

ビラジカル化学の新展開

Kyushin Soichiro Yoshimura Kimio
久新 荘一郎・吉村 公男

—長寿命化, 電子状態の解明, 熱発光を利用した有機 EL 素子

Keyword

一重項ビラジカル (singlet biradical), 置換基効果 (substituent effect), 熱発光 (thermoluminescence), 有機 EL (organic electroluminescence)

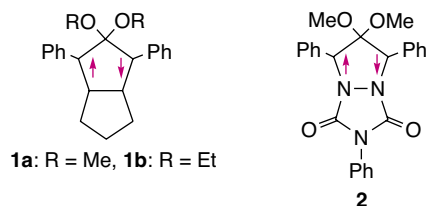
ビラジカルは化学反応における中間体として, また有機磁性体として研究が行われてきた。最近, ビラジカル化学が大きく進展するような研究がいくつか報告されている。ここではそのなかから二つの研究を紹介する。

三重項ビラジカルは以前から電子スピン共鳴などによって構造や電子状態が詳細に研究されてきた。それに対して一重項ビラジカルはきわめて短寿命の化学種であり, また通常, 三重項ビラジカルと平衡にあるので, その性質を明らかにすることは困難とされてきた。しかし, 最近になって長寿命の一重項ビラジカルが観測され, その性質が明らかにされつつある。

もう一つのトピックスとして, 反応中間体のビラジカルを機能性材料へ応用しようという試みを紹介する。これは低温マトリックス中で発生させたビラジカルの温度を上げると発光するというユニークな現象である。これを利用すると, 新しい概念に基づいた有機 EL の設計が可能になる。

一重項ビラジカルの電子状態と反応性

上で述べたように, 一重項ビラジカルはきわめて短寿命の化学種であるが, 安倍らによってシクロペンタン-1,3-ジイルビラジカル **1** が, 長寿命 (数百 ns ~ 数 μ s) の一重項ビラジカルであることが報告された^{1,2)}。また最近では, 窒素原子による共鳴安定化を利用して, 9.67 ms の寿命をもつきわめて長寿命の一重項ビラジカル **2** が報告されている³⁾。このような観測できる一重項ビラジカルの研究をもとにして, 以下のような電子状態や反応性に関する研究が報告されている。



シクロペンタン-1,3-ジイルビラジカルの電子状態は, 2位の置換基によって大きな影響を受けることが理論計算から予測されている (図1)^{4~6)}。シクロペンタン-1,3-ジイルビラジカルの非結合性分子軌道には, 対称性軌道 (Ψ_S) と反対称性軌道 (Ψ_A)

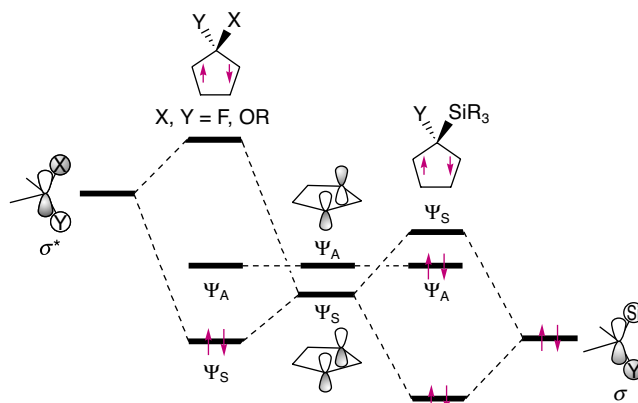


図1 シクロペンタン-1,3-ジイルビラジカルの電子配置に対する置換基効果

がある。2位にフッ素あるいはアルコキシ基が2個置換すると, C-F結合やC-OR結合の σ^* 軌道と Ψ_S 軌道の相互作用によって, Ψ_S 軌道が大きく安定化する。このため Ψ_S 軌道は Ψ_A 軌道より低いエネルギー準位をもち, Ψ_S 軌道に2電子が収容される一重項状態が最も安定になる。一方, 2位にシリル基が1個または2個置換すると, C-Si結合の σ 軌道と Ψ_S 軌道の相互作用によって, Ψ_S 軌道が大きく不安定化する。これは有機ケイ素化合物における σ - π 共役⁷⁾と同様な相互作用である。このような Ψ_S 軌道の不安定化によって Ψ_S 軌道と Ψ_A 軌道のエネルギー準位の逆転が起こり, Ψ_A 軌道に2電子が収容される一重項状態が最も安定になる。

