

有機化合物の結晶中における発光特性を解き明かす 新規発光種「励起マルチマー」を発見 ～有機 EL などの発光デバイスに向けた新材料開発に貢献～

大阪府立大学大学院工学研究科の酒井敦史（博士後期課程 3 年）、太田英輔助教、松井康哲助教、水野一彦名誉教授、池田 浩教授らの研究グループは、有機ホウ素錯体の結晶中における分子の積み重なり方と発光現象との相関を解明し、新規発光種「励起（れいき）マルチマー」を発見しました。この成果は、未解明な点が多かった有機化合物の固体中での発光現象を、自在に制御する新手法の確立につながることを期待されます。

研究成果のポイント

1. 構造が互いに類似した有機化合物は、溶液中でよく似た発光を示すが、結晶中では大きく異なる発光を示すことが多く、発光特性の予測や制御はこれまで困難とされていた。
2. 有機ホウ素錯体の結晶中での分子の積み重なり方と発光特性との相関を解明した。
3. 結晶中で無限に積み重なった分子から生じる新規発光種「励起マルチマー」を発見した。
4. 本研究は、有機 EL などの発光デバイスのための、新規な発光材料の開発につながると期待される。

1. 研究概要

通常、有機化合物の発光性については、希薄な溶液中で、単一分子の性質として研究されてきました。一方、有機 EL に代表されるディスプレイや照明のためのデバイスは、発光性の有機化合物を固体で利用しています。そのため、有機化合物の固体中での発光現象は、近年特に注目を集め、盛んに研究が行われています。しかし、しばしば有機化合物は、固体になると溶液中とはまったく異なる発光特性（発光波長（発光色）、発光寿命、発光量子収率（※1）などの性質）を示します。固体中では多数の分子が規則的に積み重なっていますが、発光特性はその積み重なり方に大きく影響されるため、予測したり制御したりすることは困難でした。

そこで研究グループは、形状が少しずつ異なる置換基（※2）を導入した有機ホウ素錯体を多数合成し、置換基の形状と固体中における分子の積み重なり方の間の法則性を明らかにしました。さらにその法則性から、積み重なり方のわずかな違いによって、結晶の発光特性、特に発光色や発光寿命を制御できることを見出し、無限に積み重なった分子から生じる「励起マルチマー（励起多量体）」という新しい発光種を発見しました。この成果は、これまで困難だった、有機化合物の固体中での発光特性の予測・制御を可能にし、有機 EL などのデバイスに向けた発光材料の新開発に重要な指針を与えるものと期待されます。

研究論文名: **Novel Fluorescence Domain “Excited Multimer” Formed upon Photoexcitation of Continuously-stacked Diaroylmethanato-boron Difluoride Molecules with Fused π -Orbital in Crystals**

(結晶中で連続的に積層し、融合した π 軌道をもつジアロイルメタナートボロンジフロリド分子の光励起で形成される新規発光種「励起マルチマー」)

著者: 酒井敦史¹, 太田英輔^{1,2}, 吉本裕一¹, 田中未來¹, 松井康哲^{1,2}, 水野一彦^{1,2}, 池田 浩^{1,2*}

¹大阪府立大学大学院工学研究科

²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

*責任著者

公表雑誌: **Chemistry – A European Journal**

<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201503132>

2. 研究手法

研究グループは、さまざまな形状のアルキル基 (※3) をもつ有機ホウ素錯体 **1a-c** (図 1) を合成し、それらすべてについて①単結晶 X 線構造解析 (※4)、②溶液中と結晶状態における発光特性 (発光波長 (発光色)、発光寿命、発光量子収率) の解析、③理論計算による電子構造のシミュレーションを行いました。

