

学位論文（要約）

化学的刺激による（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）メチルラジカルの光機能制御

(Control of Photofunctions of (3,5-Dichloro-4-pyridyl)-
bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radical Using Chemical Stimuli)

平成 28 年 12 月 博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

化学専攻

荻野 泰代

要旨

本論文は、発光性ラジカルである (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) とその錯体の化学刺激応答に基づくセンシングの確立と解明について記述している。

第1章では、様々な外部刺激に対して応答可能な可視化型刺激応答性分子の必要性と、発光性ラジカルの特異的な光学特性について述べる。光の吸収・発光を利用した刺激応答性分子は、現象・物質の可視化が可能であるため、長年注目を集めている。閉殻分子とは異なり、開殻分子であるラジカルは項間交差とは無関係の二重項状態からの発光を示すため、その発光特性は特異的である。最近、光安定性や発光量子収率の向上した発光性ラジカルやその錯体が報告されてきている。しかし、外部刺激を用いてその光学特性を調節した例は執筆者の知る限りではほとんど報告されていない。そこで、本研究では、発光性開殻分子によるセンシングを目指し、外部刺激を用いることにより、発光性ラジカルの光機能を調節することを目標として調査を行った。

第2章では、溶媒を用いて発光性ラジカル錯体の光学特性を調節する研究について記述する。発光性ラジカルが配位した最初の発光性有機金属錯体 $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PyBTM})$ を合成し、溶媒の極性の度合いにより、電子状態を調節して発光をチューニングすることに成功した。低極性溶媒の CCl_4 中では、配位子間電荷遷移 (LLCT、ILCT) 由来の高い発光量子収率や長寿命を達成し、 CH_2Cl_2 や $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 中では、配位子内遷移 (LC) に帰属される発光ラジカル系で初の二重蛍光を達成した。さらに、無発光のマトリックス錯体の結晶にこの錯体をドーピングすることで、固体状態での発光を実現したので、それについても述べる。

第3章では、可逆性の Lewis 酸・塩基反応を用いて発光性ラジカルの分光学的性質を調節する研究について記述する。Lewis 酸・塩基反応を用いて、紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトルの形状や、吸収・発光色の可逆変化させることに成功し、その耐久性も証明した。本研究は、外部刺激を用いて発光性ラジカルの吸収・発光色を可逆的にチューニングした最初の例である。

第4章では、本研究における結論を提示する。

Abstract

This thesis describes the development of sensing systems using luminescent radical ((3,5-dichloro-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical, PyBTM) and its gold(I) complex with their physical and chemical stimuli-responsive characteristics.

Chapter 1: I described the necessity of the visible sensors that have responsiveness to various external stimuli, and the unique optical properties of emissive radicals. The stimuli-responsive materials with light absorption and emission, which enable to detect phenomena and materials visibly, have been attracting much attention for a long time. Monoradicals as open-shell molecules display unique emission properties, because the emission originates from their doublet excited states and does not suffer from intersystem crossing, different from closed-shell molecules. Luminescent radicals and their metal complexes possessing the enhanced photostabilities and absolute photoluminescence quantum yields have been reported recently. However, as far as I know, tuning the optical properties using external stimuli has been scarcely investigated. The aim of studies in my Ph.D. course is to modulate the photofunctions of luminescent radicals using external stimuli, thereby achieving sensing systems with emissive open-shell molecules.

Chapter 2: The study to modulate the optical properties of a luminescent-radical-ligated complex with solvents, is described in the present chapter. I synthesized the first luminescent organometallic complex with an emissive radical, and succeeded in adjusting its emission characteristics and electronic states using the polarities of solvents. The highest emission quantum yield and a longer emission lifetime originated from the ligand-to-ligand charge transfer (LLCT; or interligand charge transfer, ILCT) state have been achieved in the low polar solvent, CCl_4 . The first dual emission in luminescent radical system attributed to the ligand-centered (LC) excited state has also been achieved in the polar solvent, CH_2Cl_2 and $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Furthermore, the emission in the solid state has been attained by dispersing the complex into the non-luminous matrix crystals.

Chapter 3: The second theme, the study to modulate the optical properties of a luminescent radical using reversible Lewis acid and base reactions, is described in the current chapter. I have succeeded in changing the UV/vis absorption and emission spectral shapes and colors reversibly with Lewis acid ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) and base (NEt_3). The stability against the repeating was also demonstrated. This is the first example for tuning the absorption and emission colors of luminescent radicals with external stimuli reversibly.

Chapter 4: Concluding remarks of the work are stated.

目次

要旨 (Abstract)

第 1 章	序論	1
1-1	刺激応答性分子	2
1-2	発光の種類と機構	16
1-3	トリアリールメチルラジカル	19
1-4	高い安定性を持つ PyBTM ラジカルとその錯体	21
1-5	本研究における目標	25
1-6	参考文献	27
第 2 章	PyBTM を配位子とする金 (I) 錯体の合成と光機能に及ぼす溶媒効果	33
本章については、5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。		
第 3 章	Lewis 酸・塩基反応を用いた PyBTM の光機能の調節	93
3-1	研究の背景・目的	94
3-2	実験 (Experimental Section)	106
3-2-1	Materials	106
3-2-2	Instruments	106
3-2-3	Melting point measurement of $[(C_6F_5)_3B-PyBTM]$	106
3-2-4	Spectroscopic studies upon titration using $B(C_6F_5)_3$ and NEt_3	107
3-3	結果と考察 Lewis 酸 $B(C_6F_5)_3$ と Lewis 塩基 NEt_3 を用いた PyBTM への滴定における紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトル	108
3-4	結論	116
3-5	参考文献	117
第 4 章	結論	119
付録		123

本章については、5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

論文リスト

本章については、5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

謝辞

第 1 章

序論

1-1 刺激応答性分子

様々な現象・物質の検出の必要性から、様々な刺激応答性分子が開発され、センシング分野は長年大いに注目を集めてきた。物理学的・化学的刺激応答性分子もその1種であり、光、熱・温度、溶媒分子、気体分子、pH（酸・塩基）、金属等のイオン、酸化・還元、濃度、摩擦・圧力、微生物・細胞、等に対して応答性を持っている。検出の可否を調査する手段として、光の吸収や発光は、目で見てすぐに変化が分かるため、重要な役割を果たしている。クロミズム（物理的・化学的刺激に対して可逆的に色変化を示す現象）やクロモトロピズム（錯体におけるクロミズム）を利用した刺激応答性分子がその一例として挙げられる。

フォトクロミズムを示す光応答性分子としては、アゾベンゼン（AZB）類、ジアリールエテン類、スピロピラン（SP）類、フルギド類等の有機分子が良く知られている（図 1-1-1）。

^[1-4] これらは、光励起によって異性体の構造が変化することにより、吸収光が変化する。ジエチニルエテン類では、*trans* 体（*E* 体）（淡黄色）から *cis* 体（*Z* 体）（橙色）へ（図 1-1-2）、

^[5] ジアリールエテン類では、開環型（無色）から閉環型（青色-赤色）へ（図 1-1-3）、^[1] 閉環分子の SP（無色）は、開環分子で長共役系を持つ Zwitter イオン性のメロシアニン（MC）（青色）へ、フルギド類では、開環型（無色）から閉環型（赤色）へと、構造が可逆変化

する。1 分子における光照射により、複数の色を示すものも報告されている（図 1-1-4）。^[1,6,7]

無機物質（表 1-1-1）^[8] や錯体（図 1-1-5, 1-1-6）^[9-12] においても、光を刺激とする刺激応答性分子の開発がなされている。更に、ビラジカルを用いた、紫外光照射時のみ紫色に着色する超高速フォトクロミック分子も報告されている（図 1-1-7）。^[13] 光照射で発光が変化するフォトクロミック銅錯体も報告されている。^[14]

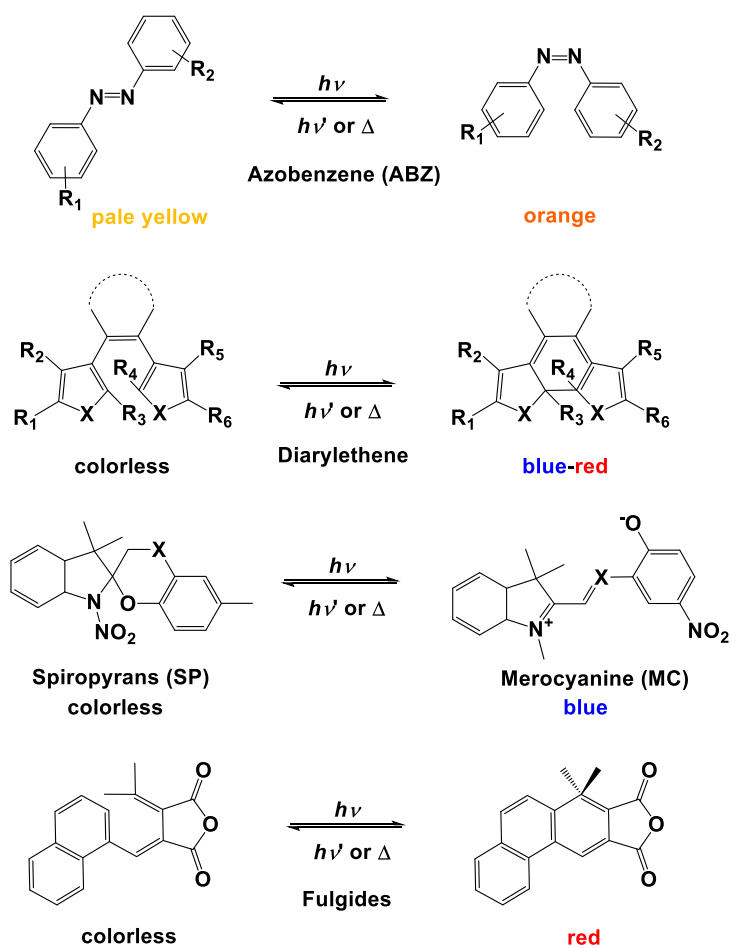


図 1-1-1 フォトクロミズムを示す光応答性分子の例。

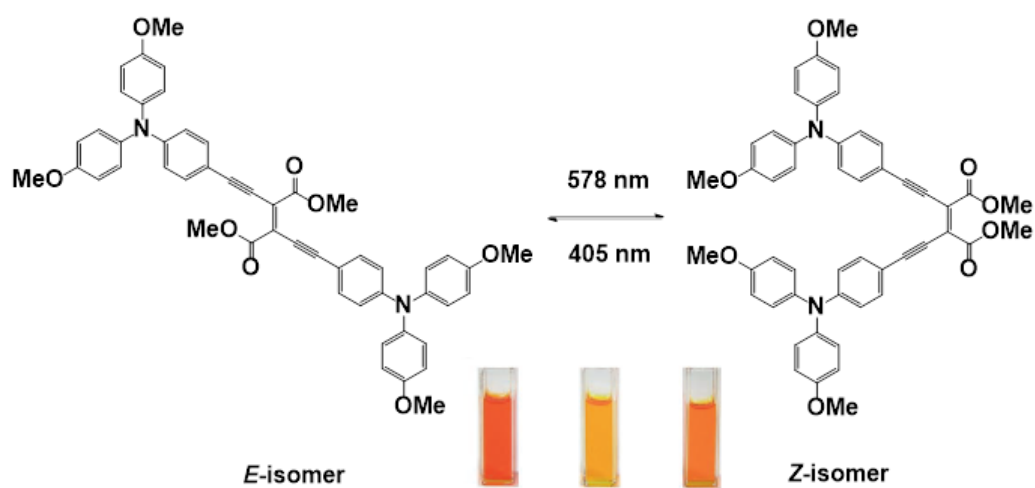


図 1-1-2 ジエチニルエテン誘導体の光異性化反応と、光照射前（左）、578 nm（中央）と 405 nm（右）の光照射下でのトルエン中における吸収色の変化。^[5]

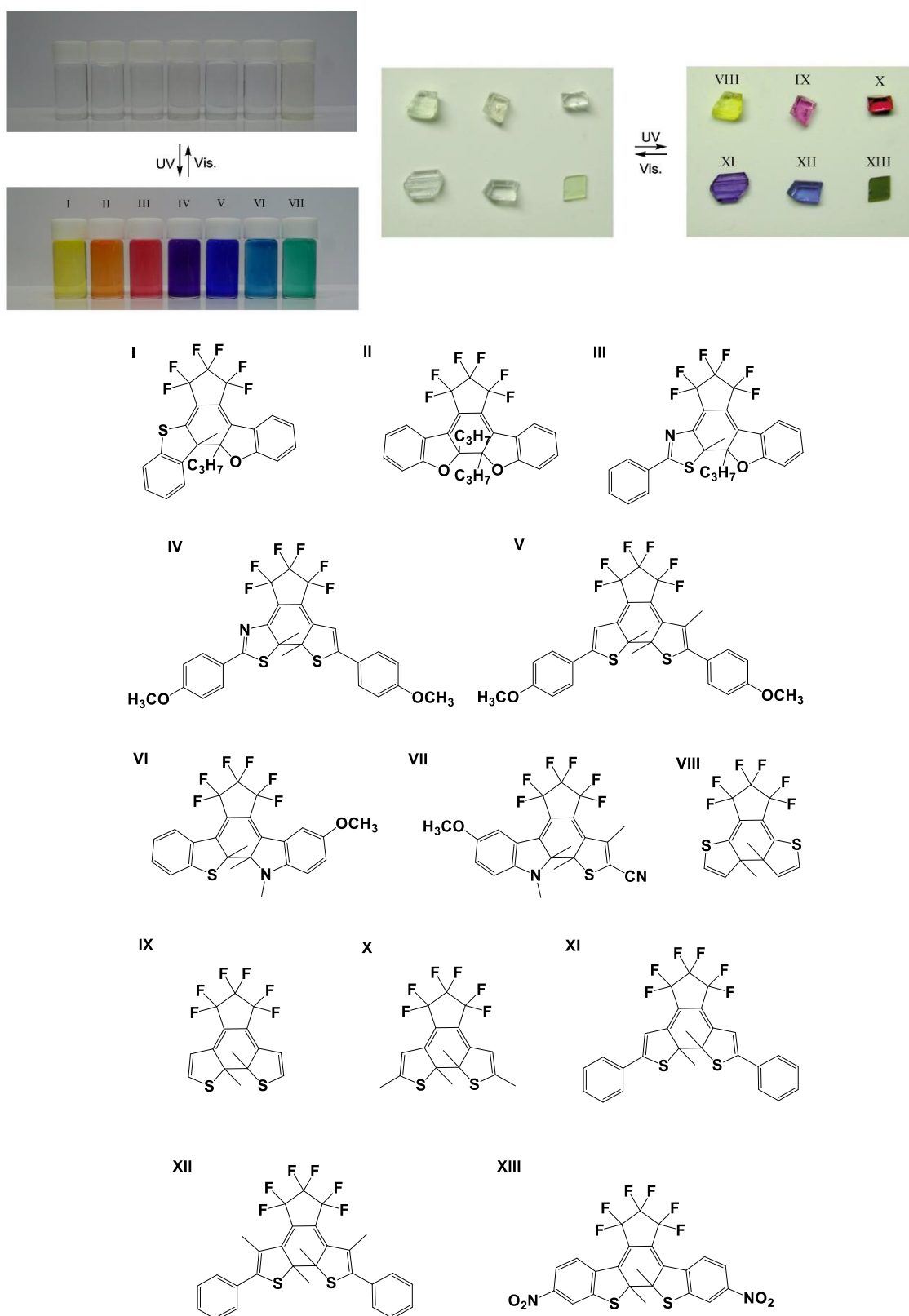


図 1-1-3 π 共役の長さによって様々な色を呈するジアリールエテン類。トルエン溶液（左上）と単結晶（右上）。^[1]

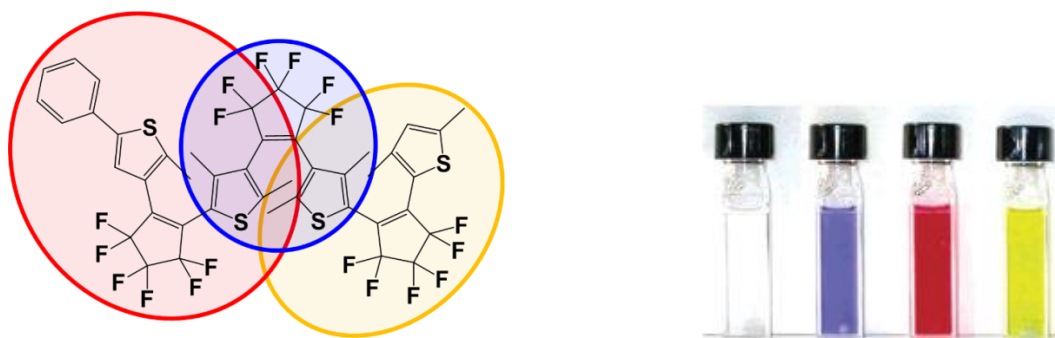


図 1-1-4 3つのジチエニルエテン（DTE）部分のうち、1つだけ光照射により閉環した場合の色変化。^[6]

表 1-1-1 無機化合物における光センサー。^[8]

Substance	Dopant	Color change by exposure to light	Features
TiO ₂	Fe, Cr, Cu, Na, Mn	Colorless ↔ Dark gray	Rapid fading
BaTiO ₃	Fe, Zn, Sb, V	Colorless ↔ Purple	Rapid fading
CaTiO ₃	Fe, Zn, Sb, V	Colorless ↔ Dark purple	Rapid fading
SrTiO ₃	Fe/Mo, Ni/Mo	Colorless ↔ Purple	Relatively slow fading
CaWO ₄	Bi	Colorless ↔ Purple	Rapid fading by increasing Bi amount
Nb ₂ O ₅	Fe	Pale cream ↔ Dark gray	Slow fading
SnO ₂	Cu	White ↔ Brownish-red	Quite slow fading
Sodalite	—	Colorless ↔ Dark red	Non-fading by more than 6% of S
Silicate glass	Eu, Ce, Zr	Colorless ↔ Purplish-blue	No photochromism by containing Ti, V, Fe, <i>etc.</i>
Silicate glass	AgBr, AgCl	Colorless ↔ Blackish-red	
CaF ₂	Ce, Gd, Tb	Blue ↔ Pink	
CaF ₂	Eu/Sm	Colorless ↔ Green	Fading by heating at 400-600 °C
BaF ₂	Eu/Sm	Colorless ↔ Purplish-blue	Fading by heating at 400-600 °C
Metal carbonyl	—	Colorless ↔ Yellow	Reversible only in weakly donating solvents
Metal dithizonate	—		
AgI·HgI ₂	—	Red ↔ Black	

