

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 20 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655122

研究課題名(和文)希少金属を含まずに室温でリン光を発する有機分子の創製

研究課題名(英文)Creation of room temperature-phosphorescent organic molecules without rare metals

研究代表者

清水 正毅 (SHIMIZU, Masaki)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授

研究者番号：10272709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：イリジウムなどの希少金属を含まずに室温で効率よくリン光を発する有機分子の創製を目的として、1,4-ビス(アロイル)-2,5-ジハロベンゼンを設計し、その合成と物性評価を進めた。ハロゲンを臭素とする誘導体のいくつかにおいては室温リン光が発現することを明らかにした。そして、アロイル基の種類を変えることにより発光色を変化させることができることがわかった。室温、大気下という測定条件において、しかも固体サンプルからこのようにリン光発光が認められたことは、励起三重項状態は通常、室温、大気下においては容易に失活してしまって全く発光に至らないことを考慮すると、大変注目すべき結果である。

研究成果の概要(英文)：We designed 1,4-bis(aroyl)-2,5-dihalobenzenes as chromophores that exhibited room temperature phosphorescence without rare metals such as iridium and platinum. The designed compounds were prepared from 2,5-dibromo-para-xylene via 4 steps. Some of the bromo derivatives in crystals were found to emit phosphorescence at room temperature. The emission color ranged from blue to green simply by changing the para-substituent on the terminal benzene rings or using thiophene as the terminal aromatic rings. The lifetime of each emission ranged in the order of micro to milli-seconds, which implied that the emission was phosphorescence. Meanwhile, no emission was observed at room temperature with both iodo and bromo derivatives when the samples were dissolved in solution, dispersed in polymer thin films, and in powder. In summary, we disclosed that 1,4-bis(aroyl)-2,5-dibromobenzenes showed crystal-induced room temperature phosphorescence.

研究分野：有機材料化学

キーワード：リン光 有機発光材料 固体発光 室温リン光

1. 研究開始当初の背景

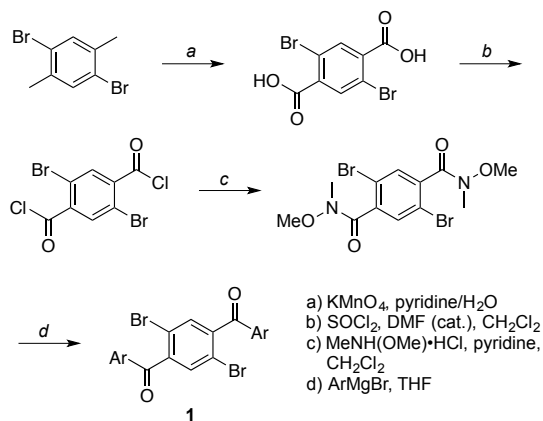
イリジウムなどの希少金属を含まない固体の有機分子から室温でリン光発光を効率よく得ることは、極めて難しい。なぜなら、固体状態の励起分子は分子凝集による消光(いわゆる濃度消光)を顕著に引き起こすとともに、励起三重項状態からの禁制遷移であるリン光は寿命が長いためにその励起エネルギーは室温では容易に分子の熱振動エネルギーとして失活してしまうからである。したがって、室温でリン光を効率よく発光する有機固体の創製は、学術的に極めて挑戦的な課題である。本研究の開始当初、希少金属を含まない有機固体から室温リン光を観測した先例は、香港科学技術大学の Tang らのベンゾフェノンの結晶の発光性に関する研究(*J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6090) とミシガン大学の Kim らによるベンズアルデヒド誘導体とジプロモベンゼン誘導体の共結晶の発光性に関する研究(*Nat. Chem.* **2011**, *3*, 205)などに限られていた。

2. 研究の目的

本研究では、1,4-ビス(アロイル)-2,5-ジハロベンゼン **1** を分子設計の基本骨格として、希少金属を含まずに室温でリン光を発する有機分子の創製を目指した。

