

## 2P046

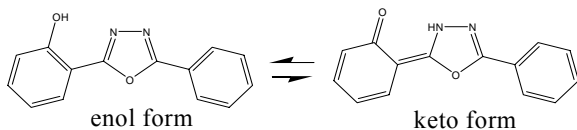
### レアメタルを使わない OLED オキサジアゾールフェニル誘導体の発光特性

(日大院・工\* 日大・工\*\*) 片山 翔太\*, 沼田 靖\*\*, 奥山 克彦\*\*, 鈴鹿 敢\*\*

【序論】OLED (有機 EL 素子) は液晶やプラズマディスプレイに続く次世代の表示素子として期待されており、現在精力的な研究が行われている。オキサジアゾールフェニル誘導体は有機 EL 素子としての発光特性に関する研究が多く行われており、その中でも特に 2-(2-hydroxyphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole (HOXD) は強い青色りん光が報告<sup>1)</sup>されているので有機 EL 材料として注目されている。さらに、現存する有機 EL 分子のほとんどが Ir などのレアメタルを含むのに対し、この分子は窒素、酸素分子を含む炭化水素であり、合成経費は格段に安価である。このような分子の発光特性を解明できれば他の炭化水素化合物でも有機 EL として利用できる可能性が見えてくると考えられる。

また、Fig.1 に示すように HOXD は大きく red-shift した発光をりん光発光と報告されているが、窒素の非共有電子対とフェノールのヒドロキシル基の間でプロトンの移動が起こり keto 型と enol 型に構造が大きく変化する分子内プロトン移動反応(ESIPT)が起こる非常に興味深い分子であるため、keto 型からの蛍光である可能性も否定できない。

昨年の本討論会において我々は類似分子である 2-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenol(OXD)でも大きく red-shift した発光の寿命が 13 ns と短いことからこれがりん光ではなく蛍光であることを発表している<sup>2)</sup>。



そこで、今回 HOXD 溶液中の吸収および蛍光スペクトルと超音速分子流中の蛍光励起および分散蛍光スペクトル、蛍光の状態寿命の再測定を行い、ESIPT 過程を考慮した発光特

性の議論を行った。

【実験】溶液状態の実験では、無極性溶媒の *n*-ヘキサンを用いて  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L になるように調整し、溶液の吸収・蛍光スペクトルを測定した。また、超音速分子流は 3 気圧に加圧した He ガスに 170 に加熱した試料を混入し発生させた。YAG レーザ 2 倍波励起の波長可変レーザーにより  $S_1 \leftarrow S_0$  蛍光励起スペクトルの測定を行った。さらに Nalumi-750 分光器を用いて SVL 分散蛍光スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】Fig.1 に (a) HOXD の *n*-ヘキサン溶媒における溶液の吸収・蛍光スペクトルを示す。この図を見ると、大きく red-shift した構造の無い蛍光を示していることがわかる。これは類似分子である (b) OXD でも同様の結果が観測された。これは、励起電子状態でプロトンが移動した keto 型構造からの蛍光または enol 型のりん光と考えられる。しかし、このような凝縮相のスペクトルでは分子構造やダイナミクスを検討することは

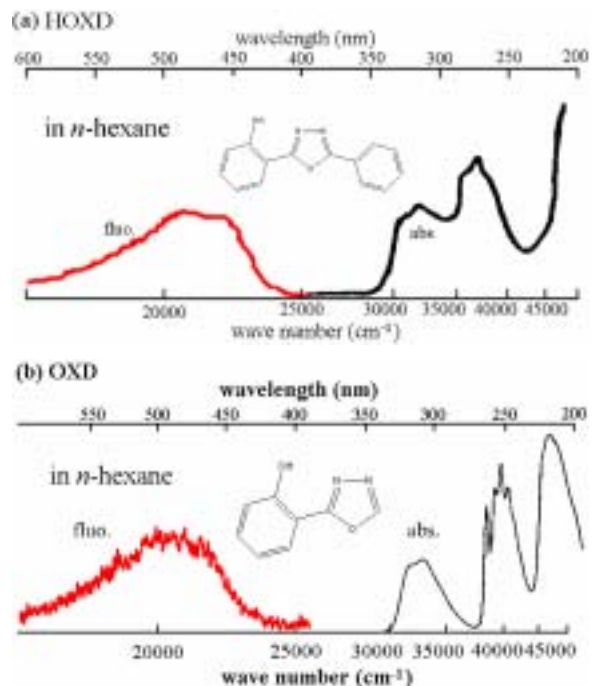


Fig.1 溶液の吸収・蛍光スペクトル

困難である。詳細なスペクトル情報を得るため、超音速分子流における蛍光励起、分散蛍光スペクトルの測定を行った。

Fig.2 に HOXD の超音速分子流における極低温孤立状態の蛍光励起スペクトルを示す。このスペクトルは極低温にもかかわらず、非常にブロードに観測された。これは、速い緩和により振電準位の幅が広がり、それが低振動準位と重なったためと考えられる。また、OH 基を有する分子のため水錯体を形成し、その振動が多く重なったためということも考えられる。