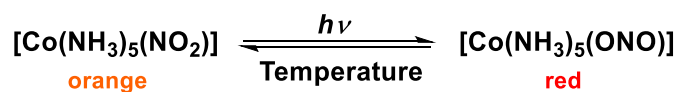


図 1-1-5 フォトクロミック Co(III)錯体。^[9]

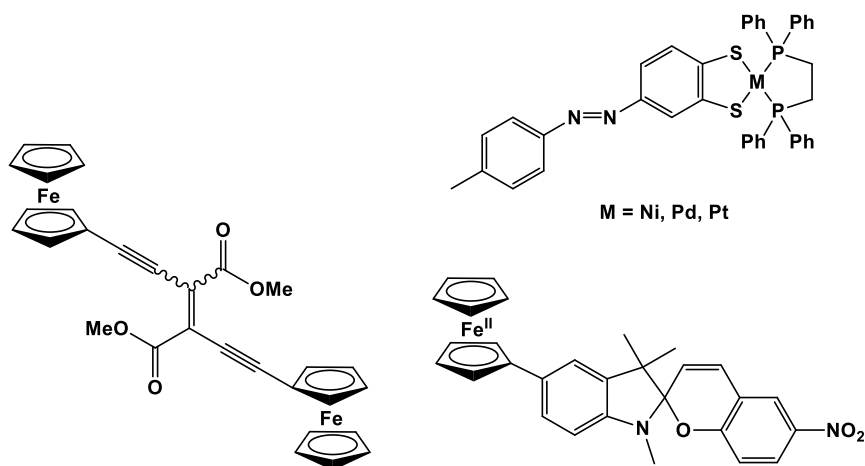
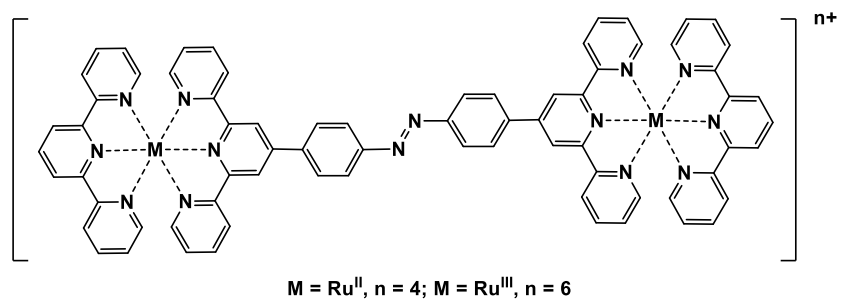


図 1-1-6 フォトクロミック錯体。^[10-12]

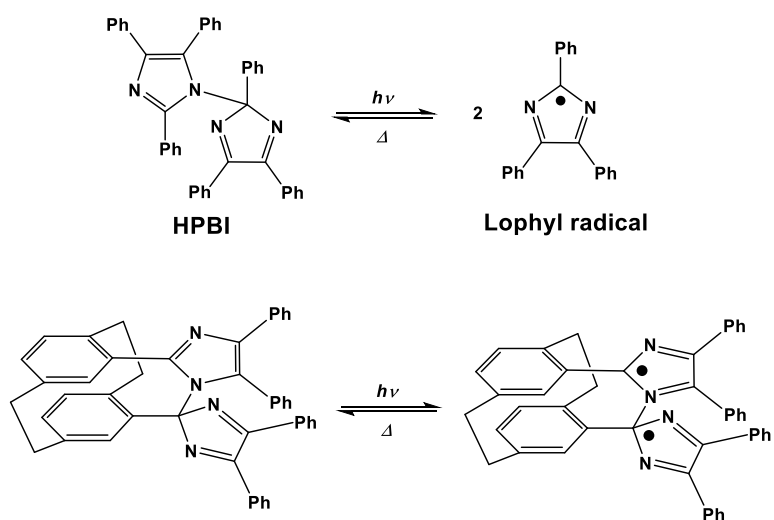


図 1-1-7 (a) ヘキサフェニルビイミダゾリル (HPBI) と (b) その[2.2]パラシクロファン誘導体におけるフォトクロミック挙動。^[13]

サーモクロミズムを示す熱・温度応答性分子としては、アセスルファム酸イオン (acs) を含有するコバルトやニッケル錯体が挙げられる (図 1-1-8)。^[15] 水分子の脱離による配位構造の変化が原因となって色変化が起こる。他のコバルト、ニッケル錯体、N-アルキルエチレンジアミン銅 (II) 錯体等も温度により吸収色が変化する (図 1-1-9)。^[9] また、金錯体の Au···Au 結合長の変化が原因の色変化も観測されている (図 1-1-10)。^[16] spin crossover (SCO) を示す、トリアゾールやトリス (アゾリル) メタンを配位子とする鉄錯体も挙げられる。^[17] 温度により、電子移動が生じ、鉄 (II) イオンから鉄 (III) イオンに変化することにより、吸収色が変わる。銅錯体のキューバン型四核クラスターの発光におけるサーモクロミズムも観測されている。^[14] 更に、ユウロピウム (III) イオンとテルビウム (III) イオンを用いたカメレオン錯体が最近報告された。^[18] 温度によって、それぞれのイオンの発光スペクトルの発光強度が変化することにより、発光色が変わる。コバルトとイリジウムによるクラスター錯体やポリマーを利用した熱に対する温度センサーも開発されている。^[19,20]

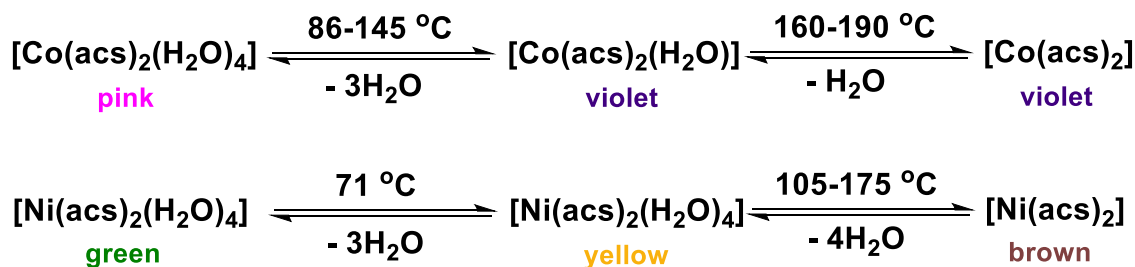


図 1-1-8 水分子の脱離による配位構造の変化におけるサーモクロミック錯体 (acs = アセスルファム酸イオン)。^[15]

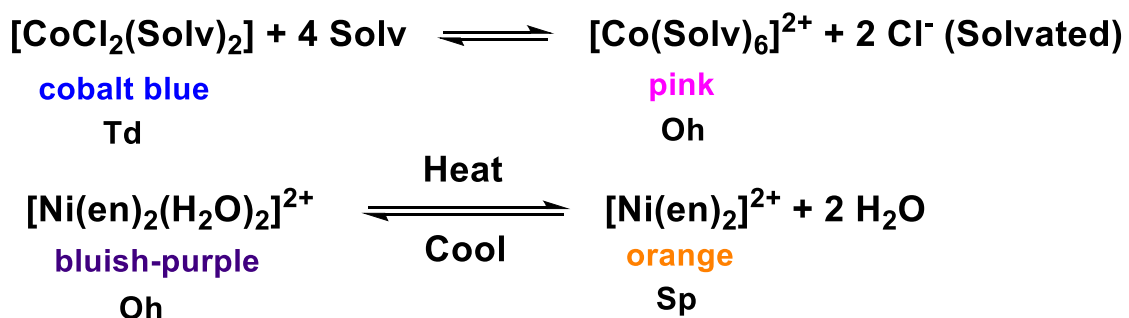


図 1-1-9 $[\text{CoCl}_2(\text{Solv})_2]$ (Solv = 溶媒) 錯体と $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 錯体の温度による構造・色変化。^[10]

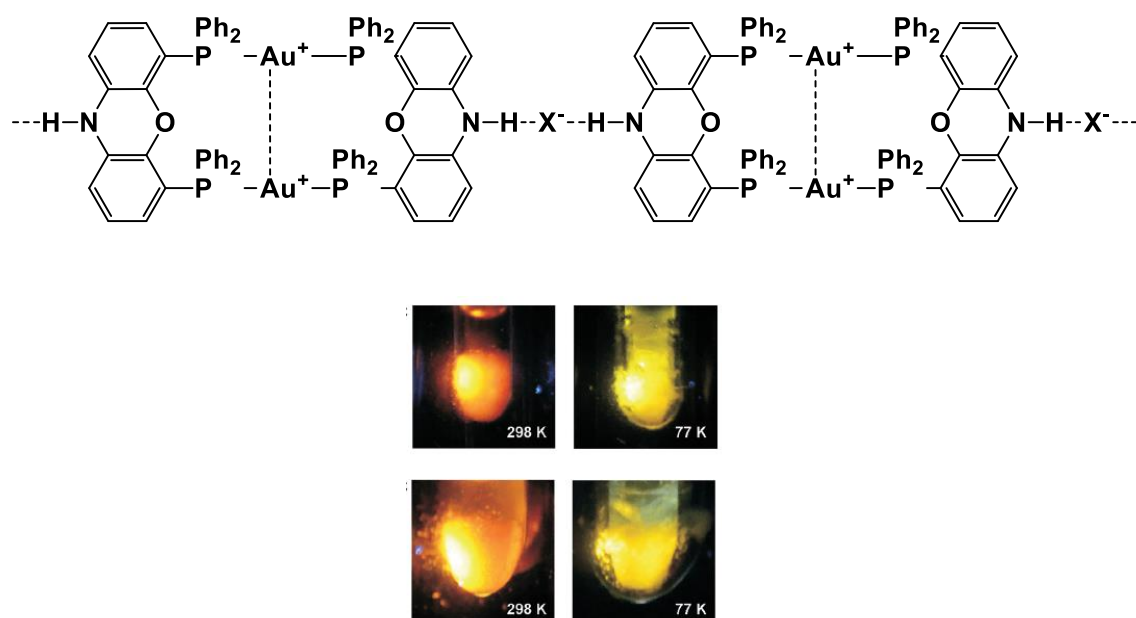


図 1-1-10 金…金相互作用 (aurophilic bond) を持つサーモクロミック金 (I) 錯体と 365 nm の光照射における発光 (X = CF₃COO⁻ (上)、[Au(CN)₂]⁻ (下) 対イオン)。^[16]

ソルバトクロミズムを示す溶媒応答性分子としては、コバルト、鉄、ニッケル、バナジウム、銅クロム錯体等が挙げられる。^[9,21,22] 塩化コバルトはソルバトクロミック錯体でもあり、 $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は種々の溶媒において様々な吸収色を呈する。^[23] 溶媒の誘電率、極性等のパラメーターに依存して、分子の構造が変化したり、溶媒分子が検出体分子に配位して別の分子に変化したりすることにより、吸収色が変化する。

$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_3(\text{tpa})]$ (tpa = トリ (2-ピリジル) アミン) は、錯体の配位構造自体は変化させず、溶媒分子がフッ素原子に配位して、結合長が変化することのみで吸収色が変わる (図 1-1-11)。^[22]

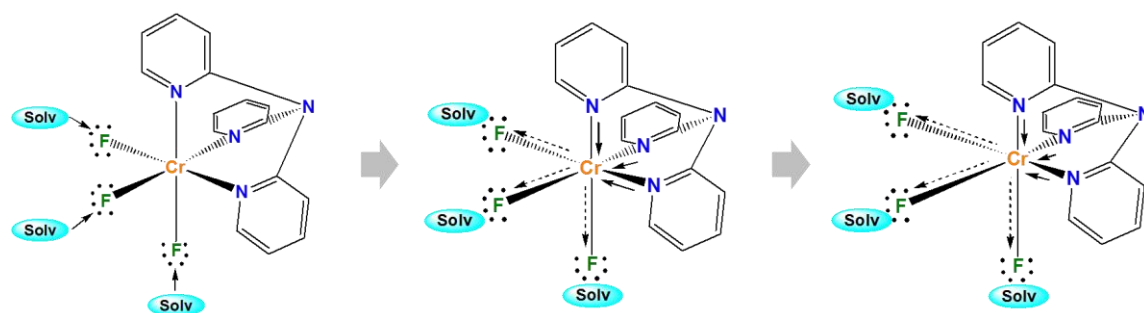


図 1-1-11 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_3(\text{tpa})]$ (tpa = トリ (2-ピリジル) アミン) におけるソルバトクロミズムの機構。^[22]

ベリクロミズムを示す気体分子応答性分子としては、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds、VOC）の蒸気に対するセンサーが近年開発されており、その一例として MOF（molecular framework）や金、白金、パラジウム、銅、亜鉛錯体が挙げられる（図 1-1-12）。^[24-32] VOC の蒸気にさらすことにより、VOC が MOF、金錯体、白金錯体に取り込まれ、充填（packing）構造が変化することで、吸収色や発光色が変化する。銅錯体では、無限鎖構造とクラスター構造間の異性化によって発光色が変化する。^[14]

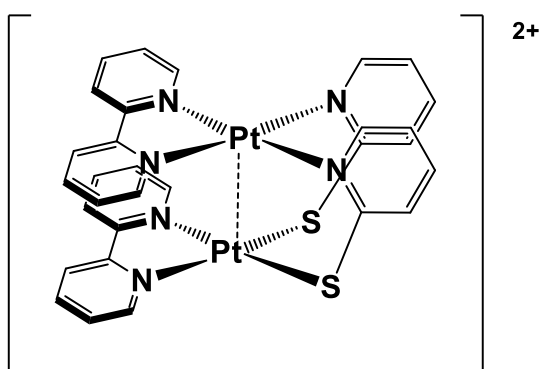


図 1-1-12 ベリクロミズムを示す白金（II）錯体。^[27]

エレクトロクロミズムを示す酸化・還元反応応答性分子としては、西原らにより、エレクトロクロミズムを示す鉄錯体やコバルト錯体が新規に合成され、電気化学センサーとしての実生活への応用が試みられていた（図 1-1-13）。^[33] 他の鉄、ニッケル、コバルト、ルテニウム、白金、イットリウム、ルテチウム、ケイ素錯体、酸化バナジウム、酸化タングステン等も、エレクトロクロミックデバイス（electrochromic device、ECD）として開発されている（図 1-1-14）。^[34-44] 有機分子もセンサーに用いられている。^[45]

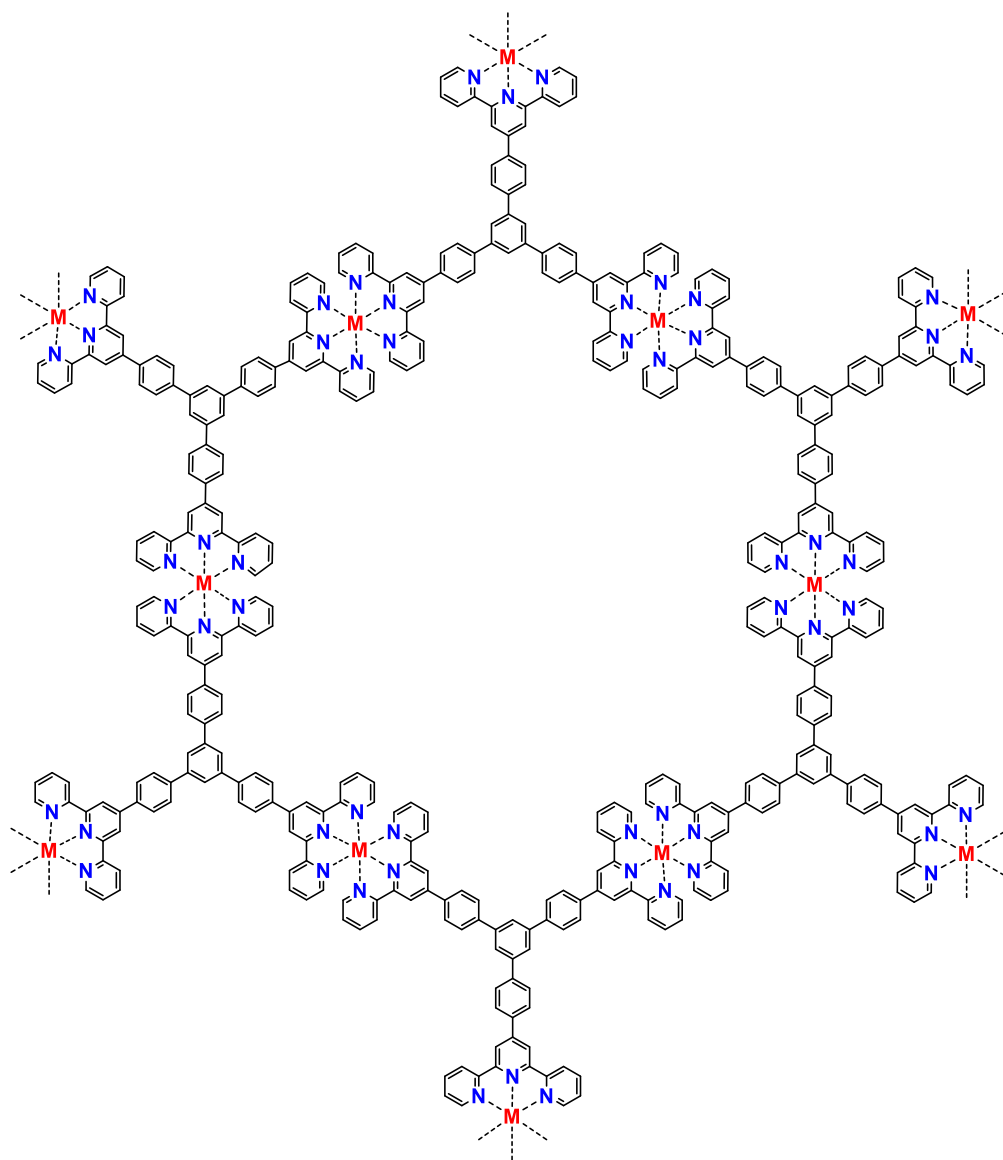


図 1-1-13 エレクトロクロミズムを示す鉄、コバルト錯体。^[33]

