

平成 28 年度
博士学位論文

光活性化発光性テトラオキシドターアリーレン
の開発と応用

田口 真妃

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

物質創成科学専攻

目次

第1章 序論

1-1. ヘキサトリエンの電子環状反応.....	1
1-2. ヘキサトリエン型フォトクロミック分子	4
1-3. フォトクロミズムを利用した発光スイッチング	8
1-4. 本論文の目的	12
1-5. 本論文の構成	12
1-6. 参考文献.....	13

第2章 蛍光スイッチング特性を示すビス(ジオキシドアリール)チアゾール誘導体

2-1. 研究背景.....	17
2-2. 研究目的と分子設計.....	18
2-3. 結果と考察	20
2-3-1. 溶液中における UV-Vis.吸収スペクトル.....	20
2-3-2. X線単結晶構造解析.....	21
2-3-3. 吸光特性とフォトクロミック特性.....	23
2-3-4. NMR スペクトルの解析	26
2-3-5. 蛍光発光特性	30
2-3-6. 量子化学計算	35
2-3-7. 固体状態の特性.....	38
2-3-8. アモルファス膜の光学特性.....	41
2-3-9. アモルファス膜の蛍光パターンニング	44
2-4. 結論.....	45
2-5. 参考文献.....	46

第3章 非対称型ビス(ジオキシドアリール)チアゾール誘導体

3-1. 研究背景.....	48
3-2. 研究目的と分子設計.....	49

3-3. 結果と考察.....	51
3-3-1. 鈴木-宮浦カップリング反応による非対称型分子の合成手法.....	51
3-3-2. X線単結晶構造解析.....	51
3-3-3. 前駆体の吸光特性とフォトクロミック特性.....	53
3-3-4. テトラオキシド化合物の吸光特性とフォトクロミック特性.....	55
3-3-5. 量子化学計算.....	58
3-3-6. テトラオキシド化合物の蛍光発光特性.....	61
3-4. 結論.....	63
3-5. 参考文献.....	64
第4章 ビス(ジオキシドアリール)チアゾール誘導体を用いた有機 EL デバイス	
4-1. 研究背景.....	65
4-2. 結果と考察.....	67
4-2-1. 固体状態の特性.....	67
4-2-2. 有機 EL デバイス.....	71
4-3. 結論.....	75
4-4. 参考文献.....	76
第5章 結論	
6-1. 本論文の総括.....	78
Appendix	
A-1. 光源及び測定機器.....	81
A-2. 合成項.....	82
A-3. NMR スペクトル測定.....	99
A-3-1. 化合物 1a 及び 1b	99
A-3-2. 化合物 2a 及び 2b	103
A-3-3. 化合物 3a 及び 3b	106
A-3-4. 化合物 P5a 及び 5a, 5b	108
A-3-5. 化合物 P6a 及び 6a, 6b	111

A-4.	分光測定について.....	113
A-4-1.	モル吸光係数測定	113
A-4-2.	光反応量子収率測定.....	113
A-5.	光反応量子収率の評価について	114
A-5-1.	開環反応量子収率の算出方法	114
A-5-2.	閉環反応量子収率の算出方法	115
A-6.	X線単結晶構造解析について.....	116
A-7.	量子化学計算について	116
A-8.	光パターンニング実験.....	117
A-8-1.	光着色モード.....	117
A-8-2.	光脱色モード.....	117
	目録.....	118
	謝辞.....	122

第 1 章 序論

1-1. ヘキサトリエンの電子環状反応

ヘキサトリエンは 3 つの π 結合から構成される 6π 電子系炭化水素化合物の総称であり、電子環状反応を示すことで知られている。この反応は自然界でも一般的に行われている反応であり、代表例として、ビタミン D_2 の生成反応機構が挙げられる(Fig. 1-1)^[1a]。生体の代謝物質の 1 つであるエルゴステロールは、太陽光により、そのシクロヘキサジエン骨格が開環してヘキサトリエン骨格へと構造変化を示し、プレビタミン D_2 が生成される。この過程が光による電子環状反応である。この光化学反応は可逆的な反応であるが、その後[1,7]水素移動反応が熱的に進行することでビタミン D_2 が生成される機構となっている。

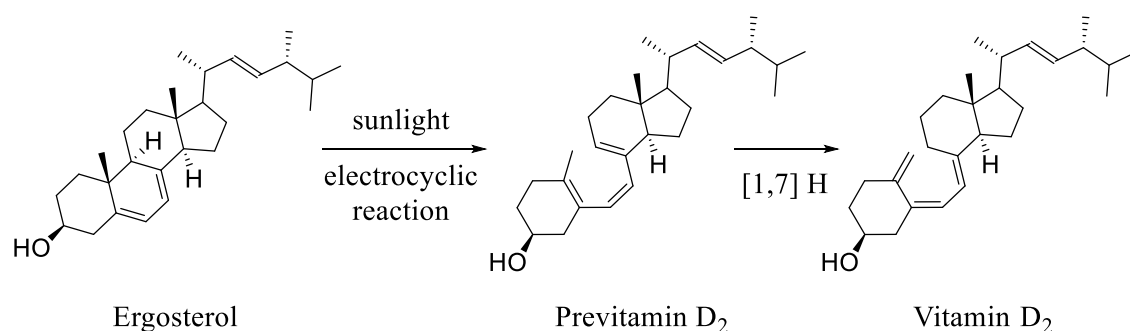


Figure 1-1. Product scheme of vitamin-D2

また、この電子環状反応は熱的にも進行する。例えば、純粋なヘキサトリエンは 500°C で加熱することで閉環反応が進行し、シクロヘキサジエンが生成される^[1b]。ヘキサトリエンにおいて、Hückel 法を用いた Schrödinger 方程式の解から導かれる分子軌道の波動関数、エネルギー準位、及びそのモデル図を Fig. 1-2 に示す。この分子の HOMO(最高電子占有分子軌道)と LUMO(最低電子非占有分子軌道)はそれぞれ Φ_3 、 Φ_4 であり、群論に従うとそれぞれ、対称性(Symmetric)と逆対称性(Asymmetric)とに区別される。フロンティア軌道、及び Woodward-Hoffmann 則^[2]によれば、基底状態では、分子の同面(Suprafacial)で結合性 σ 軌道の生成、開裂が起こり、逆旋的(disrotatory)に反応が進行する。一方で、励起状態では、分子の逆面(Antarafacial)で結合性 σ 軌道の生成、開裂が起こり、同旋的(conrotatory)に反応が進行する。よって、熱的電子環状反応は逆旋的に、光化学的電子環状反応は同旋的に進行することがわかる^[1c]。

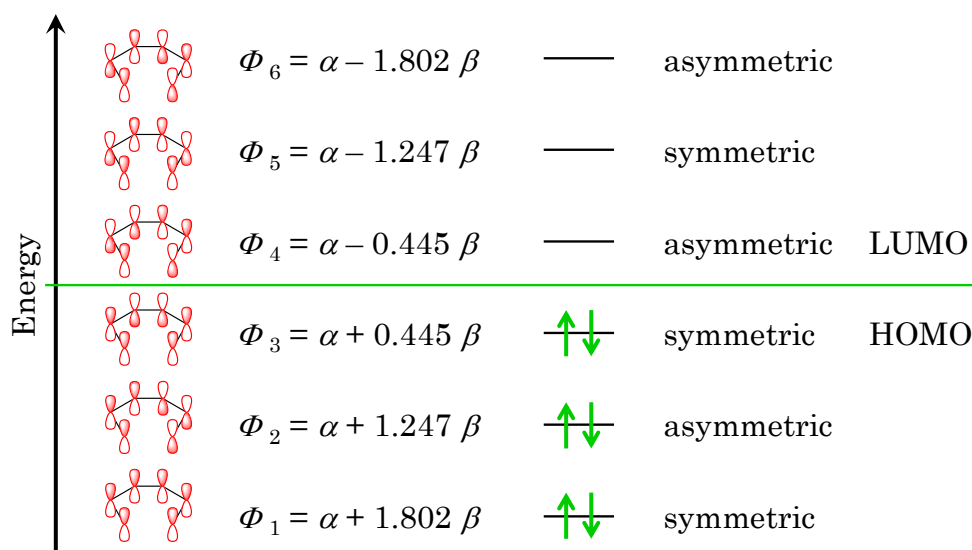


Figure 1-2. Molecular orbitals and energy diagram of hexatriene

このように、光化学的にも熱的にも電子環状反応は許容である。しかし、先程のエルゴステロールの場合、熱的に（逆旋的に）開環反応が進行するにはどちらか一方の二重結合が **trans** 配置を取る必要があるが、立体構造的に不可能であるため逆旋的の反応は進行せず、同旋的な開環反応、すなわち光化学的電子環状反応のみが進行する。つまり、光の無い状態では開環反応が起こらない為に、プレビタミン D₂ が生成されず、故にビタミン D₂ が生成されない。これが、気温に関係なく年間日照量の少ない土地の風土病で知られるビタミン D 欠乏症の原因のメカニズムである。

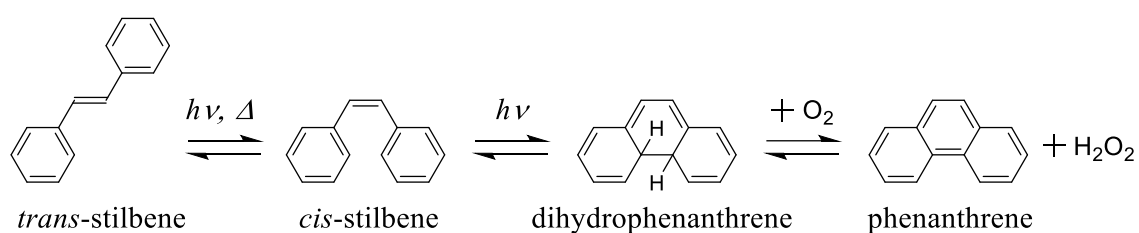


Figure 1-3. Mechanism of isomerization reaction on cis-stilbene^[4b]

同様な立体的制限のあるヘキサトリエンとして典型的な構造を有している分子が、**cis-trans** 異性化反応で知られるスチルベンである(Fig. 1-3)。cis-スチルベンはアゾベンゼンとは異なり、**trans** 体への熱戻り反応が遅く、電子環状反応が進行して同旋的に閉環し、(水素原子がともに **axial** 位の) ジヒドロフェナントレンが生成される^[3]。このジヒドロフェナントレンは酸素の存在により脱 H₂O₂ 反応が進行し、直ちにフェナントレンが生成される。しかし、脱気条件下では脱

離反応は進行せず、直ちに *cis*-スチルベンに戻る。それは、ジヒドロフェナントレンの構造が *cis*-スチルベンと比べてベンゼン環 2 つ分の共鳴安定化エネルギーが欠損しているために熱不安定であり、暗室下において同旋的な開環反応が進行するためである。本来、同旋の開環反応は熱不活性であるが、**non-crossing rule** により、基底状態における熱戻り反応の活性化障壁が小さい場合は、熱活性となる[4]。

また 20 世紀初期に Stobbe らは、芳香環を 1 つ以上有するビスメチレン無水コハク酸が、熱または光によって着色することを発見し、フルギドと命名した[5a, 5b]。当時、この反応機構は解明されていなかったが、1968 年に Becker らによって、この着色体の構造がジヒドロナフタレン構造であることが実験から導かれ、この光着色反応がトリエン部分の分子内環化反応であることが間接的に明らかとなった[5c]。Woodward-Hoffmann 則の導入により具体化したこの反応機構にも電子環状反応が見られる(Fig. 1-4) [5d]。Zusammen 配置のフルギドから出発し、光化学的に同旋的閉環反応が進行してジヒドロナフタレン誘導体が生成される。同じく光によって同旋的開環反応が進行し、元の形態に戻るが、熱的には逆旋的に開環反応が進行し、**E** 異性体が得られる。その他に副反応として、熱的[1,5]シグマトロピー転位反応や、光化学的[1,3]シグマトロピー転位反応、酸化的脱 H₂O₂ 反応が進行する[5e]。

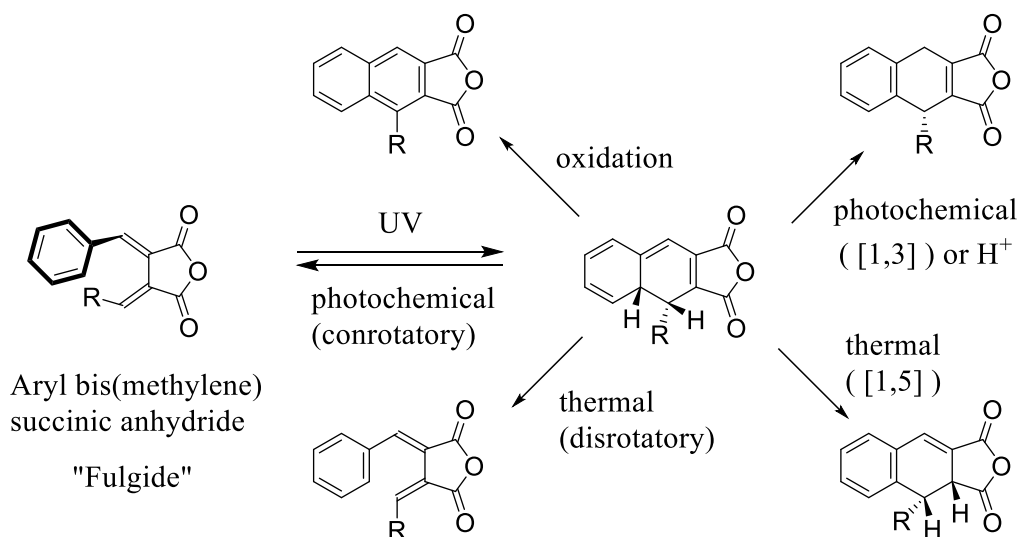


Figure 1-4. Mechanism of photochemical or thermal reaction on Fulgide[5d]

このように、ヘキサトリエンの電子環状反応は、光による物質の変色現象、すなわちフォトクロミズムに関与する化学反応の一種である。この反応は、光のみならず熱によっても誘起されるが、この反応を熱不活性化させ、光のみで分子の構造変化を制御することができれば、通信や記録などに用いられる光情報を分子の構造変化という化学情報に変換し、状態の保持、及び制御ができると期待され、1970年代後半から盛んに研究されるようになった^[6]。

1-2. ヘキサトリエン型フォトクロミック分子

ヘキサトリエン分子を熱的に安定化させる試みとして、1974年に Heller らは、前項で述べたフルギドの分子構造において、転位反応や脱離反応が起こりやすい水素をメチル基に替えたフルギドを合成した^[7a, 7b]。そして、そのフルギドのベンゼン環をフラン環に替えることで、熱不活性化が実現されることが見出され、副反応なく安定な閉環体（閉環した異性体）を光化学的に与えるフォトクロミック分子、フリルフルギドが報告された(Fig. 1-5)^[7c, 7d]。特に、図の置換基 R が立体的に大きいものほど、E/Z 異性化反応の量子収率が減少し、E/C 電子環状反応（着色反応）の量子収率が增大することが見出された(Table 1-1)^[5e, 7e]。

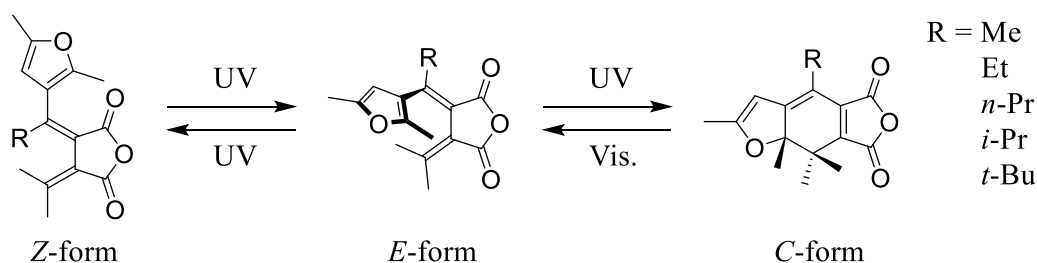


Figure 1-5. Mechanism of photo-isomerization on stable furyl fulgide ^[5e]

Table 1-1. Quantum yields of photoreactions of furyl fulgides in toluene ^[5e]

R	$\Phi_{\text{EC}}^{\text{a)}$	$\Phi_{\text{EZ}}^{\text{a)}$	$\Phi_{\text{ZE}}^{\text{a)}$	$\Phi_{\text{EC}}^{\text{a)}$
Me	0.18	0.13	0.11	0.048
Et	0.34	0.06	0.12	0.027
<i>n</i> -Pr	0.45	0.04	0.10	0.044
<i>i</i> -Pr	0.58	0.00	—	0.043
<i>t</i> -Bu	0.79	0.00	—	0.034

a) 366 nm light irradiation. b) 492 nm light irradiation. c) In CHCl₃.

一方、1988年に Irie らは、スチルベンのベンゼン環をチオフェン環に替えた分子 1,2-ジチエニルエテンにおいて、光照射により生成した同旋的閉環体であるジヒドロベンゾジチオフェン誘導体が熱安定性を示すことを発見した^[4a, 8a]。ベンゼン環由来のジヒドロフェナントレン誘導体が熱不安定であるのに対し、チオフェン環由来のこの閉環体が熱安定である結果について、Irie らは分子軌道計算を行い、開環体と閉環体との基底状態のエネルギー差が、ベンゼン環よりもチオフェン環の方が小さいことを見出した^[8b]。この結果について Irie らは、両者とも閉環反応に伴い芳香族性が欠損し、これにより共鳴安定化エネルギーが失われ、閉環体が不安定化するが、ベンゼン環よりもチオフェン環の共鳴安定化エネルギーの方が小さいため、閉環体が安定化し、熱戻り反応が抑制されたと論じている^[8c]。

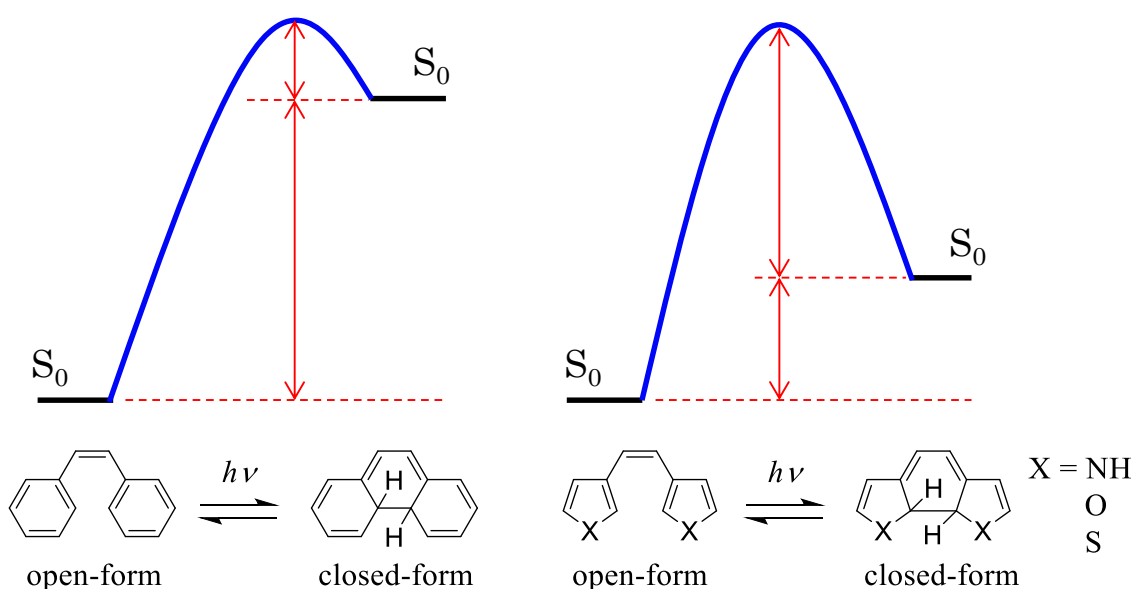


Figure 1-6. Mechanism of isomerization reaction and energy diagram for stilbene and diarylethenes^[8c]

Table 1-2. Energy gap between ring-open-form and ring-closed-form (in Fig. 1-6), and resonance stabilization energy for aryl substitute group^[8c]

compound	kcal mol ⁻¹ (a)	group	kcal mol ⁻¹ (b)
1,2-diphenylethene	27.3	phenyl	27.7
1,2-di(3-pyrrolyl)ethene	15.5	pyrrolyl	13.8
1,2-di(3-furyl)ethene	9.2	furyl	9.1
1,2-di(3-thienyl)ethene	-3.3	thienyl	4.7

a) Energy gap. b) Resonance stabilization energy.

そして、このエテン部位をシクロペンテンのように環状化させることで、*cis-trans* 異性化反応を阻害し、ヘキサトリエン部位の電子環状反応の繰り返し耐久性を格段に向上させることが可能となり、ジアリールエテンの研究がフォトクロミック分子として脚光を浴び始めた[9]。

光によって分子の構造変化を示す熱安定性ジアリールエテンは、反応性や耐久性の向上やカラーバリエーションの増加に関する研究[9]だけでなく、新たな機能性を付与した光機能性分子として、様々な分野で多岐に渡って研究が行われてきた[10]。この機能性の付与を可能にした一つの要因が、その分子構造である。ジアリールエテンは主に 2 つのヘテロ芳香環から構成されるが、有機合成化学的にこの芳香環にそれぞれ特異的な官能基を導入することが可能であり、ポリマー性やアモルファス性、結晶性、水溶性、蛍光性などの物理的ないし化学的特性を付与することができる(Fig. 1-7) [11]。目的の特性を分子構造から予想し、各々用途に合った光機能性分子を合成することが可能であるため、ジアリールエテンの機能化に関して幅広い可能性が期待されている。

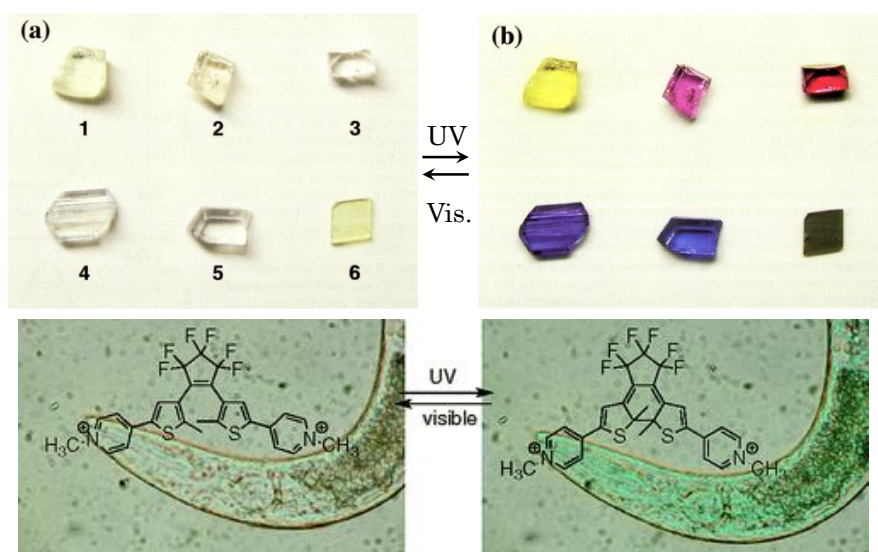


Figure 1-7. Photochromic diarylethenes having active photo-reaction even in solid state (top) and living organism (bottom) [11]

その光反応性や機能性は、ヘキサトリエン骨格にさらにもう 1 つヘテロ芳香環を加えることで益々の拡大が可能となった。それが 2004 年に Kawai らにより報告されたターアリーレンである(Fig. 1-8) [12]。ターアリーレンは、ジアリールエテンのエテン部位をヘテロ芳香族に替えた分子であり、芳香族安定化により開環体がさらに安定化され、光反応の繰り返し耐久性や熱安定性が向上して

いる。また、3つ目のヘテロ芳香環とその周囲の原子間における分子内相互作用の利用により、ヘキサトリエン骨格の単結合間の回転運動を抑制し、光反応に最も効率的な分子配置が維持され、溶液中でも100%定量的に光反応が進行する分子が報告されている[12i]。機能性では、3方向への π 共役系スイッチング[12a]やイオン性制御[12c]など、ジアリールエテンでは成し難い新機能が報告されている。また、3つのヘテロ芳香環がスターバースト構造を取っているためにガラス転移温度が高く、低分子量のアモルファス分子としても報告されている[12e]。

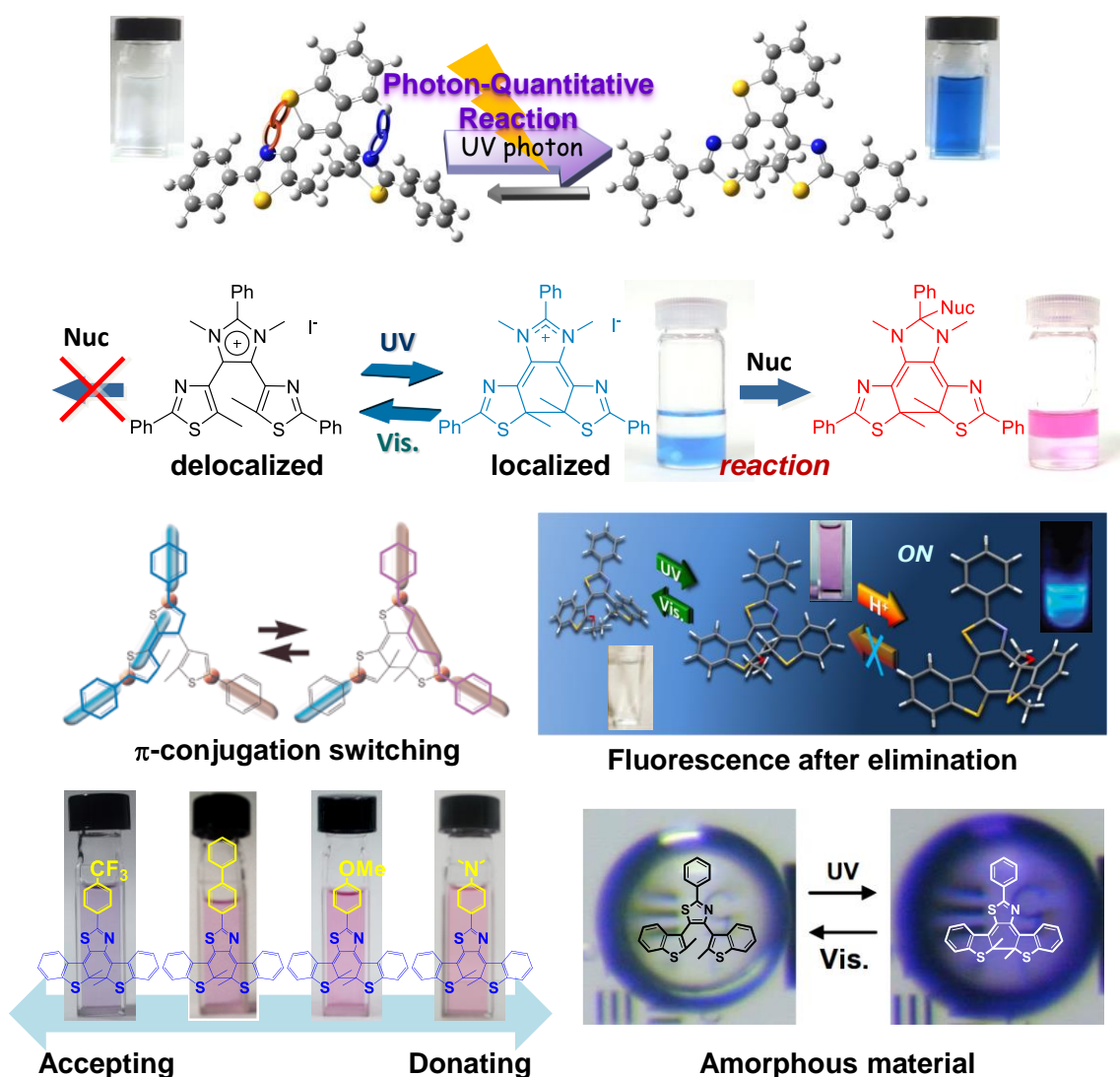


Figure 1-8. Photochromic terarylenes having various functionalities^[12]

このように、ヘキサトリエン型フォトクロミック分子は、その熱安定性や光反応性、そして機能性に関して様々な研究が行われ、様々な分子が開発されてきた。

1-3. フォトクロミズムを利用した発光スイッチング

光反応を利用した機能の一つに、光による発光スイッチング特性がある。すなわち、発光性の ON/OFF を光で制御できる分子の特性のことで、光で光を制御する、全光モード機能である。この発光スイッチング特性の応用例を以下に挙げる。

【発光変調特性を有するフォトクロミック分子の応用例】

● 光ディスク用記録材料

光を媒体に照射してそのスポットに直接記録する方法をフォトンモード記録と呼ぶ。熱的化学反应により記録部位の物性を変調するヒートモード記録とは異なり、光によって直接、化学反应を起こすことで、記録スポットの細密化による高密度記録と、素早い書き込みが可能な記録メディア材料が期待できる。さらに、記録状態の読出しを従来の屈折率検出式ではなく発光検出法にすることで、平面に限らず立体的に記録し読み出す 3-D 記録メディア材料^[13]が期待できる。

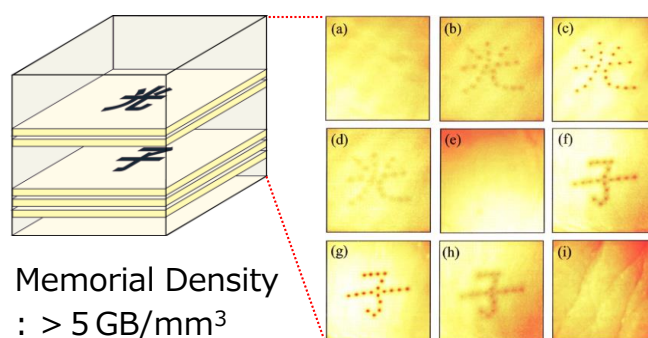


Figure 1-9. 3-D optical memory by using of photochromic compound ^[13]

● 発蛍光型生体プローブ材料

生体分子の抗体基質に緑色蛍光タンパク質 GFP などの発光団を付与し、外部からの光刺激によりその発光特性を変調できる材料で、Kaede^[14]や Dronpa^[15]が代表的である。従来の蛍光イメージング技術では、生体分子の分布の定常状態しか観察ができないが、発光色変調や発光 ON/OFF ができるプローブ技術では、ラベルした生体分子の動きを定量的に観察することが可能である。特に、Dronpa は、488nm の波長の光により蛍光が消え、405nm の光により蛍光が回復するフォトクロミズムを示すため、光ラベルの繰り返しによる経時観察が可能である(Fig. 1-10)。プローブの解像度をより高める技術として、STED、PALM

などの技術が報告されており [16]、体積の大きい蛍光タンパク質に代わる、低分子の発光スイッチング材料が期待されている。

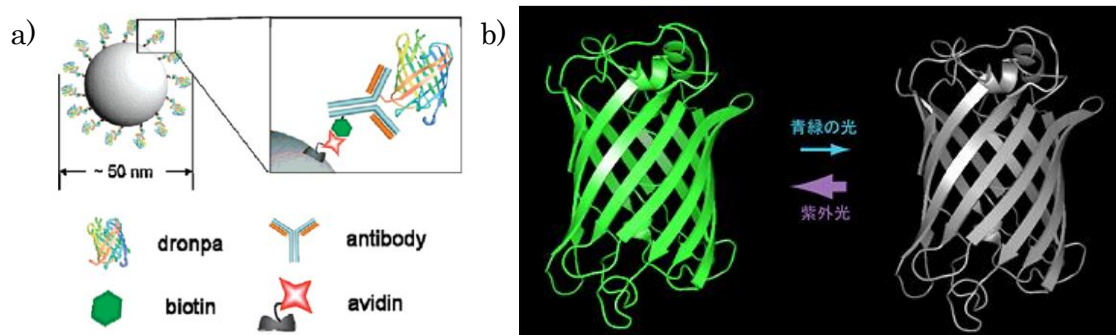


Figure 1-10. Photochromic fluorescence protein “Dronpa” for bio-imaging [15]

● 光通信・光変換材料

光信号の伝達制御や増幅、光情報の多重化、集束化などの機能を光制御できる通信メディア用の材料。フォトクロミズムを利用した技術として、光導波路 [17] やロジックゲート [18] といった機能を示す分子が期待される。

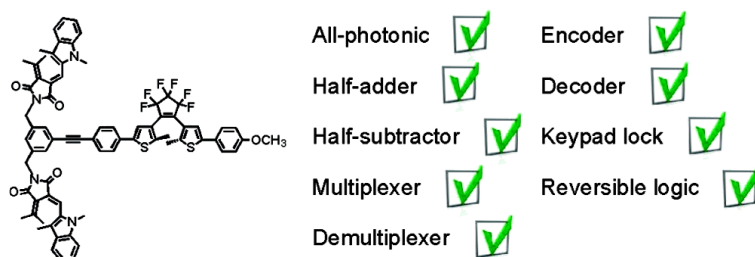


Figure 1-11. Molecular logic gate functionality of photochromic compound having isolated absorption or fluorescence properties [18]

このような発光スイッチング特性をフォトクロミック分子に付与する研究において、重要な課題は、**発光状態の維持**である。

物質から発光を読み出すためには、その物質を光励起させる必要があるが、その励起波長にフォトクロミック分子の両異性体の吸収帯が重なっている場合、異性化反応が誘起され、発光状態が維持されない。そのため、フォトクロミック分子単体に発光特性を付与する指針ではなく、これまで、フォトクロミック機能と発光機能とを分離した分子が検討されてきている。この指針の特徴は、フォトクロミック両異性体の吸収帯と発光団の励起波長が重ならないことであり、発光状態の切り替えに寄与する 2 種類の光と、発光読出しのための励起光の合計 3 種類の異なる光信号を利用する。発光団の発光を無効化する方法として、発光

団からフォトクロミック分子への電子移動やエネルギー移動や、発光団の電子遷移をフォトクロミック分子の構造変化により立体的に阻害するなど、様々に検討されてきている。

例えば、Fig. 1-12 の分子^[19]は、アントラセンの励起エネルギーをジアリールエテンの開環体へ Förster 共鳴エネルギー移動 (FRET) させることで、蛍光がクエンチされるメカニズムで、単一分子蛍光スイッチングを示す。このメカニズムでは、閉環体が存在しない限り FRET は起こらず蛍光が維持されるが、一方で、閉環体が存在しても FRET により閉環体が励起されて開環反応が進行するため、無発光状態の維持は困難である。

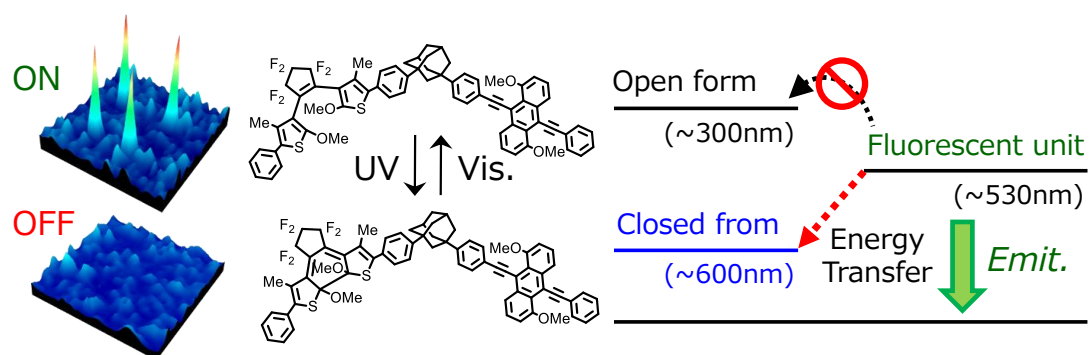


Figure 1-12. FRET mechanism for fluorescence switching ^[19]

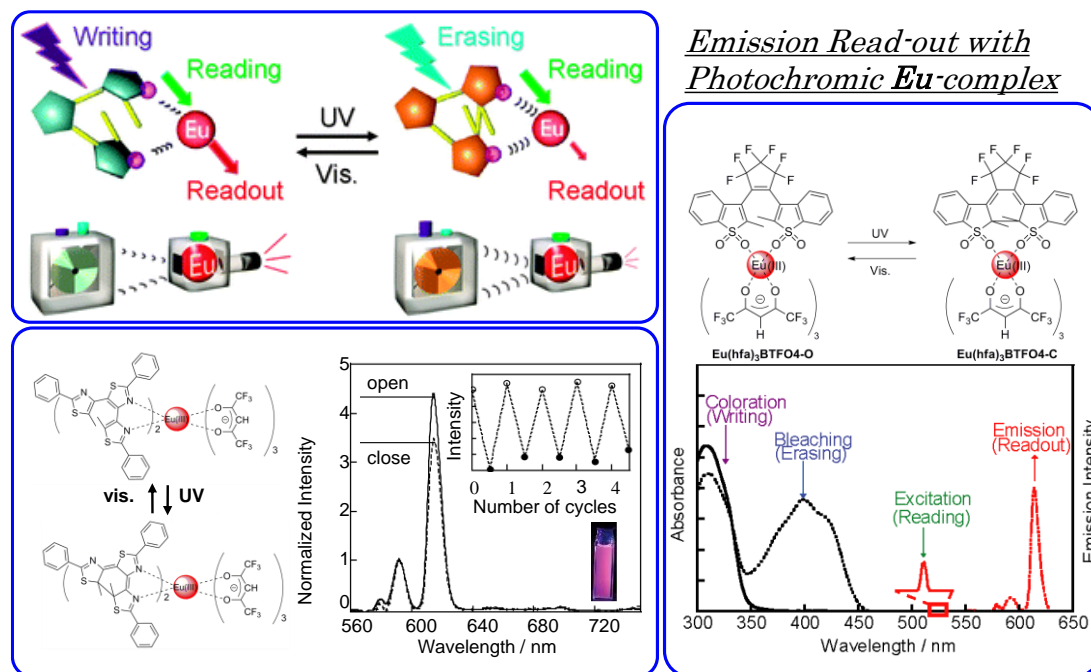


Figure 1-13. Photochromic Eu-complex having luminescence switching ^[20]

また別の研究では、ユーロピウムの 4f-5d 軌道遷移を利用したフォトクロミック-Eu 錯体が報告されている(Fig. 1-13 左)^[20]。これは、フォトクロミックターアリーレンの開環体と閉環体との電子密度分布の変化や立体構造の変化を利用して、Eu の配位環境を変化させることにより Eu の発光強度（発光効率）が制御されるメカニズムである。しかしながら、Eu の発光帯とターアリーレンの吸収帯が重なっているため、Eu からターアリーレン閉環体へ FRET が進行し、開環反応が誘起され、Eu の発光特性が維持されなかった。そのため、Nakagawa らは、Eu の発光帯とフォトクロミック分子の吸収帯が重ならない、『波長分離型』のフォトクロミック-Eu 錯体 (Fig. 1-13 右) を用いて安定な発光スイッチング特性を報告し、発光帯と吸収帯が重ならない分子設計の指針を見出した^[20c]。

このように、フォトクロミズムを利用した発光スイッチング特性について多く研究されてきたが、その技術を、【発光変調特性を有するフォトクロミック分子の応用例】で挙げた機能材料として利用するためには、**固体状態で安定に発光変調**する性質が必要であり、十分な固体発光性を示す分子の開発が望まれていた。

1-4. 本論文の目的

そこで、固体発光性に特化したフォトクロミック発光分子の開発を目的として本研究を行った。固体状態では、一分子の自由度が制限され、分子間・ドメイン間の界面状態が発光特性に顕著に影響するため、複雑な発光メカニズムほど、固体発光性の制御が困難になってくる。そのため、エネルギー伝搬型や多分子反応型の発光メカニズムから脱却し、ヘキサトリエン分子単体による安定な発光変調の達成を目指した。

本論文は、その固体発光性に特化した、ヘキサトリエン骨格を有する光活性化発光分子の開発に関する研究と、その発光分子を有機 EL デバイスの発光材料として応用した研究について論じたものである。

1-5. 本論文の構成

本論文は 5 つの章で構成されている。第 1 章では、本研究に関するこれまでの研究成果と課題を明らかにし、本研究の目的及び構成について概説した。第 2 章では、ジオキシド基が導入されたターアリーレン誘導体の電子環状反応の抑制と発光特性付与に関する研究を論じ、第 3 章では、非対称型ターアリーレン誘導体の研究において、縦横 2 方向の π 共役系を有するターアリーレン分子特有の電子環状反応に関して論じた。第 4 章では、開発したターアリーレン誘導体を用いた有機 EL デバイスに関する研究を論じた。第 5 章では本論文を総括し、本研究の意義について述べた。

1-6. 参考文献

- [1] (a) ウォーレン有機化学(下巻), p.984. (b) ウォーレン有機化学(下巻), p.985. (c) ウォーレン有機化学(下巻), p.986-991.
- [2] (a) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 81, 767 (1967). (b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 4, 57 (1979).
- [3] (a) F. B. Mallory, C. S. Wood, and J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3094 (1964). (b) A. A. Lamola, G. S. Hammond, and F. B. Mallory, *Photochem. Photobiol.*, 4, 259, (1965). (c) K. A. Muszkat and E. Fischer, *J. Chem. Soc. B*, 1967, 663. (d) T. Wisnonski-Knittel, G. Fischer, and E. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1974, 1930. (e) S. Malkin and E. Fischer, *J. Phys. Chem.*, 68, 1153 (1964). (f) D. Gegiou, K. A. Muszkat, and E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3907 (1968). (g) D. Gegiou, K. A. Muskat, and E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 12 (1968). (h) S. Sharafy and K. A. Muszkat, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4119 (1968). (i) M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 215 (1989). (j) Y. Nakayama, K. Hayashi, and M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 789 (1991). (k) H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, and J. H. Frederick, *J. Phys. Chem.*, 94, 4119 (1990). (l) J. H. Frederick, Y. Fujiwara, J. H. Penn, K. Yoshihara, and H. Petek, *J. Phys. Chem.*, 95, 2845 (1991). (m) V. D. Vachev, J. H. Frederick, B. A. Grishanin, V. N. Zadkov, and N. I. Koroteev, *Chem. Phys. Lett.*, 215, 306 (1993).
- [4] (a) M. Irie and W. Schnabol, *Europ. Polym. J.*, 18, 15 (1982). (b) 化学総説 No.28, 有機フォトクロミズムの化学, p.91-92.
- [5] (a) H. Stobe, *Ber.*, 38, 3673 (1905). (b) H. Stobe, *Ann.*, 380, 1 (1911). (c) A. Santiago and R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3654 (1968). (d) J. Whittal, "4+2 Systems: Fulgides", in "Photochromism: Molecules and Systems", H. Dürr and H. Bouas-Laurent (eds.), Elsevier, Amsterdam (1990), Chap. 9, pp. 467-492. (e) 化学総説 No.28, 有機フォトクロミズムの化学, p.110-113.
- [6] (a) G. H. Brown (ed.), "Photochromism, Tech. Chem.", Wiley Interscience, New York (1971). (b) G. Smets, *Adv. Polym. Sci.*, 50, 17 (1983). (c) M. Kryszewski, D. Lapienis, and B. Nadolski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 76, 351 (1983).
- [7] (a) H. G. Heller and R. M. Megitt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1974, 923. (b) P. J. Darcy, R. J. Hart, and H. G. Heller, *J. Chem. Soc., Perkin*

- Trans. I*, **1978**, 571. (c) P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, and J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1981**, 202. (d) H. G. Heller and J. R. Langan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1981**, 341. (e) Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama, and T. Kurita, *Chem. Lett.*, **1988**, 1049.
- [8] (a) M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 803. (b) S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 6136. (c) 化学総説 No.28, 有機フォトクロミズムの化学, p.91-94, p.98.
- [9] (a) M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1989**, 28, 215. (b) K. Uchida, Y. Nakayama, and M. Irie, *J. Org. Chem.*, **55**, 2592 (1990). (c) M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, and M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 206 (1992). (d) M. Irie, O. Miyatake, R. Sumiya, M. Hanazawa, Y. Horikawa, and K. Uchida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 155 (1994). (e) M. Irie, K. Sakwmura, M. Okinaka, and K. Uchida, *J. Org. Chem.*, **60**, 8305 (1995). (f) M. Irie, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685.
- [10] (a) M. Irie, O. Miyatake, and K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8715 (1992). (b) F. Tatzono, T. Harada, Y. Shimizu, M. Ohara, and M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3987 (1993). (c) S. L. Gilat, S. H. Kawai, and J-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1439 (1993). (d) M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, and T. Eriguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994). (e) T. Saika, T. Shimidzu, and M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2123 (1994). (f) M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, and H. Tsuzuki, *Chem. Lett.*, 899 (1995). (g) S. L. Gilat, S. H. Kawai, and J-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **1**, 275 (1995).
- [11] (a) K. Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7195. (b) N. Tanifuji, M. Irie, and K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13344. (c) T. Kawai, Y. Nakashima, and M. Irie, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 309. (d) M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, and K. Matsuda, *Chem. Commun.*, 2007, 1355. (e) V. Lemieux, S. Gauthier, and N. R. Branda, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 6974. (f) D. Sud, T. J. Wigglesworth, and N. R. Branda, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 8163. (g) Y. Zou, T. Yi, S. Xiao, F. Li, C. Li, X. Gao, J. Wu, M. Yu, and C. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15750. (h) U. Al-Atar, R. Fernandes, B. Johnsen, D. Baillie, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15966.
- [12] (a) T. Kawai, T. Iseda, and M. Irie, *Chem. Comm.* **2004**, 72. (b) T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa, and T.

- Kawai, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3212. (c) T. Nakashima, M. Goto, S. Kawai, and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14570. (d) T. Nakashima, K. Miyamura, T. Sakai, and T. Kawai, *Chem.-A Eur. J.* **2009**, 15, 1977. (e) S. Kawai, T. Nakashima, Y. Kutsunugi, H. Nakagawa, and T. Kawai, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3606. (f) Y. Kutsunugi, S. Kawai, T. Nakashima, and T. Kawai, *New. J. Chem.* **2009**, 33, 1368. (g) H. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, and T. Kawai, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1475. (h) S. Fukumoto, T. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, and T. Kawai, *Dyes and Pigments*, **2011**, 89, 297. (i) S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 1565. (j) S. Fukumoto, T. Nakashima, and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 5047. (k) S. Fukumoto, T. Nakashima, and T. Kawai, *Dyes and Pigments*, **2011**, 92, 868.
- [13] T. Fukaminato, S. Kobatake, T. Kawai, and M. Irie, *Proc. Jpn. Acad., 77, Ser. B*, **2001**, 30.
- [14] (a) R. Ando, H. Hama, M. Yamamoto-Hino, H. Mizuno, and A. Miyawaki, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, 99, 20, 12651. (b) D. Stephens, *Trends in Cell Biol.*, **2002**, 12, 550.
- [15] (a) R. Ando, H. Mizuno, A. Miyawaki, *Science*, **2004**, 306, 1370. (b) H. Mizuno, T. K. Mal, M. Wälchli, T. Fukano, M. Ikura, and A. Miyawaki, *J. Biomol. NMR*, **2010**, 48, 237.
- [16] (a) C. Flors, J. Hotta, H. Uji-I, P. Dedecker, R. Ando, H. Mizuno, and A. Miyawaki, and J. Hofkens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13970. (b) D. M. Chudakov, M. V. Matz, S. Lukyanov, K. A. Lukyanov, *Physiol. Rev.*, **2010**, 90, 1103.
- [17] (a) T. Koshido, T. Kawai, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, L389. (b) T. Kawai, T. Koshido, and K. Yoshino, *Appl. Phys. Chem.*, **1995**, 67, 6, 795. (c) M.-S. Kim, T. Sakata, T. Kawai, and M. Irie, **2003**, 42, 3676. (d) M.-S. Kim, H. Maruyama, T. Kawai, and M. Irie, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4539.
- [18] (a) J. Andréasson, U. Pischel, S. D. Straight, T. A. Moore, A. L. Moore, and D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11641. (b) M. F. Budyka, *Russ. Chem. Bull.*, **2014**, 63, 8, 1656. (c) P. Remón, S. M. Li, M. Grøtli, U. Pischel, and J. Andréasson, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 4659.
- [19] (a) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, M. Tamai, and T. Kawai, *Nature*, **2002**, 420, 759. (b) T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, M. Tamai, and

- M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14843. (c) T. Fukaminato, T. Umemoto, Y. Iwata, S. Yokojima, M. Yoneyama, S. Nakamura, and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5932.
- [20] (a) T. Nakagawa, K. Atsumi, T. Nakashima, Y. Hasegawa, and T. Kawai, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 372. (b) T. Nakagawa, Y. Hasegawa, and T. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112, 5096. (c) T. Nakagawa, Y. Hasegawa, and T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2009**, 45, 5630.

