電子求引性基を有するビススチリルベンゼン誘導体の光物理的特性

望月 博孝

(国研)産業技術総合研究所(〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1)

Photophysical Properties of Bis-Styrylbenzene Derivatives with Electron-Withdrawing Groups

Hiroyuki MOCHIZUKI

AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

(Received August 15, 2017)

This paper reports the photophysical properties of *E,E*-1,4-bis(4-trifluoromethylstyryl)benzene (4CF3) as a benchmark and discuss four other bis-styrylbenzene derivatives (BSDs): *E,E*-1,4-bis(2-trifluoromethylstyryl)benzene (2CF3), *E,E*-1,4-bis(3-trifluoromethylstyryl)benzene (3CF3), *E,E*-1,4-bis(4-cyanostyryl)benzene (4CN), and *E,E*-1,4-bis(4-nitrostyryl)benzene (4NO₂). The author confirmed the microcrystals of 4CF3 for amplified spontaneous emission. The fluorescence quantum efficiency of 2CF3 in its solid state was much higher than that in its solution, suggesting that 2CF3 showed aggregation-induced emission. The ionization potential values (IPs) of the BSDs were markedly affected by the introduction position of the trifluoromethyl (CF₃) group; the IPs of 2CF3, 3CF3, and 4CF3 were -5.9 eV, -6.7 eV, and -6.5 eV, respectively. The IP of 4CF3 was lower than those of 4NO₂ and 4CN, meaning the introduction of the CF₃ group effectively lowered the IP.

Key Words: Bis-styrylbenzene, Electron-withdrawing group, Ionization potential

1. はじめに

この2~30年の間に有機デバイスは著しい進歩を遂げてきた¹⁾。当初は製膜性やその強度からポリマー材料が注目されていた。しかしながら、特性を見込んで設計したモノマーを重合しても予想される特性が得られない場合や規則性を保持できないケースがあった。一方で、オリゴマーでは設計と得られる特性のズレが小さいことや良好な単結晶の作製方法が確立されたこと、更には、アルキル鎖の導入によりスピンコートでも被覆率の高い膜が作製できることなどから、現在ではポリマー材料に引けをとらない開発事例が報告されている^{2,3)}。

近年、電子デバイス応用を目的として研究されているオリゴマーの多くは、ベンゼン環やチオフェン環をはじめとする複素環、共役2重結合で構成されている。ベンゼン環が共役2重結合で結ばれた分子骨格は高性能な poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) のユニットであり、電子特性や耐久性に優れていることが予想される。ビススチリルベンゼン骨格は、PPVのユニットの一つであり、高い平面性、長い共役系と良好な結晶性を有していることが注目されているオリゴマーであり、優れた電子特性および光学特性から電子デバイスにとどまらずシンチレーターなどへの幅広い応用が期待されている²⁾。

無置換のビススチリルベンゼンである*E,E*-1,4-distyryl-

benzene (DSB) は、強い発光性を示し、*p*-型半導体的な挙動を示す⁴⁾。これに様々な置換基を導入することで、発光特性や熱特性、溶解性など特性の大きな変化をもたらすと予想される。この置換基による特性変化を追跡することは非常に重要であり、計算では補えない変化を予想できる。

本報告ではビススチリルベンゼン末端にトリフルオロメチル(CF₃)基を導入した*E,E*-1,4-bis(4-trifluoromethylstyryl)benzene (4CF3)を基準分子として議論する⁵⁻⁷⁾。まず、4CF3の高密度励起下での発光挙動、次にCF₃基の導入位置依存性、最後にCF₃基以外の電子求引性基を導入したビススチリルベンゼン誘導体(BSD)の特性を報告する。

2. 4CF3の発光挙動

2.1 4CF3の結晶性

BSDの合成には、Heck反応やWittig反応、Horner-Wadsworth-Emmons反応などが用いられ、本研究ではHorner-Wadsworth-Emmons反応を採用した。この反応では本研究で合成した化合物全てがトランス体となる。有機電子デバイスを作製するにあたり、平板状結晶が容易に形成できることは、工程の簡素化が可能な点で重要である。

まず、4CF3は溶液からの結晶形成が極めて容易であ

る。合成時の再結晶では4CF3は雲母状の結晶として得られるが、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 上に溶液を滴下するだけで、5 mmサイズの結晶が形成できる。Fig. 1は紫外光照射下での実体顕微鏡写真であり、5 mm程度の大きさの結晶の端部から蛍光が漏れているのがわかる。この結晶のX線回折では6次のピークまで観測され、単結晶であることが予想される。また前述のとおり4CF3は結晶性が高いので、スピンコート法では基板表面に20–30 μm サイズの微結晶が形成された (Fig. 2 参照)。

