

平成 25 年度 博士学位論文

直交交差共役系機能性色素の合成と
その電子励起状態に関する研究

NAIST®

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

井内 俊文

目次

内容梗概.....	i
第1章 緒論	
1-1 有機機能性色素.....	1
1-2 π 共役分子.....	1
1-3 交差型共役系.....	2
1-4 Imidazole 基.....	5
1-5 直交交差型共役系.....	7
第2章 異なる π スペーサーを有する直交交差共役系分子の合成と光学特性	
2-1 序論.....	9
2-2 X線結晶構造解析及び量子化学計算.....	14
2-3 光化学的性質及び電気化学的性質.....	16
2-4 酸応答 π 共役長変化.....	19
2-5 量子化学計算.....	22
2-6 結論.....	26
2-7 実験項	
一般的事項.....	27
合成.....	28
第3章 直交交差共役系分子の酸応答性電荷移動発光の帰属	
3-1 序論.....	38
3-2 温度可変蛍光スペクトル測定.....	42
3-3 X線結晶構造解析及び量子化学計算.....	44
3-4 光化学的性質及び電気化学的性質.....	47
3-5 量子化学計算による比較.....	51
3-6 結論.....	54
3-7 実験項	
一般的事項.....	55
合成.....	56

第4章 直交交差共役系分子の分子内電荷移動発光	
4-1 序論.....	62
4-2 光化学的性質及び電気化学的性質.....	67
4-3 溶媒効果.....	70
4-5 蛍光スペクトルの温度依存性.....	77
4-6 量子化学計算.....	81
4-6 結論.....	88
4-7 実験項	
一般的事項.....	89
合成.....	90
第5章 直線共役系分子の分子内電荷移動発光	
5-1 序論.....	98
5-2 光化学的性質及び電気化学的性質.....	104
5-3 酸添加後の光化学的性質.....	106
5-4 溶媒効果.....	108
5-5 薄膜中での光化学的性質.....	110
5-6 X線結晶構造解析.....	112
5-7 量子化学計算.....	113
5-8 メチル化による立体構造への影響.....	116
5-9 酸、塩基応答性 ICT 発光.....	119
5-10 結論.....	125
5-11 実験項	
一般的事項.....	126
合成.....	127
補遺 分光及び量子化学計算.....	144
第6章 総括	
6-1 本編の総括及び考按.....	155
6-2 量子化学計算による結果について.....	157
6-3 本研究の応用展開の可能性.....	160
謝辞.....	162
参考書.....	163
引用文献.....	164

内 容 梗 概

本論文は著者が奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科，光情報分子科学研究室に於いて行なった，直交交差共役系機能性色素の合成とその光学特性に関する研究を著したものである．論文は第1章を緒論とし，第2章以下本論が続き第6章における総括の6章構成から成る．以下各章ごとに順を追って内容の概要を述べる．

第1章 緒論

日本国内外における有機機能性材料の既往の研究について吟味し，研究背景と課題を明示する．併せて，本研究における主題である直交交差共役系機能性色素について，その分子設計と主戦略を述べると共に，本論における研究意義を明らかにする．

第2章 異なる π スペーサーを有する直交交差共役系分子の合成と光学特性

分子骨格に benzimidazole を用いた直交交差型分子を合成し，その酸応答による π 共役拡張について議論した． π 共役系は分子内での立体反発或いは正電荷導入により容易にねじれ切断される．本章では π 共役拡張部位に π スペーサーとして thienyl 基，ethynyl 基，vinyl 基をそれぞれ導入した3種類の直交交差共役系分子を合成し，単結晶 X線構造解析，量子化学計算，分光測定によりねじれと π 共役系について検討した．結果，ethynyl 基を π スペーサーとして用いた場合は立体反発箇所が存在せず，酸添加による π 共役の拡張が実験的に確認された．

第3章 直交交差共役系分子の酸応答性電荷移動発光の帰属

第2章で取り扱った ethynyl 基を π スペーサーとした分子について，その発光状態から励起状態での構造変化を議論した．加えて参照化合物として直線型 π 共役分子を合成し，直交交差型 π 共役分子と比較検討した．結果，直交交差型の π 共役は軌道の分離が促進され，電荷移動励起状態を形成しやすいことが明らかとなった．

第4章 直交交差共役系分子の分子内電荷移動発光

電荷移動状態での分子内でのねじれについて，ねじれにくい分子骨格により調整が可能か否かを検討した．共鳴構造でキノイド構造の寄与が大きい thienothiophene，並びにベンゼノイド型が優勢となりやすい benzothiophene を縦方向のアリールユニットとして導入した直交交差型共役系分子を合成し，その光学特性について検討したところ，thienothiophene を導入した分子では発光励起状態はねじれ状態ではなく，擬平面状態が支配的であることが明らかとなった．

第5章 直線共役系分子の分子内電荷移動発光

第4章で取り扱った thienothiophene や benzothiophene をアリールユニットとして導入した直線型 π 共役系及びその誘導体を合成し、励起状態での構造変化と分光特性について検討した。結果、殆どの直線型 π 共役系で電荷移動励起状態が形成されないことが示唆された。一方、thienothiophene を導入した直線型 π 共役系並びにその誘導体は電荷移動励起状態からの発光が確認できた。次いで、薄膜中において分子内での回転運動を制限して発光特性を検討したところ、発光波長は殆ど変化せず、溶媒効果の結果と併せて励起状態での構造変化を伴わない電荷移動状態が形成されている可能性が示唆された。他方、メチル化することで立体反発によりねじれ状態が最安定構造となる分子では、プロトン化した場合とは異なった発光性質を示した。これらの結果は電荷移動状態の最安定構造が分子構造の影響を顕著に受けることを意味している。加えて、分子内に OH 基を導入した直線型 π 共役分子において、酸、塩基条件下でそれぞれ電荷移動状態を形成し、且つその発光特性が異なることを見出した。

第6章 総括

本章では本論で述べた研究成果について摘要し、その結論を述べると共に本研究の意義と今後の展望について考察する。

尚、本学位論文に関連し研究論文を下記の学会誌等に発表或いは投稿予定である。

1. Preparation and Acid-responsive Photophysical Properties of T-shaped π -Conjugated Molecules Containing a Benzimidazole Junction., T. Inouchi, T. Nakashima, M. Toba, and T. Kawai, *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 3020–3027.
2. The origin of the Emission Properties of π -Conjugated Molecules that have an Acid-responsive Benzimidazole Unit., T. Inouchi, T. Nakashima, and T. Kawai, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 230–238. (frontispiece)
3. Charge Transfer Emission of T-Shaped π -Conjugated Molecules: Impact of Quinoid Character on the Excited State Properties., T. Inouchi, T. Nakashima, T. Kawai, *J. Phys. Chem. C.* (submitted)
4. Design of benzimidazole based donor-acceptor conjugated fluorophores for acid-base responsive intense charge transfer emission., T. Inouchi, T. Nakashima, T. Kawai, *Chem. Commun.* (manuscript in preparation)

第1章 緒論

1-1 有機機能性色素

古来より人類は自然界に普く存在する色素を利用してきた。色素のうち特定の溶剤に溶解させて着色に用いる色素が染料であり、他方溶剤中に分散させることにより着色するものを顔料という。これらの色素は選択的に光を吸収することで、反射或いは透過する光を変化させて鮮やかな色彩を発現する。ここで、近代色素化学の興りは1859年に発見された2種類の phenazinium dye から成る紫色合成染料 Perkin's mauveine dye^[1]の工業化である。次いで、O. N. Witt は1876年に色素と構造の関係についてまとめ、発色団説として知られる経験的な色素の分子設計指針を示している。このような経験的な発色団、助色団の考え方は今日では π 共役電子系、置換基効果といった新たな概念に移行している。染料及び顔料としての機能以外を有する色素を、特に機能性色素と呼ぶ。近年の機能性色素の発展は目覚ましく、蛍光指示薬、レーザー色素、蛍光色素に加え、感光、感熱、感圧色素などエネルギーを別の情報として変換するような機能性色素が開発されている。このような機能性色素の本質は、分子内での π 共役系やその置換基効果による光化学的性質並びに電気化学的性質に起因しており、その基盤となる π 共役系の詳細な研究は今後の有機機能性色素の発展に必要不可欠である。

1-2 π 共役分子

π 共役系とは分子内でのp軌道系の重なりを云い、その系は非局在化した π 電子を有する。このような系は非局在化エネルギーの寄与により局在系よりも安定となっている。ここで、 π 共役系は単結合、多重結合の繰り返しのみでなく、p軌道の供与体として振る舞う置換基があれば構成可能である。例えば、芳香環におけるヘテロ原子の孤立電子対がこれに該当する。 π 共役系は発光特性や、導電性、磁性などの興味深い性質を示し、各種の機能性材料に応用可能であり、且つ自在な分子設計により機能の発現が可能である点で魅力的である。このような π 共役系の構造設計に際しては、計算化学による物性の予測が効果的であり、古くから構造と物性に関する理論的な研究が行われていた。例えば、polyeneの電子吸収スペクトルの予想に際してはその電子遷移が π - π^* であることから、HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)及びLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)のエネルギー差から吸収波長が推定でき、Hückel分子軌道法による遷移エネルギーが実測値とよく一致することが知られている。今日では分子設計に際して量子化学計算による構造や機能の発現の理論的な予測が一般的に行われている。

ここで、 π 共役分子に電子供与性部位(Donor, D)と電子受容性部位(Acceptor, A)を連結した場合、分子内電荷移動(Intramolecular Charge Transfer, ICT)が起こり、特徴的な ICT 吸収帯が観測される。^[2] この様な分子内電荷移動状態の形成は band gap (E_g)の小さい π 共役化合物の実現に向けた設計としても注目されている。

1-3 交差型共役系

直線型に限らない屈曲性のある交差型 π 共役(cruciform)は、直線型 π 共役とは異なった光化学的性質を示すことから近年その研究が盛んとなっている。

Diederich 等は分子内に電子供与性部位と電子受容性部位を含む交差型 π 共役分子の TEE (tetraethynylethene)を合成し、その電子吸収スペクトルから直線型 π 共役との差異について検討した。^[3] その結果、TEE は 6 つのパスで π 共役を連結していることが示され、且つその ICT 吸収帯への影響から *cis* 及び *trans* 型が *gem* 型とは π 共役に関する効果が異なることを見出した。

一方 Bunz 等は、benzene 環を中心骨格とし ethynyl 基, vinyl 基により X 字型に π 共役系を展開した交差型分子 1,4-distyryl-2,5-bis(arylethynyl)benzenes (XFs)^[4]を報告している。この様な交差型 π 共役系は電子供与性基及び電子吸

引性基による置換基効果が現れやすく、FMO (Frontier Molecular Orbitals)が分離するという。^[4] 結果として、XFs は幅広い発光センサーとして機能し、プロトン^[5], アミン^[6]並びに各種金属イオン^[5,7]に応じて多彩な発色変化を示す。これらのセンシング機能の発光変化の本質は HOMO, LUMO 準位の安定化乃至は不安定化に伴う E_g 変化である(Figure 1-4)。又、X 字型 π 共役という骨格を利用した単分子スイッチ^[8]も報告されており、直線型 π 共役とは異なった用途が期待できる。

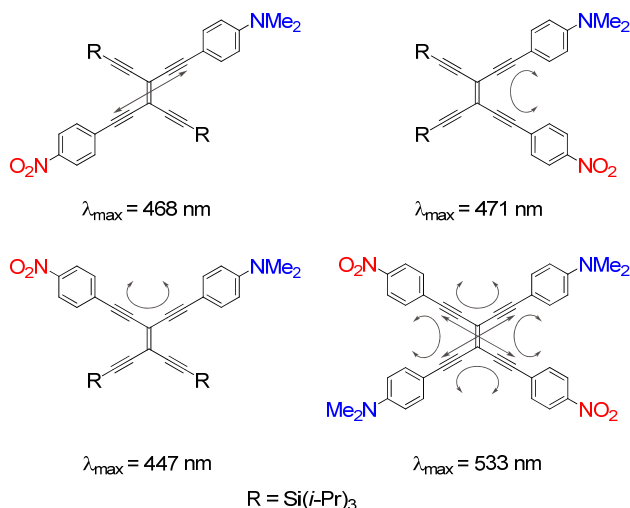


Figure 1-1. Donor-acceptor substituted tetraethynylethenes.^[3a]

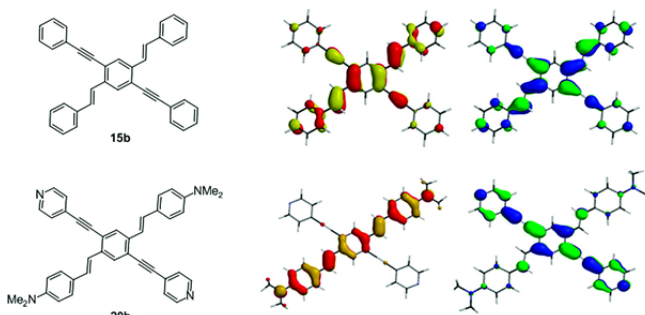


Figure 1-2. Cross-conjugated cruciform fluorophores.^[4]

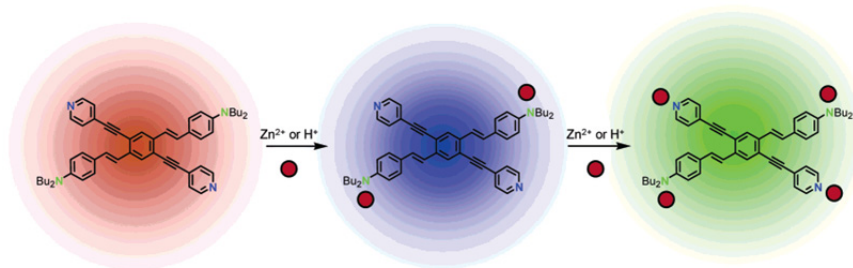


Figure 1-3. Response to protons and selected metal ions of a cruciform. [5a]

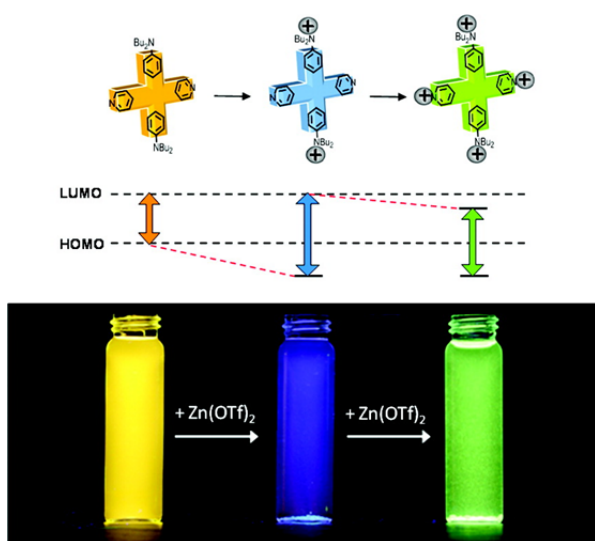


Figure 1-4. Schematic representation of the effect of metalation or protonation upon the FMOs of a cruciform. [4b]

他方 Nuckolls 等は、金属表面に直立する terphenyl と bis-phenyloxazoles から成る交差型 π 共役分子を提案している。 [9] 又, Miljanić 等も benzobisoxazole を中心骨格とした交差型 π 共役分子を合成し、結晶状態での分子間相互作用による規則正しい 2 次元配列について報告している。 [10] Benzobisoxazol を中心骨格とした交差型 π 共役分子も XF's と同様に、電子供与性基及び電子吸引性基による FMO の空間分布が分離することが Miljanić 等により報告されている。 [10] この系では、酸添加によって dimethylaniline 部位が反応した場合 HOMO が安定化し吸収スペクトルがブルーシフトする一方、pyridine 部位がプロトン化した場合は LUMO が安定化し、吸収スペクトルがレッドシ

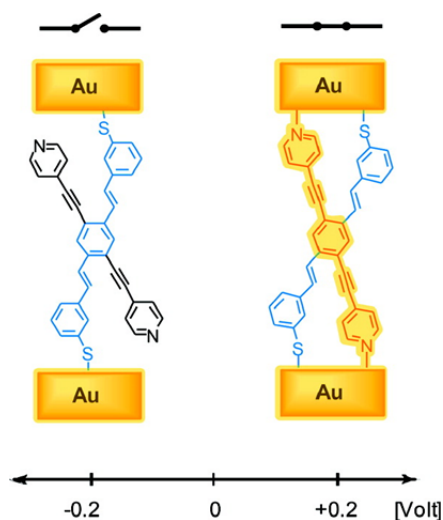


Figure 1-5. Coordination induced single molecule switch using a cruciform. [8]

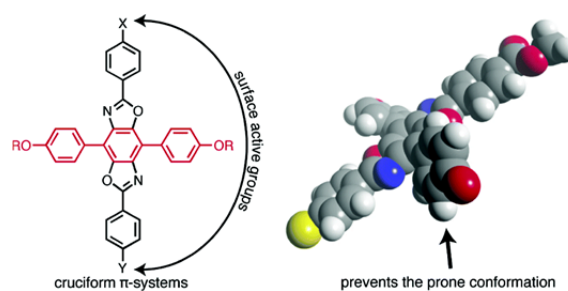


Figure 1-6. Cruciform π -system for molecular electronics applications. [9]

フトする。ここで、両反応部位が存在する場合は酸添加に応じて段階的に両方の機能が発現する。以上の他にも tetrathiafulvalene^[11]や benzodifuran^[12]を中心骨格に用いた交差型 π 共役分子も報告されている。

Haley 等は benzen 環の 4 箇所に arylethynyl 基をそれぞれ導入した TPEB (tetrakis(phenylethynyl)benzene)と、分子内での架橋により環を連結した DBA (bis(dehydrobenzoannuleno)benzene) とを比較し、電子供与性基、電子吸引性基が π 共役を介して与える影響について報告している。^[13] この分子の場合も、TEE と同様に D-A 型の置換基効果により π 共役の性質が調べられている。Figure 1-8 に示す path a は直線型共役、path b は交差型共役、path c は湾曲型共役と称し、ICT 吸収帯の増減より直線型共役が優勢であり、交差型、湾曲型は π 共役の効果が弱いという。又、環状の DBA は TPED に比べ共役長が拡張され、且つ平面性に起因した特徴的な構造を有する電子吸収スペクトルを示す。尚、これらの分子は環の架橋の有無を問わず、D-A 型の置換基導入により FMO が分離する。Haley 等はこの様な交差型 π 共役系を D-A 型分子として研究するだけでなく、炭素ネットワークの構成単位としても利用しており、モル吸光係数の増大から π 共役が切断されずに連結されていることを報告している。^[14] ここで、交差型 π 共役は X 字型に限らず、Y 字型や T 字型でも報告され

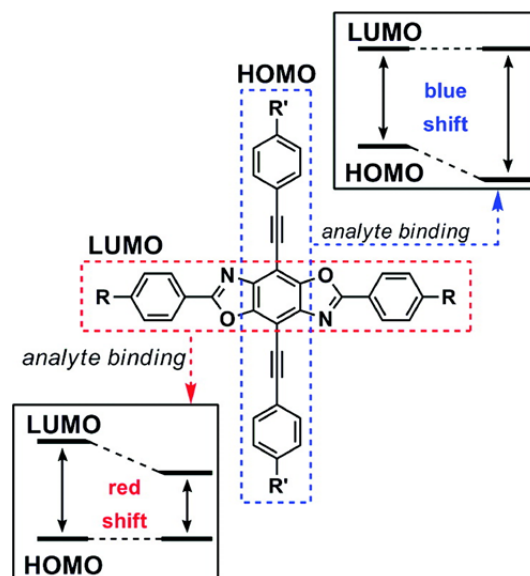


Figure 1-7. Benzobisoxazole cruciforms: heterocyclic fluorophores with spatially separated frontier molecular orbitals.^[10]

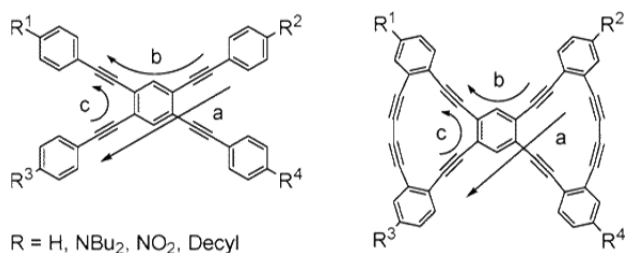


Figure 1-8. Structure-property relationships of donor/acceptor-functionalized TPEB and DBA.^[13]

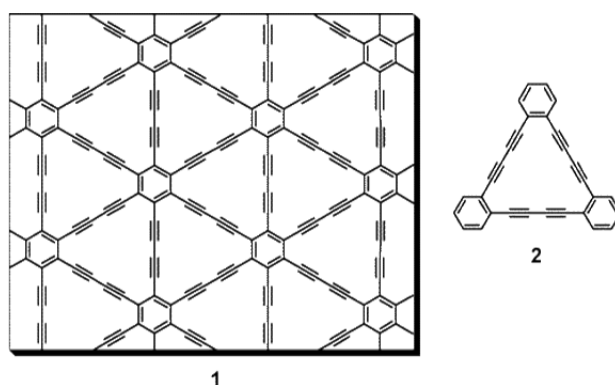


Figure 1-9. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes.^[14]

ている。例えば, imidazole 基の 2, 4, 5 位に π スペースを挟んで電子供与性部位, 電子吸引性部位を連結した Y 字型分子^[15]や, 同じく imidazole 基を中心骨格として用いた T 字型分子^[16, 17]が報告されている。この様に屈曲性のある π 共役系は, その構造自体を利用した機能性材料のビルディングユニットとして, 或いは直線型 π 共役では観られないような効果を期待して研究が続けられている。

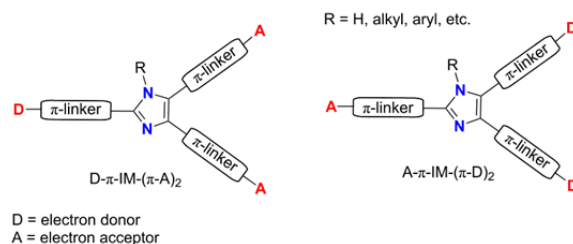


Figure 1-10. Imidazole-derived charge-transfer chromophores. ^[15]

1-4 Imidazole 基

Imidazole 基は分子内に窒素を含む azole 系複素芳香族化合物で, 塩基性を示さない pyrrole 型窒素と塩基性を示す pyridine 型窒素を含み, 且つ両者が共鳴構造により等価に存在している化合物である。この為 imidazole 基への選択的な反応の際は 1 位の窒素部位に保護基が必要であるが, SEM (2-(trimethylsilyl)ethoxymethyl) 基による imidazole の保護^[18]は SEM-switch を用いた選択的なアリール化を可能とする。^[19] 又, imidazole 基は 2 位及び 5 位に比べ 4 位の反応性が低いことから, SEM-switch により反応性に乏しい 4 位を 5 位に入れ替え選択的なアリール化を達成できる。

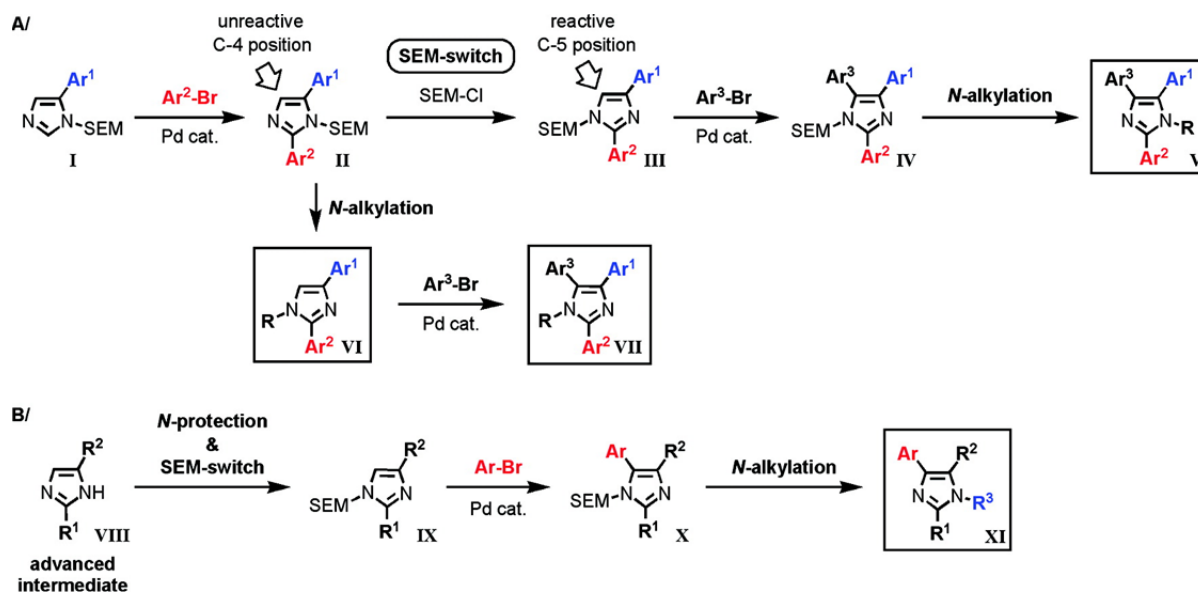


Figure 1-11. C2- and C5-arylation methods, together with the SEM-switch, provide rapid access to complex arylimidazoles with complete control of regioselectivity. ^[19]

Imidazole 基は1位のプロトンを引き抜いても3位の窒素をプロトン化しても共に芳香族性を崩さず，電荷を分散させることが可能である．ここで，imidazole 基に正電荷を導入して得る imidazolium 塩はイオン液体として振る舞うことが知られている．^[20] 近年では imidazolium 塩が化学的安定性と高い水酸化物イオン伝導性を有するアニオン伝導電解質膜(Anion Exchange Membranes, AEMs)のアニオン交換膜の構成材料として注目されている．^[21]



Figure 1-12. A stable hydroxide-conducting polymer. ^[21b]

他方 imidazole 基は生体内に普く存在し，酵素の活性中心として働くことが知られており，その金属配位性や水溶性が材料設計に際して有用となる．例えば，錯体の中心金属への配位を利用した超分子的な配列への利用^[22]や金属錯体の配位子への利用^[23]，そして生体内での利用^[24]など，imidazole 基の特性を利用した各種の分子設計に用いられている．他にも機能性ゼオライトである ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) ^[25] への利用や金属に応じた選択的な高次構造形成^[26]にも imidazole 基の利用が散見される．この様な高次構造の形成は金属への配位のみではなく，imidazole 基の水素結合によっても可能である．森田等は biimidazole と TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan) との電荷移動錯体において，この水素結合の様式が物性に影響を与えていることを報告している．^[27] 又，TTF (tetrathiafulvalene)と imidazole 基を連結させた TTF-Im と *p*-chloranil の電荷移動錯体について，D-A-D 三量体が水素結合を介して成り，金属的な性質を発現することを報告している．^[28] 一方，imidazole 基は蛍光色素の基本骨格としても有用である．Bielawski 等は相状態の調整可能な蛍光色素 BBI (benzobis(imidazolium))塩を報告している．^[29a] その分解温度は338 °Cに達し，高い安定性を有する点と両親媒性から非常に有用な蛍光材料として期待できる．更に BBI 塩の4箇所の窒素並びに2箇所の C1 位，2つのカウンターイオンの発光特性に与える影響についても検討し，溶媒極性に応じて発光色に変化する

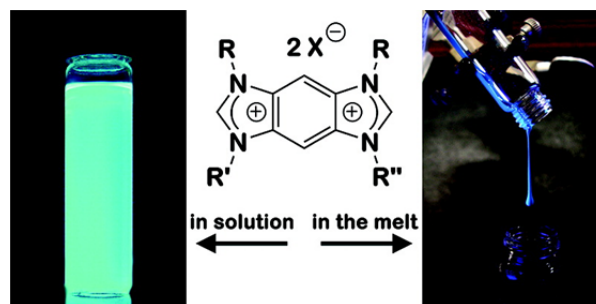


Figure 1-13. Phase-tunable fluorophores based upon benzobis(imidazolium) salts. ^[29a]

る solvato-fluoro-chromism や発光量子収率変化等が報告されている。^[29b] 以上に加え、BBI 塩は分子内に直線及び湾曲型 π 共役系を有している点でも興味深い(Figure 1-15).



Figure 1-14. Modular fluorescent benzobis-(imidazolium) salts. ^[29b]

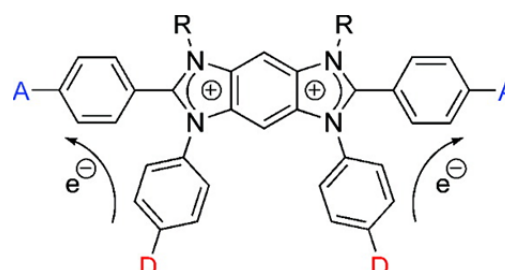


Figure 1-15. Diagram of the proposed major electronic communication pathways throughout the BBI chromophore. ^[29b]

1-5 直交交差型共役系

現在，一次元に限らない π 共役系の展開として環状の cycloparaphenylene ^[30]や，螺旋状の oligothiophene ^[31]が報告されている．加えて，直線 π 共役分子の回転による螺旋状 FMO についての研究^[32]も報告されている．ここで， π 共役はナノオーダーの導体としてみた時，分子機械への応用という観点から無限の可能性を秘めている．しかし，直線型 π 共役系の分子デバイスへの応用には，必ず屈曲性の有る π 共役ユニットの存在を必要とする．これはナノオーダーでなくとも直線だけでは物質を創りあげることが出来ないことから明らかである．分子間の連結に屈曲性の有る共役ユニットが存在すれば，既存の機能性分子の連結を可能とし複合型の機能性分子が達成可能となる．ここで，Bielawski 等による BBI 塩は化学的安定性，両親媒性を兼ね備えた発光材料として非常に興味深い，中央の benzene 環が未修飾であり imidazolium 基の熱耐久性と両親媒性のみを分子設計に用いている．Imidazole 基は先に述べたように，電荷導入後も芳香族性を崩すことなく電荷を分散させることが可能である．このことから benzimidazolium 基の benzene 環部位の左右に共役を拡張させることが出来れば，これまでに無いような直交型の π 共役系が達成できるのではないかとこの着想を得た．

以上より，本研究では直交した π 共役分子提案として benzimidazole 基を中心骨格として採用した直交交差型の π 共役分子を検討した．その主戦略は benzimidazole 基への正電荷の導入に伴った特異的な共鳴構造を利用し，連結した各方向への π 共役の連結を達成するものである．この様な系では分子内で π 共役が 90° に連結している．加えて，プロトン化により π 共役系は L 字型から T 字型に拡張可能である．本論ではこの主戦略に基づいた直交交差型 π 共役分子の光化学的性質について，分光測定，電

気化学測定による測定結果を中心に議論し、併せて量子化学計算からその電子状態や構造について考察する。又、直線状の参照化合物と比較することで、直交交差型 π 共役の特性について検討し、直交交差型 π 共役分子が他の交差型 π 共役分子と同様の性質を有するか議論する。

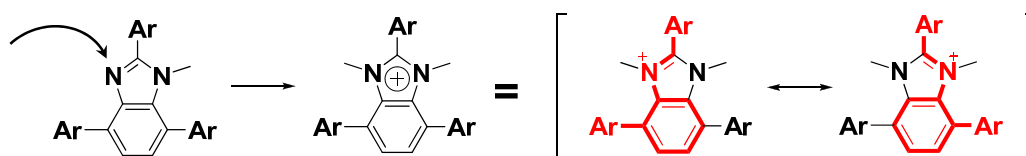
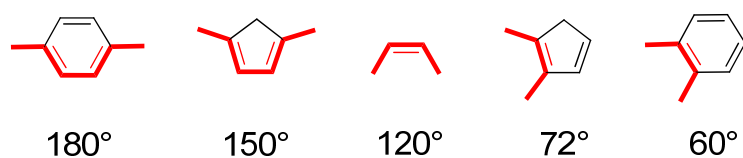


Figure 1-16. Main strategy of this study: Resonance structures of benzimidazole and their orthogonal conjugated system.

第2章 異なる π スペーサーを有する

直交交差共役系分子の合成と光学特性

2-1 序論

有機材料は置換基効果や分子構造に基づき柔軟な設計が可能であり、発光、導電性、磁性といった多彩な機能が発現可能である。又、豊富な資源や環境負荷の低減という観点から今後の発展が益々期待できる材料である。近年分子エレクトロニクス分野の研究が盛んとなり、有機電子デバイスとして有機 LED (Light-Emitting Diode)^[33]、有機 FET (Field-Effect Transistor)^[34]、有機 PV (Photovoltaic cell)^[35]などが開発、実用化されつつあり、今後は既存の無機材料を基盤とした各種のデバイスの構築に関してパラダイムシフトが進むことが期待できる。他方、分子の様なナノスケールでの機能発現という観点からは電子デバイスの高集積化を実現する単一分子動作型の分子デバイスが提案されている。^[36] この様な分子デバイスは単独でも従来の半導体デバイス相当の特性が可能になると期待できるが、更に分子レベルで複合化することが出来れば、これまで不可能であった複雑な機能を付与することができる。即ち複雑な電子回路を分子サイズで再現できるということである。しかしながら単分子での多重機能は実現が難しく、単に機能性分子を連結しただけではその機能を多動化することは困難である。^[37] 例えば2つの光スイッチング分子を連結することで光多重機能を有する分子スイッチが検討されたが、励起エネルギー移動の為に2つの光スイッチングユニットを独立に制御することは不可能とされた(Figure 2-1)。

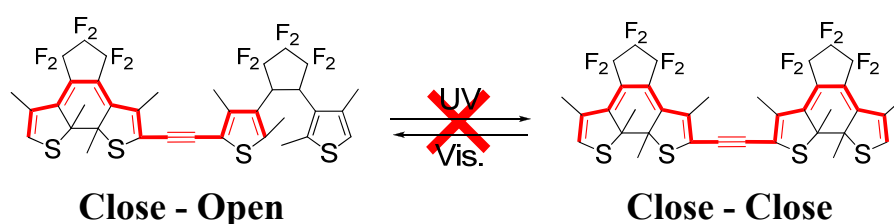


Figure 2-1. Photochromism of dithienylethene dimer.^[37]

又、有機 LED への利用を企図した白色発光分子について、エネルギー準位を緻密に計算しエネルギー移動を抑制することによって、青色、赤色の発色団を個別に発色させ単分子白色発光を実現した報告がある。^[38] しかしこの様な設計は一般化が困難で、多様な機能性分子ユニットを連結させて多重機能を発現するには不適當である。その

一方でエネルギー移動が起こるにもかかわらず2つのフォトクロミック分子を連結し、共に機能させた報告がある(Figure 2-2).^[39] この場合は遷移モーメントが直交したためエネルギー移動が起こりにくくなっていると推測される. 以上の背景から完全に直交した π 共役分子によって機能性分子を連結すれば, エネルギー移動が起きず分子デバイス複合化のビルディングユニットとなるのではないかと考えた.

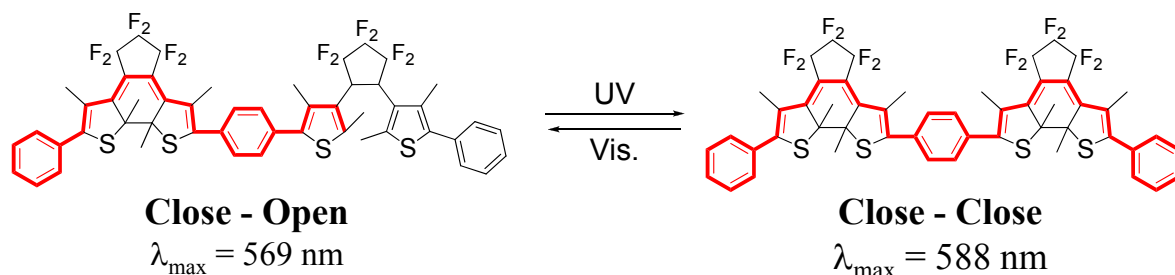


Figure 2-2. Photochromic reaction of diarylethene dimer and longest absorption wavelength of closed-ring forms.^[39]

本研究は直角に π 共役を連結することで遷移双極子モーメントが直交するような π 共役連結法を提案することを最終目的とし, 直交した交差型 π 共役分子の創成とその光化学的性質の研究を行った. 本研究における基本戦略は第 1 章に述べたように, benzimidazole を中心骨格とし電荷導入によりその特異的な共鳴構造を利用するものである. ここで, π 共役は立体的なねじれによって容易に切断される. 加えて正電荷の導入は中性状態の分子と異なる電荷状態を示すことが報告されている. 例えば, 山本らは主鎖に benzimidazole を導入した重合体の酸溶媒中での発光特性変化を報告している.^[40] 又, 主鎖に imidazole を導入した重合体での正電荷導入による光化学特性の変化が報告されており, 特に分子内に電子供与性基を含む場合, imidazole 基の正電荷導入により分子内電荷移動状態が形成されることが知られている(Figure 2-3).^[41]

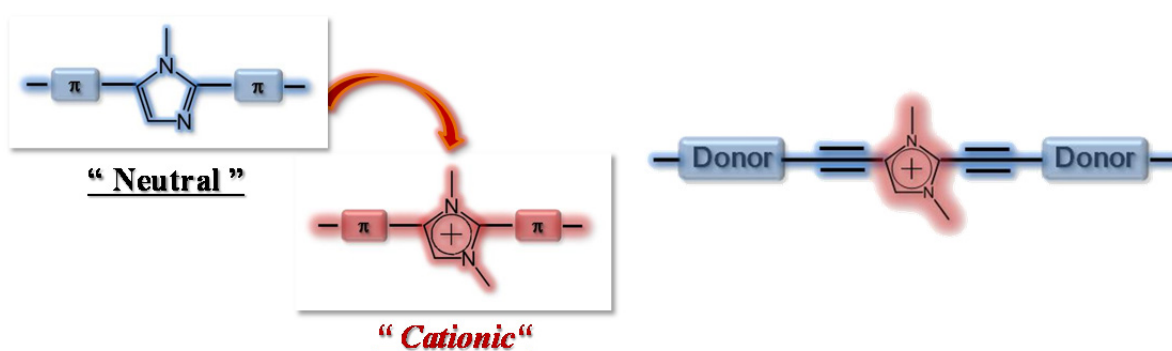


Figure 2-3. Phenyleneethynylene- and thienyleneethynylene-based π -conjugated polymers with imidazolium units in the main chain.^[41]

一方、正電荷導入による π 共役の切断を積極的に利用することで、中性状態で繋がっている π 共役系をねじれにより切断し、 π 共役長を短くするような報告もある(Figure 2-4).^[42]

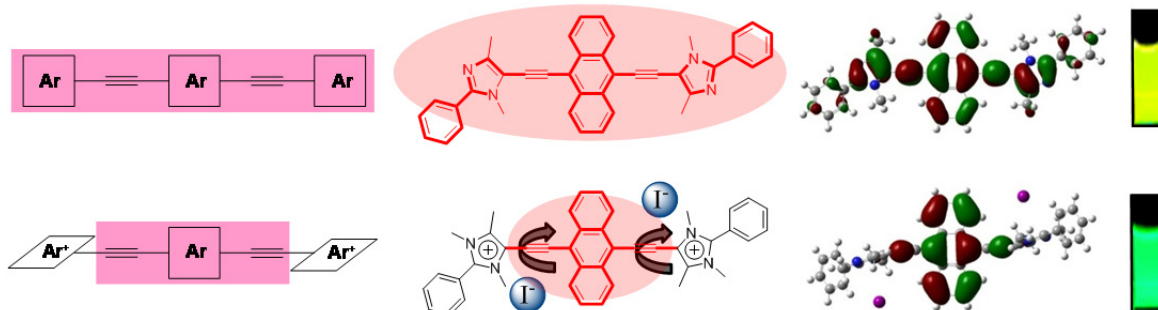


Figure 2-4. Engineering control over the conformation of the alkyne-aryl bond by the introduction of cationic charge.^[42]

以上より、本章では π 共役切断を回避するよう imidazole 基と左右のアリールユニットとの間に π スペーサーとして、thienyl, ethynyl, vinyl 基の3種類の異なるスペーサーを含む分子を合成し、その光化学的性質を比較、検討した。

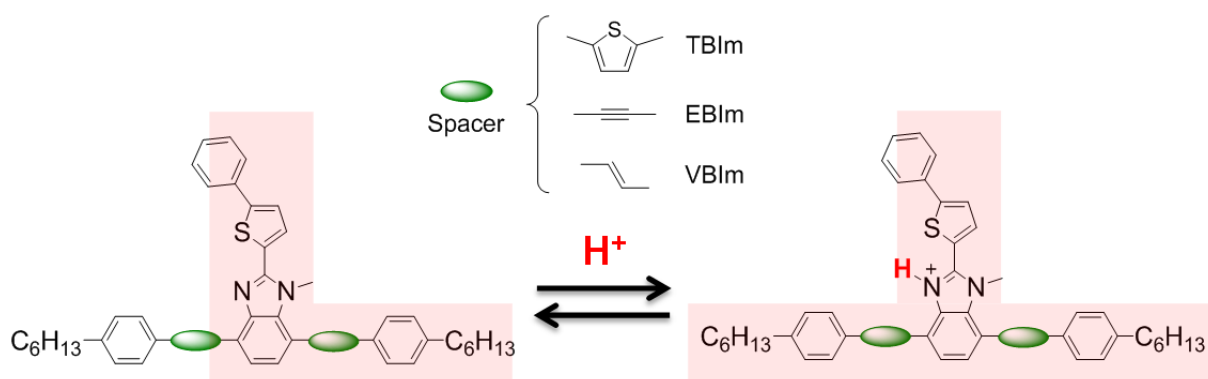
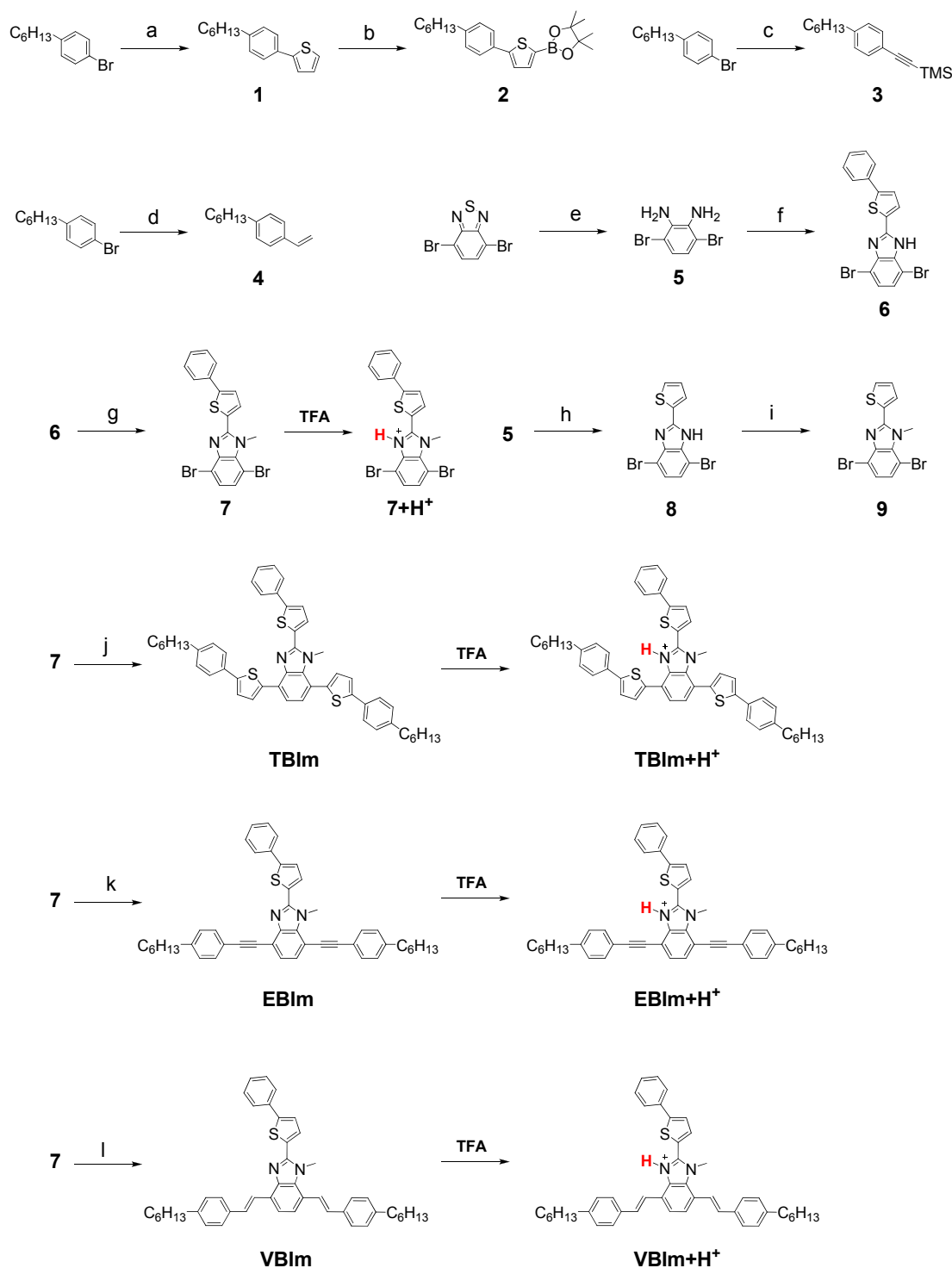


Figure 2-5. Structures of T-shaped π -conjugated molecules and their acid-responsivity.

π スペーサーの thienyl 基は電子供与性基であり、正電荷を帯びた imidazolium によって push-pull substituted aromatic system が構築でき E_g の低下が期待できる。又、 π 共役が立体障害その他に起因するねじれによって切断される点を考慮し、ねじれにくい vinyl 基をスペーサーとして用いた。他方、ethynyl 基は他のスペーサーと異なり、剛直性に加え室温でも容易に回転する点を考慮する必要がある。例えば、奥山らは tolane のねじれ運動障壁を超音速分子流単一振電準位励起蛍光分光法により測定し、 202cm^{-1} と報告している。^[43] 又、直線状に ethynylbenzene を連結した oligo(phenyleneethynylene)

は、一次元の分子ワイヤーとしての特性が広く検討されている。^[44] 尚、回転と蛍光スペクトル^[45]及び蛍光強度^[46]に対する研究も広く行われており、ethynyl 基を含む π 共役分子は分光学的な研究対象として非常に興味深いと云える。

異なる π スペーサーとして thienyl 基, ethynyl 基, vinyl 基を benzimidazole の 4, 7 位に連結した **TBI**m, **EBI**m 及び **VBI**m は Scheme 2-1 に基づいて合成した。合成上の前駆体である 4,7-dibromo-1-methyl-2-(5-phenylthiophen-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole (**7**)は, 3,6-dibromobenzothiadiazole を還元した 3,6-dibromobenzene-1,2-diamine (**5**)^[16, 17]と 5-phenylthiophene-2-carbaldehyde から benzimidazole 環を形成した後メチル化して得た。次いで **7** を原料として, **TBI**m は Suzuki-Miyaura cross coupling, **EBI**m は, Sonogashira-Hagihara cross coupling, **VBI**m は Mizoroki-Heck cross coupling によりそれぞれ合成した。ここで, これらの分子のアリールユニットに導入した hexyl 基は, 溶媒への溶解性の向上を企図したものである。合成したこれらの分子は, ¹H, ¹³C NMR, 2D ¹H NMR (H-H COSY), 高分解能質量分析スペクトル, 単結晶 X 線構造解析により同定した。



Scheme 2-1. Synthesis of T-shaped conjugated molecules. Reagents: a) 2-(tributylstannyl)-thiophene, DMF, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$; b) 1. *n*-BuLi, 2. 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane; c) CuI, triethylamine, PPh_3 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, trimethylsilylacetylene; d) tributylvinyltin, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$; e) NaBH_4 ; f) 5-phenylthiophene-2-carbaldehyde, *p*-TsOH; g) K_2CO_3 , methyl iodide; h) thiophene-2-carbaldehyde, *p*-TsOH; i) K_2CO_3 , methyl iodide; j) **2**, $2\text{M Na}_2\text{CO}_3$ aq., $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$; k) **3**, CuI, triethylamine, PPh_3 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, TBAF; l) **4**, triethylamine, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{P}(o\text{-tol})_3$.

2-2 X線結晶構造解析及び量子化学計算

TBIm, **EBIm** 及び **VBIm** の単結晶 X 線構造解析の結果を Figure 2-6 に示す. これらの T 字型分子は S-N 相互作用^[47]により, 中心の benzimidazole に対し縦方向のねじれが緩和された構造となって観測された. この S-N 間の距離は, **TBIm** では S₁-N 間で 0.301 nm, S₂-N 間で 0.295 nm, **EBIm** では 0.296 nm, **VBIm** では 0.314 nm となり, 何れも S 原子(0.185 nm)と N 原子(0.155 nm)の van der Waals 半径の和(0.340 nm)よりも小さく, 斥力が働くはずの距離にもかかわらず接近していることから S-N 間で相互作用が働いていると考えられる. この相互作用の為, **TBIm**, **VBIm** では中心に対して左方向の π スペーサーのねじれが極端に小さい一方, 右方向は imidazole 基の methyl 基による立体反発から約 40°のねじれが生じている. 他方, ethynyl 基をスペーサーとした **EBIm** では反発する部位がないにも関わらず, 常温で ethynyl 基が容易に回転する為結晶構造としては比較的ねじれた構造が観測された.

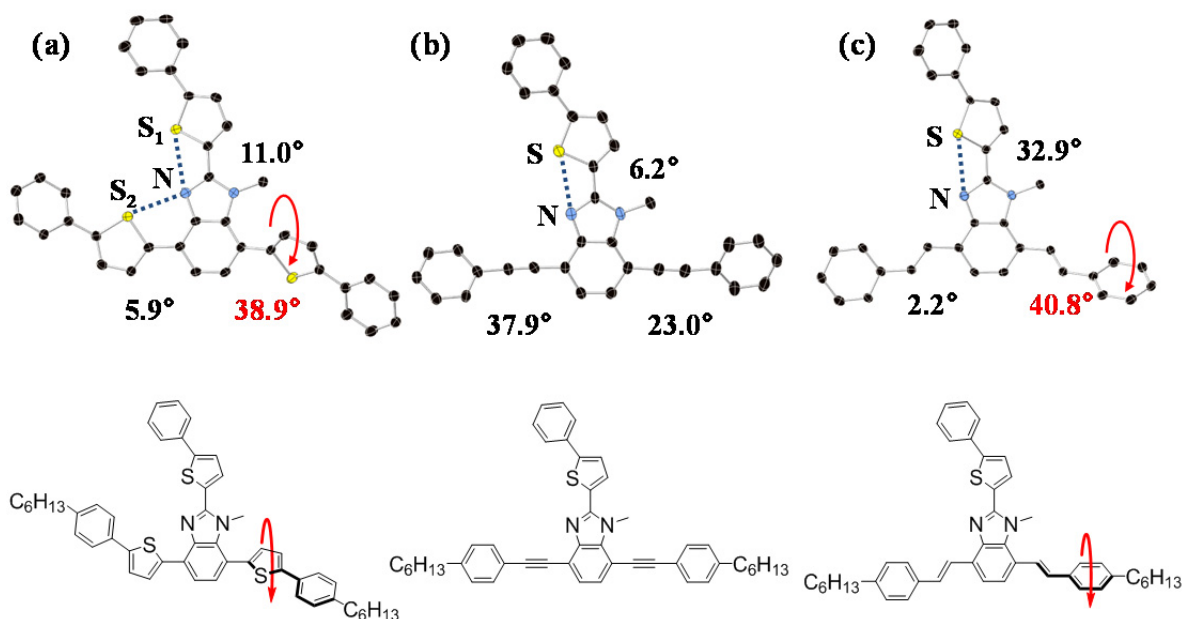


Figure 2-6. ORTEP drawings of (a) **TBIm**, (b) **EBIm** and (c) **VBIm**. Hexyl group and hydrogen atoms are omitted for clarity.^[48]

プロトン化後の構造については単結晶が得られず, その構造が推定できない為, 量子化学計算により分子の最安定構造を計算した. 計算は gaussian 03^[49]による密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)計算^[50]を用い, hybrid 汎関数である B3LYP 混成汎関数^[51]を使用した. 又, 構造最適化の基底関数は 6-31G(d)を採用し, 気相中における最安定構造を計算した. 結果を Figure 2-7 に示す.

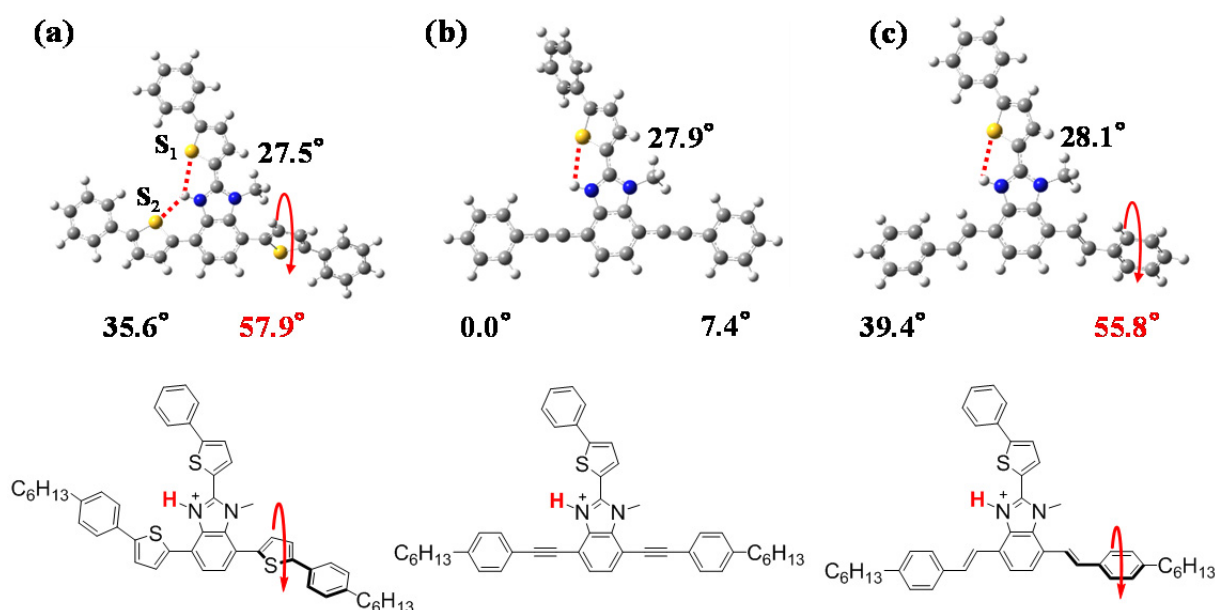


Figure 2-7. Optimized structures of (a) **TBIIm+H⁺**, (b) **EBIIm+H⁺** and (c) **VBIIm+H⁺**. Hexyl group are omitted for clarity.

TBIIm+H⁺の場合、プロトン化により S-N 相互作用に代わり分子内水素結合の形成が可能になったと考えられる。この距離は S₁-H 間 0.292 nm, S₂-H 間で 0.264 nm であった。S 原子(0.185 nm)と H 原子(0.120 nm)の van der Waals 半径の和(0.305 nm)よりも小さく、分子内水素結合が形成可能であることを示唆している。加えて、水素原子は methyl 基とは空間的拮抗りに大きな差が有る為プロトン化による立体反発の規模は極めて少ないと考えられる。しかしながら、**TBIIm+H⁺**は右方向での methyl 基による立体反発が介在している為、 π 共役長としてはプロトン化による変化がないことが構造から予想できる。又、**VBIIm+H⁺**の場合もプロトン化による左方向の大きなねじれは無いものの、プロトン化による π 共役拡張は期待できない。尚、縦方向の分子内水素結合は S-H 間で 0.291 nm となり、やはり分子内水素結合による平面化の寄与が考えられる結果となっている。他方、 π スペースとして ethynyl 基を採用した **EBIIm+H⁺**では、右方向で 7.4°, 左方向で 0°と左右のアリールユニットが中心の benzimidazole 基との共平面を保っているおり、プロトン化による π 共役長の拡張が期待できる。加えて、S-H 間の距離が 0.292 nm となったことから、**EBIIm+H⁺**でも分子内水素結合が寄与していることが示唆される。

2-3 光化学的性質及び電気化学的性質

先ず、縦方向の π 共役の拡張を確認する為化合物 **7**, **9** の THF 中の電子吸収スペクトル及び還元電位の測定を行った. Figure 2-8 に得られた結果を示す. 吸収スペクトルを比較すると, 化合物 **7** は 341 nm にピークを有し, 一方化合物 **9** は 309 nm にピークが現れた. 又, CV (cyclic voltammetry) から得られた還元電位は化合物 **7** 及び **9** でそれぞれ -2.02, -2.59 V となった. 以上に加え π 共役長拡張に伴うモル吸光係数の増大(化合物 **7**, $\epsilon = 32300$, 化合物 **9**, $\epsilon = 22200$)が確認された. これらの結果は縦方向の phenylthiophene ユニットが中心の benzimidazole 基と共役しており, π 平面が広がっていることを示している.

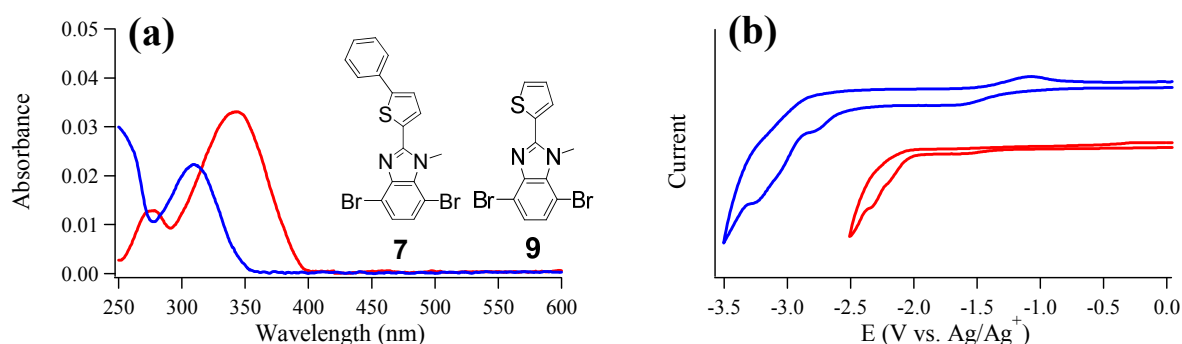


Figure 2-8. (a) Absorption spectra of **7** (red line) and **9** (blue line) in THF 1.0×10^{-6} M. (b) Cyclic voltammograms of **7** (red line) and **9** (blue line) in THF (1mM); supporting electrolyte 0.1M TBAPF₆; scan rate 100 mV/s.

TBIm, **EBI**m, **VBI**m 及びその前駆体, 化合物 **7** の dichloromethane 中の電子吸収スペクトル並びに蛍光スペクトルを Figure 2-9 に示す. 又, 各種溶媒中での測定結果を Table 2-1 に示す. Dichloromethane 中での吸収スペクトルのピークは, 化合物 **7**, **TBI**m, **EBI**m 並びに **VBI**m で, それぞれ 339, 353, 365 及び 369 nm, 蛍光スペクトルのピークは 422, 509, 449 及び 504 nm であった. 尚, S_1 はそのモル吸光係数より π - π^* 遷移と帰属した. 化合物 **7** と比較し, 直交交差共役系分子の π スペーサー効果は光化学的性質に顕著に現れた. 蛍光量子収率は, 化合物 **7**, **TBI**m, **EBI**m 並びに **VBI**m で 0.05, 0.22, 0.86 及び 0.56 となった. ここで, **EBI**m の高い蛍光量子収率と小さな Stokes shift ($\nu_{ST} = 5163 \text{ cm}^{-1}$)は ethynyl 基の剛直性と平面性に起因したものであり, 電子スペクトルの鏡像関係と併せて励起状態と基底状態が同様の構造を保っていることを示唆している. 各種溶媒中での光化学的性質の変化について着目すると, **TBI**m の cyclohexane 中における吸収, 蛍光スペクトルの明確なブルーシフトが観測された. **VBI**m では cyclohexane 中の吸収, 蛍光スペクトルのブルーシフトに加え, ethanol 中での吸収ス

ペクトルのブルーシフトと蛍光量子収率の低下($\Phi_F = 0.44$)が観測された。一方, **EIm** は溶媒を変えても殆ど変化が現れず, 何れの溶媒中でも特徴的な構造を有する蛍光スペクトルを示している。

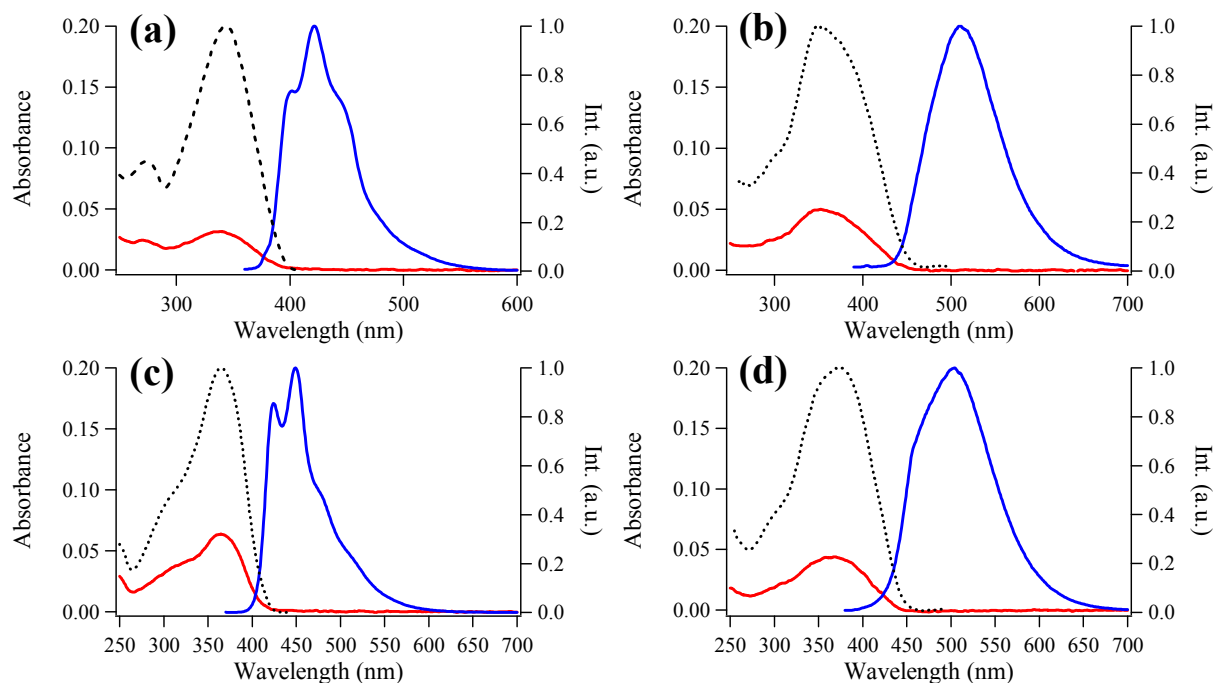


Figure 2-9. Absorption (red lines) and fluorescence (blue lines) and excitation (black dotted lines) spectra of (a) compound **7**, (b) **TBIIm**, (c) **EIm**, (d) **VBIIm** in CH_2Cl_2 1.0×10^{-6} M.

Table 2-1. Photophysical properties of compounds in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	ν_{ST} [cm^{-1}]	Φ_F
7	tetrahydrofuran	342.5	421	5444	0.04
9	tetrahydrofuran	309.0	403	7549	>0.03
TBIIm	tetrahydrofuran	350.0	504	8730	0.22
	ethanol	350.5	507	8807	0.20
	cyclohexane	345.5	468	7576	0.24
EIm	tetrahydrofuran	365.0	448	5076	0.79
	ethanol	361.0	445	5229	0.77
	cyclohexane	363.0	446	5127	0.76
VBIIm	tetrahydrofuran	370.5	494	6748	0.60
	ethanol	362.5	501	7626	0.44
	cyclohexane	361.0	454	5674	0.68

TBIm, **EBIm** 及び **VBIm** の THF 中での CV 測定を行い, E_g から π 共役の状態について考察した. 還元電位の測定結果を Table 2-2 にまとめる. 又, 測定結果について THF 中での吸収スペクトルから E_g を見積もった. 化合物 **7**, **TBIm**, **EBIm** 及び **VBIm** の還元電位はそれぞれ -2.02, -2.09, -2.01 及び -2.10 V であった. この値は LUMO のエネルギーレベルに相当し, 電子親和力と相関している. 直交交差共役系分子の π 共役系が化合物 **7** と比較して大きく拡張され, 吸収スペクトルのレッドシフトが確認されているにも係わらず LUMO の値が変化していないという結果は, 化合物の LUMO は benzimidazole 及び縦方向の部位に局在していることを示唆している. この結果は左右の π スペーサーの拡張効果は HOMO 準位にのみ寄与しており, 即ち, 直交交差共役系分子の HOMO は横方向にのみ局在していることを示している.

Table 2-2. Electrochemical properties and bandgap energies of compounds in THF.

Compd	$E_{\text{red}}^{[a]}$ [V]	$\lambda_{\text{onset}}^{[b]}$ [nm]	LUMO [eV] ^[c]	HOMO [eV] ^[d]	E_g [eV] ^[d]
7	-2.02	390	-2.58	-5.76	3.18
TBIm	-2.09	447	-2.51	-5.29	2.78
EBIm	-2.01	419	-2.59	-5.55	2.96
VBIm	-2.10	444	-2.50	-5.29	2.80

^[a] Onset of reduction curve. ^[b] in THF 1.0×10^{-6} M. ^[c] LUMO = $[-(E_{\text{onset, red}} - 0.20) - 4.8]$ eV, where 0.20 V is the value for the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium versus Ag/Ag⁺ in THF and 4.8 eV is the energy level of ferrocene below the vacuum. ^[d] Estimated from optical energy gap.

