

平成 28 年度博士学位論文

ターアリーレン系フォトクロミック分子の
蛍光スイッチングと励起状態制御に関する研究

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科

金澤 類

目次

内容梗概

目録

第 1 章 緒論	1
1-1 はじめに.....	1
1-2 有機フォトクロミック分子.....	2
1-3 光応答性分子の蛍光スイッチング挙動.....	2
1-4 蛍光スイッチング挙動を示すジアリールエテンの応用展開.....	4
1-5 ジアリールエテンの高機能化と励起状態挙動.....	7
1-6 本研究の目的.....	11
第 2 章 強発光性 <i>S,S</i>-dioxide ターアリーレンに関する実験的・理論的研究	12
2-1 序論.....	12
2-2 実験方法.....	15
2-3 合成.....	15
2-4 フォトクロミック特性.....	16
2-5 ポテンシャルエネルギー計算と光反応性の考察.....	20
2-6 閉環体における蛍光特性.....	24
2-7 結論.....	27
2-8 合成方法及び同定.....	28
2-9 補遺 光反応量子収率の算出.....	33
第 3 章 蛍光性ターアリーレンにおける分子内電荷移動の競合現象	36
3-1 序論.....	36
3-2 実験方法.....	38
3-3 合成.....	38
3-4 吸収特性.....	40
3-5 光閉環反応性.....	41
3-6 温度可変 ¹ H NMR.....	43

3-7	量子化学計算	45
3-8	光開環反応性	48
3-9	蛍光特性	49
3-10	過渡吸収分光測定	53
3-11	結論	63
3-12	合成方法及び同定	64
3-13	補遺 分光及び量子化学計算	67
第 4 章	ドナー・アクセプター型架橋ユニットを有するターアリーレンの光物理化学特性制御	79
4-1	序論	79
4-2	実験方法	83
4-3	合成	83
4-4	フォトクロミック特性	85
4-5	DFT 計算による幾何構造解析	89
4-6	TDDFT 計算及び電子遷移特性	89
4-7	蛍光特性	96
4-8	光閉環反応の励起波長依存性	100
4-9	結論	105
4-10	合成方法及び同定	106
4-11	補遺 分光及び量子化学計算	114
第 5 章	総括	117
5-1	本編の総括	117
5-2	将来展望	119
参考文献		123

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おいて行なった、蛍光性フォトクロミックターアリーの合成とその光物理化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5章における総括の全5章によって構成される。以下順を追って各章の概要を述べる。

第1章 緒論

国内外の光応答性分子に関連する研究成果と課題を明らかにし、本研究の主題である蛍光性フォトクロミックターアリーの光物理化学特性制御について、目的及び内容を概説する。

第2章 強発光性 *S,S*-dioxide ターアリーに関する実験的・理論的研究

超解像蛍光顕微鏡技術の汎用的な実用化が期待される中、観測に用いる蛍光プローブの最適化が求められている。高い発光効率が期待されるターアリー骨格を基盤とした *S,S*-dioxide ターアリーを開発し、反応点炭素上の置換基検討を行なうことで、蛍光 on 状態である閉環体の蛍光特性向上を目指した。そして、実験・計算化学的検討によって幾何構造や電子構造に関する知見を得ることで、*S,S*-dioxide ジアリールエテン誘導体の構造物性相関解明に取り組んだ。量子化学計算によってポテンシャルエネルギー曲面を解析したところ、thienyl 基の *S,S*-dioxide 化前後で励起状態ポテンシャルが明確に変化することが明らかになり、実際の光反応性を支持する結果が得られた。また、反応点炭素上の ethyl 基導入による蛍光特性向上の達成によって、超解像蛍光顕微鏡プローブとしての展開可能性を提示した。

第3章 蛍光性ターアリーにおける分子内電荷移動の競合現象

Push-pull 型分子における分子内電荷移動は、化学や生体反応、光機能デバイスにおいて極めて重要な励起状態過程の一つであり、電荷分離状態とその発光特性は、発光センサを始め幅広い分野への展開可能性を有している。本章では、分子内にドナー・アクセプター部位を導入した push-pull 型 π 共役蛍光性ターアリーを開発し、電荷分離型励起状態が光反応性や蛍光特性に与える影響について、過渡吸収分光を併せた詳細な解析を行なった。設計分子の光物理化学

特性は顕著な溶媒極性・励起波長依存性を示し、局在励起状態からの緩和過程の分配を示唆する、分子内電荷移動と光反応との競合現象を見出した。

第 4 章 ドナー・アクセプター型架橋ユニットを有するターアリーレンの光物理化学特性制御

Imidazole は push-pull 型 π 共役分子系の構築に幅広く用いられる重要なビルディングユニットであり、imidazolium カチオンの形成によるアクセプター性の向上は、push-pull 型分子の励起状態制御にも有効である。本章では、中央ユニットを imidazole で架橋したターアリーレンについて、ドナー性の thienothiophene によって π 共役系を伸長することで push-pull 型構造を構築した。そして、imidazole ユニットの化学修飾に伴う電子構造や幾何構造の制御と、その構造物性相関解明を試みた。中性状態の設計分子は低い光反応性を示したが、2 つの N 原子を dimethyl 化した四級化状態では、高い光反応効率とその顕著な励起波長依存性が観測された。これは、中性状態と四級化状態の間の電子構造・幾何構造の相違によって、近接する 2 つの励起状態ポテンシャルの mixing 強度が変化したことを示唆しており、通常の Kasha 則に反した新しい光反応系構築に重要な知見を与えるものである。

第 5 章 総括

本論文の総括と研究の展開可能性について論じた。

目録

本学位論文に関連した研究論文は下記の学会誌に発表あるいは投稿予定である。また、共著者として参与した参考論文を併せて記す。

学位の主たる部分を公表した論文

- 1 “Experimental and theoretical investigation of tetra-oxidized terarylenes with high-contrast fluorescence switching”, **R. Kanazawa**, M. Taguchi, T. Nakashima and T. Kawai, *New Journal of Chemistry*, 2015, **39**, 7397–7402.
- 2 “Photochromic Terarylenes with a Push-Pull Structure: Competition of Intramolecular Charge Transfer Emission and Electrocyclization in the Excited State”, **R. Kanazawa**, M. Sliwa, T. Nakashima, D. Jacquemin, S. Delbaere, O. Galangau and T. Kawai, *Chemistry – A European Journal*, (manuscript in preparation).
- 3 “Pohtophysical Properties of a Terarylene Photoswitch with a Donor-Acceptor Conjugated Bridging Unit”, **R. Kanazawa**, T. Nakashima and T. Kawai, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, **121**, 1638–1646.

参考論文

- 4 “Systematic conversion of single walled carbon nanotubes into n-type thermoelectric materials by molecular dopants”, Y. Nonoguchi, K. Ohashi, **R. Kanazawa**, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase and T. Kawai, *Scientific Reports*, 2013, **3**, 3344.
- 5 “Enhanced Photochemical Sensitivity in Photochromic Diarylethenes Based on a Benzothiophene/Thiophene Nonsymmetrical Structure”, O. Galangau, Y. Kimura, **R. Kanazawa**, T. Nakashima and T. Kawai, *European Journal of Organic Chemistry*, 2014, 7165–7173.
- 6 “Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone”, T. Nakashima, K. Tsuchie, **R. Kanazawa**, R. Li, S. Iijima, O. Galangau, H. Nakagawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe and T. Kawai, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**, 7023–7026.
- 7 “Photon-Quantitative 6π -Electrocyclization of a Diarylbenzo[*b*]thiophene in Polar Medium”, R. Li, T. Nakashima, O. Galangau, S. Iijima, **R. Kanazawa** and T. Kawai. *Chemistry – An Asian Journal*, 2015, **10**, 1725–1730.

- 8 “Efficient Self-Contained Photoacid Generator System Based on Photochromic Terarylenes”, R. Li, T. Nakashima, **R. Kanazawa**, O. Galangau and T. Kawai. *Chemistry – A European Journal*, 2016, **22**, 16250–16257.

第1章 緒論

1-1 はじめに

2016年のノーベル化学賞は、J. - P. Sauvage 教授，J. F. Stoddart 教授，B. L. Feringa 教授の3氏に授与された。受賞理由となった「分子マシンの設計と合成」は，分子をパーツとして構築した“分子マシン”によってメカニカルな機構を模倣する基礎研究であり，将来の新素材やセンサ，エネルギー貯蔵システムの開発に利用されることが期待されている。特に，Feringa 教授が開発した分子モーター¹は，オレフィンの *cis-trans* 光異性化反応を動力源としており (Fig. 1-1)，有機・超分子化学分野のみならず，光化学分野の発展にも大きく貢献している。

cis-trans 光異性化を起こすオレフィンのように，光に応答して性質や形状を変化させる分子は，「光応答性分子」と呼ばれる。光以外にも，温度や pH など，様々な環境刺激に反応する「刺激応答性材料」の研究は，バイオサイエンスや情報技術の進歩に伴い，その分子工学的アプローチの一つとして関心が高まっている²。特にフォトクロミズムは，オプトエレクトロニクス分野の発展に広く貢献しうる刺激応答現象であり，分子システムの重要な構成要素として注目されている^{3,4}。フォトクロミズムは，「光によって一方向あるいは双方向に誘起される，吸収スペクトルの異なる2つの化学種間の可逆的変換」と定義される。すなわち一般的には，適切な波長の光照射によって，化学種の色調が可逆的に変化する現象として説明できる。典型的な有機分子のフォトクロミズムは， π 電子共役系の変化に起因するため，色調以外にも様々な物性変化を光によって制御することが可能である。

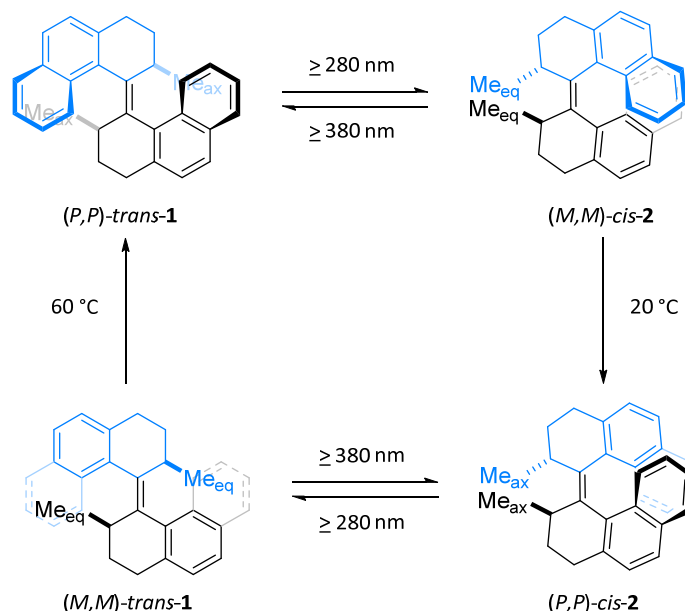


Fig. 1-1 Photochemical and thermal isomerization processes of the molecular rotor. Adapted from ref. 1.

1-2 有機フォトクロミック分子

アゾベンゼン、スピロピラン、ジアリールエテンは、フォトクロミズムを示す有機分子、すなわち有機フォトクロミック分子の代表例として知られる (Fig. 1-2). アゾベンゼンの発見は、1937年のHartleyらの研究報告⁵に遡るが、特に現在のフォトクロミズム研究の興隆は、1952年のFischer, Hirshbergらによるスピロピラン類の研究⁶

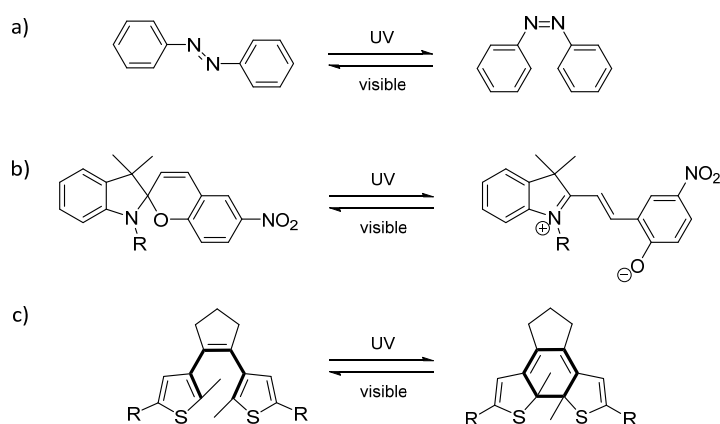


Fig. 1-2 Photochromism of a) azobenzene, b) spiroopyran, and c) diarylethene.

が発端となっている。さらに1988年に入江らが報告したジアリールエテン⁷は、P型フォトクロミック分子としての熱安定性のみならず、繰り返し耐久性、高い光反応効率、高速応答性といった特徴により、記録材料やスイッチングデバイスなど様々な光機能材料への応用可能性を切り開いた。

ジアリールエテンのフォトクロミズムは、Woodward-Hoffmann則に従った 6π 電子環状反応として進行する。ヘキサトリエン型の開環体は、多くの場合紫外光域のみに吸収をもち無色であるが、ヘキサジエン型の閉環体は、共役系の拡がりによって可視光域にも吸収をもち着色する。こうした吸収変化はジアリールエテンの代表的な特徴であるが、異性体間の電子構造と幾何構造の違いは、吸収以外にも様々な物性変化をもたらす。導電性、磁性、屈折率、蛍光特性などは異性体間で変化する物性の一部であり、これらを光によって制御する試みが精力的に行なわれている⁸。

1-3 光応答性分子の蛍光スイッチング挙動

蛍光特性は、十分な感度と選択性をもって目視や顕微鏡で容易に読み出しができることから、光応答性分子の物性制御の中でも特に多用途性が期待される機能である。光照射による蛍光特性制御が可能な分子として、応用展開の先駆けとして広く認知されているのが「光スイッチング蛍光タンパク質⁹」であり、これらは①光照射によって不可逆に蛍光 off 状態から蛍光 on 状態を形成する光活性化蛍光タンパク質 (e.g. PA-GFP¹⁰, PAmCherry¹¹), ②光照射によって蛍光波長を変化させる色変換蛍光タンパク質 (e.g. Kaede¹², EosFP¹³), ③異なる波長の光

照射によって蛍光特性の on/off を繰り返し制御できる“可逆的”光活性化蛍光タンパク質 (e.g. Dronpa¹⁴, Fig. 1-3) に分類される¹⁵. 光スイッチング蛍光タンパク質をプローブとして用いた場合, 光照射範囲を限定して特定の部位のみに蛍光 on 状態を形成し, イメージングを続けてこれらのダイナミクスを解析することで, 分子の移動方向や蓄積, 拡散速度や分子間相互作用などの情報を得ることができる. ここで, 不可逆的な光活性化蛍光タンパク質では, 1つの生細胞につき1回のラベルしか試行できないためにイメージング可能な挙動に限られてしまうが, 可逆的な光活性化蛍光タンパク質を用いる場合, 光照射前後での生体内分子のダイナミクスを同一細胞内で繰り返しイメージングすることができる. また, 蛍光特性の on/off スwitchングによって追跡する範囲を調節することで, 組織・固体や細胞小器官など生体内での様々な階層における動態変化が観測可能になる. さらに可逆的な蛍光 on/off スwitchング挙動は, 回折限界を超えた空間分解能を有する超解像蛍光顕微鏡の基盤技術ともなっている (次節及び第2章にて詳述).

こうした光スイッチング蛍光タンパク質は, バイオサイエンス分野に用いる上での生物親和性に特化し, 現在最も実用化に近い段階まで研究が進められているものの, 光照射によって褪色しやすく, また蛍光特性や光反応性などの物性の緻密な制御が困難であるという欠点がある. 一方, ジアリアルエテンを始めとする人工型の光スイッチング蛍光分子は, 分子設計による物性のファインチューニングが可能であり, また繰り返し耐久性や耐光性の高さから, バイオサイエンス分野のみならず, 情報記録や光機能デバイスへの幅広い展開が期待されている¹⁶.

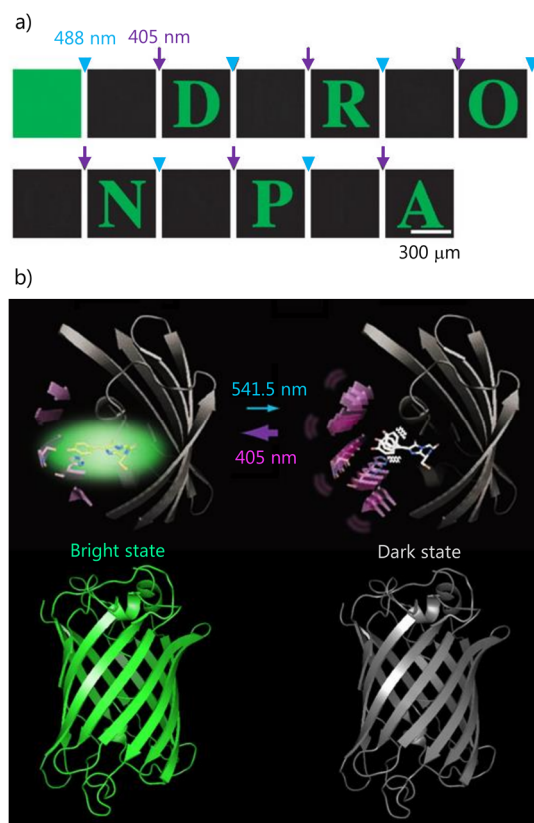


Fig. 1-3 a) Six letters written successively on the same field of a cover slip overlaid with immobilized Dronpa protein; b) Fluorescence photoswitching and β -barrel structures of Dronpa. Adapted from ref. 14 and figures in the press release of RIKEN.

1-4 蛍光スイッチング挙動を示すジアリールエテンの応用展開

バイオサイエンス分野への応用を企図した蛍光性ジアリールエテンの研究例として、超解像蛍光顕微鏡用プローブの開発がある。PALM (photoactivated localization microscopy)¹⁷ や STORM (stochastic optical reconstruction microscopy)¹⁸ といった超解像蛍光顕微鏡では、観察開始時のバックグラウンドを完全に暗状態にしてから、光照射によって蛍光 on 状態を形成させる操作を行なう。このためプローブとして用いるジアリールエテンには、始状態である開環体が非

蛍光性、紫外光照射によって生成する閉環体が蛍光性を有する *turn-on* 型の蛍光スイッチング挙動を示すこと、蛍光 on/off 状態のコントラストが明瞭であること等が求められる。入江ら¹⁹は、サイドユニットにある thienyl 基を sulfone に酸化した *S,S*-dioxide ジアリールエテンを基盤として、蛍光 on 状態の閉環体において、高い蛍光量子収率 (~ 0.9) とモル吸光係数 ($>4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を有する蛍光性ジアリールエテン (**3**, **4**) を報告した (Fig. 1-4)。また最近では、**3** に複数の carboxyl 基を導入した **5**, **6** を mono *N*-hydroxysuccinimidyl esters (NHS) により活性化し、標識させた二次抗体を用いて RESOLFT (reversible saturable optical fluorescence transitions)²⁰ 観察を行なうことで、75 nm の空間分解能に達する超解像イメージが構築されてい

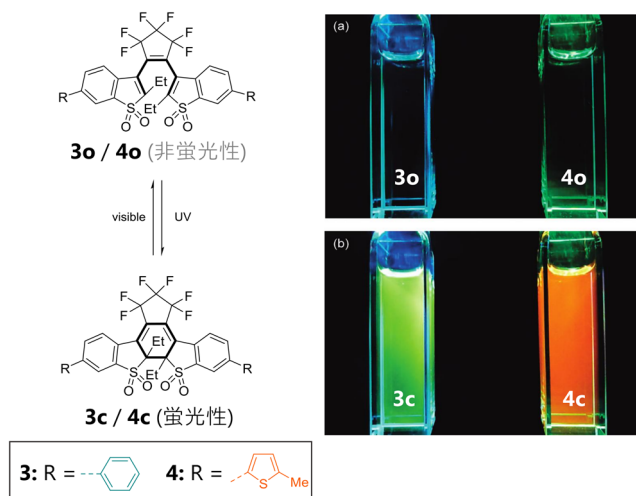


Fig. 1-4 Molecular structures of diarylethenes (**3**, **4**) and photographic fluorescence images before (top) and after (bottom) irradiation with 365 nm UV light. Adapted from ref. 19.

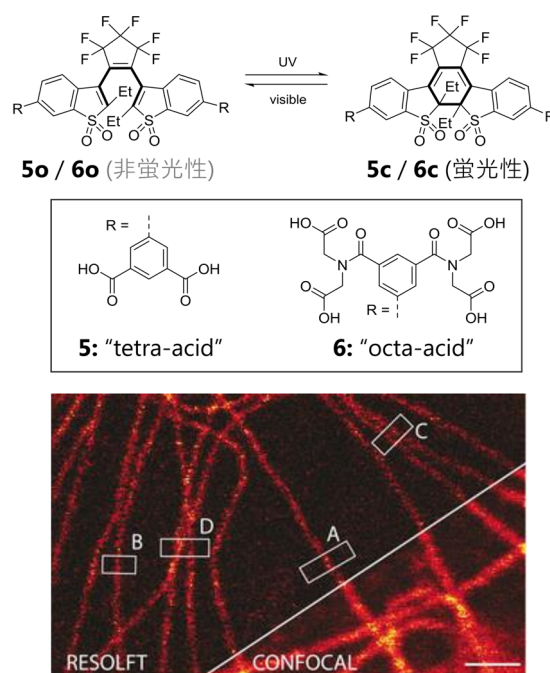


Fig. 1-5 Molecular structures of diarylethenes (**5**, **6**) and RESOLFT images of the whole fixed Vero cells immunostained with primary antibodies against α -Tubulin and with **6** attached to the secondary antibodies. Adapted from ref. 21.

る (Fig. 1-5)²¹. 一方, 強発光性の *S,S*-dioxide ジアリールエテンは, その多くが 1%以下の非常に低い光開環反応量子収率を示すことが報告されているが, Ahn ら²²は, 中央エテンユニットに dihydro-thienothiopyranone を導入したターアリーレン型分子 (**7**) が, *turn-on* 型の蛍光スイッチング挙動と共に良好な光応答性を示すことを見出した (Fig. 1-6). **7** の蛍光量子収率は *S,S*-dioxide ジアリールエテンより顕著に劣るものの ($\Phi_{em} = 0.11$), 高い開環反応性 ($\Phi_{co} = 0.17$) や蛍光コントラスト (~97:1), 細胞に対する低毒性など蛍光プローブに適した特徴を有することが確認されており, **7** を用いた生細胞イメージングが達成されている.

RESOLF 法では, 分子の蛍光特性を局所的に制御することが可能であるため, 蛍光の on/off を情報とした高密度光メモリ材料を構築することができる. 光照射によるジアリールエテンの蛍光 on/off 変化は, 溶液中ではアナログ的に増減するが, 単一分子系ではデジタル的に一段階で変化することが確認されており, 分子 1 個に記録の読み書きが可能であることが見出されている. 情報記録材料を志向したジアリールエテンには, 高い蛍光特性と光反応性を両立させることが求められる. しかし, ジアリールエテン骨格そのものが蛍光特性を有する場合, 励起状態緩和過程において蛍光過程と光反応過程とが競合するため, 高い蛍光量子収率と光反応を両立することは困難である. このジレンマを解消するため, ジアリールエテンのサイドアリーレンユニットに側鎖として蛍光色素を連結することで, 蛍光ユニットと光スイッチユニットとを分離した分子設計が提案されている. 例えば河合, 入江ら²³は, 蛍光ユニットとして高い蛍光特性を有するアントラセン, 光スイッチユニットに非発光性のジアリールエテンを用いた **8** を設計し, 単一分子系での蛍光スイッチング挙動を観測している (Fig. 1-7). ジアリールエテンが開環体状態のときはアントラセンに由来した高い蛍光発光を示すが, 紫外光照射によって閉環体を形成すると, 蛍光ユニットから閉環体ジアリールエテンへの蛍光共鳴エネルギー移動 (fluorescence resonance

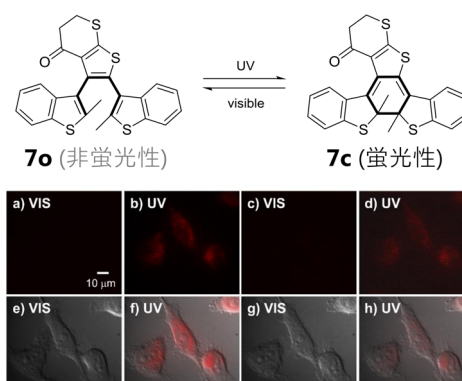


Fig. 1-6 Molecular structure of diarylethene (**7**) and photo-switching images of live HeLa cells incubated with **7**²².

energy transfer, FRET) によって蛍光が強く消光される. **8** は, 蛍光ユニットと光スイッチユニットとを adamantyl スペースャーで分離することにより, 高い蛍光量子収率と効率的な光反応性を両立させている. しかし, FRET 機構を利用した蛍光スイッチング挙動は, 閉環体への分子内エネルギー移動が開環反応を誘起してしまうため, 記録材料として用いる上で, 記録を読み出す際の再生光による記録破壊が問題となっていた. これを克服するためには, ジアリールエテン両異性体の吸収スペクトルと蛍光色素の蛍光スペクトルとを完全に分離し, FRET 以外の蛍光スイッチング機構によって蛍光 on/off 制御を行なう必要がある. 深港, 入江ら²⁴ は, ジアリールエテンに perylenebisimide (PBI) を連結した **9** を設計し, 分子内電子移動 (intramolecular electron transfer, IET) による蛍光 on/off 制御を行なうことで, 非破壊読み出しが可能な単一分子蛍光スイッチングを達成した (Fig. 1-8). **9** は, 開環体において PBI 由来の高い蛍光発光を示すが, 開環体よりも LUMO の低い閉環体が形成される場合, PBI から閉環体への IET が起こることによってその蛍光が消光される. 読み出し光に用いる 532 nm の波長領域には, PBI のみが吸収を持つため, PBI からジアリールエテンユニットへのエネルギー移動が抑制され, さらに PBI の S₁ 状態がジアリールエテンの T₁ 状態よりも低いことで, T₁ 状態を経由した光閉環反応が制御されている.

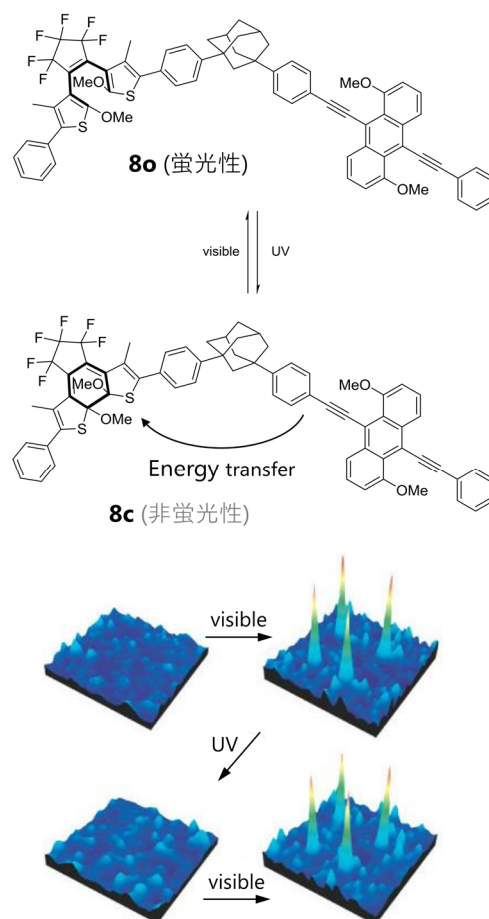


Fig. 1-7 Molecular structure of diarylethene (**8**) and images of the single-molecule fluorescence photoswitching upon alternate irradiation with UV/visible light. Adapted from ref. 23.

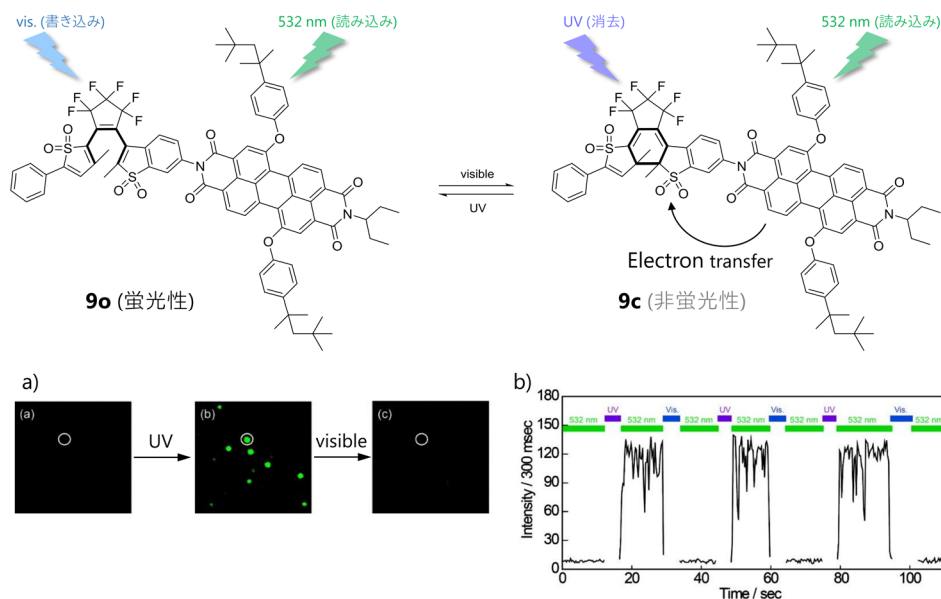


Fig. 1-8 Molecular structure of diarylethene (**9**) and single-molecule fluorescence photoswitching in a poly(methyl acetate) (PMA) thin film containing **9**. a) Sequential wide-field fluorescence images of **9** embedded in the PMA thin film; b) time trace of fluorescence intensity of a single molecule of **9**. Adapted from ref. 24.

1-5 ジアリールエテンの高機能化と励起状態挙動

ジアリールエテンの開発アプローチとして、従来は基底状態のコンフォメーション制御による高機能化が図られてきた。溶液中のジアリールエテンは、典型的には鏡対称の *parallel* と C_2 対称の *antiparallel* の2つのコンフォメーションをとると考えられており、Woodward-Hoffmann 則に従えば、光閉環反応は C_2 対称の *antiparallel* コンフォメーションからのみ同旋的に進行する。これを基に河合ら²⁵は、光反応活性型

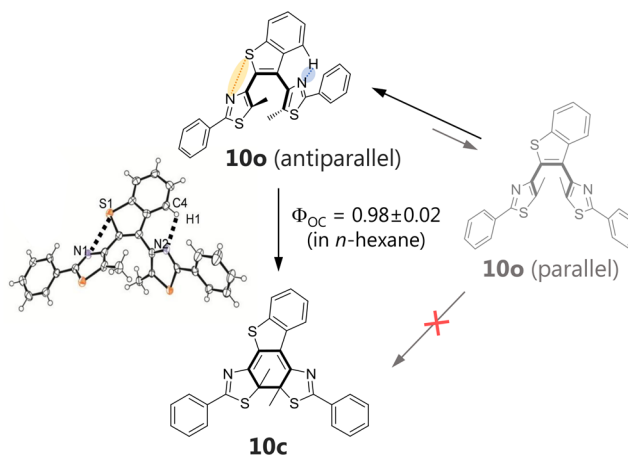


Fig. 1-9 Molecular structures of a diarylethene (**10**) fixed in an antiparallel conformation by multiple intramolecular interactions²⁵. ORTEP drawing of **10o** in crystal is also shown.

antiparallel コンフォメーションが積極的に安定化されるよう、分子内相互作用を用いて基底状態構造を制御することで、光子定量的な光反応を達成している。例えば **10** は、分子内の $S \cdots N$ ヘテロ原子相互作用²⁶及び $CH \cdots N$ 相互作用によ

り光反応活性型 antiparallel コンフォメーションが選択的に安定化されており、*n*-hexane 中で $\Phi_{oc} = 0.98 \pm 0.02$ とほぼ 100% の光閉環反応効率を示す (Fig. 1-9). このような基底状態のコンフォメーション制御は、従来複数の基底状態間の熱平衡の存在のために困難であった、励起状態の多様性に関する情報を抽出するためにも有用なアプローチの一つと言える。

一方、光化学挙動の本質を司る励起状態緩和過程には、Kasha 則²⁷ や励起子-励起子消滅 (exciton-exciton annihilation, EEA)²⁸ を始めとする大きな制限が存在

する。Kasha 則²⁷ は従来、剛直な多原子系分子の蛍光発光過程において広く適用されてきた経験則であり、通常高次の電子励起状態が生成しても、迅速な内部変換によって最低励起状態に緩和し (Fig. 1-10), その蛍光量子収率は励起波長に依存しないとされている (Kasha-Vavilov 則)²⁹。このような中、高次励起状態からの蛍光発光過程や量子収率の励起波長依存性など、通常の Kasha 則から予測される挙動に反した励起状態ダイナミクスは、分子本来が有する励起状態特性の発現や光エネルギーの有効利用にも繋がる現象として注目されてきた。さらに近年は、ジアリールエテン等の光応答性分子の光誘起異性化反応にもその概念が拡張されつつあり、光反応の励起波長依存性^{7,30-34} や競合過程^{35,36} など、断熱過程における特異な励起状態ダイナミクスも、通常の Kasha 則に反した挙動として新たな研究潮流となっている。つまり、励起状態ポテンシャルを単なるエネルギーレベルとして認識するのではなく、三次元的な起伏形状、ポテンシャル曲面間の mixing など、その複雑な描像を理解することが重要であり、これは理論計算や高速分光測定が大きく貢献し得る課題であると言える。

例えばジアリールエテン **11**, **12** は、光開環反応における量子収率が、励起波長の長波長シフトに従って減少することが見出されている (Fig. 1-11a)³⁰。理論計算³⁷ 及び高速分光測定³⁸ から、光開環反応の励起状態ポテンシャル上にエネルギー障壁が存在することが示唆されたことから (Fig. 1-11b), 分子を短波長すなわち高エネルギーの光で励起した際には、エネルギー障壁を越えやすい過剰な運動エネルギーが与えられるために、高効率な光開環反応を示したと解釈さ

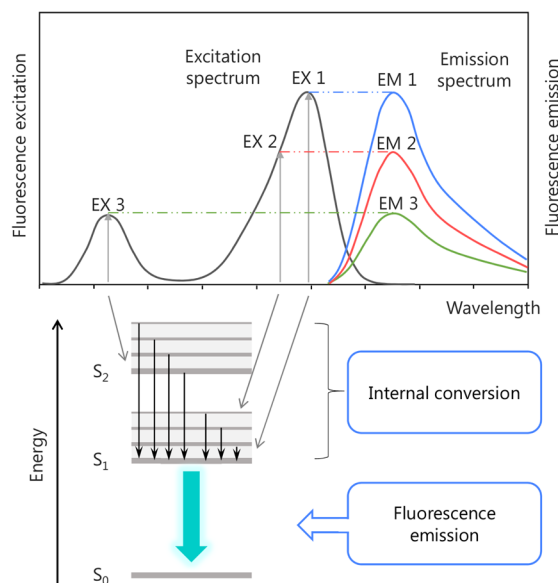


Fig. 1-10 Illustration of Kasha's rule. Adapted from ref. 27c.

れた。Fig. 1-11a における **11** と **12** のグラフの傾き，すなわち光開環反応の励起波長依存性の違いは，各々のエネルギー障壁の大きさに対応していると考えられる。これに関連して，一光子反応で $\Phi_{CO} = \sim 0.01$ の低い光開環反応性を示すジアリールエテンが， S_1 状態からの光吸収で生成した高次励起状態 (S_n) を経路することにより， $\Phi_{CO} = \sim 0.5$ の高い光開環反応量子収率を示すことが見出されている³⁹。

また，ドナー性の thiophene とアクセプター性の maleic anhydride を有する push-pull 型ジアリールエテン (**13**) は，光閉環反応において溶媒極性依存性を示し，溶媒極性が高くなるに従ってその量子収率が減少することが報告されている³⁵。これは，励起状態におけるコンフォメーションの相対安定性が変化するためであると説明された。すなわち，Franck-Condon 状態の **13o** は，ジアリールエテンを構成する中央ユニットと 2つのサイドアリールユニットがおおよそ平面となるコンフォメーション (planar) と，中央ユニットに対して2つの

サイドアリール基が直交するように捩れたコンフォメーション (twisted) の平衡状態にある (Fig. 1-12)。極性の低い溶媒中では，低い双極子モーメントを有する planar コンフォメーションが相対的な安定化を受けるため，Woodward-Hoffmann 則に従った同旋的な光閉環反応が進行し，比較的高い光反応性を示す。一方極性の高い溶媒中では，捩れ型分子内電荷移動 (twisted intramolecular charge transfer, TICT) の寄与によって twisted 構造が相対的な安定コンフォメーションとなるが，構造的な捩れによって thiophene と maleic anhydride ユニット間で軌道が分離しているために光 (閉環) 反応を起こさず軌道禁制として失活し，光反応性が減少する。ジアリールエテンの中央エテン部位には，アク

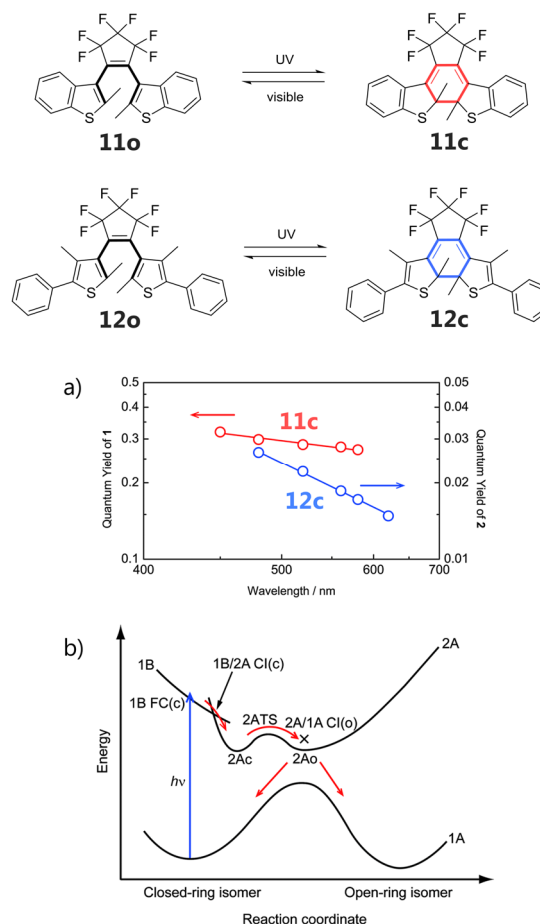


Fig. 1-11 Molecular structures of diarylethenes (**11**, **12**). a) Photo-irradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of **11c** and **12c** at 22 °C; b) Schematic illustration of potential energy surfaces and the cycloreversion reaction path. c and o represent closed- and open-ring forms, respectively. Adapted from ref. 30.

セプター性の perfluorocyclopentne や maleic anhydride がしばしば用いられるため、ドナー性のサイドアリアル基を連結した分子設計において、TICT 状態に起因した光閉環反応性低下が報告されている⁴⁰。これら現象は、光閉環反応の励起状態ポテンシャル上に、競合する電荷移動 (charge transfer, CT) 状態が存在することとして理解されている³⁶。Push-pull 型構造の導入によって励起状態ポテンシャルに摂動が与えられた競合過程モデルも、従来の経験則を超克した光スイッチシステムの創出に有用な概念であると言える。

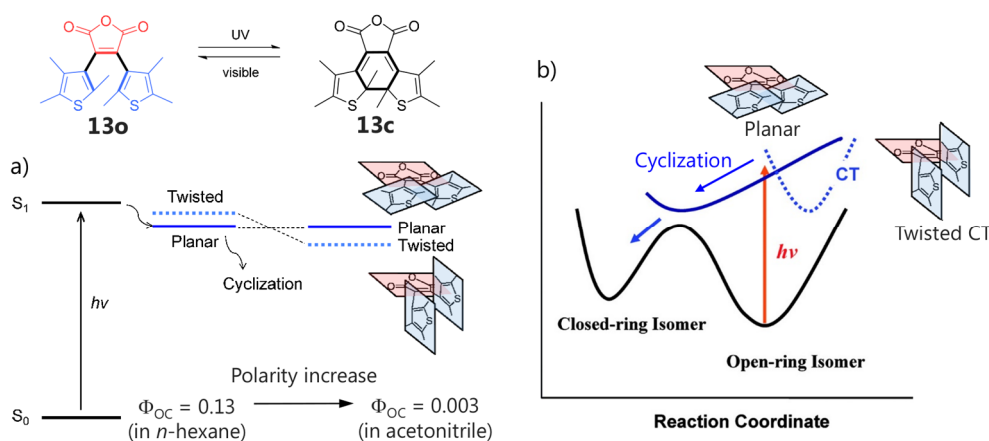


Fig. 1-12 Schematic illustration of a) the solvent effect on the photocyclization and b) potential energy surfaces of diarylethene (**13**). Adapted from ref. 35 and 36.

1-6 本研究の目的

以上のように、ジアリールエテンの優れた光スイッチ機能の中でも、蛍光スイッチング挙動の多用途性が注目される中、従来のジアリールエテンの励起状態緩和過程には、その制御を困難にする大きな制限が存在する。従来の制限・経験則を超克する光スイッチシステムは、分子本来が有する励起状態特性の発現や、光エネルギーの有効利用にも繋がるものとして囑望されており、蛍光スイッチング挙動を示すジアリールエテンにおける分子構造と物性との相関関係を明徴することで、更に発展的な高機能化に繋げることが求められてきた。そこで本研究では、光化学挙動の本質となる励起状態ポテンシャルを考慮した構造物性相関の解明と共に、従来の制限・経験則を超克した新規光スイッチシステムの開拓に繋がる分子設計を提案することを目的とした。

本研究では一貫して、ジアリールエテンの中央エテンユニットに更なるアリール基を導入したターアリーレン骨格⁴¹⁻⁴⁴を基盤とした分子設計を行なった。ターアリーレンはジアリールエテンと比較して、1) 開環体における芳香族安定化の寄与が高い、2) 分子内の非共有結合相互作用を利用して構成するアリールユニットの相対配置を制御できる、3) 分子設計の自由度が高い、といった特徴を有しており、中央アリールユニットを活かした多彩な光スイッチング挙動が見出されている^{25,45,46}。具体的に、ターアリーレンを構成する π 共役ユニットの電子構造や幾何構造・コンフォメーション制御を行ないながら、第2章から第4章までの3つのターアリーレン系光スイッチシステムにおいて、構造物性相関の解明と分子設計指針の提示に取り組んだ。

第2章 強発光性 S,S-dioxide ターアリーレンに関する実験的・理論的研究

2-1 序論

肉眼では見えない生体内のミクロな構造やその機能に関する情報を、視覚的に得ることができるバイオイメージング技術は、今や疾病の原因解明や創薬開発に欠かせない研究手法となっている。特に、観察対象に添加したプローブからの蛍光検出を利用する蛍光顕微鏡イメージングは、対象を

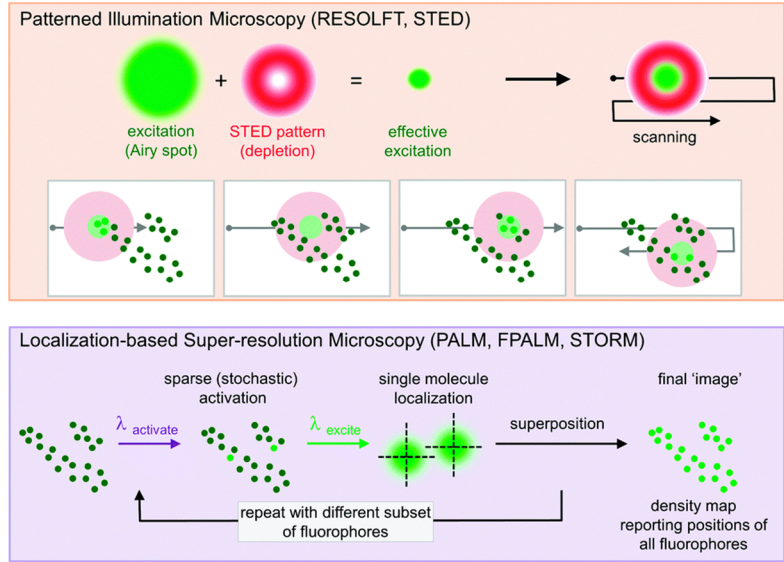


Fig. 2-1 Basic principles of super-resolution fluorescence microscopy techniques⁴⁷.

生きたまま観察するライブイメージングの有力な手段である。しかし、この技術の空間分解能は光の回折限界である 200 nm であり、ウイルスやタンパク質などの微小な生体組織を鮮明に観察することが困難であった。このような中、E. Betzig 博士、S. W. Hell 博士、W. E. Moerner 博士らは、光による蛍光特性の on/off 制御が可能な蛍光色素をプローブとした顕微鏡の開発によってこの“200 nm の壁”を打ち破り、ナノメートルレベルの空間分解能を実現した。RESOLFT²⁰ や PALM¹⁷, STORM¹⁸ に代表されるこの「超解像蛍光顕微鏡⁴⁷」は、2014 年のノーベル化学賞対象となるなど、その貢献と将来性が広く認知された技術となっている。RESOLFT 法では、光照射によって蛍光 on 状態を形成した光スイッチング分子のうち、焦点辺縁部の分子の蛍光特性をドーナツ状の誘導放出光によって off 状態にすることで、高い空間分解能を達成している (Fig. 2-1 上)。PALM や STORM 法では、微弱な光照射によって一部の光スイッチング分子を蛍光 on 状態にして、発光スポットを元に分子の重心位置を決定し、この操作を繰り返して全分子の位置を特定することで超解像イメージを構築する (Fig. 2-1 下)。

これらの超解像蛍光顕微鏡技術では、光照射によって蛍光 on 状態を形成する、“turn-on 型”の蛍光スイッチング挙動を示すプローブを用いる。こうしたプローブには従来、光スイッチング蛍光タンパク質が用いられてきたが、蛍光

特性の on/off 制御に用いる光照射によって褪色しやすく、汎用的な手法として実用化する上での課題となっていた。このような中、耐光性や高い繰り返し耐久性を有するジアリールエテンの中でも、サイドユニットにある thienyl 基を S,S-dioxide 化したジアリールエテンが、turn-on 型の優れた蛍光スイッチング挙動を示すこと、閉環体の光開環反応性が顕著に低下することが見出された (Fig. 2-2)⁴⁸。その後 S,S-dioxide ジアリールエテンにおいては、サイドアリーレンユニット^{19,49} や 6 π 電子環状反応の起点となる反応点炭素原子上の置換基^{19,50} が、S,S-dioxide 体の光反応性や蛍光特性に強く影響を与えることが報告された。また河合ら⁵¹ は、中央エテンユニットをジアリールエテンに典型的な perfluorocyclopentene からターアリーレンへと変換することで、S,S-dioxide 化後の閉環体の蛍光特性が大きく向上することを見出した。さらに S,S-dioxide ターアリーレンにおいては、光パターンニング処理によって有機 EL 発光層への展開可能性も提示されている (Fig. 2-3)。一方、ジアリールエテンあるいはターアリーレンの S,S-dioxide によって得られる特徴的な物性と、分子構造との相関関係については不明な点が多く、また実用化に向けて蛍光 on 状態の更なる蛍光特性向上も望まれていた。

そこで本研究課題では、高い発光効率が期待されるターアリーレン骨格を基盤として、サイド thienyl ユニットの S,S-dioxide 化や反応点炭素反応点炭素上の置換基に伴う物性変化に着目し、分光測定及び理論計算から励起状態ポテ

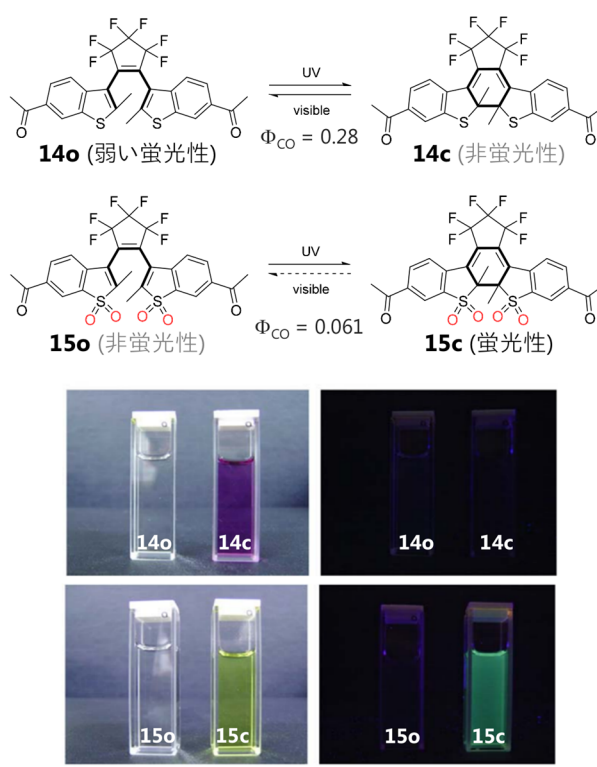


Fig. 2-2 Molecular structures of diarylethenes (**14**, **15**) and photographic color and fluorescence images before and after irradiation with 365 nm UV light. Adapted from ref. 48c

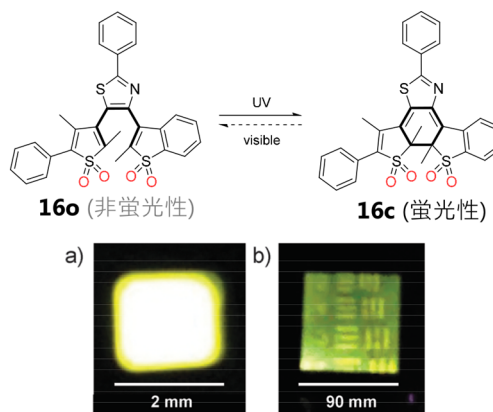
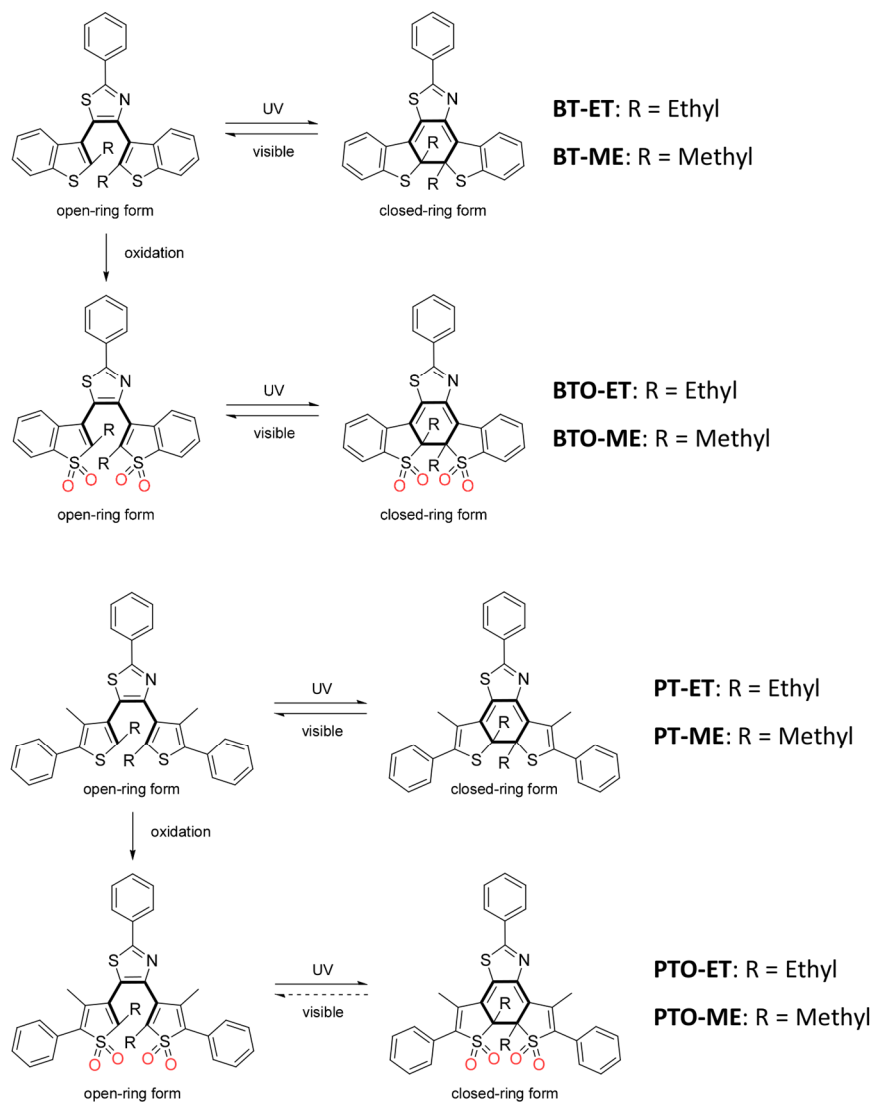


Fig. 2-3 Molecular structure of diarylethene (**16**). a) Electroluminescence (EL) and b) patterned EL from the device for **16c**^{51b}.

