

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ベンゼン誘導体結晶の長残光性室温燐光の発見と発光機構の解明
Title(English)	
著者(和文)	久野信一
Author(English)	Shinichi Kuno
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10580号, 授与年月日:2017年5月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:湯浅 英哉,大窪 章寛,清尾 康志,吉沢 道人,和田 裕之,大谷 弘之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10580号, Conferred date:2017/5/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

ベンゼン誘導体結晶の長残光性室温燐光の発見と  
発光機構の解明

指導教官 湯浅 英哉 教授

東京工業大学大学院生命理工学研究科  
分子生命科学専攻

久野 信一

# 目次

第一章 序論	..... 1
(1) 燐光の定義	..... 2
(2) スピン軌道相互作用と重原子効果	..... 5
(3) El-Sayed 則	..... 6
(4) 三重項三重項消滅 (TTA) とシングレットフィッション (SF)	..... 7
(5) ラジカルイオン対の項間交差*	..... 9
(6) 分子運動抑制による燐光	..... 14
(7) 燐光物質の応用	..... 15
参考文献 (第一章)	..... 22
第二章 安息香酸誘導体結晶の室温燐光*	..... 24
第一節 緒言	..... 25
第二節 安息香酸誘導体結晶が発する室温長寿命残光	..... 27
第三節 残光が燐光由来であることの確認	..... 36
(1) 遅延蛍光と三重項-三重項消滅	..... 36
(2) 酸素吹込み実験	..... 38
(3) 一重項酸素の追跡	..... 39
第四節 発光寿命および蛍光量子収率	..... 44
第五節 まとめ	..... 49
実験の部 (第二章)	..... 50

参考文献 (第二章)	..... 58
第三章 室温燐光の項間交差機構*	..... 59
第一節 緒言	..... 60
第二節 Singlet Fission の否定	..... 63
第三節 不純物による燐光発光の否定	..... 65
第四節 外部磁場印加による発光強度の変化	..... 68
(1) 燐光強度に対する外部磁場の効果	..... 68
(2) 遅延蛍光強度に対する外部磁場の効果	..... 71
第五節 サポート物質に担持された状態で発せられる燐光に対する 外部磁場の影響	..... 74
第六節 まとめ	..... 76
実験の部 (第三章)	..... 77
参考文献 (第三章)	..... 84
第四章 ラジカルイオンペアと電荷移動遷移*	..... 85
第一節 緒言	..... 86
第二節 室温燐光化合物の結晶構造	..... 89
第三節 電荷移動遷移に伴う吸収	..... 96
第四節 時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による電荷移動遷移状態の計算	..... 105
第五節 まとめ	..... 110
実験の部 (第四章)	..... 112

参考文献（第四章）	..... 120
第五章 重原子置換安息香酸誘導体の室温燐光*	..... 122
第一節 諸言	..... 123
第二節 重水素置換効果	..... 126
第三節 ハロゲン原子置換安息香酸が発する室温燐光の諸性質	..... 131
第四節 $^{13}\text{C}$ を導入した安息香酸誘導体の燐光	..... 135
第五節 まとめ	..... 145
実験の部（第五章）	..... 148
参考文献（第五章）	..... 168
第六章 フェニルボロン酸誘導体結晶の室温燐光・遅延蛍光* **	..... 181
第一節 緒言	..... 182
第二節 フェニルボロン酸誘導体結晶の室温残光およびその諸性質	..... 186
(1) フェニルボロン酸誘導体結晶の室温長寿命残光	..... 186
(2) フェニルボロン酸の室温燐光に対する外部磁場効果および同位体置換効果.....	191
(3) ボロン酸エステル誘導体の室温燐光と結晶構造	..... 196
(4) ハロゲン置換フェニルボロン酸エステルの諸性質	..... 204
第三節 その他の室温残光有機化合物	..... 208
第四節 まとめ	..... 211
実験の部（第六章）	..... 214
参考文献（第六章）	..... 234

第七章 総括*	..... 244
参考文献 (第七章)	..... 250
謝辞	..... 251
付録 論文目録および講演目録	..... 252

\*投稿論文[A]に発表した図表を改変したものが含まれる。

Reproduced from Ref. [A] with permission from the PCCP Owner Societies.

[A] Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani and Hideya Yuasa. “Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals *via* radical-ion-pair mechanism”.

*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989-15995.

DOI: 10.1039/C5CP01203A

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/cp/c5cp01203a>

\*\*投稿論文[B]に発表した図表を改変したものが含まれる。

[B] Kuno, S., Kanamori, T., Yijing, Z., Ohtani, H. and Yuasa, H. (2017), Long Persistent Phosphorescence of Crystalline Phenylboronic Acid Derivatives: Photophysics and a Mechanistic Study. *ChemPhotoChem*. DOI: 10.1002/cptc.201600031

Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cptc.201600031/full>

## 略語表

Abs	Absorbance
Ac	Acetyl
AIE	Aggregation induced emission
Bu	Butane
Bz	Benzoic acid
CT	Charge transfer
DF	Delayed fluorescence
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide
EG	Ethylene glycol
EL	Electroluminescence
Em	Emission
Et	Ethyl
Ex	Excitation
F	Fluorescence
FT	Fourier transform
Hfc	Hyperfine coupling
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HPLC	High-performance liquid chromatography
IC	Internal conversion
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
Int	Intensity
IPA	Isophthalic acid
IR	Infrared
ISC	Intersystem crossing
LC/MS	Liquid chromatography–mass spectrometry
LUMO	Lowest occupied molecular orbital
Me	Methyl
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimide
NMR	Nuclear magnetic resonance

OPA	Orthophthalic acid
P	Phosphorescence
PB	Phenylboronic acid
PDB	<i>p</i> -Phenylenediboronic acid
PDBEG	PDB ethylene glycol ester
Ph	Phenyl
Pin	Pinacol
PMA	Pyromellitic acid
PMT	Photomultiplier tube
Pr	Propane
RIP	Radical ion pair
S	Singlet
SF	Singlet fission
Soln	Solution
T	Triplet
TD-DFT	Time-dependent density-functional theory
TFA	Trifluoroacetic acid
TLC	Thin-layer chromatography
TMS	Tetramethylsilane
TPA	Terephthalic acid
TPCPD	Tetraphenylcyclopentadienone
TTA	Triplet-triplet annihilation
UV	Ultraviolet
VR	Vibrational relaxation
XRD	X-ray diffraction

## 第一章 序論

本研究は、イソフタル酸結晶に室温で紫外線照射すると数秒の残光を示すことを著者が発見したことから始まった。このような現象は、光物理の専門家などに聞いても常識外の驚くべきものであり、特に構成元素が炭素・水素・酸素だけの低分子化合物としては報告例を見出すことができなかった。報告例がなく、現在の知識では説明できない現象は、隠れた新しい性質があることを示唆し、バイオイメージングなどに応用可能な新たな物性材料の開発につながるはずである。そこで、この残光は燐光であるという作業仮説のもと、この驚くべき現象の理由解明にとりかかることとした。燐光分子は、蛍光分子よりも長い発光寿命、酸素との接触による消光、吸収した光エネルギーを他の分子に受け渡す増感作用、といった特徴を持つ場合が多い。したがって、燐光分子の開発やその発光メカニズムの追求は、残光を利用した時間分解バイオイメージング、酸素消光を利用した酸素センサーや細胞内での酸素イメージング、増感作用を利用した光線力学治療など、生物学、化学、材料科学、およびそれらの境界領域での応用に繋がるものと期待される。しかしながら、生命科学における燐光物質の応用研究は未開拓である。本研究では、新規燐光物質を発見し、これが新規な発光機構によることを見出したことを契機に、生命科学への応用を念頭において種々の検討を加えた。以下に、燐光物質について以前から知られる基礎的事項について記述する。

### (1) 燐光の定義

蛍光分子や燐光分子における光吸収から発光に至るまでの各過程を、エネルギーの大きさを縦軸として図示したものは Jablonski 図として知られる<sup>[1,2]</sup> (図 1-1)。まず、Jablonski 図に示される一重項状態 (Singlet) と三重項状態 (Triplet) について説明する。一重項状態とは、分子のスピン多重度  $M$  が 1 のときである。スピン多重度  $M$  はスピン量子数  $S$  と  $M = 2S + 1$  の関係を持ち、 $S$  は電子のスピンを量子論的に表し、0, 1/2, 1, 3/2 など飛び飛びの値を取る。すなわち、 $M$  の値は、分子中の電子スピンの状態によって決定される。一般的に、基底状態にある電子対のうち 1 つの電子が励起され、基底状態の軌道とより高い準位の軌道にそれぞれ 1 つの電子が入る場合、 $S$  は 0 または 1 となる。 $S$  が 0 であるときは、 $M = 1$  となるので一重項であり、 $S = 1$  のときは、 $M = 3$  となって三重項である。電子スピンの方向を矢印で表現するベクトルモデルでは、一重項状態はそれぞれの電子スピンの向きが反平行  $\uparrow\downarrow$  であり、三重項状態では、それぞれの電子スピンの向きは平行  $\downarrow\downarrow$  となる。三重項状態はその名の通り、 $T_+$ 、 $T_0$ 、 $T_-$  の 3 つの縮退したエネルギー準位を有する。

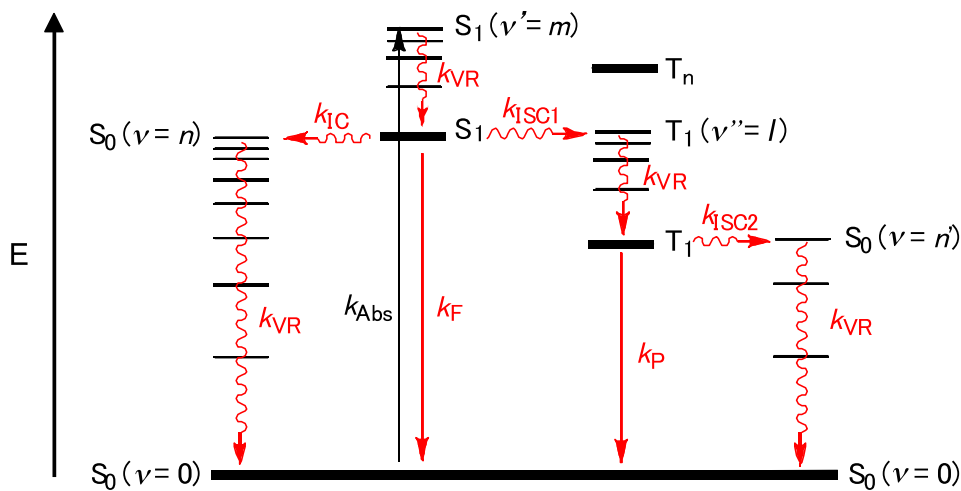


図 1-1 光吸収から発光までの各過程を示す Jablonski 図: S (Singlet) は一重項状態、T (Triplet) は三重項状態、 $k$  は速度定数を表し、Abs (Absorbance) は吸収、IC (Internal conversion) は内部転換、ISC (Intersystem crossing) は項間交差、VR (Vibrational relaxation) は振動緩和、F (Fluorescence) は蛍光、P (Phosphorescence) は燐光を示す。 $\nu, \nu', \nu''$  はそれぞれ振動準位の振動量子数を指し、 $n, m, l$  は任意の自然数を表す

上に示した Jablonski 図中、基底一重項状態  $S_0 (v=0)$  にある電子が光エネルギーを吸収すると、励起一重項状態  $S_1$  のある振動準位  $\nu = m$  に遷移する。これは、電子の遷移過程は原子核の振動運動よりも十分に速く、電子遷移が生じている際、原子核は止まっているとみなせる、というフランク-コンドン原理に基づく<sup>[1]</sup> (図 1-2)。

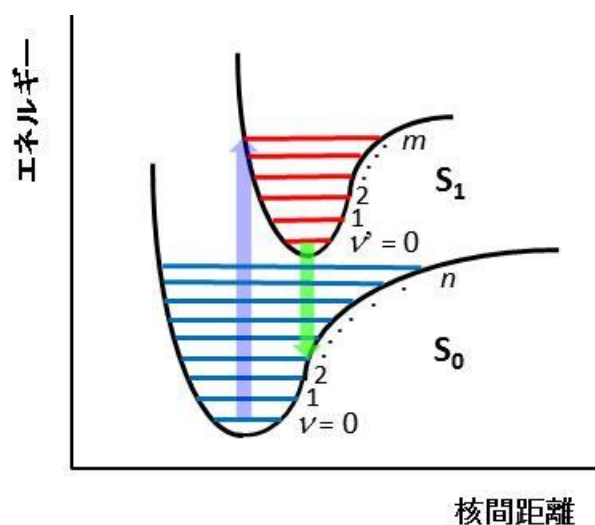


図 1-2 フランク-コンドン原理の概略：図中、 $\nu$ および $\nu'$ はそれぞれ基底電子状態と第 1 励起電子状態の振動量子数、青線矢印は光エネルギーの吸収、緑色矢印は蛍光放出を表す

$S_1$  の振動準位  $\nu = m$  に励起された分子は、振動緩和によってエネルギーを放出しながら、励起一重項状態  $S_1$  で最もエネルギーの低い  $\nu = 0$  振動準位に速やかに至る。これは振動緩和 (Vibrational relaxation, VR) と呼ばれる。 $S_1 (\nu = 0)$  から、エネルギーが近い  $\nu = n$  の振動準位を持つ基底状態  $S_0$  への遷移は、内部転換 (Internal conversion, IC) という。 $S_0 (\nu = n)$  から振動緩和によって速やかにエネルギーを放出し、基底状態  $S_0 (\nu = 0)$  へ戻る。この場合、吸収された励起光エネルギーは熱エネルギーとして放出されるので、無放射遷移と呼ばれる。一方、 $S_1 (\nu = 0)$  から光エネルギーを放出して  $S_0$  へ戻る場合は放射遷移と呼ばれ、このとき発せられる光が蛍光である (図 1-1 中、 $k_F$  で表される矢印、図 1-2 では緑色矢印が蛍光を示す)。通常の電子遷移においては、その前後でスピン多重度  $M$  は変化しない、という選択律 (スピン選択律) がある。蛍光発光の一連の遷移では、電子スピンの向きは常に反平行  $\downarrow \uparrow$  でありスピン多重度  $M$  は変化しないため、許容の遷移となる。 $S_1 (\nu = 0)$  から蛍光を発して基底状態  $S_0$  へ戻る遷移は速やかに生じるため、通常の蛍光の発光時間はナノ秒オーダーと短い。

さらに、図 1-1 の Jablonski 図において、 $S_1 (\nu = 0)$  からエネルギー準位の近い励起三重項状態  $T_1 (\nu' = l)$  への遷移は、スピン多重度  $M$  が 1 から 3 へ変わる、すなわち電子スピンの向きが反平行  $\downarrow \uparrow$  から平行  $\downarrow \downarrow$  に変化する遷移であり、スピン選択律に反する禁制の遷移となる。よって、ゼロ次近似の量子力学ではこのような電子遷移は起こらないことになる。しかし、実際には様々な摂動により禁制が解かれることがあり、電子のスピン反転を伴った  $S_1 (\nu = 0)$  から  $T_1 (\nu' = l)$  への遷移が可能となる。このような遷移は、一重項状態と三重項

状態の間を行き来するため、項間交差 (Intersystem crossing, ISC) と呼ばれる。T<sub>1</sub> ( $\nu' = l$ )からは、S<sub>1</sub> ( $\nu = m$ )の場合と同様、S<sub>0</sub> ( $\nu = n'$ )を経る振動緩和によってエネルギーを放出するか、発光を伴って基底状態 S<sub>0</sub>に戻る。後者を特に燐光と呼ぶ。この T<sub>1</sub> から S<sub>0</sub> への遷移も同様に禁制なので、その遷移確率は低い。すなわち励起分子は遷移するまで T<sub>1</sub> に留まっており、燐光では発光時間がマイクロ秒から数秒オーダーと比較的長い、特徴的な残光が観察される。

## (2) スピン軌道相互作用と重原子効果

以上に述べたように、燐光発光過程においてスピン禁制遷移である項間交差は必須であるが、禁制の遷移を可能にする摂動の主なものとして、スピン軌道相互作用が知られている<sup>[1-3]</sup>。電子は電荷を持ちながらスピンしているので、それ自身が磁気双極子モーメントを有する (図 1-3、磁場 **B** として表した)。一方、電子は正電荷を持つ原子核の周囲を回っているが、電子から見れば正電荷を持つ原子核が電子を中心として回っているとみなせる。よって、円形電流の中心にある電子上には磁場 **B'** が生じる。この電子の公転運動によって生じる磁場 **B'** と、電子スピンの自転による磁場 **B** とは相互に作用し合う。これがスピン軌道相互作用である。

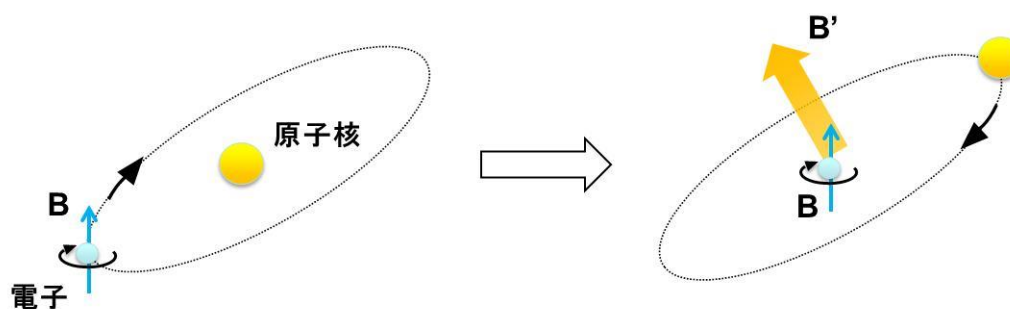


図 1-3 スピン軌道相互作用の概念図：図中、青色矢印 **B** は電子スピン自転によって生じる磁場、橙色矢印 **B'** は公転運動によって生じる磁場を表す。

ところで、原子番号が大きい原子では、その周囲を回転する電子が受けるスピン軌道相互作用は大きくなることが知られている。これを重原子効果と呼ぶ<sup>[1]</sup>。ではなぜ重原子効果によって項間交差が起こりやすくなるのだろうか？通常、項間交差が生じるためには、電子スピンの向きが反平行  $\downarrow\uparrow$  (励起一重項状態) から平行  $\downarrow\downarrow$  (励起三重項状態) になる必要がある。励起一重項状態において、基底状態にある電子と励起状態の電子が原子核公

転によって受ける見かけの磁場の強さは異なり、特に原子核が大きい場合、この見かけの磁場の差は大きくなる（図 1-4）。

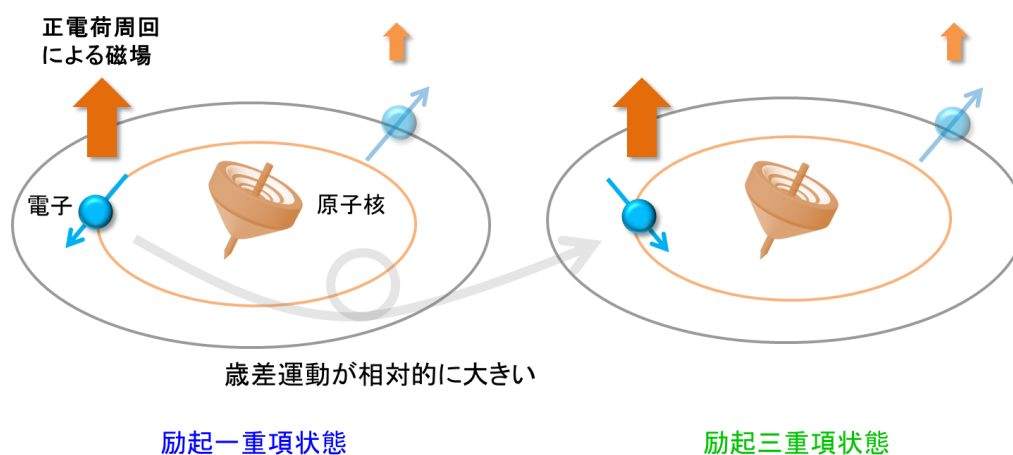


図 1-4 重原子効果によって項間交差が促進されるメカニズムの概念図（図中、水色の球体を電子、水色矢印を電子スピンの向き、また原子核を回転する独楽に例えて表し、電子が正電荷を有する原子核の周りを公転することで生じる磁場を橙色矢印で示した）

図 1-4 左の内側にある電子は遮蔽が弱いため、感じる見かけの磁場（橙色矢印）は図 1-4 の外側の電子よりも大きく、各電子が異なる磁場下におかれる。よって、それぞれの電子スピンの異なる角速度で歳差運動（ラーモア歳差運動）を行い、いずれ電子スピンの向きが揃う（図 1-4 右）。すなわち、励起三重項状態に至る。原子核が大きくなるにつれ、励起電子と基底状態にある電子を感じる見かけの磁場の差も大きくなり、項間交差の駆動力となる。これが重原子効果によって項間交差が生じる理由である。

### (3) El-Sayed 則

重原子効果の他にも項間交差を促進させる摂動として、El-Sayed 則が知られている。例えば、孤立電子対 ( $n$  軌道) にある 1 電子が光励起によって直交する  $\pi^*$  軌道に遷移する場合、 $S_0$  から  $S_1(n, \pi^*)$  への遷移は禁制であるが、 $S_0$  から  $T_1(n, \pi^*)$  への遷移はスピン軌道相互作用によって許容となる<sup>[4]</sup>。カルボニル基での光遷移の例を挙げ、El-Sayed 則の概念を以下の図に示す（図 1-5）。

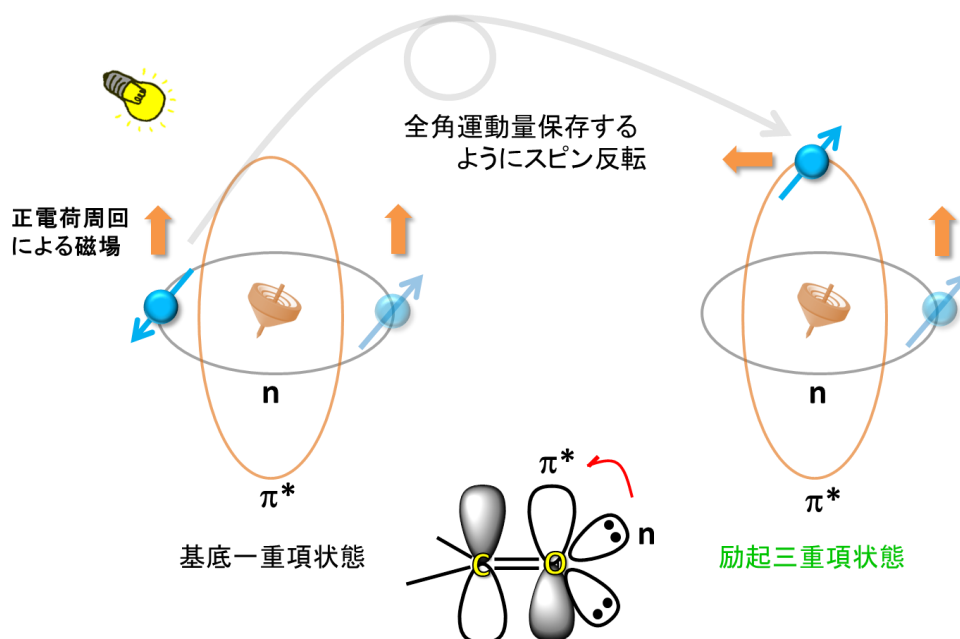


図 1-5 カルボニル基で生じる光遷移を例とした El-Sayed 則の概念図 (図中、水色球体は電子、水色矢印は電子スピンの向きおよび自転運動に伴って生じる磁場、独楽は原子核を示し、電子が原子核の周りを公転することによる磁場を橙色矢印で示した)

上図中、カルボニル酸素の  $n$  軌道にある電子は、原子核を公転していることによる軌道角運動量 (および公転によって生じる見かけの磁場が、図中の橙色矢印) と自身のスピンによる角運動量 (自転によって生じる磁場は、図中の水色矢印) を有している。 $n$  電子が直交する  $\pi^*$  軌道に遷移する際、基底状態での公転による軌道角運動量と自転によるスピン角運動量を合成した全角運動量は、スピンの向きが反転することによって保存される。図 1-5 において、 $n$ - $\pi^*$  励起に伴って電子スピンの向きが反転することにより、遷移後 (図右) の軌道角運動量と電子スピン角運動量のベクトルの合成 (全角運動量) は遷移前 (図左) と等しく、全角運動量が保存されていることがわかる。したがって、 $S_0 \rightarrow T_1(n, \pi^*)$  という電子スピン反転を伴う項間交差は許容遷移となる。さらにこの考え方を拡張し、例えば  $S_1(n, \pi^*)$  から  $T_n(\pi, \pi^*)$  への項間交差も全角運動量保存の理由から電子スピン反転が起こりやすい、と El-Sayed 則は説明する<sup>[3-6]</sup>。

#### (4) 三重項三重項消滅 (TTA) とシングレットフィッション (SF)

燐光を発生させるために必要な項間交差を引き起こすメカニズムについては、上記した重原子効果や El-Sayed 則、すなわちスピン軌道相互作用を主として説明されるが、それ以外の項間交差発生メカニズムについては不明な点も多い。ここでは、スピン軌道相互作用

以外の項間交差機構としてシングレットフィッション (Singlet fission, SF) について述べる。励起三重項状態の分子同士が衝突した場合、三重項-三重項消滅 (Triplet-triplet annihilation, TTA) という現象を生じることがある<sup>13,7)</sup>。TTA では、2つの  $T_1$  励起子が衝突して電子の受け渡しが起こり、1つの  $S_1$  励起子と1つの基底状態  $S_0$  を作り出す (図 1-6-A)。特に、一連の遷移過程において電子スピンは反転しておらず、TTA は許容遷移であることに留意すべきである。

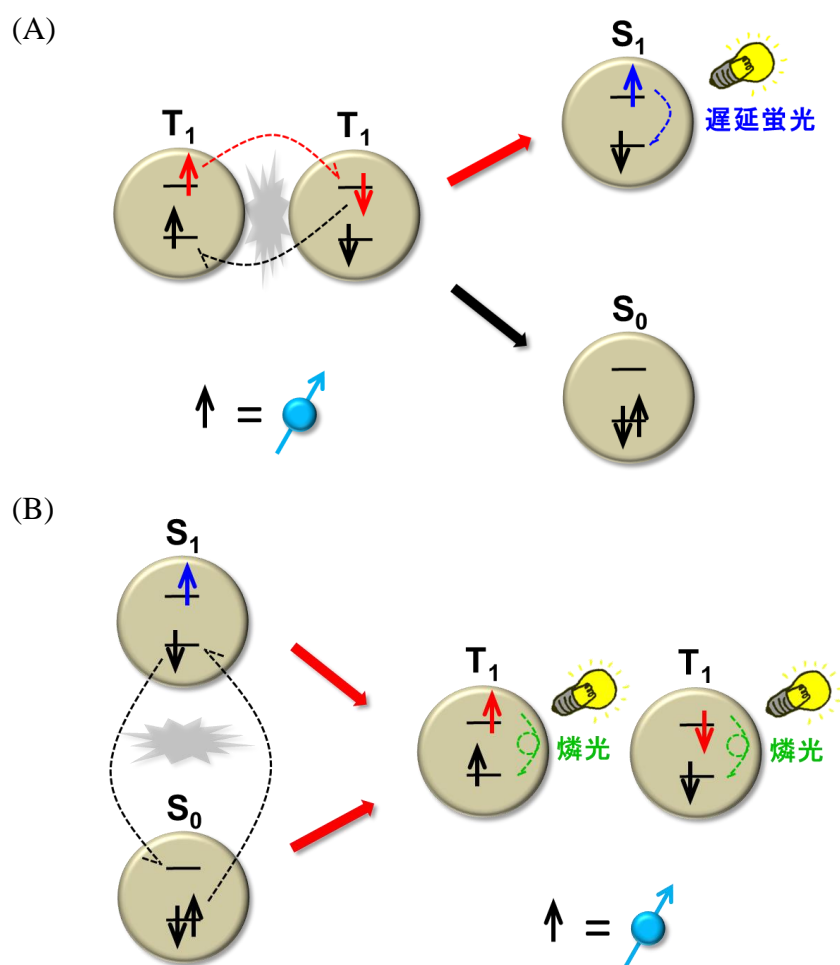


図 1-6 (A) 三重項-三重項消滅 (TTA) の概念図、(B) シングレットフィッション (SF) の概念図。それぞれの図中、矢印は電子スピンの向きを示す

TTA の結果生じた  $S_1$  励起子から蛍光が発せられる場合、比較的長時間存在できる  $T_1$  状態を経由しており、この蛍光の見かけの発光寿命は通常の蛍光と比較して長くなることから、遅延蛍光 (Delayed fluorescence, DF) と呼ばれる。一方で、TTA の逆反応とも呼べる現象と

して、SFがある<sup>[8]</sup>。SFでは、1つの $S_1$ 励起子と基底状態 $S_0$ が電子の受け渡しを行い、2つの $T_1$ 励起子が生成される（図1-6-B）。したがってSFには、 $S_1$ のエネルギーが $T_1$ エネルギーの2倍以上であること、また、TTAと同様、電子の授受が可能となる位それぞれの分子が近接していること、という条件がある。加えてSFにおいても、その一連の電子遷移で電子スピンは反転しておらず、許容遷移となる。SFを生じる化合物として知られているものは主として共役系の長い多環式化合物であり、例えば固体状態のテトラセン(1)<sup>[8]</sup>およびペンタセン(2)<sup>[9]</sup>、加えてベンゾフラン誘導体(3)<sup>[10]</sup>が、それぞれSFを起こすことが報告されている（図1-7）。

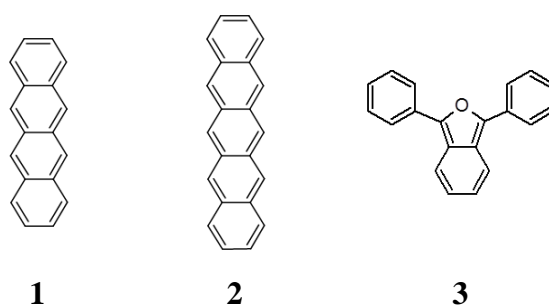


図1-7 固体状態でシングレットフィッシュン（SF）を生じる化合物の例

原理上、SFは1つの光子から2つの $T_1$ 励起子を生じさせることができるので、太陽電池の変換効率を向上させるものとして応用が期待されている<sup>[11]</sup>。しかし、SFは項間交差機構の1つとして知られているが、これまでにSF機構による燐光物質の報告例はない。

### (5) ラジカルイオン対の項間交差

ここではスピン軌道相互作用以外の項間交差機構のもう一つの例として、ラジカルイオンペア（Radical ion pair, RIP）中で生じる項間交差について述べる<sup>[12,13]</sup>。RIPの生成は二通りの場合があり、光励起によって電子供与性分子（Donor, D）から電子受容性分子（Acceptor, A）への直接的な電子遷移が生じて電荷移動（Charge transfer, CT）錯体を形成する場合、および、Dが光照射によって励起された後、励起された分子の電子がAに移動し、 $D^+$ と $A^-$ のRIPが生じる場合がある。図1-3において、電子スピンによる磁場は、原子核の周囲を回転していることによって生じる磁場（電子軌道磁場）の影響を受けることを示した。一方、原子核が $^1\text{H}$ や $^{13}\text{C}$ など、それ自身で核スピンを有するものであるとき、電子スピンの磁場は、この核スピン由来の磁場の影響も受ける。すなわち、電子スピンは核スピンと相互作用をもつ場合があり、これは超微細結合（Hyperfine coupling, hfc）または超微細相互作用

(Hyperfine interaction) と呼ばれる<sup>[1,14,15]</sup>。特に、CT 錯体・RIP のように2つの電子の距離が離れており、かつ電荷が異なるとき、それぞれの電子が感じる hfc の程度、すなわち核スピンの磁場 (内部磁場) の強さが異なる (図 1-8-A、緑色電子と赤色電子) ので、それぞれの電子は異なる角速度でラーモア歳差運動を行う (図 1-8-B)。

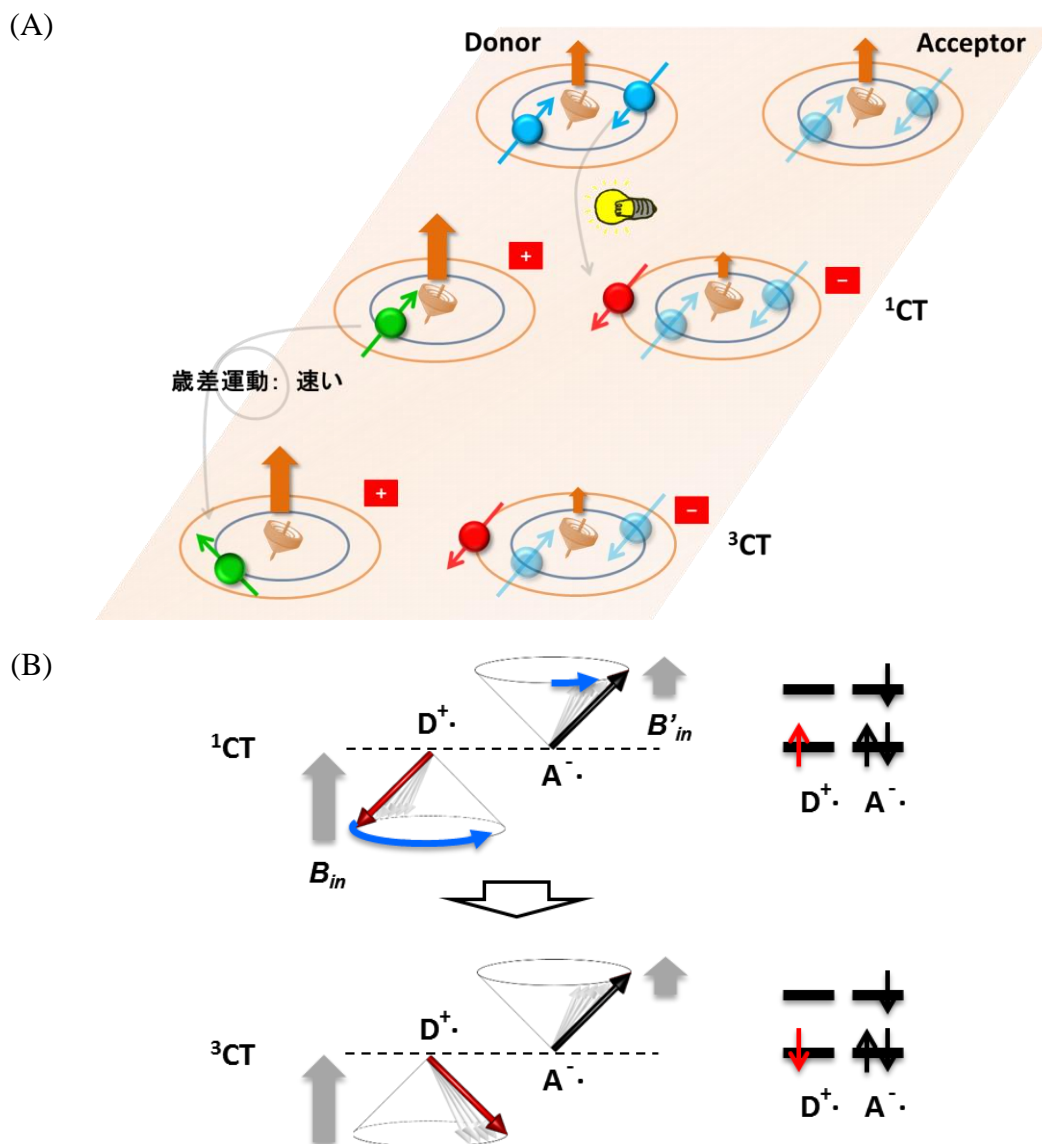
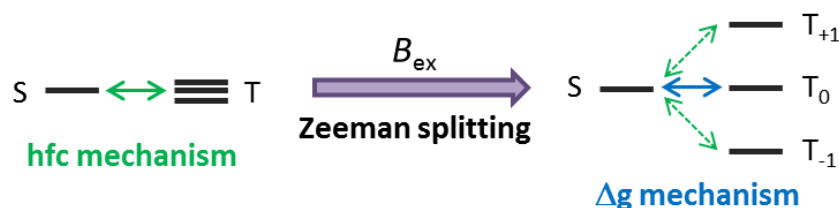


図 1-8 (A) CT 錯体 (RIP) 中、それぞれのラジカル電子が異なる磁場環境に置かれること (hfc 機構) による項間交差 (図中、 $^1\text{CT}$  は励起一重項状態の CT 錯体、 $^3\text{CT}$  は励起三重項状態の CT 錯体)、(B) hfc 機構において、電子スピン歳差運動の差によって生じる項間交差のメカニズム<sup>[A]</sup> (図中、 $B_{in}$  は電子供与ラジカルカチオン ( $\text{D}^{\cdot+}$ ) における内部磁場、 $B'_{in}$  は電子受容ラジカルアニオン ( $\text{A}^{\cdot-}$ ) における内部磁場を指す)

図 1-8-B のように、CT 錯体・RIP においては、それぞれのラジカル電子が異なる角速度でのラーモア歳差運動を行った結果、やがてスピンの位相が揃って一重項状態（スピン反平行↑↓）から三重項状態（スピン平行↓↓）への交換が容易になる。すなわち、項間交差が生じる。さらに特筆すべきは、CT 錯体・RIP での項間交差は外部磁場の影響を受けることである<sup>[14-18]</sup>。1 T (tesla) での電子スピンのゼーマンエネルギーはせいぜい  $1.2 \times 10^{-4}$  eV に過ぎず、通常の S と T 間の項間交差のように 0.1~1 eV のエネルギー差があるものには、1 T 程度の外部磁場はほとんど影響を与えない<sup>[14]</sup>。しかし、hfc 機構による CT 錯体・RIP の項間交差では、ラジカル電子同士の距離が離れていることから電子間相互作用が小さく、励起一重項 CT (RIP) と励起三重項 CT (RIP) のエネルギー準位差は非常に小さい<sup>[13]</sup>。そのため、項間交差が容易になっていることに加え、1 T 以下の比較的弱い外部磁場でもその影響を受ける。具体的には、外部磁場が強くなるに伴い、ゼーマン分裂によって 3 つの三重項状態  $T_+$ 、 $T_0$ 、 $T_-$  の縮退が解け、 $S-T_0$  と比較して  $S-T_+$  および  $S-T_-$  のエネルギー準位差が大きくなり、それらの分だけ hfc 機構による項間交差は抑制される（図 1-9-A 中、緑色矢印。図 1-9-B 中、緑色グラフ）<sup>[16-18]</sup>。一方、 $\Delta g$  機構（2 つのラジカル電子における g 値の差）では、 $S-T_0$  間の項間交差は外部磁場によって促進される（図 1-9-A 中、青色矢印。図 1-9-B 中、青色グラフ）<sup>[14,17,18]</sup>。したがって、CT 錯体・RIP の項間交差に対し、外部磁場は hfc 機構と  $\Delta g$  機構それぞれに影響を及ぼし、両者が混合された状態が見かけ上、観察される（図 1-9-B 中、赤色グラフ）<sup>[17,18]</sup>。以上より重要なのは、CT 錯体・RIP 中で hfc 機構により項間交差が起こっているのであれば、1 T 以下の弱い外部磁場によって項間交差の生成割合が変化することである。

(A) hfc 機構 (緑) と  $\Delta g$  機構 (青) に対する外部磁場 ( $B_{ex}$ ) の影響



(B) hfc 機構と  $\Delta g$  機構の混合による見ための変化

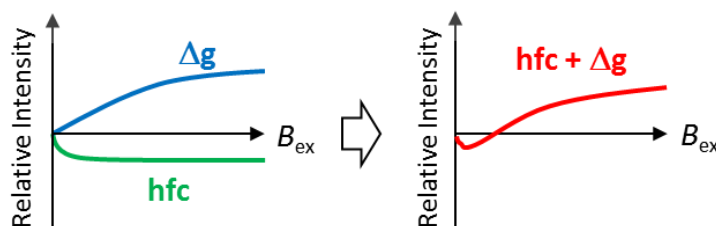
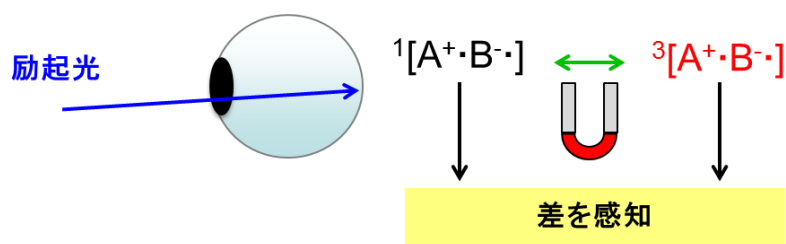


図 1-9 (A) 外部磁場 ( $B_{ex}$ ) が、CT 錯体・RIP における hfc 機構 (緑色矢印) による項間交差および  $\Delta g$  機構 (青矢印) に及ぼす影響<sup>[A]</sup>、(B) 外部磁場存在下、hfc 機構 (緑色グラフ) と  $\Delta g$  機構 (青色グラフ) の混合状態が与える見かけ上の変化 (赤色グラフ) <sup>[A]</sup>

その他、有機化合物中で生じる項間交差に外部磁場が与える影響の例としては、アントラセン結晶の TTA 機構による遅延蛍光強度<sup>[19,20]</sup>に外部磁場が影響を与えること、および、ジラジカルを経由する光化学反応の収率が外部磁場の印加によって変化することが知られている。この具体例としては、外部磁場印加による、光合成細菌から単離された光合成反応中心での三重項生成効率の低下、ブチルリチウムとフッ素置換ベンジルクロライド類

( $C_6F_5CH_2Cl$ ,  $FC_6H_4CH_2Cl$ ,  $(C_6F_5)_2CH_2Cl$ ) の光置換反応での生成物割合の変化、過酸化ベンゾイルの光分解における生成物の割合変化、スチレンのラジカル連鎖重合にジベンジルケトン重合開始剤に用いた際の重合速度およびポリマー分子量の増加、が挙げられる<sup>[21]</sup>。

さらに、生物学的な観点からも、渡り鳥が正確に方角を認識することができるのは、RIP の生成と hfc 機構による項間交差への地磁気の影響によるという説がかなり有力である<sup>[18,22,23]</sup>。渡り鳥の眼の中には、青色光受容タンパク質の一種であるクリプトクロムがフラビンアデニンジヌクレオチドを内包している。青色光励起によってフラビンアデニンジヌクレオチドとクリプトクロム中のトリプトファンとが RIP を形成し、hfc 機構による項間交差が生じるものと推定されるが、このとき、項間交差が起こる割合は外部磁場 (地磁気) の影響を受けるので、その変化の度合いから渡り鳥は方角を認識している、と説明される (図 1-10)。



A: フラビンアデニンジヌクレオチド

B: クリプトクロム中のトリプトファン

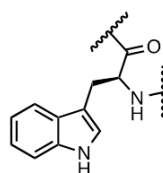
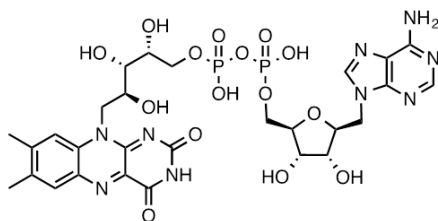
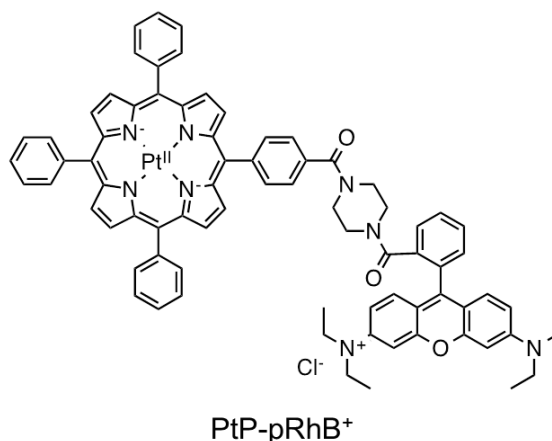


図 1-10 フラビンアデニンジヌクレオチドとクリプトクロム中のトリプトファンからなる RIP の項間交差に対する外部磁場（地磁気）の影響により、渡り鳥が方向を認識するメカニズムの概念図

このように、CT 錯体・RIP 中で生じる hfc 機構はとても興味深い事象であるが、室温燐光発光メカニズムとして hfc 機構を取り上げた例は少なく、Vinogradov らによる Pt(II)担持テトラアシルポルフィリン (PtP) とピペラジン-ローダミン B 誘導体 (pRhB) を連結した分子 (PtP-pRhB<sup>+</sup>, 図 1-11-A) が、アルゴン置換無水ベンズニトリル中で発する室温燐光のメカニズムとして報告されたのみである<sup>[24]</sup>。

(A)



(B)

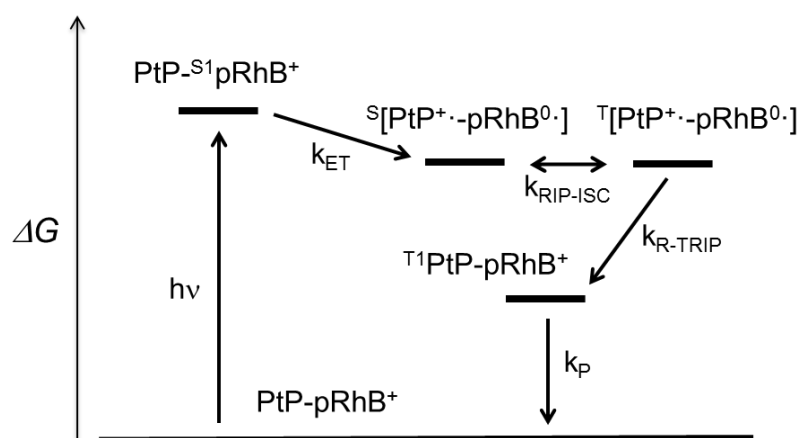


図 1-11 (A) Vinogradov ら<sup>[24]</sup>の Pt(II)担持テトラアリルポルフィリン-ピペラジン-ローダミン B 誘導体 (PtP-pRhB<sup>+</sup>) の分子構造、(B) PtP-pRhB<sup>+</sup>の室温燐光発光メカニズム<sup>[24]</sup>：図中、 $k$  は速度定数、ET は電子移動、RIP-ISC はラジカルイオンペアにおける項間交差、R-TRIP は三重項 RIP のラジカル再結合、P は燐光を表す

PtP-pRhB<sup>+</sup>の溶液中での燐光発光メカニズムとしては、まず、ローダミン B 誘導体部分が光励起 (PtP-S<sup>1</sup>pRhB<sup>+</sup>) された後、白金担持ポルフィリン部分から電子移動が起こり分子内で  $^S[\text{PtP}^{\cdot+}\text{-pRhB}^{0\cdot}]$  を形成し、これが項間交差を行って  $^T[\text{PtP}^{\cdot+}\text{-pRhB}^{0\cdot}]$  となった後、ラジカルが再結合して  $^T\text{PtP-pRhB}^+$  を生じ、ここから室温燐光が発せられると説明されている (図 1-11-B)。

### (6) 分子運動制御による燐光

室温では燐光が観察しにくくても、液体窒素中 77 K などの極低温下では、溶媒に溶解している種々の有機化合物が燐光を発する<sup>[1]</sup>。これは、極低温下では分子運動が抑制されて、

衝突、振動、回転による無輻射遷移が低減するので、燐光発光の収率（効率）が増加し、室温では観察しにくい燐光が観察できるためである。さらに、ろ紙、シリカゲル、無機化合物結晶や糖結晶の表面上<sup>[25,26]</sup>、ポリマー<sup>[27]</sup>やアモルファス<sup>[28]</sup>中への分散、溶液中でのミセル封入やシクロデキストリン内包<sup>[29]</sup>など、これらサポート物質に担持すると、種々の芳香族化合物が室温燐光を発することが知られている。サポートされた状態での室温燐光発光メカニズムについては、担持によって、無輻射遷移の原因となる発光分子同士の衝突や振動によるエネルギー散逸の抑制や、燐光の消光剤となる酸素分子への接触が妨げられるため、室温燐光が生じると考えられている<sup>[28,29]</sup>。

### (7) 燐光物質の応用

近年では、特に有機 EL の発光層に用いるため、室温下で燐光を発する固体状態の有機化合物に注目が集まっている<sup>[30-32]</sup>。外部電流によって基底状態の電子が励起されたとき、1つの励起一重項状態と3つの励起三重項状態（上記したように、三重項状態にはエネルギー準位が縮退した3つの状態が存在する）がほぼ同確率で生成するので、励起一重項状態が25%、励起三重項状態が75%の確率で生成する（図 1-12）。したがって、有機 EL の発光素子としては、蛍光物質の発光効率は最大でも25%に留まる。一方で、燐光物質を発光素子として用いる場合、励起三重項状態からも燐光が放出されるため、その発光効率は原理的には100%となる。

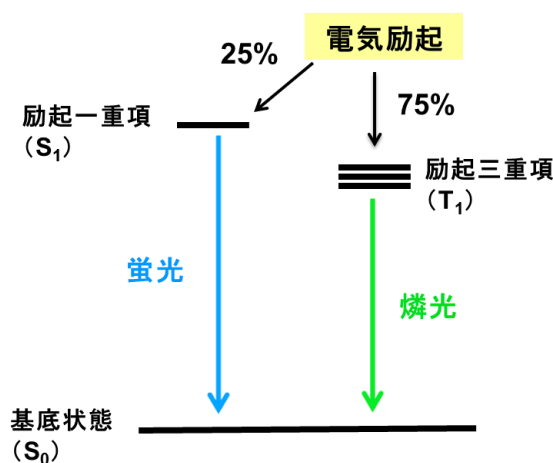


図 1-12 電気励起による励起一重項 ( $S_1$ ) および励起三重項 ( $T_1$ ) の生成、および、これらから発せられる蛍光、燐光

また、燐光を発する前段階である励起三重項状態は、酸素分子によって消光する性質がある。酸素分子は、基底状態が三重項状態 ( $^3\text{O}_2$ ) であり、励起されて一重項酸素 ( $^1\text{O}_2$ ) を生じる。 $^3\text{O}_2$  から  $^1\text{O}_2$  への遷移はスピン多重度が変化するため禁制であり、 $^3\text{O}_2$  の光励起によって直接  $^1\text{O}_2$  を生じさせることは難しい。しかし、励起三重項状態にある分子が  $^3\text{O}_2$  に衝突すると TTA 機構により電子交換が生じ、 $^1\text{O}_2$  が生成され、三重項状態にあった分子は基底状態に変換される (図 1-13)。したがって、励起三重項状態を経て燐光を発する分子は、酸素分子の存在下では消光し、その燐光強度が減少することになる。この酸素感受性を用いた酸素センサー<sup>[33]</sup>や、バイオイメージングへの応用が行われている<sup>[34]</sup>。

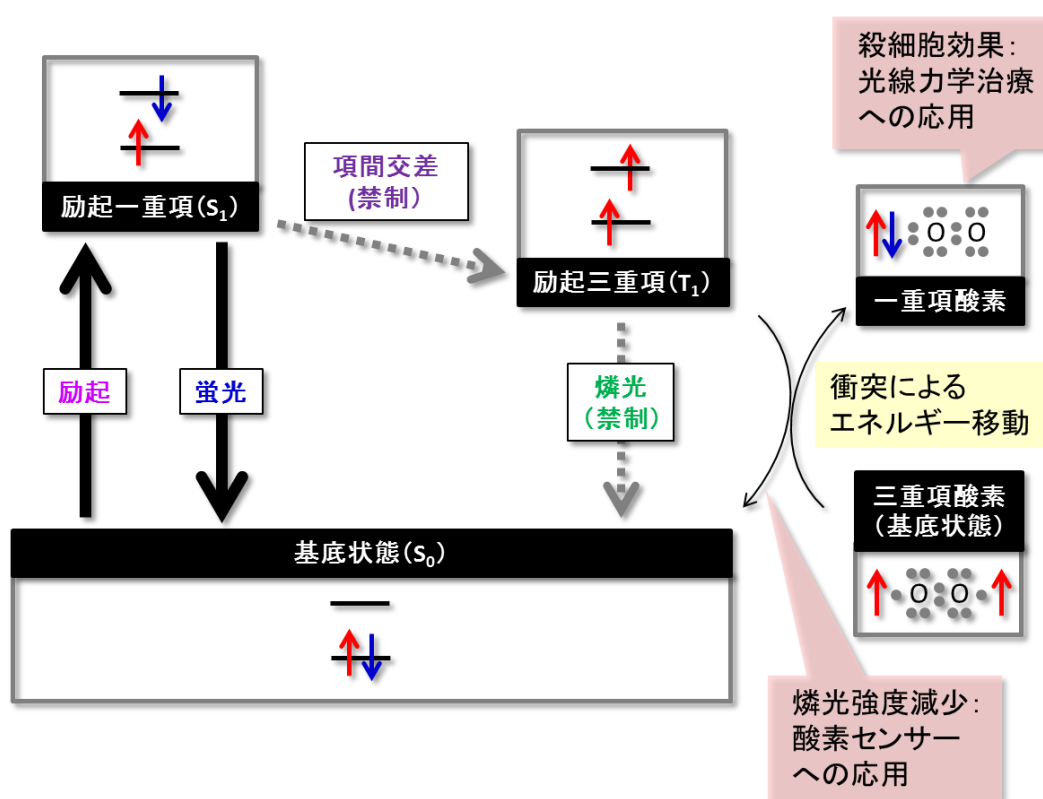


図 1-13 励起三重項状態の分子が一重項酸素を発生させるメカニズム：酸素センサー、光線力学治療への応用

一方、必ずしも燐光を発しない分子でも、光励起を受けて励起三重項状態を生成できる分子であれば、エネルギーの受け渡しによって  $^1\text{O}_2$  生成など、通常は起こりにくい反応に対して増感作用を示す。このような分子は光増感剤と呼ばれる<sup>[35]</sup>。光増感剤からの電子交換によって生じた  $^1\text{O}_2$  は強い酸化剤であり、殺細胞効果も示す。病原組織に集めた光増感剤に光

を照射し、その場で一重項酸素を発生させて病原組織を破壊することを目的とする、光線力学治療<sup>[36]</sup>への応用も行われている。

加えて、励起三重項状態を経て発光する燐光の特徴ともいえる長時間発光を利用し、燐光プローブを細胞に投与して時間分解イメージングを行い、細胞の自家蛍光を排除した染色観察を行っている報告もある<sup>[34]</sup>。しかしながら、燐光を利用する上記のような有機 EL の発光層、およびバイオイメージングに用いられる燐光プローブの多くは、重原子効果を利用して項間交差を生じさせるため、イリジウム等の遷移金属を含む有機金属錯体を用いていることが多い（図 1-14-A, B）<sup>[34,37]</sup>。

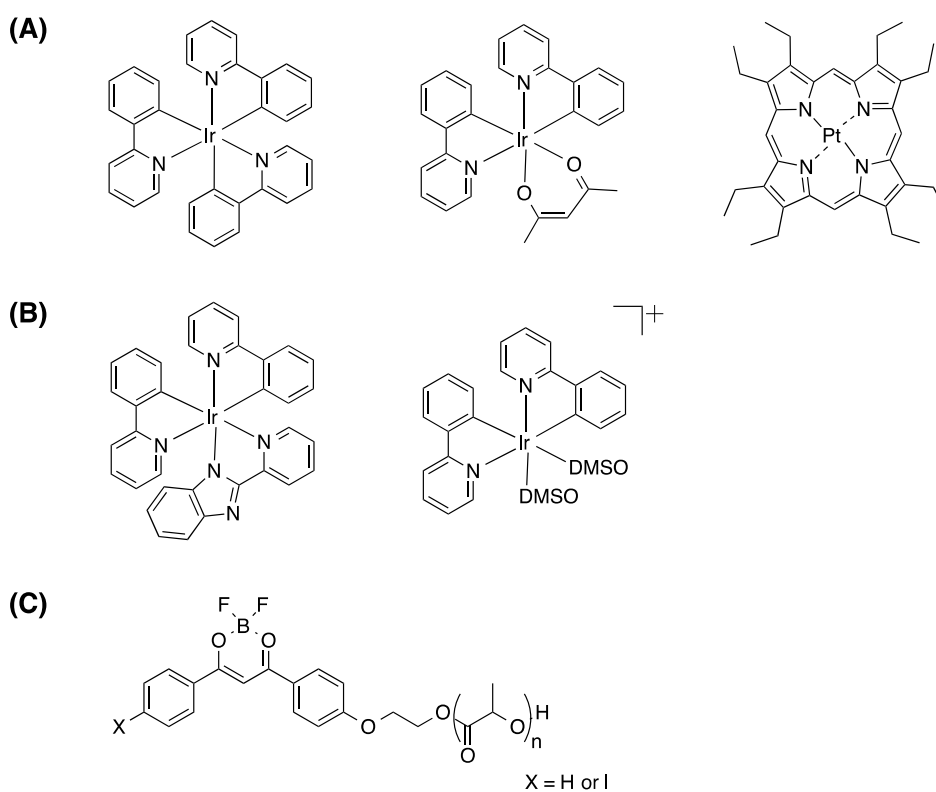


図 1-14 (A) 有機 EL の燐光発光素子として用いられる有機金属錯体の例、(B) バイオイメージングに用いられる燐光プローブの例、(C) 金属を含まず、燐光プローブとして用いられるポリマー分子

このような金属錯体は高価であり、用いられる金属の多くはレアメタルであるため、環境への負荷も大きい。さらに、有機金属錯体では、重原子効果により励起一重項→励起三重項状態の項間交差を促進して燐光を発するが、励起三重項から基底状態への遷移にも重原子効果が効き、比較的短い発光寿命を有する。よって、発光寿命の短い時間分解スペクト

ルを観察するには高価な測定装置が必要となる。さらに、増感剤としての応用を考えると、増感剤分子が励起三重項状態にある間に増感反応を起こす必要があるため、励起三重項状態が短寿命であるほど不利になる。励起三重項状態の寿命が長ければその分、増感反応の速度を上昇させることができる。

有機金属錯体にはこうした問題点があるため、金属原子を含まない室温燐光有機化合物が期待されている。実際これまでに、水素、炭素、酸素、ハロゲン原子などの組み合わせからなる有機化合物結晶<sup>[38]</sup>、およびこのような有機化合物からなる混晶<sup>[39]</sup>が、室温で燐光を発する報告がなされており、有機 EL 発光層などへの応用が示唆されている。一方、金属原子を含まず室温燐光を発する有機化合物はバイオイメージングへの有用性も期待でき、Fraser らによりフッ素及びボロン原子を含む燐光プローブが報告されている (図 1-14-C)<sup>[40,41]</sup>。

一方で、重原子やハロゲン原子も含まない、単一の有機化合物固体からの室温でも目視できる燐光の報告は実に稀である<sup>[42]</sup>。主なものとしては、1939 年 Clapp により報告されたテトラフェニルメタン結晶による室温燐光<sup>[42a]</sup>に留まる。有機化合物結晶が室温燐光を発する際の項間交差メカニズムに関し、重原子やカルボニル基を含む化合物については、スピン軌道相互作用 (重原子効果および El-Sayed 則) によって説明されるが、結晶中の分子間相互作用に着目し、SF や hfc 機構による項間交差によって有機室温燐光が発せられるという報告は、筆者の知る限り、なされていない。固体有機化合物の室温燐光発光メカニズムの詳細が明らかにされれば、どのような有機化合物が発光材料や増感剤として適しているか理解が深まり、新規な構造を有する室温燐光化合物や、有用な増感剤のデザインおよび創製へと繋がる。さらに、燐光波長や発光寿命などの自在なコントロールが可能になれば、バイオイメージング、有機 EL、酸素センサー、増感剤の開発などを含め、様々な分野への応用が強く期待される。

上記した事柄を背景とし、本研究においては、安息香酸誘導体のような単純な構造を持つ有機化合物の結晶が、室温において目視できる程の発光強度と発光寿命を有する燐光を発することを発見した。さらに、この室温燐光の新規発光メカニズムを見出した。本研究論文の構成は以下の通りである。

第一章、「序論」において、燐光物質に関する背景として、Jablonski 図による光励起から発光に至る過程、スピン軌道相互作用 (重原子効果および El-Sayed 則)、SF と遅延蛍光、CT 錯体・RIP における hfc 機構による項間交差の促進、項間交差への外部磁場効果、燐光物質の各種応用、について述べた。

第二章、「安息香酸誘導体結晶の室温燐光」では、本研究において安息香酸誘導体のような単純な構造を持つ有機化合物の結晶が、室温において目視できる程の発光強度と発光寿命を有する燐光を放出する現象を発見したことについて述べる。第一節、「緒言」では室温残光化合物の背景と、残光が燐光であるか否かを判別することの重要性について述べ、第二節、「安息香酸誘導体結晶が発する室温長寿命残光」では、発見された各種の安息香酸誘導体結晶の蛍光および残光の様子を紹介し、それらの蛍光スペクトルおよび時間分解スペクトルを示す。また、残光部分の発光ピークが蛍光のものよりも大きくストークスシフトしていること、また、いくつかの有機結晶では遅延蛍光が観測されることを述べる。第三節、「残光が燐光由来であることの確認」では、安息香酸誘導体結晶が室温で発する長寿命残光が、励起三重項状態を経由する燐光であることが確認される。第四節、「発光寿命および蛍光量子収率」では、これら室温燐光物質の発光寿命・量子収率など各種物性値を測定した結果について述べる。第五節、「まとめ」では第二章の内容をまとめ、本研究において新たな室温燐光化合物を発見したことを述べる。

第三章、「室温燐光の項間交差機構」では、室温燐光化合物の項間交差メカニズムの解明について記す。第一節、「緒言」では、いくつかの項間交差メカニズムの紹介とそれらを証明する方法について述べる。第二節、「Singlet Fission の否定」では、時間分解スペクトルのストークスシフト値から、SF機構は発光機構として可能性が低いことを述べる。第三節、「不純物による燐光発光の否定」では、今回見出された室温燐光化合物の代表的なものであるイソフタル酸 (Isophthalic acid, IPA) を慎重に精製し、その燐光発光強度が増加したことを見出した結果について述べる。また、この室温燐光が不純物由来でないことを述べる。第四節、「外部磁場印加による発光強度の変化」においては、IPA の燐光発光強度が外部磁場の影響を受けることを示し、IPA の項間交差メカニズムとして、CT 錯体の形成および hfc 機構による項間交差を提案する。また、IPA の遅延蛍光発光強度も、同様に外部磁場印加の影響を受けることを述べる。第五節、「サポート物質に担持された状態で発せられる燐光に対する外部磁場の影響」においては、ろ紙担持状態で発せられる室温燐光に対する外部磁場の影響について述べる。第六節、「まとめ」では、第三章の内容を総括し、本研究において見出された室温燐光は hfc 機構を項間交差メカニズムとすることを明らかにする。

第四章、「ラジカルイオンペアと電荷移動遷移」では、室温燐光を発する安息香酸誘導体結晶において、励起光照射によって CT 錯体が形成されることを示す。第一節、「緒言」では結晶構造と CT 錯体、燐光の関わりについて述べ、第二節、「室温燐光化合物の結晶構造」では、本研究において見出された室温燐光化合物のうち代表的なものの結晶構造を、結晶構造データベースに基づいて示す。第三節、「電荷移動遷移に伴う吸収」では、IPA などの

室温燐光化合物において CT 錯体を形成することによる特徴的な吸収帯が観察されたことから、基底状態  $S_0$  から直接、励起一重項 CT 錯体への遷移が起こっていることを説明する。さらに、第四節、「時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による電荷移動遷移状態の計算」において、結晶構造中の位置関係を再現した IPA2 分子を用いた TD-DFT 化学計算によっても、CT 遷移がシミュレーションされたことを示す。第五節、「まとめ」で、上記の内容を総括し、本研究の室温燐光化合物の発光メカニズムの第一段階である吸光過程は、CT 吸収であることを述べる。

第五章、「重原子置換安息香酸誘導体の室温燐光」においては、室温燐光を発する、安息香酸誘導体のベンゼン環上にある水素原子を、重水素やハロゲン原子に置き換えた際の、室温燐光の変化について述べる。第一節、「緒言」では hfc 機構による項間交差に対して影響を与える同位体置換効果の背景について説明し、第二節、「重水素置換効果」では、IPA ベンゼン環上の総ての水素原子を重水素原子に置換した化合物、IPA- $d_4$  結晶の燐光発光強度が IPA のそれよりも減少し、また Bz と Bz- $d_5$  結晶の燐光についても同様の結果が得られたことから、項間交差が hfc 機構により生じていることの裏付けについて説明する。第三節、「ハロゲン原子置換安息香酸が発する室温燐光の諸性質」では、安息香酸のベンゼン環上に、異なるハロゲン原子を一つ置換した化合物結晶のそれぞれの室温燐光を観察し、一貫して置換ハロゲンの大きさに伴って燐光寿命の減少が見られたので、このような化合物が発する室温燐光は、重原子効果を伴う ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) 遷移から発せられることを説明する。第四節、「 $^{13}\text{C}$  を導入した安息香酸誘導体の燐光」では、hfc 機構に基づいた燐光発光を念頭に、IPA 中にある 2 つのカルボニル炭素を  $^{13}\text{C}$  同位体に置換した IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$  結晶の室温燐光について述べる。さらに、IPA のベンゼン環を形成している 6 個の炭素原子を  $^{13}\text{C}$  同位体に置換した、IPA-ring $^{13}\text{C}_6$  を合成する試みについて示す。第五節、「まとめ」では、第五章の内容をまとめ、重水素置換効果から hfc 機構がさらに裏付けられたこと、および項間交差後に励起三重項 CT 錯体から  $T_1$  に解離し、燐光発光は  $T_1 \rightarrow S_0$  遷移から生じることを述べる。

第六章、「フェニルボロン酸誘導体結晶の室温燐光・遅延蛍光」では、安息香酸誘導体以外の室温燐光有機化合物をスクリーニングした結果、フェニルボロン酸誘導体などの結晶にも室温燐光を見出したことを示す。第一節、「緒言」ではフェニルボロン酸誘導体の化学構造とその性質の背景について述べ、第二節、「フェニルボロン酸誘導体結晶の室温残光およびその諸性質」では、種々のフェニルボロン酸結晶の時間分解スペクトル測定、外部磁場印加実験、同位体置換効果などを検証し、その項間交差機構および室温燐光機構を安息香酸誘導体の室温燐光機構と比較しながら説明する。第三節、「その他の室温残光有機化合物」では、フェニルボロン酸誘導体以外に見出された室温残光化合物について述べる。第

四節、「まとめ」では、上記した内容についてまとめ、特にフェニルボロン酸誘導体の室温燐光機構は安息香酸誘導体のそれと同様のものであることを明らかにする。

第七章、「総括」の部においては、本研究において明らかとなった安息香酸誘導体およびフェニルボロン酸誘導体の室温燐光機構について総括する。すなわち、励起光照射によって、結晶格子内の基底状態 ( $S_0$ ) にある近傍 2 分子が励起一重項 CT 錯体 ( $^1CT$ ) となり、 $^1CT$  中で hfc 機構による項間交差が生じ、励起三重項 CT 錯体 ( $^3CT$ ) に至る。この  $^3CT$  が  $T_1$  励起子と  $S_0$  に解離し、 $T_1$  が  $S_0$  に戻る際に燐光が発せられる。一連の発光プロセスは、 $S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$  とまとめられる。本研究で述べたイソフタル酸などの安息香酸誘導体、およびフェニレンジボロン酸などのフェニルボロン酸誘導体結晶の室温燐光はこれまで報告されておらず、かつ、有機化合物結晶の項間交差メカニズムとして hfc 機構が見出されたことも、筆者の知る限り初めての報告である。最後に、本研究で見出された室温燐光化合物および hfc 機構による項間交差を用いた、生命科学への応用について考察する。

## 参考文献 (第一章)

- [1] 分子光化学の原理, Turro, N.J., Ramamurthy, V., Scaiano, J. C. 著, 井上晴夫, 伊藤攻 監訳, 丸善出版, 2013, pp. 1-31, 33-83, 85-135, 137-221.
- [2] 光化学 I, 井上晴夫, 佐々木政子, 高木克彦, 朴鐘震 著, 丸善出版, 1999, pp.39-68.
- [3] Lower, S. K.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199-241.
- [4] 基礎量子化学, 小尾欣一, 渋谷一彦 著, 化学同人, 2010, pp.125-132.
- [5] Marian, C. M. *WIREs Comput Mol Sci.* **2012**, *2*, 187-203.
- [6] Kearns, D. R.; Case, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5087-5097.
- [7] Singh- Rachford, T. N.; Castellano, F. N. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2560–2573.
- [8] Merrifield, R. E.; Avakian, P.; Groff, R. P. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 386-388.
- [9] Zimmerman, P. M.; Bell, F.; Casanova, D.; Head-Gordon, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19944-19952.
- [10] Johnson, J. C.; Nozik, A. J.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16302-16303.
- [11] Smith, M. B.; Michl, J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361-386.
- [12] Ottolenghi, M. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 153-160.
- [13] Herbich, J.; Kapturkiewicz, A.; Nowacki, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 633-642.
- [14] Shimada, T. *Effect of High Magnetic Field on Organic Light Emitting Diodes*. In: *Organic Light Emitting Diode – Material, Process and Devices*. Ed. Ko, S. H., 2011, (InTech. Rijeka, Croatia) pp.311-322.
- [15] Verhoeven, J. W. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2006**, *7*, 40-60.
- [16] Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051-5066.
- [17] Hayashi, H.; Sakaguchi, Y. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2005**, *6*, 25-36.
- [18] Rodgers, C. T. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 19-43.
- [19] Johnson, R. C.; Merrifield, R. E.; Avakian, P.; Flippen, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *19*, 285-287.
- [20] Johnson, R. C.; Merrifield, R. E. *Phys. Rev. B.* **1970**, *1*, 896-902.
- [21] Zel'dovich, Y. B.; Buchachenko, A. L.; Frankevich, E. L. *Usp. Fiz. Nauk*, **1988**, *155*, 3-45.
- [22] Rodgers, C. T.; Hore, P. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 353-360.
- [23] Maeda, K.; Henbest, K. B.; Cintolesi, F.; Kuprov, I.; Rodgers, C. T.; Liddell, P. A.; Gust, D.; Timmel, C. R.; Hore, P. J. *Nature* **2008**, *453*, 387-390.
- [24] Mani, T.; Niedzwiedzki, D. M.; Vinogradov, S. A. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3598-3610.
- [25] Schulman, E. M.; Parker, R. T. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1932-1939.

- [26] Parker, R. T.; Freedlander, R. S.; Dunlap, R. B. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *120*, 1-17.
- [27] Gahlaut, R.; Joshi, H. C.; Joshi, N. K.; Pandey, N.; Arora, P.; Rautela, R.; Suyal, K.; Pant, S. *J. Lumin.* **2013**, *128*, 122-128.
- [28] Hirata, S.; Totani, K.; Zhang, J.; Yamashita, T.; Kajii, H.; Marder, S. R.; Watanabe, T.; Adachi, C. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3386-3397.
- [29] Kuijt, J.; Ariese, F.; Brinkman, U. A. T.; Gooijer, C. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *488*, 135-171.
- [30] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. *Nature* **1998**, *395*, 151-154.
- [31] Hung, L. S.; Chen, C. H. *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **2002**, *39*, 143-222.
- [32] Minaev, B.; Baryshnikov, G.; Agren, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1719-1758.
- [33] Amao, Y. *Microchim. Acta* **2003**, *143*, 1-12.
- [34] You, Y. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2013**, *17*, 699-707.
- [35] Zhao, J.; Wu, W.; Sun, J.; Guo, S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5323-5351.
- [36] Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77-88.
- [37] Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093-2126.
- [38] (a) Yuan, W. Z.; Shen, X. Y.; Zhao, H.; Lam, J. W. Y.; Tang, L.; Lu, P.; Wang, C.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zheng, Q.; Sun, J. Z.; Ma, Y.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6090-6099. (b) Shimizu, M.; Kimura, A.; Sakaguchi, H. *Euro. J. Org. Chem.* **2016**, *120*, 467-473.
- [39] (a) Bolton, O.; Lee, K.; Kim, H.-J.; Lin, K. Y.; Kim, J. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 205-210. (b) An, Z.; Zheng, C.; Tao, Y.; Chen, R.; Shi, H.; Chen, T.; Wang, Z.; Li, H.; Deng, R.; Liu, X.; Huang, W. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 685-690.
- [40] Zhang, G.; Palmer, G. M.; Dewhurst, M. W.; Fraser, C. L. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 747-751.
- [41] Pfister, A.; Zhang, G.; Zareno, J.; Horwitz, A. F.; Fraser, C. L. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1252-1258.
- [42] (a) Clapp, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 523-524. (b) Bilen, C. S.; Harrison, N.; Morantz, D. J. *Nature* **1978**, *271*, 235-237. (c) Li, C.; Tang, X.; Zhang, L.; Li, C.; Liu, Z.; Bo, Z.; Dong, Y. Q.; Tian, Y.-H.; Dong, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1184-1190. (d) Yang, Z.; Mao, Z.; Zhang, X.; Ou, D.; Mu, Y.; Zhang, Y.; Zhao, C.; Liu, S.; Chi, Z.; Xu, J.; Wu, Y.-C.; Lu, P.-Y.; Lien, A.; Bryce, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2181-2185.
- [A] 以下の投稿論文に発表した図表を改変して示した : Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani and Hideya Yuasa. "Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals via a radical-ion-pair mechanism". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989-15995.

## 第二章 安息香酸誘導体結晶の室温燐光

## 第一節 緒言

本博士課程研究では、安息香酸の結晶、およびイソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸などの安息香酸誘導体の結晶、さらに 4-ビフェニル酢酸などのフェニル酢酸誘導体結晶のそれぞれが、室温下、励起光照射停止後において目視できる程の強度と発光寿命を有する残光を発することを見出した。このように簡単な構造を持つ化合物が、室温で目視できる残光を示すことは、ほとんど報告例がなく、予想外のことであった。このような予想外の現象については、これまでにない新しい機構に基づく可能性が高く、その機構の解明は科学的価値が高い。そこで本章においては、まず室温残光を捉えた写真、および時間分解スペクトルと蛍光、固体吸収スペクトルを示し、さらに、これらの室温残光が燐光由来であることの確認を行うことにより、発光機構解明の糸口を探った結果について述べる。

今回発見された室温残光化合物はいずれもシンプルな構造を有する有機化合物であるが、それらの結晶が室温で残光を示すという報告はこれまでなされていない。また、そもそも単一の有機化合物からなる結晶が室温燐光を発するという報告は数多くない。したがって、本章で述べる化合物の室温残光の様子、および時間分解スペクトルは、いずれも初めての報告である。

一方、室温残光については、例えば、ユーロピウム等からなる蓄光物質<sup>1)</sup>のように、その残光機構が必ずしも燐光と同様に説明できない場合もある。よって、まずは本研究において見出された室温残光が燐光由来であるか否かを確認することが、発光メカニズム解明の第一歩となる。第一章で説明したように、燐光とはスピン反転を伴う発光を指す。一般的に有機化合物の基底状態は一重項であり、上記の安息香酸誘導体などにおいても基底一重項状態 ( $S_0$ ) をとっていると考えられる。したがって、 $S_0$  から光励起された後、項間交差を経て励起三重項状態 ( $T_1$ ) に至り、そこから残光が生じていることが確認できれば、確かにこの残光は燐光であるといえる。すなわち、光励起後から残光発光に至るまでの過程に、 $T_1$  が含まれれば燐光を証明できる。以下、本章にて行った具体的な実験について述べる。

室温残光化合物結晶の時間分解発光スペクトルを測定した結果、いくつかの化合物は、第一章で述べた遅延蛍光を発していることが判明した。室温残光化合物の代表として選択したイソフタル酸 (Isophthalic acid, IPA) を用いてその遅延蛍光の発光メカニズム解明を行った結果、遅延蛍光は三重項-三重項消滅 (TTA, 図 1-6-A) 由来であることが判明した。TTA 由来であることから  $T_1$  の存在が証明され、ゆえに IPA の室温残光が燐光由来であることが確認された。また、第一章に述べたように、燐光は酸素分子との接触によって消光することや、励起三重項状態は一重項酸素を生み出す、いわゆる増感作用を有することから、本章において IPA を用いこれらの性質を調べた。加えて、各室温残光化合物が有する光物性的特徴として、発光寿命測定および平均寿命の算出を行い、蛍光量子収率も測定した。

この第二章第一節では緒言を述べ、続く第二節では、発見された室温残光化合物の発光を示した写真、凝集誘導発光であることを示す写真、時間分解スペクトル、蛍光および固体吸収スペクトルを示し、それぞれの特徴について述べた。

第三節では、室温残光化合物の中でも強度大でかつ長寿命の残光を示した IPA を代表化合物として選択し、IPA 結晶が発する遅延蛍光の発光が、TTA 由来であることを示した。このことから、残光が確かに燐光由来であることを証明した。さらに、燐光すなわち  $T_1$  由来の発光であることが判明したので、燐光発光と酸素分子との関連を調べるため、IPA 結晶に酸素ガスまたはアルゴンガスを吹き付けた条件下での燐光発光強度の変化、および高濃度溶解状態での IPA の増感作用について行った実験を述べた。

第四節では、今回発見された室温残光化合物の光物性値に関して記述した。具体的には、燐光および遅延蛍光発光寿命の測定・解析方法とそれぞれの平均寿命、蛍光量子収率、また蛍光、燐光、遅延蛍光の各ピーク波長を示した。

第五節では、本章の内容をまとめ、結論を述べた。すなわち、これまでに報告のない、安息香酸およびフェニル酢酸誘導体結晶に室温でも目視可能な残光が見出されたこと、また、残光は  $T_1$  を経由して発せられることが判明し、よってこの室温残光は確かに燐光であるなど、得られた知見をまとめた。

## 第二節 安息香酸誘導体結晶が発する室温長寿命残光

初めに、本研究において室温残光を発することが見出された安息香酸誘導体、およびフェニル酢酸誘導体の化合物名とその化学構造を以下に示す（図 2-1）。さらに、括弧内にそれぞれの目視での残光時間も示した。

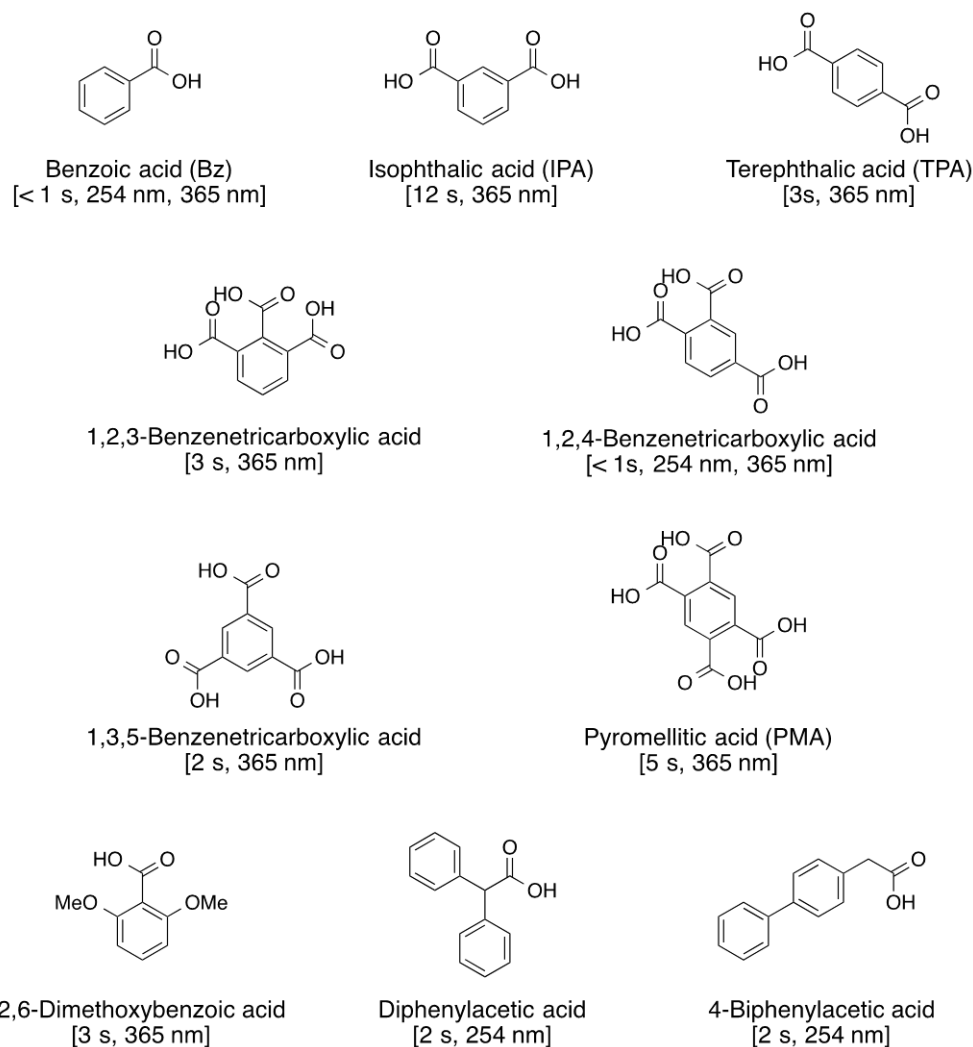


図 2-1 室温残光を示した安息香酸誘導体およびフェニル酢酸誘導体（図中、大括弧内は、見た目の残光寿命と励起波長を示す。光源はハンディ UV ライト（SLUV-4、アズワン株式会社）を用いた）

ベンゼン環にカルボン酸が直結している構造を有するものでは、安息香酸 (Benzoic acid, Bz) に加え、安息香酸誘導体であるイソフタル酸 (Isophthalic acid, IPA)、テレフタル酸 (Terephthalic acid, TPA)、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸 (1,2,3-Benzenetricarboxylic acid)、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸 (1,2,4-Benzenetricarboxylic acid)、1,3,5-ベンゼントリカルボン

酸 (1,3,5-Benzenetricarboxylic acid)、ピロメリット酸 (Pyromellitic acid, PMA)、2,6-ジメトキシ安息香酸 (2,6-Dimethoxybenzoic acid) それぞれの結晶が室温残光を示した。2,6-ジメトキシ安息香酸では、そのカルボン酸の両隣にメトキシ基が存在し、立体障害からカルボニル基とベンゼン環が同一平面上にありえないにも関わらず、室温残光を生じることは興味深い。また、フェニル酢酸誘導体であるジフェニル酢酸 (Diphenylacetic acid) と 4-ビフェニル酢酸 (4-Biphenylacetic acid) は、共にベンゼン環とカルボニル基の間に炭素原子 1 個が存在し、共役系が繋がっていないが、これらの結晶が同様に室温残光を発することも注目値する。

図 2-1 には見た目の残光寿命も記したが、Bz と 1,2,4-Benzenetricarboxylic acid は比較的室温残光の発光強度が弱く、発光寿命も短かった。一方、室温残光の発光強度が比較的強く、また発光寿命も長いものとして、IPA、TPA、PMA が挙げられる。以下に、これら化合物結晶の蛍光灯下での写真、また、紫外光励起時の蛍光発光、さらに励起光停止後に現れる残光の写真を示す (図 2-2)。撮影で記録された残光は、目視で確認された残光発光時間の約半分であった。なお、第一章で述べた既知残光物質であるテトラフェニルメタン (Ph<sub>4</sub>C) 結晶の室温残光の様子も比較のため示した。

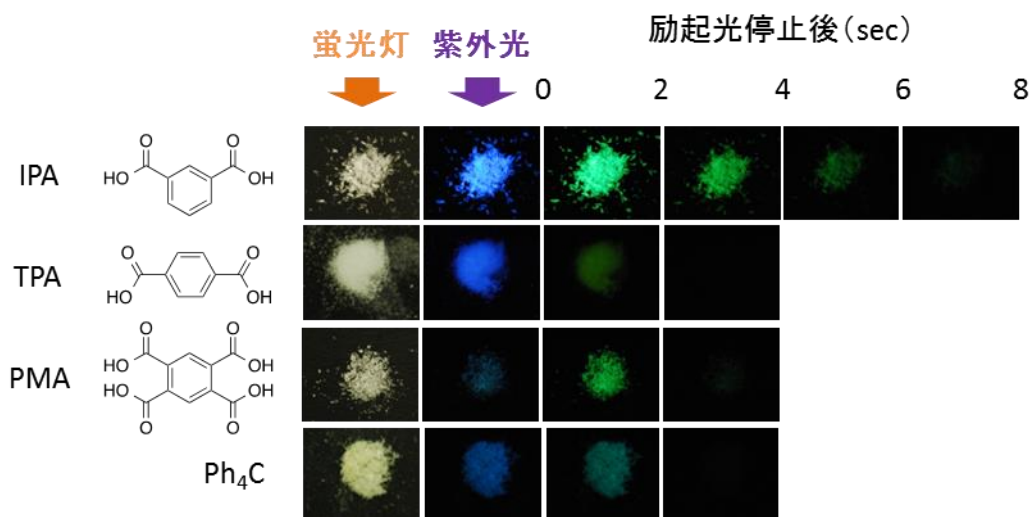


図 2-2 IPA、TPA、PMA、テトラフェニルメタン (Ph<sub>4</sub>C) それぞれの結晶の蛍光灯下、また、紫外光照射時の蛍光および励起光停止後の残光の様子<sup>[A]</sup> (光源は FUNA UV LIGHT MODEL SL-800G (フナコシ薬品株式会社)。IPA、TPA、PMA に対する励起波長は 366 nm、Ph<sub>4</sub>C に対する励起波長は 254 nm。残光は、励起光停止後から 2 秒間隔で露光撮影した。撮影には ccd カメラ (D40X, ニコン) を用いた)

いずれの化合物も紫外光励起によって青色の蛍光を発し、また、励起光停止後に緑色に近

い残光を発した。その中で特に IPA が最も強く長い室温残光を示した。よって、IPA を代表化合物として選択し、以下に示す種々の実験・測定に用いることとした。

特記すべきこととして、IPA を含めいずれも固体状態において室温残光を示しており、それらが溶媒に溶解した状態では室温残光が確認されなかった。室温下、IPA を H<sub>2</sub>O/DMSO 混合溶媒に溶解した状態と、析出して固体状態になった場合の蛍光および残光を撮影した写真を図 2-3 に示す。

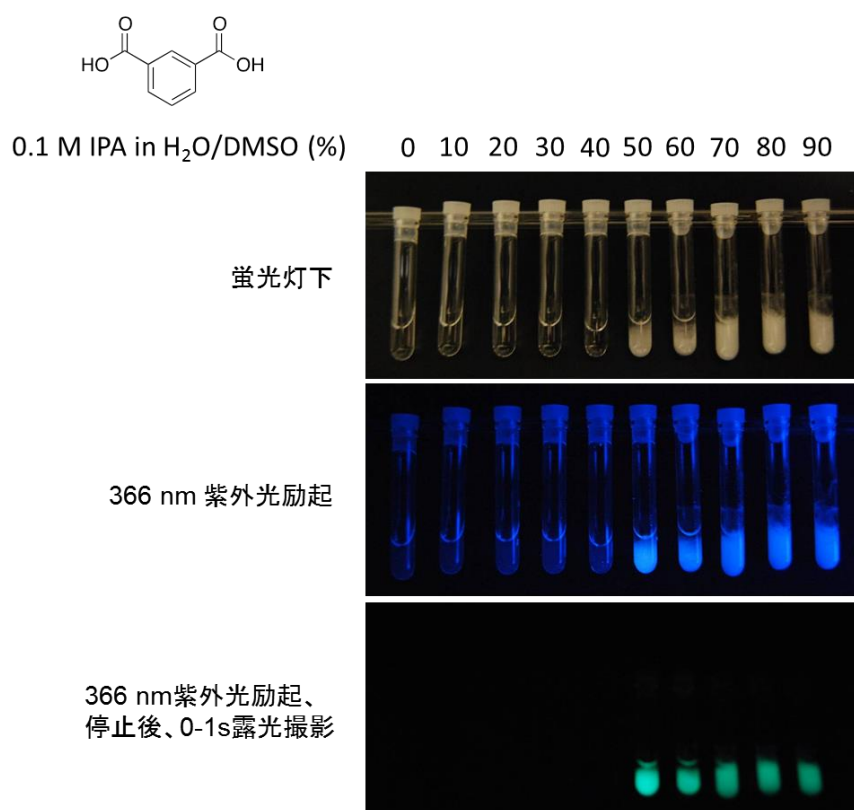
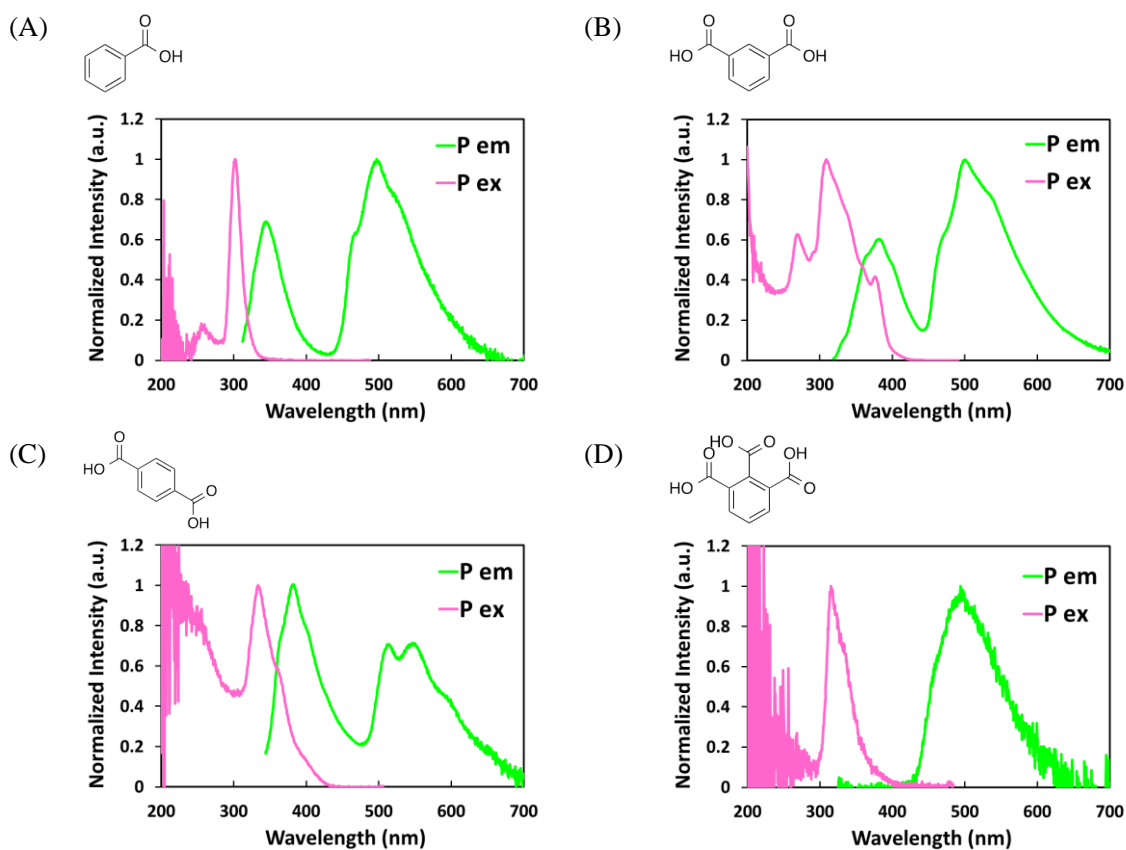


