

2022 年度 修士論文

励起状態の構造変化を伴う  
蛍光性化合物群の創出

Development of Fluorescent Compounds  
with Excited-State Structural Change

高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻化学コース

光機能化学研究室

1245091 三輪真梨乃

## 目次

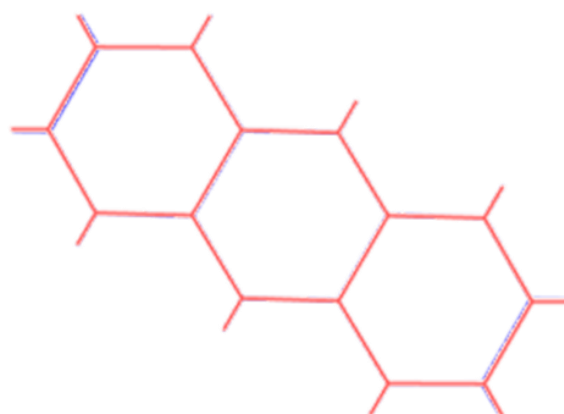
第一章 緒言	2
第二章 励起状態分子内プロトン移動型化合物の励起状態構造制	
2-1 緒言	5
2-2 合成	9
2-3 光吸収挙動	30
2-4 蛍光挙動	50
2-5 酸・塩基添加挙動	59
2-6 結言	79
第三章 ニトロ基を有する蛍光ソルバトクロミック化合物群の創出	
3-1 緒言	80
3-2 合成	82
3-3 室温テトラヒドロフラン中における光吸収挙動	94
3-4 光化学物性の溶媒依存性	108
3-5 結言	139
第四章 総括	140
参考文献	142

## 第一章 緒言

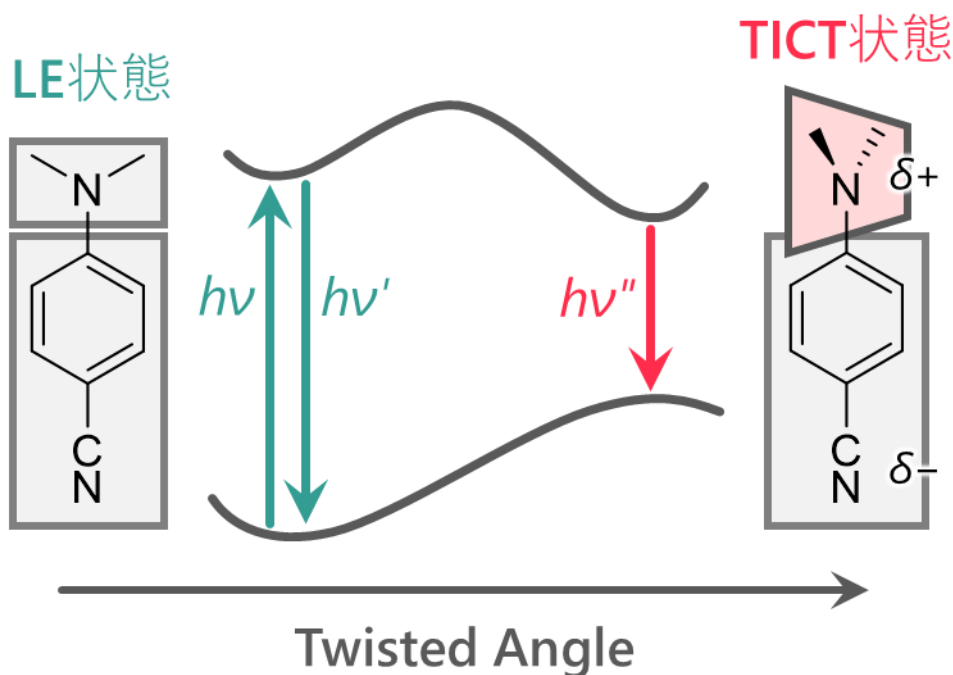
光吸収によって生成した励起状態から蛍光する有機化合物は、周辺環境を可視化する化学センサーや有機 EL デバイスにおける発光色素など、様々な場面で利用されている [1,2]。しかしながら、蛍光性有機化合物においては多くの場合、光吸収と蛍光のエネルギー差に対応するストークスシフトが小さいため、希薄溶液状態においては強い蛍光を示すものであっても結晶などの高濃度環境においては、ある分子が発した蛍光を近接する同種分子が吸収する再吸収やその他分子間相互作用によって、希薄溶液状態と比較して発光性が大きく低下する [3]。このような性質は蛍光性有機化合物群の用途を制限しており、乗り越えるべき課題となっている。

一般に分子性化合物の励起状態における構造は、基底状態のものと完全に同一ではない。例えばベンゼンやアントラセンのような芳香族炭化水素における  $\pi\pi^*$  遷移では分子内の電子分布は変化しないが、反結合性の  $\pi^*$  軌道への電子遷移であるために Figure 1-1 のように励起状態では炭素-炭素結合が伸長する。このように、励起状態における構造変化は発光性材料の普遍的な性質であり、大きな構造変化を起こす系もこれまでに報告されている。代表的な例である 4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ベンゾニトリルには、光吸収によって生成される基底状態と同じような平面的な構造をもつ  $\pi\pi^*$  型の LE 状態と、LE 状態から電荷移動を伴いながらジメチルアミノ基がねじれた *twisted intramolecular charge transfer* (TICT) 状態が存在し、これら励起状態の両方から発光する二重蛍光性を示す (Figure 1-2) ことが知られている [4]。このような TICT 型二重蛍光性は発光性センサーのプロープとしても利用され、TICT/LE 蛍光強度比を用いた高感度かつ定量的な検出が達成されている [5]。そのほかにも、励起状態におけるダイナミックな構造変化を利用して、単一分子による多色発光の実現 [6, 7] や周辺環境応答性の蛍光プロープとしての利用 [8] などがなされてきた。励起状態における化学あるいは電子構造の変化は、励起状態の低エネルギー化を伴うことから、光吸収

と蛍光に大きなエネルギー差を与えるために再吸収などの高濃度状態での弱蛍光化過程を抑制すると期待される。このように励起状態における構造変化は化合物の発光性を支配する重要な因子である一方で、励起状態の短寿命性などの要因により実験的に決定することが難しく、発光性を制御するために積極的に利用する統一的知見を得るには至っていない。そのため、励起状態の構造を支配するための指針の獲得は、発光性材料開発における重要な課題のひとつである。



**Figure 1-1.** アントラセンの基底（青色）および最低エネルギー励起一重項状態（赤色）における最適化構造（B3LYP/6-311+G(d,p)レベル、トルエン中のもの（CPCM））。



**Figure 1-2.** 4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ベンゾニトリルの励起状態過程。

以上のような研究背景から本論文では、励起状態における動的な構造変化を伴う新規発光システムの構築と構造変化を介した光機能制御を行った結果について記述した。本研究で合成した新規化合物 **1X** および **2a** の化学構造を Figure 1-2 に示す。第二章では蛍光性化合物自身の構造変化を主たる対象とし、励起状態の電子遷移における電荷移動性を通じた制御を目指した。電子供与／求引性の異なる様々な置換基を導入した誘導体 **1X** の光化学物性を評価し、置換基の電子性によって異なる励起状態構造が得られることを見出した。また第三章では、ニトロ基の強い電子求引性によって誘起される大きな遷移電気双極子モーメントが、励起状態における大きな溶媒和構造の変化を与えると期待した。**2a** およびその類縁体に対する溶媒依存性を含めた光化学物性から、励起状態における大きな電気双極子モーメントを決定し、またニトロ基をもつ化合物であっても発光性を与えるための指針を得た。

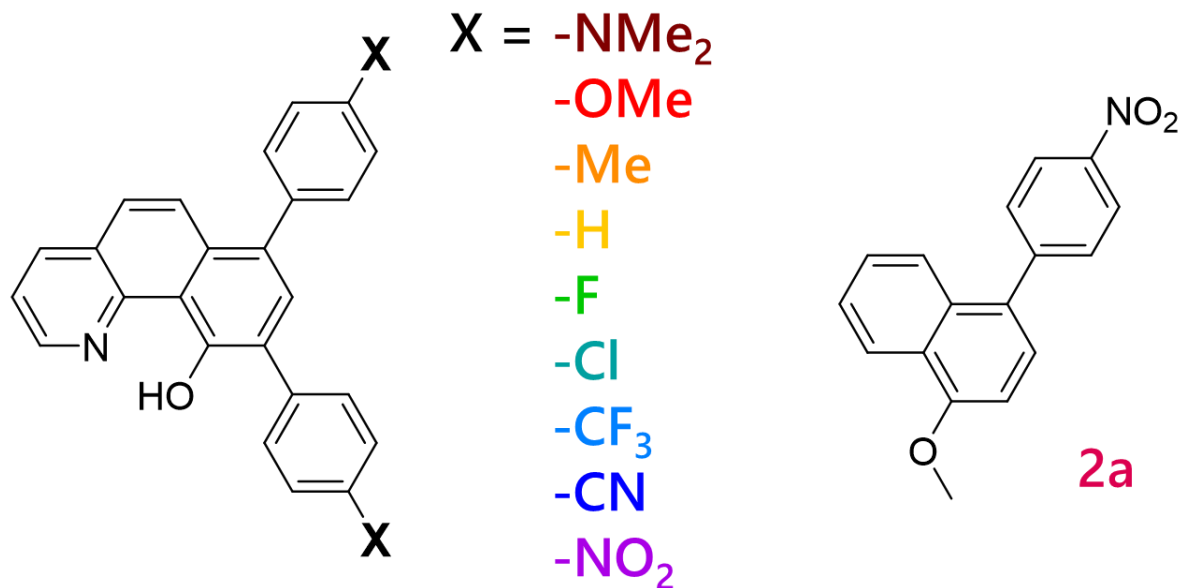


Figure 1-3. **1X** (左) および **2a** (右) の化学構造.

## 第二章 励起状態分子内プロトン移動型化合物の 励起状態構造制御

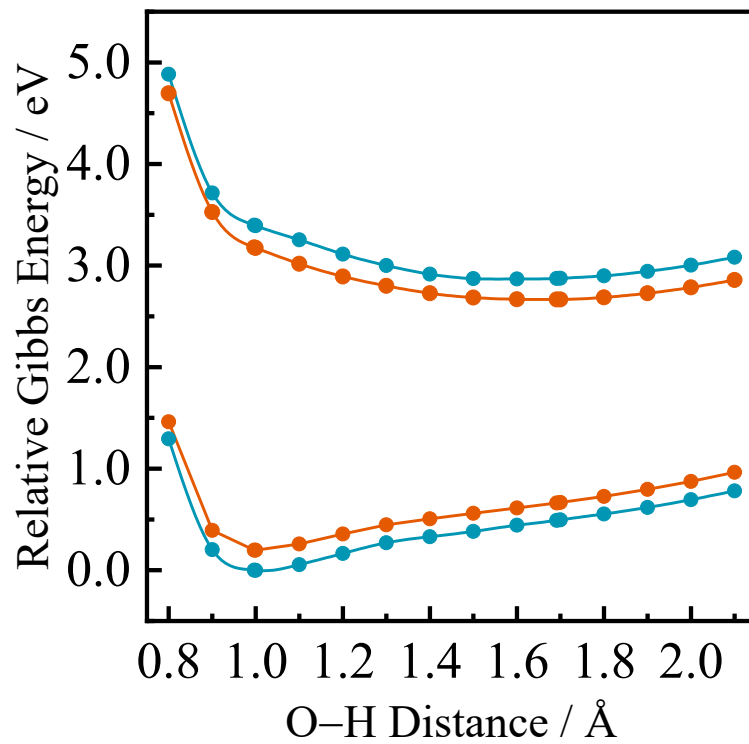
### 2-1 緒言

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) は、励起状態において化合物中の水素原子あるいはイオンが化合物内の別の位置へと移動する光異性化反応の一種である。ESIPT は、その異性化過程により励起状態が大きく安定化されることから光吸収と蛍光のエネルギー差を増大する手法としても近年注目されており、これまでに近赤外発光を示すもの [9] や複数のプロトン移動を伴うもの [10] など、様々な ESIPT 型蛍光性化合物が開発されてきた。しかしながら、その多くは 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール (HBT) やその類縁体など、特定の骨格・構造をもつ化合物の物性報告に留まっている [11, 12]。また、HBT は結晶状態において鮮やかな緑色蛍光を示す一方で希薄溶液状態では発光性が大きく低下する。このように、ESIPT 型蛍光性化合物には発現する機能において制限があること、特に溶液状態で蛍光する化合物がごく限られるため、この現象の詳細が解明されたとは言い難い。

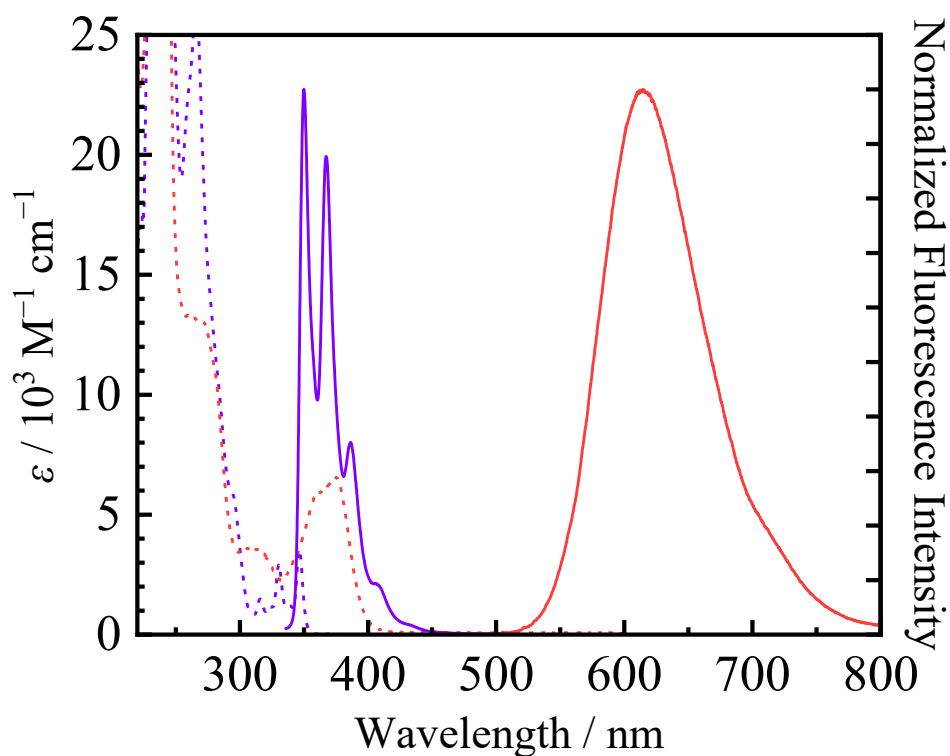
本章では、ESIPT 型の蛍光を示すと報告されている 10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン (HBq) [13] を鍵骨格とする化合物群の励起状態における構造制御について記述する。HBq は、ベンゾ[h]キノリン骨格の剛性ゆえに希薄溶液状態でも振動失活過程の寄与が比較的小さく、固体状態と同等の蛍光を示すことから、溶液状態における系統的な光化学物性評価を行うことができると期待した。O-H 距離を固定して時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 法により得た HBq の基底および最低エネルギー励起一重項 ( $S_1$ ) 状態の最適化構造における各状態のエネルギーを Figure 2-1 に示す。基底状態では O-H 結合を有するエノール型が安定である一方で、 $S_1$  状態ではプロトン移動したケト型が最安定であり、典型的な ESIPT 型の挙動を示すと示唆された。実際に、ヒドロキシ基をもたないベンゾ[h]キノリンは吸収と蛍光のエネルギー差がほとんど

ないものの、HBq は吸収と蛍光のオーバーラップがほとんどない (Figure 2-2)。このように、ヒドロキシ基の有無のみで蛍光色が青色から赤色へと大きく変化する特徴的な光化学物性を示す。

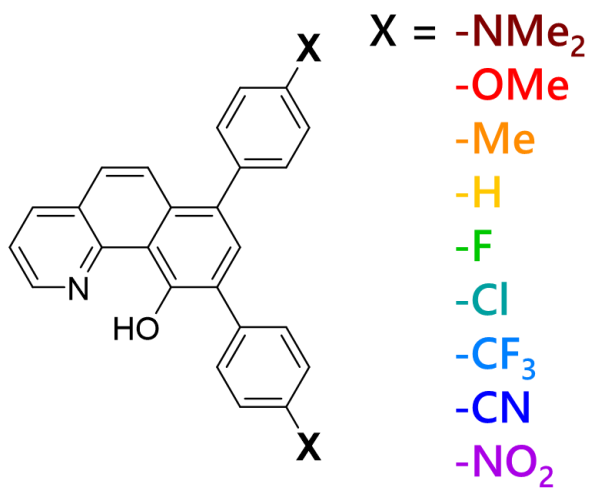
ESIPT におけるプロトン移動過程の駆動力として、大きく 2 種類の機構を考えることができる。一方は、基底状態と励起状態における電荷分布の変化によって、ルイス酸である水素イオンが分子内酸-塩基反応として移動するものである。他方は、励起遷移に伴って O-H 間の結合が反結合性となり、結合性の低下によって水素原子が移動するものである。本研究では ESIPT 現象が前者によるものであると考え、電荷移動遷移の精密制御を通じた ESIPT 挙動の制御を目的とした。分子内酸-塩基反応を駆動するためには、分子内における電荷分布の変化が必要である。そのため、HBq 骨格における電荷移動性を帯びた電子遷移が極めて重要な役割を担うと考えられる。そこで、HBq の 7 および 9 位に電子供与/求引性の異なる置換基を有するフェニル誘導体基を導入した一連の HBq 誘導体 (**1X**; X = -NMe<sub>2</sub>, -OMe, -Me, -H, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>, Figure 2-3) を設計・合成した。フェニル基に導入した置換基の電子性を通して励起状態を与える電子遷移の電荷移動性が連続的かつ系統的に変化し、電荷移動遷移が ESIPT 挙動に与える影響を明らかにできると期待した。なお、HBq と置換基の間にはたらく立体反発を避け、電子的な効果を抽出するためにフェニレンを介した分子設計を採用した。



**Figure 2-1.** HBq の基底および S<sub>1</sub> 状態のエネルギーの O-H 距離依存性 (TD-B3LYP/6-31G(d,p)レベル、青緑色：基底状態における最適化構造のもの、橙色：S<sub>1</sub> 状態における構造最適化のもの).



**Figure 2-2.** 室温テトラヒドロフラン (THF) 中における HBq (赤色) およびベンゾ[h]キノリン (紫色) の吸収 (破線)・蛍光スペクトル (実線、励起波長: 325 or 375 nm).



**Figure 2-3.** 1X の化学構造.

## 2-2 合成

本節では、光化学物性評価を行う各化合物の合成および同定について記述する。既報を参考に、電子供与／求引性の異なる置換基を有するフェニル誘導体基を導入した **1X** を合成した。各化合物は  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル解析により同定し、単結晶の得られた誘導体については X 線結晶構造解析を行った。

### 2-2-1 試薬・装置

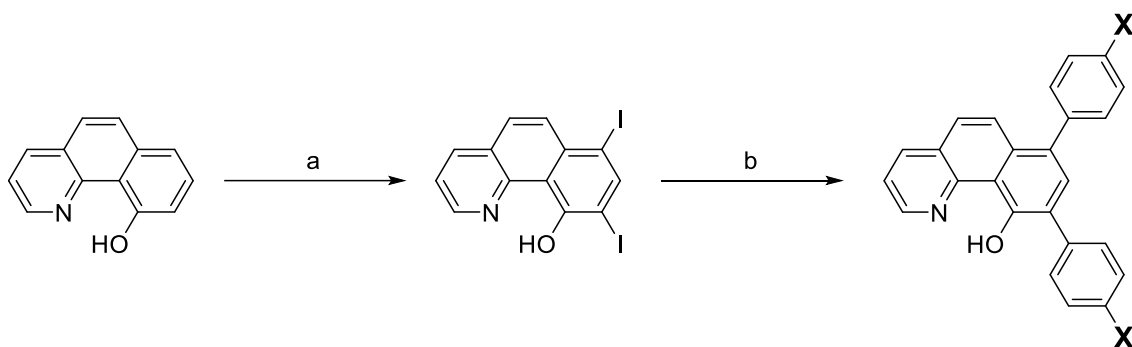
本節に記載する実験では、富士フィルム和光純薬株式会社、東京化成工業株式会社、ナカライテスク株式会社または Ambeed, Inc. から購入した試薬を精製せずにそのまま使用した。クロマトグラフィーによる試料の精製には、関東化学 シリカゲル 60 (63–210  $\mu\text{m}$ ) を用いた。分取用中圧クロマトグラフィーには、山善株式会社 Universal<sup>TM</sup> Column Premium Silica gel 30  $\mu\text{m}$  60 Å および Inject Column Silica gel を固定相として使用し、液相ポンプ No. 540 によって 0.2 MPa、40 mL/min で展開した。リサイクル分取高速液体クロマトグラフィー (GPC) には、日本分析工業株式会社 LC908 システムを使用し、3本のサイズ排除カラム (JAIGEL-1H $\times$ 2+JAIGEL-2H $\times$ 1) を固定相として使い、圧力 45 kg/cm<sup>3</sup>、流量 3.5 mL/min の条件で 3vol% トリエチルアミン含有クロロホルムにより展開した。薄層クロマトグラフィー (TLC) には、Merck TLC silica gel 60 F<sub>254</sub>, neutral を使い、アズワン ハンディ UV ランプ SLUV-6 によりスポットを可視化した。

各化合物の  $^1\text{H}$  核磁気共鳴 ( $^1\text{H-NMR}$ ) スペクトルは、試料の  $\text{CDCl}_3$  (関東化学株式会社、NMR 用) 溶液を日本電子 JNM-ECZ400S 核磁気共鳴装置 (399.78 Hz) により測定し、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準 (0.00 ppm) として化学シフトを決定した。

結晶構造解析には、線源としてマイクロフォーカス線源 PhotonJet-S (Mo K $\alpha$ ;  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) を使用し、HyPic-6000HE 検出器を備えたリガク XtaLAB Synergy-S/Mo システムにて、冷却窒素蒸気によって $-180^\circ\text{C}$  に冷却した単結晶試料の回折パターンを収集した。解析にはリガク Olex2 crystallographic ソフトウェア [14] を使用し、Intrinsic Phasing 法を用いて ShelXT [15] により初期構造を解析し、最小二乗法により ShelXL [16] で精密化した。すべての非水素原子に対して異方性精密化を適用し、10位のヒドロキシ基を除く水素原子は計算によって座標を決定した。

## 2-2-2 実験

本研究で用いた HBq 誘導体は、Scheme 2-1 に従って合成した。無置換の HBq を出発原料としてヨウ素を用いて 7,9-ジヨードベンゾ[h]キノリン (HBqI<sub>2</sub>) へと誘導し、得られた HBqI<sub>2</sub> と 4 位に電子供与/求引性の異なる置換基を有するフェニルボロン酸誘導体との鈴木-宮浦クロスカップリング反応により、全 9 種の **1X** (X = -NMe<sub>2</sub>, -OMe, -Me, -H, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>) を得た。



**Scheme 2-1.** HBq 誘導体 **1X** の合成経路. (a) iodine, THF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq), RT, 2 h. (b) 4-Xphenylboronic acid, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], toluene, DMF or toluene/ethanol, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq), reflux, 20–70 h.

### 7,9-diiodo-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**HBqI<sub>2</sub>**) の合成

文献[17]記載の方法を参考に合成した。ナス型フラスコに HBq (5.0 g, 25.6 mmol)、THF (250 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (0.1 M (= mol/dm<sup>3</sup>), 250 mL) を混合し、0°C に冷却した。ヨウ素 (31.8 g, 126 mmol) を加えて室温まで昇温してから 2 時間攪拌した後にチオ硫酸ナトリウム水溶液 (1 M, 300 mL) を滴下した。クロロホルム (300 mL × 6) により抽出、水 (500 mL) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを用いて脱水した。吸引濾過により得た濾液をトルエンから再結晶して減圧乾燥することにより **HBqI<sub>2</sub>** を橙色針状結晶として得た (1.1 g, 12%)。R<sub>f</sub> = 0.35 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/酢酸エチル = 8/2 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 16.7 (s, 1H, OH), 8.86 (dd, 1H, *J* = 1.6, 4.8 Hz, 2-Ar-H), 8.57 (s, 1H, 8-Ar-H), 8.34 (dd, 1H, *J* = 1.6, 8.0 Hz, 4-Ar-H), 8.09 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H), 7.77 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H), 7.66 (dd, 1H, *J* = 4.4, 8.0 Hz, 3-Ar-H)。

### 7,9-bis[4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**1NMe<sub>2</sub>**) の合成

文献[18]記載の方法を参考に合成した。三ツ口フラスコ中において **HBqI<sub>2</sub>** (0.24 g, 0.53 mmol) および 4-(*N,N*-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸 (0.20 g, 1.2 mmol) をトルエン (9 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.0 M, 4 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.02 g, 0.02 mmol) を加え、70 時間還流した。室温まで放冷し、水 (50 mL) を加えてジクロロメタン (50 mL × 4) により抽出、ブライン (100 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン = 1/4 (v/v)) にて精製した後、アセトニトリルから再結晶して減圧乾燥することにより **1NMe<sub>2</sub>** を橙色粒状結晶として得た (0.05 g, 22%)。R<sub>f</sub> = 0.38 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン = 1/4 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 15.9 (s, 1H, OH), 8.79 (dd, 1H, *J* = 1.4, 4.6 Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.24 (dd, 1H, *J* = 1.8,

7.8 Hz, 4-Ar-H of HBq), 8.02 (d, 1H,  $J = 9.2$  Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.76 (td, 2H,  $J = 2.7$ , 9.5 Hz, Ar-H of ph), 7.74 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq), 7.56 (dd, 1H,  $J = 4.2$ , 8.2 Hz, 3-Ar-H of HBq), 7.53 (d, 1H,  $J = 4.2$ , 8.2 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.41 (td, 2H,  $J = 2.6$ , 9.2 Hz, Ar-H of ph), 6.88 (td, 4H,  $J = 2.4$ , 9.2 Hz, Ar-H of ph), 3.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

#### 7,9-bis(4-methoxyphenyl)-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**1OMe**) の合成

**1NMe<sub>2</sub>** と同様に、**HBqI<sub>2</sub>** (0.23 g, 0.50 mmol) および 4-メトキシフェニルボロン酸 (0.19 g, 1.2 mmol) をトルエン (9 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (1.9 M, 4 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.02 g, 0.02 mmol) を加え、70 時間還流した。室温まで放冷し、塩酸 (0.5 M, 30 mL) により中和、ジクロロメタン (50 mL×3) により抽出、ブライン (100 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, ジクロロメタン) にて精製した後、エタノールから再結晶して減圧乾燥することにより **1OMe** を橙色針状結晶として得た (0.11 g, 56%)。  $R_f = 0.38$  (SiO<sub>2</sub>, ジクロロメタン)。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 16.0 (s, 1H, OH), 8.80 (dd, 1H,  $J = 1.6$ , 4.8 Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.26 (dd, 1H, 1.8, 8.2 Hz, 4-Ar-H of HBq), 7.94 (d, 1H,  $J = 9.2$  Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.79 (td, 2H,  $J = 2.6$ , 9.4 Hz, Ar-H of ph), 7.70 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq), 7.58 (dd, 1H,  $J = 4.8$ , 8.0 Hz, 3-Ar-H of HBq), 7.57 (d, 1H,  $J = 9.2$  Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.44 (td, 2H,  $J = 2.6$ , 9.2 Hz, Ar-H of ph), 7.04 (qd, 4H,  $J = 2.5$ , 4.5 Hz, Ar-H of ph), 3.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 7,9-bis(4-methylphenyl)-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**1Me**) の合成

**1NMe<sub>2</sub>** と同様に、**HBqI<sub>2</sub>** (1.15 g, 2.6 mmol) および 4-メチルフェニルボロン酸 (0.87 g, 6.4 mmol) をトルエン (40 mL)、エタノール (15 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.0

M, 20 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.12 g, 0.11 mmol) を加え、45 時間還流した。室温まで放冷し、水 (250 mL)、濃塩酸 (1.5 mL) を加えてジクロロメタン (250 mL × 3) により抽出、ブライン (500 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) にて精製した後、エタノールから再結晶して減圧乾燥することにより **1Me** を橙色針状結晶として得た (0.25 g, 26%)。R<sub>f</sub>= 0.48 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 16.0 (s, 1H, OH), 8.81 (dd, 1H, *J*= 1.4, 4.6 Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.27 (dd, 1H, *J*= 2.0, 8.4 Hz, 4-Ar-H of HBq), 7.96 (d, 1H, *J*= 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.73 (td, 2H, *J*= 2.0, 8.0 Hz, Ar-H of ph), 7.72 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq), 7.59 (dd, 1H, *J*= 4.4, 8.4 Hz, 3-Ar-H of HBq), 7.58 (d, 1H, *J*= 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.42 (td, 2H, *J*= 2.0, 8.2 Hz, Ar-H of ph), 7.31 (dd, 4H, *J*= 4.6, 7.8 Hz, Ar-H of ph), 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

#### 7,9-diphenyl-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**1H**) の合成

**1NMe<sub>2</sub>** と同様に、**HBql<sub>2</sub>** (0.68 g, 1.5 mmol)、フェニルボロン酸 (0.44 g, 3.6 mmol) をトルエン (24 mL)、エタノール (9 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.1 M, 12 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.06 g, 0.05 mmol) を加え、45 時間還流した。室温まで放冷し、水 (150 mL) および塩酸 (0.5 M, 55 mL) を加えてジクロロメタン (150 mL × 3) により抽出、ブライン (300 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) にて精製した後、*n*-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒から再結晶して減圧乾燥することにより **1H** を黄色針状結晶として得た (0.33 g, 63%)。R<sub>f</sub>=

0.48 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 16.1 (s, 1H, OH), 8.83 (dd, 1H, *J* = 1.4, 4.6 Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.29 (dd, 1H, *J* = 1.5, 8.0 Hz, 4-Ar-H of HBq), 7.96 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.85 (td, 2H, *J* = 1.6, 7.8 Hz, Ar-H of ph), 7.74 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq), 7.61 (dd, 1H, *J* = 4.2, 8.6 Hz, 3-Ar-H of HBq), 7.60 (s, 1H, *J* = 8.8 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.55–7.47 (m, 6H, Ar-H of ph), 7.43 (tt, 1H, *J* = 1.7, 6.5 Hz, Ar-H of ph), 7.37 (tt, 1H, *J* = 1.0, 7.4 Hz, Ar-H of ph)。

#### 7,9-bis(4-fluorophenyl)-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (1F) の合成

1NMe<sub>2</sub>と同様に、HBqI<sub>2</sub> (0.24 g, 0.54 mmol)、4-フルオロフェニルボロン酸 (0.16 g, 1.1 mmol) をトルエン (9 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (1.9 M, 4 mL) と混合し、15分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.02 g, 0.02 mmol) を加え、45時間還流した。室温まで放冷し、塩酸 (0.5 M, 50 mL) を加えてジクロロメタン (50 mL×3) により抽出、ブライン (100 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) にて精製した後、*n*-ヘキサンから再結晶して減圧乾燥することにより 1F を黄色針状結晶として得た (0.13 g, 62%)。R<sub>f</sub>=0.50 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v))。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 16.1 (s, 1H, OH), 8.84 (dd, 1H, *J* = 1.8, 4.6 Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.31 (dd, 1H, *J* = 1.6, 8.0 Hz, 4-Ar-H of HBq), 7.89 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.83–7.78 (m, 2H, Ar-H of ph), 7.66 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq), 7.62 (dd, 1H, *J* = 4.4, 8.0 Hz, 3-Ar-H of HBq), 7.62 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.50–7.45 (m, 2H, Ar-H of ph), 7.23–7.15 (m, 4H, Ar-H of ph)。

