

電子求引性基で修飾されたキノキサリンを基盤とする分子内電荷移動型色素の熱活性化遅延蛍光特性

(阪公大院工¹・阪府大工²) ○長岡昌希¹・上田啓斗²・鈴木直弥^{1,2}・小玉晋太郎^{1,2}・前田壮志^{1,2}・八木繁幸^{1,2}

Thermally Activated Delayed Fluorescence Properties of Intramolecular Charge Transfer Dyes Based on Quinoxaline Electron Acceptors with Electron-Withdrawing Substituents (¹*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, ²*College of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Masaki Nagaoka,¹ Keito Ueda,² Naoya Suzuki,^{1,2} Shintaro Kodama,^{1,2} Takeshi Maeda,^{1,2} Shigeyuki Yagi^{1,2}

Intramolecular charge transfer (ICT) dyes with spatially separated distributions of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO, respectively) often exhibit thermally activated delayed fluorescence (TADF) caused by a narrow energy gap between the excited singlet and triplet states (ΔE_{ST}), and thus, such ICT-type TADF luminophores have potential in application to high-efficiency organic light-emitting diodes. In the present study, we demonstrate the synthesis of ICT dyes **1a–1c** with quinoxaline-based electron acceptors and investigate the effects of substituents on the quinoxaline skeleton on photoluminescence (PL) properties, especially focusing on the TADF behavior. In poly(methyl methacrylate) films, **1b** and **1c** showed green emission with PL maxima λ_{PL} at 516 and 539 nm, respectively, red-shifted in comparison with **1a** (λ_{PL} ; 464 nm) due to the stabilization of the LUMO energy levels. Interestingly, **1b** and **1c** had higher PL quantum yields (Φ_{PL}) under nitrogen atmosphere than those under aerobic conditions. In addition, these two dyes were found to have relatively narrow ΔE_{ST} values and showed increasing Φ_{PL} s at rising temperature. These results clearly indicated that **1b** and **1c** show TADF behavior.

Keywords : Thermally activated delayed fluorescence; Donor–Acceptor-type dye; Quinoxaline; Intramolecular charge transfer; Substituent effect

分子内電荷移動 (ICT) 型色素は、構成する電子ドナーと電子アクセプターの電子状態に依存して多様な発光特性を示す。中でも、空間的に分離された HOMO–LUMO 分布をもつ分子は、励起一重項–三重項間の小さなエネルギー差 (ΔE_{ST}) に起因する熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示し、有機発光ダイオードの高効率化に寄与する。本研究ではキノキサリンを電子アクセプターとする新規 ICT 型色素 **1a–c** を合成し (Fig. 1)、TADF 挙動に着目してキノキサリン骨格上の置換基が発光特性に与える影響を検討した。ポリメタクリル酸メチル薄膜中で **1a** は 464 nm に青色発光を示すが、**1b** と **1c** ではキノキサリン骨格上のトリフルオロメチル基やフルオロ基による LUMO の安定化を受け、発光極大がそれぞれ 516 nm と 539 nm まで長波長化した。興味深いことに、**1b** と **1c** の発光量子収率は大気下に比べて窒素雰囲気下で増大し、また、昇温によっても増大した。さらには、 ΔE_{ST} の実験値は **1b** と **1c** とともに 0.26、0.20 eV と比較的小さかった。以上の結果から、**1b** と **1c** は TADF 挙動を示すことが示唆された。

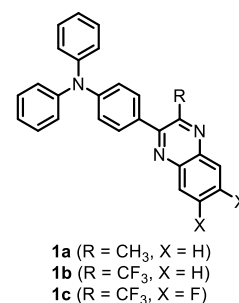


Fig. 1. Chemical structures of **1a–c**.