

研究概要

理学研究科化学専攻 博士課程後期 3年
芳井 朝美

有機材料からの発光は、アントラセン単結晶からの電界発光を端緒とし、薄膜ダイオード構成による安定動作がもたらされることで、有機発光デバイス (OLED) としての注目が高まった。その後、薄膜内での機能を分離・分配する多層構成、さらに発光材料の工夫によって、発光効率が格段に向上してきた。その結果、現代の OLED は異なる材料を積層させる、電子輸送層・正孔ブロッキング層・発光層・正孔輸送層から構成された多層構造と、リン光発光材料を用いることで高効率発光を実現している。一方、ごく最近、OLED の新しい材料として大環状芳香族炭化水素分子が登場した^{1,2}。例えば、ベンゼンを環状に連結した $[n]$ シクロメタフェニレン ($[n]$ CMP) は、 π 電子をもつことに由来して電子・正孔輸送特性を示すことが明らかになった。さらに、 $[n]$ CMP の周縁部にメチル基を導入することで、発光層のホスト材料としての機能も付与できることがわかった。この分子に対して少量の発光材料を添加することで作製される単層構造 OLED において、100%の内部発光効率を達できることが見出された³。以上の報告を踏まえ、本研究では、大環状芳香族炭化水素分子がもつ π 電子系骨格部や周縁部の置換基を自在に設計・合成することによって、優れた多様な機能を付与できることに着想し、OLED 材料特性の開拓を行なうこととした。

まず、電荷輸送能力をもつ $[n]$ CMP の骨格に高高い置換基を導入した分子を設計した。この分子は、単層構造 OLED の基盤材料への応用を狙った分子である。新規分子を用いて材料科学を展開するにあたり、簡便かつ量的供給が可能な合成法が望まれる。そこで、新たな合成手法として、 $[n]$ CMP に対して直接ホウ素化反応と鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行うことで、多様な置換基を導入できるモジュール合成法を確立した。その結果、これらの反応は高選択的かつ高収率で進行するため、導入したトリル基、キシリル基といった、種々の置換基を有する $[n]$ CMP ($n=5,6$) を高収率で大量合成することに成功した。得られた分子は、固体状態における光学特性測定によって、OLED の基盤材料に必要な物性を有することがわかった。実際に、これらの分子と燐光発光材料を用いて単層構造 OLED を作製したところ、高効率の 47-100%に達する内部発光効率を示すことがわかった。これらの効率は導入した置換基によって異なり、単結晶 X 線構造解析に基づく構造-活性相関から、高効率の鍵は CMP 骨格の表裏の異方性であると考えられた。以上の研究によって多様な置換基をもつ $[n]$ CMP の簡便な合成手法を確率するとともに、単層構造 OLED の優れた基盤材料を開発に成功した⁴。

また、大環状芳香族炭化水素分子の π 電子系骨格を設計することによって、OLED の発光材料としての機能が期待される分子の優れた光学特性を明らかにした。近年、発光材料としてキラル分子を用いた円偏光発光 OLED が注目されているが、求められる特性となる高い発光量子収率 (Φ) と高い非対称要素 ($|g_{lum}|$) を両立する有機分子は未だ報告例がなかった。本研究では、4 つのクリセンを 2,8 位で環状に連結した筒状キラル分子、 $[4]$ シクロ-2,8-クリセニレン ($[4]$ CC)⁵ に着目した。その結果、 $(P)/(M)$ -(12,8)- $[4]$ CC が高い Φ と有機分子において最高値の $|g_{lum}|$ を両立する興味深い光学物性を有することを明らかにした⁶。理論計算によって、キラルな筒状構造が大きな非対称要素に繋がっていることを解き明かした。このように、筒状分子構造を用いることが高い Φ と高い $|g_{lum}|$ を両立するのに適した分子設計指針となることを見出した。

References: [1] Nakanishi, W. *et al. Angew, Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5323. [2] Xue, J. Y. *et al. J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9735. [3] Xue, J. Y.; Izumi, T.; Yoshii, A. *et al. Chem. Sci.* **2016**, *7*, 896. [4] Ikemoto, K.; Yoshii, A. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 662. [5] Hitosugi, S. *et al. Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492. [6] Sato, S.; Yoshii, A. *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2017**, *114*, 13097.