### 7,9-bis(4-chlorophenyl)-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**1CI**) の合成

**1NMe<sub>2</sub>**と同様に、**HBqI<sub>2</sub>** (0.24 g, 0.54 mmol)、4-クロロフェニルボロン酸 (0.20 g, 1.3 mmol) をトルエン (8 mL)、エタノール (3 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.0 M, 4 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.03 g, 0.02 mmol) を加え、20 時間還流した。室温まで放冷し、水 (50 mL)、塩酸 (0.5 M, 20 mL) を加えてジクロロメタン (50 mL×3) により抽出、ブライン (100 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) にて精製した後、*n*-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒から再結晶することにより **1CI** を黄色針状結晶として得た (0.08 g, 37%)。さらに得られた針状結晶を中圧カラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=4/1 (v/v)) および GPC (3vol% トリエチルアミン含有クロロホルム) による精製の後に減圧乾燥して得た黄色粉末 (0.01 g, 7%) を測定試料として用いた。R<sub>f</sub>=0.45 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 16.2 (s, 1H, OH), 8.85 (dd, 1H, *J* = 1.8, 4.6 Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.31 (dd, 1H, *J* = 1.6, 8.0 Hz, 4-Ar-H of HBq), 7.88 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.78 (td, 2H, *J* = 2.2, 8.8 Hz, Ar-H of ph), 7.65 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq), 7.63 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.63 (dd, 1H, *J* = 4.4, 8.0 Hz, 3-Ar-H of HBq), 7.50–7.43 (m, 6H, Ar-H of ph)。

### 7,9-bis(4-trifluoromethylphenyl)-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**1CF<sub>3</sub>**) の合成

**1NMe<sub>2</sub>**と同様に、**HBqI<sub>2</sub>** (0.23 g, 0.51 mmol)、4-トリフルオロメチルフェニルボロン酸 (0.23 g, 1.2 mmol) をトルエン (9 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (1.9 M, 4 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.02 g, 0.02 mmol) を加え、45 時間還流した。室温まで放冷し、

塩酸 (0.5 M, 50 mL) を加えてジクロロメタン (50 mL×3) により抽出、ブライン (100 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=7/3 (v/v)) にて精製した後、エタノールから再結晶して減圧乾燥することにより **1CF<sub>3</sub>** を橙色針状結晶として得た (0.05 g, 20%)。R<sub>f</sub>=0.45 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=7/3 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 16.3 (s, 1H, OH), 8.87 (dd, 1H, *J* = 1.8, 4.6 Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.34 (dd, 1H, *J* = 1.4, 8.2 Hz, 4-Ar-H of HBq), 7.96 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-H of ph), 7.89 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.76 (dd, 4H, *J* = 8.2, 14 Hz, Ar-H of ph), 7.70 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq), 7.68 (d, 1H, *J* = 9.6 Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.66–7.64 (m, 3H; 3-Ar-H of HBq and Ar-H of ph)。

#### 7,9-bis(4-cyanophenyl)-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**1CN**) の合成

**1NMe<sub>2</sub>** と同様に、**HBqI<sub>2</sub>** (0.19 g, 0.42 mmol)、4-シアノフェニルボロン酸 (0.15 g, 1.0 mmol) を DMF (7 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (1.9 M, 3 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) (0.02 g, 0.02 mmol) を加え、48 時間還流した。室温まで放冷し、塩酸と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和、ジクロロメタン (40 mL×3) により抽出、ブライン (100 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/5 (v/v)) にて精製した後、アセトニトリルから再結晶して減圧乾燥することにより **1CN** を橙色針状結晶として得た (0.09 g, 53%)。R<sub>f</sub>=0.20 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/5 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 16.5 (s, 1H, OH), 8.88 (dd, 1H, *J* = 1.6, 4.8 Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.36 (dd, 1H, *J* = 1.6, 8.0 Hz, 4-Ar-H of HBq), 7.97 (td, 2H, *J* = 1.9, 8.7 Hz, Ar-H of ph), 7.84 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, 5 or 6-Ar-H of HBq), 7.82 (td, 2H, *J* = 1.9,

8.3 Hz, Ar-H of ph), 7.78 (td, 2H,  $J = 1.8, 8.6$  Hz, Ar-H of ph), 7.71 (d, 1H,  $J = 9.2$  Hz, 5 or 6-Ar-H of HBq), 7.69 (dd, 1H,  $J = 5.0, 8.2$  Hz, 3-Ar-H of HBq), 7.66 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq), 7.64 (td, 2H,  $J = 2.0, 8.4$  Hz, Ar-H of ph)。

#### 7,9-bis(4-nitrophenyl)-10-hydroxybenzo[*h*]quinoline (**1NO<sub>2</sub>**) の合成

**1NMe<sub>2</sub>**と同様に、**HBqI<sub>2</sub>** (0.25 g, 0.56 mmol) と 4-ニトロフェニルボロン酸 (0.23 g, 1.4 mmol) をトルエン (8 mL)、エタノール (3 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.2 M, 4 mL) と混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.02 g, 0.02 mmol) を加え、70 時間還流した。室温まで放冷し、水 (50 mL) を加えて塩酸 (0.5 M, 30 mL) により中和、ジクロロメタン (50 mL × 3) により抽出、ブライン (100 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン = 3/7 (v/v)) にて精製し、*n*-ヘキサン/ジクロロメタン = 1/1 (v/v) (20 mL × 3) で洗浄して減圧乾燥することにより **1NO<sub>2</sub>** を橙色粉末として得た (0.07 g, 27%)。  $R_f = 0.45$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン = 3/7 (v/v))。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 16.6 (s, 1H, OH), 8.91 (dd, 1H,  $J = 1.4, 4.6$  Hz, 2-Ar-H of HBq), 8.40 (td, 2H,  $J = 0.01, 8.8$  Hz, Ar-H of ph), 8.38–8.37 (m, 1H, 4-Ar-H of HBq), 8.36 (td,  $J = 0.01, 8.8$  Hz, Ar-H of ph) 8.04 (td, 2H,  $J = 2.3, 9.3$  Hz, Ar-H of ph), 7.87 (d, 1H,  $J = 9.2$  Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq), 7.72 (s, 1H, 8-Ar-H of HBq) 7.75–7.69 (m, 3H, 3-Ar-H of HBq and Ar-H of ph), 7.71 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz, 5- or 6-Ar-H of HBq)。

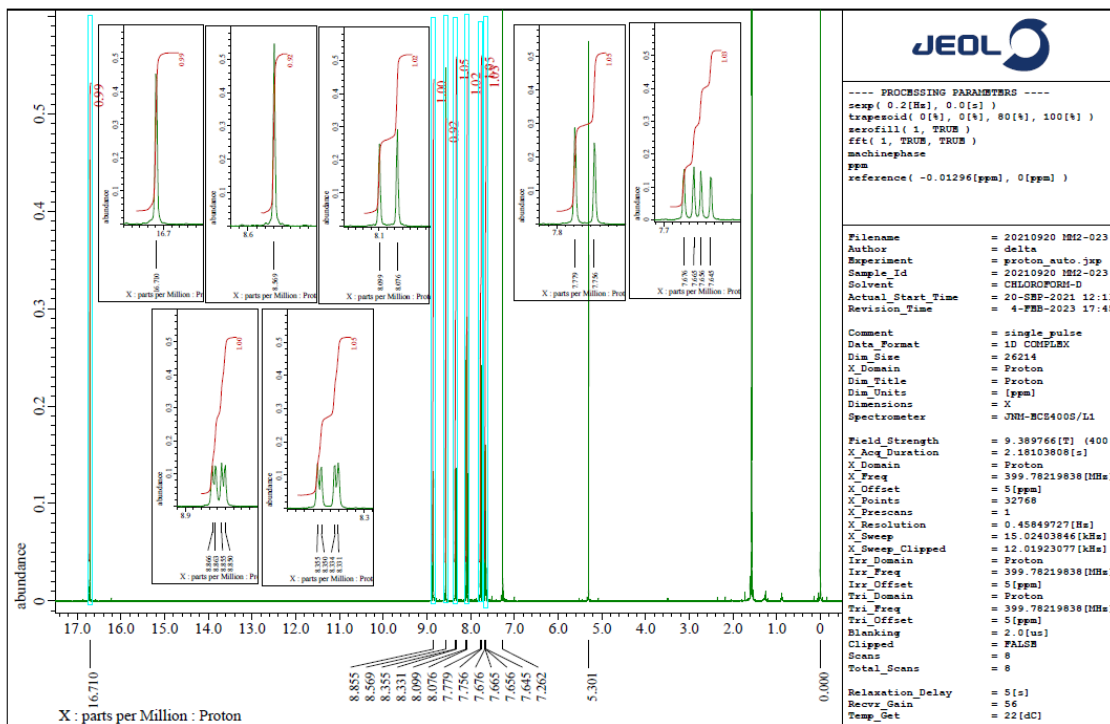


Figure 2-4.  $\text{CDCl}_3$  中における  $\text{HBqI}_2$  の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

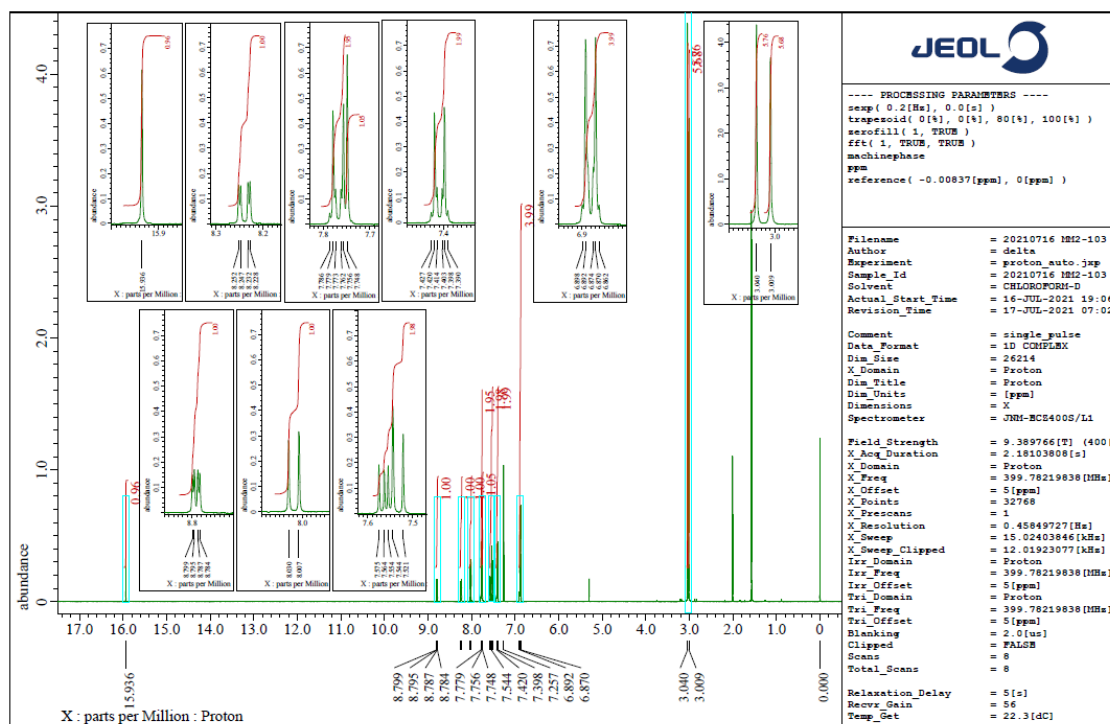


Figure 2-5.  $\text{CDCl}_3$  中における  $1\text{NMe}_2$  の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

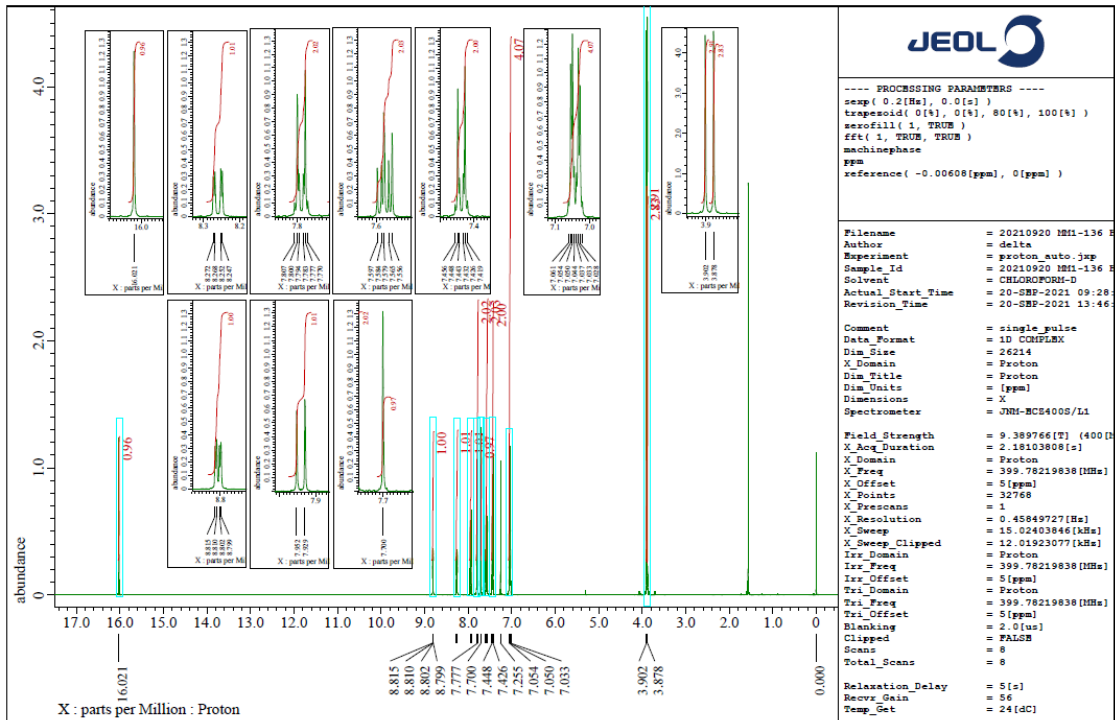


Figure 2-6.  $\text{CDCl}_3$  中における 10Me の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

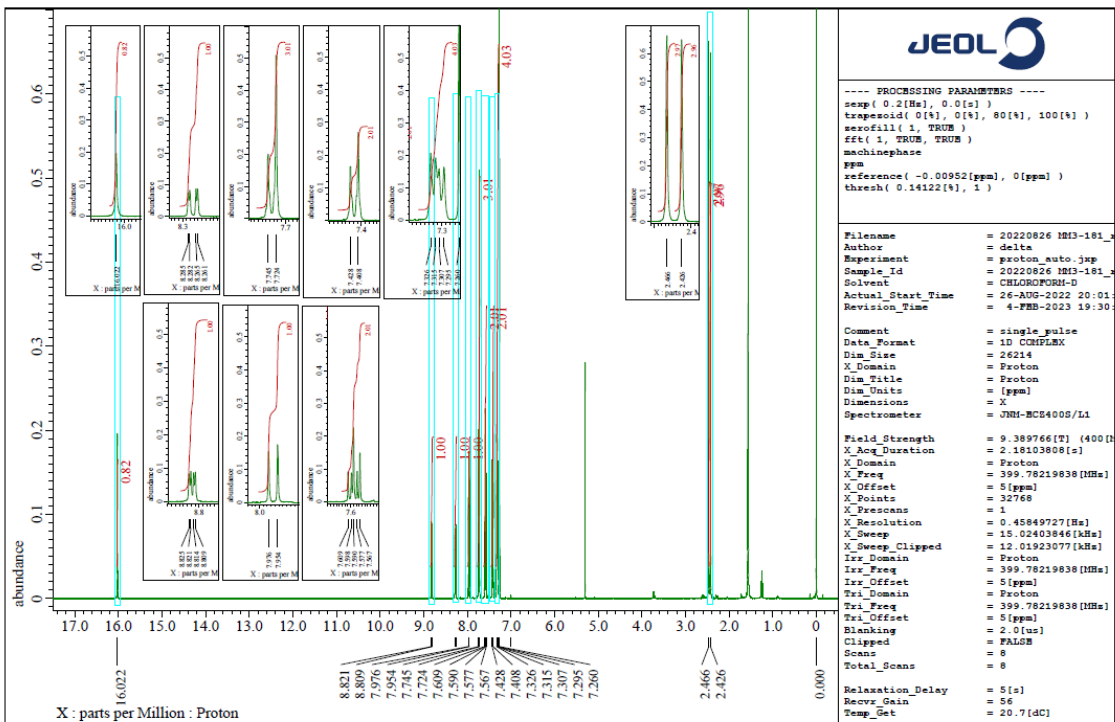


Figure 2-7.  $\text{CDCl}_3$  中における 1Me の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

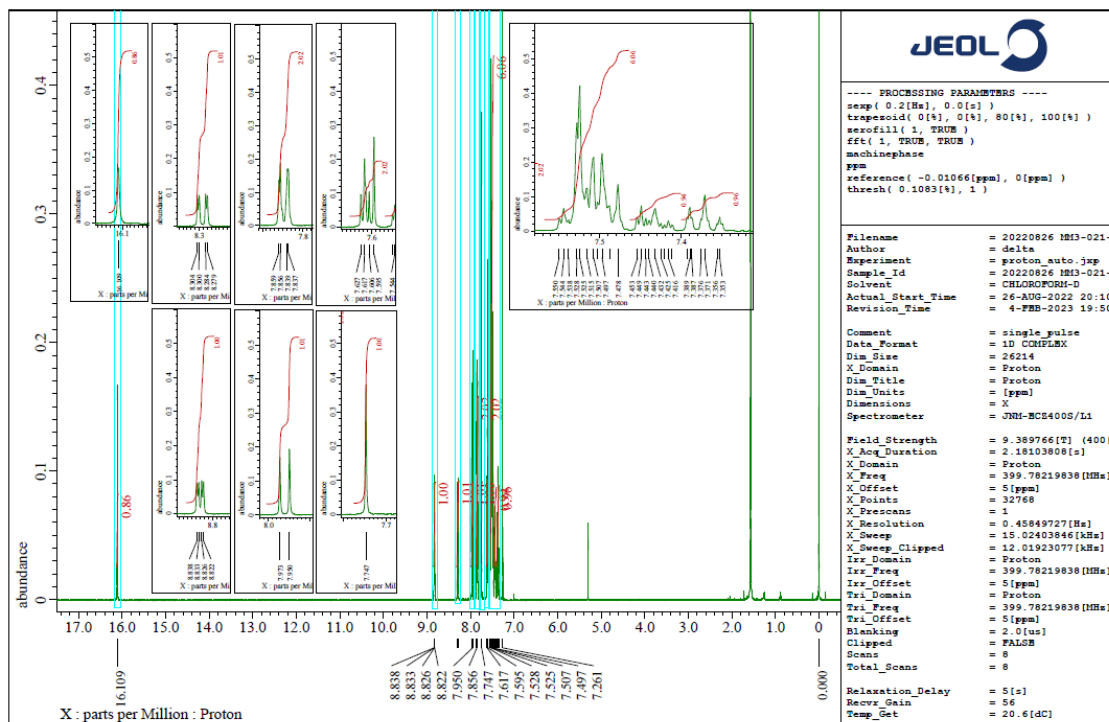


Figure 2-8.  $\text{CDCl}_3$  中における  $1\text{H}$  の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル.

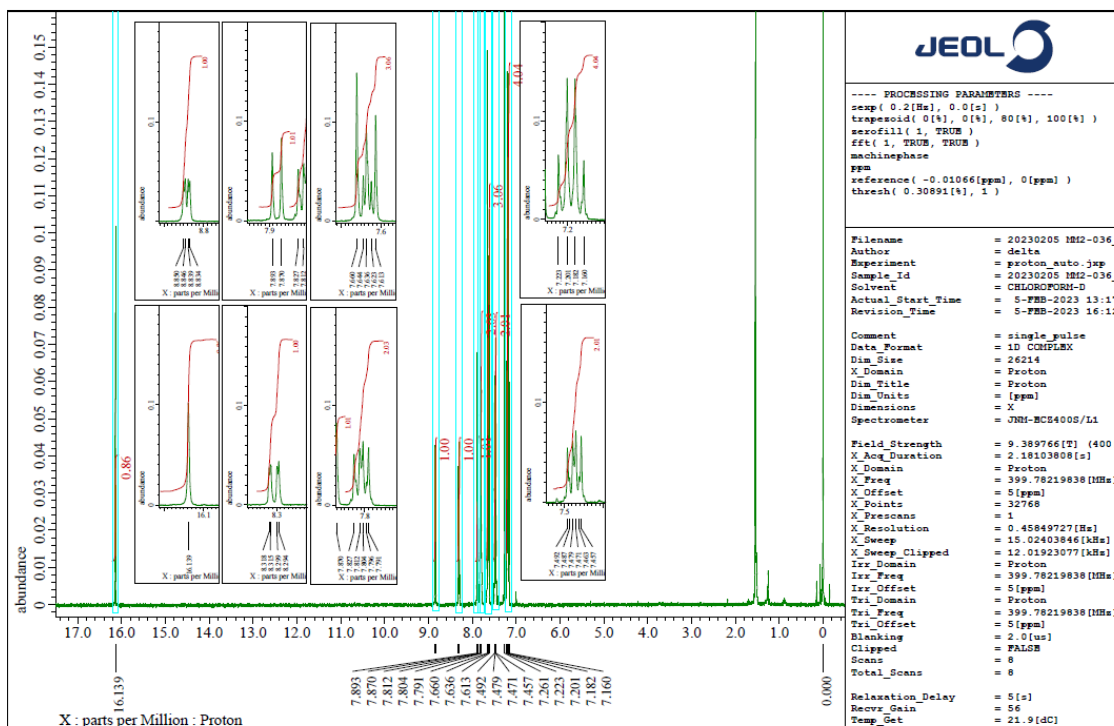


Figure 2-9.  $\text{CDCl}_3$  中における  $1\text{F}$  の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル.

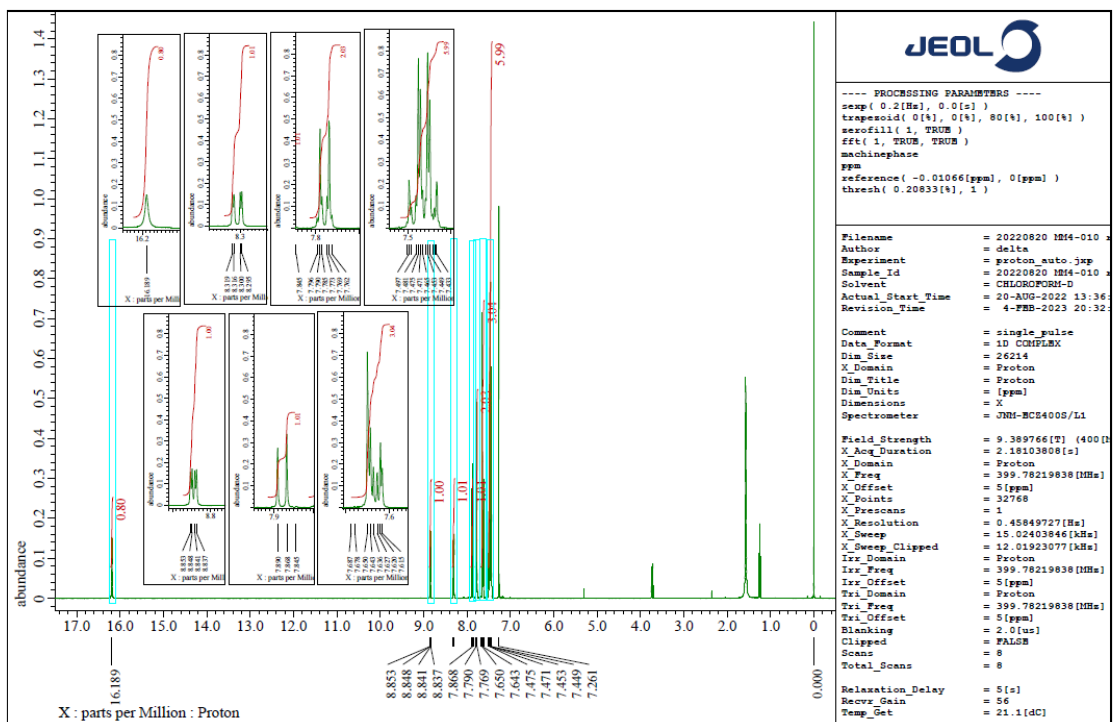


Figure 2-10.  $\text{CDCl}_3$  中における  $1\text{Cl}$  の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

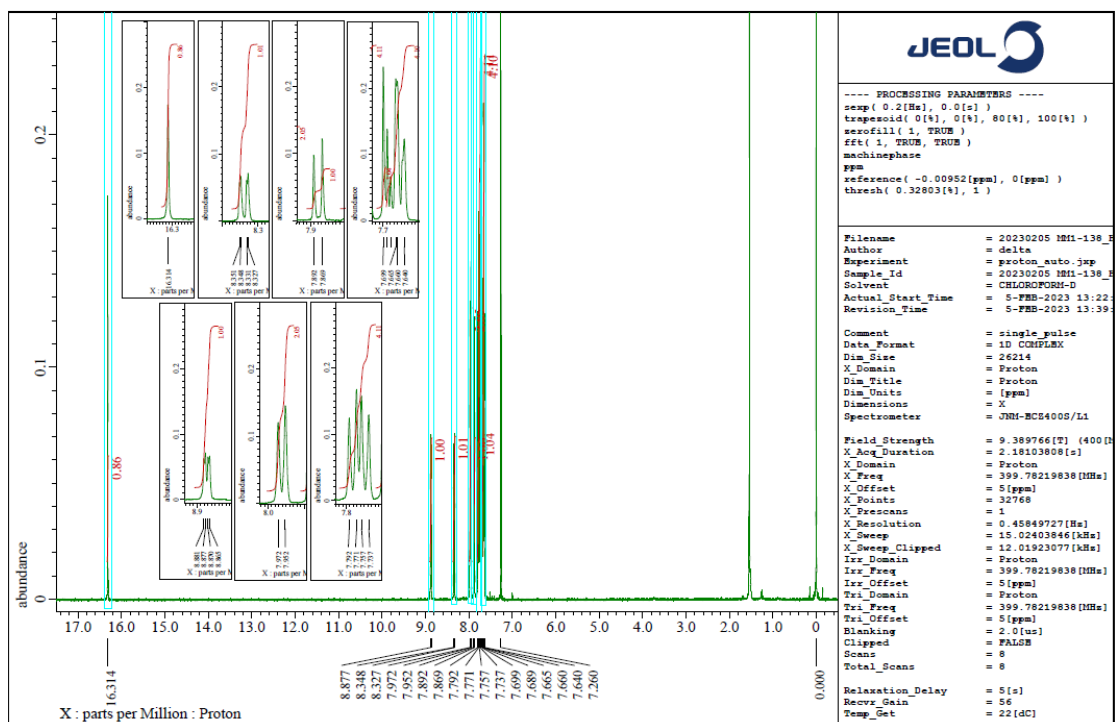


Figure 2-11.  $\text{CDCl}_3$  中における  $1\text{CF}_3$  の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

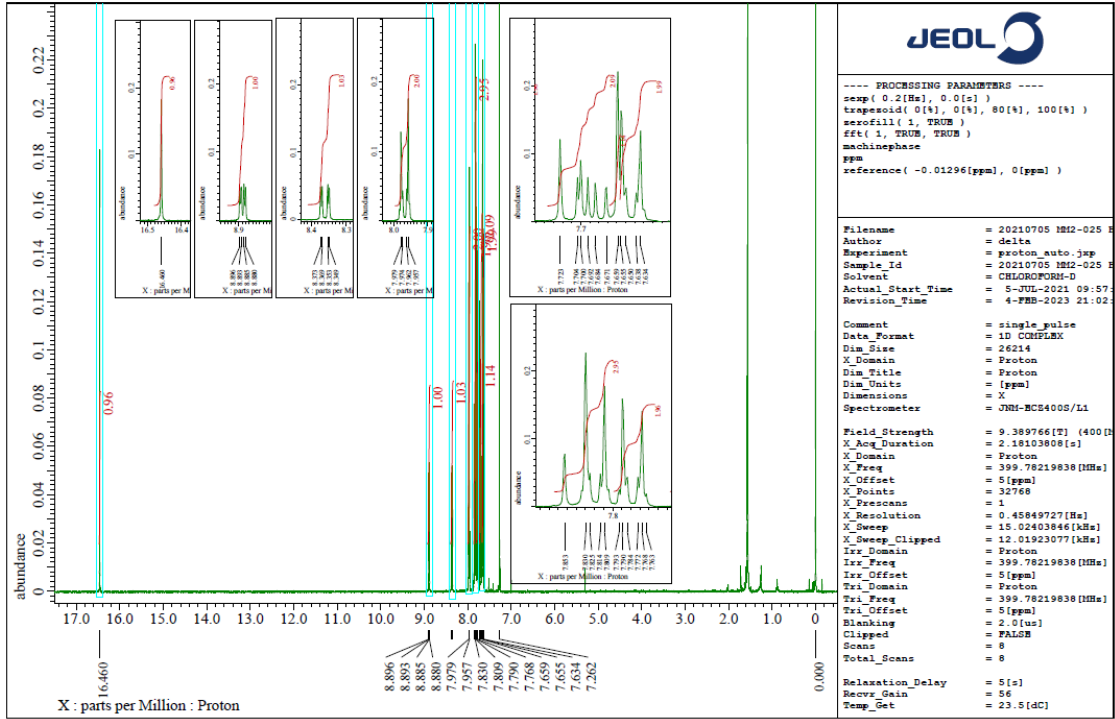


Figure 2-12.  $\text{CDCl}_3$  中における 1CN の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

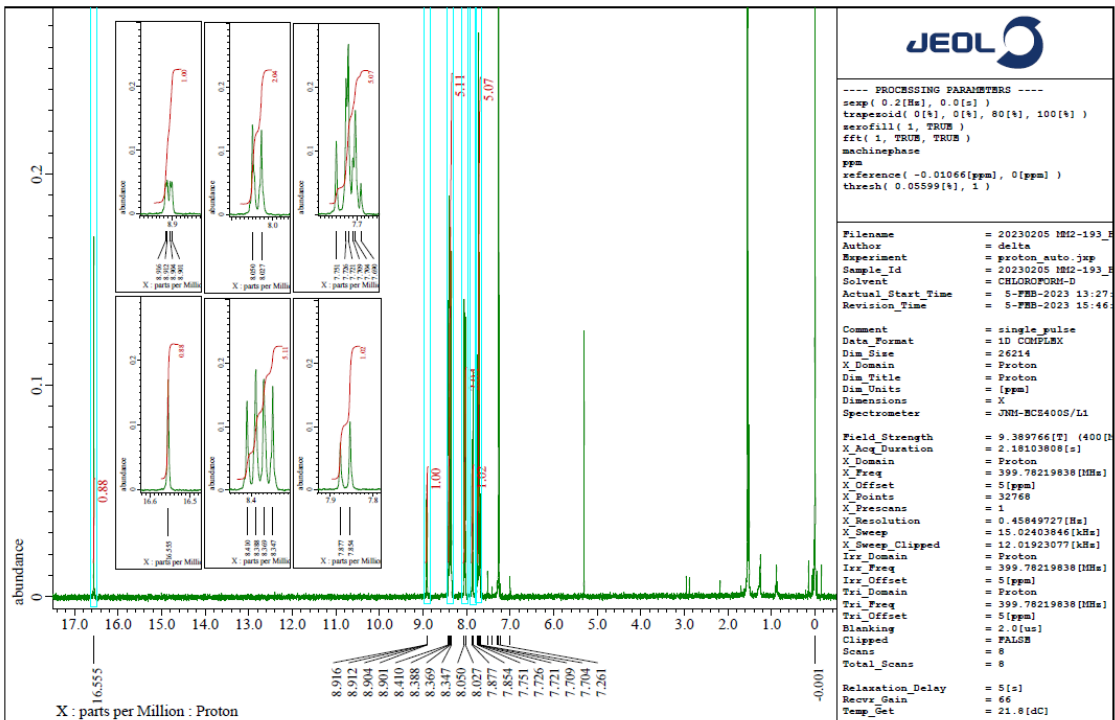


Figure 2-13.  $\text{CDCl}_3$  中における 1NO<sub>2</sub> の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