このブロードな吸収帯の発光を調べるため、吸収極大 ( $31620\text{ cm}^{-1}$ ) を励起光とした SVL 分散蛍光スペクトルを測定した(Fig.3)。このスペクトルは通常蛍光と大きく red-shift した蛍光が 2 箇所観測され、このスペクトルも蛍光励起スペクトルと同様に非常にブロードであった。この red-shift した発光の極大位置は溶液のものとはほぼ一致していた。

Liang らは大きく red-shift した発光がりん光発光と報告しているが、ESIPT によって生成された keto 型からの蛍光の可能性もあるので、発光の寿命の測定を行った(Fig.4)。その結果、寿命は  $10\text{ ns}$  程度と短かったのでこの発光はりん光ではなく蛍光であると考えられる。すなわち、HOXD で観測された大きく red-shift した発光は、OXD と同様に励起状態分子内プロトン移動によって生成した keto 型からの蛍光であると考えられる。

また、極低温孤立状態ではこの発光の他に  $26000\text{ cm}^{-1}$  付近の蛍光も観測されている。これは keto 型の蛍光と比べストークスシフトが小さいので enol 型からの蛍光と帰属される。しかし、この蛍光は溶液系の蛍光スペクトルには現れていない。この結果より極低温孤立状態では HOXD の ESIPT が抑制されていると考えられる。

【参考文献】

- 1) Liang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4 (2002)
- 2) 片山ら *分子科学討論会*, 2P099, (2007)

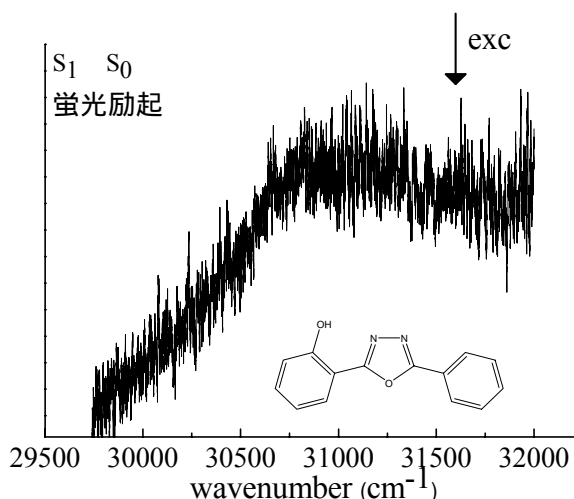


Fig.2 極低温における蛍光励起スペクトル

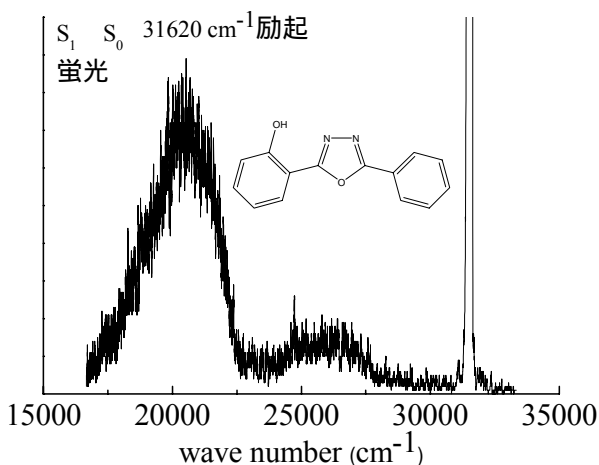


Fig.3 極低温における分散蛍光スペクトル

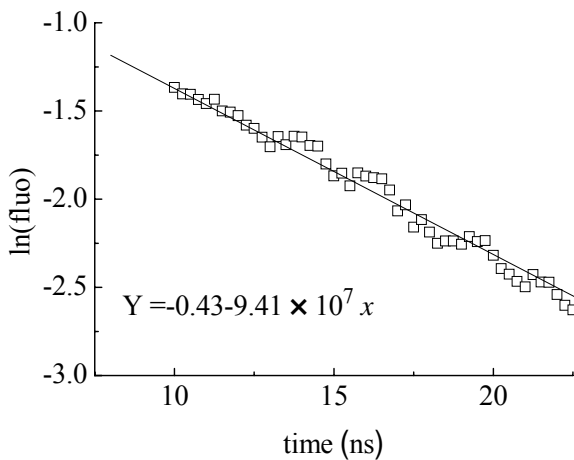


Fig.4 HOXD の蛍光寿命