

令和元年5月20日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03795

研究課題名(和文) 分子凝集状態で高効率発光する蛍光ならびに室温リン光材料の創製と機能開発

研究課題名(英文) Creation and Function of Organic Fluorophores and Phosphors That Exhibit Efficient Emission in the Aggregated States

研究代表者

清水 正毅 (Shimizu, Masaki)

京都工芸繊維大学・分子化学系・教授

研究者番号：10272709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,300,000円

研究成果の概要(和文)：1,4-ビス(ドナー)-2,5-ビス(アクセプター)置換ベンゼンという電子構造を分子設計の軸にして、固体状態や液体状態において効率よく蛍光発光する分子を複数した。そして、開発した発光団を白色発光性高分子の創製やシステインの選択的センシングに応用できることを示した。また、1,4-ジアロイルベンゼンの励起三重項状態の安定化にシロキシ基やシリルメチルオキシ基が有効であることを見つけ、その知見を基盤にして希少金属を含まない高効率、長寿命な室温燐光材料を開発した。そしてシリルメチルオキシ基が酸素や温度のセンシングに利用できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体蛍光材料や蛍光性液体材料の創製は、有機EL、発光性トランジスタ、蛍光分子センサーや電気化学発光素子の進歩に、革新をもたらすことが期待される。特に、蛍光性液体の開発例は極めて少ないので、本研究の成果は光る液体分子材料の開発促進をもたらすものと思われる。また、希少金属を含まない室温燐光材料の開発は、励起三重項状態が酸素分子や温度に極めて敏感なことや細胞毒性が低いと予想されることから、蛍光材料をはるかに凌ぐ感度の酸素センサーや分子温度計として、細胞内などの微小空間への応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)： Several luminophores that exhibit efficient fluorescence in the aggregated states such as crystal, powder, and liquid were developed based on the electronic structure of 1,4-bis(donor)-2,5-bis(acceptor)benzenes as a guideline of molecular design. The fluorescent benzene derivatives were applied to the creation of white light-emitting polymers and a fluorescent probe for selective sensing of cysteine. Based on the findings that siloxy and silylmethoxy groups effectively stabilized the triplet excited states of 1,4-diaroylbenzenes, rare metal-free room temperature phosphorescent materials that emit with high quantum yields and long lifetimes were developed. The phosphors were applied to the sensing of molecular oxygen and temperature.

研究分野：有機合成化学、有機材料化学

キーワード：蛍光 燐光 分子凝集 発光材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大抵のπ共役系分子は、溶液では効率よく蛍光発光しても、固体状態になるといわゆる濃度消光のために蛍光をほとんどあるいはまったく示さない。溶液中では溶媒によって各分子が孤立しているのに対し、分子が凝集状態にある固体ではエキシマー形成や分子間エネルギー移動などの分子間相互作用が発生して、励起分子のたどる過程は発光よりも無輻射過程のほうが支配的になってしまうからである。また、室温において固体の有機分子から燐光発光を効率よく得ることはさらに極めて難しい。なぜなら、励起三重項状態からの禁制遷移である燐光は寿命が長いために、分子凝集による濃度消光に加えて、室温では励起エネルギーが分子の熱振動として容易に失活してしまうからである。したがって、蛍光や室温燐光を高効率発光する有機固体の創製は、蛍光発光のためには項間交差が起こらない、燐光発光のためには項間交差が効率よく起こる電子構造の設計と濃度消光や熱失活が起こりにくい分子凝集構造を構築するクリスタルエンジニアリングの両方が要求される学術的に極めて挑戦的な課題である。そして分子凝集状態での高効率発光は、有機 EL 素子、分子センサーさらにはバイオイメージングなどさまざまな工学分野の革新的発展に必要な分子機能であり、その機能創出は実用的観点からも大変重要である。

2. 研究の目的

本研究では、分子凝集状態において効率よく発光する有機発光団の創出と機能開発を目的として、強蛍光性有機固体の創製、蛍光性液体の創製、そして希少金属を含まない室温燐光材料の創製に取り組んだ。