実際に光照射によるアゾアルカン **3** の脱窒素反応を行って一重項ビラジカル **1a** を発生させると, 閉環反応による生成物

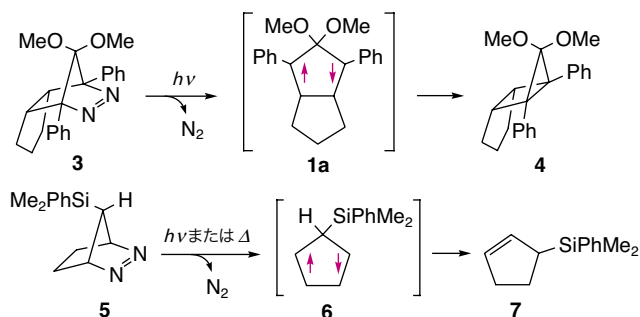


図2 置換基による一重項ビラジカルの反応性の違い

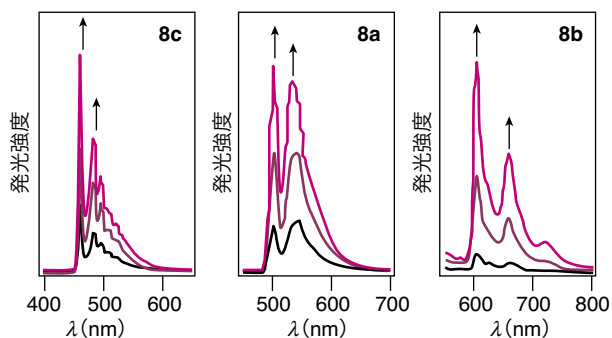
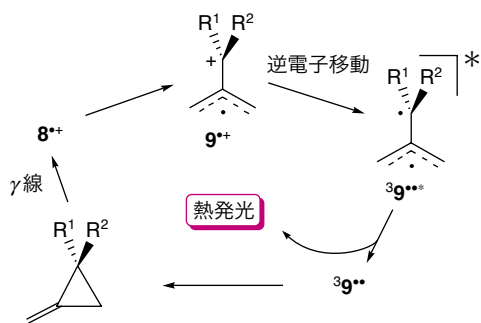


図3 77 K から約 130 K に昇温したときのメチレンシクロプロパン **8a** ~ **c** の発光スペクトルの変化

4 が定量的に得られる (図 2)^{1, 2, 8)}. これは Ψ_s 軌道の二つの 2p 軌道が逆旋的に結合することによって, シス縮環構造をもつビシクロ [2.1.0] ペンタン誘導体 **4** を生成するためである. それに対して, アゾアルカン **5** の脱窒素反応でビシクロ [2.1.0] ペンタン環を形成するためには, **6** の Ψ_A 軌道の二つの 2p 軌道が同旋的に結合する必要がある, その結果, きわめて大きな歪みをもつトランス縮環ビシクロ [2.1.0] ペンタン環が生成することになる. そのためこのような縮環反応は起こらず, シリル基の転位によって **7** が生成する⁵⁾.