### 2-2-3 単結晶 X 線構造解析

合成した **1X** を *n*-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒、アセトニトリルまたはエタノールから熱再結晶することにより良質な単結晶が得られた誘導体 (X = -NMe<sub>2</sub>, -OMe, -Me, -H, -CF<sub>3</sub>) について、X 線結晶構造解析を実施した。各誘導体の結晶構造およびパッキングを Figure 2-14 から 2-18、それぞれの結晶構造データを Table 2-1 に示す。なお、**1NMe<sub>2</sub>**、**1Me** については結晶の品質が低く十分な精度の構造を得ることができなかったため、結晶構造データを省略する。**1H** および **1CF<sub>3</sub>** では、フェニル誘導体基の二面角などの構造が異なる複数の分子から成る非対称ユニットが存在した。

いずれの誘導体も基底状態ではエノール型であり、ヒドロキシ基の水素原子と窒素原子間に距離 1.772–1.781 Å の分子内水素結合を有すると示唆された。また、7 位に導入したフェニル誘導体基は HBq 骨格に対して約 50°、9 位においては約 40° 立ち上がっていたため、基底状態において HBq 部位とフェニル誘導体基の間には電子的な相互作用があると考えられ、導入した置換基の電子性を通じた電子遷移の制御が可能と期待される。

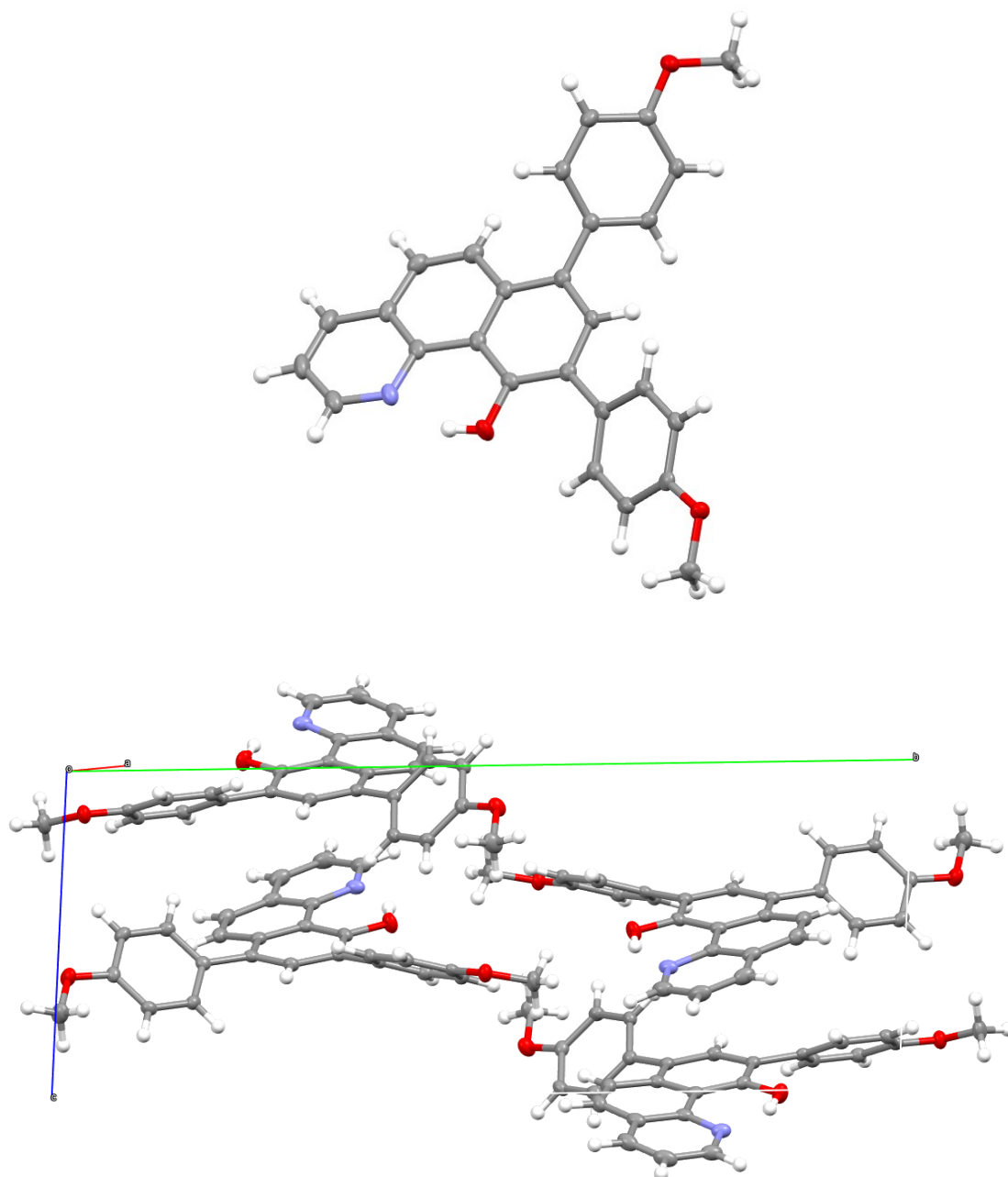


Figure 2-14. 10Me の結晶構造.

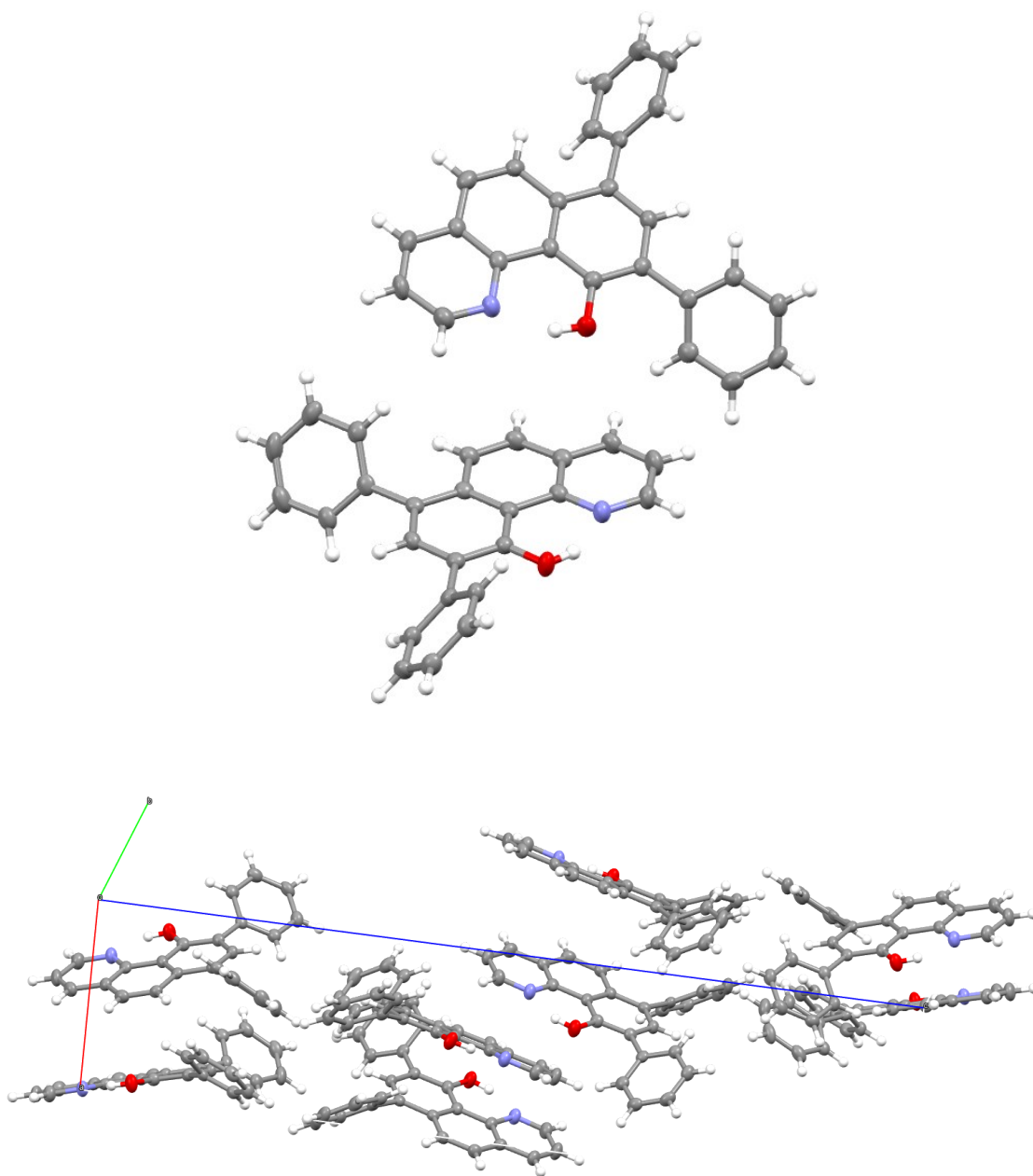


Figure 2-15. 1H の結晶構造.

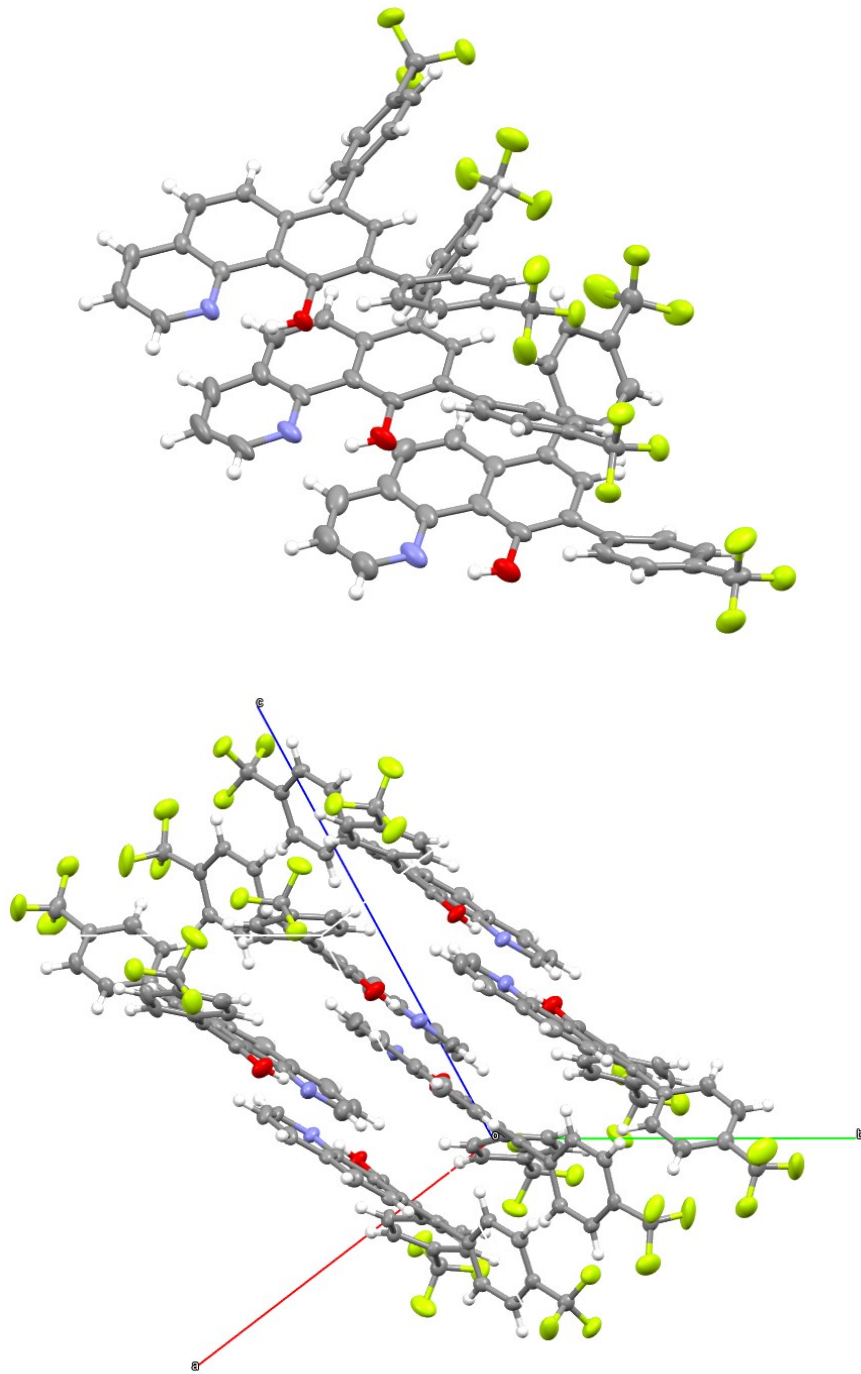


Figure 2-16. 1CF<sub>3</sub> の結晶構造.

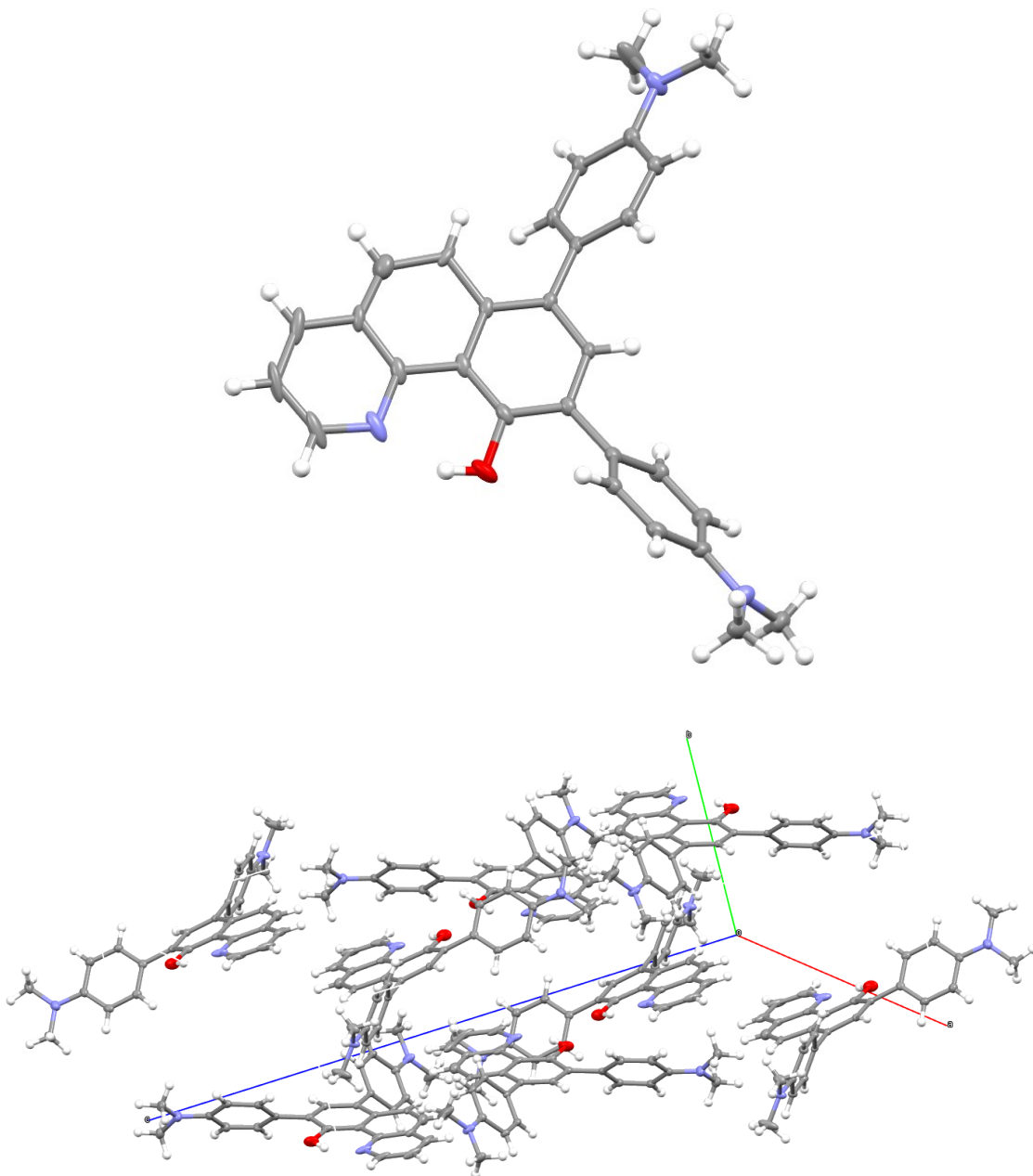


Figure 2-17. 1NMe<sub>2</sub> の結晶構造.

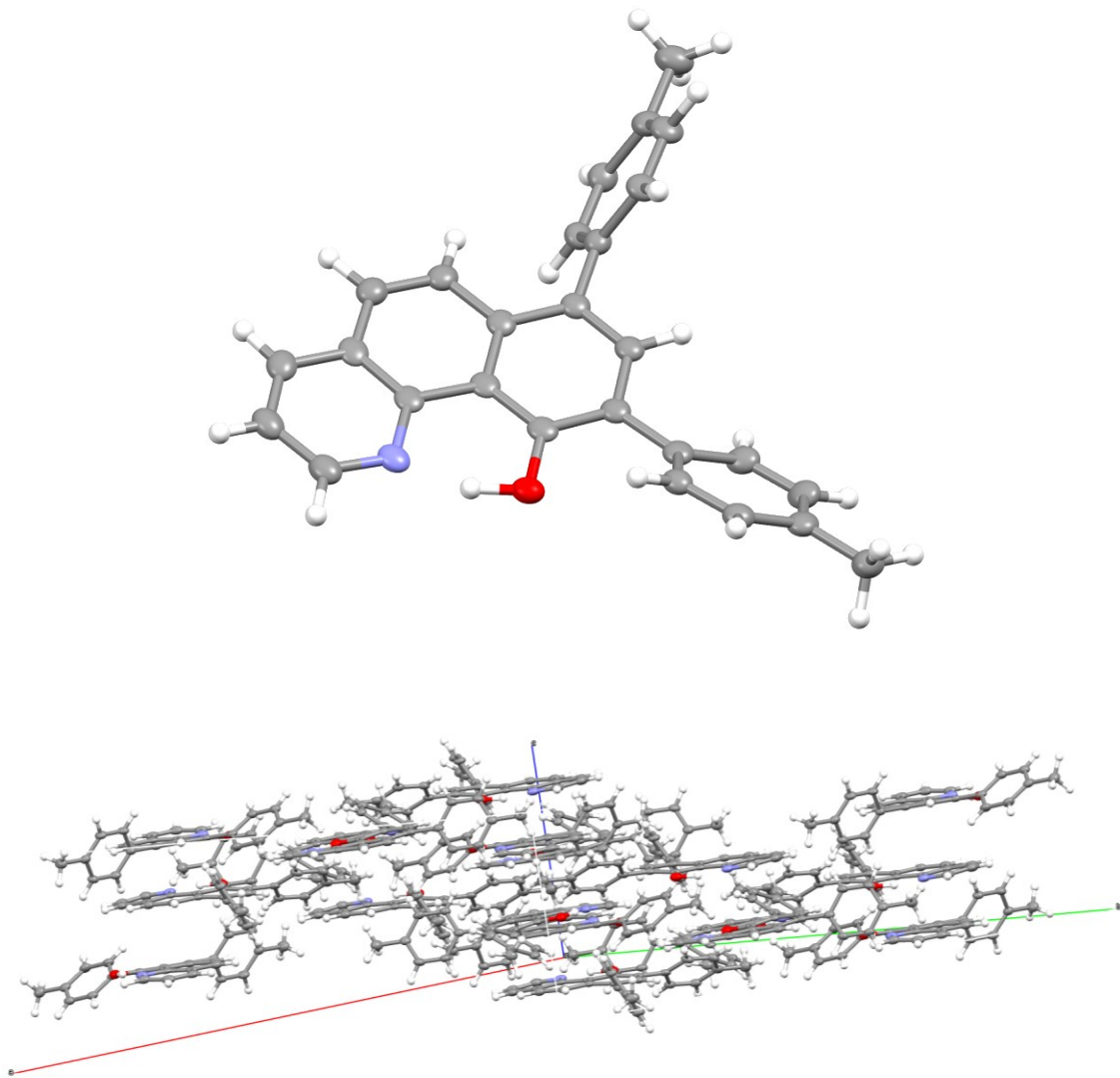


Figure 2-18. 1Me の結晶構造.

Table 2-1. 各誘導体の結晶構造パラメーター.

	1OMe	1H	1CF <sub>3</sub>
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> NO	C <sub>27</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> NO
Formula weight	407.45	347.39	483.40
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> na2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	8.7730(4)	7.7291(5)	14.0330(3)
<i>b</i> / Å	24.1239(8)	13.5968(9)	14.9961(3)
<i>c</i> / Å	9.6591(4)	32.5171(19)	15.6184(3)
<i>α</i> / deg	90	90	106.652(2)
<i>β</i> / deg	108.576(4)	90	94.045(2)
<i>γ</i> / deg	90	90	99.828(2)
Volume / Å <sup>3</sup>	1937.74(14)	3417.3(4)	3077.75(11)
<i>Z</i>	4	8	6
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1.397	1.350	1.565
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.091	0.082	0.133
<i>F</i> (000)	856.0	1456.0	1476.0
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.964 × 0.147 × 0.102	0.954 × 0.107 × 0.057	0.860 × 0.085 × 0.067
2 $\theta$ range / deg	4.758–52.738	4.806–52.73	3.708–52.744
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30 11 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 40	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections collected	11936	14274	37387
Independent reflections	3954	6378	12595
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sub>2</sub>	1.030	1.049	1.022
Final <i>R</i> indexes <sup>a</sup> ( <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0366 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0944	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0399 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1025	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0694 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1856

$$a) R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_o^2)^2} \right\}^{1/2}.$$



測定した全波長における吸光度が 1.0 以下になるよう、精秤により調製した各誘導体のジクロロメタン溶液（母液）と、さらに 20、40、60、80vol%に希釈した溶液の吸収スペクトルを、Hitachi High-Technologies U-3900 型分光光度計（スリット幅：1 mm、スキャンスピード：120 nm/min）により測定した。最も長波長側に観測された吸収帯の極大波長における吸光度を各試料の濃度に対してプロットし、比例関数を用いた最小二乗法による回帰直線の傾きからモル吸光係数を決定した。各誘導体の母液濃度、モル吸光係数の決定に用いた波長、吸光係数および相関係数をまとめたものを Table 2-2 に示す。いずれの誘導体においても、測定した濃度・波長範囲において吸収スペクトルの濃度依存性はなかった。

**Table 2-2.** 各誘導体のモル吸光係数の決定要素.

Derivative	Concentration / $10^{-5}$ M	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $10^3$ M $^{-1}$ cm $^{-1}$	Correlation coefficient
1NMe <sub>2</sub>	3.62	409	12.0	0.99999
1OMe	6.51	395	9.89	0.99999
1Me	5.05	393	10.0	0.99999
1H	5.32	390	10.2	1.0000
1F	4.26	390	9.70	1.0000
1Cl	4.65	387	10.2	1.0000
1CF <sub>3</sub>	6.33	389	10.7	1.0000
1CN	4.00	390	10.2	0.99994
1NO <sub>2</sub>	4.72	392	18.9	1.0000
HBq	8.81	373	6.70	0.9997

分子軌道計算は、Gaussian 16W プログラム (Revision A.03) [19] により行った。DFT 法により B3LYP [20] を汎関数、基底関数として 6-311+G(d,p) [21] を適用して誘導体の基底状態における構造を最適化し、いずれの誘導体においても最適化構造において虚数振動数がないことを確認した。得られた最適化構造に対して B3LYP/6-311+G(d,p) レベルにて TD-DFT 計算を実施し、最低エネルギーのものから 30 の励起一重項遷移を与える遷移エネルギーおよび振動子強度を計算した。すべての計算において、溶媒としてジクロロメタンを連続誘電体モデル (conductor-like polarizable continuum model: CPCM [22]) により導入し、構造および分子軌道に対する溶媒効果を加味した。分子軌道の分布は、GaussView 6.0.16 [23] により可視化した。

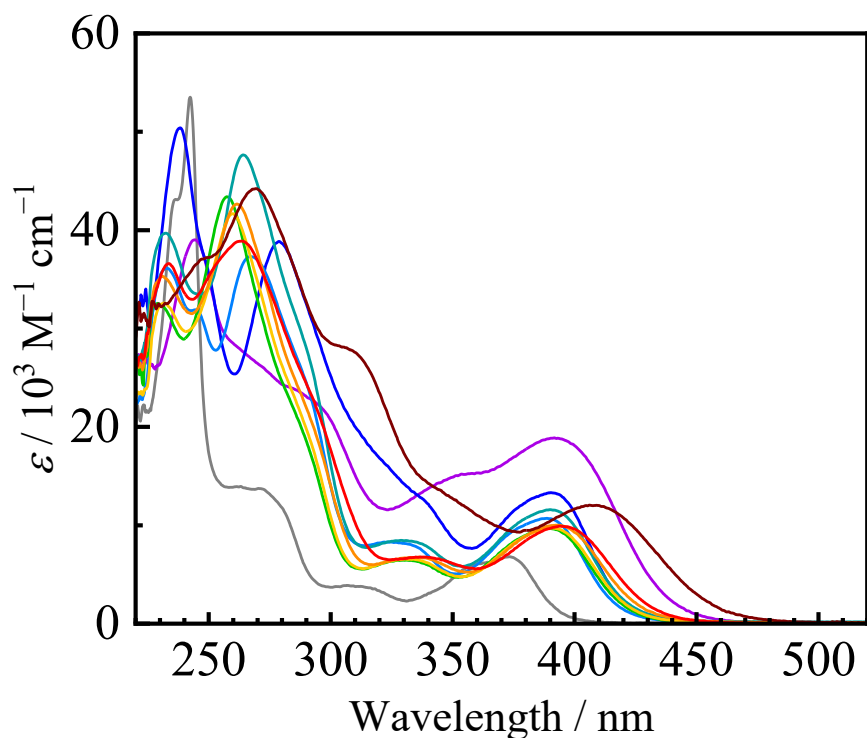
以上のデータ解析には、OriginPro 2023 を使用した。

## 2-3-2 紫外－可視吸収スペクトル

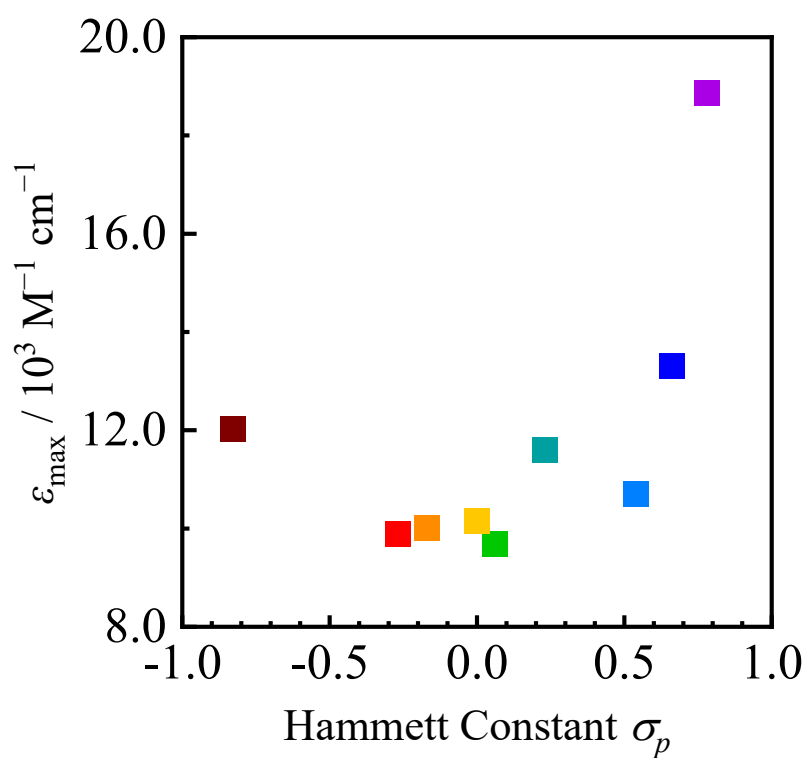
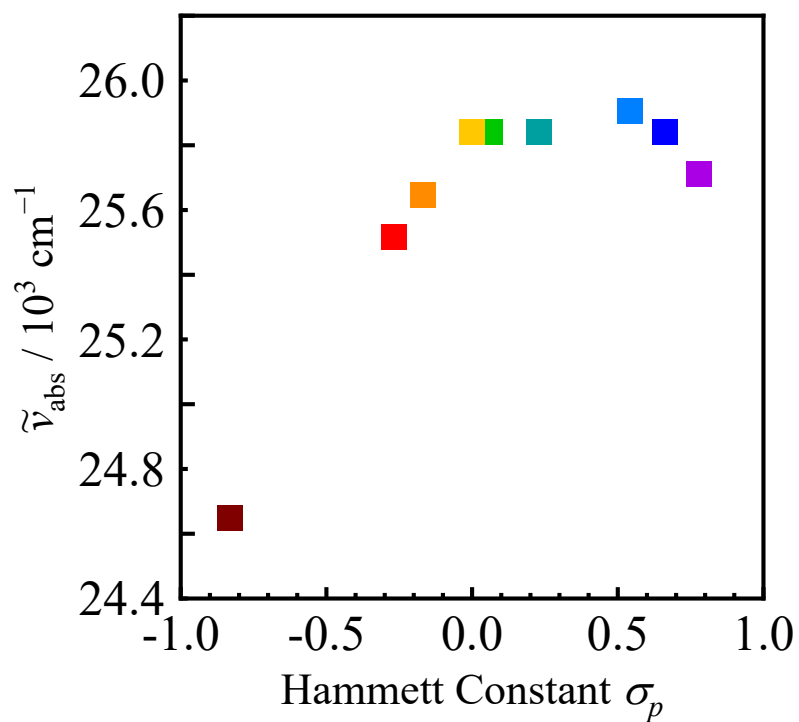
室温ジクロロメタン中における **1X** および HBq の吸収スペクトルを Figure 2-20、それぞれの極大波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) およびそのモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) を Table 2-3 に示す。いずれの誘導体も測定波長範囲において複数の吸収帯を示し、最も低エネルギー側の吸収帯は 400 nm 付近に観測された。この吸収帯は HBq のもの ( $\lambda_{\text{abs}}=373$  nm) と比較して長波長化していたことから、溶液状態において HBq 部位とフェニル誘導体基との間の電子的な相互作用の存在および共役系の拡張があるものと考えられる。この結果は、一部の誘導体で得られた結晶構造の結果とよく一致する。さらにこの吸収帯の形状はフェニル基に導入した置換基によっても変化し、**1NMe<sub>2</sub>** において最も長波長側に観測され、フェニル基に存在する置換基の電子供与性が低下するとモル吸光係数が小さくなりながら短波長化した。さらに置換基の電子求引性が增大すると、モル吸光係数が大きくなりながら再度長波長化する二段階の変化を示した。この挙動をより詳細に明らかにするために、フェニル基の *p* 位に置換基を導入した際の Hammett の置換基定数 ( $\sigma_p$ ) [24] に対して吸収極大波数およびそのモル吸光係数をプロットした (Figure 2-21)。Hammett の置換基定数は、安息香酸 (BA) に対する種々の置換基の導入に伴う酸性度指数の変化 ( $\sigma = \text{p}K_{\text{a}}(\text{BA}) - \text{p}K_{\text{a}}$ ) を通して置換基の電子供与／求引性を評価する指標である [25]。いずれ吸収パラメーターも、 $\sigma_p = 0.4$  付近、すなわち弱い電子求引基を導入したところで挙動が切り替わる 2 段階の吸収挙動変化が得られた。この挙動変化は、置換基の電子性によって **1X** の電子遷移が徐々に変化し、更なる置換基の変化によって別種の電子遷移が寄与していくことを示しており、ESIPT 挙動への強い影響が期待されるものである。