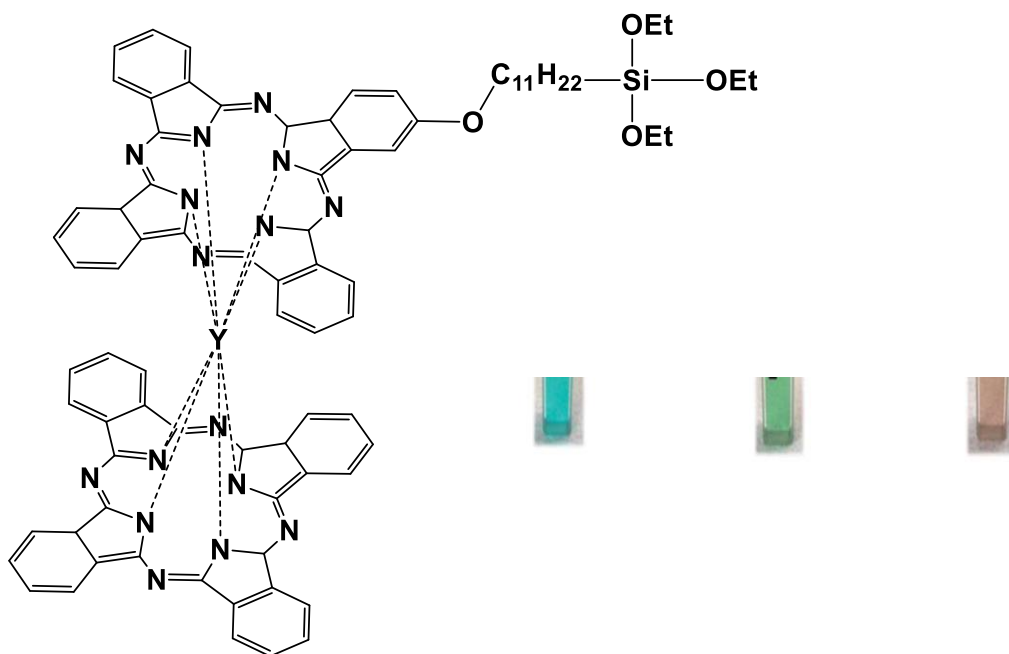


図 1-1-14 1,2-ジクロロベンゼン中でのエレクトロクロミックイットリウム (III) 錯体における酸化・還元反応による吸収色の変化。還元体 (左)、電圧をかける前 (中央)、酸化体 (右)。支持電解質: 50 mM TBAPF₆、作用電極: Pt-Rh ネット、対極: Pt ワイヤ、参照電極: Ag ワイヤ。^[37]

メカノクロミズム (トライボクロミズムやピエゾクロミズム) を示す摩擦・圧力応答性分子としては、銅、金、白金、亜鉛錯体が挙げられる (図 1-1-15)。^[46-49] 機械的刺激により結晶がアモルファス状態になり、金属間相互作用が変化することによって、発光色が変化する。

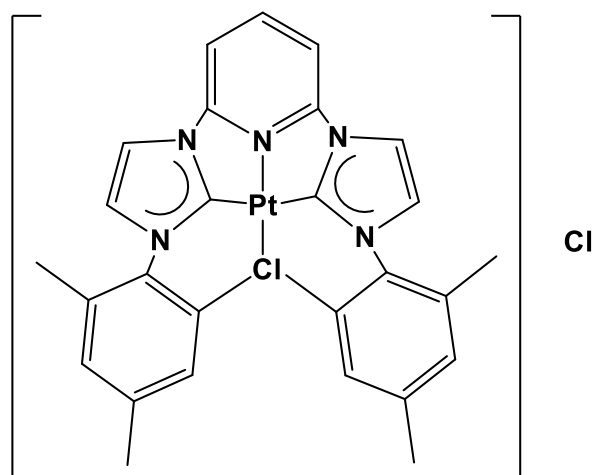


図 1-1-15 メカノクロミズムを示す白金錯体。^[48]

アシディクロミズムやハロクロミズムを示す pH や酸・塩基反応応答性分子としては、フェノールフタレインや BTB 等の指示薬が良く知られている。これらは、pH の変化に伴って、吸収色が変わる。また、発光色における変化も観測されている。有機分子ではジチエノフォスフォール等（図 1-1-16）、錯体ではアセチルアセトン（acac）が配位したユウロピウム錯体等において、pH の変化に伴い発光色が変わる。^[50-53]

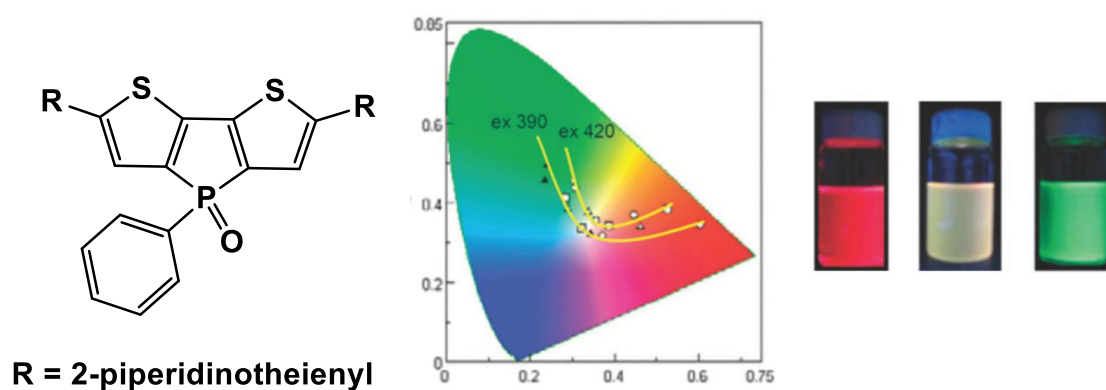


図 1-1-16 CH_2Cl_2 溶液中での TFA におけるジチエノフォスフォールのハロクロミズム。励起光 (ex) が 390 nm と 420 nm の時の、CIE 標準表色系の XYZ 表色系ダイアグラム上における色変化 (中央) と H^+ を添加していった時の赤色から緑色への発光色変化 (右)。^[50]

イオノクロミズムを示す金属イオン応答性分子として一般的に知られているのは、クラウンエーテルである。クラウンエーテルがホスト、金属イオン、特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属がゲストとして作用することにより、発光色が変化する。^[54] また、近年、1、2族^[55-56] だけでなく、遷移金属^[9] や12族金属に対するセンサーも多数研究されている (図 1-1-17)。^[57]

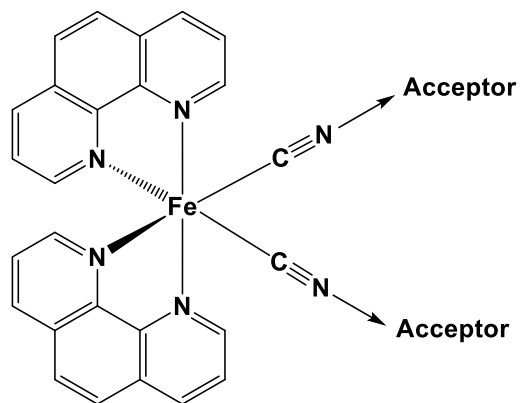


図 1-1-17 CH_3NO_3 溶液中での $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$ (phen = フェナントロリン) の種々の金属イオンに対するイオノクロミズム。カチオンの Lewis 酸性度は左から右へ減少する。^[9]

この様に、吸収や発光の色が変化する刺激応答性分子を開発するには、外部刺激により励起状態の制御が可能な分子を設計することが非常に重要である。

1-2 発光の種類と機構

分子に対する光照射により、基底状態にある電子が遷移して、励起状態を形成後、エネルギーを放出して再度電子が基底状態に戻ってくるまでには、複数の経路がある。まず、大きく分類すると、放射遷移と無放射遷移であり、前者は発光を示すが、後者は分子の運動による熱的失活などの非発光過程に当たる。更に、放射遷移にも複数の種類が存在する。これらの過程によって得られた発光は、EL (electroluminescence) デバイス、化学センサー、バイオイメーシングに応用されている。

閉殻分子の発光過程には、大きく分けて3種類存在する(図 1-2-1)。まず、一重項最低励起状態(S_1)から一重項基底状態(S_0)への遷移により生じる、通常の蛍光である。

次に、 S_1 から項間交差を経て、三重項最低励起状態(T_1)へエネルギーが移動後、 T_1 から S_0 へ直接エネルギー遷移することにより生じる、燐光である。燐光の内部量子効率は最高で100%にも達することが可能である。しかし、燐光を発する分子を形成するには重金属が必要であり、それらは天然の存在率が極めて低いために高価である。

最後は、 S_1 から項間交差を経て、いったん T_1 へエネルギー移動後、 T_1 から再度項間交差を経て S_1 へエネルギー移動後、 S_0 へ遷移することにより生じる、遅延蛍光である。

^[58-59] その内部量子効率は、燐光と同様に最高で100%にも及ぶことが可能である。しかし、遅延蛍光を生ずるに当たっては、 T_1 のエネルギー準位が、熱的活性によるエネルギー遷移が S_1 に到達出来る程、十分に高くなっていることが条件である。

既報の発光分子によるセンサーのほとんどが閉殻分子であり、蛍光素子や燐光素子に分類される。^[60-61]

一方で、開殻分子、特に、モノラジカルにおける発光は、二重項最低励起状態(D_1)

から二重項基底状態 (D_0) への遷移により生じる、蛍光である (図 1-2-2)。^[62-63] 閉殻分子では S_1 と S_0 の状態間に T_1 状態が存在し、 S_1 から T_1 への項間交差によるエネルギーの損失が生じる可能性があるが、モノラジカルの多重項状態である四重項最低励起状態 (Q_1) は、 D_1 よりも高エネルギー準位に存在するため、 Q_1 によるエネルギー損失がなく、100%の発光量子収率が期待される。また、ラジカルを用いることで、 π 共役系が拡張した分子を設計することなく、長波長領域での発光が得られる。その様な利点を持つため、開殻分子をセンサーとして用いることで、興味深い新規の光物性が得られる可能性を秘めている。しかし、ラジカルは、ほとんど全ての分子において発光を示さない。^[64-65] その理由は大別して2つ存在する。1つ目は、励起状態において反応性に富み、物理学的・化学的刺激や他の分子に対し迅速に反応して化合物を形成したり、分解したりするため、通常単体では不安定であるからである。2つ目は、放射遷移の速度 (k_r) よりも、無輻射遷移の速度 (k_{nr}) の方が速く、非発光過程の内部転換が速いことがラジカルの特徴であるため、エネルギーが熱として放出されてしまうからである。そのため、以前から様々な有機ラジカルが合成・研究されてきているが、磁性分野が多く、二重項状態における光機能に関しては研究例が少ない。^[66] また、センサー等への応用や実用に向けての開発もほとんどなされていなく、大きな課題として現在まで残ったままであった。

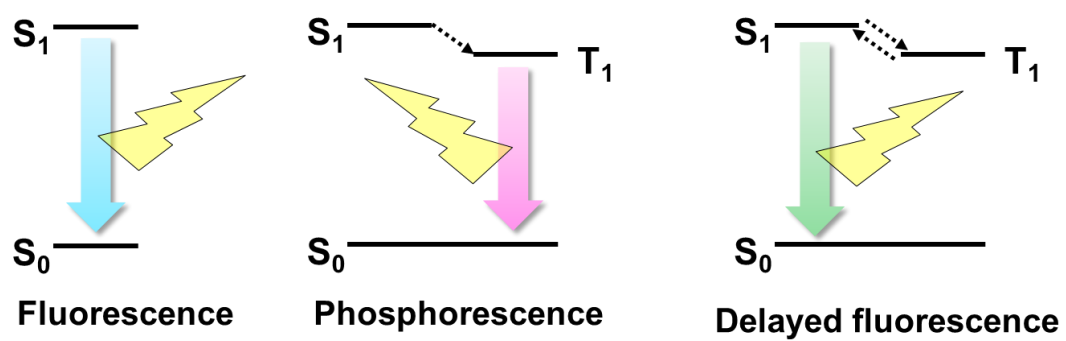


図 1-2-1 閉殻分子における発光。

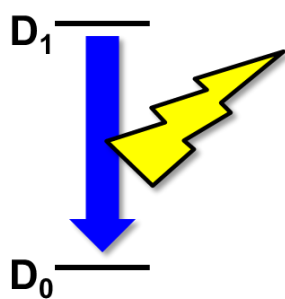


図 1-2-2 モノラジカルにおける蛍光。

1-3 トリアリールメチルラジカル

数少ない発光性の安定な開殻分子の1つとして、トリアリールメチルラジカル系が挙げられる。トリアリールメチルラジカル系では、中心炭素に結合している3つの芳香族環が、中心炭素上に存在する不対電子を、 π 共役により安定化している。また、それぞれのベンゼン環に、ハロゲン等の置換基を導入することで、立体障害を生じさせ、分子の自由運動を抑制していることにより、より高い安定性が得られる。

トリフェニルメチルラジカルの合成に最初に成功したのは Gomberg であり、室温で高安定性であった。^[67,68] Armet らが合成したトリス (1,3,5-トリクロロフェニル) メチルラジカル (TTM) や Ballester らが合成した大気下でも安定なペルクロロトリフェニルメチルラジカル (PTM) 等が良く知られた中性の発光性有機ラジカルである (図 1-3-1)。^[69,70] しかし、絶対発光量子収率 (ϕ_{em}) が最高で 0.02 と低かった。更に、TTM や PTM は光を照射し続けることによって、徐々に分解していき、発光している時間が非常に短いという、大きな欠点があった。^[71,72] そのため、これらの発光特性を研究するにはまず、光に対する耐性を向上させる必要があった。

トリフェニルメチルラジカルの誘導体で、低い ϕ_{em} の問題を改善した分子が、近年報告されている。電子アクセプター部位に当たる TTM ラジカルへ、電子ドナー部位としてカルバゾールを導入した、電子ドナー-アクセプター系を骨格に持つラジカルが、Julia らによって合成された (図 1-3-2)。^[73] この発光量子収率は、発光性ラジカルにおいて非常に高く、0.64 であった。また、Lambert らによって合成された、分子骨格にトリアリールアミンを組み込んだ PTM 誘導体は、分子内電荷移動 (intramolecular charge transfer, ICT) 遷移により、0.38 と高い発光量子収率を示した (図 1-3-3)。^[74] それでも、依然として、光に対する安定性を改善するという課題が解決されていないままであった。

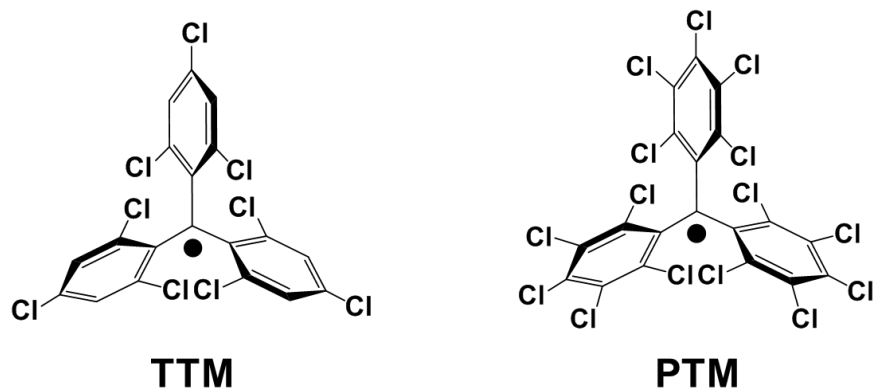


図 1-3-1 TTM ラジカルと PTM ラジカルの構造式。

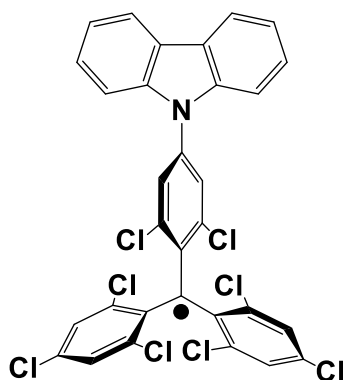


図 1-3-2 電子ドナー-アクセプター系を骨格に持つ TTM ラジカルの構造式。

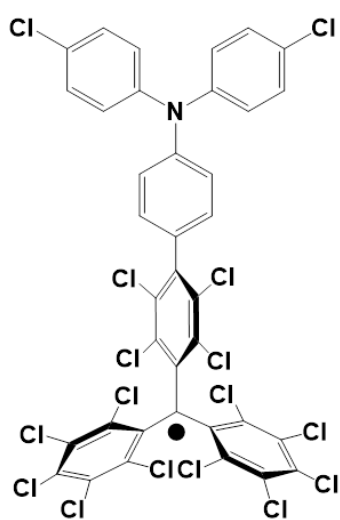


図 1-3-3 ICT 遷移を生ずるトリアリールアミンを組み込んだ PTM 誘導体の構造式。

1-4 高い安定性を持つ PyBTM ラジカルとその錯体

TTM や PTM 等のトリフェニルメチルラジカル系の光安定性を向上させるという長年の課題を大幅に克服した分子が最近報告された。草本らが合成した中性の発光性有機ラジカルである、(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) である (図 1-4-1)。^[75] このラジカルは、TTM や PTM と蛍光量子収率がほぼ等しく、アセトン中で 115 倍も高い光安定性を持っていた。熱にも安定である。また、TTM の 3 つのベンゼン環の内の 1 つをピリジン環に置き換えることにより、ピリジンの N 原子によって、金属イオンと配位することが可能になった。これは、TTM や PTM とは大幅に異なる。

