

青色リン光発光をめざしたIr(ppy)<sub>3</sub>類縁体の理論的配位子設計

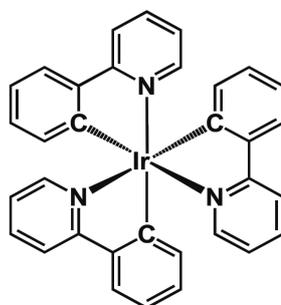
阪大院基礎工

○北河康隆, 青木笙悟, 寺本玲奈, 富永萌, 多田隼人, 江良伊織,  
藤井琢也, 中野雅由Theoretical ligand design of Ir(ppy)<sub>3</sub> analogues toward the blue phosphorescent complex○Yasutaka Kitagawa, Shogo Aoki, Reta Teramoto, Moe Tominaga, Hayato Tada, Iori Era,  
Takuya Fujii and Masayoshi Nakano  
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

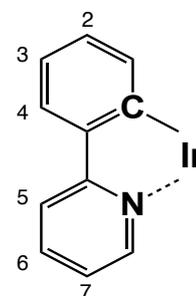
**【 Abstract 】** It has been reported that *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> and its derivatives show high phosphorescence quantum yields. Usually, however, their phosphorescent colors are in a range of red to green, or sky-blue, while the chromophore of the blue emission have not been reported yet. In this study, therefore, we aim to design the *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> derivatives by quantum chemical calculations, to give blue phosphorescence.

**【序】** 近年、薄膜型ディスプレイ材料として、有機EL素子が広く利用されつつある。有機EL素子のような電界励起を用いた場合、原理的に励起1重項と励起3重項の生成比は1:3であるため、リン光性発光材料をその発色団として用いることが、効率という観点から望ましい。特に Fig.1 に示した、2-phenylpyridine (ppy) を配位子として有するIr錯体；*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> (1) が非常に高い量子収率を示すことを、1999年にプリンストン大のForrestらが報告して以降、本錯体ならびにその誘導体は大変注目を集めるようになった[1]。元来、錯体1の発光色は緑色であるが、ppy配位子に置換基を導入することにより、発光波長を変化させることが可能となる。これまでに、いくつかの錯体が提案されており、発光色が赤から緑のものが得られている[2]。さらに短波長側の発光はスカイブルーまでのものが報告されているが[3]、十分な性能を有する青色発光材料は得られていない。しかし、ディスプレイ材料として利用するには赤・緑・青の3色が必要であり、青色発光を示す錯体の開発が急がれる。加えて、自在にカラーチューニングを行うための置換基導入に関する設計指針もいまだ得られていない。他方、申請者のグループではこれまで、高い蛍光量子収率を示すビス(ジピリナト)亜鉛(II)錯体の理論研究を通じ、錯体の電子状態と錯体の光物性の関係について研究を進めてきた[4, 5]。

そこで本研究では、量子化学計算により錯体の電子状態と発光波長との関係を詳細に理解し、カラーチューニングのための置換基導入の指針構築を行い、そして



**Fig.1** Structure of *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> (1)



**Fig. 2** Substitution positions

青色発光を示す具体的な錯体をデザインすることを目的とした。

**【計算方法】** 本研究で対象としたモデル錯体は、錯体 **1** の ppy 配位子の 6 つの置換位置 (2-7) に置換基を導入することで構築した (Fig.2)。それぞれのモデルにおいて、まず  $S_0$  状態の分子構造を B3LYP/LANL2DZ (Ir), 6-31G\*(others) レベルで最適化した。その後、TD-B3LYP/LANL08(f) (Ir), 6-31+G\*(others) により  $S_1$ - $S_{30}$  状態まで計算し、吸収スペクトルを求めた。次に、それらの  $T_1$  状態の分子構造を Broken Symmetry (BS)-DFT によって最適化し、 $S_0$  と  $T_1$  状態のエネルギー差から  $\Delta$ SCF 法によりリン光エネルギーを推定した。溶媒効果は IEFPCM 法で近似した。計算は Gaussian 09 を用いて行った。

