

ジアロイルメタナートホウ素二フッ化物で見られる 白色フォトルミネッセンス

酒井 敦史^{*1}・田中 未来^{*2}・太田 英輔^{*3}・池田 浩^{*4}

1. はじめに

白色フォトルミネッセンス(以下, 白色発光)は, 白色有機 EL 素子への応用の観点から注目を集めている¹⁾. Commission International de l'Eclairage (CIE) 色度座標が (x, y)=(0.33, 0.33) である理想的な白色発光を得るためには, 光の三原色(青, 緑, 赤), もしくは補色関係にある二色(青と黄色など)の混合が必要である. 従来の多くの有機白色発光材では, 複数の発光団の混合によってそれが達成されているが, 発光デバイスの複雑な製造過程や, 発光団ごとの安定性の違いによる白色発光の退色などの問題点がある. この問題の理想的な解決法の一つは, 単一発光団から白色発光を得ることであり, 図 1 に示すような実用性に優れた白色発光材^{1,2)}がこれまでに開発されている. しかし, これらも重金属または長い π 共役骨格を含むため, 高い環境負荷や製造コストなど, 元素戦略の観点からの問題点を含んでいる.

重金属を含まず, しかも低分子量の有機ボロン錯体であるジベンゾイルメタナートホウ素二フッ化物(**1aBF₂**, 図 2)とその誘導体は,

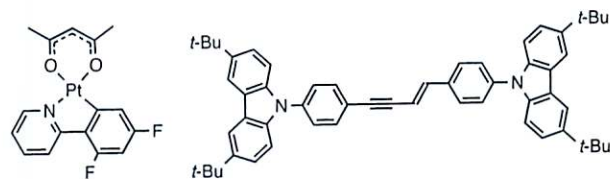


図 1 単一発光団に基づく白色発光材^{1,2)}

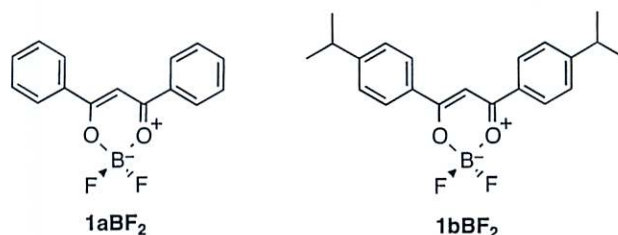


図 2 母体 **1aBF₂** と *i*-Pr 置換体 **1bBF₂** の構造

強い蛍光を発することが知られている³⁾. 1924 年に Morgan らによって, 母体 **1aBF₂** が初めて合成された後⁴⁾, CHCl₃ 中における蛍光特性が報告され, さらに結晶および薄膜状態においても, 蛍光材としてさまざまな研究が行われてきた³⁾. 著者らも **1aBF₂** とそのフェニル基の 4 位に置換基を有する種々の誘導体の発光特性に関する研究を行ない⁵⁾, その途上で, KBr 粉末中におけるイソプロピル (*i*-Pr) 置換体 **1bBF₂** が白色の蛍光を発することを偶然にも見出した. 本稿では, この特性に加え, CH₂Cl₂ 中における **1a,bBF₂** の蛍光色調が濃度に応じて連続的に変化し, 適切な濃度においては蛍光色が白色になる⁶⁾ ことを明らかにしたので, 以下に概説する.

^{*1} Atsushi Sakai 大阪府立大学大学院工学研究科 博士後期課程・日本学術振興会特別研究員

^{*2} Mirai Tanaka 同上 博士後期課程・日本学術振興会特別研究員

^{*3} Eisuke Ohta 同上 (兼任 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構分子エレクトロニックデバイス研究所) 助教 博士(理学)

^{*4} Hiroshi Ikeda 同上(兼任 同上) 教授 理学博士
White-Light Photoluminescence Observed for Diaroylmethanato-boron Difluoride

