

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 6日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350109

研究課題名（和文） 励起状態制御に基づく新規な有機固体発光材料の創出

研究課題名（英文） Development of Novel Organic Solid-state Luminescent Compounds Based on Control of the Excited State

研究代表者

荒木 孝二（ARAKI KOJI）

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：40134639

研究成果の概要（和文）：

励起状態でプロトン移動する化合物群を対象とし、固相で強く発光する新規な有機発光材料開発に向けた研究を行い、①強く発光する固体発光材料の新しい設計指針として、コンホメーション固定による無輻射失活抑制が有効、②プロトン移動後の基底・励起状態に対する置換基の電子効果の違いに基づき、多様な発光色を示す新規な有機発光材料を開発、③集積構造の違いを利用し、熱や加圧などの外部刺激で発光色変換が可能な発光スイッチを開発、および④励起状態の安定化に基づく無色透明な白色発光材料の開発、などの成果を得た。

研究成果の概要（英文）：

The compounds that can undergo excited state proton transfer were studied in order for development of the novel organic solid-state luminescent materials, and following results and novel photofunctional materials are obtained. (1) Suppressing the radiationless decay process by fixation of the conformation is the effective design concept for strongly luminescent solid materials. (2) A series of compounds showing a wide variety of luminescence color are newly synthesized by tuning electronic effect of the substituent(s). (3) Luminescence switches by alteration of molecular packing with external stimuli are developed. (4) Colorless white emitting materials are obtained.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2011年度	3,100,000	930,000	4,030,000
総計	12,800,000	3,840,000	16,640,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、有機工業材料

キーワード：色素・色材、有機発光材料、光物性、超分子化学、結晶多形、プロトン移動、イミダゾピリジン、ピレン、

## 1. 研究開始当初の背景

色純度が高く鮮やかな発光を示し加工性に優れた有機発光材料は、OLED や表示・記録材料などの用途に向けて盛んに研究されている。しかし、有機化合物の中で効率の良い発光を示すものは限られており、さらに固

相では分子間相互作用を介しての無輻射緩和の寄与が大きくなるため、溶液中で強い発光を示す物質でも固相になると消光するケースが多い。このため、優れた有機固体発光材料の創出は、学術・応用両面で極めて重要な課題となっている。

従来から、溶液中で強い蛍光を示す化合物へのかさ高い置換基の導入や包接化、水素結合部位の保護などにより、蛍光部位での分子間相互作用を抑制する方法論で有機固体発光材料は設計されてきた。ただ、いずれの方法も固相での発光強度低下を抑制するものであり、固相であるが故の発光増大は期待できない。

我々は、外部刺激による分子集積構造の可逆的相互変換を利用した発光強度や発光色のスイッチが可能な有機固体発光材料の研究を進めており、その過程で、溶液中ではほとんど蛍光を示さない化合物が固体で強い発光を示す例があることを見出した。「溶液中で発光しないものが固体で発光する」という事実は、従来の「溶液中では蛍光を示すが固体では発光が減少/消光するが多い」という常識を覆すものといえ、これまでにない分子構造を持つ有機固体発光材料が存在することを示している。

このような例は散発的な報告があるものの、その要因の解明や積極的な利用に関する研究はなされていない。我々はこれまでに、テルピリジンがナノレベルで制御された集積構造をとるときのみ強い発光を示すことを見いだし、分子集積構造と発光特性との関連を初めて明確に示すことに成功し、(*Nat. Mater.*, **4**, 685-687 (2005))、またイミダゾ[1,2-*a*]ピリジン誘導体の分子内プロトン移動 (Excited-State Intramolecular Proton Transfer, ESIPT, 図1) にともなう発光についても同様の知見を得ている (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9522-9524 (2008))。いずれも複数の芳香環が回転可能な単結合で結ばれた化合物であり、溶液ではほとんど発光しない (量子収率  $\cdot < 0.02$ ) が、固体中では強い発光 ( $\cdot : 0.3 \sim 0.5$ ) を示す。それぞれの発光過