図 2-3 溶解状態および析出した固体状態での IPA の蛍光および残光の様子<sup>[A]</sup> (紫外光光源は FUNA UV LIGHT MODEL SL-800G (フナコシ薬品株式会社) を用いた。励起波長は 366 nm、残光は励起光停止後から 1 秒間露光して撮影した。撮影は ccd カメラ (D40X, ニコン) を用いて行った)

上図 1 段目の蛍光灯下の写真に表されているように、IPA は H<sub>2</sub>O/DMSO 混合溶媒の混合比が H<sub>2</sub>O 40% までは溶解しており、それ以上 H<sub>2</sub>O の割合が多くなると析出した。また 2 段目の写真より、366 nm の紫外光を照射した際、溶液状態よりも析出固体状態のほうが明らかに強い蛍光を発していることが分かる。通常、多くの蛍光物質は希薄な溶解状態で発光し、高濃度および凝集状態では消光が起こる。凝集状態において希薄状態よりも強く蛍光が発

せられる現象は稀であり、凝集誘起発光 (Aggregation induced emission, AIE) として知られている<sup>12,31</sup>。Tang らを中心として AIE 化合物が報告されているが、主としてそれらは分子内に複数の芳香環を含んでおり、本研究の IPA を含む安息香酸誘導体およびフェニル酢酸誘導体が AIE を示すという報告はなされていない。また、AIE のみならず、有機化合物が肉眼でも識別可能な発光寿命を有する室温残光を生じることは極めて稀であり、IPA を含め図 2-1 で示した安息香酸誘導体結晶およびフェニル酢酸誘導体結晶が室温残光を発することは新規の発見であり、これらの残光スペクトルも未知である。下記に、室温残光を示した安息香酸誘導体結晶およびフェニル酢酸誘導体結晶の時間分解スペクトルを示した (図 2-4)。また、それぞれの結晶の蛍光および固体吸収スペクトルは図 2-5 に示した。



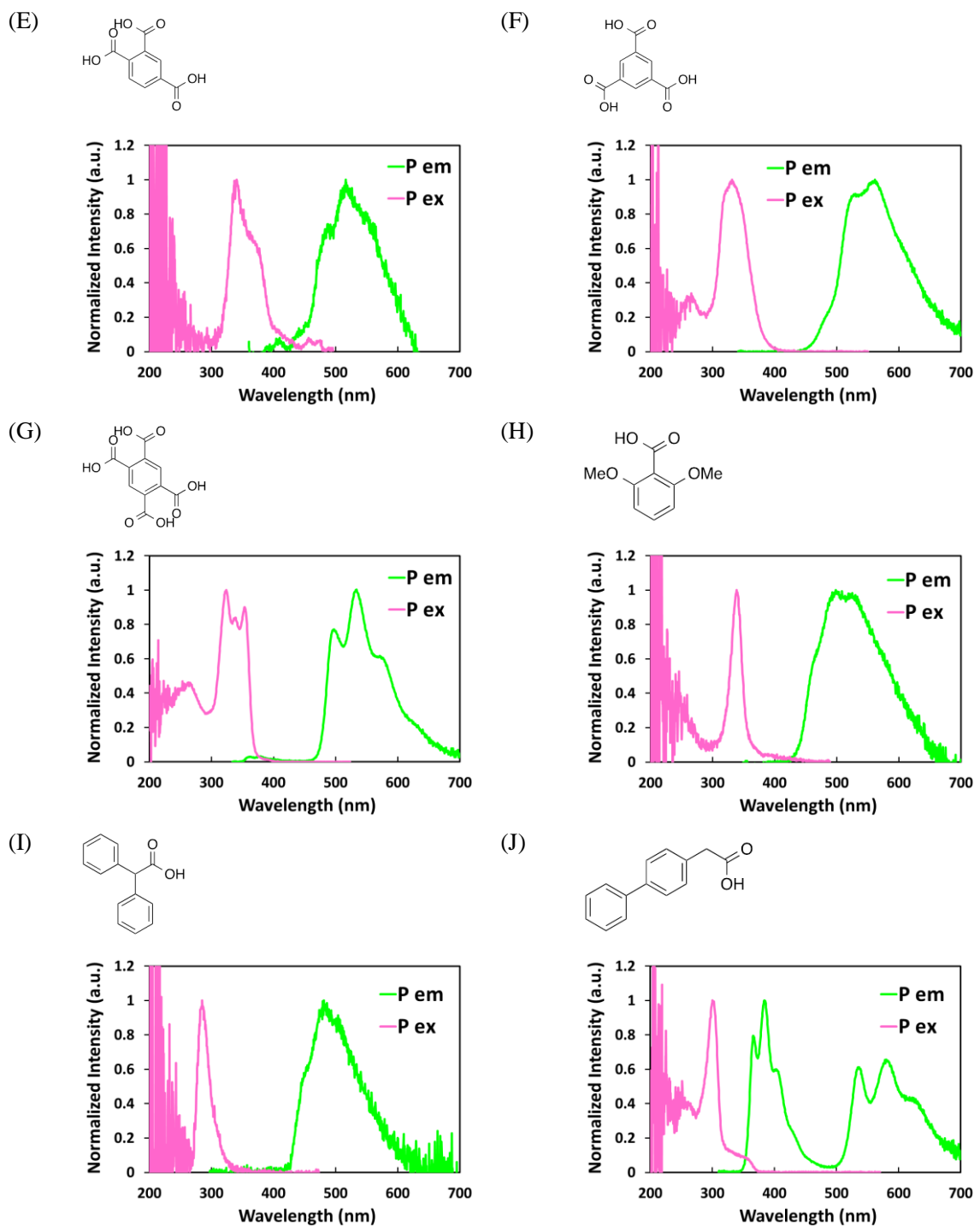
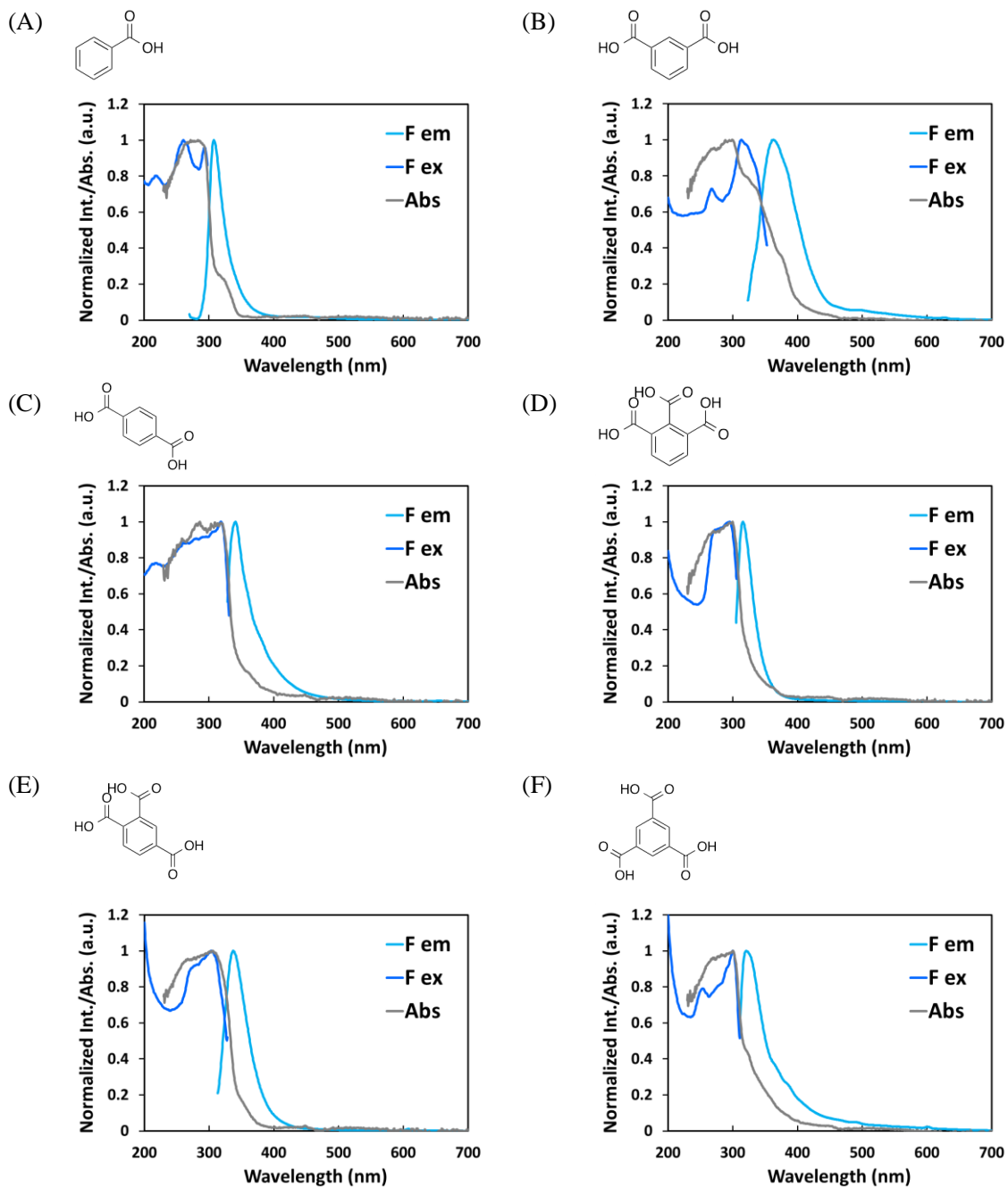


図 2-4 安息香酸誘導体結晶とフェニル酢酸誘導体結晶の時間分解スペクトル<sup>[A]</sup>、(A) Bz、(B) IPA、(C) TPA、(D) 1,2,3-Benzentricarboxylic acid、(E) 1,2,4-Benzentricarboxylic acid、(F) 1,3,5-Benzentricarboxylic acid、(G) PMA、(H) 2,6-Dimethoxybenzoic acid、(I) Diphenylacetic acid、(J) 4-Biphenylacetic acid：図中、P em は時間分解発光スペクトル、P ex は時間分解励起スペクトルを示す（測定パラメーター：励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度

について(E) 1,2,4-Benzentricarboxylic acid は発光強度が低かったため low モード、その他の化合物は very low モードで測定した。なお、各スペクトルの発光強度ピークを標準化して表した。詳細な測定条件は実験の部に記載した)



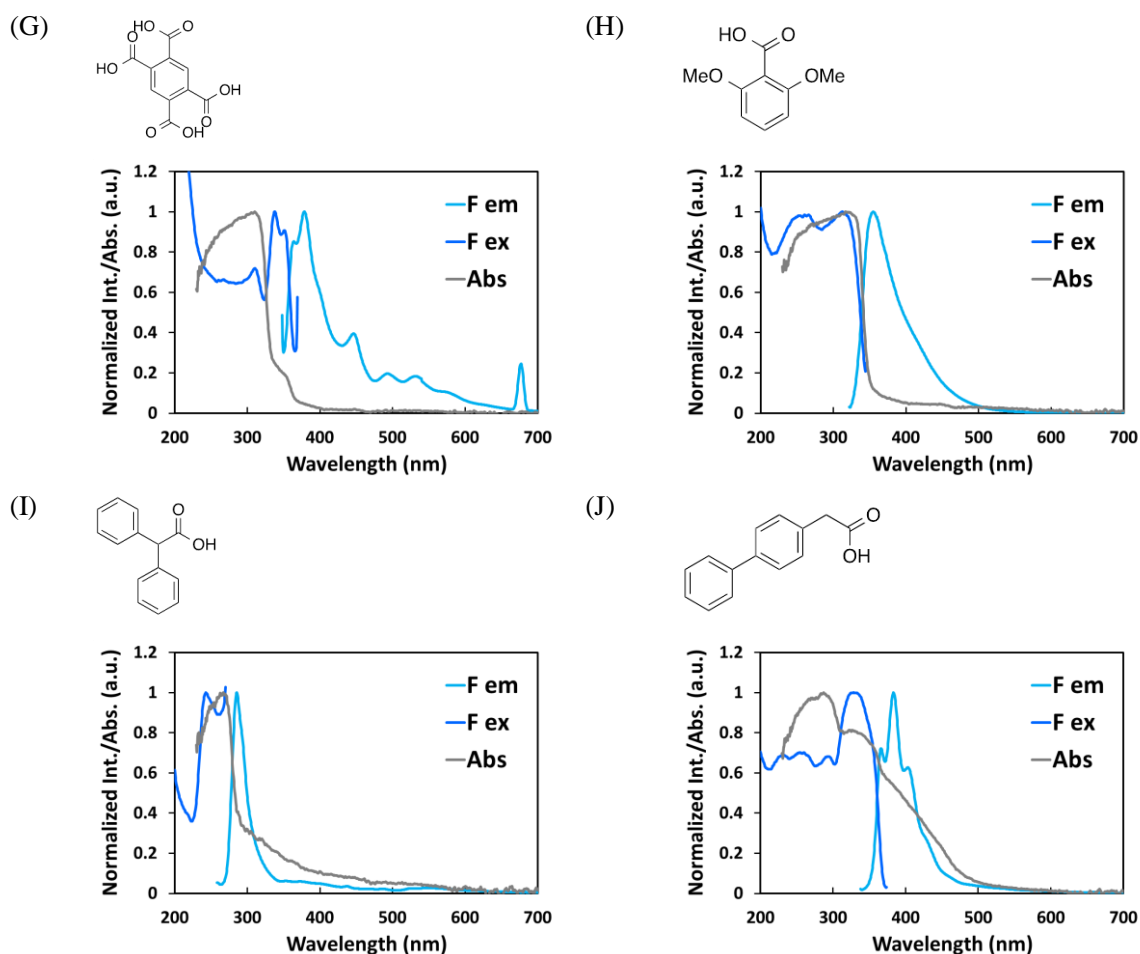


図 2-5 安息香酸誘導体結晶とフェニル酢酸誘導体結晶の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル<sup>[A]</sup>、(A) Bz、(B) IPA、(C) TPA、(D) 1,2,3-Benzentricarboxylic acid、(E) 1,2,4-Benzentricarboxylic acid、(F) 1,3,5-Benzentricarboxylic acid、(G) PMA、(H) 2,6-Dimethoxybenzoic acid、(I) Diphenylacetic acid、(J) 4-Biphenylacetic acid : 図中、F em は蛍光スペクトル、F ex は蛍光励起スペクトル、Abs は固体吸収スペクトルを表す。固体吸収スペクトルについては、短波長側でのノイズが大きかったため 230 nm 以上のスペクトルを示した。なお、各スペクトルのピーク強度を標準化して表した

上に示したいずれの化合物においても、蛍光バンドピークのストークスシフト（蛍光ピークと蛍光励起ピークの差）はせいぜい 50 nm 以下であるが、時間分解バンドピークのストークスシフト（時間分解発光ピークと時間分解励起ピークの差）は 200 nm 以上であった。また、いずれの時間分解発光スペクトルもブロードなバンドを示していた。さらに、Bz、IPA、TPA、4-Biphenylacetic acid のスペクトルにおいては、蛍光バンドが現れた波長領域に近い部分に時間分解発光スペクトルのバンドが出現した。これらは、蛍光と同様の発光エネルギーを有しながら発光寿命が長い、いわゆる遅延蛍光と考えられる。固体吸収スペクトルも

ブロードなバンドを示し、芳香環をせいぜい2つしか有しない有機化合物にも関わらず、いずれも約 350 nm 以上の波長領域にまで吸収帯が観察されたことは特筆に値する。

### 第三節 残光が燐光由来であることの確認

#### (1) 遅延蛍光と三重項-三重項消滅

IPA 結晶の時間分解発光スペクトルでは、3つの振動バンド (2.33, 2.51, 2.65 eV) に加え、蛍光と同じ波長域に2つの振動バンド (3.30, 3.46 eV) を有する遅延蛍光が観察される (図 2-6)。本節において、この遅延蛍光の発生メカニズムは、三重項-三重項消滅 (TTA, 図 1-6-A) であることを示す。TTA が生じるには、そもそも  $T_1$  が存在することが前提である。したがって、IPA の遅延蛍光が TTA 由来であることがわかれば、その一連の発光過程における  $T_1$  の存在が明らかであり、IPA の室温残光は燐光であると証明できる。以下詳細を述べるが、結論として残光は燐光であることが確認されたため、混乱を避けるために、便宜上、本節の初めから残光を燐光と遅延蛍光から構成されるものとして記述する。

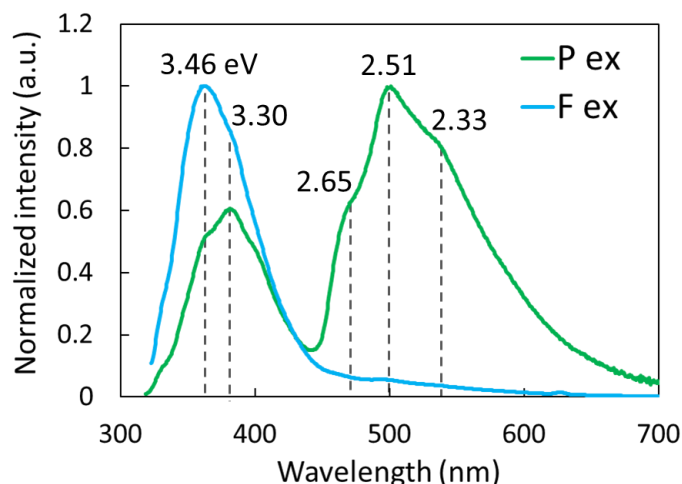


図 2-6 IPA の時間分解発光スペクトル<sup>[A]</sup> (測定パラメーター：励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low、図 2-4-B を改変して示した)

遅延蛍光発生については数種のメカニズムが考えられるが<sup>[4,5]</sup>、主なものとしては TTA と温度依存遅延蛍光が挙げられる。後者の温度依存遅延蛍光では、遅延蛍光を発する  $S_1$  と燐光を発する  $T_1$  とのエネルギー差が 0.27 eV 以下であることが条件であり<sup>[6]</sup>、外部から熱エネルギーが加えられることによって、 $T_1$  から  $S_1$  への項間交差が可能となる。しかし、上記の図 2-6 に示した IPA 結晶の時間分解スペクトルにおいて、遅延蛍光  $S_1$  のピーク (3.30 eV) と燐光部分  $T_1$  のピーク (2.51 eV) の差は 0.79 eV あり 0.27 eV 以上であることから、温度依存遅延蛍光の可能性は否定される。加えて、303 K から 10 K 刻みで 403 K まで温度を上昇させた各条件下において、IPA の時間分解発光スペクトルをそれぞれ測定した結果、温度が

上昇するにしたがって 500 nm 付近の燐光ピーク強度と 380 nm 付近の遅延蛍光ピーク強度は共に減少した (図 2-7)。温度依存遅延蛍光では、熱エネルギーが加わることで燐光強度は減少し、遅延蛍光強度が増加するはずであるが、このような現象は観察されなかった。よって、この実験結果からも温度依存遅延蛍光の可能性は否定された。

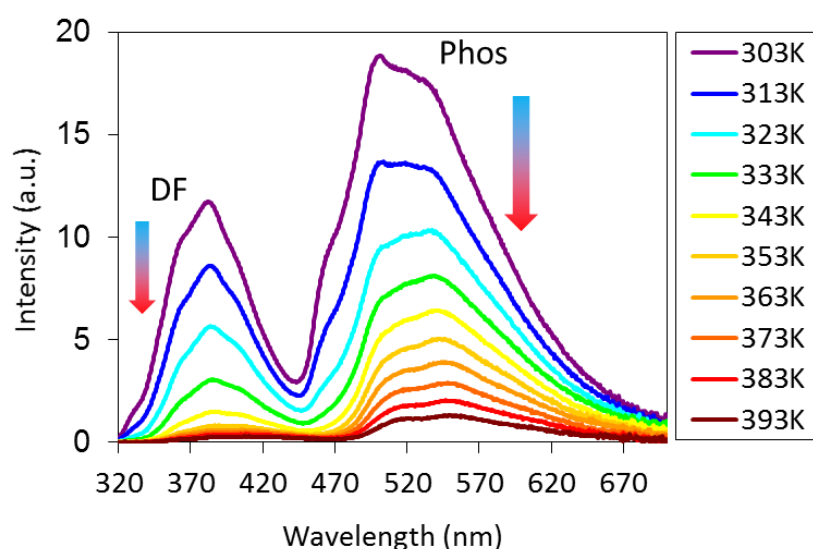


図 2-7 温度変化に伴う IPA の時間分解発光スペクトル変化 (測定パラメーター: 励起波長 309 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low. 図中、DF は遅延蛍光、Phos は燐光を表す)

続いて、TTA が IPA 遅延蛍光のメカニズムであるか検証する。TTA 機構が存在する証明は、遅延蛍光が TTA 由来である場合に観察される法則、すなわち遅延蛍光の発光強度 ( $I_{DF}$ ) は燐光の発光強度 ( $I_P$ ) の 2 乗に比例する ( $I_{DF} \propto I_P^2$ )、によって判断される<sup>[7-9]</sup>。この関係は第一章の図 1-6-A に示したように、TTA では 2 つの  $T_1$  励起子が衝突して 1 つの  $S_1$  励起子と 1 つの  $S_0$  分子を生じる、という TTA の 2 次速度論 ( $[S_1] \propto [T_1]^2$ ) から導出される。遅延蛍光強度  $I_{DF}$  は TTA で生じた  $S_1$  濃度  $[S_1]$  に比例し、燐光強度  $I_P$  は  $T_1$  濃度  $[T_1]$  に比例するため、 $I_{DF} \propto I_P^2$  が成り立つ。よって TTA では、各励起光強度における  $I_{DF}$  と  $I_P$  それぞれの発光強度の両対数プロットを取れば、遅延蛍光のプロットが示す直線の傾きは燐光のその 2 倍となるはずである。以下図 2-8 に、各励起光強度の対数を横軸、IPA の遅延蛍光または燐光発光強度の対数を縦軸にとった両対数プロットを示す。

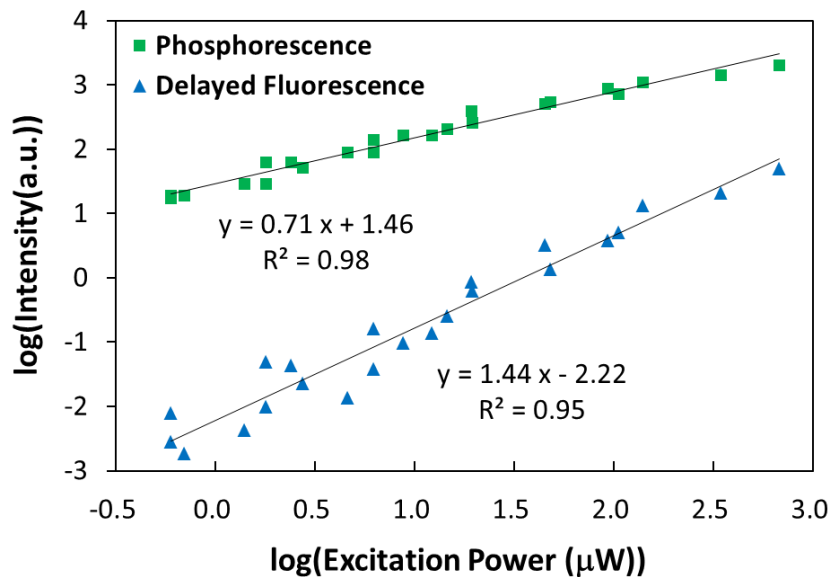


図 2-8 各励起光強度における、IPA 結晶の遅延蛍光発光強度または燐光発光強度の両対数プロット<sup>[A]</sup> (励起波長: 350 nm、発光検出波長は遅延蛍光が 384 nm、燐光が 500 nm、励起光を 1 秒以上照射した後停止し、各励起光強度における励起光消光後 0.1 s の発光強度を求めた。詳細な測定条件は実験の部に記載)

上図に示されているように、各励起光強度における  $I_{DF}$  と  $I_P$  の両対数プロットはそれぞれ直線を示し、遅延蛍光プロットの傾きは 1.44、燐光プロットの傾きは 0.71 となった。したがって、遅延蛍光プロットの傾きは燐光プロットの傾きのほぼ 2 倍となっており、TTA メカニズムを支持している。よって、IPA 結晶の遅延蛍光メカニズムが TTA であることから、 $T_1$  の存在が証明された。すなわち、残光は  $T_1$  を経由した発光であることから、確かに燐光であることがわかった。

## (2) 酸素吹き込み実験

第一章の図 1-13 に示したように、 $T_1$  励起子は酸素分子との接触により電子を受け渡し、発光せずに基底状態に戻る。この酸素分子による燐光消光が、IPA 結晶の室温燐光にどのように作用するかを調べた。方法としては、IPA 結晶にアルゴンガスを吹き付けた状態で測定した時間分解発光スペクトルと、酸素ガスを吹き付けた状態での時間分解発光スペクトルを比較した。結果、IPA の燐光発光強度は、アルゴンガスまたは酸素ガス吹き込みに対し目立った関連はなく、測定の順番、Ar (1)→O<sub>2</sub>(1)→Ar (2)→O<sub>2</sub>(2)→Ar (3)、にしたがって発光強度がわずかに減少するのみであった (図 2-9)。連続測定による燐光発光強度のわずかな減少は、ガス吹き付けを行っていない条件下でも見られる退色現象であり、すなわち、燐

光は結晶周辺の外気の影響を大きく受けていないことがわかった。燐光を発する主な部分は、外気とは遮断されている状態の結晶内部にあるためと考えられる。

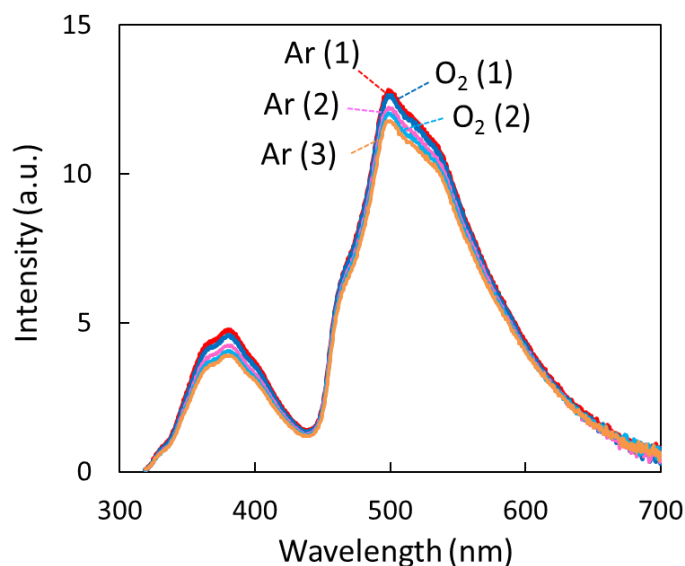


図 2-9 IPA 結晶にアルゴンガスまたは酸素ガスを吹き付けながら測定した時間分解発光スペクトル (図中、Ar (1)→O<sub>2</sub> (1)→Ar (2)→O<sub>2</sub> (2)→Ar (3)の順に測定した。ガスを吹き付けながら時間分解発光スペクトルを測定し終わった後、次のガスを 1 分間吹き付け、そのままガスを吹き付けながらスペクトルを測定する操作を繰り返した。測定パラメーター：励起波長 309 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

### (3) 一重項酸素の追跡

続いて、燐光の前段階である励起三重項状態が酸素分子と接触すると一重項酸素を生成する、いわゆる増感作用に注目し、溶媒に溶解した状態における IPA の増感作用を調べた。これまでの結果から IPA は固体でのみ燐光を示すので、溶液では T<sub>1</sub> も発生していない可能性が高い。そこで、IPA の DMSO 溶液を用いて T<sub>1</sub> 生成があるかについて検討を行った。まず、実験方法の概要を述べる。510 nm 付近に吸収帯を持つ分子である Tetraphenylcyclopentadienone (TPCPD) は一重項酸素によって酸化され、510 nm 付近の特徴的な吸収 ( $\epsilon_{503} = 1410 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>は消失する (図 2-10)。この性質を利用して TCPD は増感剤の増感作用検出に利用されており<sup>[11]</sup>、本研究においても TCPD を用いて IPA の増感作用を調べた。

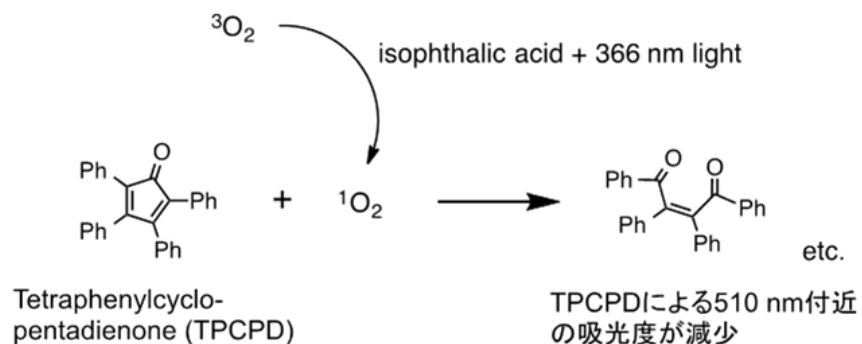


図 2-10 TPCPD を用いた一重項酸素検出の原理 (TPCPD のモル吸光係数は  $1410 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (503.8 nm、ジオキサン中) であり、また、同波長における酸化物のモル吸光係数は 0 である<sup>[10])</sup>

IPA を溶解 (400 mM) または無添加の TPCPD 溶液それぞれについて、紫外光 (366 nm) 照射下における経時的な吸収スペクトル変化を測定した (図 2-11-A,B)。なお、溶媒には酸素ガスをバブリングした DMSO を用いた。さらに確認として、アルゴンガスをバブリングした溶媒に IPA を添加した場合における吸収スペクトル変化も測定した (図 2-11-C)。

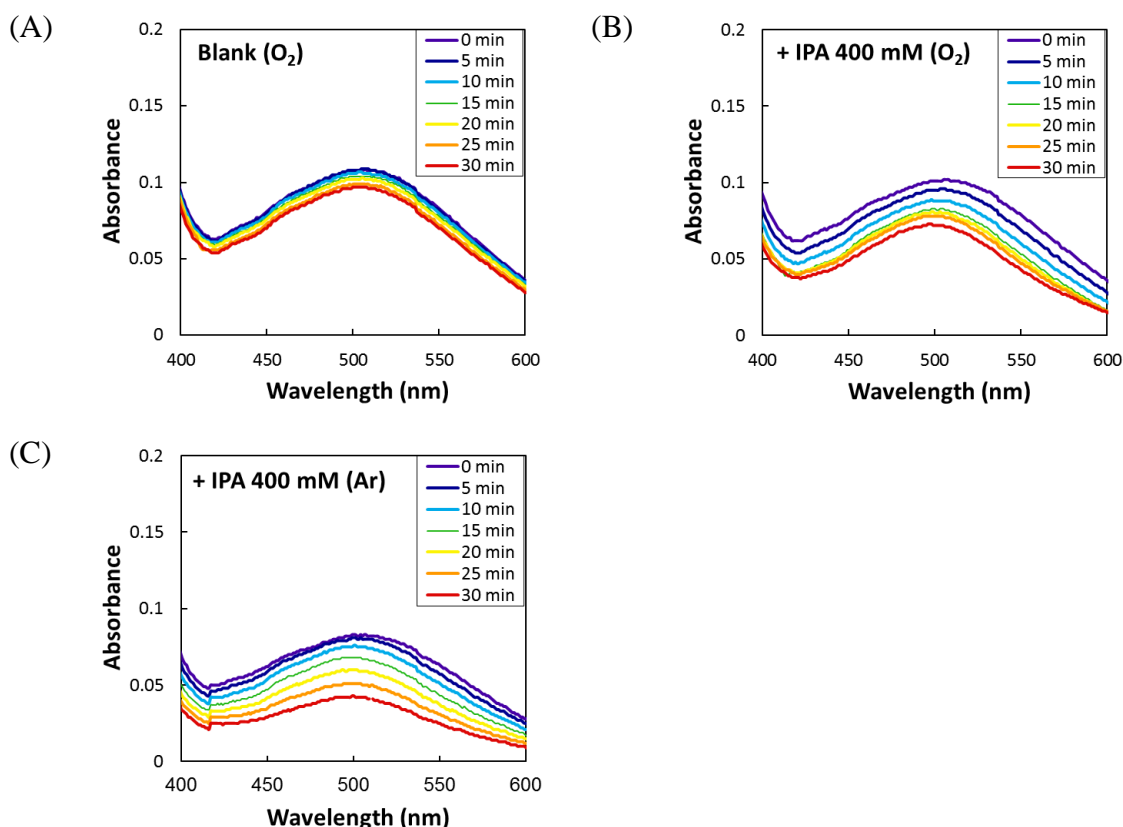


図 2-11 溶液状態の IPA の増感作用、(A) Blank 溶液 (0.1 mM TPCPD/酸素ガスをバブリングした DMSO) の吸収スペクトル変化、(B) IPA 添加溶液 (0.1 mM TPCPD + 400 mM IPA/酸素ガスをバブリングした DMSO) の吸収スペクトル変化、(C) IPA 添加溶液 (0.1 mM TPCPD + 400 mM IPA/アルゴンガスをバブリングした DMSO) の吸収スペクトル変化

上記の図 2-11-A および B を比較すると、510 nm 付近の TPCPD による吸収は、IPA 添加によって時間経過とともに大きく減少している。よって、400 mM の IPA は増感作用を有すると思われる。しかしながら、図 2-11-C に示されているように、アルゴンガスを吹き込んだ溶媒を用いた場合においても、510 nm 付近の TPCPD の吸収は減少した。一重項酸素と TPCPD が反応することによって 510 nm 付近の吸収が減少することが前提であるので、アルゴンガス吹き込みによって酸素を脱気した状態でも吸収が減少したことは、前提と矛盾する。この結果の要因としては、以下の 2 つが考えられる。まずは、アルゴンガス吹き込みにも関わらず、溶液中の酸素が十分脱気できなかった可能性がある。より酸素を脱気しやすい低極性溶媒を用いて再試験する方法が考えられたが、ある程度 IPA が溶解できるような低極性溶媒を見つけることができなかった。もう 1 つは、紫外光によって励起されて活性状態になった IPA が直接 TPCPD と反応した可能性が挙げられる。特に、400 mM という増感剤としては高濃度の状況下において、励起された IPA が直接 TPCPD と反応することは

ありうると考えられる。しかし、いずれにせよ、溶液状態で IPA が T<sub>1</sub> を生成するという有力な証拠は得られなかった。

そこで、TPCPD 吸光度減少の IPA 依存性を確かめるため、IPA の濃度を 50, 100, 200, 400, 800 mM と変化させ、同様の増感作用確認実験を行った。なお、IPA 無添加の試験区に加え、カルボン酸官能基の影響を検証するため、800 mM および 1600 mM の酢酸を加えた試験区も対照として加えた。それぞれの試験溶液を 96 穴プレートに入れ、366 nm の紫外光を照射しながら、時間毎に 510 nm の吸光度を測定した (図 2-12)。実験はそれぞれ 3 連で行い、平均値を点で示し、標準偏差をバーによって示した。

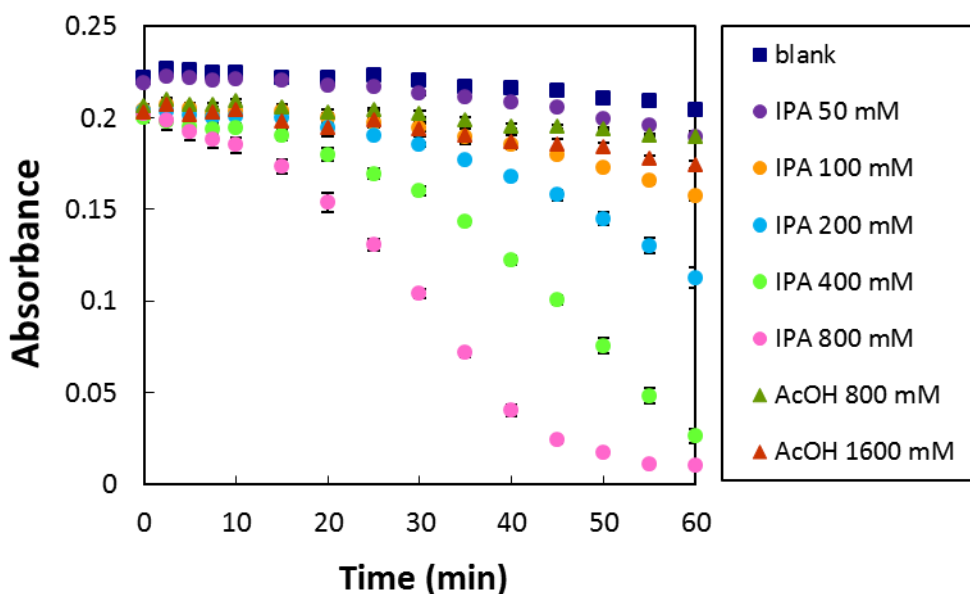


図 2-12 溶液状態 IPA が示す増感作用の濃度依存性 (各濃度の IPA/DMSO (酸素ガス置換) 溶液に 366 nm 励起光を照射した際の、固定波長 (510 nm) における TPCPD 吸光度の経時変化)

上図が示すように、添加した IPA の濃度依存的に、TPCPD の 510 nm の吸光度が減少した。この TPCPD 吸光度減少が一重項酸素生成によるものとは断定できないが、光励起された IPA が TPCPD 吸光度減少の原因となっていることがわかった。また、同濃度以上の酢酸ではこのような TPCPD 吸光度減少は生じなかったことから、カルボン酸ではなく、IPA の化学構造自体が重要であることがわかる。さらに特筆すべきことは、TPCPD 吸光度減少に IPA 100 mM 以上の高濃度を要している点である。したがって、このような IPA による作用は希薄状態、すなわち IPA が単分子状態では生じず、高濃度状態における分子間相互作用が要因であることも考えられる。なお、今後の検討課題として、溶液中に水を加え IPA を懸濁

状態にし、同様の測定を行うことが考えられる。また、一重項酸素検出に用いた TPCPD の生成物の構造検証についても、今後の課題とする。

#### 第四節 発光寿命および蛍光量子収率

室温燐光が確認された結晶試料について、それぞれ発光寿命の測定を行った。具体的な実験手法としては、上記した時間分解スペクトル測定と同様に分光光度計 FP-8500 を用い、励起光照射を止めた後、時間経過とともに減衰していく発光強度を連続測定した。寿命測定は上記したすべての室温燐光化合物に対して行ったが、例として、IPA 燐光発光の減衰曲線の実測値と解析によって得られた計算値を図 2-13-A に、また解析の方法を図 2-13-B に示す。

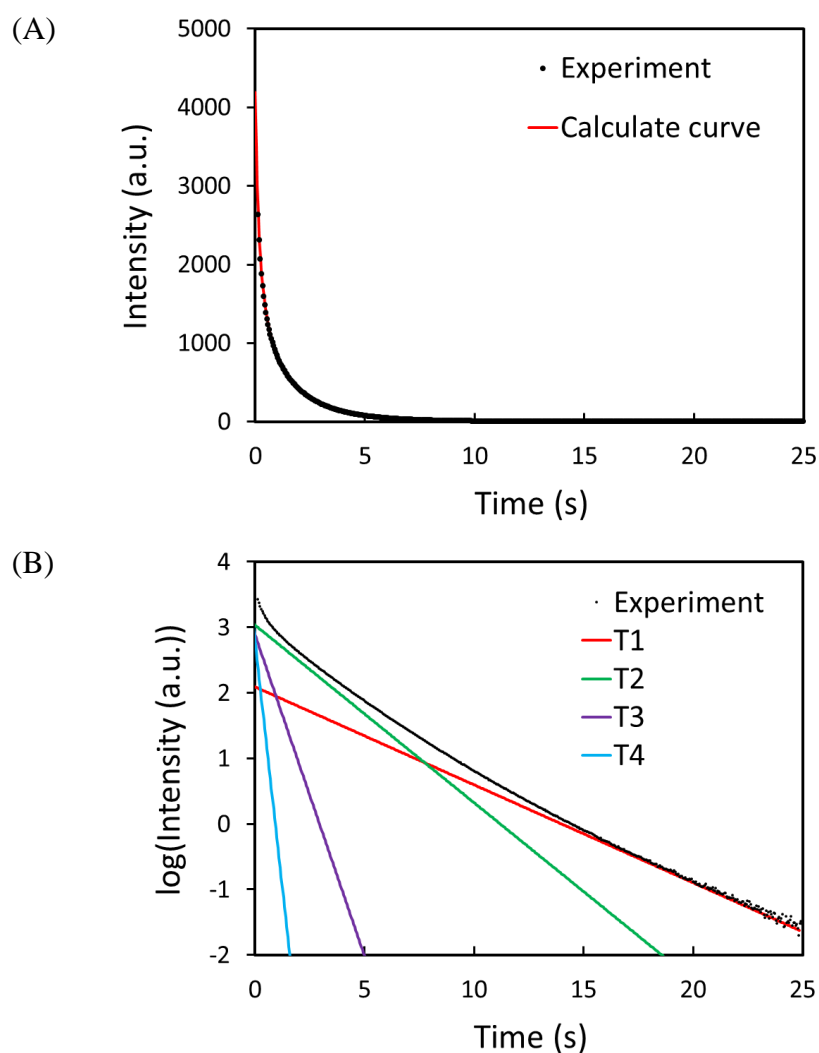


図 2-13 (A) IPA 結晶が発する室温燐光の減衰曲線<sup>[A]</sup> (図中、Experiment は実測値、Calculate curve は計算曲線を示す)、(B) 減衰曲線の解析方法 (T1 は実測値の右側直線部分の回帰曲線、T2 は実測値から T1 を引いた減衰曲線の右側直線部分の回帰曲線、T3 および T4 も同様の操作を行って求めた回帰曲線を示す)

上図 (A) において、IPA の燐光発光強度の減衰は、通常の蛍光物質の発光減衰と同様に指数関数的と推定されたので、上図 (B) に示したように縦軸に発光強度の対数、横軸に時間をプロットした片対数グラフを作成した。その結果、実測値がなす曲線 (図 2-13-B 中、黒点) は、長寿命部分で直線的であったが、短寿命部分では指数関数成分が残っていると考えられた。すなわち、この発光減衰は指数関数的であるものの、複数の指数関数的減衰の組み合わせであることが推定された。そこでまず、長寿命側の直線部分について回帰直線の式を求めた (図中、赤色の直線 : T1)。元の減衰曲線から T1 直線を引き算し、得られた指数関数的減衰曲線について、やはり長寿命側で直線となった部分について再度回帰分析を行い、また回帰直線の式を求めた (緑色の直線 : T2)。さらに同様の操作を、引き算した減衰曲線が直線とみなせるまで行った。このようにして得られた 4 つの回帰直線 (T1~T4) を線形結合させ、縦軸を対数から発光強度に戻したものが図 2-13-A 中、赤線で示した計算値曲線であり、実測値プロットとよく一致した。すなわち、IPA 室温燐光の発光強度は、以下の式 (2-1) に示したように、指数関数的に減衰する複数の発光成分の合成として表すことができる。

$$y = \sum_{n=1}^m A_n e^{-\frac{x}{\tau_n}} = A_1 e^{-\frac{x}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{x}{\tau_3}} \dots + A_m e^{-\frac{x}{\tau_m}} \quad (2-1)$$

ここで、 $y$  は室温燐光の発光強度、 $x$  は時間、 $e$  は自然対数の底である。成分が 1 から自然数  $m$  まであり、 $n$  は 1 から  $m$  までのある自然数で、 $A_n$  は成分  $n$  の時間=0 における発光強度、 $\tau_n$  は成分  $n$  の平均寿命である。さらに  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ) を重みとして  $\tau_n$  の加重平均を求め、これを  $\tau_{av}$  とした。以下の表 2-1 に、室温燐光化合物の燐光各成分の平均寿命  $\tau_n$ 、 $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ )、さらに平均寿命の加重平均  $\tau_{av}$  を示した。

表 2-1 室温燐光化合物の燐光発光寿命<sup>[A]</sup>

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_1$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_2$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_3$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_4$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
Bz (301/495)	0.74 (5.6%)	0.41 (26%)	0.16 (69%)	-	0.26
IPA (309/501)	2.9 (4.7%)	1.6 (41%)	0.44 (30%)	0.14 (24%)	0.97
TPA (334/516)	0.80 (24%)	0.46 (36%)	0.13 (40%)	-	0.41
1,2,3-Benzenti- carboxylic acid (315/494)	1.3 (4.5%)	0.59 (29%)	0.23 (66%)	-	0.38
1,2,4-Benzenti- carboxylic acid (340/530)	0.20 (56%)	0.090 (44%)	-	-	0.15
1,3,5-Benzenti- carboxylic acid (331/560)	0.78 (14%)	0.45 (63%)	0.15 (23%)	-	0.43
PMA (324/533)	1.2 (79%)	0.84 (16%)	0.35 (5.3%)	-	1.1
2,6-Dimethoxy- carboxylic acid (339/499)	1.5 (10%)	0.74 (53%)	0.16 (37%)	-	0.61
Diphenylacetic acid (286/483)	2.1 (22%)	0.93 (47%)	0.29 (31%)	-	1.0
4-Biphenyl- acetic acid (300/580)	0.46 (76%)	0.34 (24%)	-	-	0.44

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$  : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$  : 燐光波長、(b) 成分  $n$  の平均寿命、(c) 成分  $n$  の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ )、(d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均

続いて、遅延蛍光を示した Bz、IPA、TPA、4-Biphenylacetic acid について、それぞれの遅延蛍光の発光寿命についても燐光と同様に解析を行った。結果を表 2-2 に示す。

表 2-2 遅延蛍光の発光寿命<sup>[A]</sup>

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>1</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>2</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>3</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
Bz (301/344)	0.17 (27%)	0.084 (73%)	-	0.11
IPA (309/382)	0.66 (2.1%)	0.23 (32%)	0.097 (66%)	0.15
TPA (334/383)	0.29 (12%)	0.11 (51%)	0.044 (37%)	0.11
4-Biphenyl- acetic acid (300/384)	0.20 (56%)	0.090 (44%)	-	0.15

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$  : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$  : 遅延蛍光波長、(b) 成分  $n$  の平均寿命、(c) 成分  $n$  の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ )、(d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均

遅延蛍光も燐光と同じように、複数の寿命成分からなるものであった。また、それぞれの遅延蛍光寿命の加重平均は、対応する燐光寿命よりいずれも短く、約 1/2 であった。先に述べたようにこの遅延蛍光のメカニズムは TTA であり、相対的に寿命の長い T<sub>1</sub> 励起子 2 つが衝突して、より寿命の短い 1 つの S<sub>1</sub> 励起子 1 つを生じるので、遅延蛍光の寿命が燐光寿命よりも短くなることは矛盾しない。

本節の最後に、これまで述べた室温燐光化合物の光物性値として、結晶状態における蛍光および蛍光励起のピーク波長、燐光および燐光励起ピーク波長、また遅延蛍光を示したものについてはその遅延蛍光ピーク波長、さらにそれぞれの蛍光量子収率を示す (表 2-3)。

表 2-3 室温燐光化合物の光物性値<sup>[A]</sup>

Compound	F <sub>ex</sub> (nm) <sup>(a)</sup>	F <sub>em</sub> (nm) <sup>(b)</sup>	P <sub>ex</sub> (nm) <sup>(c)</sup>	P <sub>em</sub> (nm) <sup>(d)</sup>	DF (nm) <sup>(e)</sup>	Φ <sub>F</sub> (%) <sup>(f)</sup>
Bz	260	308	301	495	344	13
IPA	313	363	309	501	382	28
TPA	319	341	334	516	383	18
1,2,3-Benzotri- -carboxylic acid	295	316	315	494	-	2.5
1,2,4-Benzotri- -carboxylic acid	303	338	340	530	-	2.1
1,3,5-Benzotri- -carboxylic acid	300	321	331	560	-	1.4
PMA	338	379	324	533	-	9.2
2,6-Dimethoxy- -carboxylic acid	312	355	339	499	-	6.1
Diphenylacetic acid	243	285	286	483	-	11
4-Biphenyl- acetic acid	328	384	300	580	384	23

(a) F<sub>ex</sub> : 蛍光励起ピーク波長、(b) F<sub>em</sub> : 蛍光ピーク波長、(c) P<sub>ex</sub> : 燐光励起ピーク波長、(d) P<sub>em</sub> : 燐光ピーク波長、(e) DF : 遅延蛍光波長、(f) Φ<sub>F</sub> : 蛍光量子収率

## 第五節 まとめ

本博士課程研究において、IPA を代表的化合物とする安息香酸誘導体およびフェニル酢酸誘導体の結晶が、室温でも目視可能なほどの発光強度と発光寿命を有する残光を発することを見出した。単一の有機化合物からなる結晶の室温残光は極めて稀な現象であり、そのメカニズムもこれまでほとんど明かされていない。本章では、発見した室温残光の様子をまず写真によって提示し、続いてそれぞれの時間分解スペクトル、ならびに蛍光および固体吸収スペクトルを示した。時間分解スペクトル測定から、いくつかの化合物は遅延蛍光も発することが判明し、さらにこの遅延蛍光は TTA 由来であることを明らかにした。TTA が生じていることから、残光発光機構において  $T_1$  が存在することが明らかであり、よってこの室温残光が燐光由来であると確認された。 $T_1$  を前提として、IPA の増感効果を調べたところ、一重項酸素が生成されていることの断定はできなかったが、溶液中に IPA が高濃度で溶解した状態において、明らかに一重項酸素検出色素の吸光度減少が観察された。加えて本節では、室温燐光化合物の発光寿命を測定、解析し、発光は複数の寿命成分からなることを解明した。さらに、燐光および遅延蛍光の発光成分それぞれの平均寿命を求め、各ピーク波長ならびに蛍光量子収率とともに示した。以上の通り、本章では、室温残光化合物の発見とその残光が確かに燐光由来であることを中心に述べ、加えて発光寿命などの光物性値を表した。

## 実験の部 (第二章)

### 一般的事項

蛍光スペクトル測定、時間分解スペクトル測定、励起光強度変化に伴う遅延蛍光発光強度変化の測定、発光寿命測定、蛍光量子収率測定は、分光光度計 FP-8500 (日本分光) を使用して行った。また、これらの測定は、特に断りのない限り、室温 (23°C) にて行った。加えて、特に断りのない限り、蛍光スペクトル、蛍光励起スペクトル、時間分解発光スペクトル、時間分解励起スペクトルについては装置の分光感度を補正したものを示した。スペクトルの補正については、重水素ランプ (power 30 W, 200-400 nm, ESC-843、日本分光) およびハロゲンランプ (power 20 W, 350-750 nm, ESC-842、日本分光) を標準光源としてスペクトル補正データを作成し、これらを用いて各スペクトルの補正を行った。

### 測定サンプルの再結晶

本章において各スペクトルを測定した安息香酸誘導体については、購入した試薬を再結晶によって精製した後に、スペクトルを測定した。試薬の製造メーカーおよび再結晶溶媒を以下に述べる。IPA (99%, Sigma-Aldrich)、1,2,4-Benzenetricarboxylic acid (>98%, 東京化成)、1,3,5-Benzenetricarboxylic acid (>98%, 東京化成)、および 4-Biphenylacetic acid (97.0%, 東京化成) はメタノール (LC/MS グレード、和光純薬) から再結晶化した。TPA (>99.0%, 東京化成) は、エタノール (特級、関東化学) から再結晶を行った。PMA (>98.0%, 東京化成)、Bz (>99.5%, 関東化学)、および 1,2,3-Benzentricarboxylic acid (n 水和物, >98%, Sigma-Aldrich) は超純水 (Millipore Milli-Q Integral-3) から再結晶化した。2,6-Dimethoxybenzoic acid (>98.0%, 東京化成)、および Diphenylacetic acid (>98.0%, 関東化学) はエタノール/超純水 (1/1) の混合溶媒から再結晶を行った。また、残光の比較に用いた Tetraphenylmethane (96%, Alfa Aesar) は、昇華して精製した後、ジクロロメタン (分光分析用、和光純薬) に溶解させ、少量のメタノール (分光分析用、和光純薬) を加えて再結晶化を行った。

### 蛍光灯下、および蛍光、残光写真撮影

室温下において、それぞれのサンプルの蛍光灯下での写真撮影を行った。また、IPA、TPA、PMA は 366 nm (FUNA UV LIGHT MODEL SL-800G、フナコシ薬品株式会社) の紫外光を照射しながら、また、テトラフェニルメタンには 254 nm (同上) の紫外光を照射しながら、サンプルが発する蛍光を撮影した。さらに、1 秒以上励起光を照射した後に停止し、その後 2 秒間隔で露光撮影を行い、残光の写真撮影を行った。

下記図 2-14 に、Bz、2,6-Dimethoxybenzoic acid、4-Biphenylacetic acid の蛍光灯下、紫外光照射下での蛍光、励起光停止後の残光の様子を示す。特に残光に関し、図 2-2 と比較して明

らかに発光強度が弱く残光の様子の判別が困難であることから、Windows PowerPoint 2013 上において写真の明るさを初期設定値の 0 から 50 に変更させたものを赤枠内に示した。

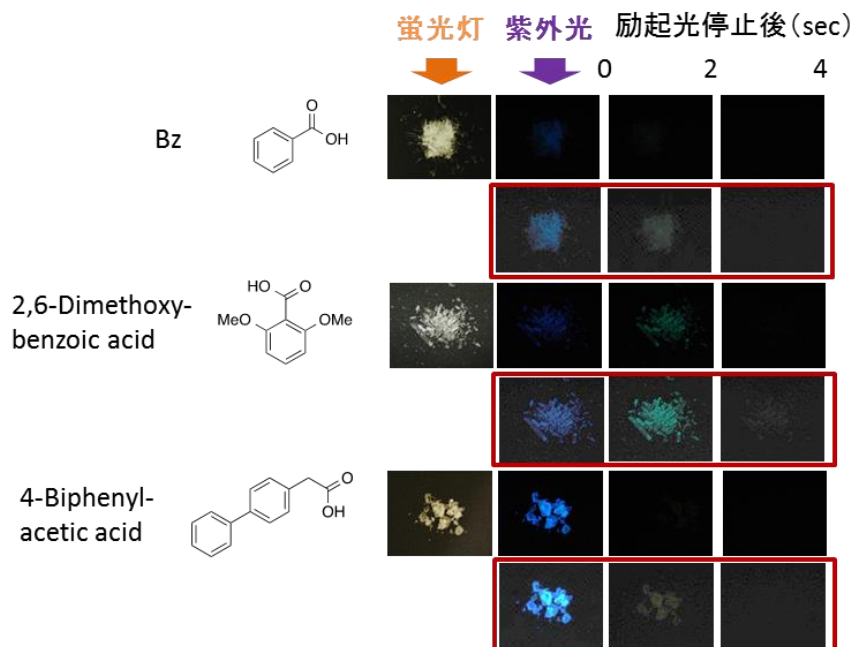


図 2-14 Bz、2,6-Dimethoxybenzoic acid、4-Biphenylacetic acid それぞれの結晶の蛍光灯下の様子、また、紫外光照射時の蛍光および励起光停止後の残光の様子（光源は、FUNA UV LIGHT MODEL SL-800G（フナコシ薬品株式会社）。励起波長はいずれも 254 nm。残光については、励起光停止後から 2 秒間隔で露光撮影した。撮影には ccd カメラ（D40X, ニコン）を用いた。赤枠内については明るさの補正を行ったものを示した）

溶解した状態および析出した状態での IPA の室温残光（図 2-3）の写真撮影については、以下の通り行った。まず、1.0 M IPA/DMSO 溶液を調整した。続いて、この 1.0 M 溶液を 100  $\mu$ L 取って小試験管に加え、さらに H<sub>2</sub>O/DMSO 混合溶液 900  $\mu$ L（混合比：H<sub>2</sub>O/DMSO = 0/900, 100/800, 200/700, 300/600, 400/500, 500/400, 600/300, 700/200, 800/100, 900/0）を加えた。それぞれの小試験管を密栓した後、蛍光灯下、および 366 nm の紫外光（FUNA UV LIGHT MODEL SL-800G、フナコシ薬品株式会社）を照射しながら撮影した。さらに、励起光を 1 秒以上照射した後に停止して、停止直後から 1 秒間露光撮影を行い、残光を記録した。

#### 蛍光スペクトル測定および固体吸収スペクトル測定

蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルは、分光蛍光光度計 FP-8500 のキセノンランプ（150 W）を光源とし、固体状のサンプルを固体測定用セル（直径 55 mm×厚さ 1-3 mm、

サンプル重量 4-20 mg) に入れ、FP-8500 付属ソフトの「スペクトル測定」モードによって測定した。感度は特に断りがない限り「very low」(PMT 電圧：175 V) で測定を行った。測定パラメーターは、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、レスポンス 0.5 s、データ取込み間隔 0.5 nm、走査速度 500 nm/min に設定した。

固体吸収スペクトル測定については、分光光度計 FP-8500 に ILF-835 型 100 mm<sup>φ</sup> 積分球ユニット (日本分光) を連結させて行った。固体サンプルを粉末用セル (セル内径：3×10×10 mm、日本分光) に高さが 10 mm 以上になるように入れ、これを上記の分光光度計に連結させた積分球ユニット内に挿入し、200 nm から 700 nm までの励起光を試料に照射し、分光光度計付属ソフトの「吸光度測定」モードで固体吸収を測定した。

### 時間分解スペクトル測定

時間分解発光スペクトルおよび時間分解励起スペクトルの測定は、同様にキセノンランプを光源とし、固体状のサンプルを FP-8500 付属の固体測定用セルに入れ、FP-8500 付属測定ソフトの「スペクトル測定」モードにて測定した。特に断りのない限り、時間分解測定パラメーターは、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s に設定した。感度設定に関し、1,2,4-Benzentricarboxylic acid の時間分解発光および励起スペクトルについては強度が低かったため、感度を「low」(PMT 電圧：248 V) に設定して測定した。その他の化合物については、感度は「very low」にて測定を行った。

### 温度変化に伴う時間分解スペクトル変化の測定

FP-8500 に高温粉末セルユニット HPC-836 (日本分光) を接続し、ユニット付属の測定セル (直径 18 mm、深さ 3 mm、サンプルを約 1 mm の厚さで設置した) に IPA 結晶を入れ、温度を 303 K から 10 K 刻みで 403 K までサンプルを加熱しながら、それぞれ時間分解発光スペクトルを測定した。時間分解発光スペクトルの測定条件は上記と同じく、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、また感度は very low、励起波長は 309 nm に設定し、各温度での測定を行った。

### 励起光強度変化に伴う燐光および遅延蛍光発光強度変化の測定

分光光度計 FP-8500 内に、光強度測定メーター (PM100A, Thorlabs GmbH) の光取込み部位 (積分球付きセンサー (型番：S142C)、測定可能波長は 350~1100 nm) を、通常の分光測定においてサンプルが設置される位置と同位置になるようセットした。FP-8500 の「時

間変化測定」モードにおいて励起光を 350 nm にし、FP-8500 の励起バンド幅を 1, 2.5, L5, 5, L10, 10, 20 nm に変更してそれぞれの光強度 ( $\mu\text{W}$ ) を求めた (表 2-4)。加えて、FP-8500 付属の 2 枚の遮光板 (遮光版①および遮光版②、図 2-15) を用い、遮光版①を挿入して励起光強度を弱めながら各バンド幅での光強度を測定し、続いて遮光が大きい遮光版②を用いて同様の測定、さらに遮光版①および②を重ねた状態で同様の測定を行い、各場合での光強度を求めた。続いて、IPA 結晶を固体測定用セルに入れて FP-8500 にセットし、励起光の波長は 350 nm、発光の検出波長は 500 nm に設定、励起光を 1 秒以上照射した後に停止し、残光の発光寿命測定を「時間変化測定」モードにおいて行った。測定は、上記の各励起バンド幅および遮光板有無の条件下 (遮光板なし、遮光版①のみ、遮光版②のみ、遮光版①+②) で行い、各場合における励起光消光後 0.1 s の発光強度の対数を縦軸にプロットした (図 2-8)。この際、各場合での光強度は表 2-4 にあらかじめ求めておいたものを用い、光強度の対数を横軸にプロットし、両対数グラフを作成した。遅延蛍光については励起光の波長を 350 nm、発光の検出波長を 384 nm に設定して同様に測定を行い、グラフにプロットした。

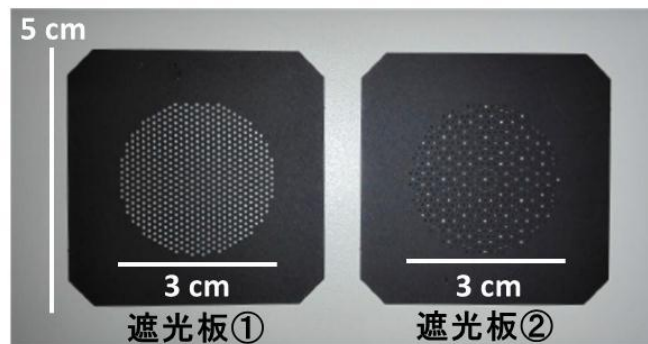


図 2-15 遮光板①および②の様子

表 2-4 各バンド幅において、遮光板①および②を用いた際の光強度

バンド幅	光強度 (μW)			
	遮光板なし	遮光板①	遮光板②	遮光板①+②
1 nm	0.6	0.2	0	0
2.5 nm	19.5	2.7	0.3	0.3
L5 nm	45.3	6.2	0.7	0.6
5 nm	105.6	14.6	1.8	1.4
L10 nm	140.2	19.3	2.4	1.8
10 nm	345.5	48.0	6.2	4.6
20 nm	677.1	93.6	12.2	8.8

#### 残光に対する酸素の影響：酸素吹き付け測定

時間分解スペクトルの測定と同様に IPA 結晶を固体用セル中の所定の箇所に入れ、十分押し付けた後、下記図 2-16-A に示した固体用セル（図中左）とガス吹付け器具（図中右）を図 2-16-B のように接続し、ガスを極弱く吹付けながら置換ガス雰囲気下での時間分解発光スペクトル測定を行った。まず、アルゴンガス (>99.9999%, 0.04 MPa) を IPA 結晶に吹き付けながらスペクトルを測定した。続いて 1 分間、酸素ガス (0.04 MPa) をサンプルに吹き付けて十分ガスを置換した後、そのまま酸素ガスを吹き付けながら同様にスペクトルを測定した。その後、同様にインターバルを取りながらアルゴン→酸素→アルゴンと吹き付けながら時間分解発光スペクトルを測定した。測定条件は上記と同じく、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度を very low、励起波長を 309 nm に設定して行った。

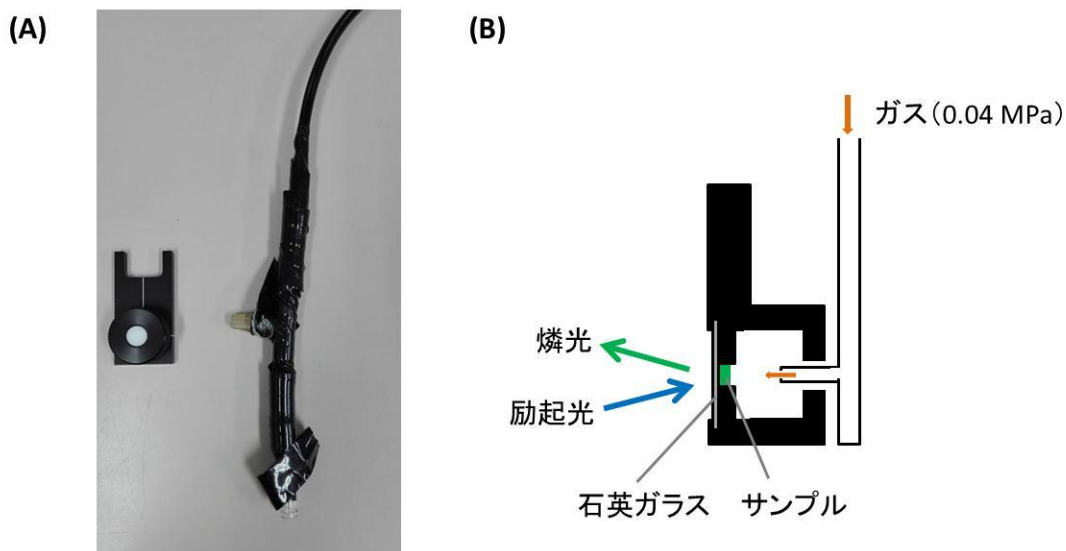


図 2-16 (A) 固体用セル (左) およびガス吹付け器具 (右)、(B) ガス吹付け測定の概略図

## 増感作用の測定

### ① 吸収スペクトル変化測定

酸素を 15 分間バブリングした DMSO (分光分析グレード、和光純薬)、TPCPD (>98%, 東京化成)、および IPA 結晶を用い、400 mM IPA + 0.1 mM TPCPD/DMSO 溶液とブランクとして 0.1 mM TPCPD/DMSO 溶液を作成した。それぞれのサンプル溶液を石英セルに 2.5 mL 入れ、室温下、365 nm の紫外光 (ハンディ UV ランプ SLUV-4、アズワン株式会社) を照射し、時間毎に吸収スペクトルを測定した (UVmini1240, SHIMADZU)。また、DMSO にアルゴンガスを 15 分間バブリングし、これを溶媒に用いて上記と同様の試験を行った。

### ② 固定波長での吸光度変化測定

上記①記載と同様の試薬および酢酸 (特級、和光純薬) を用い、またブランクとして 0.4 mM TPCPD/DMSO 溶液、800, 400, 200, 100, 50 mM IPA + 0.4 mM TPCPD/DMSO 溶液、1600, 800 mM 酢酸 + 0.4 mM TPCPD/DMSO 溶液を作成した。それぞれのサンプル溶液を 96 穴プレートに 200  $\mu$ L ずつ入れ、室温下、366 nm の紫外光 (FUNA UV LIGHT MODEL SL-800G、フナコシ薬品株式会社) を照射し、時間毎に 510 nm の吸光度を測定した (Sunrise-Basic Tecan microplate reader, Tecan)。測定は 3 回行い、平均値と標準偏差を求めた。

## 発光寿命測定

時間分解スペクトル測定と同様の条件で固体状のサンプルを固体測定用セルにセットし、FP-8500 付属ソフトの「時間変化測定」モードを用い、1 秒以上励起光を照射した後に消光し、残光が測定機検出限界以下の強度に減衰するまで発光強度を測定した (3 秒~25 秒間)。

なお、励起光の照射時間設定に関しては、あらかじめ燐光強度の飽和する照射時間を求めた。すなわち、パルスレーザー発生装置（COMPACT-35G-405-MM-SMA, World Star Tech : レーザー波長は 400 nm から 1400 nm まで設定可能）を用い、レーザーのパワーを 10 mA、波長を 400 nm に設定し、光ファイバー（OBF-832、日本分光）を通して、粉末用セル（セル内径 :  $3 \times 10 \times 10$  mm、日本分光）内に高さが 10 mm 以上になるように入れた IPA 結晶に  $45^\circ$  の角度で照射した（図 2-16-A）。サンプルからの発光は、同様に  $45^\circ$  の角度で設置した光ファイバーを通して分光光度計 FP-8500（時間変化測定モード、検出波長は 500 nm）で検出した。レーザーのパルス時間（=励起光照射時間）を 20 ms, 30 ms, 50 ms, 100 ms, 200 ms, 300 ms, 500 ms, 1000 ms, 2000 ms, 4000 ms に設定し、それぞれの 照射停止後の燐光強度を求め、グラフにプロットした（図 2-17-B）。この結果、励起光照射 1 秒以上で励起光停止後の燐光強度が一定となったことに基づき、発光寿命測定のための励起光照射時間を 1 秒以上と設定した。

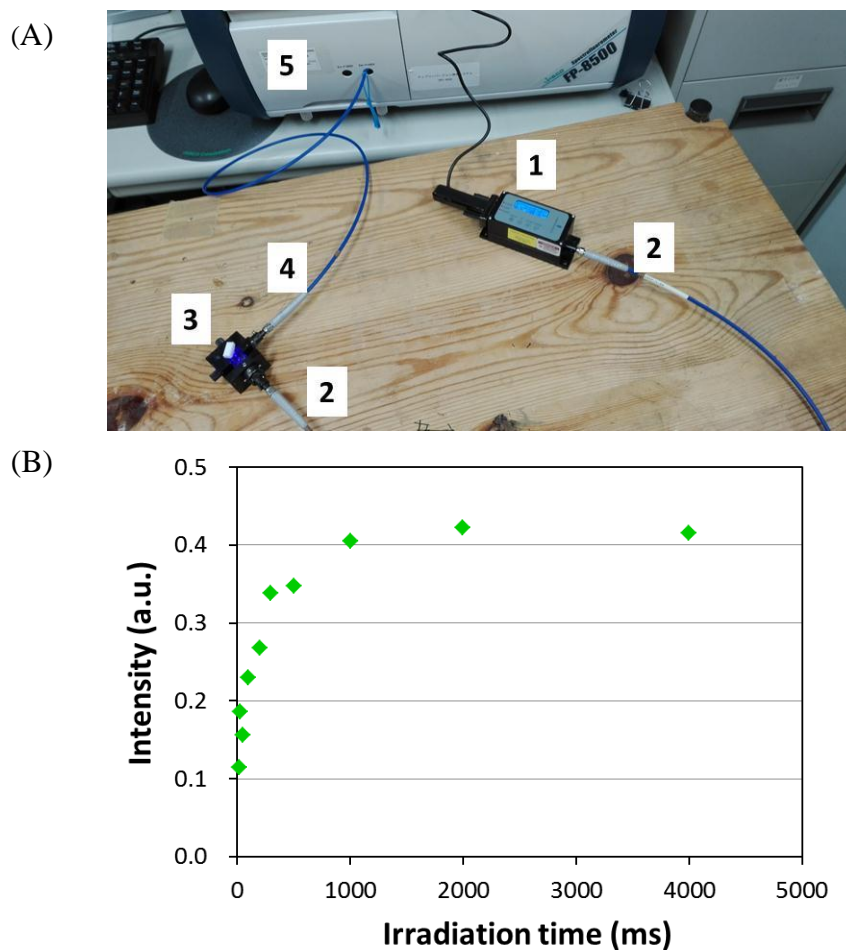


図 2-17 励起光照射時間と燐光発光強度の関係 (A) 測定装置のセッティング。図中、1 : パルスレーザー発生装置、2 : 光ファイバー（励起側）、3 : サンプル、4 : 光ファイバー

(検出側)、5、分光光度計、(B) 励起光照射時間と IPA 燐光強度の関係

さらに、寿命測定においてはデータの精度を高めるために、同条件下にて 10 回測定したものを積算し、これを解析に用いた。解析は IgorPro (ver 6.2.2.0. WaveMetrics, Inc.) を用いて行った。FP-8500 による測定で得られた残光の減衰曲線に対し、まず縦軸の発光強度を対数とした。続いて、得られたグラフの長寿命側で直線となった部分を回帰分析し、回帰直線の式を求めた。この回帰直線を減衰曲線から引き算し、新たな減衰曲線を得た。得られた曲線についても長寿命側で直線となった部分を回帰分析し、さらに回帰直線の式を求め、減衰曲線が直線となるまでこの操作を繰り返した。求めた回帰直線の式から各  $\tau$  の値が得られ、また y 切片の値からそれぞれの成分比を求めた。

### 蛍光量子収率測定

蛍光量子収率は、分光光度計 FP-8500 に ILF-835 型 100 mm $\phi$  積分球ユニット (日本分光) を連結させて測定した。試料の蛍光スペクトル測定は、固体状の試料を粉末用セル (セル内径: 3×10×10 mm、日本分光) に高さが 10 mm 以上になるように入れ、これを積分球ユニット内に挿入、励起光を試料に照射し、「スペクトル測定」モードで蛍光を測定した。また、測定パラメーターとして、励起側バンド幅および蛍光側バンド幅は 10 nm、レスポンスは 0.5 s を選択した。感度は、励起光ピークの強度がおよそ 5000-8000 (a.u.) に収まるよう適宜設定した。また、積分球を用いて得られた蛍光スペクトルに関しても補正を行った。

上記の蛍光量子収率とは、試料から放出される蛍光の光子数  $N_{em}$  を、試料に吸収される励起光の光子数  $N_{abs}$  で割った値である内部量子効率  $\epsilon_{in}$  (試料が吸収した光子が蛍光に変換された効率) を指す。なお、試料で散乱された励起光が積分球内部で拡散され、再び試料を励起する間接励起の影響を考慮し、間接励起補正を行った。すなわち、蛍光量子収率  $\epsilon_{in}$  を求める計算式は、

$$\epsilon_{in} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{E_1 - \frac{L_2 E_2}{L_3}}{L_1 - \frac{L_1 L_2}{L_3}} \quad (2-2)$$

で表される。ただし、 $L_1$  は励起光のスペクトルで囲われる面積、 $L_2$  は試料によって散乱された励起光スペクトルで囲われる面積、 $L_3$  は試料に励起光を間接的に照射し、散乱された励起光スペクトルで囲われる面積、 $E_1$  は試料の蛍光スペクトルによって囲われる面積、 $E_2$  は励起光を間接的に照射された試料の蛍光スペクトルで囲われる面積を表す。実際に蛍光量子収率を算出するにあたっては、FP-8500 付属の量子収率計算プログラム (日本分光) を用いた。

## 参考文献 (第二章)

- [1] Van den Eeckhout, K.; Smet, P. F.; Poelman, D. *Materials* **2010**, *3*, 2536-2566.
- [2] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388.
- [3] Qin, W.; Li, K.; Feng, G.; Li, M.; Yang, Z.; Liu, B.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 635-643.
- [4] Hertel, D.; Bäessler, H.; Guentner, R.; Scherf, U. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10007-10013.
- [5] Huang, Z.; Ji, D.; Xia, A.; Koberling F.; Patting, M.; Erdman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8064-8066.
- [6] Berberan-Santos, M. N.; Garcia, J. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9391-9394.
- [7] Gerhard, A.; Bäessler, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7350-7356.
- [8] Hayer, A.; Bäessler, H.; Falk, B.; Schrader, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11045-11053.
- [9] Bagnich, S. A.; Bäessler, H.; Neher, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9178-9183.
- [10] Potter, R. G.; Hughes, T. S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2995-3004.
- [11] Foote, C. S.; Wexler, S.; Ando, W.; Higgins R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 975-981.
- [A] 以下の投稿論文に発表した図表を改変して示した : Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani and Hideya Yuasa. "Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals via a radical-ion-pair mechanism". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989-15995.

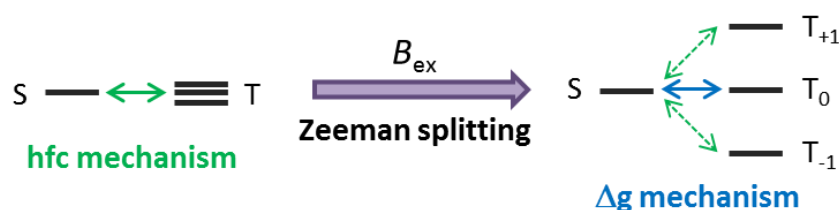
### 第三章 室温燐光の項間交差機構

## 第一節 緒言

先の第二章に示したように、本研究において、安息香酸誘導体およびフェニル酢酸誘導体それぞれの結晶が室温燐光を発することを見出した。本章では、この室温燐光発光プロセスにおける項間交差のメカニズムを解明する。燐光を発生させるには、励起された分子が後に電子スピン反転を伴う項間交差を必ず経る必要がある。よって、この項間交差を可能にする要因を突き止めることが、燐光発光機構解明の中心となる。項間交差を可能にする主要因については序論に述べたが、なかでも固体のように分子が密集しており、分子間相互作用によって起こりうる機構としては、シングレットフィッション (SF) および電荷移動 (CT) 錯体・ラジカルイオンペア (RIP) 中で生じる超微細結合 (hfc) 機構が挙げられる。本章では、安息香酸誘導体が発する室温燐光の項間交差機構として、SF および hfc 機構の二つについて検証する。

まず、SF であるかどうかを判断する基準では、 $S_1$  励起子のエネルギーが  $T_1$  励起子エネルギーの 2 倍以上であること<sup>[1]</sup>が条件となる (図 1-6-B)。したがって、室温燐光化合物の  $S_1$  エネルギーと  $T_1$  エネルギーを求め、上記の条件を満たしているか確認すれば、SF が判断できる。続いて、CT 錯体・RIP 中で生じる hfc 機構については、その大きな特徴として、外部磁場の影響を受けること<sup>[2,3]</sup>が挙げられる (図 1-9)。よって、室温燐光に対する外部磁場の影響を確認できれば、項間交差は hfc 機構によるものと実証できる。このとき、実際には外部磁場の影響を受けて hfc 機構と  $\Delta g$  機構の双方の効果が生じる (図 3-1-A) ことから、外部磁場強度と室温燐光強度のプロットは、外部磁場印加に伴っていったん室温燐光強度は減少し (hfc 機構による効果が優勢)、その後、上昇に転じる ( $\Delta g$  機構による効果が優勢) という特徴的な曲線<sup>[2,3]</sup>を示す (図 3-1-B)。よって、外部磁場印加実験によって得られた燐光強度変化のグラフが、この予想される曲線と一致するか比較することも重要である。

(A) hfc 機構（緑）と  $\Delta g$  機構（青）に対する外部磁場 ( $B_{ex}$ ) の影響



(B) hfc 機構と  $\Delta g$  機構の混合による見かけの変化

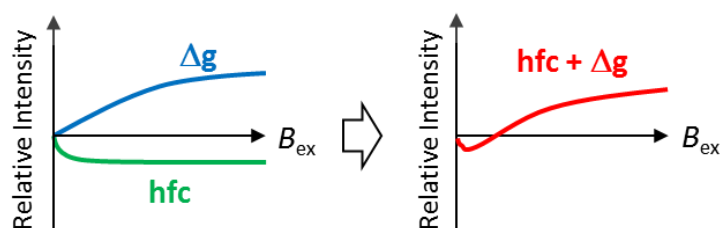


図 3-1 外部磁場印加に伴う、hfc 機構（綠色矢印、綠色グラフ）と  $\Delta g$  機構（青色矢印、青色グラフ）双方による、室温燐光強度の見かけ上の変化（赤色グラフ）<sup>[4]</sup>：縦軸は室温燐光の相対強度変化、横軸は外部磁場 ( $B_{ex}$ ) を表す。図 1-9 を再掲載した

また、本章では、微量に含まれる不純物が燐光に影響を与える可能性<sup>[4]</sup>を考慮し、室温燐光化合物中に特定の不純物が含まれているかどうか、さらに、燐光化合物を慎重に精製した後と精製前での室温燐光変化も調べる。一方、第一章で述べたように、ろ紙などのサポート物質に担持された状態で室温燐光を発する有機化合物が知られている<sup>[5]</sup>。このサポート上での室温燐光に対する外部磁場の影響も本章で検証し、その項間交差機構を推定する。以上の通り、本第三章では、室温燐光化合物の項間交差機構解明を主題とする。

この第一節「緒言」では、本章で検証される項間交差機構である SF と hfc 機構について述べ、その検証方法を述べた。加えて、室温燐光に対する不純物の影響、および担持状態で生じる室温燐光に対する外部磁場の影響についても、本章で調べることを記した。

第二節「Singlet Fission の否定」では、本博士課程研究で見出された室温燐光を発する代表的化合物であるイソフタル酸 (IPA) の蛍光および時間分解発光スペクトルを精査し、その  $S_1$  および  $T_1$  エネルギー値を求め、SF 機構の可能性を検証する。

第三節「不純物による燐光発光の否定」では、IPA 固体中に含まれている特定の不純物の調査、さらに、複数の方法で慎重に精製した IPA と精製前の IPA それぞれの時間分解発光スペクトルの比較を行って、不純物が室温燐光に与える影響を調べる。

第四節「外部磁場印加による発光強度の変化」について、永久磁石や電磁石によって印加された外部磁場が IPA 結晶の室温燐光発光に与える影響を調べる。さらに、外部磁場磁束密度に対する IPA 燐光強度の変化をプロットし、hfc 機構と $\Delta g$  機構による効果がグラフ上に現われるか検証する。加えて、IPA 結晶の室温遅延蛍光に対する外部磁場の影響についても述べる。

第五節「サポート物質に担持された状態で発せられる燐光に対する外部磁場の影響」においては、ろ紙に担持した 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムまたは *p*-アミノ安息香酸ナトリウムの室温燐光<sup>19</sup>が、電磁石による外部磁場を印加した状態でどのように変化するかを調べる。

第六節「まとめ」では本章の内容をまとめ、本研究において見出された IPA 室温燐光の項間交差メカニズムは、hfc 機構であることを示す。

## 第二節 Singlet Fission の否定

第一章序論に述べたように、SFは項間交差を引き起こすメカニズムの一つである。三重項-三重項消滅 (TTA) は2つの  $T_1$  励起子が衝突して1つの  $S_1$  励起子と1つの基底状態分子  $S_0$  を生じるが、SFでは  $S_1$  と  $S_0$  から2つの  $T_1$  が生成されるので、SFはTTAの逆反応とも見なせる (図 1-6)。第二章において、室温燐光を発する IPA、安息香酸 (Bz)、テレフタル酸 (TPA) および 4-Biphenylacetic acid それぞれの結晶は遅延蛍光も発すること、および IPA を代表化合物に用い、その遅延蛍光の発光メカニズムは TTA であることを明らかにした。TTA が生じていることから、その逆反応ともいえる SF が室温燐光化合物の三重項生成メカニズムとして機能している可能性について、本節で検証する。

第一に SF が生じる条件として、 $S_1$  のエネルギー  $[E(S_1)]$  は  $T_1$  のエネルギー  $[E(T_1)]$  の2倍以上でなければならない<sup>[4]</sup>。すなわち、

$$E(S_1) > 2E(T_1) \quad (3-1)$$

を満たしていることが必要である。ここで、IPA 結晶の時間分解発光スペクトルでは、燐光について3つの振動バンド (2.33, 2.51, 2.65 eV) と、遅延蛍光について2つの振動バンド (3.30 と 3.46 eV) を表している (図 3-2)。振動エネルギーの低いバンドとして蛍光 ( $S_1$ ) 3.46 eV、燐光 ( $T_1$ ) 2.65 eV を比較すると、 $E(S_1) = 3.46 \text{ eV}$ 、 $2E(T_1) = 2 \times 2.65 \text{ eV} = 5.30 \text{ eV}$  すなわち  $E(S_1) < 2E(T_1)$  であり、上記の式 (3-1) に示した SF 生成条件に比べて不等号が逆向きになる。

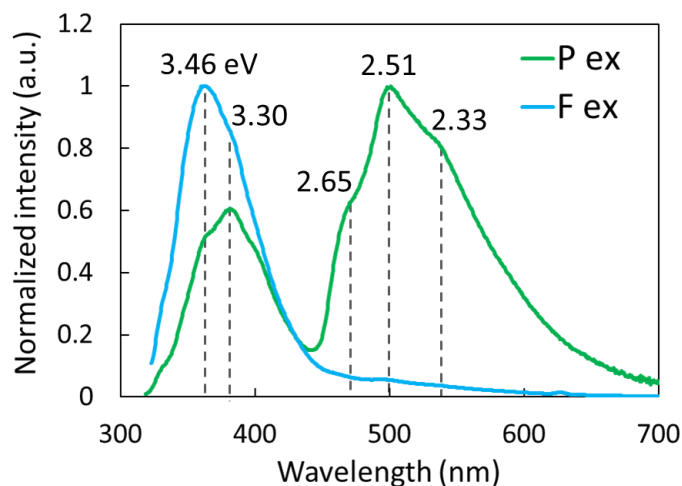


図 3-2 IPA の時間分解発光スペクトル<sup>[A]</sup> (測定パラメーター: 励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low、図 2-6 を再掲載して示した)

加えて、IPA 以外の遅延蛍光を伴う室温燐光化合物である Bz、TPA、4-Biphenylacetic acid においても、それらの時間分解スペクトルから条件  $E(S_1) > 2E(T_1)$  を満たすものは見出されない (表 3-1)。したがって、これら室温燐光化合物の燐光発光過程において、SF が生じている可能性は否定される。

表 3-1 遅延蛍光を示した化合物における、 $S_1$  と  $T_1$  のエネルギーと SF の判定

化合物	$E(S_1)$ (eV) <sup>(a)</sup>	$E(T_1)$ (eV) <sup>(a)</sup>	SF 判定
IPA	3.46	2.65	$E(S_1) < 2E(T_1)$ で不可
Bz	4.03	2.56	$E(S_1) < 2E(T_1)$ で不可
TPA	3.64	2.42	$E(S_1) < 2E(T_1)$ で不可
4-Biphenylacetic acid	3.39	2.32	$E(S_1) < 2E(T_1)$ で不可

(a) 電子ボルト (eV) に対応するピーク波長 (nm) は以下の通り。IPA :  $S_1$  358 nm,  $T_1$  468 nm、Bz :  $S_1$  308 nm,  $T_1$  469 nm、TPA :  $S_1$  341 nm,  $T_1$  513 nm、4-Biphenylacetic acid :  $S_1$  366 nm,  $T_1$  535 nm

### 第三節 不純物による燐光発光の否定

燐光発光は、微量な遷移金属など不純物の影響を受けることがある<sup>[4]</sup>。そこで IPA を代表的化合物として選択し、市販の IPA に含まれる微量元素の定量分析を行った。続いて、市販 IPA とこれを慎重に精製した IPA それぞれの時間分解発光スペクトルを比較し、精製による不純物減少が室温燐光に与える影響を調べた。

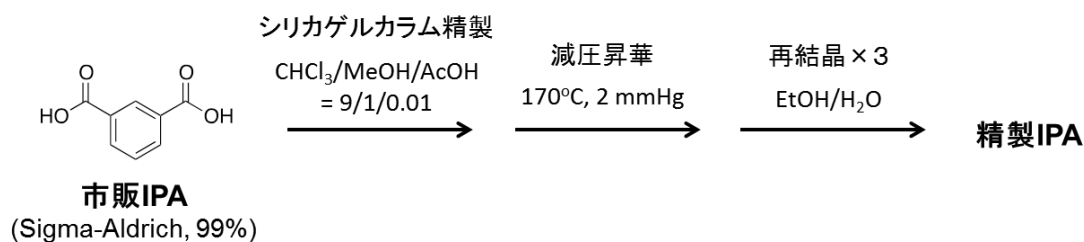
まず、市販 IPA の微量元素分析について述べる。市販されている IPA (Sigma-Aldrich 社製、純度 99%) をメタノールに溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES) によって市販 IPA に含まれる微量元素を分析した (表 3-2)。なお、表中、ブランクは溶媒メタノールのみでの測定結果である。

表 3-2 市販 IPA の ICP-AES 分析 (ppm) <sup>[A]</sup>

	S	K	I	Na	P	U	Mg	Ca	Si	Fe	Cu
Blank	3.1	1.7	3.3	0.47	0.62	0.45	0.0022	0.0055	0.017	0.0083	0.011
IPA	3.3	1.4	3.0	0.58	0.67	0.47	0.0023	0.0062	0.029	0.011	0.0073

上表よりブランクと市販 IPA を比較して、最も多く検出 (IPA 中の測定値 - ブランク測定値) された硫黄 (S) においてもその量は 0.2 ppm と微量である。さらに、測定値の増加 (IPA 中の測定値/ブランクでの測定値) も 106% に過ぎず、IPA 中に有意に含まれているとは考えにくい。その他の微量元素はいずれも検出量が 0.2 ppm 以下であり、さらに特定の微量元素を有意に多く含む、すなわち測定値の増加が 200% を超えるようなものはなかった。加えて、もし金属やランタニドのような重原子が燐光発光に影響を与えるほど含まれているのであれば、重原子効果によって  $T_1 \rightarrow S_0$  の項間交差が加速され、燐光発光寿命は短くなると考えられ、これまで述べたように室温燐光が秒単位の発光寿命を有している事実とは符合し難い。よって、室温燐光は微量元素由来ではないと推定される。

続いて、市販 IPA とこれを精製したものそれぞれの時間分解発光スペクトルを比較するため、市販 IPA を慎重に精製した。Sigma-Aldrich 社製の市販 IPA (ラベル表示の純度 99%) をシリカゲルカラム (溶出溶媒:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{AcOH} = 9/1/0.1$ ) によって精製した後、加熱減圧下 ( $170^\circ\text{C}$ , 2 mmHg) で昇華を行った。さらに、得られた昇華物を計 3 回再結晶化 (溶媒:  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ ) させ、精製 IPA を得た (スキーム 3-1)。



スキーム 3-1 市販 IPA の精製

得られた精製 IPA と市販 IPA の時間分解発光スペクトルをそれぞれ固体状で測定して比較した。その結果、精製 IPA の時間分解発光スペクトル強度は、測定した波長域全体にわたり、市販 IPA のそれを上回った (図 3-3)。

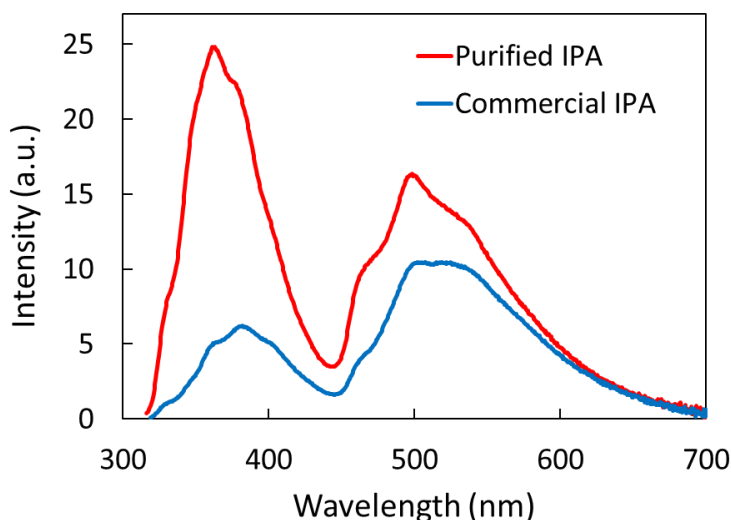


図 3-3 精製 IPA (赤線) と市販 IPA (青線) の時間分解発光スペクトルの比較<sup>[A]</sup> (測定パラメーター: 励起波長はいずれも 308 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low。図中、Purified IPA は精製 IPA、Commercial IPA は市販 IPA を示す)

