

「折り込み型カーボンナノリングを用いた円偏光発光材料の開発」

関西学院大学 理工学部

井上 僚

1 研究の背景と目的

CPL を示すキラルな発光性化合物は、省エネルギー型及び 3D ディスプレイ、セキュリティシステム等の高機能材料として応用が期待されている。しかしながら、現状の CPL を示す有機化合物の多くは、左右 CPL の強度差: g 値が 10^{-3} 程度、最大でも 10^{-1} であり、実用化に必要な $g = 10^0$ には桁違いに低い状況である。本研究ではこれらの課題を解決するため、申請者は“ π 共役化合物をキラルに折り込む”という発想のもと分子を設計し、実験と理論計算で研究を行い、解決策を提示していく(図 1)。

折り込み型カーボンナノリングを用いた高い g 値を持つ有機 CPL 材料の開発

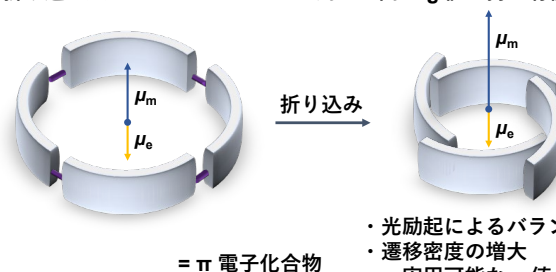


図 1. 本研究の目的

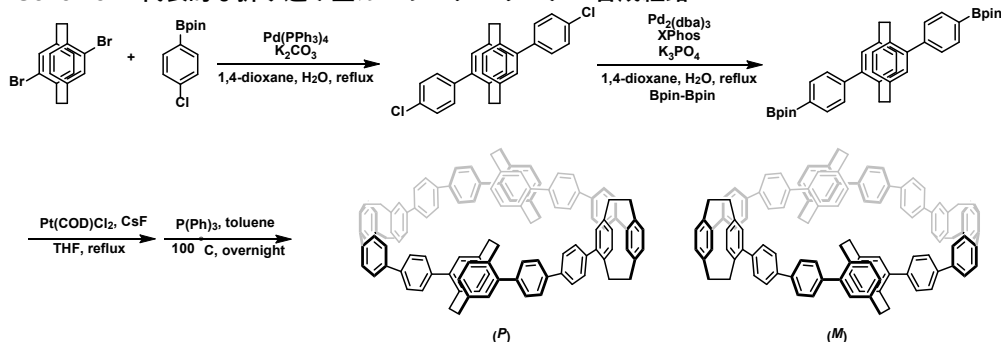
- ・光励起によるバランスの良い構造緩和
- ・遷移密度の増大
- 実用可能な g 値 = 10^0 の達成

2 研究方法・研究内容

折り込み型カーボンナノリングの合成及び CPL 測定

本研究ではまずこれら折り込み型環状分子を scheme 1 に示した経路で合成・単離し、光学分割した後、溶液・薄膜状態で CPL 測定を行う。単離の際には本申請の助成金の使途に示した分離用カラムを、光学分割の際にはキラルカラムを必要とする。得られた光学特性に対して、DFT 計算を用いて解析し g 値との相関関係を精査しつつ、新たな折り込み型環状分子の分子設計を行い、 g 値 = 2 の化合物の創出を目指す。

Scheme 1. 代表的な折り込み型カーボンナノリングの合成経路



電子励起状態の探求

円偏光発光の g 値は励起状態において分子ユニット間同士の励起子が相互作用するかどうかで大きく左右される。得られた折り込み型環状分子に対して、分子構造と分子軌道が与える励起子相互作用への影響を、過渡吸収スペクトルや時間依存発光スペクトル、発光寿命等の高度な光学測定や DFT 計算を駆使して探求し、高い g 値を達成するための法則を確立する。

折り込み型環状分子を用いた CPL-EL デバイスの作成

有機 EL 素子を作成・研究できる研究者と共同研究を行い、折り込み型環状分子を用いて CPL 発光を示す EL 素子の作成を行う。EL 素子作成の際には、発光材料の量や用いる

電子・正孔移動層等の作成条件や方法によって大きく左右されることが予想されるため、折り込み型環状分子を用いて網羅的に研究を行う。これによって本研究によって開発した CPL 材料の CPL-EL デバイスとしての実用可能性を判断する。

