

結晶相複合相互作用を利用した発光性有機結晶の創成

Creation of Luminescent Organic Crystal Utilizing Crystal-phase Composite Interactions

大阪府立大学大学院工学研究科 松井康哲・太田英輔・池田 浩

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

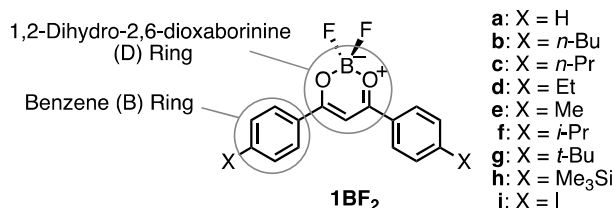
Yasunori MATSUI, Eisuke OHTA, Hiroshi IKEDA

Luminescence behavior of crystalline diaroilmethanoboron difluoride (**1BF₂**) were studied. Derivatives of **1b-gBF₂** with various alkyl substituents in size and geometry show remarkably different fluorescence in the crystalline state, as a result of different intermolecular interactions. The behavior is explained by intermolecular interaction taking place in multiple molecules, referred to as “excited multimer”. It is also revealed that isopropyl derivative (**1fBF₂**) and iodine-substituted derivative **1iBF₂** show white-light emission and intense room temperature phosphorescence, respectively. The luminescent characteristics of crystals of **1BF₂** are controlled by the crystal-phase composite interaction.

1. はじめに

発光性有機物の開発や特性解明の研究が、化学の表舞台に出るようになってすでに久しい。その要因の一つは、「発光」は何よりも見る者の純粋な感動を呼び、知的好奇心を呼び起こす格好の科学現象であるためである。加えて「発光」が有機発光ダイオードやバイオイメージングなど、社会実装、即ち、研究の出口が極めてわかりやすく、研究に対する社会的要請が高いことも挙げられよう。

高い発光性を示す有機物の基本骨格が既に数多く報告されているが、その一つにジアロイルメタナートボロンジフロリド錯体 (**1BF₂**, Fig. 1) がある。母体**1aBF₂**の合成と蛍光 (FL) 特性は、Morganらによって1924年には既に報告されたが¹⁾、当時はあまり注目されることは無かった。錯体**1BF₂**に対する近年の高い注目は、Karasev、Mirochnikらによる功績に起因し²⁾、それ以後は、溶液のみならず結晶や薄膜等の固体状態においても、蛍光特性に関する様々な研究が行われてきた³⁾。その要因としては、**1BF₂**が一般性と多様性を併せもつことが挙げられる。ここで一般性とは、合成が比較的容易で、関連体の誘導法が確立されていることである。また多様性とは、1,2-ジヒドロ-2,6-ジオキサボリン (D) 環の3,5位に2つのベンゼン (B) 環が(縮環ではなく)置換する特徴的な分子骨格であることに起因し、3つの発色団を結ぶσ結合が自由に回転できることや、結晶中での分子が様々な積層可能であることをさす。これらの特徴が、単純な骨格でありながら、我々を含む多くの化学者を魅了してきた。

Fig. 1 Chemical structure of **1BF₂**.

Jablonski図 (Fig. 2) から分かるように、溶液系で強い蛍光発光を実現するには「S₁→S₀遷移の輻射失活 (FL) の促進」の他に「S₁→T₁遷移 (項間交差 (ISC)) の抑制」そして「S₁→S₀遷移の無輻射失活 (ND) の抑制」が必要である。特に分子戦略としては剛直な炭化水素材料がしばしば用いられる。固体系においても基本的には溶液系と同じであるが、固体系に特有の分子戦略としては、

- 1) 再吸収の影響を減らすために、Stokesシフトを大きくする置換基、即ち、励起状態における分子・電子構造の大きな変化を誘起する置換基、構造を導入する
- 2) 分子間相互作用によるNDを抑制するために、分子に嵩高い置換基を導入する

などの方法が従来、用いられてきた。しかし、我々は最近、刺激応答等の様々な光化学的特性⁴⁾を結晶中で引き出すに至った。本稿では、我々の最近の成果として**1BF₂**の誘導体の結晶あるいは固体中の、「励起マルチマー」の発生^{5,6)}、エキシマー・マルチマーの制御による白色発光⁷⁾、ヨウ素導入による常温燐光⁸⁾、について簡単に紹介する⁹⁾。

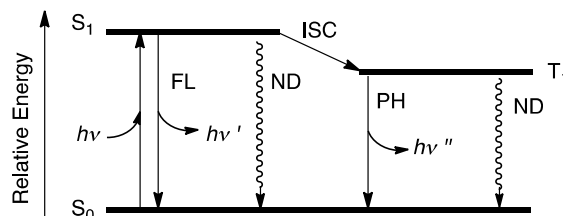


Fig. 2 Jablonski diagram for fluorescent (FL) and phosphorescent (PH) materials.

