

平成31年 4月30日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成29年度

受付番号 153

氏名 服部 陽平

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地 (派遣先国名) 用務地: ヴェルツブルク (国名: ドイツ)
2. 研究課題名 (和文) ※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。
モノー, ジー, トリーラジカルの分子内電荷移動励起状態からの発光の創成と機能開発
3. 派遣期間: 平成 29 年 4 月 1 日 ~ 平成 31 年 3 月 31 日
4. 受入機関名及び部局名
Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie
5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入**

も可)

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

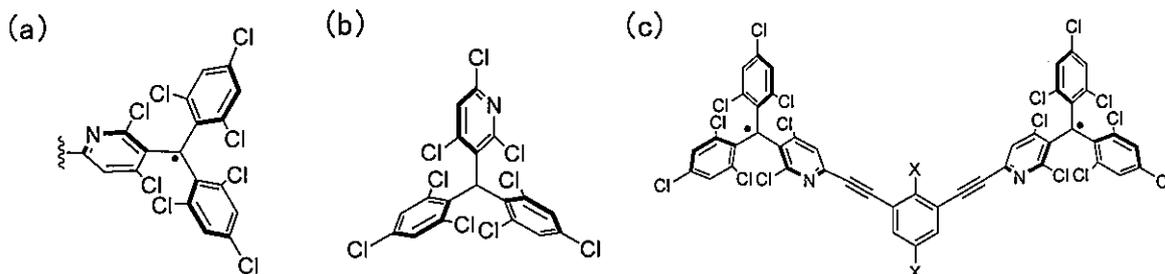
(注)「6. 研究発表」以降については様式10-別紙1~4に記入の上、併せて提出すること。

発光性の安定ラジカルは、高効率な OLED 材料として近年大きな注目をされてきている。これまでの研究は発光性モノラジカルの研究が中心で、分子内にラジカル部位を増やしたときにどうなるかや分子内のラジカル同士の相互作用と発光との関わりについては知られていなかった。

本研究の目的は、ドナー性分子と1~3個のアクセプター性ラジカル分子が結合した、分子内電荷移動発光性モノー, ジー, トリーラジカルを合成し、電荷移動と発光の挙動について解明し、新たな機能性発光物質を開発することである。

アクセプター性安定ラジカルとしては申請者が以前の研究で開発した分子の誘導体である PyBTM[•]ラジカル基 (図 1a) を用いることとした。PyBTM[•]ラジカルの前駆体である Cl- α H-PyBTM[•] (図 1b) は、以前合成した Cl- α H-PyBTM[•]と同様の方法を用いてグラムスケールで合成できた。

最初は、ラジカル間の相互作用を見るため、PyBTM[•]ラジカルを三重結合と *m*-フェニレン基で架橋した分子 (図 1c) の合成を試みた。Cl- α H-PyBTM[•]が菌頭カップリング反応を起こしてアルキニル化することできるという合成上の知見を得られたが、アルキニルジラジカル分子は不安定で、純粋なジラジカルを単離することはできなかった。三重結合と電子求引性のピリジル基との共役が、分子の不安定性を生んでしまったと考えられる。またアルキニルジラジカルを含む成分は発光も示さなかった。

図 1(a) PyBTM[•]ラジカル基の構造、(b) Cl- α H-PyBTM[•]の構造、(c) *m*-フェニレン架橋分子の構造

ドナー性イリジウム錯体を用いた発光ジラジカルの合成も試みた。1-フェニルピラゾールと Cl- α H-PyBTM[•]が結合した配位子 (図 2a) を作り、イリジウム二核錯体を経由して単核錯体を合成した。最初に合成したジピリン配位子を用いた中性錯体 (図 2b) ではイリジウム錯体部位の吸収がラジカルの発光の波長よりも長波長領域にあったため発光を示さなかった。この問題を解決するためピピリジン配位子を用いて+1 の電荷を持つ錯体 (図 2c) を合成したところクロロホルム中でラジカル由来の発光を示した。しかし、この錯体には無極性溶媒に溶解しづらく、ジクロロメタン等の極性溶媒では発光を示さないという問題があり、有機分子に比べると発光材料としてあまり良好とは言えなかった。

