

## § 1. 序

電圧を印加すると発光を生じる有機 EL 分子は、高効率電気—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。

Fig.1 に模式構造を示した亜鉛錯体 Bis[2-(o-hydroxyphenylbenzothiazole)] Zinc(II) ( $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ ) について、浜田等は白色発光を示すことを報告した[1]。しかし、筒井等による再現を試みた実験では黄色発光を示し、白色発光を再現することが出来なかったと報告している[2]。それに対し、 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  の類似錯体である Bis[2-(o-hydroxyphenylbenzoxazole)] Zinc(II) ( $\text{Zn}(\text{PBO})_2$ ) は高輝度な青色発光を示すと報告されている[3]。このことから、 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  の白色発光は  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  錯体だけではなく錯体を構成しているいくつかの化学種に由来する発光によると考えられている。しかし、その詳細は未だ明らかとなっていない。

そこで、我々は  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  の異なる発光スペクトルの理由を探るべく、 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  錯体、錯体を構成する化学種について、量子化学的な観点から、 $\text{Zn}(\text{PBO})_2$  錯体と比較検討したので、その結果を報告する。

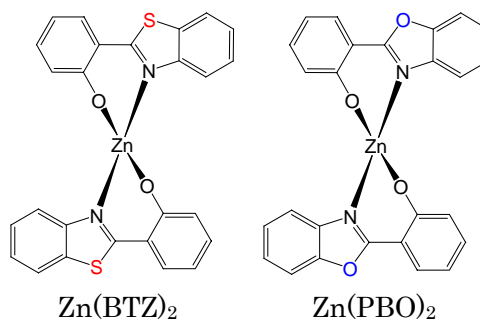


Fig.1  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  と  $\text{Zn}(\text{PBO})_2$  の模式構造

## § 2. 計算方法

$\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{PBO})_2$  とそれぞれを構成する化学種の構造最適化を基底状態においては B3LYP/6-31G\*\*、励起状態においては CIS/6-31G\*\* で計算を行い、同時に振動数解析を行った。遷移状態最適化には Shegel の QST2 を用い、振動数解析により真の遷移状態構造を得た。また、発光に関与する化学種について、それらの第一励起状態の最安定構造を用いて時間依存密度汎関数法により計算を行い、発光スペクトルに対応するスペクトルを得た。

## § 3. 結果と考察

Table 1 に  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  と  $\text{Zn}(\text{PBO})_2$  の二量化エネルギーを示す。 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  は  $\text{Zn}(\text{PBO})_2$  に比べ、二量化エネルギーが小さくなっている。これは、平面に近い構造である  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  と  $\text{Zn}(\text{PBO})_2$  の配位子が、ダイマー形成に伴い  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  の配位子の場合だけが歪んだ構造になりダイマーが歪んだ構造になっていたためであると考えられる。また、 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  の二量化エネルギーが小さいということは、 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  はダイマーを形成するが、異なる精製条件によってはモノマーを形成する可能性を持つことを示唆している。

Table 1 気相中での  $\text{Zn}(\text{PBO})_2$  と  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$  の二量化エネルギー

$\text{Zn}(\text{PBO})_2$	10.9 kcal/mol
$\text{Zn}(\text{BTZ})_2$	4.9 kcal/mol

Table 2 に Zn(BTZ)<sub>2</sub> と Zn(PBO)<sub>2</sub> の解離エネルギーを示す。Zn(BTZ)<sub>2</sub> は Zn(PBO)<sub>2</sub> に比べてモノマーでは 0.20eV、ダイマーでは 0.36eV 解離エネルギーが小さくなっている。これは Zn(BTZ)<sub>2</sub> の配位子の方が解離する可能性を持ち、ダイマーではその傾向がより大きいことを示している。近年、Tong 等は Zn(BTZ)<sub>2</sub> の配位子である H-BTZ と Zn(PBO)<sub>2</sub> の配位子である H-PBO が keto-enol 互変異性を起こし、Stocks-shifted により低エネルギー互変体蛍光を示すと報告している[4]。そこで我々は、Zn(BTZ)<sub>2</sub> の白色発光は配位子の H-BTZ の発光に由来している可能性を持つと考え、H-BTZ と H-PBO について研究した。我々の研究結果は Tong 等の報告と異なるものとなった。

Table 2 Zn(PBO)<sub>2</sub> と Zn(BTZ)<sub>2</sub> の解離エネルギー (eV)

