

有機ラジカルの基礎特性とその機能化—過去の研究例から未来の有機ラジカル EL まで—

松井 康哲
水野 一彦
池田 浩*

Basic Properties of Organic Radicals and Their Functionalization –From Examples in the Past to Organic Radical Light-Emitting Diode in the Future–

Yasunori Matsui, Kazuhiko Mizuno, and Hiroshi Ikeda*

Organic radicals have been attracted much attention from the viewpoints of not only synthetic chemistry but also materials science. Longer-wavelength absorptions and emissions, and reversible redox properties are of the typical advantages of organic radicals, as compared with closed-shell molecules. Therefore, the radicals are listed as important candidates of functional materials for electronic devices. In this review, we describe the latest science and application of organic radicals for secondary battery, semiconductor, and photochromism. We also review our recent results and the concept of organic light-emitting diode utilizing organic radicals as an emitter, which is called “organic radical light-emitting diode (ORLED)”.

Key words: organic radical, organic electronics, organic semiconductor, photochromism, organic radical battery, organic light-emitting diode

はじめに

有機ラジカルは遊離基とも古くは呼ばれ、反応性が高く不安定な中間体として、一般に認識されてきた。しかし、1900年に Gomberg¹⁾により比較的安定なトリフェニルメチルラジカル(図1)が報告され、状況は一変した。その後、多くの有機合成化学者によって、 π 共役の拡張による電子的安定化や、立体保護基の導入による速度論的安定化の研究がなされ、「安定ラジカル」という概念が確立された。さらに現在では、空気中でも単離できる有機ラジカルが報告されるに至った。テトラメチルピペリジン-N-オキシラジカル(TEMPOラジカル、図1)、パークロロトリフェニルメチルラジカル(1^{*})、 α,γ -ビス(ジフェニレン)- β -フェニルアシルラジカル(Koelshラジカル、2^{*})などはその代表例である²⁾。

有機ラジカルの高い反応性の源は、電子対を形成しない不対電子である。閉殻種では総電子数が偶数であり、電子は対を形成することで安定化されているが、開殻種(ラジカル)では、総電子数が奇数であることから不対電子が存在する。不対電子が入っている軌道が σ 軌道であれば σ ラジカル、 π 軌道であれば π ラジカルと分類される(図2)。図1に示す有機ラジカルのうち、メチルラ

ジカル、フェニルラジカルが前者に分類され、トリフェニルメチルラジカル、TEMPO、1^{*}、2^{*}は後者に分類される。

有機ラジカルは閉殻種と異なり、最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)と最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)

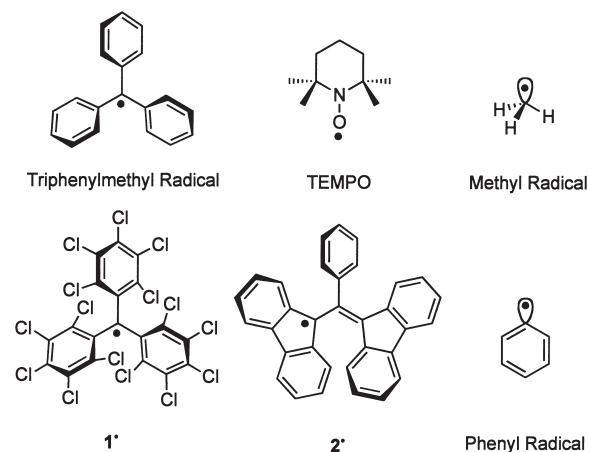


Fig. 1 Typical examples of the radicals.

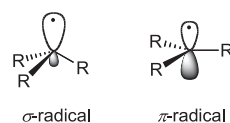


Fig. 2 The representation of σ - and π -radicals exemplified by carbon-centered radicals.

* 大阪府立大学大学院工学研究科(599-8531 堺市中区学園町)

* Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University(Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan)

の間に、不対電子の入った半占軌道(Singly Occupied Molecular Orbital, SOMO)を有する(図 3a)。閉殻種の電子遷移は一般に HOMO-LUMO 間で起こるが、有機ラジカルの電子遷移は HOMO-SOMO、あるいは SOMO-LUMO 間で起こる。それらのエネルギー差は HOMO-LUMO に比べ小さいため、長波長部での光吸収および光放出が容易となる(具体例を後述)。

また、閉殻種の場合には、一電子酸化還元過程は電子 1 つを HOMO から奪う、あるいは LUMO に与える過程にそれぞれ対応する。一方、開殻種である有機ラジカルの場合は、準位が HOMO より高く、LUMO より低い SOMO における 1 電子の授受に対応するため、酸化還元がそれぞれ起こりやすい(図 3b)。さらに、閉殻種の場合は反応性の高いラジカルイオン種が生成するのに対し、有機ラジカルの場合は、比較的安定な一重項閉殻種であるカチオン種、あるいはアニオン種が生成するため(後述するスキーム 1 の例がそれにあたる)、一電子酸化還元過程の可逆性が高いことも知られている。

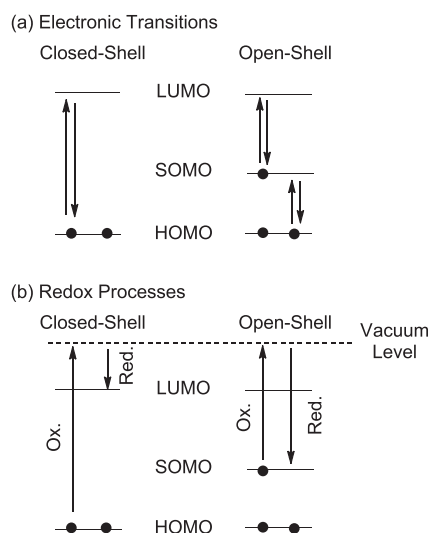


Fig. 3 Differences in the frontier orbitals between closed-shell and open-shell species for (a) electronic transitions and (b) redox processes.