3 研究成果

折り込み型カーボンナノリングの合成

まず、研究方法・研究内容に示した scheme 1 に従って、折り込み型カーボンナノリングの合成を行った。アキラルな dibromo[2.2]paracyclophane と pinacol (4-chlorophenyl)boronate を、鈴木宮浦カップリングにより反応させることで bis(4-chlorophenyl)[2.2]paracyclophane を高収率で得た。その後 chloro 基をパラジウム触媒存在下ホウ素化することで、目的化合物前駆体を定量的に得ることができた。この前駆体 **1** のジクロロメタン溶液を蒸発させることで結晶化を行い、単結晶 X 線構造解析を行った。結果を図 1 に示す。その後、前駆体 **1** と $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ を CsF 存在下で錯形成後、 $\text{P}(\text{Ph})_3$ 存在下還元的脱離反応を行った。得られた粗生成物の質量分析を行ったところ、目的化合物である 3 量体及び 4 量体のカーボンナノリングの分子イオンピークが確認された。しかしながら、カラムクロマトグラフィーによる生成と GPC(サイズ排除クロマトグラフィー)による生成を行ったにもかかわらず、大量の異性体が存在するためか、化合物の単離には至っていない。現在再結晶やその他の分離法を試み単離を目指している。

Scheme 2. 折り込み型カーボンナノリング合成結果

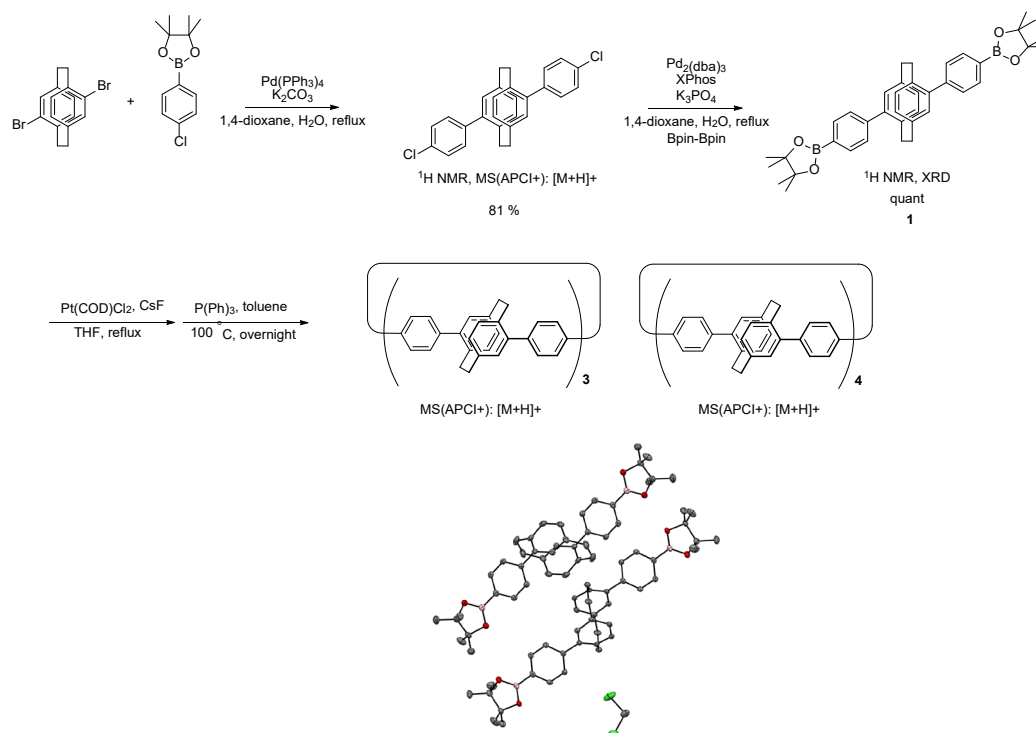


図 1. カーボンナノリング前駆体 **1** の単結晶 X 線構造解析結果

スルースペース共役を有するキラル化学種の励起状態と円偏光発光特性の探求

我々は巨大な g 値を有する円偏光発光化合物を創製するために、既存のキラル化合物について精査した。一般的に、分子構造の対称性が高いほど、高い g 値を有する円偏光発光を示すといわれ、これまでに精力的に対称性の高いキラル環状化合物が報告されてきた。図 2 には環状で対称性のよいキラル化合物とそれらの円偏光発光の g 値を示している。

