

# 新規クマリン系蛍光色素

Novel Coumarin Fluorescent Dyes

川島啓佑 / 研究開発カンパニー研究開発センター筑波開発室  
Keisuke Kawashima / Tsukuba Development Dept., R&D center, R&D company



## 1 はじめに

有機蛍光色素は、紫外線や可視光などを吸収し励起状態となった後に、元の基底状態に戻る過程で吸収したエネルギーを光として放出する性質を持つ機能性色素である。それらは、色・波長変換材料や有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子、有機太陽電池、色素レーザー用色素としても注目されており、情報記録やディスプレイなどのさまざまな分野で使用されるようになってきている。当社では、これまでにイミダゾールやオキサジアゾールを基本骨格とした低分子系有機蛍光色素を開発している。これらは置換基の電子求引性または電子供与性を適正に選択することで蛍光波長を任意に調整することが可能であり、表1に示すように青色発光から赤色発光までのさまざまな発光色の蛍光色素をラインナップしている<sup>1)</sup>。

表1 主なラインナップと溶液の光学特性

品名	極大吸収波長 $\lambda_{max}$ (nm)	極大蛍光波長 $\lambda_{max}$ (nm)	蛍光 量子収率 $\Phi$	ストークスシフト $\Delta\lambda_{max}$ (nm)
BLUE 450	350	450	0.72	100
GREEN 520	394	521	0.70	127
YELLOW 535	398	537	0.75	139
ORANGE 600	435	596	0.83	161
RED 610	469	610	0.73	141

これまでの蛍光色素の用途展開では、励起スペクトルと蛍光スペクトルのピーク波長間の差であるストークスシフトの広さや、吸収した光と放出した光の割合を示す蛍光量子収率が固体状態においても高いといった当社蛍光色素の特徴が評価されている。一方、蛍光の発光色に高い色純度が必要な場合などでは蛍光スペクトルの半値幅がより狭い蛍光色素が求められる(図1)。

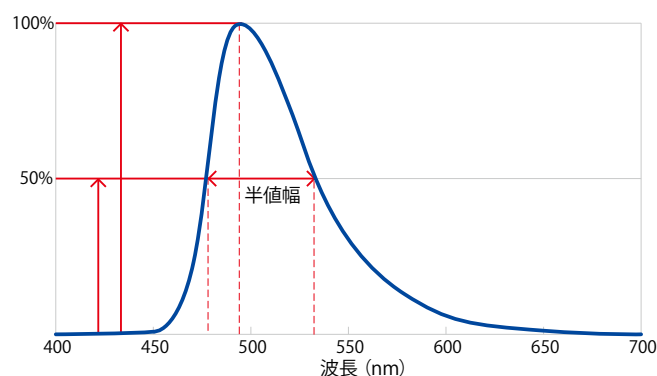


図1 蛍光スペクトルの半値幅

しかしながら、発光色が基本骨格上の置換基を変更することで調整することができるのに対し、蛍光スペクトルの半値幅は蛍光色素の基本構造に由来するため、既存ラインナップの基本構造でその特性を発現させることは困難であると考えられる。そこで、既存ラインナップにはない新たな構造の蛍光色素を開発するにあたり、種々の蛍光色素をスクリーニングしたところ、クマリン6に代表されるクマリン系蛍光色素の蛍光スペクトルが良好な形状であることから、クマリン骨格をベースとした新規蛍光色素を開発することとした。本稿では、当社で開発した新規クマリン系蛍光色素の合成と特性について紹介する。

## 2 クマリン化合物について

クマリンとは、図2に示す2H-クロメン-2-オンを基本骨格とする化合物であり、植物中などに広く分布し、医薬品の中にも見ることができる<sup>2)</sup>。

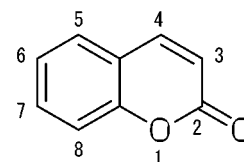


図2 クマリン化合物の基本骨格

前述のクマリン6やクマリン7は、クマリン骨格の7位に電子供与性のジメチルアミノ基、3位に電子受容性のベンゾチアゾール環やベンゾイミダゾール環を有していることから、紫外線を照射すると黄緑色の蛍光を示す蛍光色素である(図3)。