**Table 2-3.** 室温ジクロロメタン中における **1X** および HBq の光吸収特性.

Derivative	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$			
<b>1NMe<sub>2</sub></b>	246 (3.68)	269 (4.42)	310 (2.76)	409 (1.20)
<b>1OMe</b>	234 (3.66)	264 (3.89)	339 (0.68)	395 (0.98)
<b>1Me</b>	231 (3.53)	262 (4.62)	333 (0.67)	393 (1.00)
<b>1H</b>	231 (3.25)	260 (4.17)	331 (0.66)	390 (1.01)
<b>1F</b>	229 (3.26)	257 (4.34)	331 (0.65)	390 (0.97)
<b>1Cl</b>	232 (3.97)	264 (4.76)	329 (0.85)	390 (1.02)
<b>1CF<sub>3</sub></b>	233 (3.61)	267 (3.73)	325 (0.83)	389 (1.07)
<b>1CN</b>	238 (5.04)	280 (3.87)	337 (1.28)	390 (1.02)
<b>1NO<sub>2</sub></b>	244 (3.90)	293 (2.26)	350 (1.49)	392 (1.89)
HBq	242 (5.32)	270 (1.37)	321 (0.38)	373 (0.67)



**Figure 2-20.** 室温ジクロロメタン中における誘導体 **1X** および HBq (灰) の吸収スペクトル. スペクトルの色は Figure 2-3 のものに対応する.

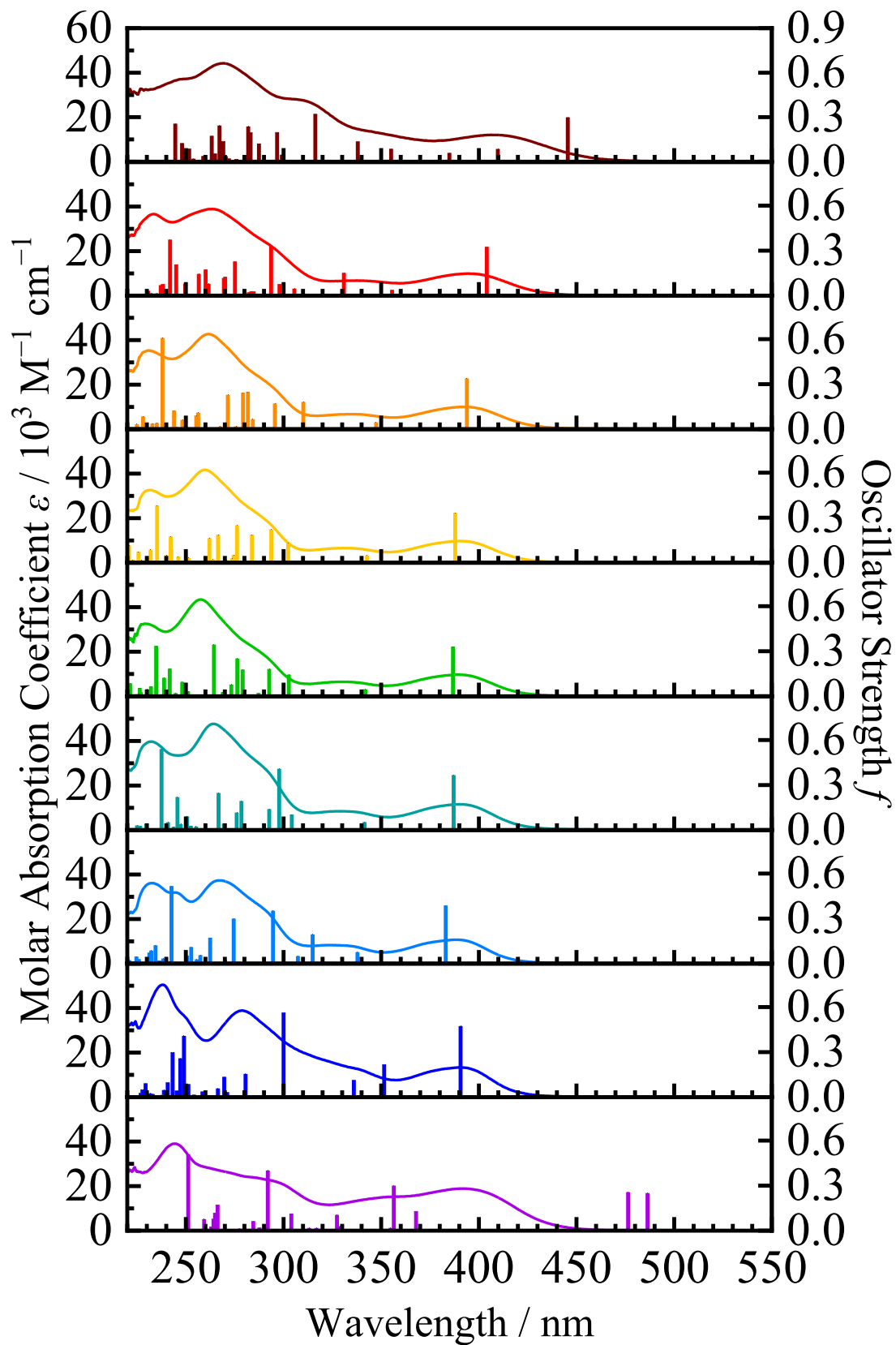


**Figure 2-21.** 吸収極大波数（上）およびモル吸光係数（下）に対する置換基の電子的効果。プロットの色は Figure 2-3 のものに対応する。

### 2-3-3 TD-DFT 計算

TD-DFT 計算により得られた **1X** の遷移エネルギーおよび振動子強度を、実測の吸収スペクトルと比較したものを Figure 2-22 に示す。また、各誘導体の最低エネルギーから 30 番目までの励起一重項状態を与える遷移エネルギーおよび振動子強度のうち、 $S_1$  状態を与えるものおよび振動子強度が 0.06 以上の遷移を抜粋して Table 2-4 から 2-12 にまとめた。TD-DFT 計算の結果はいずれも実測の吸収スペクトルとよく一致しており、計算結果が実際の系をよく再現していると考えられる。いずれの誘導体においても、基底状態における最適化構造はエノール型であった。 $S_1$  状態を与える遷移は、**1NO<sub>2</sub>** では最高エネルギー占有分子軌道 (HOMO) から最低エネルギー非占有軌道 (LUMO) が 69%、HOMO から LUMO+1 が 31% 混合した遷移であり、それ以外の誘導体ではすべて HOMO から LUMO への遷移だった。Figure 2-23 に **1X** の  $S_1$  状態を与える遷移に関連する分子軌道分布を示す。それぞれの誘導体における HOMO の分布は、導入した置換基の電子供与性が増大するにつれてフェニル誘導体基に広がっていた。すなわち、ジメチルアミノ基のような電子供与的な置換基を導入すると基底状態軌道がフェニル誘導体基まで広がり、HBq 骨格を中心とする電荷移動性が増大すると考えられる。一般に、電荷移動性が増大するとその吸収帯は長波長かつ遷移双極子モーメントの増大を反映してモル吸光係数が増大するため、この結果は吸収スペクトルにおいて得られたものとよく一致する。一方、LUMO は置換基の電子求引性が増大するにつれてフェニル誘導体基に分布が広がっていき、特に最も電子求引性の強いニトロ基を有する **1NO<sub>2</sub>** では、導入した置換基のみに分布していた。したがって、電子求引的な置換基になるにつれて  $S_1$  状態を与える電子遷移に HBq 部位からフェニル誘導体基への電荷移動が寄与していき、**1NO<sub>2</sub>** においては完全に *p*-ニトロフェニル基への電荷移動遷移と示唆された。Figure 2-24 に示すように、**1NO<sub>2</sub>** で得られた置換基への電荷移動遷移は、他の誘導体でも上位の励起状態を与え、置換基の電子求引性の

増大に伴って大きく低エネルギー化した。以上より、誘導体 **1X** には2種類の励起状態が存在し、フェニル基に導入する置換基の電子性によってその寄与を制御できることが示唆された。



**Figure 2-22.** 誘導体 1X に対する TD-DFT 計算の結果 (棒グラフ) と室温ジクロロメタン中における吸収スペクトルの比較. 色は Figure 2-3 のものに対応する.

**Table 2-4.** 1NMe<sub>2</sub> の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO115 → MO116	2.7829 eV (445.52 nm)	0.2988
S <sub>2</sub>	MO114 → MO116	3.0257 eV (409.77 nm)	0.0866
S <sub>4</sub>	MO114 → MO117	3.4918 eV (355.07 nm)	0.0878
S <sub>5</sub>	MO113 → MO116 (86%) MO114 → MO117 (14%)	3.6680 eV (338.02 nm)	0.1376
S <sub>6</sub>	MO115 → MO118	3.9205 eV (316.25 nm)	0.3222
S <sub>10</sub>	MO114 → MO118 (66%) MO114 → MO119 (14%) MO115 → MO120 (20%)	4.1787 eV (296.71 nm)	0.1994
S <sub>11</sub>	MO112 → MO116	4.3140 eV (287.40 nm)	0.1227
S <sub>12</sub>	MO112 → MO116 (16%) MO114 → MO119 (29%) MO115 → MO119 (22%) MO115 → MO121 (33%)	4.3784 eV (283.17 nm)	0.1980
S <sub>13</sub>	MO115 → MO121	4.3983 eV (281.89 nm)	0.2380
S <sub>18</sub>	MO110 → MO116 (38%) MO111 → MO116 (15%) MO112 → MO117 (25%) MO113 → MO118 ( 9%) MO114 → MO121 (13%)	4.6058 eV (269.19 nm)	0.1380
S <sub>19</sub>	MO109 → MO116 (26%) MO110 → MO116 (55%) MO111 → MO116 (19%)	4.6402 eV (267.19 nm)	0.2436
S <sub>21</sub>	MO109 → MO116 (18%) MO114 → MO121 (51%) MO114 → MO122 (17%) MO115 → MO124 (14%)	4.7093 eV (263.27 nm)	0.1746
S <sub>25</sub>	MO109 → MO116 (17%) MO114 → MO122 (19%) MO114 → MO123 (10%) MO115 → MO122 ( 8%) MO115 → MO123 (13%) MO115 → MO124 (12%) MO115 → MO125 (21%)	4.9264 eV (251.67 nm)	0.0882
S <sub>27</sub>	MO109 → MO116 (16%) MO112 → MO117 (17%) MO113 → MO119 (52%) MO114 → MO122 (15%)	4.9986 eV (248.04 nm)	0.1256

**Table 2-5. 1OMe の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO107 → MO108	3.0683 eV (404.08 nm)	0.3267
S <sub>2</sub>	MO107 → MO109	3.4868 eV (355.58 nm)	0.0388
S <sub>3</sub>	MO106 → MO108 (79%) MO107 → MO109 (21%)	3.7464 eV (330.94 nm)	0.1532
S <sub>5</sub>	MO105 → MO108 (21%) MO106 → MO109 (23%) MO107 → MO110 (56%)	4.1615 eV (297.93 nm)	0.0776
S <sub>6</sub>	MO106 → MO109	4.2227 eV (293.62 nm)	0.3329
S <sub>10</sub>	MO104 → MO108 (14%) MO105 → MO109 (23%) MO107 → MO113 (63%)	4.5070 eV (275.10 nm)	0.2288
S <sub>11</sub>	MO100 → MO108 (48%) MO103 → MO108 (29%) MO107 → MO113 (23%)	4.5901 eV (270.11 nm)	0.1265
S <sub>12</sub>	MO100 → MO108 (32%) MO103 → MO108 (19%) MO104 → MO108 (14%) MO105 → MO109 (35%)	4.6011 eV (269.47 nm)	0.1177
S <sub>14</sub>	MO102 → MO108 (31%) MO103 → MO108 (36%) MO104 → MO109 (33%)	4.7385 eV (261.65 nm)	0.0785
S <sub>15</sub>	MO101 → MO108 (28%) MO102 → MO108 (43%) MO103 → MO108 (15%) MO107 → MO115 (14%)	4.7676 eV (260.06 nm)	0.1747
S <sub>16</sub>	MO101 → MO108 (21%) MO106 → MO110 (79%)	4.8311 eV (256.64 nm)	0.1458
S <sub>18</sub>	MO106 → MO111 (85%) MO107 → MO111 (15%)	4.9659 eV (249.67 nm)	0.0796
S <sub>20</sub>	MO102 → MO109 (13%) MO104 → MO110 (20%) MO106 → MO110 (21%) MO107 → MO115 (46%)	5.0599 eV (245.03 nm)	0.2088
S <sub>22</sub>	MO101 → MO108 (16%) MO104 → MO109 (20%) MO105 → MO110 (21%) MO106 → MO113 (11%) MO107 → MO115 (32%)	5.1251 eV (241.92 nm)	0.3734

S <sub>23</sub>	MO102 → MO109 (32%) MO105 → MO110 (37%) MO105 → MO111 (12%) MO106 → MO111 (19%)	5.2026 eV (238.31 nm)	0.0783
-----------------	--	-----------------------	--------

**Table 2-6. 1Me の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO099 → MO100	3.1478 eV (393.88 nm)	0.3394
S <sub>2</sub>	MO098 → MO100 (22%) MO099 → MO101 (78%)	3.5688 eV (347.41 nm)	0.0465
S <sub>3</sub>	MO098 → MO100	3.9981 eV (310.10 nm)	0.1821
S <sub>4</sub>	MO098 → MO100 (15%) MO098 → MO101 (14%) MO099 → MO102 (71%)	4.1945 eV (295.59 nm)	0.1713
S <sub>5</sub>	MO095 → MO101 (14%) MO097 → MO100 (72%) MO099 → MO102 (14%)	4.3611 eV (284.30 nm)	0.0675
S <sub>6</sub>	MO095 → MO100 (17%) MO099 → MO102 (15%) MO099 → MO103 (68%)	4.4000 eV (281.78 nm)	0.2499
S <sub>7</sub>	MO097 → MO100 (19%) MO098 → MO101 (46%) MO099 → MO103 (35%)	4.4394 eV (279.28 nm)	0.2430
S <sub>17</sub>	MO093 → MO100 (19%) MO096 → MO101 (25%) MO098 → MO102 (56%)	4.9949 eV (248.22 nm)	0.0625
S <sub>20</sub>	MO094 → MO101 (22%) MO098 → MO102 (16%) MO099 → MO106 (52%) MO099 → MO107 (10%)	5.0828 eV (243.93 nm)	0.1248
S <sub>22</sub>	MO093 → MO100 (80%) MO099 → MO106 (20%)	5.2086 eV (238.04 nm)	0.6087

**Table 2-7. 1H の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO091 → MO092	3.1959 eV (387.95 nm)	0.3325
S <sub>2</sub>	MO090 → MO092 (24%) MO091 → MO093 (76%)	3.6175 eV (342.73 nm)	0.0481
S <sub>3</sub>	MO090 → MO092	4.1006 eV (302.35 nm)	0.1300
S <sub>4</sub>	MO090 → MO092 (28%) MO091 → MO094 (72%)	4.2210 eV (293.74 nm)	0.2221
S <sub>5</sub>	MO091 → MO095	4.3682 eV (283.83 nm)	0.1873
S <sub>6</sub>	MO086 → MO092 (16%) MO088 → MO092 (22%) MO090 → MO093 (36%) MO091 → MO094 ( 9%) MO091 → MO096 (17%)	4.4889 eV (276.20 nm)	0.2486
S <sub>20</sub>	MO085 → MO093 (12%) MO086 → MO093 (16%) MO087 → MO093 (14%) MO089 → MO093 (16%) MO090 → MO093 ( 9%) MO091 → MO098 (33%)	5.1185 eV (242.23 nm)	0.1752

**Table 2-8.** 1F の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO099 → MO100	3.2056 eV (386.77 nm)	0.3313
S <sub>2</sub>	MO098 → MO100 (24%) MO099 → MO101 (76%)	3.6265 eV (341.88 nm)	0.0459
S <sub>3</sub>	MO098 → MO100 (75%) MO099 → MO102 (25%)	4.0961 eV (302.69 nm)	0.1439
S <sub>4</sub>	MO099 → MO102	4.2364 eV (292.66 nm)	0.1826
S <sub>7</sub>	MO098 → MO101 (14%) MO099 → MO105 (86%)	4.4424 eV (279.10 nm)	0.1779
S <sub>8</sub>	MO096 → MO100 (34%) MO096 → MO101 (11%) MO098 → MO101 (42%) MO099 → MO102 (13%)	4.4871 eV (276.31 nm)	0.2517
S <sub>9</sub>	MO092 → MO100 (10%) MO096 → MO100 (20%) MO097 → MO100 (51%) MO098 → MO101 (19%)	4.5363 eV (273.31 nm)	0.0781
S <sub>11</sub>	MO092 → MO100 (16%) MO096 → MO100 (63%) MO099 → MO106 (21%)	4.6898 eV (264.37 nm)	0.3445
S <sub>15</sub>	MO092 → MO101 (18%) MO097 → MO101 (82%)	4.9966 eV (248.14 nm)	0.0958
S <sub>19</sub>	MO096 → MO101 (11%) MO097 → MO101 (19%) MO098 → MO101 (12%) MO099 → MO106 (58%)	5.1291 eV (241.73 nm)	0.1838
S <sub>20</sub>	MO093 → MO100 (12%) MO094 → MO101 (11%) MO096 → MO101 (12%) MO098 → MO102 (18%) MO098 → MO103 (37%) MO099 → MO106 (10%)	5.1910 eV (238.84 nm)	0.1232
S <sub>22</sub>	MO093 → MO100 (28%) MO094 → MO105 (10%) MO096 → MO101 (22%) MO097 → MO103 (16%) MO098 → MO102 (24%)	5.2804 eV (234.80 nm)	0.3357

**Table 2-9. 1Cl の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO107 → MO108	3.2028 eV (387.11 nm)	0.3669
S <sub>2</sub>	MO106 → MO108 (24%) MO107 → MO109 (76%)	3.6302 eV (341.54 nm)	0.0541
S <sub>3</sub>	MO106 → MO108	4.0747 eV (304.27 nm)	0.1038
S <sub>4</sub>	MO106 → MO108 (35%) MO107 → MO110 (65%)	4.1638 eV (297.77 nm)	0.4090
S <sub>5</sub>	MO107 → MO110 (17%) MO107 → MO111 (83%)	4.2360 eV (292.69 nm)	0.1399
S <sub>8</sub>	MO104 → MO108 (23%) MO104 → MO109 (10%) MO105 → MO108 (33%) MO106 → MO109 (34%)	4.4522 eV (278.48 nm)	0.1940
S <sub>9</sub>	MO105 → MO108	4.4916 eV (276.04 nm)	0.1167
S <sub>11</sub>	MO100 → MO108 (28%) MO104 → MO108 (72%)	4.6481 eV (266.74 nm)	0.2478
S <sub>15</sub>	MO105 → MO109	4.9471 eV (250.62 nm)	0.0917
S <sub>17</sub>	MO101 → MO108 (12%) MO101 → MO109 ( 8%) MO104 → MO108 (10%) MO105 → MO109 (14%) MO106 → MO111 (13%) MO107 → MO114 (35%) MO107 → MO115 ( 8%)	5.0459 eV (245.71 nm)	0.2197
S <sub>22</sub>	MO100 → MO109 (23%) MO106 → MO110 (15%) MO106 → MO113 (62%)	5.1834 eV (239.19 nm)	0.0089
S <sub>23</sub>	MO101 → MO108 (60%) MO104 → MO109 (40%)	5.2197 eV (237.53 nm)	0.5407

**Table 2-10.**  $1CF_3$  の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

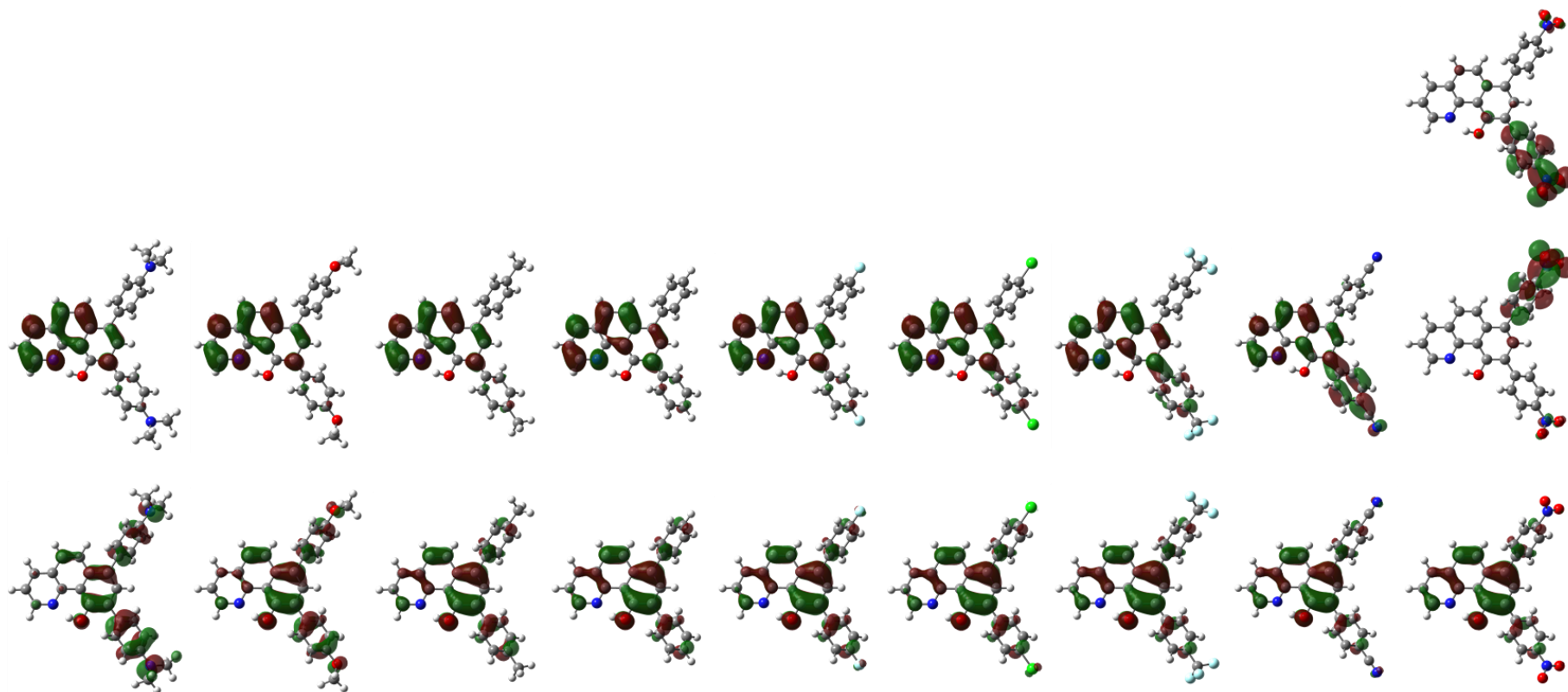
Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO123 → MO124	3.2370 eV (383.02 nm)	0.3880
S <sub>2</sub>	MO122 → MO124 (26%) MO123 → MO125 (74%)	3.6695 eV (337.88 nm)	0.0765
S <sub>3</sub>	MO123 → MO126	3.9368 eV (314.93 nm)	0.1946
S <sub>5</sub>	MO122 → MO124 (72%) MO123 → MO127 (28%)	4.2078 eV (294.65 nm)	0.3526
S <sub>8</sub>	MO122 → MO125 (76%) MO123 → MO130 (24%)	4.5172 eV (274.47 nm)	0.3001
S <sub>10</sub>	MO119 → MO124 ( 8%) MO121 → MO124 (35%) MO122 → MO125 (22%) MO122 → MO127 (24%) MO123 → MO130 (11%)	4.7242 eV (262.44 nm)	0.1730
S <sub>13</sub>	MO122 → MO126	4.9057 eV (252.74 nm)	0.1111
S <sub>17</sub>	MO116 → MO125 (13%) MO122 → MO127 (58%) MO123 → MO130 (29%)	5.1095 eV (242.65 nm)	0.5175
S <sub>22</sub>	MO116 → MO124 (52%) MO119 → MO125 (24%) MO120 → MO125 (11%) MO122 → MO127 (13%)	5.2876 eV (234.48 nm)	0.1224
S <sub>23</sub>	MO118 → MO125 (27%) MO119 → MO125 (36%) MO120 → MO126 (20%) MO122 → MO128 (17%)	5.3384 eV (232.25 nm)	0.0875
S <sub>24</sub>	MO118 → MO125 (23%) MO119 → MO125 (31%) MO120 → MO125 (28%) MO122 → MO129 (18%)	5.3600 eV (231.32 nm)	0.0733

**Table 2-11. 1CN の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

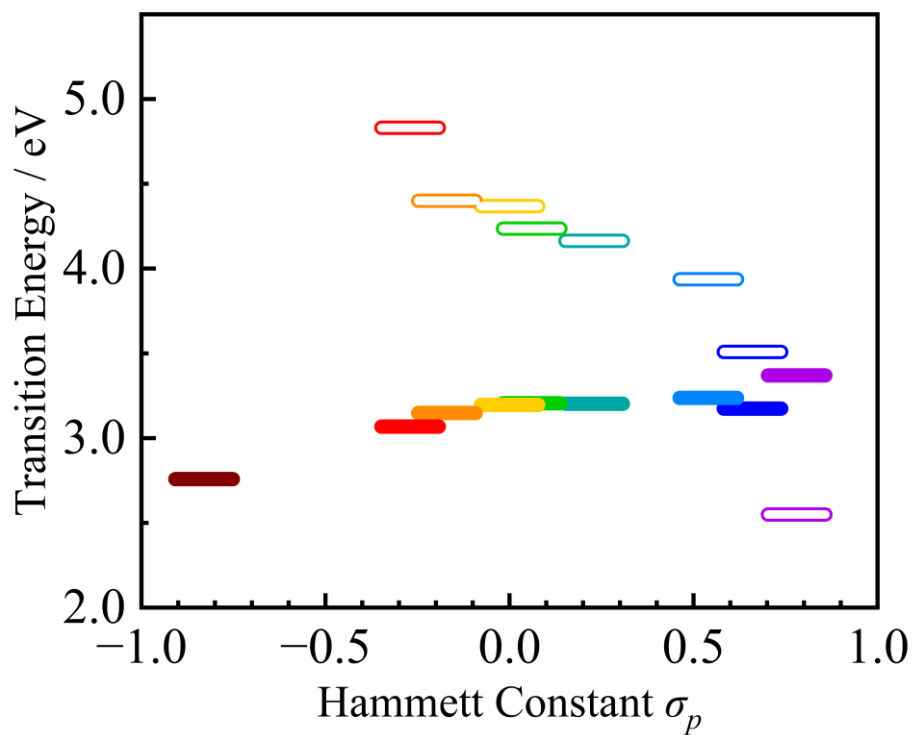
Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO103 → MO104	3.1737 eV (390.66 nm)	0.4744
S <sub>2</sub>	MO102 → MO104 (15%) MO103 → MO105 (85%)	3.5272 eV (351.51 nm)	0.2189
S <sub>3</sub>	MO103 → MO106 (81%) MO103 → MO107 (19%)	3.6901 eV (335.99 nm)	0.1145
S <sub>5</sub>	MO102 → MO104 (70%) MO103 → MO107 (30%)	4.1321 eV (300.05 nm)	0.5646
S <sub>8</sub>	MO101 → MO104 (23%) MO102 → MO105 (77%)	4.4188 eV (280.59 nm)	0.1544
S <sub>11</sub>	MO100 → MO104 (18%) MO101 → MO104 (11%) MO102 → MO105 (13%) MO102 → MO106 (58%)	4.5987 eV (269.61 nm)	0.1355
S <sub>16</sub>	MO100 → MO104 (24%) MO101 → MO105 (76%)	4.9345 eV (251.26 nm)	0.0872
S <sub>17</sub>	MO096 → MO104 ( 9%) MO097 → MO105 (13%) MO099 → MO105 ( 9%) MO100 → MO104 (14%) MO101 → MO104 ( 9%) MO101 → MO106 (11%) MO102 → MO107 (35%)	4.9788 eV (249.02 nm)	0.4082
S <sub>18</sub>	MO097 → MO104 (13%) MO097 → MO105 (30%) MO098 → MO105 (12%) MO099 → MO105 (18%) MO100 → MO105 (27%)	5.0169 eV (247.14 nm)	0.2593
S <sub>20</sub>	MO097 → MO106 (15%) MO097 → MO107 (15%) MO100 → MO105 (70%)	5.0986 eV (243.17 nm)	0.3000
S <sub>21</sub>	MO096 → MO104 (44%) MO100 → MO105 (29%) MO101 → MO107 (15%) MO103 → MO110 (12%)	5.1512 eV (240.69 nm)	0.0994
S <sub>28</sub>	MO101 → MO107	5.4058 eV (229.36 nm)	0.0931

**Table 2-12.**  $1\text{NO}_2$  の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO113 → MO114 (69%)	2.5492 eV (486.37 nm)	0.2502
	MO113 → MO115 (31%)		
S <sub>2</sub>	MO113 → MO115	2.6025 eV (476.40 nm)	0.2570
S <sub>3</sub>	MO112 → MO115 (20%)	3.3702 eV (367.89 nm)	0.1311
	MO112 → MO117 (13%)		
	MO113 → MO116 (67%)		
S <sub>4</sub>	MO112 → MO115 (84%)	3.4781 eV (356.47 nm)	0.3003
	MO113 → MO117 (16%)		
S <sub>8</sub>	MO113 → MO117	3.7872 eV (327.38 nm)	0.1054
S <sub>11</sub>	MO108 → MO114 (22%)	4.0788 eV (303.97 nm)	0.1142
	MO111 → MO114 (39%)		
	MO111 → MO115 (39%)		
S <sub>13</sub>	MO109 → MO114	4.2469 eV (291.94 nm)	0.4008
S <sub>17</sub>	MO107 → MO115 (14%)	4.3572 eV (284.55 nm)	0.0646
	MO109 → MO114 (14%)		
	MO109 → MO115 (31%)		
	MO112 → MO116 (11%)		
	MO113 → MO118 (30%)		
S <sub>25</sub>	MO106 → MO114 (19%)	4.6574 eV (266.21 nm)	0.1739
	MO106 → MO115 (63%)		
	MO112 → MO117 (18%)		
S <sub>26</sub>	MO106 → MO114 ( 9%)	4.6793 eV (264.96 nm)	0.1185
	MO107 → MO116 (12%)		
	MO108 → MO116 ( 6%)		
	MO111 → MO116 (22%)		
	MO111 → MO117 ( 8%)		
	MO112 → MO117 (23%)		
	MO113 → MO119 (13%)		
MO113 → MO121 ( 7%)			
S <sub>27</sub>	MO106 → MO114	4.6933 eV (264.17 nm)	0.0803
S <sub>29</sub>	MO113 → MO121	4.7799 eV (259.39 nm)	0.0767
S <sub>30</sub>	MO111 → MO116 (80%)	4.9353 eV (251.22 nm)	0.5087
	MO113 → MO121 (20%)		



**Figure 2-23.** 誘導体 **1X** における HOMO (下段)、LUMO (中段) および LUMO+1 (上段) の分子軌道分布 (左から X = -NMe<sub>2</sub>, -OMe, -Me, -H, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>).



**Figure 2-24.** 1X における遷移エネルギーの置換基定数 ( $\sigma_p$ ) 依存性. それぞれ HBq 部位における電荷移動遷移を帯びた  $\pi\pi^*$  遷移 (塗りつぶし) と HBq 部位から導入した置換基への電荷移動遷移 (白抜き) のものをあらわす. 色は Figure 2-3 のものに対応する.