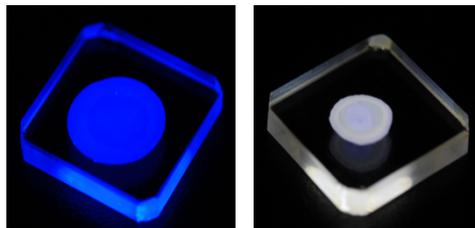
3. 研究の方法

独自の分子設計指針（概要は研究成果で説明）に従って設計したπ共役系分子を合成し、それらの結晶構造解析、物性評価および理論計算による考察を行い、得た知見を分子改良にフィードバックすることを繰り返すことにより、目標の達成を目指した。

4. 研究成果

(1) 強蛍光性有機固体の創製

我々は、これまでに 2, 5-ジアミノテレフタル酸ジエステルが固体状態において緑色から黄色の蛍光を効率よく発することを明らかにしている (*Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4084–4089)。このテレフタル酸ジエステルの蛍光は、アミノ基からアルコキシカルボニル基への分子内電荷移動により生じる励起一重項状態から発光であることを明らかにしている。すなわち、分子内電荷移動による大きなストークスシフトがフェルスター機構による励起一重項状態の失活を起こしにくくしている。また単結晶 X 線構造解析により、隣接する両置換基どうしは振れた配向をとり、そのことによって分子間での軌道の重なりが起こりにくい凝集構造を形成していることも認めている。すなわち、2, 5-ジアミノテレフタル酸ジエステルの分子構造は、デクスター機構による励起一重項状態の失活を起こしにくいという特長も備えている。そこで、1, 4-ビス(ドナー)-2, 5-ビス(アクセプター)置換ベンゼンという電子構造を分子設計の軸にして、ドナーをアミノ基からアルコキシ基に代えることにより、緑色より短波長の領域で発光する蛍光材料の創製が実現できると考えた。そこで、文献既知化合物である 2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸ジメチルのアルキル化と、それに続く加水分解、塩素化およびフェノールとの縮合により種々の 2, 5-ジアルコキシテレフタル酸ジエステルを良好な収率で合成した。得たジエステルは、期待通り固状態において青色蛍光を効率よく発した。アルコキシ基としてイソプロポキシ基が置換する誘導体のほうが、対応するメトキシ基体よりも量子収率が高いことが判明し、アルコキシ基の高さが発光効率に影響を及ぼすことが明らかになった。また、このジエステルは PMMA フィルに分散した状態においても良好な量子収率で青色蛍光を示した。この結果は、ジアルコキシテレフタル酸ジエステルという蛍光発光団が高分子鎖の中に分散した状態でも失活せずに発光することを意味しているので、開発した発光団がジエステルであることに着目して、2, 5-ジイソプロポキシテレフタル酸ジクロリドと 1, 4-ブタンジオールの共重合を行い、ジイソプロポキシテレフタル酸部位を主鎖に有するポリ(ブチレン)テレフタレートを作成した。スピコートにより作成したこのポリマーの薄膜は、量子収率 0.40~0.46 で鮮やかな青色蛍光を発した(右図)。さらに、この薄膜に我々が以前に開発した 2, 5-ジアミノテレフタル酸ジエステルをドーパントとして加えると、量子収率 0.43 でほぼ理想に近い白色発光 (CIE coordinates: $x=0.32, y=0.34$) が実現できた(右図)。



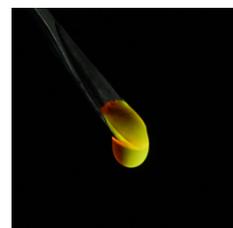
一方、2, 5-ジアミノテレフタル酸ジエステルのアルコキシカルボニル基をアリールチオカルボニル基に変えると、橙色から赤色の固体蛍光を実現できることを明らかにした。アルコキシカルボニル基よりも電子求引性の低いアリールチオカルボニル基のほうが長波長シフトした要因として、炭素-硫黄結合が炭素-酸素結合よりも長いので、ArSCO 基のほうが ArOCO 基よりも振れ度が低い配座をとることができ、それにより有効共役長が伸張したためではないかと考察している。また、このジチオエステルは溶液

