

青及び緑色発光する安定ラジカル分子の開発

Development of Blue- and Green-Emitting Stable Organic Radicals

M21助自3

代表研究者 吾 郷 友 宏 兵庫県立大学 大学院理学研究科 物質科学専攻 教授
Tomohiro Agou Professor, Department of Material Science, Graduate School of Science,
University of Hyogo

In this study, the authors investigated the synthesis of aminoxyl radicals (ANRs) bearing intramolecular O→B coordination bonds with the expectation of the developments of luminescent open-shell organic compounds showing blue to green photoluminescence. Such luminescent organic radicals are potentially applicable to highly efficient organic light-emitting devices. Introduction of boryl groups into the *ortho*-positions of hydroxylamine derivatives, precursors for the target ANR complexes bearing O→B coordination bonds, was investigated, but the target compounds could not be obtained, probably because of the ready oxidative degradation under air while the workup procedures. Isolation of the target ANR complexes are under investigation by utilizing inert atmospheric experiment techniques including glove boxes. Treatment of 2-pyridyl hydroxylamine derivatives with (C₆F₅)₂BOEt yielded the corresponding boron complexes of the aminoxide ligands, which were oxidized to afford the ANR complexes with intramolecular O→B and N→B coordination bonds. These complexes were characterized with ESR, elemental analysis, and X-ray crystallography. Reversible two-step redox processes were observed for these ANR complexes. UV-vis-NIR spectra of the ANR complexes exhibited intense absorptions around 1100 nm, suggesting the potential of these ANR complexes for functional near-infrared dyes. Based on these findings, the authors are currently investigating the developments of the ANR derivatives exhibiting intriguing near-infrared optical properties including photo-thermal conversions and electrochromism.

研究目的

現行の有機エレクトロルミネッセンス (EL) と全く異なる駆動原理を持つ発光体として、ラジカル発光体が注目されている。基底二重項状態 (D₀) のラジカル発光体は電界励起で二重項励起状態 (D₁) のみが形成されるため、原理的には100%の内部量子効率が達成できる。しかし肝心の発光性ラジカルの例がほとんど無い上に、発光波長が赤～近赤外に限定されているのが現状である。特にディスプレイや照明に

必要な青または緑色に発光するラジカルが知られておらず、有機ラジカルELの実用化に向けて大きな課題となっている。本研究では、安定性や酸化還元耐性に優れる一方で吸収・発光特性に乏しいため光機能性材料としては殆ど利用されていないラジカルであるアミノキシルラジカル (R₂NO) に着目した。アミノキシルラジカルに対し、分子内配位結合の形成によって青色および緑色に発光するアミノキシルラジカルを創製する。具体的には、アミノキシルラジカルにホウ素置換基を導入し、ラジカルの酸

素原子とホウ素置換基のO→B配位結合を形成することで、分子構造を剛直化するとともに分子内電荷移動遷移の効果を取り込むことで、D₁状態からの青色または緑色発光を発現させる。

概 要

開殻性化学種は不対電子に起因した特異な構造や物性、反応性を示すため、古くからラジカルやジラジカルなどの開殻性化学種に関する研究が行われてきた。機能性分子への展開も活発であり、従来は物理有機化学分野の研究対象であった安定開殻化学種が、材料化学や応用物理等の他分野からも注目されるようになっていく。中でも発光性の開殻性化学種(ラジカル発光体)は有機ELの性能向上につながると期待されている。基底状態が二重項(D₀)のラジカル発光体を電界励起した際は二重項の励起状態(D₁)のみが形成されるため、内部量子効率100%となると考えられる。しかし肝心のラジカル発光体が限られている上に、ディスプレイや照明の開発に必須である青や緑のラジカル発光体は極めて例が少ない。本研究では、光吸収が弱く光機能性材料としては利用例が少ないアミノキシラジカル(R₂NO・、以下AORと略す)に着目した。AORのラジカル近傍にホウ素置換基を導入し、ラジカル酸素原子とホウ素置換基間でO→B配位結合を形成させることで、ラジカル部位と共役系が平面固定されることで遷移確率が増大し、D₁状態からの青または緑発光を発現させることを目的とした。

密度汎関数法(DFT)計算から、N-アリール置換AORのラジカルオルト位に(C₆F₅)₂B基などのボリル基を導入しラジカル酸素原子とO→B配位結合を形成することで、ラジカル部位と共役系が平面固定され、最低エネルギー遷移の遷移確率が増強することが示唆された。

