

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656423

研究課題名（和文） 発光色制御が可能な高効率有機固体発光材料の探索

 研究課題名（英文） Exploring Organic Solid-state Materials Exhibiting
Efficient Color-controllable Luminescence

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）：分子内水素結合部位を持つある種の有機色素化合物は、高分子マトリックスの極性で水素結合状態が変化し、分子内水素結合していない状態からの青色発光と分子内水素結合した状態からの黄緑色発光という二重発光を示すことを見いだした。そこで高分子マトリックスの極性の違いを利用してそれぞれの発光の比率を変えることにより、高分子薄膜中の有機色素の発光色を青色から橙色まで変化させることに成功し、新しい有機固体発光色の制御法となることを示した。

研究成果の概要（英文）：Intramolecularly hydrogen-bonded state of certain kinds of organic dyes in polymer matrices was found to be sensitive to the polarity of the polymers. The dyes showed yellow-green and blue dual emissions from the species with and without intramolecular hydrogen bond, respectively. Based on these findings, emission color of the dyes in polymer thin films was successfully tuned from blue to orange by controlling the relative intensities of the dual emissions by changing the polarity of the polymer matrices, which offers a novel mechanism to tune emission color of solid-state organic dyes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：固体発光材料・分子内水素結合・励起状態プロトン移動・ESIPT・イミダゾピリジン・高分子フィルム・発光制御

1. 研究開始当初の背景

加工性に優れ、色純度の高い鮮やかな発光を示す有機発光材料は、OLED や表示・記録材料などに向けて盛んに研究されている。しかし、蛍光性有機化合物は限られており、さらに固相では分子間相互作用を介しての無放射緩和の寄与が大きくなるため、固相になると消光する場合が多い。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であり、国内外で活発な研究が進められている。

これまでに、溶液中で強い蛍光を示す化合物に対し、分子間相互作用を抑制して固相での発光強度低下を防止する方法が提案されている。これに対し、「分子集積化により発光が増大する」という例が2001年以降 Tangらなどにより散発的に報告され始め、新規な有機固体発光材料開発への期待が高まっているが、その発光増大の要因は解明されていない。我々は、非蛍光性のテルピリジンが特定の結晶系でのみ強い発光を示すことを見いだし、発光特性と結晶構造との関連を初め

て明確に示したが (*Nature Materials*, 2005, 4, 685)、2-(2'-ヒドロキシフェニル)イミダゾ[1,2-a]ピリジン (HPIP) の分子内プロトン移動 (ESIPT) にともなう発光についても同様に結晶構造-発光特性相関を明らかにしている (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 9522)。いずれも芳香環同士が回転可能な単結合で結ばれた化合物であり、溶液中ではほとんど発光しない(量子収率 0.02 以下)が、固体では強い発光(量子収率 0.3~0.5)を示す。

我々は固体での ESIPT 発光増大の機構解析を進めており、結晶場による芳香環同士の二面角の精密固定が発光増大の大きな要因であることを確認している。その研究過程で、高分子マトリックス中における HPIP 誘導体の単分子発光が、高分子の種類に依存して黄色からピンク色まで大きく変化することを見いだした。この発光色変化は、精密な結晶場ではなく非晶性媒体中で見られ、直接発光(青色)と電荷分離した励起状態を経由する ESIPT 発光(黄色)の二重発光に起因することが示唆された(図1)。この事実は、媒体の巨視的な場を用いた発光色制御の実現可能性を示すものと考えた。