2. 「励起マルチマー」による結晶の発光制御

溶液中で**1BF₂**の発光色を制御するには、置換基の電子供与性を変化させるのが最も簡便な方法である。D環は電子不足であるので、電子供与基をB環に置換して電荷移動性

をもたせれば、蛍光極大波長 $\lambda_{\text{FL,max}}$ は容易に長波長側に現れる。例えば、母体**1aBF₂**の $\lambda_{\text{FL,max}}$ は398 nmであるが、メトキシ基を導入すると、440 nmに現れる²⁾。しかし、強い電荷移動性をもたせることは、固体状態の蛍光量子収率 Φ_{FL} を低下させるなどの問題もある。我々は、**1aBF₂**に嵩高さが異なる種々の置換基を導入することで結晶構造を制御し、さらに発光波長を制御できることを見出した。そして、結晶中で3分子以上の関与を想定せざるを得ないことから、新たな発光ドメインとして「励起マルチマー」を提案するに至った^{5,6)}。

実際に、電子供与性がほぼ同じで嵩高さが異なる種々のアルキル(あるいはシリル)置換基を導入した**1b-hBF₂**(Fig. 1)を合成した。ジクロロメタン中における $\lambda_{\text{FL,max}}$ は409~414 nmでほとんど同じとなり、蛍光寿命 τ_{FL} も1.3~1.5 nsで大きく変わらない。一方、それらの結晶の $\lambda_{\text{FL,max}}$ は450~520 nmと、分子構造に依存して互いに大きく異なる(Fig. 3)。我々は、蛍光スペクトル、蛍光寿命、X線結晶構造解析の結果から、**1b-hBF₂**の発光を大きく3つに分類した。

- 1) *n*-Bu基、*n*-Pr基をそれぞれ置換した**1b,cBF₂**は、結晶中において隣接分子と π 共役系の重なりを示さない(No Overlap)ため、顕著な分子間相互作用はない。実際に、1.8 ns程度の τ_{FL} は励起モノマーのそれ(1.5 ns)とほぼ同じであるので、これを励起モノマー発光に帰属した。
- 2) Et基、Me基、*i*-Pr基をそれぞれ置換した**1d,e,fBF₂**は、隣接分子とB環同士が重なっており(*B-on-B*型)、 $\lambda_{\text{FL,max}}$ は著しく長波長側に観測された。 τ_{FL} は溶液中の励起モノマーのそれとほぼ同じであることを踏まえ、*B-on-B*型積層による「励起マルチマー」に帰属した。
- 3) *t*-Bu基、Me₃Si基をそれぞれ置換した**1g,hBF₂**は、B環に隣接分子のD環が重なっており(*B-on-D*型)、 $\lambda_{\text{FL,max}}$ はそれほど長波長側に現れないが、 τ_{FL} が5.6~6.8 ns程度と顕著に長い。そこでこの発光を、*B-on-D*型積層による「励起マルチマー」に帰属した。

これらの「励起マルチマー」をエキシマーや会合体の励

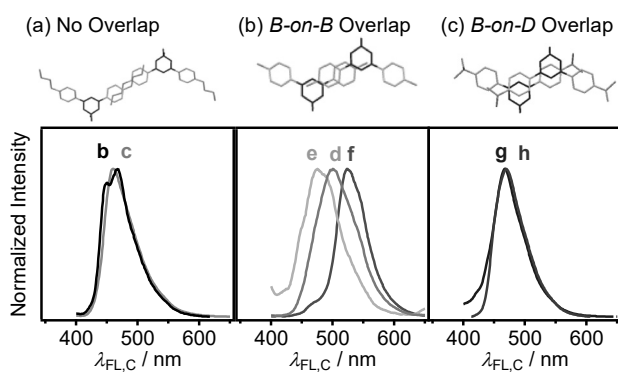


Fig. 3 Fluorescence spectra of crystals of (a) **1b,cBF₂**, (b) **1d,e,fBF₂**, and (c) **1g,hBF₂** with respective intermolecular overlap.