2-4 酸応答 π 共役長変化

次いで dichloromethane 中での酸応答性を測定した。プロトン源として TFA (trifluoroacetic acid)を用い、過剰量(1.0×10^{-6} M の試料 3.0 mL に対して 0.01 mL)添加することで imidazole 基をプロトン化し、電荷導入後の性質について比較、検討した。得られた結果を Figure 2-10 及び Table 2-3 に示す。TFA 添加後の吸収スペクトルを λ_{onset} で比較したところ、**EIm+H⁺**で吸収スペクトルの明確なレッドシフトが確認できた (**EIm**, $\lambda_{\text{onset}} = 411.0$ nm, **EIm+H⁺**, $\lambda_{\text{onset}} = 426.5$ nm)。この吸収帯のレッドシフトは酸添加による π 共役長の拡張を示している。一方、**TIm+H⁺**及び**VIm+H⁺**ではこのような明瞭なレッドシフトが確認できなかつた。有効共役長(effective conjugation length)^[52]は、thienyl 基や vinyl 基が ethynyl 基と比べ大きく、**TIm** や **VIm** の正電荷導入による π 共役拡張が示されれば明確な吸収スペクトルのレッドシフトが生じるはずである。以上の結果に加え、本章第 2 節で述べたように立体反発による右方向のねじれが観測されたことから、**TIm+H⁺**及び**VIm+H⁺**は酸添加前後で π 共役長が変化していないと考えられる。化合物 **7** の酸添加前後の吸収スペクトルを観るとレッドシフトしていることが判る(**7**, $\lambda_{\text{onset}} = 390.0$ nm, **7+H⁺**, $\lambda_{\text{onset}} = 412.5$ nm)。化合物 **7** は π 共役拡張部位が存在しないことから、LUMO の安定化による E_g の減少が原因であると考えられる。^[41, 53] **TIm+H⁺**及び**VIm+H⁺**の僅かな吸収帯のレッドシフトも LUMO の安定化の寄与であると考えられる。他方、蛍光スペクトルと Stokes shift は化合物により顕著に差が現れた。特に、**TIm+H⁺**及び**VIm+H⁺**は酸添加により著しく消光し($\Phi_F > 0.05$)、レッドシフトした発光とは別に発光強度の小さな発光が現れた。この結果は蛍光寿命にも表れ、**TIm+H⁺**及び**VIm+H⁺**は 2 成分の寿命が観測された。一方、**EIm+H⁺**は大きくレッドシフトした単一寿命成分から成る蛍光($\lambda_{\text{em}} = 517$ nm)を示した。酸添加前は特徴的な Stokes shift の小さい($\nu_{\text{ST}} = 5163$ cm⁻¹)蛍光を示したにもかかわらず、酸添加後は大幅に Stokes shift が増加し($\nu_{\text{ST}} = 7503$ cm⁻¹)、且つ蛍光寿命が 2.81 ns から 3.90 ns に増加している。以上の結果は発光励起種の変化を示しており、希薄溶液中での Stokes shift の急激な増大から発光のオリジンは ICT 発光であると予想できる。ここで、**TIm+H⁺**及び**VIm+H⁺**の二重発光は通常の局所励起状態(Locally Excited state, LE)からの発光と ICT 発光によるものと考えられる。この結果は縦方向に共通して存在する phenylthiophene が電子供与性部位として機能し、電子受容体である imidazolium 基との間で ICT 状態を形成していると推察できる。

得られた測定結果から以下の式を用い輻射速度定数 k_f 及び無輻射失活速度定数 k_{nr} を算出し、Table 2-3 に結果をまとめた。

$$k_f = \frac{\Phi_F}{\tau} \quad (1)$$

$$k_{nr} = \frac{1-\Phi_F}{\tau} \quad (2)$$

全ての分子で酸添加により k_{nr} の増強が見出された。特に **TBI**m+H⁺は輻射過程($k_f = 0.02 \text{ ns}^{-1}$)と比較して、 k_{nr} が 2.73 ns^{-1} とかなり無輻射過程が優勢であることが判る。一方、**EBI**m+H⁺は**VBI**m+H⁺と比較し、 k_f はそれぞれ 0.08 及び 0.09 ns^{-1} と比較的近い値を示したが、 k_{nr} は 0.17 及び 1.89 ns^{-1} と大きく差が出た。結果、**VBI**m+H⁺は殆ど消光しているが、**EBI**m+H⁺では発光が低減するにとどまっている。又、**TBI**m+H⁺、**VBI**m+H⁺の速度定数の算出には速い成分の蛍光寿命を用いたが、遅い成分により導出すると、**TBI**m+H⁺は $k_f = 0.002 \text{ ns}^{-1}$ 、 $k_{nr} = 0.38 \text{ ns}^{-1}$ 、**VBI**m+H⁺は $k_f = 0.03 \text{ ns}^{-1}$ 、 $k_{nr} = 0.58 \text{ ns}^{-1}$ となった。**EBI**m+H⁺の発光が他と異なる点は、長い蛍光寿命($\tau = 3.90 \text{ ns}$)に起因する。これは、酸添加前の 2.81 ns に比べて大きく長寿命化していることから他の分子と比較し、励起状態が相対的に安定化を受けていることが考えられる。

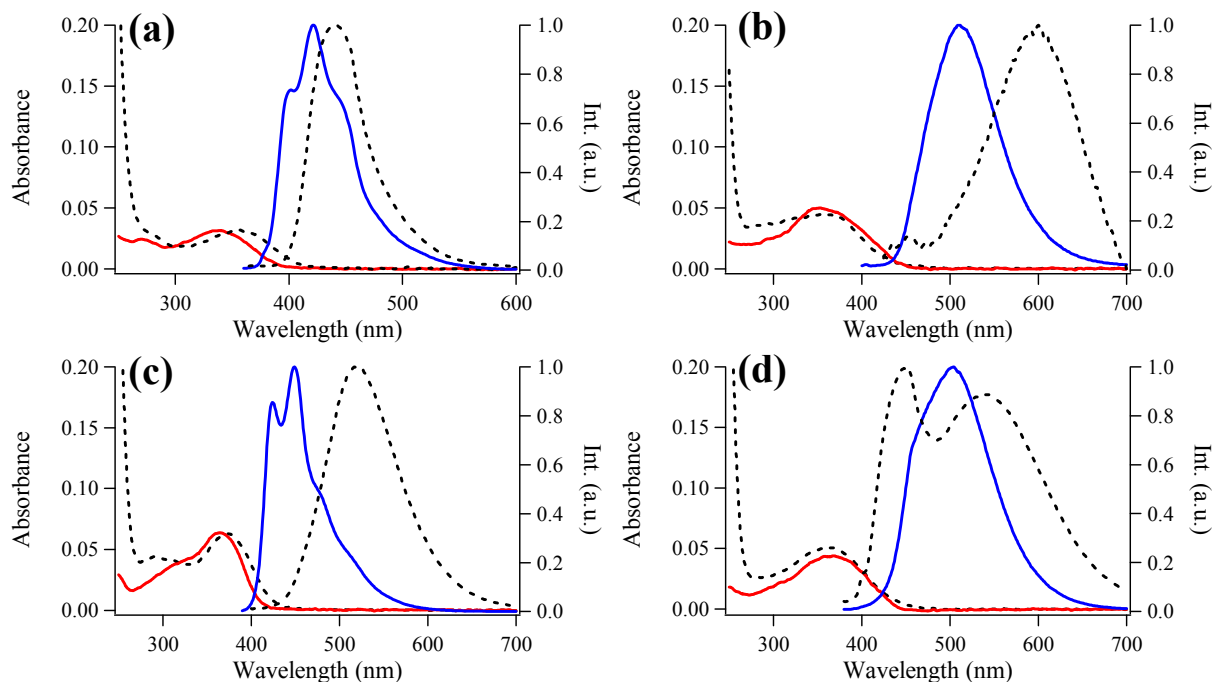


Figure 2-10. Absorption (red lines) and fluorescence (blue lines) spectra and those after the addition of TFA (0.01 mL) (dotted lines) spectra of (a) compound 7, (b) **TBI**m, (c) **EBI**m, (d)**VBI**m in CH₂Cl₂ ($1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, 3 mL).

Table 2-3. Photophysical properties of compounds in CH₂Cl₂ solution in the presence and absence of TFA.

Compd	λ_{abs} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{onset} [nm]	λ_{em} [nm]	ν_{ST} [cm ⁻¹]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
TBIm	352.5	50000	442.5	509	8722	0.22	1.32	0.17	0.59
TBIm+H⁺	359.0	45200	445.0	452, 600	11188	0.01	0.36(67%), 2.65(33%)	0.02	2.73
EBIm	364.5	63600	411.0	449	5163	0.86	2.81	0.31	0.05
EBIm+H⁺	372.5	62900	426.5	517	7503	0.33	3.90	0.08	0.17
VBIm	368.5	43600	440.0	504	7296	0.56	3.63	0.15	0.12
VBIm+H⁺	357.0	49600	447.0	452, 543	9595	0.05	0.50(88%), 1.65(12%)	0.09	1.89

プロトン化による光化学的性質の変化について確認する為、プロトン化後の試料に TEA (triethylamine)を添加し脱プロトン化を試みた。結果は全ての試料で TFA, TEA を添加することにより可逆的にプロトン化, 脱プロトン化が行えることが確認できた。一例として **EBIm** のプロトン化, 脱プロトン化による蛍光スペクトル変化を Figure 2-11 に示す。当初, 449 nm にピークを示した蛍光は TFA を添加することでプロトン化し, 517 nm にレッドシフトするが更に TEA を加えることでブルーシフトし, 449 nm にピークを示し, 又, その蛍光スペクトルの形状も完全に一致した。以上の結果は先に述べたような光化学的性質の変化が化合物の分解などによる不可逆的な変化ではなく, imidazole 基のプロトン化による可逆的な変化であることを示している。

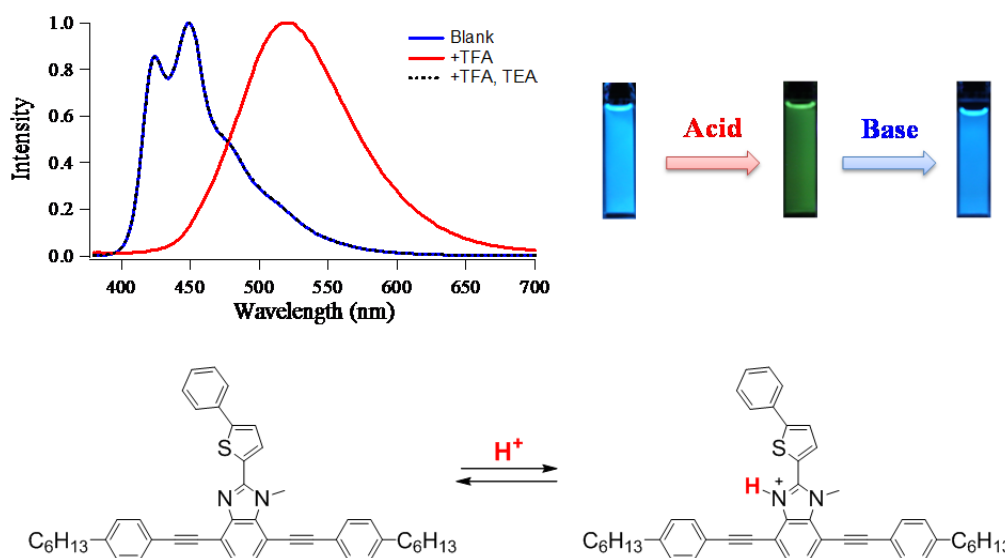


Figure 2-11. Fluorescence spectra of **EBIm** in different conditions (blank: blue line, + TFA 0.01 mL: red line, + TFA 0.01mL and TEA 0.04 mL: black dotted line) in CH₂Cl₂ 1.0 × 10⁻⁶ M.

2-5 量子化学計算

本節では量子化学計算により得られた光化学的性質について議論する. 計算は本章第 2 節に述べたように気相中の最安定構造を B3LYP/6-31G(d)レベルで計算したものをを用いた. 先ず, 酸添加前の分子軌道を Figure 2-12 に示す.

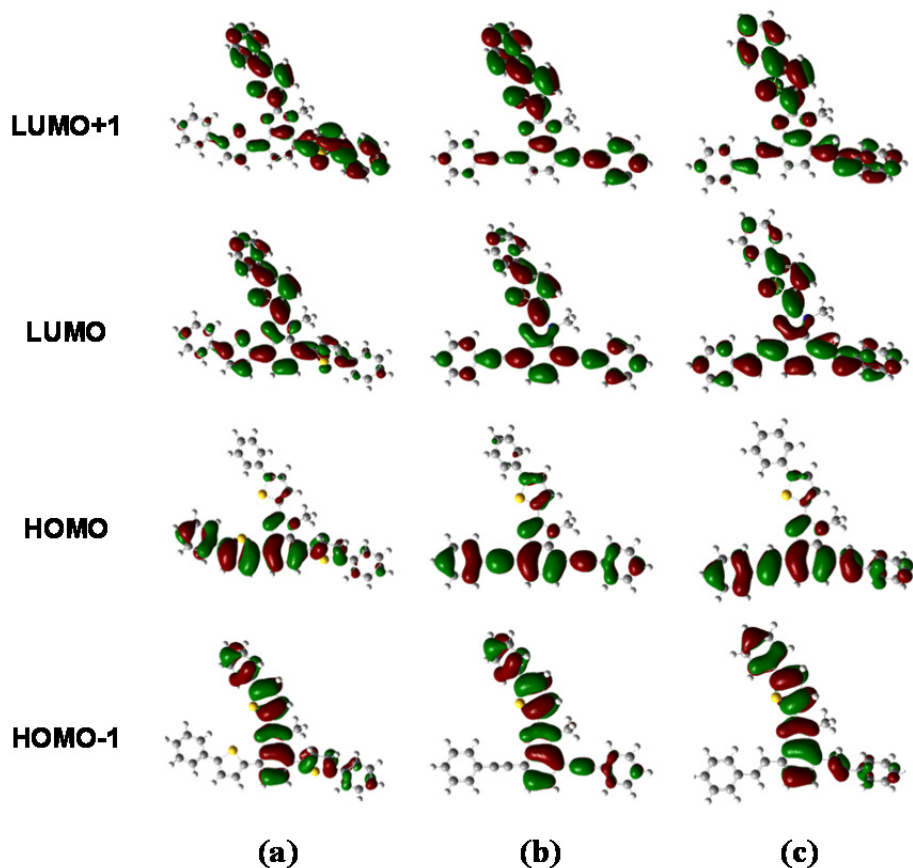


Figure 2-12. Molecular orbitals of (a) **TBIIm**, (b) **EBIIm** and (c) **VBIIm**.

計算により得られた HOMO に着目すると, **TBIIm** 及び **VBIIm** では右方向のアリールユニットへの軌道の拡がりが小さい. これは, 第 2 節にも述べたように立体反発により π スペーサーがねじれ, π 平面の連なりが阻害されたことにより π 電子雲の拡がりが抑制されている為である. **EBIIm** では左右のアリールユニットへの空間的拡がりが大きく現れた. LUMO を比較すると, 全ての分子で軌道の全体的な空間的拡がりが観られた. 以上の結果は, 酸添加前の光励起が π - π^* 遷移に由来し, 主として横方向が支配的な HOMO から, 分子全体に拡がった LUMO への遷移であると帰属できる. 同様の遷移ではあるが, 空間的拡がりが異なる為溶液中のモル吸光係数に差が生じることが示唆される. 実際, dichloromethane 中のモル吸光係数の測定結果(Table 2-3)は軌道の拡がりの小さい **TBIIm** が最もモル吸光係数が小さく, **EBIIm** で最大となっている. 又, 第 3 節に述べた電気化学的性質についても, 還元反応が LUMO において

benzimidazole が支配的な点，酸化反応においては π スペーサーの寄与が HOMO に支配的な点で合致しており，よく実験結果を説明している．次いで，酸添加後の分子軌道を Figure 2-13 に示す．

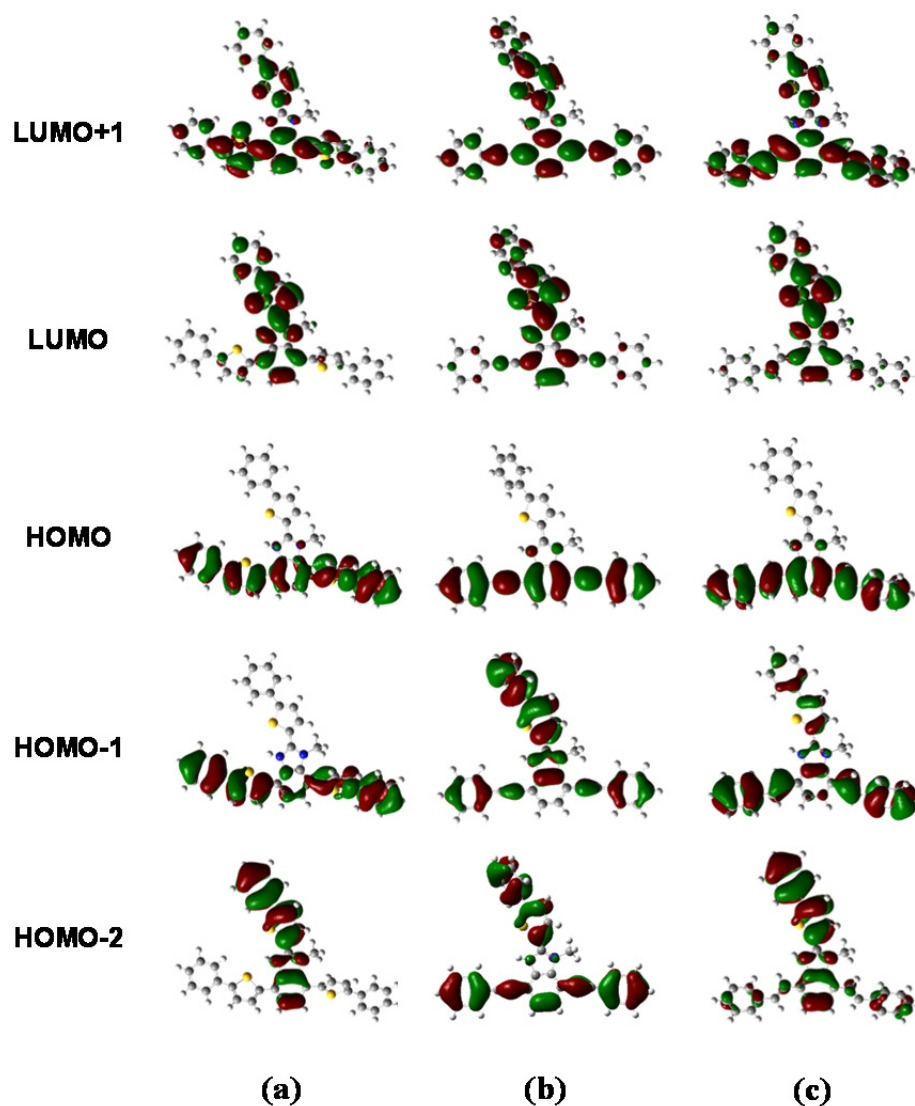


Figure 2-13. Molecular orbitals of (a) **TBIm+H⁺**, (b) **EBIm+H⁺** and (c) **VBIm+H⁺**.

酸添加後の分子軌道は縦方向，横方向に空間的拡がり分離した軌道となって算出された．この結果は電荷分離型の軌道を示唆し，併せて imidazolium 基上での π - π^* 遷移の混在を示している．又，酸添加後の励起状態を考察する為，励起状態を時間依存密度汎関数法(Time-Dependent DFT, TD DFT)^[54]により計算した．その際励起状態での電子分布の拡がり考慮し，分極基底系 6-311(d,p)に diffuse 関数を追加し，B3LYP/6-311+G(d,p)レベルで計算を行った(Table 2-4).

Table 2-4. The vertical absorption energies and their oscillator strengths of compounds calculated by TD-B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d). (H:HOMO, L:LUMO, f : oscillator strength)

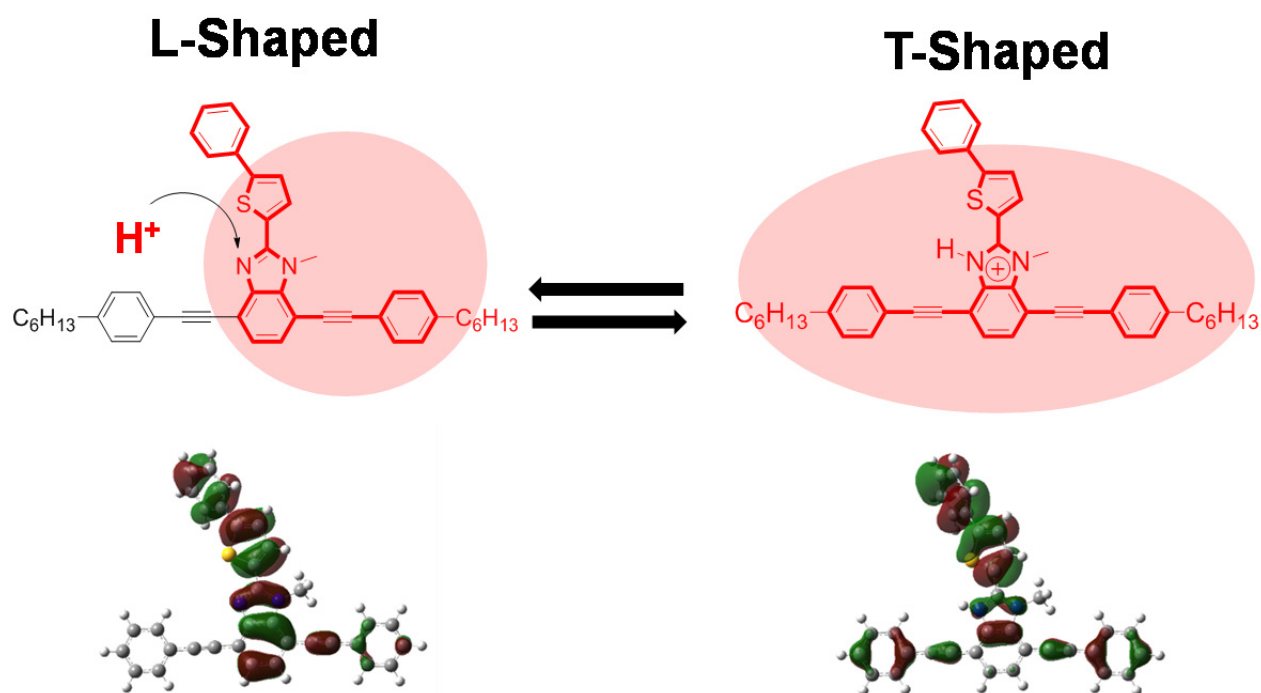
Compd	λ [nm]	f	Character
TBIm	461.2	0.50	H \rightarrow L
	394.7	0.48	H \rightarrow L+1
	381.7	0.92	H-1 \rightarrow L
TBIm+H⁺	527.8	0.15	H \rightarrow L
	396.0	0.62	H-2 \rightarrow L
	386.5	1.10	H \rightarrow L+1
EIm	425.2	0.73	H \rightarrow L
	390.4	0.62	H-1 \rightarrow L
	364.9	1.02	H \rightarrow L+1
EIm+H⁺	522.7	0.25	H \rightarrow L
	415.4	0.66	H-1 \rightarrow L
	373.7	1.47	H \rightarrow L+1
VIm	445.8	0.70	H \rightarrow L
	395.4	0.25	H-1 \rightarrow L
	385.1	1.22	H \rightarrow L+1
VIm+H⁺	552.9	0.17	H \rightarrow L
	424.9	0.30	H-1 \rightarrow L
	391.7	0.65	H-2 \rightarrow L
	383.3	1.36	H \rightarrow L+1

TBIm の算出された遷移は 461.2 nm となり, dichloromethane 中の吸収スペクトル ($\lambda_{\text{onset}} = 442.5$ nm)と比較して概ね一致している. 又, **EIm** 及び **VIm** も実測値がそれぞれ 411.0, 440.0 nm であり, 計算結果の 425.2, 445.8 nm とよく一致している. 以上の酸添加前のエネルギー計算結果は, これらの分子で π - π^* 遷移が優勢であることを示している. 又, 酸添加後の遷移を実測と比較すると, **TBIm+H⁺**の場合は実測値の 445.0 nm と比較し, ブルーシフト(396.0 nm, $f = 0.62$)した HOMO-2 から LUMO への遷移が計算された. この遷移は縦方向の軌道の拡がりを持つ HOMO-2 から同様の軌道の拡がりを有する LUMO への遷移である. 加えて, 近接した波長により振動子強度の高い遷移($f = 1.10$)として 386.5 nm の遷移が算出された. この遷移は HOMO から LUMO+1 への遷移であり, 水平方向の π スペーサー上に拡がった軌道から分子全体に拡がった軌道への遷移となっている. このことから, **TBIm+H⁺**の励起状態にはこれら 2 つの遷移

が寄与していると推測される。尚, HOMO から LUMO への遷移は遷移確率の低い ICT 遷移($f = 0.15$)として 527.8 nm に計算された。同様に, **VBIm+H⁺**も実測値の 447.0 nm よりもブルーシフトした 424.9 nm に HOMO-1 から LUMO への弱い遷移($f = 0.30$)が計算された。又, 391.7 nm の HOMO-2 から LUMO への遷移と, 近接した 383.3 nm の HOMO から LUMO+1 への遷移が計算された。加えて, HOMO から LUMO への遷移 (552.9 nm)は遷移確率が非常に低く, $f = 0.17$ と計算された。**VBIm+H⁺**の軌道の拡がり は **TBIm+H⁺**と比較的類似しており, 遷移も同様であることから似たような励起状態の形成が予想される。その違いとして, **TBIm+H⁺**で禁制となっていた HOMO-1 から LUMO への遷移が弱いながらも現れた点が挙げられるが, これは **VBIm+H⁺**の HOMO-1 において縦方向への軌道の拡がりが存在していることから, 縦方向の軌道が支配的な LUMO への軌道の重なりが増し禁制が解けたと考えられる。**EBIm+H⁺**は, 415.4 nm, $f = 0.66$ の HOMO-1 から LUMO への遷移が計算された。この結果は**VBIm+H⁺**の同様の遷移よりも倍以上振動子強度が強いことから, HOMO-1 の軌道の分子全体への拡がりが増していることを示唆している。加えて, より振動子強度が高い($f = 1.47$), HOMO から LUMO+1 への遷移が 373.7 nm に算出されている。この遷移は他の分子と共通しているが, 振動子強度は最も高く現れており, 分子内でのねじれが存在しないことにより遷移確率が向上していると考えられる。**EBIm+H⁺**の実測値は $\lambda_{\text{onset}} = 426.5$ nm であり, 極大波長は $\lambda_{\text{abs}} = 372.5$ nm である。このことから, **EBIm+H⁺**の吸収帯にも異なる 2 つの遷移が寄与していることが推測される。尚, HOMO から LUMO への遷移(522.7 nm)は遷移確率が非常に低い $f = 0.25$ として算出された。ここで, **EBIm+H⁺**の特徴的な違いは HOMO-1 の軌道の拡がり と HOMO-2 が遷移に関与していない点である。HOMO-2 は, imidazolium 基以外の部位に分布したのに対し, 他の分子では主として縦方向に imidazolium 基を中心として分布すると算出され, 即ち正反対の軌道分布を示している。**TBIm+H⁺**の HOMO は電子供与性の thienyl 基を π スペーサーとした為, π スペーサー上に偏ったことが予想される。**EBIm+H⁺**の場合, 被占軌道において ethynyl 基上の軌道と imidazolium 基上の軌道の位相が揃っており, 且つ平面構造の維持が立体反発的な要因から阻害されないことから, π 共役として平面上に拡がっていると予想される。以上より, π スペーサーの効果は HOMO-1 に最も強く反映されることが明らかとなった。**EBIm** の酸添加前後の HOMO-1 を比較すると, 酸添加によって明瞭に L 字から T 字に軌道の分布が変化していることが分かる。他分子との分子軌道の空間分布の差が光化学的性質に寄与していることを考慮すると, この軌道分布の差が吸収スペクトルの長波長シフトや共役系の拡張と関連していると考えられる。

2-6 結論

Benzimidazole を中心骨格とした π スペーサーの異なる直交交差型共役系分子を合成し、その光化学的性質の違いについて検討した。得られた X 線結晶構造解析の結果から、thienyl 基, vinyl 基を π スペーサーとした分子, **TBIIm** 及び **VBIIm** では imidazole 基の methyl 基と π スペーサー間の立体反発により π 共役の切断が示唆された。又、量子化学計算によるプロトン化後の構造を推定したところ、水素原子との間に反発は存在しないものの企図した正電荷導入による π 共役系の拡張は困難であると考えられた。他方、ethynyl 基をスペーサーとした分子 **EBIIm** では立体反発箇所が存在せず、正電荷導入により L 字から T 字に π 共役を拡張できる可能性が見出された。実際に溶液中での分光測定結果において **EBIIm** が酸添加により明確な吸収スペクトルのレッドシフトを示した。蛍光スペクトルからこれらの分子の酸添加後の励起状態は、ICT 状態であることが示唆された。量子化学計算による検討により、**EBIIm+H⁺** の被占軌道が他分子とは異なり平面性を保ち、分子全体に空間分布が広がっていることが示された。この結果は実験結果と矛盾せず、プロトン化前後での光化学的性質の変化が量子化学計算からも示唆された。加えて imidazolium 基上の軌道の π - π^* 遷移の存在から、発光種の変化は光励起後に起こることが示唆され、実験結果と併せ ICT 性の発光種であることを示している。以上の結果から、立体反発を回避した ethynyl 基を π スペーサーとした分子で、benzimidazolium を介した直交交差型共役系を実現できた。

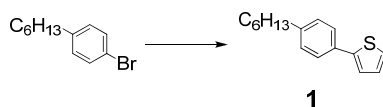


2-7 実験項

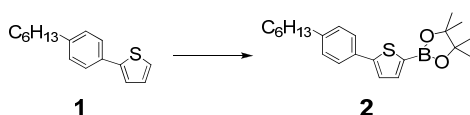
一般的事項

^1H NMR (300 MHz)及び ^{13}C NMR (75 MHz)スペクトルは日本電子社製 JNM-AL300 型核磁気共鳴装置により、 ^1H NMR (500 MHz)スペクトルは同社 JNM-ECP500 型核磁気共鳴装置によりそれぞれ測定した。高分解能質量分析スペクトルは日本電子社製 JMS-700 MStation 高性能二重収束質量分析計により測定した。HPLC 及びリサイクル分取 HPLC は日立ハイテクノロジーズ社製 LaChrom Elite システム、日本分析工業社製 LC-9110NEXT をそれぞれ用いて行った。単結晶 X 線構造解析はリガク社製単結晶自動 X 線構造解析装置 R-AXIS RAPID/S により測定した。紫外・可視吸収スペクトル及び、蛍光、蛍光励起スペクトルは日本分光社製 V-670 紫外・可視分光光度計並びに同社 FP-6500 分光蛍光光度計によりそれぞれ測定した。蛍光寿命及び、絶対蛍光量子収率は堀場製作所社製 FluoroCube 3000U 蛍光寿命測定システム、浜松ホトニクス社製 C9920-02 絶対 PL 量子収率装置によりそれぞれ測定した。電気化学測定はグローブボックス中アルゴン雰囲気下で Metrohm Autolab 社製 μ -AUTOLABIII ポテンショ/ガルバナスタットにより、作用電極、対極に白金電極を、参照電極に非水溶媒系参照電極 (Ag/Ag^+)をそれぞれ用いて測定した。又、支持電解質として 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6)を用い、100 mV/s の走査速度で測定を行った。

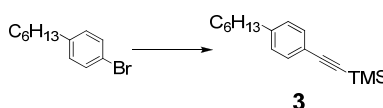
合成



2-(4-hexylphenyl)thiophene (1) ^[55]: 1-bromo-4-hexylbenzene (3.0 g, 12 mmol), 2-(tributylstannyl)thiophene (4.8 g, 13 mmol)及び脱水 DMF (72 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₄ (0.76 g, 0.66 mmol)を加え 90°C で終夜加熱攪拌した. 反応混合物に水を加えてクエンチし, *n*-hexane で分液した後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水後濾過した. 濾液に potassium fluoride を加え 5 時間攪拌した後, 再度濾過して得られた濾液を減圧留去し, silica gel column chromatography (*n*-hexane)により精製し, 無色油状の化合物 **1** を得た. 本化合物はこれ以上精製せず次の反応に用いた. *R*_f = 0.4 (*n*-hexane); ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.52–7.49 (m, 2H), 7.30–7.15 (m, 4H), 7.05–7.02 (m, 1H), 2.59 (t, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.30 (m, 6H), 0.88 (m, 3H).

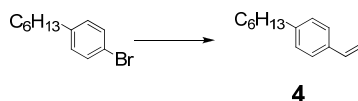


2-(5-(4-hexylphenyl)thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (2): 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに化合物 **1** (2.5 g, 10 mmol)及び脱水 THF (60 mL)を加え, 窒素雰囲気下にした後-78 °C に冷却した. 反応系に *n*-BuLi (6.6 mL, 1.6 M in *n*-hexane, 11 mmol)を滴下し, 1 時間攪拌した. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (2.5 mL, 12 mmol)を加え, 徐々に昇温し室温で更に 7 時間攪拌した. その後水を加え, chloroform により分液し, 得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO₄ で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 得られた粗成生物は alumina column chromatography (chloroform)により精製し, 黄色結晶状の化合物 **2** を得た(1.1 g, 29 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ=7.57–7.53 (m, 3H), 7.35 (d, 1H), 7.21–7.19(m, 2H), 2.61 (t, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.33 (m, 18H), 0.88(m, 3H).

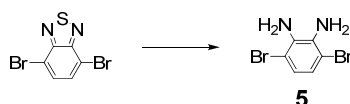


((4-hexylphenyl)ethynyl)trimethylsilane (3): 1-bromo-4-hexylbenzene (3.3 g, 14 mmol), CuI (0.14 g, 0.71 mmol), PPh₃ (0.38 g, 1.5 mmol), triethylamine (60 mL)及び脱水 THF (20 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.48 g, 0.68 mmol)及び

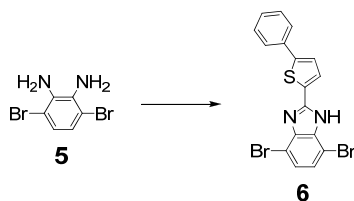
trimethylsilylacetylene (3.8 g, 38 mmol)を加え 70°C で終夜加熱攪拌した。反応溶液に水を加え, ethyl acetate で分液した後, 有機層に MgSO₄を加え脱水後濾過した。濾液を減圧留去した後, alumina column chromatography (*n*-hexane)により精製し, 黄色油状の化合物 **3** を得た。本化合物はこれ以上精製せず次の反応に用いた。R_f = 0.5 (*n*-hexane); ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.41–7.35 (m, 2H), 7.15–7.06 (m, 2H), 2.57 (t, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.31 (m, 6H), 0.88 (m, 3H), 0.26–0.22 (m, 9H).



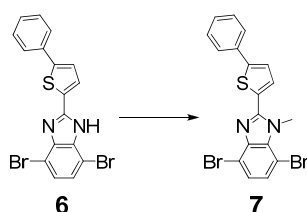
1-hexyl-4-vinylbenzene (4): 1-bromo-4-hexylbenzene (1.3 g, 5.3 mmol), tributylvinyltin (1.7 g, 5.5 mmol)及び脱水 DMF (60 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₄ (0.32 g, 0.27 mmol)を加え 90°C で 3.5 時間加熱攪拌した。反応混合物に水を加えてクエンチし, *n*-hexane で分液した後, 有機層に MgSO₄を加え脱水後濾過した。濾液に potassium fluoride を加え 5 時間攪拌した後, 再度濾過して得られた濾液を減圧留去し, silica gel column chromatography (*n*-hexane)により精製し, 無色油状の化合物 **4** を得た(0.56 g, 56 %). R_f = 0.5 (*n*-hexane); ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.33–7.31 (m, 2H), 7.15–7.13 (m, 2H), 6.68 (t, 1H), 5.70 (d, 1H), 5.18 (d, 1H), 2.59 (t, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.30 (m, 6H), 0.88 (m, 3H).



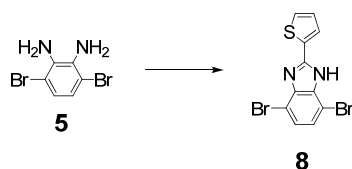
3,6-dibromobenzene-1,2-diamine (5) ^[16, 17]: 予め乾燥した四ツロフラスコに 4,7-dibromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (3.0 g, 10 mmol)及び脱水 ethanol (100mL)を加え, 窒素雰囲気下 0°C で攪拌した。反応系に NaBH₄ (3.4 g, 90 mmol)を数回に分けて注意深く加えた後, 徐々に室温に戻して 13 時間攪拌した。TLC により原料の消失を確認した後溶媒を減圧留去した。残渣に水と ethyl acetate を加え分液し, 有機層に MgSO₄を加え脱水した。濾過して得られた濾液を減圧留去し, 白色固体の化合物 **5** を得た(2.5 g, 93 %). R_f = 0.5 (ethyl acetate/*n*-hexane=1:3); ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 6.83 (s, 2H), 3.89 (br, 4H).



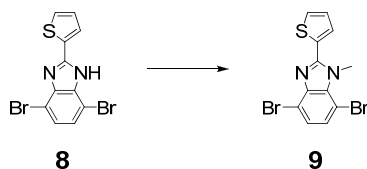
4,7-dibromo-2-(5-phenylthiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (6): 化合物 **5** (2.5 g, 9.2 mmol), 5-phenylthiophene-2-carbaldehyde (2.0 g, 11 mmol), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (0.17 g, 0.99 mmol)及び脱水 ethanol (50 mL)からなる反応混合物を窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし ethyl acetate で分液後有機層に MgSO₄ を加え脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧留去した. 得られた残渣を diethyl ether で洗浄し, 褐色粉末の化合物 **6** を得た(1.8 g, 46 %). $R_f = 0.5$ (ethyl acetate/*n*-hexane=1:3); ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): $\delta = 13.48$ (br, 1H), 8.15 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.79–7.76 (m, 2H), 7.65 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.46 (t, 1H), 7.39–7.32(m, 4H).



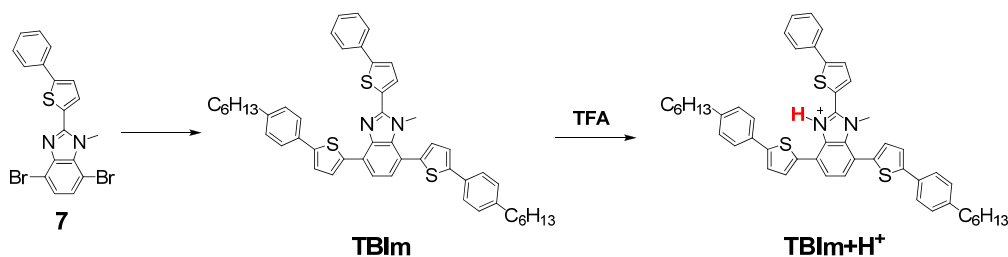
4,7-dibromo-1-methyl-2-(5-phenylthiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (7): 予め乾燥した四ツロフラスコに化合物 **6** (1.8 g, 4.0 mmol), K₂CO₃ (1.7 g, 12 mmol)及び脱水 ethanol (30 mL)を加え, 還流するまで加熱攪拌した. 加熱後, methyl iodide (0.50 mL, 8.0 mmol) をゆっくり滴下し 1 時間加熱還流した. 室温まで冷却した後溶媒を減圧留去し, 得られた残渣を水, *n*-hexane, diethyl ether で繰り返し洗浄し, 減圧乾燥させて褐色粉末の化合物 **7** を得た(1.6 g, 89 %). $R_f = 0.8$ (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): $\delta = 7.83$ (m, 3H), 7.74 (m, 1H), 7.49 (m, 2H), 7.42 (m, 3H), 4.29 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, [D₆]DMSO, TMS): $\delta = 149.8, 147.2, 142.6, 133.6, 132.8, 131.4, 129.9, 129.4, 128.7, 128.4, 126.4, 125.8, 124.9, 111.8, 102.3, 34.72$; HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₈H₁₃Br₂N₂S⁺ [M+H]⁺: 446.9166; found: 446.9166.



4,7-dibromo-2-(thiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (8): 化合物 **5** (0.46 g, 1.7 mmol), thiophene-2-carbaldehyde (0.41 g, 3.7 mmol), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (0.058 g, 0.34 mmol)及び脱水 ethanol (10 mL)からなる反応混合物を窒素雰囲気下で24時間加熱還流した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし ethyl acetate で分液後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧留去した. 得られた残渣を *n*-hexane, chloroform で洗浄し, 褐色粉末の化合物 **8** を得た(0.40 g, 65%). *R_f* = 0.4 (ethyl acetate/*n*-hexane=1:3); ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 13.45 (br, 1H), 8.16 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.36 (s, 2H), 7.27 (t, 1H).



4,7-dibromo-1-methyl-2-(thiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (9): 予め乾燥した四ツ口フラスコに化合物 **8** (0.087 g, 0.24 mmol), K₂CO₃ (0.11 g, 0.77 mmol)及び脱水 ethanol (20 mL)を加え, 還流するまで加熱攪拌した. 加熱後, methyl iodide (0.04 mL, 0.64 mmol)をゆっくり滴下し3時間加熱還流した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし ethyl acetate で分液後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧留去した. 得られた粗生成物を GPC (chloroform)により精製し, 更に再結晶 (chloroform, *n*-hexane)を行い, 白色固体の化合物 **9** を得た(0.039 g, 42%). *R_f* = 0.2 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 7.93 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.41 (s, 2H), 7.32 (t, 1H), 4.25 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 150.1, 142.5, 133.5, 130.8, 130.7, 130.3, 128.5, 128.3, 126.3, 111.8, 102.3, 34.6; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₁₂H₉Br₂N₂S⁺ [M+H]⁺: 370.8853; found: 370.8854.



4,7-bis(5-(4-hexylphenyl)thiophen-2-yl)-1-methyl-2-(5-phenylthiophen-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole (TBIIm):

化合物 7 (0.29 g, 0.64 mmol), 化合物 2 (1.0 g, 2.7 mmol), 2 M Na₂CO₃ 水溶液(30 mL)及び脱水 THF (40 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₄ (0.080 g, 0.069 mmol)を加え 90°C で終夜加熱攪拌した. 反応溶液に水を加え, ethyl acetate で分液した後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水後濾過した. 濾液を減圧留去した後, alumina column chromatography (ethyl acetate/*n*-hexane=1:5)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane)によって単離した (TBIIm, 0.22 g, 44 %, 黄色粉末). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 8.22 (d, 1H), 7.75–7.74 (m, 2H), 7.66–7.64 (m, 2H), 7.63 (m, 1H), 7.61–7.59 (m, 2H), 7.58 (m, 1H), 7.47 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.41 (d, 1H), 7.34 (m, 1H), 7.32–7.31 (m, 1H), 7.26–7.24(m, 4H), 7.14 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.64–2.63 (m, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.33 (m, 12H), 0.90 (m, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 149.7, 147.9, 145.5, 144.8, 143.4, 143.1, 140.5, 139.7, 138.3, 135.8, 134.0, 132.3, 132.2, 131.8, 129.8, 129.5, 129.4, 128.7, 128.5, 128.4, 127.1, 126.3, 125.9, 125.6, 124.3, 124.3, 123.8, 123.7, 122.9, 119.3, 118.0, 36.0, 36.0, 35.3, 35.3, 32.2, 31.9, 29.4, 23.1, 14.3; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₅₀H₅₁N₂S₃⁺ [M+H]⁺: 775.3214; found: 775.3213.

TBIIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.98 (d, 1H, *J* = 4.2 Hz), 7.72–7.52 (m, 10H), 7.48–7.45 (m, 3H), 7.41 (d, 1H, *J* = 3.9 Hz), 7.37 (d, 1H, *J* = 3.6 Hz), 7.29–7.22 (m, 4H), 7.19 (d, 1H, *J* = 3.6 Hz), 3.92 (s, 3H), 2.68–2.60 (m, 4H), 1.67–1.58 (m, 4H), 1.38–1.27 (m, 12H), 0.92–0.86(m, 6H).

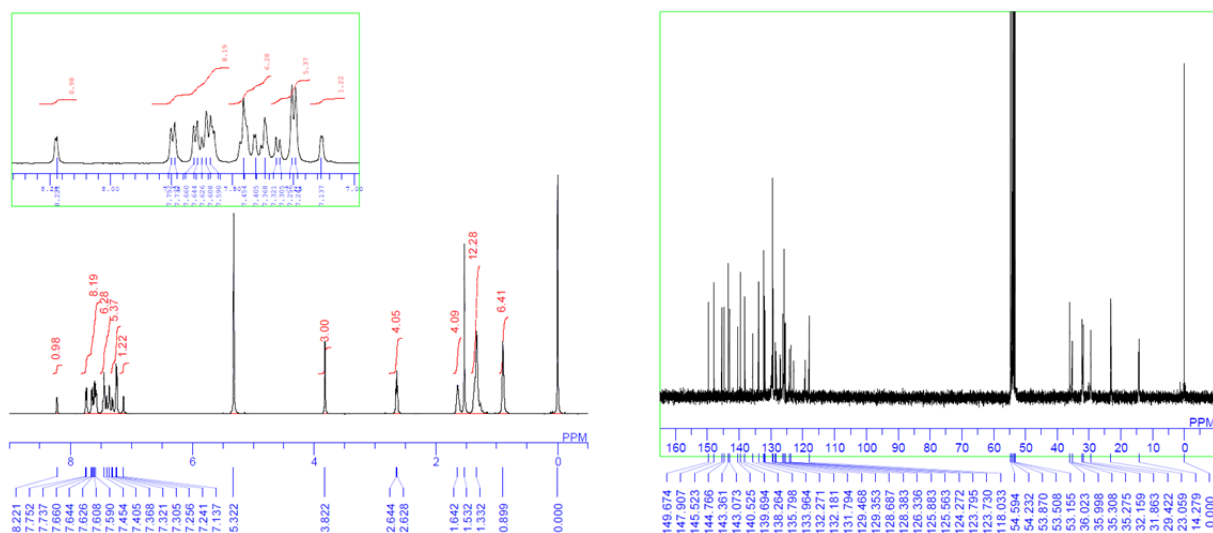


Figure 2-14. ^1H NMR (left), and ^{13}C NMR (right) spectra of **TBIm**.

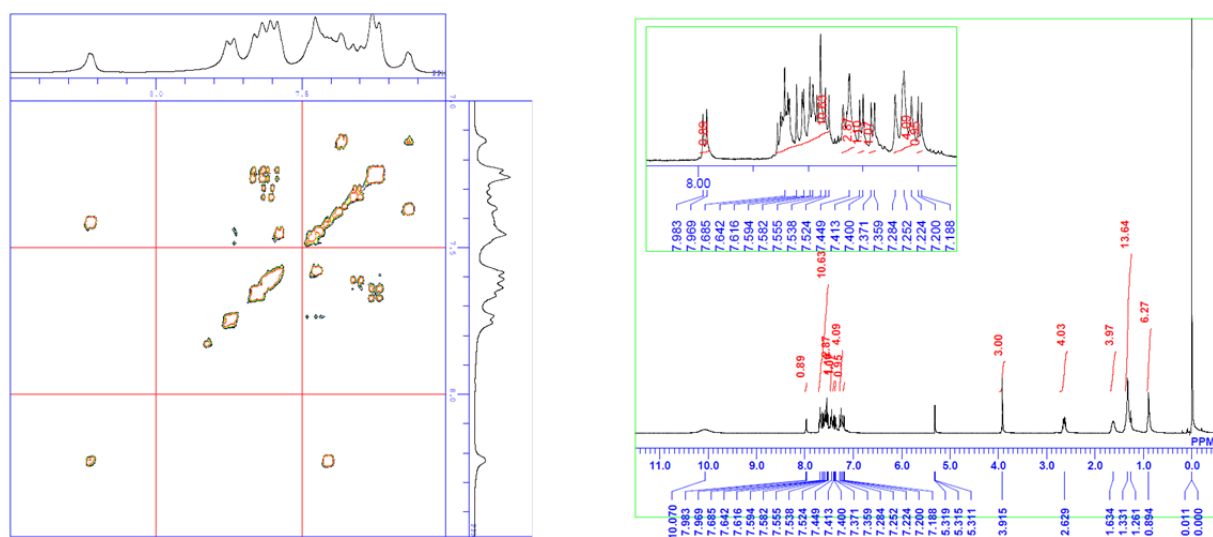
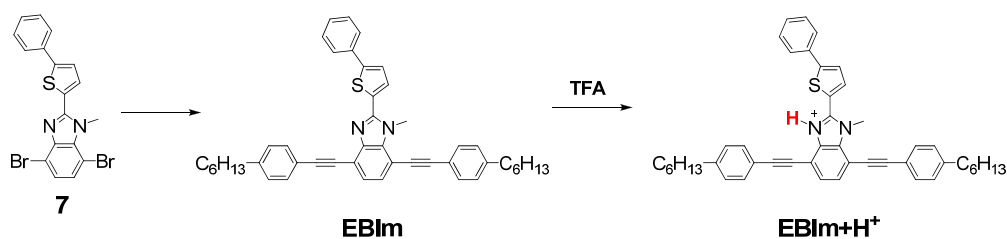


Figure 2-15. (left) H-H COSY spectrum of **TBIm**. (right) ^1H NMR spectrum of **TBIm+H⁺**.



4,7-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)-1-methyl-2-(5-phenylthiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole

(EBIm): 化合物 7 (0.45 g, 1.0 mmol), CuI (0.012 g, 0.063 mmol), PPh₃ (0.031 g, 0.12 mmol), triethylamine (9 mL)及び脱水 THF (3 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.059 g, 0.084 mmol), 化合物 3 (0.67g, 2.6 mmol), TBAF (in THF 1.0 M, 2 mL)を加え 70°C で終夜加熱攪拌した. 反応溶液に水を加え, dichloromethane で分液し, 得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO₄ で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで alumina column chromatography (ethyl acetate/*n*-hexane=1:5)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane)によって単離した(**EBIm**, 0.41 g, 61 %, 黄色粉末). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.74–7.73 (m, 2H), 7.63 (d, 1H), 7.58–7.56 (m, 2H), 7.51–7.50 (m, 2H), 7.47–7.46 (m, 1H), 7.45–7.43 (m, 2H), 7.42 (s, 2H), 7.38–7.35 (m, 1H), 7.25–7.23 (m, 4H), 4.48 (s, 3H), 2.67–2.64 (m, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.33 (m, 12H), 0.90 (m, 6H); ¹³C NMR (75MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 149.6, 148.1, 144.8, 144.4, 144.3, 135.8, 133.9, 132.0, 131.6, 131.5, 130.0, 129.5, 129.1, 129.0, 128.8, 128.1, 126.6, 126.4, 124.3, 120.7, 120.3, 115.1, 107.4, 96.0, 95.7, 86.5, 85.6, 36.3, 34.0, 32.1, 31.7, 31.7, 29.4, 29.4, 23.0, 14.3; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₄₆H₄₇N₂S⁺ [M+H]⁺: 659.3460; found 659.3459.

EBIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.97 (d, 1H, *J* = 4.2 Hz), 7.78–7.71 (m, 4H), 7.61 (d, 1H, *J* = 4.2 Hz), 7.55–7.49 (m, 7H), 7.29 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.23 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.65 (s, 3H), 2.71–2.60 (m, 4H), 1.68–1.57 (m, 4H), 1.39–1.25 (m, 12H), 0.92–0.85(m, 6H).

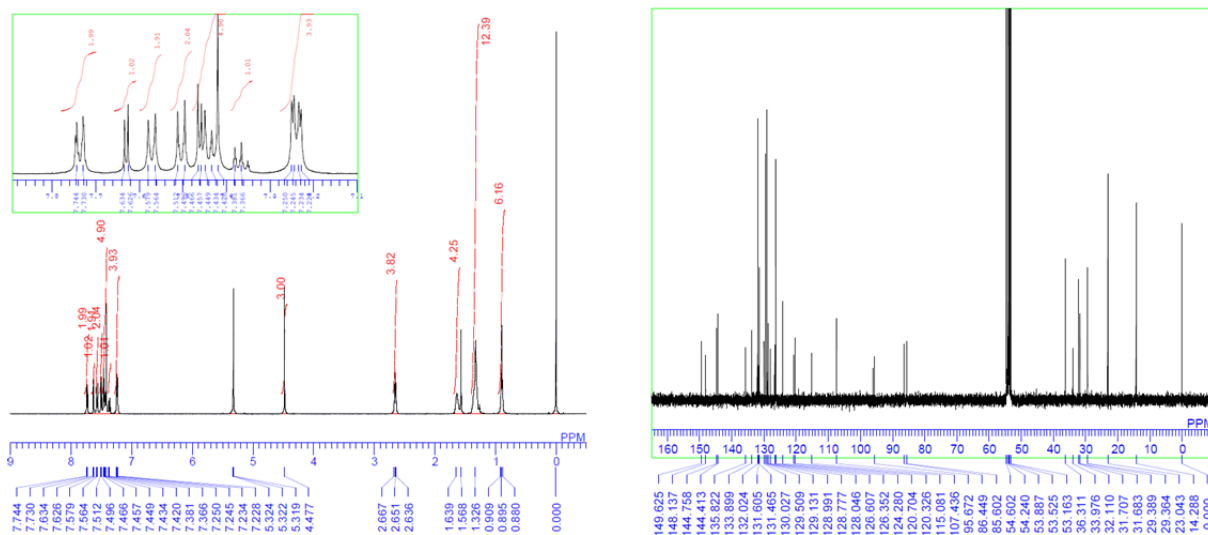


Figure 2-16. ^1H NMR (left), and ^{13}C NMR (right) spectra of **EBIm**.

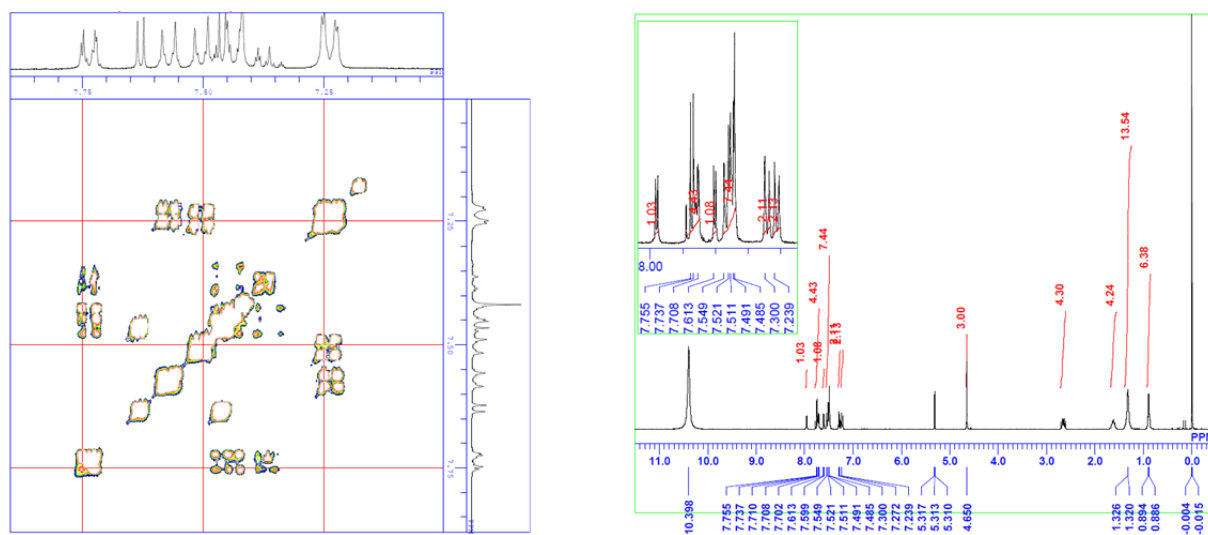
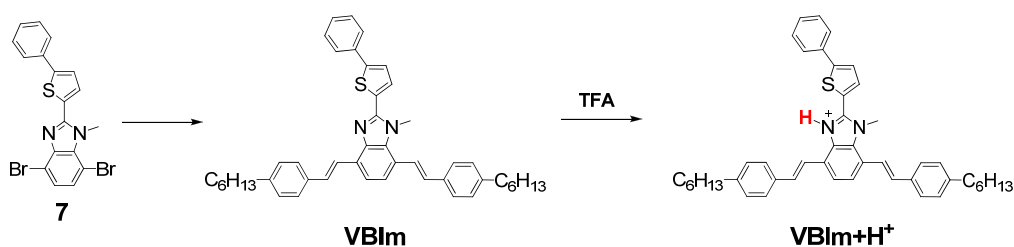


Figure 2-17. (left) H-H COSY spectrum of **EBIm**. (right) ^1H NMR spectrum of **EBIm+H⁺**.



4,7-bis(4-hexylstyryl)-1-methyl-2-(5-phenylthiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (VBIm):

化合物 **7** (0.56 g, 1.2 mmol), 化合物 **4** (0.53 g, 2.8 mmol), triethylamine (0.5 mL)及び脱水 DMF (10 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(OAc)₂ (0.11 g, 0.49 mmol), P(*o*-Tol)₃ (0.20 g, 0.66 mmol)を加え 120°C で終夜加熱攪拌した. 反応溶液に水を加え, chloroform で分液し, 得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO₄ で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで alumina column chromatography (ethyl acetate/*n*-hexane=1:5)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane)によって単離した(**VBIm**, 0.13 g, 16%, 黄色粉末). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.88–7.84 (d, 1H), 7.77–7.75 (m, 1H), 7.74–7.73 (m, 2H), 7.71–7.68 (m, 1H), 7.59–7.57 (d, 2H), 7.55–7.54 (m, 1H), 7.50–7.49 (d, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.44 (m, 1H), 7.38–7.35 (m, 1H), 7.24–7.21 (m, 4H), 7.10–7.07(d, 1H), 4.24 (s, 3H), 2.65–2.62 (m, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.33 (m, 12H), 0.90 (m, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 149.0, 147.6, 143.5, 143.1, 142.0, 135.9, 135.2, 135.1, 134.0, 132.2, 131.5, 131.1, 129.7, 129.5, 129.2, 129.1, 128.6, 128.3, 127.0, 126.8, 126.3, 124.2, 124.2, 123.3, 123.1, 122.1, 120.7, 36.1, 36.1, 35.7, 32.2, 31.9, 30.1, 29.5, 29.4, 23.1, 14.3; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₄₆H₅₁N₂S⁺ [M+H]⁺: 663.3773 ; found: 663.3773.

VBIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.87–7.78 (m, 2H), 7.74–7.64 (m, 3H), 7.58–7.38 (m, 10H), 7.29–7.12 (m, 6H), 4.29 (s, 3H), 2.69–2.54 (m, 4H), 1.68–1.54 (m, 4H), 1.39–1.25 (m, 12H), 0.93–0.84 (m, 6H).

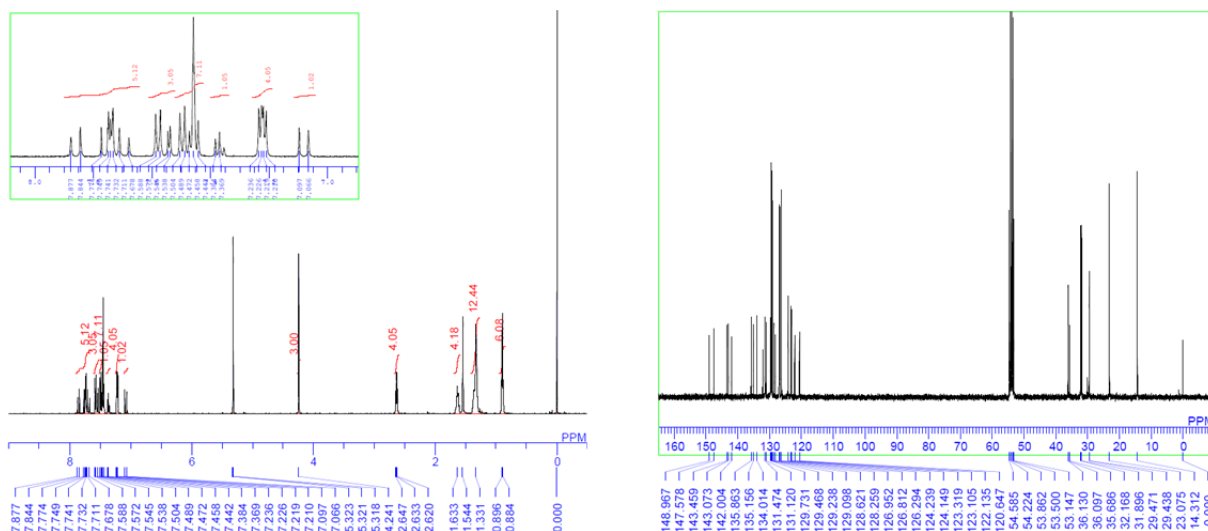


Figure 2-18. ^1H NMR (left), and ^{13}C NMR (right) spectra of **VBIm**.

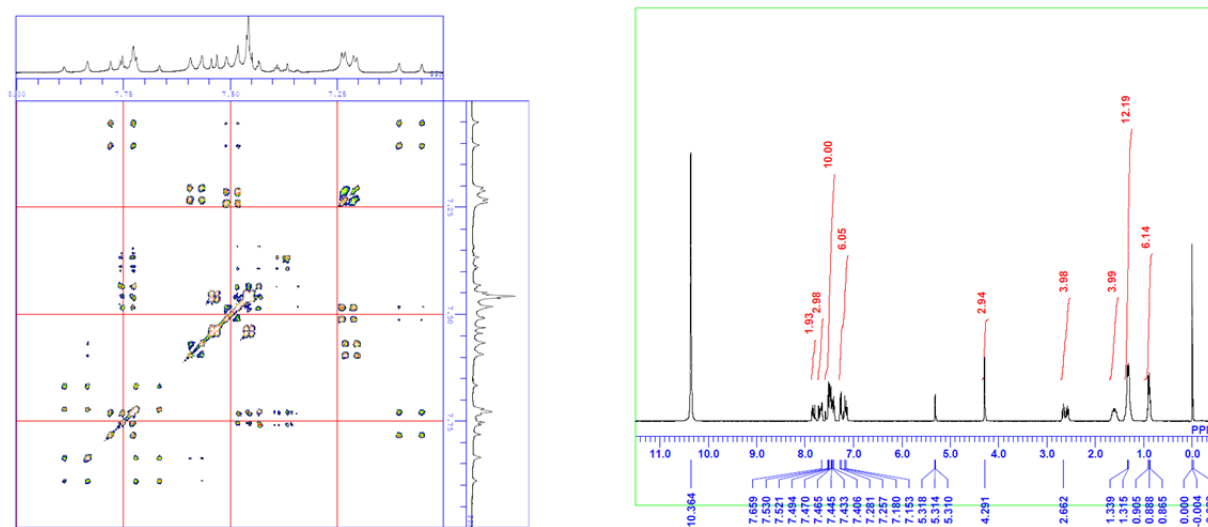


Figure 2-19. (left) H-H COSY spectrum of **VBIm**. (right) ^1H NMR spectrum of **VBIm+H⁺**.

第3章 直交交差共役系分子の酸応答性電荷移動発光の帰属

3-1 序論

Imidazole 基を主鎖に含む重合体は imidazole 基に由来した各種の特性を発現することが知られており, 重合体の機能付与に際して有用な置換基と成り得る.^[40, 41, 53, 56] 又, 各種の蛍光材料中の主骨格にも imidazole 基が用いられており^[29, 42, 57-61], プロトン^[42], 金属イオン^[62-64], アニオン^[65]への binding により発色変化をもたらす(Figure 3-1). この発色変化は binding による π 共役長の変化や連結方向の切り替え, 若しくは imidazole 基の電子受容性の変化に起因している. これらの変化は多くの場合可逆的であり, 蛍光センサーや蛍光スイッチとして機能している. 加えて幾何構造的には imidazole 基は様々な方向に π 共役を拡張可能であり, 更に benzimidazole 基は水平並びに垂直方向に π 共役を連結できる点で興味深い. それ故近年では benzimidazole 基の骨格を有効に利用した直線及び湾曲型^[29], L字型(Figure 3-2)^[66]の π 共役分子が報告されている.

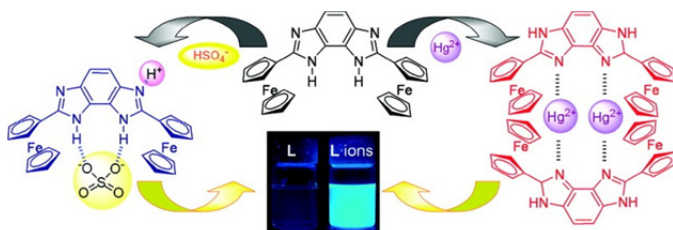


Figure 3-1. Multichannel ditopic receptor for selective sensing of hydrogen sulfate and mercury ions.^[62a]

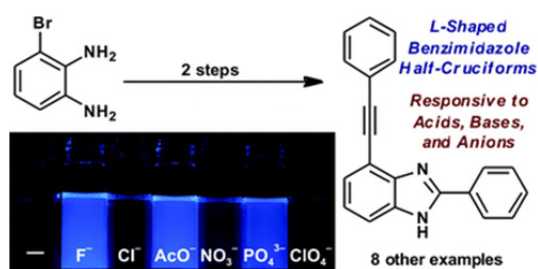


Figure 3-2. L-shaped benzimidazole fluorophores.^[66]

前章に述べたように, imidazole 基を含む π 共役分子は FMO がプロトン化により変化し, 電荷導入後は完全に分離した空間分布となる. この様なプロトン化に伴う電子受容性の向上は, しばしば励起状態での ICT 状態形成を促進し, ICT 発光となって観測されている(Figure 3-3).^[67, 68]

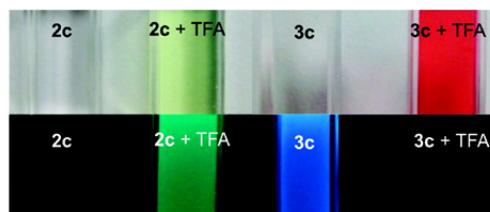
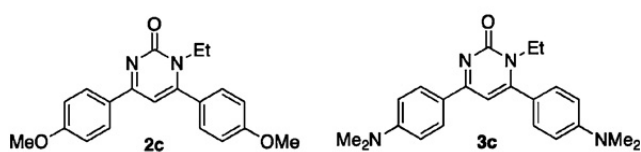


Figure 3-3. Highly chromic, proton-responsive phenyl pyrimidones.^[67a]

Imidazole 基と電子受容体を分子中に含む chromophore において、励起状態での分子のねじれを伴った ICT (Twisted Intra-molecular Charge Transfer, TICT) 発光が報告されている。^[57] この様な chromophore では電子受容体と溶媒間の水素結合が TICT 状態を安定化しているとの報告もある(Figure 3-4).^[57, 58]

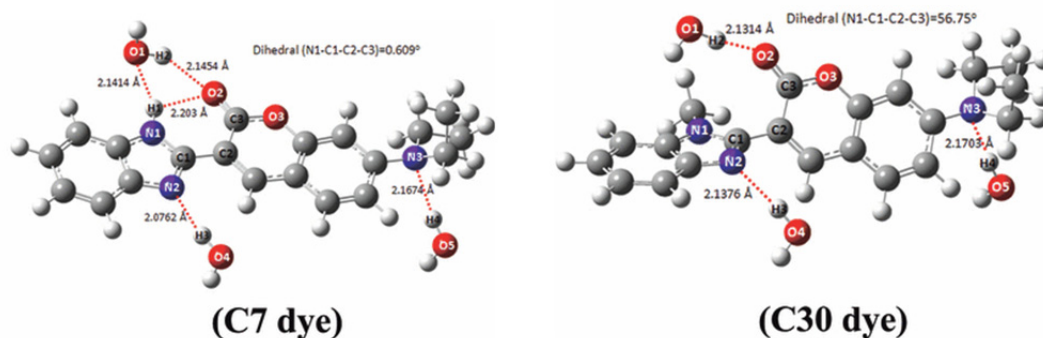


Figure 3-4. Role of twisted intra-molecular charge transfer state in high polarity protic solvents.^[58]

前章では benzimidazole を中心骨格として採用し、正電荷の導入による共鳴構造を利用した直交交差型共役系を達成した(Figure 3-5). この **EBIm** は、benzimidazole の 2 位に phenylthiophene を連結し、且つ 4, 7 位に π スペーサーを含めた π 共役系が展開されている。**EBIm** は酸添加により L 字から T 字に π 共役系が拡張されていることに加え、発光が Stokes shift の小さい青色発光からブロードニングした緑色発光に変化しており、先行研究から鑑みるに ICT 状態の形成が示唆される。加えて、量子化学計算により算出された水平方向、垂直方向での軌道の局在も ICT 状態の存在を暗示している。以上より、**EBIm**+ H^+ は 2 位に連結した phenylthiophene が立体反発を起こさず、且つ分子内での NH-S 水素結合により、電子供与体の thiophen と電子受容体の imidazolium 基との間の回転が基底状態では阻害されていることが予想されるが、励起状態では回転が生じ、TICT 状態となっているのではないかと考えられる。

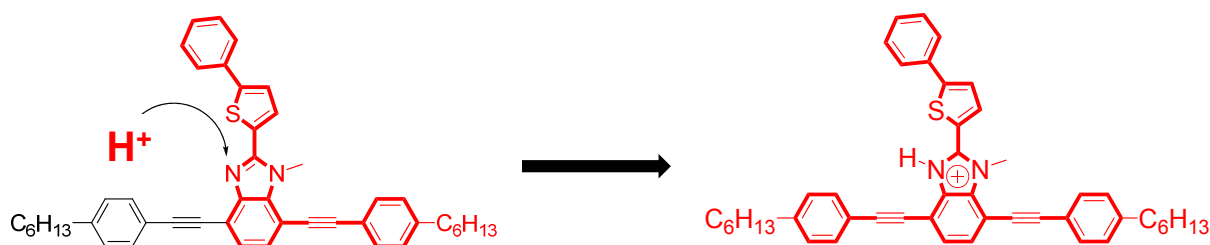


Figure 3-5. Structure of T-shaped π -conjugated molecule **EBIm** and its acid-responsivity.

本章では **EBlm** を縦方向, 横方向に分解した各種の benzimidazole 誘導体を合成し, その光化学的性質を比較することで直交交差型 π 共役分子の励起状態について検討する. 第 1 章に述べたように, 交差型 π 共役分子は直線型とは異なる光化学的性質を有し, 特に FMO への影響が顕著に現れる. [3, 4, 10, 13] このことから, 直交交差型共役系も直線分子とは異なった性質の発現が期待できる. Figure 3-6 に本研究に用いた分子を示す. 化合物 **1a** 及び **1b** は縦方向の π 共役について異なり, **1b** は電子供与体の thiophene 部位を持たない. 又, 化合物 **2** は **EBlm** の水平方向のみに分解された構造であり, こちらの分子も電子供与部位を持たない. これらの分子と **EBlm** の光化学的性質を比較し, 量子化学計算の結果と併せて直交交差型共役系の ICT 発光について詳細に検討する.