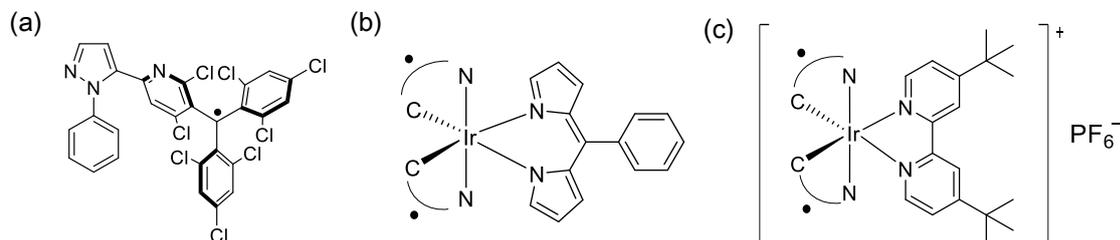


図 2(a) 配位子の構造、(b) 中性 Ir 錯体の構造、(c) +1 の電荷を持つ Ir 錯体の構造

多くの誘導体を単離することができたのは、ドナー性分子としてトリフェニルアミン誘導体を用いた場合である。トリフェニルアミンのパラ位をトリブチルスタンニル基に変換し、右田・小杉・ステイルカップリング反応を用いた後、プロトン引き抜きと酸化を行うことでラジカルを合成した。具体的には、トリフェニルアミンのパラ位に PyBTM[•]基が 3 つ付いたトリラジカル、シアノ基、メチル基、又はメトキシ基 1 つと PyBTM[•]基が 2 つ付いた 3 種類のジラジカル、シアノ基、メチル基、又はメトキシ基 2 つと PyBTM[•]基が 1 つ付いた 3 種類のモノラジカルを単離し、同定した (図 3)。

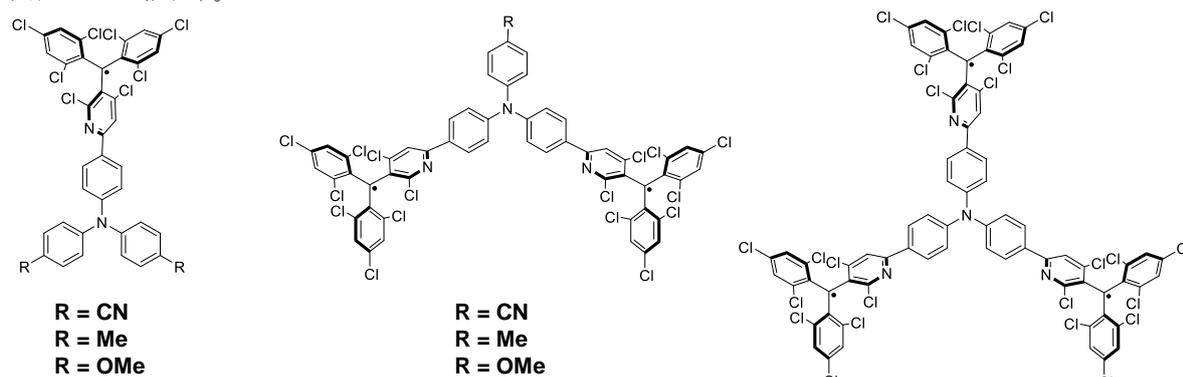


図 3 トリフェニルアミン誘導体ドナーを中心とするモノラジカル・ジラジカル・トリラジカルの構造

またドナー性分子で複数のラジカルが架橋された場合とアクセプター性分子で複数のラジカルが架橋された場合の比較のためトリス(2,6-ジメチルフェニル)ボランのパラ位を PyBTM[•]基 3 つで置換したトリラジカルと、メチル基 1 つと PyBTM[•]基が 2 つで置換したジラジカルも単離・同定した (図 4)。単離した有機ラジカルはいずれも室温・大気中・測定に用いた溶液中で安定であり、レーザーを用いた測定後も変化は見られなかった。