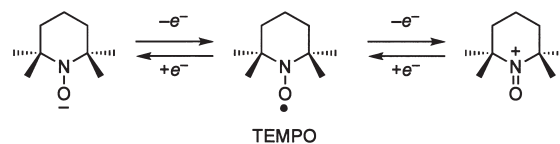
最近、有機エレクトロニクス分野の応用研究が国内外で精力的に行われている。有機材料は無機材料に比べ、軽量、低コスト、フレキシブルといった特徴をもつことに加え、溶液塗布法により低温での大面積化が可能であるといった利点も挙げられる。例えば、二次電池、有機エレクトロルミネッセンス(Organic Light-Emitting Diode, OLED, 有機 EL)素子、有機電界効果トランジスタ(Organic Field Effect Transistor, OFET)、有機太陽電池などの材料について、有機ラジカルの機能や特性を利用した研究が、最近数多く報告されている。

本総説では、有機ラジカルの科学と機能の最新研究例

として、二次電池、半導体、フォトクロミック材料を解説する。また、最近の我々の研究成果として、有機ラジカルを発光子として用いた有機 EL 素子である、「有機ラジカル EL(Organic Radical Light-Emitting Diode, ORLED)」の概念を併せて解説する³⁾。

1. 有機ラジカルを用いた二次電池

前述のように、有機ラジカルは酸化還元過程において高い可逆性を示す。例えば、TEMPO ラジカルは 1 電子の授受によって可逆的に酸化状態が変化し(スキーム 1)、対応するカチオンとアニオンが生成する。この可逆な電子移動過程は、有機合成反応における酸化触媒として利用されており⁷⁾、さらには充放電過程との類似性から二次電池としても応用されている。これは、西出らと NEC のグループによってなされ、彼らは側鎖にニトロキシドラジカルをもつポリマー 3, 4(図 4)を二次電池の正極として用いた「有機ラジカル電池」を開発した⁸⁾。この電池は軽量かつフレキシブルな構造で、1,000 回以上も充放電を繰り返すことができるなど、優れた特性を示す。また、電子豊富型ラジカルを側鎖にもつポリマー 3 と、電子不足型ラジカルであるガルビノキシラジカルを側鎖にもつポリマー 5 を正極と負極にそれぞれ用いた、全有機型の二次電池の作成にも成功している^{8c)}。



Scheme 1 Redox processes of the nitroxide radical exemplified by TEMPO.

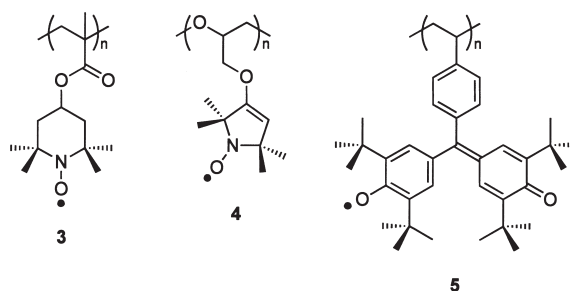


Fig. 4 Various polymers possessing radical moieties.

一般に、炭素中心ラジカルは窒素中心ラジカルや酸素中心ラジカルに比べ不安定なものが多いが、森田らは、フェナレニルラジカルを母骨格とした種々の安定な炭素中心ラジカルを合成し、その二次電池としての応用を試みた⁹⁾。トリス(*t*-ブチル)フェナレニルラジカル(^tBu₃PLY ラジカル、図 5)は不活性ガス雰囲気では X 線結晶構造解析が可能なほど安定に単離できるが、酸素存在下では分解してしまう。そこで、量子化学計算に基

づいて酸素原子や窒素原子などを導入し、最終的には、2,5,8-トリス(*t*-ブチル)-6-オキソフェナレノキシラジカル(^tBu₃OPO ラジカル)などの空气中で安定な誘導体を合成・単離し、これらを二次電池に応用した。最近では、トリプロモトリオキソトリアンギュレンラジカル(Br₃TOT ラジカル)を用いて、一般的なりチウムイオン電池を超える容量をもつ二次電池の開発も報告している^{9b)}。

これら有機ラジカルを電極材料として用いた二次電池は、電極に鉛、亜鉛などの重金属を主成分として含まないため軽量であり、従来の電池に比べエネルギー密度(重量あたりのエネルギー)が高い。そのため、携帯電話やノート型PC用の、より軽量の二次電池としての実用化が期待されている。

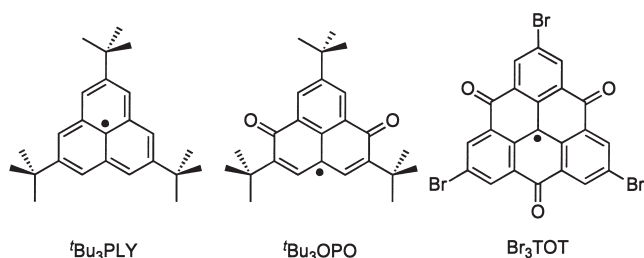


Fig. 5 Various carbon-centered radicals based on the phenalenyl radical.