中ではほとんど発光しないことから、観測した固体発光は凝集誘起発光である。この凝集誘起発光性に着目し、開発した 2, 5-ジアミノテレフタル酸ジチオエステルの一つを生体チオールの一つであるシステインの蛍光プローブとして利用できることを明らかにした。すなわち溶液中で無発光であるこのジチオエステルは、システインが存在すると緑色発光を発するようになることを見つけた。システインを認識する機構は、温和な条件で化学選択的に進行するペプチド合成法である **native-chemical-ligation** を想定している。特に、類似の生体チオールであるホモシステインやグルタチオンにはまったく活性を示さないの、システイン選択的プローブとして有効である。



(2) 蛍光性液体の創製

近年、発光性液体が注目を集めている。発光性固体を液体化するためのアプローチの一つは、オニウム塩部位を導入してイオン液体化するものである。一方、我々は以前 2, 5-ジアミノ-1, 4-ビス(シアノ基置換アリールエチニル)ベンゼンが、橙色から近赤外の領域で高効率に蛍光発光することを明らかにしている (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4095–4099.)。そこで、アミノ基をアルコキシ基に変え、一方のシアノ基置換アリール基をピリジル基に代えた 2, 5-ジアルコキシ-1, 4-ビス(アリールエチニル)ベンゼンを調製し、そのピリジル基をアルキル化することにより対応する蛍光性イオン液体を創製した。液体性の獲得や発光特性は、アルキル基の種類やピリジル基の連結位置に敏感であった。

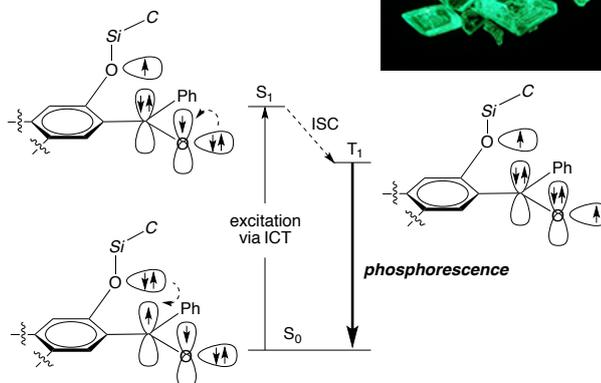
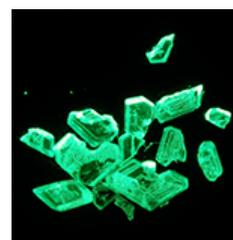


また我々は、ケイ素架橋 2-アリールインドールが固体状態において大変効率よく青色を発する蛍光団であることも以前明らかにしていた (*J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11265–11274) 。そこで、この発光団のケイ素上や窒素上に長鎖アルキル基を導入することにより液体化を図ったところ、液体状態で効率よく蛍光発光するケイ素架橋 2-アリールインドール誘導体を開発することができた。四環性骨格に適切な置換基を導入することにより、発光色を青色から赤色にまで調節できることも見いだした。

(3) 希少金属を含まない室温燐光材料の創製

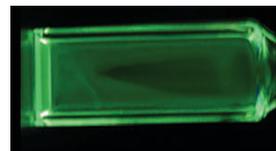
室温で燐光発光する材料は、有機 EL 素子用発光材料や生体イメージング、さらには光線力学療法用薬剤として有用である。今日、応用研究が活発に展開されているのは、イリジウムや白金に代表される希少金属の錯体化合物である。しかし、希少金属は文字通り希少、高価である。また、希少金属の錯体化合物は、いわゆる有機化合物に比して分子設計の自由度が低いうえに、細胞毒性を有する。そこで、近年希少金属を含まない室温燐光材料の開発に注目が集まっている。