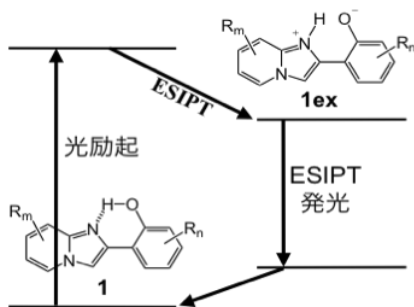


図1

程は異なるが、いずれの場合も芳香環同士の

二面角が固相発光に重要であることが示唆された。類似の分子構造を持つ化合物が固相で強い発光を示すという報告は、2001年以降の Tang らおよび Park らなどいくつか散見されるが、集積構造と発光特性との関連を明確に示した我々の報告以降急速に増加しており、有機発光材料に関する先導的な分野となっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、複数の芳香環が回転可能な単結合で結ばれた化合物群を対象として、【固相中での集積構造を利用した励起状態制御】という新しい方法論に基づき、固相であるがゆえに強い発光を示す材料を開発するための分子および材料設計指針を確立することを目的とする。これにより、これまで知られている蛍光団と異なる新規な有機固体発光材料の創出を目指す。以下具体的に述べる。(1) 一重項励起状態における分子内電荷移動 (ICT) や ESIPT などのダイナミクスは近年注目を集めているが、固相発光と関連づけた報告例は極めて少ない。そこで、これまでに我々が見出した知見をふまえ、固相で強い ESIPT 発光を示す化合物群について、二面角固定による ESIPT 励起状態の安定化と発光効率の向上、およびエキシマー形成や互変異性体の生成などの失活過程の抑制、という二つの要因に整理して発光特性と集積構造を解析することにより、固相での強い発光発現の機構を明らかにし、集積構造に基づく励起状態制御という新しい方法論の有効性を実証する。

(2) ICT については、光励起にともない分子がねじれる TICT 励起状態が知られているが、固相での研究はほとんどない。そこで、固相における二面角のねじれ固定とエキシマー形成の抑制による極性 ICT 励起状態の安定化、という観点から分子設計をおこない、励起状態特性制御に基づく固相 ICT 発光物質の分子設計指針を確立する。

(3) 固相であることを積極的に利用した上記の分子および材料設計指針に基づき、さらなる新規な有機固体発光材料の創出を計る。

溶液中での発光を固相でも保持するのではなく、固相であるがゆえに強く発光する有機材料は、これまでの常識を覆すような新しい材料であり、実用上だけでなく学術的にも未

開拓である。本研究の大きな意義は、その発光機構の解析と発現の要因を明らかにし、強い発光を示す新規な有機固体発光材料の創出に向けた設計指針を確立することである。強い発光を示す有機固体材料に対する要求は極めて大きく、上記の方法論に基づく新たな化合物群は、その展開に大きく寄与することが期待される。また、その実現に向けた方法論として、芳香環同士の励起状態相互作用に着目し、固相での二面角固定による ESIPT あるいは分子内電荷移動 (ICT) 励起状態の安定化と無放射失活過程の抑制という励起状態制御という概念を適用することは、独創性の高い大きな特色と考えている。

### 3. 研究の方法

励起状態制御という方法論に基づいた有機固相発光材料の分子および材料設計指針を確立し、複数の芳香環が単結合で結ばれた構造を持つ新規な有機材料の創出を目指し、以下の計画に従い研究を実施する。

#### (1) 固相で強い ESIPT 発光を示す HPIP の発光機構解析

溶液から固相になると、密な分子パッキングによる分子間相互作用の飛躍的増大、および分子の自由度の抑制、という二つの要因がある。前者は、発光色の変化を引き起こせるが、無放射失活を増大させる結果となることが多い。これに対し、後者についてはまだ十分な検討が行われていない。本研究では、固相で強い ESIPT 発光を示す 2'-ヒドロキシフェニルイミダゾ[1,2-a]ピリジン (HPIP) 誘導体 (図 2) について、励起状態の寿命などの詳細と集積構造の解析で得られた結果と比較検討することで、二面角固定という分子の自由度の抑制が ESIPT 励起状態の安定化および異性化にともなう ESIPT 励起状態からの失活過程の抑制に寄与することを明らかにし、固相発光の発現機構を解析する。また計算化学による励起状態解析もおこない、実際の測定結果との対比から光励起ダイナミクスを明らかにする。