これに基づいて、オルト位にボリル基を有するN-アリール置換AORの合成を検討した。N原子上に2-ブロモフェニル基を有するヒドロキシラミンのOH部位を保護した後、Br基のリチオ化またはマグネシオ化を経由してボリル基の導入を試みた。しかし、保護基の種類や金属交換条件を種々検討したが、目的のボリル基を持つヒドロキシラミンは得られなかった。そこでヒドロキシラミンを無保護のままBr基をリチオ化し、生じたジリチオ体に対しボリル基を導入する方法を試みた。ヒドロキシラミンのジリチオ体に対しホウ素反応剤として(C₆F₅)₂BOEtを作用させたところ、目的のホウ素錯体と考えられる化合物を得た。この生成物は空气中で不安定であり、処理中にNMRサイレントな物質へと変化したため単離同定に至っていない。目的のホウ素錯体が電子豊富なため、空気中の酸素で速やかにラジカル錯体へと酸化されたものと考えている。現在、生成物の不活性雰囲気下での単離同定を検討している。研究期間内では目的のO→B配位結合をもつAORを得るには至らなかったが、グローブボックスなどを用いた不活性雰囲気下での厳密な実験を行うことで、目的のAOR錯体が得られると考えている。また別ルートとして、先にボリル基をベンゼン環上に導入した後、一級アミンとの遷移金属触媒カップリングと酸化反応によってAORを構築する経路も検討している。

次に、AORへのO→B配位結合の導入効果を明らかにする目的で、2-ピリジル基を持つAORのホウ素錯体の合成と性質の調査を行った。2-ピリジル基を持つヒドロキシラミンと(C₆F₅)₂BOEtの反応から、4配位ホウ素原子をもつ中性錯体を得た。このものに対し電子供与基として種々の二級アミン部位を導入し一電子酸化することで、目的のカチオン性AOR-ホウ素錯体を空気・水に対し安定な化合物として得

た。この錯体のESRでは、AORで一般的に見られるN原子核による大きなカップリングが見られず、不対電子の共役系への非局在化が示唆された。電気化学測定では2段階の可逆な1電子酸化還元が見られ、電気化学的な安定性が示された。さらに、本錯体は吸収極大が約1100 nm、最長吸収端が1300 nm付近に及ぶ強い近赤外吸収を示した。これは開殻性化学種の狭いSOMO-LUMOエネルギーギャップに加え、ホウ素錯体化によるラジカル部位と共役系の平面固定、および分子内電荷移動による吸収強度増大に起因したものと考えられる。このように多段階酸化還元と近赤外吸収特性を示す色素は例が少なく、論文として発表した。

以上、本研究ではAORへのO→B配位結合の導入による青・緑発光ラジカルの合成を検討した。目的とした発光性AOR錯体の合成には至らなかったが、ピリジン部位をもつAORへのO→B配位結合の導入により、近赤外吸収と多段階酸化還元を示すAOR錯体が得られ、O→B配位結合の導入によってAORの光機能性の向上が可能であることが分かった。今後は、本来の目的である青・緑発光性のAOR錯体の合成を引き続き検討する。

本 文

緒言

開殻性化学種は不対電子に起因した特異な構造や物性、反応性を示すため、古くからラジカルやジラジカルなどの開殻性化学種に関する研究が行われてきた。機能性分子への展開も活発であり、有機伝導体、電池材料、二光子吸収体、一重項分裂材料、磁性材料、近赤外色素など、開殻系の特性を活かした機能性材料が報告されている。こうした特徴から、従来は物理有機化学分野の研究対象であった安定開殻化学種が、材料化学や応用物理等の他

分野からも注目されるようになっており、新しい構造と機能を持つ安定開殻性化学種の創出は広範な分野にインパクトを与えうる。様々な機能性開殻分子の中でも、発光性の開殻性化学種(ラジカル発光体)の開発は、有機EL素子の性能向上につながると期待され、研究が活発化している。