PyBTM が金属イオンに N 配位することが可能であることを利用して合成されたのが、カチオン性の発光性金 (I) 錯体、 $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{PyBTM})\text{PPh}_3](\text{BF}_4)$ である (図 1-4-2)。^[76] 草本らにより最近報告されたこの錯体は、発光性の中性有機ラジカルを配位子に持つ発光性金属錯体の初例である。この錯体は $\text{D}_1 \rightarrow \text{D}_0$ 遷移による PyBTM 中心の蛍光を示し、その ϕ_{em} は 0.08 と PyBTM よりも高効率な発光を示した。また、光安定性も PyBTM と比較しておよそ 3 倍と大幅に改善した。これらの結果は、PyBTM の N 原子を金属イオンに配位させることによって、高い発光量子収率と光安定性が得られる可能性と示した。

その後、PyBTM の類似体である (3,5-ジハロ-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 X_2PyBTM ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) が合成された (図 1-4-3)。^[77] そのうち、 F_2PyBTM はクロロホルム (CHCl_3) 中で 0.06 と高い ϕ_{em} と、18.1 ns と長い発光寿命 (τ) を示した。Cl 原子から van der Waals 半径が小さい F 原子に置き換えたことで、立体障害による分子のねじれが解消され、中心炭素における分子骨格がより sp^2 平面に近くなったこと、その結果、強力な π 共役が生じて、熱による分子の自由運動が抑制され、

無放射速度 k_{nr} が減速されたことで、高い ϕ_{em} を引き起こしたと考えられている。また、 Br_2PyBTM はジクロロメタン (CH_2Cl_2) 中で半減期 ($t_{1/2}$) が $PyBTM$ の約 2 倍と高い光安定性を示した。これは、Cl 原子から van der Waals 半径が大きい Br 原子に置き換えたことで嵩高くなり、中心炭素原子周りの立体障害が増強されたことに起因している。

更に、 F_2PyBTM を配位子としたカチオン性金 (I) 錯体である $[Au^I(F_2PyBTM)PPh_3](BF_4)$ が草本らにより合成された (図 1-4-4)。^[78] この錯体は、 CH_2Cl_2 中で 0.20 と高い ϕ_{em} と、35.7 ns と長い発光寿命 (τ) を示した。前者は、Cl 原子を F 原子に交換したことで $PyBTM$ の約 2 倍、 $PyBTM$ が Au^I イオンに配位したことで $PyBTM$ の約 4 倍の増大があり、それらの乗数効果 ($2 \times 4 =$ 約 8 倍) のために $PyBTM$ の 10 倍も高い。F 原子導入により、エネルギー準位の差が拡大され、Franck-Condon 因子が小さくなり、内部転換を遅延させるため、 k_{nr} が減速されることが、高発光量子収率の一因である。また、3 回回転対称軸を持つ理想的な分子における、吸収スペクトルの最低エネルギー遷移のスピンの禁制が、 Au^I イオンの電子受容性とその正電荷の影響を配位によって受けることで、 β スピンにおける準最高被占軌道 (near highest occupied molecular orbital、NHOMO) と単電子被占軌道 (singly occupied molecular orbital、SOMO) の電子密度分布が非対称になり、禁制が緩和され、放射速度 k_f が加速することも原因である。更に、 β -SOMO が F_2PyBTM 骨格上に分布しているのに対し、 β -NHOMO は 2 つのベンゼン環上に分布していることで、内部転換に由来する D_1 と D_0 間の振電結合が弱化され、 k_{nr} が減速することにも起因している。しかし、光安定性は低下してしまっている。更に、発光性ラジカルにおいて物理学的・化学的刺激を用いて光学特性を調節することに関する研究はほとんど報告されていなかった。

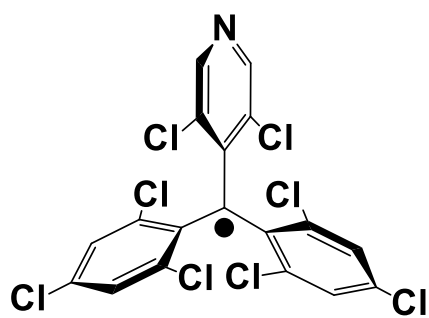


図 1-4-1 PyBTM ラジカルの構造式。

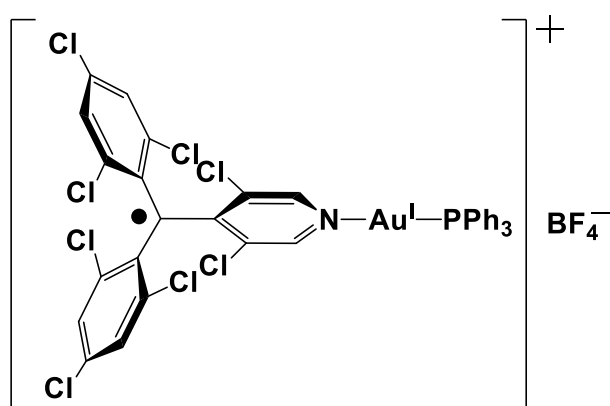


図 1-4-2 $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{PyBTM})\text{PPh}_3](\text{BF}_4)$ の構造式。

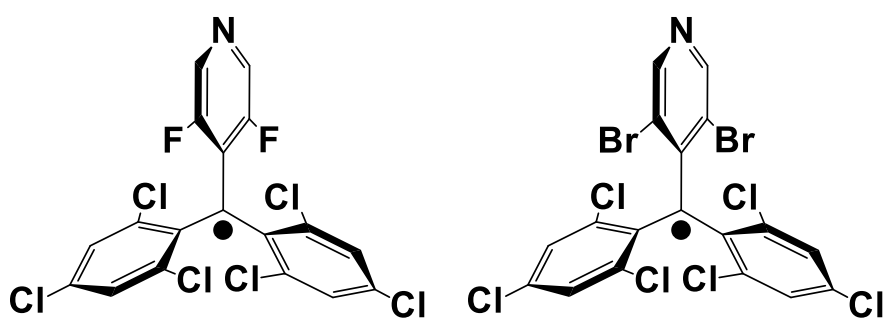


図 1-4-3 X_2PyBTM ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) ラジカルの構造式。

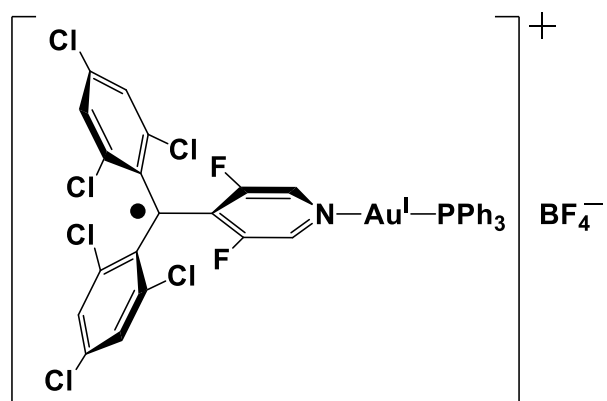


図 1-4-4 $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{F}_2\text{PyBTM})\text{PPh}_3](\text{BF}_4)$ の構造式。

1-5 本研究における目標

本研究では、化学的刺激を用いることにより、高い安定性を有する発光性ラジカルである PyBTM の光機能を調節することを目標とした。

光機能を制御することで、磁性と発光の双方の性質を兼ね備えた、新規かつ高性能な物理的・化学的刺激応答性分子の開発や発展、それらの分子を検出器とし、磁性と発光の双方の現象の検出を行う等の、実生活への応用に貢献することが出来る。しかし、その様な研究はほとんどなされていない。

そこで、本研究では、以下の 2 つの系を設計し、外部刺激を用いて電子状態を調節することで、PyBTM や PyBTM が配位した錯体の光学特性を調節することを目的とした。電子状態は、分子の分光学的性質の起源となっているため、物質の電子状態を調整することが可能になれば、その光機能をチューニングすることが出来る。

最初の系は、発光性ラジカル PyBTM が配位した新規の中性有機金属錯体 $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PyBTM})$ である (図 1-5-1)。化学的刺激として溶媒を用いることにより、この錯体の発光特性を調節することを試みた。そして、用いるハロゲン含有溶媒を変化させることで励起状態を調節することに成功し、配位子間電荷移動 (ligand-to-ligand charge transfer、interligand charge transfer ; LLCT、ILCT) 遷移によって、既報の全 PyBTM 誘導体の中で最高の ϕ_{em} と $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{F}_2\text{PyBTM})\text{PPh}_3](\text{BF}_4)$ に近い長い τ を、ならびに PyBTM 中心の配位子内 (intraligand、IL) 遷移によって、二重発光を達成した (2 章に記載)。

次の系は、PyBTM と、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を Lewis 酸、 NEt_3 を Lewis 塩基として用いた系である (図 1-5-2)。この系において、可逆性の Lewis 酸・塩基反応を用いることにより、PyBTM の光学特性を調整することを試みた。その結果、吸収・発光色を可逆的かつ周期的に変化させることに成功し、更に、その吸収・発光色変化は繰り返しに対して耐性

があることを明らかにした（3章に記載）。

これらの実験における詳細は、次章以降に記述する。

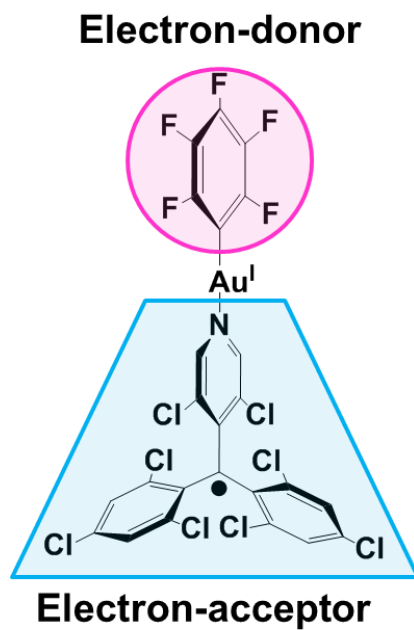


図 1-5-1 電子ドナー部位と電子アクセプター部位を持つ $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PyBTM})$ の構造式。

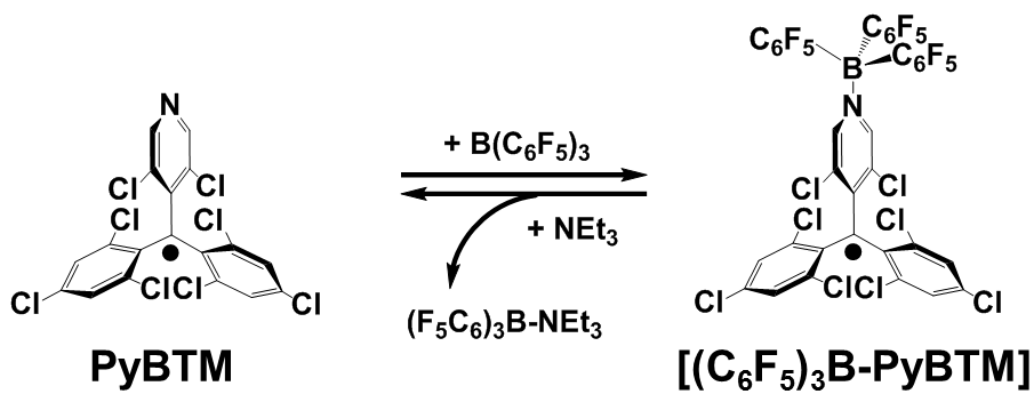


図 1-5-2 可逆性の Lewis 酸 ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)・塩基 (NEt_3) 反応を外部刺激とした PyBTM の反応式。

1-6 参考文献

1-1 章

- [1] Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 12174.
- [2] Amimoto, K.; Kawato, T. *J. Photochem. Photobiol., C Photochem. Rev.*, **2005**, *6*, 207.
- [3] Kim, T.; Zhu, L.; Al-Kaysi, R. O.; Bardeen, C. J. *Chem. Phys. Chem.*, **2014**, *15*, 400.
- [4] Fihey, A.; Perrier, A.; Browne, W. R.; Jacquemin, D. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 3719.
- [5] Sakamoto, R.; Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6978.
- [6] Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8922.
- [7] Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3537.
- [8] Kokado, H.; Shimizu, I. *応用物理 [Applied Physics]*, **1970**, *39*, *11*, 1039.
- [9] Linert, W.; Fukuda, Y.; Camard, A. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *218*, 113.
- [10] Fukuda, Y.; Miyamoto, K. *色材 [Color Materials]*, **2004**, *77*, *10*, 456.
- [11] Sakamoto, R.; Murata, M.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4793.
- [12] Nagashima, S.; Murata, M.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4298.
- [13] Matsui, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *有機合成化学協会誌 [Journal of the Society of Synthetic Organic Chemistry]*, **2012**, *70*, 434.
- [14] Kato, M. *日本結晶学会誌 [Journal of the Crystallographic Society of Japan]*, **2015**, *57*, 110.
- [15] Icbudak, H.; Adiyaman, E.; Cetin, N. *Trans. Met. Chem.*, **2006**, *31*, 666.
- [16] Deák, A.; Jobbágy, C.; Marsi, G.; Molnár, M.; Szakács, Z.; Baranyai, P. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 11495.

- [17] Lavrenova, L. G.; Shakirova, O. G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 670.
- [18] Hasegawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87, 1029.
- [19] Nakagawa, N.; Yamada, T.; Murata, M.; Sugimoto, M.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 14.
- [20] Seeboth, A.; Löttsch, D.; Ruhmann, R.; Muehling, O. *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 3037.
- [21] Kaizaki, S.; Koine, N.; Sakagami, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, 64, 2058.
- [22] Terasaki, Y.; Fujihara, T.; Schönherr, T.; Kaizaki, S. *Inorganica Chim. Acta*, **1999**, 295, 84.
- [23] Fukuda, Y.; Miyamoto, K. *色材 [Color Materials]*, **2004**, 77, 7, 321.
- [24] Mehlana, G.; Chitsa, V.; Mugadza, T. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 88218.
- [25] Roberts, R. J.; Le, D.; Leznoff, D. B. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 14299.
- [26] Ovens, J. S.; Leznoff, D. B. *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 1465.
- [27] Kobayashi, A.; Kato, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 4469.
- [28] Kitamura, F.; Sawaguchi, K.; Mori, A.; Takagi, S.; Suzuki, T.; Kobayashi, A.; Kato, M.; Nakajima, K. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 8436.
- [29] Oliveri, I. P.; Malandrino, G.; Di Bella, S. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 9771.
- [30] Zhang, X.; Li, B.; Chen, Z.-H.; Chen, Z.-N. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 11427.
- [31] Shakirova, J. R.; Grachova, E. V.; Melnikov, A. S.; Gurzhiy, V. V.; Tunik, S. P.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A.; Koshevoy, I. O. *Organometallics*, **2013**, 32, 4061.
- [32] Sun, H.; Liu, S.; Lin, W.; Zhang, K. Y.; Lv, W.; Huang, X.; Huo, F.; Yang, H.; Jenkins, G.; Zhao, Q.; Huang, W. *Nat. Comm.*, **2014**, 5, 3601.
- [33] Takada, K.; Sakamoto, R.; Yi, S.-T.; Katagiri, S.; Kambe, T.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 4681.

- [34] Zanarini, S.; Di Lupo, F.; Bedini, A.; Vankova, S.; Garino, N.; Francia, C.; Bodoardo, S. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 8854.
- [35] Thakur, V. K.; Ding, G.; Ma, J.; Lee, P. S.; Lu, X. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 4071.
- [36] Yoshida, M.; Yashiro, N.; Shitama, H.; Kobayashi, A.; Kato, M. *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 491.
- [37] Alcón, I.; Gonidec, M.; Ajayakumar, M. R.; Mas-Torrent, M.; Veciana, J. *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 4940.
- [38] Peloquin, D. M.; Dewitt, D. R.; Patel, S. S.; Merkert, J. W.; Donovan-Merkert, B. T.; Schmedake, T. A. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 18723.
- [39] Komatsu, T.; Ohta, K.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I. *J. Mater. Chem.*, **1994**, *4*, 533.
- [40] Abe, M.; Futagawa, H.; Ono, T.; Yamada, T.; Kimizuka, N.; Hisaeda, Y. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 1106.
- [41] Shankar, S.; Lahav, M.; van der Boom, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4050.
- [42] Arıcan, D.; Aktaş, A.; Kantekin, H.; Koca, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**, *132*, 289.
- [43] Chen, X.; Qiao, W.; Liu, B.; Ren, J.; Wang, Z. *Sci. China Chem.*, **2016**. Doi: 10.1007/s11426-016-0252-x.
- [44] Guo, S.; Huang, T.; Liu, S.; Zhang, K. Y.; Yang, H.; Han, J.; Zhao, Q.; Huang, W. *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 348.
- [45] Abraham, S.; Ganesh, G. P. T.; Varughese, S.; Deb, B.; Joseph, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 25424.
- [46] Yamashita, Y.; Tateishi, T.; Sawaguchi, K.; Kobayashi, A.; Kato, M.; Nakajima, K. *Chem.*

Lett., **2014**, *43*, 1912.

[47] Zhong, Y.-W.; Yao, C.-J.; Nie, H.-J. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 1357.

[48] Naziruddin, A. R.; Lee, C.-S.; Lin, W.-J.; Sun, B.-J.; Chao, K.-H.; Chang, A. H. H.; Hwang, W.-S. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 5848.

[49] Zhang, X.; Wei, Y.; Chi, Z.; Xu, J. In *Chapter 3, RSC Smart Materials No. 8 Mechanochromic Fluorescent Materials: Phenomena, Materials and Applications*; Xu, J.; Chi, Z. (Eds.). The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2014.

[50] Reus, C.; Baumgartner, T. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 1850.

[51] Napolitano, A.; Panzella, L.; Leone, L.; D'Ischia, M. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2, 519.

[52] Moon, S.-Y.; Howarth, A. J.; Wang, T.; Vermeulen, N. A.; Huppa, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 3438.

[53] Routledge, J. D.; Jones, M. W.; Faulkner, S.; Tropicano, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3337.

[54] Kakhki, R. M.; Rakhshanipour, M. *Arab. J. Chem.*, **2015**.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.012>

[55] Minkin, V. I.; Tsukanov, A. V.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A. *J. Mol. Struct.*, **2011**, *998*, 179.

