

室温でりん光を示す有機EL発光物質の時間分解EPR および理論計算による研究

¹阪市大院理, ²ボン大物化, ³マックスプランク, ⁴ボン大有機, ⁵レーゲンスブルク大
○松岡 秀人^{1,2}, Retegan Marius³, Schmitt Lisa⁴, Ratzke Wolfram⁵, Lupton John⁵,
Höger Sigurd⁴, Neese Frank³, Schiemann Olav²

Time-Resolved EPR and Theoretical Investigations of Room-Temperature Dual Singlet-Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes

○Hideto Matsuoka^{1,2}, Retegan Marius³, Schmitt Lisa⁴, Ratzke Wolfram⁵, Lupton John⁵,
Höger Sigurd⁴, Neese Frank³, Schiemann Olav²

¹ Graduate School of Science, Osaka City University, Japan

² Institute of Theoretical and Physical Chemistry, University of Bonn, Germany

³ Max Planck Institute for MPI for Chemical Energy Conversion, Germany

⁴ Kekulé Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, University of Bonn, Germany

⁵ Institute of Experimental and Applied Physics, University of Regensburg, Germany

【Abstract】 Thienyl-substituted phenazines could be employed as room-temperature singlet-triplet emitters for organic light-emitting diodes [1]. It was found that the phosphorescence efficiency depends on the orientation of fused thiophenes. The thienyl-substituted phenazines have been investigated by time-resolved EPR and quantum chemical calculations. Spin dynamics, zero-field splitting constants, and electron-spin structures of the excited triplet states for the metal-free room-temperature triplet emitters are correlated with phosphorescence efficiency. Complete active space self-consistent field calculations clearly show that the electron spin density distributions of the first excited triplet states are strongly affected by the molecular geometry. Time-resolved EPR measurements and time-dependent density functional theory calculations demonstrate that the electron spins localize on the phenazine unit lead to the suppression of non-radiative decays, in conjunction with the widening of the singlet-triplet energy gap.

【序】 π 共役分子は有機発光ダイオード (OLED) の活性層として利用され、その性能は励起状態のスピンダイナミクスに強く影響される。単純な統計を用いると、初期状態において、OLED では励起状態の 75%が三重項状態にあり、残りの 25%が一重項状態であると見積もられる。つまり、蛍光発光体のみに基づく OLED において、内部量子効率 は 25%に制限されることを意味する。りん光発光体を導入することで、この制限を引き上げることができる。三重項状態の利用には系間交差が重要となってくるが、相対的に小さいスピン-軌道結合のため、一般的な有機分子ではその効率は高くない。りん光を得るための別の方法として、無輻射過程の抑制があげられる。実際に、ホストマトリックスや分子パッキングの操作によって、無輻射過程の抑制が研究されてきた。一方我々は、主要構成分子は変えずに、その繋ぎ方 (トポロジー) によってりん光効率の制御を行ってきた。本講演では、電子常磁性共鳴 (EPR) および量子化学計算により明らかとなったチエニル置換フェナジンのりん光効率とトポロジーとの関係について発表する。

【方法 (実験・理論)】

時間分解 EPR は、トルエン溶液中にチオフェン置換フェナジンを溶解し、凍結した飼料に対して行った。励起光の波長は、吸収スペクトルのピーク位置を選択した。量子化学計算は、ORCA プログラムによって行った。DFT および CASSCF を用いて EPR パラメーターの計算を行った。

【結果・考察】

Fig.1 に、チエニル置換フェナジンの分子構造を示す。OLED デバイス中で発光を測定すると、縮約チオフェン環の両側にさらに単結合でチオフェン環を付加したとき、硫黄原子 (赤) が下向きでは非りん光性を (分子 **1** および **2**)、上向きではりん光性を (分子 **1'** および **2'**) 与えた。一方、縮約チオフェン環のみを有する場合は、硫黄原子の配向に関係なく、りん光性を与えた。各異性体間で、時間分解 EPR スペクトルを比較すると、りん光性の分子がより幅広いスペクトル幅を与えることがわかる (Fig. 1)。時間分解 EPR スペクトルの両端の幅は、電子スピン間の距離と密接な相関があり、硫黄原子の配向によりスピン構造が劇的に変化を受けていることがわかる。

