

# 高色純度青色熱活性化遅延蛍光を示すヘテロ元素架橋型トリフェニルボランの開発

東北大学大学院 工学研究科

助教 北本 雄一

## 1. はじめに

有機 EL はバックライト不要な自発光に基づいており、低消費電力かつ形状の自由度の高さから、次世代ディスプレイとして様々な電子機器への搭載がひろがっている。素子の効率化には、電流励起下で生じる一重項励起子(全体の 25%)と三重項励起子(全体の 75%)の効率的な利用が鍵となる。近年、三重項励起状態( $T_n$ )から一重項励起状態( $S_n$ )への吸熱的な変換、すなわち逆項間交差(RISC)後に蛍光発光を生じる熱活性化遅延蛍光(TADF)が注目を集めている<sup>1,2</sup>。TADF 分子は、電流励起下で生じた励起子の 100%を理論上発光として取り出すことが可能である(Figure 1)。なかでも、トリフェニルボランのホウ素に対してオルト位どうしをフェニルイミノ基で架橋した、 $N,N$ -架橋型トリフェニルボラン類が、高色純度な(発光半値幅の狭い)TADF を示すことから<sup>3,4</sup>、高精細ディスプレイの発光材料として期待されている。一方で、合成法に関しては求電子的ボリル化以外の有効なアプローチはほとんど検討されていない<sup>5</sup>。また、工業製品への搭載には、狙いの発光色(特に深青色)・色純度の高さ・RISC の速度、などの複数の光学特性を両立可能なことが求められる。本研究では特に、RISC を損なうことなく深青色の高色純度 TADF を示す新規  $N,N$ -架橋型トリフェニルボラン類の設計と、求電子的ボリル化に依らない新たな合成法の確立について検討した<sup>6</sup>。

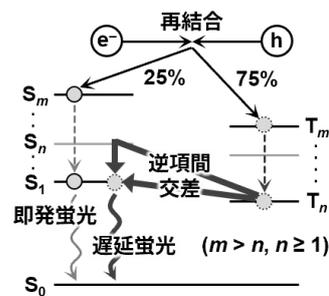


Fig. 1 電流励起下におけるTADFの概略図

## 2. 量子化学計算を併用した分子設計

RISC の速度定数 ( $k_{RISC}$ ) は、一般的には式 1 で表現されることが知られている。近年、 $k_{RISC}$  を向上させる戦略として、例えば含 BN 骨格の伸長による  $\Delta E(S_1-T_1)$  の縮小や<sup>4</sup>、硫黄原子やセレンなどの導入による重原子効果を利用したスピン-軌道相互作用の行列要素(SOCME)の向上などが検討されている(Chart 1)<sup>7,8</sup>。これらのアプローチは HOMO-LUMO ギャップの縮小、すなわち発光波長のレッドシフトも招きやすい。よって、RISC の向上などの光学特性とトレードオフにならず、かつシンプルなアプローチにより深青色発光を可能とする分子設計が望ましい。そこでわれわれは、既報の  $N,N$ -架橋型トリフェニルボラン類において、ほとんど未開拓な置換基位置に着目した。具体的には、化合物 1 が有するメキシ基の置換位置、すなわちホウ素原子のオルト位の位置である(Chart 1)。

$$k_{RISC} \propto \frac{\langle S_1 | \hat{H}_{SOC} | T_n \rangle}{\Delta E(S_1-T_n)} \quad (1)$$

$\left\{ \begin{array}{l} \langle S_1 | \hat{H}_{SOC} | T_n \rangle : \text{スピン-軌道相互作用の行列要素} \\ \Delta E(S_1-T_n) : S_1 \text{ と } T_n \text{ のエネルギー差} \end{array} \right.$

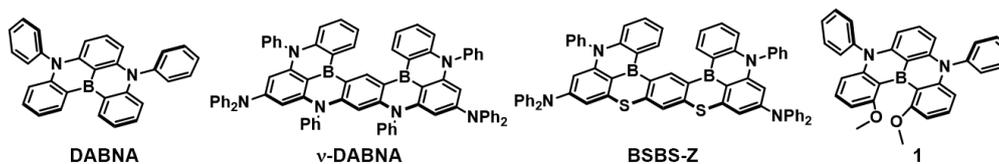


Chart 1 *N,N*-架橋型トリフェニルボランやその類縁体, 本研究で注目する化合物1の分子構造

高色純度 TADF を示す *N,N*-架橋型トリフェニルボランの代表例である **DABNA** を基準構造とし、種々置換基について検討した。Gaussian を用いた密度汎関数理論 (DFT) により、メトキシ基を導入した化合物 **1** において **DABNA** よりも大きな HOMO-LUMO ギャップを示しつつ、多重共鳴構造<sup>3</sup>は維持していることを見出した (Figure 2a)。BIOVIA TURBOMOLE を用いた Coupled Cluster 法である SCS-CC2 法により  $\Delta E(S_1-T_1)$  を算出したところ、メトキシ基導入による影響は非常に小さいことがわかった (Figure 2b)。また、 $S_1$  に近接する  $S_1-T_1$  間ならびに  $S_1-T_2$  間の SOCME は、**DABNA** よりも **1** のほうが大きな値を示すことが示唆された。以上の結果から、化合物 **1** は **DABNA** よりも深い青色の TADF を示すと判断した。

