

1D07 有機 EL 錯体 Bis[2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole] Zinc(II) の電子構造： ～ 置換基と溶媒効果 (2) ～

(九大院総理工) ○森 寛敏, 近藤真之, 三好永作

E-mail : mori1@ asem.kyushu-u.ac.jp

§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。そのような有機 EL 分子として、我々は筒井らが合成・デバイス特性評価を行っている Bis[2-(o-hydroxyphenyl)benzoxazole] Zinc(II) (以下 ZnPBO) [1] に注目し、研究を展開している。ZnPBO EL 錯体系において興味深いのは、配位子 PBO への置換基導入による錯体幾何構造の変化である。昨年の本討論会において、我々は、PBO をメチル修飾した場合、2,3Me-PBO は PBO と同様に Zn 錯体が二量化して安定化するのに対し、1Me-PBO では二量化しないことを報告した [2]。この置換基導入位置の違いによる錯体の幾何構造変化は、1Me 基の立体障害により説明できる。また、PBO 誘導体 Zn 錯体の幾何構造は溶媒効果によっても変化し、DMSO 溶媒中では錯体は二量化せずモノマーとして存在する。

つまり、PBO の EL 挙動を制御するためには、置換基効果、置換基の立体効果、そして溶媒効果を考慮しなければならない。ZnPBO の EL 挙動のより深い理解のためには、置換基を変化させた例をもう少し探る必要があるように思われる。そこで、今回は、図 2 に示す PBO のフェニル置換体をターゲットとして研究を行った。

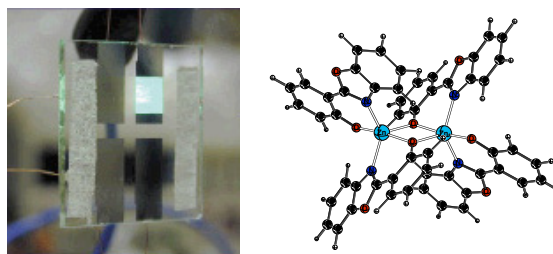


図1 ZnPBO 錯体の青色 EL と二量化した錯体の構造 [2]

§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。続いて振動数解析を行い、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。溶媒効果の考慮は分極連続体モデル (PCM) により行った。

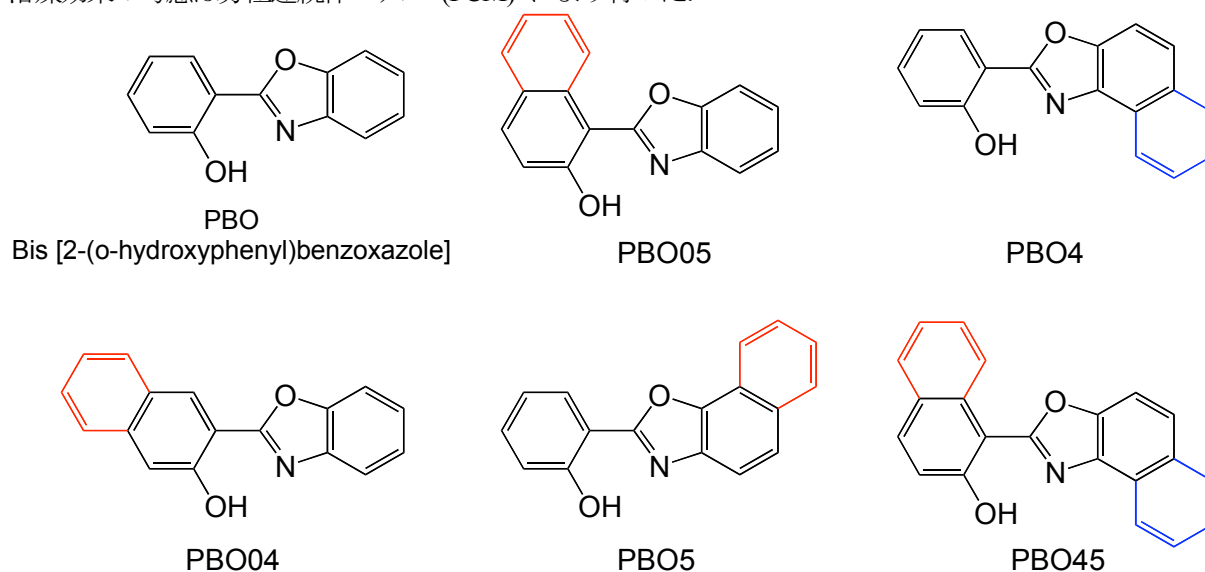


図2 今回取り扱った PBO 配位子のフェニル拡張系

§3. 結果と考察

Zn-PBO 錯体フェニル誘導体の組成式は既知であるが、その幾何構造に関して直接的な情報は全くない。計算結果、得られた二量化によるエネルギー安定化予測値を表 1 に示す。

