

非発光性ペンタアザフェナレンを高効率発光材料へ転換する分子設計

Molecular Design for Converting Non-emissive Pentaazaphenylene
to Highly Luminescent Materials

化学研究所 分子材料化学研究領域

梶 弘典

研究成果概要

ペンタアザフェナレン(5AP)は、最低励起一重項状態(S_1)と最低三重項状態(T_1)のエネルギー差 (ΔE_{ST})が小さい、あるいは負になる発光材料のビルディングブロックとして、近年、注目されている。5APは有機ELの発光材料として適した軌道エネルギーを持つものの、高い対称性による禁制の HOMO-LUMO 遷移のため、発光量子収率(PLQY)が1%未満～最大8%と極めて低い。本研究では、5AP にドナーおよびアクセプターを導入することで、分子の対称性を低下させ、かつ HOMO と LUMO の空間重なりを増大させることで、高い PLQY を示す発光材料 **1** および **2** を開発した。

1 および **2** の量子化学計算には、化学研究所スーパーコンピュータシステムに実装されている Gaussian 16、ORCA 5.0.3 および TURBOMOLE を用いた。B3LYP 法で基底状態の構造最適化を行い、ダブルハイブリッド汎関数 TDA-PBE-02 法および二電子励起を考慮する ADC(2)法で励起状態を計算した。その結果、**1** および **2** では、HOMO-LUMO 遷移の許容化により、5AP と比べて振動子強度が 20 倍以上、向上することがわかった。これは、導入したドナーおよびアクセプターが、HOMO および LUMO の分布を 5AP 骨格の外側に広げ、HOMO-LUMO 間の空間重なりを増大させたことによるものである。また、 ΔE_{ST} の計算値は TDA-PBE-02 法で 0.22 eV、ADC(2)法でほぼゼロと見積もられ、十分小さい値であることが示唆された。

1 および **2** の有機合成には、鈴木宮浦カップリング反応を用いた。合成の収率はそれぞれ、73%および91%であった。**1** および **2** の希薄トルエン溶液(1×10^{-5} M)、CBP ホスト薄膜(ドープ濃度 1wt%)に対して、吸収・発光スペクトルおよび PLQY を測定した。**1** および **2** の発光波長(λ_{em})はそれぞれ、501 nm および 503 nm であった。発光スペクトルの半値幅(FWHM)はそれぞれ、39 nm および 48 nm と狭く、シャープな発光スペクトルを示すことがわかった。**1** および **2** の PLQY は希薄溶液でそれぞれ、61%および57%、CBP 薄膜中でそれぞれ、84%および91%であり、従来の 5AP 誘導体(PLQY<8%)を大きく上回る値であった。77K における蛍光・りん光スペクトル測定から、**1** および **2** の ΔE_{ST} はそれぞれ 0.23 eV および 0.22 eV と見積もられ、TDA-PBE-02 法による計算結果と良好な一致を示した。

本研究により、非発光性の 5AP を高発光材料へ変換する分子設計が明らかにされたことで、今後、5AP 誘導体の有機 EL 分野へのさらなる応用が期待される。