2.2 4CF3の高密度励起下での発光挙動

置換基が導入されていないDSBや、メチル基が導入されたBSDである*E,E*-1,4-bis(2-methylstyryl) benzene (2Me) 及び*E,E*-1,4-bis(4-methylstyryl) benzene (4Me)ではすでに自然放射増幅光 (Amplified Spontaneous Emission: ASE) が報告されていることから4CF3もパルスレーザー照射によってASEの観測が予想される。

Fig. 3にスピンコート法で形成した微結晶の発光スペクトルを示す。励起源の波長は397 nm、パルス幅は200 fs、繰り返し周波数は1 kHzである。励起エネルギー密度が34 μJcm^{-2} の時では、ピークの尖鋭化は認められなかったものの、40 μJcm^{-2} では440 nm付近のピークが増大

Fig. 1 Photomicrograph of 4CF3 crystals on PDMS.

Fig. 2 Photomicrograph of 4CF3 microcrystals prepared by spincoating.⁵⁾

Fig. 3 Emission spectra of 4CF3 microcrystals at various excitation energy densities.⁵⁾

し、110 μJcm^{-2} の時点では明らかに尖鋭化が認められ、ASEが観測された。

Fig. 4に励起エネルギー密度と発光ピーク強度の関係を示す。励起エネルギー密度が34 μJcm^{-2} 以下では励起光強度が増加してもピーク強度に大きな増加は見られないものの、34 μJcm^{-2} を境にそれ以上では著しいピーク強度の増加が見られ、34 μJcm^{-2} という低いASE閾値を得ることができた。

一方で、PDMS上に形成した結晶からもASEが得られるが、閾値は300 μJcm^{-2} となり微結晶での値と比べて10倍以上になった (Fig. 5 参照)。PDMS上で形成された結晶の膜厚は10–20 μm と微結晶に比べて厚く、閉じ込め効果が減少したことによる閾値の増加と考えている。気相法で得たミリメートルサイズの塊状結晶に同様な励起光を照射した結果、ASEが観測されなかったことから、膜

Fig. 4 Emission intensities of 4CF3 microcrystals as a function of energy densities: the inset denotes an enlarged view at around 30 μJcm^{-2} .⁵⁾

Fig. 5 Emission intensities of 4CF3 crystals on PDMS as a function of energy density.³⁾

厚増による閉じ込め効果の減少が閾値増の原因の一つである。

3. BSDのCF₃基の導入位置依存性

3.1 CF₃基を有するBSDの熱特性

前章では4CF3の高密度励起下での発光挙動を述べたが、ここではCF₃基の導入位置によってBSDの基礎物性がどのように変化するかを議論する。今後、高密度励起下で発光挙動を予測する上で、これらの知見は重要である。CF₃基はメチル基に比べ占有体積が大きく、導入位置によって大きな特性変化が予想される。本報告の対象となる3種の化合物の構造式をFig. 6に示す。2位にCF₃基を導入したものが*E,E*-1,4-bis(2-trifluoromethylstyryl) benzene (2CF3)、3位に導入したものが*E,E*-1,4-bis(3-trifluoromethylstyryl) benzene (3CF3)である。溶解性や親和性の度合いを予想できる物性値でもある融点に着目すると、3種の中で4CF3の融点が274°Cと最も高かった。分子量の増加は融点上昇を誘起させ、無置換のBSDであるDSBの融点が266°Cであることから、CF₃基の導入による融点の上昇と考えている。一方で、2CF3が133°Cと3種の中で最も低い融点を示し、CF₃基の2位の位置への導入では融点の低下が見られた。同様に3CF3の融点

Fig. 6 Chemical structures of 4CF3 (left), 2CF3 (center), and 3CF3 (right).

も144°CとDSBに比べ明らかに低い融点を示した。前述の様にビスチリルベンゼン骨格は平面性が高く、分子間の密なパッキングが誘起されやすい。その性質がCF₃の導入において、4位の場合はパッキングを妨げないものの、3位(特に2位へ)の導入は著しくパッキング阻害を引き起こしたと言える。同様な現象がメチル基を導入したBSDにも当てはまる。例えば2Meや*E,E*-1,4-bis(3-methylstyryl) benzene (3Me)、4Meの融点はそれぞれ180°C、189°C、309°Cとなり⁶⁾、2CF3、3CF3や4CF3と比べ高い融点を示したものの、置換位置での融点低下の傾向は同じである。すなわち2CF3と2Meの融点の違いはパッキング阻害の大小であり、CF₃基はメチル基よりも占有空間が大きいことでパッキング阻害を強く誘発しているといえる。