第 2 章 蛍光スイッチング特性を示すビス(ジオキシドアリアル)チアゾール誘導体

2-1 研究背景

固体状態で、フォトクロミズムによる蛍光スイッチングを実現させるためには、フォトクロミック部位と発光団を分離したエネルギー伝搬型や多分子反応型等の複雑な発光メカニズム^[1-3]ではなく、純粋にフォトクロミック分子単体で発光を示すことが望ましい。

ヘキサトリエン骨格を有するフォトクロミック化合物、ジアリアルエテンの蛍光特性^[4]は、1997年、Kaneuchiらによって初めて報告された^[5]。特にヘキサトリエン構造である開環体は、2つの芳香環を有するため極限構造を取り易く、分子内の分極化により遷移状態が安定化され、蛍光放出が室温で確認されている。一方で、シクロヘキサジエン構造である閉環体は、芳香族安定性が欠如しているため、室温では無輻射失活となり、蛍光放出は77Kの極低温中で確認されるのみであった^[5]。開環体が蛍光を示す場合、開環体を発光させる励起波長が閉環体の吸収帯と重なるため、蛍光放出と同時に閉環体の電子環状反応が誘起されて開環体が生成され得る。このため、部分選択的に発光させることは困難である。閉環体の蛍光特性を向上させるために、アリアル部位において発光団の導入や、ドナー-アクセプター型の分子設計等が考案された^[4]。2005年にAhnらは、2つのベンゾチオフェンから成るジアリアルエテンにおいて、過酸化物と反応させることで4つの酸素原子が導入されたベンゾチオフェンジオキシド誘導体を合成し、閉環体が室温中で蛍光を示すことを見出した^[6]。しかしながら、いずれも開環体以上の十分な蛍光効率を有する閉環体は得られていなかった。

2009年にNakagawaらは、閉環体において既存の発光団と類似構造をとるようなヘキサトリエン誘導体を設計し、閉環体生成後に分子内脱離反応を伴うことで、縮環した平面構造の発光体(蛍光量子収率10%)を生成するワンウェイ分子を開発した。脱離反応を伴うために固体発光性への応用は期待されないが、開環体では蛍光特性を抑えつつ、閉環反応後の不可逆反応により縮環体として蛍光特性を発現させることが可能であることが見出された^[7]。

2-2 研究目的と分子設計

閉環状態では蛍光特性が抑えられ、閉環状態において高効率の蛍光特性が発現し、長時間の励起光照射下においても蛍光特性が安定に持続する、感光性ヘキサトリエン分子の開発を本研究の目的とした。固体発光性に特化させる狙いから、脱離反応を伴わずに閉環体構造を強化させる方法として、配位結合やイオン結合、水素結合などで代表される分子内相互作用の利用を考えた。分子内相互作用でも、溶液中で単結合間の回転運動を抑制できることが知られている^[8]。

そこで、ヘキサトリエンの光反応を化学修飾により抑制し、固体発光性に特化した光応答性発光分子を開発することを目指した。

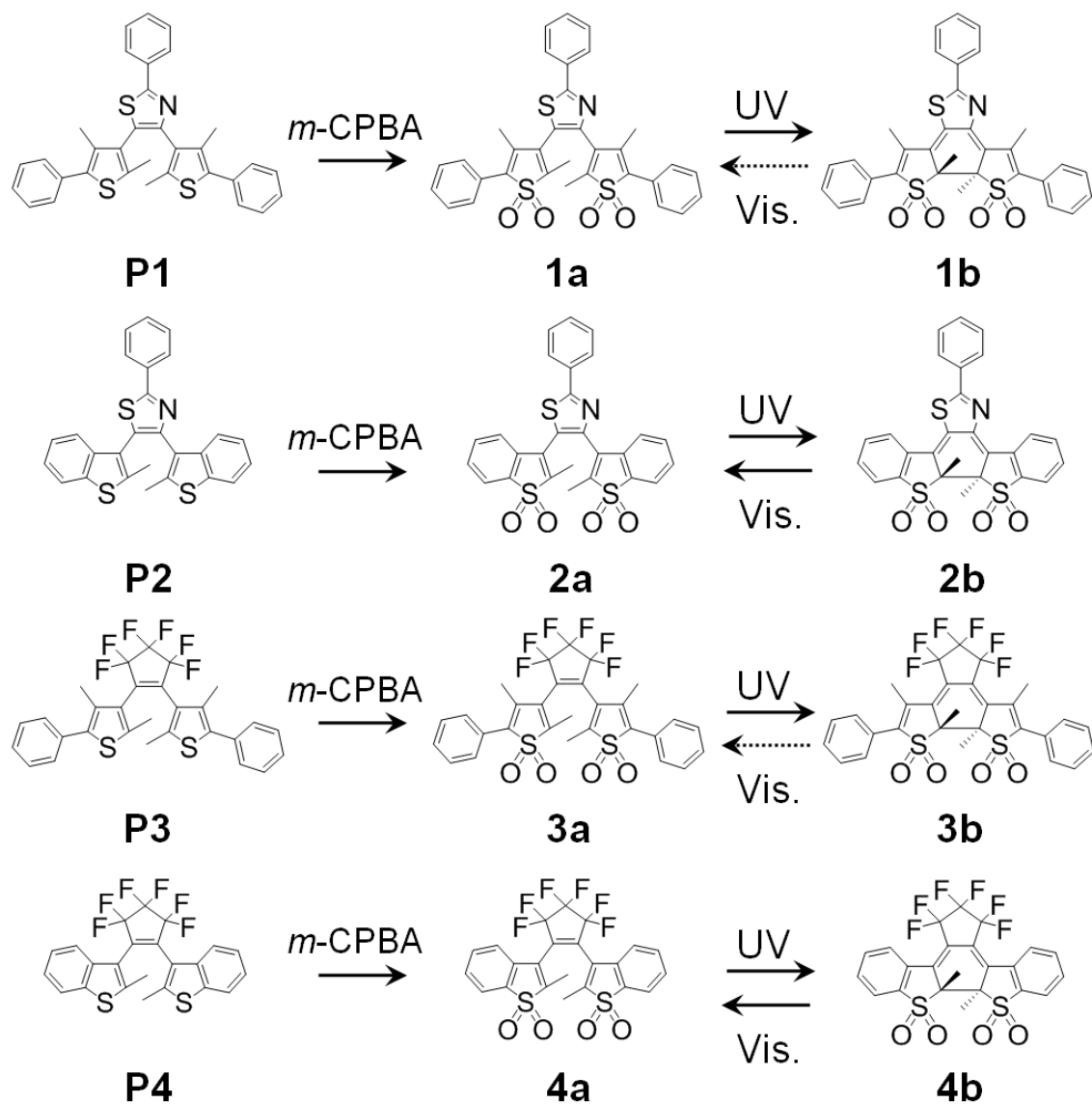
分子設計

ジアリールエテン系フォトクロミック分子の主骨格には、固体状態でも高い光反応性を示すターアリーレン分子の分子構造に注目した。この骨格は、3つの芳香環によってスターバースト構造が形成されるため、アモルファス特性（ガラス質特性）を示す化合物も報告されており^[9]、固体状態における反応性が期待できる。閉環体（シクロヘキサジエン構造）における開環反応の抑制と蛍光量子収率の向上については、Ahnらによって報告されている Bis(benzothiophene-*S,S'*-dioxide)hexafluorocyclopentene (BTFO4) を参考にした^[6]。光異性化反応に関係する芳香環（ベンゾチオフェン）にジオキシド基を導入することで、芳香族性が失われ、開環状態（ヘキサトリエン構造）の不安定化が期待できる。また、閉環状態（シクロヘキサジエン構造）においては、 π 電子系の共役拡張による安定化が期待できる。さらには、電子環状反応によって結合開閉が起こる反応点炭素まわりの、官能基（メチル基）の立体的挙動を、ジオキシド基との分子内相互作用により剛直安定化させる狙いがあり、開環反応の抑制と同時に、蛍光量子収率の向上を目指した。参考分子である BTFO4 においては、酸素原子を1つ導入する（すなわち、片側のベンゾチオフェンのみをスルフィド化する）だけでも開環反応量子収率が格段に小さくなることが報告されているが、その報告によると、閉環体の蛍光発光が室温で確認できた分子は、酸素原子を4つ完全に導入した分子のみである^[6d]。ゆえに、酸素原子を4つ導入したテトラオキシドターアリーレン誘導体を、本研究の設計指針とした。

主骨格（すなわち前駆体）となるジアリールエテン及びターアリーレンには、いずれも既知化合物（**P1**, **P2**, **P3**）を選択し、それぞれ文献に従い合成して用意した^[9, 10]。ジオキシド基の導入には、いずれもメタクロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) を用いた穏やかな酸化反応で導いた (Appendix A-2 項参照)。各種の実験操作に

については、Appendix にまとめた。

Scheme 2-1. に、本研究で設計した 3つの化合物 (**1a**, **2a**, **3a**)、及び参照分子 BTFO4 (**4a**) の分子構造を示す。



Scheme 2-1. 前駆体のフォトクロミック化合物 **P1-P4** から テトラオキシド化合物 **1a-4a** の生成反応と、開環形態の化合物 **1a-4a** と閉環状態の化合物 **1b-4b** との間のフォトクロミック反応スキーム

2-3 結果と考察

2-3-1 溶液中における UV-Vis. 吸収スペクトル

2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) 溶液中の開環体 **1a**、**2a** 及び **3a** は無色の溶液であり、その溶液に UV ライト ($\lambda = 313 \text{ nm}$) を照射することで、黄色または橙色に着色することが観測された。Figure 2-1 に示したように、開環体の **1a**、**2a** 及び **3a** は可視波長領域に吸収帯を持たないが、UV ライト照射後は 400–550 nm に新しい吸収帯が観測された。化合物 **1**、**2** 及び **3** にはそれぞれ、特有の等吸収点が 298 nm、279 nm 及び 355 nm に見られた。これらのスペクトル特性は参照分子の化合物 **4** の特性と似ており、Scheme 2-1 に示した 2 成分系フォトクロミック反応を裏付けている。開環体 **1a**、**2a** 及び **3a** の溶液に UV ライトを照射し、着色した溶液を濃縮後、HPLC (ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒) による単離精製を行い、閉環体 **1b**、**2b** 及び **3b** を得た。そして、閉環体 **1b**、**2b** 及び **3b** の化学構造を、**4b** と同様、重クロロホルム溶液で ^1H NMR 分光法によって明らかにした (Appendix 参照)。

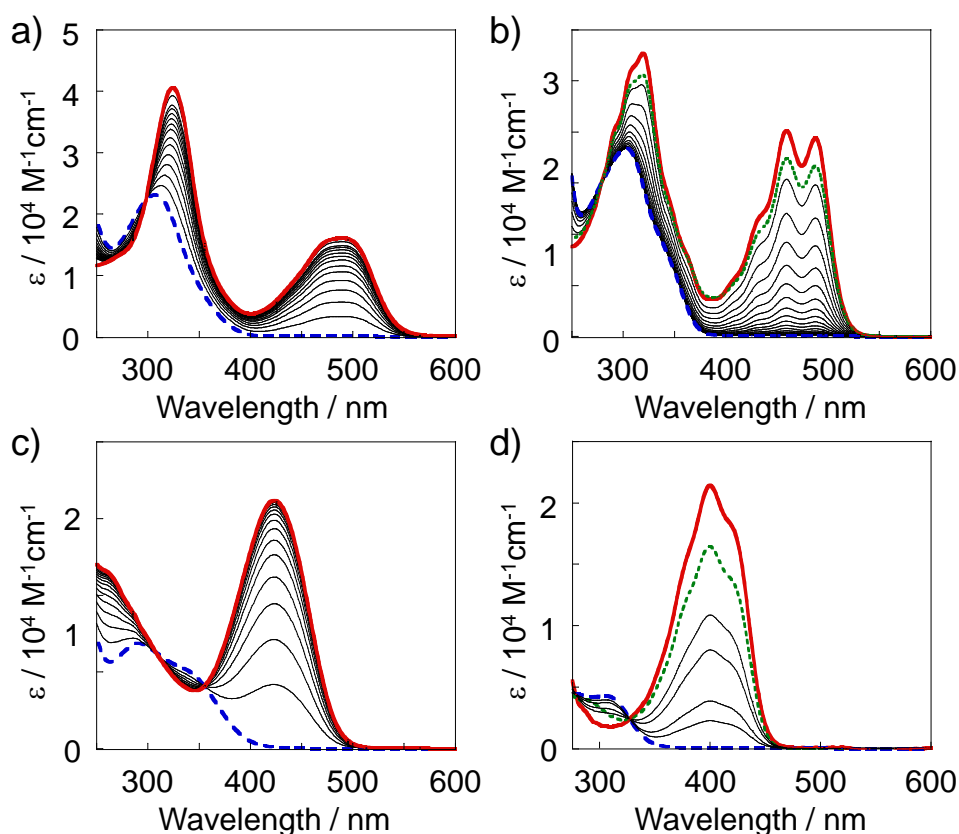


Figure 2-1. 各化合物(a) **1**, (b) **2**, (c) **3** and (d) **4** の 2-MeTHF 中の吸収スペクトル変化。開環体が青色破線、閉環体が赤色実線、313 nm の光照射下における P.S.S. (光定常状態) が緑色点線である。

2-3-2 X線単結晶構造解析

ヘキサン／酢酸エチル混合溶液から再結晶によって、開環体 **1a** 及び、閉環体 **1b**, **3b** の単結晶が得られ、それらの結晶構造を X線単結晶構造解析で解析した。Figure 2-2 で示されるように、結晶状態の **1b** の ORTEP 図から、シクロヘキサジエンを基盤とした共平面構造が示唆される。フェニル基とチアゾール環との間のねじり角 (S1-C1-C4-C9) は約 32 度であった。中央のチアゾール環に属する S 原子と N 原子はそれぞれ、0.27 nm よりも短い距離で中央のフェニル基に属する水素原子に近接している。これは、各々の原子の *van der Waals* 半径の和よりも短い値である。つまり、CH/N 及び CH/S の弱い水素結合相互作用により、2-フェニルチアゾール部位分子が共平面化している事が考えられる。また、これら S 原子と N 原子は、チオフェンジオキシド基の 4 位に当たるメチル基に属する水素原子とも相互作用していると考えられる。それは、CH-S 間が 0.271 nm、CH-N 間が 0.259 nm であり、いずれも各原子の *van der Waals* 半径の和 (H-S=0.305 nm、H-N=0.270 nm^[11]) よりも短いためである。一方で、チオフェンジオキシド基の 2 位に当たる、反応中心炭素原子に属するメチル基は、分子平面の外に位置しており、反対側のチオフェンジオキシド基に属する SO₂ ユニットの近接している。そのメチル基に属する水素原子と SO₂ の酸素原子との間の距離はいずれも 0.24 nm 未満であり、各原子の *van der Waals* 半径の和 (0.26 nm^[11]) よりも短い距離である。このことから、これらメチル基と酸素原子との間に CH/OS の弱い水素結合相互作用が存在することが示唆される。この CH/OS 間の相互作用は、結晶構造から **3b** にも存在していることがわかる。

Table 2-1. **1a**, **1b** 及び **3b** の結晶構造における各原子間の距離

	CH / OS 距離 [nm]	CH / S 距離 [nm]	CH / N 距離 [nm]
1a	0.281 (H19/O2)	0.281 (H5/S1)	0.260 (H1/N1)
	0.276 (H15/O3)	0.302 (H7/S1)	0.247 (H26/N1)
1b	0.231 (H17/O2)	0.266 (H5/S1)	0.255 (H1/N1)
	0.239 (H6/O3)	0.271 (H14/S1)	0.259 (H26/N1)
3b	0.231 (H19/O4)	—	—
	0.234 (H20/O1)	—	—

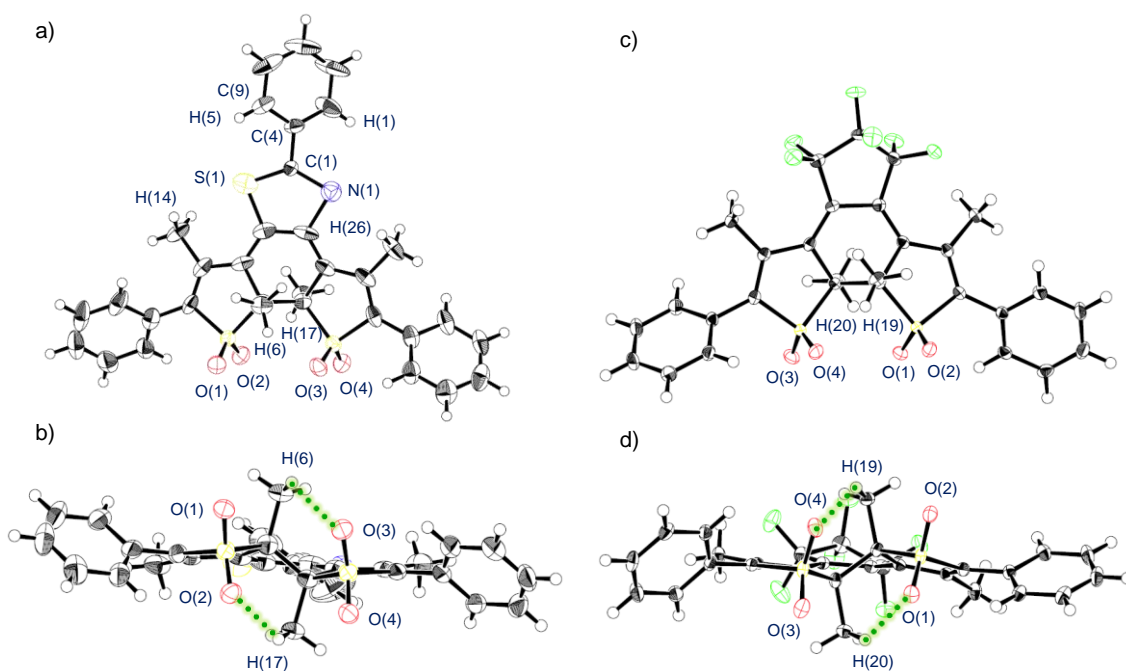


Figure 2-2. 閉環体 **1b** と **3b** の結晶の ORTEP 図、(a) **1b** 正面、(b) **1b** 側面、(c) **3b** 正面、(d) **3b** 側面

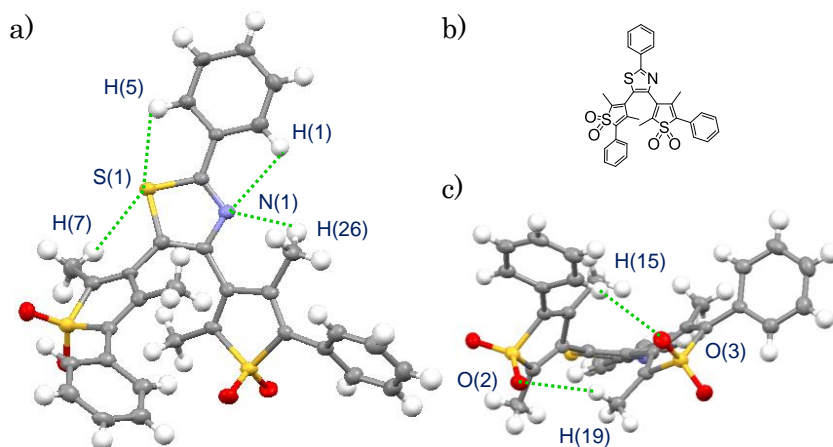


Figure 2-3. 開環体 **1a** の結晶構造図 (a) **1a** 正面、(c) **1a** 側面と(b)分子構造

開環体 **1a** 及びの結晶構造を Figure 2-3 に示した。閉環体 **1b** と同様、中央フェニル基に属する水素原子と、チアゾール環の S 原子及び N 原子との間の距離が各原子の *van der Waals* 半径の和よりも短く、CH/N 及び CH/S の弱い水素結合相互作用が存在していることが示唆される。また、開環体の S 側のチオフェンオキシド基は、光反応不活性なコンフォメーションを取っており、結晶状態での閉環反応を示さない事実と対応している。

2-3-3 吸光特性とフォトクロミック特性

測定した化合物 **1**、**2** 及び **3** の吸光特性とフォトクロミック特性を、化合物 **4** とともに Table 2-2 にまとめた。また、それらの前駆体分子 **P1**、**P2** 及び **P3** の光学特性とフォトクロミック特性を Table 2-3 にまとめた。閉環体 **1b**、**2b** 及び **3b** の吸収スペクトルは、それらの前駆体分子 **P1b**、**P2b** 及び **P3b** と比べて、著しくブルーシフトした吸収帯を示した。このブルーシフトする傾向は、化合物 **4** において報告されている^[6]。また、化合物 **1**、**2** 及び **3** のブルーシフトの傾向については TD-DFT 計算の結果 (2-3-5 項 Table 2-7) から裏付けられている。 $\lambda = 313$ nm の光照射下の光定常状態 (P.S.S.) における **1a** から **1b**、及び **3a** から **3b** への光化学変換率 α_{pss} は、HPLC を用いた分析からほぼ 100% であると見積られた。この結果は主に、それらの開環反応量子収率 Φ_{co} が極めて低いことが原因である。

Table 2-2. 化合物 **1–4** の吸光特性とフォトクロミック特性 (2-MeTHF 溶液)

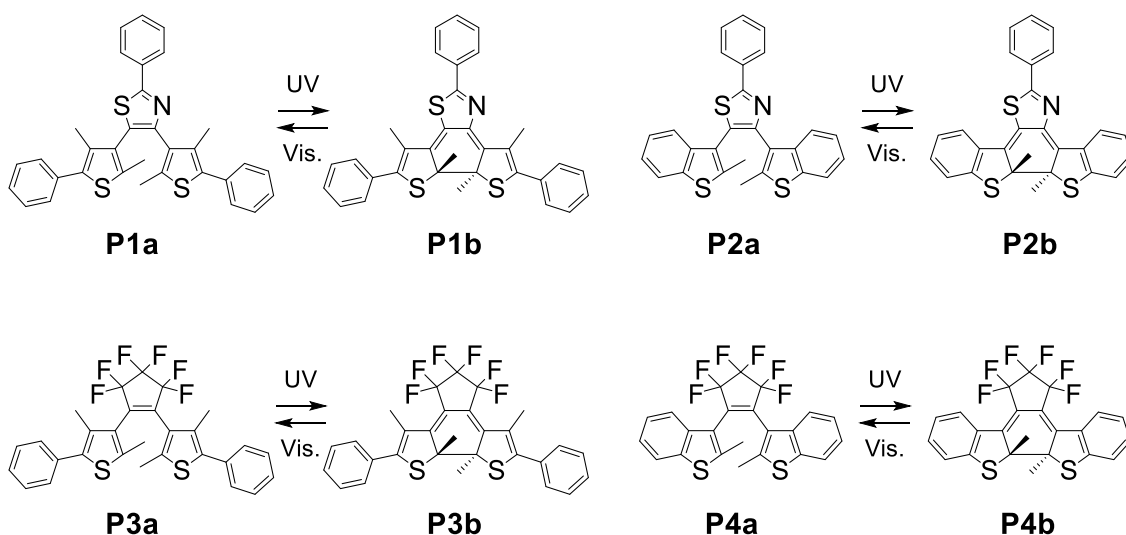
	λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	α_{pss}^a	Φ_{oc}^b	Φ_{co}^c
1a	307 (2.28)	> 0.99	0.23 (± 0.01)	-
1b	324 (4.20) 490 (1.71)	-	-	$3 \times 10^{-5}^d$ ($\pm 1 \times 10^{-5}$)
2a	301 (1.83)	~ 0.80	0.46 (± 0.01)	-
2b	319 (2.80) 460 (2.03) 487 (1.96)	-	-	0.024 (± 0.002)
3a	288 (0.975)	> 0.99	0.22 (± 0.01)	-
3b	423 (2.30)	-	-	$2.9 \times 10^{-5}^d$ ($\pm 0.1 \times 10^{-5}$)
4a	309 (0.424)	~ 0.80	0.22 ^e	-
4b	400 (2.14)	-	-	0.036 (± 0.002) 0.061 ^e

^a α_{pss} : the cyclization conversion ratio at P.S.S. with the irradiation at 313 nm light ^b at 313 nm ^c at 432 nm ^d the samples were degassed ^e in ethyl acetate

Table 2-3. 前駆体 **P1–P4** の吸光特性とフォトクロミック特性 (ヘキサン溶液)

	λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])	α_{pss} (at 313 nm)	Φ_{oc} (at 313 nm)	Φ_{co}
P1a ^a	269 (3.5)	0.90	0.6	—
P1b ^a	610 (0.94)	—	—	0.07 ^e
P2a ^b	273 (2.2)	0.44	0.58	—
	329 (1.3)			
P2b ^b	539 (1.2)	—	—	0.45 ^f
	556 (1.2)			
P3a ^c	262 (2.8)	0.79	0.46	—
P3b ^c	562 (1.1)	—	—	0.015 ^e
P4a ^d	258 (1.4)	0.50	0.35	—
P4b ^d	517 (0.91)	—	—	0.35 ^f

^a T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 3212-3218. ^b S. Kawai, T. Nakashima, Y. Kutsunugi, H. Nakagawa, H. Nakano and T. Kawai, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3606-3611. ^c M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka and K. Uchida, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 8305-8309. ^d K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura and M. Irie, *Chem. Lett.*, 1999, 63-64. ^e irradi at 546 nm. ^f irradi at 517 nm.



Scheme 2-2. 前駆体であるフォトクロミック分子 **P1–P4** の分子構造

閉環体 **1a**、**2a** 及び **3a** の閉環反応量子収率 Φ_{oc} は 2-MeTHF 溶液中でそれぞれ、0.23、0.46、及び 0.31 であった。前駆体分子 **P1a**、**P2a** 及び **P3a** の Φ_{oc} はそれぞれ 0.6、0.58、及び 0.46 であるため、いずれのテトラオキシド化合物も、前駆体の Φ_{oc} を下回る結果となった。参照分子の化合物 **4** の Φ_{oc} は酢酸エチル中で 0.22 であることが報告されており、前駆体 **P4a** ($\Phi_{oc} = 0.35$) よりも光反応性が低いことから、既にこの傾向が示唆されていた^[6]。

可視光照射によって、化合物 **2b** と **4b** は完全に **2a** と **4a** へと構造変換した。閉環体 **2b**、**4b** の開環反応量子収率 Φ_{co} はそれぞれ、0.024、0.036 であった。これらの値は、前駆体分子 **P2** ($\Phi_{co} = 0.45$)、**P4** ($\Phi_{co} = 0.35$) よりも著しく低い値である。閉環体 **4b** の 2-MeTHF 溶液中の Φ_{co} は酢酸エチル溶液中の値 ($\Phi_{co} = 0.35$) に似ているため、光化学的閉環反応の反応性に対して、溶媒効果は際立つほどではないことが示唆される。一方で、化合物 **1b** と **3b** は、数時間の可視光照射後でさえ、フォトクロミック脱色反応（開環反応）をほとんど示さなかった。ほとんど反応しないために精度の高い測定は困難を要したが、**1b** と **3b** の極めて低い Φ_{co} はいずれも 3×10^{-5} 以下と見積られた。このような低い Φ_{co} 値を評価するためには、サンプル溶液において慎重な脱気操作が求められた。 Φ_{co} が極めて低いために、化合物 **1** と **3** は、事実上、不可逆光異性化反応を示す化合物と言える。この化合物 **1b** の光消色反応性を化合物 **2b** と比較し、Figure 2-4 に示した。

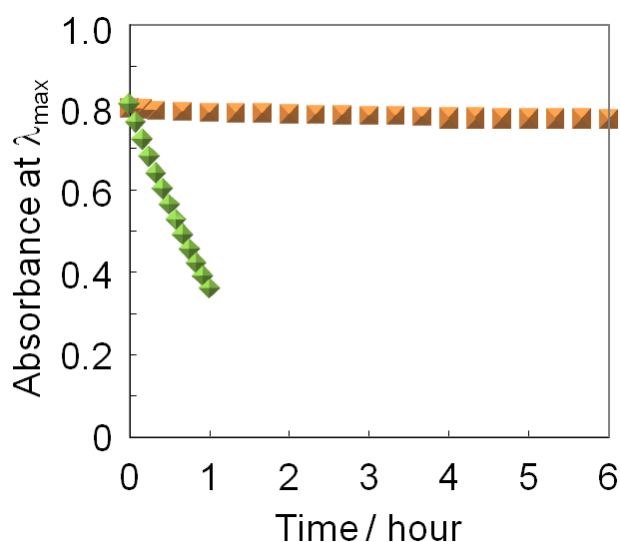


Figure 2-4. 可視光 ($\lambda = 432$ nm; 光源 500 W、モノクロメーター使用) の連続照射における **1b** (橙色四角) 及び **2b** (緑色菱形) の λ_{max} の吸光度経時変化 (2-MeTHF 溶液中)

2-3-4 NMR スペクトルの解析

化合物 **1a** の化学構造について、H-H COSY, NOESY, TOCSY の 2 次元 ^1H NMR 測定 (Appendix 参照) の結果から、チオフェン環のメチル基のプロトンは Figure 2-5 に示すように帰属された。スペクトル中の【B】のシグナルはチアゾール環の N 側に位置するチオフェン環、【C】のシグナルは S 側のチオフェン環であり、【赤文字の B, C】はともに 2 位のメチル基、【緑文字の B, C】は 4 位のメチル基を示している。図中の【B】のメチル基 (N 側のメチル基) は、温度を下げてもコンフォメーションを 1 つしか取らないために、シグナルがシャープなままだが、【C】のメチル基 (S 側のメチル基) は、温度を下げることシグナルがブロード化し、約 0 °C 付近では化学シフトが平均化されてシグナルが一度消滅している (Figure 2-6)。これは、S 側のメチル基が 2 つのコンフォメーションを取り易いということを示唆している。つまり、N 側のメチル基は、分子内相互作用によってコンフォメーションが固定化され、回転障壁が大きい、一方の S 側のメチル基は、分子内相互作用が弱いために回転障壁が小さい、と考察できる。この結果は、結晶構造 (2-3-2 項 Figure 2-2) から裏付けられており、閉環量子収率が低い事実と対応している

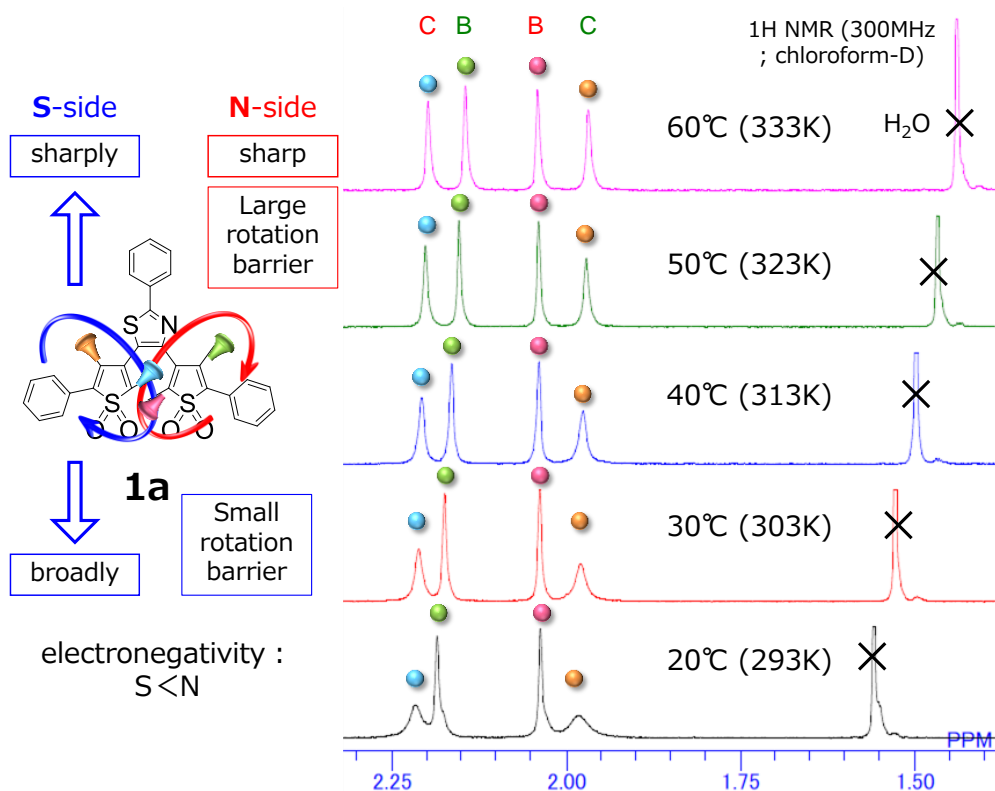


Figure 2-5. 化合物 **1a** の ^1H NMR スペクトルの温度依存性(20 °C–60 °C)と、チアゾール環と S 側(青)及び N 側(赤)のアリール基との間の回転障壁の様子

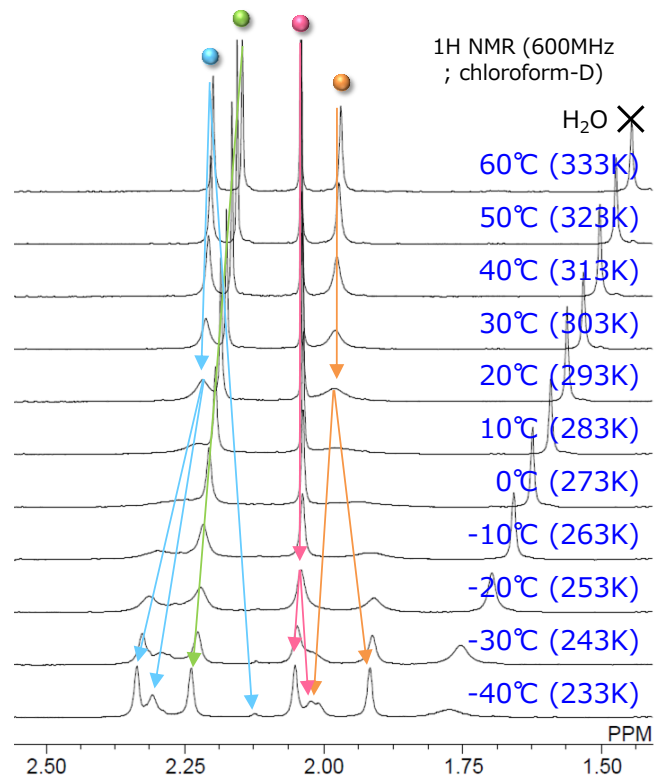


Figure 2-6. 化合物 1a の ¹H NMR スペクトルの温度依存性(-40 °C–60 °C)

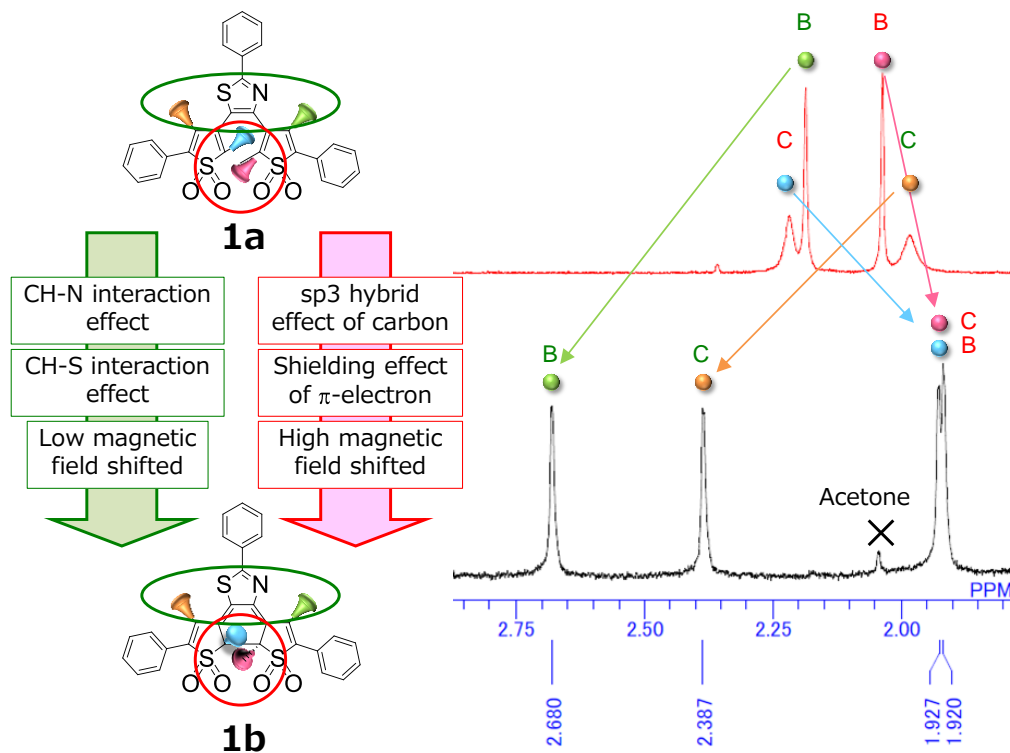


Figure 2-7. 1a から 1b への構造変換におけるメチル基の化学シフト

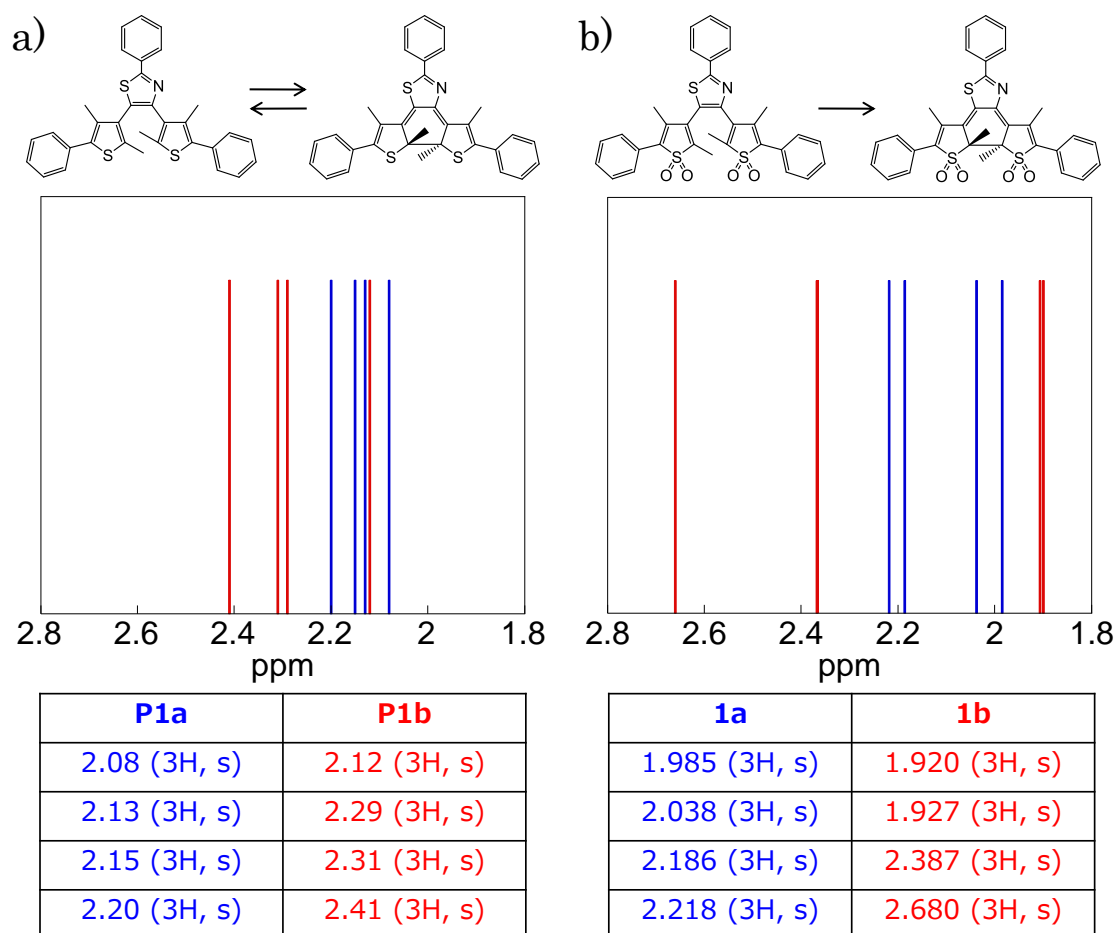


Figure 2-8. (a)P1 及び(b)1 の開環体(青)と閉環体(赤)のメチル基の化学シフト

また、閉環体 **1b** の各々のメチル基は Figure 2-7 のように帰属された。閉環構造 (シクロヘキサジエン構造) に構造変化することで、チオフェン環の 2 位にあったメチル基は、反応点炭素の sp^3 混成化による効果、 π 電子による遮蔽効果によって、シグナルが高磁場シフトした。また、チオフェン環の 4 位にあるメチル基は、開環体の時よりも CH/S 相互作用と CH/N 相互作用の影響を強く受けて、低磁場シフトした。この傾向は、前駆体 **P1a** から **P1b** への構造変化におけるメチル基の化学シフトの傾向よりも、顕著に変化している (Figure 2-8)。このことから、テトラオキシド化した化合物 **1** の閉環体 **1b** が、CH/S 間、CH/N 間、及び CH/SO 間における強い分子内相互作用によって剛直化していることが示唆される。また、Figure 2-9 に示されるように、温度を変化させても閉環体 **1b** のメチル基のシグナルが変化しない点も、分子が剛直化している特徴と言える。

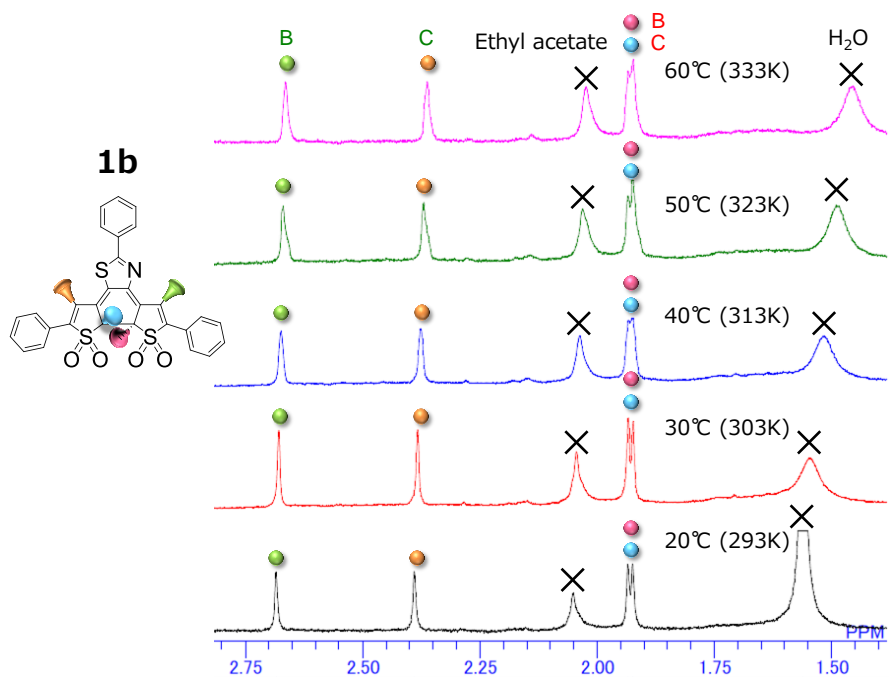


Figure 2-9. 化合物 **1b** の ^1H NMR スペクトルの温度依存性(20 °C–60 °C)

2-3-5 蛍光発光特性

各々の閉環体の λ_{\max} に適した励起波長の可視光で光励起させた化合物 **1**、**2**、**3** 及び **4** の 2-MeTHF 溶液中の蛍光スペクトルを Figure 2-10 に示す。UV ライトの照射に伴い、それらの溶液の発光帯が増大した。**2b** の着色溶液は 543 nm を発光最大波長として強い緑色発光を示した。この発光帯は可視光照射に伴って減少し、UV ライト照射によって再び増大した。このことから、可逆的な蛍光スイッチング機能を有することが示唆された。**1b**、**3b** の着色溶液はそれぞれ橙色と黄色の発光を示し、発光最大波長はそれぞれ、577 nm と 556 nm であった。各々の蛍光発光特性のまとめを Table 2-4 に示す。

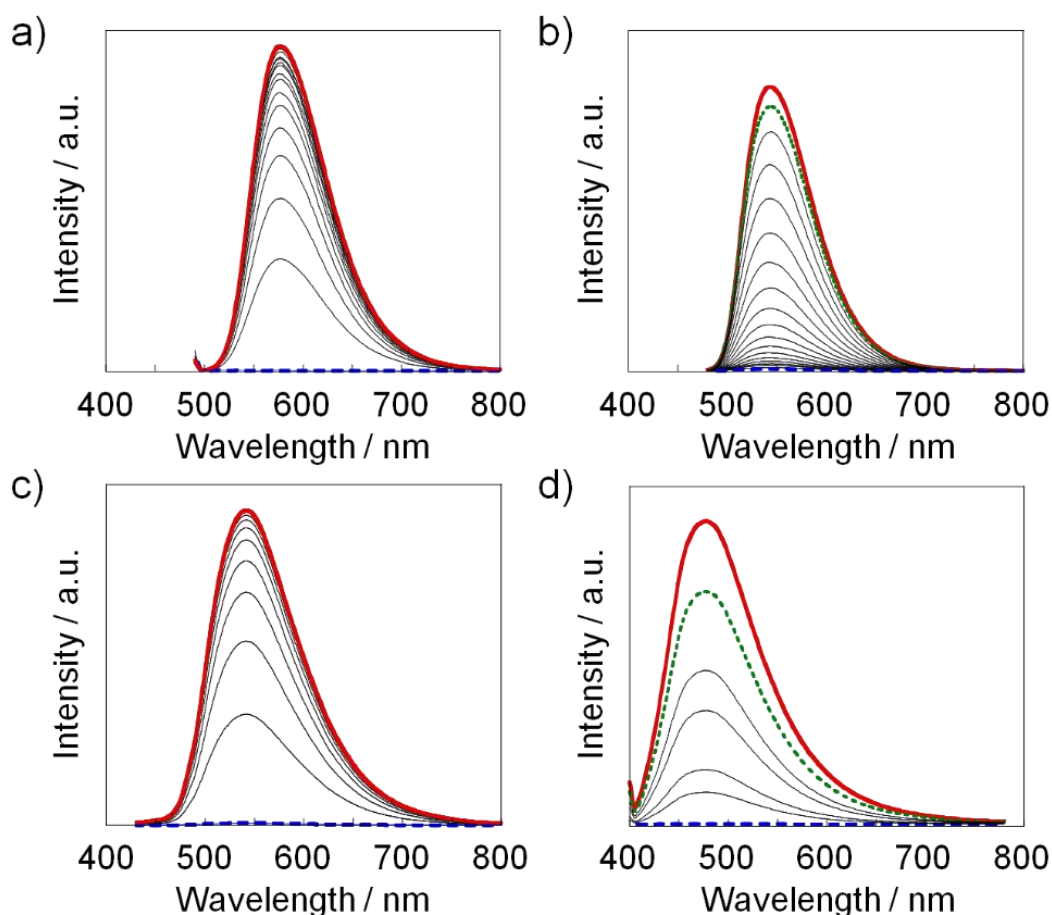


Figure 2-10. UV (313 nm)照射に伴う蛍光スペクトル変化、(a) **1** (2.7×10^{-5} M)、(b) **2** (2.7×10^{-5} M)、(c) **3** (7.8×10^{-5} M)、及び(d) **4** (4.5×10^{-6} M) (2-MeTHF 溶液中)；開環体(青色破線)、閉環体(赤色実線)、313 nm 照射下における P.S.S(緑色点線)；励起波長はそれぞれ、(a) 490 nm、(b) 460 nm、(c) 423 nm 及び、(d) 400 nm

Table 2-4. 化合物 **1b-4b** の蛍光発光特性 (2-MeTHF 溶液中)

	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{em}^a	τ_{em} [ns]	k_r [s^{-1}]	k_{nr} [s^{-1}]
1b	490	577	0.35	4.5	7.8×10^7	1.5×10^8
2b	460	543	0.37	4.3	8.6×10^7	1.5×10^8
3b	423	556	0.03	0.37	8.1×10^7	2.6×10^9
4b	400	478	0.03	0.07	4.3×10^8	1.4×10^{10}

^a Fluorescent quantum yields at room temperature; the sample concentration of 3.5×10^{-6} , 8.6×10^{-6} , 3.4×10^{-6} , and 2.1×10^{-6} M for **1**, **2**, **3** and **4**, respectively.