3. 研究成果

溶液に紫外線を照射すると、**1a-c** はすべてナノ秒 (ns) のオーダーの発光寿命を有する青色の蛍光を発することがわかりました (図 1)。また、**1a-c** の発光量子収率は、いずれも 0.8 以上でした。これらの結果は、**1a-c** が、単一の分子としては互いによく似た発光特性をもっていることを示しています。しかし、**1a-c** の結晶に紫外線を照射したときに観測される発光色や発光寿命は互いに異なっており、**1a** の結晶は青色・短寿命 (~2 ns) の蛍光を、**1b** の結晶は緑色・短寿命 (~3 ns) の蛍光を、**1c** の結晶は青色・長寿命 (~7 ns) の蛍光を発しました。また、これらの結晶の発光量子収率は、**1a** で 0.71、**1b** で 0.41、**1c** で 0.46 と、結晶としては非常に高いこともわかりました。

溶液中では単一の分子としてよく似た発光特性をもつ **1a-c** が、結晶中ではなぜ異なる発光特性を示すのでしょうか? 研究グループは、この謎を解明するために X 線結晶構造解析を行い、結晶中で分子がどのように積み重なっているかを調べました。その結果、**1a** の結晶中では、*n*-ブチル基 (図 2 緑色) が隣接分子のベンゼン環 (B 環、図 2 橙色) の上に乗るようにして、分子が積み重なっていることがわかりました。通常、 π 共役系分子 (※5) は、面と面で向かい合ったときに π 軌道相互作用 (※6) がはたらい安定化するため、**1a-c** の分子は、B 環やジヒドロジオキサボリニン環 (D 環、青色) が向かい合うように積み重なる傾向があります。しかし、実際の結晶中では、**1a** の分子は長い *n*-ブチル基がぶつからないように離れて配置され、B 環や D 環が向かい合うことなく積み重なります。一方、**1b** の結晶中の分子も、メチル基が隣接分子の B 環の上に乗るように積み重なっていますが、B 環同士が面と面に向かい合っています。これは、**1b** のメチル基が **1a** の *n*-ブチル基よりも短い分、分子がスライドし、 π 軌道相互作用がはたらくためです。これに対して **1c** の結晶中の分子は、B 環と隣接分子の D 環が面と面に向かい合うように積み重なっています。**1c**

の *t*-ブチル基はかさ高いため、**1a** や **1b** のようにアルキル基が隣接分子の上に乗る形になると、立体反発が生じて不安定になってしまいます。そのため、隣り合う2分子の *t*-ブチル基が、互いの分子の上に乗らないよう、**B** 環や **D** 環が面と面に向かい合って π 軌道相互作用を発現するものと考えられます。

次に研究グループは、**1a-c** の結晶中に無限に積み重なる分子のモデルとして、隣接する3分子に注目し、理論的な考察を行いました。具体的にはそれらの最低空軌道 (LUMO) (※7) を最新の理論化学計算により見積もり、発光特性の由来を調べました。その結果、**B** 環や **D** 環が向かい合っていない **1a** の LUMO では、隣接分子間での π 軌道相互作用がほとんどはたらいおらず (図 3)、単一分子としての発光特性が発現することが明らかとなりました。そのため、**1a** の結晶を紫外線照射すると、溶液中の場合と同様に励起モノマー (励起単量体) (※8) からの青色・短寿命の発光が観測されます (図 4)。

では、分子同士が面と面に向かい合って積み重なっている **1b** と **1c** の紫外線照射によって生じる発光種は何でしょうか? この様な場合、従来は溶液中の発光からの類推により、2分子からなるエキシマー (励起二量体) (※9) が発光種と考えられてきました。しかし、**1b** と **1c** の結晶が示す発光の波長と寿命は、エキシマーのものとは明らかに異なっていました。

研究グループは、**1b** および **1c** の結晶中の真の発光種として、より多数の分子からなり、前例のない発光種「励起マルチマー (励起多量体)」を発見しました。結晶中での構造をもつ3分子の **1b** と **1c** の LUMO では、向かい合った分子をつなぐように π 軌道が融合して相互作用していることがわかります (図 3)。この π 軌道相互作用は、積み重なった分子の数を増やしても同様にはたらくことが確かめられました。**1b** と **1c** に紫外線を照射すると、最高被占有軌道 (HOMO) (※7) から、 π 軌道が融合してできた LUMO に電子が励起され、多数の分子からなる「励起マルチマー」が発生します。最終的に研究グループは、**1b** のように **B** 環同士が面と面に向かい合って生じた「励起マルチマー」は緑色・短寿命の発光を、**1c** のように **B** 環と **D** 環が向かい合って生じた「励起マルチマー」は青色・長寿命の発光を示す (図 4) という法則性を確立しました。

