

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25年5月27日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350081

研究課題名（和文） 固体状態で高効率発光する革新的有機発光材料の創製

研究課題名（英文） Creation of Revolutionary Organic Light-emitting Materials Exhibiting Highly Efficient Solid-state Emission

研究代表者

清水 正毅 (SHIMIZU MASAKI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：10272709

研究成果の概要（和文）：固体状態において高効率発光する新規有機蛍光材料として、ジアミノビス（スチリル）ベンゼン、ジアミノテレフタル酸ジエステル、ビス（電子求引基置換フェニル）ビス（電子供与基置換フェニル）エテン、スピロビ（2,3-ジアリールインデン）およびケイ素架橋 2-アリールインドールを開発することに成功した。発色団ごとに、導入置換基の種類と発光色の相関性について明らかにした。また、いくつかの発光材料について、EL 素子用発光材料として有効であることも明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in the development of diaminobis(styryl)-benzenes, diaminoterephthalates, bis(EWD-substituted phenyl)bis(EDG-substituted phenyl)ethenes, spirobi(2,3-diaryllindene)s, and silicon-bridged 2-aryllindoles as novel fluorophores that exhibit highly efficient photoluminescence in the solid states. The relationship between substituents and emission colors are disclosed in each chromophore. Some of the designed compounds are confirmed to act as superior light-emitting materials in organic light-emitting devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2012年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	9,100,000	2,730,000	11,830,000

研究分野：有機材料化学・有機合成化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：(1) 発光材料、(2) 蛍光、(3) 固体蛍光

1. 研究開始当初の背景

高効率、省エネルギー、低環境負荷という時代要請に応えるために、有機 EL や有機発光性トランジスタ、さらには有機固体レーザーなど有機分子の固体発光を機能発現の拠り所とする電子デバイスの開発が世界中で盛んに進められている。そして、これらの有機デバイスが革新的発展を遂げるためには、

「固体状態で高効率発光する有機化合物」の創製が必要不可欠である。しかし、溶液中で強発光する π 共役系低分子や高分子が無数にあるのに対して、分子が凝集している固体状態で効率よく発光する π 共役系分子は極めて少ない。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、分子が凝集している固体ではエキシマー形成や分子間エネルギー

ギー移動などが起こりやすくなり、励起分子のたどる過程は発光よりも消光のほうが支配的となってしまうからである。したがって、新しい分子設計を基盤にして「分子凝集した固体状態において高効率発光する有機発光材料を創製する」ことは、固体発光デバイスの革新的発展に必要な有機発光材料の開発につながる実用的課題であるのみならず、有機固体が本質的に内包する濃度消光の克服という学術的難題でもある。

2. 研究の目的

本研究では「分子凝集した固体状態において高効率発光する有機発光材料」の開発指針として、(1) 固体状態において発色団どうしが近接することのできない分子構造、すなわち π 平面の上下に嵩高い置換基が張り出す分子構造を設計し、なおかつ(2) 分子間エネルギー移動が起こりにくい電子構造、すなわち電子供与基(ドナー)と求引基(アクセプター)を適切に配置して紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが極めて小さくなる電子構造を構築するという二つの方針を掲げ、これを基盤にして高効率で固体発光するパイ共役系分子を多数創製することを目指した。

