

称号及び氏名	博士（工学） 何 炎軍
学位授与の日付	平成 28 年 9 月 25 日
論文名	「Development of Novel Fluorescent Fused Phenazines Based on Intramolecular Charge Transfer Electronic Structures」 (分子内電荷移動型電子構造を基盤とする新規蛍光性縮環フェナジン類の創出)
論文審査委員	主査 八木 繁幸 副査 池田 浩 副査 小川 昭弥

論文要旨

蛍光色素は、励起一重項状態から基底状態への放射性電子遷移による発光を示す有機系物質である。代表的なものとしてシアニン系色素、クマリン系色素やローダミン系色素などがあるが、蛍光色素の構造は多岐にわたり、官能基や原子団の組み合わせによって電子状態を制御することで、目的に応じた発光色を創出することができる。近年、科学技術の著しい進歩によって発光をキー・テクノロジーとするデバイスの開発が進んでおり、蛍光色素は医療分析、環境分析やエレクトロニクスなど、多くの分野で利用されている。特に、有機エレクトロニクス分野では、超薄型ディスプレイや照明機器への応用が期待される有機電界発光素子（organic light-emitting diode、以下、OLED）の発光ドーパントとして、蛍光色素は開発当初から用いられており、優れた発光量子収率と耐久性を兼ね備えた材料の創出が展開されてきた。

蛍光色素の電子遷移のメカニズムの一つとして、分子内電荷移動（ICT）型遷移がある。ICT型遷移を示す分子は電子供与性部位（以下、D）と電子受容性部位（以下、A）の組み合わせによって構成されており、光励起によってDに局在した被占軌道の電子がAに局在した空軌道へと移動する。そのため、DとAを適宜選択することによって基底状態と励起状態のエネルギーギャップを調節することができ、発光色の制御が可能となる。このように、ICT型遷移に基づく蛍光発

色団の基盤骨格を開発することによって、高効率な発光特性を有する蛍光色素を創出するための新たな分子設計指針を確立することができる。

上述の研究動向を背景として、本論文ではベンゼン環やチオフェン環が縮環したフェナジン類を電子受容性構造基盤に用い、これらに様々な電子供与性原子団を導入することによって、ICT型遷移を示す強発光性 D-A-D 型蛍光色素を創出した。また、これら蛍光色素の発光特性の詳細を調べるとともに、OLED への応用の可能性について検討した。OLED への応用を考慮する場合、電界励起下においては、発光材料の励起子生成は理論上、スピン統計則に従う。よって、蛍光色素を用いた OLED は一般的に、励起子生成効率の観点からりん光色素を用いた素子に比べて性能が劣る。しかしながら、有機イリジウム錯体や有機白金錯体に代表されるりん光色素に比べて、蛍光色素は製造コストを低減することが可能であり、また希少な貴金属資源の利用も回避できることから、今なお産業への応用において優位性をもった材料群である。本論文では特に、優れた発光量子収率を有する縮環フェナジン系蛍光色素の分子設計と、 π 共役拡張による強発光性赤色蛍光色素の創出を中心に検討した。

第 1 章では、本論文の緒言として、本研究の背景と目的、および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、電子供与性原子団として一対の 9,9-ジヘキシル-9H-フルオレン-2-イル (以下、Flu) 基を側鎖として導入したジベンゾ[*a,c*]フェナジン (以下、ジベンゾフェナジン) 誘導体の合成とその発光特性について検討した。まず、Flu 基をジベンゾフェナジン骨格の 10,13-、11,12-、および 2,7-位に導入した 3 つの誘導体を合成した。これらのジベンゾフェナジン誘導体についてポリ(メタクリル酸メチル) (以下、PMMA) を媒体とするスピンコート薄膜の発光特性を調べたところ、10,13-位に Flu 基を導入した誘導体では強い黄緑色発光 (発光波長 $\lambda_{\text{PL}} = 538 \text{ nm}$ 、発光量子収率 $\Phi_{\text{PL}} = 0.62$) が認められたが、11,12-位および 2,7-位に Flu 基を導入したものはそれぞれ青緑色 ($\lambda_{\text{PL}} = 465 \text{ nm}$) および緑色発光 ($\lambda_{\text{PL}} = 509 \text{ nm}$) を示したものの、発光は弱く、 Φ_{PL} は 0.20 以下であった。 Φ_{PL} と発光寿命から放射失活速度定数と無放射失活速度定数を求めたところ、11,12-位および 2,7-位に Flu 側鎖を導入した誘導体の Φ_{PL} の低下は、主として無放射失活の促進によることがわかった。3 つのジベンゾフェナジン誘導体の発光は顕著な正のソルバトクロミズムを示すことから、観測された蛍光は ICT 型遷移に基づく発光であると考えられ、実際に、これら誘導体について時間依存密度汎関数理論計算 (以下、TD-DFT 計算) を行ったところ、発光は Flu 側鎖を含む π 共役系に局在した最高被占軌道 (以下、HOMO) からジベンゾフェナジン骨格に局在した最低空軌道 (以下、LUMO) への ICT 型遷移によるものであることが示唆された。10,13-位に Flu 側鎖を導入した誘導体を発光材料に用いてポリ(9-ビニル-9H-カルバゾール) (以下、PVCz) をホストとする溶液塗布型 OLED を作製したところ、電圧印加によって PMMA 薄膜中よりも 10