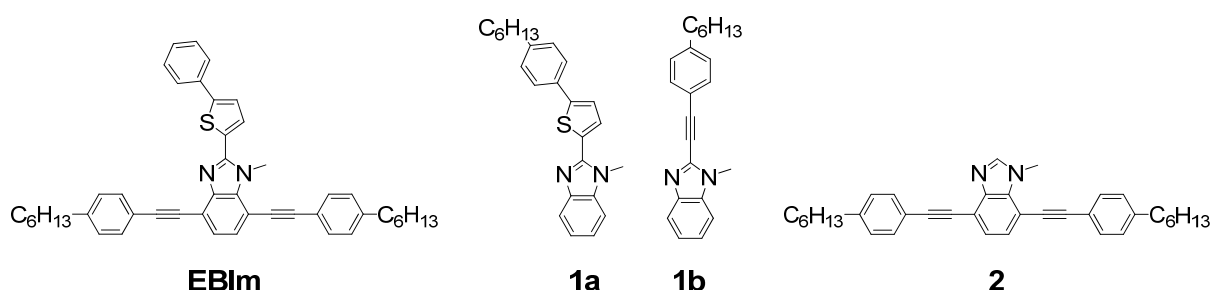
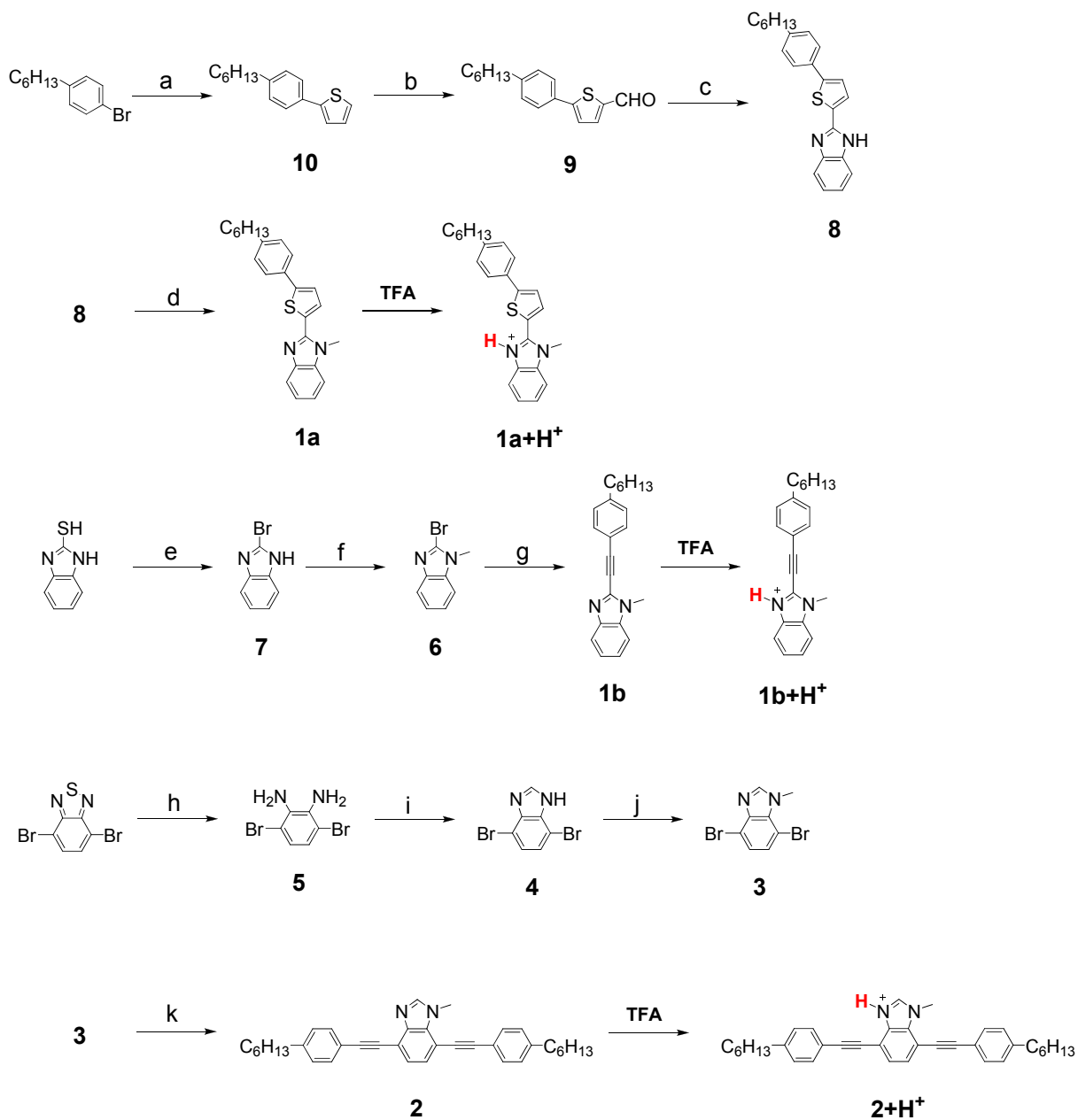


Figure 3-6. Molecular structures of T-shaped and linear benzimidazole derivatives.

Imidazole 基を含む各種の直線共役系分子は Scheme 3-1 に基づき合成した. 5-(4-hexylphenyl)thiophene-2-carbaldehyde (**9**)は第 2 章に示した化合物 **10** より合成し, 次いで 1,2-phenylenediamine との imidazole 環形成した後メチル化し, 化合物 **1a** を合成した. 化合物 **1b** は前駆体である 2-bromo-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole (**6**) [69]より, Sonogashira-Hagihara cross coupling により合成した. 水平方向のみに共役系を有する化合物 **2** は 4,7-dibromo-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole (**3**) [46]から Sonogashira-Hagihara cross coupling により合成した. 合成したこれらの分子は, ^1H , ^{13}C NMR 及び高分解能質量分析スペクトル, 元素分析, 単結晶 X 線構造解析により同定した.



Scheme 3-1. Synthesis of linear imidazole conjugated molecules. Reagents: a) 2-(tributylstannyl)-thiophene, DMF, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$; b) *n*-BuLi, DMF; c) 1,2-phenylenediamine, *p*-TsOH; d) K_2CO_3 , methyl iodide; e) 48% HBr, Br_2 , AcOH; f) K_2CO_3 , methyl iodide; g) 1-ethynyl-4-hexylbenzene, CuI, triethylamine, PPh_3 , $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$; h) NaBH_4 ; i) triethyl orthoformate, sulfamic acid; j) K_2CO_3 , methyl iodide; k) 1-ethynyl-4-hexylbenzene, CuI, triethylamine, PPh_3 , $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

3-2 温度可変蛍光スペクトル測定

EBlm+ H^+ の TICT 発光を実験的に帰属する為、低温条件下での蛍光スペクトル測定を行った。第2章に述べたように、**EBlm**は酸添加によって著しく Stokes shift が増大し、蛍光量子収率の低下が観測された。この結果は酸添加後の発光が phenylthiophene と imidazolium 基による電荷移動状態の形成に起因した ICT 発光であることを示している。一般に、ICT 発光は励起状態でのねじれを伴う TICT 発光モデルが適用される。Figure 3-7 に TICT モデルによる発光過程を示す。分子は光を吸収して LE 状態に垂直遷移で励起状態に達する。この際分子の核配置は基底状態、励起状態で同一である (Franck–Condon principle)。ここで、励起状態において部分的な電荷移動状態にある LE 状態($A^{\delta-} D^{\delta+}$)から、ねじれ型で電荷が分離した TICT 状態($A^- D^+$)への移行が断熱反応として生じると考えられる。この様な直交にねじれた電荷分離型構造をとる為、TICT 状態は dipole moment が LE に比べ大きく、又、ねじれた状態からの遷移(TICT 発光)は基底状態との構造差が大きい為 Stokes shift が大きな弱い発光として現れると云う。

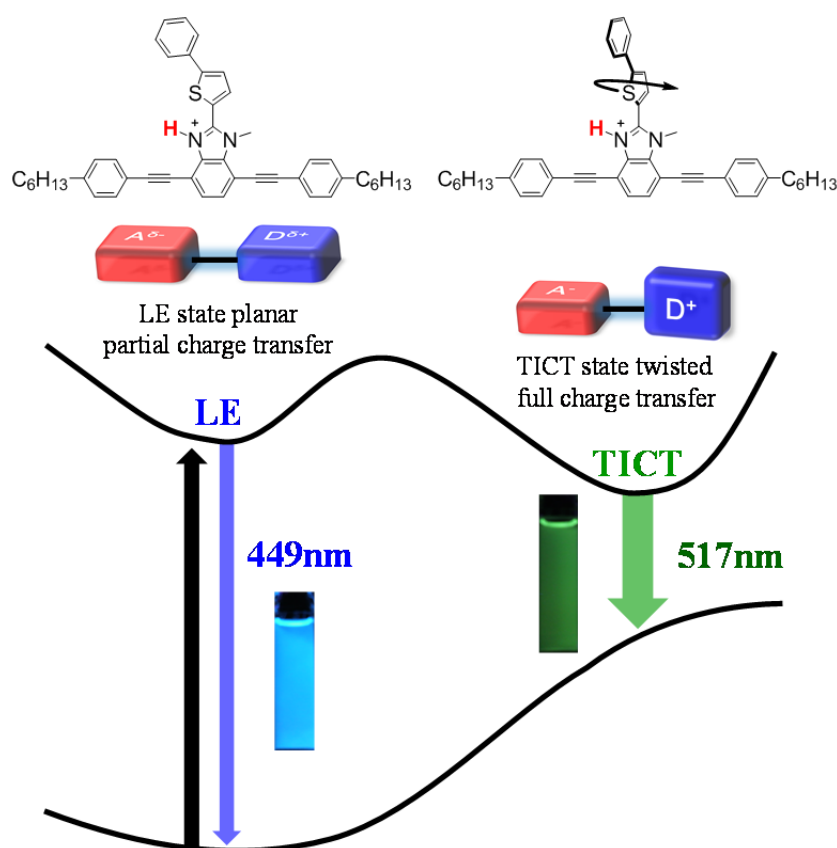


Figure 3-7. Schematic energy diagram of **EBlm**+ H^+ .

TICT 発光は平面構造の LE 状態からねじれ型への移行を伴う為、熱力学的エネルギー等による障壁が存在する。結果、溶媒の極性や粘性などによっては不可逆的な ICT 状態の形成が可能となると推測できる。今回、分子の構造変化を抑制し TICT 発光を帰属する方法として、2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF)をガラス溶媒として用い、低温状態で蛍光スペクトルを測定した(Figure 3-8)。EBIm+H⁺ は dichloromethane 中、517 nm をピークとしたブロードな発光を示した。又、酸添加前の EBIm は 449 nm をピークとする構造のある蛍光を示した(第 2 章参照)。ここで、低温での蛍光スペクトルは 77K から 180K にかけてレッドシフトし、160 K 以降では 517 nm にピークトップが現れた。このような低温状態におけるスペクトルシフトは典型的な TICT 発光のスペクトルである(この様なスペクトルの帰属に関する詳細は参考書 11 が詳しい)。一方、77 K でのスペクトルは酸添加前の蛍光に類似しており、446 nm にピークトップを示した。これは酸添加前の蛍光とほぼ一致している。この低温状態でのブルーシフトは LE 状態から TICT 状態へ移行する為の activation energy, E_a の存在を示唆されている。又、TICT は凍結状態での構造変化の抑制だけでなく、粘性の高い溶媒中では速度論的にねじれが抑制される。実際、低温での蛍光スペクトル変化は 2-MeTHF の融点付近(m.p. = 137 K)から急速に TICT 発光が増加し、昇温に伴い LE 発光が減少している。以上の結果より発光のオリジンは TICT 発光と帰属した。その E_a は 150 K で平衡状態と仮定すれば、約 1.2 kJ mol⁻¹ と見積もることが出来る。次節以降では直線分子との比較によりこの光化学的性質について議論する。

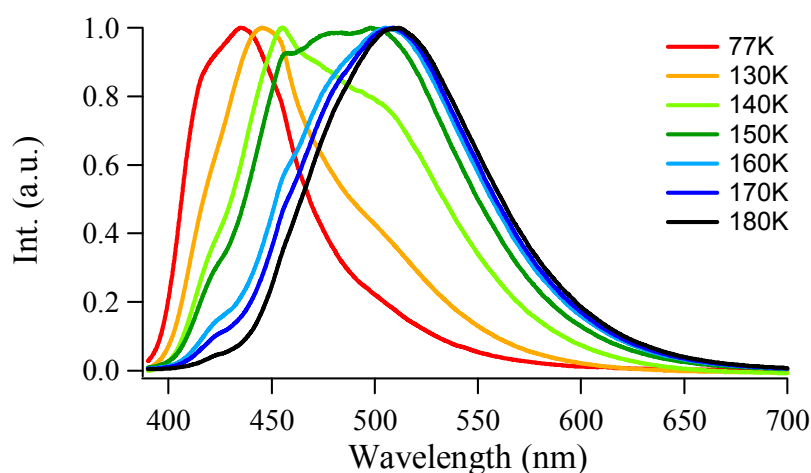


Figure 3-8. Fluorescence spectral change of EBIm+H⁺ in 2-MeTHF/TFA (3.0 mL/0.5 mL, 1.0 × 10⁻⁶ M) at low temperature.

3-3 X線結晶構造解析及び量子化学計算

まず、単結晶 X 線構造解析と量子化学計算により **EBlm** と **1a** の構造を比較、検討した。Figure 3-9 に結果を示す。DFT 計算^[50]による最安定構造の導出は、Coulomb-Attenuating Method B3LYP (CAMB3LYP 汎関数)^[71]により、6-31G(d)を基底関数として採用して Gaussian 09^[72]で気相条件下計算した。

X 線結晶構造解析の結果、励起状態でねじれると予想される phenylthiophene と imidazole 間の二面角は **1a**, **EBlm** で 6.87 及び 6.17° となり、共に平面性が高い状態が実測値として観測された。一方、量子化学計算の結果は 22.3 及び 20.9° と算出され、結晶中よりもねじれ型の構造が安定であるとの結果を得た。この結果は量子化学計算で原子間での相互作用、即ち S-N 間の分子内相互作用^[47]の寄与が再現できていない可能性を含んでいる。Imidazole 基の N 原子と thiophene 環の S 原子の間に形成される弱い相互作用は、S 原子と N 原子の van der Waals 半径の和である 0.335 nm よりも近接した場合に作用すると判断できる。ここで、得られた原子間距離は **1a**, **EBlm** でそれぞれ 0.301, 0.296 nm となり、計算結果からは 0.304, 0.303 nm と算出された。以上の結果から **1a**, **EBlm** はそれぞれ phenylthiophene と imidazole 間で S-N 相互作用が寄与し、比較的平面性が保たれていると考えられる。

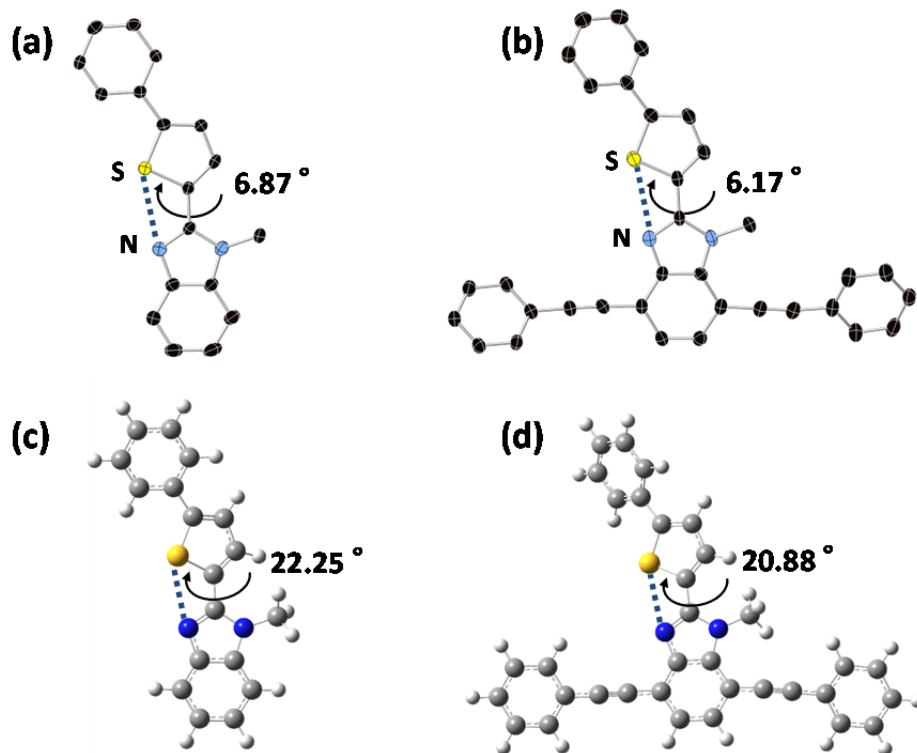


Figure 3-9. X-ray crystal structures of (a) **1a**, (b) **EBlm**. Hexyl group and hydrogen atom are omitted for clarity.^[70] Optimized geometries of (c) **1a**, (d) **EBlm** based on DFT calculations at CAMB3LYP/6-31G(d) level.

プロトン化後の構造について量子化学計算によって検討した結果を Figure 3-10 に示す。プロトン化は phenylthiophene と imidazole 間の二面角のねじれを増加させているが、それでも 30° 程度に収まっている。先に述べたように計算結果が原子間相互作用の寄与を過小評価し、実際は更にねじれが小さい可能性がある。第 2 章 4 節において Table 2-3 に示したように、**EIm** はプロトン化前後でモル吸光係数がほとんど変化せず($\epsilon = 63600$ から 62900)、吸収帯はレッドシフト($\lambda_{\text{onset}} = 411.0 \text{ nm}$ から 426.5 nm)を示している。この結果は **EIm+H⁺** の平面性を示していると捉えることができる。このような平面性の維持は分子内での NH-S 水素結合の寄与が考えられる。ここで、**1a+H⁺** 及び **EIm+H⁺** における H 原子と S 原子間の距離は、それぞれ 0.291 , 0.293 nm と算出された。これは H 原子と S 原子の van der Waals 半径の和(0.305 nm)よりも小さく、分子内水素結合により thiophene 環と benzimidazole 基との間の回転が阻害されている可能性がある。以上のように、中性状態では S-N 相互作用により、プロトン化後も分子内水素結合によりそれぞれ回転が阻害されていると推定できる。尚、結晶化に際して分子は各種相互作用により安定な結晶構造をとり易いことから、気相中での量子化学計算の結果と容易に比較することが出来ないことを付記しておく。

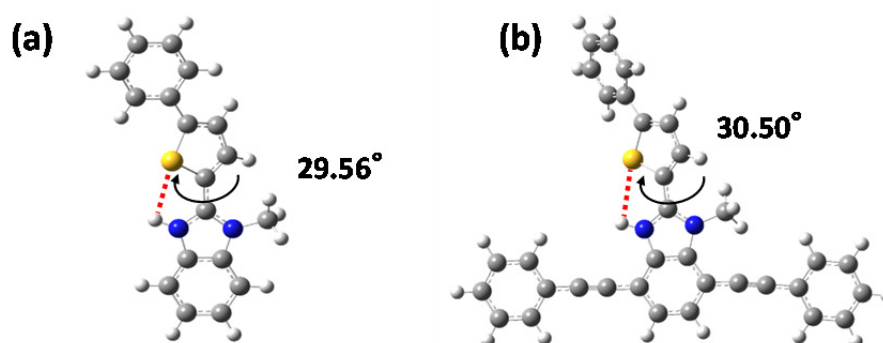


Figure 3-10. DFT (CAMB3LYP/6-31G(d))-based optimized geometries of (a)**1a+H⁺** and (b)**EIm+H⁺**.

化合物 **1b** 及び **2** について、単結晶 X 線構造解析並びに量子化学計算によってその構造を検討した。結果、**1b** の ethynyl 基の回転は実測では 11.7° となったが、量子化学計算では共平面な最安定構造が算出された。又、**1b+H⁺** の量子化学計算による最安定構造も共平面構造となった。化合物 **2** の右方向のアリールユニットは 87.6° とほぼ直交した(Figure 3-11c)。他方、左方向のアリールユニットは 1.4° とほぼ平面となることが観測された。Ethynyl 基の回転障壁については、tolane の回転障壁エネルギーが 0.577 kcal/mol と報告されており^[43]、室温($kT = 0.6 \text{ kcal/mol}$, 300K)で回転し得ると云う。このことから、結晶中における直交した状態や平面状態から溶液中の主要構造を推定することは適切とは言えない。一方、量子化学計算では酸添加後のねじれ角は何れも 0° となっており、共平面状態が最も安定であるとの計算結果を得た。電荷導入による π 共役スイッチングに関する先行研究^[42]では、正電荷導入により連結したユニットが直交したねじれ型構造となり、 π 共役系が切断されると評価されている。このことから、ethynyl 基の回転という要因だけではなく、弱い立体障害等も共平面構造の安定化に影響していると予想される。

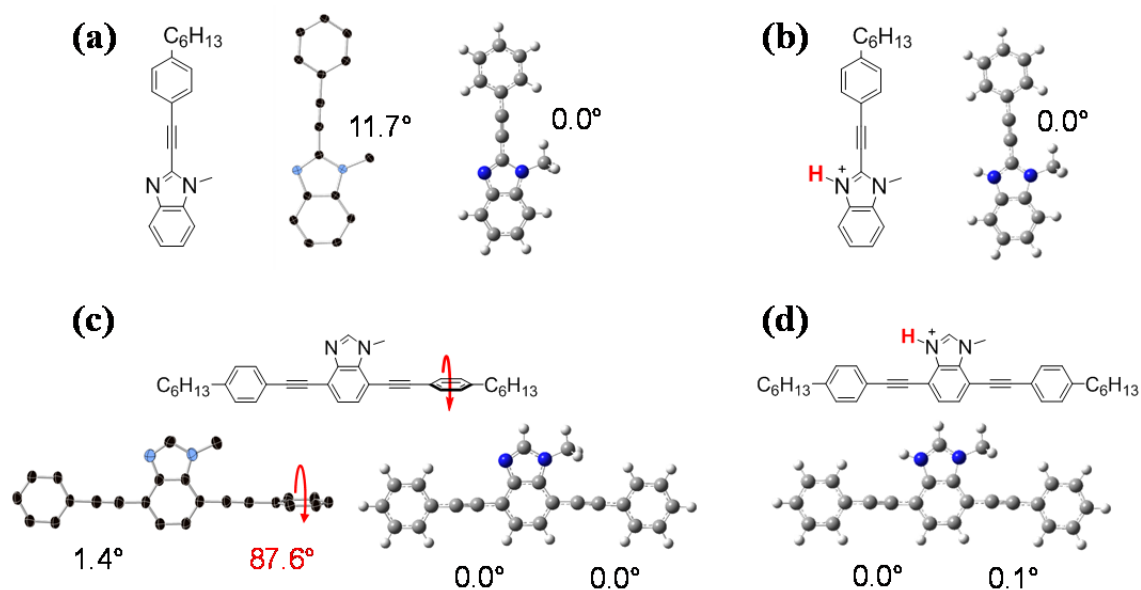


Figure 3-11. X-ray crystal structures for (a) **1b** and (c) **2**. Insets are optimized structures of (a) **1b**, (b) **1b+H⁺**, (c) **2**, and (d) **2+H⁺** based on DFT calculations at CAMB3LYP/6-31G(d) level.

3-4 光化学的性質及び電気化学的性質

化合物 **1a**, **1b** 及び **2** の酸添加前後の dichloromethane 中の吸収, 蛍光スペクトルを Figure 3-12 及び Table 3-1 に示す. プロトン源は TFA を用い, 1.0×10^{-6} M の試料 3.0 mL に対して 0.01 mL の過剰量を添加した. 全ての化合物は溶液中で強い蛍光を示し, その蛍光量子収率は中性状態で 60% 以上であった. 又, その発光波長は **1b** のみ紫外領域となっている. ここで, 酸添加は全ての化合物に吸収, 蛍光の両スペクトルにおけるレッドシフトを引き起こした. これは, imidazole 基への正電荷導入に伴う LUMO の安定化に起因したものと考えられる.^[41, 53] 又, 化合物 **1a** は **1b** と比較して酸添加前後での吸収, 蛍光スペクトルが長波長側に現れている. これは, benzimidazole の 2 位から拡張される縦方向の π 共役系に関する有効共役長^[52]の差が明確に現れていると考えられる. 化合物 **1b** 及び **2** に特徴的な小さな Stokes shift (1852 及び 456 cm^{-1}) 並びに強い発光量子収率 ($\Phi_F = 0.74$ 及び 0.86) は arylene-ethynylene を含む分子に共通した特性といえる.^[73] 化合物 **1a** は酸添加により発光量子収率が 0.66 から 0.91 へと向上するという結果が得られた. この結果は **1a** でのみ観測され, 他の化合物では酸添加による消光を示した. **EIm+H⁺** で観られる ICT 状態は, imidazole 基のプロトン化による電子受容性の向上と thiophene の電子供与性とが相まって起きていると推察できる. しかしながら, **1a+H⁺** の酸添加後の特性は蛍光帯の僅かなレッドシフト (22 nm) と Stokes shift の減少が観られ, 且つ発光量子収率が上昇することから ICT 発光が起きていないことを示している. 又, **EIm+H⁺** の Stokes shift (7503 cm^{-1}) と比較して, **1b+H⁺** 並びに **2+H⁺** はそれぞれ 2449 及び 1253 cm^{-1} と比較的小さな値を示しており, これらの分子も ICT 発光を示していないことが判る. 蛍光寿命を比較すると, **EIm** は酸添加により 2.81 から 3.90 ns へと長寿命化した一方で発光量子収率は低下した. この様な励起状態での安定化による長寿命化は ICT 状態の電荷分離状態と溶媒分子の再配向に起因すると考えられる. 又, TICT 状態にみられる励起状態でのねじれは k_{nr} に影響を与えると考えられる. 以上の推定は **EIm+H⁺** には矛盾なく適用できる. 化合物 **1a** は酸添加による蛍光寿命の増加が 1.47 から 1.83 ns と小さく, 更に発光量子収率は増大している. 加えて, k_{nr} は 0.23 から 0.05 ns^{-1} へと著しく低下している. 以上の結果は **EIm+H⁺** と **1a+H⁺** の励起状態におけるプロトン化の効果が大きく異なっていることを示唆している. 即ち, **1a** においてはプロトン化による分子内水素結合の形成が回転運動をよく阻害しており, 励起状態でのねじれが抑制されていると考えられる.

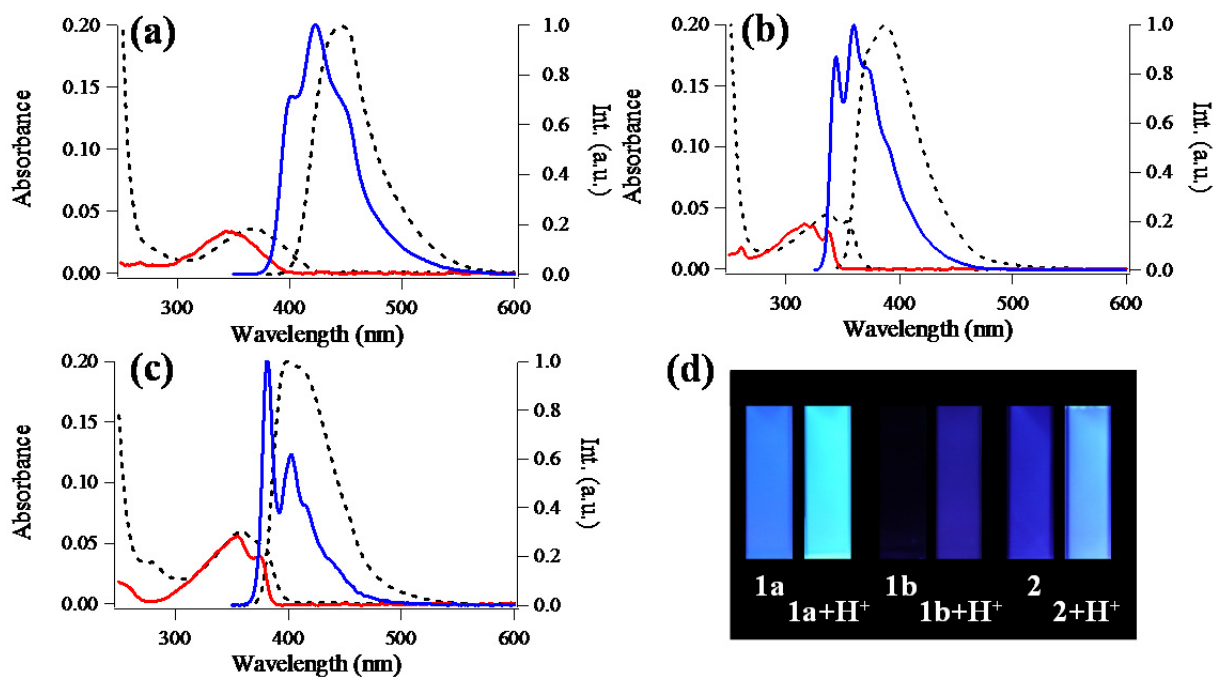


Figure 3-12. UV-vis and fluorescence spectra of (a) **1a**, (b) **1b**, (c) **2** in CH_2Cl_2 (1.0×10^{-6} M); absorption (red lines), fluorescence (blue lines) and those after protonation (dotted lines). (d) Fluorescence image under UV illumination at 365 nm.

Table 3-1. Photophysical properties of compounds in CH_2Cl_2 solution in the presence and absence of TFA.

Compd	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	ν_{ST} [cm^{-1}]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns^{-1}]	k_{nr} [ns^{-1}]
EBlm	364.5	449	5163	0.86	2.81	0.31	0.05
EBlm+H⁺	372.5	517	7503	0.33	3.90	0.08	0.17
1a	342.5	423	5556	0.66	1.47	0.45	0.23
1a+H⁺	366.0	445	4850	0.91	1.83	0.50	0.05
1b	337.5	360	1852	0.74	0.44	1.67	0.60
1b+H⁺	353.5	387	2449	0.57	0.91	0.62	0.47
2	374.5	381	456	0.86	0.85	1.02	0.17
2+H⁺	380.0	399	1253	0.79	1.07	0.74	0.20

次いで、 $1a+H^+$ と $EBIm+H^+$ の薄膜中での蛍光スペクトルの測定を行った。本章第1節に述べたように、分子の回転運動が抑制された条件下では TICT 状態への移行は起こらないと予想される。測定はポリメタクリル酸メチル樹脂(poly(methylmethacrylate), PMMA)中での薄膜試料を調整して行った。薄膜作成方法は、試料 1wt% (in PMMA) を chloroform に溶解し、石英板(1 mm thick, 4 cm²)に drop-cast 法で薄膜を形成、90 °C で1時間加熱乾燥させ測定試料とした。測定結果と併せ、溶液中の蛍光スペクトルを附記して Figure 3-13 に示す。 $EBIm+H^+$ は溶液中の TICT 発光(517 nm)が、PMMA 中では 447 nm までブルーシフトした。これは、酸添加前の発光(449 nm)及び凍結溶媒中(77 K)での発光(446 nm)と一致しており、ICT 発光ではなく LE 発光と帰属できる。一方、 $1a+H^+$ は薄膜中と溶液中での蛍光ピークが一致しており、励起状態において ICT 状態へ移行していないと結論された。以上より、**1a** と **2** の構造を併せ持った直交交差型共役系である $EBIm+H^+$ でのみ、TICT 状態への移行が生じているとの実験結果を得た。

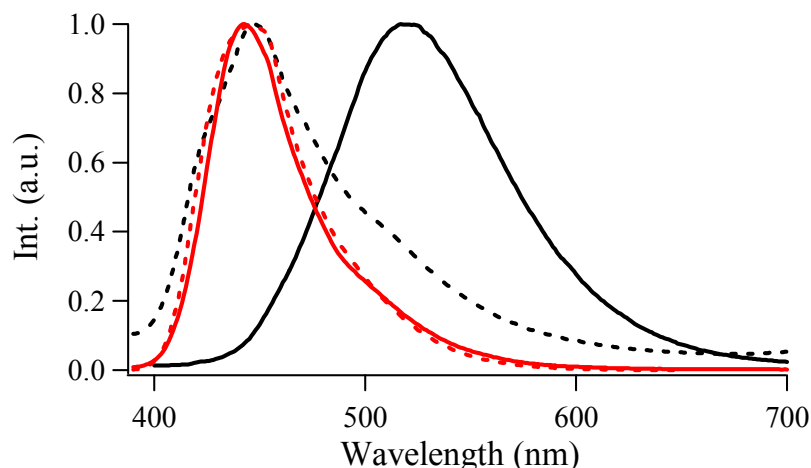


Figure 3-13. Fluorescence spectra of $1a+H^+$ (red) and $EBIm+H^+$ (black) in CH_2Cl_2 (solid lines) and in PMMA film (dotted lines).

直交交差型共役系への π 共役の方向性と寄与に関する確認の為、直線共役分子の E_g を CV により導出した。導出方法として、酸化電位と吸収スペクトル測定から得られた吸収帯の裾の値を用いた(Table 3-2)。結果は酸化電位が $EBIm$ と $1a$ でそれぞれ 0.98 並びに 0.97 V となり、水平方向の拡張が HOMO に影響を与えていないかのような結果が得られた。しかし、第2章3節に述べたように、水平方向の π スペーサー効果は主として HOMO に寄与する筈である。つまり、 $1a$ は HOMO が縦方向の分子全体に均一に空間分布を示しているのに対し、 $EBIm$ は HOMO が水平方向の π スペーサーを中心に分布しており、結果として π 電子の拡がりの程度が同規模となったのではないかと考えられる。加えて、 2 は酸化電位が 1.02 V となり $EBIm$ と近い値となっ

ている。この結果も上に述べた推察に矛盾しない。一方、縦方向に対して有効共役長の小さい ethynyl 基をスペーサーとして用いた化合物 **1b** は酸化電位が上昇し、結果として E_g が 3.57 eV となった。更に LUMO について比較すると、**EBIIm** が -2.53 V と導出されたのに対し、**1a** 及び **2** は -2.41 並びに -2.38 V となった。この結果は **1a** 及び **2** と比較し、**EBIIm** は共役系が縦若しくは横方向に拡張され、且つ、LUMO が分子全体に分布していることを示している。

Table 3-2. Electrochemical properties and bandgap energies of compounds in CH₂Cl₂.

Compd	E_{ox} ^[a] [V]	λ_{onset} ^[b] [nm]	LUMO [eV] ^[c]	HOMO [eV] ^[d]	E_g [eV] ^[c]
EBIIm	0.98	411	-2.53	-5.55	3.02
1a	0.97	396	-2.41	-5.54	3.13
1b	1.30	347	-2.30	-5.87	3.57
2	1.02	386	-2.38	-5.59	3.21

^[a] Onset of oxidation curve. ^[b] in CH₂Cl₂ 1.0 × 10⁻⁶ M. ^[c] Estimated from optical energy gap.

^[d] HOMO = [-(E_{ox} - 0.23) - 4.8] eV, where 0.23 V is the value for the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium versus Ag/Ag⁺ in CH₂Cl₂ and 4.8 eV is the energy level of ferrocene below the vacuum.

3-5 量子化学計算による比較

直交交差型及び直線型共役分子について量子化学計算により比較, 検討した. 計算は本章第 3 節に述べたように気相条件下 CAMB3LYP/6-31G(d)レベルで計算した. 本研究で着目した電荷移動励起状態は軌道の形状変化が著しく, 計算上励起エネルギーの誤差が現れやすい. この為計算に際して長距離補正が必要であるという(詳細は参考書 6 を参照). 近年, imidazolium 基を含む分子の光化学的性質に関する TDDFT 計算^[54]のアプローチが多数報告されており^[74], CAMB3LYP が励起状態でのねじれを伴うような TICT 状態の再現として良好な計算結果を与えることが報告されている.^[75] この為, 本章では計算条件として CAMB3LYP/6-31G(d)を採用し, 特に, **EBlm+H⁺**と **1a+H⁺**の光化学的性質の差異を比較した. 始めに, **EBlm** 及び参照化合物の酸添加前後の分子軌道を Figure 3-14 に示す.

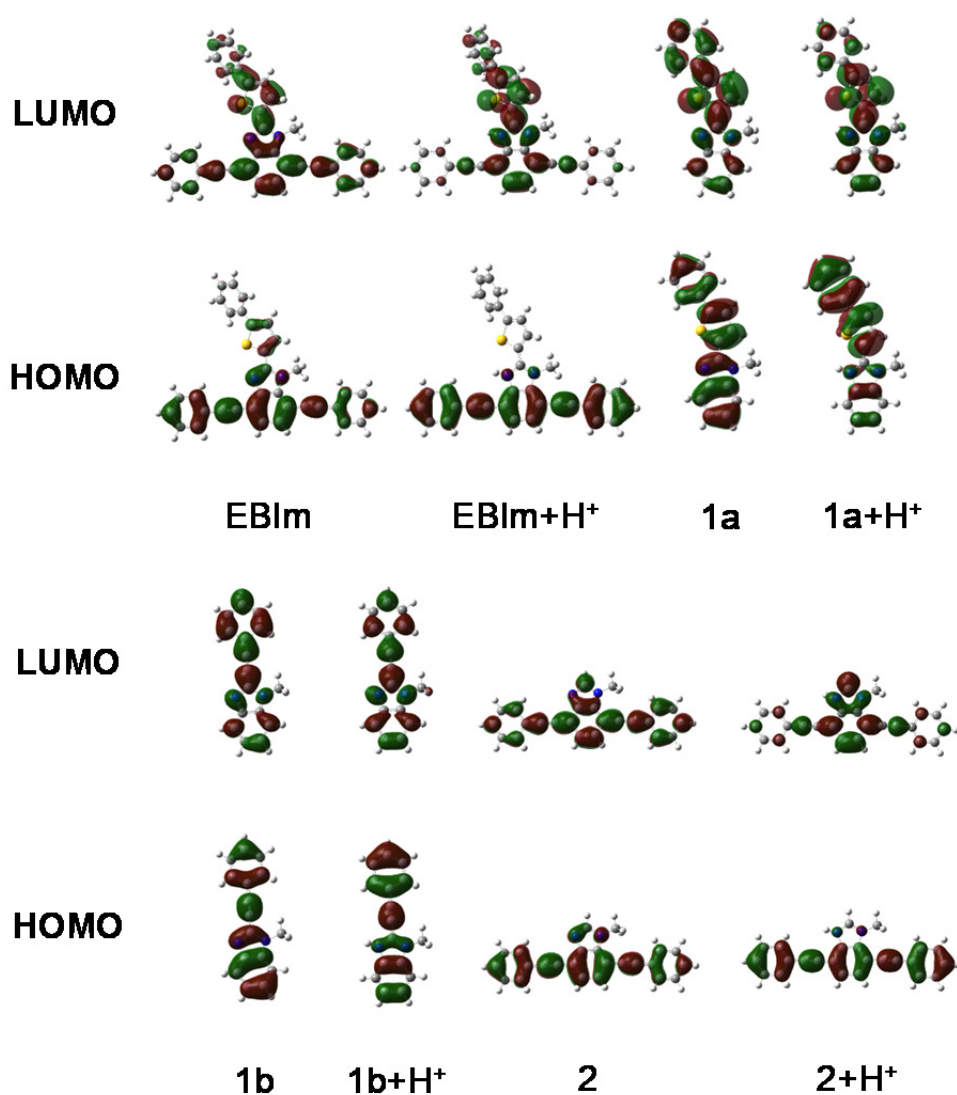


Figure 3-14. FMOs of **1a**, **1b**, **2**, **EBlm** and their protonated states.

化合物 **1a**, **1b**, **2** は HOMO 及び LUMO が共に分子全体に分布しており, 分子は全体的に平面状態が保たれ π 共役は切断されることなく分子全体に広がっていることが確認できる. 又, プロトン化後は僅かに HOMO 及び LUMO の変化が確認できたが, 空間分布の差異は少ない. 一方, **EBlm** は **1a** と比較し HOMO 及び LUMO の局在化がみられ, プロトン化後は著しく空間分布の局在化が起きている. 縦方向の phenylthiophene 部位の二面角が殆ど同一(Figure 3-9 及び 10)であるにもかかわらず, π 電子の局在化が起きるのは直線分子では見られない現象である. この様な HOMO と LUMO の分離は一般に電荷分離状態に対応すると考えられる. 加えて, 本章第 4 節の電気化学的性質から予想されたように, プロトン化前の軌道の広がりには **1a** の HOMO が全体的に分布しているのに対し, **EBlm** は水平方向を中心とし, 且つ縦方向にも広がりをみせている. 又, LUMO の軌道は共に分子全体に広がっており, 電気化学的性質として大きく差が現れた結果と矛盾しない. 次いで, 励起状態の計算結果を Table 3-3 に示す.

Table 3-3. The vertical absorption energies and their oscillator strengths of compounds calculated by TD-CAMB3LYP/6-311+G(d,p)//CAMB3LYP/6-31G(d). (H:HOMO, L:LUMO, *f*: oscillator strength, percent contribution = $2 \times (\text{configuration coefficient})^2 \times 100$)

Compd	nm	<i>f</i>	Major contributions
EBlm	350.4	1.17	H \rightarrow L (87%)
	325.1	1.25	H-1 \rightarrow L (76%)
	282.7	0.26	H \rightarrow L+1 (45%)
EBlm+H⁺	371.3	0.99	H \rightarrow L (88%)
	345.4	0.96	H-1 \rightarrow L (81%)
	298.1	0.79	H \rightarrow L+1 (80%)
1a	312.4	1.00	H \rightarrow L (93%)
1a+H⁺	342.0	1.01	H \rightarrow L (92%)
1b	294.4	1.12	H \rightarrow L (88%)
1b+H⁺	317.9	1.20	H \rightarrow L (93%)
2	341.3	1.70	H \rightarrow L (92%)
2+H⁺	368.6	1.39	H \rightarrow L (94%)
	276.1	0.51	H \rightarrow L+1 (89%)

先に述べたように, 第 2 章 5 節で用いた計算条件よりも ICT 状態を含むような系に対し適しており, 特に **EBlm+H⁺** の計算結果は, 遷移の波長と振動子強度が実測値に近い結果に収束した. ここで明白なのは直線分子の遷移が全て HOMO から LUMO への

遷移となって現れている点である。EBIm+H⁺の様な軌道の分離もなく、高い振動子強度での HOMO から LUMO への遷移は π - π^* 遷移と帰属できる。化合物 **1a**+H⁺は EBIm+H⁺と同じ電子供与部位を有し、ICT 状態が期待できるにも関わらず、電荷分離を示唆するような軌道分布をとらず、又、TICT 状態への移行も起きない(Figure 3-15)。この様な差が出た結果について量子化学計算(CAMB3LYP/6-31G(d)レベル)により benzimidazole 基と thiophene 環の間の回転障壁エネルギーを求めた。計算は二面角を 0°から 180°まで 30°刻みで計算し、障壁が最大となる角度(90°)と global minimum のエネルギー差を以て回転障壁エネルギーとした。計算結果は、**1a**+H⁺並びに EBIm+H⁺でそれぞれ 3.16 kcal/mol と 2.69 kcal/mol となり、興味深いことに回転部位に直接関与しない水平方向の π 共役を拡張しただけで、回転障壁エネルギーが低下するという結果が得られた。この結果は、EBIm+H⁺では水平方向の π 共役系に電荷が分散することで、分子内水素結合の結合力が低減している可能性を示唆している。尚、**1a**+H⁺を 1,1,2,2-tetrachloroethane 中で 100 度以上加熱しても ICT 発光は観測できなかった。以上から、TICT 発光は 2 つの π 共役が交差して存在するような分子構造で促進され発現することが判り、直交交差型共役系の特徴的な性質の一つであることが判った。

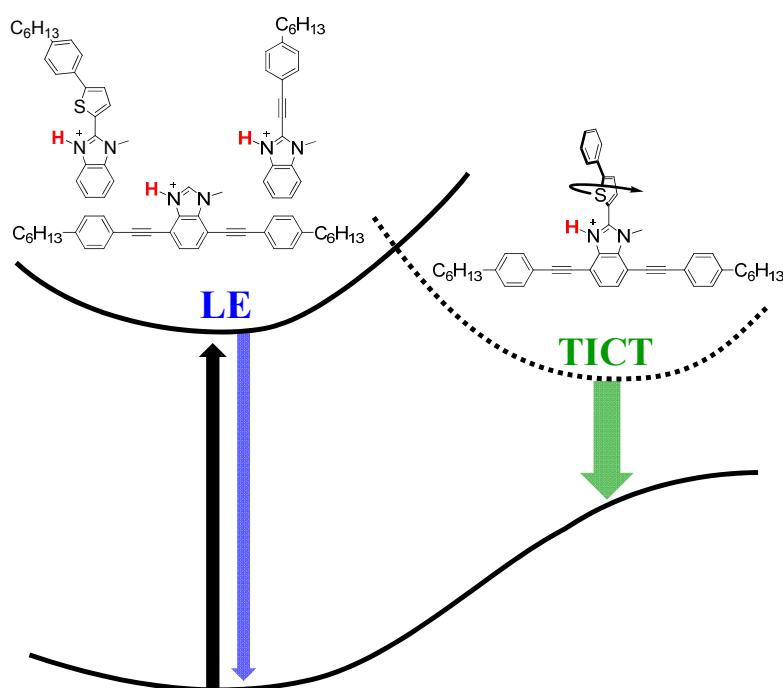
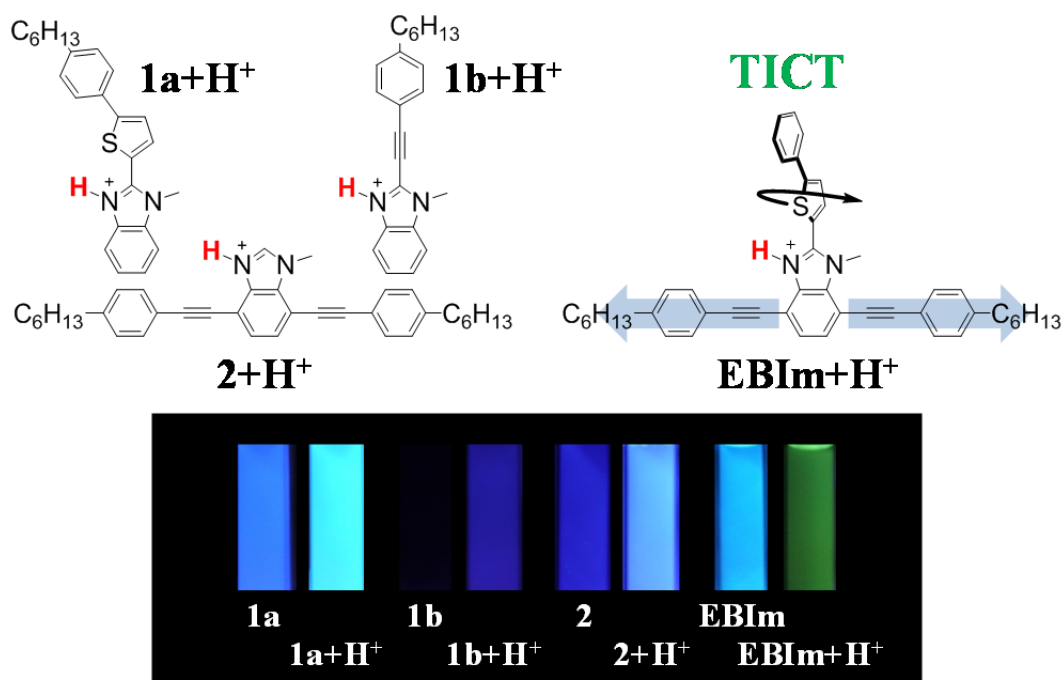


Figure 3-15. Schematic energy diagram of T-Shaped and linear π -conjugated molecules.

3-6 結論

直交交差型共役系を有する **EBIm+H⁺**の発光に着目し、低温条件下での測定を行ったところ、発光は励起状態でのねじれを伴う TICT 発光であると帰属された(Figure 3-15). ここで、TICT 発光が直交交差型共役系に特徴的な性質か否か、類似の直線分子を合成してその光学特性を比較、検討した. 直線 π 共役分子 **1b** 及び **2** は電子供与部位の thiophene が存在しない為、ICT 状態を形成しない. 一方、**1a** は酸添加により吸収、蛍光スペクトルのレッドシフトは観測されたものの、薄膜条件下での測定と併せ検討した結果、その発光のオリジンは TICT ではないと判断した. この結果に加え、量子化学計算により分子軌道を比較したところ、**1a+H⁺**は分子軌道の分離が起こらず、電荷導入による ICT 状態の形成が起きていないことが示唆された. この差異について検討する為回転障壁エネルギーを計算したところ、**1a+H⁺**の方が **EBIm+H⁺**よりも 0.47 kcal/mol も高い値を示した. 即ち、**1a+H⁺**は分子内水素結合によりプロトン化後も平面性が保持され、励起状態でもねじれ型の構造をとらないことが示唆された. 一方、**EBIm+H⁺**は左右に拡張した π 共役上に電荷が分散することで、分子内水素結合の低減が起こり、結果として phenylthiophene 部位がねじれる TICT 状態をとりやすいことが判った. 以上の様に直交交差型共役系は系中での電荷の局在化が起こりやすく、直線分子とは異なった挙動を示すことが明らかとなった.

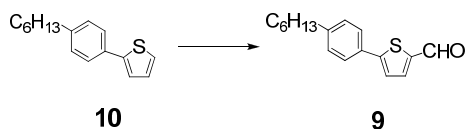


3-7 実験項

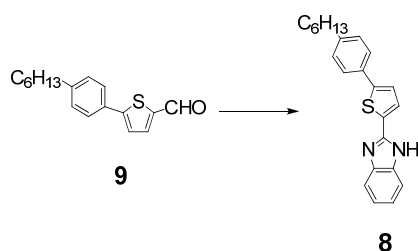
一般的事項

^1H NMR (300 MHz)及び ^{13}C NMR (75 MHz)スペクトルは日本電子社製 JNM-AL300 型核磁気共鳴装置により測定した。高分解能質量分析スペクトルは日本電子社製 JMS-700 MStation 高性能二重収束質量分析計により測定した。元素分析は Perkin Elmer 社製の元素分析測定装置 2400II CHNS/O を用いた。HPLC 及びリサイクル分取 HPLC は日立ハイテクノロジー社製 LaChrom Elite システム，日本分析工業社製 LC-9110NEXT をそれぞれ用いて行った。単結晶 X 線構造解析はリガク社製単結晶自動 X 線構造解析装置 R-AXIS RAPID/S により測定した。紫外・可視吸収スペクトル及び、蛍光，蛍光励起スペクトルは日本分光社製 V-660 紫外・可視分光光度計並びに同社 FP-6500 分光蛍光光度計によりそれぞれ測定した。低温条件下での蛍光スペクトル測定に際しては Oxford Instruments 社製の液体窒素クライオスタット OptistatDN を用い，77 K から室温までの温度範囲で測定を行った。又，高温条件下での蛍光スペクトル測定に際しては，日本分光社製水冷ペルチェ式恒温セルホルダ ETC-273T により温度制御を行った。蛍光寿命及び，絶対蛍光量子収率は堀場製作所社製 FluoroCube 3000U 蛍光寿命測定システム，浜松ホトニクス社製 C9920-02 絶対 PL 量子収率装置によりそれぞれ測定した。電気化学測定はグローブボックス中アルゴン雰囲気下で Metrohm Autolab 社製 μ -AUTOLAB III ポテンシヨ/ガルバノスタットにより，作用電極，対極に白金電極を，参照電極に非水溶媒系参照電極(Ag/Ag^+)をそれぞれ用いて測定した。又，支持電解質として 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6)を用い，100 mV/s の走査速度で測定を行った。

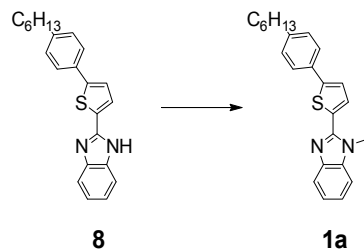
合成



5-(4-hexylphenyl)thiophene-2-carbaldehyde (9): 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに化合物 **10** (0.6 g, 2.5 mmol)及び脱水 THF (15 mL)を加え、窒素雰囲気下にした後 -78°C に冷却した. 反応系に *n*-BuLi (1.88 mL, 1.6 M in *n*-hexane, 3.0 mmol)を滴下し1時間攪拌した. 次いで *N,N*-dimethylformamide (0.23 mL, 3.0 mmol)を加え、徐々に昇温し室温で更に3時間攪拌した. その後水を加え、chloroformにより分液し、得られた有機層を飽和食塩水で洗い、 MgSO_4 で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 得られた粗成生物は silica gel column chromatography (chloroform)により精製し、赤橙色固体の化合物 **9**を得た(0.64 g, 90%). $R_f = 0.6$ (chloroform); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 9.89$ (s, 1H), 7.74–7.65 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.44–7.35 (m, 2H), 7.23 (d, 1H), 2.63 (t, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.31 (m, 6H), 0.89 (m, 3H).



2-(5-(4-hexylphenyl)thiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (8): 化合物 **9** (0.545 g, 2.0 mmol), 1,2-phenylenediamine (0.342 g, 3.2 mmol), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (0.038 g, 0.2 mmol)及び脱水 ethanol (15 mL)からなる反応混合物を窒素雰囲気下で終夜加熱還流した. 反応系を室温まで冷却した後、水によりクエンチし chloroform で分液後有機層に MgSO_4 を加え脱水し、濾過して得られた濾液を減圧留去した. 得られた粗成生物を alumina column chromatography (chloroform)により精製し薄黄色固体の化合物 **8**を得た(0.275 g, 38%). $R_f = 0.3$ (chloroform); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.63$ –7.59 (m, 3H), 7.52–7.50 (m, 2H), 7.25–7.24 (m, 3H), 7.23–7.18 (m, 2H), 2.61 (t, 2H), 1.61 (m, 2H), 1.31 (m, 6H), 0.89 (m, 3H).



2-(5-(4-hexylphenyl)thiophen-2-yl)-1-methyl-1H-benzo[d]imidazole (1a): 予め乾燥した四ツロフラスコに化合物 **8** (0.18 g, 0.5 mmol), K_2CO_3 (0.21 g, 1.5 mmol)及び脱水 ethanol (4 mL)を加え, 還流するまで加熱攪拌した. 加熱後, methyl iodide (0.06 mL, 1 mmol)をゆっくり滴下し1時間加熱還流した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし chloroform で分液後有機層に MgSO_4 を加え脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧留去した. 次いで, alumina column chromatography (chloroform)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane)によって単離した後, 更に再結晶(chloroform, *n*-hexane)を行い無色針状結晶の目的物 **1a**を得た(19 mg, 10%). $R_f = 0.6$ (chloroform); ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.74\text{--}7.71$ (m, 1H), 7.63–7.60 (m, 3H), 7.43–7.38 (m, 2H), 7.34–7.24 (m, 4H), 4.02 (s, 3H), 2.65 (t, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.33 (m, 6H), 0.90 (m, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 148.15, 147.61, 143.99, 143.38, 137.24, 131.94, 131.33, 129.51, 128.82, 126.15, 123.67, 123.08, 122.76, 119.66, 109.81, 36.03, 32.14, 32.11, 31.77, 29.38, 23.04, 14.28$; HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{S}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$: 375.1895; found: 375.1895; Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}\cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$: C, 75.75; H, 7.06; N, 7.36. Found: C, 75.64; H, 6.65; N, 7.22.

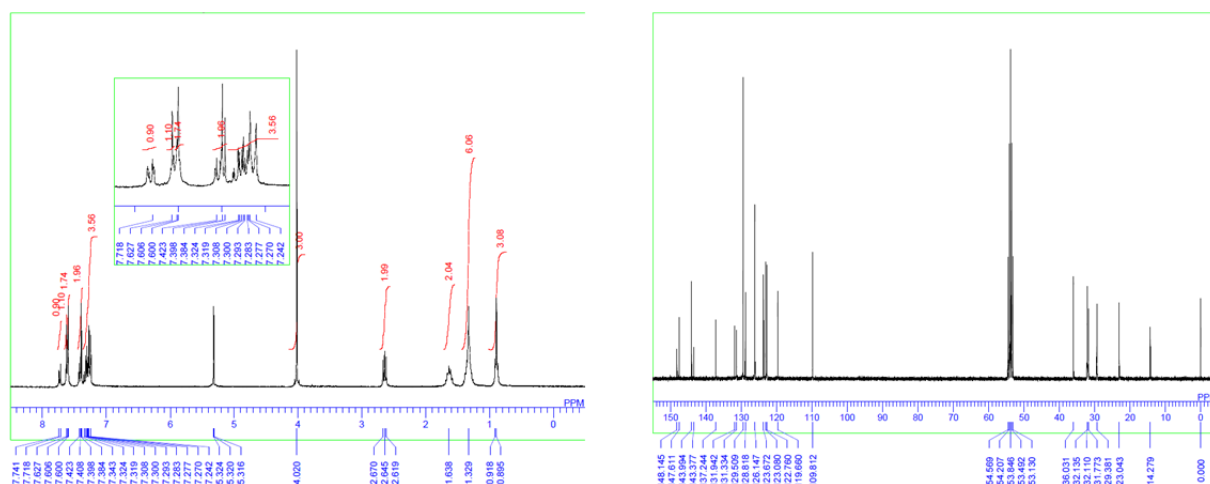
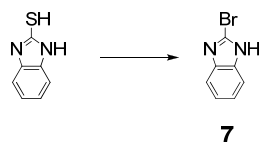
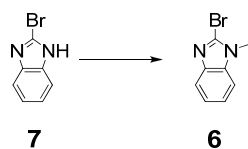


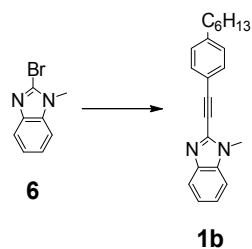
Figure 3-16. ^1H NMR (left), and ^{13}C NMR (right) spectra of compound **1a**.



2-bromo-1H-benzo[d]imidazole (7) ^[69]: 2-mercaptobenzimidazole (6.76 g, 45 mmol), acetic acid (67.5 mL)及び 48% aqueous HBr (6.75 mL, 59 mmol)から成る懸濁液を氷浴により冷却し、攪拌しながら bromine (7.5 mL, 146 mmol)を滴下した。更に acetic acid (135 mL)を加え、室温で3時間激しく攪拌した。反応系に水(67.5 mL)を加え、再度氷浴により冷却し NaOH を用いて pH を 4 に調整した。白色沈殿を濾過し、水で洗浄した後減圧下で加熱乾燥を終夜行い白色粉末の化合物 **7** を得た(5.71 g, 64 %). ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 13.21 (br, 1H), 7.52 (dd, 2H, *J* = 3.3, 6.0 Hz), 7.20 (dd, 2H, *J* = 3.3, 6.0 Hz).



2-bromo-1-methyl-1H-benzo[d]imidazole (6) ^[69]: 予め乾燥した四ツロフラスコに化合物 **7** (5.13 g, 26 mmol), K₂CO₃ (10.78 g, 78 mmol)及び脱水 ethanol (195 mL)を加え、還流するまで加熱攪拌した。加熱後、methyl iodide (3.24 mL, 52 mmol)をゆっくり滴下し1時間加熱還流した。室温まで冷却した後溶媒を減圧留去し、得られた残渣を水で繰り返し洗浄し、silica gel column chromatography (chloroform)により単離して白色結晶状粉末の化合物 **6** を得た(4.85 g, 89 %). ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 7.59 (d, 2H, *J* = 7.3Hz), 7.28 (ddd, 1H *J* = 1.2, 7.1, 7.3 Hz), 7.21 (ddd, 1H *J* = 1.2, 7.1, 7.3 Hz), 3.79 (s, 3H).



2-((4-hexylphenyl)ethynyl)-1-methyl-1H-benzo[d]imidazole (1b): 化合物 **6** (0.32 g, 1.5 mmol), CuI (0.014 g, 0.075 mmol), PPh₃ (0.039 g, 0.15 mmol), triethylamine (13.5 mL)及び脱水 THF (6 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.087 g, 0.075 mmol), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (0.28 g, 1.5 mmol)を加え室温で終夜攪拌した. 反応溶液に水を加え, ethyl acetate で分液して得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO₄ で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 得られた粗生成物を再結晶(chloroform, *n*-hexane)して無色板状結晶の目的物 **1b** を得た(258 mg, 54%). *R*_f = 0.4 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.72–7.70 (m, 1H), 7.59–7.56 (m, 2H), 7.40–7.24 (m, 5H), 3.92 (s, 3H), 2.66 (t, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.32 (m, 6H), 0.89 (m, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 145.80, 143.53, 138.19, 135.41, 132.33, 129.16, 123.99, 122.98, 120.22, 118.63, 109.95, 95.30, 78.75, 36.35, 32.09, 31.59, 31.03, 29.34, 23.01, 14.27; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₂₂H₂₅N₂ [M+H]⁺: 317.2018; found: 317.2017; Anal. Calcd for C₂₂H₂₄N₂S: C, 83.50; H, 7.64; N, 8.85. Found: C, 83.47; H, 7.82; N, 8.85.

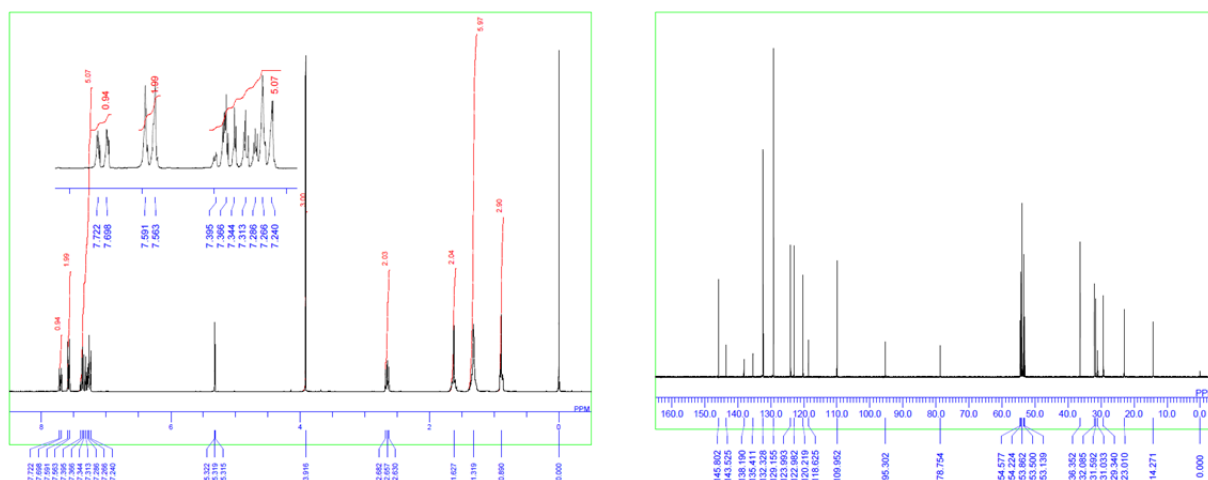
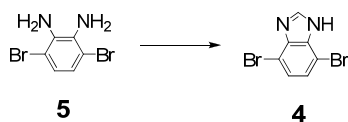
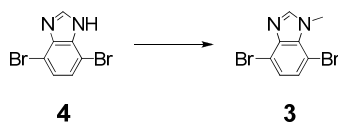


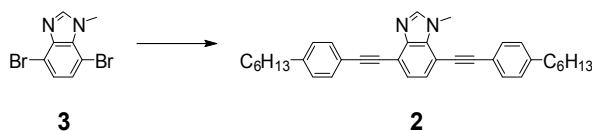
Figure 3-17. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of compound **1b**.



4,7-dibromo-1H-benzo[d]imidazole (4) ^[46]: 化合物 **5** ^[16, 17] (0.655 g, 2.5 mmol), triethyl orthoformate (0.5 mL, 3 mmol), sulfamic acid (15 mg, 0.15 mmol)を methanol (12.5 mL)中で終夜攪拌した. 溶媒を減圧留去し, 得られた残渣を diethyl ether で繰り返し洗浄し, 薄褐色の化合物 **4** を得た(0.621 g, 92 %). ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 13.26 (br, 1H), 8.41 (s, 1H), 7.39 (s, 2H).



4,7-dibromo-1-methyl-1H-benzo[d]imidazole (3) ^[46]: 予め乾燥した四ツロフラスコに化合物 **4** (0.552 g, 2.0 mmol), K₂CO₃ (0.829 g, 6 mmol)及び脱水 ethanol (14 mL)を加え, 還流するまで加熱攪拌した. 加熱後, methyl iodide (0.25 mL, 4 mmol)をゆっくり滴下し1時間加熱還流した. 室温まで冷却した後溶媒を減圧留去し, 得られた残渣を水, *n*-hexane, diethyl ether で繰り返し洗浄して褐色粉末の化合物 **3** を得た(0.314 g, 54 %). ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 8.36 (s, 1H), 7.38 (s, 2H), 4.09 (S, 3H).



4,7-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)-1-methyl-1H-benzimidazole (2): 化合物 **3** (0.29 g, 1.0 mmol), CuI (9.54 mg, 0.05 mmol), PPh₃ (0.026 g, 0.1 mmol), triethylamine (9 mL)及び脱水 THF (3 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.058 g, 0.05 mmol), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (0.417 g, 2.2 mmol)を加え室温で終夜攪拌した. 反応溶液に水を加え, ethyl acetate で分液し, 得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO₄で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで, alumina column chromatography (chloroform)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane)によって単離し, 無色板状結晶の目的物 **2** を得た(72 mg, 14 %). *R_f* = 0.3 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.92 (s, 1H), 7.54–7.48 (m, 4H), 7.41 (s, 2H), 7.24–7.20 (m, 4H), 4.23 (s, 3H), 2.64 (t, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.89 (m, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 145.62, 144.90, 144.74, 144.41, 133.91, 131.99, 131.46, 129.11, 128.97, 127.76, 126.20, 120.65, 120.31, 115.87, 107.81, 95.61, 95.18, 86.14, 85.46, 36.30, 33.61, 32.11, 31.69, 31.66, 29.37, 29.36, 23.03, 14.27; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₃₆H₄₁N₂ [M+H]⁺: 501.3270; found: 501.3269; Anal. Calcd for C₃₆H₄₀N₂: C, 86.35; H, 8.05; N, 5.59. Found: C, 86.05; H, 8.21; N, 5.54.

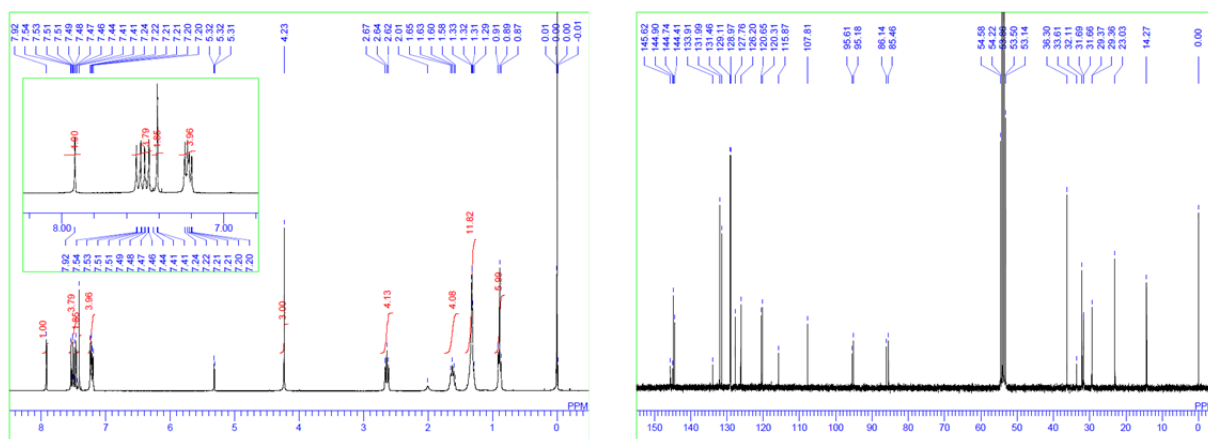


Figure 3-18. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of compound **2**.