起状態とは異なるものとした理由は、

- 1) エキシマー発光の波長と顕著に異なること
- 2) J/H会合体に見られる特徴¹⁰⁾を必ずしも満たさないことの2点である。これらに関してさらなる知見を得るべく、我々は結晶構造から取り出した分子構造を用いて(時間依存)密度汎関数理論((TD-)DFT)計算を行い、HOMOとLUMOを評価した(Fig. 4)。*B-on-B*型となる**1eBF₂**と*B-on-D*型となる**1gBF₂**を例に挙げると、実際に強い分子間相互作用がはたらき、「軌道の融合」が起こることがわかった。長波長発光を示す**1eBF₂**では、LUMOの融合における安定化が顕著であるが、HOMOはそうでないことから、 $\lambda_{\text{FL,max}}$ がより長波長側に現れることが説明できる。波長が大きく変わらない**1gBF₂**については、HOMOとLUMOのいずれでも融合が起きて安定化が相殺されることで説明できる。以上の結果から、置換基の立体的因子により結晶構造が制御され、さらに結晶構造により電子的因子、即ち分子間相互作用が制御され、最終的に $\lambda_{\text{FL,max}}$ が大きく変化することが明らかになった(Fig. 5)。

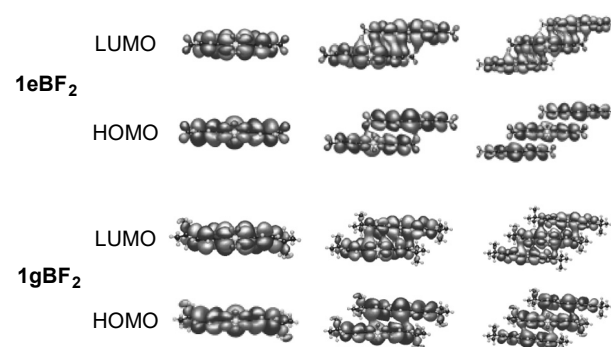


Fig. 4 Distributions of HOMO and LUMO for the monomer, dimer, and trimer for **1eBF₂** and **1gBF₂**.

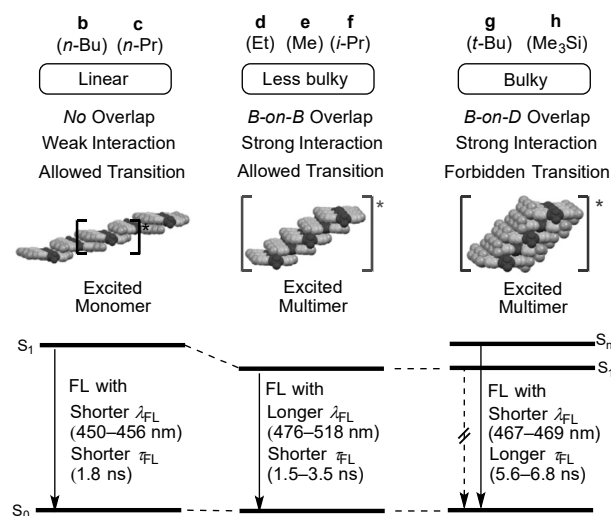


Fig. 5 Summary of characteristics of excited multimers of **1BF₂** depending on geometry of substituents.

3. エキシマー・励起マルチマーの制御による白色発光

白色発光¹¹⁾は、照明等への応用の観点から大きな注目を集めている。演色性の高い理想的な白色発光 (CIE色度座標において(x, y) = (0.33, 0.33)) 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 (青と黄など) を混合し、なおかつ可視光の全領域をカバーする必要がある。従来多くの白色発光系においては、複数の材料の混合によってそれが達成されているが、材料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ため、単一成分による白色発光が実現できれば有用である。

我々は、*i*-Pr基をもつ**1fBF₂**が励起モノマーでは青色発光、エキシマーでは黄色発光を示すことに着目し、濃度調整により溶液および固体中で白色発光を取り出すことに成功した⁷⁾。錯体**1fBF₂**の希薄 (~10⁻⁷ M) ジクロロメタン溶液はλ_{FL,max}を411 nmに有する (Fig. 6) が、濃度を10⁻² M程度まで高めると、558 nmにエキシマーに由来する新たな発光バンドが出現した。さらに高濃度の10⁻¹ Mでは、(x, y) = (0.34, 0.40)となり、理想に近い白色発光が観測された。