結晶中における有機分子の積み重なり方と発光特性の相関を解明し、さらに新規発光種「励起マルチマー」を発見した本研究成果は、これまで困難であった有機分子の固体中での発光特性の予測・制御を可能にし、有機 EL などのデバイスに向けた発光材料を設計するための有用な指針になると期待されます。この成果に関する論文は、上位 10%以内の高い評価を受け、「極めて重要な論文」としてドイツの Wiley-VCH 社の総合化学雑誌 *Chemistry – A European Journal* に 11 月 9 日付(現地時間)でオンライン上に掲載されました。

4. 参考図

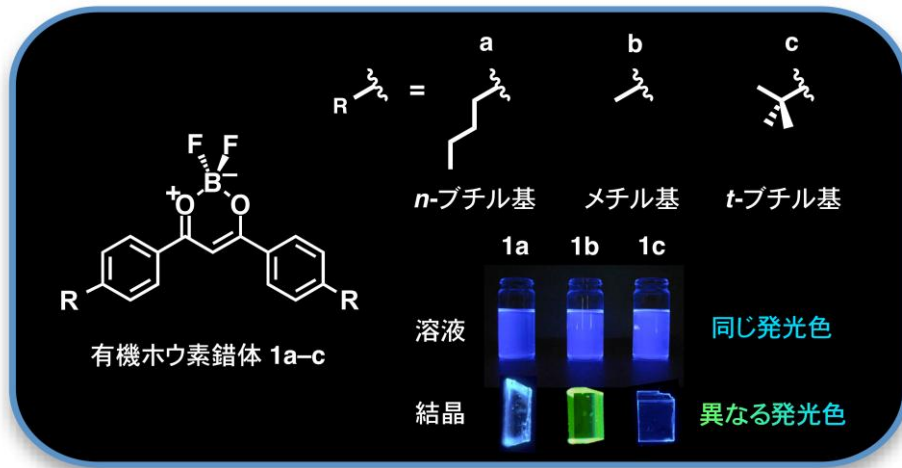


