

有機 EL デバイス実用化に向けた粉末 X 線回折による
パイ共役系化合物の集積構造解析
Integrated Structure Analysis of π -Conjugated Compounds
by X-ray Powder Diffraction for Development of
Organic Electro-Luminescence Device

畠山 琢次^a, 橋本 士雄磨^a, 大場 剛^a, 高谷 光^a, 江口 久雄^b, 中村 正治^a
Takuji Hatakeyama^a, Sigma Hashimoto^a, Tsuyoshi Oba^a, Hikaru Takaya^a, Hisao Eguchi^b,
Masaharu Nakamura^a

^a 京都大学化学研究所, ^b 東ソー・ファインケム株式会社

^aInstitute for Chemical Research, Kyoto University ^bTOSOH FINECHEM. CO.

実用的な光学素子材料として期待される新規湾曲型パイ電子系化合物ホスファナフトペリレン1 およびその酸化物2, 硫化物3に対し, 粉末X線構造解析による集積構造解析を行った. 結果, 1-3はほぼ同じ π 平面構造を有しており, 単位格子体積もほぼ同じ値を示した. 一方で, 分子間相互作用は大きく異なり, 1は π 電子面が直交するように, 2は 45° に, 3は並行に集積していることが分かった. これは, 1が強い固体発光を示し, 3が高い電子輸送能があるという物性測定の結果と合致するものである. ここで得られた知見は今後, 更なる物性の向上を計る上で重要な指針となる.

キーワード: 光学素子材料, パイ電子系化合物, 粉末X線構造解析

背景と研究目的:

有機電界発光(EL)材料は次世代表示材料として注目を集めており, パイ電子系分子は中心的な役割を担っている. 中でも, 固体状態で強い発光を示す分子は, 有機ELの表示素子として有望であり, 近年盛んな開発が行われている. [1] 実用化に際しては, これら光学特性に加えて, 長期間の使用に耐え得る化学的安定性や生産コストも重要な要因となるが, 分子設計段階ではあまり考慮されていないのが現状である. 我々は, 実用的な光学素子材料として湾曲型パイ電子系化合物であるホスファナフトペリレン1の合成に成功した. [2] 本化合物群は, 中心のヘテロ元素の性質と湾曲構造に由来して強発光性や導電性を示すこと, オレフィン等の反応性部位を持たず化学的・熱的安定性に優れていること, 市販の試薬から3工程で合成できること(1g/数百円)など実用化に有利な特性を兼ね備えている. また, 置換基導入, パイ電子系の拡張も簡便に行うことができるため, 分子設計に基づいた随意的発光性パイ電子系化合物の創出を可能とするなど将来的な発展性も期待できる. 現在, 実用化に向けた取り組みとして, 固体状態での発光効率, 微結晶およびアモルファス状態での電子移動度の向上を検討しているが, 固体物性はその分子構造のみならず集積構造により大きく左右されるため, 分子設計を固体物性に正確に反映させることは容易ではない. そこで本研究は, 一連のパイ電子系化合物の集積構造を明らかにし, 物性と集積構造に統一的な解釈を得ることを目的とする.

実験結果および考察:

ホスファナフトペリレン1, 及びその酸化物2と硫化物3の粉末結晶(20 mg)を直径0.3 mmのガラスキャピラリー(リンデマンガラス TOHO)に高さ2 cm程度に詰めた試料を用い, 1.0\AA および 1.3\AA の放射光X線を用いて, 粉末X線構造解析を行った. 結果, 1-3はほぼ同じ π 平面構造を有しており, 単位格子体積もほぼ同じ値を示した. 一方で, 分子間相互作用は大きく異なり, 1は π 電子面が直交するように, 2は 45° に, 3は並行に集積していることが分かった. これは, 1が強い固体発光を示し, 3が高い電子輸送能があるという物性測定の結果と合致するものである. 更に詳しく見てみると, 1では芳香環上のC-Hと π 電子の相互作用が, 酸化物2と硫化物3は酸

