

新しい発光材料としての安定ラジカル

服 部 陽 平
Yohei HATTORI

理工学部物質化学科 助教

Assistant Professor, Department of Materials Chemistry



1. はじめに

2019年4月に物質化学科に助教として着任しました服部陽平です。専門は発光物質を中心とする光機能物質の開発で、有機化合物から金属錯体までを取り扱っています。本稿では、昨年まで著者が研究テーマに用いていたモチーフであり、近年注目を集める発光材料である発光性の有機安定ラジカル及びラジカル錯体について紹介したいと思います。

2. 安定炭素ラジカル

1つの分子軌道には2つの電子がペアを作っているため、通常分子は偶数個の電子を持つ形が安定になります。奇数個の電子を持つ分子はラジカルと呼ばれ、不対電子が他の化学種にとられる反応、あるいは不対電子が他の化学種から電子を奪ってペアを作る反応が起きやすくなります。炭素原子の場合は原子核が電子を引きつける力（電気陰性度）がそれほど強いわけではないため、炭素上に不対電子を持つ炭素ラジカルは通常他の有機物と容易に反応する活性の高い物質となります。また、炭素ラジカル同士が高い密度で存在すれば、2つの炭素ラジカルの不対電子同士が新たなペア（結合）を作り、二量化を起こしてしまうのが普通です。

このような一般的な性質にも関わらず、偶数個の電子を持つ分子（閉殻分子）と同程度の安定性で、周囲と反応せずに存在する炭素ラジカルが存在しています。このような安定炭素ラジカルが存在できる理由は主に次の2つの理由です。

(i) 不対電子が π -共役系により非局在化している。このような分子では不対電子の存在が量子力学的に多数の炭素原子上に分散して広がっています。このとき、不対電子は1つの炭素原子に局在化した状態よりも安定化され、電子を奪ったり奪われたりといったことは起きにくくなり反応性は低下します。

(ii) 不対電子を持つ原子が立体的に嵩高い構造に覆われている。このような分子では他の分子が不対電子に近づいて反応して新たな結合を作ることが立体障害によって困難となるため二量化のような反応が起きなくなります。

例えばトリス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカル(TTM, 図1左)では中心炭素に描かれた不対電子が3つのフェニル環と共役して非局在化している上、不対電子の密度が最も大きい中心炭素は周囲の3つのフェニル基と6つの塩素原子によって立体的に守られています。このためTTM分子は奇数個の電子を持つにも関わらず非反応性となり

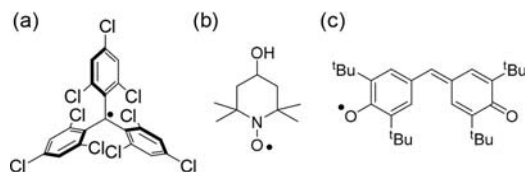


図1 (a) TTM (b) TEMPOL (c) ガルビノキシルの構造

安定炭素ラジカルであることが知られています¹⁾。

酸素ラジカルではありますが、大部分が炭素でできた分子としては、4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPOL, 図1中央) やガルビノキシル (図1右) があります。これらのラジカルは非局在化、立体効果に加えて、炭素原子よりも電気陰性度の高い酸素原子や窒素原子の効果によって不対電子を安定化した有機ラジカルです。試薬として市販もされており、TEMPOL は酸化触媒やスピンの基準物質、ガルビノキシルはラジカル捕捉剤として使われています。

3. 安定ラジカルの発光と発光の安定性

安定有機ラジカルは、不対電子のスピンが分子に磁性を持たせることから分子磁性材料のビルディングブロックとして注目されてきました²⁾。光学的性質に関してはラジカルは消光剤として働き、他の分子の発光を阻害すると考えられてきました。他の発光部位にラジカルをつなげた分子で、ラジカルが化学変化起こすと発光部位が光り出すようになるため、化学物質センサーとしての応用が考案されています³⁾。発光性の対極にあるものとしても捉えられてきたラジカルですが、広がった π -共役系を持つ炭素ラジカル分子 (安定ラジカルあるいは低温で観察される不安定なラジカル分子) は、アントラセンやクマリンのような広がった π -共役系を持つ閉殻有機分子と同様に、蛍光性を示すことが知られています。