図1. 有機ホウ素錯体 1a-c の構造、およびその溶液と結晶の発光の様子。

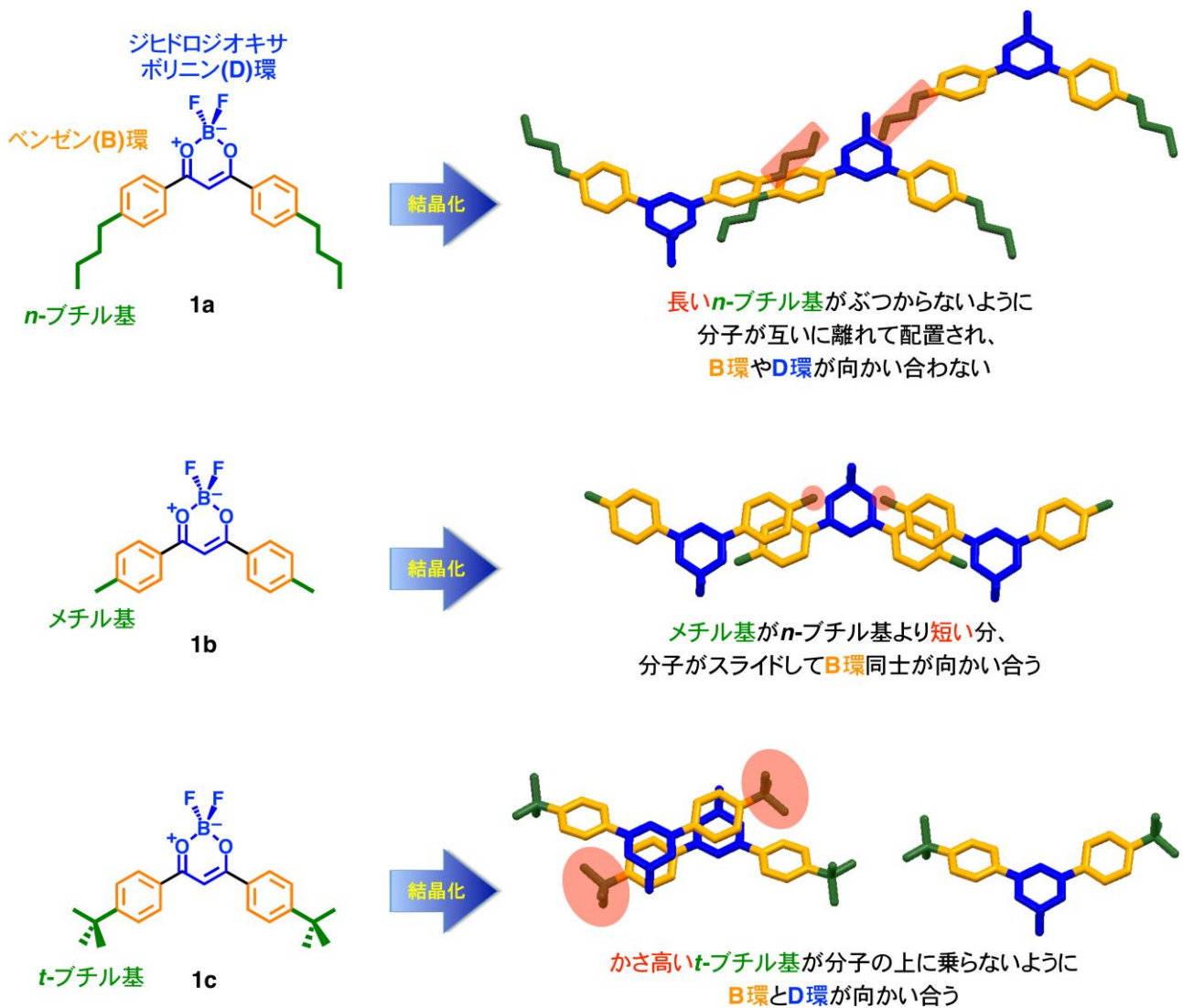


図2. 1a-c の結晶中における分子の積み重なり方の違い。

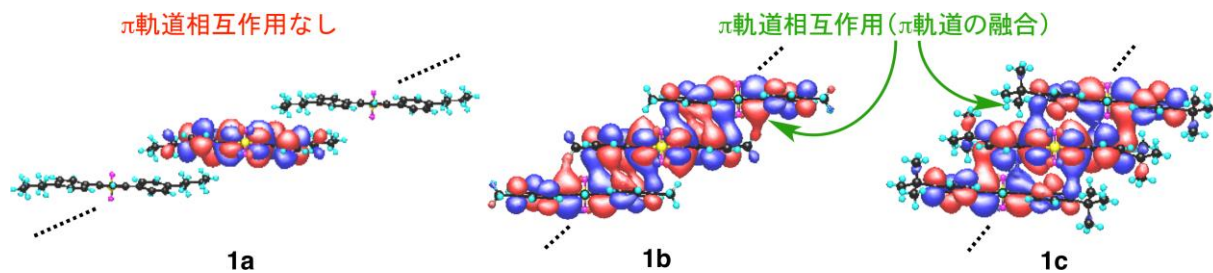


図3. 理論化学計算でシミュレーションした、**1a-c**の結晶中で隣接する3分子のLUMOの様子。**1a**の隣接分子間にはπ軌道相互作用はほとんどないが、**1b**と**1c**の隣接分子間にはπ軌道相互作用がはたらいており、LUMOではπ軌道が融合している。この状態の結晶に紫外線を照射すると、HOMOにあった電子がLUMOに励起され、励起マルチマーとなる。