磯部らが報告した環状キラル化合物(右上)の g 値は 10^{-1} であり、文字通り桁違いに大きな値を有する一方で、その他の環状キラル化合物は対称性が高い割に g 値が低い。これら分子の間には、分子構造のみからでは円偏光発光特性を予測することが困難である。我々は円偏光発光特性を制御・予測し、高効率な材料を創製するには未だ分子設計指針に必要な法則が欠落していると考えた。

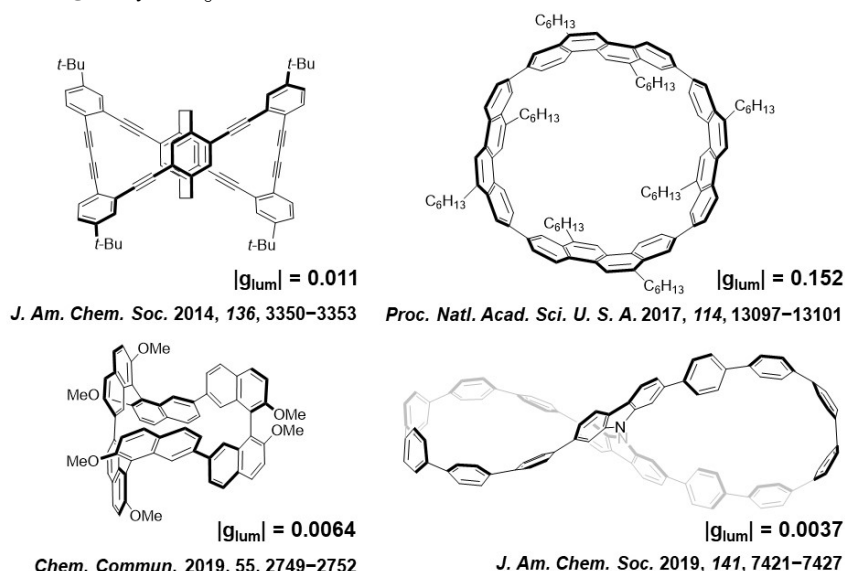


図 2. 光学活性環状有機化合物と g 値

そのような中、本年度我々は[2.2] パラシクロファンにトラン骨格が結合した、2 種類の化合物(図 3)の実験と理論計算による円偏光発光特性の研究において、上記のような g 値の低下を引き起こす要因を明らかにし、高い g 値を有する円偏光発光材料の開発に成功した。これらは本採択研究における“折り込み型カーボンナノリング”のモチーフを利用したものである。結果を以下に示す。

