

令和元年6月20日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13973

研究課題名（和文）二重項発光の特長解明：ラジカルは高エネルギー効率なELデバイスを実現できるか？

研究課題名（英文）Elucidation of the characteristics of doublet-based emission: Can radicals develop highly-efficient EL devices?

研究代表者

草本 哲郎 (Tetsuro, Kusamoto)

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・助教

研究者番号：90585192

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高い化学安定性を有するラジカルを用いて発光デバイスの高エネルギー効率化に挑戦した。その結果以下のことを明らかにした。(1)発光ラジカルの光物性を化学刺激や分子設計により制御できる一方、発光量子収率に関しては、結合の強さや分子構造のフレキシビリティの影響を考慮が必要であること(2)金属イオンへの配位によりラジカルの発光特性の多様化と機能増強が可能であること、(3)本研究で合成したラジカルが実際に発光デバイス内で光ること。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでラジカルは分解しやすく（＝化学反応性が高く）光らない物質として知られてきた。本研究では、これらの固定概念を覆す「光る安定ラジカル」を様々に創出できた点が、学術的に重要な成果である。さらに新たに開発したラジカルをデバイス中で発光させることができた。これは高エネルギー効率な発光デバイス実現へつながる重要な成果であり、学術的のみならず社会的にも意義深い。

研究成果の概要（英文）：We tackled to achieve high energy-efficiency in electroluminescent devices by using highly stable organic radicals as the emitters. What we have elucidated are shown here: (1) The photonic properties of the radicals can be modulated by chemical stimuli and appropriate molecular design, while the emission quantum yield is not simply controlled and is affected by the strength of the chemical bonds as well as the flexibility of the molecular structure. (2) Coordination to metal ions enables to vary or enhance the photofunction of radicals. (3) The radical developed in this study displays electroluminescence in the device.

研究分野：分子物性化学

キーワード：ラジカル 発光 二重項 スピン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蛍光分子を用いた電界発光 (EL) 素子は、しなやかで軽いなどの特徴を有し、次世代の発光デバイスとして精力的に研究されているが、内部エネルギー効率 (電子 → 光子変換効率) が最大でも 25% と低いという原理的な課題を抱えている。これに対しりん光や熱活性化遅延蛍光などの克服法が提案されてきたが、閉殻分子の電子状態 (一重項基底状態) に基づいているかぎり、この課題を完全に解決するのは容易ではない。これらと一線を画す方法として、新たな電子状態に基づく解決法を提案できれば、デバイスの効率の向上のみならず、デバイスの原理や特性にもブレイクスルーをもたらす可能性がある。不対電子を有するラジカル分子は、閉殻分子とは異なる二重項基底状態を有し、磁性や伝導性を示す多機能分子であるが、その発光特性に関しては、殆ど全てのラジカル分子は発光を示さない、ラジカル種が本質的に不安定である、という 2 点の理由から報告例が極めて少ない。このような状況で、申請者は昨年、新規ラジカル PyBTM が室温大気下また光照射下 (励起状態) において優れた化学安定性を有する世界初の発光性ラジカルであることを報告した (図 1) (引用文献)。PyBTM は未開拓であるラジカルの二重項発光の研究分野を切り開く分子である。

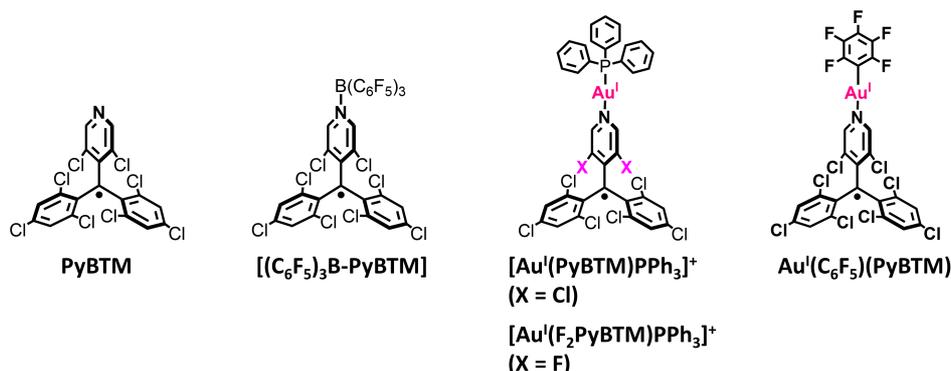


図 1. 発光ラジカルの化学構造。

2. 研究の目的

本研究では、独自開発した発光ラジカル PyBTM に基づき、ラジカルを発光源とする EL デバイスを作成し、エネルギー効率の革新的向上に挑戦する。PyBTM は二重項励起状態 (D_1) から二重項基底状態 (D_0) への緩和に伴う蛍光を発し、そして D_1 と D_0 の状態間に他の状態が存在しないという特徴がある。このようなラジカルを EL デバイスの発光源とすれば、原理的には 100% の電子 → 光変換効率を実現できる可能性がある。ラジカルの不安定性のため、今まで誰もこれを実現・証明できていないが、優れた化学安定性を有するラジカルを用いればこれらが可能である。