有機エレクトロルミネッセンス(EL)用の発光体として、蛍光材料とりん光材料に加え熱活性化遅延蛍光(TADF)材料が盛んに研究されている。これらの発光体を用いたEL素子では、電子と正孔の再結合で生じる25%の一重項励起子(S_1)と75%の三重項励起子(T_1)の発光効率で内部量子効率(IQE)が決まる。また、りん光材料では高価な重元素が必須であるのに加え青色発光体の寿命が短く、TADF材料は応答速度や寿命が十分でないといった問題もある。これらの発光体と異なり、発光性ラジカルを用いたラジカルELの発光は100%生成する二重項励起状態(D_1)からのダブルレット発光であるため、励起子のスピン多重度に起因したIQEの理論的限界が無い。しかし肝心の発光性ラジカルがほとんど無かったため、ラジカルELはごく最近まで報告例が無かった。最近、トリアリアルメチルラジカル型の発光性ラジカルを用いたEL素子で、蛍光・りん光型の赤色発光体を凌駕する性能が報告され、ラジカルELが世界的に注目されている(Li *et al.*, *Nature*, **2018**, 536)。しかし既報のラジカル発光体は赤発光がほとんどであり、紫～緑の短波長発光するラジカルはほとんど例がない。青や緑で発光するラジカルを開発できれば、ラジカル発光体によるフルカラー有機ELが可能となり、ELの省エネルギー化や応答の高速化等、有機ELの革新的な性能向上につながる。そのためには、既存のラジカル発光体とは全く異なる分子設計に基づいた、革新的な発光性ラジカルの創

製が必須と考えられる。

本研究

申請者は短波長発光するラジカルを開発するために、ラジカルのスピンの局在性に着目した。すなわち、上述のトリアリールメチルラジカルのようにスピンの共役系に非局在化したラジカルでは D_1 準位が低いために吸収・発光が長波長化するのに対し、スピンの局在性が高いラジカルでは D_1 準位が不安定化し、短波長発光が可能と考えた。そのようなラジカルの候補として、アミノキシルラジカル(以下、AORと略す)に着目した。市販のAORである2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(TEMPO)に代表されるように、AORはスピンのN,O原子に局在しながらも熱的・化学的安定性に優れており、スピンプローブ、有機触媒、有機二次電池、磁性体など様々な分野で活用されている(総説: *Nitroxides*, RSC, 2021)。一方、色素や発光体などの光機能性分子へのAORの利用は進んでおらず、その原因の一つには、AORの最低励起状態がSOMOから π^* (N-O)への $n-\pi^*$ 型の励起のため、遷移確率が小さく光吸収・発光が弱いことが挙げられる(図1a)。申請者は含ホウ素発光分子に関する研究を行っており、この経験からAORの機能化にホウ素の利用が有効と考えた。

すなわち、AORとホウ素との分子内O $\rightarrow$ B配

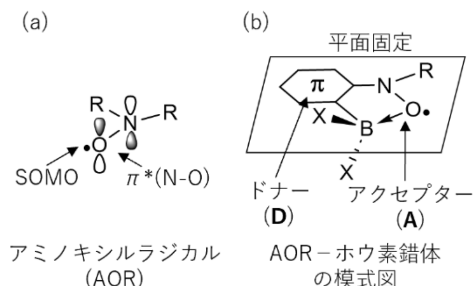


図1 アミノキシルラジカル (AOR) およびホウ素錯体

位結合を形成することで、①ラジカル部位と共役系の平面固定化、②ドナー-アクセプター(D-A)相互作用の増強、が可能と着想した(図1b)。ホウ素との分子内配位結合形成によって、共役系が平面固定化されると共に電子不足となり、共役系の拡張やD-A相互作用の増強により発光の増強をはじめとした様々な機能が発現する(例: Kawashima *et al.*, *Chem. Commun.*, 2007, 559)。本研究ではN原子上に芳香族置換基を有するAORのラジカル近傍にホウ素置換基を導入し、ラジカル酸素原子とホウ素置換基のO $\rightarrow$ B配位結合を形成したAOR-ホウ素錯体1を合成する(図2)。配位結合の形成によってラジカル部位と共役系が平面固定され、無輻射失活を抑制する。加えて、配位結合の形成にともなってラジカル部位が電子不足となり、電子受容性部位(アクセプター)として機能する。これに伴って分子内電荷移動遷移が可能となり、吸収・発光の増強につながると考えられる。これらの効果の組み合わせによって、 D_1 状態からの青色または緑色発光を発現させることを目的とした。また、本研究を進める中でピリジン部位をもつAORのホウ素錯体2の合成と性質についても検討を行った。

