

機関番号：12601

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510094

研究課題名 (和文) ナノ集積構造変換で制御される有機固体発光の増幅機構設計

研究課題名 (英文) Design of Enhanced-controlling Mechanism of Organic Solid-state Luminescence through Transformation of Nano-assembled Structure

研究代表者

務台 俊樹 (MUTAI TOSHIKI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：80313112

研究成果の概要 (和文)：分子のナノ集積構造変化で制御する固体発光は、発光特性変化が一般に小さいことが課題であった。ESIPT という、コンホメーション変化と励起状態特性が単分子レベルで直接的に関与する機構を、集積構造変化というメソスコピックな効果と組み合わせることで固体発光をより広範囲に制御 (「増幅」) 可能なことを実証した。さらに合成化学による直接的な電子状態制御と組み合わせることで、多様な固体発光材料の実現可能性を示した。

研究成果の概要 (英文)：Solid-state luminescence controlled by transformation of nano-assembled structure has a problem in its poor amount of change in luminescence. We have successfully demonstrated that combination of ESIPT, a process that its properties would be directly affected by a molecular conformation, and mesoscopic effect derived from nano-assembled structure caused quite large ('enhanced') change in luminescence properties. Moreover, combining with synthetic modification of the electronic state showed promising results for developing various types of luminescence materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：有機光機能化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造化学

キーワード：光物性・超分子化学・有機固体発光・結晶相転移・ESIPT 発光・白色発光・イミダゾピリジン

1. 研究開始当初の背景

有機固体発光材料は EL 表示素子をはじめとする新しい用途が飛躍的に展開しており、その研究開発が多方面で活発に進められている。一般に有機化合物は分子内に閉じた電子系を有することから、有機固体発光は基本的に単分子の蛍光特性を反映し、その制御は合成化学的な分子修飾がほぼ唯一の手法である。また、凝縮固体系では分子間相互作用によって無放射失活過程が促進され消光する例も多く、有機固体発光材料として用いられるのはアモルファス固体が主流である。そ

れゆえ分子間相互作用と発光特性との関連は、エキサイマー形成や蛍光消光などを除き、材料開発の観点からは数年前までほとんど注目されてこなかった。

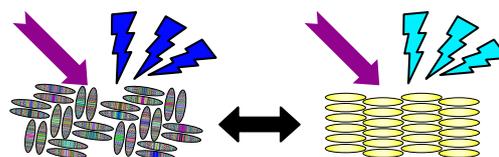


図1

一方、分子のナノ集積構造を制御することで分子間相互作用や単分子のコンホメーション変化を誘起し、固体発光特性を制御するというアプローチ(図1)は、化学構造変換をとまわず合成化学的プロセスに依らない有用な方法論と期待され、特に2001年以降、報告されるようになった。さらに、相転移などによるナノ集積構造変換の可逆性を利用した固体発光スイッチングという、新しい機能性有機材料の可能性を示す例が2005年以降散見される。我々も、2,2':6,2''-テルピリジン(tpy)の結晶相転移にともなう、固体発光のヒートモードon-offスイッチング(*Nat. Mater.* **4**, 685-687 (2005))や、ピレン誘導体のピエゾクロミック発光材料(*J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1520-1521 (2007))など、先進的な成果を報告してきた。

しかし分子のナノ集積構造制御の有用性は認識されている一方、その困難さゆえ、国内外の数グループからの報告のみであり、発光変化の機構について現状では統一的な理解には至っていない。さらに、これまでの報告例は一般に発光特性変化に乏しく、高機能な有機固体発光材料の実現を目指すにはさらなるブレークスルーが要求される。