2. 有機ラジカルを用いた半導体

ペンタセンなどの有機半導体を用いた、有機電界効果トランジスタ(OFET)の研究も広く行われている。OFETとは、基盤とソース電極、ドレイン電極、ゲート電極および半導体層からなり、ゲート電極の電圧によってキャリアを移動させる素子である。キャリアにはホール(正孔)および自由電子の2種類があり、それらを移動させる半導体を、それぞれp型半導体およびn型半導体と呼ぶ。不対電子を有する有機ラジカルは、どちらのキャリアも移動させる両性(ambipolar)半導体となりうる。

有機半導体として種々の芳香族化合物が開発されているが、その性能を決める最も重要な要素の1つに、芳香族分子同士の面間距離が挙げられる。通常閉殻分子では、 π 電子は共有結合を形成するため、隣接分子のHOMO同士、LUMO同士で相互作用してもほとんど安定化を受けない(図6a)。そのため、炭素原子のvan der Waals半径の和である3.4 Åよりも面間距離が小さい分子はそれほど多くは知られていない。一方、有機ラジカル分子内の共有結合に関与しない不対電子は分子間で結合性相互作用を生じ、ある程度の安定化を受ける(図6b)^{10c)}。その分子間引力により、結晶中におけるラジカ

ル分子の面間距離は小さくなる傾向があり、その結果、優れた半導体特性を示すと考えられる。

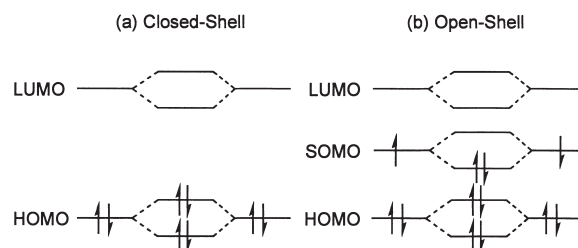


Fig. 6 Schematic representation of energy diagrams for orbital interactions (a)between two closed-shell species and (b)between two open-shell species.

久保らは、2つのフェナレニル骨格をベンゼン環で縮環したPh₂-IDPLを設計・合成した(図7)¹⁰⁾。この化合物は、閉殻の極限構造を描くことができるが、電子スピン共鳴(ESR)シグナルなどのビラジカル特有の性質も示すことが報告されている。このような閉殻種とビラジカルの共鳴混成体として表される化合物は、ビラジカロイド(biradicaloid)と呼ばれ、多くの興味を持たれている。X線結晶構造解析の結果、Ph₂-IDPLのフェナレニル骨格同士の面間距離は3.14 Åと、非常に短いことがわかった。理論計算によれば、Ph₂-IDPLに約30%のビラジカル性があるので、おそらくその寄与により上述の相互作用が働き、面間距離が短くなったものと考えられる。これを反映して、Ph₂-IDPLの結晶を用いて作成したOFETは、ambipolar特性を示し、ホールと電子の移動度はいずれも $\mu \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、比較的高い値を示した。

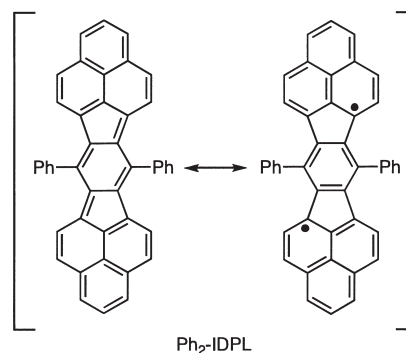


Fig. 7 Resonance structures of Ph₂-IDPL.

一方、我々の研究グループでは、2^{*}(図1)のベンゼン包接錯体(2^{*}-C₆H₆)を半導体層に利用したOFETの試作を行った¹¹⁾。まず、電極上にスピンコート法により薄膜を作成したところ、その吸収スペクトル(図8a, 実線)と対応する、良好な光電流特性を示した(図8a, 点線)。次に、半導体層に2^{*}-C₆H₆の薄膜を用いたボトムゲートトップコンタクト型OFETを作成したところ、移動度

は $\mu \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した(図 8b)¹¹⁾。移動度が低いという問題があるものの、上述の有機ラジカルの特徴のほかに、塗布法によって簡便に OFET を作成できるという利点もあり、今後の展開が期待される。

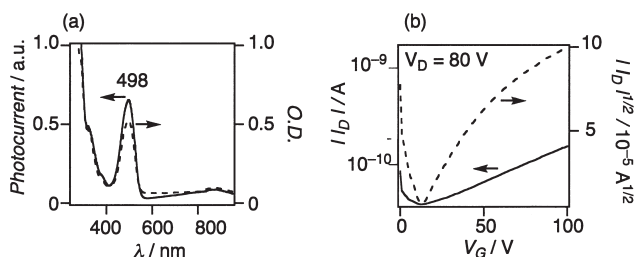


Fig. 8 (a) Absorption spectrum (dotted line) and photocurrent (solid line) of 2'-C₆H₆ film. (b) Transfer characteristics of OFET utilizing 2'-C₆H₆ fabricated by spin-coating method.