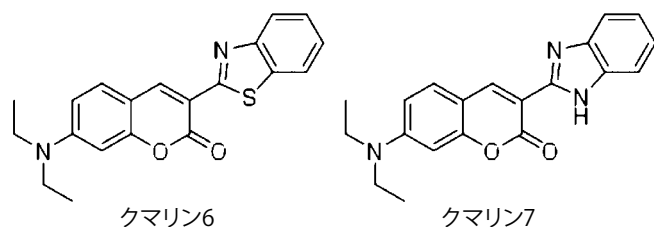


図3 代表的なクマリン系蛍光色素

従来、クマリン化合物は、燃料油識別用の着色剤、洗濯用蛍光増白剤といった蛍光材料として、あるいは各種ディスプレイにおける波長補正フィルタ用の色素といった着色材料として用いられている。さらに近年では、クマリン系化合物の光増感機能に着目して、色素レーザー用の色素、色素増感型太陽電池における増感色素、各種ディスプレイにおける色変換フィルタや発光デバイスといった用途への応用も検討されている<sup>3)</sup>。

クマリン化合物を、色変換フィルタ、発光デバイスといった用途で用いる場合には、バインダ樹脂や各種添加剤などと共に溶媒中に溶解させる必要があるため、溶媒に対する溶解性が良好であることが求められる。しかしながら、たとえば先に挙げたクマリン化合物は、溶媒に対する溶解性が十分ではない。さらに、バインダ樹脂などに高濃度で含有させたときに蛍光量子収率が低下し、発光強度がクマリン化合物の添加量の増大にともなって低下する現象、すなわち濃度消光が顕著に現われる。

そのため、当社で新規のクマリン系蛍光色素を開発するにあたり、溶媒への溶解性の改良と濃度消光の抑制を目標として開発を進めることとした。

### 3 クマリン化合物の合成

クマリン化合物の合成方法としては、フェノール類とβ-ケトエステル誘導体との縮合反応やサリチルアルデヒド誘導体とマロン酸エステル誘導体との縮合反応などが知られている(図4)<sup>4)</sup>。

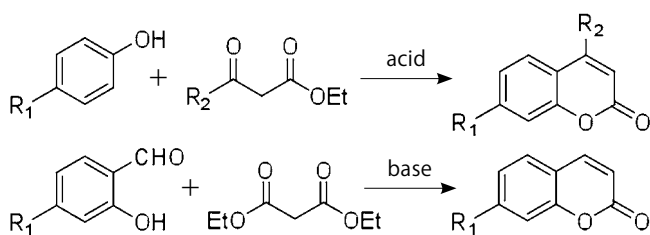


図4 クマリン化合物の合成方法

さらに、複素環などを導入するための反応点として、ビルスマイヤー・ハック反応などでクマリン骨格の3位をホルミル化することが可能である(図5)<sup>5)</sup>。

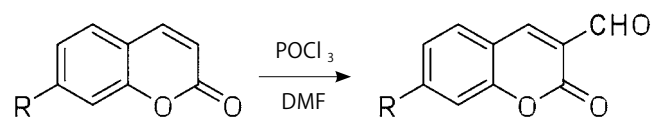


図5 クマリン化合物のホルミル化

またより簡便な合成法として、近年Weijian Shengらのグループが、容易に入手可能なサリチルアルデヒド誘導体、シアノ酢酸エチル、o-アミノフェノールまたはo-アミノベンゼンチオール誘導体から一段階で3-ベンゾオキサゾリルクマリンや3-ベンゾチアゾリルクマリン誘導体を合成する方法を報告している(図6)<sup>6)</sup>。我々は、この合成方法を応用することで、新規クマリン系蛍光色素の合成を検討することとした。

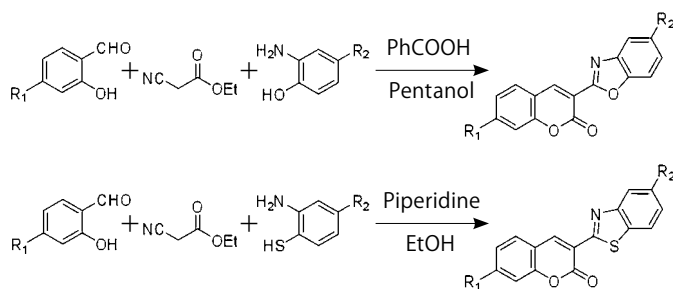


図6 クマリン化合物の一段階合成法

## 4 開発のコンセプト

課題となっている溶媒への溶解性の向上と濃度消光の抑制には、分子構造を立体的に高高くすることで分子同士の平面的な重なり合いを起りにくくすることが有効であると考えられる。

