

4P109 有機 EL 錯体 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole の電子構造： 置換基と溶媒効果が配位構造に及ぼす影響

(九大院総理工) ○森 寛敏, 樗木 久之, 山本 典史, 三好永作

§ 1. 序・目的

電圧を印加すると発光を生じる有機 EL 分子は、高変換効率を示す電気—光変換デバイスとして注目されている。しかし、未だ高輝度かつ安定な材料が少なく、解明すべき問題点が多い。

近年、平山らは 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole (PBO) およびそのメチル誘導体を配位子にもつ亜鉛 (Zn) キレート錯体を合成し、それらが、安定な、良い青色発光材料となることを示した [1]。そこで我々は、PBO 錯体の電子構造を理論的に解析することで、更なる高輝度発光や発光波長の制御を達成できると考え、密度汎関数法による研究を行った。その結果、PBO 錯体の幾何構造が置換基効果・溶媒効果により著しく変化することが分かったので報告する。

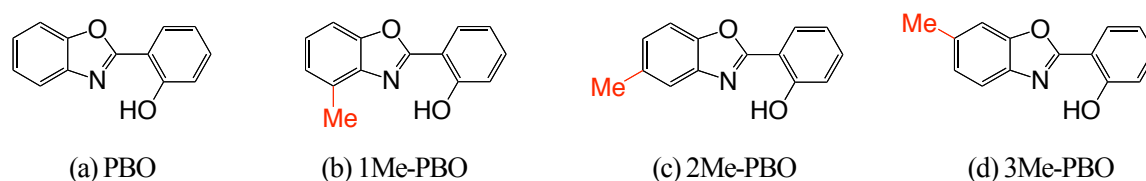


図1 平山らにより合成された配位子 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole (PBO) とそのメチル誘導体 [1]

§ 2. 計算方法

構造最適化を密度汎関数法 (B3LYP/6-31G**) により行った。振動数解析を続けて行い、理論 IR スペクトルを得た。さらに、NMR スペクトル予測も B3LYP レベルで行い、励起スペクトル予測を TD-B3LYP 法により行った。実験において、PBO 錯体のキャラクタリゼーションは DMSO 溶媒中で行われている。そこで、溶媒効果の考慮も PCM により行った。

§ 3. 結果と考察

Zn-PBO 錯体の組成式は既知であるが、幾何構造に関して直接的な情報は全くない。近年、Yu らは、PBO の O 原子を S 原子に置換した 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazol (BTZ) を配位子にもつ Zn 錯体の X-線結晶構造解析を行い、その錯体が二核遷移金属錯体 $[\text{Zn}(\text{BTZ})_2]_2$ であることを示した。一方、平山らは、Zn-PBO 錯体の組成式から、その錯体が $[\text{Zn}(\text{PBO})_2]$ であると考えているが、Yu らの報告と比較検討すると、Zn-PBO 錯体が $[\text{Zn}(\text{PBO})_2]_2$ である可能性も否定できない状況であった。

表1 に今回我々が計算した、Zn-PBO (誘導体) 錯体の単量体、二量体のエネルギーおよび、二量化による安定化エネルギーを示す。また、メチル誘導体の最安定幾何構造を図 2 に示した。

表1 Zn-PBO 錯体の二量化による安定化エネルギー

配位子	E(単量体) / a.u.	E(二量体) / a.u.	安定化エネルギー / kcal mol ⁻¹
PBO	-3190.08536	-6380.18802	10.9
1Me-PBO	-3268.75408	-6537.48417	-15.1
2Me-PBO	-3268.75103	-6537.52056	11.6
3Me-PBO	-3268.75140	-6537.52045	11.1