ンシヤルを考察することで、*S,S*-dioxide 体の構造物性相関解明に取り組んだ。分子設計では、反応点炭素上に ethyl 基を導入した *S,S*-dioxide ターアリーレン (**BTO-ET**, **PTO-ET**) を新規に開発し、既報^{51a}の methyl 置換体 (**BTO-ME**, **PTO-ME**) 及びこれらの前駆体 (**BT-ET**, **PT-ET**, **BT-ME**, **PT-ME**) と併せて光物理化学特性の検討を行なった。



Scheme 2-1 Photochromic reaction of *S,S*-dioxide terarylenes and those of precursors.

2-2 実験方法

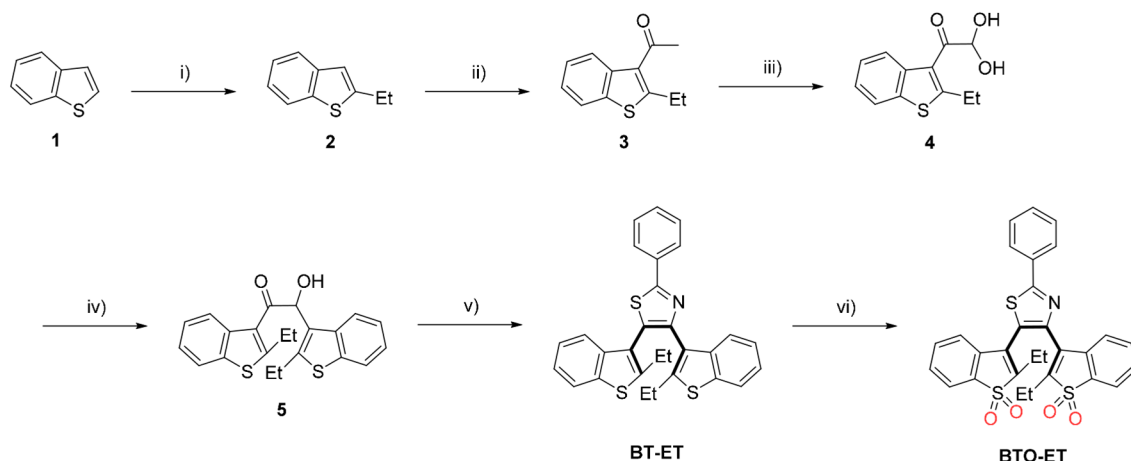
全ての試薬及び溶媒は購入したものを追加精製せずに使用した。分光光学測定には、和光純薬工業製の分光分析用溶媒を用いた。

^1H NMR 及び ^{13}C NMR は JEOL JNM-AL300 (1H: 300 MHz, 13C: 75 MHz) を用いて測定した。質量分析は JEOL AccuTOF JMS-T100LC (ESI) 及び Burker Daltonics Autoflex II (MALDI-TOF) によって行なった。UV/vis 吸収スペクトル測定には JASCO V-670 及び V-550 を、蛍光スペクトル測定には JASCO FP-6500 をそれぞれ使用した。絶対蛍光量子収率は Hamamatsu Photonics C9920-02 を用いて算出した。蛍光寿命は Horiba FluoroCube 3000U を用いて測定した。光開環 (Φ_{co}) 及び光閉環反応量子収率 (Φ_{oc}) は Shimadzu QYM-01 を用いて照射波長における吸収フォトン数をカウントし、光照射前後の吸収スペクトル変化を合わせて算出を行なった (本章 9 節参照)。

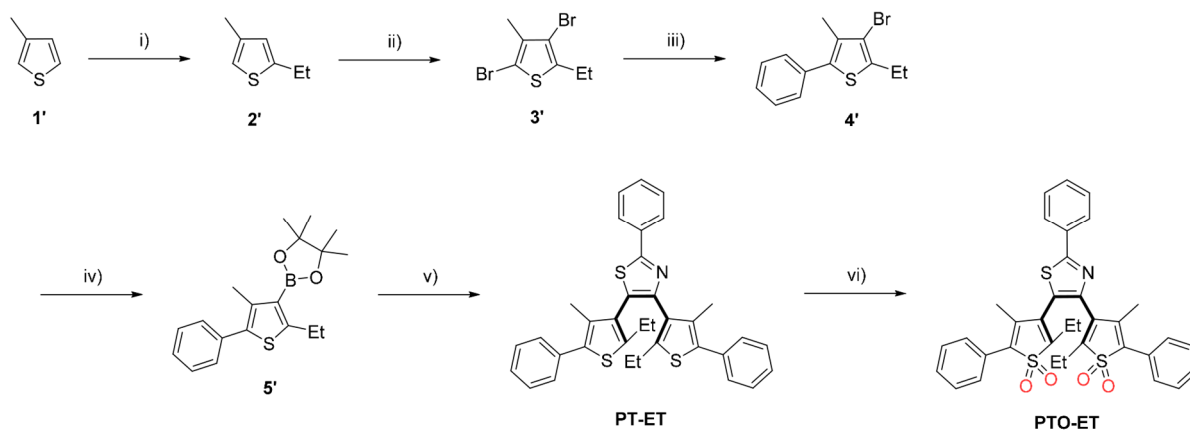
量子化学計算には GAUSSIAN 09 (Revision D. 01)⁵² を用いた。基底状態構造は $\omega\text{B97XD}^{53}/6\text{-31G(d,p)}$ レベルの density functional theory (DFT) 計算によって最適化し、得られた構造を用いて一点エネルギー計算を行なった。エネルギー計算は time-dependent density functional theory (TDDFT) によって、DFT と同じ条件で行なった。

2-3 合成

比較分子である methyl 置換体は、それぞれ先行文献^{51a} に示された方法に従って合成を行なった。BT-ET は、Krayushkinn らが報告した合成法^{41a,b} を参考に、対応する α -hydroxyketone と thiobenzamide との環化反応によって得た (Scheme 2-2)。PT-ET は Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応によって中央ユニットの thiazole dibromide とサイドアリールユニットの thiophene pinacol borate とを連結した (Scheme 2-3)。得られた前駆体を 70% *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA, containing 30wt% water) で酸化処理することで、対応する S,S-dioxide ターアリーレン (BTO-ET 及び PTO-ET) を得た。



Scheme 2-2 Preparation of **BTO-ET**. Reagents/conditions: i) *n*-BuLi, ethyl bromide, dry THF, -78°C to r.t.; ii) AlCl_3 , AcCl , dry CH_2Cl_2 ; iii) SeO_2 , 1,4-dioxane/ H_2O ; iv) benzothiophene, dry toluene, SnCl_4 ; v) thiobenzamide, CF_3COOH ; vi) *m*-CPBA, CH_2Cl_2 .



Scheme 2-3 Preparation of **PTO-ET**. Reagents/conditions: i) *n*-BuLi, ethyl iodide, dry THF, -78°C to r.t.; ii) Br_2 , AcOH ; iii) phenylboronic acid, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, triphenylphosphine, 2M K_3PO_4 aq, 1,4-dioxane; (iv) *n*-BuLi, isopropoxyboronic acid pinacol ester, dry THF, -78°C to r.t.; v) 4,5-dibromo-2-phenylthiazole, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, triphenylphosphine, 2M K_3PO_4 aq, 1,4-dioxane; vi) *m*-CPBA, CH_2Cl_2 .

2-4 フォトクロミック特性

BT-ET について、開環体溶液は可視光領域に吸収をもたないが、UV 光照射 ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$) に伴って 560 nm 付近に新たな吸収が現れ、無色から青色へと着色変化を示した。この青色溶液は可視光照射によって消色し、初めの無色の開環体溶液と同じ吸収スペクトルが得られた。 289 nm に1つの等吸収点が見られたことから、2成分系のフォトクロミック反応であることが示唆される (Scheme 2-1)。PT-ET についても、同様の可逆的なフォトクロミック挙動が観測された。

一方 S,S-dioxide 体の **BTO-ET** と **PTO-ET** について，無色を呈する開環体溶液は，UV 照射によって橙色に着色変化した (Fig. 2-4). 着色後の **BTO-ET** は，可視光照射によって前駆体よりも緩徐に消色することが確認されたが，**PTO-ET** は数時間可視光を照射しても吸収変化が全く見られなかった. S,S-dioxide 化後の消色反応性の低下は光開環反応量子収率 (Φ_{co}) に反映され，**BTO-ET** と **PTO-ET** はそれぞれ 0.033 及び $< 10^{-6}$ と算出された (Table 2-1). これは，S,S-dioxide 化によって閉環体の光反応性が大きく低下していることを示しており，methyl 置換体においても同様の変化が見られている ^{51a}.

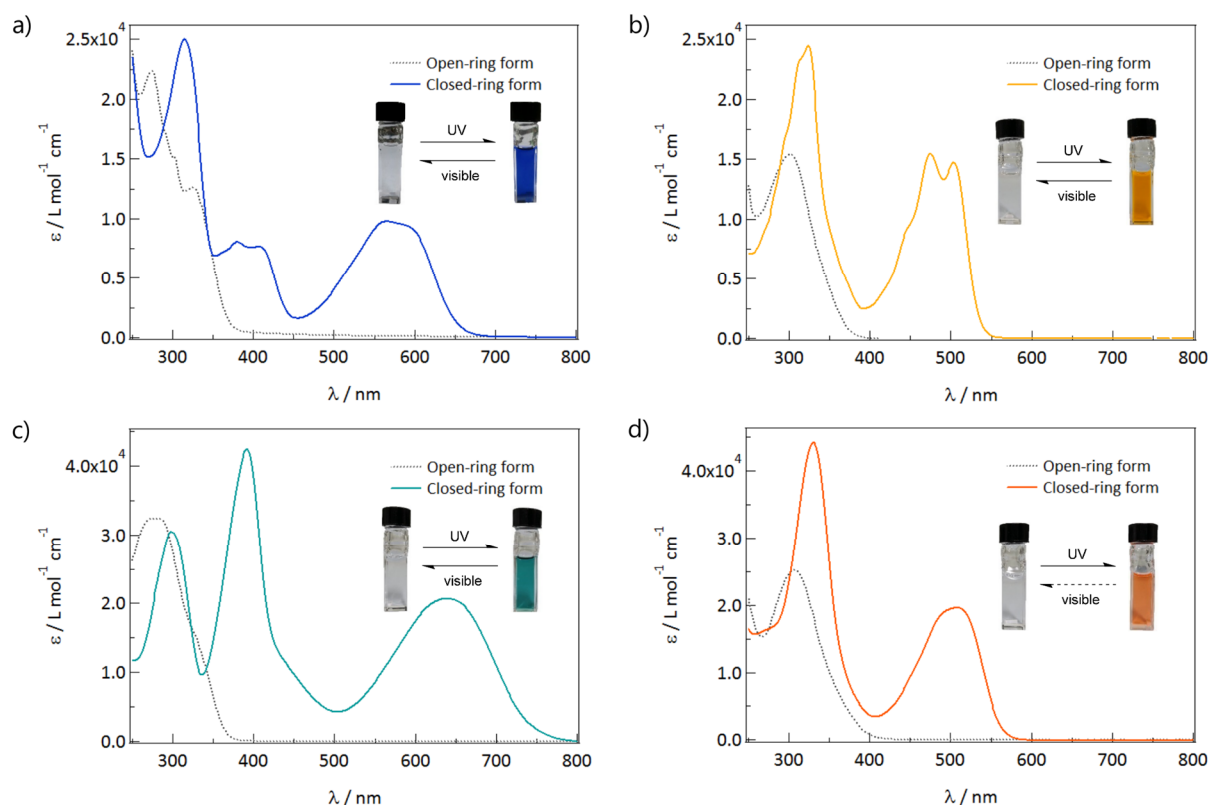


Fig. 2-4 Absorption spectra of a) **BT-ET**, b) **BTO-ET**, c) **PT-ET** and d) **PTO-ET** in CH_2Cl_2 ; open-ring forms (black dotted lines) and closed-ring forms (colored solid lines).

反応点炭素上の置換基による光反応性の違いについて比較すると，光閉環反応において ethyl 置換体の方が低い量子収率 (Φ_{oc}) を示した (Table 2-1). これは，反応点炭素上の置換基の嵩高さが，光閉環反応の立体障害となったことに起因すると考えられる. 一方，光開環反応量子収率 (Φ_{co}) は，反応点炭素上の置換基によってほとんど差は見られなかった. 従って今回の検討分子において，光開環反応性はサイドアリールユニットのみに依存していると言える.

Table 2-1 Optical properties of ethyl or methyl-^asubstituted terarylenes.

Compd.	λ_{\max}/nm ($\epsilon/10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		$\Phi_{\text{oc}}^{\text{b}}$	$\Phi_{\text{co}}^{\text{c}}$
	Open-ring form	Closed-ring form		
BT-ET ^d	273 (2.3)	566 (0.67)	0.39	0.24
BTO-ET ^d	300 (1.5)	474 (1.6), 504 (1.5)	0.40	0.033
PT-ET ^d	281 (3.2)	639 (2.1)	0.16	0.12
PTO-ET ^d	306 (2.5)	509 (2.0)	0.20	<10 ⁻⁶
BT-ME ^e	273 (2.2)	556 (1.2)	0.58	0.45
BTO-ME ^f	301 (1.8)	460 (2.0), 487 (2.0)	0.46	0.024
PT-ME ^e	269 (3.5)	610 (0.94)	0.6	0.07
PTO-ME ^f	307 (2.3)	490 (1.7)	0.23	3 × 10 ⁻⁴

^aOptical properties of methyl-substituted terarylenes are taken from ref. 43d,43b and 51a.

^bPhotocyclization quantum yields. ^cPhotocycloreversion quantum yields. ^dIn CH₂Cl₂. ^eIn *n*-hexane^{43d,43b}. ^fIn 2Me-THF^{51a}.

ここで、閉環体の吸収スペクトルは *S,S*-dioxide 化後に明らかな短波長シフトを示しており、この傾向は TDDFT 計算でも再現されている (Table 2-2). *S,S*-dioxide 化による閉環体吸収の短波長化は、perfluorocyclopentene タイプのジアリールエテンにおいても報告されている。この吸収変化について、Ahn, Kim らはフロンティア分子軌道を元に次のように考察している⁵⁴。Fig. 2-5 には ethyl 置換体の閉環体構造の HOMO (highest occupied molecular orbital) 及び LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) を示した。閉環体の分子軌道について、S 原子上の HOMO の電子密度は、*S,S*-dioxide 化により大きく減少していることが分かる。**BT-ET** 及び **PT-ET** において、S 原子上の HOMO の節面は離接する炭素原子間にあることから、*S,S*-dioxide 化による S 原子上の HOMO 電子密度の減少は、**BTO-ET** 及び **PTO-ET** においてこの節面が除かれることを意味する。節面の除去は HOMO の安定化をもたらすが、S 原子上の LUMO の電子密度は *S,S*-dioxide 化前後でほとんど変化していないため、結果 HOMO-LUMO 間のエネルギー差が増加すると考えられる。すなわち、HOMO-LUMO 間の電子遷移に必要な励起エネルギーも増加するため、これが *S,S*-dioxide 化後の吸収の短波長シフトにつながったのではないかと説明されている。

Table 2-2 Experimental and calculated absorption properties of ethyl-substituted terarylenes.

Compd.	$\lambda_{\text{exp}}^{\text{a}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{calcd}}^{\text{b}}/\text{nm}$
BT-ET	566	489
BTO-ET	474	434
PT-ET	639	546
PTO-ET	509	451

^aExperimental maximum of the absorption wavelengths.

^bCalculated maximum of the absorption wavelengths.

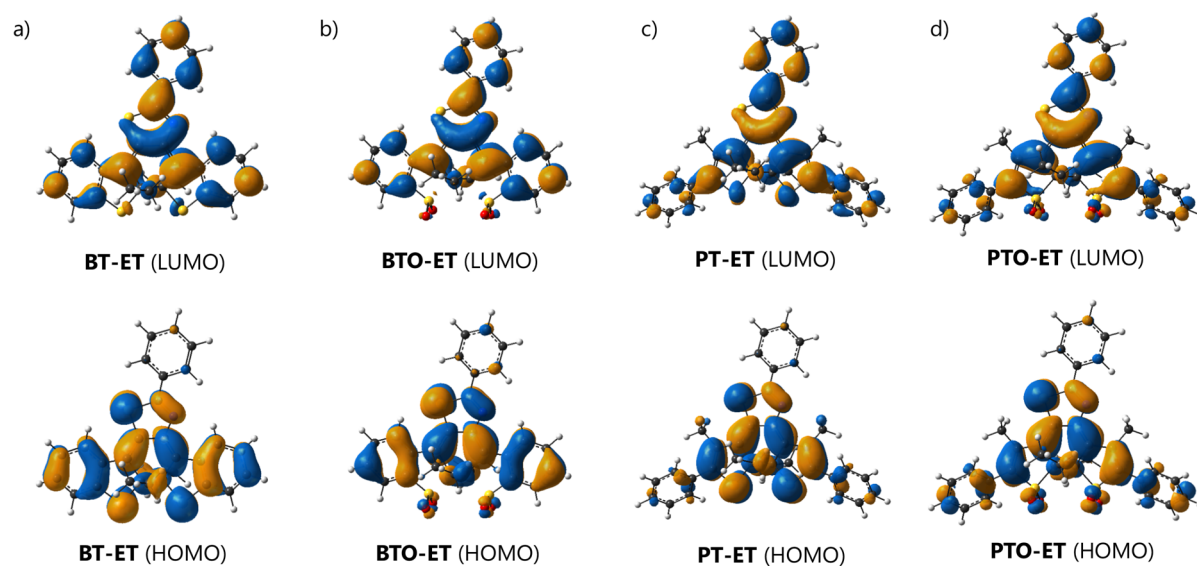


Fig. 2-5 HOMO and LUMO distributions for the closed-ring forms of a) **BT-ET**, b) **BTO-ET**, c) **PT-ET** and d) **PTO-ET**.

2-5 ポテンシャルエネルギー計算と光反応性の考察

S,S-dioxide 化前後での光反応性の変化について、量子化学計算によってポテンシャルエネルギー曲面 (potential energy surfaces, PESs) を見積もることで、理論的な考察を行なった。今回は、反応点炭素間の距離 (C-C 間距離) を調節・固定した状態で基底状態の構造最適化とエネルギー計算を行なうことで、それぞれ基底状態 (S_0) と最低励起状態 (S_1) の PESs を解析した。具体的に、開環体の最適化構造を始状態として、C-C 間距離を 0.1 Å 間隔に短縮して調整し、その都度構造最適化を行なった。C-C 間に単結合が生じて環形成した状態、すなわち閉環体構造を終状態として、求めたエネルギーを C-C 間距離に対してプロットすることで、 S_0 状態の PESs を描画した。 S_1 状態の PESs は、基底状態の最適化構造を元に 1 点エネルギー計算を行ない、算出された励起エネルギーをプロットすることで評価した。ここで求めた S_1 状態の PESs は、実際には Franck-Condon 状態のエネルギープロットにあたるものであり、 S_1 状態の最安定構造のそれとは異なるものであるが、ジアリールエテン系フォトクロミック分子の反応性評価に有効であることが報告されている⁵⁵。

各化合物について、計算した S_0 及び S_1 の PESs を Fig. 2-6 及び 2-7 に示した。まず前駆体である **BT-ET** 及び **PT-ET** の S_1 状態について、光閉環・光開環反応共に PESs 上にエネルギー障壁は見られなかった。こうしたダウンヒル型の PESs は、**BT-ET** と **PT-ET** が共に比較的高い反応量子収率をもって可逆的なフォトクロミズムを示すという実験結果と一致している。一方、S,S-dioxide 体の **BTO-ET** 及び **PTO-ET** の S_1 状態では、閉環体から開環体にかけて PESs がアップヒルになっていることが分かった。これは、S,S-dioxide 体の光開環反応において、環開裂のために過剰な運動エネルギーが必要であることを意味しており、S,S-dioxide 化後の閉環体構造に複数存在する CH/OS 分子内水素結合との相関が示唆されている。Fig. 2-7 (c, d) は、光開環・閉環反応に伴う sulfonyl 酸素と反応点炭素上のアルキル CH との (S)O-(C)H 間距離の変化を示したものである。ポテンシャルエネルギー曲面 (Fig. 2-7a,b) から、環開裂は C-C 間距離が約 1.9 Å のときに起こると計算されているが、この時の (S)O-(C)H 間距離は、2.5 Å から 2.7 Å へ急激に変化している。これは O-H 間の van der Waals 半径の和である 2.72 Å と対応していることから、(S)O-(C)H 間の分子内水素結合の開裂と C-C 間の開環反応が連関していることが推察される。S,S-dioxide 化後の開環・閉環体最適化構造を Fig. 2-8 及び 2-9 に示す。閉環体構造では、全てのアルキル CH が sulfonyl 酸素と相互作用可能な 2.72 Å 以下の距離にあり、多点分子内水素結

合が形成されていると推察される。以上の計算化学的検討から、S,S-dioxide 体の開環反応では、C-C 結合の開裂に伴って複数の CH/OS 分子内水素結合の切断が必要となり、これが光開環反応量子収率 (Φ_{co}) の低下に起因しているのではないかという結論に達した。

また、前駆体である **BT-ET** 及び **PT-ET** においては、開環体のほうが閉環体よりも高い熱安定性を示しており、それぞれ基底状態のエネルギー差は 14 kcal/mol, 20 kcal/mol と算出されている。これは、**BT-ET** 及び **PT-ET** の開環体における芳香族安定化に起因すると考えられる。一方 **BTO-ET** 及び **PTO-ET** では、サイド thienyl ユニットの S,S-dioxide 化によって芳香族安定化効果が低下すると考えられ、実際異性体間の相対安定性は前駆体と逆転している。結果、 π 共役系が拡張した閉環体の方が、それぞれ 6.9 kcal/mol (**BTO-ET**), 20 kcal/mol (**PTO-ET**) 程度の熱安定性を有することが見出されている。

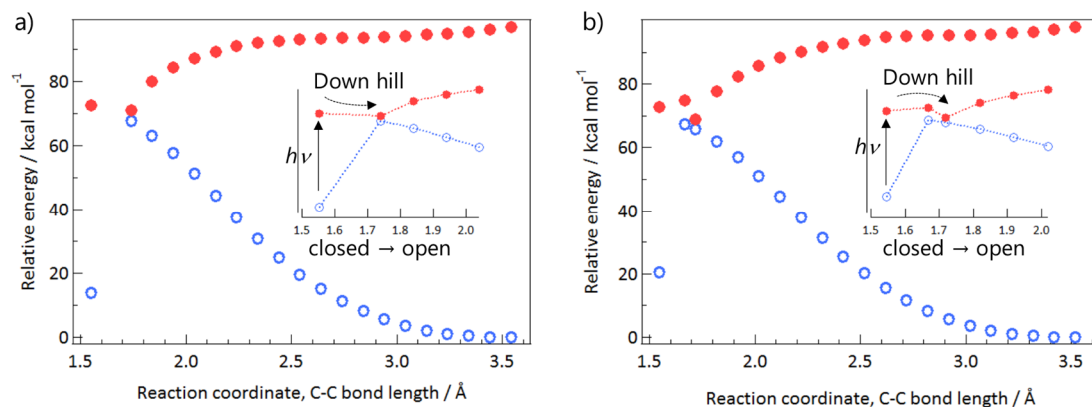


Fig. 2-6 Potential energy surfaces as a function of the C-C bond length of the S_0 (blue open circles) and S_1 (red filled circles) states of a) **BT-ET** and b) **PT-ET**. The insets are enlarged views for cycloreversion reaction.

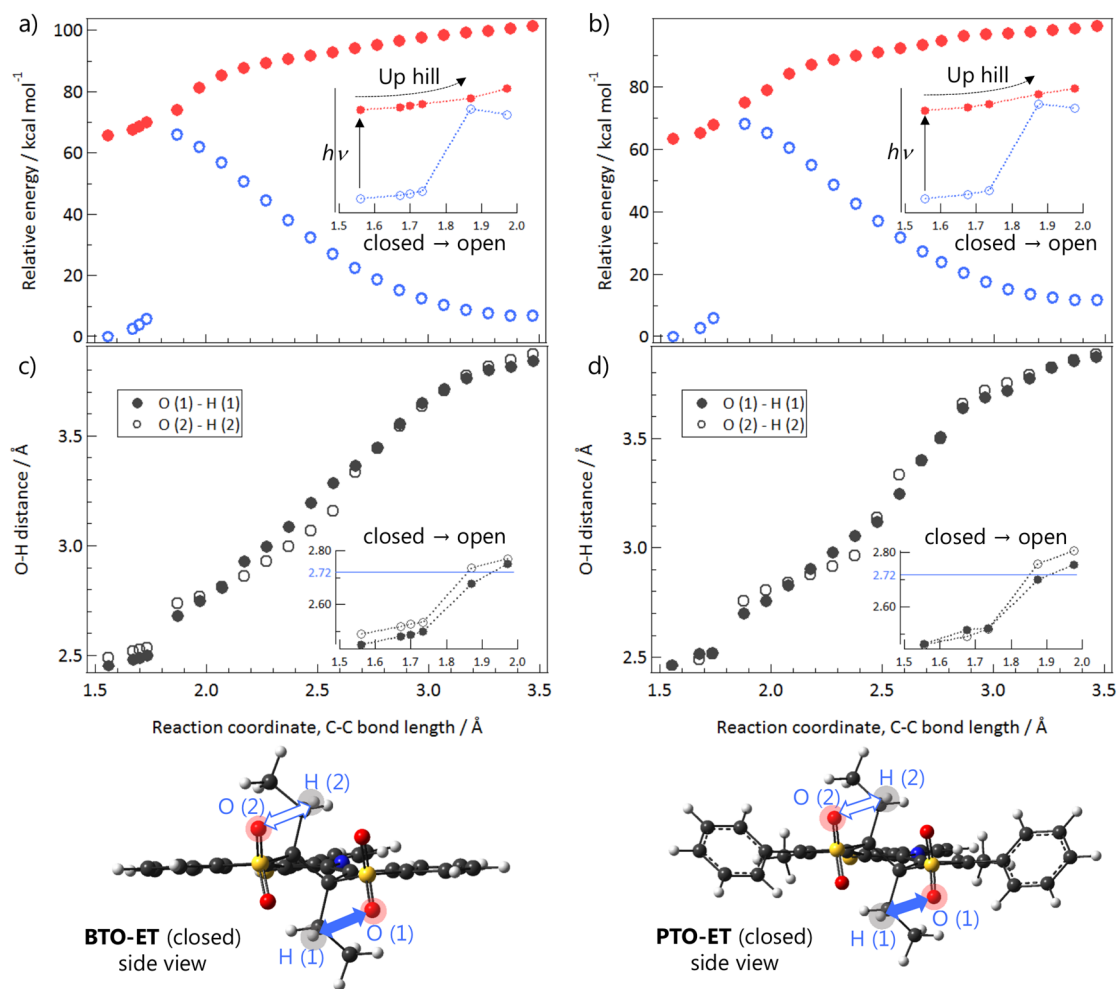


Fig. 2-7 Potential energy surfaces of the S_0 (blue open circles) and S_1 (red filled circles) states (a, b) and CH/OS distances (c, d) as a function of C-C bond length for **BTO-ET** (a, c) and **PTO-ET** (b, d). The insets are enlarged views for cycloreversion reaction.

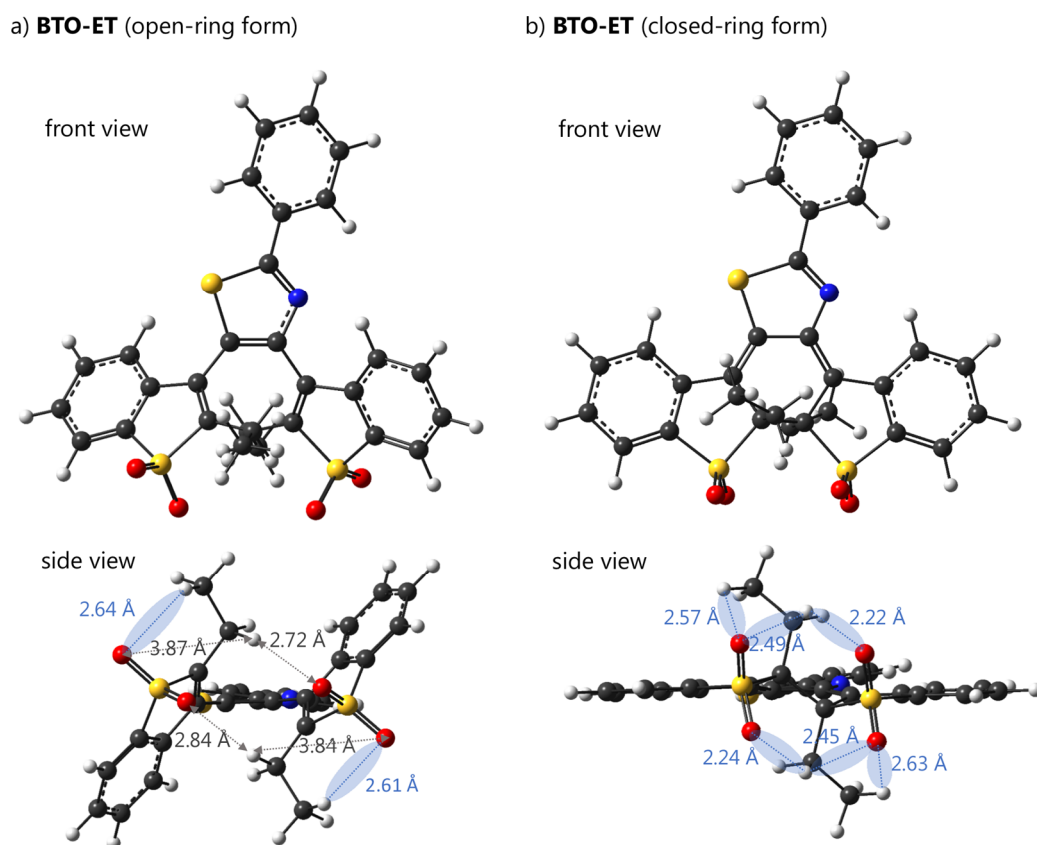


Fig. 2-8 Optimized structures for **BTO-ET**: a) open- and b) closed-ring forms.

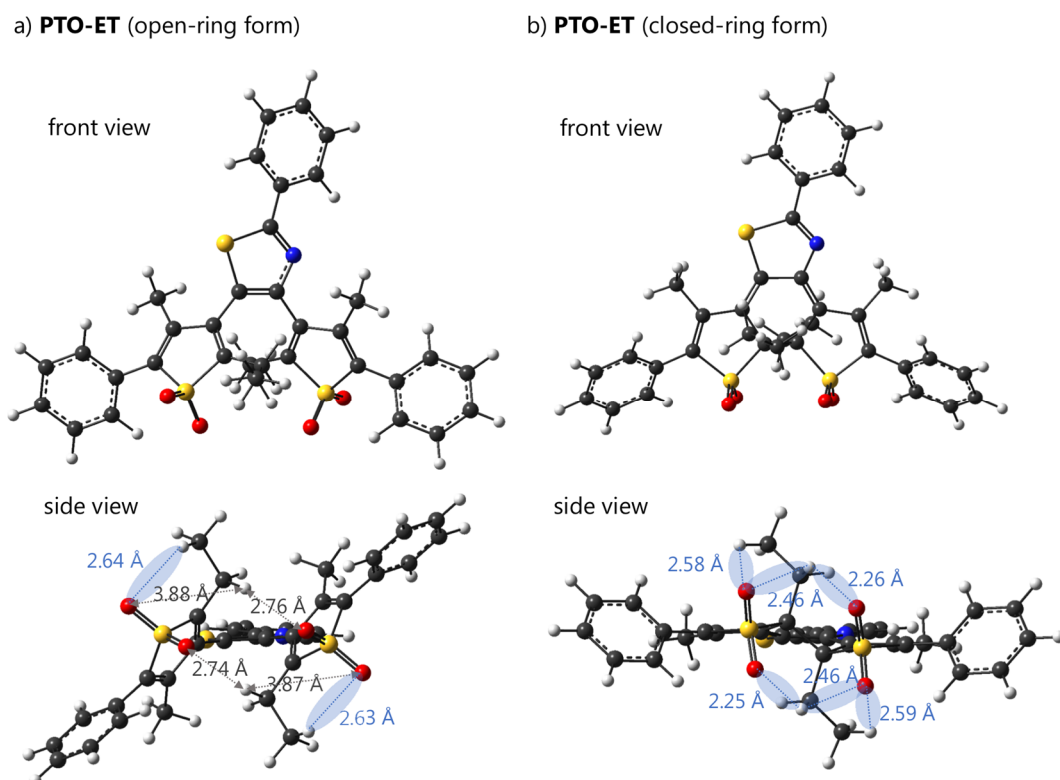


Fig. 2-9 Optimized structures for **PTO-ET**: a) open- and b) closed-ring forms.

2-6 閉環体における蛍光特性

非蛍光性の **BTO-ET** の開環体に対して UV 光照射 ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$) を行なうと、550 nm 付近に極大ピークを持つ黄色蛍光が現れ、閉環体の生成に伴う蛍光強度の増大 (*turn-on* 型蛍光スイッチング) を示した。同様の挙動は、**PTO-ET** においても観測されている。Fig. 2-10 には、蛍光 on 状態である閉環体の CH_2Cl_2 中における蛍光励起スペクトルを示している。

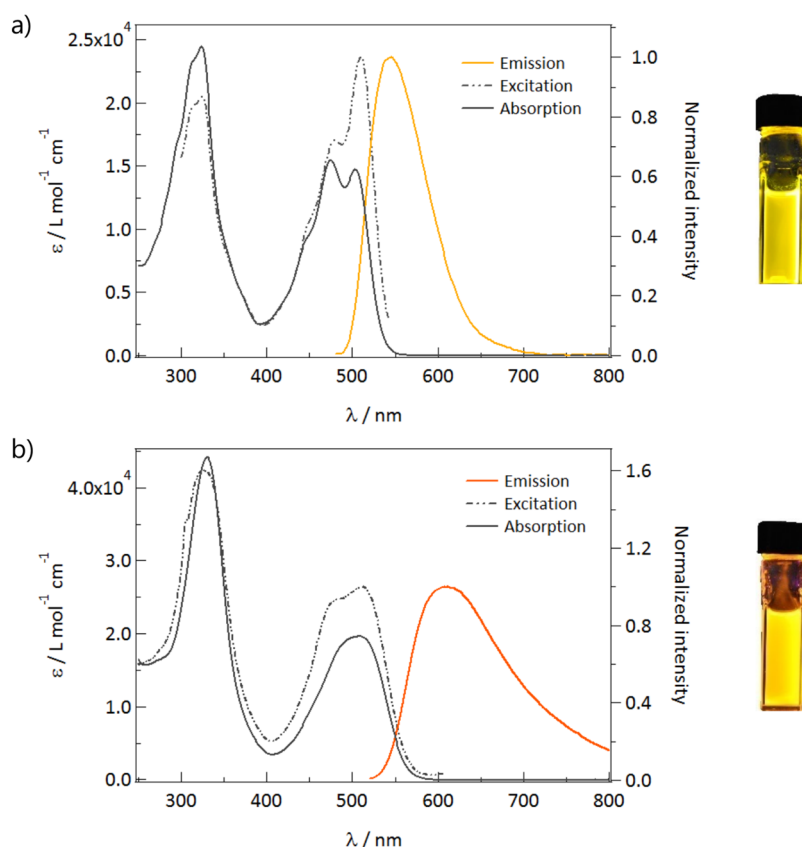


Fig. 2-10 Emission, excitation and absorption spectra of the closed-ring forms for a) **BTO-ET** and b) **PTO-ET** in CH_2Cl_2 . Photographic fluorescence images are also shown.

反応点炭素上のアルキル基の置換基効果を検討すると、ethyl 置換の S,S-dioxide ターアリーレンは、対応する methyl 置換体よりも高い蛍光量子収率 (Φ_{em}) を有していることが分かった (Table 2-3)。この蛍光特性の変化について、 CH_2Cl_2 中での蛍光寿命測定によって更なる考察を行なった。**BTO-ET** 及び **PTO-ET** はいずれも単一成分の減衰が確認され、得られた蛍光寿命 (τ_{em}) から式 (1, 2) を用いて輻射速度定数 (k_r) 及び無輻射失活速度定数 (k_{nr}) を評価した。

$$k_r = \frac{\Phi_{em}}{\tau_{em}} \quad (1) \quad k_{nr} = \frac{1 - \Phi_{em}}{\tau_{em}} \quad (2)$$

Table 2-3 Fluorescence quantum yields (Φ_{em}) of the closed-ring forms of S,S-dioxide terarylenes in various solvents.

Compd. ^a	Cyclohexane	Toluene	1,4-Dioxane	CH ₂ Cl ₂
BTO-ET	0.64	0.55	0.53	0.44
BTO-ME	0.45	0.40	0.33	0.29
PTO-ET	0.51	0.46	0.42	0.41
PTO-ME	0.37	0.27	0.31	0.32

^aClosed-ring forms.

Table 2-4 Fluorescence properties of the closed-ring forms of S,S-dioxide terarylenes in various solvents.

Compd. ^a	Φ_{em}	τ_{em}/ns	k_r/ns^{-1}	k_{nr}/ns^{-1}
BTO-ET	0.44	5.4	0.081	0.10
BTO-ME	0.29	3.4	0.085	0.21
PTO-ET	0.41	5.6	0.073	0.11
PTO-ME	0.32	4.1	0.078	0.17

^aClosed-ring forms.

Table 2-4 に示したように、ethyl 置換体と methyl 置換体を比較したとき、 k_r は反応点炭素上の置換基によってほとんど変化していないことが分かる。一方 k_{nr} において、ethyl 置換体は対応する methyl 置換体よりも明らかに低い値を示した。このことから、反応点炭素上の ethyl 基が、methyl 基と比べてより効果的に無輻射失活過程を抑制していることが推察される。Fig. 2-8b, 2-9b 及び Fig. 2-11 には、それぞれ ethyl 置換体と methyl 置換体の基底状態の最適化構造を示した。前節で論じたように、ethyl 置換体の閉環体構造では、全てのアルキル CH が sulfonyl 酸素と分子内水素結合を形成していることを示唆する結果が得られている。Methyl 置換体のアルキル CH も、同様に sulfonyl 酸素との分子内水素結合形成が可能であることが分かったが、計算結果からは、ethyl 置換体の方が多くの分子内水素結合を形成可能であると理解できる。すなわち、methyl 基から ethyl 基へ反応点炭素上のアルキル置換基を伸長したことで、蛍光特性の低下につながるような分子運動を抑制したことが、ethyl 置換体における蛍光特性

向上の要因の一つとなったのではないかという推察を導くことができる。実際、前述の実験・計算結果は、ethyl 置換体の発光特性に起因する分子構造の剛直化と k_{nr} の低下に、CH/OS 分子内水素結合が影響したことを強く支持している。

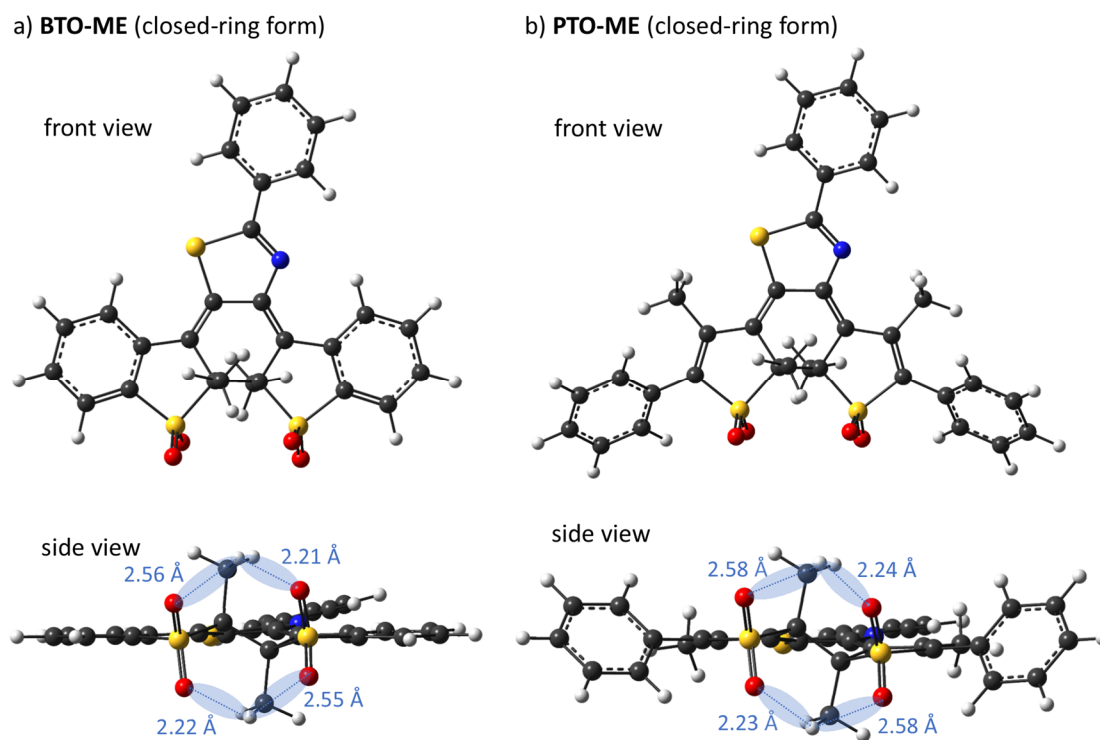
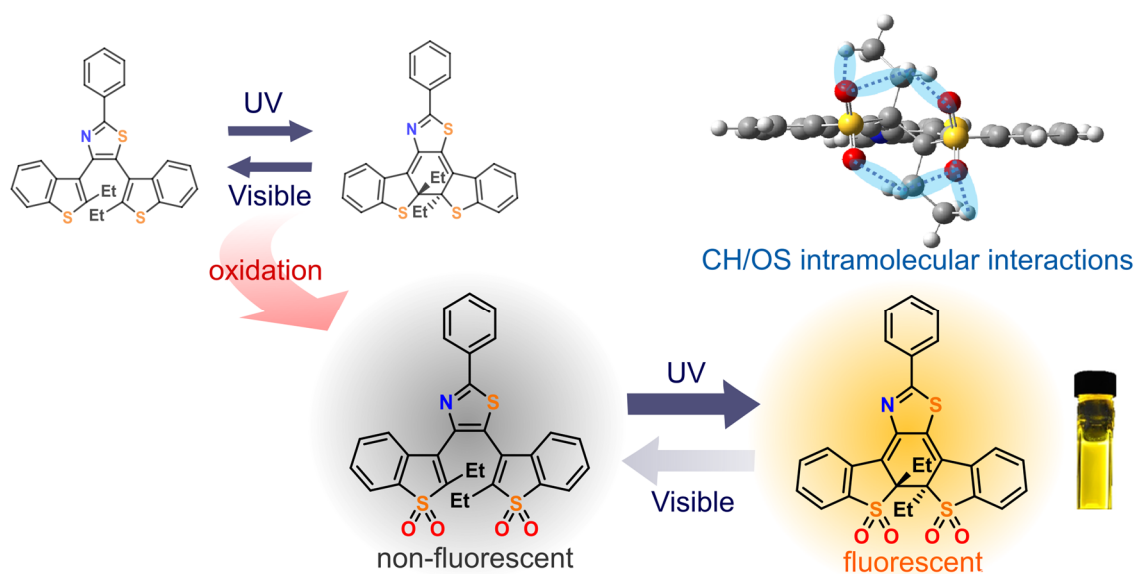


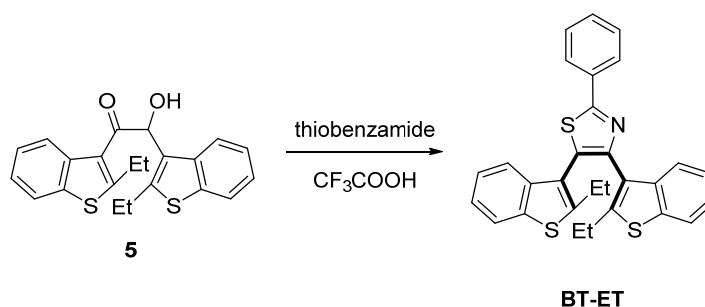
Fig. 2-11 Optimized structures for the closed-ring forms of methyl-substituted S,S-dioxide teryarylenes: a) **BTO-ME** and b) **PTO-ME**.

2-7 結論

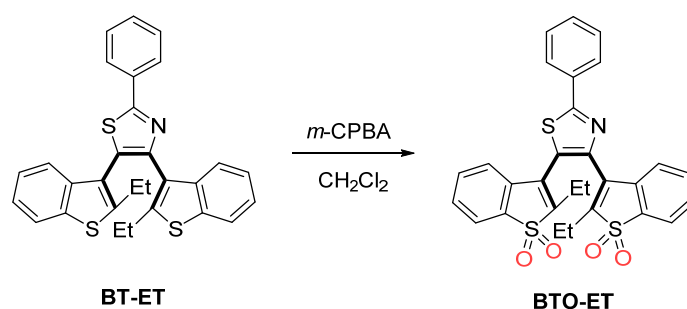
反応点炭素上に ethyl 基を有するターアリーレン系フォトクロミック分子を合成し、特に S,S-dioxide 化前後の光物理化学特性について実験的・理論的検討を行なった。S,S-dioxide ターアリーレンは *turn-on* 型蛍光スイッチング挙動を示し、閉環体における強発光特性と、光開環反応性の明らかな低下を確認した。量子化学計算は S,S-dioxide 化前後の光開環反応性の変化をよく再現しており、反応性低下の要因の一つとして、閉環体構造における CH/OS 分子内水素結合の寄与が示唆された。さらに、反応点炭素上の置換基を methyl 基から ethyl 基に変更したことで、閉環体の蛍光特性向上を達成した。これは、ethyl 基 CH と sulfonyl 酸素との間に多点分子内水素結合が形成されたことにより、methyl 置換体よりも効果的に無輻射失活過程を抑制したためではないかと推察される。本研究の成果は、光スイッチング特性と強発光性を両立した分子設計に重要な知見を与えるものであり、開発分子は超解像蛍光顕微鏡プローブや有機 EL デバイスなど幅広い分野への応用可能性を有していると言える。



2-8 合成方法及び同定

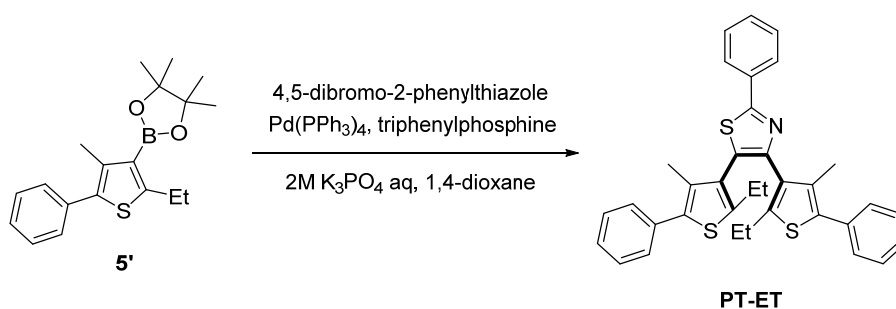


4,5-Bis(2-ethylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole (BT-ET): **5** (1.90 g, crude) を $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (3 mL) 中に溶解し, thiobenzamide (686 mg, 5.0 mmol) を加え室温空気下で 24 時間攪拌した. その後水を加えて diethyl ether により分液, 得られた有機層を飽和食塩水で洗浄, MgSO_4 で脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧濃縮した. 粗生成物は column chromatography (silica, *n*-hexane/ethyl acetate 10:1) と, 続く逆相 HPLC (methanol) により精製し, 白色固体の目的物 (**BT-ET**) を得た (700 mg, 化合物 **3** から 3 段階の収率: 30%). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 8.11–8.06 (m, 2H), 7.83–7.60 (m, 4H), 7.52–7.46 (m, 4H), 7.36–7.22 (m, 3H), 2.72–2.21 (br m, 4H), and 0.95–0.52 (br m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 167.44, 148.72, 148.45, 147.61, 139.78, 138.01, 137.80, 133.55, 130.22, 128.98, 127.90, 126.48, 125.80, 124.52, 124.35, 124.20, 124.06, 123.70, 122.82, 122.13, 122.01, 121.84, 121.53, 22.82, 22.69, 14.97. EI HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{NS}_3^+$ [M] $^+$: 482.11; found 482.11.