分子内水素結合を有する2'-ヒドロキシフェニルイミダゾ[1,2-a]ピリジン(**1**)は溶液中で、光励起によって生成する励起状態分子内プロトン移動(ESIPT: Excited State Intramolecular Proton Transfer)種**1ex**から、ストークスシフトの大きな($\sim 10,000\text{ cm}^{-1}$)ごく弱いESIPT蛍光(量子収率 $\phi \sim 0.01$)を示す。最近、**1**の二種類の結晶多形が、大きく異なる固体発光(青緑および黄色)を示すことを見出した。量子収率は、溶液と比較して約40倍($\phi \sim 0.4$)とESIPT発光としては非常に大きく、固体発光材料として十分な強度を有することが明らかとなった。予備的な検討から、結晶中で**1**のフェニル環とイミダゾピリジン(IP)環がつくる二面角が異なり、分子内水素結合OH \cdots Nを含む六員環(図2のX)に異なるひずみが生じ、ESIPTプロセスに違いが現れたことが示唆された。そこで、この固体発光を「ナノ集積構造に由来するPIP分子のコンホメーション変化によって大きく異なる摂動を受けたESIPT発光」という、報告例が皆無の例であると考えた。

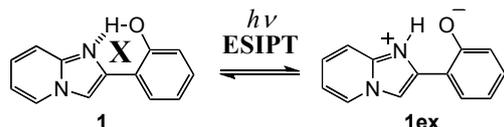


図2

2. 研究の目的

上の知見を推し進め、ESIPTのような、分子のコンホメーション変化によって大きな電子状態変化が期待できる機構を分子レベ

ルで組み込むことによって、ナノ集積構造の変化をいわば「増幅」し、固体発光特性をより幅広く制御できる系が構築可能と考えた。本研究は、化合物**1**で見出されたESIPT発光変化を足がかりとし、増幅機構を分子レベルで組み込んだ種々の化合物を設計、合成、評価し、新規な機能性有機固体材料を目指した材料設計指針を得ることを目的とする。以下、具体的に述べる。

(1) 化合物**1**で見出されたナノ集積構造に起因する大きく異なるESIPT固体発光について、構造解析や各種分光法を利用し、ナノ集積構造中における分子のコンホメーション変化や電子状態の違いについて詳細に検討をおこない、固体発光特性が変化する要因を明らかにする。

(2) 上記の解析を通じて分子のコンホメーションを変化させる様々な分子設計をおこない、合成した分子について各種の構造解析法および分光学的手法を用いてのナノ集積構造と固体発光特性との関連性を検討する基礎となるさまざまな知見を集め、計算化学的手法も利用して増幅機構の適用条件について明らかにする。

(3) 組み込む増幅機構について、分子内互変異性や電荷移動など、ESIPT以外のプロセスについても可能性を検討し、分子設計指針の適用範囲の拡大を目指すための知見を得る。

(4) 熱などの外部刺激によるナノ集積構造変換で、発光を可逆的にチューニング可能な有機固体発光材料への展開をおこなう。

以上の成果を総合的に理解し、「増幅機構を組み込む」という分子設計および材料設計指針の妥当性を評価する。

3. 研究の方法

(1) 化合物**1**の二種類の結晶について以下検討し、固体ESIPT発光特性とナノ集積構造との関連づけをおこない、今後研究を遂行するに当たって基本となる考え方を整理する。

① 二種類の結晶中における分子のコンホメーションを詳細に比較し、相違点を明らかにする。特に、フェニル環とIP環を結ぶ単結合回りのねじれは分子内水素結合が直接的に関与し、分子の電子状態に大きく影響すると予想されることから注意深く検討する。また、分子間の相対位置(距離、角度など)を決定し、電子状態に大きく影響する分子間相互作用の有無や相違を調べる。

② 赤外分光法で分子内水素結合を観測し、結晶構造解析の結果と合わせて、分子コンホメーションと水素結合との関連性を調べる。

③ 積分球を用いた固体吸収および発光スペクトル測定、時間分解測光システムを用いた過渡吸収および発光寿命測定など各種光物性測定をおこない、結晶中における発光種およびその電子状態を明らかにする。