ラジカルには磁性や酸化還元あるいは、不対電子のスピンに伴う性質といった特色があり、発光性ラジカルでは、発光性の閉殻分子とは違った用途での

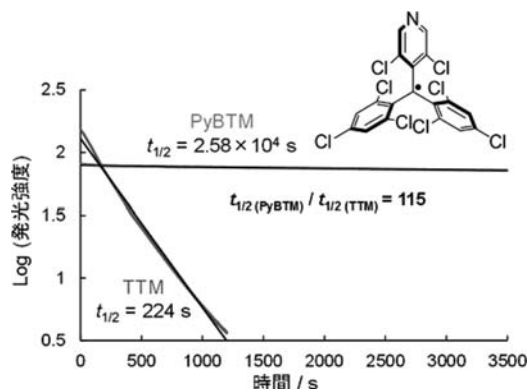


図2 PyBTM の構造と TTM との励起状態安定性の比較 (370 nm 紫外線照射下, アセトン中)

応用ができることが期待されます。それにも関わらず、近年までラジカルの発光材料としての応用があまり現実的に考えられて来なかった一つの要因として、励起状態安定性の問題がありました。安定かつ発光性のラジカルの代表例として TTM 及びその誘導体が主に用いられていたのですが、分子が光を吸収すると高確率で分解して、すぐに非発光性の物質に変わってしまう現象が観測されていました⁴⁾。TTM は暗所であれば、室温かつ空気に晒した環境でも全く安定なのですが、発光させるために紫外線を当てると分子が励起状態になり、基底状態ではあったはずの安定性が失われてしまいます。分子を一度励起状態にすることは発光には必須なので、発光材料として使うことを考える場合この性質は致命的です。

この問題を解決するために作られた分子が (3,5-ジクロロ-4-ピリジル) ビス (2,4,6-トリクロロフェニル) メチルラジカル (PyBTM, 図2) です。TTM のフェニル基の代わりにピリジル基を導入したこの分子は、紫外線を当てたときにも長時間光り続けます⁵⁾。より詳しい定量によると紫外線を当て続けたときの発光の半減期の比較で PyBTM は TTM の 115 倍も安定です。この安定度は共役の長い閉殻の有機化合物の値とほぼ変わらない値であり、ラジカルの発光材料への応用の現実感が増すきっかけの1つとなりました。このブレイクスルー以来、発光性

ラジカルの励起状態安定性の改善についての注目は続いており、実用化を見据えた開発がされています。

4. 光安定ラジカルの発光効率

励起状態になった分子のうち光を発するものの割合を発光量子収率と言います。TTM や PyBTM の溶液中での発光量子収率はクロロホルム中で最大3%とあまり効率のよくない値となっています。TTM の発光効率を高めた誘導体として、共役アミン部位と TTM を結合させた有機分子が報告されています^{6,7)}。これらの分子では、カルバゾールやトリフェニルアミンといった共役アミン部位が電子供与体(ドナー)、TTM が電子受容体(アクセプター)となることで、共役アミン部位側から TTM 側に電子が移動した励起状態(分子内電荷移動励起状態)からの発光が起こります。励起状態で電子を失う軌道と電子を得る軌道が分離することで失活が抑えられ無極性溶媒中で発光効率が上昇したと考えられます。これらの分子では溶媒の極性が高くなると逆に失活しやすくなってしまいうことも知られています。

前項で述べたように TTM 誘導体は光照射下の分解の問題を抱えています。著者は博士課程時代、PyBTM 誘導体の開発を研究テーマとして研究を行っていました。PyBTM を発光部位として用いて修飾を加えることで、発光の安定性を維持したまま溶液中での発光効率が改善されることが期待できます。

PyBTM の光安定性以外の特徴として、ピリジン環を導入したために、ピリジンの窒素上の孤立電子対がプロトンや金属等の正電荷を持つ原子に弱い配位性を示すという点があります。ただし PyBTM の配位力(塩基性)は塩素原子の電子求引性のためにかなり弱まっており、プロトンや前周期金属イオン(銅や亜鉛)の錯体は溶液中で解離が見られました。強い配位子場を持ちなおかつ発光性の錯体を作る金属としてプラス一価の電荷を持つ金を用いて錯体を合成したところ、錯体 $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)(\text{PyBTM})]\text{BF}_4$ は PyBTM よりも高い光安定性と高い発光効率(ジク

