

(様式第 5 号)

有機発光ダイオードへの応用を志向した
強発光性大環状パイ共役分子の単結晶 X 線構造解析
X-ray crystallographic analysis of the highly luminescent π -conjugated macrocycle
for organic light-emitting diodes

松尾恭平・敷田蒼・森達哉・安田琢磨
Kyohei Matsuo, So Shikita, Tatsuya Mori, Takuma Yasuda

九州大学 稲盛フロンティア研究センター
INAMORI Frontier Research Center, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究結果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、有機発光ダイオードの発光材料として優れた特性を示す新規大環状パイ共役分子の構造解析を目的とし、単結晶 X 線回折測定を行った。しかし、通常の低分子有機化合物に比べて結晶格子が非常に大きいことに加えて、軽元素のみで構成されるため、高角領域の回折データが十分に収集できず構造解析にいたらなかった。今後、結晶の改善を行う必要がある。

(English)

We conducted single crystal X-ray diffraction measurements of a π -conjugated macrocyclic molecule which acts as novel emitting material of organic light-emitting diodes (OLEDs). Due to the quite large crystal lattice and the composition of only light atoms, the diffraction data in the high-angle region could not be collected sufficiently and the crystal structure could not be obtained. Improved crystals are needed for crystal structure analysis.

2. 背景と目的

近年、有機発光ダイオード(OLED)などに代表される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に用いられる発光性分子の開発は、有機 EL テレビやスマートフォンの普及に伴い、益々盛んになっている。最近、我々は特徴的な大環状構造を有し、OLED の発光材料として優れた特性を示すパイ共役分子を開発した。しかし、分子サイズが非常に大きいことに加えて、軽元素のみで構成されるため、実験室系での X 線回折測定装置では構造解析を行うことができず、分子構造に関する実験的な知見がほとんど得られていなかった。本研究では、高輝度な放射光 X 線を用いて、開発した発光性分子の単結晶 X 線回折測定を行い、その結晶構造の解明を目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定に用いた単結晶試料は、二種の溶媒を用いる蒸気拡散法で調製した。これまでの結晶化条件の検討から、良溶媒としてクロロベンゼンを用いた場合に、比較的良好な結晶が得られることがわかっており、それに異なる貧溶媒を用いて再結晶を行い、単結晶を得た。測定時には、単結晶を母液から吸い上げ、保護オイル(Parabar 10312)でコーティングし、ゴニオメーターに設置した。試料は100 Kに冷却し凍結させた。また貧溶媒の種類によっては、保護オイルに分散させた際に、結晶内の溶媒分子

の脱離に伴って結晶が崩れるため、母液から拾い出した結晶をそのまま凍結させ測定に用いた。

高分解能の回折データを得るため、X線の波長は0.8 Åとし、検出器には二次元CCDカメラ(リガク Saturn A200)を用い、カメラ長は60 mmとして測定を行った。画像一枚あたりの振動角は0.5°として、試料を一軸回転させて回折画像を収集した。データ解析にはリガクCrystalClearを用いた。

4. 実験結果と考察

貧溶媒にエタノールを使用した条件では、黄色の角柱状の結晶が得られ、その中から結晶を選別し測定に用いた(結晶サイズ: 0.25 mm×0.05 mm×0.05 mm)。もっとも可能性が高い結晶格子として、 $a = b = 25.1 \text{ \AA}$, $c = 19.5 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ の三方晶系としての値が得られた。この値は事前に実験室系の装置での測定結果と一致していた。格子体積と分子量から推定される結晶格子中の分子数および分子が三回対称性をもつことから、妥当な結晶格子だと思われる。しかし、X線の照射時間を30秒としてデータを収集したが、低角領域では回折強度が飽和した回折スポットがみられるものの、分解能1.5 Å以下の高角領域では回折スポットがほとんど得られなかった。

貧溶媒にアセトニトリルを使用した条件では、黄色のブロック状の結晶が得られた。結晶を保護オイルに分散させると速やかに結晶が崩壊するため、母液から取り出した結晶はそのまま直ちにゴニオメーター上で凍結させ測定に用いた(結晶サイズ: 0.20 mm×0.15 mm×0.10 mm)。可能性が高い結晶格子として、 $a = 25.2 \text{ \AA}$, $b = 25.3 \text{ \AA}$, $c = 30.7 \text{ \AA}$, $\alpha = 85.8^\circ$, $\beta = 73.1^\circ$, $\gamma = 60.6^\circ$ の三斜晶系としての値が得られた。こちらも事前の測定結果と一致していた。結晶に内包される溶媒の違いによって結晶の対称性が低下したものと考えられる。しかしこちらの測定でも、5秒の照射時間でも低角領域の回折は強度が飽和し、その一方でやはり高角領域の回折はほとんど得られなかった。

これらの回折データを用いた解析では、どちらも高角領域の回折データが不足していたため、直接法を用いた初期構造の決定にはいたらなかった。

表1. 結晶データ

表1. 結晶データ		
分子量 (内包溶媒を除く)	1526	
再結晶溶媒	クロロベンゼン エタノール	クロロベンゼン アセトニトリル
結晶系	三方晶	三斜晶
結晶格子	$a = b = 25.1 \text{ \AA}$, $c = 19.5 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ $V = 10606 \text{ \AA}^3$	$a = 25.2 \text{ \AA}$, $b = 25.3 \text{ \AA}$, $c = 30.7 \text{ \AA}$, $\alpha = 85.8^\circ$, $\beta = 73.1^\circ$, $\gamma = 60.6^\circ$ $V = 16280 \text{ \AA}^3$
推定される結晶内に 含まれる分子数	6	8

5. 今後の課題

今回の実験では、高角領域の回折が非常に弱くデータの分解能が低いため、構造解析を行うことができなかった。測定に用いた結晶のサイズはX線のビーム径(直径約0.3 mm)に対してそれほど小さいわけではないため、回折強度を上げるためには、より長時間の露光が必要と思われる。一方でその場合、CCD検出器のダイナミックレンジが十分ではなく、低角領域の強度の飽和は避けられないため、低角と高角で露光時間を変えてデータを収集するなど、測定スケジュールの改善も必要である。

6. 参考文献

特になし

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

特になし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

単結晶 X線結晶構造解析、パイ共役分子

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください)

また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2019年度実施課題は2021年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