3.2 CF₃基を有するBSDの光物性

4CF3のみならず2CF3、3CF3とともに溶液中では無色で紫外光の照射により深青色に発光する。Table 1にこれらの光物理特性をまとめた。ジクロロメタン溶液中(10⁻⁵ mol/L)での蛍光の量子効率(Φ_f)を比較すると、3CF3が0.71と3つの化合物の中で最も高く、2CF3が0.23と最も低かった。蛍光寿命(τ_f)も3CF3が0.7 nsと最も長く、同様に2CF3が0.4 nsと最も短かった。一方で、蒸着で作製した固体膜の Φ_f で最も高かったのが、0.77を示した3CF3であり、次にほぼ変わらず2CF3が0.74の値を示した。溶液で2番目に高かった4CF3は0.45と最も低い値だった。多くの場合、溶液と固体膜の Φ_f を比較すると、4CF3の様に溶液の方が高い。これは、溶液は Φ_f を下げる因子の一つである分子間相互作用がない孤立系であるためである。しかしながら3CF3特に2CF3はそれとは逆で、溶液に比べ固体膜の Φ_f が著しく高くなった。これは凝集誘起発光(AIE)と呼ばれるものである。励起光照射下では溶液中で分子は、回転などの運動で励起エネルギーが消費され、励起状態から基底状態への無輻射失活となる。これに対して凝集状態では、空間的な制約および周りの分子との相互作用によって分子運動が大きく阻害され、無放射失活のパスが抑制されて蛍光が見られるようになる。メチル基を導入したBSDである2Me、3Meや4MeではこのAIE現象は表れず、CF₃基は溶液状態では分子運動により励起エネルギーが消費されやすいことがわかる。

4CF3と同様にPDMS上で溶液からの結晶形成を試みた結果、2CF3はサブミリメートルサイズの結晶を得ることができ、355 nmのサブナノ秒パルスレーザーの励起

Table 1 Photophysical properties of 4CF3, 2CF3, and 3CF3.⁶⁾

	4CF3	2CF3	3CF3
Φ_f in solution	0.60	0.23	0.71
τ_f in solution(ns)	0.8	0.4	0.9
Φ_f in solid	0.45	0.74	0.77
τ_f in solid(ns)	3.1	2.1	1.2

によってASEが観測できた。

3.3 CF₃基を有するBSDの光電子特性

CF₃基は電子求引性であり、導入することでイオン化ポテンシャル(IP)値が低下し、その位置によって値が変化することが予想される。ここではIP値を光電子分光装置によって求めた。3種のIP値は、それぞれ4CF3が-6.5 eV, 2CF3が-5.9 eV, 3CF3が-6.7 eVとなり、2CF3 > 4CF3 > 3CF3の順になり、導入位置によって0.8 eVの違いが生じた。DSBのIP値は-5.8 eVであることから⁷⁾、2位にCF₃基を導入してもIP値を低下させる効果は小さく、隣の3位に導入すると効果が最も大きいことがわかった。

4. 種々電子求引性基を導入したビススチリルベンゼン誘導体

4.1 4CF3, 4CNと4NO₂の発光挙動

CF₃基の他にもシアノ基やニトロ基が電子求引性としてよく知られており、これらの置換基の特性を把握し、制御することは分子設計を行うにあたり重要である。本章ではそれらを導入したBSDを系統立てて評価し、議論する。

両末端にシアノ基を有する*E,E*-1,4-bis(4-cyanostyryl)benzene(4CN)及びニトロ基を有する*E,E*-1,4-bis(4-nitrostyryl)benzene(4NO₂)を対象とし(Fig. 7 参照)、それらの光物理的特性を述べる。希薄溶液での吸収・蛍光スペクトル及び固体蒸着膜での蛍光スペクトルをそれぞれFig. 8, 9と10に示す。

まず、4CNの溶液は無色であり、4NO₂は淡黄色であった。それらは吸収スペクトルに反映されており、4NO₂のみ単峰性を示し、4CF3や4CNよりも長波長側に現れた(Fig. 8 参照)。更に、溶液の蛍光スペクトルではその傾向はより顕著で、4CF3と4CNは2峰性で形状も似ており、最も大きいピークがそれぞれ418 nmと437 nmに存在する(Fig. 9 参照)一方で、4NO₂は単峰性で半値幅も大きく、前者2つのスペクトルよりも約100 nm長波長側にシフトした。これらのことから4NO₂は分子内電荷移動相互作用が起きていることがわかる。

多くの場合、分子内電荷移動相互作用が誘起されると τ_f は長くなり、 Φ_f は小さくなる傾向にある。希薄溶液で

Fig. 7 Chemical structures of 4CN (left), and 4NO₂ (right).