第4章 直交交差共役系分子の分子内電荷移動発光

4-1 序論

電荷移動状態に関する研究は、Lippert 等による *N,N*-dimethylaminobenzonitrile (DMABN) の極性溶媒中における二重蛍光の発見から始まった^[76]。発見当初、この"異常な"二重蛍光は、2つの異なる励起状態である 1L_b , 1L_a からの発光(即ち、LE 及び ICT からの発光)が溶媒極性に依存して逆転していると考えられた。

その後、主として溶媒等の外部効果に注目した研究が続けられていたが、1973年に Grabowski 等によって上述の"異常な"蛍光が初めてねじれ型の ICT 状態、即ち TICT 状態からの発光であるという説が提唱された。^[77]

このモデルでは、ICT 状態で電荷が完全に分離し、正電荷が電子供与基 (donor)、負電荷が電子受容基 (acceptor) 上に局在しているとされる。この結果、励起状態で電子供与体と電子受容体の間に直交したねじれが生じ、電荷が局在することになる。この結果は ICT 状態の高い双極子モーメントの値を矛盾なく説明できる。又、Grabowski 等は DMABN の回転部位を固定したモデル分子と dimethylamino 基がねじれ状態で安定化された各種のモデル分子を用い、固定化されたモデル分子の発光が DMABN の LE 発光に、ねじれたモデル分子の発光が ICT 発光にそれぞれ類似していることを実験的に証明した(Figure 4-1)。

以上より、二重発光のオリジンは LE 発光と TICT 発光であると帰属され、矛盾なく実験結果を説明するモデルとして一般に認められた。又、多くの実験結果はこのモデルをサポートしており、著しく粘度の高い溶媒中での二重蛍光の低減や、NMR 測定による ICT 状態のねじれが次々に報告されている。^[78]

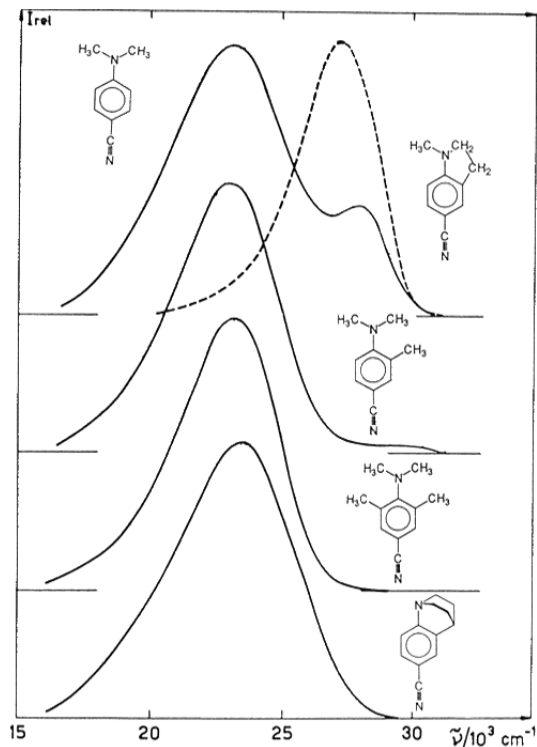


Figure 4-1. Fluorescence spectra of DMABN and the model compounds in CH_2Cl_2 .^[77b, 78]

TICT モデルはこれら多くの観測結果について合理的な説明を与えるが、詳細な励起状態の構造については今日においても尚議論が続いている。例えば, pyramidalization mechanism (Wagging Intra-molecular Charge Transfer, WICT) [78, 79] や cyano-bending mechanism (Rehybridization by Intra-molecular Charge Transfer, RICT) [78, 80], planarization mechanism (Planar Intra-molecular Charge Transfer, PICT) [78, 81]などの各種モデルも提唱され、その妥当性について議論されている。特に, Zachariasse 等による PICT モデルは ICT 状態を $\Delta E(S_1, S_2)$ により考察し、ICT 状態で分子は平面な電荷の局在化したキノイド構造をとると予想した。これに関連して平面状態に構造が固定された分子での ICT 発光^[82]が報告されている(Figure 4-2)。この結果は、ICT 状態がねじれた構造であるという TICT モデルでは説明できない。この結果に加えて、DMABN 誘導体である 4-(diisopropylamino)benzonitrile の結晶中での ICT 状態が時間分解 X 線測定により測定され、電子供与基と芳香環の間の二面角が 10° となり、基底状態の 14° よりも平面性が増しているという報告もなされている。^[83]

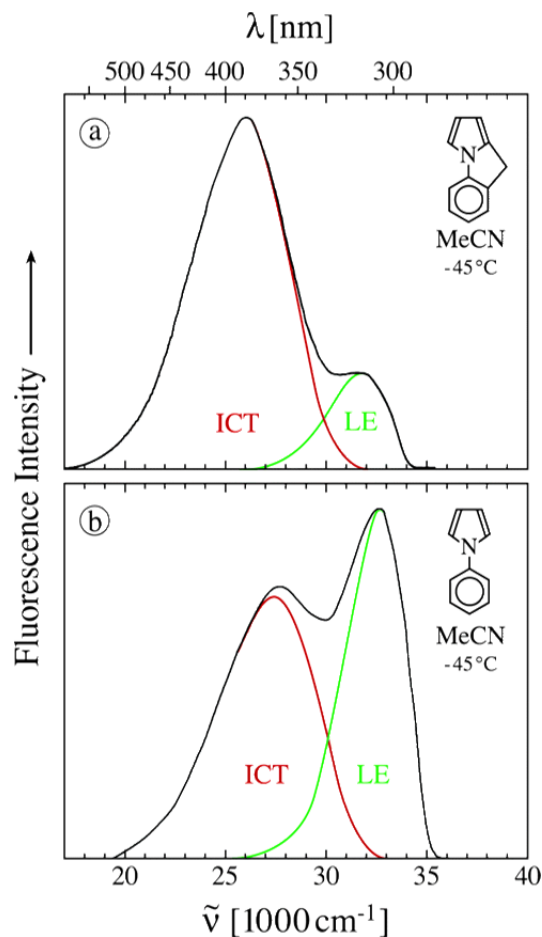


Figure 4-2. Fast intramolecular charge transfer with a planar rigidized electron donor/acceptor molecule. ^[82]

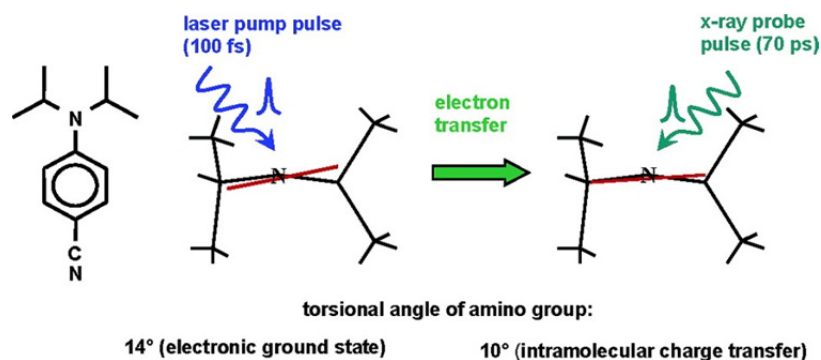


Figure 4-3. Structure determination of the intramolecular charge transfer state in crystalline 4-(diisopropylamino)benzonitrile from picosecond X-ray diffraction. ^[83]

実験的に観測困難な励起状態の構造変化について、量子化学計算を用いたアプローチが続けられている。近年、DMABNの励起状態に関して興味深い研究報告があり、励起状態は2つのICT状態とLEが混在し、二重蛍光はこのうちの2つから発しているという。^[84] 又、2つのCT状態はそれぞれ、キノイド、反キノイド性を有し、それぞれPICT及びTICTに対応した平面、ねじれ型の構造となる。このねじれ型の状態では双極子モーメントが平面型よりも高く、安定構造として90°にねじれた構造をとる。つまり、TICTモデルをサポートしている。一方の平面型はPICTモデルをサポートしており、二重蛍光はLEとICTから成り、ICT状態はキノイド、又は反キノイド性のPICT及びTICT状態に帰属されている。^[84] この様に、未だ励起状態の構造に関する議論は続いており、多くの研究者が、DMABNの様なD-A型の分子における溶媒効果やその電子状態に着目した研究を続けている。他方、ICT状態に寄与する分子の柔軟性や平面性等の構造有機化学的な観点からのアプローチは少ない。^[85] ICT状態の構造がそのキノイド並びに反キノイドの寄与により強く影響を受けるとの作業仮説にたつと、ICT状態の選択性は芳香族安定性などの分子骨格により特徴づけられる因子により大きく影響を受けることが推測される。第3章までに述べたように、imidazole基を含む直交交差型共役分子は酸応答型のTICT発光を示した。しかしながら、imidazole基とthiophene環を含む直線共役分子ではTICT発光が起こらず、TICTは直交交差型共役系の骨格により電荷分離の促進が起きていることが示された。ここで、本章では直交交差型共役系の励起状態での縦方向でのねじれに関して、その分子骨格の及ぼす影響について議論する。

本章までにその光学特性を帰属した**P-EBIm**を比較分子とした(Figure 4-4)。**P-EBIm**は第3章で帰属した通り、プロトン化後に励起状態でphenylthiophene部位がねじれ、TICT発光を呈する。本章では、縦方向のユニットを2-phenylthiopheneから2-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene(**T-EBIm**)、又はbenzo[*b*]thiophene(**B-EBIm**)に変更し、その光化学的性質、特に励起状態の関与する発光状態について比較、検討した。ここで、thienothiopheneは他のthiophene誘導体に比べ電子供与性が高く、又、1電子共鳴エネルギー(Resonance Energy Per Electron, REPE)が低い為キノイド構造の寄与が大きい。^[86-88] 一方、benzothiopheneの場合REPEがthiopheneよりも大きく^[86]、imidazole基との結合を二重結合性としたキノイド構造を描くと、benzene環の共鳴構造を崩す構造となることからキノイド構造をとり難いと考えられる(この様な共鳴構造の寄与に関しては分子構造から推察可能であり、参考書1が詳しい)。

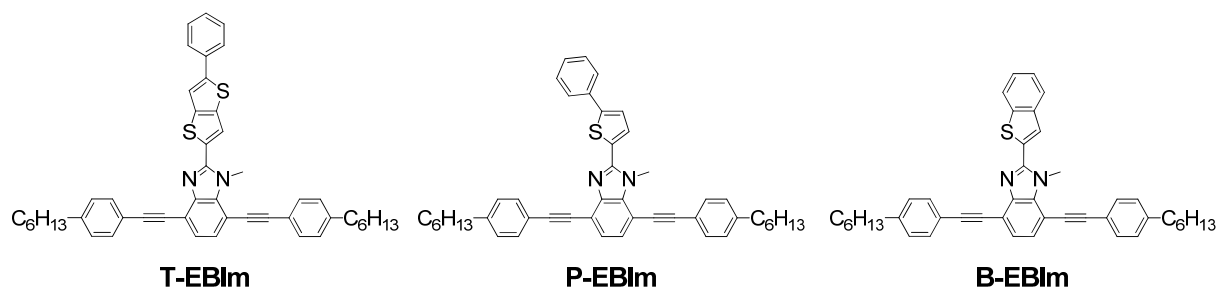
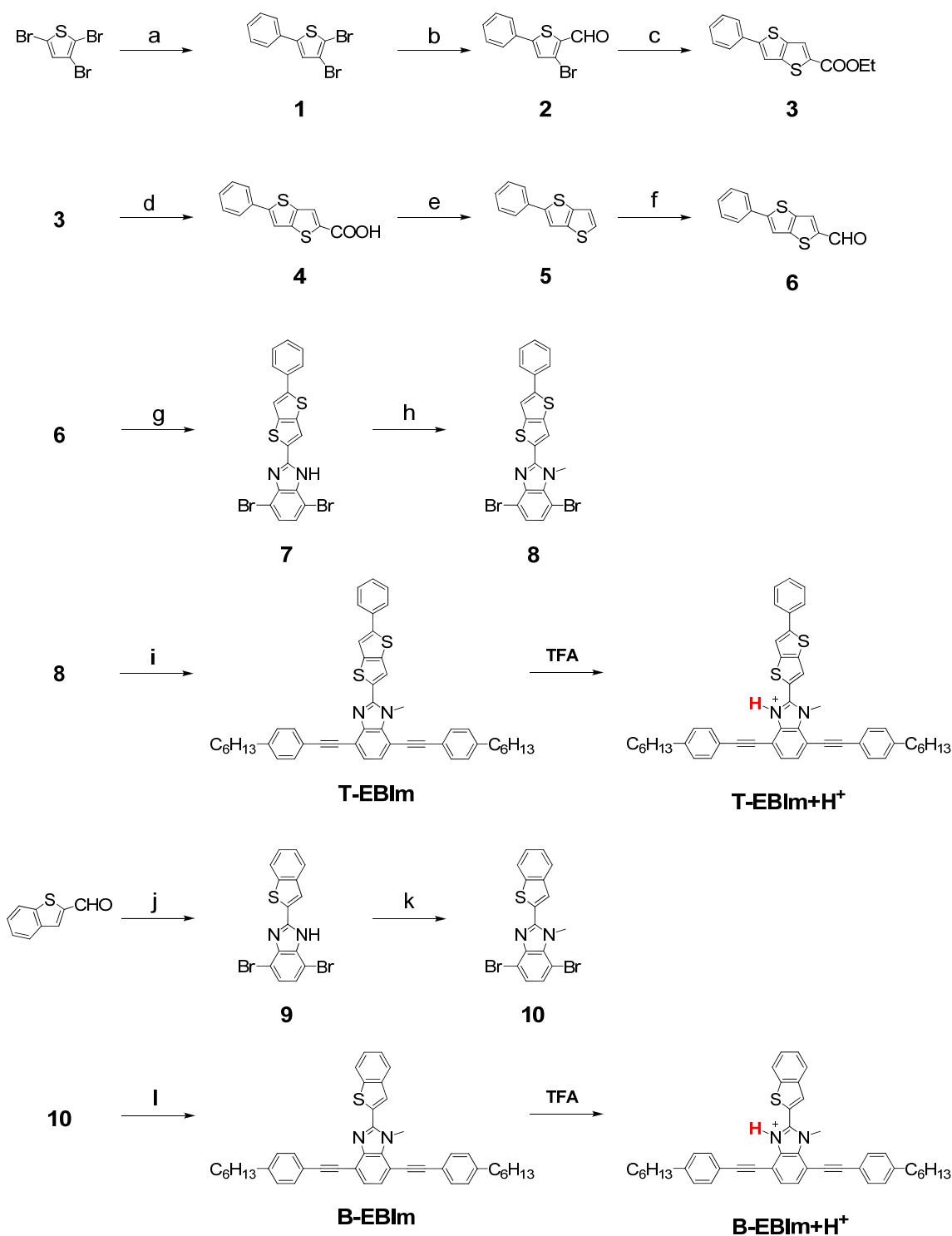


Figure 4-4. Chemical structures of the T-shaped cross conjugated benzimidazole derivatives investigated in this work.

縦方向に異なるアリールユニットを有する直交交差型共役分子を Scheme 4-1 に基づいて合成した. 2,3-dibromo-5-phenylthiophene (**1**)は既報^[89, 90]を参考に, 条件を変更して合成した. 又, 2-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene (**5**)への合成路は, 既法^[91, 92]の手順を参考にして合成した. 次いで, 5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde (**6**)から 3,6-dibromobenzene-1,2-diamine^[16, 17]により imidazole 基を形成し, メチル化した後 Sonogashira-Hagihara coupling により **T-EBlm** を得た. **B-EBlm** も同様の合成路により合成した. 合成したこれらの直交交差型共役系化合物は, ¹H, ¹³C NMR, 高分解能質量分析スペクトル, 元素分析により同定した.



Scheme 4-1. Synthesis of T-shaped conjugated molecules. Reagents: a) phenyl boronic acid, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 2M K_2CO_3 aq., 1,2-dimethoxyethane; b) 1. THF, *n*-BuLi, 2. DMF; c) ethyl mercaptoacetate, K_2CO_3 , DMF; d) EtOH, water, NaOH; e) CuO, quinoline; f) 1. THF, *n*-BuLi, 2. DMF; g) 3,6-dibromobenzene-1,2-diamine, *p*-TsOH, EtOH; h) K_2CO_3 , methyl iodide; i) 1-ethynyl-4-hexylbenzene, CuI, PPh_3 , triethylamine, THF, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$; j) 3,6-dibromobenzene-1,2-diamine, *p*-TsOH, EtOH; k) K_2CO_3 , methyl iodide; l) 1-ethynyl-4-hexylbenzene, CuI, PPh_3 , triethylamine, THF, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

4-2 光化学的性質及び電気化学的性質

異なるアリールユニットを有する直交交差型共役分子の dichloromethane 中の電子吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを Figure 4-5 に示す. 又, Table 4-1 に測定結果をまとめる. 酸添加は TFA をプロトン源とし, 1.0×10^{-6} M の試料 3.0 mL に対し, 大過剰の 0.01 mL (45 mM) を添加した.

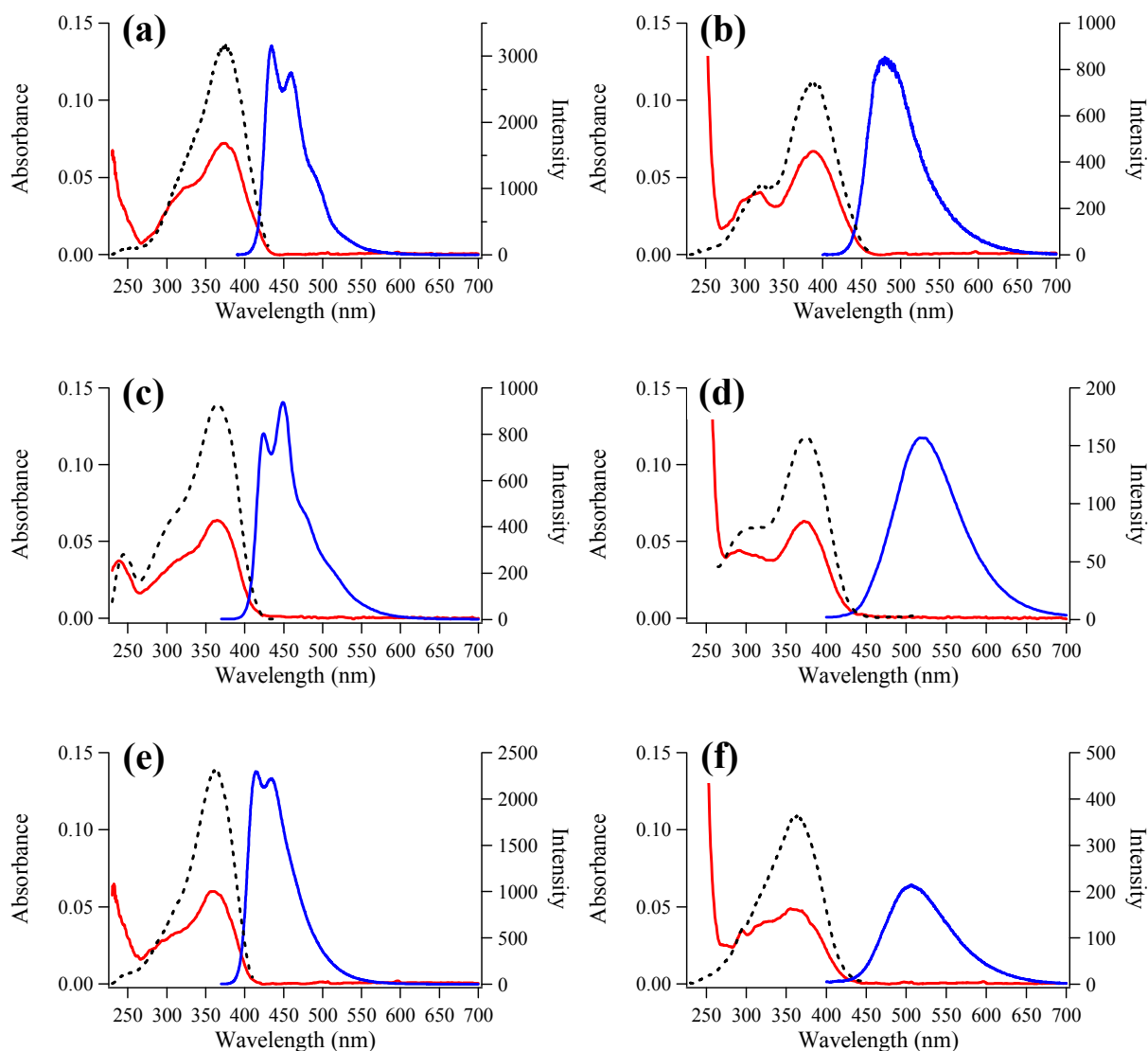


Figure 4-5. Absorption (red lines), fluorescence (blue lines) and excitation (dotted lines) spectra of a) **T-EBIm**, b) **T-EBIm+H⁺**, c) **P-EBIm**, d) **P-EBIm+H⁺**, e) **B-EBIm**, and f) **B-EBIm+H⁺** in CH₂Cl₂ 1.0×10^{-6} M.

Table 4-1. Photophysical properties of T-shaped cross conjugated molecules before and after protonation in CH₂Cl₂ 1.0×10⁻⁶ M at 300K.

Compd	Absorption		Fluorescence					
	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ [×10 ³ cm ⁻¹]	$\Delta\lambda_{1/2}$ [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
T-EBIm	375.0	435, 459	3.66	53.2	0.76	1.72	0.44	0.14
T-EBIm+H⁺	388.5	476	5.15	75.6	0.43	3.62	0.12	0.16
P-EBIm	364.5	424, 449	3.91	60.0	0.86	2.81	0.31	0.05
P-EBIm+H⁺	372.5	517	7.84	96.0	0.33	3.90	0.09	0.17
B-EBIm	358.5	414, 435	3.87	62.0	0.75	2.18	0.34	0.11
B-EBIm+H⁺	356.0	507	8.51	91.8	0.26	3.36	0.08	0.22

酸添加前, 全ての分子は構造を持った強い発光を呈し, その絶対蛍光量子収率(Φ_{F})は **T-EBIm** (0.76), **P-EBIm** (0.86), **B-EBIm** (0.75)であった. 又, Stokes shift ($\Delta\lambda_{\text{ST}}$)は 3500 から 4000 cm⁻¹ 程度であることから, 典型的な LE (π - π^*)発光であると帰属できる. 吸収帯の極大波長(λ_{abs})は **T-EBIm** が最も長波長側の 375.0 nm を示した. これは他の分子と比較し, π 共役系が広がっていることを示唆している. 反対に, **B-EBIm** は λ_{abs} , 358.5 nm となり, **P-EBIm** (λ_{abs} , 364.5 nm)よりも π 共役長が減少しているという結果を得た. 一方, 酸添加後は全ての分子で蛍光量子収率の減少, Stokes shift 及び蛍光帯の半値幅 ($\Delta\lambda_{1/2}$)の増加が観測された. 第3章において, **P-EBIm+H⁺**の非常に大きな Stokes shift, 幅広の低減した発光($\Delta\lambda_{\text{ST}} = 7.84 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\lambda_{1/2} = 96.0 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{F}} = 0.33$)は, TICT 発光によるものと帰属した. ここで, **B-EBIm+H⁺**の発光($\Delta\lambda_{\text{ST}} = 8.51 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\lambda_{1/2} = 91.8 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{F}} = 0.26$)も同様の傾向を示し, 同じく TICT 発光であると考えられる. 他方, **T-EBIm+H⁺**は他の分子が酸添加によって蛍光量子収率が半分以下の値に低減したのに対し, 極端な減少を示さなかった(酸添加前 Φ_{F} , 0.76, 酸添加後 Φ_{F} , 0.43). 加えて, その Stokes shift は $\Delta\lambda_{\text{ST}}$, $5.15 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ となり, 酸添加前の $\Delta\lambda_{\text{ST}}$, $3.66 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と比較しても著しい増加とは言い難く, 典型的な TICT 発光とは異なる発光状態である可能性が示唆される. 近年, Song 等は tridurylborane 誘導体の光化学的研究から, 熱力学的平衡状態にある3種の異なる励起状態, 即ち, LE 状態と2種の ICT 状態 (ICT 状態及び TICT 状態を意味する)について報告している.^[93] その論文では, 3種の励起状態について光化学的性質の差異から帰属を行っている. それによると, LE 状態は driving force となる free energy changes (ΔG)が小さく, Stokes shift は最も小さい. 又, 半値幅が狭く, 比較的蛍光量子収率が低い. 更に, dipole moment が 0 で溶媒の極性や温度に影響を受けないという. 一方, ICT 状態は ΔG と dipole moment は3種のうち中間の値

を示し, Stokes shift が小さく半値幅の狭い, そして最も強い発光を示すとある. 他方, TICT 状態は driving force となる ΔG が最も大きく, 幅広の非常に弱い発光を示し, dipole moment が 3 種の中でも最大になると報告している. Song 等の推論を本研究の結果に適用すると **T-EBIm+H⁺** の ICT 状態はねじれ型でないことが示唆される. まとめると, **P-EBIm+H⁺** 並びに **B-EBIm+H⁺** は TICT 状態, **T-EBIm+H⁺** は非ねじれ型の ICT 状態として帰属できる. 尚, 蛍光寿命測定の結果, 酸添加後は蛍光量子収率が低下するにもかかわらず, 蛍光寿命が増加している. この結果は LE 状態から他状態への遷移を示唆している. 次いで k_f 及び k_{nr} を導出し, これらの結果について考察した. 先ず, 酸添加後に全ての分子で k_f が減少していることは, 酸添加前が LE 状態であることから, 酸添加後における励起状態が LE 状態でないことを示している. 又, **P-EBIm** 並びに **B-EBIm** は k_{nr} が酸添加により倍以上変化しているが, **T-EBIm** は殆ど変化していない (k_{nr} , 0.14 から 0.16 ns^{-1} へ微増). 分子内での大きな構造変化を伴うような TICT 状態は, 一般的な知見よりその無輻射失活過程の優勢が予測できる. この事から, **T-EBIm** は励起状態での構造変化が小さく, 発光励起状態における原子配置は基底状態に近い構造であると予想できる.

次いで, プロトン化前の電気化学的性質について E_g を CV より導出した. 導出は酸化電位と吸収帯の裾から算出した (Table 4-2). 結果は **P-EBIm** 及び **B-EBIm** で E_g が共に 3.02 eV となり, 両分子は π 電子の拡がりと同程度であるとの結果を得た. 一方, **T-EBIm** は LUMO 及び HOMO が他の分子と比べ接近し, 結果として E_g が 2.88 eV まで狭くなった. この結果は π 共役長による要因だけでなく, 電子供与性の高い thienothiophene による HOMO の不安定化が寄与していると考えられる.

Table 4-2. Electrochemical properties of compounds in CH_2Cl_2 .

Compd	E_{ox} ^[a] [V]	λ_{onset} ^[b] [nm]	LUMO [eV] ^[c]	HOMO [eV] ^[d]	E_g [eV] ^[c]
T-EBIm	0.91	431	-2.60	-5.48	2.88
P-EBIm	0.98	411	-2.53	-5.55	3.02
B-EBIm	0.99	410	-2.54	-5.56	3.02

^[a] Onset of oxidation curve. ^[b] in CH_2Cl_2 $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. ^[c] Estimated from optical energy gap.

^[d] $\text{HOMO} = [-(E_{\text{ox}} - 0.23) - 4.8] \text{ eV}$, where 0.23 V is the value for the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium versus Ag/Ag^+ in CH_2Cl_2 and 4.8 eV is the energy level of ferrocene below the vacuum.

4-3 溶媒効果

溶媒効果に基づく色素の研究は歴史が長く、構造と色、即ち π 電子状態に関する豊富な研究報告がある(色素と発色に関しては特に参考書 1 及び 2 が詳しい). 又、イオン構造を持つ merocyanine 類の溶媒の極性に応じた色調変化(solvatochromism)についても古くからその挙動に興味もたれており、Brooker^[94] や McRae^[95] により、双性イオン構造の寄与が溶媒効果に強く作用していることが報告されている. 一方、このような双性イオン構造の寄与を含めた溶媒効果に関して、Dimroth 等は pyridinium-*N*-phenolate betaine 色素の吸収帯の遷移エネルギー(kcal mol⁻¹)を、溶媒極性の経験的な parameter とした $E_T(30)$ を提唱した.^[96] 溶媒効果は共鳴構造の寄与に関する重要な情報を含むことから、本研究においても直交交差共役分子についてその溶媒極性依存性を測定した. 得られた酸添加前後の吸収、蛍光スペクトルを Figure 4-6 及び Table 4-3 に示す. 尚、diethyl ether (DEE)での分光測定に際し、抗酸化剤(butylated hydroxytoluene, BHT)が混在していた為酸添加前のみ DEE での測定を行った.

酸添加前の蛍光スペクトルを見ると、全ての化合物で溶媒の極性に依存しない構造のあるスペクトルが観測された. これは明確に発光のオリジンが LE 発光であることを示している. 一方、酸添加後は溶媒極性に依存した solvato-fluoro-chromism を示し、励起状態での ICT 性を示唆した.^[78] 又、酸添加後、プロトン性溶媒 (80% (v/v) ethanol/water mixture 及び methanol)中で二重蛍光が観測された. 次いで、プロトン化前後のそれぞれの蛍光励起スペクトルを Figure 4-7 に示す. 全ての分子においてプロトン化による励起スペクトルの裾部が長波長シフトしており、吸収スペクトルと概ね一致したスペクトルを観測した. 一方、上に述べたプロトン性溶媒中での蛍光励起スペクトルは長波長シフトを示していない. 加えて、プロトン性溶媒中での二重蛍光は二成分の寿命として現れており、その傾向として短寿命成分がプロトン化前の寿命に、長寿命成分がプロトン化後の他溶媒中の寿命と類似している. 又、methanol 中では長寿命成分が優勢であるが、80% (v/v) ethanol/water 中では短寿命成分が優勢となっている. 特に、**B-EBIm+H⁺**では単一成分となって観測されており、2.21 ns となった. この結果はプロトン化前の 2 ns 前後の蛍光寿命(例えば 80% (v/v) ethanol/water 中では 2.51 ns)と一致している. 以上に加え蛍光スペクトルの形状等から、プロトン性溶媒中ではプロトン源である TFA と溶媒分子による相互作用が起き、プロトン化が阻害されていると考えられる.

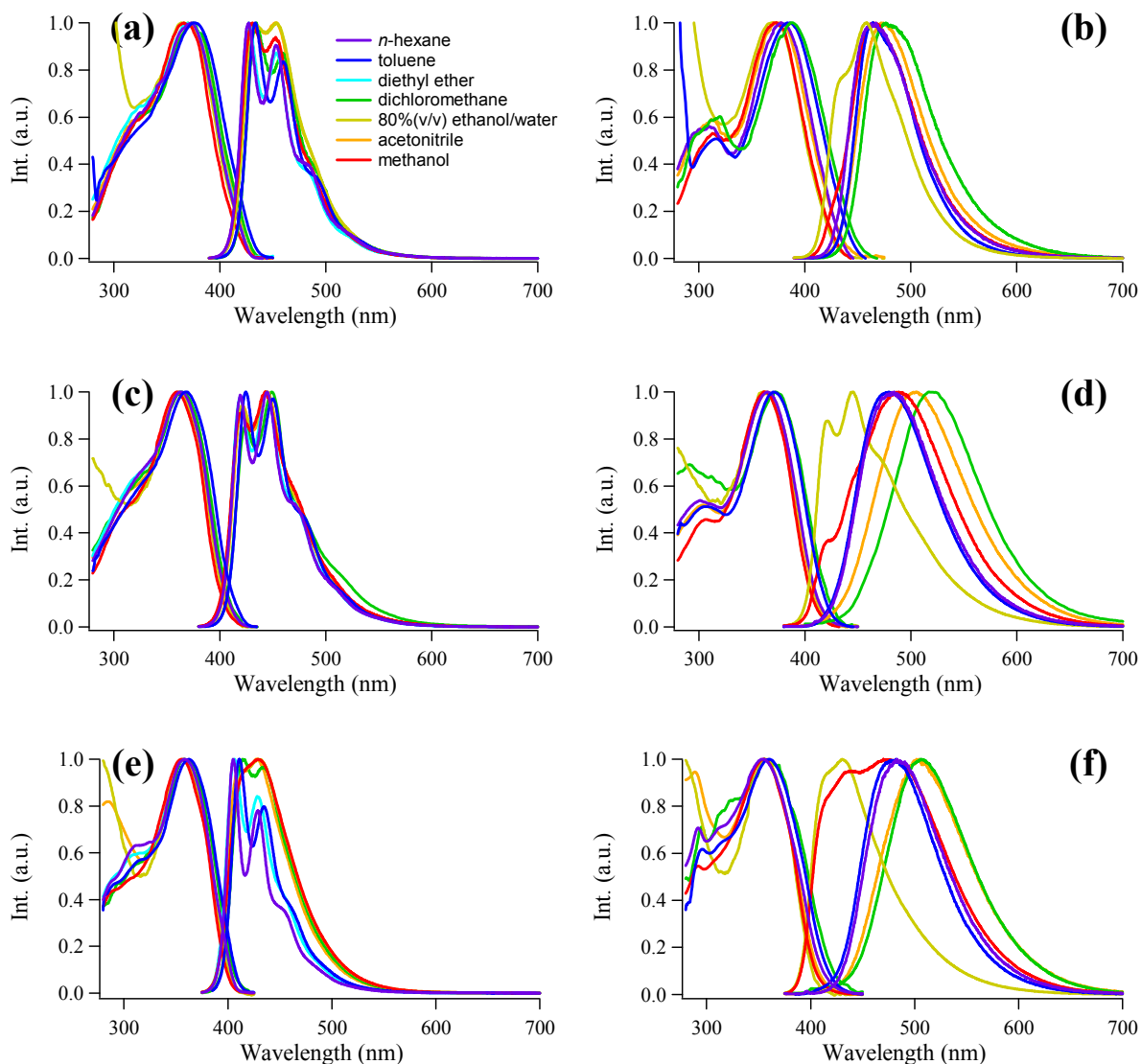


Figure 4-6. Absorption and fluorescence spectra of a) **T-EBIm**, b) **T-EBIm+H⁺**, c) **P-EBIm**, d) **P-EBIm+H⁺**, e) **B-EBIm**, and f) **B-EBIm+H⁺** in various solvents; *n*-hexane (purple), toluene (blue), diethyl ether (light blue), dichloromethane (green), 80%(v/v) ethanol/water mixture (yellow), acetonitrile (orange), methanol (red).

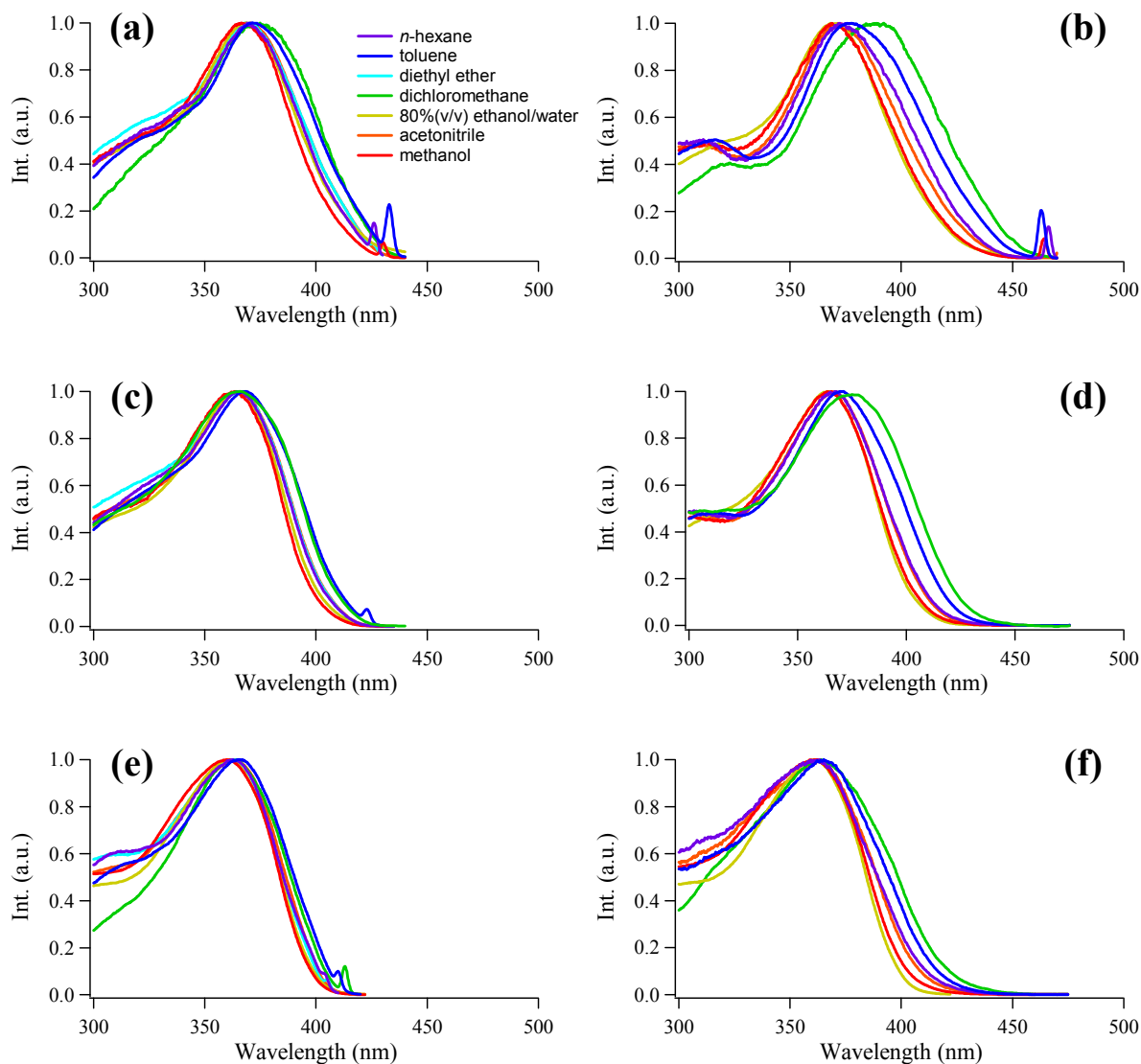


Figure 4-7. Excitation spectra of a) **T-EBIm**, b) **T-EBIm+H⁺**, c) **P-EBIm**, d) **P-EBIm+H⁺**, e) **B-EBIm**, and f) **B-EBIm+H⁺** in various solvents; *n*-hexane (purple), toluene (blue), diethyl ether (light blue), dichloromethane (green), 80%(v/v) ethanol/water mixture (yellow), acetonitrile (orange), methanol (red).

Table 4-3. Photophysical properties of compounds in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	$\Delta\nu_{\text{ST}}$ [$\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns^{-1}]	k_{nr} [ns^{-1}]
T-EBIm	<i>n</i> -hexane	373.5	427, 453	3.37	0.73	1.68	0.43	0.16
	toluene	375.5	434, 460	3.57	0.77	1.52	0.51	0.15
	diethyl ether	370.0	427, 453	3.65	0.84	1.76	0.48	0.09
	acetonitrile	370.0	435, 452	4.11	0.77	1.74	0.44	0.13
	methanol	366.0	431, 453	4.12	0.75	1.76	0.42	0.14
	80% ethanol	362.0	434, 453	4.85	0.72	1.74	0.41	0.16
T-EBIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	378.5	467	5.01	0.65	3.53	0.18	0.10
	toluene	384.5	464	4.64	0.73	2.29	0.32	0.12
	acetonitrile	373.0	474	5.92	0.42	3.01	0.14	0.19
	methanol	372.5	465	5.56	0.51	1.69(11%), 3.11(89%)	0.16	0.16
	80% ethanol	369.0	458	5.33	0.66	1.54(62%), 2.52(38%)	0.43	0.22
P-EBIm	<i>n</i> -hexane	363.5	419, 445	3.66	0.71	2.25	0.31	0.13
	toluene	369.0	424, 450	3.55	0.73	2.12	0.34	0.13
	diethyl ether	363.0	419, 444	3.73	0.71	2.62	0.27	0.11
	acetonitrile	363.5	421, 445	3.81	0.72	2.76	0.26	0.10
	methanol	359.5	421, 442	4.09	0.72	2.95	0.24	0.09
	80% ethanol	362.0	421, 443	3.92	0.70	2.88	0.24	0.10
P-EBIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	364.5	486	7.10	0.50	4.80	0.11	0.10
	toluene	370.0	480	6.47	0.56	4.43	0.13	0.10
	acetonitrile	364.5	505	7.97	0.22	3.45	0.06	0.23
	methanol	362.5	488	7.45	0.30	2.18(18%), 3.64(82%)	0.08	0.19
	80% ethanol	362.0	421, 445	5.20	0.51	2.30(44%), 2.86(56%)	0.18	0.17
B-EBIm	<i>n</i> -hexane	359.0	405, 429	3.18	0.75	1.71	0.44	0.15
	toluene	362.5	411, 435	3.29	0.78	1.68	0.47	0.13
	diethyl ether	357.5	406, 428	3.37	0.77	1.99	0.39	0.12
	acetonitrile	357.5	412, 427	4.74	0.76	2.23	0.34	0.11
	methanol	355.5	429	5.07	0.75	2.49	0.3	0.10
	80% ethanol	356.5	430	4.91	0.74	2.51	0.29	0.10
B-EBIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	354.0	483	7.87	0.41	4.09	0.10	0.14
	toluene	360.5	482	7.00	0.51	3.92	0.13	0.13
	acetonitrile	356.0	507	8.49	0.23	3.32	0.07	0.23
	methanol	355.0	438, 470	7.78	0.35	2.50(44%), 3.56(56%)	0.10	0.18
	80% ethanol	358.0	430	4.87	0.61	2.21	0.27	0.18

溶媒効果に関する分光測定結果を基に、Lippert-Mataga plot から励起状態の dipole moment を算出した。又、上述の $E_T(30)$ (kcal mol⁻¹) に対し、吸収、蛍光帯の極大波長との相関について検討した。ここで dipole moment の導出には下記式を用いた。^[97]

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{2}{hc} \left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \cdot \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{a^3} + \text{const.} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta f(\varepsilon, n)$ は以下の様に定義される。

$$\Delta f = \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (4)$$

式中の ε_0 は真空の誘電率、 h は Planck 定数、 c は光速、 a は Onsager 空洞半径をそれぞれ意味する。又、 ε は溶媒の比誘電率、 n は溶媒の屈折率を指す。ここで、 a 及び基底状態の dipole moment の値は量子化学計算(DFT, CAMB3LYP/6-31+G(d,p)レベル)により得られた値を用いた。本章では dipole moment の値を正確に得る為蛍光スペクトルの λ^2 補正を行い、Stokes shift の値を算出した。加えて、プロトン性溶媒中の結果はプロトン化が完全でない為除外した。得られた結果を Table 4-4 に示す。以上の他に $E_T(30)$ に対する溶媒効果について、その相関性を検討した。Lippert-Mataga plot と併せて Figure 4-8 に示す。励起状態の dipole moment (μ_e) は、それぞれ **T-EBIm+H⁺** (10.22 D), **P-EBIm+H⁺** (13.96 D), **B-EBIm+H⁺** (14.52 D) であった。Thienothiophene を有する **T-EBIm+H⁺** は、ドナー性が thiophene や benzothiophene に比べ向上しているにも係わらず、電子スペクトルの溶媒依存性が小さく、得られた dipole moment も最も小さい。この結果も又、**T-EBIm+H⁺** の ICT 性が他の分子と異なっていることを示している。尚、dipole moment の算出に式(3)を用いている為、量子化学計算によって求めた μ_g の値が結果に影響する。量子化学計算による μ_e の算出は基底関数を始め計算条件に著しく依存する(本章第6節に詳細を述べる)。この為、計算結果を導出に使用していない $\Delta\mu$ の値が実験的な溶媒効果をよく示していると考えられる。ここで、 $\Delta\mu$ は **T-EBIm** の場合プロトン化前後で 9.19 から 9.49 D と殆ど変化していない一方、**P-EBIm** はプロトン化によって $\Delta\mu$ が 5.82 から 10.98 D と 2 倍近く値が向上している。**B-EBIm** の場合はプロトン化前後で 12.81 から 10.58 D と低下しているが、ともに高い値を示し電荷分離に有利な状態となっている。又、 $E_T(30)$ に対する吸収、蛍光スペクトルの相関を観ると、酸添加前後でともに吸収スペクトルは殆ど変化していないが、蛍光スペクトルの傾きは酸添加前後で大きく変化しており ICT 発光の特性をよく示している。吸収スペクトルのシフトは溶媒極性に対して一定ではないが、正、負の solvatochromism が観られる。このような溶媒効果は双性イオン構造の寄与^[94, 95]やカウンターイオンによる相互作用の可能性が考えられる。

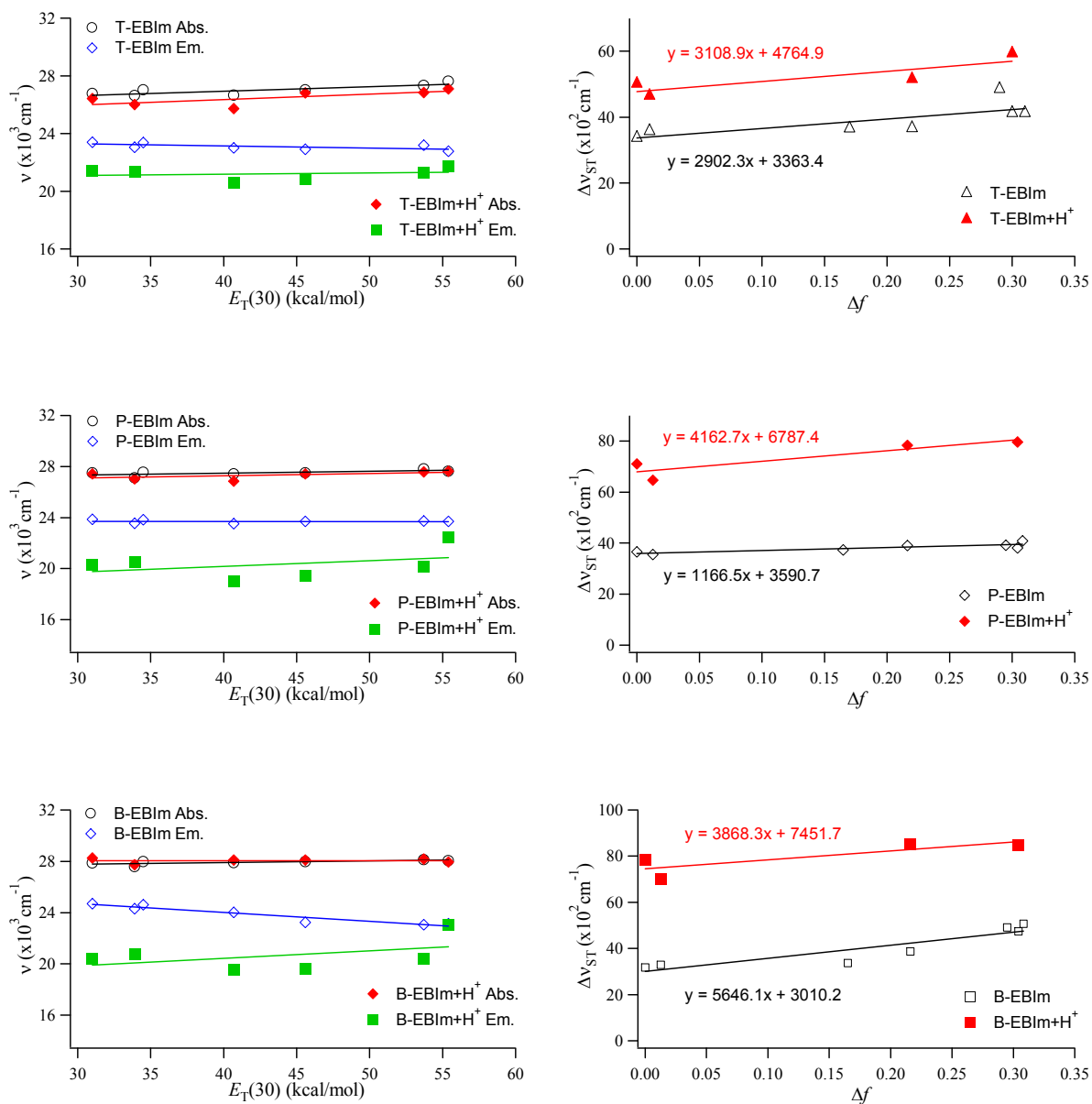


Figure 4-8. (left) Absorption maximum and emission maximum as a function of $E_T(30)$ parameter of various solvents. (right) Plots of Stokes shift ($\Delta\nu_{ST}$) versus solvent polarity parameter Δf .

Table 4-4. Excited state dipole moments (μ_e) of compounds.

Compd	$a^{\text{calc [a]}}$	$\mu_g^{\text{calc [b]}}$	μ_e	$\Delta\mu$
	[Å]	[D]	[D]	[D]
T-EBIm	6.64	3.77	12.96	9.19
T-EBIm+H⁺	6.63	0.73	10.22	9.49
P-EBIm	6.64	4.1	9.92	5.82
P-EBIm+H⁺	6.63	2.98	13.96	10.98
B-EBIm	6.64	4.11	16.92	12.81
B-EBIm+H⁺	6.63	3.94	14.52	10.58

[a] 40% of the long axis of the optimized structure (CAMB3LYP/6-31+G(d,p) level) of compounds. [b] CAMB3LYP/6-31+G(d,p).

次いで、プロトン化前の結晶状態での蛍光スペクトル並びにプロトン化後の薄膜中での蛍光スペクトルの測定を行った。Figure 4-9 に結果を示す。試料は第 3 章と同様に PMMA をホストとして 1wt% の濃度で調整した。PMMA 中での測定結果は分子の構造変化を抑制し、LE 状態からの発光となって現れることから、結果として全ての分子で 450 nm 付近をピークとした蛍光が現れた。一方結晶中では分子の凝集によりレッドシフトし、470 nm 付近をピークとした蛍光スペクトルが観測された。ここで、発光スペクトルの形状の差異に関しては結晶形態が分子によって大きく異なることから、凝集状態の違いに起因したものと考えられる。

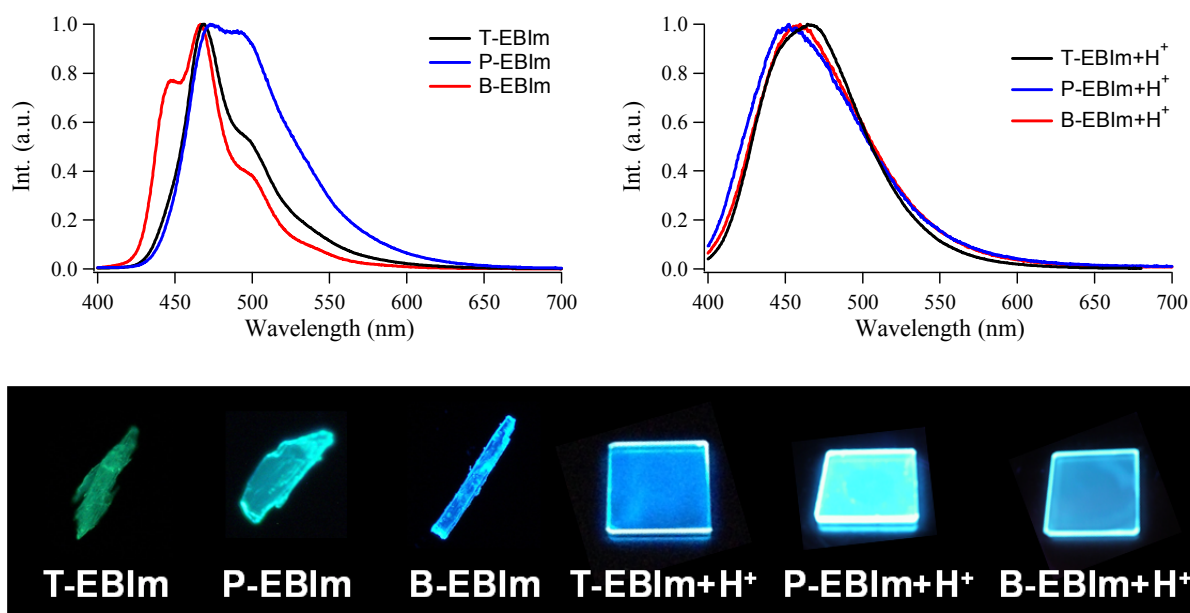


Figure 4-9. Solid state fluorescence spectra of compounds (left) in crystal state absence of TFA, (right) in PMMA film state presence of TFA. (bottom) Photographs of fluorescent crystals and films.

4-5 蛍光スペクトルの温度依存性

更に詳細な励起状態の構造変化を検討する為、蛍光スペクトルの温度依存性について検討した。先に述べたように、溶媒の温度、粘度は極性と同様に励起状態の構造変化に対して作用し、その蛍光スペクトルは分子のおかれた環境に関して示唆に富む情報を含んでいる。特に、そのような条件下での分光測定は励起状態で大きな構造変化を伴う TICT の研究には欠かせないものである。[76-78] 先ず、2-MeTHF 中低温条件下での蛍光スペクトルを測定した。Figure 4-10 に結果を示す。

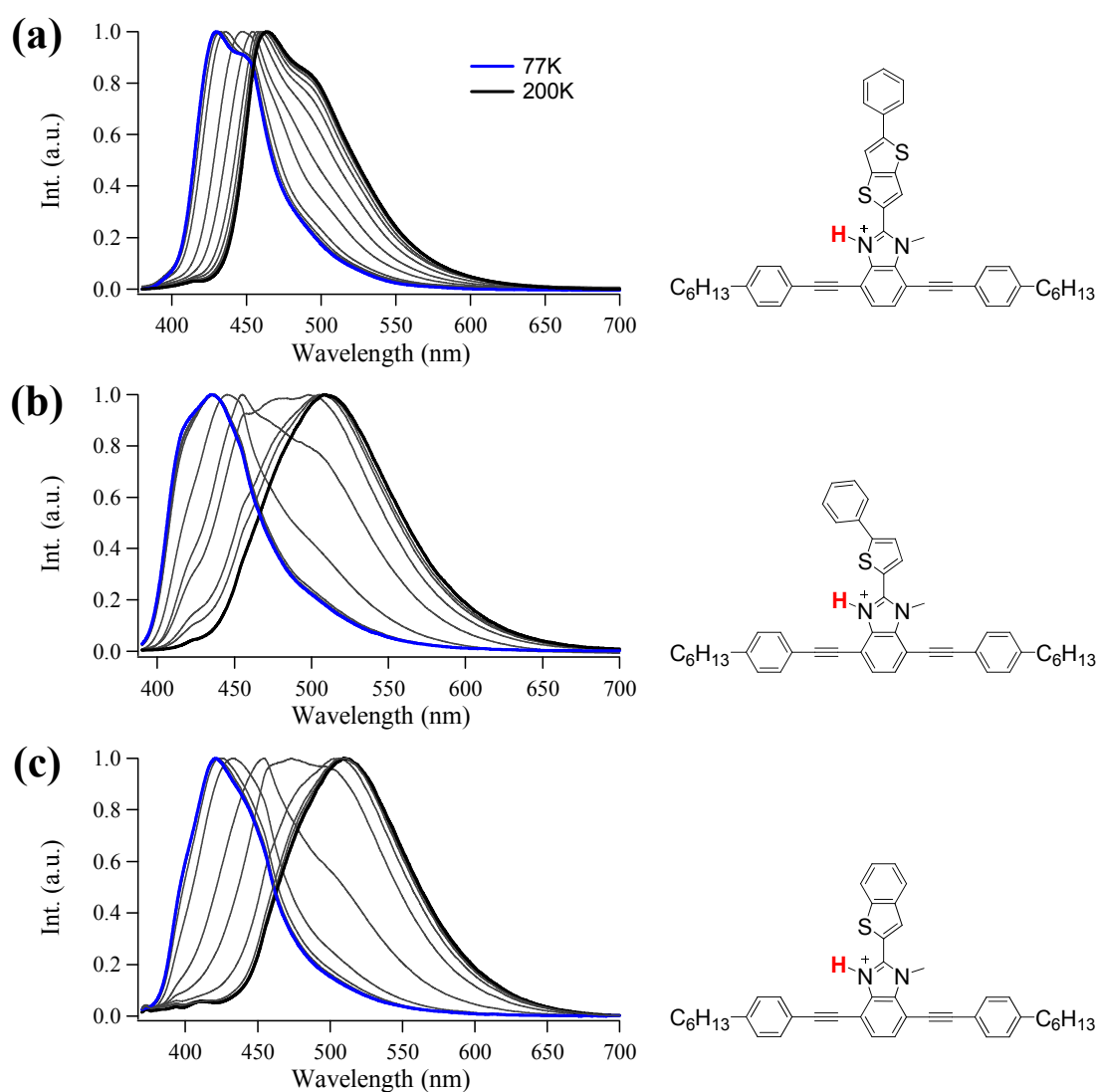


Figure 4-10. Temperature-dependent fluorescence spectra of a) **T-EBIm+H⁺** b) **P-EBIm+H⁺** c) **B-EBIm+H⁺** in 2-MeTHF/TFA (3.0 mL/0.5 mL, 1.0×10^{-6} M) at low temperature (from 77 K, blue lines to 200 K, black lines).

酸添加後の分子の蛍光スペクトルは、温度に依存してシフトしている。この結果は幾つかの励起状態が熱力学的平衡状態にあることを示唆している。しかし、**P-EBIm+H⁺**及び**B-EBIm+H⁺**は、77K から 200K への昇温に従い 100 nm 以上長波長シフトしたのに対し、**T-EBIm+H⁺**は僅かに 40 nm のシフトしか示さなかった。既に第 3 章に帰属した通り、**P-EBIm+H⁺**の長波長シフトは LE 状態から TICT 状態への活性化障壁を超えての遷移である。又、77 K では 2-MeTHF がガラス状態となり、分子の構造変化を阻害する為 TICT 状態をとり得ないと推察できる。これは **B-EBIm+H⁺**でも同様の結果を得ている。その一方、僅かな長波長シフトと狭い半値幅を示した **T-EBIm+H⁺**は、分子構造が LE 状態に近いような ICT 状態をとることが推察できる。加えて、**T-EBIm+H⁺**は 200 K で二重発光を示しており、430 nm から 464 nm へ昇温と共にレッドシフト後、480 nm 付近に観られる ICT 発光の強度比が増強している。加えて、室温での 2-MeTHF 中の蛍光寿命は二成分として検出された(460 nm では 1.80 ns (7.6 %), 3.22 ns (92.4 %), 500 nm では 1.53 ns (3.8 %), 3.21 ns (96.2 %)となった)。この事から **P-EBIm+H⁺**及び**B-EBIm+H⁺**は 200 K 以上では TICT の単一発光を示し、**T-EBIm+H⁺**は LE と ICT 発光の二重発光を呈すると考えられる。尚、ICT 発光は LE 状態を経由し ICT 状態に移行した後発光することから、蛍光スペクトル変化が起こる一方、吸収スペクトルの変化が起きないと考えられる。ここで、Figure 4-11 に低温条件下での蛍光とそれに対応する蛍光励起スペクトルを示す。注目すべき点は **T-EBIm+H⁺**及び**P-EBIm+H⁺**が共に蛍光励起スペクトルの変化が殆ど起きていない点である。この際観られた僅かなシフトは周辺溶媒の環境変化に起因したものと考えられる。

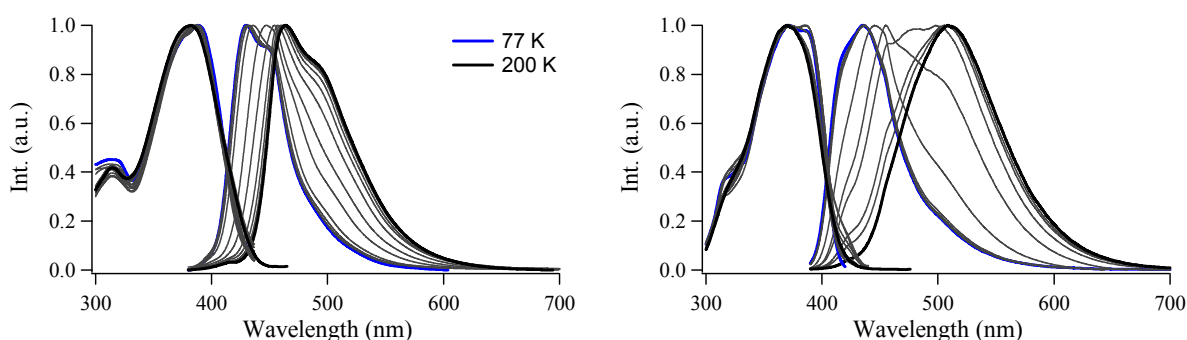


Figure 4-11. Temperature-dependent fluorescence and excitation spectra of (left) **T-EBIm+H⁺** and (right) **P-EBIm+H⁺** in 2-MeTHF/TFA (3.0 mL/0.5 mL, 1.0×10^{-6} M) at low temperature(from 77K, blue lines to 200K, black lines).

異なる励起状態間の移行について確認する為、高温条件下での蛍光測定を行った。得られた *N,N*-dimethylformamide (DMF)中の酸添加後の蛍光スペクトルを Figure 4-12 に示す。尚、DMF 中ではプロトン性溶媒中と同様、室温でも二重蛍光が現れる。全ての分子で 300 K から 380 K に昇温するに従って ICT 発光の強度が減少し、LE 発光が増加している。この結果は、2つの異なる状態が熱平衡状態であれば電子準位と存在確率は Boltzmann 分布に従うことから、昇温に伴った LE 状態と ICT 状態の分布変化を示唆している。又、**T-EBIm+H⁺**は 455 nm 付近を境に強度比の減少と増加が観測された。この結果は蛍光スペクトルが近接した LE と ICT 発光の二重発光から成ることを意味しており、低温での蛍光スペクトル測定の結果と矛盾しない。

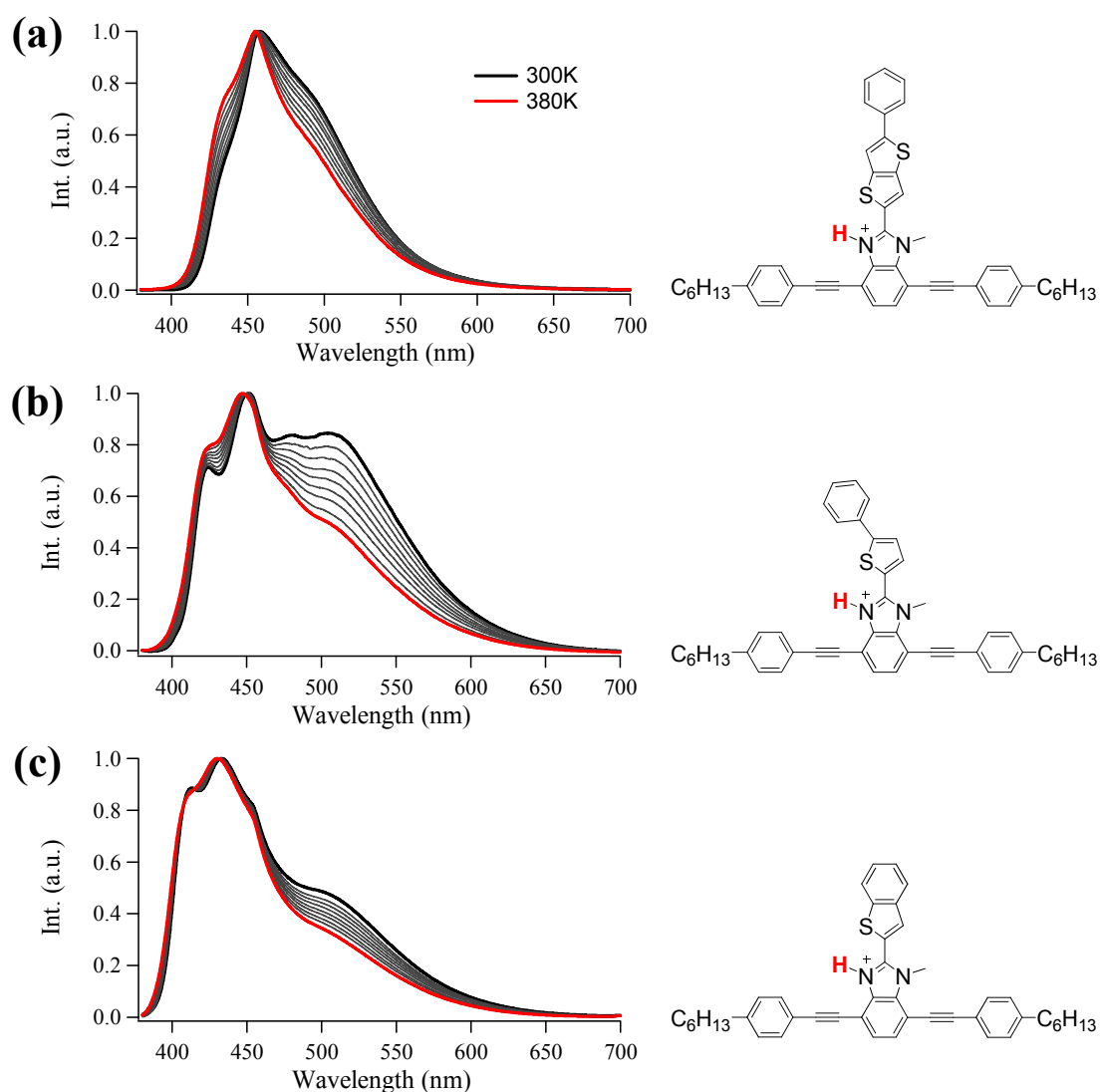


Figure 4-12. Temperature-dependent fluorescence spectra of a) **T-EBIm+H⁺** b) **P-EBIm+H⁺** c) **B-EBIm+H⁺** in DMF/TFA (3.0 mL/0.5 mL, 1.0×10^{-6} M) at high temperature (from 300 K, black lines to 380 K, red lines).

以上の結果から全ての分子はプロトン化前 LE が支配的であり， ICT 状態への移行は起こらないが，プロトン化後は imidazole の電子受容性の向上により ICT 状態を形成し， **P-EBIm+H⁺** 及び **B-EBIm+H⁺** は LE 状態から TICT 状態へ移行する． その一方， **T-EBIm+H⁺** はその光化学的性質から擬平面型 ICT 状態をとることが示唆された． エネルギーダイアグラムの概念図を Figure 4-13 に示す． ここで，低温状態での蛍光スペクトル測定結果からも明らかであるが， **T-EBIm+H⁺** において起きていると予想される ICT 状態は PICT モデル^[78, 81]で説明される平面型モデルではなく擬平面型であり， 90° にねじれることなく安定な ICT 状態を形成していると考えられる． つまり， ICT 状態においてねじれは必ずしも必要ではないと推察される． この様な考察は先行研究として述べた 4-(diisopropylamino)benzonitrile の結晶中での ICT 状態に関する報告(時間分解分解 X 線測定により二面角が 10° と観測された^[83])を鑑みても妥当性がある． 次いで，励起状態の安定構造について詳細に検討する為，量子化学計算によるアプローチを試みた．

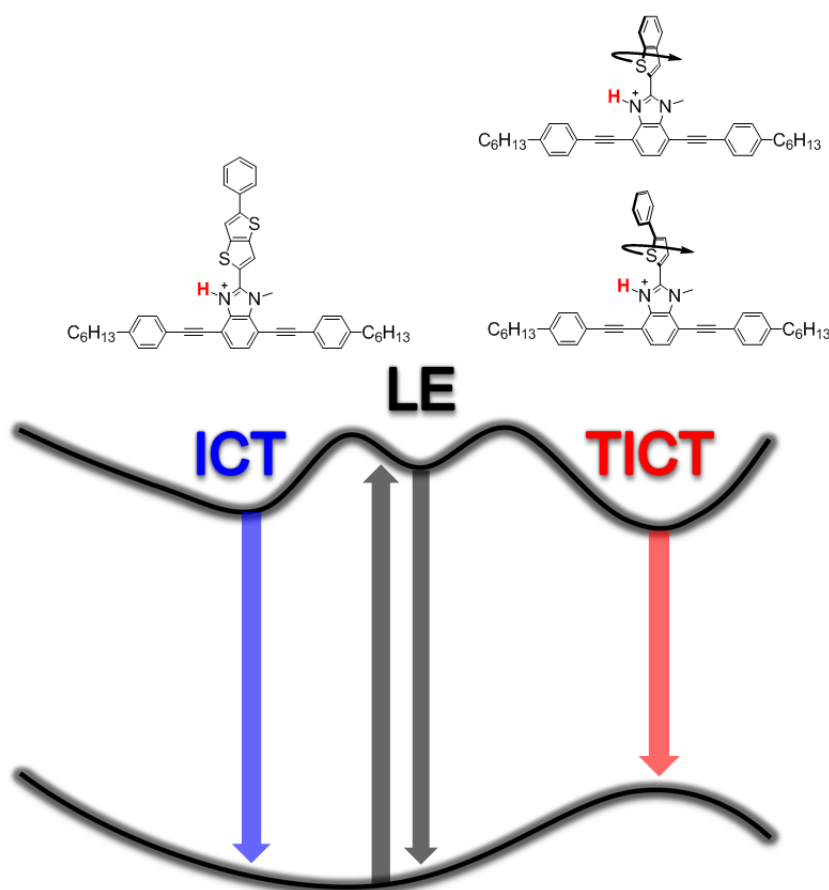


Figure 4-13. Schematic energy diagram of T-shaped cross conjugated molecules.

4-6 量子化学計算

量子化学計算により直交交差共役分子の電子状態，励起状態について検討した．初めに第4節に述べたDFT計算^[50]における汎関数依存性，基底関数依存性の検証について述べる．今回，B3LYP^[51]及びCAMB3LYP汎関数^[71]を用い，6-31G(d)並びに6-31+G(d,p)を基底関数として採用し，Gaussian 09^[72]により計算を行った．又，溶媒効果に対し分極連続体モデル(Polarizable Continuum Model, PCM)を用い，その依存性について**T-EBIm+H⁺**をモデル分子として検討した．結果をTable 4-5に示す．基底関数依存性については，分子構造上の差異(二面角 θ ，原子間距離)には殆ど影響を与えていないという結果を得た．一方， μ_g は汎関数，基底関数に依存していることが判った．尚，PCMモデルによる μ_g への影響は計算結果によく反映され，高極性溶媒中で μ_g が増加するという結果を得た．以上より，本研究ではCAMB3LYP/6-31G(d)を計算条件として採用し，別途dipole momentの算出等に際してのみCAMB3LYP/6-31+G(d,p)を基底関数として用いた．又，励起状態はTDDFT計算^[54]により行い，その際の基底関数は6-31G(d)を採用した．

Table 4-5. Calculated dihedral angles, bond lengths, atomic distances, and dipole moments of **T-EBIm+H⁺** at various methods.

