



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 第17回研究会 RIMEDシーズ発掘講演会

場 所 大阪府立大学 学術交流会館・多目的ホール
(地下鉄御堂筋線 なかもず駅・南海高野線 中百舌鳥駅より徒歩15分)
日 時 平成27年11月6日 (金) 13:30より
参加費 無料

プログラム

- 13:30 開会のごあいさつ 池田 浩 (阪府大院工)
- 13:35 IL1 招待講演 高瀬雅祥 (愛媛大院理工)
ピロールを用いた新規 π 電子系の創製と機能開拓
- 14:30 IL2 招待講演 森崎泰弘 (関西学院大理工)
光学活性元素ブロックによる高次構造構築と円偏光発光発現
- 15:25 (休憩)
- 15:35 O1 吉長晴信 (阪府大院理)
 $fac-Ir(ppy)_3$ における配位子効果および置換基効果に基づく
青色燐光材料の理論設計
- 15:50 O2 山本惇司 (阪府大院工)
アルキル置換型テトラチエノナフタレンの合成と塗布型OFET
特性評価
- 16:05 O3 上田俊雄 (阪府大院工)
トルキセン骨格を用いた有機EL用新規ホール輸送性ホスト材料
- 16:20 O4 高田 誠 (阪府大院工)
逆構造有機発光ダイオードにおける電子注入機構
- 16:45 ポスター発表および懇親会
- 17:45 ポスター賞表彰式 池田 浩 (阪府大院工)
閉会のごあいさつ 八木繁幸 (阪府大院工)

主催 大阪府立大学 分子エレクトロニックデバイス研究所
共催 大阪府立大学 ニュー・フロンティア材料研究会
協賛 文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型)
「元素ブロック高分子材料の創出」 および 「感応性化学種が拓く新物質科学」

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

The Research Institute for Molecular Electronic Devices (RIMED)

設置目的

近年のデバイス開発には分子レベルでの研究が必須である。特に近年は有機 EL ディスプレイに注目が集まっており、その材料の性能向上のために分子レベルでの研究が多数行われている。分子レベルでの理論設計および解析、合成および実験解析、デバイス設計および評価の三本柱で新規機能性材料の研究を進めていくために本研究所を組織するものである。有機 EL デバイスに用いるための発光材料(分子)の設計と合成、およびそれらを用いた有機 EL デバイスの作成と評価を行うことを設置当初の目的とする。さらに、有機 EL デバイスにとどまらず、分子レベルでの多種多様なデバイス設計・開発を目的とし、発展的共同研究をめざす。

平成 20-25 年度研究所長 小関 史朗

研究員

池田 浩	工学研究科 物質・化学系専攻	教授	平成 26-27 年度研究所長
小関史朗	理学系研究科 分子科学専攻	教授	
内藤裕義	工学研究科 電子・数物系専攻	教授	
中澄博行	工学研究科 物質・化学系専攻	教授	
麻田俊雄	理学系研究科 分子科学専攻	准教授	
八木繁幸	工学研究科 物質・化学系専攻	准教授	
小林隆史	工学研究科 電子・数物系専攻	准教授	
永瀬 隆	工学研究科 電子・数物系専攻	准教授	
前田壮志	工学研究科 物質・化学系専攻	助教	
太田英輔	工学研究科 物質・化学系専攻	助教	
松井康哲	工学研究科 物質・化学系専攻	助教	
韓 礼元	物質・材料研究機構 次世代太陽電池センター	センター長	客員教授
松下武司	JNC 石油化学株式会社	主任研究員	客員研究員

活動内容

平成 20 年

共催講演会

9 月 8 日（月） 大阪府立大学

S. Baranovski (Universität Marburg, Germany)

“On Theoretical Description of Transport in Disordered Organic Solids”

第 1 回研究会 “分子エレクトロニックデバイス開発にむけてー分子設計からデバイス評価までー”

10 月 10 日（金） 大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

【招待講演】

小関史朗（阪府大院理）

“量子化学計算に基づく材料設計の提案”

池田 浩（阪府大院工）

“有機ラジカル EL：反応性励起ラジカルを用いた発光デバイスの新概念”

八木繁幸（阪府大院工）

“溶液塗布型有機 EL 素子への応用に向けたりん光性有機金属錯体の開発”

内藤裕義（阪府大院工）

“有機 EL 素子のデバイス物理とデバイス評価”

平成 21 年

第 2 回研究会 “有機トランジスタの最近の進展”

1 月 30 日（金） 大阪府立大学 中之島サテライト 講義室

【招待講演】

山下敬郎（東工大院理工）

“高性能有機 FET に向けた有機半導体の分子設計”

時任静士（NHK 技研）

“フレキシブルディスプレイ実現のための有機 TFT の高性能化”

竹谷純一（阪大産研）

“有機単結晶トランジスタのキャリア伝導”

永瀬 隆（阪府大院工）

“塗布型ゲート絶縁膜の開発と塗布型 FET の特性”

第 3 回研究会 “有機太陽電池の今後と展望ー機能性 π 電子系の基礎と応用ー”

6 月 1 日（月） 大阪府立大学 中之島サテライト 講義室

【招待講演】

大山陽介（広大院工）

“複素多環系蛍光性色素の分子配列・配向性の制御と色素増感太陽電池の光電変換特性”

韓 礼元（物材機構）

“色素増感太陽電池の高効率化”

平本昌宏（分子研）

“超高純度有機半導体を用いた高効率有機薄膜太陽電池”

山成敏広，當摩哲也，吉田郵司（産技研）

“バルクヘテロ接合を用いた高分子系有機薄膜太陽電池”

第 4 回研究会

10 月 6 日（火） 大阪府立大学 B5 棟 1B-38

【招待講演】

D. G. Whitten (University of New Mexico, USA)

“Biocidal Conjugated Polyelectrolytes: Scope, Mechanisms, and Applications”

第 5 回研究会 “RIMED シーズ発掘講演会”

11 月 13 日（金） 大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール
【学生による口頭発表口頭発表 7 件，関連のポスター発表】

平成 22 年

第 6 回研究会

3 月 23 日（火） 大阪府立大学 B11 棟 201

【招待講演】

P. Boudjouk (North Dakota State University, USA)

“One Step Synthesis of a Perchlorinated Cyclohexasilane from Trichlorosilane: A Route to New Materials for Flexible Electronics”

第 7 回研究会 “有機 EL の現状と今後”

6 月 11 日（金） 大阪府立大学 中之島サテライト 講義室

【招待講演】

森 竜雄（名大院工）

“有機 EL の基礎と最近の話題”

三上明義（金工大院工）

“有機 EL の光取り出しの基礎と最近の話題”

菰田卓哉（パナソニック電工）

“有機 EL 照明の最近の話題”

第 8 回研究会 “RIMED シーズ発掘講演会”

11 月 12 日（金） 大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

【学生による口頭発表口頭発表 10 件，ポスター発表 11 件】

平成 23 年

第 9 回研究会 “有機太陽電池材料の最近の動向”

大阪府立大学 中之島サテライト 講義室

【招待講演】

大野敏信（大阪市工研）

“フラーレン誘導体を用いる有機薄膜太陽電池の開発”

昆野昭則（静大院工）

“色素増感太陽電池の開発”

三宅邦仁（住友化学）

“高性能有機薄膜太陽電池の開発”

甲村長利（産総研）

“有機色素太陽電池の高効率化を目指した 機能性有機色素分子の開発研究”

特別講演会

8 月 31 日（水） 大阪府立大学 サイエンスホール

【招待講演】

J. Manz (Freie Universität Berlin, Germany)

“Panta Rhei –Electronic Fluxes during Pericyclic Reactions–”

特別講演会

9 月 27 日（火） 大阪府立大学 B11 棟 201

【招待講演】

A. Facchetti (Northwestern University, USA)

“Materials for Printed Electronic Devices and Role of Interfaces”

第 10 回研究会 “RIMED シーズ発掘講演会”

12 月 6 日（火） 第 10 回研究会

大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

【招待講演】

大須賀秀次（和大院シス工）

“多置換ベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性～特異な発光機能の発現～”

太田英輔（阪府大院工）

“特異な動的酸化還元挙動を示す新規有機 π 電子系”

【学生による口頭発表口頭発表 8 件，ポスター発表 14 件】

平成 24 年

特別講演会

2 月 17 日（金） 大阪府立大学 B5 棟 1B-33

C. Bohne (University of Victoria, Canada)

“Control of the Speed for Guest Release from Supramolecular Systems. Insights from Studies on the Dynamics of Host-guest Complexes”

特別講演会

7 月 6 日（金） 大阪府立大学 A5 棟 305

D. Fedorov（産総研）

“フラグメント分子軌道法に依る巨大分子量子化学計算”

第 11 回研究会 “有機薄膜太陽電池の最近の動向”

7 月 20 日（金）大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

【招待講演】

小野 昇（愛媛大院理工）

“ポルフィリン系の材料を利用した 塗布型有機半導体の合成研究”

佐藤佳晴（三菱化学科学技術センター）

“塗布変換型ベンゾポルフィリンを用いた有機薄膜太陽電池”

大北英生（京大院工）

“有機薄膜太陽電池の近赤外光捕集”

特別講演会

7 月 27 日（金） 大阪府立大学 B5 棟 1B-33

小林長夫（東北大院理）

“ポルフィリンの分子構造と観測される分光学的，電気化学的性質の相関”

特別講演会

9 月 4 日（火） 大阪府立大学 B5 棟 1B-39

【招待講演】

N. Hoffmann (Université de Reims, France)

“Electron and Hydrogen Transfer in Organic Photochemical Reactions”

第 12 回研究会 “RIMED シーズ発掘講演会”

11 月 5 日（月） 大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

【招待講演】

北村千寿（兵庫大院工）

“側鎖によるアセン分子の固体光物性制御”

【学生による口頭発表口頭発表 7 件，ポスター発表 16 件】

特別講演会

12 月 21 日（金） 大阪府立大学 B5 棟 6B-31

松尾 司（近大院総合理工）

“シクロブタジエン：炭素とケイ素のちがい”

橋本久子（東北大院理）

“反応活性なシリレンおよびゲルミレン錯体”

平成 25 年

特別講演会

7 月 2 日（火） 大阪府立大学 B4 棟中会議室

雲梯隆夫（技術コンサルタント）

“Display の最近の動向と 2013 SID Topics”

第 13 回研究会 “有機エレクトロニクスを指向した新規材料開発”

7 月 19 日（金） 大阪府立大学 I-site なんば カンファレンスルーム

【招待講演】

寺尾 潤（京大院工）

“分子エレクトロニクスにおける素子開発”

折田明浩（岡山理大院工）

“アセチレンを主骨格に持つ有機材料の合成”

池田吉紀（帝人）

“帝人での有機エレクトロニクスのための材料開発”

共催講演会 “太陽電池の最近の動向”

10 月 10 日（木） 大阪府立大学 I-site なんば カンファレンスルーム

櫛屋勝巳（ソーラーフロンティア）

“ギガワット生産時代の CIS 系薄膜太陽電池技術 ～現状と今後の展望～”

瀧宮和男（理研）

“有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた材料開発”

韓 札元（物材機構）

“色素増感太陽電池の高効率化技術”

宮坂 力（桐蔭横浜大院工）

“有機無機ハイブリッド塗布型太陽電池”

第 14 回研究会 “RIMED シーズ発掘講演会”

11 月 7 日（木） 大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

【招待講演】

山田容子（奈良先端大院物質）

“光エネルギー変換材料を指向した π 共役拡張化合物の合成研究”

【学生による口頭発表口頭発表 7 件，ポスター発表 17 件】

特別講演会

11 月 28 日（火） 大阪府立大学 B5 棟 1B-38

W.-Y. Wong (Hong Kong Baptist University)

“Metallopolynes and Metallophosphors: Multifunctional Materials with Emerging Applications”

平成 26 年

特別講演会

2 月 7 日（金） 大阪府立大学 B5 棟 1B-38

S. Irle (Nagoya University)

“Toward an Understanding of the Dynamics of Complex Chemical Systems”

第 15 回研究会 “分子デバイスの理論設計およびシミュレーション”

7 月 4 日（金） 大阪府立大学 I-site なんば カンファレンスルーム

【招待講演】

大西 拓（三重大院工）

“量子化学計算による先端無機材料の機能解明とマテリアルデザイン”

森 寛敏（お茶大院理）

“機能性分子材料の電子状態を支配する相対論効果：有機 EL・スピントロニクス材料を例として”
佐藤 徹（京大院工）
“振電相互作用制御による発光分子の理論設計”

第 16 回研究会 “RIMED シーズ発掘講演会”

11 月 25 日（火） 大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

【招待講演】

岡本秀毅（岡山大院自然科学）

“光環化反応によるフェナセンの合成と高性能 OFET への展開”

【学生による口頭発表口頭発表 7 件，ポスター発表 20 件】

平成 27 年

第 17 回研究会 “RIMED シーズ発掘講演会”

11 月 6 日（金） 大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

【招待講演】

高瀬雅祥（愛媛大院理工）

“ピロールを用いた新規 π 電子系の創製と機能開拓”

森崎泰弘（関西学院大理工）

“光学活性元素ブロックによる高次構造構築と円偏光発光発現”

【学生による口頭発表口頭発表 4 件，ポスター発表 19 件】

第 17 回研究会
“RIMED シーズ”発掘講演会”

招待講演

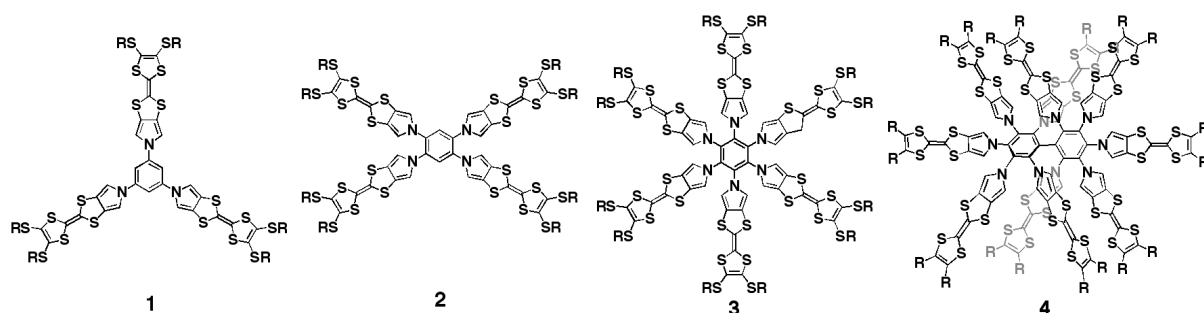
要 旨

1. 緒言

六置換ベンゼンなどの星型構造を有する π 電子系化合物は、その部分構造である直鎖状化合物と比べ、光学特性や集積体の形成などに特徴的な物性を示すことから、興味深い研究対象の一つである。なかでもピロールなどの窒素原子を含む六置換ベンゼンの合成は、ヘキサフルオロベンゼンとの芳香族求核置換 (S_NAr) 反応により一段階で合成可能であることが報告されている [1]。このような背景から我々は、各種ピロール誘導体を用いた S_NAr 反応を鍵反応とする星型・ディスク状の形状を有する π 電子系化合物の合成を行い、その特殊な構造に由来する物性解明を行ってきた [2,3]。本発表では、これまでに報告している星型テトラチアフルバレン (TTF) 誘導体、ならびに、ピロール縮環アザコロネン類の合成と物性について報告すると共に、最近我々が取り組んでいるピロール含有の新しい π 電子系化合物についても紹介する。

2. 星型テトラチアフルバレンオリゴマーの合成と物性

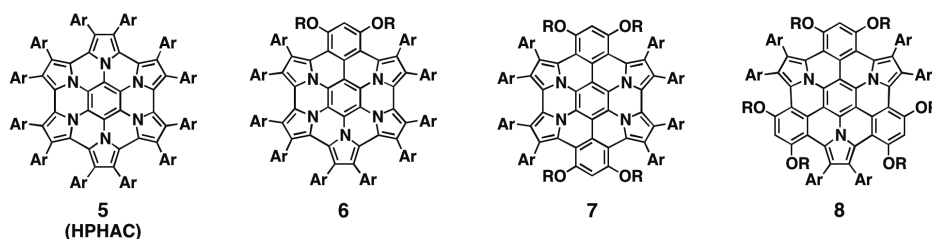
TTFを縮環させたピロール誘導体を用い、星型TTFオリゴマー **1-4** の合成を行った (Scheme 1)。既報の手法に従い、DMF、THF混合溶媒中で水素化ナトリウムを用いてピロール部位をアニオン化させ、対応するフルオロベンゼン類への S_NAr 反応を行うことで良好な収率で合成に成功した。酸化還元特性をサイクリックボルタモメトリー (CV) 法、分光電気化学測定、酸化剤を用いた滴定実験により調べたところ、いずれの化合物においても可逆な二段階の酸化ピークが検出された。このことから、分子内に複数個存在するTTFは、中性 \rightarrow ラジカルカチオン \rightarrow ジカチオンへと段階的に変化し、ラジカルカチオン種が分子内のTTFユニット間で非局在化しない事が分かった。さらに、これらの化合物から得られた集積体のヨウ素ドープ後の電導度測定を行ったところ、**1-3** の集積体においては、 10^{-2} S/cm 程度の電導度を有しているのに対し、**4** のアモルファスフィルムが最大で二桁程度高い電導度を有していることを明らかにした [2]。



Scheme 1. Star-shaped TTF oligomer **1-4**.

3. ピロール縮環拡張 π 電子系の合成と物性

類似のヘキサピロールベンゼンを用い、酸化的渡環反応によりディスク状に縮環させた分子 **5** (HPHAC)、ならびに一部のピロールをジアルコキシベンゼンに置き換えた分子 **6–8** の合成にも成功した (Scheme 2)。中性種の単結晶構造解析から、HPHAC **5** ならびに **7, 8** において、複数の5員環が含まれているにもかかわらず、ほぼ平面構造を有している事が分かった。吸収・発光特性について調べたところ、いずれの化合物においてもほぼ同様の吸収末端を有しており、発光スペクトルにおいて、より顕著な差を与えることがわかった。例えば、ピロールの数が3個から6個に増えるにつれ、ストークスシフトが大きくなり、スペクトルの長波長化が観測された。さらに、4個のピロールを有する **7** のみが低温下で約1秒の寿命を持つ燐光発光を示す事が明らかになった。また、CV法からは最大4段階の可逆な酸化ピークが検出され、興味深いことに、2段階目と3段階目の電位差はピロールの数が減るにつれて小さくなることが分かった。これは、DFT 計算から得られた HOMO と HOMO-1 間のエネルギー差の傾向と一致し、**5, 6** のジカチオン種が環状共役によって安定になるためであると考えられた。これらジカチオン種の電子状態について調べるためにNMR、SQUID、ESR 測定を行ったところ、**5, 6** のジカチオン種は閉殻電子構造を有しているのに対し、**7, 8** では開殻電子構造を有していることが分かった [3]。



Scheme 2. HPHAC **5** and its derivative **6–8**.

4. 謝辞

本研究は、主に前任地である首都大学東京 都市教養学部 有機化学研究室 (伊與田正彦教授、野村琴広教授グループ) にて行われたものであり、下記の論文に名前を連ねる共同研究者に感謝致します。

5. 参考文献

- [1] H. A. M. Biemans *et al.*, *J. Org. Chem.*, **61**, 9012 (1996).
- [2] (a) M. Takase *et al.*, *Org. Lett.*, **13**, 3896 (2011). (b) M. Takase *et al.*, *RSC Adv.*, **2**, 3221 (2012).
- [3] (a) M. Takase *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5524 (2007). (b) M. Takase *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8031 (2013).

E-mail: takase.masayoshi.ry@ehime-u.ac.jp

Scheme 1. Optical resolution of pseudo-*o*-disubstituted [2.2]paracyclophane and monomer synthesis.

Figure 1 にはジエチニルモノマーを共重合させて得られる光学活性スルースペース共役系高分子を示した^[4c]。面不斉 (R_p) または (S_p)-二置換[2.2]パラシクロファン骨格で構成される本高分子は、 π 電子系がジグザグに積層した構造を有し、当然のことながら両者は鏡像関係にある。得られた光学活性高分子のキロプティカル特性に関して検討したところ、希薄溶液中において強く円偏光発光 (CPL) することが分かった。これまでに、キラルな側鎖を有する光学活性 π 共役系高分子において、円偏光発光シグナルを観測した例が十数例報告されている。しかしながら、円偏光発光を示したのは、共役系高分子主鎖がフィルムや凝集状態において配向する時や、液晶状態であるなど系全体にキラリティが誘起されている時に限られており、希薄溶液中において円偏光発光を示した例は本研究が初めてである。

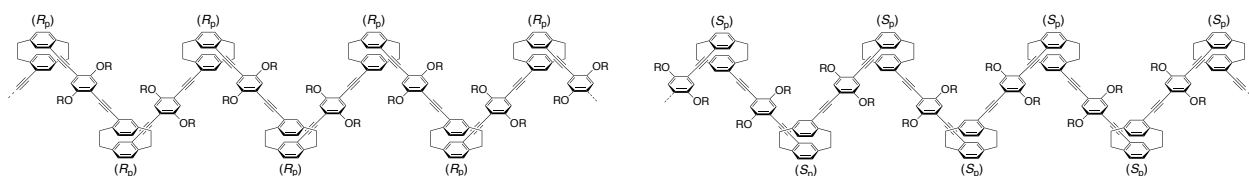


Figure 1. Optically active through-space conjugated polymers consisting of the planar chiral (R_p)- or (S_p)-pseudo-*o*-disubstituted [2.2]paracyclophane units

上述の円偏光発光挙動を理解するために、高分子ではなく分子量の明確なオリゴマーを用いてキロプティカル特性を評価した^[4d]。すなわち、光学活性 π 電子系鎖状二枚積層体 **L2**、三枚積層体 **L3**、四枚積層体 **L4**、および環状三枚積層体 **C1** を合成した (Figure 2 には (S_p) 体のみを示した)。得られたオリゴマーはモデル化合物 **L1** が積層した構造を有しており、 π 電子系積層枚数が光学特性に与える影響を検討した。

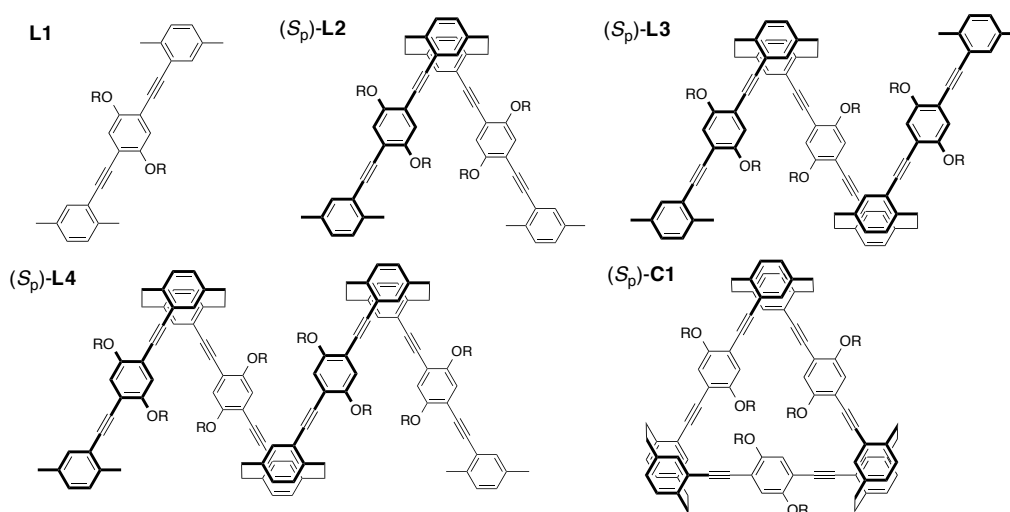
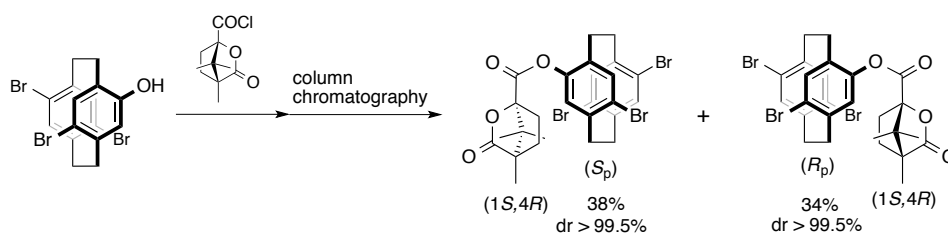


Figure 2. Structures of optically active π -stacked compounds.