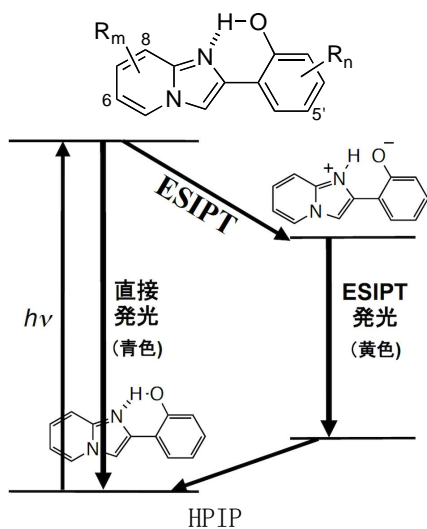


図1 HPIP 誘導体の分子構造と発光機構

2. 研究の目的

(1) 本課題では、HPIP 誘導体を対象として、固相での二面角固定による高効率発光の発現、および固相での ESIPT 励起状態に対する外場の効果を利用した発光色制御、という方法を組み合わせたこれまでにない開発指針を設定し、その妥当性を検証して、機能性の高い有機固体発光物質群の創成を目指す。目標とする化合物群は、溶液では発光しないが固体中では強く発光し、その発光色を高分子の種類や外部電場などで制御可能な機能性固体発光物質であり、これまでにない分子構

造と高効率かつ制御可能な発光機構を持つ有機物質として、応用面だけでなく学術的にも大きな波及効果が期待される。

(2) 本研究課題が持つ斬新性、チャレンジ性は以下のように整理できる。

①HPIP 誘導体は、「溶液で発光しないものが固体で発光する」というこれまでの常識を覆す発光材料で、【かさ高い置換基の導入や包接化などで分子間相互作用を抑制して固相での発光効率低下を防止する】という従来の消極的な方法論ではなく、励起状態での分子内プロトン移動が介在する発光過程の効率を大幅に向上させるという積極的な方法論に基づく高効率発光材料で、これまでにない分子構造を持つ有機固体発光材料である。

②本研究は、分子内プロトン移動前の S_1 励起状態と電荷分離して大きく分極した ESIPT 励起状態の違いに着目し、固相マトリックスの極性や外部電場などを制御因子として用いて、 S_1 励起状態からの直接発光(青色)と ESIPT 励起状態を経由する発光(黄色)の比率を制御する、という全く新しい方法論に基づき、高効率固体発光の色を変化させることを目指す。

(3) 本研究課題の応用面および学術面における波及効果

①効率の良い二重発光とその比率制御が実現できれば、一種類の発光物質で多彩な発光色を発現することが可能となる。特に青色発光と黄色発光の最適加色で白色発光が得られるので、二重発光に基づく単一物質での白色発光を実現することができ、複数の発光種を用いる従来の方法と比べて作製プロセスや条件の大幅な簡素化が可能となる。これにより、現在活発に行われている有用な白色固体発光材料の探索に大きく貢献できる。また固相マトリックスや外部電場による発光色の制御が実現できれば、これまでにない新しい原理に基づいた新規な記録・表示素子への道を拓き、さらなる成果が期待される。

②ストークスシフトの大きな ESIPT 発光は、励起状態での電荷分離をともなう過程として注目されてきたが、実証的な知見については必ずしも十分ではない。本研究では、ナノ秒程度の励起寿命を持ち発光量子収率が 0.3~0.5 という効率の良い ESIPT 発光を示す HPIP 化合物群を対象とするため、ESIPT 過程に対する外場の効果や、直接発光と ESIPT 発光との二重発光の比率に関する詳細な知見が得られる。このような学術的な成果は、媒体分子の再配列が抑制された固相中での電荷分離した励起状態の理解を大きく前進させると考えられる。

3. 研究の方法

本研究は、固体で量子効率の高い ESIPT 発光を示す HPIP 誘導体を対象を絞り、以下の

基本方針に従って実施する。

(1) HPIP 誘導体の合成と発光特性評価

主たる化合物である HPIP を先導構造として、ヒドロキシフェニル部分とイミダゾピリジン部位に種々の置換基を導入し、強い固相 ESIPT 発光の発現について検討する。特に高分子マトリックス中、すなわち分子が孤立して存在する固体媒体における発光特性について、計算化学的手法も用いて明らかにする。これらの検討を通して、媒体を用いる発光特性制御という新しい方法論の実証に向けた基礎的知見を得る。