精製によって燐光および遅延蛍光強度が増加したことから、不純物が燐光および遅延蛍光発光の原因である可能性は否定される。むしろ、精製後に時間分解発光スペクトルの強度が全体的に増加していることから、不純物および不純物に伴って生じる結晶欠損は、室温長寿命発光を抑制すると考えられる。また、燐光強度 (ピーク波長は精製 IPA: 498 nm、市販 IPA: 505 nm) は精製度が高いものが市販のもの 1.6 倍であるが、遅延蛍光強度

(ピーク波長は精製 IPA: 363 nm、市販 IPA: 382 nm) は精製によって市販のものものの 4.0 倍になっている。これは、遅延蛍光の発光メカニズムが TTA であることから、 $T_1$  励起子同士の衝突が、不純物あるいは結晶格子欠陥の減少により促進していることと矛盾しない。

## 第四節 外部磁場印加による発光強度の変化

### (1) 燐光強度に対する外部磁場の効果

本研究において見出された室温燐光はいずれも固体状態で観察され、溶液では観察されないことから、何らかの分子間相互作用が重要と考えられる。燐光発光には項間交差が必須であり、分子間で生じる項間交差メカニズムとしては、これまで述べたように SF と hfc 機構が挙げられるが、SF の可能性は本章第二節に述べたように否定された。一方、hfc 機構による項間交差は、外部磁場の影響を受けることを大きな特徴とする (図 1-9、図 3-1)。よってまず IPA を用い、ネオジム磁石を近づけた状態 (ON, 0.4 T) と離れた状態 (OFF, 0 T) で、それぞれの状態下における燐光ピーク (500 nm) 強度を調べた。横軸に測定回数 (測定 20 回毎に外部磁場 ON/OFF を変化させた)、縦軸に IPA の燐光ピーク発光強度をプロットしたところ、外部磁場の ON、OFF に伴って明確な矩形波を示した (図 3-4)。したがって、IPA の燐光発光は外部磁場の影響を受けることがわかった。これは、IPA 結晶中で生じている項間交差が、hfc 機構由来であることを支持する。

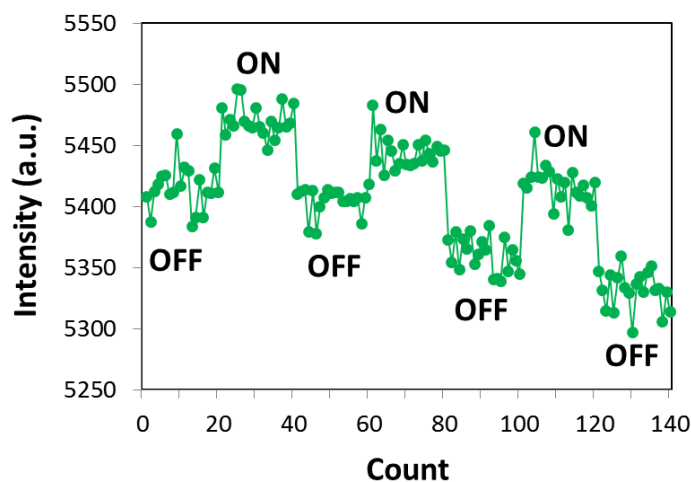


図 3-4 外部磁場印加によって変化する IPA 燐光発光強度<sup>[A]</sup> (測定パラメーター：励起波長 308 nm、測定波長 500 nm。励起バンド幅 20 nm、蛍光バンド幅 20 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 400 ms、遅延時間 200 ms、積分時間 100 ms、レスポンス 0.8 s、図中、ON はネオジム磁石により 0.4 T の外部磁場を印加、OFF は外部磁場印加なしを示す。縦軸は 500 nm の燐光ピーク強度、横軸の Count は測定回数を表す)

次に、試料とネオジウム磁石の距離を調整し、外部磁場の強度を適宜変化させながら IPA の燐光ピーク（500 nm）強度がどのように変化するかを調べた（図 3-5）。その結果、外部磁場の磁束密度が 400 mT まで大きくなるにつれ、IPA の燐光発光強度も増加した。

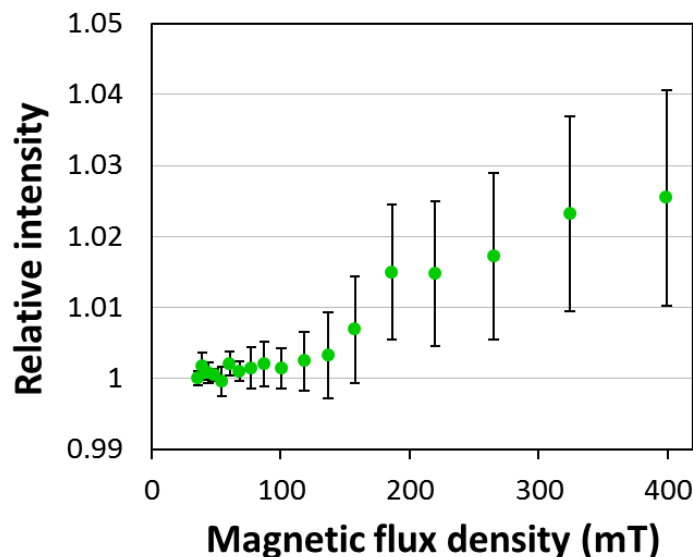


図 3-5 ネオジウム磁石による外部磁場強度に対する IPA 燐光発光強度の変化<sup>[A]</sup>(励起波長 308 nm、測定波長 500 nm)。外部磁場を印加しながら、励起光停止後 0.1 s から 3 s までの燐光減衰曲線の積分値を求め、外部磁場の最低値（38 mT）での積分値を基準値とした相対燐光発光強度比を縦軸、磁束密度を横軸にプロットした。測定は 4 回行い、平均値を点、標準誤差をエラーバーで示した。磁場は、サンプルとネオジウム磁石の距離により変化させ、サンプルの燐光強度測定点での磁束密度はガウスメーター（5180 型、F.W. Bell 社）により測定した。磁場の強さとネオジウム磁石の距離の関係は、実験の部 図 3-14 に示した）

続いて、外部磁場が室温燐光に与える影響をさらに詳細に調べるため、外部磁場として電磁石を使用し、0 mT から 80 mT まで細かく測定点を取り、外部磁場と IPA 燐光強度の関係を精密に検証した。下図 3-6-A に示したように、最低外部磁場（1.8 mT）から約 20 mT までの外部磁場下では、IPA の燐光発光強度は外部磁場が大きくなるにつれて減少した。一方、約 20 mT からは発光強度の増加に転じ、約 40 mT 付近で最低外部磁場とほぼ同じ燐光強度に戻った。さらに、約 40 mT から約 80 mT までは外部磁場が大きくなるに伴い、燐光強度も増加した。以上より、電磁石を用いた精密な外部磁場印加実験の結果、IPA の燐光発光強度のグラフはいったん減少してから増加に転じる、特徴的な傾向を示した。

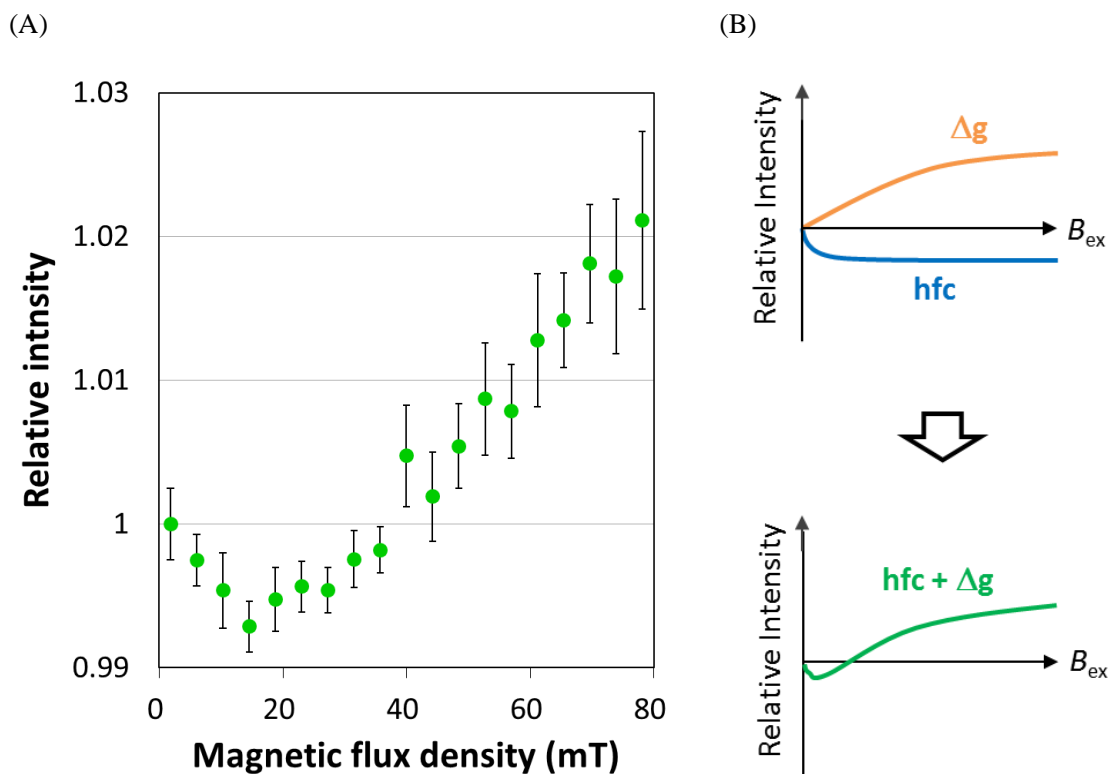


図 3-6 (A) 電磁石による外部磁場強度と IPA 燐光発光強度の関係<sup>[A]</sup> (励起波長 308 nm、測定波長 500 nm)。電磁石により外部磁場を印加しながら、励起光停止後 0.1 s から 3 s までの燐光強度の積分値を求め、外部磁場の最低値 (1.8 mT) を基準値とした相対燐光発光強度比を縦軸、磁束密度を横軸にプロットした。測定は 9 回行い、平均値を点、標準誤差をエラーバーで示した。磁場は、電磁石に供給する電圧により変化させ、サンプルの燐光強度測定点での磁束密度はガウスメーター (5180 型、F.W. Bell 社) により測定した。電圧と磁束密度の関係は実験の部、図 3-11 に示した)、(B) 外部磁場下、hfc 機構と  $\Delta g$  機構による効果が混合した見かけ上の燐光強度変化<sup>[A]</sup> (図 1-9-B を改変)

図 3-6-A のグラフの形状は、図 3-6-B 下に示したグラフによく一致している。つまり、図 3-6-A のグラフでは、図 3-6-B 上のグラフのように、外部磁場によって hfc 機構と  $\Delta g$  機構による効果が同時に生じていると解釈できる。CT 錯体・RIP 中で生じる hfc 機構が項間交差のメカニズムである場合、その項間交差は外部磁場の影響を受け、弱い磁場下ではゼーマン分裂による項間交差の減少、強い磁場下では  $\Delta g$  機構による項間交差の増加を特徴とする (図 3-7)。すなわち、図 3-6-A の IPA 室温燐光変化では、外部磁場印加によって hfc 機構と  $\Delta g$  機構の双方が観察され、その項間交差メカニズムが hfc 機構であることを示している。

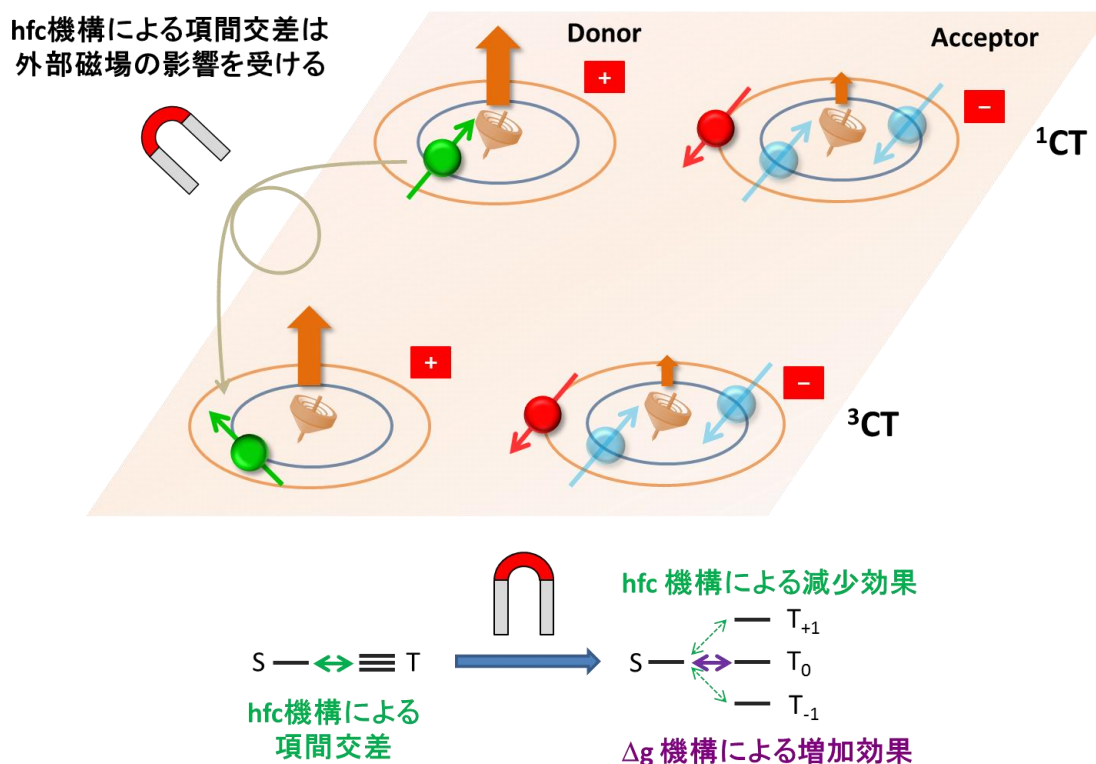


図 3-7 上：CT 錯体中で生じる、hfc 機構による項間交差の概要図、下：hfc 機構による項間交差に対し、外部磁場印加によって正の効果 ( $\Delta g$  機構による S- $T_0$  促進) と負の効果 (hfc 機構での項間交差において、ゼーマン分裂による S- $T_{+1}$  および S- $T_{-1}$  の減少) を与える概要図

以上より、外部磁場の ON、OFF に伴い IPA の燐光発光強度が変化したこと、さらに、外部磁場強度に対する燐光発光強度変化の詳細な測定により、hfc 機構と  $\Delta g$  機構の影響が見られるグラフが得られたことから、IPA 結晶の項間交差メカニズムは、hfc 機構であるとわかった。

## (2) 遅延蛍光強度に対する外部磁場の効果

IPA 結晶の時間分解発光スペクトル (図 2-4-B、図 3-2) では、燐光とともに TTA を発光メカニズムとする遅延蛍光が観察される。序論に述べたが、TTA 由来の遅延蛍光は外部磁場の影響を受けることが知られている<sup>[6,7]</sup>。よって、IPA 結晶の室温遅延蛍光に対する外部磁場の影響も測定した。まず、上図 3-4 と同様に、ネオジム磁石によって外部磁場を印加した状態 (ON, 0.4 T) と磁石を離れた状態 (OFF, 0 T) それぞれでの遅延蛍光ピーク (390 nm) 強度変化を比較したところ、下図 3-8 に明確に示されたように、外部磁場が印加されると共

に遅延蛍光強度は増加した。すなわち、IPA 遅延蛍光も外部磁場の影響を受けることが確認された。したがって、第二章において照射強度と発光強度の相関（図 2-8）から IPA の遅延蛍光は TTA 由来であることが示されたが、発光強度の磁場効果からも遅延蛍光メカニズムが TTA であることが支持された。

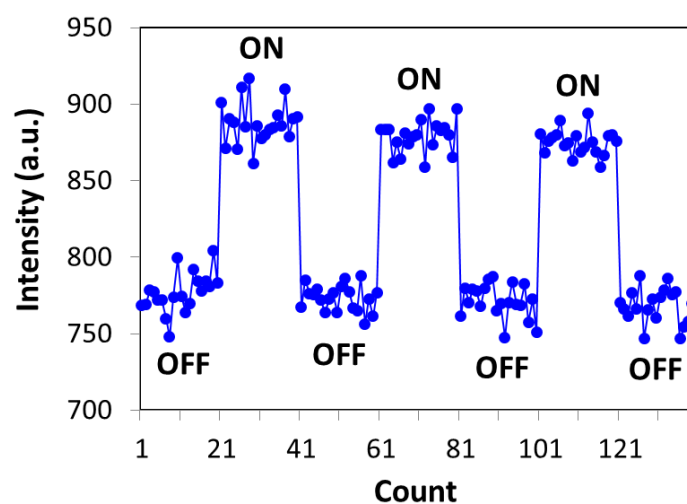


図 3-8 外部磁場印加の有無による IPA 遅延蛍光発光強度の変化（励起波長 308 nm、測定波長 390 nm、その他パラメーターは図 3-4 と同様。図中、ON はネオジム磁石により 0.4 T の外部磁場を印加、OFF は外部磁場印加なしを示す。縦軸は 390 nm の遅延蛍光ピーク強度、横軸の Count は測定回数を表す）

続いて、図 3-5 と同様に、外部磁場としてネオジム磁石を用いサンプルとの距離を調節して磁束密度を変化させながら、IPA 遅延蛍光強度の変化を測定した（図 3-9）。その結果、約 100 mT まで遅延蛍光強度は上昇し、約 100 mT から約 400 mT まではゆるやかに減少した。

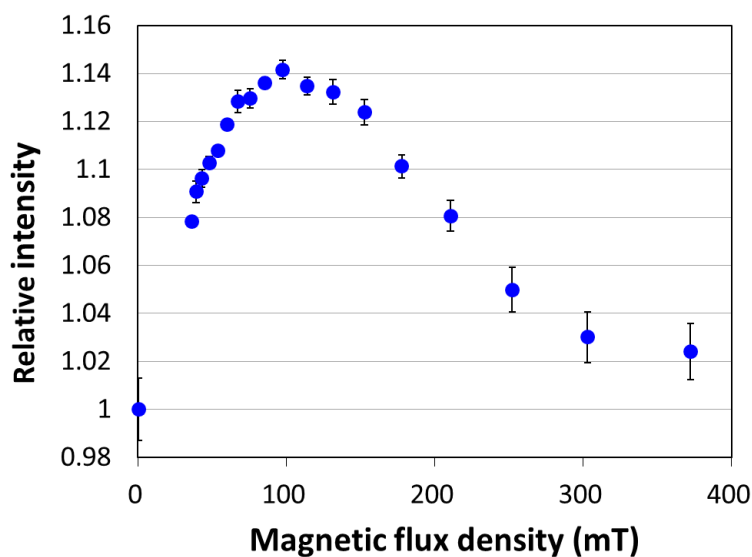


図 3-9 外部磁場（ネオジウム磁石）強度に対する IPA 遅延蛍光発光強度の変化<sup>[A]</sup>（励起波長 308 nm、測定波長 390 nm）。外部磁場を印加しながら、励起光停止後 0.1 s から 3 s までの発光強度の積分値を求め、外部磁場の最低値（0.4 mT）を 1 としたときの相対遅延蛍光強度を縦軸、磁束密度を横軸にプロットした。測定は 6 回行い、平均値を点、標準誤差をエラーバーで示した。磁場は、サンプルに対するネオジウム磁石の距離を調節して変化させた（詳細は実験の部に記載。特に、サンプルの遅延蛍光強度測定点での磁束密度は、サンプルの真下にガウスメーター（5180 型、F.W. Bell 社）のプローブを設置し、発光強度測定のと同時、磁束密度を測定した）

## 第五節 サポート物質に担持された状態で発せられる燐光に対する外部磁場の影響

序論で述べたように、いくつかの芳香族化合物は、ろ紙、シリカゲル、無機化合物や糖結晶の表面上に担持された状態で室温燐光を発することが知られている<sup>[5]</sup>。担持状態での室温燐光の発光メカニズムについては、担持によって分子同士の衝突や振動の抑制、酸素分子との接触が妨げられることが要因であると示唆されているが<sup>[8,9]</sup>、詳細については不明であり、特に外部磁場の影響を検証した報告はなされていない。よって、上記で用いた外部磁場を印加しつつ燐光を測定できる実験系を用い、ろ紙上で室温燐光を示すことが報告<sup>[5]</sup>されている 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムおよび *p*-アミノ安息香酸ナトリウムの燐光に対する外部磁場の影響を調べた。図 3-6 と同様に外部磁場として電磁石を用い、ろ紙上に担持した 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの室温燐光と外部磁場強度の関係を以下に示す (図 3-10)。なお、ろ紙に担持した 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムおよび *p*-アミノ安息香酸ナトリウムそれぞれの時間分解発光スペクトルは実験の部、図 3-16 に示した。

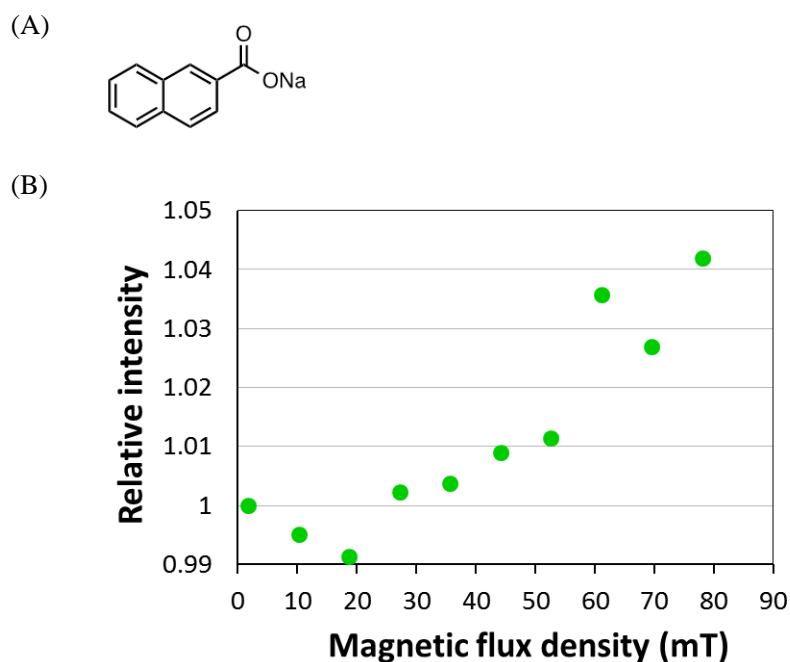


図 3-10 (A) 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの化学構造、(B) ろ紙に担持された 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムが発する室温燐光に対する外部磁場の影響<sup>[A]</sup> (励起波長 290 nm、測定波長 525 nm。電磁石により外部磁場を印加しながら、励起光停止後 0.1 s から 1 s までの燐光強度の積分値を求め、外部磁場の最低値 (1.8 mT) を基準値とした相対燐光発光強度比を縦軸、磁束密度を横軸にプロットした)

上図に表されているように、ろ紙担持状態で発せられる 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの室温燐光は外部磁場の影響を受け、特に約 20 mT までは減少し、それ以上の外部磁場強度下では増加するという特徴を示した。したがって IPA 結晶と同じく、ろ紙担持状態における 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの室温燐光メカニズムには hfc 機構が関与していることが示唆された。hfc 機構を可能にする CT 錯体または RIP 形成については、2-ナフタレンカルボン酸ナトリウム分子とろ紙を形成する分子がペアを形作っているのか、2 分子の 2-ナフタレンカルボン酸同士がペアをなしているかは不明であり、さらなる検証が必要である。

一方、ろ紙上の *p*-アミノ安息香酸ナトリウムの室温燐光に対しては、明確な外部磁場の効果は観察されなかった（実験の部、図 3-15 参照）。よって、サポート物質担持による室温燐光の発光メカニズムには、hfc 機構以外の要因も存在していることが示唆される。

## 第六節 まとめ

本章では、本研究における室温燐光を引き起こしている項間交差がなぜ生じるか、解明に取り組んだ。特に固体中のような、分子間相互作用が起こりうる状態において項間交差が可能となる要因としては、これまで述べたように SF と hfc 機構が考えられる。まず SF の可能性を検証したが、SF が生じる条件である「 $S_1$  エネルギーは  $T_1$  エネルギーの 2 倍以上」について、IPA、Bz、TPA、4-Biphenylacetic acid それぞれの蛍光および時間分解発光スペクトルから読み取った  $S_1$  エネルギーと  $T_1$  エネルギーはいずれも明らかにこの条件を満たしていなかった。よって、SF は否定された。

また、微量不純物が燐光に影響を与える可能性が知られていることから、室温燐光を示す IPA 中に含まれる不純物を ICP-AES 分析によって調べた。その結果、IPA に目立った不純物は含まれていないことが判明した。さらに、丁寧に精製を重ねた IPA と市販 IPA の時間分解発光スペクトルを比較したところ、精製 IPA の燐光および遅延蛍光強度は市販 IPA のそれよりも大きく、不純物は燐光および遅延蛍光発生の要因ではなく、むしろこれらの発光を減少させる可能性が示唆された。

続いて、燐光発光メカニズムとして CT 錯体・RIP 中で生じる hfc 機構を検証した。hfc 機構による燐光発光は外部磁場の影響を受けることから、外部磁場印加による IPA 室温燐光強度の変化を調べた。最初に、IPA の燐光発光強度はネオジム磁石を用いた外部磁場印加によって増加することがわかった。次に、外部磁場の磁束密度を変化させて IPA 燐光強度変化を調べ、約 400 mT までの磁束密度増加に伴って徐々に燐光強度も増加することが判明した。さらに、電磁石を用いて詳細に磁束密度を変化させ、対する燐光強度変化を測定したところ、0 mT から約 20 mT までは燐光強度が減少したのち、約 20 mT から約 80 mT までは転じて増加した。得られた特徴的なグラフは、hfc 機構を項間交差メカニズムとする場合に生じると示唆される曲線 (hfc 機構と  $\Delta g$  機構に対する外部磁場効果の混合) によく一致する。したがって、IPA の室温燐光は hfc 機構によるものであることがわかった。加えて、IPA の遅延蛍光も同様に外部磁場の影響を受けることが確認され、遅延蛍光が TTA 由来であることが再確認された。さらに、ろ紙担持 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの室温燐光も外部磁場の影響を受け、外部磁場に対する燐光強度変化が IPA と同様であったことから、この化合物のろ紙担持燐光にも hfc 機構が関与していることが示唆された。

以上、本章に述べられた実験結果から、IPA 室温燐光の項間交差メカニズムは、SF によるものでも不純物由来でもなく、hfc 機構であることが解明された。

## 実験の部（第三章）

### 一般的事項

蛍光スペクトル、時間分解スペクトルおよび発光寿命測定は、特に記述の無い限り、第二章の実験の部に記載した内容と同様の方法で行った。

### 市販 IPA の精製

市販のイソフタル酸(Sigma-Aldrich, 99%)を 5.00 g 秤量し、中性シリカゲル(Silica Gel 60N, 40-100  $\mu\text{m}$ , Kanto Chemical, Co., Inc.) および溶出用溶媒(クロロホルム(HPLC 用, min. 99.7%, 関東化学)/メタノール(特級, >99.8%, 関東化学)/酢酸(特級, 99.7%, 和光純薬) = 9/1/0.01) によってカラム精製し、4.51 g のカラム精製済 IPA を得た。ここから 1.74 g をとり、Buchi GKR-50 glass tube oven を用いて減圧昇華 (170°C, 2 mmHg) し、1.45 g の昇華 IPA を得た。このうち 1.00 g を 150 mL のエタノール (分光分析用、和光純薬) に超音波中で溶解させ、不溶物をろ過によって除いた。ろ液に 300 mL の超純水 (Merck Millipore Milli-Q Integral-3) を加え、溶液を室温で一晩放置した。析出した結晶をろ別、減圧乾燥したのち、605 mg の結晶を得た。ここから 500 mg をとり、75 mL のエタノール (同上) に溶解させ、150 mL の超純水 (同上) を加え、一晩放置し、345 mg の結晶を得た。さらにここから 250 mg をとり、同様に 37 mL のエタノールに溶解させ、75 mL の超純水を加えて一晩放置し、165 mg の精製 IPA 白色結晶を得た。

### 市販 IPA の ICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光分析法) 分析

市販イソフタル酸 (Sigma-Aldrich, 99%) をメタノール (分光分析用、Wako Chemical Ltd.) に溶解させ 1 mg/mL 溶液を作成し、この溶液について、ICPS-8100 (Shimadzu) を用い ICP-AES 分析を行った。なお、ブランク測定には溶媒である上記メタノールを用いた。

### 外部磁場印加に伴う発光強度変化の測定

#### (1) 外部磁場として電磁石を用いた測定

電磁石 (FSGP-90、Fujita Co.Ltd.) と電圧計 (2400 source Meter、Keithley) を電源 (Model 7354、Kikusui) に連結した。次に、ガウスメーター (5180 型、F.W. Bell 社) の先端を電磁石上の中央に置き、各電圧における磁束密度を測定し、グラフにプロットしたところ、良い直線関係を示した(図 3-11)。以下の測定においてはこのプロットを検量線として用いた。

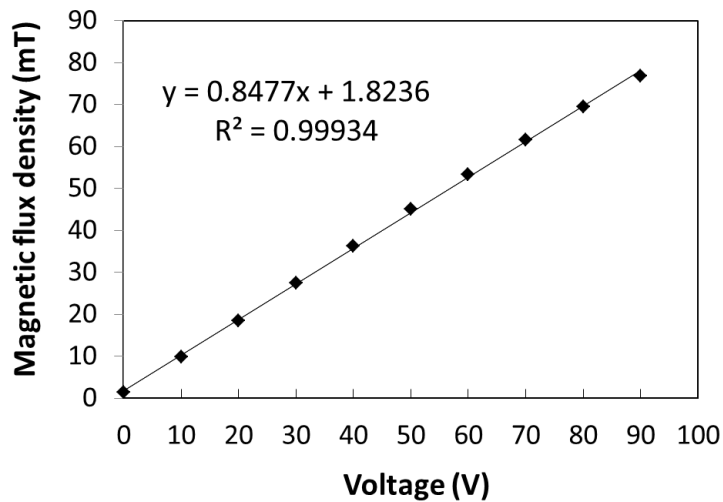


図 3-11 電圧と電磁磁石上のサンプル位置での磁束密度の関係を示した検量線

続いて、固体状のサンプル（14.8-15.3 mg）を電磁石上の中央に置き、さらに上から石英ガラス（直径 20 mm、厚さ 1.0 mm）を被せてガラスの周囲をテープで固定した。蛍光光度計 FP-8500 に光ファイバーユニット（OBF-832、日本分光）を連結し、そこから伸ばした光ファイバー（Ocean optics）の先端を、電磁石上から 5 mm の高さに固定した。また、光ファイバーを通した励起光が 45° で試料に照射され、発光を観測する光ファイバーも同角度になるよう調節した。電磁石による外部磁場をかけた状態において FP-8500 の「時間変化測定」モードを用い、設定パラメーターについては、モード：蛍光シングル、励起バンド幅：20 nm、蛍光バンド幅：20 nm、感度：manual（500 V）、データ取込間隔：0.01 s、レスポンス：10 ms に設定し、励起光（308 nm）を 1 秒以上照射した後シャッターを閉じ、燐光（500 nm）の減衰をシャッターが閉じた後、3 秒まで観測した。次に、電磁石の最低磁場（電源 OFF 時、1.8 mT）状態において同様に燐光の減衰を測定した。このように、磁場をかけて測定を行った後に最低磁場状態での測定を行い、励起光停止後 0.1 秒から 3 秒までの減衰曲線強度の積分値を磁場印加時と最低磁場時で求め、比を算出した。この操作を 0 V から 90 V まで 5 V 刻みで行った。電圧は上記図 3-11 の検量線にしたがって外部磁場の磁束密度に変換した。得られた燐光強度積分比を縦軸、磁束密度を横軸にプロットし、グラフを作成した。なお、測定は計 9 回行い、平均値および標準誤差を求めた。実際に用いた測定装置一式を以下に示す（図 3-12）。

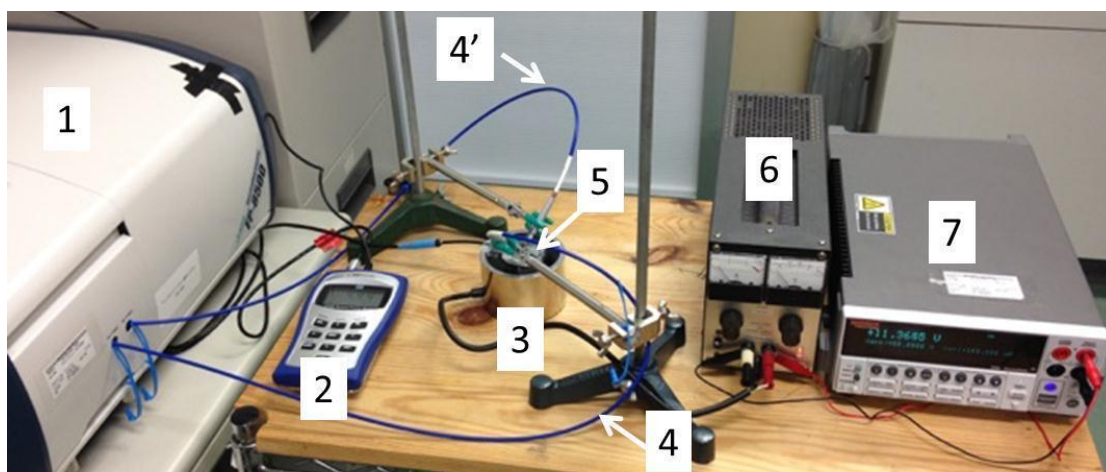


図 3-12 外部磁場として電磁石を用いた、燐光発光強度変化の測定（図中、1：分光光度計、2：ガウスメーター、3：電磁石、4：光ファイバー励起光出力側、4'：光ファイバー発光強度測定側、5：サンプル、6：電源、7：電圧計。なお、測定は暗室内で行った）

#### （2）外部磁場としてネオジウム磁石を用いた測定

分光光度計、光ファイバーユニット、光ファイバー、石英セルは、上記の電磁石を用いた測定と同じものを使用し、外部磁場としてネオジウム磁石（円柱型、直径 5 cm×高さ 2 cm、円柱の側面中心部分（サンプルに最近接する部分）の磁力：0.66 T）を用いて燐光および遅延蛍光強度測定を行った。サンプルとネオジウム磁石の距離を適宜調節し、磁束密度を変化させながら測定を行った（図 3-13）。図 3-4 および図 3-8 に示した磁場 ON/OFF の実験については、308 nm の励起光を用いた際の燐光発光ピーク（500 nm）強度または遅延蛍光発光ピーク（390 nm）強度を測定（20 回毎にネオジウム磁石の ON [0.4 T] と OFF [0 T] を切替）してそれぞれグラフにプロットした。図 3-5 および図 3-9 に示した、永久磁石とサンプルとの距離を変化させて各磁束密度における発光強度を測定した実験については、電磁石を用いた測定と同様、励起光（308 nm）照射停止後 0.1 秒から 3 秒までの燐光（500 nm）または遅延蛍光（390 nm）の減衰曲線強度の積分値を求め、最低磁場の場合との比を算出しグラフにプロットした。なお、図 3-5 の燐光強度変化比較では、あらかじめ永久磁石の各距離（サンプル位置と磁石表面との距離を直接測定することが装置の都合上困難であったため、図 3-13 に示した磁石の位置調節台つまみの角度を記録した（図 3-14）。磁石および位置調節台は測定毎に常に同じ位置に設置し、位置調節台のつまみの回転角度が増すとともに磁石とサンプル間の距離は短くなる）と、サンプル位置での磁束密度をガウスメーター（5180 型、F.W. Bell 社）によって測定しておき（図 3-14）、燐光測定時に位置調節台のつまみを磁束密

度測定時と同じ角度に設定し、図 3-14 左表の数値を参照して磁束密度を求めた。測定は計 4 回行い、平均値と標準誤差を求めた。また、図 3-9 の遅延蛍光強度比較については、サンプルの真下にガウスメーター（5180 型、F.W. Bell 社）のプロープを設置し、永久磁石の距離を変化させた都度、磁束密度を読み取って記録した。測定は計 6 回行い、平均値と標準誤差を求めた。

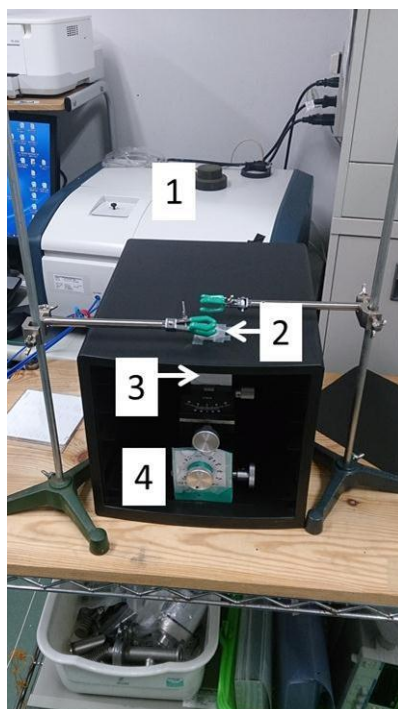


図 3-13 外部磁場としてネオジウム磁石を用いた、燐光および遅延蛍光発光強度変化の測定（図中、1：分光光度計、2：サンプル、3：ネオジウム磁石、4：磁石の位置調節台。光ファイバーは省略したが、実際の測定時は図 3-12 と同様に取り付けて測定した。また、測定は暗室下で行った）

Angle	Magnetic flux density (mT)
0	36
30	39
60	44
90	48
120	54
150	61
180	68
210	77
240	87
270	101
300	118
330	137
360	158
390	186
420	220
450	265
480	324
510	399

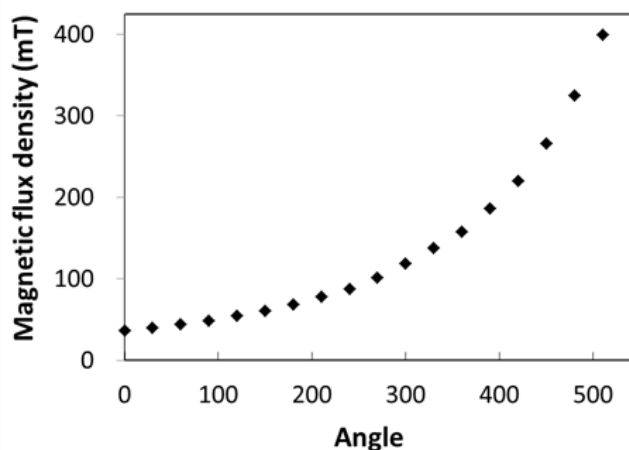


図 3-14 左：永久磁石位置調節台のつまみの角度（Angle）とサンプル設置位置での磁束密度（Magnetic flux density）の関係、右：縦軸に磁束密度、横軸に角度をとったプロット

（3）外部磁場印加による、ろ紙担持 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムまたは *p*-アミノ安息香酸ナトリウムの室温燐光変化の測定

ろ紙（日本理化学器械, No. 704×21 m/m）に、2-ナフタレンカルボン酸（10 mg）または *p*-アミノ安息香酸ナトリウム（11 mg）を 1 M 水酸化ナトリウム水溶液（1mL）に溶解させた水溶液をスポッティングした。ヒートガンを用いて乾燥させた後、上記（1）図 3-12 と同様の実験系を用い、担持ろ紙を電磁石上に設置し、その上に石英ガラスを被せガラスの周囲をテープで固定した。外部磁場印加と燐光強度の測定方法、および測定パラメーターも上記（1）と同様だが、分光測定感度は 2-ナフタレンカルボン酸：550 V、*p*-アミノ安息

香酸：600 V、励起光は2-ナフタレンカルボン酸：290 nm、*p*-アミノ安息香酸：273 nm、測定波長は2-ナフタレンカルボン酸：525 nm、*p*-アミノ安息香酸：426 nmに設定した。磁場を印加した状態で励起光を1秒以上照射した後、燐光減衰を1秒まで観測し、続いて電磁石電源 OFF 時の最低磁場（1.8 mT）状態において同様に燐光の減衰を測定し、磁場印加状態での燐光積分値と最低磁場状態での燐光積分値の比を求めた。この操作を0 V から90 V まで10 V 刻みで行い、電圧は上記図3-11の検量線によって磁束密度に変換した。得られた燐光強度積分比を縦軸、磁束密度を横軸にプロットし、グラフを作成した。ろ紙担持 *p*-アミノ安息香酸の室温燐光については外部磁場の明確な影響が観察されなかった。以下にグラフを示す（図3-15）。また、ろ紙担持2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの時間分解発光スペクトルを図3-16-A、*p*-アミノ安息香酸ナトリウムの時間分解発光スペクトルは図3-16-Bに示した。

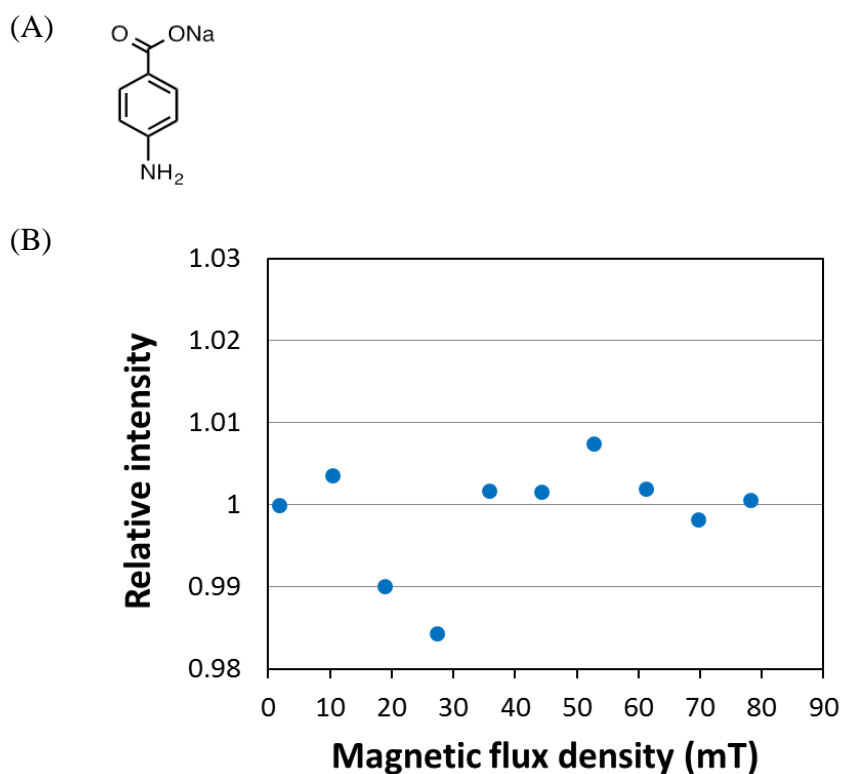
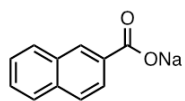
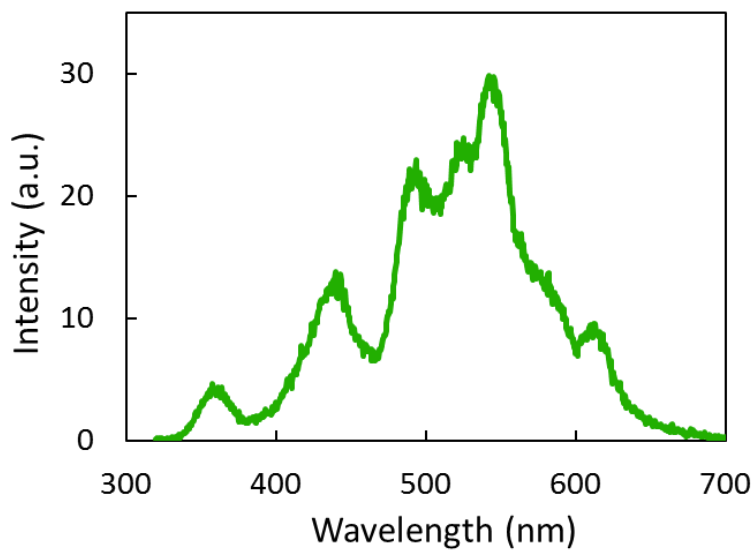


図3-15 (A) *p*-アミノ安息香酸ナトリウムの化学構造、(B) ろ紙担持 *p*-アミノ安息香酸ナトリウムの室温燐光に対する外部磁場の影響（励起波長 273 nm、測定波長 426 nm。電磁石により外部磁場を印加しながら、励起光停止後 0.1 s から 1 s までの燐光強度の積分値を求め、外部磁場の最低値（1.8 mT）を基準値とした相対燐光発光強度比を縦軸、磁束密度を横軸にプロットした）

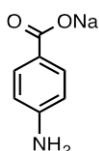
(A)



(Supported on  
a filter paper)



(B)



(Supported on  
a filter paper)

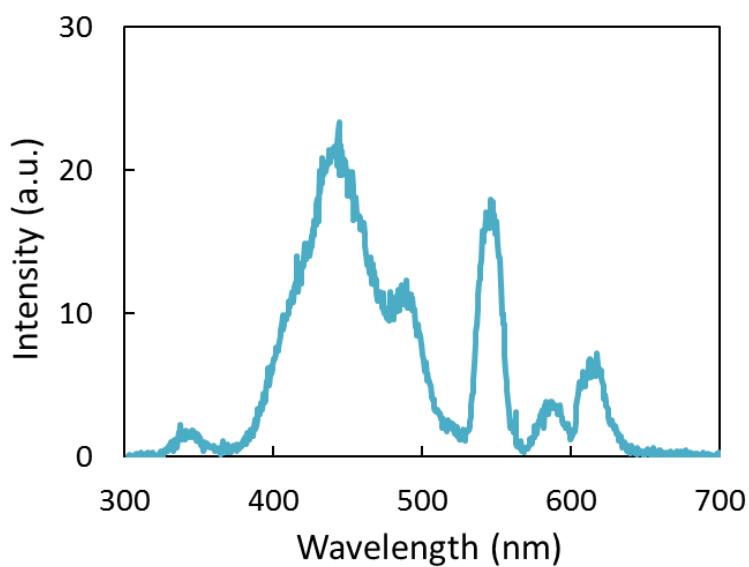


図 3-16 (A) ろ紙担持 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの時間分解発光スペクトル (測定パラメーター: 励起波長は 290 nm、励起バンド幅 20 nm、蛍光バンド幅 20 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 350 V)、  
(B) ろ紙担持 *p*-アミノ安息香酸ナトリウムの時間分解発光スペクトル (励起波長は 273 nm、その他の測定パラメーターは同上)

### 参考文献 (第三章)

- [1] Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891-6936.
- [2] Hayashi, H.; Sakaguchi, Y. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2005**, *6*, 25-36.
- [3] Rodgers, C. T. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 19-43.
- [4] Brillante, A.; Craig, D. P.; Mau, A.W.-H.; Rajikan, J. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *30*, 5-10.
- [5] Parker, R. T.; Freedlander, R. S.; Dunlap, R. B. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *120*, 1-17.
- [6] Merrifield, R. E. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4318-4319.
- [7] Johnson, R. C.; Merrifield, R. E. *Phys. Rev. B.* **1970**, *1*, 896-902.
- [8] Hirata, S.; Totani, K.; Zhang, J.; Yamashita, T.; Kaji, H.; Marder, S. R.; Watanabe, T.; Adachi, C. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3386-3397.
- [9] Kuijt, J.; Ariese, F.; Brinkman, U. A. T.; Gooijer, C. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *488*, 135-171.
- [A] 以下の投稿論文に発表した図表を改変して示した : Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani and Hideya Yuasa. "Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals via a radical-ion-pair mechanism". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989-15995.

## 第四章 ラジカルイオンペアと電荷移動遷移

## 第一節 緒言

本研究において見出された有機化合物の室温燐光はすべて固体状態から発せられており、第二章の図 2-3 に示したように溶解状態では観察されないことから、固体状態中でそれぞれの分子が密にパッキングされ、空間的配置が固定されることによる分子間の相互作用が室温燐光発生に重要であると考えられる。特に、先の第三章においてイソフタル酸 (IPA) の室温燐光の項間交差メカニズムはラジカルカチオンとラジカルアニオンからなる近接 2 分子のペア、すなわち電荷移動 (CT) 錯体またはラジカルイオンペア (RIP) 中で生じる超微細結合 (hfc) 機構が駆動力であることを明らかにしたが、これは分子間での電子移動が可能なほど分子が近接していることを意味する。加えて、第二章で遅延蛍光の発光メカニズムが三重項-三重項消滅 (TTA) であることを解明した。これも  $T_1$  と  $T_1$  の励起子同士の衝突から起こるので、励起子の衝突の連鎖が可能となるよう分子が十分に密接にパッキングされていることが重要となる。このように、本研究で見出された室温燐光や遅延蛍光は単一分子で生じるものではなく分子間での作用により生じ、したがって結晶中で分子の配置を決定する結晶構造の影響を受けることが予想される。本章ではまずこの点を明らかにするため、室温燐光が見出されたフェニル酢酸誘導体の一つであり、融点が  $164-165^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup> と比較的低い 4-Biphenylacetic acid を選び、結晶構造を再結晶→加熱融解後冷却→再結晶のサイクルによって変化させ、対応する時間分解発光スペクトル測定し、結晶構造と室温燐光の関連を調べる。

結晶の内部では、 $T_1$  と衝突して失活させる分子状三重項酸素との接触が防がれている (図 2-9) ことや、分子が密にパッキングされているため振動運動が抑制され、無輻射遷移による励起エネルギー散逸が抑制される点も重要である。実際、図 2-7 では温度上昇に伴って IPA の燐光および遅延蛍光強度が低下することを示したが、本章では逆に極低温 (77 K) 下での IPA 結晶の時間分解発光スペクトルおよび発光寿命を測定し、分子振動運動が抑制された状態が燐光に有利に働くことを検証する。

さらに、CT 錯体・RIP 中で生じる hfc 機構が室温燐光の項間交差メカニズムであると第三章で述べたが、では基底状態 ( $S_0$ ) からどのように励起一重項 CT 錯体 ( $^1\text{CT}$ ) または  $^1\text{RIP}$  に至るのか、という新たな疑問が生じる。近傍にある 2 分子が光励起によってラジカルペアを形成する過程に関し、(A) 光励起によって  $S_0$  から隣の分子の軌道へと電子が遷移して直接的に  $^1\text{CT}$  を形成する場合<sup>[2]</sup>、または (B) 光励起によって  $S_0$  から  $S_1$  へ遷移し、この励起された電子が隣接する分子に移動し  $^1\text{RIP}$  を形成する場合<sup>[3]</sup>、の二通りが考えられる (図 4-1)。特に前者では、励起光のエネルギーは CT 錯体に直接吸収 (CT 吸収) されることになる。

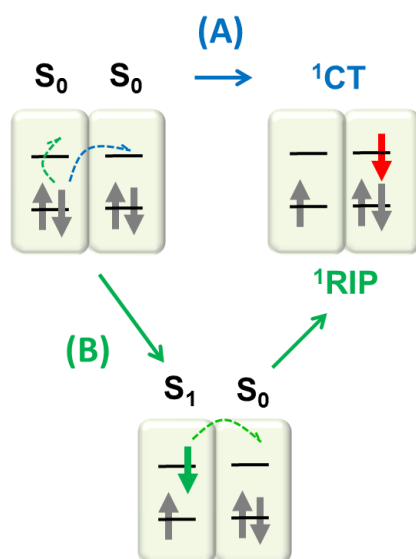


図 4-1 光励起から  ${}^1CT$  錯体・ ${}^1RIP$  を生じる 2 つのルート：(A) 励起光が直接 CT 遷移に吸収され、 ${}^1CT$  が生成する、(B) 一分子中で  $S_0$  から  $S_1$  に遷移し、この励起電子が隣の分子に移動して  ${}^1RIP$  を生成する

なお、一般的にはヘテロな 2 分子からなる CT 錯体が多く知られているが、同一 2 分子から形成される CT 錯体も報告されており<sup>[4]</sup>、本研究は後者の同一分子から成る CT を想定している。

加えて本章では、室温燐光を発する IPA、燐光強度が IPA より比較的小さいテレフタル酸 (TPA)、および、構造が類似しているが室温燐光を生じないことが確認された *o*-フタル酸 (Orthophthalic acid, OPA) の固体吸収スペクトルを比較し、室温燐光に関する吸収帯の特定を試みる。さらに、IPA、IPA と同様に室温燐光が確認された安息香酸 (Bz)、および OPA について、それぞれの結晶中での配置に従った 2 分子をモデルとして時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT) 計算を、汎関数として CAM-B3LY、基底関数として 631Gd を選択して行い<sup>[5]</sup>、密にパッキングされた状態で  $S_0$  からどのような励起状態へ遷移するか、特に隣り合った分子への電子遷移が生じるかを検証する。

本章第一節「緒言」においては、本研究における室温燐光は固体状態のみで発せられていることと提唱した燐光・遅延蛍光メカニズムから、結晶構造が燐光に影響を与える可能性を提起した。また、第三章で提唱した燐光発生の hfc 機構につき、そのもととなる CT 錯体・RIP 形成の過程の関連を説明し、TD-DFT 計算等による検証法について解説した。

第二節「室温燐光化合物の結晶構造」では、室温燐光を発する 4-Biphenylacetic acid について、再結晶および加熱融解後固化によって異なる結晶構造を生成させて時間分解発光スペクトルを測定し、結晶構造が燐光および遅延蛍光に与える変化を確認する。加えて、液

体室素で冷却しながら IPA 結晶の時間分解スペクトルを測定し、分子振動の抑制が残光成分に与える変化を調べる。

第三節「電荷移動遷移に伴う吸収」について、室温燐光が見出されている IPA、燐光強度が比較的小さい TPA、および室温燐光を発しない OPA それぞれの固体吸収スペクトルを比較し、燐光強度と吸収の相関を検討する。加えて、IPA 結晶をすり潰して結晶サイズを変化させたものの時間分解発光スペクトルを測定し、すり潰す前後のスペクトルを比較してその変化を CT 吸収の観点から考察する。さらに、密にパッキングされた状態で起こりうるエキシマー蛍光と、本研究で観察されている室温燐光が異なるものであることを検証した実験について述べる。

第四節「時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による CT 遷移状態の計算」では、IPA、Bz および OPA について、それぞれの結晶構造と同一の空間配置を有する 2 分子モデルを用いて TD-DFT 計算を行い、 $S_0$  からどのように電子が励起されるのかをシミュレーションする。

第五節「まとめ」においては本章の内容をまとめ、室温燐光化合物では結晶中で分子が密にパッキングされており、光励起によって  $S_0$  から隣接する分子へ直接的に電子遷移が起こる、すなわち、室温燐光化合物は CT 遷移を有しており、光励起によって  $S_0 \rightarrow {}^1\text{CT}$  の遷移が生じることを述べる。

## 第二節 室温燐光化合物の結晶構造

結晶構造と室温燐光の関係を明らかにするため、4-Biphenylacetic acid の結晶構造を変化させ、異なる結晶構造での時間分解燐光スペクトルを比較した。以下の図 4-2 において、試薬をメタノールから再結晶したもの（図中：1st）、外部から”1st”の結晶に熱を加えて融解した後に室温まで冷却して固化させたもの（図中：Melt）、メタノールから”Melt”を再結晶したもの（図中：2nd）、それぞれの XRD および時間分解燐光スペクトルを示した。なお、XRD スペクトルについて、スペクトルの比較を容易にするため横軸には 17° から 25° までを図 4-2-B に示した。全体のスペクトル（横軸の回析角度は 5° から 60° まで測定）は実験の部、図 4-17 および表 4-3 に記した。

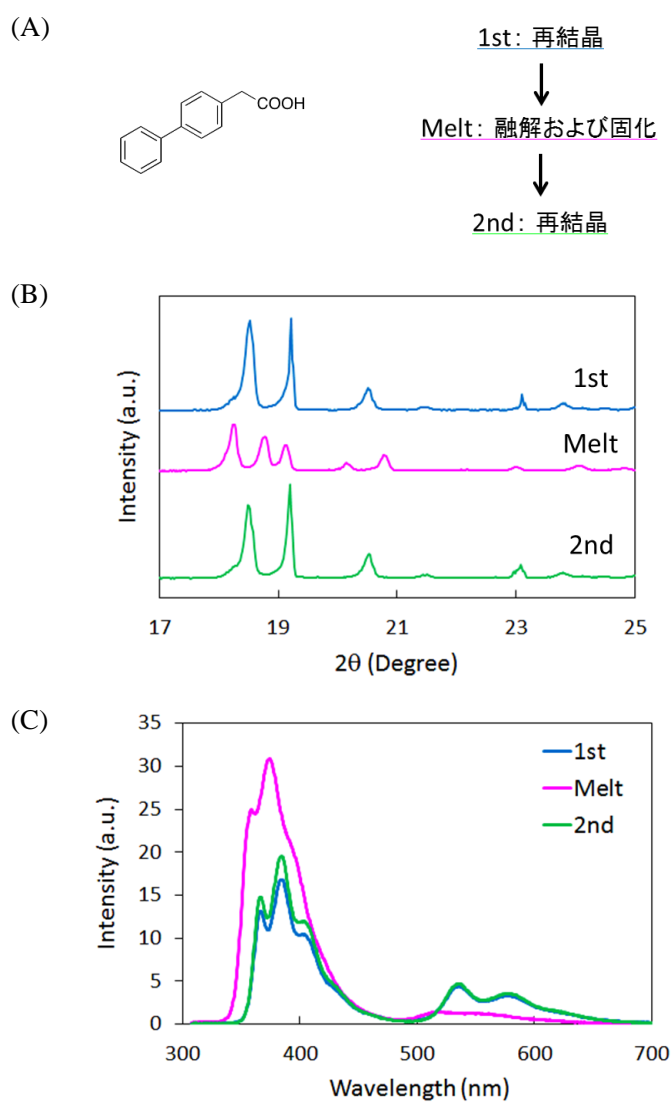


図 4-2 (A) 4-Biphenylacetic acid の化学構造、およびそれぞれの試料の作成手順概略：”1st”は試薬をメタノールより再結晶、”Melt”は 1st を加熱融解後に冷却して固化、”2nd”は Melt

をメタノールより再結晶した、(B) 各試料の XRD スペクトル（横軸の回析角度について、比較を容易にするため 17° から 25° までを示した。全体のスペクトルは実験の部、図 4-17 および表 4-3 に記載）、(C) 各試料の時間分解発光スペクトル（測定パラメーター：励起波長はいずれも 298 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low）

上記の図 4-2-B において、試薬を再結晶した”1st”と、これを加熱融解した後に室温まで冷却して得た”Melt”は明らかに異なる XRD スペクトルを示していることから、それぞれの結晶形は異なっている。一方、”Melt”を再結晶した”2nd”の XRD スペクトルはピーク位置および強度が”1st”とよく類似しており、これらの結晶形は同一であることが示されている。したがって、再結晶によって得た”1st”と”2nd”の結晶形は同じであり、加熱融解→冷却固化によって得た”Melt”は異なる結晶形を有することがわかった。続いて図 4-2-C の時間分解発光スペクトルでは、”1st”と”2nd”のスペクトルはよく一致しているが、”Melt”のスペクトルは明らかに異なっている。スペクトル中の燐光部分について、”1st”および”2nd”では 534 nm および 577 nm の 2 つの明確なピークを有する発光バンドが観察されるが、”Melt”においては 520 nm をピークとする幅広な発光が観察され、その発光強度は”1st”および”2nd”の 534 nm ピーク強度と比較して約 30%に減少している。加えて、”1st”および”2nd”において 367 nm、385 nm、404 nm をピークとする遅延蛍光成分が共通して見られるが、”Melt”では約 10 nm 低波長シフトして 359 nm、374 nm、387 nm をピークとしている。”Melt”の遅延蛍光ピーク（374 nm）強度を”1st”および”2nd”のピーク（385 nm）強度と比較すると、”Melt”の方が 183% および 158%に増加している。加えて、遅延蛍光ピーク/燐光ピーク強度比は、”1st”は 3.9、”2nd”では 4.2 であるが、”Melt”は 21.9 であり、特に”Melt”では遅延蛍光強度の比率が大きくなっていることが特徴である。さらに、これら各試料の燐光および遅延蛍光寿命を以下に記す（表 4-1）。

表 4-1 各 4-Biphenylacetic acid 試料の室温燐光および遅延蛍光寿命

Compound	$\tau_1$ (s) <sup>(c)</sup> ( $A_1$ ) <sup>(d)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(c)</sup> ( $A_2$ ) <sup>(d)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(c)</sup> ( $A_3$ ) <sup>(d)</sup>	$\tau_{av}$ (s) <sup>(e)</sup>
<b>1st Phos</b> <sup>(a)</sup>	0.40 (91%)	0.098 (9.1%)	-	0.34
DF <sup>(b)</sup>	0.18 (61%)	0.071 (39%)	-	0.14
<b>Melt Phos</b> <sup>(a)</sup>	0.28 (17%)	0.099 (63%)	0.027 (20%)	0.20
DF <sup>(b)</sup>	0.072 (33%)	0.026 (67%)	-	0.041
<b>2nd Phos</b> <sup>(a)</sup>	0.40 (94%)	0.088 (5.5%)	-	0.38
DF <sup>(b)</sup>	0.18 (67%)	0.076 (33%)	-	0.15

(a) 燐光寿命、 $\lambda_{ex}$ : 励起波長 (298 nm)、 $\lambda_{em}$ : 燐光波長 (535 nm)、(b) 遅延蛍光寿命、 $\lambda_{ex}$ : 励起波長 (298 nm)、 $\lambda_{em}$ : 遅延蛍光波長 (384 nm)、(c) 成分 n の平均寿命、(d) 成分 n の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n/\sum_{n=1}^m A_n$ )、(e)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均、

表 4-1 から、燐光および遅延蛍光の各寿命成分に関しても”1st”と”2nd”はよく類似しているが、”Melt”は異なる寿命成分を示しており、燐光寿命の加重平均 $\tau_{av}$ は”1st”および”2nd”と比較して”Melt”は約 1/2 (0.59 倍および 0.53 倍) 短くなっており、遅延蛍光寿命の加重平均では約 1/3 (0.29 倍および 0.27 倍) 短くなっている。

以上をまとめると、メタノールから再結晶した 4-Biphenylacetic acid (”1st”) を加熱融解、冷却固化させ結晶形を変化させる (”Melt”) と燐光強度は約 1/3 倍に減少し、遅延蛍光部分は約 2 倍に増加した。また、燐光寿命は約 1/2 倍、遅延蛍光寿命は約 1/3 倍にそれぞれ短縮された。続いてこれをメタノールから再結晶 (”2nd”) すると結晶形が融解固化以前の状態に戻り、燐光、遅延蛍光スペクトル、さらに各発光寿命ともに融解固化する前へと回復した。したがって、結晶形の変化が室温燐光および遅延蛍光に影響を与えることが明確に示された。それぞれの 4-Biphenylacetic acid 試料の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルは同一であり、化学構造に変化がないことは確認している (実験の部、図 4-16-A, B)。また、IR 測定においても各試料のピークはよく一致していた (実験の部、図 4-16-C)。

加えて、Cambridge Structure Database 2013 より引用した 4-Biphenylacetic acid の X 線結晶構造<sup>[6]</sup>を以下に示す (図 4-3)。

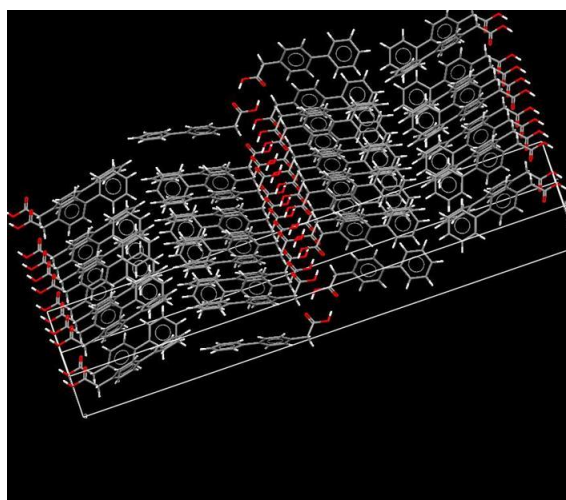


図 4-3 4-Biphenylacetic acid の X 線結晶構造<sup>[6]</sup>

上図 4-3 より、結晶中で 4-Biphenylacetic acid はカルボン酸間での水素結合（カルボニル炭素間の距離は 4.04 Å）により 2 分子が連結しており、それぞれが密にパッキングされていることが読み取れる。図 4-2 に示した”1st”, “Melt”, “2nd”の各試料において、もし結晶構造中で水素結合に大きな変化があれば IR スペクトルにおいて O-H 伸縮振動がシフトするはずであるが、各試料の IR スペクトル（実験の部、図 4-16-C）ではそのような変化が見られなかったことから、“Melt”試料で結晶形が変化した後もカルボン酸部分の分子間水素結合は維持されていたと思われる。

さらに、本研究において室温燐光が見出された Bz<sup>[7]</sup>、IPA<sup>[8]</sup>、TPA<sup>[9]</sup>、およびピロメリット酸（PMA、ただし結晶構造は 2 水和物<sup>[10]</sup>）の X 線結晶構造を Cambridge Structural Database 2013 より引用して以下に示す（図 4-4）。

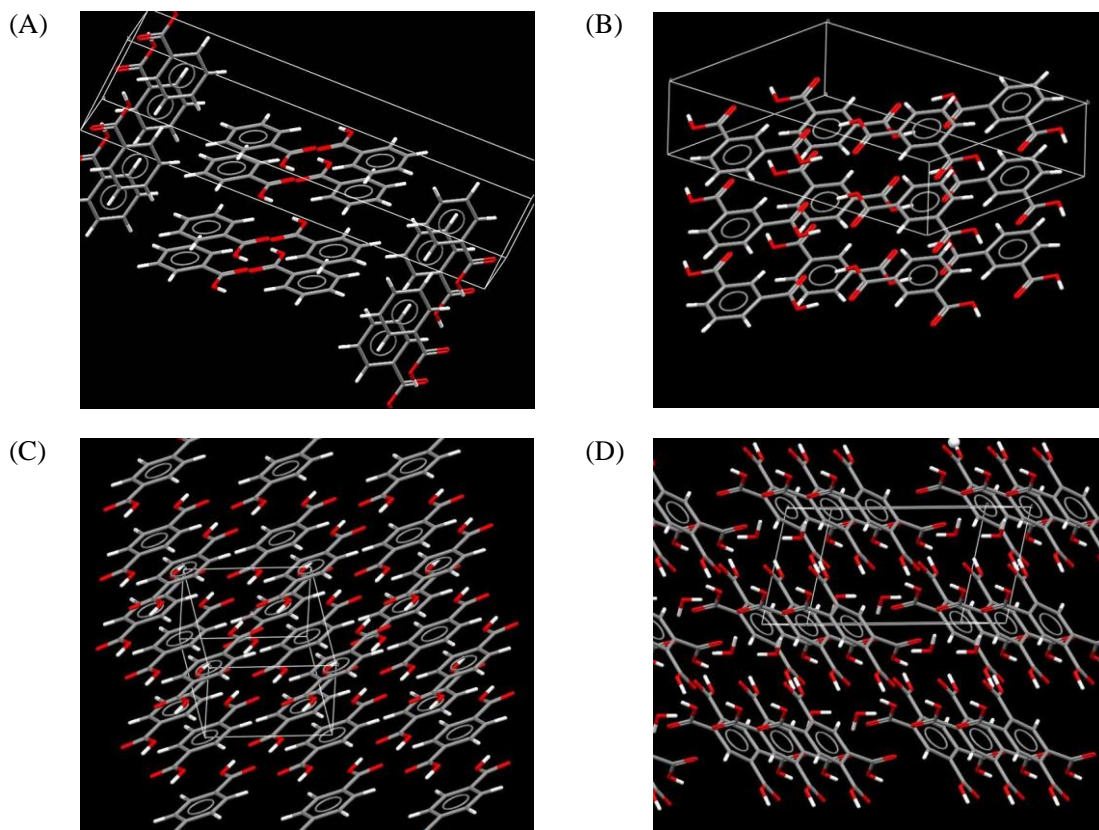


図 4-4 室温燐光が見出された安息香酸誘導体の結晶構造、(A) Bz<sup>[7]</sup>、(B) IPA<sup>[8]</sup>、(C) TPA<sup>[9]</sup>、(D) PMA 2 水和物<sup>[10]</sup>

いずれの室温燐光化合物においても、カルボン酸部分は水素結合によって分子間で連結されている。Bz は 2 分子が水素結合によってペアになっており、その他の化合物は隣接する分子と次々に水素結合を形成している。また、各化合物においてベンゼン環同士が平行にスタッキングしており、水素結合と合わせて強固な結晶格子を形成し、分子振動減少による無輻射遷移の抑制に貢献していると考えられる。第二章において、分子の振動運動による励起エネルギーの無輻射遷移に関し、IPA の燐光および遅延蛍光は温度上昇に伴って減少することを確認した (図 2-7)。したがって分子振動による無輻射遷移過程の存在が示唆されるが、そうであれば逆に温度を低下させた状態では燐光および遅延蛍光強度は増加するはずである。IPA 結晶を液体窒素中 (77 K) で冷却した状態で測定した時間分解発光スペクトル (図 4-5) および燐光寿命 (表 4-2) を以下に示す。

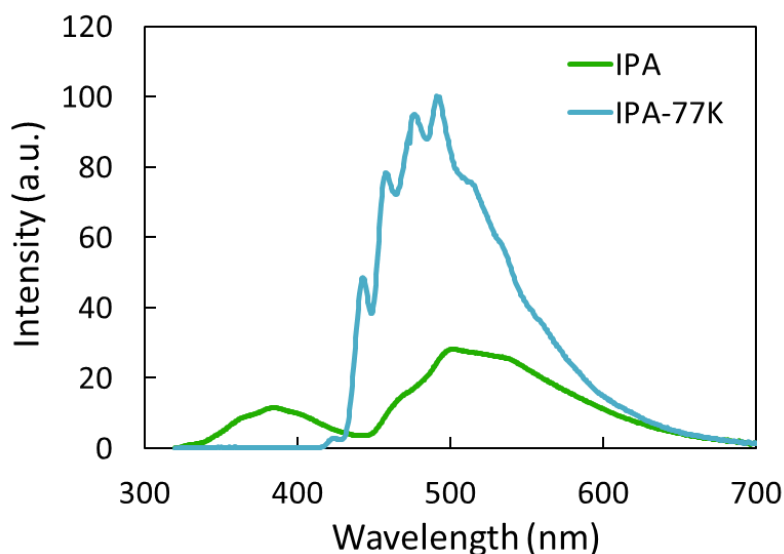


図 4-5 室温（グラフ中：IPA）または液体窒素中で冷却した状態（IPA-77K）における IPA 時間分解発光スペクトル比較（測定パラメーター：励起波長は IPA および IPA-77K とともに 310 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low。ただし、いずれも冷却ユニット中にて測定した）

表 4-2 室温および液体窒素中における IPA 結晶の燐光発光寿命<sup>(a)[A]</sup>

Compound	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_1$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_2$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_3$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_4$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{av}$ (s) <sup>(d)</sup>
IPA-77K <sup>(e)</sup>	9.5 (1.3%)	5.0 (47%)	4.3 (52%)	-	4.7
IPA <sup>(f)</sup>	2.8 (5.4%)	1.5 (42%)	0.35 (34%)	0.097 (18%)	0.94

(a)  $\lambda_{ex}$ : 励起波長 (310 nm)、 $\lambda_{em}$ : 燐光波長 (501 nm), (b) 成分 n の平均寿命, (c) 成分 n の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均, (e) 液体窒素中で測定, (f) 77K との比較のため、冷却ユニット中にて室温で測定した

図 4-5 に示した IPA-77K の時間分解発光スペクトルでは 443 nm、458 nm、477 nm、491 nm、508 nm にピークがあり、明確に振動準位が示されていることから低温によって分子の振動運動が抑制されていることが確認できる。また、液体窒素中での IPA 燐光ピーク強度 (501 nm) は、室温での燐光ピーク強度 (501 nm) よりも 2.9 倍増加している。さらに、液体窒素中での燐光寿命成分は室温のそれよりも長く、平均寿命の加重平均  $\tau_{av}$  は室温の 5.0 倍である。このように冷却された状態では燐光強度が増加し、さらに長寿命になっていることから、分子振動運動の抑制が無輻射遷移を低減させていることが明白である。加えて、図

4-5 の IPA-77K スペクトルでは遅延蛍光が観察されなかったことも注目に値する。本研究において IPA の遅延蛍光メカニズムは TTA であるとこれまで明らかにした。TTA をメカニズムとする遅延蛍光に関する報告は極低温下、凝固した溶液中で行われているもの<sup>[11-13]</sup>も多いが、ポリマー中での TTA 由来発光は低温下で発光強度が減少したという報告<sup>[14]</sup>もあり、IPA 結晶の TTA 遅延蛍光が液体窒素中で観測されなかったことは興味深く、新たな知見である。加えて補足として、IPA をメタノールまたは DMSO に 50 mM の濃度になるように溶解し、これを液体窒素中で冷却して固化させたものの時間分解発光スペクトルも測定した（実験の部、図 4-19）。ここでもメタノールおよび DMSO 溶液の双方ともに遅延蛍光は観察されなかった。これは、溶解状態の IPA を冷却固化したため、励起三重項状態の IPA 同士の衝突が起らないことに由来すると考えられる。また、冷却メタノール溶液中での燐光極大ピークは 397 nm であったが、冷却 DMSO 溶液中の燐光極大ピークは 480 nm まで長波長シフトした。液体窒素中で固化した溶液での IPA の T<sub>1</sub> 励起子は、周囲の溶媒分子との双極子-双極子相互作用によって安定化し、この効果はメタノール中よりも DMSO 中で大きいと考えられる。

### 第三節 電荷移動遷移に伴う吸収

これまで述べた実験結果から、IPA 結晶への光励起後、CT 錯体・RIP が生成しこの中で項間交差が生じることが示されている。これらの CT 錯体・RIP が  $S_0$  からどのように生じるかについて、本節で検証する。ベンゼンジカルボン酸の位置異性体であり室温燐光を発する IPA、室温燐光強度が比較的小さい TPA、および室温燐光が観察されない OPA（実験の部、図 4-18）それぞれの固体吸収スペクトルに、IPA の時間分解励起および溶液吸収スペクトルを加えたグラフを以下に示す（図 4-6）。

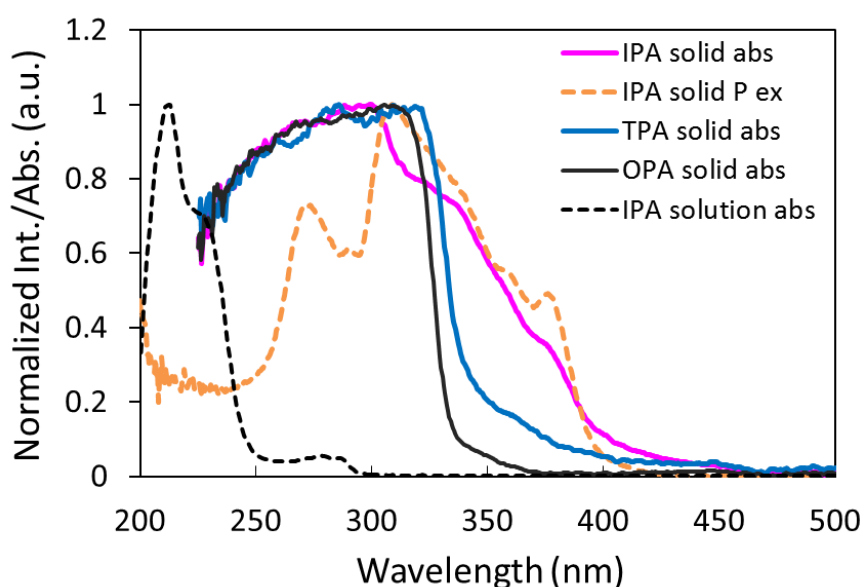


図 4-6 IPA、TPA、OPA の固体吸収スペクトル<sup>[A]</sup> (図中、順に IPA solid abs, TPA solid abs, OPA solid abs、なお 230 nm 以下はノイズが大きく 500 nm 以上は特に吸収帯が観察されなかったため、230 nm から 500 nm までを図に示した)、IPA の時間分解励起スペクトル (IPA solid P ex、時間分解測定パラメーター：発光波長 501 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low) および溶液吸収スペクトル (IPA solution abs : 0.1 mM メタノール溶液)。なお、各スペクトルをピーク強度で規格化して示した

IPA の固体吸収スペクトルは、340 nm から 400 nm の範囲に、TPA および OPA と比較して強い吸収帯を示している。この波長領域での吸収は、TPA は中程度であり、OPA では最も低い。図 4-6 中 340~400 nm での固体吸収強度の積分値を比較すると、IPA は OPA の 14.9 倍、TPA は OPA の 5.2 倍である。一方、これら 3 つのベンゼンジカルボン酸位置異性体において、残光写真（図 2-2）と時間分解発光スペクトル（IPA および TPA : 図 2-4、OPA : 図

4-18) からわかるように、燐光発光強度は IPA (図 2-4 中の燐光ピーク強度 : 28.9) > TPA (2.26) > OPA (観察されない) の順である。よって、340 nm~400 nm における固体吸収強度は燐光強度の順序と同じであり、燐光発光にはこの吸収帯が重要であると考えられる。また図 4-6 中、この波長域において IPA 固体吸収スペクトルと時間分解励起スペクトルがよく一致していることから、この波長域での光吸収は室温燐光に直接関わっていることがわかる。IPA 結晶におけるこの特徴的な固体吸収帯は、メタノール溶液中での各吸収ピーク (213, 226, 281, 289 nm) よりも約 50 nm 以上長波長シフトしてブロードな吸収スペクトルを示しており、RIP に至る吸収 ( $S_0$  から  $S_1$  となり、その後  $^1RIP$  に至る) よりも CT 吸収 ( $S_0$  から直接  $^1CT$  に遷移し、ブロードな吸収帯を有する) による特徴を示している<sup>[2]</sup>。この CT 吸収については、本章の第四節において TD-DFT 計算を用いてさらに追及する。なお興味深いことに、シリカゲル上に担持された IPA、TPA、OPA の室温燐光強度は上記とは異なり、TPA > OPA > IPA と報告されている<sup>[15]</sup>。本研究において、ろ紙担持状態で室温燐光を発することが知られる 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの室温燐光強度に磁場効果が観察された (図 3-10) が、同じく、ろ紙担持室温燐光で知られる *p*-アミノ安息香酸ナトリウムの室温燐光強度には磁場の影響は明確に観察されなかった (図 3-15) ことを含め、サポート物質への担持状態では結晶状態と異なる燐光発光メカニズムが働いている可能性が予想される。

上でも述べたように、図 4-6 においてメタノール溶液中での IPA 吸収スペクトルは 213 nm を吸収極大ピークとし 226 nm、281 nm、289 nm に吸収ピークを有するが、これと比較して IPA 固体吸収スペクトルは 299 nm を吸収極大として 450 nm 付近までなだらかな吸収帯を示しており、全体的に吸収帯が長波長シフトしている。これはおそらく 2 分子間で相互作用して CT 錯体を形成する効果に加え、同一分子間の固体溶媒効果の寄与もあると思われる (図 4-7)。すなわち、結晶中で隣り合った分子によって密にパッキングされることを強いられた分子は HOMO-HOMO 相互作用によって基底状態のエネルギーが上昇し、溶液中の単分子状態よりも HOMO-LUMO ギャップが小さくなり、長波長シフトが生じると考えられる。

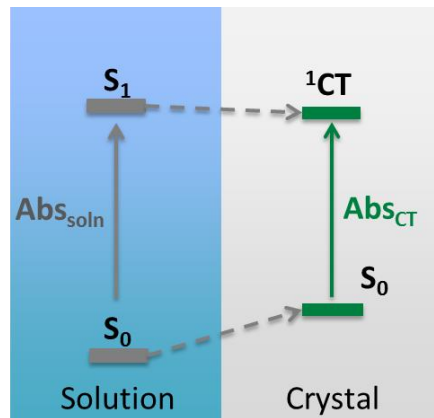


図 4-7 溶解状態での単分子による吸収よりも、結晶格子中での CT 吸収が低エネルギー化（長波長シフト）する概念図<sup>[A]</sup>

加えて、興味深い性質として、IPA 結晶を乳鉢中ですり潰したサンプル(以下、Grinded IPA)では、時間分解発光スペクトル中の燐光強度、および固体吸収スペクトルでの 340~400 nm の吸収強度がともに減少した (図 4-8)。

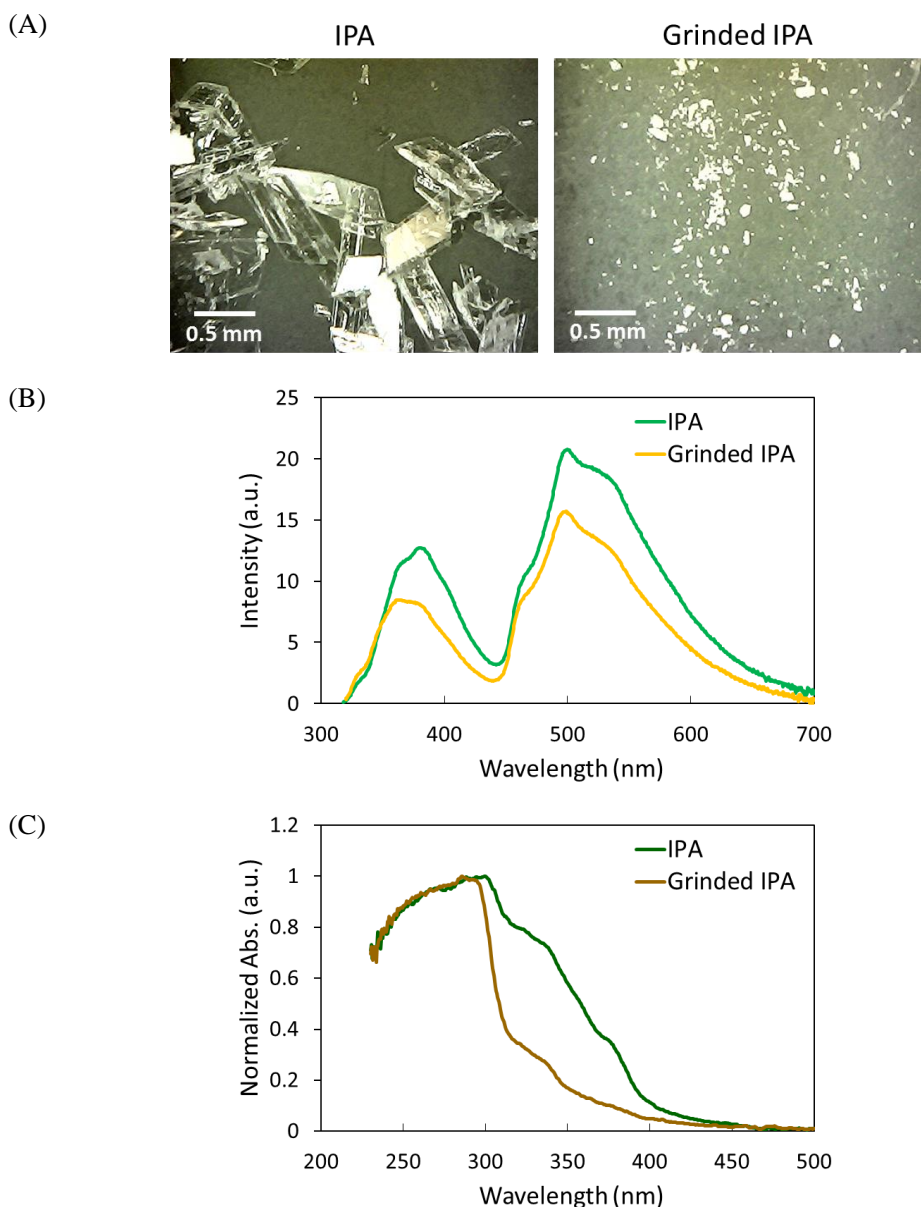


図 4-8 (A) 左 : IPA 結晶の顕微鏡写真、右 : 乳鉢中ですり潰した IPA 結晶 (Grinded IPA) の顕微鏡写真 (それぞれスケールバーは 0.5 mm)、(B) IPA と Grinded IPA の時間分解発光スペクトル比較 (測定パラメーター : 励起波長は IPA が 309 nm、Grinded IPA が 298 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)、(C) IPA と Grinded IPA の固体吸収スペクトル (吸収極大ピークで標準化して示した。なお 230 nm 以下はノイズが大きく 500 nm 以上は特に吸収帯が観察されなかったため、230 nm から 500 nm までを図に表した)

上図 4-8-B の時間分解発光スペクトルにおいて、Grinded IPA の燐光部分 (501 nm) は IPA の 75%、遅延蛍光部分 (382 nm) は IPA の 62%に減少しており、結晶をすり潰したことに

よって残光の発光強度が減少したことがわかる。さらに、図 4-8-C に示されているように、固体吸収スペクトルの特に燐光に係わる吸収帯 (340~400 nm) における吸収強度の積分値を比較しても、Grinded IPA はすり潰していない IPA の 31% に減少している。一般的に、乳鉢で結晶をすり潰しても結晶中の分子配置までは変化しないと考えられる。一方で、IPA 結晶が CT 吸収を有することを上記したが、CT 吸収には異方性があることが知られている<sup>[2,16]</sup>。図 4-8-A に示したように、すりつぶす前の IPA 結晶は薄い板状の結晶であり、励起光に対して板の広い面が向いていると予想される。この向きが CT 吸収に適した方向と仮定すると、すり潰して結晶の粒径が小さくなれば結晶の方向がランダム化し、CT 吸収に有効な面が減少して 340~400 nm 吸収帯および燐光強度の低下を引き起こしているかもしれない。本研究において室温燐光が見出された安息香酸誘導体のひとつであり、再結晶によって比較的サイズが大きな単結晶 (1 mm×1 mm×5 mm) を形成した 2,6-Dimethoxybenzoic acid を用い、単結晶の向きを変えて時間分解発光ピーク強度を測定した。この結果、燐光ピーク強度は励起光に対する結晶の向きによって変化した (図 4-9) ため、CT 吸収およびその異方性が確認された。

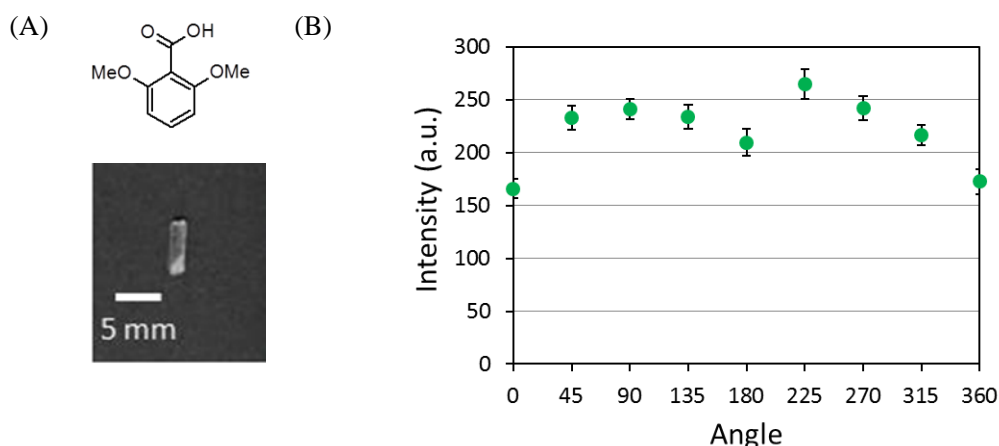


図 4-9 2,6-Dimethoxybenzoic acid 単結晶を用いた、CT 吸収異方性の確認、(A) 上：2,6-Dimethoxybenzoic acid の化学構造、下：再結晶によって得られた単結晶、(B) 励起光に対する単結晶の向きによる蛍光強度の変化（測定パラメーター：励起波長 339 nm、測定波長 449 nm、励起バンド幅 20 nm、蛍光バンド幅 20 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 600 V）、各角度において測定を 20 回行い、グラフに平均値を点、標準偏差をバーで示した

光励起に係わる分子間相互作用の一つとして、ある分子が光励起された後に近接する分子と相互作用して励起二量体（エキシマー）を形成することが知られている。エキシマーの特徴として、単分子からの蛍光よりも長波長シフトしたエキシマー蛍光を生じることが挙げられる。さらに、単分子の励起後にエキシマー形成が生じることから、例えば希薄溶液のようなエキシマー形成を伴わない場合と、エキシマー形成を伴う濃厚溶液やエキシマー形成を分子内で促すサンドイッチ構造を有する分子のいずれの場合でも、それらの吸収ピークは一致する<sup>[17,18]</sup>。図 4-6 および図 4-7 に上記したように、安息香酸誘導体結晶では溶液中での吸収よりも長波長シフトした CT 吸収が観察されている（図 4-1-A の場合に相当する）ことから光励起によって CT 錯体を形成することが示されているが、ここでは、本研究における室温蛍光がエキシマー蛍光とは異なるものであることを明確に示すため、Tang らによって結晶状態での室温蛍光が報告<sup>[19]</sup>された含ハロゲン化合物である 4-Bromobenzoic acid methyl ester (4BrBzOMe) と、エチレングリコールによって 4BrBzOMe 二分子を架橋した分子、すなわち Ethylene glycol di(4-bromobenzoate); (4BrBz)<sub>2</sub>EG (図 4-10-A) を合成し（合成の詳細は実験の部、スキーム 4-1 に記載）、まず単量体 4BrBzOMe と架橋体(4BrBz)<sub>2</sub>EG の溶液吸収（図 4-10-B）および溶液蛍光スペクトルを測定した（図 4-10-C）。結果、溶液吸収ピークは両者で一致し、かつ架橋体の溶液蛍光ピークは単量体よりも 48 nm 長波長シフトしたことから、(4BrBz)<sub>2</sub>EG は光励起によって分子内エキシマーを形成すると確認した。続

いて、この分子が発するエキシマー蛍光と、単量体および架橋体結晶の時間分解発光および固体蛍光スペクトルを比較した (図 4-10-C)。なお、単量体および架橋体結晶の室温燐光寿命は実験の部に記載した (表 4-4)。

