

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13671

研究課題名(和文) 分子内電荷移動を基盤とする熱活性化遅延蛍光材料の創製

研究課題名(英文) Creation of Thermally Activated Delayed Fluorophores Based on Intramolecular Charge Transfer

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、2,6-ジアミノベンゾフェノン誘導体および2-アミノイソフタル酸ジエステルの合成および物性評価をおこない、それらの分子が固体状態や高分子薄膜に分散した状態において熱活性化遅延蛍光を発する材料となることを示した。すなわち、電子受容基を電子供与基二つで挟んだ、あるいは電子供与基を電子受容基二つで挟んだ電子構造を有するベンゼン誘導体の設計が、熱活性化遅延蛍光材料の設計指針として有効であることを明らかにした。また、その有用性をしめすべく、2,6-ジアミノベンゾフェノン誘導体が分子温度計として機能することを実証した。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized and characterized 2,6-diaminobenzophenone derivatives and 2-aminoisophthalic acid diesters, and demonstrated that the new luminophores in the solid state and/or in a PMMA thin film exhibited thermally activated delayed fluorescence. These results indicate that molecular design of 2,6-bis(donor)-1-acceptor-substituted benzenes and 1,6-bis(acceptor)-2-donor-substituted benzenes is valid for attaining thermally activated delayed fluorescence. We confirmed that 2,6-diaminobenzophenone derivatives could act as molecular thermometers.

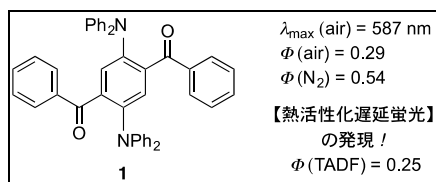
研究分野：有機材料化学

キーワード：遅延蛍光材料

1. 研究開始当初の背景

励起三重項状態の分子が逆項間交差により励起一重項状態となり、これが基底状態に戻る時に観測される発光は、熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence、以下 TADF と略記する) と呼ばれる。TADF は酸素や熱に対して極めて敏感、長寿命などの特徴を有するので、TADF を示す有機材料は、酸素や温度のセンシング材料やバイオイメージングのラベル化剤として注目されている。さらに最近ではレアメタルを使わない有機分子で高効率発光を実現する第3世代有機EL用発光材料としても脚光を浴びている。その一方、光化学のどの教科書を手にしても TADF に関する記述は全く無いあるいは1頁にも満たない程度である。このことが示すように、TADF に関するまとまった知見は限られているのが現状である。したがって、高効率で TADF を発する有機分子を創製し、同時にその分子設計指針を確立することは、光化学・光機能物質化学の分野に TADF を確固たる学問領域として開拓するために必須の極めて重要な基礎研究である。

一方我々のグループでは、これまで固体状態で高効率発光する有機蛍光分子の創製に取り組んできた(ここでいう蛍光とは、いわゆる prompt fluorescence のことで、励起一重項状態の分子が項間交差することなく基底状態に戻るときの発光のことである)。その結果、独自の分子設計により高効率で蛍光発光する有機固体を多数創製してきた。その研究途上でごく最近、1,4-ジベンゾイル-2,5-ピス(ジフェニルアミノ)ベンゼン **1** が、室温、窒素雰囲気下、蛍光(量子収率 0.29)に加えて TADF を蛍光と同程度の量子収率(0.25)で発することを見つけていた。



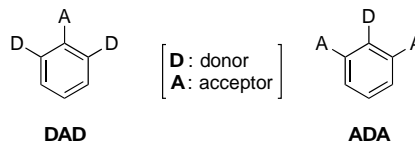
ベンゾフェノン系は項間交差が蛍光放射過程よりも早いために蛍光を示さないことを鑑みると、上記のジアミノベンゼン誘導体 **1** がベンゾフェノン骨格を有しているにも関わらず蛍光を発したこと、そして逆項間交差も起こしていることは注目に値する。分子軌道計算により、**1** の S_0-S_1 遷移はアミノ基からカルボニル基への分子内電荷移動であることがわかっていった。こうした知見から、我々はアミノ基の非共有電子対からオルト位に位置するカルボニル基への $n-\pi^*$ 遷移が TADF の発現を誘起しているとの作業仮説を着想した。すなわち、適切な電子供与性基とカルボニル基を芳香環に隣接させて配置することにより「熱活性化遅延蛍光を示す有機分子」を創製できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、分子軌道計算を参考にしながら、電子供与性基とカルボニル基をオルト位に配置した芳香族化合物を設計し、その合成、光物性評価および結晶構造解析をおこなったのち、得た知見を分子設計にフィードバックして同じ研究スキームを繰り返すことによって「TADF を効率よく発する有機分子」を創製し、同時にその設計指針を確立することをめざした。