(2) ESIPT 発光に対する各種高分子マトリックスの極性場などの効果

①極性の異なる各種の高分子を用いて、マトリックス中に HPIP 誘導体を含む高分子フィルムを作製し、高効率 ESIPT 発光を示す条件を確認する。

② ESIPT 発光に対する固相高分子マトリックスの場合などの効果を検討し、大きく電荷分離した ESIPT 励起状態に対する固相極性場の効果を解明する。

(3) 直接発光と ESIPT 発光の割合に対するマトリックスなどの効果

①ポリエチレングリコール系の高分子マトリックス中で二重発光を示唆する予備的知見が得られていることから、極性の高い各種高分子を中心に二重発光の発現およびその比率と高分子の極性との関連を検討する。

②二重発光を示す系を対象とし、直接発光および ESIPT 発光をスイッチする要因について計算化学手法を併用して検討する。さらに、外部マトリックスや電場印加などにより発光色変化がおきるかどうかを検討し、記録・表示素子への展開の可能性を検討する。

(4) 新しい機能性発光材料への展開

上記の検討で得られた知見を整理し、HPIP 系以外の ESIPT 発光物質にも適用可能かどうかを検討し、発光色スイッチ機能を持つ新しい機能性発光材料への展開を目指した基礎的な方法論を確立する。

4. 研究成果

基本骨格である HPIP および置換 HPIP を合成し、種々の高分子フィルムに混合し、それらの ESIPT 発光特性を詳細に検討した。その結果、固相での ESIPT 状態に対する外場の効果を利用した発光色制御の実現に向けた以下のような知見を得た。

(1) ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 中における孤立 HPIP 誘導体の ESIPT 発光特性

①無置換 HPIP (1, $R_n=R_n=H$, 図 1) を代表例に、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輻射失活過程が、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。

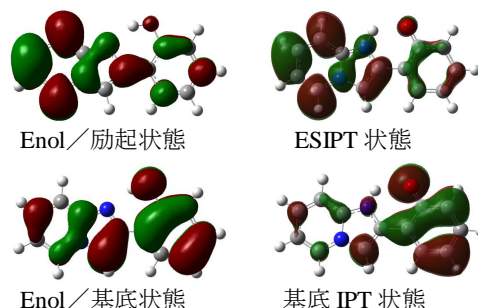


図 2 HPIP の電子状態

②電子吸引/供与性の異なる置換基を HPIP 骨格に導入し、ESIPT 発光特性に対する置換基効果を検討した。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、フェニル環を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 (\square : ~ 0.01)。

分子集積の効果を除いて固体発光特性を検討するために、ポリメタクリル酸メチル (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 ESIPT 発光 (\square : 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。

③ CIS 法による軌道計算の結果、ESIPT 発光エネルギーの実測値と計算値の間には十分な相関が確認され (図 3)、計算によって HPIP 誘導体の ESIPT 発光特性が予測可能であることが示唆された。

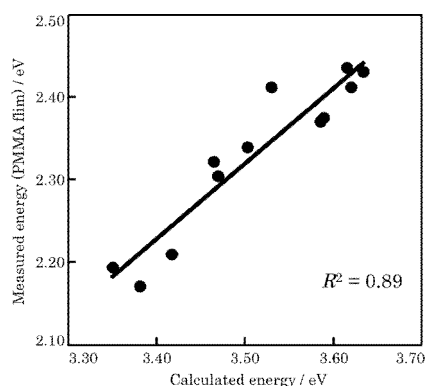


図 3 ESIPT 発光エネルギーの実測値と計算値

(2) 各種高分子マトリックス中における無

置換 HPIP (1)、6-シアノ HPIP (2)の発光挙動

PMMA 中で良く二重発光を示した 6-シアノ HPIP (2)を選択し、無置換 HPIP (1)とあわせて高分子マトリックス中の発光挙動を検討した。高分子として、ポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリビニルアセテート(PVAC)、ポリカーボネート、PMMA、ポリビニルアルコール(PVA)およびポリエチレングリコール(PEG)を用いた。