Fig.2 には、分子 **1** と **1'** に対して観測したレーザー照射後の EPR 信号の減衰を示す。明らかに、非りん光性の分子は非常に速い減衰を示す。詳細な解析から、励起三重項状態の寿命が、非りん光性分子では非常に短いことがわかった。Fig.2 には、量子化学計算 (CASSCF) によって得られた電子スピン密度分布を示す。りん光性分子ではフェナジンに電子スピンの局在し、非りん光性分子ではチオフェン環に非局在化していることが明らかとなり、時間分解 EPR の結果と一致した。さらに量子化学計算を行った結果、チオフェンに電子スピンの非局在化したとき、基底一重項と励起三重項のエネルギー差が小さくなり、無輻射過程が活性化されることが明らかとなった[2]。

【参考文献】

- [1] W. Ratzke, L. Schmitt, H. Matsuoka, C. Bannwarth, M. Retegan, S. Bange, P. Klemm, F. Neese, S. Grimme, O. Schiemann, J. M. Lupton, S. Höger, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 4802.
 [2] H. Matsuoka, M. Retegan, L. Schmitt, F. Neese, S. Höger, O. Schiemann, *submitted*.

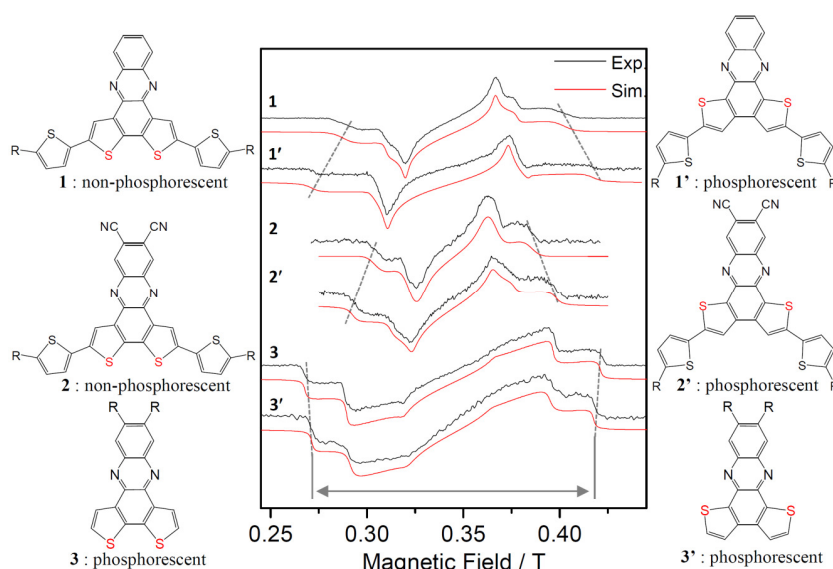


Figure 1. Structures of thienyl-substituted phenazines **1**, **1'**, **2**, **2'**, **3**, and **3'** (R: n-hexyl substituent) and their experimental (black) and theoretical (red) TR-EPR spectra recorded at 500 ns after the laser flash in frozen toluene solution at 40 K.

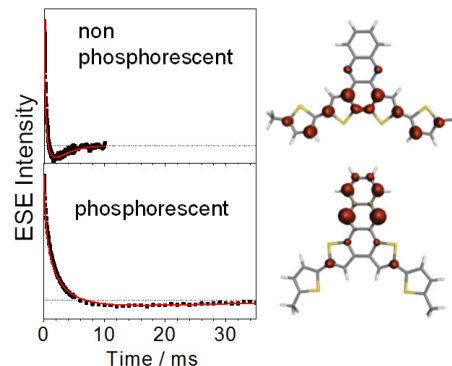


Fig. 2 Decay of EPR signals and theoretical electron-spin density plots for **1** and **1'**.