それぞれの発光最大波長でモニターした励起スペクトルにおいて、適する開環体の吸収スペクトルに一致した励起帯が示された。UV ライト照射に伴って、開環体 **1a**、**3a** の無色溶液の蛍光発光が増大し、蛍光の衰退は確認されなかった。可視光 ($\lambda_{\text{ex}} = 432$ nm) の連続照射における化合物 **1b** 及び **2b** の蛍光発光強度の経時変化を Figure 2-11 に示す。**1b** は持続的な発光を示すものの、**2b** は速やかに衰退した。

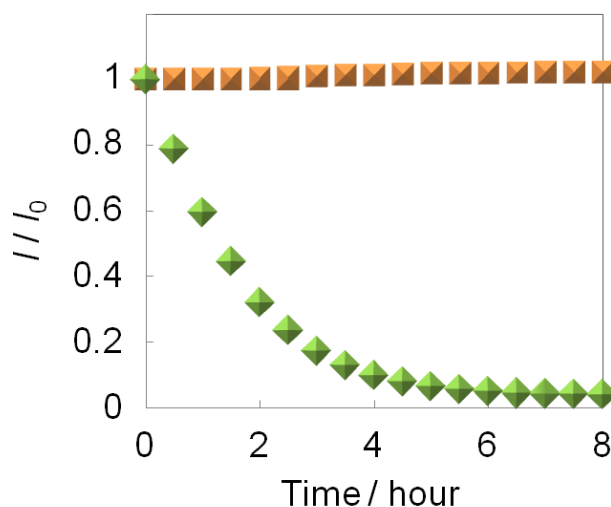


Figure 2-11. 可視光 ($\lambda = 432$ nm; 0.33 mW cm^{-2}) の連続照射における **1b** (橙色四角) 及び **2b** (緑色菱形) の λ_{em} の相対蛍光発光強度 (I/I_0) の経時変化 (2-MeTHF)

Table 2-5. 化合物 **1b**、**2b** の蛍光量子収率の溶媒依存性 (N_2 バブリング後)

	λ_{ex} [nm]	Φ_{em}				
		2-MeTHF	1,4-dioxane	toluene	CH_2Cl_2	CH_3CN
1b	400	0.35	0.36	0.33	0.32	0.10
2b	400	0.37	0.33	0.45	0.29	0.10

閉環体 **1b**、**2b** 及び **3b** の蛍光量子収率 Φ_{em} は 2-MeTHF 溶液中でそれぞれ、0.35、0.37 及び 0.03 であった。化合物 **4b** の Φ_{em} は、報告されている酢酸エチル中の値と凡そ近い値であった^[6]。前駆体ジアリールエテン **P4b** は室温では全く発光せず、77 K の低温下において弱く発光するが^[5]、**S** を SO_2 へ酸化することで発光特性が大きく向上し、**4b** のように室温での発光が確認できるようになった。さらに、テトラオキシドターアリーレン分子 **1b**、**2b** は、テトラオキシドジアリールエテン分子 **3b**、**4b** と比べて、10 倍大きい蛍光量子収率を示した。Table 2-5 に示すように、蛍光には溶媒効果が関係しており、特に **2b** はトルエン溶液中で 0.45 という Φ_{em} の値を示した。この蛍光について、蛍光減衰時間定数（蛍光失活速度定数）を評価するために時間分解蛍光測定を行った。蛍光減衰曲線を Figure 2-12 に示す。

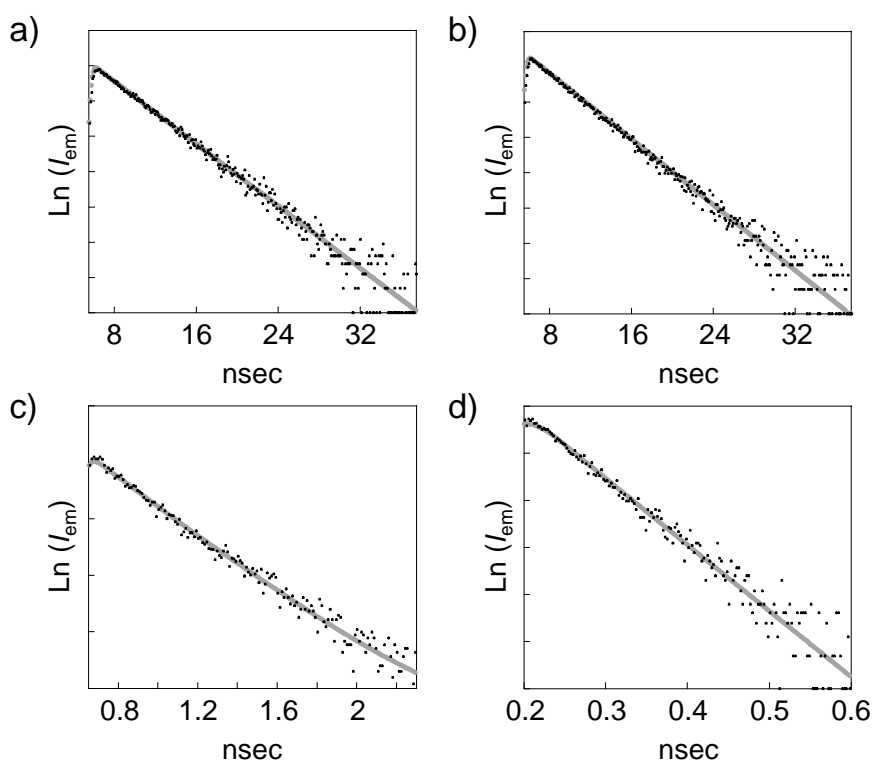


Figure 2-12. 時間分解蛍光測定から得た発光減衰曲線 (2-MeTHF 溶液、室温)、(a) **1b** (3.0×10^{-5} M)、(b) **2b** (4.5×10^{-5} M)、(c) **3b** (7.8×10^{-5} M) and (d) **4b** (4.2×10^{-5} M)；励起光源にはキャビティーダンプドーチタンサファイヤパルスレーザー (Mira 900F & Pulse Switch, Coherent) を用いた。400 nm の SHG ユニット (model 5-050, Inrad)、パルス幅= 約 90 fsec、繰り返し周波数 1 Hz。灰色の曲線は単一指数関数的減衰のフィッティング

全ての化合物は、明確に定義された単一成分関数の指数減衰を示した。Table 2-4 に示したように、化合物 **1b**、**2b** は、化合物 **3b**、**4b** よりもとりわけ長い発光寿命を示した。化合物 **1b**、**2b** は、化合物 **3b**、**4b** よりも無輻射失活速度定数 k_{nr} が 1 桁以上小さいため、高い蛍光量子収率 Φ_{em} が得られた。化合物 **1b**、**2b** の発光過程の大部分は、縮環した π 共役系が拮がっている中央フェニル基に依存すると考えられる。そのため、ターアリーレン分子 **1b**、**2b** の場合、この中央フェニル基がチアゾール環との相互作用によって剛直化され、光励起状態において振動失活が抑制されていると考えられる。これに対し、ペルフルオロシクロペンテンを有するジアリールエテンは、そのシクロペンテン環がフリップ運動を起こすなど、フレキシブルな構造が特徴的であり、X 線結晶構造解析ではしばしば、シクロペンテン環に属する F 原子が構造的にディスオーダーしている様子が観測される^[12]。つまり、ジアリールエテン分子 **3b**、**4b** のシクロペンテン環に見られるこのようなフレキシビリティによって振動運動が大きくなり、無輻射失活速度定数 k_{nr} が増大し、蛍光量子収率 Φ_{em} が抑制された可能性が考えられる。一方で、ターアリーレン分子 **1b**、**2b** には、そのようなフレキシビリティはなく、フェニル基とチアゾール環との間、及びチアゾール環とチオフェンジオキシド基との間の架橋部分は CH/S 及び CH/N の相互作用で縛られており、回転運動でさえも抑制されるため、蛍光放出しやすいようになっている。(2-3-2 項の結晶構造を参照) また、ジオキシド基とメチル基との間の CH/SO 相互採用によってシクロヘキサジエン骨格自体の振動も抑制され、分子全体が剛直化したことで、相乗効果によって無輻射失活速度定数がますます小さくなったと考えられる。

一方で、開環体の溶液からも蛍光が観測されたが、その発光は極めて弱く、相対的に励起光よりも弱いため、肉眼で確認することは出来ない。測定上、開環体 **1a** 及び **2a** の蛍光特性は、それぞれ $\lambda_{em} = 452 \text{ nm}$ ($\Phi_{em} < 0.001$)、及び $\lambda_{em} = 418 \text{ nm}$ ($\Phi_{em} < 0.003$) と見積られた。しかしながら、開環体の蛍光発光の特性を精密に明らかにするのは困難である。それは、蛍光測定に用いる励起光によって光化学的変換反応(閉環反応)が速やかに進行し、発光効率の高い閉環体が生成されて、その閉環体が発光するためである。一方で、テトラオキシドジアリールエテン分子の開環体 **3a**、**4a** の蛍光特性は、それぞれ $\lambda_{em} = 358 \text{ nm}$ ($\Phi_{em} = 0.036$)、及び $\lambda_{em} = 451 \text{ nm}$ ($\Phi_{em} = 0.026$) と見積られた。

従って、化合物 **1** はほぼ不可逆的な、化合物 **2** は可逆的な性質を持つ蛍光ターオン分子として活用できることがわかった。この結果は、PALM を用いた超高解像度バイオイメージング^[13]や、光パターンニング有機 EL デバイス^[14]、高

密度光記録^[15]などの将来の応用に向けた材料の候補として注目される価値がある。まとめとして、それぞれの溶液の蛍光発光の写真を Figure 2-13 に示す。

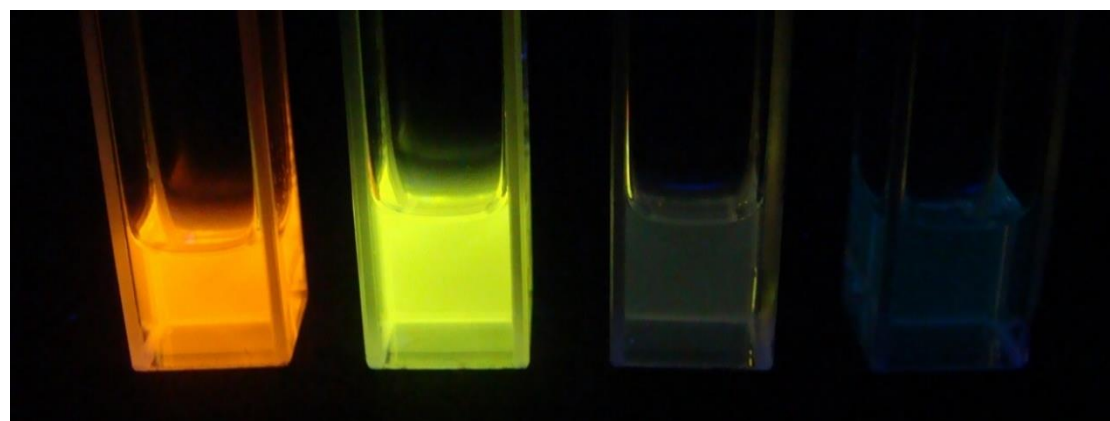
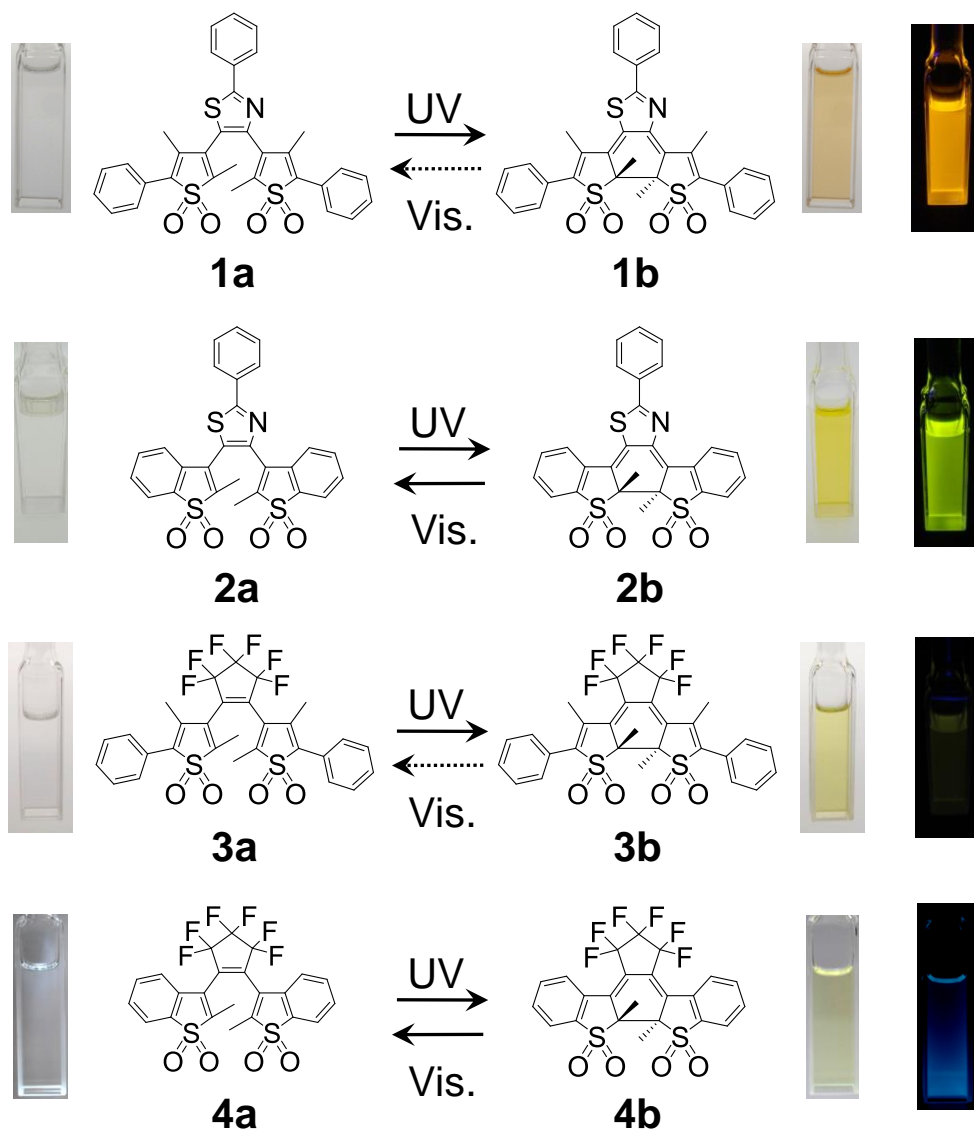


Figure 2-13. 化合物 1-4 の反応機構と蛍光発光の写真 (2-MeTHF 溶液、室温)

2-3-6 量子化学計算

分子のコンフォメーションと分子内水素結合について、量子化学計算に基づいて考察する。Figure 2-14 に、DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d)) により最適化された化合物 **1** の開環体 **1a** 及び閉環体 **1b** の最安定構造を示した。**1b** の計算では、X 線単結晶構造解析から得られた化学構造がよく再現された。例えば、中央部分のフェニル基とチアゾール環との間のねじり角は、結晶構造では約 32 度、計算では約 8.7 度であった。また、**1b** の CH/OS 距離は、結晶構造では 0.231 nm と 0.239 nm、計算では 0.224 nm であり、反対側の芳香環に属するメチル基と SO₂ との間に水素結合相互作用の存在が示唆された。これらの CH/OS 水素結合が分子をかなり剛直にしていると思われ、その効果によって、発光特性が向上したと考えられる。

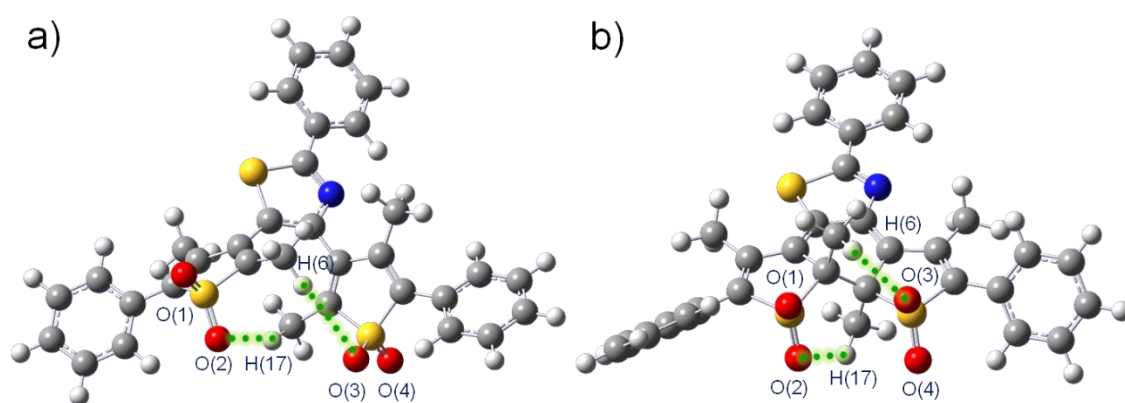


Figure 2-14. DFT 計算で最適化した(a) 開環体 **1a**、(b) 閉環体 **1b** の最安定分子構造 (*Gaussian 03* at B3LYP/6-31G(d)) ; CH/OS 相互作用 (緑色点線)

Table 2-6. DFT 計算で算出した CH / OS 距離

Compound	CH / OS distance [nm]	
1a	0.306	0.311
1b	0.224	0.224
2a	0.315	0.310
2b	0.222	0.222
3a	0.390	0.382
3b	0.226	0.225
4a	0.506	0.504
4b	0.223	0.224

一方で、開環体 **1a** の計算結果に注目すると、光反応活性なコンフォメーション（ほぼ C_2 対称）を取っていても CH/OS 距離は 0.306 nm と 0.311 nm であり、そこに分子内相互作用は存在しなかった。つまり、開環体においては CH/OS 水素結合は無効である。その他の化合物 **2**、**3** 及び **4** についても同様に量子化学計算を行い、各々の CH/OS 距離を算出した。その結果は Table 2-6 に示されるように、いずれも開環体では CH/OS 間の相互作用がなく、閉環体において CH/OS 水素結合が見積もられた。

閉環体について、さらに TD-DFT 計算を行い、分子の HOMO 準位と LUMO 準位を評価した。まず **1b**、**2b** に注目すると、Figure 2-15 に示されるように、HOMO と LUMO とで電子密度分布に偏りが見られた。LUMO において電子密度が中央フェニル基にまで広く延びていることが、発光特性の増大の要因にもなっている。

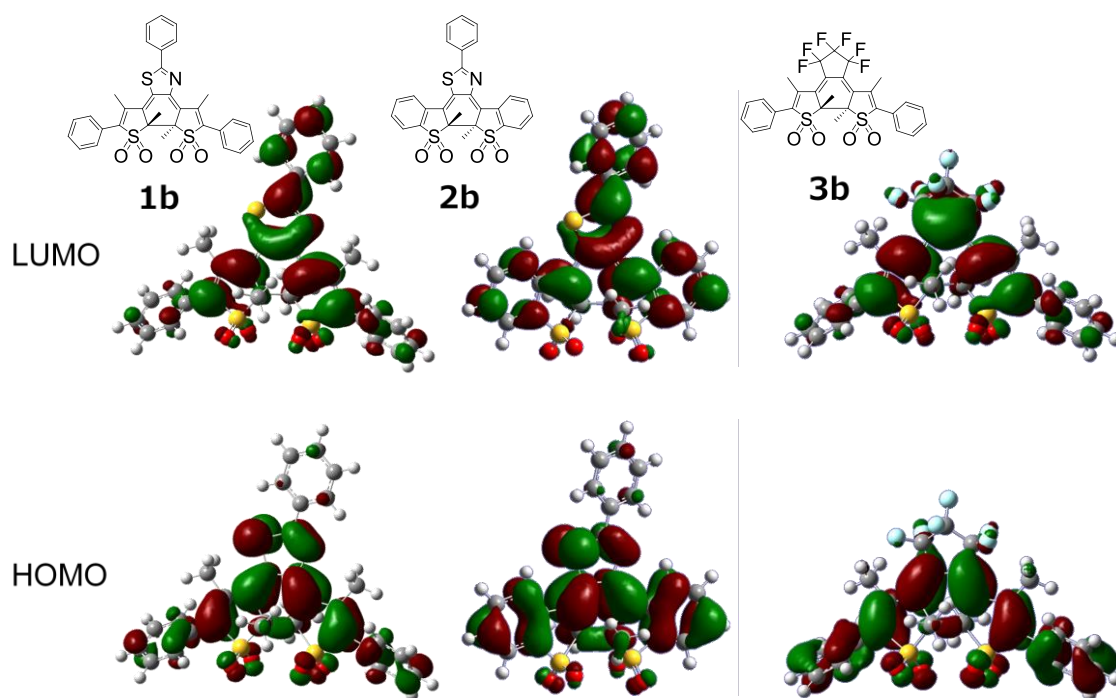


Figure 2-15. TD-DFT (B3LYP/6-31G(d))で計算した閉環体 **1b**、**2b** 及び **3b** の HOMO と LUMO の電子密度分布

続いて、開環反応がほぼ進行しない **1b**、**3b** と、可逆的に光異性化反応を示す **2b** について考察する。電子環状反応に関係する 6π 電子系炭素の LUMO の電子密度分布に焦点を合わせると、可逆的な **2b** と比べて、**1b**、**3b** は明らかに電子密度が小さいことがわかる。つまり、光によって電子遷移が引き起こされても、シクロヘキサジエン骨格まわりの電子密度が小さいために、電子環状反応が促されず、その遷移エネルギーは、蛍光放出または熱振動によって失活するため、光開環反応量子収率が極めて低くなったと考えられる。

さらに、Figure 2-14 に関する議論から、開環体および閉環体における CH/OS 相互作用の有無が示唆された。つまり、閉環体から光反応を経て開環体に移行する際に、複数の CH/OS 相互作用を切断する必要がある。この事が、励起状態ポテンシャル曲面上の活性化障壁となるため、ジオキシド誘導体における光開環反応の抑制に寄与していると考えられる。これについては、励起状態量子化学計算からも裏付けられている^[16]。

Table 2-7. 化合物の開環体の HOMO と LUMO のエネルギー準位

compound	HOMO [eV]	LUMO [eV]	first transition band [nm] (oscillator strength)
P1b	-4.3767	-2.1658	649.34 ($f= 0.2582$)
1b	-5.4886	-2.8760	522.35 ($f= 0.4117$)
P2b	-4.8341	-2.3576	585.42 ($f= 0.1998$)
2b	-5.6826	-2.8842	487.14 ($f= 0.3363$)
P3b	-5.0162	-2.4556	573.22 ($f= 0.2840$)
3b	-6.2897	-3.2991	464.45 ($f= 0.5180$)

2-3-7 固体状態の特性

化合物 **1** 及び **2** の溶液の溶媒を除去することで、一般的に知られているアモルファス分子と同じように、均一で透明な膜の形成が観察された。アモルファス状態の安定性を決める主要データとして、ガラス転移温度 T_g を評価するために、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。化合物 **1a** の DSC 曲線を Figure 2-16 に示す。ガラス転移を特徴付ける明確な熱量変化が 80–100 °C の間に観測された。曲線のベースラインの変化の開始点から、**1a** の T_g を 85 °C と見積った。ガラス転移温度以下では、分子の運動や結晶成長が凍結し、アモルファス状態が安定になる。**1a** は、その T_g が室温よりも明らかに高いため、室温において安定なアモルファス膜の形成が期待される。Figure 2-16 に示されるように、単離した閉環体 **1b** についても、DSC 曲線から 55 °C という T_g が見積られ、安定なアモルファス膜の形成が可能である。また、化合物 **2a** については Figure 2-17 に示すような DSC 曲線が得られた。同様に、曲線のベースラインの変化の開始点から、**2a** の T_g を 115 °C と見積った。**1a** よりも **2a** の方の T_g が高い理由は、そのアリール基の構造にある。**1a** のアリール基は、チオフェンジオキシド基とフェニル基との間に分子運動の自由度を持つが、**2a** のアリール基は、平面構造のベンゾチオフェン基のみで自由度を持たない。そのため **2a** は、Figure 2-18 に示すような、フェニルチアゾール面と 2 つのベンゾチオフェン面から成る綺麗な 3 平面スターバースト構造を取り、他の 3 平面スターバースト分子のようにガラス転移温度が上昇した。

これらの結果から示唆されるように、3つのアリール基を骨格に持つターアリーレン誘導体は安定なアモルファス材料として適切である^[9]。

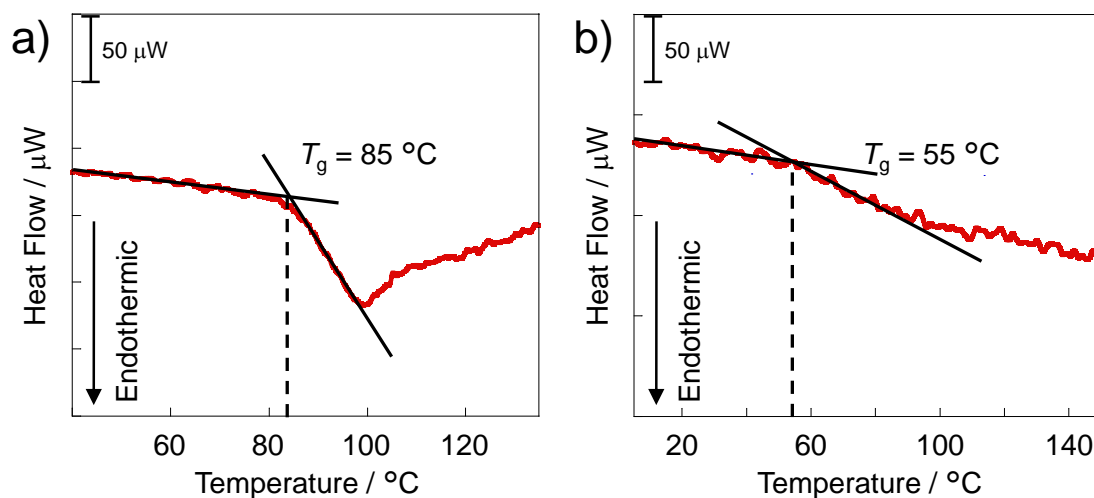


Figure 2-16. 化合物 **1** の(a) 開環体 **1a**、(b) 閉環体 **1b** の DSC 曲線

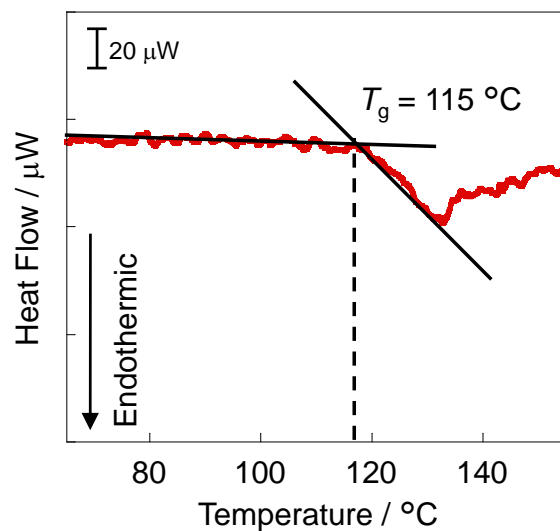


Figure 2-17. 化合物 2 の開環体 2a の DSC 曲線

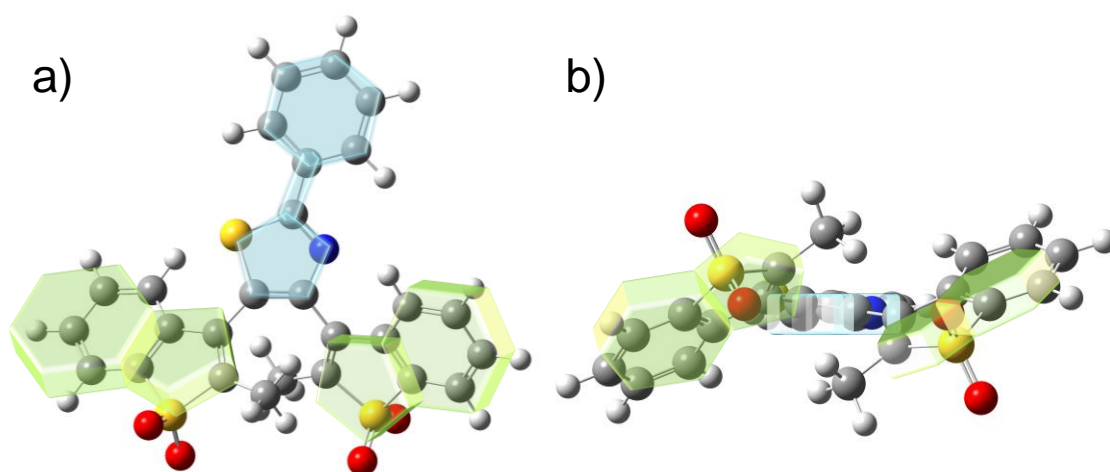


Figure 2-18. DFT 計算 B3LYP/6-31G (d) で最適化した開環体 2a の (a) 正面と (b) 側面の立体構造と、3 平面スターバースト構造のイメージ

比較として、測定したジアリールエテン分子 **3a**、**4a** の DSC 曲線を、Figure 2-19、Figure 2-20 に示す。いずれも、ガラス転移を特徴付ける熱量変化が、室温より高い温度領域には観測されず、室温では結晶成長が促されて安定なアモルファス膜が形成できないため、固体材料に適さないことがわかった。

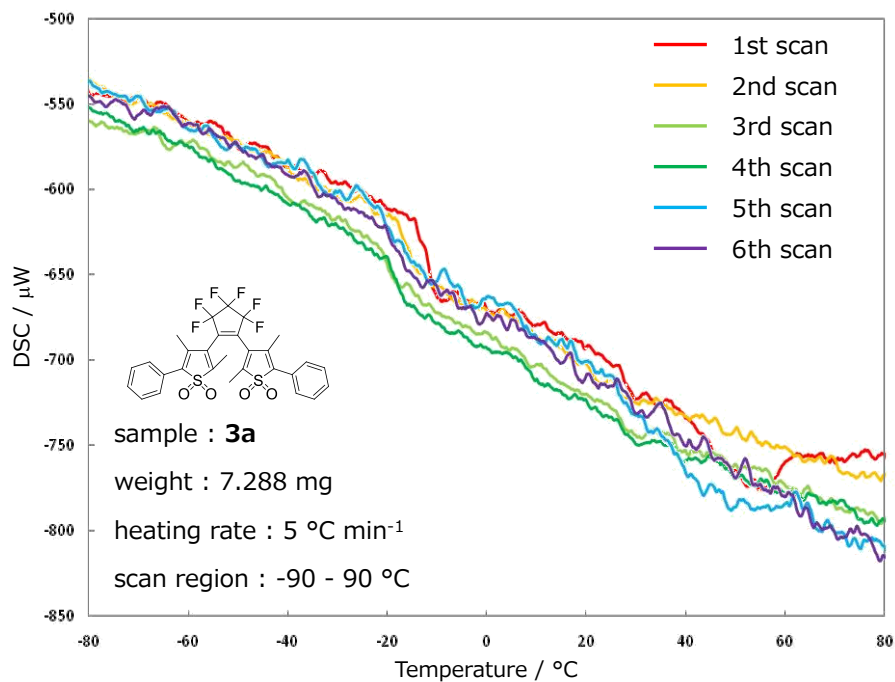


Figure 2-19. 化合物 **3** の開環体 **3a** の DSC 曲線

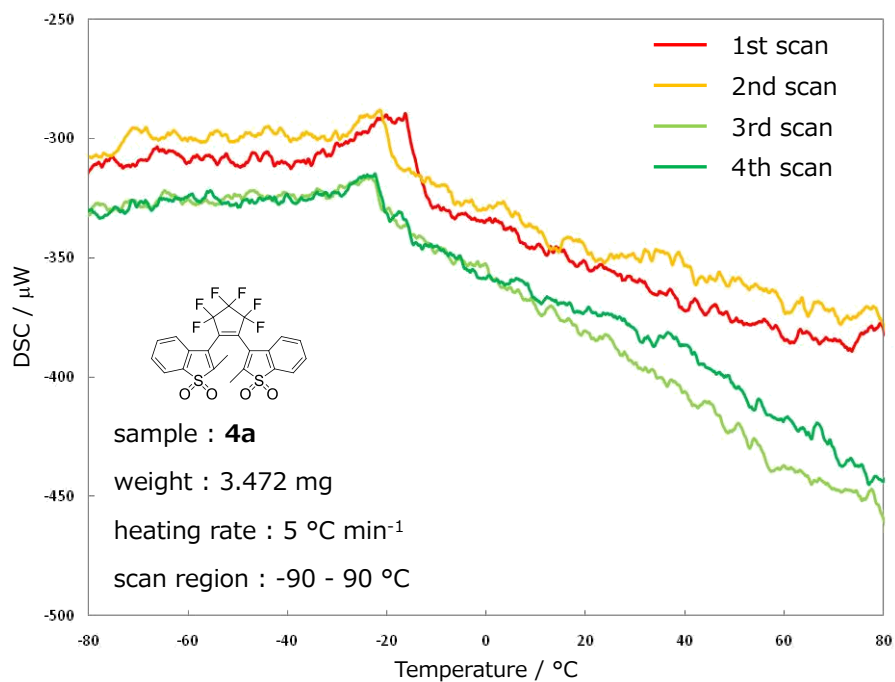


Figure 2-20. 化合物 **4** の開環体 **4a** の DSC 曲線

2-3-8 アモルファス膜の光学特性

スピコート法で成膜した化合物 **1** のバルクアモルファス膜の吸収スペクトル変化と蛍光スペクトル変化を Figure 2-21 に示す。その光学特性は Table 2-8 にまとめた。**1a** 及び **1b** のクロロホルム溶液 (2.0 mg mL^{-1}) をそれぞれ石英基板 ($20\text{mm} \times 20 \text{ mm}$ 、厚さ=1 mm) にキャストし、基板を 200 rpm で 10 秒間、次いで 1600 rpm で 30 秒間回転させて成膜した。

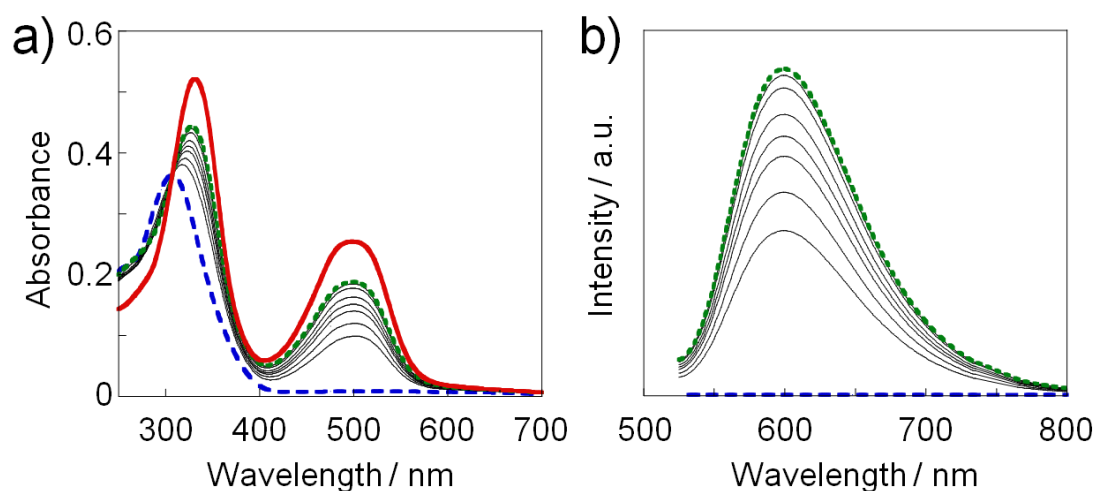


Figure 2-21. UV 照射 ($\lambda = 313 \text{ nm}$) に伴う化合物 **1** のアモルファス膜の (a) 吸収スペクトル変化と (b) 蛍光スペクトル変化; 開環体 (青色破線)、閉環体 (赤色実線)、313 nm 照射下における P.S.S (緑色点線)

Table 2-8. 化合物 **1** のアモルファス膜の吸収特性と蛍光発光特性

	λ_{max} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	α_{pss}^a	Φ_{em}^b
1a	307	300	<i>n.d.</i> ^c	0.74	—
1b	331	500	600	—	0.15
	500				
2a	311	300	<i>n.d.</i> ^c	0.75	—
2b	330	500	548-562	—	0.15
	471				
	502				

^a α_{pss} : the cyclization conversion ratio at 313 nm light irradiation.

^b Fluorescent quantum yields of amorphous state (*r.t.*).

^c Fluorescence was unobserved at room temperature.

1a のフィルムの初期状態の吸収スペクトルには、可視波長領域に吸収帯も光散乱の形跡も見られなかった。これは透過性の高いフィルムであることを意味している。その透明なフィルムは 3 ヶ月以上安定している。膜におけるモル吸光係数と体積密度が、それぞれ溶液におけるモル吸光係数、及び結晶における体積密度と同様であるとみなした場合、その膜の 307 nm の吸光度から、膜厚は約 70 nm と見積られた。**1a** のフィルムは、UV ライト照射後に淡い橙色に着色し、500 nm の吸収帯が増大した。そして、約 307 nm に明瞭な等吸収点が観測された。これはアモルファス状態でも 2 成分系のフォトクロミック反応が進行したことを意味している。このスペクトル変化は、事実上、不可逆であり、可視光照射下ではスペクトル変化が起こらない。**1a** のフィルムを光定常状態まで着色させた時の 500 nm の吸光度と、ピュアな **1b** を用いて成膜したアモルファス膜の **1b** の 500 nm の吸光度とを、一旦、等吸収点の吸光度で規格化した後で比較することで、**1a** から **1b** への最大変換率を約 74% と評価した。**1b** はほとんど光退色反応を示さないため、もし成膜に用いた分子全てが一様に光活性なコンフォメーション (C_2 対称型) を取れば、この最大変換率は溶液中のように 100% となる。光定常状態における光変換率が減少する原因は、一定量の分子が光反応不活性なコンフォメーション (非 C_2 対称型、2-3-2 項 Figure 2-3 参照) を取るためである。すなわち、アモルファス膜中の約 26% の分子が、光閉環反応に不活性なコンフォメーションを取っていることが示唆される。アモルファス膜においてこのような反応性の分布が生じるのは、光反応性の異なる分子のコンフォメーションがアモルファス膜中で固定されているためであると思われる。また他に、固体膜の場合、励起状態エネルギー移動 (エネルギーマイグレーション) や電子移動などの分子間相互作用も、光反応性を低くする原因の一つである可能性がある。

また、蛍光スペクトルでは、UV ライト照射に伴って **1a** から **1b** への光反応が進行し、600 nm を発光最大波長とする発光帯 (励起波長 = 500 nm) が連続的に増大した。P.S.S. における発光強度は、500 nm の光を 4 時間照射し続けた後も完全に維持されていた。着色体 **1b** のアモルファス膜の蛍光量子収率は約 15% であった。

化合物 **2** についても、化合物 **1** と同様な実験を行った。1 と同じ条件で成膜した化合物 **2b** のアモルファス膜は、斑のない均一な黄色の膜で、蛍光顕微鏡で観察すると緑色発光を示した。そのバルクアモルファス膜の吸収スペクトル変化と蛍光スペクトル変化を Figure 2-22 に示す。**2b** の膜は 498 nm を最大吸収波長とする吸収帯を持ち、548 nm の発光帯で、その蛍光量子収率は約 14% であった。この **2b** の膜に可視光照射を施すことで、溶液中のスペクトルに類似した **2a** の無色の膜を得た。Figure 2-23 で示されるように、膜では完全に光脱色させる

のに時間が掛かった。**2a** の膜は可視波長領域に吸収帯を示さず、蛍光も示さなかった。この光脱色した膜に UV ライトを照射することで、再び可視波長領域の吸収帯が増大し、発光帯も増大した。吸収スペクトルは 289 nm に等吸収点を持つため、2 成分系のフォトクロミック反応がアモルファス状態でも可逆的に進行したことが支持される。313 nm 照射下における P.S.S の着色膜を回収し、HPLC を用いた分析 (**2a** と **2b** の混合比) から、光変換率は約 75%であった。

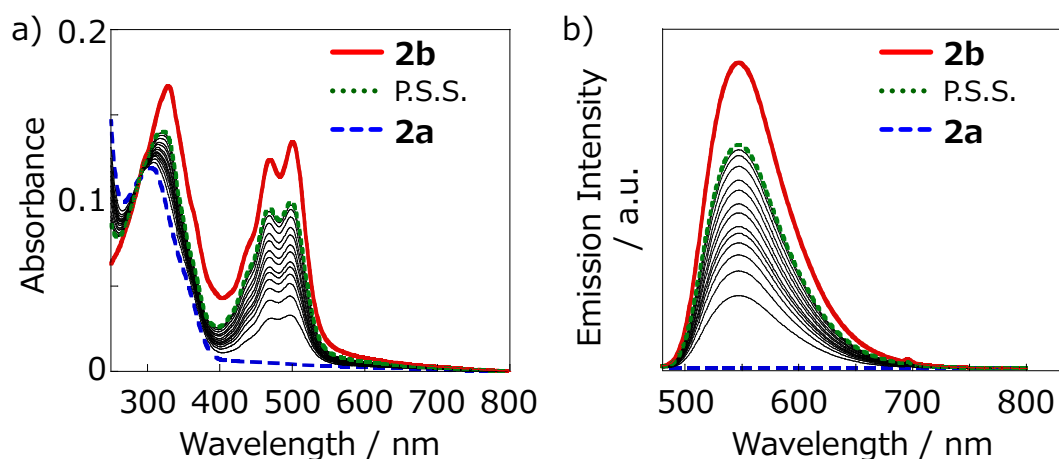


Figure 2-22. UV 照射 ($\lambda = 313 \text{ nm}$) に伴う化合物 **2** のアモルファス膜の (a) 吸収スペクトル変化と (b) 蛍光スペクトル変化; 開環体 (青色破線)、閉環体 (赤色実線)、313 nm 照射下における P.S.S (緑色点線)

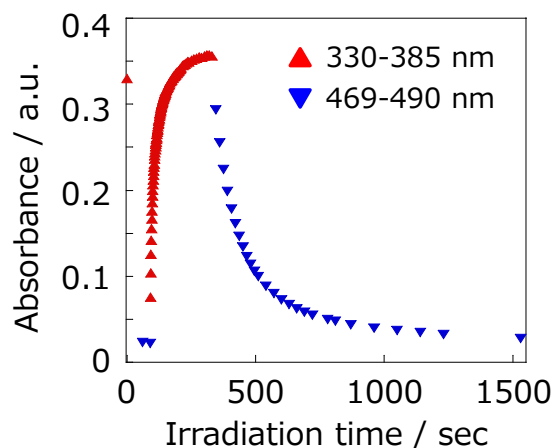


Figure 2-23. 光照射に伴う化合物 **2** の膜の 498 nm の吸光度経時変化; UV 光 330–385 nm 照射時 (赤色三角)、可視光 469–490 nm 照射時 (青色三角)

2-3-9 アモルファス膜の蛍光パターンニング

パターン化されているフォトマスク（Edmund Optics, quartz test-target 1951 USAF）を通して UV ライト照射 ($\lambda = 330\text{--}385\text{ nm}$) を施して形成した化合物 **1** のアモルファス膜の光パターンニングの実施例を Figure 2-24 に示す。照射したエリアは明確に淡橙色に着色され、その着色された部分のみが橙色発光を示した。化合物 **1** は、約 70 nm の膜厚のアモルファス膜において、高コントラストな蛍光パターンニングを実現させた。また、その発光強度は可視光による連続的な光励起においても安定であった。従って、化合物 **1** は、蛍光検出型高密度多層記録として注目される将来の追記型光記録材料の候補になると言える。

一方で、化合物 **2** のアモルファス膜についても光パターンニング実験を実施した。Figure 2-25 に示される写真は、アモルファス膜を光着色させた後にフォトマスクを通して可視光照射を行い、光脱色させた蛍光パターンニングの写真である。このように、化合物 **2** については、蛍光パターンニングのスイッチングが可能である。光励起する度に蛍光状態が減衰するというデメリットはあるが、その性質を活かした、発蛍光パターンニング書き換え技術への応用が期待できる。