ロロメタン中8%)を示すことがわかりました⁸⁾。

一方、PyBTM から少しだけ構造を変えた有機物についても研究していたところ PyBTM の2つの塩素原子をフッ素原子に替えた分子 F_2PyBTM が PyBTM の倍の蛍光を示すことを発見しました⁹⁾。

金錯体の発光効率の増加について、量子化学計算を用いて考察したところ、金錯体の発光効率増加の要因と F_2PyBTM の発光効率増加の要因は競合しないことがわかりましたので、それらを組み合わせた錯体 $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)(\text{F}_2\text{PyBTM})]\text{BF}_4$ を合成したところ F_2PyBTM の効果と金錯体化の効果の掛け合わせで、20%の蛍光量子収率を示しました(図3)¹⁰⁾。さらに金錯体のラジカルでない配位子を工夫し、電子求引性の高いカルベン配位子を用いることで最大36%とさらに高い量子収率を達成することができました¹¹⁾。

以上の研究では溶液中での発光について効率を高める方法を発展させてきました。しかし、固体では溶液の蛍光量子収率改善とは別のアプローチから高い発光効率を得られています。

まず、粉末や結晶といった状態の TTM や PyBTM は発光を全く示しません。これは、隣接する基底状態のラジカル分子との相互作用が励起状態の分子を消光してしまうためであると考えられます。このような分子でも固体中で発光分子が希薄な状態になるよう他の分子で薄めてやることで固体からの発光を観測することができます。PyBTM の発光を77Kのエタノール-メタノールやEPAといった低温剛体溶媒中で観測したところ、それぞれ71%、81%の非常に高い蛍光量子収率が測定されました⁵⁾。これは PyBTM ラジカルの発光効率に本来高いポテンシャルがあることを示していますが、低温で分子の振動が止まることによって失活が抑えられることは当たり前の現象と捉えることもできます。

しかしラジカルの周りを固体分子ががっちり固めていれば、低温でなくても分子の振動を抑える効果が期待できます。実際、ポリメタクリル酸メチル

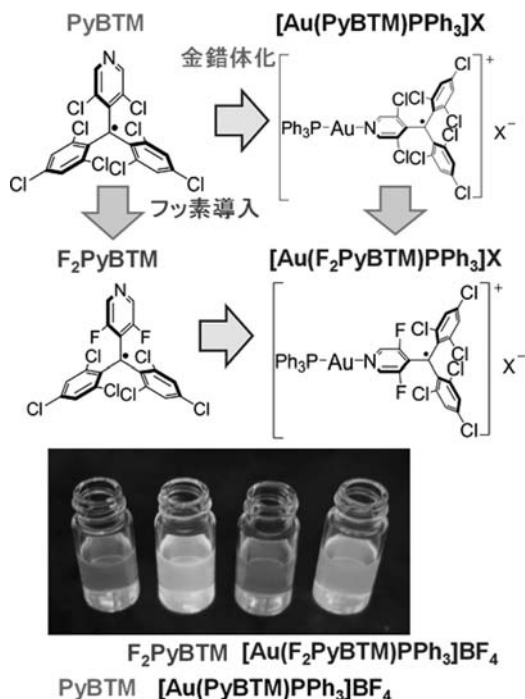


図3 溶液中の発光量子収率の向上

(PMMA) というアクリル樹脂中に PyBTM を均一に分散させたところ 26% というまずまずの発光効率が得られました。これまでで最も高い量子収率は PyBTM の前駆体であり PyBTM と似た形をした無色の閉殻物質 αH -PyBTM の結晶中に少量 (0.05 重量%) の PyBTM をドーピングした結晶から得られています。89% という高い発光量子収率は、結晶の格子によって振動による失話が抑えられた励起状態の PyBTM のほとんどが、発光を伴いながら元の基底状態に戻るということを意味しています¹²⁾。

5. 安定ラジカルの発光の原理

安定ラジカルの発光効率について議論するためには、ラジカルの励起状態について詳細に考える必要があります。スピン多重度というものについて考えてみましょう。正確な表現ではないですが、対になっておらず“スピンが同じ向き”の電子が n 個あるときスピン多重度は $n+1$ になります。閉殻分子の基底状態は一重項状態 ($n=0$) ですが、励起状態