①化合物 1、2 を含有 (0.5 wt%)した極性の異なる各ポリマー溶液(100 g dm⁻³)を石英板上に 1000 rpm でスピコートして得られるポリマー膜は、いずれも無色透明であり、紫外線(330 nm)照射下、1 は黄緑色～黄色の発光を示したのに対し、2 では紫色から橙色まで大きく発光色が変化した(図4)。発光スペクトルには、結晶状態の時には見られなかった分子内水素結合が切れた種からの直接発光が1、2 いずれも 370-400 nm 付近に観測されたが、その発光波長は媒体によらずほぼ一定であった。また 500 nm 以上の ESIPT 発光は、媒体による影響が多少みられたが、媒体の誘電率、屈折率との相関は見られなかった。一方、二重発光の強度比(I_{normal}/I_{ESIPT})については、極性基をもつ高分子がより大きな値を示した。その強度比変化は化合物 1 で 0.02-1.07、2 で 0.08-23 と 2 の変化が大きく、大きな発光色変化につながったものと考えられた。

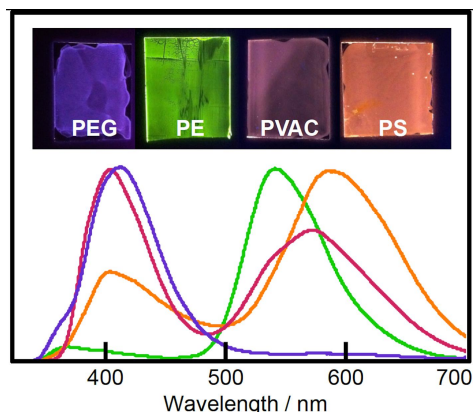


図4 化合物 2 の発光特性

②発光色変化がより顕著に表れる 2 においては、媒体による分子内水素結合の変化がより大きいこと、および HPIP 誘導体/高分子の比率を変えることでも発光色変化が起きることを見いだした。化合物 2 の ν_{OH} ピーク(3137 cm⁻¹)は、1(3132 cm⁻¹)より高波数に現れ、電子求引性シアノ基により化合物 2 の分子内水素結合が弱いことが示唆された。すなわち極性の大きな環境で 1 と比較して直接発光を示す種が生成しやすく、2 の通常発光と ESIPT 発光の比率が大きく変えることができ、

媒体の極性変化が 2 の発光特性制御の手法として非常に有用であることを示した。

しかし外部電場の印可による二重発光の比率変化は認められず、外部電場による発光色変化は起きないことが確認された。

③通常発光が強く観察された PVA 媒体を用いて、通常発光と ESIPT 発光の比率の制御を検討した。PVA ポリマー溶液(5.0 g dm⁻³)に対して含有する化合物 1、2 の量を 0.5-50 wt%まで変化させ、1000 rpm で石英板にスピコート法により薄膜を作製した。無置換体 1 は通常発光と ESIPT 発光の比率がそれほど変化せず(0.2~0.62)、黄緑色の発光はほとんど変化しなかった。一方 2 は、含有量が小さいと 1 より通常発光の比率が大きく、含有量を大きくなるに従い ESIPT 発光の比率が大きくなり、結果として紫色から黄色まで発光色が変化した(図5)。濃度によって通常発光と ESIPT 発光の比率を変えることができた。

④シアノ体 2 の含有量を一定とし(10wt%)、PVA 溶液(2.5 g dm⁻³)を回転数 1000~4000 rpm で石英板上にスピコートし、膜厚を 10~29 nm まで変化させた時の石英基板表面の効果を検討した。回転数が増えるにつれ全体の発光強度が落ちると共に通常発光と ESIPT 発光の比率が 1.69~3.42 まで変化した。基板表面での相互作用により、表面近傍では分子内水素結合を形成していない種からの通常発光を示すため、膜厚が変化することで ESIPT 発光を示さない基板表面とバルク層の存在比率が変化し、二つの発光強度比が変化したと考えられる。この結果より基板表面の効果を利用した発光色制御ができる可能性が示唆され、単一化合物で固体の発光色が外部環境によりさまざまに制御可能であることを示すことができた。

