

PRESS RELEASE (2023/03/28)

## 安定的で高効率発光を示すラジカルを開発 樹状高分子を結合することで発光効率と安定性が向上

### ポイント

- ① 高効率な発光材料には有機 EL デバイスやバイオイメージングなどの用途がある
- ② 発光ラジカルに樹状高分子（ dendリマー）を結合することで安定化と高効率化が出来ることを世界で初めて発見
- ③ 高効率な赤色から近赤外有機 EL の発光材料として期待

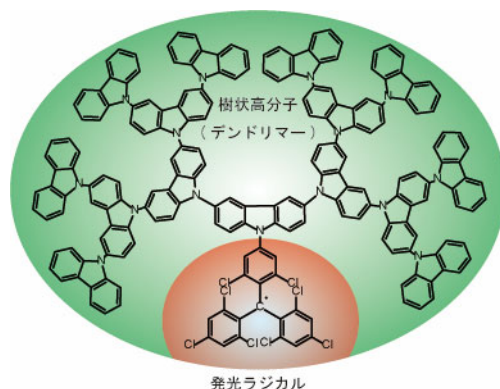
### 概要

新たな発光材料としての発光ラジカル<sup>※1</sup>が、主に有機 EL 素子への応用分野で注目されています。一般に、ラジカルは発光を示しません。しかし、ある種のラジカルは発光することが知られています。

九州大学 先導物質化学研究所のアルブレヒト建准教授、総合理工学府博士課程3年の Rui Xiaotian、株式会社 MOLFEX 大田航研究員、京都大学 福井謙一記念研究センターの佐藤徹教授、産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門の細貝拓也主任研究員、東京理科大学大学院理工学研究科の中山泰生准教授、英国ダラム大学物理学科の Andrew P. Monkman 教授らの研究グループは、発光ラジカルの1つとして知られている TTM ラジカル<sup>※2</sup>に対して、樹状高分子（ dendリマー）<sup>※3</sup>を結合させることで、TTM ラジカルの発光効率<sup>※4</sup>を2%から63%にまで向上させ、赤色発光させることに成功しました。また、結合する dendリマーが大きいほど高い発光効率を示すことがわかりました。 dendリマーを結合した発光ラジカルはこれまで知られていません。本研究は、高効率発光ラジカルの新しい設計方法を提案します。さらに、量子化学計算により、発光効率と波長が dendリマーの大きさに伴って、それぞれ上昇することと短くなることの原因も明らかにしました。

発光ラジカルは、特に有機 EL デバイスにおける第4の発光材料として注目を集めており、今後は高効率な有機デバイスへの応用が期待されます。

本研究成果はドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」に2023年3月23日（現地時間）にオンライン掲載されました。



参考図 開発した dendリマー結合発光ラジカルの構造と発光写真

### 【研究の背景と経緯】

発光を示す有機分子は数多く知られており、有機 EL やバイオイメージング、指示薬といった応用がなされています。身近な所では洗剤にも配合されています。こうした色素のほぼ全てが、偶数個の電子を持つ分子です。奇数個の電子を持つ分子はラジカルと呼ばれ、一般的には不安定であり、発光性を示すことも稀です。電子を受け取りやすいことが知られている発光ラジカル(TTM ラジカル)に対して、電子を与えやすいドナー分子を結合させることで、TTM の発光性と安定性の向上することが報告されています。

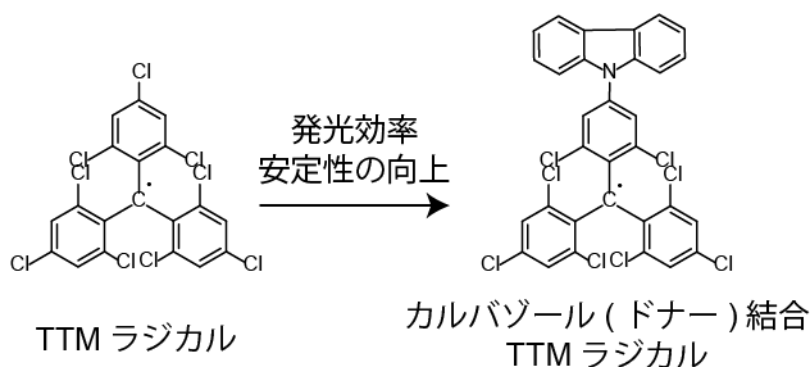


図1 代表的な発光ラジカルである TTM ラジカルとカルバゾールドナーを結合した TTM ラジカル

通常分子は基底状態で一重項<sup>\*5</sup>であり、励起状態は一重項と三重項<sup>\*6</sup>の状態です。分子は励起状態から基底状態に戻る際に光か熱を放出します。有機 EL 素子内では、発光のために生じる励起分子(励起子)の 25%が一重項、75%が三重項となります。このため、100%の効率で発光させるには、一重項と三重項の励起分子の両方を活用しつつ効率的に光を放出させながら基底状態に戻す必要があります。特に、三重項の励起分子は非発光性(熱を放出しやすい)であることが多く、発光させるための特別な分子設計が必要でした。