結果と考察

1. AOR錯体1の合成検討

AOR錯体1の合成検討結果を図3にまとめた。N原子上に2-プロモアリール基を有するヒドロ

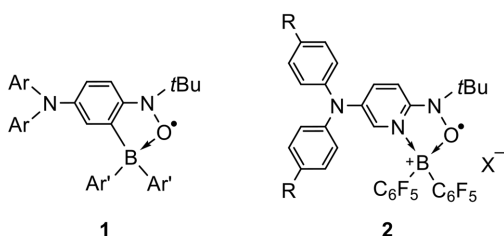


図2 本研究期間内に合成検討を行ったAOR錯体

キシルアミンのOH部位を保護した中間体**3**に対し、ブチリチウムまたはイソプロピルマグネシウムブロミドを作用させBr基をリチオ化またはマグネシオ化した後、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOEt}$ を反応させることでホウ素錯体**4**の合成を試みた。保護基の種類や金属交換の条件を種々検討したが、目的とする錯体**4**を得ることはできなかった。生成物は複雑な混合物となっており単離・同定することはできなかったが、保護基が関与してリチオ体やマグネシオ体が分解していることが示唆された。そこで、**3**の前駆体であるヒドロキシルアミン**5**を無保護のまま用いることとした。ヒドロキシルアミン**5**に対し2当量のブチリチウムを作用させることでOHの脱プロトン化とBrのリチオ化を行い、ジリチオ体を調製した。これに $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOEt}$ を作用させたところ、目的とするアニオン性ホウ素錯体**6**と考えられる化合物を得た。しかし、この生成物は結晶性が悪く、加えて空気中不安定で反応処

理中にすみやかに変色し ^1H および ^{19}F NMRでシグナルを示さない物質を与えた。ホウ素錯体**6**はアニオン性で電子豊富なため極めて酸化されやすく、空気中の酸素との接触で目的のラジカル錯体**1** ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$)を含む混合物へと酸化されたものと考えている。特に電子供与基としてdi-*tert*-butylcarbazolyl基を導入した場合には、空気酸化後の生成物は青色蛍光発光を示しており、目的である**1**の生成が強く示唆されたが、これらの反応では生成物の分離・同定には至っていない。アニオン性錯体**6**をグローブボックスなどを用いた厳密な不活性雰囲気下で単離・同定した上で、 Ag_2O や PbO_2 などを用いて酸化することで、目的のAOR錯体**1**が得られると考えている。現在、本研究に利用可能なグローブボックスを有する研究室との共同研究を調整中である。

また、前述の通り最終段階でのポリル基導入が困難であったため、別の合成経路として、

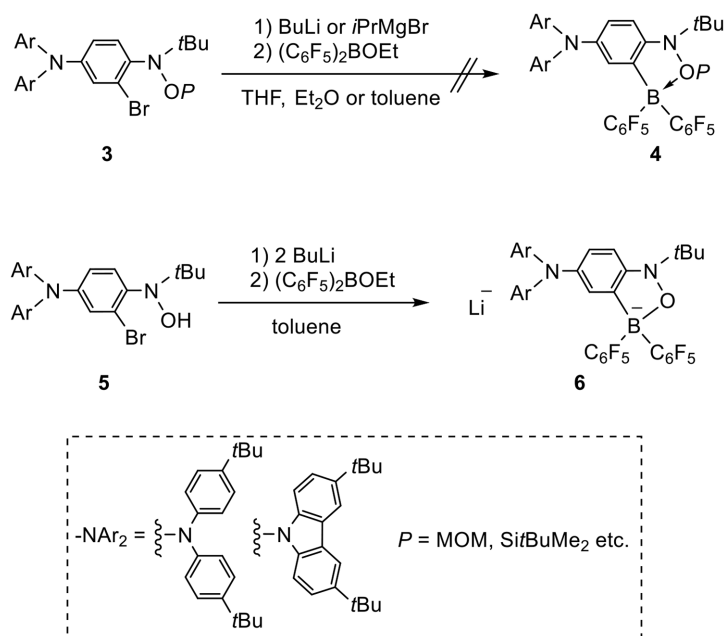


図3 AOR錯体の合成検討

先にボリル基を導入した中間体**7**に対し、一級アミンRNH₂との遷移金属触媒クロスカップリングを行うことでアミノ基を導入した**8**を合成し、最後に酸化によってAOR部位を構築し錯体**1**を得る経路についても検討を行っている(図4)。化合物**7**のようにかさ高いボリル基をオルト位に有するハロアレーンでのカップリング反応の例がほとんど無いため、このような立体混雑した環境でのアミノ化反応の触媒条件検討を進めている。