ビラジカルの熱発光と有機 EL

ビラジカルが発光物質となることが, 池田, 水野らによって最近報告されている^{9, 10)}. これはメチレンシクロプロパン **8a** ~ **c** をメチルシクロヘキサン中, 77 K で γ 線を照射してか



8a: $R^1 = R^2 = \text{Ph}$
8b: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = 2\text{-ナフチル}$
8c: $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Me}$

図4 メチレンシクロプロパン **8** を用いる熱発光の機構

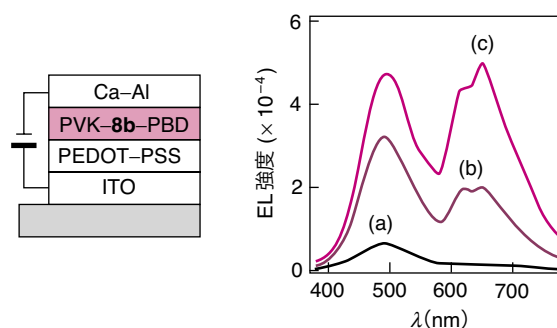


図5 化合物 **8b** を用いる有機 EL 素子 (左) と発光スペクトル (右)

a) 印加電圧 10 V, b) 15 V, c) 20 V. PVK: ポリ (*N*-ビニル) カルバゾール, PBD: 2-(4-ピフェニル)-5-(4-*tert*-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール, PEDOT: ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン), PSS: ポリ(スチレンスルフォネート), ITO: 酸化インジウムスズ.

ら約 130 K に昇温すると, 緑色 (**8a**), 赤色 (**8b**), 青色 (**8c**) の強い発光が観測されるというものである (図 3). このように昇温 (あるいは加熱) によって起こる発光は熱発光と呼ばれる.

さまざまな検討の結果, この熱発光はトリメチレンメタンビラジカルの励起三重項状態が基底三重項状態に失活する際の発光であることが明らかになった (図 4). すなわち, メチレンシクロプロパン **8** の γ 線照射によって, マトリックス中でラジカルカチオン $8^{+\bullet}$ とラジカルアニオン $8^{-\bullet}$ が生成する. これが開環してトリメチレンメタンのラジカルカチオン $9^{+\bullet}$ とラジカルアニオン $9^{-\bullet}$ になる. 約 130 K に昇温するとラジカルイオン間の逆電子移動が起こり, トリメチレンメタンビラジカルの励起三重項状態 $3g^{+\bullet}$ が生成し, これが基底三重項状態 $3g^{00}$ に失活するときに発光する. この $3g^{00}$ は **8** を再生する.

この原理を利用すると有機 EL を設計することができる. 図 5 に示すような二層系有機 EL 素子を用いて印加電圧を増加させると, 617 nm および 650 nm に **8b** の熱発光と類似の発光帯が観測される (493 nm の発光は PVK によるもの). これは化学反応によって発光化学種が発生し, 発光後はもとの化合物にもどるといった新しい概念のものであり, 著者らは「有機ラジカル EL」と名づけた¹¹⁾. また有機 EL では, 電荷再結合で生成する 75% の励起三重項状態を利用するりん光発光素子が発光効率の点から注目されているが, この有機ラジカル EL 素子は励起三重項状態を利用する「蛍光」発光素子であり, 今後の高効率化が期待される. 【群馬大学大学院工学研究科】

1) M. Abe, W. Adam, T. Heidenfelder, W. M. Nau, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2019 (2000). 2) M. Abe, W. Adam, M. Hara, M. Hattori, T. Majima, M. Nojima, K. Tachibana, S. Tojo, *ibid.*, **124**, 6540 (2002). 3) M. Abe, E. Kubo, K. Nozaki, T. Matsuo, T. Hayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 7828 (2006). 4) M. Abe, C. Ishihara, M. Nojima, *J. Org. Chem.*, **68**, 1618 (2003). 5) M. Abe, S. Kawanami, C. Ishihara, M. Nojima, *ibid.*, **69**, 5622 (2004). 6) M. Abe, C. Ishihara, S. Kawanami, A. Masuyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10 (2005). 7) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton, R. S. Brown, *ibid.*, **93**, 5715 (1971). 8) M. Abe, W. Adam, W. T. Borden, M. Hattori, D. A. Hrovat, M. Nojima, K. Nozaki, J. Wirz, *ibid.*, **126**, 574 (2004). 9) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita, K. Mizuno, *ibid.*, **129**, 9032 (2007). 10) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, K. Mizuno, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7396 (2007). 11) H. Ikeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 327 (2008).