3. 研究の方法

まず、スキーム 1 に示す方法にしたがって、1,4-ビス(アロイル)-2,5-ジハロベンゼン **1** を合成した。すなわち、2,5-ジブロモパラキシレンを過マンガン酸カリウムで酸化して 2,5-ジブロモテレフタル酸に導いた。これに塩化チオニルを作用させて対応する酸塩化物に変換し、これを単離することなくメトキシメチルアミンと縮合させることによって対応する Weinreb amide を調製した。この Weinreb amide にアリールマグネシウム反応剤を作用させることによって、種々の **1** を良好な収率で合成した。なお、3-チエニルマグネシウム反応剤は比較的不安定であったため、このマグネシウム反応剤は、銅触媒存在下酸塩化物に反応させて、目的物を得た。



スキーム 1

つづいて、合成した **1** の光物性評価および単結晶 X 線構造解析を行った。

4. 研究成果

室温大気下において、合成した **1** はいずれの化合物も溶媒 1,4-ジオキサン中および粉末状態では全く発光を示さなかった。それに対して、アリール基が 4-トリフルオロメチルフェニル基 (**1a**)、フェニル基 (**1b**)、3-チエニル基 (**1c**) および 4-メトキシフェニル基 (**1d**) である 1,4-ビス(アロイル)-2,5-ジハロベンゼンは、結晶状態では青色から緑色の可視光を発光することが明らかになった。表 1 および図 1 に示すように、**1a** から **1d** の結晶は、それぞれ室温大気下において発光極大を 448, 462, 498, 530 nm にもつ発光を示した。すなわち、アロイル基の電子供与性が向上するにつれて、発光スペクトルは長波長シフトすることがわかった。それぞれの発光寿命を測定したところ、マイクロ秒からミリ秒オー

表 1 室温大気下における **1** の発光極大波長 (λ_{max})、量子収率 (Φ) および発光寿命

1	λ_{max} (nm)	Φ	発光寿命
1a	448	0.18	88.7 μs (85%)
			417 μs (15%)
1b	462	0.14	43 μs
1c	498	0.14	0.8 ms (48%)
			1.6 ms (52%)
1d	530	0.05	6.2 ms (38%)
			41.2 ms (62%)

図 1 室温大気下で測定した **1** の結晶の発光スペクトル (励起波長 365 nm)