2. KBr 粉末中における拡散反射・蛍光特性

KBr 粉末中の母体 $1aBF_2$ と *i*-Pr 置換体 $1bBF_2$ の拡散反射スペクトルと蛍光スペクトルの測定結果を表 1 に示す。KBr 粉末中では、いずれの基質も極大拡散反射波長 λ^{DR}_p はおよそ 400 nm であった。一方、それらの KBr 粉末中での極大蛍光波長 λ^{FL}_p や量子収率

ϕ^{FL}_p は互いに大きく異なった。すなわち、基質 $1aBF_2$ の λ^{FL}_p は 545 nm に観測されたが、 $1bBF_2$ の λ^{FL}_p は 439, 474, 527 nm に観測され、その蛍光バンドはよりブロードになった(図 3)。また KBr 粉末中の $1bBF_2$ の ϕ^{FL}_p は 0.13 であり、 $1aBF_2$ の $\phi^{FL}_p (= 0.03)$ よりも高い値を示した。基質 $1aBF_2$ の発光色は黄色であり、その CIE 色度座標は $(x, y) = (0.35, 0.44)$ であった(図 4 B)が、興味深いことに、 $1bBF_2$ の発

表 1 基質 $1aBF_2$ と $1bBF_2$ の拡散反射・吸収, および蛍光特性

基質	拡散反射・吸収				蛍光	
	KBr		CH ₂ Cl ₂		KBr	CH ₂ Cl ₂
	λ^{DR}_p ^a /nm	<i>K-M</i>	λ^{AB}_s ^b /nm	log ϵ	λ^{FL}_p ^a /nm	λ^{FL}_s ^b /nm
$1aBF_2$	400	0.05	365	4.37	545	398
			380	4.43		
$1bBF_2$	398	0.16	380	4.84	439	411
					474	
					527	

^a 基質 $1BF_2$ (0.2 μ mol) と KBr (500 mg) 粉末をボールミル (50 Hz, 15 分間) で混合し、試料を調製した。

^b CH₂Cl₂ 中における $1BF_2$ の λ^{AB}_s の吸光度が 0.3 になるように溶液を調製した (約 0.5×10^{-5} M)。

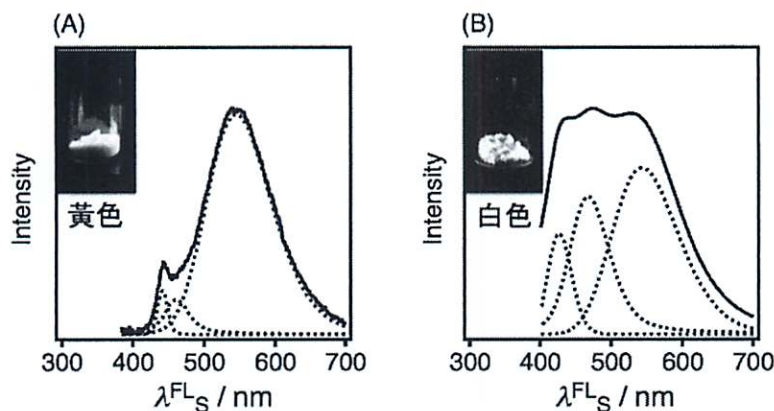


図 3 KBr 粉末中における $1aBF_2$ (A) と $1bBF_2$ (B) の蛍光スペクトル(実線)およびその波形分解(点線)。励起波長 365 nm