Method	PCM	θ [deg]	C-C [Å]	N-S [Å]	NH-S [Å]	μ_g [D]
B3LYP/6-31G(d)	no	26.72	1.43	3.14	2.89	0.98
CAMB3LYP/6-31G(d)	no	29.38	1.44	3.14	2.90	0.63
CAMB3LYP/6-31+G(d, p)	no	31.17	1.44	3.16	2.92	0.73
	cyclohexane	34.37	1.44	3.18	2.96	1.10
	toluene	34.62	1.44	3.19	2.97	1.17
	dichloromethane	35.55	1.44	3.19	2.98	1.46
	acetonitrile	35.61	1.44	3.19	2.98	1.52
	methanol	35.61	1.44	3.19	2.98	1.52
	water	35.55	1.44	3.19	2.98	1.53

次いで、プロトン化前後の分子軌道を計算した。Figure 4-14 に FMO の計算結果を示す。全ての分子でプロトン化後の HOMO 及び LUMO の軌道の局在状態が確認でき、プロトン化によって ICT 状態が形成することが予期できる。加えて、imidazolium 基の HOMO, LUMO における軌道の局在は π - π^* 性の軌道の混在を示唆している。又、Table 4-6 に吸収、蛍光スペクトルの計算結果を示す。吸収及びプロトン化前の蛍光に関してはよく実測値に一致しているが、プロトン化後の蛍光は大きく異なる。加えて、更に上位の励起状態まで計算を行ったが実測値に近い値は得られず、本条件による計算では ICT 状態からの発光を完全には再現できていないと考えられる。

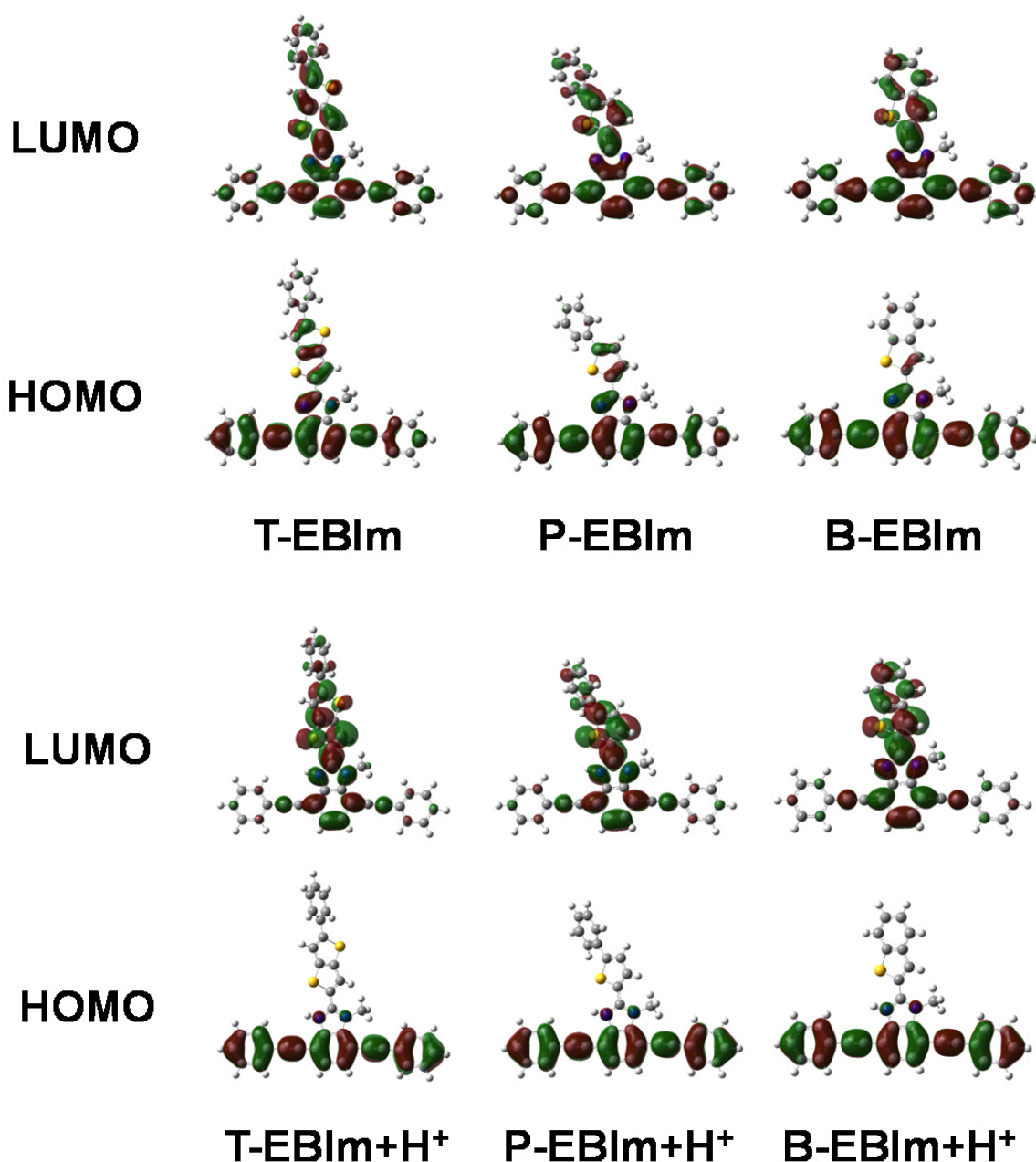


Figure 4-14. FMOs of T-EBIm, P-EBIm, B-EBIm and their protonated states.

Table 4-6. Electronic transition characteristics obtained from absorption and emission spectra.
(Percent = $2 \times (\text{configuration coefficient})^2 \times 100$)

Compd	Absorption ($S_0 \rightarrow S_1$) ^[a]			Emission ($S_1 \rightarrow S_0$) ^[b]		
	nm	<i>f</i>	Major contributions	nm	<i>f</i>	Major contributions
T-EBIm ^[c]	351.2	1.24	H → L (83%)	423.2	1.25	H → L (85%)
	332.6	1.52	H-1 → L (72%)	360.9	1.39	H-1 → L (74%)
				291.4	0.30	-
T-EBIm+H⁺	374.4	1.25	H-1 → L (81%)	457.4	0.50	H → L (95%)
	371.2	1.03	H → L (85%)	413.7	1.46	H-1 → L (90%)
	298.6	0.83	H → L+1 (80%)	335.1	1.30	H → L+1 (89%)
P-EBIm	350.4	1.17	H → L (87%)	412.1	0.74	H → L (85%)
	325.1	1.25	H-1 → L (76%)	356.3	1.71	H-1 → L (77%)
				313.2	0.31	H → L+1 (76%)
P-EBIm+H⁺	371.3	0.99	H → L (88%)	458.7	0.49	H → L (96%)
	345.4	0.96	H-1 → L (81%)	390.9	1.10	H-1 → L (71%)
	298.1	0.79	H → L+1 (80%)	335.3	1.30	H → L+1 (89%)
B-EBIm	349.0	1.42	H → L (90%)	397.6	1.37	H → L (93%)
	312.5	0.78	H-1 → L (75%)	330.8	0.89	H-1 → L (81%)
				295.6	0.36	H → L+1 (79%)
B-EBIm+H⁺	376.0	0.98	H → L (90%)	470.0	0.49	H → L (96%)
	322.4	0.65	H-2 → L (56%)	362.5	0.89	H-1 → L (49%)
	298.4	0.85	H → L+1 (84%)	334.4	1.36	H → L+1 (86%)

^[a] TD-CAMB3LYP/6-311+G(d,p)/CAMB3LYP/6-31G(d).

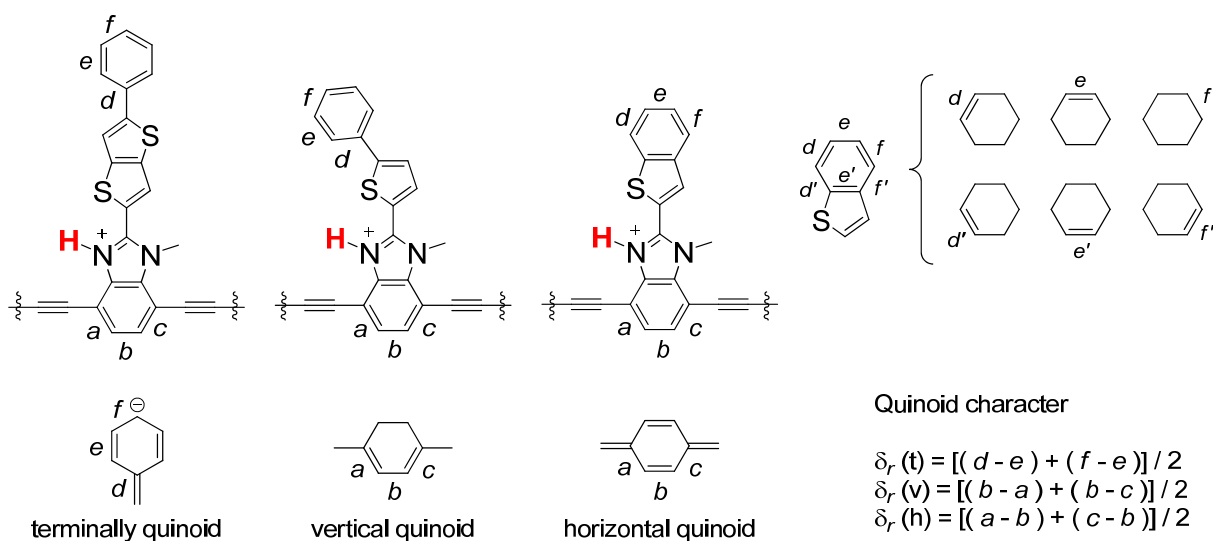
^[b] TD-CAMB3LYP/6-31G(d)//CAMB3LYP/6-31G(d).

^[c] (Absorption) TD-CAMB3LYP/6-311G(d,p)/CAMB3LYP/6-31G(d).

分子軌道の形状は基底状態での平面化を示唆した位相の重なりを示しており、実験的に観測された励起状態での分子構造変化が再現できていない。この結果は基底状態での分子軌道の形状が、励起状態における電荷移動状態の分子軌道分布と大きく異なっていることを示唆している。即ち、励起状態における分子軌道を導出が必要であるが、本研究においては励起状態での最安定構造としてねじれ型の構造は得られていない。このことから、電荷移動状態が安定化されるような条件(例えば分極連続体モデルの適用)を用い、励起状態の最安定構造として電荷移動状態を再現し、その分子軌道が確認できれば本研究における電荷移動状態の分子軌道が確認できると考える。しかしながら、基底状態でも電子供与基、電子受容基における効果が反映される為、実験結果の推察に際し有用である。この様な基底状態での平面性の高さ、ICT 性の軌道は実験的に ICT 発光が現れた際、その発光帰属に関する重要な情報の一つであると考えられる。

次に、励起状態における分子構造変化について得られた結果を検討した。励起状態の最安定構造を Table 4-7 に示す。結果は imidazole 基と thiophene 環の間の二面角は励起状態で寧ろ基底状態より平面化されているという結果となった。ここで、励起状態でのねじれ型構造が算出できなかった要因としては、気相状態での計算であることやねじれ型の TICT 状態の再現に更に上位の励起状態を計算する必要があることが考えられる。^[98] 又、基底状態、励起状態のキノイド性^[3b, 11, 13]について得られた構造から算出した。結果、benzimidazole の benzene 環は基底状態ではベンゼノイド型であるが、励起状態では水平方向へのキノイド性, $\delta_r(\text{h})$ が強く現れている。一方, imidazole 基を介した縦方向のキノイド性, $\delta_r(\text{v})$ は弱いことが判った。又, thiophene 環に連結した末端の phenyl 基のキノイド性, $\delta_r(\text{t})$ は励起状態で向上している。特に, **T-EBIm+H⁺** 及び **P-EBIm+H⁺** の S₂ では 0.027 及び 0.028 Å となり, 基底状態の 0.008 Å と比較してかなりキノイド性の向上が観られる。その際, imidazole 基と thiophene 環の C-C 結合も相対的に近接しており, 二重結合性が若干向上している。尚, **B-EBIm** の末端部位のキノイド性は別途 Table 4-8 に示した。benzothiophene の場合, *f* の部位が共通して二重結合性が高く, その他は単結合の共鳴状態となっている。又, **B-EBIm+H⁺** の S₂ 及び S₃ で *d*' 部位の二重結合性が上がっており, キノイド様の構造をとることが判かった。以上の結果から, これらの化合物が垂直方向, 水平方向に異なるキノイド構造が存在し, benzimidazole 基を介してそれらが連結した状態となっていると判った。更に, 垂直方向よりも水平方向の共役系がより剛直であることが計算結果から示唆された。尚, 以上の結果は励起状態における傾向を示唆しているのみであり, 本章で議論している電荷移動状態における分子構造や電子状態を意味していない点に注意されたい。

Table 4-7. Dihedral angles, bond lengths, atomic distances, dipole moments and quinoid characters (δ_r) of the neutral and protonated compounds for ground and excited states calculated by TD-CAMB3LYP/6-31G(d)//CAMB3LYP/6-31G(d).



	State	θ [deg]	C-C [Å]	N-S [Å]	NH-S [Å]	μ [D]	$\delta_r(t)$ [Å]	$\delta_r(v)$ [Å]	$\delta_r(h)$ [Å]
T-EBIm	S ₀	21.3	1.454	3.012	-	3.53	0.008	-0.005	0.005
	S ₁	0.3	1.400	2.883	-	3.68	0.019	-0.030	0.030
T-EBIm+H⁺	S ₀	29.4	1.435	3.145	2.903	0.63	0.008	-0.005	0.005
	S ₁	14.0	1.391	3.069	2.769	1.87	0.009	-0.077	0.077
	S ₂	13.6	1.402	3.047	2.749	2.43	0.027	-0.016	0.016
	S ₃	16.6	1.407	3.071	2.797	1.27	0.010	-0.057	0.057
P-EBIm	S ₀	20.9	1.454	3.027	-	3.92	0.006	-0.005	0.005
	S ₁	0.0	1.404	2.906	-	4.11	0.016	-0.051	0.051
P-EBIm+H⁺	S ₀	30.5	1.438	3.163	2.933	3.01	0.008	-0.004	0.004
	S ₁	12.6	1.392	3.074	2.773	4.48	0.008	-0.076	0.076
	S ₂	10.8	1.396	3.051	2.754	4.83	0.028	-0.018	0.018
	S ₃	15.9	1.409	3.076	2.803	3.92	0.010	-0.057	0.057
B-EBIm	S ₀	22.3	1.456	3.021	-	3.97	-	-0.004	0.004
	S ₁	11.0	1.436	2.956	-	3.88	-	-0.078	0.078
B-EBIm+H⁺	S ₀	32.7	1.443	3.158	2.922	3.98	-	-0.003	0.003
	S ₁	14.2	1.396	3.064	2.759	5.19	-	-0.075	0.075
	S ₂	12.6	1.395	3.059	2.769	5.20	-	-0.020	0.020
	S ₃	12.6	1.395	3.059	2.769	5.20	-	-0.020	0.020

Table 4-8. Quinoid characters (δ_r) of the terminal benzothiophene moiety of **BEIm** before and after protonation for ground and excited states calculated by TD-CAMB3LYP/6-31G(d)//CAMB3LYP/6-31G(d).

Compd	State	$\delta r (d)$ [Å]	$\delta r (e)$ [Å]	$\delta r (f)$ [Å]	$\delta r (f')$ [Å]	$\delta r (e')$ [Å]	$\delta r (d')$ [Å]
B-EIm	S ₀	0.017	-0.022	0.023	-0.009	-0.008	0.000
	S ₁	0.014	-0.021	0.024	-0.010	-0.011	0.003
B-EIm+H⁺	S ₀	0.018	-0.025	0.028	-0.012	-0.009	0.001
	S ₁	0.008	-0.018	0.024	-0.011	-0.014	0.011
	S ₂	-0.012	-0.014	0.037	-0.024	-0.024	0.036
	S ₃	-0.012	-0.014	0.037	-0.024	-0.024	0.036

ねじれ易さに関して検討する為、imidazole 基と thiophene 環の間の二面角についての回転障壁エネルギー(ΔE)を計算した。結果を Figure 4-15 に示す。T-EIm はプロトン化により ΔE が 3.00 から 3.01 kcal/mol へと僅かに増大した。一方、P-EIm は 2.93 から 2.65 kcal/mol へ、B-EIm も 2.76 から 2.19 kcal/mol へとプロトン化により明確に ΔE が低減した。当然分子によって多少の原子間距離の違いはあるが、主な理由は回転部位となる imidazole 基と thiophene 環の二重結合性、即ちキノイド構造の寄与及び、酸添加前の S-N 相互作用^[47]、酸添加後の NH-S 分子内水素結合が影響している可能性がある。特に、T-EIm+H⁺はイオン型、即ちキノイド構造の寄与が大きく、B-EIm+H⁺は非イオン型の共鳴状態の寄与が大きいことがその構造より推察されるので、この結果はキノイド構造の寄与の程度の違いによる ΔE への影響だと考えられる。一方、この効果に分子内水素結合が加わることで、吸収スペクトルの溶媒極性に対して一定しないシフトが起こっていることが推察できる。

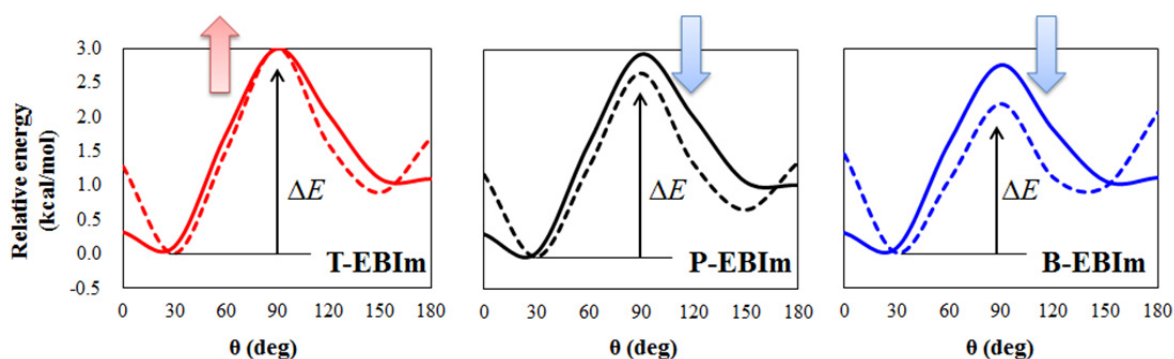


Figure 4-15. Relative energy versus the bond angle of T-EIm, P-EIm, B-EIm (solid lines) and those after protonation (dotted line) using CAMB3LYP/6-31G(d) level.

ここで、量子化学計算及び実測によって得られた **T-EBIm+H⁺** のエネルギーダイアグラムを Figure 4-16 に示す. 先に述べたように励起状態においてねじれ型での安定構造をとる TICT 状態が算出できなかった為、分子内での二面角を固定した状態での計算結果を近似として採用した. 結果は LE 状態への遷移は計算では 3.31 eV, 実測では 3.19 eV となった. 一方, LE 発光は計算により 3.00 eV と算出されたが, 実測では 2.71 eV であった. 他方 ICT 状態からの遷移は実測では 2.61 eV であり, 計算結果の 2.71 eV とよく一致している. これらの結果は励起状態での分子構造と発光波長, 分子軌道に関する考察をよくサポートしている. 加えて, TICT 状態への移行は ICT 状態に比べて不利であり, LE と ICT 状態が優勢なことが計算上でも確認できる.

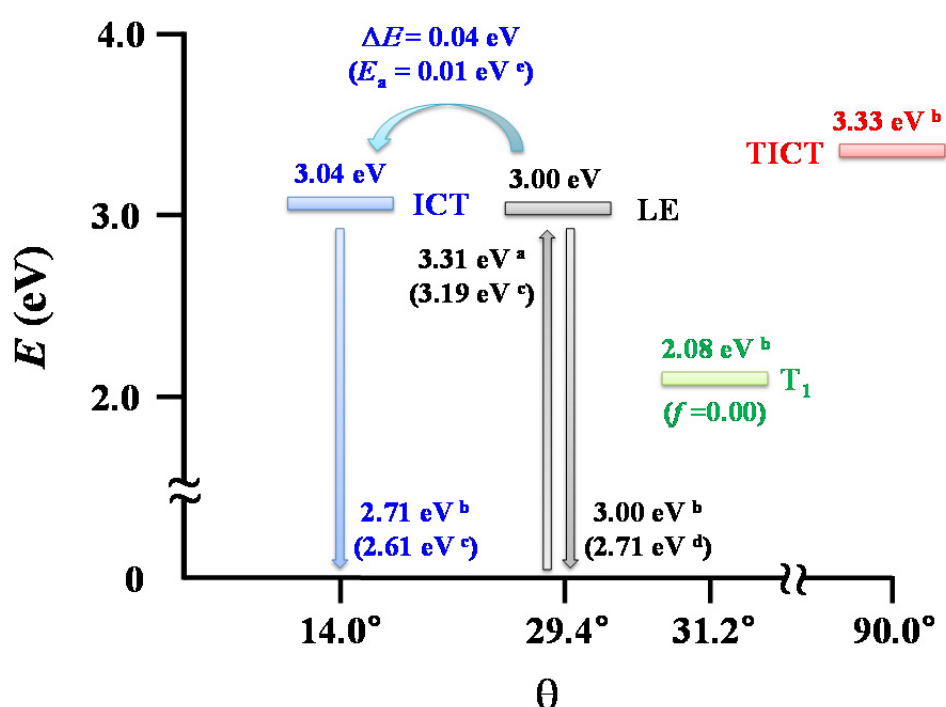
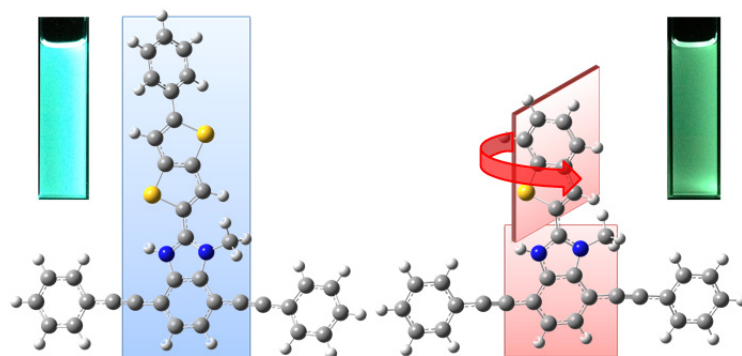


Figure 4-16. Schematic potential energy diagram of the ground and excited states of **T-EBIm+H⁺** calculated by (a) TD-CAMB3LYP/6-311+G(d,p)/CAMB3LYP/6-31G(d) and (b) TD-CAMB3LYP/6-31G(d)//CAMB3LYP/6-31G(d) methods. Observed data are in given in bracket. (c) in CH₂Cl₂, (d) in 80% ethanol, (e) in 2-MeTHF at 140 K.

4-6 結論

本章では分子内電荷移動状態での分子の立体構造について、その基底状態における剛直性から議論した。分子骨格の剛直性を基にした基底状態での平面性についての議論は多く、特に分子内水素結合やキノイド性は π 平面の拡がりを企図した設計に欠かせない戦略である。本章においては新たに励起状態における構造制御を視野に入れ、キノイド骨格による ICT 状態のねじれ角制御を行った。観測された光化学的性質は、励起状態のねじれ角の違いを示唆しており、基底状態でねじれにくい骨格が励起状態でもやはりねじれにくいことを明らかにできた。このような特性は基底状態でキノイド型共鳴構造の寄与が大きい分子骨格は、キノイド型の電荷分布をとる擬平面型 ICT 状態に成りやすいことを意味している。以上の結果は、置換基効果や立体的反発による分子構造制御以外に、新たな励起状態構造制御の可能性を示している。又、励起状態での平面構造の維持や選択的な擬平面型 ICT 状態の形成を企図した分子設計に有用であると考えられる。加えて、Stokes shift が小さく Φ_F の高い ICT 発光は分子構造制御に基づいた多色な ICT 発光が容易に達成でき、 k_{nr} の抑制という観点から TICT 発光の問題点である発光効率の改善にも有用である。



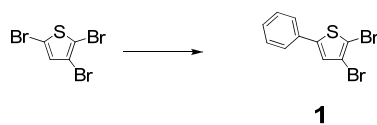
ICT vs TICT

4-7 実験項

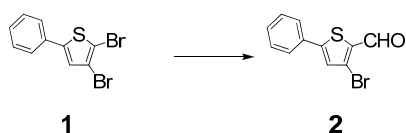
一般的事項

^1H NMR (300 MHz)及び ^{13}C NMR (75 MHz)スペクトルは日本電子社製 JNM-AL300 型核磁気共鳴装置により測定した。質量分析スペクトル及び高分解能質量分析スペクトルは日本電子社製 JMS-Q1000TD 型 DART 質量分析装置並びに JMS-700 MStation 高性能二重収束質量分析計により測定した。元素分析は Perkin Elmer 社製の元素分析測定装置 2400II CHNS/O を用いた。HPLC 及びリサイクル分取 HPLC は日立ハイテクノロジーズ社製 LaChrom Elite システム, 日本分析工業社製 LC-9110NEXT をそれぞれ用いて行った。紫外・可視吸収スペクトル及び, 蛍光, 蛍光励起スペクトルは日本分光社製 V-660 紫外・可視分光光度計並びに日立ハイテクノロジーズ社製 F-7000 分光蛍光光度計によりそれぞれ測定した。低温条件下での蛍光スペクトル測定に際しては Oxford Instruments 社製の液体窒素クライオスタット OptistatDN を用い, 日本分光社製 FP-6500 分光蛍光光度計により 77 K から室温までの温度範囲で測定を行った。又, 高温条件下での蛍光スペクトル測定に際しては同分光器を用い, 同社製水冷ペルチェ式恒温セルホルダ ETC-273T により温度制御を行った。蛍光寿命及び, 絶対蛍光量子収率は堀場製作所社製 FluoroCube 3000U 蛍光寿命測定システム, 浜松ホトニクス社製 C9920-02 絶対 PL 量子収率装置によりそれぞれ測定した。電気化学測定はグローブボックス中アルゴン雰囲気下で Metrohm Autolab 社製 μ -AUTOLAB III ポテンショ/ガルバノスタットにより, 作用電極, 対極に白金電極を, 参照電極に非水溶媒系参照電極 (Ag/Ag^+)をそれぞれ用いて測定した。又, 支持電解質として 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆)を用い, 100 mV/s の走査速度で測定を行った。

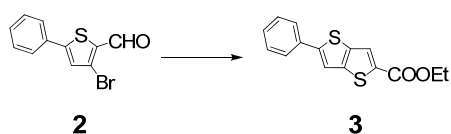
合成



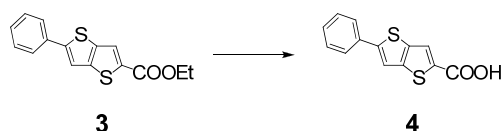
2,3-dibromo-5-phenylthiophene (1): 本化合物は先行研究^[89, 90]を参考に合成を行った。四ツロフラスコに 2,3,5-tribromothiophene (12.8 g, 40 mmol), phenylboronic acid (4.88 g, 40 mmol), 2M K₂CO₃ 水溶液(160 mL), 1,4-dioxane (200 mL), toluene (200 mL)及び Pd(PPh₃)₄ (2.31 g, 2.0 mmol)を加え, 窒素雰囲気下 100°C で 8 時間加熱攪拌した。反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 得られた粗成生物を silica gel column chromatography (*n*-hexane)により単離し, 白色結晶状粉末の化合物 **1** を得た(4.58 g, 36%)。R_f= 0.43 (*n*-hexane); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.50–7.47 (m, 2H), 7.40–7.36 (m, 3H), 7.10 (s, 1H); DART MS (*m/z*): [M]⁺ calcd. for C₁₀H₆Br₂S, 317.8; found 318.



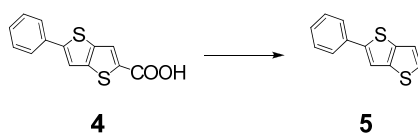
3-bromo-5-phenylthiophene-2-carbaldehyde (2): 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに化合物 **1** (3.18 g, 10 mmol)及び脱水 THF (50 mL)を加え, 窒素雰囲気下にした後-78 °C に冷却した。反応系に *n*-BuLi (6.25 mL, 1.6 M in *n*-hexane, 10 mmol)を滴下し, 30 分間攪拌した。次いで *N,N*-dimethylformamide (1.2 mL, 15 mmol)を加え, -78 °C に温度を保ったまま更に 30 分間攪拌した。徐々に昇温しながら 2 時間攪拌した後水を加え, chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 得られた粗成生物を silica gel column chromatography (chloroform)により単離し, 薄橙色固体の化合物 **2** を得た(2.63 g, 98%)。R_f= 0.79 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 9.95 (s, 1H), 7.65–7.62 (m, 2H), 7.49–7.40 (m, 3H), 7.35 (s, 1H); DART MS (*m/z*): [M+H]⁺ calcd. for C₁₁H₈BrOS, 266.9; found 267.



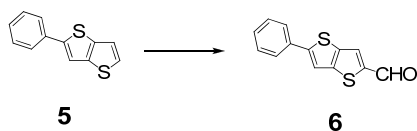
5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-ethyl-carboxylate (3): 化合物 **2** (2.62 g, 9.8 mmol), ethyl mercaptoacetate (1.30 g, 10.8 mmol), K₂CO₃ (2.71 g, 19.6 mmol)及び DMF (20 mL)から成る反応混合溶液を室温で 50 時間攪拌した. 水を加え, chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 得られた粗成生物を水, *n*-hexane で洗浄した後減圧下で加熱乾燥を終夜行い薄褐色粉末の化合物 **3** を得た(2.49 g, 88%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.97 (s, 1H), 7.67–7.64 (m, 2H), 7.50 (s, 1H), 7.46–7.36 (m, 3H), 4.38 (q, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.41 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz); DART MS (*m/z*): [M]⁺ calcd. for C₁₅H₁₂O₂S₂, 288.0; found 288.



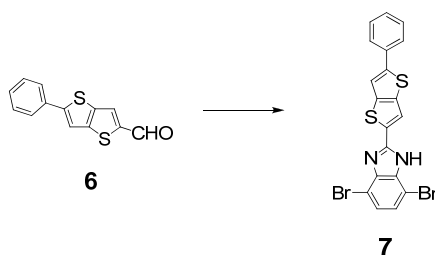
5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (4): 化合物 **3** (2.42 g, 8.4 mmol), NaOH (1.0 g, 25 mmol), EtOH (36 mL)及び水(5 mL)から成る反応混合溶液を 4 時間加熱還流した後, 氷水並びに塩酸を注いだ. 沈殿を濾過し, 得られた粗成生物を水で洗浄した後減圧下で加熱乾燥を終夜行い薄褐色粉末の化合物 **4** を得た(2.19 g, 100 %). ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 8.00 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.75–7.72 (m, 2H), 7.51–7.45 (m, 2H), 7.41–7.36 (m, 1H); DART MS (*m/z*): [M]⁺ calcd. for C₁₃H₈O₂S₂, 260.0; found 260.



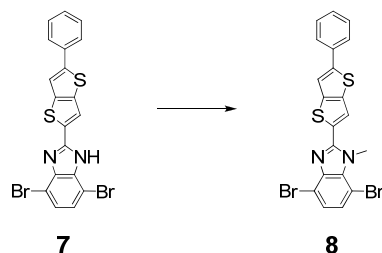
2-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene (5): 化合物 **2** から本化合物への合成路は先行研究^[91, 92]を参考にした. 化合物 **4** (2.08 g, 8.0 mmol), CuO (80 mg, 1.0 mmol)及び蒸留した quinoline (18 mL)を激しく攪拌しながら 5 時間加熱還流した. 室温まで冷却後, 塩酸並びに水を注ぎ, chloroform により分液して得られた有機層を飽和食塩水で洗い, 溶媒を減圧留去した. 得られた粗成生物は silica gel column chromatography (*n*-hexane)により単離し, 白色結晶状粉末の化合物 **5** を得た(1.47 g, 85 %). *R*_f = 0.32 (*n*-hexane); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.66–7.62 (m, 2H), 7.50 (s, 1H), 7.44–7.35 (m, 3H), 7.34–7.25 (m, 2H); DART MS (*m/z*): [M]⁺ calcd. for C₁₂H₈S₂, 216.0; found 216.



5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde (6): 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに化合物 **5** (649 mg, 3.0 mmol)及び脱水 THF (15 mL)を加え, 窒素雰囲気下にした後 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した. 反応系に *n*-BuLi (1.90 mL, 1.6 M in *n*-hexane, 3.0 mmol)を滴下し, 30 分間攪拌した. 次いで *N,N*-dimethylformamide (0.35 mL, 4.5 mmol)を加え, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に温度を保ったまま更に 30 分間攪拌した. 徐々に昇温しながら 2 時間攪拌した後水を加え, chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 得られた粗成生物を silica gel column chromatography (chloroform/*n*-hexane=1:1)により単離し, 黄色結晶状粉末の化合物 **6** を得た(543 mg, 74 %). $R_f = 0.37$ (chloroform/*n*-hexane=1:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 9.95$ (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.66–7.64 (m, 2H), 7.53 (s, 1H), 7.46–7.36 (m, 3H); DART MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS}_2$, 244.0; found 244.

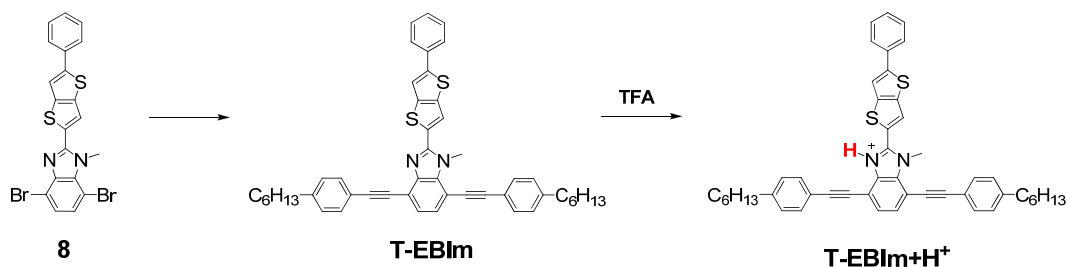


4,7-dibromo-2-(5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1H-benzo[*d*]imidazole (7): 化合物 **6** (490 mg, 2.0 mmol), 3,6-dibromobenzene-1,2-diamine (665 mg, 2.5 mmol) ^[16, 17], *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (38 mg, 0.20 mmol)及び脱水 ethanol (13 mL)からなる反応混合物を窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし chloroform で分液後有機層に MgSO_4 を加え脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧留去した. 得られた粗成生物を *n*-hexane, diethyl ether で洗浄した後減圧乾燥を行い黄色粉末の化合物 **7** を得た(600 mg, 61 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, TMS): $\delta = 13.5$ (br, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.78–7.75 (m, 2H), 7.52–7.41 (m, 3H), 7.39 (s, 2H); DART MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$, 489.9; found 490.



4,7-dibromo-1-methyl-2-(5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole (8):

予め乾燥した四ツロフラスコに化合物 **7** (590 mg, 1.2 mmol), K_2CO_3 (500 mg, 3.6 mmol) 及び脱水 ethanol (8 mL) を加え, 還流するまで加熱攪拌した. 加熱後, methyl iodide (0.15 mL, 2.4 mmol) をゆっくり滴下し 1 時間加熱還流した. 室温まで冷却した後溶媒を減圧留去し, 得られた残渣を水, *n*-hexane で繰り返し洗浄し, 減圧乾燥させて黄色粉末の化合物 **8** を得た (499 mg, 83 %). 1H NMR (300 MHz, $[D_6]DMSO$, TMS): δ = 8.21 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.78–7.45 (m, 2H), 7.51–7.45 (m, 3H), 7.41 (s, 2H), 4.32 (s, 3H); DART MS (m/z): $[M+H]^+$ calcd. for $C_{20}H_{13}Br_2N_2S_2$, 504.9; found 505.



4,7-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)-1-methyl-2-(5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole (T-EBIm):

化合物 **8** (350 mg, 0.7 mmol), CuI (6.7 mg, 0.035 mmol), PPh_3 (18.4 mg, 0.07 mmol), triethylamine (6 mL) 及び脱水 THF (2 mL) を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (24.6 mg, 0.035 mmol), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (300 mg, 1.6 mmol) を加え 70 °C で終夜加熱攪拌した. 反応溶液に水を加え, chloroform で分液し, 得られた有機層を飽和食塩水で洗い, $MgSO_4$ で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 次に, silica gel column chromatography (chloroform) により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane) によって単離し, 黄色粉末の目的物 **T-EBIm** を得た (265 mg, 53 %). 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , TMS, K_2CO_3): δ = 7.82 (s, 1H), 7.72–7.69 (m, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.57 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.51 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.47–7.42 (m, 4H), 7.39–7.33 (m, 1H), 7.26–7.22 (m, 4H), 4.50 (s, 3H), 2.69–2.60 (m, 4H), 1.68–1.59 (m, 4H), 1.37–1.29 (m, 12H), 0.92–0.86 (m, 6H); ^{13}C NMR (75MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 149.5, 149.0, 144.7, 144.4, 142.9, 139.2, 135.7, 134.6, 132.0, 131.4, 129.4, 129.1, 128.9, 128.7, 128.3, 126.8, 126.3, 121.8, 120.6, 120.2, 115.8, 115.0,

107.5, 96.2, 95.9, 86.3, 85.5, 36.3, 34.0, 32.1, 31.6, 29.3, 23.0, 14.2; HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{48}H_{47}N_2S_2 [M+H]^+$: 715.3181; found 715.3184; Anal. Calcd for $C_{48}H_{46}N_2S_2$: C, 80.63; H, 6.48; N, 3.92. Found: C, 80.70; H, 6.22; N, 3.88.

T-EBIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 8.20 (s, 1H), 7.74–7.71 (m, 4H), 7.67 (s, 1H), 7.55–7.47 (m, 7H), 7.29 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.21 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 4.64 (s, 3H), 2.71–2.59 (m, 4H), 1.68–1.58 (m, 4H), 1.38–1.26 (m, 12H), 0.93–0.86 (m, 6H).

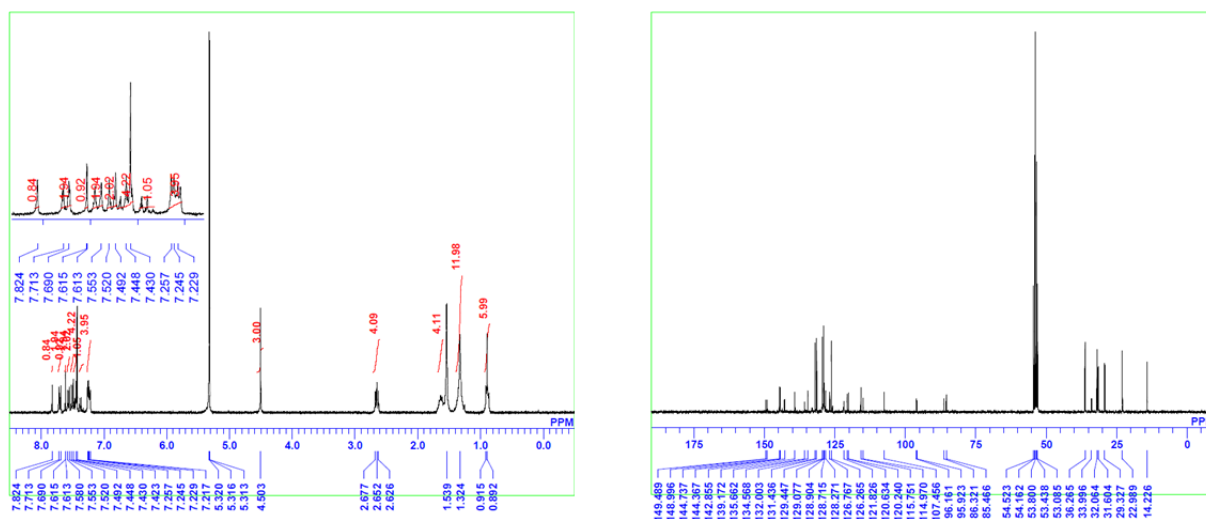


Figure 4-17. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of **T-EBIm**.

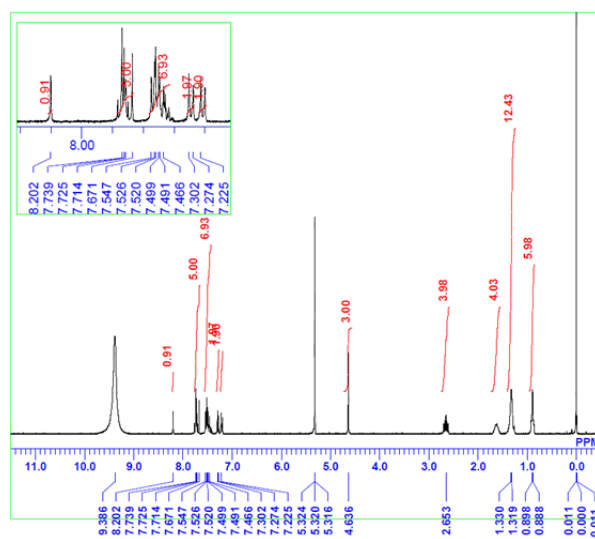
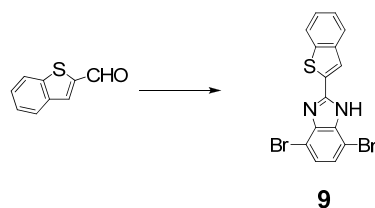
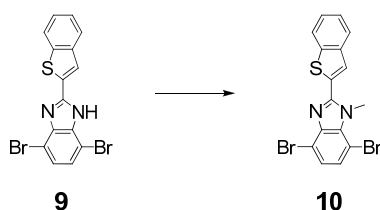


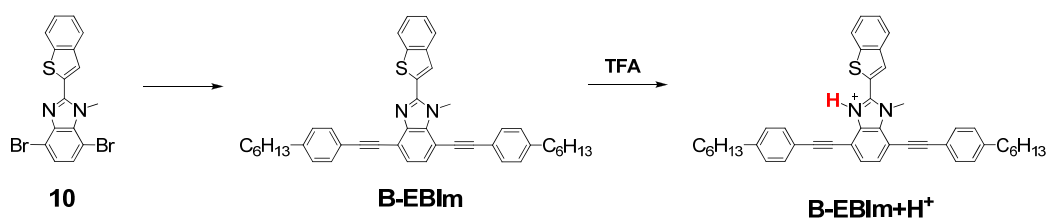
Figure 4-18. ¹H NMR spectrum of **T-EBIm+H⁺**.



2-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-4,7-dibromo-1*H*-benzo[*d*]imidazole (9): 3,6-dibromobenzene-1,2-diamine (1.70 g, 6.4 mmol)^[1], benzo[*b*]thiophene-2-carboxaldehyde (1.14 g, 7.0 mmol), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (114 mg, 0.60 mmol)及び脱水 ethanol (40 mL)からなる反応混合物を窒素雰囲気下で24時間加熱還流した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし chloroform で分液後有機層に MgSO₄ を加え脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧留去した. 得られた粗成生物を再結晶(ethanol)により精製し, 白色結晶状粉末の化合物 **9** を得た(988 mg, 38%). ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 13.71 (br, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.10–8.06 (m, 1H), 8.04–7.99 (m, 1H), 7.50–7.47 (m, 2H), 7.42 (s, 2H); DART MS (*m/z*): [M+H]⁺ calcd. for C₁₅H₉Br₂N₂S, 408.9; found 409.



2-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-4,7-dibromo-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole (10): 予め乾燥した四ツロフラスコに化合物 **9** (450 mg, 1.1 mmol), K₂CO₃ (456 mg, 3.3 mmol)及び脱水 ethanol (8 mL)を加え, 還流するまで加熱攪拌した. 加熱後, methyl iodide (0.14 mL, 2.2 mmol)をゆっくり滴下し1時間加熱還流した. 室温まで冷却した後溶媒を減圧留去し, 得られた残渣を水で繰り返し洗浄し, 減圧下で加熱乾燥を終夜行い薄褐色粉末の化合物 **10** を得た(405 mg, 87%). ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 8.19 (s, 1H), 8.11–8.08 (m, 1 H), 8.04–8.01 (m, 1 H), 7.52–7.49 (m, 2 H), 7.45 (s, 2H), 4.36 (s, 3H); DART MS (*m/z*): [M+H]⁺ calcd. for C₁₆H₁₀Br₂N₂S, 422.9; found 423.



2-(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-4,7-bis((4-hexylphenyl)ethynyl)-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole (B-EBIm): 化合物 **10** (295 mg, 0.7 mmol), CuI (6.7 mg, 0.035 mmol), PPh₃ (18.4 mg, 0.07 mmol), triethylamine (6 mL)及び脱水 THF (2 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₂Cl₂ (24.6 mg, 0.035 mmol), 1-ethynyl-4-hexylbenzene (300 mg, 1.6 mmol)を加え 70 °C で終夜加熱攪拌した. 反応溶液に水を加え, chloroform で分液して得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO₄ で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで, silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane)によって単離し, 薄黄色粉末の目的物 **B-EBIm** を得た(343 mg, 77 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS, K₂CO₃): δ = 7.80–7.95 (m, 3H), 7.60–7.57 (m, 2H), 7.52–7.45 (m, 6H), 7.26–7.21 (m, 4H), 4.53 (s, 3H), 2.67–2.63 (m, 4H), 1.70–1.58 (m, 4H), 1.39–1.27 (m, 12H), 0.92–0.87 (m, 6H); ¹³C NMR (75MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 149.2, 144.9, 144.5, 141.2, 140.0, 135.5, 132.1, 131.4, 129.1, 128.9, 128.7, 127.1, 126.4, 125.3, 125.1, 122.6, 120.5, 120.1, 115.1, 107.8, 96.4, 96.3, 86.0, 85.3, 36.3, 34.1, 32.0, 31.6, 29.3, 23.0, 14.2; HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₄₄H₄₅N₂S [M+H]⁺: 633.3303; found: 633.3303; Anal. Calcd for C₄₄H₄₄N₂S: C, 83.50; H, 7.01; N, 4.43. Found: C, 83.30; H, 6.88; N, 4.48.

B-EBIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 8.24 (s, 1H), 8.06–8.01 (m, 2H), 7.78–7.71 (m, 2H), 7.63–7.47 (m, 6H), 7.28 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.19 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 4.63 (s, 3H), 2.70–2.60 (m, 4H), 1.68–1.56 (m, 4H), 1.39–1.25 (m, 12H), 0.93–0.84 (m, 6H).

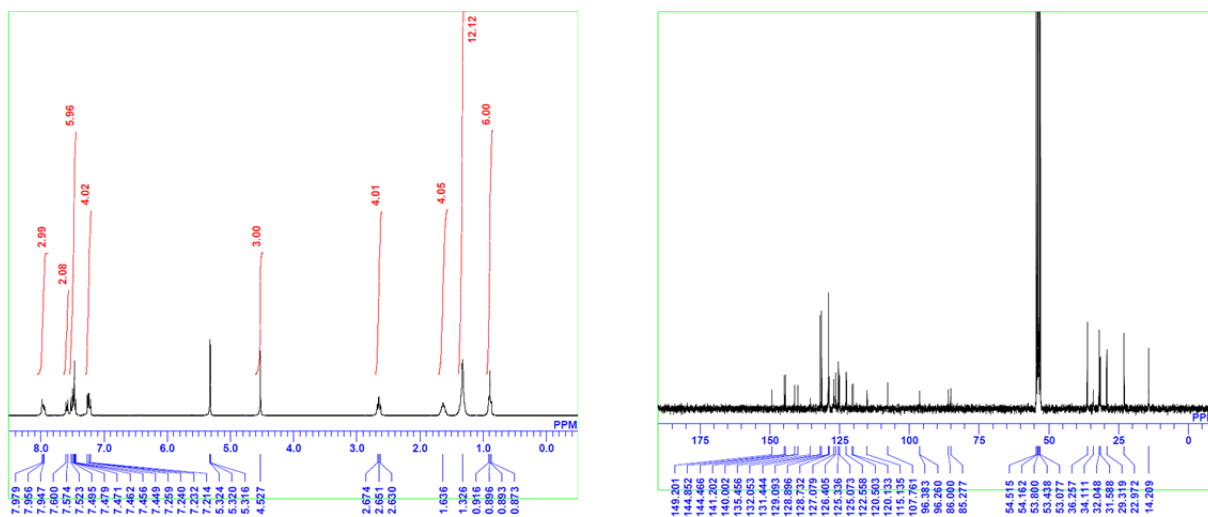


Figure 4-19. ^1H NMR (left), and ^{13}C NMR (right) spectra of **B-EBIIm**.

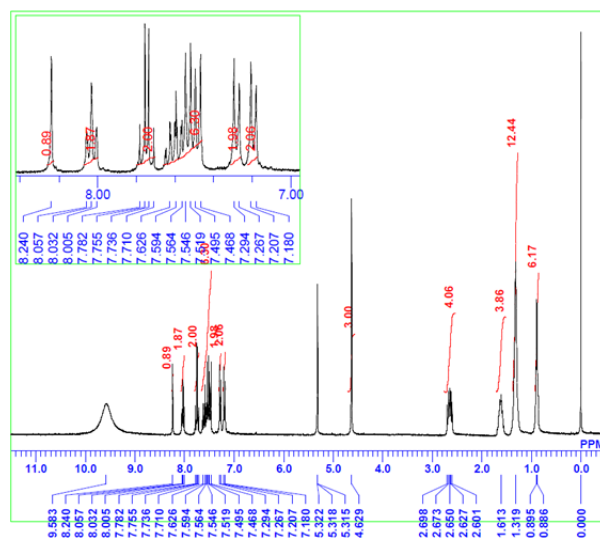


Figure 4-20. ^1H NMR spectrum of **B-EBIIm+H⁺**.

第5章 直線共役系分子の分子内電荷移動発光

5-1 序論

物質の色と構造は、HMO法(Hückel Molecular Orbital method)による多環芳香族の π 電子共役に関する理論的な研究が始まって以来、その相関が明らかとなり経験則から脱した理論的設計が可能となってきた。近年では、DFT計算^[50]による機能性色素の光物性予測がなされ、機能性 π 共役材料の開発に欠かせない存在となっている。第1章に述べたように、機能性色素は従来の着色性質以外に光記録や光エネルギー変換などの多様な特性を発現するが、この様な機能の発現に際しても量子化学計算を用いた理論的設計により、選択的且つ効率的な機能性色素分子の設計が可能となってきた。ここで、機能性色素のうち蛍光色素は主として紫外領域の特定波長を吸収し、可視光や赤外光として放出する。蛍光色素の発光過程は光吸収により電子励起状態となり、各種緩和過程を経由した後発光を伴い基底状態へ戻る為放出波長は必ず低エネルギー側、即ち長波長側となる。近年開発されている蛍光色素は、発光波長制御、消光過程の抑制などが主眼となっており、濃度消光、再吸収を防ぎ、効率よく発光させる様々な提案がなされている。以下にその戦略と既往の論文を挙げる。

多くの有機分子は凝集状態における消光(Aggregation-Caused Quenching, ACQ)が起きる。しかしながら、蛍光色素を実際に材料として用いる場合当然固相での利用が主となる。この為、固相状態での分子配列をも視野に入れた有機色素の開発が必要である。2001年、Tang等はプロペラ状に phenyl 基が置換された silole における凝集誘起発光現象(Aggregation-Induced Emission, AIE)^[99]を発見した。その後、今日に至るまで AIE 性質を示す各種の有機化合物を探索し、鮮やかな発色を示す各種の AIE 分子を開発してきた(Figure 5-1)。^[100]

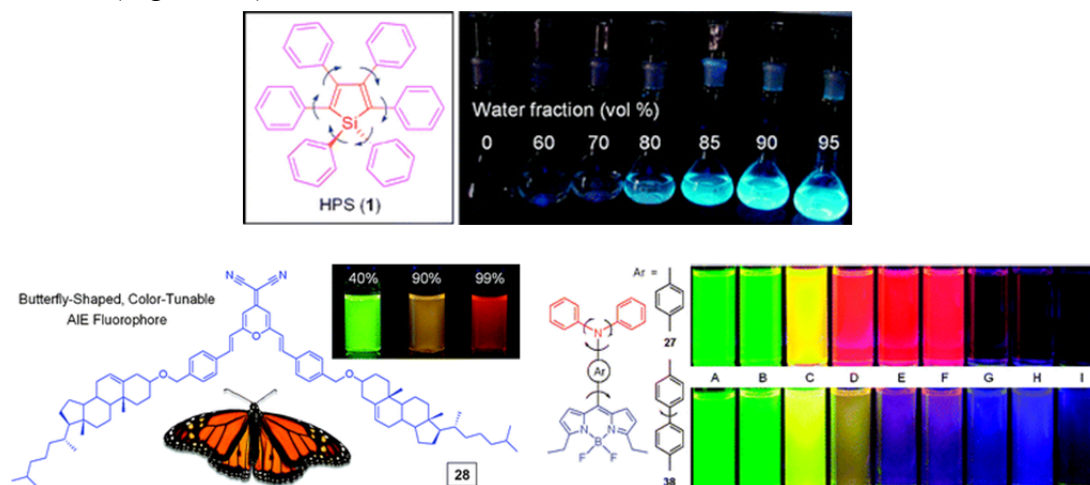


Figure 5-1. Aggregation-Induced Emission system.^[100]

一方、強い青色発光を呈する有機物の固相状態における消光について、山口等は結晶状態での π スタックの制御により解決している。この戦略では、9,10-diphenylanthracene に対して pentafluorophenyl 基がスタックするような分子設計により、無輻射過程に寄与する固相状態の分子間相互作用を防いでいる。^[101] ここで、発光波長のコントロールは励起状態の分子構造制御により可能である。一般に、基底状態と励起状態の構造差が Stokes shift に影響を与える。^[102] TICT や ESIPT (Excited State Intra-molecular Proton Transfer) の様な長波長シフトさせた発光は、再吸収を防ぐ一方で、多種の無輻射失活過程を含み一般に蛍光量子収率が低い。そのような発光量子収率の問題を含みながらも、二重発光を示すという点で魅力的な ESIPT 発光や TICT 発光は、各種化学センサーへの応用が期待されている。特に、近年では二重発光の発現や抑制を積極的に利用し、様々な発色変化を呈する化学センサーが報告されている。例えば、アニオンに対し異なる応答性を示す benzoxazole 誘導体^[103]は ESIPT 発光の抑制によるセンシングの例である(Figure 5-2)。又、ESIPT 発光による二重発光は TICT 発光では困難な固相中での発光が可能であり、単分子白色発光材料としても利用され、OLED の発光材料として注目されている。^[38]

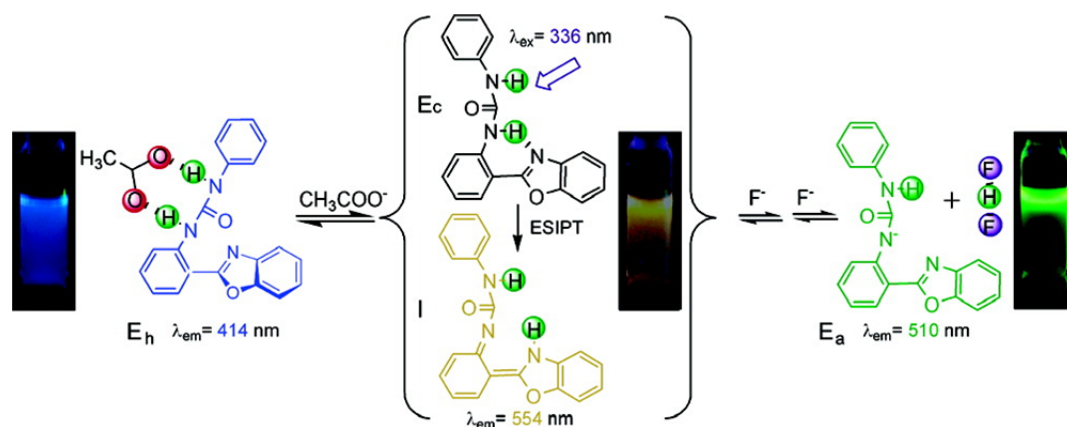


Figure 5-2. Fluorescence sensing of anions based on inhibition of excited-state intramolecular proton transfer.^[103]

一方、TICT 発光は ESIPT 発光とは異なった利点がある。これまでは、ねじれ型構造や solvato-fluoro-chromism を利用した或る種の蛍光スイッチ^[67, 104]が主として注目されてきたが、近年では TICT 発光の温度依存性を利用した蛍光温度センサー(Figure 5-3)^[105]が報告されており、溶媒効果、構造変化、発色変化といった性質は着眼を変えれば各種の応用用途が可能になると考えられる。

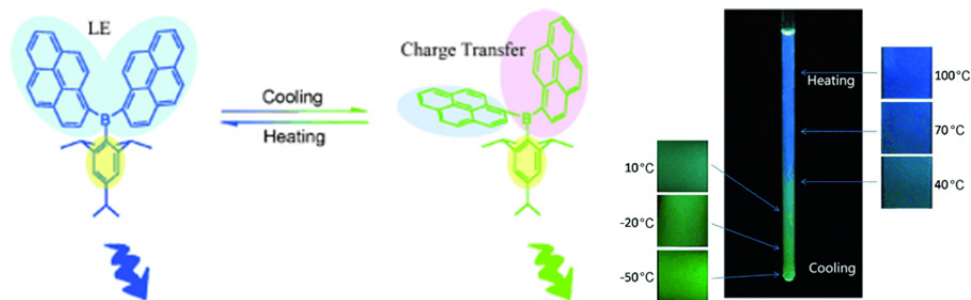


Figure 5-3. A triarylboron-based fluorescent thermometer. ^[105]

ここで、TICT 発光の低い発光量子収率はそのねじれ型構造をとるという緩和過程が原因となっている。一般に、TICTに限らず分子内のねじれは k_{nr} を増加させ消光へとつながる。^[106] この回転による k_{nr} の増加を抑制する戦略としては ladder 型 π 共役分子が挙げられる。ladder 型 π 共役分子は架橋していない分子と比較し、蛍光量子収率が高く、Stokes shift が小さいことから電子励起状態における構造変化が抑制されていることが示唆されている。^[107] 一方、imidazole 基の強い電子受容性を用いた CT chromophore^[15] が検討されており、特に電荷導入後の imidazolium 基は強い電子受容性を示すことで ICT 状態を容易に形成することが期待できる。第 4 章まで、imidazole 基の正電荷導入前後での光化学的性質について検討してきたが、第 4 章における擬平面型 ICT 発光の観測は発光色素の新しい戦略を示した結果となった。これまでに述べたように、ICT 発光は励起状態の構造変化による Stokes shift の大きい、ブロードな弱い発光しか得られなかった。しかし、平面状態の ICT 発光が選択的に得られれば、これまでに無い k_{nr} を抑制した強い ICT 発光が発現可能である。第 4 章に示した分子 **T-EBIm** は、酸添加により Stokes shift の小さい、比較的発光量子収率の高い ICT 発光を示し、そのオリジンは擬平面型の ICT 発光であると結論した。本章では、前章で用いた thienothiophene に benzimidazole を連結した分子骨格に着目し、その他の thiophene 誘導体と比較することで、平面型 ICT 発光材料の可能性について議論する。又、thienothiophene に連結した phenyl 部位に電子供与性の methoxy 基並びに電子吸引性 trifluoromethyl 基を置換した分子を合成し、ICT 状態の形成に与える影響を検討した。

本章で用いる分子を Figure 5-4 に示す。又、**PhTTIm** のプロトン化によるねじれについて検討する為、メチル化による四級化を行った **PhTTIm⁺I** を別途合成し、光化学的性質を測定した。更に、**OMePhTTIm** から **OHPPhTTIm** を合成し、塩基応答性の ICT 発光についても検討した。

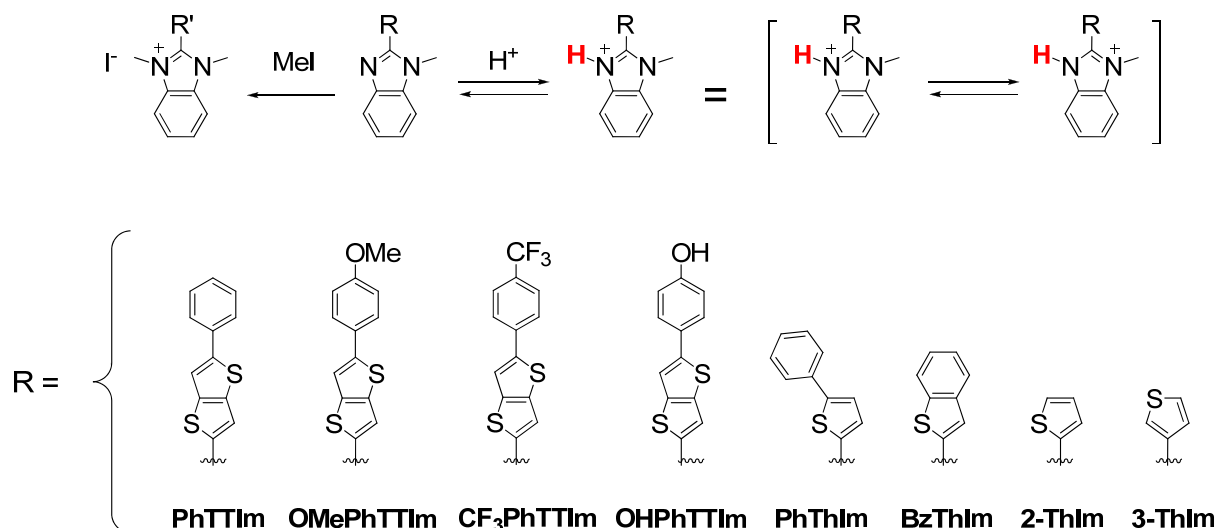
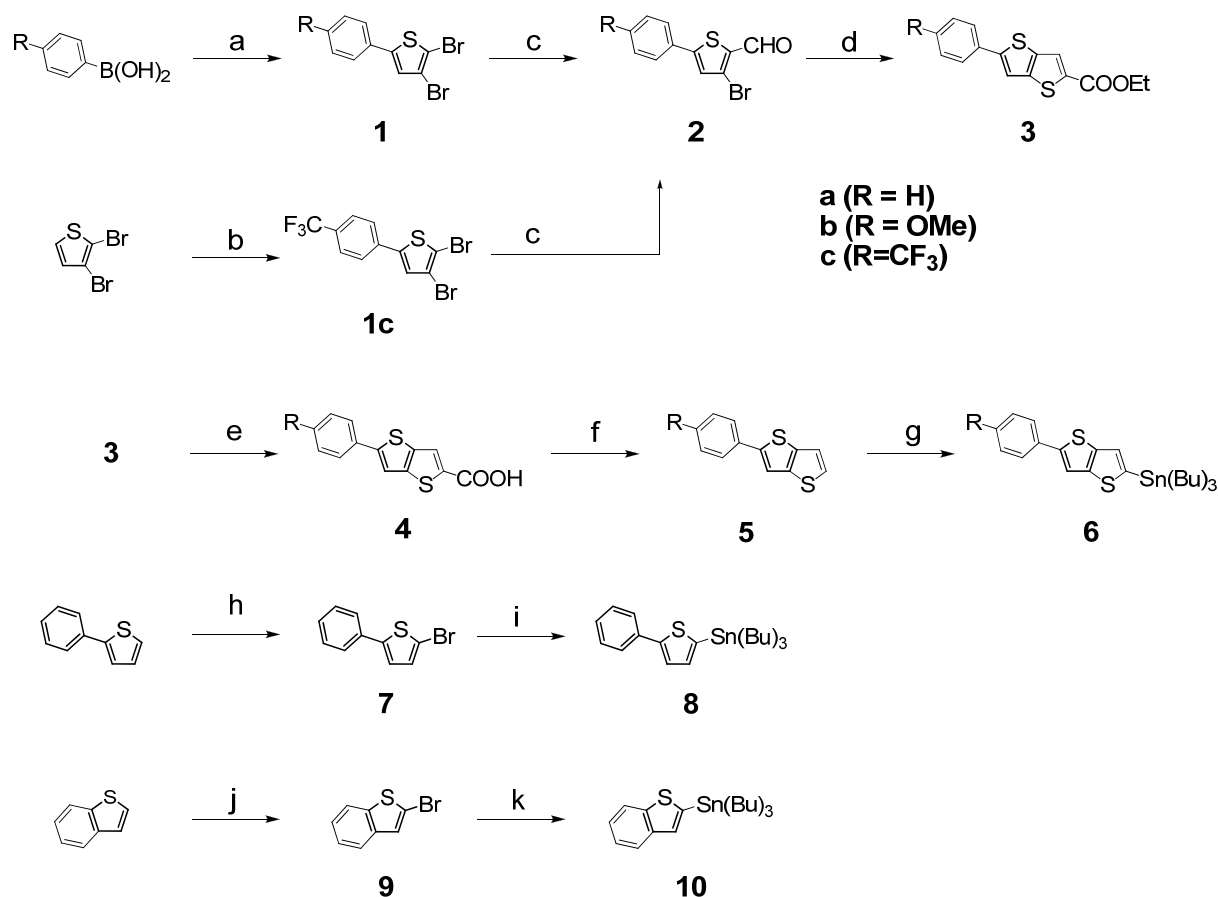


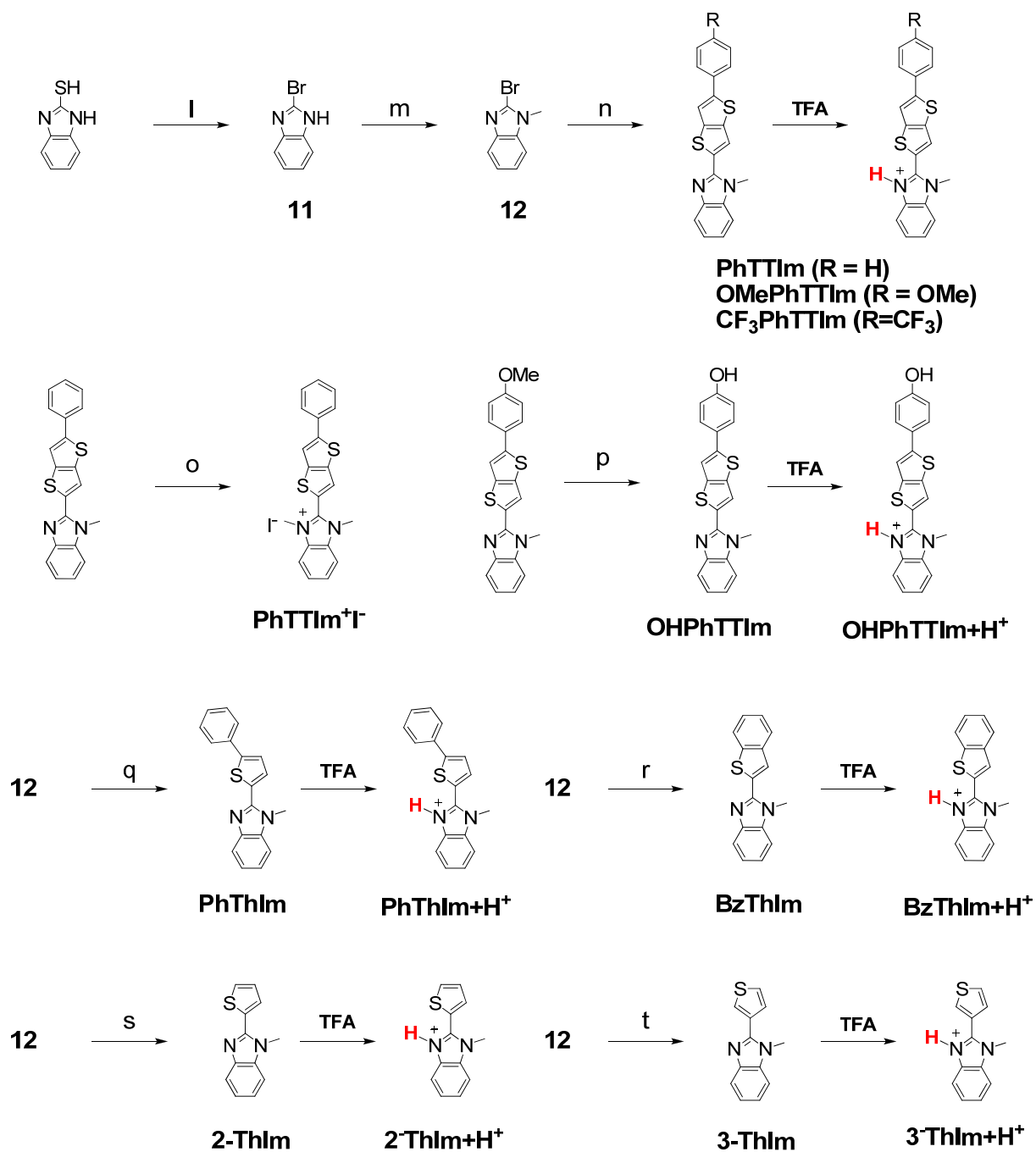
Figure 5-4. Resonance structures of imidazole and chemical structure of benzimidazole derivatives used in the study. R': 2-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene.

異なるアリールユニットを有する直線π共役分子の合成は Scheme 5-1 に基づいて行った. 2,3-Dibromo-5-phenylthiophene (**1a**)及び 2,3-dibromo-5-(4-methoxyphenyl)thiophene (**1b**)は既報^[89, 90]を参考に, 条件を変更して合成した. 一方, trifluoromethyl 基を置換した 2,3-dibromo-5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thiophene (**1c**)は同条件での合成が困難であった為, 別の合成路^[108]により合成した. 続く thienothiophene 骨格の合成は既法^[91, 92]の手順を参考に行った. 又, tributyl(5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)stannane (**6a**)は silica gel column chromatography 中に容易に脱スズプロトン化を起こし, 前駆体である 2-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene (**5a**)に戻る為, 10wt% K₂CO₃-silica^[109]条件下での column chromatography で精製した. 又, その誘導体も同様の条件で精製した. ここで, ¹H NMR の測定に際しても同様の理由により CDCl₃ に K₂CO₃ を添加して測定した. 次いで, 2-bromo-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole (**12**)^[69]と化合物 **6** から Migita-Kosugi-Stille cross coupling により **PhTTIm** 及びその誘導体を合成した. 又, **OHPhTTIm** は **OMePhTTIm** より BBr₃ により, **PhTTIm**⁺I⁻は **PhTTIm** の iodomethane による四級化によってそれぞれ合成した. 参照化合物である **PhThIm** は, 2-bromo-5-phenylthiophene (**7**)^[110]から tributyl(5-phenylthiophen-2-yl)stannane (**8**)^[111]を經由し, Migita-Kosugi-Stille cross coupling により合成した. **BzThIm** も同様に, 2-bromobenzo[*b*]thiophene (**9**)^[112]から benzo[*b*]thiophen-2-yltributylstannane (**10**)^[111]を調整し, 次いで Migita-Kosugi-Stille cross coupling により合成した. 一方, **2-ThIm** 及び **3-ThIm** は同様の 2 位或いは 3 位にボロン酸を導入した thiophene との Suzuki-Miyaura cross coupling により合成を試みた. **3-ThIm** は既報^[113]の条件を参考に Suzuki-Miyaura cross coupling を行ったところ, 良好な収率でこれを得た(86%). 他方, thiophen-2-ylboronic acid と **12** の場合, 溶媒, 温度

に係わらず Suzuki-Miyaura cross coupling での反応が殆ど進行しない為、有機スズ化合物との Migita-Kosugi-Stille cross coupling により反応を行った。合成したこれらの化合物は、 ^1H , ^{13}C NMR, 高分解能質量分析スペクトル, 元素分析により同定した。



Scheme 5-1(a). Synthesis of linear conjugated molecules. Reagents: a) 2M K_2CO_3 aq., 1,4-dioxane, toluene, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$; b) 1-iodo-4-(trifluoromethyl)benzene, potassium fluoride, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, DMSO; c) 1. *n*-BuLi, 2. DMF; d) ethyl mercaptoacetate, K_2CO_3 , DMF; e) NaOH, ethanol, water; f) CuO, quinolone; g) 1. *n*-BuLi, 2. tributyltin chloride; h) *N*-bromosuccinimide; i) 1. *n*-BuLi, 2. tributyltin chloride; j) 1. *n*-BuLi, 2. bromine; k) 1. *n*-BuLi, 2. tributyltin chloride.