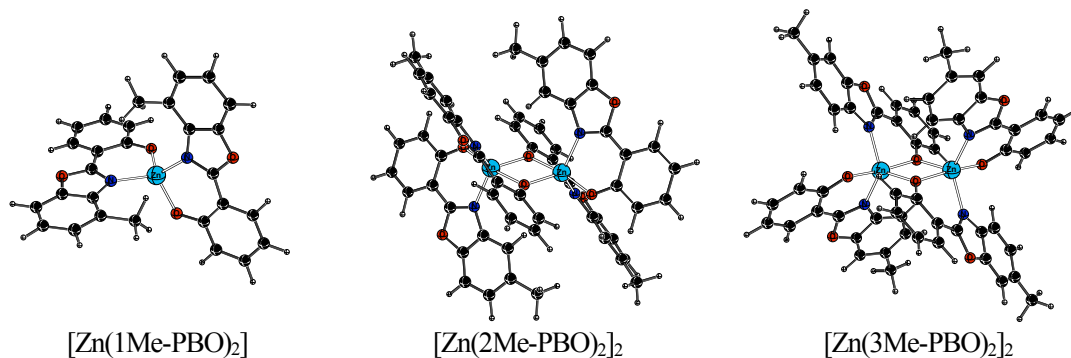


図2 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole メチル誘導体を配位子にもつ Zn 錯体の最安定構造

表 1 に示したように Zn-PBO 錯体も Zn-BTZ 錯体と同様に二量化して、 $[\text{Zn}(\text{PBO})_2]_2$ となることが分かった。しかし、PBO メチル誘導体が配位子となった場合には、少し状況が異なっている。2,3Me-PBO の場合には PBO と同様な二量体を形成して $[\text{Zn}(2,3\text{Me-PBO})_2]_2$ となるが、1Me-PBO の場合は、二量体を形成した方がむしろ不安定になってしまうため、 $[\text{Zn}(1\text{Me-PBO})_2]$ として存在する。この違いは、1Me-PBO が配位子の場合には 4 つのメチル基がお互いに接触するような、立体的に不利な構造となってしまうために起こると解釈される。

この幾何構造の違いは、実験によりプローブされているのだろうか？ 図 3 に、理論 UV-Vis スペクトルを示した。図 3 に見られるように、 $[\text{Zn}(1\text{Me-PBO})_2]$ の UV-Vis スペクトルは、 $[\text{Zn}(2,3\text{Me-PBO})_2]_2$ のスペクトルと比較してレッドシフトした側に励起ピークが予測されている。この計算結果は平山らにより観測された UV-Vis スペクトルのピークをよく説明しており、励起スペクトルからも PBO-Zn 錯体の幾何構造、電子構造が置換基によって大きく変化することが示された。残りの結果は当日報告する。

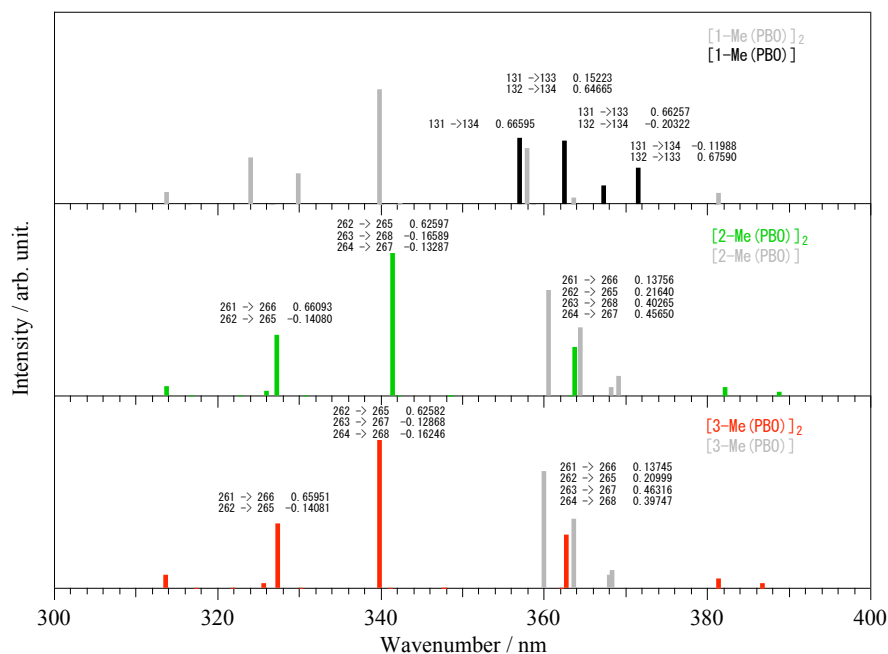


図3 2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole メチル誘導体の Zn 錯体の励起スペクトル (TD-B3LYP/6-31G**)

【参考文献】

- [1] 平山 泰子, 九大院総理工, 修士論文 (2001)
- [2] Gui Yu, Shiwei Yin, Yunqi Liu, Zhigang Shuai, and Daoben Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14816 (2003).