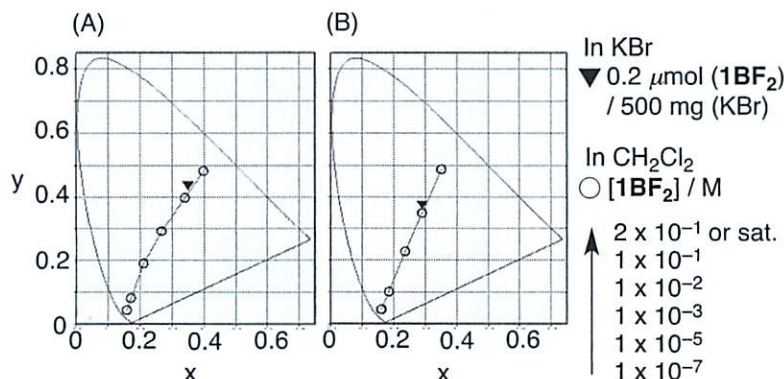


図 4 基質 $1aBF_2$ (A) と $1bBF_2$ (B) の KBr 粉末中および CH₂Cl₂ 中の発光色に対する CIE 色度座標。励起波長 365 nm

光色は CIE 色度座標が $(x, y) = (0.29, 0.38)$ であり、非常に白色に近いことがわかった(図 3).

KBr 粉末中における $1aBF_2$ と $1bBF_2$ の発光特性の違いの原因を明らかにするために、Gauss 関数を用いて蛍光スペクトルの波形分解をおこなった結果、どちらの基質の蛍光スペクトルも三つの蛍光バンドで構成されていることが示唆された(図 3). 長波長領域のこれらの蛍光バンドは、エキシマー形成に由来するものであるが、 $1aBF_2$ の励起モノマー発光はほとんど無く、多くは黄色のエキシマー発光であるのに対し、 $1bBF_2$ では青色の励起モノマー発光と黄色のエキシマー発光が同程度に存在している点に違いがある. 基質 $1aBF_2$ に比べ $1bBF_2$ のエキシマー形成が少ない理由は、*i*-Pr 基の嵩高さによって二分子の近接が立体的に一部抑制されているためだと考えられる. すなわち、 $1bBF_2$ の *i*-Pr 基が補色関係にある青色と黄色の発光を程よく共存させ、最終的に白色発光色が得られたものと考えられる.

3. CH_2Cl_2 中における吸収・蛍光特性

基質 $1a, bBF_2$ の CH_2Cl_2 中の吸収・蛍光特性を表 1 に示す. それらの極大吸収波長 λ^{AB}_s は、それぞれ 365 および 380 nm であった. このことからアルキル置換基の電子供与性は λ^{AB}_s にわずかな長波長化をもたらすことがわかる.

基質 $1aBF_2$ と $1bBF_2$ の低濃度 ($1 \times 10^{-7} M$) の CH_2Cl_2 溶液中では、それらの極大発光波長 λ^{FL}_s はそれぞれ 398 および 411 nm であり、発光色はどちらも青色であった(表 1, 図 5). 吸収スペクトルと同様に、 $1bBF_2$ の λ^{FL}_s は $1aBF_2$ のそれよりも 13 nm 長波長側に現れた³⁾. 興味深いことに、 CH_2Cl_2 中における $1aBF_2$ の蛍光量子収率 ϕ^{FL}_s は 0.26 であったのに対して、 $1bBF_2$ のそれは非常に高く、0.99 であった(表 2).

