

新規EL発光層に期待される1-アザインドリジンと2-アザインドリジンの 極低温孤立状態における電子スペクトル

(日大院工¹, 日大工²) ○大山 浩伸¹, 沼田 靖², 奥山 克彦²

【序論】アザインドリジン類は非天然型の窒素を含んだ複素環化合物の1種である。この分子は高蛍光性であり、置換基の種類により発光波長を変化させることが可能といったことから有機発光層への応用が期待されている。しかし、数年前までこの種の分子合成には塩化ホスホリルを用いていたため、製造が困難なことやコストがかかるといったことから多くの研究がなされることはなかった。しかし近年2-アザインドリジンとその誘導体を合成する新たな方法が開発され、再び注目されるようになった。

上述の通りアザインドリジンの分光および光物性の研究は多くない。1-アザインドリジンでは1975年のFischerらによる気相の吸収スペクトル²⁾と1989年のHassanらの回転輪郭³⁾から吸収スペクトルの帰属を行っている報告があるだけで2-アザインドリジンでは気相スペクトルの報告はない。また、発光材料として基本的な値である蛍光量子収率も1972年のLernerらによる研究があるだけである⁴⁾。我々はまず蛍光量子収率を検討するため種々の溶媒における1-アザインドリジンと2-アザインドリジンの蛍光量子収率を求めた⁵⁾。その結果、1-アザインドリジンの方が2-アザインドリジンに比べ高く、またプロトン性溶媒中では無極性溶媒中より大きくなることを見出した。

そこで本研究では窒素の位置の違いによる発光特性の違いをより詳細に調べるために1-アザインドリジンと2-アザインドリジンの極低温孤立状態における電子スペクトルを測定した。

【実験】超音速分子流レーザー分光装置を用いて、極低温孤立状態での1-アザインドリジンと2-アザインドリジンの $S_1 \leftarrow S_0$ 蛍光励起スペクトルを測定した。また、SVL分散蛍光スペクトルをNikon P250分光器を用いて測定を行った。

【結果と考察】Fig. 2に(a)1-アザインドリジンと(b)2-アザインドリジンの $S_1 \leftarrow S_0$ 蛍光励起スペクトルを示す。このスペクトルは振動構造を比較するために0-0バンドからの振動過剰エネルギーに対する蛍光強度を表しており、0-0バンドからの波数差を図中に示している。最も低エネルギー側に現れているバンドを各分子の0-0バンドと帰属した。その値は1-アザインドリジンでは 30028 cm^{-1} 、2-アザインドリジンでは 26431 cm^{-1} となり、1-アザインドリジンの方が2-アザインドリジンより

3597 cm^{-1} 高エネルギー側にシフトしていることがわかった。両分子のスペクトルを比較すると、その振動構造は非常によく似ている。しかし、 $0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ 、 $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ に1-アザインドリジンにしか現れていないバンドが観測された。これらのバンドの振動帰属を行うために各振動準位を励起したSVL分散蛍光スペクトルを測定した。

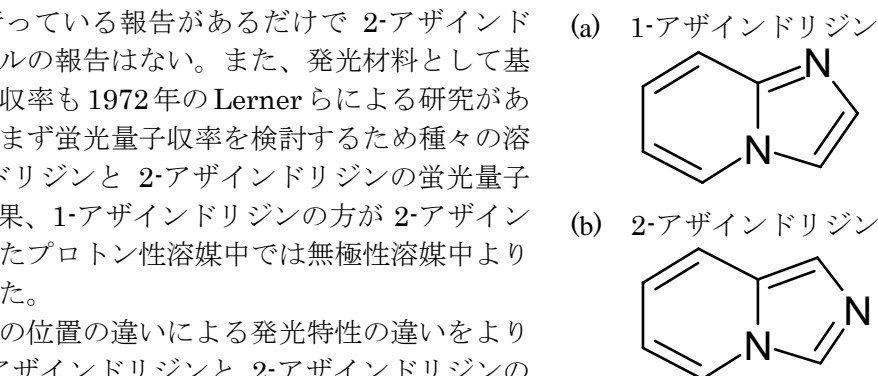


Fig. 1 分子構造

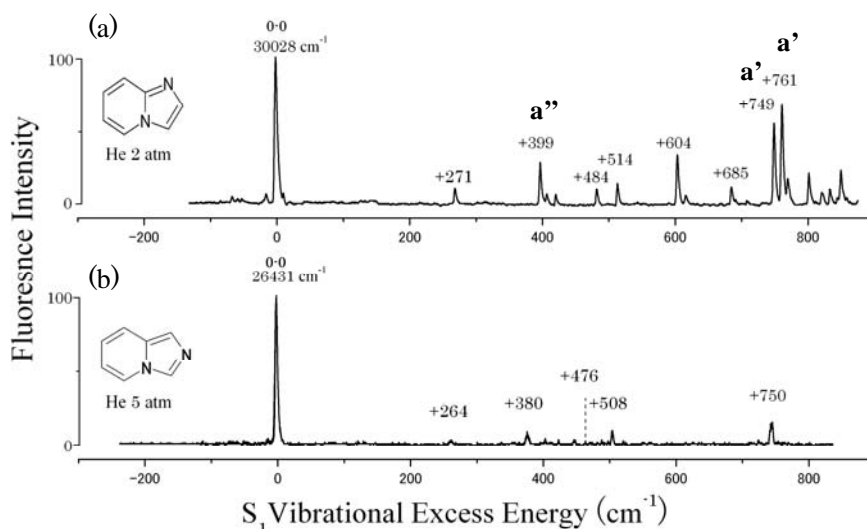


Fig. 2 超音速分子流中のの蛍光励起スペクトル

Fig. 3に1-アザインドリジンの (a) 0-0 バンド、(b) $0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ 、(c) $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ を励起した SVL 分散蛍光スペクトルを示す。0-0 バンド励起の分散蛍光スペクトルには全対称振動のみ現れていた。