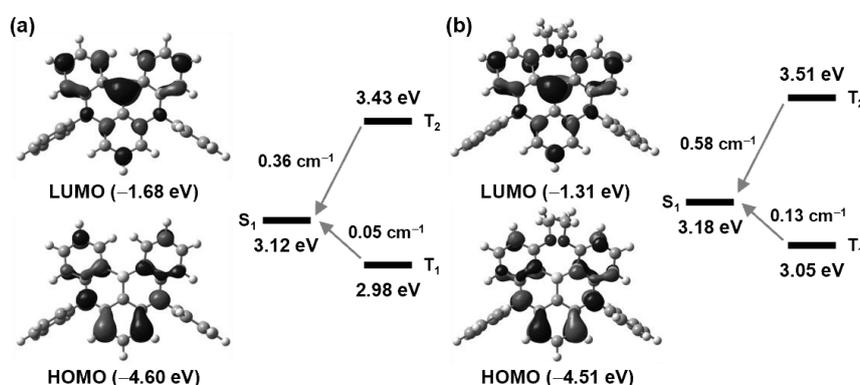
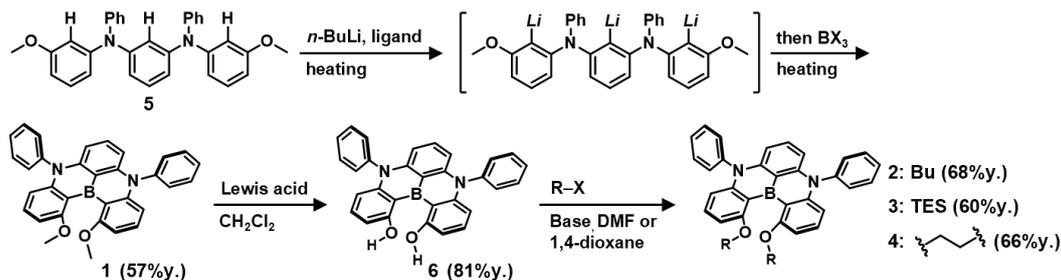


Fig. 2 **DABNA**(a)と**1**(b)のKohn-Sham軌道と励起状態のエネルギーダイアグラム

### 3. 三つの C-B 結合の一挙構築による *N,N*-架橋型トリフェニルボランの合成

化合物 **1** が有するメトキシ基は、リチオ化などのメタル化の配位性配向基であり、オルト位水素を直接メタル化可能なことが知られている。われわれは、フェニル基上水素のメタ位にエーテル酸素原子を二つ有するベンゼン三量体に対し、直接トリリチオ化と続くホウ素化によって *O,O*-架橋体が得られることを報告している<sup>9-11</sup>。そこで、われわれは、架橋基がフェニルイミノ基であっても配位性配向基として機能すると予想し、メタ位に配位性配向基としてエーテル基とフェニルイミノ基を有する基質 **5** を設計・合成した。**5** を *n*-BuLi で処理した後、ホウ素化試薬と反応させたところ、目的の **1** を単離収率 57% で得ることに成功した (Scheme 1)。**1** はアリール配位子が中心ホウ素に対して三座配位 (三つの C-B 結合) した構造を有することから、ホウ素の立体的な保護無しに空気下で安定に存在する。この安定化の恩恵



Scheme 1 化合物1-4の合成スキームの概略

を受ける形で, **1** のメキシ基の脱保護によるジオール体 **6** への誘導, 続くエーテル化によりシリルエーテル体や長鎖エーテル体, 架橋体 **2-4** などの合成に成功した. また, **5** の架橋基の一つをオキシ基に変更した基質や, **5** のフェニルイミノ基とメキシフェニル基をカルバゾール様に縮環した基質についても, 本合成法により直接リチオ化とホウ素化によって誘導体が合成できることを見出した.