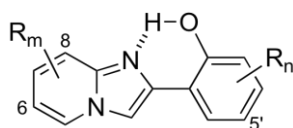


図 2

#### (2) 固相 ESIPT 発光を示す新規分子の設計

HPIP を先導構造とする新規な分子設計および合成をおこなう。具体的には HPIP の *o*-ヒドロキシフェニル部分と単結合で結ばれたイミダゾピリジン部位に関して、環構造変換を順次おこない、強い固相 ESIPT 発光の発現について検討する。これらの検討を通して、ESIPT 励起状態の特性制御という方法論が、主に窒素原子で共役系が固定された化合物群で有効に適用できることを実証するとともに、その発現機構の詳細な解明を通して、方法論がどの程度適用可能かという点などに関する基礎的知見を得る。

さらに、二面角固定による ESIPT 励起状態の安定化、あるいは結晶多形などによる異なる分子配列に起因する分子間相互作用の違いが ESIPT 励起状態からの失活過程の抑制効果の二点を実現するための要因を解明し、固相で強い発光を示すための分子設計および材料設計指針を確立する。

#### (3) 新規の有機固体発光材料の創出に向けた制御機構の検討

HPIP 誘導体の ESIPT 発光特性が、加熱や溶媒蒸気という外部刺激によって制御可能という最近見出した知見をもとに、これらを組み合わせる複合的な励起状態制御が可能な新しい有機固体発光材料の創出を試みる。

また、HPIP 誘導体が発光を示す ESIPT 発光の大きなストークスシフトという特徴に着目し、発光材料の混合系を用いた新しい固体発光材料の開発をおこなう。

### 4. 研究成果

#### (1) 固相 ESIPT 発光を示す HPIP 誘導体の設計、合成、評価

①無置換 HPIP (図 2, R<sub>m</sub> = R<sub>n</sub> = H) を代表例として、計算化学による単分子および分子集積体の励起状態解析をおこなった。その結果、固体で強い発光を示す要因は、単結合周りのねじれにともなう ESIPT 後の励起状態と基底状態との交差点 (コニカル・インターセクション) を経由する効率の良い無放射失活過程が、コンホメーションの固定により抑制された結果であることが明らかとなった。これは、分子の自由度抑制が、固相で強い発光を示す要因となり得ることを示す結果であり、有機発光材料開発のための重要な指針となる。ただ、一分子のみの計算では、高精度の計算手

法を用いても発光色 ( $\lambda_{em}$ ) の違いは十分には再現されず、発光色制御には分子間相互作用およびそれに起因する場の効果を考慮する必要性を示す結果となった。

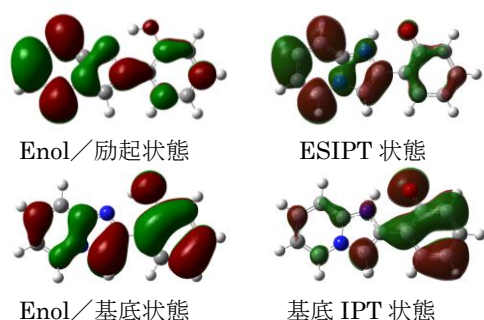


図 3

②単分子での分子軌道計算より、プロトン移動していないエノール (Enol) 体の基底状態と励起状態は電子密度がほぼ均一であった。一方プロトン移動体について、励起状態 (ES IPT) ではイミダゾピリジン部位の、基底状態 (IPT) では *o*-ヒドロキシフェニル部位の電子密度が大きく分子内電荷移動状態にあることが示された (図 3)。

③HPIP を基本骨格とし、合成化学的に電子吸引/供与性の異なる置換基を導入し、その種類や導入位置による単分子の電子状態変化とそれともなう ES IPT 発光特性変化を調べた。その結果、イミダゾピリジン環を置換すると、電子吸引性の増大につれて発光は長波長シフトし、フェニル環に導入すると逆に短波長シフトした。波長シフトの大きさは 20-70nm であった ( $\lambda$ :  $\sim 0.01$ )。