④ 時間分解測光システムを用いて過渡吸収および発光寿命についてデータを得る。

⑤ 励起状態計算により、二種類の固体 ES IPT 発光の特性解析をおこなう。

(2) 化合物 **1** の誘導体について、ナノ構造や固体発光特性、熱特性を調べる。最初のステップとして、電子状態への影響を最小限としながらナノ集積構造が変化する位置をアルキル置換した誘導体を合成し、**1** との類似点や相違点を総合して、ナノ集積構造の ES IPT プロセスおよび固体発光特性への影響について検討をおこなう。さらに、体積や固さの異なるアリアル基を種々導入し、ナノ集積構造の変化と ES IPT プロセスへの影響およびそれを通じた固体発光特性を調べる。その結果を計算化学的手法も利用しながらフィードバックし、分子設計指針について方向性を得る。

(3) 組み込む「増幅機構」について、分子内互変異性や電荷移動など、ES IPT 以外のプロセスについても可能性を検討し、分子設計指針の適用範囲の拡大を目指すための知見を得る。具体的には化合物 **1** のドナー部位であるフェノール部位に電子供与性基、アクセプター部位であるイミダゾピリジン環に吸引力性基を導入し、よりドナー・アクセプター性を増した誘導体を合成し、ナノ集積構造と固体 ES IPT 発光特性との関連性ととも、発光色や波長シフトの大きさ等、電子状態制御と組み合わせた増幅機構設計についてさらなる知見を得る。

(4) 熱刺激による相転移に基づく有機固体発光スイッチング材料に適した分子構造について検討する。熱特性については、示差熱熱量計(DSC)による検討に加えて、顕微鏡による画像観察によって固体発光変化の温度依存性を明らかにする。また X 線結晶構造解析の結果も合わせてナノ集積構造と発光特性との関連を明らかにするとともに、発光スイッチングの実現に向けた最適条件を絞り込む。以上をもとに、分子のコンホメーション変化に基づく電子状態変化を「増幅する」機構を組み込んだ、大きな発光特性スイッチングを発現する新しい有機固体材料の開発に向けた道筋を付ける。

4. 研究成果

(1) 無置換体のナノ集積構造解析と ES IPT 発光挙動

① 分子内水素結合を有する 2-(2'-ヒドロキシフェニル)イミダゾ[1,2-a]ピリジン(**1**)は、溶液中でごく弱い ES IPT 発光を示すが、固体では強い ES IPT 発光($\phi \sim 0.4$)が観測され、さらに結晶構造に依存して発光色大きく異なる(青緑および黄色)。強い黄色発光は結晶に限らず凍結溶液やポリマー媒体中でも観測されたことから、発光量子収率の増大は **1**

のコンホメーション固定に起因することを明らかにした。

二種類の結晶について X 線結晶構造解析をおこなったところ、黄色発光を示す結晶 **Y** で分子はほぼ平面コンホメーションであったのに対し、青緑発光を示す結晶 **BG** ではねじれコンホメーション(二面角 5.8°)を取っていた。計算化学による最安定構造は平面コンホメーションであり、これは固体媒体中で黄色 ES IPT 発光が観測された事実と合致する。一方、ねじれコンホメーションは結晶 **BG** の分子パッキングに特有の状態であり、このことが固体 ES IPT 発光特性に反映しているものと推定された。以上のことより、ES IPT がナノ集積構造変換で制御される有機固体発光の増幅機構として有効に機能しうることが示唆された。

② 結晶 **Y** を 135°C で 1 分間加熱したところ、結晶 **BG** への相転移が XRD により確認され、同時に発光も黄色から青緑に変化した。得られた結晶 **BG** を融点以上(150°C)に加熱して急冷したところ、黄色発光を示すアモルファス固体となった。さらにこれを 135°C で再加熱したところ再度結晶 **BG** へと相転移し、熱によるアモルファス固体 \rightleftharpoons 結晶 **BG** の可逆的変換すなわち黄色 \rightleftharpoons 青緑の固体 ES IPT 発光の可逆的スイッチングが実現できた(図 3)。この成果はナノ集積構造変換で制御する有機固体発光材料の開発に向けた新しい重要な知見である。