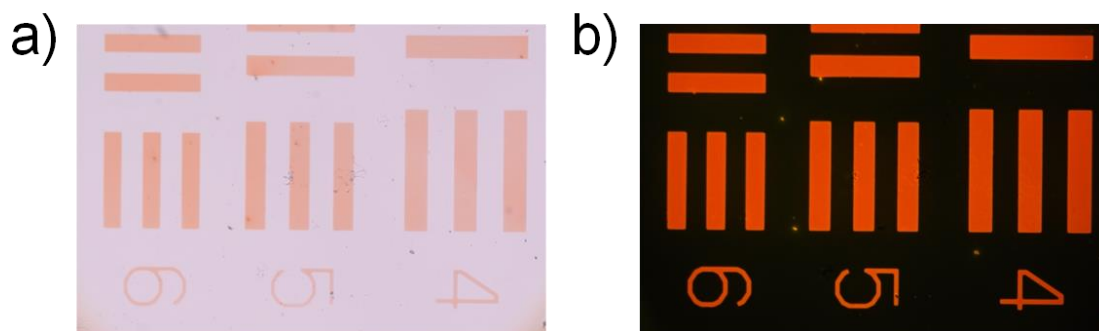


Figure 2-24 化合物 **1** のアモルファス膜の (a) 可視パターンニングと (b) 蛍光パターンニングの写真 (画像サイズ: $2.2\text{ mm} \times 3.4\text{ mm}$)

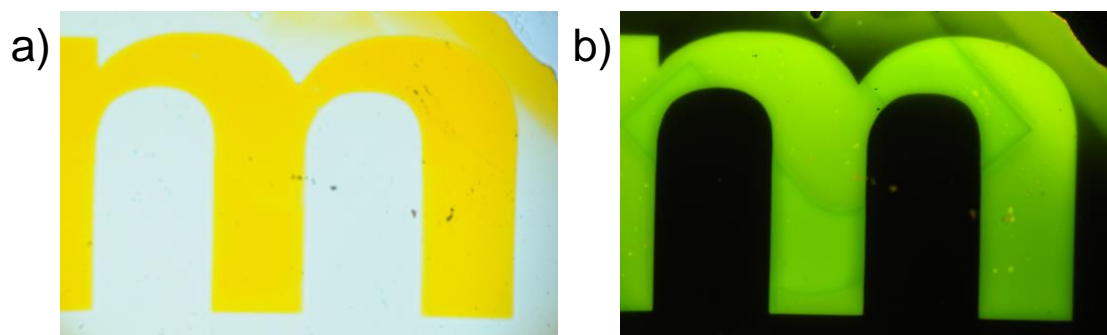


Figure 2-25. 化合物 **2** のアモルファス膜の (a) 可視パターンニングと (b) 蛍光パターンニングの写真 (画像サイズ: $2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)

2-4 結論

本章の研究では、3つの新規ヘキサトリエン化合物 **1**、**2** 及び **3** を合成し、そのフォトクロミック特性と蛍光特性を評価した。それらの閉環体 (シクロヘキサジエン形態) は比較的によく発光し、その蛍光量子収率はそれぞれ、 $\Phi_{em} = 0.34$ 、 0.36 、及び 0.036 であった。化合物 **1** と **2** の閉環体の Φ_{em} からわかる通り、フリップ運動を伴うシクロペンテンをフェニルチアゾールに替えることで、分子構造が剛直化され、閉環状態の振動失活が抑制され、発光効率が 10 倍以上向上したと論じた。フェニルチオフェンジオキシド基を有する化合物 **1** と **3** は、光開環反応性が極めて低く ($\Phi_{co} < 10^{-5}$)、光異性化反応がほぼ不可逆であった。このことから、ベンゾチオフェンジオキシドをフェニルチオフェンジオキシドに替えることで、開環状態の芳香族性が除去され、開環反応が極めて強く抑制されると論じた。また、テトラオキシドターアリーレン分子 **1** 及び **2** は、高いガラス転移温度を有するため、安定なアモルファス膜が形成され、その膜状態でも明瞭な光異性化反応を示した。そのバルクアモルファス膜において、光照射による高コントラストな蛍光パターンニングを達成した。パターンニングした化合物 **1** の蛍光状態は、可視光による連続的な光励起においても極めて安定であった。ゆえに、テトラオキシドターアリーレン誘導体が、明瞭な蛍光ターンオン機能や蛍光スイッチング機能を有するアモルファス材料として適切であると論じた。

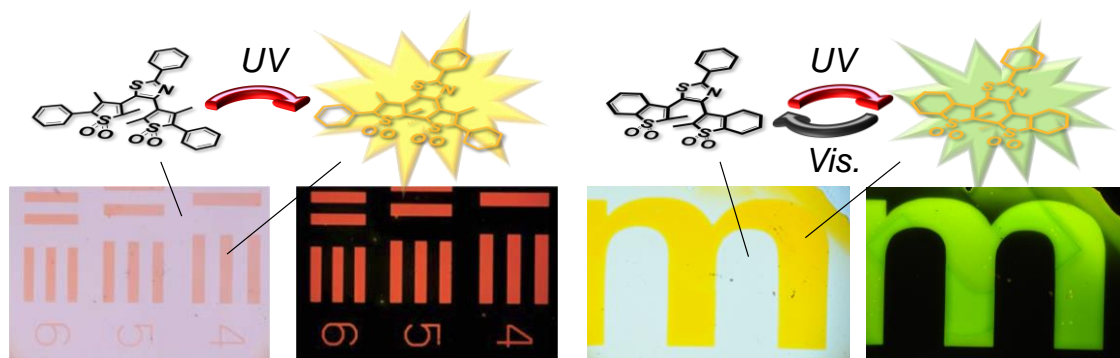
2-5 参考文献

- 1 (a) T. Kawai, T. Sasaki and M. Irie, *Chem. Commun.*, **2001**, 711-712. (b) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai and T. Kawai, *Nature*, **2002**, 420, 759. (c) T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14843-14849. (d) Y. Odo, T. Fukaminato and M. Irie, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 240-241.
- 2 (a) A. J. Myles and N. R. Branda, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12, 167-173. (b) H. Tian, B. Chen, H. Tu and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 918-923. (c) V. W.-W. Yam, C.-C. Ko and N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12734-12735. (d) T. Nakagawa, K. Atsumi, T. Nakashima, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 372-373. (e) T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *J. Phys. Chem., A*, **2008**, 112, 5096-5103. (f) T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2009**, 5630-5632. (g) W. Tan, Q. Zhang, J. Zhang and H. Tian, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 161-164.
- 3 (a) L.-Y. Zhu, M.-Q. Zhu, J. K. Hurst, A. Q. D. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8968-8970. (b) Z. Zhou, H. Hu, H. Yang, T. Yi, K. Huang, M. Yu, F. Li and C. Huang, *Chem. Commun.*, **2008**, 4786-4788. (c) I. Yildiz and F. M. Raymo, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 1118-1120.
- 4 (a) M. Irie, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685-1716. (b) H. Tian and S. Yang, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 85-97.
- 5 Y. Kaneuchi, T. Kawai, M. Hamaguchi, K. Yoshino and M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, 3736-3739.
- 6 (a) Y.-C. Jeong, S. I. Yang, K.-H. Ahn and E. Kim, *Chem. Commun.*, **2005**, 2503-2505. (b) Y.-C. Jeong, S. I. Yang, E. Kim and K.-H. Ahn, *Tetrahedron*, **2006**, 5855-5861. (c) Y.-C. Jeong, S. I. Yang, E. Kim and K.-H. Ahn, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 1769-1773. (d) Y.-C. Jeong, J. P. Han, Y. Kim, E. Kim, S. I. Yang and K.-H. Ahn, *Tetrahedron*, **2007**, **63**, 3173-3182. (e) C. Yun, J. You, J. Kim, J. Huh and E. Kim, *J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Rev.*, **2009**, **10**, 111-129.
- 7 H. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, and T. Kawai, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 7, 1475-1478.
- 8 (a) C. Li, S.-F. Ren, J. L. Hou, H.-P. Yi, S.-Z. Zhu, X.-K. Jiang, and Z.-T. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 5725-5729. (b) R.-J. Chein, and E. J. Corey, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 132-135. (c) R. M. Tynebor, M.-H. Chen, S. R. Natarajan, E. A. O'Neill, J. E. Thompson, C. E. Fitzgerald, S. J. O'Keefe,

- and J. B. Doherty, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2011**, 21, 411-416. (d) S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 1565-1568.
- 9 S. Kawai, T. Nakashima, Y. Kutsunugi, H. Nakagawa, H. Nakano and T. Kawai, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 3606-3611.
 - 10 T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 3212-3218.
 - 11 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 3, 441-451.
 - 12 (a) J. Bernstein, *Acta Cryst.*, **1975**, B31, 418-422. (b) E. Gur, M. Kaftory, S. E. Biali and Z. Rappoport, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 8144-8148.
 - 13 (a) C. Flors, J. Hotta, H. Uji-I, P. Dedecker, R. Ando, H. Mizuno, and A. Miyawaki, and J. Hofkens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13970. (b) D. M. Chudakov, M. V. Matz, S. Lukyanov, K. A. Lukyanov, *Physiol. Rev.*, **2010**, 90, 1103.
 - 14 M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima, C. Adachi, and T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6373-6375.
 - 15 T. Fukaminato, S. Kobatake, T. Kawai and M. Irie, *Proc. Japan Acad., 77, Ser. B*, **2001**, 30-35.
 - 16 R. Kanazawa, M. Taguchi, T. Nakashima, and T. Kawai, *New J. Chem.*, **2015**, 39, 7397-7402.

第3章 非対称型ビス(ジオキシドアリール)チアゾール誘導体

3-1. 研究背景



M. Taguchi, T. Kawai, et al., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 17425

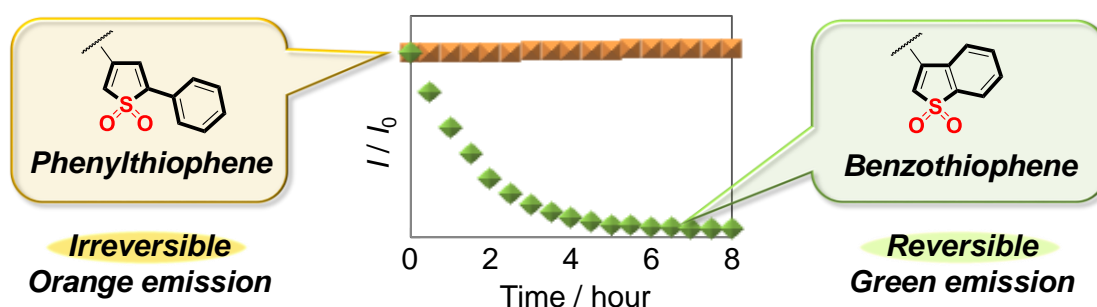


Figure 3-1. 光パターンニング発光ターンオン材料と発光スイッチング材料

前章では、フェニルチオフェン系とベンゾチオフェン系とを比較し、両者の芳香族安定性の違いを用いて電子環状反応の反応性について論じた (Figure 3-1) [1]。このように、異なる分子軌道を有するアリール基を分子構造に導入することで、電子環状反応の閉環反応及び開環反応の反応性をコントロールできれば、多様で自在なフォトクロミック分子の設計に応用することが可能である。

フォトクロミック反応のアリール基依存性に関する研究は、これまでに多く報告されている [2]。特に、俊敏に光反応する分子設計についての研究においては、首位を競い合うように研究が行われてきた [3, 5]。一方で、光反応の鈍感性に関する研究についてはあまり注目されることがなく、報告例が少ない。その中でも、中心にペルフルオロシクロペンテンを有するジアリールエテン系フォトクロミック分子においては、そのアリール基の共役が長いほど、光反応効率の低下が報告されている [4]。これは、アリール基の共役が長いほど LUMO 電子密度が分子

全体に分布されるために、電子環状反応に関係する反応点炭素の電子密度が小さくなるためであると考えられている。

また、ペルフルオロシクロペンテン系フォトクロミック分子においては、その2つのアリール基を非対称に組み合わせた報告は数多く、その光反応を利用した共役のスイッチング機能は、様々な分野への応用が期待されている^[2]。

一方で、3つのアリール基から成るターアリーレン系フォトクロミック分子は、さらに縦方向の共役のスイッチング機能を潜在的に有しており、より広い応用研究が期待される^[5]。しかしながら、この縦方向の共役と、フォトクロミック反応との関係性についてはあまり解明されていなかった。Figure 3-2 に示されるように、左右非対称のジアリールエテンでは、そのアリール基を左右入れ換えても同一分子であるが、ターアリーレンの場合、非対称のアリール基を左右入れ換えた分子は別の分子である。そのため、フォトクロミック特性にも違いが生じると予想される。

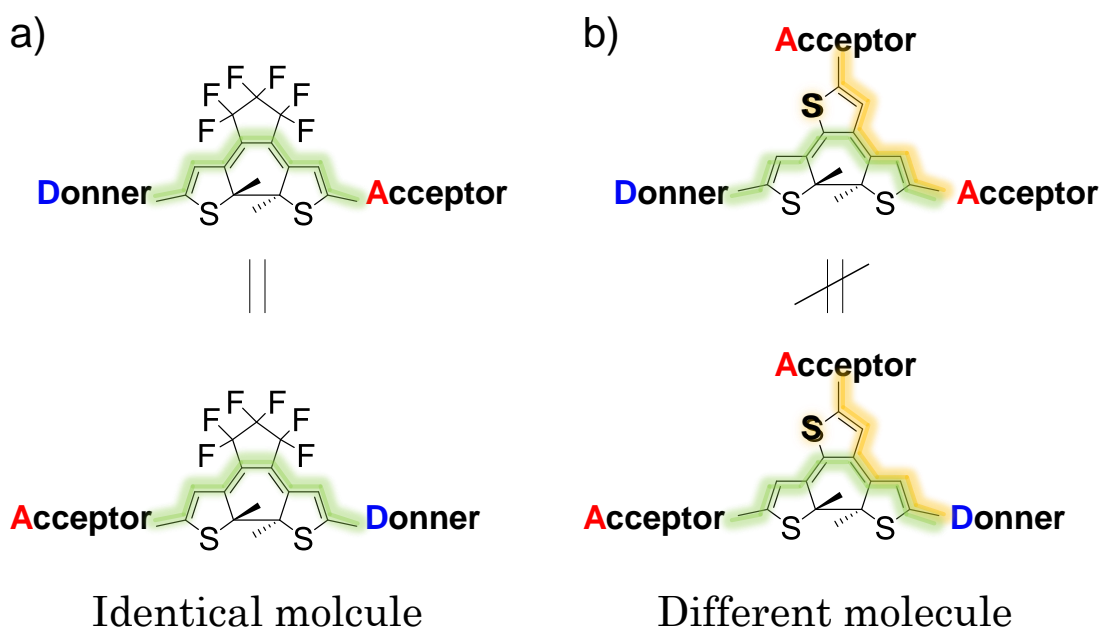


Figure 3-2. (a)ジアリールエテンと(b)ターアリーレンの閉環体の π 共役のイメージ ; Donner/Acceptor は同一性を識別するための例

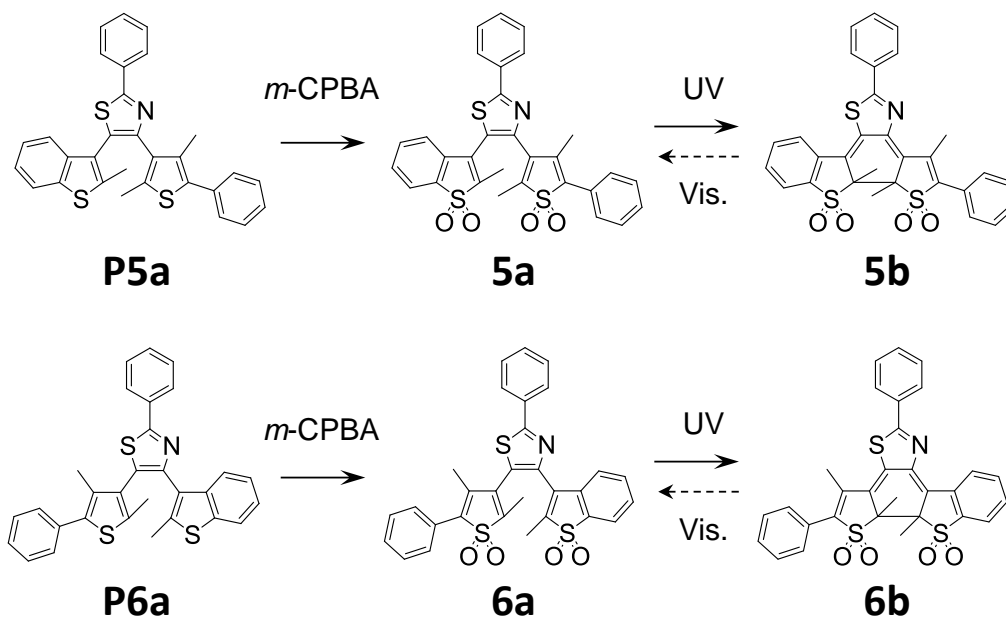
3-2. 研究目的と分子設計

ターアリーレン系フォトクロミック分子の1つである、フェニルチアゾール環を中心骨格に有する分子において、閉環状態(シクロヘキサジエン構造)では、縦横2方向に π 電子の共役が広がるが、その縦方向の共役はチアゾール環の4位

(N 原子側) のアリール基へと広がる。そこで本章では、フェニルチオフェン基とベンゾチオフェン基の異なる 2 種類のアリール基をチアゾール環の 4 位と 5 位に交互に有するターアリーレン誘導体、化合物 **5**、及び化合物 **6** を開発し、両者を比較することで、縦横 2 方向の π 共役系を有するターアリーレン分子特有の電子環状反応について科学的見解を見出すことを目的とした。

分子設計

前章で述べた化合物 **1** と化合物 **2** のハイブリッド分子を設計し、チアゾール環の 4 位 (N 原子側) にフェニルチオフェンジオキシドを有する化合物を化合物 **5a**、5 位 (S 原子側) にフェニルチオフェンジオキシドを有する化合物を化合物 **6a** と命名した。その前駆体の非対称フォトクロミック分子もそれぞれ新規化合物であるため、化合物 **P5a**、化合物 **P6a** とし、それぞれ、フェニルチオフェン系ボロン酸エステル、及びベンゾチオフェン系ボロン酸エステルを用いて、2-Phenyl-4,5-dibromothiazole との鈴木-宮浦クロスカップリング反応を段階的に行い、合成して用意した。テトラオキシド化の酸化反応は、従来と同様、メタククロ過安息香酸 (*m*-CPBA) により行った。(Scheme 3-1 及び、Appendix 参照) 酸化反応の合成及び精製工程は全て、暗室の中で行った。



Scheme 3-1. 前駆体のフォトクロミック化合物 **P5a**、**P6a** から テトラオキシド化合物 **5a**、**6a** を生成する反応機構と、開環形態の化合物 **5a**、**6a** と閉環状態の化合物 **5b**、**6b** との間でのフォトクロミック反応機構

3-3. 結果と考察

3-3-1. 鈴木-宮浦カップリング反応による非対称型分子の合成手法

4,5-dibromothiazole は、4 位と 5 位にブロモを有する。鈴木-宮浦カップリング反応は一般的に、ボロン酸を有するアリール化合物 $R^1\text{-BOH}_2$ とハロゲンを有するアリール化合物 $R^2\text{-X}$ との間に単結合を形成し、 $R^1\text{-R}^2$ という新たな化合物を生成する反応である。そのアリール化合物が 2 箇所にハロゲンを有する場合、脱離しやすい (pK_a の小さい) ハロゲンの置換位とのカップリング反応が選択的に起こる。よく行われる合成では、ヨードとブロモの pK_a 差を利用しており、ヨードの置換位で選択的に単結合が形成される。今回のチアゾール環はいずれも同じブロモであるが、チアゾール環の場合、圧倒的に S 側 (5 位) の求電子性 (反応性) が高いため、S 側の置換位 (5 位) が先行してカップリング反応を起こすことが予想される。だが実際に、当量調整するだけで、反応する箇所を選択的に制御できるだろうか。勿論、4 位と 5 位のどちらの置換位に新たな単結合が形成されたかを評価することは、NMR のテクニックでも導き出せると思われるが、今回はその必要がなくなった。幸運なことに、生成物である非対称型ターアリーレンの単結晶が得られたためである。この結果から、実験上でも間違いなくチアゾール環の S 側 (5 位) でカップリング反応が選択的に進行することが明らかになったため、今後の分子設計や合成ルートの開拓に一役を買ってくれる。また、当量調整することで、2 段階の鈴木-宮浦カップリング反応をワンポットで済ますことにも成功しており、合成プロセスの短縮化に繋がっている。

3-3-2. X 線単結晶構造解析

前項で述べた通り、非対称型ターアリーレン分子 **P5a** の単結晶が、ヘキサン溶液から再結晶によって得られた。その結晶構造を X 線単結晶構造解析で解析した結果、Figure 3-3 に示されるような化学構造であることがわかった。フェニル基とチアゾール環との間のねじり角 (S1-C1-C4-C9) は約 17 度であった。中央のチアゾール環に属する S 原子と N 原子はそれぞれ、0.278 nm と 0.260 nm の距離で中央のフェニル基に属する水素原子に近接している。これは、各原子の *van der Waals* 半径の和 ($H\text{-S}=0.305$ nm、 $H\text{-N}=0.270$ nm) よりも短い値である。CH/S 及び CH/N の弱い水素結合相互作用が生じるために、中央フェニル基とチアゾール環が共平面構造を取ると考えられる。また、ベンゾチオフェン環の水素とチアゾール環の S 原子との距離は 0.303 nm、チオフェン環の 4

位にあたるメチル基の水素とチアゾール環の N 原子との距離は 0.253 nm であり、いずれも各原子の *van der Waals* 半径の和よりも短く、分子内相互作用がはたらいて、このコンフォメーションが最安定構造であることがわかる。前章 2-3-8 項でも述べたが、ヘキサトリエン系フォトクロミック分子には、反応性の異なる 2 つのコンフォメーションがある。この分子の場合、ヘキサトリエン周りが C₂ 対称型であるため、光反応活性なコンフォメーションと言える。また、反応点炭素間距離が 0.4 nm 以下の場合、結晶中のその閉環反応量子収率はほぼ 100%になることが報告されている^[6]。この分子の反応点炭素間距離 (C14–C20) は 0.384 nm であるため、結晶状態でフォトクロミズムを示す。

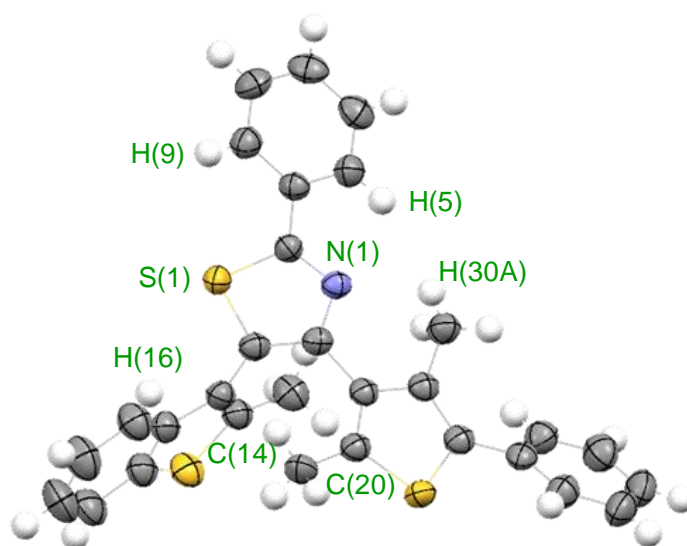


Figure 3-3. 化合物 P5a の結晶の ORTEP 図

Table 3-1. 化合物 P5a の結晶構造における各原子間の距離

atoms		distance [nm]
C(14)	C(20)	0.384
S(1)	H(9)	0.278
S(1)	H(16)	0.303
N(1)	H(5)	0.260
N(1)	H(30A)	0.253

3-3-3. 前駆体 P5 と P6 の吸光特性とフォトクロミック特性

ヘキサン溶液中の開環体 **P5a** 及び **P6a** は無色の溶液であり、その溶液に UV ライト ($\lambda = 313 \text{ nm}$) を照射することで、それぞれ青紫色および青色に着色することが観測された。Figure 3-4 に示したように、開環体の **P5a** 及び **P6a** は可視波長領域に吸収帯を持たないが、UV ライト照射後は 400–700 nm に新しい吸収帯が 2 ピーク観測された。化合物 **P5** 及び **P6** にはそれぞれ、特有の等吸収点が 287 nm 及び 292 nm に見られた。このことから、Figure 3-4 (c),(d) に示した 2 成分系フォトクロミック反応が裏付けられた。開環体 **P5a** 及び **P6a** の溶液に UV ライトを照射し、着色した溶液を濃縮後、HPLC (ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒) による単離精製を行って、閉環体 **P5b** 及び **P6b** を得た。閉環体 **P5b** 及び **P6b** の化学構造は、重クロロホルム溶液の $^1\text{H NMR}$ で同定した。

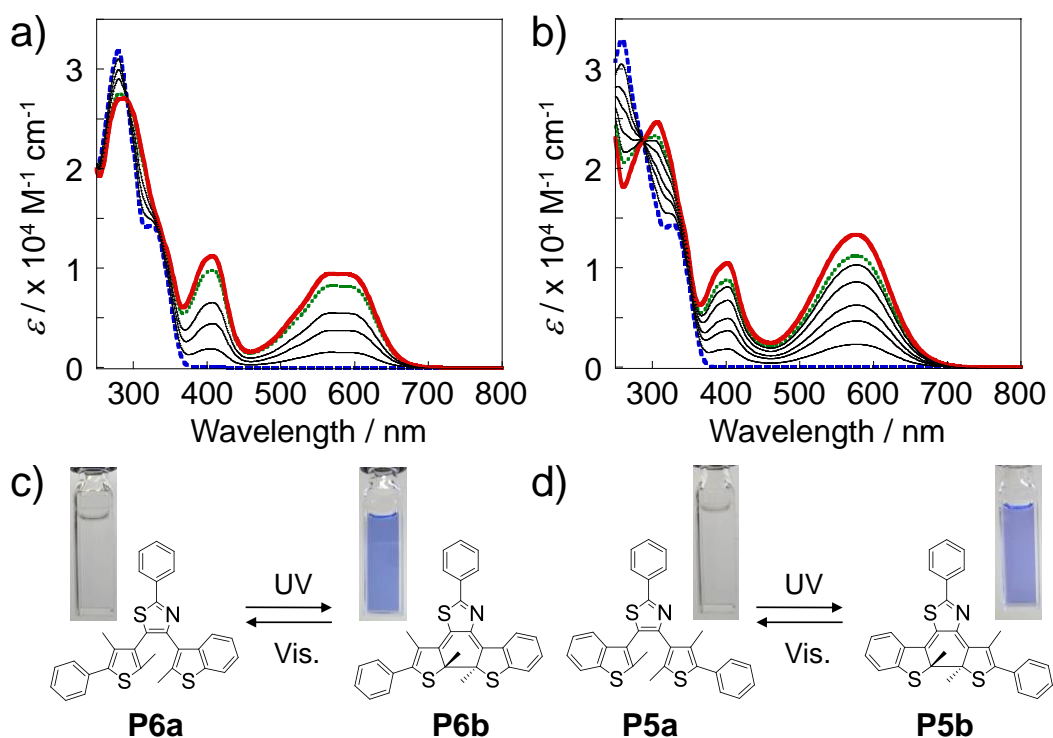


Figure 3-4. 前駆体(a) **P6** 及び(b) **P5** のヘキサン溶液中の吸収スペクトル変化；開環体（青色破線）、閉環体（赤色実線）、313 nm 照射下における P.S.S.（緑色点線）と、前駆体(c) **P6** 及び(d) **P5** の光異性化反応機構

Table 3-2. P5 及び P6 の吸光特性とフォトクロミック特性 (ヘキサン溶液)

	λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])	α_{pss}^a	Φ_{oc}^b	Φ_{co}^c
P5a	259 (3.30)	0.83	0.66 (± 0.01)	-
	328 (1.45)			
P5b	306 (2.46)	-	-	0.069 ^d
	402 (1.05)			
	577 (1.33)			
P6a	279 (3.19)	0.84	0.58 (± 0.01)	-
	325 (1.43)			
P6b	289 (2.71)	-	-	0.12 ^d
	407 (1.12)			
	569 (0.943)			

^a α_{pss} : the cyclization conversion ratio at P.S.S. with the irradiation at 313 nm light ^b at 313 nm ^c at 546 nm

化合物 **P5** 及び **P6** の吸光特性とフォトクロミック特性を Table 3-2 にまとめた。 $\lambda = 313 \text{ nm}$ の光照射下の光定常状態 (P.S.S.) における **P5a** から **P5b**、及び **P6a** から **P6b** への光化学変換率 α_{pss} は、それぞれ単離した閉環体 **P5b** 及び **P6b** の溶液の λ_{max} の吸光度を 100% として、その溶液を可視光照射で退色させてから再び P.S.S. まで UV 光照射した時の着色溶液の λ_{max} の吸光度との比較で算出し、83–84% であると見積られた。

閉環体 **P5a** 及び **P6a** の閉環反応量子収率 Φ_{oc} はヘキサン溶液中でそれぞれ、0.66 及び 0.58 であった。**P5a** については、結晶構造が光反応活性型構造を取るため (3-3-2 項参照)、溶液中でもこの構造が支持され、比較的高い Φ_{oc} を示したと考察した。

可視光照射によって、閉環体 **P5b** 及び **P6b** は完全に **P5a** 及び **P6a** へと構造変換した。閉環体 **P5b** 及び **P6b** の開環反応量子収率 Φ_{co} はそれぞれ 0.069、0.12 であった。**P5b** と **P6b** は、いずれもフェニルチオフェン基とベンゾチオフェン基を 1 つずつ有するが、構造上、チアゾール環の S 側と N 側のアリアル基が双方逆関係にある。その違いだけで、光反応性が明らかに異なる。閉環体において、縦にも横にも、 π 電子の共役がチアゾール環の N 側のアリアル基に延びている。その N 側にフェニルチオフェンを有する **P5b** の Φ_{co} の方が、N 側にベンゾチオフェンを有する **P6b** の Φ_{co} よりも小さい。このことから、 π 共役の拡がり (共鳴構造) がシクロヘキサジエンの電子環状反応に、強く影響すると考えられる。

3-3-4. テトラオキシド化合物 5 と 6 の吸光特性とフォトクロミック特性

ジクロロメタン (CH_2Cl_2) 溶液中の開環体 **5a** 及び **6a** は無色の溶液であり、その溶液に UV ライト ($\lambda = 313 \text{ nm}$) を照射することで、黄色に着色された。Figure 3-5 (b),(c) に示したように、開環体の **5a** 及び **6a** は可視波長領域に吸収帯を持たないが、UV ライト照射後は $400\text{--}550 \text{ nm}$ に新しい吸収帯が観測された。化合物 **5** 及び **6** にはそれぞれ、特有の等吸収点が 292 nm 及び 298 nm に見られた。このことから、Scheme 3-1 に示した 2 成分系フォトクロミック反応が裏付けられた。開環体 **5a** 及び **6a** の溶液に UV ライトを照射し、着色した溶液を濃縮後、HPLC (ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒) による単離精製を行って、閉環体 **5b** 及び **6b** を得た。そして、閉環体 **5b** 及び **6b** の化学構造を、**1b** や **2b** と同様、重クロロホルム溶液で $^1\text{H NMR}$ 分光法によって同定した (Appendix 参照)。

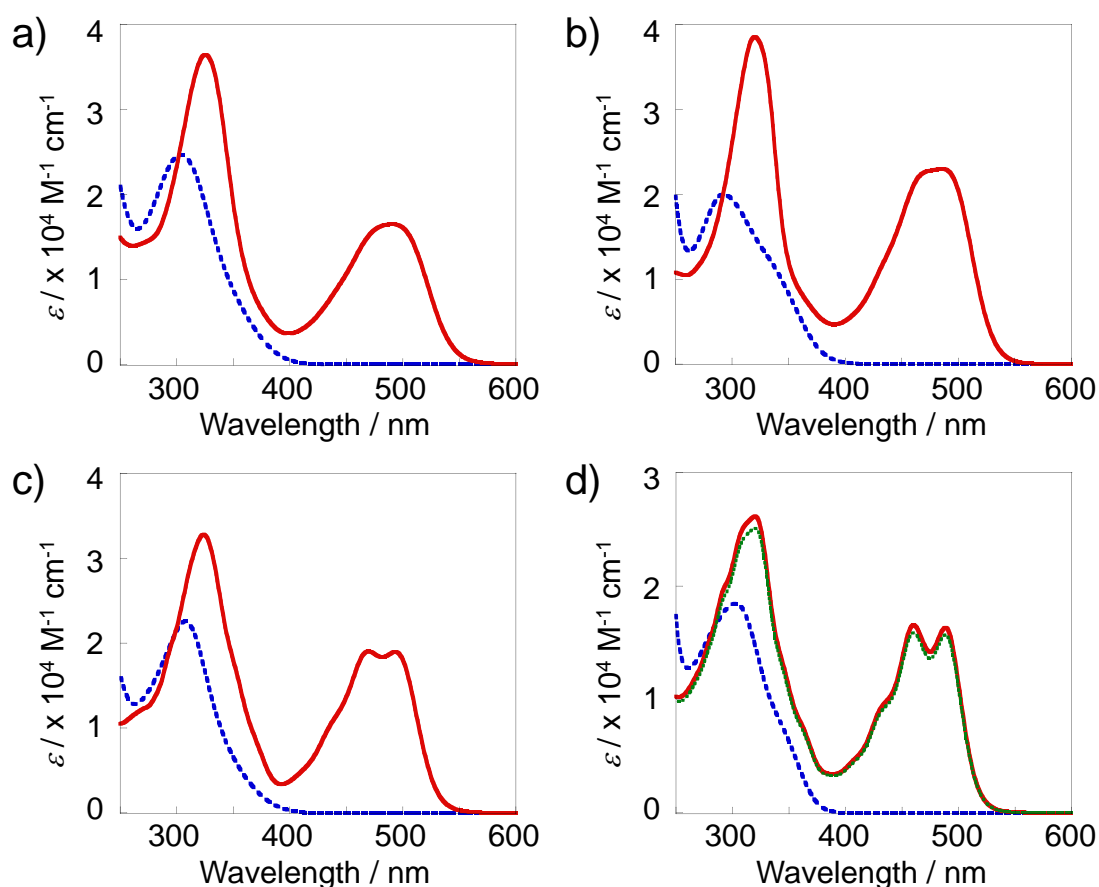


Figure 3-5. CH_2Cl_2 溶液中の(a) **1**、(b) **5**、(c) **6** 及び(d) **2** の吸収スペクトル変化；開環体 (青色破線)、閉環体 (赤色実線)、 313 nm 照射下における P.S.S. (緑色点線)

化合物 **5** 及び **6** の吸光特性とフォトクロミック特性を、前章の化合物 **1** 及び **2** とともに Table 3-3 にまとめた。閉環体 **5b** 及び **6b** の吸収スペクトルは、それらの前駆体分子 **P5b** 及び **P6b** (Table 3-2) と比べて、著しくブルーシフトした吸収帯を示した。このブルーシフトする傾向は、前章の化合物 **1** 及び **2** の傾向と同じである。化合物 **5** 及び **6** のブルーシフトの傾向については TD-DFT 計算の結果 (3-3-5 項 Table 3-4) から裏付けられている。 $\lambda = 313$ nm の光照射下の光定常状態 (P.S.S.) における **5a** から **5b**、及び **6a** から **6b** への光化学変換率 α_{pss} は、HPLC を用いた分析からほぼ 100% であると見積られた。これは不可逆光異性化反応を示した化合物 **1** (前章参照) と同様で、それらの開環反応量子収率 Φ_{co} が極めて低いことが原因である。

Table 3-3. 化合物 **1**、**2**、**5** 及び **6** の吸光特性とフォトクロミック特性(CH₂Cl₂)

	λ [nm] (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])	α_{pss}^a	Φ_{oc}^b	Φ_{co}^c
1a	304 (2.46)	> 0.99	0.25 (± 0.01)	-
1b	325 (3.64)	-	-	$< 1.0 \times 10^{-5}^d$
	491 (1.65)	-	-	
5a	292 (2.00)	> 0.99	0.24 (± 0.02)	-
5b	320 (3.86)	-	-	$< 1.0 \times 10^{-5}^d$
	486 (2.30)	-	-	
6a	306 (2.25)	> 0.99	0.18 (± 0.01)	-
6b	324 (3.28)	-	-	$1.8 \times 10^{-4}^d$
	470 (1.90)	-	-	
	493 (1.90)	-	-	
2a	303 (1.84)	0.96	0.55 (± 0.01)	-
2b	320 (2.61)	-	-	0.033
	460 (1.65)	-	-	
	488 (1.63)	-	-	

^a α_{pss} : the cyclization conversion ratio at P.S.S. with the irradiation at 313 nm light ^b at 313 nm ^c at 432 nm ^d the samples were flushed with nitrogen

閉環体 **5a** 及び **6a** の閉環反応量子収率 Φ_{oc} は CH_2Cl_2 溶液中でそれぞれ、0.24 及び 0.18 であった。いずれも前駆体分子 **P5a** 及び **P6a** (それぞれ $\Phi_{oc} = 0.66$ 及び $\Phi_{oc} = 0.58$) を下回る結果であった。この傾向も、前章の化合物 **1a** 及び **2a** の傾向に似ている。比較のために CH_2Cl_2 溶液中で評価した結果、化合物 **1a** 及び **2a** の Φ_{oc} はそれぞれ 0.25 及び 0.55 であり、前駆体分子 **P1a** 及び **P2a** (それぞれ $\Phi_{oc} = 0.60$ 及び 0.58) よりも低かった。

化合物 **1a** 及び **2a** の 2-MeTHF 溶液中 (それぞれ $\Phi_{oc} = 0.23$ 及び 0.46) と CH_2Cl_2 溶液中 (それぞれ $\Phi_{oc} = 0.25$ 及び 0.55) との光反応性の差は、若干ではあるが溶媒効果によるものと考えられる。この僅かな溶媒効果は、閉環体の光開環反応量子収率の差にも表れている。化合物 **2b** の Φ_{co} は、2-MeTHF 溶液中では 0.024、 CH_2Cl_2 溶液中では 0.033 であった。**2b** の蛍光量子収率 Φ_{co} は、2-MeTHF 溶液中では 0.37、 CH_2Cl_2 溶液中では 0.29 であったことから、テトラオキシド化合物においても、溶媒効果が光化学反応に影響を及ぼすことが示唆される。しかしながら、その溶媒効果を化合物 **1b** の Φ_{co} 値 (10^{-5}) のような綿密なオーダーで厳密に議論することは、測定上、困難である。

2a の Φ_{oc} よりも **1a** の Φ_{oc} の方が低いことから、光反応活性型構造の維持が困難、すなわちアリール基が回転しやすいと考察し、チアゾール環との間の回転障壁について、ベンゾチオフェンジオキシド基よりもフェニルチオフェンジオキシド基の方が小さいと考察した。さらに **1a** の結晶構造 (前章 2-3-2 項 Figure 2-3 参照) から、N 側のアリール基は固定され得るが S 側は固定されないため、S 側の回転障壁が小さいと考察した。これらは **1a** 及び **2a** の温度可変 NMR 測定の結果からも裏付けられている (前章 2-3-4 項参照)。これらの特徴を組み合わせた結果、閉環反応量子収率が **2a** > **1a** \geq **5a** > **6a** という結果になったと考察した。

数時間の可視光照射によって、 CH_2Cl_2 溶液中の化合物 **6b** は完全に **6a** へと構造変換した。閉環体 **6b** の開環反応量子収率 Φ_{co} は 1.8×10^{-4} と見積られ、前駆体分子 **P6b** ($\Phi_{co} = 0.12$) よりも著しく低い値であった。一方で、化合物 **5b** は、数時間の可視光照射後でさえ、化合物 **1b** のようにフォトクロミック脱色反応 (開環反応) をほとんど示さなかった。その閉環体 **5b** の Φ_{co} は、 CH_2Cl_2 溶液中の化合物 **1b** とほぼ同等で、おおよそ 1.0×10^{-5} 以下と見積られた。 Φ_{co} が極めて低いために、化合物 **5** もまた、事実上、不可逆光異性化反応を示す化合物と言える。化合物 **5b** と **6b** は、いずれもフェニルチオフェンジオキシド基とベンゾチオフェンジオキシド基を 1 つずつ有するが、構造上、チアゾール環の S 側と N 側のアリール基が双方逆関係にある。その違いだけで、光反応性が明らかに異なる。

る。閉環体において、縦にも横にも、 π 電子の共役がチアゾール環の N 側のアリール基に延びている。その N 側にフェニルチオフェンジオキシドを有する **5b** は極めて低い Φ_{co} を示し、事実上、**5a** の構造へ戻らなかった。一方で、N 側にベンゾチオフェンジオキシドを有する **6b** は、両側に 2 つのベンゾチオフェンジオキシドを有する **2b** と比べれば、かなり Φ_{co} は小さいが、**6a** の構造へ戻り、可逆な光異性化反応（フォトクロミック反応）を示した。このことから、チアゾール環を骨格に持つターアリーレン分子の光開環反応は、その N 側のアリール基の状態（共鳴効果や回旋運動性）に大きく影響されることが示唆された。

3-3-5. 量子化学計算

化合物 **5**、**6** について量子化学計算を行った。DFT 計算（B3LYP/6-31G (d)）により最適化された最安定構造において、さらに TD-DFT 計算を行った。Figure 3-6 はそのエネルギーダイアグラムである。閉環体の方が開環体よりもバンドギャップが狭くなるのは、閉環体が縮環構造となり π 共役が拡張されることで π 電子が遷移しやすくなるためであり、多くのフォトクロミック分子に当てはまる特徴である。その他の特徴として、アリール基がベンゾチオフェンジオキシド基からフェニルチオフェンジオキシド基へ置き換わるにつれて、バンドギャップが狭くなっている。これも分子の π 共役が長くなるためであるが、ここで注目したいのは、フェニルチオフェンジオキシド基の方がベンゾチオフェンジオキシド基よりも共役が長いという点である。一般的に、チオフェン環に置換基（ここでは 4 位のメチル基）がある場合、フェニル基の水素原子との間で立体反発が生じるため、チオフェン環とフェニル基との間のねじり角が大きくなり、アリール基が共平面構造でなくなるために π 共役はあまり拡張されない。しかしながら、ジオキシド基の酸素原子がフェニル基の水素原子をトラップするため、ねじり角が小さくなり、ベンゾチオフェン環よりも共役が長くなったと考えられる。特に閉環体の構造では、N 側のアリール基の π 共役が縦方向と横方向に拡張されるため、**5b** の方が **6b** よりもバンドギャップが小さくなった (Figure 3-7)。

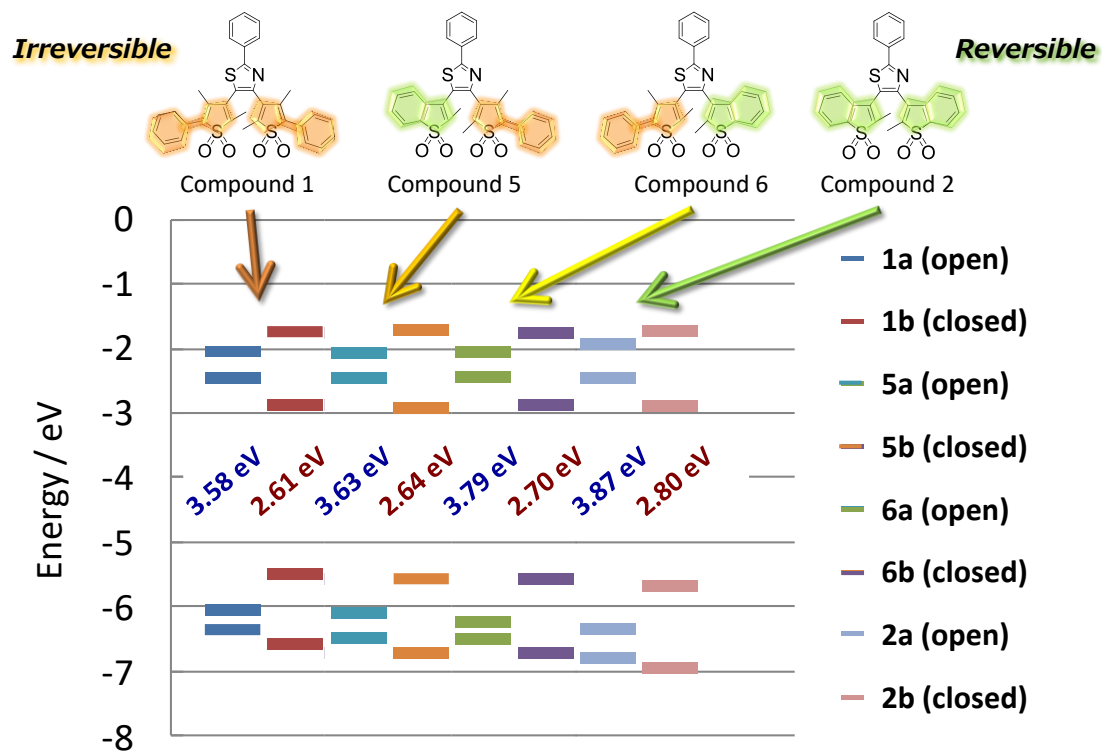


Figure 3-6. テトラオキシドターアリーレン化合物のエネルギーダイアグラム

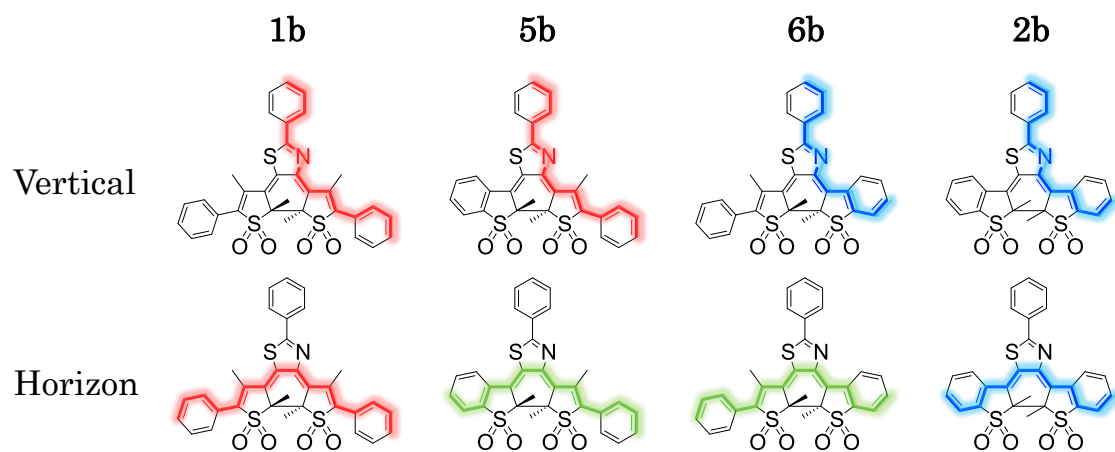


Figure 3-7. 閉環体 1b、2b、5b、6b の分子上の縦方向(上)と横方向(下)に延びるπ共役のイメージ；ロング(赤)、ミドル(緑)、ショート(青)