Scheme 5-1(b). Synthesis of linear conjugated molecules. Reagents: l) 48% HBr, Br₂, AcOH; m) K₂CO₃, methyl iodide; n) [Pd(PPh₃)₄], DMF; o) methyl iodide; p) BBr₃, DCM; q) [Pd(PPh₃)₄], DMF; r) [Pd(PPh₃)₄], toluene; s) tributyl(thiophen-2-yl)stannane, [Pd(PPh₃)₄], toluene; t) thiophen-3-ylboronic acid, 2M K₂CO₃ aq., toluene, methanol, [Pd(PPh₃)₄].

5-2 光化学的性質及び電気化学的性質

異なるアリールユニットを有する直線共役化合物の dichloromethane 中での電子吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを Figure 5-5 に示す. 又, 結果を Table 5-1 にまとめる. 吸収スペクトルはアリールユニットの共役拡張に従いレッドシフトしており, 全てのアリールユニットで π 共役の切断をまねくような大きなねじれが起きず, 共役系が繋がっていることが示された. ここで, 吸収のトップピーク (λ_{abs}) は, **3-ThIm** で 296.0 nm となり, **2-ThIm** の吸収スペクトル ($\lambda_{\text{abs}} = 312.0$ nm) と比較して短波長側に現れている. これは, thiophene の置換位置による明確な有効共役長^[52]の違いを示唆している. その一方, 極大波長のモル吸光係数 (ϵ) は, **2-ThIm** ($\epsilon = 20900$) と **3-ThIm** ($\epsilon = 21900$) で殆ど差が無い. 又, 強い電子吸引力を有する trifluoromethyl 基を導入した **CF₃PhTTIm** は, 極大波長のモル吸光係数が無置換体の **PhTTIm** や **OMePhTTIm** と比較して明確に低下しており, thienothiophene 部位の π 電子密度の低下に起因した軌道の重なり減少が考えられる. 発光スペクトルも吸収スペクトルと同様の傾向を示した. 蛍光スペクトルのピークトップ (λ_{em}) は **3-ThIm** のみ紫外領域の 338 nm に現れ, 他の分子は共役拡張に伴い可視部に発光を呈した. 又, **PhTTIm** 及びその誘導体を比較すると置換基効果によるレッドシフトが確認された. これらの化合物は非常に短い蛍光寿命を示し, **2-ThIm** ($\tau = 1.12$ ns) 及び **PhThIm** ($\tau = 1.32$ ns) を除くと, 約 0.7 ns 程度であった. 一方, 蛍光量子収率は **PhTTIm**, **OMePhTTIm** 並びに **CF₃PhThIm** でそれぞれ 0.60, 0.40 並びに 0.35 となった. 他方, **PhThIm** は 0.60 と比較的強い発光を示したものの, 他の化合物は 0.35 以下となり, 無輻射失活が支配的であった. ここで, **PhThIm** の場合は特に輻射過程が優勢であり $k_r = 0.45$ に対し $k_{\text{nr}} = 0.30$ ns⁻¹ となった.

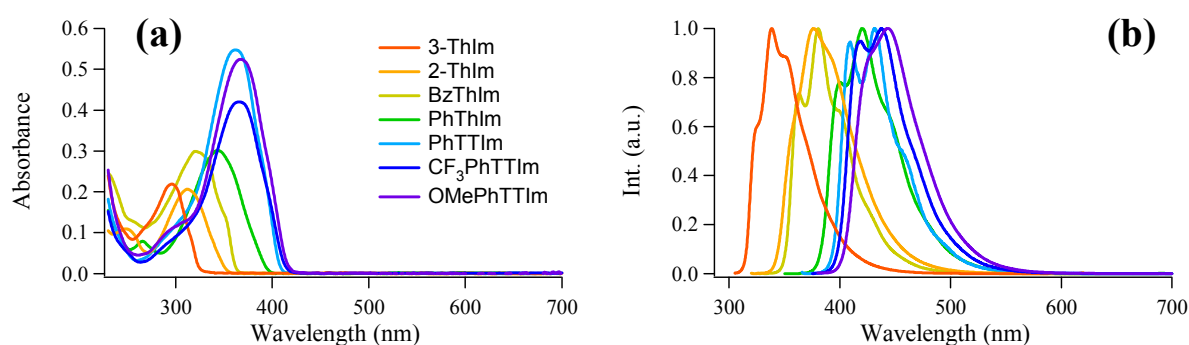


Figure 5-5. Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of compounds in CH₂Cl₂ 1.0 × 10⁻⁵ M.

Table 5-1. Photophysical properties of compounds in CH₂Cl₂ 1.0×10⁻⁵ M.

Compd	λ_{abs} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]	$k_{\text{f}}/k_{\text{nr}}$
PhTTIm	361.5	54200	431	0.31	0.52	0.59	1.31	0.45
OMePhTTIm	367.0	51900	444	0.40	0.59	0.67	1.01	0.66
CF₃PhTTIm	366.0	42500	438	0.35	0.58	0.60	1.12	0.54
PhThIm	343.5	30000	420	0.60	1.32	0.45	0.30	1.51
BzThIm	320.5	30200	380	0.24	0.67	0.36	1.12	0.32
2-ThIm	312.0	20900	376	0.32	1.12	0.29	0.61	0.48
3-ThIm	296.0	21900	338	0.25	0.69	0.36	1.09	0.33

次いで、プロトン化前の電気化学的性質について E_{g} を CV より導出した。導出は酸化電位と吸収帯の裾から算出した(Table 5-2)。化合物の E_{g} も吸収スペクトルと同様、 π 共役の拡張に伴い狭くなっていくことが確認できた。又、**PhThIm** に対する置換基効果が FMO の安定化、不安定化に寄与していることも反映されている。電子供与性の methoxy 基を置換した **OMePhTTIm** は、HOMO, LUMO 両方が不安定化されている。一方、電子吸引性の trifluoromethyl 基が置換された **CF₃PhThIm** は HOMO, LUMO の安定化がみられた。

Table 5-2. Electrochemical properties and band gap energies of compounds in CH₂Cl₂.

Compd	E_{ox} ^[a] [V]	λ_{onset} ^[b] [nm]	LUMO [eV] ^[c]	HOMO [eV] ^[d]	E_{g} [eV] ^[c]
PhTTIm	0.92	409	-2.46	-5.49	3.03
OMePhTTIm	0.77	419	-2.38	-5.34	2.96
CF₃PhTTIm	0.94	415	-2.52	-5.51	2.99
PhThIm	0.92	398	-2.37	-5.49	3.12
BzThIm	1.00	365	-2.17	-5.57	3.40
2-ThIm	1.08	354	-2.15	-5.65	3.50
3-ThIm	1.15	327	-1.93	-5.72	3.79

^[a] Onset of oxidation curve. ^[b] in CH₂Cl₂ 1.0 × 10⁻⁵ M. ^[c] Estimated from optical energy gap.

^[d] HOMO = [-($E_{\text{onset, ox}}$ - 0.23) - 4.8] eV, where 0.23 V is the value for the half-wave potential of ferrocene/ferrocenium versus Ag/Ag⁺ in CH₂Cl₂ and 4.8 eV is the energy level of ferrocene below the vacuum.

5-3 酸添加後の光化学的性質

Imidazole 基のプロトン化前後の光化学的性質の比較の為、大過剰の TFA を加え光学特性の変化を測定した。酸添加は TFA をプロトン源とし、 1.0×10^{-5} M の試料 3.0 mL に対し 0.01 mL (45 mM) を加えた。Dichloromethane 中の吸収、蛍光スペクトルを Figure 5-6 及び Table 5-3 に示す。プロトン化により **CF₃PhTTIm** を除いた化合物が吸収、蛍光スペクトルのレッドシフトを示した。これは、前章までに述べたように LUMO の安定化に起因している。^[41, 53] **CF₃PhTTIm** の場合吸収スペクトルは 366.0 から 375.5 nm へとレッドシフトし、蛍光は 438 から 433 nm へブルーシフトを示した。このよう蛍光の微弱なブルーシフトは **PhTTIm+H⁺** や **OMePhTTIm+H⁺** とは異なった応答であり、置換基効果に起因したものであると考えられる。蛍光量子収率は酸添加によって明確に増加又は減少した。特に、**PhTTIm** とその誘導体はプロトン化により極めて高い蛍光量子収率を示し、**PhTTIm+H⁺**、**OMePhTTIm+H⁺** 及び **CF₃PhTTIm+H⁺** でそれぞれ 0.91, 0.86 並びに 0.88 となった。又、**PhThIm** も同様に蛍光増強が観られ、蛍光量子収率は 0.60 からプロトン化により 0.94 へと向上した。一方、**3-ThIm** 及び **BzThIm** はプロトン化による蛍光の低減が観測された。加えて、**2-ThIm** は増減が観られなかった。他方、プロトン化は蛍光寿命にも変化をもたらしており、**PhTTIm** 及びその誘導体は 0.5 ns 程度の蛍光寿命が 3 倍近く長くなっている。しかしながら、**2-ThIm**、**3-ThIm** 及び **BzThIm** は蛍光寿命が変化しておらず、プロトン化による発光種が変化していないことを示唆している。

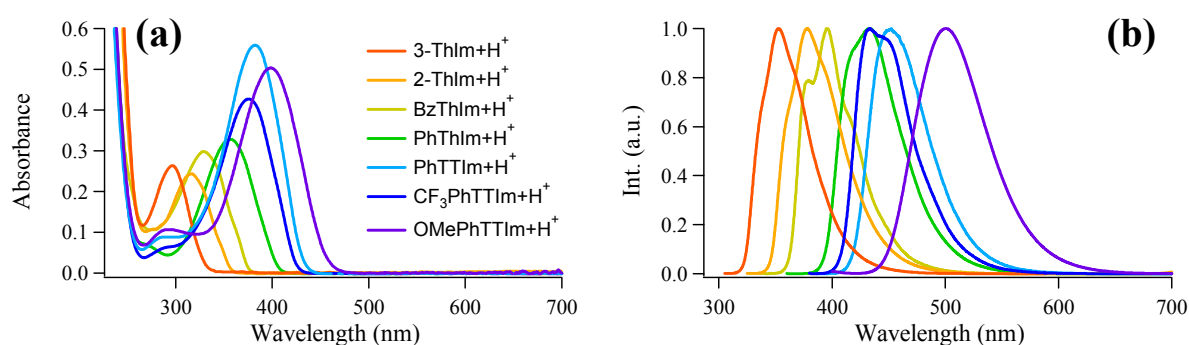


Figure 5-6. Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of compounds in CH₂Cl₂ 1.0×10^{-5} M in the presence of TFA (0.01 mL for sample 3.0 mL).

輻射速度定数と無輻射失活速度定数から k_f/k_{nr} を算出し発光評価^[14]を行った. **PhThIm** は k_f/k_{nr} がプロトン化により 1.51 から 15.13 と, 10 倍以上向上している. 又, **PhTTIm** も 0.45 から 10.49 ~ 20 倍以上向上しており, その誘導体である **OMePhTTIm** 及び **CF₃PhTTIm** もプロトン化により 10 倍前後の変化を示した. ところで, **PhTTIm** では k_f/k_{nr} の向上は主として k_{nr} の抑制によって起こっており, k_{nr} が 1.31 から 0.06 ns⁻¹ へと低減している一方, k_f は 0.59 から 0.58 ns⁻¹ と変化していない. この様な発光の増強は第 3 章に述べたプロトン化による分子内水素結合による構造固定に加え, 励起状態における双極構造(dipolar structure)の寄与^[14]が考えられる. 更に **BzThIm** の場合は, キノイド構造をとろうとした場合 benzothiophene 環が反芳香族性となる. この事からキノイド性の寄与が他分子に比べ少ないと考えられる. 以上の理由から **BzThIm** はプロトン化によって k_f/k_{nr} が 0.32 から 0.08 へ低下したのではないかと考えられる. 又, **BzThIm** は酸添加後も構造を持った蛍光が観測されており, **2-ThIm+H⁺** 及び **3-ThIm+H⁺** と同様に, 発光は ICT 発光ではなく LE 発光であると帰属できる. 尚, **3-ThIm** はプロトン化により消光し, **2-ThIm** とは異なった挙動を示す. この差異は分子内水素結合の有無による効果と推察できる.

Table 5-3. Photophysical properties of compounds in CH₂Cl₂ 1.0×10⁻⁵ M.

Compd	λ_{abs} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	Φ_F	τ [ns]	k_f [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]	k_f/k_{nr}
PhTTIm+H⁺	382.0	55500	453	0.91	1.57	0.58	0.06	10.49
OMePhTTIm+H⁺	398.5	49600	500	0.86	1.79	0.48	0.08	6.14
CF₃PhTTIm+H⁺	375.5	43300	433	0.88	1.36	0.64	0.09	7.00
PhThIm+H⁺	356.0	32700	433	0.94	1.78	0.53	0.03	15.13
BzThIm+H⁺	328.5	29500	396	0.08	0.63	0.12	1.46	0.08
2-ThIm+H⁺	316.5	23900	378	0.32	1.08	0.30	0.63	0.48
3-ThIm+H⁺	296.5	27000	353	0.19	0.62	0.31	1.29	0.24

5-4 溶媒効果

更に蛍光のオリジンについて議論する為、異なる溶媒中での分光測定を行った。Figure 5-7に **PhTTIm+H⁺**、**OMePhTTIm+H⁺**、**CF₃PhTTIm+H⁺**及び**PhThIm+H⁺**の各種溶媒中での吸収、蛍光スペクトルを示す。尚、その他の分子の測定結果並びにスペクトルの詳細は本章第11節の実験項にまとめた。

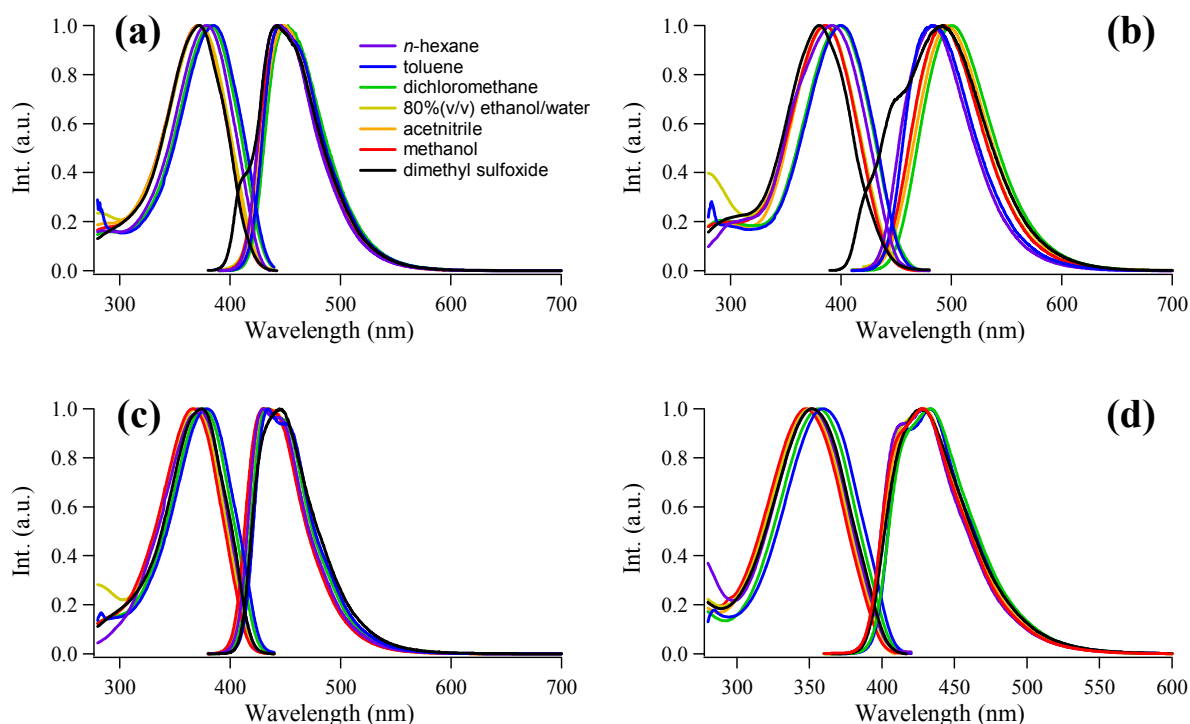


Figure 5-7. Absorption and fluorescence spectra of a) **PhTTIm+H⁺**, b) **OMePhTTIm+H⁺**, c) **CF₃PhTTIm+H⁺** and d) **PhThIm+H⁺** in various solvents; *n*-hexane (purple), toluene (blue), dichloromethane (green), 80%(v/v) ethanol/water mixture (yellow), acetonitrile (orange), methanol (red), dimethyl sulfoxide (black).

ここで、**PhTTIm** 及びその誘導体並びに **PhThIm** は、吸収スペクトルが溶媒極性に対して概ね負の solvatochromism を示し、双性イオン構造の寄与が見受けられた。^[94, 95] 又、その蛍光スペクトルのピークが溶媒極性に依存せず上下した。注意すべき点は **PhTTIm+H⁺** 及び **OMePhTTIm+H⁺** が DMSO 中において二重発光を呈した点である。これは DMSO によるプロトン引抜き乃至は粘性による効果と考えられるが、他の分子では二重発光が確認できなかった。この結果は、**PhTTIm+H⁺** 及び **OMePhTTIm+H⁺** での LE 発光及び ICT 発光の存在を示唆している。Stokes shift は **3-ThIm+H⁺** を除いて、およそ溶媒の極性が上がるにつれて増加している。又、**PhThIm+H⁺**、**PhTTIm+H⁺** 及びその誘導体は蛍光量子収率が 0.7 以上と強い蛍光を呈した。得られた結果について前章で用いた式(3), (4)より励起状態の dipole moment を算出した。結果を Table 5-4 に

示す。励起状態の dipole moment は発光種に関する情報を含んでおり、例えば、**PhTTIm+H⁺**、**OMePhTTIm+H⁺**並びに **CF₃PhTTIm+H⁺**は、基底状態で 8.96, 9.99 及び 19.77 D であるが、励起状態では 15.98, 20.70 及び 23.32 D と急激に増加している。又、このような Lippert-Mataga plot の正の傾きは、電荷を有するイオン性色素とは異なり励起状態が基底状態よりも分極している ICT 状態の形成を示唆している。一方、**BzThIm** の場合、プロトン化前後における励起状態の dipole moment が 5.42 及び 6.77 D となり、ICT 状態が形成されていないことが窺える。他方、**BzThIm** は Lippert-Mataga plot の傾きが殆ど無く、溶媒極性に依存しない発光、即ち LE 発光であることが判る。又、量子化学計算の結果に依存しない実験値の dipole moment の変化量($\Delta\mu$)は、**PhTTIm**、**OMePhTTIm** 並びに **CF₃PhTTIm** でそれぞれ 4.07, 4.81, 5.79 D であり、その酸添加後の値は 7.02, 10.71 及び 3.54 D へと変化した。**CF₃PhTTIm+H⁺**は基底状態で大きな dipole moment の値を示し、分極構造が強い為この様な値をとっていると考えられる。一方 **PhTTIm+H⁺**及び **OMePhTTIm+H⁺**の差異は ICT 性の向上に伴う結果と推察できる。

Table 5-4. Estimated excited state dipole moments (μ_e) of compounds.

Compd	a^{calc} [a] [Å]	Slope [cm ⁻¹]	μ_g^{calc} [b] [D]	μ_e [D]	$\Delta\mu$ [D]
PhTTIm	5.89	819	3.59	7.67	4.07
PhTTIm+H⁺	5.89	2423	8.96	15.98	7.02
OMePhTTIm	6.80	742	3.19	8.00	4.81
OMePhTTIm+H⁺	6.79	3684	9.99	20.70	10.71
CF₃PhTTIm	6.48	1240	4.33	10.12	5.79
CF₃PhTTIm+H⁺	6.49	462	19.77	23.32	3.54
OHPPhTTIm	6.43	2205	3.38	11.01	7.63
OHPPhTTIm+H⁺	6.43	6182	9.95	22.74	12.79
PhThIm	4.99	854	3.93	7.17	3.24
PhThIm+H⁺	4.99	1366	5.76	9.88	4.11
BzThIm	4.30	232	4.07	5.42	1.35
BzThIm+H⁺	4.30	1236	3.64	6.77	3.12
2-ThIm	3.35	2361	4.03	7.01	2.98
2-ThIm+H⁺	3.36	1347	1.06	3.32	2.25
3-ThIm	3.39	2015	3.82	6.61	2.79
3-ThIm+H⁺	3.39	258	1.06	2.05	1.00

[a] 40% of the long axis of the optimized structure (CAMB3LYP/6-31+G(d,p) level) of compounds. [b] CAMB3LYP/6-31+G(d,p)

5-5 薄膜中での光化学的性質

更に詳細な発光種に関する情報を得る為、薄膜中での吸収、蛍光スペクトルを測定した。薄膜は PMMA 中、第 3 章 4 節に示したように、試料 1wt% (PMMA) を chloroform に溶解し、石英板(1 mm thick, 4 cm²)に drop-cast 法で薄膜を形成、加熱乾燥させて測定試料とした。プロトン化前後の吸収、蛍光スペクトルを Figure 5-8 に示す。又、薄膜中の光化学的性質を *n*-hexane 中の測定結果と併せ Table 5-5 に示す。先にも述べたが TICT 発光のような大きな構造変化を必要とする発光は凍結状態乃至は薄膜中で動きが制限され、結果として LE 発光が観測される。以上より、溶液中の結果と比較することで発光種と励起状態での構造変化について議論する。

全ての化合物は酸添加前後において、溶液(*e.g.* *n*-hexane)中と同様に吸収、蛍光スペクトルのレッドシフトを示した。この結果は PMMA 中でプロトン化が阻害されていないことを意味している。ここで、**OMePhTTIm+H⁺**の吸収、蛍光スペクトルのピークトップは *n*-hexane 中でそれぞれ $\lambda_{\text{abs}} = 393.5 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$ となっているが、PMMA 中でも $\lambda_{\text{abs}} = 392.5 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$ となりほぼ一致している。加えて **BzThIm+H⁺**も溶液中では $\lambda_{\text{em}} = 393 \text{ nm}$, PMMA 中では $\lambda_{\text{em}} = 391 \text{ nm}$ となり変化を示さない。他方、**PhTTIm+H⁺**は溶液中では $\lambda_{\text{em}} = 441 \text{ nm}$ となっているが、PMMA 中では $\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$ となり、膜中でのレッドシフトが観測され、その他の分子でも同様の僅かなレッドシフトが観測されている。ここまで、**PhTTIm+H⁺**及び **OMePhTTIm+H⁺**は ICT 性の発光を示唆した結果を得ており、この結果は溶媒効果としての蛍光スペクトルのシフトに過ぎないのか議論が分かれる。以上の結果だけでは発光状態の帰属は行えないが、本節までの結果と併せて考察すれば、PMMA 中での ICT 発光から、発光のオリジンが TICT 発光でないこと、そして構造変化を伴わない ICT 状態への移行が起きている可能性が挙げられる。実際、結晶中での ICT 発光の報告^[83]も有る為 PMMA 中で非ねじれ型の ICT 発光が起きるか否かは更に詳細な検討を重ねる必要がある。

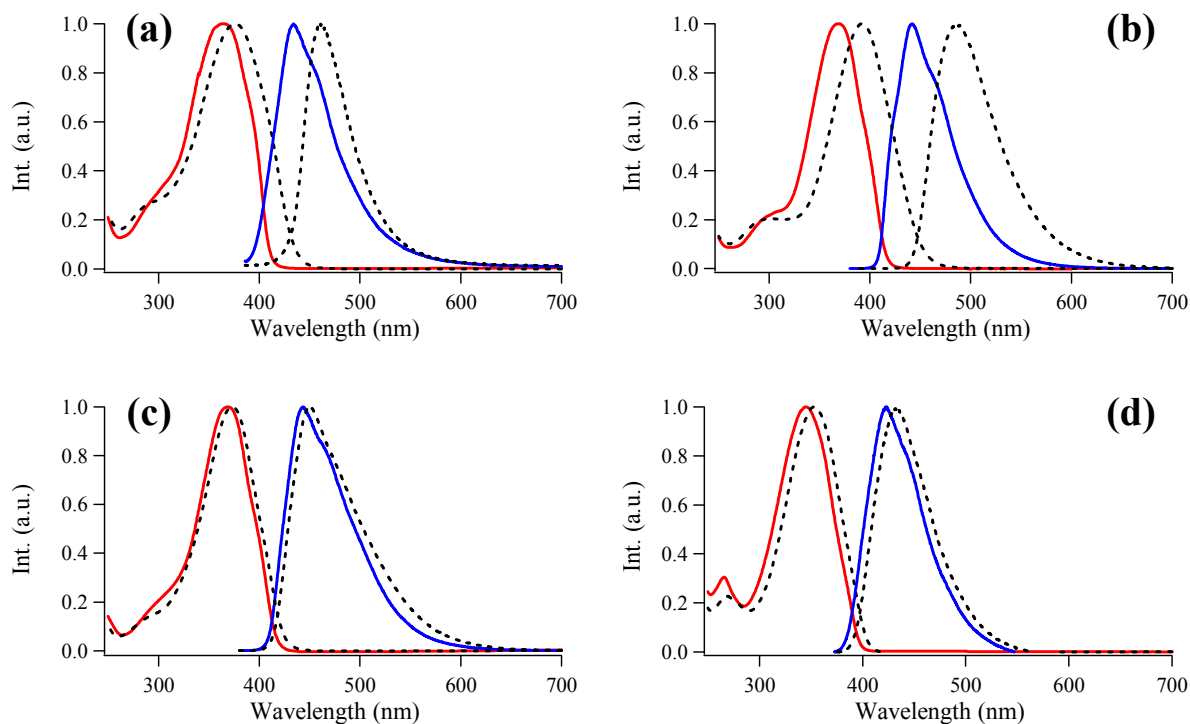


Figure 5-8. Absorption (red) and fluorescence (blue) spectra of a) **PhTTIm**, b) **OMePhTTIm**, c) **CF₃PhTTIm** and d) **PhThIm** and those after protonation (dotted lines) in PMMA film state.

Table 5-5. Photophysical properties of compounds in *n*-hexane solution and PMMA film state.

Compd	<i>n</i> -hexane		PMMA	
	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]
PhTTIm	358.0	425	364.0	434
PhTTIm+H⁺	378.5	441	376.0	460
OMePhTTIm	362.5	431	369.5	442
OMePhTTIm+H⁺	393.5	485	392.5	485
CF₃PhTTIm	364.5	432	369.0	444
CF₃PhTTIm+H⁺	370.5	429	373.0	450
PhThIm	341.5	414	345.5	422
PhThIm+H⁺	352.0	429	353.0	433
BzThIm	318.5	376	321.5	381
BzThIm+H⁺	326.5	393	327.0	391

5-6 X線結晶構造解析

基底状態におけるキノイド性に関して，thienothiophene 骨格と phenylthiophene 骨格を比較，検討した．**OMePhTTIm** の単結晶 X 線構造解析の結果を Figure 5-9 に示す．又，phenylthiophene 骨格の比較例として第 3 章で用いた化合物 **1a** を用いた．結果を Table 5-6 にまとめる．結果はこれらの構造に差異は認められず，又，最もキノイド性が色濃く現れることが期待できる thiophene 環と imidazole 基の間の結合距離も共に 1.45 Å 以上となり二重結合性を帯びていない．尚，**OMePhTTIm** の二面角は imidazole–thiophene 間で 15.6 及び 26.2 °，thiophene–phenyl 間で 7.7 及び 9.6 °となった．これらの結果から，基底状態よりも励起状態におけるキノイド構造の寄与が光化学的性質に大きく影響を与えているとの考察を得た．

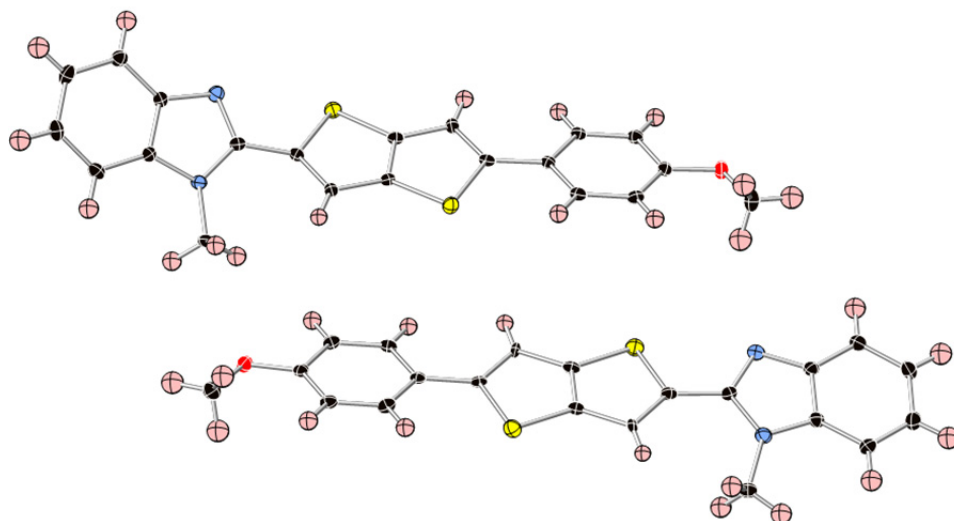
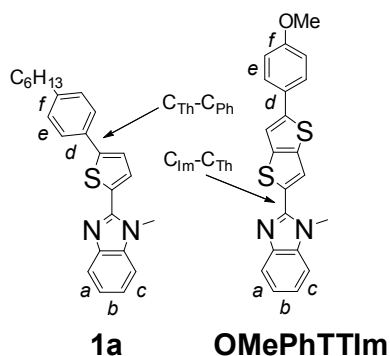


Figure 5-9. ORTEP view of **OMePhTTIm**.

Table 5-6. Selected bond lengths for **OMePhTTIm** and reference compound.

Compd	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>d</i> [Å]	<i>e</i> [Å]	<i>f</i> [Å]	C _{Im} -C _{Th} [Å]	C _{Th} -C _{Ph} [Å]
1a	1.380	1.409	1.377	1.401	1.394	1.386	1.464	1.472
OMePhTTIm	1.383	1.403	1.387	1.397	1.396	1.387	1.454	1.471
	1.377	1.406	1.395	1.400	1.384	1.409	1.458	1.475



5-7 量子化学計算

分光測定により得られた結果について、量子化学計算により整合性を検討した。計算条件は基底状態については DFT 計算^[50]、励起状態は TD DFT 計算^[54]を用い、CAMB3LYP^[71]により、Gaussian 09^[72]で気相中条件下計算を行った。又、本章において計算に用いた基底関数は計算条件、規模に応じて随時変更した。始めに得られた分子軌道を Figure 5-10 に示す。全ての化合物において、プロトン化前の HOMO, LUMO は軌道の空間分布が全体に拡がっており、分光測定の結果と併せ π - π^* 遷移を示唆している。一方、プロトン化後は HOMO の空間分布の減少が著しく、特に **OMePhTTIm+H⁺** においては顕著に電子供与体の thiophene 側に局在化している。この偏りはこれまでに見てきた直交交差型分子と同様の傾向で、CT 性を示唆していると考えられる。ここで、**PhThIm**, **PhTTIm** 及びその誘導体のプロトン化による Φ_F の向上について考察すると、(1)分子内水素結合及びキノイド構造の寄与が回転を抑え平面化している。(2)プロトン化による電荷注入が起きた結果、キノイド構造が優勢となる。或いは(1)及び(2)の両方が寄与していると考えられる。以上について基底状態、励起状態の最安定構造から検討する。直線化合物の基底状態ならびに励起状態の構造を Table 5-7 にまとめる。**PhTTIm+H⁺**の imidazole 基と thiophene 環との二面角(N-C-C-S)は、 S_0 , S_1 , S_2 及び S_3 で、それぞれ 28.6, 15.5, 14.8 並びに 13.1 °と算出された。又、imidazole 基と thiophene 環の結合距離(C-C)は、それぞれ 1.433, 1.404, 1.397, 1.397 Å となっている。この様に、励起状態では imidazolium 基と thiophene 環の C-C 間距離が二重結合性を帯びており、キノイド構造の寄与が考えられる。一方、**OMePhTTIm+H⁺**及び **CF₃PhTTIm+H⁺**でも同様の傾向が見られた。**OMePhTTIm+H⁺**の二面角は S_0 , S_1 で 0.4 及び 0.3 °と平面性が高いが、 S_2 , S_3 では 14.4, 16.2 °と比較的ねじれが生じている。他方、全ての分子で励起状態のねじれの緩和が観測されている。又、**BzThIm+H⁺**の S_3 における二面角は 10.1 °となり、その C-C 間距離は 1.383 Å であった。この結果は、二重結合性の増加が平面性に寄与していることを示している。このような C-C 間結合が二重結合性を帯びるような状態が励起状態でのみ観測されたのも重要で、励起状態での ICT 形成との関連が考えられる。次いで、**PhTTIm**, **PhThIm** 及び **BzThIm** の imidazole 基と thiophene 環の間の二面角について回転障壁エネルギー(ΔE)を CAMB3LYP/6-31G(d)レベルで計算した。又、その励起状態における ΔE について S_1 の最安定構造と 90 °にねじれた状態のエネルギー差から見積もった。結果、プロトン化前は **PhTTIm**, **PhThIm** 並びに **BzThIm** で 3.14, 3.16, 2.97 kcal mol⁻¹ と算出された。一方、プロトン化後は 3.48, 3.16, 2.52 kcal mol⁻¹ となった。**PhTTIm** の場合は、 ΔE がプロトン化により増加し、ねじれにくくなったにもかかわらず、**BzThIm** はプロトン化によりねじれやすくなっ

た. この様な差異は明らかに剛直性に起因しており, その本質は分子内水素結合と共鳴構造による寄与構造の違いであると考えられる. この結果はプロトン化による Φ_F の向上と相関が認められる. 又, **PhTTIm**, **PhThIm** 及び **BzThIm** の励起状態の ΔE は 13.99, 18.05, 22.30 kcal mol⁻¹と求まり, 他方プロトン化後は 8.31, 8.93, 4.28 kcal mol⁻¹となった. 重要な点は **BzThIm** が励起状態で最もねじれにくいという結果を示したのに対し, **BzThIm+H⁺**は反対に容易にねじれるという結果を得た点である. これは, キノイド構造や分子内水素結合の寄与といった効果は励起状態でより効果的に現れる可能性を示唆している. 加えて, Lippert-Mataga plot の傾きが正であり ICT 性の性質が実験的に明らかになっているが, カウンターイオンとの相互作用が励起状態での溶媒効果に影響している可能性が大である. この事実は量子化学計算に反映しておらず, 定量的な分子内電荷移動発光の理論的予測が行えていないことを付記しておく.

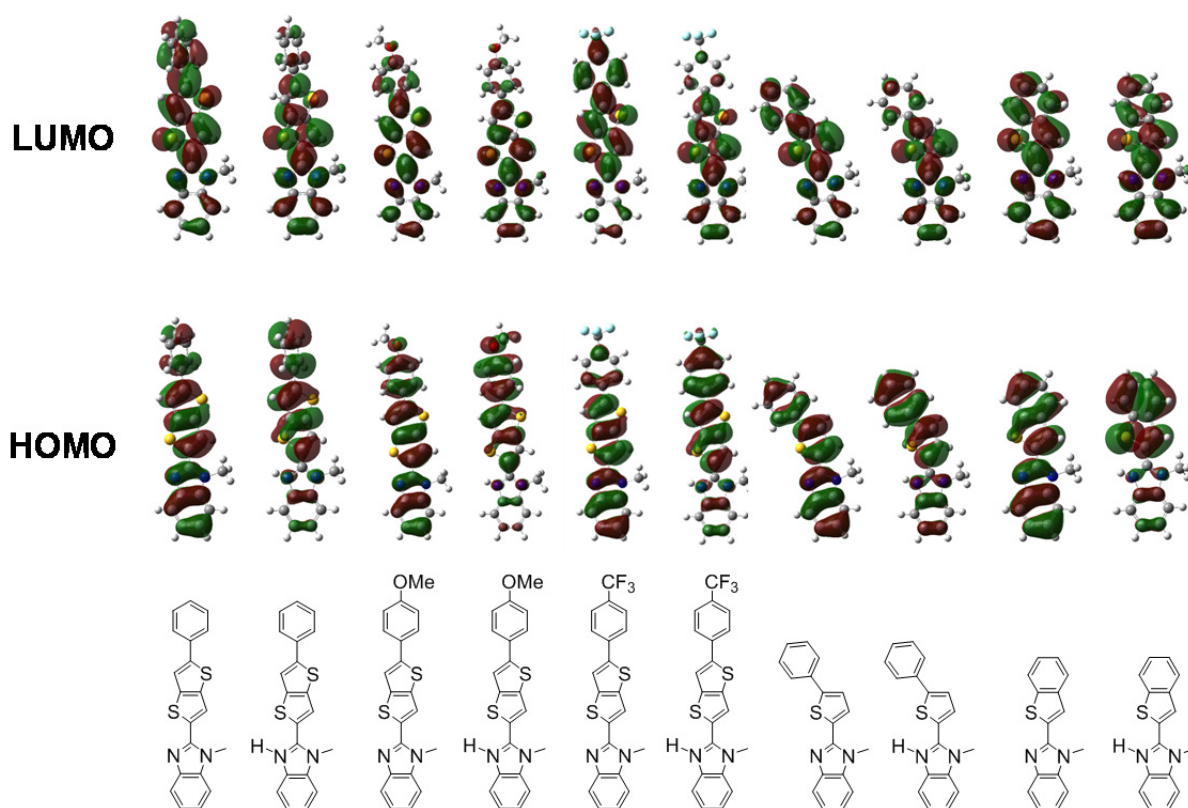


Figure 5-10. FMO's for **PhTTIm**, **OMePhTTIm**, **CF3PhTTIm**, **PhThIm**, **BzThIm** and their protonated structures calculated at CAMB3LYP/6-31+G(d,p) level.

Table 5-7. Calculated dihedral angles, atomic distances and rotation energy barriers between imidazole and thiophene moiety in their ground and excited states of compounds calculated at CAMB3LYP/6-31G(d) level.

Compd	State	θ [deg]	C-C [Å]	N-S [Å]	NH-S [Å]	ΔE [kcal/mol]
PhTTIm	S ₀	20.9	1.454	3.018	-	3.14
	S ₁	0.0	1.403	2.902	-	13.99
PhTTIm+H⁺	S ₀	28.6	1.433	3.145	2.877	3.48
	S ₁	15.5	1.404	3.063	2.751	8.31
	S ₂	14.8	1.397	3.075	2.821	-
OMePhTTIm	S ₃	13.1	1.397	3.068	2.757	-
	S ₀	0.1	1.454	2.934	-	-
	S ₁	0.0	1.406	2.905	-	-
OMePhTTIm+H⁺	S ₀	0.4	1.428	3.044	2.680	-
	S ₁	0.3	1.405	3.028	2.666	-
	S ₂	14.4	1.396	3.071	2.817	-
	S ₃	16.2	1.405	3.068	2.759	-
CF₃PhTTIm	S ₀	20.67	1.455	3.013	-	-
	S ₁	0.1	1.405	2.901	-	-
CF₃PhTTIm+H⁺	S ₀	29.7	1.435	3.151	2.888	-
	S ₁	14.9	1.403	3.060	2.747	-
	S ₂	14.9	1.398	3.077	2.821	-
	S ₃	14.5	1.402	3.075	2.764	-
PhThIm	S ₀	22.2	1.455	3.044	-	3.16
	S ₁	0.0	1.395	2.907	-	18.05
PhThIm+H⁺	S ₀	29.6	1.435	3.165	2.907	3.16
	S ₁	12.1	1.399	3.055	2.735	8.93
	S ₂	12.8	1.399	3.078	2.771	-
	S ₃	12.1	1.399	3.055	2.735	-
BzThIm	S ₀	21.5	1.456	3.025	-	2.97
	S ₁	1.0	1.388	2.908	-	22.30
BzThIm+H⁺	S ₀	32.0	1.441	3.158	2.896	2.52
	S ₁	18.2	1.404	3.098	2.841	4.28
	S ₂	18.1	1.404	3.098	2.841	-
	S ₃	10.1	1.383	3.059	2.731	-

5-8 メチル化による立体構造への影響

ここまで **PhTTIm** 及び **OMePhTTIm+H⁺** の光化学的性質を各種測定, 計算により検討し, 発光のオリジンが ICT 性である可能性について述べてきた. しかしながら, 非ねじれ状態の ICT 発光は PICT^[78, 81] としての研究や量子化学計算によるアプローチ^[84] が殆どであり, 本論文中を除けばその実験的な確認^[82, 93] や言及は少ない. そこで, 本節では **PhTTIm** の imidazole 環をメチル化し空間的な立体反発規模を大きくすることで, ねじれ状態が安定な分子とし, その ICT 発光特性の変化を比較, 検討した. 始めに, Figure 5-11 に **PhTTIm** 及びそのプロトン化体の **PhTTIm+H⁺**, メチル化体の **PhTTIm⁺T** の計算によって得られた最安定構造を示す. ここで, **PhTTIm** は S-N 相互作用^[47] が観られ, その S-N 間距離は 0.305 nm であった. これは, S 原子(0.185 nm)と N 原子(0.155 nm)の van der Waals 半径の和(0.340 nm)よりも小さく, S-N 相互作用が機能することを示している. 又, **PhTTIm+H⁺** では 0.315 nm となり, その(N)H-S 間距離は 0.289 nm となった. これは S 原子(0.185 nm)と H 原子(0.120 nm)の van der Waals 半径の和(0.305 nm)よりも小さく, プロトン化後はより強い相互作用である分子内水素結合が優勢となり機能すると考えられる. 一方, メチル化を行った **PhTTIm⁺T** は何れの箇所でも相互作用は出来ず, 且つ thienothiophene 環との立体反発が確認された. この為, imidazole 基と thiophene 環との二面角は 53.8° となり, **PhTTIm+H⁺** (29.6°) と比較してかなりねじれた状態が安定構造となっていることが判る. 加えてその分子軌道もねじれに応じて変化し, 特に HOMO における軌道分布の拡がりの障害が算出された(Figure 5-11). 一方, thienothiophene に連結した phenyl 基は何れの場合も 30° 程度のねじれであり, imidazole 基への修飾はこの部位にまで効果を及ぼさない事を示唆した.

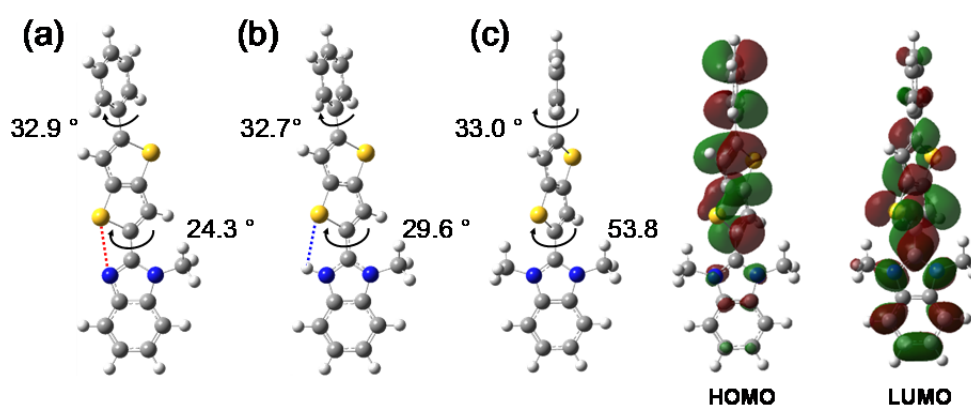


Figure 5-11. DFT (CAMB3LYP/6-31+G(d,p))-based optimized structures of (a) **PhTTIm**, (b) **PhTTIm+H⁺** and (c) **PhTTIm⁺T** and its FMOs.

更に、**PhTTIm⁺I⁻**の溶媒及び薄膜中での吸収、蛍光スペクトルを測定した。結果を Figure 5-12 及び Table 5-8 に示す。吸収スペクトルは **PhTTIm+H⁺**と類似し、溶媒極性に対して概ね負の solvatochromism を示しており、双性イオン構造の寄与が示唆される。^[94,95] 一方、蛍光スペクトルは **PhTTIm+H⁺**とは異なり溶媒極性によって変化し、LE と ICT 性の二種類の発光を示した。Dichloromethane を含めた極性溶媒中では 450 nm 付近に ICT 発光が現れ、且つ 400 nm 付近に LE 発光が残存している。又、蛍光寿命測定により無極性溶媒中の約 0.4 ns が極性溶媒中でも確認でき、且つ長寿命成分として約 1.5 ns の ICT 発光の存在が認められた。一方 LE 発光は 405 及び 430 nm 付近に構造を持った蛍光として現れ、無極性溶媒中並びに PMMA 中でその存在が確認できる。以上の明確な二重発光は LE 及び TICT 発光であると帰属できる。ここで、溶媒を問わず発光量子収率が四級化前に比べ著しく低下しているのは、カウンターイオンとなるヨウ素に起因した消光と考えられる。

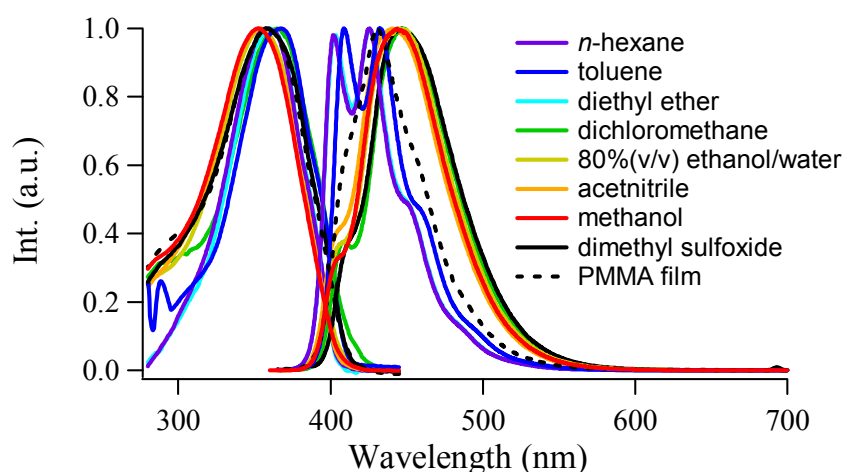


Figure 5-12. Absorption and fluorescence spectra of **PhTTIm⁺I⁻** in various solvents; *n*-hexane (purple), toluene (blue), diethyl ether (light blue), dichloromethane (green), 80%(v/v) ethanol/water mixture (yellow), acetonitrile (orange), methanol (red), dimethyl sulfoxide (black), PMMA film (black dot).

Table 5-8. Photophysical properties of **PhTTIm⁺I⁻** in several conditions.

Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]
<i>n</i> -hexane	357.5	426	0.26	0.40
toluene	367.0	432	0.29	0.45
diethyl ether	359.5	425	0.28	0.44
dichloromethane	364.5	448	0.54	0.44(22%), 1.59(78%)
80%(v/v) ethanol/water	354.0	445	0.57	0.45(19%), 1.60(81%)
acetonitrile	352.5	441	0.51	0.48(23%), 1.56(77%)
methanol	352.5	444	0.58	0.40(17%), 1.61(83%)
dimethyl sulfoxide	345.0	447	0.67	0.52(24%), 1.48(76%)
PMMA film	358.0	431	-	-

次いで、**PhTTIm⁺I⁻**の励起状態の imidazole 基と thiophene 環との二面角を計算したところ 33.5°となり、**PhTTIm+H⁺**の励起状態 15.5°と比較してもかなりねじれた状態となっていることが判った。この結果は励起状態における分子構造が立体反発に影響を受け、ICT 状態でもその構造が影響を受けることを示唆している。即ち、**PhTTIm+H⁺**や **OMePhTTIm+H⁺**といった化合物は擬平面状のねじれを必要としない ICT 状態^[82]をとるということである。これはこれまで述べたキノイド効果、分子内水素結合に加え、立体構造的に平面が有利である為である可能性がある。他方、**PhTTIm⁺I⁻**のような分子では、基底状態、励起状態で共にねじれ型の構造が安定となる為、ICT 状態においてもねじれ型の TICT 状態が相対的に安定となることを意味している。以上の結果をまとめると、ICT 発光にねじれが必要か否かという未決問題^[78]に対し、ICT 状態は相対的に安定な励起状態において起きるものであり、必ずしも分子内での構造変化を必要としないのではないかという結論を得た。

5-9 酸, 塩基応答性 ICT 発光

ここまで imidazole 基に thienothiophene 環を連結した **PhTTIm**+H⁺ 及び **OMePhTTIm**+H⁺ が, 非ねじれ型の ICT 発光を示している可能性について述べてきた. 本節では, **PhTTIm** に OH 基を導入した **OHPPhTTIm** について, 酸性, 塩基性条件下における ICT 発光変化を述べる. 酸性条件下では前節までに示したように imidazole 基がプロトン化され ICT 状態の形成が起きる. 一方, thienothiophene に結合した phenol 部位は塩基性条件で脱プロトン化し, phenol 部位が強い電荷を帯びた phenoxide となり, カウンターイオンを強力に引き付けて局所的な電荷分離状態を形成すると期待できる. **OHPPhTTIm** の酸, 塩基応答性に関する吸収, 蛍光スペクトルを Figure 5-13 に示す. 当初 441nm をピークとする青色発光($\Phi_F = 0.62$, CIE: $x=0.15, y=0.07, \tau = 1.04$ ns) を呈していた化合物は, TFA を添加することにより強い緑色発光($\lambda_{em} = 506$ nm, $\Phi_F = 0.82$, CIE: $x=0.20, y=0.51, \tau = 2.02$ ns)を示した. 又, 吸収スペクトルは 364 nm から僅かにレッドシフトした 389 nm がピークとなった. これは前節までに述べてきた LUMO の安定化^{[4], [53]}と考えられる. 尚, 吸収, 発光スペクトルは TFA を 1.0 等量添加するまで変化せず, 1.0 等量を超えると一気に変化した. 一方, potassium *tert*-butoxide (*t*-BuOK) を添加すると, 徐々に青色発光が弱まり新たに黄色発光帯($\lambda_{em} = 551$ nm, $\Phi_F = 0.77$, CIE: $x=0.40, y=0.55, \tau = 1.23$ ns)が出現している(Figure 5-14, Table 5-9). その際 10 等量を超えて初めて吸収スペクトルのシフトが始まり, 100 等量で変化しなくなる. 他方, 蛍光スペクトルは 100 等量を超えても青色発光部位が残存し, 結果として 2000 等量の添加によって完全に黄色発光のみとなった.

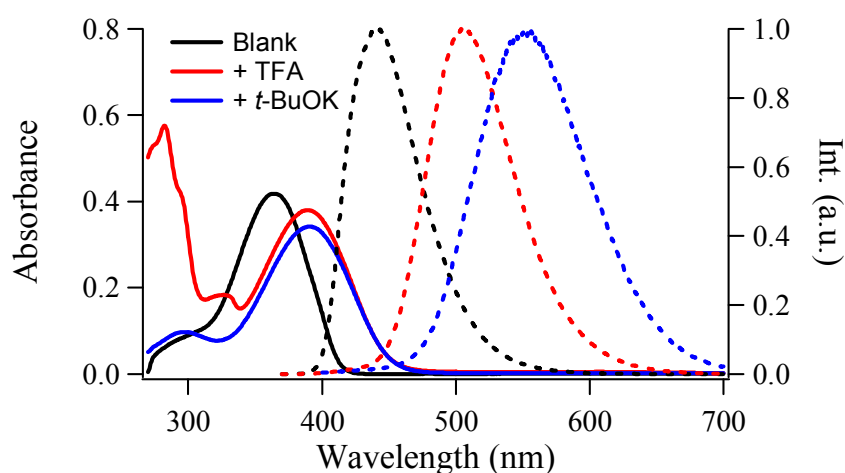


Figure 5-13. Absorption (solid lines) and normalized fluorescence (dashed lines) spectra of **OHPPhTTIm** in different conditions (blank: black lines, + TFA 2.0eq.: red lines, + *t*-BuOK: 2000 eq.: blue lines) in MeOH 1.0×10^{-5} M.

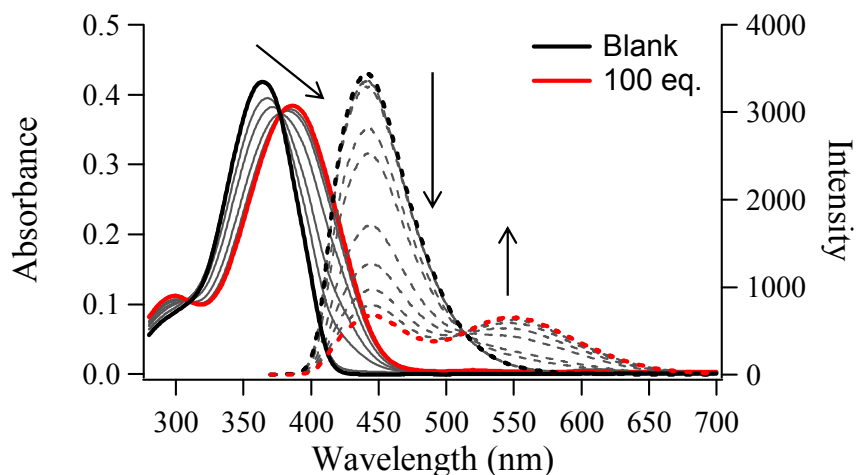


Figure 5-14. Absorption (solid lines) and emission (dashed lines) spectra of **OHPPhTTIm** in the presence of *t*-BuOK (from 0 to 100 eq.) in MeOH 1.0×10^{-5} M.

Table 5-9. Photophysical properties of **OHPPhTTIm** in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
OHPPhTTIm	toluene	371.0	437	0.29	0.48	0.60	1.49
	diethyl ether	366.5	434	0.25	0.46	0.55	1.63
	dichloromethane	366.5	437	0.40	0.66	0.61	0.90
	acetonitrile	366.0	434	0.34	0.59	0.58	1.11
	methanol	364.0	441	0.62	1.04	0.60	0.36
	80% ethanol	366.0	441	0.61	1.08	0.56	0.36
	dimethyl sulfoxide	377.0	446	0.63	1.00	0.63	0.37
OHPPhTTIm+H⁺ ^[a]	toluene	399.5	475	0.85	1.40	0.61	0.11
	dichloromethane	397.0	497	0.86	1.75	0.49	0.08
	acetonitrile	387.5	500	0.84	1.98	0.43	0.08
	methanol	389.0	506	0.82	2.02	0.41	0.09
	80% ethanol	388.5	506	0.45	1.05	0.43	0.53
dimethyl sulfoxide	383.5	452, 499	0.72	1.06(23%), 1.87(77%)	0.39	0.15	
⁻OHPPhTTIm ^[b]	methanol	389.5	551	0.77	2.23	0.34	0.10

^[a] **OHPPhTTIm** + TFA (2.0 eq.), ^[b] **OHPPhTTIm** + *t*-BuOK (2000 eq.)

次いで、溶媒を変えて酸添加前後の吸収、蛍光スペクトルを測定したところ極性溶媒での明確な蛍光波長のレッドシフトが観られた。励起状態の dipole moment (μ_e)は酸添加前 11.01 D, 酸添加後は 22.74 D となり、発光励起状態は ICT であると帰属される。以上の結果はプロトン化により発光種が変化することを示しており、前節までに述べたような ICT 状態における平面化に伴った k_{nr} の減少が確認できた(Table 5-10)。又、MeOH 中の蛍光寿命を比較すると、ブランク、酸添加、塩基添加でそれぞれ 1.04, 2.02, 2.23 ns となった。ここで、CD₃OD 中で寿命測定を行ったところ、それぞれ 0.98, 2.05, 2.38 ns となり MeOH 中での測定結果と殆ど一致した。このことから、発光への溶媒の関与は無いと考えられる。更にその発光状態について検討する為、量子化学計算によりプロトン化、脱プロトン化前後の静電ポテンシャルを計算した(Figure 5-15)。

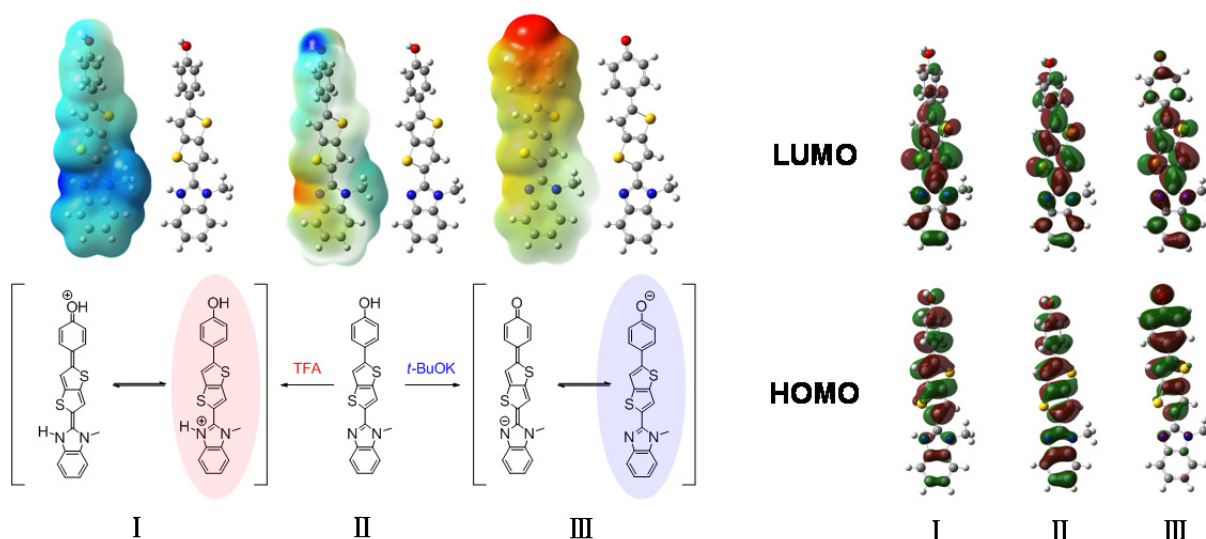


Figure 5-15. Optimized structures, molecular electrostatic potential (MEP) maps and FMOs of **OHPPhTTIm** at the different conditions computed at the CAMB3LYP/6-31+G(d,p) level of theory in methanol.

結果として、酸添加後の構造は imidazole 基に正電荷が偏り、imidazole 基の芳香族性が崩されない状態のベンゼノイド型が優勢との結果を得た。又、脱プロトン化後の MEP もベンゼノイド型を示唆した結果となっている。脱プロトン化後の吸収スペクトルはプロトン化後のものと殆ど一致している。このことは、基底状態におけるプロトン化、脱プロトン化後の構造は π 電子の拡がり が類似していることを示唆している。プロトン化は特に LUMO の安定化に寄与し、一方中性状態で全体に広がっていた HOMO の π 電子雲が、プロトン化後は imidazolium 基から押し出されて thienothiophene 側を中心に分布している。脱プロトン化後は強いアニオン性を示し、特に HOMO の不安定化を招いている(Figure 5-16)。HOMO は phenol 部位を中心に広がり、結果とし

てプロトン化, 脱プロトン化は類似した軌道分布をまねき, 吸収スペクトルが類似したと考えられる. 以上の結果を確認する為, 酸, 塩基条件下での NMR スペクトルを測定した. 結果を Figure 5-17 に示す. 又, プロトン位置の帰属は H-H COSY 及び差 NOE により行った. 詳細な測定結果は第 11 節の実験項に示す.

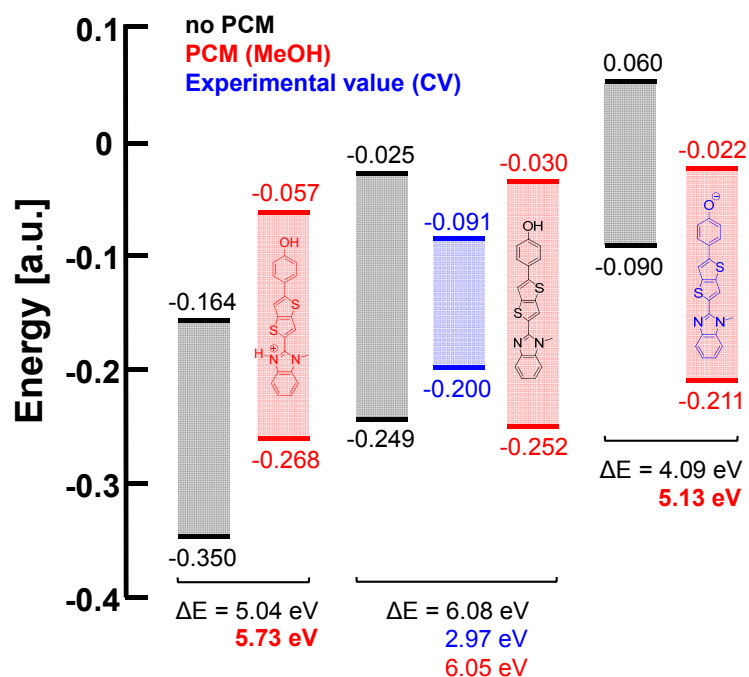


Figure 5-16. HOMO-LUMO energy level diagram for OHPhtTIm.

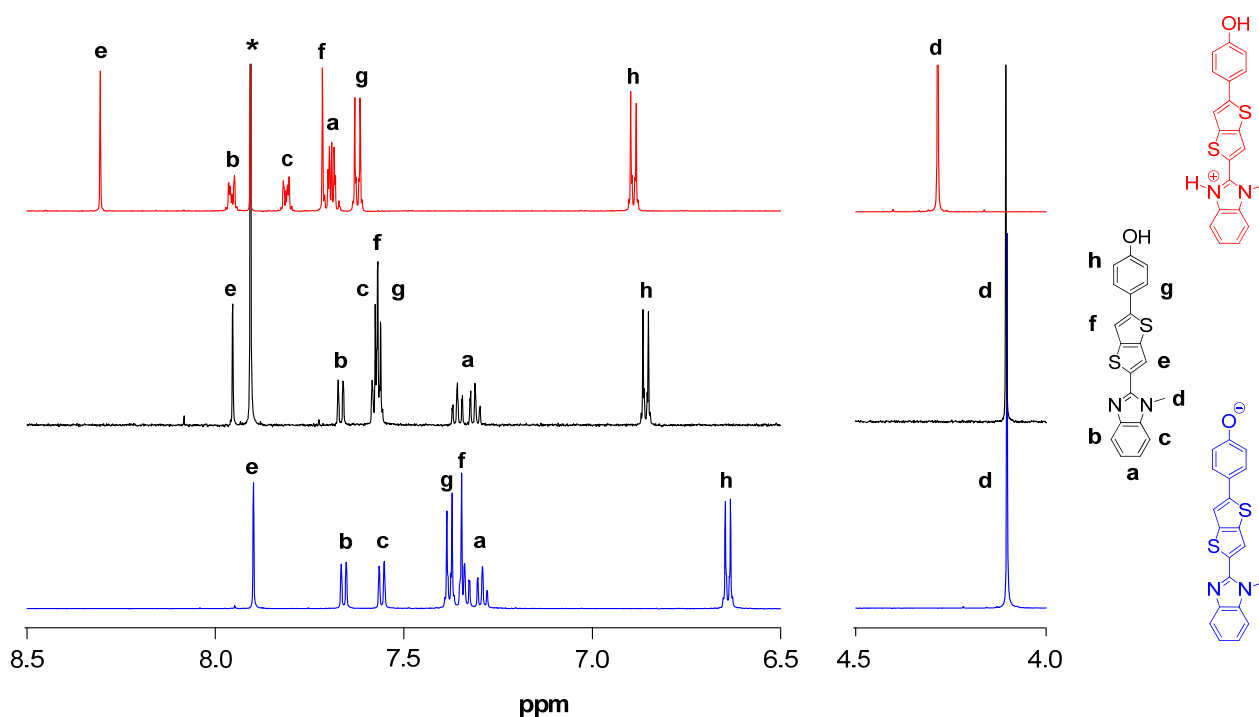


Figure 5-17. Partial ^1H NMR spectra (CD_3OD , 600 MHz, 298 K) of OHPhtTIm in different conditions. Top) TFA 1.0 eq., middle) blank, bottom) *t*-BuOK 200eq. Peak marked with an asterisk is attributed to a CHCl_3 and it was decomposed in the base condition.

酸添加により, imidazole 基の methyl 基は低磁場シフトした(H_d , 4.10 から 4.28 ppm). これは正電荷導入による電荷密度の低下に起因しており, benzimidazole に由来する H_a , H_b , H_c はともに低磁場シフトしている. 又, thienothiophene 環のプロトン H_e , H_f も低磁場シフトしており, 特に imidazole 基に近い H_e は 7.95 から 8.30 ppm と大幅にシフトしている. 一方で, phenol 部位の H_g 及び H_h は殆ど正電荷導入の影響を受けていない(H_g , 7.60–7.58 から 7.62 ppm, H_h , 6.85 から 6.88 ppm). この結果は, プロトン化の影響が imidazole 基周辺に留まるということを示しており, 電荷の偏りが大きく, 電荷分離状態をとり易いことを示唆している. これは先ほど述べた計算結果にも対応しており, プロトン化が強い電荷分離による ICT 状態を形成しやすいことを示唆している. 一方塩基条件下で脱プロトン化した場合, imidazole 基のプロトン(H_a , H_b , H_c)は全く影響を受けていない. 又, methyl 基のプロトン H_d が 4.10 ppm のままシフトしていない一方, thienothiophene 環の H_e は 7.95 から 7.90 ppm へ, H_f は 7.56 から 7.35 ppm へ僅かに高磁場シフトしており, phenolate ion の誘起効果に由来したシフトであると考えられる. このように phenolate ion に近づくほど電子密度が増し, 高磁場シフトしており, 更に近づいた H_g は 7.60–7.58 から 7.38 ppm へ, H_h は 6.85 から 6.64 ppm へ高磁場シフトしている. この H_h の高磁場シフトが比較的小さい理由は, phenolate ion がカウンターと基底状態で配位した potassium phenoxide となり安定化している為であると考えられる. 又, Figure 5-15 に示したキノイド型の構造となれば大きな高磁場シフトが予想されるが, H_g 及び H_h のシフトは小さく, ベンゼノイド型の構造が優勢であると考えられる. ここで, phenol 部位は imidazole 部位よりも電子リッチな状態となっていると考えられるが, imidazole 基の NMR スペクトルの変化がないことから中性状態の構造を維持していると推察できる. この結果も量子化学計算の結果と矛盾しない. 以上より, 塩基である *t*-BuOK を加えると, まず phenol のプロトンが脱離し, カウンターイオンの K^+ が配位した potassium phenoxide となる. 塩基性条件下では imidazole 基が芳香族性を保ち, phenoxide ion が安定な potassium phenoxide と成って存在している. この結果から推察される発光過程を Figure 5-18 にまとめる. 又, 量子化学計算による励起状態の計算結果を付記する. Phenol 型は LE 状態への遷移に基づく 441 nm からの青色発光を示すが, phenoxide となると, 強いドナー性を帯び, HOMO が不安定化し, 551 nm の黄色発光を呈する. 量子化学計算により得られた値は実測値に非常によく一致している. Phenoxide と成った際の吸収波長は 394.2 nm と予測され, 実測の

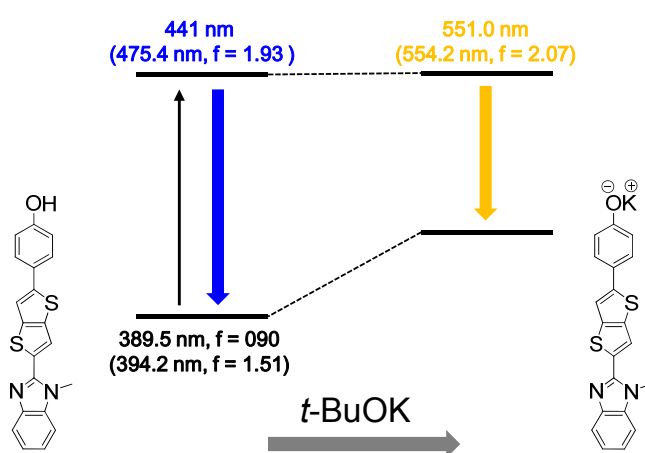
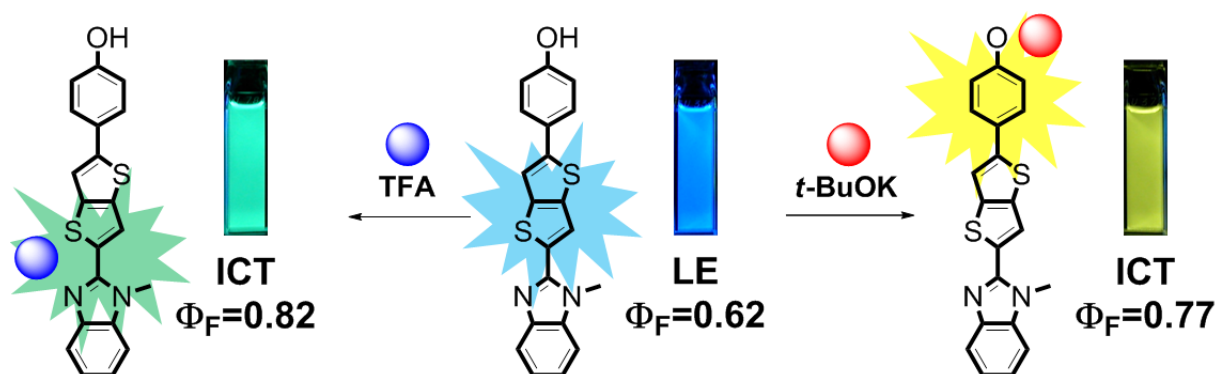


Figure 5-18. Diagram of the emission process of **OHPhtTIm** in the base condition. Calculated data at the TD-DFT/CAMB3LYP/6-31+G(d,p) level in methanol are in given in bracket.