一方、発光ラジカルは有機 EL の発光材料として使用すると高効率であることが期待できるため、注目が集まっています。発光ラジカルは基底状態が二重項<sup>\*7</sup>という不対電子を持つ状態であり、発光に関与する励起状態も二重項となります。有機 EL 素子内でも、生じる励起分子の 100%が二重項となるため、図 2 に示すように、従来材料と比較して単純な機構で 100%の効率を実現できることとなります。しかし、発光ラジカルは光照射下で分解が進行するなど不安定であり、高効率な発光の報告例もほとんどありません。

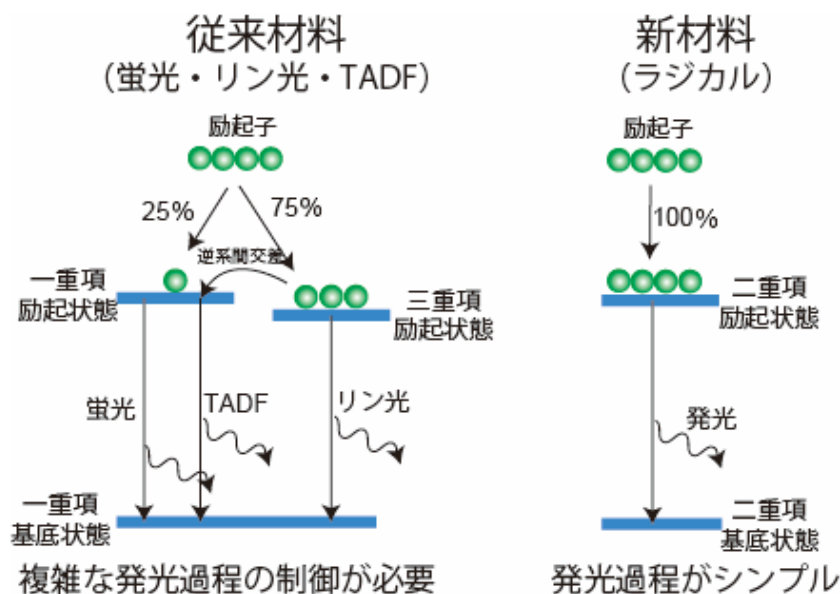


図2 有機ELの発光に使われる従来の材料（蛍光・リン光・TADF）と新材料（ラジカル）のエネルギー準位図。従来の材料では、蛍光は励起分子の25%しか関与しないため、一般的に効率が低い。リン光材料とTADF(熱活性化遅延蛍光)材料はスピン反転を起こすための特別な分子設計が必要である。

【研究の内容と成果】

我々の研究グループは、ドナー分子として知られているカルバゾール骨格を繰り返し単位とした dendrimer を発光ラジカルに結合させれば、非対称な分子構造のために発光効率と安定性が向上するのではないかと考えました。実験の結果、結合する dendrimer のサイズ（世代）を大きくしていくと一度発光効率が低下した後上昇することが明らかとなりました。この際に発光波長も長波長シフトした後短波長シフトします（図3）。一般的にはπ共役系の広がった大きなドナーを結合させると、発光波長が長波長側に推移することと対照的です。量子化学計算を用いて、発光波長の dendrimer サイズ依存性を検討したところ、dendrimer のサイズが大きくなるほど電子が非局在化しやすく、電子間反発が小さくなることが原因と分かりました。これは、巨大な dendrimer をラジカルに結合させたことで生じた効果で、いままで報告がありませんでした。光安定性を調べる実験の結果、dendrimer を結合することで光照射下での分解速度が1/1000以下になり、安定性が高くなることが示されました。

