

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05651

研究課題名(和文)高性能有機発光表示素子への応用を志向した発光性色素の基礎合成研究

研究課題名(英文) Synthetic research of luminescent dyes for application to high-performance organic light-emitting display devices

研究代表者

西田 純一 (NISHIDA, JUN-ICHI)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70334521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高効率発光や円偏光発光などを示す機能性発光材料の開発を目指して、共役系を工夫した新しい発光性化合物の合成を行った。三次元構造を有する9,9'-ビアントラセン化合物の周辺部にジフェニルアミノフェニル基を導入した化合物が、光学分割可能な発光材料となることを見出している。フェナントレンの1,3,6,8-位を修飾したX型の共役構造を持つ化合物を合成し、青色発光材料として利用できることを見出した。大きな共役系を導入したホスファ[7]ヘリセンの合成に成功した。フタルイミドユニットに共役ユニットを導入した化合物の光物性探索を行い、光に敏感な半導体が得られ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

本研究で高効率発光や円偏光発光を示す化合物の開発を行うことができた。これらの化合物は、有機エレクトロニクスへの応用の観点で役立つ可能性があり学術的に意義がある。また、鮮やかな多色系エレクトロクロミズムを示す化合物の開発に成功したことは、表示素子への応用の観点で意義のある研究成果である。

研究成果の概要(英文)： We synthesized new high dimensional and X-shaped conjugated compounds to obtain high functional and photoluminescent organic materials. 9,9'-Bianthracene compounds with four diphenylaminophenyl or diphenylmethanol groups into the peripheral moieties were synthesized and they could be used as photoluminescent materials capable of optical resolution. X-type conjugated compounds modifying the 1,3,6,8-positions of phenanthrene were useful as blue light-emitting materials. Phospha[7]helicenes with large conjugated parts were synthesized. We investigated photo-physical properties of phthalimide compounds with oligoselenophene units. They are useful for the application to light-sensitive semiconductors.

研究分野：機能性有機化学 有機合成化学

キーワード：有機発光材料 有機半導体 円偏光発光材料 光センサー エレクトロクロミズム ドナーアクセプター化合物 ビアントラセン ヘリセン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機発光素子 (OLED) に利用可能な発光性化合物の研究が活発に進められている。リン光性錯体や熱活性遅延蛍光を示すドナーアクセプター型の発光材料が有機発光素子の高効率化のために注目されている。さらに円偏光発光 (CPL) を示す材料の開発研究が近年加速している。CPL は従来の三原色の色調に加えて、右ラセンと左ラセン偏光として独立して利用され、立体的な画像の出力などの高機能的な表示を提供する。CPL を示す新しい高効率発光材料の開発と、蛍光異方性因子 (g_{lum}) を分子構造との相関関係を調べる事が重要な研究課題であった。

2. 研究の目的

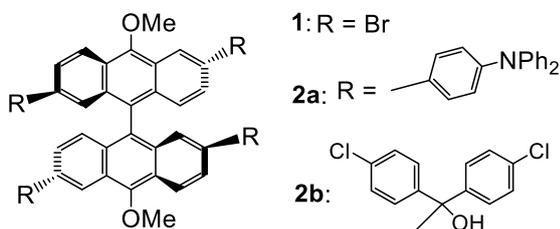
高効率・高機能性発光表示素子の実現を目指した新しいタイプの発光材料の探索を行う。特に CPL を示すキラル発光分子の合成研究を展開した。電子供与部と受容部を有するドナー(D)-アクセプター (A) 型の色素が分子内電荷移動発光を示すことに注目し、それらの空間的配置や結合様式を工夫することで発光特性がどのように影響するか、その関係を調べることを研究目的とした。

3. 研究の方法

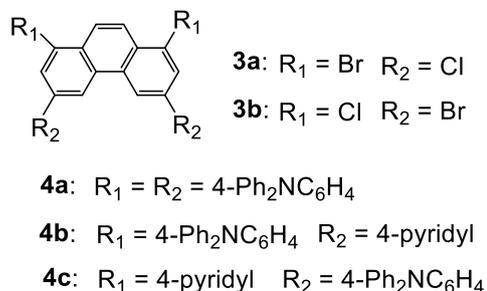
高効率 CPL や熱活性遅延蛍光 (TADF) を目指し、D-A 型化合物の共役部の距離や三次元的な配置を工夫することを計画した。縦方向に連結して次元性を高めた化合物や D-A 連結部にねじれを含まない縮環構造を持つヘリセン化合物の設計を行った。光反応を利用した新しい π 電子コアを合成し、共役ユニットを導入した化合物を設計した。申請者らはこれまで電界効果トランジスタ(FET)に利用可能なアントラセン型有機半導体や、リン原子を含んだ発光分子、摩擦発光を示すフタルイミド化合物などの研究を行ってきた。これらの化合物の性質を利用し、新しい高機能性発光材料の合成を行った。また研究の過程で、光などの刺激に強く応答するセンサー型の半導体の合成研究も行った。