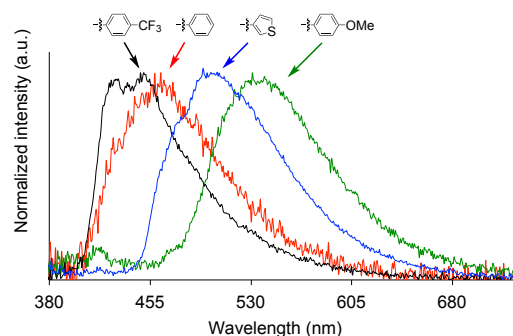


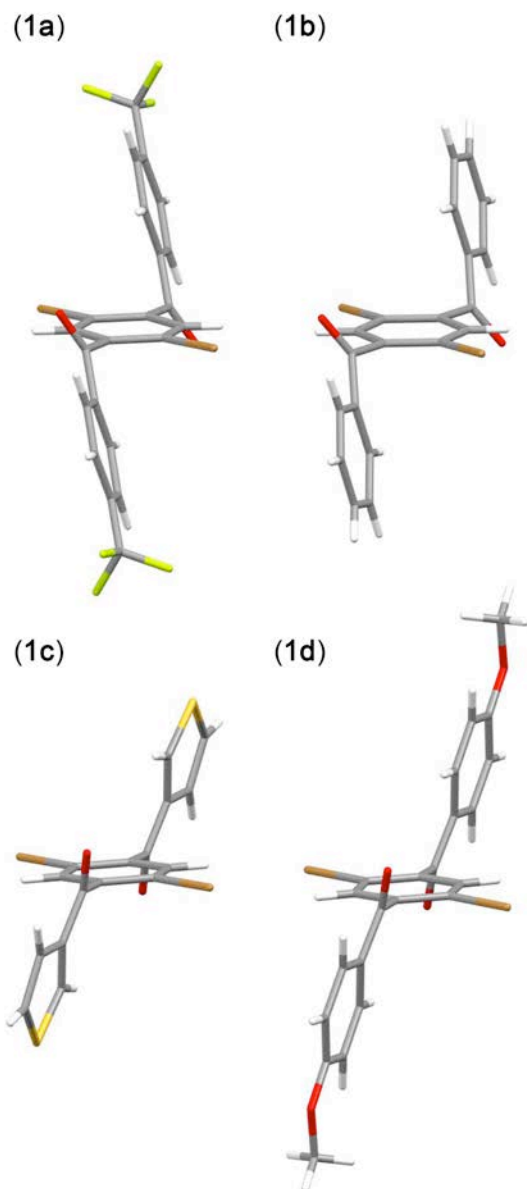
図 2 発光の様子 (サンプルを波長 365 nm の UV ランプで照射したときの写真)

ダーであることがわかった (表 1)。すなわち、観測された可視光はリン光であると帰属した。量子収率は 0.05~0.18 と低い値ではあるが、イリジウムや白金などレアメタルを含まない有機分子から室温大気下においてリン光発光を観測したことは、注目に値する結果である。

1a から **1d** はいずれも単結晶が得られたので、X 線構造解析を行った。図 3 に分子構造を示す。いずれの分子も、中央のベンゼン環に対して、カルボニル基が大きく振れた配置

をとり、二面角は、 58.6° (**1a**), 60.4° (**1b**), 72.3° (**1c**), 71.7° (**1d**) であった。オルト位に位置する臭素原子との立体反発によるものと考えられる。一方、カルボニル基と分子末端の芳香環との二面角は、 18.5° (**1a**), 23.9° (**1b**), 5.3° (**1c**), 5.5° (**1d**) であった。**1c** や **1d** でカルボニル基と芳香環がほぼ共平面をなしているのは、**1c** の場合にはチオフェン環が5

図3 結晶中の**1a**から**1d**の分子構造

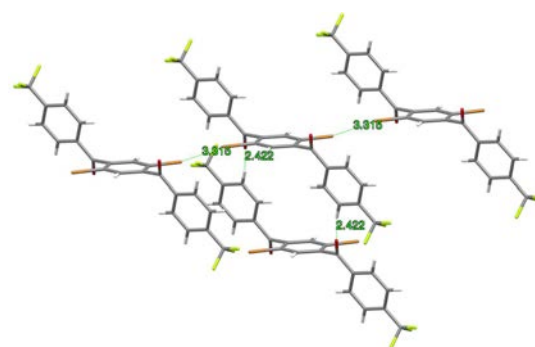


員環であることによりカルボニル酸素とチオフェンの4位水素との立体反発が小さいこと、**1d** の場合には末端ベンゼン環がメトキシ基をドナー、カルボニル基をアクセプターとする donor- π -acceptor 型電子構造を形成しているためと考察している。

図4~7に、**1a**から**1d**の結晶構造を示す。**1a**の結晶では、臭素と隣接分子の臭素との距離が臭素のファンデル・ワールス半径の和よりも小さく、またカルボニル酸素と隣接分子のトリフルオロメチル基のオルト位水素が

