## 4P120

燐光イリジウム錯体 Ir(ppy)2(pic)および Ir(ppy)2(acac)における置換基効果の理論的解析

(阪府大院理<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>, JNC Co.<sup>3</sup>) 〇吉長 晴信<sup>1</sup>, 麻田 俊雄<sup>1,2</sup>, 小関 史朗<sup>1,2</sup>, 松下 武司<sup>2,3</sup>

Theoretical analyses of the substituent effects to the phosphorescence emitted by Ir(ppy)<sub>2</sub>(pic) and Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)

(OPU<sup>1</sup>, RIMED<sup>2</sup>, JNC Co.<sup>3</sup>)

OHarunobu Yoshinaga<sup>1</sup>, Toshio Asada<sup>1,2</sup>, Shiro Koseki<sup>1,2</sup>, Takeshi Matsushita<sup>2,3</sup>

## 【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, 電気的励起に 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, lr(ppy)<sub>3</sub>で得た知見 <sup>1,2,3,4</sup>を基に lr(ppy)<sub>2</sub>(pic)および lr(ppy)<sub>2</sub>(acac)に対して, ppy 配位子の フェニル環に置換基を導入すること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 lr 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 (SOCI)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】 Ir(ppy)<sub>2</sub>(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, Ir(ppy)<sub>2</sub>(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.また,同程度に安定な Ir(ppy)<sub>2</sub>(pic)の HC 体における燐光機構についても考察した.



図 1. lr(ppy)<sub>2</sub>(pic)の構造異性体

表 1. lr(ppy)2(pic)および lr(ppy)2(acac)の構造異性体の相対エネルギー(kcal/mol) [MCSCF+SOCI+SOC]

	State	HNT	HCT	HC	HT
lr(ppy)2(pic)	S <sub>0</sub>	0	13.7	0.6	5.9
	T <sub>1</sub>	0	27.6	1.6	6.9
lr(ppy)2(acac)	So	0	14.0	3.0	
_	$T_1$	0	17.3	7.5	

Ir(ppy)3 に対して, Z4 および Z6 として F, OH, NH2 基を, Z5 として CN, CF3, NO2 基 を導入すること(表 2)で、 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 <sup>3,4</sup>. また,全ての錯体で SOC 定数 ⟨S₀ | H<sub>so</sub> | T₁ )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、発光の短波長シフトに効果的な 置換基の組合せるも有効である. 補助配位子(pic, acac)を導入しても, Ir 錯体の d←π\*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四により明らかになって いるため、今回は ppy 配位子が 3 配位した Ir(ppy)3 骨格での置換基効果における成果 3 を もとに lr(ppy)2(pic), lr(ppy)2(acac)における 置換基効果の影響を調べた. 詳細な結果は当日に報告する.

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

[4] S.Koseki, H. Yoshinaga, T. Asada, T. Matsushita, Inorg. Chem. 投稿中

<sup>【</sup>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] 理論化学討論会要旨 1P07(2014)