4. 研究成果

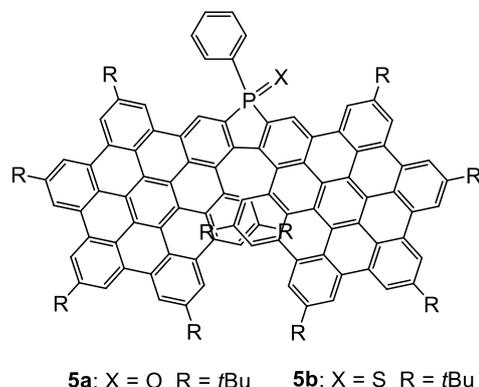
(1) ねじれ軸を持つ化合物は溶解性が高く、三次元的な電荷輸送性も期待できる。9,9'-ビアンソリル化合物の有機発光素子への応用は研究例が少なく、アントラセンユニットの 2,6 位を官能基導入や共役拡張させた化合物の発光物性は未開であった。そこで、テトラブロモ体 **1** を合成し、その部分をジフェニルアミノフェニル基に変換した化合物 **2a** やリチオ化してジフェニルヒドロキシメチル基に変換した化合物 **2b** の合成を行った。これらは光学分割可能で CPL も示す(**2a**: $g_{lum} 2.0 \times 10^{-3}$, **2b**: $g_{lum} 4.2 \times 10^{-4}$)。ジフェニルアミノフェニル基を持つ **2a** は、溶液法で作成された FET において $4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のホール移動度を示す p 型半導体として働くことを見出している。



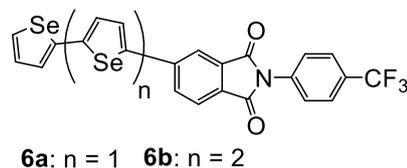
(2) フェナントレンは電子遷移のエネルギー幅が広く、青色発光材料への展開が期待できる化合物である。本研究では、光反応で合成できるハロゲン多置換フェナントレン化合物 **3a** と **3b** を利用して、1,3,6,8-位を構造修飾した4方向に共役系を持つX型のフェナントレン化合物や9,10-ジシアノフェナントレン化合物の発光材料としての利用について検討を行った。4つのベンゼン系共役ユニットを拡張させた化合物 **4a** は青色発光材料として有望である(発光量子収率 70%程度)。化合物 **3a,b** の二つの臭素基と塩素基は、段階的に異なるアリール基を導入することができ、ジフェニルアミノフェニル基とピリジル基を二カ所ずつ導入した化合物 **4b,c** はドナー-アクセプター (D-A) 型の発光特性を示した。さらに興味深い点として、ピリジル基を有するこれらの化合物は、溶液状態で、透明電極上で酸化反応を行うと電解酸化重合反応で薄膜が析出し、黄、赤、青の3つの色調を持つエレクトロクロミズム特性を示すことを報告した。



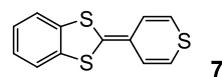
(3) これまでにリン原子を含んだホスホールオキシド環を含む D-A 型の化合物が発光材料として有望であることを報告しているが、このたびドナー性共役ユニットにヘキサベンゾコロネン骨格を導入したホスファ[7]ヘリセンの合成を行い、キラル発光材料としての可能性を追求した。リンオキシド **5a** をスルフィド **5b** に変換した化合物は光学分割を行うことができた(溶液状態での発光量子収率 29%程度)。



(4) トリフルオロメチルフェニル基を有するフタルイミド化合物が同一方向にそろって集合化しトリボルミネッセンスを示すことをこれまでに報告している。フタルイミドに連結するアリールユニット直線系の様々な共役ユニットを導入し、発光特性の変化を調べた。一方、フタルイミド部分がそろったこれらの集合体は電子輸送性を持つことが期待された。先に報告しているビチオフェン型の化合物は、n型半導体特性は得られなかったが、ビセレノフェン体 **6a** を合成して真空蒸着法で素子作成した場合、n型半導体として利用できることを明らかにした。ターセレノフェンまで拡張させた化合物 **6b** の合成に成功し、 $4.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電子移動度が得られた。電気伝導性が光の存在下で顕著に増加する現象が観察され、FETの電流値はLEDの光の強度で制御することができた。移動度も $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーに向上し、顕著な光センサー材料として利用できることを論文化した。