3. 研究の方法

本研究では、電子受容基 (**A**) を電子供与基 (**D**) 二つで挟んだ、あるいは電子供与基を電子受容基二つで挟んだ電子構造を有するベンゼン誘導体 **DAD** および **ADA** を標的に、具体的には、2,6-ジアミノベンゾフェノン誘導体 **2** および 2-アミノイソフタル酸ジエステル **3** の合成および物性評価をおこない、設計した電子構造を有するパイ共役系分子の TADF 材料としてのポテンシャルを検証した。



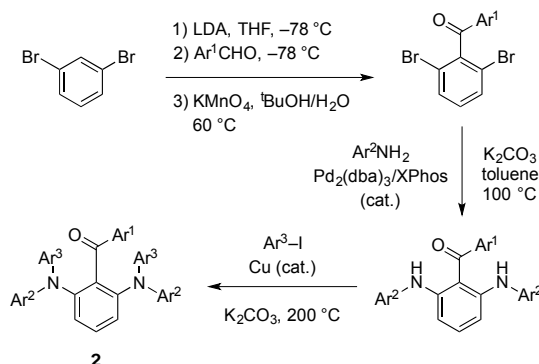
4. 研究成果

(1) 2,6-ジアミノベンゾフェノンを基盤とした遅延蛍光材料の創製

まず、**DAD** 型発光団として **2** を合成し、その光物性および分子軌道計算を行った。

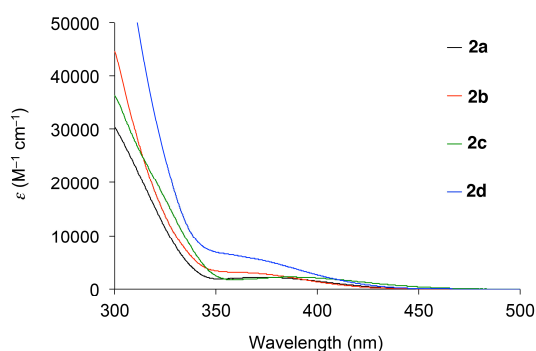
2	Ar ¹	Ar ²	Ar ³
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
2b	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
2c	C ₆ H ₅	4- ^t BuC ₆ H ₄	4- ^t BuC ₆ H ₄
2d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-MeC ₆ H ₄

化合物 **2** は、1,3-ジブロモベンゼンを出発化合物にして4段階で合成した。まず、1,3-ジブロモベンゼンにリチウムジイソプロピルアミドを作用させて2位をリチオ化したのち、これをベンズアルデヒド誘導体にカルボ

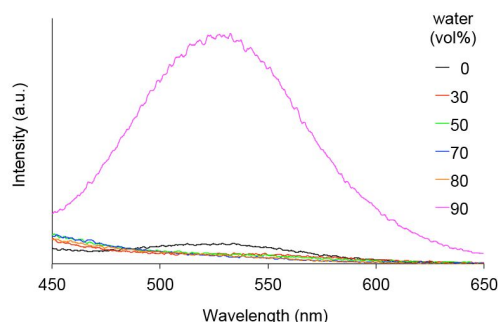
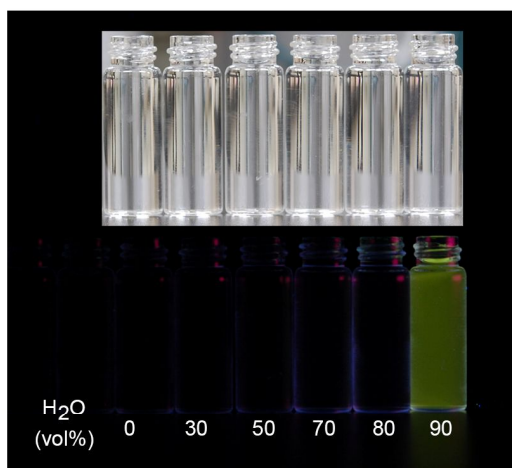