Fig. 8 Absorption spectra of 4CF3, 2CF3, and 3CF3 in solution (10^{-5} mol/L).⁸⁾

Fig. 9 Emission spectra of 4CF3, 2CF3, and 3CF3 in solutions (10^{-5} mol/L).⁸⁾

の4NO₂の τ_f も4CF3, 4CNよりも長かったが、4NO₂の Φ_f は0.50と比較的大きく、前者2つに比べて著しく小さい値ではなかった。

希薄溶液での4CNの蛍光スペクトルは4CF3のスペクトルと似ており、また4CF3のスペクトルより10 nm程度長波長側にあったが、固体膜の蛍光スペクトルは100 nm以上長波長側にシフトし、ピーク位置は4NO₂とほぼ同じになった(Fig. 10 参照)。さらにスペクトル形状は単峰性で、半値幅も著しく増加した。4CNの希薄溶液では無色透明であるが、固体蒸着膜では黄色であった。これらのことから4CNの固体蒸着膜では分子間電荷移動相互作用が誘起されていることがわかった。

Table 2 に固体蒸着膜における光物理的な特性値をまとめた。4NO₂の Φ_f は0.03であり、固体膜ではほぼ発光しない。分子内電荷移動内相互作用が誘起される4NO₂の固体膜ではほぼ無輻射失活するのであろう。4CNの Φ_f

Fig. 10 Emission spectra of 4CF3, 2CF3, and 3CF3 in the solid films.⁸⁾

Table 2 Photophysical properties of 4CF3, 4CN, and 4NO2.⁸⁾

	4CF3	4CN	4NO2
Φ_f in solution	0.60	0.61	0.50
τ_f in solution (ns)	0.8	0.7	2.2
Φ_f in solid	0.45	0.45	0.03
τ_f in solid (ns)	3.1	15.0	1.2

は0.45と4CF3と変わらないが、 τ_f は一桁以上長く15 nsとなった。これは分子間電荷移動相互作用によるものだと考えている。

4.2 4CF3, 4CNと4NO2の光電子特性

3つの化合物のIP値は、4CN (-6.1 eV) > 4NO2 (-6.4 eV) > 4CF3 (-6.5 eV) の順で深くなる。最もIP値が浅かったのは4CNであり、前述した様にDSBが-5.8 eVであるのでシアノ基の導入によりIP値が低下することがわかる。し

かし導入により固体膜での分子間電荷移動相互作用を誘起させることになる。4NO2のIP値は-6.4 eVであり、IP値を下げる上では、ニトロ基の導入もシアノ基より効果的であるが、分子内電荷移動相互作用も誘起させてしまう。一方CF₃基の導入は、IP値の低下にも効果的であり、分子内および分子間電荷移動相互作用の抑制にも効果的である。

5. まとめ

4CF3を中心に基礎物性から高電圧起下での挙動までを議論してきた。4CF3からのASEが観測でき、閉じ込め効果が高い微結晶では34 μJcm^{-2} という低い閾値を得られた。またCF₃基の導入位置によってBSDの特性が大きく変化し、中でも顕著だったのがIP値であった。加えて、CF₃基以外の電子求引性基であるシアノ基やニトロ基を導入して評価した結果、4CNは分子間相互作用が、4NO2は分子内電荷移動相互作用が誘起されることがわかった。

謝 辞

本稿で記載した研究成果について、園田 与理子、佐々木 文雄、阿澄 玲子、各氏のご協力に感謝いたします。

参考文献

- 1) S. R. Forrest: *Nature* **428** (2004) 911.
- 2) J. Gierschner and S. Y. Park: *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 5818.
- 3) S. Hotta, T. Yamao, S. Zulkarnaen, T. Takenobu, and Y. Iwasa: *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 965.
- 4) S. Varghese, S. K. Park, S. Casado, R. C. Fischer, R. Resel, B. M-Medina, R. Wannemacher, S. Y. Park, and J. Gierschner: *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (2013) 1597.
- 5) H. Mochizuki, Y. Sonoda, F. Sasaki, and R. Azumi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 022101.
- 6) H. Mochizuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90** (2017) 327.
- 7) H. Nakanotani, M. Saito, H. Nakamura, and C. Adachi: *Adv. Funct. Mater.* **20** (2010) 1610.
- 8) H. Mochizuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 022401.

レーザーワード

Heck反応, Wittig 反応, Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 反応 (Heck reaction, Wittig reaction, Horner-Wadsworth-Emmons reaction)

まず、Heck反応とは、パラジウム錯体を触媒として、ハロゲン化アリールまたはハロゲン化アルケニルでアルケンに塩基存在下でクロスカップリングしてアルケンにする反応である。炭素-炭素2重結合を生成する重要な反応である。次に、Wittig 反応も同様にアルケンを生成

する反応であり、ホスホニウム塩から生成されたイリド化合物とアルデヒドやケトンが反応するものである。生成物の幾何異性はイリドの反応性に依存する。最後にHorner-Wadsworth-Emmons反応は、アルキルホスホン酸ジエステルから発生させた安定なカルボアニオンをケトンまたはアルデヒドと反応させ、主にトランスアルケン合成する反応である。(望月 博孝)