## 2-4 蛍光挙動

前節では、一連の HBq 誘導体 (1X) に対して吸収スペクトル測定および TD-DFT 計算を実施し、導入する置換基の電子性によって励起状態を与える電子遷移を制御できることを見出した。本節では、これらの誘導体に対する蛍光挙動を評価し、励起状態における構造変化および光物理過程を明らかにした。

### 2-4-1 試薬・装置・計算手法

溶媒としてジクロロメタン (関東化学、分光分析用)、酢酸エチル、アセトン、*N,N*-ジメチルホルムアミド (富士フィルム和光純薬株式会社、分光分析用) を精製せずにそのまま使用した。

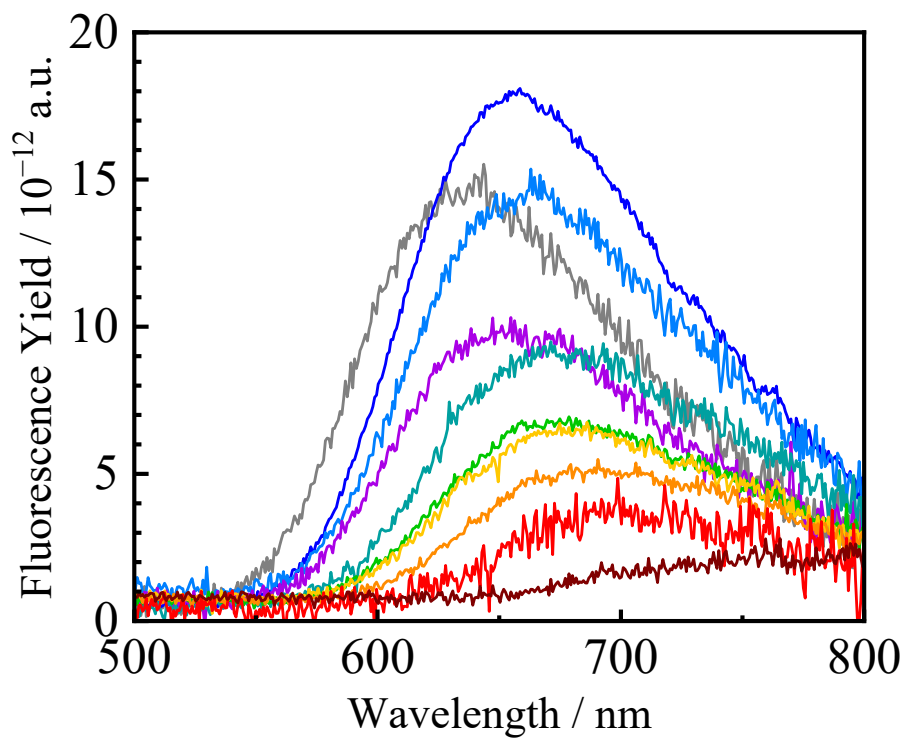
蛍光スペクトル測定および絶対蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ ) 決定には、Hamamatsu C13534-02 型拡張型絶対 PL 量子収率測定装置 Quantaaurus-QY Plus を用い、励起波長を 375–415 nm として 1000 回平均で行った。いずれのスペクトルにおいても縦軸は各測定波長における検出器の感度を補正した光子数スケールとし、波数スケールにおけるスペクトル積分が  $\Phi_f$  と一致するように表示した。

時間分解発光測定では、MKS Instruments Spectra-Physics Tsunami<sup>®</sup> 3941-M1BB 型フェムト秒パルスモードロックチタンサファイアレーザー (790 nm、80 MHz) の出力光を Spectra-Physics 3980 または GWU-UHG-2PSK-W 型フェムト秒高調波発生器・パルスセレクターにより変換した 1 MHz の二次高調波を試料に照射し、浜松ホトニクス社の C5094 型分光器と C4334 型ストリークカメラを組み合わせたシステムで検出した。

S<sub>1</sub> 状態における各誘導体の構造を TD-DFT 法 (B3LYP/6-31G(d,p)レベル) により最適化することによって、発光状態における構造を評価した。基底状態における計算と同じく、溶媒としてジクロロメタンを CPCM により導入した。

## 2-4-2 室温ジクロロメタン中における蛍光スペクトル

合成した誘導体 **1X** はいずれも室温希薄溶液状態において橙～赤色の蛍光を示した。Figure 2-25 に **1X** および HBq の室温ジクロロメタン中における蛍光スペクトルを、また Table 2-13 にそれぞれの蛍光特性をまとめたものを示す。いずれの誘導体も吸収に対して大きく低エネルギー化したブロードな形状であり、無置換の HBq のものとよく類似していた。導入した置換基 X が電子求引的になるにつれてその極大は短波長化し、実際に Figure 2-26 のように蛍光極大波数は置換基定数  $\sigma_p$  に対しておおよそ単調増加した。この結果は、いずれの **1X** も ESIPT 型の挙動を示すことを示唆している。しかしながら、2-3 節において電子求引的な置換基をもつ **1X**、特に **1NO<sub>2</sub>** においては、 $S_1$  状態を与える電子遷移がほかの誘導体と異なることが明らかになっている。このような励起遷移の違いにもかかわらず類似の発光スペクトルが得られたのは、プロトン移動過程による励起状態の大きな安定化によって励起遷移に依存せずに同種の励起状態に安定化されたため、あるいはプロトン移動と同等の励起状態の安定化が起こったためと考えられる。**1X** の  $\Phi_f$  は蛍光の高エネルギー化に伴って増大したものの、**1NO<sub>2</sub>** ではその傾向から予測されるよりも小さな  $\Phi_f$  を示した。この結果から、**1NO<sub>2</sub>** においてはプロトン移動とは異なる励起状態過程が存在すると考えられる。

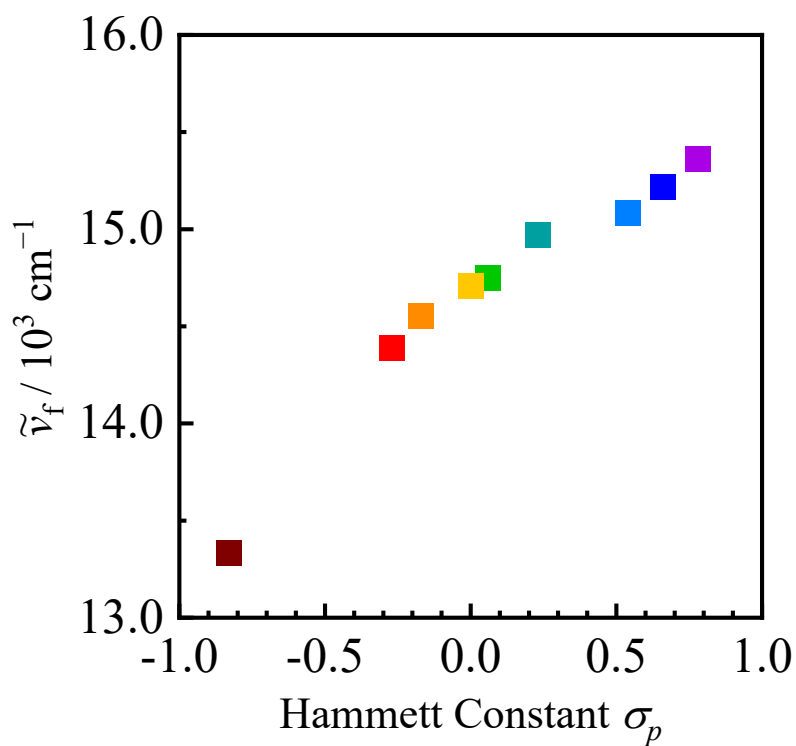


**Figure 2-25.** 室温ジクロロメタン中における **1X** および HBq の蛍光スペクトル（励起波長：375–415 nm）および **1X** の発光の様子（励起波長：375 nm、左から X = -NMe<sub>2</sub>, -OMe, -Me, -H, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>）。スペクトルの色は Figure 2-3 のものに対応する。

**Table 2-13.** 室温ジクロロメタン中における 1X および HBq の蛍光特性.

Derivative	$\lambda_f / \text{nm}$	$\Phi_f$	$\tau_f / \text{ns}$	$k_f^a / 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_d^a / 10^9 \text{ s}^{-1}$
1NMe <sub>2</sub>	750	0.004	0.053	7.3	18.7
1OMe	695	0.007	0.12	5.8	8.3
1Me	687	0.009	0.16	5.4	6.2
1H	680	0.01	0.19	5.8	5.2
1F	678	0.01	0.20	5.5	4.9
1Cl	668	0.02	0.22	7.7	4.5
1CF <sub>3</sub>	663	0.02	0.30	7.7	3.3
1CN	657	0.03	0.39	6.9	2.5
1NO <sub>2</sub>	651	0.03	0.18	8.8	5.4
HBq	636	0.02			

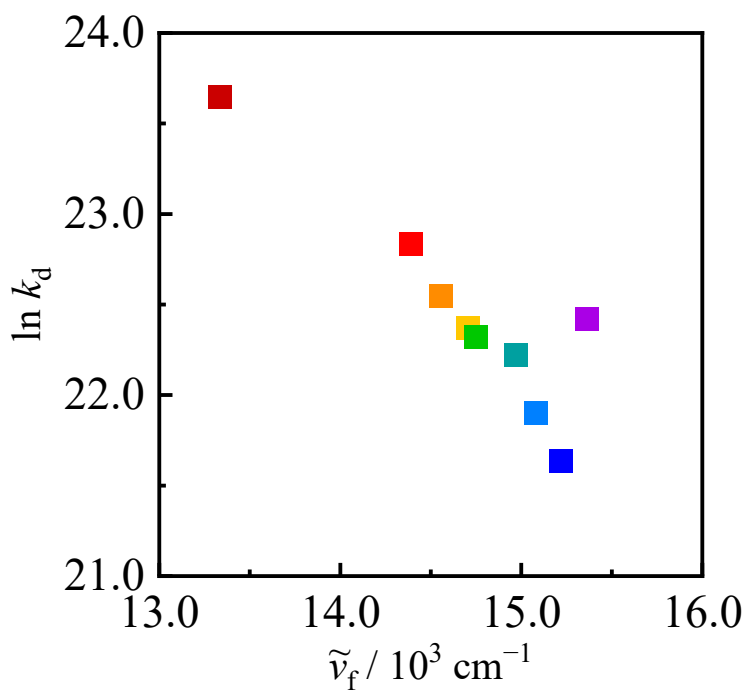
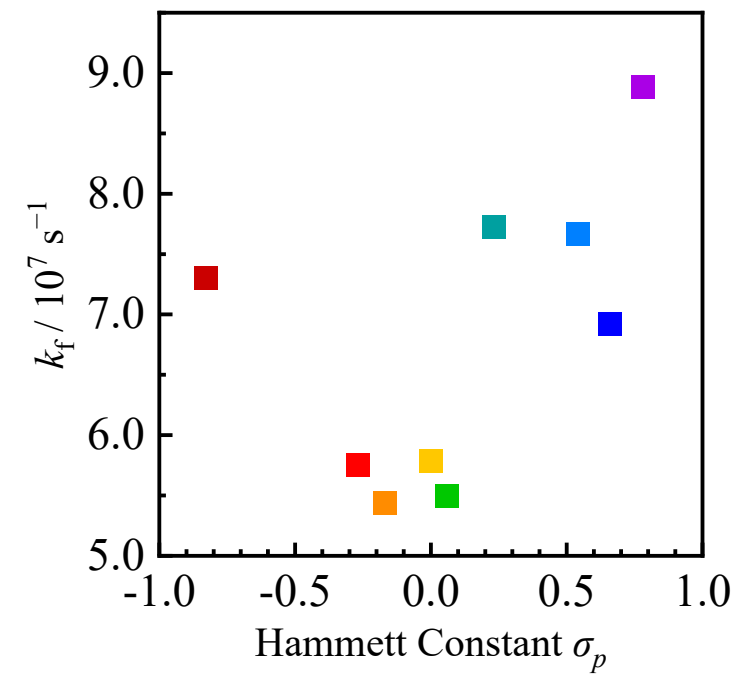
a)  $\Phi_f = k_f \tau_f = k_f / (k_f + k_d)$



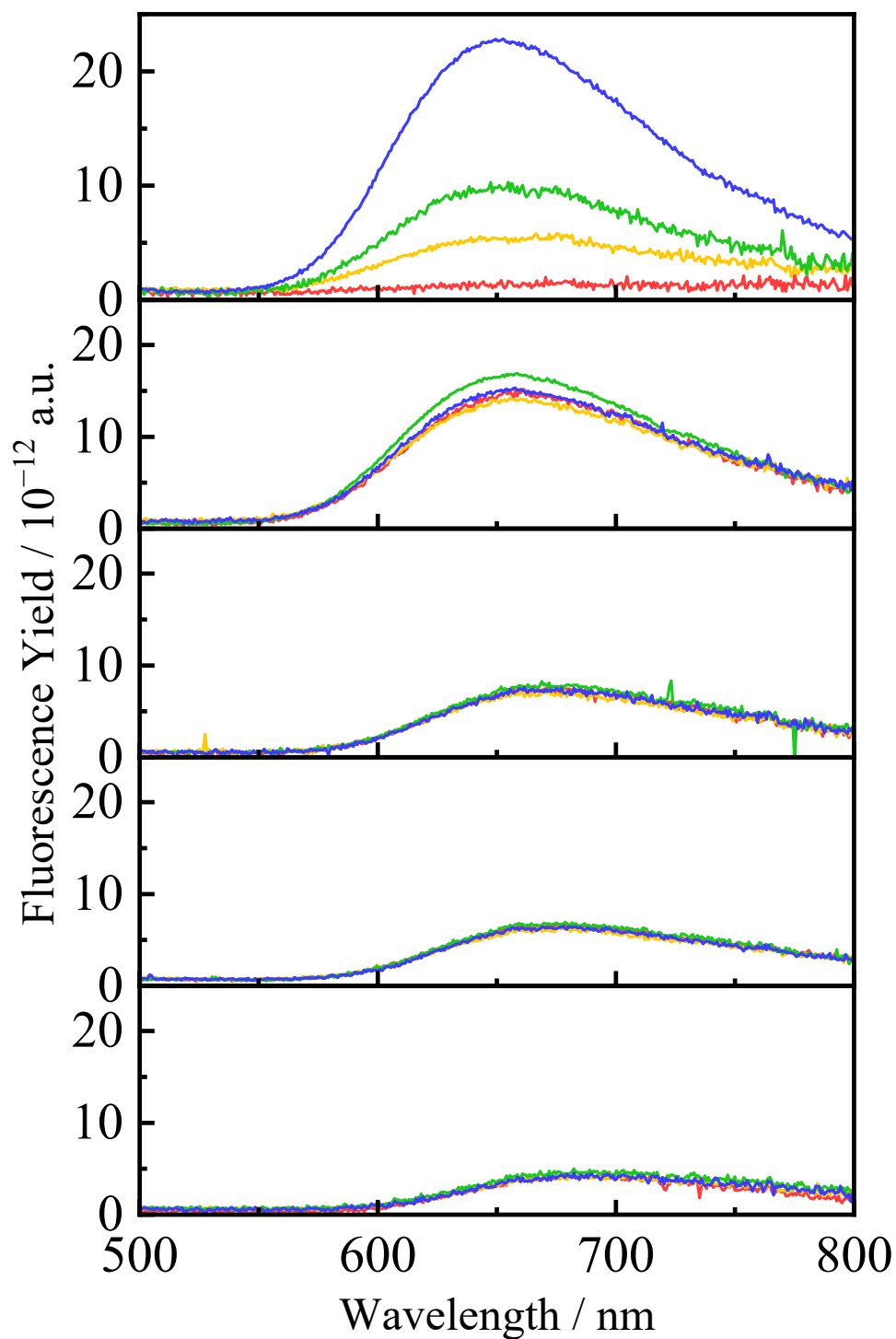
**Figure 2-26.** 蛍光極大波数の  $\sigma_p$  依存性. プロットの色は Figure 2-3 のものに対応する.

### 2-4-3 室温ジクロロメタン中における光物理的性質

誘導体 **1X** の蛍光減衰曲線は、いずれも単一の指数関数により解析可能であり、その蛍光寿命  $\tau_f$  を Table 2-13 の通り決定し、蛍光量子収率  $\Phi_f$  と  $\tau_f$  の値から蛍光速度定数  $k_f$  および非蛍光速度定数  $k_d$  を算出した。 $k_f$  の値は誘導体間で最大で 1.6 倍 (**1Me** と **1NO<sub>2</sub>**) 異なっていた。 $k_f$  は輻射過程における電子構造変化を強く反映するため、この違いは **1X** の励起状態における電子構造あるいは化学構造の違いを示唆している。 $k_f$  を置換基定数  $\sigma_p$  に対してプロットした Figure 2-27 では、誘導体ごとに大きく 3 種類に分類されることが明らかになった。このような励起状態の違いは、各誘導体からの蛍光の溶媒応答性としても検出された。Figure 2-28 にいくつかの **1X** の蛍光スペクトルの溶媒依存性を示す。最も  $k_f$  が小さなグループに属する **1Me** および **1F** に代表されるように、HBq 誘導体の典型的な ESIPT 型蛍光はほとんど溶媒に依存しない。実際に **1NO<sub>2</sub>** を除く誘導体からの蛍光はほとんど溶媒依存しないか、わずかな溶媒依存性しか示さなかった。その一方で最も  $k_f$  の値が大きな **1NO<sub>2</sub>** は、溶媒極性の増大に伴って大きく弱蛍光化した。この結果は、**1NO<sub>2</sub>** には他の誘導体とは異なり、溶媒極性に依存する非蛍光過程が存在することを示している。実際に、**1NO<sub>2</sub>** における非蛍光過程の違いは、各誘導体の蛍光極大波数に対して  $k_d$  の自然対数をプロットしたエネルギーギャッププロット (Figure 2-27) にもあらわれた。**1NO<sub>2</sub>** を除く **1X** においては、蛍光の高エネルギー化に伴って  $\ln k_d$  が線形的に小さくなるエネルギーギャップ則 [26] に従う挙動が観測された一方で、**1NO<sub>2</sub>** の  $k_d$  は **1X** のエネルギーギャップ則から予想されるよりも大きな値であった。以上より、**1NO<sub>2</sub>** においては蛍光および非蛍光過程の両方が他の **1X** のものとは異なっており、ESIPT ではない励起状態構造をとっていると強く示唆された。



**Figure 2-27.** 室温ジクロロメタン中における **1X** の  $k_f$  における置換基定数依存性(上) および  $k_d$  のエネルギーギャッププロット (下). プロットの色は Figure 2-3 のものに対応する.



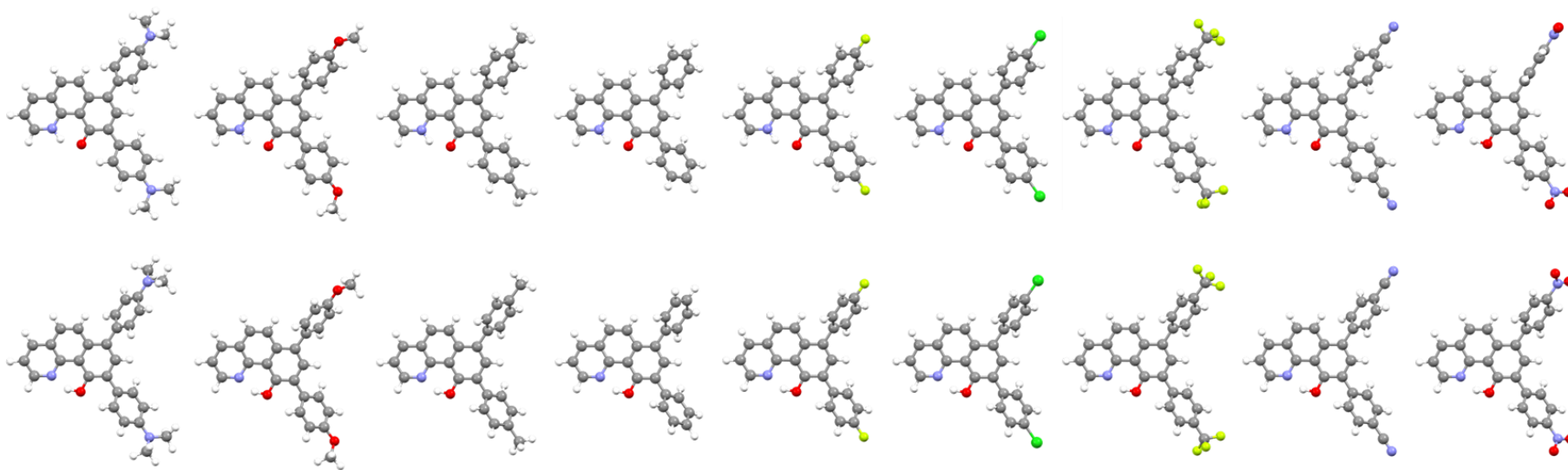
**Figure 2-28.** 1X (上から X = -NO<sub>2</sub>, -CN, -Cl, -F, -Me) の蛍光スペクトルの溶媒依存性 ( $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ ). *N,N*-ジメチルホルムアミド (赤色)、アセトン (橙色)、ジクロロメタン (緑)、酢酸エチル (青色) のもの.

Table 2-14. 誘導体 1X の蛍光量子収率の溶媒依存性.

Derivative	DMF	Acetone	Dichloromethane	Ethyl acetate
<b>1Me</b>	0.006	0.006	0.007	0.006
<b>1F</b>	0.011	0.010	0.011	0.011
<b>1Cl</b>	0.011	0.010	0.012	0.011
<b>1CN</b>	0.021	0.021	0.0024	0.022
<b>1NO<sub>2</sub></b>	0.004	0.010	0.016	0.036

#### 2-4-4 励起状態における構造

TD-DFT 法により得た基底および励起状態における 1X の最適化構造を Figure 2-29 に示す。1NO<sub>2</sub> を除く 8 種類の誘導体の励起状態では、ESIPT により生じたケト型の構造が得られた。一方 1NO<sub>2</sub> では、プロトン移動が起こらずに 7 位の *p*-ニトロフェニル基が HBq 平面に対して約 89°ねじれた構造を与えた。このような励起状態構造の違いは、電子遷移に伴う電荷密度の変化に由来すると考えられる。2-3 節に記述した通り、1NO<sub>2</sub> を除く 8 種の誘導体の S<sub>1</sub> 状態は、HBq 部位における電荷移動性を帯びた  $\pi\pi^*$  遷移に帰属され、励起遷移に伴って酸素原子上の電荷密度が低下するとともに、窒素原子上の電荷密度が増大する。一方で 1NO<sub>2</sub> は *p*-ニトロフェニル基への電荷移動遷移に帰属されるために酸素原子上の電荷が当該置換基に移動し、窒素原子上の電荷分布は変化していない。この電荷移動過程の違いにより 1NO<sub>2</sub> ではプロトン移動が起こらず、その代わりにフェニル誘導体基の回転に由来する構造緩和によって吸収帯に対して大きく低エネルギー化した蛍光を発したと考えられる。以上の結果は、HBq 誘導体における ESIPT 現象の発現には、酸素原子上の電荷密度低下だけではなく、窒素原子上の電荷密度増大も重要な役割を担っていることを示すものである。



**Figure 2-29.** 1X の基底（下）および励起状態（上）における最適化構造（左から X = -NMe<sub>2</sub>, -OMe, -Me, -H, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub> のもの）.

## 2-5 酸・塩基添加挙動

前節までは、フェニル基に導入する置換基の電子性を通して HBq の ESIPT 挙動を変化させることに成功し、プロトン移動現象には HBq 骨格における電荷移動性の電子遷移が重要であることを明らかにした。すなわち、ESIPT 現象は励起状態における分子内酸-塩基反応と捉えることができる。この結果から、外的に酸や塩基を添加すると ESIPT が阻害され、発光性が大きく変化すると期待される。しかしながら、HBq に対して強塩基化合物である 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを過剰量添加したものの、吸収スペクトル変化は観測されなかった。これは、HBq 内に存在するヒドロキシ基の水素原子は分子内水素結合によって強く固定されており、酸性度が極めて低いと考えられる。本節では、合成した **1X** に対してトリフルオロ酢酸 (TFA) を添加し、光化学物性の酸応答を評価した結果について記述する。

### 2-5-1 試薬・装置

溶媒としてアセトニトリル (メルク株式会社、高速液体クロマトグラフ用)、添加する酸としてトリフルオロ酢酸 (Thermo Fisher Scientific、HPLC/Spectro Grade) を精製せずにそのまま使用した。**1NMe<sub>2</sub>** を除く 8 種類の誘導体では 0–10 mM の TFA を、複数のプロトンを受容できると考えられる **1NMe<sub>2</sub>** では 0–500 mM の TFA を添加した。いずれの誘導体においても、TFA 添加量の異なるすべての測定試料溶液で、**1X** の濃度が一定となるように調製した。

吸収スペクトルは Hitachi High-Technologies U-3900 型分光光度計 (スリット幅: 1 mm、スキャンスピード: 120 nm/min) により測定した。蛍光スペクトル測定には Hamamatsu C13534-02 型拡張型絶対 PL 量子収率測定装置 Quantaaurus-QY Plus を用い、励起波長を各誘導体の等吸収点 (390–400 nm) とした。**1NMe<sub>2</sub>** を除く誘導体の TFA 濃度が 0 および 10 mM の試料、**1NMe<sub>2</sub>** の TFA を添加していない試料 ([TFA] = 0 M)

は 1000 回平均、それ以外の試料は 200 回平均で測定した。いずれのスペクトルにおいても縦軸は各測定波長における検出器の感度を補正した光子数スケールとし、波数スケールにおけるスペクトル積分が絶対法により決定した  $\Phi_f$  と一致するように表示した。

## 2-5-2 吸収・蛍光スペクトルに対する TFA 添加効果

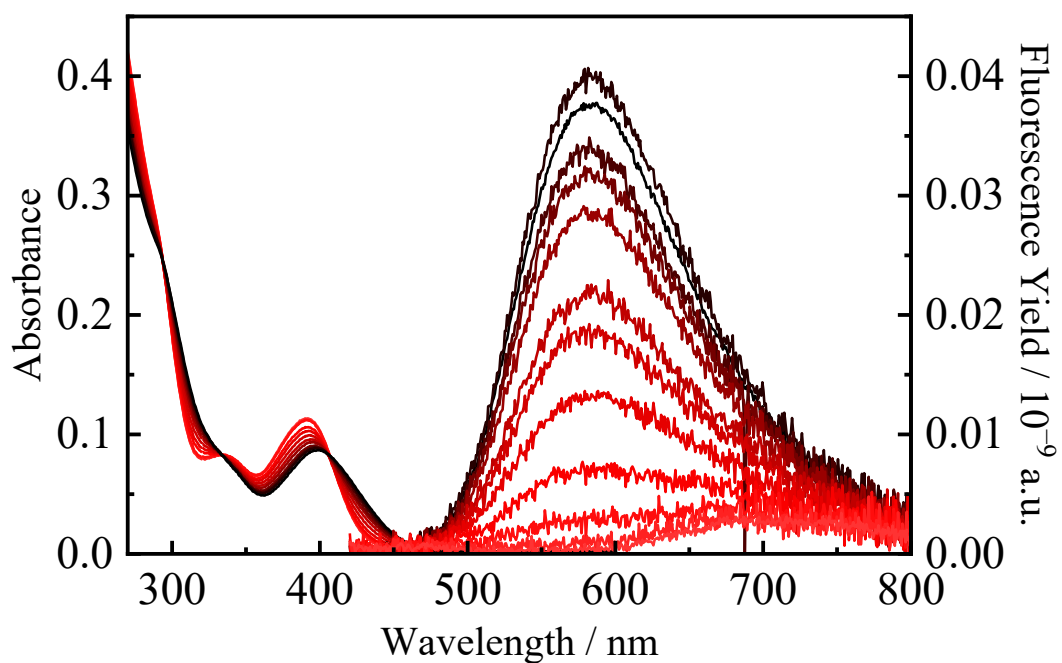
**1NMe<sub>2</sub>** を除く各誘導体の吸収および蛍光スペクトルの TFA 濃度依存性を Figure 2-30 から 2-37 に示す。**1NO<sub>2</sub>** を除く 7 つの誘導体は、TFA の添加に伴って複数の等吸収点をもってスペクトルが変化し、最低エネルギー励起状態を与える吸収帯が TFA 添加前のものより長波長側に観測された。さらに蛍光スペクトルにおいては、ESIPT を与えるケト型由来の蛍光帯が消失し、それより短波長側に強い蛍光帯が新たに現れた。このスペクトル変化から、いずれの誘導体においても、発光写真に示すように TFA の添加によって発光色を大きく変えることに成功した。これらのスペクトル挙動変化は、ヒドロキシ酸素原子へのプロトン付加とそれに伴う ESIPT 現象の抑制によるものと考えられる。一方 **1NO<sub>2</sub>** では、400 nm 付近に等吸収点が現れたものの、それより短波長側の領域では複雑に変化した。この挙動の詳細は現在のところ明らかではないものの、酸添加に伴ってアシニトロ体を生成するなどの複数の酸応答が存在することを示唆する。また、2-4 節に記述した通り、**1NO<sub>2</sub>** はアセトニトリル中において極めて弱い赤色発光を示した一方で、TFA の添加に伴い 500 nm 付近に蛍光帯が現れた。しかしながら、その  $\Phi_f$  は他の誘導体と比較して小さいものだった。以上のように **1NO<sub>2</sub>** では、蛍光挙動だけでなく酸応答も他の誘導体とは異なることが明らかになった。

8 種の誘導体における吸収スペクトル変化を、HBq 部位のプロトン化に対応する一段階の平衡過程 ( $\mathbf{1X} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mathbf{1X} \cdot \text{H}^+$  : 平衡定数  $K_b$ ) に由来すると考え、各誘導体の塩基性度指数  $\text{p}K_b$  を評価した。**1X** が十分に希薄な現在の条件においては誘導体 **1X** と

