多色発光するビススチリルベンゼン誘導体結晶

Polychromatic Light-Emitting Bis-Styrylbenzene Derivative Crystal

産総研ナノ材　°望月 博孝

NMRI AIST., °Hiroyuki Mochizuki

E-mail: h-mochizuki@aist.go.jp

【はじめに】有機光電子デバイス性能に影響を与える材料の主な要因は、固体状態の分子配置であり、その関心が近年ますます高まっている [1)]。分子設計を合理的に行うにあたり、分子間相互作用を予め把握することは、機能性分子固体の光電子特性を制御するためには不可欠である。様々な光電子特性評価法の中で、材料の蛍光挙動を観測することは、分子配置をモニタする高感度で効率的な手法である。例えば、濃度消光やエキサイプレックス発光、エキサイマー発光は、固体での分子状態を把握する手法の原理として用いられている。近年、濃度消光とは全く逆の現象である凝集誘起発光（AIE）が話題を呼んでいる。これは希薄溶液では発光はしないものの、濃度が高くなって凝集すると発光する現象で、上記と同様の原理に用いることが可能である。これは凝集による置換基の回転運動の凍結が原因の一つである。

著者はこれまでに高い発光能を示す有機骨格であるビススチリルベンゼンに注目し、多くのビススチリルベンゼン誘導体（BSD）の光電子特性を評価してきた。特に、トリフルオロメチル（CF_3）基を有する BSD は、CF_3 基を導入する位置によって、大きく特性が変化することを報告した [2)]。1,4-bis(4-trifluoromethylstyryl)benzene (4CF3)は、高い結晶性を示し、その結晶は自然放射増幅光(ASE)を発し、ASE 閾値も極めて低いことを明らかにした [3)]。本発表では、末端ベンゼン環の 2 位に CF_3 基を導入した 1,4-bis(2-trifluoromethylstyryl)benzene (2CF3)が興味深い発光特性を示したので報告する。

【実験】2CF3 は 2-(trifluoromethyl)benzaldehyde と tetraethyl *p*-xylylenediphosphonate から Horner-Wadsworth-Emmons 反応で合成した（図 1 参照）。

【結果と考察】まず、4CF3 の希薄溶液及び蒸着膜での蛍光の量子効率 Φ_f は、0.60 と 0.45 となったが、一方、2CF3 では 0.23 と 0.74 を示し、AIE 傾向であることがわかる。さらに、2CF3 の溶液からの結晶形成において、溶液濃度によって紫色帯に発光する結晶と緑色帯に発光する結晶につくり別けられることが明らかになった。合成後、加熱溶解させる再結晶で得られた結晶は、ほぼ緑色に発光する結晶であった。その結晶を再び溶解させて、結晶形成を行う際に、濃度が低くなるにつれ、緑色蛍光結晶の生成確率は小さくなる一方で、紫色結晶の生成確率が高くなった。再結晶過程の加熱溶解はその温度での飽和溶液であるため、ほぼ緑色結晶のみが形成されたと考えている。2CF3 の詳細な光物理特性は発表の際に報告する。

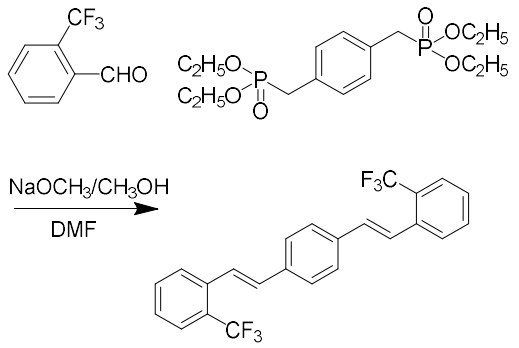

Fig. 1. Reaction scheme of 2CF3.

参考文献
1) S.-Jun Yoon et al., J. Mater. Chem. **21**, 8338 (2011).
2)H. Mochizuki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **90**, 327 (2017).
3) H. Mochizuki, Appl. Phys. Express **12**, 041007 (2019).