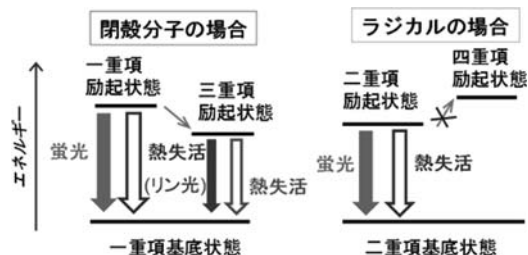


図4 閉殻分子の発光とラジカルの発光の違い

は一重項状態 ($n=0$) または三重項状態 ($n=2$) です。光で分子を励起した直後はスピン保存則により一重項励起状態なのですが、三重項最低励起状態のほうがエネルギーが低いため、項間交差により三重項状態が生成することがあります。一方ラジカルの基底状態は二重項状態 ($n=1$) なので、励起状態は二重項状態 ($n=1$) と四重項状態 ($n=3$) が考えられます。しかし、PyBTM のような不対電子の軌道に電子が励起される二重項最低励起状態を持つラジカルの場合、四重項励起状態は二重項最低励起状態よりも明白にエネルギーが高い状態になってしまうため、四重項励起状態は事実上生成しません。このため発光現象を考察するのに必要な励起状態は二重項最低励起状態のみとなります (図4)。

このとき発光の効率は、二重項最低励起状態から二重項基底状態に戻る際に、蛍光を発しながら戻る速度と熱を発しながら失活する速度の競合で決まります。具体的に発光量子収率を ϕ 、蛍光速度を k_f 、無輻射失活速度を k_{nr} とおくと $\phi = k_f / (k_f + k_{nr})$ の式が成り立ちます。発光効率を良くするためには k_f を大きくあるいは k_{nr} を小さくすればよいということがわかります。

実際一価の金錯体 $[\text{Au}^I(\text{PPh}_3)(\text{PyBTM})]^+$ においては、測定データから k_f が大きくかつ k_{nr} が小さくなっていることが判明しました。量子光化学の考え方をういれば k_f は遷移の振動子強度、 k_{nr} は状態間での振電相互作用が大部分を占めると考えられますので、 k_f が大きくかつ k_{nr} が小さくなった理由は軌道の形状から定性的あるいは半定量的に考察することができます。金錯体の場合は、金原子がプラスの

電荷を持つことが原因となり、軌道の対称性が崩れたことで遷移が起きやすく、なおかつ軌道の重なりが小さくなったことで振電相互作用が起きにくくなったと説明されました。

F₂PyBTM の場合は k_{nr} が小さくなったことが蛍光効率が増した原因だったのですが、その理由は軌道の重なり理論よりもバンドギャップ則で説明できます。即ち励起状態と基底状態のエネルギー差（バンドギャップ）が大きいくほど失活が遅くなるということです。その他の錯体においてはこれらの効果の掛け合わせや、増強によって k_r が大きくあるいは k_{nr} が小さくなって発光量子収率が向上しています。

一般に化学構造の変化によって蛍光効率が上昇する理由を詳細に考察することは容易ではないのですが、発光ラジカルの場合、二重項最低励起状態と二重項基底状態のみが関わる単純な機構が、組み合わせによる発光効率向上とその考察を可能にしています。

6. 応用

発光性の安定ラジカルの最も注目される応用先として挙げられるのは有機 EL ディスプレイ等に使われる OLED の発光材料です。OLED の発光材料にはただ単に量子収率の高い発光物質を使えば高い効率の素子ができるというのではなく、理論上の制約があります。普通の閉殻の蛍光分子を使うと、一重項励起状態と三重項励起状態が多重度に比例する 1:3 の割合で生成してしまうため、励起の 75% が無駄になってしまいます（通常の閉殻の蛍光分子は一重項励起状態からのみしか発光せず、三重項励起状態は熱失活してしまうため）。25% の限界を超えるための第一の解決法は、三重項励起状態から発光するリン光性の物質を用いることで、多くのリン光性イリジウム錯体があるために開発されました。そのほかの解決法としては、三重項励起状態を一重項状態に熱変換できる遅延蛍光を用いる方法もあります。

閉殻でない分子（開殻分子）を OLED に用いよ

うというアイデアは筆者の知る限りでは、大阪府立大学の池田浩、水野一彦らによって 2007 年に最初に発表されました¹³⁾。この研究はビラジカルという電子の数が偶数個でありながら、ラジカルが 2 つ合わさったような振る舞いをする分子を用いた研究であり、三重項基底状態を持つことが高効率性を発揮する鍵になっています。