閉環体 **1b**、**2b**、**5b** 及び **6b** の HOMO 準位および LUMO 準位における電子密度分布を、Figure 3-8 に示す。電子環状反応に関係する 6π 電子系炭素の電子密度分布に焦点を合わせると、光開環反応を示す化合物 **2b** ($\phi_{oc} = 0.033$) と比べて、**1b**、**5b** 及び **6b** は明らかに電子密度が小さい。この電子密度分布の図では、不可逆な **1b**、**5b** と可逆な **6b** の詳細な密度の違いを見分けることは難しいが、この 6π 電子系炭素の電子密度が小さいために、光によって電子遷移が引き起こされても、シクロヘキサジエンの電子環状反応が促されず、その遷移エネルギーは、蛍光放出または熱振動によって失活するため、**6b** は **2b** よりも光開環反応量子収率が低くなったと考えられる。

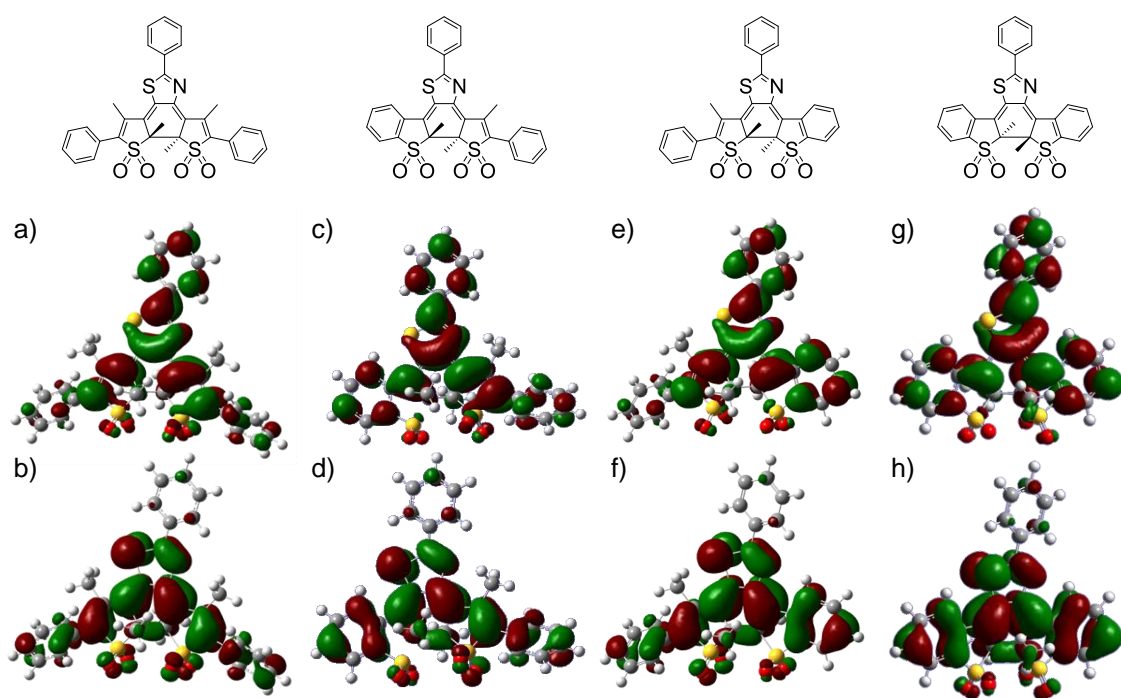


Figure 3-8. TD-DFT (B3LYP/6-31G(d))で計算した閉環体(a, b) **1b**、(c, d) **5b**、(e, f) **6b** 及び(g, h) **2b** の HOMO (下) と LUMO (上) の電子密度分布

Table 3-4. 化合物 **5**、**6** の HOMO と LUMO のエネルギー準位

compound	HOMO [eV]	LUMO [eV]	first transition band [nm] (oscillator strength)
6a	-6.231	-2.442	374.35 ($f = 0.0594$)
6b	-5.573	-2.870	506.55 ($f = 0.3388$)
5b	-6.095	-2.465	399.23 ($f = 0.0398$)
5b	-5.563	-2.917	508.58 ($f = 0.4869$)

3-3-6. テトラオキシド化合物 5 と 6 の蛍光発光特性

各々の閉環体の λ_{\max} に適した励起波長の可視光で光励起させた化合物 **1**、**2**、**5** 及び **6** の CH_2Cl_2 溶液中の蛍光スペクトルを Figure 3-9 に示す。UV ライトの照射に伴い、それらの溶液の発光帯が増大した。**6b** の着色溶液は 560 nm を発光最大波長として強い黄緑色発光を示した。この発光帯は可視光照射に伴って減少し、UV ライト照射によって再び増大した。このことから、可逆的な蛍光スイッチング機能を有することが示唆された。**5b** の着色溶液は黄色の発光を示し、発光最大波長は 567 nm であった。それぞれの発光最大波長でモニターした励起スペクトルにおいて、適する閉環体の吸収スペクトルに一致した励起帯が示された。各々の蛍光発光特性のまとめを Table 3-5 に示す。

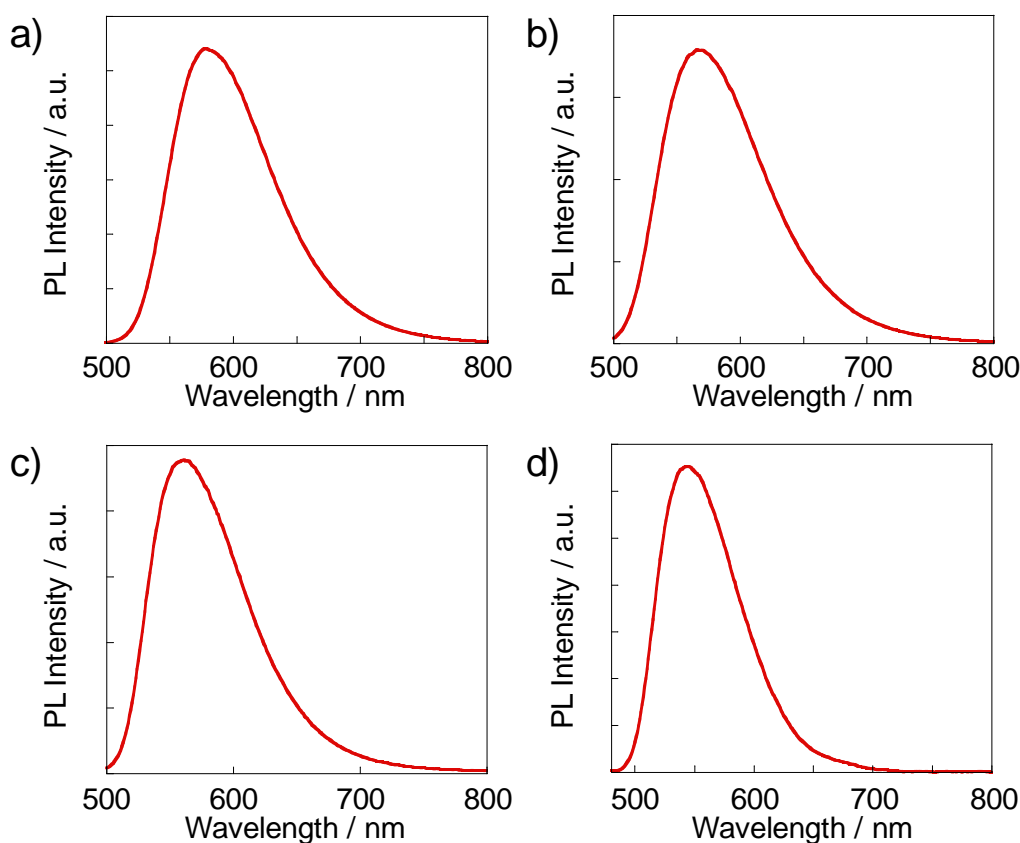


Figure 3-9. UV(313 nm)照射に伴う蛍光スペクトル変化、(a) **1** (1.0×10^{-5} M), (b) **5** (1.0×10^{-5} M), (c) **6** (1.0×10^{-5} M) and (d) **2** (1.0×10^{-5} M) (CH_2Cl_2 溶液中) ; 励起波長はそれぞれ(a) 490 nm、(b) 470 nm、(c) 470 nm、(d) 460 nm

分子の π 共役の拡張によって、吸収スペクトルと同じように蛍光スペクトルも長波長シフトする傾向が見られた。閉環体 **1b**、**2b**、**5b** 及び **6b** の蛍光量子収率

Φ_{PL} は CH_2Cl_2 溶液中でそれぞれ、0.32、0.29、0.31 及び 0.28 であり、いずれも比較的高い値であった。UV ライト照射に伴って、開環体 **1b** 及び **5a** の無色溶液の蛍光放出が不可逆的に増大し、蛍光の衰退は確認されなかった。

Table 3-5. 化合物 **1b**, **2b**, **5b**, **6b** の蛍光発光特性 (CH_2Cl_2 溶液中)

	λ_{ex} [nm]	λ_{PL} [nm]	Φ_{PL}^a	τ_{PL} /ns	$k_{\text{r}}/10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{nr}}/10^8 \text{ s}^{-1}$
1b	490	578	0.32	4.1	7.8	1.7
5b	460	567	0.31	3.3	9.3	2.1
6b	423	560	0.28	3.3	8.4	2.2
2b	400	543	0.29	3.7	7.8	1.9

^a PL efficiencies at room temperature; the sample concentration of 5.0×10^{-6} M for all compounds, **1b**, **2b**, **5b**, and **6b**.

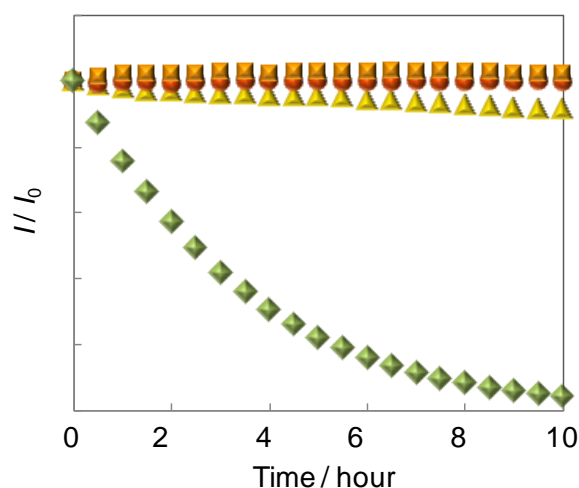


Figure 3-10. 可視光 ($\lambda = 432 \text{ nm}$; 0.32 mW cm^{-2}) の連続照射における **1b** (red circles), **5b** (orange squares), **6b** (yellow trigona) 及び **2b** (green rhombuses) の λ_{PL} の相対的蛍光発光強度 (I/I_0) の経時変化 (CH_2Cl_2 溶液中)

可視光 ($\lambda_{\text{ex}} = 432 \text{ nm}$) の連続照射における化合物 **1b**、**2b**、**5b** 及び **6b** の蛍光発光強度の経時変化を Figure 3-10 に示す。チアゾール環の N 側にフェニルチオフェンジオキシド基を有する **1b** 及び **5b** は、連続的な光励起下においても極めて安定な蛍光発光を維持した。しかしながら、代わりに、チアゾール環の N 側にベンゾチオフェンジオキシド基を有する **2b** 及び **6b** では、開環体への戻りのフォトクロミック反応によって蛍光強度が減少した。可逆ではあるが **6b** は **2b** よりもかなり長く蛍光強度を維持した。このことから、S 側のアリアル基を用途別に選択することで、その蛍光持続性を調整できることを見出した。

3-4. 結論

本章では、異なる 2 種類のアリール基をチアゾール環の 4 位と 5 位に交互に有する非対称型テトラオキシドターアリーレン化合物 **5**、化合物 **6** を開発し、両者を比較することで、縦横 2 方向の π 共役系を有するターアリーレン分子特有の電子環状反応に関して論じた。ターアリーレンの閉環体は、縦横 2 方向に π 電子の共役が広がるが、その縦方向の共役はチアゾール環の 4 位 (N 原子側) のアリール基へと広がる。比較した結果、4 位にフェニルチオフェンジオキシドを有する化合物 **5** は光反応不可逆性 ($\Phi_{co} < 1.0 \times 10^{-5}$) を示し、4 位にベンゾチオフェンジオキシドを有する化合物 **6** は可逆性 ($\Phi_{co} = 1.8 \times 10^{-4}$) を示した。閉環体においてより長い π 共役系を有するフェニルチオフェンジオキシドの方がベンゾチオフェンジオキシドよりも光開環反応がより強く抑制される傾向が示され、光反応可逆性を維持しつつ蛍光持続性を調整できることを見出した。

(Figure 3-11)

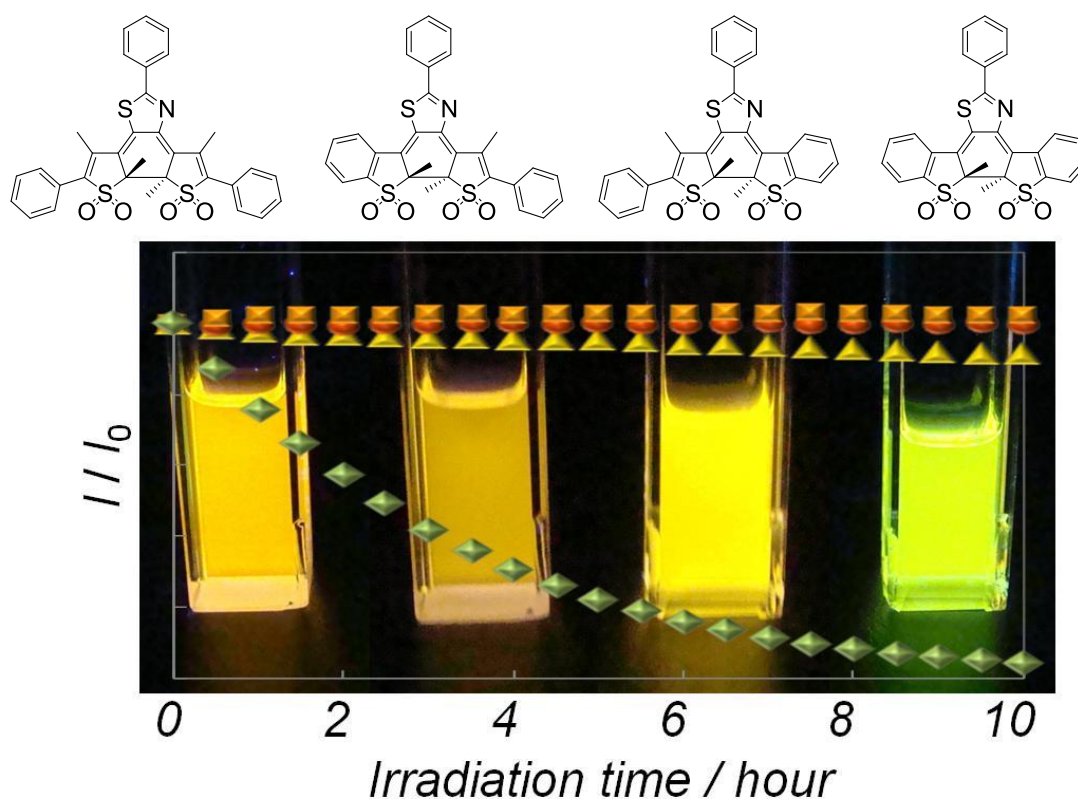


Figure 3-11. 蛍光発光色の写真と蛍光持続性のまとめ

3-5. 参考文献

- 1 M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima and T. Kawai, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 17425.
- 2 (a) M. Irie, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685-1716. (b) H. Tian and S. Yang, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 85-97. (c) T. Kawai, Y. Nakashima, and M. Irie, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 309-314. (d) N. Katsonis, T. Kudernac, M. Walko, S. J. van der Molen, B. J. van Wees, B. L. Feringa, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1397-1400.
- 3 (a) D. H. Waldeck, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 415-436. (b) S. Nakamura, and M. Irie, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 6136-6138. (c) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, and M. Irie, *Chem. Lett.*, **2000**, 1340-1341. (d) K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, and M. Irie, *Chem. Lett.*, **2002**, 572-573, (e) K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, and M. Irie, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 4574-4578. (f) 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.
- 4 M. Irie, T. Eriguchi, T. Takada, and K. Uchida, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 12263-12271.
- 5 (a) T. Kawai, T. Iseda, and M. Irie, *Chem. Comm.* **2004**, 72. (b) T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa, and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3212. (c) T. Nakashima, M. Goto, S. Kawai, and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14570. (d) T. Nakashima, K. Miyamura, T. Sakai, and T. Kawai, *Chem.-A Eur. J.* **2009**, 15, 1977. (e) S. Kawai, T. Nakashima, Y. Kutsunugi, H. Nakagawa, and T. Kawai, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3606. (f) Y. Kutsunugi, S. Kawai, T. Nakashima, and T. Kawai, *New. J. Chem.* **2009**, 33, 1368. (g) H. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, and T. Kawai, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1475. (h) S. Fukumoto, T. Nakagawa, S. Kawai, T. Nakashima, and T. Kawai, *Dyes and Pigments*, **2011**, 89, 297. (i) S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 1565. (j) S. Fukumoto, T. Nakashima, and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 5047. (k) S. Fukumoto, T. Nakashima, and T. Kawai, *Dyes and Pigments*, **2011**, 92, 868.
- 6 S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida and M. Irie, *Chem. Commun.*, **2002**, 2804-2805.

第4章 ビス(ジオキシドアリアル)チアゾール誘導体を用いた有機 EL デバイス

4-1. 研究背景

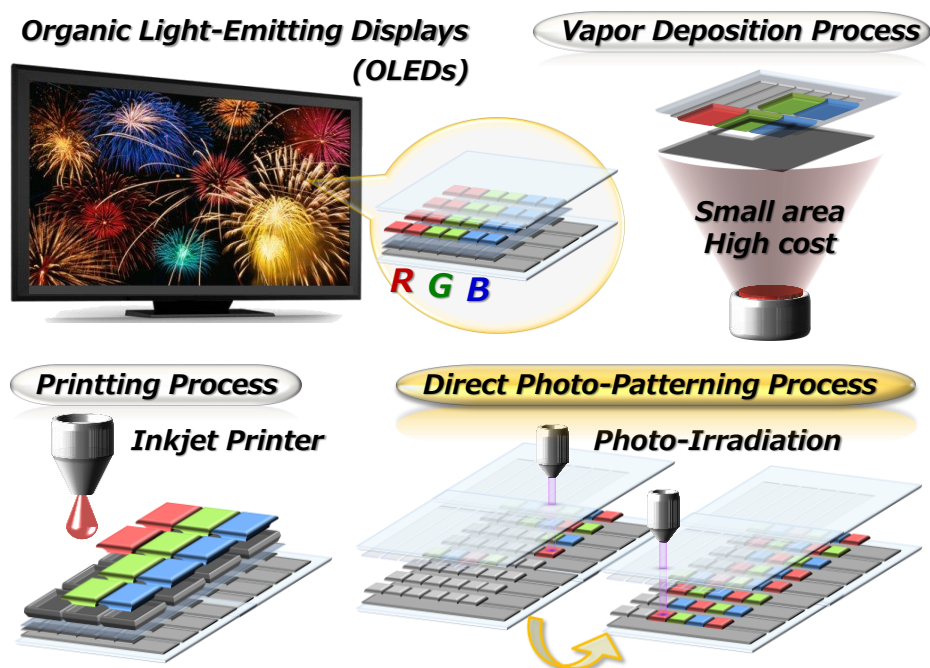


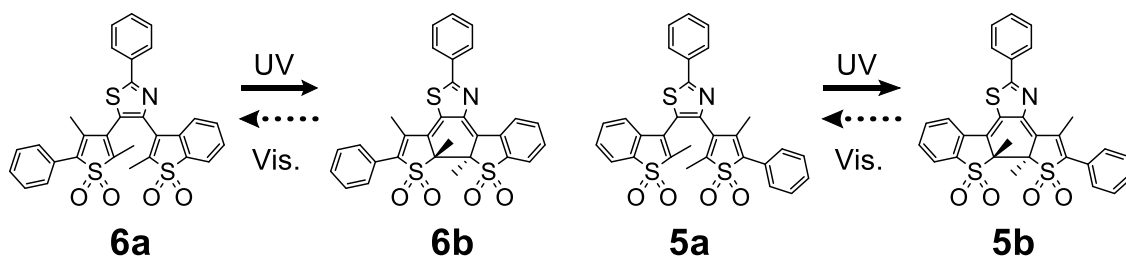
Figure 4-1. OLED のダイレクトフォトパターニング加工のイメージ

有機 EL デバイスは、スマート照明技術^[2]と同じく、有望なフラットパネルディスプレイの応用^[1]として注目されている。発光材料やキャリア輸送材料として機能する有機半導体をベースにした材料の開発の進歩によって、フレキシビリティや大面積化、低コスト製造、高パフォーマンスな光学特性や電気的特性などがわかってきた^[3]。有機発光材料は、そのような実用的なデバイスにとって魅力的である。従来、フルカラー有機 EL ディスプレイに用いられる 3 色 RGB の発光材料は、それぞれ選択的に正確に基板に蒸着しなければならない。その製造工程は、大面積ディスプレイの製造においてかなり複雑かつ高コストである。ダイレクトパターニング加工技術としては、インクジェットプリンティング^[4a]や分子ジェットプリンティング^[4b]、有機蒸気ジェットプリンティング^[4c,d]などが報告されている。しかしながら、有機 EL デバイスの『ダイレクトフォトパターニング加工』の技術に適している光パターニング可能な発光材料の開発は、チャレンジの段階にとどまっている。これが達成されれば、有機 EL デバイスのパター

ニングを、部分選択的な光照射によって直接製造する技術革新につながる (Figure 4-1)。

そこで本研究では、ホスト固体膜中で何の分子拡散も起こさずに光化学反応を示し、安定な電界発光分子への構造変換を起こす材料、すなわち、『光活性化発光性分子』の開発を目指した。分子拡散等を起こさずに構造変換を示す光化学反応分子として、フォトクロミック分子が挙げられる。特に、ジアリールエテンやターアリーレンなどのフォトクロミックヘキサトリエン化合物は、電子環状反応が可能な 6π 電子系であり、光照射によって閉環したシクロヘキサジエン構造への光異性化反応が進行する^[5]。それらの光化学反応は固体状態でも単一分子として進行する。先行研究の中には、その光可逆的なスイッチング機能を利用した分子を基盤とするデバイスや、記録材料としての潜在的な応用例を報告しているものもある。しかしながら、有機 EL デバイスの発光材料として提案されたことは未だかつてなかった。なぜならば、固体状態の単分子光反応性と、安定な発光性とを同時に満たすことは困難だからである^[6]。近年、そのヘキサトリエン化合物にスルホン基を導入することで、閉環体の蛍光量子収率と蛍光持続性が向上することが報告された^[7]。

第 2 章で述べたテトラオキシドターアリーレン誘導体の場合、可逆的であった化合物 **2** は蛍光持続性が EL 評価に対してまだ充分でなく、不可逆的であった化合物 **1** では実験操作の過程で感光しやすく、評価が難しかった。そこで、第 3 章で開発した非対称型分子を用いた。特に、可逆的な性質を示すが化合物 **2** よりも蛍光持続性がかなり高かった化合物 **6** に注目し、アモルファス膜での固体状態の特性を調べ、続いて閉環体 **6b** を用いて EL デバイスを構築し、そのデバイスの電気的特性を評価した。用いた化合物 **6** 及び **5** の光異性化反応のスキームを Scheme 4-1 に示す。



Scheme 4-1. テトラオキシドターアリーレン誘導体 **6** 及び **5** の光異性化反応

4-2. 結果と考察

4-2-1. 固体状態の特性

Figure 4-2 で示す通り、前章で開発した化合物 **6** は室温よりも高いガラス転移温度 ($T_g = 97^\circ\text{C}$) を有するため、スピコート法によって透明なアモルファス膜の形成が可能である。光パターンニング発光ターンオン機能を実証するために、開環体 **6a** のクロロホルム溶液 (10 mg ml^{-1}) を石英基板 ($20\times 20\text{ mm}^2$) にキャストした。この基板を 1000 rpm で 30 秒間回転させ、無色透明で均一な **6a** の膜を形成した。AFM の観察で膜厚は約 40 nm と見積られた (Figure 4-3)。また、化合物 **5a** の膜も同様に作成した。

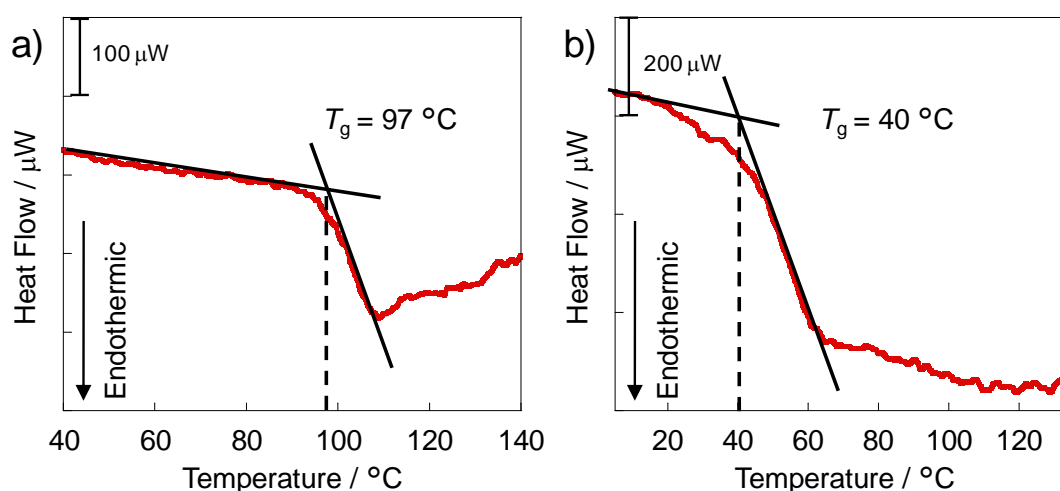


Figure 4-2. (a)化合物 **6a** と(b)化合物 **6b** の DSC 曲線

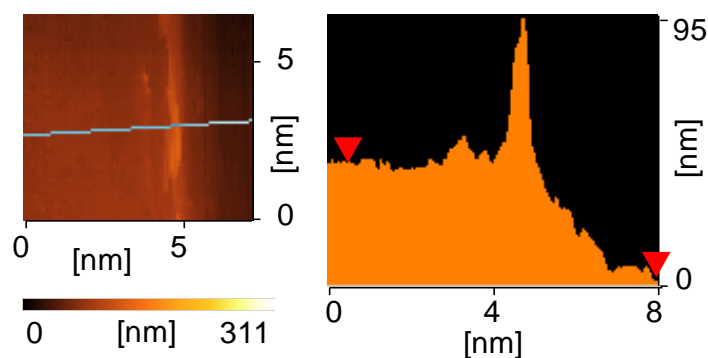


Figure 4-3. AFM 測定から得られた化合物 **6** のアモルファス膜の表面イメージ。この結果から膜厚は $4\times 10^1\text{ nm}$ と見積られた。高さ約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の山も見られるが、これは測定のためにフィルムを引っ掻いた時にできた盛り上がりである。

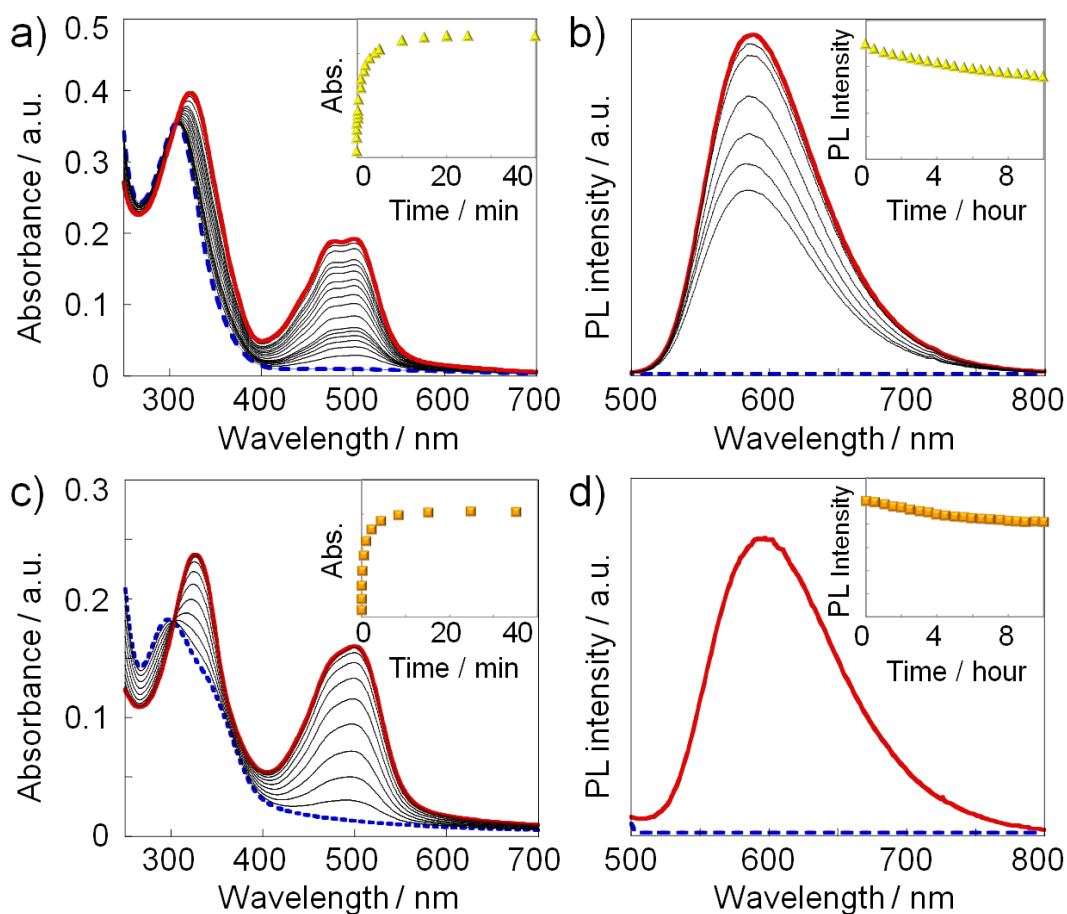


Figure 4-4. UV 照射($\lambda = 313 \text{ nm}$)に伴うアモルファス膜の吸収スペクトル変化 (a) **6**、(c) **5** とそれらの蛍光スペクトル(b) **6**、(d) **5**。青色破線は開環体、赤色実線は光安定状態。(a, c)の挿絵図はそれぞれ UV 照射に伴う λ_{Abs} (a; 501 nm , c: 500 nm)の吸光度変化、(b, c)の挿絵図はそれぞれ $\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$ の連続光励起下における λ_{PL} (b; 583 nm , d; 596 nm with $\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$)の蛍光強度の経時変化

化合物 **6** 及び **5** のアモルファス膜の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを Figure 4-4 に示す。青色破線で示されるように、開環体 **6a** 及び **5a** は可視波長領域に吸収帯を示さず、室温で蛍光発光も示さなかった。UV 光($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$, 0.16 mW cm^{-2})の照射に伴って、これらのフィルムは黄色に着色され、Figure 4-4 の(a)と(c)の挿絵図で示されるように、可視波長領域の吸収帯が増大した。化合物 **6** と **5** のフィルムは、それぞれ 307 nm 及び 302 nm に等吸収点が見られ、フィルム中における Scheme 4-1 の閉環体 **6b** 及び **5b** の光形成反応が裏付けられた。開環体 **6a** 及び **5a** から閉環体 **6b** 及び **5b** へのフィルム中の最大変換率は、HPLC による分析からそれぞれ 53% 及び 64% と評価した。ジアリールエテンのケース^[50]でも見られるように、開環体には光活性型と光不活性型の 2 つのコ

ンフォメーションがあるが、ガラス固体状態ではコンフォメーション変換は起こりにくいため^[5d]、溶液中のような100%にまでは達しない。すなわち、固体膜での最大変換率は、固体膜中の光活性型構造の初期の割合に依存するため小さくなる。また、フィルム中の閉環体 **6b** 及び **5b** の蛍光量子収率(Φ_{PL})はそれぞれ 0.060 及び 0.022 であった。溶液中の Φ_{PL} 値 (それぞれ 0.28 及び 0.31) よりもかなり低い Φ_{PL} 値を示したが、これは、モル密度の高いバルク膜中でのエネルギーマイグレーションによるものと考えられる。以上の化合物 **6** 及び **5** のアモルファス膜の光学特性を Table 4-1 にまとめた。

Table 4-1. 化合物 **6** 及び **5** のアモルファス膜の光学特性

	α_{pps}	λ_{Abs} [nm]	λ_{PL} [nm]	Φ_{PL}
6a	0.53	308	—	—
6b		323, 480, 501	583	0.060
5a	0.64	298	—	—
5b		327, 500	596	0.022

α_{pps} : The maximum photo-conversion ratios to the ring-closed isomers

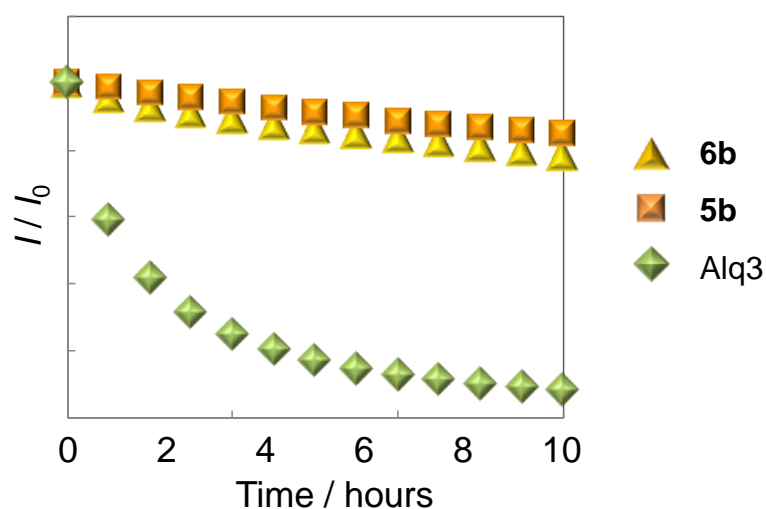


Figure 4-5. 連続光励起下($\lambda_{ex} = 425$ nm, 0.37 mW cm⁻²)におけるアモルファス膜状態の化合物 **6** (黄色)、**5** (橙) 及び Alq₃ (緑) の相対的蛍光強度の経時変化

化合物 **6** 及び **5** の着色膜の蛍光持続性を評価するために、大気下で、連続的な光励起下($\lambda_{ex} = 425$ nm, 0.37 mW cm⁻²)における蛍光強度の経時変化の測定を行った。EL デバイスの発光材料として知られる tris(8-hydroxyquinolinato) aluminium (Alq₃)を同じ条件で成膜し、比較実験を行った。Figure 4-5 に示さ

れるように、Alq₃の膜が大気下で速やかに不可逆退色するのに対して、化合物**6**及び**5**の着色膜では蛍光性が長時間保たれ、その減衰は極めてゆっくりであった。化合物**6**と化合物**5**はともに光開環反応収率が極めて低いために開環体(無発光体)への光戻りが極めて遅い。そのため、フォトクロミック分子でありながら、発光分子のAlq₃を上回る蛍光持続性を示した。溶液中で光可逆性を示す化合物**6**については、フィルム状態でも可視光をかなり長時間照射し続けることで無色化できた。その無色膜はUV光照射によって容易に再び着色し、蛍光性が復元した。しかしながら、光開環反応しやすい化合物**2**の膜の場合とは異なり、化合物**6**の着色膜の無色化には相当な光照射時間を要したため、復元された着色膜の蛍光強度を初期の着色膜のものと比較することはできなかった。そのため、膜中の分子の幾割かは、大気下の長時間の光照射で破壊されている可能性もあり得る。しかし、Alq₃などの一般的な発光体は破壊でしか無発光化できないが、化合物**6**については、光異性化反応が可逆的に進行することにより無発光化するため、破壊の割合は少ない。

続いて、フォトマスクを用いた光照射パターンニング実験を行った。光源には、蛍光顕微鏡の観察用照明光源(タングステンランプ、可視紫外光(380-700 nm, 1.6 mW cm⁻²))を用いた(Appendix 参照)。Figure 4-6に示されるように、無色透明で無発光な化合物**6a**の膜上に、部分選択的に着色蛍光エリアが刻まれ、高コントラストなパターンニングが観察された。光が照らされた部分のみが橙色に着色し、その部分のみが橙色の発光を示した。**6b**に由来するこの発光の蛍光スペクトルは開環体**6a**の吸収スペクトルと重ならないため、自身の発光で光異性化反応が誘起されることはない。また、**6b**の Φ_{iso} はとても小さいため、自身の発光で消光することもなく、安定した蛍光パターンニングが得られた。



Figure 4-6 パターンニングした化合物**6**の膜の(a)通常写真と(b)蛍光写真

4-2-2. 有機 EL デバイス

開発したテトラオキシドターアリーレン誘導体の有機 EL デバイスへの応用の可能性を実証するために、発光層の発光材料として化合物 **6b** を用いた多層ボトム発光型デバイス (Figure 4-7) をセミウェット法で構築した。化合物 **6b** 単独では発光が濃度消光するため、1,3-bis(carbazole-9-yl)benzene (mCP) をホスト材料として用い、6wt%の混合比で化合物 **6b** を混ぜた。この有機 EL デバイスの構造式は、glass/ITO/PEDOT:PSS (8 nm)/**6b** (6 wt%): mCP (18 nm)/BCP (40 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (64 nm)、である。

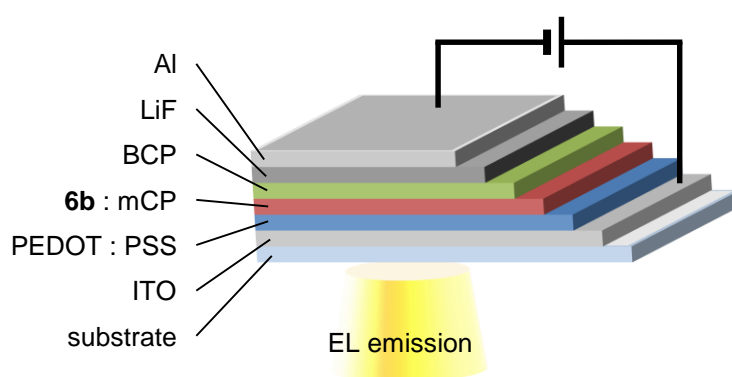


Figure 4-7. 化合物 **6b** を発光層のドーパントとして用いたボトム発光型有機 EL デバイスのデバイス構造のイメージ ; glass/ITO/PEDOT:PSS (8 nm)/6 wt% **6b**: mCP (18 nm)/BCP (40 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (64 nm).

まず、ITO がエッチングされた基板 (25×25 mm², 厚さ=1 mm) に UV-オゾン洗浄を施した。その基板に Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) をキャストし、その基板を 3000 rpm で 30 秒間回転させ、200 °C で 30 分間アニーリング処理を施した。次に、**6b** を 6wt% 含む mCP 混合液をその基板にキャストして、その基板を 3000 rpm で 30 秒間回転させ、50 °C で 30 分間アニーリング処理を施した。その後、2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)、フッ化リチウム (LiF)、最後にアルミニウムの順番で昇華させてデバイスを構築した。構築材料の選択として、まず発光材料に用いる **6b** 及び **6a** の HOMO, LUMO 準位に注目し、それらをカバーできる適したバンドギャップを有する mCP をホスト材料に選んだ (Table 4-2 参照)。ホール輸送材料として α -NPD、電子輸送材料として Bphen、陰極に MgAg を用いた構造など様々に検討したが、電界発光は得られるものの、十分な EL パターニングの達成には至らなかったため、検討の末、Figure 4-8 のエネルギーダイアグラムに示される条件が最適であると判断した。

Table 4-2. デバイスの構築材料の役割と仕事関数または軌道エネルギー

	ability	HOMO [eV]	LUMO [eV]
Al	anode		-4.3
LiF	buffer		—
BCP	electron transporting	-6.4	-2.9
mCP	host	-6.1	-2.4
(6b)	emissive dopant	-5.573	-2.870
(6a)	non-emissive dopant	-6.231	-2.442
PEDOT:PSS	hole transporting	-5.2	-2.4
ITO	cathode		-5.0

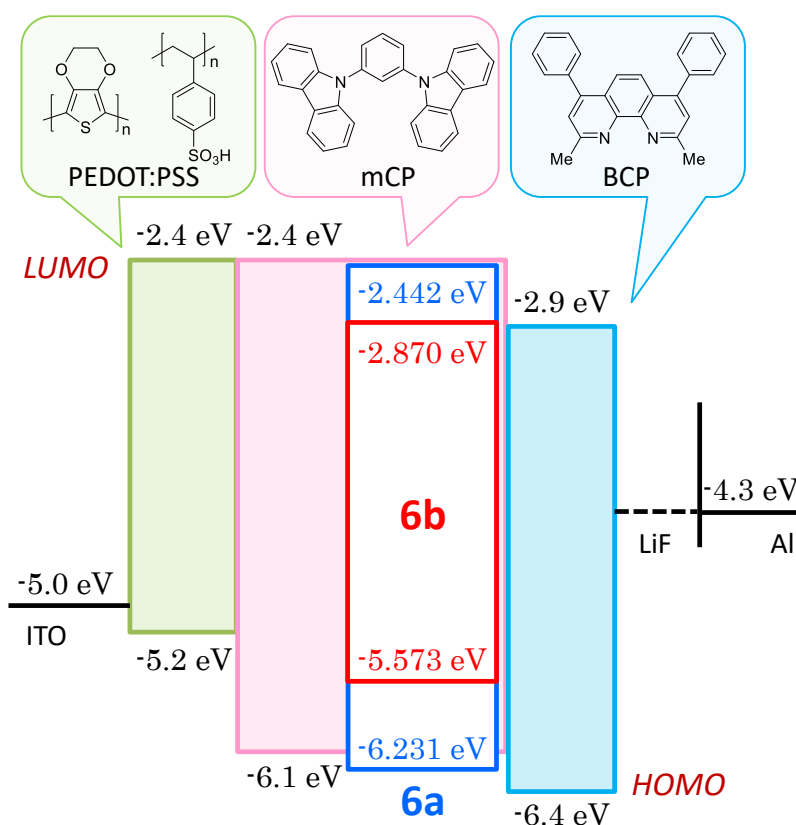


Figure 4-8. EL デバイスのエネルギーダイアグラム

デバイスの電界発光特性の評価を行った結果、Figure 4-9 に示されるように、このデバイスは明瞭な黄色の電界発光を示した。その輝度は、電流密度 10 mA cm^{-2} の時に 290 cd m^{-2} という十分な明るさであった。外部量子収率(EQE)は 0.20% であり、一般的に知られる有機 EL デバイスの EQE よりは劣るが、フォトクロミック分子の初の電界発光として考えれば、その意義は充分である。

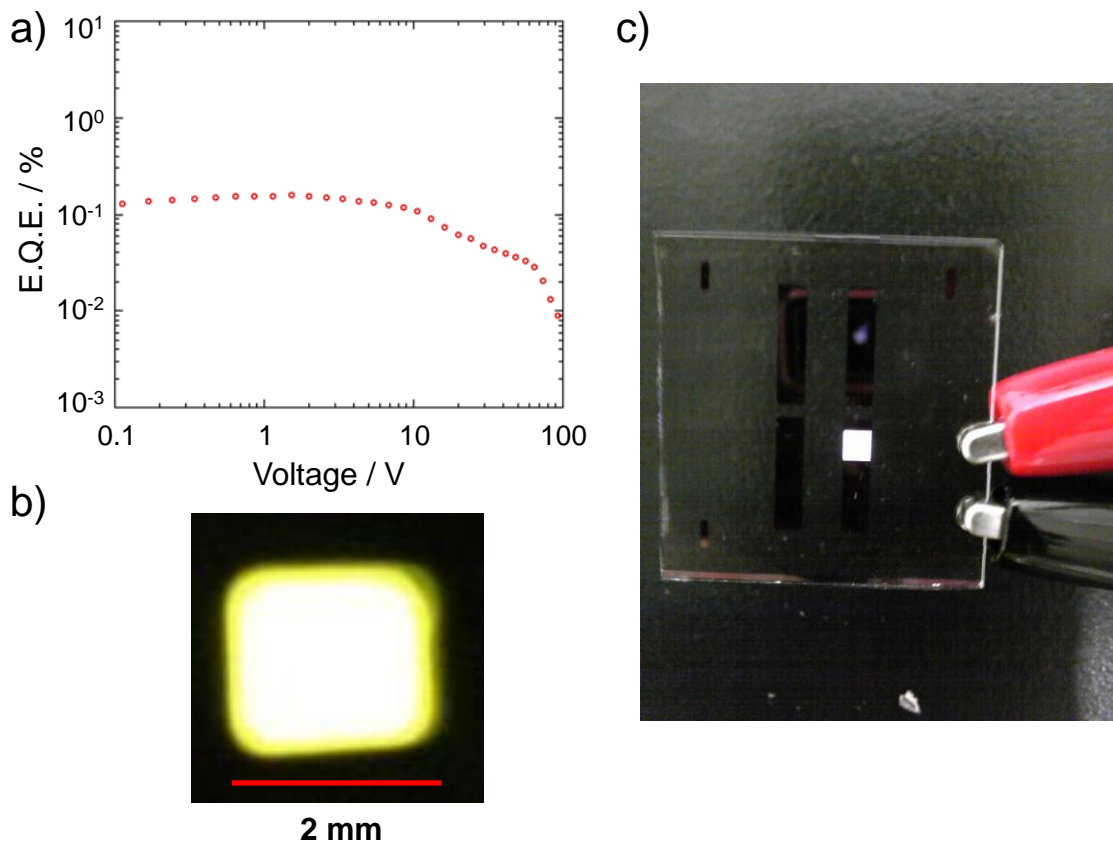


Figure 4-9. (a) デバイスの EQE-電圧相関グラフ、(b) デバイスの黄色の電界発光の写真（画素サイズは $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ）、及び (c) デバイスの全体写真

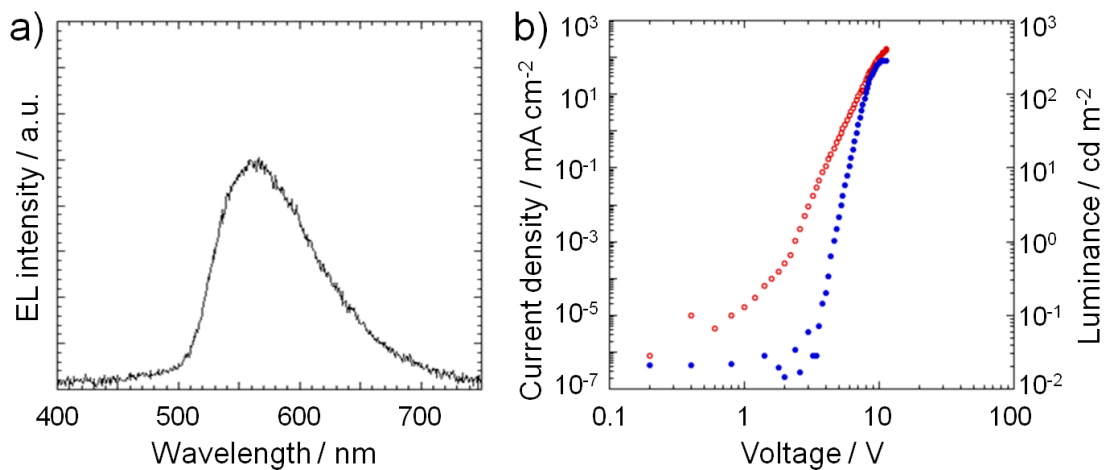


Figure 4-10. (a) デバイスの EL スペクトル、(b) 電流密度-輝度-電圧相関グラフ；赤が電流密度、青が輝度

Figure 4-10 に示されるように、このデバイスの EL スペクトルでは 500-700 nm に発光帯が観測された。このスペクトルは、**6b** のアモルファス膜の蛍光スペクトル (Figure 4-4b) の形状と一致しており、**6b** が EL デバイスの発光材料として機能したことを明確に支持している。