これらの発光材料研究と平行し、高性能 FET を実現させるための高性能半導体の開発研究も行った。チオピラニリデン-1,3-ベンゾジチオール誘導体 **7** が三次元的な電荷輸送材料となることを明らかにした。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mizuho Kondo, Satoka Yanai, Syouma Shirata, Takeshi Kakibe, Jun-ichi Nishida, Nobuhiro Kawatsuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Multichromic Behavior of Liquid Crystalline Composite Polymeric Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 786 (12 pages)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst13050786	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kasane Oda, Hiroki Nishiyama, Jun-Ichi Nishida, Takeshi Kawase	4. 巻 88
2. 論文標題 9,9-Bis[4-(N-aryl)phenyl]methylidene-xanthyliene Derivatives Displaying Mechano-, Crystalline- and Thermo-chromism	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 e202200360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202200360	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshi Nishimoto, Tomofumi Kadoya, Rikyu Miyake, Takeshi Oda, Jun-ichi Nishida, Kazuya Kubo, Hiroyuki Tajima, Takeshi Kawase, Jun-ichi Yamada	4. 巻 24
2. 論文標題 An isotropic three-dimensional organic semiconductor 2-(thiopyran-4-ylidene)-1,3-benzodithiolenes (TP-BT): asymmetric molecular design to suppress access	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5562-5569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ce00644h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jun-ichi Nishida, Kouhei Matsuno, Takeshi Kawase	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis, Photophysical and Electrochemical Study of 1,3,6,8- Tetraarylsubstituted X-Shaped Phenanthrene Derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202100789	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun-ichi Nishida, Yoshiki Morikawa, Akito Hashimoto, Yasuyuki Kita, Hiroshi Nishimoto, Tomofumi Kadoya, Hiroyasu Sato, Takeshi Kawase	4. 巻 2
2. 論文標題 Synthesis and electron-transport properties of N-trifluoromethylphenyl-phthalimides containing selenophene substituents	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 7861-7868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1MA00716E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Koji Katayama, Yuka Matsuura, Chitoshi Kitamura, Jun ichi Nishida, Takeshi Kawase	4. 巻 6
2. 論文標題 2-Aryl-1H-benz[de]isoquinolinium ions: Cationic Dyes Displaying Mechanochromism and Crystallochromism	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.202200013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mizuho Kondo, Yuya Morita, Jun-ichi Nishida, Takeshi Kawase, Nobuhiro Kawatsuki	4. 巻 23
2. 論文標題 Mechano-induced photoluminescence colour change in an alkyltolane-terminated cyanostilbene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5869-5875
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00456E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Takanori, Ishigaki Yusuke, Takata Masaki, Nishida Jun-ichi, Fukushima Takanori	4. 巻 102
2. 論文標題 9,9'-Bi(xanthene)-Type Hexaphenylethane Derivatives as Advanced Organic Electrochromic Systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 419 ~ 450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/REV-20-938	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計31件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西田純一, 柴田 皓之, 市川 菜花, 川瀬 毅
2. 発表標題 ナフトチオフェンジオン及びナフトキノ骨格を利用したドナーアクセプター型化合物の合成と性質
3. 学会等名 第47回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 泉野達哉, 西田純一, 川瀬 毅
2. 発表標題 光反応を用いたナフトチオフェン誘導体合成と二量体化による機能性探索
3. 学会等名 第44回光化学若手の会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 壘, 大浦弦太, 西本拓史, 西田純一, 川瀬 毅
2. 発表標題 ジアザスピロ[4.4]ノナテトラエン誘導体の光および熱反応の研究
3. 学会等名 第44回光化学若手の会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市川菜花, 川瀬 毅, 西田純一
2. 発表標題 ジメトキシナフトチオフェンを利用したナフト[2,3-b]チオフェン-4,9-ジオン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西本拓史, 川瀬 毅, 西田 純一
2. 発表標題 アリール置換基を導入した2-(チオピラン-4-イリデン)-1,3-ベンゾジチオール誘導体の合成と半導体特性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川崎康平, 守安秀太, 西本拓史, 有馬祐人, 西田純一, 川瀬 毅
2. 発表標題 6-アリールベンズアンスロンの酸誘起閉環によるp拡張キサンテニウムイオンの生成