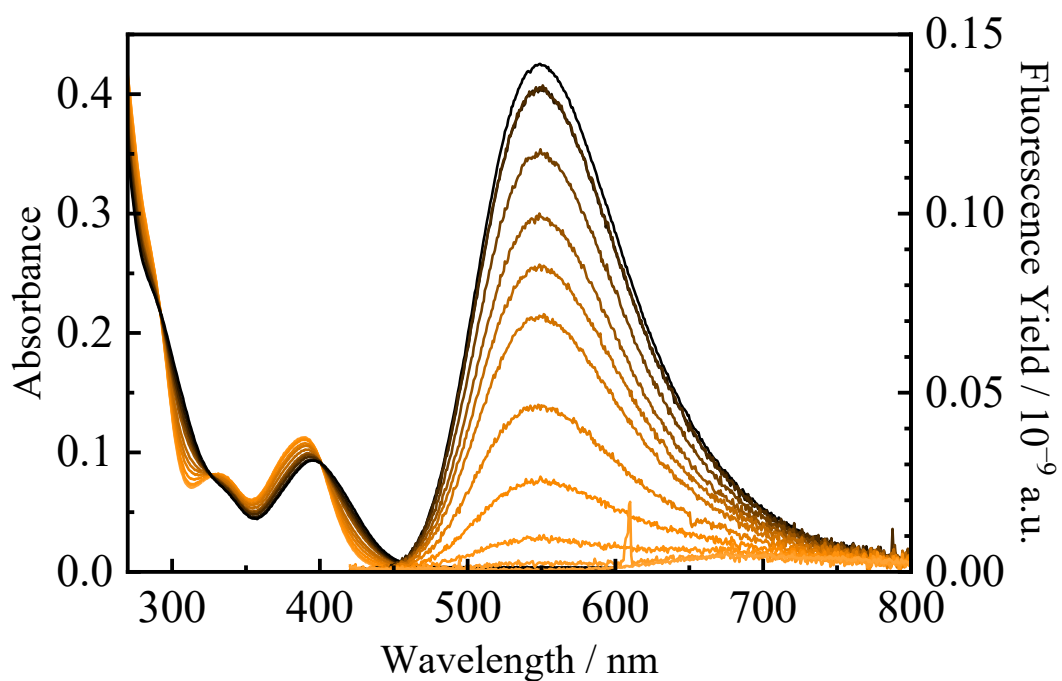
ロトン化体  $1X \cdot H^+$ の間には電子的な相互作用が存在せず、観測された吸収スペクトルはこれらの独立した化学種による吸光度の足し合わせとして与えられると考えられる。そのため、観測された吸光度  $A_{obs}$  の TFA 濃度依存性は、式(1a)のように表現できる。

$$A_{obs} = \frac{A_0 + A_1 10^{-pK_b} [H^+]}{1 + 10^{-pK_b} [H^+]} \quad (1a)$$

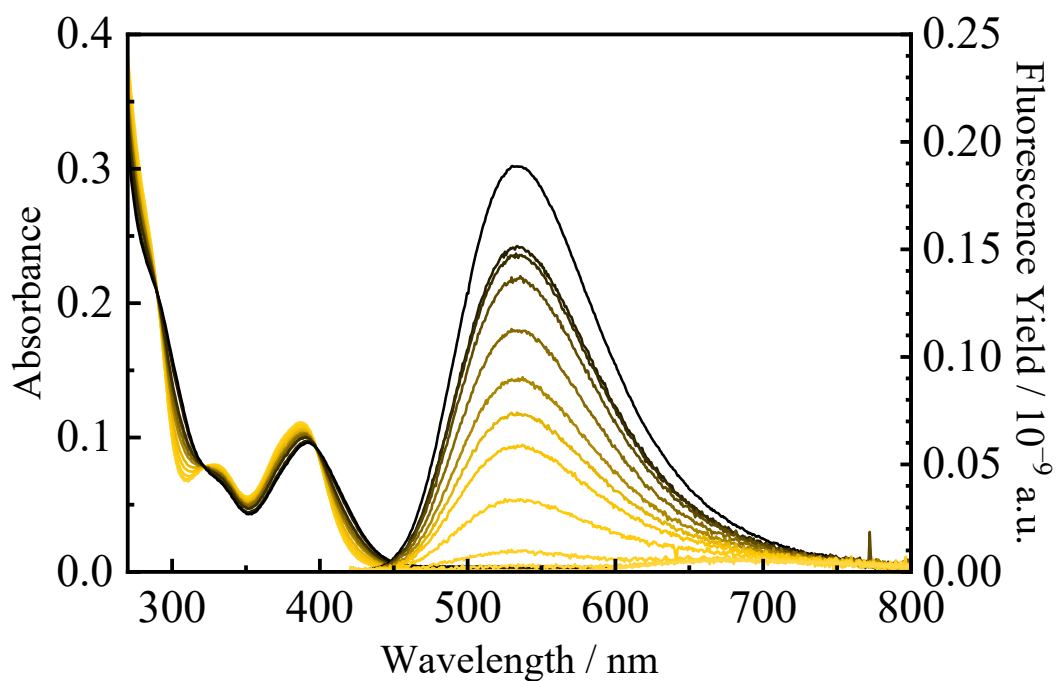
式(1a)において、 $A_0$  は TFA 添加前の吸光度、 $A_1$  は系中の  $1X$  がすべてプロトン化体  $1X \cdot H^+$ になったときの吸光度を表している。そこで、複数の波長における吸光度  $A_{obs}$  を TFA 濃度に対してプロットし、Figure 2-38 から 2-45 に示すように式(1a)によってグローバルフィットした。いずれのプロットにおいても式(1a)によるフィットは吸光度変化をよく再現し、塩基性度指数  $pK_b$  を決定することができた。 $pK_b$  を置換基定数  $\sigma_p$  に対してプロットすると (Figure 2-46)、置換基定数の減少、すなわち電子供与的な置換基をもつ誘導体ほど塩基性度指数が低下した。これは、置換基から HBq 部位への電子供与に伴ってヒドロキシ基の電子密度が増大し、 $1X$  がより強い塩基としてはたらくことで説明できる。この結果は、 $1X$  の  $CDCl_3$  溶液の  $^1H$ -NMR スペクトル (Figure 2-47) において、導入した置換基の電子供与性が増大するとともにヒドロキシ基に由来する信号が高磁場シフトしたこともよく一致する。以上より、HBq の基底状態における塩基性度も導入する置換基の電子性によって制御できることを明らかにした。一方  $1NO_2$  においては、ニトロ基によって強く電子求引されていると予測されるにもかかわらず、他の誘導体と比較して塩基性度指数が極めて低かった ( $pK_b = -3.21 \pm 0.21$ )。この違いからも、 $1NO_2$  で得られたスペクトル挙動変化はヒドロキシ基へのプロトン付加のみならず、アシニトロ体生成も関与しているものと考えられる。



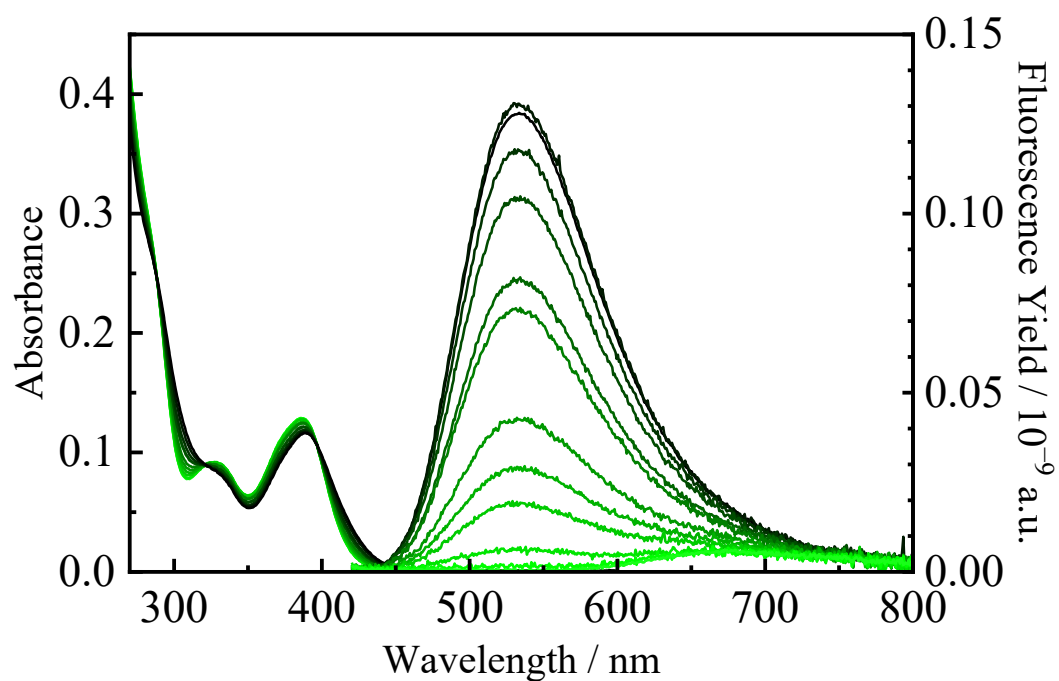
**Figure 2-30.** 室温アセトニトリル中における 1OMe の吸収(左)・蛍光スペクトル(右、励起波長：410 nm) の TFA 濃度依存性 ( $[1OMe] = 1.06 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、赤色→黒色： $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に  $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ ) .



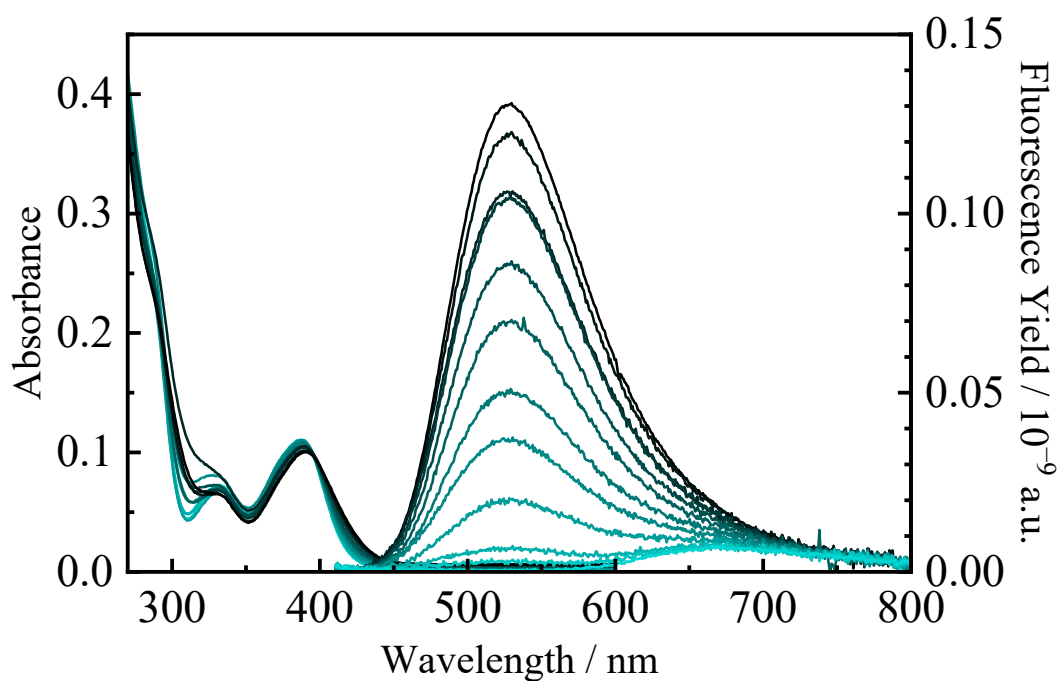
**Figure 2-31.** 室温アセトニトリル中における **1Me** の吸収 (左)・蛍光スペクトル (右、励起波長：400 nm) の TFA 濃度依存性 ( $[1Me] = 1.06 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、橙色→黒色： $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に  $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ )。



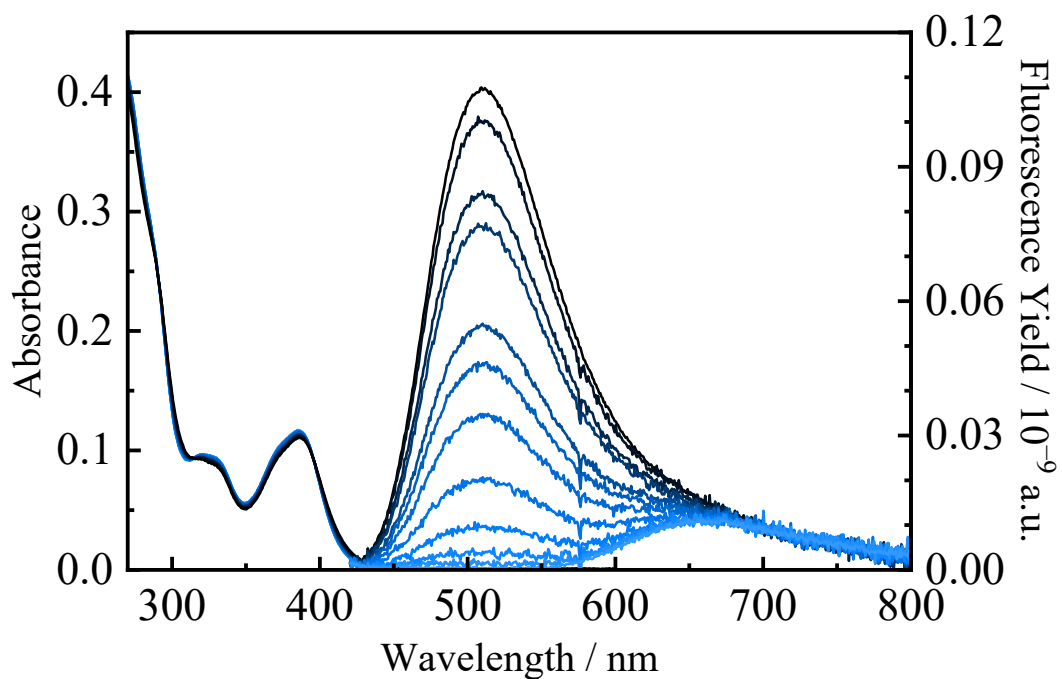
**Figure 2-32.** 室温アセトニトリル中における **1H** の吸収 (左)・蛍光スペクトル (右、励起波長：400 nm) の TFA 濃度依存性 ( $[1H] = 1.04 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、黄色→黒色： $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に  $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ ) .



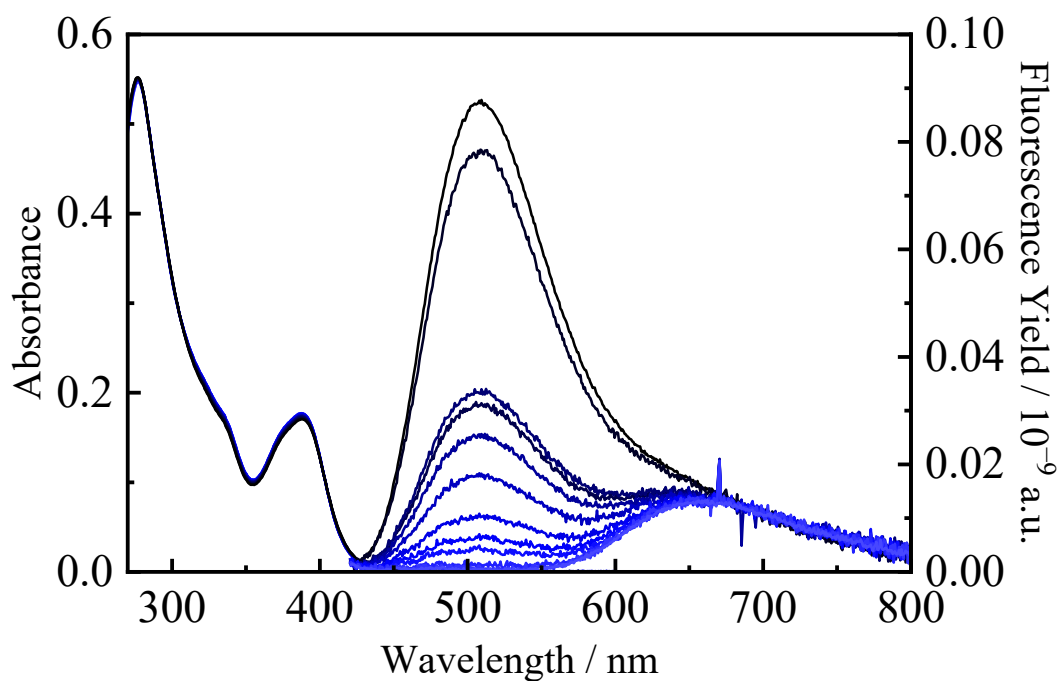
**Figure 2-33.** 室温アセトニトリル中における **1F** の吸収 (左)・蛍光スペクトル (右、励起波長：400 nm) の TFA 濃度依存性 ( $[1F] = 1.03 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、黄緑色→黒色： $[TFA] = 0\text{--}10 \text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に  $[TFA] = 0\text{--}10 \text{ mM}$ ) .



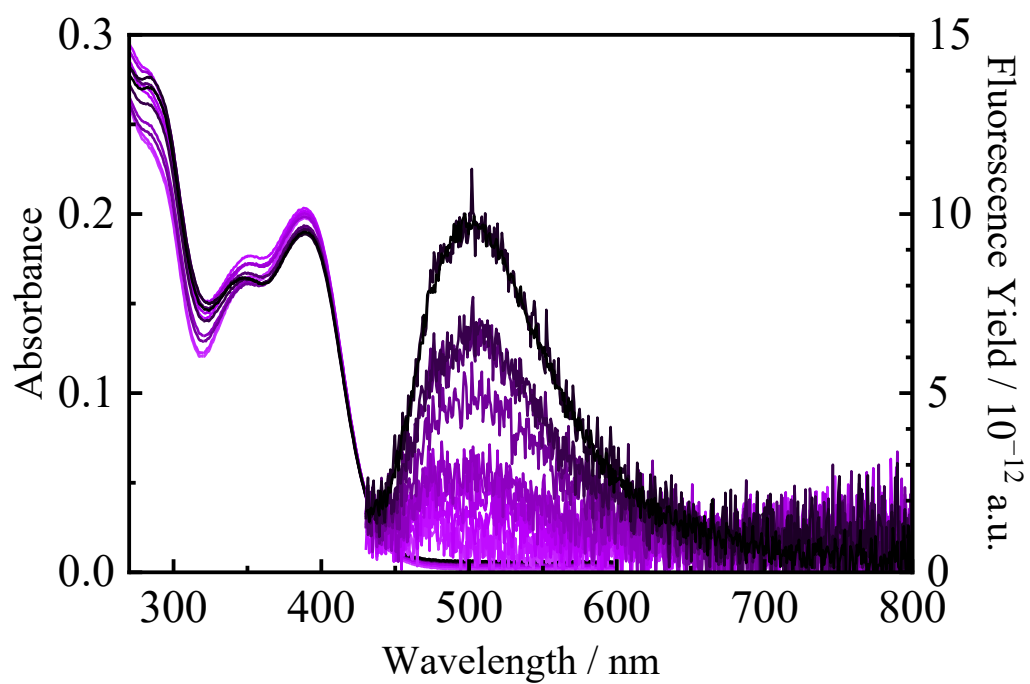
**Figure 2-34.** 室温アセトニトリル中における **1Cl** の吸収 (左)・蛍光スペクトル (右、励起波長：395 nm) の TFA 濃度依存性 ( $[1Cl] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、青緑色→黒色： $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ )。



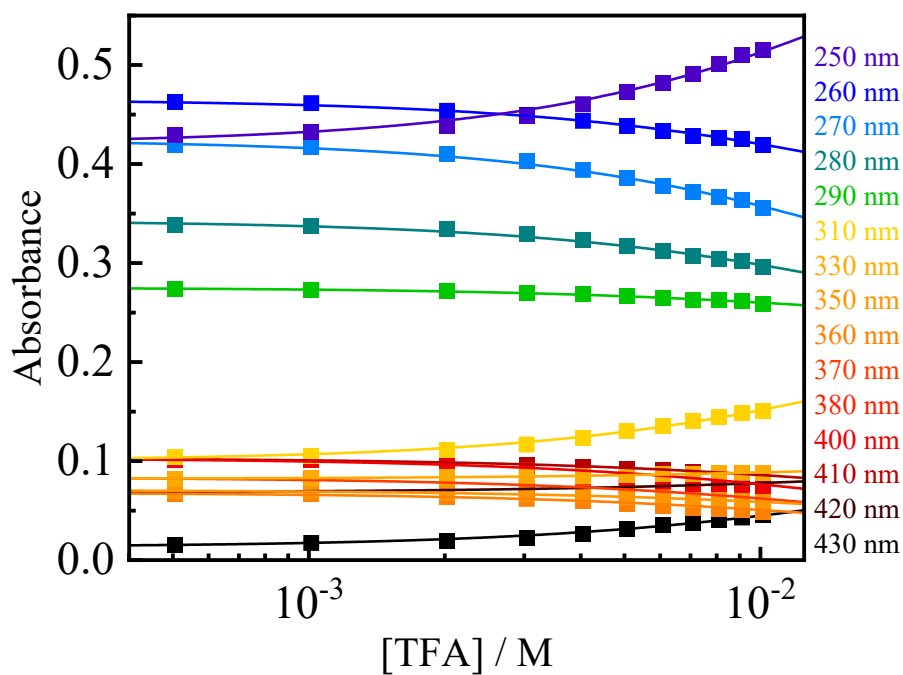
**Figure 2-35.** 室温アセトニトリル中における  $1CF_3$  の吸収 (左)・蛍光スペクトル (右、励起波長：400 nm) の TFA 濃度依存性 ( $[1CF_3] = 1.03 \times 10^{-5} M$ 、水色→黒色： $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に  $[TFA] = 0-10 \text{ mM}$ ) .



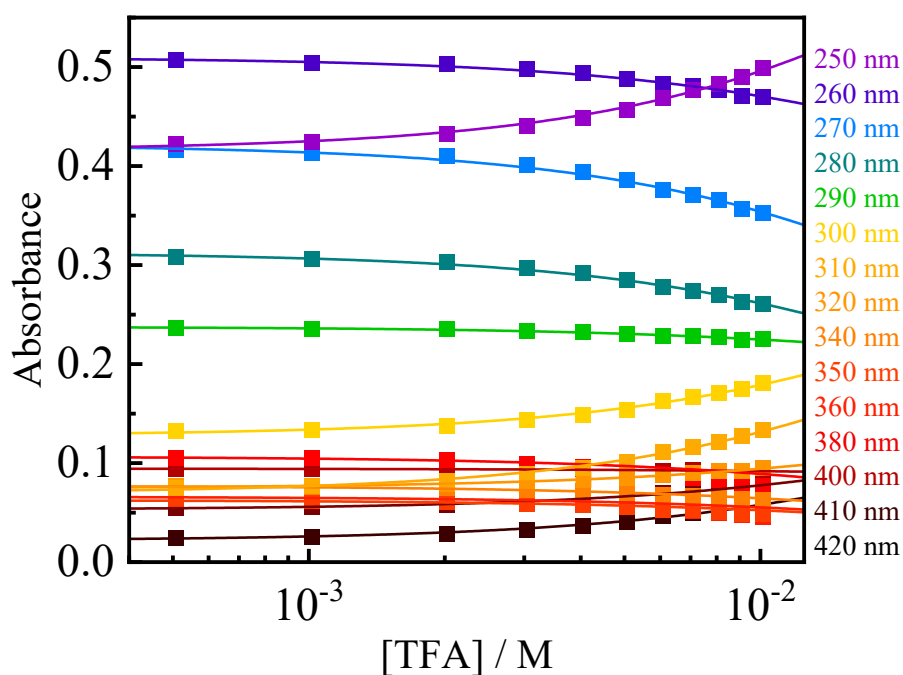
**Figure 2-36.** 室温アセトニトリル中における 1CN の吸収 (左)・蛍光スペクトル (右、励起波長：400 nm) の TFA 濃度依存性 ( $[1CN] = 1.04 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、青色→黒色： $[TFA] = 0\text{--}10 \text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に  $[TFA] = 0\text{--}10 \text{ mM}$ )。



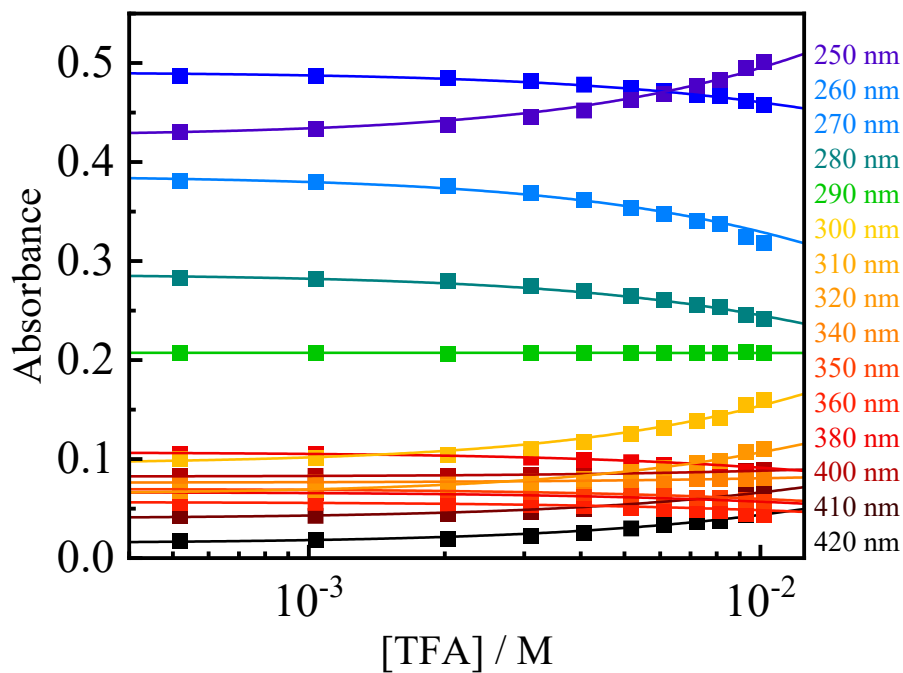
**Figure 2-37.** 室温アセトニトリル中における  $1\text{NO}_2$  の吸収(左)・蛍光スペクトル(右、励起波長：415 nm) の TFA 濃度依存性 ( $[1\text{NO}_2] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、紫色→黒色： $[\text{TFA}] = 0\text{--}10 \text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に  $[\text{TFA}] = 0\text{--}10 \text{ mM}$ ) .



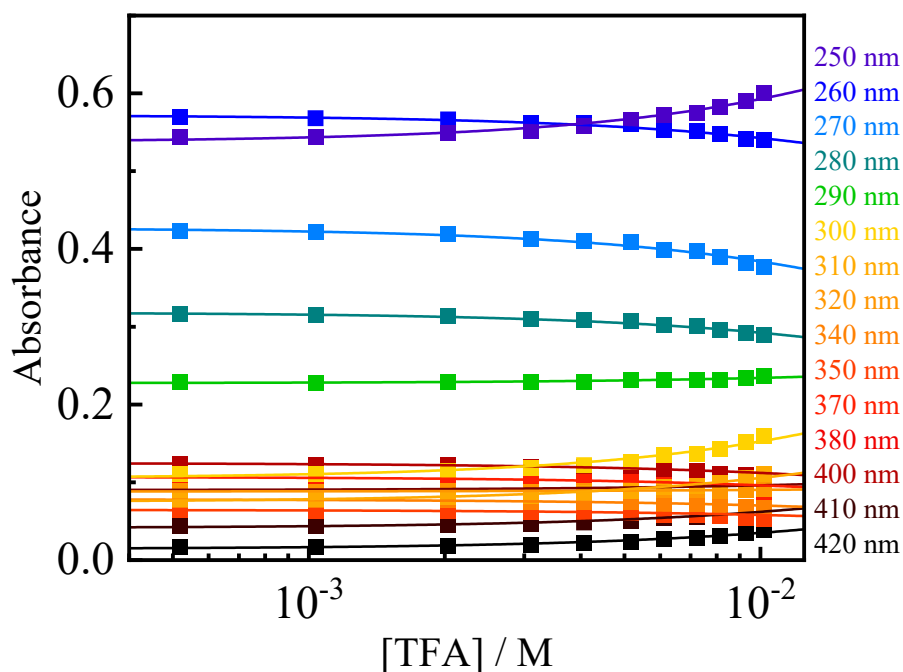
**Figure 2-38.** アセトニトリル中における 1OMe の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式(1a)によるグローバルフィット ( $pK_b = -1.54 \pm 0.09$ ) による.



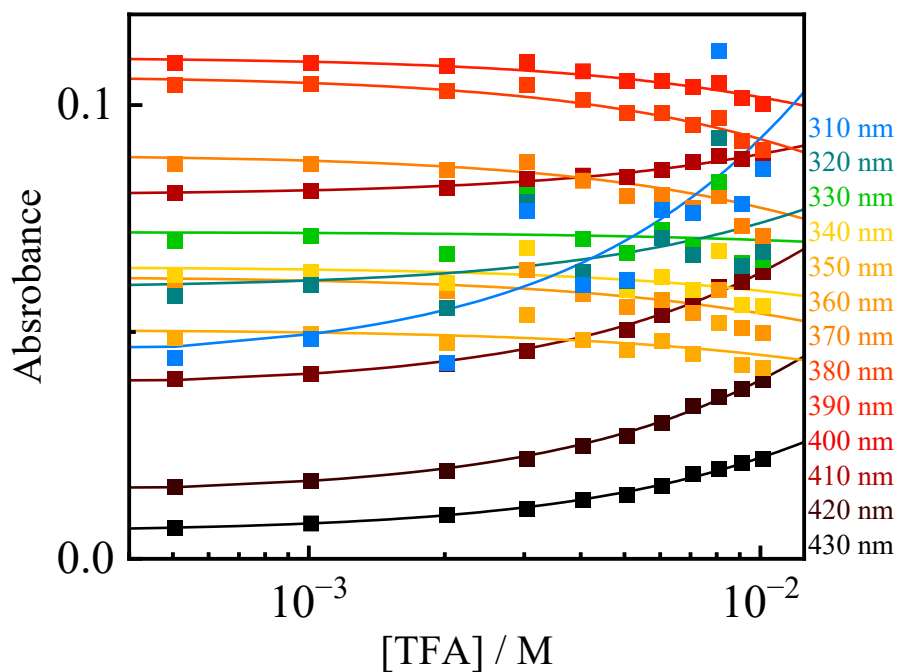
**Figure 2-39.** アセトニトリル中における 1Me の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式(1a)によるグローバルフィット ( $pK_b = -1.29 \pm 0.16$ ) による.



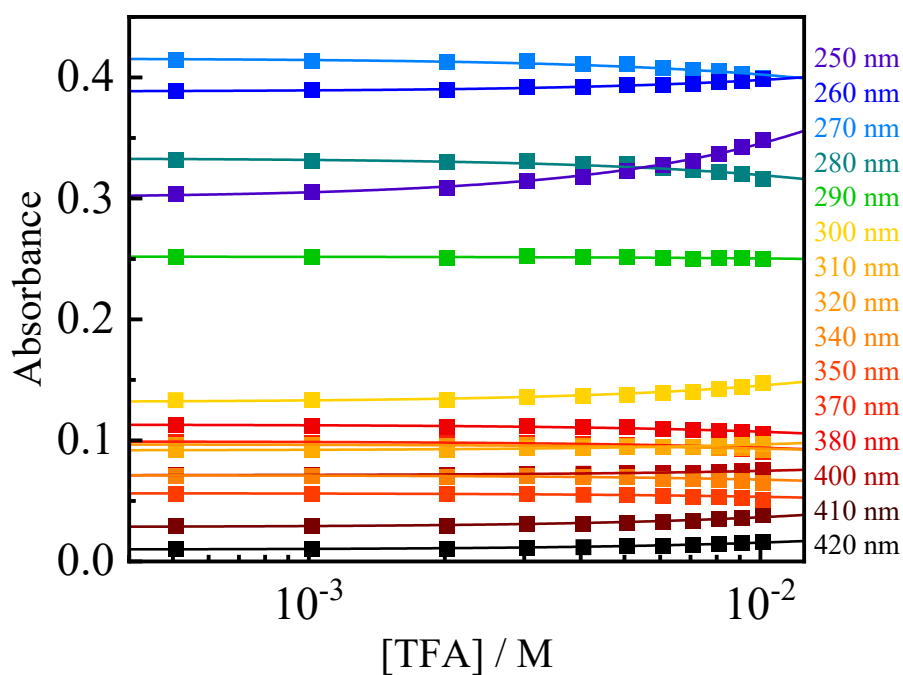
**Figure 2-40.** アセトニトリル中における **1H** の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式 (1a)によるグローバルフィット ( $pK_b = -1.24 \pm 0.17$ ) による.



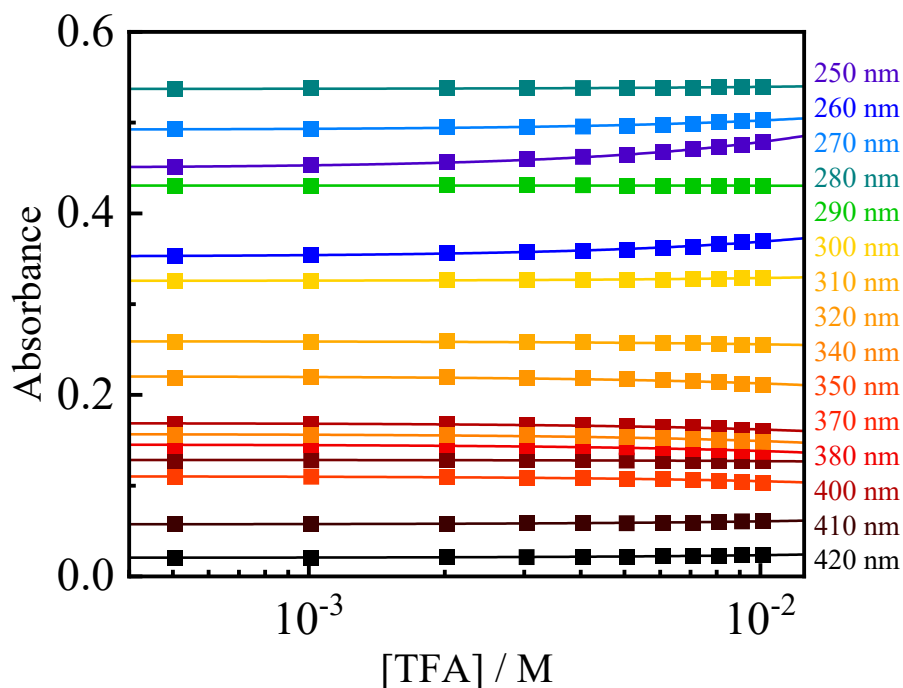
**Figure 2-41.** アセトニトリル中における **1F** の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式(1a)によるグローバルフィット ( $pK_b = -1.05 \pm 0.33$ ) による.