[56] Ward, M. D. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 8851.

[57] Cheng, J.; Zhou, X.; Xiang, H., *Analyst*, **2015**, *140*, 7082.

1-2 章

[58] Endo, A.; Ogasawara, M.; Takahashi, A.; Yokoyama, D.; Kato, Y.; Adachi, C. *Adv. Mater.*; **2009**, *21*, 4802.

[59] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature*, **2012**, *492*, 234.

[60] Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*; University Science Books: Sausalito, California, 2010.

[61] Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.

[62] Namai, H.; Ikeda, H.; Hoshi, Y.; Kato, N.; Morishita, Y.; Mizuno, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9032.

[63] Peng, Q.; Obolda, A.; Zhang, M.; Li, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7091.

[64] Curran, D. P.; *Synthesis*, **1988**, *6*, 417.

[65] Curran, D. P. *Synthesis*, **1988**, *7*, 489.

[66] Veciana, J.; Ratera, I. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds.*; Hicks, R. G. (Ed.), John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2010.

1-3 章

[67] Gomberg, M. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1897**, *30*, 2043.

[68] Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1898**, *20*, 773.

[69] Armet, O.; Veciana, J.; Rovira, C.; Riera, J.; Casteñer, J.; Molins, E.; Rius, J.; Miravittles, C.; Olivella, S.; Brichfeus, J. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5608.

- [70] Ballester, M.; Riera, J.; Casteñer, J.; Badia, C.; Monsó, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2215.
- [71] Fox, M. A.; Gaillard, E.; Chen, C.-C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7088.
- [72] Ruberu, S. R.; Fox, M. A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 143.
- [73] Fajalí, L.; Paapoular, R.; Reig, M.; Brillas, E.; Jorda, J. L.; Vallocorba, O.; Rius, J.; Velasco, D.; Juliá, L. *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 1771.
- [74] Heckmann, A.; Dümmler, S. Pauli, J.; Margraf, M.; Köhler, J.; Stich, D.; Lambert, C.; Fischer, I.; Resch-Genger, U. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 20958.

1-4 章

- [75] Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 11845.
- [76] Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 3731.
- [77] Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 64802.
- [78] Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Sato, T.; Nishihara, H. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 13393.

第 2 章

PyBTM を配位子とする金 (I) 錯体の合成と 光機能に及ぼす溶媒効果

本章については、5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

第 3 章

Lewis 酸・塩基反応を用いた PyBTM の光機能の調節

3-1 研究の背景・目的

分光学的性質、特に、発光特性を調節する方法の1つとして、ホウ素化合物を系に組み込む手段がある。その1つである蛍光色素として有名な BODIPY (4,4-ジフルオロ-4-ボラ-3a,4a-ジアザ-s-インダセン、borondipyrromethane；図 3-1-1) は、ストークスシフトが極端に小さく、発光波長や励起波長の幅が狭く、その ϕ_{em} は 1 に近い高い値をとることも可能で、外的要因に左右されることがない (図 3-1-2)。^[1-4] また、ホウ素化合物は、置換基を変化させることにより、容易に青色から近赤外領域まで幅広い領域の発光波長を変化させることが可能である (図 3-1-3、図 3-1-4)。^[3,5] 更に、Lewis 酸のトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、 $B(C_6F_5)_3$ を化学刺激として Lewis 塩基に作用させることで、系の紫外・可視吸収スペクトルや発光スペクトルを調節出来ることが、最近証明された (図 3-1-5)。^[5-7] これは、ボランに Lewis 塩基が配位することにより、電子状態が制御され、軌道間のエネルギー差ならびに遷移エネルギーが低下したために、スペクトルが深色移動するためである。

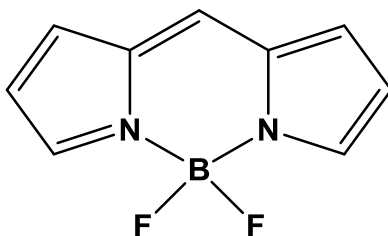


図 3-1-1 BODIPY の化学構造。

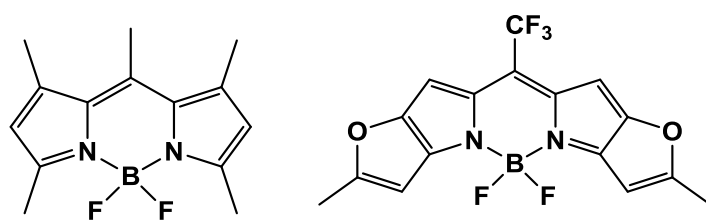


図 3-1-2 高発光性 BODIPY の例。[2,3]

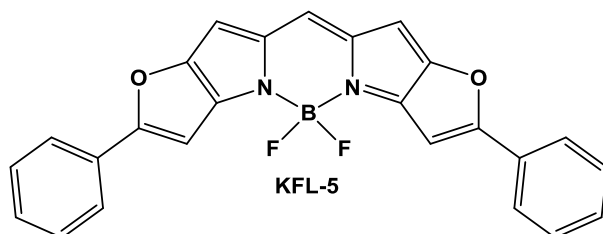
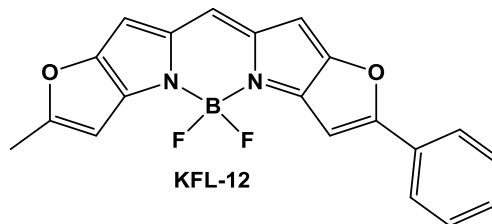
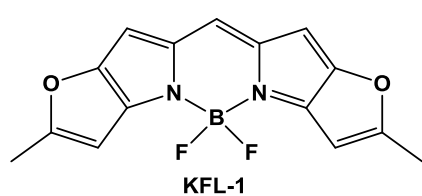
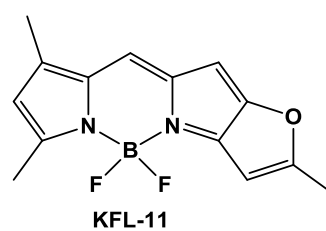
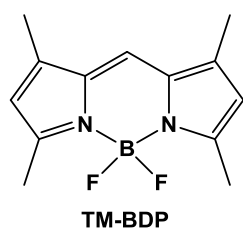
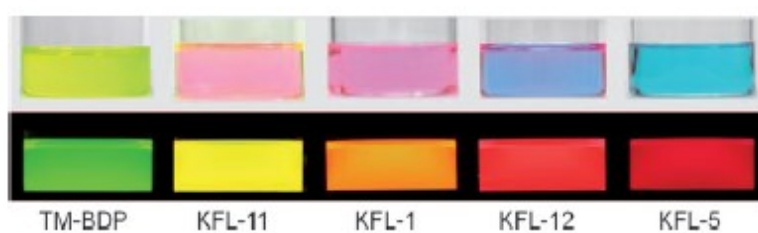


図 3-1-3 様々な吸収・発光色を示す BODIPY。（写真・スペクトル：上側が吸収、下側が発光。） [3]

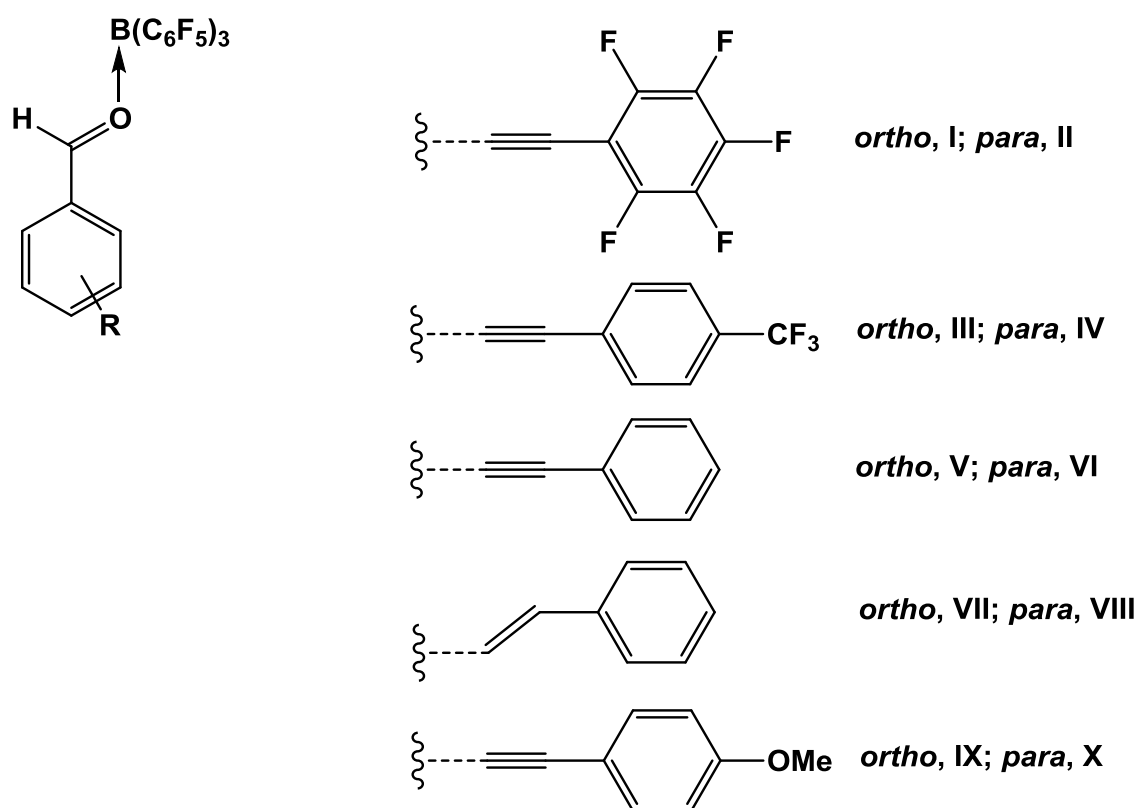
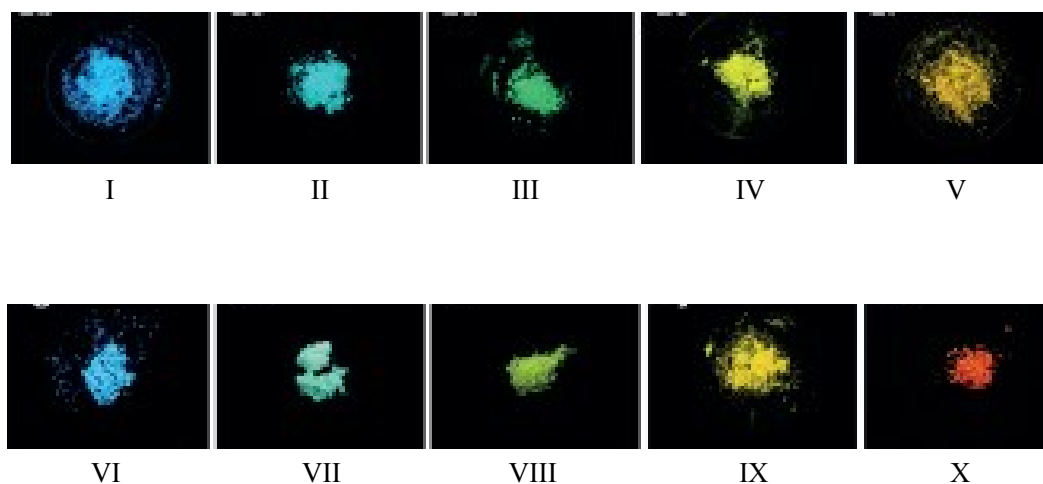


図 3-1-4 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ への配位により、様々な発光色を呈する Lewis 塩基性分子。[5]

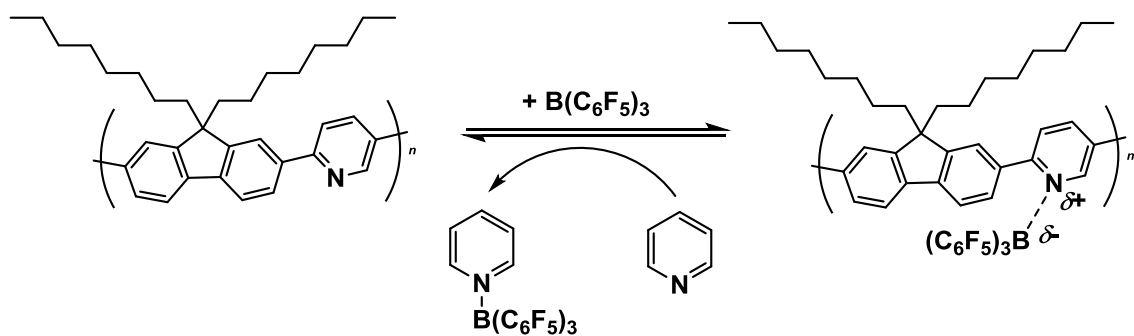


図 3-1-5 トルエン中において、Lewis 酸である $B(C_6F_5)_3$ の滴定により、吸収と発光におけるスペクトルの変化と色が制御可能な Lewis 塩基であるピリジン化合物の系。^[6]

本研究では、 π 共役によって高安定性の Lewis 酸 $B(C_6F_5)_3$ と、Lewis 塩基 NEt_3 を用いた可逆な Lewis 酸・塩基反応を外部刺激として用いることにより、PyBTM の光学特性を調節することを目的とした (図 3-1-6)。この系において、 $B(C_6F_5)_3$ の B 原子へ PyBTM の N 原子が配位することにより、軌道間の遷移エネルギーが減少し、スペクトルの深色移動による吸収・発光色の変化が期待される。さらに、 NEt_3 を添加することで、 $B(C_6F_5)_3$ が解離し、PyBTM が遊離生成することによるスペクトルや吸収・発光色の可逆変化が期待出来る。

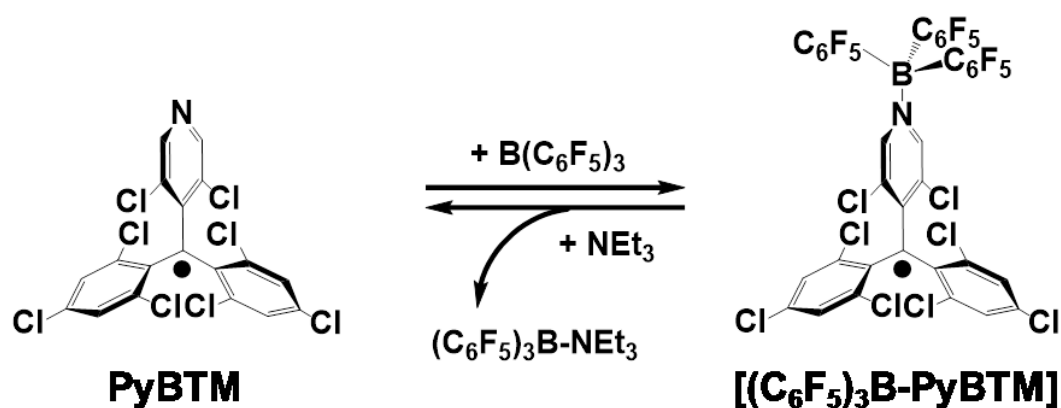


図 3-1-6 $B(C_6F_5)_3$ を Lewis 酸、 NEt_3 を Lewis 塩基として用いた、PyBTM における、可逆な Lewis 酸・塩基反応の系。

本章では、 CH_2Cl_2 溶液中において $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ と NEt_3 を添加した時の、PyBTM の分光学的性質について議論する。可逆な Lewis 酸・塩基反応を外部刺激として用いることにより、紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトルの形状や、吸収・発光色を、可逆的に変化させることに成功した。また、それらの可逆性は、繰り返しに対して高い耐性を持つことが証明された。本研究は、外部刺激を用いて発光性ラジカルの吸収・発光色を共に、可逆的にチューニングした最初の例である。

なお、 $[\text{Me-PyBTM}](\text{BF}_4)$ 錯体と $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$ の合成と同定（元素分析、FAB-MS (+)）、単結晶 X 線回折におけるそれらの構造解析（図 3-1-7、3-1-8）、ESR スペクトル測定 (g 値は、共に $g = 2.004$)、紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトル測定（図 3-1-9）、サイクリックボルタンメトリーにおける測定（図 3-1-10、3-1-11）、DFT・TD-DFT 計算（図 3-1-12、3-1-13）、支持電解質の有無による紫外・可視吸収スペクトルの比較については、共同研究者により実験が進められた。