分子集積の効果を除外して固体発光特性を検討するために、PMMA フィルム中に HPIP 誘導体を分散したところ、いずれの誘導体も強い ES IPT 発光 ( $\lambda$ : 0.1-0.5) を示した。一方、置換基導入にともなう吸収スペクトルの変化は小さく、またいずれの誘導体も可視光領域の吸収はほとんどなかった。

④CIS 法による軌道計算の結果、実測値と計算値の間には十分な相関があることが分かり (図 4)、計算によって各分子の発光色が予測可能であることが示唆された。

フェニル基 5'-位に置換基を導入した誘導体とイミダゾピリジン環 6-位へ置換基を導入した誘導体について、ES IPT 後の HOMO, LUMO のエネルギーを Hammett の置換基定数  $\rho$

に対してプロットしたところ、5'-位置換体では LUMO より HOMO が大きく変化したのに対し、6-位置換体では LUMO が大きく変化した。これより置換基の導入位置と準位の変化は、各準位の電子密度の偏りに対応していることがわかる。また、左右両側に置換基を導入した誘導体は、ES IPT 後の HOMO 準位の上昇および LUMO 準位の下降の両方の効果が確認され、片側置換体と比べて孤立分子の ES IPT 発光は長波長シフト

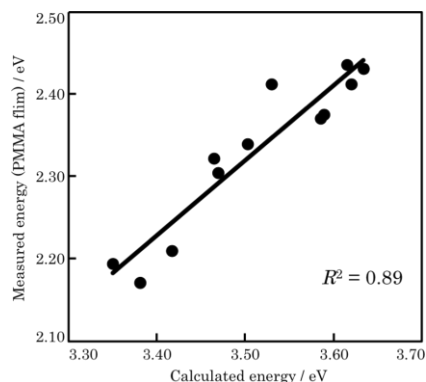


図 4

していた。これより、それぞれの準位を独立に変化させて発光色制御が可能となることも示唆された。

## (2) 固相 ES IPT 発光特性と分子集積構造との関連性評価

①固相 ES IPT 発光特性と分子集積構造との関連性について、結晶多形に依存して二色または三色の ES IPT 発光を示す HPIP 誘導体を複数見出した。単分子の発光特性と単結晶 X 線構造解析による分子パッキング像などと合わせて検討し、励起状態に与える影響を分子内の効果 (置換基導入による電子状態変化、分子のコンホメーション) と分子間の効果 ( $\pi$ スタッキング等) に分割して検討するための基本的な知見を得た。

②なかでも 6-シアノ体および 6-クロロ体は発光色が明確に異なる三種類の結晶多形を形成する特異な系であることを見出した。三種類以上の発光色を示す系は皆無であり本研究課題に非常に有用な知見を与えることから、重点的に検討した。6-クロロ体について三種類すべての結晶構造解析に成功し、媒体中での単分子発光特性や計算化学などの結果と検討した結果、発光種まわりの場の違いが発光特性に寄与していると示唆された。

6-クロロ体についてX線結晶構造解析をおこなった結果、結晶A ( $\lambda_{em} = 494$  nm, 青緑色)と結晶B ( $\lambda_{em} = 507$  nm, 緑色)は二分子が向かい合ってペアを作りアンチパラレルに並び、結晶C ( $\lambda_{em} = 537$  nm, 黄色)は分子が同じ方向にカラム状に並んでいた。6-クロロ体はESIPT発光後の基底IPT状態の双極子モーメントが12.3 Dと、励起状態に比べて非常に大きくなっていった。このことから、結晶A, B中では二分子ユニットの形成により双極子が打ち消されることで基底状態でのHOMOが安定化される一方、結晶Cでは双極子が反発することで基底状態のHOMOが不安定化され、それぞれ短波長シフト、長波長シフトしたと考えている。これより、分子の並びを適切に変えることによって、固体における発光色が制御可能であることが分かった。