西出、城戸らのグループは、有機 EL 素子のホール輸送材料として、ニトロキシドラジカル 6[•] および 7[•] (図 9) を報告している¹²⁾。これらの分子は、ホール輸送材料にししば用いられるトリフェニルアミン骨格にラジカル部位を導入したものである。閉殻種から生ずるホールと電子の多重度はいずれも二重項であるため、それらの再結合では一重項励起子と三重項励起子が、統計学的に 25 : 75 の割合で生成することが知られている。一方、6[•] や 7[•] をホール輸送層に用いた場合は、ホールの多重度が一重項となるため、上記の選択則にも影響を与える点で非常に興味深い。

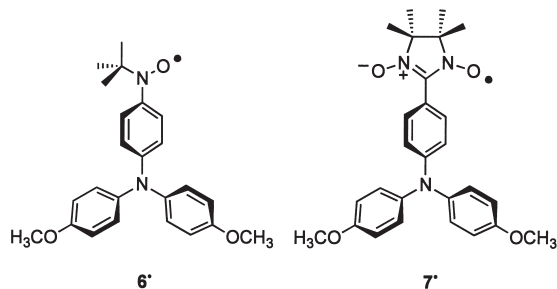


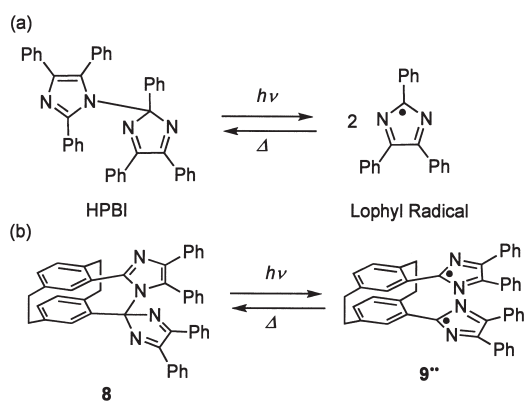
Fig. 9 The hole-transporting radicals for OLED.

3. 有機ラジカルを発生するフォトクロミック材料

フォトクロミズムとは、照射によって可逆的に色が変化する現象のことである。代表的なフォトクロミック分子としては、ジアリールエテン¹³⁾やアゾベンゼン¹⁴⁾などが知られている。ヘキサフェニルピイミダゾリル (HPBI, スキーム 2a) もその 1 つであり、前田らによって開発された¹⁵⁾。これは、ラジカル解離型のフォトクロミック化合物であり、紫外光照射により、紫色を呈するローフィルラジカルを生成する。ローフィルラジカルは溶液中に拡散した後、数分で二量化により HPBI を再生

し、消色する。これらの過程が可逆的に進行することから、フォトクロミズムだけでなく、光ラジカル開始剤としても実用化されている。

一方、阿部らは、HPBI の 2 つのフェニル基を [2.2] パラシクロファン骨格として連結した分子 8 を設計・合成した(スキーム 2b)¹⁶⁾。HPBI と同様、8 は紫外光照射によりローフィル型ビラジカル 9^{••} を発生して着色するが、それをやめるとわずか半減期 33 ミリ秒 (25 °C) で 8 を再生し消色するので、「超高速フォトクロミック分子」である。すなわち、このフォトクロミズム系は紫外光が当たっている時間だけ着色するのである。ビラジカル 9^{••} は、ラジカル対の拡散を [2.2] パラシクロファン骨格により防ぐことで、この超高速フォトクロミック挙動を実現している。この研究は、単にラジカルの機能(着色)を利用しただけではなく、その高い反応性を制御した点で非常に興味深い。現在は、実時間ホログラム、高速フォトメカニカル変換、高速フォトニクスなどへの応用研究が展開されている。



Scheme 2 Photochromic behaviors of (a) HPBI and (b) its [2.2]paracyclophane derivative (8).

4. 有機ラジカル EL (ORLED)

前節までに述べた研究とはまったく独立に、我々の研究グループでは、2,2-ジアリールメチレンシクロプロパン(10, 図 10) のメチレンシクロプロパン転位により発生する励起三重項ビラジカル (³11^{••}) を発光子に用いた有機 EL 素子の試作を行った⁴⁻⁶⁾。この有機 EL のコンセプトには、素子内での電荷分離および電荷再結合により、励起三重項ビラジカルが発生し、その失活により発光が得られる、という特徴がある。この素子を我々は、「有機ラジカル EL (ORLED)」と呼称した。

一般に有機 EL において、化学反応、特にホール(ラジカルカチオン)の化学反応は回避すべき現象である。その理由は、素子内での化学反応は劣化と同義であり、耐久性の低下に他ならないからである。従って、素子内での化学反応や、それによって生ずるビラジカルを発光

子として用いる有機ELの例はこれまでにまったくなかった。すなわち、有機EL素子の発光材料に化学反応を持ち込むことは、極めて非常識なアプローチといえよう。それでは、 $^311^{**}$ のような励起ビラジカルを発光子として用いた「有機ラジカルEL」にはどのようなメリットが期待できるのであろうか？ 我々が考えるに、(1)長波長発光の簡易実現、(2)内部量子効率の飛躍的増大、(3)メタルフリー・低炭素材料によるコスト低減、(4)耐久性向上のための新機構、の4点が挙げられる。以下、これらを順次、解説する。