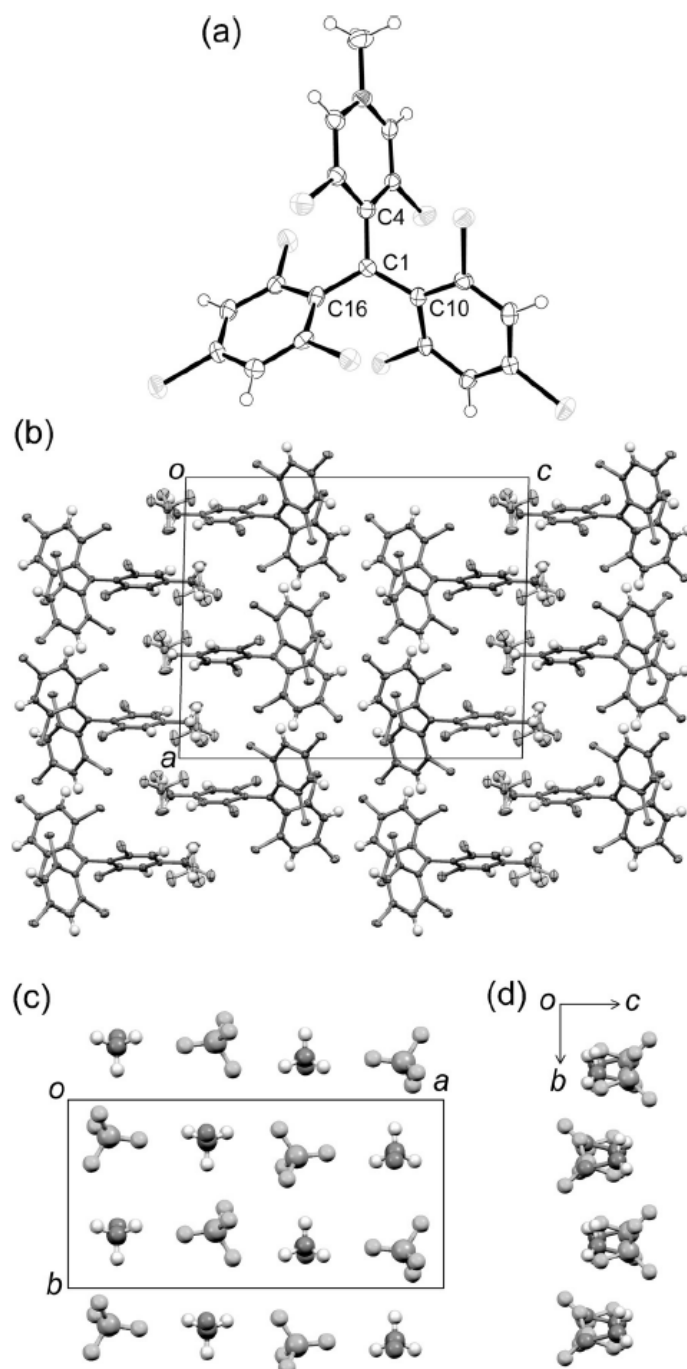


図 3-1-7 [Me-PyBTM](BF₄)の (a) 分子構造と (b) *b* 軸に沿って眺めた時の結晶構造。(c) *c* 軸に沿って、また、(d) *a* 軸に沿って眺めた時の BF₄⁻イオンと *N*-Me 部位の配列。アニオンは、イオン間 F⋯H、F⋯C、F⋯N 結合を有し、*N*-Me 化されたピリジン環の近辺に位置している。また、アニオンは、静電的な相互作用により、4つの *N*-Me 部位に取り囲まれていると推測される。

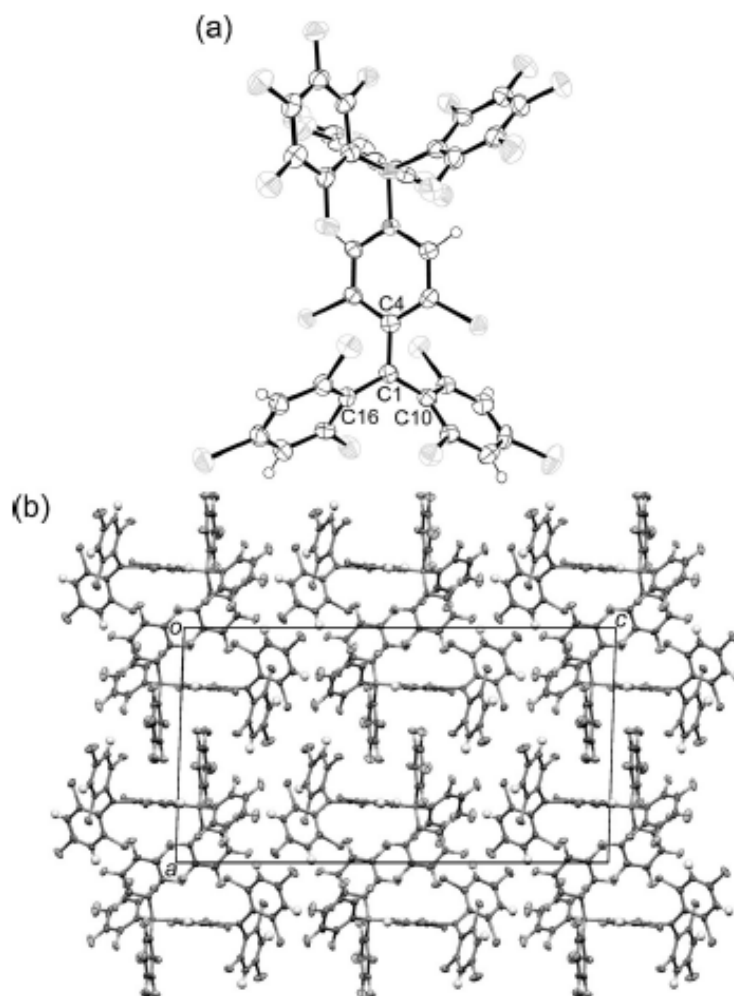


図 3-1-8 $[(C_6F_5)_3B-PyBTM]$ の (a) 分子構造と (b) b 軸に沿って眺めた時の結晶構造。幾つかの分子間原子結合が確認されたものの、芳香環同士の分子間 π - π 重なりは観測されなかった。分子構造の嵩高さと分子骨格の堅固さの影響によるものと推測される。

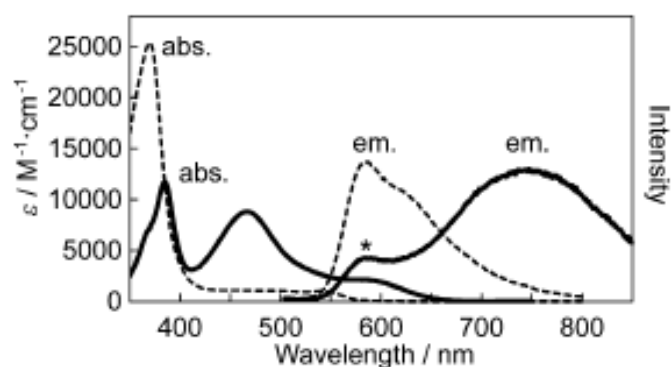


図3-1-9 CH_2Cl_2 溶液中における、PyBTM (96 μM 、破線) と $[\text{Me-PyBTM}](\text{BF}_4)$ (9.6 mM、吸収; 16 μM 、発光; 実線) の紫外・可視吸収スペクトル (左) と発光スペクトル (右)。 $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$ 。580 nm (*) の発光ピークは、試料に含有している少量のPyBTMに帰属される。吸収極大は386、470、590 nmで、660 nmまで裾が広がっていた。470 nmの顕著な肩吸収と裾吸収は、PyBTMと比較して長波長シフトし、モル吸光係数 (ϵ) も増大していた。この傾向は、 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$ や $[\text{H-PyBTM}](\text{OTf})$ と類似していて、N原子への化学修飾と正電荷の導入により、ピリジル基の電子密度を低下させ、PyBTM骨格の電子受容性が増化し、電子を受容する軌道である β -SOMOのエネルギーが低下するため、と考えられる。発光極大は712 nmであり、PyBTMと比較して大きく長波長シフトしている。これは、最低エネルギー吸収遷移バンド (λ_{LE}) に由来している。 $[\text{H-PyBTM}](\text{OTf})$ と $[\text{Me-PyBTM}](\text{BF}_4)$ は、類似した吸収スペクトルを示したが、発光特性は異なり、前者は非発光であるのに対し、後者は発光を示す。この相違は、前者のN-Hの結合が弱く、光励起状態において H^+ が乖離することにより、輻射遷移が抑制されたため、と推測される。

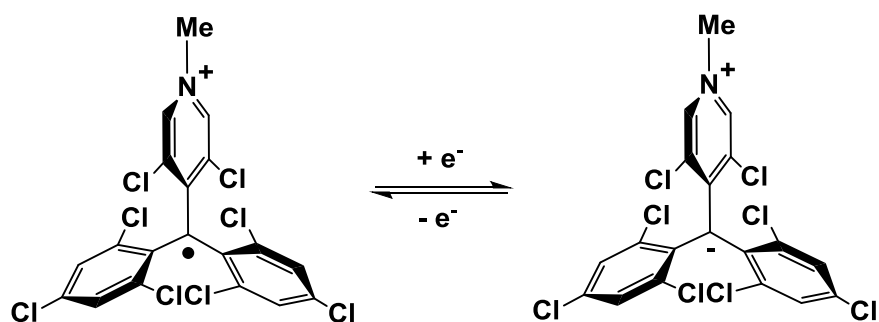
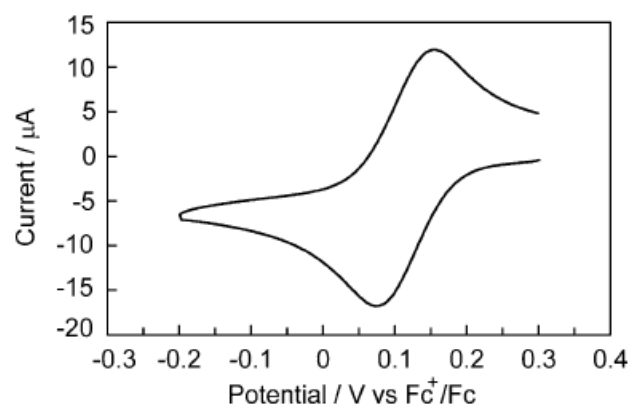


図3-1-10 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ の CH_2Cl_2 溶液中における、 $[\text{Me-PyBTM}](\text{BF}_4)$ (0.5 mM) のサイクリックボルタモグラム (上図)。掃引速度 : 0.1 V s^{-1} 。 $E^0 = 0.12 \text{ V}$ に可逆な還元波が観測された (機構は下図)。PyBTMと比較して、 $+0.86 \text{ V}$ 正電位側にシフトしていることから、電子受容性が大幅に増加したことが明らかになった。

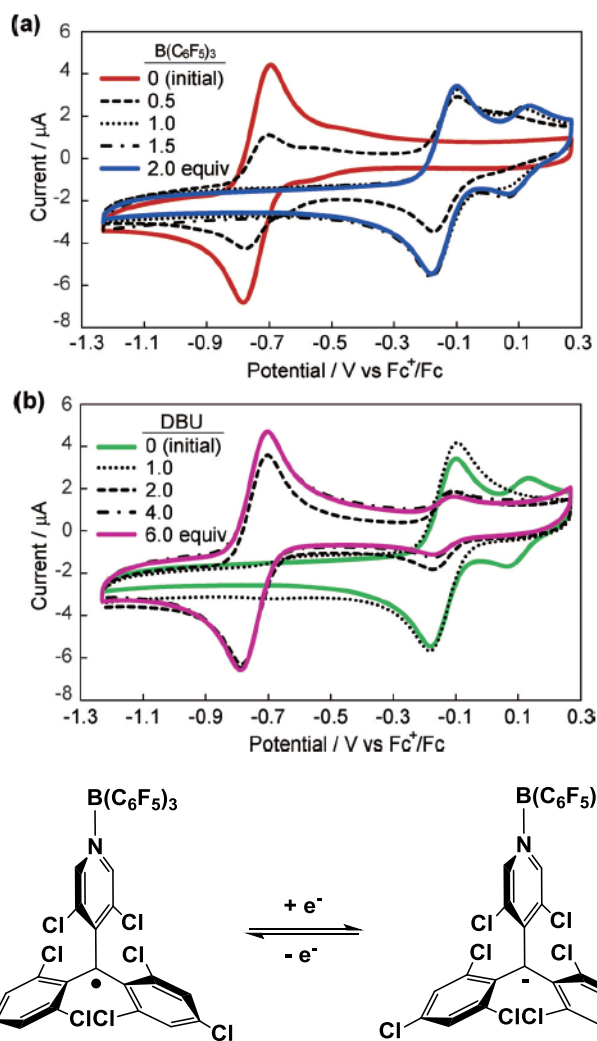


図3-1-11 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ の CH_2Cl_2 溶液中において、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ とDBU (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン) 滴定時の、PyBTM (0.5 mM) のサイクリックボルタモグラム (上図)。掃引速度 : 0.1 V s^{-1} 。(a) PyBTM溶液に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を連続的に滴下した時。赤線 (0 (滴下前)) はPyBTMのサイクリックボルタモグラム。(b) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を2.0当量含有するPyBTM溶液に、DBUを連続的に滴下した時。赤線 (0 (滴下前)) はPyBTMのサイクリックボルタモグラム。下図は $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$ の酸化・還元反応を示す。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ の段階的な滴下により、 $E^0 = -0.11 \text{ V}$ の小さなピークを伴った $E^0 = -0.14 \text{ V}$ のピーク ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$ 由来) が出現し、PyBTMの還元波 ($E^0 = -0.74 \text{ V}$) が減少し、消失した。Lewis塩基であるDBUの連続的な滴下により、PyBTM由来の酸化・還元波が回復し、反応の可逆性が証明された。但し、DBUを6.0当量加えても、無視出来ない量の $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$ が残留していたのは、支持電解質が平衡に影響を与えるためと推測される。

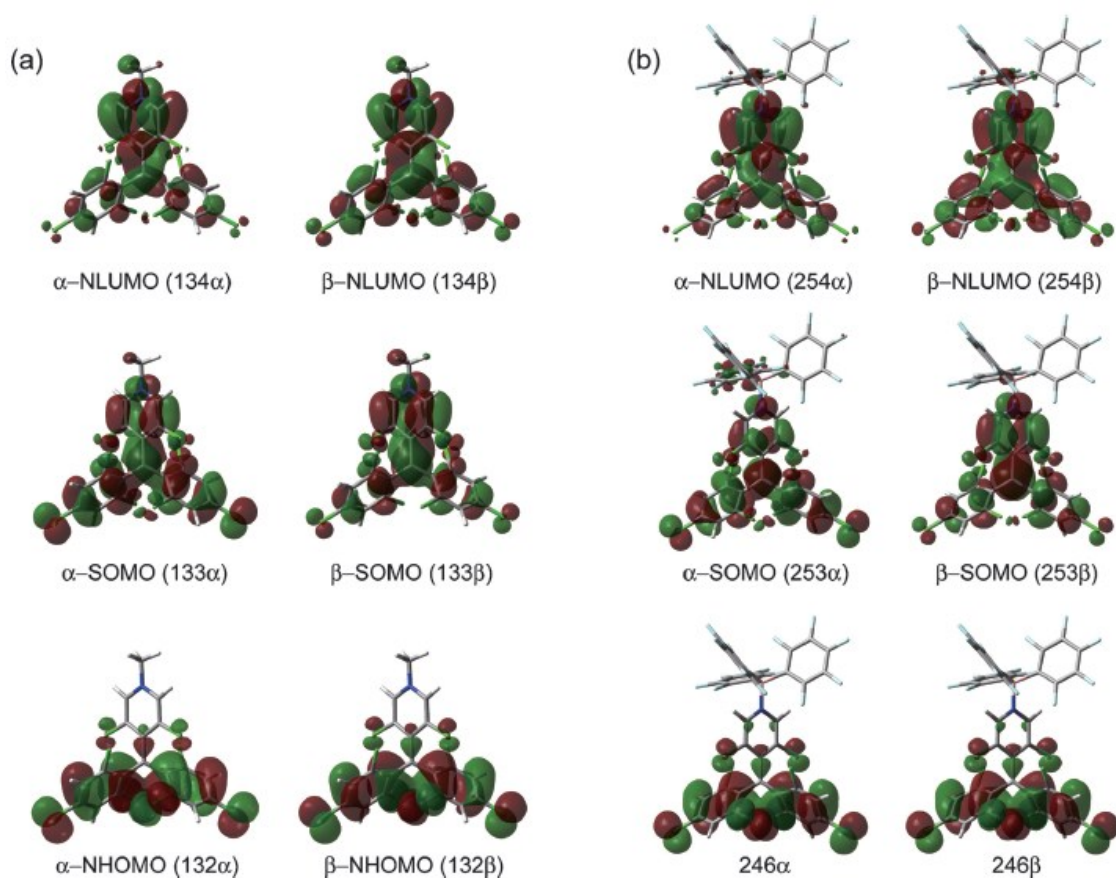


図 3-1-12 DFT (uB3LYP/6-31G(d)) を用いて計算された (a) [Me-PyBTM]⁺と (b) [(C₆F₅)₃B-PyBTM]における選択された分子軌道。[Me-PyBTM]⁺では、α-、β-SOMO と α-、β-NLUMO が、PyBTM と同様に、PyBTM 骨格上に非局在化しているが、α-、β-NHOMO は PyBTM とは異なり、主に 2 つの C₆H₂Cl₃ 環に非局在化し、ピリジン環には非局在化していない。これは、[Me-PyBTM]⁺における、ピリジン中心のπ軌道と C₆H₂Cl₃ 中心のπ軌道の混成が減少しているため、と考えられる。[H-PyBTM]⁺でも、同様の傾向が見られた。[(C₆F₅)₃B-PyBTM]では、α-、β-SOMO と α-、β-NLUMO が、PyBTM や [Me-PyBTM]⁺と同様に、PyBTM 骨格上に非局在化しているが、SOMO よりも下に位置する被占軌道 (247α-252 α、247β-252 β) は、主に B(C₆F₅)₃ 上に非局在化している。PyBTM 中心の軌道は 246α (β)以下に存在し、244α (β)、245α (β)、246α (β)の軌道分布は、[Me-PyBTM]⁺の 130α (β)、131α (β)、132α (β)の軌道分布と類似していた。Brønsted 酸や Lewis 酸等の化学的刺激とメチル化が、同様の手法で、N 原子上において大きな軌道拡張を行うことなく、PyBTM 骨格上の電子密度を調節出来ることが明らかとなった。

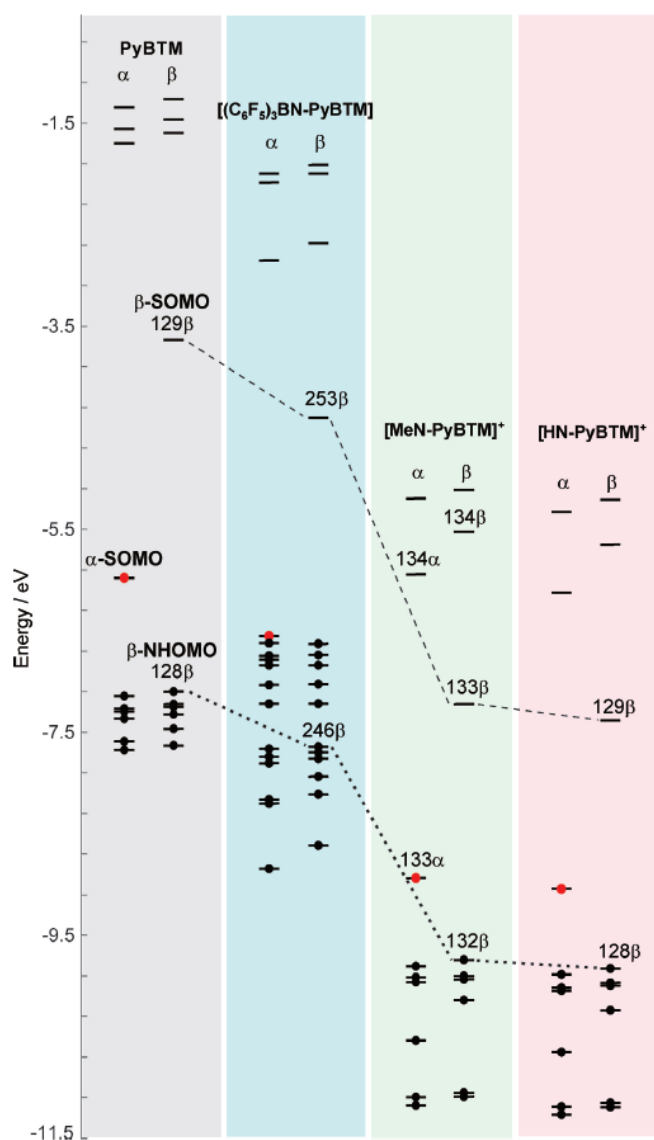


図 3-1-13 DFT 計算により求められた、ラジカルの非制限分子軌道におけるエネルギーダイアグラム。黒点：電子。赤丸： α -SOMO の電子。破線と点線： β -SOMO と β -NLUMO 準位の視覚的なガイドライン ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$ の 246 β)。[Me-PyBTM]⁺と [H-PyBTM]⁺において、ピリジン環上の電子密度が減少することにより、電子のエネルギーを安定化させ、低下を導き、カチオン性ラジカルの正電荷により、更に電子を安定化させたことを明らかにした。PyBTM から [Me-PyBTM]⁺の順によるエネルギー準位の低下は、 β -SOMO の方が β -NLUMO よりも大きかった。PyBTM のピリジン環上に軌道が分布しているために、化学修飾がより効果的であることを意味し、1 電子受容軌道として働く β -SOMO のエネルギー準位の低下は、 E^0 を正電位方向にシフトさせると推測される。

3-2 Experimental Section

3-2-1 Materials

PyBTM was prepared in accordance with the literature.^[8] Tris(pentafluorophenyl)borane was purchased from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd, and triethylamine was from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Dichloromethane (CH_2Cl_2) was purified through organic solvent purifier (Nikko Hansen Co., Ltd.).