置換基効果に関するさらなる知見を得るた

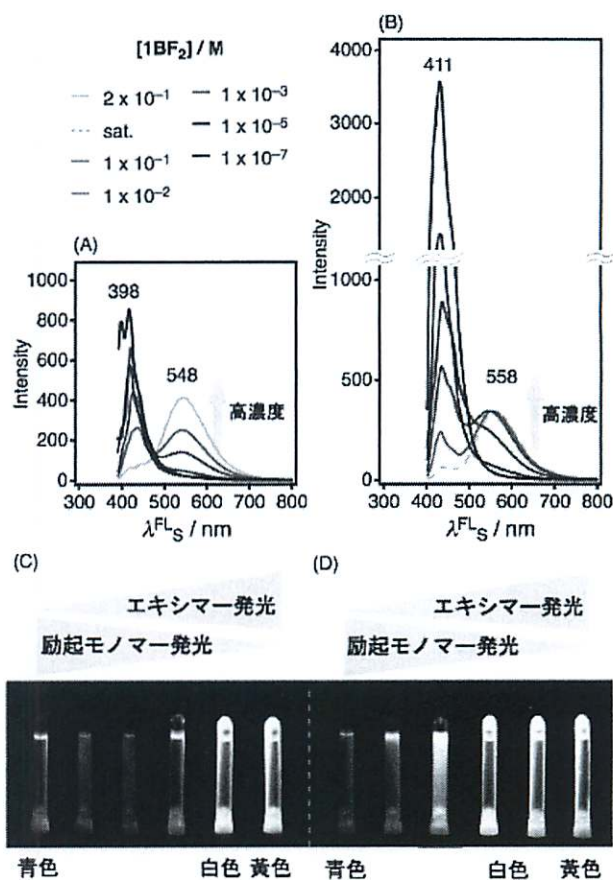


図 5 CH_2Cl_2 中における $1aBF_2$ (A) と $1bBF_2$ (B) の蛍光に対する濃度効果(励起波長 365 nm). CH_2Cl_2 中における $1aBF_2$ (C) と $1bBF_2$ (D) の発光写真(励起波長 365 nm. 濃度は左から $[1BF_2] = 1 \times 10^{-7}, 1 \times 10^{-5}, 1 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}$, および $2 \times 10^{-1} M$ または $1.5 \times 10^{-1} M$ の飽和溶液).

めに、 $1a, bBF_2$ の発光特性に対する濃度効果を $1 \times 10^{-7} M$ から $2 \times 10^{-1} M$ の濃度範囲で検討した. まず、濃度を高くすると、上記の低濃度溶液中の発光に加え、 $1aBF_2$ と $1bBF_2$ の新たな蛍光バンドがそれぞれ 548 および 558 nm に観測され、発光色も青色から黄色へと変化した(図 5). それぞれの濃度における CIE 色度座標から、青色から黄色への変化は連続的であることがわかる(図 4). さらに、 $1 \times 10^{-1} M$ の CH_2Cl_2 溶液中における $1aBF_2$ と $1bBF_2$ の発光色の CIE 色度座標はそれぞれ $(x, y) = (0.29, 0.35)$ と $(0.34, 0.40)$ であり、理想的な白色発光の座標 $(x, y) = (0.33, 0.33)$ に近いことがわかった. また、 $1bBF_2$ には一般的な蛍光性化合物と同様の濃度消光がみられ、濃度を高くするにつれてその ϕ^{FL}_s は 0.99 から 0.32 まで減少した(表 2). しかし、興味深いことに $1aBF_2$ の ϕ^{FL}_s は 0.26 から 0.36 と、

表2 CH₂Cl₂中における1aBF₂と1bBF₂の蛍光特性

[1BF ₂]/M	1aBF ₂			1bBF ₂		
	Φ_s^{FL}	τ_{410}^{FL}/ns	τ_{530}^{FL}/ns	Φ_s^{FL}	τ_{410}^{FL}/ns	τ_{530}^{FL}/ns
^a	0.36	1.65	50.7	0.32	0.31	48.3
		0.46	6.27		0.91	3.11
		0.47				0.57
1 × 10 ⁻¹	0.28	0.41	51.5	0.37	0.80	57.8
		0.74	2.60		1.20	11.5
		0.44				2.03
1 × 10 ⁻²	0.24	0.81	49.3	0.49	1.86	52.0
			1.02			14.2
						3.48
1 × 10 ⁻³	0.22	0.51	39.5	0.53	1.80	23.9
			0.51			1.95
1 × 10 ⁻⁵	0.26	0.50	32.5	0.68	1.67	16.1
			0.50			1.70
1 × 10 ⁻⁷	0.26	0.50	0.69	0.99	1.56	13.2
			0.44			1.58

^a[1aBF₂]=2 × 10⁻¹M, [1bBF₂]~1.5 × 10⁻¹M

溶液濃度を高くするにつれて増大する傾向があった。この結果は、1aBF₂の励起モノマーやエキシマーにおける無放射緩和が高濃度溶液中では抑制されることを示唆している。