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 望, 尾野緩人, 西本拓史, 西田純一, 川瀬 毅
2. 発表標題 ジアザスピロ[4.4]ノナテトラエン誘導体の反応及び生成物の構造研究
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八木祐樹, 村上友亮, 竹田梨紗, 川瀬 毅, 西田純一
2. 発表標題 ヘキサベンゾコロネン融合ホスファヘリセンの合成と物性
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田皓之, 西本拓史, 西田純一, 川瀬 毅
2. 発表標題 ナフトキノンから導く電子受容体の合成と結晶構造
3. 学会等名 第15回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西本拓史, 西田 純一, 川瀬 毅
2. 発表標題 2-(チオピラン-4-イリデン)-1,3-ベンゾジチオール(TP-BT)骨格を有するD-A型化合物の合成と半導体特性
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西田純一・石田拓哉・藤井玄樹・川瀬 毅
2. 発表標題 ジフェニルアミノフェニル基を有するフェナントロリン環状化合物の合成と機能特性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川崎康平, 守安秀太, 西本拓史, 西田純一, 川瀬 毅
2. 発表標題 6-アリアルベンズアンスロンの酸誘起閉環によるp拡張キサンテニウムカチオンの生成
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 望, 大浦弦太, 西本拓史, 西田純一, 川瀬 毅
2. 発表標題 17-ジアゾテトラベンゾフルオレンとアセチレンジカルボン酸ジエステルの付加体の反応
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西本 拓史, 角屋 智史, 三宅 力優, 小田 丈志, 西田 純一, 久保 和也, 田島 裕之, 川瀬 毅, 山田 順一
2. 発表標題 等方性3次元の有機半導体TP-BTの合成と薄膜トランジスタ特性
3. 学会等名 第16回分子科学討論会2022横浜
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeshi Kawase, Yuka Matsuura, Akihito Konishi, Koki Horii, Jun-ichi Nishida, Makoto Yasuda
2. 発表標題 N-Substituted 2-Azaphenalenyl Radical Cations: Generation and Characterization
3. 学会等名 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-19) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石田拓哉・西田純一・藤井玄樹・川瀬 毅
2. 発表標題 トリフェニルアミンを導入したビスフェナントロリン型環状化合物の合成と機能特性
3. 学会等名 第46回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田和香菜・西田純一・乾紗弥・川瀬 毅
2. 発表標題 アミンを導入したピチエニル型ヘキサアリアルエタンの合成とエレクトロクロミズム
3. 学会等名 第45回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森川諠己・西田純一・角屋智史・佐藤寛泰・川瀬 毅
2. 発表標題 オリゴセレノフェンを導入したフタルイミド化合物の合成と半導体特性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾田花沙音・西山浩生・西田純一・川瀬 毅
2. 発表標題 N-アリアル基を持つp拡張キサントン誘導体の合成と光物性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松浦優香・小西彬仁・掘井康稀・安田誠・西田純一・川瀬 毅
2. 発表標題 N-置換 2-アザフェナレニルラジカルカチオンの生成と物性検討
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川崎 康平・西田 純一・川瀬 毅
2. 発表標題 6-フェナンスリルベンズアンスロンの酸誘起閉環による 拡張キサントリウムカチオンの生成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八木 祐樹・村上 友亮・竹田 梨紗・西田 純一・川瀬 毅
2. 発表標題 ペンタ(t-ブチルフェニル)フェニル置換ジベンゾホスホールオキシド誘導体と関連する脱水素環化生成物の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kouhei Matsuno, Jun-ichi Nishida, Takeshi Kawase, Nami Kitaguchi
2. 発表標題 1,3,6,8-テトラアリアル置換フェナントレン誘導体 の合成と光物理的および電気化学的特性の研究
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun-ichi Nishida, Yoshiki Morikawa, Tomofumi Kadoya, Hiroyasu Sato, Takeshi Kawase
2. 発表標題 オリゴセレノフェンを導入したフタルイミド化合物 の合成とn型半導体特性
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松浦優香・小西彬仁・掘井康稀・安田 誠・西田純一・川瀬 毅
2. 発表標題 N-置換2-アザフェナレニルの酸化反応によるラジカルカチオンの生成
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム（オンライン開催）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 尾田花沙音・西山浩生・西田純一・川瀬 毅
2. 発表標題 N-アリアル基を持つ 拡張キサントン誘導体の合成と光物性
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム（オンライン開催）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 前田和香菜・西田純一・乾 紗弥・川瀬 毅
2. 発表標題 アミンを導入したピチエニル型ヘキサアリアルエタンのエレクトロクロミズム
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム（オンライン開催）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 米田 愛・西田純一・太田克俊・北村千寿・川瀬 毅
2. 発表標題 共役系を拡張させたピアンスリル誘導体の合成と物性
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム（オンライン開催）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 森川 諄己・西田 純一・川瀬 毅
2. 発表標題 ドナーアクセプター型フタルイミド化合物を用いた光応答型電界効果トランジスタ
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（オンライン開催）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 古谷 遥子・寺田義隆・加藤真一郎・西田純一・川瀬 毅・北村千寿
2. 発表標題 インデノ[1,2,3-fg]テトラセンの位置選択的臭素化を経由する機能化および誘導体の性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（オンライン開催）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 宮川 萌之・加藤真一郎・西田純一・川瀬 毅・小林隆史・内藤裕義・北村千寿
2. 発表標題 側鎖を有するアントラセン-2,3-ジカルボキシイミドの合成、結晶構造、固体蛍光特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（オンライン開催）
4. 発表年 2020年～2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

機能有機化学研究グループホームページ
<https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc4/index4.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------