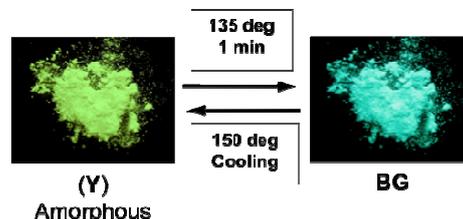


図 3

③ 密度汎関数(DFT)法を用いて化合物 **1** の軌道計算をおこなった。その結果、プロトン移動していないエノール体は基底および励起状態とも電子密度分布は分子全体にほぼ一様であった。一方、プロトン移動後の ES IPT 状態および IPT 状態の電子密度分布は、それぞれ IP およびフェニル部位に偏っており、CT 性を有する結果が得られた(図 4)。

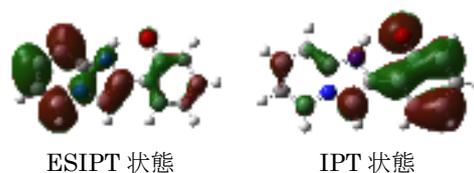
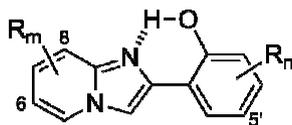


図 4

(2) 置換体の ESIPT 発光と結晶多形依存性

①化合物 **1** に、電子状態への影響を最小限としながらナノ集積構造の変化を誘起させることを目的としてメチル体 ($R_m = 6\text{-Me}$, 7-Me) を合成した。結晶中でそれぞれ平面およびねじれコンホメーションを取り、**1** のコンホメーションに対応して同様の固相 ESIPT 発光を発現した。このことから「分子のコンホメーションは、固相 ESIPT 発光特性を決定づける一つの要因である」という発想に一般性があることを確認した。



②パラ位に種々の官能基を有するアリール基を 6-/8-位に導入した。常温 THF 溶液中ではいずれも低い量子収率 ($\phi \leq 0.01$) であったが、凍結 THF 媒体 (77K) および固体では量子収率が大きく増大 (0.2-0.4) した。THF 凍結媒体中で 6-置換体が示す単分子 ESIPT 蛍光を比較すると、パラ位の官能基が $-\text{OMe} < -\text{H} < -\text{COOMe}$ の順に蛍光が長波長シフトし、官能基の電子供与/吸引性の違いで蛍光がシフトすることが分かった。8-置換体においても同様であった。また同種の置換基を比較したところ、蛍光波長は 6-置換体 $<$ 8-置換体 $<$ 6,8-二置換体の順に長波長シフトし、置換位置の効果も確認された。固体発光は凍結媒体中と類似の挙動を示し、基本的に単分子由来の発光であることが示唆された。一方これらの結晶多形は得られず、アリール置換は電子状態の直接的变化によって発光特性を制御する手法として有効であることが分かった。

③ 分子軌道計算の結果を基に、化合物 **1** の 6-位に電子吸引性基を導入して電子状態を積極的に変化させた誘導体を合成し、同様の検討をおこなった。トリフルオロメチル、シアノ、各種ハロゲン誘導体は、いずれも効率よい固体 ESIPT 発光を示し、**1** と比較して 10-30 nm の長波長シフトが確認された。

特にシアノ置換体については三種類の結晶多形が得られ、黄、橙、赤の三色の固体 ESIPT 発光を示した。同一分子が集合構造に依存して三種類以上の発光特性を示すという報告は、ほとんど例がない。さらに三種類全ての単結晶 X 線結晶構造解析に成功し、結晶多形と発光特性との関連という本研究の重要な課題について第一次の検討をおこなうことが出来た。いずれの結晶においても、分子はほぼ同じ平面コンホメーションで、多形の違いは集積構造にあった。従って、発光色の違いは周囲の最近接分子が励起分子におよぼす場の効果にあるということが示唆された。集積構造を制御することでこのような大きな発光色の变化 (~40 nm) を示す例は

少なく、ESIPT は集積構造変化を発光特性の大きな変化に結びつける上で有効な機構となり得ることが示唆された。

以上の成果により、置換基導入による電子状態変化と分子のコンホメーション変化とを組み合わせることで、発光色や波長シフトがより広い範囲で制御可能であることが示され、単分子の電子状態制御と組み合わせた増幅機構設計の重要性と可能性について有用性の高い知見が得られた。