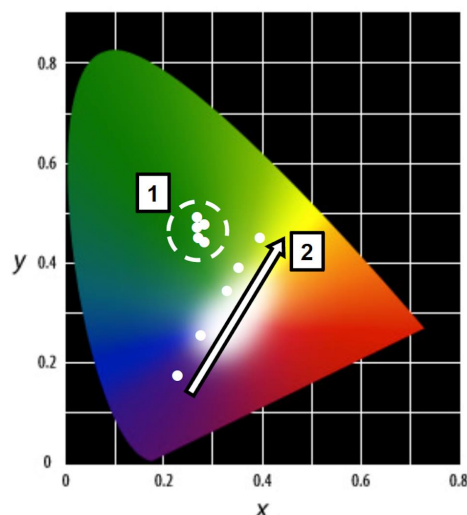


図5 PVA 中における発光の濃度依存性

以上の結果から、媒体の極性で分子内水素結合の状態を変化させ、直接発光と ESIPT 発

光の比率を変えて発光色を制御するという方法が有効であり、ESIPT 発光を示す HPIP 誘導体が発光制御可能な高効率有機固体発光材料となることを実証した。

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 6 件)

- ① Toshiki Mutai, Hiroaki Sawatani, Toshihide Shida, Hideaki Shono, Koji Araki, “Rational Approach to Tuning of Efficient Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Fluorescence of Imidazo[1,2-*a*]pyridine in Rigid Matrices by Substituent Groups”, *J. Org. Chem.*, 78, 2482-2489 (2013) DOI: 10.1021/jo302711t. 査読: 有
- ② Yasuhiro Shigemitsu, Toshiki Mutai, Hirohiko Houjou, Koji Araki, “Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Emission of Hydroxyphenyl-imidazopyridine: Computational Study on Enhanced and Polymorph-Dependent Luminescence in the Solid-State”, *J. Phys. Chem. A*, 116, 12041-12048 (2012). DOI: 10.1021/jp308473j, 査読: 有
- ③ Hideaki Shono, Tatsuya Ohkawa, Haruhiko Tomoda, Toshiki Mutai, Koji 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). DOI: 10.1039/c2jm33690a, 査読: 有
- ④ Mitsutaka Sase, Shingo Yamaguchi, Yoshimitsu Sagara, Isao Yoshikawa, Toshiki Mutai, Koji 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). DOI: 10.1039/c0jm03950k, 査読: 有

[学会発表] (計 17 件)

- ① 集積構造変化によるプロモ置換イミダゾピリジンの固相 ESIPT 発光スイッチング, 高橋優佳, 沢谷浩隆, 務台俊樹, 荒木孝二, 日本化学会第 93 春季年会, 2013. 03. 24. 立命大.
- ② 外部環境因子による新たな有機固体発

光の制御法開発, 古川信太郎, 生野秀明, 務台俊樹, 荒木孝二, 日本化学会第 93 春季年会, 2013. 03. 23. 立命大.

- ③ ベンズイミダゾール誘導体の ESIPT 発光に対する N1-アルキル置換の効果, 志田俊秀, 務台俊樹, 荒木孝二, 第 23 回基礎有機化学討論会, 2012. 09. 20. 京都テルサ.
- ④ Toshiki Mutai, Koji Araki, “Solid-state ESIPT Luminescence - Multi-color Emission Based on Crystalline Polymorphism”, XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra (Portugal), 2012. 07. 16.
- ⑤ 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, 鷺見知咲, 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. 慶應大.
- ⑥ 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. 富山大.
- ⑦ 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. 筑波国際会議場.
- ⑧ 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. 09. 宮崎.
- ⑨ “Organic solid-state ESIPT luminescence - effect of crystalline polymorphism on luminescence properties”, Toshiki Mutai, 14th Asian Chemical Congress (14ACC), Bangkok, Thailand 2011. 09. 08.
- ⑩ イミダゾピリジン誘導体の高効率固相 ESIPT 発光に対する置換基効果, 沢谷浩隆, 生野秀明, 大川達也, 務台俊樹, 荒木孝二, 2011 光化学討論会, 2011. 09. 08. 宮崎.
- ⑪ “Solid-state ESIPT Luminescence-Tuning of Luminescence Properties by Crystal Polymorphs”, Toshiki Mutai, Koji Araki, XIV International Conference on Photochemistry (ICP2011), Beijing, China 2011. 08. 09.

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