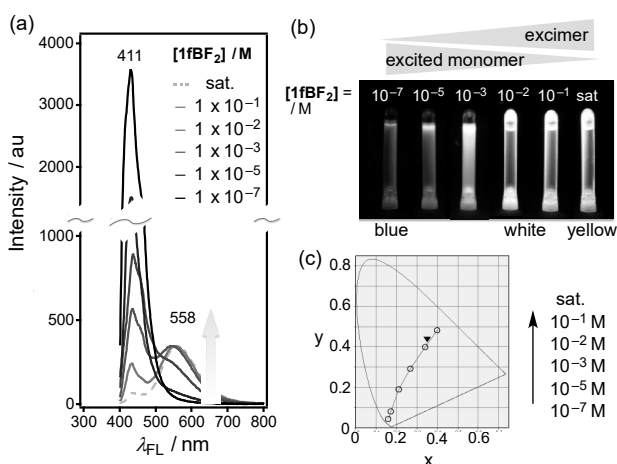


Fig. 6 (a) Fluorescence spectra of **1fBF₂** in CH₂Cl₂ at various concentration, (b) photographs upon excitation, and (c) the CIE coordinates.

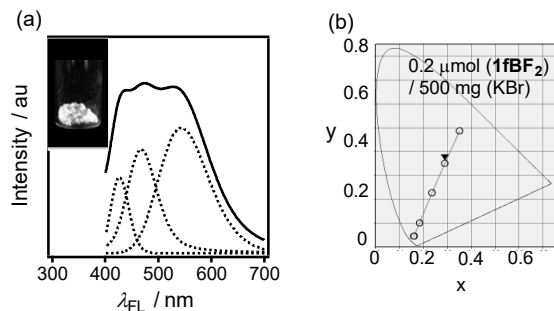


Fig. 7 (a) Fluorescence spectra of **1fBF₂** in KBr (0.2 μmol/500 mg) with photographs upon excitation, and (b) the CIE coordinates.

このような白色発光現象は、固体状態でも観測された。詳細は割愛するが、**1fBF₂**をKBrに分散させると、発光帯は非常にブロードとなり、白色に近い発光 ((x, y) = (0.29, 0.38)) が観測された (Fig. 7)。この結果は、エキシマーおよび励起マルチマーの発光帯を励起モノマーの発光帯の補色に近い領域に制御できたと解釈でき、一成分で固体白色発光を得るための実例・指針の一つとなった。

4. 常温燐光性結晶

常温燐光 (RTP) ^{12,13)}とは、文字通り常温で燐光 (PH) が観測される現象であり、有機ELの発光子や蓄光材料などへの応用が期待されている。Jablonski図 (Fig. 2) から分かるように、効率よいRTPを実現するには、「S₁→S₀遷移のFLおよびNDの抑制」「S₁→T₁遷移 (ISC) の促進」「T₁→S₀遷移のNDの抑制とPHの促進」と、制御すべき点が多く、これらを同時に達成することは容易ではない。しかし、重原子がもたらすスピン軌道相互作用 (SOC) を用いれば、本来はスピン禁制であるために遅いISCやPHを、容易に促進することができる。ISCの速度定数をk_{ISC}、S₁とT₁の波動関数をΨ_SとΨ_T、SOCの程度を示すハミルトニアンをH_{SOC}、S₁とT₁のエネルギー差をΔE_{ST}とそれぞれおくと、k_{ISC}は(1)式で表される。H_{SOC}は原子番号の4乗に比例するため、RTP

$$k_{ISC} \propto \langle \Psi_S | H_{SOC} | \Psi_T \rangle / \Delta E_{ST} \quad (1)$$

材料にはしばしば重金属や貴金属などの高周期元素が導入される。これがよく知られた「重原子効果」である。我々は、SOCをもたらし重原子としてヨウ素に着目した。ヨウ素は、日本が世界の生産量の30%を占める重要な国産資源である。光化学でも古くからヨウ素の重原子効果の研究があるが、**1BF₂**に应用できれば、メタルフリーの常温燐光性有機結晶が容易に創成できると考えた。

実際にヨード基 (I基) を導入した誘導体**1iBF₂**を合成し、その発光特性を評価した⁸⁾。まず、塩化*n*-ブチル中、365 nm光で**1iBF₂**を励起すると、常温・大気下で410 nmに蛍光を示した (Fig. 8a、細線)。母体**1aBF₂**は非情に強い蛍光 (Φ_{FL} ~ 0.9) を示すが、**1iBF₂**のΦ_{FL}は0.02と低く、I基の導入によ