円二色性 (CD) スペクトル測定において、**L2-4** はいずれも共役主鎖骨格に由来する吸収領域に、励起子分裂型の大きなコットン効果を示し、その異方性因子 (g_{abs}) は積層枚数に依存せずに一定の値を示した ($|g_{\text{abs}}| = 3.0 \times 10^{-3}$)。CPL スペクトル測定から、**L2-4** は明確に CPL 特性を発現し、円偏光異方性因子 (g_{CPL}) の値は 10^{-3} オーダーに達した。一方で、CPL スペクトルにおいては π 電子系の積層枚数増加に伴い、 g_{CPL} 値が増大することが確認された。この結果は、励起状態において光学活性な高次構造を形成することにより不斉増幅が起こっていることを示唆している。

続いて、直鎖積層体 **L3** と環状三枚積層体 **C1** の比較を行った。CD スペクトルにおいては、**C1** は **L3** よりも大きなコットン効果を示し、 g_{abs} 値の増加が確認された。これは、直鎖積層体が様々なコンフォメーションを取り得るのに対し、環化積層体はキラルな折りたたみ構造で環状に固定されているためである。発光および CPL スペクトルにおいて両者は同じ形状のスペクトルを示し、その g_{CPL} 値は等しい値を示した ($|g_{\text{CPL}}| = 2.2 \times 10^{-3}$)。この結果は、励起状態において両者が似た不斉環境にあることを示唆している。つまり、励起状態において直鎖積層体は環化積層体同様の折りたたみ二次構造を形成していると考えられる。

我々は最近、ラセミ体四置換シクロファン化合物に光学活性 *camphanic acid chloride* を作用させ、ジアステレオマーをカラムクロマトグラフィーにより分離することで、四置換シクロファン化合物の光学分割に成功した (Scheme 2) ^[5]。なお、本化合物はグラムスケールでの合成が可能である。



Scheme 2. Optical resolution of tetrasubstituted [2.2]paracyclophane

分割した化合物を官能基変換していくことで、例えば Figure 3 に示す光学活性環状化合物を合成した^[5]。この環状化合物は、構造的に安定なシクロファンが創る光学活性二次構造、すなわち光学活性なプロペラ構造を構築している。その比旋光度 $[\alpha]_D^{23}$ (c 0.5, CHCl_3) は $1,495^\circ$ 、モル楕円率 ($[\theta] / \text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$) は 270 万と見積もられ、基底状態において大きなキラリティが誘起されていることが分かった。これを希薄溶液中において励起させたと期待通りに円偏光発光し (Figure 3)、その g_{CPL} 絶対値は 1.3×10^{-2} と見積もられた。炭素と酸素のみからなる分子の分散系において g_{CPL} 値が 10^{-2} の桁に達することは極めて希であり、シクロファンの面性不斉のポテンシャルの高さを見出した結果と言える。そのモル吸光係数 ($\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) は 10 万を超え、蛍光量子収率は 45% であることから、この環状化合物は高輝度かつ高異方性で発光する優れた円偏光発光性分子と言える。

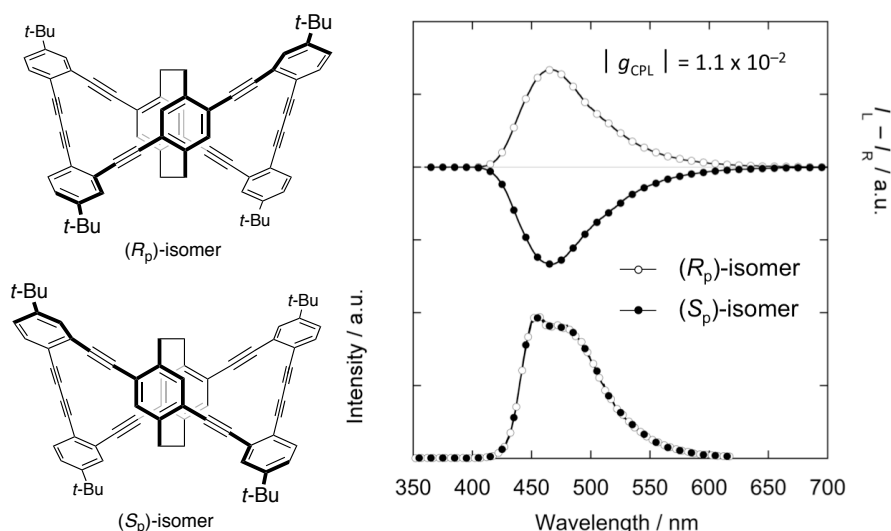


Figure 3. Structures of optically active cyclic compounds and their PL and CPL spectra in CHCl_3 (PL: $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, CPL: $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$).

これら面性不斉二置換ならびに四置換シクロファンの他にも、幾つかの光学活性シクロファン化合物の合成を合成している。これらはいずれも官能基変換が容易であり、面性不斉シクロファン骨格を基盤とする種々の光学活性二次構造を有する円偏光発光性化合物を合成した^[7] (例えば Figure 4)。

【まとめ】

以上、我々は[2.2]パラシクロファン化合物の面性不斉に着目し、ジアステレオマー法による実用的光学分割法の開発と、これらを元素ブロックとして用い円偏光発光性光学活性共役系の構築に成功した。その中で、シクロファンが織り成す明確かつ構造的に極めて安定な面性不斉が円偏光発光発現に有効であると同時に、励起状態における光学活性な二次構造 (片巻らせん・プロペラ構造など) が重要であることを明らかにした。これまでの実験結果から、面性不斉シクロファン骨格を足場として用い、合成したほとんど全ての分子が高

輝度・高効率・高異方性円偏光発光を示すことが分かった。他の足場不斉骨格で高輝度・高効率・高異方性全てを両立させることは困難であり、面性不斉シクロファン骨格は円偏光発光発現のために理想的な足場骨格であると言える。

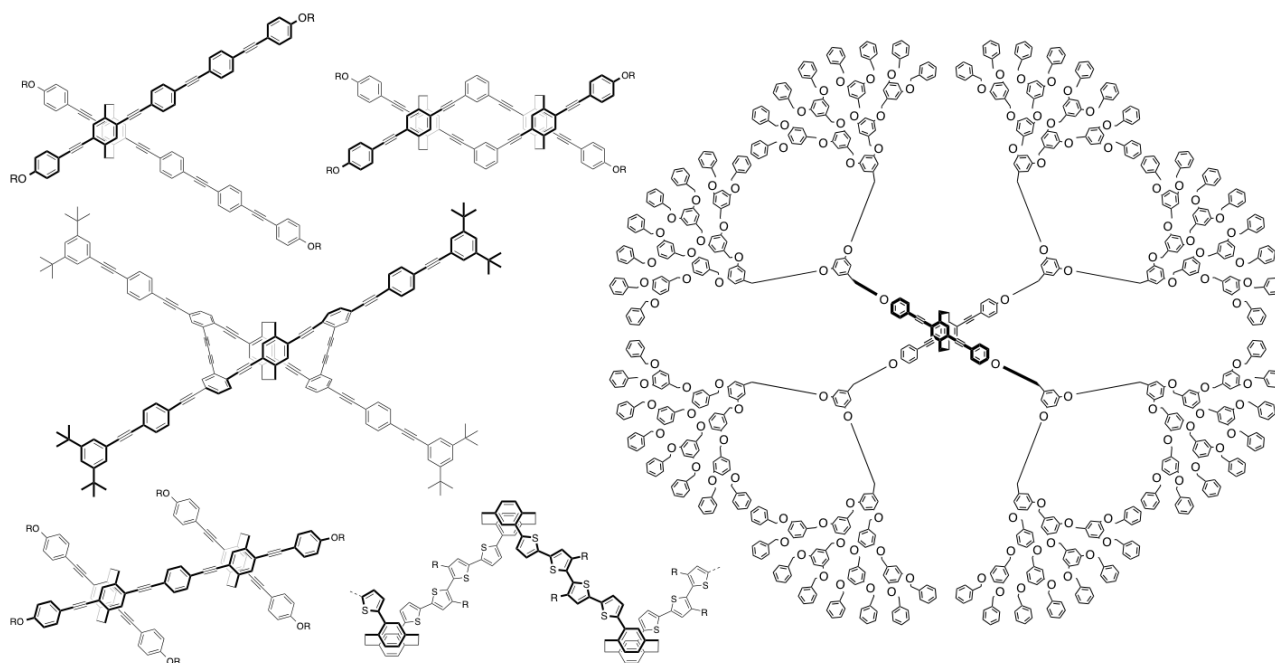


Figure 4. Planar chiral [2.2]paracyclophane-based π -electron systems, showing intense CPL.

【文献】

- [1] For example, see: (a) *Cyclophane Chemistry: Synthesis, Structures and Reactions* (Ed: F. Vögtle), John Wiley & Sons, Chichester, 1993.
(b) *Modern Cyclophane Chemistry* (Eds: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [2] For example, see: (a) Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6430.
(b) Morisaki, Y.; Chujo, Y. In *Conjugated Polymer Synthesis: Methods and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim; **2010**, Chapter 5.
(c) Morisaki, Y.; Chujo, Y. In *π -Stacked Polymers and Molecules: Synthesis, Properties, and Theory*, Springer, Berlin; **2014**, Chapter 3.
- [3] (a) Morisaki, Y.; Ueno, S.; Saeki, A.; Asano, A.; Seki, S.; Chujo Y. *Chem.–Eur. J.* **2012**, *18*, 4216.
(b) Morisaki, Y.; Kawakami, N.; Nakano, T.; Chujo Y. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 17715.
(c) Morisaki, Y.; Kawakami, N.; Shibata, S.; Chujo Y. *Chem.–Asian J.* **2014**, *9*, 2891-2895.
- [4] (a) Morisaki, Y.; Lin, L.; Chujo, Y. *Polym. Prep. Jpn.* **2010**, *59*, 294.
(b) Morisaki, Y.; Hifumi, R.; Lin, L.; Inoshita, K.; Chujo Y. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 990.
(c) Morisaki, Y.; Hifumi, R.; Lin, L.; Inoshita, K.; Chujo Y. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2727.
(d) Morisaki, Y.; Inoshita, K.; Chujo Y. *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 8386-8390.
- [5] Morisaki, Y.; Gon, M.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Chujo Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3350.
- [6] Meyer-Eppler, G.; Vogelsang, E.; Benkhäuser, C.; Schneider, A.; Schnakenburg, G.; Lützen, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *21*, 4523.
- [7] (a) Gon, M.; Morisaki, Y.; Chujo Y. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 521-529.
(b) Morisaki, Y.; Inoshita, K.; Shibata, S.; Chujo Y. *Polym. J.* **2015**, *47*, 278-281.

第 17 回研究会
“RIMED シーズ”発掘講演会”

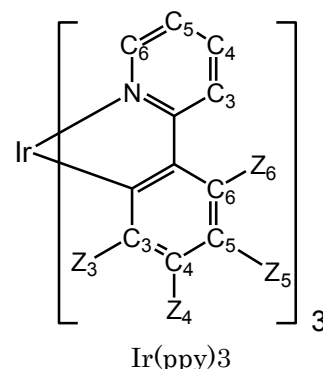
口頭発表

要 旨

【序論】

Organic Light-Emitting Diode (OLED)として、主に蛍光素子が用いられている。しかし、電氣的励起により生成する一重項励起子と三重項励起子の生成比は統計的に 1:3 と考えられ、燐光を用いることでより高い発光収率が得られる。励起一重項状態からの高速な項間交差が起こり、短時間にすべて最低三重項状態に遷移すれば、燐光に対して 100%の内部量子収率も期待できる。励起状態間で速い項間交差が起こり、輻射遷移が起こるためには、強いスピン軌道相互作用効果が生じることが必要であり、重金属錯体が好ましい。

本研究では、Ir(ppy)₃の ppy 配位子のフェニル環に対して、配位子への窒素原子の置換および置換基の導入による燐光波長の変化とその要因について理論的に解析し、青色純度の高い新規燐光材料を設計・提案する。



【計算方法】

基底状態および最低三重項状態の幾何学的最適化構造を密度汎関数法(B3LYP/SBKJC+p)により求めた。それらの構造において、基底状態とエネルギー的に低い幾つかの励起一重項状態および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために 10 個の一重項状態と 9 個の三重項状態の平均化 multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法により、分子軌道を最適化した。その活性空間には Ir の 3 つの d 軌道および配位子の 3 つの π^* 軌道を主成分とする軌道を含めた。そして、最適化された分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)法により電子相関効果を考慮した波動関数を構築し、SOC 行列を作り、それらを対角化することで spin-mixed (SM)状態を求め、それらの間の電子遷移確率を見積もった。全ての計算に GAMESS プログラムを用いた。

【結果と考察】

・置換基効果

CN, NO₂, CF₃ 基を ppy 配位子フェニル環の 3,5 位に導入することで燐光は短波長シフトし、4,6 位に導入することで燐光は長波長シフトした。一方、F, OH, NH₂ 基を ppy 配位子フェニル環の 4,6 位に導入することで燐光は短波長シフトし、3,5 位に導入することで長波長シフトした。また、それらの置換基を組み合わせることも燐光の短波長シフトに対して有効であった。

・配位子効果

ppy 配位子フェニル環の 3,5 位の C-H を窒素原子に置換することで燐光は短波長シフトし、4,6 位の C-H を窒素原子に置換することで燐光は長波長シフトした。また、複数の C-H を窒素原子に置き換えることでより短波長の燐光を得ることのできる配位子を設計することができた。

これらの置換基効果と配位子効果の組合せについても燐光のさらなる短波長化に対して有効であり、より青色純度の高い燐光材料の設計に役立つことが明らかになった。

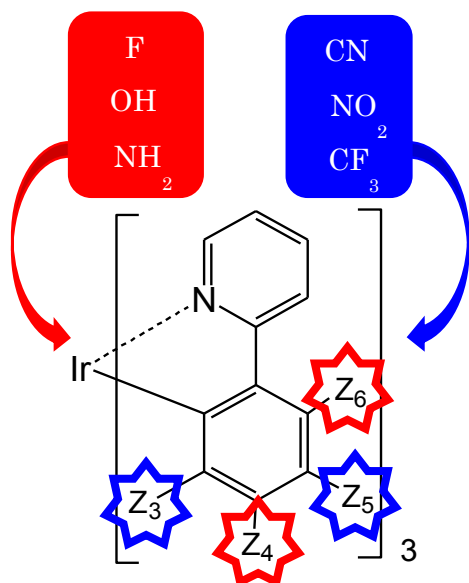


図 1. Ir(ppy)₃ に対する置換基効果
CN, NO₂, CF₃ 基をフェニル環
の 3,5 位に, F, OH, NH₂ 基を
4,6 位に導入することで燐光は
短波長シフトする.

表 1. Ir(ppy)₃ 誘導体の燐光波長と遷移双極子モーメント
(置換基効果)

Complex	Wavelength [nm]	TDM [e•bohr]	Initial State
Ir(ppy) ₃	501	0.299	SM3
Ir(4-Fppy) ₃	462	0.233	SM3
Ir(6-Fppy) ₃	483	0.246	SM3
Ir(4-OHppy) ₃	438	0.899	SM4
Ir(6-OHppy) ₃	469	0.900	SM4
Ir(4-NH ₂ ppy) ₃	443	0.934	SM4
Ir(6-NH ₂ ppy) ₃	497	0.120	SM3
Ir(5-CNppy) ₃	482	0.974	SM4
	468	0.262	SM3
Ir(5-CF ₃ ppy) ₃	459	0.863	SM4
	478	0.266	SM3
Ir(5-NO ₂ ppy) ₃	469	0.863	SM4
	404	0.335	SM3

表 2. Ir(ppy)₃ 誘導体の燐光波長と遷移双極子モーメント
(配位子効果)

Complex	Wavelength [nm]	TDM [e•bohr]	Initial State
Ir(ppy) ₃	501	0.299	SM3
Ir(Z-2,3'-bpy) ₃	491	0.890	SM4
	475	0.802	SM4
Ir(2,4'-bpy) ₃	537	0.334	SM3
	518	0.940	SM4
Ir(E-2,3'-bpy) ₃	448	0.857	SM4
Ir(E-2,2'-bpy) ₃	511	0.340	SM3
	509	0.846	SM4
Ir(2-ph-1,3-dzn) ₃	522	0.369	SM3
	509	0.708	SM4
Ir(2-ph-1,4-dzn) ₃	506	1.039	SM4
Ir(4-ph-1,3-dzn) ₃	508	0.273	SM3
	494	0.970	SM4
Ir(3-ph-1,2-dzn) ₃	529	1.363	SM4

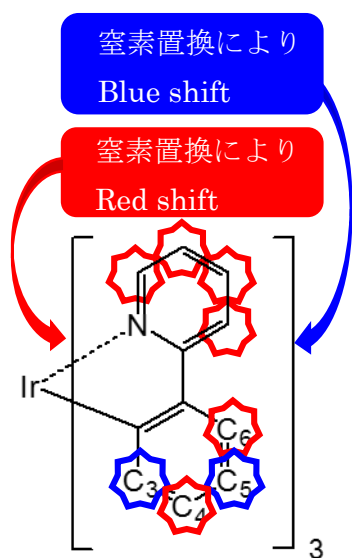


図 2. Ir(ppy)₃ に対する配位子効果
フェニル環の 3,5 位の C-H を
窒素原子に置換することで
燐光は短波長シフトし, 4,6 位
の C-H を窒素原子に置換する
ことで長波長シフトする.

【参考文献】

- [1] T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897.
- [2] S. Koseki, N. Kamata, T. Asada et al., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314.
- [3] S.Koseki, H. Yoshinaga, T. Asada, T. Matsushita, *RSC Adv* , **2015**, *5*, 35760-35772

(¹ 阪府大院工・² 阪府大院理・³ 阪府大 RIMED・⁴ 阪府大工)

○山本惇司¹・高木謙一郎¹・末永 悠¹・麻田俊雄^{2,3}・久米田元紀⁴・松井康哲^{1,3}・
太田英輔^{1,3}・内藤裕義^{1,3}・小関史朗^{2,3}・池田 浩^{1,3,*}

【序】 有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機太陽電池などに用いられる半導体材料の開発は、重要な研究分野の一つである。特に、大面積の半導体素子を低コストで作成するために、溶液塗布法による薄膜形成が可能な有機材料の開発が求められている。そのためには、有機溶媒に対する材料の溶解性を向上させる必要がある。実際、p 型有機半導体材料である BTBT や pentacene には、アルキル基やトリイソプロピルシリルエチニル基を導入するといった分子修飾がなされている (Chart 1)^{1,2}。

以前、我々は二次元π電子系であるテトラチエノナフタレン 2222TTN および 3333TTN に関する研究を行った³。それらの HOMO および LUMO のエネルギー準位 E_H , E_L や結晶構造などを評価したところ、2222TTN および 3333TTN が p 型有機半導体材料の新しい基本骨格になりうることを見出した。そこで本研究では、これらの溶解性を向上させるために、まず種々のアルキル基を導入したテトラチエノナフタレン誘導体 C_n -2222TTN ($n = 6, 8, 10$) を合成し、それらを用いた溶液塗布型 OFET 素子を評価した。

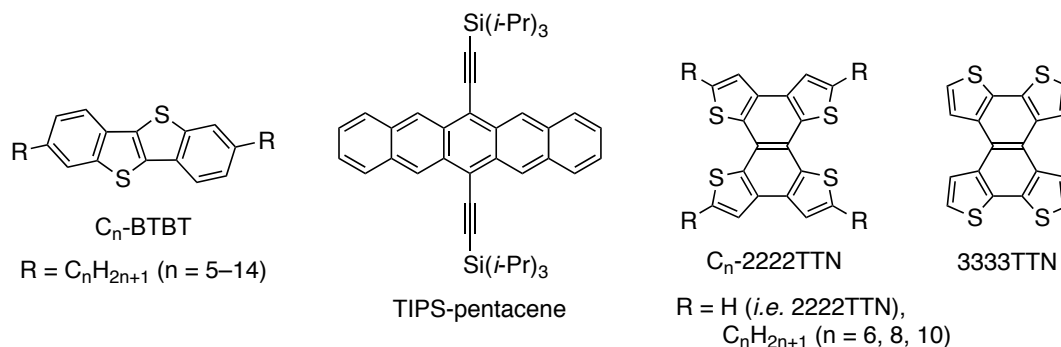
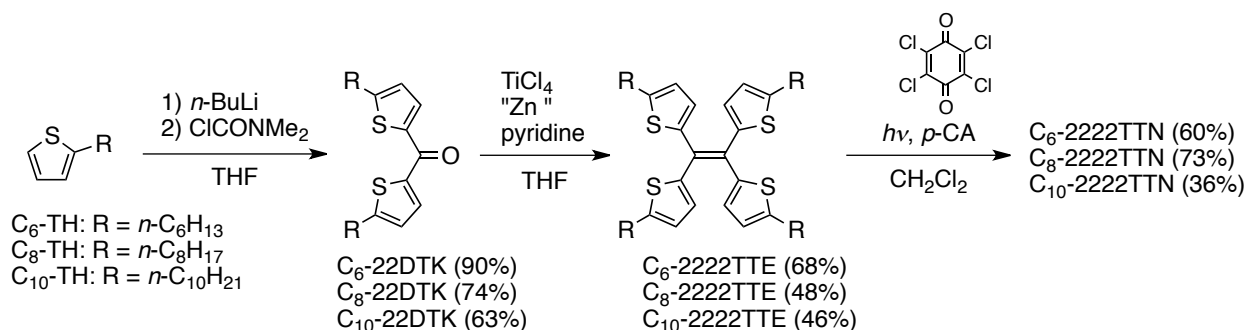


Chart 1. Chemical structures of C_n -BTBT, TIPS-pentacene, C_n -2222TTN, and 3333TTN.