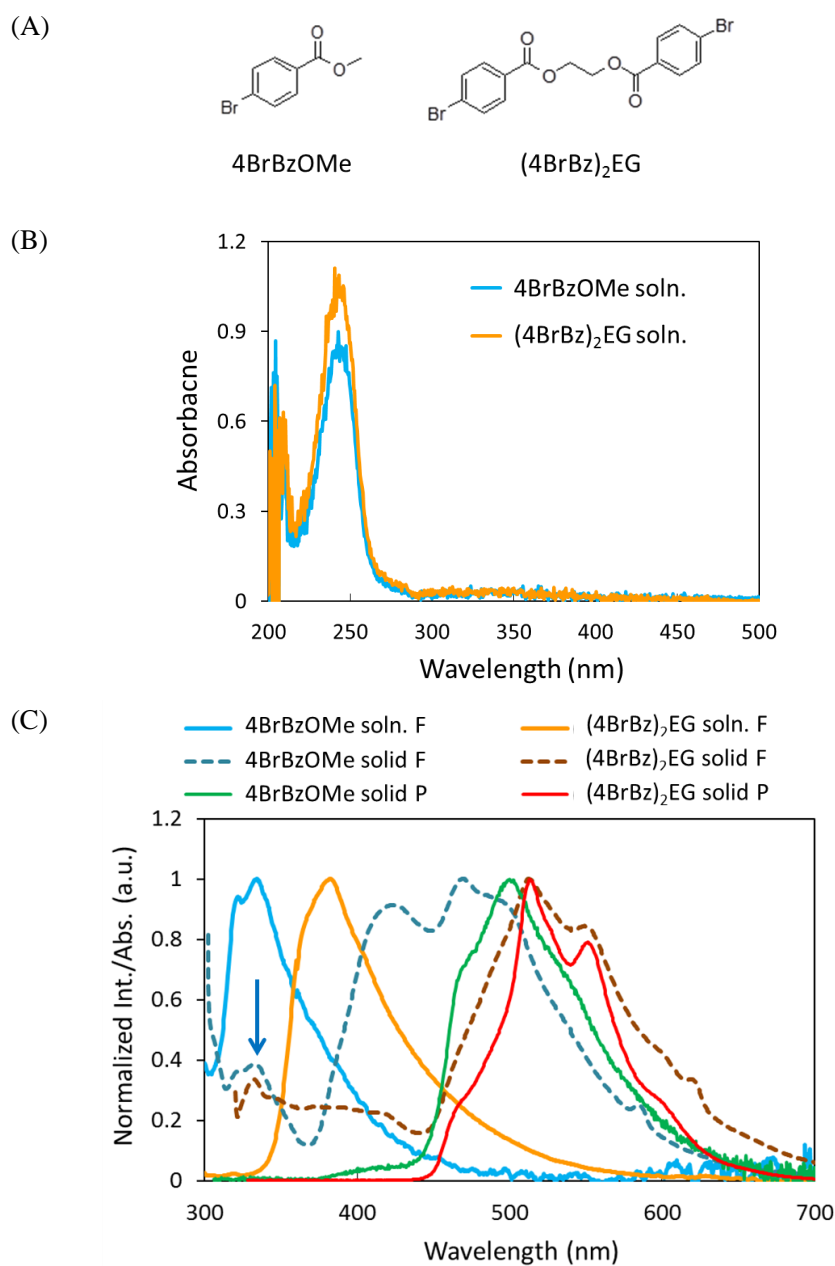


図 4-10 (A) 単量体 4BrBzOMe および(4BrBz)<sub>2</sub>EG の化学構造、(B) 4BrBzOMe と(4BrBz)<sub>2</sub>EG 溶液の紫外可視吸収スペクトル (共に 25  $\mu$ M アセトニトリル溶液)、(C) 溶液蛍光スペクトル (図中、4BrBzOMe soln. F: 10 mM アセトニトリル溶液、励起波長 290 nm、(4BrBz)<sub>2</sub>EG soln. F: 5 mM アセトニトリル溶液、励起波長 290 nm)、それぞれの結晶の蛍光 (4BrBzOMe solid F、(4BrBz)<sub>2</sub>EG solid F) および時間分解発光スペクトル (4BrBzOMe solid P、(4BrBz)<sub>2</sub>EG solid P、測定パラメーター: 励起波長は 4BrBzOMe が 296 nm、(4BrBz)<sub>2</sub>EG が 318 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)。各スペクトルをピーク強度で規格化して示した

図 4-10-C から、溶液中でのエキシマー蛍光と単量体結晶および架橋体結晶の室温燐光を比較すると、エキシマー蛍光は 382 nm をピークとしているが、固体室温燐光スペクトルでは単量体が 500 nm、架橋体は 513 nm をピークとしており、約 120~130 nm 長波長側にシフトしている。したがって、室温燐光はエキシマー蛍光とは明確に異なるものである。一方、単量体 4BrBzOMe 結晶の固体蛍光スペクトルでは 425 nm と 475 nm の 2 つのピークが見られるが、短波長側の 425 nm のピークでも溶液中でのエキシマー蛍光ピーク 382 nm と比較すると 43 nm 長波長側にシフトしている。このように固体蛍光ピークがエキシマー蛍光ピークよりもさらに長波長シフトしていることから、先の図 4-8 に示したように、結晶中で密にパッキングされることによって HOMO-LUMO ギャップが小さくなっていることがここでも示唆された。また興味深いことに、単量体と架橋体の固体蛍光スペクトルにおいて、相対強度は大きくないがともに 332 nm にピークを示しており（図 4-10-C 中、青色矢印）、これは溶液中での単量体の蛍光ピーク 334 nm に近いことから、単分子および架橋体それぞれの結晶中において、結晶格子からの溶媒効果を受けにくい単分子に近い状態にある部分が存在するのかもしれない。

#### 第四節 時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による電荷移動遷移状態の計算

ケンブリッジ結晶構造データベース (Cambridge Structural Database 2013) の IPA 結晶構造 (BENZDC10<sup>[20]</sup>) からシミュレーションした XRD 回折パターンと、本研究で用いた再結晶 IPA の実測 XRD 回折パターンを比較した (図 4-11-A)。結果、両者のパターンはよく一致しており、データベース中にある IPA の結晶構造と本研究で分光測定に用いた IPA の結晶構造は同一であると考えられた。データベース中の BENZDC10 から、IPA 二分子の構造を以下に示す (図 4-11-B)。

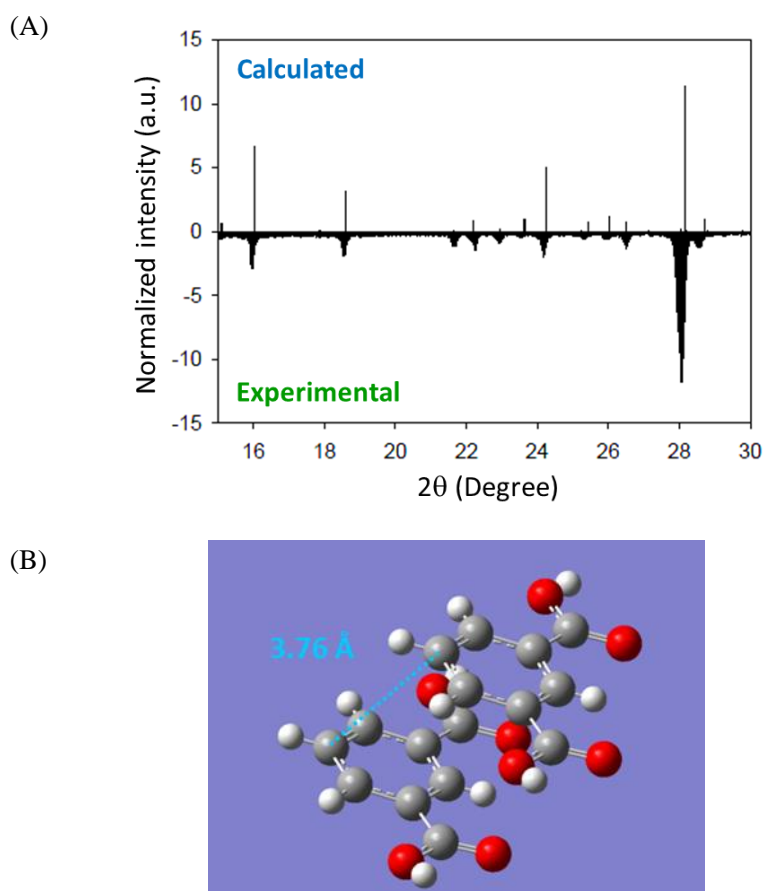


図 4-11 (A) 上 : Cambridge Structural Database 2013 の BENZDC10<sup>[20]</sup>より、CrystalDiffract ver 1.4.5. (Crystal Maker software) を用いてシミュレーションした XRD 回折パターン、下 : 市販品をメタノールより再結晶した IPA の XRD スペクトル<sup>[A]</sup> : 測定は X'Pert-MPD-OEC 回折計を用い、回折角  $2\theta$  は  $15^\circ$  から  $100^\circ$  まで測定したが  $30^\circ$  以上には明確なピークが観察されなかったため、グラフには  $15^\circ$  から  $30^\circ$  までを示した、(B) Cambridge Structural Database 2013 の BENZDC10<sup>[20]</sup>より、IPA 二分子の結晶構造

上図 4-11-B から、IPA1 分子内ではそのカルボニル基とベンゼン環がほぼ同一平面上にあり、

さらに2分子のIPAは平行にスタッキングしており、その $\pi$ - $\pi$ スタッキング距離は3.76Åである。続いて、このIPAダイマーの結晶構造を使用し、Gaussian 09<sup>[21]</sup>を用いてCAM-B3LYP/631G(d)<sup>[5]</sup>によるTD-DFT計算を行った(図4-12-A,B)。

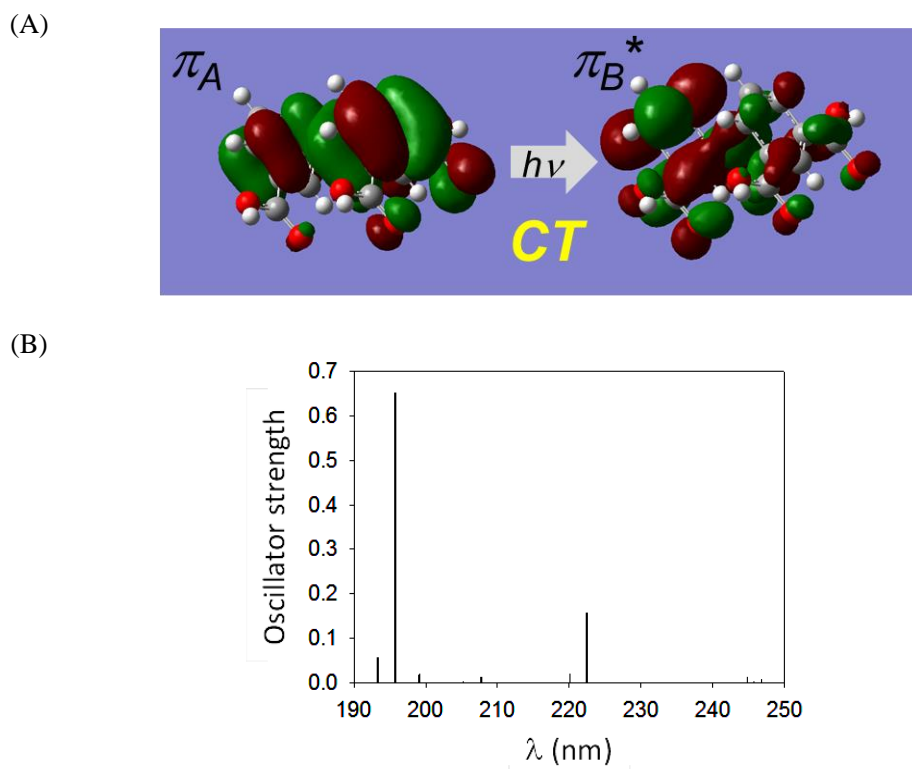


図4-12 (A) CT形成を示唆するIPAダイマーの分子軌道<sup>[A]</sup>。Gaussian09<sup>[21]</sup>を用いてTD-DFT(CAM-B3LYP/6-31G(d))計算<sup>[5]</sup>を行った。左： $\pi_A$ 、右： $\pi_B^*$ 、(B) IPAダイマーの励起波長(横軸： $\lambda$  nm)と振動子強度(縦軸：Oscillator strength)<sup>[A]</sup>。 $\pi_A$ - $\pi_B^*$ 遷移が222 nm、0.158の振動子強度で生じることを示している

まず、図4-12-Aに示したIPAダイマーにおける $\pi_A$ - $\pi_B^*$ の遷移では、それぞれのベンゼン環とカルボニル基上に広がっていた $\pi$ 電子雲が、光励起によって片側のIPA分子(図中、右に示した二量体のうち、左側の分子)に偏って局在する様子がわかる。これは、片方のIPA分子の $\pi$ 電子が隣り合う別のIPA分子の $\pi^*$ 軌道に直接的に励起されたことを意味している。電子を失った方のIPAはラジカルカチオン、電子を受け取った方はラジカルアニオンとなり、電子遷移が分子間で生じていることから、これはCT遷移であると解釈できる。さらに図4-12-Bに示したように、この $\pi_A$ - $\pi_B^*$ 遷移の吸収波長は222.4 nmにあり、0.158の振動子強度を有するとシミュレートされる。

光励起によって直接的に生じるCT遷移は、IPAと同じく室温燐光を発するBzダイマー

の TD-DFT 計算においても見出された。まず、Cambridge Structure Database 2013 に含まれている Bz の結晶構造 BENZAC01<sup>[7]</sup>より、Bz 二分子の位置関係を求めた (図 4-13-A)。IPA と同様、Bz の 1 分子内でカルボニル基とベンゼン環はほぼ同一平面上にあり、Bz 二分子は平行にスタッキングしている。続いて、この Bz ダイマーを用いて TD-DFT

(CAM-B3LYP/6-31G(d)) 計算を行ったところ、ここでも一方の Bz の  $\pi$  軌道からもう一方の Bz の  $\pi^*$  軌道への CT 遷移がシミュレーションされた (図 4-13-B)。

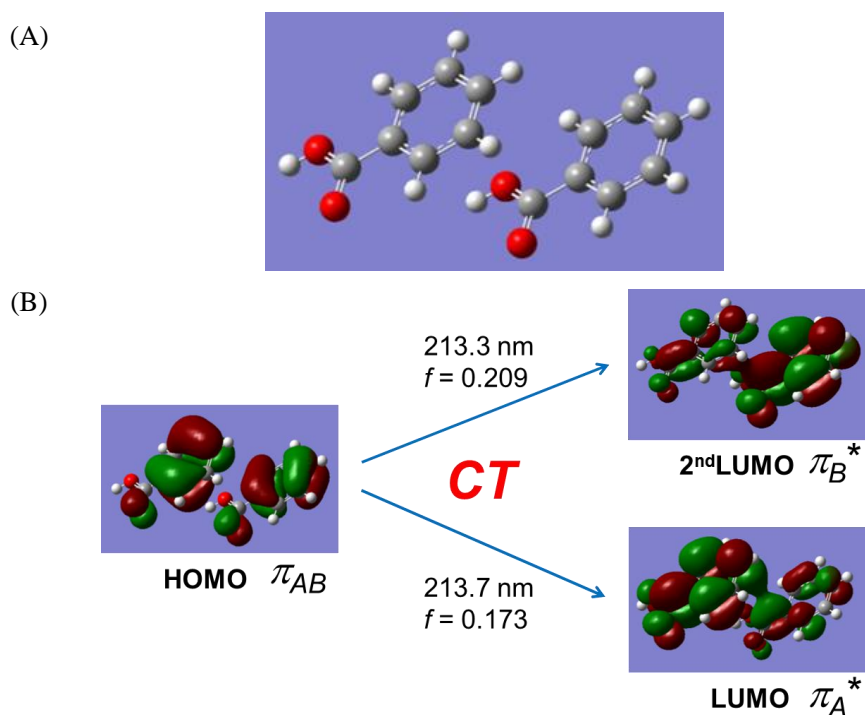


図 4-13 (A) Cambridge Structural Database 2013 の BENZAC01<sup>[7]</sup>より Bz ダイマーの結晶構造、  
(B) HOMO - LUMO (2nd LUMO) 遷移において CT 錯体形成を示唆する Bz ダイマーの分子軌道<sup>[A]</sup>。図 4-12 と同様に Gaussian 09 を用いて TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G(d)) 計算を行った。左： $\pi_{AB}$  (HOMO)、右上： $\pi_B^*$  (2nd LUMO)、右下： $\pi_A^*$  (LUMO)。 $\pi_{AB} - \pi_B^*$ 遷移の吸収波長は 213.3 nm、振動子強度は 0.209、 $\pi_{AB} - \pi_A^*$ 遷移の吸収波長は 213.7 nm、振動子強度は 0.173

図 4-13-B より、2 量体の HOMO ( $\pi_{AB}$ ) ではそれぞれの  $\pi$  軌道に広がっている電子が、光励起されると右側の Bz の  $\pi_B^*$  軌道または左側の Bz の  $\pi_A^*$  軌道に偏って局在する。すなわちここでも CT 遷移がシミュレーションされ、前者の  $\pi_{AB} - \pi_B^*$  遷移は HOMO - 2nd LUMO 遷移であり吸収波長は 213.3 nm、振動子強度は 0.209、後者の  $\pi_{AB} - \pi_A^*$  遷移は HOMO - LUMO 遷移でその吸収波長は 213.7 nm、振動子強度は 0.173 である。

一方、IPA や TPA と同様にベンゼンジカルボン酸異性体の一つであるが、室温燐光が観察されない OPA について、同様に結晶構造から 2 分子の位置関係を求め TD-DFT 計算を行った。Cambridge Structural Database 2013 の PHTTHA01<sup>[22]</sup>から OPA 二分子の結晶構造を図 4-14-A に示す。IPA や Bz とは異なり、OPA 分子内のカルボニル基とベンゼン環は同一平面にはなく、ねじれている。また、OPA 二分子は平行にスタッキングしているが、それぞれのベンゼン環同士の距離は 4.85 Å であり、IPA ダイマーよりも 1.3 倍長くなっている。この OPA 二分子を用い、その励起状態を TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G(d)) 計算によってシミュレートした結果を図 4-14-B に示す。

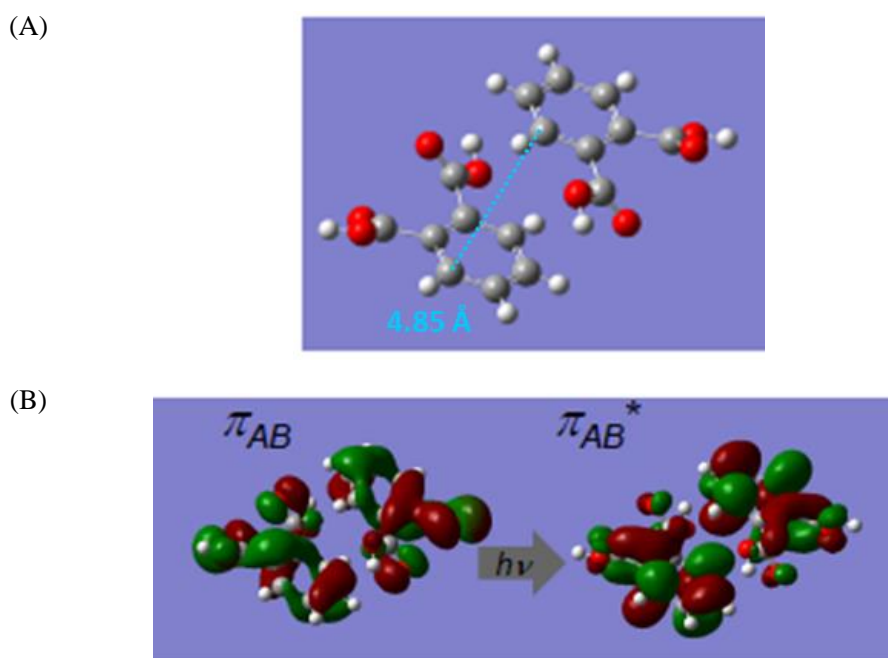


図 4-14 (A) Cambridge Structural Database 2013 の PHTTHA01<sup>[22]</sup>より、OPA 二分子の結晶構造、(B) OPA ダイマーの分子軌道<sup>[A]</sup>。図 4-12 と同様に Gaussian 09 を用いて TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G(d)) 計算を行った。左： $\pi_{AB}$ 、右： $\pi_{AB}^*$ 。この遷移の吸収波長は 198 nm、振動子強度は 0.50

図 4-14-B より、IPA や Bz とは異なり OPA 二分子ではそれぞれの分子内での局所的な遷移 (LE 遷移) が生じたのみであり、分子間での CT 遷移は観察されなかった。OPA ダイマーではベンゼン環同士の距離 (4.85 Å) が遠いため、IPA や Bz よりも分子間での電子遷移が起こりにくいと考えられる。以上より、室温燐光を示す IPA および Bz ダイマーでは、TD-DFT 計算からも CT 遷移が確認された。したがって、室温燐光に至る最初のプロセスは、直接的な CT 型励起状態の生成であることが示された。よって光励起から  $S_0 \rightarrow {}^1CT$  遷移が生じ、こ

の後  $^1\text{CT}$  から  $^3\text{CT}$  への項間交差が hfc 機構により生じると考えられる。これをまとめると、 $\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{CT} \rightarrow ^3\text{CT}$  というプロセスとなる。一方、室温燐光を示さない OPA ダイマーの計算結果からは CT 遷移が示されなかった。結晶構造中での OPA 二分子におけるベンゼン環同士の距離は、IPA 二分子のそれと比較して 1.3 倍離れている。したがって、室温燐光を可能にする要件の一つとして、CT 遷移が可能な程度に分子間の距離が近い必要があるだろう。図 4-6 に示したように、IPA および TPA の固体吸収スペクトルでは 340~400 nm に特徴的な吸収帯が観察され、燐光励起スペクトルとも重なることから、この波長帯は室温燐光に重要な吸収帯であるといえる。このような比較的長波長側で生じる可能性がある光吸収としては、 $n \rightarrow \pi^*$  遷移および直接的な  $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1$  遷移が考えられるが、いずれも禁制遷移であるため吸収強度は小さいはずであり、明確な吸収帯が観察されている事実とは相容れない。一方、 $\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{CT}$  遷移は電子供与分子の軌道と電子受容分子の軌道が十分に近ければ禁制ではない<sup>[2]</sup>ため、大きな吸収強度が期待できる (図 4-15)。すなわち、結晶の光吸収スペクトルにおいて 340~400 nm にはっきりとした吸収帯が観察されたことは、CT 遷移を支持している。

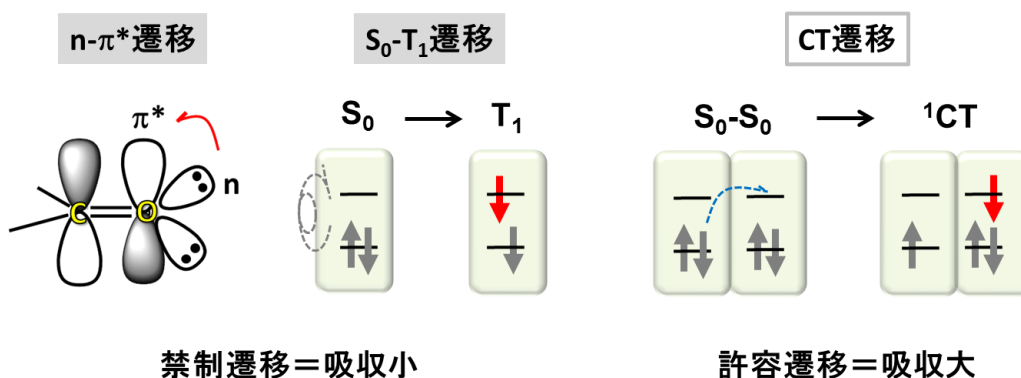


図 4-15 長波長側で生じうる遷移と吸収強度の関係を示した概念図

さらに、IPA および Bz での TD-DFT 計算結果もそれぞれの CT 吸収の存在を示している。計算での CT 遷移の吸収波長は IPA ダイマーが 222 nm、Bz ダイマーが 213 nm と実測値よりも短波長側であったが、これは 2 分子のみを考慮して計算したためであり、実際は結晶中で密にパッキングされ周囲を同じ分子に囲まれており、固体溶媒効果が働いて吸収帯が長波長シフトする (図 4-7) と考えられる。

## 第五節 まとめ

本第四章では室温燐光と結晶構造に注目し、両者が関係を持つことを明らかにした。まず、室温燐光が見出されたフェニル酢酸誘導体の一つである 4-Biphenylacetic acid を用い、再結晶 ("1st")、"1st" を融解後に固化させたもの ("Melt")、"Melt" を再結晶したもの ("2nd") それぞれについて XRD および時間分解発光スペクトルを測定した。XRD スペクトルの比較により、"1st" と "2nd" は同一の結晶形、"Melt" は異なる結晶形を有することが判明し、さらに時間分解発光スペクトルも "1st" と "2nd" が同一で、"Melt" は異なるスペクトルを示した。また、燐光および遅延蛍光寿命についても "1st" と "2nd" はよく一致していたが、"Melt" はこれらと発光寿命の長さが異なった。したがって、化合物の結晶構造を変化させると燐光および遅延蛍光の性質も変化することが明らかとなった。

続いて、結晶構造データベース Cambridge Structural Database 2013 から 4-Biphenylacetic acid の結晶構造を引用し、分子間でカルボン酸同士が水素結合しており、各分子が密にパッキングされている様子を示した。加えて、本研究で室温燐光が見出された Bz、IPA、TPA、PMA (2 水和物) の結晶構造も同データベースから引用して示した。いずれの化合物も分子間でカルボン酸同士の水素結合が見られ、ベンゼン環が平行にスタッキングして密にパッキングされている様子が確認された。

また、図 2-7 より温度上昇に伴って IPA 結晶の燐光および遅延蛍光強度が減少したことから、燐光発光過程に分子振動運動による無輻射遷移過程が競合し、そちらに強い温度依存性が影響していることが想定されたが、本章では温度を下げて液体窒素中で IPA 結晶の時間分解発光スペクトルを測定した。極低温下では IPA の燐光強度が顕著に増加し発光寿命も大きく延長されたことから、無輻射遷移過程が抑えられたと結論できた。

本研究において IPA および TPA は室温燐光が見出されたが、類似の化学構造を有する OPA は燐光成分が観察されなかった。それぞれの固体吸収スペクトルを比較した結果、IPA と TPA は 340~400 nm に特徴的な吸収帯を有していた。またこの吸収強度と燐光強度は相関している (IPA > TPA > OPA) ことを見出した。すなわち、この吸収帯は室温燐光に直接係わっており、そのブロードな形状と溶液中での吸収ピークよりも長波長シフト (50 nm 以上) していることから、分子間の電子遷移である CT 吸収の可能性が考えられた。

また、IPA 結晶を乳鉢中ですり潰すと 340~400 nm の吸収帯強度および室温燐光強度が減少することを見出したが、これは CT 吸収が異方性を有することと矛盾しない。すなわち、室温燐光が CT 吸収から始まるのであれば、すり潰したことによって結晶が様々な面を向くようになり、異方性を有する CT 吸収が減少して燐光強度も減少すると考えられる。

加えて、結晶状態で室温燐光を発することが報告されている 4BrBzOMe と、これをエチレングリコールで架橋化した構造を有する (4BrBz)<sub>2</sub>EG を合成し、これらを用いて室温燐光

がエキシマー蛍光とは異なることを示した。まず、4BrBzOMe と(4BrBz)<sub>2</sub>EG の溶液吸収スペクトルを比較したところ両者の溶液吸収スペクトルは一致しており、さらに架橋体の溶液蛍光は単量体のそれよりも長波長シフト (48 nm) していることから、期待通り架橋体(4BrBz)<sub>2</sub>EG は分子内でエキシマー蛍光を発することが確認された。続いて、この溶液エキシマー蛍光と 4BrBzOMe 結晶および(4BrBz)<sub>2</sub>EG 結晶の時間分解発光スペクトルにおける燐光部分を比較した結果、燐光はエキシマー蛍光よりも 120~130 nm 長波長シフトしており、室温燐光とエキシマー蛍光は異なるものであると確認された。4BrBzOMe の固体蛍光ピークも溶液中の(4BrBz)<sub>2</sub>EG エキシマー蛍光ピークより長波長側 (43 nm) にあり、固体状態では密にパッキングされており、周囲の同一分子による固体溶媒効果が働いて HOMO-LUMO エネルギーギャップが小さくなるため、このような長波長側へのシフトが生じると考えた。

さらに、先に述べた室温燐光化合物の CT 吸収の可能性に関し、TD-DFT 計算によって直接的に支持される結果を得た。IPA 結晶構造から 2 分子の位置関係を求め、このダイマーでの TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G(d)) 計算を行ったところ、片方の IPA の $\pi$ 電子がもう一方の IPA の $\pi^*$ 軌道へと遷移する、すなわち CT 遷移がシミュレーションされた。さらに、同様に室温燐光が見出された Bz の結晶構造から 2 分子を取り出し、同じくダイマーでの TD-DFT 計算を行った結果、同様に一方の Bz からもう一方への CT (分子間 $\pi$ - $\pi^*$ ) 遷移が示された。一方、室温燐光が観察されない OPA について同様にダイマーでの TD-DFT 計算を行ったところ、各分子内での $\pi$ - $\pi^*$ 遷移が表されるのみであり、CT 遷移は生じないことがわかった。この差を生む要因としては、ダイマーでのベンゼン環同士の距離が IPA では 3.76 Å であるのに対し、OPA では 4.85 Å と離れており、分子間での電子遷移が起こりにくいことが一因であると推測された。

以上より本章では、室温燐光は結晶構造と密接に関係し、固体中での密なパッキングが無輻射遷移を防ぐ点と分子間相互作用を可能にする点から重要であることを明らかにした。また、固体室温燐光化合物では分子間での電子遷移である CT (分子間 $\pi$ - $\pi^*$ ) 遷移が生じており、光励起によって基底状態分子 S<sub>0</sub> から CT 錯体が直接的に形成されることを示した。

## 実験の部（第四章）

### 一般的事項

蛍光スペクトル、時間分解スペクトル測定およびこれらの補正、また、固体吸収スペクトル測定、発光寿命測定については、特に断りのない限り、第二章記載の方法と同様に行った。蛍光および時間分解スペクトル測定時の測定パラメーターは第二章記載のものと同様であり、各図の説明文に記載した。感度については特に断りが無い限り「very low」（光電子増倍管（PMT）電圧：175 V）で測定を行った。溶液中での紫外可視吸収スペクトル測定は、紫外可視分光光度計 UVmini-1240（Shimadzu）または紫外可視吸収スペクトル測定装置（電源：UV-VIS-NIR LIGHT SOURCE, Ocean Optics DH-200、検出：USB 2000 + XRI-ES、解析ソフト：Ocean View）を用いて行い、溶液蛍光スペクトルは蛍光光度計 FP-8500（日本分光）によって測定した。粉末 X 線回折（Powder XRD）測定は、X'Pert-MPD-OEC（Philips）を用い、極点図形測定（Pole point figure measurement）を行った。時間依存密度汎関数法（TD-DFT）計算は Gaussian 09<sup>[20]</sup>を用い、汎関数に CAM-B3LY、基底関数に 631Gd<sup>[5]</sup>を選択して行った。<sup>1</sup>H-NMR は JNM-ECS 400（400 MHz, 日本電子）を用い、特に断りのない限り溶媒ピーク（CDCl<sub>3</sub> : δ(H) 7.24）を基準としてシフト値を記録した。IR 測定は FTIR-8200（Shimadzu）を用い、KBr 法にて測定を行った。融点測定は MP90 Melting Point System（Mettler-Toledo）を使用し、特に補正を行わず融点を記録した。

### 測定サンプルの再結晶

本章において各光物性を測定した、IPA、TPA、4-Biphenylacetic acid は第二章記載の方法で再結晶したものを用いた。OPA (>99%, 東京化成) はメタノール（LC/MS グレード、和光純薬）から再結晶、4BrBzOMe (>98%, 東京化成) はエタノール（特級、関東化学）から再結晶したものを測定した。(4BrBz)<sub>2</sub>EG は下記の方法で合成したものを測定に用いた。

### 4-Biphenylacetic acid の結晶形変化と時間分解スペクトル変化

4-Biphenylacetic acid (97.0%, 東京化成) をメタノール（LC/MS グレード、和光純薬）から再結晶した（本文中、“1st”）。この“1st”から一部を取ってガラスバイアルに入れ、200 度に設定したホットプレート（TYPE 1900, Thermo Scientific）上で加熱し、融解させた。室温まで冷却した後、固化した試料を得た（本文中、“Melt”）。この“Melt”から一部を取って再びメタノールから再結晶した（本文中、“2nd”）。それぞれのサンプルについて時間分解発光スペクトル測定および XRD スペクトル測定（図 4-2 および図 4-17）を行った。また、一連の再結晶→融解および冷却固化→再結晶の操作において、化合物の化学構造に変化がないことを確認するため、<sup>1</sup>H-NMR（400 MHz, 溶媒：CDCl<sub>3</sub>, 図 4-16-A, B）および IR（KBr 法,

図 4-16-C) 測定を行った。いずれのスペクトルにも変化は観察されず、化学構造は同一に保たれていることが確認された。

**1st**;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.61 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.31-7.36 (m, 3H, Ph), 7.42 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, Ph), 7.54-7.57 (m, 4H, Ph).

**Melt**;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.69 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.31-7.36 (m, 3H, Ph), 7.41 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, Ph), 7.54-7.57 (m, 4H, Ph).

**2nd**;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.69 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.31-7.36 (m, 3H, Ph), 7.42 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, Ph), 7.54-7.57 (m, 4H, Ph).

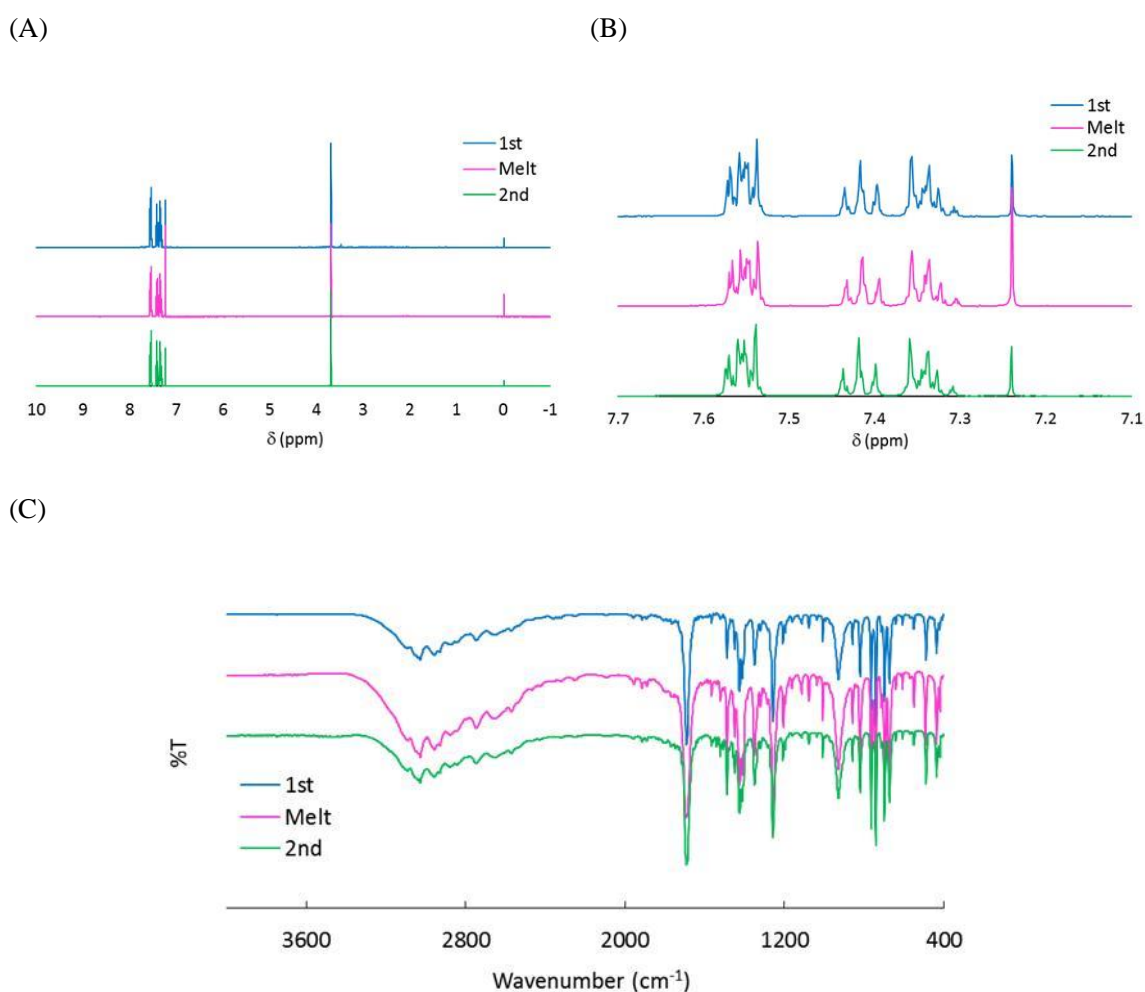


図 4-16 (A) 結晶形を変化させた 4-Biphenylacetic acid ("1st"、"Melt"、"2nd") の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル、(B)  $\delta = 7.1 \sim 7.7$  の拡大図、(C) 4-Biphenylacetic acid ("1st"、"Melt"、"2nd") の IR スペクトル (KBr 法)

#### 4-Biphenylacetic acid の XRD スペクトル

4-Biphenylacetic acid 結晶の XRD スペクトルを測定し、図 4-2-B では見やすさのために回析角度 17° から 25° までを横軸にとったスペクトルを示した。以下に回析角度 5° から 60° までを横軸とした全体のスペクトル (図 4-17)、および 17° から 25° までの回析角と強度 (表 4-3) を示す。"1st" と "2nd" は同様のスペクトルを示し、"Melt" はこれらと異なるスペクトルを示すことがわかった。

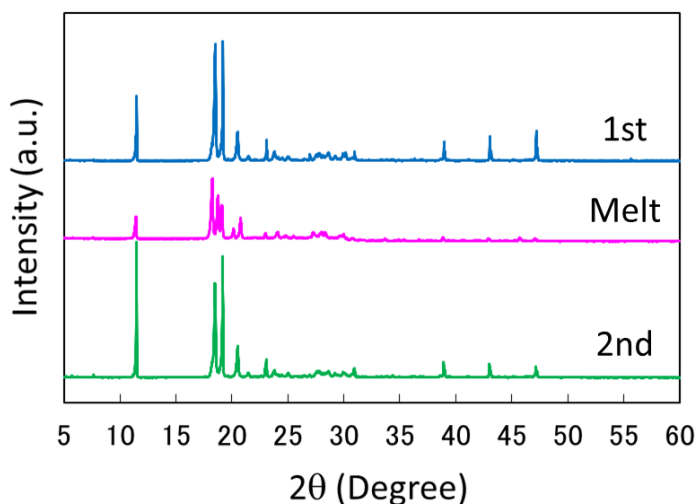


図 4-17 4-Biphenylacetic acid “1st”, “Melt”, “2nd”の XRD スペクトル

表 4-3 各 4-Biphenylacetic acid 試料の XRD スペクトル中の回析角および強度

Compound	2θ (Intensity) <sup>(a)</sup>						
1 <sup>st</sup>	18.53	19.21	20.51	23.09	23.79	-	-
	(4838)	(4947)	(1246)	(908)	(434)		
Melt	18.27	18.77	19.11	20.15	20.77	23.01	24.05
	(2501)	(1828)	(1404)	(468)	(881)	(263)	(291)
2 <sup>nd</sup>	18.49	19.19	20.53	23.07	23.79	-	-
	(3921)	(5018)	(1334)	(781)	(331)		

(a) 17° から 25° までの回析角 (2θ) および強度 (Intensity)

#### OPA 結晶の室温燐光の確認

OPA 結晶の時間分解発光スペクトルを測定した (図 4-18)。本研究で室温燐光が見出された安息香酸誘導体およびフェニル酢酸誘導体の燐光励起波長は 260 nm ~ 360 nm の範囲にあ

るため、260 nm、280 nm、300 nm、320 nm、340 nm、360 nm をそれぞれ励起波長に設定し OPA の時間分解発光スペクトルを測定したが、いずれも明確な燐光は観察されなかった。

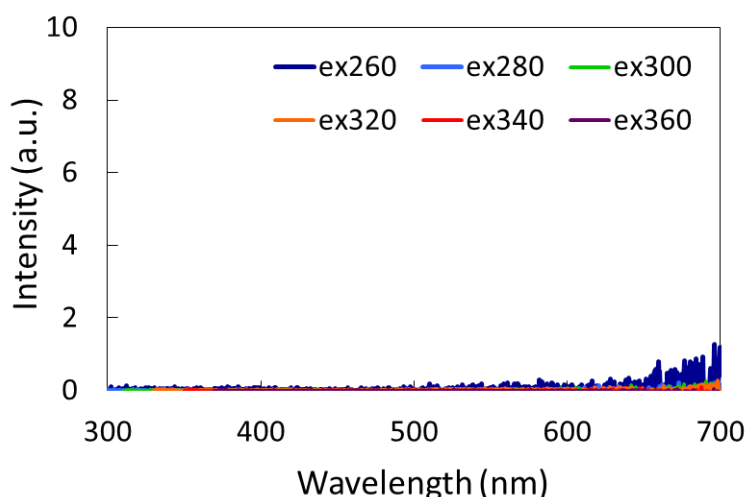


図 4-18 OPA の時間分解発光スペクトル(測定パラメーター:励起波長は 260 nm から 20 nm 刻みで 360 nm まで測定、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

#### 液体窒素中、極低温下での時間分解スペクトル測定

極低温 (77 K) 下での時間分解発光スペクトル測定は、分光光度計 FP-8500 に液体窒素冷却ユニット (PMU-830, 日本分光) を取り付け、粉末測定セル (PPH-150,  $\phi 7 \times d 0.5$  mm, 日本分光) 中に IPA 結晶を入れ、液体窒素中で冷却しながら時間分解スペクトルおよび燐光寿命を測定した。また比較のため、冷却ユニット中にセットした IPA 結晶を室温下で測定した (図 4-6)。時間分解測定のパラメーターは、励起波長を 298 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low に設定して測定した。

#### 極低温下、固化した IPA 溶液の時間分解発光スペクトル測定

上記記載の固体サンプル測定方法と同様、分光光度計 FP-8500 に液体窒素冷却ユニット (PMU-830, 日本分光) を取り付け、NMR 測定用チューブ ( $\phi 5 \times h 10$  mm) に 50 mM IPA メタノール (分光分析用、和光純薬) 溶液または 50 mM IPA DMSO (分光分析用、和光純薬) 溶液を加え、液体窒素中で冷却しながら時間分解発光スペクトルを測定した (図 4-19)。

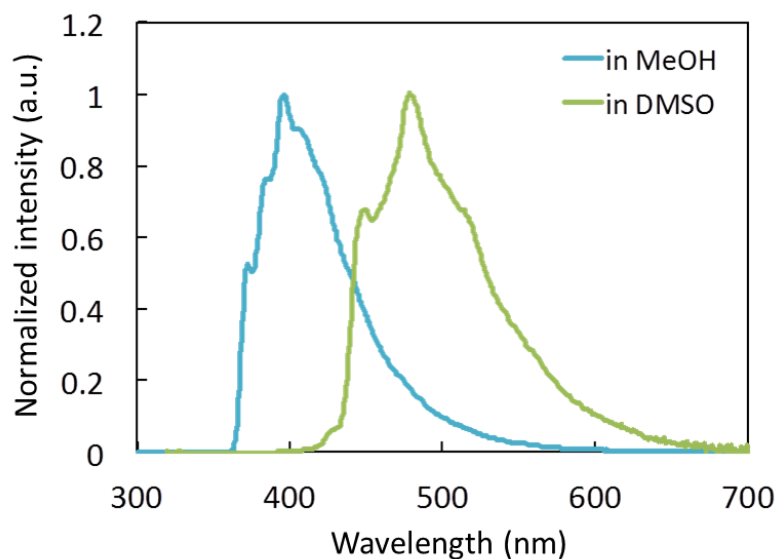


図 4-19 50 mM IPA メタノール溶液（図中：in MeOH、青線）および 50 mM IPA DMSO 溶液（図中：in DMSO、緑線）の液体窒素中（77K）での時間分解スペクトル（励起波長について in MeOH では 290 nm、in DMSO では 309 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low）。各スペクトル強度を標準化して示した。図中の蛍光極大ピークに関し、in MeOH では 397 nm、in DMSO では 480 nm であり、DMSO 中のピーク波長はメタノール中よりも 83 nm 長波長シフトしている

#### IPA の溶液吸収スペクトル

メタノールから再結晶した IPA を 0.1 mM となるようメタノール(分光分析用、和光純薬)に溶解させ、紫外可視分光光度計 UVmini-1240 によって吸収スペクトルを測定した(図 4-6)。

#### 結晶サイズによる蛍光の変化

メタノールから再結晶した IPA と、これを乳鉢ですりつぶし粉状にしたもの(Grinded IPA)それぞれを、顕微鏡 (BW Microscope) で観察し写真撮影した(図 4-8-A)。再結晶 IPA は約 0.3×約 0.5 mm の透明板状結晶、Grinded IPA は約 0.1 mm 以下の白色粉末であった。これらの時間分解発光および固体吸収スペクトルを測定し比較した(図 4-8-B, C)。

#### CT 吸収の異方性

蛍光光度計 FP-8500 に光ファイバー(励起側と測定側)を連結し、固定して設置した。黒画面紙を張り付けたシリコン栓の上に 2,6-Dimethoxybenzoic acid 単結晶(1 mm×1 mm×5

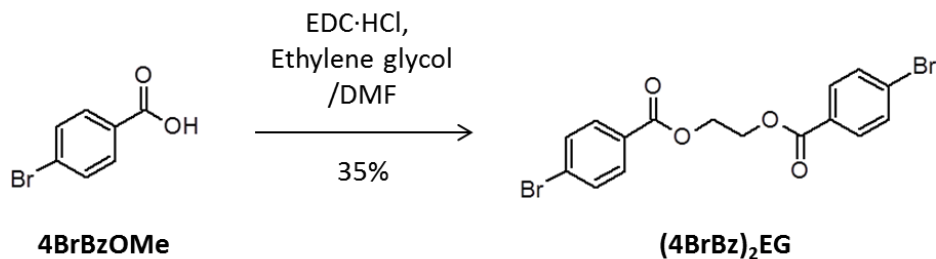
mm、11.4 mg、図 4-9-A) をのせ、石英ガラスでカバーし、テープで固定した。励起光に対し、0°、45°、90°、135°、180°、225°、270°、315°、360°と結晶を回転させながら、それぞれの角度での燐光ピーク強度（励起 339 nm、燐光 449 nm、測定パラメーター：励起バンド幅 20 nm、燐光バンド幅 20 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 600 V）を測定した。測定はそれぞれの角度で連続して 20 回行い、平均値および標準偏差をグラフにプロットした（図 4-9-B, C）。セッティングの様子を以下に示す（図 4-20）。



図 4-20 CT 吸収の異方性測定の設定: 蛍光光度計に連結した光ファイバーに対し、2,6-Dimethoxybenzoic acid 単結晶の向きを変化させながら燐光ピーク強度を測定した

#### エキシマー蛍光と室温燐光の比較

##### (1) 二量体(4BrBz)<sub>2</sub>EG の合成 (スキーム 4-1)



スキーム 4-1 二量体(4BrBz)<sub>2</sub>EG の合成

1.40 g の 4-ブromo安息香酸 (6.96 mmol)、393  $\mu$ L のエチレングリコール (6.96 mmol)、2.00 g の EDC  $\cdot$  HCl (10.4 mmol) を 50 mL の無水 DMF に溶解し、室温で 26 時間攪拌した。反応液に 250 mL のジエチルエーテルを加え希釈した後、0.1 M HCl 水溶液 100 mL で洗浄した。続いて 50 mL の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、50 mL の飽和食塩水で洗浄した後、有機相を減圧濃縮した。残渣を酢酸エチル (分光分析グレード、和光純薬) から再結晶し、518 mg の白色粒状結晶を得た (収率 35%: 4-ブromo安息香酸から換算)。 $R_F = 0.81$  (1:1 ヘキサン: 酢酸エチル); 融点: 156-158 $^{\circ}$ C (融点の文献値<sup>[23]</sup>: 155-156.5 $^{\circ}$ C);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS のシフト値 $\delta(\text{H})$  0.00 を基準とした):  $\delta$  4.65 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.58 (dt, 4H,  $J = 2.1, 8.7$  Hz, Ph), 7.90 (dt, 4H,  $J = 2.2, 8.9$  Hz, Ph) (図 4-21) .

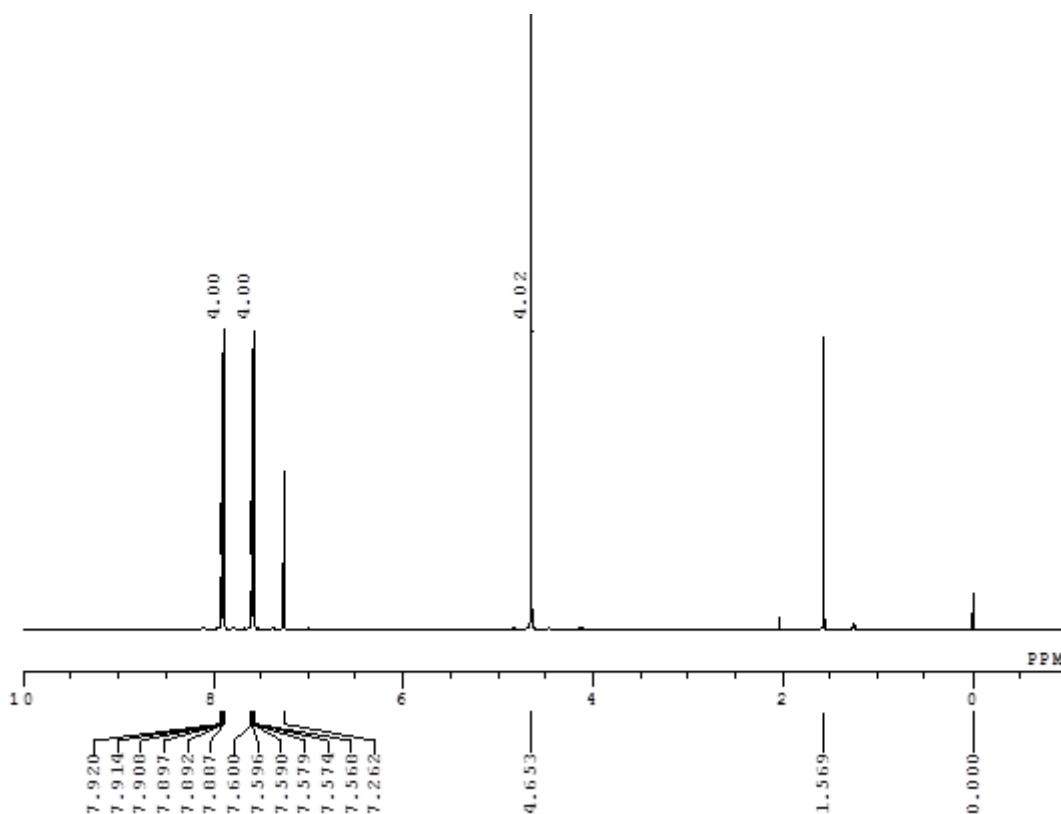


図 4-21 二量体(4BrBz)<sub>2</sub>EG の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

## (2) 単量体 4BrBzOMe と二量体(4BrBz)<sub>2</sub>EG の溶液蛍光および溶液吸収スペクトル測定

上記記載の方法によって得た 4BrBzOMe 結晶または(4BrBz)<sub>2</sub>EG 結晶の溶液蛍光スペクトルについて、まず 4BrBzOMe 結晶をアセトニトリル (分光分析用、和光純薬) に濃度が 10 mM となるように溶解させた。溶液測定用石英セル (マイクロセル FMM-100, 内径 3 $\times$ 3 $\times$ 35 mm,

日本分光) に溶液を加え、蛍光光度計 FP-8500 の内部にセットし、290 nm の波長で励起して蛍光スペクトルを測定した (図 4-10-C)。また、(4BrBz)<sub>2</sub>EG をアセトニトリルに 5 mM となるように溶解させ、4BrBzOMe と同様の条件下、励起波長を 290 nm として蛍光スペクトルを測定した (図 4-10-C)。続いて溶液吸収スペクトルにつき、4BrBzOMe 結晶または (4BrBz)<sub>2</sub>EG 結晶をアセトニトリル (LC/MS 用、関東化学) にそれぞれ 25 μM となるように溶解させ、吸収スペクトル測定装置 (電源: UV-VIS-NIR LIGHT SOURCE, Ocean Optics DH-200、検出: USB 2000 + XRI-ES、解析ソフト: Ocean View) を用いて測定した (図 4-10-B)。なお、4BrBzOMe 結晶と (4BrBz)<sub>2</sub>EG 結晶それぞれの室温燐光寿命を以下に示す (表 4-4)。

表 4-4 4BrBzOMe 結晶と (4BrBz)<sub>2</sub>EG 結晶の室温燐光発光寿命

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_1$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_2$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_3$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_4$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
4BrBzOMe (297/492)	0.63 (34%)	0.29 (31%)	0.074 (26%)	0.017 (9.6%)	0.33
(4BrBz) <sub>2</sub> EG (318/513)	0.80 (0.37%)	0.26 (19%)	0.12 (49%)	0.044 (31%)	0.13

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光波長, (b) 成分 n の平均寿命, (c) 成分 n の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均

#### 参考文献 (第四章)

- [1] The Merck Index: *An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 12th ed. Budavari, S., ed. New Jersey, Merck, 1996.
- [2] Murrell, J. N. *Quart. Rev.* **1961**, *15*, 191-205.
- [3] Mani, T.; Niedzwiedzki, D. M.; Vinogradov, S. A. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3598-3610.
- [4] Sharifzadeh, S.; Darancet, P.; Kronik, L.; Neaton, J. B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2197-2201.
- [5] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- [6] Van Eerdenbrugh, B.; Fanwick, P. E.; Taylor, L. S. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2010**, *66*, o2609
- [7] Bruno, G.; Randaccio, L. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. Sci.* **1980**, *36*, 1711-1712.
- [8] Derissen, J. L. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 2764-2765.
- [9] Bailey, M.; Brown, C. J. *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 387-391.
- [10] Takusagawa, F.; Hirotsu, K.; Shimada, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1274-1278.
- [11] Gerhard, A.; Bässler, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7350-7356.
- [12] Hayer, A.; Bässler, H.; Neher, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9178-9183.
- [13] Kikuchi, A.; Oguchi-Fujiyama, N.; Miyazawa, K.; Yagi, M. *Photochem. Photobiol.* **2014**, *90*, 511-516.
- [14] Singh-Rachford, T. N.; Lott, J.; Weder, C.; Castellano, F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12007-12014.
- [15] Ford, C. D.; Hurtubise, R. J. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 610-612.
- [16] Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Inganäs, O. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 035212.
- [17] Birks, J. B. *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903-974.
- [18] Chandross, E. A.; Ferguson, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3554-3564.
- [19] Yuan, W. Z.; Shen, X. Y.; Zhao, H.; Lam, J. W. Y.; Tang, L.; Lu, P.; Wang, C.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zheng, Q.; Sun, J. Z.; Ma, Y.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6090-6099.
- [20] Alcala, R.; Martinez-Carrera, S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *28*, 1671-1677.
- [21] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.;

Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

[22] Ermer, O. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1902-1909.

[23] Yoshino, T.; Inaba, S.; Komura, H.; Ishido, Y. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* **1977**, *11*, 1266-1272.

[A] 以下の投稿論文に発表した図表を改変して示した : Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani and Hideya Yuasa. "Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals *via* a radical-ion-pair mechanism". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989-15995.

## 第五章 重原子置換安息香酸誘導体の室温燐光

## 第一節 緒言

本研究で見出されたハロゲンや金属原子を含まないで室温燐光を発する有機化合物は、炭素、酸素、水素原子のみからなる。炭素および酸素原子の最も豊富な同位体はそれぞれ $^{12}\text{C}$ と $^{16}\text{O}$ であり、これらは核スピンをもたないので、電子スピン磁気モーメントと核スピン磁気モーメントの相互作用から生じる hfc 機構には、水素原子の最も豊富な同位体であり核スピン量子数 ( $I=1/2$ ) を有する  $^1\text{H}$  が主に関与していると考えられる。項間交差メカニズムが hfc 機構である燐光分子において、分子中の  $^1\text{H}$  を重水素  $\text{D}$  ( $I=1$ )、あるいは  $^{12}\text{C}$  ( $I=0$ ) を  $^{13}\text{C}$  ( $I=1/2$ ) などに同位体置換を行えば、電子スピン-核スピン相互作用の変化から、その燐光発光特性を変化させることが期待できる<sup>[1,2]</sup>。本章においては、室温燐光が見出されたイソフタル酸 (IPA) についてその  $^1\text{H}$  原子を  $\text{D}$  に置換した分子を用意し、時間分解スペクトルや燐光寿命を測定して重水素置換が燐光に与える影響を調べる。また、同様に安息香酸 ( $\text{Bz}$ ) と重水素置換した  $\text{Bz}$  についても比較を行い、 $\text{Bz}$  の場合での重水素置換の影響を検証する。

これまで IPA を含む安息香酸誘導体結晶における項間交差は、電荷移動 (CT) 錯体中で生じる hfc 機構由来であることを明らかにしてきたが、項間交差後に燐光としてエネルギーが放出される過程については、(A) 励起三重項 CT 錯体 ( $^3\text{CT}$ ) から直接  $\text{S}_0$  へ戻る際に生じる<sup>[3,4]</sup>、または、(B)  $^3\text{CT}$  から  $\text{T}_1$  と  $\text{S}_0$  を生じ、この  $\text{T}_1$  から  $\text{S}_0$  への遷移の際に燐光が生じる<sup>[5]</sup>、の二通りが考えられる (図 5-1)。

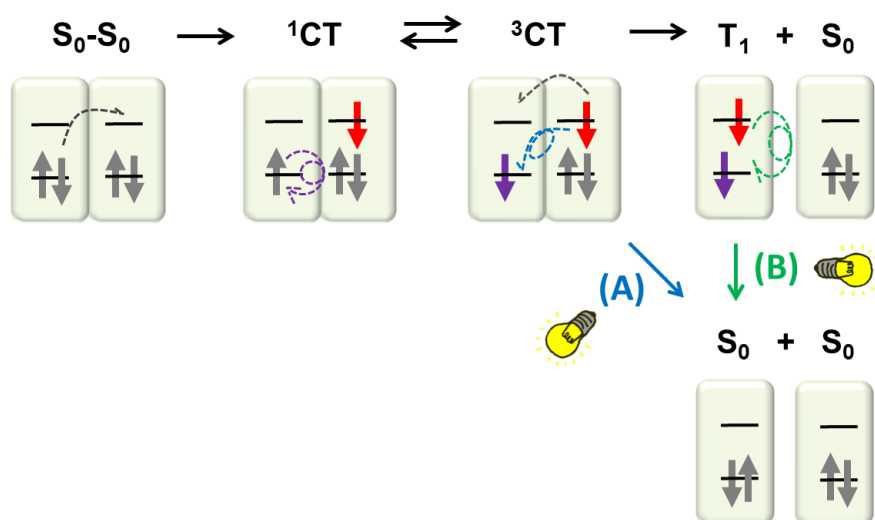


図 5-1 CT 錯体での項間交差後、燐光発光を伴い基底状態に戻る 2 つのルート : (A)  $^3\text{CT}$  から燐光を生じて直接 2 つの  $\text{S}_0$  を生じる、(B)  $^3\text{CT}$  が  $\text{T}_1$  と  $\text{S}_0$  に解裂し、この  $\text{T}_1$  が  $\text{S}_0$  へ遷移する際に燐光を発する

第二章において IPA の遅延蛍光メカニズムが三重項-三重項消滅 (TTA) であることを示しており、一連の発光過程に  $T_1$  が存在することがわかっている。したがって、TTA が可能となる発光プロセスとして、 ${}^3CT \rightarrow T_1 + S_0$  (図 5-1 中の B ルート) である可能性が高いが、本章では別の観点からさらに検証する。すなわち、図 5-1-B の  $T_1-S_0$  禁制遷移を経由する発光では、重原子効果などのスピン軌道相互作用があればその遷移速度が大きくなり、発光寿命が短くなるはずである。よって、本研究において室温発光が確認された Bz にハロゲン原子 (F, Cl, Br, I) を 1 つ導入した分子の発光寿命および時間分解発光スペクトルをそれぞれ比較し、重原子効果が作用しているかを調べ、発光放出過程の解明を行う。

上記の重水素置換と同様に、発光化合物中に存在する核スピンをもたない  ${}^{12}C$  原子を、核スピン ( $I=1/2$ ) を有する  ${}^{13}C$  に置換した場合、電子スピンと核スピンの相互作用から成る hfc 機構を駆動力とする項間交差は影響を受けるはずである。本章では、IPA のカルボニル基を形成する 2 つの炭素を  ${}^{13}C$  に置換した IPA-carbonyl ${}^{13}C_2$  および Bz 中のカルボニル基炭素を  ${}^{13}C$  に置換した Bz-carbonyl ${}^{13}C_1$  の時間分解発光スペクトルを測定し、それぞれの  ${}^{12}C$  体と比較して室温発光に対する  ${}^{13}C$  置換の影響を調べる。また、第四章で述べたように IPA の CT 遷移は 2 分子間での  $\pi-\pi^*$  遷移で起こることが示されているため、IPA のベンゼン環を構成する炭素原子 6 つを  ${}^{13}C$  に置換した IPA-ring ${}^{13}C_6$  の発光は非常に興味深い。しかし、この置換体は市販されていないため、分光特性を測定するには化学合成を行う必要がある。合成から発光測定に関する一連の試みについても本章で述べる。

本章の第一節「緒言」では、室温発光を発する化合物中の原子を同位体置換すれば、hfc 機構由来の項間交差とその後の発光に影響を与える可能性を説明した。また、項間交差後の発光放出過程には  ${}^3CT-S_0$  遷移からの発光の場合と、 ${}^3CT$  から  $T_1$  (および  $S_0$ ) へ解離した後に  $T_1-S_0$  遷移から発光する場合の二通りが考えられ、特に後者の場合では重原子効果を受けることを述べた。

第二節「重水素置換効果」では、IPA 分子の重水素置換がその項間交差に及ぼす影響を調べるため、IPA カルボン酸ヒドロキシ部分の 2 つの水素原子を重水素に置換した IPA- $d_2$  およびベンゼン環上の 4 つの水素原子を重水素原子に置換した IPA- $d_4$  について、それぞれの結晶の時間分解、蛍光および固体吸収スペクトル、発光寿命などを測定し、IPA の場合と比較した。また、同じく室温発光を示す Bz についてもカルボン酸プロトンの重水素置換体 Bz- $d_1$  およびベンゼン環上水素の重水素置換体 Bz- $d_5$  の光物性値測定を行い、それぞれの置換の影響を調べた。

第三節「ハロゲン原子置換安息香酸が発する室温発光の諸性質」では、項間交差後の発光放出過程を調べるため、Bz の *o*-, *m*-, *p*-位それぞれに F, Cl, Br, I 原子を一つ置換した計 12 化合物の結晶を用意し、時間分解スペクトルおよび発光寿命を測定した。この結果より、

燐光放出がどのような遷移から生じているか検証する。

第四節「 $^{13}\text{C}$  導入に関する試み」では、 $^{13}\text{C}$  置換が hfc 機構による項間交差に対して与える影響を調べるため、IPA のカルボニル基  $^{13}\text{C}$  置換体である IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$ 、また Bz のカルボニル基  $^{13}\text{C}$  置換体 Bz-carbonyl $^{13}\text{C}_1$  それぞれの結晶の時間分解スペクトル、燐光寿命などを測定して  $^{12}\text{C}$  の場合と比較した。加えて、その燐光発光に興味を持たれる IPA のベンゼン環炭素  $^{13}\text{C}$  置換体 IPA-ring $^{13}\text{C}_6$  結晶を得るため、ベンゼン  $^{13}\text{C}_6$  を出発物質として IPA-ring $^{13}\text{C}_6$  合成を行ったこと、および得られた化合物の発光特性について述べる。

第五節「まとめ」では本章の内容をまとめる。IPA および Bz のベンゼン環上水素を重水素に置換した化合物ではそれらの燐光強度が顕著に減少したことから、項間交差は htc 機構由来であることがさらに支持された。加えて、Bz のハロゲン置換体の室温燐光寿命比較において重原子効果が観察されたことから、項間交差後の燐光発光過程について、 $^3\text{CT}$  が  $\text{T}_1$  および  $\text{S}_0$  に解離し、燐光放出は  $\text{T}_1\text{-S}_0$  遷移からなされるという結論を得た。また、IPA および Bz のカルボニル基炭素  $^{13}\text{C}$  置換体の光特性と、合成によって得た IPA-ring $^{13}\text{C}_6$  の光特性についてまとめ、 $^{13}\text{C}$  置換効果と不純物による発光強度減少を考察した。

## 第二節 重水素置換効果

室温燐光有機結晶中で CT 錯体を構成するラジカルカチオンとラジカルアニオンにおいて、それぞれのラジカル電子は比較的小さい電子遮蔽および比較的大きい電子遮蔽を受けるので、互いに異なる hfc 定数 $\alpha_H$ を持ちうる。この場合、ラジカルカチオンとラジカルアニオンそれぞれのラジカル電子のラーモア周波数の差である $\Delta\omega_H$ は、

$$\Delta\omega_H = g\beta M_H \Delta\alpha_H \quad (5-1)$$

で表される<sup>[6]</sup>。ここで、 $g$  は  $g$  因子であり電子の磁気モーメントと回転比を結びつける物理定数、 $\beta$  はボーア磁子であり電子の磁気モーメントに関する物理定数、 $M_H$  は  $^1\text{H}$  核スピンの磁気量子数、 $\Delta\alpha_H$  は核スピンの内部磁場効果を規定する物理定数を示す。第一章で述べたように (図 1-8)、ラジカルカチオンとラジカルアニオンのラーモア周波数の差が電子スピン反転すなわち項間交差を可能にし、三重項状態を生み出す。一方、軽水素  $^1\text{H}$  を重水素  $^2\text{H}$  (D) に置換した場合の hfc 定数の比 ( $\alpha_D/\alpha_H$ ) は 0.153 となることが知られている<sup>[6-8]</sup>。よって重水素置換された分子が CT 錯体を形成する場合のラーモア周波数の差 $\Delta\omega_D$ は、

$$\Delta\omega_D = g\beta M_D \Delta\alpha_D = 0.153(M_D/M_H)\Delta\omega_H \quad (5-2)$$

となって、ラーモア周波数の差が小さくなることから、電子スピン反転は  $^1\text{H}$  の場合よりも起こりにくくなる。したがって、hfc 機構を項間交差の要因として室温燐光を発する分子中の  $^1\text{H}$  を D に置換すれば、その燐光発光強度は減少すると予想される。第三章において、外部磁場に対する IPA 室温燐光の変化から hfc 機構が項間交差メカニズムであると明らかにしたが、ここではさらに重水素置換の観点から hfc 機構を検証する。

IPA のカルボン酸プロトンを重水素置換した IPA- $d_2$ 、また IPA のベンゼン環部分の 4 つの水素原子を重水素化した IPA- $d_4$  それぞれの結晶の時間分解発光スペクトルを測定し、IPA と比較した (図 5-2)。

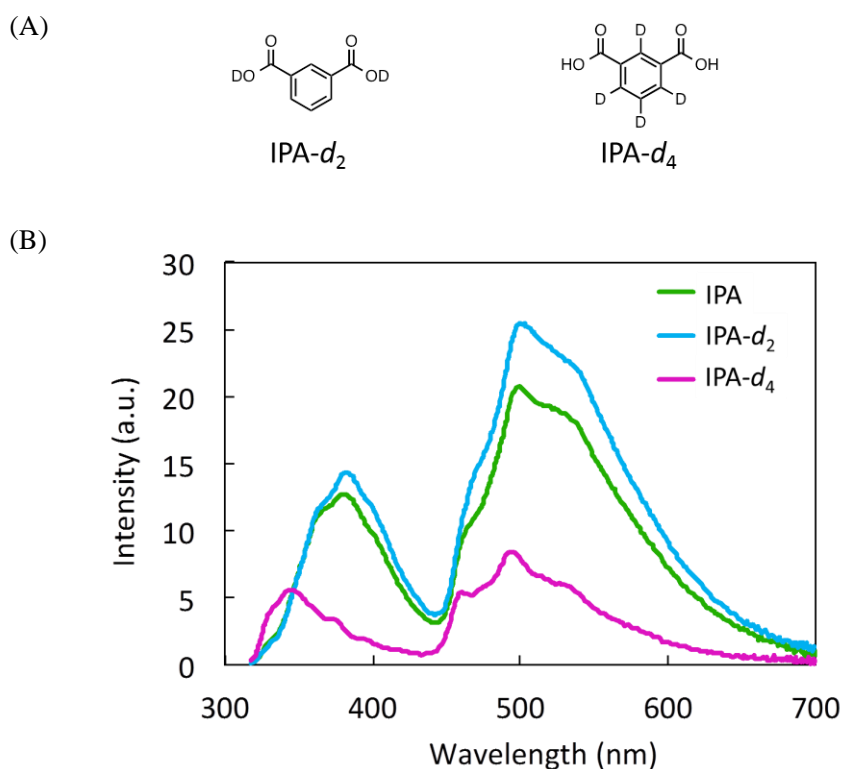


図 5-2 (A) IPA-*d*<sub>2</sub> および IPA-*d*<sub>4</sub> の化学構造、(B) IPA、IPA-*d*<sub>2</sub>、IPA-*d*<sub>4</sub> の時間分解発光スペクトル<sup>1)</sup> (測定パラメーター：励起波長はいずれも 308 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

上図より、IPA-*d*<sub>2</sub> は IPA とよく似た時間分解発光スペクトルを示しており、500 nm 付近の蛍光ピーク発光強度では、IPA-*d*<sub>2</sub> は IPA の 123% に増加しており、380 nm 付近の遅延蛍光ピーク部分においてもその発光強度は IPA の 113% と大きくなっている。これは、O-H 結合を O-D 結合に重水素置換することで振動による無輻射遷移が抑制されたことに由来すると考えられる。一方、IPA-*d*<sub>4</sub> は蛍光と遅延蛍光部分において IPA よりも明らかに発光強度が小さく、蛍光ピーク強度では IPA の 41% に減少、遅延蛍光ピーク強度も 44% に減少している。通常、重水素置換を行うと振動抑制効果から IPA-*d*<sub>2</sub> のように蛍光強度は増加することが期待されるにもかかわらず、蛍光強度が大きく減少したことは、上述したように発光メカニズムが hfc 機構であることを強く示唆している。第四章での IPA2 分子をシミュレーションした TD-DFT 計算結果からは、 $\pi$ 電子雲は O-H 基上には広がっておらず C-H 基のほうがより電子雲に近いことから、前者よりも後者のほうが電子スピン交換に対する寄与は大きいと考えられる。したがって、ベンゼン環上の水素原子を重水素置換した IPA-*d*<sub>4</sub> の蛍光強度は IPA と比較して減少し、カルボン酸プロトンを置換した IPA-*d*<sub>2</sub> では蛍光強度が IPA より

大きかったことは、電子密度の考察と矛盾しない。

さらに、**Bz** のカルボン酸プロトンの重水素置換体である **Bz-*d*<sub>1</sub>** およびベンゼン環上の 5 つの水素原子を重水素置換した **Bz-*d*<sub>5</sub>** それぞれの結晶を用意し、時間分解発光スペクトルを測定して無置換の **Bz** と比較した (図 5-3)。

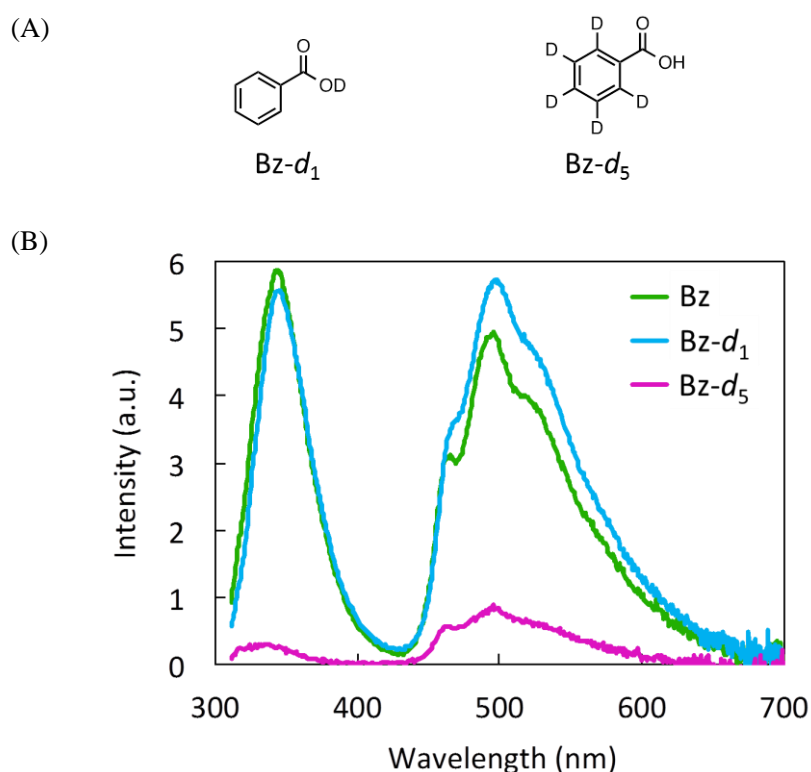


図 5-3 (A) **Bz-*d*<sub>1</sub>**、**Bz-*d*<sub>5</sub>** の化学構造、(B) **Bz**、**Bz-*d*<sub>1</sub>**、**Bz-*d*<sub>5</sub>** の時間分解発光スペクトル<sup>[A]</sup> (測定パラメーター：励起波長はいずれも 301 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

**Bz-*d*<sub>1</sub>** は **Bz** とよく似た時間分解発光スペクトルを表し、燐光ピーク強度は 116% に増加、遅延蛍光ピーク強度は 95% とほぼ同程度であった。一方で、**Bz-*d*<sub>5</sub>** の発光強度は明確に **Bz** よりも小さく、燐光ピーク強度は **Bz** の 18% に減少、遅延蛍光ピーク強度も 5.2% に減少している。したがって、**Bz** 室温燐光の項間交差メカニズムも **IPA** と同じく **hfc** 機構が要因であることが示された。**IPA** 以外の室温燐光化合物においても **hfc** 機構の存在が見出されたことは重要であり、**IPA** や **Bz** と類似の構造を有する安息香酸誘導体結晶の室温燐光発光メカニズムも **hfc** 機構を項間交差の駆動力としていることが期待される。なお、**IPA-*d*<sub>2</sub>**、**IPA-*d*<sub>4</sub>**、**Bz-*d*<sub>1</sub>**、**Bz-*d*<sub>5</sub>** の時間分解発光および励起スペクトルは実験の部、図 5-10 に、蛍光、蛍光励

起および固体吸収スペクトルは実験の部、図 5-12 に示した。また、これら重水素置換体の  
 燐光寿命を測定、解析し、求めた各成分の平均寿命とその加重平均を以下に示す (表 5-1)。

表 5-1 重水素置換 IPA および Bz の室温燐光発光寿命<sup>[A]</sup>

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>1</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>2</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>3</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>4</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_5$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>5</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
IPA- <i>d</i> <sub>2</sub> (308/500)	2.8 (9.4%)	1.6 (43%)	0.22 (40%)	0.047 (7.2%)	-	1.1
IPA- <i>d</i> <sub>4</sub> (308/495)	4.3 (3.6%)	2.3 (2.1%)	0.69 (10%)	0.19 (27%)	0.081 (57%)	0.37
IPA <sup>(e)</sup> (309/501)	2.9 (4.7%)	1.6 (41%)	0.44 (30%)	0.14 (24%)	-	0.97
Bz- <i>d</i> <sub>1</sub> (301/499)	0.94 (18%)	0.45 (41%)	0.16 (41%)	-	-	0.42
Bz- <i>d</i> <sub>5</sub> (301/495)	1.1 (3.9%)	0.36 (22%)	0.18 (74%)	-	-	0.26
Bz <sup>(e)</sup> (301/495)	0.74 (5.6%)	0.41 (26%)	0.16 (69%)	-	-	0.26

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光波長, (b) 成分 n の平均寿命, (c) 成分 n の時間=0 における発光強度 A<sub>n</sub> の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d) A<sub>n</sub> の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均, (e) 比較のため、表 2-1 から再掲載

上表より、IPA-*d*<sub>2</sub> の平均寿命加重平均 (1.1 s) は IPA (0.97 s) とほぼ同程度の 1.1 倍であるが、IPA-*d*<sub>4</sub> は IPA や IPA-*d*<sub>2</sub> と比較して短寿命成分の割合が増加し、IPA-*d*<sub>4</sub> の平均寿命加重平均 (0.37 s) は IPA より 0.38 倍短く、IPA-*d*<sub>2</sub> と比較しても 0.34 倍短い。一方、Bz-*d*<sub>5</sub> と Bz の平均寿命加重平均はともに 0.26 s であるが、Bz-*d*<sub>1</sub> は 0.42 s であり Bz および Bz-*d*<sub>5</sub> よりも 1.6 倍長い。加えて、いずれの重水素置換体においても遅延蛍光が観察されており、その寿命成分を表 5-2 に示した。

表 5-2 重水素置換 IPA および Bz の遅延蛍光発光寿命<sup>[A]</sup>

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>1</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>2</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>3</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>4</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
IPA- <i>d</i> <sub>2</sub> (308/382)	1.7 (0.21%)	0.43 (5.8%)	0.16 (46%)	0.061 (48%)	0.13
IPA- <i>d</i> <sub>4</sub> (308/345)	0.10 (11%)	0.045 (89%)	-	-	0.051
IPA <sup>(e)</sup> (309/382)	0.66 (2.1%)	0.23 (32%)	0.097 (66%)	-	0.15
Bz- <i>d</i> <sub>1</sub> (301/344)	0.32 (14%)	0.15 (63%)	0.061 (23%)	-	0.15
Bz- <i>d</i> <sub>5</sub> (301/335)	0.14 (58%)	0.10 (20%)	0.053 (22%)	-	0.10
Bz <sup>(e)</sup> (301/344)	0.17 (27%)	0.084 (73%)	-	-	0.11

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長,  $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光波長, (b) 成分  $n$  の平均寿命, (c) 成分  $n$  の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均, (e) 比較のため、表 2-2 から再掲載した

IPA-*d*<sub>4</sub> 遅延蛍光の平均寿命加重平均 (0.051 s) は IPA (0.15 s) よりも 0.34 倍短く、IPA-*d*<sub>2</sub> (0.13 s) より 0.39 倍短い。また、Bz-*d*<sub>5</sub> 遅延蛍光の平均寿命加重平均 (0.10 s) はやはり Bz (0.11 s) とよく類似しているが、Bz-*d*<sub>1</sub> (0.15 s) は Bz-*d*<sub>5</sub> より 1.5 倍、Bz より 1.4 倍長くなっている。以上の寿命測定結果をまとめると、燐光と遅延蛍光ともに、IPA-*d*<sub>4</sub> は IPA よりも短く、IPA-*d*<sub>2</sub> は IPA と同等、一方、Bz-*d*<sub>5</sub> は Bz と同等、Bz-*d*<sub>1</sub> は Bz より長かった。したがって、IPA と Bz いずれにおいても、ベンゼン環上水素の重水素置換体よりもカルボン酸プロトンの重水素置換体の方が、寿命が長い傾向がみられた。加えて、IPA と IPA-*d*<sub>4</sub> は XRD 測定によりスペクトルの波形が一致することを確認しており (実験の部、図 5-9-A)、Bz と Bz-*d*<sub>5</sub> においても XRD スペクトルの波形は同一であった (実験の部、図 5-9-B) ことから、IPA、Bz とともにそれぞれのベンゼン環上 C-H を C-D に置換しても結晶形に変化は生じていない。すなわち、上記の燐光発光強度および寿命変化は、結晶形の変化によって生じたものではないことが確認されている。IPA および Bz 重水素置換体の各光物性値は実験の部、表 5-3 にまとめた。

### 第三節 ハロゲン原子置換安息香酸が発する室温燐光の諸性質

序論に述べたように<sup>1</sup>CTと<sup>3</sup>CTのエネルギー差は通常 $1.2 \times 10^4$  eV以下<sup>9)</sup>と極めて小さく、<sup>3</sup>CTのエネルギー準位は<sup>1</sup>CTのエネルギー準位と非常に近いところにある。一方、IPA結晶の時間分解スペクトル(図2-4-B、図3-2)からは、燐光発光に大きなストークスシフト(1.37 eV)が読み取れるので、<sup>3</sup>CTから燐光が発せられるのではなく、<sup>3</sup>CTがT<sub>1</sub>とS<sub>0</sub>に分解し、<sup>3</sup>CTより低いエネルギー準位に存在するT<sub>1</sub>から燐光が放出されていると考えられる(図5-4、図5-1-B)。

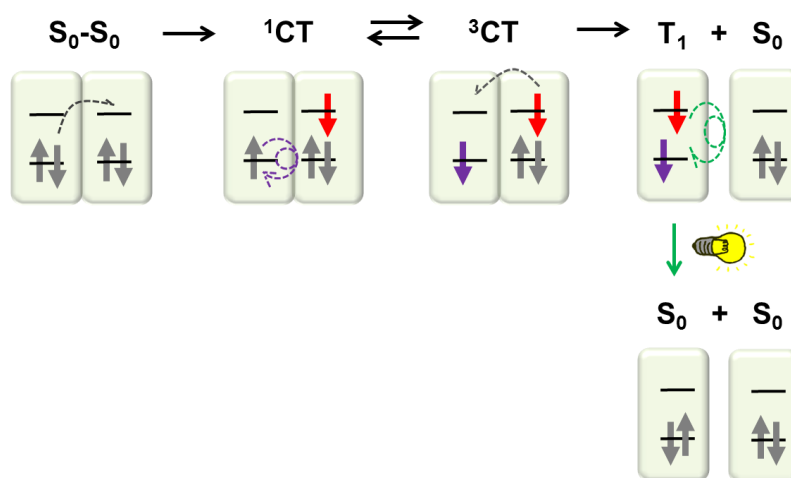


図 5-4 CT 錯体中での項間交差後、<sup>3</sup>CT が T<sub>1</sub> と S<sub>0</sub> に解裂し、この T<sub>1</sub> が S<sub>0</sub> へ遷移する際に燐光を発する様子の概念図 (図 5-1 を改変して示した)

さらに、第二章において TTA が IPA 遅延蛍光の発光メカニズムであると明らかとなったことから、燐光発光プロセス中に T<sub>1</sub> の存在が示唆されている。ここで、T<sub>1</sub> から基底状態 S<sub>0</sub> に至る遷移は電子スピン反転を伴う禁制遷移であり、重原子効果などのスピン軌道相互作用の影響を受ければ、遷移が促進されて発光寿命が短くなるはずである。実際に、Bz の 2 位 (*o*-)、3 位 (*m*-)、4 位 (*p*-) をそれぞれハロゲン (F, Cl, Br, I) 置換した化合物の燐光寿命を測定したところ、燐光の平均寿命加重平均は *o*-置換では 0.32 s (*o*-F)、0.16 s (*o*-Cl)、0.093 s (*o*-Br)、0.016 s (*o*-I)、*m*-置換では 0.94 s (*m*-F)、0.13 s (*m*-Cl)、0.048 s (*m*-Br)、0.036 s (*m*-I)、*p*-置換では 0.34 s (*p*-F)、0.23 s (*p*-Cl)、0.13 s (*p*-Br)、0.020 s (*p*-I) となっており、いずれにおいてもハロゲンの原子番号が大きくなるにつれて燐光発光寿命が短くなった(表 5-4)。すなわち、Bz の燐光寿命は重原子効果を受けるものであり、これは燐光が T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 遷移から発せられていることの証拠となる。

表 5-4 ハロゲン置換 Bz の室温燐光発光寿命<sup>[A]</sup>

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>1</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>2</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>3</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>4</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_5$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>5</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
<i>o</i> -F-Bz (301/490)	1.3 (3.2%)	0.61 (23%)	0.27 (41%)	0.089 (33%)	-	0.32
<i>o</i> -Cl-Bz (326/511)	0.93 (0.090%)	0.19 (56%)	0.12 (43%)	-	-	0.16
<i>o</i> -Br-Bz (348/557)	0.31 (3.0%)	0.11 (64%)	0.042 (33%)	-	-	0.093
<i>o</i> -I-Bz (395/566)	0.016 (100%)	-	-	-	-	0.016
<i>m</i> -F-Bz (318/539)	1.1 (58%)	0.89 (32%)	0.091 (10%)	-	-	0.94
<i>m</i> -Cl-Bz (324/525)	3.1 (0.35%)	0.52 (9.8%)	0.14 (31%)	0.038 (58%)	-	0.13
<i>m</i> -Br-Bz (329/500)	0.29 (3.4%)	0.098 (19%)	0.033 (46%)	0.012 (31%)	-	0.048
<i>m</i> -I-Bz (388/553)	0.96 (0.016%)	0.15 (1.1%)	0.095 (6.0%)	0.033 (83%),	0.012 (9.5%)	0.036
<i>p</i> -F-Bz (294/498)	1.1 (7.0%)	0.47 (34%)	0.21 (48%)	0.033 (11%)	-	0.34
<i>p</i> -Cl-Bz (305/517)	0.69 (8.7%)	0.31 (46%)	0.092 (23%)	0.021 (22%)	-	0.23
<i>p</i> -Br-Bz (310/516)	0.41 (6.6%)	0.23 (9.7%)	0.098 (84%)	-	-	0.13
<i>p</i> -I-Bz (338/554)	0.020 (100%)	-	-	-	-	0.020

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光波長, (b) 成分 n の平均寿命, (c) 成分 n の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均

また、ハロゲン置換体のうち *m*-F-Bz のみに遅延蛍光（ピーク波長：361 nm）が観察されており、解析した寿命成分を以下に記載する（表 5-5）。重原子効果が顕著になり  $T_1$  の存在時

間が短くなると TTA が生じる割合が減少し、加えてハロゲン原子が大きくなるにつれ分子間の距離が大きくなり、 $T_1$  と  $T_1$  の衝突が起こりにくくなることから TTA が生じにくくなるはずであり、他のハロゲン置換体に遅延蛍光が観察されなかったことは妥当な結果と考えられる。

表 5-5 *m*-F-Bz の遅延蛍光発光寿命<sup>[A]</sup>

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_1$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_2$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_3$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
<i>m</i> -F-Bz (320/361)	0.36 (28%)	0.19 (35%)	0.052 (36%)	0.19

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光波長, (b) 成分  $n$  の平均寿命, (c) 成分  $n$  の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均

加えて、各ハロゲン置換体の光物性値を以下の表 5-6 に示した。項間交差に  $T_1$  が直接関わっているのであれば、スピン軌道相互作用の影響を受けて項間交差の速度が増加し、発光強度も増加することが期待されるが、表 5-6 中の燐光発光強度 (Int.) にはハロゲン原子の大きさに関連する傾向は見られない。したがってこの実験結果からも、スピン軌道相互作用を受ける項間交差は  $S_1 \rightarrow T_n$  の遷移ではないことが支持される。Bz ハロゲン置換体の時間分解発光および励起スペクトルは実験の部 図 5-11 に、蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトルは実験の部 図 5-13 に示した。

表 5-6 ハロゲン置換 Bz の光物性値<sup>[A]</sup>

Compound <sup>(a)</sup>	F <sub>ex</sub> (nm) <sup>(b)</sup>	F <sub>em</sub> (nm) <sup>(c)</sup>	P <sub>ex</sub> (nm) <sup>(d)</sup>	P <sub>em</sub> (nm) <sup>(e)</sup>	Int. (a.u.) <sup>(f)</sup>	Φ <sub>F</sub> (%) <sup>(g)</sup>
<i>o</i> -F-Bz	303	357	310	490	5.82	3.1
<i>o</i> -Cl-Bz	327	511	326	511	40.2	12
<i>o</i> -Br-Bz	329	511	348	557	5.36	6.7
<i>o</i> -I-Bz <sup>(h)</sup>	398	501	395	566	0.171	14
<i>m</i> -F-Bz	320	362	318	539	11.8	19
<i>m</i> -Cl-Bz <sup>(h)</sup>	314	339	324	525	2.05	0.42
<i>m</i> -Br-Bz <sup>(h)</sup>	389	495	329	500	5.06	2.0
<i>m</i> -I-Bz <sup>(h)</sup>	400	506	388	553	10.8	1.3
<i>p</i> -F-Bz	263	316	294	498	0.353	5.8
<i>p</i> -Cl-Bz	295	313	305	517	0.160	1.6
<i>p</i> -Br-Bz	310	516	310	516	36.8	9.0
<i>p</i> -I-Bz <sup>(h)</sup>	400	505	338	554	0.299	0.038

(a) 周期：100 ms, 遅延時間：50 ms, 積分時間：25 ms で時間分解スペクトルを測定、(b) F<sub>ex</sub>：蛍光励起ピーク波長、(c) F<sub>em</sub>：蛍光ピーク波長、(d) P<sub>ex</sub>：燐光励起ピーク波長、(e) P<sub>em</sub>：燐光ピーク波長、(f) Int.：燐光ピーク強度、(g) Φ<sub>F</sub>：蛍光量子収率、(h) 周期：25 ms, 遅延時間：11 ms, 積分時間：7 ms で時間分解スペクトルを測定

#### 第四節 $^{13}\text{C}$ を導入した安息香酸誘導体の燐光

第四章の IPA ダイマーの TD-DFT 計算から、一方の分子の $\pi$ 軌道にある電子がもう一方の分子の $\pi^*$ 軌道に遷移して CT 錯体を形成する様子がシミュレーションされている。この $\pi$ 結合を形成している炭素原子  $^{12}\text{C}$  のスピン量子数  $I$  は 0 であるが、これを  $I = 1/2$  のスピン量子数を持つ  $^{13}\text{C}$  に置換すれば、hfc 機構による項間交差に影響を与えるはずである。 $^{13}\text{C}$  置換によってより高い効率で項間交差や燐光を生じさせることが出来れば、本研究の応用面である増感剤やバイオイメージング開発において望ましい化合物をデザインすることに活かせる。まずは、IPA のカルボニル基の 2 つの炭素を  $^{13}\text{C}$  に置換した IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$  結晶を用意し、時間分解発光スペクトルを測定して無置換 IPA と比較した (図 5-5-A)。さらに、Bz のカルボニル基中の炭素を  $^{13}\text{C}$  に置換した Bz-carbonyl $^{13}\text{C}_1$  結晶についても同様に時間分解発光スペクトルを測定し、Bz と比較した (図 5-5-B)。