nm 短波長シフトした緑色電界発光が観測され、最大輝度が 1400 cd m^{-2} (@16.0 V)、国際照明委員会 (CIE) の定める色度座標 (以下、CIE 色度座標) が $(x, y) = (0.30, 0.57)$ の素子特性が得られた。

第3章では、優れた赤色蛍光色素の創出を目的として、10,13-位に種々の π 共役電子供与性原子団を側鎖として導入した D-A-D 型新規ジベンゾフェナジン誘導体を合成し、その発光特性について検討した。カルバゾール系、チオフェン系、さらにはアリール置換チオフェン系原子団のような強い電子供与性側鎖を用いることによって、5 種類の新規蛍光色素の合成に成功した。TD-DFT 計算から、これらジベンゾフェナジン誘導体の基底状態から一重項最低励起状態への遷移は、側鎖を含む共役系に局在した HOMO からジベンゾフェナジン部分に局在した LUMO への ICT 型遷移であることが示唆され、また、側鎖の電子供与性の増大や π 共役の拡張によって HOMO-LUMO のエネルギーギャップが狭くなり、ICT 型遷移が低エネルギー化することが示唆された。実際、紫外可視吸収スペクトルにおいて、低エネルギー領域に ICT 型遷移に帰属される幅広い吸収帯が観測され、チオフェン系およびアリール置換チオフェン系側鎖の導入によって ICT 吸収帯は長波長側にシフトした。ジクロロメタン中、室温下での蛍光特性を調べたところ、557–713 nm に発光波長を示す発光が得られ、側鎖の構造によって黄緑色から深赤色まで発光色を調節することができた。いずれの誘導体についても、 λ_{PL} の値は媒体によって影響を受け、正の発光ソルバトクロミズムが認められた。Lippert-Mataga プロットによる解析から、当該ジベンゾフェナジン誘導体の基底状態と励起状態における双極子モーメントの差は 8.04–12.2 デバイであり、ICT 型遷移に特有の、励起による顕著な極性の変化が認められた。赤色発光を得るにはチオフェン系とアリール置換チオフェン系の側鎖が効果的であり、特に前者は、高分子薄膜中においても効率的な発光を与えた ($\Phi_{\text{PL}} = 0.40$)。創出したジベンゾフェナジン誘導体を発光材料に用いて OLED を作製し、これら素子の電界発光特性について評価したところ、それぞれの素子の発光材料からの発光に相当する電界発光が観測された。特に、5-(9,9-ジヘキシル-9*H*-フルオレン-2-イル)チオフェン-2-イル基を側鎖として導入した誘導体を発光材料に用いた場合、最大輝度は低いものの、最も純赤色に近い電界発光が得られ、CIE 色度座標として $(x, y) = (0.64, 0.30)$ を与えた。