### (3) 新規の有機固体発光材料の創出に向けた制御機構の検討

一部のHPiP誘導体について固体ESIPT発光特性が、加熱や溶媒蒸気という外部刺激によっても制御可能なことを見出し、粉末X線回折測定などからこの発光変化が集積構造の変化に由来することを確認した。さらにこれらを組み合わせた可逆的発光スイッチングの可能性を検証し、分子集積構造に基づく励起状態制御が可能な新しい有機固体発光材料の創出に向けた重要な成果を得た。

### (4) 無色透明の白色発光体の作成 (特願)

ストークスシフトが大きい( $\nu_{\nu} \sim 10000$   $cm^{-1}$ )というESIPT発光の特徴を利用し、通常発光( $\nu_{\nu} \sim 3000$   $cm^{-1}$ )を示す有機材料と混合して高効率白色発光体を作成した。

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。また長波長発光体は可視光に吸収帯を持ち有色の材料である場合が多い。

本研究で合成した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B1とY1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、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。

B1とY1を適切な比で混合した材料は紫外光のみを吸収し、室内灯下で無色かつ白色発光を示すことを実証した。さらにB1とY1の混合体をPMMA中に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



図5

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 of 有用性が示された。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計17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.*, **21**, 8347-8354 (2011). 査読：有
- ③ J. Sawayama, H. Sakaino, S. Kabashima, I. Yoshikawa, K. Araki, Hydrogen-Bond-Directed Giant Unilamellar Vesicles of Guanosine Derivative: Preparation, Properties,

and Fusion, *Langmuir*, **27**(14), 8653-8658 (2011). 査読：有

- ④ 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

[学会発表] (計 49 件)

- ① シアノ置換イミダゾピリジン誘導体の固体 ESIPT 発光の集積構造依存性: その集積構造依存性, 鷲見 知咲, 生野 秀明, 務台 俊樹, 荒木 孝二, 日本化学会第 92 春季年会 2012. 3. 26, 東京
- ② ハロゲン置換イミダゾピリジン誘導体の結晶構造と固相 ESIPT 発光, 沢谷 浩隆, 志田 俊秀, 務台 俊樹, 荒木 孝二, 第 20 回有機結晶シンポジウム, 2011. 10. 21, 富山
- ③ ナノ構造に依存するイミダゾピリジン誘導体を示す固相 ESIPT 発光特性, 務台 俊樹, 生野 秀明, 沢谷 浩隆, 荒木 孝二, 第 22 回基礎有機化学討論会, 2011. 09. 23, 筑波
- ④ Organic solid-state ESIPT luminescence - effect of crystalline polymorphism on luminescence properties, T. Mutai, H. Shono, K. Araki, The 14th Asian Chemical Congress 2011 (14ACC), 2011. 09. 08, Bangkok (Thailand).
- ⑤ 分子集積構造に基づく有機固体 ESIPT 発光の on-off および発光色スイッチング, 志田 俊秀, 沢谷 浩隆, 務台 俊樹, 荒木 孝二, 2011 光化学討論会, 2011. 09. 07, 宮崎
- ⑥ Solid-state ESIPT Luminescence - Tuning of Luminescence Properties by Crystal Polymorphs, T. Mutai, H. Shono, K. Araki, XXV International Conference on Photochemistry, 2011. 08. 09, Beijing, China.
- ⑦ Supramolecular Approach for Luminescent Organic Solids - Switching of Solid Luminescence, K. Araki, 2011 East Asian Symposium on Molecular Electronics Materials, 2011. 04. 30, Jeju (Korea).
- ⑧ 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, US.
- ⑨ イミダゾピリジン誘導体を示す固体 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

- ⑩ 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
- ⑪ 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, 2010. 09. 11, 名古屋
- ⑫ 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
- ⑬ 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

[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 号

出願年月日: 2010 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/rakihome.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

荒木 孝二 (ARAKI KOJI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 40134639

### (2) 研究分担者: なし

### (3) 連携研究者

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

吉川 功 (YOSHIKAWA ISAO)

東京大学・生産技術研究所・技術専門職員

研究者番号: 10401283