我々は、2, 5-ジシロキシ-1, 4-ジアロイルベンゼンが、結晶状態において緑色の室温燐光を極めて効率よく (量子収率 0.46~0.64) 示す発光団であることを明らかにした。また観測した燐光の発光寿命は約 100 ミリ秒程度であった。このように長寿命かつ高効率な室温燐光材料は先例がないことは、特筆に値する。そしてこの優れた室温燐光特性の発現の鍵はシロキシ基にあることを、単結晶構造解析や極低温での発光測定、理論計算、さらにはケイ素を含まない類縁体の物性測定をおこなうことにより突き止めた。まず結晶中において複数の分子間相互作用が存在しており、それらによって各分子は熱振動しにくい凝集構造を形成していることを明らかにした。紫外可視吸収スペクトルと理論計算からこの分子がエーテル酸素からアロイル基への分子内電荷移動型発光団であることを認めた。ケイ素を含まない類縁体では、室温燐光が観測されないこと、低温での燐光寿命はマイクロ秒オーダーでベンゾフェノンのそれと同程度であり、励起三重項状態の安定化が認められないことを確認した。それらの知見を総合し、2, 5-ジシロキシ-1, 4-ジアロイルベンゼンでは、分子内電荷移動により生じるエーテル酸素上のラジカルが、隣接するケイ素-炭素 σ 結合 (あるいは炭素-ケイ素 σ 結合) との σ - n 共役により安定化されることによって励起三重項状態が安定化を受けることにより (上図)、長寿命かつ高効率な室温燐光が発現したと考えている。



そこで、この提唱機構を作業仮説として、次なる室温燐光材料として 1, 4-ジアロイル-2, 5-ビス(シリルメチルオキシ)ベンゼンを設計した。その結果、期待通り、1, 4-ジアロイル-2, 5-ビス(シリルメチルオキシ)ベンゼンも、室温にて緑色燐光を効率よく示す発光団であることを明らかにした。特筆すべきは、この発光団は高分子薄膜に分散した状態でも、真空下では

室温燐光を示すことである (2, 5-ジシロキシ-1, 4-ジアロイルベンゼンは、高分子薄膜に分散した状態では室温燐光を示さない)。この結果は、1, 4-ジアロイル-2, 5-ビス (シリルメチルオキシ) ベンゼンは、結晶格子の形成による分子の運動制限がない状況でも、ある程度励起三重項状態の熱失活が起こらない性質を備えていることを示している。また、1, 4-ジアロイル-2, 5-ビス (シリルメチルオキシ) ベンゼンはその燐光特性を指標にして酸素のセンシングや温度計測に応用できることも明らかにした。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