【実験、結果および考察】 初めに、 C_6 -TH (Scheme 1) から C_6 -22DTK を収率 90% で合成し、その McMurry カップリング反応により C_6 -2222TTE を収率 68% で得た。続いて、脱水素化剤である *p*-クロラニル (*p*-CA) の存在下、マイクロフローリアクターを用いて C_6 -2222TTE の光誘起電子移動反応 [5 mM, 300 mW UV-LED ランプ (quartz-glass filter, $\lambda_{EX} = 365$ nm), 1 分間] を CH_2Cl_2 中で検討したところ、 C_6 -2222TTN が収率 60% で生成した。また、同様の手法を用いて、 C_8 -および C_{10} -2222TTN をそれぞれ収率 73% および 36% で得た。



Scheme 1. Synthesis of C_n -2222TTN.

CH₂Cl₂に対する C₆-, C₈-および C₁₀-2222TTN の溶解度を調べたところ、それぞれ 10.4 g/L, 10.4 g/L および 5.3 g/L となり、母体 2222TTN のそれ (6.7×10^{-2} g/L) に比べて格段に向上した。また、C₆-2222TTN のサイクリックボルタンメトリー (Fig. 1a) を CH₂Cl₂ 中で行ったところ、+1.05 V vs SCE に酸化波の立ち上がりを観測した。さらに、C₆-2222TTN の紫外可視吸収スペクトル (Fig. 1b) を CH₂Cl₂ 中で測定したところ、その吸収末端は 395 nm に観測された。これらの結果より、C₆-2222TTN の E_H および E_L は、それぞれ -5.39 eV および -2.25 eV と算出された (Table 1)。また、同様の方法で算出した C₈-および C₁₀-2222TTN の E_H と E_L は C₆-2222TTN のそれらと同じだった。

Au 電極を蒸着させたガラス基板上に C₆-2222TTN (1 wt% toluene 溶液) と CYTOP をスピコート法によって順に成膜した後、Al 電極を蒸着して top gate-bottom contact 型の OFET 素子を作成した。その素子性能を評価したところ、ホール移動度が 2.5×10^{-2} cm² V⁻¹ s⁻¹, On/Off 比が 10⁶, しきい電圧が -30 V であり、良好な p 型 OFET 特性を示すことがわかった (Fig. 2)。また、同様の条件でガラス基板上に成膜した C₆-2222TTN 薄膜に対して XRD (out-of-plane, 線源 CuK α) 測定を行ったところ、 $2\theta = 5.35$ deg にのみピークが観測された。この反射角から算出した層間距離がアルキル鎖を含む分子長 [20.4 Å, B3LYP/6-31G(d,p)] よりやや短い 16.5 Å となることから、基板上的 C₆-2222TTN は、アルキル鎖が一部噛み合いながら edge-on 配向で積層していると考えられる。

なお、発表では、C₈-および C₁₀-2222TTN の塗布型 OFET 特性の詳細に加えて、アモルファス構造における C_n-2222TTN のホール移動度計算についても述べる。

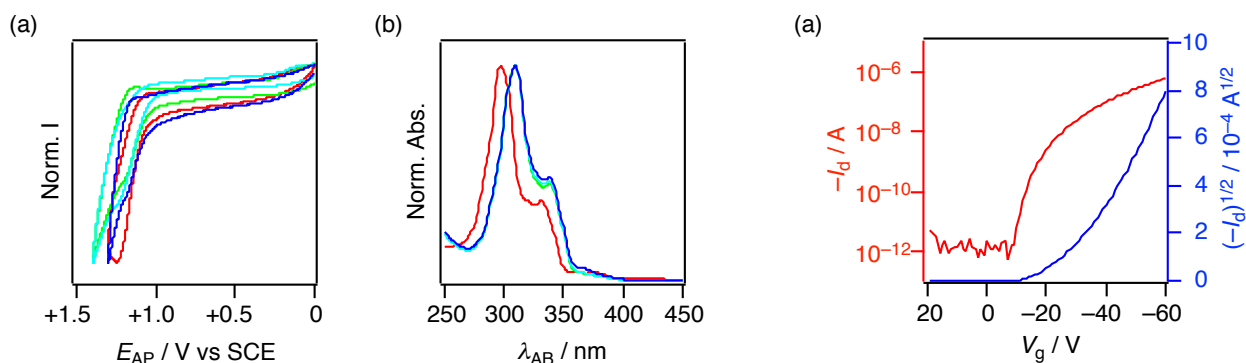


Fig. 1. (a) Cyclic voltammograms of 2222TTN (red) and C_n-2222TTN (n = 6, green; n = 8, sky blue; n = 10, blue) in CH₂Cl₂ containing 0.1 M *n*-Bu₄N⁺BF₄⁻. Scan rate: 0.1 V s⁻¹, reference electrode: SCE, working and counter electrodes: Pt. (b) UV-Vis absorption spectra of 2222TTN (red) and C_n-2222TTN (1.0 × 10⁻⁵ M; n = 6, green; n = 8, sky blue; n = 10, blue) in aerated CH₂Cl₂.

Table 1. $E_{AP, onset}$, E_H , $\lambda_{AB, onset}$, ΔE_{H-L} , and E_L of 2222TTN and C_n-2222TTN

Compound	$E_{AP, onset}$ V vs SCE	$\lambda_{AB, onset}$ nm	E_H eV	ΔE_{H-L} eV	E_L eV
2222TTN	+1.07	390	-5.41	3.26	-2.15
C ₆ -2222TTN	+1.05	395	-5.39	3.14	-2.25
C ₈ -2222TTN	+1.05	395	-5.39	3.14	-2.25
C ₁₀ -2222TTN	+1.05	395	-5.39	3.14	-2.25

(a) E_H (eV) = $-e[E_{AP, onset} \text{ (V vs SCE)}] - 4.34$. (b) ΔE_{H-L} (eV) = hc/λ .
(c) E_L (eV) = $E_H + \Delta E_{H-L}$.

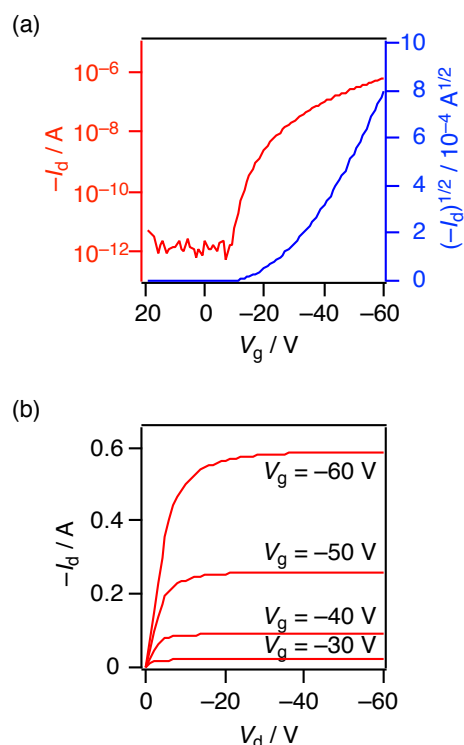


Fig. 2. OFET characteristics of C₆-2222TTN. (a) Transfer characteristics in the saturation region at drain voltage of -60 V, and (b) output characteristics. The spincoat thin films was formed at room temperature.

【参考文献】

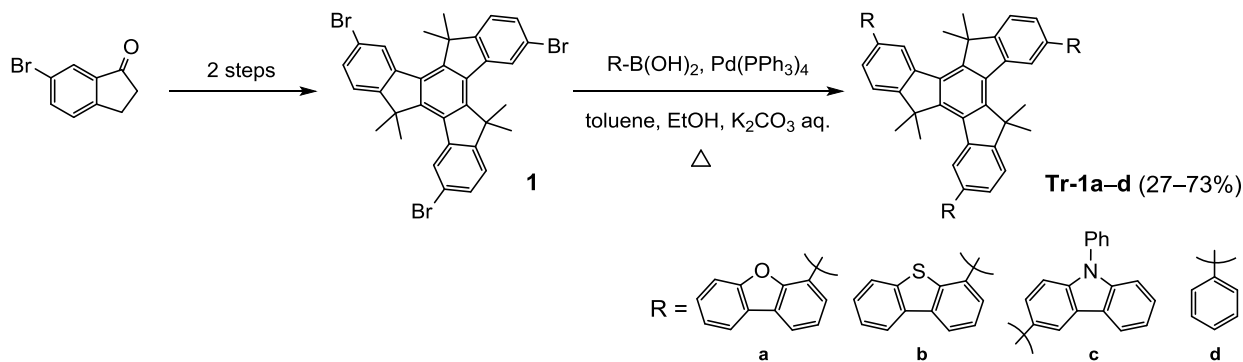
- [1] Takimiya, K. *et al Thin Solid Films* **2014**, 554, 13–18.
- [2] Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452–483.
- [3] Yamamoto, A.; Ohta, E.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 4049–4053.

1. 緒言

有機電界発光素子（以下、OLED）は自発光型の薄膜発光素子であり、高速 on-off 応答、フレキシブルデバイス化、および低消費電力などの技術的特徴を持つことから、次世代の薄型ディスプレイや照明機器への応用に向けて近年盛んに研究されている。OLED の駆動には、発光材料の電界励起を補助するホスト材料が重要な役割を果たしており、素子性能の高効率化に向けてキャリア移動特性や熱安定性の向上、さらには優れた成膜性の実現が求められる。一般的にホスト材料にはカルバゾール系分子が用いられるが[1, 2]、非カルバゾール系複素環からなる優れたホスト材料の報告例は少ない。本研究では、トルキセン骨格に非カルバゾール系複素芳香環を導入した新規ホール輸送性ホスト材料の合成と、りん光材料を発光ドーパントとする溶液塗布型 OLED への応用について検討した。

2. 合成

ホスト材料の候補となるトルキセン誘導体の合成を Scheme 1 に示す。6-ブロモ-1-インダノンから2段階で合成した **1** を、それぞれ対応する複素芳香環のボロン酸と鈴木-宮浦カップリングによって反応させ、**Tr-1a-c** を得た。また、参照物質として、**1** とフェニルボロン酸との反応によって **Tr-1d** を得た。これらトルキセン誘導体はクロロホルムやトルエン、酢酸エチル等の有機溶媒に易溶であった。また、構造の同定は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、質量分析、および元素分析によって行った。

Scheme 1. Synthesis of truxene derivatives **Tr-1a-d**.

3. 結果と考察

Fig. 1 に、ジクロロメタン中、室温下における **Tr-1a-c** の発光 (PL) スペクトルと 2-メチル THF 中、77 K におけるりん光 (Phos) スペクトルを示す。また、それらのスペクトルデータを Table 1 にまとめた。PL スペクトルではいずれの化合物も 353–371 nm に 0-0 遷移に対応する発光帯 (λ_{PL}) を有するが、Phos スペクトルは PL に比べて長波長化し、0-0 帯のピーク (λ_{phos}) は 453–456 nm に観測された。 λ_{phos} の値から求めたこれら化合物の最低三重項準位 E_{T} はいずれも約 2.7 eV であり、緑色りん光材料であるトリス[2-(4-メチルフェニル)ピリジナト]イリジウム

Table 1. PL and phosphorescence spectral data and energy profiles of **Tr-1a–c**.

Compd	λ_{PL}^a /nm	λ_{phos}^b /nm	ΔE_{gap}^c /eV	E_{HOMO}^d /eV	E_{LUMO}^e /eV	E_{T}^f /eV
Tr-1a	353	453	3.74	−5.87	−2.13	2.74
Tr-1b	354	452	3.57	−5.90	−2.33	2.74
Tr-1c	371	456	3.39	−5.41	−1.99	2.72

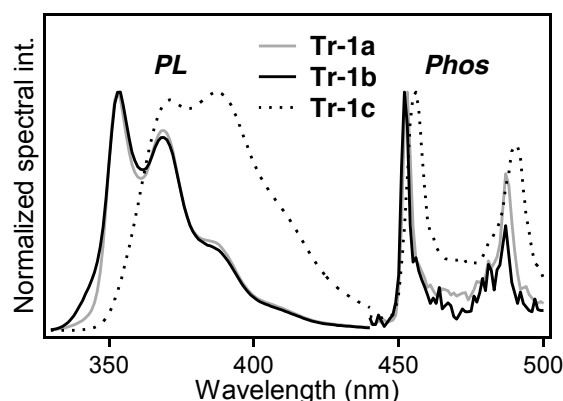
^aObtained in CH₂Cl₂ at rt. ^bObtained in 2-MeTHF glass solution at 77 K. ^cDetermined by UV-vis spectral onset.

^dDetermined by photoelectron spectroscopy. ^eDetermined by $E_{\text{HOMO}} + \Delta E_{\text{gap}}$. ^fDetermined from λ_{phos} .

ム(III) ($\text{Ir}(\text{mppy})_3$, $E_{\text{T}} = 2.41$ eV) よりも十分に高いため、発光材料からの逆エネルギー移動を抑制できる。光電子分光法および紫外可視吸収スペクトルから求めた最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の準位 (E_{HOMO} , E_{LUMO}) はそれぞれ −5.41 から −5.90 eV および −1.99 から −2.33 eV であり、りん光材料へのホールと電子の注入が可能である。

TG-DTA および DSC 測定から熱安定性を評価したところ、**Tr-1a–c** はいずれも 400℃ 付近の融点 (もしくは分解点) と 200℃ 以上のガラス転移点を示した。また、これら化合物についてスライドガラス上にスピコート膜 (膜厚: 約 50 nm) を作製したところ、平均表面粗さは 2.0 nm 程度であった。これらの結果から、**Tr-1a–c** は優れたアモルファス安定性と成膜性をあわせ持つことがわかった。

さらに **Tr-1a–c** をホスト材料に用い、 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ をりん光ドーパントとする OLED を作製した。素子構造は ITO (150 nm, 陽極)/PEDOT:PSS (40 nm)/発光層 (約 65 nm)/CsF (1.0 nm)/Al (250 nm, 陰極) とし、発光層の組成比は **Tr-1a–c**:電子輸送材料 PBD: $\text{Ir}(\text{mppy})_3 = 10:3.0:1.0$ (重量比) とした。PEDOT:PSS 層と発光層はスピコート法で成膜し、CsF 層と Al 層は真空蒸着により積層した。作製した OLED の素子特性を Table 2 に示す。**Tr-1d** をホスト材料に用いた場合、発光層の成膜性が悪く、発光素子を得ることができなかった。一方、**Tr-1a–c** をホストとする素子では、いずれも外部量子効率 (η_{ext}) が 5–7% の $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ に由来する緑色電界発光が得られ、非カルバゾール系ホスト **Tr-1a** もしくは **Tr-1b** を用いた場合でも、カルバゾール系ホスト **Tr-1c** を用いた場合と同等の発光効率が得られた。以上の結果から、非カルバゾール系分子である **Tr-1a** と **Tr-1b** は、溶液塗布型 OLED 用ホスト材料として有用であることがわかった。

**Fig. 1.** PL and Phos spectra of **Tr-1a–c**.**Table 2.** Device performance of OLEDs containing **Tr-1a–c** as a host material.

Host	L_{max} /cd m ^{−2} (@V)	η_{ext} /% (@V)	λ_{EL} /nm @ L_{max}	CIE(x, y)
Tr-1a	3170 (21.5)	5.06 (11.5)	519	(0.35, 0.60)
Tr-1b	8340 (17.5)	6.64 (9.0)	513	(0.33, 0.60)
Tr-1c	13070 (18.5)	7.47 (15.0)	525	(0.33, 0.60)

[1] 八木ら, 色材協会誌, **2011**, 84, 408

[2] S. Yagi *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.

逆構造有機発光ダイオードにおける電子注入機構

Electron-injection mechanisms of inverted organic light-emitting diodes

○高田 誠¹, 永瀬 隆^{1, 2}, 小林 隆史^{1, 2}, 内藤 裕義^{1, 2}

(1. 大阪府立大, 2. 大阪府立大分子エレクトロニックデバイス研)

○M. Takada¹, T. Nagase^{1, 2}, T. Kobayashi^{1, 2}, H. Naito^{1, 2} (1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED)

E-mail: m-takada@pe.osakafu-u.ac.jp

1. はじめに 逆構造有機発光ダイオード (iOLEDs) [1]は、大気中で不安定な Ca 等の金属材料が不要で、強固な封止構造を必要としない利点がある。この iOLEDs において、陰極と発光層間の大きな電子注入障壁が問題であったが、最近では炭酸セシウム (Cs_2CO_3) や polyethylenimine (PEI) を陰極上に製膜することで電子注入の改善が報告されている[2, 3]。本研究では、陰極である AZO 上に電子注入層 (EIL) として PEI を有する iOLED の作製、評価を行い、電子注入特性の改善を確認した。また、iOLED の電流-電圧特性、インピーダンス分光 (IS) 等の測定から、iOLED の電子注入機構を検討した。

2. 実験及び結果 洗浄した AZO 基板にスピコート法より PEI を製膜した。その後、発光層である Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) をスピコート法より形成した。乾燥後、陽極として MoO_3 及び Al を蒸着し、封止を施した。素子構造は、AZO (150 nm)/PEI/F8BT (150 nm)/ MoO_3 (10 nm)/Al (50 nm) である。また、電子注入特性を調べるため、AZO (150 nm)/PEI/F8BT (200 nm)/Ca (10 nm)/Al (50 nm) なる電子オンリー素子 (EOD) の作製を行った。電流密度-電圧 (J - V) 特性は Keithley 2611 を用い、輝度-電圧 (L - V) 特性は、Konica Minolta CS-200 を用いた。IS 測定は、Solartron Modulab を用いた。

作製した iOLED の J - L - V 特性と EOD の J - V 特性を Fig. 1 に示す。印加電圧 6 V における発光輝度は約 12000 cd/m^2 で、 7.8 cd/A の最大電流効率を得た。PEI を製膜していない同構成の iOLED では、最大電流効率が 0.9 cd/A 程度であった。EOD と iOLED の J - V 特性を比較したところ、2 V 以下で iOLED の電流と EOD のそれがほぼ一致していることがわかった (iOLED、EOD とともに陰極は AZO)。さらに、Fig. 1 の EOD の J - V 特性では、6 V まで電圧を印加しても 10^{-7} A/cm^2 程度しか電流が流れておらず、AZO 側より電子が効率的に注入されていない。

iOLED の静電容量-電圧 (C - V) 特性を Fig. 2 に示す。直流電圧を印加していくと 2 V 付近より、急激に静電容量が増加している。また、 C - V 特性で得られた静電容量のピークから膜厚を見積もると 4~5 nm 程度であり、これは、PEI の膜厚を

反映している。このため、静電容量の増加は PEI と F8BT 界面における正孔の蓄積に由来する。さらに、静電容量は 2.4 V を超えると急激に減少し、2.6 V 以上では負になる。静電容量が負になる[4] 電圧値は、Fig. 1 に示す L - V 特性の発光閾値と一致している。PEI と F8BT 界面における正孔蓄積による鏡像効果のため電子注入障壁が低下、あるいは、陰極からの電子のトンネル注入により電子注入が増大し、発光に至ると考えられる。正孔蓄積による鏡像効果に起因する電子注入障壁の低下は、光センサの利得増倍機構と類似である[5]。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金及び新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」の助成を受けた。また本研究で用いた F8BT を提供して頂いた住友化学株式会社に深く感謝いたします。

参考文献 [1] K. Morii *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 183510 (2006). [2] K. Morii *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 213304 (2008). [3] Y. Zhou *et al.*, Science **327**, 336 (2012). [4] M. Takata, *et al.*, J. Nanosci. Nanotechnol., **16** (2016) in press. [5] S. F. Soares, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 210 (1992).

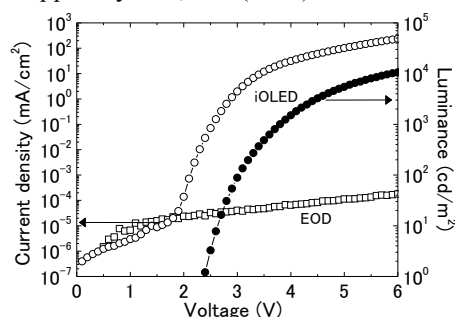


Fig. 1 J - L - V characteristic of iOLED and J - V characteristic of EOD (AZO; cathode, Al; Anode).

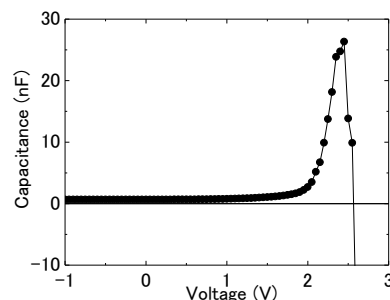


Fig. 2 C - V characteristic of iOLED at 1Hz.