そしていよいよ、アモルファス膜と同様、この **6b** のデバイスにおいて、可視光 ($\lambda > 420$ nm) を用いた光パターニングを施した (Appendix 参照)。Figure 4-11 に示されるように、パターニングされた電界発光が観察され、光加工による EL パターニングが実証された。Figure 4-11b の写真中の薄い黄色発光の部分は、完全に脱色し切れずに **6b** がまだ残っているためである。溶液中で可逆的なフォトクロミズムを示す化合物 **6** でも、固体膜状態では完全に脱色させるには相当な時間を要するため、実験の都合上、完全に無発光化するまでの光照射は行わなかった。しかし、検出側に閾値を設ければ、十分な ON/OFF コントラストが得られると考えられる。この **6b** に由来するこの発光の EL スペクトルは開環体 **6a** の吸収スペクトルと重ならないため、自身の発光で光異性化反応が誘起されることはない。また、**6b** の Φ_{00} はとても小さいため、自身の発光で消光することもなく、フォトクロミック分子を発光材料とした初の EL パターニングが達成された。今回は取扱いの都合上、光脱色モードによるパターニング実験を実施したが、開環体 **6a** を用いたデバイス製造も可能であるため、より高いコントラストの EL パターニングを (光の回折限界レベルまで) 高密度化できると期待される。

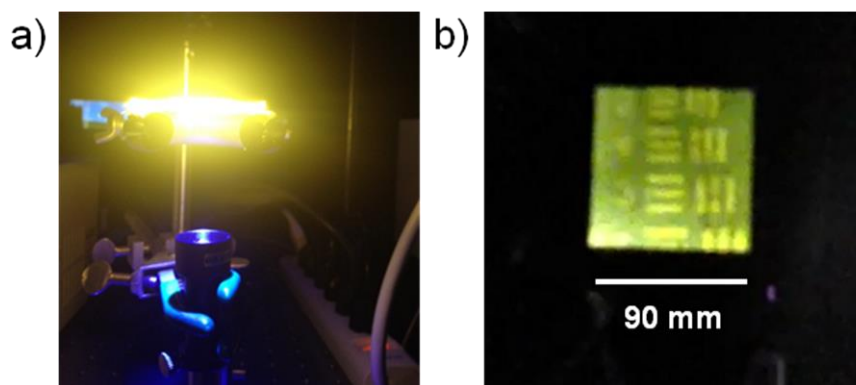


Figure 4-11. (a) 光パターニング実験の様子、(b) EL パターニング (画素サイズ 90×90 mm²、印加電圧 10V)

4-3. 結論

本章では、第 3 章で述べた、光誘起発光ターンオン機能を示す非対称型テトラオキシドターアリーレン誘導体を有機 EL デバイスの発光材料として応用した研究について論じた。溶液中では可逆的なフォトクロミズムを示した化合物 **6** であったが、固体膜状態では光開環反応性が乏しく、固体膜において高い蛍光持続性を示した。その閉環体 **6b** を発光層のドーパントとして用いたボトム発光型デバイスをセミウェット製造法により構築した。そのデバイスは、輝度 290 cd m^{-2} の黄色電界発光を示し、**6b** に由来する蛍光スペクトルと一致する EL スペクトルを示した。有機 EL ディスプレイのダイレクトフォトパターニング加工技術の可能性に向けて、**6b** の EL デバイスに光パターニングを施し、EL パターニングが達成された。この結果から、蛍光パターニング可能なテトラオキシドターアリーレン誘導体は EL パターニングも可能であることが実証された。

4-4. 参考文献

- 1 (a) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913; (b) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L269; (c) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L713; (d) S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 2160; (e) G. Gu and S. R. Forrest, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **1998**, 4, 83.
- 2 (a) A. Misra, P. Kumar, M. N. Kamalasanan, and S. Chandra, *Semicond. Sci. Technol.*, **2006**, 21, R35; (b) S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem and K. Leo, *Nature*, **2009**, 459, 234.
- 3 (a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, 395, 151; (b) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 90, 5048; (c) A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato and C. Adachi, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4802; (d) A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, 98, 083302; (e) M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino and M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10348; (f) T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn and T.-W. Lee, *Nature Photon.*, **2012**, 6, 106; (g) S.-J. Su, C. Cai, J. Kido, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 3447; (h) K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato and C. Adachi, *Nature Photon.*, **2012**, 6, 253; (i) Q. Zhang, T. Komino, S. Huang, S. Matsunami, K. Goushi and C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 2327; (j) A. Wada, Q. Zhang, T. Yasuda, I. Takasu, S. Enomoto and C. Adachi, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5340; (k) W. Li, D. Liu, F. Shen, D. Ma, Z. Wang, T. Feng, Y. Xu, B. Yang and Y. Ma, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 2797; (l) T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong and C. Adachi, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9580; (m) S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Hoshino and M. Osawa, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5805; (n) H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki and C. Adachi, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11392.
- 4 (a) T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu and J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 519; (b) J. Chen, V. Leblanc, S. H. Kang, P. J. Benning, D. Schut, M. A. Baldo, M. A. Schmidt and V. Bulovic, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 2722; (c) M. Shtein, P. Peumans, J. B. Benziger and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1615; (d) G. J. McGraw and S. R. Forrest,

- J. Appl. Phys.*, **2012**, 1111, 043501.
- 5 (a) M. Irie, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685; (b) T. Fukaminato, S. Kobatake, T. Kawai and M. Irie, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **2001**, 77, 30; (c) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai and T. Kawai, *Nature*, **2002**, 420, 759; (d) M.-S. Kim, H. Maruyama, T. Kawai and M. Irie, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4539; (e) T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14843; (f) H. Tian and S. Yang, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 85; (g) T. Tsujioka and K. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 4978; (h) T. Tsujioka and M. Irie, *J. Photochem. Photobiol., C*, **2010**, 11, 1; (i) T. Tsujioka, I. Onishi and D. Natsume, *Appl. Optics*, **2010**, 49, 3894; (j) T. Tsujioka, T. Sasa and Y. Kakihara, *Org. Electron.*, **2012**, 13, 681; (k) M.-M. Russew and S. Hecht, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3348; (l) E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Patzel, J. Frisch, E. Pavlica, D. T. Duong, G. Bratina, A. Salleo, N. Koch, S. Hecht and P. Samori, *Nature Chem.*, **2012**, 4, 675; (m) T. Nakashima, K. Atsumi, S. Kawai, T. Nakagawa, Y. Hasegawa and T. Kawai, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 3212; (n) S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 123, 1603; (o) T. Nakashima, R. Fujii, T. Kawai, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 10951. (p) T. Nakashima, Y. Kajiki, S. Fukumoto, M. Taguchi, S. Nagao, S. Hirota and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19877.
- 6 (a) P. Zacharias, M. C. Gather, A. Köhnen, N. Rehmman and K. Meerholz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 4038; (b) T. Kawai, T. Sasaki and M. Irie, *Chem. Commun.*, **2001**, 711; (c) A. Peters and N. R. Branda, *Chem. Commun.*, **2003**, 954; (d) H. Logtenberg, J. H. M. van der Velde, P. Mendoza, J. Areephong, J. Hjelm, B. L. Feringa and W. R. Browne, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 45, 24136; (e) S. Lee, Y. You, K. Ohkubo, S. Fukuzumi and W. Nam, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 9, 2238.
- 7 (a) Y.-C. Jeong, S. I. Yang, K.-H. Ahn and E. Kim, *Chem. Commun.*, **2005**, 2503; (b) Y.-C. Jeong, J. P. Han, Y. Kim, E. Kim, S. I. Yang and K.-H. Ahn, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 3173; (c) C. Yun, J. You, J. Kim, J. Huh and E. Kim, *J. Photochem. Photobiol., C*, **2009**, 10, 111; (d) K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13558; (e) Y. Takagi, T. Kunishi, T. Katayama, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Morimoto and M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2012**, 11, 1661. (f) M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima and T. Kawai, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 17425.

第 5 章 結論

5-1. 本論文の総括

本論文では、光開環反応が抑制されるヘキサトリエン型化合物の新規合成とその基礎物性、及びその応用について論じた。

まず、中央にチアゾール環を有し、その 4,5 位に 2 つのチオフェン環、またはベンゾチオフェン環を有するヘキサトリエン型ターアリーレン化合物において、その S 原子にジオキシド基を導入した化合物を新規合成し、熱及び光化学的な反応評価を行った。その結果、いずれのテトラオキシド化合物も熱安定性を示し、熱的電子環状反応は示さなかった。光化学的電子環状反応については、ヘキサトリエン構造からシクロヘキサジエン構造への閉環反応が進行した。一方で、その逆反応である開環反応は強く抑制された。特に、チアゾール環の 4 位 (N 側) にフェニルチオフェンジオキシド基を有する化合物については、長時間の光照射下においても構造変化せず、光安定性を示すことを見出した。さらに、そのシクロヘキサジエン形態の化合物 (閉環体) は、室温で蛍光発光を示した。これらの結果について、閉環体の分子構造から導かれる科学的根拠を 3 つ論じた。

1 つ目の根拠は、反応に関与する分子軌道の電子密度の減少である。ジオキシド基の導入により、シクロヘキサジエン構造の結合開裂に関与する反応点まわりの炭素の遷移状態の分子軌道の電子密度が減少していることを量子化学計算 (TD-DFT) の結果から見出し、それが極端に低い反応量子収率に影響していると論じた。

2 つ目の根拠は、反応に関与する置換基の分子内相互作用である。sp³ 混成している反応点炭素部分のメチル基の H 原子とジオキシド基の O 原子との間に分子内相互作用が形成されていることを X 線結晶構造解析の結果から見出し、光による同旋的開環反応が立体構造的に阻止されていることを論じた。

3 つ目の根拠は、分子の振動運動の抑制である。ジオキシド基の O 原子が周辺のメチル基、及びフェニル基の H 原子と分子内相互作用を形成することで、中心のシクロヘキサジエン骨格の分子振動が抑制されるため、遷移状態の無輻射失活が抑制され、直ちに蛍光放射して基底状態に戻ると論じた。また、この振動抑制効果は、フリップ運動を生ずるペルフルオロシクロペンテン環よりも、平面構造に近いフェニルチアゾール環の方が、その寄与が大きいことを、蛍光量子収率および X 線結晶構造解析の測定結果から論じた。

続いて、チアゾール環の 4,5 位に異なる 2 種のアリール基を導入した化合物を新規合成し、光化学的な反応評価を行った結果、チアゾール環の 4 位 (N 側) にフェニルチオフェンジオキシド基を有する場合に特に開環反応が抑制されることを発見した。この結果から、チアゾール環の 4 位 (N 側) のアリール基の分子構造が、ヘキサトリエン型ターアリーレン化合物のシクロヘキサジエン形態における電子環状反応の光反応性、及びスペクトルに大きく関与することを論じ、分子構造的に開環反応性を制御できることを見出した。

開発したこれらのテトラオキシド化合物は、ガラス転移温度が室温より高く、スピコート法により安定なアモルファス膜を形成し、その薄膜上においても、溶液中と同様な光異性化反応を示した。この薄膜にフォトマスクを用いて光照射を行うことで、光照射された部分のみに蛍光特性を誘起させる蛍光パターンニングに成功した。光照射した部分の蛍光色素を破壊してパターンニング形成する従来のターンオフ型とは異なり、部分選択的に蛍光を付与することができるため、蛍光検出側に閾値を設けることで、光の回折限界レベルの超高密度光パターンニングが可能であり、多様な科学分野への応用が期待できる。

その応用例として、生体イメージング技術においては、従来の発蛍光タンパク質 (Dronpa, Kaede など) よりも遥かに分子サイズが小さいため、解像度の向上や、分子サイズの生体物質の挙動の解明に貢献できると考えられる。また、発光持続性の高い化合物 (すなわち、開環反応を示さない化合物) においては、大容量光記録ディスク、光導波路、分布帰還型 (Distributed Feedback, DFB) レーザー発振などの固体物理学への応用が期待できる。

応用研究として、開発した化合物を発光層に用いた EL デバイスを構築し、電界発光特性の評価を行った。単一成分のアモルファス膜の蛍光は、濃度消光のために発光効率が低く、その挙動はデバイス上でも同様であったため、最終的に mCP に分散させる形で、良い外部量子収率 (External quantum efficiency, EQE) の電界発光が達成された。高い光反応性で知られるヘキサトリエン型フォトクロミック化合物を発光層に用いた有機 EL デバイスの報告は世界初である。さらに、その EL デバイスにフォトマスクを用いて光照射を行い、EL デバイスの光パターンニングが達成された。この成果は、有機 EL ディスプレイの製造工程において、蒸着法により RGB 色素を分布していた従来に比べて、大面積かつ迅速なディスプレイ製造技術の確立に貢献できると考えている。また、光パターンニング可能な電界発光の技術は、光信号で情報を記録し、光励起により光信号を出力

する機能に加えて、電気励起によっても光信号の出力が可能となるため、DFBレーザー発振技術など、より広い技術への応用が期待できる。

総括として、本論文では、元来は可逆的反応である電子環状反応を、ジオキシド基の導入により不可逆化させ、安定な発光特性を光誘起できるヘキサトリエン型化合物を開発し、フォトクロミック分子として知られるヘキサトリエン型化合物の研究分野に、固体発光性の制御という機能性をもたらした。

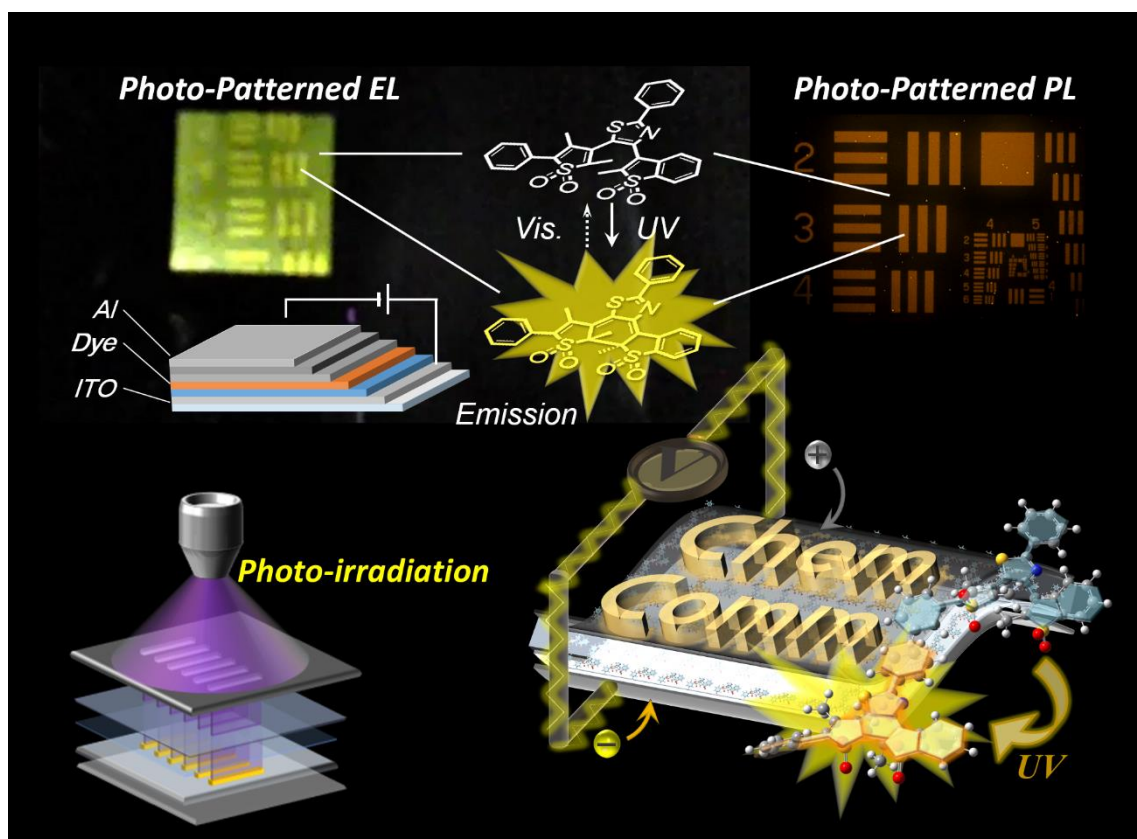


Figure 5-1 蛍光パターンニングと EL パターンニングを達成した本論文の分子

Appendix

A-1. 光源および測定機器

本研究において使用した光源および測定機器は次の通りである。

光源

- ・ 1kW 超高圧水銀ランプ USHIO SX-UI-501HQ
- ・ クセノンショートアークランプ USHIO SX-UI-501XQ
- ・ モノクロメーター 島津 SPG 120

測定機器など

- ・ NMR JEOL, JNM-AL-300 MHz, JNM-ECP400 MHz, JNM-ECA-600MHz
- ・ TOF-MS スペクトル MALDI-TOF-MS(DE-STR Voyager)
- ・ FABMS スペクトル JEOL JMS-700
- ・ EI-MS スペクトル JEOL AccuTOF, JMS-T100LC
- ・ 赤外分光光度計 JASCO FT/IR-4200
- ・ 可視・紫外分光光度計 JASCO V-550, JASCO V-660, JASCO V-670
- ・ 蛍光分光光度計 JASCO FP-6500, JASCO FP-6300ST-Y
- ・ 時間分解発光分光光度計 HORIBA FluoroCube 3000U-YSF
- ・ 蛍光量子収率 HAMAMATSU C9920-02, PMA-12
- ・ 蛍光顕微鏡 Olympus BX-51
- ・ 高速液体クロマトグラフィー(順相 HPLC 及び、逆相 HPLC)
 - － 分析用ポンプ HITACHI Pump L2130
 - － 検出器 HITACHI UV Detector L-2400, L-2455
 - － 記録計 HITACHI クロマトデータ処理装置 D-2500, D-2000 Elite
 - － カラム COSMO SIL, 5SL-II, 5C₁₈-MS-II
- ・ ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)
 - － 分取用ポンプ JASCO PU-2075, PU-2080
 - － 検出器 JASCO UV-2075, UV-2086
 - － 記録計 JASCO MDL-101 1PEN RECORDER
 - － カラム Megapak GEL 201C
- ・ 中型ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC) JAI LC-9130 NEXT
- ・ 示差走査型熱量計 SII Nanotechnology DSC/TG-DTA 6200

A-2. 合成項

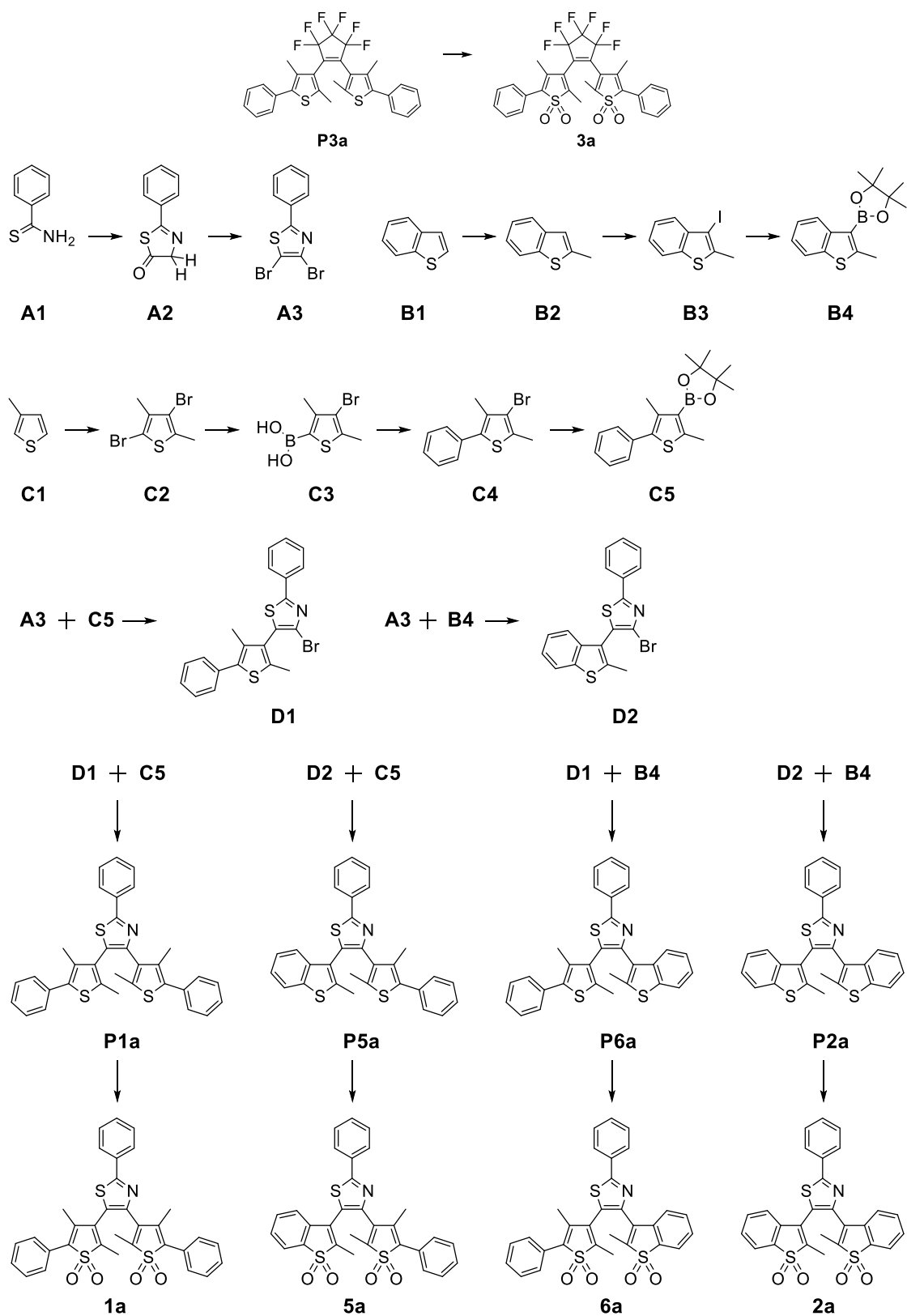
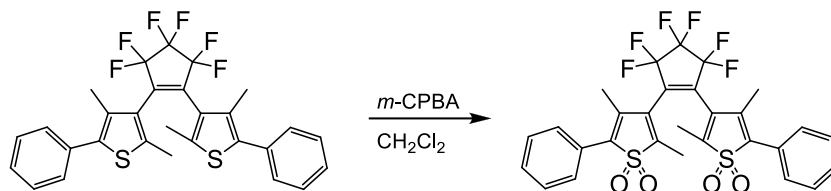


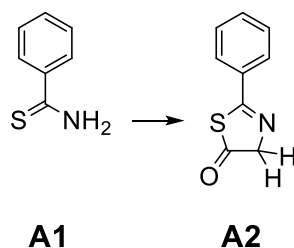
Figure A-1. 化合物 1a,2a,3a,4a,5a,6a を合成するための合成ルート

1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene (compound 3a)



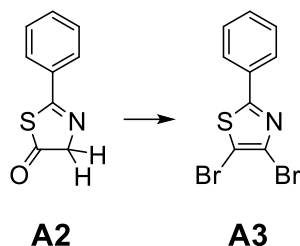
To a solution of 1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene (0.100 g, 0.182 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was added 70wt% 3-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) (0.450 g, 1.825 mmol). The solution was stirred at r.t. in the dark for 72 h. The resulting solution was quenched with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aq.. The organic layer was extracted with CH_2Cl_2 and dried with MgSO_4 , then was concentrated under vacuo. The residue was purified by an HPLC (hexane/ethyl acetate 3 : 1) to afford 0.069 g (0.112 mmol) of white solid.

2-phenyl-5-hydrothiazol-4-one



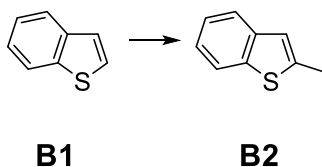
To a solution of thiobenzamide (18.05 g, 131.5 mmol) in ethyl acetate (270 mL) was added bromoacetic acid (18.28 g, 131.5 mmol). The mixture was stirred at r.t. for 24 h. The resulting solution was filtered with ethyl acetate and then washed with diethyl ether. The white residue was dissolved in pyridine (90 mL) at 0 °C, and the solution was stirred at 0 °C for 30 min. The resulting solution was quenched with cold water. The residue after filtering was washed with cold water to afford 6.01 g of light yellow solid (33.9 mmol, 26%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3/TMS): δ (ppm) = 8.14 (2H, d), 7.69 (1H, t), 7.54 (2H, t), 4.06 (2H, s).

4,5-dibromo-2-phenylthiazole



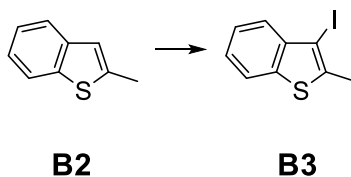
A flask containing 2-phenyl-5-hydrothiazol-4-one (17.96 g, 101.4 mmol), pyridine hydrobromide (19.68 g, 123.0 mmol) was flushed with nitrogen, and then phosphoryl bromide (100 g, 348.8 mmol) was added. The mixture was refluxed at 110 °C for 24 h. The resulting solution was quenched with methanol and neutralized with NaOH aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO₄, then was evaporated. The purification by silica-gel column chromatography afforded 18.36 g of ivory solid (57.55 mmol, 57%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 7.87-7.84 (2H, m), 7.49-7.43 (3H, m).

2-methylthiophene



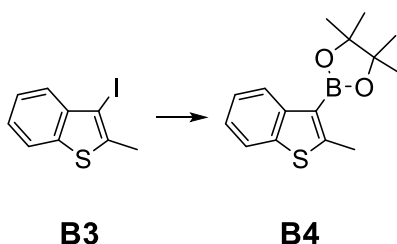
To a solution of benzothiophene (4.85 g, 36.1 mmol) in THF (60 ml) under N₂ atmosphere at -78 °C was added 1.6 M n-buthyl lithium (23.0 ml, 36.9 mmol) dropwise. The mixture was stirred at -78 °C for 60 min, then at r.t. for 18 h. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with diethylether and dried with MgSO₄. The crude solution was evaporated under vacuo to afford 5.82 g of brown solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 7.64-7.72 (2H, m), 7.29-7.43 (2H, m), 2.60 (3H, s).

3-iodo-2-methylbenzo[b]thiophene



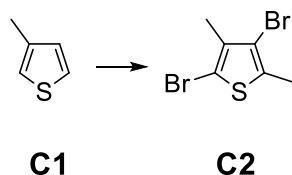
A mixture containing 2-methylthiophene (10.3 g, 69.6 mmol), periodic acid (3.6 g, 15.8 mmol), iodine (9.0 g, 35.6 mmol), water (15 mL), acetic acid (90 mL) and sulfonic acid (2 mL) was stirred at 70 °C for 15 h. The resulting solution was neutralized with NaOH aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO₄. The purification by a silica-gel column chromatography with *n*-hexane afforded 7.35 g (26.8 mmol) of pale yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 7.64-7.72 (2H, m), 7.29-7.43 (2H, m), 2.60 (3H, s).

(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester



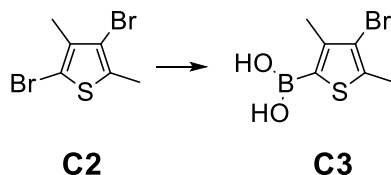
To a solution of 3-iodo-2-methylbenzo[b]thiophene (7.35 g, 26.8 mmol) in THF at -78 °C under nitrogen gas atmosphere was added 1.6 M *n*-butyl lithium solution in *n*-hexane (17.0 mL, 27.2 mmol) dropwise. To the stirred mixture after 30 min at -78 °C was then added isopropoxyboronic acid pinacol ester (5.0 g, 26.9 mmol), then the solution was stirred at r.t. for 16 h. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with diethylether and dried with MgSO₄. The crude solution was evaporated under vacuo and purified by recrystallization with hexane to afford 4.79 g (17.5 mmol) of brown solid.

2,4-dibromo-3-methylthiophene



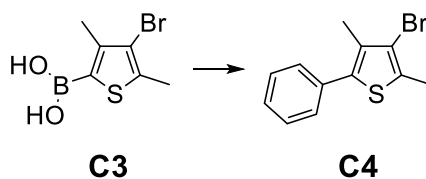
To a mixture containing 3-methylthiophene (10.0 mL, 208 mmol) and tetramethylethylenediamine (17.0 mL, 227 mmol) in diethylether (180 mL) at -30 °C under N₂ gas atmosphere was added 1.6 M *n*-butyl lithium solution in *n*-hexane (70 mL, 225 mmol) dropwise. To the solution at -30 °C after 2h was then added iodomethane (7.0 mL, 225 mmol). The solution was stirred at r.t. for 11 h. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with diethylether and dried with MgSO₄. The crude solution was evaporated to afford 12.1 g of oil product. The mixture containing the obtained oil (12.1 g, 108 mmol) and acetic acid (250 mL) at 0 °C on an ice-bath was added bromine (12 mL, 240 mmol) dropwise. The solution was stirred at r.t. for 3 h. The resulting solution was neutralized with KOH aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO₄. The crude solution was evaporated and purified by a silica-gel column chromatography with *n*-hexane to afford 8.34 g (30.7 mmol) of colorless oil. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 2.34 (3H, s), 2.17 (3H, s).

(3-bromo-2,4-dimethylthiophen-3-yl)boronic acid



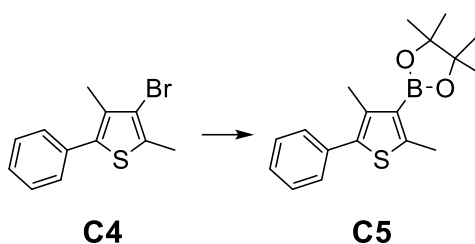
To a solution of 2,4-dibromo-3-methylthiophene (8.34 g, 30.7 mmol) in diethylether (150 ml) at -30 °C under N₂ gas atmosphere was added 1.6 M *n*-butyl lithium solution in *n*-hexane (20 ml, 32 mmol) dropwise. To the solution at -30 °C after 1h was then added tris(*n*-butyl)boronic acid (9.0 ml, 33.6 mmol). The solution was stirred at r.t. for 24 h. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate. To the organic layer was added NaOH aq.. The water layer was extracted with NaOH aq. and then neutralized with HCl to precipitate. The precipitate was dried to afford 4.79 g (20.3 mmol) of pale yellow solid.

3-bromo-2,4-dimethyl-5-phenylthiophene



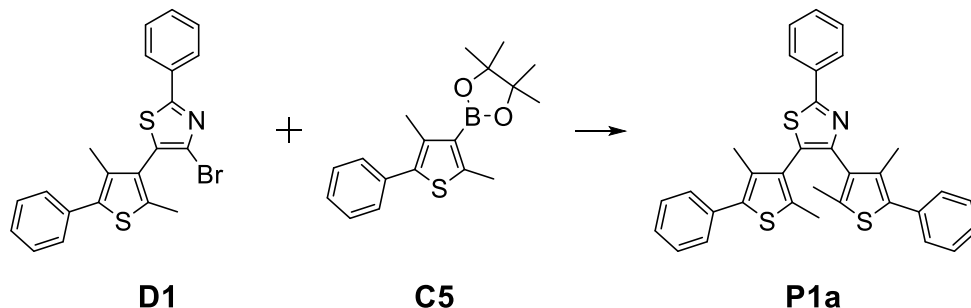
To a mixture containing (3-bromo-2,4-dimethylthiophen-3-yl)boronic acid (4.79 g, 20.3 mmol), iodobenzene (4.02 g, 19.8 mmol), 20wt% Na₂CO₃ aq. (50 ml) and THF (120 ml) after N₂ bubbling for 60 min, was added Pd(PPh₃)₄ (1.15 g, 0.995 mmol). The mixture was refluxed for 36 h under N₂ atmosphere. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with diethylether and dried with MgSO₄. The crude solution was evaporated and purified by recrystallization with hexane to afford 3.59 g (13.4 mmol) white amorphous solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 7.30-7.44 (5H, m), 2.43 (3H, s), 2.26 (3H, s).

(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester



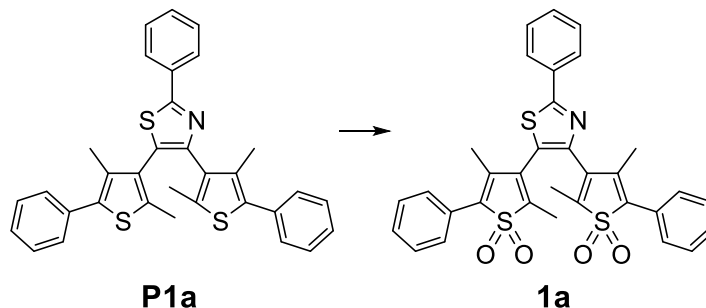
To a solution of 3-bromo-2,4-dimethyl-5-phenylthiophene (3.59 g, 13.4 mmol) in THF (20 ml) at -78 °C under N₂ atmosphere was added 1.6 M *n*-butyl lithium solution in *n*-hexane (8.5 ml, 13.4 mmol) dropwise. To the stirred mixture after 30 min at -78 °C was then added isopropoxyboronic acid pinacol ester (2.8 ml, 13.8 mmol), then the solution was stirred at r.t. for 10 h. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO₄. The crude solution was evaporated under vacuo and purified by recrystallization with hexane to afford 3.59 g (11.4 mmol) of white crystalline solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 7.39 (5H, m), 2.66 (3H, s), 2.35 (3H, s), 1.34 (12H, s).

4,5-bis(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



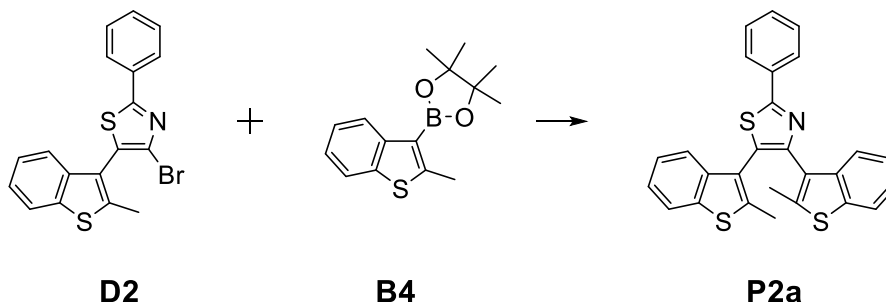
To a mixture containing (2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester (1.13 g, 3.59 mmol), 4,5-dibromo-2-phenylthiazole (0.521 g, 1.63 mmol), butylated hydroxytoluene (0.790 g, 3.59 mmol) and K_3PO_4 (0.521 g, 1.63 mmol) in 1,4-dioxane (120 mL) after N_2 bubbling for 60 min, was added $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.415 g, 0.359 mmol). The mixture was refluxed for 25 h and then was stirred at r.t. for 10 h under N_2 atmosphere. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO_4 . The crude solution was evaporated under vacuo. The purification by a silica-gel column chromatography and an HPLC afforded 0.500 g (0.937 mmol) of colorless amorphous solid. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3/TMS): δ (ppm) = 8.04-8.07 (2H, m), 7.29-7.49 (13H, m), 2.08-2.20 (12H, quar). MALDI-TOF MS (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+$ Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NS}_3^+$: 534; Found: 534.

4,5-bis(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-*S,S*-dioxide-3-yl)-2-phenylthiazole



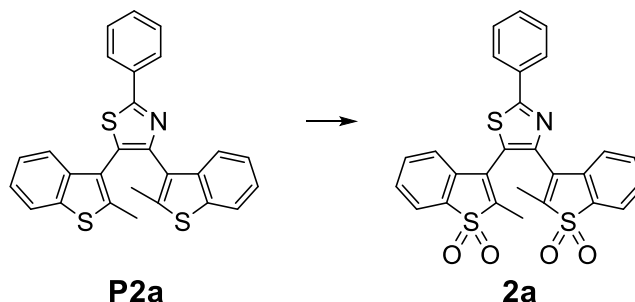
To a solution of 4,5-bis(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-2-phenylthiazole (1.31 g, 2.45 mmol) in CH₂Cl₂ (200 ml) was added 70wt% 3-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) (4.40 g, 17.8 mmol). The solution was stirred at r.t. in the dark for 48 h. The resulting solution was quenched with Na₂S₂O₃ aq.. The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ and dried with MgSO₄, then was concentrated under vacuo. The residue was purified by silica-gel column chromatography (hexane/ethyl acetate 3 : 1) and recrystallized with ethanol to afford 0.827 g (1.37 mmol) of colorless solid. T_d > 140 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 7.99-8.02 (2H, d), 7.60-7.67 (4H, m), 7.47-7.55 (9H, m), 2.19-2.22 (6H, d), 1.98-2.04 (6H, d). ¹³C NMR (75MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 137.11, 136.34, 132.15, 131.56, 130.00, 129.76, 129.38, 129.24, 129.21, 129.14, 127.13, 126.76, 126.70, 126.45, 14.52, 9.10, 8.76. ATR-IR (cm⁻¹) = 1292 (ν_{as} SO₂), 1135 (ν_s SO₂). FAB HRMS (*m/z*) [M+H]⁺ Calcd. for C₃₃H₂₈NO₄S₃⁺: 598.11; Found: 598.11. Element Anal. Calcd. for C₃₃H₂₇NO₄S₃: C, 66.31; H, 4.55; N, 2.34; Found: C, 66.06; H, 4.32; N, 2.36.

4,5-bis(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



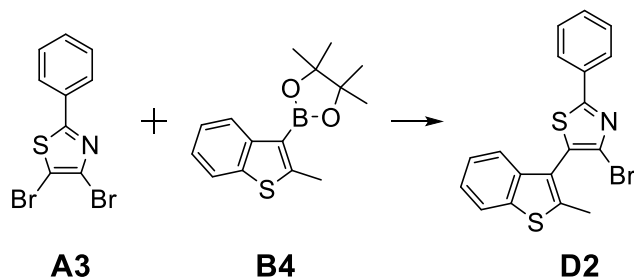
To a mixture containing (2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester (3.46 g, 12.6 mmol), 4,5-dibromo-2-phenylthiazole (1.83 g, 5.74 mmol), PPh₃ (0.752 g, 2.87 mmol) and 2.0 M K₃PO₄ aq. (100 mL, 0.20 mol) in 1,4-dioxane (100 mL) after N₂ bubbling for 30 min, was added Pd(PPh₃)₄ (0.729 g, 0.631 mmol). The mixture was refluxed for 24 h. More additional Pd(PPh₃)₄ (0.500 g, 0.433 mmol) was then added to the solution following reflux for more 24 h under N₂ atmosphere. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO₄, then was concentrated under vacuo. The residue was purified by a silicagel column chromatography and by recrystallization with hexane to afford 1.94 g (4.27 mmol) of colorless solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 8.09-8.12 (2H, m), 7.72 (2H, m), 7.61 (2H, m), 7.50 (7H, m), 2.00 (6H, d). MALDI-TOF MS (*m/z*) [M]⁺ Calcd. for C₂₇H₁₉NS₃⁺: 453; Found: 453.

4,5-bis(2-methylbenz[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



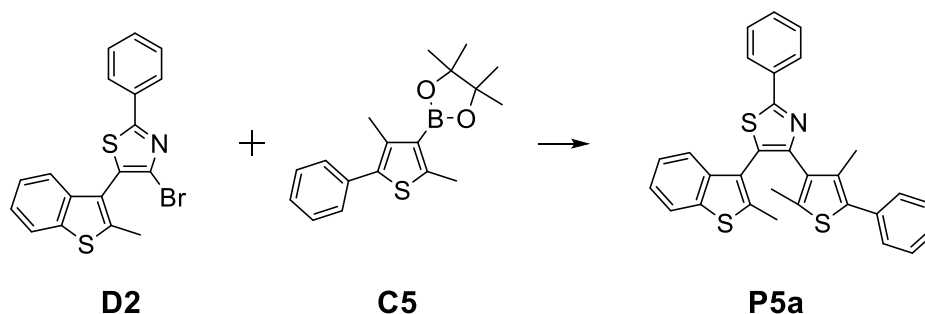
To a solution of 4,5-bis(2-methylbenz[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole (1.60 g, 3.53 mmol) in CH₂Cl₂ (200 ml) was added 70wt% 3-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) (7.82 g, 31.7 mmol). The solution was stirred at r.t. for 48 h. The resulting solution was quenched with Na₂S₂O₃ aq.. The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ and dried with MgSO₄, then was concentrated under vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ethyl acetate 3 : 1) to afford 1.51 g (2.92 mmol) of yellow amorphous solid. T_d > 160 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 8.04-8.07 (2H, d), 7.77-7.83 (2H, t), 7.49-7.57 (8H, m), 7.37 (1H), 1.97-2.05 (6H, d). ¹³C NMR (75MHz; CDCl₃): δ (ppm) = 170.78, 146.22, 139.88, 135.85, 135.65, 133.77, 133.63, 132.15, 131.72, 131.68, 130.24, 129.68, 129.42, 127.89, 126.84, 125.66, 123.98, 122.58, 122.13, 121.67, 8.59, 8.50. ATR-IR (cm⁻¹) = 1298-1163 (ν_{as} SO₂), 1111 (ν_s SO₂). FAB HRMS (*m/z*) [M+H]⁺ Calcd. for C₂₇H₂₀NO₄S₃⁺: 518.05; Found: 518.05. Element Anal. Calcd. for C₂₇H₁₉NO₄S₃: C, 62.65; H, 3.70; N, 2.71; Found: C, 62.35; H, 3.71; N, 2.66.

4-bromo-5-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



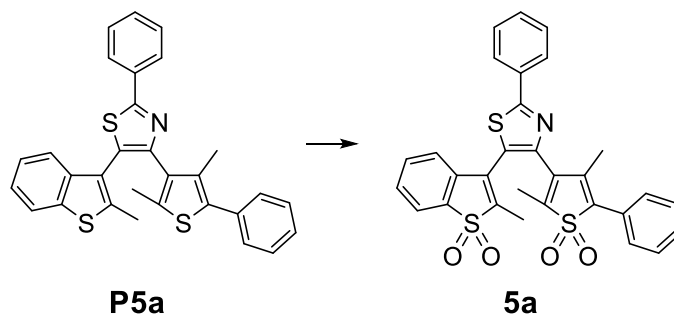
To a mixture containing (2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester (0.774 g, 2.82 mmol), 4,5-dibromo-2-phenylthiazole (1.17 g, 3.67 mmol), PPh₃ (0.185 g, 0.705 mmol) and 2.0 M K₃PO₄ aq. (20 mL, 40 mmol) in 1,4-dioxane (20 mL) after N₂ bubbling for 60 min, was added Pd(PPh₃)₄ (0.163 g, 0.141 mmol). The mixture was refluxed for 36 h under N₂ atmosphere. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO₄, then was evaporated under vacuo. The crude was purified by a silicagel column chromatography and a GPC to afford 0.353 g (0.914 mmol) of solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 7.97-8.00 (2H, d), 7.80-7.82 (7H, m), 7.46-7.52 (1H, t), 7.31-7.39 (3H, s), 2.56 (3H, s). MALDI-TOF MS (*m/z*) [M]⁺ Calcd. for C₁₈H₁₂BrNS₂⁺: 385; Found: 385.

4-(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-5-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



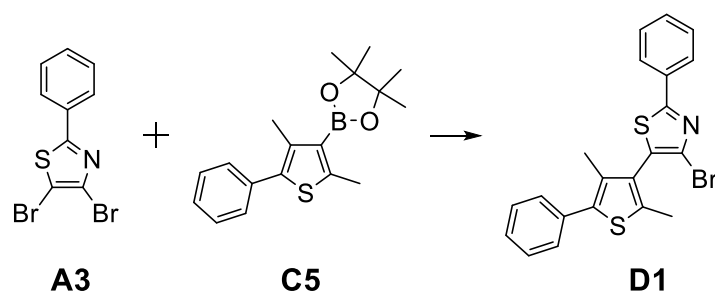
To a mixture containing 4-bromo-5-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole (0.353 g, 0.914 mmol), (2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester (0.302 g, 0.961 mmol), PPh₃ (0.060 g, 0.228 mmol) and 2.0 M K₃PO₄ aq. (10 ml, 20 mmol) in 1,4-dioxane (10 ml) after N₂ bubbling for 60 min, was added Pd(PPh₃)₄ (0.064 g, 0.055 mmol). The mixture was refluxed for 24 h under N₂ atmosphere. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with diethylether and dried with MgSO₄, then was concentrated under vacuo. The crude was purified by a silicagel column chromatography and an HPLC to afford 0.242 g (0.491 mmol) of colorless amorphous solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS, 50 °C): δ (ppm) = 8.05-8.08 (2H, m), 7.69-7.76 (2H, m), 7.44-7.47 (3H, m), 7.25-7.36 (7H, m), 2.20 (3H, s), 2.09 (3H, s), 2.00 (3H, s). ESI HRMS (*m/z*) [M+H]⁺ Calcd. for C₃₀H₂₄NS₃⁺: 494.10; Found: 494.11. Element Anal. Calcd. for C₃₀H₂₃NS₃: C, 72.98; H, 4.70; N, 2.84; Found: C, 72.46; H, 4.57; N, 2.76.

4-(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-5-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



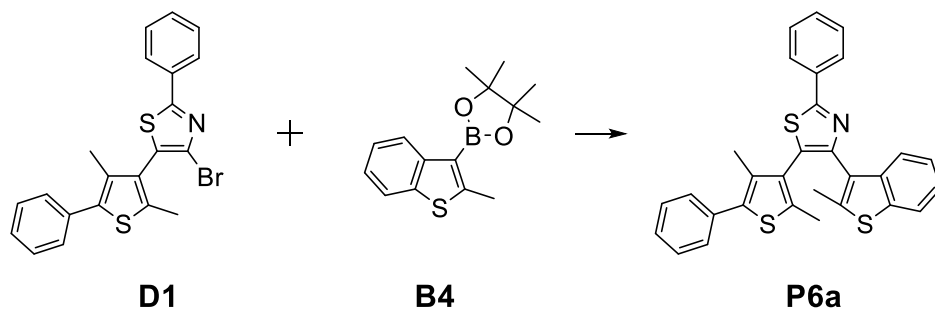
To a solution of 4-(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-5-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole (0.100 g, 0.203 mmol) in CH₂Cl₂ (200 ml) was added 70wt% 3-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) (0.480 g, 1.97 mmol). The solution was stirred at r.t. in the dark for 48 h. The resulting solution was quenched with Na₂S₂O₃ aq.. The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ and dried with MgSO₄, then was concentrated under vacuo. The residue was purified by an HPLC (hexane/ethyl acetate 3 : 1) to afford 0.080 g (0.143 mmol) of white solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 8.02-8.05 (2H, m), 7.85-7.88 (1H, m), 7.53-7.62 (7H, m), 7.45-7.47 (4H, d), 2.16 (6H, s), 1.92 (3H, s). ¹³C NMR (75MHz; CDCl₃): δ (ppm) =170.32, 146.94, 136.32, 135.84, 134.78, 133.74, 132.19, 131.63, 130.30, 129.69, 129.40, 129.21, 129.01, 127.88, 127.17, 126.77, 126.71, 122.71, 122.21, 14.58, 8.80, 8.55. ESI HRMS (*m/z*) [M+Na]⁺ Calcd. for C₃₀H₂₃NO₄S₃Na⁺: 580.07; Found: 580.07. Element Anal. Calcd. for C₃₀H₂₃NO₄S₃: C, 64.61; H, 4.16; N, 2.51; Found: C, 64.84; H, 4.38; N, 2.34.