- ①(Poly)terephthalates with Efficient Blue Emission in the Solid State. Shimizu, M.; Shigitani, R.; Kinoshita, T.; Sakaguchi, H., *Chem. Asian J.* **2019**, *14* (10), 1792–1800. DOI: 10.1002/asia.201801619 (査読有)
- ②4,5-Diaminophthalimides: highly efficient solid-state fluorophores and turn-on type fluorescent probes for hydrazine. Shimizu, M.; Tamagawa, T.; Nishimura, K., *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3* (4), 563–570. DOI: 10.1039/C8QM00578H (査読有)
- ③Aggregation-induced emission and thermally activated delayed fluorescence of 2,6-diaminobenzophenones. Shimizu, M.; Nakatani, M.; Nishimura, K., *Sci. China Chem.* **2018**, *61* (8), 925–931. DOI: 10.1007/s11426-018-9301-6 (査読有)
- ④Use of silyl methoxy groups as inducers of efficient room temperature phosphorescence from precious-metal-free organic luminophores. Shimizu, M.; Kinoshita, T.; Shigitani, R.; Miyake, Y.; Tajima, K., *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (2), 347–354. DOI: 10.1039/C7QM00524E (査読有)
- ⑤Germanium-Bridged 2-Phenylbenzoheteroles as Luminophores Exhibiting Highly Efficient Solid-State Fluorescence. Shimizu, M.; Ryuse, D.; Kinoshita, T., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (58), 14623–14630. DOI: 10.1002/chem.201703235 (査読有)
- ⑥Blue-to-Green Delayed Fluorescence of 2-Aminoisophthalic Acid Diesters Dispersed in Polymer Film. Shimizu, M.; Nakatani, M., *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, (32), 4695–4702. DOI: 10.1002/ejoc.201700695 (査読有)
- ⑦Siloxo Group-Induced Highly Efficient Room Temperature Phosphorescence with Long Lifetime. Shimizu, M.; Shigitani, R.; Nakatani, M.; Kuwabara, K.; Miyake, Y.; Tajima, K.; Sakai, H.; Hasobe, T., *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (21), 11631–11639. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03276 (査読有)
- ⑧Aggregation-Induced Orange-to-Red Fluorescence of 2,5-Bis(diarylamino)terephthalic Acid Dithioesters. Shimizu, M.; Fukui, H.; Natakani, M.; Sakaguchi, H., *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, (36), 5950–5956. DOI: 10.1002/ejoc.201601067 (査読有)
- ⑨Room-Temperature Phosphorescence of Crystalline 1,4-Bis(aroyle)-2,5-dibromobenzenes. Shimizu, M.; Kimura, A.; Sakaguchi, H., *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, (3), 467–473. DOI: 10.1002/ejoc.201501382 (査読有)
- ⑩A Native-Chemical-Ligation-Based Turn-on Fluorescent Probe for Selective Detection of Cysteine. Shimizu, M.; Fukui, H.; Shigitani, R., *J. Chin. Chem. Soc.* **2016**, *63* (4), 317–322. DOI: 10.1002/jccs.201500466 (査読有)

〔学会発表〕 (計 43 件)

- (1) 木下沢泉・清水正毅、ジアロイルビス (シリルメチルオキシ) ベンゼン部位を発光団とする室温りん光性ポリマー、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- (2) 峯山瑞生・清水正毅、液体状態で効率よく蛍光発光するケイ素架橋 2-アリーールインドールの設計と物性、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- (3) 西村賢汰・清水正毅、固体状態で効率よく紫外蛍光を発する発光団の設計、合成および物性、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- (4) 長野翔・清水正毅、ビス (ジアリールホスフィニル) ビス (シリルメチルオキシ) ベンゼンの置換様式が発光に及ぼす影響、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- (5) Masaki Shimizu, Room Temperature Phosphorescence Materials Based on Bis(silyl methoxy)- and Disiloxobenzenes, The 4th International Conference on Aggregation Induced Emission, 2019
- (6) Kana Isozaki, Motoharu Sakai, and Masaki Shimizu, Dual Fluorescence-Phosphorescence Emission of 2,5-Dialkoxy-1,4-bis(arylsulfonyl)benzenes, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2018
- (7) Kenta Nishimura and Masaki Shimizu, Ultraviolet Fluorophores Based on 1,4-Dialkenyl-2,5-dialkoxybenzenes, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2018
- (8) Takumi Kinoshita, Yusuke Miyake, Kunihiko Tajima, and Masaki Shimizu, Fluorescence-Phosphorescence Dual Luminescent Crystals of Diarylbis(disilyl methoxy)benzenes, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2018