第 17 回研究会
“RIMED シーズ”発掘講演会”

ポスター発表

要 旨

Double-concave 型ピロール縮環アザコロネンの合成と物性

(愛媛大理¹・愛媛大院理工²・愛媛大 ADRES³) ○佐々木良城¹・沖 光脩²・高瀬雅祥²・森 重樹³・奥島鉄雄²・宇野英満²

Synthesis and Properties of Double-concave Pyrrole-fused Azacoronenes

(¹Faculty of Science, Ehime University, ²Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ³Advanced Research Support Center, Ehime University) ○SASAKI, Yoshiki¹; OKI, Kosuke²; TAKASE, Masayoshi²; MORI, Shigeki³; OKUJIMA, Tetsuo²; UNO, Hidemitsu²

【緒言】

これまでに我々は、 π 共役系の内部に窒素原子を有するピロール縮環アザコロネン類を合成し、一連の化合物が多様な共鳴構造体の存在により、多段階の安定な酸化種を生成することを明らかにしてきた^{1,2}。本研究では HPHAC (hexapyrrolohexaazacoronene) のさらなる π 拡張を目的とし、2,5-di-*t*-butyl-acenaphtho[1,2-*c*]pyrrole **1** を用いた新たな HPHAC 誘導体を合成し、その基礎物性評価を行った。

【結果】

化合物の合成は、既存の方法を参考に行った。ヘキサフルオロベンゼンに対して、ピロールの芳香族求核置換 (S_NAr) 反応を行うことで前駆体であるヘキサアリールベンゼン **2** を合成した。酸性条件下、ジクロロジシアノキノンによる酸化的渡環反応により目的化合物 **3** を得た (Scheme 1)。 **3** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、隣り合うアセナフチレン部位が交互に折れ曲がった構造をとる Double-concave 型の π 共役系をしていることが分かった (Figure 1)。ポスター発表では、**3** の合成と結晶構造、光学、酸化還元特性について詳細に報告する。

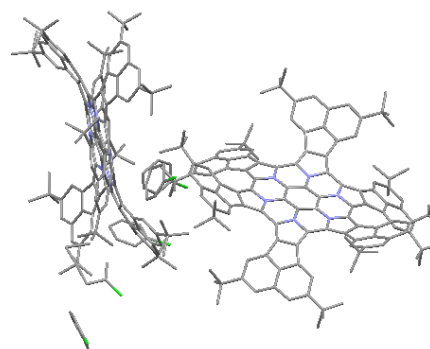
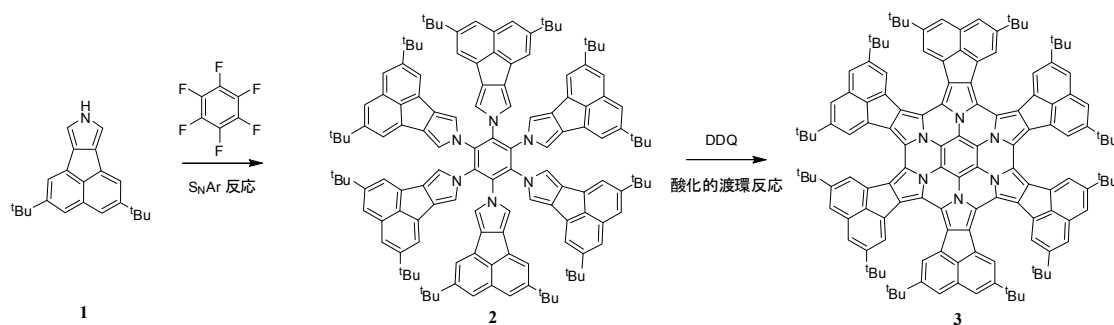


Figure 1. Crystal structure of **3**



Scheme 1.

【参考文献】

- 1) M. Takase *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5524 (2007).
- 2) M. Takase *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8031 (2013).

P2

自由エネルギー面上における酵素反応の理論的解析

(阪府大院・理¹, RIMED²) ○安藤 寛太¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

【序論】加水分解酵素 β -lactamase による抗生物質の分解反応は、細菌の主要な耐性獲得機構の一つであり、医学的な観点から関心が高い。しかしながら、Class C β -lactamase による抗生物質の β -lactam 環分解反応については、反応の進行に主要な役割を果たすアミノ酸残基が特定されておらず、詳細な反応メカニズムが解明されていない。そこで今回、自由エネルギー面上の最適な反応経路の探索および、反応経路上の残基間相互作用の解析により、反応機構を解明することを試みた。一連の自由エネルギー計算には、外場による分子の誘起分極を高い信頼性で高速に計算することが可能な charge and atom dipole response kernel (CDRK)^[1]モデルを用いた。

【方法】酵素の溶媒中における自由エネルギー面上の安定構造を探索するために、Free Energy Gradient (FEG)法^[2]を用いた。FEG 法と Quantum Mechanical / Molecular Mechanical (QM/MM)法とを組み合わせることで、QM 領域の FEG は次式から得られる。

$$\frac{\partial A(\mathbf{r}_{\text{QM}})}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} = \left\langle \frac{\partial E(\mathbf{r}_{\text{QM}}, \mathbf{r}_{\text{MM}})}{\partial \mathbf{r}_{\text{QM}}} \right\rangle_{\mathbf{r}_{\text{MM}}} \quad (1)$$

ここで A は系の自由エネルギー、 E は系のポテンシャルエネルギーを表す。 $\langle \rangle_{\mathbf{r}_{\text{MM}}}$ は、MM 領域のアンサンブル平均を表す。今回、(1)式から FEG を計算するために必要となる多数の QM 計算を CDRK モデルで近似することにより、FEG を高速に見積もった。

CDRK モデルは、外場の変化による分子の誘起分極を、応答核を用いて求められる誘起電荷と誘起する原子双極子モーメントにより表す。外場に対する電荷応答核(CRK)^[3] χ と、原子双極子モーメントの応答核 ζ ^[1]は次のように定義される。

$$\chi_{ab} = \frac{\partial Q_a}{\partial v(\mathbf{r}_b)} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial v(\mathbf{r}_a) \partial v(\mathbf{r}_b)}, \quad \zeta_{ra, sb} = \frac{\partial \mu_a^r}{\partial \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_b)} = -\frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_a) \partial \mathbf{E}^s(\mathbf{r}_b)} \quad (2)$$

ここで、 a と b は原子のラベル、 Q と μ はそれぞれ原子電荷と原子双極子モーメント、 $v(\mathbf{r}_a)$ と $\mathbf{E}(\mathbf{r}_a)$ はそれぞれ、外部電場により原子 a 上に誘起される静電ポテンシャルと電場である。 $r, s \in x, y, z$ は座標軸方向を表す。QM 領域の原子にかかる力を求めるために、原子電荷と原子双極子モーメントそれぞれの、分子の構造変形に対する応答核 κ ^[4]と γ ^[1]も用いた。

$$\kappa_{a, rb} = \frac{\partial Q_a}{\partial \mathbf{r}_b^r} = \frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial v(\mathbf{r}_a) \partial \mathbf{r}_b^r}, \quad \gamma_{ra, sb} = \frac{\partial \mu_a^r}{\partial \mathbf{r}_b^s} = -\frac{\partial^2 \langle \psi | \mathbf{H}_{\text{eff}} | \psi \rangle}{\partial \mathbf{E}^r(\mathbf{r}_a) \partial \mathbf{r}_b^s} \quad (3)$$

得られた FEG から、FEG-Nudged Elastic Band (NEB)法^[5]を用いて、自由エネルギー面上での反応経路の最適化を行った。

自由エネルギー計算には、X 線結晶構造解析により報告されている構造^[6](PDB ID 1KVL)から作成した Class C β -lactamase, 抗生物質セファロチン(CLS), および水分子 11484 個を含むモデル系を用いた^[7]. 酵素の活性中心である Ser64 と CLS 分子の一部を QM 領域とした^[7].

【結果と考察】はじめに、真空中での反応経路を計算した. 得られた結果を Figure 1 に示す. 汎関数 M06 を用いた場合 MP2 法の結果を良好に再現したため, M06/6-311++G(d)を適用した. R から M1 の段階は基質である CLS による Ser 側鎖の水素引き抜きであり, TS1 が最も高いエネルギーをとることから, これが律速段階であるといえる. M06 で得られた活性化障壁は報告されている実験値^[8]24.0 kcal/mol よりも 3.9 kcal/mol ほど低く見積もられた.

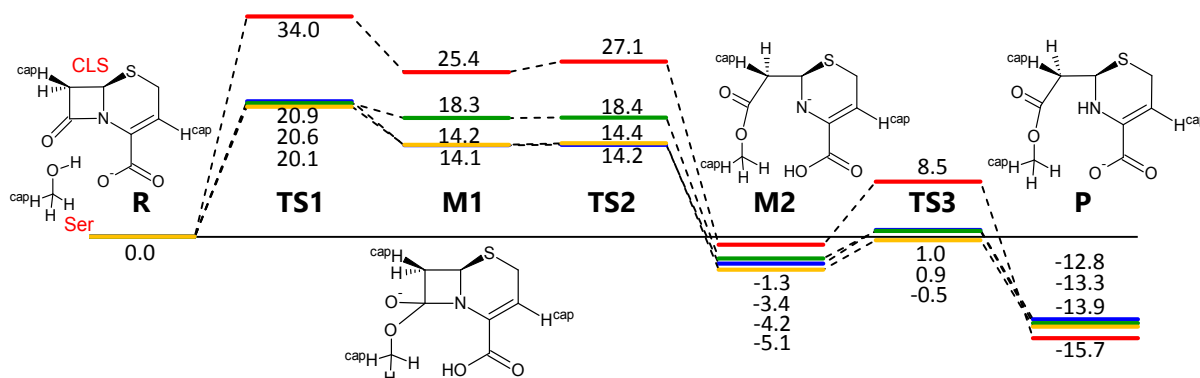


Figure 1. 真空中の反応経路. 赤: HF, 青: MP2, 緑: B3LYP, 橙: M06.

基底関数は 6-311++G(d). Hcap は Ser および CLS 分子の cap proton を表す.

次に酵素中の反応を検討するために, CDRK モデルに用いる応答核を作成した. CDRK モデルと, QM/MM 計算とについて, FEG 計算に必要な時間を比較した結果を Table 1 に示す (FEG は 100 ps のアンサンブル平均より計算). CDRK モデルを用いることにより, FEG 計算の大幅な高速化が可能となった. 酵素中の反応機構の解析結果は当日発表する.

Table 1. QM 領域の FEG を得るための計算時間の比較(minute).

method	CDRK construction	FEG evaluation	total
QM/MM	0	146035	146035
QM(CDRK)/MM	660	157	817

- [1] T. Asada, K. Ando, K. Sakurai, S. Koseki, and M. Nagaoka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26955-26968
- [2] M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 8202-8208
- [3] A. Morita and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4021-4032
- [4] Z. Lu and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 89-100
- [5] N. Takenaka, Y. Kitamura, Y. Koyano, T. Asada and M. Nagaoka, *Theo. Chem. Acc.* **2011**, *130*, 215-226
- [6] B. M. Beadle, I. Trehan, P. J. Focia, and B. K. Shoichet, *Structure*, **2002**, *10*, 414-424
- [7] 岡島利幸, 麻田俊雄, 小関史朗, 第 5 回分子科学討論会要旨, **2011**, 講演番号 3P116
- [8] M. Galleni, G. Amicosante, and JM Frere, *Biochem. J.* **1988**, *255*, 123-129

(1 阪府大院理, 2RIMED) ○野中 康太郎¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史郎^{1,2}

Introduction

消化酵素 **trypsin** は基質であるアミノ酸主鎖の **Lys** と **Arg** に隣接するペプチド結合に対して特異的にアシル化反応を行い, そのペプチド結合を切断することが知られている (Scheme1). 一方で阻害剤である **bovine pancreatic trypsin inhibitor (BPTI)** は **trypsin** の活性部位と結合し, その活性を阻害することが知られているが詳細な阻害メカニズムは明らかにされていない¹. そこで本研究では **trypsin** と **BPTI** の複合体 (Fig.1) に対して自由エネルギー勾配 (FEG) 法 と **nudged elastic band (NEB)** 法を組み合わせた **FEG-NEB** 法を用いて自由エネルギー面上の反応経路を最適化し反応メカニズムを解析した. 比較のために小さなモデルポリペプチド (**model1**) を作成し, **trypsin** と **model1** の複合体 (Fig.2) についても同様に解析を行った².

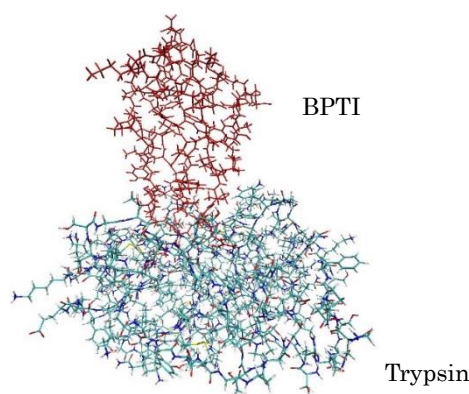


Fig.1 Trypsin-BPTI の構造

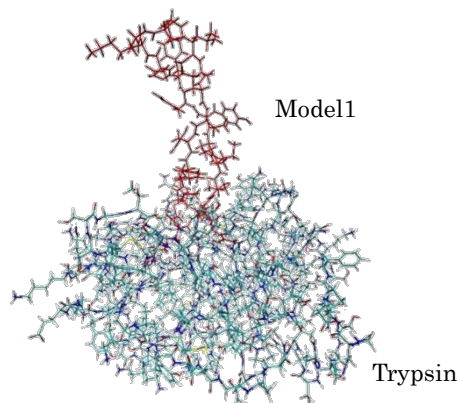
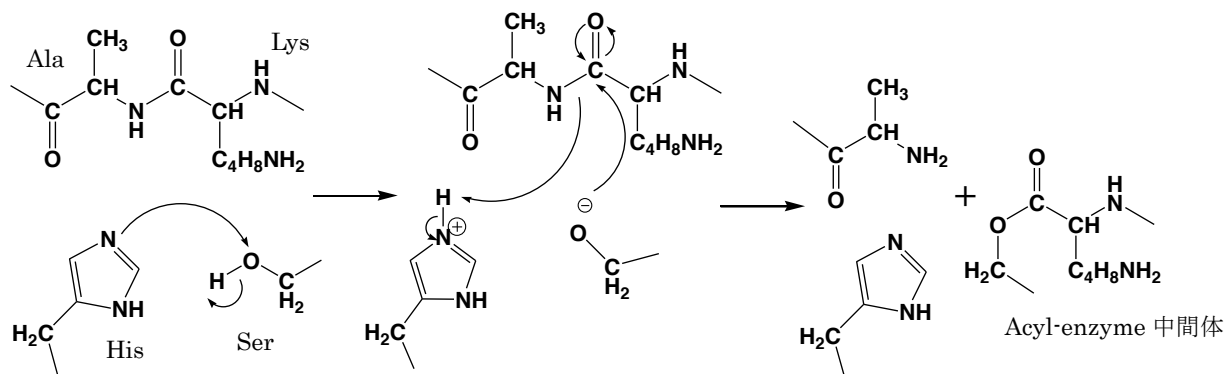


Fig.2 Trypsin-model1 の構造



Scheme1 Trypsin 中の His 残基による Ser 残基の活性化を伴うアシル化反応.

Method

Trypsin-BPTI の 100K における結晶構造を初期構造とし, 300K での MD シミュレーションを 5ns 行うことで熱平衡状態での構造を得た. この構造を用いて FEG-NEB 計算によりアシル化反応の反応経路最適化を行った. QM 領域の構造が r_{QM}^i の時, FEG を (1) 式で表すことができる.

$$\frac{\partial A(r_{QM}^i)}{r_{QM}} = \left\langle \frac{E(r_{QM}^i, r_{MM})}{\partial r_{QM}} \right\rangle_{r_{MM}} \quad (1)$$

つまり QM 領域にかかるエネルギー勾配を MM 領域の構造変化 r_{MM} についてアンサンブル平均することで FEG を得ることができる。一方, NEB 法は反応経路を最適化する手法の一つである。出発物質から遷移状態を経て生成物に至る反応経路をいくつかの中間構造で結び,各構造のエネルギーを最小化していく方法である。各中間構造はそれぞれバネの力でつながれており,隣り合う中間構造が等間隔で並ぶように拘束をかけている。

計算コストの高い量子化学計算のかわりに本研究では高速で信頼性の高い charge and atom dipole response kernel (CDRK) 法を用いている³。CDRK 法とは分子の誘起分極を, 外部電場の変化, 分子構造の変化, 原子間の電荷再配置および双極子モーメントの変化により近似する方法である。

Results

Trypsin-BPTI 複合体と trypsin-model1 複合体について FEG-NEB 法を用いた反応経路最適化を行い, 反応経路と自由エネルギープロファイルを計算した。結果を Fig.3 と Fig.4 に示す。

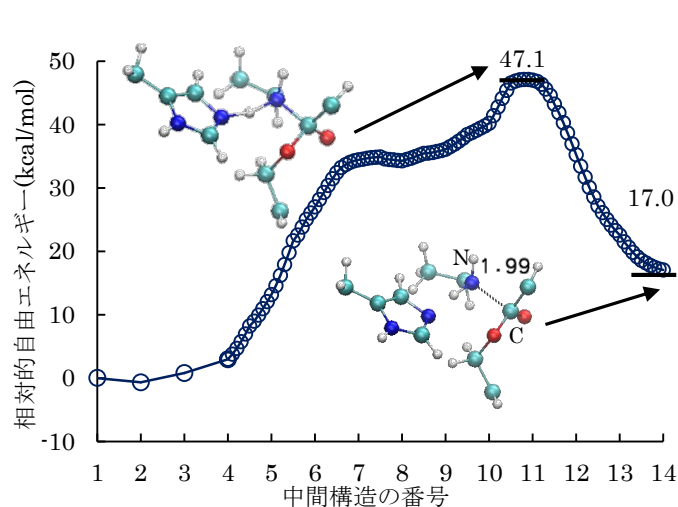


Fig.3 Trypsin-BPTI の自由エネルギープロファイル。

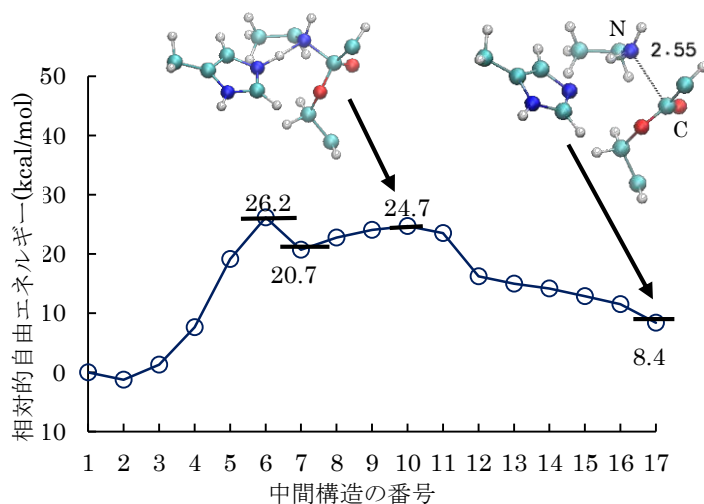


Fig.4 Trypsin-model1 の自由エネルギープロファイル

BPTI と model1 のペプチド結合切断後の生成物の C-N 間距離大きな差が生じている。また, trypsin-BPTI における活性障壁は, 47.1kcal/mol と高い値を示した。これは生体中で BPTI が trypsin により分解されないという阻害効果を再現している。一方, trypsin-model1 における活性障壁は 26.2kcal/mol と BPTI と比較して大幅に低下しており, 溶液中でアシル化反応が進行すると考えてよい。BPTI と model1 はどちらも Cys 残基を有するが, BPTI の Cys 残基は架橋構造であるジスルフィド結合を形成するのに対して model1 の Cys 残基はジスルフィド結合を有していない。そこで, Fig.4 における生成物の C-N 間距離が Fig.3 の場合と比較してより大きくなっている, と考えている。

Trypsin-BPTI の TS1 (Fig.5) と trypsin-model1 の TS2 (Fig.5) はいずれも類似した構造をとっているが, それらの相対エネルギー差が大きく異なる興味深い結果を得た。BPTI と model1 による上述の構造および活性化エネルギーに大きな相違点が見られる理由について現在解析を行っている。詳細については当日に発表する。

参考文献

- (1) Mikael Peräkylä, Peter A. Kollman *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122 (14), pp 3436–3444
- (2) Jean-Pierre Vincent, Michel Lazdunski *BIOCHEMISTRY*, **1972**, 16(11), pp2967-2977
- (3) T.Asada, K.Ando, K.Sakurai, S.Koseki, M.Nagaoka, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2015**, 17, pp26955-26968

安定構造の探索に適する応答核を用いた分子シミュレーションの開発

(1 阪府大院理, 2RIMED) ○山口高正¹, 麻田俊雄^{1,2}, 小関史朗^{1,2}

【序論】

分子集合体は熱平衡状態において自由エネルギー面上で多くの構造をとることが可能である。しかしながら、実験的にこれらの分子間の相対配向の分布を求めることは困難である。一方、分子シミュレーションを用いると熱力学的に出現可能な構造を生成して位相空間内を探索することが可能である。そこで、安価な力場(MM)計算をガイドポテンシャルとして用いてアンサンブルの候補を作成し、量子力学(QM)計算により信頼性の高いアンサンブルに再構築する方法が Muller らによって提案された^[1]。これにより、高速に広範囲のエネルギー面上の構造探索が可能になる。しかしながら、MM 計算は分子の分極を高い信頼性で見積もることができないためガイドポテンシャルとして不十分であり、効率的にエネルギー面上の探索ができない。今回、分極を効率的に表すことができる応答核(RK)を用いてガイドポテンシャルに適する MM 計算のモデルの改良を試みた。

【方法】

応答核を用いることで容易に分子の誘起分極と原子の誘起双極子モーメントを求めることができる^[2]。

$$\Delta Q_a = \sum_b^{atoms} \left(\frac{\partial Q_a}{\partial v_b} \right) \Delta v_b, \quad \Delta \mu_a^r = \sum_b^{atoms} \sum_{s \in x,y,z} \left(\frac{\partial \mu_a^r}{\partial E_b^s} \right) \Delta E_b^s \quad (1)$$

$\partial Q_a / \partial v_b$, $\partial \mu_a^r / \partial E_b^s$ が応答核であり、表現行列で表すことができる。 ΔQ_a , $\Delta \mu_a^r$, Δv_b および ΔE_b^s は、それぞれ原子 a の誘起電荷、原子 a の誘起双極子モーメント、静電ポテンシャルおよび電場の変化量を表しており、 r, s は座標軸 x, y, z を表している。(1)式のように、応答核を用いることで原子上の静電ポテンシャルの変化量や電場の変化量から分子の誘起分極や原子の誘起双極子モーメントを線形近似で表すことができる。

また、分子集合体の中では分子はさまざまな配向をとっている。剛体モデルとして扱うことのできる系を対象にしたとき、ある 1 つの分子の応答核 \mathbf{X}_1 を用いると、回転行列により異なる配向の分子の応答核 \mathbf{X}_i を(2)式で表すことができる。ここで、 \mathbf{R}_i と \mathbf{R}_i^\dagger は回転行列とその共役行列を表している。

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{R}_i^\dagger \mathbf{X}_1 \mathbf{R}_i \quad (2)$$

(2)式を用いて各分子に拡張した応答核 \mathbf{X}_i を行列の対角項に代入し、(3)式のように分子集合体の応答核 \mathbf{X}_N をブロック対角化された行列として作成できる。このモデルでは、分子間にまたがる分極は起こらないと近似している。

$$\mathbf{X}_N = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_1 & & 0 \\ & \mathbf{X}_2 & \\ 0 & & \ddots \\ & & & \mathbf{X}_n \end{pmatrix} \quad (3)$$