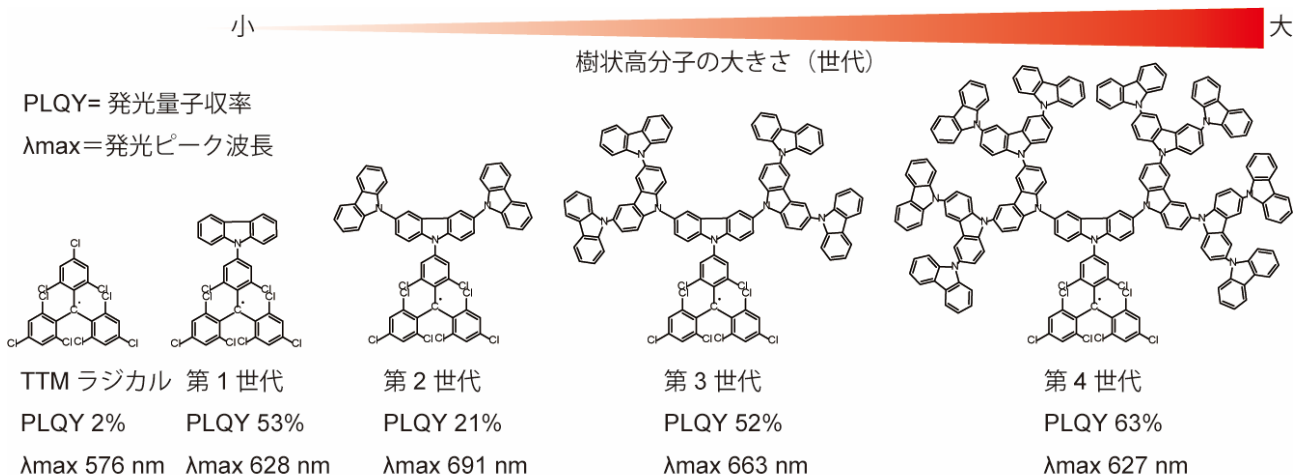


図3 dendrimer 結合 TTM ラジカル の構造、発光効率、発光波長

## 【今後の展開】

今後は、開発した dendritic-type photoluminescent radical を有機 EL デバイスの発光材料に展開することで、赤色一近赤外で高効率なデバイス開発が期待されます。今回の発見は、これまで以上に高効率で安定性の高い発光ラジカルの創製につながるとともに、必要な発光波長のラジカルをデザインするための方法論の開拓にも寄与します。

## 【用語解説】

### (※1) ラジカル

奇数個の電子を持ち、不対電子と呼ばれる組にならない電子を有する分子。通常物質は偶数個の電子を持っている。電子は磁石のような性質を持つ2種類のスピン(アップとダウン)を持ち、偶数個の電子がある場合にはアップとダウンが組になって存在している。ラジカルは電子数が奇数であるため組を形成できない不対電子が残る。

### (※2) TTM ラジカル

*tris*(2,4,6-trichlorophenyl)-methyl radical

### (※3) 樹状高分子 ( dendritic polymer )

一般的な高分子が繰り返し単位を線状に結合した1次元状の分子構造を取るのに対して、各繰り返し単位が分岐した高分子を dendritic polymer と呼ぶ。分子が樹木状に規則正しく広がった構造を取る。 dendritic polymer のサイズは分岐の回数(n)によって表現され第 n 世代と呼ばれる。世代が大きいく程、分子サイズも大きくなる。

### (※4) 発光効率

発光材料の発光効率は通常、発光量子収率として定義される。発光量子収率は吸収された光子数に対して放出された光子数の割合で表され、0 から 100% までの値をとる。発光量子収率は英語では Photoluminescence Quantum Yield 呼ばれ PLQY と略される。

### (※5) 一重項

偶数個の電子がある時にアップとダウンのスピンを持つ電子の数がちょうど一致している状態

### (※6) 三重項

偶数個の電子がある時にアップもしくはダウンのスピンを持つ電子の数が2つ多くある状態

### (※7) 二重項

奇数個の電子がある時にアップもしくはダウンのスピンを持つ電子の数が1つ多くある状態

## 【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 【JP20H02801, JP21H05399, JP20KK0316, JP21H05405, JP18K05261】、SENTAN-Q、JST さきがけ研究 【JPMJPR18T2】、文部科学省元素戦略(拠点形成型)プロジェクト「元素戦略触媒・電池材料研究拠点」【JPMXP0112101003】、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム【JPMJSP2136】、ナノテクノロジープラットフォーム・微細構造解析プラットフォーム産総研 先端ナノ計測施設 (ANCF) 【JPMXP09A21AT0017】、「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムなどの支援を受けて行われました。

【論文情報】

掲載誌：Angewandte Chemie International Edition

タイトル：Carbazole-Dendronized Luminescent Radicals

著者名：Rui Xiaotian, Wataru Ota, Tohru Sato, Minori Furukori, Yasuo Nakayama, Takuya Hosokai, Eri Hisamura, Kazuhiro Nakamura, Kenshiro Matsuda, Kohei Nakao, Andrew. P. Monkman, Ken Albrecht  
DOI：10.1002/anie.202302550

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 先導物質化学研究所 准教授 アルブレヒト 建 (アルブレヒト ケン)

TEL：092-583-7815 FAX：092-583-7816

Mail：albrecht@cm.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

京都大学 総務部広報課国際広報室

TEL：075-753-5729 FAX：075-753-2094

E-mail: comms@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp

産業技術総合研究所 広報部 報道室

TEL：029-862-6216

Mail：hodo-ml@aist.go.jp

東京理科大学 経営企画部 広報課

TEL：03-5228-8107

Mail：koho@admin.tus.ac.jp