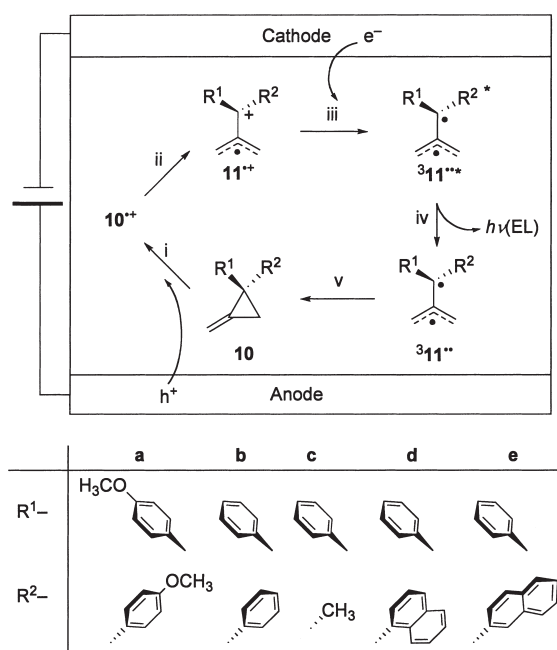


Fig. 10 The mechanism and concept of ORLED for the generation of the excited triplet biradical ($^311^{**}$) generated from 10. (i) Hole injection from anode, (ii) bond cleavage, (iii) charge recombination with electron from cathode, (iv) EL accompanied by deactivation, and (v) bond formation.

メリット(1)：長波長発光の簡便実現

一般に、炭化水素(一重項閉殻種)を発光子とした有機EL素子の場合、長波長発光を得るのが難しい。この問題の解決のために現在用いられている方法として、主に以下の3つが挙げられる。1つ目は、イリジウム錯体などのりん光材料を用いる方法である。これは内部量子効率が高いこともあってたいへん魅力的で、現在は主流の手法となっているが、レアメタルの使用による高コストが問題である。2つ目は、ルブレンなどのように単純に大きな π 共役系化合物を用いて、HOMO-LUMO間のエネルギー差を小さくする方法である。しかし、通常このような分子は合成が困難であるだけでなく、溶解度が低く塗布法に適さないなどの問題もある。3つ目は、小さな π 共役系化合物でも励起状態での構造変化を利用

し、Stokesシフトを大きくする方法である。この方法において、励起状態における構造変化を予測・制御することは一般には難しいという問題点がある。

これらに代わる方法として我々が提唱するのが、小さな π 共役系をもつ有機ラジカルの利用である。前述のように、閉殻種の場合、発光における電子遷移はLUMO \rightarrow HOMO遷移である。一方、開殻種の場合には、電子遷移はLUMO \rightarrow SOMO遷移、あるいはSOMO \rightarrow HOMO遷移であり、その小さなエネルギー差のために、閉殻種に比べて発光は長波長にシフトする(図3)。具体的には、励起1,1-ジフェニルエチレン($13b^*$, 図11)は、紫外領域である $\lambda_{PL}=307$ nm[メチルシクロヘキサン(MCH)中]に発光極大を示すが、よく似た構造のラジカル $12b^*$ は、約220 nmも長波長側の $\lambda_{PL}=522$ nmに発光極大をもち、緑色の発光を示す。しかし、当然ながら、 $12b^*$ を有機EL素子に利用することはできない。なぜなら、 $12b^*$ は高反応性の短寿命中間体であり、定常的に存在することが、あるいは繰り返し生成することができないからである。しかし、 $^311b^{**}$ は、まさしく $12b^*$ の部分構造をもつ中間体であり、 $10b$ の転位反応により発生させることが可能である。つまり、「有機ラジカルEL」は、必要ときにだけ発光子である励起有機ビラジカル $^311^{**}$ を発生させることができる、オンデマンド型有機EL素子である。

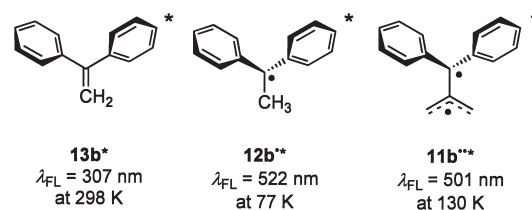


Fig. 11 Structures of $13b^*$, $12b^*$, and $11b^{**}$ with their fluorescence wavelengths in MCH.

メリット(2)：内部量子効率の飛躍的増大

これは、前述のスピン多重度に関連する問題である。よく知られるように、炭化水素を用いた有機ELで用いられるのは、ホールと電子の電荷再結合で25%生成する励起一重項状態(S_1)から基底一重項状態(S_0)への、スピン許容遷移に伴う蛍光である。しかし、その残りで75%生成する励起三重項状態(T_1)は発光に関与せず、量子効率を低下させている(図12)。この問題は、昨今のイリジウム錯体の開発で解決しつつあるが、炭化水素系有機化合物を発光子として用いる限り、宿命的問題として残る。しかし、本研究の $^311^{**}$ のように基底状態が三重項であるビラジカルを用いた場合、上記とは対照的に、75%生ずる励起三重項状態(T_1)から基底三重項状態(T_0)への失活はスピン許容遷移となるので、これに

伴う蛍光が有機 EL に利用できる。この段階で、内部量子効率の最大値は、理論上 3 倍になる。さらに、この場合は S_1 が T_1 よりも高いエネルギー準位にあるため、 S_1 から T_1 へ系間交差が起これば、無駄となるかもしれない 25% の S_1 も、 $T_1 \rightarrow T_0$ 遷移の蛍光発光として、利用することができる。すなわち、内部量子効率の最大値は合計 100% となり、従来型の有機 EL に比べ、理論上 4 倍の効率化が実現できる。

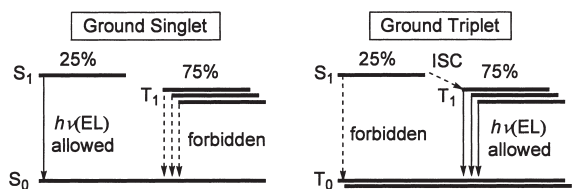


Fig. 12 A difference in electroluminescence between ground singlet and triplet species.