3. 研究の方法

本研究では、PyBTM の発光特性が分子の構造あるいは電子構造とどのように関係しているかを明らかにし、本研究遂行に適した = 高安定かつ高発光量子効率を示す PyBTM 類縁体を設計・合成し、それらを EL デバイスの発光源として組み込み、デバイスのエネルギー効率や電子 → 光子変換効率を調べる。

4. 研究成果

(1) 化学刺激による PyBTM の機能制御と電子状態変化の解明 [引用文献]

PyBTM の発光特性向上にあたり、発光特性が分子構造、電子状態、および他の物性とどのように関係づけられているかを明らかにするため、PyBTM の窒素部位の刺激応答性に着目し、プロトン (H^+)、ルイス酸である $B(C_6F_5)_3$ 、 Au^I イオンへの配位を利用して、PyBTM の光物性、電気化学特性、電子状態がどのように変化するか、を調べた。PyBTM を含むジクロロメタン溶液に $B(C_6F_5)_3$ を滴下すると、442 nm と 575 nm にあらたな吸収帯が現れた (図 2a)。最低エネルギー電子遷移である 575 nm の吸収帯は $D_0 \rightarrow D_1$ 遷移に相当し、PyBTM のそれよりも長波長シフトした。この長波長シフトは $B(C_6F_5)_3$ が PyBTM の窒素原子に付加した (= $[(C_6F_5)_3B\text{-PyBTM}]$) (図 1) が生成したことにより、ピリジン環上の電子密度が下がったことに起因していると考えられる。この溶液にルイス塩基として NEt_3 を滴下した結果、 $B(C_6F_5)_3$

がPyBTMから解離しPyBTMが再生成した。すなわち $B(C_6F_5)_3$ の配位と脱離は可逆的であることが明らかとなった。同様の吸収スペクトルの変化は、化学刺激としてプロトンを用いた際にも観測された。発光スペクトル測定の結果、 $B(C_6F_5)_3$ の滴下により発光極大は586 nmから666 nmへと長波長シフトし(図2b)、 NEt_3 の添加に伴い元のPyBTMの発光スペクトルと同様のスペクトルに変化した。 $B(C_6F_5)_3$ を2等量添加したPyBTMのジクロロメタン溶液の発光量子収率(ϕ_{em})は3%であり、発光寿命は5.5 nsであった。これらの値はPyBTMと大きくは変わらない。

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定の結果、もともと-0.74 V(vs Fc^+/Fc)に観測されていたPyBTMの可逆な還元波が、 $B(C_6F_5)_3$ の添加によって-0.14 Vにまでシフトすることを見出した。このシフトは、 $B(C_6F_5)_3$ により電子を受け取る空軌道のエネルギーが大きく減少した結果、ラジカルの電子受容能が向上したことを意味している。

DFTおよびTDDFT法に基づく分子軌道計算により、 $[(C_6F_5)_3B-PyBTM]$ とPyBTMの電子状態の比較を行い、この二つのラジカルの物性の違いが何に起因するのか、を調べた。その結果、 $B(C_6F_5)_3$ への配位により、PyBTMの β -SOMO(129 β)の軌道エネルギーが相対的に大きく減少することが明らかとなった。この軌道は、ラジカルの電気化学特性(CVにおける還元電位)を決める重要なエネルギー準位である。また本系においては128 β →129 β の電子遷移により最低励起状態(D_1)が形成されることから、129 β は吸光・発光特性についても支配的に関与する軌道である。これらの実験および理論計算の結果から、PyBTMの窒素原子のプロトンやルイス酸への配位により、主にPyBTMの最低エネルギー空軌道である129 β のエネルギー準位が下がること、これに伴い発光波長は長波長シフトし、還元電子は正にシフトすることが分かった。これは、化学刺激を適切に選ぶことで本発光ラジカル系の物性を望み通りに制御できることを意味している。一方で ϕ_{em} に関してはこの通りではなく、結合の強さや分子構造のフレキシビリティなど他の要素が支配的であることが予想される。