電子を奇数個持つラジカルを用いて最初に OLED を作成したのは吉林大学の Feng Li らのグループで¹⁴⁾、2018 年にはケンブリッジ大学の Richard H. Friend らと共に Nature 誌で高効率の OLED を発表しています¹⁵⁾。

ラジカルの特性は、OLED 以外の用途でも発揮できると考えられます。特にラジカルの不対電子が持つ磁性に注目するのは最も基礎的な着眼点であり、物理化学的にも意義のある研究と言えるでしょう。PyBTM の発見者でもある分子科学研究所の草本哲郎らは、PyBTM を α H-PyBTM 中へ高濃度ドーピングした結晶を用いて、二量体エキシマーからの発光が外部磁場に依存することの観測に成功しています¹²⁾。

最後に著者の研究を一つ紹介させていただきます。重原子を含む溶媒中で、閉殻の蛍光物質は三重項最低励起状態への項間交差を経由して失活してしまいます。しかし、安定発光ラジカルは二重項最低励起状態のみが発光に関わるため、ラジカルを用いて金属イオンセンサーを作成すると、従来は使えなかったヨウ化メチルのような重原子溶媒中でも機能するものができることがわかりました¹⁶⁾。ニッチな応用手段ですがラジカルのユニークな性質がよく表れた例となっています。

7. おわりに

今注目の新たな蛍光分子群である発光性の安定ラジカルについて、筆者の博士課程時代の研究を中心に解説を行いました。発光性ラジカルが今後どのような方向で発展していくのかは未知の部分もありますが、一般的な発光物質とは異なる奇数個の電子を

持った化合物の発光がどのようなユニークさを発揮していくのかはとても楽しみです。筆者からは今の所斬新なアイデアが出てこないため、今年度からはラジカルとは別の発光物質を用いた研究に移ろうと思いますが、また何か思いつくことがあり次第、発光性のラジカルを扱ってみたいと考えています。

有機化学を学んだ人にとってはラジカルというと直感的に安定性への不安が出てしまうものですが、光安定性を確保した PyBTM は見た目や使用感はいかの有機蛍光色素とほとんど変わらない色素粉末です。NMR がとれない（代わりに EPR が測定できる）といった僅かな欠点を除けば、合成も意外と簡単ですので、変わったスピン多重度や磁性をもった蛍光分子を扱いたい方は、是非使用を考えてみてください。

参考文献

- 1) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Casteñer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella and J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 5608-5616.
- 2) I. Retera and J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* 2012, **41**, 303-349.
- 3) K. Ishii, K. Kubo, T. Sakurada, K. Komori and Y. Sakai, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4932-4934.
- 4) M. A. Fox, E. Gaillard and C.-C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 7088-7094.
- 5) Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 11845-11848.
- 6) V. Gamero, D. Velasco, S. Latorre, F. López-Calahorra, E. Brillas and L. Juliá, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 2305-2309.
- 7) A. Heckmann, S. Dümmler, J. Pauli, M. Margraf, J. Köhler, D. Stich, C. Lambert, I. Fischer and U. Resch-Genger, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 20958-20966.
- 8) Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 3731-3734.
- 9) Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 64802-64805.
- 10) Y. Hattori, T. Kusamoto, T. Sato and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, 2016 **52**, 13393-13396.
- 11) 「安定ラジカルが配位した金錯体の二重項蛍光の高効率化」服部陽平, 草本哲郎, 西原寛, 2016 年光化学討論会, 2B04, 2016 年 9 月 7 日 (東京, 東京大学 駒場キャンパス), “Enhanced fluorescence of gold (I) complexes with coordinated photostable radicals” Y. Hattori, T. Kusamoto, H. Nishihara, 錯体化学会第 66 回討論会, 1B-07, 2016 年 9 月 10 日 (福岡, 福岡大学 七隈キャンパス)
- 12) S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 12711-12715.
- 13) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita and K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9032-9036.
- 14) Q. Peng, A. Obolda, M. Zhang and F. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 7091-7095.
- 15) X. Ai, E. W. Evans, S. Dong, A. J. Gillett, H. Guo, Y. Chen., T. J. H. Hele, R. H. Friend and F. Li, *Nature*, 2018, **563**, 536-540.
- 16) Y. Hattori, S. Kimura, T. Kusamoto, H. Maeda and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 615-618.