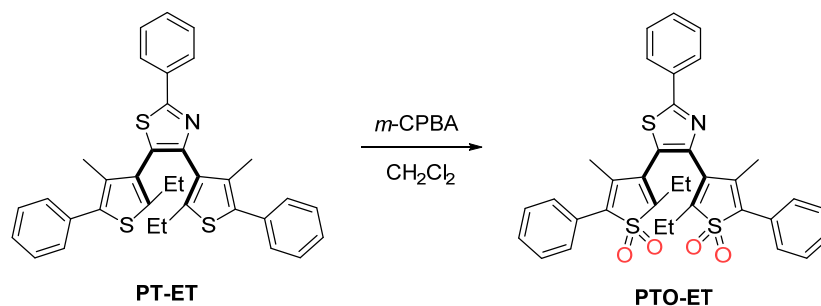


4,5-Bis(2-ethylbenzo[*b*]thiophene-*S,S*-dioxide-3-yl)-2-phenylthiazole (BTO-ET): **BT-ET** (72 mg, 0.15 mmol) と *m*-CPBA (522 mg, 3.0 mmol) を CH_2Cl_2 (25 mL) 中に溶解し, 室温空気下, 暗室中で 24 時間攪拌した. その後水を加えて CH_2Cl_2 により分液, 得られた有機層を飽和食塩水で洗浄, MgSO_4 で脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧濃縮した. 粗生成物は short-path column chromatography (silica, chloroform), 続いて逆相 HPLC (methanol), その後 GPC (chloroform) によ

り精製し、白色固体の目的物 (**BTO-ET**) を得た (70 mg, 収率 86%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 8.06–8.02 (m, 2H), 7.77–7.73 (m, 2H), 7.56–7.46 (m, 8H), 7.37–7.34 (m, 1H), 2.63–2.51 (m, 4H), 1.25–1.16 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 170.42, 146.03, 144.86, 144.18, 136.00, 135.76, 133.42, 132.13, 131.62, 131.56, 131.42, 130.50, 130.30, 129.75, 129.37, 127.57, 126.78, 125.30, 123.61, 122.67, 121.82, 121.46, 18.34, 11.65, 11.55. EI HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NNaO}_4\text{S}_3$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 568.07; found 568.07.



4,5-Bis(2-ethyl-4-methyl-5-phenylthiophen-3-yl)-2-phenylthiazole (PT-ET): (2-Ethyl-4-methyl-5-phenylthiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester (2.2 g, 6.7 mmol), 4,5-dibromo-2-phenylthiazole (872 mg, 2.7 mmol) 及び triphenyl-phosphine (373 mg, 1.4 mmol) を 1,4-dioxane (87 ml) と 2 M K_3PO_4 水溶液 (87 ml) の混合溶媒中に溶解し、1 時間窒素バブリングを行なった。その後反応系に $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (317 mg, 0.27 mmol) を加え、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 日間加熱還流した。室温まで冷却した後に水を加え、 HCl で中和し、ethyl acetate により分液、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄、 MgSO_4 で脱水し、濾過して得られた濾液を減圧濃縮した。粗生成物は column chromatography (silica, *n*-hexane/ethyl acetate 19:1) と続く GPC (chloroform) により精製し、黄色固体の目的物 (**PT-ET**) を得た (700 mg, 収率 45%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 8.06–8.04 (m, 2H), 7.50–7.39 (m, 10H), 7.37–7.53 (m, 1H), 7.34–7.26 (m, 2H), 2.82–2.38 (m, 4H), 2.17 (s, 6H), 1.34–0.79 (br m, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 166.33, 149.65, 145.61, 145.02, 135.25, 134.96, 134.79, 133.62, 132.79, 132.56, 130.02, 129.17, 129.08, 128.91, 128.45, 128.37, 127.19, 126.89, 126.34, 22.37, 15.58, 14.61. EI HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NS}_3$ [M] $^+$: 561.16; found 561.16.

**4,5-Bis(2-ethyl-4-methyl-5-phenylthiophene-S,S-dioxide-3-yl)-2-phenylthiazole**

(PTO-ET): **PT-ET** (56 mg, 0.10 mmol) と *m*-CPBA (180 mg, 1.0 mmol) を CH₂Cl₂ (20 mL) 中に溶解し、室温空気下、暗室中で 24 時間攪拌した。その後水を加えて CH₂Cl₂ により分液、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄、MgSO₄ で脱水し、濾過して得られた濾液を減圧濃縮した。粗生成物は short-path column chromatography (silica, chloroform) と続く順相 HPLC (*n*-hexane/ethyl acetate 4:1) により精製し、白色固体の目的物 (**PTO-ET**) を得た (24 mg, 収率 38%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02–7.99 (m, 2H), 7.65–7.57 (m, 4H), 7.54–7.42 (m, 9H), 2.67–2.48 (m, 4H), 2.12 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.42–1.37 (m, 3H), 1.33–1.28 (m, 3H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 169.52, 146.42, 143.56, 136.93, 136.25, 135.01, 133.73, 132.10, 131.50, 131.09, 129.94, 129.70, 129.35, 129.20, 129.10, 129.00, 128.28, 127.11, 126.75, 126.66, 126.07, 18.89, 18.75, 14.37, 14.00, 11.56. EI HRMS: *m/z* calcd for C₃₅H₃₁NNaO₄S₃ [M+Na]⁺: 648.13; found 648.13.

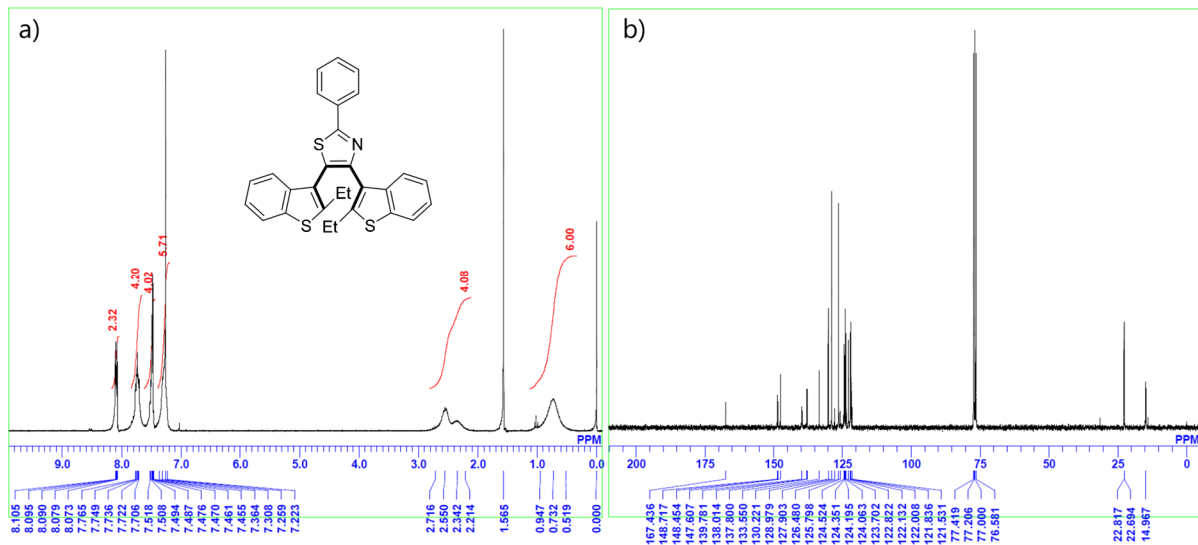


Fig. 2-12 a) ^1H and b) ^{13}C NMR spectra of **BT-ET** in CDCl_3 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz).

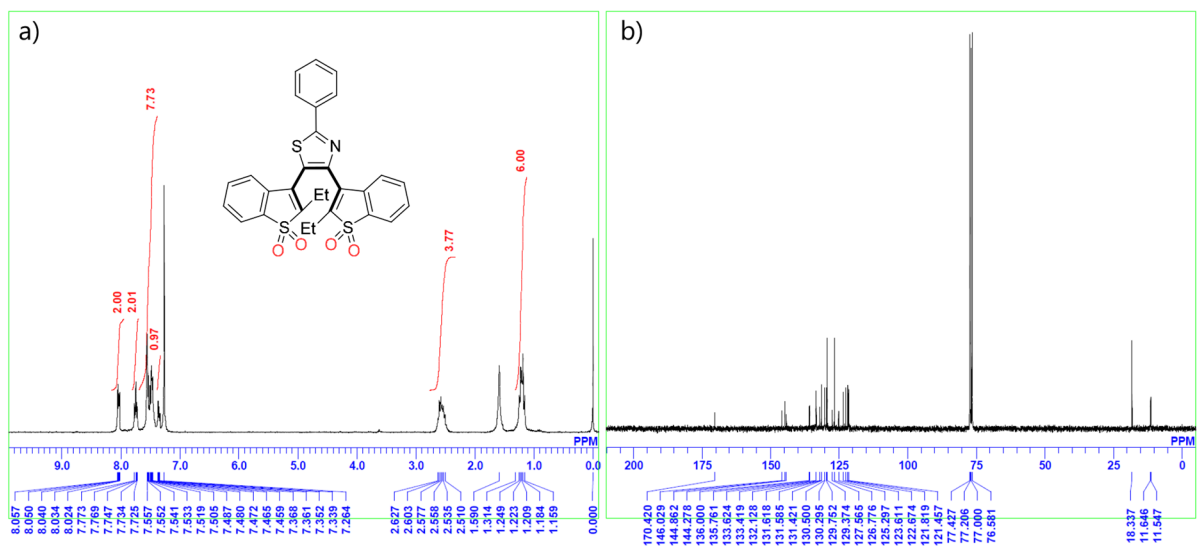


Fig. 2-13 a) ^1H and b) ^{13}C NMR spectra of **BTO-ET** in CDCl_3 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz).

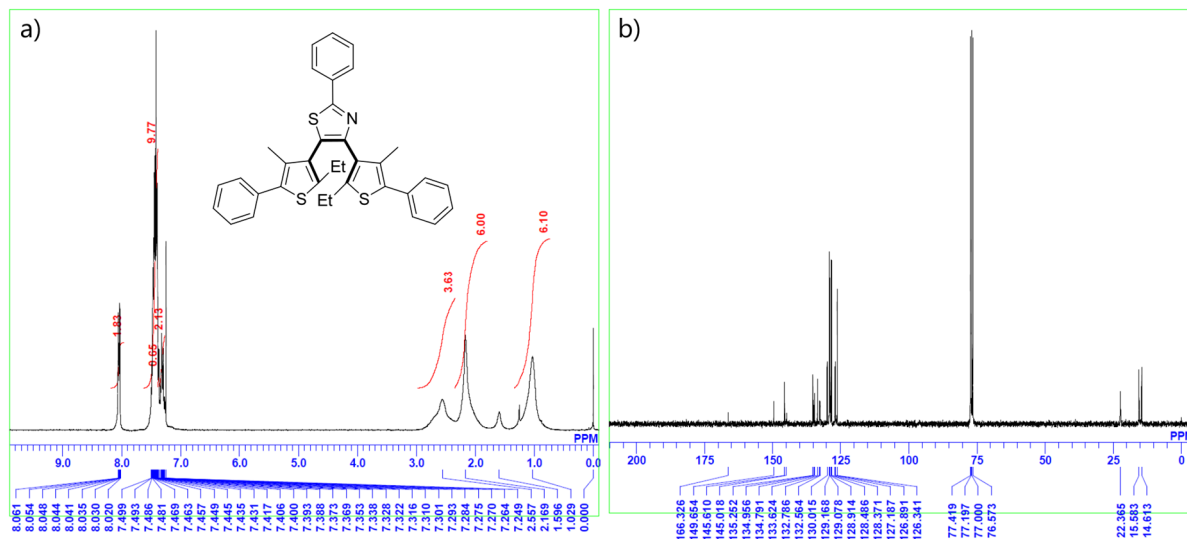


Fig. 2-14 a) ^1H and b) ^{13}C NMR spectra of **PT-ET** in CDCl_3 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz).

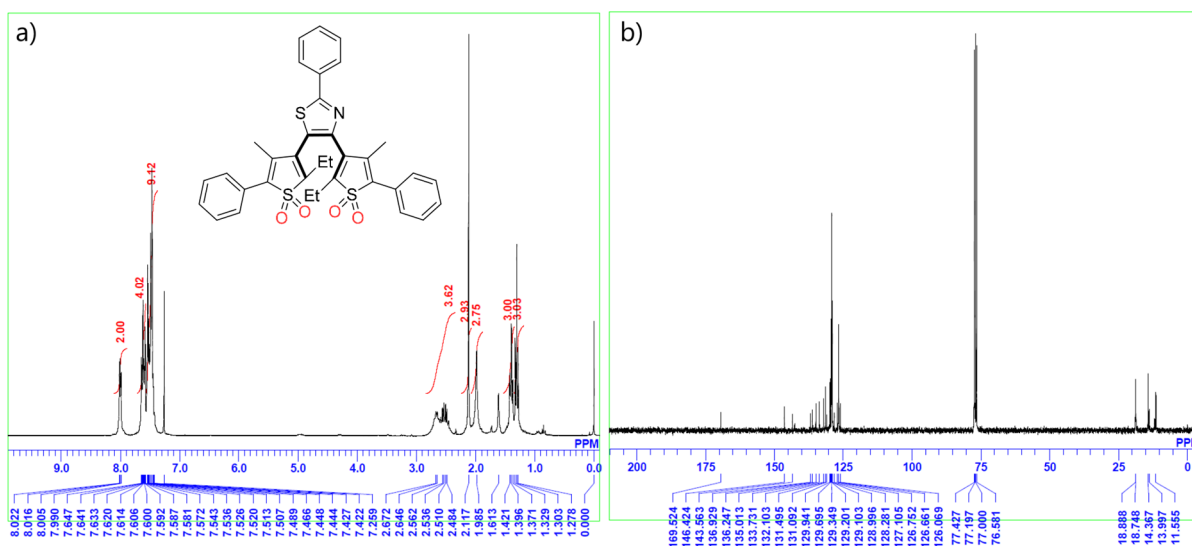


Fig. 2-15 a) ^1H and b) ^{13}C NMR spectra of **PTO-ET** in CDCl_3 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz).

2-9 補遺 光反応量子収率の算出

1) 装置

励起光源には 300 W キセノンランプ (Asahi spectra, MAX-303) を使用し、励起波長の調整にはバンドパスフィルター (Asahi spectra, half-width: 10 nm) を用いた。照射波長における試料の吸収光子数は光量子収率反応評価システム QYM-01 (Shimadzu) によりカウントし、必要に応じて ND フィルタを使用した減光調整を行なった。光照射前後の吸収スペクトル変化は、紫外可視分光光度計 V-550 (JASCO) によって測定した。

2) 光閉環反応量子収率

光閉環反応量子収率 (Φ_{OC}) は以下の式で定義される。

$$\Phi_{OC} = \frac{\text{光照射によって生成した閉環体分子数}}{\text{開環体が吸収した光子数}}$$

光照射によって生成した閉環体分子数 (n_m) は、可視光領域に出現する閉環体由来の吸収極大から、Lambert-Beer 式により求められる。

$$n_m = \frac{A_{CF}^{max} \nu}{\epsilon_{CF}^{max} l}$$

A_{CF}^{max} は吸収極大波長 (λ_{max}) における閉環体の吸光度、 ϵ_{CF}^{max} は λ_{max} における閉環体のモル吸光係数 ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、 l は光路長 (1 cm)、 ν は試料体積 (L) を示す。

ここで、QYM-01 から求められる吸収光子数は、照射波長に吸収を持つ全ての試料分子を対象としている。そのため、開環体と閉環体が共に吸収を有する紫外光領域を照射波長とした場合、QYM-01 から計測される全分子の吸収光子数 (n_{tot}^{irr}) は、開環体と閉環体の各々が吸収した光子数 (n_{OF}^{irr} 及び n_{CF}^{irr}) の和として示され、

$$n_{tot}^{irr} = n_{OF}^{irr} + n_{CF}^{irr}$$

である。純粋に開環体が吸収した光子数 (n_{OF}^{irr}) を算出するためには、QYM-01 から得られた値 (n_{tot}^{irr}) を補正する必要がある。補正には、光照射前の開環体の初期量を n_0 とした次式の転換率を用いることができる。

$$\rho = \frac{n_m}{n_0}$$

すなわち、 n_{OF}^{irr} は補正項 (ρ) を用いて次式で表される。

$$n_{OF}^{irr} = n_{tot}^{irr} \times \frac{\epsilon_{OF}^{irr}(1-\rho)}{\epsilon_{OF}^{irr}\rho + \epsilon_{OF}^{irr}(1-\rho)}$$

ここで、 ϵ_{OF}^{irr} と ϵ_{CF}^{irr} はそれぞれ照射波長 (λ_{irr}) における開環体と閉環体のモル吸光係数 ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) である。この補正は、 $\epsilon_{OF}^{irr}(1-\rho) / \{\epsilon_{OF}^{irr}\rho + \epsilon_{OF}^{irr}(1-\rho)\}$ で表される右辺の補正部分が一定 (~ 1) にある測定条件下のみで適用可能であり、必要に応じて照射強度や照射時間を調整する必要がある。

実際の光閉環反応量子収率 (Φ_{OC}) は、 n_m 及び n_{OF}^{irr} を照射時間に対してプロットすることで得られる傾き (N_m 及び N_{OF}) から次式によって算出される。

$$\Phi_{OC} = \frac{N_m}{N_{OF}}$$

3) 光開環反応量子収率

光開環反応量子収率 (Φ_{CO}) は以下の式で定義される。

$$\Phi_{CO} = \frac{\text{光照射によって生成した開環体分子数}}{\text{閉環体が吸収した光子数}}$$

光照射によって生成した開環体分子数は、閉環体 1 分子が開環体 1 分子に異性化する場合、光照射前後での閉環体の分子数 (n_m) の減少量から考慮することができる。 n_m は、 Φ_{OC} の場合と同様に可視光領域に存在する閉環体由来の吸収極大から Lambert-Beer 式により求められ、

$$n_m = \frac{A_{CF}^{max} \nu}{\epsilon_{CF}^{max} l}$$

である。上式中の記号は同様に、吸収極大波長 (λ_{max}) における閉環体の吸光度 (A_{CF}^{max})、 λ_{max} における閉環体のモル吸光係数 ($\epsilon_{CF}^{max}/L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、光路長 ($l : 1 \text{ cm}$)、試料体積 (ν/L) を示す。

光開環反応量子収率の測定時、照射波長として閉環体のみが吸収する可視光領域を選択する場合は、QYM-01 から得られる試料の吸収光子数 (n_{tot}^{irr}) を、直接閉環体が吸収した光子数 (n_{CF}^{irr}) として用いることができるので、

$$n_{tot}^{irr} = n_{CF}^{irr}$$

である。

実際の光開環反応量子収率 (Φ_{CO}) は、 n_m 及び n_{CF}^{irr} を照射時間に対してプロットすることで得られる傾き (N_m 及び N_{CF}) から算出される。ここで前述の通り、 n_m は閉環体の減少量であるため、通常負の傾きとなる。すなわち、生成する開環体の分子量として考慮すると、 Φ_{CO} は以下のように表せる。

$$\Phi_{CO} = \frac{-N_m}{N_{CF}}$$

第3章 蛍光性ターアリーレンにおける分子内電荷移動の競合現象

3-1 序論

Push-pull 型分子における分子内電荷移動 (intramolecular charge transfer, ICT) は、化学や生体反応、更に近年の光機能デバイスにおける重要な励起状態過程の一つであり⁵⁶⁻⁵⁹, Lippert ら⁶⁰の *p*-(dimethylamino) benzonitrile (DMABN) に関する報告以来、活発な研究が行なわれている。DMABN は、cyclohexane のような極性の低い溶媒中では 350 nm 付近に極大を持つ一つの蛍光を与えるが、CH₂Cl₂ のような極性の高い溶媒中では、350 nm と 450 nm 付近に 2 つの極大をもつ二重蛍光を与える (Fig. 3-1a)。350 nm 付近の短波長発光は、benzene 部位の S₁ 状態に由来する $\pi\pi^*$ 発光と帰属されており、このように Franck-Condon 励起によって部分的な電荷分離のみが生じた励起状態は、局在励起 (local excited, LE) 状態と呼ばれる。450 nm 付近に長波長シフトした発光は、ICT によって生じた高い双極子モーメントをもつ励起状態からの発光であると帰属されており、完全な電荷分離が生じた励起状態として電荷移動 (charge transfer, CT) 状態と呼ばれる。これまで

DMABN の ICT 機構を巡って多くのモデルが提案されてきたが、Grabowski ら⁶¹による捩れた分子内電荷移動 (twisted intramolecular charge transfer, TICT) モデルは、現在最も広く受け入れられた概念の一つとなっている。これは、基底状態において平面構造を有する DMABN が、極性溶媒中では励起状態における捩れ構造変化によって安定化し、長波長発光を与えるとするものである (Fig. 3-1b, solid curves)。一方、ドナー・アクセプター間の立体障害等で、基底状態において既に捩れ構造を有するような push-pull 型分子⁶²は、一つの蛍光バンド

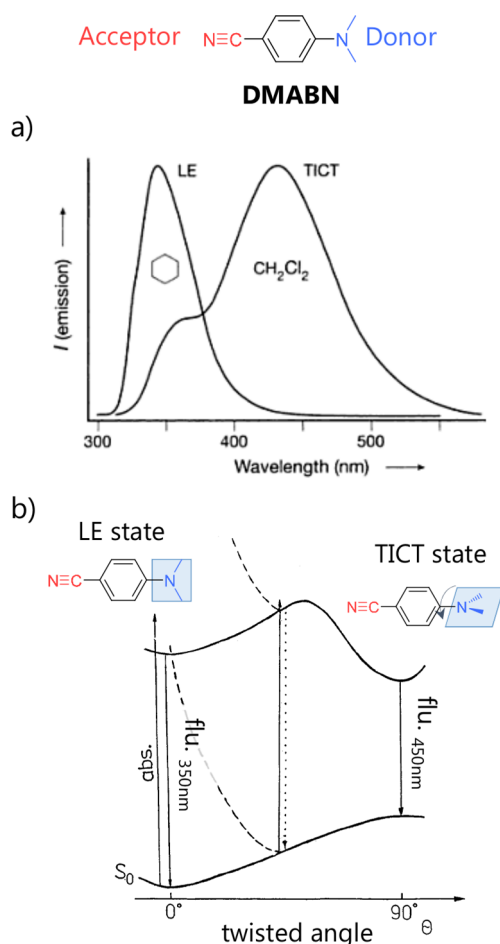
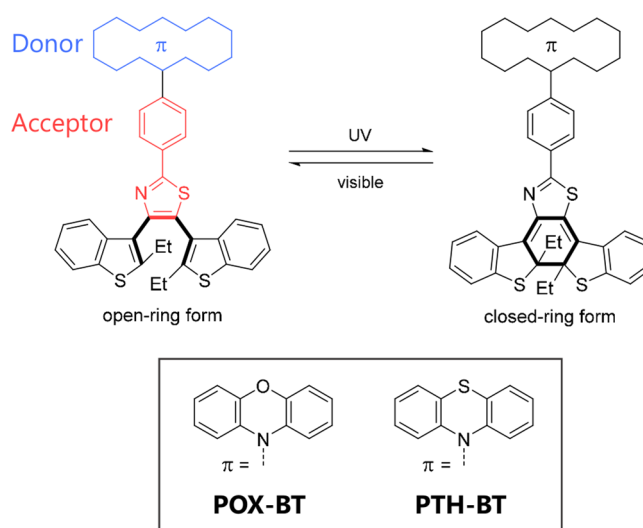


Fig. 3-1 a) Fluorescence spectra of DMABN in cyclohexane and CH₂Cl₂; b) Simplified scheme of the effect of steric interactions in the derivatives of DMABN. Adapted from ref. 61.

が溶媒極性に従ってシフトする蛍光ソルバトクロミズムを示す (Fig. 3-1b, dashed curves). これは, 溶媒の再配向による発光励起状態の安定化の寄与が, 溶媒極性によって変化するためである. 極性等の環境に依存した push-pull 型分子の CT 状態とその発光特性は, 発光センサを始め幅広い分野への展開可能性を有している⁶³.

Push-pull 型構造がジアリールエテン系フォトクロミック分子の物性に与える影響は従来, TICT 状態を形成するジアリールエテン (13) を基に検討がなされてきた (1-5 節)^{35,36}. しかし先行研究で得られた知見は, TICT 状態の寄与によって, 6π 電子系が光反応不活性なコンフォメーションをとるために光反応性が変化するというものであり, コンフォメーションが制御された系において, CT 型励起状態がジアリールエテンの光反応性や蛍光特性に与える影響は明らかになっていない. 例えば, アクセプター性の中央エテン部位の縦方向により強力なドナー性 π 共役ユニットを連結した場合, ICT は中央エテン部位と伸長した π 共役ユニットとの間で起こると予測されるため, 6π 電子系のコンフォメーションには寄与しないと考えられる. これは, 光反応活性型のコンフォメーションにおいても ICT 状態が生じる可能性を意味し, 光反応と ICT 発光という 2 つの緩和パスが競合して存在するという作業仮説が成立する. しかし, 典型的なジアリールエテンの光閉環反応は数百フェムト秒オーダーで完結するという過渡吸収分光結果⁶⁴のもと, これまで光反応活性型コンフォメーションにおいて光反応以外の緩和パスの存在を明示した報告はほとんどなく^{36b}, 励起状態制御によりジアリールエテン誘導体の応用可能性を更に拡張するためにも, これらの競合現象に関する学理を明徴することが重要であると言える.

そこで本研究課題では, 第2章の研究課題で開発したターアリーレン (BT-ET) を基盤として, 中央のアクセプター性 phenylthiazole に強いドナー性 π 共役ユニットを連結することで, 6π 電子系のコンフォメーションを保持したまま部分的に ICT が生じるような push-pull 型ターアリーレンを設計した (Scheme 3-1). ドナーユニットには, 嵩高さ強い電子供与性能を有する



Scheme 3-1 Photochromic reaction of terarylenes with a push-pull structure.

phenoxazine (POX) と phenothiazine (PTZ) を採用することで、ドナー・アクセプターユニット間の構造的な捩れを伴う強い CT 状態形成を狙った **BT-ET** も、アクセプター性の phenylthiazole とドナー性の benzothiophene から構成される push-pull 型構造を有しているが、HOMO-LUMO 電子遷移は比較的大きな振動子強度を持つ $\pi\pi^*$ 特性を示しているため (Fig. 2-5a), 強い CT 特性が予測される **POX-BT** や **PTH-BT** に対する比較分子として用いることができると考えられる。以上の分子設計を基に、**POX-BT**, **PTH-BT** 及び **BT-ET** の光物理化学特性について実験的・理論的検討を行なうことで、光励起状態での複数過程の競合現象ダイナミクスを含めた構造物性相関解明に取り組んだ。

3-2 実験方法

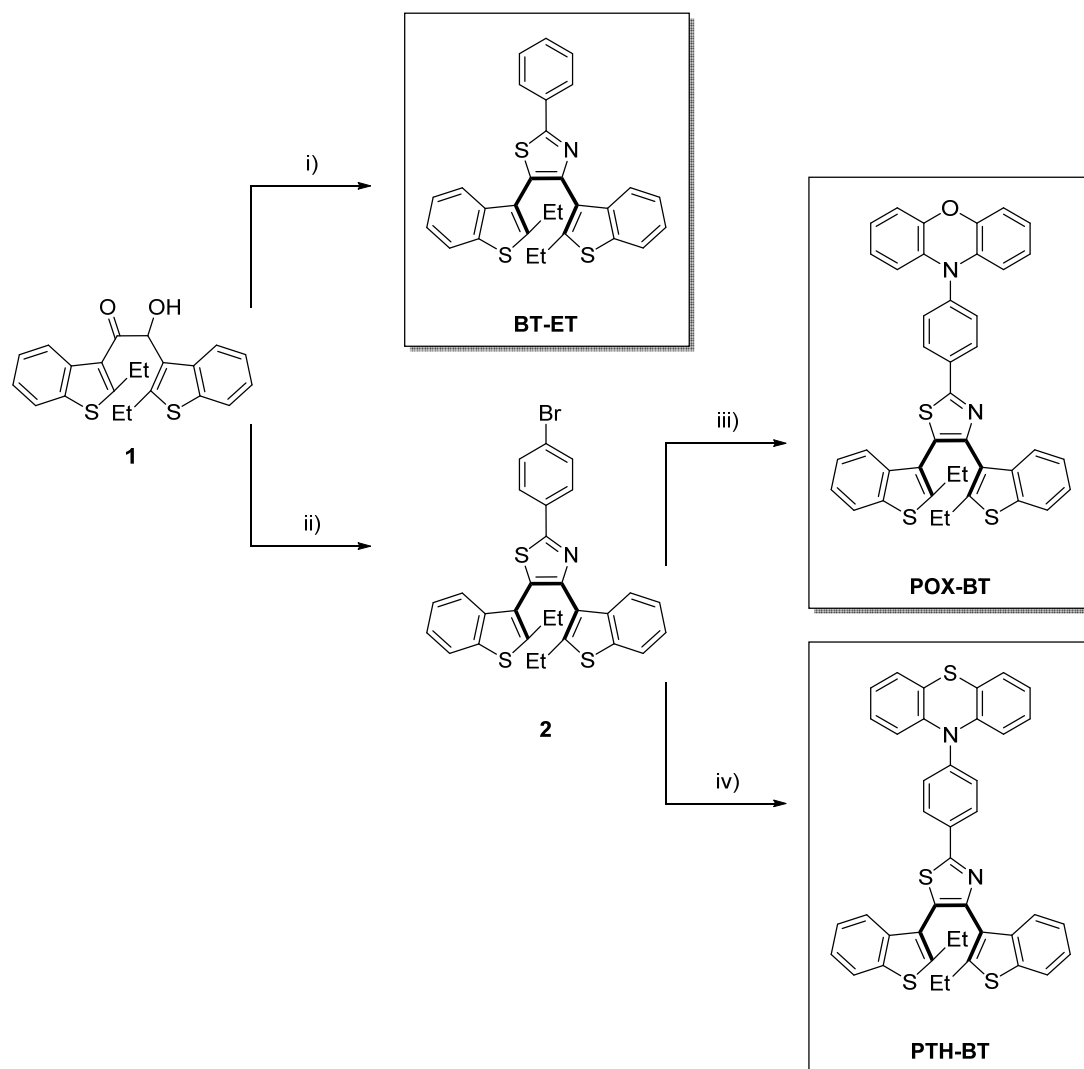
全ての試薬及び溶媒は購入したものを追加精製せずに使用した。Tri-*tert*-butylphosphine solution (1.0 M in toluene) は、Sigma-Aldrich 製のものを使用した。分光測定には、和光純薬工業製の分光分析用溶媒を用いた。

^1H NMR 及び ^{13}C NMR は JEOL JNM-AL300 (1H: 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz) を用いて測定した。質量分析は Burkert Daltonics Autoflex II (MALDI-TOF) によって行なった。UV/vis 吸収スペクトル測定には JASCO V-670 および V-550 を、蛍光スペクトル測定には JASCO FP-6500 をそれぞれ使用した。絶対蛍光量子収率は Hamamatsu Photonics C9920-02 を用いて算出した。蛍光寿命は、Coherent Mira 900F Ti:Sapphire レーザーとストリークスコープを組み合わせた Hamamatsu Photonics ピコ秒蛍光寿命測定装置 C4780 を用いて測定した。光開環 (Φ_{co}) 及び光閉環反応量子収率 (Φ_{oc}) は Shimadzu QYM-01 を用いて照射波長における吸収フォトン数をカウントし、光照射前後の吸収スペクトル変化を合わせて算出を行なった (2-9 節参照)。量子化学計算、温度可変 ^1H NMR 測定、フェムト秒過渡吸収分光測定はそれぞれ Denis Jacquemin 教授 (仏・Université de Nantes), Stephanie Delbaere 教授 (仏・Université Lille Nord de France), Michel Sliwa 博士 (仏・Université Lille Nord de France, Université Lille 1) の協力のもと行ない、ナノ秒過渡吸収分光測定に関する補足データと合わせて、本章末尾に実験の詳細を記した。

3-3 合成

設計分子の合成経路を Scheme 3-2 に示した。1 までの経路と、比較分子である **BT-ET** の合成は、第2章に記した通りである。Bromide 体 (2) も、**BT-ET** 同様に、対応する α -hydroxyketone と thiobenzamide との環化反応によって合成した。

POX-BT 及び **PTH-BT** は、塩基と palladium 触媒の共存下、bromide 体 (**2**) と、対応するドナー性 π 共役分子 (**POX** あるいは **PTH**) とのカップリング反応によって合成した。



Scheme 3-2 Preparation of **POX-BT**, **PTH-BT** and **BT-ET**. Reagents/conditions: i) thiobenzamide, CF_3COOH ; ii) *p*-bromothiobenzamide, CF_3COOH ; iii) phenoxazine, K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{P}(t\text{-Bu})_3$, dry toluene, reflux; iv) phenothiazine, K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{P}(t\text{-Bu})_3$, dry toluene, reflux.

3-4 吸収特性

POX-BT 及び **PTH-BT** の開環体 THF 溶液は無色を呈しており、それぞれ 326 nm と 341 nm に吸収ピークを示した。さらに、**POX-BT** の開環体溶液においては、400 nm 付近にブロードな吸収帯が観測された (Fig. 3-2)。後述の計算化学的検討から、この吸収帯は **POX** と phenylthiazole との間の CT 遷移に由来すると考えられる。同様の CT 吸収の存在は、**POX** をドナーユニットに用いた類似の push-pull 型分子においても報告されている⁶⁵。**POX-BT** 及び **PTH-BT** の開環体溶液に UV 光 ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$) を照射すると、それぞれ 570 nm と 568 nm に新たな吸収が現れ、無色から紫色へと着色変化を示した。可視光域に現れた新たな吸収帯は、光閉環反応によって閉環体分子が形成されたことを示唆している。この紫色溶液は可視光照射によって消色し、初めの無色の開環体溶液と同じ吸収スペクトルが得られた。THF 中の吸収極大値 (λ_{max}) とモル吸光係数 (ϵ) は、Table 3-1 にまとめている。

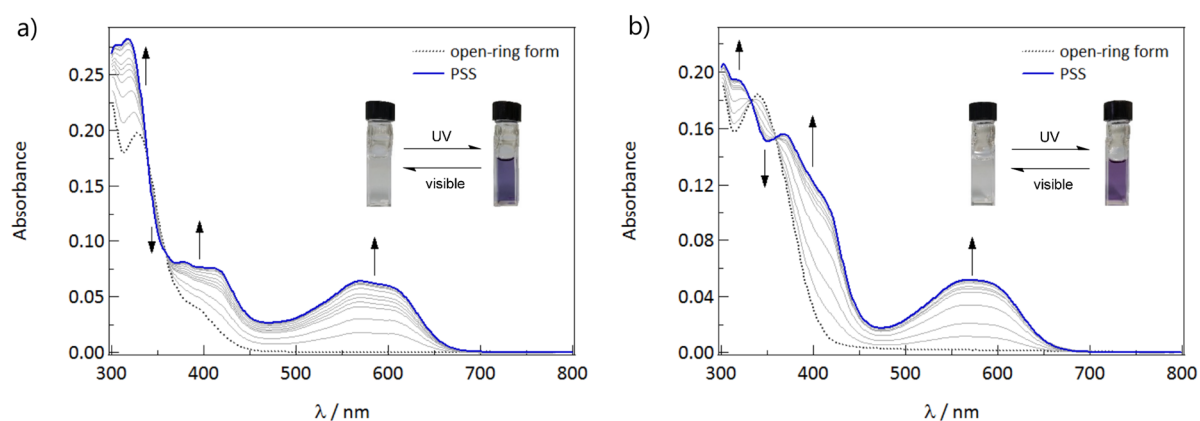


Fig. 3-2 UV/vis absorption changes of a) **POX-BT** and b) **PTH-BT** upon UV irradiation at 365 nm in THF ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$).

Table 3-1 Optical properties of **POX-BT**, **PTH-BT** and **BT-ET** in THF.

Compd.	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
	Open-ring form	Closed-ring form
POX-BT	326 (1.93), 397 (0.36) ^a	382 (1.03), 415 (1.15), 570 (1.09)
PTH-BT	341 (1.85)	315 (2.31), 403 (2.21), 568 (1.05)
BT-ET	326 (1.32)	316 (2.60), 380 (0.85), 565 (0.99)

^aShoulder of the absorption spectra.

3-5 光閉環反応性

Push-pull 型ターアリーレンにおける CT 特性が、光反応過程にどのような影響を与えるのかを考察するため、光閉環反応量子収率 (Φ_{oc}) の励起波長及び溶媒極性依存性の検討を行なった。まず、分子内に強い push-pull 型構造を持たない比較分子 **BT-ET** について、光閉環反応量子収率は溶媒極性や励起波長に対しておおよそ一定の値を示した (Fig. 3-3c)。溶媒の極性が高くなるに従って若干量子収率の低下が見られるが、これは基底状態の光反応活性型コンフォメーションと光反応不活性型コンフォメーションの比率が、溶媒極性によって変化するためであると考えられる⁶⁶。一方 push-pull 型ターアリーレンの **POX-BT** 及び **PTH-BT** の光閉環反応量子収率は、溶媒極性や励起波長に対して明らかな依存性を示した。ここで、最も高い光閉環反応量子収率は、低極性の cyclohexane 中でおおよそ 0.6 と算出されている。先行研究^{43e}では、中央アリールユニットの π 共役系の伸長は、反応点炭素上の LUMO 電子密度減少を引き起こして光閉環反応量子収率を低下させることが報告されているため、**BT-ET** と比較して、**POX-BT** 及び **PTH-BT** は低い光閉環反応性を示すことが予測されたが、実際 3 種のターアリーレンは Φ_{oc} の最高値に関して同程度の値を示した。これは、phenylthiazole と POX あるいは PTH との間の構造的な捩れによって、 π 共役系が切断されたためであると考えられる。**POX-BT** 及び **PTH-BT** の溶媒極性依存性について、光閉環反応量子収率は、溶媒極性が高くなるに従って大きく減少する傾向を示している (Fig. 3-3a, b)。極性の高い溶媒中では、溶媒の再配向による ICT 型励起状態の安定化の寄与が大きく、これは光閉環反応パスへの抑制に繋がると考えられる。すなわち、push-pull 型ターアリーレンが示した光閉環反応量子収率の溶媒極性依存性は、光励起状態における ICT 過程と光閉環反応パスとの競合現象を示唆していると言える。また **POX-BT** 及び **PTH-BT** の光閉環反応量子収率は、励起波長の長波長化に伴って緩やかに減少していく傾向が見られたが、これは長波長側において、光反応に不活性な CT 吸収を励起したためであると考えられる。

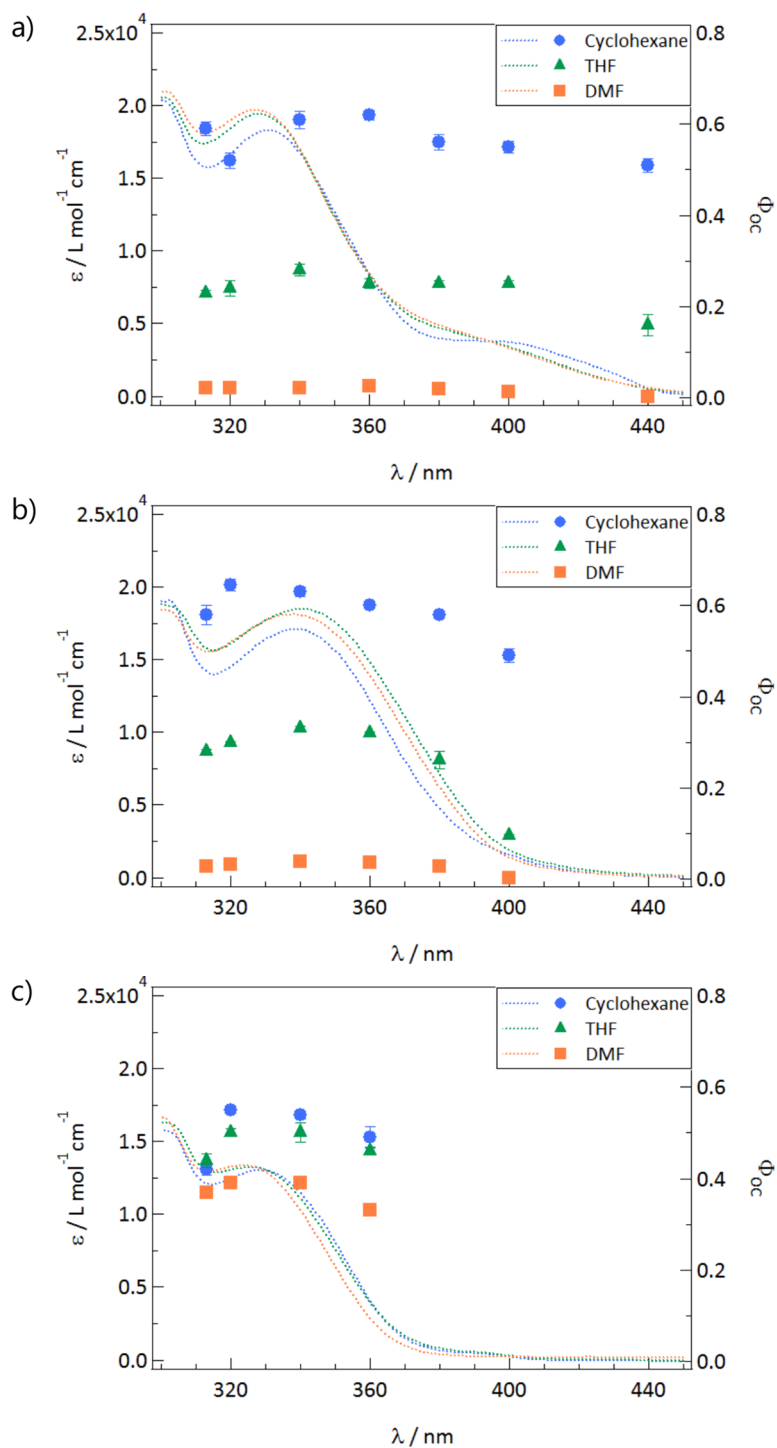
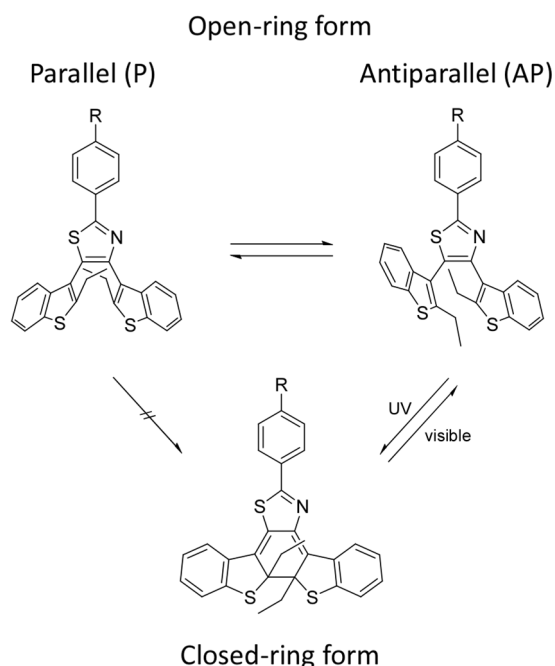


Fig. 3-3 Photocyclization quantum yields (Φ_{OC}) of a) **POX-BT**, b) **PTH-BT**, and c) **BT-ET** for different excitation wavelengths in cyclohexane, THF and DMF. The absorption spectra are also included.

3-6 温度可変 ^1H NMR

光閉環反応性が，光反応活性型の antiparallel (AP) コンフォメーションと光反応不活性型の parallel (P) コンフォメーションの平衡状態 (Scheme. 3-3) という幾何構造因子のみによって決定する場合，実際の光閉環反応量子収率は，基底状態のコンフォメーション比率と良い一致を示すことが知られている⁶⁷．一方，設計した push-pull 型ターアリーレンの光閉環反応性には，コンフォメーションに関する幾何構造と，CT 状態を始めとする電子構造という 2 つの因子が各々関与すると予測される．そこで，まず温度可変 NMR によって基底状態における 2 つのコンフォメーション (AP, P) 比率を算出し，光閉環反応性に対するコンフォメーション



Scheme 3-3 Interconversion of parallel (P) and antiparallel (AP) conformers in a terarylene derivative.

の関与を見積もることで，励起状態の電子構造に由来する影響を評価した．

測定は， $[\text{D}_8]\text{THF}$ 中で 193 K から 333 K まで温度制御を行ない，AP と P コンフォメーション間で特徴的な相違が見られた反応点炭素上のエチル基の化学シフトをもとに平衡状態を評価した (Fig. 3-4)．そして，298 K における 2 つのコンフォメーション (AP, P) の Boltzmann 分布について，2 つのコンフォメーションに由来する化学シフトが明確に分離された 233 K 以下のスペクトル結果を元に算出した．結果， $[\text{D}_8]\text{THF}$ 中 298 K において，**POX-BT**，**PTH-BT** 及び **BT-ET** の AP コンフォメーションの比率はそれぞれ 68%，60% および 66% と計算された (Table 3-1)．比較分子 **BT-ET** について，AP のコンフォメーション比率は，**THF** 中の光閉環反応量子収率と同程度の値を示している．一方，**POX-BT** 及び **PTH-BT** の **THF** 中の光閉環反応量子収率は， $[\text{D}_8]\text{THF}$ 中のコンフォメーション比率から予測される値よりもはるかに低い値を示していることが明らかになった．これは，光反応活性型コンフォメーションにおいても，励起状態の電子構造が光閉環反応以外の緩和パスへ寄与していることを示唆しており，光閉環反応と ICT の競合を支持する結果が得られたと言える．

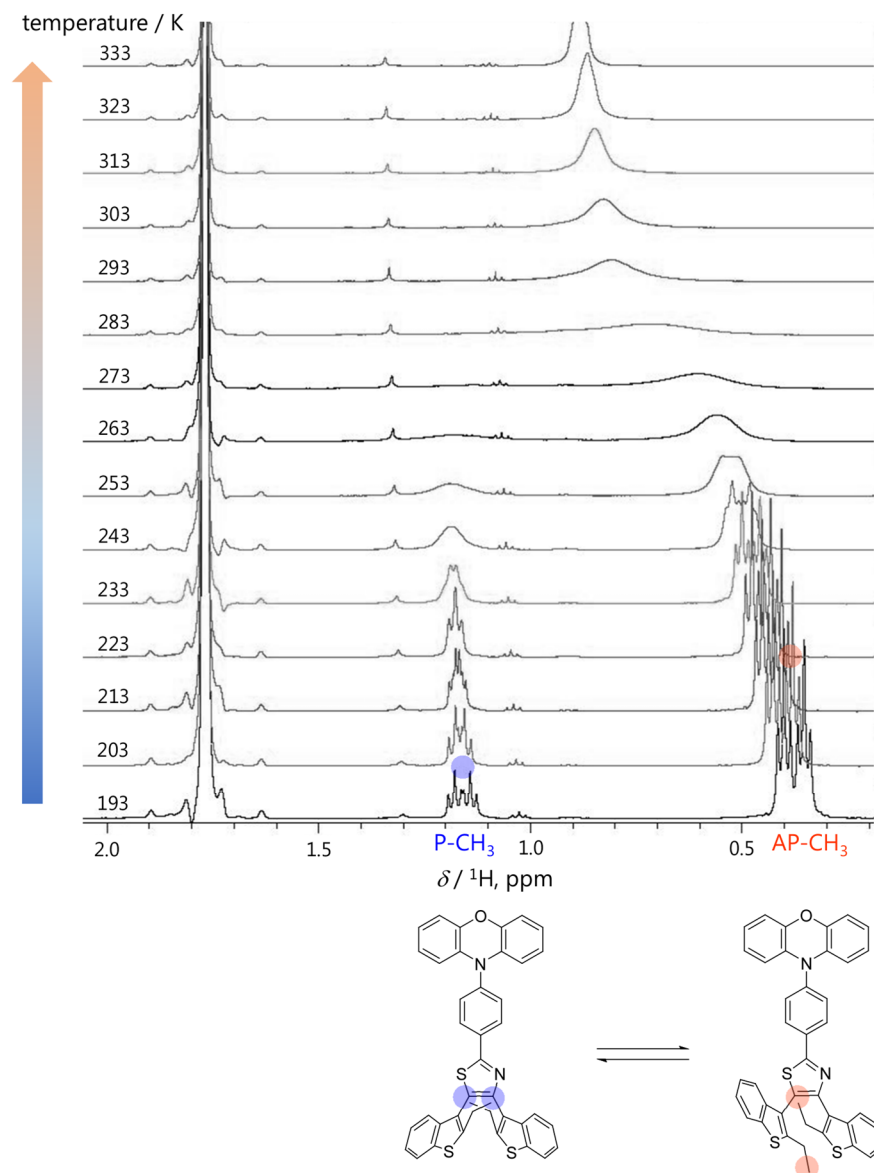


Fig. 3-4 Variable temperature ^1H NMR spectra of the open-ring form of **POX-BT** for the aliphatic region (500 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$).

Table 3-1 Calculated populations of the conformers and free Gibbs energy (ΔG^0) at 298 K.