389.5 nm と概ね一致している。尚, phenoxide の励起状態からの発光は計算により 554 nm と予測され, こちらも実測の 551 nm と殆ど完全に一致した。この様な光化学的挙動は ICT 性が原因であると報告されている。^[115] 塩基条件下における発光特性は酸添加による ICT 発光に類似した光化学的性質(発光量子収率, 発光寿命)を示し, その分子軌道も類似している。一般に ICT 性の発光は通常の発光に比べ大きく消光する。しかし, 本分子はブランクでも強発光であるが, 酸添加による ICT 発光同様, 塩基添加による ICT 発光も消光していない。この結果は剛直な構造である thienothiophene-benzimidazole が失活過程を阻害する骨格であることを意味する。この平面性は基底状態並びに励起状態において維持されており, キノイド構造の寄与や分子内水素結合による効果であると考えられる。又, 酸, 塩基応答状態においては, 共に平面型の ICT 構造で安定化し極めて強い CT 発光を示すと結論した。ここで, TFA は共役塩基が酸素を 2 つ有し安定化する為分子間での相互作用は弱い, phenol は不安定な phenolate ion では存在せず, カウンターが配位するという点で異なり, この違いが発光波長の差異と考えられる。尚, この様な酸塩基応答性の発光は TFA や *t*-BuOK に限らず起こり得る(第 11 節 実験項参照)。以上の結果は, これまで発光量子収率が低いことが当然であった ICT 発光が, 非ねじれ型 ICT 状態とすれば発光量子収率の改善が期待できることを示しており各種の発光材料, 化学センサーの基本戦略として有用であると考えられる。

5-10 結論

本章では imidazole 基に thiophene 誘導体を連結した各種の直線 π 共役化合物についてその励起状態を中心に議論した. Thienothiophene 及び phenylthiophene を連結した場合, 酸添加により k_{nr} が抑制され蛍光増強が示された. この結果は分子内水素結合やキノイド構造による平面化の維持を示唆している. 加えて溶媒極性を変えての分光測定により, **PhTTIm+H⁺**並びに **OMePhTTIm+H⁺**が明確な溶媒依存性と二重発光を示し, ICT 状態を形成していることが示唆された. 他方, 電子吸引性基を電子供与体の thienothiophene に置換した **CF₃PhTTIm+H⁺**の場合は, 電子供与体の性質を低下させ, ICT 状態の形成を不利にしていると考えられる. 以上に加え, 量子化学計算によりこれらの化合物の励起状態を計算したところ, 基底状態よりも平面化している構造が導出され, 又その分子軌道から ICT 状態の形成が推察できる結果となった. 以上の結果から, **PhTTIm+H⁺**並びに **OMePhTTIm+H⁺**はプロトン化により発光種が変化し, 非ねじれ型の ICT 発光を呈していると考えた. この結果は ICT 発光におけるねじれは必ずしも必要でないことを意味している. この考察について更に検討する為, ねじれ型構造が優勢となるよう **PhTTIm** をメチル化した **PhTTIm⁺T**の分光測定を行った. 結果として極性溶媒中で ICT 発光を示し, PMMA 中では LE 発光のみとなったことから発光のオリジンを TICT 発光と帰属した. このような **PhTTIm+H⁺**との発光スペクトルの違いは明らかに分子構造に基づいて起きていると考えられる. 次いで, OH 基を導入した **OHPPhTTIm** について酸, 塩基条件下での分光測定を行ったところ, 異なる波長で ICT 発光を示した. この様な塩基性条件下での ICT 発光は無置換体の **PhTTIm** では観られず, **OHPPhTTIm** はプロトン化した場合とは異なった部位で電荷分離が生じ, ICT 状態を形成することを意味している. この結果は非ねじれ型の ICT 発光が置換基効果等により発色調整可能であること, LE 発光よりも発光量子収率の高い ICT 発光の蛍光色素への利用が可能なことを意味している. 以上より ICT 発光の分子構造依存性について検討し, その分子設計指針を得ることが出来た.

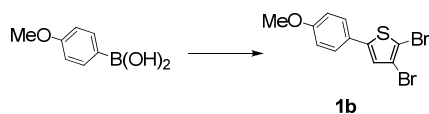


5-11 実験項

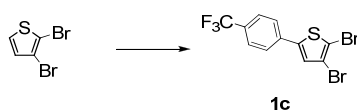
一般的事項

^1H NMR (300 MHz)及び ^{13}C NMR (75 MHz)スペクトルは日本電子社製 JNM-AL300 型核磁気共鳴装置により、 ^1H NMR (600 MHz)スペクトルは同社 JNM-ECA600 型核磁気共鳴装置によりそれぞれ測定した。質量分析スペクトル及び高分解能質量分析スペクトルは日本電子社製 JMS-Q1000TD 型 DART 質量分析装置並びに JMS-700 MStation 高性能二重収束質量分析計により測定した。元素分析は Perkin Elmer 社製の元素分析測定装置 2400II CHNS/O を用いた。単結晶 X 線構造解析はリガク社製単結晶自動 X 線構造解析装置 R-AXIS RAPID/S により測定した。HPLC 及びリサイクル分取 HPLC は日立ハイテクノロジーズ社製 LaChrom Elite システム、日本分析工業社製 LC-9110NEXT をそれぞれ用いて行った。紫外・可視吸収スペクトル及び、蛍光、蛍光励起スペクトルは日本分光社製 V-660 紫外・可視分光光度計並びに日立ハイテクノロジーズ社製 F-7000 分光蛍光光度計によりそれぞれ測定した。蛍光寿命及び、絶対蛍光量子収率は堀場製作所社製 FluoroCube 3000U 蛍光寿命測定システム、浜松ホトニクス社製 C9920-02 絶対 PL 量子収率装置によりそれぞれ測定した。電気化学測定はグローブボックス中アルゴン雰囲気下で Metrohm Autolab 社製 μ -AUTOLAB III ポテンショ/ガルバノスタットにより、作用電極、対極に白金電極を、参照電極に非水溶媒系参照電極 (Ag/Ag^+)をそれぞれ用いて測定した。又、支持電解質として 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6)を用い、100 mV/s の走査速度で測定を行った。

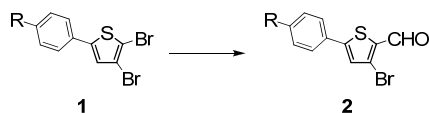
合成



2,3-dibromo-5-(4-methoxyphenyl)thiophene (1b): 本化合物は先行研究^[89, 90]を参考に合成を行った. 四ツロフラスコに 2,3,5-tribromothiophene (4.81 g, 15 mmol), 4-methoxyphenylboronic acid (2.28 g, 15 mmol), 2M K₂CO₃ 水溶液(60 mL), 1,4-dioxane (75 mL), toluene (75 mL)及び Pd(PPh₃)₄ (870 mg, 0.75 mmol)を加え, 窒素雰囲気下 100°C で 8 時間加熱攪拌した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 得られた粗成生物を silica gel column chromatography (*n*-hexane)により単離し, 白色結晶状粉末の化合物 **1b** 得た(2.97 g, 57 %). *R*_f = 0.43 (*n*-hexane); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.41 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 6.98 (s, 1H), 6.91 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 3.83 (s, 3H); DART MS (*m/z*): [M]⁺ calcd. for C₁₁H₈Br₂O_S, 347.9; found 348.

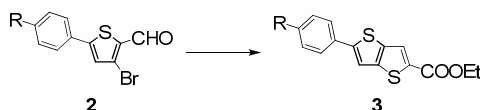


2,3-dibromo-5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thiophene (1c) ^[108]: 四ツロフラスコに 1-iodo-4-(trifluoromethyl)benzene (4.90 g, 18 mmol), potassium fluoride (2.61 g, 45 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (632 mg, 0.9 mmol), 2,3-dibromothiophene (5.23 g, 21.6 mmol)及び脱水 DMSO (110 mL)を加え, 窒素バブリングにより 30 分間脱気した後 100 °C で加熱攪拌した. 反応系に 1 時間毎 5 回に分けて AgNO₃ (7.64 g, 45 mmol)を追加し, TLC により原料の消失を確認した後, セライト濾過(chloroform)により不溶成分を除去した. 得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO₄ で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで, silica gel column chromatography (*n*-hexane)により精製し, 黄色粉末の化合物 **1c** を得た(4.19 g, 60 %). *R*_f = 0.63 (*n*-hexane); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.65 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.59 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.19 (s, 1H); DART MS (*m/z*): [M]⁺ calcd. for C₁₁H₅Br₂F₃S, 385.8; found 386.



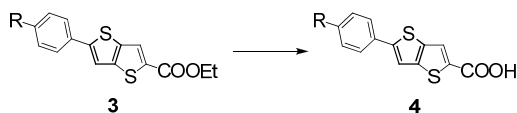
3-bromo-5-(4-methoxyphenyl)thiophene-2-carbaldehyde (2b): 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに化合物 **1b** (1.91 g, 5.5 mmol)及び脱水 THF (27.5 mL)を加え、窒素雰囲気下にした後 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した. 反応系に *n*-BuLi (3.45 mL, 1.6M in *n*-hexane, 5.5 mmol)を滴下し, 30 分間攪拌した. 更に *N,N*-dimethylformamide (0.6 mL, 8.25 mmol)を加え, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に温度を保ったまま更に 30 分間攪拌した. 徐々に昇温しながら 2 時間攪拌した後水を加え, chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 得られた粗成生物を silica gel column chromatography (chloroform)により単離し, 薄橙色固体の化合物 **2b** を得た(1.46 g, 89 %). $R_f = 0.77$ (chloroform); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.57$ (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.23 (s, 1H), 6.92 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 3.86 (s, 3H); DART MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}$, 297.9; found 298.

3-bromo-5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (2c): **2b** と同様の条件で反応を行い 86 %の収率で薄橙色結晶状粉末の化合物 **2c** を得た. $R_f = 0.80$ (chloroform); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 9.98$ (s, 1H), 7.76–7.70 (m, 4H), 7.42 (s, 1H); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrF}_3\text{OS}$, 336.9; found 337.



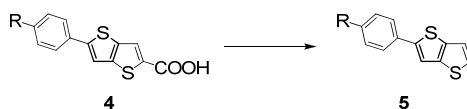
5-(4-methoxyphenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene-2-ethyl-carboxylate (3b): 化合物 **2b** (1.40 g, 4.7 mmol), ethyl mercaptoacetate (625 mg, 5.2 mmol), K_2CO_3 (1.30 g, 9.4 mmol)及び DMF (9.4 mL)から成る反応混合溶液を室温で 50 時間攪拌した. 水を加え chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 得られた粗成生物を水, *n*-hexane で洗浄した後減圧下で加熱乾燥を終夜行い薄黄色粉末の化合物 **3b** を得た(1.50 g, 100 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.95$ (s, 1H), 7.58 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.38 (s, 1H), 6.96 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 4.39 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz), 3.86 (s, 3H), 1.41 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{S}_2$, 319.0; found 319.

5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene-2-ethyl-carboxylate (3c): **3b** と同様の条件で反応を行い 100 %の収率で黄色粉末の化合物 **3c** を得た. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.99$ (s, 1H), 7.75 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.68 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.58 (s, 1H), 4.40 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.41 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_2\text{S}_2$, 356.0; found 356.



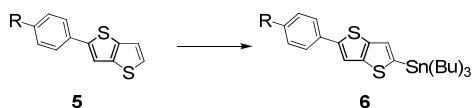
5-(4-methoxyphenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (4b): 化合物 **3b** (1.47 g, 4.6 mmol), NaOH (550 mg, 13.8 mmol), EtOH (20 mL)及び水(3 mL)から成る反応混合溶液を4時間加熱還流した後、氷水並びに塩酸を注いだ。沈殿を濾過し、得られた粗成生物を水で洗浄した後減圧下で加熱乾燥を終夜行い薄黄色粉末の化合物 **4b** を得た (1.32 g, 99 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]$ DMSO, TMS): $\delta = 7.77$ (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.64 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.03 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 3.80 (s, 3H); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{S}_2$, 291.0; found 291.

5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (4c): **4b** と同様の条件で反応を行い 85 %の収率で黄色粉末の化合物 **4c** を得た. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]$ DMSO, TMS): $\delta = 8.16$ (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.95 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.83 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_3\text{O}_2\text{S}_2$, 329.0; found 329.



2-(4-methoxyphenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene (5b): 化合物 **2** から本化合物への合成路は先行研究^[91, 92]を参考にした。化合物 **4b** (1.31 g, 4.5 mmol), CuO (45 mg, 0.56 mmol)及び蒸留した quinoline (10 mL)を激しく攪拌しながら5時間加熱還流した。室温まで冷却後塩酸並びに水を注ぎ、chloroformにより分液して得られた有機層を飽和食塩水で洗い、溶媒を減圧留去した。得られた粗成生物は silica gel column chromatography (chloroform)により単離し、薄黄色粉末の化合物 **5b** を得た(1.07 g, 97 %). $R_f = 0.88$ (chloroform); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.56$ (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.38 (s, 1H), 7.33 (d, 1H $J = 5.4$ Hz), 7.25–7.23 (m, 1H), 6.94 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 3.85 (s, 3H); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OS}_2$, 247.0; found 247.

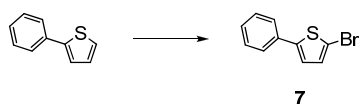
2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene (5c): **5b** と同様の条件で反応を行い 94 %の収率で黄色粉末の化合物 **5c** を得た. $R_f = 0.88$ (chloroform); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.73$ (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.65 (d, 2H $J = 8.7$ Hz), 7.58 (s, 1H), 7.42 (d, 1H, $J = 5.4$ Hz), 7.28 (d, 1H, $J = 5.4$ Hz); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_3\text{S}_2$, 285.0; found 285.



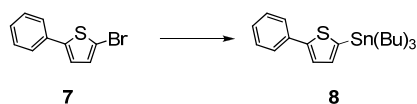
tributyl(5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)stannane (6a): 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに化合物 **5a** (1.08 g, 5.0 mmol)及び脱水 THF (50 mL)を加え，窒素雰囲気下にした後 -78°C に冷却した．反応系に *n*-BuLi (3.20 mL, 1.6 M in *n*-hexane, 5.1 mmol)を滴下し，30 分間攪拌した．更に tributyltin chloride (1.40 mL, 5.2 mmol)を加え， -78°C に温度を保ったまま更に 30 分間攪拌した．徐々に昇温しながら 2 時間攪拌した後，溶媒を減圧留去し，得られた粗成生物を 10wt% K_2CO_3 -silica gel^[109] column chromatography (ethyl acetate/*n*-hexane=1:9)により単離し，油状の化合物 **6a** を得た(2.30 g, 91 %). 本化合物はこれ以上精製せず次の反応に用いた． $R_f = 0.70$ (ethyl acetate/*n*-hexane=1:9); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS, K_2CO_3): $\delta = 7.62\text{--}7.60$ (m, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.39–7.34 (m, 2H), 7.26–7.24 (m, 2H), 1.62–1.57 (m, 6H), 1.39–1.32 (m, 6H), 1.17–1.11 (m, 6H), 0.93–0.88 (m, 9H); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{Sn}$, 506.1; found 506.

tributyl(5-(4-methoxyphenyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)stannane (6b): **6a** と同様の条件で反応を行い 92 %の収率で化合物 **6b** を得た． $R_f = 0.74$ (ethyl acetate/*n*-hexane=1:9); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS, K_2CO_3): $\delta = 7.55$ (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.35 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 6.92 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 3.83 (s, 3H), 1.63–1.53 (m, 6H), 1.40–1.31 (m, 6H), 1.18–1.10 (m, 6H), 0.94–0.87 (m, 9H); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{OS}_2\text{Sn}$, 537.1; found 537.

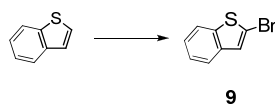
tributyl(5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)stannane (6c): **6a** と同様の条件で反応を行い 83 %の収率で化合物 **6c** を得た． $R_f = 0.97$ (ethyl acetate/*n*-hexane=1:9); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS, K_2CO_3): $\delta = 7.72$ (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.63 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.56 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 1.65–1.55 (m, 6H), 1.42–1.33 (m, 6H), 1.20–1.13 (m, 6H), 0.95–0.89 (m, 9H); DART MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{S}_2\text{Sn}$, 574.1; found 574.



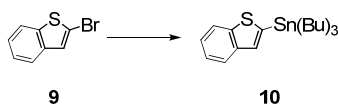
2-bromo-5-phenylthiophene (7) ^[110]: 2-phenylthiophene (3.21 g, 20 mmol)を THF (200 mL) に溶解し, *N*-bromosuccinimide (3.74 g, 21 mmol)を加え, 室温遮光条件下で終夜攪拌した. TLC により原料の消失を確認した後溶媒を減圧留去し, 残渣を *n*-hexane により分液し, 溶媒を減圧留去した. 得られた粗生成物を silica gel column chromatography (*n*-hexane)により単離し, 白色結晶状粉末の化合物 **7** を得た(4.56 g, 95 %). $R_f = 0.75$ (*n*-hexane); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.51$ (d, 2H, $J = 6.9$ Hz), 7.38 (m, 2H), 7.31 (m, 1H), 7.05 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz), 7.03 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz); DART MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrS}$, 237.9; found 238.



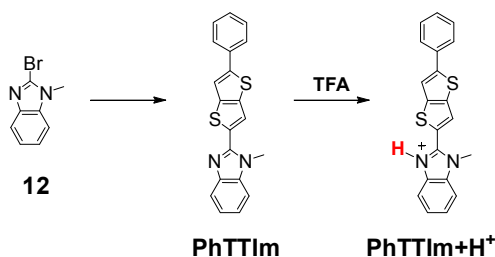
Tributyl(5-phenylthiophen-2-yl)stannane (8) ^[111]: 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに化合物 **7** (3.59 g, 15 mmol)及び脱水 THF (75 mL)を加え, 窒素雰囲気下にした後 -78°C に冷却した. 反応系に *n*-BuLi (9.9 mL, 1.6 M in *n*-hexane, 15.8 mmol)を滴下し, 30 分間攪拌した. 更に tributyltin chloride (4.1 mL, 15 mmol)を加え, -78°C に温度を保ったまま更に 30 分間攪拌した. 徐々に昇温しながら 2 時間攪拌した後, *n*-hexane (150 mL)を加え, 10 % KF 水溶液により分液し, 得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO_4 で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで short-pad silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 黄色油状の化合物 **8** を得た(6.69 g, 99 %). 本化合物はこれ以上精製せず次の反応に用いた. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.64\text{--}7.61$ (m, 2H), 7.43 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz), 7.38 $\text{--}7.33$ (m, 2H), 7.26 $\text{--}7.23$ (m, 1H), 7.14 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz), 1.59 $\text{--}1.58$ (m, 6H), 1.39 $\text{--}1.32$ (m, 6H), 1.15 $\text{--}1.10$ (m, 6H), 0.93 $\text{--}0.88$ (m, 9H); DART MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{SSn}$, 450.1; found 450.



2-bromobenzo[*b*]thiophene (9) ^[112]: 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに benzo[*b*]thiophene (6.71 g, 50 mmol)及び脱水 THF (200 mL)を加え, 窒素雰囲気下にした後 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した. 反応系に *n*-BuLi (31.3 mL, 1.6 M in *n*-hexane, 50 mmol)を滴下し, 30 分間攪拌した. 更に bromine (3.1 mL, 60 mmol)を加え, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に温度を保ったまま更に 30 分間攪拌した. 徐々に昇温しながら 2 時間攪拌した後水を加え, chloroform により分液し, 溶媒を減圧留去した. 次いで silica gel column chromatography (*n*-hexane)により精製し, 白色粉末の粗生成物を得た. 更に *n*-hexane に溶解し, 加熱と冷却を繰り返して *n*-hexane により洗浄して不純物を除去した後白色塊状結晶の化合物 **9** を得た (7.18 g, 67%). $R_f = 0.71$ (*n*-hexane); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.73\text{--}7.70$ (m, 1H), 7.69–7.66 (m, 1H), 7.32–7.30 (m, 3H); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrS}$, 212.9; found 213.



Benzo[*b*]thiophen-2-yltributylstannane (10) ^[111]: 予め加熱乾燥した四ツロフラスコに化合物 **9** (4.26 g, 20 mmol)及び脱水 THF (100 mL)を加え, 窒素雰囲気下にした後 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した. 反応系に *n*-BuLi (13.1 mL, 1.6 M in *n*-hexane, 21 mmol)を滴下し, 30 分間攪拌した. 更に tributyltin chloride (5.43 mL, 20 mmol)を加え, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ に温度を保ったまま更に 30 分間攪拌した. 徐々に昇温しながら 2 時間攪拌した後, *n*-hexane (200 mL)を加え, 10% KF 水溶液により分液し, 得られた有機層を飽和食塩水で洗い, MgSO_4 で脱水後濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで short-pad silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 黄色油状の化合物 **10** を得た(7.62 g, 90%). 本化合物はこれ以上精製せず次の反応に用いた. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.90\text{--}7.87$ (m, 1H), 7.82–7.80 (m, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.35–7.26 (m, 2H), 1.58–1.53 (m, 6H), 1.39–1.32 (m, 6H), 1.19–1.14 (m, 6H), 0.93–0.88 (m, 9H); DART MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{SSn}$, 425.1; found 425.



1-methyl-2-(5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1H-benzo[*d*]imidazole (PhTTIm): 化合物 **12** ^[69] (740 mg, 3.5 mmol), **6a** (2.02 g, 4.0 mmol)及び脱水 DMF (25 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.17 mmol)を加え 150 °C で 12 時間加熱攪拌した. 反応混合物に水を加えてクエンチし chloroform で分液した後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水後, 濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで, silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 更に再結晶(dichloromethane)を行い, 薄黄色針状結晶の目的物 **PhTTIm** を得た(0.768 g, 63 %). *R*_f = 0.30 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 8.21 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.79–7.74 (m, 2H), 7.69–7.64 (m, 2H), 7.52–7.45 (m, 2H), 7.42–7.22 (m, 3H), 4.10 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 147.13, 142.23, 141.19, 138.52, 136.87, 133.99, 133.74, 129.30, 128.37, 125.50, 122.69, 122.30, 121.00, 120.88, 118.72, 116.49, 116.38, 110.40, 31.84; HRMS (EI): *m/z* calcd for C₂₀H₁₄N₂S₂ [M]⁺: 346.0598; found, 346.0597; Anal. Calcd for C₂₀H₁₄N₂S₂: C, 69.33; H, 4.07; N, 8.09. Found: C, 69.14; H, 3.80; N, 8.01.

PhTTIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 8.34 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.86–7.82 (m, 1H), 7.80–7.73 (m, 3H), 7.54–7.38 (m, 5H), 4.15 (s, 3H).

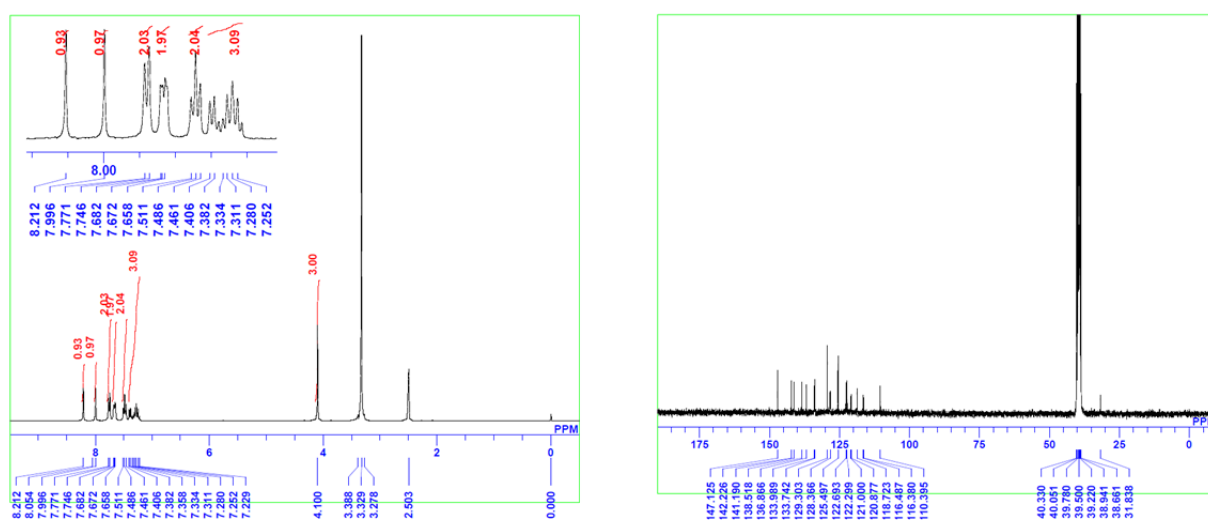
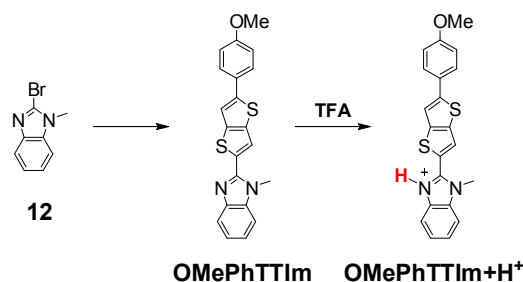


Figure 5-19. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of **PhTTIm**.



2-(5-(4-methoxyphenyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole (OMePhTTIm): 化合物 **12** ^[69] (740 mg, 3.5 mmol), **6b** (1.71 g, 3.2 mmol)及び脱水 DMF (25 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.17 mmol)を加え 150 °C で 12 時間加熱攪拌した. 反応混合物に水を加えてクエンチし chloroform で分液した後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水後, 濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで, silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 更に再結晶(chloroform, methanol)を行い, 薄黄色針状結晶の目的物 **OMePhTTIm** を得た(887 mg, 74 %). *R*_f = 0.43 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, K₂CO₃): δ = 7.83–7.81 (m, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.58 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.42 (s, 1H), 7.36–7.29 (m, 3H), 6.95 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 4.03 (s, 3H), 3.85 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 159.80, 148.29, 147.92, 142.92, 142.01, 138.03, 136.76, 132.99, 127.30, 127.11, 123.02, 122.73, 120.04, 119.73, 114.48, 114.33, 109.30, 55.40, 31.80; HRMS (EI): *m/z* calcd for C₂₁H₁₆N₂OS₂ [M]⁺: 376.0704; found, 376.0705; Anal. Calcd for C₂₁H₁₆N₂OS₂: C, 66.99; H, 4.28; N, 7.44. Found: C, 66.79; H, 3.99; N, 7.42.

OMePhTTIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.20 (s, 1H), 7.92–7.90 (m, 1H), 7.53 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.43–7.36 (m, 4H), 6.92 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 4.11 (s, 3H), 3.84 (s, 3H).

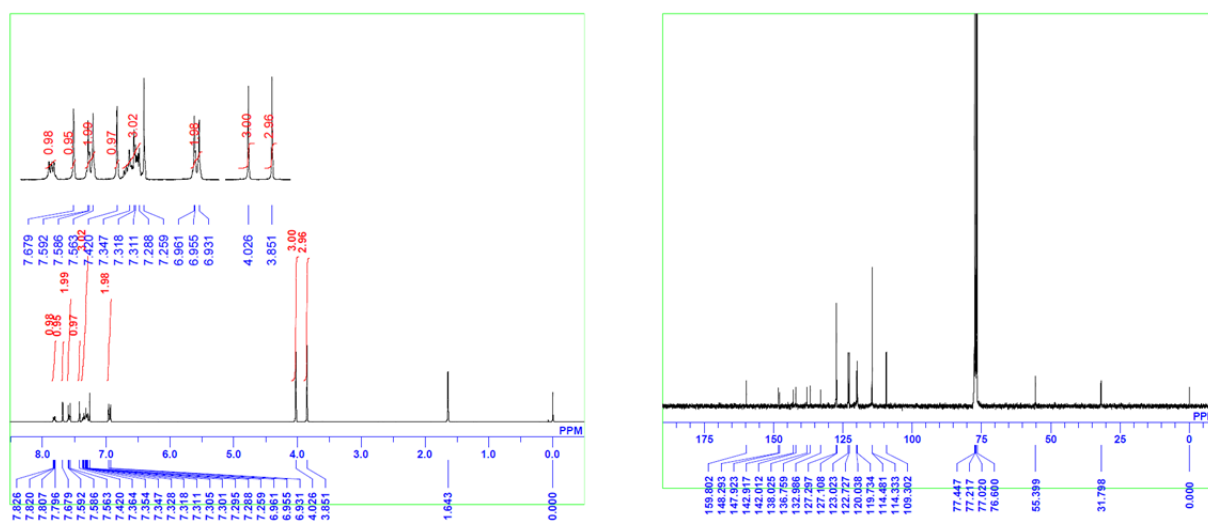
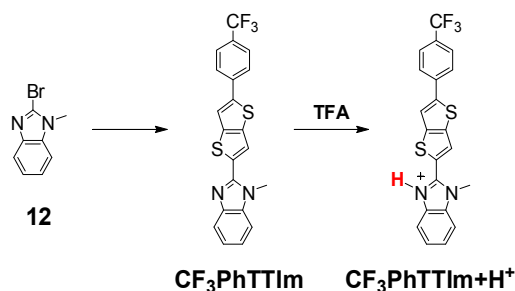


Figure 5-20. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of **OMePhTTIm**.



2-(5-(4-(trifluoromethyl)phenyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazole (CF₃PhTTIm): 化合物 **12** ^[69] (550 mg, 2.6 mmol), **6c** (1.60 g, 2.8 mmol)及び脱水 DMF (20 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₄ (150 mg, 0.13 mmol)を加え 150 °C で 12 時間加熱攪拌した. 反応混合物に水を加えてクエンチし chloroform で分液した後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水後, 濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで, silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 更に再結晶(chloroform, methanol)を行い, 薄黄色板状結晶の目的物 **CF₃PhTTIm** を得た(835 mg, 72 %). *R_f* = 0.48 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, K₂CO₃): δ = 7.84–7.81 (m, 1H), 7.76 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.73 (s, 1H), 7.67 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.64 (s, 1H), 7.37–7.31 (m, 3H), 4.05 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 147.50, 145.99, 142.86, 141.78, 139.53, 137.65, 136.76, 134.80, 126.11, 126.06, 125.98, 123.28, 122.88, 119.84, 116.84, 109.40, 31.82; HRMS (EI): *m/z* calcd for C₂₁H₁₃F₃N₂S₂ [M]⁺: 414.0472; found, 414.0478; Anal. Calcd for C₂₁H₁₃F₃N₂S₂: C, 60.86; H, 3.16; N, 6.76. Found: C, 60.70; H, 2.96; N, 6.73.

CF₃PhTTIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.18 (s, 1H), 7.84–7.81 (m, 2H), 7.79 (m, 1H), 7.75 (m, 1H), 7.76–7.66 (m, 5H), 4.26 (s, 3H).

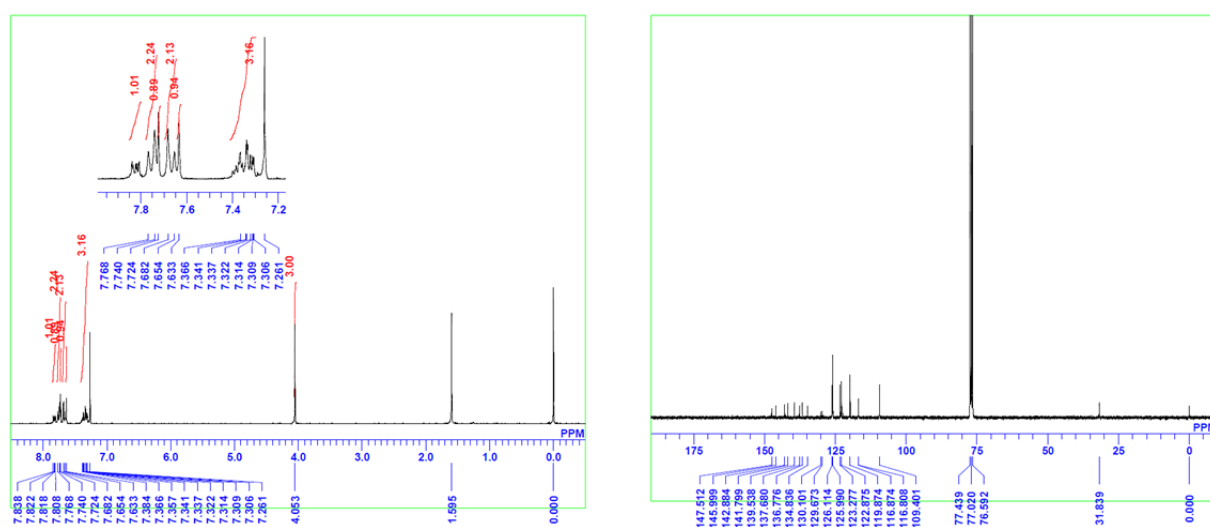
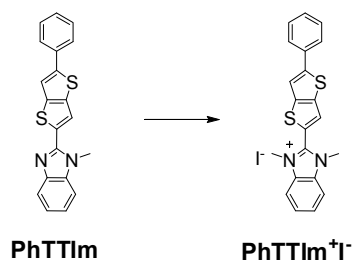


Figure 5-21. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of CF₃PhTTIm.



PhTTIm⁺I⁻: 予め乾燥した二ツロフラスコに **PhTTIm** (52 mg, 0.15 mmol), methyl iodine (1.4 mL, 22.5 mmol)を加え、窒素置換した後 72 時間室温で攪拌した。次いで、methyl iodine を減圧留去し、得られた残渣を水, *n*-hexane, *n*-hexane:methanol=1:1 で繰り返し洗浄し、減圧乾燥させて黄色粉末の目的物 **PhTTIm⁺I⁻**を得た(45 mg, 61%). ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, TMS): δ = 8.12 (s, 1H), 8.03–8.01 (m, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.90–7.77 (m, 4H), 7.48–7.41 (m, 3H), 4.12 (s, 6H); HRMS (EI): *m/z* calcd for C₂₁H₁₇N₂S₂⁺ [M]⁺: 361.0828; found, 361.0809.

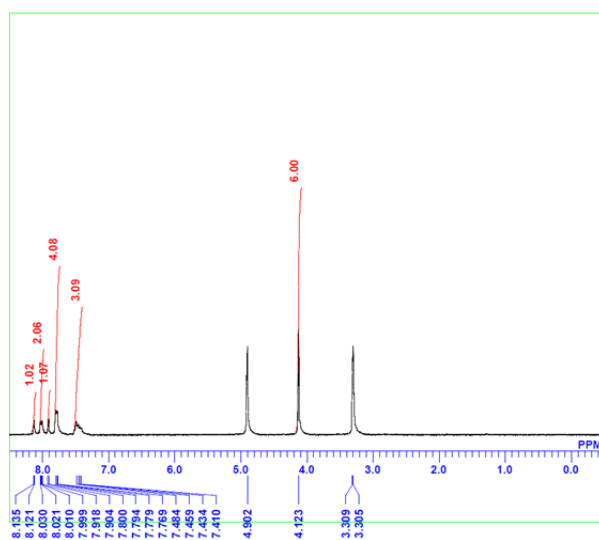
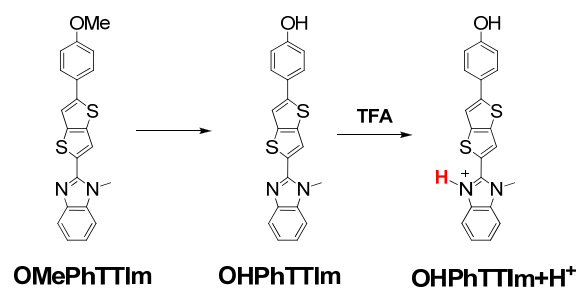


Figure 5-22. ¹H NMR spectrum of **PhTTIm⁺I⁻**.



4-(5-(1-methyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)phenol (OHPPhTTIm): 予め乾燥した二ツロフラスコに **OMePhTTIm** (115 mg, 0.3 mmol), BBr₃ (0.28 mL, 3.0 mmol)及び脱水 DCM (10 mL)を加え, 24 時間加熱還流した. 反応混合物に飽和 K₂CO₃ 水溶液を加えてクエンチし chloroform で分液した後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水後, 濾過して溶媒を減圧留去した. 得られた粗成生物を 10wt% K₂CO₃-silica gel ^[109] column chromatography (chloroform/methanol=95:5)により精製し, 更に再結晶 (chloroform/methanol=95:5)を行い, 黄色薄片状結晶の目的物 **OHPPhTTIm** を得た(88 mg, 81 %). *R*_f = 0.13 (chloroform/methanol=95:5); ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 8.17 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.67–7.64 (m, 2H), 7.57 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.32–7.22 (m, 2H), 6.86 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 4.09 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 158.22, 148.16, 147.35, 142.29, 141.43, 137.39, 136.90, 132.95, 127.07, 124.72, 122.66, 122.32, 120.97, 118.71, 116.13, 114.36, 110.40, 31.86; HRMS (EI): *m/z* calcd for C₂₀H₁₄N₂OS₂ [M]⁺: 362.0548; found, 362.0547; Anal. Calcd for C₂₀H₁₄N₂OS₂·1/5CHCl₃: C, 62.80; H, 3.70; N, 7.25. Found: C, 62.81; H, 3.88; N, 7.22.

OHPPhTTIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, TMS): δ = 8.18 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.68–7.65 (m, 2H), 7.57 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.33–7.23 (m, 2H), 6.86 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 4.09 (s, 3H).

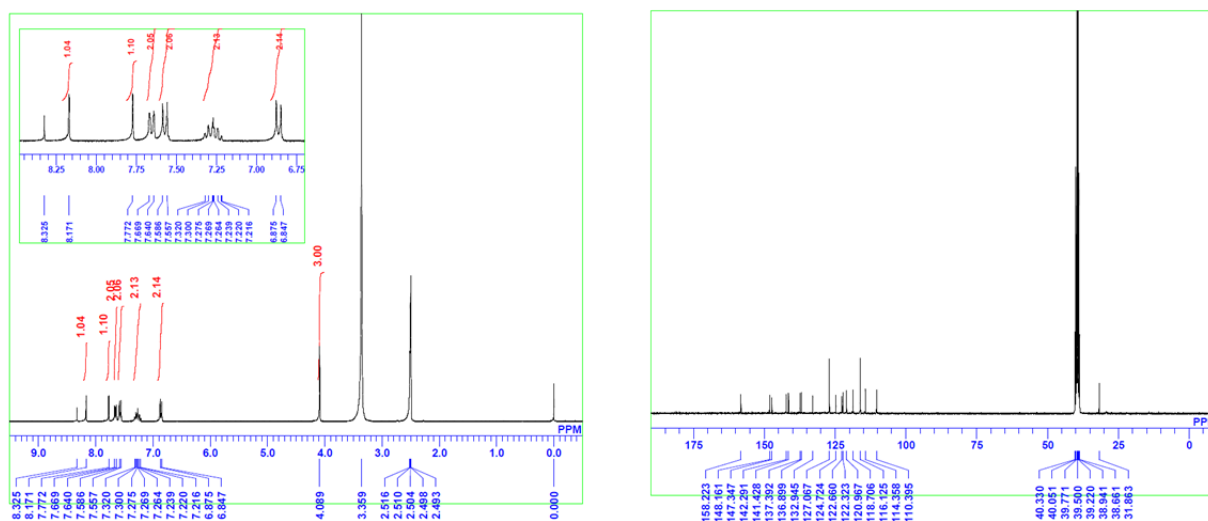


Figure 5-23. ^1H NMR (left), and ^{13}C NMR (right) spectra of **OHPhtTIm**.

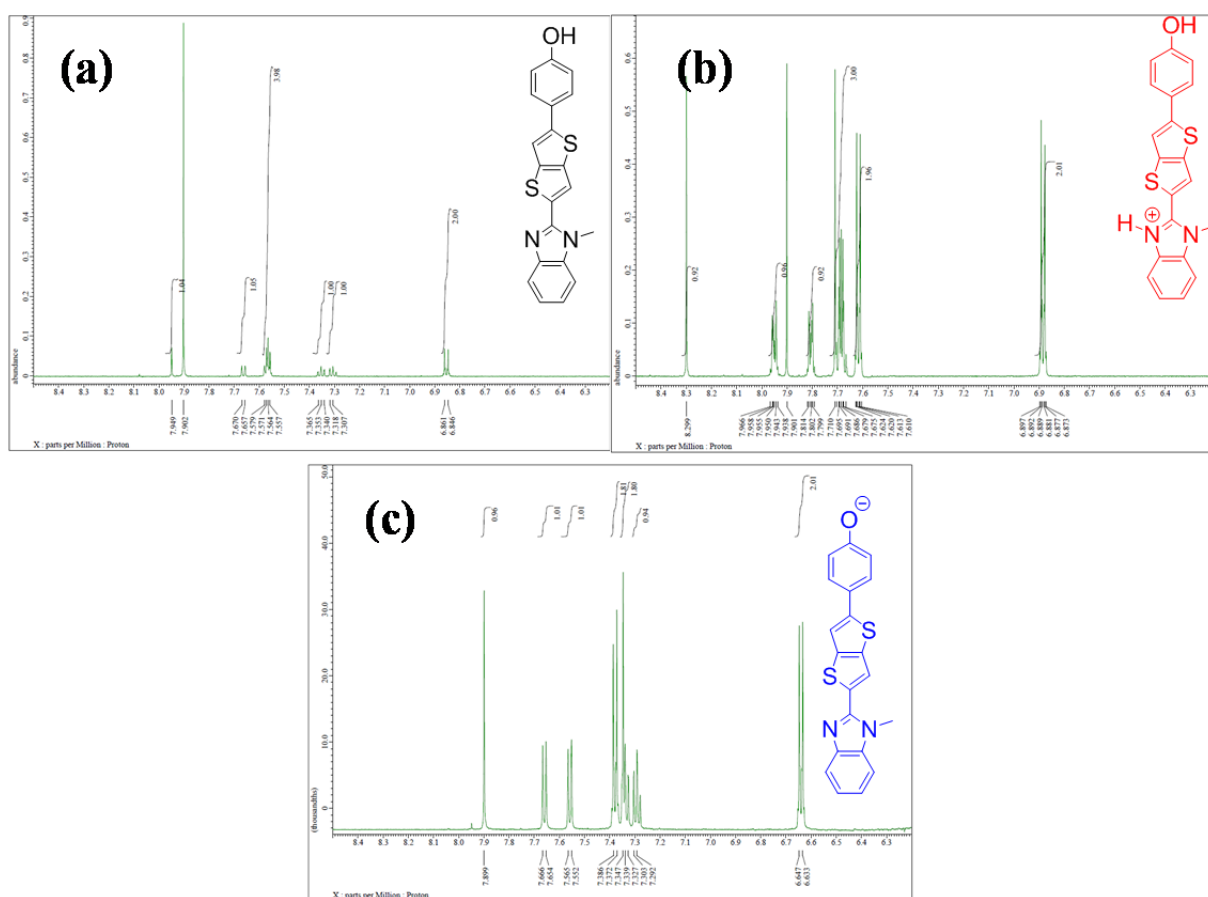


Figure 5-24. Partial ^1H NMR spectra (CD_3OD , 600 MHz, 298 K) of **OHPhtTIm** in different conditions. (a) blank (b) +TFA 1.0 eq. (c) +*t*-BuOK 200eq.

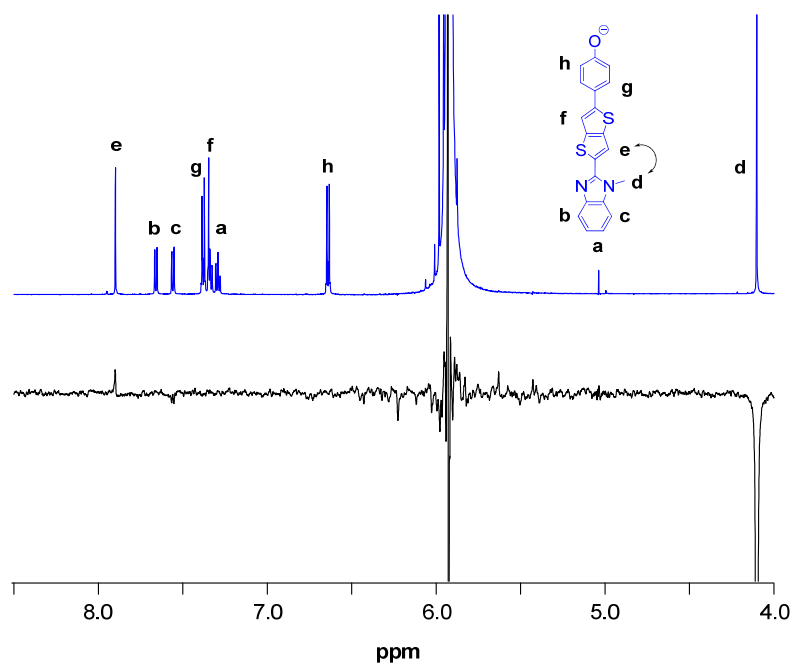


Figure 5-25. Partial ^1H NMR spectrum (CD_3OD , 600 MHz, 298 K, blue) of **OHPhTTIm**+*t*-BuOK (200 eq.) and NOE difference spectrum (black).

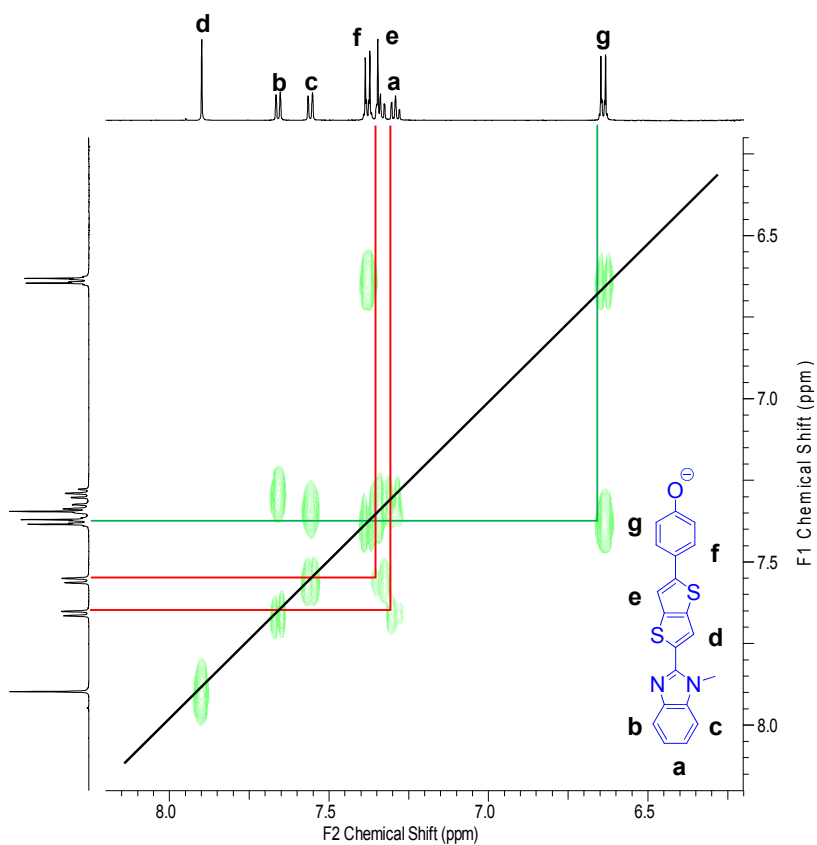
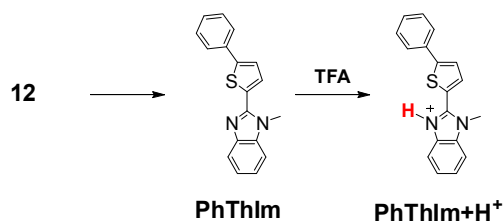


Figure 5-26. Partial 2D ^1H - ^1H COSY spectrum (CD_3OD , 600 MHz, 298 K) of **OHPhTTIm**+*t*-BuOK (200 eq.).



1-methyl-2-(5-phenylthiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole (PhThIm): 化合物 **12** ^[69] (740 mg, 3.5 mmol), **8** (1.80 g, 4.0 mmol)及び脱水 DMF (25 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.17 mmol)を加え 150 °C で 28 時間加熱攪拌した. 反応混合物に水を加えてクエンチし chloroform で分液した後, 有機層に MgSO₄ を加え脱水後, 濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで, silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform)によって単離し, 薄黄色板状結晶の目的物 **PhThIm** を得た(840 mg, 83 %). $R_f = 0.3$ (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.83\text{--}7.80$ (m, 1H), 7.70–7.66 (m, 2H), 7.55 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz), 7.46–7.41 (m, 2H), 7.39 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz), 7.37–7.28 (m, 4H), 4.03 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 147.69, 147.19, 142.88, 136.62, 133.52, 131.64, 129.07, 128.51, 128.24, 125.93, 123.69, 122.90, 122.64, 119.68, 109.29, 31.72$; HRMS (EI): m/z calcd for C₁₈H₁₄N₂S [M]⁺: 290.0878; found, 290.0876; Anal. Calcd for C₁₈H₁₄N₂S: C, 74.45; H, 4.86; N, 9.65. Found: C, 74.17; H, 4.62; N, 9.57.

PhThIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 8.23$ (m, 1H), 7.96 (m, 1H), 7.68–7.66 (m, 2H), 7.55–7.51 (m, 4H), 7.47–7.43 (m, 3H), 4.20 (s, 3H).

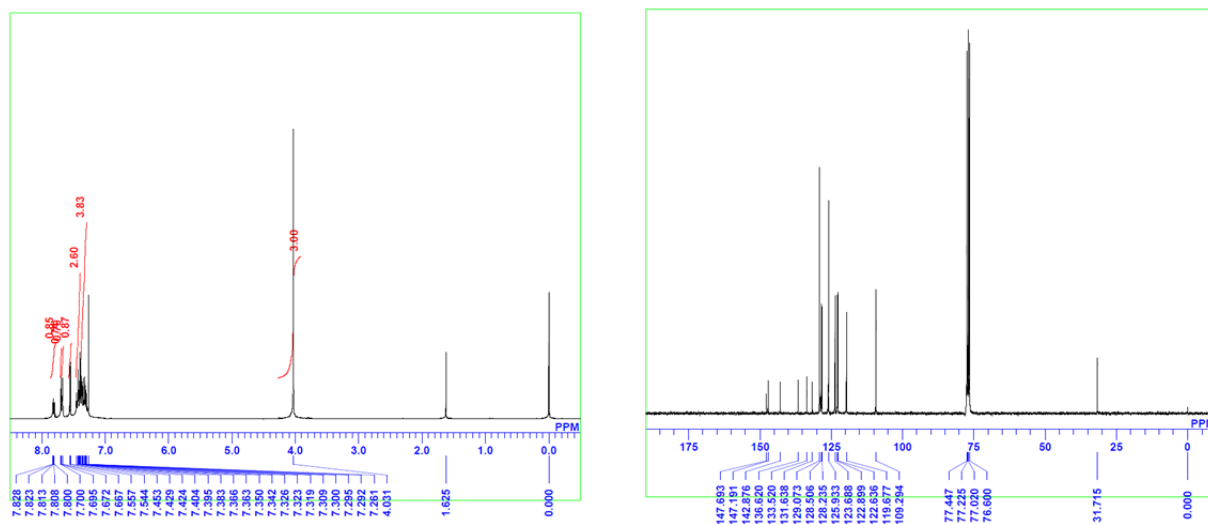
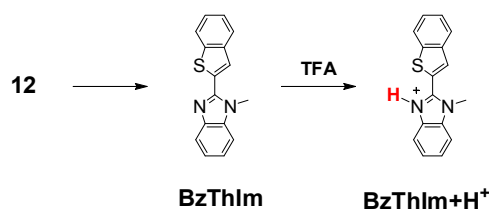


Figure 5-27. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of **PhThIm**.



2-(benzo[b]thiophen-2-yl)-1-methyl-1H-benzo[d]imidazole (BzThIm): 化合物 **12** ^[69] (740 mg, 3.5 mmol), **10** (1.70 g, 4.0 mmol)及び脱水 toluene (50 mL)を窒素バブリングにより 30 分間脱気した後, Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.17 mmol)を加え 28 時間加熱還流した. 反応混合物に水を加えてクエンチし chloroform で分液した後, 有機層に MgSO₄を加え脱水後, 濾過して溶媒を減圧留去した. 次いで, silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform)によって単離し, 白色結晶状固体の目的物 **BzThIm** を得た(725 mg, 78 %). *R_f* = 0.3 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.94–7.83 (m, 3H), 7.79 (s, 1H), 7.45–7.37 (m, 3H), 7.36–7.29 (m, 2H), 4.09 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 147.62, 142.91, 140.44, 139.77, 136.78, 132.86, 125.65, 124.83, 124.35, 124.31, 123.34, 122.81, 122.32, 120.06, 109.47, 31.89; HRMS (EI): *m/z* calcd for C₁₆H₁₂N₂S [M]⁺: 264.07212; found, 264.0716; Anal. Calcd for C₁₆H₁₂N₂S: C, 72.70; H, 4.58; N, 10.60. Found: C, 72.48; H, 4.33; N, 10.55.

BzThIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.41 (s, 1H), 8.02–7.89 (m, 3H), 7.60–7.46 (m, 5H), 4.21 (s, 3 H).

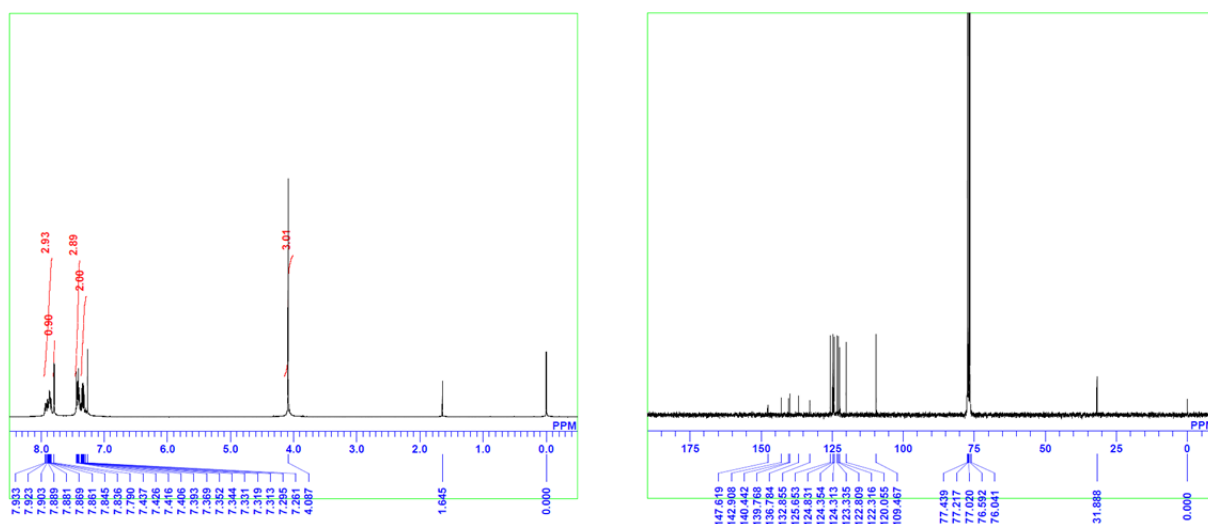
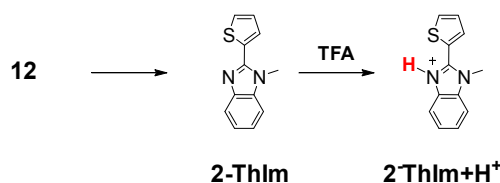


Figure 5-28. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of **BzThIm**.



1-methyl-2-(thiophen-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazole (2-ThIm): 四ツロフラスコに化合物 **12** ^[69] (740 mg, 3.5 mmol), tributyl(thiophen-2-yl)stannane (1.27 mL, 4.0 mmol), toluene (50 mL)及び Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.17 mmol)を加え, 窒素雰囲気下 24 時間加熱還流した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 次いで silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane)によって単離し, 白色結晶状固体の目的物 **2-ThIm** を得た(673 mg, 90 %). *R*_f = 0.36 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.21–7.79 (m, 1H), 7.59 (dd, 1H, *J* = 3.9, 0.9 Hz), 7.53 (dd, 1H, *J* = 5.1, 0.9 Hz), 7.36–7.34 (m, 1H), 7.33–7.29 (m, 2H), 7.22–7.19 (m, 1H), 4.00 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 147.89, 142.86, 136.56, 132.58, 128.55, 127.89, 127.81, 122.92, 122.63, 119.76, 109.37, 31.66; HRMS (EI): *m/z* calcd for C₁₂H₁₀N₂S [M]⁺: 214.0565; found, 214.0566; Anal. Calcd for C₁₂H₁₀N₂S: C, 67.26; H, 4.70; N, 13.07. Found: C, 67.16; H, 4.48; N, 13.00.

2-ThIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.18–8.17 (m, 1H), 7.95–7.89 (m, 2H), 7.61–7.58 (m, 3H), 7.42–7.38 (m, 1H), 4.19 (s, 3H).

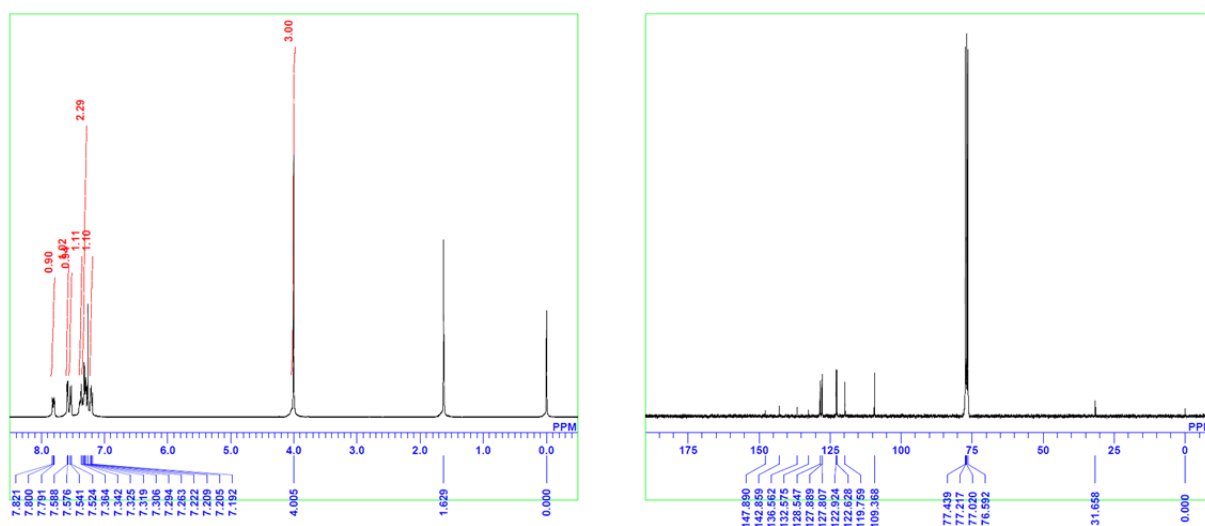
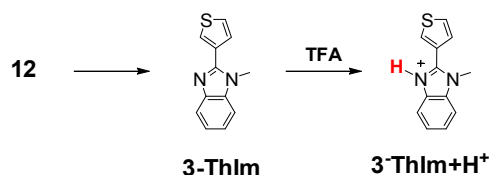


Figure 5-29. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of **2-ThIm**.



1-methyl-2-(thiophen-3-yl)-1H-benzo[d]imidazole (3-ThIm): 本化合物は先行研究^[113]を参考に合成を行った. 四ツロフラスコに化合物 **12** ^[69] (739 mg, 3.5 mmol), thiophen-3-ylboronic acid (460 mg, 3.6 mmol), 2M K₂CO₃ 水溶液(3.5 mL), toluene (63 mL), methanol (12.6 mL)及び Pd(PPh₃)₄ (400 mg, 0.35 mmol)を加え, 窒素雰囲気下 100°C で 20 時間加熱攪拌した. 反応系を室温まで冷却した後, 水によりクエンチし chloroform で分液後有機層を減圧留去し, 次いで silica gel column chromatography (chloroform)により精製し, 得られた粗生成物を GPC (chloroform), 順相 HPLC (chloroform/*n*-hexane)によって単離し, 白色結晶状固体の目的物 **3-ThIm** を得た(642 mg, 86 %). *R*_f = 0.28 (chloroform); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.83–7.78 (m, 2H), 7.62 (dd, 1H, *J* = 5.1, 1.2 Hz), 7.49 (dd, 1H, *J* = 5.1, 3.0 Hz), 7.40–7.34 (m, 1H), 7.33–7.28 (m, 2H), 3.94 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 149.43, 142.82, 136.29, 131.26, 128.19, 126.39, 126.35, 122.75, 122.45, 119.71, 109.42, 31.52; HRMS (EI): *m/z* calcd for C₁₂H₁₀N₂S [M]⁺: 214.0565; found, 214.0563; Anal. Calcd for C₁₂H₁₀N₂S: C, 67.26; H, 4.70; N, 13.07. Found: C, 67.17; H, 4.46; N, 13.01.

3-ThIm+H⁺: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.16 (s, 1H), 7.92–7.88 (m, 1H), 7.68–7.66 (m, 1H), 7.56–7.53 (m, 1H), 7.48–7.37 (m, 3H), 4.01 (s, 3H).

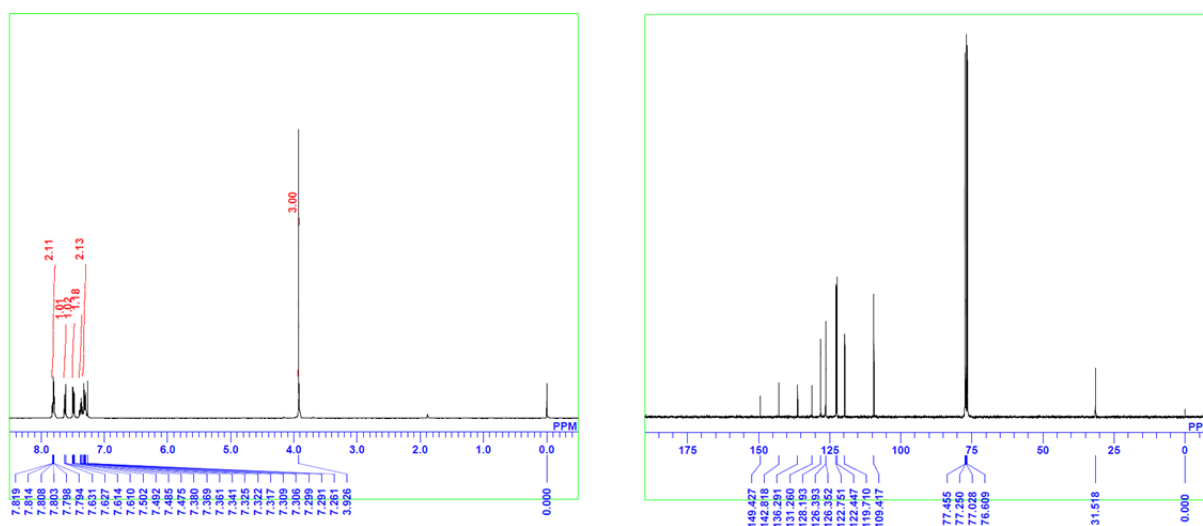


Figure 5-30. ¹H NMR (left), and ¹³C NMR (right) spectra of **3-ThIm**.

補遺 分光及び量子化学計算

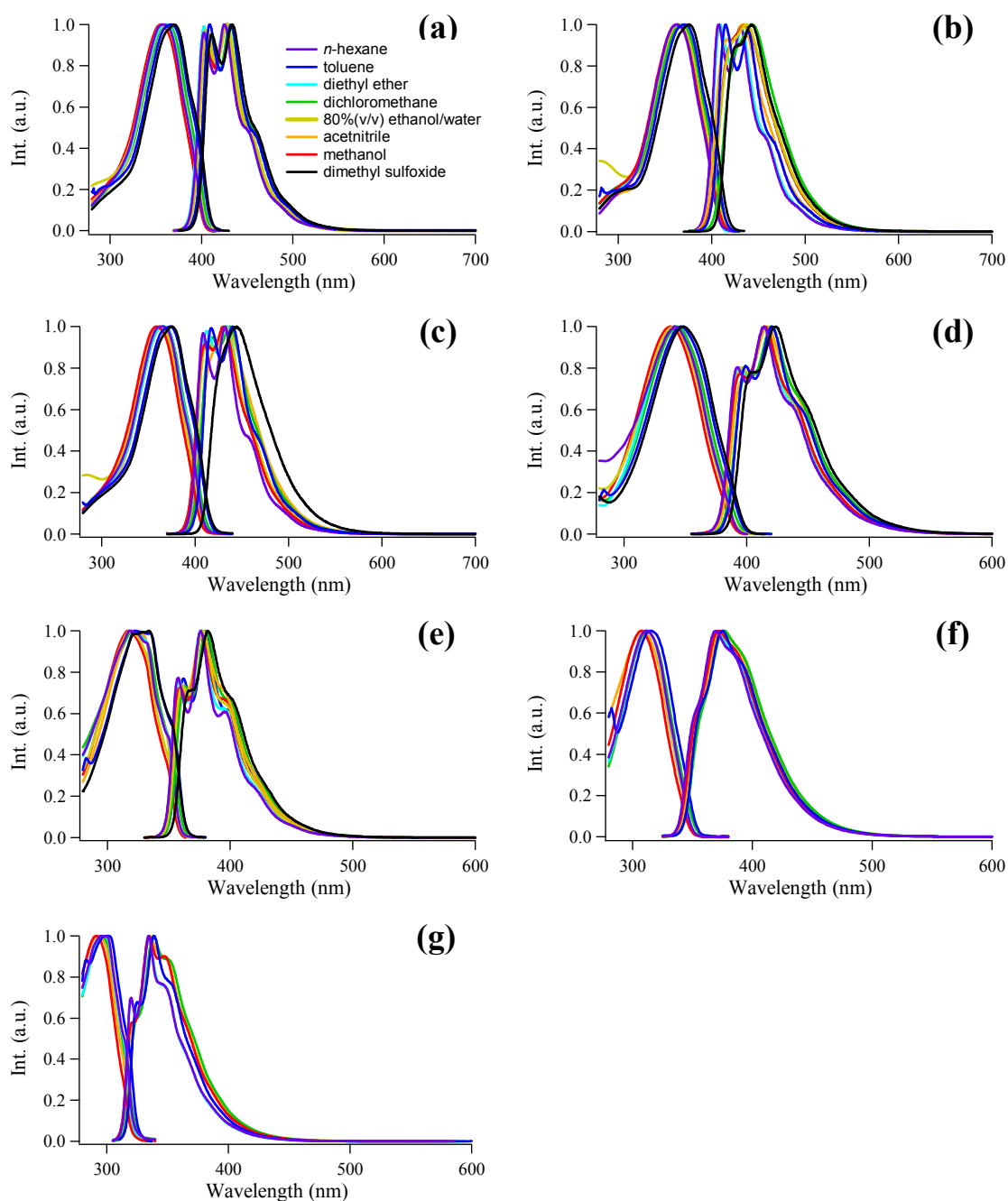


Figure 5-31. Absorption and fluorescence spectra of a) **PhTTIm**, b) **OMePhTTIm**, c) **CF₃PhTTIm**, d) **PhThIm**, e) **BzThIm**, f) **2-ThIm** and g) **3-ThIm** in various solvents; *n*-hexane (purple), toluene (blue), dichloromethane (green), 80%(v/v) ethanol/water mixture (yellow), acetonitrile (orange), methanol (red), dimethyl sulfoxide (black).

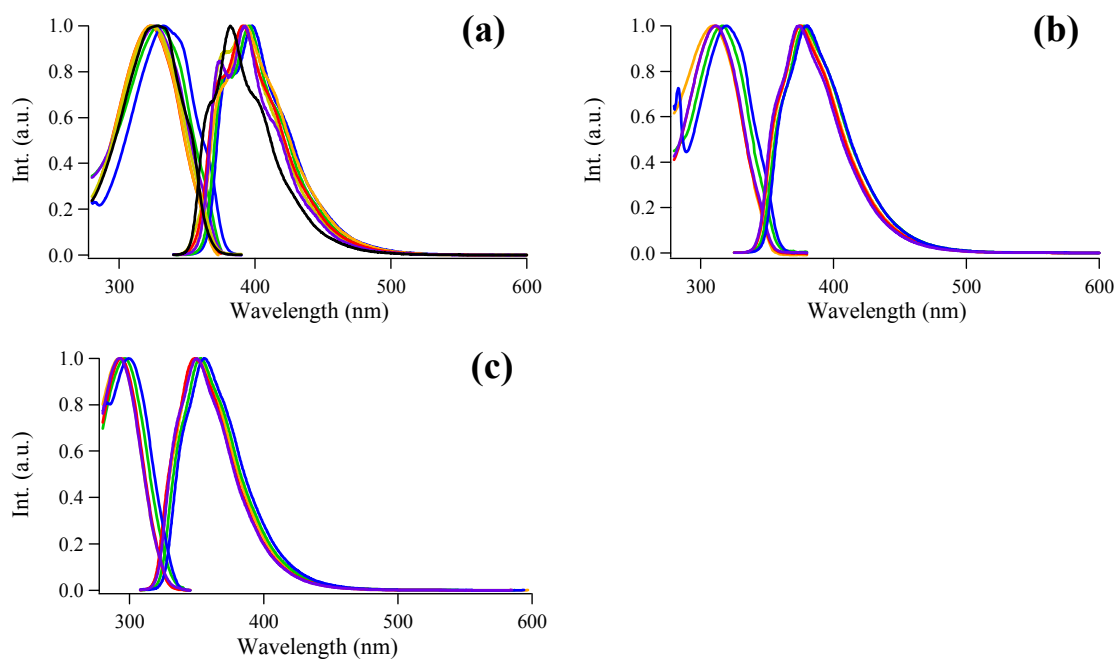


Figure 5-32. Absorption and fluorescence spectra of a) **BzThIm+H⁺**, b) **2-ThIm+H⁺** and c) **3-ThIm+H⁺** in various solvents; *n*-hexane (purple), toluene (blue), dichloromethane (green), 80%(v/v) ethanol/water mixture (yellow), acetonitrile (orange), methanol (red), dimethyl sulfoxide (black).