- (9) Sho Nagano, Takumi Kinoshita, and Masaki Shimizu, 1,4-Bis(diarylphosphinyl)-2,5-bis(silylmethoxy)benzenes That Exhibit Dual Fluorescence-Phosphorescence, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2018
- (10) Masaki Shimizu, Sho Nagano, and Hiroshi Sakaguchi, Fluorescence-Phosphorescence Dual Emissive Materials, The 9th International Symposium of Advanced Energy Science-Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy-, 2018
- (11) 長野 翔・木下沢泉・清水正毅、室温で蛍光-りん光二重発光を示す 1,4-ビス (ジアリールホスフィニル) -2,5-ビス (シリルメチルオキシ) ベンゼン、JACI/GSC シンポジウム、2018
- (12) 西村賢汰・木下沢泉・清水正毅、ジアロイルビス (シリルメチル) ベンゼンの置換様式とりん光発光特性の関係、JACI/GSC シンポジウム、2018
- (13) 西村賢汰・木下沢泉・清水正毅、ジアロイルビス (シリルメチルオキシ) ベンゼンの置換様式がりん光発光に及ぼす影響、日本化学会第 98 春季年会、2018
- (14) 木下沢泉・清水正毅・三宅祐輔・田嶋邦彦、ジアロイルビス (ジシリルメチルオキシ) ベンゼンの蛍光-りん光二重発光性、日本化学会第 98 春季年会、2018
- (15) 長野 翔・木下沢泉・清水正毅、1,4-ビス (ジアリールホスフィニル) -2,5-ビス (シリルメチオキ) ベンゼンの蛍光-りん光二重発光性、日本化学会第 98 春季年会、2018
- (16) 酒井元晴・木下沢泉・清水正毅・三宅祐輔・田嶋邦彦、1,4-ビス (アリアルスルホニル) -2,5-ジシロキシベンゼンの蛍光-りん光二重発光性、日本化学会第 98 春季年会、2018
- (17) Masaki Shimizu, Design and Applications of Highly Luminescent Organic Solids, Organic Chemistry Symposium @ IIT Kanpur, 2018
- (18) 木下沢泉・嶋谷亮祐・清水正毅・三宅祐輔・田嶋邦彦、室温リン光を示す 1,4-ジベンゾイル-2,5-ビス (シリルメチルオキシ) ベンゼン、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、2017
- (19) Masaki Shimizu, Ryosuke Shigitani, Takumi Kinoshita, and Hiroshi Sakaguchi, Design and Characterization of 2,5-Dialkoxyterephthalates as Efficient Blue Emitters in the Solid State, The 8th International Symposium of Advanced Energy Science-Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy-, 2017
- (20) Masaki Shimizu, Development of Rare Metal-Free Room Temperature Phosphors, The Third International Symposium on Aggregation-Induced Emission, 2017
- (21) 清水正毅、固体状態で高効率発光する蛍光材料とレアメタルフリー燐光材料、第 80 回白鷺セミナー、2017
- (22) 中野慶紀・清水正毅、ビス (アリアルエテニル) ビス (シロキシ) ベンゼンを基盤とする発光性イオン液体の創製、日本化学会第 97 春季年会、2017
- (23) 立瀬大暉・清水正毅、ゲルマニウム架橋 2-アリアルベンゾヘテロールの合成と物性、日本化学会第 97 春季年会、2017
- (24) 木下沢泉・嶋谷亮祐・清水正毅・三宅祐輔・田嶋邦彦、1,4-ビス (アロイル) -2,5-ビス (シリルメチルオキシ) ベンゼンの室温リン光性、日本化学会第 97 春季年会、2017
- (25) 嶋谷亮祐・清水正毅・三宅祐輔・田嶋邦彦、室温大気下で蛍光と長寿命りん光を同時に示す有機結晶、日本化学会第 97 春季年会、2017
- (26) Masaki Shimizu, Hiroki Fukui, Ryosuke Shigitani, Masaki Nakatani, and Hiroshi Sakaguchi, Efficient Solid-State Fluorescence and Native-Chemical-Ligation-Based Cysteine Sensing of 2,5-Bis(diarylamino)terephthalic Acid Dithioesters, The 3rd International Symposium on π -System Figuration, 2017
- (27) Masaki Shimizu and Daiki Ryuse, Photoluminescent Properties of Germylene-Bridged 2-Arylbenzoheteroles, The 2nd International Symposium on Polymeric Materials based on Element-Blocks, 2017
- (28) 清水正毅、固体状態で高効率発光する蛍光材料と室温リン光材料、第 10 回有機 π 電子系シンポジウム、2016
- (29) 嶋谷亮祐・清水正毅・中谷匡希・桑原慶子・三宅祐輔・田嶋邦彦・酒井隼人・羽曾部卓、レアメタルを含まない有機分子からの高効率室温リン光、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016
- (30) 中野慶紀・清水正毅、イオン性ビス (アリアルエテニル) ジメトキシベンゼンの熱および光物性、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、2016
- (31) Masaki Shimizu and Hiroshi Sakaguchi, Aggregation-Induced Orange to Red Fluorescence of 2,5-Bis(diarylamino)terephthalic Acid Dithioesters, The 7th International Symposium to Advanced Energy Science -Frontiers of Zero Emission Energy, 2016
- (32) 中野慶紀・清水正毅、ビス (アリアルエテニル) ベンゼンを基盤とする発光性イオン液体の開発、JACI/GSC シンポジウム、2016
- (33) Masaki Shimizu, Room Temperature Phosphorescence of 1,4-Dibenzoyl-2,5-bis(siloxy)benzenes with High Efficiency, The 2nd International Symposium on π -System Figuration, 2016