2. AOR錯体**2**の合成と性質

前述したように、本研究期間内ではボリル基と共役系がC-B共有結合でつながったAOR錯体**1**の合成には至らなかった。AORへのO→B配位結合の導入効果を明らかにする目的で、より合成が容易と考えられるAOR-ホウ素錯体の合成についても検討を行った。具体的には、ボリル基と共役系の連結にN→B配位結合を用いることとした。2-ピリジル基を持つヒドロキシルアミン**9**に対し、BR₃((C₆F₅)₂BOEt、BPh₃、BBR₃など)を作用させることでN→B配位結合とO-B共有結合を同時に構築し、AOR錯体の前駆体**10**を得る。これを一電子酸化すること

でカチオン性のAOR錯体**11**を合成するという経路である(図5)。

まず既報の2-ピリジル基をもつヒドロキシルアミン**12**に対し(C₆F₅)₂BOEtを作用させたところ、N→B配位結合とO-B結合をもつ中性錯体**13**が得られた。この一電子酸化によってカチオン性AOR錯体**14**の合成を検討したが、生成物が不安定で単離することができなかった(図6)。錯体**14**がカチオンで電子不足のため、空气中で加水分解などが進行したものと考えられたため、カチオン性錯体の安定化のために電子供与基を有する錯体**2**(図2)の合成を検討した。

電子供与基としてNAr₂基をピリジン環上に有する中性錯体**15**を[(4-BrC₆H₄)₃N]SbCl₆によって一電子酸化したところ、目的のカチオン性AOR錯体**2**を空気・水に対し安定な結晶として得た(図7)。

