

双極子集積型 Head-to-Tail 分子の創製と光・電子機能

Development and Application of Dipolar Head-to-Tail Molecules

九大先導研¹, JST-さがけ² °アルブレヒト建^{1,2}

IMCE, Kyushu Univ.¹, JST-PRESTO², °Ken Albrecht

E-mail: albrecht@cm.kyushu-u.ac.jp

天然の光合成中心には異なるポテンシャルを持つレドックス中心が連続的に配置されることでポテンシャルの勾配が作られ、高効率な電荷の分離・輸送が行われている。双極子モーメントを有し、かつ剛直な構造を持つカルバゾールのようなユニットを Head-to-Tail 型に配置すれば分子全体が分極して勾配のような電子構造を持つ分子を合成可能である[1]。本講演では特に Head-to-Tail 構造を有する樹状及び線状のカルバゾールオリゴマーに注目し、その特異な電子構造と電子材料としての展開を中心に報告するとともに分子の反応性(分極)を電界で制御する新しい取り組みについても紹介する。

カルバゾールデンドリマーの分極した電子構造を活かした材料として熱活性化遅延蛍光 (TADF)材料に着目した。TADF 材料は有機 EL 素子の発光材料として蛍光・リン光に続く第3の材料として注目されている。その特徴は一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー差(ΔE_{ST})が小さく(0.3eV 以下程度)室温で三重項励起子を一重項励起子へと変換可能な点である(Fig.1 左)。カルバゾールデンドリマーにアクセプターとしてトリアジン骨格を導入したデンドリマー(Fig.1 左)はその電子構造に基づいて TADF を示し、塗布型有機 EL 素子の発光層へと展開可能である [2]。

Head-to-Tail 型のカルバゾールオリゴマー(Fig.1 右)の分子軌道計算を行ったところ HOMO と LUMO が分離した電子構造を有し、分子内ポテンシャル勾配を持つことが示唆された。この分子の単一分子電気伝導測定を MCBJ(Mechanically Controllable Break Junction)法によって測定したところ整流性を示すことが明らかとなった。分子計算の結果から伝導軌道である HOMO が0 バイアスや負バイアスの状態では分子の片側に局在化しており正バイアスの状態では分子全体に広がることを明らかとなった。0 バイアスでは片側の電極としかカップリングしておらず小さかった透過関数の値が、正バイアスでは軌道変形によって両電極とカップリングして大きくなることで整流性が発現したと考えられる[3]。

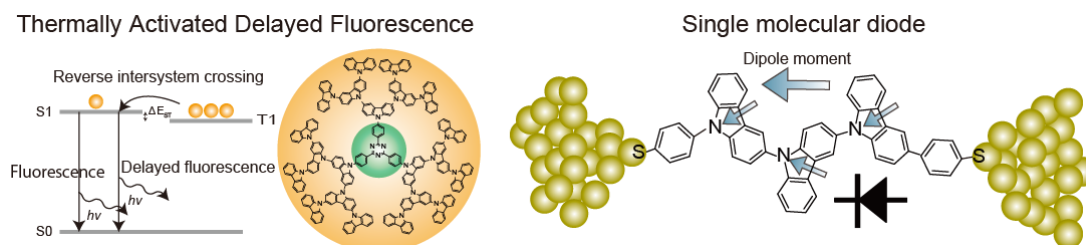


Fig. 1 (left) Structure of carbazole-triazine dendrimer that expresses thermally activated delayed fluorescence (TADF) and a simplified energy diagram of TADF materials. (right) Structure of carbazole oligomer that acts as a single molecule diode.

[1] Albrecht, K.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2244.

[2] Albrecht, K.; Matsuoka, K.; Fujita, K.; Yamamoto, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5677.

[3] Yamada, R.; Albrecht, K.; Ohto, T.; Minode, K.; Yamamoto, K.; Tada, H. *Nanoscale* **2018**, *10*, 19818.