メリット(3)：メタルフリー・低炭素材料によるコスト低減

このメリットは、上述のメリット(1)、(2)にも密接に関連する。上記(1)では、 $12b^{**}$ (分子式 $C_{14}H_{13}$) が緑色発光を示すことを述べたが、「有機ラジカル EL」とよく似た機構で発光する、ガンマ線照射熱ルミネッセンスの実験(MCH 中、77–130 K)によれば、 $12b^{**}$ を部分骨格としてもち、炭素数 16 の $311b^{**}$ ($C_{16}H_{14}$) も緑色発光 ($\lambda_{TL} = 501$ nm) を示す。同様の緑色発光を得るには、閉殻種の共有機炭化水素では、例えば炭素数 30 の 5,12-ジフェニルテトラセン(DPT, $C_{30}H_{20}$, $\lambda_{PL} = 502$ nm, 図 13)が必要となる。同様に青色・赤色発光を得るには、有機ラジカルを用いた場合では、それぞれ炭素数 11 のメチル・フェニル体 $311c^{**}$ ($C_{11}H_{12}$, $\lambda_{TL} = 462$ nm)、炭素数 20 の 2-ナフチル・フェニル体 $311e^{**}$ ($C_{20}H_{16}$, $\lambda_{TL} = 603$ nm) で実現できるが、閉殻種の炭化水素を用いた場合では、炭素数 26 の 9,10-ジフェニルアントラセン(DPA, $C_{26}H_{18}$, $\lambda_{PL} = 430$ nm)、炭素数 64 のジベンゾテトラフェニルペリフランテン(DTP, $C_{64}H_{36}$, $\lambda_{PL} = 596$ nm) といった巨大分子が必要となってしまう。

これらの結果は、長波長発光を得るために、有機ラジカルの利用がいかに効率的であるかを如実に示すものである。すなわち、ラジカルの利用は、発光に関しては π 共役系の拡張と同様の効果をもたらし、小さな分子による長波長発光を可能にするので、発光材料の合成コスト低減が期待できる。また、以上の結果は、光の基本三原色の取り出しに成功したことも示しており、 π 共役系の変化が有機ラジカルの発光波長に大きな影響を与えることがわかる。

また、上記のメリット(2)は、 T_1 を利用するという意味では、イリジウム錯体などのりん光材料とよく似てい

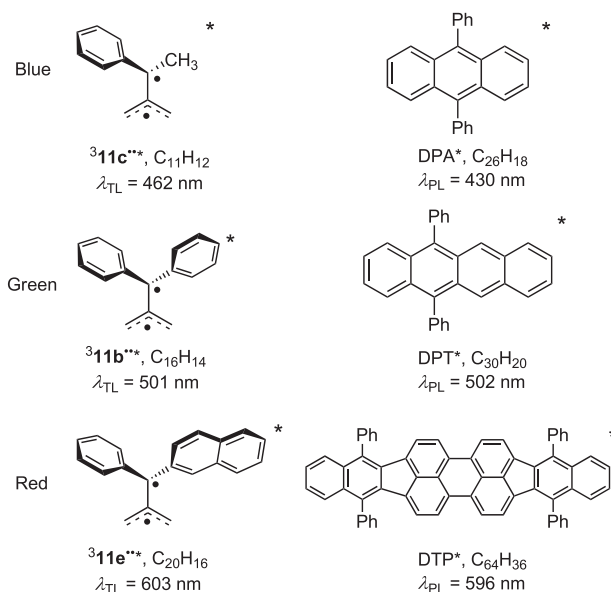


Fig. 13 Molecular formulae of blue, green, and red emissive materials based on (left) open- (311^{**}) and (right) closed-shell species.

るが、それらのコストには大きな違いがある。すなわち、イリジウム錯体を用いた有機 EL は高コストであるが、有機ラジカル EL は安価な石油資源から低コスト・低炭素で作製できる。また、イリジウム錯体を用いた有機 EL は $T_1 \rightarrow S_0$ のスピン禁制遷移に基づくりん光利用であるのに対し、我々の有機ラジカル EL は、 $T_1 \rightarrow T_0$ のスピン許容遷移に基づく蛍光利用ということで、発光機構も本質的に異なる。

メリット(4)：耐久性向上のための新機構

前に述べた耐久性の向上は、現在の有機 EL 開発の最大の課題の 1 つである。素子の耐久性低下の原因として、しばしば発光材料の望まざる分解反応が挙げられる。これはいわば「悪玉」化学反応であり、一般には基質の励起状態および基質のラジカルカチオンなどから起きるものと推定されている。メチレンシクロプロパン **10** の転位反応の場合には、 10^{+} のほかに、 11^{+} と 311^{**} および 311^{**} が存在するため、さらに分解反応の可能性が高くなることが予想される。しかし、**10** の転位反応には、 311^{**} がもとの基質 **10** を再生するという性質がある。このように不安定種が発生しても、基質を再生するサイクル反応であれば、化学反応を起こしても何ら問題はない(図 14)。

以上の期待のもと、我々には実際に素子の試作を行った。まず、酸化インジウムスズ(ITO)基板上に、ホール輸送層としてポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸(PEDOT-PSS, 図 15 下)を、電子輸送層および発光層としてポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)および 2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)を用いた二層型の