Compd.	Population of conformers		$\Delta G^0/\text{kcal mol}^{-1}$
	AP%	P%	
POX-BT	68	32	0.4
PTH-BT	60	40	0.3
BT-ET	66	34	0.4

3-7 量子化学計算

電子構造や幾何構造に関する洞察を得るため、量子化学計算による理論検討を行なった。Fig. 3-5 には、**POX-BT** 及び **PTH-BT** の基底状態における開環体の最適化構造を示した。まず **POX-BT** は、POX と phenylthiazole との間でおおよそ垂直に捩れた構造を有していることが分かる (Fig. 3-5a)。一方 **PTH-BT** においては、エネルギー的に近い2つの立体異性体が存在することが示唆された (Fig. 3-5b, c)。これは、anthracene の様な平面構造を有する POX に対して、PTH が蝶型の非平面構造を有しているためである。PTH の特徴的な幾何構造は、環内に2つの sp^3 混成原子 (S 及び N) が存在していることに由来しており、捩れ型構造の擬エクアトリアル型と、折れ曲がり構造の擬アキシアル型の2種類の最適化構造が算出された。このような2つのコンフォメーションの存在は先行文献⁶⁸においても報告されており、特に PTH をドナーとした push-pull 型構造を構築する場合、しばしば二重蛍光をもたらす原因となる (3-9 節参照)。

TDDFT 計算によって求められた電子遷移特性を Table 3-2 と Fig. 3-6 に示した。**POX-BT** について、最低励起状態は HOMO → LUMO 遷移の寄与が支配的である。HOMO はドナー性の POX ユニット、LUMO はアクセプター性の phenylthiazole ユニットにそれぞれ局在化しており、HOMO-LUMO の空間的分離に伴って非常に小さい振動子強度 ($f = 0.0021$) を示している。これらの電子遷移特性から、**POX-BT** の最低励起状態は CT 状態であると帰属できる。**PTH-BT** の擬エクアトリアル配座も、**POX-BT** 同様の HOMO-LUMO の空間的分離と小さな振動子強度を示していることから、その最低励起状態は CT 特性を有していると推察できる。一方、**PTH-BT** の擬アキシアル配座について、その最低励起状態は HOMO-LUMO 遷移が支配的であるが、HOMO-LUMO は共に分子全体に非局在化しており、振動子強度も擬エクアトリアル配座と比べて明らかに大きい ($f = 1.2$)。これは、**PTH-BT** の擬アキシアル配座が $\pi\pi^*$ 性の最低励起状態を有していることを示唆している。すなわち **PTH-BT** においては、異なる電子遷移特性を有する2つのコンフォメーションが混在していると推測される。

次に、TDDFT 計算から算出された励起エネルギーをもとに **POX-BT** 及び **PTH-BT** の吸収特性について考察する。**PTH-BT** では、擬エクアトリアル配座と擬アキシアル配座共に、第一励起状態と第二励起状態の励起エネルギー差は非常に小さく、これらの励起状態が近接して存在することを示唆している。一方 **POX-BT** においては、第一励起状態と第二励起状態の励起エネルギー差が比較的大きいことが分かった。**POX-BT** と **PTH-BT** は共に CT 特性を示していな

がら、**POX-BT** のみに明確な CT 吸収が観測されたのは、**POX-BT** の方が CT 性の第一励起状態と $\pi\pi^*$ 性の第二励起状態との相対的なエネルギー差が大きく、吸収帯として分離したためであると考えられる。

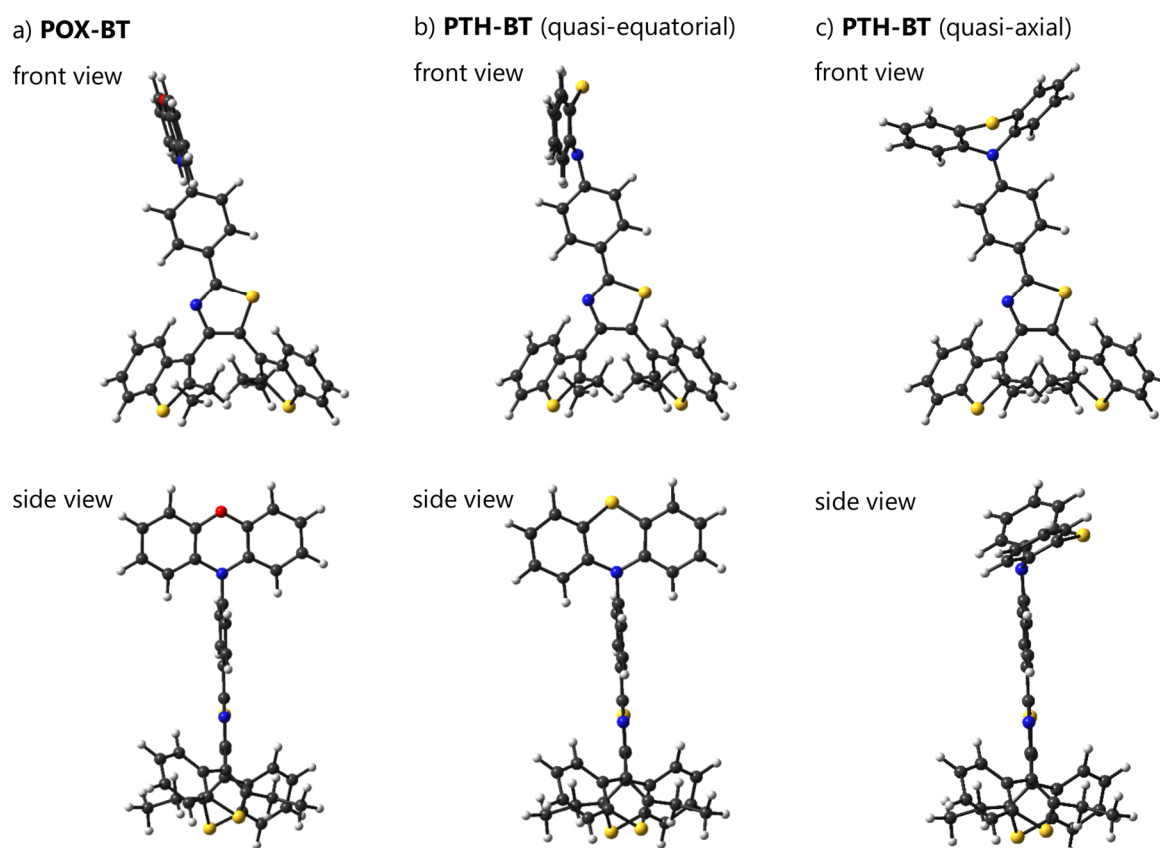


Fig. 3-5 Optimized structures of the open-ring form of a) **POX-BT**, b) quasi-equatorial and c) quasi-axial conformers of **PTH-BT**.

Table 3-2 Calculated transition properties of the open-ring forms of **POX-BT** and **PTH-BT**.

Compd.	$\lambda_{\text{calcd}}/\text{nm}$	f^a	Assignment
POX-BT	343	0.0021	HOMO \rightarrow LUMO (86%)
	315	0.020	HOMO \rightarrow LUMO+3 (52%)
PTH-BT (quasi-equatorial)	315	0.0009	HOMO \rightarrow LUMO (66%)
	306	0.71	HOMO-1 \rightarrow LUMO (78%)
PTH-BT (quasi-axial)	319	1.2	HOMO \rightarrow LUMO (88%)
	272	0.17	HOMO-1 \rightarrow LUMO (39%)

^aOscillator strength.

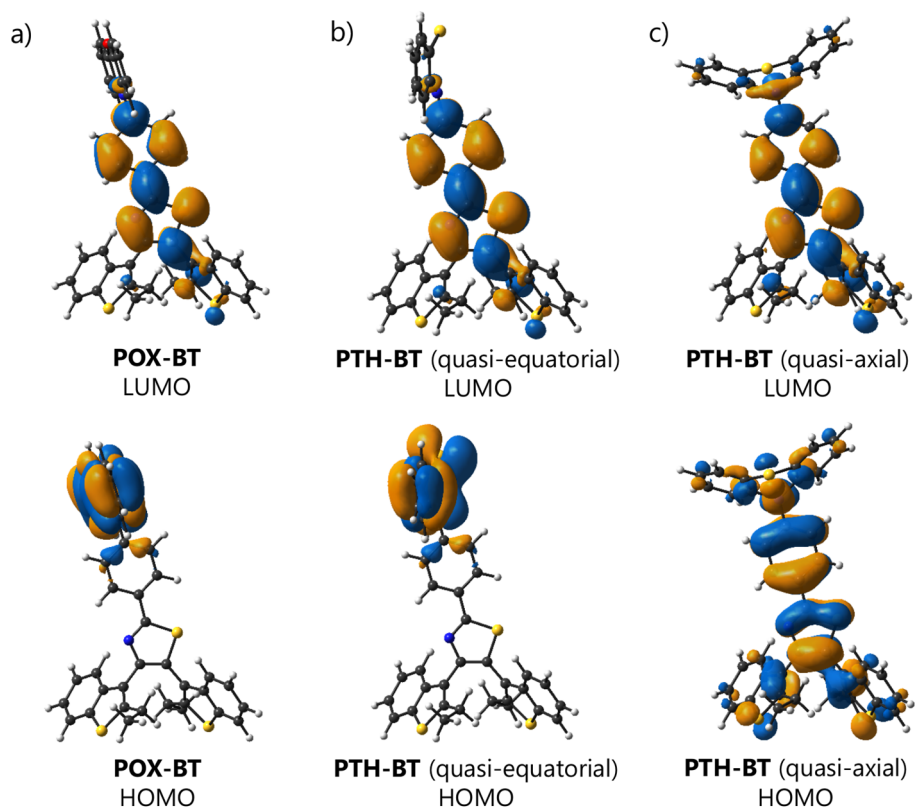


Fig. 3-6 Calculated MOs distributions of the open-ring form of a) **POX-BT**, b) quasi-equatorial and c) quasi-axial conformers of **PTH-BT**.

3-8 光開環反応性

前述では、光閉環反応の溶媒極性依存性について、ターアリーレンが有する push-pull 型構造に基づいた議論を行なった。ここで、理論計算結果に依れば、光反応に影響する CT 型励起状態が形成されるのは **POX-BT** 及び **PTH-BT** の閉環体のみであり、これらの閉環体の電子遷移特性は $\pi\pi^*$ 性を持つと推察される (3-13 節 補遺)。しかし、**POX-BT** 及び **PTH-BT** の光開環反応量子収率 (Φ_{CO}) は、光閉環反応ほどではないものの、明確な溶媒極性依存性を示した (Table 3-3)。こうした光開環反応の溶媒極性依存性は、強い push-pull 型構造を持たない典型的なジアリールエテンにおいても観測されており、光開環反応パスと競合する基底状態への熱失活過程の存在に由来すると説明されている⁶⁶。すなわち、溶媒極性が高くなるに従って基底状態への振動失活が有利になるため、光開環反応パスへの進行が抑制されることになる。実際、光開環反応量子収率と溶媒極性に依存した変化について、push-pull 型ターアリーレン (**POX-BT** 及び **PTH-BT**) と比較分子 (**BT-ET**) との間で差異は見られず、先行研究⁶⁶と同様、溶媒極性に依存して熱失活過程への関与が変化するためであると推察される。

Table 3-3 Photocycloreversion quantum yields (Φ_{CO}) of **POX-BT**, **PTH-BT** and **BT-ET** in different polarity of solvents ($\lambda_{irr} = 560$ nm)

Compd.	Φ_{CO}		
	Cyclohexane	THF	DMF
POX-BT	0.14	0.12	0.093
PTH-BT	0.16	0.14	0.085
BT-ET	0.18	0.14	0.12

3-9 蛍光特性

POX-BT, **PTH-BT** 及び **BT-ET** は、いずれも開環体において蛍光特性を示した。Fig. 3-7 には、極性の異なる種々の溶媒中の蛍光スペクトル変化を示している。Push-pull 型構造を有する **POX-BT** は、ICT 型励起状態に起因した明確な蛍光ソルバトクロミズムを示し、溶媒極性に伴う蛍光極大波長のシフトが確認された。一方、強い push-pull 型構造を有していない比較分子 **BT-ET** において、蛍光極大波長の溶媒極性によってほとんど変化しなかった。また **PTH-BT** では、長波長側と短波長側に 2 つの極大を有する二重蛍光が観測された。これは、励起状態において 2 種類の発光種が存在することを示唆している⁶⁸。長波長側の蛍光バンドは、溶媒極性に依存した明確な蛍光ソルバトクロミズムを示したが、短波長側の蛍光バンドは溶媒極性によってほとんど変化しなかった。前節の量子化学計算及び分光結果を基に考察すると、長波長側の蛍光バンドは、ICT 型励起状態を有する擬エクアトリアル型配座に起因した CT 発光であると帰属できる。一方短波長側に観測された蛍光は、擬アキシアル構造における $\pi\pi^*$ 性の LE 状態に由来した発光であると推察される。実際、蛍光寿命測定において **PTH-BT** の蛍光減衰は双指数関数を示し、短寿命と長寿命の 2 種類の発光成分が解析された (Table 3-4)。また、DMF 中で長波長側の蛍光バンド強度が減少しているのは、CT 型励起状態の溶媒緩和によるものであると考えられる。

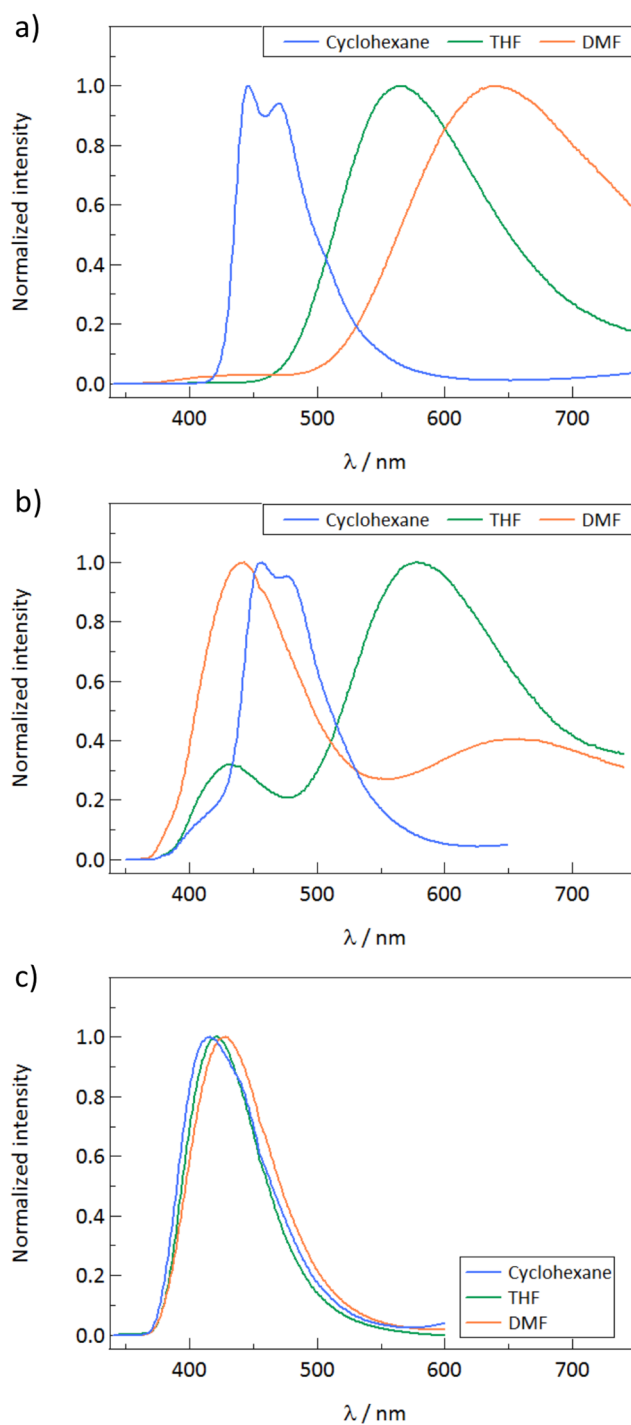


Fig. 3-7 Normalized fluorescence spectra of the open-ring forms of a) **POX-BT**, b) **PTH-BT** and c) **BT-ET** in cyclohexane, THF and DMF.

Table 3-4 Fluorescence properties of the open-ring forms of **POX-BT**, **PTH-BT** and **BT-ET** in various solvents (1.0×10^{-5} M).^a

Compd.	Solvent ^b	λ_{em}/nm	Φ_{em}	τ_{em}/ns	k_r/ns^{-1}	k_{nr}/ns^{-1}	
POX-BT	CH	446	0.025	2.63	9.5×10^{-3}	0.37	
	THF	565	0.092	9.22	0.010	0.098	
	DMF	640	0.013	1.98	6.6×10^{-3}	0.50	
PTH-BT	CH	423	0.072	0.20 (75%), 0.88 (25%)		–	–
		457		0.22 (56%), 1.26 (44%)		–	–
	THF	433	0.026	0.18 (49%), 0.43 (51%)		–	–
		581		0.59 (15%), 7.88 (85%)		–	–
	DMF	440	4.9×10^{-3}	0.049 ^c , 0.44		–	–
		650		0.37 (24%), 1.48 (76%)		–	–
BT-ET	CH	416	3.0×10^{-3}	0.13 ^c , 1.11	2.8×10^{-3}	0.90	
	THF	417	4.4×10^{-3}	0.092 ^c , 0.73	6.0×10^{-3}	1.4	
	DMF	428	7.1×10^{-3}	0.11 ^c , 0.64	0.011	1.6	

^aParameters: maximum of the emission wavelength and monitored emission wavelength ± 20 nm (λ_{em}); emission quantum yields (Φ_{em}); emission lifetime (τ_{em}); radiative rate constants (k_r); non-radiative rate constants (k_{nr}). ^bAbbreviations: CH, cyclohexane. ^cThese very short decay times are influenced of raman effect by the excitation light pulses.

また、開環体溶液へ UV 光 ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$) を照射すると、蛍光性の開環体から非蛍光性の閉環体への光異性化に伴って蛍光強度が減少する *turn-off* 型蛍光スイッチング挙動を示すことが分かった (Fig. 3-8).

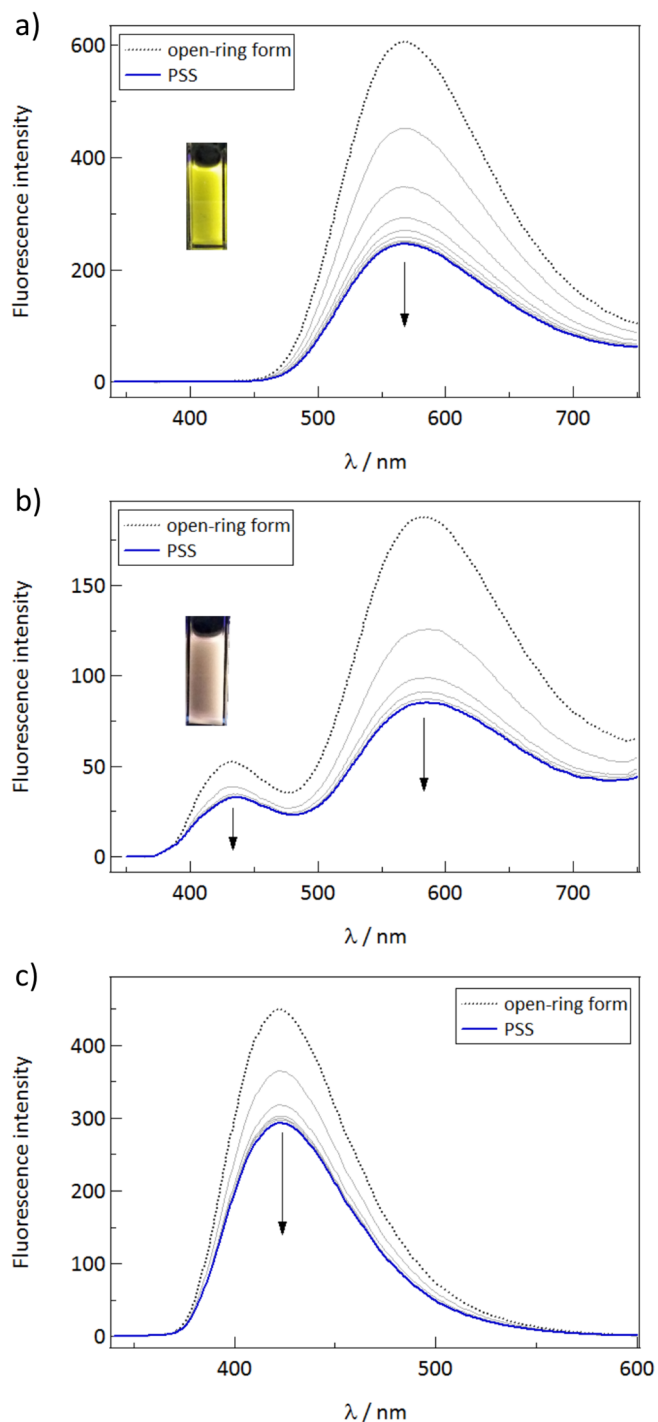


Fig. 3-8 Fluorescence changes of a) **POX-BT**, b) **PTH-BT** and c) **BT-ET** upon UV irradiation at 365 nm in THF ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$).

3-10 過渡吸収分光測定

光閉環反応や ICT 過程の励起状態ダイナミクスを調査するため、フェムト秒過渡吸収分光測定を行なった。測定は、**BT-ET**、**POX-BT** 及び **PTH-BT** について、cyclohexane 及び THF 溶液中、320 nm の励起波長を用いて行なった。また、過渡吸収変化に含まれる時定数成分として、global fitting 解析から decay associated spectra (DAS) を求めた。

まず Fig. 3-9 は、cyclohexane 中 **BT-ET** の過渡吸収変化を表したものであり、時間変化に伴う過渡吸収の増減毎に、スペクトルを分割して示した。図の最上部には、開環体・閉環体の定常状態での吸収・蛍光スペクトルを合わせて記載している。励起直後 (~0.15 ps) には観測波長全体でブロードな過渡吸収バンドの立ち上がりを観測したが、これは Frack-Condon (FC) 状態の形成に対応していると推察される。また 500 nm 付近の吸収ピークは、典型的なジアリールエテン誘導体の過渡吸収分光スペクトルから観測される P コンフォメーションが示す挙動と類似していることから^{69,70}、同様にして、第一励起 (S_1) 状態の P コンフォメーションに由来する過渡吸収であると帰属された。0.2–0.3 ps, 0.35–0.5 ps にかけて、500 nm 及び 600 nm 付近の過渡吸収バンドがわずかに上昇しており、光反応活性 AP コンフォメーションからの閉環体の形成と、 S_1 状態の AP 及び P コンフォメーションの振動緩和過程 (vibrational relaxation, VR) を示していると推察される。0.7–8 ps において観測された 500 nm 付近の過渡吸収バンドの明確な減少からは、 S_1 状態の P コンフォメーションの VR 過程が示唆される。150 ps で最終的に得られたスペクトル形状は、基底状態の閉環体吸収スペクトルと概して一致しているため、閉環体の形成に対応すると考えられる。一方この過渡吸収は、基底状態の閉環体が有していない 690 nm 以降にも吸収が存在しているが (Fig. 3-9 最上部)、これは三重項 (T_1) 状態等の長寿命成分の吸収がオーバーラップしているためであると推察される。

690 nm 以降に残存する長寿命成分について、ナノ秒過渡吸収分光測定による考察を行なった (Fig. 3-10)。過渡吸収スペクトルからは、閉環体の吸収に加え >550 nm に過渡成分が観測されており、このブロードな過渡吸収は、酸素飽和条件下ではほとんど確認できなかった。窒素飽和条件下との間で明確な違いが見られたことから、過渡吸収スペクトルにおいて 690 nm 以降の長波長側に観測された長寿命成分は、 T_1 状態に由来した吸収であると帰属できる。すなわち、フェムト秒過渡吸収分光測定から長波長側に観測された長寿命成分も T_1 状態に由来するものであり、10–150 ps の間の過渡吸収変化は、 S_1 状態の P コンフ

オメーションの緩和と、P コンフォメーションの項間交差を伴う T₁ 状態の形成を示していると考えられる。長波長側に存在する長寿命成分は、他の溶媒中 (THF) や設計分子 (**POX-BT** 及び **PTH-BT**) においても観測されており、同様の酸素・窒素飽和条件下での変化を示していることから、総じて T₁ 状態に起因した過渡吸収と帰属できる⁶⁴ (3-13 節 補遺)。

Global fitting からは、DAS として3つの時定数成分 ($\tau_1 = 0.124$ ps, $\tau_2 = 2.39$ ps 及び $\tau_3 = 35.2$ ps) と非減衰成分 (inf) が求められた (Fig. 3-11)。500 nm 付近に τ_2 , τ_3 成分は、共に P コンフォメーションに関連した時定数成分であると考えられる。また、DAS における正のシグナルは過渡吸収成分の減衰に対応していることから、 τ_2 (2.39 ps) は S₁ 状態にある P コンフォメーションの振動緩和過程に由来すると帰属できる。その後、S₁ 状態の P コンフォメーションは T₁ あるいは蛍光過程へ進行すると推察されるが、この過程は τ_3 (55 ps) に対応していると考えられる。実際、10–150 ps の間の過渡吸収変化では、500 nm 付近の過渡吸収バンドの減衰に伴って、蛍光波長である 410 nm 付近のバンドの立ち上がりが観測されている。

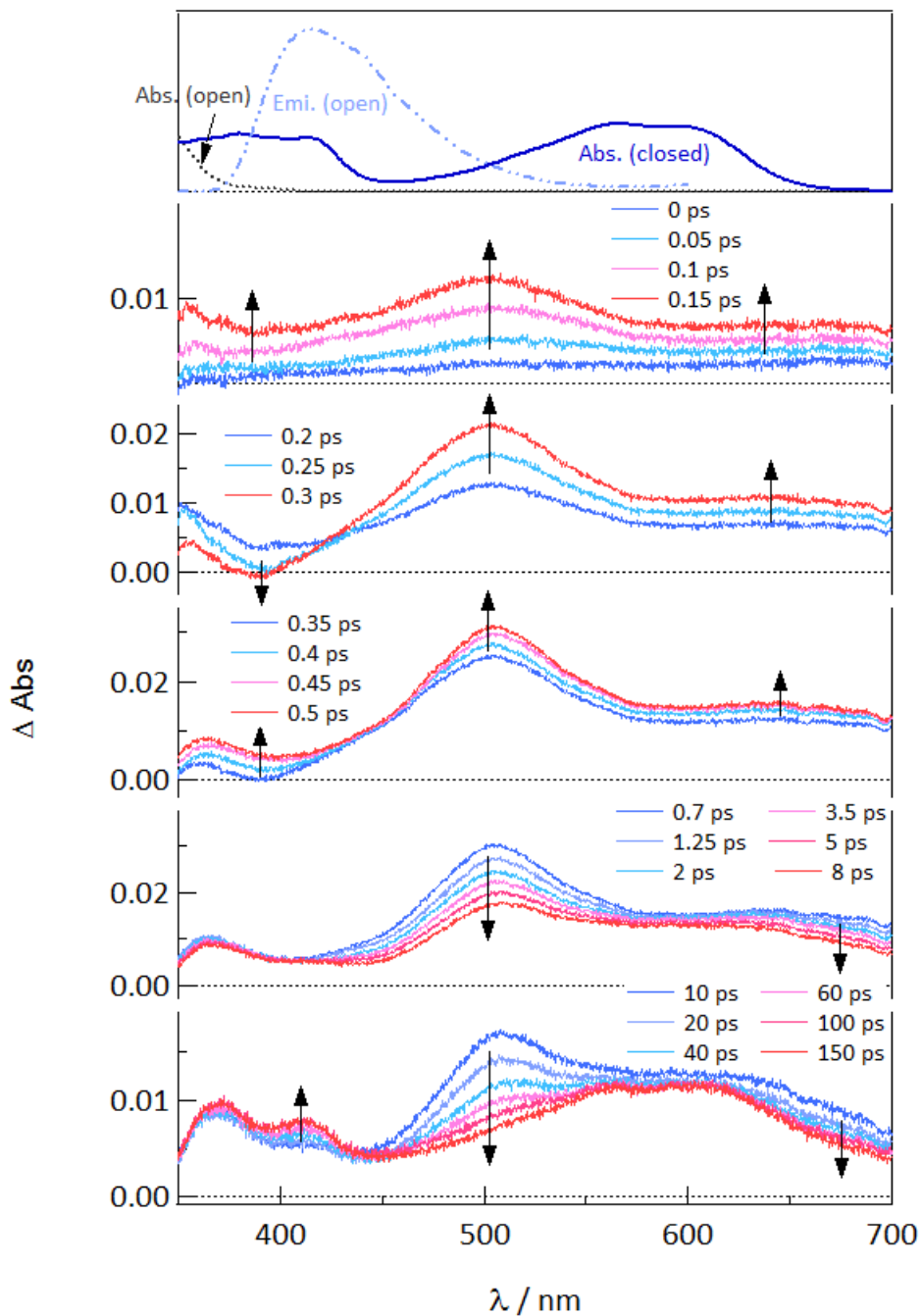


Fig. 3-9 Transient absorption spectra of **BT-ET** in cyclohexane solution after 320 nm laser pulse. Absorption and emission spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top. Absorption spectra of the open- and closed-ring forms: Abs. (open) and Abs. (closed), respectively. Emission spectra of the opening form: Emi. (open).

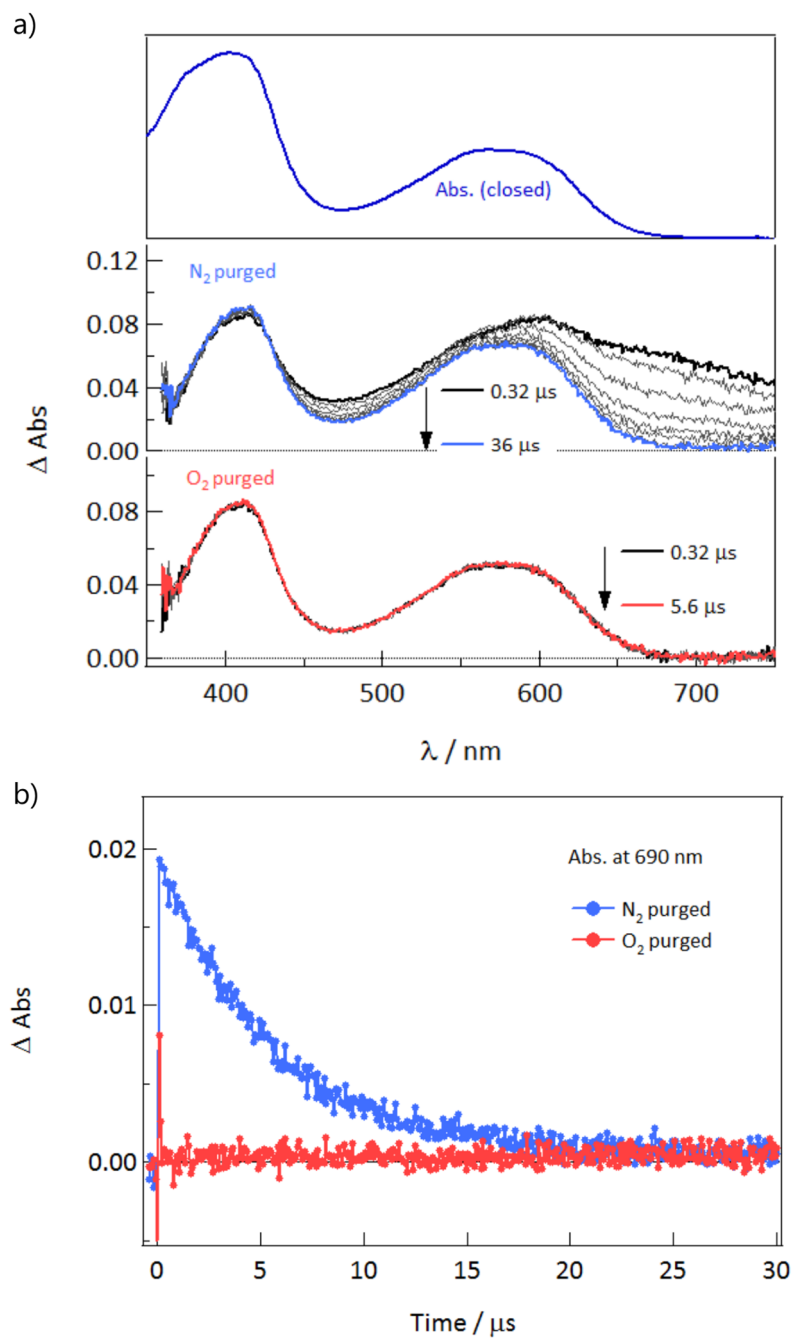


Fig. 3-10 a) Transient absorption spectra of **BT-ET** in cyclohexane solution, excited with a nanosecond 355 nm laser pulse; in solution purged with N₂ and O₂. Absorption spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top. b) Time profiles of the transient absorption monitored at 690 nm, where ground state of closed-ring form has no absorption: purged with N₂ (blue line) and that purged with O₂ (red line)

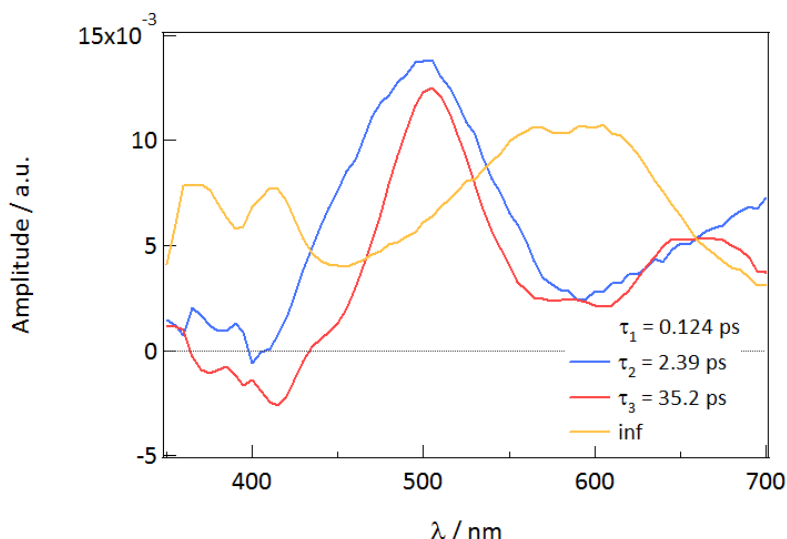


Fig. 3-11 Decay associated spectra (DAS) from transient absorption of **BT-ET** in cyclohexane solution after 320 nm excitation obtained by global fitting. The first lifetime contribution (τ_1) is not shown as its value is within the instrumental response function.

続いて、cyclohexane 中の **POX-BT** の過渡吸収分光測定結果を Fig. 3-12 に示す。**BT-ET** と同様、励起直後 (~ 0.25 ps) にはモニターした全波長範囲でブロードな吸収の立ち上がりが観測され、FC 状態の形成を示していると考えられる。一方 **BT-ET** とは異なり、**POX-BT** においては 450–550 nm に特徴的な過渡吸収の上昇が見られた。この過渡吸収バンドは、25 ps までゆっくりと立ち上がり、35 ps から減衰が見られたものの、その吸収は 500 ps 以降も残存していた。比較的長い時間スケールの過渡吸収ダイナミクスと **BT-ET** のスペクトルとの比較から、このバンドは開環体の CT 状態に由来すると帰属できる。Global fitting からは、3つの時定数成分 ($\tau_1 = 0.0998$ ps, $\tau_2 = 4.29$ ps 及び $\tau_3 = 258$ ps) と非減衰成分 (inf) が求められた (Fig. 3-13)。最も短寿命の τ_1 成分は、FC 状態からの初期の迅速な緩和過程に対応すると考えられる。 τ_2 成分 (4.29 ps) について、DAS における負のシグナルは過渡吸収の立ち上がりを示すことから、450–550 nm の過渡吸収バンドの上昇として、CT 状態の形成に対応すると帰属できる (Scheme 3-4)。さらに τ_3 成分 (258 ps) は、この CT 状態の構造緩和を含む緩和過程を示していると考えられる。

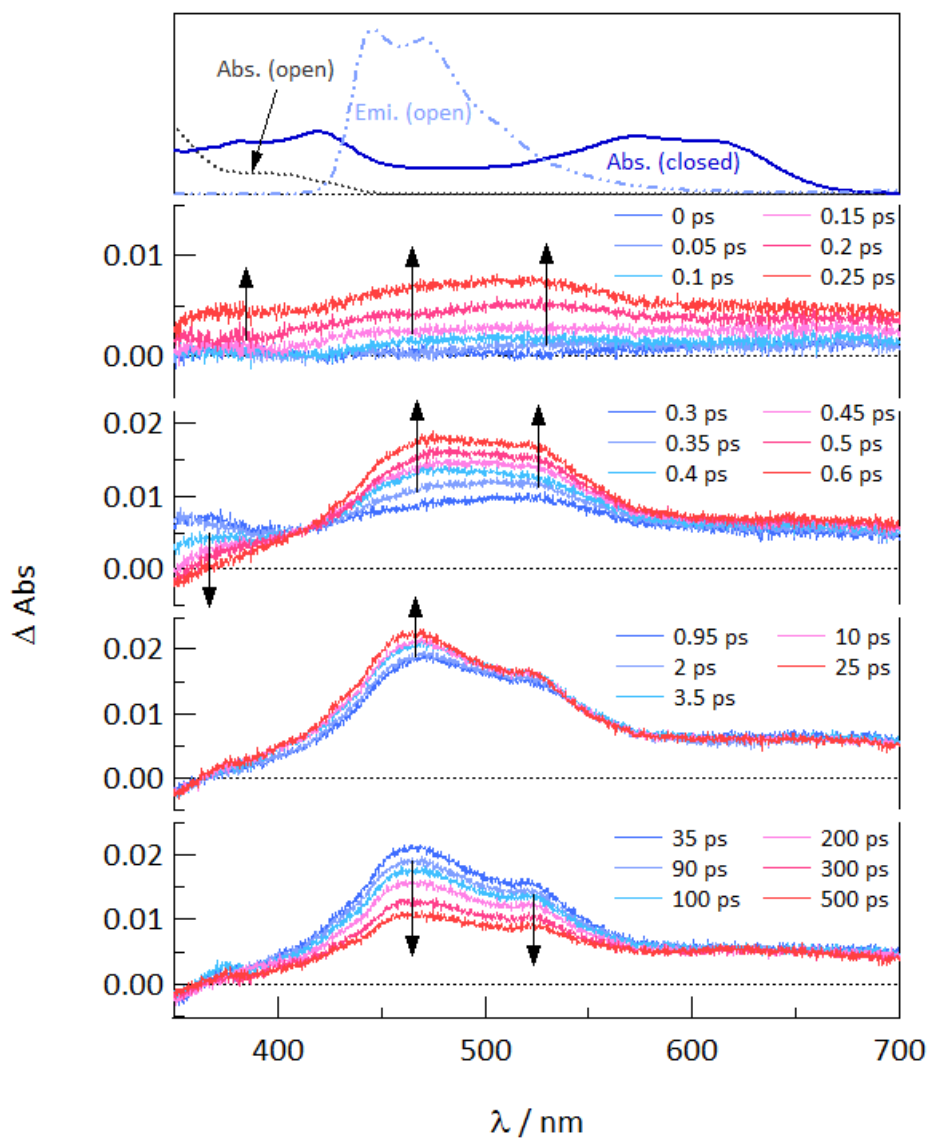


Fig. 3-12 Transient absorption spectra of **POX-BT** in cyclohexane solution after 320 nm laser pulse. Absorption and emission spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top. Absorption spectra of the open- and closed-ring forms: Abs. (open) and Abs. (closed), respectively. Emission spectra of the opening form: Emi. (open).

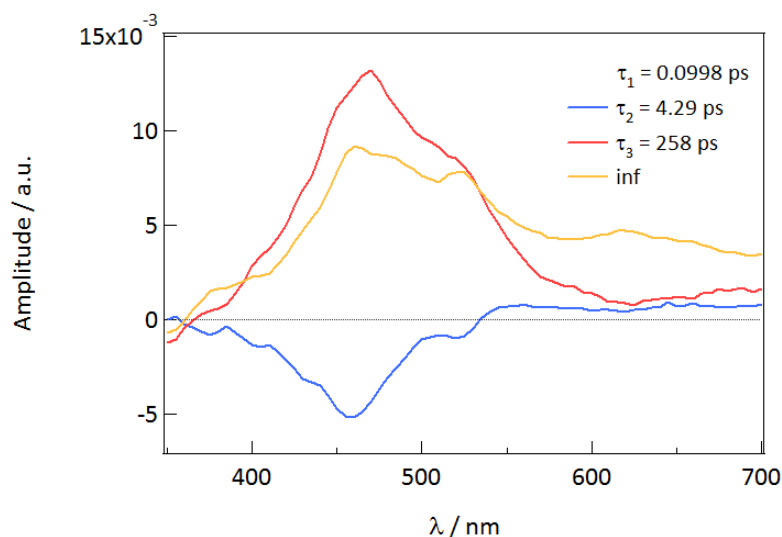
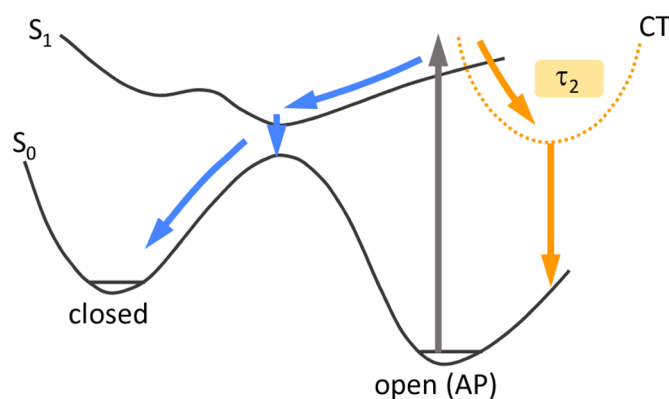


Fig. 3-13 Decay associated spectra (DAS) from transient absorption of **POX-BT** in cyclohexane solution after 320 nm excitation obtained by global fitting. The first lifetime contribution (τ_1) is not shown as its value is within the instrumental response function.



Scheme 3-4 Schematic illustration of potential energy surfaces and the competition between photocyclization and CT processes. closed and open (AP) represent closed- and antiparallel open-ring forms, respectively.

励起状態ダイナミクスの溶媒極性依存性について考察するため、cyclohexane より極性の高い THF 中において、過渡吸収分光測定を行なった。Fig. 3-14 は、THF 中での **POX-BT** の過渡吸収変化を示している。Cyclohexane 中と同様に、450–550 nm には CT 状態と帰属できる過渡吸収が観測された。Global fitting からは、3つの時定数成分と非減衰成分 (inf) が求められているが (Fig. 3-15)、CT 状態の形成に対応する τ_2 成分は 1.86 ps であり、cyclohexane 中 ($\tau_2 = 4.29$ ps) と比べて明らかに減少していることが分かった。これは、cyclohexane 中よりも THF 中の方が、CT 状態の形成における速度定数が大きく有利であることを示している。光反応量子収率測定 (3-5 節) と温度可変 NMR (3-6 節) 及び理論計算 (3-7 節) から、**POX-BT** は光反応活性 AP コンフォメーションにおいても、光閉環反応と競合する CT 状態を形成していることが示唆されている。従って過渡吸収分光測定の結果を合わせて考察すると、THF 中で cyclohexane 中と比べて低い光閉環反応量子収率が観測されたのは、THF 中において CT 状態の形成がより有利に進行したためであると推察できる。

PTH-BT においても、**POX-BT** と同様の過渡吸収変化が見られており、450–550 nm には CT 状態と帰属できる過渡吸収バンドが観測された (3-13 節 補遺)。Push-pull 型ターアアリーレンの cyclohexane, THF 中における過渡吸収変化から global fitting により算出された時定数成分を Table 3-5 に示す。**PTH-BT** においても、THF 中での τ_2 成分の減少が確認でき、極性の高い溶媒中での光閉環反応量子収率の低下と一貫した結果が得られた。

以上の理論計算及び分光測定結果から、CT 状態形成に関する速度定数は溶媒極性が高くなるに従って増大し有利となり、これが競合する光閉環反応パスへの分配を制御したために、極性の高い溶媒中での反応量子収率低下が観測されたという結論に達した。

Table 3-5 Characteristic times deduced from the global fitting analysis applied to femtosecond transient absorption data for **POX-BT** and **PTH-BT**.

Compd.	Solvent	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ps
POX-BT	Cyclohexane	0.10	4.3	260
	THF	0.038	1.9	360
PTH-BT	Cyclohexane	0.11	11	180
	THF	0.024	0.78	26

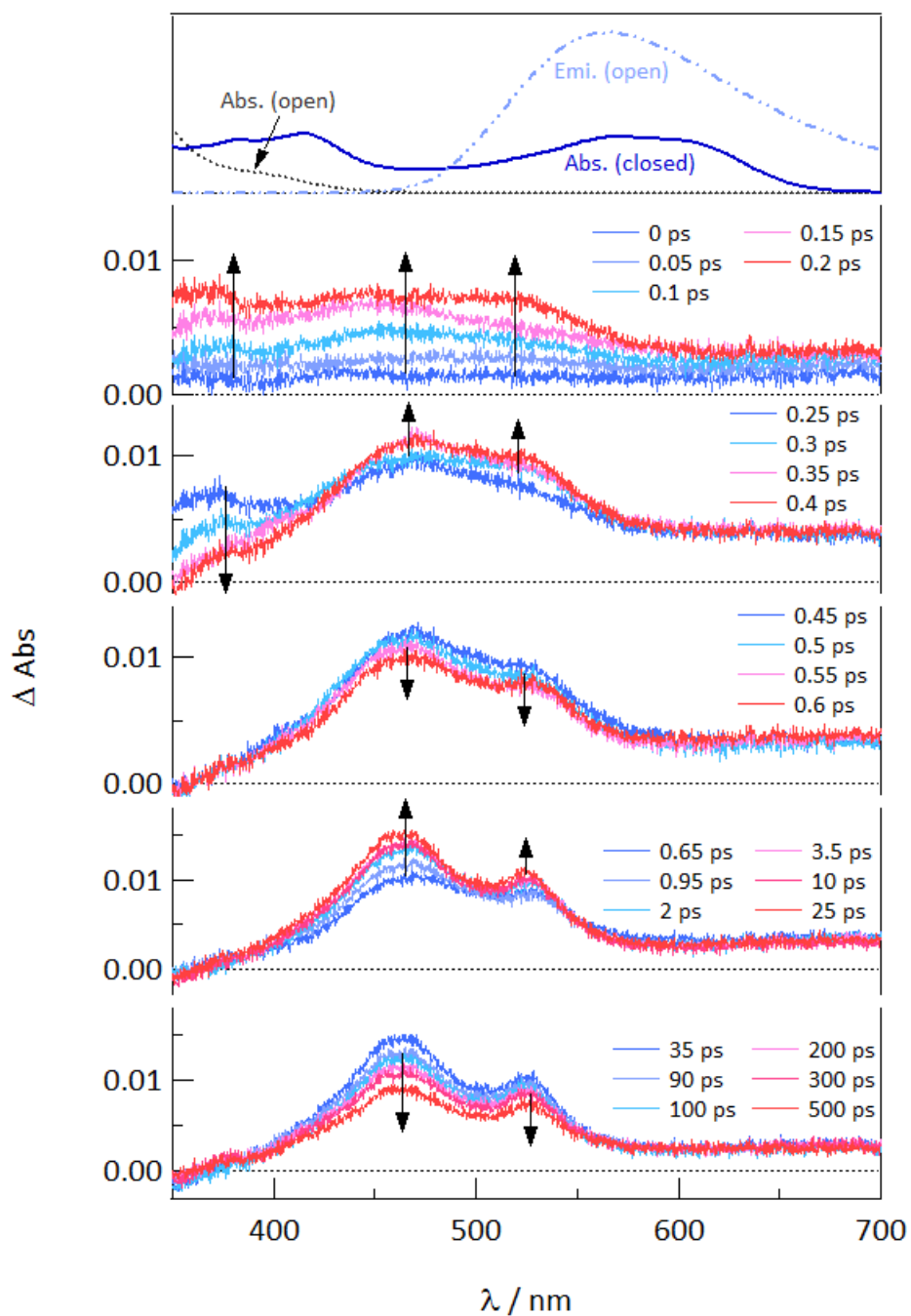


Fig. 3-14 Transient absorption spectra of **POX-BT** in THF solution after 320 nm laser pulse. Absorption and emission spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top. Absorption spectra of the open- and closed-ring forms: Abs. (open) and Abs. (closed), respectively. Emission spectra of the open-ring form: Emi. (open).

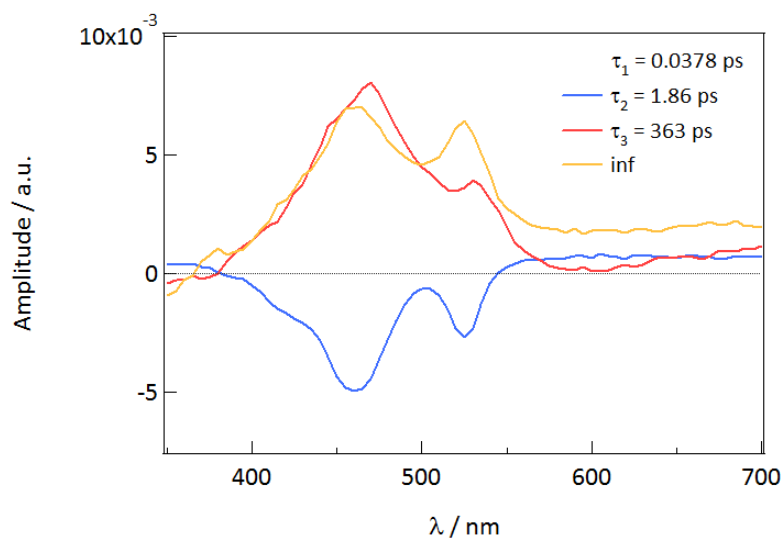
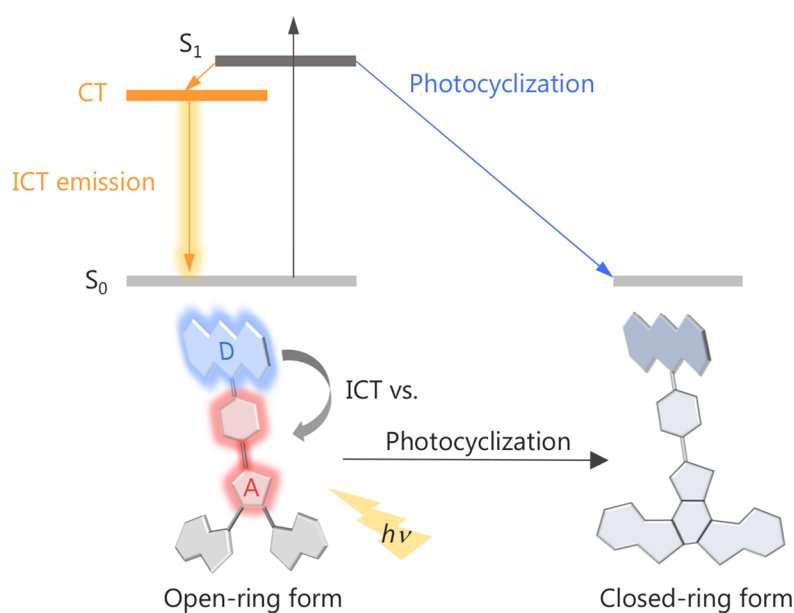


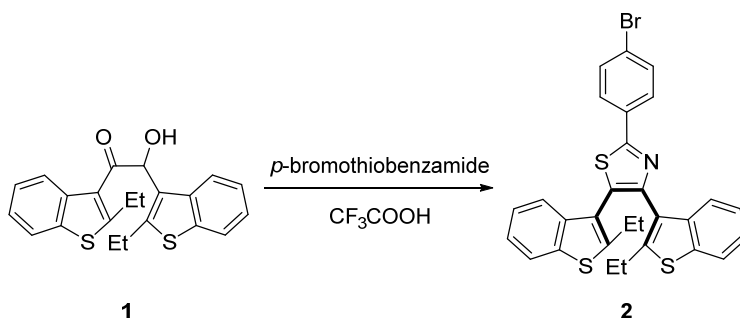
Fig. 3-15 Decay associated spectra (DAS) from transient absorption of **POX-BT** in THF solution after 320 nm excitation obtained by global fitting. The first lifetime contribution (τ_1) is not shown as its value is within the instrumental response function.