$0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ および $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ 励起の分散蛍光スペクトルは、励起光からそれぞれ 594 cm^{-1} 、 760 cm^{-1} の振動準位から 0-0 バンドのスペクトルパターンが現れていた。この結果から S_1 状態で $0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ と $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ の振動は基底電子状態で 594 cm^{-1} および 760 cm^{-1} の振動であることがわかった。量子化学計算 (B3LYP/6-311G(d,p)) によるこれらの振動のベクトル図を Fig. 4 に示す。いずれの振動も面内振動であり全対称振動であることが分かった。また $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ 励起の分散蛍光スペクトルは 760 cm^{-1} の長いプログレッションが観測されており、電子励起によりこの振動方向に分子変形していることを示唆している。

2-アザインドリジンでは現れていないこれらの振動が 1-アザインドリジンで現れているのは S_2 状態の影響による振電相互作用のためと考えている。 S_1 と S_2 状態のエネルギー差は 1-アザインドリジンで 6000 cm^{-1} 、2-アザインドリジンで 9000 cm^{-1} となっており、1-アザインドリジンの方が S_1 - S_2 のエネルギー差が小さくなっているからである。より詳細な議論を行うために 2-アザインドリジンの振動帰属を行っているところである。

【参考文献】

- 1) F. Shibahara, *et al.*, *Organic Letters*, **8**, 5621, (2006).
- 2) G. Fischer and R. Naaman, *J. Mol. Spec.*, **57**, 284, (1975).
- 3) K. H. Hassan and J. M. Hollas, *J. Mol. Spec.*, **138**, 398, (1989).
- 4) D. A. Lerner and E. M. Eveth, *Chem. Phys. Letters*, **15**, 2, (1972).
- 5) 大山, 沼田, 奥山, 光化学討論会 (2010).

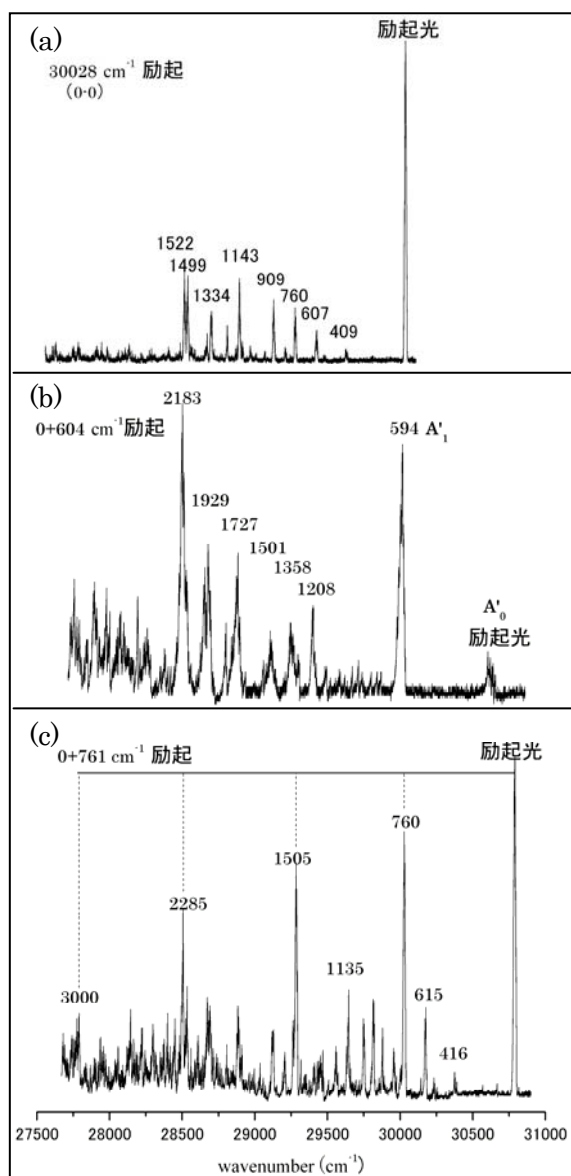


Fig. 3 1-アザインドリジンの (a) 0-0 バンド、(b) $0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ 、(c) $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ 励起の分散蛍光スペクトル

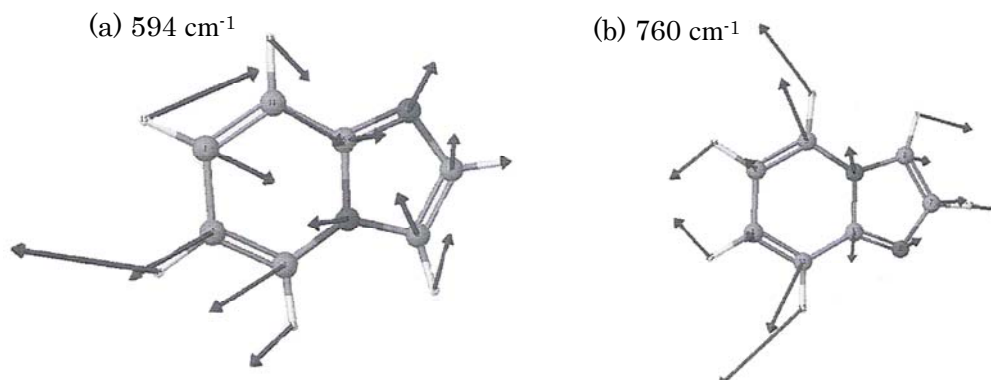


Fig. 4 (a) 594 cm^{-1} と (b) 760 cm^{-1} の振動のベクトル図