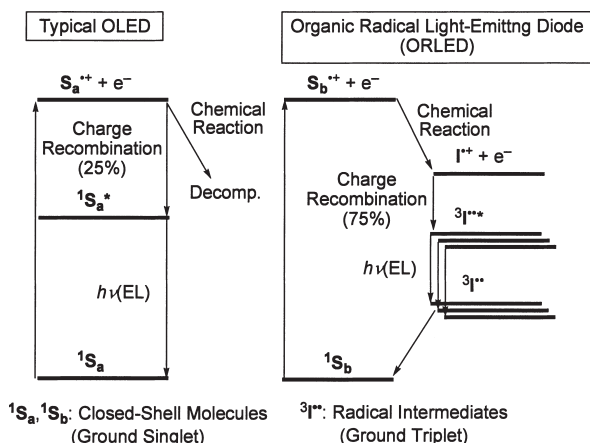


Fig. 14 Schematic representations of (left) typical OLED and (right) ORLED.

素子を、スピコート法を用いて作成した(図 15 右上)。この素子の EL スペクトルでは、 $\lambda_{EL} = 460$ nm 付近にピークを有する PVK 由来の発光が見られた(図 15 右下, i)。一方、発光層に 2-ナフチル・フェニル誘導体 10e を 20 wt% ドープした「有機ラジカル EL」素子の EL スペクトルでは、PVK 由来の発光バンドに加え、電圧を印加するにつれて増える $\lambda_{EL} = 617, 650$ nm の発光バンドが新しく現れた(図 15 右下, iii, iv)。また、このバンドは、ガンマ線照射熱ルミネッセンス実験で観測された $^311e^{**}$ の発光バンド($\lambda_{TL} = 603, 656$ nm^{4a)})に酷似していた。これらの実験事実は、有機 EL 素子というデバイスの中でも、電荷分離によるメチレンシクロプロパン転

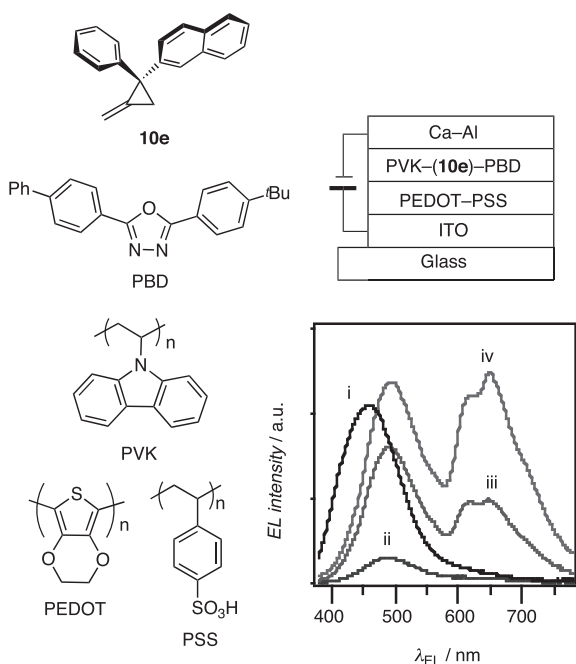


Fig. 15 (top) Structure of the bilayer OLED without dopant 10e or ORLED with 10e. (bottom) EL spectra of the OLED without 10e [(i) 15 V] or the ORLED with 10e [(ii) 10 V, (iii) 15 V, (iv) 20 V].

位(図 10)が起きて励起ビラジカル $^311e^{**}$ が発生し、これが発光子として機能していることを示している。

このように、いわば「善玉」化学反応によって生成する励起有機ラジカルを発光子として利用することは、有機 EL の開発の裾野を大きく広げることになるであろう。有機ラジカル EL に用いる化学反応には、10 のメチレンシクロプロパン転位以外にも、様々なものが可能である。加えて、安定有機ラジカルを発光子として用いることも原理的には可能である。このように、未来型素子「有機ラジカル EL」には、多くの可能性が秘められている。今後、多くの化学者がこの研究に参画して頂ければ幸いである。

おわりに

以上のように、旧来は化学的安定性が問題視され、有機ラジカルが機能材料の候補として研究されることはほとんどなかった。しかし、長年の有機合成化学者の努力により、空気中でも安定な有機ラジカルが合成され、さらに最近では、有機ラジカル特有の機能をもつエレクトロニクスも開発され、実用化にも近づきつつある。有機ラジカルはレアメタルの代替材料としても考えられており、元素戦略やグリーンケミストリーの観点からも意義深い化合物群である。誌面の都合上、本稿では取り上げなかったが、有機ラジカルやカルベンのもつスピンは磁性の根源であり、それら有機磁性体やスピン科学の研究も活発に行われている。その概容は各総説等^{17,18)}を参照されたい。

謝辞 熱ルミネッセンス、有機ラジカル EL の研究に多大な貢献をした、生井準人博士(現 JSR(株))に感謝する。また、素子作成に協力していただいた、日立化成工業(株)の星陽介博士に感謝する。研究の節目に適切な御助言を頂いた筑波大学 徳丸克己名誉教授に厚く感謝する。財政的支援を頂いた文部科学省、日本科学技術振興機構(A-STEP, ALCA)、泉科学技術振興財団、池谷科学技術振興財団、松籟科学技術振興財団、マツダ財団、日本科学協会および GSC ネットワークにも感謝する。

(2012年2月13日受理)

文献

- 1) M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 757(1900)
- 2) (a) O. L. Lebelev, S. N. Kazarnovskii, *Zhur. Obshch. Khim.*, **30**, 1631(1960); (b) R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 1321(2007); (c) M. Ballester, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 380(1985); (d) R. Kuhn, F. A. Neugebauer, *Monatsh. Chem.*, **95**, 3(1964); (e) R. G. Hicks, "Stable Radicals: Fundamental and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds", John-Wiley & Sons, 2011
- 3) 本文の有機ラジカル EL の部分は、筆者らの最近の論文⁴⁾、総説⁵⁾をもとにした解説文⁶⁾に加筆したものである。
- 4) (a) H. Namai, H. Ikeda, N. Kato, Y. Hoshi, Y. Morishita, K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9232(2007); (b) H. Ikeda, Y.