図 3 に示す 2 つの C_2 対称性を有するパラシクロファン分子は希薄溶液中、 $g_{lum} = 10^{-3}$

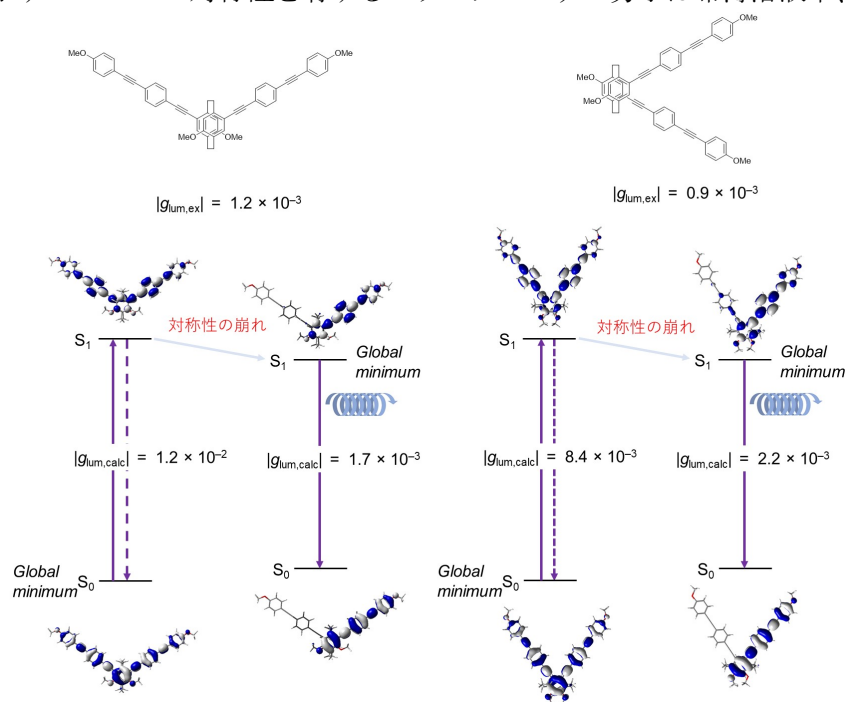


図 3. 励起状態における対称性の崩れと円偏光発光特性

程度の円偏光発光を示す。この値は、高い対称性を持つ有機分子にしては低い値である。理論計算を用いて励起状態を精査した結果、2つの励起状態が存在していた。一つ目は分子構造と同一の C2 対象を有する軌道がキラルに非局在化した励起状態、2つめは対称性のない軌道が分子の片側だけに局所化した一見キラリティのない励起状態であった。一つ目の励起状態においては $g = \sim 10^{-2}$ 程度と大きく見積もられ、2つ目は 10^{-3} 程度で実験値をよく再現した。以上のことは、対称性の高い分子であっても、励起状態で対称性が崩れてしまうことが g 値低下の要因であることを示している。以上の結果は、本年度 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2020, in press (DOI: 10.1246/bcsj.20200294) に掲載された。

我々は先に示した、“ g 値低下を引き起こす励起状態の対称性の崩れが”、スルースペース相互作用を有する化合物群によくみられる“Frontier 軌道の縮退”に起因していると予測した。そこでシクロファン部位の上下の共役系を繋ぐことで Frontier 軌道の縮退を回避した新たな分子 (図 4 右) を考案し、合成・円偏光発光測定を行った。その結果、既存のキラルシクロファン骨格を有する分子群の中で最も高い $g = 2.3 \times 10^{-2}$ という巨大な値を示した。理論計算により精査した結果 (購入した計算機を用いた)、対称性が崩れることなく分子構造と同じ対称性を有した励起状態から円偏光発光を示していることが明らかとなった。

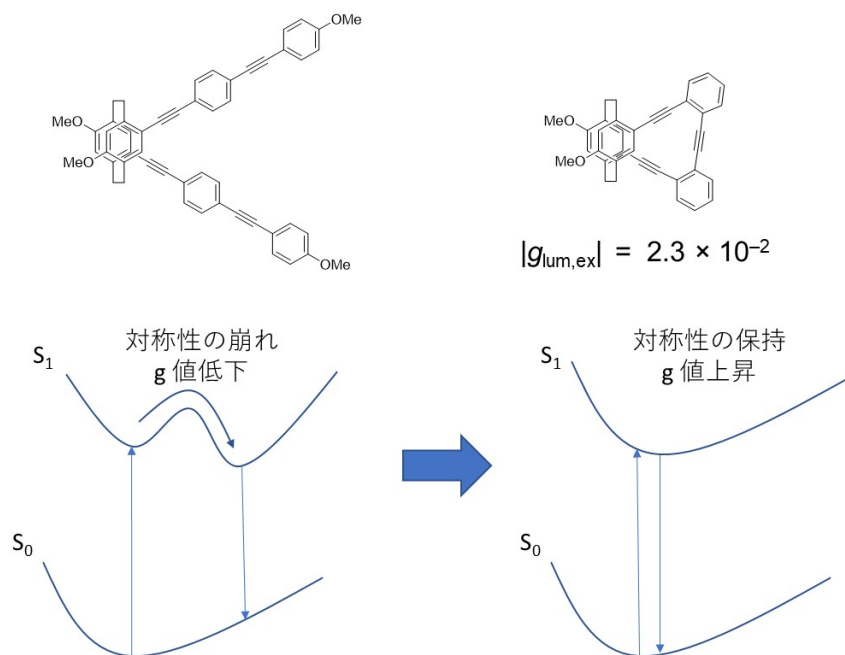


図 4. 励起状態の対称性保持に起因した、巨大な g 値を有する円偏光発光メカニズム

4 生活や産業への貢献および波及効果

我々は本採択課題の研究によって、[2.2]パラシクロファン骨格を有するキラル化合物の円偏光発光の g 値の低下を引き起こす要因を明らかにし、これを改善することで高い g 値を有する材料の開発に成功した。それらは省電力 OLED やスマートデバイスへの実用化レベルには未だ達していないものの、本研究によって明らかになった研究内容は、当該分野での重要知見で大きく貢献できるものと考えられる (既に *ChemPlusChem*, 10.1002/cplu.202000693 で引用済)。我々は今後も高効率な円偏光発光材料の開発を行っていく予定である。