3-11 結論

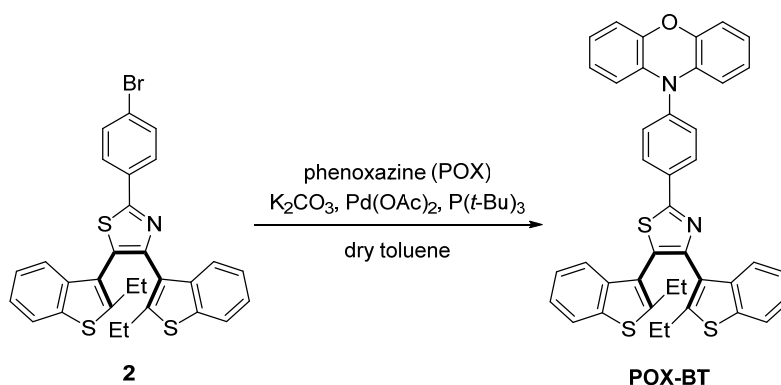
電子アクセプター性の phenylthiazole を中央アリールユニットにもつターアリーレンについて、電子ドナー性の POX あるいは PTH を連結することで push-pull 型 π 共役系を設計し、比較分子と共に光物理化学特性を調査した。量子化学計算からは、開環体が ICT 型励起状態を形成することが示唆され、その CT 特性が光閉環反応性や蛍光特性に影響を与えていることが明らかになった。光閉環反応量子収率は明確な溶媒極性依存性及び励起波長依存性を示したが、これは光励起状態において光閉環反応と ICT との競合現象が起きていることを示唆している。過渡吸収分光測定からは、溶媒極性に伴い CT 型励起状態形成の速度定数が変化することが見出され、競合する光閉環反応の溶媒極性依存性を支持する結果が得られた。さらに、PTH-BT においては2つの励起状態構造に由来した二重蛍光を観測し、光異性化反応と共にこれが *turn-off* スwitchング制御できることを示した。本研究課題の成果は、光応答性分子材料の励起状態ダイナミクスの一部を解明したものであり、ICT 型励起状態の導入による光物理化学特性制御とその分子設計指針を提示した点で意義深いと言える。



3-12 合成方法及び同定

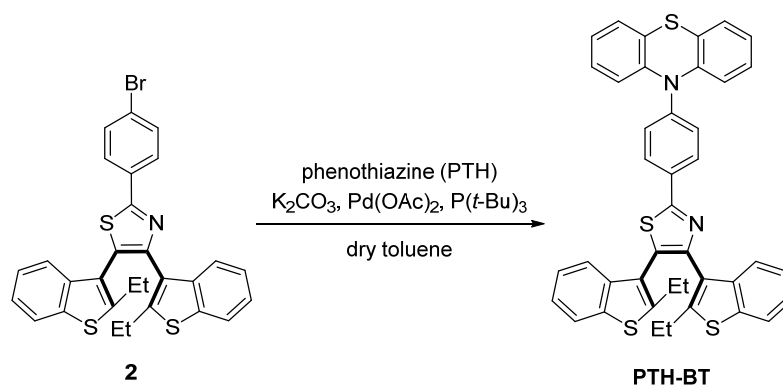


2-(4-Bromophenyl)-4,5-bis(2-ethylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)thiazole (2): **1** (443 mg, crude) を $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (3 mL) 中に溶解し, *p*-bromothiobenzamide (203 mg, 0.94 mmol) を加え室温空気下で 24 時間攪拌した. その後水を加えて diethyl ether により分液, 得られた有機層を飽和食塩水で洗浄, MgSO_4 で脱水し, 濾過して得られた濾液を減圧濃縮した. 粗生成物は column chromatography (silica, *n*-hexane/ethyl acetate 10:1) と続く逆相 HPLC (methanol) により精製し, 淡黄白色固体の目的物 (**2**) を得た (76 mg, 3 段階での収率: 12%). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 7.97–7.93 (m, 2H), 7.76–7.60 (m, 6H), 7.37–7.20 (m, 4H), 2.70–2.21 (br m, 4H), and 0.94–0.52 (br m, 6H). MALDI-TOF MS: m/z calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{BrNS}_3$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 562; found 562.



10-(4-(4,5-Bis(2-ethylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)thiazol-2-yl)phenyl)-10*H*-phenoxazine (POX-BT): 予め加熱乾燥と窒素置換を行なった反応容器を用いて **2** (95 mg, 0.17 mmol) を脱水 toluene (20 mL) 中に溶解し, phenoxazine (35 mg, 0.19 mmol), K_2CO_3 (73 mg, 0.53 mmol), 及び palladium (II) acetate (4.8 mg, 0.027 mmol) を加えた. この混合物溶液を攪拌しながら tri-*tert*-butylphosphine solution (1.0 M toluene, 80 μL , 0.080 mmol) を滴下し, その後昇温して窒素雰囲気下で 24 時間

加熱還流した。室温まで冷却した後に水を加え，chloroform により分液，得られた有機層を飽和食塩水で洗浄，MgSO₄ で脱水し，濾過して得られた濾液を減圧濃縮した。粗生成物は column chromatography (silica, *n*-hexane/ethyl acetate 10:1) による精製後，*n*-hexane と methanol で洗浄し，黄白色固体の目的物 (**POX-BT**) を得た (75 mg, 収率 67%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.34–8.29 (m, 2H), 7.78–7.72 (m, 4H), 7.50–7.46 (m, 2H), 7.31–7.23 (m, 4H), 6.74–6.59 (m, 6H), 6.04–6.01 (m, 2H), 2.73–2.17 (br m, 4H), and 1.03–0.47 (br m, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 160.10, 149.06, 148.68, 147.76, 143.90, 140.61, 139.72, 138.02, 137.83, 133.97, 133.61, 131.54, 129.09, 128.63, 125.60, 124.60, 124.26, 124.15, 123.78, 123.27, 122.70, 122.20, 121.91, 121.56, 121.30, 115.56, 113.20, 22.83, 22.73, 14.99; MALDI-TOF MS: *m/z* calcd for C₄₁H₃₁N₂OS₃ [M+H]⁺: 663; found 663.



10-(4-(4,5-Bis(2-ethylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)thiazol-2-yl)phenyl)-10*H*-phenothiazine (PTH-BT): 予め加熱乾燥と窒素置換を行なった反応容器を用いて **2** (163 mg, 0.29 mmol) を脱水 toluene (30 mL) 中に溶解し，phenothiazine (64 mg, 0.32 mmol), K₂CO₃ (121 mg, 0.87 mmol) 及び palladium (II) acetate (6.0 mg, 0.027 mmol) を加えた。この混合物溶液を攪拌しながら tri-*tert*-butylphosphine solution (1.0 M toluene, 35 μL, 0.032 mmol) を滴下し，その後昇温して窒素雰囲気下で 24 時間加熱還流した。室温まで冷却した後に水を加え，chloroform により分液，得られた有機層を飽和食塩水で洗浄，MgSO₄ で脱水し，濾過して得られた濾液を減圧濃縮した。粗生成物は column chromatography (silica, *n*-hexane/ethyl acetate 10:1) による精製後，*n*-hexane と methanol で洗浄し，黄白色固体の目的物 (**PTH-BT**) を得た (88 mg, 収率 45%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.27–8.23 (m, 2H), 7.78–7.72 (m, 4H), 7.48–7.42 (m, 2H), 7.31–7.22 (m, 4H), 7.14–7.11 (m, 2H), 6.99–6.88 (m, 4H), 6.51–6.48 (m, 2H), 2.68–2.19 (br m, 4H), 0.94–0.51 (br m, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.38, 148.95, 148.59, 147.70, 143.51, 139.75,

第3章 蛍光性ターアアリーレンにおける分子内電荷移動の競合現象

138.02, 137.83, 132.20, 128.82, 128.61, 128.25, 127.50, 127.17, 127.04, 126.95, 124.57, 124.40, 124.24, 124.12, 123.76, 123.27, 122.73, 122.18, 121.93, 121.89, 121.40, 118.01, 117.89, 22.83, 22.72, 14.99; MALDI-TOF MS: m/z calcd for $C_{41}H_{30}N_2S_4$ $[M]^+$: 678; found 678.

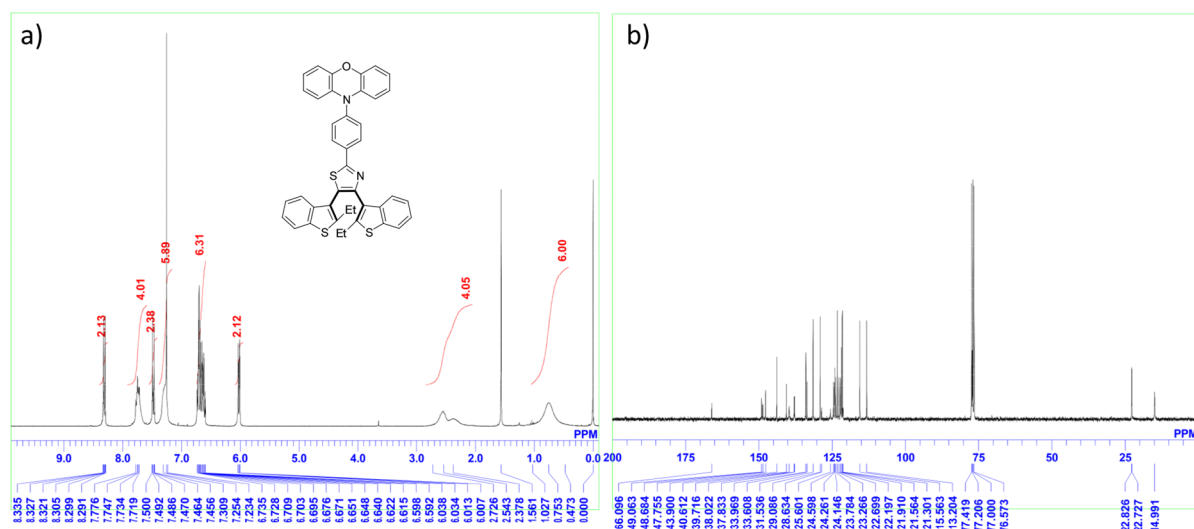


Fig. 3-16 a) 1H and b) ^{13}C NMR spectra of **POX-BT** in $CDCl_3$ (1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz).

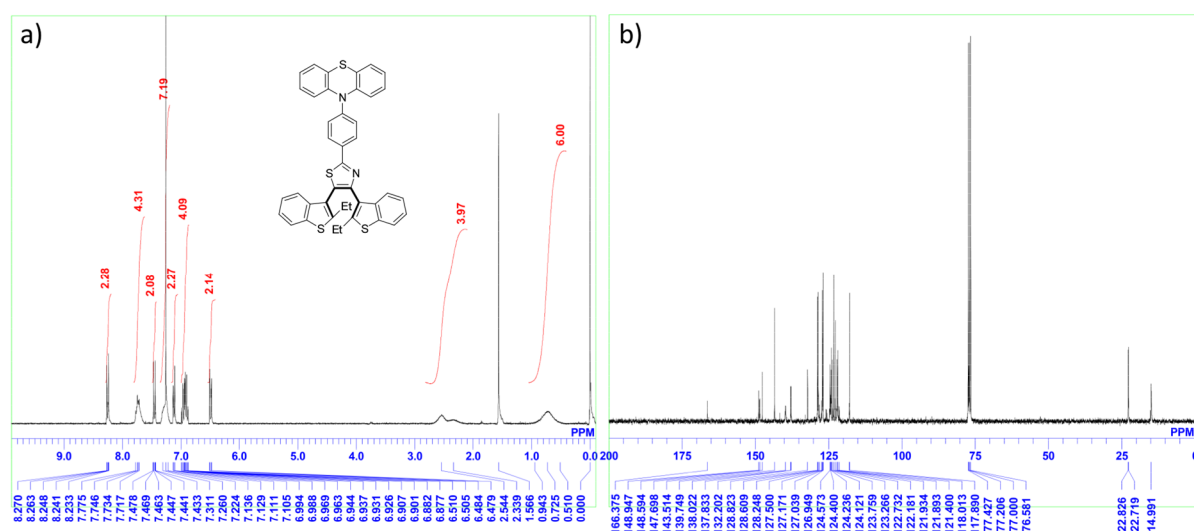


Fig. 3-17 a) 1H and b) ^{13}C NMR spectra of **PTH-BT** in $CDCl_3$ (1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz).

3-13 補遺 分光及び量子化学計算

1) フォトクロミック特性

Table 3-6 Optical properties of **POX-BT**, **PTH-BT** and **BT-ET** in cyclohexane and DMF.

Compd.	solvents	λ_{\max}/nm ($\epsilon/10^4$ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	
		Open-ring form	Closed-ring form
POX-BT	cyclohexane	331 (1.83), 403 (0.36) ^a	382 (0.98), 420 (1.16), 573 (1.06)
	DMF	332 (1.97), 397 (0.36) ^a	383 (1.05), 414 (1.15), 574 (1.11)
PTH-BT	cyclohexane	338 (1.71)	314 (2.39), 387 (1.67), 576 (0.93)
	DMF	338 (1.81)	316 (2.30), 409 (2.29), 566 (1.09)
BT-ET	cyclohexane	328 (1.30)	312 (2.57), 380 (0.83), 566 (0.98)
	DMF	324 (1.33)	316 (2.71), 378 (0.92), 569 (1.13)

^aShoulder of the absorption spectra.

Table 3-7 Photocyclization quantum yields (Φ_{OC}) of **POX-BT**, **PTH-BT**, and **BT-ET** for different excitation wavelengths in cyclohexane, THF and DMF.

Compd.	λ_{irr}/nm	Φ_{OC}		
		cyclohexane	THF	DMF
POX-BT	313	0.59	0.23	0.021
	320	0.52	0.24	0.021
	340	0.61	0.28	0.022
	360	0.62	0.25	0.025
	380	0.56	0.25	0.019
	400	0.55	0.25	0.012
	440	0.51	0.16	0.0028
PTH-BT	313	0.58	0.28	0.028
	320	0.65	0.30	0.031
	340	0.63	0.33	0.039
	360	0.60	0.32	0.037
	380	0.58	0.26	0.027
	400	0.49	0.095	0.0013
BT-ET	313	0.42	0.44	0.37
	320	0.55	0.50	0.39
	340	0.54	0.50	0.39
	360	0.49	0.46	0.33

2) 温度可変 ^1H NMR

In order to evaluate the equilibrium between photo-chemically active anti-parallel (AP) and inactive parallel (P) conformers, variable temperature ^1H -NMR (VT-NMR) spectra of compounds in $[\text{D}_8]\text{THF}$ were recorded on a Bruker 500 spectrometer equipped with TXI probe (^1H : 500 MHz). We monitored specific chemical shifts in $[\text{D}_8]\text{THF}$ as a function of temperature (from 193 K to 333 K). Boltzmann population of the AP and P conformers at 298 K were calculated from integration measurements with terminal methyl proton signals on VT-NMR spectra.

We interpreted the chemical shift variations according to a simple model of two conformers in fast equilibrium regarding the NMR time scale and whose conformers ratio is given by the corresponding equilibrium constant, defined as:

$$K = \frac{[\text{P}]}{[\text{AP}]} = \exp\left(\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}\right)$$

$$R \ln \frac{[\text{P}]}{[\text{AP}]} = \Delta H \frac{1}{T} + \Delta S$$

where, $[\text{P}]$, $[\text{AP}]$ represent the molar concentrations of P and AP conformers, R the gas constant with $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, ΔS and ΔH the entropy and enthalpy energies.

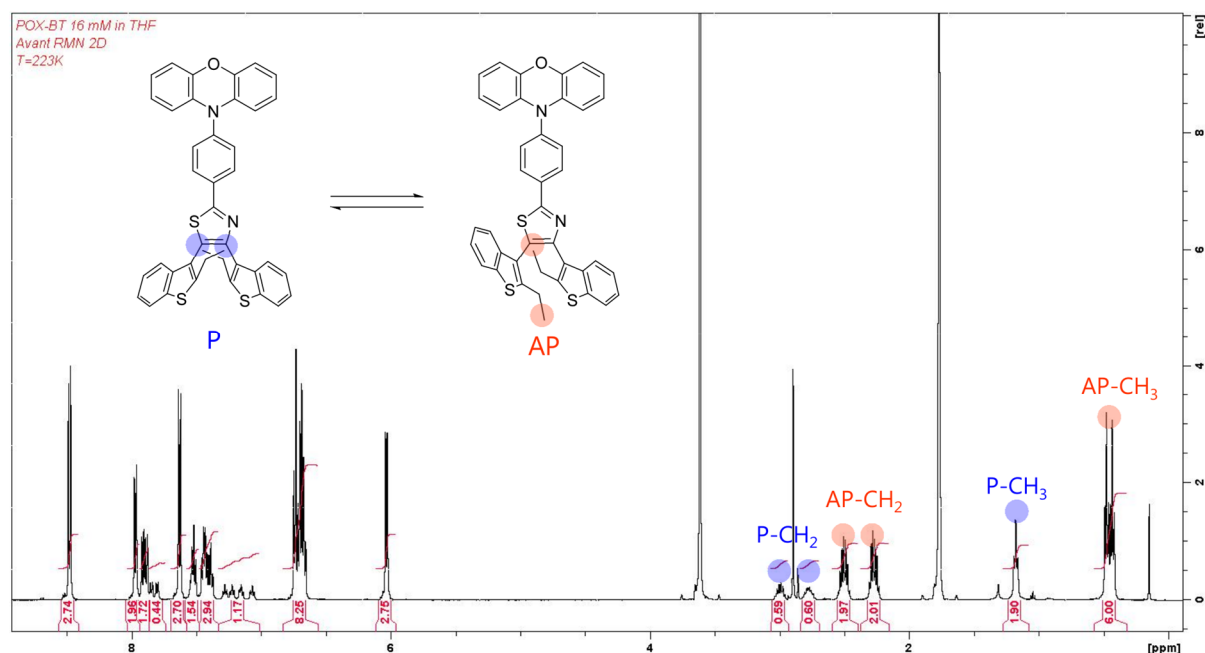


Fig. 3-18 ^1H NMR spectra of **POX-BT** at 223 K (500 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$).

3) 量子化学計算

Quantum chemical calculations were performed by using the Gaussian 09 program package.⁵² Ground state geometry was optimized with DFT at the CAM-B3LYP functional⁷¹ and cc-pVDZ basis set⁷². TDDFT calculation was carried out with the same functional and basis set (TD-CAM-B3LYP/cc-pVDZ) over a total of fifty excited states. Solvation by THF was accounted for by using the integral equation formalism polarizable continuum model (IEFPCM)⁷³.

Table 3-8 Calculated transition properties of the closed-ring forms of **POX-BT** and **PTH-BT**.

Compd.	$\lambda_{\text{calcd}}/\text{nm}$	f^{a}	Assignment
POX-BT	486	0.36	HOMO-1 \rightarrow LUMO (94%)
PTH-BT (quasi-equatorial)	485	0.36	HOMO \rightarrow LUMO (95%)
PTH-BT (quasi-axial)	473	0.38	HOMO \rightarrow LUMO (95%)

^aOscillator strength.

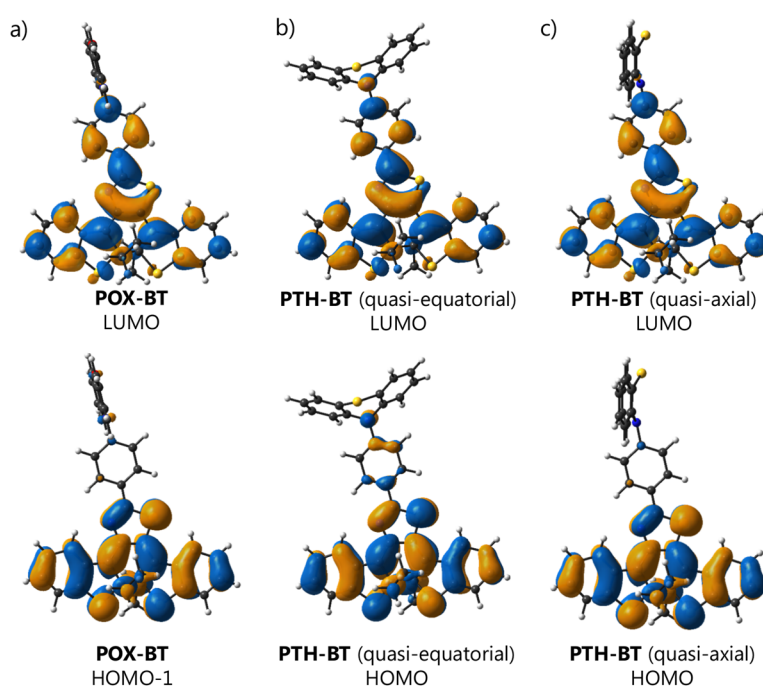


Fig. 3-19 Calculated MOs distributions of the closed-ring form of a) **POX-BT**, b) quasi-equatorial and c) quasi-axial conformers of **PTH-BT**.

4) フェムト秒過渡吸収分光測定

The femtosecond transient absorption set up had already been described elsewhere^{74,75}. Briefly, a 1 kHz Ti:Sapphire laser system (Coherent, BM Industries) delivers 100 fs (0.8 nJ) pulses at 800 nm. An optical parametric amplifier (Palitra Quantronix) was used to get the 320 or 400 nm excitation pulses. Both pump pulse energy at the sample was ca. 2 μ J with a pump diameter about 500 μ m (1.5 mJ/cm²). The white light continuum probe beam is generated by focusing the fundamental beam in a 1 mm CaF₂ rotating plate. The pump-probe polarization configuration is set at the magic angle (54.7°) and the probe pulse is delayed in time relative to the pump pulse using an optical delay (Microcontrol, precision: 0.1 μ m). The transmitted light of the probe and reference beam is recorded on two different channels of a multichannel spectrograph equipped with a CCD camera (Princeton Instrument) and the transient spectra are computed. The transient absorption measurement covered a 320–700 nm spectral range a 0–0.5 ns time range. Sample solutions (absorbance between 0.3–0.5 at the pump excitation wavelength) were inside a flow cell equipped with 200 μ m thick CaF₂ windows and characterized by a 2 mm optical path length. The reservoir solution was continuously irradiated by a visible light (Hamamatsu light source LC8 equipped with 500 nm long pass filter) to keep a photostationary state. Stability of the sample was checked after each experiment.

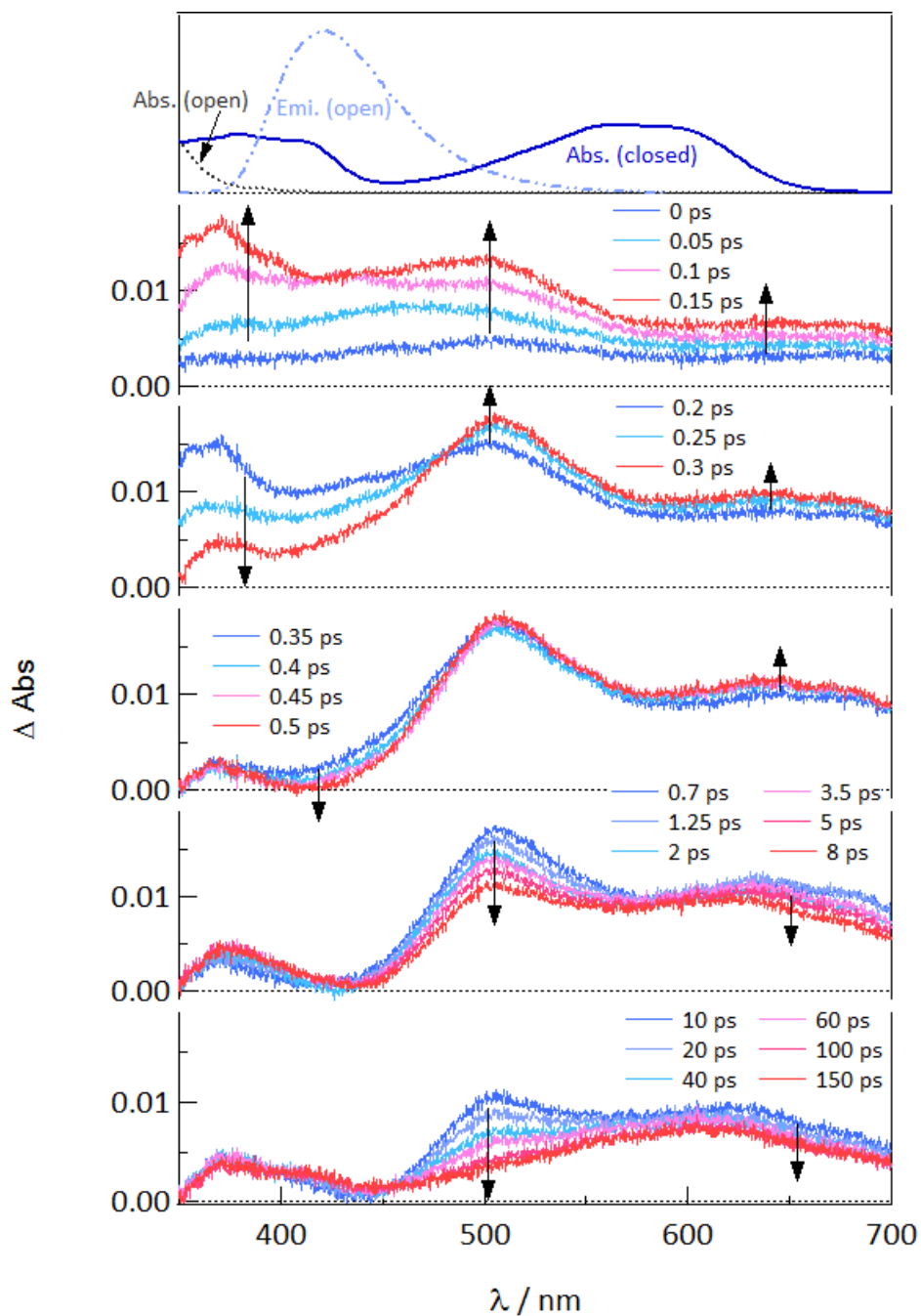


Fig. 3-20 Transient absorption spectra of **BT-ET** in THF solution after 320 nm laser pulse. Absorption and emission spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top. Absorption spectra of the open- and closed-ring forms: Abs. (open) and Abs. (closed), respectively. Emission spectra of the open-ring form: Emi. (open).

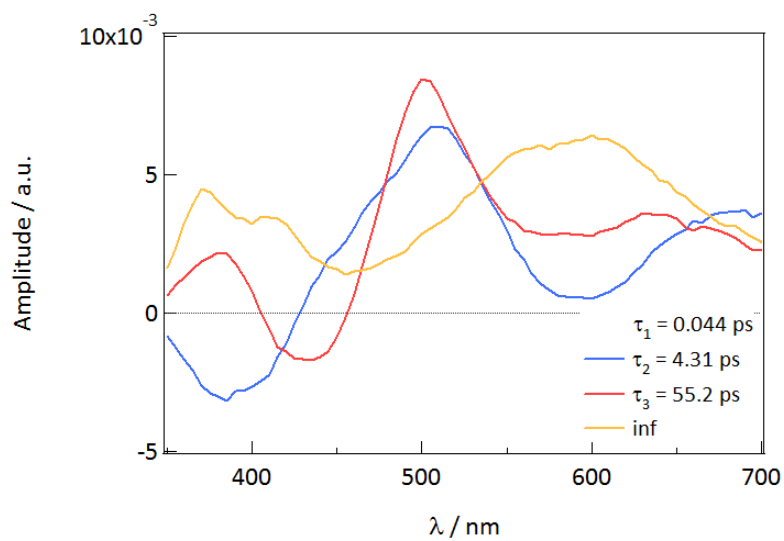


Fig. 3-21 Decay associated spectra (DAS) from transient absorption of **BT-ET** in THF solution after 320 nm excitation obtained by global fitting. The first lifetime contribution (τ_1) is not shown as its value is within the instrumental response function.

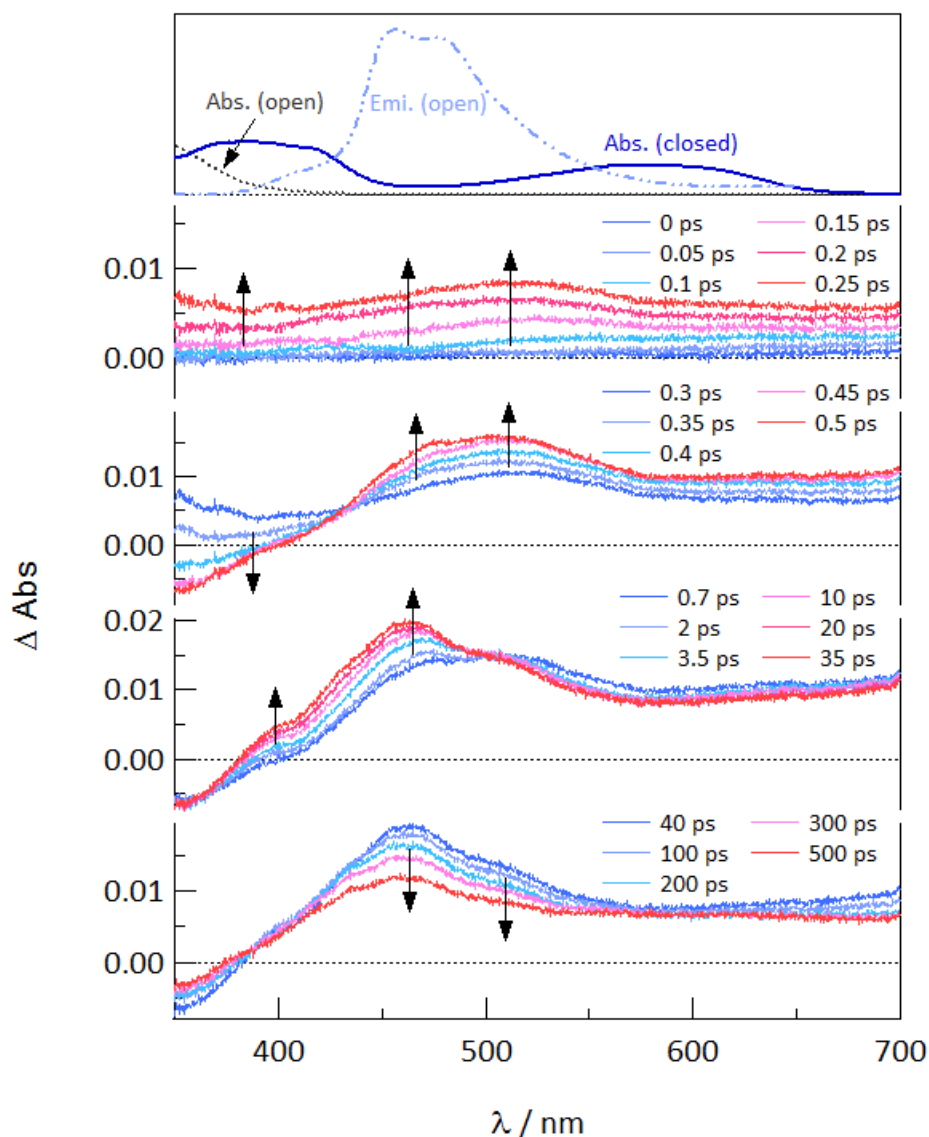


Fig. 3-22 Transient absorption spectra of **PTH-BT** in cyclohexane solution after 320 nm laser pulse. Absorption and emission spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top. Absorption spectra of the open- and closed-ring forms: Abs. (open) and Abs. (closed), respectively. Emission spectra of the opening form: Emi. (open).

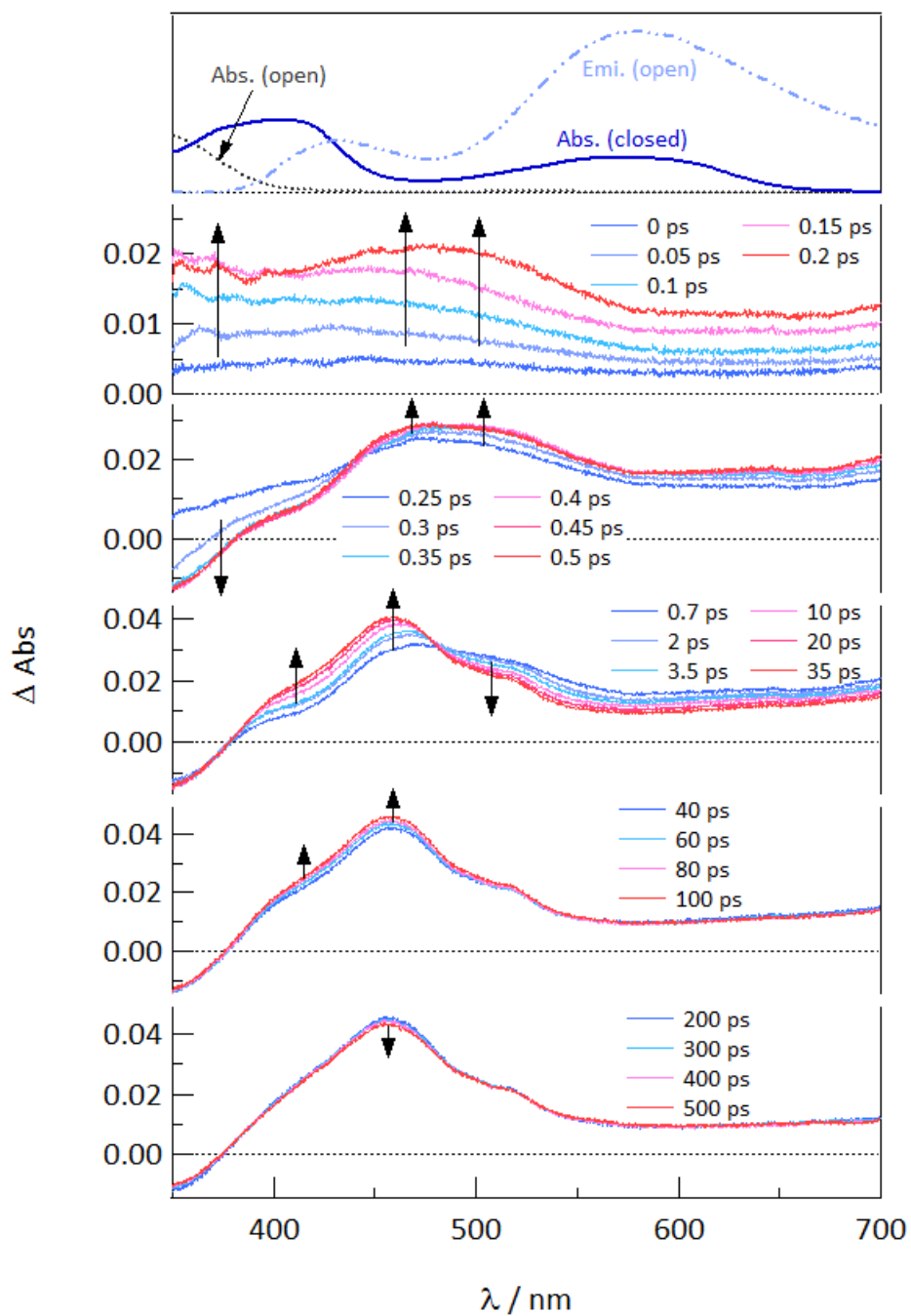


Fig. 3-23 Transient absorption spectra of **PTH-BT** in THF solution after 320 nm laser pulse. Absorption and emission spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top. Absorption spectra of the open- and closed-ring forms: Abs. (open) and Abs. (closed), respectively. Emission spectra of the open-ring form: Emi. (open).

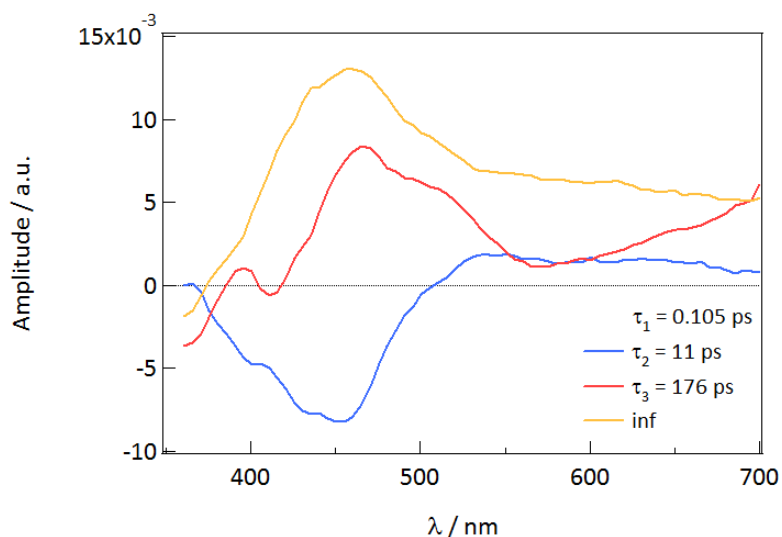


Fig. 3-24 Decay associated spectra (DAS) from transient absorption of **PTH-BT** in cyclohexane solution after 320 nm excitation obtained by global fitting. The first lifetime contribution (τ_1) is not shown as its value is within the instrumental response function.

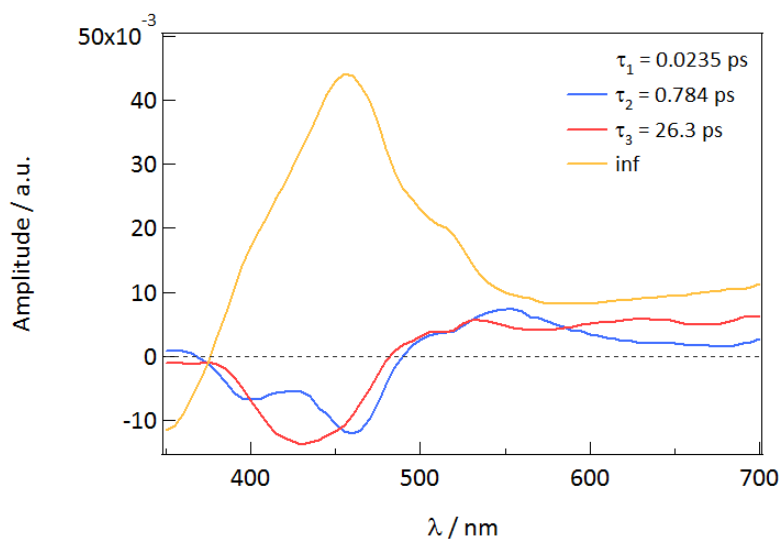


Fig. 3-25 Decay associated spectra (DAS) from transient absorption of **PTH-BT** in THF solution after 320 nm excitation obtained by global fitting. The first lifetime contribution (τ_1) is not shown as its value is within the instrumental response function.

5) ナノ秒過渡吸収分光測定

Nanosecond transient absorption spectroscopy was carried out by using a Unisoku TSP-1000 analyzer system. After N₂ or O₂ bubbling of the samples, the sample was irradiated by third harmonic generation (355 nm) of a nanosecond 10 Hz Q-switched Nd:YAG (Continuum Minilite) laser. A Hamamatsu Photonics Xe arc lamp was employed as a monitor light source. The monitor light passed through the sample solution was focused on an entrance slit of a Unisoku MD200 spectrometer and detected with a photomultiplier tube (Hamamatsu Photonics).

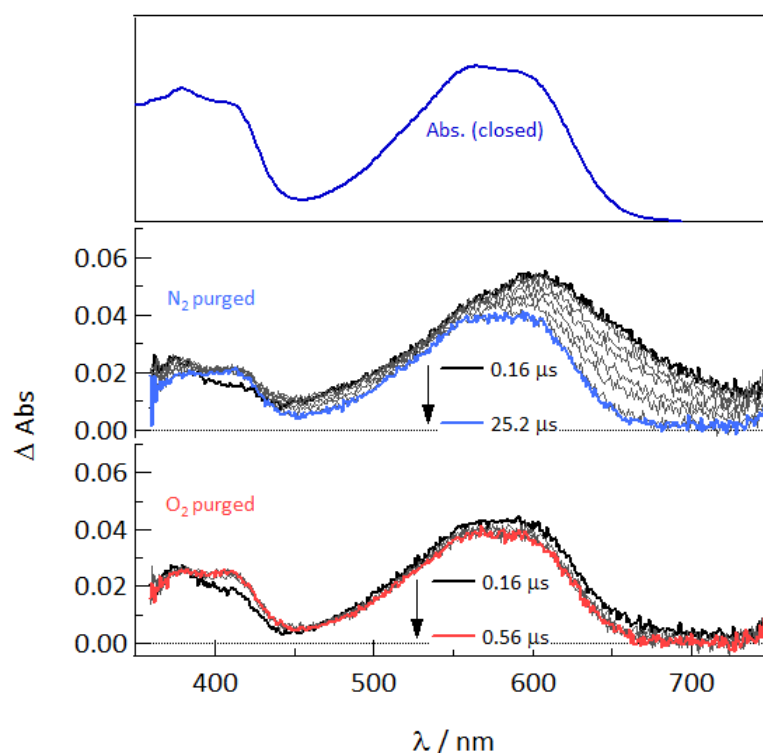


Fig. 3-26 Transient absorption spectra of **BT-ET** in THF solution, excited with a nanosecond 355 nm laser pulse; in solution purged with N₂ and O₂. Absorption spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top.

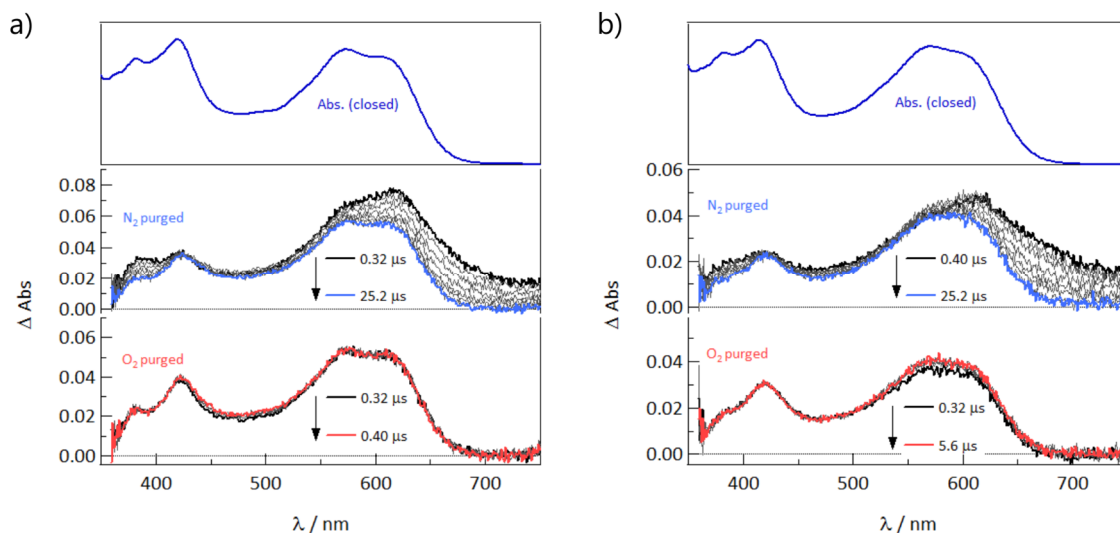


Fig. 3-27 Transient absorption spectra of **POX-BT** in a) cyclohexane and b) THF solutions, excited with a nanosecond 355 nm laser pulse; in solution purged with N₂ and O₂. Absorption spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top.

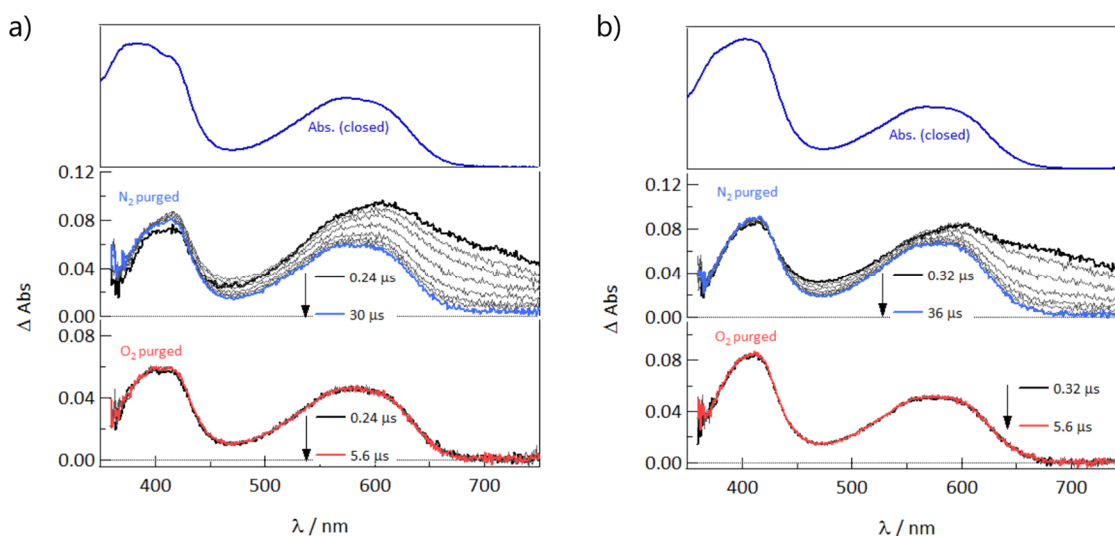


Fig. 3-28 Transient absorption spectra of **PTH-BT** in a) cyclohexane and b) THF solutions, excited with a nanosecond 355 nm laser pulse; in solution purged with N₂ and O₂. Absorption spectra obtained by the steady state experiments are also shown in the top.

第4章 ドナー・アクセプター型架橋ユニットを有するターアリーレンの光物理化学特性制御

4-1 序論

Imidazole は、化学・生体物質の重要な構成要素として広く見受けられるヘテロ芳香族である⁷⁶。生体内では、例えばアミノ酸の一種である histidine の側鎖，purine の部分骨格など普遍的に存在しており，その生体適合性から医薬品合成にも汎用されている⁷⁷。また，芳香環の 1, 2, 4, 5 位へ選択性の高い化学修飾が可能であることから⁷⁸， π 共役分子材料のビルディングユニットとしても有用性が高い⁷⁹⁻⁸²。

Imidazole をビルディングユニットに用いた π 共役分子設計はジアリアルエテン誘導体にも有効であり，中央アリーレンユニットを imidazole で架橋したターアリーレンにおいて，多様な光スイッチング挙動が報告されている。例えば Yam らは，中央ユニットの pyridylimidazole を diimine リガンドとして利用し，rhenium(I)^{83a} や platinum(II)^{83b} と配位させたターアリーレン金属錯体を開発した。**17** について，rhenium(I) との錯形成による平面構造化は π 共役系の拡張をもたらし，閉環体の吸収が近赤外付近までレッドシフトすることが報告されている (Fig. 4-1)。また，**17** の rhenium(I) 錯体が開環体構造において示す発光は，³MLCT (metal to ligand charge transfer) に由来したりん光であると帰属され，閉環体形成に伴い *turn-off* スwitching 挙動を示すことが確認された。ま

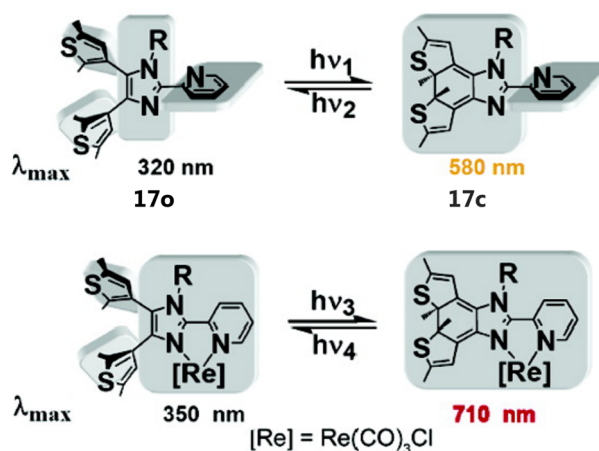


Fig. 4-1 Metal coordination-assisted near-infrared photochromic behavior. Adapted from ref. 83a.

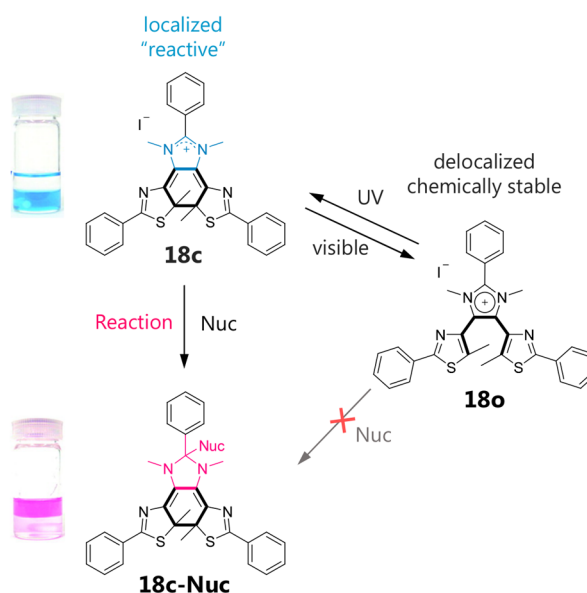


Fig. 4-2 Photomodulation of ionic interaction and reactivity. Adapted from ref. 84.