表1 Zn-PBO 錯体の二量化による安定化エネルギー (単位 : kcal mol⁻¹)

配位子	PBO04	PBO05	PBO4	PBO5	PBO45
ΔE	14.13	13.65	-14.17	11.48	-10.24

表 1 に示したように Zn-PBO フェニル誘導体には二量化により安定化するグループ (赤表示) と、逆に二量化を起こすとエネルギー的に不利になるためモノマーのまま存在するグループ (青表示) が存在することが分かった。この結果は、2,3Me 誘導体錯体と 1Me 誘導体錯体の関係によく似た結果を与えている。この結果は、置換基の立体効果で説明できるだろうか？

図 3 に昨年報告した 1MePBO 配位子の分子式を示す。Me 基の位置と、今回検討した PBO フェニル拡張系の幾何構造を比べると、二量化による安定化エネルギーが負になっている PBO4, PBO45 はいずれも、図2中に青色で示しているようにオキサゾール環の金属へ配位する N 原子側にフェニル環が拡張されており、1MePBO の Me 基の位置と対応している。PBO 系有機 EL 錯体の幾何構造は、やはり、置換基の立体効果により支配されているのである。

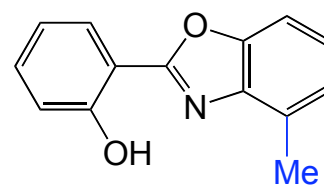


図 3 1MePBO の構造

では、置換基の種類による、モノマー/ダイマーの幾何構造の違いは実験的に検出することが可能であろうか？ 基礎データとして ZnPBO モノマーとダイマーの電子構造を図 4 に示す。

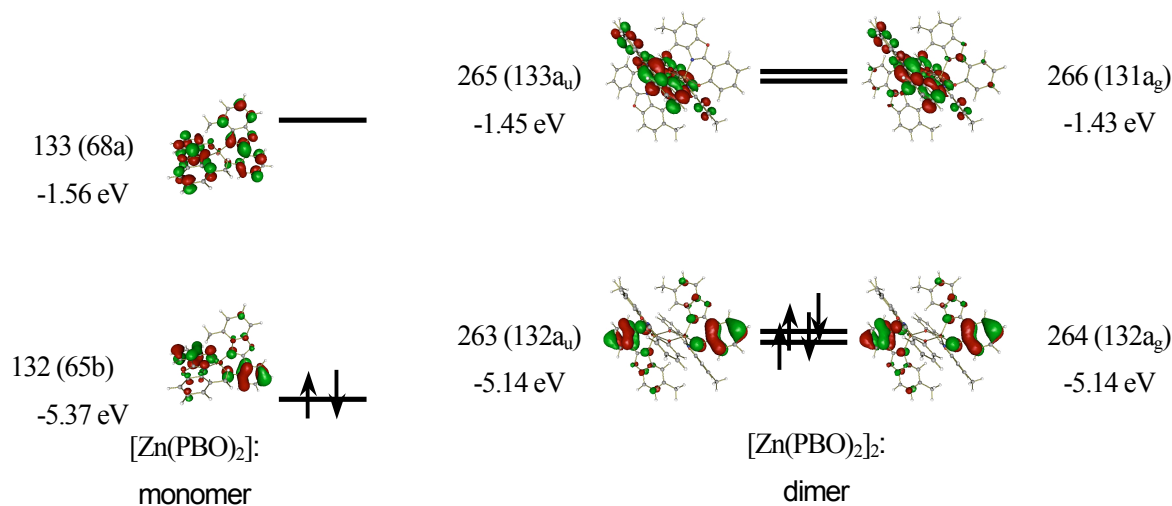


図4 ZnPBO モノマーとダイマーの電子構造
(フロンティア軌道は全て配位子 PBO の π 軌道である)

図 4 に見られるように、ZnPBO の HOMO・LUMO 軌道エネルギー準位はモノマーとダイマーで大きく異なり、イオン化ポテンシャルの違いを利用して、錯体幾何構造の検討が可能であると考えられる。残りの溶媒効果等の考慮の結果は当日報告する。

【参考文献】 [1] 平山 泰子, 九大院総理工, 修士論文 (2001), [2] 森 寛敏, 樗木久之, 山本典史, 三好永作, 分子構造総合討論会 2004 講演要旨 <http://www.nabit.hiroshima-u.ac.jp/bk/4P/4P109.pdf>