KBr粉末中の場合と同様に、CH₂Cl₂中の1a,bBF₂の蛍光スペクトルについても波形分解を行った。その結果、低濃度における、蛍光スペクトルは400~500 nmの範囲に λ_s^{FL} をもつ複数のバンドで構成されていることがわかった(図6, 灰色実線)。これらは1BF₂の励起モノマー発光のバンドである。これとは対照的に、高濃度状態での蛍光スペクトルは400~500 nmの範囲に λ_s^{FL} をもつ成分と、550~560 nmに λ_s^{FL} をもつ成分(図6, 黒色破線)から構成されていた。注目する後者については、1BF₂のエキシマー発光であると考えられる。発光波長に対する濃度効果がなかった実験事実はこの帰属を支持するものであり、また、母体1aBF₂の場合では、現にエキシマー発光として既に帰属されている³⁾。

表2に示した蛍光寿命 τ^{FL} の測定結果からも、上記の発光種の帰属が支持された。検出波長が410 nmのとき、1 × 10⁻² M以下の溶液中の1aBF₂と1bBF₂の τ_{410}^{FL} はそれぞれ約0.5および1.7 nsであったが、検出波長を530 nmにすると τ_{530}^{FL} は約50 nsとなり、 τ_{410}^{FL} よりも大幅に長いことがわかった。これらの

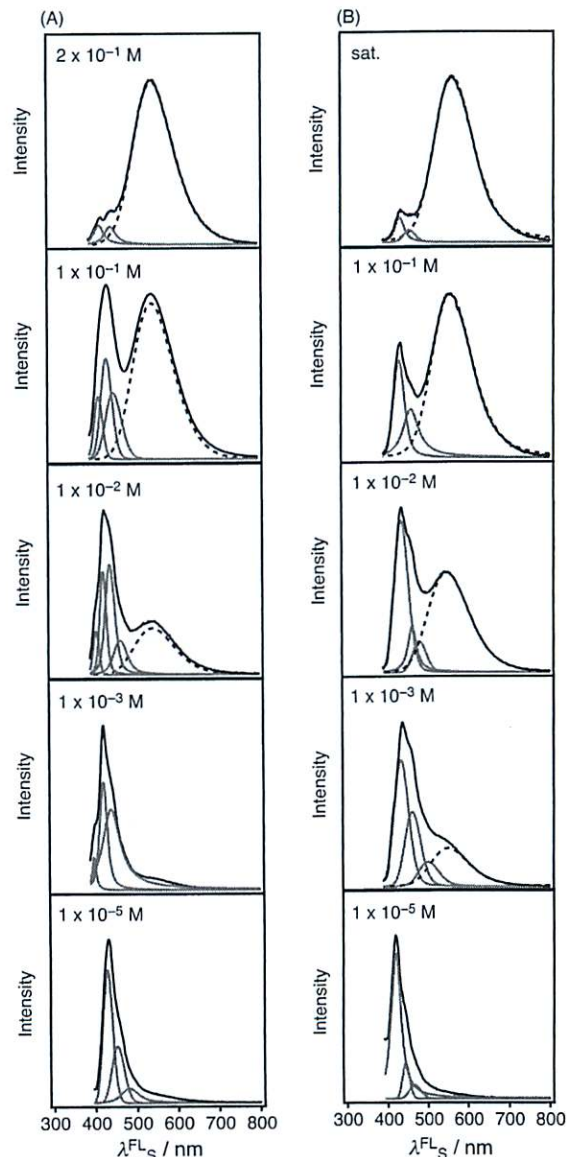


図6 図5A, Bに示された1aBF₂(A)と1bBF₂(B)の各濃度における蛍光スペクトル(実線), およびその波形分解(灰色実線: 励起モノマー発光, 黒色破線: エキシマー発光)