た, imidazole の 2 つの N 原子を置換した imidazolium カチオン型のターアリーレン (**18**) は, 閉環体において部分的なカチオン構造を有する imidazolinium を形成し, 2 位の C 原子が特異的な求電子性を示すようになる. 河合⁸⁴らは, **18** の閉環体のみが求核剤への反応性を示すことを利用し,

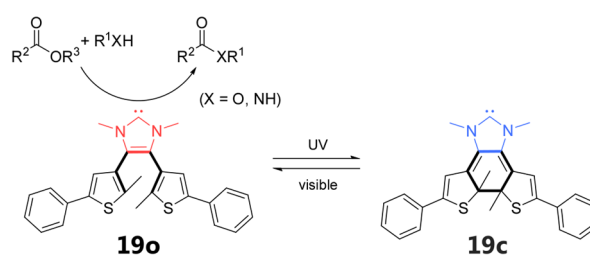


Fig. 4-3 Photoswitchable NHC catalyzed condensation reactions. Adapted from ref. 85.

光異性化によって求核反応が制御できる光ゲートシステムを構築した (Fig. 4-2). また, imidazole の 2 位の C 原子を脱プロトン化することで形成する N-heterocyclic carbene (NHC) 型ターアリーレン⁸⁵は, 開環体 (**19o**) のみがエステル交換反応とアミド化反応の触媒活性を示すことから, 光スイッチング可能な NHC 触媒として提案されている (Fig. 4-3).

さらに imidazole は, その化学的安定性や電子特性から push-pull 型 π 共役分子の部分構造としても広く用いられている⁸⁶. 河合ら⁸⁷は, benzimidazole と thienyl ユニットを連結し, 酸添加に伴う imidazolium カチオンの生成によって push-pull 型 π 共役系を構築する蛍光色素を開発した (Fig. 4-4). プロトン化前の中性状態分子は, 構造を持った強い LE 発光を呈するが, プロトン化後は, 電子アクセプター性が向上した imidazolium カチオンとドナー性 thienyl ユニットとの間で CT 状態を形成し⁸⁸, 長波長側にブロードな CT 発光を示す. さらに, 実験的・理論的検討から, 設計分子はドナー性の thienyl 基の種類によって 2 つの異なる CT 状態を形成していることが示唆された. Thienyl ユニットとして benzothiophene や phenylthiophene を有する分子 (**20, 21**) の発光オリジンは, 典型的な TICT 状態であると帰属され, これは大きな Stokes shift やブロードなスペクトル形状, 低い発光効率 (Φ_{em}) といった発光特性から裏付けられた. 一方 thienothiophene を連結した分子 (**22**) の発光特性は, 比較的小さな Stokes shift と幅の狭いスペクトル形状, 比較的高い Φ_{em} と小さな無輻射失活速度定数 (k_{nr}) といった特徴から, キノイド型の擬平面構造に由来した ICT 発光であると帰属された (Fig. 4-4b). **22** が示すキノイド型 CT 状態に由来した発光特性は, 分子構造制御に基づいた発光色変化や, 典型的な TICT 発光の課題である発光効率の向上など, push-pull 型蛍光分子の設計に有用な知見を与えている.

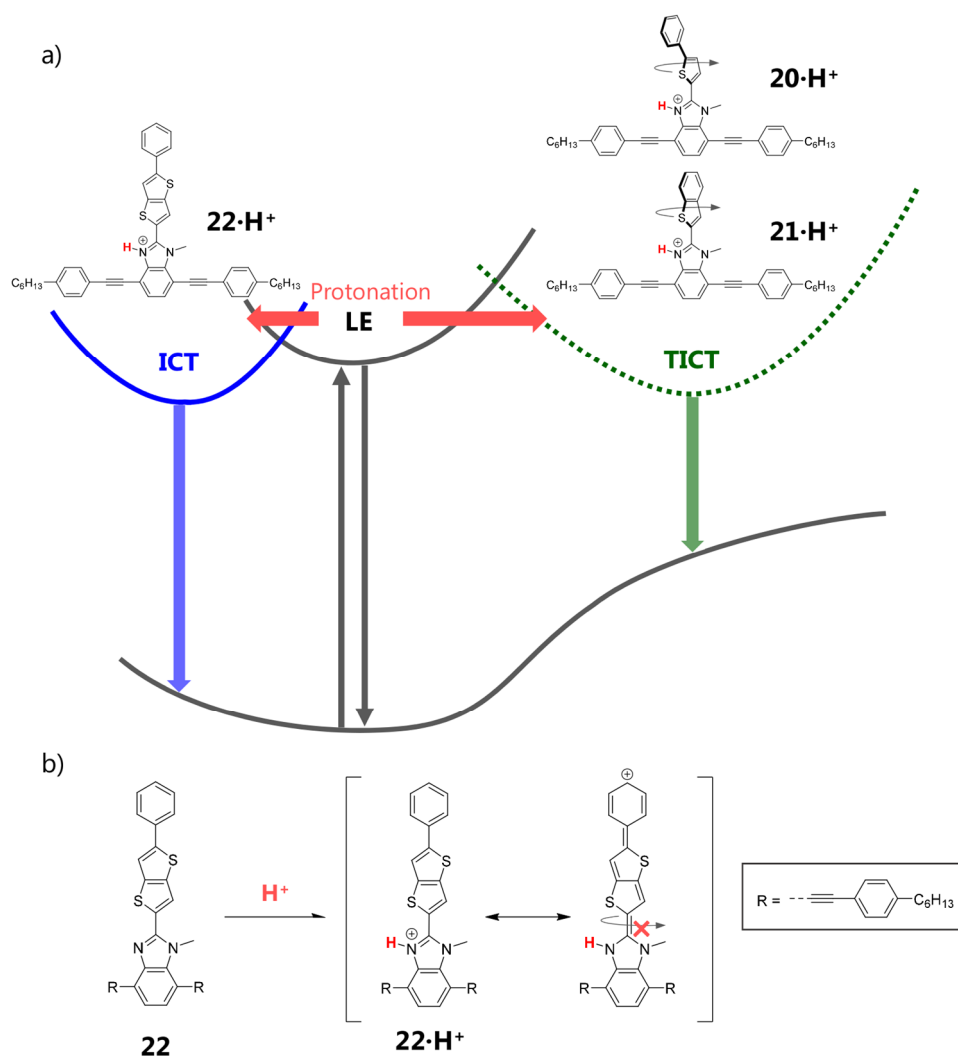
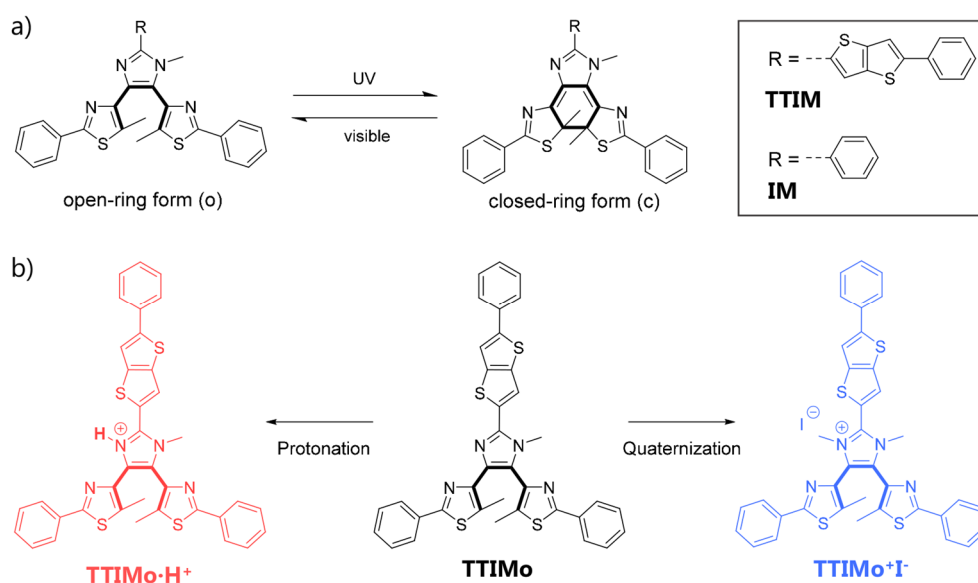


Fig. 4-4 a) Schematic energy diagram of thienyl-imidazole conjugated molecules; b) Quinoid resonance structures in a protonated fluorophore ($22 \cdot H^+$). Adapted from ref. 87.

前章では、ターアリーレンの励起状態に CT 状態を導入することで、その光反応性が ICT との競合によって制御可能であることを見出した。そこで、プロトン化による励起状態制御が可能な thienyl-imidazole 骨格をターアリーレンへ導入することで、光反応と CT 状態との相互作用をより柔軟にコントロールできるのではないかと考えた。特に thienothiophene と imidazole を連結した分子骨格は、前述の通り、キノイド型共鳴構造の寄与によってプロトン化前後でも平面構造を保ち、CT 性で且つ高効率な発光特性をもたらすと期待される。一方、imidazole を中心骨格にもつ π 共役平面分子について、3 位の N 原子を更にメチル化して四級 imidazolium カチオンを生成した場合、隣接するユニット間の構造的な捩れと共に π 共役系が切断されることが報告されている⁷⁹。四級

imidazolium の形成は, thienothiophene-imidazole 骨格においても構造的な捩れを生じ, 励起状態の幾何構造や電子構造に影響を与えることが推察される.

以上から, 本章では中央アリールユニットを imidazole で架橋したターアリーレンについて, 2位のC原子から thienothiophene ユニットによって π 共役を伸長させた分子を設計するという着想に至った (Scheme 4-2). そして, 比較分子として既報⁸⁴の 2-phenylimidazole 誘導体 (**IM**) を用い, それぞれ3位のN原子のプロトン化や四級化によって幾何構造や電子構造を調節することで, 付随する光物理化学特性の制御を試みた.



Scheme 4-1 a) Photochromic reaction and b) Chemical modification of photochromic terarylenes.

4-2 実験方法

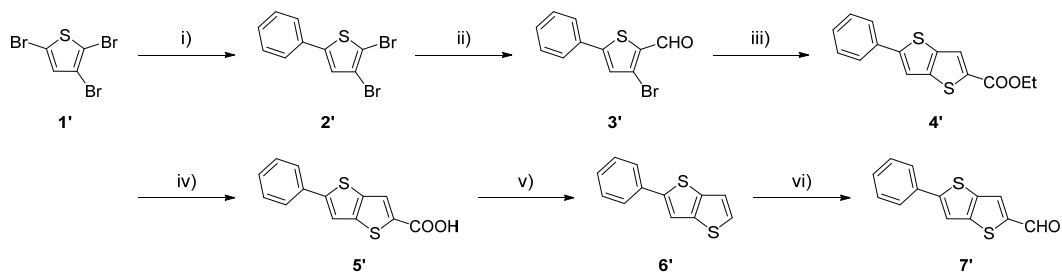
全ての試薬及び溶媒は購入したものを追加精製せずに使用した。分光測定には、和光純薬工業製の分光分析用溶媒を用いた。

^1H NMR 及び ^{13}C NMR は JEOL JNM-AL300 (1H: 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz) を用いて測定した。質量分析は JEOL AccuTOF JMS-T100LC (ESI) 及び Bruker Daltonics Autoflex II (MALDI-TOF) によって行なった。UV/vis 吸収スペクトル測定には JASCO V-670 及び V-550 を、蛍光スペクトル測定には JASCO FP-6500 をそれぞれ使用した。絶対蛍光量子収率は Hamamatsu Photonics C9920-02 を用いて算出した。蛍光寿命は Horiba FluoroCube 3000U を用いて測定した。光閉環 (Φ_{co}) 及び光閉環反応量子収率 (Φ_{oc}) は Shimadzu QYM-01 を用いて照射波長における吸収フォトン数をカウントし、光照射前後の吸収スペクトル変化を合わせて算出を行なった (2-9 節参照)。

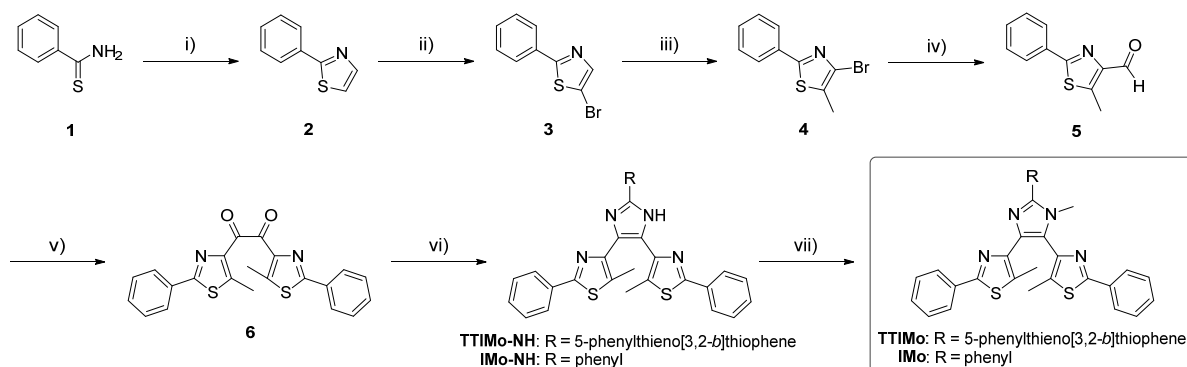
量子化学計算には GAUSSIAN 09 (Revision E. 01)⁸⁹ を使用した。基底状態の DFT 計算は、PBE0 ハイブリッド汎関数⁹⁰と 6-31+G(d,p)基底関数を用いて行なった。カウンターイオンであるヨウ素原子のみ、基底関数として DGDZVP⁹¹を指定した。一点エネルギー計算は構造最適化で得られた構造を入力構造とし、TDDFT によって DFT と同じ条件で行なった。また今回は全ての計算において、Grimme らの分散項 (GD3BJ) を用いた分散力補正を行なった⁹²。

4-3 合成

設計分子の合成経路を Scheme 4-2 及び 4-3 に示した。5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde (**7'**)⁸⁷ と **4**^{45a} は先行文献に従って合成・同定を行なった。 β -diketone (**6**) は、先行文献⁹³で述べられた縮合反応を用いて合成した。Imidazole ユニットの形成は、 β -diketone (**6**) と対応する aldehyde との縮環反応によって得た。比較分子である **IMo** と **IMo⁺I** の同定は、先行文献⁸⁴を元に行なった。プロトン付加体は、溶液中の全分子をプロトン化するに十分な過剰量の trifluoroacetic acid (TFA) を添加することで調製した (1.0×10^{-6} M の試料 3 mL に対して 0.01 mL の TFA を添加)。



Scheme 4-2 Preparation of 5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde. Reagents/conditions: i) phenylboronic acid, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, 1,4-dioxane, toluene, reflux; ii) *n*-BuLi, DMF, dry THF, -78°C to r.t.; iii) ethyl thioglycolate, K₂CO₃, DMF; iv) NaOH, ethanol, water, reflux; v) CuO, quinolone reflux; vi) *n*-BuLi, DMF, dry THF, -78°C to r.t.



Scheme 4-3 Preparation of imidazole bridged terarylenes. Reagents/conditions: i) chloroacetaldehyde, ethanol, reflux; ii) *N*-bromosuccinimide, CHCl₃, reflux; iii) LDA, CH₃I, 0°C to r.t.; iv) *n*-BuLi, DMF, dry THF, -78°C to r.t.; v) 3-benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium chloride, diisopropylamine, dry ethanol, reflux, vi) 5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde (**7'**, for **TTIMo-NH**) or benzaldehyde (for **IMo-NH**), NH₄OAc, acetic acid, reflux; vii) CH₃I, DMF.

4-4 フォトクロミック特性

TTIMo, **IMo** 及びこれらの誘導体について, CH_2Cl_2 中の UV 光照射 ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$) に伴う吸収スペクトル変化をそれぞれ Fig. 4-5, 4-6 に示した. 比較分子の **IMo** はただ 1 つの吸収極大を示したが, **TTIMo** は 355 nm と 295 nm に 2 つの吸収極大を示した. **TTIMo** の CH_2Cl_2 溶液に UV 光を照射すると, 無色から薄い緑色に色調変化し, 690 nm 付近の可視光領域に新たな吸収の出現を確認した. この着色溶液に可視光照射を行なうと, 溶液は再び無色を呈し, **TTIMo** と同一の吸収スペクトルを示した. これらは可逆的な 6π 電子環状反応に伴う閉環体の形成と開環体の再生に特徴的な吸収スペクトル変化である. **TTIMo** の光閉環反応において, 閉環体に由来した吸収変化は極めて小さく, 光定常状態 (photostationary state, PSS) に達するまでに約 200 秒の光照射を要する. プロトン化後の **TTIMo**· H^+ についても, 同様の低い光閉環反応性が観測された. 一方比較分子の **IMo** は, **TTIMo** よりも良好な着色反応性を示しており, 実際 **IMo** の光閉環反応量子収率 (Φ_{oc}) が 65% であるのに対して, **TTIMo** の Φ_{oc} は 1% に満たない. 一方, 四級化後の **TTIMo**⁺**I**⁻ は, 比較分子の **IMo**⁺**I**⁻ には劣るものの, 10% の比較的良好的な光反応量子収率を示した (Table 4-1).

ここで, 比較分子 **IMo** をプロトン化して得られる **IMo**· H^+ の閉環体 (**IMc**· H^+) は, 特に低い熱安定性を示した. 室温暗条件で吸収変化を測定したところ, 他の誘導体はほとんど吸収変化を示さなかったが, PSS の **IM**· H^+ は 30 分程度で元の開環体 (**IMo**· H^+) へ熱消色した (Fig. 4-7). このような酸添加後の閉環体の熱安定性低下は, 3 つの thiazole を連結した terthiazole 型ターアリーレンにおいても報告されている⁹⁴.

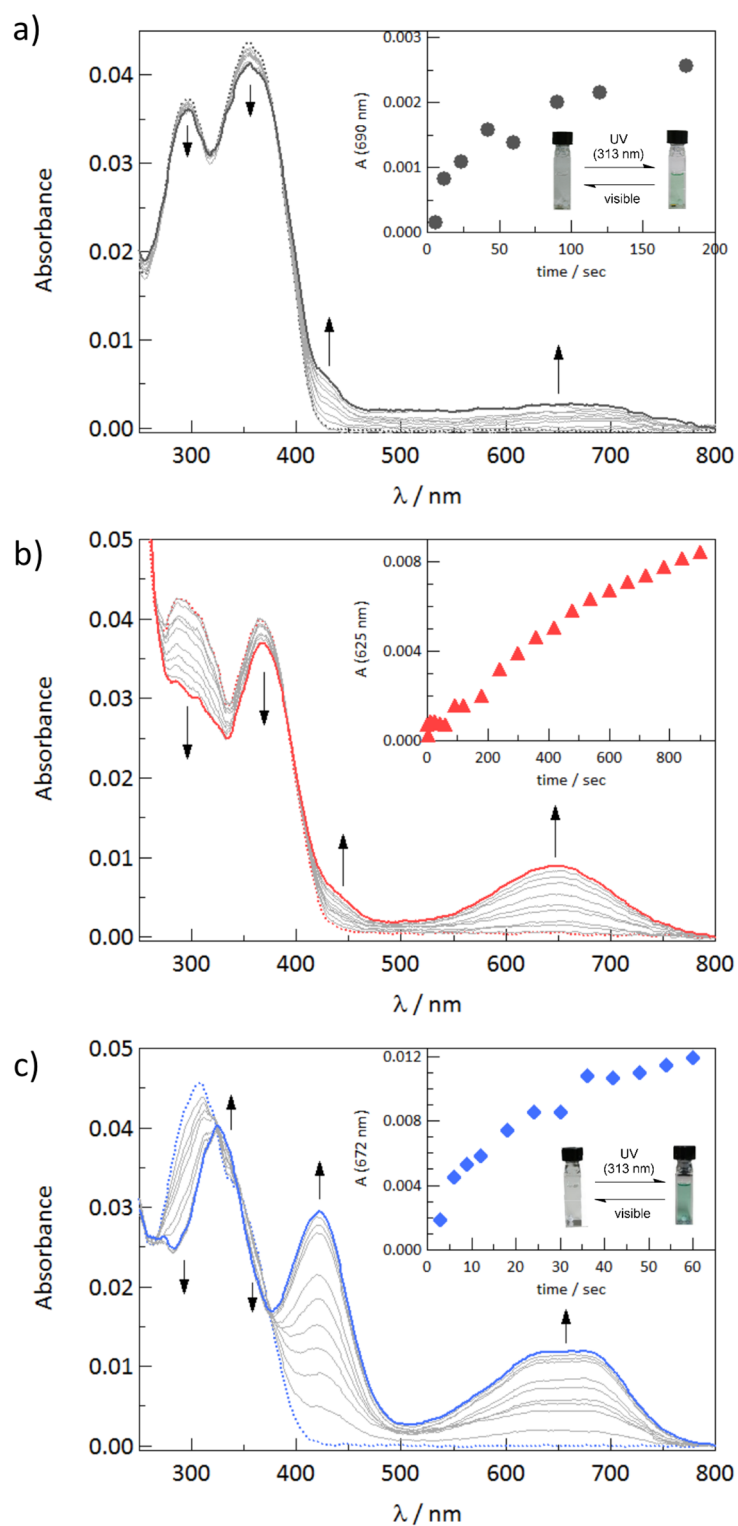


Fig. 4-5 UV/vis absorption changes of a) **TTIM**, b) **TTIM·H⁺** and c) **TTIM⁺I⁻** upon irradiation with 250 W high-pressure Hg lamp at 313 nm in CH₂Cl₂ (1.0×10⁻⁶ M); open-ring forms (dotted lines) and PSS (solid thick lines). The insets are evolutions of the maximum absorbance for the closed-ring forms.

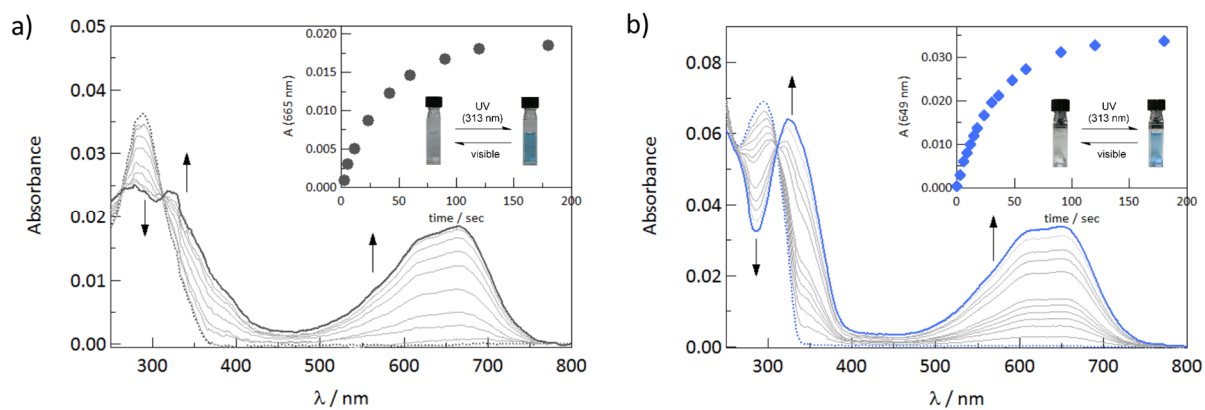


Fig. 4-6 UV/vis absorption changes of a) **IM** and b) **IM⁺I⁻** upon irradiation with 250 W high-pressure Hg lamp at 313 nm in CH₂Cl₂ (1.0×10^{-6} and 2.0×10^{-6} M, respectively); open-ring forms (dotted lines) and PSSs (solid thick lines). The insets are evolutions of the maximum absorbance for the closed-ring forms. Irradiation intensity was modified with a 10% ND filter.

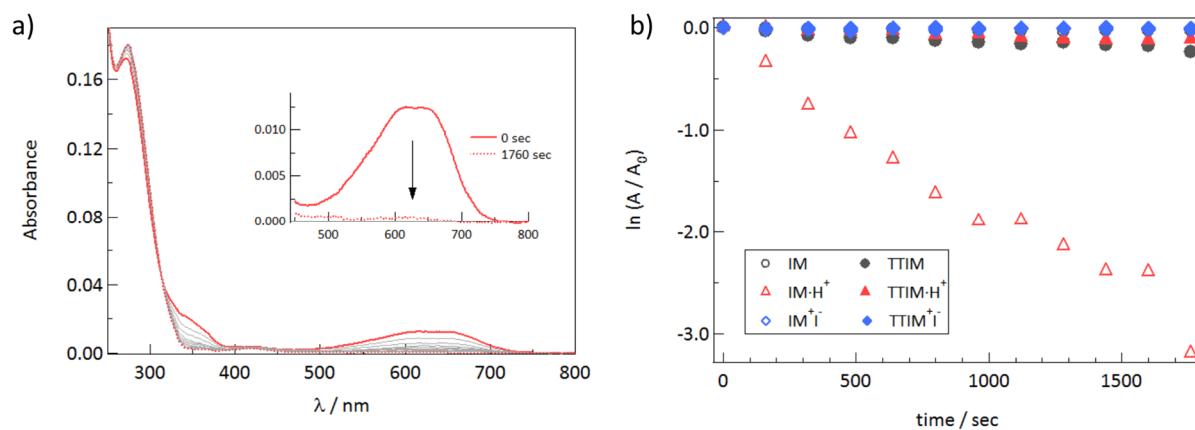


Fig. 4-7 Thermal stability of the closed-ring forms: a) Evolution of the UV/vis spectrum for PSS state of **IM·H⁺** in CH₂Cl₂ at room temperature; measurement interval is 160 sec; b) Thermal bleaching of PSS states in CH₂Cl₂ at room temperature.

Table 4-1 Photochromic properties in CH₂Cl₂^a.

Compd. ^b	λ_{\max}/nm ($\epsilon/10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\Phi_{\text{oc}}^{\text{c}}$ (313 nm)	$\Phi_{\text{co}}^{\text{d}}$ (600 nm)
TTIMo	295 (3.7), 355 (4.3)	0.0083	–
TTIMc	321 (3.1), 423 (4.9), 690 (1.8)	–	0.016
TTIMo·H⁺	286, 365	n.d.	–
TTIMc·H⁺	360, 435, 625	–	n.d.
TTIMo⁺I⁻	307 (4.5), 341 (3.2) ^e	0.1	–
TTIMc⁺I⁻	325 (3.7), 419 (3.0), 670 (1.3)	–	0.03
IMo	287 (3.7)	0.65	–
IMc	276 (2.39), 322 (2.43), 665 (2.05)	–	0.020
IMo·H⁺	273	n.d.	–
IMo⁺I⁻	293 (3.7)	0.56	–
IMc⁺I⁻	639 (2.2)	–	0.057

^aOptical properties of **IM⁺I⁻** are referred to the previous studies, which were investigated in acetonitrile⁸⁴. ^b ϵ values and photoreaction quantum yields were not determined for protonated forms. ^cPhotocyclization quantum yields ($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$). ^dPhotocycloreversion quantum yields ($\lambda_{\text{irr}} = 600 \text{ nm}$. $\lambda_{\text{irr}} = 517 \text{ nm}$ was only used for **IM⁺I⁻**). ^eShoulder of the absorption spectra.

4-5 DFT 計算による幾何構造解析

DFT による計算化学的検討によって、設計分子の幾何構造に関する考察を行なった。TTIMo 及びその誘導体の基底状態における最適化構造を Fig. 4-8 に示す。中性状態の TTIMo は、thienothiophene と imidazole の成す二面角が 20.5° の擬平面構造を示しており、S...N ヘテロ原子相互作用²⁶ が機能していることを示唆している。同様の擬平面構造は TTIMo·H⁺ においても得られ、ここでは NH...S 分子内水素結合の関与が推察された。一方四級化体の TTIMo⁺I⁻ は、thienothiophene と imidazolium ユニット間がほぼ直角に振れた構造を示した。このような基底状態の幾何構造は、励起状態においても反映されると考えられる。

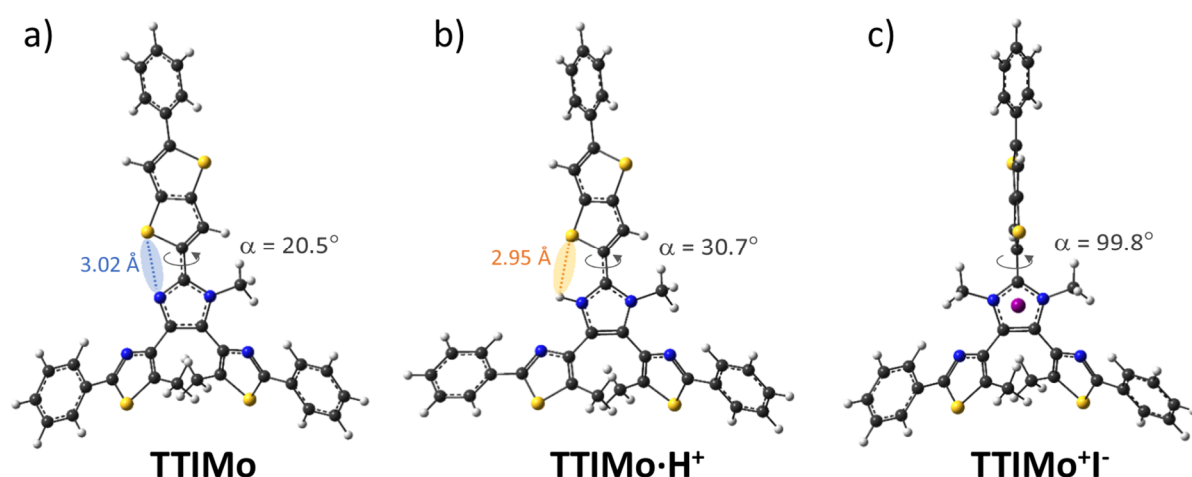


Fig. 4-8 Optimized ground state structures of the open-ring forms. Torsion angle between thienothiophene and central imidazole units, α , are also shown. The sum values of van der Waals radii are 3.35 Å (S, N) and 3.00 Å (S, H).

4-6 TDDFT 計算及び電子遷移特性

励起状態特性に関する洞察を得るために、設計分子に対する TDDFT 計算を行なった。Table 4-2, Fig. 4-9 及び Fig. 4-10 には、得られた電子遷移特性と frontier molecular orbitals (MOs) をそれぞれ示している。計算方法としては、長距離補正汎関数の CAMB3LYP⁷¹、あるいは分散力補正汎関数の M06-2X⁹⁵ 等、 π 共役系色素の理論的検討に汎用される関数を種々検討したが (4-10 節参照)、今回の設計分子においては、PBE1PBE ハイブリット汎関数 (いわゆる PBE0)⁹⁰ が最も良い再現性を示した。PBE0 法は、経験的パラメータを使わずに混成された理論考察のみの関数であり、ジアリールエテン誘導体の一部⁹⁶ や、その他 π 共役系色

素⁹⁷においても良好な計算結果をもたらすことが報告されている。実際、計算された励起エネルギーは、分光測定によって得られた吸収スペクトルと良い一致を示した (Fig. 4-9).

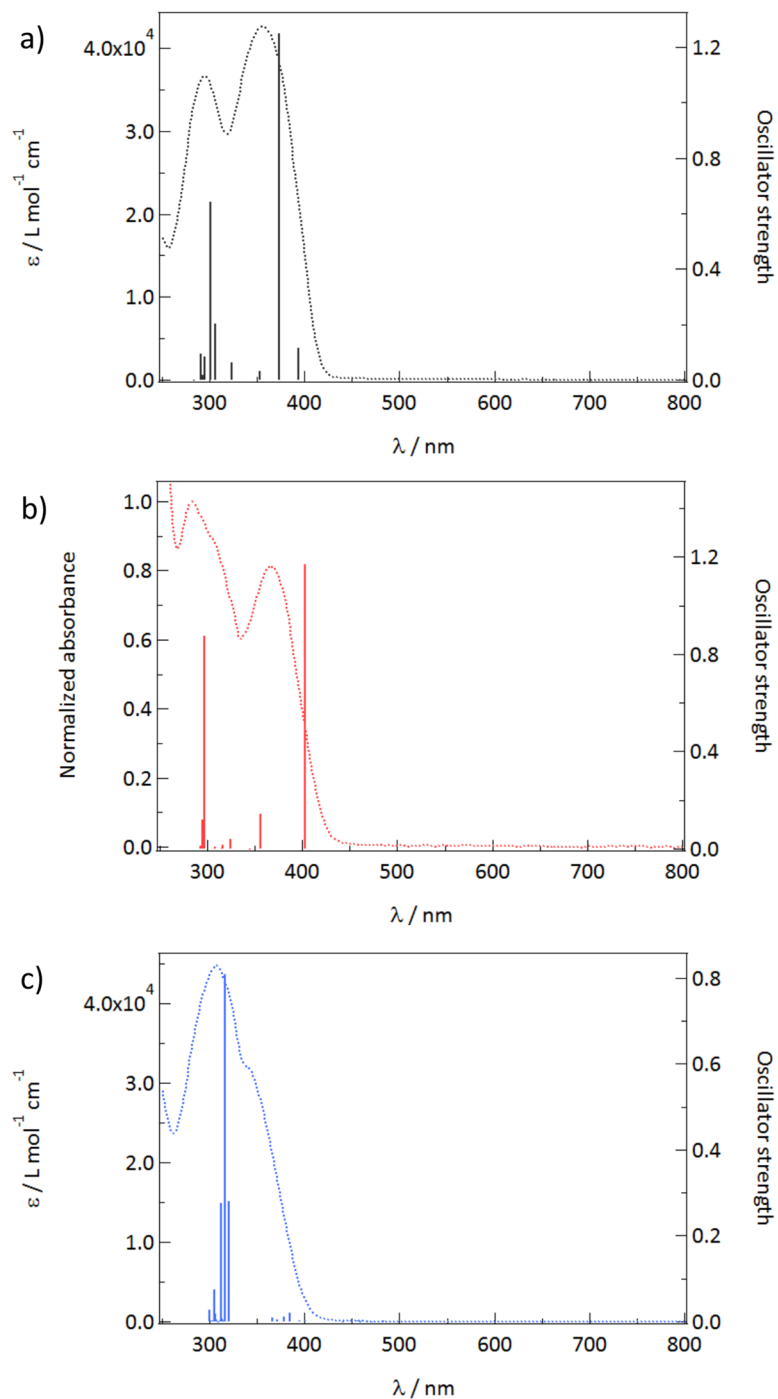


Fig. 4-9 Experimental absorption spectra of the open-ring forms in CH_2Cl_2 together with TDDFT excitation energies and oscillator strength: a) **TTIMo**, b) **TTIMo·H⁺** and c) **TTIMo⁺I⁻**.

TTIMo について、最低励起状態は HOMO → LUMO 遷移が支配的であり、比較的小さい振動子強度を示した (Table 4-2). Fig. 4-10a に示した MOs 分布から、HOMO は主にドナー性 thienothiophene ユニット、LUMO はアクセプター性 phenylthiazole ユニットに局在化していることが分かる. 空間的に分離した MOs と小さい振動子強度から、**TTIMo** の最低励起状態は CT 状態であると帰属できる. 実験値における 355 nm の極大吸収波長は、TDDFT では 373 nm と計算されており、その電子遷移特性は HOMO → LUMO+1 が支配的である. ここで、LUMO+1 の電子密度は平面構造を持つ imidazole-thienothiophene ユニットに局在化しており、そのため反応点炭素原子上への電子密度の寄与が非常に小さくなっていることが明らかになった.

TDDFT 計算から得られた **TTIMo·H⁺** の極大吸収波長は、中性状態の **TTIMo** よりも長波長シフトしており、実験結果と同様の傾向が見られた (Table 4-2). この吸収バンドは最低励起状態に対応しており、HOMO → LUMO 遷移の寄与が最も高い. **TTIMo·H⁺** の LUMO は **TTIMo** のそれよりも imidazolium 側に局在化していたが (Fig. 4-10b), これは imidazolium カチオン形成により電子受容性能が向上したためであると考えられる. 一方、反応点炭素原子上の LUMO 電子密度の寄与は依然として小さいという結果が得られた.

TTIMo⁺I⁻ の分子軌道分布について、HOMO, HOMO-1 及び HOMO-2 は主にヨウ素原子に局在化しており、対応する振動子強度は無視できるものであった. 最低励起状態は HOMO-4 → LUMO と HOMO-3 → LUMO の 2 つの電子遷移が混在しており、実験値における 341 nm 付近のショルダーピークに対応していると考えられる (Table 4-2). HOMO-3 と LUMO の軌道分布は空間的に分離していることから、ドナー性 thienothiophene とアクセプター性 imidazolium-phenylthiazole ユニット間の CT 特性が推察される. TDDFT における極大吸収は 316 nm と計算され、HOMO-3 → LUMO+1 遷移の寄与が支配的であった. 捩れ型構造を有する **TTIMo⁺I⁻** において、LUMO+1 の軌道分布は thienothiophene と imidazolium ユニット間で分離していることが分かる. また、**TTIMo** や **TTIMo·H⁺** と比較して、**TTIMo⁺I⁻** の反応点炭素原子上には明確な LUMO あるいは LUMO+1 軌道の寄与が見られた.

Table 4-2 Calculated electronic transition properties of **TTIMo** and its *N*-substituted cationic derivatives.

Compd.	$\lambda_{\text{exp}}^{\text{a}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{calcd}}^{\text{b}}/\text{nm}$	f^{c}	Assignment ^d
TTIMo		394	0.11	H → L (96%)
	355	373	1.25	H → L+1 (96%)
	295	301	0.64	H-2 → L (47%) H → L+3 (22%)
TTIMo·H⁺	365	403	1.17	H → L (98%)
		356	0.14	H-1 → L (96%)
	286	297	0.87	H-1 → L+1 (45%) H → L+3 (33%)
TTIMo⁺I⁻	341 ^e	320	0.28	H-4 → L (40%) H-3 → L (40%)
	307	316	0.81	H-3 → L+1 (53%)
		312	0.28	H-4 → L+1 (44%) H-3 → L+1 (12%) H-3 → L+2 (36%)

^aExperimental maximum of the absorption wavelength. ^bCalculated maximum of the absorption wavelength. ^cOscillator strength. ^dH and L represent the HOMO and LUMO, respectively. ^eShoulder of the absorption spectra.

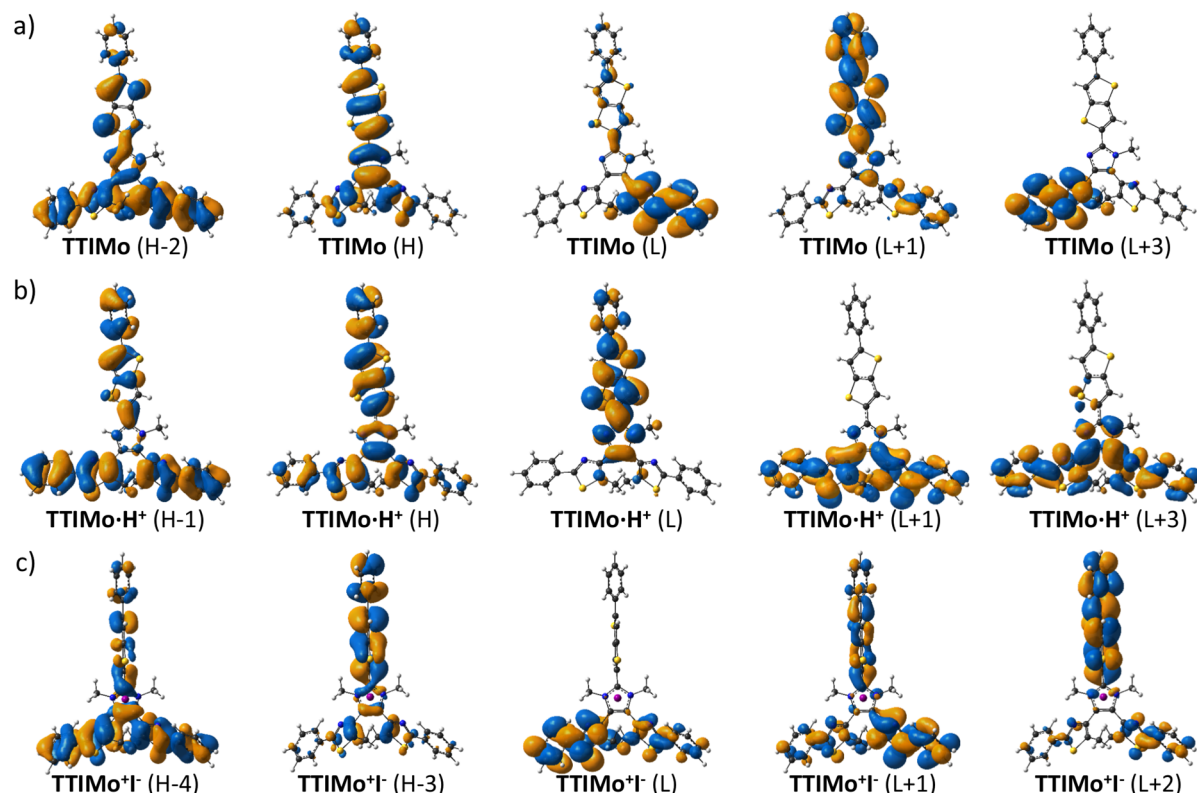


Fig. 4-10 Calculated MOs distributions of a) **TTIMo**, b) **TTIMo·H⁺** and c) **TTIMo⁺I⁻**.

比較分子の **IMo** 及びその誘導体についても計算化学的検討を行なった。分光学測定から、**IMo** 誘導体はただ 1 つの吸収極大が観測されたが、これは TDDFT 計算でも再現された。計算された **IMo** の吸収極大は 290 nm で、HOMO-1 → LUMO+1 と HOMO-2 → LUMO の 2 つの電子遷移が混在していた。LUMO 及び LUMO+1 はそれぞれ片側の phenylthiazole ユニットの局在しており、反応点炭素原子上にはこれらの MOs の明確な寄与が見られた。反応点炭素原子上への LUMO 電子密度の明瞭な分布は、比較分子の四級化体 (**IMo⁺I⁻**) の計算結果からも得られている。

以上の計算化学的検討を基に、設計分子の光閉環反応性の違いは反応点炭素原子上の LUMO あるいは LUMO+1 電子密度の寄与によって説明できる⁹⁸。**TTIMo** が示した低い光反応性は、中央アリーレンユニットのπ共役系伸長による反応点炭素原子上の電子密度の減少が起因していると考えられ、先行文献^{43c}においても同様の挙動が観測されている。このような傾向は、中央アリーレンユニットにアクセプター性置換基を接続したターアリーレン誘導体^{41a}でも報告されており、LUMO 電子密度の減少による光反応性の低下として一貫している。**TTIMo⁺I⁻**における光反応性の向上もこの考察と整合しており、thienohiophene-

imidazolium ユニット間の振れ構造によって π 共役が切断されたためであると推察される. **TTIMo⁺I**が **IMo⁺I**よりも低い光反応量子収率を示したのは、競合する蛍光緩和過程の存在が影響していると考えられる (後述参照).

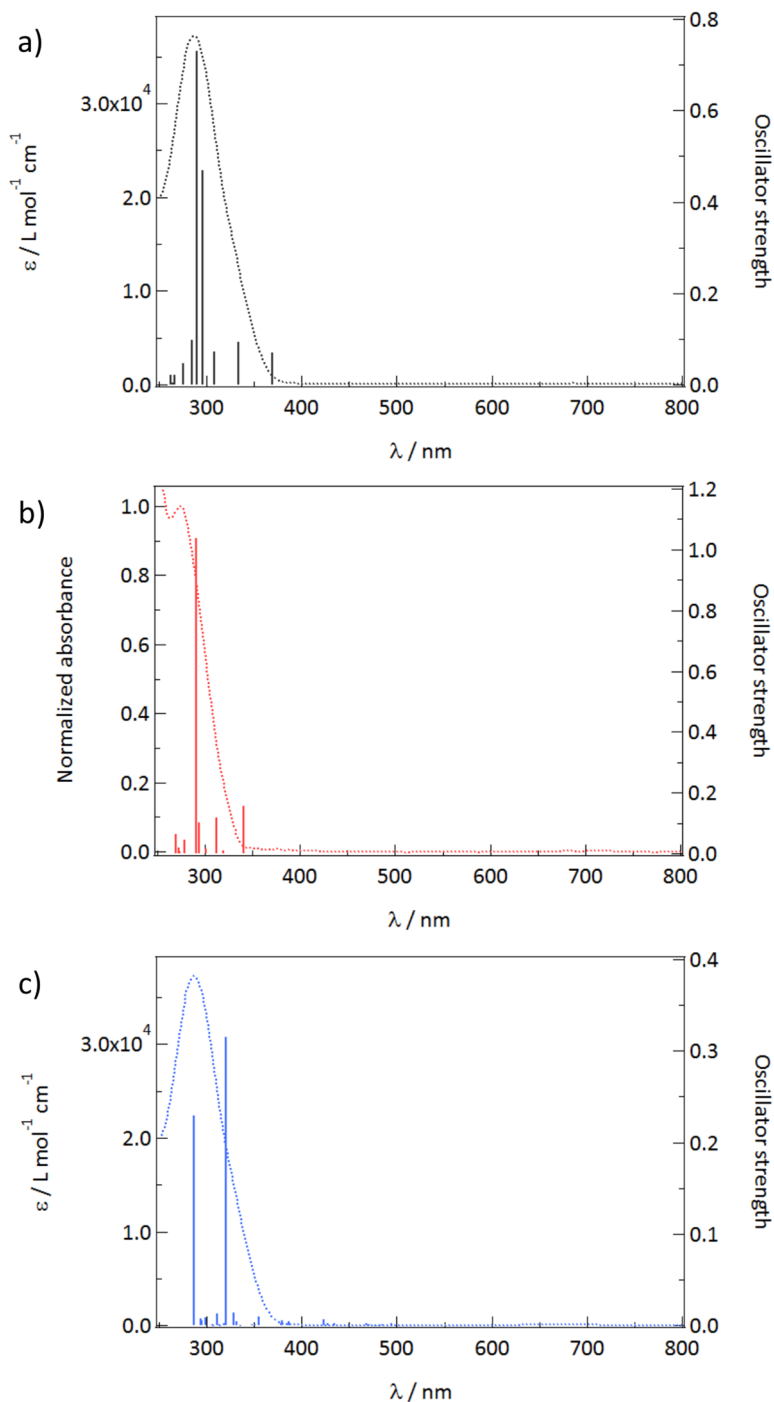
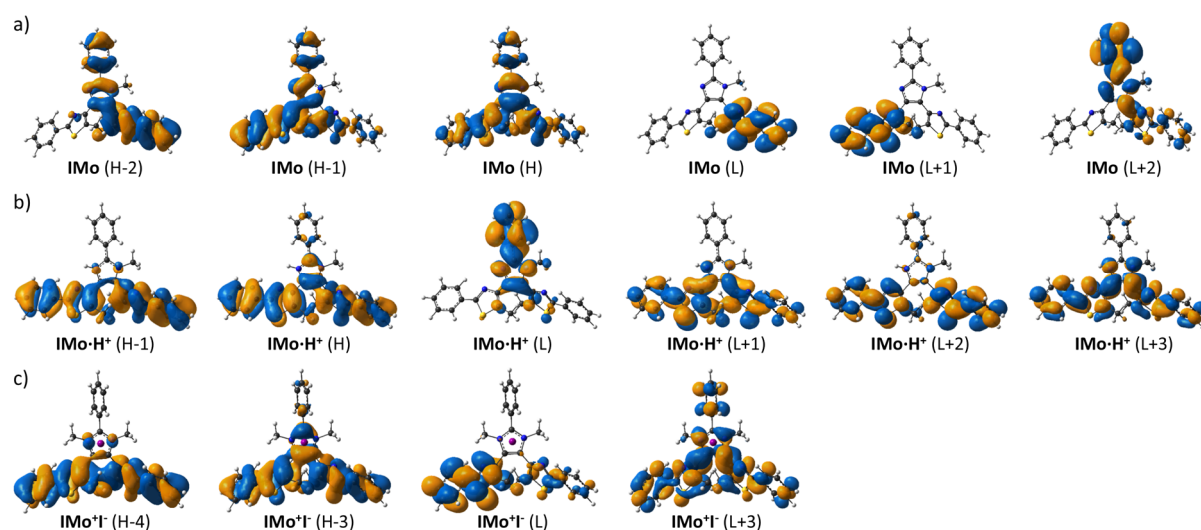


Fig. 4-11 Experimental absorption spectra of the open-ring forms in CH_2Cl_2 together with TDDFT excitation energies and oscillator strength: a) **IMo**, b) **IMo·H⁺** and c) **IMo⁺I**.

Table 4-3 Calculated electronic transition properties of **IMo** and its *N*-substituted cationic derivatives.

Compd.	$\lambda_{\text{exp}}^{\text{a}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{calcd}}^{\text{b}}/\text{nm}$	f^{c}	Assignment ^d
IMo		296	0.47	H → L+2 (83%)
	287	290	0.73	H-1 → L+1 (82%) H-2 → L (12%)
IMo·H⁺	273	291	1.04	H → L+2 (51%) H-1 → L+3 (39%) H-1 → L+1 (7%)
IMo⁺I⁻	293	320	0.31	H-3 → L (96%)
		287	0.23	H-4 → L (90%) H-3 → L+3 (2%)

^aExperimental maximum of the absorption wavelength. ^bCalculated maximum of the absorption wavelength. ^cOscillator strength. ^dH and L represent the HOMO and LUMO, respectively. ^eShoulder of the absorption spectra.


Fig. 4-12 Calculated MOs distributions of a) **IMo**, b) **IMo·H⁺** and c) **IMo⁺I⁻**.

4-7 蛍光特性

TTIM 及びその誘導体は、いずれも開環体において明確な蛍光特性を示した。**TTIMo** の CH_2Cl_2 溶液へ UV 光 ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$) を照射すると、強い蛍光性の開環体から非蛍光性の閉環体への光異性化に伴って蛍光強度が減少する *turn-off* 型蛍光スイッチング挙動が確認された (Fig. 4-13). 比較分子 **IM** とその誘導体においては、開環体・閉環体共に蛍光特性を示さなかった。

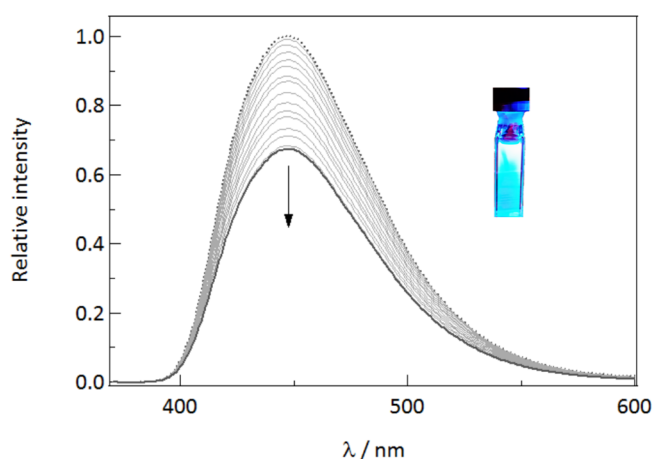


Fig. 4-13 Fluorescence changes of **TTIM** upon UV irradiation at 365 nm in CH_2Cl_2 .