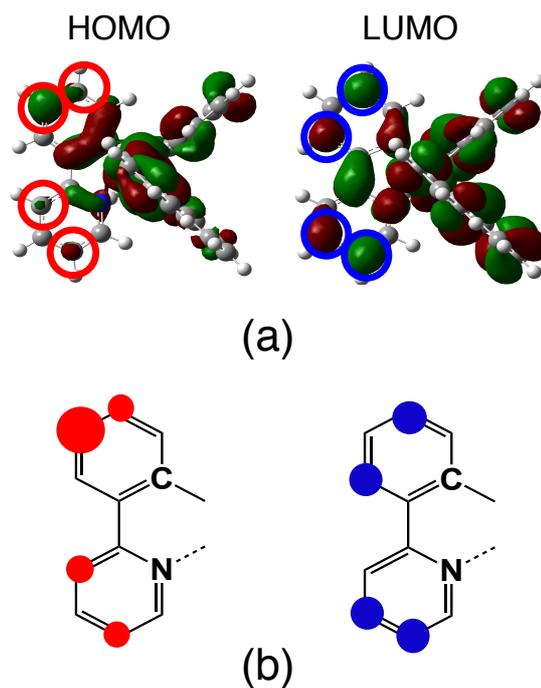
**【結果・考察】** まず、無置換体である錯体 **1** の HOMO、LUMO を Fig.3 (a) に示した。

HOMO は主に ppy の  $\pi$  軌道と Ir の d 軌道から、LUMO は ppy の  $\pi$  軌道からなっている。TD-B3LYP 計算により UV-vis スペクトルを

求めたところ、錯体 **1** の 2 つの主たる吸収ピークが、配位子の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移 (短波長側)、MLCT (長波長側) と帰属され、その吸収波長は実験結果とよく一致した。さて、リン光発光を考える際は、 $T_1$  から  $S_0$  の脱励起を考えなければならないので、HOMO と LUMO の軌道エネルギーが重要となる。つまり、発光色を短波長側にシフトさせたい場合は、置換基を導入することにより、HOMO-LUMO ギャップを大きくすれば良いことが推測される。しかし、単純に置換基を導入しただけでは、HOMO と LUMO の両方ともエネルギーが安定/不安定化してしまい、ギャップを有効に変化させることはできない。そこで、HOMO のみ、あるいは LUMO のみを変化させるために、HOMO、LUMO のいずれかに節を有する部位に着目した。HOMO と LUMO の配位子側の軌道分布の模式図を Fig.3(b) に示す。この図を比較すると、3, 5 位 (LUMO に節)、4, 6 位 (HOMO に節) が候補として挙げられる。そこで実際にこれらの位置に置換基を導入したところ、効果的に HOMO-LUMO ギャップが変化し、 $T_1$ - $S_0$  間のエネルギー差が変化することが明らかとなった。例えば、HOMO に大きな分布、LUMO に節がある 3 位に電子吸引基 (-SO<sub>2</sub>Me) を導入すると HOMO のみが安定化され、発光波長が置換基 1 つあたり約 18nm 程度ブルーシフトした。上記の議論は非常にシンプルではあるが、発光特性の変化を HOMO、LUMO の分布により容易に予測できることから、錯体の設計指針となることが期待できる [6]。結果の詳細は当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] D.F. O'Brien and M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- [2] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12971 (2003).
- [3] A.F. Rausch, M.E. Thompson, H. Yersin, *Inorg. Chem.*, **48**, 1928 (2009).
- [4] S. Kusaka, R. Sakamoto, Y. Kitagawa, M. Okumura, H. Nishihara, *Chem. Euro. J.*, **7**, 907 (2012)
- [5] M. Asaoka, Y. Kitagawa, R. Teramoto, K. Miyagi, Y. Natori, R. Sakamoto, H. Nishihara, M. Nakano, *Polyhedron*, **136**, 113 (2017).
- [6] Y. Natori, Y. Kitagawa, S. Aoki, R. Teramoto, H. Tada, I. Era, M. Nakano, *Molecules*, **23**, 577 (2018).



**Fig.3** (a) Calculated HOMO and LUMO. (b) Their schematic views.