第3節で述べた一段階の合成方法では、サリチルアルデヒド誘導体やo-アミノフェノール誘導体上の置換基によってさまざまな置換基を有する3-ベンゾオキサゾリルクマリン誘導体を合成することができる。そこで、我々はo-アミノフェノール誘導体に着目して原料を調査し、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールのモノマーとして用いられている二官能のo-アミノフェノール誘導体を用いることとした。用いた二官能o-アミノフェノール誘導体は、o-アミノフェノール部位がメチレン炭素またはスルホン構造を介して連結した構造となっている(図7)。

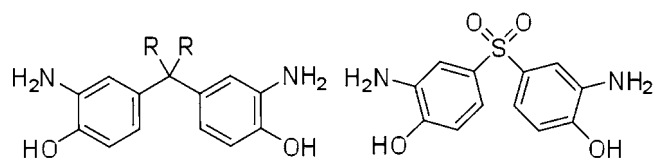


図7 二官能o-アミノフェノール誘導体

これらの構造では、メチレン炭素やスルホンの硫黄に結合した2つのo-アミノフェノール部位がそれぞれ四面体構造の頂点となることから、o-アミノフェノール部位が反応して形成されたクマリン骨格もまた四面体構造の頂点に位置することになる。連結部位を介して四面体構造の頂点に2つのクマリン骨格が位置することで、分子全体として構造が嵩高いものとなり、クマリン骨格同士が重なり合いにくくなるのが期待できる (図8)。

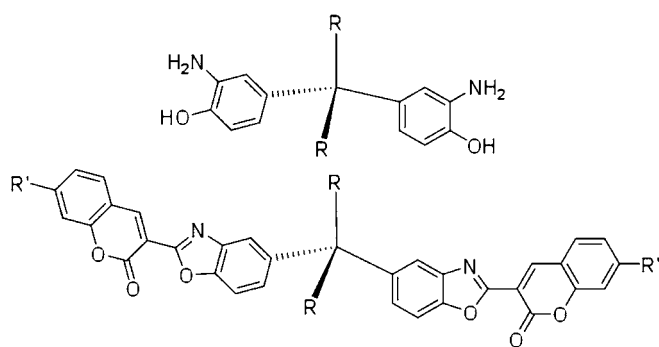


図8 蛍光色素の連結構造

## 5 実験

### 5-1 蛍光色素の合成

二官能o-アミノフェノール誘導体として、連結部のメチレン炭素に2つのトリフルオロメチル基を有する2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (以下6FAP)、同様に2つのメチル基を有する2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (以下BAP) およびスルホン構造の2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン (以下BAS) を用いた (図9)。

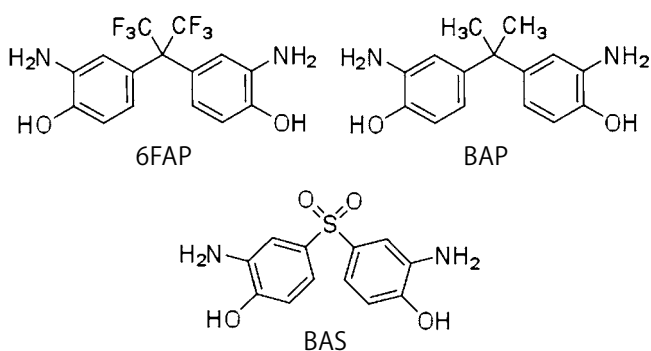


図9 二官能o-アミノフェノール誘導体の構造

合成は、前述の一段階合成方法に倣って4-(ジエチルアミノ)サリチルアルデヒド、シアノ酢酸エチルおよび二官能o-アミノフェノール誘導体をn-ペンタノールに溶解し、安息香酸を加え窒素気流下130℃で反応させた。反応終了後、カラムクロマトグラフィーで精製することで目的のクマリン誘導体が2つ連結された構造の化合物を得た (図10、表2)。