ニル付加し、得たアルコールを過マンガン酸カリウムで酸化することにより、対応するジプロモベンゾフェノンへと導いた。これに、パラジウム触媒を用いてアニリン誘導体をカップリングさせたあと、銅触媒によってヨードベンゼン誘導体を反応させることにより、目的物を得た。

次に **2** の紫外可視吸収スペクトルを示す。365~388 nm 付近に、分子内電荷移動に帰属される弱い吸収帯を観測した。吸収極大波長は、アミノ基上のフェニル基に電子供与基を導入すると長波長シフトし、ベンゾイル基上のフェニル基に電子供与基を導入すると短波長シフトした。この挙動はアミノ基からベンゾイル基への分子内電荷移動に符合する。



室温において **2** は有機溶媒中では全く発光を示さなかった。分子内回転や振動、さらには溶媒分子との衝突による励起エネルギーの失活が顕著に起こったためと考えている。

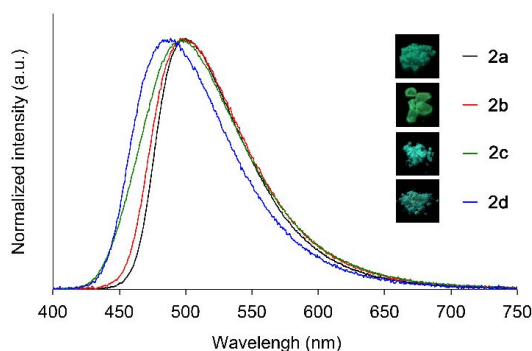


そこで、**2** の凝集誘起発光性について検討した(左カラム下)。すなわち、**2** を溶媒 THF に溶かしておき、そこに **2** の貧溶媒である水を添加して発光スペクトルがどのように変化するかを調べた。左カラム下に示したサンプルの様子とスペクトルから明らかなように、THF と水の成分比が 10 : 80 まではほとんど発光を示さないのに対し、成分比が 10 : 90 となると、溶液は鮮やかな緑色の発光を示した。すなわち、**2** は溶液中では発光を示さない一方、分子凝集状態では緑色蛍光を発光することがわかった。

そこで、室温大気下における **2** の固体状態での発光挙動を測定した。諸物性を表 1 に、スペクトルと発光の様子を写した写真を下に示す。いずれの化合物も緑色の発光を示し、発光量子収率は中程度ないし良好であった。発光寿命測定の結果から、この緑色発光にはナノ秒オーダーの短寿命成分とミリ秒オーダーの長寿命成分の二成分が含まれていることが判明した。発光スペクトルに極大が一つしかないことを鑑み、固体状態の **2** は蛍光と遅延蛍光の同時発光を示すことが明らかとなった。

Table 1 Photoluminescence data of **2** in the solid state at 298 K in air.

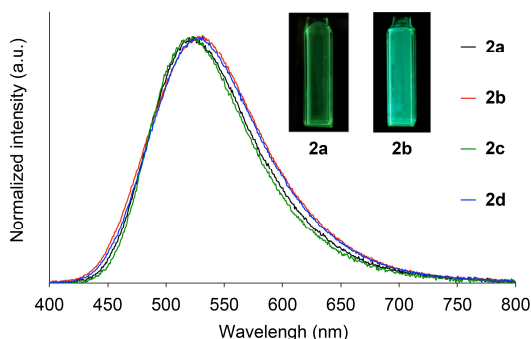
2	λ_{em} (nm)	Φ	τ_1 (ns)	τ_2 (μ s)
2a	500	0.58	3.0	4.4
2b	496	0.55	3.6	3.3
2c	498	0.41	5.4	7.9
2d	489	0.36	0.6	1.8



次に **2** を PMMA の薄膜に分散した状態の発光スペクトルを真空下において測定した。結果を表 3 に、スペクトルと発光の様子を以下に示す。すべての **2** がほぼ同じ発光スペクトルを示し、またいずれもナノ秒オーダーとマイクロ秒オーダーの 2 種類の発光寿命成分を観測した。また、同じサンプルを大気下にすると発光効率の低下 ($\Delta\Phi$) が見られた。すなわち、**2** は PMMA の薄膜に分散した状態でも TADF を示すことがわかった。

