

新規 EL 発光層に期待されるアザインドリジン類の溶媒効果による蛍光量子収率変化

(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む 10 π 系の複素環化合物のひとつである。これらの分子は蛍光性が高く、置換基の種類により発光波長を制御できるため、有機 EL 発光層への応用が期待されている。近年 2-アザインドリジンの新しい合成法が開発され容易に誘導体を合成できるようになり、注目されるようになった¹⁾。しかし、アザインドリジン類の分光および光物性の研究は多くない。

これまでに我々は 1-アザインドリジンと 2-アザインドリジンについて蛍光量子収率を検討するため種々の溶媒における蛍光量子収率を求め²⁾、さらに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極低温孤立状態における電子スペクトルの測定を行ってきた³⁾。

そこで本研究では、窒素原子の位置と数によって蛍光量子収率がどのように変化するかを調べることを目的とし、溶媒の種類および pH 変化について測定を行った。そのために、インドリジン(a)と 1-アザインドリジン(b)、2-アザインドリジン(c)、1,5-ジアザインドリジン(d)を対象分子としての蛍光量子収率を種々の溶媒を用いて測定し比較検討した。

【実験】蛍光量子収率は標準物質との相対法を用いて求めた。標準物質として硫酸キニーネ 0.5 M 硫酸溶液 ($\Phi=0.55$) とアントラセンエタノール溶液 ($\Phi=0.28$) を用いた。溶媒は無極性溶媒の *n*-Hexane、プロトン性溶媒の Methanol、Ethanol、水、非プロトン性溶媒の Acetonitrile、芳香族性溶媒の Benzene、Pyridine を用いた。また、pH 依存性を調べるためにホウ酸緩衝溶液、中性リン酸緩衝溶液、酢酸緩衝溶液を用いた。装置には吸収スペクトルは Shimadzu UV-2450、蛍光スペクトルは JASCO FP-6500 で測定した。

【結果】まず、図 1 の a から d に各分子の *n*-Hexane 中における吸収と蛍光スペクトルを示す。S₁ 状態の振動構造を比較するとそれぞれの分子ともよく似ていることがわかる。また、吸収帯の位置はインドリジンと 2-アザインドリジンではほぼ同じ位置に現れたが、1-アザインドリジンおよび 1,5-ジアザインドリジンでは高エネルギー側に観測された。インドリジンと 2-アザインドリジンで吸収の位置の変化があまりないのは S₁ 状態が分子短軸方向に遷移モーメントを持つため、2 位にある窒素はそれほど影響を与えないためと考えた。また、吸収強度では 1,5-ジアザインドリジンの S₂ 状態で大きな

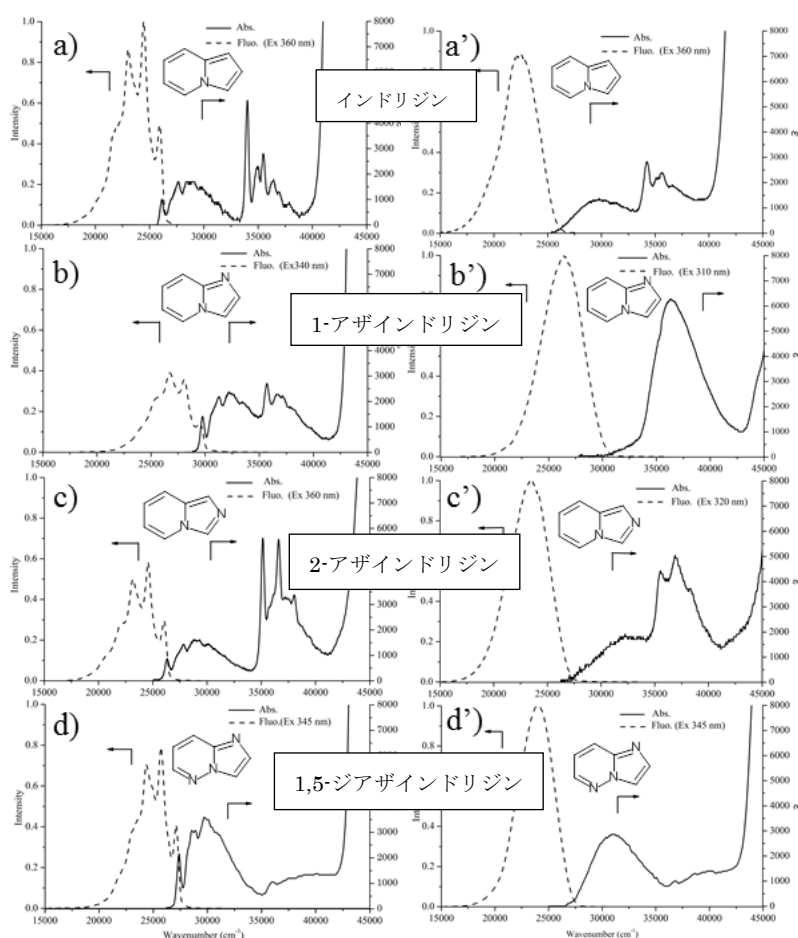


図 1 各分子の *n*-Hexane (左) と水 (右) 中の吸収と蛍光スペクトル

低下が観測された。

図 1 の a' から d' に水溶媒における吸収と蛍光スペクトルを示す。1,5-ジアザインドリジン以外の分子では S_1 状態が高エネルギー側にシフトしている。特に 1-アザインドリジンでは S_1 状態が S_2 状態と重なるほどシフトしている。