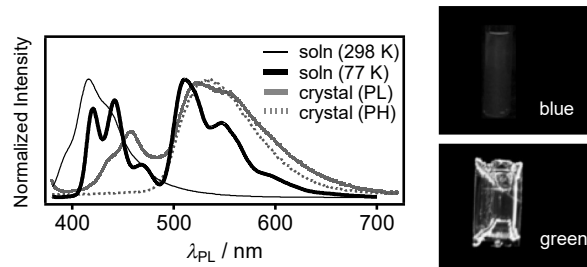


Fig. 8 (a) PL spectra of **1iBF₂** in degassed *n*-BuCl at room temperature (298 K, solid) and 77 K (bold), and in the crystalline state at room temperature under air (gray solid). Delayed PL spectrum (gray dotted) of **1iBF₂** in the crystalline state at room temperature. λ_{EX} = 365 nm, under air. (b) Photographs of degassed *n*-BuCl solution (top) and a crystal (bottom) of **1iBF₂** under 365-nm light.

るISCの促進とPHの促進が強く示唆された。実際、77 Kのマトリクス中で $\mathbf{1iBF}_2$ は、FLに加え510 nmにPHを示した(太線)。さらに、 $\mathbf{1iBF}_2$ の結晶を365 nm光で励起すると、空气中でさえも520 nmにRTPを示し(灰色線)、結晶構造に興味を持たれた。

X線解析で明らかになった $\mathbf{1iBF}_2$ の結晶構造 (Fig. 9) は *t*-Bu体 $\mathbf{1gBF}_2$ のそれに酷似した*B-on-D*型積層であり、1分子の $\mathbf{1iBF}_2$ (M_0)の周囲には分子 M_1 ~ M_7 が2つずつ、計14分子が配列していた。これらの分子間にはたらくエネルギーを算出して相互作用を評価すると、 π - π 相互作用 (M_0 - M_1)、 $H\cdots F$ 水素結合 (M_0 - M_2)、 $I\cdots F$ ハロゲン結合 (M_0 - M_5 , M_6)などが顕著であった。我々は、これらが複合的にはたらくことで堅固な結晶構造が構築され、これにより熱失活が抑制できるためにRTPが観測されたものと推定した。また、(TD-)DFT計算では、(1)式の下分子にある ΔE_{ST} が、 $\mathbf{1iBF}_2$ が励起モノマーでは0.17 eVであるが、*B-on-D*型積層をとる励起マルチマーでは0.08 eVと半減しており、 k_{ISC} が上昇して結晶中でのRTPが発現することを裏付けている。詳細は割愛するが、さらには*B-on-D*型積層により $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が禁制となったことも、RTPの重要な要因と考えられる (Fig. 5)。

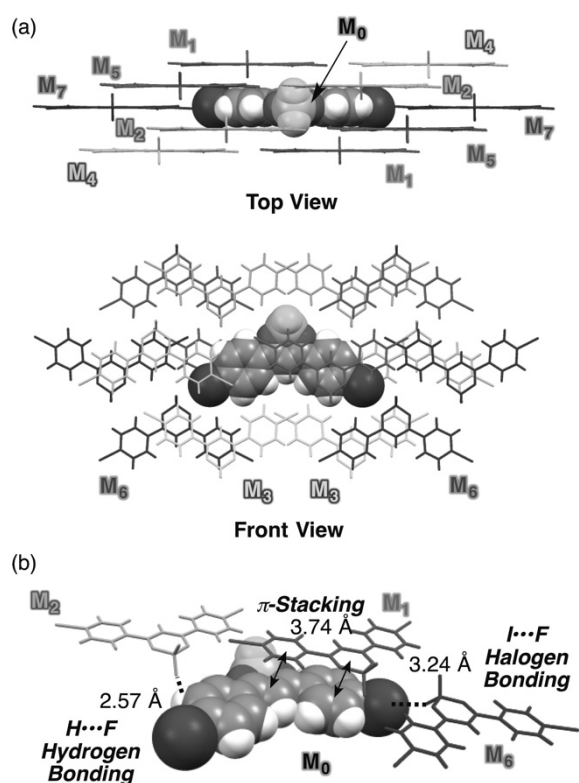


Fig. 9 (a) Crystal packing structure of $\mathbf{1iBF}_2$ in which molecules M_{1-7} are adjacent to M_0 . In top view, M_3 and M_6 molecules are hidden behind M_2 and M_5 molecules, respectively. In front view, only M_3 and M_6 are labeled for clarity. (b) The M_0/M_1 , M_0/M_2 , and M_0/M_6 pairs in the crystal packing structure that form π -stacking, $H\cdots F$ hydrogen bonding, and $I\cdots F$ halogen bonding, respectively.