設計分子の CT 特性を討究するため、極性の異なる種々の溶媒中で蛍光スペクトル測定を行なった (Fig. 4-14). **TTIM** 及びその誘導体はいずれも CT 特性に由来した蛍光ソルバトクロミズムを示したが、**TTIMo** は最も明確な溶媒極性依存性を示し、極性の低い溶媒中では構造を持った LE 発光が、極性の高い溶媒中ではブロードな CT 発光が観測された (Fig. 4-14a). DFT 計算から **TTIMo** の CT 特性は、ドナー性 thienothiophene とアクセプター性 phenylthiazole 間の電荷分離状態によって説明されることが示唆されている。 CH_2Cl_2 や DMF のような極性の高い溶媒中でも比較的 Stokes shift が小さいのは ($\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$), thienothiophene-imidazole 骨格を持つ蛍光色素に特徴的な、非振れ型の ICT 特性に起因すると考えられる⁸⁷。

極性の低い溶媒中で観測された構造を持った発光は、酸添加による **TTIMo**· H^+ の生成後、ブロードな発光へと変化した (Fig. 4-14b). さらに、1,4-dioxane や DMF を除いた溶媒中では、蛍光波長の長波長シフトが確認された。プロトン化前後の発光特性変化について更に考察するため、蛍光寿命測定による解析を行なった。Table 4-4 に示した通り、蛍光寿命 (τ_{em}) は酸添加により増

加し、特に *n*-hexane, cyclohexane 及び CH₂Cl₂ 中において顕著な長寿命化が見られた。さらに CH₂Cl₂ 中では、酸添加後の無輻射失活速度定数 (k_{nr}) の低下することが確認された。プロトン化後の imidazolium カチオンにおけるアクセプター性の向上は、励起状態の CT 性を増大させ、キノイド型の擬平面構造に由来した CT 発光をもたらすと考えられる⁸⁷。CH₂Cl₂ 中における蛍光量子収率 (Φ_{em}) の向上はこの考察と一貫しており、剛直なキノイド型共鳴構造の寄与により無輻射失活過程が抑制されたためであると説明できる。

四級化体 (**TTIMo⁺I⁻**) からは、検討した全ての溶媒中においてブロードな発光スペクトルが観測された (Fig. 4-14c)。TTIMo や TTIMo \cdot H⁺ と異なり、TTIMo⁺I⁻ に対する DFT 計算は、thienothiophene と imidazolium カチオンのユニット間が立体障害によってほぼ直角に振れる構造を予測した。TTIMo⁺I⁻ におけるこうした振れ型構造は、励起状態の発光特性にも影響を与えると推察される。従って TTIMo⁺I⁻ が示す発光は、ドナー性 thienothiophene とアクセプター性 phenylthiazole 間の振れ型 CT 状態に由来するものであると説明できる。TTIMo⁺I⁻ における特徴的な振れ型構造は、TTIMo や TTIMo \cdot H⁺ と比べて大きな Stokes shift が観測された要因となっていると考えられる。また、溶媒極性に依存した蛍光ソルバトクロミズムが比較的小さかったのは、基底状態と励起状態が共にイオン構造を有していることに起因すると推測される。

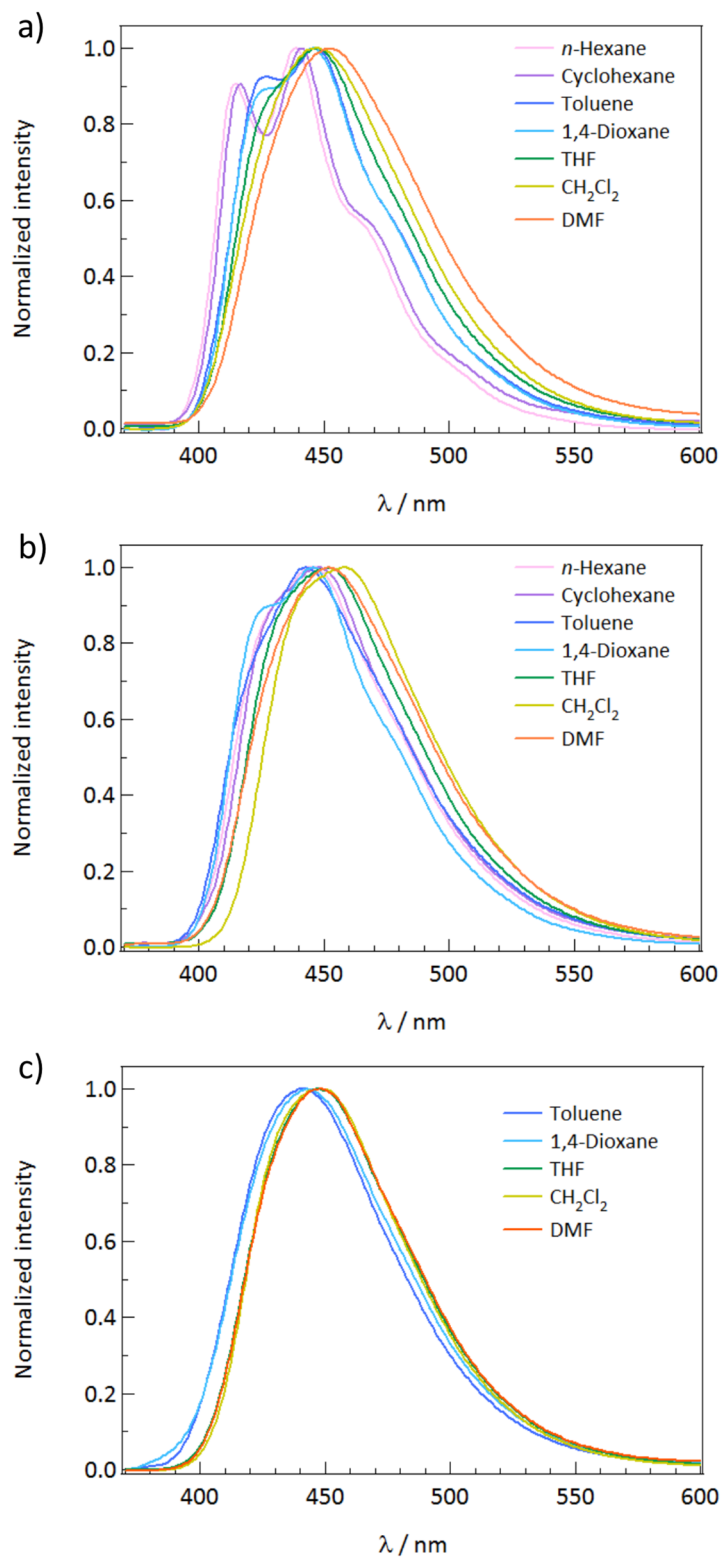


Fig. 4-14 Fluorescence spectra in various polarity of solvents: a) **TTIMo**, b) **TTIMo**· H^+ and c) **TTIMo** $^+\text{I}^-$.

Table 4-4 Fluorescence properties of **TTIMo** and its *N*-substituted cationic derivatives (1.0×10^{-6} M).^a

Compd.	Solvent ^b	λ_{em}/nm	Δv_{ST} /cm ⁻¹ × 10 ³	Φ_{em}	τ_{em}/ns	k_r/ns^{-1}	k_{nr}/ns^{-1}
TTIMo	<i>n</i> -Hexane	414, 439	5.55	0.25	0.48	0.53	1.58
	Cyclohexane	416, 441	5.49	0.35	0.51	0.69	1.29
	Toluene	427, 447	5.48	0.36	0.63	0.57	1.01
	1,4-Dioxane	425, 446	5.51	0.35	0.69	0.51	0.94
	THF	447	5.56	0.35	0.72	0.49	0.91
	CH ₂ Cl ₂	448	5.84	0.33	0.73	0.45	0.92
	DMF	451	5.76	0.39	0.84	0.46	0.72
TTIMo·H⁺	<i>n</i> -Hexane	445	5.38	0.22	0.62	0.36	1.26
	Cyclohexane	448	5.61	0.20	0.60	0.33	1.33
	Toluene	443	4.98	0.22	0.64	0.34	1.21
	1,4-Dioxane	424, 446	5.43	0.33	0.69	0.48	0.97
	THF	451	6.00	0.35	0.76	0.46	0.86
	CH ₂ Cl ₂	457	5.52	0.45	0.87	0.52	0.63
	DMF	451	5.92	0.38	0.84	0.45	0.73
TTIMo⁺I⁻	Toluene	443	9.79	0.027	0.63	0.04	1.54
	1,4-Dioxane	443	9.89	0.064	0.58	0.11	1.61
	THF	447	9.89	0.19	0.79	0.24	1.02
	CH ₂ Cl ₂	448	10.25	0.41	0.85	0.48	0.70
	DMF	448	9.63	0.39	0.74	0.52	0.82

^aParameters: maximum of the emission wavelength (λ_{em}); emission quantum yields (Φ_{em}); emission lifetime (τ_{em}); radiative rate constants (k_r); non-radiative rate constants (k_{nr}). ^b**TTIMo⁺I⁻** is insolvent in *n*-hexane and cyclohexane.

4-8 光閉環反応の励起波長依存性

緒論 1-5 節でも取り上げたように、一部のジアリールエテンは光反応量子収率において励起波長依存性を示すことが知られており^{7,30-34}、特に光閉環反応については、励起状態 PESs 上に特徴的なエネルギー障壁が存在していることが示唆されている。また Aloïse ら³⁴は、閉環過程に2つの異なる緩和パスが存在する場合、光閉環反応においても量子収率の顕著な励起波長依存性が観測されることを報告している (Fig. 4-15)。これらの光反応量子収率の励起波長依存性は、何れも最低励起状態を経由するという点で Kasha 則²⁷に従った挙動である。しかし、与えられる光エネルギーにより励起状態緩和過程における挙動が異なり、それによって反応量子収率が変化するという点で、通常の Kasha-Vavilov 則²⁹に反した現象であると言える。これら先行研究での知見と、前章で得られた CT と光閉環反応との競合現象ダイナミクスを考慮し、TTIMo とその誘導体について、光閉環反応の励起波長依存性を検討した。

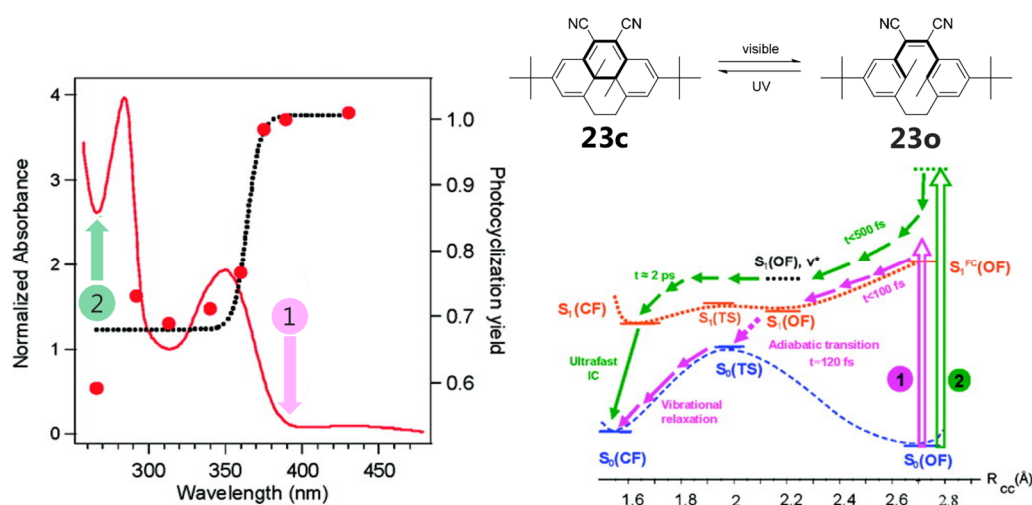


Fig. 4-15 Photocyclization quantum yields of diarylethene (**23**) for different excitation wavelength in acetonitrile (left) and schematic illustration of two distinct photocyclization pathways on the potential energy surfaces (right). Adapted from ref. 34.

Fig. 4-16 には、 CH_2Cl_2 中の **TTIMo** と **TTIMo⁺I** について、異なる励起波長における光閉環反応量子収率の変化を示している。**TTIMo** と **TTIMo⁺I** の光閉環反応量子収率は共に、励起波長の長波長シフトに従った明確な減少を示した。同様の励起波長依存性は、**TTIMo⁺H** の光閉環反応においても確認されている (Fig. 4-17)。短波長側の励起における比較的高い反応量子収率は、 6π 電子系を含む電子遷移を効果的に誘起するためであると考えられる。長波長側の励起は CT 状態への緩和を誘引しやすく、そのため光閉環反応への緩和パスを抑制していると推察される。一貫して、蛍光量子収率は励起波長の長波長シフトに伴って増大することが分かった (Fig. 4-18)。さらに反応量子収率の励起波長依存性は、**TTIMo⁺I** の方が **TTIMo** より急激な減少変化を示している。この相違は、近接する 2 つの励起状態 PESs の相互作用の観点から説明できる。Scheme 4-4 に示した通り、**TTIMo** と **TTIMo⁺I** の高次励起状態には、光閉環反応により強く関与する ESII_1 と、CT 特性が支配的な ESI_1 の 2 種類の PESs が存在すると考えられる。反応量子収率の明確な励起波長依存性を示した **TTIMo⁺I** について、2 種類の励起状態 PESs の交差点における相互作用は非常に弱く、PESs 間の mixing も比較的弱いものであると推察される。一方 **TTIMo** では、励起状態 PESs の交差点における相互作用が比較的大きいために、 ESI と ESII が強い mixing を示し、なだらかな反応量子収率変化をもたらしていると考えられる。

詮ずる所、設計したターアリーレンは π 共役系調節により光閉環反応性が制御されることが明らかになり、これは光反応を司る 6π 電子系上の MOs 分布と、近接する 2 つの励起状態 PESs 間の相互作用の観点から解釈できる。

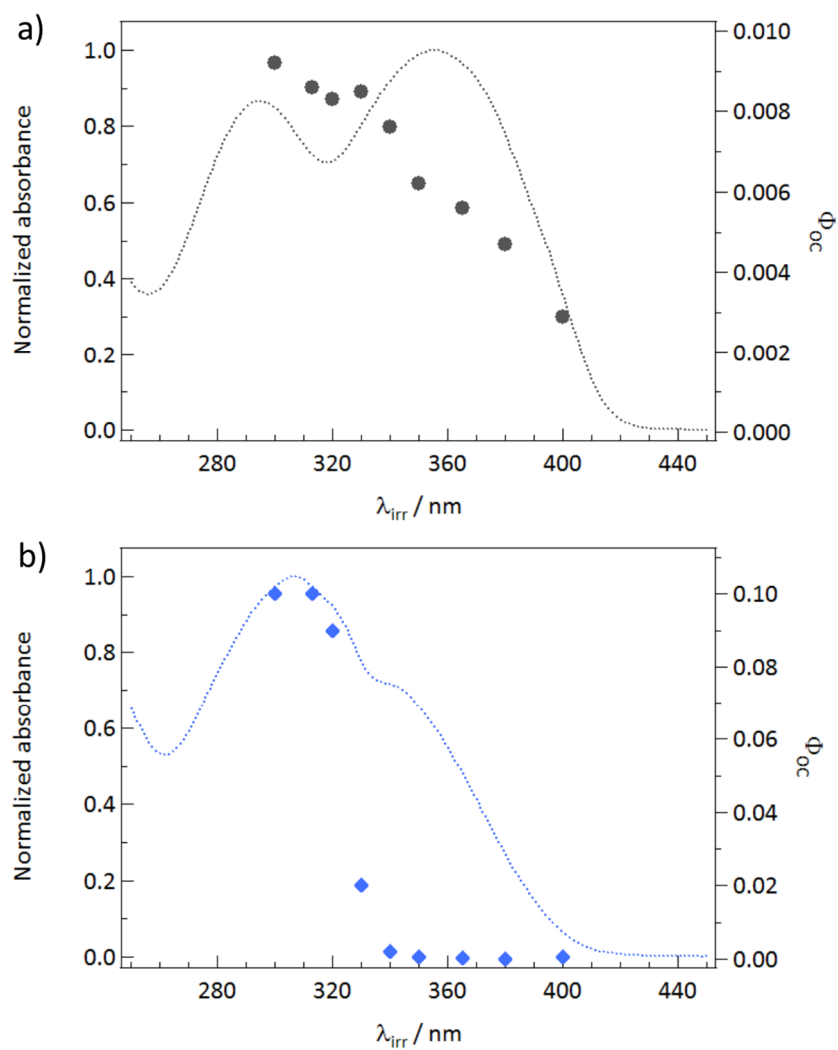


Fig. 4-16 Excitation dependent photocyclization quantum yields (Φ_{oc}) in CH_2Cl_2 : a) **TTIMo** and b) **TTIMo+I⁻**.

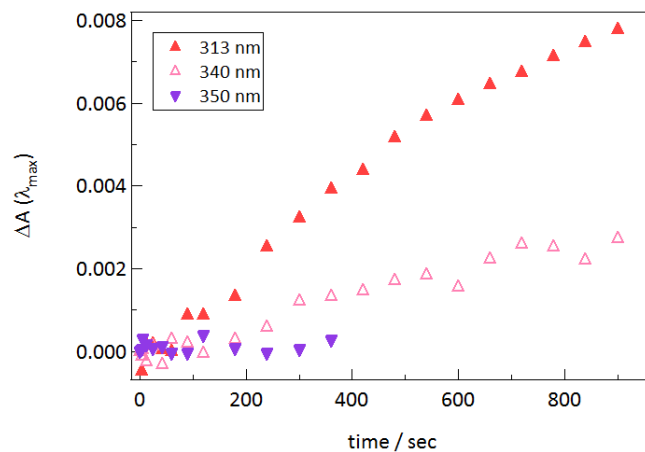


Fig. 4-17 UV/vis absorption changes of **TTIM·H⁺** in CH₂Cl₂ upon irradiation with 250 W high-pressure Hg lamp at various wavelengths.

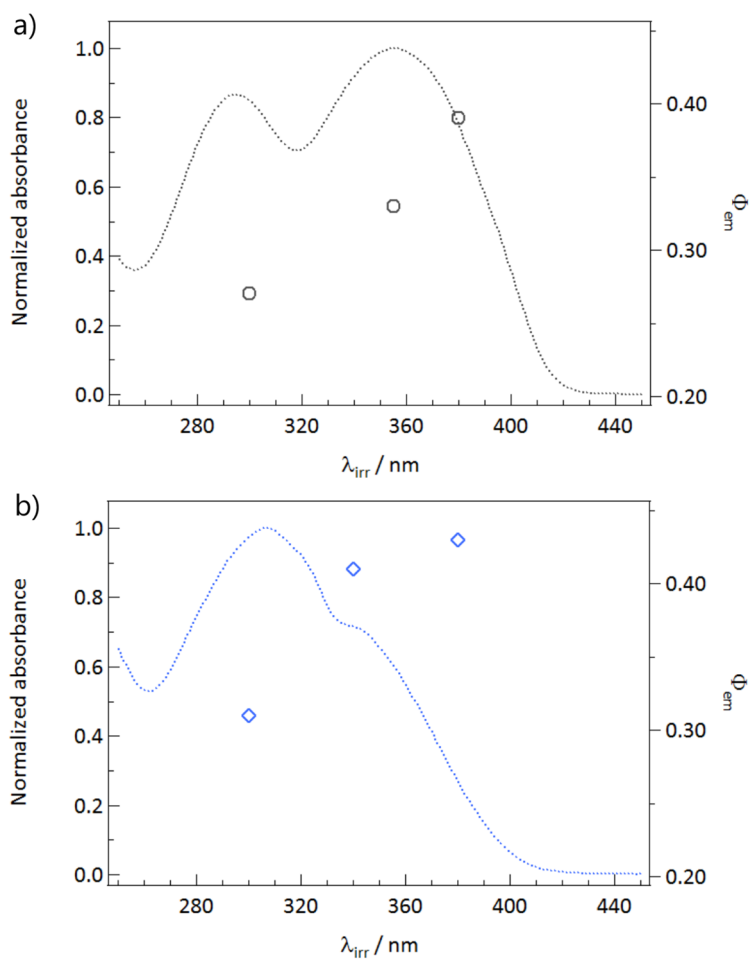
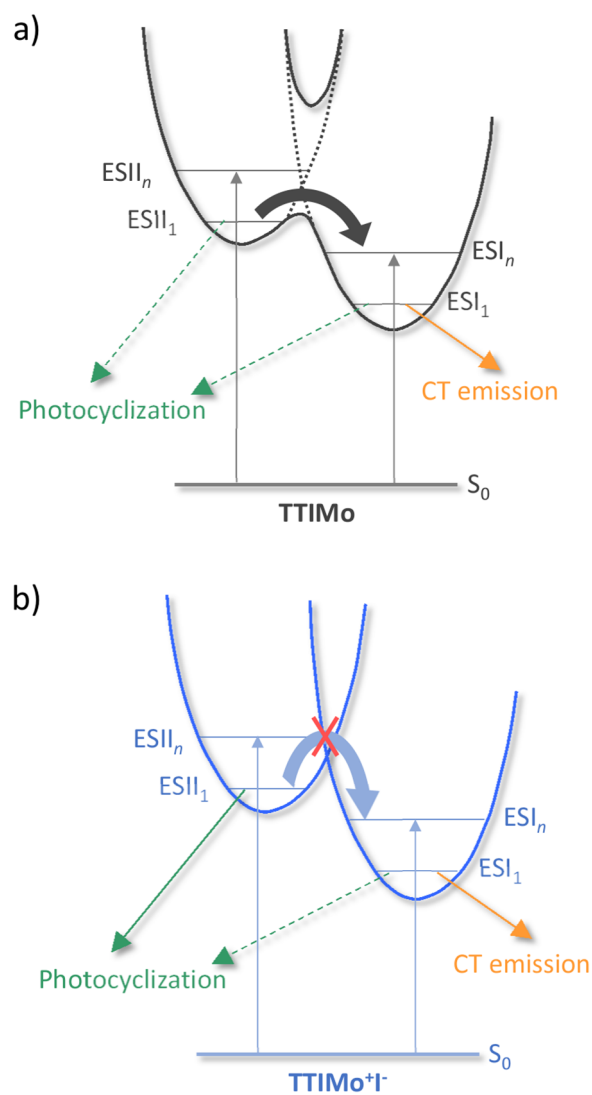


Fig. 4-18 Excitation dependent emission quantum yields (Φ_{em}) in CH₂Cl₂: a) **TTIMo** and b) **TTIMo+I⁻**.

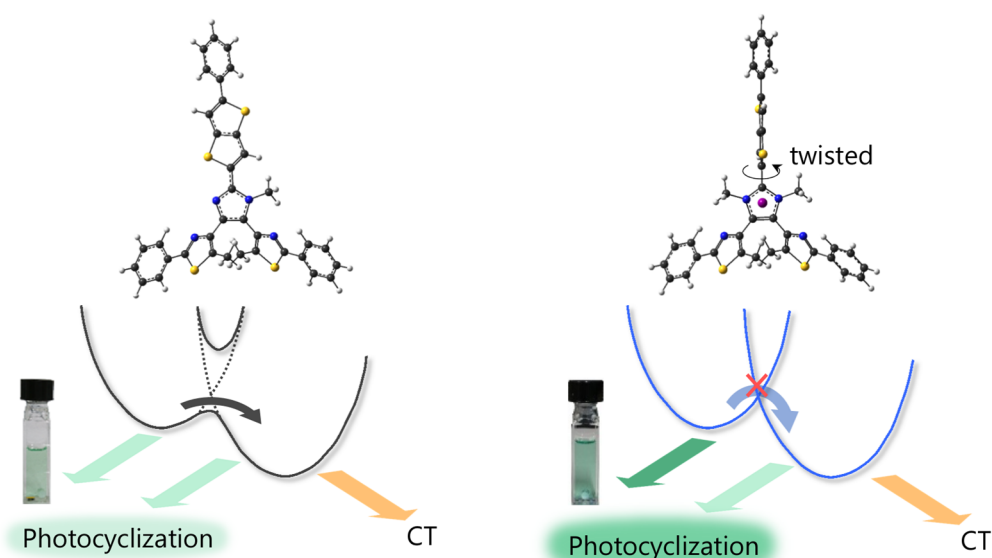


Scheme 4-4 Schematic energy diagram of terarylene photoswitches: a) **TTIMo** and b) **TTIMo^{+I⁻}**.

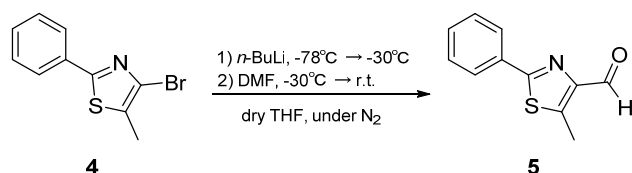
4-9 結論

本研究課題では、thienothiophene-imidazole π 共役ユニットをターアリーレン骨格に導入し、励起状態における CT と光閉環反応過程との相互作用について調査した。TTIMo は、 6π 電子系上の MOs 分布が制限されたことに由来する低い光閉環反応性を示し、また反応量子収率の励起波長依存性は比較的小さいものであった。一方 TTIMo+I は、 6π 電子系上にも MOs が良好に分布することで比較的高い光閉環反応性を示し、励起波長に大きく依存した反応量子収率変化が確認された。TTIMo と TTIMo+I における反応量子収率の励起波長依存性の違いは、2つの近接した励起状態 PESs 間の相互作用によって説明できる。すなわち、長波長側の励起波長で観測された低い光閉環反応性は、競合する CT 発光過程の存在に起因するものと考えられた。

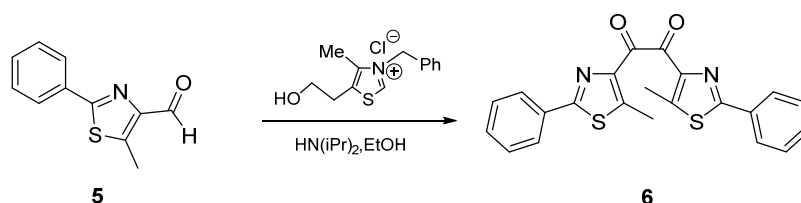
光物理化学過程において、Kasha 則²⁷は最も重要な制限の一つであり、この法則に依れば、高次の電子励起状態からの迅速な緩和によって、蛍光発光は最低励起状態から起こる。Kasha 則の概念は、励起状態の断熱過程を伴う光反応にも拡張され、一般的にその反応量子収率は励起波長に対して一定である²⁹。しかし、近年は Kasha 則に反する光反応系も報告されつつあり^{7,30-34,99}、これらの発見は、新たな光反応分子系を切り開く大きな可能性を有している。こうした観点からも本研究課題の成果は、多用途性のある新規蛍光スイッチング分子の設計に重要な知見を与えるものであると言える。



4-10 合成方法及び同定

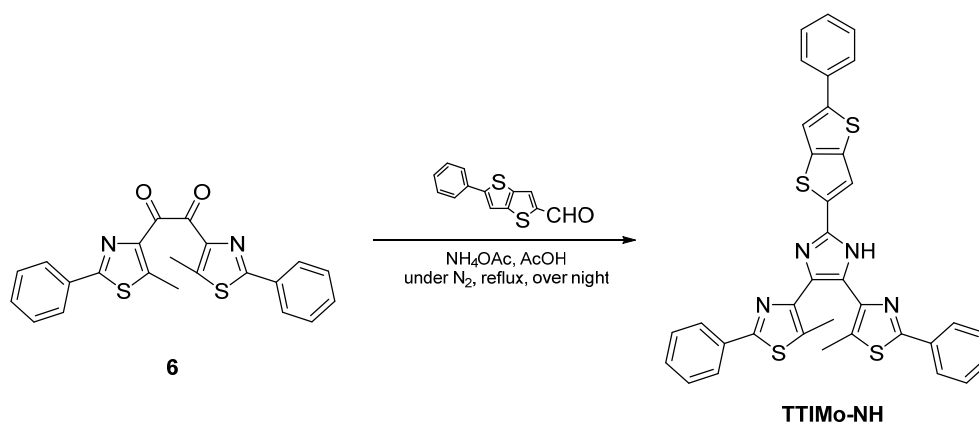


5-Methyl-2-phenylthiazole-4-carbaldehyde (5): 予め加熱乾燥と窒素置換を行なった反応容器を用いて **4** (2.55 g, 10 mmol) を脱水 THF (100 mL) 中に溶解し、 -78°C まで冷却した。 -78°C 下で *n*-BuLi (1.6 M in *n*-hexane 7.5 mL, 12 mmol) をゆっくりと滴下し、 -30°C まで自然昇温させながら 90 分間攪拌した。 -30°C 下で脱水 DMF (0.95 mL, 12 mmol) を滴下し、室温まで昇温させながら窒素雰囲気下で終夜攪拌した。その後水を加えて飽和 NH_4Cl 水溶液で中和し、ethyl acetate により分液、得られた有機層を MgSO_4 で脱水し、濾過して得られた濾液を減圧濃縮した。粗生成物は column chromatography (silica, *n*-hexane/ethyl acetate 9:1) により精製し、黄白色固体の目的物 (**5**) を得た (1.71 g, 収率 84%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.22 (s, 1H), 7.95–7.91 (m, 2H), 7.49–7.46 (m, 3H), 2.45 (m, 3H).

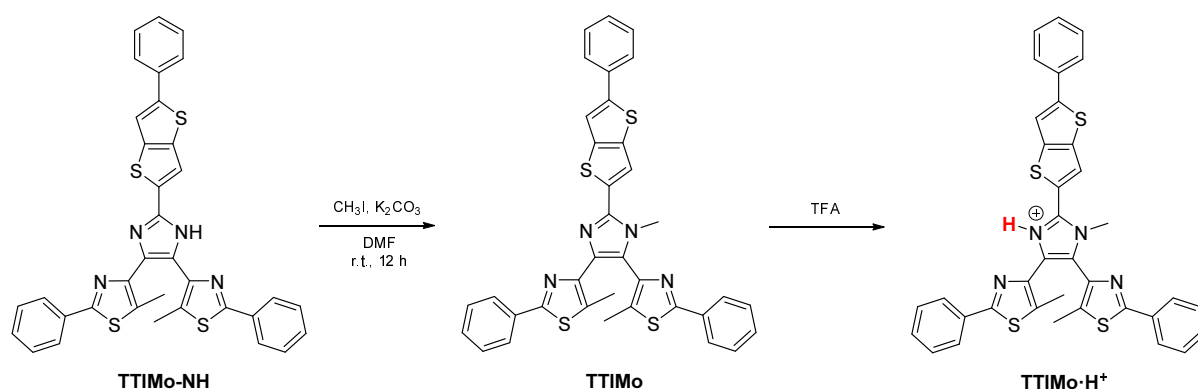


1,2-Bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)ethane-1,2-dione (6): 予め加熱乾燥と窒素置換を行なった反応容器を用いて **5** (2.01 g, 9.9 mmol) を脱水 ethanol (20 mL) 中に溶解し、沸点付近 ($\sim 70^\circ\text{C}$) まで加熱して 1 時間窒素バブリングを行なった。その後反応系に 3-benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium chloride (24 mg, 0.089 mmol) と diisopropylamine (0.10 mL, 0.71 mmol) を加え、昇温して窒素雰囲気下で 3 時間加熱還流した。室温冷却後、生じた粗生成物固体を濾取した。濾液は回収して上述同様に沸点付近で 1 時間の窒素バブリングを行ない、同量の diisopropylamine 及び thiazole salt を加えて 3 時間加熱還流し、室温冷却後、新たに生じた粗生成物固体を濾取した。回収した濾液を用いてこの操作をもう一度繰り返した。粗生成物は column chromatography (silica, chloroform) により精製し、黄白色固体の目的物 (**6**) を得た (1.37 g, 収率 34%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz,

CDCl₃): δ (ppm) = 7.79–7.73 (m, 4H), 7.37–7.31 (m, 6H), 2.97 (s, 6H). ESI HRMS: m/z calcd for C₂₂H₁₆N₂NaO₂S₂ [M+Na]⁺: 427.0551; found 427.0552.



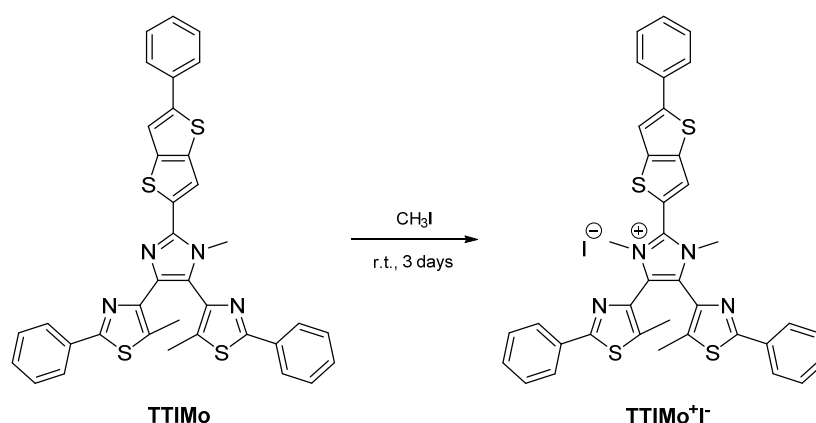
4,4'-(2-(5-Phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1*H*-imidazole-4,5-diyl)bis(5-methyl-2-phenylthiazole) (TTIMo-NH): 予め加熱乾燥と窒素置換を行なった反応容器を用いて diketone (**6**) (404 mg, 1.0 mmol) を acetic acid (34 mL) 中に溶解し, 5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde (293 mg, 1.2 mmol) と NH₄OAc (467 mg, 6.1 mmol) を加えた. その後昇温し, 窒素雰囲気下で終夜加熱還流した. 室温まで冷却後, 氷浴中で飽和 Na₂CO₃ 水溶液によりゆっくりと中和した. 粗生成物は short-path column chromatography (silica, chloroform) による精製後, *n*-hexane と methanol で洗浄し, 黄白色固体の目的物 (**TTIMo-NH**) を得た (507 mg, 収率 81%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ (ppm) = 12.22 (s, 1H), 7.91–7.87 (m, 2H), 7.72–7.69 (m, 2H), 7.48–7.24 (m, 13H), 2.56 (s, 3H), 2.14 (s, 3H). MALDI TOF-MS: m/z calcd for C₃₅H₂₄N₄S₄ [M+H]⁺: 629; found 629.



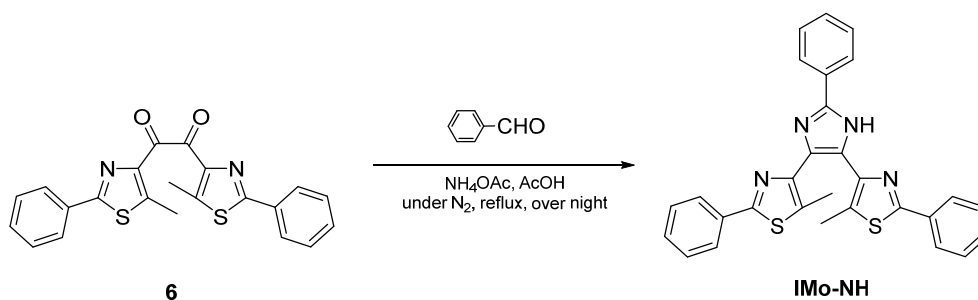
4,4'-(1-Methyl-2-(5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1*H*-imidazole-4,5-diyl)bis(5-methyl-2-phenylthiazole) (TTIMo): TTIMo-NH (315 mg, 0.50 mmol) を DMF (10 mL) 中に溶解し, K₂CO₃ (139 mg, 1.0 mmol) と methyl iodide (60 μ L, 1.0 mmol)

を加えて室温空気下、暗室中で12時間攪拌した。生じた粗生成物固体を濾過して水で洗浄し、 CH_2Cl_2 中に溶解、 MgSO_4 で脱水し、濾過して得られた濾液を減圧濃縮した。粗生成物はcolumn chromatography (silica, chloroform)による精製後、ethyl acetateで洗浄し、黄白色固体の目的物 (**TTIMo**)を得た (308 mg, 収率 96%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 8.01–7.97 (m, 2H), 7.81–7.78 (m, 2H), 7.68–7.65 (m, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.50–7.39 (m, 5H), 7.36–7.31 (m, 4H), 3.90 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.15 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 164.44, 163.44, 147.00, 145.80, 142.83, 142.31, 140.71, 138.58, 136.21, 134.99, 134.52, 134.46, 133.90, 133.61, 130.70, 129.28, 129.01, 128.94, 128.62, 127, 96, 126.26, 126.15, 125.86, 118.35, 115.43, 33.45, 12.32 ESI HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{S}_4$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 643.1119; found 643.1112.

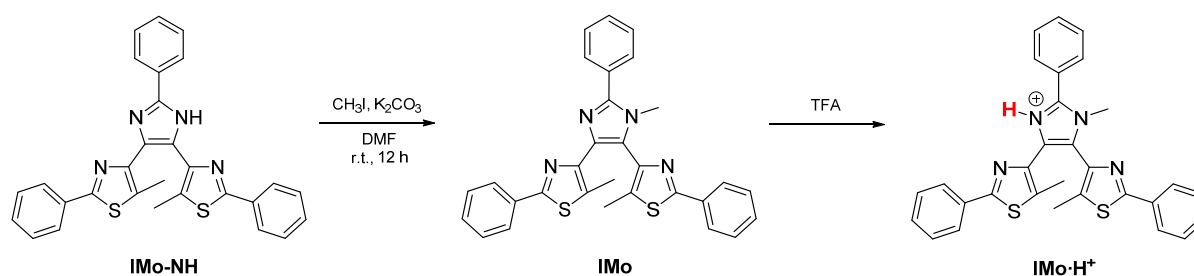
TTIMo· H^+ . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 8.10 (s, 1H), 7.95–7.92 (m, 2H), 7.86–7.83 (m, 2H), 7.70–7.67 (m, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.53–7.36 (m, 9H), 4.06 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).



1,3-Dimethyl-4,5-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-2-(5-phenylthieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1*H*-imidazolium iodide (TTIMo $^+\text{I}^-$): 予め加熱乾燥と窒素置換を行なった反応容器中で、**TTIMo** (193 mg, 0.30 mmol) と過剰量の methyl iodide (7.5 mL, 120 mmol) を無溶媒条件で窒素雰囲気下、3日間室温攪拌した。その後減圧濃縮し、逆相 HPLC (methanol) による精製後、黄白色固体の目的物 (**TTIMo $^+\text{I}^-$**) を得た (136 mg, 収率 57%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 8.74 (s, 1H), 7.92–7.89 (m, 4H), 7.70–7.67 (m, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.46–7.36 (m, 9H), 3.94 (s, 6H), 2.34 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.43, 151.06, 144.26, 140.75, 138.49, 138.44, 137.05, 133.76, 132.65, 130.52, 129.14, 129.03, 128.79, 128.23, 126.30, 118.28, 114.88, 35.57, 13.00. ESI HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{S}_2^+$ [M] $^+$: 657.1275; found 657.1276.

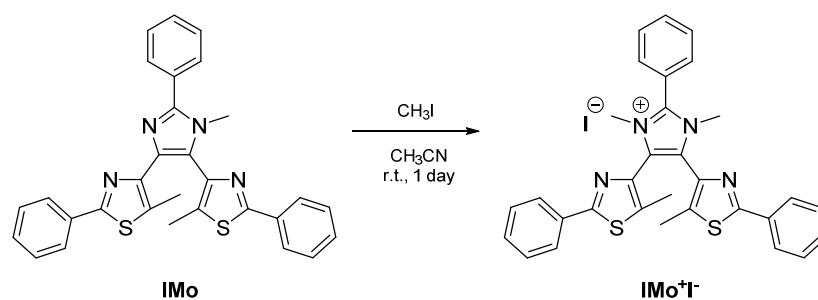


4,4'-(2-Phenyl-1*H*-imidazole-4,5-diyl)bis(5-methyl-2-phenylthiazole) (IMo-NH): TTIMo-NH と同様の合成方法により, benzaldehyde を用いて白色固体の目的物 (IMo-NH) を得た (収率 83%). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 12.22 (s, 1H), 7.91–7.87 (m, 2H), 7.72–7.69 (m, 2H), 7.48–7.24 (m, 13H), 2.56 (s, 3H), 2.14 (s, 3H). ESI HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 491.1364; found 491.1365.



4,4'-(1-Methyl-2-phenyl-1*H*-imidazole-4,5-diyl)bis(5-methyl-2-phenylthiazole) (IMo): TTIMo と同様の合成方法により, 白色固体の目的物 (IMo) を得た (収率 82%). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 8.00–7.96 (m, 2H), 7.84–7.79 (m, 4H), 7.53–7.39 (m, 6H), 7.37–7.27 (m, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.12 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 164.26, 163.43, 148.56, 142.71, 135.65, 134.46, 134.30, 134.03, 133.86, 133.60, 130.87, 130.71, 130.29, 130.12, 129.97, 129.79, 129.21, 129.07, 128.86, 128.68, 128.54, 128.37, 126.31, 126.17, 126.12, 125.62, 33.50, 12.20. ESI HRMS: m/z calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 505.1521; found 505.1520.

IMo-H⁺. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 10.83 (s, 1H), 7.99–7.93 (m, 3H), 7.89–7.82 (m, 4H), 7.70–7.60 (m, 3H), 7.52–7.47 (m, 3H), 7.44–7.40 (m, 3H), 3.9 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

**1,3-Dimethyl-4,5-bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)-2-phenyl-1H-imidazolium**

iodide (IMo⁺I⁻): IMo (87 mg, 0.17 mmol) を acetonitrile (5 mL) 中に溶解し, 過剰量の methyl iodide (0.13 mL, 2.0 mmol) を加えて室温空気下で24時間攪拌した。その後減圧濃縮し, 逆相 HPLC (methanol) による精製後, 黄白色固体の目的物 (IMo⁺I⁻) を得た (102 mg, 収率 94%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ (ppm) = 8.16–8.13 (m, 2H), 7.92–7.88 (m, 4H), 7.73–7.70 (m, 3H), 7.48–7.43 (m, 6H), 3.84 (s, 6H), 2.30 (s, 6H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ (ppm) = 166.43, 146.47, 138.22, 137.16, 132.69, 132.66, 131.52, 130.51, 129.75, 129.04, 127.48, 126.28, 121.48, 35.36, 12.91。ESI HRMS: m/z calcd for C₃₁H₂₇N₄S₂ [M]⁺: 519.1677; found 519.1678。

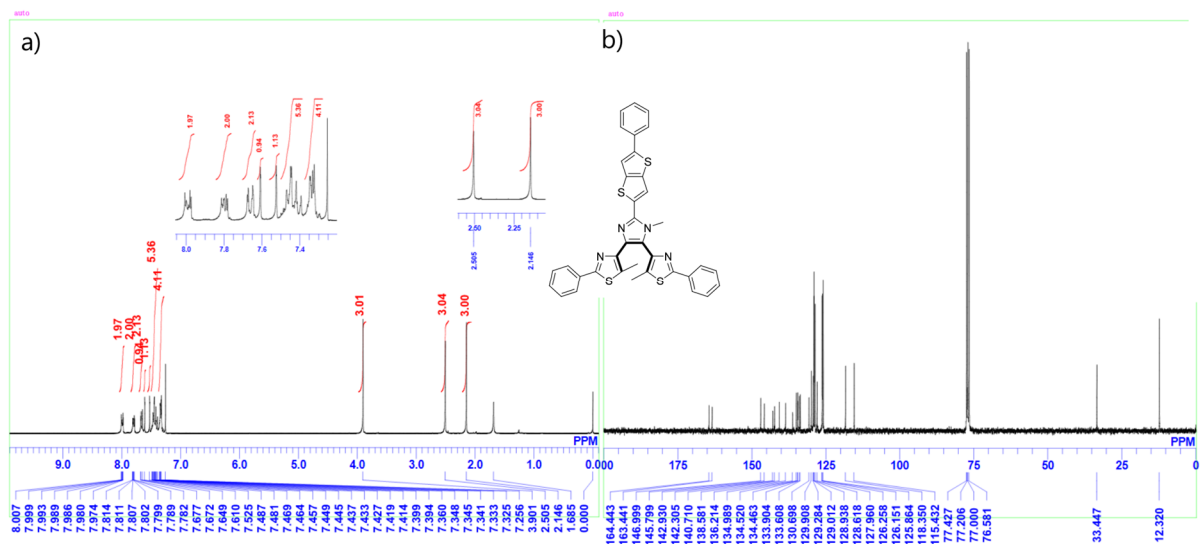


Fig. 4-19 a) ^1H and b) ^{13}C NMR spectra of **TTIMo** in CDCl_3 (1H: 300 MHz, 13C: 75 MHz).

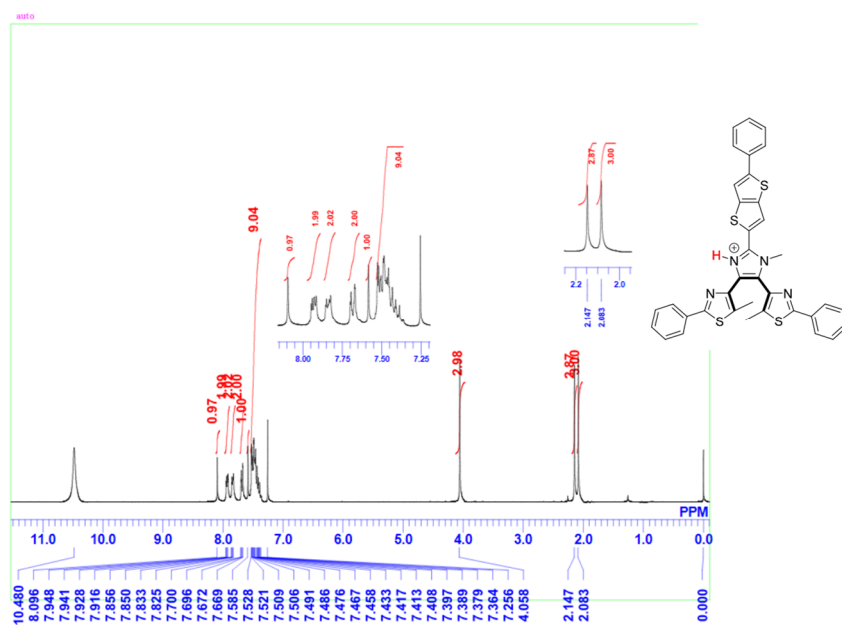


Fig. 4-20 ^1H NMR spectrum of **TTIMo-H⁺** in CDCl_3 (300 MHz).

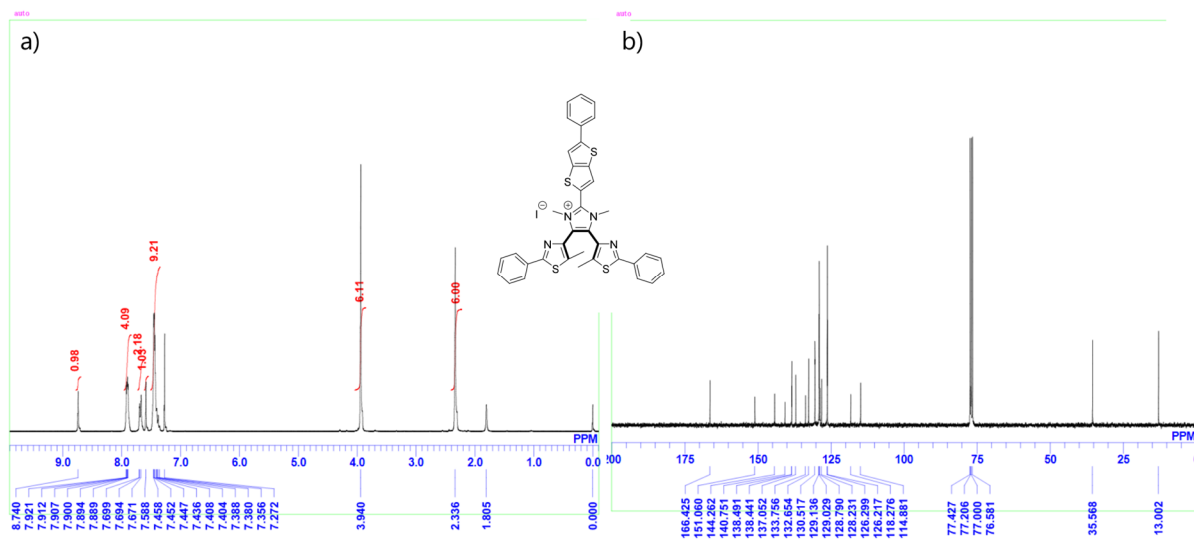


Fig. 4-21 a) ^1H and b) ^{13}C NMR spectra of **TTIMO** $^+\text{I}^-$ in CDCl_3 (1H: 300 MHz, 13C: 75 MHz).

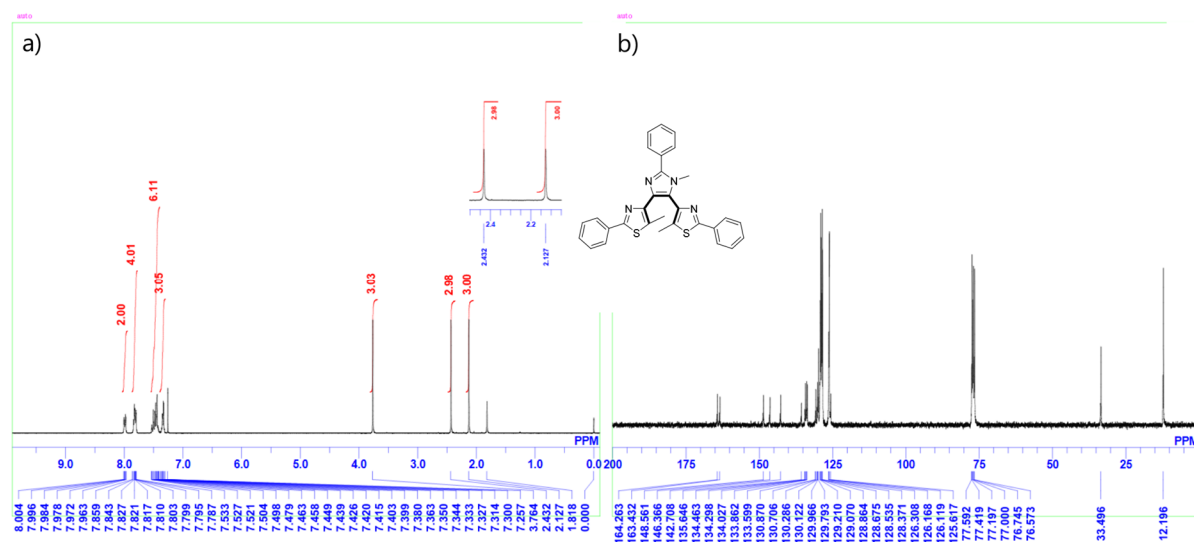


Fig. 4-22 a) ^1H and b) ^{13}C NMR spectra of **IMo** in CDCl_3 (1H: 300 MHz, 13C: 75 MHz).

