研　究　助　成　報　告　書（　中間　・　終了　）　No.1

整　理　番　号	2024－Ｊ－016	報 告 者 氏 名	高木 幸治

研究課題名
励起状態分子内プロトン移動を活用する高効率 OLED に向けた発光材料の開発

<代表研究者>　機関名：名古屋工業大学　　職名：准教授　　氏名：高木 幸治

<共同研究者>　機関名：　　職名：　　氏名：
機関名：　　職名：　　氏名：
機関名：　　職名：　　氏名：
機関名：　　職名：　　氏名：

<研究内容・成果等の要約>

ありふれた元素のみから構成される化合物の発光量子収率を改善することで高輝度有機発光ダイオードの実現が可能になる。一つの解決策として、三重項励起状態の有効活用がある。この観点から、励起状態分子内プロトン移動（ESIPT）が注目されている。本研究では、ベンゼン環上に 3 つのベンズイミダゾール基とヒドロキシ基が交互に配置され、六重水素結合を形成できる化合物 1 の光物理的特性を調査した。 1 は 440 nm に極大をもつ発光スペクトルを示し、溶媒極性が与える影響は小さかった。アルゴン雰囲気下では発光強度が増大し、凍結脱気したサンプル溶液では 15 μs の時定数をもつ長寿命発光が見られた。80 K でスペクトル測定した結果、440 nm の極大に加えて、460 nm 付近にショルダーピークが観測されたことより、当該温度では蛍光と燐光の両方が見られることが示唆された。温度可変しながら発光寿命測定すると、160 K 付近で燐光は消滅し、これ以上の温度になると熱活性化遅延蛍光（TADF）が見られることが明らかになった。密度汎関数理論（DFT）に基づく理論計算を行ったところ、基底状態では all-ケト構造である 1A をとり、これが光励起されることで ESIPT が進行することがわかった。励起状態計算の結果、垂直励起により生成する 1A*から一つプロトン移動した 1B*が主な発光種であり、これが TADF を起こすことを明らかにした。現段階では、一重項励起状態と三重項励起状態の項間交差速度が遅いことから TADF 効率は低くとどまっているため、分子設計により更なる改善が求められる。

＜研究発表（口頭、ポスター、誌上別）＞

学会発表

複数のフェノール-イミダゾール骨格を有する分子の合成と発光挙動（ポスター発表）
第 55 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会@名工大 2024/11/3

論文発表

Excited State Intramolecular Proton Transfer-Mediated Thermally Activated Delayed Fluorescence Behavior of Hexapole Hydrogen Bonding Molecule
Koji Takagi, Yugo Sano, and Takuya Nakashima
Submitted for publication

＜研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）＞

研究目的

ケト-エノールやイミン-エナミンのようなプロトン互変異性は、多くの合成分子はもとより、生態系でも観測される現象であり、長年にわたって注目を集めてきた。なかでも、励起状態分子内プロトン移動（ESIPT）は、基底状態にあるエノール型（E）分子が紫外光や可視光吸収によって励起され、高速なプロトン互変異性化を経て励起状態のケト型（K）分子が生成される現象である。分子内水素結合は、四準位環状プロトン移動プロセス（E-E*-K*-K-E）を促進する。ESIPT 機構を組み込んだ発光分子では、エノール発光とケト発光のバランスが外部環境（圧力、温度、機械力、ゲスト分子など）に依存するため、センサー材料として有望な候補とされている。さらに、ESIPT 蛍光分子はストークスシフト（吸収ピークと発光ピーク最大値の差）が大きく、自己消光の影響を受けにくいため、高輝度発光デバイスに適用できる［*Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 169; *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8842］。Park らは、ESIPT 発光が可能な 2 つのイミダゾール誘導体を一つの分子に集約し、それらの間のエネルギー移動を抑制することで、白色有機発光ダイオード（WOLED）を開発した［*Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 644］。Hung と Chou らは、2 つの部位で ESIPT を起こすチアゾロ[5,4-d]チアゾール誘導体を合成し、優れた色安定性を示す WOLED の製造に成功した［*Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8815］。同様の ESIPT 技術が 2-ヒドロキシフェニルオキサゾール誘導体にも適用され、外部量子効率 6.3%の WOLED が報告されている［*ACS Materials Lett.* **2022**, *4*, 2337］。