また、溶媒への溶解性をより大きくすることと吸収およ

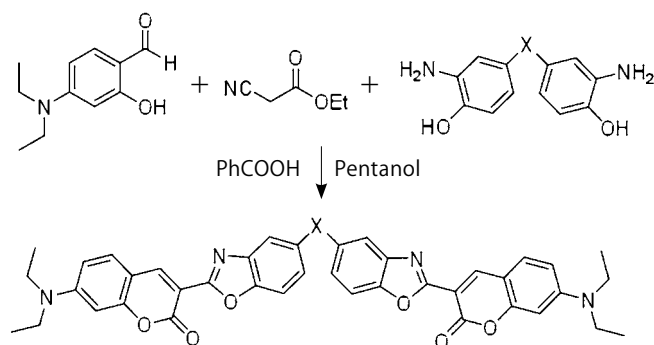


図10 蛍光色素の合成反応

表2 開発品の構造

品名	X	構造
開発品1		
開発品2		
開発品3		

び蛍光のピーク波長を長波長化することを目的に、サリチルアルデヒドの4位をより電子供与性の高いジブチルアミノ基として、6FAPを用いて同様の反応で合成を行った (図11)。

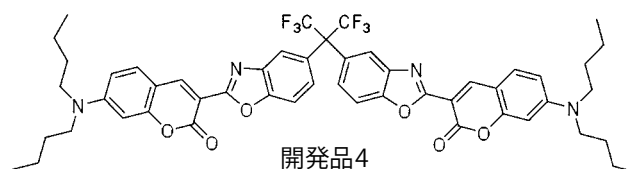


図11 開発品4の構造

### 5-2 蛍光色素の評価

#### 5-2-1 溶液の光学特性

クロロホルム溶液中 ( $10^{-5}$  mol/L) での各蛍光色素の吸収ピーク波長、蛍光ピーク波長および蛍光量子収率を表3に、またそれぞれの吸収・蛍光スペクトルを図12に示す。

吸収スペクトルと蛍光スペクトルのピーク波長は共にクマリン6と同様である。蛍光スペクトルの半値幅は、当社

表3 蛍光色素の光学特性

品名	極大吸収波長 $\lambda_{max}(nm)$	極大蛍光波長 $\lambda_{max}(nm)$	蛍光量子収率 $\Phi$
開発品1	454	493	0.87
開発品2	452	495	0.88
開発品3	458	496	0.81
開発品4	458	496	0.88
クマリン6	449	498	0.97

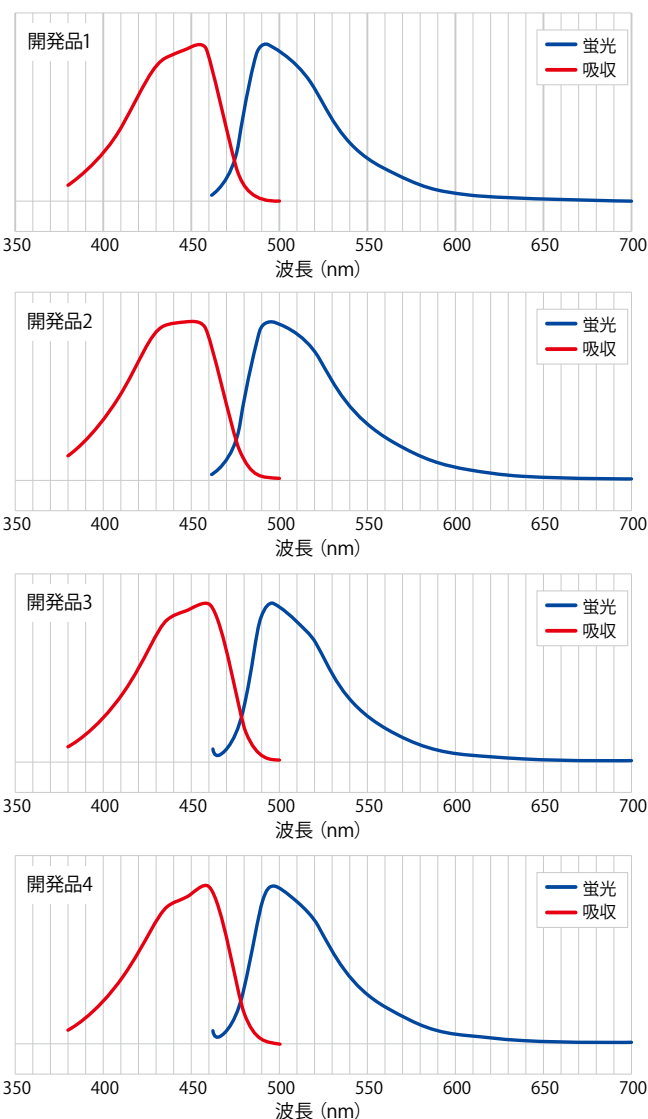


図12 蛍光色素の吸収、蛍光スペクトル

の既存ラインナップの蛍光色素では100nm以上あるのに対し、50nm前後と狭い。そのため、これらの蛍光色素は発光色により高い色純度が求められる用途に適していると考えられる。