④分子軌道計算の結果を基に、化合物 **1** の 4'- または 5'-位に電子供与性基を導入した誘導体を種々合成し、同様の検討をおこなった。しかし上記③とは異なり、置換基導入による発光特性変化は一般にわずかで、一部の誘導体では量子収率の顕著な減少が見られた。

(3) ESIPT 発光の特徴の一つに大きなストークスシフトが挙げられる。これを利用し、他の発光色素と混合して特徴的な発光材料の開発をおこなった。一般に、ストークスシフトの小さい発光色素どうしの混合体は、短波長発光体の発光スペクトルと長波長発光体の吸収スペクトルに重なりが生じ、励起エネルギー移動等の相互干渉により、発光スペクトルは単純な線形和にならない場合が多い。また一般に長波長発光体は可視光に吸収帯を持つことから有色の材料である。一方、本研究で合成した一連の ESIPT 発光体は紫外光のみを吸収する無色の材料であり、黄から橙色の長波長に効率よく発光する。

そこで類似の吸光特性を有し、青色発光と黄色 ESIPT 発光を示す **M2** と **H2** を任意の比率で混合したところ、発光スペクトルは各々の化合物の混合比を反映していた。従って、各々の発光が相互干渉なく足し合わされたものであることが分かった。これを利用して、**M2** と **H2** を PMMA 中 0.5 w% で適切な混合比で分散させた薄膜は無色透明であり、紫外線照射下で効率よい白色発光を示した (図 5)。このような特徴的な発光特性を持つ有機材料は少なく、ストークスシフトの大きな発光を可能にする ESIPT という励起状態ダイナミクスの有用性が示された。

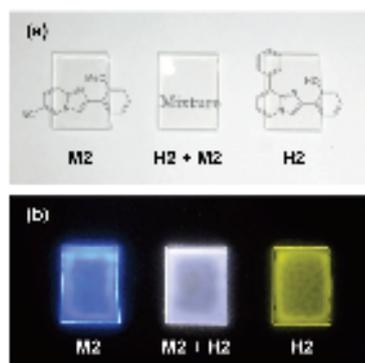


図 5

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

1. H. Shono, T. Ohkawa, H. Tomoda, T. Mutai, K. Araki, 'Fabrication of Colorless Organic Materials Exhibiting White Luminescence Using Normal and Excited-State Intramolecular Proton Transfer Processes', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 654-657 (2011). 査読: 有
2. M. Sase, S. Yamaguchi, Y. Sagara, I. Yoshikawa, T. Mutai, K. Araki, 'Piezochromic luminescence of amide and ester derivatives of tetraphenylpyrene - role of amide hydrogen bonds in sensitive piezochromic response', *J. Mater. Chem.* 2011, DOI: 10.1039/c0jm03950k. 査読: 有
3. 荒木 孝二, 務台 俊樹, 結晶多形に基づく固相 ESIPT 発光材料の設計 - ヒートモードによる有機発光スイッチ -, *化学工業*, **60**, 201-205 (2009). 査読: 無
4. T. Mutai, H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe, K. Araki 'Switching of Polymorph-Dependent ESIPT Luminescence of an Imidazo[1,2-*a*]pyridine Derivative' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9522-9524 (2008). 査読: 有
5. 荒木孝二, 務台俊樹, 押すと発光色が変わる有機ピエゾクロミック材料の設計に向けて, *現代化学*, **2008(451)**, 24-29. 査読: 無

〔学会発表〕(計27件)

1. Organic solid-state luminescent materials - control of electronic state based on the mode of molecular packing, Toshiki MUTAI, 日本化学会第 91 春季年会, 2011.03.28, 横浜
2. 固体 ESIPT 発光の集積構造依存性: ハロゲン置換フェニルイミダゾピリジン誘導体, 志田 俊秀, 生野 秀明, 務台俊樹, 荒木 孝二, 日本化学会第 91 春季年会, 2011.03.27, 横浜
3. フェニルイミダゾピリジン誘導体の高効率固相 ESIPT 発光: フェニル基への置換基導入の効果, 沢谷 浩隆, 生野 秀明, 務台 俊樹, 荒木 孝二, 日本化学会第 91 春季年会, 2011.03.26, 横浜
4. Efficient solid-state ESIPT luminescence of imidazopyridine derivatives: Packing effect on the luminescence, H. Shono, T. Ohkawa,