	モノマー	ダイマー
Zn(BTZ) <sub>2</sub>	-2.62	-2.71
Zn(PBO) <sub>2</sub>	-2.82	-3.07

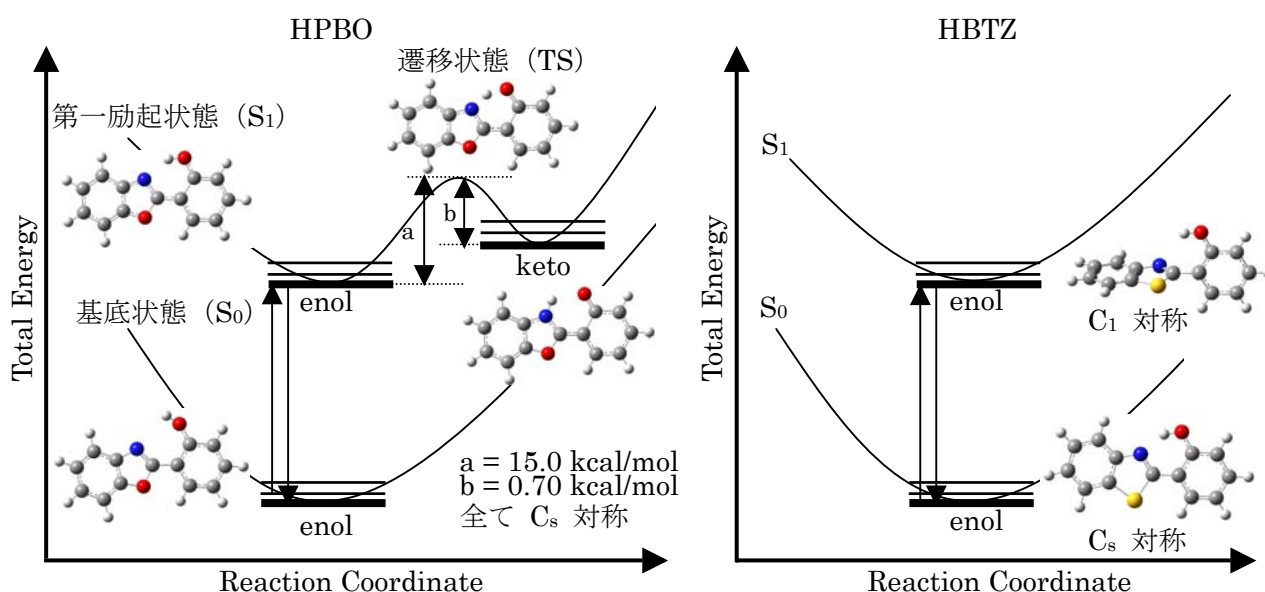


Fig.2 HPBO と HBTZ の関する電子遷移の概略図

Fig.2 に H-BTZ と H-PBO の発光に関する電子遷移の概略図を示す。H-BTZ と H-PBO の基底状態の最安定構造は共に C<sub>s</sub> 対称性の enol 型であった。H-PBO の第一励起状態に関して、enol 型と keto 型の両方で最安定構造が得られた。しかし、それぞれのエネルギーと遷移状態のエネルギーの差はそれぞれ -15.0 kcal/mol、-0.70 kcal/mol であり、この結果は H-PBO のプロトン移動が起こらないことを示す。H-BTZ の第一励起状態の最安定構造は C<sub>1</sub> 対称性の enol 型であり、H-PBO と同様にプロトン移動は起こらず、keto-enol 互変異性を生じないことを示す。また、基底状態で C<sub>s</sub> 対称性を持つ H-BTZ がエネルギーを吸収すると C<sub>1</sub> 対称性の構造となるということは、Zn(BTZ)<sub>2</sub> 錯体はエネルギーを吸収すると歪んでしまう配位子により配位子の解離を起こしてしまう可能性を示唆している。その詳細は当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Hamada *et al.*, *Jpn J. appl Phys.*, **35**, L1339-1341 (1996).
- [2] 筒井 哲夫 他, 第 1 回有機 EL 討論会 (2005).
- [3] 平山 泰子, 九大院総理工, 修士論文 (2001).
- [4] Y.-P. Tong, S.-L. Zheng, and X.-M. Chen, *Inorg. Chem.*, **44**, 4270-4275 (2005).