

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, 高谷 光^a, 江口 久雄^b, 中村 正治^a
Takuji Hatakeyama^a, Sigma Hashimoto^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およびその硫化物, ニッケル錯体に対し, 粉末 X 線構造解析による集積構造解析を行った. 結果, 各々は同一あるいは類似の分子構造を有するものの, 集積構造が大きく異なることが分かった. 一方で, 分子間相互作用は大きく異なり, カラム上に集積したり, スライドしながら集積したり, 2 分子がペアとなってペア同士は直交して集積することが分かった. 前者 2 つでは, 効果的な分子間 π - π 相互作用が認められたことから, 正孔輸送材料として期待が持てる.

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類の合成に成功した[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:

昨年度の同ビームラインを利用した粉末 X 線構造解析(課題番号 2009B1785)によりホスファナフトペリレン 1, 及びその酸化物(ホスフィンオキシド)2 と硫化物(ホスフィンスルフィド)3 は, 分子構造, 単位格子体積はほぼ同じであるが, 集積構造の違いから分子間の π 電子の相互作用が大きく異なることが明らかとなった. 今回の測定では, ホスフィンスルフィド 3 を異なる溶媒条件で結晶化させた試料 3', 新たに合成したホスフィンスルフィド 4 および 5 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, 1.3 Å の放射光 X 線を用いて, 粉末 X 線構造解析を行った(図 1). 結果, 3'-5 は, 以前に合成したホスフィンスルフィド 3 と同一あるいは類似の分子構造を有するものの, 集積構造が大きく異なることが分かった. 即ち, 3 が 2 種の光学異性体(図中青, 橙, 以下同様)が独立にカラム状に

集積するのに対し、3'は2種の光学異性体が交互に集積する。一方、4は2種の光学異性体がスライドしながら独立に集積し、5は2種の光学異性体で対となり各々が直交するように集積していることが分かった。3'と4では比較的強い分子間 π - π 相互作用が認められることから、電子輸送材料として期待が出来る。更に同様の手法で、 $\text{NiCl}_2(1)_2$ 錯体の構造解析も行った。興味深い事に、一つのニッケル中心に2種の光学異性体が1分子ずつ配位した状態で集積化していることが分かった。光学異性体間の異性化が非常に早く、結晶化過程で選択性が決定したものと考えられる。また、ここでも強い分子間 π - π 相互作用が認められた。

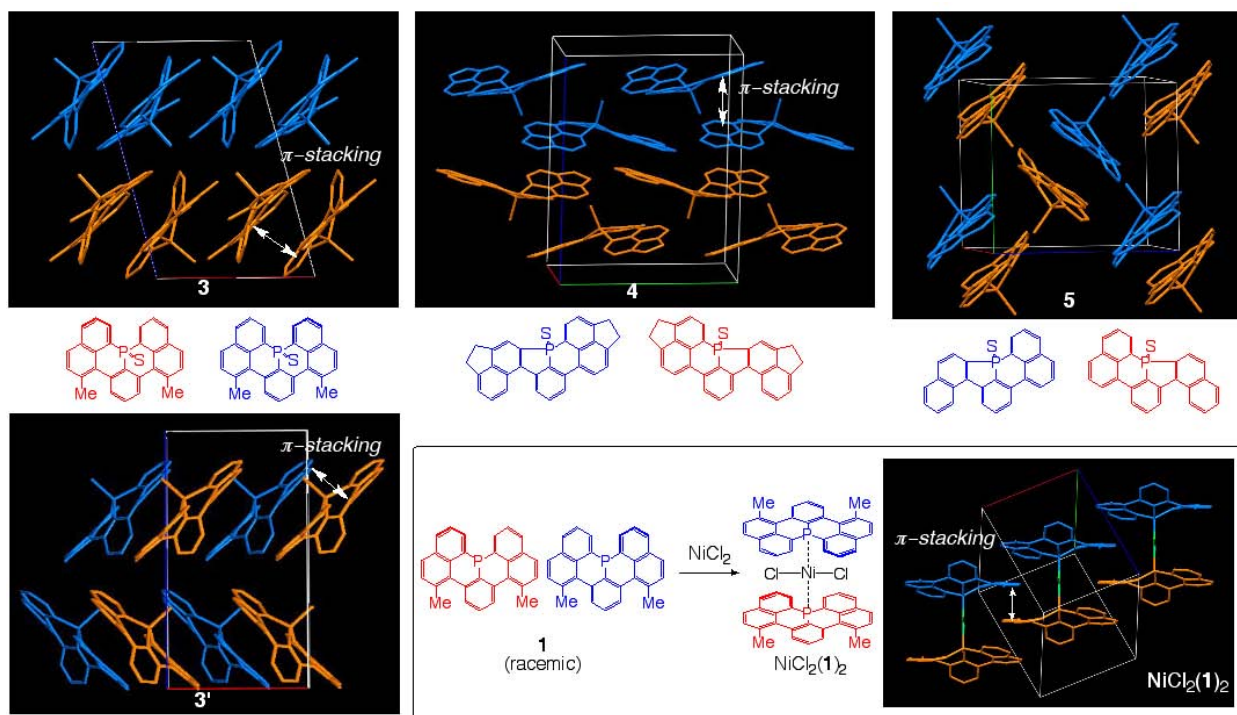


図 1. ホスフィンスルフィド 3', 4, 5, $\text{NiCl}_2(1)_2$ の粉末結晶構造

今後の課題：

今後は、強い分子間 π - π 相互作用が認められた3', 4, $\text{NiCl}_2(1)_2$ のキャリア移動度を測定し、集積構造と物性の相関を確認する。また、結晶化条件で集積構造が大きく変化することが明らかとなったことから、種々の再結晶溶媒を検討し、キャリア移動度と集積構造の相関関係を明らかにする。

参考文献：

- [1] (a) Fabian, J. *Chem. Rev.*, **92**, 1197 (1992). (b) Scherf, U. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1853 (1999). (c) Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1417 (2000). (d) Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **101**, 1267 (2001). (e) Bendikov, M.; Wudl, F. *Chem. Rev.*, **104**, 4891 (2004). (f) Klauk, H. *Organic Electronics*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006. (g) Anthony, J. E. *Chem. Rev.*, **106**, 5028 (2006). (h) Sergeyev, S.; Pisula, W.; Greer, Y. H. *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1902–1929 (2007).
- [2] Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Nakamura, M. *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2130–2133 and *PCT Int. Appl.* WO 2010-JP53818.