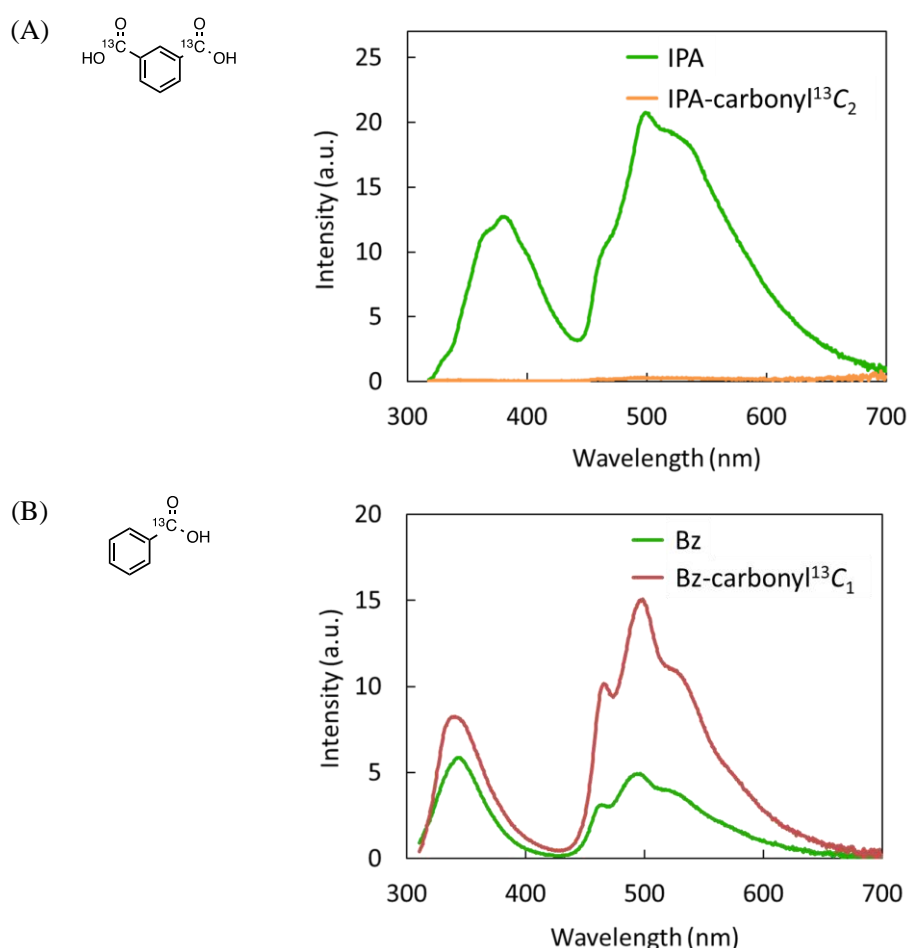


図 5-5 (A) IPA および IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$  の時間分解スペクトル (測定パラメーター: 励起波長は IPA が 309 nm、IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$  は 308 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、

感度 very low)、(B) Bz および Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub> の時間分解スペクトル (測定パラメーター : 励起波長はいずれも 301 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

上図より、IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> の時間分解発光スペクトルは、燐光ピーク部分で IPA の 1.5% に減少、遅延蛍光部分では 0.64% まで減少しており、大幅に残光強度が低下した。一方、Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub> は、燐光部分で Bz の 304% に増加、遅延蛍光部分でも 141% に増加した。すなわち、カルボニル基炭素原子の <sup>13</sup>C 置換では、IPA では燐光および遅延蛍光強度が大幅に減少し、Bz では増加するという結果を得た。続いて、IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> および Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub> の燐光および遅延蛍光の平均寿命を示す (表 5-7)。

表 5-7 IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> と Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub> の室温燐光および遅延蛍光発光寿命

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>1</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>2</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>3</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>4</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
IPA-carbonyl <sup>13</sup> C <sub>2</sub> (308/494) <sup>(e)</sup>	1.5 (2.0%)	0.44 (14%)	0.12 (26%)	0.046 (58%)	0.15
(308/341) <sup>(f)</sup>	0.035 (100%)	-	-	-	0.035
IPA <sup>(g)</sup> (309/501) <sup>(e)</sup>	2.9 (4.7%)	1.6 (41%)	0.44 (30%)	0.14 (24%)	0.97
(309/382) <sup>(f)</sup>	0.66 (2.1%)	0.23 (32%)	0.097 (66%)	-	0.15
Bz-carbonyl <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (301/498) <sup>(e)</sup>	1.3 (0.66%)	0.60 (32%)	0.31 (52%)	0.11 (16%)	0.37
(301/340) <sup>(f)</sup>	0.29 (15%)	0.15 (59%)	0.055 (26%)	-	0.15
Bz <sup>(g)</sup> (301/495) <sup>(e)</sup>	0.74 (5.6%)	0.41 (26%)	0.16 (69%)	-	0.26
(301/344) <sup>(f)</sup>	0.17 (27%)	0.084 (73%)	-	-	0.11

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光または遅延蛍光波長, (b) 成分 n の平均寿命, (c) 成分 n の時間=0 における発光強度 A<sub>n</sub> の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d) A<sub>n</sub> の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均, (e) 燐光寿命, (f) 遅延蛍光寿命, (g) 比較のため表 2-1, 2-2 より再掲載した

上表より、IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> は IPA よりも短寿命となっており、燐光の平均寿命加重平均(0.15 s) は IPA (0.97 s) と比較して 0.15 倍である。また、遅延蛍光では寿命成分として 0.035 s

のみが観測され、これは IPA 遅延蛍光寿命の加重平均 (0.15 s) と比較して 0.23 倍短くなっている。一方、Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub> の燐光平均寿命の加重平均は 0.37 s であり、Bz (0.26 s) よりも 1.4 倍長い。遅延蛍光 (0.15 s) についても Bz (0.11 s) より 1.4 倍長くなっている。さらに、IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> と Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub> の時間分解発光および励起スペクトル、また、蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトルを示す (図 5-6)。なお、IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> と Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub> の各光物性値は実験の部、表 5-7 に示した。

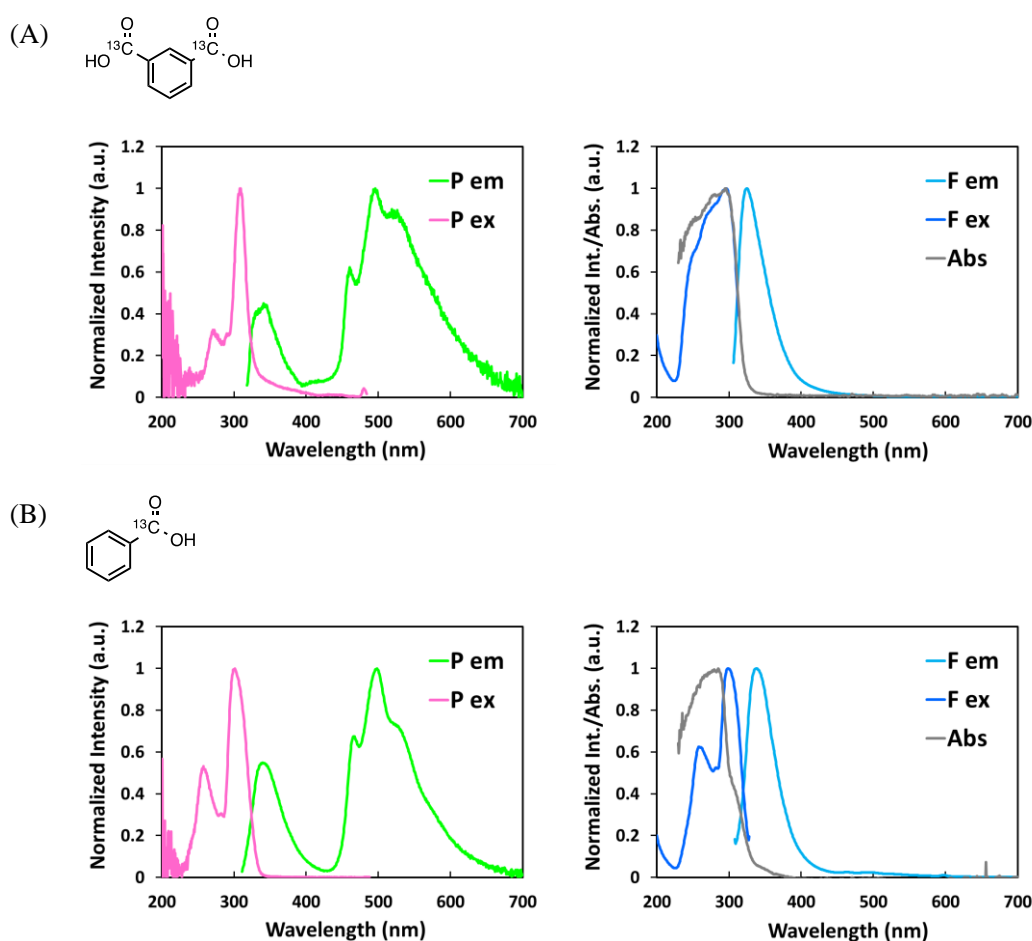
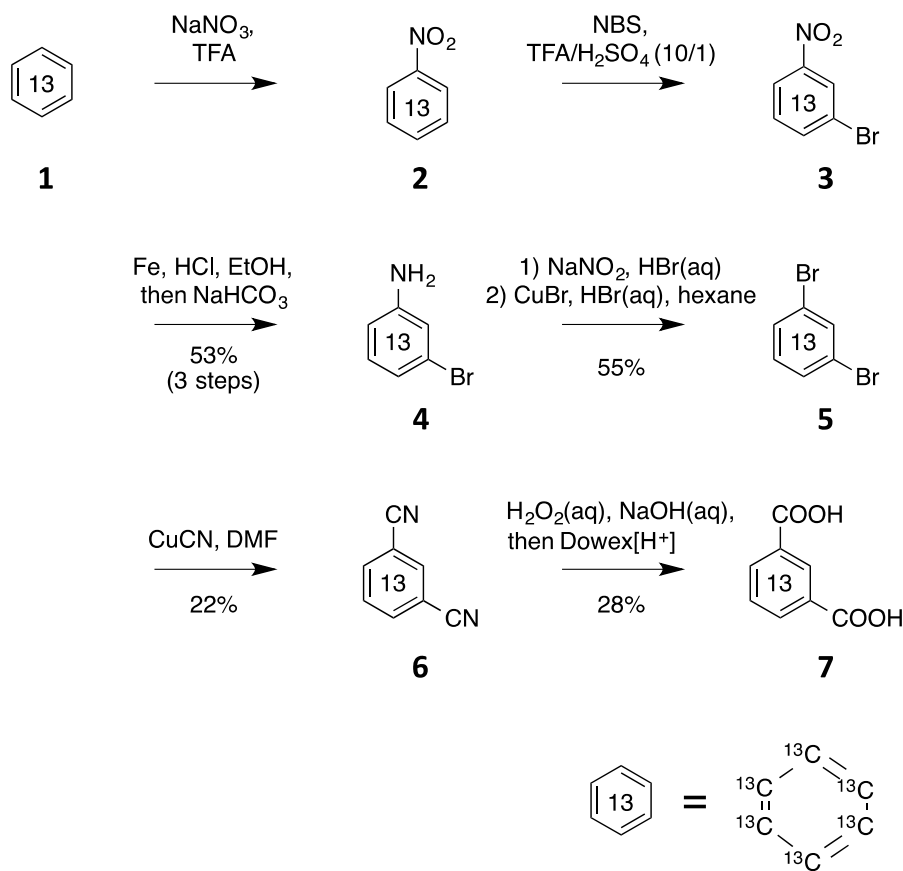


図 5-6 (A) IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> の (左) 時間分解発光および励起スペクトル (励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 low)、(右) 蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル、(B) Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub> の (左) 時間分解発光および励起スペクトル (励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)、(右) 蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル。いずれも縦軸は、各ピークの頂点を標準化して示した

IPA および Bz のカルボニル炭素  $^{13}\text{C}$  置換の結果をまとめると、IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$  の燐光強度は IPA の 1.5% に減少し、燐光発光寿命は 0.15 倍に短くなった。一方、Bz-carbonyl $^{13}\text{C}_1$  は Bz と比較して燐光強度が 304% に増加、燐光発光寿命も 1.4 倍長くなった。カルボニル基炭素の  $^{13}\text{C}$  置換によって IPA と Bz でこのような差を生じさせる要因は不明であり、特に化合物中の  $^{13}\text{C}$  置換の位置が燐光に与える影響については、引き続き検証が必要である。考察としては、 $^1\text{H}$  と  $^{13}\text{C}$  は共に核スピンを有するため、これらが相互作用する可能性が考えられる。したがって、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  間での核スピン相互作用が項間交差に対して不利とならないように、 $^{13}\text{C}$  置換を分子中の適切な位置に導入することが重要かもしれない。現時点では、IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$  の XRD 測定を行って無置換 IPA の XRD スペクトルと波形が一致する結果（実験の部、図 5-14-A）を得ており、 $^{13}\text{C}$  置換によって結晶構造は変化しないことを確認している。

第四章での TD-DFT 計算の結果から、IPA2 分子間での CT 遷移は主としてそれぞれのベンゼン環上で生じる ( $\pi$ - $\pi^*$  遷移) ことが示され、IPA 中の 6 つのベンゼン環炭素を全て  $^{13}\text{C}$  に置換した化合物、IPA-ring $^{13}\text{C}_6$  の光特性に興味を持たれた。この化合物は市販されていないため、以下の合成スキームを考案し、有機合成を行った（スキーム 5-1）。



スキーム 5-1 IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> の合成

TFA 中、市販のベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (99 atom% <sup>13</sup>C, Sigma-Aldrich, スキーム 5-1 中の化合物 **1**) に硝酸ナトリウムを加え、モノニトロ化してニトロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (**2**) を得た。TLC 上でワンスポットであったことに加え過度の精製によるロスを防ぐため、精製は分液操作に留め、続いてベンゼン環上ニトロ基の *m*-配向性を利用して *m*-位のブロモ化を行うことにし、TFA/濃硫酸 (10/1) 混合溶媒中で NBS によってブロモ化した (**3**)。これも精製は分液のみとし、得られた残渣を塩酸酸性エタノール中、鉄粉によってニトロ基を還元し、炭酸水素ナトリウムで中和後、シリカゲルカラムによる精製を行って 3-ブロモアニリン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (**4**) を得た。収率は 3 工程で 53% であった。次に、ヘキサン/水の二相系溶媒中、亜硝酸ナトリウム、臭化銅および臭化水素酸を用いたザンドマイヤー反応によってアミノ基をブロモ基に変換し、1,3-ジブロモベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (**5**) を得た (収率 55%)。さらに、DMF 中シアン化銅を加えて加熱し 2つのブロモ基のシアノ化を行い、1,3-ジシアノベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (**6**) を得た (収率 22%)。これをアルカリ条件下、過酸化水素によって酸化し、陽イオン交換樹脂カラムによってプロトン化および精製を行い、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (**7**) を合成した (収率 28%)。また、<sup>13</sup>C リッチでない通常の 1,3-ジシアノベンゼンから上記と同様の方法で IPA の合成を実施し、合成 IPA (以

下、IPA-synth) も得ている (実験の部、有機合成(2) IPA-synth の合成)。IPA の工業的製法<sup>[10]</sup>における精製工程では高温加圧下の熱水から再結晶されている点を参考にし、これら IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>および IPA-synth に超純水を加え、オートクレーブを用いて高温加圧下 (250℃、3.5~4 MPa) で溶媒に溶解させてから室温まで冷却して結晶化 (実験の部、図 5-16) させ、さらにメタノールから再結晶化した後に分光測定を行った。以下の図 5-7 において、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>および IPA-synth の時間分解発光スペクトルを IPA と比較する。

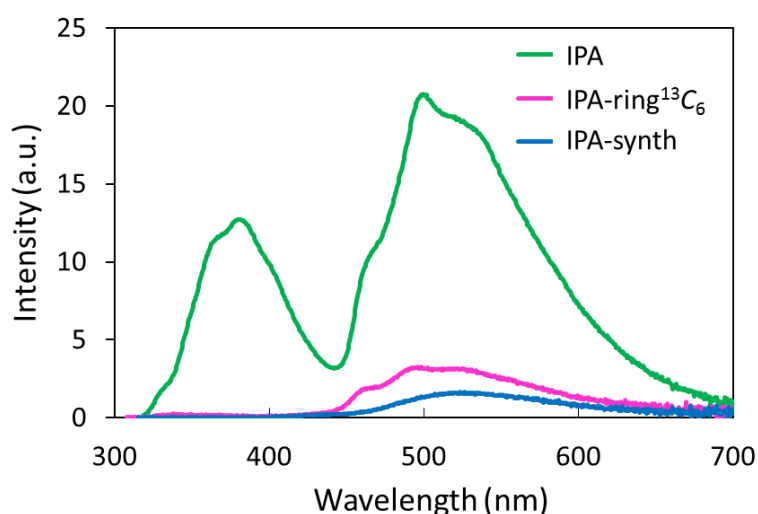
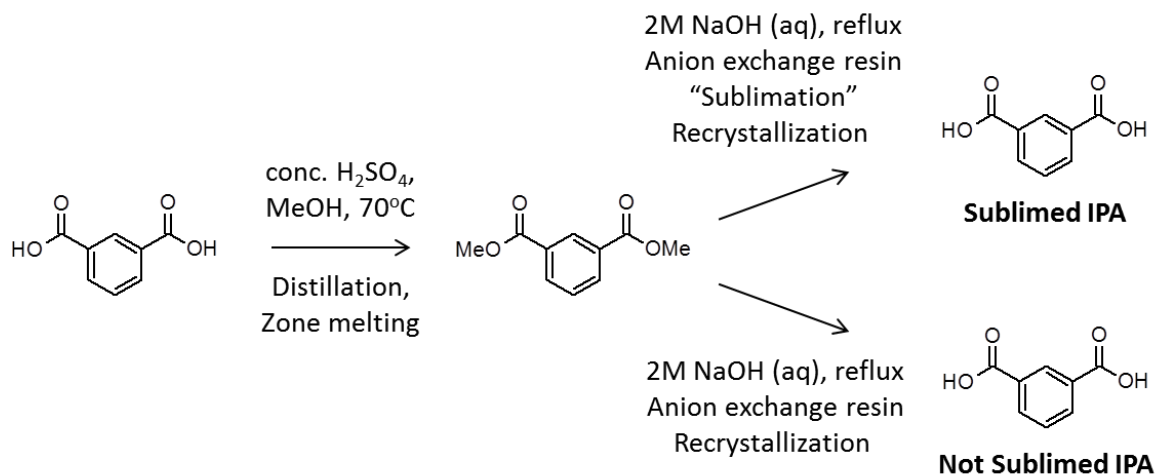


図 5-7 IPA、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>および IPA-synth の時間分解発光スペクトル比較 (測定パラメーター: 励起波長は IPA が 308 nm、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>が 298 nm、IPA-synth が 305 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>および IPA-synth はともに IPA よりも燐光強度が減少しており、IPA と比較して IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> の燐光ピーク強度は 16%、IPA-synth の燐光ピーク強度は 7.8%に低下した。一方、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>と IPA-synth の比較では、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>の燐光ピーク強度は IPA-synth の 200%に増加していた。また、注意すべき点として、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>と IPA-synth いずれにおいても遅延蛍光ピークは観察されなかった。図 3-3 に示したように、市販 IPA とこれをシリカゲルカラム、昇華、再結晶によって精製したものでは、後者の精製した IPA の方が燐光強度は大きい。加えて、精製によって遅延蛍光の強度が相対的に増加する効果が見られた。上記図 5-7 では合成によって得た IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>と IPA-synth はともに IPA (市販 IPA をメタノールから再結晶したもの) より燐光強度が減少し、さらに遅延蛍光が見られないことから、化合物中に含まれる何らかの不純物が燐光および遅延蛍光強度を減少させている可能性が考えられた。そこで、合成操作自体による不純物混入および精製による効果を検証するため、

市販 IPA をメチルエステル化して精製、さらにこれを加水分解して IPA に戻した後、精製工程に昇華を含むもの（以下、Sublimed IPA）と含まないもの（以下、Not Sublimed IPA）を用意し（スキーム 5-2）、それぞれ時間分解発光スペクトルを測定、比較した（図 5-8）。



スキーム 5-2 エステル化を経る IPA 精製：図中、エステル化および加水分解後、昇華を含む精製を行ったものを”Sublimed IPA”、昇華を含まずに精製したものを”Not Sublimed IPA”として表した

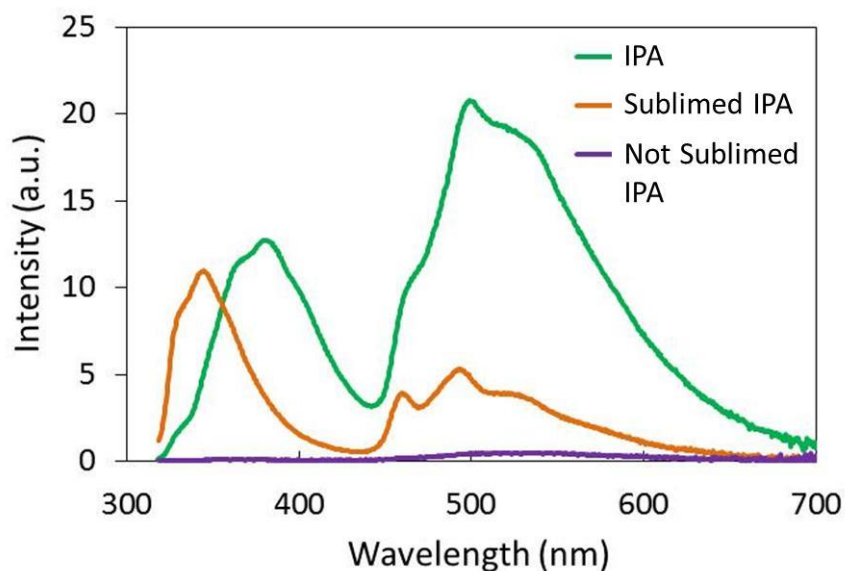


図 5-8 IPA、エステル化および加水分解を経由し昇華を含む精製を行った IPA : Sublimed IPA および昇華を含まない精製を行った IPA : Not Sublimed IPA の時間分解スペクトル比較（測定パラメーター：励起波長は IPA が 308 nm、Sublimed IPA および Not Sublimed IPA が 309 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間

50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

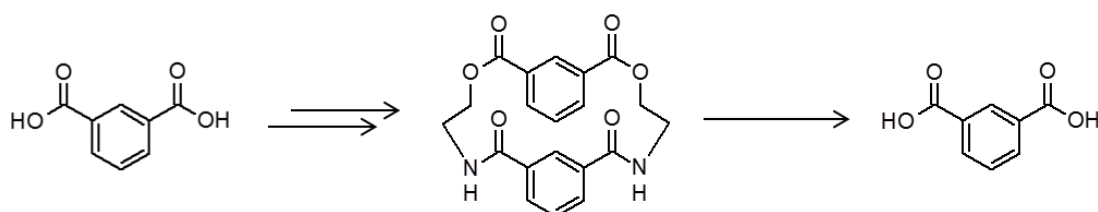
上図 5-8 より、エステル化および加水分解後、昇華を含む精製を行った **Sublimed IPA** の燐光ピーク強度は **IPA** の 25%、精製工程に昇華を含まない **Not Sublimed IPA** の燐光ピーク強度は **IPA** の 2.4%に減少した。**Sublimed IPA** の XRD を測定し、**IPA** メタノール再結晶品と波形が同一であることを確認しており（実験の部、図 5-14-A）、この燐光強度減少は結晶形の差によるものではない。一方、注目すべきことに、**Sublimed IPA** の燐光ピーク強度は **Not Sublimed IPA** よりも約 10 倍増加している。さらに **Sublimed IPA** では遅延蛍光が観察されており、そのピーク強度は **IPA** の 86%、遅延蛍光/燐光の強度比は 207%となり **IPA** の遅延蛍光/燐光強度比 61%を上回っており、市販 **IPA** と精製 **IPA** の時間分解発光を比較した際と同様に、精製による遅延蛍光/燐光強度比の上昇がここでもみられた。一方、**Not Sublimed IPA** では遅延蛍光が観察されていない。以上の結果より、合成過程に伴う何らかの不純物が燐光および遅延蛍光強度を減少させることが推定されたが、昇華による精製は効果的に残光強度を増加させることが示された。

微量の有機化合物が不純物として混入し、無輻射遷移を促進する、結晶欠陥を生じさせる、 $T_1$  と衝突してエネルギーを無輻射的に散逸させる、などの効果により燐光および遅延蛍光を減少させると仮定したとき、**IPA** の一般的な工業的製造法では *m*-キシレンの酸化が行われるため<sup>[10]</sup>、不純物となりうる有機化合物として例えば反応中間体である *m*-ホルミル安息香酸などが想定される。そこで、図 5-8 の燐光を強く発する **IPA**（市販 **IPA** をメタノール再結晶化したもの）と燐光強度が低下した **Not Sublimed IPA** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定し、それぞれのサテライトピーク（ $^1\text{H}$  と天然存在比 1.1%である  $^{13}\text{C}$  とのカップリングによってダブルットとして観察される）が観察されるまで拡大したが、**IPA** 以外の不純物に由来するピークは観察されなかった（実験の部、図 5-18）。加えて、市販の 1,3-ジシアノベンゼンから合成して得た **IPA-synth** の HPLC 測定においても、**IPA** 以外のクロマトグラムピークは見られなかった（実験の部、図 5-17）。したがって、燐光強度を減少させる **IPA** 以外の有機化合物が混入しているとしても、上記の NMR および HPLC 分析の検出限界以下であり、その存在量は極微量であると考えられる。さらに、市販 **IPA** の不純物候補化合物である *m*-ホルミル安息香酸自体に室温燐光は観察されなかったことを確認している（実験の部、図 5-19）。

一方、極微量の重原子が結晶中に含まれ、重原子効果によって  $T_1$  の寿命が短くなって分光光度計の測定時間の前に燐光強度が減衰してしまい、見かけ上、燐光発光強度が減少している可能性も考えられる。検証のため、**IPA** または **Sublimed IPA** をメタノールに溶解させ、各金属（Fe, Mn, Al, Cu, Pd）またはホウ素（第六章に示すが、本研究においてフェニルボロ

ン酸誘導体にも室温燐光が見出されたため)をそれぞれ 0.1 ppm および混入による重原子効果の有無を確認する意図で 100 ppm 添加し、溶媒を蒸発させた残渣に励起光 (366 nm) を照射したが IPA 燐光強度の低下は生じず、燐光強度が低下した Sublimed IPA に対して発光強度を増加させる効果もなかった (実験の部、図 5-20~22)。したがって、少なくとも上記の金属元素またはホウ素が混入したとしても IPA 室温燐光への影響はないと思われる。

以上をまとめると、合成によって得た IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> と IPA-synth、加えて、IPA をエステル化後に加水分解したものの燐光強度減少は、合成工程に伴って混入し精製で除去しきれなかった不純物が原因であると考えられたが、混入していたとしても微量であり、その特定には至らなかった。意図的に微量の金属元素またはホウ素を混入させても IPA 室温燐光に影響を与えなかったことから、混入する不純物は無機化合物よりも有機化合物である可能性が高いと思われる。合成工程に伴って混入しうる有機化合物は *m*-ホルミル安息香酸のように IPA と類似構造を有している可能性が考えられ、物性値も似ており精製によって完全に除去することは困難かもしれない。これらを効率的に排除する方法としては、スキーム 5-2 に示したメチルエステル体を経由する方法を発展させ、例えば以下に示したエステル結合およびアミド結合で IPA2 分子を繋いだ構造に導いて混入不純物の物性と大きな差を生じさせ、シリカゲルカラムなどによる精製後、加水分解する方法が考えられる (スキーム 5-3)。本研究においてはこの構造を有する化合物の合成には至らなかったが、IPA と構造が類似した微量の有機化合物を除くには有効な方法の一つであろう。



スキーム 5-3 物性値に差をつけた合成中間体に導き、IPA を精製する方法の例

また、室温燐光化合物の合成を行った場合の精製法としては、図 3-2 および図 5-8 の結果から、昇華が有効であることがわかった。合成によって得た IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> の燐光ピーク強度は IPA の 16% と減少 (図 5-7) したが、合成で得られた収量は 3.2 mg と少量であったためロスを考えて昇華精製は行わなかった。これも昇華を行えば精製品の燐光強度は増加することが期待できる。加えて、IPA と比較して燐光強度が減少した IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> および IPA-synth はいずれも遅延蛍光が観察されていないことから、精製が不十分である可能性が示唆される。今後、これらの化合物に対し昇華を含む精製を検証することは重要である。

一方で、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>と IPA-synth は同条件下で合成、精製を行っており、両者の比較では IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub>の燐光ピーク強度は IPA-synth の2倍大きい(図 5-7)。また、Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub>の燐光ピーク強度は Bz の3倍に増加している(図 5-5-B)。ゆえに、hfc 機構を項間交差メカニズムとする新たな室温燐光化合物をデザイン・合成する場合、適切な位置への<sup>13</sup>Cの導入によって燐光強度を増加させる手法は有効であると期待できる。その際、合成後に昇華を含む丁寧な精製を行うことが必須である。

## 第五節 まとめ

本章においては、まず IPA の重水素置換体である IPA- $d_2$  および IPA- $d_4$ 、加えて Bz の重水素置換体である Bz- $d_1$  および Bz- $d_5$  それぞれの光物性値を測定した。結果、カルボン酸プロトンを重水素置換した IPA- $d_2$  の燐光強度は IPA よりも 123% 増加し、Bz- $d_1$  も Bz より燐光強度が 116% 増加した。これは、重水素置換によって無輻射遷移が抑制された結果と考えられる。一方、ベンゼン環上の水素を重水素置換した IPA- $d_4$  の燐光強度は IPA の 41%、Bz- $d_5$  の燐光強度は Bz の 18% に減少した。重水素置換された CT 錯体のラーモア周波数の差  $\Delta\omega_D$  と軽水素体による  $\Delta\omega_H$  の関係は、式 (5-2) に示したように  $\Delta\omega_D = 0.153(M_D/M_H)\Delta\omega_H$  であることから、IPA- $d_4$  および Bz- $d_5$  の燐光強度減少は、それらの項間交差メカニズムが hfc 機構であることをさらに裏付ける結果である。また、第四章の TD-DFT 計算からは、IPA の 2 分子間の CT 遷移は分子間  $\pi$ - $\pi^*$  遷移であり、関連する電子雲は主としてベンゼン環上に広がっている。本章で明らかとなった、ベンゼン環上水素の重水素置換によって燐光強度が減少する現象はこの計算結果と一致し、かつカルボン酸プロトンの重水素置換では燐光強度の減少が見られなかったことと矛盾しない。

次に、Bz の *o*-, *m*-, *p*-位にそれぞれハロゲン (F, Cl, Br, I) 原子を 1 つ置換した化合物結晶の燐光寿命を測定し、いずれの位置の置換においても、置換ハロゲンの原子番号が大きくなるにつれて燐光寿命は減少した。すなわち、室温燐光は重原子効果を受ける  $T_1 \rightarrow S_0$  遷移から発せられていることが明らかになった。これまでの章で明らかにした安息香酸誘導体の室温燐光発光プロセスをまとめると、まず、結晶への励起光照射によって CT 遷移 (近傍 2 分子間での  $\pi$ - $\pi^*$  遷移) が起こり、励起一重項 CT 錯体 ( $^1CT$ ) が形成され、 $^1CT$  中で hfc 機構による項間交差が生じて励起三重項 CT 錯体 ( $^3CT$ ) に至る。さらに本章での結果から、燐光は  $T_1 \rightarrow S_0$  遷移から発せられることが分かり、すなわち、 $^3CT$  が解離して  $T_1$  と  $S_0$  を生じることが推定された。したがって、励起から項間交差を経て基底状態に戻る一連のプロセスが明らかとなり、まとめると  $S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$  となる (図 5-9)。

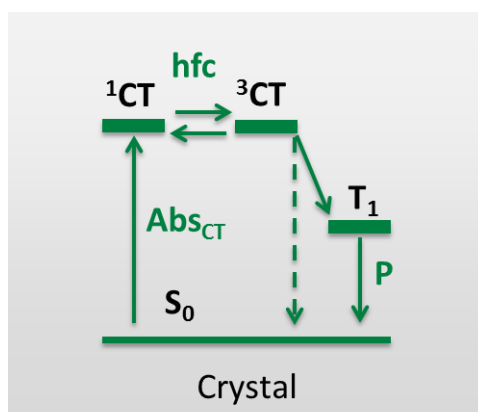


図 5-9 安息香酸誘導体結晶の室温燐光発光プロセス<sup>[A]</sup> (図中、 $S_0$ は基底一重項状態、 $^1CT$ および $^3CT$ はそれぞれ励起一重項および三重項状態の電化移動錯体、 $T_1$ は励起三重項状態、 $hfc$ は超微細結合、 $Abs_{CT}$ はCT吸収、 $P$ は燐光を示す)。

続いて、核スピン  $I=0$  である  $^{12}C$  を  $I=1/2$  である  $^{13}C$  に置換し、 $hfc$  機構による項間交差を促進、燐光強度を増加させることができれば、今後期待される室温燐光化合物の応用に有効であると考え、カルボニル基炭素の  $^{13}C$  置換体である IPA-carbonyl $^{13}C_2$  および Bz-carbonyl $^{13}C_1$  の光物性を測定し、置換効果を調べた。この結果、IPA-carbonyl $^{13}C_2$  の燐光強度は IPA の 1.5% に減少したが、対照的に Bz-carbonyl $^{13}C_1$  の燐光強度は Bz の 304% に増加した。また、燐光寿命では IPA-carbonyl $^{13}C_2$  は IPA の 0.15 倍に短くなり、Bz-carbonyl $^{13}C_1$  は Bz と比較して 1.4 倍長くなった。IPA と Bz でカルボニル基炭素  $^{13}C$  置換の効果が異なった理由は不明であるが、 $^1H$  核スピンと  $^{13}C$  核スピンの相互作用の可能性が考えられた。よって、この核スピン相互作用が  $hfc$  機構による項間交差に不利とならないように、適切な位置に  $^{13}C$  置換を行うことが燐光強度増加に必要であると推定される。一方、IPA のベンゼン環炭素を  $^{13}C$  置換した IPA-ring $^{13}C_6$  を有機合成によって得た。また、比較のために市販の 1,3-ジシアノベンゼンから IPA-synth も合成した。IPA-ring $^{13}C_6$  および IPA-synth の燐光強度はそれぞれ IPA の 16%、7.8% に減少したが、IPA-ring $^{13}C_6$  と IPA-synth の比較では前者の燐光強度は後者の 2 倍であった。合成工程によって混入した不純物が燐光強度減少の原因となる可能性が考えられたので、市販 IPA をエステル化、その後加水分解して昇華を含む精製を行ったもの (Sublimed IPA) と昇華を含まないもの (Not Sublimed IPA) の燐光強度を測定したところ、昇華実施 IPA の燐光ピーク強度は昇華未実施の IPA より 10 倍大きかった。すなわち、おそらく合成工程によって混入する不純物が燐光強度を低下させており、昇華が有効な精製方法であることが示された。一方で、Bz-carbonyl $^{13}C_1$  の燐光ピーク強度は Bz の 3 倍に増加しており、IPA-ring $^{13}C_6$  の燐光ピーク強度も IPA-synth の 2 倍であったことから、 $hfc$  機構を項間交差メカニズムとする新規燐光化合物のデザイン・合成に際し、適切な位置で

の  $^{13}\text{C}$  置換が重要であり、昇華を含む丁寧な精製が必須であることが示唆された。

## 実験の部（第五章）

### 一般的事項

時間分解、蛍光、固体吸収スペクトル、燐光寿命、蛍光量子収率などの光物性値は、第二章 実験の部に記載の方法と同様に分光光度計 FP-8500（日本分光）を用いて行った。蛍光および蛍光励起スペクトルの感度は、特に断りがない限り「very low」（光電子増倍管（PMT）電圧：175 V）で測定を行った。時間分解発光および励起スペクトル測定の感度に関し、表 5-6 中の *m*-Cl-Bz および図 5-6 中の IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub> は発光強度が弱かったため「low」（PMT 電圧：248 V）に設定し、その他の化合物については感度「very low」で測定を行った。時間分解測定のパラメーター設定について、*o*-I-Bz、*m*-Cl-Bz、*m*-Br-Bz、*m*-I-Bz、*p*-I-Bz は発光時間が短く、その他の化合物で実施したパラメーター：周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms では発光強度が小さかったため、周期 25 ms、遅延時間 11 ms、積分時間 7 ms に設定して測定した。燐光寿命測定に関し、*o*-I-Bz と *p*-I-Bz は発光寿命が短く、その他の化合物の寿命測定で用いた FP-8500 の「時間変化測定」モードでは測定できなかったため、チョッパーを回転させて励起光を遮っている間に残光寿命を測定する「燐光寿命測定」モードを使用し、周期：遅延時間：積分時間のパラメーターを、25:11:7、50:20:15、100:40:30（単位はミリ秒）に設定し、それぞれ 10 回ずつ測定したものを積算した。得られた減衰曲線を繋げ合わせたものを Igor Pro によって解析して寿命成分を求めた。その他の化合物の燐光および遅延蛍光寿命測定は第二章 実験の部記載と同様に行い、寿命解析も第二章記載の方法と同様に実施した。

### 測定サンプルの再結晶

本章において各スペクトルを測定した化合物については、特に断りのない限り購入した試薬を再結晶によって精製したものを分光測定に用いた。ただし、*m*-ホルミル安息香酸（>98.0%、和光純薬）は粉状の試薬をそのまま測定した。IPA および Bz は第二章記載の方法で再結晶したものをを用いた。IPA-*d*<sub>2</sub> は IPA（99%、Sigma-Aldrich）を重メタノール（99.8%D、NMR 溶媒、関東化学）中で再結晶化して得た。IPA-*d*<sub>4</sub>（99.4 atom%D、CDN Isotopes Inc.）および IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub>（99 atom%<sup>13</sup>C、Sigma-Aldrich）はメタノール（LC/MS グレード、和光純薬）から再結晶した。*p*-F-Bz、*p*-Cl-Bz、*p*-Br-Bz、*p*-I-Bz（*p*-Cl-Bz は>99.0%、その他は>98.0%、いずれも東京化成）はエタノール（分光分析用、和光純薬）から再結晶を行った。Bz-*d*<sub>1</sub> は Bz（>99.5%、関東化学）を重水（99.8%D、NMR 溶媒、関東化学）中で再結晶して得た。Bz-*d*<sub>5</sub>（98%、Cambridge Isotope Laboratories Inc.）、Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub>（99 atom%<sup>13</sup>C、Sigma-Aldrich）および *o*-F-Bz、*o*-Cl-Bz、*o*-Br-Bz、*o*-I-Bz、*m*-F-Bz、*m*-Cl-Bz、*m*-Br-Bz、*m*-I-Bz（*m*-Cl-Bz は>99.0%、その他は>98.0%、いずれも東京化成）は超純水（Millipore Milli-Q

Integral-3) から再結晶化を行った。

### IPA と Bz の重水素置換体、およびハロゲン置換 Bz の時間分解スペクトル

本文中で言及した IPA の重水素置換体である IPA- $d_2$  (カルボン酸プロトンの重水素置換)、IPA- $d_4$  (ベンゼン環上水素の重水素置換)、および Bz の重水素置換体である Bz- $d_1$  (カルボン酸プロトンの重水素置換)、Bz- $d_5$  (ベンゼン環上水素の重水素置換) の時間分解発光および励起スペクトルを図 5-10 に示す。また、ハロゲン置換 Bz、(*o*-X-Bz, *m*-X-Bz, *p*-X-Bz: X = F, Cl, Br, I) の時間分解発光および励起スペクトルを図 5-11 に示した。

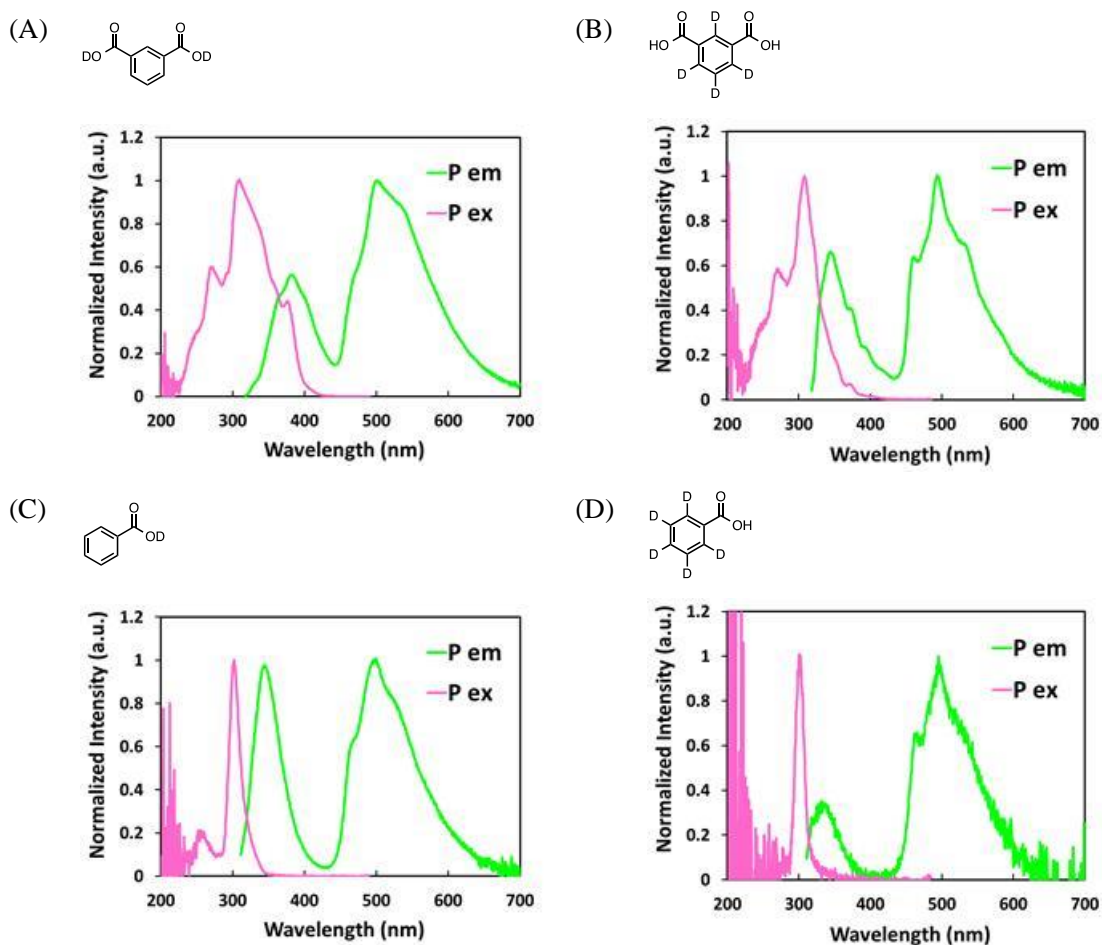
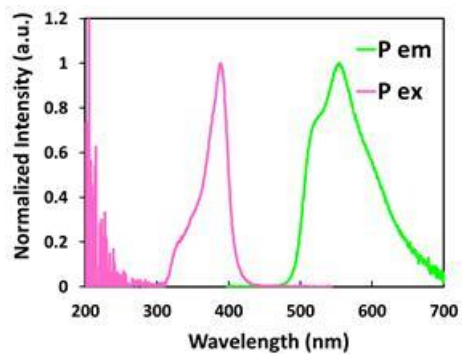
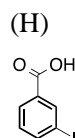
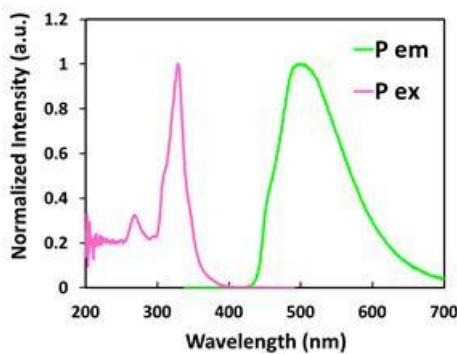
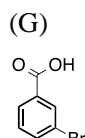
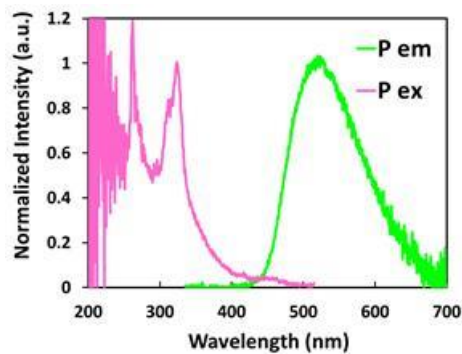
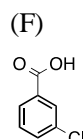
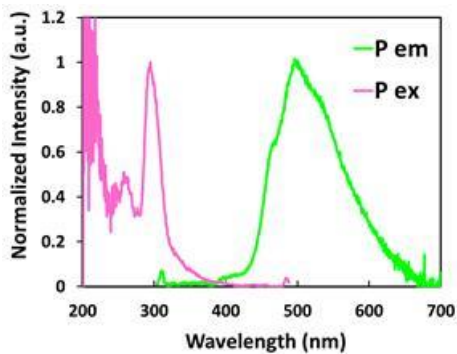
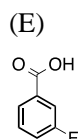
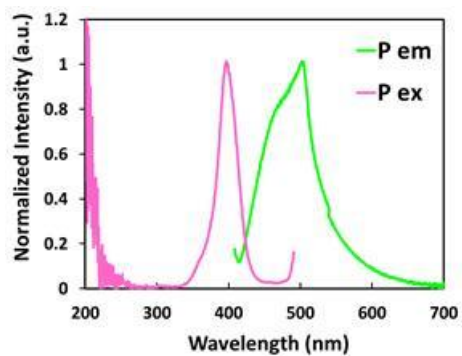
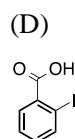
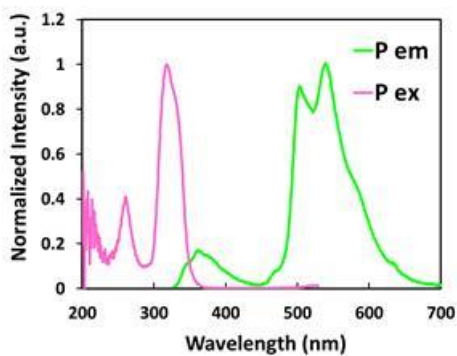
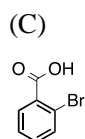
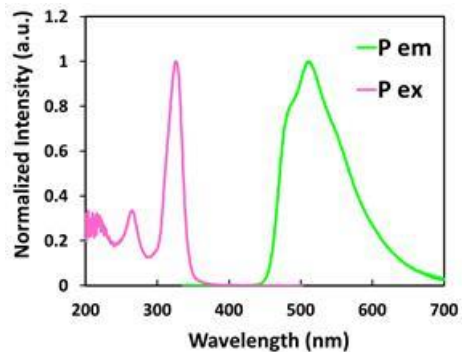
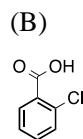
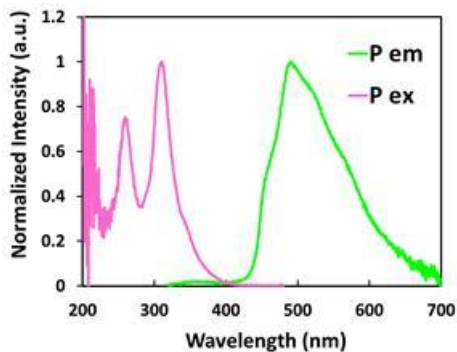
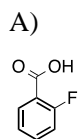


図 5-10 重水素置換 IPA および Bz の時間分解発光および励起スペクトル<sup>[A]</sup>、(A) IPA- $d_2$ 、(B) IPA- $d_4$ 、(C) Bz- $d_1$ 、(D) Bz- $d_5$  : 図中、P em. は時間分解発光スペクトル、P ex は時間分解励起スペクトル (励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取り込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low) を示す。スペクトル縦軸の発光強度は、各ピークの頂点を標準化して示した



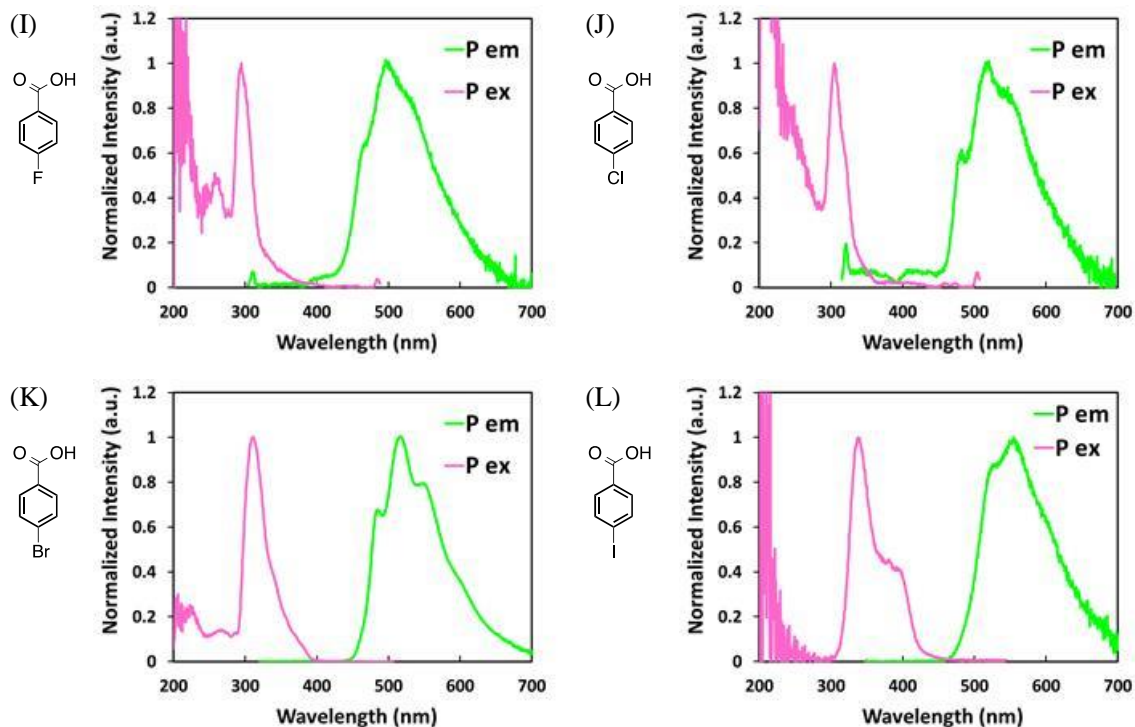


図 5-11 含ハロゲン Bz の時間分解スペクトル<sup>[A]</sup>、(A) *o*-F-Bz、(B) *o*-Cl-Bz、(C) *o*-Br-Bz、(D) *o*-I-Bz、(E) *m*-F-Bz、(F) *m*-Cl-Bz、(G) *m*-Br-Bz、(H) *m*-I-Bz、(I) *p*-F-Bz、(J) *p*-Cl-Bz、(K) *p*-Br-Bz、(L) *p*-I-Bz：図中、P em は時間分解発光スペクトル、P ex は時間分解励起スペクトル (A, B, C, E, I, J, K については励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取り込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low；D, F, G, H, L は励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取り込み間隔 0.5 nm、周期 25 ms、遅延時間 11 ms、積分時間 7 ms、レスポンス 0.2 sec、スペクトルを明確にするため本図の F, G, I, J, L は感度 low で測定したものを示した。その他は very low で測定した)。スペクトル縦軸の発光強度は、各ピークの頂点を標準化した

### IPA と Bz の重水素置換体、およびハロゲン置換 Bz の蛍光、蛍光励起、固体吸収スペクトル

本文中に示した IPA-*d*<sub>2</sub>、IPA-*d*<sub>4</sub>、Bz-*d*<sub>1</sub>、Bz-*d*<sub>5</sub> の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトルを以下の図 5-12 に示した。さらに、ハロゲン置換 Bz (*o*-X-Bz, *m*-X-Bz, *p*-X-Bz: X = F, Cl, Br, I) の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトルは図 5-13 に示した。

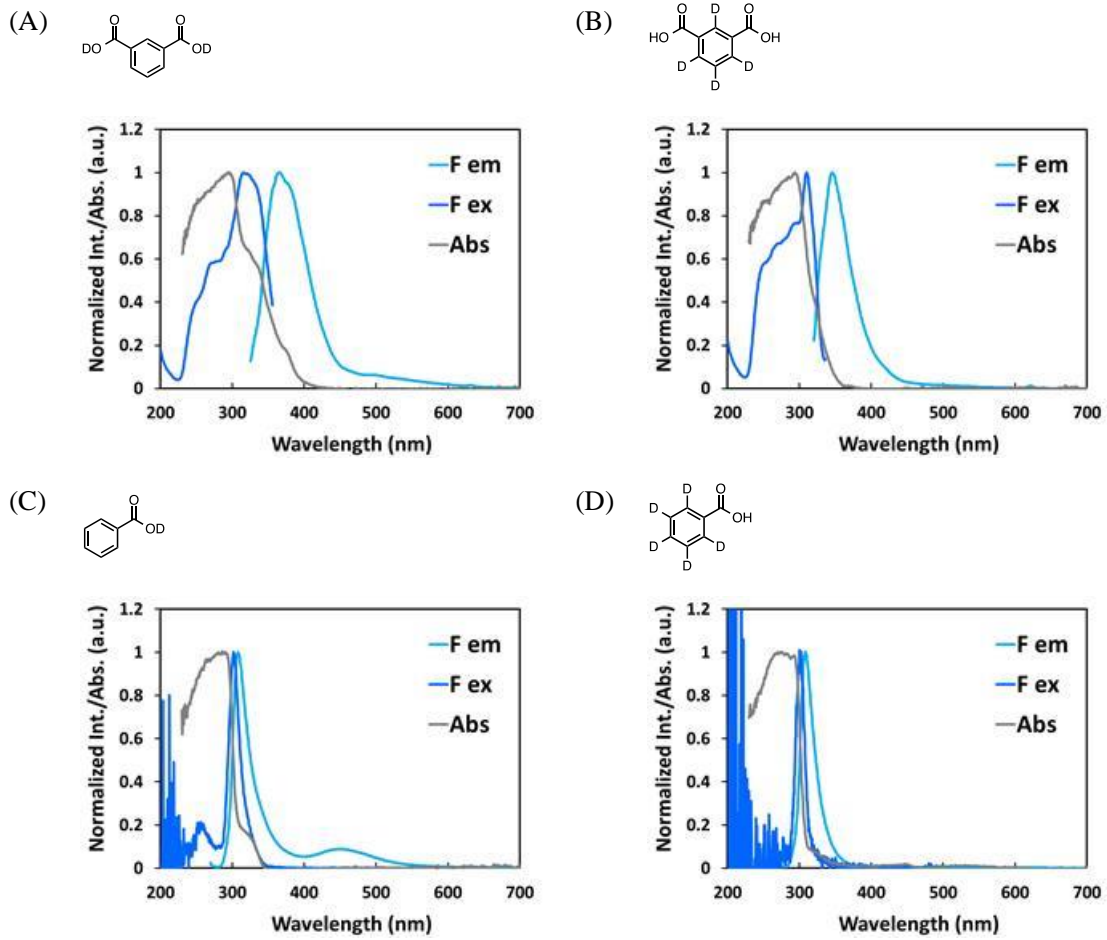
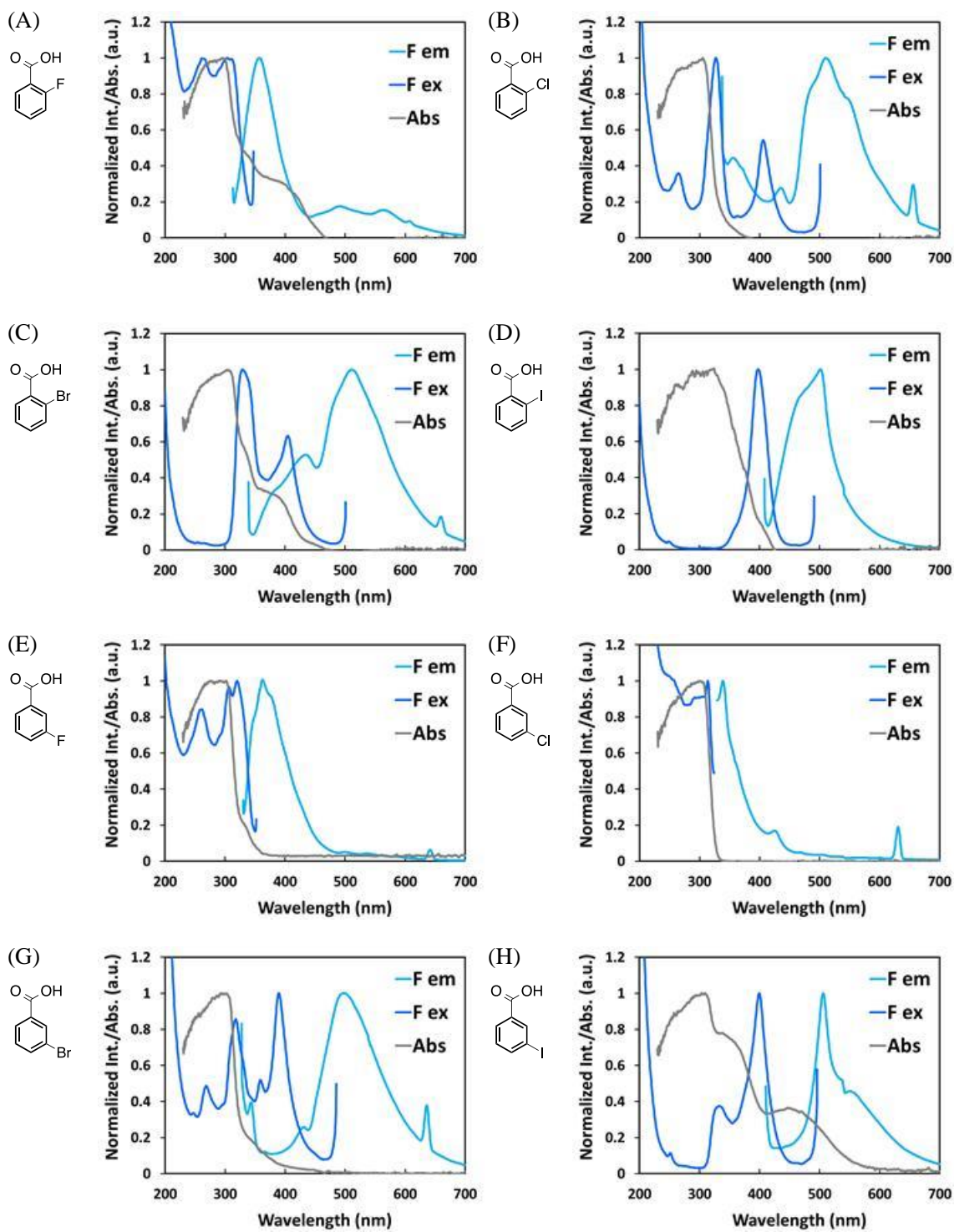


図 5-12 重水素置換 IPA と Bz の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル<sup>[A]</sup>、(A) IPA- $d_2$ 、(B) IPA- $d_4$ 、(C) Bz- $d_1$ 、(D) Bz- $d_5$  : 図中、F em は蛍光スペクトル、F ex は蛍光励起スペクトル、Abs は固体吸収スペクトルを表す。各スペクトルのピーク強度を標準化して表した



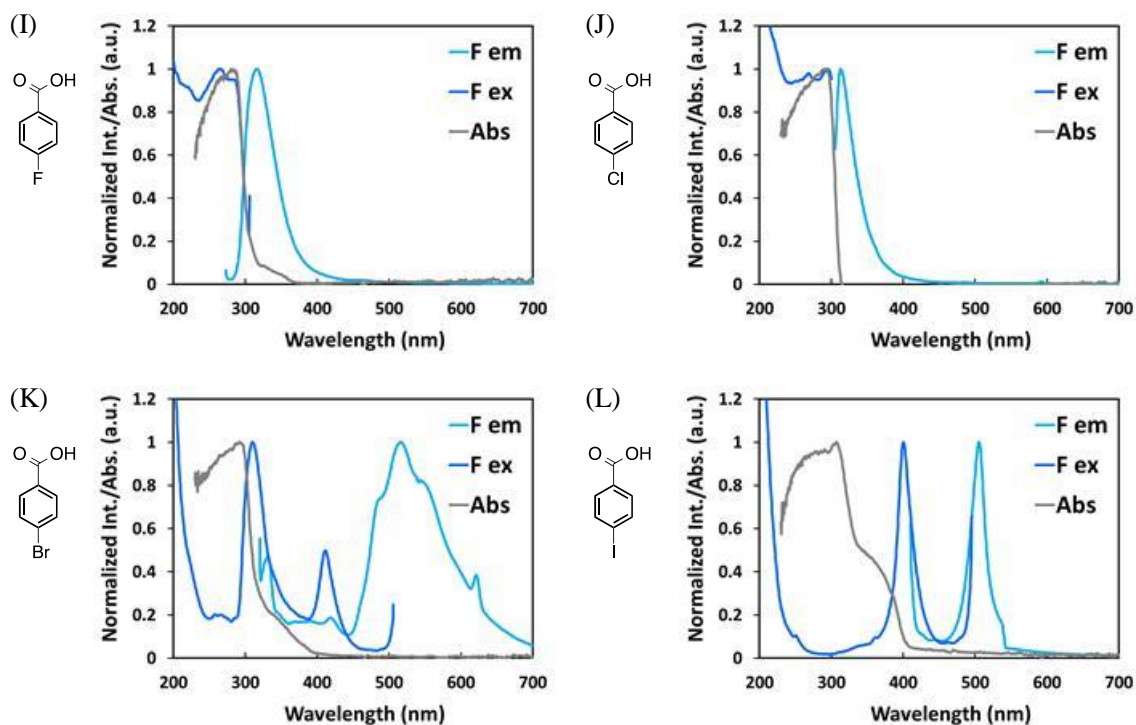


図 5-13 含ハロゲン Bz の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル<sup>[A]</sup>、(A) *o*-F-Bz、(B) *o*-Cl-Bz、(C) *o*-Br-Bz、(D) *o*-I-Bz、(E) *m*-F-Bz、(F) *m*-Cl-Bz、(G) *m*-Br-Bz、(H) *m*-I-Bz、(I) *p*-F-Bz、(J) *p*-Cl-Bz、(K) *p*-Br-Bz、(L) *p*-I-Bz : 図中、F em は蛍光スペクトル、F ex は蛍光励起スペクトル、Abs は固体吸収スペクトルを表す。各スペクトルの強度ピークを標準化して表した

#### IPA と Bz の重水素置換体およびカルボニル基 <sup>13</sup>C 置換体の光物性値

本文中に示した IPA と Bz の重水素置換体 (IPA-*d*<sub>2</sub>、IPA-*d*<sub>4</sub>、Bz-*d*<sub>1</sub>、Bz-*d*<sub>5</sub>) およびカルボニル基 <sup>13</sup>C 置換体 (IPA-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>2</sub>、Bz-carbonyl<sup>13</sup>C<sub>1</sub>) の光物性値を以下にまとめた(表 5-7)。

表 5-7 IPA と Bz の重水素置換体およびカルボニル基  $^{13}\text{C}$  置換体の光物性値

Compound <sup>(a)</sup>	$F_{\text{ex}}$ (nm) <sup>(b)</sup>	$F_{\text{em}}$ (nm) <sup>(c)</sup>	$P_{\text{ex}}$ (nm) <sup>(d)</sup>	$P_{\text{em}}$ (nm) <sup>(e)</sup>	DF (nm) <sup>(f)</sup>	$\Phi_{\text{F}}$ (%) <sup>(g)</sup>
IPA- $d_2$	315	366	308	500	382	32
IPA- $d_4$	310	346	308	495	345	20
IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$	296	324	308	494	341	6.7
Bz- $d_1$	260	308	301	499	344	13
Bz- $d_5$	260	308	301	495	335	13
Bz-carbonyl $^{13}\text{C}_1$	298	338	301	498	340	29

(a) 周期：100 ms, 遅延時間：50 ms, 積分時間：25 ms で時間分解スペクトルを測定, (b)  $F_{\text{ex}}$ ：蛍光励起ピーク波長, (c)  $F_{\text{em}}$ ：蛍光ピーク波長, (d)  $P_{\text{ex}}$ ：燐光励起ピーク波長, (e)  $P_{\text{em}}$ ：燐光ピーク波長, (f) DF：遅延蛍光ピーク波長, (g)  $\Phi_{\text{F}}$ ：蛍光量子収率

### XRD 測定

粉末 X 線回析 (XRD) は X'Pert-MPD-OEC (Philips) を使い、IPA、IPA- $d_4$ 、IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$ 、Sublimed IPA (図 5-14-A)、また Bz、Bz- $d_1$ 、Bz- $d_5$  (図 5-14-B) に対して極点図形測定 (Pole point figure measurement) を行った。以下、各スペクトルを示す。なお、図中では各スペクトルの最大強度を標準化して示した。

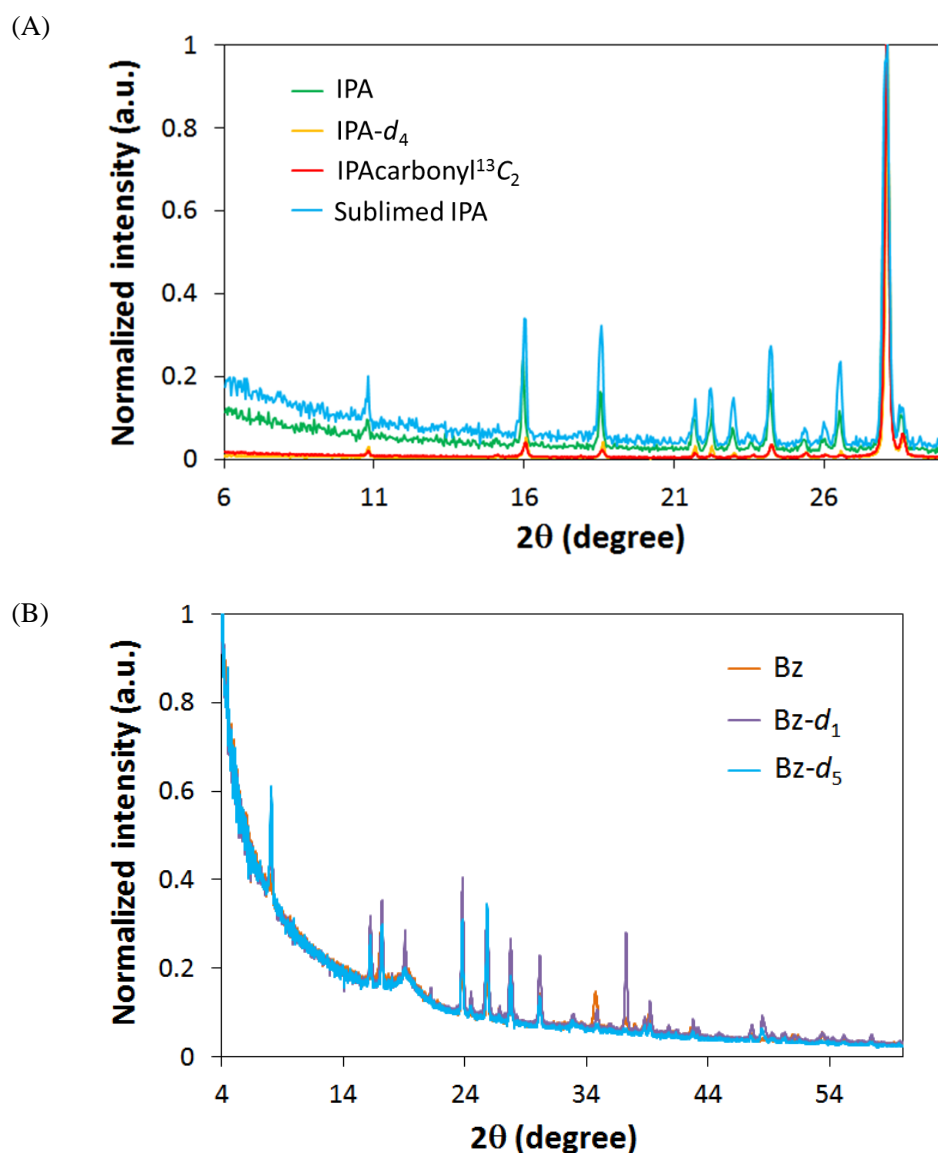


図 5-14 (A) IPA、IPA- $d_4$ 、IPA-carbonyl $^{13}\text{C}_2$ 、Sublimed IPA の XRD スペクトル、(B) Bz、Bz- $d_1$ 、Bz- $d_5$  の XRD スペクトル

## 有機合成

$^1\text{H-NMR}$  は JEOL JNM-ECS 400 (400 MHz、日本電子)、JEOL JNM-EX-270 (270 MHz、日本電子) または Varian AS-500 (500 MHz、Varian) を用い、 $\text{CD}_3\text{Cl}$  または  $\text{DMSO-}d_6$  を溶媒として測定を行った。ケミカルシフト値は特に記述のない限り、溶媒に含まれる TMS (テトラメチルシラン) のシフト値 ( $\delta(\text{H})$  0.00) を基準とした。 $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz または 125 MHz) については JEOL JNM-ECS 400 または Varian AS-500 を用いて測定し、シフト値は特に記述のない限り溶媒ピーク ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta(\text{C})$  77.0) を基準とした。また、 $^{13}\text{C-NMR}$  ではプロトンデカップリングを行い測定した。融点は MP90 Melting Point System (Mettler-Toledo) を

用いて測定し、特に補正を行わず記録した。薄層クロマトグラフィー (TLC) は silica gel 60 F-254 (Merck) を用い、TLC 上での化合物の検出は特に断りのない限り UV (254 nm) 照射にて行った。シリカゲルカラムによる化合物の精製は、特に断りのない限り Wakogel C-300 (200-300 mesh、和光純薬) を用いた。合成した化合物の  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは、本章の最後にまとめて示した (図 5.23~34)。

### (1) IPA-ring $^{13}\text{C}_6$ の合成

#### 3-ブロモアニリン- $^{13}\text{C}_6$ (4) の合成

( $^{13}\text{C}_6$ ) ベンゼン (109 mg, 1.30 mmol, 99%atom $^{13}\text{C}$ , Aldrich) と硝酸ナトリウム (133 mg, 1.57 mmol) を 5 mL のトリフルオロ酢酸に加え、室温で 26.5 時間攪拌した。反応液を 10 mL のジクロロメタンで希釈した後、2M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて注意深く中和した。有機相をとり、水相を 10 mL のジクロロメタンで 2 回抽出し、すべての有機相を合わせた。硫酸マグネシウムを加えて乾燥させ、減圧濃縮した (化合物 2)。

得られた化合物 2 にトリフルオロ酢酸 (5 mL) と濃硫酸 (0.5 mL) の混合溶媒を残渣に加えて溶解させ、室温で 22.5 時間攪拌しながら *N*-ブロモスクシンイミド (466 mg, 2.62 mmol) を 4 回に分けて加えた。反応溶液を 10 mL のジクロロメタンで希釈し、氷浴中で冷却しながら 2M 水酸化ナトリウム水溶液を加えて注意深く中和した。有機相をとり、水相をジクロロメタン (10 mL) で 2 回抽出した後、有機相をすべて合わせ硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧濃縮した (化合物 3)。

得られた化合物 3 を 5 mL のエタノールに溶解させて鉄粉 (290 mg, 5.18 mmol) を加え、60°C で 10 分間攪拌した。反応液に濃塩酸 (1.08 mL, 13.0 mmol) を追加し、2 時間加熱還流 (85°C) した。室温まで冷却した後、反応液を水 (15 mL) に注ぎ、粉状の炭酸水素ナトリウムを少しずつ加えて中和し、水溶液をジクロロメタン (15 mL) に注いだ。混合液をセライトろ過した後、有機相をとり、水相を 15 mL のジクロロメタンで 2 回抽出し、有機相をすべて合わせた。硫酸マグネシウムを加えて乾燥させ、溶液を減圧濃縮した。続いて残渣を 10 mL の 1 M 塩酸水溶液に溶解し、10 mL のジクロロメタンで洗浄した。有機相を 1 M 塩酸水溶液 (10 mL) で再抽出した。水相を合わせ、粉状の炭酸水素ナトリウムを加えて中和した後、15 mL のジクロロメタンで 2 回抽出した。合わせた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 9:1) で精製し、黄色オイル状の化合物 4 を 122 mg 得た (3 工程 53%) :  $R_F = 0.20$  (9:1 ヘキサン:酢酸エチル、UV 検出と共にニンヒドリン試薬を発色に用いた);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.38 (ddd, 1H,  $J_{\text{HC}} = 165.4$ ,  $J_{\text{HH}} = 14.0$ ,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, Ph), 6.61-6.71 (m, 1H, Ph), 6.746-6.82 (m, 1H, Ph), 7.03-7.14 (m, 1H, Ph), 7.20 (dt, 1H,  $J_{\text{HC}} = 160.4$ ,  $J_{\text{HH}} = 9.6$  Hz, Ph);

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  113.54 (dt,  $J_{\text{CC}} = 61.5$ ,  $J_{\text{CC}} = 7.6$ , Hz), 117.72 (br t,  $J_{\text{CC}} = 61.0$  Hz), 121.82 (dt,  $J_{\text{CC}} = 60.6$ ,  $J_{\text{CC}} = 7.7$ ,  $J_{\text{CC}} = 2.8$  Hz), 123.08 (dt,  $J_{\text{CC}} = 63.9$ ,  $J_{\text{CC}} = 7.6$  Hz), 129.96-131.15 (m), 147.72 (dt,  $J_{\text{CC}} = 61.6$ ,  $J_{\text{CC}} = 7.6$  Hz).

### 1,3-ジブロモベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ (5) の合成

氷浴中で冷却しながら化合物 **4** (124 mg, 0.697 mmol) に 2 mL の 45% 臭化水素水溶液を加えて攪拌し、これに適宜氷を加えて反応系中の温度が上がらないようにしながら、50.9 mg の亜硝酸ナトリウム (0.732 mmol) を 1 mL の水に溶解させた水溶液をゆっくり滴下して加えた。続けて氷浴中で 10 分間攪拌した後、そのまま冷却しながら 10 mL のヘキサンを加え、さらに 150 mg の臭化銅 (1.05 mmol) を 1 mL の 45% 臭化水素水溶液に溶解させた水溶液を滴下して加えた。氷浴中で 1 時間攪拌した後、有機相をとり、水相を 10 mL のジクロロメタンで 2 回抽出し、合わせた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) によって精製、無色オイル状の化合物 **5** を 91.6 mg 得た (54%) :  $R_{\text{F}} = 0.75$  (ヘキサン);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.11 (br d, 1H,  $J_{\text{HC}} = 161.6$  Hz, Ph), 7.45 (br d, 1H,  $J_{\text{HC}} = 161.2$  Hz, Ph), 7.68 (br d, 1H,  $J_{\text{HC}} = 171.6$  Hz, Ph);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  122.29-123.63 (m), 129.43-131.80 (m), 134.17 (dt,  $J_{\text{CC}} = 62.9$ ,  $J_{\text{CC}} = 6.7$  Hz).

### 1,3-ジシアノベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ (6) の合成

化合物 **5** (79.7 mg, 0.329 mmol) に DMF (3 mL) とシアン化銅 (150 mg, 1.67 mmol) を加え、攪拌しながら 5 時間加熱還流 (175°C) した。室温まで冷却した後、EDTA 二ナトリウム二水和物 (1.22 g, 3.27 mmol) を 15 mL の水に溶解させた水溶液を加え、2 時間攪拌した。反応溶液を 10 mL の酢酸エチルで 3 回抽出し、合わせた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥してから減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 17:3) によって精製し、白色粉状の化合物 **6** を 9.5 mg 得た (22%) :  $R_{\text{F}} = 0.29$  (4:1 ヘキサン:酢酸エチル);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.66 (dq, 1H,  $J_{\text{HC}} = 167.2$ ,  $J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, Ph), 7.91 (ddd, 2H,  $J_{\text{HC}} = 168.3$ ,  $J_{\text{HH}} = 14.4$ ,  $J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, Ph), 8.03 (dt, 1H,  $J_{\text{HC}} = 170.8$ ,  $J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, Ph);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  114.10 (dt,  $J_{\text{CC}} = 60.5$ ,  $J_{\text{CC}} = 9.6$ , Hz), 130.26 (dt,  $J_{\text{CC}} = 55.8$ ,  $J_{\text{CC}} = 7.6$  Hz), 134.75 (dt,  $J_{\text{CC}} = 8.6$ ,  $J_{\text{CC}} = 1.9$  Hz), 123.08 (dt,  $J_{\text{CC}} = 61.0$ ,  $J_{\text{CC}} = 9.5$  Hz), ( $^{-12}\text{CN}$  は観察されなかった).

### IPA-ring $^{13}\text{C}_6$ (7) の合成

化合物 **6** (8.8 mg, 0.066 mmol) に 30% 過酸化水素水 (0.35 mL) と 3 M 水酸化ナトリウム

水溶液 (1 mL) の混合溶媒を加え、70 度で 1 時間攪拌し、さらに 90 度で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した反応液をジクロロメタンで洗浄し、水相を氷浴中で冷却しながら注意深く塩酸を加えて中和した。析出物をろ別し、水洗後、減圧乾燥した。得られた固体をメタノールに溶かし、Dowex 50Wx8 (H<sup>+</sup> form, 100-200 mesh) イオン交換カラムを通過させて精製した。溶出液を減圧濃縮し、白色粉状の化合物 **7** を 3.2 mg (28%) 得た。さらに光物性測定前に、得られた固体を試験管へ移して 1 mL の超純水 (LC/MS 用、和光純薬) を加えた後、オートクレーブ (高圧マイクロリアクター MMJ-100、オーエムラボテック) 内で 250 度まで加熱 (3.5~4 MPa) した後、室温まで冷却して白色針状結晶を得た (図 5-15)。これをデカンテーションして溶媒を除いた後、メタノールから再結晶化して測定に用いた: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ただしシフト値は DMSO-*d*<sub>6</sub>: δ(H) 2.57 で記録): δ 7.59 (d, 1H, *J*<sub>HC</sub> = 162.5 Hz, Ph), 8.14 (d, 2H, *J*<sub>HC</sub> = 157.5 Hz, Ph), 8.54 (d, 1H, *J*<sub>HC</sub> = 162.0 Hz, Ph); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ただしシフト値は DMSO-*d*<sub>6</sub>: δ(C) 40.2 で記録): δ 128.96 (t, *J*<sub>CC</sub> = 53.0 Hz), 130.62 (t, *J*<sub>CC</sub> = 55.3 Hz), 133.02 (t, *J*<sub>CC</sub> = 58.8 Hz), 134.00 (t, *J*<sub>CC</sub> = 58.4 Hz), (-<sup>12</sup>COOH は観察されなかった).



図 5-15 オートクレーブを用いた再結晶化後に得られた、IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (**7**) の白色針状結晶

## (2) IPA-synth の合成

同様に市販の 1,3-ジシアノベンゼンを出発物質として IPA-synth の合成を行った。以下に実験手順を示す。

### IPA-synth の合成

市販 1,3-ジシアノベンゼン (>98.0%、東京化成) 24.5 mg (0.183 mmol) に 30%過酸化水素水 (1 mL) と 3 M 水酸化ナトリウム水溶液 (3 mL) を加え、70 度で 1 時間、さらに 90 度で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液をジクロロメタンで洗浄した後、水相

に塩酸を加えて中和し、析出物をろ別した。得られた固体をメタノールに溶解させて Dowex 50Wx8 (H<sup>+</sup> form, 100-200 mesh) 陽イオン交換カラムによって精製した。溶出液を減圧濃縮して IPA-synth を 14.5 mg 得た (46%)。IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 合成時と同様の条件によってオートクレーブを用いて高温高压下で溶媒に溶解、室温まで冷却して結晶化し、得られた結晶をメタノールで再結晶化した後に光物性値を測定した：<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ただしシフト値は DMSO-*d*<sub>6</sub>: δ(H) 2.49 で記録): δ 7.59 (d, 1H, *J*<sub>HC</sub> = 162.5, Ph), 8.14 (d, 2H, *J*<sub>HC</sub> = 157.5, Ph), 8.54 (d, 1H, *J*<sub>HC</sub> = 162.0, Ph).

さらに (A) 市販 IPA をメタノールから結晶化したもの、(B) オートクレーブによって結晶化させた合成 IPA-synth、(C) オートクレーブによる結晶化前の合成 IPA-synth、それぞれについて HPLC (Waters 2996 Photodiode array detector を備えた Alliance HPLC システム、Waters) 分析を行った。特に (B) のスペクトル中、溶出時間 5 分以下の部分にピークが見られたため、(B) と同じサンプルを再度測定した (D)。分析条件は以下の通り。

カラム : XBridge™ C18 5 μm (Waters)、カラム温度 : 50°C

バッファーA : 0.1%トリフルオロ酢酸水溶液/アセトニトリル (90/10 = v/v)

バッファーB : 0.1%トリフルオロ酢酸水溶液/アセトニトリル (60/40 = v/v)

グラジエント条件 :

時間 (min)	液量 (mL/min)	%A	%B
0	1.0	100	0
10	1.0	90	10
13	1.0	83	17
16	1.0	75	25
22	1.0	60	40
30	1.0	0	100
40	1.0	100	0

各 HPLC クロマトグラムを以下に示す (図 5-16)。いずれのサンプルにおいても溶出時間を 12 分とするピークが観察された。特に (B) 中のスペクトルで観察された 5 分以下のピークは、同様のサンプルを再測定した (D) では観察されなかったため、インジェクションに由来するノイズと考えられた。

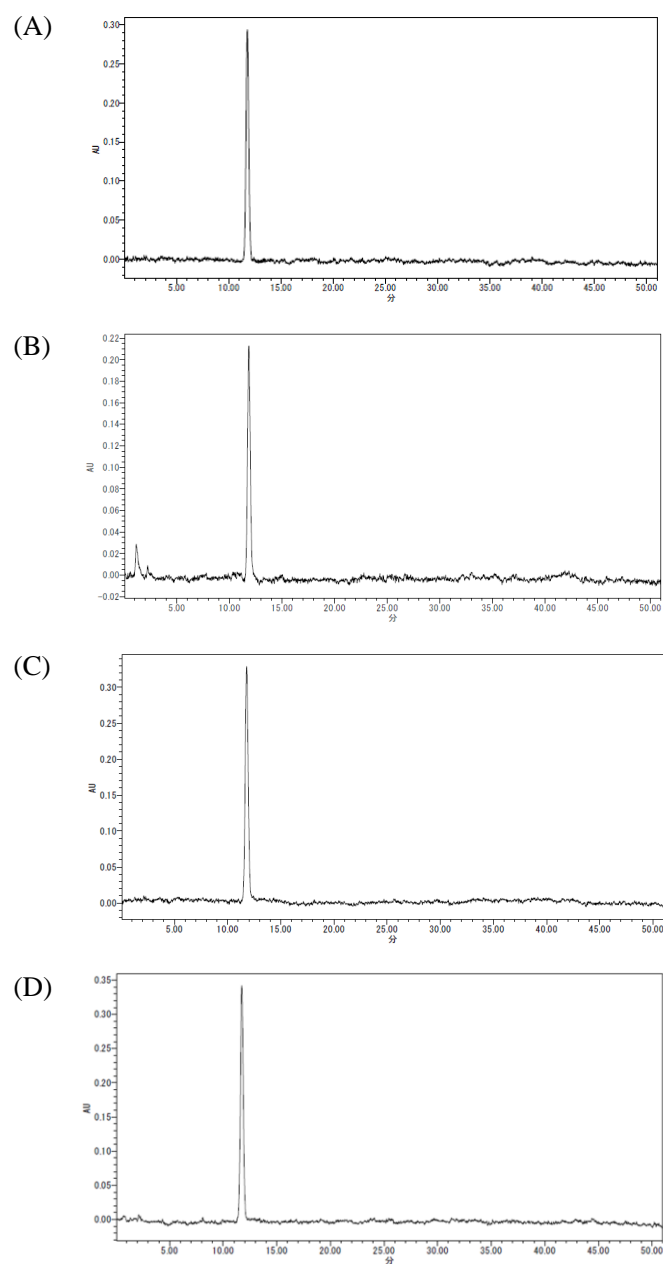


図 5-16 合成 IPA-synth の HPLC スペクトル、(A) 市販 IPA 再結晶品、(B) オートクレーブを用いて結晶化した合成 IPA-synth、(C) オートクレーブ結晶化前の合成 IPA-synth、(D) オートクレーブを用いた上記 (B) のサンプルの再測定

### (3) エステル化を経由する IPA の精製

#### イソフタル酸ジメチルエステル合成

IPA (5.00 g, 30.1 mmol, 99%, Sigma-Aldrich) を 100 mL の無水メタノール (有機合成用、関東化学) に懸濁し、500  $\mu$ L の濃硫酸 (精密分析用、和光純薬) を加えた。70 度で 6 時間加熱還流した後、約 10 mL になるまで減圧濃縮し、100 mL の超純水 (Millipore Milli-Q

Integral-3) を加えた。100 mL の酢酸エチル (特級、関東化学) で 3 回抽出した後、合わせた有機相を 0.1 M HCL 水溶液 (濃塩酸 (特級、関東化学) と超純水から作成) 100 mL で 3 回洗浄、続いて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (炭酸水素ナトリウム (特級、関東化学) と超純水より作成) 100 mL で 3 回洗浄、さらに超純水 100 mL で 3 回洗浄した。有機相を硫酸ナトリウム (特級、関東化学) で乾燥させた後、減圧濃縮し、白色粉末 4.15 g を得た。得られた粉末を、クーゲルロール (GKR-50, Büchi) を用いて蒸留 (125°C、11 mmHg) し、3.20 g の白色固体を得た。さらにこの固体を Zone Refiner (MiniZone, Design Scientific) を用い、Melt temp を 80 度、Freeze temp を 50 度、Zone rate を 2 cm/hr に設定し、22 時間融解固化を繰り返して精製し、1.84 g の白色固体として目的物を得た: 融点: 67-68°C (文献値<sup>[1]</sup>: 67.5°C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.95 (s, 6H, OMe), 7.54 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Ph), 8.23 (dd, 2H, J = 1.8, 7.8 Hz, Ph), 8.69 (br s, 1H, Ph).

#### Sublimed IPA の合成 (イソフタル酸ジメチルエステルの加水分解、昇華および再結晶)

上記のイソフタル酸ジメチルエステル (1.00 g, 5.15 mmol) に 2 M NaOH 水溶液 (NaOH (特級、和光純薬) と超純水 (Millipore Milli-Q Integral-3) から調製) を加え、110 度で 2 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、反応液を、デュオライト A-113 陰イオン交換樹脂 (住友ケムテックス) カラムにチャージした。カラムを 80 mL の超純水で洗浄した後、さらに 60 mL のメタノール (LC-MS グレード、和光純薬) で洗浄した。2 M HCOOH (LC-MS グレード、Sigma-Aldrich) /メタノール溶液 120 mL で溶出させ、溶出液を減圧濃縮し、769 mg の白色粉末を得た。得られた粉末をクーゲルロールによって昇華し (180 度、2 mmHg)、579 mg の白色粉末を得た。これをメタノール (分光分析用、和光純薬) から再結晶し、493mg の結晶を得た: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ただしシフト値は DMSO-d<sub>6</sub>: δ(H) 2.49 で記録): δ 7.623 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Ph), 8.15 (dd, 2H, J = 1.6, 7.8 Hz, Ph), 8.47 (t, 1H, J = 1.6 Hz, Ph).

#### Not Sublimed IPA の合成 (イソフタル酸ジメチルエステルの加水分解および再結晶)

上記イソフタル酸ジメチルエステル 2.00 g を 13 mL の 2 M NaOH (NaOH (特級、和光純薬) と超純水 (Millipore Milli-Q Integral-3) から調製) 中、2 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、反応液をデュオライト A-113 陰イオン交換樹脂 (住友ケムテックス) カラムにチャージした。カラムを 160 mL の超純水で洗浄、さらに 120 mL のメタノール (LC-MS グレード、和光純薬) で洗浄した後、2 M HCOOH (LC-MS グレード、Sigma-Aldrich) /メタノール溶液 240 mL で溶出させた。溶出液を減圧濃縮し、得られた白色粉末を 44 mL のメタノール (分光分析用、和光純薬) から再結晶し、958 mg の結晶を得た: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ただしシフト値は DMSO-d<sub>6</sub>: δ(H) 2.49 で記録): δ 7.623 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Ph), 8.15

(dd, 2H,  $J = 1.6, 7.8$  Hz, Ph), 8.47 (t, 1H,  $J = 1.6$  Hz, Ph).