4-bromo-5-(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



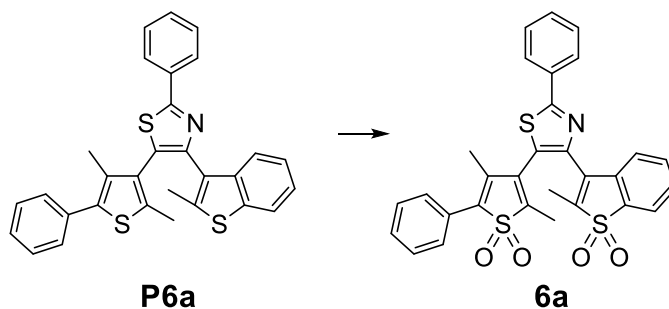
To a mixture containing (2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester (1.13 g, 3.59 mmol), 4,5-dibromo-2-phenylthiazole (0.521 g, 1.63 mmol), PPh₃ (0.054 g, 0.21 mmol) and 2.0 M K₃PO₄ aq. (10 ml, 20 mmol) in 1,4-dioxane (70 ml) after N₂ bubbling for 30 min, was added Pd(PPh₃)₄ (0.11 g, 0.099 mmol). The mixture was refluxed for 36 h under N₂ atmosphere. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with ethyl acetate and dried with MgSO₄. The crude solution was evaporated under vacuo and purified by a silica-gel column chromatography to afford 0.400 g (0.938 mmol) of solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 7.95-7.98 (2H, m), 7.40-7.49 (7H, m), 7.33 (1H, t), 2.39 (3H, s), 2.15 (3H, s). MALDI-TOF MS (*m/z*) [M]⁺ Calcd. for C₂₁H₁₆BrNS₂⁺: 425; Found: 425.

5-(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-4-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



To a mixture containing 4-bromo-5-(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-2-phenylthiazole (0.400 g, 0.938 mmol), (2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)boronic acid pinacol ester (0.283 g, 1.03 mmol), PPh₃ (0.062 g, 0.236 mmol) and 2.0 M K₃PO₄ aq. (20 ml, 40 mmol) in 1,4-dioxane (20 ml) after N₂ bubbling for 60 min, was added Pd(PPh₃)₄ (0.064 g, 0.055 mmol). The mixture was refluxed for 48 h under N₂ atmosphere. The resulting solution was quenched with water and neutralized with HCl aq.. The organic layer was extracted with diethylether and dried with MgSO₄, then was concentrated under vacuo. The crude was purified by a silicagel column chromatography and an HPLC to afford 0.238 g (0.483 mmol) of colorless amorphous solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 8.06-8.09 (2H, m), 7.73-7.76 (2H, m), 7.22-7.49 (10H, m), 2.16 (3H, s), 2.07 (3H, s), 2.00 (3H, s). ESI HRMS (*m/z*) [M+H]⁺ Calcd. for C₃₀H₂₄NS₃⁺: 494.10; Found: 494.11. Element Anal. Calcd. for C₃₀H₂₃NS₃: C, 72.98; H, 4.70; N, 2.84; Found: C, 73.04; H, 4.44; N, 2.83.

5-(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-4-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole



To a solution of 5-(2,4-dimethyl-5-phenylthiophen-3-yl)-4-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-2-phenylthiazole (30 mg, 0.061 mmol) in CH₂Cl₂ (20 ml) was added 70wt% 3-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) (0.170 g, 0.687 mmol). The solution was stirred at r.t. in the dark for 48 h. The resulting solution was quenched with Na₂S₂O₃ *aq.*. The organic layer was extracted with CH₂Cl₂ and dried with MgSO₄, then was concentrated under vacuo. The residue was purified by an HPLC (hexane/ethyl acetate 3 : 1) to afford 20 mg (0.036 mmol) of white solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ (ppm) = 8.02-8.05 (2H, m), 7.84-7.86 (1H, m), 7.52-7.62 (7H, m), 7.43-7.46 (4H, m), 2.16 (3H, s), 2.09 (3H, s), 1.86 (3H, s). ¹³C NMR (75MHz; CDCl₃): δ (ppm) =170.47, 145.86, 138.94, 136.82, 135.85, 133.87, 133.72, 132.12, 131.87, 131.59, 130.48, 129.93, 129.75, 129.38, 129.16, 129.06, 126.76, 124.27, 121.70, 14.10, 9.11, 8.46. ESI HRMS (*m/z*) [M+Na]⁺ Calcd. for C₃₀H₂₃NO₄S₃Na⁺: 580.07; Found: 580.07. Element Anal. Calcd. for C₃₀H₂₃NO₄S₃: C, 64.61; H, 4.16; N, 2.51; Found: C, 64.79; H, 4.07; N, 2.33.

A-3. NMR スペクトルデータ

A-3-1. 化合物 1a and 1b

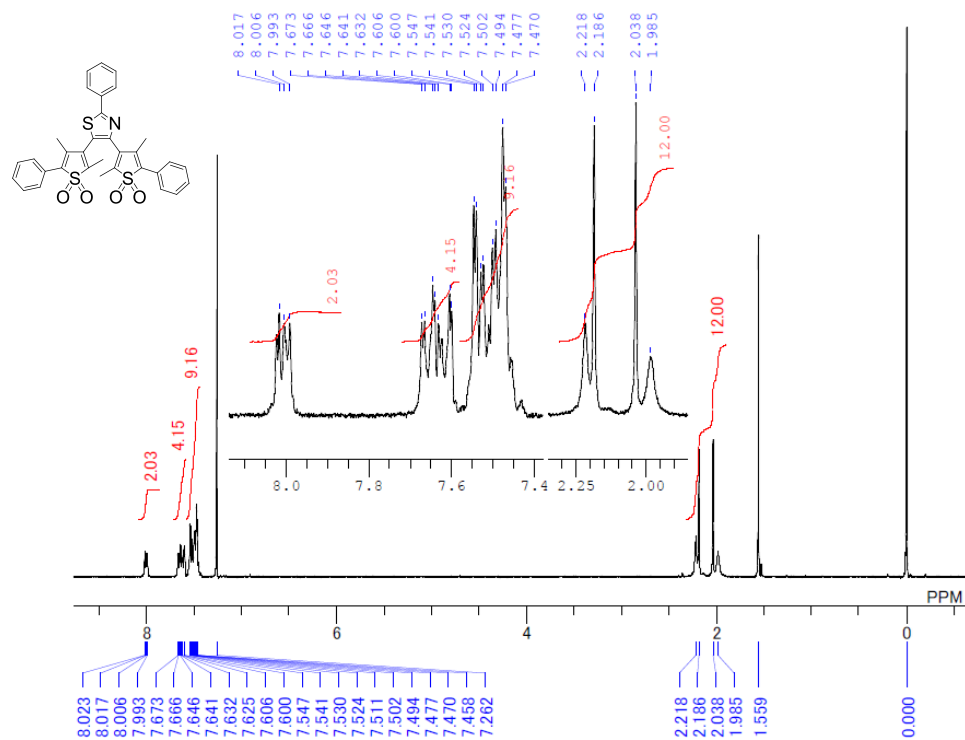


Figure A-2. 1a の ¹H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

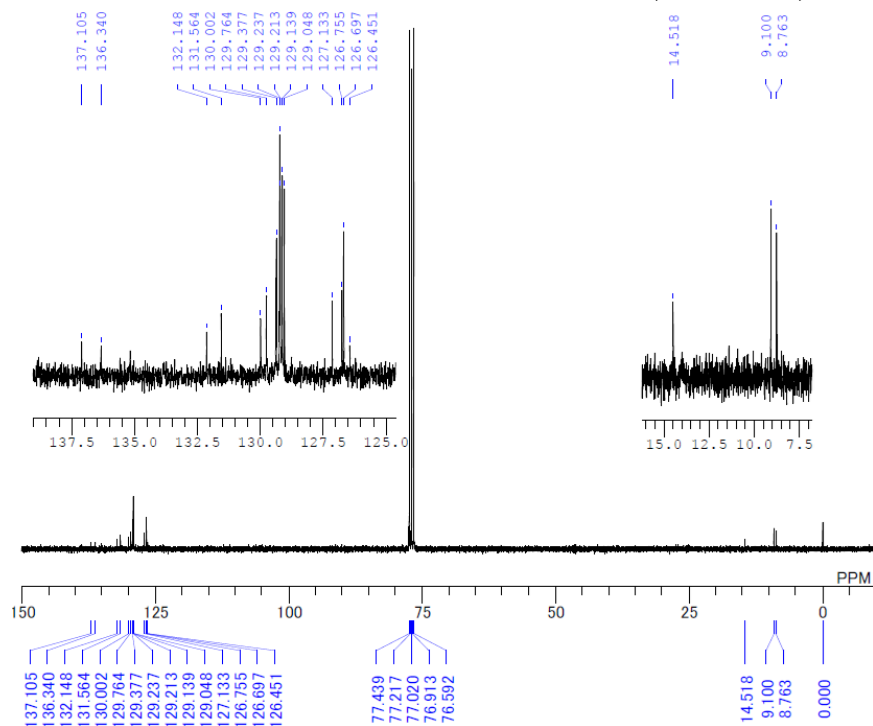


Figure A-3. 1a の ¹³C NMR スペクトル(chloroform-d, 75MHz, 20 °C)

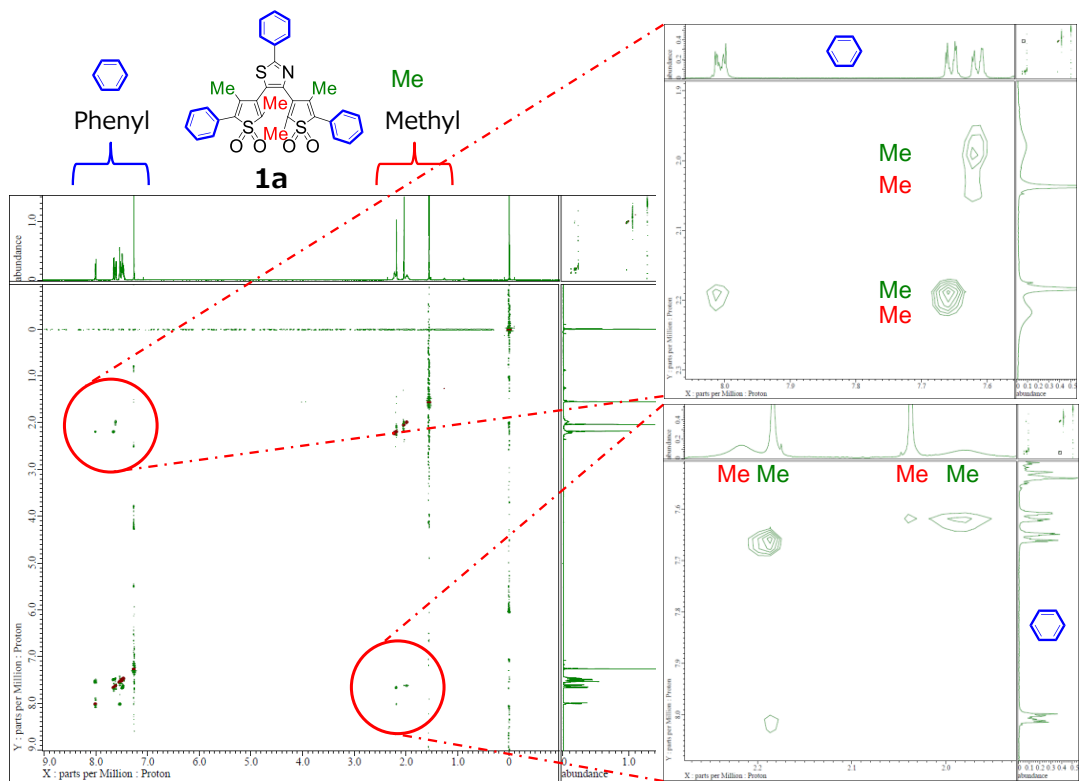


Figure A-4. **1a** の ^1H NMR NOESY (chloroform-d, 600MHz, 20 °C) 全体図

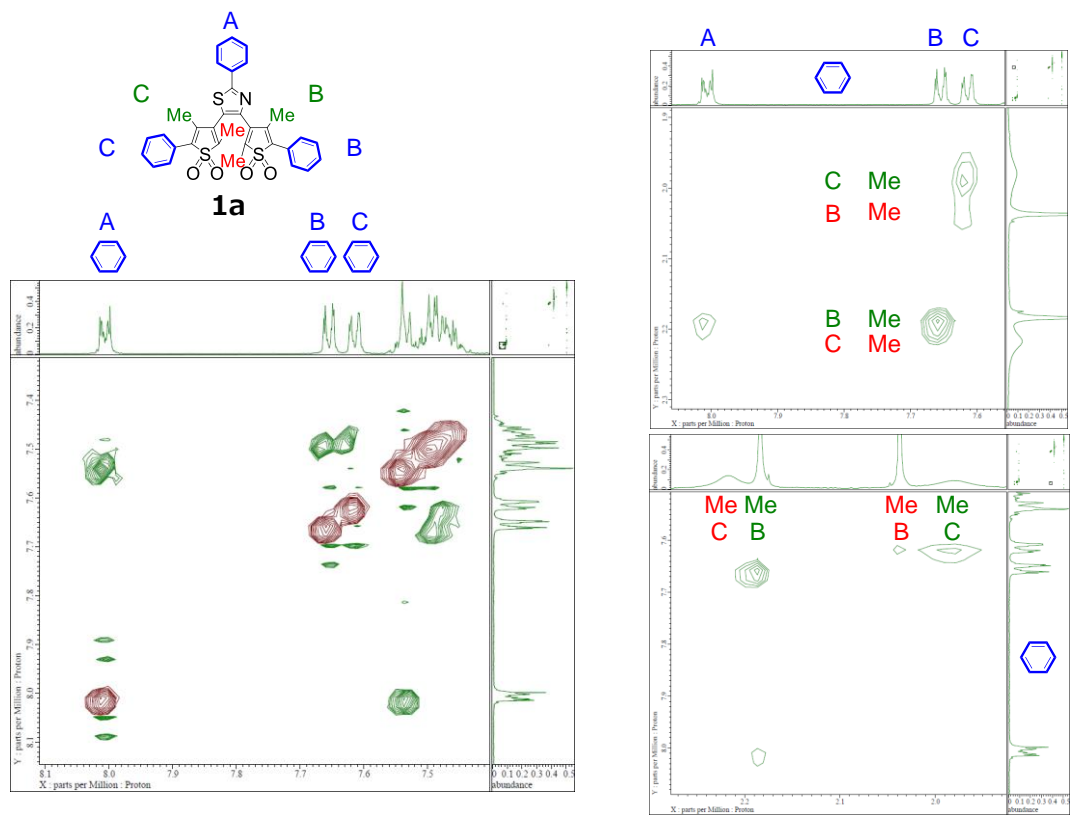


Figure A-5. **1a** の ^1H NMR NOESY (chloroform-d, 600MHz, 20 °C) 拡大図

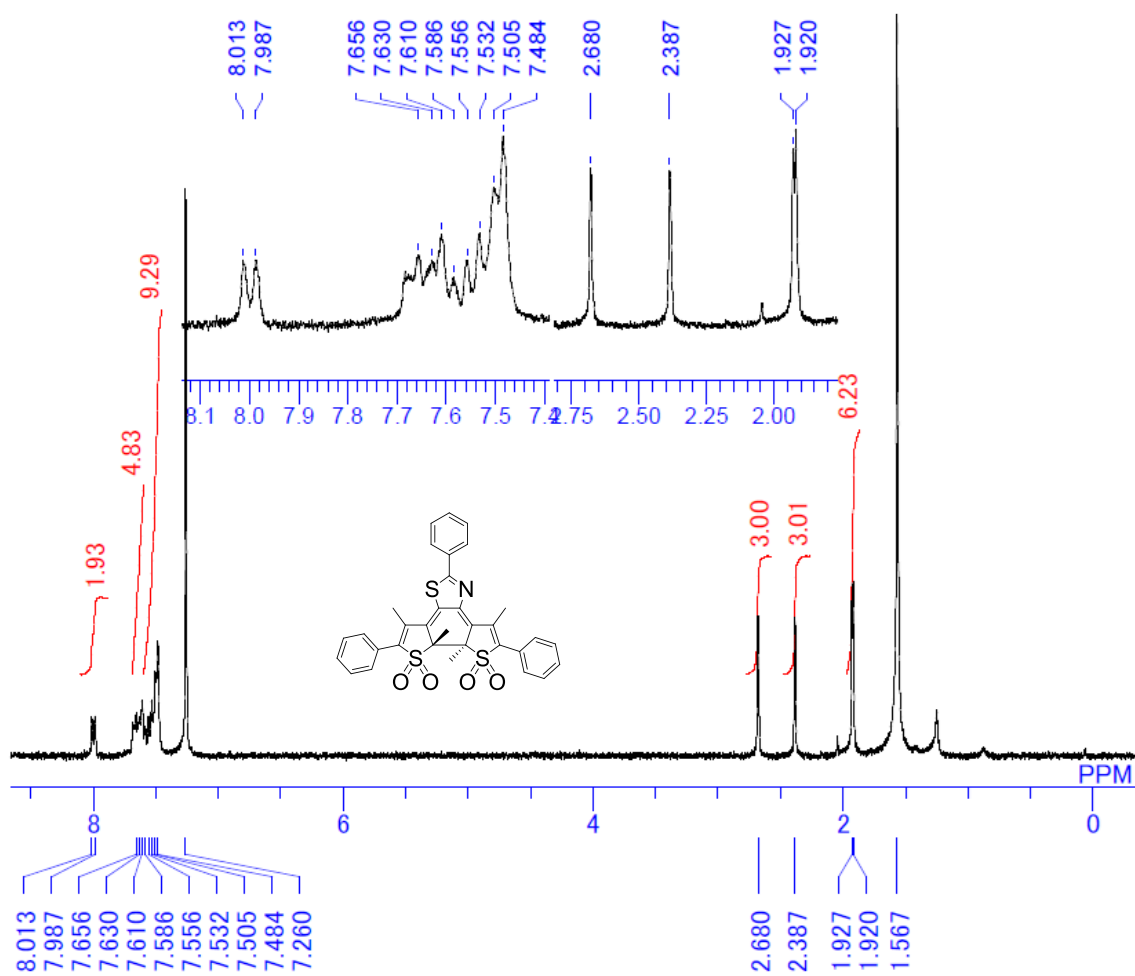


Figure A-6. **1b** の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

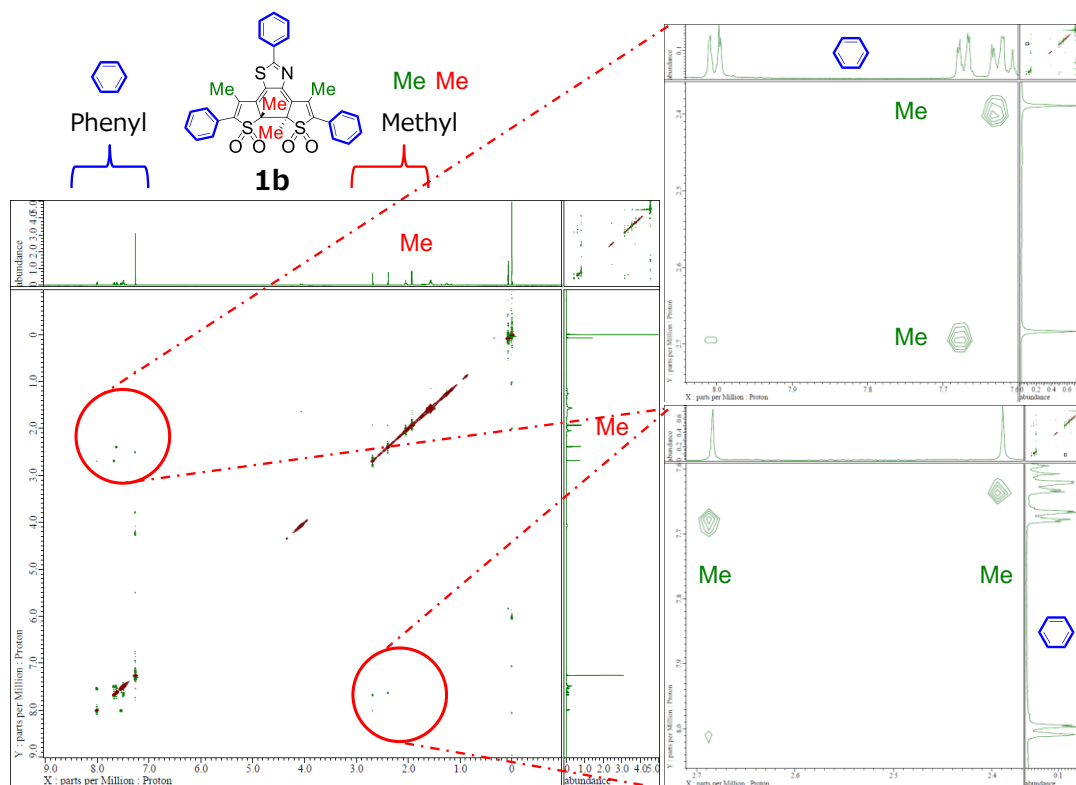


Figure A-7. **1b** の ^1H NMR NOESY (chloroform-d, 600MHz, 20 °C) 全体図

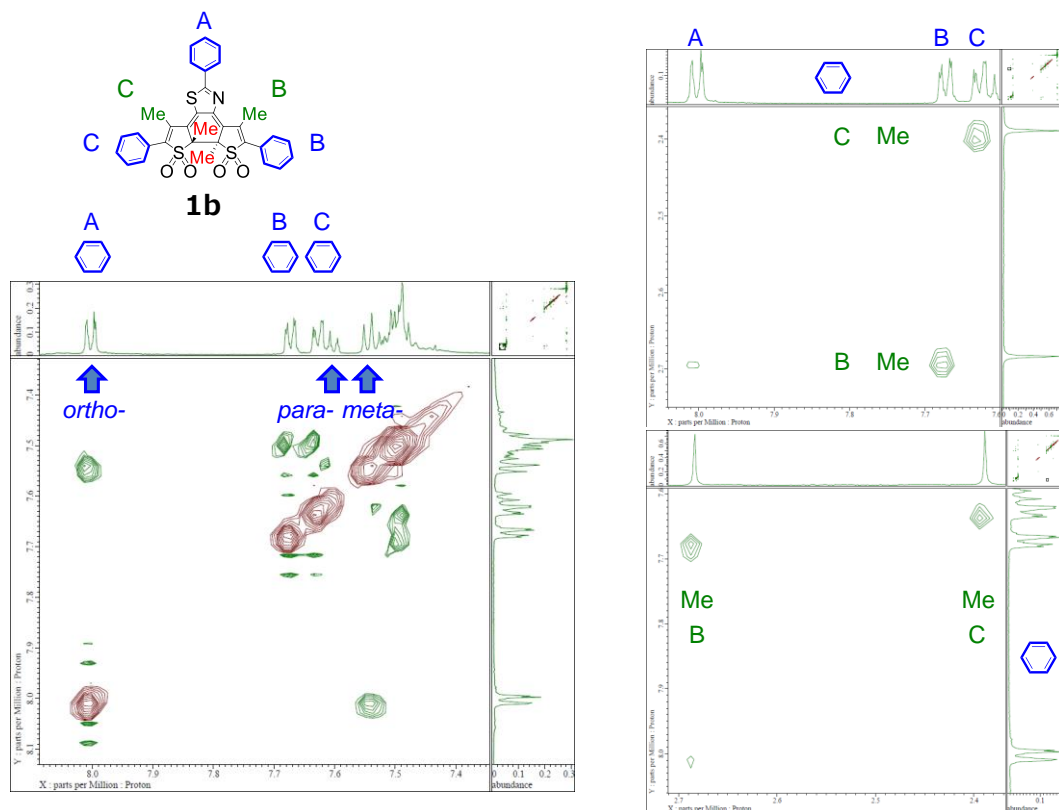


Figure A-8. **1b** の ^1H NMR NOESY (chloroform-d, 600MHz, 20 °C) 拡大図

A-3-2. 化合物 2a and 2b

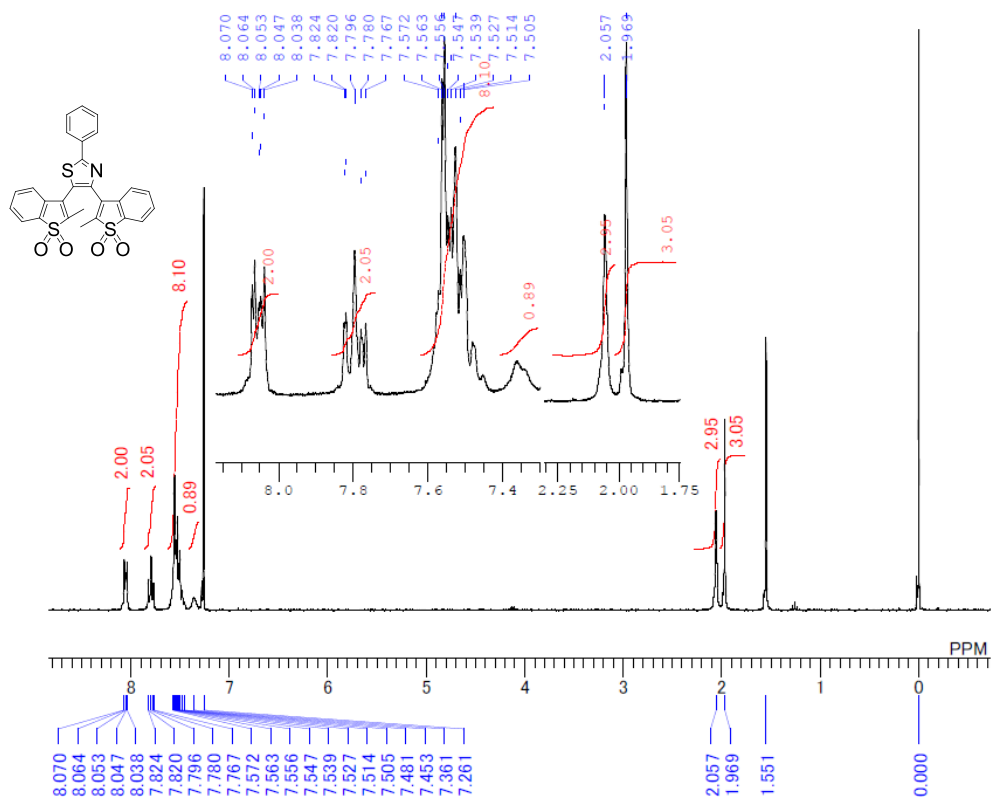


Figure A-9. 2a の ¹H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

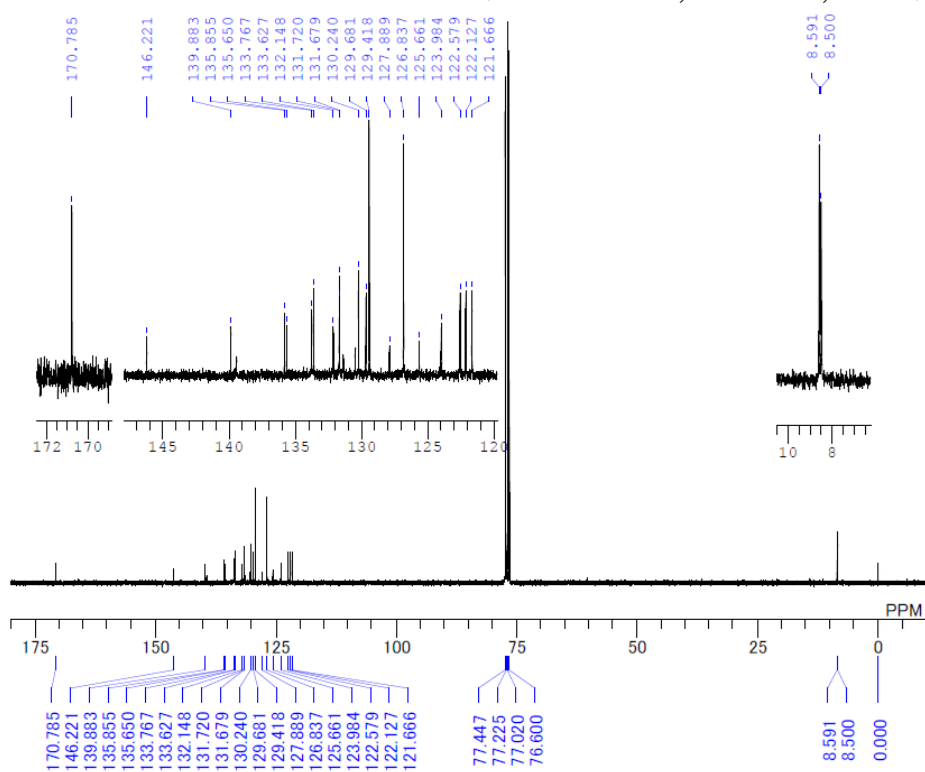


Figure A-10. 2a の ¹³C NMR スペクトル(chloroform-d, 75MHz, 20 °C)

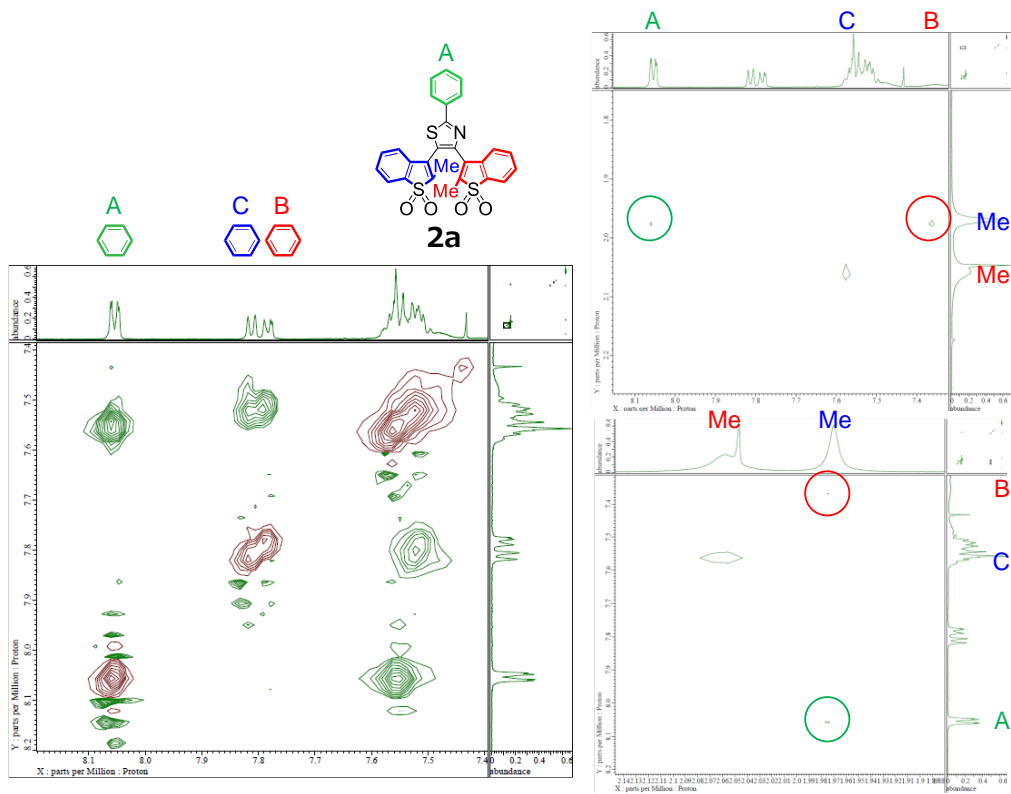


Figure A-11. **2a** の ^1H NMR NOESY (chloroform-d, 600MHz, 20 °C) 拡大図

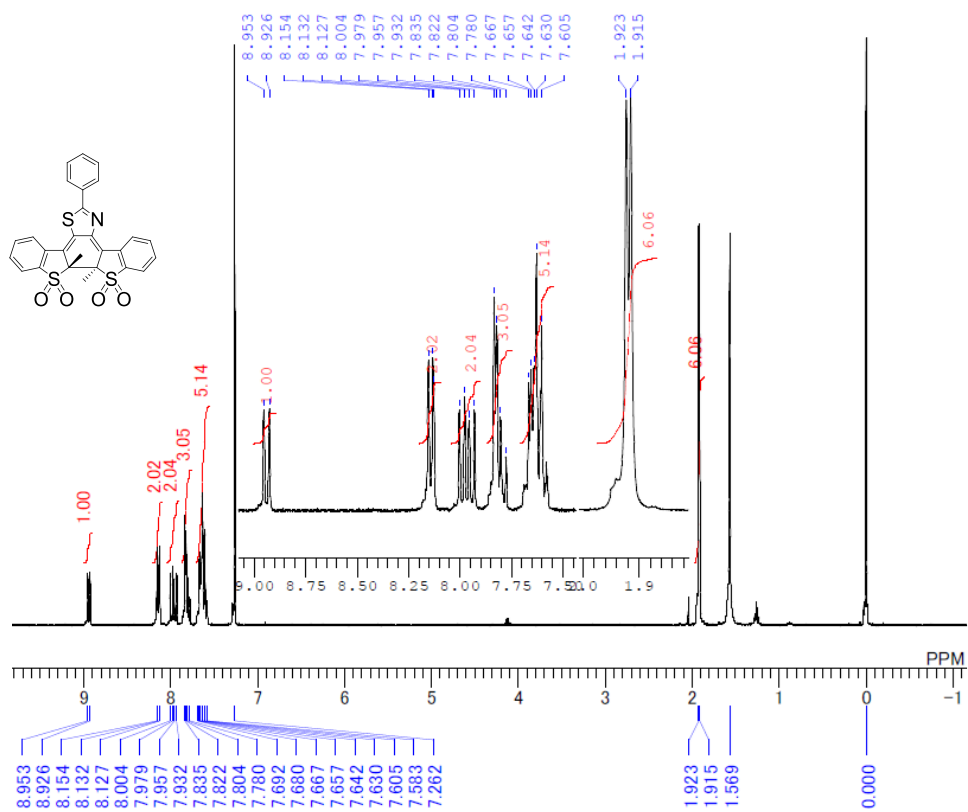


Figure A-12. **2b** の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

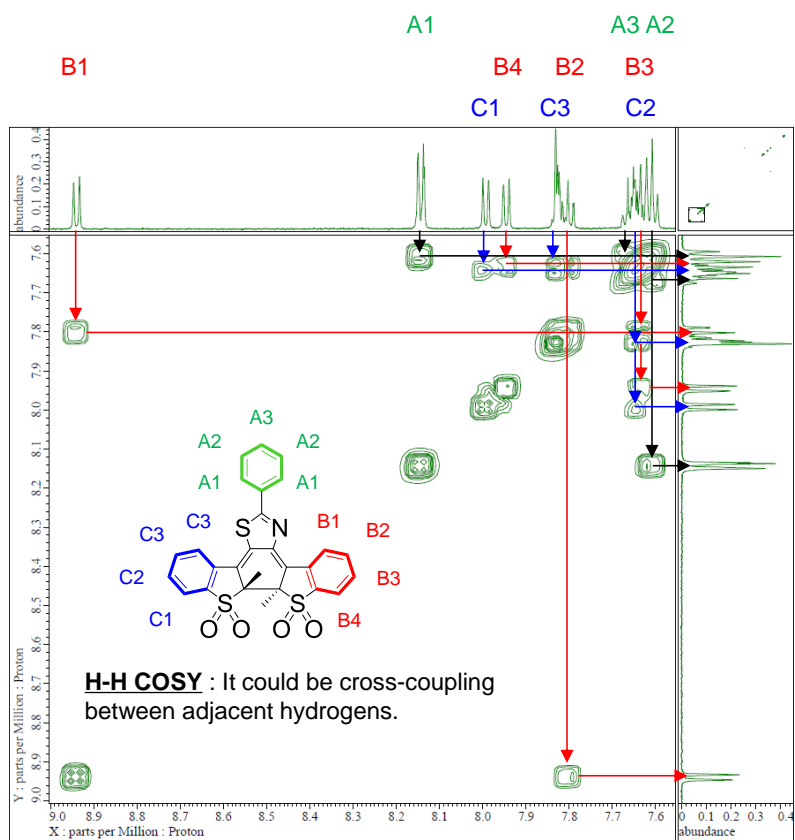
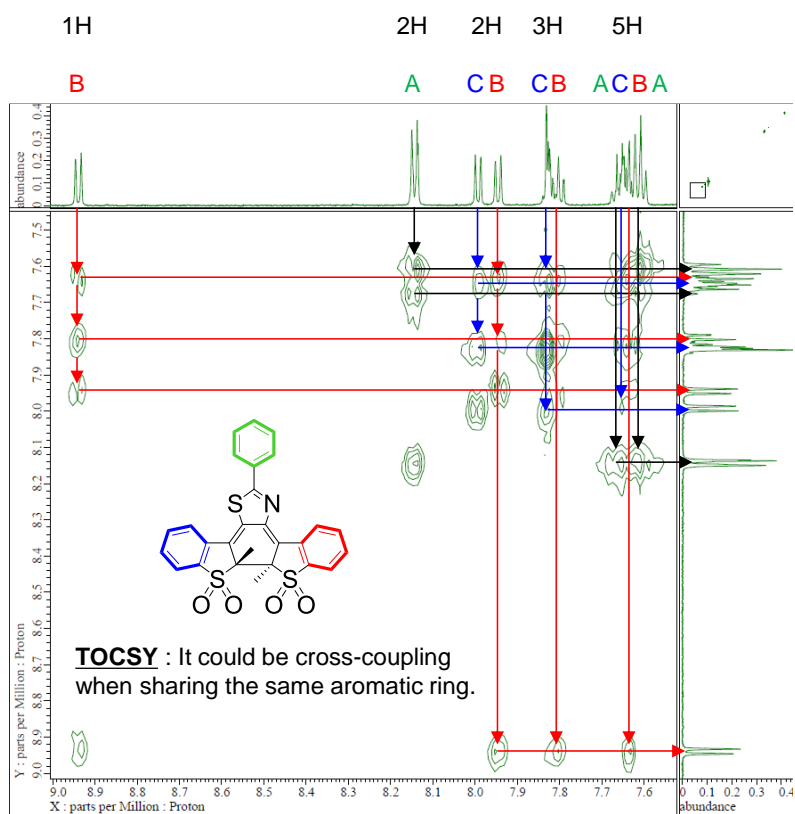


Figure A-13. 2b の TOCSY 及び H-H-COSY (chloroform-d, 600MHz, 20 °C)

A-3-3. 化合物 3a and 3b

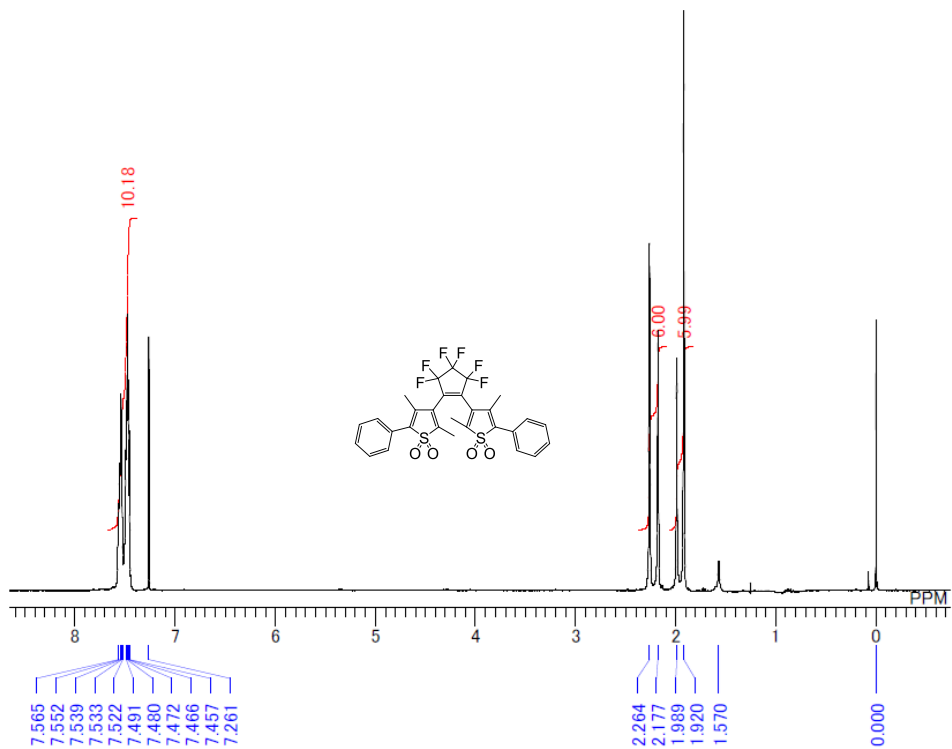


Figure A-14. 3a の ¹H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

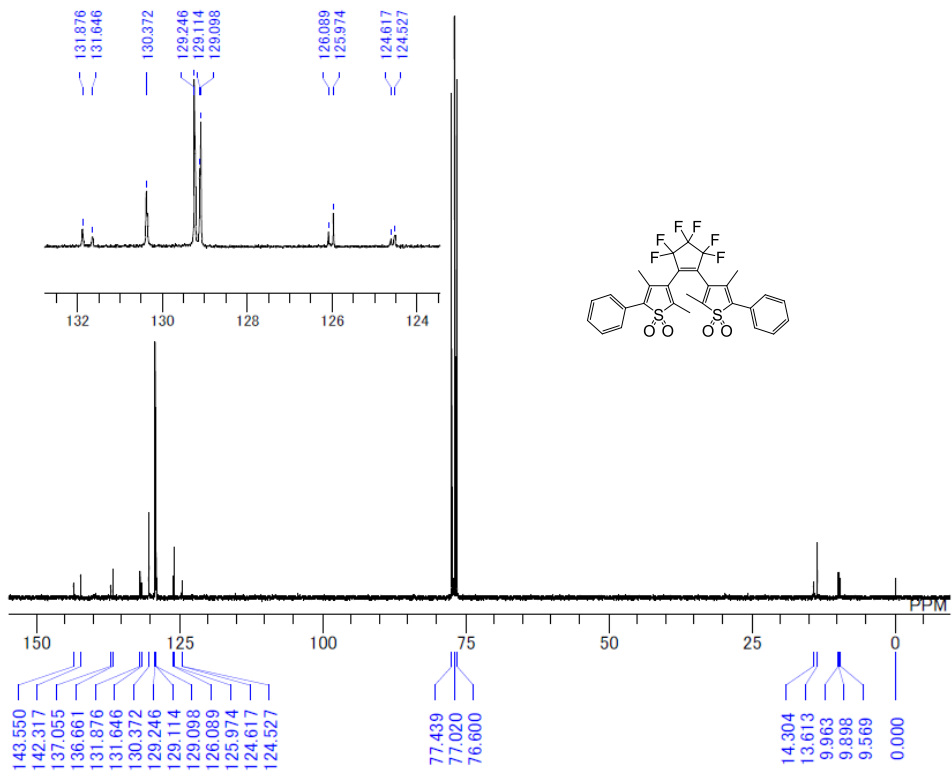


Figure A-15. 3a の ¹³C NMR スペクトル(chloroform-d, 75MHz, 20 °C)