値は、有機化合物の典型的な励起モノマー発光およびエキシマー発光の τ^{FL} にそれぞれ対応している⁷⁾。よって CH_2Cl_2 中における IBF_2 の濃度の上昇に伴う青色から黄色への発光色の変化は、励起モノマーからエキシマーへの発光種の変化に由来すると結論づけられる。

4. まとめ

以上のように、著者らは発光特性に対する濃度効果を検討した結果、単一発光団からなるジアロイルメタナートホウ素二フッ化物 IBF_2 が、KBr 粉末中だけでなく CH_2Cl_2 中でも白色発光を示すことを明らかにした。この現象は、濃度の上昇に伴って青色を呈する励起モノマーから黄色を呈するエキシマーへの発光種の変化が起こり、ある特定の濃度においてこの二つが適切な割合で共存することに由来する。本稿で採り上げた IBF_2 は、合成が簡便で、さらに重原子を含まず、低分子の単一発光団を有するため、元素戦略などの観点からは、従来の例と比べより有利な白色発光材として期待される。

謝 辞

本研究は、都市エリア産学官連携促進事業(発展型)、文部科学省科学研究費の特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」、新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開発」および新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質科学」からの財政的支援を頂いた。また、研究をするにあたって、水野一彦名誉教授(現・

奈良先端科学技術大学院大学)、吉本裕一修士、および、議論を頂いたさまざまな研究者にこの場を借りて厚く感謝する。

文 献

- 1) (a) D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1585–1595. (b) Kido, J.; Shionoya, H.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**, 2281–2283.
- 2) (a) Liu, Y.; Nishiura, M.; Wang, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5592–5593. (b) 仲谷忠雄, 未来材料, 2009, **9**, 46–54. (c) Nakaya, T.; Ikeda, A.; Saikawa, T. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 2005, JP 2005097537 A 20050414. (d) Adamovich, V.; Brooks, J.; Tamayo, A.; Alexander, A. M.; Djurovich, P. I.; D'Andrade, B. W.; Adachi, C.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1171–1178. (e) Shono, H.; Ohkawa, T.; Tomoda, H.; Mutai, T.; Araki, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 654–657.
- 3) (a) Chow, Y. L.; Cheng, X.; Johansson, C. I. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **57**, 247–255. (b) Zhang, G.; Chen, J.; Payne, S. J.; Kooi, S. E.; Demas, J. N.; Fraser, C. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8942–8943. (c) Nagai, A.; Kokado, K.; Nagata, Y.; Arita, M.; Chujo, Y. *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 8605–8607. (d) Ono, K.; Yoshikawa, K.; Tsuji, Y.; Yamaguchi, H.; Uozumi, R.; Tomura, M.; Taga, K.; Saito, K. *Tetrahedron*, 2007, **63**, 9354–9358. (e) Cogné-Laage, E.; Allemand, J. F.; Ruel, O.; Baudin, J. B.; Croquette, V.; Blanchard-Desce, M.; Jullien, L. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1445–1455.
- 4) (a) Morgan, G. T.; Tunstall, R. B. *J. Chem. Soc., Trans.*, 1924, **125**, 1963–1967. (b) Mirochnik, A. G.; Gukhman, E. V.; Karasev, V. E.; Zhikhareva, P. A. *Russ. Chem. Bull.*, 2000, **49**, 1024–1027.
- 5) 池田 浩; 吉本裕一; 水野一彦, 日本化学会第89春季年会講演要旨集, 2009, 2PC-128.
- 6) (a) Sakai, A.; Tanaka, M.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 4138–4141. (b) Tanaka, M.; Ohta, E.; Sakai, A.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 4380–4384.
- 7) (a) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry Third Edition*; CRC Press Taylor & Francis Group: New York, 2005, pp 577–579, Section 10d. (b) Gould, I. R. *CRC Handbook of Organic Photochemistry Volume II*, Scaiano, J. C., Ed.; CRC Press: Florida, 1989, pp 197–214, Chapter 6.