#### 4. 合成した *N,N*-架橋型トリフェニルボラン類の光学特性の評価

トルエン中, **1** の UV-Vis 吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定したところ, 425 nm に極大吸収を有し, ピークトップを 440 nm に有する半値幅 24 nm の深青色発光を示した (Figure 3a). DABNA は 437 nm と 462 nm (半値幅: 33 nm) に極大吸収ピークと蛍光発光ピークをそれぞれ示すことから, 分子設計の狙い通り発光色のブルーシフトに成功したといえる. さらに, ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を宿主ポリマーとする薄膜中における **1** の発光寿命測定を行ったところ, 5.0 ns の即時発光成分に加え, 50  $\mu$ s の明確な遅延発光成分が観測された (Figure 3b). この遅延成分には温度依存性がみられたことから, メキシ基を導入した **1** においても TADF 性が失われていないことが明確に確認できた. この TADF 性は化合物 **2-4** についても維持されている. 時定数や絶対発光量子収率の値から  $k_{\text{RISC}}$  を算出したところ, **1** ( $2.7 \times 10^4 \text{ S}^{-1}$  in PMMA) や **2** ( $3.2 \times 10^4 \text{ S}^{-1}$  in PMMA) などは DABNA ( $0.99 \times 10^4 \text{ S}^{-1}$  in mCBP) よりも速い RISC を示す傾向にあるだけでなく, **4** では  $3.9 \times 10^4 \text{ S}^{-1}$  という **1** よりも速い RISC を示した. 国際電気通信連合無線通信部門 (ITU-R) の勧告 BT.2020 において, 超高精細テレビジョン (UHDTV) に求められる青色の色度座標は, CIE (国際照明委員会) が開発した CIE1931 色度座標で表現すると CIE ( $x, y$ ) = (0.131, 0.046) であることが定められている<sup>12</sup>. 化合物 **1** と **2** の PMMA 薄膜中における発光スペクトルを色度座標に変換したところ, それぞれ (0.149, 0.044) と (0.142, 0.063) という値が得られた. したがって, 化合物 **1-4** は, 特に  $\text{CIE}_y$  を満たす深青色 TADF を示すという特徴的な性質を有していることが明らかとなった.

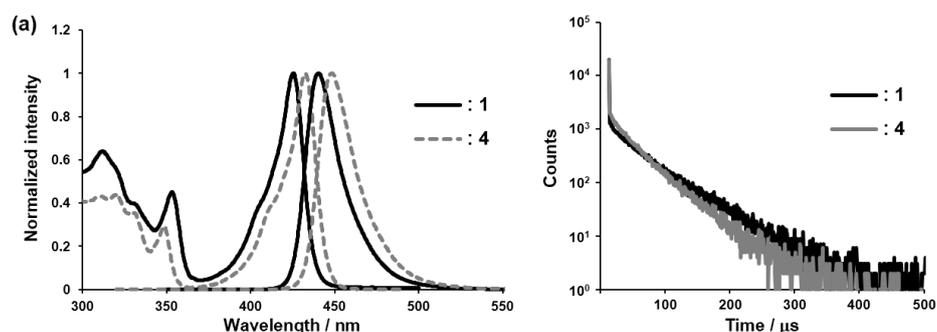


Fig. 3 化合物1,4の光学特性. (a)トルエン中 ( $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) におけるUV-Vis吸収および蛍光スペクトル. (b) PMMA薄膜中 (3 wt%) における発光減衰曲線.

#### 5. まとめ

本研究では, エーテル基の導入による高色純度青色 TADF 化合物の分子設計, ならびにエーテル基を含む配位性配向基を利用した三つの C-B 結合の挙構築法の開発に成功した. 本分子設計はシンプルでありながら, 従来の TADF 特性を損なうことなく深青色発光を実現可能である. また, 分子設計の要となる官能基は, 合成法においても新たなアプローチを可能とする起点となっていることから, 新

たな化合物群の合成が期待できる。現在、他の含 BX 骨格 (X = N,O,S など) への展開や、ヒドロキシ基を起点とする光学特性の向上などにも着手しており、従来の合成法において未開拓な分子設計への展開やデバイス搭載への展開が期待される。

## 謝辞

本研究成果は、研究協力者である学生諸氏のたゆまぬ努力によって得られたものであり、ここに感謝の意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、公益社団法人天野工業技術研究所に多大なご支援をいただきました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234.
- 2) H. Nakanotani, Y. Tsuchiya, C. Adachi, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 938.
- 3) T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777.
- 4) Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama, *Nat. Photon.* **2019**, 13, 678.
- 5) M. Mamada, M. Hayakawa, J. Ochi, T. Hatakeyama, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 1624.
- 6) Y. Kitamoto *et al.*, to be submitted.
- 7) I. S. Park, M. Yang, H. Shibata, N. Amanokura, T. Yasuda, *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2107951.
- 8) I. S. Park, H. Min, T. Yasuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202205684.
- 9) Y. Kitamoto, S. Oi *et al.*, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7098.
- 10) Y. Kitamoto, T. Hattori, S. Oi, *Chem. Commun.* **2022**, 57, 2297.
- 11) Y. Kitamoto, T. Hattori, S. Oi, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 5852.
- 12) <https://www.itu.int/rec/R-REC-BT.2020-2-201510-I/en>