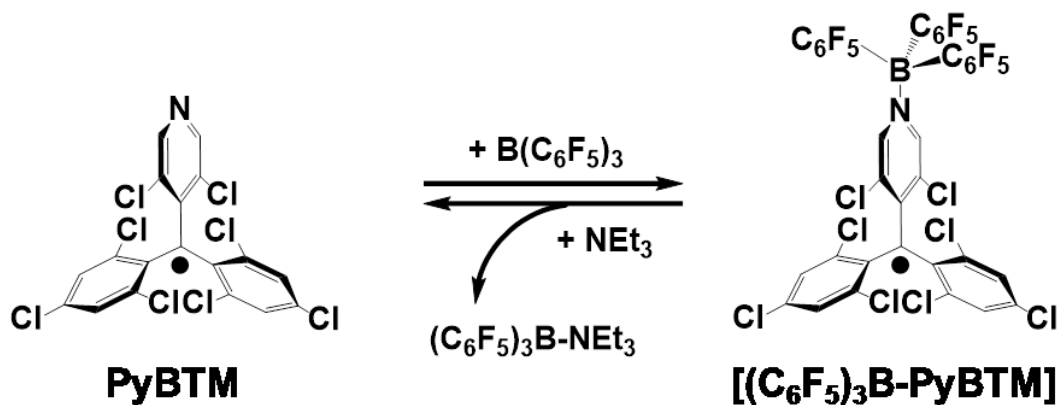
3-2-2 Instruments

UV-vis-NIR absorption spectra were recorded with a JASCO V-570 spectrophotometer. Steady-state emission spectra were measured with a HITACHI F-4500 spectrometer. Sample solutions were bubbled with argon before measurement. Absolute photoluminescence quantum yields were measured with a Hamamatsu Photonics C9920-02G. Fluorescence lifetime measurements were performed using a Hamamatsu Photonics QuantaTaurus-Tau C11367-02. Melting point measurement was conducted using a Yanaco Group Micro Melting Point Meter MP-J3.

3-2-3 Melting point measurement of $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$

The melting point of $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$ crystals was measured and it was 248-255.5 °C.

3-2-4 Spectroscopic studies upon titration using $B(C_6F_5)_3$ and NEt_3



$B(C_6F_5)_3$ in CH_2Cl_2 (1.5 mM, 30 μ L, corresponds to 0.3 eq.) was added to PyBTM in CH_2Cl_2 (59 μ M, 2.5 mL) stepwise. Absorption and emission spectra were recorded at every addition. After the addition of total 180 μ L of $B(C_6F_5)_3$ solution, NEt_3 in CH_2Cl_2 (3.9 μ M, 30 μ L corresponds to 0.8 eq.) was added stepwise. Both the spectra were obtained at every addition, same as before. The details of the added amount of the reagent are described to the caption of Figures 3-3-1 and 3-3-4. PyBTM in CH_2Cl_2 (96 μ M, 2.5 mL) was added 10 eq. of $B(C_6F_5)_3$, 22 eq. of NEt_3 , 30 eq. of $B(C_6F_5)_3$, and 150 eq. of NEt_3 , successively, where absorbance at 442 nm was monitored at every addition. Molar extinction coefficient (ϵ) was calculated at every addition, and the result is shown in Figures 3-3-3.

3-3 結果と考察

Lewis 酸 $B(C_6F_5)_3$ と Lewis 塩基 NEt_3 を用いた PyBTM への滴定における紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトル

PyBTM の CH_2Cl_2 溶液 ($59.0 \mu M$) に Lewis 酸である $B(C_6F_5)_3$ の CH_2Cl_2 溶液 (1.5 mM) を徐々に滴下していった時の、紫外・可視吸収スペクトル (図 3-3-1(a)) を測定した。吸収スペクトルでは、 $B(C_6F_5)_3$ の添加により、 $\lambda_{abs} = 442 \text{ nm}$ において新たな吸収帯が出現し、添加に従い増大していくのが観測された。また、PyBTM における 540 nm の裾吸収は 575 nm に長波長シフトし、そのモル吸光係数 (ϵ) は増大した。更に、 370 nm の吸収ピークは、吸光度の減少を伴いながら、 380 nm に長波長シフトした。 318 nm と 381 nm に等吸収点が観測された。吸収スペクトルの変化は、 CH_2Cl_2 溶液中における、*p*-トルエンスルホン酸 ($TsOH$) を用いた PyBTM の H^+ 付加反応滴定時^[8]の変化と類似しており、また最終的に得られたスペクトル (図 3-3-1(a)、紫線) は、 H^+ 付加により生じた $[H\text{-PyBTM}](OTf)$ ^[8] や、当研究室で合成された $[Me\text{-PyBTM}](BF_4)$ ^[9] のスペクトルと類似していた。これらから、Lewis 酸滴定により、 $B(C_6F_5)_3$ の B 原子に PyBTM の N 原子が配位して、 $[(C_6F_5)_3B\text{-PyBTM}]$ が生成したと考えられる (前章 3-2-3 の反応式参照)。PyBTM 誘導体や金 (I) 錯体と同様に、最低エネルギー吸収遷移バンド (λ_{LE}) である 557 nm の吸収は、PyBTM 中心における $D_0 \rightarrow D_1$ への遷移に帰属される。^[8-12] λ_{LE} が PyBTM よりも長波長側に存在するのは、配位によって PyBTM の py 環上の電子密度が減少することで、軌道間のエネルギー差が縮小し、遷移に必要なエネルギーが低下したためと考えられる。

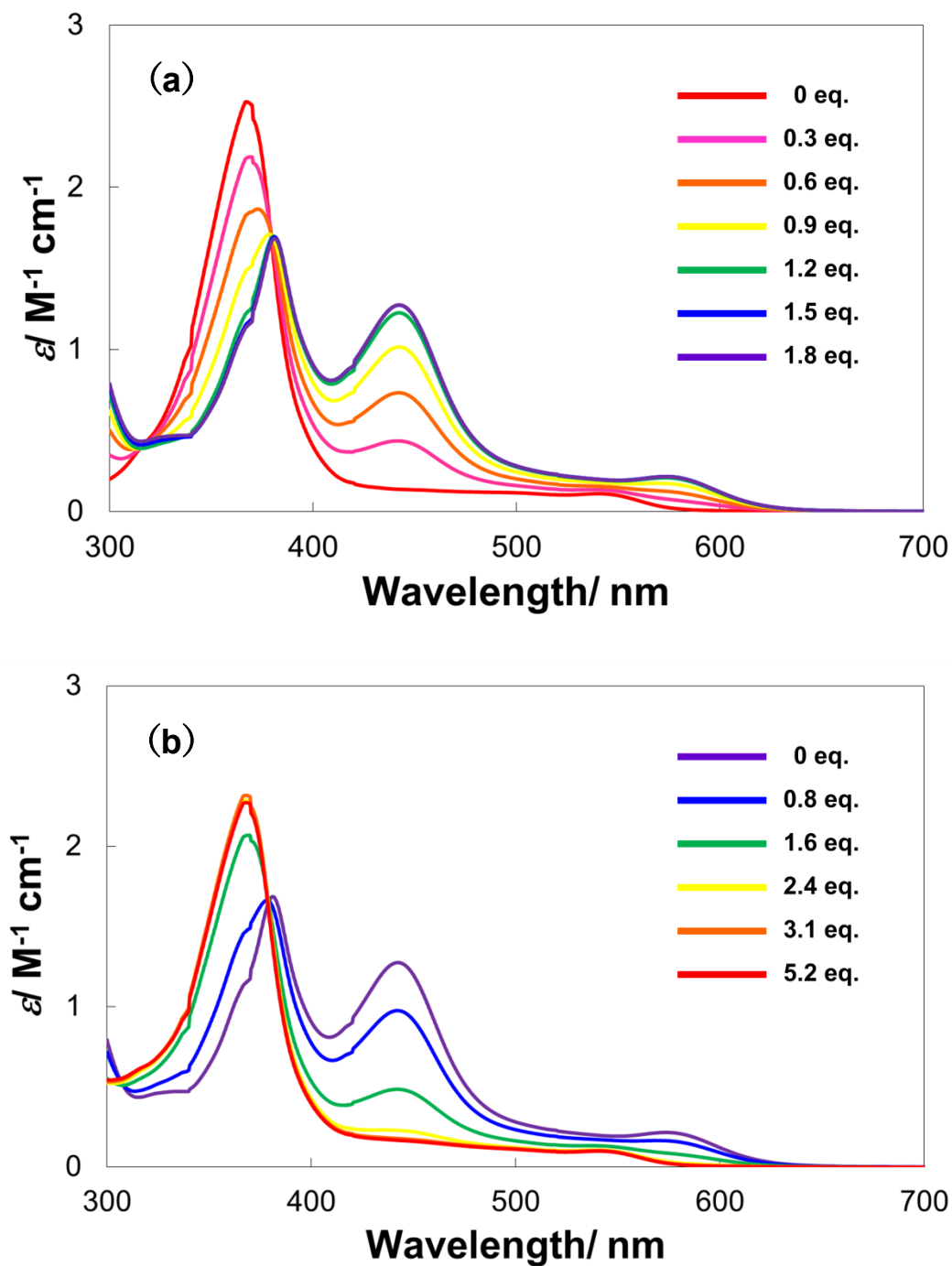


図 3-3-1 PyBTM の CH_2Cl_2 溶液中における紫外・可視吸収スペクトル。(a) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1.50 μM CH_2Cl_2 溶液) を、PyBTM (59 μM CH_2Cl_2 溶液) へ 0.3 当量ずつ 0-1.8 当量連続的に滴下していった時のスペクトルの変化。(b) (a) の操作後の溶液に、徐々に NEt_3 (3.9 μM CH_2Cl_2 溶液) を 0-5.2 当量、PyBTM (59 μM CH_2Cl_2 溶液) へ連続的に滴下していった時のスペクトルの変化。

442 nm における肩吸収の滴定中の吸光度の変化を、溶液の濃度に対してプロットすることにより、この時の錯形成定数 (K) を求めた。最小二乗法を用いたフィッティング曲線により、この時の平衡定数は $K = 2.8(5) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ と見積もられた (図 3-3-2)。

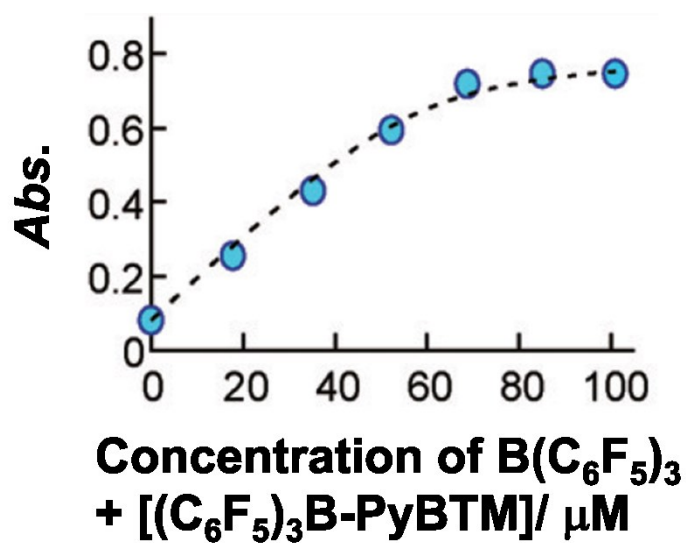


図 3-3-2 CH_2Cl_2 溶液中で、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1.50 mM CH_2Cl_2 溶液) を、PyBTM (59 μM CH_2Cl_2 溶液) へ 0.3 当量ずつ 0-1.8 当量連続的に滴下していった時の吸収スペクトルにおける、442 nm の吸光度の変化。

Lewis 酸を添加後、系に NEt_3 を Lewis 塩基として引き続き同様に添加し、この時の紫外・可視吸収スペクトルもモニターした（図 3-3-1(b)）。再度スペクトルの形状変化が見られ、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 添加前に測定した時の、非配位の PyBTM のスペクトルに類似したスペクトルが最終的に得られた。この時の等吸収点は 307 nm と 379 nm であった。この挙動も、PyBTM の H^+ 滴定时^[8]と同様である。この結果は、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ が解離することによって、PyBTM が遊離生成したことに由来するものである。

過剰量の Lewis 酸・塩基を連続的に加えた時の、 442 nm の λ_{abs} の吸光度の変化をプロットすることにより、吸収スペクトルにおける形状変化の再現性と繰り返しにおける耐性についても調査した（図 3-3-3）。結果として得られた吸光度が高い再現性と耐性を示したことから、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ の PyBTM への配位が可逆で繰り返しに対して耐性があることが、明らかとなった。

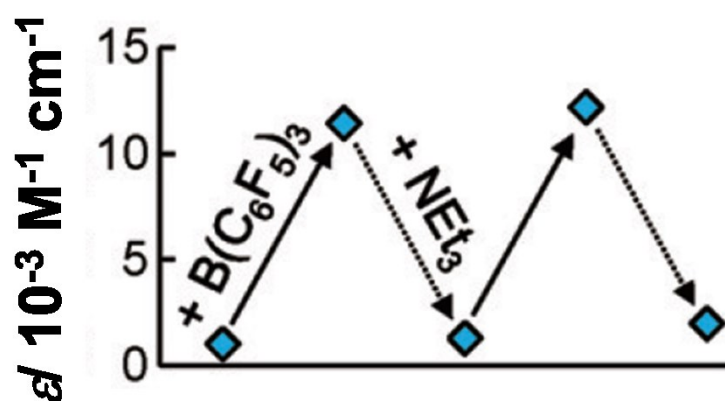


図 3-3-3 CH_2Cl_2 溶液中において、連続的に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ と NEt_3 を過剰に滴下していった時の PyBTM の吸収スペクトルにおける、 442 nm のモル吸光係数の変化。

PyBTM の CH_2Cl_2 溶液の発光特性もまた、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を用いて可逆的に調節することが可能であった。吸収スペクトルと同様の手法で、発光スペクトルも測定した (図 3-3-2)。発光スペクトル (図 3-3-4(a)) において、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ の添加に伴って、 $\lambda_{\text{em}} = 586$ nm における発光強度が減少し、650 nm における蛍光強度が増大した。646 nm に等発光点が観測された。 $\lambda_{\text{em}} = 666$ nm の発光バンドの裾は 850 nm まで拡張しており、 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PyBTM}]$ の発光特性が近赤外領域にまで及んでいることを示唆している。これは、 $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PyBTM})$ では観測されなかったことで、 λ_{em} も比較すると bathochromic シフトしている (図 3-3-5、前章 図 2-3-8、2-3-12)。PyBTM と比較して発光が深色移動しているのは、得られた錯体の最低エネルギー吸収バンドが PyBTM よりも深色移動していることに対応しているためである。PyBTM に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を少過剰量である 2.0 当量添加した CH_2Cl_2 溶液の発光寿命 (τ) は 5.5 ns ($\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm) であり、この時の発光は蛍光であると考えられる (図 3-3-6)。この溶液の発光量子収率 (ϕ_{em}) は 0.03 ($\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm) であり、比較のために測定した $[\text{Me-PyBTM}](\text{BF}_4)$ よりも高かった。
($[\text{Me-PyBTM}](\text{BF}_4)$ の ϕ_{em} は、検出器で検出不可能なほど微弱であった。 τ も測定を試みたが、同様に不可能であった。) Me 基に比べ、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 部分が嵩高いことによって、より堅固な分子骨格を構築していて、分子の運動が抑制されたため、 ϕ_{em} が高くなったと推測される。