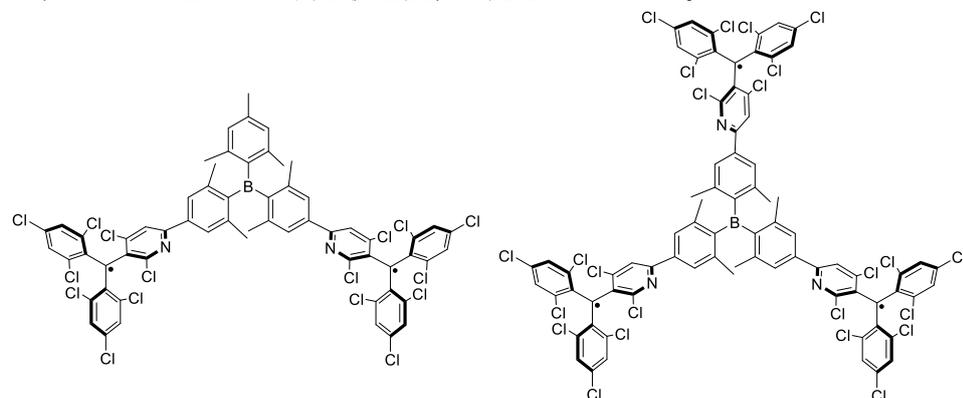


図 4 トリス(2,6-ジメチルフェニル)ボランを中心とするジラジカル・トリラジカルの構造

トリフェニルアミンで架橋されたラジカルのサイクリックボルタモグラムは、これらの化合物では最初にアミン部位が酸化されることを示唆し、その電位は電子供与性の置換基が増えるほど+側にシフトした。置換基の電子供与性はメトキシ基、メチル基、PyBTM[•]基、シアノ基の順で

あると考えられた。一方、ボロンで架橋されたラジカルのサイクリックボルタモグラムはラジカルが最初に酸化されることを示唆した。還元のパークはいずれの化合物でもラジカル由来のものと考えられた。

ラジカルのスピン間の磁氣的相互作用について考察するため、トリラジカルやジラジカルについて温度依存の EPR スペクトルを測定した (図 5)。トリフェニルアミンで架橋したジラジカルのシグナル強度の温度変化は Bleany-Bowers 式でフィッティングすることができ、ラジカル同士はいずれも弱い反強磁性相互作用を示した。電子求引性のシアノ基が付いたジラジカルではメチル基やメトキシ基のものに比べて相互作用が弱くなった。これは反強磁性相互作用を媒介すると考えられるトリフェニルアミンの窒素上の電子の密度が電子求引基により減少したためと考察された。トリフェニルアミンで架橋したトリラジカルの温度依存 EPR スペクトルの強度も文献式によるフィッティングが可能であった。ボロンジラジカルは中心ホウ素が孤立電子対を持たないにも関わらず、トリフェニルアミンジラジカルよりも大きな反強磁性相互作用による Bleany-Bowers 式フィットを示した。ボロントリラジカル溶液は低温で相転移を含むと考えられる挙動を示し、KBr 希釈のボロントリラジカル固体は Bleany-Bowers 式でフィッティングした際ジラジカル類の 20 倍近くもの反強磁性相互作用の値を示したため、ボロンラジカル分子では 2 分子接触による電荷分離あるいは、二分子間での相互作用が起きている可能性が示唆された。

(Bleany-Bowers 式)

$$\chi_A = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} + N\alpha$$

(三核錯体の磁性の式, H. Ōkawa, M. Mikuriya, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2142-2146.)

$$\chi_A = \frac{Ng^2\beta^2}{12kT} \frac{5 + \exp(-3J/kT)}{1 + \exp(-3J/kT)} + N\alpha$$