分子集合体の誘起電荷、誘起双極子モーメントは、(3)式を用いて繰り返し計算を行うことにより self consistent charge (SCC) として決定する。

【結果と考察】

水分子の単量体について、応答核から算出できる複数の異なる外場環境における水分子の分極エネルギー変化(内部エネルギー変化と外場との静電相互作用エネルギー変化の和)を、計算コストの高いQM計算と比較した。その結果を図1に示す。 ΔE は真空中における孤立分子からの変化量を示している。QM計算はHF/6-31G(d,p)を用いた。この結果から、応答核はQM計算から得られる分極エネルギー変化を良好に再現していることが分かる。

次に水分子の二量体について、QM計算を用いたモンテカルロシミュレーションから得られるアンサンブルを対象に、非結合性相互作用エネルギー(静電相互作用エネルギーと van der Waals相互作用エネルギーの和)をQM計算の結果と比較した。図2は、横軸のQM計算の結果に対して、分極を考慮した応答核モデル及び分極を考慮していない TIP3P モデルについての結果をプロットしたものである。 ΔE は初期構造からの変化量を示している。今回は、原子の誘起双極子モーメントを表す応答核を用いていない。また、van der Waals 相互作用は TIP3P のパラメータを用いた。この結果から、応答核を用いると、ガイドポテンシャルとして信頼性の高い計算が高速に実行可能になり、分子集合体の安定構造の効率的な探索が可能になると結論できる。

現在、原子の誘起双極子モーメントを表す応答核を用いたエネルギー計算のプログラムを作成中である。以下、詳細は当日に発表する。

【参考文献】

- [1] R. P. Muller and A. Warshel, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 17516-17524
- [2] T. Asada, K. Ando, K. Sakurai, S. Koseki and M. Nagaoka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 26955-26968

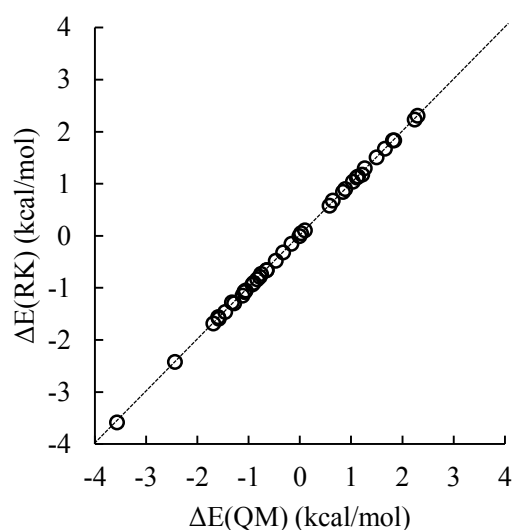


図1 水分子の単量体における分極エネルギー変化 ΔE の QM 計算と応答核の比較

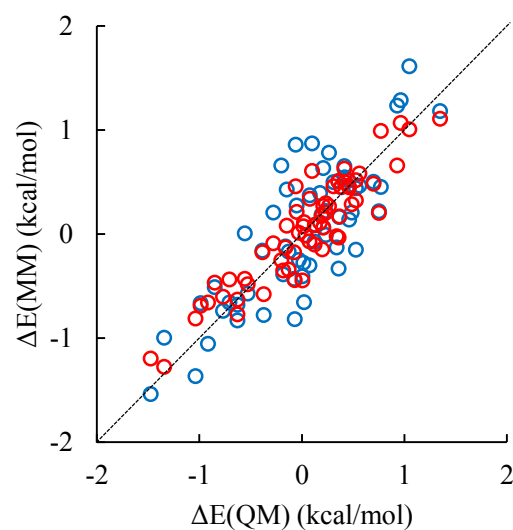


図2 水分子の二量体における非結合性相互作用エネルギー変化 ΔE の QM 計算に対する応答核モデル(赤)と TIP3P モデル(青)の比較

【序論】

リチウムイオン電池は二次電池としてエネルギー密度が大きく、3.7V 以上の高電圧が得られるといった長所がある。しかし短所もあり、その一つにリチウムイオン電池の電解液中には環状カーボネイトの一種である Propylene Carbonate (PC) やリチウムイオンの対アニオンである PF_6^- や ClO_4^- といった物質が共存しており、充電時には電極付近で PC がこれら対アニオンとの相互作用によって二酸化炭素を発生してアセトンやプロパナルに分解するということがすでに報告されている¹。この分解反応が電池の劣化の一因となっている。そこで本研究ではこの PC の分解反応に対して量子化学 (QM) 計算と力場 (MM) 計算を組み合わせた分子動力学 (MD) シミュレーション (QM/MM MD シミュレーション) を行い、PC の周りの溶媒の効果を考慮した自由エネルギー面上での反応経路を解析し、分解反応が生じにくい電解液に適した新規分子を提案することを目的とする。

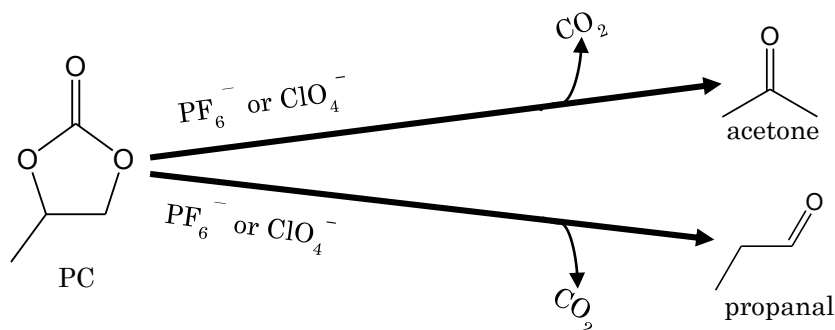


Fig.1 PC の分解反応

【計算方法】

電解液のモデル構造として、PC, PF_6^- , ClO_4^- , Li^+ を含む初期配置を作成して一辺が 47 Å の基本セルとした。この基本セルに対して、熱平衡状態の分子のふるまいを調べるために 1atm の定圧条件下で 300K, 5ns の平衡化の MM MD シミュレーションを行った。MM 力場には general AMBER force field を用いた。

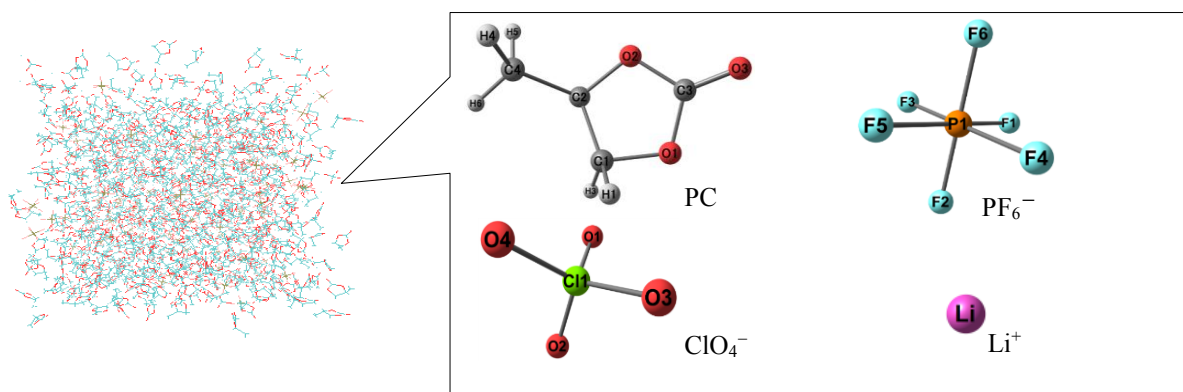


Fig.2 平衡状態に達した基本セル(左)とその中に含まれている分子種(右)

QM/MM MD シミュレーションを用いた自由エネルギー面上での構造最適化は、非常に高い計算コストを要する。近似計算のひとつである charge dipole response kernel (CDRK) 法²を導入した構造最適化を行うことによって計算コストの問題が軽減できる。今回は PC と PF_6^- の反応系についてのみ示す。PC と PF_6^- を含む 1 対の分子対を QM 領域とし、CDRK 法を導入した MD シミュレーションを行い、自由エネルギー勾配法³と Nudged Elastic Band 法を用いて反応経路の最適化を試みた。QM

領域の計算には M06/6-31+G(d)を用いた.

【結果と考察】

はじめに真空中における PC の分解反応について, 汎関数 B3LYP, 基底関数 6-311++G(d)で計算を行った. 結果を **Fig.3** に示す. PC は PF_6^- との相互作用によりフッ化水素分子を含む中間体を生じ, エネルギー障壁 14.1kcal/mol の遷移状態を経て開環した後, 二酸化炭素を発生して, エノールラジカルが生成する結果が得られた. 対して ClO_4^- との相互作用では過塩素酸分子を含む中間体を生成し, エネルギー障壁 11.8kcal/mol の遷移状態を経て開環した後, 二酸化炭素を発生することが明らかになった. エネルギー障壁の値から, 真空中では PC と PF_6^- からなる系の方が PC と ClO_4^- からなる系よりも分解反応が進行しにくいことが考えられる. また PC と PF_6^- との相互作用では遷移状態を経た後に PF_6^- が再生したが, PC と ClO_4^- との相互作用では ClO_4^- が再生せずに過塩素酸分子に変化したことから, PF_6^- は触媒的に作用するのに対し, ClO_4^- は触媒的に作用しないと結論できる.

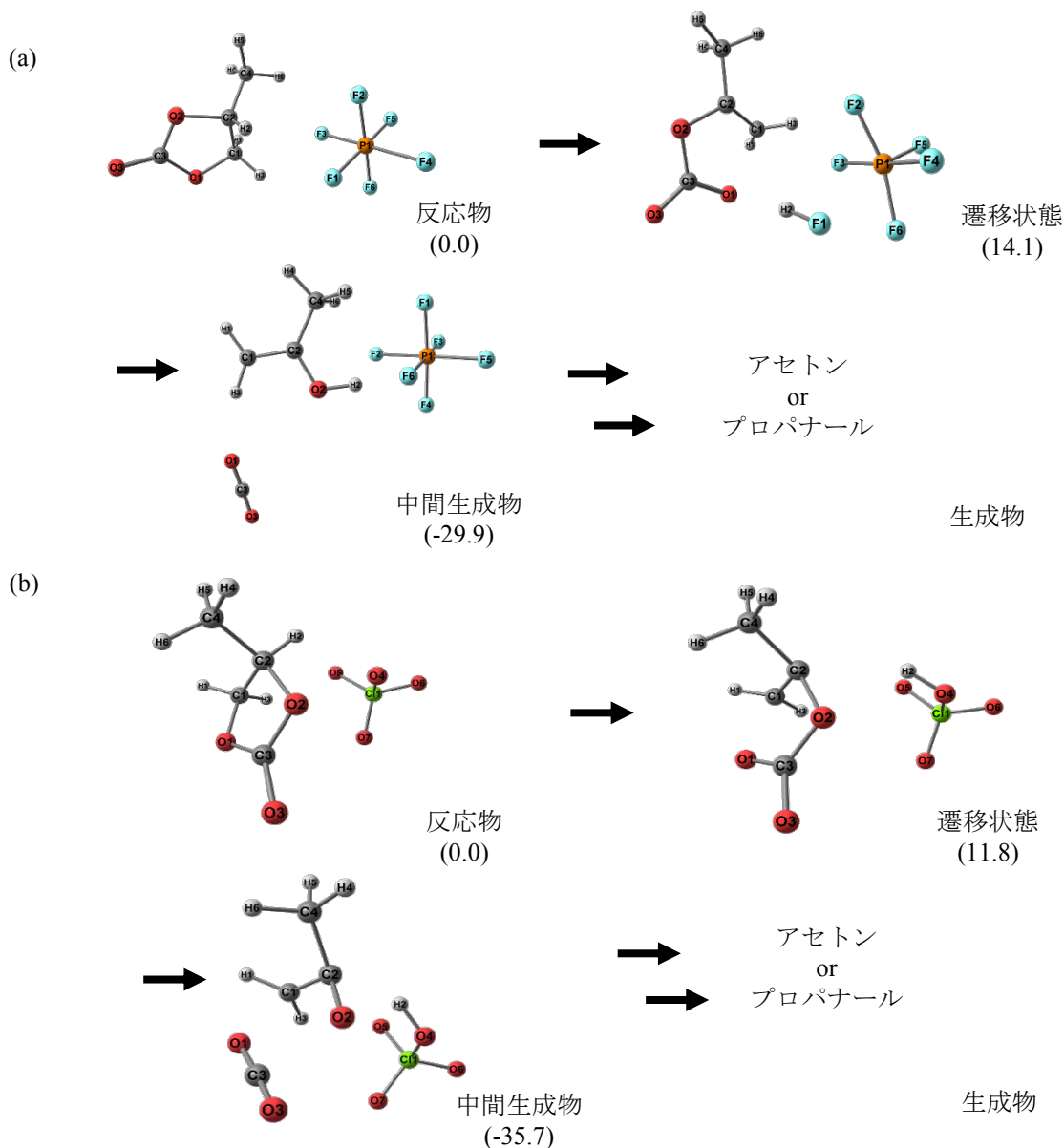


Fig.3 真空中における分解経路. 括弧内の数字は反応物からの相対エネルギー (kcal/mol) を示す.

(a) PC と PF_6^- の反応, (b) PC と ClO_4^- の反応

PC と PF_6^- の反応物について, 高速な CDRK 法を用いる近似による QM 領域の原子にかかる静電相互作用と(x, y, z)方向にかかる力を対象に QM 計算の結果と比較検討した(**Fig.4**).

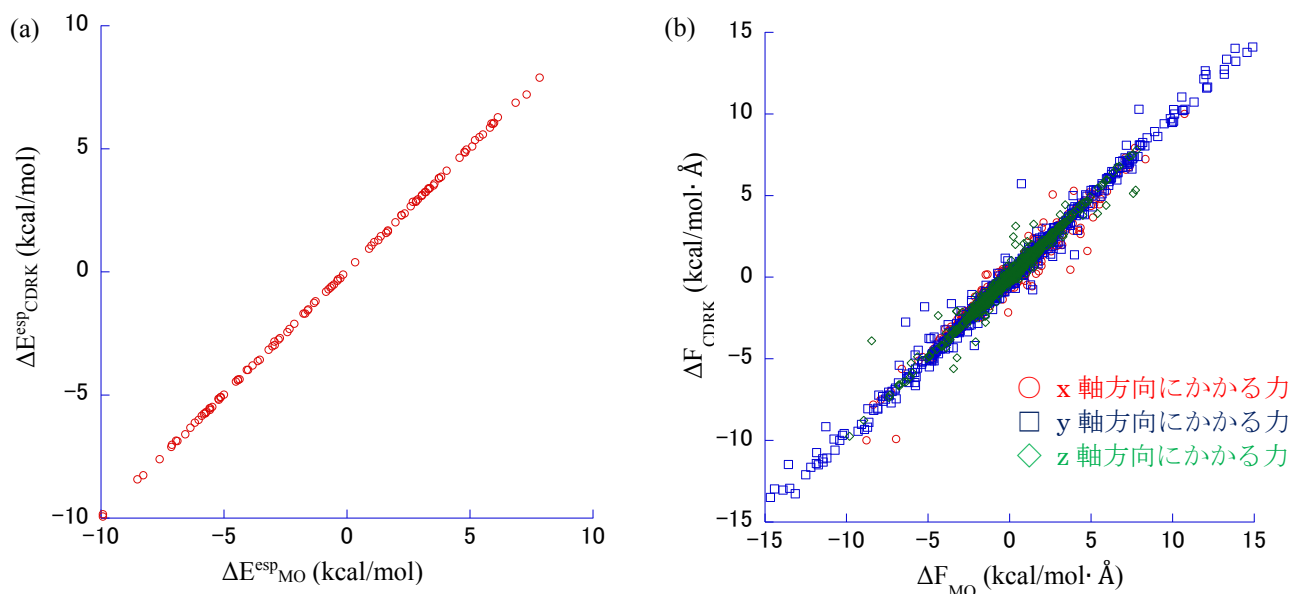


Fig.4 CDRK 法と分子軌道計算との比較.
 横軸は分子軌道計算を用いた結果を, 縦軸は CDRK 法を用いた結果を表している.
 (a)静電相互作用の比較, (b)原子にかかる力の比較

おおむね両者の値は良好に一致している.

現在は PC と PF_6^- の反応系について, CDRK 法を用いた溶媒効果を含めた自由エネルギー面上での反応経路の最適化を進めている.

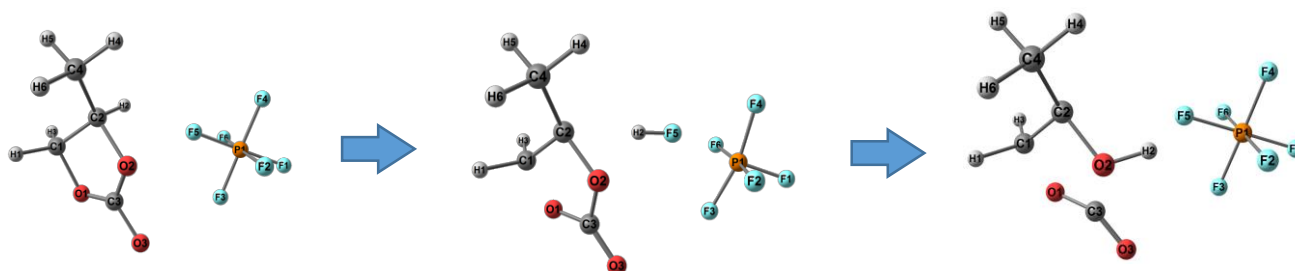


Fig.5 自由エネルギー面上の反応経路にそった構造変化

反応の初期段階において PF_6^- が PC の炭素原子からプロトンを引き抜き, PC の酸素原子に輸送した後に二酸化炭素が脱離する過程を明らかにした. 自由エネルギー変化などの詳細は当日に発表する.

【参考文献】

- ¹Lidan Xing, Oleg Borodin, Grant D. Smith, and Weishan Li, **J. Phys. Chem. A**, *115*, 13896-13905 (2011).
- ²T.Asada, K.Ando, K.Sakurai, S.Koseki and M.Nagaoka, **Phys.Chem.Chem.Phys.** *17*, 26955-26968 (2015).
- ³N.Takenaka, Y.Kitamura, Y.Koyano, T.Asada and M.Nagaoka, **Theo.Chem.Acc.** *130*, 215-226 (2011).

P-6

燐光イリジウム錯体 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{pic})$ および $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$ の

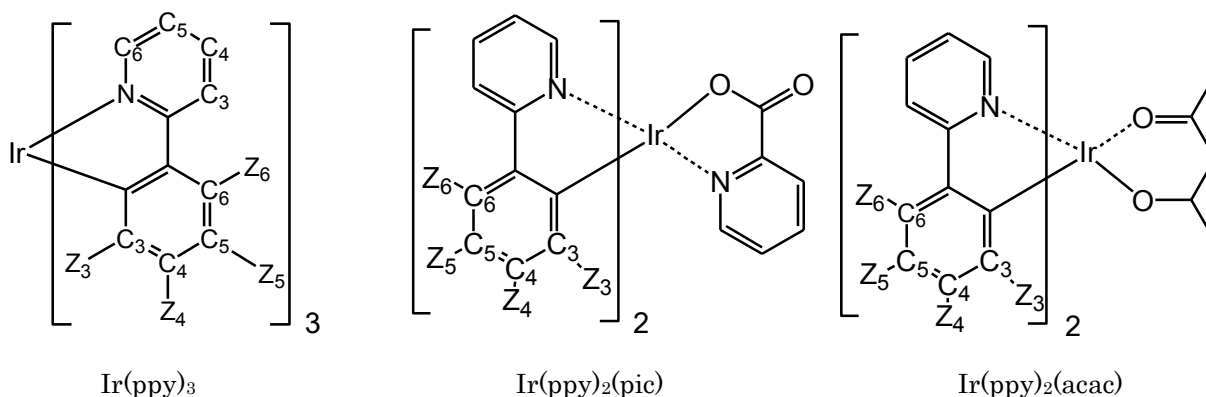
ppy 配位子の窒素置換による青色燐光材料の理論設計

(阪府大院理¹, RIMED², JNC Co.³) ○吉長 晴信¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}, 松下 武司^{2,3}

[序論]

Organic Light-Emitting Diode (OLED)として、主に蛍光素子が用いられている。しかし、電氣的励起により生成する一重項励起子と三重項励起子の生成比は統計的に 1:3 と考えられ、燐光を用いることでより高い発光収率が得られる。励起一重項状態からの高速な項間交差が起こり、短時間にすべて最低三重項状態に遷移すれば、燐光に対して100%の内部量子収率も実際得られている。励起状態間で速い項間交差が起こり、輻射遷移が起こるためには、強いスピン軌道相互作用効果が生じることが必要であり、重金属錯体が好ましい。

本研究では、 Ir(ppy)_3 の研究により得られた知見^{1,2,3,4}を基に $\text{Ir(ppy)}_2(\text{pic})$ および $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$ に対して、ppy 配位子の環を構成する炭素原子の窒素原子による置換、さらにそれらの配位子への置換基導入に伴う燐光波長の変化とその要因について理論的に解析し、青色純度の高い新規燐光材料を設計・提案する。



[計算方法]

基底状態および最低三重項状態の幾何学的最適化構造を密度汎関数法(B3LYP/SBKJC+p)により求めた。それらの構造において、基底状態とエネルギー的に低い幾つかの励起一重項状態および三重項状態を同じ近似レベルの波動関数を用いて表すために 10 個の一重項状態と 9 個の三重項状態の平均化 multi-configuration self-consistent field (MCSCF)法により、分子軌道を最適化した。その活性空間には Ir の 3 つの d 軌道および配位子の 3 つの π^* 軌道を主成分とする軌道を含めた。そして、最適化された分子軌道を用いて、second-order configuration interaction (SOC)法により電子相関効果を考慮した波動関数を構築し、SOC 行列を作り、それらに対角化することで spin-mixed (SM)状態を求め、それらの間の電子遷移確率を見積もった。全ての計算に GAMESS プログラムを用いた。

[結果と考察]

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pic})$ では4つの構造異性体[homo-N-*trans* (HNT), homo-C-*trans* (HCT), homo-*cis*, hetero-N-*cis* (HC), homo-*cis*, hetero-N-*trans* (HT)]およびそれらの光学異性体が存在し, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ では3つ[homo-N-*trans* (HNT), homo-C-*trans* (HCT), homo-*cis* (HC)]が存在する(図1). これら2つの親分子においては, HNT体が最も安定であり, フェニル環に置換基を導入しても同様であった. それゆえ, 両錯体について HNT 体の結果について報告する.