なお、この Not Sublimed IPA と市販 IPA メタノール再結晶品の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの  $\delta 7 \sim 9$  ppm 部分を拡大して比較したが、どちらも同じ位置にサテライトピークが見られたのみであり、IPA 以外の不純物由来ピークは観察されなかった (図 5-17)。

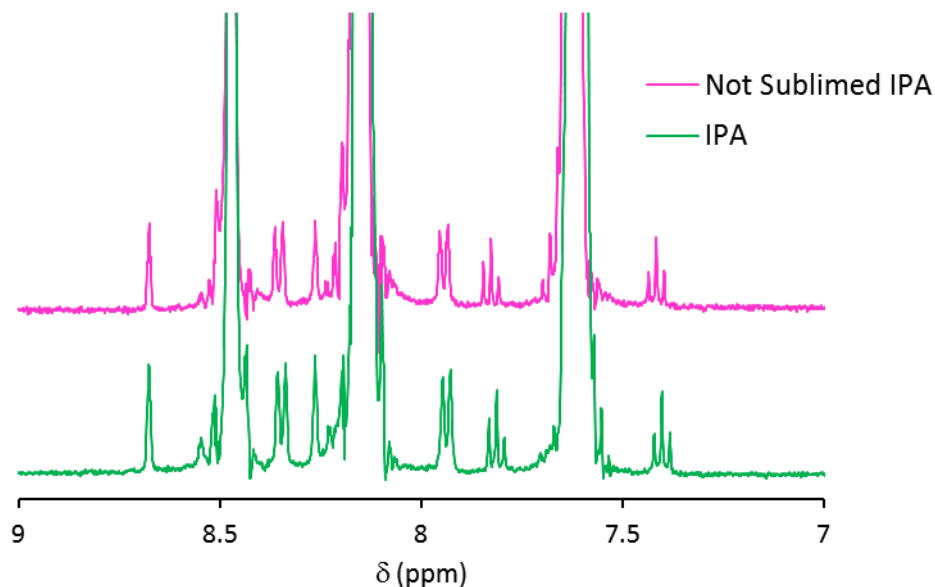


図 5-17 市販 IPA メタノール再結晶品 (図中: IPA、緑線、下) と、IPA をエステル化した後に加水分解し昇華を行わずに精製したもの (図中: Not Sublimed IPA、赤線、上) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル拡大図 ( $\delta 7 \sim 9$  ppm,  $\text{DMSO-}d_6$ )

#### ***m*-ホルミル安息香酸の室温燐光確認**

市販 *m*-ホルミル安息香酸 (>98%、和光純薬) 粉末の時間分解発光スペクトルを励起波長 260 nm から 20 nm 刻みで 360 nm まで設定して測定した (図 5-18)。いずれの励起波長においても、IPA のような明確な室温燐光は観察されなかった。

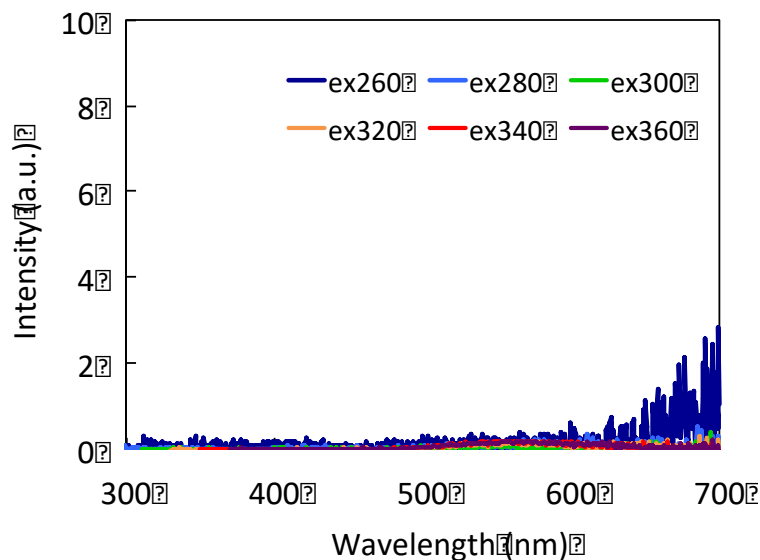


図 5-18 *m*-ホルミル安息香酸の時間分解スペクトル測定 (励起波長は 260, 280, 300, 320, 340, 360 nm に設定、その他のパラメーターは IPA などの測定と同様に設定した。励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

#### 微量元素添加による IPA および Sublimed IPA の残光に対する影響

市販 IPA メタノール再結晶品および上記 Sublimed IPA をメタノール (分光分析用、和光純薬) に溶解し、10 mg/mL の溶液を作製した。この溶液を 96 穴プレートのウェルに各 50  $\mu$ L ずつ注入した (IPA は 500  $\mu$ g/ウェル)。ここに、IPA に対し 0.1 ppm、すなわち 50 pg の量の元素が入るように、以下の金属水溶液 (超純水で溶解) を加えた:  $\text{B}(\text{OH})_3$  (特級、和光純薬)、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (特級、和光純薬)、 $\text{KMnO}_4$  (>99.3%、小宗化学)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (特級、関東化学)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (高純度試薬、関東化学)、 $\text{MnO}_2$  (Sigma-Aldrich)、およびメタノール (同上) 溶液:  $\text{AlCl}_3$  (>98%、東京化成)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (特級、和光純薬)。室温で放置して溶媒が蒸発した後、366 nm (FUNA UV LIGHT MODEL SL-800G、フナコシ薬品株式会社) の励起光を照射し、消灯後の燐光を観察した (図 5-19)。

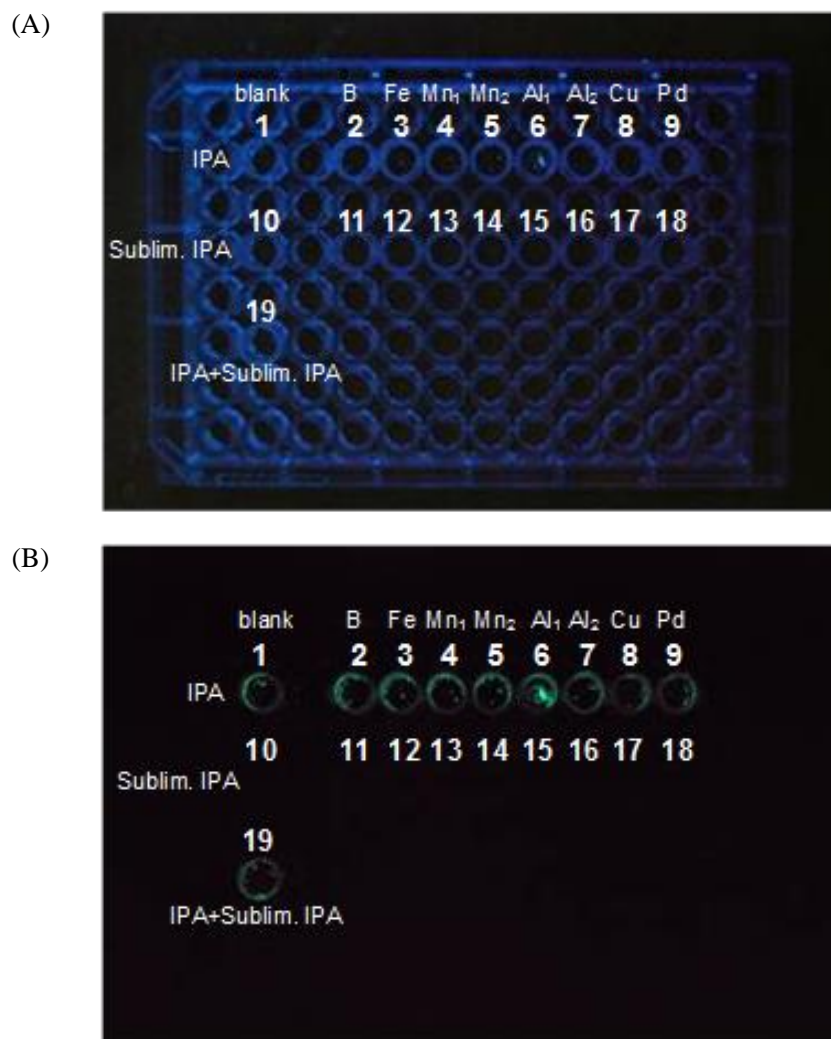


図 5-19 IPA に対し 0.1 ppm の各元素を加えた残渣への 366 nm 光励起、(A) 励起光照射時の蛍光の様子、(B) 励起光消灯後 0-1 s を露光した残光の様子（見やすさのため写真は Microsoft Office 上にて自動修正を行った）：図中、1. IPA+超純水添加 (blank), 2. IPA+B(OH)<sub>3</sub>, 3. IPA+FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 4. IPA+KMnO<sub>4</sub>, 5. IPA+MnO<sub>2</sub>, 6. IPA+Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 7. IPA+AlCl<sub>3</sub>, 8. IPA+CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 9. IPA+Pd(OAc)<sub>2</sub>, 10. Sublimed IPA+超純水添加 (blank), 11. Sublimed IPA+B(OH)<sub>3</sub>, 12. Sublimed IPA+FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 13. Sublimed IPA+KMnO<sub>4</sub>, 14. Sublimed IPA+MnO<sub>2</sub>, 15. Sublimed IPA+Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 16. Sublimed IPA+AlCl<sub>3</sub>, 17. Sublimed IPA+CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 18. Sublimed IPA+Pd(OAc)<sub>2</sub>, 19. IPA+Sublimed IPA (1:1)

上記図 5-19 中の 6 (IPA に 0.1 ppm の Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O を加えたもの) において強く残光を発生する部分があったため、確認として、同様の条件で IPA または Sublimed IPA に 0.1 ppm の Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O を加えたロットを 5 つ並べて試験した (図 5-20)。結果、Al 添加によって強

く発光する IPA 残光の再現性、および Al 添加による Sublimed IPA の残光強度増加のいずれも観察されなかった。

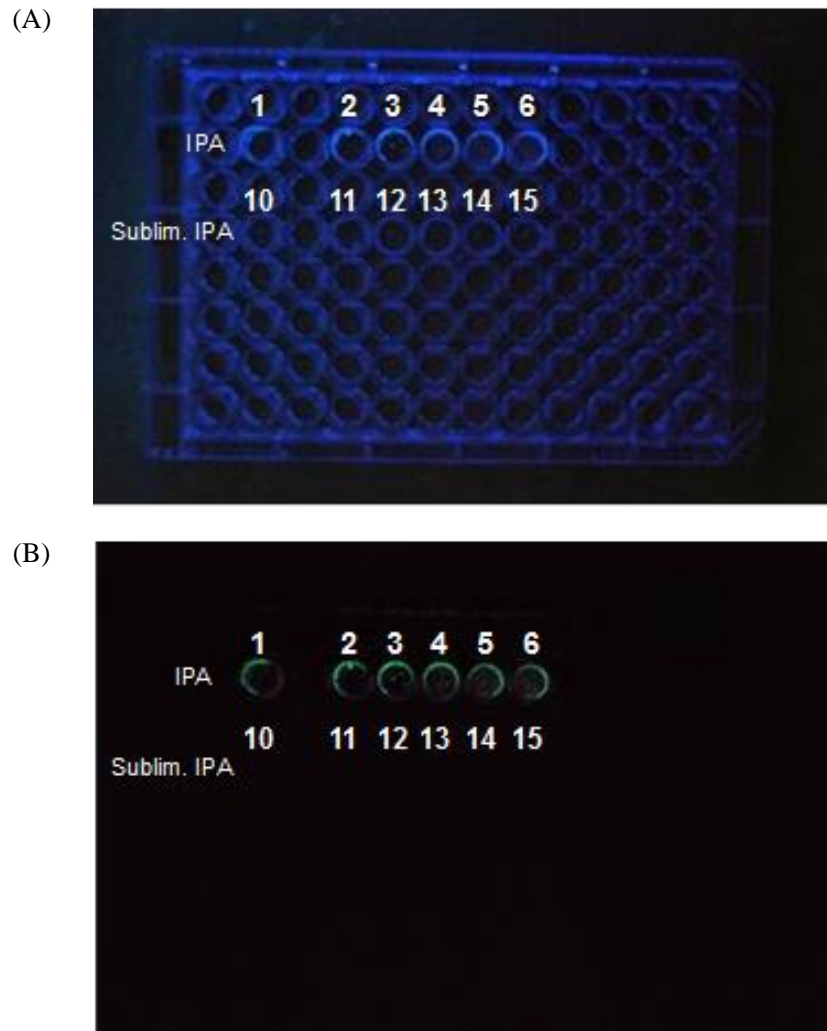


図 5-20 IPA または Sublimed IPA に対し 0.1 ppm の  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を加え、366nm の励起光を照射した再試験 (A) 励起光照射時の蛍光の様子、(B) 励起光消灯後 0-1 s を露光した残光の様子 (見やすさのため写真は Microsoft Office 上にて自動修正を行った) : 図中、1 . IPA +超純水添加 (blank), 2 ~ 5 . IPA +  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 1 0 . Sublimed IPA+超純水添加 (blank), 1 1 ~ 1 5 . Sublimed IPA+ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

続いて、IPA に対し 100 ppm の元素が添加されるように、各金属溶液を加えた (手順は上記と同様)。結果、添加元素の濃度を 100 ppm と濃くしても、0.1 ppm 添加時と同様に特に変化は観察されなかった (図 5-21)。

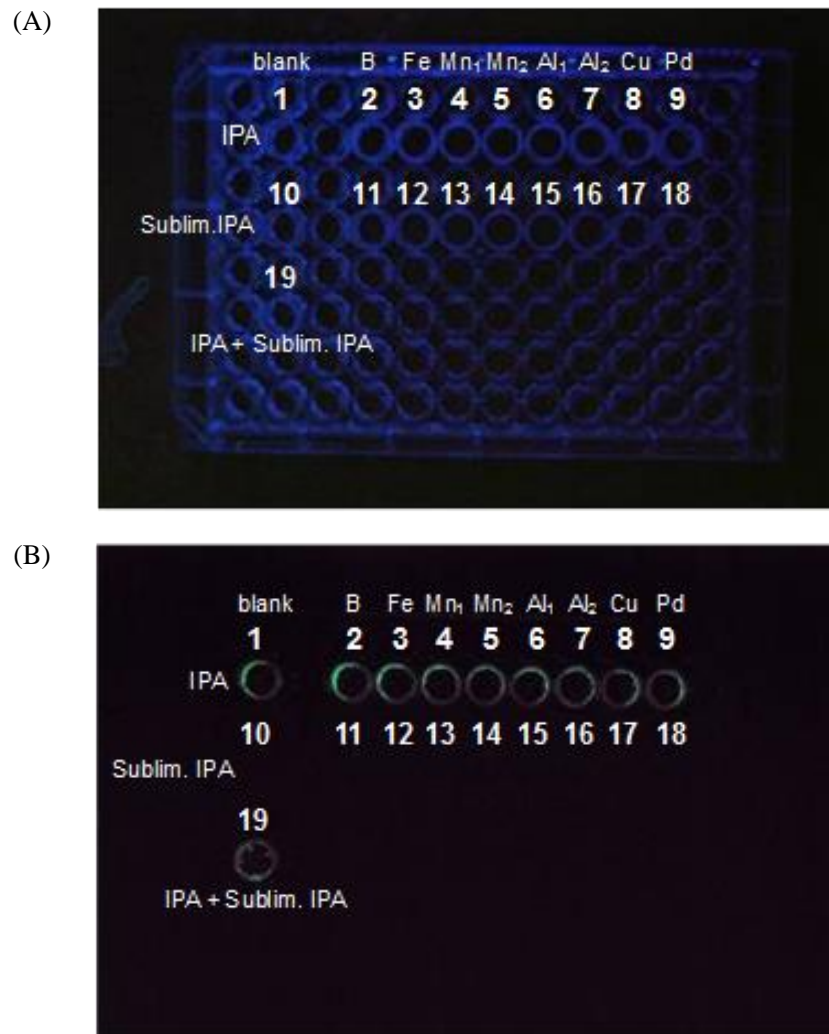


図 5-21 IPA に対し 100 ppm の各元素を加えた残渣への 366 nm 光励起 (A) 励起光照射時の蛍光の様子、(B) 励起光消灯後 0-1 s を露光した残光の様子 (見やすさのため写真は Microsoft Office 上にて自動修正を行った) : 図中、1 から 1 9 は図 5-19 と同様

## 参考文献 (第五章)

- [1] Turro, N. J.; Kraeutler, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7432-7434.
- [2] Baleizao, C.; Berberan-Santos, M. N. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1247-1250.
- [3] Iwata, S.; Tanaka, J.; Nagakura, S. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2203-2209.
- [4] Herbich, J.; Kapturkiewicz, A.; Nowacki, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 633-642.
- [5] Mani, T.; Tanabe, M.; Yamauchi, S.; Tkachenko, N. V.; Vinogradov, S. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3115-3119.
- [6] Rodgers, C. T. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 19-43.
- [7] Sakaguchi, Y.; Hayashi, H.; Murai, H.; I'Haya, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7479-7484.
- [8] Murai, H.; Kuwata, K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6247-6248.
- [9] Shimada, T., *Effect of High Magnetic Field on Organic Light Emitting Diodes*. In: *Organic Light Emitting Diode – Material, Process and Devices*. Ed. Ko, S. H., 2011, (InTech, Rijeka, Croatia) pp.311-322.
- [10] 三菱瓦斯化学. 高純度イソフタル酸の製造方法. 特開平 7-17900
- [11] Gardner's Commercially Important Chemicals: *Synonyms, Trade Names, and Properties*, 1st ed. Milne, G. W. A., ed. New Jersey, Wiley-Interscience, 2005.
- [A] 以下の投稿論文に発表した図表を改変して示した : Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani and Hideya Yuasa. "Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals *via* a radical-ion-pair mechanism". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989-15995.

合成化合物の NMR スペクトル (図 5.22~図 5.33)

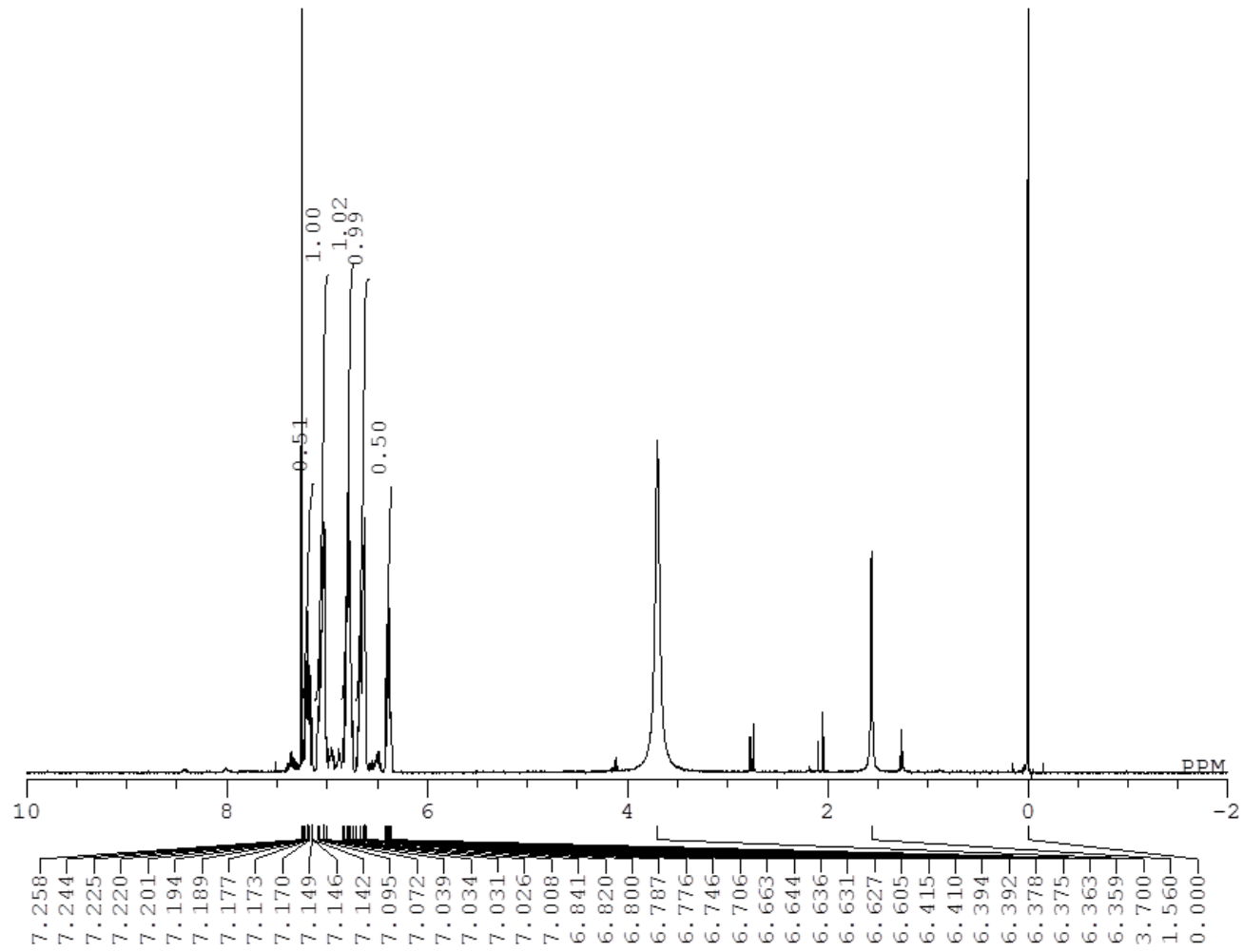
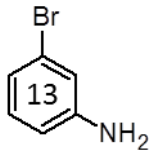


図 5-22 3-ブロモアニリン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (4) の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

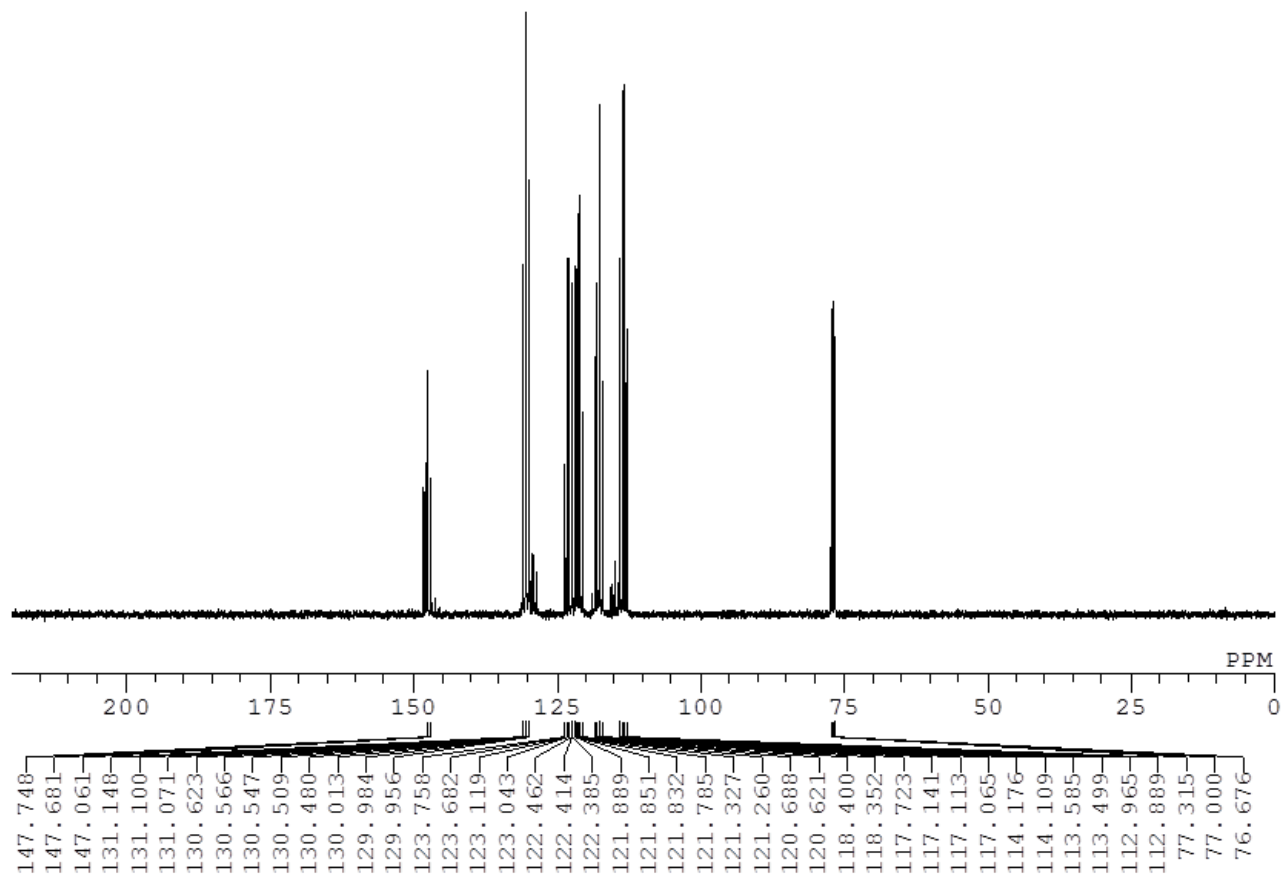
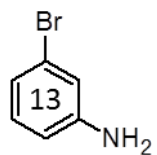


図 5-23 3-ブロモアニリン- $^{13}\text{C}_6$  (4) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )

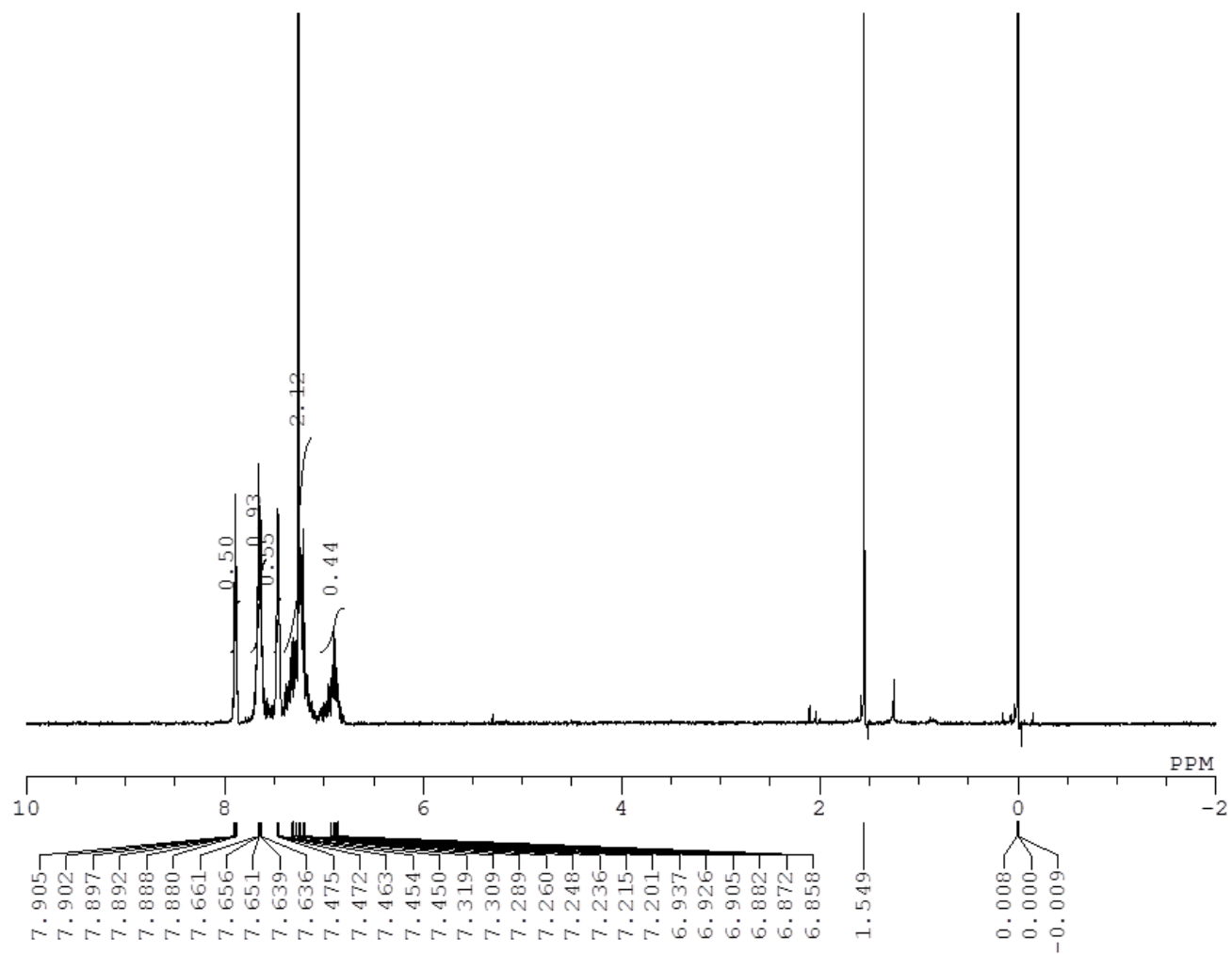
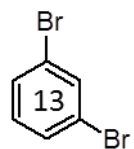


図 5-24 1,3-ジブロモベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (5) の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

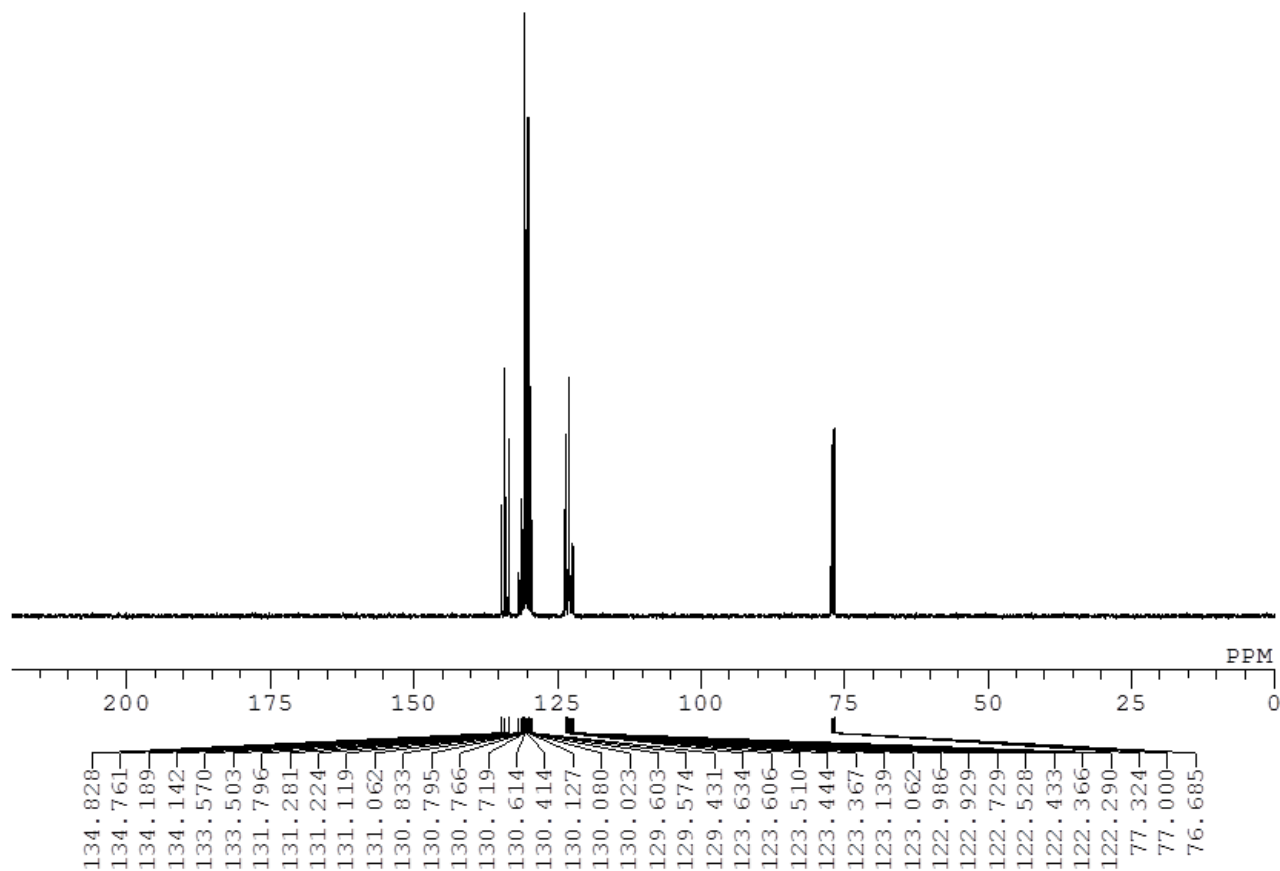
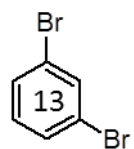


図 5-25 1,3-ジブロモベンゼン- $^{13}\text{C}_6$  (5) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )

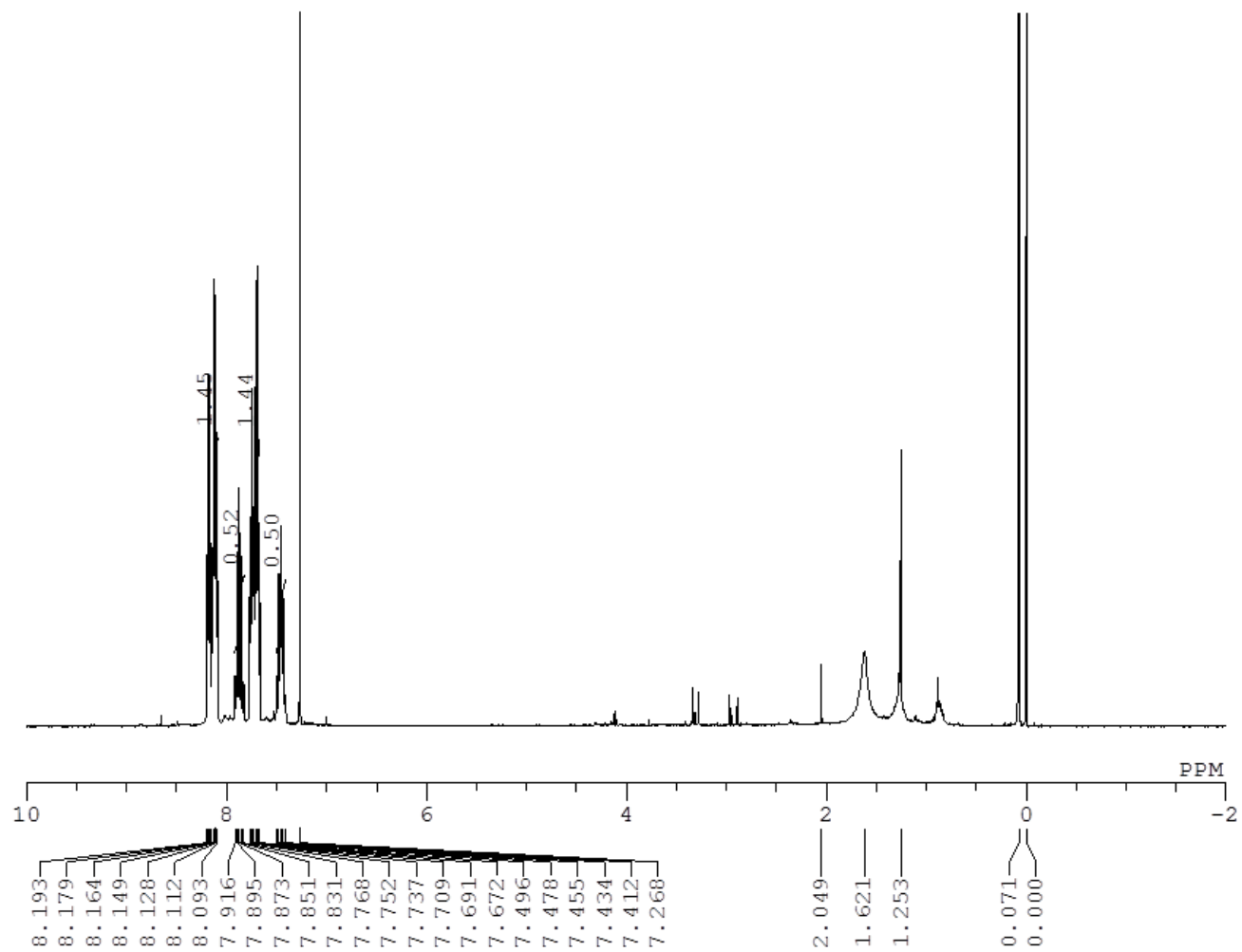
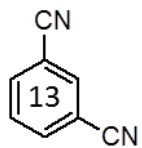


図 5-26 1,3-ジシアノベンゼン- $^{13}\text{C}_6$  (6) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )

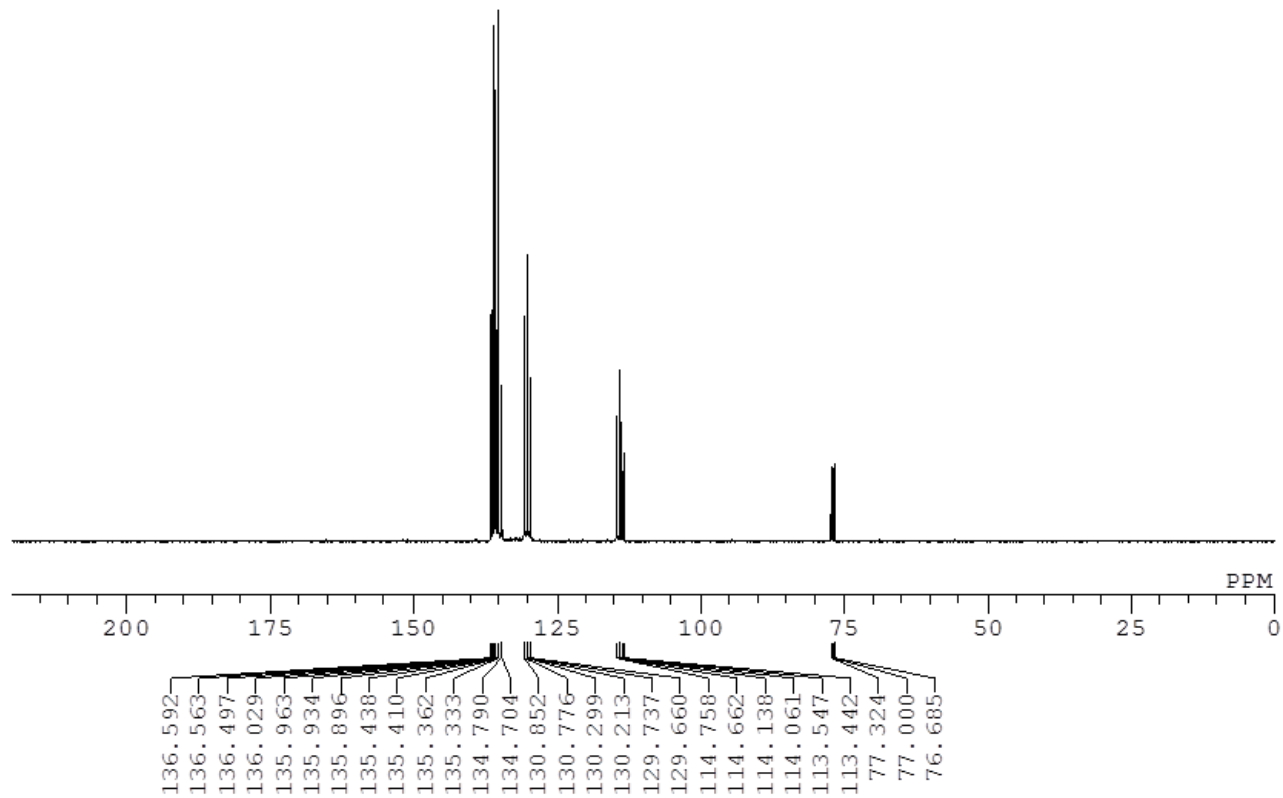
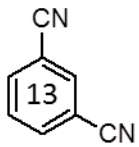
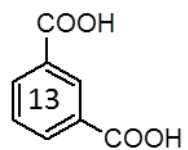


図 5-27 1,3-ジシアノベンゼン- $^{13}\text{C}_6$  (6) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )

え



sk0941h  
STANDARD PROTON PARAMETERS

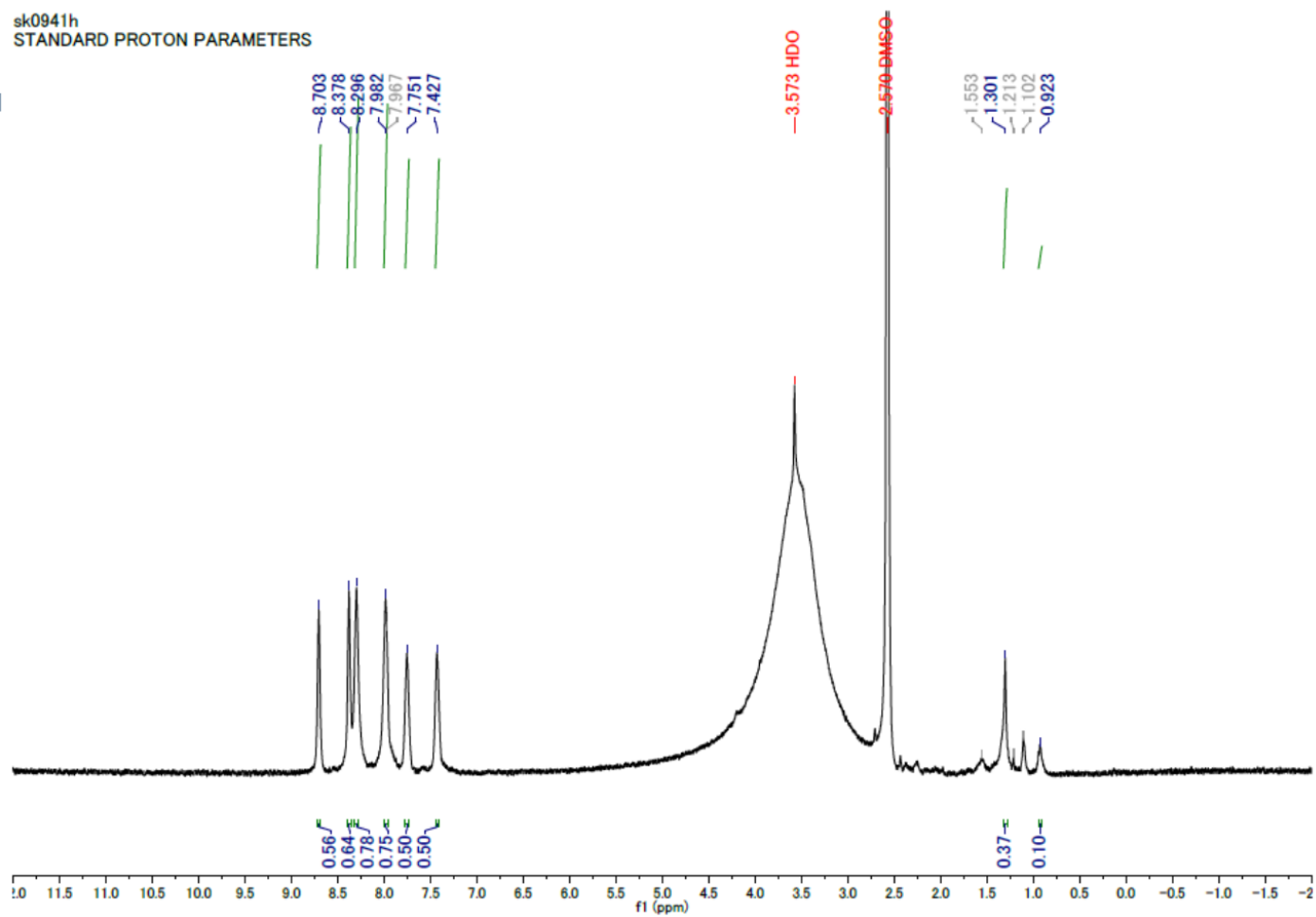
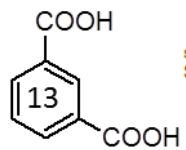


図 5-28 IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (7) の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (DMSO-*d*<sub>6</sub>: δ(H) 2.57 でシフト値を記録)



sk09413C  
STANDARD CARBON PARAMETERS

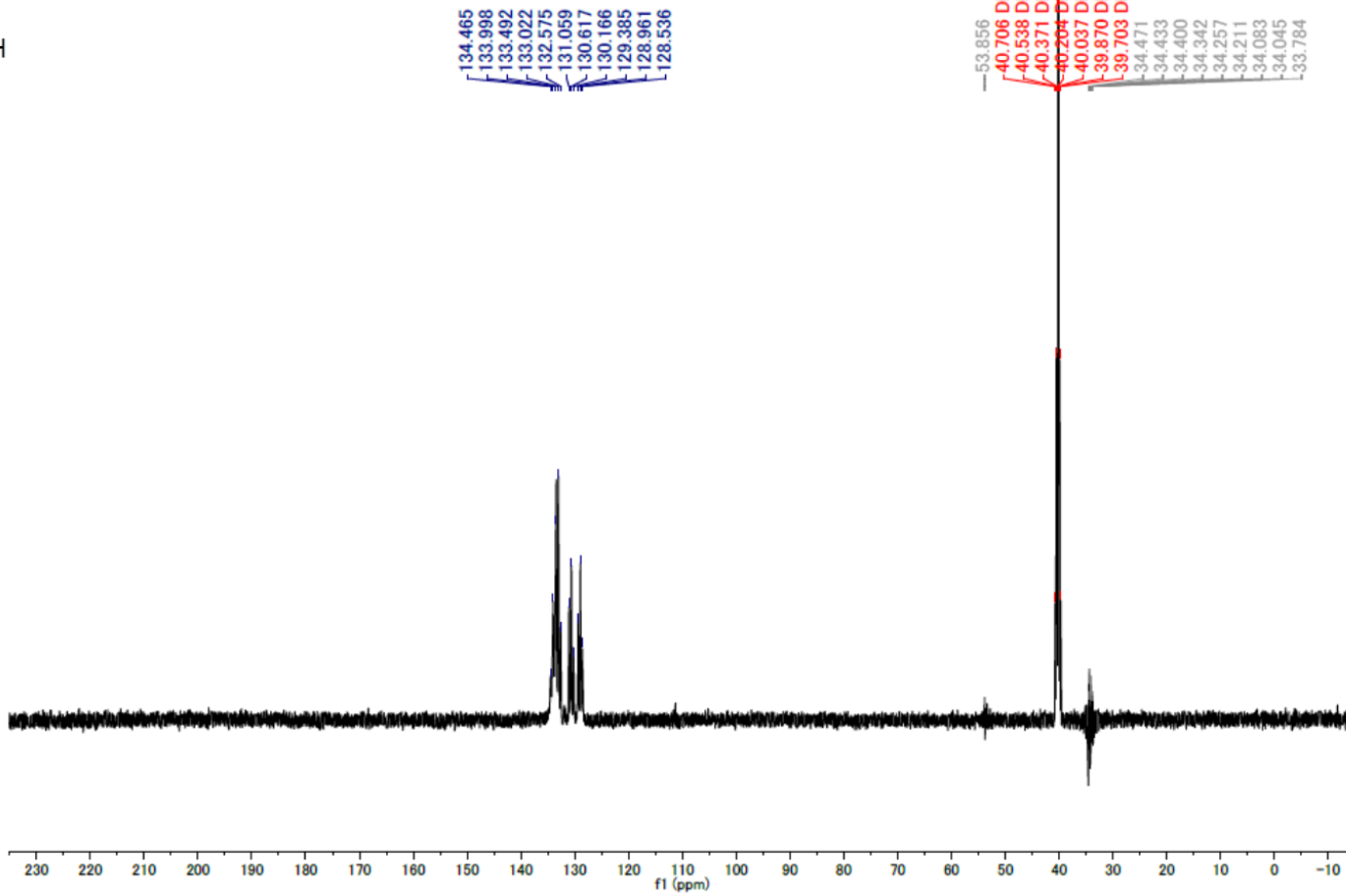


図 5-29 IPA-ring<sup>13</sup>C<sub>6</sub> (7) の <sup>13</sup>C-NMR スペクトル (DMSO-*d*<sub>6</sub>: δ(C) 40.2 でシフト値を記録)

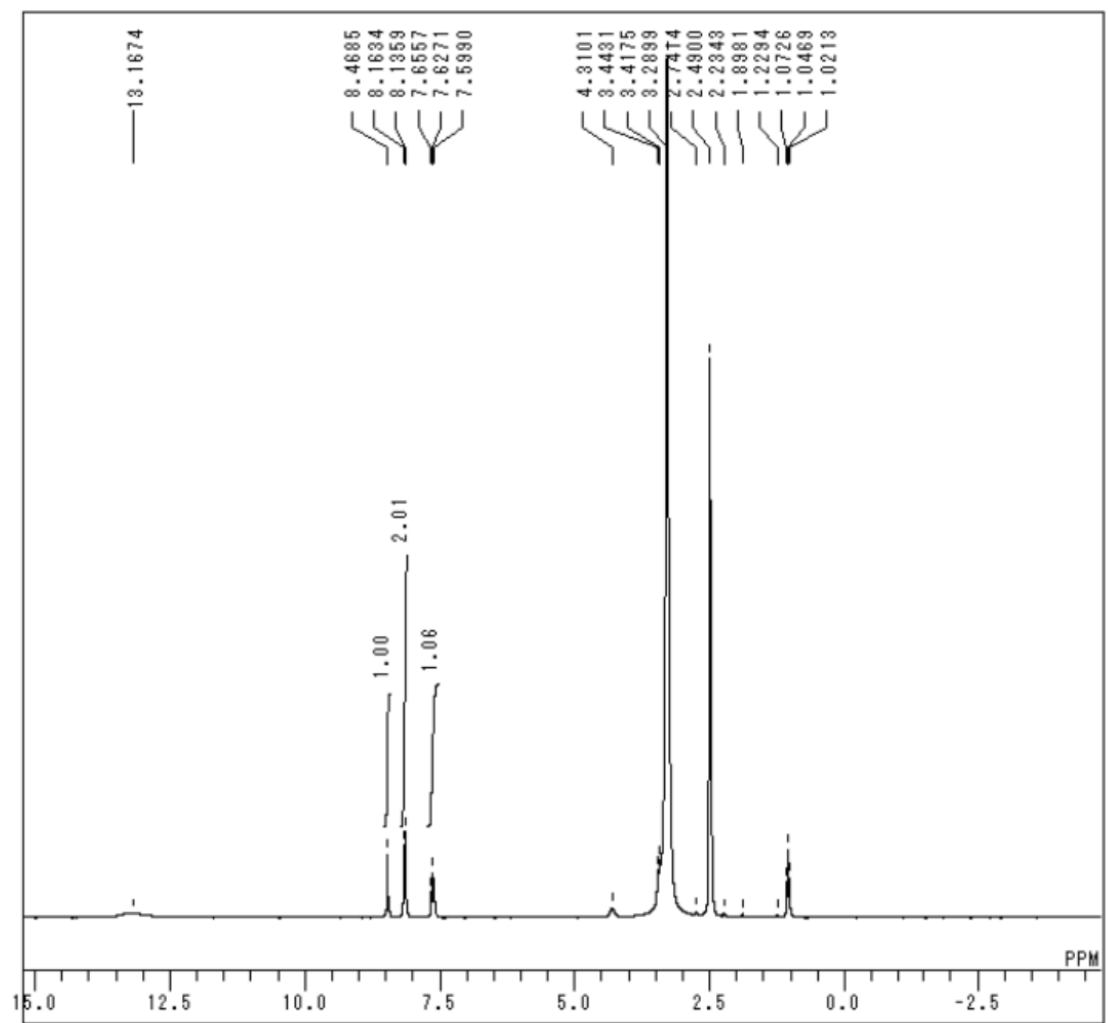
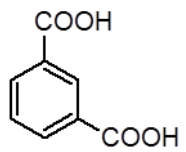


図 5-30 IPA-synth の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (DMSO- $d_6$ : シフト値は $\delta(\text{H})$  2.49 で記録)

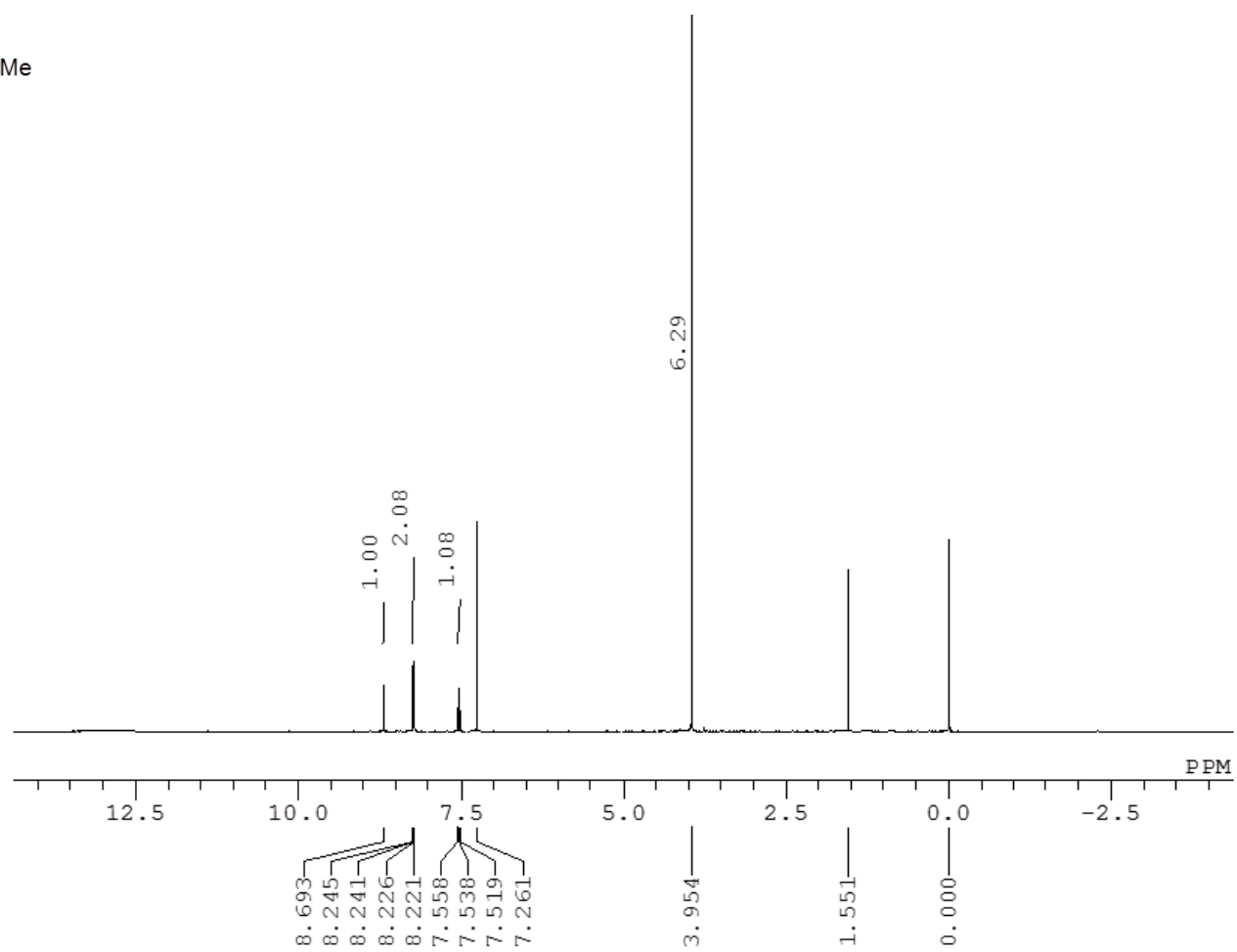
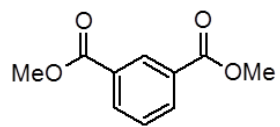
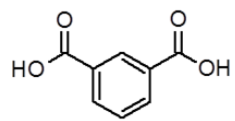


図 5-31 イソフタル酸ジメチルエステルの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )



Sublimed IPA

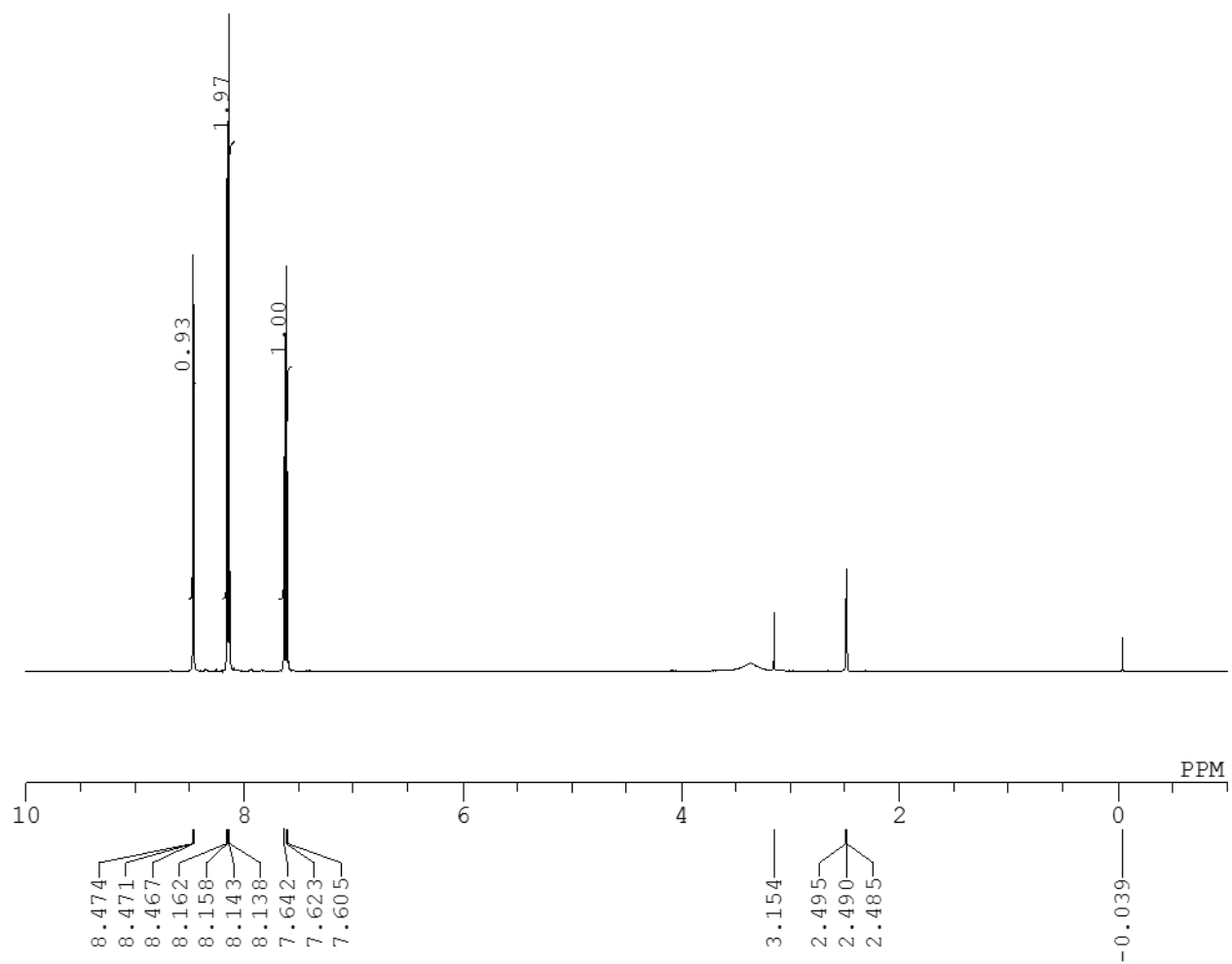
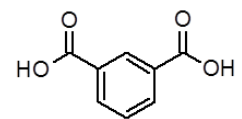


図 5-32 Sublimed IPA の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (DMSO- $d_6$ : シフト値は $\delta(\text{H})$  2.49 で記録)



Not Sublimed IPA

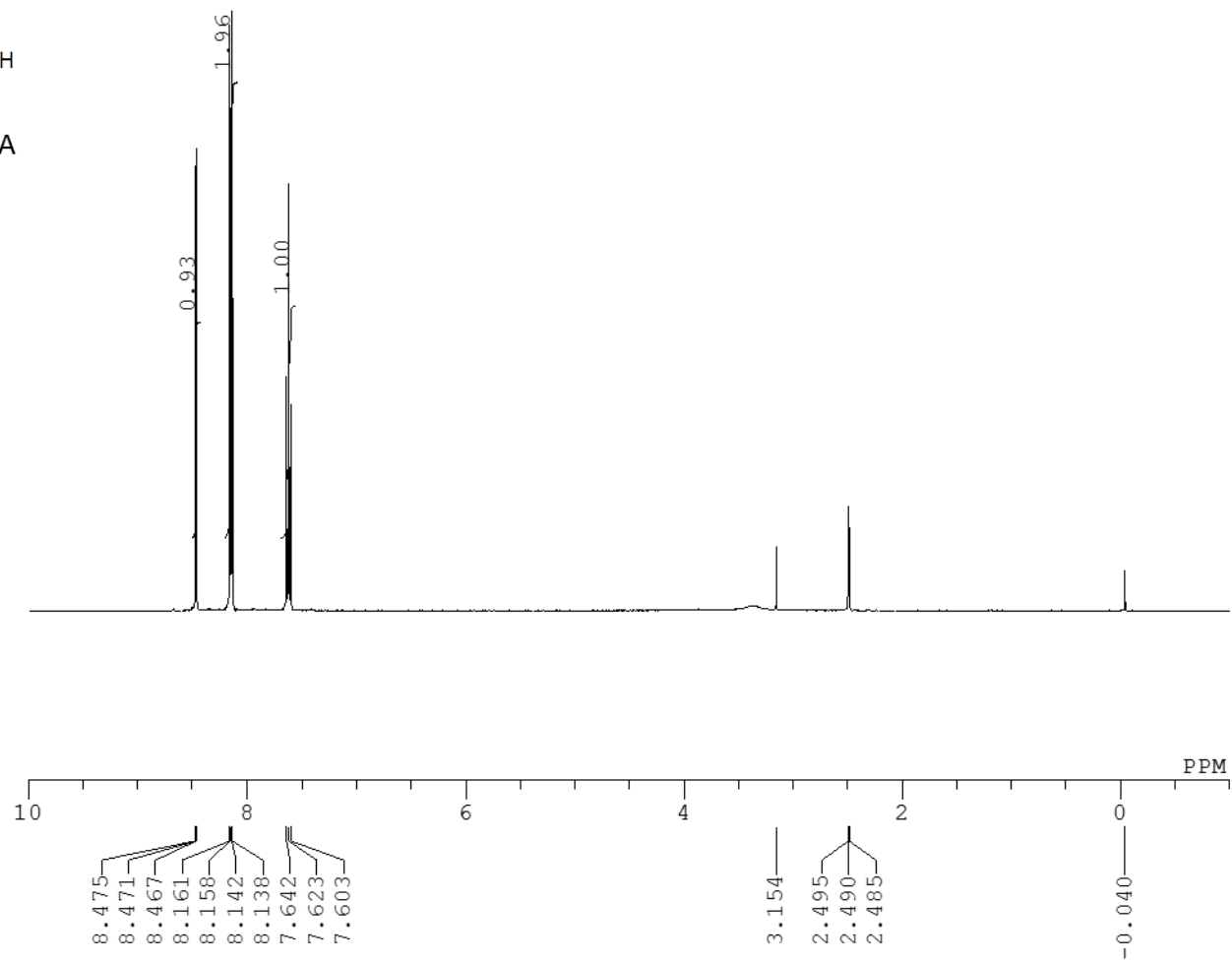


図 5-33 Not Sublimed IPA の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (DMSO-d<sub>6</sub>; シフト値はδ(H) 2.49 で記録)

## 第六章 フェニルボロン酸誘導体結晶の室温燐光・遅延蛍光

## 第一節 緒言

本研究では、重原子を含まない安息香酸誘導体が室温燐光を発すること、さらにその項間交差メカニズムは超微細結合 (hfc) 機構によるものであることを明らかにした。これまで、このような項間交差機構による有機化合物結晶の室温燐光は報告されていない。安息香酸誘導体以外にも同様のメカニズムによって項間交差を生じる有機化合物を発見できれば、室温固体有機燐光に関する知見が広がるのみならず、この室温燐光や項間交差機構を生命科学へ応用する際に適した化合物構造を探索する際に有用である。

安息香酸誘導体結晶が室温燐光発光に至る一連のメカニズムは、これまでの各章に述べたとおり、次のように推定された。まず励起光照射によって、結晶格子内で近傍2分子間での $\pi$ - $\pi^*$ 遷移、すなわち電荷移動 (CT) 遷移が起こり、励起一重項 CT 錯体 ( $^1\text{CT}$ ) が形成される (図 6-1)。

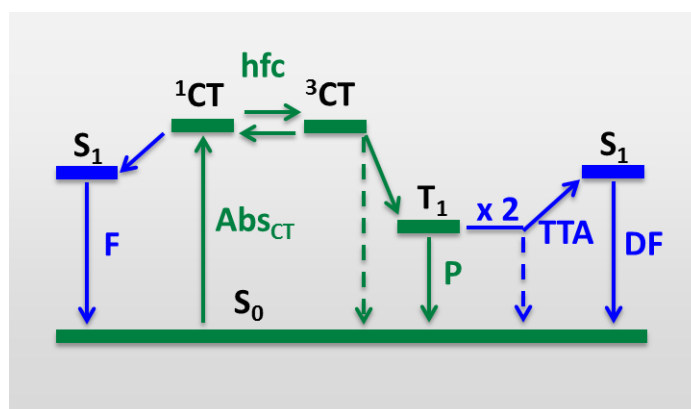


図 6-1 安息香酸誘導体結晶から生じる室温燐光および遅延蛍光の発光過程<sup>[A]</sup> (図中、 $S_0$  は基底一重項状態、 $S_1$  は励起一重項状態、 $F$  は蛍光、 $^1\text{CT}$  および  $^3\text{CT}$  はそれぞれ励起一重項および三重項状態の電化移動錯体、 $T_1$  は励起三重項状態、 $hfc$  は超微細結合、 $\text{Abs}_{\text{CT}}$  は CT 吸収、 $P$  は燐光、 $\text{TTA}$  は三重項-三重項消滅、 $DF$  は遅延蛍光を示す)。図 5-9 を改変して示した

続いてこの  $^1\text{CT}$  から励起三重項 CT 錯体 ( $^3\text{CT}$ ) への項間交差が、 $hfc$  機構、つまり核スピンを介した電子スピンの反転によって生じる。さらに  $^3\text{CT}$  から  $T_1$  と  $S_0$  への解離、およびこの  $T_1$  から  $S_0$  への遷移に伴って燐光が発光される、という一連のプロセス ( $S_0 \rightarrow ^1\text{CT} \rightarrow ^3\text{CT} \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ ) を提唱した。

これらの機構に基づく室温燐光発光では、CT 遷移が促進され、かつ無輻射遷移を防ぐために、結晶格子中で CT 遷移に直接関与する 2 つの分子軌道間 ( $\pi$ - $\pi^*$ ) の距離が近くな

るように密にパッキングされていることが重要である。加えて、安息香酸 (Bz) やイソフタル酸 (IPA) など観察された遅延蛍光は、2つの  $T_1$  が衝突して生じた  $S_1$  から発せられる、三重項-三重項消滅 (TTA) であることも明らかにした。TTA が生じるためには2分子間の衝突が必要であり、この点からも密なパッキングが重要である。室温燐光を発する安息香酸誘導体の分子構造的共通点としては、カルボン酸およびベンゼン環を有していることが挙げられる。カルボン酸のヒドロキシ基による分子間での水素結合とベンゼン環の $\pi$ - $\pi$ スタッキングが結晶格子中での密なパッキングを実現し、分子間での CT 遷移および TTA を有利にしていると考えられる。

以上の安息香酸誘導体の構造的特徴を考慮し、我々は新たな室温燐光化合物のスクリーニングを行った。すなわち、室温で固体、重原子を含まず、芳香環を有し、水素結合が可能な官能基を持つという条件を満たす有機化合物を中心に室温残光スクリーニングを行った。スクリーニングの詳細は本章第二節および第三節に述べるが、新たな室温燐光化合物の一つとして、フェニルボロン酸誘導体を見出した。フェニルボロン酸誘導体は炭素、水素、酸素、ホウ素原子のみから成るシンプルな構造の化合物である。フェニルボロン酸類の結晶が室温で残光 (燐光または遅延蛍光) を示すという報告は、筆者の知る限り未だなされていない。フェニルボロン酸 (Phenylboronic acid, PB) の構造を安息香酸 (Bz) と比較すると、Bz のカルボン酸 ( $R$ -COOH) 部位をボロン酸 ( $R$ -B(OH)<sub>2</sub>) に置換した化合物が PB である (図 6-2)。本章では、これまで明らかにした安息香酸誘導体の燐光メカニズムと比較しながら、フェニルボロン酸誘導体の燐光発光プロセスを検証する。

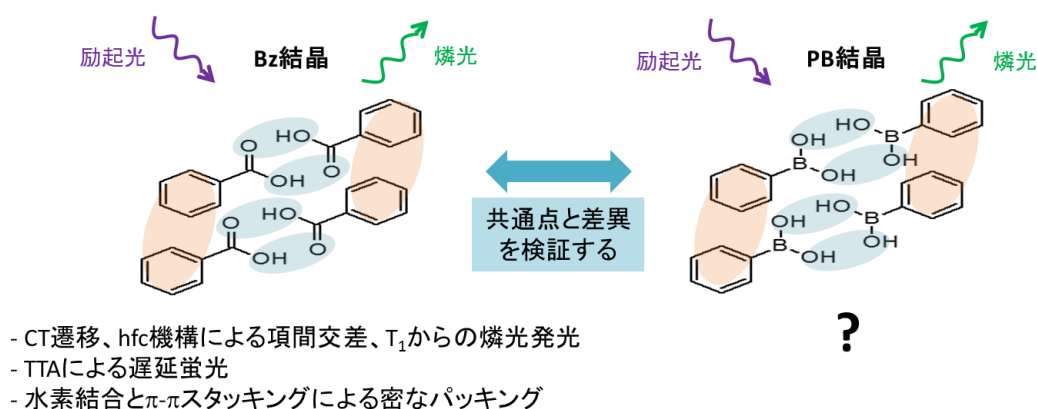


図 6-2 室温残光が見出されたフェニルボロン酸 (PB) 誘導体の残光発光メカニズムを、安息香酸 (Bz) 誘導体と比較しつつ本章で検証する

ボロン酸はそのヒドロキシ基によって分子間で水素結合を形成することができ<sup>11)</sup>、フェニルボロン酸結晶も安息香酸と同様にヒドロキシ基による分子間水素結合および芳香環同士の $\pi$ - $\pi$ スタッキングが期待される。加えて、ボロン酸はホウ素原子が空の p 軌道を有するため、電子対を受け取るルイス酸としての性質を示し、その空 p 軌道に電子 1 つを受け入れてラジカルアニオンとなることもできる<sup>12)</sup>。この性質は分子間での 1 電子遷移である CT 遷移に有利であると予想される。具体的な本章の内容としては、まず、室温残光が見出されたフェニルボロン酸誘導体の時間分解スペクトル、残光の発光寿命、固体吸収スペクトルなど各光物性を調べる。続いて、フェニルボロン酸誘導体の室温燐光に対する外部磁場の影響および重水素置換による燐光強度の変化を観察し、IPA の燐光機構と同様、項間交差が CT 錯体形成後の hfc 機構によるものであるか ( $^1\text{CT} \rightarrow ^3\text{CT}$ ) を確かめる。加えて、フェニルボロン酸誘導体に種々の嵩高さを有するエステルを導入して結晶中での分子間距離を変化させた化合物の時間分解および固体吸収スペクトルを比較し、結晶構造と室温燐光の関係を調査しつつ、 $\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{CT}$  遷移を確認する。さらに、フェニルボロン酸誘導体の芳香環上をハロゲン原子で置換した分子の燐光寿命を比較し、燐光発光が  $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$  遷移からによるものであるか検証する。これらを第二節で述べ、フェニルボロン酸誘導体以外に見出された室温燐光化合物については、本章第三節に詳細を示す。

本章の第一節では緒言として、これまでの章で明らかにした安息香酸誘導体の室温燐光メカニズムとその構造的特徴を説明し、安息香酸誘導体の化学構造と共通点を持つ化合物を対象に室温残光スクリーニングを行った結果、フェニルボロン酸誘導体などにも室温残光を見出したことを記した。また、安息香酸誘導体と比較ながらフェニルボロン酸誘導体の燐光発光メカニズムの検証を行うという本章の目的を述べた。

第二節は、「フェニルボロン酸誘導体結晶の室温残光およびその諸性質」とし、これまで IPA 結晶の燐光機構検証で行った実験と同様の手法を通じて、フェニルボロン酸誘導体の室温残光の詳細を明らかにする。本節は (1) ~ (4) の 4 項目からなり、「(1) フェニルボロン酸誘導体結晶の室温長寿命残光」では、室温残光を示したフェニルボロン酸誘導体のうち代表的な 3 化合物の室温残光の様子を写真によって表した。加えて、蛍光、時間分解、固体吸収などの各スペクトルと残光の発光寿命を示し、これらの特徴を述べた。

「(2) フェニルボロン酸誘導体の室温燐光に対する外部磁場効果および同位体置換効果」においては、外部磁場印加に伴うフェニルボロン酸誘導体の室温燐光強度の変化を調べ、IPA の磁場実験で観察された hfc 機構および  $\Delta g$  機構の効果と同様の傾向が見られるか検証し、フェニルボロン酸誘導体の項間交差メカニズムを検証した。また、フェニルボロン酸とそのベンゼン環水素を重水素化した化合物の時間分解発光スペクトルを比較し、重水素

置換効果からも hfc 機構を検証した。「(3) ボロン酸エステル誘導体の室温燐光と結晶構造」では、フェニルボロン酸誘導体のボロン酸基に嵩高さの異なる種々のエステルを導入し、これらの時間分解発光スペクトルを比較して、結晶格子中での分子間距離の増加が室温燐光に及ぼす影響をみた。さらに、第五章で述べた、ベンゼン環の水素原子をハロゲン原子で置換した安息香酸の燐光寿命を比較することで、 $^3\text{CT}$  からではなく、これが解離してできた  $\text{T}_1$  励起子から燐光が発せられることが判明したように、「(4) ハロゲン置換フェニルボロン酸エステルの諸性質」では、フェニルボロン酸誘導体のベンゼン環にハロゲン原子 (F, Cl, Br, I) を導入した化合物の燐光寿命を比較し、燐光の放出過程を検証した。

第三節「その他の室温残光有機化合物」では、本研究での室温残光スクリーニングによって固体状態での室温残光が見出された、ジベンゾフラン、カルバゾール、シアヌル酸の時間分解スペクトルと発光寿命を調べた結果について述べた。

第四節「まとめ」では本章の内容をまとめ、安息香酸誘導体に続いて見出された PB 誘導体の室温残光の特徴および発光メカニズムを述べた。すなわち、フェニルボロン酸誘導体の室温燐光発光プロセスは安息香酸誘導体と同じく、 $\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{CT} \rightarrow ^3\text{CT} \rightarrow \text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$  であることを解明した。

## 第二節 フェニルボロン酸誘導体結晶の室温残光およびその諸性質

### (1) フェニルボロン酸誘導体結晶の室温長寿命残光

室温燐光が見出された安息香酸誘導体の化学構造を参考に、重原子を含まず、芳香環を持ち、水素結合が可能な官能基を有する化合物を中心に固体室温燐光スクリーニングを行った。スクリーニングは、蛍光光度計 FP-8500（日本分光）を用い、それぞれの固体サンプルの室温での時間分解発光スペクトルを測定し、残光を確認した。なお、時間分解測定では励起光停止後 50 ms～75 ms の発光を測定したので、50 ms 以上の発光寿命を有する残光が検出される。この結果、フェニルボロン酸（Phenylboronic acid, PB）、*p*-フェニレンジボロン酸（*p*-Phenylenediboronic acid, PDB）、*p*-フェニレンジボロン酸エチレングリコールエステル（PDB ethylene glycol ester, PDBEG）が、目視でも十分に確認可能な発光強度および寿命を有する室温残光を発することを見出した。これらフェニルボロン酸誘導体の化学構造を図 6-3 に示す（フェニルボロン酸誘導体以外に見出された室温燐光有機化合物については、本章第三節に記載した）。

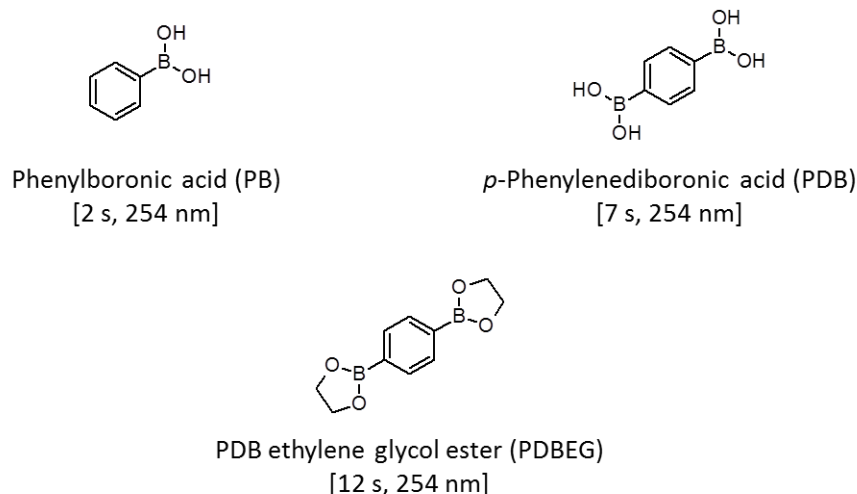


図 6-3 室温残光を示すフェニルボロン酸誘導体（大括弧内は、目視での残光寿命と励起波長を示す。光源はハンディ UV ライト（SLUV-4、アズワン）を使用した）

PB と PDB はベンゼン環にボロン酸が直結しており、それぞれ安息香酸およびテレフタル酸のカルボン酸をボロン酸に置換した化合物とみなせる。加えて、PDBEG は PDB の 2 つのボロン酸部位をそれぞれエチレングリコールによって環状エステル化した化合物であり、OH 基を持たないため結晶中での分子間水素結合が失われているにも関わらず、上記 PB 誘導体の中で最も長寿命の残光を示している点は興味深い。これら化合物の蛍光灯下、紫外

光励起による蛍光、および励起光停止後の残光を撮影した写真を以下に示す (図 6-4)。なお、比較として図 2-2 に示した IPA およびテトラフェニルメタン (Ph<sub>4</sub>C) 結晶<sup>[3]</sup>の残光の様子も掲載した。また、撮影で記録された残光は、目視で確認された残光発光時間の約半分であった。

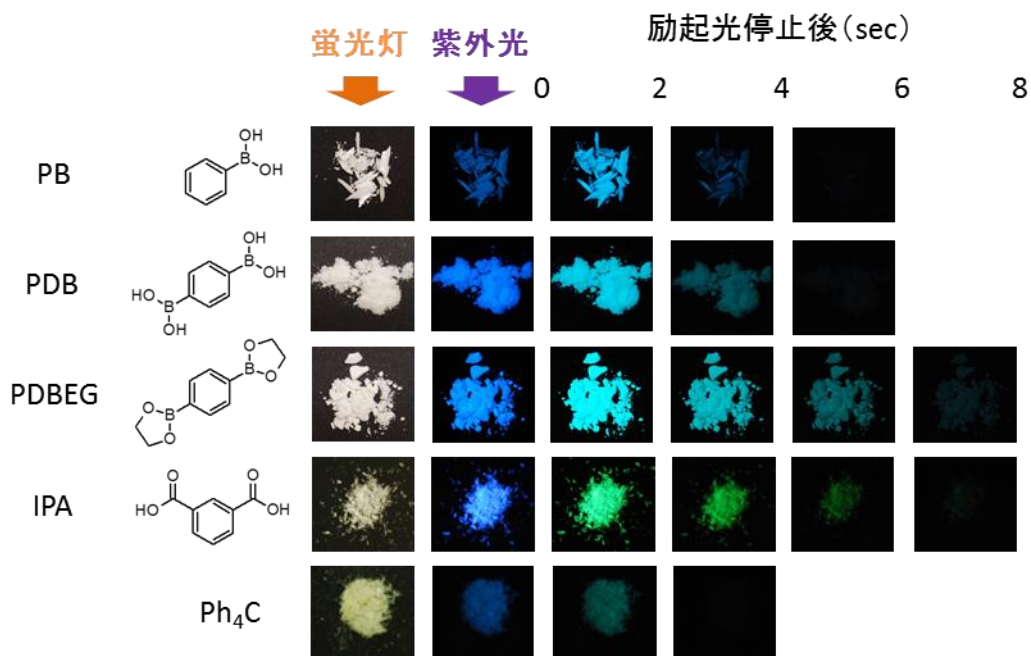


図 6-4 PB、PDB、PDBEG の蛍光灯下、紫外光 (254 nm) 照射時の蛍光、励起光停止後の室温残光の様子<sup>[3]</sup>：光源は FUNA UV LIGHT MODEL SL-800G (フナコシ薬品株式会社)。撮影は ccd カメラ (D40X, ニコン) によって行った。比較として IPA および Ph<sub>4</sub>C 結晶の発光の様子を図 2-2 より再掲載した (ただし IPA は 366 nm、Ph<sub>4</sub>C には 254 nm の励起光を照射)

PB、PDB、PDBEG 結晶はいずれも蛍光灯下で白色であり、254 nm の励起光照射によって青色の蛍光を発し、励起光停止後には淡青色の残光を示した。IPA は緑色の残光を示しており、フェニルボロン酸誘導体の残光は IPA とは発光色が異なっている。また、フェニルボロン酸誘導体の残光は、室温残光物質として既報がある Ph<sub>4</sub>C<sup>[3]</sup>よりも強い発光、およびより長い発光寿命を有していた。フェニルボロン酸誘導体の中では PDBEG が最も長い残光を示しており、およそ IPA の残光と同等の長さであった。以下、これらフェニルボロン酸誘導体の時間分解発光および励起スペクトルを示す (図 6-5)。なお、蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトルは実験の部、図 6-20 に示した。

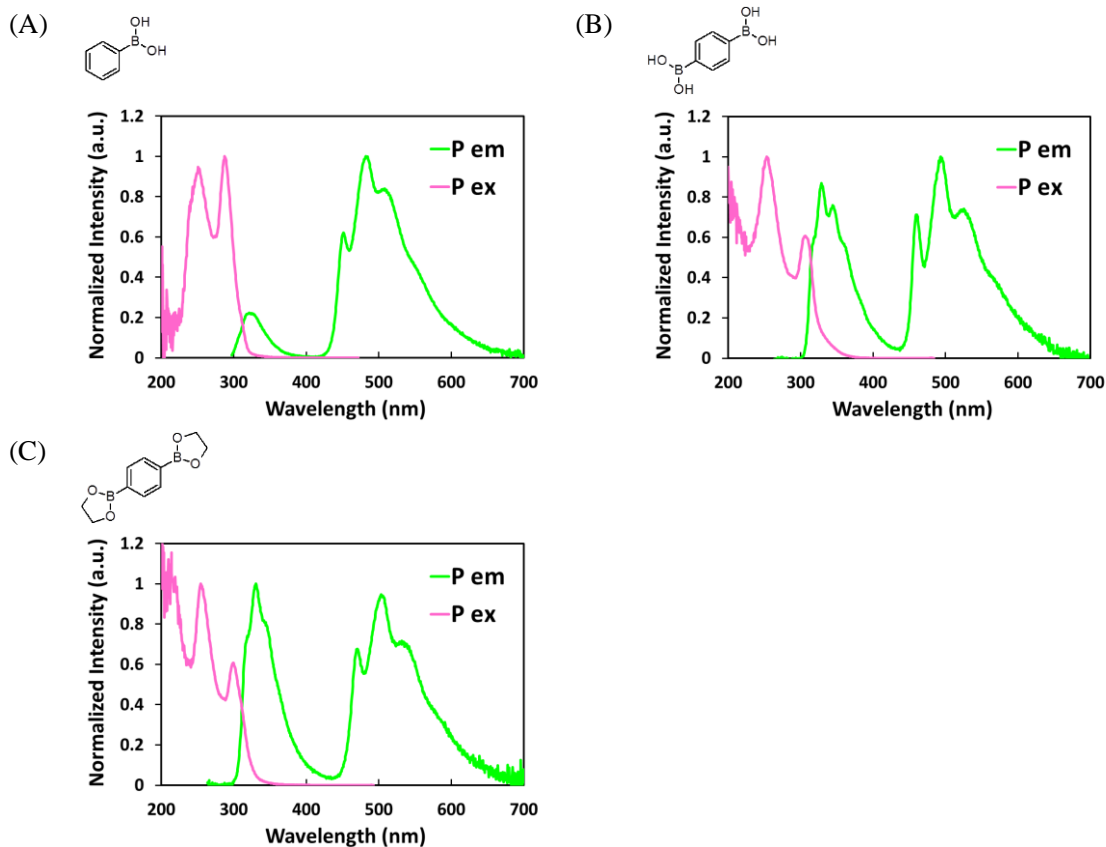


図 6-5 フェニルボロン酸誘導体結晶の時間分解発光スペクトル<sup>[B]</sup>、(A) PB、(B) PDB、(C) PDBEG：図中、P em は時間分解発光スペクトル、P ex は時間分解励起スペクトルを示す（測定パラメーター：励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s）。各スペクトルの発光強度ピークを標準化して表した

上図のフェニルボロン酸誘導体の時間分解発光スペクトルは、いずれも 200 nm 以上のストークスシフトを有した 500 nm 付近をピークとする幅広な燐光を示した。さらに、遅延蛍光も観測されており、これらの特徴は安息香酸誘導体の時間分解スペクトルとよく類似している。加えて、フェニルボロン酸誘導体の燐光スペクトル部分では、IPA のそれと比較して 500~550 nm の緑色発光領域での発光強度が減少している（図 6-6 中、緑色網かけ部分。燐光ピーク強度を標準化して 500~550 nm の積分値を比較すると、PDB は IPA の 76%、PDBEG では 89%に減少した）。さらに、フェニルボロン酸誘導体の時間分解発光スペクトルでは振動構造が明確に表れており、PDB は 460 nm、PDBEG では 471 nm と、淡青色発光を示す領域に IPA では観察されないピークが見られる（図 6-6、青色網かけ部分の点線矢印）。さらに、IPA の遅延蛍光ピークは 382 nm であるが、PDB および PDBEG の遅延蛍

光はそれぞれ 329 nm、331 nm をピークとしており、約 50 nm 短波長シフトしている（図 6-6、紫色網かけ部分の実線矢印）、これら 500～550 nm の発光強度減少、460～470 nm の発光ピーク出現、また大きな特徴である遅延蛍光の短波長シフトが、図 6-4 のように、フェニルボロン酸誘導体の燐光が淡青色に観察されたことの要因と考えられる。

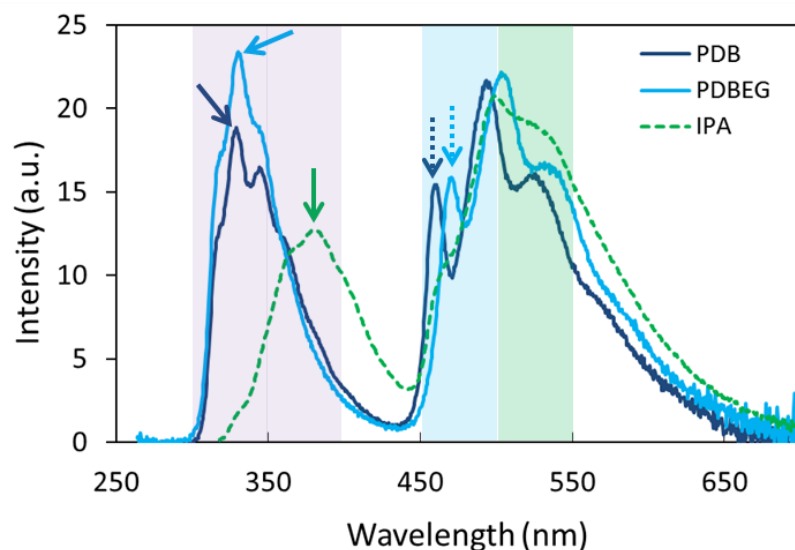


図 6-6 フェニルボロン酸誘導体 (PB, PDB, PDBEG) および IPA の時間分解発光スペクトル比較<sup>[1]</sup> (測定パラメーター：励起波長は PB: 287 nm, PDB: 254 nm, PDBEG: 254 nm, IPA: 308 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low.)