素と硫黄の非共有電子対と芳香環上の C-H との相互作用が見られ、各々の集積構造の支配要因となっていることが分かった。また、その他の置換基を有する類縁体の集積構造にも同様の傾向が見られた。

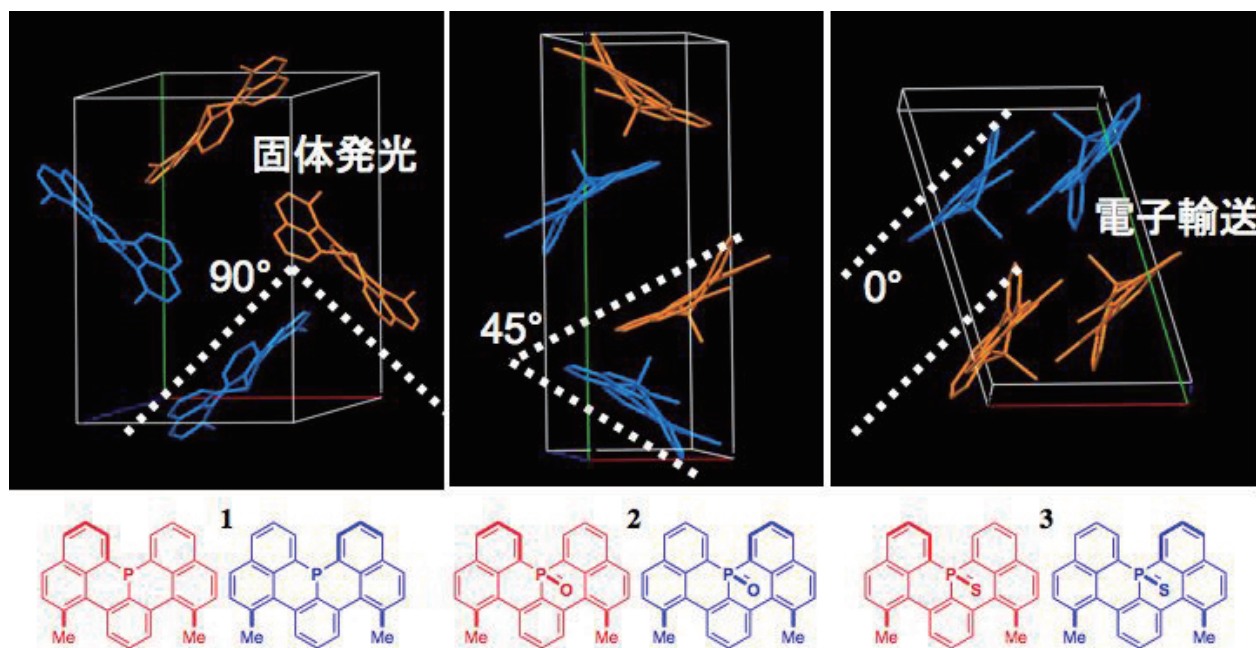


図 1. ホスファナフトペリレン 1, 酸化物 2, 硫化物 3 の粉末結晶構造

今後の課題：

今後は、得られた知見を基に、1 の片端あるいは両端に、電子供与性の置換基であるアリールアミノ基を導入し、分子の分極構造を持たせることで分子内電荷移動型遷移による固体発光量子収率の向上を検討する。並行して、3 の π 電子系の拡張による電子輸送能の向上を検討していく。

参考文献：

- [1] (a) Fabian, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197. (b) Scherf, U. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853. (c) Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1417. (d) Bendikov, M.; Wudl, F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891. (e) Klauk, H. *Organic Electronics*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006. (f) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028. (g) Sergeyev, S.; Pisula, W.; Greerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- [2] Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Nakamura, M. *PCT Int. Appl.* WO 2010-JP53818.