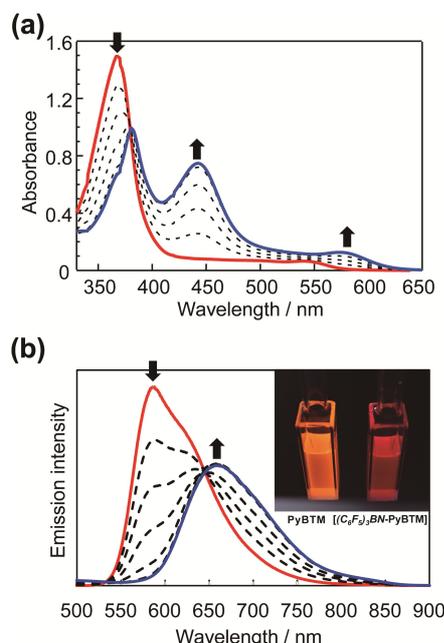


図2. (a) PyBTMのジクロロメタン溶液に $B(C_6F_5)_3$ を0~1.8等量加えた時の(a)吸収スペクトルおよび(b)発光スペクトルの変化。

(2) フッ素置換と金イオンへの配位の相乗効果による高い発光量子収率の実現[引用文献]

これまでに我々は、PyBTMが金イオンに配位し $[Au^I(PyBTM)PPh_3]BF_4$ (図1)となることで ϕ_{em} が4倍向上すること、またPyBTMのピリジン間の塩素原子をフッ素原子に置換することで ϕ_{em} が2倍向上することを報告してきた。本研究では、金イオンへの配位とフッ素置換というこれら二種類の化学修飾手法を組み合わせ、より高い発光特性を示すラジカル錯体の実現を目的とし、 $[Au^I(F_2PyBTM)PPh_3]BF_4$ (図1)を合成した。 $[Au^I(F_2PyBTM)PPh_3]BF_4$ のジクロロメタン溶液の ϕ_{em} は20%であり、これはPyBTMの2%に比べ10倍高い値である。発光の速度定数 k_f と無輻射失活の速度定数 k_{nr} を算出し、PyBTMと比較した結果、 k_f は2倍大きくまた k_{nr} は1/5以下まで小さくなっていることが分かった。これらの速度定数の変化は、フッ素置換ならびに金イオンへの配位という二つの手法が互いに干渉することなく独立して ϕ_{em} の向上に寄与していることを示している。またこれまでの研究成果と今回の実験結果を合わせて、PyBTM中心の発光では、ピリジル基の電子密度を低くすることが高い ϕ_{em} の実現につながることを提案した。

(3) 溶媒に依存した発光特性を示すPyBTM含有中性金錯体の創製[引用文献]

本研究では、 $[Au^I(PyBTM)PPh_3]BF_4$ における PPh_3 をペンタフルオロフェニル基に置換することで発光特性がどのように変化するかを調べることを目的とし、新たに中性有機金属錯体 $Au^I(C_6F_5)(PyBTM)$ を合成した。ESRによりスピン密度は主にPyBTM骨格上に存在することを明らかにした。本錯体はクロロホルム中において発光極大を619 nmとする蛍光を示した。これはラジカルが配位した発光性有機金属錯体の初例である。本錯体はハロゲン溶媒中におい

て、溶媒に依存する発光特性を示した(図3)。特筆すべきことに、四塩化炭素中の ϕ_{em} は23%と高い。各種光物理定数およびDFT計算結果から、四塩化炭素中における本錯体の最低励起状態は、通常のPyBTM中心の励起状態ではなく、電子ドナー性のペンタフルオロフェニル基から電子アクセプター性のPyBTMへ電荷移動した状態(電荷移動励起状態)であることが示唆された。一方ジクロロメタンと1,2-ジクロロメタン中においては二つの発光成分が観測され、本錯体がデュアル発光を示すことが明らかとなった。

これまで、発光ラジカルが金属イオンへ配位すると、必ずその発光機能が失われると報告されてきたが、本研究結果はそれとは対照的に、金属イオンへの配位が多様な発光特性の実現と発光効率の増強につながることを示している点が意義深い。

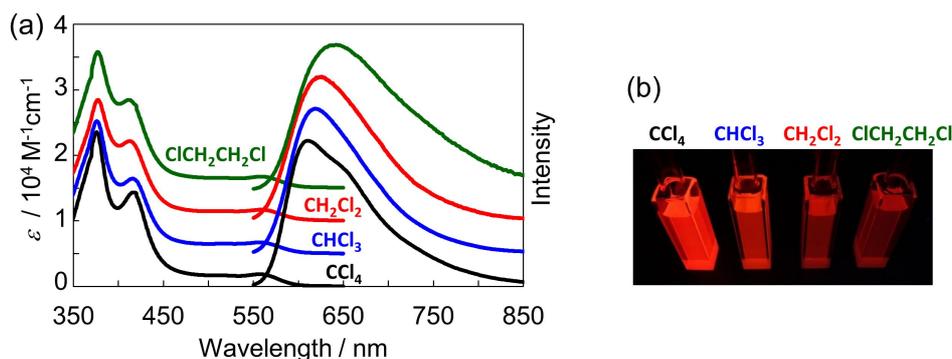


図3. ハロゲン系溶媒中における $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PyBTM})$ の(a)吸収および発光スペクトル、ならびに(b) $\lambda = 365 \text{ nm}$ の光照射下における溶液の発光の様子。