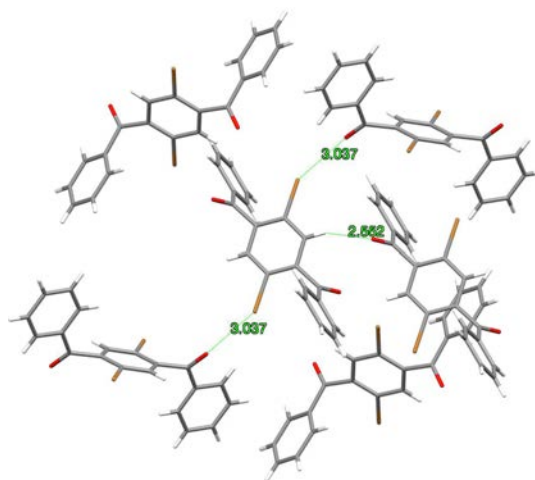
水素結合していることがわかった。

図4 **1a**の結晶構造



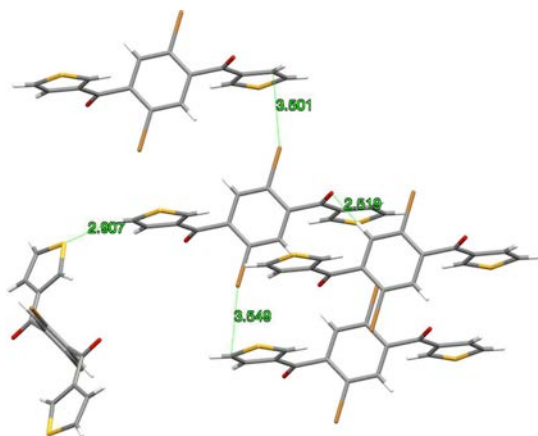
1bの結晶では、臭素と隣接分子のカルボニル酸素との距離が両者のファンデル・ワールス半径の和よりも小さく、またカルボニル酸素と隣接分子の中央のベンゼン環水素とが水素結合していた。

図5 **1b**の結晶構造



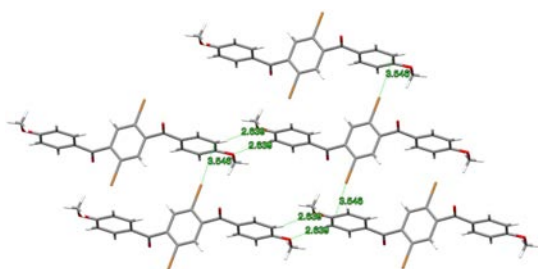
1cの結晶では、臭素と隣接分子のチオフェン環の2位炭素および3位炭素との距離が、いずれも臭素、炭素のファンデル・ワールス半径の和よりも小さくなってパッキングしていた。また、チオフェンの硫黄原子は隣接分子のチオフェンの5位水素と、カルボニル酸素は隣接分子の中央のベンゼン環水素相互作用していることもわかった。

図6 **1c**の結晶構造



1d の結晶では、酸素原子は隣接分子のメトキシ基のオルト位炭素と近接していること、メトキシ基の酸素原子が隣接分子のメトキシ基のオルト位水素と水素結合していることが明らかになった。さらに、カルボニル酸素は隣接分子の中央ベンゼン環水素と水素結合していた。

図7 **1d** の結晶構造



以上示したように、**1a** から **1d** の各分子は結晶中において複数の分子間相互作用を介してパッキングしており、それによって結晶中での熱振動が抑制されて、室温リン光が発現したと考えている。

したがって、室温でリン光を効率よく発光する有機固体を創製するためには、発色団の設計において強固な分子間相互作用の付与が鍵になると考えられる。

現在、この指針にしたがって更なる展開を図っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 件)
投稿準備中

〔学会発表〕 (計 2 件)

①木村彰憲・清水正毅、ビス (アロイル) ジプロモベンゼンの結晶の発光性、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学 (名古屋市)

②Masaki Shimizu, Development of Efficiently Fluorescent Organic Solids That Are Applicable

to OLEDs, The 5th International Symposium of Advanced Energy Science, 2014.9.30, Kyoto University (Uji)

〔その他〕

ホームページ:

<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・工芸科学研究科・教授

研究者番号: 10272709

(2) 研究分担者

なし ()