3. 研究の方法

上述の指針に従って設計したパイ共役系分子を合成し、それらの結晶構造解析および物性評価(光物性、熱安定性、酸化還元特性など)を行った。

4. 研究成果

(1) ジメトキシビス(トリフルオロプロペニル)ベンゼンの設計、合成、評価

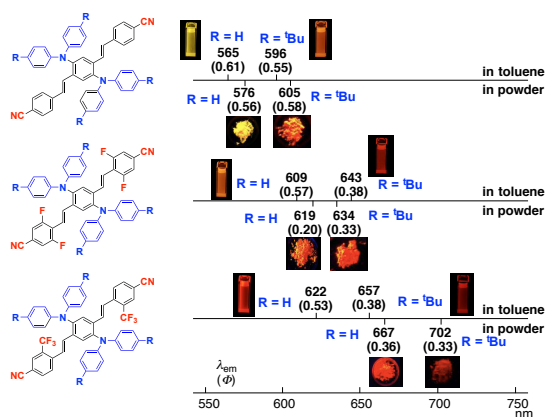
1,4-ジメトキシ-2,5-ビス(トリフルオロプロペニル)ベンゼンが溶液中、固体状態ともに紫色の可視光発光を発することを明らかにした(下写真)。薄膜状態での発光効率は0.37を記録した。含まれる芳香環がベンゼン環一つからなる発光材料の中で、固体状態で可視光発光を示す有機固体は他に1例しかないため、この結果は注目値する。理論計算により、この大変短い共役系からの可視光発光は、メトキシ基からトリフルオロプロペニル基への分子内電荷移動により生じる一重項励起状態からの発光と帰属した。



(2) ジアミノビス(スチリル)ベンゼンの設計、合成、評価

2,5-ジアミノ-1,4-ビス(スチリル)ベンゼンを設計・合成してそれらの光物性を精査し

た結果、アミノ基としてジアリールアミノ基を用い、分子末端のフェニル基上に、電子求引基を導入すると、赤色領域から近赤外領域において高効率で固体発光を発することを明らかにした。また、その固体発光性の実用的利用の可能性を探る目的で、EL素子を作成、評価したところ、発光ホストとして用いても、発光ドーパントとして用いても、電流励起により良好な効率で赤色ないし橙色発光することを明らかにした。



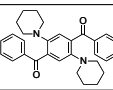




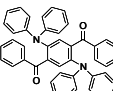






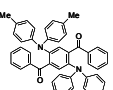






(3) ジアミノテレフタル酸ジエステルの設計、合成、評価

2,5-ビス(ジアリールアミノ)テレフタル酸ジエステルが固体状態において効率よく発光すること、またアミノ基上フェニル基のパラ位置換基を代えることにより、発光色を緑色から黄色領域の中で制御できることを明らかにした。単結晶X線構造解析の結果により、ジアリールアミノ基二つとアルコキシカルボニル基二つは、それぞれ中央のベンゼン環平面に対して大きく振れて配置していることを明らかにした。この振れた配置により分子間距離が離れたパッキングが誘起され、このパッキング様式がデクスター機構による励起エネルギー失活に抑制につながっていると考察している。

In toluene / λ _{em} (Φ)			
499 (0.54)	547 (0.40)	556 (0.18)	No FL
Microcrystals / λ _{em} (Φ)			
504 (0.76)	519 (0.44)	572 (0.67)	571 (0.60)
Powder / λ _{em} (Φ)			
508 (0.72)	516 (0.71)	565 (0.76)	568 (0.63)

また、このテレフタル酸ジメチルが、緑色発光ドーパントとして知られるキナクリド

ンと類似の電子構造を形成していることに着目し、キナクリドンの平面破壊を新しい分子設計指針とする2,5-ジアミノ-1,4-ビス(アロイル)ベンゼンを合成し、発光特性を評価したところ、これらが橙色から赤色の固体発光を良好な発光効率で示すことを明らかにした。興味深いことに、これらの赤色発色団は、固体サンプルを調製する際の溶媒の留去速度や再結晶により、異なる光物性を発現することを見つけた。すなわち、モルフォロジーの違いにより発光色が変わるので、ピエゾクロミズムなどが期待できる新規発色団を開発した。

	color and form	UV irradiation off / on	λ_{em}	Φ
	orange crystals (THF/MeOH)	 / 	608	0.38
	yellow powder	 / 	588	0.14
	yellow crystals (THF/MeOH)	 / 	562	0.61
	yellow powder (slow evaporation)	 / 	565	0.35
	red powder (fast evaporation)	 / 	637	0.22
	red crystals (THF/MeOH)	 / 	650	0.47
	red powder (slow evaporation)	 / 	657	0.20
	orange powder (fast evaporation)	 / 	610	0.30