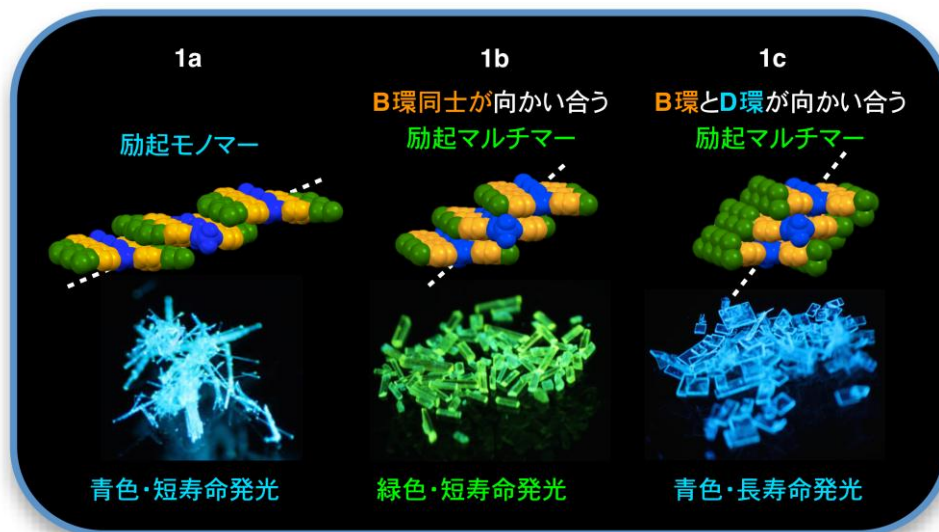


図4. **1a-c**の結晶中での発光種と発光の様子。

5. 研究助成資金

本研究は、文部科学省科学研究費・新学術領域研究（研究領域提案型）「高次π空間の創発と機能開発」（研究課題番号：21108520、23108718）および同「感応性化学種が拓く新物質科学」（24109009）、基盤研究（B）（20044027、23350023）、基盤研究（C）（23550058）、挑戦的萌芽研究（21655016、24655037、26620034）、若手研究（B）（24750044）、日本学術振興会特別研究員奨励費（25・10489、26・11802）の助成を受けて行われました。

6. 用語の解説

解説 1：発光量子収率

発光種が失活する際に、実際にどれだけ発光するか効率を示す尺度。すべてが発光する場合は1、まったく発光しない場合は0となる。

解説 2：置換基

特定の構造をもち、有機化合物の主骨格に結合する原子団。

解説 3：アルキル基

アルカン（炭化水素）からなる置換基の総称。形状はさまざまであるがあるが（長鎖、短鎖、枝分かれ状）、電子的性質は似ている。本稿では *n*-ブチル基、メチル基、*t*-ブチル基の例を示している。

解説 4：単結晶 X 線構造解析

結晶に X 線を照射し、結晶を構成する分子の構造、およびその積み重なり方を解析する手法。

解説 5： π 共役系分子

単結合と二重結合を交互に繰り返す構造式をもつ化合物群の総称。ベンゼンに代表される芳香族化合物がその典型。

解説 6： π 軌道相互作用

平面形の π 共役系分子が面と面で二つ向かい合ったときに、 π 軌道が融合して分子間にはたらく、引力的な相互作用。

解説 7：最高被占有軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO)

分子がもつ電子の空間的分布を示す分子軌道のうち、電子が入っているものを被占有軌道とよび、さらにその中でもっともエネルギー準位の高いものを最高被占有軌道 (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital; HOMO) とよぶ。同様に、電子が入っていないものを空軌道とよび、さらにその中でもっともエネルギー準位の低いものを最低空軌道 (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital; LUMO) とよぶ。

解説 8：励起モノマー (励起単量体)

孤立して存在する 1 分子からなる発光種。

解説 9：エキシマー (励起二量体)

面と面で向かい合って並んだ同一の 2 分子からなる発光種。