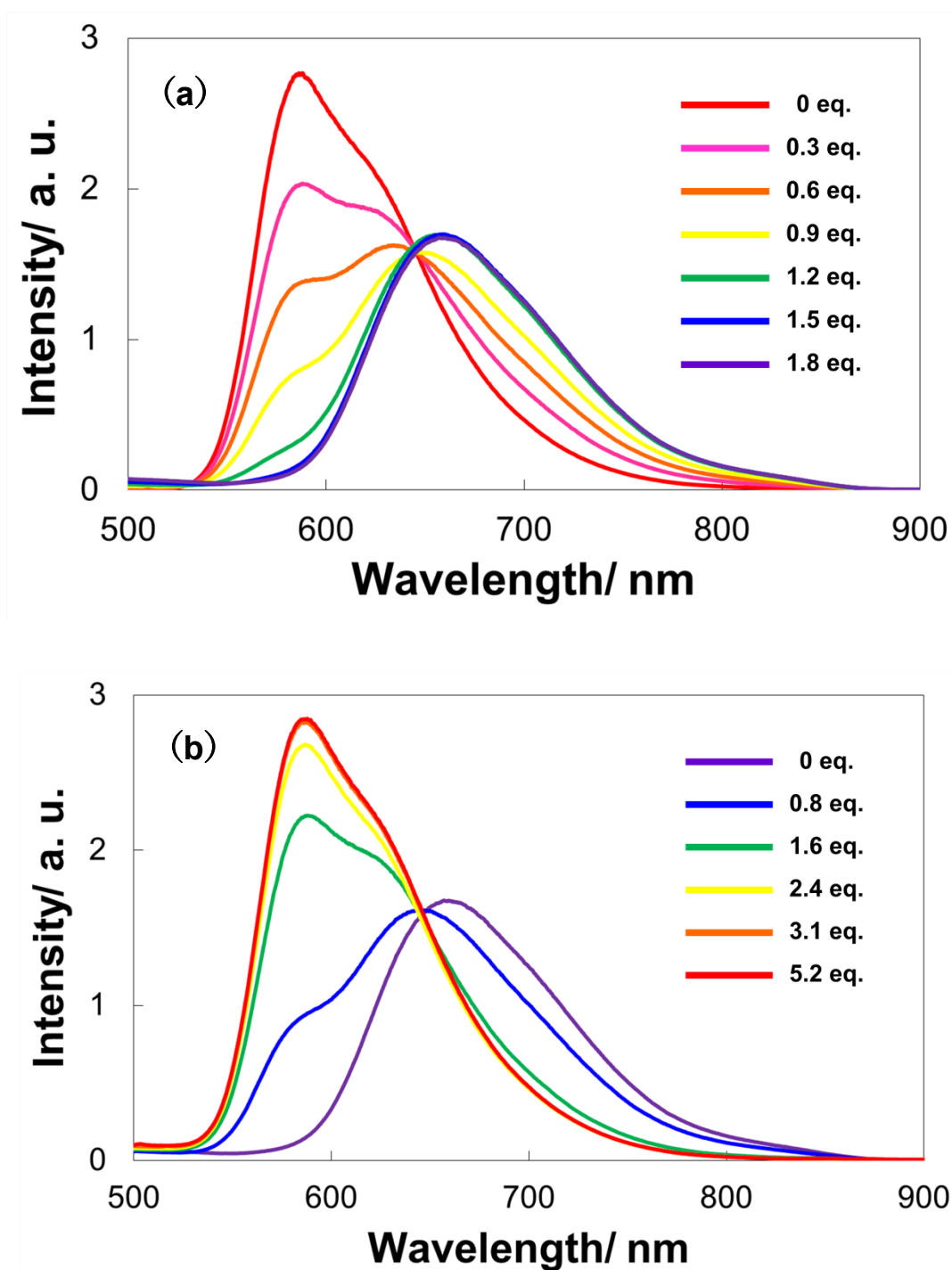
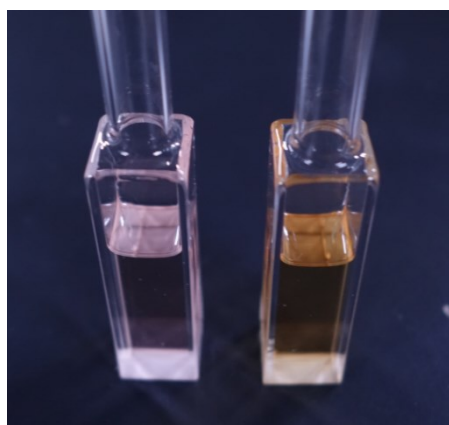


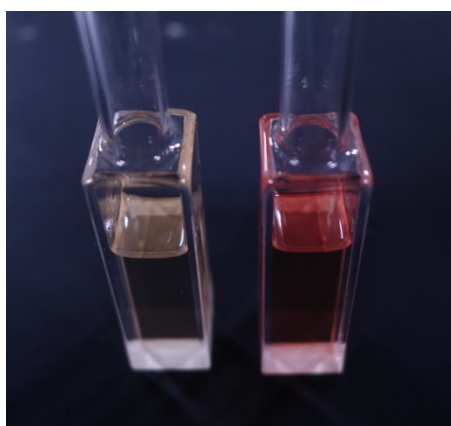
図 3-3-4 CH_2Cl_2 溶液中での PyBTM における発光スペクトル。(a) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1.50 μM CH_2Cl_2 溶液) を、PyBTM (59 μM CH_2Cl_2 溶液) へ 0.3 当量ずつ 0-1.8 当量連続的に滴下していった時のスペクトルの変化。(b) (a) の操作後の溶液に、徐々に NEt_3 (3.9 μM CH_2Cl_2 溶液) を 0-5.2 当量、PyBTM (59 μM CH_2Cl_2 溶液) へ連続的に滴下していった時のスペクトルの変化。 $\lambda_{\text{exc}}=380$ nm。



PyBTM [(C₆F₅)₃B-PyBTM]



PyBTM [(C₆F₅)₃B-PyBTM]



PyBTM Au^I(C₆F₅)(PyBTM)



PyBTM Au^I(C₆F₅)(PyBTM)

図 3-3-5 (上図) CH₂Cl₂ 溶液中における、PyBTM と、PyBTM に B(C₆F₅)₃ を少過剰量である 2.0 当量添加することにより生成した[(C₆F₅)₃B-PyBTM]の、吸収(室内光)と発光 ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$)。(下図) 比較のため、CH₂Cl₂ 溶液中の PyBTM と Au^I(C₆F₅)(PyBTM)における吸収(室内光)と発光 ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) も示す。

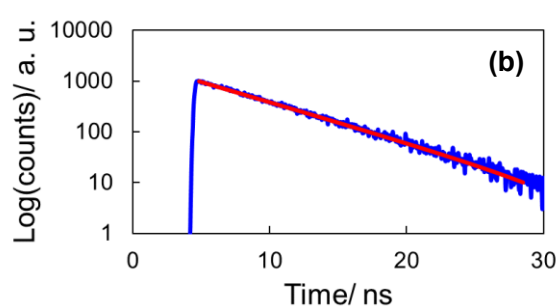
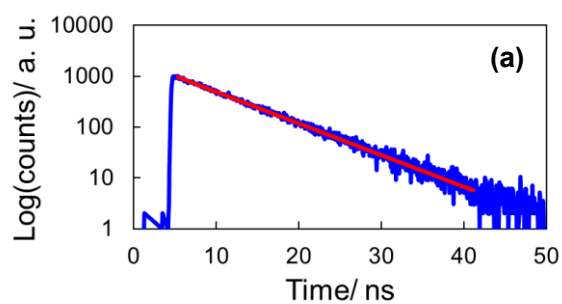


図 3-3-6 PyBTM に B(C₆F₅)₃ をそれぞれ (a) 0.0 eq、(b) 2.0 eq 添加した時の蛍光寿命。

NEt₃を過剰に加えることで、吸収スペクトルのときと同様に、PyBTM とほぼ一致した発光スペクトルが得られた（図 3-3-4(b)）。この時の等発光点は646 nm であった。この結果から、B(C₆F₅)₃ の解離により、単体の PyBTM が再度生成したことが、裏付けられた。以上の様に、H⁺ を刺激とするBrønsted酸・塩基反応を用いたときには起こらなかった蛍光色の可逆調節を、Lewis酸・塩基反応に基づいて達成することが出来た。

3-4 結論

Lewis 酸・塩基を用いることにより、 CH_2Cl_2 溶液中における PyBTM の励起状態を調整し、分光学的性質を可逆的に調節することに成功した。これは、Lewis 酸である $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ が PyBTM へ配位することにより、基底状態と最低励起状態のエネルギーギャップが小さくなり、吸収と発光が低エネルギー化したこと、ならびに Lewis 塩基である NEt_3 に添加により $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ が PyBTM から解離することに起因している。PyBTM 系において、外部刺激を用いて発光性ラジカルの吸収・発光色を可逆的にチューニングした例は今までに報告されていなく、本研究が初めてである。一般に、発光と磁性 (ESR シグナル強度) は高感度センシングに適しているが、本研究は発光ラジカルが発光強度と磁性の両方を用いた高感度デュアルセンシング材料となり得ることを明らかにした。

3-5 参考文献

- [1] Ni, Y.; Wu, J. *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 3774.
- [2] Ulrich, G.; Ziesel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1184.
- [3] Umezawa, K.; Matsui, A.; Nakamura, Y.; Citterio, D.; Suzuki K. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 1096.
- [4] Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891.
- [5] Hansmann, M. M.; Lypez-Andarias, A.; Rettenmeier, E.; Egler-Lucas, C.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K.; Romero-Nieto, C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 1196.
- [6] Zalar, P.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7495.
- [7] Welch, G. C.; Coffin, R.; Peet, J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10802.
- [8] Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 11845.
- [9] Kusamoto, T.; Kimura, S.; Ogino, Y.; Ohde, C.; Nishihara, H. *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 17725.
- [10] Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3731.
- [11] Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 64802.
- [12] Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Sato, T.; Nishihara, H. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 13393.

第 4 章

結論

モノラジカルの発光は、二重項状態からの蛍光で、項間交差によるエネルギーの損失がなく、長波長領域での発光を示す。しかし、高い反応性や、熱失活過程の存在により、光機能に関しては研究例が少なかった。数少ない発光性ラジカルである TTM や PTM は、 ϕ_{em} が低く、光安定性が低かった。しかし、トリフェニルメチルラジカルの誘導体で、低い ϕ_{em} の問題を改善した分子が、近年報告されている。更に、PyBTM 中心の蛍光を示す X_2 PyBTM やそのカチオン性の発光性錯体 $[Au^I(X_2PyBTM)PPh_3](BF_4)$ の合成により、発光性ラジカルにおいて高 ϕ_{em} と高光安定性を得る方法が確立された。一方で、センシング分野へ応用可能な、可視化型物理学的・化学的刺激応答性分子の 1 種として、種々の外部刺激・物質に対して応答性を示し、吸収色・発光色の変化を呈する分子が存在するが、刺激応答性を有する発光ラジカルを用いたセンシング分野はほとんど研究されておらず、目覚ましい発展を遂げるに至っていない。

本研究では、化学的刺激を用いることにより、配位化学の面から発光性ラジカル PyBTM の電子状態を調整することで、光機能を調節することを課題とし、2 つの目的を設定した。最初の目的は、外部刺激として溶媒を用いることにより、新規の中性有機金属錯体 $Au^I(C_6F_5)(PyBTM)$ の発光特性を調節することであった。この分子は、発光性ラジカルが配位した最初の有機金属錯体であり、高極性の $Au^I(C_6F_5)$ 部位を有し、電荷的に中性である。この錯体において期待されていた、溶媒の極性に対して応答性を持つ二重項励起状態からの発光に焦点を当てて研究を行った。もう 1 つの目的は、発光ラジカル PyBTM、Lewis 酸 $B(C_6F_5)_3$ 、Lewis 塩基 NEt_3 の系において、可逆性の Lewis 酸・塩基反応を用いることにより、PyBTM の光学特性を調節することであった。 $B(C_6F_5)_3$ の PyBTM への配位による遷移エネルギーの減少、吸収・発光極大の深色移動、そして、その結果として生じる、期待されていた吸収・発光色の変化に着目して調査を進めた。さらに、 NEt_3 を添加することにより、 $B(C_6F_5)_3$ の解離や PyBTM の遊離生成を生じさせ、その結果として期待されていた、スペクトルや吸収・発光色の可逆変化についても注目して研究を行った。

第 2 章では、 $Au^I(C_6F_5)(PyBTM)$ の光学特性における溶媒効果に関する研究について記述した。発光性ラジカルが配位した最初の発光性有機金属錯体 $Au^I(C_6F_5)(PyBTM)$

を合成し、異なる極性（誘電率）の溶媒を用いることで、その励起状態を調節し、発光を調節することに成功した。すなわち、 CCl_4 中では、 C_6F_5 から PyBTM への LLCT 由来の、発光性ラジカルとしては高 ϕ_{em} (0.23) と長 τ (32 ns) が得られ、 CH_2Cl_2 や $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 中では、発光ラジカル系では最初の、溶媒により誘起された二重蛍光を達成した。ラジカルにおける ϕ_{em} は、PyBTM 系において最高値を達成し、光安定性も TTM と比較して非常に大きいことが明らかになった。一方で、閉殻発光分子と比較すると、その発光効率や安定性については改善の余地があり、ラジカルの高反応性や、熱的失活過程でのエネルギー損失を抑制することで、今後更なる特性向上が期待できる。さらに、無発光のマトリックス錯体の結晶に $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PyBTM})$ をドーピングすることで、固体状態での発光を実現した。本研究において、強発光性ラジカル分子を設計する手段として、配位結合系に組み込むことによって生じる分子内 CT を用いるという新しい方法を確立した。

第 3 章では、可逆性の Lewis 酸・塩基反応を用いた PyBTM の分光学的性質の調節に関する研究について記述した。可逆な Lewis 酸・塩基反応により、紫外・可視吸収スペクトルと発光スペクトルの形状や、吸収・発光色を、可逆的に変化させることに成功した。また、それらの可逆性は、繰り返しに対して高い耐性を有することが示された。本研究は、外部刺激を用いて発光性ラジカルの吸収・発光色を可逆的にチューニングすることに成功した最初の例である。

結論として、本研究において、外部刺激を用いて発光性ラジカルの電子状態を調整することで、その光機能を調節することに成功した。溶媒の極性によって $\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PyBTM})$ の光学特性、Lewis 酸・塩基反応によって PyBTM の分光学的性質を調節した。前者では、低極性溶媒中において LLCT 由来の高 ϕ_{em} ・長 τ の高効率な発光が得られ、高極性溶媒中において PyBTM 中心からの二重発光が得られた。後者では、可逆性・耐久性を有するスペクトルの形状変化や吸収・発光色変化を達成した。

光機能を調節することで、磁性と発光の双方の性質を兼ね備えた、新規かつ高性能な化学センサーの開発や発展、実生活への応用に貢献することが出来る。本研究は、発光性の開殻分子をセンサーとしたセンシング分野の確立に貢献し、閉殻分子と同様に、開殻分子における発光性材料としての地位を確立した。

付録

本章については、5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

List of publication

【Publication related to the thesis】

1.

It is going to be published on a journal within five years for this paper, therefore, it is non-disclosure at this point.

2. “Luminescence of a Stable Open-shell Triarylmethyl Radical: Effects of Chemical Modification on its Electronic Structure and Physical Properties.”

Tetsuro Kusamoto, Shun Kimura, Yasuyo Ogino, Chie Ohde, Hiroshi Nishihara, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 17725.

【Publication not related to the thesis】

1. “Lattice Water-Induced Helical Stacking of Tartrate-Bridged Dinuclear Palladium(II) Complexes: The Role of Hydrogen Bonding”

Keiji Ohno, Tomoaki Sugaya, Masaru Kato, Noriko Matsumoto, Ryoko Fukano, Yasuyo Ogino, Sumio Kaizaki, Takashi Fujihara, and Akira Nagasawa, *Crystal Growth & Design*, **2014**, 14 (8), 3675–3679.

謝辞

本研究は、大勢の方々による多大な御支援や御協力がございましたために、行うことが出来ました。ここで、皆様方に心より感謝申し上げます。

本研究は、全て指導教官である西原寛教授（東京大学）の御監督の下で行わせて頂きました。西原教授は、御多忙の中、的確かつ貴重な御指導、議論、そして御助言をなさって下さり、御自身の研究室において、非常に興味深い研究を行う機会や整った研究環境を与えて下さりましたこと、深く感謝申し上げます。

また、本研究は、草本哲郎助教（東京大学）の御指導の下で行わせて頂きました。草本助教は、発光性ラジカル錯体を用いたセンサーという、とても興味深く、かつ、素晴らしい研究テーマを与えて下さり、また、御多忙の中、的確かつ貴重で多大なる御指導、討論、御助言、様々な御支援をなさって下さり、更に、様々な相談にも快く御対応下さりましたこと、本当に感謝申し上げます。

更に、山野井慶徳准教授、坂本良太助教、宮地麻里子特任助教、Foo Maw-Lin 特任助教、Wu Kuo-Hui 特任助教、前田啓明特任助教（東京大学）にも、御多忙の中、御指導、討論、御助言、御支援をなさって下さりましたこと、誠に感謝申し上げます。

Spring-8 における測定を御担当になって下さりました山野井准教授、西堀英治教授、杉本邦久研究員、土屋瑞穂様、島田真樹様にも心より御礼申し上げます。

他研究室のスタッフの方々や西原研究室の皆様方からも、多大なる御支援や御助言、御指導を頂きましたこと、感謝申し上げます。

固体状態における絶対発光量子収率を測定なさって下さいました藁谷英樹職員（東京大学）と、有機元素分析を御担当下さいました上坪和子博士（東京大学、有機元素分析室）にも、御礼申し上げます。

本研究は、東京大学情報基盤センターの HITACHI SR1600 システム (弥生)を用いて行われ、東京大学低温センターの機器を用いて測定されました。御礼申し上げます。

永澤明名誉教授、藤原隆司准教授（埼玉大学）を始め、大勢の教員の方々や科学者の方々からも、研究生活を送る上で様々な御指導・御助言、討論、御支援を頂きましたこと、大いに感謝申し上げます。

最後に、私を様々な面で御支援下さりました家族の皆様方にも深く御礼申し上げます。