H. Tomoda, T. Mutai, K. Araki, PACIFICHEM2010, 2010.12.17, Hawaii

5. イミダゾピリジン誘導体が示す固体 ESIPT 発光の結晶多形依存性, 生野秀明, 大川達也, 務台俊樹, 荒木孝二, 第 19 回有機結晶シンポジウム, 2010.11.11, 大阪
6. イミダゾピリジン類の蛍光特性に関する量子化学解析, 重光保博, 務台俊樹, 荒木孝二, 第 33 回情報化学討論会, 2010.10.30, 徳島
7. 固相 ESIPT 発光を示すイミダゾピリジン誘導体の置換基効果, 務台俊樹, 生野秀明, 大川達也, 友田晴彦, 荒木孝二, 第 21 回基礎有機化学討論会, A30, 2010.09.11, 名古屋
8. イミダゾピリジン誘導体の LE/ESIPT 発光特性を利用した固体白色発光材料の開発, 生野 秀明, 大川 達也, 務台俊樹, 荒木 孝二, 2010 光化学討論会, 2010.09.09, 千葉
9. イミダゾピリジン誘導体の高効率固相 ESIPT 発光: アリアル置換基の効果, 生野秀明, 大川達也, 務台俊樹, 友田晴彦, 荒木孝二, 日本化学会第 90 春季年会, 2010.03.27, 大阪
10. ピレン系ピエゾクロミック発光材料のナノ集積構造の解析, 務台俊樹, 佐瀬光敬, 相良剛光, 荒木孝二, 第 18 回有機結晶シンポジウム, 2009.11.10, 東京
11. 固相で発現するイミダゾピリジン誘導体の高効率 ESIPT 発光, 務台俊樹, 大川達也, 友田晴彦, 矢部優司, 荒木孝二, 第 20 回基礎有機化学討論会, 2009.09.29, 群馬
12. 置換フェニルイミダゾピリジンが示す高効率固相 ESIPT 発光, 大川達也, 務台俊樹, 友田晴彦, 荒木孝二, 第 3 回日本化学会関東支部大会, 2009.09.05, 東京
13. 固体 ESIPT 発光の結晶多形依存性の解析, 務台俊樹, 大川達也, 矢部優司, 友田晴彦, 荒木孝二, 日本化学会第 89 春季年会, 2009.03.27, 千葉
14. Organic Luminescent Materials - Luminescence Tuning Based on Supramolecular Structure -, Toshiki Mutai, Koji Araki, National Symposium on Frontiers of Chemical Science Interfacing Physical & Biological Phenomena, 2009.02.28, Varanasi (India).
15. T. Mutai, Y. Sagara, Y. Yanagihara, K. Araki, Design of Organic Piezochromic Luminescent Materials Based on Supramolecular Concept,

The IUMRS International Conference
in Asia 2008, 2008.12.13, Nagoya.

16. 務台俊樹, 友田晴彦, 大川達也, 矢部優司, 荒木孝二, 多形に依存する固体 ES IPT 発光とそのスイッチング, 第 17 回有機結晶シンポジウム, 2008.11.13, 大阪
17. 佐瀬光敬, 相良剛光, 務台俊樹, 荒木孝二, アミド基を持つピレン誘導体のピエゾクロミック発光発現, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008.10.3, 大阪
18. 務台俊樹, 友田晴彦, 大川達也, 矢部優司, 荒木孝二, ヒートモード多形変換に基づく有機固体 ES IPT 発光のスイッチング, 2008 光化学討論会, 2008.9.13, 大阪

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 白色発光を示す無着色有機固体材料
発明者: 荒木孝二, 務台俊樹, 生野秀明, 大川達也

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-199468

出願年月日: 22 年 9 月 7 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ:

[http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~yoshika/araki
home.html](http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~yoshika/araki/home.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

務台 俊樹 (MUTAI TOSHIKI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号: 80313112