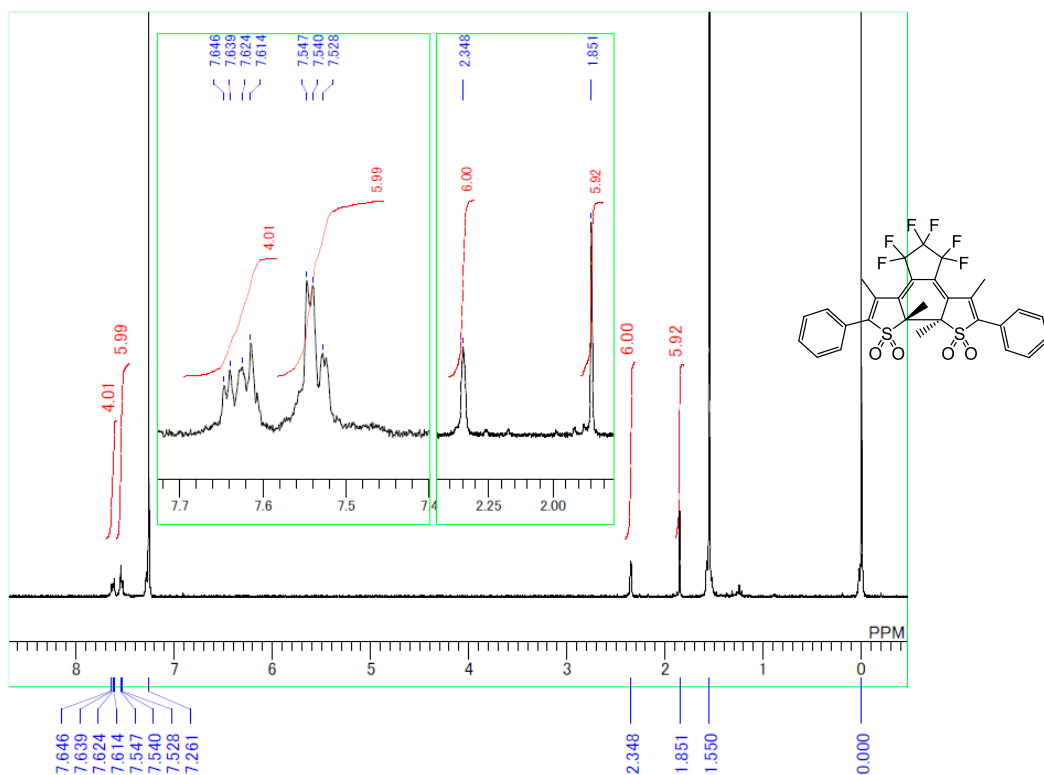


Figure A-16. **3b** の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

A-3-4. 化合物 P5a 及び 化合物 5a, 5b

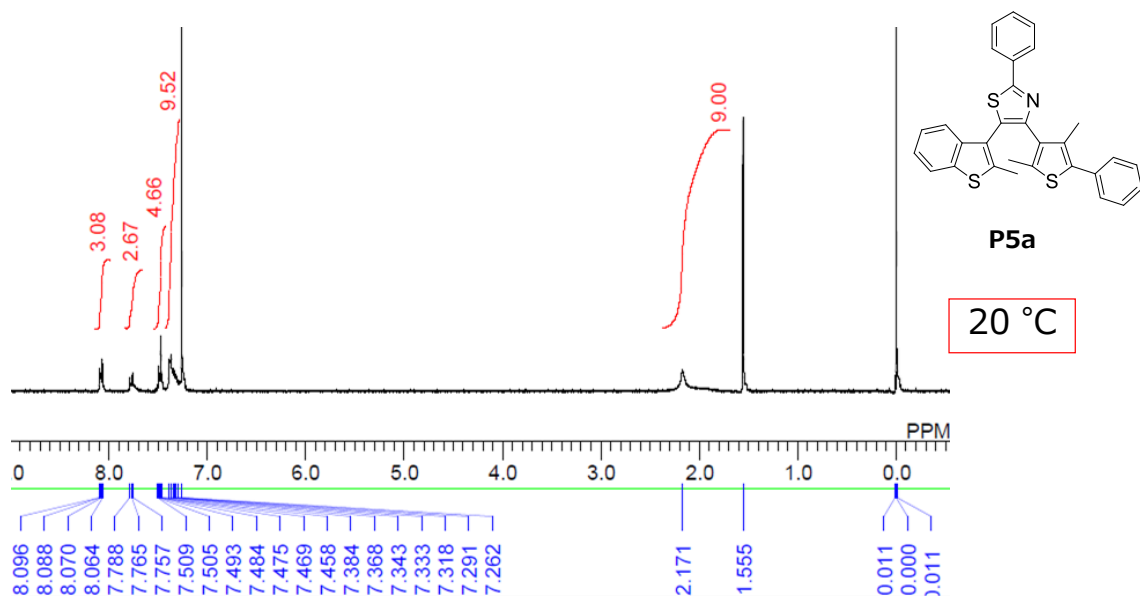


Figure A-17. P5a の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

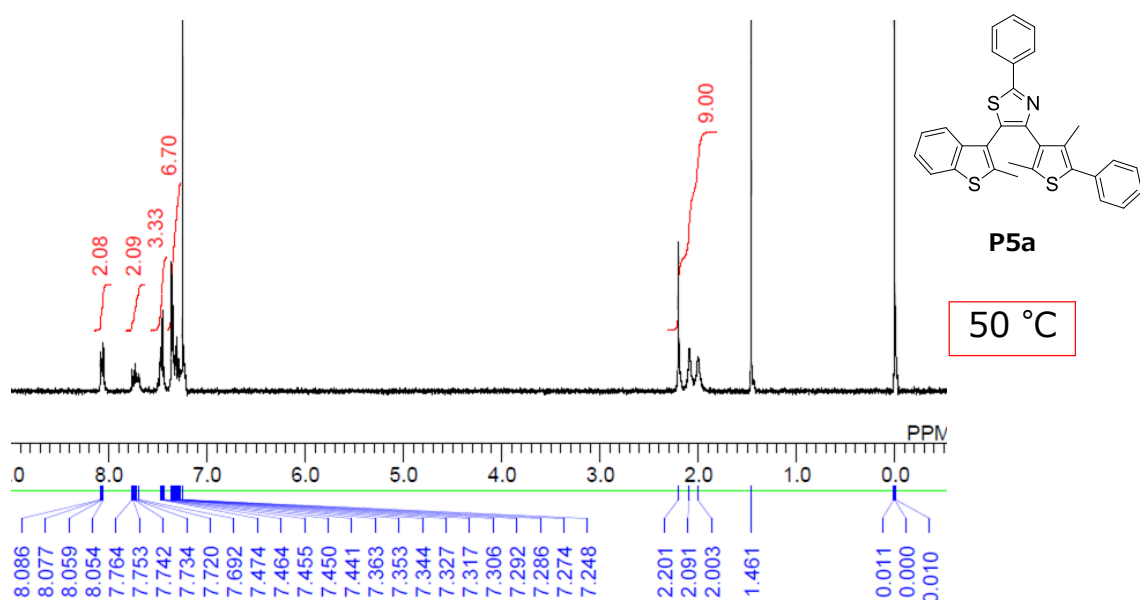


Figure A-18. P5a の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 50 °C)

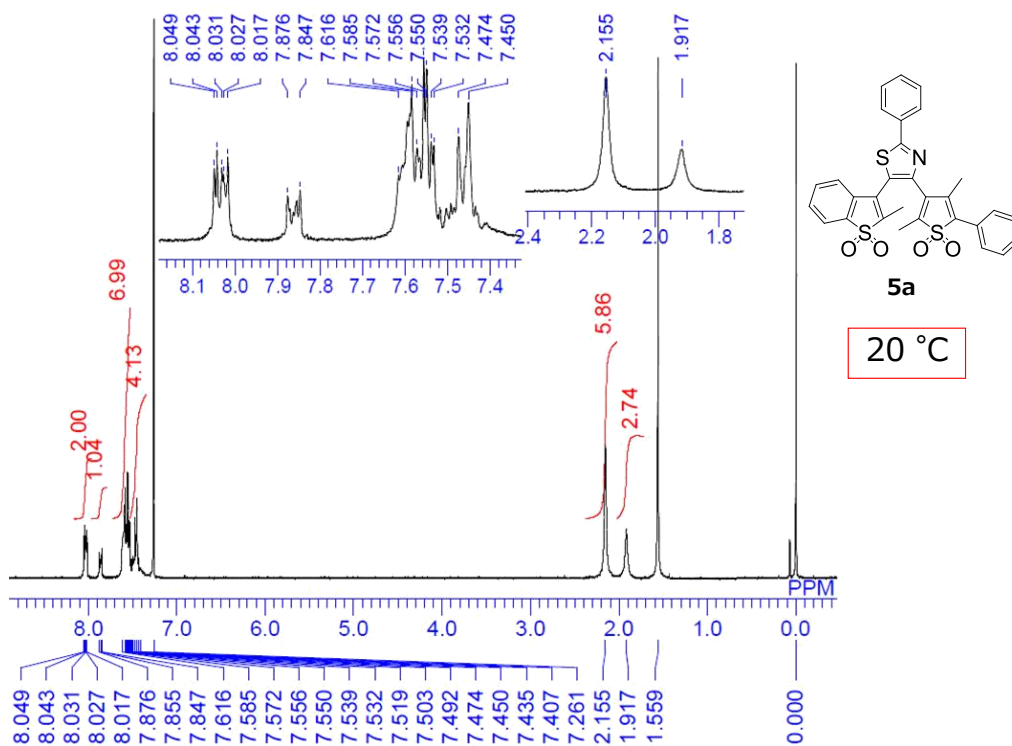


Figure A-19. 5a の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

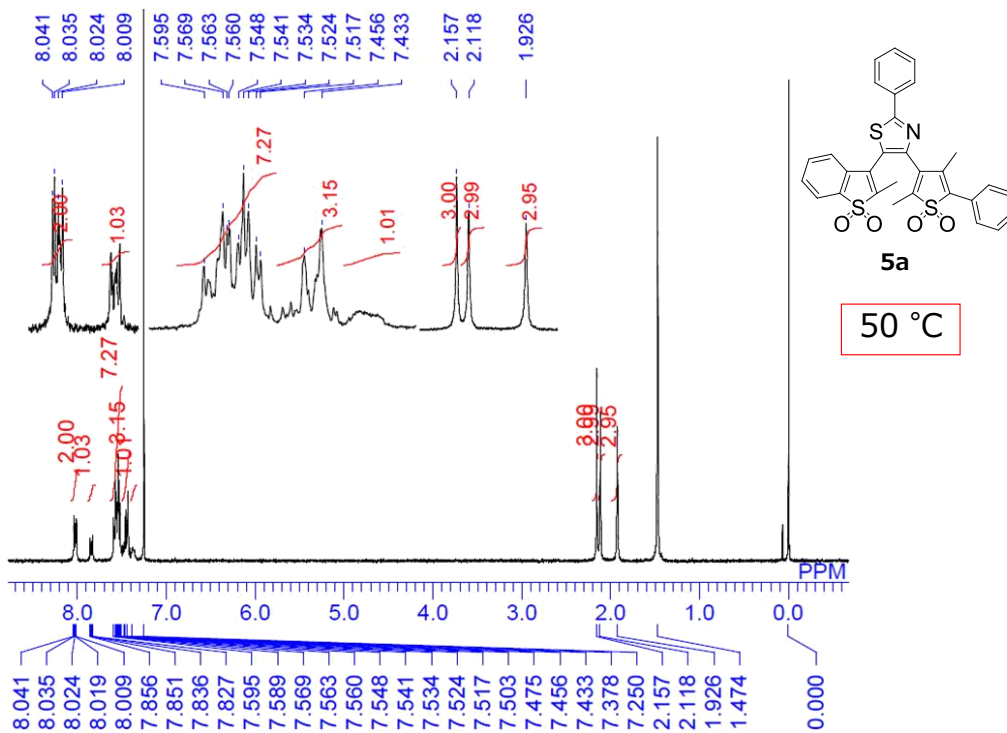


Figure A-20. 5a の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 50 °C)

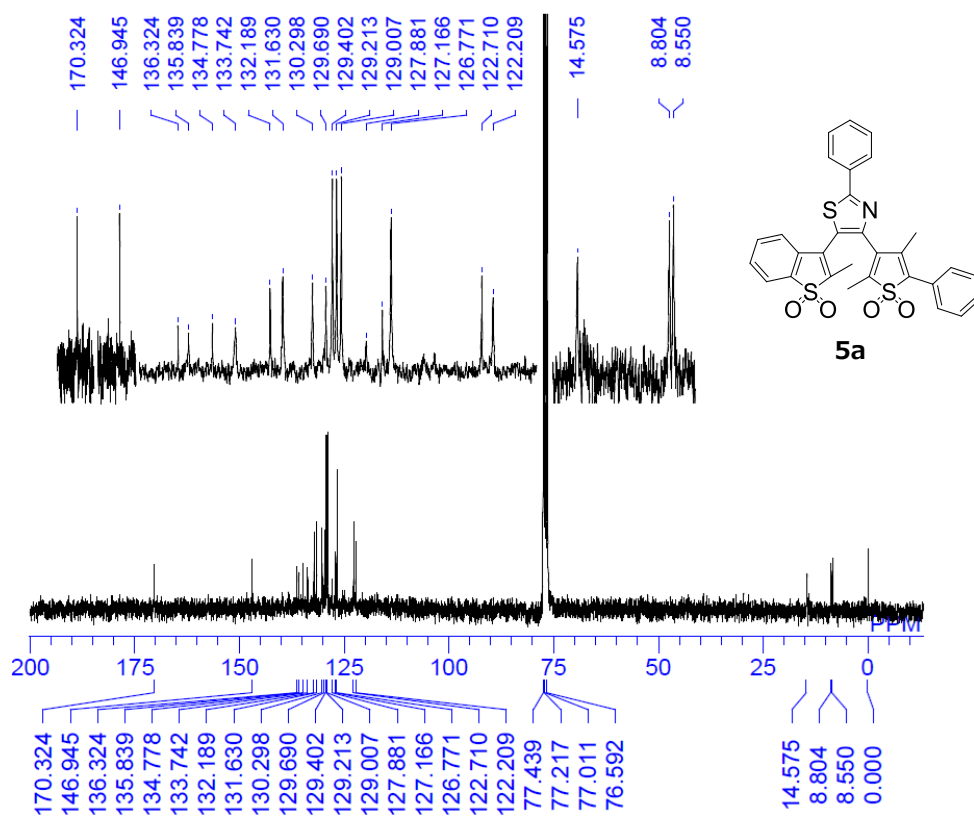


Figure A-21. 5a の ^{13}C NMR スペクトル(chloroform-d, 75MHz, 20 °C)

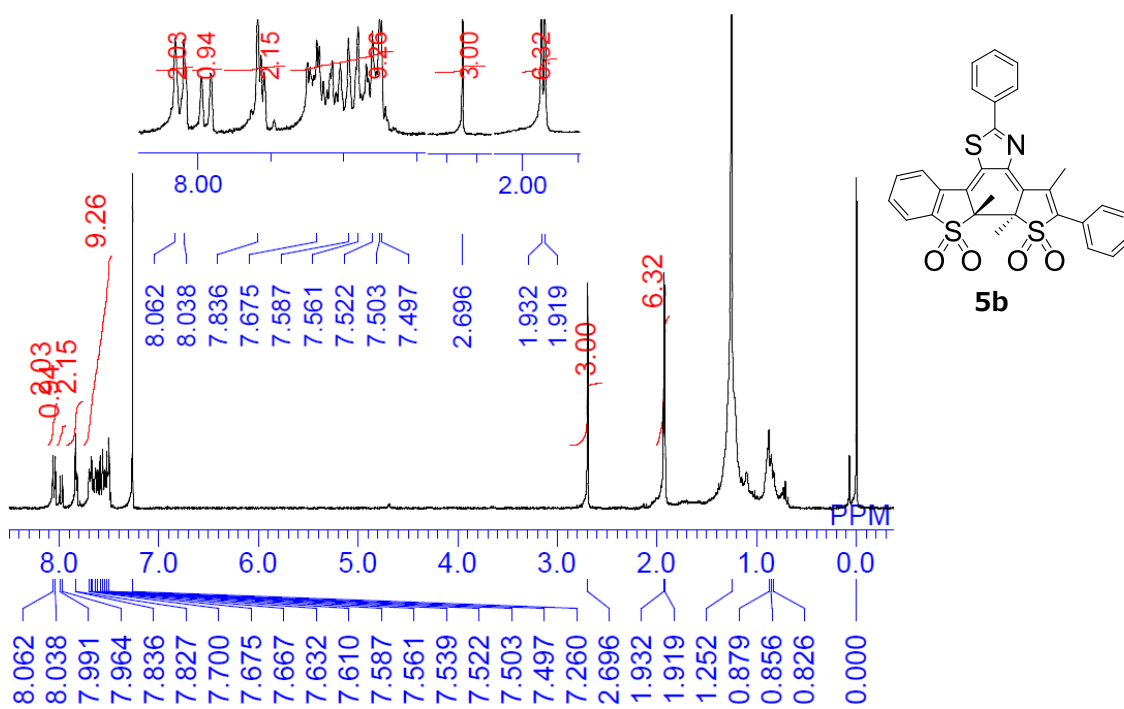


Figure A-22. 5b の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

A-3-5. 化合物 P6a 及び 化合物 6a, 6b

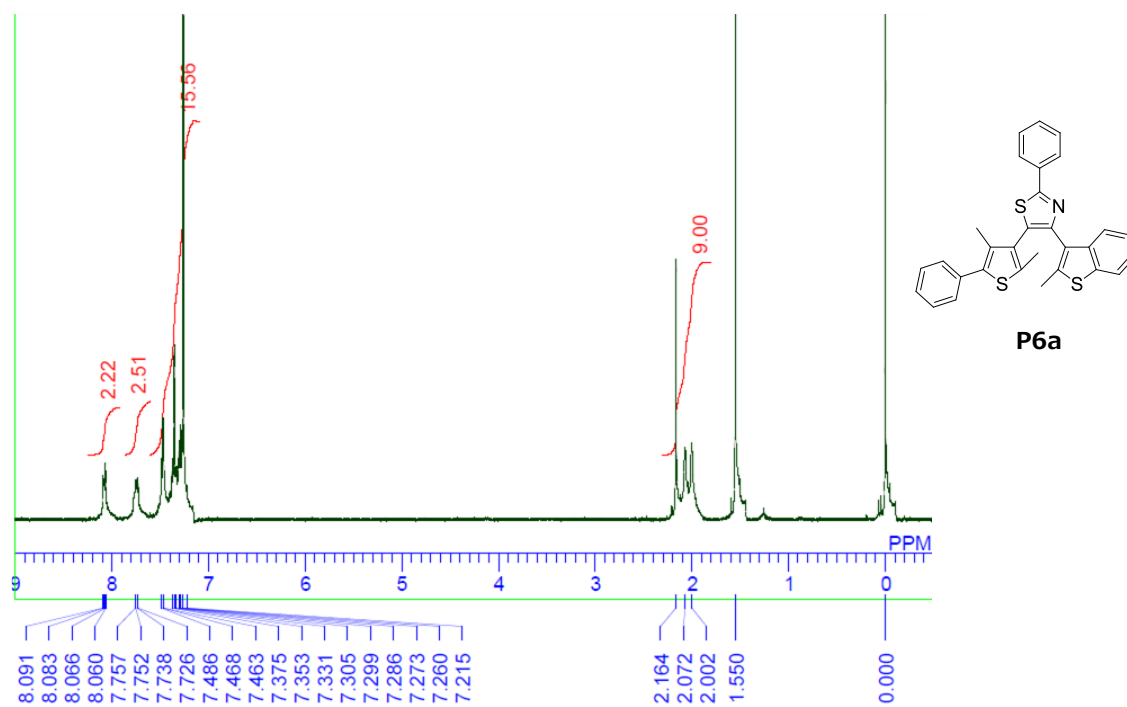


Figure A-23. P6a の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

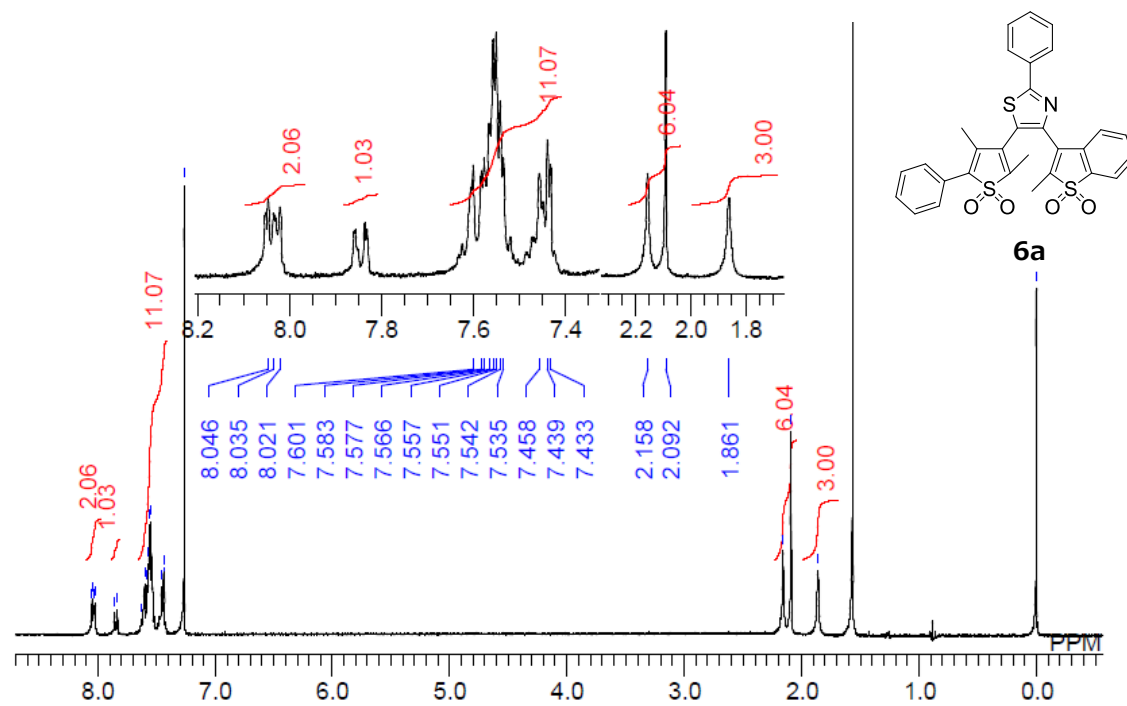


Figure A-24. 6a の ^1H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

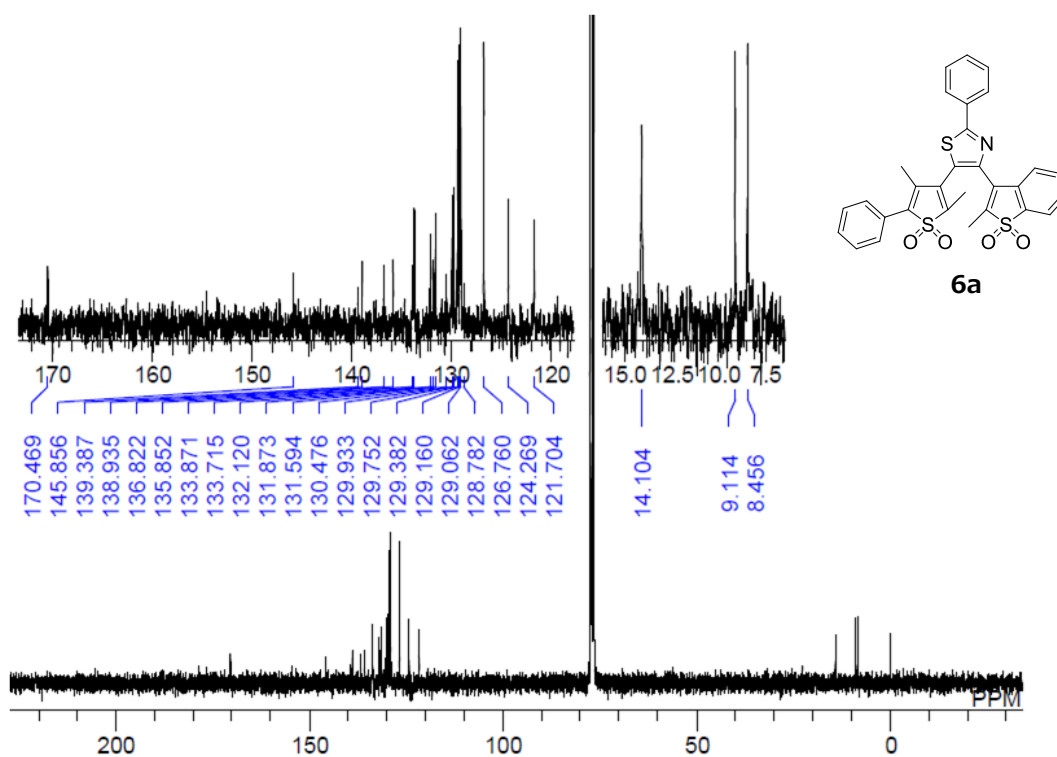


Figure A-25. **6a** の ¹³C NMR スペクトル(chloroform-d, 75MHz, 20 °C)

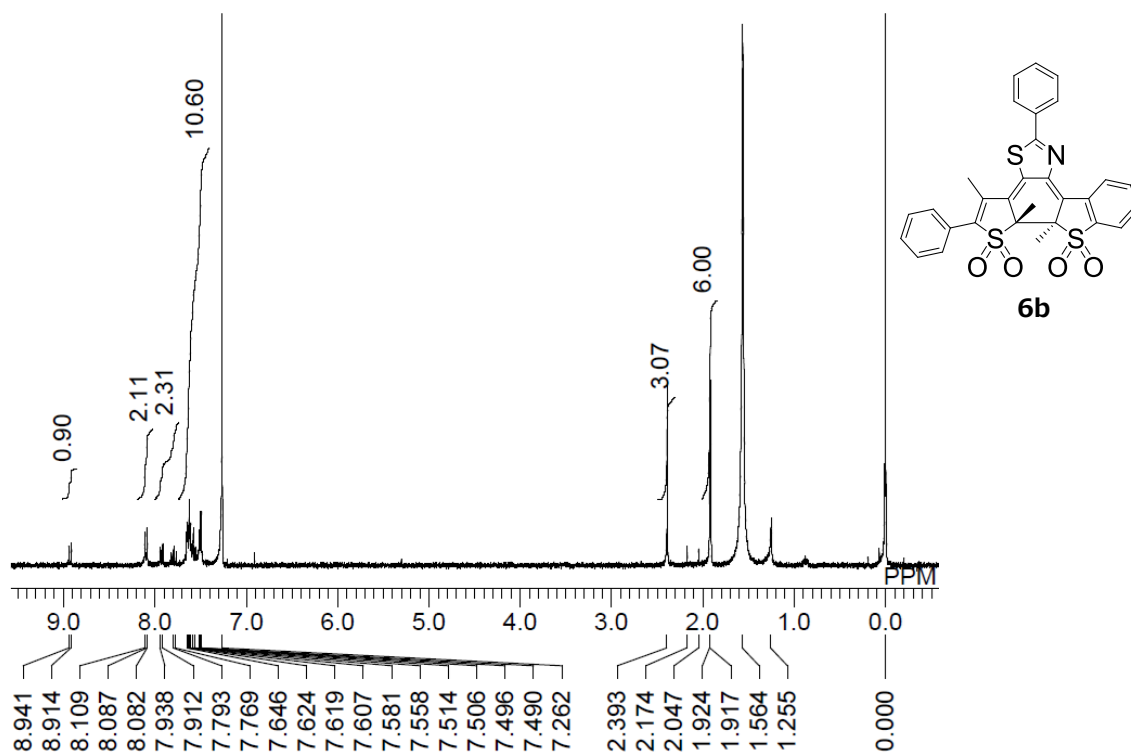


Figure A-26. **6b** の ¹H NMR スペクトル(chloroform-d, 300MHz, 20 °C)

A-4. 分光測定

紫外・可視吸収スペクトルを測定した。各試料の溶液を調製し、1cm×1cm のセルを使用した。紫外・可視吸収スペクトル測定には JASCO V-660 および V-670 を用いた。アモルファス膜の紫外・可視吸収スペクトル測定では、各試料の溶液を石英基板 (20mm×20 mm、厚さ=1 mm) にキャストし、スピコート法で成膜したサンプル膜基板を、入射光とは反対の向きにサンプル面を向けてセルホルダーの一定の位置にテープで固定し、測定を行った。光照射実験、及び蛍光測定実験においては、サンプル膜基板が接着したセルホルダーごと移動させ、一定の位置に固定して実施した。

A-4-1. モル吸光係数測定

吸収スペクトル用セルは石英セル(セル長 1cm)を使用した。測定溶媒は市販品 (2-MeTHF は蒸留物) を使用した。試料の測定には、マイクロ天秤 (ザルトリウス社製、ME5) を用いた。約 2cm 角に切ったアルミホイルに試料を乗せて測定し、メスフラスコに移して溶媒でリンスし、メスフラスコの標線で秤量した。この溶液調整を、一化合物につき 5 サンプル以上用意し、各々の吸収スペクトルの吸光度を濃度軸においてプロットし、一次関数フィッティングの傾きからモル吸光係数を導いた。そのプロットの分散値 (R^2 値) を一次関数の精度の指標とし、 $R^2=1$ に近いほど真に近い傾き (モル吸光係数) であると判断した。

A-4-2. 光反応量子収率測定

吸収スペクトル用セルは石英セル (セル長 1cm) を使用した。測定溶媒は市販品を使用した。光照射は、超高圧水銀ランプおよびクセノンランプを光源として用い、モノクロメーターにより単色光として照射した。光照射時間ごとの試料の吸光度を時間軸において等間隔に 20 点プロットし、その一次関数フィッティングの傾きを、サンプル、リファレンス両方において導いた。そのプロットの分散値 (R^2 値) を一次関数の精度の指標とし、 $R^2=1$ に近いほど真に近い傾きであると判断した。サンプルの傾き測定とリファレンスの傾き測定を 1 セットとし、一化合物につき、これを 5 セット以上行った。濃度が変わると吸収される光量が変わるため、それら全て、同じ濃度 (同じ吸光度) の初期状態からスタートする必要がある。特に今回の化合物のうち、1a、3a、5a は不可逆的光異性化反応を示すため、一度光照射したサンプルは再測定できない。そのため、測定に用いるサンプル溶液は、予め多めに用意し、厳密に遮光した状態で保管して置いた。

光照射時間の間隔は、その分子に応じて適切な間隔を選んだ。

本論文の研究で実施した評価方法、計算式は A-5 項にまとめた。

A-5. 光反応量子収率の評価

フォトクロミック反応量子収率は、1,2-bis(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)perfluorocyclopent-ene を閉環反応のリファレンス分子として、1,2-bis(3-methylthiophen-2-yl) perfluorocyclopentene を開環反応のリファレンス分子として、それぞれ用いた。薄い濃度における光反応の初期段階の異性化反応速度を、既に Φ_{oc} と Φ_{co} が明らかになっているリファレンス分子と比較し、相対的に反応量子収率を評価した。

A-5-1. 閉環反応量子収率の評価

サンプルの閉環体の濃度を C_{cld} 、サンプルの A_{max} におけるモル吸光係数を、その時の吸光度を ϵ_{cld} 、及び光路長を 1 cm とすると、*Lambert-beer* の法則により次の式が導かれる。

$$A_{cld} = \epsilon_{cld} C_{cld}$$
$$\frac{dA_{cld}}{dt} = \epsilon_{cld} \frac{dC_{cld}}{dt} \quad (\text{eq. 1})$$

$\frac{dC_{cld}}{dt}$ で記される C_{cld} の増加率は、開環体に吸収された光量 $I_0 - I_{open}$ と閉環反応量子収率 Φ_{oc} に比例するため、eq. 1 は次のように変換される。

$$\frac{dA_{cld}}{dt} = \epsilon_{cld} \Phi_{oc} (I_0 - I_{open}) \quad (\text{eq. 2}).$$

開環体の 313 nm の吸光度 A_{open} が一定であると近似すると、吸収される光量も一定になり、eq. 2 は次のように変換される。

$$\int_{A(0)}^{A(t)} dA_{cld} = const. \times \epsilon_{cld} \Phi_{oc} \times \int_0^t dt$$
$$(A(t) - A_0) = const. \times \epsilon_{cld} \Phi_{oc} \times t \quad (\text{eq. 3}).$$

UV 光照射時間 t における吸光度変化 $A(t) - A(0)$ をプロットし、一次関数フィッティングした傾き *slope* から、次の式が得られる。

$$slope = const. \times \epsilon_{cld} \Phi_{oc} \quad (\text{eq. 4})$$

一方で、リファレンス分子 Ref1 の 313 nm の吸光度 A_{op}' がサンプル分子の吸光度 A_{op} に等しい時、リファレンス分子に吸収される光量とサンプル分子に吸収される光量は等しい。そこで、Ref1 の閉環体の λ_{max} のモル吸光係数を ε_{cld}' 、Ref1 の閉環反応量子収率を Φ_{oc}' とすると、UV 光照射時間 t における吸光度変化 $A_{(t)'} - A_{(0)'}$ のプロットを一次関数フィッティングした傾き $slope'$ から、次の式が得られる。

$$slope' = const. \times \varepsilon_{cld}' \Phi_{oc}' \quad (eq. 5)$$

これら eq. 4 と eq. 5 を比較して得られた次の式 eq. 6 から、サンプルの閉環反応量子収率 Φ_{oc} が導き出される。

$$\Phi_{oc} = \Phi_{oc}' \varepsilon_{cld}' \div \varepsilon_{cld} \times \frac{slope}{slope'} \quad (eq. 6)$$

【注意】この評価法では、サンプルとリファレンスの 313 nm の吸光度（すなわち、分子に吸収される光量）が UV 光照射時間に依存せずに一定であると近似している。つまり、初期状態のサンプルとリファレンスの 313 nm の吸光度が一致していることが、この評価の第一前提である

A-5-2. 閉環反応量子収率の評価

閉環体の 432 nm のモル吸光係数を ε_{432} 、432 nm の吸光度を A_{432} とすると、次の式が得られる。

$$A_{432} = \varepsilon_{432} C_{cld}$$

$$\frac{dA_{432}}{dt} = \varepsilon_{432} \frac{dC_{cld}}{dt} \quad (eq. 7)$$

閉環体に吸収される光量を $I_0 - I_{cld}$ とすると、*Lambert-Beer* の法則から次の式が得られる。

$$I_0 - I_{cld} = I_0 (1 - 10^{-A_{432}}) \quad (eq. 8)$$

$-\frac{dC_{cld}}{dt}$ で記される C_{cld} の減少率は、閉環体に吸収される光量 $I_0 - I_{cld}$ と閉環反応量子収率 Φ_{co} に比例するため、eq. 8 は次のように変換される。

$$-\frac{dA_{432}}{dt} = \varepsilon_{432} \Phi_{co} I_0 (1 - 10^{-A_{432}})$$

$$\frac{1}{1 - 10^{-A_{432}}} dA_{432} = -\varepsilon_{432} \Phi_{co} I_0 dt$$

$$\int_{A(0)}^{A(t)} \frac{10^{A_{432}}}{10^{A_{432}-1}} dA_{432} = -\varepsilon_{432} \Phi_{co} I_0 \int_0^t dt$$

$$\log(10^{A(t)} - 1) - \log(10^{A(0)} - 1) = -\varepsilon_{432} \Phi_{co} I_0 t \quad (\text{eq. 9}).$$

従って、可視光照射時間 t における $\log(10^{A(t)} - 1)$ の変化量をプロットし、一次関数フィッティングした傾き $slope$ から、次の式が得られる。

$$slope = -\varepsilon_{432} \Phi_{co} I_0 \quad (\text{eq. 10})$$

一方で、リファレンス分子 Ref2 の 432 nm のモル吸光係数を ε_{432}' 、Ref2 の開環反応量子収率を Φ_{co}' とすると、可視光照射時間 t における $\log(10^{A(t)'} - 1)$ の変化量のプロットを一次関数フィッティングした傾き $slope'$ から、次の式が得られる。

$$slope' = -\varepsilon_{432}' \Phi_{co}' I_0 \quad (\text{eq. 11})$$

これら eq. 10 と eq. 11 を比較して得られた次の式 eq. 12 から、サンプルの開環反応量子収率 Φ_{co} が導き出される。

$$\Phi_{co} = \Phi_{co}' \varepsilon_{432}' \div \varepsilon_{432} \times \frac{slope}{slope'} \quad (\text{eq. 12})$$

A-6. 単結晶 X 線構造解析

それぞれのヘキサン溶液から得られた単結晶をエポキシレジン接着剤によりキャピラリーにマウントした。測定には Rigaku RAXIS RAPID/S (3kW) 及び Rigaku ValiMax RAPID を用い、Rigaku CrystalStructure 3.8.1 により解析を行った。

A-7. 量子化学計算

量子化学計算は B3LYP/6-31G++(d) レベルで行った。

励起状態計算は Gaussian09 において B3LYP/6-31G++(d) レベルで行った。

A-8. 光パターンニング実験

A-8-1. 光着色モード

蛍光顕微鏡(BX-51, Olympus)の観察用照明光源 (タングステンランプ、 1.6 mW cm^{-2}) を用いた。暗室中、照明用光源の上にカラーフィルターを被せて UV 波長領域を完全にカットしておき、顕微鏡のステージの上に、マスク面を上に向けたフォトマスク (ネガ型) を設置し、その上に、サンプル面を下に向けたサンプル膜基板を重ね、顕微鏡のピントを適切な高さに合わせて固定し、カラーフィルターを外して照射を開始した。高いコントラストのパターンニングを得るためには、完全な暗室中で、10 時間以上の照射が望ましい。

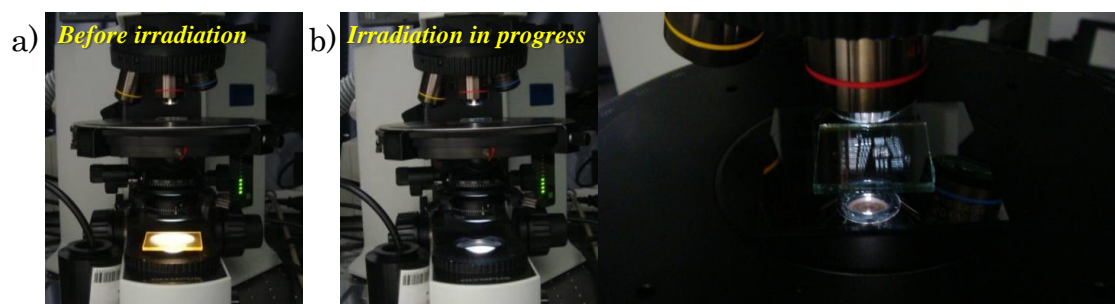


Figure A-27. 光着色モードの実験の様子(a)光照射前、(b)光照射中

A-8-2. 光脱色モード

ハロゲン光源 MORITEX-100W にカラーフィルターY-44 を通した緑色ライト (53 mW cm^{-2}) を用いた。光源を上向きに垂直に固定し、その光源の先から 10-15 cm 離れた上空にカットリングを合わせて、それをスタンドで固定した。そのカットリングの上にカラーフィルターを乗せ、その上に直に、マスク面を上に向けたフォトマスク (ポジ型) を設置し、その上に、サンプル面を下に向けたサンプル膜基板を重ね、室内を暗室にしてから照射を開始した。

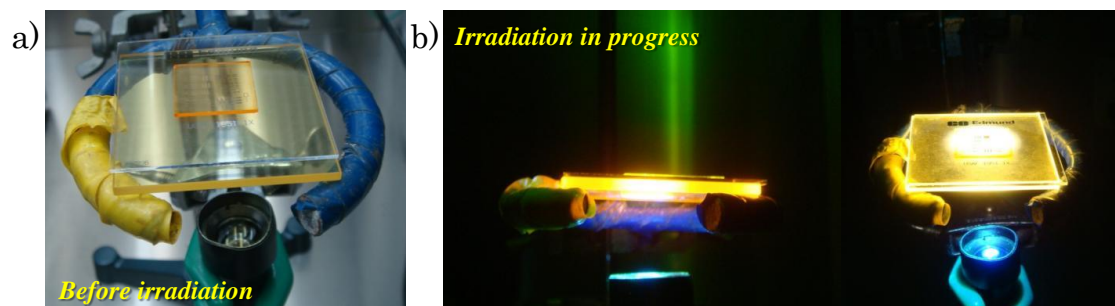


Figure A-28. 光脱色モードの実験の様子(a)光照射前、(b)光照射中

目録

学位論文の主たる部分を公表した論文

- 1) Photochromic and fluorescence switching properties of oxidized triangle terarylenes in solution and in amorphous solid states
Maki Taguchi, Tetsuya Nakagawa, Takuya Nakashima, and Tsuyoshi Kawai
2011年9月30日
Journal of Materials Chemistry, 21, 17425-17432
- 2) Photo-patternable electroluminescence based on one-way photoisomerization reaction of tetraoxidized triangle terarylenes
Maki Taguchi, Tetsuya Nakagawa, Takuya Nakashima, Chihaya Adachi, and Tsuyoshi Kawai
2013年5月2日
Chemical Communications, 49, 6373-6375

参考論文

- 1) Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of Photochromic Dithiazolythiazole
Takuya Nakashima, Yoshiyuki Kajiki, Sayo Fukumoto, Maki Taguchi, Satoshi Nagao, Shun Hirota, and Tsuyoshi Kawai
2012年9月26日
Journal of the American Chemical Society, 134, 19877-19883
- 2) Experimental and theoretical investigation of tetra-oxidized terarylenes with high-contrast fluorescence switching property
Rui Kanazawa, Maki Taguchi, Takuya Nakashima, and Tsuyoshi Kawai
2015年7月16日
New Journal of Chemistry, 39, 7397-7402

特許

- 1) フォトクロミック化合物、追記型光記録分子材料、表示材料及び蛍光ラベル材料
発明者：河合壯、田口まき、中川哲也、福本紗世、中嶋琢也
2012年3月22日（出願2010年9月7日）
特許公開番号：2012-056861
- 2) 有機発光素子、発光材料前駆体、発光材料、化合物、および有機発光素子の製造方法
発明者：安達千波矢、中川哲也、田口真妃、河合重和、中嶋琢也、河合壯
2014年4月17日（出願2012年3月6日、追記2013年3月5日）
特許公開番号：2014-67989

学会発表

- 1) チオフェンジオキシド基を有するヘキサトリエン系フォトクロミック分子の合成
発表者：田口まき、中川哲也、沓拔雄一郎、中嶋琢也、長谷川靖哉、河合壯
2010年9月11日
2010年光化学討論会、2P-002（ポスター）、千葉大（千葉市）
- 2) Syntheses and Photochemical Characterization of Oxidized Terarylenes
Presenter: Maki Taguchi, Tetsuya Nakagawa, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai
2010年10月20日
The 6th International symposium on Organic Photochromism (ISOP2010), PP-102 (Poster), Yokohama (Japan)
- 3) アモルファスフォトクロミック分子の蛍光スイッチング特性
発表者：田口真妃、中川哲也、中嶋琢也、河合壯
2011年3月24日
2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会、24p-KH-6（口頭）、神奈川工科大（厚木市）

- 4) Amorphous Molecular Materials with Photoinduced Fluorescence Turn-ON Functionality
Presenter: **Maki Taguchi**, Tetsuya Nakagawa, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai
2011年12月9日
India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation (IJWBME2011), 9O-3 (Oral), Himeji (Japan)
- 5) Photo-patternable Luminescent Compounds based on Tetraoxide-Terarylene structure
Presenter: **Maki Taguchi**, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai
2012年9月4日
The 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (ICEL2012), P-13 (Poster), Fukuoka (Japan)
- 6) 非対称型スルホン化ターアリーレンの合成とフォトクロミック特性
発表者： **田口真妃**、中嶋琢也、河合壯
2012年9月12日
2012年光化学討論会、1P-029 (ポスター)、東京工業大 (目黒区)
- 7) Tetraoxide Terarylene Compounds with Irreversible Photoisomerization Nature
Presenter: **Maki Taguchi**, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai
2012年12月1日
The 7th International Network Symposium on Photo-Switchable Organic Molecular Systems and Devices (PHENICS2012), P-38 (Poster), Nantes, Loire-Atlantique (France)
- 8) 非可逆型フォトクロミック分子を基盤とした OLED 発光材料
発表者： **田口真妃**、中嶋琢也、河合壯、中川哲也、安達千波矢
2013年3月26日
光応答分子材料に関する3大学共同セミナー、16:35-16:45 (口頭)、キャンパスプラザ京都 (京都市)

- 9) 感光性発光ターンオン分子を用いた有機ELパターンニング
発表者：田口真妃、中川哲也、中嶋琢也、安達千波矢、河合壯
2013年9月19日
2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会、19p-C4-4（口頭）、同志社大
京田辺キャンパス（京都）

研究資金採択

- 1) 屈折率変化の大きいフォトクロミック・アモルファス分子材料の開発
研究者：田口まき
2010年
平成22年度競争的研究奨励支援、採択費：15.5万円
- 2) 透明電極上におけるフォトクロミックターアラーレン薄膜の蛍光スイッチング
研究者：田口真妃、梶木良之、四方浩気
2011年
平成23年度競争的研究奨励支援、採択費：10万円
- 3) フルカラー光パターン化有機EL素子の発光分子の開発
研究者：田口真妃、金澤類
2012年
平成24年度競争的研究奨励支援、採択費：10万円

謝辞

本研究は、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 物質創成科学専攻 光情報分子科学研究室に於いて行われたものであります。

本研究の実施にあたり、御指導、御鞭撻を賜りました奈良先端科学技術大学院大学の河合壯教授に心より深く感謝申し上げます。本論文の執筆にあたり、有益な御教示、御助言を頂きました廣田俊教授、中村雅一教授、中嶋琢也准教授に心より感謝申し上げます。

有機デバイスの構築及び評価において大変お世話になりました九州大学の安達千波矢教授、中川哲也助教（当時）に心より感謝申し上げます。また、九州大学最先端有機光エレクトロニクスセンター（OPERA）の皆様に厚く御礼申し上げます。

日々の研究にあたり、様々な有益な御教示を下さいました長谷川靖哉准教授（当時）、黄晋二准教授（当時）、湯浅順平助教、野々口斐之助教に心より御礼申し上げます。本研究を行うにあたり御便宜、御協力戴きました木村優佳技術補佐員、林浩子補佐員、藤川恵理香補佐員、藤澤祐子補佐員、中野絵理補佐員、杉本典子補佐員、宮本真美補佐員に感謝申し上げます。また、共通機器の使用や測定においてご支援を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科、浅野間文夫技術職員、岡島康雄技術職員、片尾昇平技術職員、河端俊介技術職員、小池徳貴技術職員、西川嘉子技術職員、西山有理子技術職員、藤原正裕技術職員、宮家宏技術職員、山村美香技術職員に御礼申し上げます。

資金面において、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科競争的研究支援の協力を得て研究を進めることができました。感謝申し上げます。

国際セミナーや日頃の事務手続きなどで大変お世話になりました、本学事務補佐員の方々に感謝申し上げます。また、国際学会の英語のご指導を賜りました Leigh McDowell 先生に深く感謝申し上げます。

仏国 Paul Sabatier 大学において、留学生として受け容れて下さり、御指導を賜りました Jean-Claude Micheau 研究主任、Christophe Coudret 研究副主任に心より御礼申し上げます。また、日々の留学生活でお世話になりました

Gwénaél Rapenne 教授、Julie Massaad 氏に深く感謝申し上げます。米国 California 大学 Davis 校の英語研修プログラムの参加にあたって英会話の御指導を賜りました藤田斉之氏をはじめ UC Davis Extension の先生方に深く感謝申し上げます。

東京都立大学理学部化学科（現・首都大学東京都市教養学部理工学系化学コース）無機化学研究室にて、本研究につながる研究と実験の基礎の御指導を賜りました杉浦健一教授、浅野素子准教授、山下健一助教（当時）に深く感謝申し上げます。

フォトクロミック分子に関する研究にあたり、懇切丁寧な御助言を戴きました、中川哲也氏、河合重和氏、中川久子氏、福本紗世氏に深く感謝申し上げます。また、合成実験や機器分析等の御助言を戴きました、小山ふみ氏、野々口斐之氏、田中厚氏、鳥羽正也氏、原田聖氏、妻鳥紘之氏、斉藤大志氏、沓拔雄一郎氏、小川拓哉氏、犬飼章恵氏、宮田康平氏、小林祥平氏、宮崎聡氏、安田直人氏に感謝申し上げます。お互い切磋琢磨し成長して来ました同期の大田快氏、中尾博樹氏、竝木和彦氏、藤井亮介氏、三井亮人氏、向隆介氏に感謝致します。いろいろお気遣いいただきました森緑氏、中野有香氏、及び研究室の学生、留学生の皆様に感謝致します。

また河合壯教授は、私が入学当初より抱いていた精神面の特別な事情について真摯にご心配くださり、少数な問題でも大学側で対処すべき課題であるとご判断くださり、大学院生活において精神的負荷が生じないよう措置をとって戴きました。一個人の事情に対して暗黙せず、寛大なご理解を示していただき、処遇いただきましたことは感謝し尽くせぬ程の想いでございます。また、その事情を当初よりご理解いただき、真摯に励まし応援して下さいました寶學英隆医師、西山絹代看護師、小山ふみ氏、福本紗世氏、そして同期の松井愛氏に心より厚く御礼申し上げます。

この学位論文の執筆にあたっては、平成 26 年 6 月において一旦執筆活動を休止しましたが、研究機関で『化学』に携わる仕事に就きたいという信念を取り戻し、平成 28 年 1 月から、東京工業大学資源化学研究所 ERATO 山元アトムハイブリッドプロジェクトの教育研究支援員として就職しました。そこで研究業務に従事する中で、将来も持続的に研究活動に携わりつづけたいという気持ちが芽生え、博士の学位の取得が人生において必須であることが再確認でき、再び執筆活動に取り掛かり、本論文を書き上げました。

この執筆活動にあたり、モチベーションを上げるきっかけ（最先端の研究業務に携われる環境）をご提供くださり、ご愛顧とご支援を賜りました、東京工業大学の山元公寿教授、アルブレヒト健助教、田邊真特任助教、斉藤千春事務支援員、並びに関係者の方々に深く感謝申し上げます。また、執筆活動を応援いただきました野村明倫氏に感謝致します。

最後に、特別な事情をご理解いただき、5年間の大学院生活とその後の執筆活動を全面的に支え続けてくださいました、父 正夫、母 一江、兄 正典に心より厚く御礼申し上げます。

この学位論文を私の人生の基盤とし、ますます精進しつつ、様々な領域の科学的研究に人生を賭けて挑みつづけたいと思います。

平成 29 年 3 月
田口 真妃