OLED では、一重項励起子と三重項励起子がそれぞれ 25%と 75%の割合で生成される。多くの有機化合物は三重項励起子を利用できないため、OLED の内部量子効率は 25%未満に制限される。一方、熱活性化遅延蛍光（TADF）は、高効率 OLED を実現するための有効な技術として近年急速に注目を集めるようになった［*Nature* **2012**, *492*, 234; *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777］。2007 年、Jang と Park らは分光測定により、イミダゾール骨格を持つ ESIPT 分子が TADF を発現することを実証した［*J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9649］。Mamada と Adachi らは、剛直な配座を持ち、ESIPT が可能なトリキノロノベンゼンから OLED を作製し、固体状態で TADF が観測されることを実証し、理論計算から詳細なメカニズムを明らかにした［*ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 769］。さらに最近では、Mi、Fan、Qian らが、ESIPT と TADF 手法を組み合わせて、外部量子効率が 14%を超える WOLED を報告している［*Small* **2024**, *20*, 2304615］。

我々はこれまでにベンゾイミダゾール誘導体の ESIPT について研究し、二重水素結合の導入により、周囲の環境に影響されない強力な ESIPT 発光が可能になることを実証している（Figure 1a）［*J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12173; *New J. Chem.* **2018**, *42*, 5923］。研究を進める中で、我々はベンゾイミダゾール誘導体の複数の分子内水素結合が ESIPT 発光に及ぼす影響と TADF の可能性に興味を持つようになり、本研究を立案するに至った。Figure 1b に示す標的分子 **1A** は、Zhang および Liu らによって合成されているものの、その光物理的特性は調査されていない［*J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9827］。本研究では、理論計算とともに様々な条件下での発光スペクトルと寿命を測定することで、この分子の OLED 材料としての可能性を検討した。

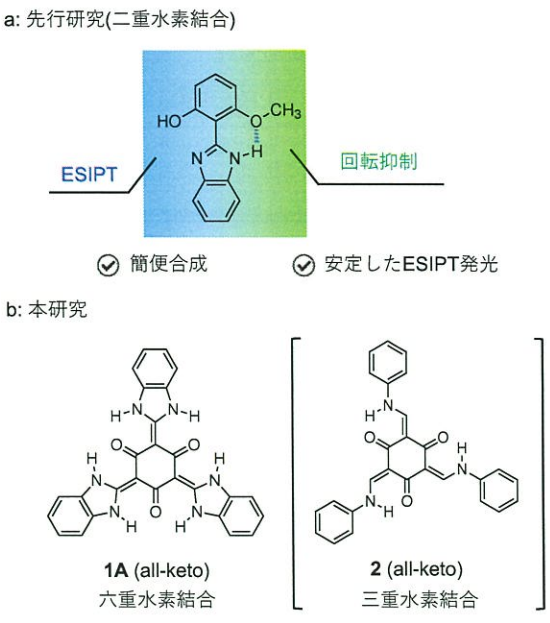

Figure 1. (a) 二重水素結合による ESIPT の促進, (b) 六重水素結合を形成する化合物 **1A** と比較化合物 **2**

研究経過

既報に倣い、化合物 **1** と **2** を合成した。溶液 NMR と ATR 法で測定した IR スペクトルから、すべてケト構造となった **1A** が最安定構造であることがわかった。Yang らも、単結晶 X 線構造から同様な結論に至っているが、中央ベンゼン環の芳香族性を犠牲にしてまでケト構造をとる理由は不明であり、DFT 理論計算などにより理由を考察した。続いて、溶媒極性、測定雰囲気や温度を変えて、発光スペクトルおよび発光寿命測定を行なった。得られた結果をもとに、励起状態の理論計算を TDDFT 法により行い、ESIPT と TADF の相関について詳細に議論した。

研究結果と考察

【基底状態の理論計算】

DFT 計算により、4 つの異性体について熱力学的安定性を比較した。Gaussian 09 プログラムを用いて B3LYP/6-31+G(d,p) レベルで構造最適化した結果、すべてケト構造となった互変異性体(**1A**)が基底状態(S_0)で最も安定であることがわかった。互変異性体 1A と 1B のギブス自由エネルギーの差に基づいて、これら 2 つの異性体のモル比を **1A:1B**=99.5:0.5 と計算した。その他の異性体（**1C** および **1D**）は、非常に小さな割合で存在すると考えられる。Multiwfn ソフトウェアを使用して、非共有結合相互作用(NCI)解析を行った。**1A** には 6 つの水素結合相互作用が見られた一方、**1D** には 3 つのファンデルワールス相互作用が見られた。これらの水素結合相互作用が、非芳香族コアを持つ **1A** の熱力学的安定性を補っていると考えられる。

【光学特性評価】

トルエン、テトラヒドロフラン（THF）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）溶液中で測定した **1** の吸収（UV-vis）および発光（PL）スペクトルを Figure 2 に示す。吸収ピークの最大値は 360 nm 付近にあり、UV-vis スペクトルは極性溶媒、特に DMF 中ではブロードであった（Figure 2a）。単一ピークの発光スペクトルは、溶媒によらず 440 nm 付近で観測され、DMF 中ではわずかに長波長側にシフトした（Figure 2b）。ストークスシフトは 5150～5560 cm^{-1} の範囲であった。硫酸キニーネを基準とした相対発光量子収率はトルエン中で 0.25 であり、溶媒の極性が増加するにつれて減少した。参照化合物 **2** も 450 nm で発光したが、ストークスシフトは 2880 cm^{-1} であり、発光量子収率は非常に低かった（0.02 未満）。したがって、六重極水素結合を形成する **1** が優れた発光材料となることが期待される。PL 極大波長は同じであったが、トルエン中の PL 量子収率はアルゴン雰囲気下では酸素雰囲気下よりも 1.5 倍高かった（Figure 2b、挿入図）。この結果は、三重項励起状態が発光過程に関与していることを示唆している。次に、時間相関単一光子計数法（TCSPC 法）を用いて、空気中および脱気条件下でトルエン中で PL 減衰挙動を追った（励起波長: 367 nm、観測波長: 440 nm）。空気中で測定された減衰曲線は、時定数 1.93 ns の単一の指数関数で近似することができた（Figure 2c）。

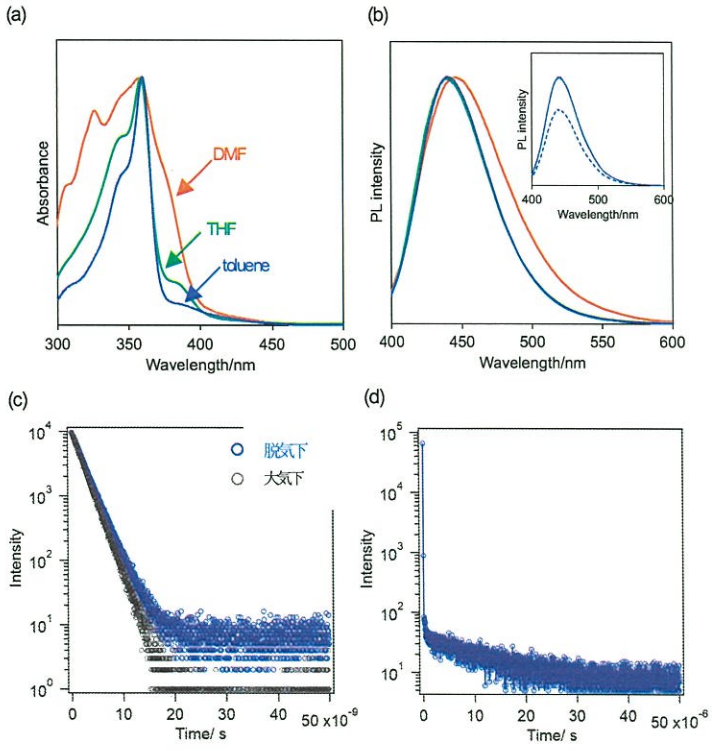

Figure 2. (a) UV-vis および(b) PL スペクトル, (c) 大気下および脱気下での PL 減衰曲線, (d) 脱気下での PL 減衰曲線

この急速な成分に加えて、脱気条件下で得られた減衰曲線は、50 ns の範囲で明確なオフセットとして現れる長寿命の成分を示した。マイクロ秒オーダーまでの測定により、この長寿命成分の時定数は15 μs であることがわかった（Figure 2d）。次に、凍結脱気した2-MeTHF 溶液を用いて、温度可変 PL 測定した。298 K (赤実線)および80 K (黒実線)で測定した PL スペクトルを Figure 3 に示す。80 K では、413 nm に振動バンドをもつ440 nm を中心とする発光に加えて、460 nm 付近にわずかなショルダーが観測された。ショルダーの位置は、励起モノクロメーターのシャッターを閉じた状態（リン光測定モード）で測定したスペクトルの極大波長（455 nm）と一致た（黒の点線）。この結果は、80 K では、440 nm に極大をもつ蛍光と 455 nm に極大をもつリン光が同時に観測されることを意味する。そこで、410 nm と 475 nm を観測波長として PL 減衰挙動を追った。80 K では、リン光が見られない410 nm における減衰曲線は単一成分でフィッティングでき、時定数が 1.68 ns の蛍光と判断された（Figure 4a）。蛍光に帰属される急速な減衰に加えて、475 nm で観測した減衰曲線では、明確な長寿命成分が観測された（Figure 4b）。この結果は、この波長で蛍光とリン光が共存していることを示唆する（Figure 3a）。マルチチャンネルスケーリング（MSC）法による寿命測定により、長寿命種のリン光に起因する時間定数は 0.71 秒と決定された（Figure 5a）。一方、温度が上昇すると、リン光モードで測定された PL 強度は 80 K から 120 K にかけて大幅に減少し、160 K では分光光度計の検出感度を下回った。80 K では十分に抑制される三重項励起状態からの非放射熱失活が、120 K を超えると無視できないものと推測される。いずれにしても、80、120、160 K における 410 nm と 475 nm の減衰曲線のずれによって、蛍光とリン光の共存が確認できた。200K を超えると、2 つの減衰曲線は区別がつかなくなった。興味深いことに、残留長寿命成分は、50 ns 範囲で 410 nm と 475 nm の両方で、温度が 200 K から 298 K に上昇するにつれて顕著になった（Figure 4）。長寿命成分が TADF によるものと考えると、逆項間交差(RISC)プロセスは 160 K を超えると熱的に活性化されると考えることができる。

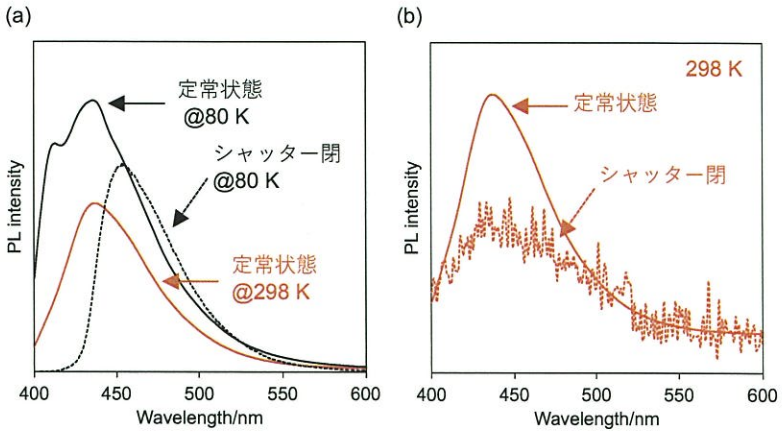

Figure 3. (a) 298 K と 80 K における PL スペクトル, (b) 298 K における PL スペクトル

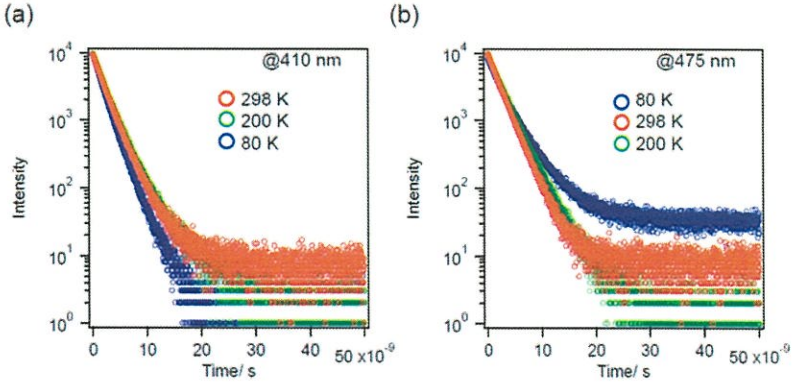

Figure 4. さまざまな温度での(a) 410 nm と(b) 475 nm における PL 減衰曲線

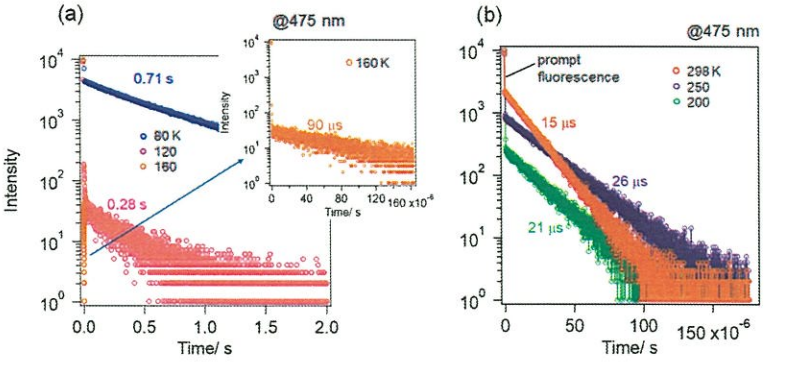

Figure 5. MSC 法で測定した(a) 80, 120, 160 K、および(b) 200, 250, 298 K における PL 減衰曲線

長寿命成分について、MCS 法で 200、250、298 K で測定した（Figure 5b）。MCS 法では、サンプルが定常状態に達した後に照射光源(LED)をオフにし、その後放出された光子を検出している。MSC 測定で観測された即時蛍光成分に対応する発光強度の初期低下の程度は、温度の上昇とともに減少した。これは、定常状態の発光に対する遅延蛍光の寄与が増加したことを示唆している。さらに、298 K では、150 μs 範囲で 410 および 475 nm を観測波長として減衰プロファイルを観測したところ、遅延成分がリン光ではなく蛍光に起因することが明らかになった。温度が 298 K に上昇するにつれて、遅延成分の全体の発光強度への寄与が増加するため、リン光モードでの発光の検出が可能になったと考えられる。興味深いことに、信号強度は弱いが、リン光モードで記録された発光プロファイルは定常発光スペクトルと一致した（Figure 3b）。以上の結果より、高温において三重項励起状態から一重項励起状態への RISC を介して TADF 発光が起こっているという結論に至った。

【理論計算】

ESIPT と TADF の関係を詳細に調べるために、励起状態構造の構造最適化とエネルギー計算を行なった。まず、S_0 状態で最も安定な異性体である **1A** の垂直励起エネルギーを 349 nm（3.55 eV）と算出した。この吸収帯は、時間依存密度汎関数理論（TDDFT）計算によって予測される振動子強度 0.00 の対称禁制遷移に起因するものである。**1A** は紫外線を吸収すると S_0 状態から S_1 状態へ垂直遷移し、その後構造再配置が起こり、最初の励起状態（S_1-adi）の最小値に達する（Figure 6）。S_1 状態の構造を S_0 状態と同じ条件で最適化すると、**1C*** が他のものの中で最も低いエネルギーをもつことがわかった。全てエノール型に対応する **1D*** は S_1 状態で安定構造が見つからず、計算の結果は **1C*** と同一の構造になった。なお、別途行なったポテンシャルエネルギー表面解析から、**1A*** から **1C*** へのプロトン移動は、協奏的ではなく連続的に進行することが明らかになった。上記の ESIPT プロセスを考慮すると、**1C*** から蛍光発光することが予測される。しかし、観測された蛍光の極大値は 440 nm であり、TDDFT 計算で推定された 512 nm とは大きく異なる。**1C*** からの蛍光発光の振動子強度は小さい(f=0.06)ため、S_1 状態から S_0 状態への遷移は非放射失活によって起こると考えられます。一方、**1B*** の S_1 状態から S_0 状態への遷移の振動子強度は 0.26 であるため、主要な蛍光は **1B*** から観測されると考えられる。実際、TDDFT 計算によって予測された 464 nm の蛍光バンドは、実験値(450 nm)に比較的近かった。励起状態における **1B*** と **1C*** の S_1 エネルギーと T_1 エネルギーの差（ΔE_{ST}）は、DFT 計算によりそれぞれ 0.49 eV と 0.34 eV であることがわかった。今後、分子設計の微調整によって **1B*** の ΔE_{ST} を低減したり、**1C*** からの放射遷移を加速したりできれば、性能を改善した TADF 材料を開発できると期待される。

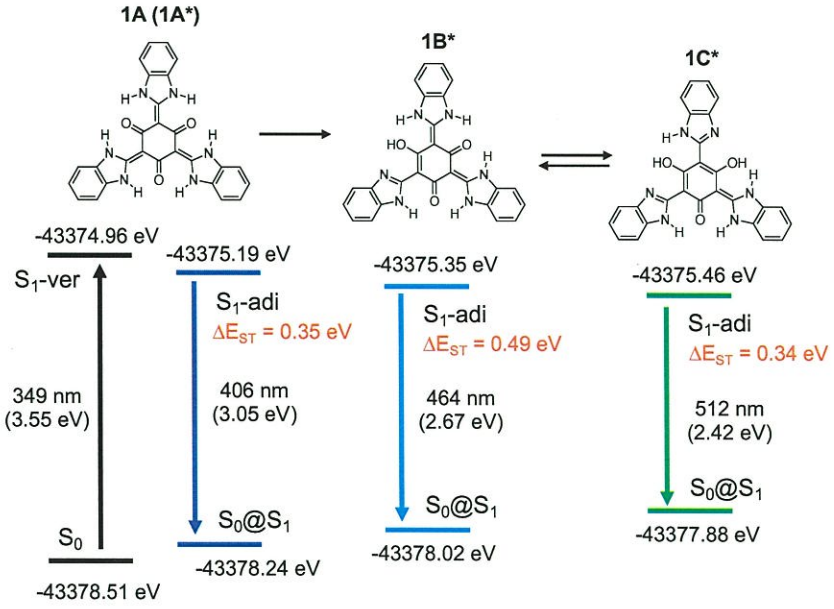

Figure 6. プトロン移動モデルと(TD)DFT 計算によって求められた各状態のエネルギー