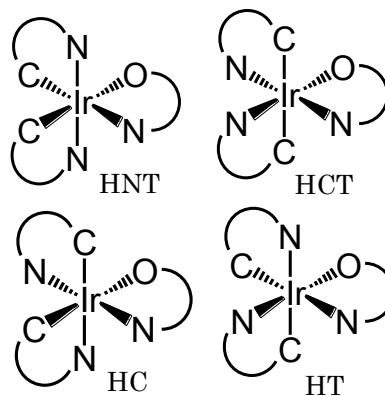


図1. $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pic})$ の構造異性体

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に対して, ppy 配位子の炭素原子を窒素原子に選択的に置き換えることによって 燐光波長はそれぞれ効果的に短波長シフトすることを以前報告した⁴.

また, 上図に示した Z_4 および Z_6 に F, OH, NH_2 基を, Z_5 に CN, CF_3 , NO_2 基を導入することで, 燐光波長はそれぞれ効果的に短波長シフトすることは既に報告した⁴が, ppy 配位子の構成原子を置き換えた $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 誘導体においても類似した置換基効果が得られた. 全ての錯体で SOC 定数($S_0|H_{SO}|T_1$)が増大することからも, OLED の燐光材料としてより適した化合物であるといえる.

補助配位子(pic, acac)を導入しても, Ir 錯体の $d \leftarrow \pi^*$ 遷移における π^* 軌道は ppy 配位子上に係数を有し, 燐光波長に直接関与しないことは以前の一連の研究²により明らかになっているため, 今回は ppy 配位子が三配位した

表2. 種々の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 骨格の錯体の燐光波長と遷移双極子モーメント

Complex	Wavelength [nm]	TDM [e•bohr]	Initial State
$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	501	0.299	SM3
	491	0.890	SM4
$\text{Ir}(Z\text{-}2,3'\text{-bpy})_3$	475	0.802	SM4
$\text{Ir}(2,4'\text{-bpy})_3$	537	0.334	SM3
	518	0.940	SM4
$\text{Ir}(E\text{-}2,3'\text{-bpy})_3$	448	0.857	SM4
$\text{Ir}(E\text{-}2,2'\text{-bpy})_3$	511	0.340	SM3
	509	0.846	SM4
$\text{Ir}(2\text{-ph-}1,3\text{-dzn})_3$	522	0.369	SM3
	509	0.708	SM4
$\text{Ir}(2\text{-ph-}1,4\text{-dzn})_3$	506	1.039	SM4
$\text{Ir}(4\text{-ph-}1,3\text{-dzn})_3$	508	0.273	SM3
	494	0.970	SM4
$\text{Ir}(3\text{-ph-}1,2\text{-dzn})_3$	529	1.363	SM4

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 骨格での配位子効果および置換基効果における成果^{3,4}をもとに $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pic})$, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ における置換基効果の影響を調べた. 詳細な解析結果は当日に報告する.

[参考文献]

- [1] T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897.
- [2] S. Koseki, N. Kamata, T. Asada et al., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314.
- [3] S.Koseki, H. Yoshinaga, T. Asada, T. Matsushita, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 35760-35772
- [4] 吉長晴信, 麻田俊雄, 小関史朗, 松下武司, 理論化学討論会要旨 1P01(2015)

光環化-脱水素化を用いたテトラチエノナフタレン類の合成と基礎物性評価

(阪府大院工¹・阪府大院理²・阪府大 RIMED³・リガク⁴)

○長柄邦彦¹・山本惇司¹・麻田俊雄^{2,3}・佐藤寛泰⁴・松井康哲^{1,3}・太田英輔^{1,3}・池田 浩^{1,3,*}

【序】 近年、多環芳香族化合物は有機半導体材料の一つとして注目を集めている。中でも、DPh-BTBT¹や DNTT² (Fig. 1) を始めとするチオフエン縮環化合物は、高い大気安定性とホール移動度を併せもつ優秀な p 型有機半導体特性を示すものが多く、様々な化合物の研究開発が進んでいる。そこで我々は、1,3,5-ヘキサトリエン骨格の光環化-脱水素化によってテトラ(3-チエニル)エテン (**1**, Scheme 1) からテトラチエノナフタレン **2** を合成し、その基礎物性を評価した³。

【結果と考察】 初めに、**1** の光環化-脱水素化による **2** の合成について検討した。 I_2 の存在下、**1** の直接光照射反応 [Rayonet ランプ (RPA-3500), $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{--}400\text{ nm}$] を C_6H_6 中で行ったところ、転換率 100%, 収率 33% で **2** (無色針晶, mp > 300 °C) が生成した。さらに、電子受容能および水素引き抜き能力が高い *p*-クロラニル (*p*-CA) の存在下、**1** の光誘起電子移動反応 (Rayonet ランプ) を CH_2Cl_2 中で行ったところ、転換率 100%, 収率 77% で **2** が生成した。

続いて、有機半導体特性に関する知見を得るべく、**2** の基礎物性を評価した。X 線結晶構造解析から、**2** は結晶中で分子同士の重なりが大きいカラムナー構造 (面間距離 $l = 3.45\text{ \AA}$) を形成することが分かった (Fig. 2)。さらに、DFT 計算 (B3LYP/6-31G) から、**2-2*** 間の一電子移動における再配列エネルギーは 0.14 eV と算出され、カラム内の二分子におけるホール移動度は $3.96\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ と算出された。したがって、**2** は優れた p 型有機半導体特性を有するチオフエン縮環化合物の新しい基本骨格として期待できることが分かった。

発表では、**2** の基礎物性の詳細に加え、その構造異性体である **4** の合成⁴と基礎物性についても述べる。

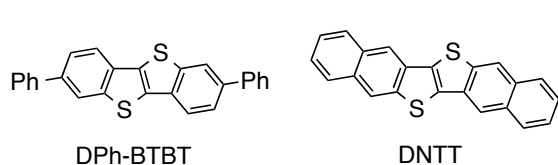


Fig. 1. Representative thiophene-fused aromatic compounds.

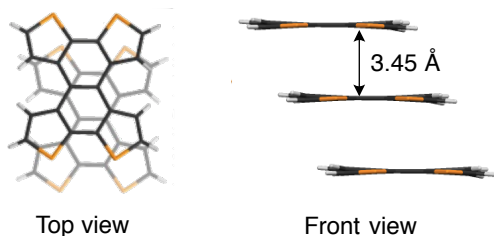
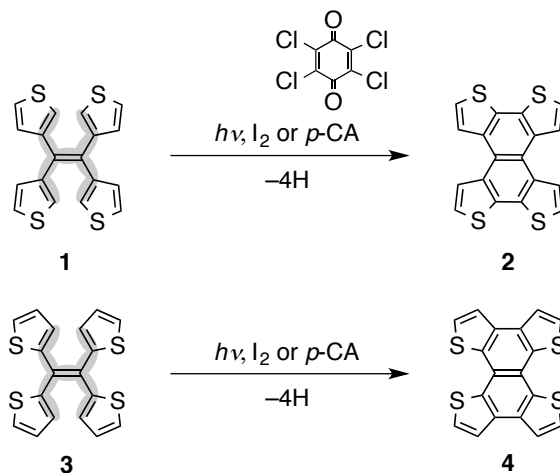


Fig. 2. The crystal packing structure of **2**.



Scheme 1. Synthesis of **2** and **4** via photocyclization-dehydrogenation reactions of **1** and **3**, respectively.

【参考文献】

- [1] Takimiya, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12604–12605.
- [2] Takimiya, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2224–2225.
- [3] Yamamoto, A.; Ikeda, H. *et al. Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 4049–4053.
- [4] Harrit, N. *et al. J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6997–7005.

トリシラトルクセンの合成および光学特性評価

(1 阪府大院工・2 阪府大 RIMED)

○小田容己子¹・大垣拓也¹・太田英輔^{1,2}・松井康哲^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

Synthesis and Evaluation of Optical Properties of Trisilatruxene

Yukiko Oda,¹ Takuya Ogaki,¹ Eisuke Ohta,^{1,2} Yasunori Matsui,^{1,2} and Hiroshi Ikeda^{1,2,*}¹Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering and²The Research Institute for Molecular Electronic Devices (RIMED), Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

トルクセン (**1a**, Chart 1) は 1,3,5-トリフェニルベンゼン (**2**) を炭素で架橋した C_3 対称性をもつ平面分子であり, 有機エレクトロニクス材料の基本骨格として注目されている¹. 本研究では, **2** をケイ素で架橋したトリシラトルクセン **3** を新たに合成し, その構造と光物理特性を評価した.

トリシラトルクセン **3** は, **4** のシラ-Friedel-Crafts 反応²により合成した (Scheme 1a). X 線結晶構造解析の結果, 単結晶中における **3** の構造は, 中央と外側のベンゼン環がわずかに 7.2–15.4° ねじれた準平面構造であった (Scheme 1b).

ジクロロメタン中, **3** は $\lambda_{AB} = 313, 356$ nm に吸収極大を示し, $\lambda_{FL} = 390$ nm に蛍光極大を示した (Table 1). これらの発光は **1b** および **2** のそれらと比較して, 長波長領域に観測された. また, **3** の蛍光量子収率 Φ_{FL} は 0.13, 寿命 τ_{FL} は 19.9 ns であった. さらに, 77 K 下, メチルシクロヘキササン中, **3** は **1b** および **2** より長波長の $\lambda_{PH} = 480$ nm にリン光を示した. 興味深いことに, このリン光は $\tau_{PH} = 4.4$ s もの長い寿命をもつことがわかった.

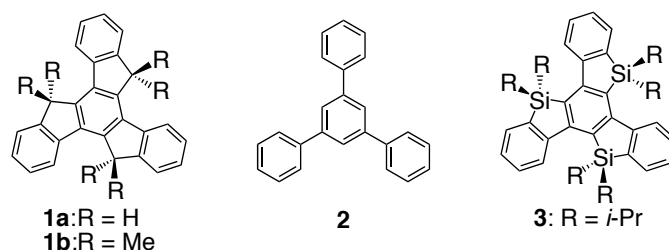
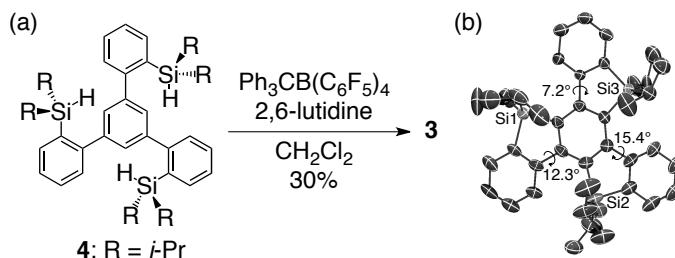


Chart 1.

Scheme 1. (a) Synthesis and (b) X-ray crystal structure of **3**.Table 1. Photophysical Properties of **1b**, **2**, and **3**

Compound	λ_{AB}^a nm	λ_{FL}^a nm	Φ_{FL}^a	τ_{FL}^a ns	λ_{PH}^b nm	τ_{PH}^b s
1b	298, 330	352, 367	0.13	16.9	452	— ^c
2	254, 297	352	0.10	15.4	442	— ^c
3	313, 356	390	0.13	19.9	480	4.4

[a] In CH_2Cl_2 (1.0×10^{-5} M) at rt.[b] In methylcyclohexane (1.0×10^{-4} M) at 77 K.

[c] No attempt.

【参考文献】

(1) Goubard, F.; Dumur, F. *RSC Adv.* **2015**, 5, 3521–3551.(2) Furukawa, S.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14192–14193.

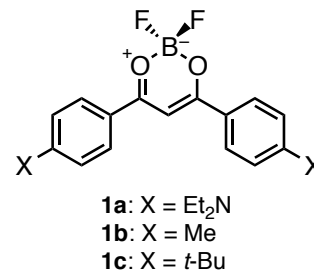
2種のジアロイルメタナートボロンジフロリドからなる 混晶の赤色エキシプレックス発光

(¹ 阪府大院工・² 阪府大 RIMED)

○西田翔大¹・酒井敦史¹・松井康哲^{1,2}・太田英輔^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

【序】 ジアロイルメタナートボロンジフロリド (**1**, Chart 1) は合成が簡便であり、溶液および固体状態で蛍光を発することから、有機発光材料として注目されている¹⁻⁴。我々は以前、このボロン錯体の単一成分からなる結晶において、Et₂N 置換体 **1a** では赤、Me 置換体 **1b** では緑、*t*-Bu 置換体 **1c** では青と、RGB の発光を達成した (Fig. 1)。しかし、**1a** の赤色発光における発光量子収率 (Φ_{EM}) は 0.01 であり、発光効率の向上が課題であった。そこで本研究では、二成分からなる結晶、すなわち混晶を作製し、その発光特性を検討したところ、特に **1a** と **1c** からなる混晶 **1a/1c** が高効率な赤色発光を示すことがわかったので報告する。

Chart 1



【結果と考察】 基質 **1a** と **1c** を等量含む CHCl₃ 溶液を徐々に蒸発させ、混晶 **1a/1c** を得た。その CH₂Cl₂ 中の UV-Vis 吸収スペクトルの解析などから、**1a/1c** の構成比を 14/86 と決定した。また、X 線結晶構造解析の結果、混晶 **1a/1c** の結晶系、単位格子、空間群、およびパッキング様式は、単結晶 **1c** のそれらとほぼ同一であることがわかった。このことから、**1a/1c** は、**1c** の結晶中の分子の一部がランダムに **1a** に置き換わった混晶であると推定される (Fig. 2)。

混晶 **1a/1c** の発光は、主成分が **1c** であるにも関わらず、**1c** の結晶のそれ ($\lambda_{EM} = 467$ nm) よりも長波長であり、**1a** の結晶の発光 (601 nm) に近い $\lambda_{EM} = 591$ nm に、赤色発光として観測された (Fig. 3)。混晶 **1a/1c** の赤色発光の Φ_{EM} は 0.26 であり、**1a** のそれ (0.01) と比べて著しく高い。また、**1a/1c** の発光寿命 (τ_{EM}) は 31 ns であり、**1a** および **1c** のそれら ($\tau_{EM} = 1.0$ および 7.4 ns) と比べて長い。これらのことから、**1a/1c** の赤色発光は、**1a** をドナー、**1c** をアクセプターとしたエキシプレックス **1a...1c*** に由来すると結論した。

本発表では、その他の混晶の発光特性や結晶構造についても詳細に議論する。

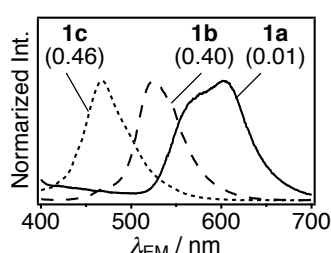


Fig. 1. Emission spectra of single crystals of **1a**, **1b**, and **1c** ($\lambda_{EX} = 370$ nm). The numbers in parentheses represent Φ_{EM} .

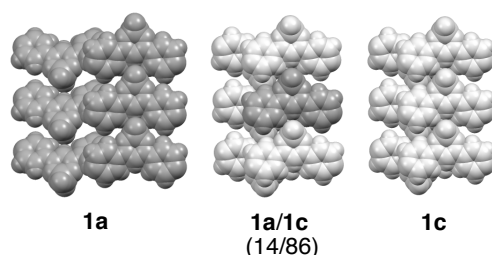


Fig. 2. Crystal packing structures revealed by X-ray crystallography for single crystals of **1a** and **1c**, and mixed crystal **1a/1c**. Molecules of **1a** and **1c** are shown in dark and light gray, respectively. Substituents Et₂N and *t*-Bu are omitted for clarity.

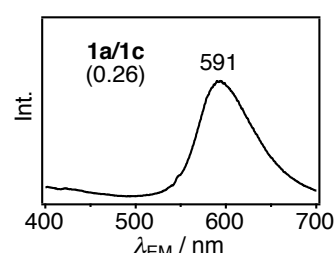


Fig. 3. An emission spectrum of mixed crystal **1a/1c** ($\lambda_{EX} = 370$ nm). The number in parentheses represents Φ_{EM} .

【参考文献】

- [1] Zhang, G.; Palmer, G. M.; Dewhirst, M. W.; Fraser, C. L. *Nature Mater.* **2009**, *8*, 747–751.
- [2] Sakai, A.; Tanaka, M.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4138–4141.
- [3] Tanaka, M.; Ohta, E.; Sakai, A.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4380–4384.
- [4] Sakai, A.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Tanaka, M.; Matsui, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Chem. Eur. J.* in press.

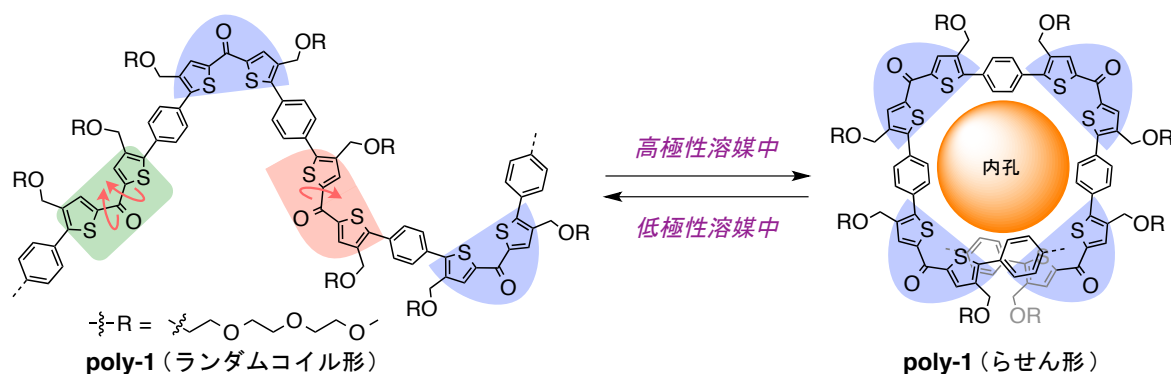
ジチエニルケトンとベンゼンの共重合体の 溶媒極性変化に応答したコンホメーション変化

(¹阪府大院工・²阪府大RIMED)

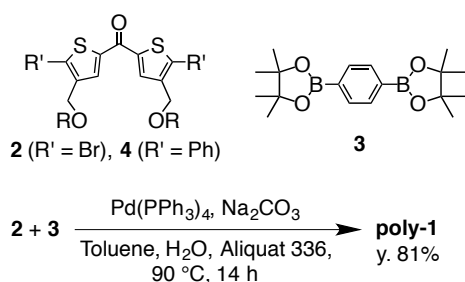
○谷 周一¹・大垣拓也¹・松井康哲^{1,2}・太田英輔^{1,2}・池田 浩^{1,2,*}

【序】 近年、溶媒極性や温度などに応答してコンホメーションが変化する高分子、フォルダマーが注目されている¹。本研究では、ゲスト分子を包接できるような、大きな内孔をもったフォルダマーの開発を目的として、トリエチレングリコール鎖を導入したジチエニルケトン部分を部分骨格にもつ **poly-1** (スキーム1) を設計し、その合成と、コンホメーションに対する溶媒効果を検討した。この **poly-1** は、低極性溶媒中でランダムコイル形のコンホメーションをとるが、高極性溶媒中では疎溶媒性効果 (Solvophobic effect) がはたらくことで主鎖が凝集し、トリエチレングリコール鎖を外側に向けたらせん形のコンホメーションをとると期待される。

【実験、結果および考察】 モノマー**2** とボロン酸エステル**3** を鈴木-宮浦反応を用いて共重合し (スキーム2)、生成物を ¹H および ¹³C NMR, IR スペクトルから **poly-1** と同定した ($M_n = 3500$, $M_w/M_n = 1.7$, ポリスチレン標準)。共重合体 **poly-1** の CDCl₃ 中の ¹H NMR スペクトル (図1) では、全てのシグナルがシャープであったのに対し、CD₃CN 中では、芳香族領域のプロトン H_A, H_B およびベンジル位のプロトン H_C のシグナルが特にブロード化し、大きく高磁場シフトした。これは、**poly-1** は CDCl₃ 中でランダムコイル形をとるが、CD₃CN 中ではらせん形をとり、主鎖の芳香環同士が重なるため、主鎖近傍のプロトン H_A, H_B, H_C が磁氣的に遮蔽化されたからであると考察した。一方、**poly-1** のモノマー骨格である **4** (スキーム2) の ¹H NMR スペクトルでは、CDCl₃ 中と CD₃CN 中で、そのような変化はみられなかった。これらの結果から、溶媒極性の変化に対して **poly-1** のモノマー骨格自体は応答しないが、**poly-1** は、複数のモノマー骨格間にはたらく疎溶媒性効果により応答を示し、主鎖が凝集すると考えられる。



スキーム1. 共重合体**poly-1**の構造と、溶媒極性の変化に応答したコンホメーション変化。



スキーム2. モノマー**2**と**3**の鈴木-宮浦反応による**poly-1**の合成および比較化合物**4**の構造。

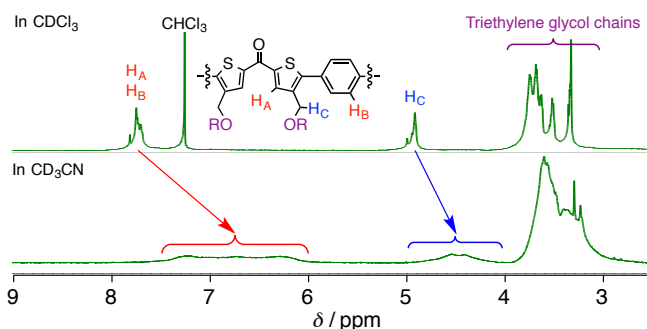


図1. 共重合体**poly-1**の¹H NMRスペクトル。

【参考文献】 [1] Hill, D. J.; Mio, M. J.; Prince, R. B.; Hughes, T. S.; Moore, J. S. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893–4011.