続いて、フェニルボロン酸誘導体の固体蛍光、燐光、遅延蛍光各ピーク波長および蛍光量子収率などの光物性値を以下にまとめた（表 6-1）。表には比較として IPA の光物性値も併記した。

表 6-1 フェニルボロン酸誘導体の光物性値<sup>[B]</sup>

Compound	F <sub>ex</sub> (nm) <sup>(a)</sup>	F <sub>em</sub> (nm) <sup>(b)</sup>	P <sub>ex</sub> (nm) <sup>(c)</sup>	P <sub>em</sub> (nm) <sup>(d)</sup>	DF (nm) <sup>(e)</sup>	Φ <sub>F</sub> (%) <sup>(f)</sup>
PB	250	325	287	482	322	18
PDB	249	329	254	494	329	66
PDBEG	252	329	254	503	331	77
IPA <sup>(g)</sup>	313	363	309	501	382	28

(a) F<sub>ex</sub> : 蛍光励起ピーク波長、(b) F<sub>em</sub> : 蛍光ピーク波長、(c) P<sub>ex</sub> : 燐光励起ピーク波長、(d) P<sub>em</sub> : 燐光ピーク波長、(e) DF : 遅延蛍光波長、(f) Φ<sub>F</sub> : 蛍光量子収率、(g) 比較のため表 2-3 から再掲載した

フェニルボロン酸誘導体の燐光波長 (表 6-1 中、P<sub>em</sub>) は IPA と同様に 500 nm 付近をピークとするが、燐光励起波長ピーク (P<sub>ex</sub>) は安息香酸誘導体とは異なって 300 nm 以下にあり、特に PDB および PDBEG はそれぞれ 254 nm を最大ピークとしている。また、先に述べたように、フェニルボロン酸誘導体の遅延蛍光ピーク (DF) は IPA の DF と比較して約 50 nm 短波長シフトしている。一方、PB の蛍光量子収率が 18% であるのに対し、PDB は 66% (3.7 倍増加) であり、ボロン酸部位の増加が蛍光量子収率の増加の要因と考えられる。

フェニルボロン酸誘導体の燐光および遅延蛍光の減衰曲線を解析した結果、これらも安息香酸誘導体と同じく、指数関数的に減衰する複数の成分が合成されたものであった。以下に各成分の平均寿命および加重平均を示す (表 6-2)。各化合物における燐光平均寿命の加重平均 (τ<sub>av</sub>) を比較すると、PDBEG が最も長寿命であり、これは目視およびカメラでの残光寿命比較の結果 (図 6-2, 6-3) と一致する。また、遅延蛍光平均寿命の加重平均は燐光平均寿命の加重平均と比較していずれも 1/2 程度短い。これは IPA などの安息香酸誘導体の遅延蛍光と共通した傾向であり、フェニルボロン酸遅延蛍光メカニズムも IPA と同様、三重項-三重項消滅 (TTA) であると推定される。PDB 結晶を用いて、IPA (図 2-8) と同様に、各励起光強度における燐光および遅延蛍光強度の両対数プロットを行ったところ、遅延蛍光の傾きは燐光の傾きの約 2 倍であった (実験の部、図 6-23)。第二章に述べたように、遅延蛍光メカニズムが TTA 由来である場合、遅延蛍光の発光強度 (I<sub>DF</sub>) は燐光発光強度 (I<sub>p</sub>) の 2 乗に比例する (I<sub>DF</sub> ∝ I<sub>p</sub><sup>2</sup>)<sup>[4-6]</sup>。上記の結果はこの条件を満たすと考えられ、フェニルボロン酸誘導体の遅延蛍光は TTA 由来であることが支持された。

表 6-2 フェニルボロン酸誘導体の室温燐光および遅延蛍光寿命<sup>[B]</sup>

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_1$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_2$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ s <sup>(b)</sup> ( $A_3$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_4$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ s <sup>(d)</sup>
PB (287/487) <sup>(e)</sup>	1.5 (38%)	0.96 (62%)	-	-	1.2
(287/323) <sup>(f)</sup>	0.67 (56%)	0.33 (33%)	0.040 (11%)	-	0.49
PDB (254/494) <sup>(e)</sup>	1.5 (31%)	0.93 (44%)	0.33 (25%)	-	0.95
(254/329) <sup>(f)</sup>	0.60 (29%)	0.28 (61%)	0.080 (9.8%)	-	0.35
PDBEG (254/503) <sup>(e)</sup>	2.2 (48%)	1.3 (36%)	0.51 (14%)	0.080 (2.0%)	1.6
(254/330) <sup>(f)</sup>	0.89 (40%)	0.41 (41%)	0.070 (18%)	-	0.54

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光または遅延蛍光波長, (b) 成分 n の平均寿命, (c) 成分 n の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均, (e) 燐光寿命, (f) 遅延蛍光寿命

## (2) フェニルボロン酸誘導体の室温燐光に対する外部磁場効果および同位体置換効果

第三章において、IPA 結晶の室温燐光強度が外部磁場の影響を受けることを明らかにし、その項間交差メカニズムは hfc 機構によるものであることが証明された。ここでは、フェニルボロン酸誘導体の室温燐光に対する外部磁場効果を検証し、項間交差メカニズムを確かめる。具体的には、第三章に述べた IPA 結晶と電磁石を用いた外部磁場印加実験と同様の手法をとり、PDB 結晶の室温燐光強度に対する外部磁場の影響を測定した (図 6-7)。

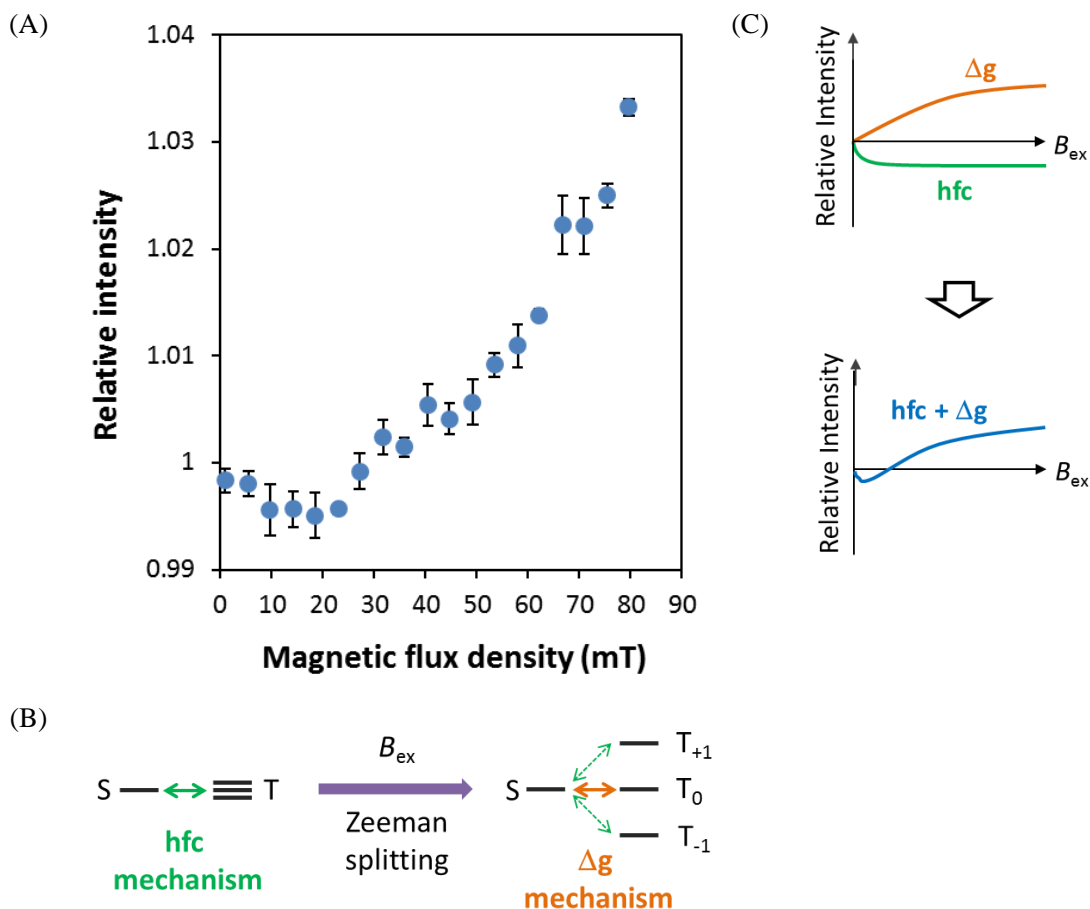


図 6-7 (A) PDB 結晶の室温燐光強度に対する電磁石による外部磁場印加の影響<sup>[B]</sup>：励起波長 287 nm、測定波長 490 nm。電磁石により外部磁場を印加しながら、励起光停止後 0.1 s から 10 s までの燐光強度の積分値を求め、外部磁場の最低値 (1.0 mT) での燐光強度積分値を基準とした相対燐光強度比を縦軸、磁束密度を横軸にプロットした。磁場は電磁石に供給する電圧により変化させ、サンプルの燐光強度測定点での磁束密度はガウスメーター (5180 型、F.W. Bell) によりあらかじめ測定し検量線を作成した (実験の部、図 6-24)。この検量線を用い、実測した電圧から磁束密度を算出した。測定は 4 回行い、標準誤差をエラーバーとして示した、(B) 外部磁場印加が hfc 機構 (緑色矢印) と  $\Delta g$  機構 (橙色矢印) に与える影響<sup>[A]</sup>、(C) 外部磁場が hfc 機構 (緑色グラフ) および  $\Delta g$  機構 (橙色グラフ) に影響を与えることによる、見かけ上の室温燐光強度変化 (青色グラフ) <sup>[A]</sup>：縦軸は室温燐光の相対強度変化、横軸は外部磁場 ( $B_{ex}$ ) を表す。図 1-8 を改変して示した

上図 6-7-A より、PDB 結晶の室温燐光強度は外部磁場の影響を受けることが明らかである。PDB の室温燐光強度は、0~20 mT までの磁場下では外部磁場強度に伴って減少し、20~

80 mT の磁場下では外部磁場強度につれて上昇している。<20 mT の磁場下における燐光強度の減少は hfc 機構、20 mT~80 mT での燐光強度増加は $\Delta g$  機構によるものと考えられる。まず、各ラジカル電子が異なる核スピン由来局所磁場による遮蔽の影響を受けることで、それぞれのラーモア周波数に差が生じ、やがてスピンの向きが揃うのが hfc 機構による項間交差である。ここでは S と T のエネルギー差が非常に近く、外部磁場印加によって励起三重項のエネルギー状態にゼーマン分裂が生じると S から  $T_{+1}$  および  $T_{-1}$  のエネルギー差が大きくなって項間交差が生じにくくなる (図 6-7-B の緑色矢印、および図 6-7-C の緑色グラフ)。一方、外部磁場そのものによっても各ラジカル電子のラーモア周波数に差が生じ、項間交差が生じやすくなる。これが $\Delta g$  機構による効果 (図 6-7-B の橙色矢印、および図 6-7-C の橙色グラフ) であり、hfc 機構への磁場効果と同時に発現するため、外部磁場強度に対する項間交差の変化を示したグラフは、見かけ上、低磁場下でいったん減少した後増加する (図 6-7-C 中、青色グラフ) <sup>[7,8]</sup>。各外部磁場強度における PDB 室温燐光強度変化のグラフ (図 6-7-A) は、項間交差メカニズムが hfc 機構である場合に期待される見かけ上のグラフ (図 6-7-C 下) の形状によく一致している。よって、PDB 結晶が発する室温燐光の項間交差メカニズムは hfc 機構であると考えられる。すなわち、励起光照射によって PDB 結晶内部に隣接 2 分子の CT 錯体が形成され、それぞれのラジカルイオン中の電子スピンが置かれる核スピン由来局所磁場に対する遮蔽度の違いから、電子スピン-核スピン共鳴による電子スピン歳差運動のラーモア周波数に差が生じて項間交差が起こる。また、図 6-7-A の PDB 燐光強度変化のグラフは、外部磁場に対する IPA 燐光強度変化を示したグラフ (図 3-6-A) とよく類似した形状を示しており、双方ともに項間交差メカニズムが hfc 機構であることが推定される。

加えて、PDB の時間分解発光スペクトルでは遅延蛍光も観察されており、外部磁場に対する遅延蛍光強度変化についても、上記燐光と同様の手法で測定した (図 6-8)。結果、80 mT までの外部磁場において、遅延蛍光強度は外部磁場強度に伴って上昇した。すなわち、PDB の遅延蛍光も、IPA 遅延蛍光における 80 mT までの外部磁場に対する変化 (図 3-9) と同様の結果を示すことが判明した。

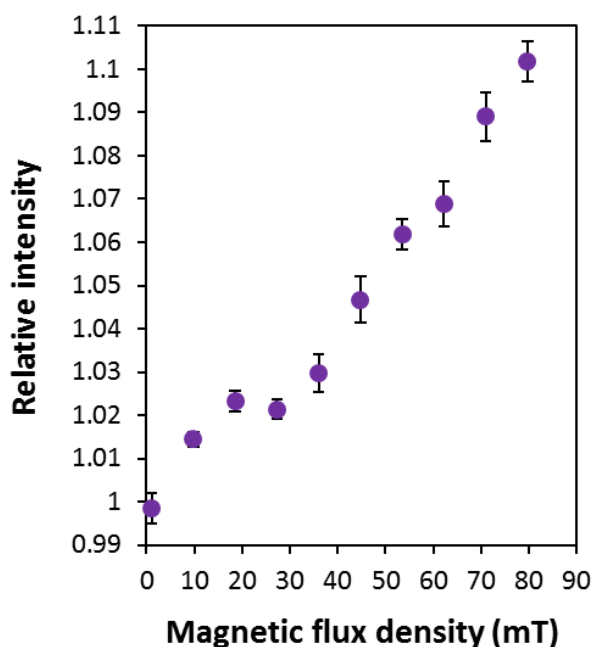


図 6-8 PDB 結晶の遅延蛍光強度に対する電磁石による外部磁場印加の影響<sup>[B]</sup>：励起波長 287 nm、測定波長 329 nm。電磁石により外部磁場を印加しながら、励起光停止後 0.1 s から 4 s までの燐光強度の積分値を求め、外部磁場の最低値（1.0 mT）での燐光強度積分値を基準とした相対燐光強度比を縦軸、磁束密度を横軸にプロットした。電圧と磁束密度の検量線は図 6-6 と同様のものを用いた（実験の部、図 6-24）。測定は 4 回行い、標準誤差をエラーバーとして示した。

フェニルボロン酸誘導体の項間交差が hfc 機構由来であるなら、そのベンゼン環の水素 (H) を核スピン量が比較的小さい重水素 (D) に置換すれば、IPA や Bz と同様に、重水素置換体の室温燐光強度は減少することが期待される。第五章の(5-2)式に述べたように、電子スピンと重水素の核スピンの hfc で生じるラーモア周波数のラジカルイオン間の差  $\Delta\omega_D$  は、軽水素の場合 ( $\Delta\omega_H$ ) よりも小さい<sup>[8-10]</sup>。

$$\Delta\omega_D = 0.153(M_D/M_H)\Delta\omega_H \quad (5-2)$$

以下に、PB、PB のベンゼン環結合水素原子をすべて重水素に置換した PB-*d*<sub>5</sub>、および PB 中の 2 つのヒドロキシ基の重水素置換体である PhB(OD)<sub>2</sub>それぞれの結晶の時間分解発光スペクトルを示す (図 6-9)。

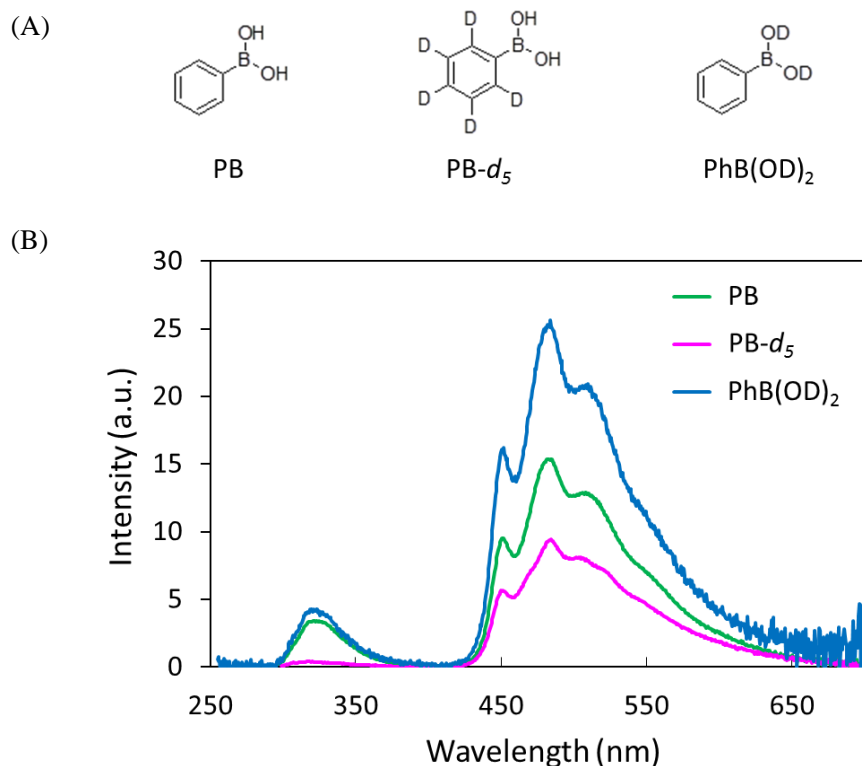


図 6-9 (A) PB、PB-*d*<sub>5</sub> および PhB(OD)<sub>2</sub> の化学構造、(B) PB、PB-*d*<sub>5</sub>、PhB(OD)<sub>2</sub> 結晶の時間分解発光スペクトル<sup>[B]</sup> (測定パラメーター: 励起波長は PB が 287 nm、PB-*d*<sub>5</sub> が 289 nm、PhB(OD)<sub>2</sub> が 245 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

ベンゼン環水素を重水素置換した PB-*d*<sub>5</sub> の時間分解発光スペクトル強度は全体的に PB よりも低下しており、PB-*d*<sub>5</sub> の燐光ピーク強度は PB の 61%、PB-*d*<sub>5</sub> 遅延蛍光ピーク強度は PB の 12% に減少した。よって、安息香酸誘導体と同様に、フェニルボロン酸誘導体においても上記式 (5-2) に示したスピン同位体効果が働いており、その項間交差メカニズムが hfc 機構によるものであると裏付けられた。一方、PB のヒドロキシ基部分を重水素化した PhB(OD)<sub>2</sub> では PB よりも時間分解発光スペクトル強度が増加しており、燐光ピーク強度が PB の 272% と大きく上昇し、遅延蛍光ピーク強度も PB の 125% であった。この結果も安息香酸誘導体と同様であり、O-H 結合が O-D 結合に置き換わることで振動運動エネルギーが低下して無輻射遷移が抑制され、励起エネルギーがより効率的に燐光エネルギーとして放出されると考えられる。これらの結果から、PB 結晶中で生じる項間交差に関わる電子スピンは、ヒドロキシ基よりも主にベンゼン環に局在しているものと推定される。また、PB-*d*<sub>5</sub> と PhB(OD)<sub>2</sub> それぞれの燐光寿命を解析し PB と比較した結果、平均寿命の加重平均は、

PB : 1.2 s、PB-*d*<sub>5</sub> : 1.3 s、PhB(OD)<sub>2</sub> : 1.1 s であり、重水素置換による明確な差はみられなかった (実験の部、表 6-10)。なお、PB-*d*<sub>5</sub> と PhB(OD)<sub>2</sub> の時間分解発光および励起スペクトル (図 6-18)、蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル (図 6-21)、光物性値 (表 6-9) は実験の部にそれぞれ示した。

### (3) ボロン酸エステル誘導体の室温燐光と結晶構造

安息香酸およびフェニル酢酸誘導体結晶の室温燐光は、結晶構造の影響を受けることを第四章で明らかにした。特に IPA、テレフタル酸 (TPA)、フタル酸 (OPA) はいずれもベンゼンジカルボン酸異性体であるが、それぞれの室温燐光強度は IPA > TPA > OPA の順であり、OPA では室温燐光が観測されなかった (図 4-13)。IPA と OPA の結晶構造の比較から、IPA と比較して OPA は  $\pi$ - $\pi$  スタッキングのベンゼン環中心同士の距離が離れており (図 4-9)、燐光に至る第一段階である CT 遷移 (分子間  $\pi$ - $\pi^*$  遷移) が効率的に生じないと推定される。このように、CT 遷移には結晶構造中の  $\pi$  面同士の密なパッキングが重要であると考えられた。この結果を考慮して、本節ではフェニルボロン酸誘導体の結晶構造に着目し、特に種々の嵩高さが異なるエステルを導入したボロン酸エステルの室温燐光を比較して、フェニルボロン酸誘導体の結晶構造がその室温燐光に及ぼす影響を調べる。

室温燐光を発する PDB をエチレングリコールでジエステル化した PDBEG も、室温燐光を発することを本章第二節 (1) で示した。さらに、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、ピナコールがそれぞれ PDB に導入されたエステル部分の嵩高さが異なる PDB 1,2-propanediol ester (PDB-1,2Pr)、PDB 2,3-butanediol ester (PDB-2,3Bu)、PDB pinacol ester (PDB-pin) それぞれの結晶の時間分解発光スペクトルを測定、比較した (図 6-10)。

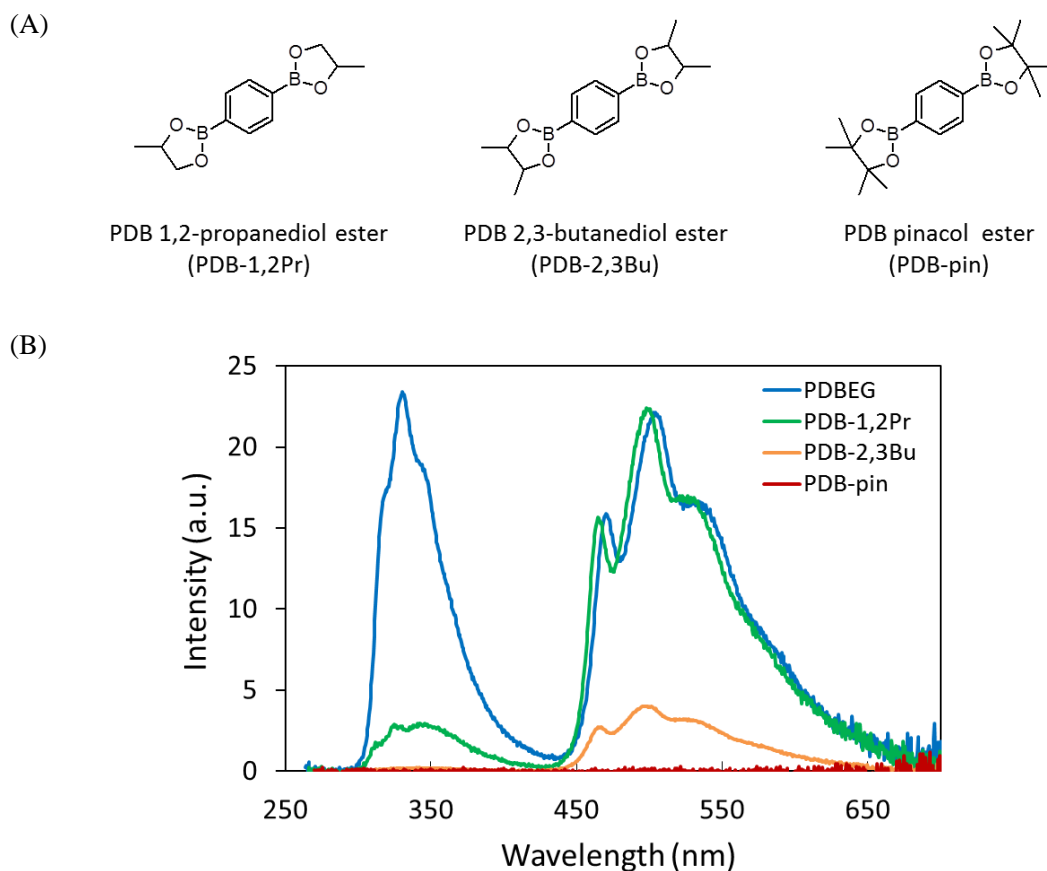


図 6-10 (A) フェニレンジボロン酸エステル誘導体の化学構造、(B) フェニレンジボロン酸エステル誘導体の時間分解発光スペクトル比較<sup>[B]</sup> (測定パラメーター：励起波長は PDBEG が 254 nm、PDB-1,2Pr が 256 nm、PDB-2,3Bu が 298 nm、PDB-pin が 260 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

上図においてボロン酸エステル誘導体の時間分解発光スペクトルを比較すると、PDBEG、PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu で燐光ピーク位置は同様であるがピーク強度は PDBEG と PDB-1,2Pr がほぼ同一 (PDB-1,2Pr 燐光ピーク強度は PDBEG の 101%) であるのに対し、PDB-2,3Bu の燐光ピーク強度は明らかに小さく、PDBEG の 18% である。一方、遅延蛍光では PDB-1,2Pr の強度は PDBEG の 13% に減少し、PDB-2,3Bu ではさらに減少して PDBEG 強度の 0.93% である。また、PDB-pin では測定条件下において室温燐光および遅延蛍光のいずれも観察できなかった。ボロン酸エステルの嵩高さは、PDBEG < PDB-1,2Pr < PDB-2,3Bu < PDB-pin の順である。燐光ピーク強度の比較では、上に示した図 6-10-B より、PDBEG = PDB-1,2Pr > PDB-2,3Bu > PDB-pin = 0 の順であった。すなわち、エステル部分は嵩高くなるにつれて燐

光強度が減少する傾向がみられた。遅延蛍光ピーク強度を比較するとさらに特徴的であり、遅延蛍光強度は PDBEG > PDB-1,2Pr > PDB-2,3Bu > PDB-pin=0 の順で、エステルの嵩高さの逆の順番になる傾向が明瞭であった。表 6-2 および実験の部 表 6-10 に示したように、フェニルボロン酸誘導体の遅延蛍光寿命は燐光寿命の約 1/2 であり、安息香酸誘導体と同様に遅延蛍光は TTA 由来と考えられる。TTA では、2 つの T<sub>1</sub> 励起子が十分に近いだけでなく、衝突して 2 つの電子が交換される必要がある。一方、CT 遷移では励起された 1 電子が隣接する分子の軌道へ移動する必要があるが、衝突は必要ではない。したがって、CT 遷移よりも TTA のほうが分子間距離の影響が大きいはずであり、このため、遅延蛍光強度が燐光強度よりも大きく嵩高さの影響を受けたと考えられる。なお、本章実験の部に、これらボロン酸エステルの時間分解発光および励起スペクトル (図 6-18)、蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル (図 6-21)、光物性値 (表 6-9)、燐光および遅延蛍光寿命 (表 6-10) を示した。特に PDB-pin については、260 nm から 20 nm 刻みで 360 nm まで時間分解発光スペクトルを測定 (時間分解測定のパラメーターは、他のボロン酸エステル誘導体と同様に、励起光停止後 50 ms~75 ms の発光を測定) したが、明確なピークは見られなかったため、測定条件下で室温残光は生じないことがわかった (実験の部、図 6-19)。

エステルが導入されていない PDB と、嵩高いエステルであるピナコールが導入され、室温燐光が観察されなかった PDB-pin それぞれの結晶中での分子間距離を確認するため、以下に、PDB 結晶構造<sup>[11]</sup>と PDB-pin 結晶構造<sup>[12]</sup>を Cambridge Database 2013 から引用して示す (図 6-11)。

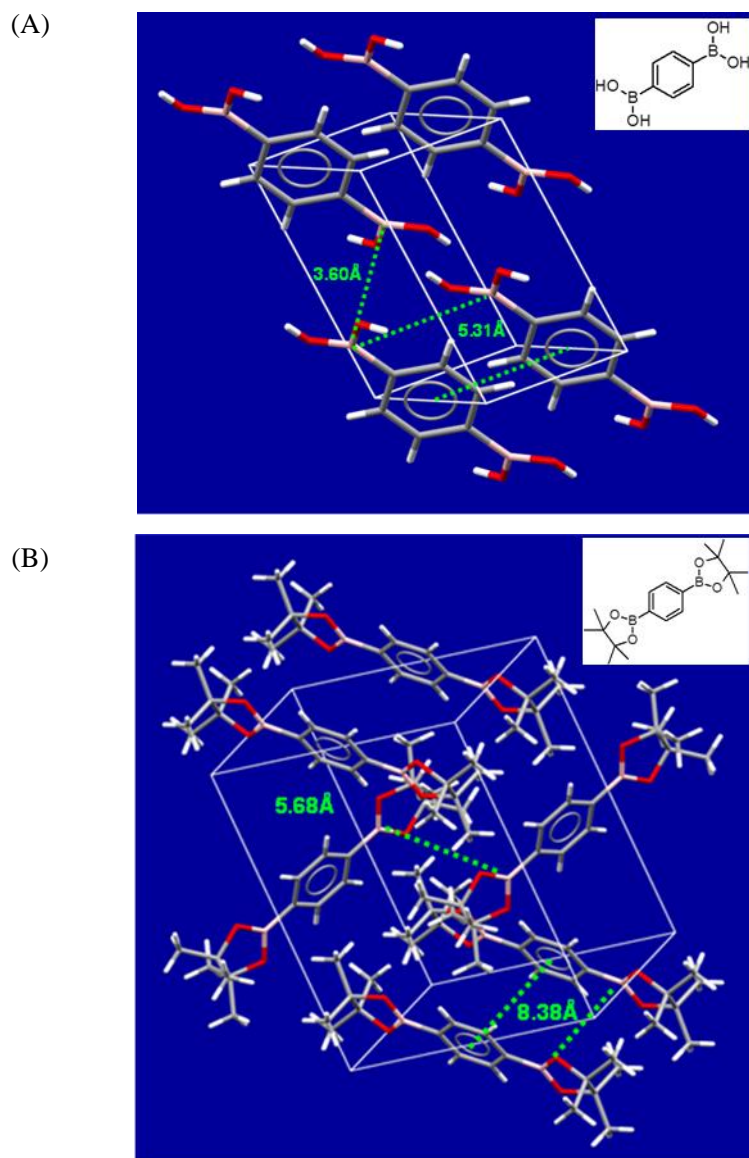


図 6-11 室温残光を発する (A) PDB の結晶構造<sup>[11]</sup>、および室温燐光が見出されない (B) PDB-pin の結晶構造<sup>[12]</sup> (Cambridge Database 2013 より引用) <sup>[B]</sup>

PDB の結晶構造から、ボロン酸部分はベンゼン環の  $\pi$  面水平方向でヒドロキシ基による分子間水素結合を形成していることに加え、垂直方向ではボロン酸が  $3.60 \text{ \AA}$  の間隔で並び、隣り合うベンゼン環中心同士の距離は  $5.31 \text{ \AA}$  である。一方、PDB-pin ではエステル化によってヒドロキシ基による分子間水素結合は失われ、加えてその嵩高さから垂直方向で隣り合う 2 分子のボロン酸同士の距離は  $5.68 \text{ \AA}$ 、ベンゼン環同士の距離は  $8.38 \text{ \AA}$  となり、PDB よりも分子間距離は広がっている。したがって、嵩高いエステルの導入により確かに結晶格子中で分子間距離が大きくなることが確認された。安息香酸誘導体の室温燐光メカニズ

ムでは、励起光照射によってまず CT 遷移（分子間 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移）が生じるが、これは結晶格子中でベンゼン環同士の分子間距離が大きくなると起こりにくくなる（図 4-4）。さらに、結晶中で分子間距離が離れると、分子間の  $T_1$  衝突が必要な TTA による遅延蛍光は、衝突が必須ではない CT 遷移よりもさらに起こりにくくなるはずである。図 6-10-B に示した嵩高さの異なるフェニルボロン酸エステルの時間分解スペクトル比較では、嵩高さに伴い燐光および遅延蛍光強度が減少していることから、フェニルボロン酸誘導体においても CT 遷移が起こっていること、またその遅延蛍光発光メカニズムが安息香酸誘導体と同様に TTA 由来であることが支持される。

続いて、フェニルボロン酸誘導体の CT 遷移吸収をスペクトルとして確認するため、PDBEG の固体吸収、溶液吸収、蛍光励起および時間分解励起スペクトルを図 6-12-A、フェニレンジボロン酸エステル誘導体（PDBEG、PDB-1,2Pr、PDB-23Bu、PDB-pin）それぞれの固体吸収スペクトルを図 6-12-B に示して比較した。

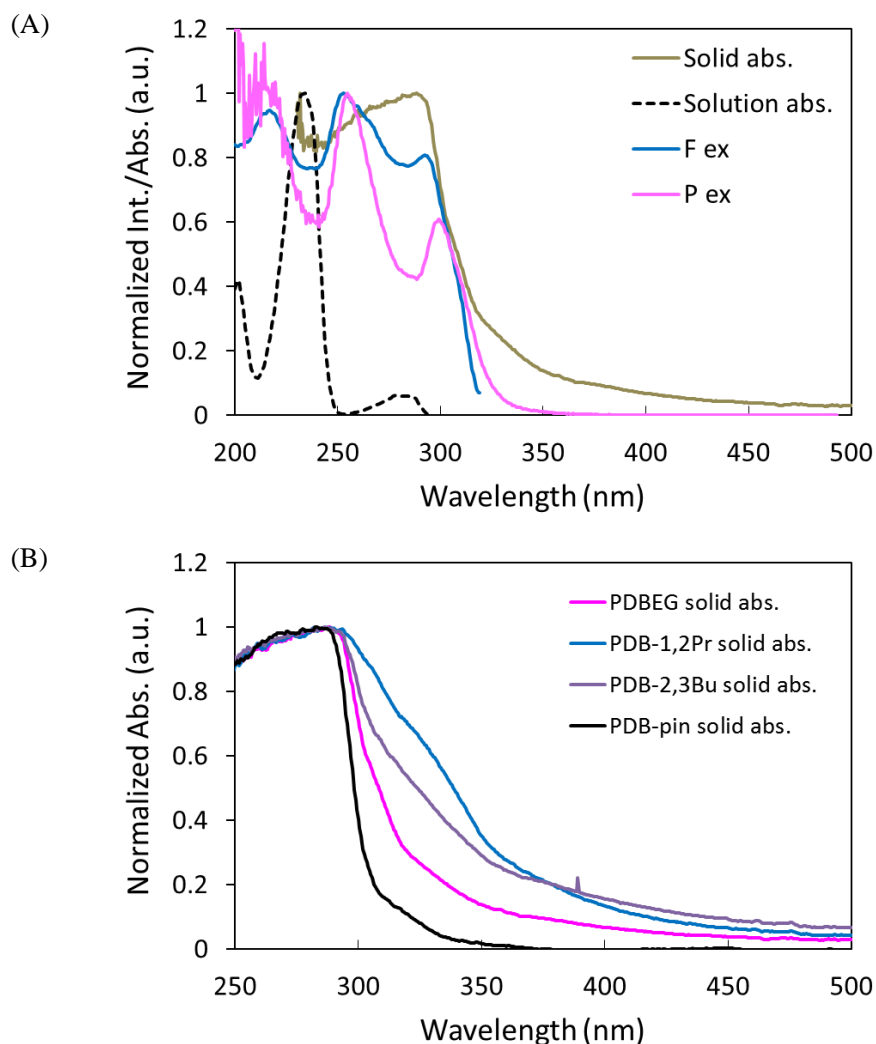


図 6-12 (A) PDBEG の固体吸収 (230 nm 以下はノイズが大きく 230 nm から 500 nm までを図に示した : 図中、Solid abs.)、溶液吸収 (0.1 mM メチルシクロヘキサン溶液 : 図中、Solution abs)、蛍光励起 (F ex) および時間分解励起 (P ex) スペクトル<sup>[B]</sup> (測定パラメーター: 発光波長 503 nm、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)。各スペクトルをピーク強度で規格化して示した、(B) フェニルボロン酸エステル誘導体 (PDBEG、PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu、PDB-pin) の固体吸収スペクトル比較。スペクトルを標準化して示した<sup>[B]</sup>

上図 (A) の PDBEG 溶液吸収スペクトルは、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に帰属される 234 nm をピークとする吸収バンドを示している。一方、結晶状態での固体吸収スペクトルは 288 nm をピークとして 400 nm 以上に及ぶ幅広の吸収帯を示し、蛍光励起および時間分解励起スペクトル

もそれぞれ 250 nm と 300 nm 付近（蛍光励起ピーク：253, 293 nm、時間分解励起ピーク：255, 299 nm）をピークとしている。よって、PDBEG 結晶の固体吸収、蛍光および時間分解励起スペクトルは、その溶液吸収スペクトルと比較して明らかに長波長シフトしている。これら固体状態で観察された、溶液吸収よりも長波長シフトした幅広の吸収は、IPA 結晶で確認された CT 吸収の特徴と一致している。さらに、上図 (B) に示した、嵩高さの異なるエステルを有するボロン酸エステルの固体吸収スペクトル比較では、室温燐光が観察されなかった PDB-pin と比較して、室温燐光を示す PDBEG、PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu は 300～400 nm の波長域において明らかに大きな吸収を示している。安息香酸誘導体においても、室温燐光を示さない OPA では 350～400 nm の波長域に固体吸収が観測されなかったが、室温燐光を発する IPA や TPA ではこの波長域に大きな CT 吸収を示した (図 4-7)。したがって、フェニルボロン酸誘導体においても、300～400 nm の幅広な吸収帯は、燐光発光プロセスの第一段階となる CT 吸収であると推定される。

フェニルボロン酸誘導体の CT 遷移については、IPA (図 4-12) や Bz (図 4-13) に対して行ったように、計算化学的手法による確認が有効である。Cambridge Structural Database 2015 中の PDB 結晶構造 (IYAXAH) から、PDB のトリマー構造を用い、CAM-B3LYP/631Gd<sup>[13]</sup> レベルの時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) によって励起状態のシミュレーションを行った。以下に、計算を行ったトリマー構造、その吸収スペクトルおよび分子軌道を示す (図 6-13)。

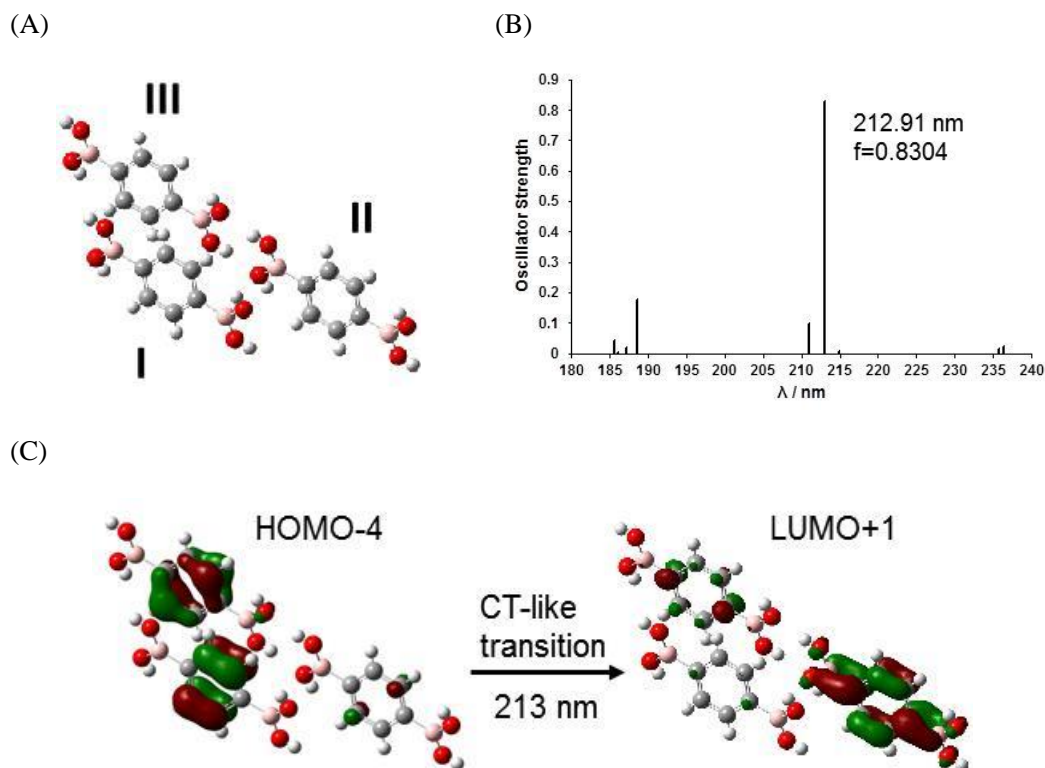


図 6-13 Gaussian09<sup>[14]</sup>を用いた CAMB3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルでの TD-DFT 計算による PDB トリマーの CT 遷移<sup>[B]</sup>。(A) PDB トリマーの構造、(B) 吸収スペクトル、(C) 分子軌道、なおこのトリマーを含む 4 種類の PDB トリマーを用いた計算結果は、実験の部、図 6-26～29 に示した

上図に示した PDB トリマーにおいて、213 nm の遷移は、分子 I および III のベンゼン環上の占有軌道にある電子が分子 II のベンゼン環とホウ素原子上に広がっている軌道へ CT 遷移する様子を表している。このトリマーを含め、合計 4 種類の PDB トリマー構造（実験の部、図 6-26～29）を用いて計算を行った結果、3 種類のトリマーにおいて CT 遷移が確認された。上図 6-13 を含めたいずれの CT 遷移においても、ベンゼン環上にある電子が別の分子のベンゼン環上へと遷移しており、いずれも分子間 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移であると考えられる。これは、先の図 6-9 に示した PB 重水素置換体の時間分解発光スペクトル比較から、CT 遷移は分子間 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移であるとの推定と一致する。一方、2 分子の PDB からなるダイマーでは、3 種類のダイマー構造（実験の部、図 6-30～32）を用いて同様の計算を行ったが、いずれも CT 遷移は確認されなかった。このことから、PDB の CT 遷移には少なくとも 3 分子以上が必要であり、CT 遷移を示した図 6-13 の PDB トリマー中、分子 III は CT 遷移をサポートする働きがあるのかもしれない。以上より、室温燐光を発するボロン酸エステルで観

察された 300~400 nm の特徴的な固体吸収スペクトルに続き、TD-DFT 計算からも CT 遷移が確認された。

#### (4) ハロゲン置換フェニルボロン酸エステルの諸性質

固体吸収スペクトル (図 6-12) および PDB の結晶構造を用いた TD-DFT 計算の結果 (図 6-13) から、フェニルボロン酸誘導体の CT 遷移が確認された。加えて、外部磁場印加に対する PDB 室温燐光強度変化 (図 6-7) から、項間交差メカニズムは hfc 機構によるものと推定された。これらをまとめると、励起から項間交差までのフェニルボロン酸誘導体の室温燐光発光プロセスは、安息香酸誘導体と同じく、 $S_0 \rightarrow {}^1CT \rightarrow {}^3CT$  となる。項間交差後の燐光発光過程については、第五章に述べたように、(A)  ${}^3CT$  から直接  $S_0$  に遷移する際に発光する、または(B)  ${}^3CT$  が  $T_1$  と  $S_0$  に解裂し、この  $T_1$  が  $S_0$  へ遷移して発光する、という二通りの経路が考えられる (図 6-14)。

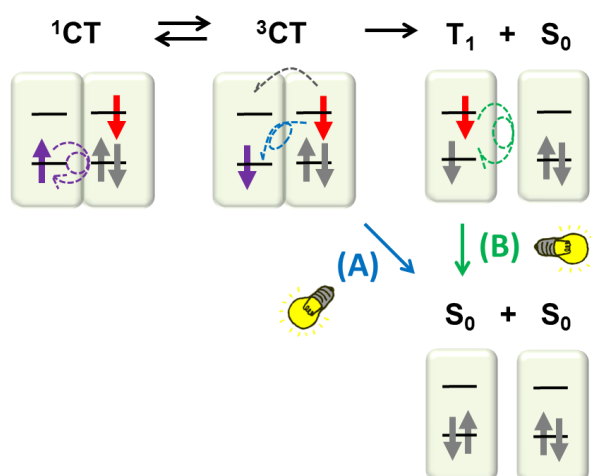
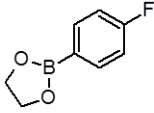


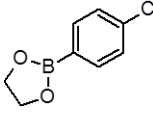
図 6-14 CT 錯体での項間交差後、燐光発光を伴い基底状態に戻る 2 つのルート : (A)  ${}^3CT$  から燐光を生じて直接 2 つの  $S_0$  を生じるルート、(B)  ${}^3CT$  が  $T_1$  と  $S_0$  に解裂し、この  $T_1$  が  $S_0$  へ遷移する際に燐光を発するルート (図 5-1 を再掲載した)

安息香酸誘導体では、ハロゲン原子を導入した安息香酸の燐光寿命を比較した結果、重原子効果によって燐光寿命が短くなることを確認し、その室温燐光は  $T_1 \rightarrow S_0$  遷移から発せられる (上図中、(B)のルート) という結論を得た。以下、フェニルボロン酸誘導体においても同様の試みを行い、その室温燐光の発光過程を調べる。すなわち、フェニルボロン酸エチレングリコールエステルの 4 位 ( $p$ -) にハロゲン原子を導入した  $p$ -X-PhBEG (X = F, Cl, Br, I) 固体の燐光寿命を測定し比較した (表 6-6)。

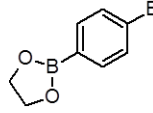
表 6-6 ハロゲン置換フェニルボロン酸エチレングリコールエステルの室温燐光発光寿命<sup>[B]</sup>



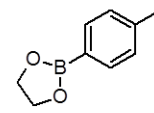
*p*-F-PhBEG



*p*-Cl-PhBEG



*p*-Br-PhBEG



*p*-I-PhBEG

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_1$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_2$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_3$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
<i>p</i> -F-PhBEG (285/488)	2.3 (41%)	1.4 (59%)	-	1.7
<i>p</i> -Cl-PhBEG (252/498)	1.7 (0.14%)	0.36 (26%)	0.21 (74%)	0.25
<i>p</i> -Br-PhBEG (300/501)	1.4 (0.16%)	0.36 (3.5%)	0.17 (96%)	0.18
<i>p</i> -I-PhBEG (330/558)	0.016 (62%)	0.0065 (38%)	-	0.012

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光波長, (b) 成分  $n$  の平均寿命, (c) 成分  $n$  の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均

ハロゲン置換フェニルボロン酸エステルの燐光平均寿命の加重平均は、*p*-F : 1.7 s、*p*-Cl : 0.25 s、*p*-Br : 0.18 s、*p*-I : 0.012 s であり、ハロゲン原子番号が大きくなるに伴い、燐光寿命が短くなっている。したがって、このフェニルボロン酸エステルの室温燐光には重原子効果が作用していることがわかった。なお、ハロゲン置換フェニルボロン酸エステルの時間分解発光および励起スペクトルを以下の図 6-15 に示す。蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトルについては、実験の部 図 6-22 に示した。

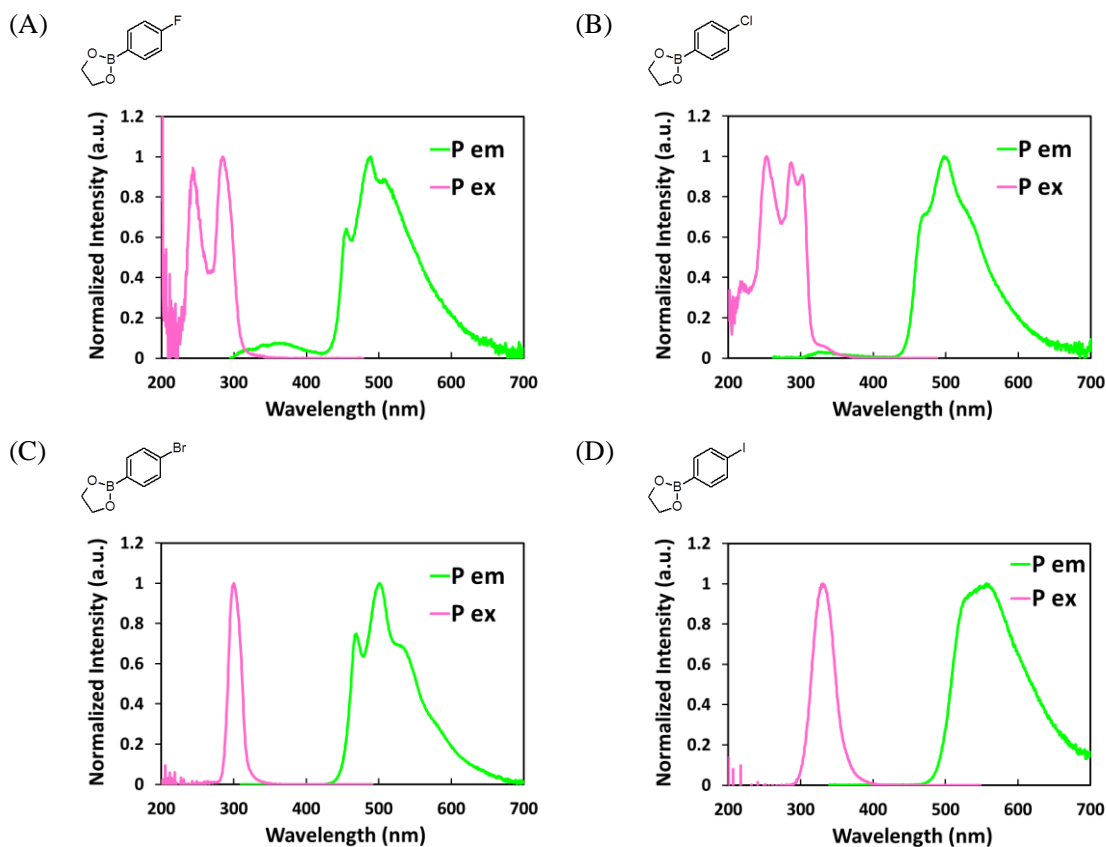


図 6-15 ハロゲン置換フェニルボロン酸エチレングリコールエステル の時間分解発光および励起スペクトル<sup>[B]</sup>、(A) *p*-F-PhBEG、(B) *p*-Cl-PhBEG、(C) *p*-Br-PhBEG、(D) *p*-I-PhBEG : 図中、P em は時間分解発光スペクトル、P ex は時間分解励起スペクトルを表す (励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、レスポンス 0.2 s、*p*-I-PhBEG 以外のハロゲン置換ボロン酸エステルについては、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、感度 very low、*p*-I-PhBEG は、周期 25 ms、遅延時間 11 ms、積分時間 7 ms、感度 low で測定した)。発光強度は各ピークの頂点を標準化して示した

上図 *p*-F-PhBEG および *p*-Cl-PhBEG では燐光に加えて遅延蛍光スペクトルが観察されており、F 化体では遅延蛍光ピーク強度は燐光ピーク強度の 6.8%、Cl 化体では 3.2%である。また、*p*-Br-PhBEG と *p*-I-PhBEG では遅延蛍光は観察されなかった。図 6-4-A の無置換フェニルボロン酸 (PB) の時間分解発光スペクトルでも遅延蛍光が見られ、その遅延蛍光ピーク強度は燐光ピーク強度の 22%であった。すなわち、置換ハロゲンの原子番号が大きくなるにつれ、遅延蛍光の対燐光強度比は減少している。重原子効果によって  $T_1$  の存在時間が短縮されると TTA が生じる確率も減少するはずであり、ここに示されたハロゲン置換に伴う遅延蛍光強度の減少も、フェニルボロン酸誘導体の遅延蛍光メカニズムは TTA であるこ

とを裏付ける。*p*-F-PhBEG および *p*-Cl-PhBEG の遅延蛍光寿命を求めたところ (実験の部、表 6-10)、F 化体の平均寿命の加重平均は 0.92 s、Cl 化体では 0.12 s であり、遅延蛍光寿命においてもハロゲン原子番号が大きい方が寿命は短くなることが確認された。

さらに、*p*-X-PhBEG (X = F, Cl, Br, I) の光物性値を以下にまとめた (表 6-7)。ハロゲン置換安息香酸においてそうであったように、ハロゲン置換フェニルボロン酸エステルでも、置換ハロゲンの原子番号が大きくなっても燐光ピーク強度 (表中、Int.) が大きくなる傾向は見られなかった。もし項間交差がスピン軌道相互作用 (重原子効果) を受ける  $S_1 \rightarrow T_n$  であるならば、ハロゲンが大きくなるにつれて項間交差の速度が高くなり、燐光ピーク強度にも相関が見られると予想される。実際は相関が見られなかったことから、フェニルボロン酸誘導体の項間交差はスピン軌道相互作用以外の機構による寄与が大きいと推定され、図 6-6 に示した磁場効果の結果は、項間交差が hfc 機構由来であることを支持する。以上より、フェニルボロン酸誘導体では CT 吸収、CT 錯体中での hfc 機構による項間交差、 $^3CT$  から生じる  $T_1$  からの燐光発光が確認され、これらをまとめるとその室温燐光発光プロセスは、 $S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$  となる。よって、フェニルボロン酸誘導体の室温燐光プロセスは、安息香酸誘導体と同じものであることがわかった。

表 6-7 ハロゲン置換フェニルボロン酸エチレングリコールエステルの光物性値<sup>[B]</sup>

Compound <sup>(a)</sup>	$F_{ex}$ (nm) <sup>(b)</sup>	$F_{em}$ (nm) <sup>(c)</sup>	$P_{ex}$ (nm) <sup>(d)</sup>	$P_{em}$ (nm) <sup>(e)</sup>	Int. (a.u.) <sup>(f)</sup>	$\Phi_F$ (%) <sup>(g)</sup>
<i>p</i> -F-PhBEG	313	370	285	488	7.93	53
<i>p</i> -Cl-PhBEG	302	339	252	498	50.4	10
<i>p</i> -Br-PhBEG	309	331	300	501	22.9	7.3
<i>p</i> -I-PhBEG	330	558	330	558	0.0503	0.038

(a) 周期 : 100 ms, 遅延時間 : 50 ms, 積分時間 : 25 ms で時間分解スペクトルを測定、(b)  $F_{ex}$  : 蛍光励起ピーク波長、(c)  $F_{em}$  : 蛍光ピーク波長、(d)  $P_{ex}$  : 燐光励起ピーク波長、(e)  $P_{em}$  : 燐光ピーク波長、(f) Int. : 燐光ピーク強度 (測定パラメーター : 励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)、(g)  $\Phi_F$  : 蛍光量子収率

### 第三節 その他の室温残光有機化合物

本研究の室温残光スクリーニングでは、これまでに述べた安息香酸、フェニル酢酸、フェニルボロン酸誘導体以外にも、フルオレン、ジベンゾフラン、カルバゾール、ベンゾフェノン、ベンズアミド、ベンズアミジン塩酸塩、トリアジン、シアヌル酸、メラミン、4-ヒドロキシ安息香酸、4-メトキシ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-ビニル安息香酸、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸モノメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸モノメチル、メリト酸（ベンゼンヘキサカルボン酸）、ハイドロキノン、*p*-ニトロフェノール、ベンジル、アントラセン、ナフタレン、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンボロン酸について、固体室温残光を調べた（それぞれの化学構造は実験の部、図 6-33 に示した）。なお、スクリーニングの方法は本章第二節初めに述べたものと同様であり、それぞれの固体サンプルについて、蛍光光度計によって励起光停止後 50 ms～75 ms の時間分解発光スペクトルを測定した。このスクリーニングの結果、ジベンゾフラン（Dibenzofuran）、カルバゾール（Carbazole）、シアヌル酸（Cyanuric acid）が固体状態で室温残光を発することを見出した。以下にそれぞれの化学構造および時間分解発光スペクトルを示す（図 6-16）。

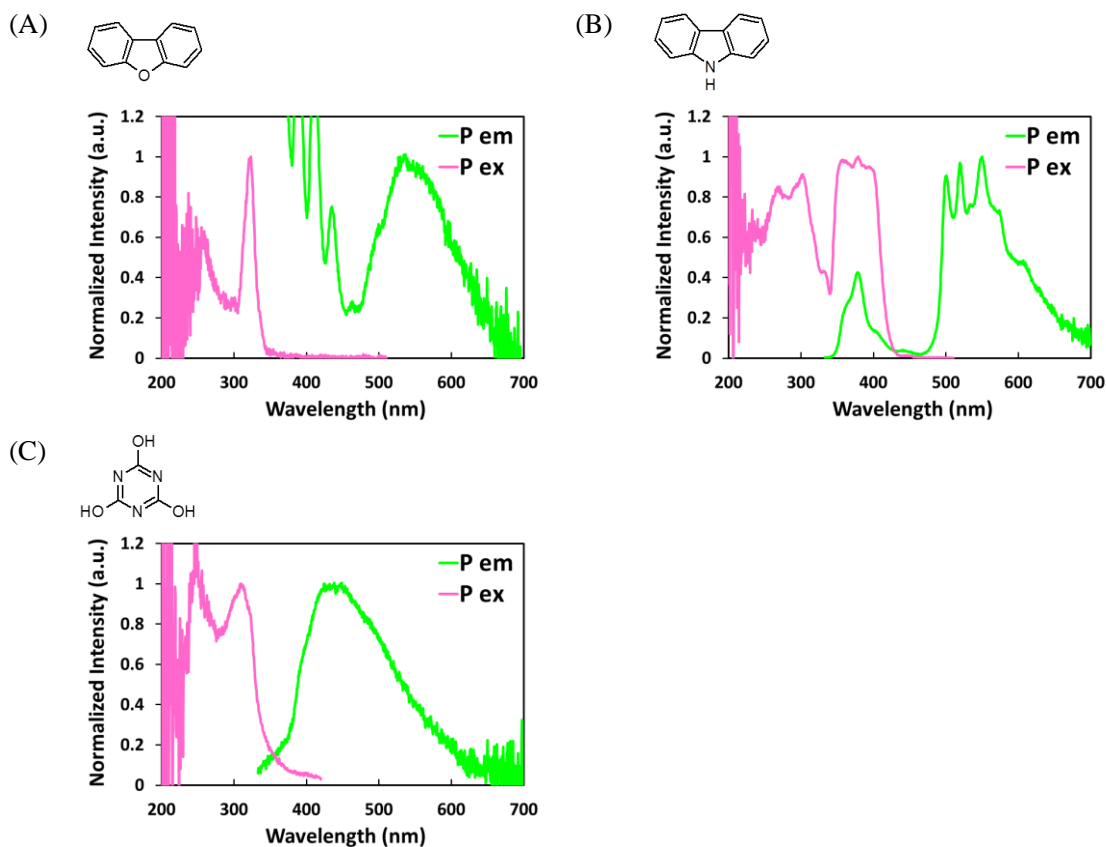


図 6-16 重原子を含まず、固体状態で室温残光を示した有機化合物 (A) Dibenzofuran、(B) Carbazole、(C) Cyanuric acid の時間分解発光スペクトル (励起波長と発光波長はジベンゾフランが 323 nm と 532 nm、カルバゾールが 380 nm と 547 nm、シアヌル酸が 310 nm と 420 nm、測定パラメーター: 励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)。発光強度は各ピークの頂点を標準化して示した

上記に示した 3 化合物のうち、カルバゾール結晶の室温残光は、1978 年に Bilen らによって報告されている<sup>[15]</sup>。しかし、その時間分解発光スペクトルは 552 nm と 568 nm の 2 つのピークを有しており、548 nm、567 nm、597 nm の 3 つのピークを有する図 6-16 のスペクトルとは異なっている。また、ジベンゾフランも Bilen らの同論文で室温残光を発することが記されているが、スペクトルおよび発光寿命は記載されていない。一方、シアヌル酸の結晶が室温かつ (サポート物質に担持されていない) 単一の固体状態という条件で残光を発することは、筆者が知る限り報告されていない。これらの化合物は CHO、CHN、または CHNO のみから成るものであり、重原子を含んでいないことから、その残光発光メカニズム解明や各種方面への応用に興味を持たれる。特にカルバゾールとシアヌル酸が室温残

光を発している結果は、分子構造中に窒素を含んでいても室温残光が可能であることを示している。加えて、ジベンゾフランおよびカルバゾールは2つの芳香環が同一平面上で連結して $\pi$ -共役系が広がっており、実際にこれらの時間分解スペクトルでは550~600 nmといった比較的長波長側にピークが観察されている。すなわち、分子の共役系を長くすることで室温残光を長波長側にシフトできることが示唆され、残光化合物の発光色バリエーションを増やすために有用な知見である。

加えて、これら化合物の室温残光寿命も、指数関数的に減衰するいくつかの寿命成分の合成であることが分かった。以下に、各化合物の平均寿命成分および加重平均を示す(表6-8)。

表 6-8 Dibenzofuran, Carbazole, Cyanuric acid の室温残光寿命

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>1</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>2</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>3</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>4</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_5$ (s) <sup>(b)</sup> (A <sub>5</sub> ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
Dibenzofuran (323/532)	1.1 (1.0%)	0.42 (5.6%)	0.094 (38%)	0.031 (55%)	-	0.088
Carbazole (380/547)	1.1 (100%)	-	-	-	-	1.1
Cyanuric acid (310/420)	2.2 (3.8%)	1.1 (41%)	0.43 (27%)	0.12 (23%)	0.031 (5.5%)	0.66

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光または遅延蛍光波長, (b) 成分 n の平均寿命, (c) 成分 n の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均

今後、上記化合物の室温残光の諸性質、発光メカニズムの解明が課題である。また、ジベンゾフラン、カルバゾール、シアヌル酸の構造をベースとして新たな室温残光物質の探索、デザインおよび合成を行うことも考えられる。

#### 第四節 まとめ

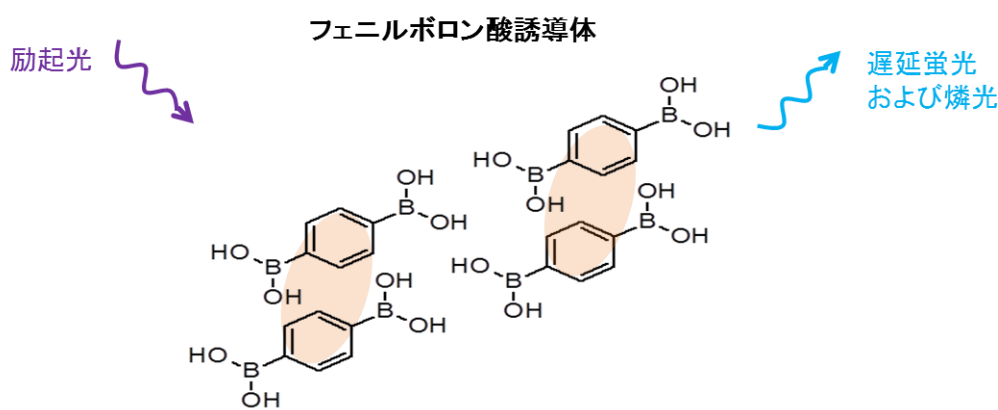
安息香酸およびフェニル酢酸誘導体につき、固体状態のフェニルボロン酸誘導体の室温残光を見出し、この残光の諸性質および発光メカニズムについて検証した。まず、フェニルボロン酸誘導体である PB、PDB、PDBEG の室温残光の様子を写真によって示したが、いずれも残光は淡青色であり、安息香酸誘導体の緑色残光とは異なる発光色が確認された。さらに各種分光スペクトルと発光寿命を明らかにしたところ、燐光に加えて遅延蛍光が観察された。

続いて、PDB の室温燐光に対する外部磁場の影響を調べ、20 mT までの外部磁場印加に伴って燐光強度が減少し、20~80 mT までの磁場印加では燐光強度が増加に転じることを見出した。比較的弱い磁場下での項間交差の減少と比較的強い磁場下での項間交差の増加は、hfc 機構による効果と  $\Delta g$  機構による効果が同時に生じている結果である。よって、PDB の項間交差メカニズムも、IPA と同じく、hfc 機構であることが示された。さらに、PB のベンゼン環上水素を重水素で置換した化合物、PB- $d_5$  結晶の時間分解発光スペクトルを測定し、室温燐光に対する重水素置換効果を調べた結果、PB- $d_5$  のスペクトル強度は全体的に PB よりも低く、前者の燐光ピーク強度は後者の 61% に減少した。よって、IPA および Bz で観察されたベンゼン環上重水素置換による燐光強度の減少が PB でも同じく観察され、フェニルボロン酸誘導体の項間交差メカニズムが hfc 機構であることの裏付けとなった。

PDB にエチレングリコールを導入したボロン酸エステルである PDBEG に続き、さらに嵩高い 1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、ピナコールを用いてエステル化した PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu、PDB-pin を調製し、これらの時間発光分解スペクトルを比較して、分子間距離が異なる化合物での室温残光変化を調べた。エステル部分が嵩高くなるにつれて燐光強度は、PDBEG~PDB-1,2Pr>PDB-2,3Bu>PDB-pin の順に低下し、遅延蛍光においても PDBEG>PDB-1,2Pr>PDB-2,3Bu>PDB-pin、の順に強度が減少した。したがって、嵩高いエステルの導入により結晶格子中での分子間距離が離れるにつれて、室温残光が生じにくくなることが示された。さらに、室温燐光を発する PDBEG、PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu では、室温燐光が観察されない PDB-pin では見られない 300~400 nm の幅広の吸収帯が観察され、安息香酸誘導体と同じく、CT 吸収が生じていることが示唆された。加えて、PDB 結晶構造中のトリマーを用いた TD-DFT 計算を行った結果、分子間  $\pi$ - $\pi^*$  遷移が生じることがわかり、CT 遷移が確認された。フェニルボロン酸誘導体においても結晶格子中での密なパッキングにより無輻射遷移が抑えられること、また隣り合った 2 分子間での CT 遷移が必要であるため、分子間距離が小さいことが重要であると考えられる。

第五章で安息香酸の室温燐光は  $T_1 \rightarrow S_0$  遷移から発光されることを明らかにしており、本

章でもフェニルボロン酸誘導体の燐光発光過程について同様に検証した。PB エステルのベンゼン環の水素原子の一つをハロゲン原子 (F, Cl, Br, I) に置換した化合物それぞれの燐光寿命を解析した結果、置換ハロゲンの原子番号が大きくなるに伴い、燐光寿命の加重平均が小さくなることがわかった。すなわち、燐光発光過程に重原子効果が働いている証拠であり、フェニルボロン酸誘導体においても安息香酸と同様に、 $^3CT$  が  $T_1$  と  $S_0$  に解裂し、この  $T_1$  が  $S_0$  に遷移する際に燐光が放出されると考えられた。以下、フェニルボロン酸誘導体の室温残光について得られた知見をまとめて図示した (図 6-17)。なお、図には例として PDB (*p*-フェニレンジボロン酸) を示した。



- CT遷移、hfc機構による項間交差、 $T_1$ からの燐光発光  
( $S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ : 安息香酸誘導体と同様)
- TTAによる遅延蛍光(安息香酸誘導体と同様)
- ボロン酸エステルも燐光発光、ただし密なパッキングは有効  
(水素結合は必須ではないが、エステルが嵩高くなると発光減)

図 6-17 フェニルボロン酸誘導体結晶の室温残光に関する知見 (図には例として PDB を示した)

フェニルボロン酸誘導体の室温残光について、安息香酸誘導体の室温残光機構と多くの共通点がみられた。すなわち、(1) 燐光とともに遅延蛍光が観察された、(2) 遅延蛍光のメカニズムは TTA である、(3) 励起光照射によって CT 遷移 (分子間  $\pi$ - $\pi^*$  遷移) が生じる、(4) 項間交差メカニズムが hfc 機構である、(5) 燐光が  $T_1$ - $S_0$  遷移から発光される、点が安息香酸誘導体と同様であり、フェニルボロン酸誘導体の室温燐光発光に至る一連のプロセスは、 $S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$  となり、安息香酸誘導体の発光プロセスと同じである。一方、相違点としては、安息香酸誘導体が緑色の残光を発する点に対し、フェニルボロン酸誘導体の残光は淡青色であること、安息香酸誘導体ではエステル化すると燐光強度が減少

するが、PDB のエチレングリコールエステル体である PDBEG の室温燐光強度は PDB とほぼ同等であり、さらに発光寿命はむしろ延長されたこと、が挙げられる。安息香酸およびフェニル酢酸誘導体に加え、フェニルボロン酸誘導体にも室温燐光が見出されたことから、室温燐光にカルボン酸構造は必須ではなく、加えて、フェニルボロン酸エステルも室温燐光を発することからボロン酸構造も必須とはいえず、結晶中で分子間水素結合の形成がなくても室温燐光は可能であることがわかった。

加えて本章においては、さらなる室温燐光有機化合物としてジベンゾフラン、カルバゾール、シアヌル酸を見出し、これらの時間分解スペクトルと発光寿命を示した。いずれも重原子を含まず、シンプルな構造を有しており、特にカルバゾールの構成元素は炭素、水素、窒素のみであり、酸素を含んでいない。したがって、これまで本研究で見出された室温燐光有機化合物に共通する化学構造は、ベンゼン環のみである。

今後、本研究結果を活かして生命科学への応用に有用な室温燐光化合物をデザインする際にベースとなる分子構造としては、IPA などの安息香酸誘導体に加え、PDB や PDBEG などのフェニルボロン酸、フェニルボロン酸エステル構造も参考となるはずである。

## 実験の部 (第六章)

### 一般的事項

蛍光、時間分解、固体吸収スペクトルおよび蛍光量子収率などの光物性値の測定は、第二章 実験の部に記載の方法と同様に分光光度計 FP-8500 (日本分光) を用いて行った。また、化合物の発光寿命測定と解析も、第二章 実験の部記載の方法と同様に実施した。

### 測定サンプルの調製

本章で各スペクトルを測定した化合物は、特に断りのない限り購入した試薬を再結晶によって精製、または有機合成によって得たものを分光測定に用いた。ただし、ジベンゾフラン、カルバゾール、シアヌル酸については粉状の試薬をそのまま測定に用いた。PB (>97%, 東京化成)、PDB (>97%, 東京化成) および PB-*d*<sub>5</sub> (>98.0%D, 和光純薬) は、超純水 (Millipore Milli-Q Integral-3) から再結晶化を行った。PB(OD)<sub>2</sub> は PB を重水 (99.8%D, NMR 溶媒、関東化学) 中で再結晶化して得た。ボロン酸エステルである PDBEG<sup>[16]</sup>、PDB-1,2Pr<sup>[17]</sup>、PDB-2,3Bu<sup>[17]</sup>、PDB-pin<sup>[18]</sup>、また *p*-F-PhBEG<sup>[19]</sup>、*p*-Cl-PhBEG<sup>[20]</sup>、*p*-Br-PhBEG<sup>[21]</sup>、*p*-I-PhBEG<sup>[22]</sup> はいずれも既知物質であり、以下に示す方法によって合成した。

### 有機合成

<sup>1</sup>H-NMR は JEOL JNM-ECS 400 (400 MHz、日本電子) により、CD<sub>3</sub>Cl を溶媒に用いて測定した。ケミカルシフト値は特に記述のない限り、溶媒に含まれる TMS (テトラメチルシラン) のシフト値 ( $\delta$ (H) 0.00) を基準とした。融点は MP90 Melting Point System (Mettler-Toledo) または Yamato Melting Point Apparatus (MP-21, ヤマト科学) を用いて測定し、特に補正を行わず記録した。合成化合物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルは、本章の最後に示した (図 6-32~6-39)。

#### (1) フェニレンジボロン酸エステル類の合成

**PDBEG** : *p*-フェニレンジボロン酸 (500 mg, 3.02 mmol) にエチレングリコール (0.843 mL, 15.1 mmol) と THF (20 mL) を加えて溶解させた後、50°C に加温しながら結晶が析出しはじめるまで溶媒を濃縮した。室温まで冷却した後、結晶をろ別し、少量の THF および醋酸エチルで洗浄後、減圧下で乾燥させて 533 mg の目的物 (収率 81%) を得た; 融点: 231-233°C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4.39 (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 7.83 (s, 4H, Ph).

**PDB-1,2Pr** : *p*-フェニレンジボロン酸 (250 mg, 1.51 mmol) に 1,2-プロパンジオール (0.441 mL, 6.02 mmol) と THF (5 mL) を加え、室温で 1 時間静置した。溶媒を減圧留去した後、残渣に 25 mL のヘキサンを加えてよく振り混ぜた。遠心分離 (3000 rpm, 5 分) して上清を

取り、そのまま室温で静置した。生じた結晶をろ別し、減圧下で乾燥後、144 mg の目的物 (収率 39%) を得た; 融点: 92-94°C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.42 (d, 6H, *J* = 5.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.90 (dd, 2H, *J* = 7.2, *J* = 8.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.46 (dd, 2H, *J* = 7.6, *J* = 9.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.73 (qt, 2H, *J* = 7.2 Hz, CH), 7.82 (s, 4H, Ph).

**PDB-2,3Bu**: *p*-フェニレンジボロン酸 (500 mg, 3.02 mmol) に 2,3-ブタンジオール (1.1 mL, 12.1 mmol) と THF (10 mL) を加え、室温で 1 時間静置した。減圧下で溶媒を留去した後、残渣に 50 mL のヘキサンを加えた。遠心分離 (3000 rpm, 5 分) 後に上清を取り、そのまま室温で静置した。生じた結晶をろ別して減圧下で乾燥後、540 mg の目的物 (収率 65%) を得た; 融点: 133-136°C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.28-1.32 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.43 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.15-4.22 (m, 2H, CH), 4.67-4.75 (m, 2H, CH), 7.81 (s, 4H, Ph).

**PDB-pin**: *p*-フェニレンジボロン酸 (300 mg, 1.81 mmol) にピナコール (470 mg, 3.98 mmol) と THF (18 mL) を加え、室温で 2.5 時間静置した。減圧下で溶媒を留去した後、メタノールから再結晶させ 289 mg の目的物 (収率 48%) を得た; 融点: 234-236°C (文献値<sup>[18]</sup>: 230-232°C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.35 (s, 24H, CH<sub>3</sub>), 7.80 (s, 4H, Ph).

## (2) ハロゲン置換フェニルボロン酸エステル類の合成

***p*-F-PhBEG**: *p*-F-フェニルボロン酸 (1.00 g, 7.15 mmol) にエチレングリコール (1.20 mL, 21.4 mmol) と THF (20 mL) を加え、室温で 1 時間静置した。減圧下で溶媒を留去した後、残渣に 35 mL のヘキサンを加えた。遠心分離 (3000 rpm, 3 分) して上清を取り、そのまま室温で静置した。生じた結晶をろ別し、1.08 g の目的物 (収率 91%) を得た; 融点: 52-53°C (文献値<sup>[19]</sup>: 50-51°C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.37 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.05-7.09 (m, 2H, Ph), 7.81 (dd, 2H, *J* = 6.4, *J* = 8.6 Hz, Ph).

***p*-Cl-PhBEG**: *p*-Cl-フェニルボロン酸 (1.00 g, 6.39 mmol) にエチレングリコール (1.07 mL, 19.2 mmol) および THF (20 mL) を加えて室温で 1 時間静置した。溶媒を減圧留去後、残渣に 60 mL のヘキサンを加えた。遠心分離 (3000 rpm, 3 分) した後に上清を取り分け、室温で静置した。生じた結晶をろ別し、892 mg の目的物 (収率 77%) を得た; 融点: 70-72°C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.37 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.36 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ph), 7.74 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ph) (文献値<sup>[20]</sup>: δ 4.38 (s, 4H), 7.36 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 7.74 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz)).

***p*-Br-PhBEG**: *p*-Br-フェニルボロン酸 (300 mg, 1.49 mmol) にエチレングリコール (0.250 mL, 4.47 mmol) と THF (7.5 mL) を加え、室温で 1 時間静置した。減圧下で溶媒留去後、残渣に 10 mL のヘキサンを加えた。遠心分離 (3000 rpm, 5 分) して上清を取り、室温で静置した。生成した結晶をろ別して 192 mg の目的物 (収率 57%) を得た; 融点: 97-99°C (文献値

[21]: 97-99°C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.38 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.52 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ph), 7.67 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ph).

***p*-I-PhBEG**: *p*-I-フェニルボロン酸 (300 mg, 1.21 mmol) にエチレングリコール (0.203 mL, 3.63 mmol) と THF (7.5 mL) を加え、室温で1時間静置した。溶媒を減圧留去後、残渣に10 mL のヘキサンを加えた。遠心分離 (3000 rpm, 5分) した後上清を取り、室温で静置後、生成した結晶をろ別して263 mg の目的物 (収率 86%) を得た; 融点: 96-98°C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.37 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.52 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ph), 7.74 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ph).

### フェニルボロン酸誘導体の時間分解発光および励起スペクトル

本文中で言及した PB-*d*<sub>5</sub>、PhB(OD)<sub>2</sub>、PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu の時間分解発光および励起スペクトルを以下に示す (図 6-18)。

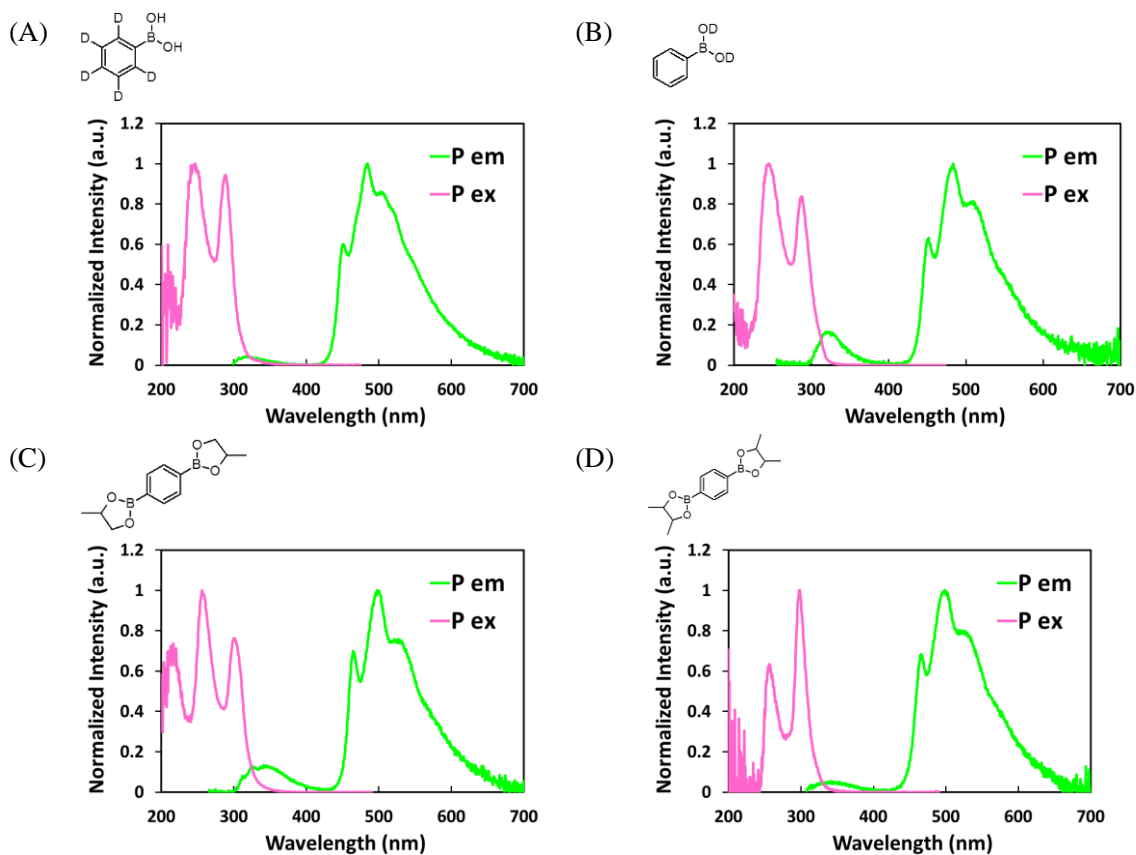


図 6-18 フェニルボロン酸誘導体結晶の時間分解発光スペクトル<sup>[B]</sup>、(A) PB-*d*<sub>5</sub>、(B) PhB(OD)<sub>2</sub>、(C) PDB-1,2Pr、(D) PDB-2,3Bu : 図中、P em は時間分解発光スペクトル、P ex は時間分解励起スペクトルを示す (測定パラメーター: 励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポ

ンス 0.2 s)。各スペクトルの発光強度ピークを標準化して表した

### PDB-pin 結晶の室温燐光の確認

フェニルボロン酸誘導体を含め、本研究で室温燐光が見出された化合物の燐光励起波長は 250 nm～360 nm の範囲にあったため、PDB-pin 結晶に対し、励起波長を 260 nm から 20 nm 刻みに 280 nm、300 nm、320 nm、340 nm、360 nm と設定して時間分解スペクトルを測定し、燐光が観察されるか調べた (図 6-17)。いずれの励起波長においても明確な発光ピークが観察されなかったため、PDB-pin 結晶は本研究の測定条件下において燐光を発しないことがわかった。

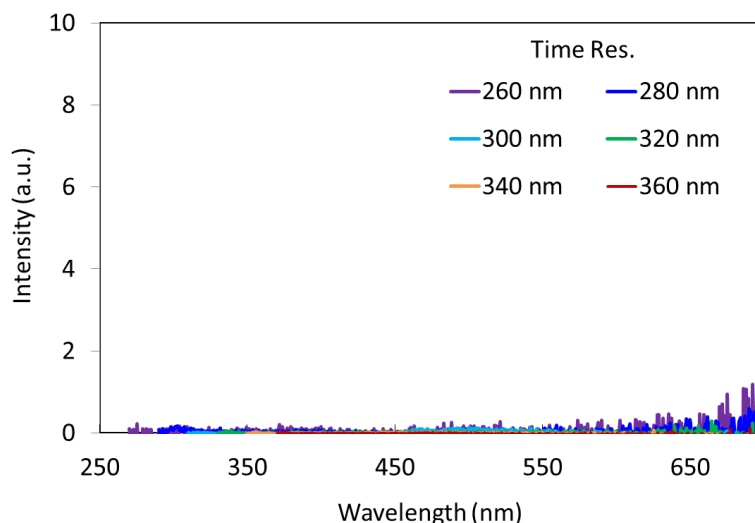


図 6-19 PDB-pin の時間分解発光スペクトル<sup>[B]</sup> (時間分解測定パラメーター：励起波長は 260 nm から 20 nm 刻みに 360 nm まで設定。励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、レスポンス 0.2 s、感度 very low)

### フェニルボロン酸誘導体の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル

フェニルボロン酸誘導体の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトルについて、PB、PDB、PDBEG は図 6-20、PB-*d*<sub>5</sub>、PhB(OD)<sub>2</sub>、PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu、PDB-pin は図 6-21、*p*-F-PhBEG、*p*-Cl-PhBEG、*p*-Br-PhBEG、*p*-I-PhBEG は図 6-22 に示した。

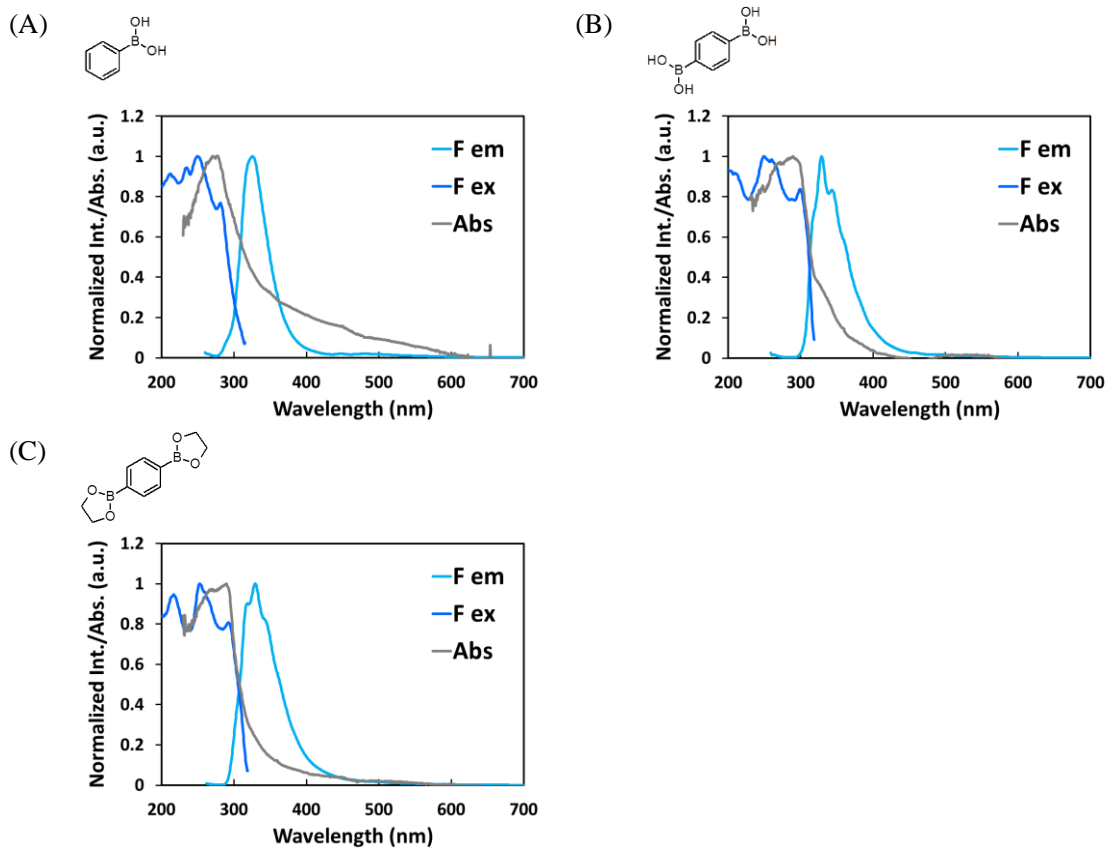


図 6-20 フェニルボロン酸誘導体結晶の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル<sup>[B]</sup>、(A) PB、(B) PDB、(C) PDBEG：図中、F em は蛍光スペクトル、F ex は蛍光励起スペクトル、Abs は固体吸収スペクトルを表す。各スペクトルの強度ピークを標準化して表した

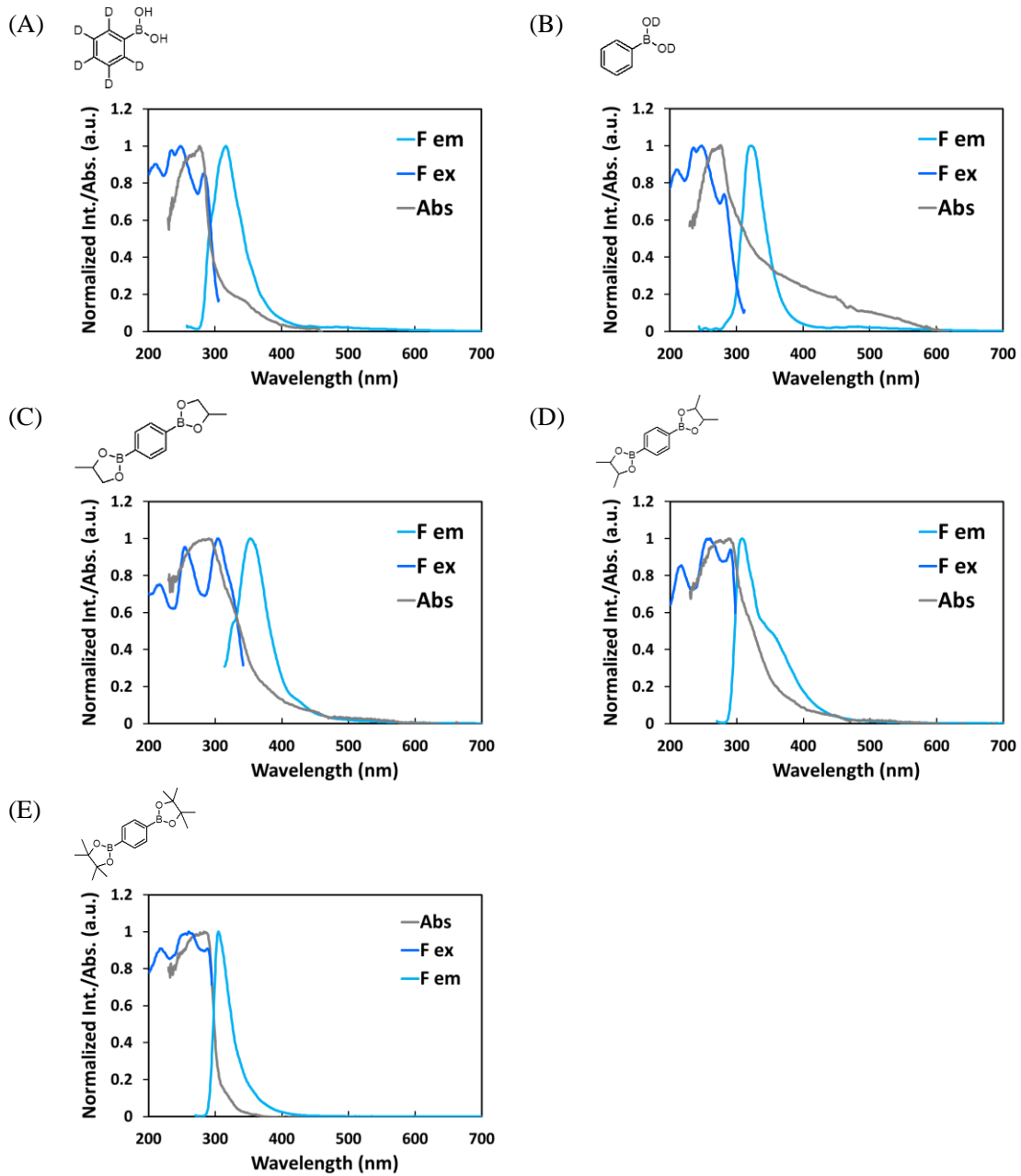


図 6-21 フェニルボロン酸誘導体結晶の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル<sup>[B]</sup>、(A) PB-*d*<sub>5</sub>、(B) PhB(OD)<sub>2</sub>、(C) PDB-1,2Pr、(D) PDB-2,3Bu、(E) PDB-pin : 図中、F em は蛍光スペクトル、F ex は蛍光励起スペクトル、Abs は固体吸収スペクトルを表す。各スペクトルの強度ピークを標準化して表した

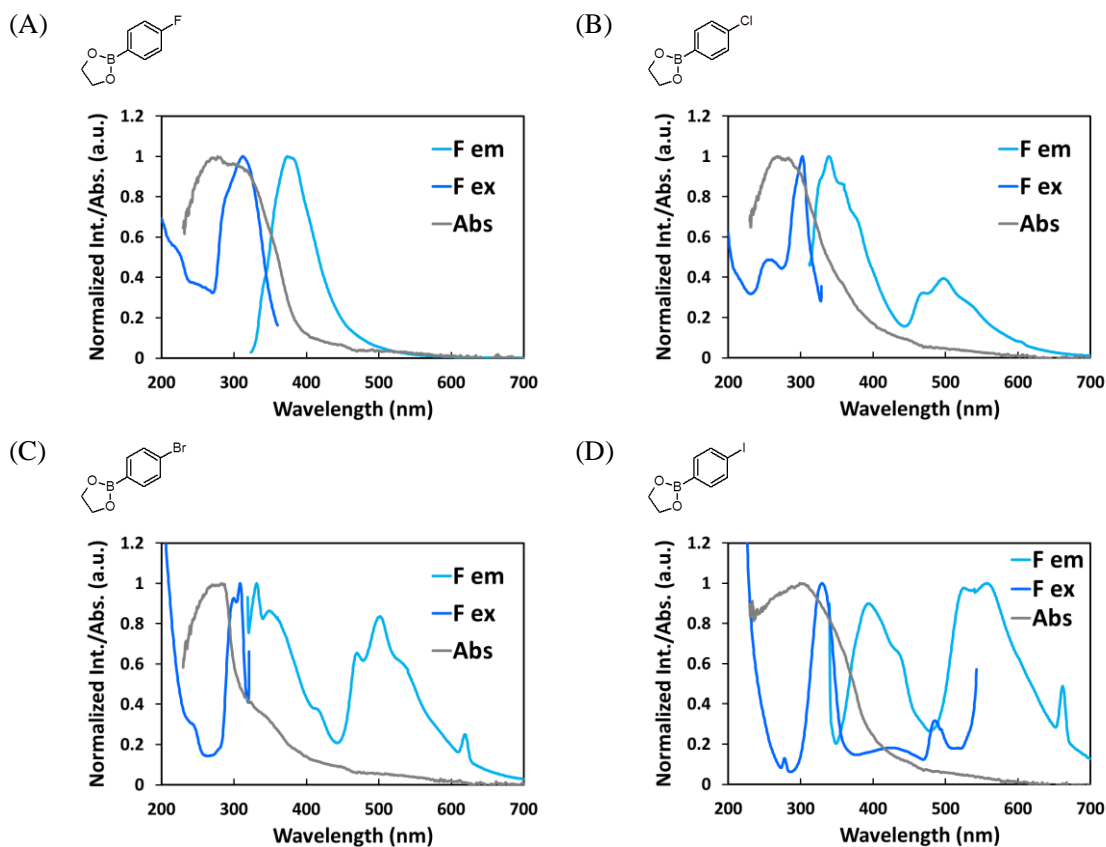


図 6-22 ハロゲン置換フェニルボロン酸エチレングリコールエステル1)の蛍光、蛍光励起および固体吸収スペクトル1)、(A) *p*-F-PhBEG、(B) *p*-Cl-PhBEG、(C) *p*-Br-PhBEG、(D) *p*-I-PhBEG：図中、F em は蛍光スペクトル、F ex は蛍光励起スペクトル、Abs は固体吸収スペクトルを表す。各スペクトルの強度ピークを標準化して表した