この錯体はESR、元素分析、単結晶X線構造解析によって同定した。一般にAORのESR

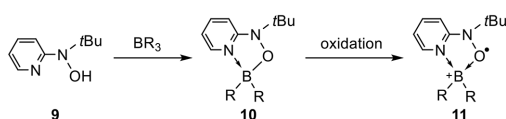


図5 2-ピリジル基を持つAOR錯体の合成法

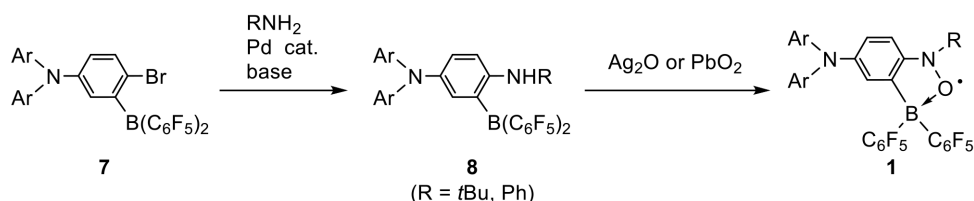


図4 別経路でのAOR錯体**1**の合成検討

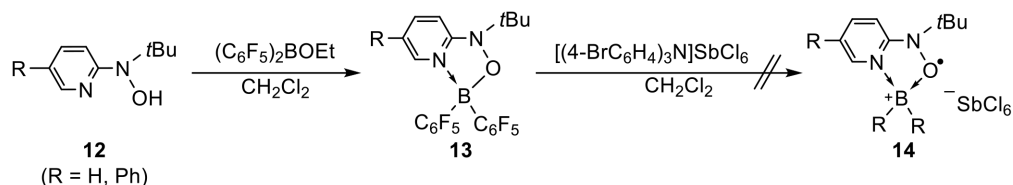


図6 AOR錯体**14**の合成検討

では、N原子核スピンとの超微細結合によって大きく分裂した三重線のパターンが見られる。しかし錯体**2**のESRではN原子核との明瞭なカップリングは見られず、ブロードなシグナルが観測され、その g 値は2.003程度とトリフェニルメチルラジカルなどの非局在化したラジカルと同程度であった。この結果は、錯体**2**の不対電子が共役系に非局在化していることを示唆しており、DFT計算でも支持された。錯体**2**のサイクリックボルタンメトリーでは、**15**への可逆な還元に加えジカチオン性のオキソアンモニウム錯体への可逆酸化が確認され、安定な二段階の酸化還元が可能であることが分かった。錯体**2**の最長吸収極大波長は約1100 nmに見られ、吸収端は1300 nm付近に及んでおり、近赤外光の中でもNIR-II領域に強い吸収をもつことが示された。このような近赤外吸収特性の原因についてDFT計算で検討したところ、吸収は共役系全体に非局在化したSOMOからLUMOへの遷移に対応しており、振動子強度も約0.3程度と比較的大きなものであった。すなわち、錯体**2**の最長吸収は、開殻性化学種特有の狭いSOMO-LUMOエネルギーギャップに加え、ホウ素錯体化によるラジカル部位と共役系の平面固定による共役拡張、および電子供与基からラジカル部位への分子内電荷移動による吸収強度の増大が組み合わさった結果と考えられる。錯体**2**が示した多段階酸化還元特性および近赤外吸収特性は機能性色素材料として有望なものであり、この結果を論文として

発表した。現在、錯体**2**を基に共役系を拡張することでNIR-III吸収特性をもつAOR錯体の合成を検討している。また、錯体**2**などの近赤外色素としての応用可能性を探る目的で、近赤外領域でのエレクトロクロミズム特性や光熱変換特性の調査を進めている。

結言

以上、本研究では青や緑色で発光するラジカル発光体の合成を目的として、AORへO→B配位結合を導入した錯体の合成を検討した。また、AORへのO→B配位結合導入の影響を明確にするために、ピリジル基を持つAORのホウ素錯体の合成と性質を検討した。本研究期間内では目的とした青または緑発光性のAOR錯体の単離同定には至らなかったものの、目的錯体の生成を示唆する検討結果を得ることができた。今後は厳密な不活性雰囲気下での実験によって、目的とする発光性AOR錯体の合成と性質解明を進めていく予定である。ピリジル基を持つAOR錯体については、近赤外吸収特性と多段階酸化還元特性を示す錯体を得ることができ、論文発表を行った。今後は、本来の目的である青・緑発光性ラジカル錯体の合成経路の確立を目指すとともに、ピリジル基を持つAOR錯体の近赤外色素としての応用展開を進めていく。

今後の研究の見通し

今後は、アミノキシルラジカル(AOR)錯体を基本構造とした光機能性開殻化合物の合成と性質解明を進めていく。具体的には以下のテーマについて検討を進める。(1) 本研究期間内に単離同定に至らなかった中性AOR錯体の構造決定と性質の解明を行う。そのために、グローブボックスなどの設備を用いた厳密な不活性雰囲気下での実験検討が必要であり、そ

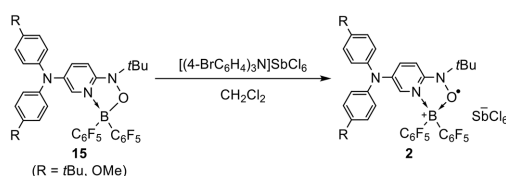


図7 AOR錯体**2**の合成

のような設備を有する研究室との共同実験の調整中である。(2) 本研究期間内に見出した近赤外吸収と多段階酸化還元特性を示したAOR錯体を基に、吸収の長波長化や近赤外吸収色素としての応用可能性を明らかにする。具体的には、AORの共役系の拡張によって吸収を長波長化するとともに、合成したAOR錯体の近赤外光に対する光熱変換特性やフォトクロミズム特性を調査する。(3) 本研究期間内に見出した前述のAOR錯体を連結したジラジカルを合成し、一重項分裂や近赤外吸収発光、磁性特性の調査など、ジラジカル構造に起因した機能性の開拓を目指す。

また、本研究期間内に達成できなかった発光性ラジカルの開発について、他のラジカル分子構造を用いた検討も進めている。申請者が

報告した発光性ホウ素化合物であるジベンゾ-1,4-アザボリン構造に対しAOR部位を組み込むことで、青・緑発光性のラジカル合成を検討している。

本助成金による主な発表論文、著書名

- 1) “Boron complexes of π -extended nitroxide ligands exhibiting three-state redox processes and near-infrared-II (NIR-II) absorption properties”
Nakamura, M.; Hyakutake, R.; Nakashima, K.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Morisako, S.; Sasamori, T.; Fukumoto, H.; Agou, T.
Dalton Transactions **2022**, 51, 13675-13680.
- 2) “Catalytic aerobic photooxidation of triarylphosphines using dibenzo-fused 1,4-azaborines”
Kondo, M.; Agou, T.
Chemical Communications **2022**, 58, 5001-5004.