P12 2-フェニル-1*H*-イミダゾール系配位子を基盤とするりん光性新規 トリスシクロメタル化イリジウム錯体の合成と特性

阪府大院工

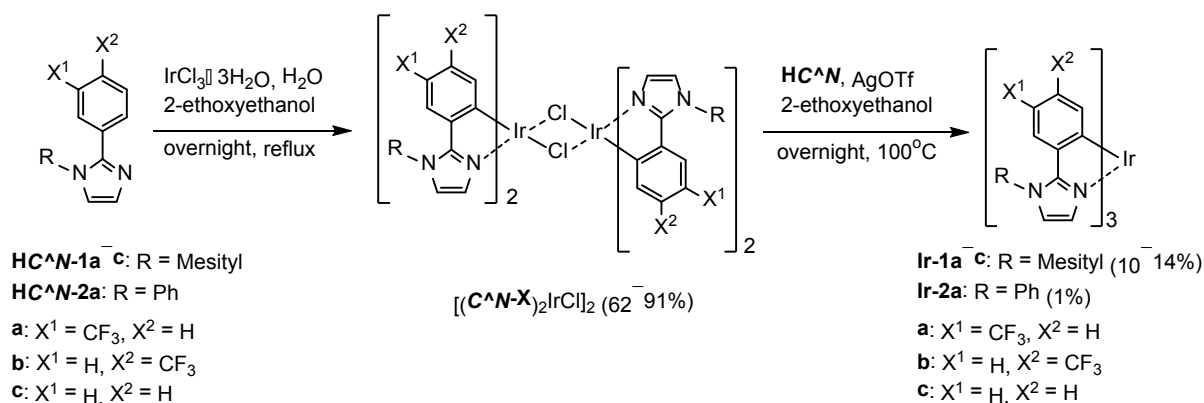
○石黒和弥・岡村奈生己・何洋・八木繁幸・前田壮志・中澄博行

1. 緒 言

有機電界発光素子 (OLED) は次世代ディスプレイや照明用途への応用が期待されている。電界励起下では一重項励起子と三重項励起子がスピン統計則に従って 1 : 3 の割合で生成するため、蛍光 OLED よりもりん光 OLED の方が高い内部量子効率期待できる [1]。OLED 用りん光材料には有機イリジウム錯体が頻繁に用いられるが、色純度に優れ、かつ高効率な青色発光を示すものは報告例が少ない。一般的にこれら錯体の配位子には、2-フェニルピリジン系シクロメタル化配位子が用いられるが、2-フェニル-1*H*-イミダゾール (PhIm) 系配位子を用いると、発光が短波長化する [2]。また、フェニル基上に電子求引基を導入すると、発光のさらなる短波長化が期待できる。しかしながら、電子求引基としてトリフルオロメチル (CF₃) 基を導入した PhIm 系錯体の報告例は少ない。本研究では、青色りん光材料を目指して PhIm 系配位子上に CF₃ 基を導入した新規トリスシクロメタル化イリジウム(III) 錯体 **Ir-1** を合成し、CF₃ 基の置換位置とイミダゾール環 3 位の置換基が発光に与える効果について検討した。

2. 実 験

本実験における PhIm 系トリスシクロメタル化イリジウム (III) 錯体 **Ir-1** と **Ir-2** の合成を Scheme 1 に示す。まず、PhIm 誘導体 (HC[^]N-X, X = 1, 2) と塩化イリジウム三水合物との反応によってμ-クロロ架橋イリジウム二量体[(C[^]N-X)₂IrCl]₂を得た後、トリフルオロメタンスルホン酸銀存在下、対応する HC[^]N-X と反応させることで錯体 **Ir-1** と **Ir-2** を得た。発光 (PL) 特性評価は、室温下、脱酸素処理したジクロロメタン溶液 (10μM) について行った。



Scheme 1. Synthesis of **Ir-1** and **Ir-2**.

3. 結果と考察

ジクロロメタン中における **Ir-1** の PL スペクトルを Fig. 1 に示す。また、Table 1 にはそれらの室温下、ジクロロメタン中 (10μM) における PL 特性をまとめた。CF₃ 基を持たない **Ir-1c** は 472 nm に極大発光波長 (λ_{PL}) を有する緑色発光を示した。5'位に CF₃ 基を有する **Ir-1a** は、463 nm にλ_{PL}を有する青緑色発光を示し、**Ir-1c** と比べてλ_{PL}が 9 nm 短波長化した。一方、4'位に CF₃ 基を有する **Ir-1b** は、488 nm

に λ_{PL} を有する緑色発光を示し、**Ir-1c**に比べ λ_{PL} が16 nm 長波長化した。興味深いことに、**Ir-1a**と**Ir-1b**はいずれも0.97以上の極めて高いPL量子収率(Φ_{PL})を示した。サイクリックボルタンメトリー測定から得た各錯体のHOMO・LUMOを比較したところ、 CF_3 基の導入によって**Ir-1a**、**Ir-1b**ともにHOMOとLUMOのいずれもが安定化されたが、LUMOの安定化が**Ir-1b**においてより顕著であった。そのため**Ir-1a**では、HOMO-LUMOギャップが大きくなり、最低三重項(T_1)エネルギーも高くなったと考えられる(Table 2)。従って、発光の短波長化には5'位への CF_3 基の導入が効果的であることがわかった。

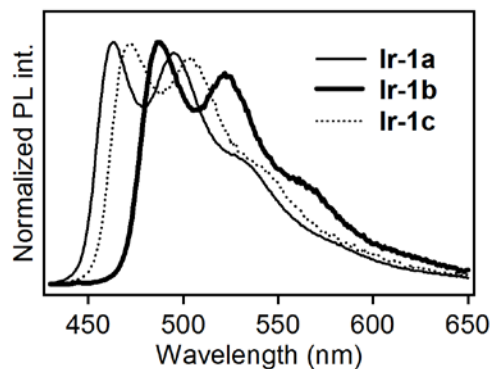


Fig. 1. PL spectra of **Ir-1**.

Table 1. PL properties of **Ir-1** and **Ir-2**^a

Compd	λ_{PL} (nm)	Φ_{PL}	τ (μs)
Ir-1a	463, 495	0.97	0.33
Ir-1b	488, 522	0.98	0.29
Ir-1c	472, 505	0.93	1.27
Ir-2a	509	0.90	0.12

^a obtained in deaerated CH_2Cl_2 at rt (10 μM).

Table 2. Electrochemical properties of **Ir-1**

Compd	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO}^a (eV)	E_{gap}^b (eV)
Ir-1a	−4.95	−1.93	3.02
Ir-1b	−4.90	−2.02	2.88
Ir-1c	−4.74	−1.83	2.91

^a $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{gap}} + E_{\text{HOMO}}$. ^bEstimated from onset of the absorption spectrum.

次に、PhIm 配位子の3位における芳香族基の効果について検討した。**Ir-2a**は509 nmに λ_{PL} を有し、**Ir-1a**と比べて発光が大幅に長波長化した。密度汎関数理論(DFT)計算(汎関数; B3LYP, 基底関数; 6-31G(d) (C, H, N, F)およびLanL2DZ (Ir))を行った。**Ir-1a**ではメシチル基がイミダゾール平面に対して直行し共役が切れていたが、**Ir-2a**ではフェニル基とイミダゾール環が約75度の二面角をなしており、LUMOがフェニル基上にまで非局在化していた(Fig. 2)。すなわち、この配位子の π 共役の拡張によって**Ir-2a**のLUMOの安定化がもたらされ、HOMO-LUMOギャップが小さくなるとともに T_1 エネルギーが低下したと考えられる。従って、イミダゾール環の3位の芳香族基としてはメシチル基が青色りん光の発現に有利であることがわかった。

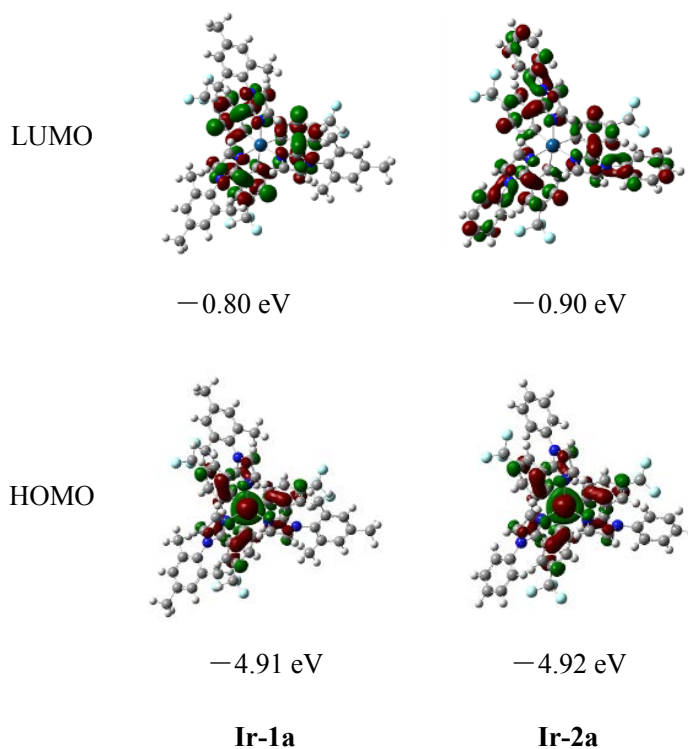
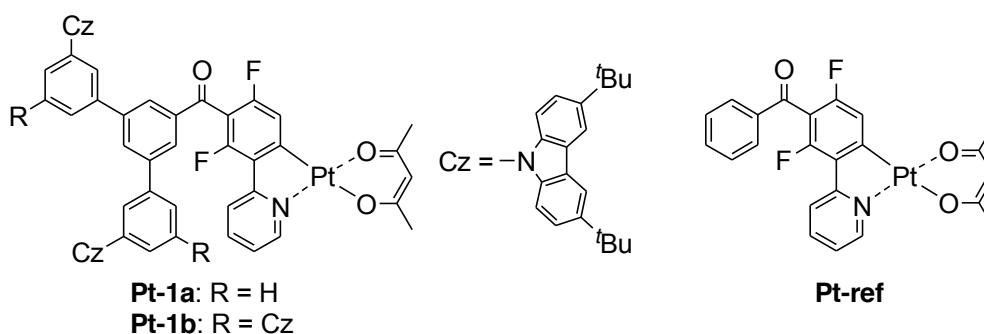


Fig. 2. Frontier orbitals of **Ir-1a** and **Ir-2a**.

(阪府大院工) ○岡村奈生己・八木繁幸・前田壮志・中澄博行

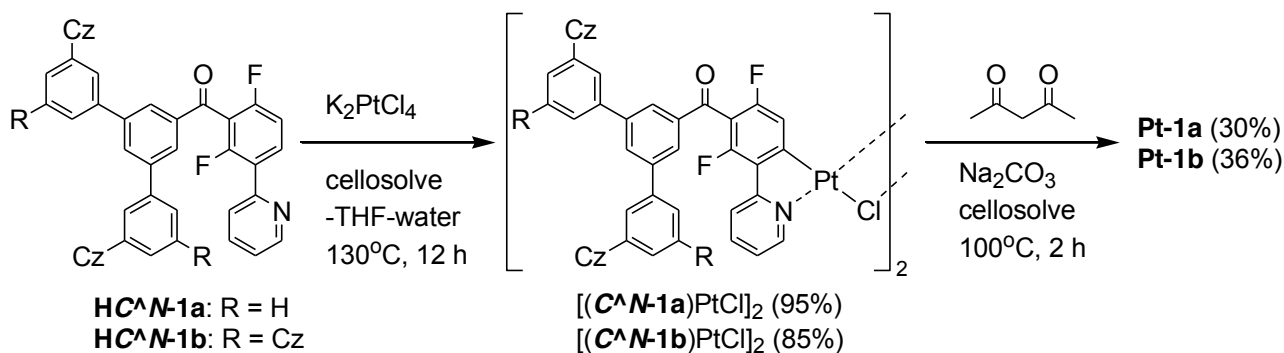
1. 緒言

有機 EL 素子 (OLED) は超薄型ディスプレイや照明への応用が期待されている。特に、キャリア輸送機能を有する発光材料のみで発光層が構成される非ドープ型 OLED は、簡素な構造をもち、かつ、低コストで素子作製が可能なことから、次世代素子として注目されている。OLED の発光材料としては最大 100% の内部量子効率が達成可能なりん光材料が適しており、重原子効果によって三重項励起子の生成に有利なシクロメタル化白金 (II) 錯体がしばしば用いられる。以前我々は、りん光性の白金錯体 **Pt-ref** (Fig. 1) を報告したが、これは平面四配位構造に由来する強い分子間相互作用により、ポリマー薄膜中で顕著にエキシマー発光を与えるという興味深い発光挙動を示した[1]。また、かさ高いカルバゾール含有デンドロンをりん光コアに結合させることで、りん光材料にホール輸送性と製膜性を付与できることを報告した[2]。本研究では、エキシマー電界発光を示す非ドープ型 OLED 用りん光材料を指向して、カルバゾール含有デンドロンを付与した新規白金錯体 **Pt-1** (Fig. 1) を合成し、そのエキシマー発光挙動ならびに非ドープ型 OLED への応用について検討する。

Fig. 1. Structures of **Pt-1** and **Pt-ref**.

2. 実験

ホール輸送性デンドロンを有する白金錯体 **Pt-1** は、デンドロン修飾フェニルピリジン誘導体 **HC[^]N-1** と塩化白金酸カリウムを反応させて μ -クロロ架橋二核錯体を得た後、アセチルアセトンとの配位子交換反応によって合成した (Scheme 1)。

Scheme 1. Synthesis of **Pt-1**.

Pt-1 についてジクロロメタン溶液 (10 μM) とニート薄膜 (80 nm) における発光 (PL) 特性を測定した (励起波長 $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$ 、室温、脱気下)。**Pt-1** と **Pt-ref** のニート薄膜は、クロロホルム溶液をスピコートすることで作製した。また、これらニート薄膜の表面を原子間力顕微鏡で観察することで、**Pt-1** と **Pt-ref** の製膜性を評価した。**Pt-1** の電界発光特性は、ITO (150 nm, 陽極)/PEDOT:PSS (40 nm)/**Pt-1** (80 nm)/CsF (1 nm)/Al (250 nm; 陰極) の構成をもつ OLED を作製して評価した。

3. 結果と考察

Pt-1 はジクロロメタン溶液において、463 nm に極大発光波長 (λ_{PL}) を有する青色りん光 (発光寿命 $\tau_{\text{PL}} = 0.2 \mu\text{s}$) を示した。これはスペクトル形状と発光量子収率 ($\Phi_{\text{PL}} = 0.03$) が **Pt-ref** と同様であるため、白金コア由来のモノマー発光であると考えられる。一方ニート薄膜においては、**Pt-1** は 610 nm を中心とするエキシマー発光を極めて顕著に示した (Fig. 2, Table 1)。また非常に興味深いことに、ニート薄膜において Φ_{PL} はジクロロメタン中よりも大幅に向上し、 $\Phi_{\text{PL}} = 0.4$ となった。

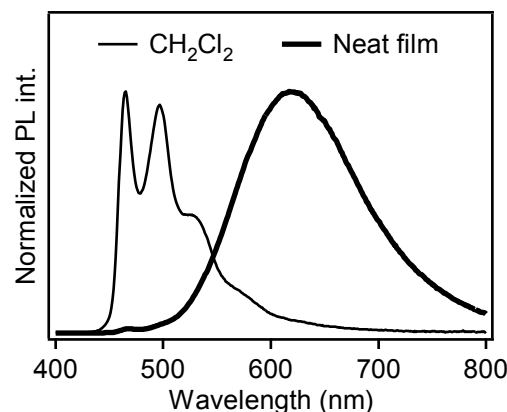


Fig. 2. PL spectra of **Pt-1a**.

Pt-1 と **Pt-ref** の製膜性を評価したところ、**Pt-ref** は平均表面粗さ (R_a) が 37 nm の多結晶質な荒い膜を形成するのに対し、**Pt-1** は R_a が 1.5 nm 以下の均質なアモルファス膜 (膜厚 80 nm) となることがわかった。従って嵩高いデンドロンの付与によって、非ドープ型 OLED の発光層に利用可能な程度まで製膜性を向上させることができた。そこで **Pt-1** のニート薄膜を発光層とする非ドープ型 OLED を作製したところ、640 nm に発光極大を有するエキシマー発光由来の橙色電界発光を与えた。このとき **Pt-1a** では最大輝度 $L_{\text{max}} = 3700 \text{ cd m}^{-2}$ (@19.5 V)、最大外部量子効率 $\text{EQE}_{\text{max}} = 3.0\%$ (@14.5 V)、**Pt-1b** では $L_{\text{max}} = 980 \text{ cd m}^{-2}$ (@19.0 V)、 $\text{EQE}_{\text{max}} = 2.2\%$ (@15.5 V) を示した。

Table 1. PL properties of **Pt-1** and **Pt-ref** (rt, deaerated, $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$)

Complex	CH ₂ Cl ₂ solution			Neat film	
	λ_{PL} (nm)	Φ_{PL}	τ_{PL} (μs) [χ^2]	λ_{PL} (nm)	Φ_{PL}
Pt-1a	463, 496	0.03	0.21 [1.02]	467, 618	0.43
Pt-1b	463, 495	0.03	0.19 [1.04]	465, 499, 610	0.41
Pt-ref	465, 497	0.03	0.25 [1.06]	---*	---*

*No homogeneous films can be fabricated.

[1] 岡村奈生己、八木繁幸、前田壮志、中澄博行、2013 年光化学討論会 1D19.

[2] S. Yagi *et al*, 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), IL-28, Sakai, Japan (2015).

1. 緒言

有機電界発光素子 (OLED) は次世代ディスプレイや照明機器への応用が期待され、近年盛んに研究されている。OLED の発光材料として有用なりん光性有機イリジウム錯体は、シクロメタル化配位子を適宜設計することで発光特性を制御できる[1]。我々はこれまでに、電子求引基を導入した特定のシクロメタル化 (C^N) 配位子と芳香族系ジケトナート (O^O) 補助配位子を組み合わせたビスシクロメタル化イリジウム (III) 錯体が、配位子間電荷移動 (LLCT) 型遷移に基づく特徴的な発光を示すことを見出し、 C^N 配位子のみならず O^O 配位子も発光に関与することを報告した[2]。今回、LLCT 型発光を示す錯体について、芳香族系 O^O 配位子が発光量子収率 (Φ_{PL}) に及ぼす影響を、DFT と TD-DFT 計算により詳細に検討した。

2. 実験

LLCT 型発光を示す錯体 **Ir-1** と **Ir-2** の構造を Fig. 1 に示す。これら錯体は、既報を参考にして合成した[3]。発光 (PL) 特性評価は脱酸素条件下、室温にてジクロロメタン溶液 ($10 \mu\text{M}$) と PMMA 薄膜 (0.1 mmol g^{-1}) について行った。

DFT および TD-DFT 計算は、B3LYP/6-31G(d)

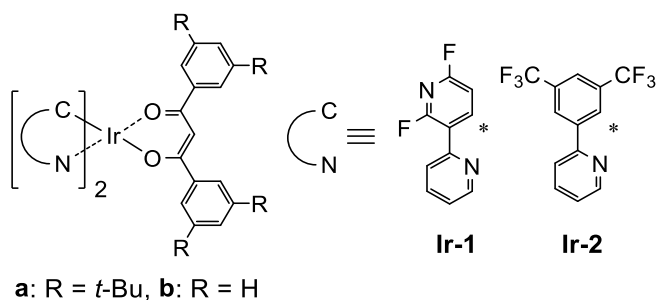


Fig. 1. Structures of **Ir-1** and **Ir-2**.

(Ir 以外の元素) および B3LYP/LanL2DZ (Ir) を基底関数として Gaussian 09 プログラムによ

って行い、フロンティア軌道ならびに最低三重項 (T_1) エネルギーをそれぞれ求めた。さらには、励起状態の構造最適化を行い、基底 (S_0) 状態と T_1 状態における構造の相異について調べた。

3. 結果と考察

室温下、ジクロロメタン ($10 \mu\text{M}$) および PMMA 薄膜 (0.1 mmol g^{-1}) 中での **Ir-1a** の発光 (PL) スペクトルを Fig. 2 に示す。また、**Ir-1** と **Ir-2** の PL 特性を Table 1 にまとめた。**Ir-1a** は、溶液中でブロードなスペクトルを有する黄色の発光を示した (発光極大 $\lambda_{PL} = 573 \text{ nm}$; PL 量子収率 $\Phi_{PL} = 0.19$)。一方、PMMA ドープ薄膜では、リジッドクロミズムによって λ_{PL} が 543 nm へと短波長化し (Fig. 2)、黄緑色の発光を示すとともに、 Φ_{PL} も溶液中に比べて大幅に向上した ($\Phi_{PL} = 0.53$)。これは、溶媒と分子の再配列による無放射失活が PMMA 薄膜中

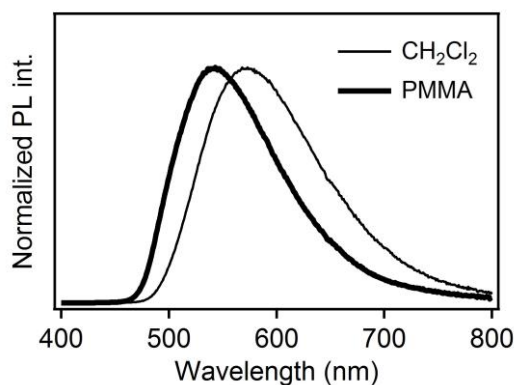


Fig. 2. PL spectra of **Ir-1a** in CH_2Cl_2 ($10 \mu\text{M}$) and PMMA (0.1 mmol g^{-1}).

Table 1. PL properties of **Ir-1** and **Ir-2**.