これらに加え、ラジカルの二重項蛍光では重原子による発光失活が起こらない(重原子効果が見られない)可能性を提示した(引用文献)。また有機ドナー性を示すトリアリルアミン骨格を有するドナーアクセプター型PyBTM類縁体を合成し、これがEL発光を示すことを見出した。今後はEL特性の詳細を調べ、ラジカルが高い電子-光子変換効率を実現できているか否かを明らかにする予定である。

(4) 引用文献

Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11845–11848 (2014).

T. Kusamoto, S. Kimura, Y. Ogino, C. Ohde, and H. Nishihara *Chem. Eur. J.* **22**, 17725–17733 (2016)

Y. Hattori, T. Kusamoto, T. Sato, and H. Nishihara *Chem. Comm.* **52**, 13393–13396 (2016).

Y. Ogino, T. Kusamoto, Y. Hattori, M. Shimada, M. Tsuchiya, Y. Yamanoi, E. Nishibori, K. Sugimoto, and H. Nishihara *Inorg. Chem.* **56**, 3909–3915 (2017).

Y. Hattori, S. Kimura, T. Kusamoto, H. Maeda, and H. Nishihara *Chem. Comm.* **54**, 615–618 (2018).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

A. Tanushi, S. Kimura, T. Kusamoto*, M. Tominaga, Y. Kitagawa, M. Nakano, and H. Nishihara* “NIR Emission and Acid-Induced Intramolecular Electron Transfer Derived from a SOMO–HOMO Converted Non-Aufbau Electronic Structure” *J. Phys. Chem. C* **123**, 4417–4423 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08574

S. Kimura, A. Tanushi, T. Kusamoto*, S. Kochi, T. Sato, and H. Nishihara* “A Luminescent Organic Radical with Two Pyridyl Groups: High Photostability, Dual Stimuli-Responsive Property, and Theoretical Analyses of Photophysical Processes” *Chem. Sci.* **9**, 1996–2007 (2018). DOI: 10.1039/C7SC04034B

Y. Hattori, S. Kimura, T. Kusamoto*, H. Maeda, and H. Nishihara* “Cation-responsive

turn-on fluorescence and absence of heavy atom effects of pyridyl-substituted triarylmethyl radicals” *Chem. Comm.* **54**, 615–618 (2018). DOI: 10.1039/C7CC08568K
Y. Hattori, T. Kusamoto*, T. Sato, and H. Nishihara* “Synergistic Luminescence Enhancement of a Pyridyl-substituted Triarylmethyl Radical Based on Fluorine Substitution and Coordination to Gold” *Chem. Comm.* **52**, 13393–13396 (2016). DOI: 10.1039/C6CC07898B

T. Kusamoto*, S. Kimura, Y. Ogino, C. Ohde, and H. Nishihara* “Modulated Luminescence of a Stable Open-shell Triarylmethyl Radical: Effects of Chemical Modification on its Electronic Structure and Physical Properties” *Chem. Eur. J.* **22**, 17725–17733 (2016) DOI: 10.1002/chem.201602942

[学会発表](計 27 件)

1. T. Kusamoto, “Magnetic field effect on emission spectrum and lifetime of a PyBTM radical doped into host crystals” 4th Kanto Area Spin Chemistry Meeting (KASC 4th meeting) (Gunma University, Kiryu, Japan), Nov 24, 2018. (招待講演)
2. 草本哲郎 “光るラジカル” 錯体化学若手の会 北陸支部勉強会 (金沢大学、石川) 2016年12月3日(招待講演)
3. T. Kusamoto, “Enhanced fluorescence in stable organic radicals” sETHZ-UTokyo Joint Symposium of Frontier Chemistry (The Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan), Nov. 9, 2016. (招待講演)
4. T. Kusamoto, “Luminescent Open-Shell Organic Radicals and the Metal Complexes” International Conference on Coordination Chemistry 2016 (ICCC2016) S6.IS6 (Le Quartz Congrès, Brest, France), July 7, 2016. (招待講演)
5. T. Kusamoto, “Highly Photostable Luminescent Organic Radicals and the Metal Complexes” 13th Materials Science School for Young Scientists - Rising Star Pre-ICMM@IMR- (IMR, Sendai, Japan) Sep 4, 2016.

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：Emrys Evans

ローマ字氏名：Emrys Evans

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。