(4) ビス(電子求引基置換フェニル)ビス(電子供与基置換フェニル)エテンの設計、合成、評価

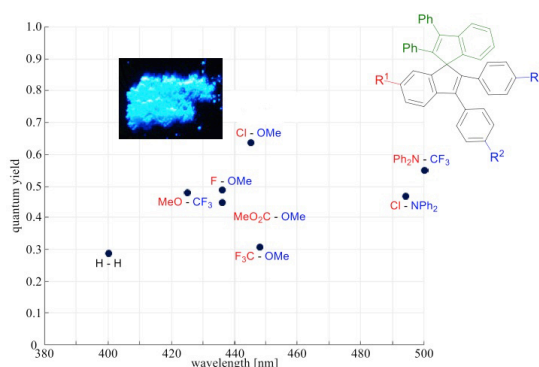
ジフェニルアミノ基をドナーに用いて、アクセプターをシアノ基、ホルミル基、ジシアノエテニル基とするテトラアリアルエテン誘導体を、それぞれE体、Z体に分けて合成した。合成したエテン誘導体は、いずれも200℃付近の融点を示し、熱安定性に優れていた。固体発光特性については、アクセプターの電子求引性を上げると粉末状態での発光量子収率は低下することが判明した。

一方、これらの材料をPMMAフィルムに分散すると、シアノ化物やホルミル化物は効率良く緑色および黄色発光した。またジシアノエテニル体は、粉末状態では全く発光しなかったのに対し、フィルム中では赤色材料としては良好な発光効率で固体発光することがわかった。以上の結果から、これらのエテン誘導体が発光ドーパント材料として有用である可能性が明らかになった。

(5) スピロビ(2,3-ジアリアルインデン)の設計、合成、評価

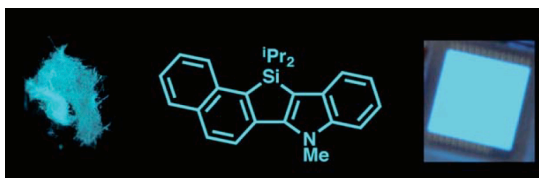
スピロビ(2,3-ジアリアルインデン)を新規発光材料として設計、合成し、その物性評価を進めた。その結果、この発色団は固体状態において効率よく青色発光を発することを明らかにした。また、熱安定性に優れるこ

とも見つけ、有機EL用発光材料として有望であることを確かめた。



(6) ケイ素架橋2-アリアルインドールの設計、合成、評価

ケイ素架橋2-アリアルインドールの分子改良と物性評価を進め、ケイ素架橋2-ナフチルインドールが固体状態において効率よく青色発光すること、EL素子用発光材料として利用可能であることを明らかにした。



また、ドナー・パイ・アクセプター型シラフルオレンを基盤とする発光材料の開発に取り組み、ジフェニルアミノ基をドナー、ジシアノエテニル基をアクセプター、シラフルオレンをパイ電子共役系とするドナー・パイ・アクセプター・パイ・ドナー型分子が固体状態で効率よく赤色発光を示すことを明らかにした。

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9件)

①ケイ素架橋ビアリアルの新合成法と発光特性、清水正毅、有機合成化学協会誌 **2013**, *71* (4), 307-318. (査読有)

<http://dx.doi.org/10.5059/yukigoseikyokaiishi.71.307>

②固体のまま美しく発光する有機材料、清水正毅、化学 **2013**, *68* (1), 24-29. (査読無)
<http://www.kagakudojin.co.jp/kagaku/web-kagaku03/c6801/c6801-shimizu/HTML/index1.html>

③Efficient blue electroluminescence of silylene-bridged 2-(2-naphthyl)indole. Shimizu, M.; Mochida, K.; Asai, Y.; Yamatani, A.; Kaki, R.;

Hiyama, T.; Nagai, N.; Yamagishi, H.; Furutani, H., *J. Mater. Chem. C* **2012**, *22* (10), 4337–4342. (査読有)

DOI:10.1039/C2JM15173A

④ 1,4-Bis(diarylamino)-2,5-bis(4-cyanophenylethenyl)benzenes: Fluorophores Exhibiting Efficient Red and Near-Infrared Emissions in Solid State. Shimizu, M.; Kaki, R.; Takeda, Y.; Hiyama, T.; Nagai, N.; Yamagishi, H.; Furutani, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (17), 4095–4099. (査読有)

DOI: 10.1002/anie.201108943

⑤ Silicon-Bridged Biaryls: Molecular Design, New Synthesis, and Luminescence Control. Shimizu, M.; Hiyama, T., *Synlett* **2012**, *23* (07), 973–989. (査読有)