5. おわりに

本稿では、我々の $\mathbf{1BF}_2$ の固体発光特性に関する研究を中心にトピックスを紹介した。一般に有機物の分子構造から結晶構造を推定することは容易ではないが、 $\mathbf{1BF}_2$ の誘導体に限ってはある程度の確率で可能であり、今ではさらに結晶の発光波長、発光量子収率、発光寿命も推定できる段階にきている。しばらくはこのような研究者の手によるデータ蓄積がなされるであろう。しかし、次の時代には膨大なデータと迅速な機械学習を基盤とする結晶工学が発展し、発光性結晶の創成にもより拍車がかかるものと想像される。この分野の益々の発展に期待したい。

謝辞

共同研究者、特に酒井敦史博士(大阪府立大学)、田中未未来博士(同)、吉本裕一修士(同)、産総研 都筑誠二 上級主任研究員に深く感謝する。また、本研究は文部科学省および日本学術振興会科学研究費補助金(JP18H01967)、ヨウ素学会ヨウ素科学研究助成などの助成により行われたものであり、深く感謝する。

参考文献

- 1) G. T. Morgan, R. B. Tunstall, *J. Chem. Soc., Trans.*, **125**, 1963 (1924).
- 2) (a) V. E. Karasev, O. A. Korotkikh, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **31**, 493 (1986). (b) A. G. Mirochnik, E. V. Gukhman, V. E. Karasev, P. A. Zhikhareva, *Russ. Chem. Bull.*, **49**, 1024 (2000).
- 3) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **107**, 4891 (2007).
- 4) T. Sagawa, F. Ito, A. Sakai, Y. Ogata, K. Tanaka, H. Ikeda, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **15**, 420 (2016).
- 5) M. Tanaka, E. Ohta, A. Sakai, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, H. Ikeda, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 4380 (2013).
- 6) A. Sakai, E. Ohta, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, Y. Matsui, K. Mizuno, H. Ikeda, *Chem. Eur. J.*, **21**, 18128 (2015).
- 7) A. Sakai, M. Tanaka, E. Ohta, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, H. Ikeda, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 4138 (2012).
- 8) A. Sakai, E. Ohta, Y. Matsui, S. Tsuzuki, H. Ikeda, *ChemPhysChem*, **17**, 4033 (2016).
- 9) 本稿は、筆者の既報の成果⁵⁻⁸⁾を中心に、最新のデータを加えて加筆したものである。
- 10) R. M. Hochstrasser, M. Kasha, *Photochem. Photobiol.*, **1964**, 3, 317 (1964).
- 11) B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **16**, 1585 (2004).
- 12) S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700116 (2017).
- 13) G. Zhang, J. Chen, S. J. Payne, S. E. Kooi, J. N. Demas, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8942 (2007).

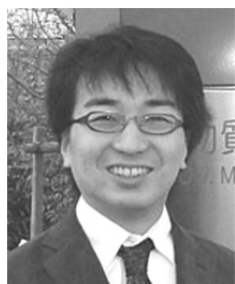


まついやすのり

大阪府立大学 大学院工学研究科・テニユアトラック助教

略歴： 2008年大阪府立大学工学部応用化学科卒業、2013年同工学研究科博士後期課程修了（博士（工学））、同年同博士研究員を経て、2015年より現職。

現在の研究分野/テーマ： 有機反応化学、有機光化学



おおたえいすけ

大阪府立大学 大学院工学研究科・助教

略歴： 2003年北海道大学理学部卒業、2008年同大学院博士課程後期課程修了（博士（理学））。2007年日本学術振興会特別研究員（DC2、PD）、2008年理化学研究所研究員を経て、2011年より現職。

現在の研究分野/テーマ： 構造有機化学、電子移動化学



いけだひろし

大阪府立大学 大学院工学研究科・教授

略歴： 1985年東北大学理学部卒業、1990年同大学院博士課程後期課程修了（理学博士）。1989年日本学術振興会特別研究員（DC、PD）、1990年東北大学教養部（その後、理学部、大学院理学研究科）助手、2006年大阪府立大学 大学院工学研究科助教授（その後、准教授）を経て、2011年より現職。2010年光化学協会賞受賞。現在は光化学協会常任理事。

現在の研究分野/テーマ： 有機光化学、有機電子移動化学、構造有機化学