蛍光スペクトルはどの溶媒でも吸収スペクトルと鏡像を示し、励起状態でエキシマー形成や特異な光化学反応などは起こっていないと考えられる。

これら吸収スペクトルの吸光度と蛍光スペクトルの面積強度をもとに蛍光量子収率を計算した。その結果を表 1 に示す。まず、溶媒の違いに着目する。アザインドリジン類は無極性溶媒より極性溶媒のほうが蛍光量子収率が大きい。特にプロトン性溶媒では蛍光量子収率の値が大きくなっている。また、芳香族性溶媒を用いた場合でも無極性溶媒と比べ、蛍光量子収率の増加がみられた。一方、インドリジンでは芳香族性溶媒にした場合蛍光量子収率が增大したが、それ以外の溶媒による蛍光量子収率の違いは見られなかった。

ふたつの電子状態が近づくと振動子強度の大きな電子状態の影響を強く受ける。本実験では 1-アザインドリジンと 2-アザインドリジンにおいて、溶媒の違いにより S_1 状態と S_2 状態が近づいた場合、

蛍光量子収率の増加が観測された。その原因を考えるため S_1 状態と S_2 状態のエネルギー差 ($\Delta E(S_1-S_2)$) に対する蛍光量子収率をプロットしたものを図 2 に示す。2-アザインドリジンでは $\Delta E(S_1-S_2)$ が小さくなると蛍光量子収率が増加しているのが見てとれる。これはより許容遷移の S_2 状態が近くなり、その影響を受けるためではないかと考えられる。一方 1,5-ジアザインドリジンでは 1-アザインドリジンや 2-アザインドリジンとは逆に $\Delta E(S_1-S_2)$ が小さくなると蛍光量子収率が大きい。これは $S_2 \leftarrow S_0$ の吸収強度が小さく S_2 状態が蛍光を発しにくいいためと考えられる。

インドリジンは 1-アザインドリジンや 2-アザインドリジンほど蛍光量子収率の変化は大きくない。これは溶媒の配位する位置に原因があると考えた。水と 1-アザインドリジン錯体の安定構造を計算したところ五員環の窒素と水が水素結合を形成する構造をとっていた。しかし、インドリジンではこのような水素結合を作ることはできない。以上の結果から蛍光量子収率の変化の因子は S_1 状態と S_2 状態のエネルギーギャップと 4 位にある窒素以外の窒素の水素結合ではないかと考える。さらに芳香族性溶媒での変化から $\pi-\pi$ 相互作用もかかわってくると考えている。芳香族性溶媒に関する考察は学会当日に行う。

窒素と溶媒間の水素結合が蛍光量子収率に影響を与えているなら pH を変化させても蛍光量子収率の変化が期待される。そのために、pH による蛍光量子収率変化を求めた。この結果は、溶媒の違いによる結果とは異なっていた。この原因については目下検討中である。

【参考文献】

- 1) F. Shibahara, et al., *Organic Letters*, **8**, 5621, (2006).
- 2) 大山, 沼田, 奥山, 光化学討論会 (2010). 3P050
- 3) 大山, 沼田, 奥山, 分子科学討論会 (2010). 2P008

表 1 アザインドリジン類の蛍光量子収率

Solvent	インドリジン	1-アザインドリジン	2-アザインドリジン	1,5-ジアザインドリジン
<i>n</i> -Hexane	0.19	0.40	0.19	0.57
Acetonitrile	0.22	0.57	0.29	0.51
MeOH	0.23	0.62	0.36	0.71
EtOH	0.27	0.71	0.46	0.73
H ₂ O	0.19	0.83	0.51	0.85
Benzene	0.39	0.75	0.42	0.55
Pyridine	0.49	0.84	0.48	0.59

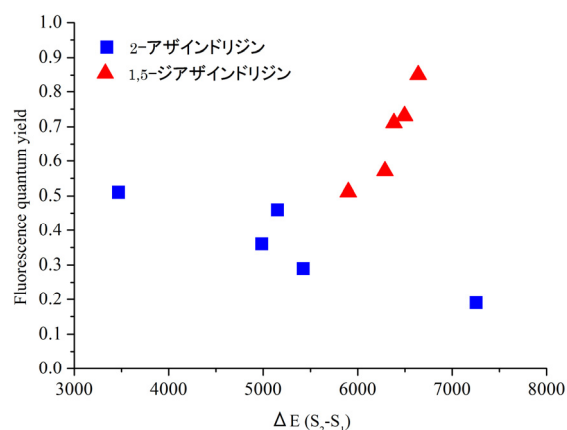


図 2 2-アザインドリジン (■) と 1,5-ジアザインドリジン (▲) の $\Delta E(S_1-S_2)$ に対する蛍光量子収率変化