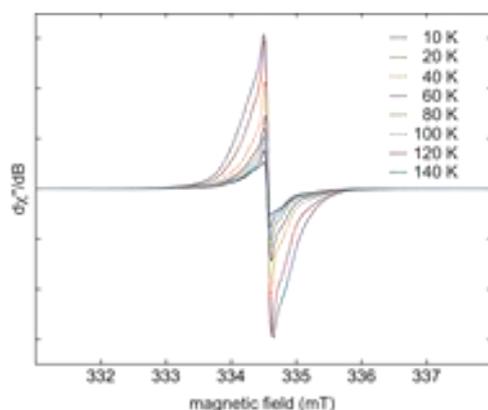


図 5 トリラジカルの温度依存の ESR スペクトル

化合物の電子構造について確かめるため、それぞれの化合物で低スピン状態と高スピン状態を仮定して UB3LYP/6-31G*を用いた構造最適化を行った。最適化構造のエネルギー計算では、いずれもスピン量子数が小さいほうが安定で、ジラジカルやトリラジカルにおける反強磁性相互作用が理論上も確かめられた。トリフェニルアミン架橋のジラジカルやトリラジカルについては反強磁性相互作用の大きさも計算による結果と同程度であった。アミン窒素上の電子密度が減るほど相互作用が弱くなることも確かめられた。一方、ボロン架橋のジラジカルやトリラジカルのスピン間の分子内相互作用は理論計算上はゼロであり、分子間の相互作用あるいは電荷移動に関する仮説が補強された。最低空軌道はいずれも主にラジカル上に存在した。トリフェニルアミンラジカルでは最高被占軌道がアミン上を中心に、ボロンラジカルでは PyBTM"基上を中心に分布していたため、電気化学測定の解釈が裏付けられた。

シクロヘキサン中で吸収スペクトルを測定したところ、いずれのラジカルも 375 nm 付近に強い吸収を示した (図 6)。加えて、トリフェニルアミンラジカルは 400-600nm に中程度の吸収と 600-800 nm に弱い吸収を示した。最長吸収波長は置換基の電子供与性が増すほど長波長側にシフトした。吸収の強さは PyBTM"基の数が増えるほど大きくなる傾向があった。一方、ボロンラジカルではトリフェニルアミンラジカルほど長波長に吸収は見られず 500-650 nm の弱い吸収が最も長波長側の吸収であり、450 nm 付近に強い吸収を示した。トリラジカルの吸収はジラジカルの吸収を 1.5 倍したものとほとんど同形であった。

これらの吸収を TD-DFT 計算の結果と比較して解釈した。ジラジカル及びトリラジカルについては低スピン、高スピン両方の TD-DFT 計算を行ったが、低スピンの計算でほぼ対称な軌道間での遷移を排除するためには Gaussian の guess=(mix, always)オプションを使用する必要があった。多くの計算結果において最長波長の吸収はβ-HOMO からβ-LUMO への遷移を主成分とすると解釈

された。一部の低スピンジラジカル・トリラジカルにおいては α -HOMO から α -LUMO への遷移が最長波長吸収の主成分であった。トリフェニルアミンラジカルでは、最長波長の吸収はいずれケースでもアミンから PyBTM''への電荷移動吸収であると解釈できた。

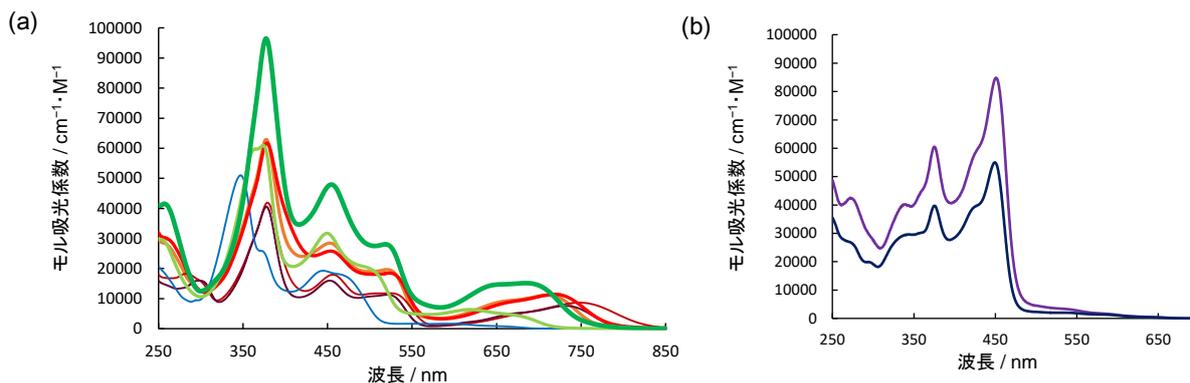


図 6 (a) トリフェニルアミンラジカルの吸収スペクトル、(b) ボロンラジカルの吸収スペクトル

ジクロロメタン中では、トリフェニルアミンラジカルの長波長の吸収はブロードになる様子が見られ、溶媒の極性が増すことで電荷移動の励起状態の緩和が起きやすくなったためにブロード化したと考えられた。一部のラジカルについてはシクロヘキサン中で二光子吸収測定も行い、中程度の二光子吸収を示すこと、PyBTM''基の数が増えるほど吸収係数が増えることがわかった。