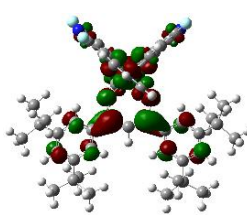
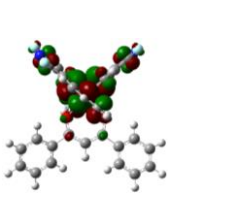
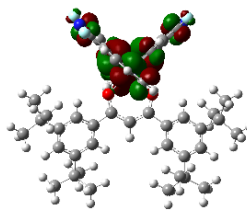
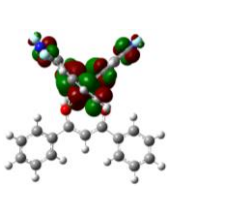
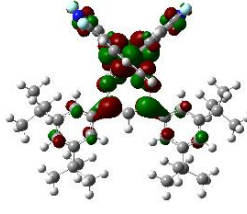
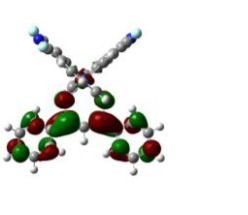
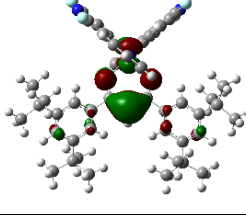
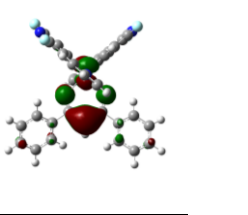
Compd	CH ₂ Cl ₂ (10 μ M)		PMMA (0.1 mmol g ⁻¹)	
	λ_{PL} /nm	Φ_{PL}	λ_{PL} /nm	Φ_{PL}
Ir-1a	573	0.19	543	0.53
Ir-1b	581	0.090	548	0.36
Ir-2a	595	0.11	551	0.47
Ir-2b	608	0.040	559	0.24

では抑制されたためと考えられる。他の錯体も同様に、リジッドクロミズムによって PMMA 薄膜中での Φ_{PL} の向上が認められたが、 $O^{\wedge}O$ 配位子に着目した場合、同じ $C^{\wedge}N$ 配位子を有する錯体でも *t*-Bu 基を導入した芳香族系 $O^{\wedge}O$ 配位子を有する錯体の方が、より大きな Φ_{PL} を与えた。

次に、 $O^{\wedge}O$ 配位子上の置換基が発光特性に及ぼす影響について、DFT および TD-DFT 計算から検討した。Table 2 には、**Ir-1** について得られた分子軌道図を示す。**Ir-1a** の S_0 状態から T_1 状態への垂直遷移は HOMO から LUMO への遷移（寄与 41%）および HOMO から LUMO+1 への遷移（寄与 52%）から構成され、これらの遷移は $O^{\wedge}O$ 配位子上から $C^{\wedge}N$ 配位子上への LLCT による発光性の遷移であると考えられる。一方、**Ir-1b** の S_0 状態から T_1 状態への垂直遷移は HOMO-LUMO 遷移（寄与 87%）と HOMO-LUMO+2 遷移（寄与 4.9%）から構成されており、 $O^{\wedge}O$ 配位子上での遷移（ $LC_{O^{\wedge}O}$ 遷移）が主体であることが示唆された。**Ir-2** についても同様に、**Ir-2a** では LLCT 型の $S_0 \rightarrow T_1$ 遷移が示唆されたが、**Ir-2b** では $LC_{O^{\wedge}O}$ 遷移が主体となった。さらに、**Ir-1** について T_1 状態の構造最適化を行ったところ、**Ir-1b** では S_0 状態の構造と比較して $O^{\wedge}O$ 配位子の配位構造の歪みが認められたが、**Ir-1a** では **Ir-1b** と比較して構造変化は小さかった。したがって、**Ir-1b** に見られるような $LC_{O^{\wedge}O}$ 型の $S_0 \rightarrow T_1$ 遷移は、 $O^{\wedge}O$ 配位子の配位構造変化による無放射失活過程を伴うため、 λ_{PL} への影響は少ないものの Φ_{PL} を大きく低下させると考えられる。

以上の結果より、芳香族系 $O^{\wedge}O$ 配位子上に *t*-Bu 基を導入することで、発光性の LLCT 型遷移の寄与が増大するとともに、 $S_0 \rightarrow T_1$ 遷移の構造変化が抑制され、 Φ_{PL} の値が向上することがわかった。

Table 2. Selected MOs of **Ir-1**.

	Ir-1a	Ir-1b
LUMO+2		
LUMO+1		
LUMO		
HOMO		

- [1] Thompson, M. E. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4304. [2] 北出大和ら、日本化学会第 95 春季年会 (2015), 1A8-49. [3] Ikawa, S. *et al. Dyes Pigm.* **2012**, 95, 695.

n 型ポリマーを用いた高移動度トップゲート電界効果トランジスタ

°Yu Suenaga¹, Takashi Nagase^{1,2}, Takashi Kobayashi^{1,2}, Ye-Jin Hwang³,

Samson A. Jenekhe³, Hiroyoshi Naito^{1,2}

(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, Osaka Pref. Univ., 3. Univ. Washington)

E-mail: yu.suenaga.oe@pe.osakafu-u.ac.jp

Introduction

Solution-processable *n*-channel organic field-effect transistors (OFETs) with high electron mobility have attracted growing interest because they enable low-cost production of flexible CMOS-like circuits based on OFETs. It is well known that electron transport in OFETs is strongly influenced by the chemical species of substrates such as hydroxyl groups and film crystallinity, and the hydrophobic treatment of substrates is essential to achieve high performance in bottom-gate *n*-channel OFETs. We have reported that the use of a top-gate configuration enables extraction of high field-effect mobility and better electrical stability in OFETs based on solution-processable *p*-type organic semiconductors without using hydrophobic substrates [1-3]. Here, we report the performance of solution-processed top-gate *n*-channel OFETs using a novel naphthalene diimide-based *n*-type conjugated polymer semiconductor, end-capped poly{[*N,N'*-bis(2-decyl tetradecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-*alt*-5,5'-(2,2'-biselenophene)} (ePNDIBS) [4].

Experimental

The structure of *n*-channel top-gate OFETs fabricated in this study is schematically shown in **Fig. 1**. An electron injection layer of Cs₂CO₃ was formed on Au electrodes by spin coating from 2-ethoxyethanol. The ePNDIBS thin films were fabricated by spin coating chloroform-based solutions, followed by annealing at 200 °C. A fluoropolymer insulator CYTOP™ (CTL-809M, Asahi Glass) was spin-coated onto ePNDIBS films and Al gate electrodes were evaporated on CYTOP layers to complete OFET fabrication. The preparation of organic films and FET measurements were performed in a N₂-filled glove box.

Results and discussion

Typical output and transfer characteristics of top-gate ePNDIBS FETs are shown in **Fig. 2**, together with the variation in transfer curves before and after a gate bias stress for 10⁴ s. The fabricated top-gate OFET devices exhibit a very stable operation with a negligible shift of threshold voltage and show a high electron field-effect mobilities (average: 0.30 cm²V⁻¹s⁻¹, highest: 0.51 cm²V⁻¹s⁻¹). These values are comparable to or higher than the mobility reported in bottom-gate devices with octyltrichlorosilane-treated SiO₂ insulators (0.24 cm²V⁻¹s⁻¹ [4]). The results indicate that a highly ordered microstructure is spontaneously formed at the surface of solution-processed ePNDIBS thin films similarity to regioregular polythiophenes [2,3] and the use of the top-gate configuration is also effective for improving solution-processable *n*-channel OFETs.

References [1] T. Endo *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 121601 (2010). [2] T. Kushida *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 063304 (2011). [3] K. Takagi *et al.*, Org. Electron. **15**, 372 (2014). [4] Y. -J. Hwang, N. M. Murari, and S. A. Jenekhe, Polym. Chem. **4**, 3187 (2013).

Acknowledgements This work was financially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas “New Polymeric Materials Based on Element Blocks” (No. 24102011) from the MEXT and a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) (No. 26420276) from the JSPS, Japan.

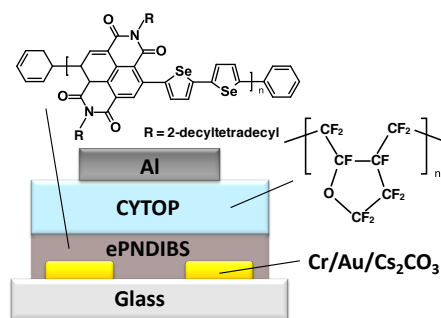


Fig. 1. Device structure of solution-processed top-gate *n*-channel OFET based on ePNDIBS.

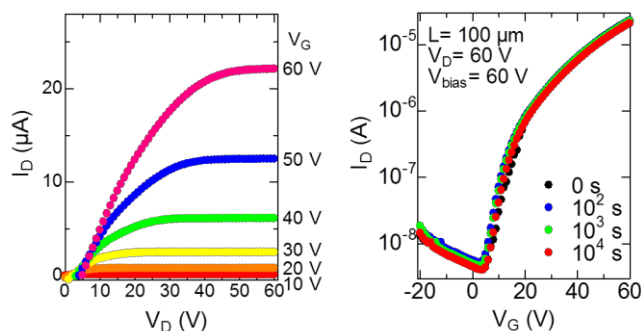


Fig. 2. Output characteristics and the variation in the transfer characteristics of ePNDIBS-based *n*-channel top-gate OFET during the gate bias stress.

開放状態におけるローバンドギャップポリマー/フラーレン誘導体 有機薄膜太陽電池のキャリア寿命評価

Determination of charge carrier lifetime in low band gap polymer / fullerene derivative organic solar cells under open-circuit conditions

○杉山拓也¹, 成岡達彦¹, 永瀬 隆^{1,2}, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}

(1. 大阪府立大、2. 大阪府立大分子エレクトロニックデバイス研、3. JST-CREST)

○T. Sugiyama¹, T. Narioka¹, T. Nagase^{1,2}, T. Kobayashi^{1,2}, and H. Naito^{1,2,3}

(1.Osaka pref. Univ., 2.RIMED, 3.JST-CREST)

E-mail: takuya.sugiyama.oe@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに：太陽電池の電荷寿命は電力変換効率と密接な関係がある物理量である[1]。評価法としては、一般的に開放光起電力減衰(OCPVD)法が用いられている[2]。我々は、光誘導吸収(PIA)法により、有機薄膜太陽電池(OPV)の開放状態における再結合寿命を評価する手法を提案した[3]。この手法では正孔ポラロンの光誘導吸収帯の観察により正孔寿命を決定できる特徴がある。本研究では、OCPVD 法と PIA 法により寿命を評価、比較することにより OCPVD 法で得られる寿命について報告する。

実験：Poly4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-*lt-alt*-3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophene-4,6-diyl(PTB7): [6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester(PC₇₁BM)によるバルクヘテロ構造を有する OPV を評価対象とした。窒素ガスを充填したグローボックス (露点-80℃) 内で ITO/PEDOT:PSS/PTB7: PC₇₁BM/Ca/Al 構造の OPV を作製し、ソーラーシミュレータを用いて 100 mW/cm² (AM 1.5)の疑似太陽光照射下において太陽電池特性を評価した (電力変換効率 6.0%)。

PIA 測定には既報の分光系を用いた[3]。波長 635nm の赤色レーザーを用いて V_{OC} 減衰をデジタルシンクロスコープにより測定した。

結果:Fig. 1 に PIA 法により決定した正孔寿命のポンプ光強度依存性を示す。寿命は光強度の 0.5 乗で減少し、二分子再結合過程を反映している[3]。Fig. 2 に様々な励起光強度における V_{OC} 減衰を示す。寿命を

$$\tau = -\frac{kT}{q} \left/ \left(\frac{dV_{OC}}{dt} \right) \right|_{t=0}$$

から見積もり、寿命の励起光強度依存性を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から OCPVD で求めた寿命は PIA の結果とよく一致しており、PIA と同じく寿命は光強度の 0.5 乗で減少し、二分子再結合過程を反映していることがわかった。

参考文献: [1] R. S. Crandall, J. Appl. Phys., **54**, 7176 (1983).

[2] A. K. Thakur, *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 2131 (2011).

[3] T. Kobayashi *et al.*, Appl. Phys. Express, **4**, 126602 (2011).

謝辞：本研究は科学研究費補助金及び新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」の助成を受けた。

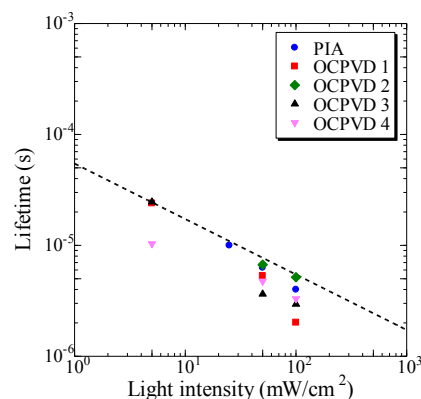


Figure 1 Excitation intensity dependence of effective lifetime. PIA (●) and OCPVD (▲).

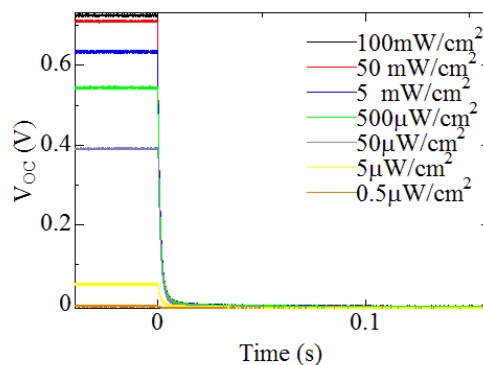


Figure 2 Open circuit photovoltage decay of PTB7:PC₇₁BM OPV at different excitation intensities.

塗布プロセスによる積層逆構造有機発光ダイオードの 作製とインピーダンス解析

Fabrication and impedance analysis of multi-layer inverted organic light-emitting diodes

by a solution process

○長谷川 純也¹, 高田 誠¹, 永瀬 隆^{1, 2}, 小林 隆史^{1, 2}, 内藤 裕義^{1, 2}

(1. 大阪府立大, 2. 大阪府立大分子エレクトロニックデバイス研)

○J. Hasegawa¹, M. Takada¹, T. Nagase^{1, 2}, T. Kobayashi^{1, 2}, H. Naito^{1, 2}

(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED)

E-mail : junya.hasegawa.oe@pe.osakafu-u.ac.jp

1. はじめに

我々は、これまで陰極の酸化亜鉛導電膜 (AZO、GZO)上に製膜した逆構造有機発光ダイオード (iOLEDs[1])の作製および評価を行ってきた[2]。本研究では、高効率化のため GZO 基板上に電子注入層、発光層、正孔輸送層 (電子ブロック層)を塗布法により積層した iOLEDs を作製し、評価したので報告する。

2. 実験

GZO 基板に電子注入層として polyethylenimine (PEI)を製膜後、発光層として Poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole) (F8BT)、正孔輸送層として Poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-N-(4-butylphenyl)-diphenylamine) (TFB)を塗布 (スピンコート)法により製膜した。乾燥後、正孔注入層として MoO₃、陽極として Al を真空蒸着した。素子構造は、GZO (150 nm)/F8BT (100 nm)/TFB (50 nm)/MoO₃ (10 nm)/ Al (50 nm) である。電流密度-電圧特性は Keithley 2611 を用い、輝度-電圧特性は、Konica Minolta CS-200 を用いた。なお、すべての測定は大気中で行った。

3. 結果

Figure 1 に作製した iOLED の電流密度-電圧特性および輝度-電圧特性、Fig. 2 に電流効率-電流密度特性を示す。駆動電圧 5.1 V (5600 cd/m²)において電流効率 11.2 cd/A を得た。

当日は、iOLEDs のインピーダンス測定により得られた負の静電容量および Z プロットを示し、TFB を F8BT に積層した iOLEDs の特性を評価した結果を議論する。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金及び新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」

の助成を受けた。また、本研究で用いた F8BT、TFB を提供して頂いた住友化学株式会社に深く感謝いたします。

参考文献 [1] K. Morii et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 183510 (2006). [2]高田他, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13-D3-3 (2015).

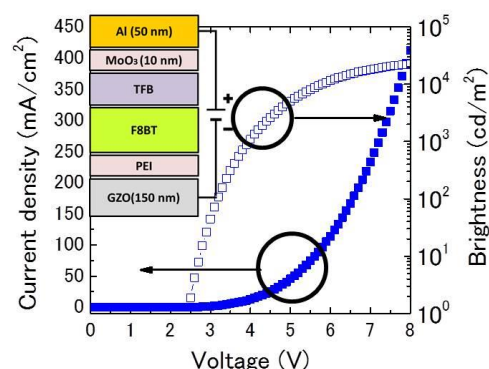


Fig. 1 Current density and brightness versus voltage characteristics of GZO/PEI/F8BT (100 nm)/TFB (50 nm)/MoO₃/Al device. Inset shows the device structure of iOLED.

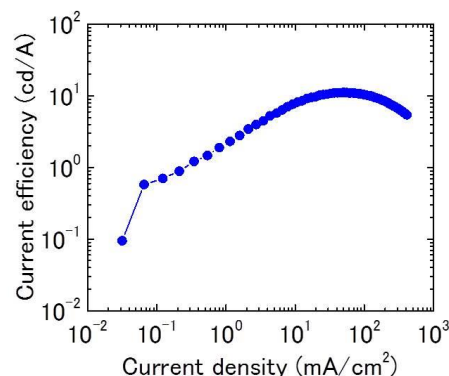


Fig. 2 Current efficiency versus current density of GZO/PEI/F8BT (100 nm)/TFB (50 nm)/MoO₃/Al device.

TADF 材料の PL 特性に及ぼすホスト材料の三重項励起準位の影響

Influence of triplet energy level of host materials on photoluminescent properties of TADF materials

○長谷山 翔太¹, 高木 純生¹, 丹羽 顕嗣¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}, 合志 憲一^{3,4}, 安達 千波矢^{3,4}, 内藤 裕義^{1,2}

(¹ 大阪府大工, ² 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研, ³ 九大 OPERA, ⁴ 九大 WPI-I²CNER)

○S. Haseyama¹, K. Takaki¹, A. Niwa¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2}, K. Goushi^{3,4}, C. Adachi^{3,4}, H. Naito^{1,2}

(1 Osaka Pref. Univ., 2 RIMED, 3 OPERA, Kyushu Univ., 4 WPI-I²CNER Kyushu Univ.)

E-mail: syota.haseyama@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに 熱活性化遅延蛍光(TADF)材料は安価で高効率な発光材料として近年注目を集めている[1]。我々は、緑色発光を示す 4CzIPN やスカイブルー発光を示す 2CzPN の光学特性の温度依存性を説明するには、一重項励起状態(S_1)と三重項励起状態(T_1)に加えて、高次の三重項励起状態($T_n, n>1$)を考慮する必要があると考えている[2]。本研究では、その励起状態が TADF 材料に固有の励起状態なのか、あるいはホスト材料の励起状態なのかを判断するため、ホスト材料を変えたドープ膜を用意し、その発光量子収率(PLQE)の温度依存性を比較したので、その結果について報告する。

実験 TADF 材料には 4CzIPN (1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene 及び 2CzPN (4,5-di(9H-carbazol-9-yl)phthalonitrile)を用い、ホスト材料には mCP (N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene) 及び CBP (4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)を用いた。サンプルは TADF 材料を 5wt%で混合した溶液からスピンコート法により作製した。発光測定には、He-Cd レーザー (325 nm)を光源として使用した。

結果および考察 Fig. 1(a)に 4CzIPN ドープ膜の PLQE の温度依存性を示す。100 K 以下で PLQE が減少する様子が見られるが、これは三重項励起状態の対消滅によるものである[3]。図中にエネルギー準位を示すが、mCP の T_1 (2.98 eV)は 4CzIPN の S_1 よりも高く、CBP の T_1 (2.62 eV)は 4CzIPN の T_1 と S_1 の間に位置する。しかし PLQE の温度依存性には全く違いが見られず、CBP の T_1 は 4CzIPN の発光特性にほとんど影響していないことが分かる。言い換えると、我々が考えているもう一つの励起状態は、ホスト材料の励起状態ではなく、TADF 材料に固有の励起状態であると言える。Fig. 1(b)には 2CzPN の結果を示すが、ホスト (CBP) の T_1 準位が TADF 材料の T_1 準位より低くなると、PLQE が大幅に低下するとともに、その温度依存性にも明らかな変化が現れる。このこ

とからも Fig. 1(a) (4CzIPN) の場合では、ホスト材料の T_1 準位は TADF 材料の発光特性にはほとんど影響していないと結論づけられる。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金及び新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」の助成を受けた。

参考文献 [1] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234 (2012). [2] 高木 他, 第 62 回春応物 12p-P12-2 [3] A. Niwa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 213303 (2014).

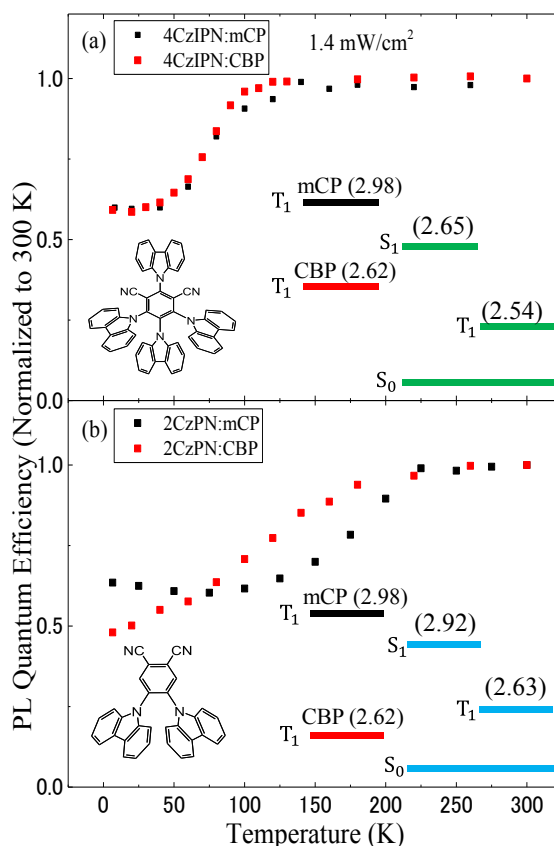
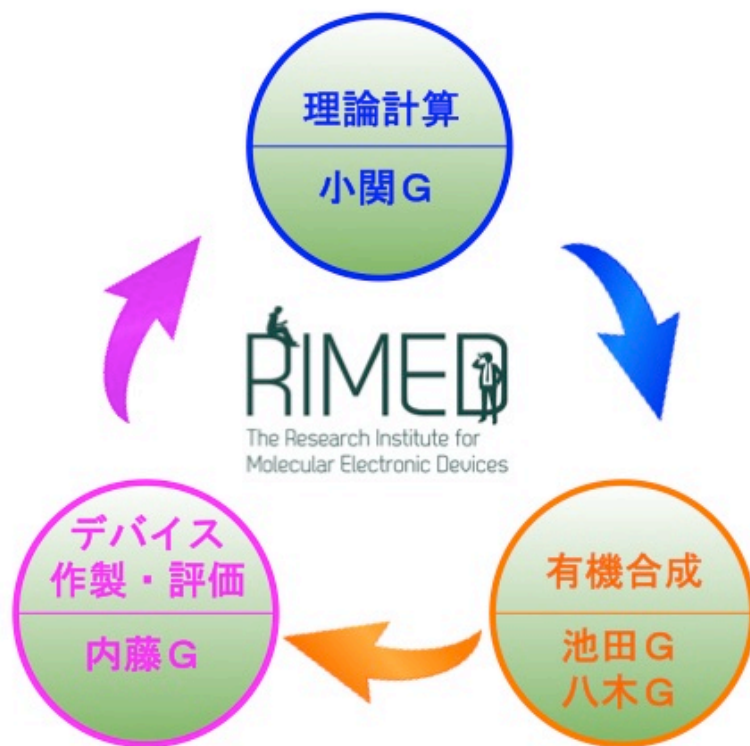


Fig. 1 Temperature dependence of normalized PL quantum efficiencies in (a) 4CzIPN and (b) 2CzPN doped mCP and CBP thin films. Inset: Energy levels of TADF materials and T_1 level of host materials (right) and chemical structures of TADF materials (left).



発行	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 第 17 回研究会実行委員会
実行委員	池田 浩（工学研究科・所長） 小関史朗（理学系研究科） 内藤裕義（工学研究科） 八木繁幸（工学研究科）
発行日	平成 27 年 11 月 6 日
問い合わせ先	ホームページを参照してください http://www.osakafu-u.ac.jp/affiliate/21c/laboratory/01_electronic_devices.html