第4章では、電子受容性構造基盤としてジチエノ[3,2-*a*:2',3'-*c*]フェナジン (以下、ジチエノフェナジン) を用い、その 2,5-位もしくは 8,11-位に種々の π 共役電子供与性原子団を側鎖として導入した新規 D-A-D 型蛍光色素を合成し、それらの発光特性について検討した。合成した化合物の TD-DFT 計算から、基底状態から最低一重項励起状態への電子遷移は、ジベンゾフェナジン系蛍光色素の場合と同様に、側鎖を含む共役系に局在した HOMO からジチエノフェナジン部分に局在した LUMO への ICT 型遷移であることが示唆された。実際に、紫外可視吸収スペクトルにお

いて、低エネルギー領域に ICT 型遷移に帰属される幅広い吸収帯が観測された。8,11-位に電子供与性側鎖を導入したジチエノフェナジン誘導体は、側鎖の構造によってジクロロメタン中で黄色から赤色の蛍光を与え、特に、カルバゾール系側鎖 ($\lambda_{PL} = 616 \text{ nm}$ 、 $\Phi_{PL} = 0.75$) とチオフェン系側鎖 ($\lambda_{PL} = 651 \text{ nm}$ 、 $\Phi_{PL} = 0.38$) をもつ誘導体については、比較的強い赤色蛍光が観測された。一方、2,5-位に電子供与性側鎖を導入したジチエノフェナジン誘導体は、8,11-位置換誘導体に比べて赤色シフトした蛍光を与えたが、 Φ_{PL} は相対的に低いものとなった。これら 8,11-位および 2,5-位置換誘導体はいずれも正の発光ソルバトクロミズムを示し、光励起によって 8.40–16.8 デバイの双極子モーメントの増大が認められることから、観測される蛍光は ICT 型遷移によることが示唆された。8,11-位にカルバゾール系側鎖を有するジチエノフェナジン誘導体を発光材料に用いて、溶液塗布型 OLED を作製し、その電界発光特性を評価した。発光材料に用いたジチエノフェナジン誘導体はジクロロメタン中で強い赤色発光を示すが、発光層ホストに用いた PVCz の極性が低いために、媒体効果によって短波長シフトした黄色の電界発光が観測された ($\lambda_{PL} = 583 \text{ nm}$)。

第 5 章では、本論文で得られた結論を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、有機電界発光素子に応用可能な蛍光性有機色素の創出を目的として、新規な強蛍光性縮環フェナジン類の合成と特性評価、およびそれらを発光材料とする有機電界発光素子の作製に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) ジベンゾ[*a,c*]フェナジンの 2,7-位、11,12-位、もしくは 10,13-位にフルオレン系電子供与性側鎖を導入したドナー–アクセプター–ドナー (D-A-D) 型蛍光色素を新たに合成し、溶媒効果による発光スペクトル変化ならびに時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算から、当該蛍光色素が分子内電荷移動 (ICT) 型遷移に基づく蛍光を与えることを明らかにした。また、電子供与性側鎖の導入位置は発光波長のみならず発光量子収率にも大きく影響し、特に、10,13-位への電子供与性側鎖の導入は強蛍光性蛍光発色団の創製に有効であることを明らかにした。
- (2) ジベンゾ[*a,c*]フェナジンの 10,13-位に種々の電子供与性側鎖を導入した新規 D-A-D 型蛍光色素を創製し、側鎖の電子供与性の増大や π 共役系の拡張によって赤色領域まで発光波長を調節できることを見出した。また、Lippert-Mataga 理論による発光ソルバトクロミズムの解析から、当該蛍光色素が励起によって顕著な分子の極性変化を示すことを見出し、その発光が ICT 型遷移によることを実験的に明らかにした。

- (3) ジチエノ[3,2-*a*;2',3'-*c*]フェナジンの 2,5-位もしくは 8,11-位に電子供与性側鎖を導入することによって新規 D-A-D 型蛍光色素を創製し、電子供与性側鎖の導入位置の違いによって発光特性が異なることを見出した。特に、発光波長の長波長化には 2,5-位への電子供与性側鎖の導入が有効であるのに対し、優れた発光量子収率を有する赤色蛍光色素を得るには 8,11-位への導入が有効であることを明らかにした。
- (4) 創出した蛍光色素を発光材料に用いて有機電界発光素子を作製し、当該蛍光色素から電界発光が得られることを示した。

以上の諸成果は、蛍光性機能性色素の分子設計と合成について探求したものであり、有機エレクトロニクス分野への応用を指向した機能材料の創製に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証するものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。