トリフェニルアミンラジカル及びボロンラジカルはいずれもシクロヘキサン中で蛍光を示した(図 7)。トリフェニルアミンラジカルの蛍光はジクロロメタン中では観測されず、これは電荷移動型の励起状態が極性溶媒中で緩和されやすいためであると考えられた。一方、ボロンラジカルはジクロロメタン中에서도弱い蛍光が見られた。蛍光波長はトリフェニルアミンに電子供与性の置換基が増えるほど長波長側にシフトした。ボロンラジカルとトリラジカルの蛍光波長はほぼ同じで最も短波長側であった。

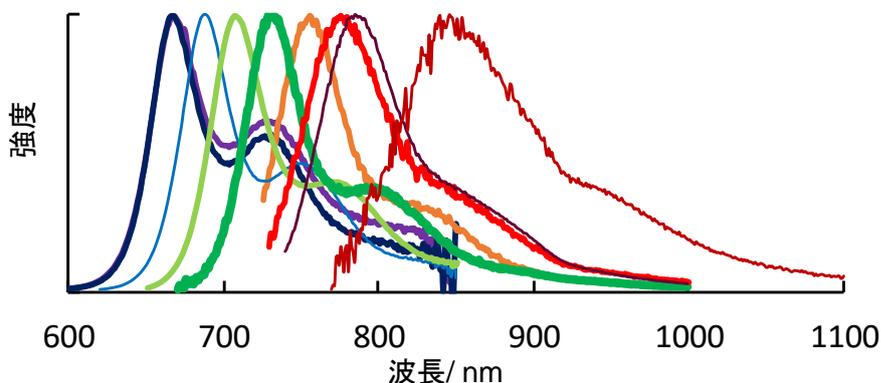


図 7 ボロンラジカル及びトリフェニルアミンラジカルの発光スペクトル

全てのトリフェニルアミンラジカルはボロンラジカルよりも蛍光量子収率が 5 倍以上高く、蛍光量子収率と蛍光寿命から輻射速度と無輻射失活速度の分析をしたところ、輻射速度が増大しかつ無輻射失活速度が抑制されていることがわかった。最も蛍光寿命が長く蛍光量子収率が最も高かった化合物はトリフェニルアミンにメチル基が 2 つ付いたモノラジカルであり、その次に蛍光寿命が長く蛍光量子収率が高かった化合物はトリフェニルアミンにメチル基が 1 つ付いたジラジカルであった。基本的にはトリフェニルアミンに電子供与基が付いて電荷分離が起きやすくなるほど蛍光が強くなるが、メトキシ基が 2 つ付いた化合物では長波長化のためにエネルギー的に失活が起きやすくなり量子収率が下がってしまったと考察された。

トリフェニルアミンにメトキシ基が 1 つ付いたジラジカルは PMMA や *p*-ターフェニルのスピノコート膜中でも発光を示した。トリフェニルアミンにメトキシ基が 1 つ付いたジラジカルを PDY-132 にドープして OLED を作成したところ、PDY-132 の発光が失活し、ジラジカル由来の発光が見られた。この実験により安定有機ジラジカルの OLED への応用が可能であることを初めて示すことができた。

一連の実験により、合成したドナー性分子と 1 ~ 3 個のアクセプター性ラジカル分子が結合した、モノー、ジラジカル、トリラジカルが分子内電荷移動発光を示すことが示され、電荷移動と発光の挙動について解明がなされた。蛍光性ジラジカルやトリラジカルの DFT 計算について初めて詳細な検討が加えられ、吸収係数等の面でラジカルを増やすことのメリットも明らかになった。

学会参加状況としては2018年2月27日～3月2日の当該研究分野に関連した国際シンポジウム GRK 2112 Symposium 2018 Molecular biradicals: structure properties and reactivity (Würzburg) に参加した。2018年10月4日には7th SolTech Conference in Würzburg 2018 で“Synthesis and properties of fluorescent donor-acceptor mono-, di-, tri-radicals”のタイトルで、トリフェニルアミンラジカルに関する研究の成果の一部についてポスター発表を行った。トリフェニルアミンラジカル及びボロンラジカルの最終的な研究結果については現在、論文投稿を準備中であり、今後学会発表も行う予定である。