### 5-2-2 薄膜の光学特性

新規クマリン系蛍光色素のバインダ樹脂薄膜中での蛍光量子収率に対する濃度依存性を確認した。評価用薄膜は、蛍光色素とアクリル樹脂とトルエンを所定の割合で混合した樹脂溶液を、ガラス板上にスピコートすることで作成した。蛍光色素の添加濃度は、バインダ樹脂の固形分に対し、0.1~3.0wt%とした。表4に各蛍光色素の各添加濃度における蛍光量子収率の値を示す。

比較として測定したクマリン6は、樹脂溶液への溶解性が低く対樹脂固形分で1.0wt%より高い添加濃度で薄膜を作成することができなかった。一方、新規クマリン系蛍光色素では特に開発品1と開発品4の樹脂溶液への溶解性が高く、3.0wt%まで添加することができた。

表4 蛍光色素膜の蛍光量子収率

蛍光色素濃度 (対樹脂固形分)	開発品1	開発品2	開発品3	開発品4	クマリン6
0.1wt%	0.91	0.90	0.88	0.90	0.94
0.5wt%	0.88	0.86	0.83	0.88	0.87
1.0wt%	0.83	0.80	0.75	0.83	0.72
1.5wt%	0.78	0.72	0.66	0.79	不溶
2.0wt%	0.72	0.61	不溶	0.74	不溶
2.5wt%	0.66	不溶	不溶	0.68	不溶
3.0wt%	0.59	不溶	不溶	0.62	不溶

蛍光量子収率は、クマリン6が添加濃度1.0wt%で0.72であったのに対し、開発品1~4では同濃度で概ねクマリン6よりも高い値を示した。また、開発品1と開発品4では2.0wt%添加時でクマリン6の1.0wt%添加時と同等の値であったことから、開発品の連結構造による濃度消光の抑制効果が見られた。

### 5-2-3 耐熱性評価

連結構造による耐熱性向上効果を確認するために、比較として合成した非連結構造の3-ベンゾオキサゾリルクマリン誘導体(比較品1)と開発品4のTGAにおける0.5%重量減少温度を測定した。比較品1の0.5%重量減少温度が293℃であるのに対し、開発品4は314℃と高い値を示した。この結果より、連結構造による分子量の増大によって耐熱性が向上したと考えられる。

## 6 おわりに

本稿では、新規の蛍光色素として、クマリン骨格が2つ連結されたユニークな構造の蛍光色素の開発とその評価について紹介した。開発した新規クマリン系蛍光色素は、従来のクマリン系蛍光色素と比較して溶媒への溶解性が高く、濃度消光が抑えられているといった特徴を有しており、これらの特徴を訴求して幅広く用途展開を進めていきたい。また、今後も世の中のニーズを的確に捉え、今回紹介したクマリン系蛍光色素や既存ラインナップのオキサジアゾール系蛍光色素に加えて新たな機能性色素の開発を進めていきたいと考えている。

#### <参考文献>

- 川嶋真一, 川島啓佑, Harima quarterly 103, Technology Report, 2010
- N. Kitamura, S. Kohtani, R. Nakagaki, J. Photochem. Photobiol. C: Rev., 2005, 6, 168.
- a) 荒川裕則 監修「色素増感太陽電池の最新技術」シーエムシー出版 (2001)  
b) 中澄博行 監修「機能性色素の最新技術」シーエムシー出版 (2003)
- Selvam, P.; Ramlakshmi, N.; Arunkumar, S. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2(2), 413-417; 2011
- Wu, JiaSheng et al, Organic Letters, 9(1), 33-36; 2007
- a) Ye, FangFang; Gao, JianRong; Sheng, WeiJian; Jia, JianHong, Dyes and Pigments (2000), 47(1-2), 79-89.  
b) Zhou, Shihai; Jia, Jianhong; Gao, Jian Rong; Han, Liang; Li, Yujin; Sheng, WeiJian, Dyes and Pigments (2010), 86(2), 123-128.