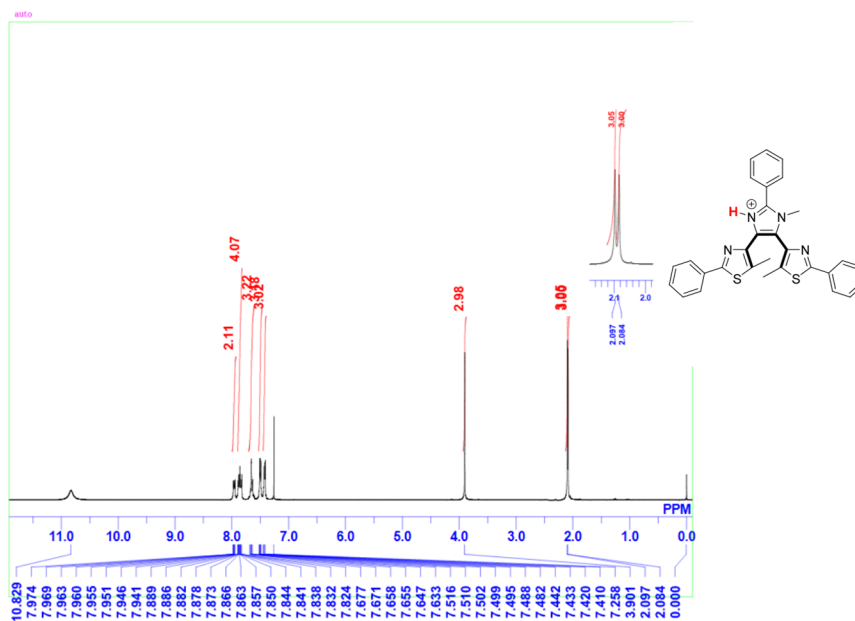


Fig. 4-23 ¹H NMR spectrum of **IMo•H⁺** in CDCl₃ (300 MHz).

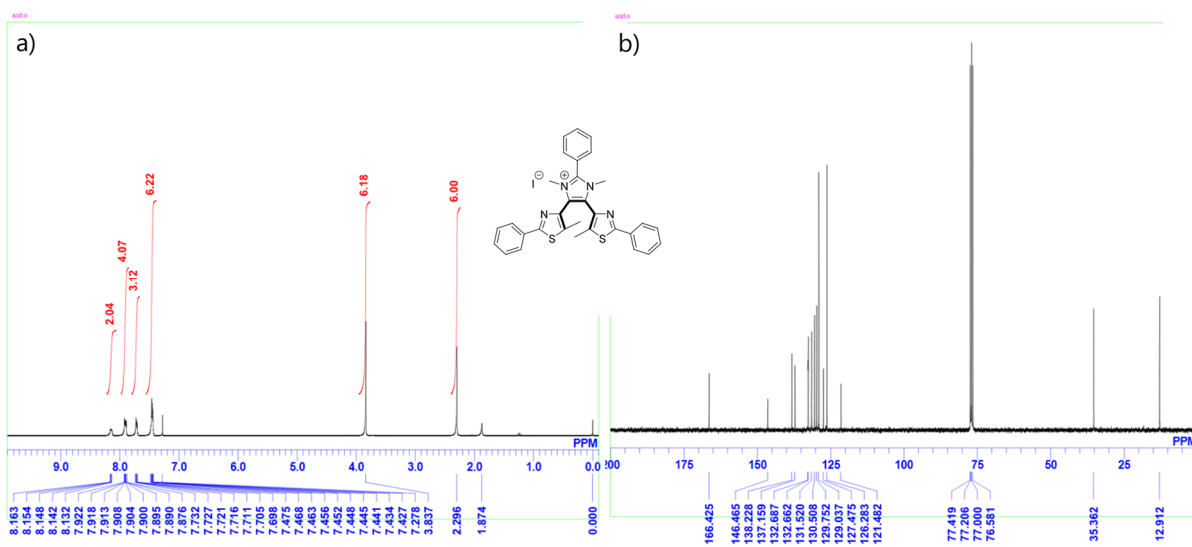


Fig. 4-24 a) ¹H and b) ¹³C NMR spectra of **IMo•I⁻** in CDCl₃ (1H: 300 MHz, ¹³C: 75 MHz).

4-11 補遺 分光及び量子化学計算

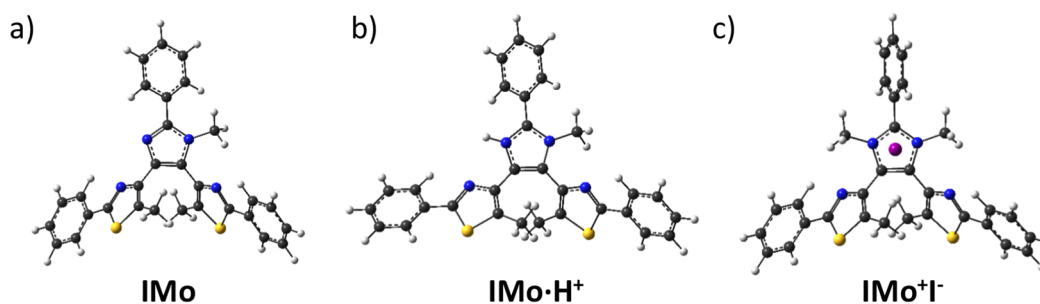


Fig. 4-25 Optimized ground state structures of **IMo** and its *N*-substituted cationic derivatives.

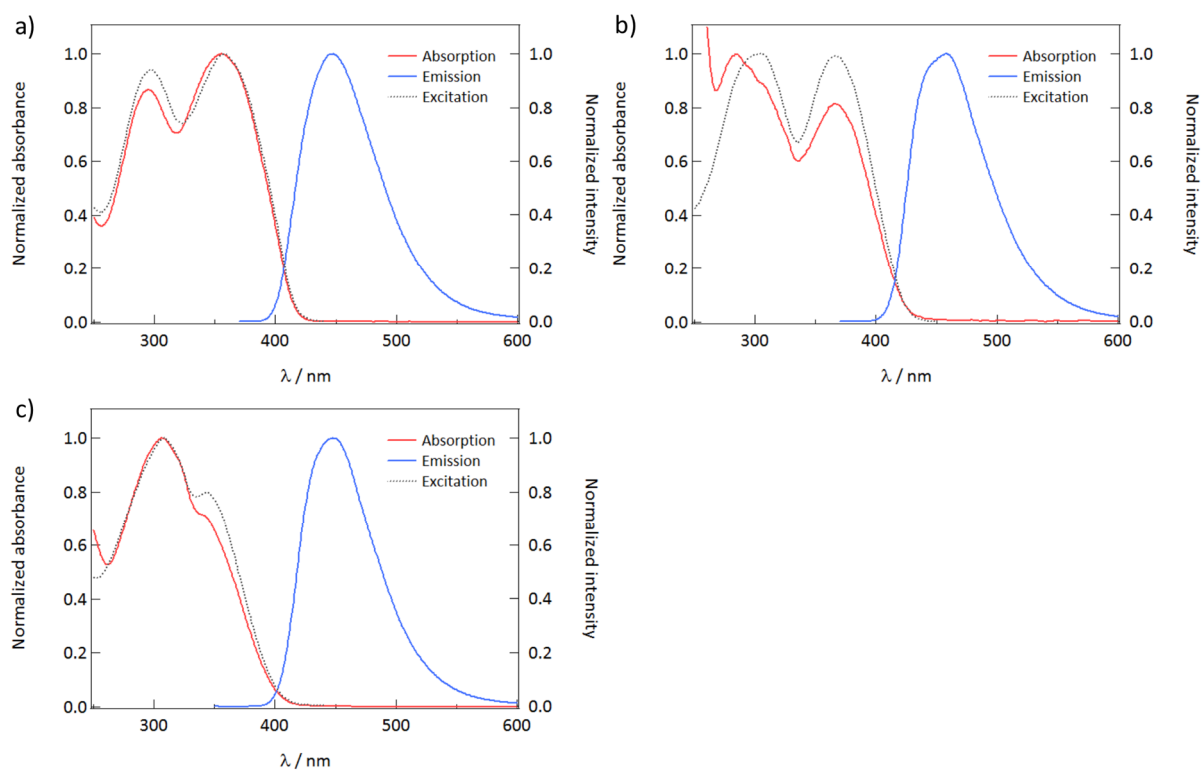


Fig. 4-26 Absorption, emission and excitation spectra; a) **TTIMo**, b) **TTIMo-H⁺** and c) **TTIMo⁺I⁻**.

Table 4-5 Excitation dependence of the photocyclization quantum yields (Φ_{OC}) in CH_2Cl_2 .

λ_{irr}/nm	Φ_{OC}	
	TTIMo	TTIMo^{+I}
300	0.0092	0.1
313	0.0086	0.1
320	0.0083	0.09
330	0.0085	0.02
340	0.0076	0.002
350	0.0062	0.0006
365	0.0056	0.0003
380	0.0047	0.0001
400	0.0029	0.0005

Table 4-6 Excitation dependence of the emission quantum yields (Φ_{em}) in CH_2Cl_2 .

Compd.	$\lambda_{irr} / \text{nm}$	Φ_{em}
TTIMo	300	0.27
	355	0.33
	380	0.39
TTIMo^{+I}	300	0.31
	340	0.41
	380	0.43

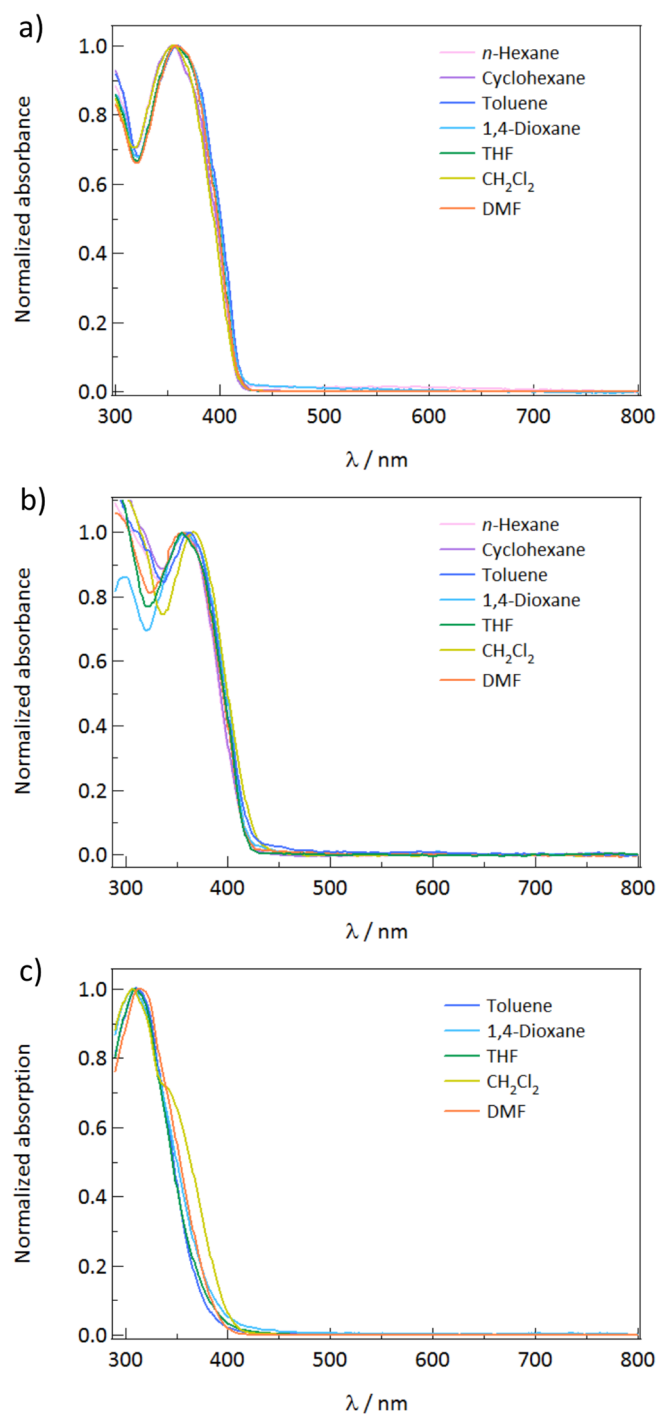


Fig. 4-27 Absorption spectra in various polarity of solvents: a) **TTIMo**, b) **TTIMo·H⁺** and c) **TTIMo⁺I⁻**.

第5章 総括

本章では、各章で得られた研究成果を総括し、その将来展望について述べる。

5-1 本編の総括

光吸収によって生成する分子の電子励起状態は、自然界や機能材料のエネルギー・物質変換、物性発現において本質的な役割を担っている。特に現在は、光エネルギーの有効利用の観点から、励起状態における多様な特性を制御した新規光機能材料の開発が強く望まれている。一方多くの光化学反応系において、高次の電子励起状態は、迅速な内部変換によって最低励起状態へ緩和されることが知られており (Kasha の法則及び Kasha-Vavilov 則)^{27,29}、励起状態制御における大きな制約となっている。ジアリールエテンが示す非断熱過程を伴う光異性化や、蛍光発光もこの制限の例外ではなく、ほとんどのジアリールエテン誘導体において、その反応性や蛍光特性は励起波長 (励起エネルギー) に依存しないことが報告されている。しかし近年は、高速分光や理論計算の発展に伴い、Kasha 則から予測される挙動に反した励起状態ダイナミクスが観測されつつあり⁹⁹、ジアリールエテンにおいても、特徴的な励起状態 PESs の存在等によって "Anti-Kasha" 挙動を示す可能性があることが報告されている^{7,30-34}。今後の光機能材料開発の鍵として、Anti-Kasha 挙動を含めた励起状態制御が囁目される中、本研究では、ターアリーレンを構成する π 共役系の幾何構造・電子構造調節を基本戦略として、構造物性相関解明と分子設計指針提示に取り組んだ。

第2章では、反応点炭素上に ethyl 基を有するターアリーレンを合成し、thienyl 基の *S,S*-dioxide 化による光物理化学特性変化について検討を行なった。理論計算による解析から、*S,S*-dioxide 化後の励起状態 PESs におけるエネルギー障壁の存在が示唆され、実際の光開環反応性の低下と一貫した結果が得られた。このエネルギー障壁は、閉環体構造における CH/OS 分子内水素結合と相関しており、光反応性だけでなく、構造の剛直化により蛍光特性にも寄与していることが推察された。さらに、反応点炭素上への ethyl 基導入により閉環体の蛍光特性向上が達成され、超解像蛍光顕微鏡プローブとしての展開可能性を提示した。

第3章では、分子内にドナー・アクセプター部位を導入した push-pull 型蛍光性ターアリーレンを設計し、ICT 型励起状態が光反応性や蛍光特性に与える影響を検討した。光開環反応量子収率は、明確な溶媒極性依存性及び励起波長依存性を示したが、これは光励起状態における光開環反応と ICT との競合現象に起因するものであると解釈された。量子化学計算は、開環体が励起状態におい

て強い CT 特性を有することを示唆しており，過渡吸収分光測定によって，CT と光閉環反応との競合現象を支持する結果が得られた．さらに，phenothiazine をドナー部位として有する push-pull 型ターアリーレンにおいて，励起状態の 2 種類の幾何構造に由来した二重蛍光を観測し，光異性化反応と共にこれが *turn-off* スイッチング制御できることを示した．

第 4 章では，励起状態における ICT と光閉環反応性の制御を更に発展させ，imidazole を中央アリアルユニットとして架橋した push-pull 型ターアリーレンを開発した．設計分子の幾何構造や電子構造は中央の imidazole ユニットの化学修飾によって調節され，これに付随して 6π 電子系の MOs 分布が変化することが理論計算から示唆された．幾何構造や電子構造の相違は，近接する 2 種類の励起状態 PESs 間の相互作用にも影響を与え，光閉環反応と CT 発光における顕著な励起波長依存性をもたらした．

以上，第 2 章から第 4 章まで 3 つのターアリーレン系光スイッチシステムについて，その構造物性相関解明に取り組んできたが，励起状態 PESs に着目した研究により，エネルギー障壁や競合過程，状態間の相互作用など励起状態断熱過程を制御することで，従来の Kasha 則を超克した光スイッチシステムの創出に繋がる分子設計指針提示を達成することができた．

5-2 将来展望

ジアリールエテンやその誘導体が示す蛍光スイッチング挙動は、バイオサイエンスや情報技術を含めた幅広い分野への応用展開が期待されている。特に超解像蛍光顕微鏡用プローブへの応用展開について、本論文第2章で提示した *turn-on* 型蛍光性ターアリーレンは、現在最も有望な候補分子の

一つと言える。一方、生体組織への利用を考慮した場合、分子の水溶性や、観察対象の損傷を防ぐための可視光応答性¹⁰⁰を更に付与する必要がある。ジアリールエテンの水溶性化に関しては、サイドアリアルユニットに *pyridinium*¹⁰¹ や *sulfonate*¹⁰² を導入したジアリールエテンにおいて、水溶液中での光応答性が報告されており (Fig. 5-1), *carboxylic acid* を導入した *S,S*-dioxide ジアリールエテンにおいては、RESOLFT 法を用いた超解像イメージングが達成されている (1-4 節)²¹。こうしたサイドアリアル基への親水基の導入は、第2章の *turn-on* 型蛍光性ターアリーレンにも有効な分子設計であると言える。また、第3、第4章の分子設計基盤となった *push-pull* 型構造も、蛍光溶バトクロミズムを伴う環境応答性の観点から、生体プローブとしての有用性がある。実際、抗原抗体反応や DNA hybridization, 生体膜ダイナミクス等、極性変化を伴う対象は多く、こうした生体反応を蛍光色変化によって追跡することが可能である。*Push-pull* 型構造を有する *turn-on* 型蛍光性ターアリーレンは、超解像蛍光顕微鏡に用いる際の微細構造情報だけでなく、蛍光溶バトクロミズムによって生体機能に関するより複雑な知見を与えてくれることが期待される。

また有機分子材料が有する *push-pull* 型構造について、電荷分離状態の形成は、有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics, OPVs)¹⁰³ や有機発光ダイオード (organic light-emitting diode, OLEDs)¹⁰⁴ など、光機能デバイスの主要原理となっている。そして近年では、捩れ型の *push-pull* 構造を利用した熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料¹⁰⁵ が、OLED の発光材料と

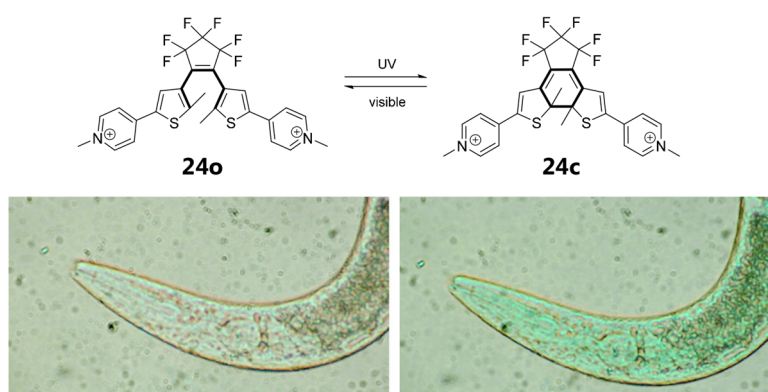


Fig. 5-1 Molecular structures and optical microscopy images of *C. elegans* incubated with 10% DMSO and diarylethene (**24**); **24o** (left, colorless) and **24c** (right, blue). Adapted from ref. 91.

して高効率化を達成し注目されている。これは、一重項 (S_1) 及び三重項励起状態間 (T_1) のエネルギー差 (ΔE_{ST}) を極めて小さくすることで、 T_1 から S_1 へのアップコンバージョンを熱活性化によって実現し、 S_1 からの遅延蛍光を得る分子設計である (Fig. 5-2). 安達ら¹⁰⁶は、push-pull型分子を構成するドナー・アクセプターユニット間に構造的な捩れを加えることで、CT型励起状態における電子間相

相互作用を抑制し、大きな輻射速度定数 (k_r) と小さな ΔE_{ST} を両立させた TADF 分子設計を明らかにした。安価な有機分子材料によって高い発光効率が得られる TADF 材料は、蛍光材料、りん光材料に次ぐ第三世代の OLED 発光材料として実用化が期待されている。TADF が期待される蛍光性ターアリーレンについては、第3章で提示した push-pull 型分子を基盤に理論計算による分子探索・設計を行なっている。例えば分子 **25** は、HOMO-LUMO の空間的分離と ~ 0.21 eV の小さな ΔE_{ST} を示しており、量子化学計算からは TADF 型ターアリーレンとしての有用性が示唆された (Fig. 5-3). しかし、実際合成した **25** は光照射によって褪色しやすいことが確認されており、現在耐久性向上を含めた分子設計の更なる改善を行なっている。

光応答性分子材料の開発について、従来は基底状態のコンフォメーション制御等

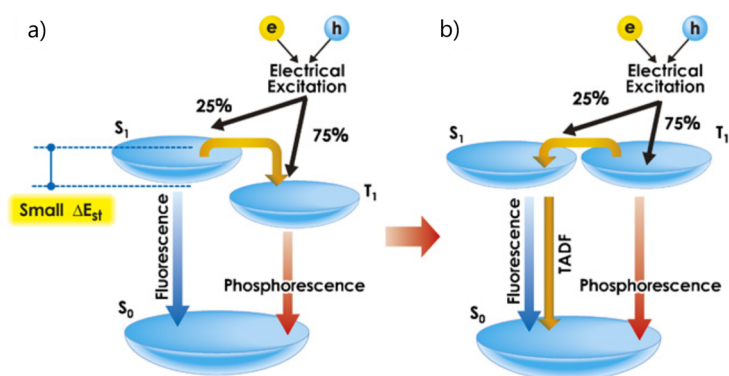


Fig. 5-2 Generation process of singlet and triplet excitons upon electrical excitation: a) Conventional fluorescent and phosphorescent materials; b) For TADF materials, the S_1 and T_1 levels are close to each other and reverse energy transfer occurs with a high efficiency, enabling highly efficient EL from the S_1 level. Adapted from ref. 105a.

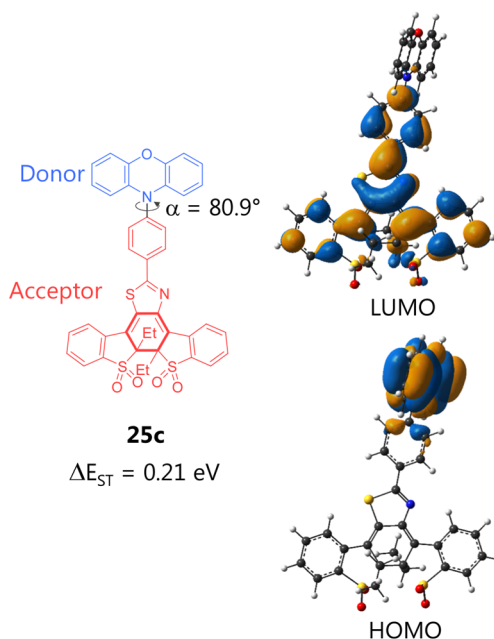


Fig. 5-3 a) Molecular structure of teryarylene (**25c**) for TADF emitter. Torsion angle between phenoxazine and central phenylthiazole units, α , and the energy differences between S_1 and T_1 states, ΔE_{ST} , are also shown. b) Calculated HOMO and LUMO distributions of **25c**. Calculations were performed at CAMB3LYP/6-31G(d,p) level.

を基盤とした高機能化が行なわれてきたが^{25,45}，光エネルギーの有効利用を目的とした新規光反応系創出のため，今後は励起状態ダイナミクスの制御が要諦となることは，多くの研究者の間の共通認識であろう．Kasha 則を超克した励起状態制御に関する研究は，前述の TADF^{105,106} や三重項-三重項消滅^{107,108} (triplet-triplet annihilation, TTA) に代表されるアップコンバージョン機構，多光子吸収による高次励起状態の利用^{39,109}等を基礎学理として急速に進展しており，ジアリールエテンはその材料設計上の重要なビルディングユニットとして用いられることが期待される (Figs. 5-4, 5-5)．

これまで単独ユニットから成る分子材料は，励起状態緩和におい

て制御不如意な複数過程の競合現象が存在するため，複合的な機能を効率良く抽出することが困難とされていた．そこで多くの場合，各々の機能に特化したユニットを複数連結した分子設計が行なわれてきたが，こうした設計は時にユニット間の予期せぬエネルギー移動や，材料合成の複雑さをもたらしていた．その中で本研究は，ターアリーレンを基盤とした蛍光スイッチング分子の開発によって構造物性相関の一部を明徴し，励起状態挙動を制御した分子設計指針を提示してきた．得られた研究成果は，励起状態断熱過程における競合現象ダイナミクスを制御することで，従来不可能とされてきた高感度と強発光性とを両立した光スイッチシステムを構築できる可能性を示しており，機能性分子材料の開発において先進的なアプローチを開拓したと言える．本研究で明らかにされた分子設計指針や知見が，ジアリールエテンを始めとする機能性分子材料の革新的発展に貢献できれば幸甚である．

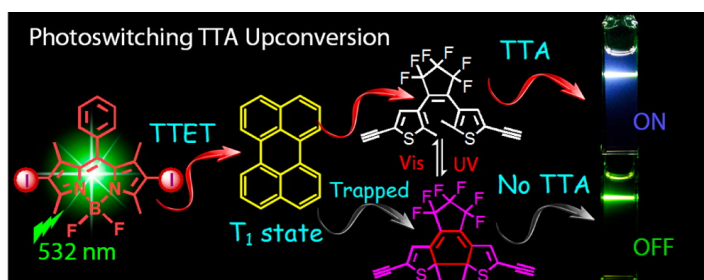


Fig. 5-4 Reversible photoswitching of TTA upconversion using diarylethenes¹⁰⁸.

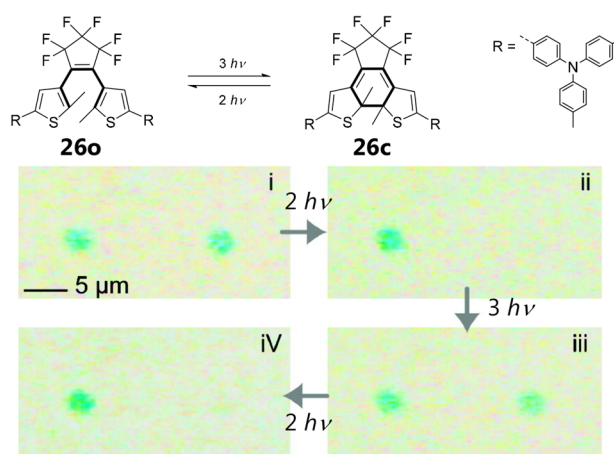


Fig. 5-5 Photocoloration control in diarylethene (**26**): Three-photon cyclization and two-photon cycloreversion by a near-infrared femtosecond laser pulse. Adapted from ref. 109.

謝辞

本論文は、筆者が奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科の博士課程に於いて行なった研究成果をまとめたものです。

この間、光情報分子科学研究室・河合壯教授には、日常の研究活動から国内外での学会、共同研究に至るまで終始ご指導ご鞭撻賜りました。心より厚く御礼申し上げます。また、本論文の執筆及び学位審査にあたり有益なご教示とご助言を頂きました。超分子集合体科学研究室・廣田俊教授、有機光分子科学研究室・荒谷直樹准教授、光情報分子科学研究室・中嶋琢也准教授に謹んで感謝の意を捧げます。本論文第3章の研究は、Université Lille 1・Michel Sliwa 博士、Université Lille Nord de France・Stéphanie Delbaere 教授及び Université de Nantes・Denis Jacquemin 教授の協力無しには遂行困難な課題でした。また École normale supérieure Paris-Saclay・中谷圭太郎教授及び Rémi Métivier 博士には、本論文第4章の研究課題に関して貴重なご助言を頂きました。そして、本研究遂行のために必要不可欠な理論計算に関する知識は、群馬工業高等専門学校物質工学科・赤羽良一教授（現 長崎大学教育学部教授）のご指導の下で得られたものです。深く感謝し、ここに記します。

最後に、平素よりご協力を賜りました湯浅順平助教（現 東京理科大学理学部講師）、野々口斐之助教、光情報分子科学研究室及び大学関係職員の皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

第1章

- 1 N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada and B. L. Feringa, *Nature*, 1999, **401**, 152–155.
- 2 Representative recent overviews are given in: *Hand book of Stimuli-Responsive Materials* (Ed.: M. W. Urban), Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- 3 Representative recent overviews are given in: (a) *Molecular Switches*, 2nd ed. (Eds.: B. L. Feringa and W. R. Browne), Wiley-VCH, Weinheim, 2011; (b) *New Frontiers in Photochromism* (Eds.: M. Irie, Y. Yokoyama and T. Seki), Springer, Tokyo, 2013.
- 4 For reviews, see: (a) J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss and C. J. Barrett, *ACS Nano*, 2015, **9**, 7746–7768; (b) E. Orgiu and P. Samorì, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 1827–1845; (c) M.-M. Russew and S. Hecht, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3348–3360; (d) F. M. Raymo and M. Tomasulo, *Chem.—Eur. J.*, 2006, **12**, 3186–3193.
- 5 G. S. Hartley, *Nature*, 1937, **140**, 281.
- 6 E. Fischer and Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.*, 1952, **868**, 4522–4524.
- 7 M. Irie and M. Mohri, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 803–808.
- 8 For reviews, see: (a) M. Irie, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1685–1716; (b) H. Tian and S. Yang, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 85–97; (c) H. Tian and Y. Feng, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1617–1622; (d) J. Zhang, Q. Zou and H. Tian, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 378–399; (e) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda and S. Kobatake, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 12174–12277.
- 9 For reviews, see: (a) S. Uno, D. K. Tiwari, M. Kamiya, Y. Arai, T. Nagai and Y. Urano, *Microscopy*, 2015, **64**, 263–277; (b) 松田知己, 永井健治, 蛋白質 核酸 酵素, 2008, **53**, 1858–1864.
- 10 G. H. Patterson and J. Lippincott-Schwartz, *Science*, 2002, **297**, 1873–1877.
- 11 F. V. Subach, G. H. Patterson, S. Manley, J. M. Gillette, J. Lippincott-Schwartz and V. V. Verkhusha, *Nat. Methods*, 2009, **6**, 153–159.
- 12 R. Ando, H. Hama, M. Yamamoto-Hino, H. Mizuno and A. Miyawaki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 12651–12656.
- 13 J. Wiedenmann, S. Ivanchenko, F. Oswald, F. Schmitt, C. Röcker, A. Salih, K.-D. Spindler and G. U. Nienhaus, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, **101**, 15905–15910.

- 14 (a) R. Ando, H. Mizuno and A. Miyawaki, *Science*, 2004, **306**, 1370–1373; (b) H. Mizuno, T. K. Mal, M. Wälchli, A. Kikuchi, T. Fukano, R. Ando, J. Jeyakanthan, J. Taka, Y. Shiro, M. Ikura and A. Miyawaki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2008, **105**, 9227–9232.
- 15 For reviews, see: (a) D. K. Tiwari and T. Nagai, *Develop. Growth Differ.*, 2013, **55**, 491–507; (b) 永井健治, 松田知己, *生物物理*, 2015, **55**, 305–310.
- 16 For reviews, see: (a) C. Yun, J. You, J. Kim, J. Huh and E. Kim, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2009, **10**, 111–129; (b) T. Fukaminato, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2011, **12**, 177–208; (c) J. Cusido, E. Deniz and F. M. Raymo, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 2031–2045; (d) F. M. Raymo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 14840–14850.
- 17 E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz and H. F. Hess, *Science*, 2006, **313**, 1642–1645.
- 18 (a) M. J. Rust, M. Bates and X. Zhuang, *Nat. Methods*, 2006, **3**, 793–795; (b) X. Zhuang, *Nat. Photonics*, 2009, **3**, 365–367.
- 19 K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13558–13564.
- 20 For reviews, see: (a) S. W. Hell, *Science*, 2007, **316**, 1153–1158; (b) S. W. Hell, *Nat. Methods*, 2009, **6**, 24–32.
- 21 B. Roubinet, M. L. Bossi, P. Alt, M. Leutenegger, H. Shojaei, S. Schnorrenberg, S. Nizamov, M. Irie, V. N. Belov and S. W. Hell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 15429–15433.
- 22 S.-C. Pang, H. Hyun, S. Lee, D. Jang, M. J. Lee, S. H. Kang and K.-H. Ahn, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3745–3747.
- 23 M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai and T. Kawai, *Nature*, 2002, **420**, 759–760.
- 24 T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4984–4990.
- 25 S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 1565–1568.
- 26 (a) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6791–6792; (b) T. Yasuda, Y. Sakai, S. Aramaki and T. Yamamoto, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 6060–6068; (c) A. S. Özen, C. Atilgan and G. Sonmez, *J.*

- Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 16362–16371.
- 27 (a) M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 14–19; (b) *Photophysics of Aromatic Molecules* (Ed.: J. B. Birks), Wiley-Interscience, London, 1970; (c) A. P. Demchenko, J. Heldt, J. Waluk, P.-T. Chou, P. K. Sengupta, L. Brizhik and J. C. del Valle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 14316–14324.
- 28 *Quantum Efficiency in Complex Systems, Part II: From Molecular Aggregates to Organic Solar Cells*, Volume 85 (Eds.: U. Würfel, M. Thorwart and E. Weber), Elsevier Academic Press, San Diego, 2011.
- 29 *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (Eds.: A. D. McNaught and A. Wilkinson), Blackwell Science, Oxford, 1997.
- 30 T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto and M. Irie, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3928–3930.
- 31 (a) M. Maafi and R. G. Brown, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2007, **187**, 319–324; (b) M. Maafi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 13248–13254.
- 32 J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff and C. Kryschi, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1654–1660.
- 33 A. R. Santos, R. Ballardini, P. Belser, M. T. Gandolfi, V. M. Iyer and L. Moggi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2009, **8**, 1734–1742.
- 34 S. Aloïse, M. Sliwa, Z. Pawlowska, J. Réhault, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, A. Perrier, F. Maurel, S. Yamaguchi and M. Takeshita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7379–7390.
- 35 M. Irie and K. Sayo, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 7671–7674.
- 36 (a) H. Miyasaka, S. Araki, A. Tabata, T. Nobuto, N. Mataga and M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **230**, 249–254; (b) H. Miyasaka, T. Nobuto, M. Murakami, A. Itaya, N. Tamai and M. Irie, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 8096–8102.
- 37 (a) M. Garavelli, C. S. Page, P. Celani, M. Olivucci, W. E. Schmid, S. A. Trushin and W. Fuss, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 4458–4469; (b) M. Boggio-Pasqua, M. Ravaglia, M. J. Bearpark, M. Garavelli, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 11139–11152; (c) Y. Asano, A. Murakami, T. Kobayashi, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yabushita, M. Irie and S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 12112–12120.
- 38 (a) K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuß and W. E. Schmid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 172–181; (b) C. L. Ward and C. G. Elles, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 2995–3000.

- 39 (a) H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 753–754; (b) M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, S. Kobatake and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14764–14772; (c) H. Miyasaka, M. Murakami, T. Okada, Y. Nagata, A. Itaya, S. Kobatake and M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **371**, 40–48; (d) Y. Ishibashi, K. Tani, H. Miyasaka, S. Kobatake and M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **437**, 243–247; (e) J. Piard, Y. Ishibashi, H. Saito, R. Métivier, K. Nakatani, G. Gavrel, P. Yu and H. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2012, **234**, 57–65.
- 40 (a) M. Ohsumi, M. Hazama, T. Fukaminato and M. Irie, *Chem. Commun.*, 2008, 3281–3283; (b) S. Kobatake, Y. Terakawa and H. Imagawa, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 6104–6108; (c) M. Herder, M. Utecht, N. Manicke, L. Grubert, M. Pätzel, P. Saalfrank and S. Hecht, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1028–1040.
- 41 (a) M. M. Krayushkin, S. N. Ivanov, A. Y. Martynkin, B. V. Lichitsky, A. A. Dudinov and B. M. Uzhinov, *Russ. Chem. Bull.*, 2001, **50**, 116–121; (b) M. M. Krayushkin, S. N. Ivanov, A. Y. Martynkin, B. V. Lichitsky, A. A. Dudinov and B. M. Uzhinov, *Russ. Chem. Bull.*, 2001, **50**, 2424–2427; (c) M. M. Krayushkin, S. N. Ivanov, A. Y. Martynkin, B. V. Lichitsky, A. A. Dudinov, L. G. Vorontsova, Z. A. Starikova and B. M. Uzhinov, *Russ. Chem. Bull.*, 2002, **51**, 1731–1736.
- 42 H. Tian, B. Chen, H.-Y. Tu and K. Müllen, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 918–923.
- 43 (a) T. Kawai, T. Iseda and M. Irie, *Chem. Commun.*, 2004, 72–73; (b) T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 3212–3218; (c) S. Kawai, T. Nakashima, K. Atsumi, T. Sakai, M. Harigai, Y. Imamoto, H. Kamikubo, M. Kataoka and T. Kawai, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3479–3483; (d) S. Kawai, T. Nakashima, Y. Kutsunugi, H. Nakagawa, H. Nakano and T. Kawai, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3606–3611; (e) Y. Kutsunugi, S. Kawai, T. Nakashima and T. Kawai, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1368–1373; (f) T. Nakashima, K. Yamamoto, Y. Kimura and T. Kawai, *Chem.—Eur. J.*, 2013, **19**, 16972–16980; (g) T. Nakashima, K. Imamura, K. Yamamoto, Y. Kimura, S. Katao, Y. Hashimoto and T. Kawai, *Chem.—Eur. J.*, 2014, **20**, 13722–13729.
- 44 G. Gavrel, P. Yu, A. Léaustic, R. Guillot, R. Métivier and K. Nakatani, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10111–10113.
- 45 (a) R. Li, T. Nakashima, O. Galangau, S. Iijima, R. Kanazawa and T. Kawai, *Chem.—Asian J.*, 2015, **10**, 1725–1730; (b) H. Ogawa, K. Takagi, T. Ubukata, A. Okamoto, N. Yonezawa, S. Delbaere and Y. Yokoyama, *Chem. Commun.*, 2012, **48**,

- 11838–11840; (c) W. Li, C. Jiao, X. Li, Y. Xie, K. Nakatani, H. Tian and W. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 4603–4607; (d) Y. Wu, Y. Xie, Q. Zhang, H. Tian, W. Zhu and A. D. Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2090–2094.
- 46 (a) V. W.-W. Yam, J. K.-W. Lee, C.-C. Ko and N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 912–913; (b) K. Suzuki, T. Ubukata and Y. Yokoyama, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 765–767; (c) Y. Hashimoto, T. Nakashima, D. Shimizu and T. Kawai, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5171–5174.

第 2 章

- 47 For reviews, see: K. Nienhaus and G. U. Nienhaus, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 1088–1106.
- 48 (a) Y.-C. Jeong, S. I. Yang, K.-H. Ahn and E. Kim, *Chem. Commun.*, 2005, 2503–2505; (b) Y.-C. Jeong, D. G. Park, E. Kim, K.-H. Ahn and S. I. Yang, *Chem. Commun.*, 2006, 1881–1883; (c) Y.-C. Jeong, S. I. Yang, E. Kim and K.-H. Ahn, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 5855–5861.
- 49 F. Gillanders, L. Giordano, S. A. Díaz, T. M. Jovin and E. A. Jares-Erijman, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2014, **13**, 603–612.
- 50 Y. Takagi, T. Kunishi, T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Morimoto and M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2012, **11**, 1661–1665.
- 51 (a) M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima and T. Kawai, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17425–17432; (b) M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima, C. Adachi and T. Kawai, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6373–6375.
- 52 *Gaussian 09, Revision D.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.
- 53 J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6615–6620.
- 54 Y.-C. Jeong, J. P. Han, Y. Kim, E. Kim, S. I. Yang and K.-H. Ahn, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 3173–3182.
- 55 (a) A. Staykov and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3826–3834; (b) P. Song, A.-H. Gao, P.-W. Zhou and T.-S. Chu, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 5392–5397; (c) Y. Tatsumi, J. Kitai, W. Uchida, K. Ogata, S. Nakamura and K. Uchida, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 10973–10979.

第 3 章

- 56 Representative recent overviews are given in: (a) W. Rettig, Photoinduced Charge Separation via Twisted Intramolecular Charge Transfer States, in *Electron Transfer I, Topics in current chemistry* (Ed.: J. Mattay), Springer-Verlag, Berlin, 1994, vol. 169, pp 253–299; (b) *Charge and Electron Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Eds.: V. May and O. Kühn), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- 57 G. Campi, G. Ciasca, N. Poccia, A. Ricci, M. Fratini and A. Bianconi, *Curr. Protein Pept. Sci.*, 2014, **15**, 394–399.
- 58 T. Debnath, P. Maity, H. Lobo, B. Singh, G. S. Shankarling and H. N. Ghosh, *Chem.—Eur. J.*, 2014, **20**, 3510–3519.
- 59 M. Hamberger, G. F. Moore, D. M. Kramer, D. Gust, A. L. Moore and T. A. Moore, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 25–35.
- 60 E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge and I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 695–706.
- 61 (a) Z. R. Grabowski and J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.*, 1983, **55**, 245–252; for reviews, see: (b) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz and W. Rettig, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3899–4031; Representative recent overviews are given in: (c) Twisted Intramolecular Charge-Transfer States, in *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction* (Eds.: N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano), University Science Books, Sausalito, California, 2009, pp 257–260.
- 62 T. Okada, M. Uesugi, G. Köhler, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, W. Rettig, G. Grabner, *Chem. Phys.*, 1999, **241**, 327–337.
- 63 For reviews, see: S. Sasaki, G. P. C. Drummen and G. Konishi, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 2731–2743.
- 64 Y. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie and H.

- Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 4265–4272.
- 65 (a) H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki and C. Adachi, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 11392–11394; (b) H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani and C. Adachi, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 3766–3771.
- 66 Y. Ishibashi, T. Umesato, M. Fujiwara, K. Une, Y. Yoneda, H. Sotome, T. Katayama, S. Kobatake, T. Asahi, M. Irie and H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 1170–1177.
- 67 J. Massaad, J.-C. Micheau, C. Coudret, R. Sanchez, G. Guirado and S. Delbaere, *Chem.—Eur. J.*, 2012, **18**, 6568–6575.
- 68 (a) J. Daub, R. Engl, J. Kurzawa, S. E. Miller, S. Schneider, A. Stockmann and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 5655–5665; (b) A. Stockmann, J. Kurzawa, N. Fritz, N. Acar, S. Schneider, J. Daub, R. Engl and T. Clark, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 7958–7970; (c) N. Acar, J. Kurzawa, N. Fritz, A. Stockmann, C. Roman, S. Shneider and T. Clark, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9530–9541; (d) H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani and C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 15985–15994.
- 69 J. Guérin, A. Léaustic, S. Delbaere, J. Berthet, R. Guillot, C. Ruckebusch, R. Métivier, K. Nakatani, M. Orio, M. Sliwa and P. Yu, *Chem.—Eur. J.*, 2014, **20**, 12279–12288.
- 70 P. R. Hania, A. Pugzlys, L. N. Lucas, J. J. D. de Jong, B. L. Feringa, J. H. van Esch, H. T. Jonkman and K. Duppen, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 9437–9442.
- 71 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.
- 72 T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007–1023.
- 73 E. Cancès, B. Mennucci and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 3032–3041.
- 74 G. Buntinx, R. Naskrecki and O. Poizat, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 19380–19388.
- 75 B. Moine, J. Réhault, S. Aloïse, J.-C. Micheau, C. Moustrou, A. Samat, O. Poizat, G. Buntinx, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 4719–4726.

第 4 章

- 76 For reviews, see: S. W. Fox, *Chem. Rev.*, 1943, **32**, 47–71.
- 77 (a) Representative recent overviews are given in: Imidazoles and a Pyrazole in *The Organic Chemistry of Drug Synthesis, vol. 7* (Ed.: D. Lednicer), Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2008, pp 94–99; (b) for reviews, see: M. Baumann, I. R. Baxendale, S. V. Ley and N. Nikbin, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2011,

- 7, 442–495.
- 78 (a) F. Bellina, S. Cauteruccio, L. Mannina, R. Rossi and S. Viel, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 3997–4005; (b) F. Bellina, S. Cauteruccio, A. D. Fiore, C. Marchetti and R. Rossi, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 6060–6072; (c) F. Bellina, S. Cauteruccio, A. D. Fiore and R. Rossi, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 5436–5445.
- 79 (a) T. Terashima, T. Nakashima and T. Kawai, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 4195–4198; (b) M. Toba, T. Nakashima and T. Kawai, *Macromolecules*, 2009, **42**, 8068–8075.
- 80 J. T. Hutt, J. Jo, A. Olasz, C.-H. Chen, D. Lee and Z. D. Aron, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 3162–3165.
- 81 K. Takagi, K. Kusafuka, Y. Ito, K. Yamauchi, K. Ito, R. Fukuda and M. Ehara, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 7172–7183.
- 82 (a) A. J. Boydston, C. S. Pecinovsky, S. T. Chao and 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 and C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3143–3156; (c) S. Matsumoto, H. Abe and M. Akazome, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 2397–2404.
- 83 (a) P. H.-M. Lee, C.-C. Ko, N. Zhu and V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6058–6059; (b) H.-L. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **751**, 430–437.
- 84 T. Nakashima, M. Goto, S. Kawai and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14570–14575.
- 85 B. M. Neilson and C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12693–12699. See also: B. M. Neilson, V. M. Lynch and C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10322–10326.
- 86 J. Kulhánek and F. Bureš, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, **8**, 25–49.
- 87 T. Inouchi, T. Nakashima and T. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 2591–2598. See also: T. Inouchi, T. Nakashima and T. Kawai, *Chem.—Asian J.*, 2014, **9**, 2542–2547.
- 88 (a) J. Dhuguru, C. Gheewala, N. S. S. Kumar and J. N. Wilson, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 4188–4191; (b) E. Adjaye-Mensah, W. G. Gonzalez, D. R. Bussé, B. Captain, J. Miksovská, and J. N. Wilson, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 8671–8677.
- 89 *Gaussian 09, Revision E.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.
- 90 (a) C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170; (b) M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 5029–5036.
- 91 (a) N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm and E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 560–571; (b) C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 6630–6636.
- 92 (a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104; (b) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799; (c) S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 93 V. Lemieux, M. D. Spantulescu, K. K. Baldrige and N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 5034–5037.
- 94 C. Coudret, T. Nakagawa, T. Kawai and J.-C. Micheau, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1386–1392.
- 95 Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, **120**, 215–241.
- 96 (a) D. Jacquemin and E. A. Perpète, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **429**, 147–152; (b) E. A. Perpète and D. Jacquemin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2007, **187**, 40–44.
- 97 (a) A. D. Quartarolo, N. Russo and E. Sicilia, *Chem.—Eur. J.*, 2006, **12**, 6797–6803; (b) D. Jacquemin, M. Bouhy and E. A. Perpète, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 204321; (c) A. Pezzella, L. Panzella, O. Crescenzi, A. Napolitano, S. Navaratman, R. Edge, E. J. Land, V. Barone, M. d'Ischia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15490–15498.
- 98 A. D. Laurent, J.-M. André, E. A. Perpète, D. Jacquemin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2007, **192**, 211–219.
- 99 (a) A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi and G. Orlandi, *J. Am.*

Chem. Soc., 2004, **126**, 3234–3243; (b) Y. Ishibashi, M. Murakami, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie and Y. Yokoyama, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 2730–2737; (c) I. Conti, F. Marchioni, A. Credi, G. Orlandi, G. Rosini and M. Garavelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3198–3210; (d) T. Cordes, S. Malkmus, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, A. Nenov, R. de Vivie-Riedle, M. Braun and W. Zinth, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 13364–13371; (e) P. Altoè, N. Haraszkiwicz, F. G. Gatti, P. G. Wiering, C. Frochot, A. M. Brouwer, G. Balkowski, D. Shaw, S. Woutersen, W. J. Buma, F. Zerbetto, G. Orlandi, D. A. Leigh and M. Garavelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 104–117; (f) S. Scuppa, L. Orian, A. Donoli, S. Santi and M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8344–8349.

第 5 章

- 100 T. Sumi, T. Kaburagi, M. Morimoto, K. Une, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka and M. Irie, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 4802–4805.
- 101 U. Al-Atar, R. Fernandes, B. Johnsen, D. Baillie and N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15966–15967.
- 102 M. Takeshita, N. Kato, S. Kawauchi, T. Imase, J. Watanabe and M. Irie, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 9306–9313.
- 103 (a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*, 1995, **270**, 1789–1791; (b) C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia and S. P. Williams, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3839–3856; (c) N. A. Ran, M. Kuik, J. A. Love, C. M. Proctor, I. Nagao, G. C. Bazan and T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 7405–7412.
- 104 M. Segal, M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest and Z. G. Soos, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 075211.
- 105 For reviews, see: (a) C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2014, **53**, 060101; (b) Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang and W. Huang, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 7931–7958.
- 106 (a) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, 2012, **492**, 234–238; (b) H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda and C. Adachi, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4016; (c) H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata and C. Adachi, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8476.

- 107 For reviews, see: (a) T. N. Singh-Rachford and F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2560–2573; (b) J. Zhao, S. Ji and H. Guo, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 937–950.
- 108 (a) X. Cui, J. Zhao, Y. Zhou, J. Ma and Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9256–9259; (b) K. Xu, J. Zhao, X. Cui and J. Ma, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 468–481.
- 109 K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie and H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2621–2625.