### 各励起光強度における燐光および遅延蛍光発光強度の測定

実験は第二章 実験の部に記載の方法と同様に行った。ただし、遮光板は用いず、FP-8500の「時間変化測定」モードにおいて励起波長を 350 nm に設定し、励起バンド幅 L5, 5, L10, 10, 20 nm における PDB 結晶の燐光または遅延蛍光強度をそれぞれ求めた。具体的には、燐光の検出波長を 494 nm、遅延蛍光の検出波長は 380 nm に設定し、励起光を 1 秒以上照射した後に停止して、励起光消光後 0.1 s 後の発光強度を求めた。各励起バンド幅での光強度 ( $\mu\text{W}$ ) は、表 2-4 を用いて得た。この発光強度と光強度との両対数プロットを行った (図 6-23)。

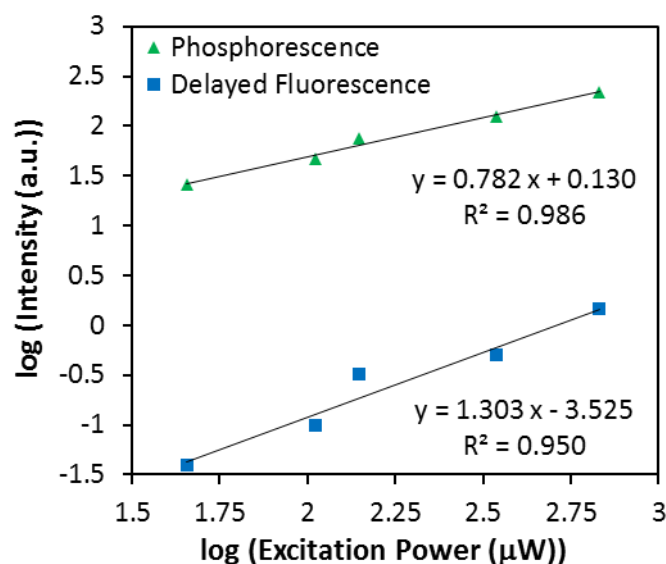


図 6-23 PDB 結晶の、各励起光強度における燐光または遅延蛍光発光強度の両対数プロット<sup>[B]</sup> (励起波長: 350 nm、燐光検出波長 494 nm、遅延蛍光検出波長 380 nm。励起光を 1 秒以上照射後に停止、消光後 0.1 s の発光強度を求めた)

#### フェニルボロン酸誘導体の光物性値

本文中に示したフェニルボロン酸誘導体である、PB-*d*<sub>5</sub>、PhB(OD)<sub>2</sub>、PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu、PDB-pin の光物性値を以下にまとめた (表 6-9)。

表 6-9 フェニルボロン酸誘導体の光物性値<sup>[B]</sup>

Compound	F <sub>ex</sub> (nm) <sup>(a)</sup>	F <sub>em</sub> (nm) <sup>(b)</sup>	P <sub>ex</sub> (nm) <sup>(c)</sup>	P <sub>em</sub> (nm) <sup>(d)</sup>	DF (nm) <sup>(e)</sup>	Φ <sub>F</sub> (%) <sup>(f)</sup>
PB- <i>d</i> <sub>5</sub>	248	316	289	485	317	20
PhB(OD) <sub>2</sub>	234	322	245	483	321	33
PDB-1,2Pr	304	352	256	500	343	44
PDB-2,3Bu	260	308	298	500	340	35
PDB-pin	260	305	-	-	-	45

(a) F<sub>ex</sub> : 蛍光励起ピーク波長、(b) F<sub>em</sub> : 蛍光ピーク波長、(c) P<sub>ex</sub> : 燐光励起ピーク波長、(d) P<sub>em</sub> : 燐光ピーク波長、(e) DF : 遅延蛍光波長、(f) Φ<sub>F</sub> : 蛍光量子収率

#### フェニルボロン酸誘導体の燐光および遅延蛍光寿命

本文中のフェニルボロン酸誘導体のうち、PB-*d*<sub>5</sub>、PhB(OD)<sub>2</sub>、PDB-1,2Pr、PDB-2,3Bu、の燐光および遅延蛍光寿命、また、*p*-F-PhBEG と *p*-Cl-PhBEG の遅延蛍光寿命を以下にま

とめた (表 6-10)。

表 6-10 フェニルボロン酸誘導体の室温燐光および遅延蛍光寿命<sup>[B]</sup>

Compound ( $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}}$ nm) <sup>(a)</sup>	$\tau_1$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_1$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_2$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_2$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_3$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_3$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_4$ (s) <sup>(b)</sup> ( $A_4$ ) <sup>(c)</sup>	$\tau_{\text{av}}$ (s) <sup>(d)</sup>
PB- <i>d</i> <sub>5</sub> (289/485) <sup>(e)</sup>	3.7 (2.7%)	1.6 (52%)	0.92 (36%)	0.22 (9.9%)	1.3
	(2897/317) <sup>(f)</sup>	0.69 (55%)	0.34 (32%)	0.071 (13%)	-
PhB(OD) <sub>2</sub> (245/483) <sup>(e)</sup>	1.6 (39%)	0.92 (50%)	0.29 (11%)	-	1.1
	(245/321) <sup>(f)</sup>	0.66 (65%)	0.23 (25%)	0.034 (10%)	-
PDB-1,2Pr (256/500) <sup>(e)</sup>	2.6 (57%)	1.6 (36%)	0.47 (7.5%)	-	2.1
	(256/343) <sup>(f)</sup>	1.2 (38%)	0.53 (41%)	0.15 (21%)	-
PDB-2,3Bu (298/500) <sup>(e)</sup>	2.5 (38%)	1.3 (45%)	0.43 (17%)	-	1.6
	(298/340) <sup>(f)</sup>	1.1 (36%)	0.41 (39%)	0.088 (25%)	-
<i>p</i> -F-PhBEG (285/363) <sup>(f)</sup>	0.92 (100%)	-	-	-	0.92
<i>p</i> -Cl-PhBEG (252/325) <sup>(f)</sup>	0.15 (60%)	0.41 (39%)	0.088 (25%)	-	0.57

(a)  $\lambda_{\text{ex}}$ : 励起波長、 $\lambda_{\text{em}}$ : 燐光または遅延蛍光波長, (b) 成分  $n$  の平均寿命, (c) 成分  $n$  の時間=0 における発光強度  $A_n$  の相対比率 ( $A_n / \sum_{n=1}^m A_n$ ), (d)  $A_n$  の相対比率を重みとして算出した平均寿命の加重平均, (e) 燐光寿命, (f) 遅延蛍光寿命

#### 外部磁場印加に伴う PDB 室温燐光強度変化の測定

PDB 結晶が発する室温燐光および遅延蛍光に外部磁場が与える影響の測定については、第三章実験の部に記載した、IPA の室温燐光に対する電磁石による外部磁場印加実験とほぼ同様に行ったが、電源として PMX110-0.6A (Kikusui) を用いた。まず、この電源と電磁石 (FSGP-90、Fujita Co.Ltd.) を連結し、ガウスメーター (5180 型、F.W. Bell 社) の先端を電磁石上の中央に設置して各電圧における磁束密度を測定した。これをグラフにプロッ

トしたところ直線が得られ（図 6-24）、以下の外部磁場印加に対する燐光強度変化測定においてはこのプロットの線形近似曲線を電圧と磁場の検量線として用いた。

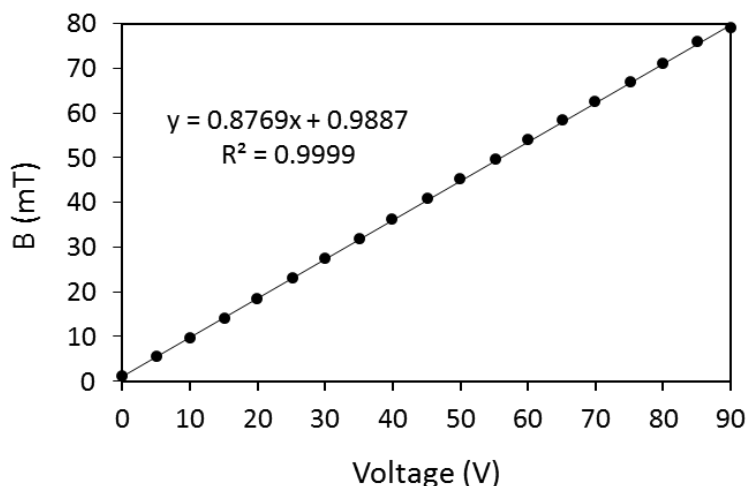


図 6-24 横軸に電圧、縦軸に磁束密度をプロットした検量線

続いて、PDB 結晶 (4.9-5.4 mg) を電磁石上の中央にのせ、上から石英ガラス (直径 20 mm、厚さ 1.0 mm) を被せ、テープで固定した。光ファイバーユニット (OBF-832、日本分光) を連結した蛍光光度計 FP-8500 から伸ばした光ファイバー (Ocean optics) の先端を、電磁石上から 10 mm の高さに固定して設置した (図 6-25)。燐光測定には FP-8500 の「時間変化測定」モードを使用し、設定パラメーターは、モード：蛍光シングル、励起バンド幅：20 nm、蛍光バンド幅：20 nm、データ取込間隔：0.01 sec、レスポンス：10 ms とし、励起光 (287 nm) を 1 秒以上照射した後シャッターを閉じ、燐光 (490 nm) または遅延蛍光 (329 nm) の減衰をシャッターが閉じた後、燐光では 10 秒後、遅延蛍光は 4 秒後まで観測した。各磁場をかけて測定を行った後に、最低磁場状態 (電源 0 V 時、1.1 mT) での測定を行い、それぞれ励起光停止後 0.1 秒から燐光では 10 秒、遅延蛍光では 4 秒までの減衰曲線強度の積分値を求め、比を算出した。この操作を 0 V から 90 V まで 5 V 刻みで行った。測定は燐光、遅延蛍光ともに 4 回を行い、相対強度比の平均値および標準誤差を求め、平均値を縦軸、磁束密度を横軸にプロットしてグラフを作成した。また、標準誤差をエラーバーとしてグラフに示した。

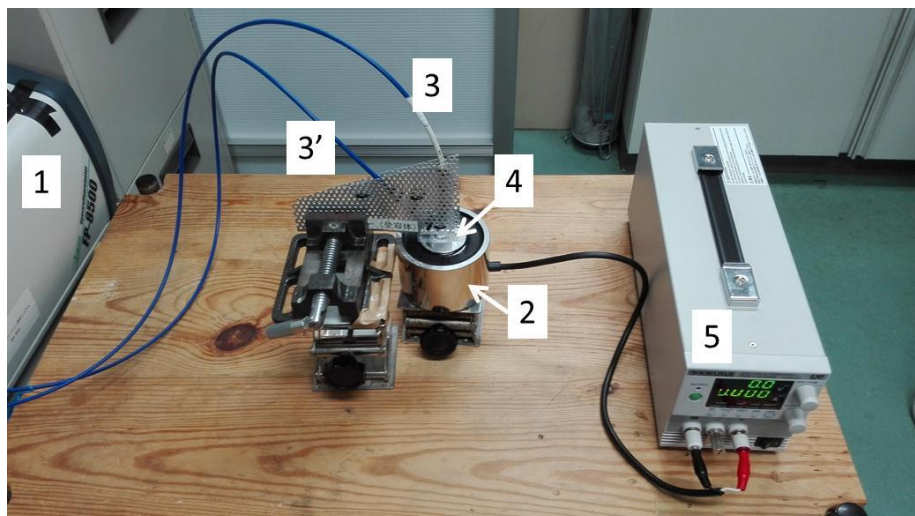
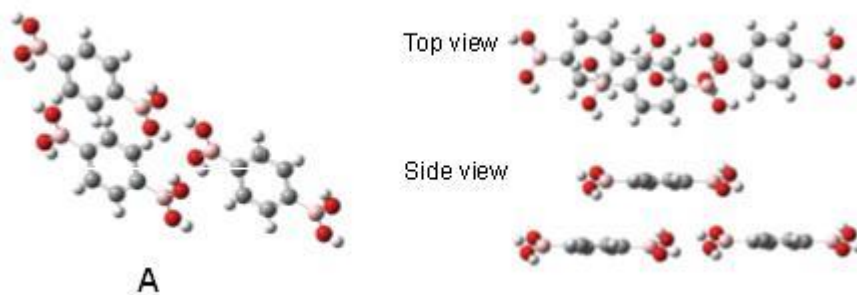


図 6-25 外部磁場として電磁石を用いた、燐光発光強度変化の測定（図中、1：分光光度計、2：電磁石、3：光ファイバー励起光出力側、3'：光ファイバー発光強度測定側、4：サンプル、5：電源。なお、測定は暗室下で行った）

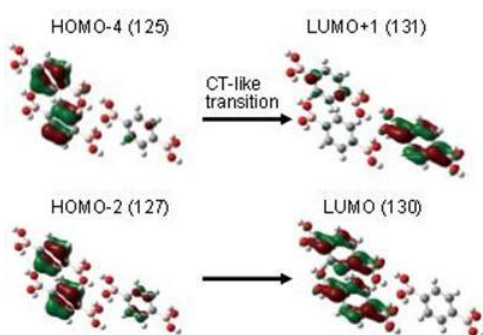
#### TD-DFT 計算による PDB の CT 遷移

CAM-B3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルの時間依存密度汎関数法（TD-DFT）により、PDB の CT 遷移を確認した。励起状態のシミュレーションには、PDB 結晶構造（IYAXAH, Cambridge Structural Database 2015）から、分子の配置が異なる 4 種類のトリマー（図 6-26, 27, 28, 29）または 3 種類のダイマー（図 6-30, 31, 32）、を用いた。トリマーを用いた計算では、図 6-26、27 および 28 に示した 3 種類の分子配置において、分子間 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移（CT 遷移）が観察された。一方、ダイマーからはいずれも CT 遷移は観察されなかった。

(A)



(B)



(C)

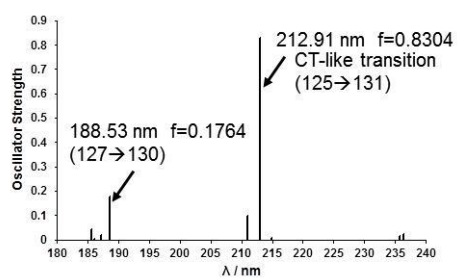


図 6-26 Gaussian09<sup>[14]</sup>を用いた CAMB3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルでの TD-DFT 計算による PDB トリマーA の CT 遷移検証。213 nm の遷移で CT が観察された<sup>[B]</sup>。(A) PDB トリマーA の構造、(B) 分子軌道、(C) 吸収スペクトル

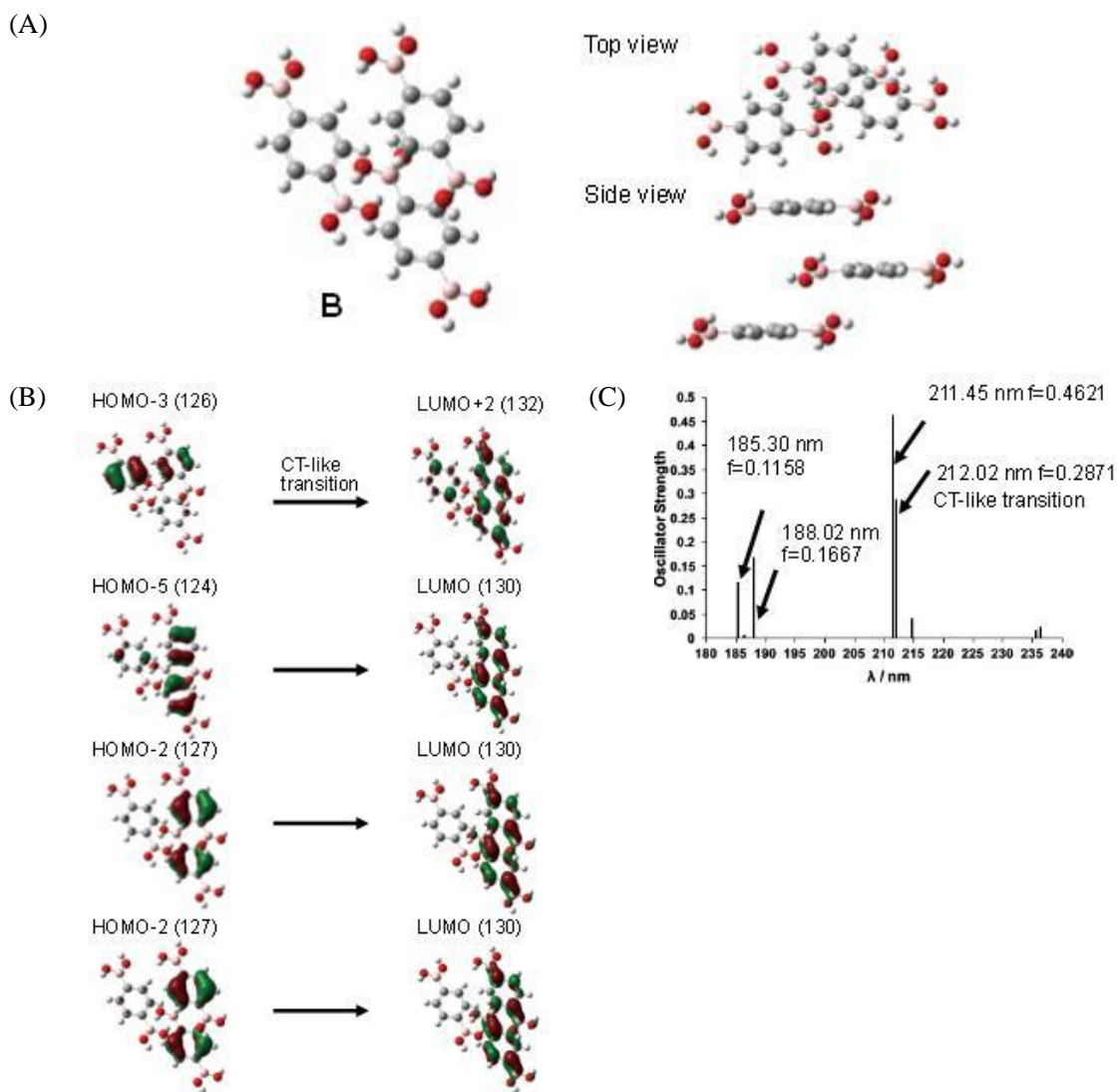


図 6-27 Gaussian09<sup>[14]</sup>を用いた CAMB3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルでの TD-DFT 計算による PDB トリマー**B** の CT 遷移検証。212 nm の遷移で CT が観察された<sup>[B]</sup>。(A) PDB トリマー**B** の構造、(B) 分子軌道、(C) 吸収スペクトル

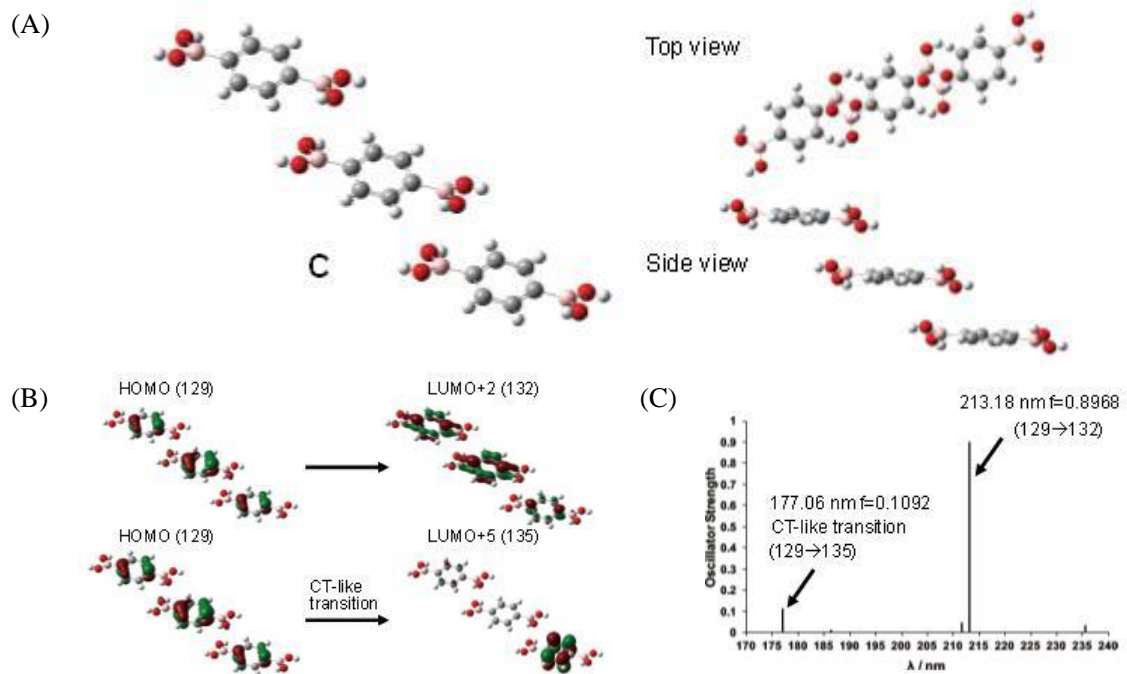


図 6-28 Gaussian09<sup>[14]</sup>を用いた CAMB3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルでの TD-DFT 計算による PDB トリマーC の CT 遷移検証。177 nm の遷移で CT が観察された<sup>[B]</sup>。(A) PDB トリマーC の構造、(B) 分子軌道、(C) 吸収スペクトル

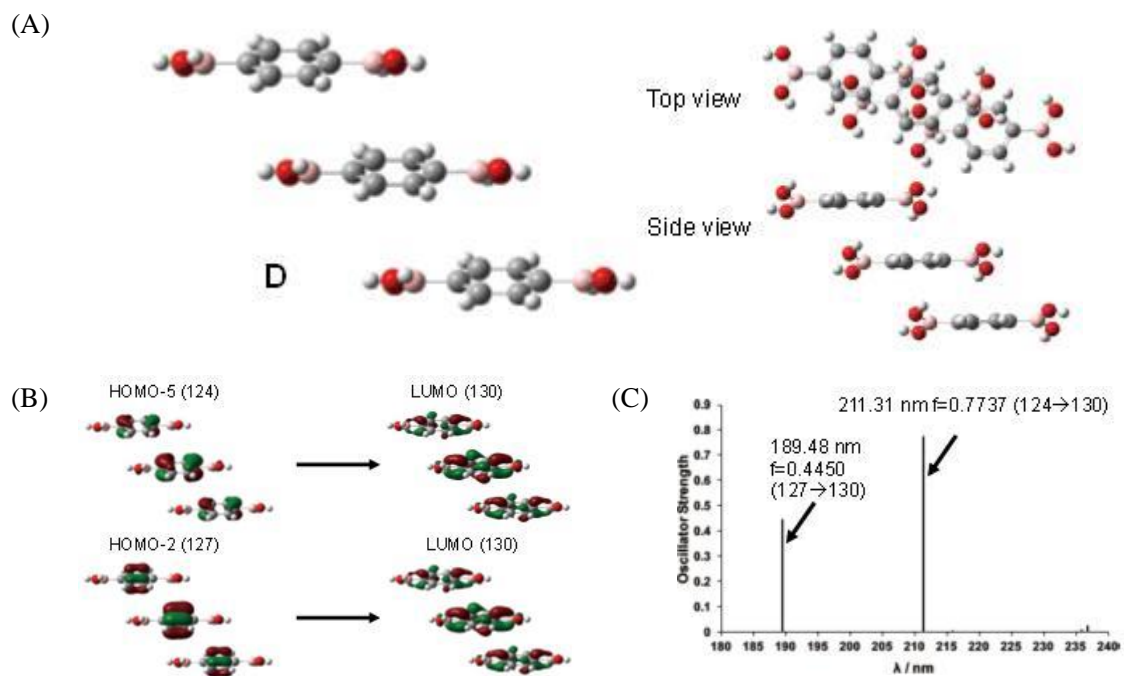


図 6-29 Gaussian09<sup>[14]</sup>を用いた CAMB3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルでの TD-DFT 計算による PDB トリマーD の CT 遷移検証。CT 遷移は観察されなかった<sup>[B]</sup>。(A) PDB トリマーD の構造、(B) 分子軌道、(C) 吸収スペクトル

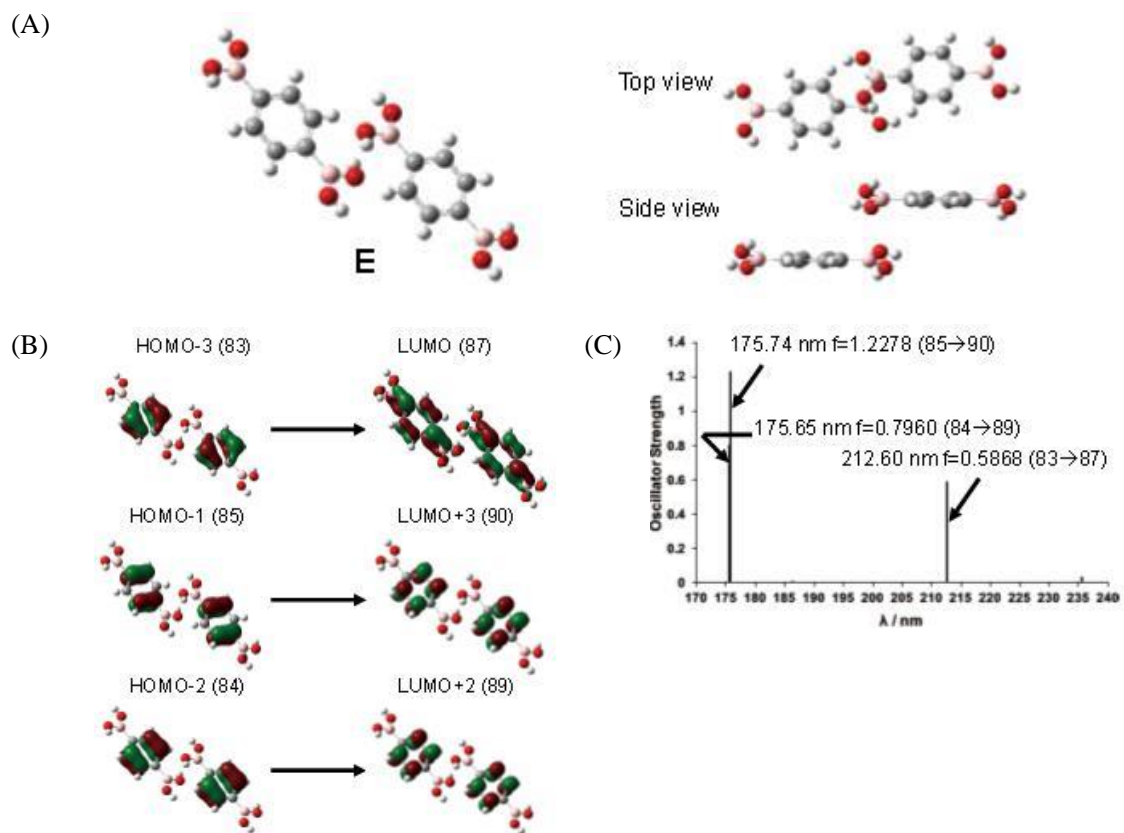


図 6-30 Gaussian09<sup>[14]</sup>を用いた CAMB3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルでの TD-DFT 計算による PDB ダイマーE の CT 遷移検証。CT 遷移は観察されなかった<sup>[B]</sup>。(A) PDB ダイマーE の構造、(B) 分子軌道、(C) 吸収スペクトル

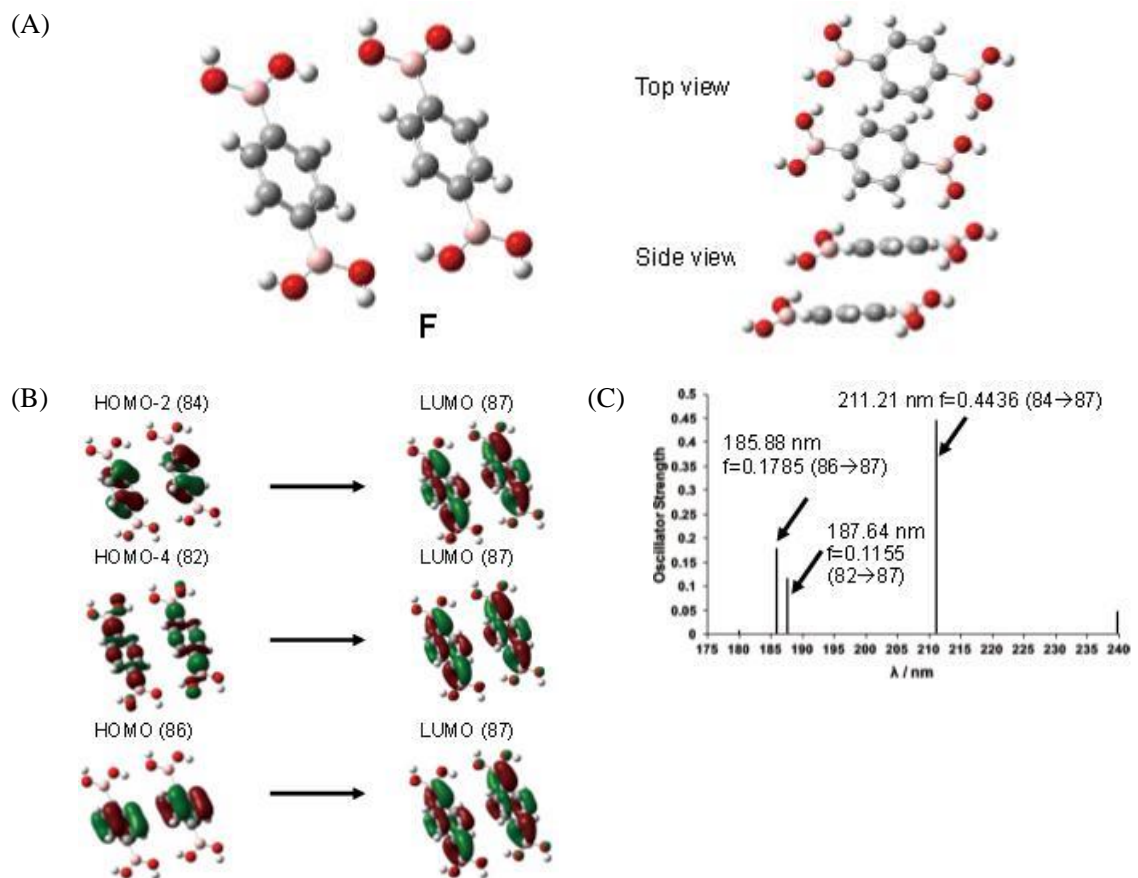


図 6-31 Gaussian09<sup>[14]</sup>を用いた CAMB3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルでの TD-DFT 計算による PDB ダイマー**F**の CT 遷移検証。CT 遷移は観察されなかった<sup>[B]</sup>。(A) PDB ダイマー**F**の構造、(B) 分子軌道、(C) 吸収スペクトル

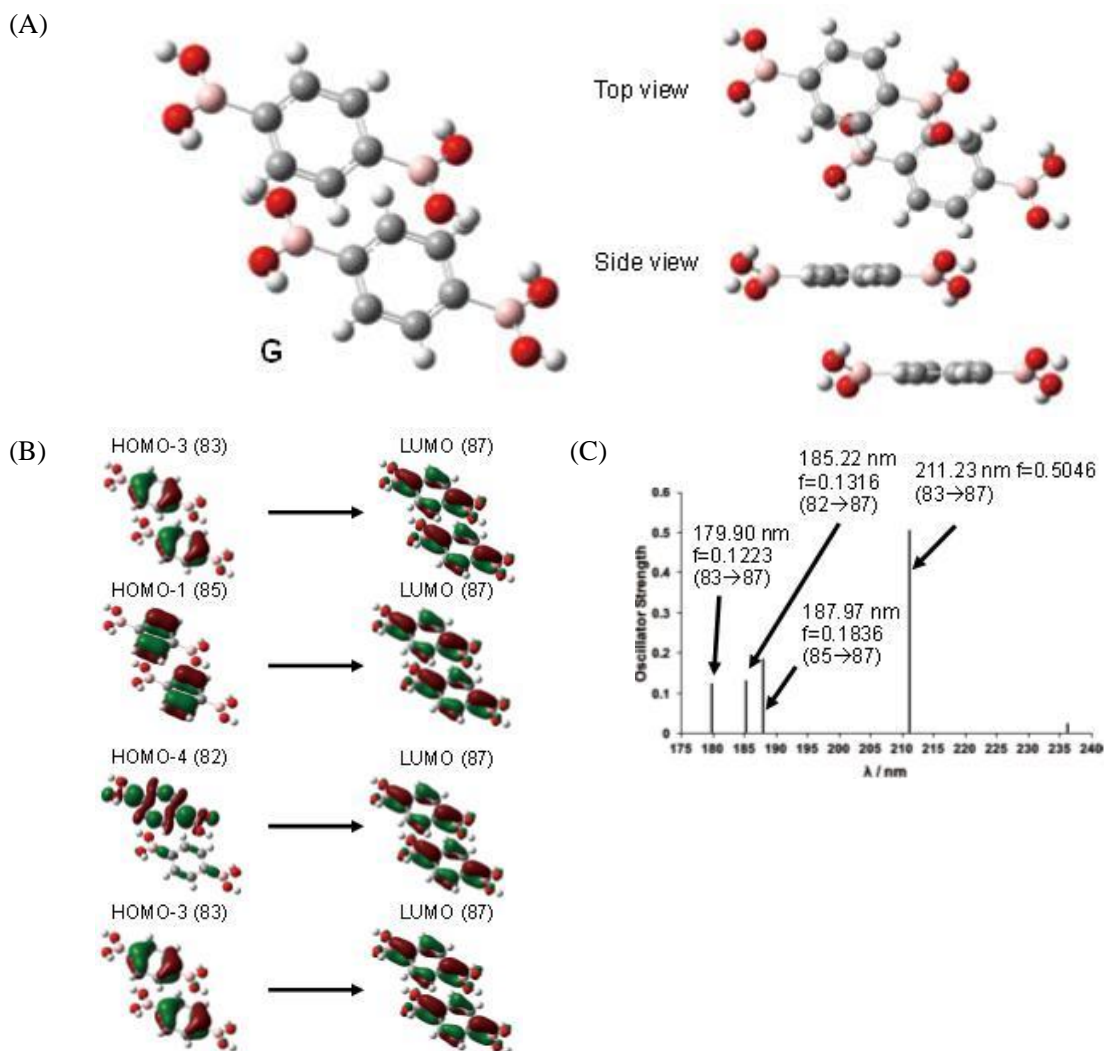


図 6-32 Gaussian09<sup>[14]</sup>を用いた CAMB3LYP/631Gd<sup>[13]</sup>レベルでの TD-DFT 計算による PDB ダイマーG の CT 遷移検証。CT 遷移は観察されなかった<sup>[B]</sup>。(A) PDB ダイマーG の構造、(B) 分子軌道、(C) 吸収スペクトル

### その他の有機化合物に対する室温残光スクリーニング

本研究でこれまで述べた安息香酸誘導体、フェニル酢酸誘導体、フェニルボロン酸誘導体の他に、以下の化合物について室温残光スクリーニングを行った。いずれのサンプルも固体状の試薬を用い、蛍光光度計 FP-8500（日本分光）で室温における時間分解発光スペクトルを測定し、残光の有無を確認した。測定パラメーターはこれまでの時間分解測定と同様に、励起バンド幅 5 nm、蛍光バンド幅 5 nm、データ取込み間隔 0.5 nm、レスポンス 0.2 s、周期 100 ms、遅延時間 50 ms、積分時間 25 ms、感度 very low に設定した。したがって、励起光停止後 50 ms 以上の発光寿命を有する残光が検出される。なお、スクリーニン

グは、フルオレン (1)、ジベンゾフラン (2)、カルバゾール (3)、ベンゾフェノン (4)、ベンズアミド (5)、ベンズアミジン塩酸塩 (6)、トリアジン (7)、シアヌル酸 (8)、メラミン (9)、4-ヒドロキシ安息香酸 (10)、4-メトキシ安息香酸 (11)、4-アミノ安息香酸 (12)、4-ビニル安息香酸 (13)、イソフタル酸ジメチル (14)、イソフタル酸モノメチル (15)、テレフタル酸ジメチル (16)、テレフタル酸モノメチル (17)、メリト酸 (ベンゼンヘキサカルボン酸、18)、ヒドロキノン (19)、*p*-ニトロフェノール (20)、ベンジル (21)、アントラセン (22)、ナフタレン (23)、1-ナフタレンカルボン酸 (24)、2-ナフタレンカルボン酸 (25)、2-ナフタレンボロン酸 (26) に対し行った (図 6-33)。このうち、ジベンゾフラン (2)、カルバゾール (3) およびシアヌル酸 (8) に明確な時間分解発光スペクトルが観測された (図 6-16)。

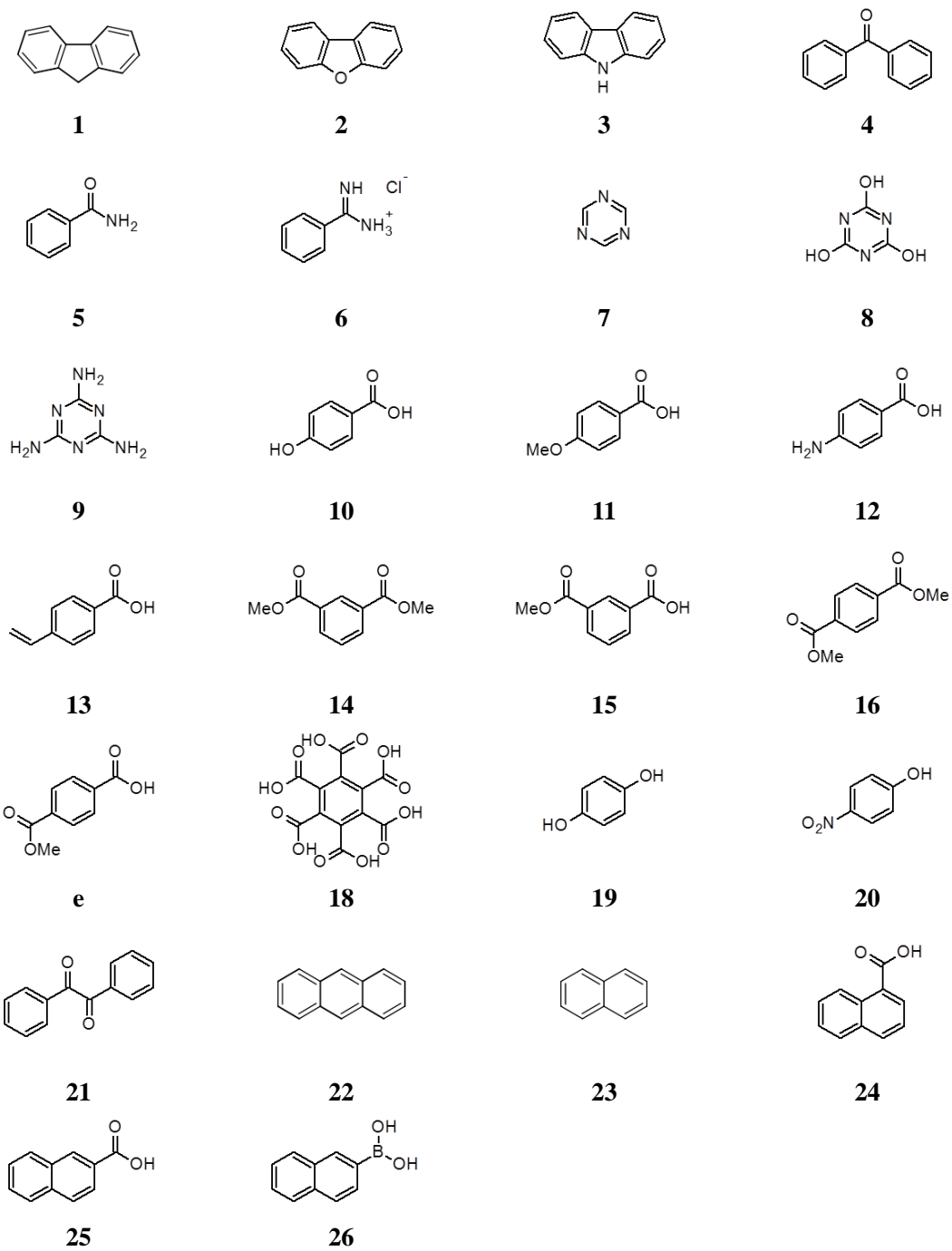


図 6-33 室温残光スクリーニングを行った化合物の構造

## 参考文献 (第六章)

- [1] Cyranski, M. K.; Jezierska, A.; Klimentowska, P.; Panek, J. J.; Sporzynski, A. *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 472-482.
- [2] Duret, G.; Quinlan, R.; Bisseret, P.; Blanchard, N. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5366-5382.
- [3] Clapp, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 523-524.
- [4] Gerhard, A.; Bässler, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7350-7356.
- [5] Hayer, A.; Bässler, H.; Falk, B.; Schrader, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11045-11053.
- [6] Bagnich, S. A.; Bässler, H.; Neher, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9178-9183.
- [7] Hayashi, H.; Sakaguchi, Y. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2005**, *6*, 25-36.
- [8] Rodgers, C. T. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 19-43.
- [9] Sakaguchi, Y.; Hayashi, H.; Murai, H.; I'Haya, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7479-7484.
- [10] Murai, H.; Kuwata, K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6247-6248.
- [11] Rodriguez-Cuamatzi, P.; Vargas-Diaz, G.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Hoepfl, H. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, o1316-1318.
- [12] Franz, D.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2433-2440.
- [13] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- [14] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [15] Bilen, C. S.; Harrison, N.; Morantz, D. *J. Nature* **1978**, *271*, 235-237.
- [16] Gil, J. M.; David, S.; Reiff, A. L.; Hegedus, L. S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5858-5865.
- [17] Bamford, W. R.; Fordham, S. *SCI Monograph* **1961**, *13*, 320-327.
- [18] Chaumeil, H.; Drian, C. L.; Defoin, A. *Synthesis* **2002**, *6*, 757-760.
- [19] Iwai, Y.; Gligorich, K. M.; Sigman, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3219-3222.

- [20] Yu, J.-Y.; Shimizu, R.; Kuwano, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6396-6399.
- [21] Wong, K.-T.; Chien, Y.-Y.; Liao, Y.-L.; Lin, C.-C.; Chou, M.-Y.; Leung, M.-K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1041-1044.
- [22] Wild, A.; Friebe, C.; Winter, A.; Hager, M. D.; Grummt, U.-W., Schubert, U. S. *Euro. J. Org. Chem.*, **2010**, 1859-1868.
- [A] 以下の投稿論文に発表した図表を改変して示した : Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani and Hideya Yuasa. “Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals *via* a radical-ion-pair mechanism”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989-15995.
- [B] 以下の投稿論文に発表した図表を改変して示した : Kuno, S., Kanamori, T., Yijing, Z., Ohtani, H. and Yuasa, H. (2017), Long Persistent Phosphorescence of Crystalline Phenylboronic Acid Derivatives: Photophysics and a Mechanistic Study. *ChemPhotoChem*. DOI: 10.1002/cptc.201600031 Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

合成化合物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (図 6-34~図 6-41)

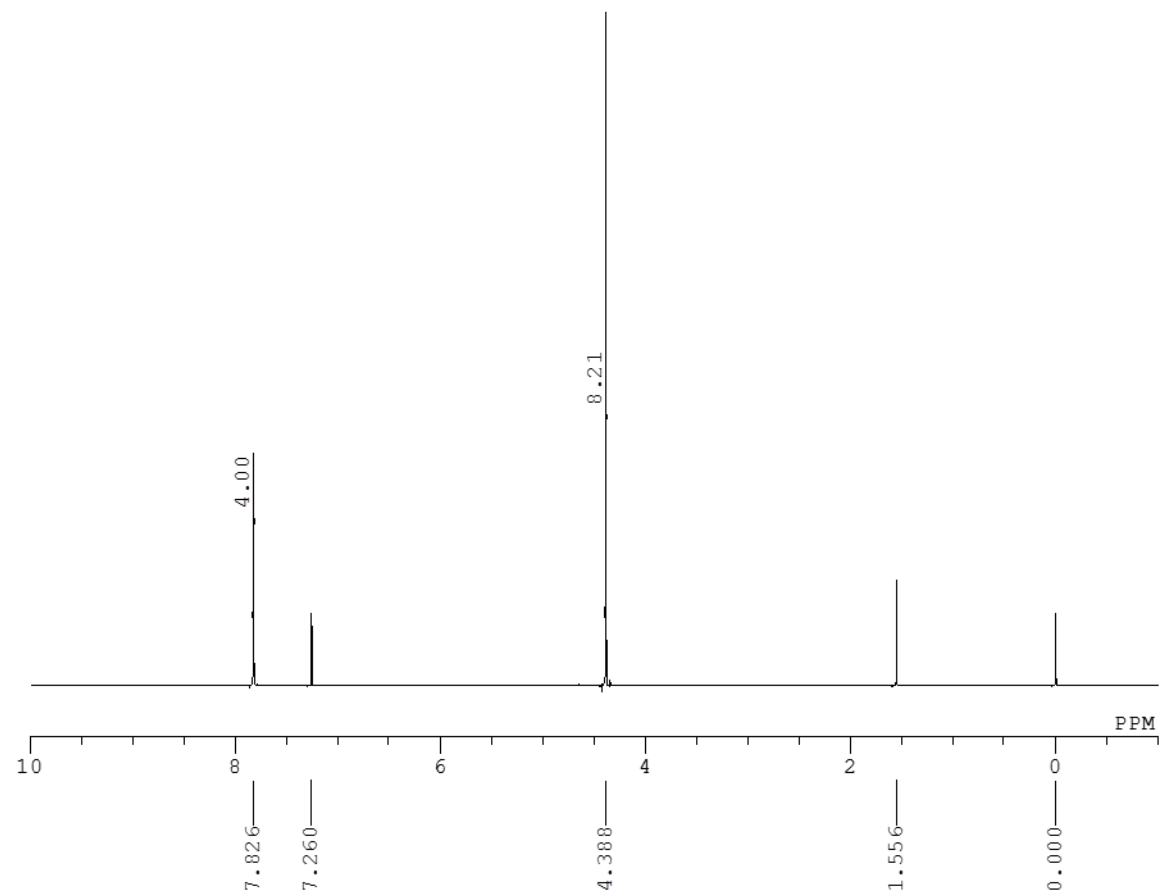
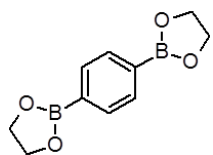


図 6-34 PDBEG の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )

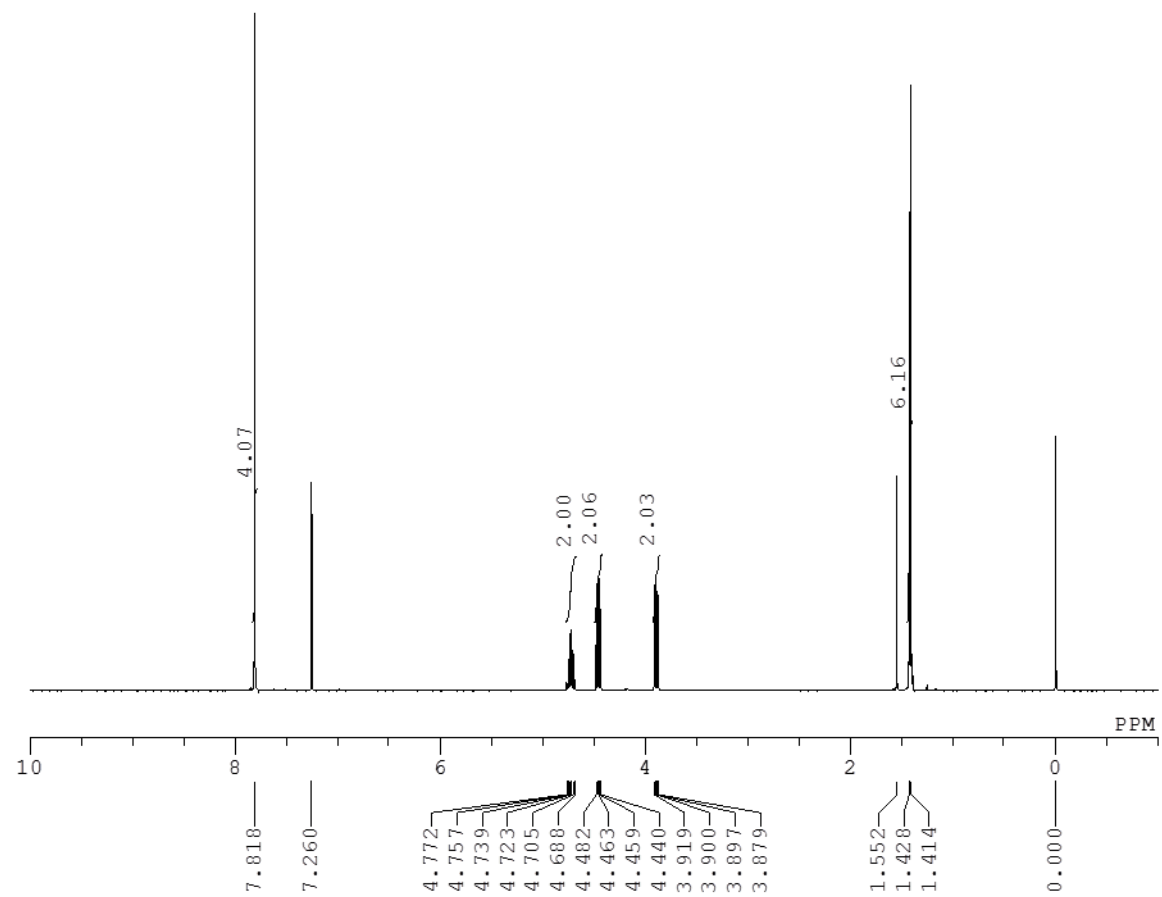
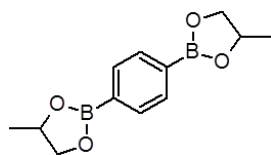


図 6-35 PDB-1,2Pr の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

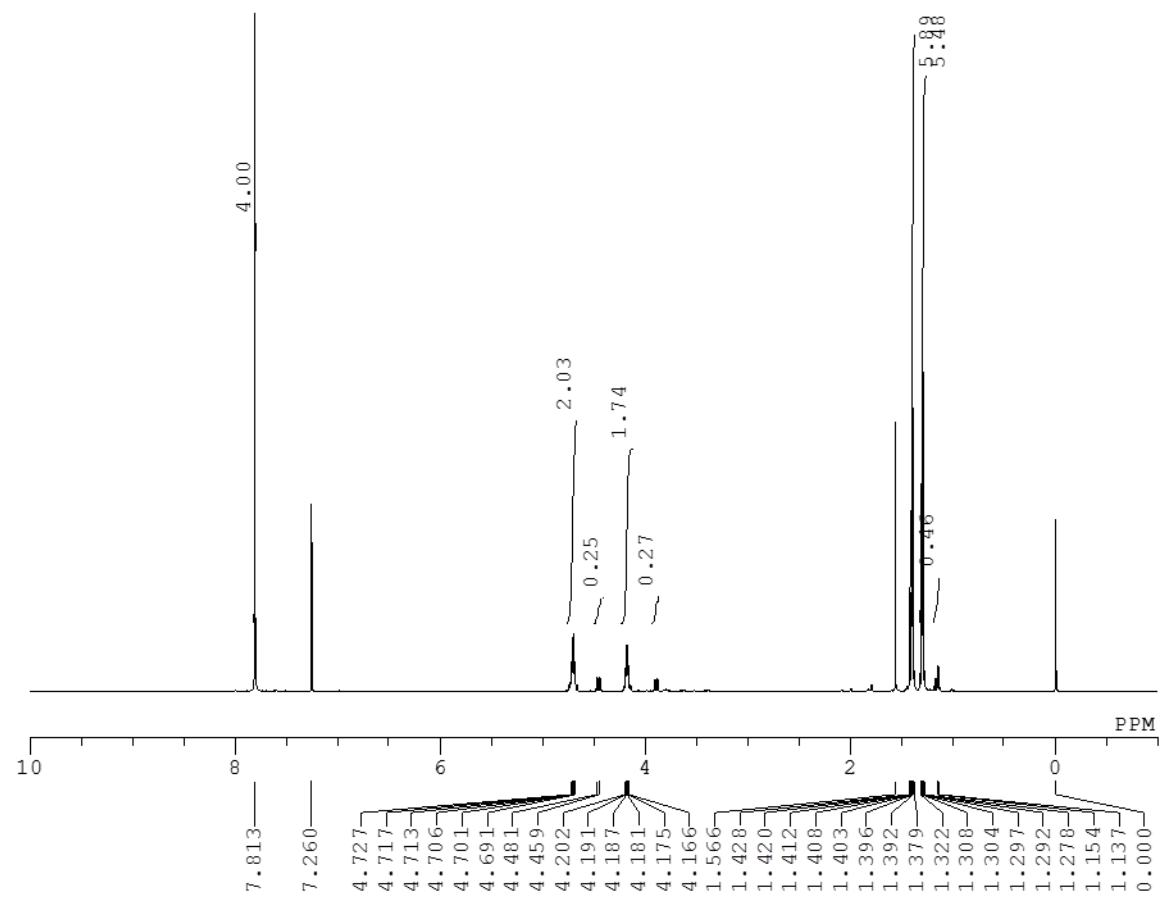
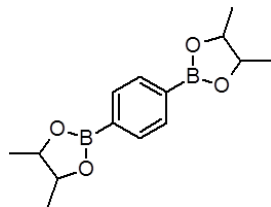


図 6-36 PDB-2,3Bu の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

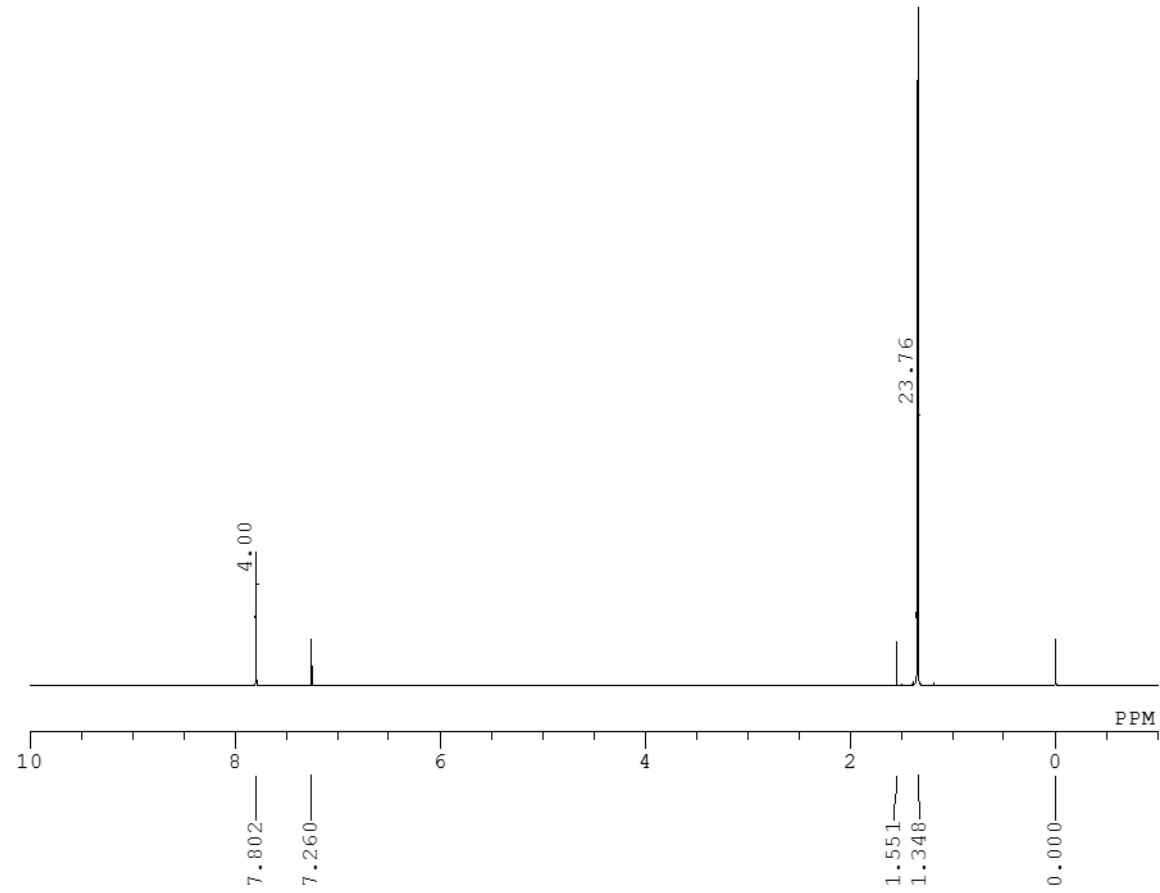
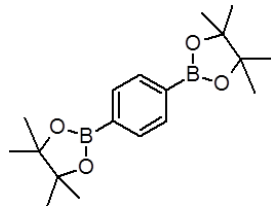


図 6-37 PDB-pin の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

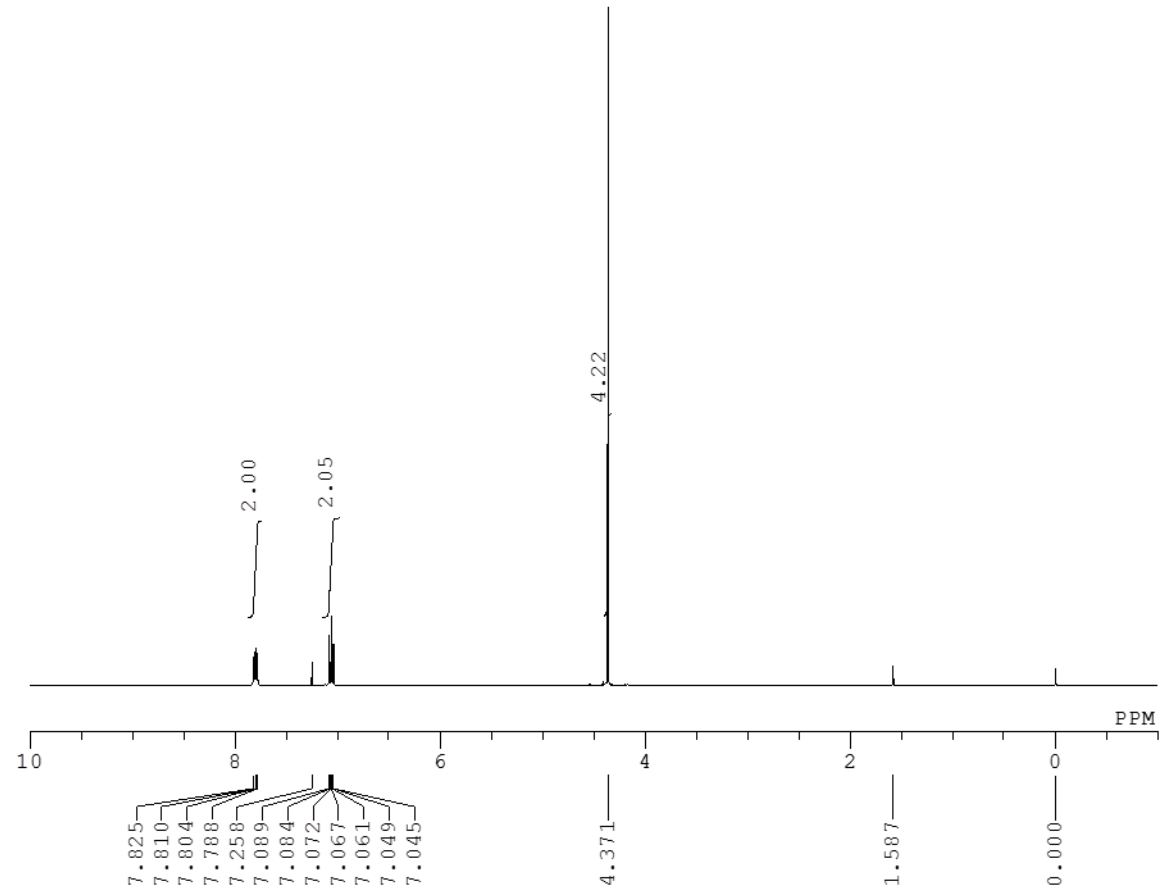
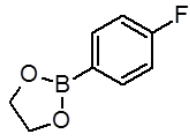


図 6-38 *p*-F-PhBEG の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

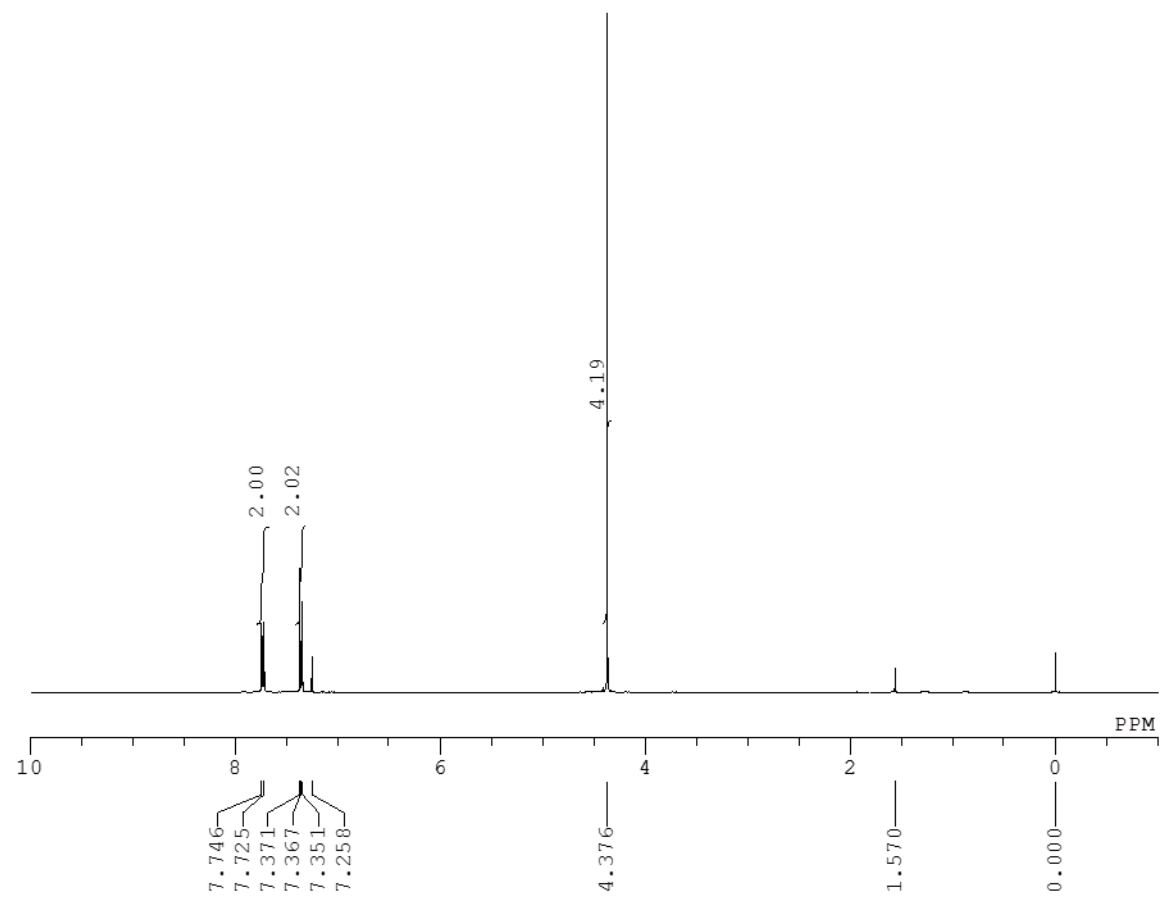
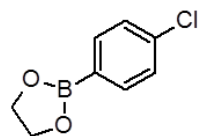


図 6-39 *p*-Cl-PhBEG の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

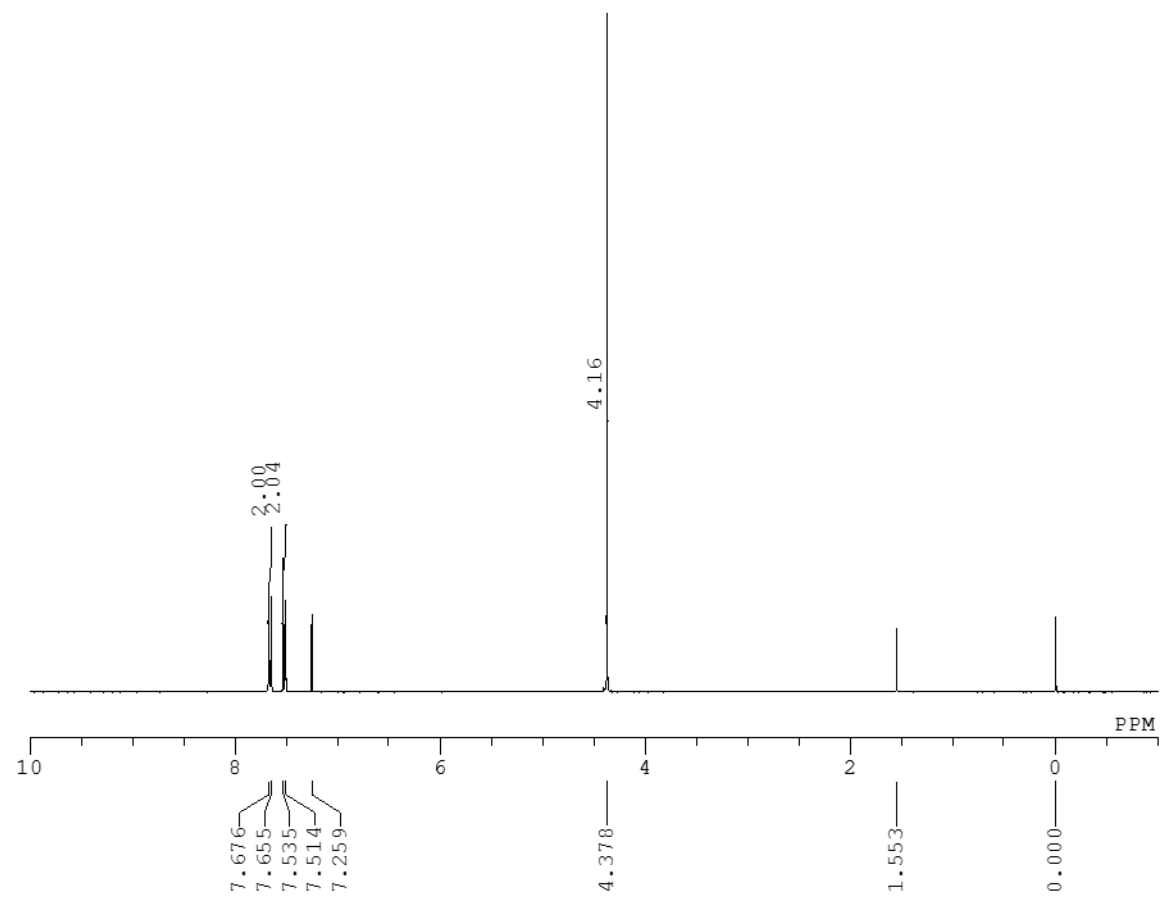
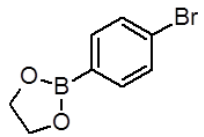


図 6-40 *p*-Br-PhBEG の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

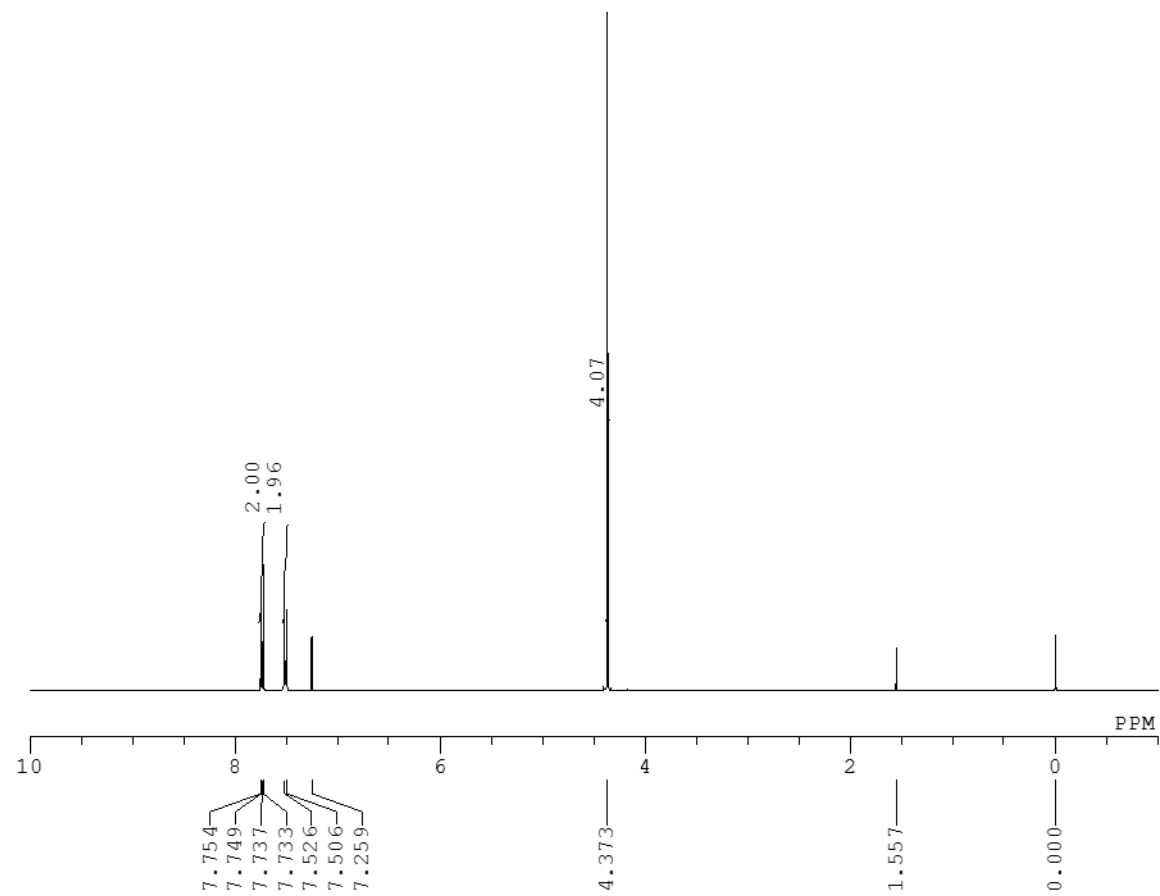
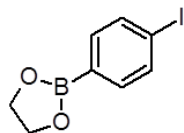


図 6-41 *p*-I-PhBEG の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

## 第七章 総括

本論文は「ベンゼン誘導体結晶の長残光性室温燐光の発見と発光機構の解明」の題名の下、序論およびこの総括を含めた七章から成る。ここ総括では、各章毎の内容と明らかとなった知見をまとめる。また、最後に、生命科学において期待される本研究結果の応用について記す。

本研究では、安息香酸誘導体とフェニル酢酸誘導体、さらにフェニルボロン酸誘導体が固体状態で室温残光を発することを新規に見出し、これら室温残光の発光スペクトルや発光寿命などの諸性質を明らかにすると共に、その発光メカニズムの解明を行うことを目的とした。本研究で明らかとなった実験結果および考察について、以下に簡潔に示した。

第一章の序論では、燐光に関する一般的背景を説明した。なかでも禁制遷移である項間交差を可能にする要因として、スピン軌道相互作用（重原子効果および El-Sayed 則）、シングレットフィッシュョン（SF）、超微細結合（hfc）機構を述べた。また、hfc 機構による項間交差には外部磁場が影響を与えることを記した。室温下、固体状態で有機化合物が燐光を発するという報告はいまだ数少ない一方、燐光物質はその特徴的な長寿命発光および励起三重項状態の生成という観点から、燐光プローブや光増感剤、光線力学療法から有機 EL の発光素子まで、化学のみならず生命科学、物理学との境界領域においても多様な応用が期待されることを説明した。

続く第二章では、安息香酸およびフェニル酢酸誘導体結晶の室温残光を報告した。これら残光の時間分解発光スペクトル測定を行い、500 nm 付近に観測された残光ピークは大きなストークスシフトを持つこと、またいくつかの化合物では遅延蛍光が見出されたことを示した。これらの残光発光の機構を明らかにするために、イソフタル酸（IPA）を代表的化合物に用いた。その結果、IPA の遅延蛍光の発光メカニズムは、2つの三重項励起子（ $T_1$ ）が衝突して1つの一重項励起子（ $S_1$ ）を生成する三重項-三重項消滅（TTA）であることが明らかになった。また、TTA 機構が含まれることから、発光過程に  $T_1$  状態が含まれることは明らかであり、室温残光の発光過程で項間交差が生じていることも自明となった。したがって、観察された残光は  $T_1 \rightarrow S_0$  遷移による燐光であることを確認した。さらに、各化合物の燐光および遅延蛍光寿命を測定、解析し、燐光および遅延蛍光には指数関数的に減衰する複数の寿命成分が存在することを明らかにし、化合物ごとに各寿命成分の平均寿命および加重平均を算出して求めた。

第三章では主として IPA 結晶を用い、本研究において見出された室温燐光化合物中で生じる項間交差の詳細なメカニズムの解明を行った。まず、時間分解発光スペクトルで観察されたストークスシフト値から SF 機構は否定された。続いて、精製によって IPA の燐光強度が上昇したこと、また原子吸光分析によっても IPA に目立った不純物元素が見出されなかったことから、室温燐光は不純物によるものではないことが示された。一方、IPA の室温燐光強度は外部磁場の印加によって変化することを明らかにし、その項間交差メカニズムは hfc 機構、すなわち電子スピンと核スピンの共鳴によるものであることがわかった。特に、電磁石を用いて外部磁場印加に対する IPA 燐光強度変化を詳細に検討した結果、hfc 機構に

よって項間交差が生じている場合に予想される変化<sup>[1,2]</sup>と同様のグラフが得られた (図 7-1)。

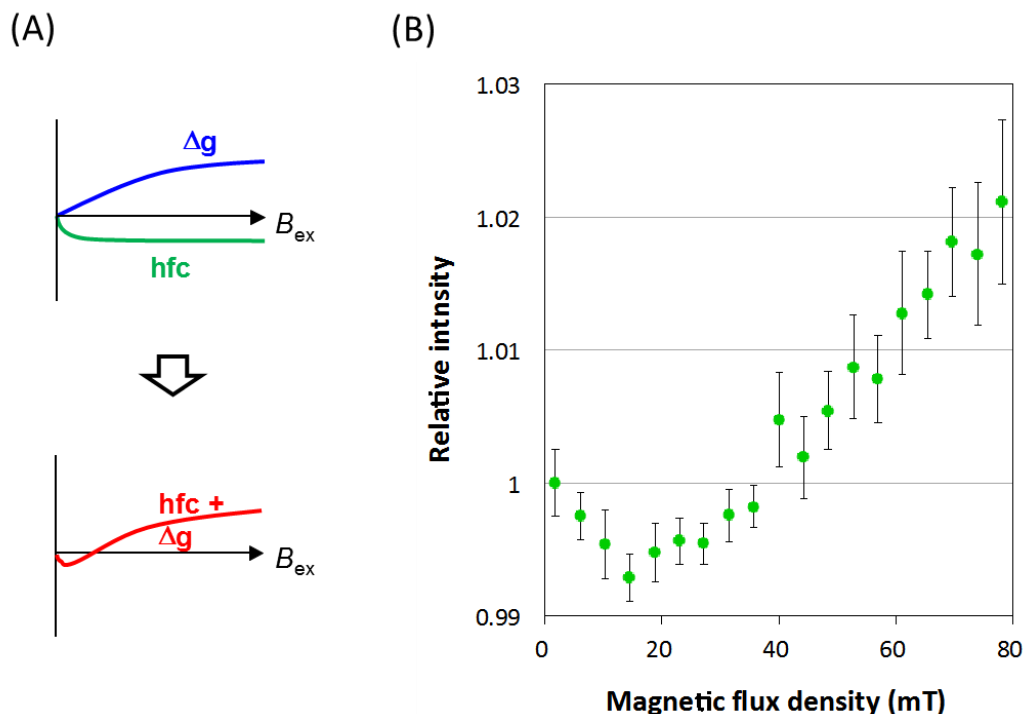


図 7-1 (A)  $hfc$  機構による項間交差に対し、理論上、外部磁場は  $hfc$  機構と  $\Delta g$  機構の双方に影響を与え (グラフ上)、見かけ上は下のグラフとなる<sup>[1,2][A]</sup> (図 1-9-B を改変)、(B) 電磁石による外部磁場印加に対する IPA 室温燐光の強度変化を実測したグラフ<sup>[A]</sup> (図 3-6-A を再掲載)

なお、 $hfc$  機構による項間交差は、電荷移動 (CT) 錯体 (ラジカルイオンペア) 中で起こるものであり、項間交差に先んじて CT 遷移が生じていることが示唆された。加えて、ろ紙に担持された状態で生じる 2-ナフタレンカルボン酸ナトリウムの室温残光<sup>[3]</sup>に対しても、外部磁場印加によって IPA 結晶の室温燐光と同様の変化が確認された。以上より、IPA 結晶で観察される燐光は、多くの化合物でも起こり得る一般的現象であることが示唆された。

第四章では、室温燐光発光の第一段階として、励起光の吸収過程について調べた。まず室温燐光が見出された安息香酸およびフェニル醋酸誘導体のいくつかの X 線結晶構造を示した。いずれも分子間での水素結合とベンゼン環同士のスタッキングが見られ、結晶格子中での密なパッキングが示された。さらに、IPA 結晶などの固体吸収スペクトルでは 340~400 nm に至る幅広の特徴的な吸収帯が観測され、CT 吸収の存在が示唆された。続いて、結晶中の IPA2 分子間での電子遷移を時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) によって計算したところ、基底状態にある電子が隣接分子中の軌道へと直接的に遷移する CT 遷移 (2 分子間での  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移) が示された。第三章より IPA 結晶中での項間交差は CT 錯体中で生じる  $hfc$  機

構を駆動力とすることが明らかであり、本章においては励起光吸収に伴って直接的に CT 錯体が生成することが判明したので、まとめて燐光発生機構を図示すると以下ようになる (図 7-2)。すなわち、結晶への励起光照射により  $S_0$  から励起一重項 CT 錯体 ( $^1CT$ ) への直接的な遷移 (分子間 $\pi-\pi^*$ 遷移) が起こる。続いて、この  $^1CT$  から hfc 機構によって励起三重項 CT 錯体 ( $^3CT$ ) への項間交差が生じる。ここまでのプロセスをまとめると  $S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT$  となる。 $^1CT$  からは蛍光、 $^3CT$  からは燐光として励起エネルギーが放出される過程へつながる。

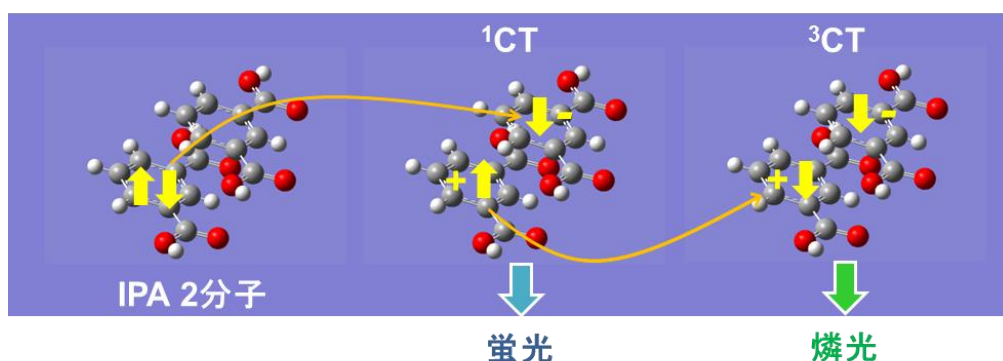


図 7-2 IPA2 分子間での CT 遷移と、その後生じる hfc 機構による項間交差および燐光発光<sup>[A]</sup> (IPA2 分子の Ball-and-Stick モデルは図 4-12、IPA 結晶の写真は図 2-2 より改変して用いた)

第五章においては、重水素置換および重原子置換が室温燐光に与える効果を検証することにより、項間交差と燐光発光過程を検証した。hfc 機構では重水素置換によって核スピン量が減少すると、項間交差の生じる割合が減少することが知られている<sup>[2,4,5]</sup>。そこで、IPA および安息香酸 (Bz) のベンゼン環水素を重水素に置換した化合物の時間分解発光スペクトルを測定し、スピン同位体効果の検証を行った。その結果、それぞれ重水素置換体の燐光強度は軽水素体よりも減少しており、安息香酸誘導体の項間交差メカニズムは hfc 機構であることが再確認された。さらに、Bz のベンゼン環の *o*-, *m*-, *p*-位のいずれかにハロゲン原子 (F, Cl, Br, I) を導入した計 12 化合物の燐光強度と寿命を測定したところ、ハロゲンの原子番号が大きくなるにつれて発光強度は規則的に変化しないが、燐光寿命が一貫して減少する結果が得られた。この結果は、重原子効果が  $^1CT \rightarrow ^3CT$  遷移には関与せず、 $T_1 \rightarrow S_0$  遷移にのみ関与し遷移速度を大きくすることを示す。すなわち、 $^1CT \rightarrow ^3CT$  遷移の後、 $^3CT$  が  $T_1$  と  $S_0$  に分裂し、 $T_1 \rightarrow S_0$  遷移の際に燐光を発する、という過程が支持された。以上より、安息香酸誘導体における励起光吸収から項間交差、燐光発光までの一連の過程が明らかとなった。つまり、図 7-2 で述べた励起から項間交差までの過程： $S_0 \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3CT$  に続いて、燐光を発して基底状態に戻る過程： $^3CT \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$  が示され、これらをまとめて図示すると以下のようなになる (図 7-3)。なお、下図には Solution として溶解状態での  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移も示した。



ら、フェニルボロン酸誘導体の項間交差も安息香酸誘導体と同じく hfc 機構によるものであることが判明した。PDB のボロン酸部に種々の嵩高さを持つジオール（エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、ピナコール）を導入したボロン酸エステルの時間分解発光スペクトルの比較では、エステル部分が嵩高くなるにつれて室温残光強度が減少する傾向が観察された。また、フェニルボロン酸エステルの *p*-位ハロゲン置換体の燐光寿命の比較では、置換ハロゲンの原子番号が大きくなるにつれて寿命が短くなる傾向が見られた。これはハロゲン置換安息香酸を用いた実験結果と同様である。よって、フェニルボロン酸誘導体においても  $^1\text{CT}$  から項間交差して生じる  $^3\text{CT}$  が  $\text{T}_1$  と  $\text{S}_0$  に解裂し、 $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$  遷移に伴って燐光が発せられることがわかった。

以上の研究で得られた知見から今後期待される応用について考察する。序論に述べたように、燐光化合物では基底一重項状態  $\text{S}_0$  から燐光が発光されるまでに必ず励起三重項状態  $\text{T}_1$  を経由する。したがって燐光化合物は  $\text{T}_1$  の反応性の高さを利用した光増感剤になり得る。なかでも、一重項酸素を生成する増感剤は光線力学治療の応用が可能である。分子状酸素は基底状態が三重項 ( $^3\text{O}_2$ ) であり、 $\text{T}_1$  と衝突すると三重項三重項消滅により殺細胞性を持った一重項酸素 ( $^1\text{O}_2$ ) に励起されるのでこれを疾患細胞などに適用すれば治療法の一つとなり得る<sup>16)</sup>。本研究で見出された安息香酸誘導体などの室温燐光化合物も、CT 錯体中での項間交差の後に  $\text{T}_1$  生成が確認されており、光増感剤としての応用が期待できる (図 7-4)。

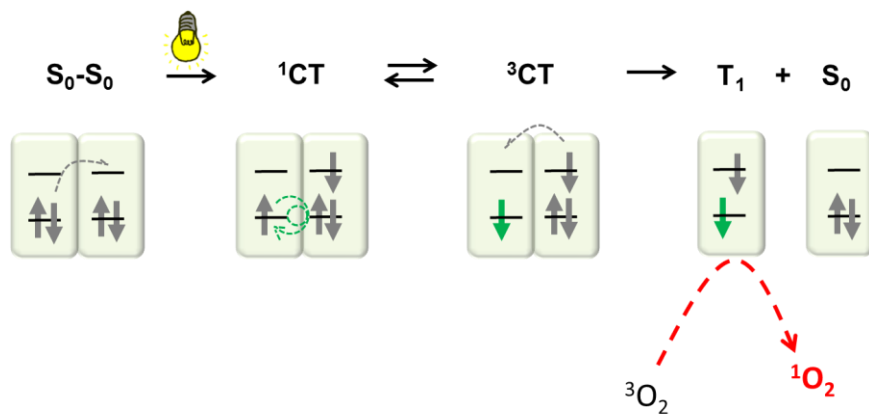


図 7-4 安息香酸誘導体結晶などの  $\text{T}_1$  生成メカニズムを利用した光増感作用 (図中、 $\text{S}_0$  は基底状態、 $^1\text{CT}$  および  $^3\text{CT}$  はそれぞれ電荷移動錯体の励起一重項および励起三重項状態、 $\text{T}_1$  は励起三重項状態、 $^3\text{O}_2$  は三重項酸素、 $^1\text{O}_2$  は一重項酸素)

具体的な例としては、結晶表面で  $\text{T}_1$  が生成されているか精査が必要であるが、IPA 結晶のコロイド溶液を用いた  $^1\text{O}_2$  生成による光増感作用などが考えられる。また、マイクロ結晶状の燐光プローブとして、時間分解細胞イメージングへの応用も期待できる。序論に述べたように、生命科学における燐光物質の応用は発展途上にあるが、本研究で得られた成果が生命科学に貢献できる可能性は十分にある。

## 参考文献 (第七章)

- [1] Hayashi, H.; Sakaguchi, Y. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2005**, *6*, 25-36.
- [2] Rodgers, C. T. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 19-43.
- [3] Parker, R. T.; Freedlander, R. S.; Dunlap, R. B. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *120*, 1-17.
- [4] Sakaguchi, Y.; Hayashi, H.; Murai, H.; I'Haya, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7479-7484.
- [5] Murai, H.; Kuwata, K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6247-6248.
- [6] Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77-88.
- [A] 以下の投稿論文に発表した図表を改変して示した : Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani and Hideya Yuasa. "Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals *via* a radical-ion-pair mechanism". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989-15995.

## 謝辞

本研究を行うにあたり、常に熱心なご指導および多大なるご支援・ご助言を下さりました、本学生命理工学院 湯浅 英哉 教授に深く感謝いたします。貴重な研究生生活の機会をお与え下さったことに加え、社会人学生として夜間や休日に登校する私を終始一貫してご指導頂き、誠に感謝いたします。

日々の研究に加え、研究会、雑誌会などを通し、多くのご助言と激励を頂きました本学生命理工学院 大窪 章寛 准教授に深く感謝いたします。

共同研究を行って頂き、特に有機光化学、物理化学に関し多くのご支援とご助言を下さりました、本学生命理工学院 大谷 弘之 准教授に深く感謝いたします。

本研究の特に応用面に係る共同研究を行って頂き、多くのご協力とご助言を頂きました本学生命理工学院 上野 隆史 教授、田中 裕也 助教（現本学 科学技術創成研究院）に深く感謝いたします。

多くの有益なご助言および議論を行って頂きました本研究室 金森 功吏 助教に深く感謝いたします。また、本研究の化学計算に関し共同研究を行って頂き、感謝しております。

本研究を温かく見守り、ご助言頂きました本研究室 下山 敦史 助教（現大阪大学大学院 理学研究科）に深く感謝いたします。

機器測定に関し、ご協力とご助言を頂きました本学生命理工学院 河野 雅弘 特任教授（現同研究員）、松村 有里子 特任講師（現東京医療保健大学 医療保健学研究科）に深く感謝いたします。発光寿命測定に関するご協力とご助言を頂きました本学技術部 清 悦久 博士、粉末 XRD 測定を行って頂き、ご助言を下さった本学技術部 鈴木 優一氏、須田 勝美 氏、また、ICP-AES 測定を行って頂き、ご助言を下さった本学技術部 中村 紳兵 氏に深く感謝いたします。

本研究の良きパートナーであり、特に遅延蛍光機構解明、磁場測定、有機合成などを共に行いました本研究室 明野 寛 氏、磁場測定を共に実施しました趙 奕靖 氏、また、本研究の初期に共に実験を行いました本研究室 新谷 仁美 氏に感謝いたします。

本研究の応用面、有機合成などに関し活発な議論を行い、分光、磁場測定など様々な面でお世話になりました本研究室 津賀 雄輝 氏に感謝いたします。

社会人学生という立場の私を暖かく受け入れて頂き、貴重な研究生生活を共に過ごした本研究室のメンバーに感謝いたします。

研究に伴う様々な面で支えて頂きました本研究室秘書 林 陽子 氏に感謝いたします。

生活の面でご協力頂いた両親に感謝いたします。最後に、大きな負担を与えていたにも関わらず、常に支えてくれた妻 裕子に心から感謝いたします。

## 付録 論文目録および講演目録

### 【論文目録】

1. Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani, and Hideya Yuasa. “Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals via a radical-ion-pair mechanism”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 15989-15995.
2. Shinichi Kuno, Takashi Kanamori, Zhao Yijing, Hiroyuki Ohtani, and Hideya Yuasa. “Long persistent phosphorescence of crystalline phenylboronic acid derivatives: photophysics and a mechanistic study”, *ChemPhotoChem*, **2017**, (In press) doi:10.1002/cptc.201600031

### 【特許】

1. 残光を示す発光性化合物を含む組成物. 発明者:湯浅 英哉、大谷 弘之、下山 敦史、久野 信一. 出願人: 国立大学法人東京工業大学、特願 2012-187632、国際特許 PCT/JP2013/072567 (出願日 2013/8/23)

### 【講演目録】

1. ○Shinichi Kuno and Hideya Yuasa. “Second-lasting phosphorescence of simple organic crystals at room temperature”, 5<sup>th</sup> Gratama Workshop, Tokyo, 2013, May 31st.
2. ○久野 信一・湯浅 英哉「有機化合物固体による長寿命室温燐光」、第3回 CSJ 化学フェスタ 2013、東京、2013年10月23日
3. ○久野 信一・大谷 弘之・新谷 仁美・湯浅 英哉「重原子を含まない安息香酸またはフェニルボロン酸誘導体結晶の室温燐光」、日本化学会第94春季年会、名古屋、2014年3月27日
4. ○湯浅 英哉・久野 信一・明野 寛・大谷 弘之「ラジカルイオン対機構による純粋有機結晶の室温可視燐光」、日本化学会第95春季年会、千葉、2015年3月27日