Table 3 Photoluminescence data of **2** dispersed in PMMA film at 298 K under vacuum.^{a)}

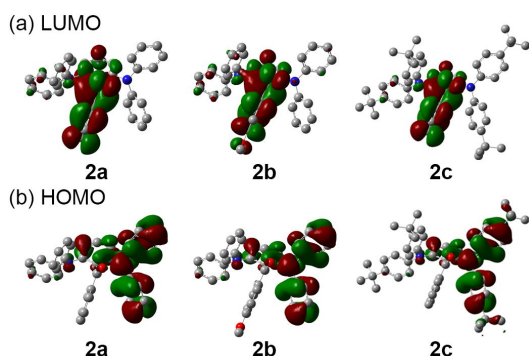
2	λ_{em} (nm)	Φ_{vacuum}	τ_1 (ns)	τ_2 (μ s)	$\Delta\Phi$
2a	523	0.30	9.7	2.7	0.04
2b	531	0.34	3.8	4.5	0.04
2c	522	0.39	5.1	3.6	0.16
2d	531	0.30	4.1	3.2	0.02



続いて、**2b** の単結晶構造を基盤とする初期構造を用いて **2a-2c** の DFT 計算を行った (B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/cc-pVDZ level) 結果を表 4 に示す。また、HOMO および LUMO を右カラム上に示す。HOMO は分子内π-πスタッキングを形成していないジアリールアミノ基上に局在化する一方、LUMO は中央ベンゼン環とアロイル基上に分布していた。すなわち、HOMO と LUMO は中央ベンゼン環で少し重なりがあるものの、全体としては分離していることがわかった。したがって、ねじれた分子配座から誘起される HOMO-LUMO 分離によって ΔE_{ST} が小さくなり、その結果逆項間交差が促進されることによって TADF が発現したと解釈することができる。

Table 4 Calculated energies of LUMO, HOMO, S_1 , and T_1 and their energy gaps of **2a-2c**.

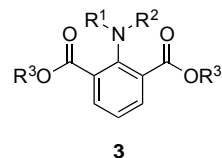
2	2a	2b	2c
E_{LUMO} (eV)	-1.74	-1.52	-1.67
E_{HOMO} (eV)	-5.16	-5.10	-4.98
ΔE_{LH} (eV)	3.42	3.58	3.31
ΔE_{LH} (nm)/ λ_{abs} (nm)	363/373	347/365	375/388
E_{S1} (eV)	2.755	2.916	2.650
E_{T1} (eV)	2.671	2.794	2.575
ΔE_{ST} (eV)	0.084	0.122	0.075



開発材料の有用性を示す目的で、PMMA の薄膜に分散した状態での長寿命成分と温度との関係調べたところ、マイクロ秒オーダーの寿命の自然対数が温度の上昇に伴って負の一次関数として記述できることがわかった。すなわち、**2** には分子温度計としてのポテンシャルがあることを明らかにした。

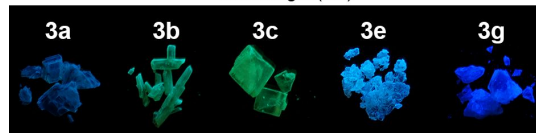
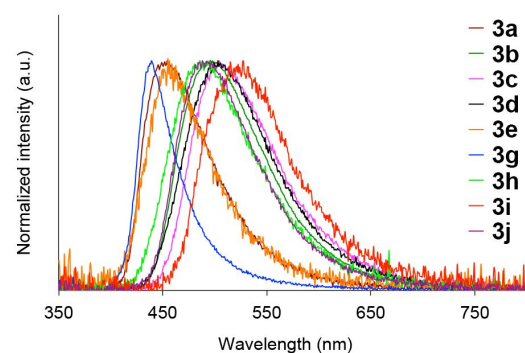
(2) 2-アミノイソフタル酸ジエステルを基盤とした遅延蛍光材料の創製