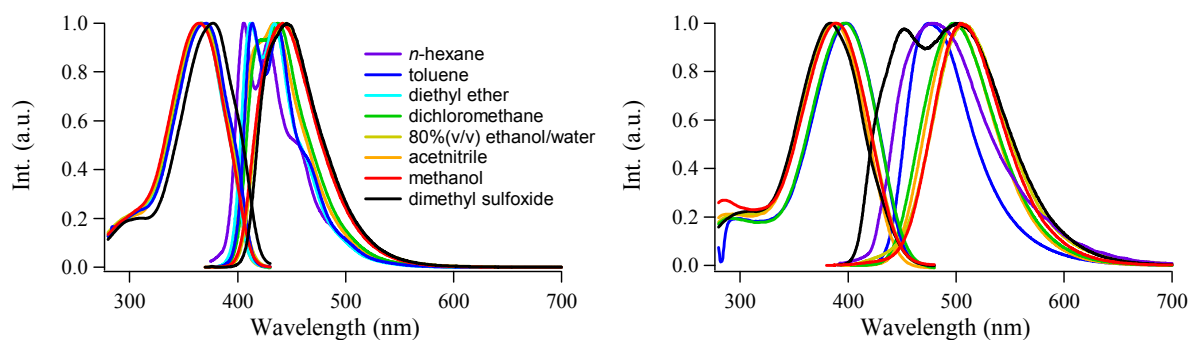


Figure 5-33. Absorption and fluorescence spectra of left) **OHPhtTIm** and right) **OHPhtTIm+H⁺** in various solvents; *n*-hexane (purple), toluene (blue), dichloromethane (green), 80%(v/v) ethanol/water mixture (yellow), acetonitrile (orange), methanol (red), dimethyl sulfoxide (black).

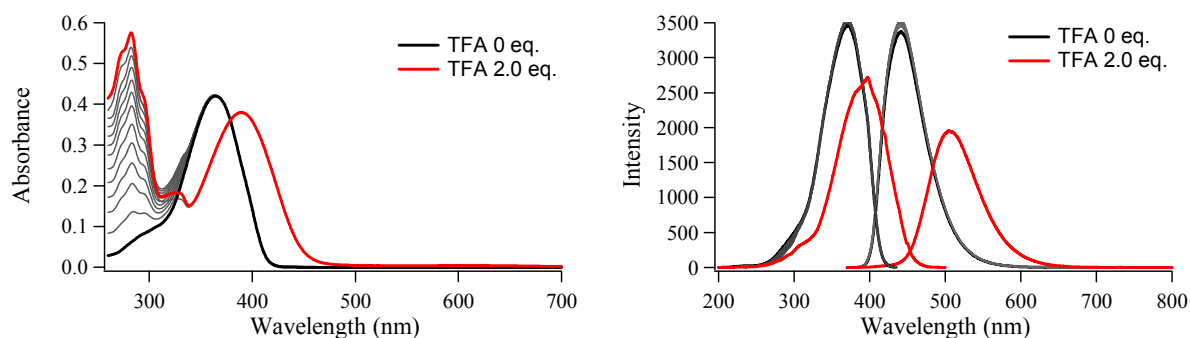


Figure 5-34. Absorption (left), emission and excitation (right) spectral changes of **OHPhtTIm** in the presence of TFA in MeOH.

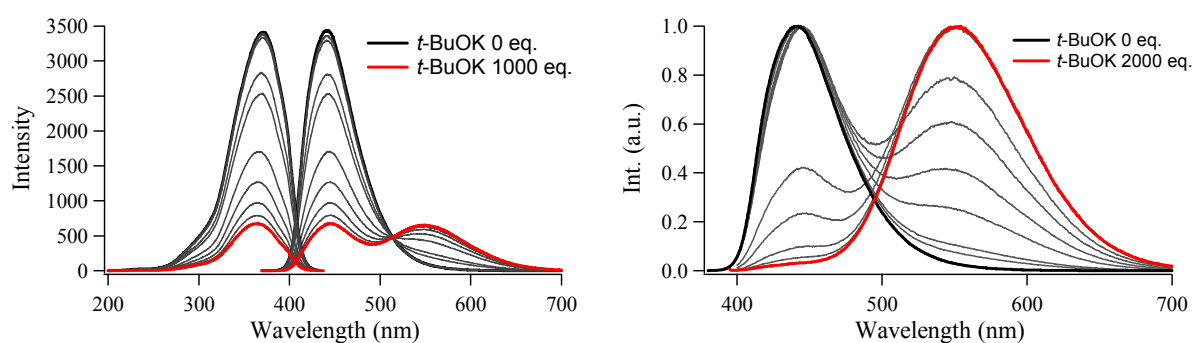


Figure 5-35. (left) Emission and excitation spectral changes of **OHPhtTIm** in the presence of *t*-BuOK in MeOH. (right) Normalized emission spectral change of **OHPhtTIm** in the presence of *t*-BuOK in MeOH.

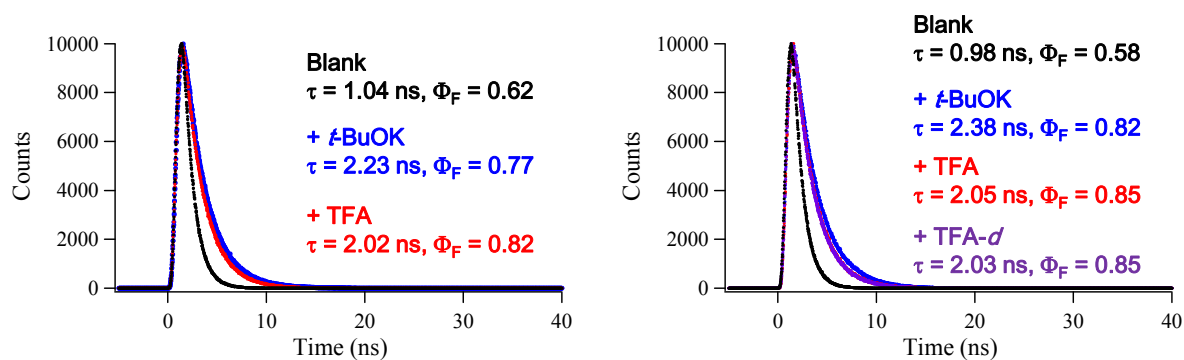


Figure 5-36. (left) Fluorescence decay of **OHPhtTIm** in MeOH. (right) Fluorescence decay of **OHPhtTIm** in CD₃OD.

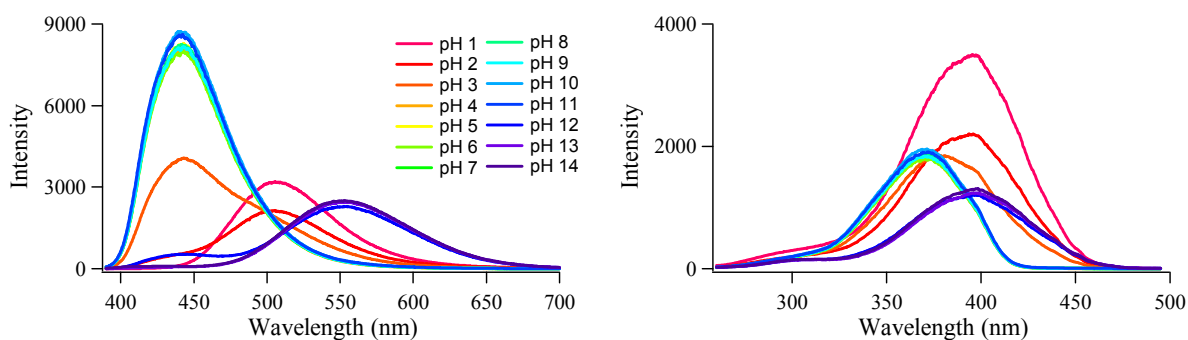


Figure 5-37. pH-dependent fluorescence (left) and excitation (right) spectra of **OHPhtTIm** in 80% (v/v) ethanol/water at different pH. The pH was adjusted using HCl and NaOH solutions.

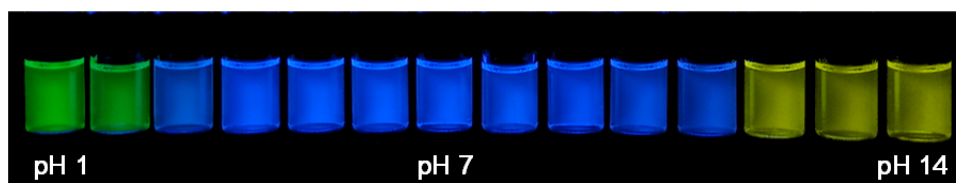


Figure 5-38. Emission colors of **OHPhtTIm** in 80% (v/v) ethanol/water at different pH. Excitation was achieved using a handheld UV lamp, $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm.

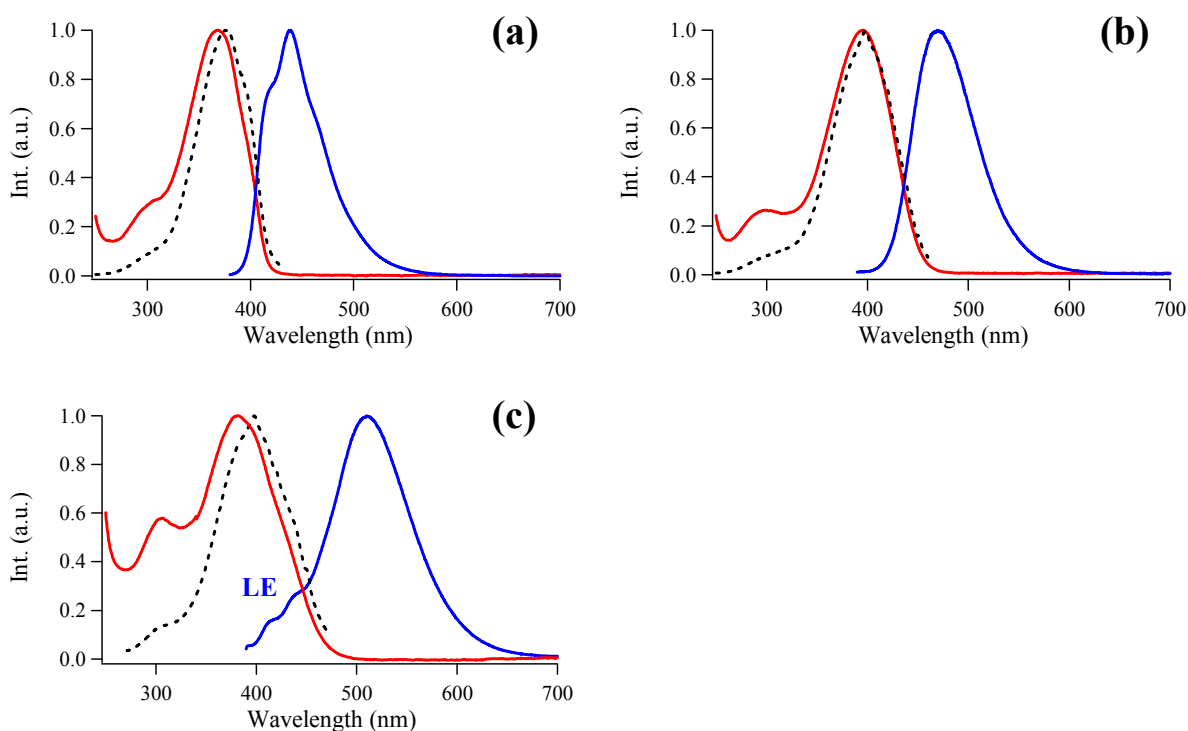


Figure 5-39. Absorption (red lines), fluorescence (blue lines) and excitation (dot lines) spectra of a) **OHPhtTIm**, b) **OHPhtTIm+TFA** and c) **OHPhtTIm+t-BuOK** in PMMA film state.

Table 5-10. Photophysical properties of **PhTTIm** and **PhTTIm+H⁺** in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
PhTTIm	<i>n</i> -hexane	358.0	425	0.25	0.47	0.54	1.61
	toluene	366.0	432	0.31	0.51	0.61	1.36
	diethyl ether	362.0	426	0.27	0.49	0.54	1.50
	dichloromethane	361.5	431	0.31	0.52	0.59	1.31
	acetonitrile	362.0	426	0.29	0.52	0.55	1.38
	methanol	355.5	426	0.30	0.51	0.58	1.37
	80% ethanol	357.5	428	0.30	0.52	0.57	1.36
	dimethyl sulfoxide	370.0	434	0.66	1.49	0.44	0.23
PhTTIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	378.5	441	0.82	1.58	0.52	0.11
	toluene	385.5	444	0.88	1.48	0.60	0.08
	dichloromethane	382.0	453	0.91	1.57	0.58	0.06
	acetonitrile	371.5	449	0.92	1.63	0.56	0.05
	methanol	371.5	446	0.90	1.64	0.55	0.06
	80% ethanol	372.5	448	0.86	1.62	0.53	0.09
	dimethyl sulfoxide	372.0	442	0.66	0.48(31%), 1.45(69%)	0.46	0.23

Table 5-11. Photophysical properties of **OMePhTTIm** and **OMePhTTIm+H⁺** in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
OMePhTTIm	<i>n</i> -hexane	362.5	431	0.23	0.46	0.49	1.67
	toluene	370.0	439	0.29	0.47	0.62	1.50
	diethyl ether	365.0	432	0.26	0.46	0.56	1.61
	dichloromethane	367.0	444	0.40	0.59	0.67	1.01
	acetonitrile	367.0	433	0.34	0.57	0.60	1.17
	methanol	363.5	435	0.49	0.78	0.63	0.66
	80% ethanol	364.0	438	0.49	0.79	0.62	0.64
	dimethyl sulfoxide	376.0	443	0.49	0.78	0.63	0.66
OMePhTTIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	393.5	485	0.85	1.79	0.47	0.09
	toluene	400.5	482	0.86	1.61	0.54	0.09
	dichloromethane	398.5	500	0.86	1.79	0.48	0.08
	acetonitrile	386.5	498	0.86	1.94	0.44	0.07
	methanol	386.0	492	0.87	1.93	0.45	0.07
	80% ethanol	386.0	491	0.85	1.89	0.45	0.08
	dimethyl sulfoxide	380.5	493	0.67	0.89(11%), 1.75(89%)	0.38	0.19

Table 5-12. Photophysical properties of **CF₃PhTIm** and **CF₃PhTIm+H⁺** in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
CF₃PhTIm	<i>n</i> -hexane	364.5	432	0.26	0.51	0.52	1.46
	toluene	373.0	440	0.33	0.55	0.60	1.21
	diethyl ether	367.0	435	0.31	0.54	0.56	1.28
	dichloromethane	366.0	438	0.35	0.58	0.60	1.12
	acetonitrile	366.5	435	0.37	0.68	0.54	0.93
	methanol	358.5	430	0.31	0.56	0.56	1.22
	80% ethanol	361.5	432	0.33	0.59	0.56	1.14
	dimethyl sulfoxide	375.0	445	0.53	0.97	0.55	0.49
CF₃PhTIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	370.5	429	0.72	1.30	0.56	0.21
	toluene	379.0	435	0.83	1.32	0.63	0.13
	dichloromethane	375.5	433	0.88	1.36	0.64	0.09
	acetonitrile	367.0	434	0.78	1.29	0.61	0.17
	methanol	366.0	431	0.77	1.30	0.59	0.17
	80% ethanol	369.0	431	0.75	1.28	0.59	0.19
	dimethyl sulfoxide	374.0	445	0.61	1.10	0.56	0.36

Table 5-13. Photophysical properties of **PhThIm** and **PhThIm+H⁺** in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
PhThIm	<i>n</i> -hexane	341.5	414	0.37	0.89	0.41	0.71
	toluene	346.5	421	0.56	1.15	0.49	0.38
	diethyl ether	342.0	415	0.41	1.07	0.38	0.56
	dichloromethane	343.5	420	0.60	1.32	0.45	0.30
	acetonitrile	342.0	417	0.53	1.27	0.41	0.37
	methanol	338.0	415	0.55	1.33	0.42	0.34
	80% ethanol	340.5	416	0.53	1.36	0.39	0.34
	dimethyl sulfoxide	348.5	424	0.66	1.49	0.44	0.23
PhThIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	352.0	429	0.87	1.74	0.50	0.07
	toluene	359.5	434	0.89	1.69	0.53	0.06
	dichloromethane	356.0	434	0.94	1.78	0.53	0.03
	acetonitrile	349.5	428	0.92	1.84	0.50	0.04
	methanol	347.0	428	0.92	1.88	0.49	0.05
	80% ethanol	350.5	428	0.87	1.87	0.46	0.07
	dimethyl sulfoxide	352.0	427	0.66	1.36	0.49	0.25

Table 5-14. Photophysical properties of **BzThIm** and **BzThIm+H⁺** in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
BzThIm	<i>n</i> -hexane	318.5	376	0.22	0.60	0.36	1.30
	toluene	322.5	381	0.28	0.58	0.49	1.24
	diethyl ether	318.0	376	0.21	0.59	0.36	1.34
	dichloromethane	320.5	380	0.24	0.67	0.36	1.12
	acetonitrile	323.0	377	0.25	0.58	0.43	1.31
	methanol	317.0	377	0.21	0.52	0.40	1.51
	80% ethanol	318.5	378	0.20	0.54	0.37	1.48
	dimethyl sulfoxide	323.0	382	0.29	0.57	0.50	1.26
BzThIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	326.5	393	0.07	0.35	0.21	2.65
	toluene	333.0	398	0.09	0.35	0.26	2.62
	dichloromethane	328.5	395	0.08	0.63	0.12	1.46
	acetonitrile	323.0	393	0.04	0.38	0.11	2.53
	methanol	323.0	391	0.05	0.38	0.12	2.49
	80% ethanol	325.0	392	0.06	0.41	0.15	2.29
	dimethyl sulfoxide	328.0	382	0.18	0.55	0.33	1.48

Table 5-15. Photophysical properties of **2-ThIm** and **2-ThIm+H⁺** in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
2-ThIm	<i>n</i> -hexane	311.0	369	0.25	0.89	0.28	0.84
	toluene	316.0	375	0.37	1.00	0.37	0.63
	diethyl ether	311.0	371	0.27	0.99	0.28	0.73
	dichloromethane	312.0	376	0.32	1.12	0.29	0.61
	acetonitrile	309.0	376	0.31	1.11	0.28	0.62
	methanol	307.5	372	0.33	1.12	0.29	0.60
2-ThIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	311.5	374	0.41	1.12	0.37	0.52
	toluene	319.5	380	0.54	1.23	0.54	0.46
	dichloromethane	316.5	378	0.32	1.08	0.30	0.63
	acetonitrile	309.5	376	0.43	1.20	0.36	0.47
	methanol	311.0	375	0.38	1.18	0.32	0.53

Table 5-16. Photophysical properties of **3-ThIm** and **3-ThIm+H⁺** in several solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F}	τ [ns]	k_{f} [ns ⁻¹]	k_{nr} [ns ⁻¹]
3-ThIm	<i>n</i> -hexane	295.5	334	0.23	0.44	0.53	1.74
	toluene	302.0	339	0.43	0.33	1.31	1.72
	diethyl ether	299.0	335	0.26	0.33	0.77	2.21
	dichloromethane	296.0	338	0.25	0.69	0.36	1.09
	acetonitrile	293.0	336	0.26	0.34	0.75	2.20
	methanol	291.5	335	0.22	0.51	0.43	1.54
3-ThIm+H⁺	<i>n</i> -hexane	292.5	350	0.20	0.50	0.40	1.60
	toluene	299.5	356	0.33	0.45	0.73	1.49
	dichloromethane	296.5	353	0.19	0.62	0.31	1.29
	acetonitrile	292.5	349	0.21	0.34	0.63	2.31
	methanol	293.5	349	0.16	0.51	0.31	1.63

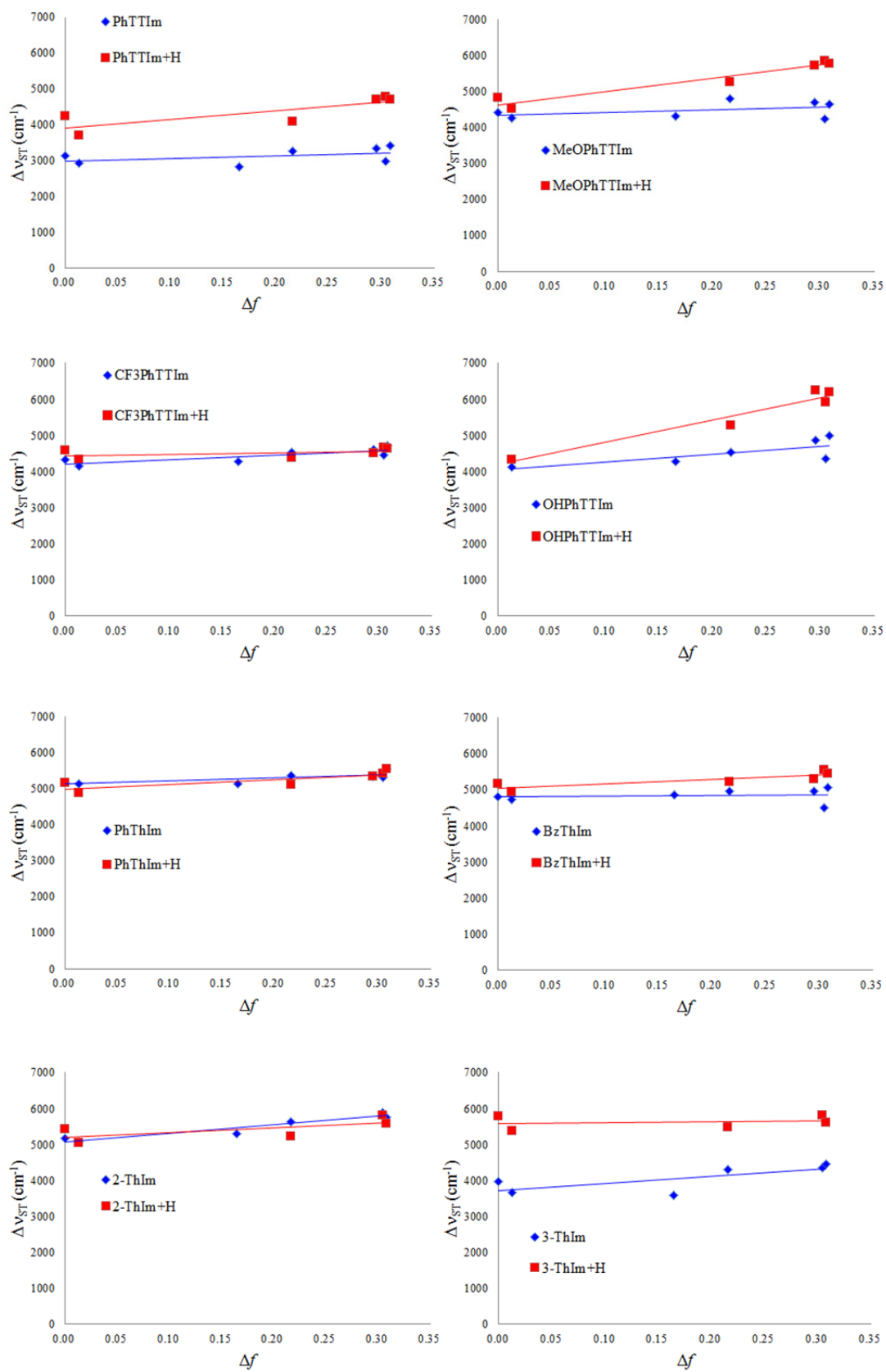


Figure 5-40. Plots of Stokes shift ($\Delta\nu_{ST}$) versus solvent polarity parameter Δf .

Table 5-17. Calculated dihedral angle, bond length, atomic distance, and dipole moment of compounds at various methods.

Compd	θ [deg]	C-C [Å]	N-S [Å]	NH-S [Å]	μ_g [D]
B3LYP/6-31G(d)					
PhTTIm	17.7	1.45	3.01	-	3.36
PhTTIm+H⁺	25.8	1.43	3.14	2.86	7.68
PhThIm	19.6	1.45	3.04	-	3.75
PhThIm+H⁺	27.1	1.43	3.16	2.90	5.00
BzThIm	19.0	1.45	3.02	-	3.88
BzThIm+H⁺	29.8	1.44	3.16	2.89	3.30
2-ThIm	21.0	1.45	3.05	-	3.86
2-ThIm+H⁺	32.6	1.44	3.19	2.95	1.04
3-ThIm	29.9	1.47	-	-	3.64
3-ThIm+H⁺	39.2	1.45	-	-	1.09
CAMB3LYP/6-31+G(d, p)					
PhTTIm	24.3	1.46	3.05	-	3.59
PhTTIm+H⁺	29.6	1.43	3.15	2.89	8.96
PhThIm	25.3	1.46	3.07	-	3.93
PhThIm+H⁺	30.7	1.44	3.17	2.92	5.76
BzThIm	24.7	1.46	3.06	-	4.07
BzThIm+H⁺	33.4	1.44	3.17	2.92	3.64
2-ThIm	26.4	1.46	3.08	-	4.03
2-ThIm+H⁺	36.0	1.44	3.21	2.98	1.06
3-ThIm	34.6	1.47	-	-	3.82
3-ThIm+H⁺	43.3	1.45	-	-	1.06
ω B97XD/6-311+G(2d,p)					
PhTTIm	27.6	1.45	3.06	-	3.55
PhTTIm+H⁺	31.8	1.43	3.16	2.91	9.03
PhThIm	29.3	1.45	3.10	-	3.86
PhThIm+H⁺	33.8	1.43	3.19	2.97	5.80
BzThIm	28.3	1.46	3.07	-	3.93
BzThIm+H⁺	36.6	1.44	3.19	2.96	3.66
2-ThIm	28.4	1.46	3.09	-	3.92
2-ThIm+H⁺	36.4	1.44	3.20	2.99	0.98
3-ThIm	34.5	1.46	-	-	3.75
3-ThIm+H⁺	45.6	1.45	-	-	1.01

Table 5-18. Calculated electronic transition characteristics.

	Absorption ($S_0 \rightarrow S_1$) ^[a]			Emission ($S_1 \rightarrow S_0$) ^[b]		
	nm	<i>f</i>	Major contributions	nm	<i>f</i>	Major contributions
PhTTIm	327.7	1.35	H → L (92%)	403.6	1.44	H → L (96%)
PhTTIm+H⁺	371.9	1.29	H → L (90%)	427.4	1.48	H → L (95%)
OMePhTTIm	337.0	1.45	H → L (93%)	408.9	1.56	H → L (96%)
OMePhTTIm+H⁺	414.5	1.43	H → L (88%)	454.8	1.64	H → L (93%)
CF₃PhTTIm	331.9	1.40	H → L (89%)	408.6	1.51	H → L (95%)
CF₃PhTTIm+H⁺	361.1	1.32	H → L (91%)	423.7	1.55	H → L (96%)
PhThIm	312.4	1.00	H → L (93%)	390.4	1.05	H → L (97%)
PhThIm+H⁺	342.0	1.01	H → L (92%)	403.0	1.13	H → L (97%)
BzThIm	292.8	0.92	H → L (90%)	348.6	1.02	H → L (95%)
BzThIm+H⁺	320.0	0.39	H → L (95%)	362.2	0.62	H → L (96%)
	303.9	0.53	H-1 → L (91%)	327.8	0.44	H → L (93%)
2-ThIm	282.5	0.61	H → L (91%)	341.6	0.63	H → L (96%)
2-ThIm+H⁺	286.2	0.65	H → L (93%)	343.3	0.67	H → L (95%)
3-ThIm	262.4	0.48	H → L (80%)	312.8	0.59	H → L (96%)
				212.6	0.33	-
3-ThIm+H⁺	264.7	0.55	H → L (91%)	322.4	0.65	H → L (97%)
	200.4	0.35	-			

^[a] TD-CAMB3LYP/6-311+G(d, p)/CAMB3LYP/6-31G(d).

^[b] TD-CAMB3LYP/6-31G(d)//CAMB3LYP/6-31G(d). Percent = $2 \times (\text{configuration coefficient})^2 \times 100$.

Table 5-19. Calculated dihedral angles, bond lengths, atomic distances, and dipole moments.

Compd	State	PCM	$\theta_{\text{Im-TT}}$	C-C _{Im-TT}	N-S	(N)H-S	$\theta_{\text{TT-Ph}}$	C-C _{TT-Ph}	μ
			[deg]	[Å]	[Å]	[Å]	[deg]	[Å]	[D]
OHPPhTTIm	S ₀	-	24.1	1.456	3.053	-	34.1	1.469	3.38
	S ₀	MeOH	24.9	1.456	3.060	-	31.0	1.470	5.00
OHPPhTTIm+H (+ TFA)	S ₀	-	28.7	1.433	3.148	2.881	30.7	1.463	9.95
	S ₀	MeOH	34.7	1.443	3.195	2.968	30.9	1.469	13.60
O⁻PhTTIm (+ <i>t</i> -BuOK)	S ₀	-	20.9	1.444	3.083	-	4.6	1.436	22.31
	S ₀	MeOH	23.3	1.454	3.059	-	22.2	1.460	32.97
	S ₁	-	10.0	1.420	2.997	-	15.0	1.444	21.60
	S ₁	MeOH	0.0	1.410	2.954	-	0.0	1.407	27.96

第6章 総括

本章では各章において得られた成果について総括し、その所見を述べる。加えて、今後の展望並びに本研究により得られた成果の位置づけについて考察する。

6-1 本編の総括及び考按

本編において得られた成果について総括する。第2章においては、異なる π スペーサーを有する直交交差共役系分子の合成と光学特性と題し、これまでに無い直交交差型共役系の提案とその光学特性について述べた。分子骨格に imidazole 基を用い、プロトン化することで π 共役を拡張するという戦略上、分子内でのねじれによる π 共役の切断は考慮しなければならない。本研究において展開した解決方策として、 π スペーサーの導入により立体反発を抑制し、プロトン化後の平面化の維持を企図した。ここで、 π スペーサーとして thienyl 基、ethynyl 基及び vinyl 基を導入した直交交差共役分子を合成し、電気化学的、光化学的性質を評価し、ethynyl 基をスペーサーとした分子で立体反発の問題を排除し、酸添加による π 共役長の拡張を実現した。

第3章では、直交交差共役系分子による酸添加後の長波長シフトした発光について議論した。この発光は希薄溶液中ブロード化した発光として現れ、低温条件や薄膜中では観測されない。この結果から、発光は分子内の電子供与部位である thiophene 環から、プロトン化により強い電子受容体として振る舞う imidazolium 基への電荷移動による TICT 発光であると帰属した。ここで、TICT 発光を引き起こす電子供与部位を有する直線分子を比較対象とし、各種分光測定を行ったところ TICT 発光が直交交差型共役系において発現することが明らかになった。この結果は交差型共役系と同様の分子軌道の分離^[3, 4, 10, 13]が直交交差型共役系でも起きていること、並びに直線共役系とは異なった直交交差型共役系における特徴的な π 電子の局在を示している。

第4章では TICT 発光の分子構造依存性について議論した。TICT 発光は分子内での励起状態のねじれによって引き起こされるが、特にねじれの程度や必要性に関する疑問を含んでいる。本章ではねじれが起こる imidazole 基と thiophen 環部位に着目し、キノイド構造や分子内水素結合による分子骨格の剛直性の向上による TICT 発光への影響を検討した。又、分子内でのねじれに加え、ICT 状態が平面であれば電荷の局在状態はキノイド様となることが知られており^[84]、骨格の剛直性に加え、キノイド構造をとり易いか否かも ICT 状態の構造制御に関する重要な点であると考えられる。結果としてキノイド状態をとり易い thienothiophene を導入した分子では Stokes shift の小さい、比較的強い蛍光を示した。この結果は benzothiophene や phenylthiophene を導入し

た分子が示す TICT 発光とは明らかに異なっており、分子骨格が ICT 状態での最安定な立体構造に影響を与えていることを示唆している。

第5章では分子骨格による ICT 発光への影響について直線共役系分子により検討した。結果は phenylthiophene や benzothiophene 並びに thiophene 環を imidazole 基に直接連結した分子では、正電荷を導入し imidazolium 基が強い電子受容体として振る舞っても ICT 状態が形成しないとの結論を得た。その一方で、thienothiophene を導入した分子では ICT 状態とみられる発光を示し、電子供与体の thienothiophene に電子供与性基の methoxy 基を置換した分子では更に顕著な ICT 発光が観られた。この発光は LE 発光よりもその発光量子収率が向上しており、 k_{nr} が LE 発光よりも低減していることから非ねじれ型の ICT 発光であると考えられる。又、ねじれ状態が安定である imidazole 基をメチル化した分子を合成し比較したところ、高極性溶媒中で ICT 発光が観測された。加えて薄膜中では ICT 発光が観られなかったことから、ねじれやすい構造では TICT 状態が励起状態における最安定構造となるのではないかという結論に至った。この結果から TICT モデル^[77]や PICT モデル^[78, 81]とは異なる、分子内電荷移動状態における二面角は分子に固有のものであり、必ずしも ICT 状態でねじれ構造や平面構造をとる必要はないのではないかという考察を行った。加えて、thienothiophene に OH 基を導入した分子を合成し、酸塩基応答性の ICT 発光を実現した。以上の結果は、ICT 発光が分子設計によってはねじれず、LE 発光よりも強い発光を呈するということを実験的に示しており、蛍光色素の新たな分子設計指針として提案できると考えられる。

6-2 量子化学計算による結果について

次いで、全章に亘って用いた DFT 計算^[50]の妥当性について総括する。量子化学計算による分子内電荷移動状態へのアプローチは TICT 発光の理論的計算において頻繁に用いられている。1995 年、Gorse 等は半経験的分子軌道法により DMABN における TICT モデルの妥当性を報告^[116]している。この報告では 1L_a 及び 1L_b (長軸方向, 短軸方向の遷移の偏りに相当)の二面角に依存した分子軌道が示され, 二面角の増加に伴い S_2 では対称性が A1 から B2 へと変化し, 遷移双極子モーメントが長軸から短軸へ変化している(Figure 6-1)。一方, S_1 も同様に対称性と遷移双極子モーメントの変化が観られた。この結果は 30 °前後での 2 つの励起状態での交差を意味している。一方, 同論文は溶媒効果を加味することで TICT 状態への溶媒効果を理論的に明らかにしている。即ち, TICT 発光が無極性溶媒中に発現せず, 極性溶媒中でのみ現れるという実験的事実を計算結果として再現し, その機構が極性溶媒中で TICT 状態が安定化を受けていることを数値的に明らかにした。

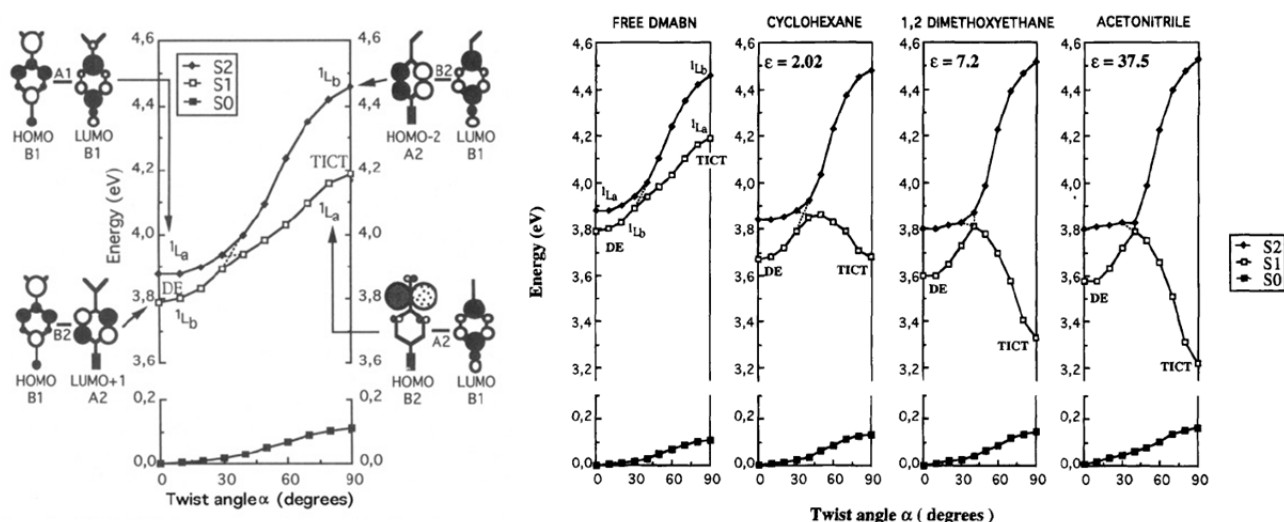


Figure 6-1. Intramolecular charge transfer excited state relaxation processes. ^[116]

一方, DFT による DMABN の励起状態計算については汎関数依存性が高く, 計算条件によって結果が左右されることが報告されている。^[117] その為本研究においても汎関数依存性, 基底関数依存性について検討し(第 4 章 6 節), 比較的電荷移動状態の計算に適していると報告^[117]されている CAMB3LYP^[71]を用いて計算を行った。しかしながら, 励起状態における最安定構造としては ICT 状態が明確に得られていない。ここで, **T-EBIm+H⁺**を例に議論する。今回計算で得た励起状態における構造を Figure 6-2 に示す。この分子では基底状態の最安定構造における二面角は 29.4 °である。一方, 励起状態での最安定構造は二面角が 14.0°であり, その分子軌道分布は基底状態とほぼ同一である。一方, 比較の為に示した分子軌道は励起状態において 90 °に二面角を

固定した状態で構造最適化したものである。HOMO は他の計算結果と同様であるが、LUMO が大きく異なることが判る。このような方法による量子化学計算は ICT 状態の計算に対し妥当ではなく、計算結果は単なる π - π^* 状態のエネルギーの局所的最小点の一つを示しているにすぎない。実際その FMO は明らかに π - π^* 遷移を示唆している。この結果は基底状態での分子軌道の形状からも予想できるように、縦方向において位相の重なりが観られる為、分子内でのねじれを抑制している為である。しかしながら実験結果は ICT 状態の存在を示唆しており、量子化学計算の結果は実験結果と矛盾する。これは、本文中にも述べたように ICT 状態が計算上は更に上位の励起状態として存在していることを示唆している。又、DMABN の様な小分子での理論計算による研究が未だ行われていることから、本研究で用いたようなサイズの分子についての正確な計算は未だ難しいのではないかと考える。加えて、今回考慮しなかったカウンターイオンの与える効果等、計算結果を左右する要因は多々存在している。

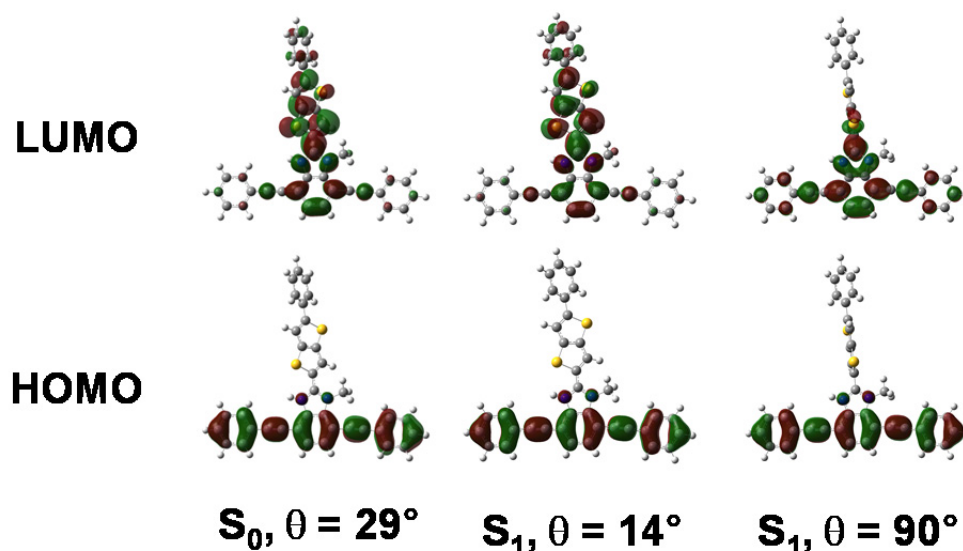


Figure 6-2. FMOs of T-EBIm+H⁺ at the S₀ and S₁ using CAMB3LYP/6-31G(d) level.

この様に量子化学計算による ICT 状態の再現は非常に困難を極める。実際の研究例として Figure 6-3 に(2-ferrocenyl)indene の TICT 発光に関する量子化学計算によるアプローチを示す。^[118] この報告例では分光学的に観られた特異な発光に関して TICT 過程の寄与について考察する為、励起状態におけるエネルギー変化を ferrocene と indene 間の二面角変化に対してプロットし、励起状態での円錐交差を明らかにした。このような精密な計算を繰り返すことにより ICT 状態の存在が計算化学的に明らかになるということから、本研究における量子化学計算のアプローチが不足していたと考えられる。

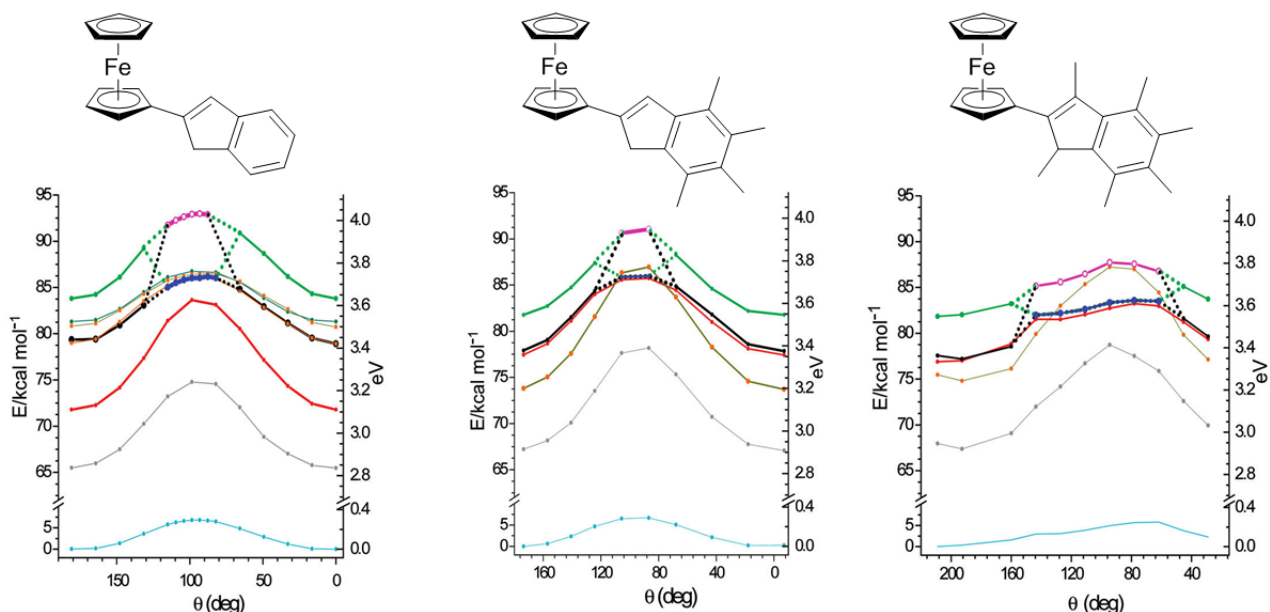


Figure 6-3. Energy profiles of the excited singlet states. Level of theory: ZORA/SAOP/TZ2P all electron in toluene, geometries optimized at the ZORA/PBE/TZP frozen core level. ^[118]

その一方、分子の基底状態での核座標変化に対するエネルギープロファイルは励起状態とある程度相関していることが以上の先行研究からも明らかである。即ち、基底状態で立体的に難しい構造は励起状態でもやはり難しいと云える。その例外的な安定構造である ICT 状態については、別のアプローチにより判断が可能である。即ち、電荷移動状態を引き起こす様な分子では、必ず基底状態でも電子供与基、電子受容基における効果が反映される。この為分子軌道分布において著しい分離が観られれば、電荷移動状態が起きやすいことを推定できる。加えて、エネルギー障壁や溶媒効果の計算結果も有用である。以上の現状から、実験結果が明らかな ICT 性の発光である場合、量子化学計算は実験結果をサポートする重要な要素と捉えるべきである。この為本研究においては分光学的な結果が先に存在したことから量子化学計算による実験結果の再現を主としたが、本来量子化学計算はそれ自体が実験を代替する研究手法の一つとして確立されつつある為、今後更に精度よく計算を行えば ICT 発光の電子励起状態についても再現できると期待している。

6-3 本研究の応用展開の可能性

分子設計に際し，或る機能を有する分子同士を組み合わせることが出来れば，容易に単分子で多機能な分子を創成可能である．エネルギー移動の防止という観点から，本研究では新規な π 共役連結ユニットとしての直交交差型共役系について検討した．第2章に述べたように，2つの光スイッチング分子を連結することで光多重機能を有する分子スイッチを検討した場合，励起エネルギー移動の為に2つの光スイッチングユニットを独立に制御することは難しい．直交交差型の π 共役ビルディングユニットはこの様な光スイッチの多重機能化に応用が期待できる (Figure 6-4)．又，imidazole 基の機能は他の機能性材料との複合化を容易に可能とする．例えば，Figure 6-5 に示した分子は AIE 性質を示す TPE (tetraphenyl ethylene) と imidazole 基を連結した分子であり，この分子は AIE 性質を示し，且つ酸応答性の発光変化を示す．これはプロトン化によるねじれが発生する為，発光のブルーシフトが起きる為だと考えられる．^[119]

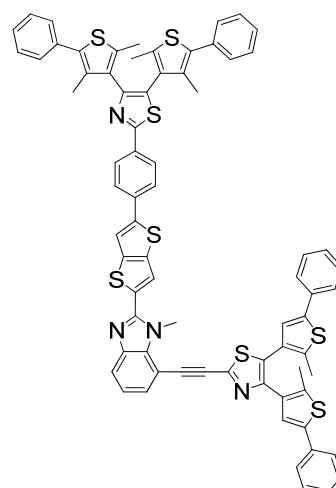


Figure 6-4. Multi switching system based on L-shaped conjugated building unit.

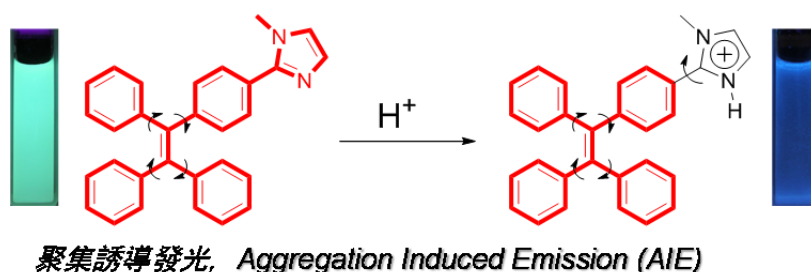


Figure 6-5. Imidazole-based AIE-active fluorogens.

この結果から imidazole 基の酸塩基応答性と各種材料， π スペーサーの組み合わせにより，吸収乃至は発光波長， π 共役及び ICT 状態，そしてねじれによる分子内構造の各種スイッチングが可能であり，外部摂動応答型の機能性材料の主戦略として imidazole 基を用いることが出来ると考えられる．ここで重要な点は imidazole 基と他のユニット間における連結位置並びに π スペーサーであり，目的に応じてこれらを使い分けなければならないことである．又，有効共役長^[52]や回転障壁エネルギーだけでなく，物性や光化学的性質も π スペーサーが支配的となる場合が多い．加えて，キノイド構造を酸化により直接作り出した場合， π スペーサーを用いなくても benzene 環と imidazole

環の二面角は完全に平面になることが報告されている。^[108, 120] これらの結果を考慮して分子設計を行わなければ、予期せぬ共役系の切断や機能の阻害が起きると考えられる。しかし、将来この様な交差型のビルディングユニットと直線 π 共役分子と既往の機能性材料との複合化が達成できれば、多機能な分子デバイスが実現する可能性がある(Figure 6-6)。又、大規模な π 共役ネットワーク中でビルディングユニットとして用いれば、興味深い光学特性の発現が期待できるのではないかと考える。加えて、キノイド性、反キノイド性に基づい

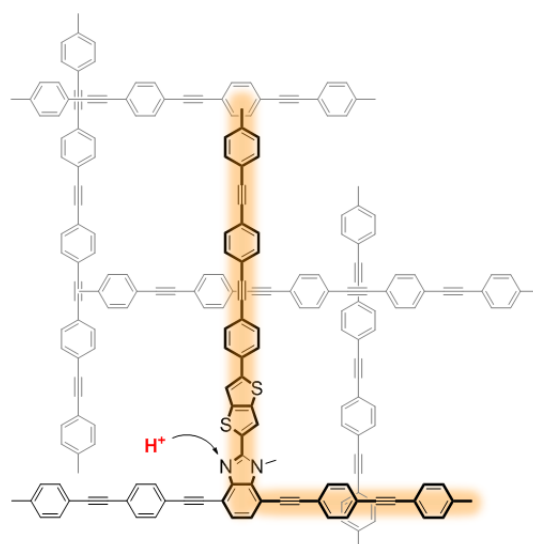


Figure 6-6. Acid-responsive cross conjugated building block.

た分子内でのねじれの制御は光応答性の機能性材料の開発に際し、有用な設計指針となる。即ち、光応答性のねじれ状態は光スイッチとして機能し、他方非ねじれ型の構造は励起状態の分子構造制御に応用可能である。

近年、分子内に電荷が局在するような系が合成され、その興味深い光化学的性質が報告されている。^[121, 122] この様な系は通常の中性分子への置換基効果に増してバンドギャップや吸収、発光スペクトルの制御が効果的である。Imidazole 基は芳香族性を保ったまま酸、塩基応答による電荷導入が可能であり、この様な分子内に電荷を局在した材料に用いることが出来る点で有用である。第 5 章に示したように非ねじれ型の ICT 発光は k_{nr} が抑制され、高い発光量子収率を実現する。このような ICT 発光性の色素材料は蛍光色素として有用であり、更に修飾を加えることで電荷局在型の発光材料としての応用展開が期待できる。

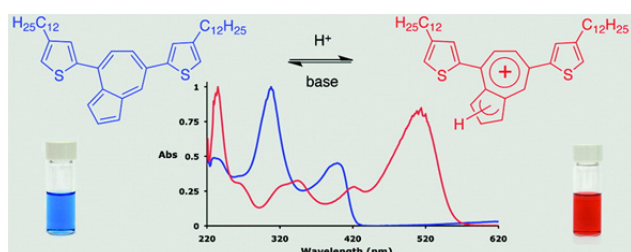


Figure 6-7. Stimuli-responsive azulene-based conjugated oligomers with polyaniline-like properties.^[121]



Figure 6-8. Highly fluorescent 2,5-disubstituted-1,3a,6a-triazapentalene.^[122]

以上より、本研究ではこれまでに無い直交交差型 π 共役分子の合成を行い、その光化学的性質について考察した。又、直交交差型 π 共役分子が示す特異的な ICT 発光についてその分子構造との相関について検討し、非ねじれ型の ICT 発光の設計指針を得た。以上の結果を用い、第 5 章では直線型 π 共役分子において ICT 発光を実現し、設計指針が蛍光色素の開発に適用可能なことを確認した。今後の光化学の研究は励起状態の制御に主眼が於かれ、Anti-Kasha's Rule 蛍光^[118]等の研究が益々発展していくと考える。この為、本研究においてその一部を示した分子骨格と励起状態での構造変化に関する研究結果は、励起状態での分子構造制御への道が拓けた点で意義深いと考える。本研究が今後の有機材料化学の発展に寄与出来れば幸甚である。

謝辞

本研究は奈良先端科学技術大学院大学及び日本学術振興会の研究資金援助のもと行われたものである。ここに記して深甚なる謝意を表する。

研究遂行に際し終始御指導を賜わった光情報分子科学研究室、河合 壯教授並びに中嶋 琢也准教授、量子物性科学研究室、柳 久雄教授、反応制御科学研究室、森本 積准教授に謹んで感謝の意を捧げます。又、今日に至るまで様々な方からご指導を賜りましたことを深く感謝いたします。特に、有機合成及び分光学に関して香港科技大學、唐 本忠教授並びに研究室の皆様、そして日本大学、鈴鹿 敢元教授並びに光物理化学研究室の皆様には本研究を行うにあたり必要不可欠な知識を与えて頂いたことを感謝し、ここに記します。

最後に、平素より種々御助力を賜りました湯浅 順平助教、野々口 斐之助教をはじめ、光情報分子科学研究室の皆様、奈良先端科学技術大学院大学の関係職員各位に厚く御礼申し上げます。

参考書

- [1] 時田 澄男, カラーケミストリー, 丸善 (1982)
- [2] 時田 澄男, 古後 義也, 松岡 賢, 木原 寛, 機能性色素の分子設計, 丸善 (1989)
- [3] 広田 穰, 紫外・可視スペクトルの解釈, 共立出版 (1965)
- [4] 山崎 巖, 有機量子化学と光化学, 一麦出版社 (2003)
- [5] James B. Foresman, Aileen Frisch 著, 田崎 健三訳, 電子構造論による化学の探究, Gaussian, Inc. (1998)
- [6] 常田 貴夫, 密度汎関数法の基礎, 講談社 (2012)
- [7] Nicholas J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, University Science Books (1991)
- [8] Marco Montalti, Alberto Credi, Luca Prodi, M. Teresa Gandolfi, Handbook of Photochemistry, CRC Press (2006)
- [9] Bernard Valeur, Mário N. Berberan-Santos, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Wiley-VCH (2012)
- [10] Christian Reichardt, Thomas Welton, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Wiley-VCH (2011)
- [11] Joseph R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer (2006)

引用文献

- [1] O. Meth-Cohn, M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, 5–7.
- [2] J. Tanaka, S. Nagakura, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1274–1275.
- [3] a) R. R. Tykwinski, M. Schreiber, V. Gramlich, P. Seiler, F. Diederich, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 226–231; b) A. Hilger, J.-P. Gisselbrecht, R. R. Tykwinski, C. Boudon, M. Schreiber, R. E. Martin, H. P. Lüthi, M. Gross, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2069–2078.
- [4] a) J. N. Wilson, M. Josowicz, Y. Wang, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2003**, 2962–2963; b) A. J. Zuccherro, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 397–408.
- [5] A. J. Zuccherro, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11872–11881; b) J. Tolosa, A. J. Zuccherro, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6498–6506.
- [6] P. L. McGrier, K. M. Solntsev, S. Miao, L. M. Tolbert, O. R. Miranda, V. M. Rotello, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4503–4510.
- [7] J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4124–4125.
- [8] S. Grunder, R. Huber, V. Horhoiu, M. T. González, C. Schönenberger, M. Calame, M. Mayor, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8337–8344.
- [9] J. E. Klare, G. S. Tulevski, K. Sugo, A. de Picciotto, K. A. White, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6030–6031.
- [10] K. Osowska, O. Š. Miljanić, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4276–4278.
- [11] M. Vestergaard, K. Jennum, J. K. Sørensen, K. Kilså, M. B. Nielsen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3175–3183.
- [12] C. Yi, C. Blum, M. Lehmann, S. Keller, S.-X. Liu, G. Frei, A. Neels, J. Hauser, S. Schürch, S. Decurtins, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3350–3357.
- [13] J. A. Marsden, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2464–2476.
- [14] J. A. Marsden, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10213–10226.
- [15] J. Kulhánek, F. Bureš, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 25–49.
- [16] a) D.-J. Hong, E. Lee, H. Jeong, J.-k. Lee, W.-C. Zin, T. D. Nguyen, S. C. Glotzer, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1664–1668; b) L. Liu, D.-J. Hong, M. Lee, *Langmuir* **2009**, *25*, 5061–5067.
- [17] K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262–9264.
- [18] J. P. Whitten, D. P. Matthews, J. R. McCarthy, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1891–1894.

- [19] J. M. Joo, B. B. Touré, D. Sames, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4911–4920.
- [20] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.
- [21] a) B. Lin, L. Qiu, J. Lu, F. Yan, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6718–6725; b) O. D. Thomas, K. J. W. Y. Soo, T. J. Peckham, M. P. Kulkarni, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10753–10756.
- [22] A. Satake, O. Shoji, Y. Kobuke, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 635–644.
- [23] a) T. Karatsu, M. Takahashi, S. Yagai, A. Kitamura, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12338–12350; b) Z.-Z. Li, Y.-L. Niu, H.-Y. Zhou, H.-Y. Chao, B.-H. Ye, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10087–10095; c) G. A. Fernández, A. S. Picco, M. R. Ceolín, A. B. Chopa, G. F. Silbestri, *Organometallics*, **2013**, *32*, 6315–6323; d) S. Guo, M. H. Lim, H. V. Huynh, *Organometallics* **2013**, *32*, 7225–7233.
- [24] a) S. Fujishima, R. Yasui, T. Miki, A. Ojida, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3961–3964; b) B. Shirinfar, N. Ahmed, Y. S. Park, G.-S. Cho, I. S. Youn, J.-K. Han, H. G. Nam, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 90–93.
- [25] a) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 10186–10191; (b) X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559.
- [26] Y.-Q. Lan, S.-L. Li, Y.-M. Fu, D.-Y. Du, H.-Y. Zang, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, Q. Fu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1353–1360.
- [27] Y. Morita, T. Murata, K. Fukui, S. Yamada, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, H. Kitagawa, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2739–2744.
- [28] T. Murata, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Maesato, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6343–6346.
- [29] a) A. J. Boydston, C. S. Pecinovskiy, S. T. Chao, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14550–14551; b) A. J. Boydston, P. D. Vu, O. L. Dykhno, V. Chang, A. R. Wyatt, II, A. S. Stockett, E. T. Ritschdorff, J. B. Shear, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3143–3156.
- [30] a) R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646–17647; b) H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112–6116.

- [31] a) A. Rajca, H. Wang, M. Pink, S. Rajca, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4481–4483; b) A. Rajca, M. Miyasaka, M. Pink, H. Wang, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15211–15222.
- [32] C. H. Hendon, D. Tiana, A. T. Murray, D. R. Carbery, A. Walsh, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4278–4284.
- [33] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Chem.* **1987**, *51*, 913–915.
- [34] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 3255–3259.
- [35] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737–740.
- [36] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541–548.
- [37] T. Kaieda, S. Kobatake, H. Miyasaka, M. Murakami, N. Iwai, Y. Nagata, A. Itaya, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2015–2024.
- [38] S. Park, J. E. Kwon, S. H. Kim, J. Seo, K. Chung, S.-Y. Park, D.-J. Jang, B. M. Medina, J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14043–14049.
- [39] S. Kobatake, M. Irie, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8359–8364.
- [40] a) H. Hayashi, T. Yamamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6063–6070; b) T. Yamamoto, T. Uemura, A. Tanimoto, S. Sasaki, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1047–1053.
- [41] M. Toba, T. Nakashima, T. Kawai, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8068–8075.
- [42] T. Terashima, T. Nakashima, T. Kawai, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4195–4198.
- [43] a) K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1711–1716; b) K. Okuyama, M. C. R. Cockett, K. Kimura, *J. Phys. Chem.* **1992**, *97*, 1649–1654.
- [44] a) Z.-F. Shi, L.-J. Wang, H. Wang, X.-P. Cao, H.-L. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 595–598; b) Y. Tang, Z. Zhou, K. Ogawa, G. P. Lopez, K. S. Schanze, D. G. Whitten, *Langmuir* **2009**, *25*, 21–25; c) G. T. Dalton, M. P. Cifuentes, L. A. Watson, S. Petrie, R. Stranger, M. Samoc, M. G. Humphrey, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6534–6547.
- [45] a) M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4259–4265; b) M. I. Sluch, A. Godt, U. H. F. Bunz, M. A. Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6447–6448.
- [46] H. Nakayama, S. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8960–8968.
- [47] a) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791–6792; b) A. S. Özen, C. Atilgan, G. Sonmez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16362–16371.

- [48] The deposition numbers are CCDC 822135 (for **TBI**), 822134 (for **EBI**) and 822136 (for **VBI**). These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [49] Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [50] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871; b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [51] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206; d) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [52] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 379–384.
- [53] M. Toba, T. Nakashima, T. Kawai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1895–1906.
- [54] a) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464; b) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439–4449; c) R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218–8224.
- [55] S. E. Fritz, S. Mohapatra, B. T. Holmes, A. M. Anderson, C. F. Prendergast, C. D. Frisbie, M. D. Ward, M. F. Toney, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1355–1361.

- [56] a) K. Takagi, T. Isomura, Y. Ito, M. Sakaida, S. Nagano, T. Seki, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4993–5000; b) K. Takagi, K. Sugihara, T. Isomura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4822–4829.
- [57] a) J. Dey, S. K. Dogra, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3638–3644; b) G. Krishnamoorthy, S. K. Dogra, *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55* 2647–2658.
- [58] A. K. Satpati, M. Kumbhakar, S. Nath, H. Pal, *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 119–129.
- [59] J.-G. Guo, Y.-M. Cui, H.-X. Lin, X.-Z. Xie, H.-F. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2011**, *219*, 42–49.
- [60] H. Langhals, S. Kinzel, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7781–7784.
- [61] D. Zhao, J. Hu, N. Wu, X. Huang, X. Qin, J. Lan, J. You, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6516–6519.
- [62] a) M. Alfonso, A. Tárraga, P. Molina, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6432–6435; b) A. Martorana, A. Pace, S. Buscemi, A. P. Piccionello, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3240–3243.
- [63] R. Satapathy, Y.-H. Wu, H.-C. Lin, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2564–2567.
- [64] a) N. Inukai, J. Yuasa, T. Kawai, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3929–3931; b) T. Ogawa, J. Yuasa, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5110–5114.
- [65] a) C. P. Causey, W. E. Allen, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5963–5968; b) F. Zapata, A. Caballero, N. G. White, T. D. W. Claridge, P. J. Costa, V. Félix, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11533–11541; c) G. W. Lee, N. Singh, D. O. Jang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1952–1956.
- [66] R. C. Lirag, H. T. M. Le, O. Š. Miljanić, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4304–4306.
- [67] a) J. Dhuguru, C. Gheewala, N. S. S. Kumar, J. N. Wilson, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4188–4191; b) E. A.-Mensah, W. G. Gonzalez, D. R. Bussé, B. Captain, J. Miksovská, J. N. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8671–8677.
- [68] M. Stolar, T. Baumgartner, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1153–1160.
- [69] J. W. Ellingboe, W. Spinelli, M. W. Winkley, T. T. Nguyen, R. W. Parsons, I. F. Moubarak, J. M. Kitzen, D. V. Engen, J. F. Bagli, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 705–716.
- [70] The deposition number is CCDC-915497 (**1a**).
This data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [71] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.

- [72] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [73] U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 772–805.
- [74] a) M. Cipolloni, A. Heynderickx, F. Maurel, A. Perrier, D. Jacquemin, O. Siri, F. Ortica, G. Favaro, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23096–23106; b) S. Aloïse, Z. Pawlowska, C. Ruckebusch, M. Sliwa, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, A. Perrier, F. Maurel, P. Jacques, J.-P. Malval, L. Poisson, G. Piani, J. Abe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1945–1956; c) S. Das, D. Saha, S. Mardanya, S. Baitalik, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12296–12310.
- [75] a) P. Wiggins, J. A. G. Williams, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 091101; b) C. A. Guido, B. Mennucci, D. Jacquemin, C. Adamo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8016–8023.
- [76] E. Lippert, W. Lüder, H. Boos, “In Advances in Molecular Spectroscopy”, European Conference on Molecular Spectroscopy, Bologna, Italy, 1959; A. Mangini, Ed.; Pergamon Press: Oxford, U.K., **1962**, 443–457.
- [77] A. Siemiarczuk, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, M. Asher, M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *51*, 315–320; b) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, *J. Lumin.* **1979**, *18-19*, 420–424.
- [78] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4032.
- [79] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10809–10819.
- [80] F. D. Lewis, B. Holman III, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2326–2328.
- [81] K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 8–13.

- [82] T. Yoshihara, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8535–8539.
- [83] S. Techert, K. A. Zachariasse, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5593–5600.
- [84] a) S. Zilberg, Y. Haas, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1–11; b) S. Cogan, S. Zilberg, Y. Haas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3335–3345.
- [85] a) M. Maus, W. Rettig, D. Bonafoux, R. Lapouyade, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3388–3401; b) M. Maus, W. Rettig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5430–5437; c) M. Maus, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2104–2111.
- [86] B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3907–3912.
- [87] A. B. Marco, R. Andreu, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3919–3926.
- [88] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761–1775.
- [89] S.-M. T. Toguem, A. Villinger, P. Langer, *Synlett.* **2009**, *20*, 3311–3314.
- [90] J. Cai, A. Farhat, P. B. Tsitovitch, V. Bodani, R. D. Toogood, R. S. Murphy, *J. Photochem. Photobiol. A* **2010**, *212*, 176–182.
- [91] H. Tian, Y. Han, C. Bao, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3557–3559.
- [92] M. Kuhn, F. C. Falk, J. Paradies, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4100–4103.
- [93] a) M.-G. Ren, M. Mao, Q.-H. Song, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2970–2972; b) M. Mao, M.-G. Ren, Q.-H. Song, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15512–15522.
- [94] a) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. VanDyke, E. VanLare, G. VanZandt, F. L. White, H. W. J. Cressman, S. G. Dent Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5332–5350; b) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5350–5356.
- [95] a) N. S. Bayliss, E. G. McRae, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5803–5804; b) E. G. McRae, *Spectrochim. Acta* **1958**, *12*, 192–210.
- [96] a) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1–37; b) C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [97] a) E. Lippert, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1955**, *10*, 541–545; b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 690–691; c) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465–470.
- [98] S. Scuppa, L. Orian, A. Donoli, S. Santi, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8344–8349.

- [99] a) J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740–1741; b) B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. S. Lee, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2974–2978.
- [100] a) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361–5388; b) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332–4353.
- [101] A. Iida, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2009**, 3002–3004.
- [102] F. Vollmer, W. Rettig, E. Birckner, *J. Fluorescence* **1994**, *4*, 65–69.
- [103] Y. Wu, X. Peng, J. Fan, S. Gao, M. Tian, J. Zhao, S. Sun, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 62–70.
- [104] Y. Kubota, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4682–4685.
- [105] J. Feng, K. Tian, D. Hu, S. Wang, S. Li, Y. Zeng, Y. Li, G. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8072–8076.
- [106] S. A. McFarland, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1178–1179.
- [107] a) A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E.-C. Son, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 913–916; b) B. Kobin, L. Grubert, S. Blumstengel, F. Henneberger, S. Hecht, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4383–4390; c) R. R. Parkhurst and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15351–15356; d) X. Wang, F. Zhang, J. Liu, R. Tang, Y. Fu, D. Wu, Q. Xu, X. Zhuang, G. He, X. Feng, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5714–5717; e) K. Takagi, Y. Ito, K. Kusafuka, M. Sakaida, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2245–2248.
- [108] K. Kobayashi, A. Sugie, M. Takahashi, K. Masui, A. Mori, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5083–5085.
- [109] D. C. Harrowven, D. P. Curran, S. L. Kostiuk, I. L. Wallis-Guy, S. Whiting, K. J. Stenning, B. Tang, E. Packard, L. Nanson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6335–6337.
- [110] P. Vachal, L. M. Toth, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7157–7161.
- [111] L. Torun, B. K. Madras, P. C. Meltzer, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 2762–2772.
- [112] K. Krajewski, Y. Zhang, D. Parrish, J. Deschamps, P. P. Roller, V. K. Pathak, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3034–3038.
- [113] I. Langhammer, T. Erker, *Heterocycles* **2005**, *65*, 2721–2728.
- [114] Y. Yamaguchi, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7040–7044.
- [115] T. Mori, M. Akamatsu, K. Okamoto, M. Sumita, Y. Tateyama, H. Sakai, J. P. Hill, M. Abe, K. Ariga, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2013**, *14*, 015002.
- [116] A.-D. Gorse, M. Pesquer, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4039–4049.

- [117] P. Wiggins, J. A. G. Williams, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 091101.
- [118] S. Scuppa, L. Orian, A. Donoli, S. Santi, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8344–8349.
- [119] T. Inouchi, T. Nakashima, T. Kawai, R. Hu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, 61st Symposium on Macromolecules, **2012**, 3Pa101.
- [120] P. Wang, P. Zhu, W. Wu, H. Kang, C. Ye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3519–3525.
- [121] E. Amir, R. J. Amir, L. M. Campos, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10046–10049.
- [122] K. Namba, A. Mera, A. Osawa, E. Sakuda, N. Kitamura, K. Tanino, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5554–5557.