DOI: 10.1055/s-0031-1290566

⑥ Photophysical properties of heteroaromatic ring-fused (di)benzosiloles. Shimizu, M.; Mochida, K.; Katoh, M.; Hiyama, T., *Sci. China Chem.* **2011**, *54* (12), 1937–1947. (査読有)

DOI: 10.1007/s11426-011-4396-6

⑦ Highly Efficient Blue Fluorescence from 3,2'-Silylene-Bridged 2-Phenylindoles in the Solid State. Shimizu, M.; Mochida, K.; Hiyama, T., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (22), 11265–11274. (査読有)

DOI: 10.1021/jp201168x

⑧ Synthesis and Photophysical Properties of Dimethoxybis(3,3,3-trifluoropropen-1-yl)benzenes: Compact Chromophores Exhibiting Violet Fluorescence in the Solid State. Shimizu, M.; Takeda, Y.; Higashi, M.; Hiyama, T., *Chem. Asian J.* **2011**, *6* (9), 2536–2544. (査読有)

DOI: 10.1002/asia.201100176

⑨ Twisting strategy applied to *N,N*-diorganoquinacridones leads to organic chromophores exhibiting efficient solid-state fluorescence. Shimizu, M.; Asai, Y.; Takeda, Y.; Yamatani, A.; Hiyama, T., *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (32), 4084–4089. (査読有)

DOI: doi: 10.1016/j.tetlet.2011.05.087

〔学会発表〕 (計 12 件)

① 清水正毅、D- π -A 型シラフルオレンの設計と白色発光ポリマーへの応用、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 03 月 22 日～2013 年 03 月 25 日、立命館大学 (草津)

② Masaki Shimizu, Preparation and Properties of Silylene-bridged 2-(2-naphthyl)indole, 4th Asian Silicon Symposium, 2012.10.21–24, Tsukuba.

③ Masaki Shimizu, Silicon-bridged Biaryls: Molecular Design, New Synthesis, and Luminescence Control, 6th Green Elements Science Symposium (International Symposium), 2011.12.03, Okayama.

④ Masaki Shimizu, Palladium-catalyzed Synthesis and Luminescent Properties of Silicon-bridged Biaryls, 2011 Japan–Taiwan Joint Symposium on Organic Chemistry, 2011.11.19–21, Kyoto.

⑤ Masaki Shimizu, Palladium-catalyzed Synthesis and Luminescent Properties of Silicon-bridged Biaryls, Second International Collaborative and Cooperative Chemistry Symposium, 2011.10.31–11.01, The University of Queensland, Brisbane (Australia).

⑥ Masaki Shimizu, Design and development of novel π -conjugated molecules exhibiting highly efficient solid state emission, 10th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2011.10.13–17, Friendship Hotel, Beijing (China).

⑦ Masaki Shimizu, Palladium-Catalyzed Synthesis and Photophysical Properties of Silicon-Bridged Biaryls, The 14th Asian Chemical Congress (14ACC), 2011.9.5–8, Bangkok (Thailand).

⑧ Masaki Shimizu, Synthesis and Photophysical Properties of 2-Donor-7-acceptor-9-silafluorenes, 57th Symposium on Organometallic Chemistry, September 16–18, 2010, Tokyo.

⑨ Masaki Shimizu, Development of Fluorinated π -conjugated Molecules Directed Toward Applications in Optoelectronic Devices, Perugia Fluorine Days, July 11–15, 2010, Perugia (Italy).

⑩ Masaki Shimizu, Synthesis and Properties of Fluorinated π -Conjugated Functional Molecules, The 8th Japan–China Symposium on Fluorochemical Industry, June 10–11, 2010, Tokyo.

〔図書〕 (計 1 件)

Masaki Shimizu, Diaminobenzene-Cored Fluorophores Exhibiting Highly Efficient Solid-State Luminescence. In Aggregation-Induced Emission Chapter 4 (B. Z. Tang, A. Qin, Eds.), Wiley, 2013; *in press*.

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・工芸科学研究科・教授
研究者番号：10272709

(2) 研究分担者

森末 光彦 (MORISUE MITSUHIKO)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
研究者番号：40403357

(3) 連携研究者

()

研究者番号：