続いて、**ADA** 型発光団として 2-アミノイソフタル酸ジエステル **3a-3j** を合成し、その光物性測定および分子軌道計算を行った。



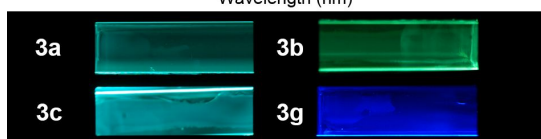
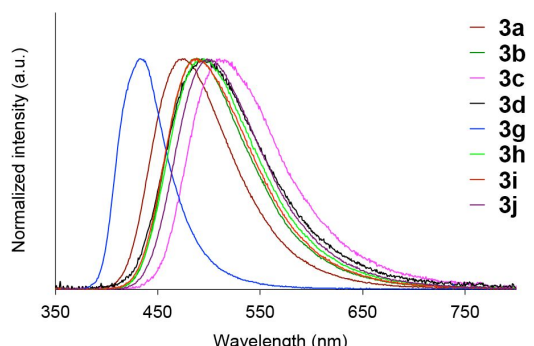
3	R^1	R^2	R^3
3a	Ph	Ph	Me
3b	4-tBuC ₆ H ₄	4-tBuC ₆ H ₄	Me
3c	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	Me
3d	Ph	Me	Me
3e	Me	Me	Me
3f	Ph	H	Me
3g	Bn	H	Me
3h	Ph	Ph	Ph
3i	Ph	Ph	4-MeOC ₆ H ₄
3j	Ph	Ph	4-NCC ₆ H ₄

微結晶状態の **3** の室温大気下での発光スペクトルと発光の様子を次頁の最初に示す。**3** は溶液中では無発光もしくは微弱にしか発光しなかったのに対し、微結晶状態では量子収率 0.06~0.48 で発光した。すなわち、分子凝集により発光強度が大きくなることがわかった。また、アミノ基上の置換基やアルコキシカルボニル基を変えると、発光色が青色から緑色に微細に変化することが明らかとなった。なお、発光成分は寿命がナノ秒オーダーの 1 成分のみであった。



次に、**3** を PMMA の薄膜に分散した状態の発光スペクトルを真空下および大気下において測定した。真空下での発光スペクトルと発光の様子を以下に示す。微結晶の場合と同様に、発光スペクトルは化合物によって微細に変化した。発光成分は、真空下ではナノ秒オーダーとマイクロ秒オーダーの 2 種類が観測されたが、大気下ではほとんどの化合物では長寿命成分は消失した。また、同じサンプル

ルを大気下にすると発光効率の低下(0.02~0.14)が見られた。すなわち、**2**は微結晶状態ではTADFを示さないが、PMMAの薄膜に分散した状態においてはTADF示すことがわかった。



3a-3cのHOMOおよびLUMOをDFT計算で求めたところ、HOMOは中央ベンゼン環とジアリールアミノ基に分布し、LUMOは中央ベンゼン環と両方のカルボニル基に局在化していた。アミノ基からカルボニル基への分子内電荷移動とねじれた分子配座がHOMO-LUMO分離の要因と考えている。

以上、電子求引基を電子供与基二つで挟む、あるいは電子供与基を電子求引基二つで挟む分子設計(電子構造の構築)は、TADFの発現に有効であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Aggregation-Induced Emission and Thermally Activated Delayed Fluorescence of 2,6-Diaminobenzophenones. Shimizu, M.; Nakatani, M., Nishimura, K., *Sci. China Chem.* 2018, *in press*. DOI: 10.1007/s11426-018-9301-6

Blue-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

[学会発表](計5件)

2,6-ジアミノベンゾフェノン誘導体の長寿命成分を含む固体状態での発光特性, 中谷匡希・清水正毅, 日本化学会第97春季年会, 慶応大学, 横浜, 3F8-01 (2017年)

ジアリールアミノイソフタル酸ジエステルの遅延蛍光性, 中谷匡希・清水正毅, JACI/GSC シンポジウム, ANA クラウンプラザ神戸, B-044 (2016年)

遅延蛍光性発光団の創成, 中谷匡希・清水正毅, 第6回CSJ化学フェスタ2016, タワーホール船堀, 東京, P4-049 (2016年)

ジアミノビスアロイルベンゼンの熱活性化遅延蛍光, 木村彰憲・清水正毅・Alexandar Schinabeck・N.-I. Mataranga-Popa・Hartmut Yersin, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学, 京都, 1F3-39 (2016年)

ジアリールアミノイソフタル酸ジエステルの合成、構造および光物性, 中谷匡希・清水正毅, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学, 京都, 1F3-40 (2016年)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cis.kit.ac.jp/~orgsynth/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし