

TADF 分子の光励起状態とイオン化状態の安定性

○細貝 拓也^{1,2}、浅川 大樹¹、岡林 裕介¹、中野谷 一^{2,3}、安達 千波矢^{2,3}

¹産業技術総合研究所,²JST・ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト,³九州大学・OPERA

E-mail:t.hosokai@aist.go.jp

熱活性型遅延蛍光 (TADF) 材料は次世代の有機 EL 用発光材料として新規開発および発光機構解明が精力的に進められているが、材料自体の耐久性に関する研究は乏しい。本研究では、TADF 分子の溶液中における光励起状態および単分子のイオン化状態の安定性に焦点を当てた。トルエン溶液中の光励起による分解は分子の励起三重項状態の不安定性に強く起因し、一方、イオン化状態ではカチオン状態が著しく分解しやすいことが分かった。

<緒言>

TADF 材料は蛍光、燐光材料に置き換わる第三世代の有機 EL 用発光材料として注目されている[1]。我々はこれまで、Fig. 1 の分子構造を示す青色発光材料であるカルバゾールベンゾニトリル(CzBN)誘導体に着目して、TADF の発光機構を研究してきた。その結果、これらの分子群の TADF 効率、El-Sayed 則に基づくスピン軌道間相互作用の大きさに強く依存すること、ホストマトリックスの種類や温度によって大きな変調を受けることを報告してきた[2-4]。

本発表では、CzBN 誘導体の溶液中の光励起状態および単分子イオン化状態の安定性について報告する。これまでの研究において我々は、CzBN 誘導体の光励起状態の安定性(耐久性)が誘導体間で明確に異なることを示唆する結果を得ていた[2]。TADF 分子の安定性は、光化学等の基礎学術上の興味だけでなく、TADF 分子をベースとした有機 EL 素子にとって重要な研究課題である。そこで Fig. 1 の CzBN 誘導体に対して、レーザー脱離イオン化質量分析法(Laser desorption ionization mass spectrometry: LDI-MS)によって生成するイオンを分析した。さらに LDI-MS によって生成した試料イオンを衝突誘起解離タンデム質量分析法(Collision-induced dissociation tandem mass spectrometry: CID-MS/MS)によって分解させ、さらに生成した解離(フラグメント)イオンを計測した。CID-MS/MS は試料分子由来の目的の試料イオンをイオントラップによって単離し、He との衝突による振動励起によってフラグメント化させる手法である。本研究では、CID-MS/MS により、試料分子由来のラジカルカチオンおよびラジカルアニオンの安定性と分解過程を検討した。

<実験>

試料分子は既報[2]に従って合成した。トルエン溶媒は分光分析用のものを用いた。濃度は 10^{-5} M とした。溶液セルには石英製の角 10 mm セルを用いた。耐光性の評価には発光スペクトルおよび吸収スペクトルにより行った。LED ランプの波長 365 nm の定常光を試料に照射しながら、マルチチャンネル分光器で発光スペクトルを 1 分毎に計測した。光照射前後の吸収スペクトルは島津社製の分光光度計 UV-3100PC を

用いて観測した。LDI-MS および CID-MS/MS は AXIMA-QIT resonance (Shimadzu Kratos, UK) をベースとしたデジタルイオントラップ-飛行時間型ハイブリッド質量分析計を用いた。試料分子はトルエンに溶解し、1 mM に調整し、ステンレススチール製のプレートに 0.5 μ L 塗布し、大気圧化で乾燥させたのち、質量分析計内に導入した。試料は窒素レーザーによりイオン化され、イオントラップに蓄積し、飛行時間型質量分析計によって計測された。

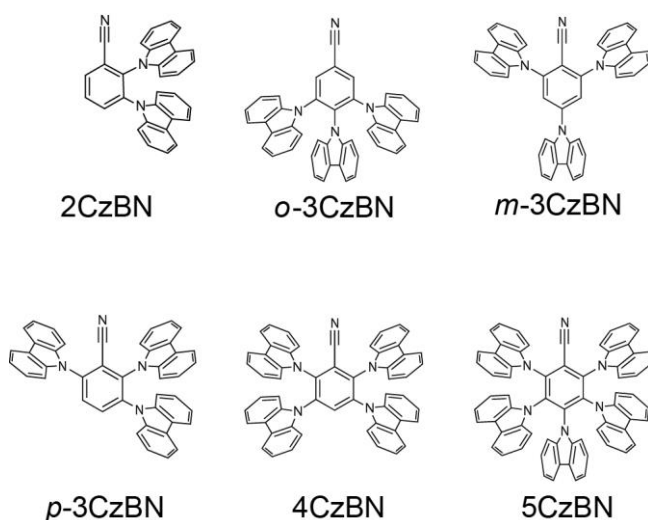


Fig. 1 Chemical structure of CzBN derivatives.

<結果・考察>

トルエン溶液中の CzBN 誘導体に定常 LED 光を照射しながら、発光スペクトルを計測した。窒素ガスバブリングを施した m-3CzBN と 5CzBN 試料において、その発光強度は励起光照射時間の増加に従い著しく減少した。また吸収スペクトルにおいても、分子内電荷移動吸収帯の吸光度の減少が確認された。これらの事実は、これらの試料が光照射によって化学変化(劣化)したことを意味している。

バブリング前の溶液試料では、溶液内に溶存している酸素分子が励起三重項状態にある試料分子と衝突反応をすることで、試料分子の励起三重項状態は速やかに失活する。m-3CzBN お

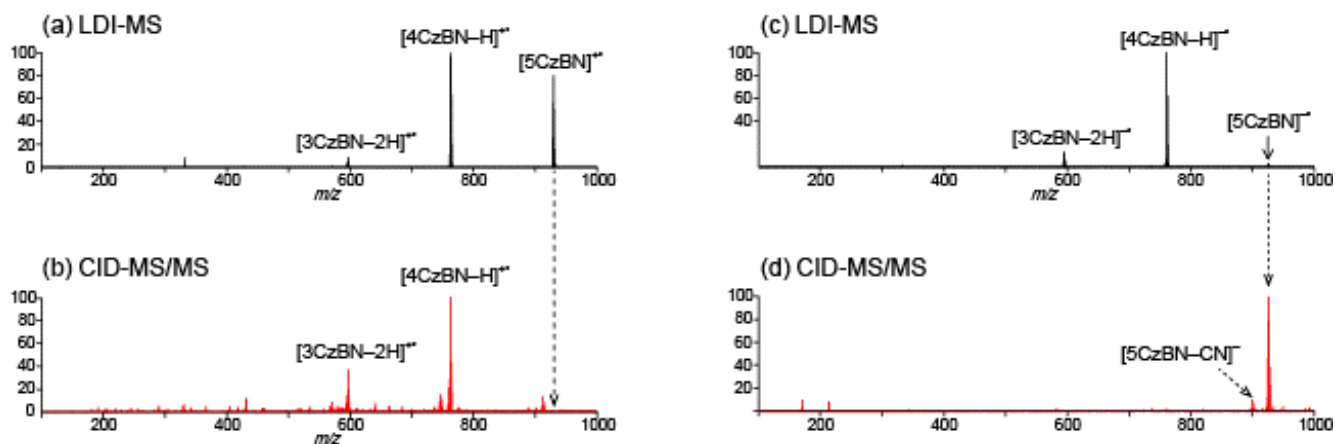


Fig. 2 LDI-MS ((a) and (c)) and CID-MS/MS ((b) and (d)) results of 5CzBN: (a) and (b) positive ion, (c) and (d) negative ion. For CDI-MS/MS, positive or negative ion of 5CzBN was selectively investigated using an ion trap method in the MS apparatus.

よび 5CzBN 試料では酸素存在下で劣化が抑制されたことから、観測された劣化の主原因は *m*-3CzBN と 5CzBN の励起三重項状態の不安定性であることが強く示唆される。

次に 5CzBN 試料のレーザ光励起により生成するフラグメント種を LDI-MS で追跡した。Fig.2 の(a)には 5CzBN の正イオン、Fig.2(c)には負イオンの LDI-MS スペクトルを示す。どちらの結果においても、5CzBN のラジカルイオン種 ($[5CzBN]^+\bullet$ または $[5CzBN]^{-\bullet}$) に加えて、Cz 置換基が一つまたは二つ失って生成した $[4CzBN-H]$ または $[3CzBN-2H]$ のラジカルカチオン/アニオン種が観測された。これらの結果は、光励起によって 5CzBN の Cz 基の脱離が誘起されやすいことを示している。

そこで次に、 $[5CzBN]^+\bullet$ または $[5CzBN]^{-\bullet}$ の各イオンをイオントラップで単離し、He ガスと衝突されることによって、各イオンの振動励起安定性を検討した。Fig. 2(b)および Fig. 2(d)にそのカチオン種およびアニオン種の CID-MS/MS の結果をそれぞれ示す。Fig. 2(b)に示す通り、カチオン状態となった 5CzBN は LDI-MS の結果、レーザ光励起と同様に Cz の脱離が起こることが判明した。一方、Fig. 2(d)に示す通り、アニオン状態の 5CzBN はシアノ基が取れたアニオンラジカル $[5CzBN-CN]^{-\bullet}$ がわずかに観測されたものの、試料に用いた $[5CzBN]^{-\bullet}$ は依然多量に観測された。この結果は、5CzBN のカチオン状態は不安定であるために Cz 基が脱離しやすいのに比べて、アニオン状態は比較的安定であることを示している。

先に述べたように、TADF 分子は励起三重項状態となることで分解が起こることが示唆されている。*m*-3CzBN と 5CzBN 分子は分子内に電子ドナー基の Cz 基と電子アクセプター基のシアノ基を含むが、本研究の質量分析の結果から電子ドナー基である Cz 基が分子の分解に寄与していると示唆される。三重項状態の TADF 分子の分解素過程について、密度汎関数理論と遷移状態によって検討したところ、160 kJ/mol 程度の活性化エネルギーによって Cz の脱離反応が進行することがわかった。また同様にカチ

オン状態の計算も行ったところ、300 kJ/mol 程度の活性化エネルギーが求まった。

<まとめ>

本論文では、CzBN 誘導体のうち *m*-3CzBN と 5CzBN の光励起状態および 5CzBN の LDI-MS で単離したアニオン状態とカチオン状態の熱安定性について報告した。光励起による劣化は、励起三重項状態の不安定性に起因していること、またイオン種のうちカチオン状態種から主に Cz 基の脱離反応が起こりやすいことが分かった。

本研究は科研費[18H03902]の支援で行われた。

文 献

- [1] C. Adachi, J. J. Appl. Phys., **53**, 060101 (2014).
- [2] T. Hosokai, et al., Sci. Adv., **3**, e1603282 (2017).
- [3] T. Hosokai, et al., J. Photon. Energy, **8**, 032102 (2018).
- [4] T. Hosokai, et al., Synth. Met., in print