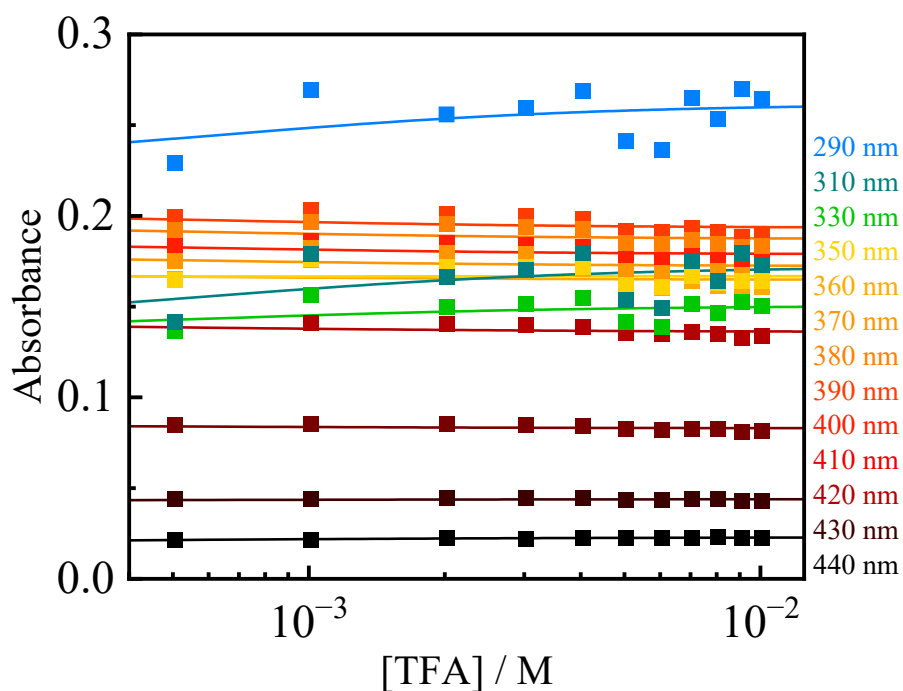
**Figure 2-42.** アセトニトリル中における 1Cl の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式 (1a)によるグローバルフィット ( $pK_b = -1.18 \pm 0.78$ ) による.



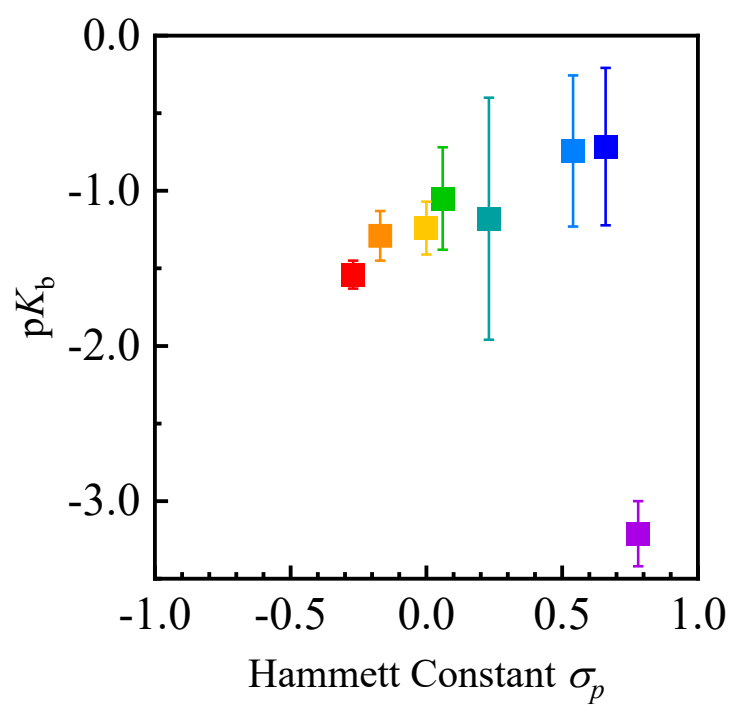
**Figure 2-43.** アセトニトリル中における 1CF<sub>3</sub> の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式 (1a)によるグローバルフィット ( $pK_b = -0.743 \pm 0.487$ ) による.



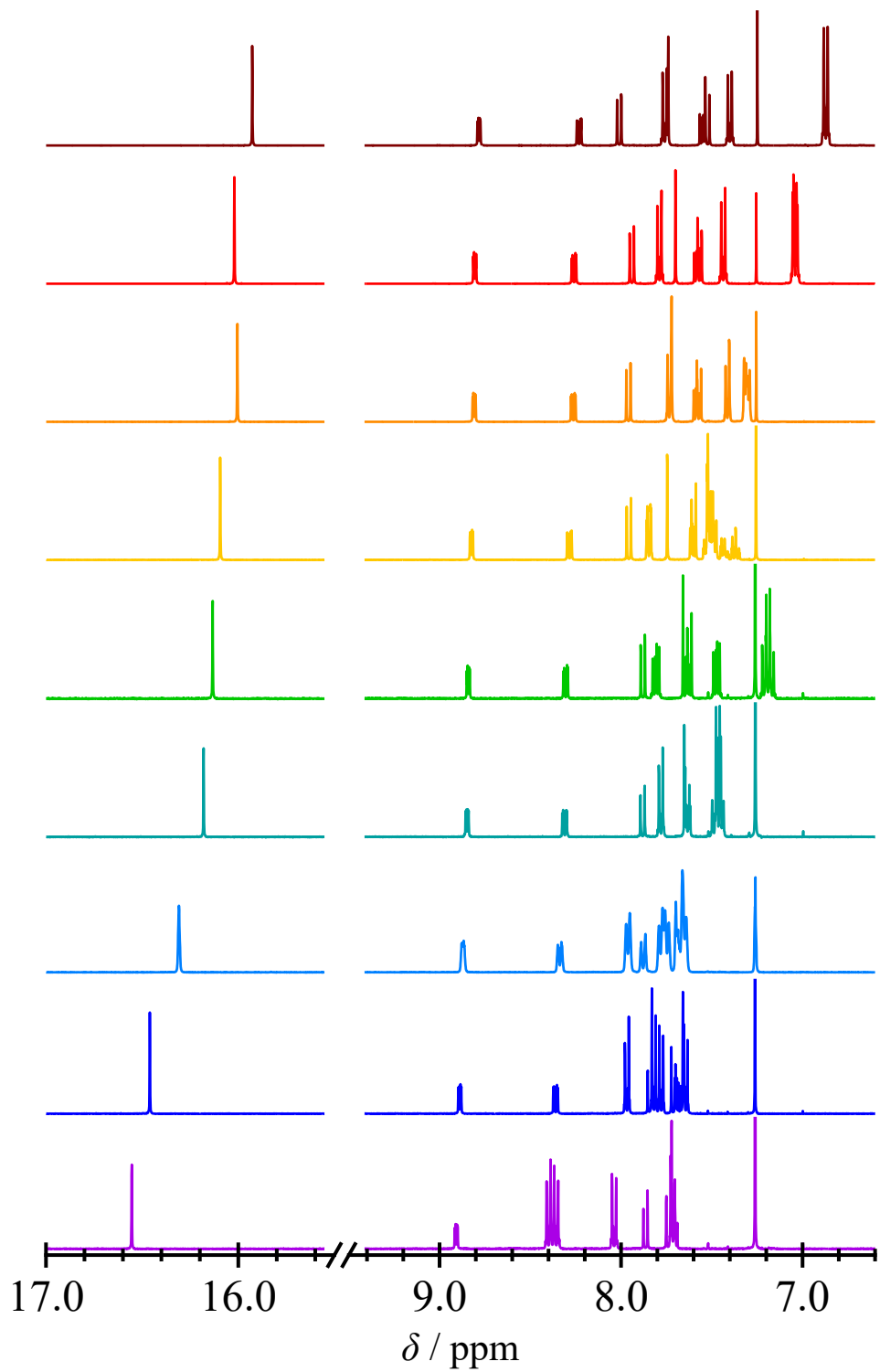
**Figure 2-44.** アセトニトリル中における 1CN の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式 (1a)によるグローバルフィット ( $pK_b = -0.715 \pm 0.507$ ) による.



**Figure 2-45.** アセトニトリル中における 1NO<sub>2</sub> の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式 (1a)によるグローバルフィット ( $pK_b = -3.21 \pm 0.21$ ) による.



**Figure 2-46.** アセトニトリル中における **1X** の  $pK_b$  の  $\sigma_p$  依存性. プロットの色は Figure 2-3 のものに対応する.

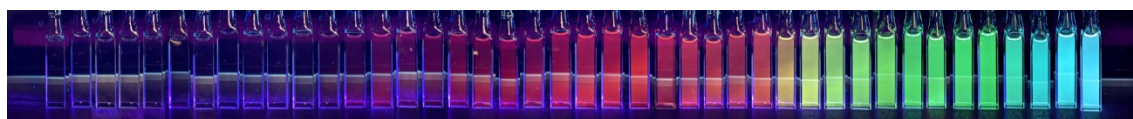
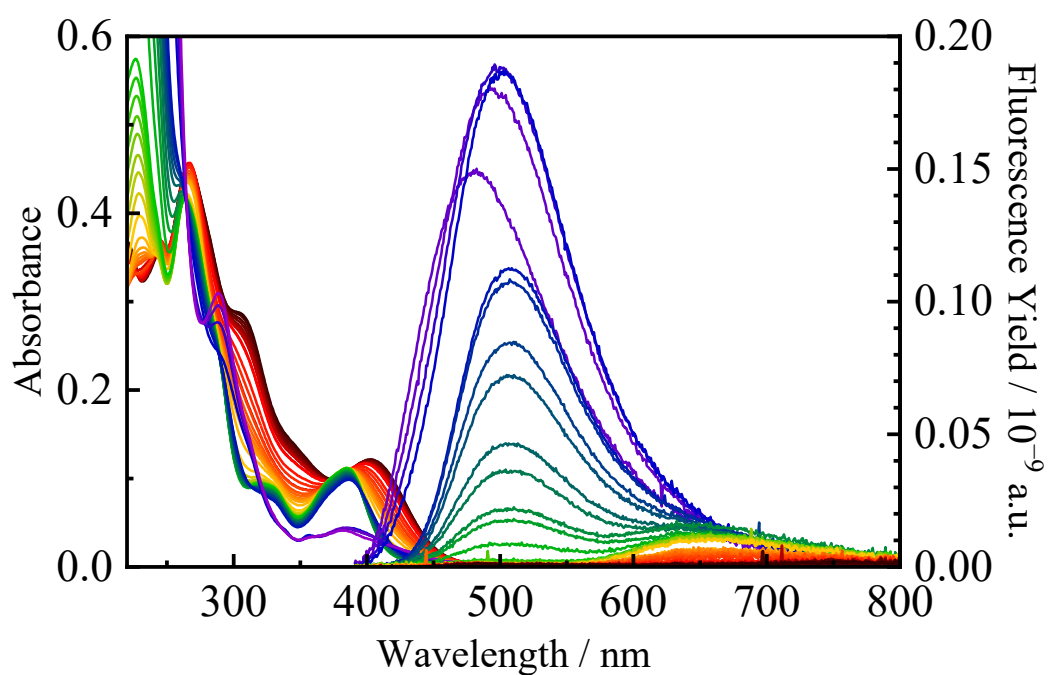


**Figure 2-47.**  $\text{CDCl}_3$  中における **1X** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル. スペクトルの色は、Figure 2-3 のものに対応する.

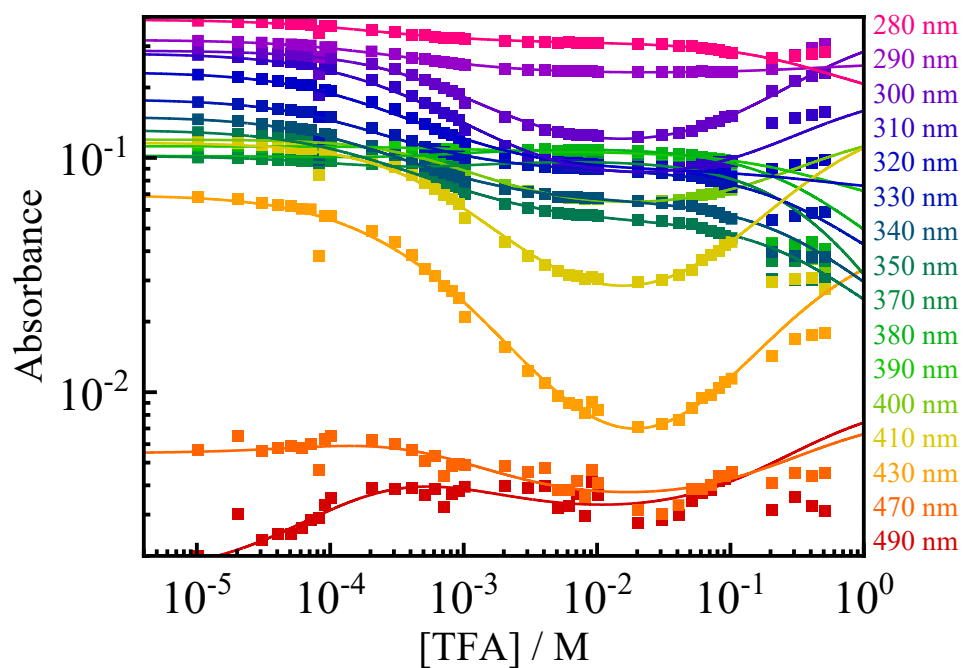
置換基自身がプロトン受容能を有する **1NMe<sub>2</sub>** においては、Figure 2-48 のように広い濃度範囲における酸添加によって吸収・蛍光スペクトルの両方が非常に大きく変化した。一連のスペクトル変化に等吸収点が観測されなかったことから、2つのジメチルアミノ基および HBq 骨格がプロトン化される多段階の酸-塩基反応によるものと考えられる。そこで部分的な濃度領域でのスペクトル変化を比較すると、[TFA] = 0–100 μM の領域では等吸収点が存在し、一段階目のプロトン化を反映していると考えられる。また [TFA] = 0.2–10 mM の領域では、650 nm 付近に極大を有する蛍光帯が現れた。この蛍光帯が **1CF<sub>3</sub>** の室温アセトニトリル中におけるスペクトルとよく一致したことから、2つのジメチルアミノ基がプロトン化されることによって電子求引基としてはたらいた ESIPT 型の蛍光を示したことで説明できる。さらに TFA を添加していくと、ケト型からの蛍光帯が消失し、短波長側に強い蛍光帯が新たに観測された。この蛍光帯は、2つのジメチルアミノ基および HBq 骨格がプロトン化された化学種 **1NMe<sub>2</sub>·3H<sup>+</sup>** に由来すると考えられる。以上の3段階にわたるプロトン化過程を3つの逐次平衡過程と考え、[TFA] = 0–100 mM の領域における吸光度変化を式(1b)によりグローバルフィットした (Figure 2-48)。

$$A_{\text{obs}} = \frac{A_0 + A_1 10^{-\text{p}K_{\text{b}1}} [\text{H}^+] + A_2 10^{-\text{p}K_{\text{b}1} - \text{p}K_{\text{b}2}} [\text{H}^+]^2 + A_3 10^{-\text{p}K_{\text{b}1} - \text{p}K_{\text{b}2} - \text{p}K_{\text{b}3}} [\text{H}^+]^3}{1 + 10^{-\text{p}K_{\text{b}1}} [\text{H}^+] + 10^{-\text{p}K_{\text{b}1} - \text{p}K_{\text{b}2}} [\text{H}^+]^2 + 10^{-\text{p}K_{\text{b}1} - \text{p}K_{\text{b}2} - \text{p}K_{\text{b}3}} [\text{H}^+]^3} \quad (1b)$$

式(1b)における  $A_0$  は TFA 添加前の吸光度、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  はそれぞれ系中の **1NMe<sub>2</sub>** がすべて **1NMe<sub>2</sub>·H<sup>+</sup>**、**1NMe<sub>2</sub>·2H<sup>+</sup>**、**1NMe<sub>2</sub>·3H<sup>+</sup>** になったときの吸光度に対応する。Figure 2-49 に示すように、TFA 添加に伴う吸光度変化は式(1b)によるフィットによってよく再現され、**1NMe<sub>2</sub>** が三段階のプロトン化過程をもって吸収・蛍光変化したことが明らかになった。本実験およびその他実験的手法によるプロトン化の順序の決定には至っていないものの、各プロトン化状態に対する DFT 計算から、9位のジメチルアミノ基、7位のジメチルアミノ基、ヒドロキシ基の順でプロトン化されていると示唆された。



**Figure 2-48.** 室温アセトニトリル中における  $1\text{NMe}_2$  の吸収 (左)・蛍光 (右、励起波長:  $375\text{ nm}$ ) スペクトルの TFA 濃度依存性 ( $[1\text{NMe}_2] = 1.02 \times 10^{-5}\text{ M}$ , 黒色→紫色:  $[\text{TFA}] = 0\text{--}500\text{ mM}$ ) および発光の様子 (左から順に  $[\text{TFA}] = 0\text{--}500\text{ mM}$ ).



**Figure 2-49.** アセトニトリル中における  $1NMe_2$  の吸光度の TFA 濃度依存性. 曲線は式(1b)によるグローバルフィット ( $pK_{b1} = -3.89 \pm 0.07$ ,  $pK_{b2} = -3.04 \pm 0.06$ ,  $pK_{b3} = -0.323 \pm 0.622$ ) による.

## 2-6 結言

本章では、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 現象に着目し、励起状態を与える遷移の電荷移動性を通じた ESIPT 挙動制御を行った結果について記述した。ESIPT 型蛍光性化合物である HBq を母骨格として、電子供与/求引性の異なる置換基を有するフェニル誘導体基を導入した全 9 種の誘導体 **1X** を設計・合成し、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにより同定した。単結晶 X 線構造解析および分子軌道計算による構造最適化から、すべての誘導体が基底状態で分子内水素結合を有するエノール型であると示唆された。いずれの誘導体も室温ジクロロメタン中において 400 nm 付近に可視光吸収と、それより大きく低エネルギー化した橙～赤色の蛍光を示した。最も電子求引的なニトロ基をもつ **1NO<sub>2</sub>** では、吸収・蛍光スペクトルパラメーターや、蛍光および非蛍光速度定数が他の誘導体のものと大きく異なると同時に、他にはない蛍光の溶媒依存性を示した。TD-DFT 計算により **1NO<sub>2</sub>** の最低エネルギー励起遷移は HBq 部位から導入した *p*-ニトロフェニル基への分子内電荷移動遷移に由来し、励起状態で非 ESIPT 型の構造変化が起こると示唆された。以上より、導入する置換基の電子性を通して、同一の HBq 骨格であっても異なる励起状態構造変化を誘起することに成功した。

さらに、ESIPT 過程を分子内酸-塩基反応と捉え、**1X** に対して酸添加実験を行ったところ、酸添加に伴う HBq 骨格のプロトン化によって ESIPT 過程が阻害され、発光性が大きく変化することを明らかにした。特に、置換基自身がプロトン受容能を有する **1NMe<sub>2</sub>** においては、2つの置換基および HBq 骨格がプロトン化される多段階のプロトン化挙動が得られた。

以上の結果から、ESIPT 型蛍光性化合物に導入する置換基の電子性を通して、プロトン移動挙動が制御できることを明らかにした。このような電子遷移の電子性は ESIPT を支配する重要な因子のひとつであり、今後の ESIPT 型蛍光性化合物の開発において重要な指針になると考えられる。

## 第三章 ニトロ基を有する蛍光ソルバトクロミック 化合物群の創出

### 3-1 緒言

光吸収による色素化学種の励起状態生成は、色素化学種自身の構造だけでなく溶質であるその化学種に対する溶媒和構造の変化をも誘起する。このような溶媒和構造の変化は溶質化学種の励起状態を大きく安定化することから、その発光性を制御する重要な因子である。基底-励起状態間の色素化学種内における電荷分布の変化は、溶媒和構造変化を駆動する代表格として知られている。大きな電荷分布変化、すなわち大きな遷移電気双極子モーメントによって得られる溶媒和エネルギーの利得は高極性溶媒ほど大きく、それゆえこのような現象は溶媒極性に伴って蛍光が長波長化する「蛍光ソルバトクロミズム」現象として観測される。電気双極子モーメントは物質内の分極などに由来する電荷と変位ベクトルの積として定義されるため、大きな遷移電気双極子モーメントを得るためには強い電子供与/求引基の導入、特にこれらの置換基を大きな $\pi$ 電子系を介して導入することが効果的である。以上のような設計指針のもと、これまでに様々な骨格を有する蛍光ソルバトクロミック化合物群が開発されてきた [27-29]。

本研究では、励起状態における大きな電気双極子モーメントを発現する鍵として、第二章で得られた  $1\text{NO}_2$  の分子内電荷移動遷移に着目した。 $1\text{NO}_2$  においては、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン (HBq) の7および9位に強い電子求引性を示すニトロ基をもつフェニル誘導体基を導入することにより、HBq が本来もつ励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を誘起するものとは異なる HBq 部位から *p*-ニトロフェニル基への電荷移動遷移が起こることを見出した。この電荷移動遷移はニトロ基の強い電子求引性によって大きな遷移電気双極子モーメントをもつと期待される。実際に、 $1\text{NO}_2$  からの蛍光は ESIPT 型の類縁体と同等のエネルギーをもっていたことから、この分

子内電荷移動型励起状態は  $1NO_2$  自身の構造だけでなく、溶媒和によっても大きく安定化されているものと予測される。しかしながら、蛍光ソルバトクロミック化合物も限られた例として報告されているものの [30]、一般にニトロ基の導入は化合物の発光性を低下させることが知られており [31, 32]、ニトロ基をもつ化合物の励起状態特性が明らかになっているとは言い難い。そこで本章では、 $1NO_2$  の部分構造を抽出した新規化合物 **2a** を設計・合成した (Figure 3-1)。母骨格として 1-フェニルナフタレンを用い、ヒドロキシ基をより電子供与能が高く、同時に高い溶解性を与えるメトキシ基にすることで、大きな遷移電気双極子モーメントが得られ、ドラスティックな蛍光色変化が得られると考えた。さらに比較化合物として、メトキシ基またはニトロ基をもたない化合物 **2b** および **2d**、また架橋構造を変えた化合物 **2c-2f** を併せて合成し、その光化学物性と溶媒効果を評価した結果について記述する。

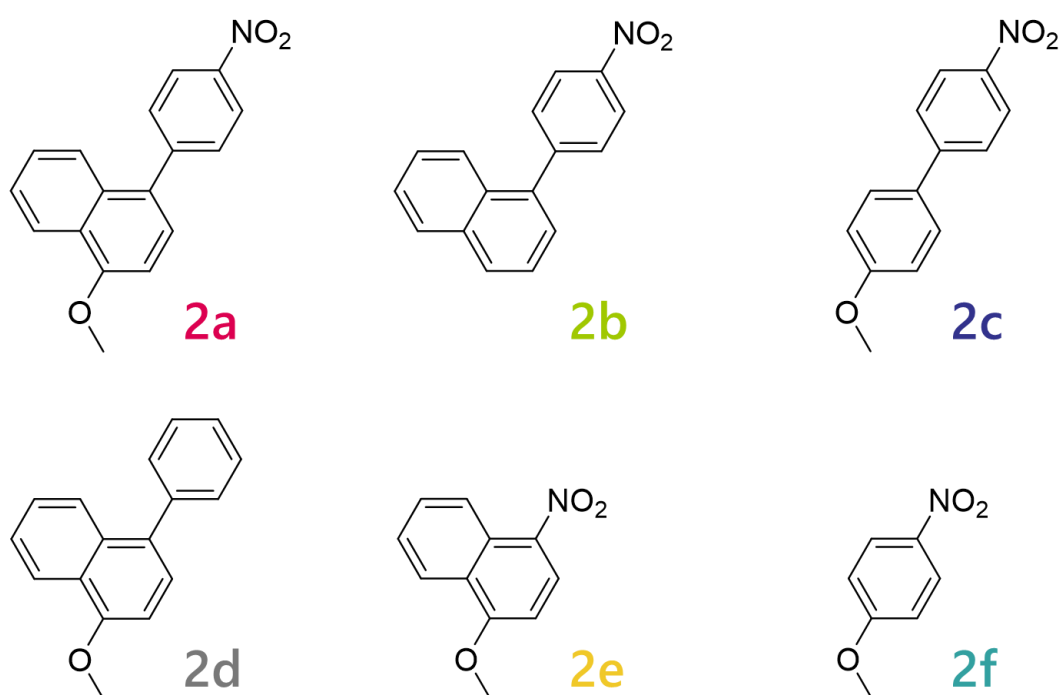


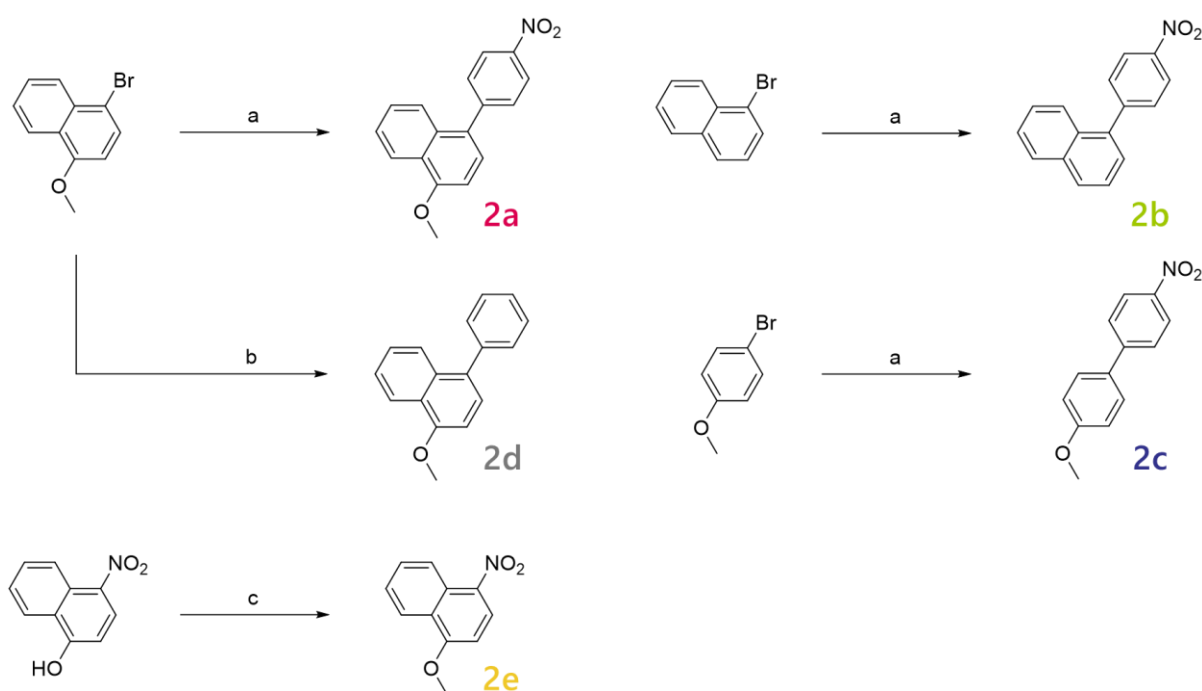
Figure 3-1. 2a-2f の化学構造.

## 3-2 合成

本節では、光化学物性評価を行う各化合物の合成および同定について記述する。既報を参考に、全5種の化合物を合成した。これらはすべて、 $^1\text{H}$ NMR スペクトル解析により同定し、単結晶の得られた化合物については X 線結晶構造解析を行った。なお本節に記載する実験および解析は、第二章と同様に行った。

### 3-2-1 実験

化合物 **2a–2e** は、Scheme 3-1 に従って合成した。**2a–2d** はいずれも、対応する 1 位にブロモ基を有する化合物と 4-ニトロフェニルボロン酸またはフェニルボロン酸との鈴木–宮浦クロスカップリング反応により合成した。また、**2e** は 1-ヒドロキシ-4-ニトロナフタレンをヨードメタンによりメチル化した。



**Scheme 3-1.** 化合物 **2a–2e** の合成経路. (a) 4-nitrophenylboronic acid, toluene, ethanol,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , reflux, 15 h. (b) phenylboronic acid, toluene, ethanol,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , reflux, 40 h. (c) iodomethane,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , acetone,  $50^\circ\text{C}$ , 4 h.