(34) 嶋谷亮祐・清水正毅・三宅祐輔・田嶋邦彦、ハロゲンと貴金属を含まない有機固体からの室温りん光発光、日本化学会第96春季年会、2016

(35) 中野慶紀・清水正毅、ビス(スチリル)ベンゼン骨格を基盤とするピリジニウム塩の分子凝集状態における光物性、日本化学会第96春季年会、2016

(36) 立瀬大暉・清水正毅、ゲルマニウム架橋2-アリールインドールの合成と物性、日本化学会第96春季年会、2016

(37) Ryosuke Shigitani and Masaki Shimizu, Synthesis and Luminescent Properties of 2,5-Dialkoxyterephthalic Acid Diesters, The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2015

(38) Akinori Kimura and Masaki Shimizu, Room Temperature Phosphorescence of Bis(aryl)dibromobenzenes in Crystals, The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2015

(39) Masaki Shimizu, Development of Organic Chromophores That Exhibit Efficient Visible-Light Emission in the Solid State, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2015

(40) Tomokazu Tamagawa and Masaki Shimizu, Design and Characterization of Laterally Substituted D-pi-A Type Biphenyls as Fluorescent Solid, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2015

(41) Ryosuke Shigitani and Masaki Shimizu, Design and Characterization of Laterally Substituted D-pi-A Type Biphenyls as Fluorescent Solid, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, 2015

(42) Masaki Shimizu and Tomokazu Tamagawa, Design and Characterization of 4,5-Diaminophthalic Acid Diesters as Blue Emissive Solids, 7th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium, 2015

(43) Masaki Shimizu, Synthesis and Fluorescent Properties of Silicon-Bridged Biaryls, The 2nd International Symposium on Aggregation-Induced Emission (AIE2), 2015

[図書] (計1件)

① Shimizu, M., Springer International Publishing, Precious Metal-Free Organic Small Molecule Luminophores That Exhibit Room Temperature Phosphorescence. In *Principles and Applications of Aggregation-Induced Emission*, Tang, Y.; Tang, B. Z., Eds., 2019; 514. (分担執筆)

[その他]

出版物: Shimizu, M., Silole-Based Materials in Optoelectronics and Sensing. In *Main Group Strategies Towards Functional Hybrid Materials*, Baumgartner, T.; Jäkle, F., Eds. John Wiley & Sons Ltd.: 2018; pp 163–195. DOI: 10.1002/9781119235941 (査読有)

京都工芸繊維大学 研究者総覧 (清水正毅):

<https://www.hyokadb.jim.kit.ac.jp/profile/ja.c532efa72332861951bfcde8b8a8d99a.html>