- Matsui, I. Akimoto, K.-i. Kan'no, K. Mizuno, *Aust. J. Chem.*, **63**, 1342(2010); (c) Y. Matsui, H. Namai, I. Akimoto, K.-i. Kan'no, K. Mizuno, H. Ikeda, *Tetrahedron*, **67**, 6382(2011)
- 5) H. Ikeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 327(2008)
- 6) (a) 池田浩, 光化学, **38**, 204(2008); (b) 池田浩, 未来材料, **8**, 10(2008); (c) 池田浩, 化学工業, **60**, 7(2009); (d) 池田浩, 機能材料, **30**, 42(2010); (e) 池田浩, 化学工業, **62**, 30(2011)
- 7) (a) W. Adam, C. R. Saha-Möller, P. A. Ganeshpure, *Chem. Rev.*, **101**, 3499(2001); (b) P. L. Bragd, H. van Bekkum, A. C. Besemer, *Top Catal.*, **27**, 49(2004)
- 8) (a) H. Nishide, *Electrochim. Acta*, **50**, 827(2004); (b) H. Nishide, K. Oyaizu, *Science*, **319**, 737(2008); (c) T. Suga, H. Ohshiro, S. Ugita, K. Oyaizu, H. Nishide, *Adv. Mater.*, **21**, 1627(2009); (d) M. Suguro, S. Iwasa, Y. Kusachi, Y. Morioka, K. Nakahara, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1929(2007)
- 9) (a) Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, *Nature Chem.*, **3**, 197, (2011); (b) Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Fujii, *Nature Mater.*, **10**, 947(2011); (c) Y. Morita, S. Nishida, T. Takui, K. Nakasui, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **70**, 50(2012)
- 10) (a) T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6564(2005); (b) M. Chikamatsu, T. Mikami, J. Chikasa, Y. Yoshida, R. Azumi, K. Yase, A. Shimizu, T. Kubo, Y. Morita, K. Nakasui, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 043506(2007); (c) T. Kubo, A. Shimizu, M. Nakano, K. Nakasui, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **68**, 64(2010)
- 11) 重森実, 遠藤歳幸, 内藤裕義, 水野一彦, 池田浩, 未発表データ。なお, 次の文献も参照されたい: D. D. Eley, K. W. Jones, G. J. F. Litter, M. R. Willis, *Trans. Farad. Soc.*, **63**, 902(1967)
- 12) (a) T. Kurata, K. Koshika, F. Kato, J. Kido, H. Nishide, *Chem. Commun.*, **2007**, 2986; (b) T. Kurata, K. Koshika, F. Kato, J. Kido, H. Nishide, *Polyhedron*, **26**, 1776(2007)
- 13) (a) M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685(2000); (b) M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 917(2008)
- 14) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.*, **89**, 1915(1989)
- 15) T. Hayashi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 565(1960)
- 16) (a) Y. Kishimoto, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4227(2009); (b) K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, J. Abe, *Org. Lett.*, **10**, 3105(2008); (c) A. Kikuchi, H. Ito, J. Abe, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19448(2005)
- 17) (a) W. Fujita, K. Awaga, *Science*, **286**, 261(1999); (b) 阿波賀邦夫, 現代化学, **402**, 44(2004)
- 18) K. Hirai, K. Tomioka, *Chem. Rev.*, **109**, 3275(2009)

PROFILE



松井康哲 大阪府立大学大学院工学研究科
博士後期課程2年 修士(工学)
〔経歴〕2008年大阪府立大学工学部卒業,
2010年同大学院博士前期課程修了,2010年
同大学院博士後期課程入学。〔専門〕有機光化学,
電子移動化学。〔連絡先〕e-mail:
matsui@chem.osakafu-u.ac.jp



水野一彦 大阪府立大学大学院工学研究科・
教授 工学博士
〔経歴〕1971年大阪大学工学部卒業,1976年
同大学院博士後期課程修了。1976年大阪府
立大学工学部助手,同講師,同助教授を経て,
1996年工学部教授,2000年大学院工学
研究科教授。2012年より奈良先端科学技術
大学院大学客員教授。〔専門〕有機光化学,
有機金属化学,有機反応化学。〔連絡先〕e-
mail: mizuno@chem.osakafu-u.ac.jp



池田浩 大阪府立大学大学院工学研究科・
教授 理学博士
〔経歴〕1985年東北大学理学部卒業,1990年
同大学院博士課程後期課程修了。1989-90年
日本学術振興会特別研究員(DC, PD),
1990年東北大学教養部助手,1993年同理学
部助手,1995年同理学研究科助手,2006年
大阪府立大学工学研究科助教授,2007年大
阪府立大学工学研究科准教授を経て,2011
年より現職。〔専門〕有機光化学,有機電子
移動化学,構造有機化学。〔連絡先〕e-mail:
ikedah@chem.osakafu-u.ac.jp