### 1-methoxy-4-(4-nitrophenyl)naphthalene (**2a**) の合成

文献[15]記載の方法を参考に合成した。三ツ口フラスコ中において1-ブロモ-4-メトキシナフタレン (0.16 mL, 1.0 mmol)、4-ニトロフェニルボロン酸 (0.25 g, 1.5 mmol)、トルエン (16 mL)、エタノール (6 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.1 M, 8 mL) を混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.05 g, 0.05 mmol) を加え、15 時間還流した。室温まで放冷し、水 (100 mL) を加えて、ジクロロメタン (100 mL×4) により抽出、ブライン (300 mL) で洗浄してから無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液を2度のカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=3/2 (v/v) および SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) により精製し、エタノールから再結晶して減圧乾燥することにより **2a** を黄色粒状結晶として得た (0.06 g, 22%)。R<sub>f</sub> = 0.35 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8.38 (dd, 1H, *J* = 2.2, 8.2 Hz, 5-Ar-H of Naph), 8.34 (dt, 2H, *J* = 2.3, 9.1 Hz, 3- and 5-Ar-H of Ph), 7.77 (dd, 1H, *J* = 1.4, 7.4 Hz, 8-Ar-H of Naph), 7.65 (dt, 2H, *J* = 2.0, 9.0 Hz, 2- and 6-Ar-H of Ph), 7.53 (ddd, 1H, *J* = 1.3, 6.7, 8.0 Hz, 6- or 7-Ar-H of Naph), 7.49 (ddd, 1H, *J* = 1.4, 6.6, 7.8 Hz, 6- or 7-Ar-H of Naph), 7.36 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, 3-Ar-H of Naph), 6.90 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, 2-Ar-H of Naph), 4.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

### 1-(4-nitrophenyl)naphthalene (**2b**) の合成

**2a** と同様に、1-ブロモナフタレン (0.28 mL, 2.0 mmol)、4-ニトロフェニルボロン酸 (0.40 g, 2.4 mmol)、トルエン (32 mL)、エタノール (12 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.0 M, 16 mL) を混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.10 g, 0.10 mmol) を加え、20 時間還流した。室温まで放冷し、水 (200 mL) を加えてクロロホルム (200 mL×3) により抽出、ブ

ライン(500 mL)で洗浄してから、無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=3/2 (v/v)) により精製し、*n*-ヘキサンから再結晶して減圧乾燥することにより **2b** を無色針状結晶として得た (0.06 g, 1%)。R<sub>f</sub>=0.48 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=3/2 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8.37 (td, 2H, *J* = 2.2, 9.0 Hz, 3- and 5-Ar-H of Ph), 7.94 (dd, 2H, *J* = 3.0, 7.8 Hz, 3-Ar-H of Naph), 7.78 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, 8-Ar-H of Naph), 7.68 (td, 2H, *J* = 2.4, 9.2 Hz, 2- and 4-Ar-H of Ph), 7.58–7.52 (m, 2H, 6- or 7-Ar-H and 4-Ar-H of Naph), 7.48 (ddd, 1H, *J* = 1.4, 7.0, 8.6 Hz, 6- or 7-Ar-H of Naph), 7.42 (dd, 1H, *J* = 1.2, 7.2 Hz, 2-Ar-H of Naph)。

#### 4-methoxy-4'-nitrobiphenyl (**2c**) の合成

**2a** と同様に、1-ブロモ-4-メトキシベンゼン (0.37 mL, 3.0 mmol)、4-ニトロフェニルボロン酸 (0.61 g, 3.6 mmol)、トルエン (48 mL)、エタノール (18 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.1 M, 24 mL) を混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.15 g, 0.12 mmol) を加え、40 時間還流した。室温まで放冷し、水 (250 mL) を加えてクロロホルム (250 mL×3) により抽出、ブライン (500 mL) で洗浄してから、無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液を2度のカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=3/2 (v/v) および SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=4/1 (v/v)) により精製し、*n*-ヘキサンから再結晶して減圧乾燥することにより **2c** を淡黄色粒状結晶として得た (0.09 g, 13%)。R<sub>f</sub>=0.28 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=4/1 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 7.02 (dt, 2H, *J* = 2.6, 9.4 Hz, 3'- and 5'-Ar-H), 8.27 (dt, 2H, *J* = 2.3, 9.4 Hz, 2,6-Ar-H or 2',6'-Ar-H), 7.58 (dt, 2H, *J* = 2.5, 9.5 Hz, 2,6-Ar-H or 2',6'-Ar-H), 7.69 (dt, 2H, *J* = 2.3, 9.1 Hz, 3- and 5-Ar-H), 3.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

### 1-methoxy-4-phenylnaphthalene (**2d**) の合成

**2a** と同様に、1-ブロモ-4-メトキシナフタレン (0.40 mL, 2.5 mmol)、フェニルボロン酸 (0.38 g, 3.1 mmol)、トルエン (40 mL)、エタノール (15 mL)、炭酸ナトリウム水溶液 (2.1 M, 20 mL) を混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.12 g, 0.10 mmol) を加え、40 時間還流した。室温まで放冷し、水 (250 mL) を加えてジクロロメタン (250 mL×3) により抽出、ブライン (500 mL) で洗浄してから、無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=9/1 (v/v)) により精製し、*n*-ヘキサンから再結晶して減圧乾燥することにより **2d** を無色針状結晶として得た (0.06 g, 11%)。R<sub>f</sub>=0.38 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=9/1 (v/v))。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8.34 (dd, 1H, *J*=1.2, 8.4 Hz, 5-Ar-H of Naph), 7.86 (dd, 1H, *J*=1.2, 8.4 Hz, 8-Ar-H of Naph), 7.57–7.44 (m, 6H, 6- or 7-Ar-H of Naph and Ar-H of Ph), 7.43–7.38 (m, 1H, 6- or 7-Ar-H of Naph), 7.34 (d, 1H, *J*=8.0 Hz, 3-Ar-H of Naph), 6.89 (d, 1H, *J*=7.6 Hz, 2-Ar-H of Naph), 4.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

### 1-methoxy-4-nitronaphthalene (**2e**) の合成

文献[33]を参考に合成した。三ツ口フラスコ中において1-ヒドロキシ-4-ニトロナフタレン (0.99 g, 5.2 mmol) および炭酸カリウム (1.26 g, 9.1 mmol)、アセトン (50 mL) を混合し、15 分間のアルゴンガスバブリングの後にヨードメタン (0.66 mL, 10.5 mmol) を加え、4 時間還流した。室温まで放冷後、水 (150 mL) を加えてジクロロメタン (150 mL×3) により抽出、水 (500 mL) で洗浄してから、無水硫酸マグネシウムを用いて有機層を脱水した。吸引濾過により得た濾液をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)) により精製し、*n*-ヘキサンから再結晶して減圧乾燥することにより **2e** を黄色針状結晶として得た (0.35 g, 33%)。R<sub>f</sub>=0.30 (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘ

キサン/ジクロロメタン=3/2 (v/v)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8.79 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, 8-Ar-H), 8.42 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, 3-Ar-H), 8.38 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, 5-Ar-H), 6.83 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz, 2-Ar-H), 7.75 (ddd, 1H, *J* = 1.6, 7.0, 8.6 Hz, 6- or 7-Ar-H), 7.60 (ddd, 1H, *J* = 1.2, 7.0, 8.4 Hz, 6- or 7-Ar-H), 4.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

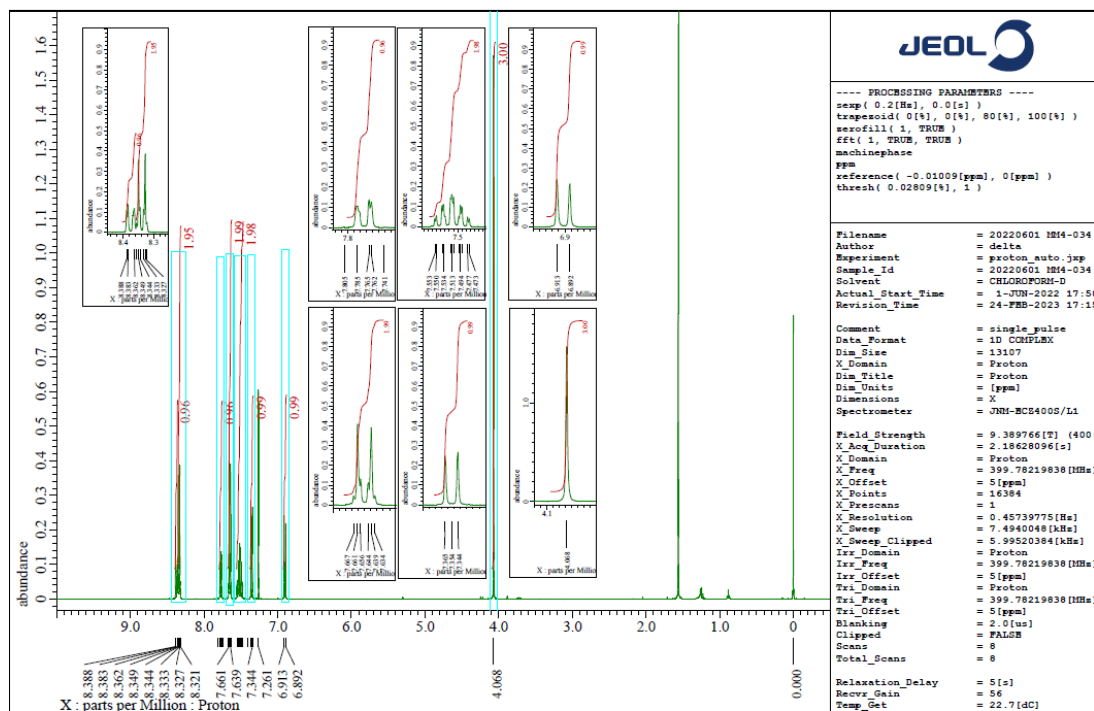


Figure 3-2. CDCl<sub>3</sub> 中における 2a の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル。

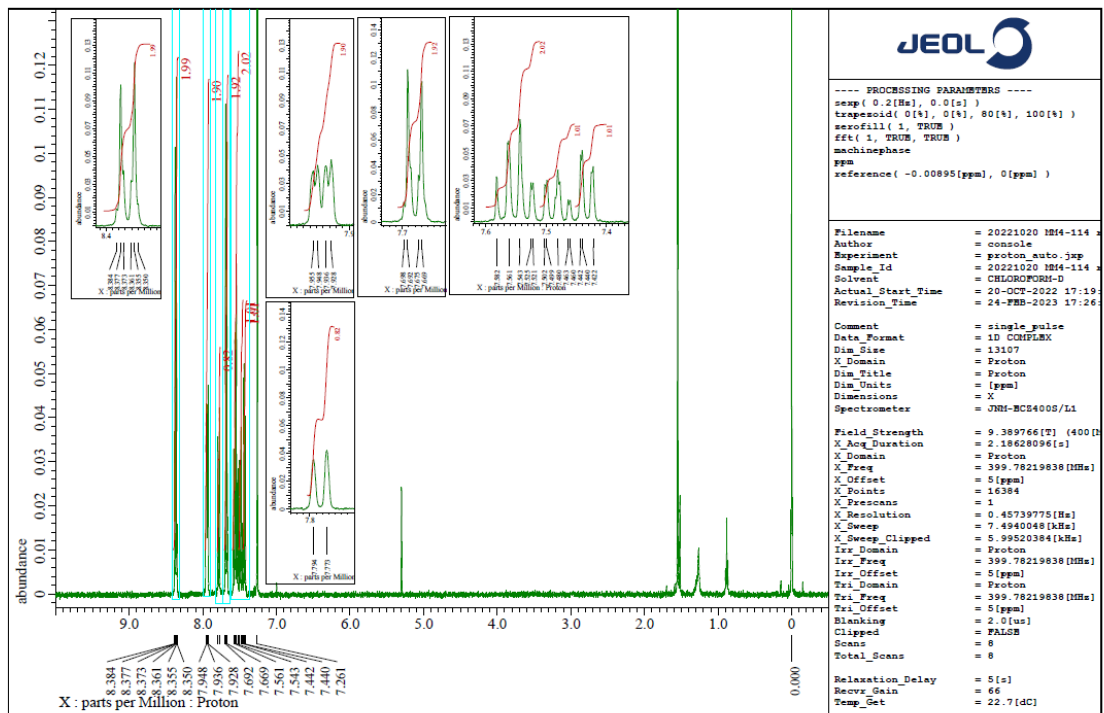


Figure 3-3.  $\text{CDCl}_3$  中における 2b の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

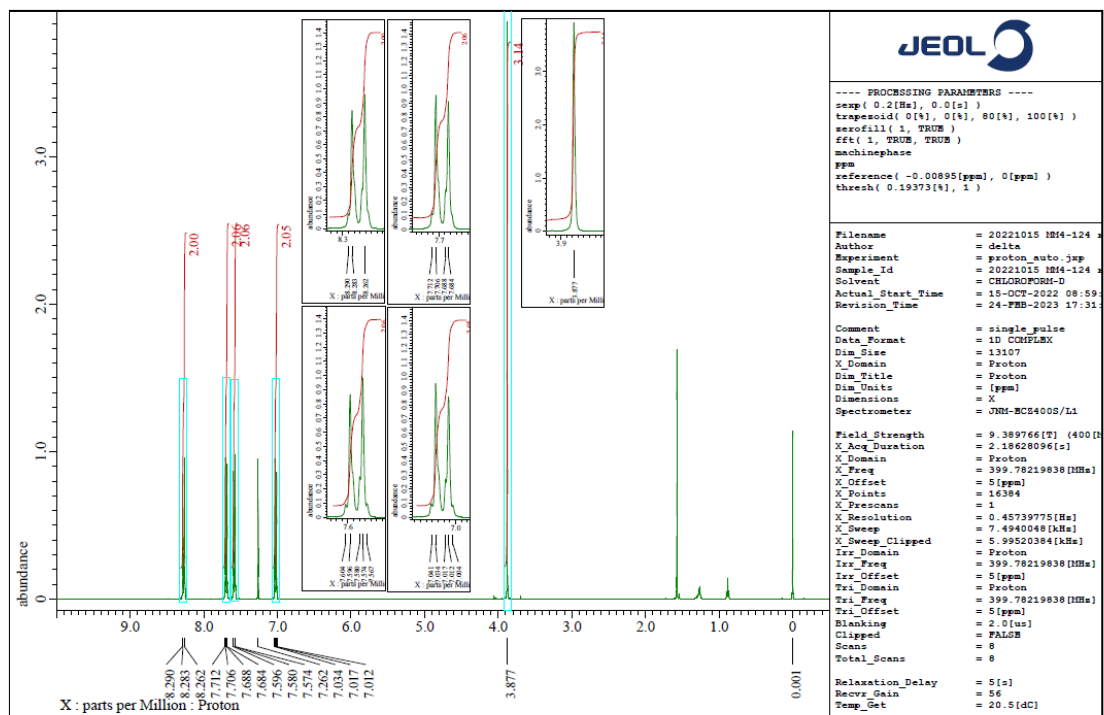


Figure 3-4.  $\text{CDCl}_3$  中における 2c の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル.

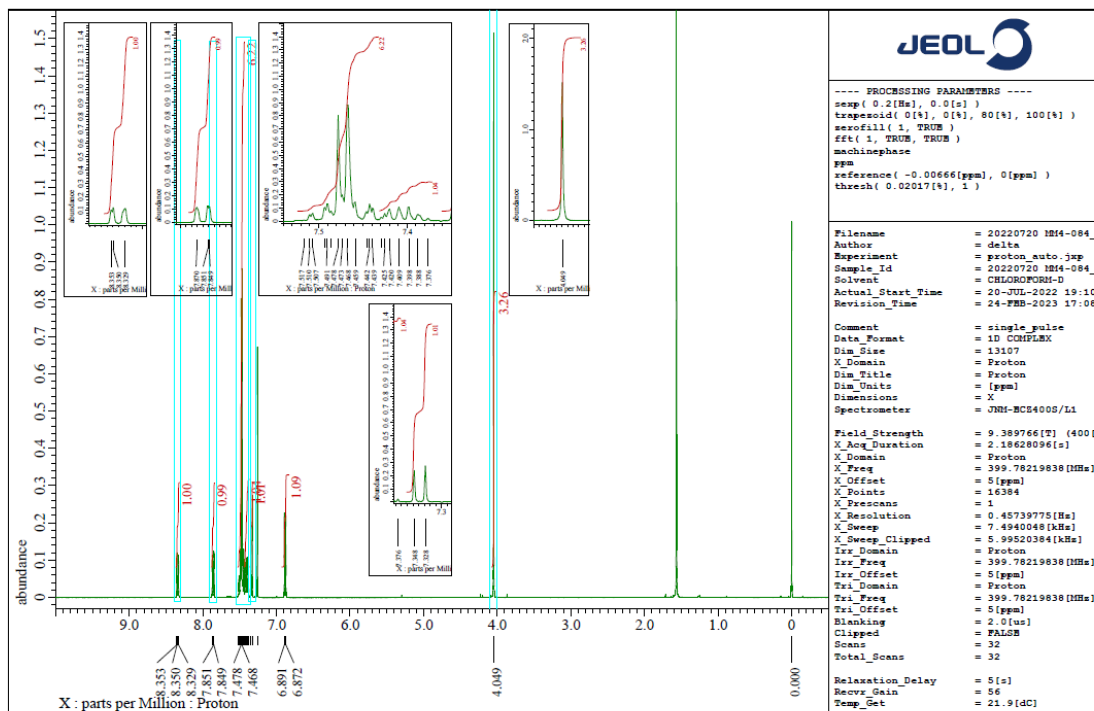


Figure 3-5. CDCl<sub>3</sub> 中における 2d の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル.

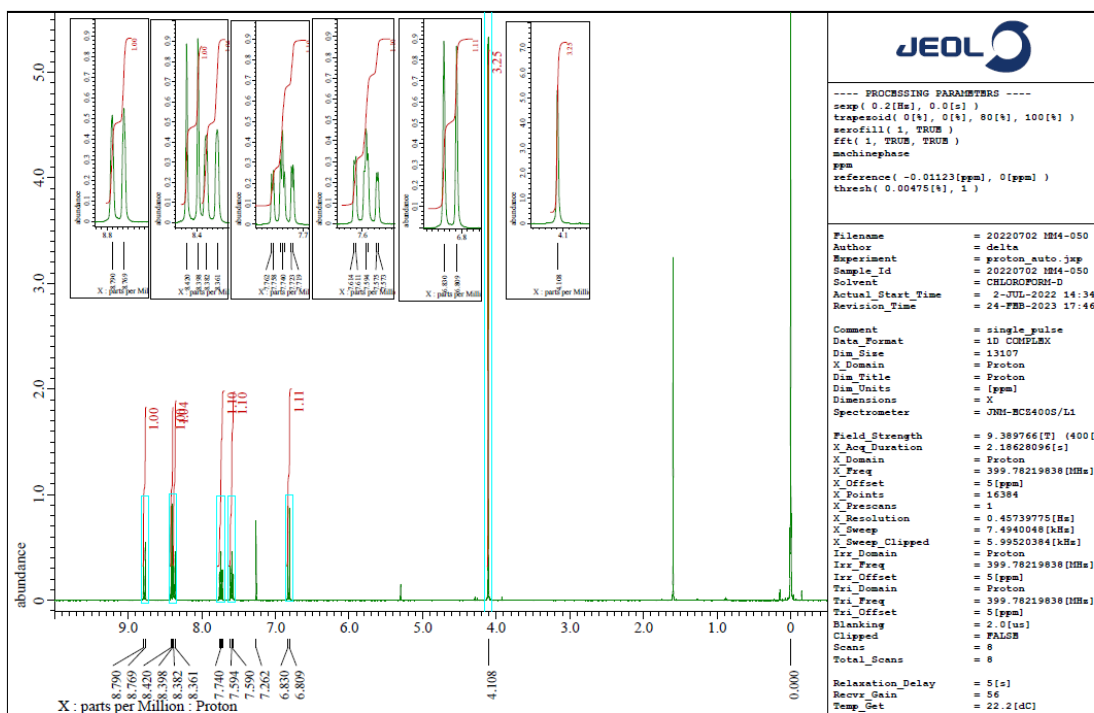


Figure 3-6. CDCl<sub>3</sub> 中における 2e の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル.

### 3-2-2 単結晶 X 線構造解析

エタノールまたは *n*-ヘキサンから熱再結晶することにより良質な単結晶試料が得られた化合物 **2a**、**2d** および **2e** について、X 線結晶構造解析を実施した。各化合物の結晶構造およびパッキングを Figure 3-7 から 3-9、それぞれの結晶構造データを Table 3-1 に示す。なお、**2e** については結晶の品質が低く、十分な精度の構造を得ることができなかつたため、結晶構造データを省略する。**2e** では、ナフタレン環とニトロ基の二面角などの構造が異なる複数の分子からなる非対称ユニットが存在した。

化合物 **2a** のメトキシ基の酸素原子とニトロ基の窒素原子間の距離は 9.888(1) Å、ナフタレン環とフェニレン部位がなす角は 51.3(2)° だった。また、化合物 **2d** についても、メトキシ基の酸素原子とフェニル基の 4 位の炭素原子の距離が 8.480(3) Å、ナフタレン環とフェニル基がなす角は 60.3(3)° だった。これらの値から、化合物 **2a** および **2d** においては 2 つのアリール部位の間に電子的な相互作用があると示唆された。

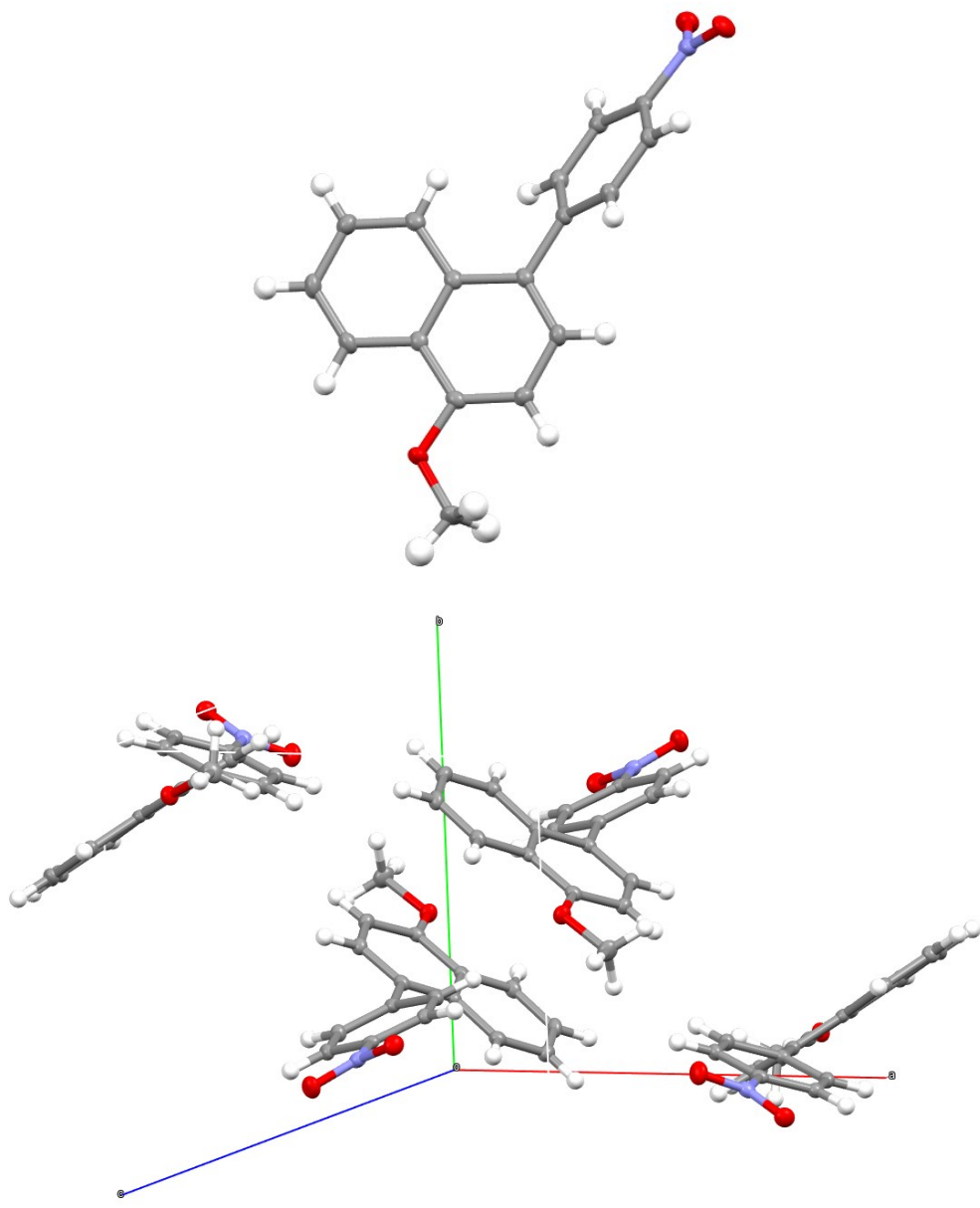


Figure 3-7. 2a の結晶構造.

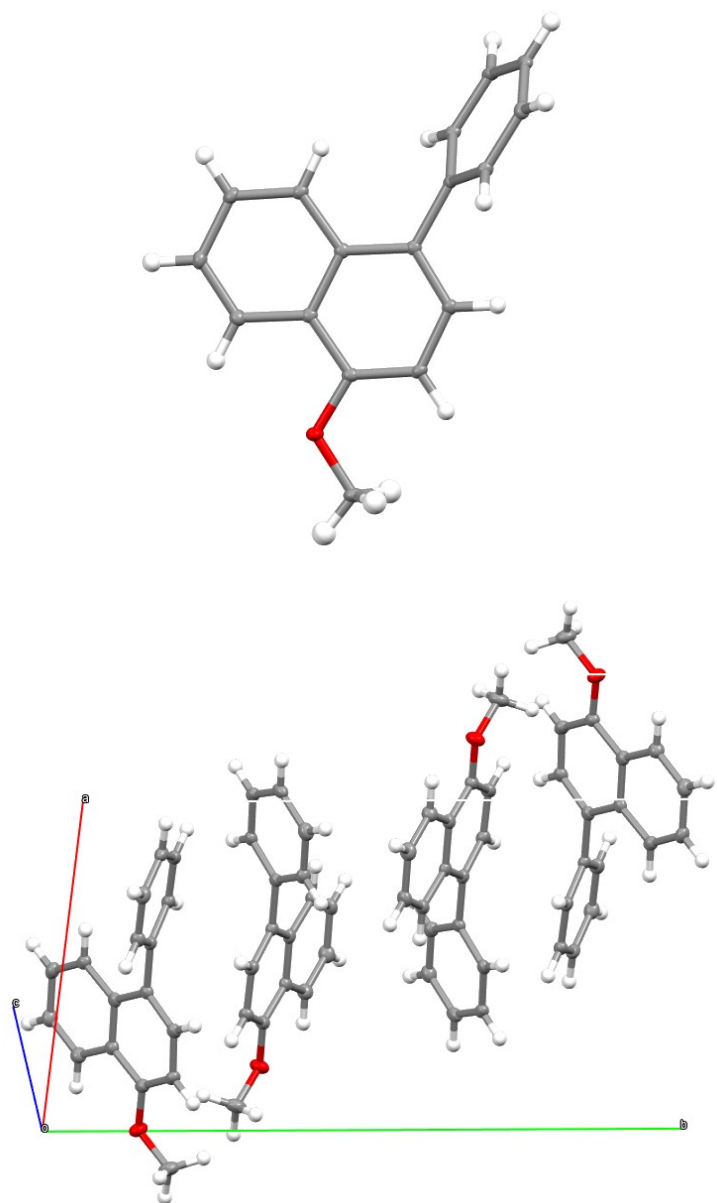


Figure 3-8. 2d の結晶構造.

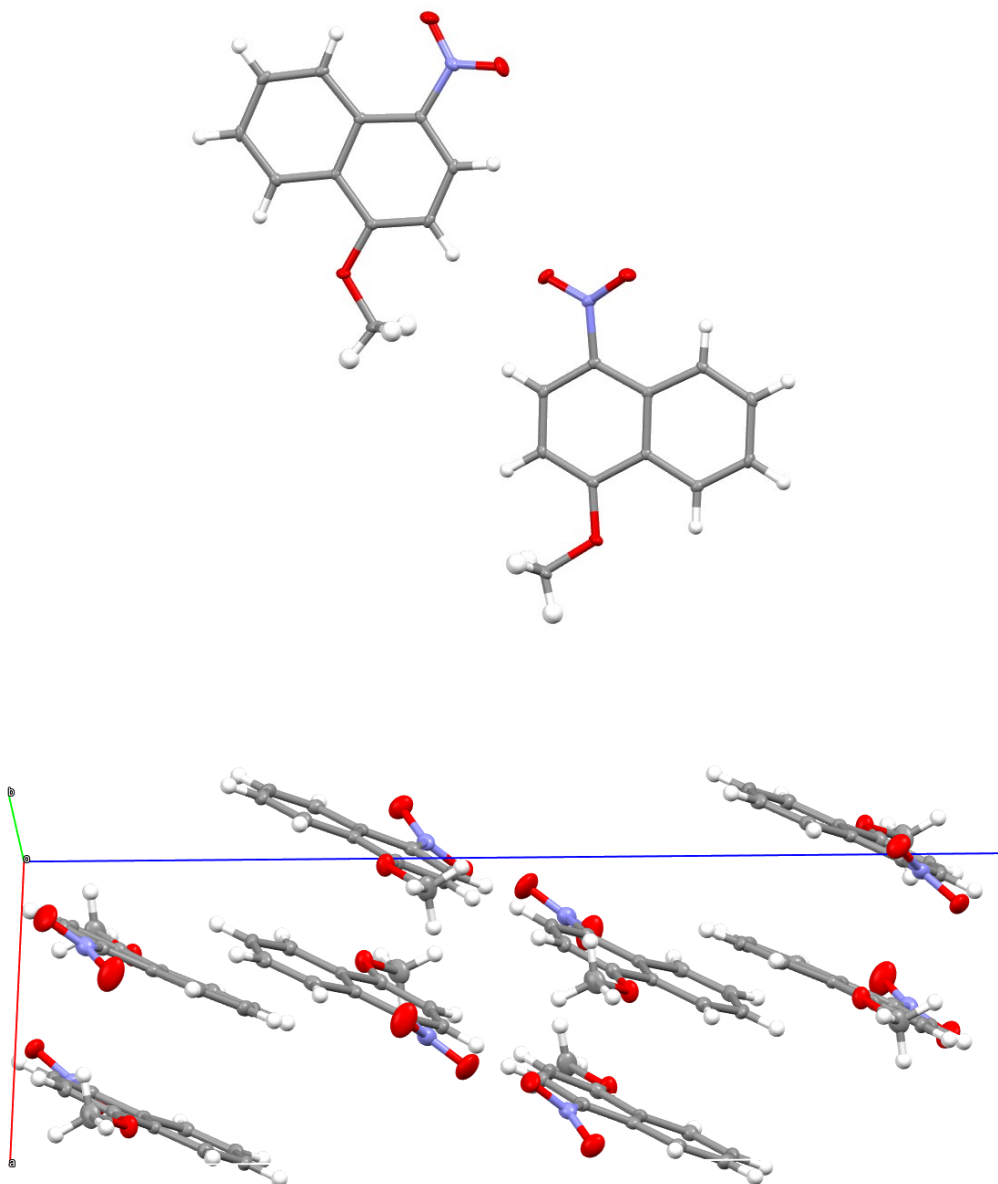


Figure 3-9. 2e の結晶構造.

Table 3-1. 2a および 2d の結晶パラメーター.

	2a	2d
Empirical formula	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O
Formula weight	279.28	234.28
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.0247(4)	11.5001(5)
<i>b</i> / Å	10.2858(3)	17.6022(8)
<i>c</i> / Å	13.4724(5)	5.9565(3)
$\alpha$ / deg	90	90
$\beta$ / deg	110.611(4)	94.087(5)
$\gamma$ / deg	90	90
Volume / Å <sup>3</sup>	1300.25(9)	1202.69(10)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1.427	1.294
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.099	0.079
<i>F</i> (000)	584	496
Crystal size / mm <sup>3</sup>	0.734 × 0.459 × 0.319	0.359 × 0.092 × 0.013
2 $\theta$ range / deg	4.406–52.742	4.238–52.742
Index ranges	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –22 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –7 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Reflections collected	9971	8417
Independent reflections	2654	2463
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sub>2</sub>	1.072	1.09
Final <i>R</i> indexes ( <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0358 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0946	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0586 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0347

$$a) R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_o^2)^2} \right\}^{1/2}.$$

### 3-3 室温テトラヒドロフラン中における光吸収挙動

本節では室温テトラヒドロフラン (THF) 中における各化合物の吸収スペクトルを測定し、スペクトルデータおよび TD-DFT 計算から対照化合物との比較によりその光化学物性を評価する。

#### 3-3-1 試薬・装置・計算手法

溶媒として、THF (富士フィルム和光純薬株式会社、分光分析用) を精製せずにそのまま使用した。1-メトキシ-4-ニトロベンゼン **2f** は、東京化成工業株式会社から購入した試薬をカラムクロマトグラフィー (SiO<sub>2</sub>, *n*-ヘキサン/ジクロロメタン = 1/1 (v/v)) にて精製した後、*n*-ヘキサンから熱再結晶することにより精製した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 8.21 (td, 2H, *J* = 2.8, 9.8 Hz, 3- and 5-Ar-H), 6.96 (td, 2H, *J* = 3.0, 9.6 Hz, 2- and 6-Ar-H), 3.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

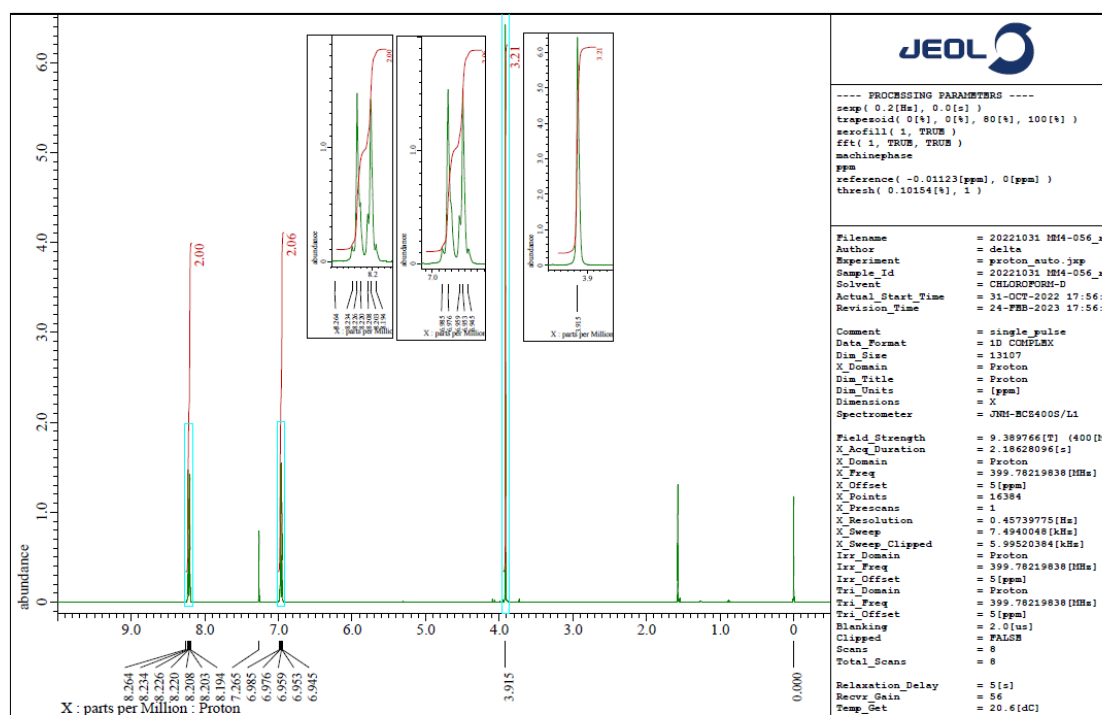


Figure 3-10. CDCl<sub>3</sub> 中における **2f** の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル。

溶液調製および測定・解析は第二章と同様の手順で行った。各化合物の母液濃度、モル吸光係数の決定に用いた波長、吸光係数および相関係数をまとめたものを Table 3-2 に示す。いずれの化合物においても、測定した濃度、波長領域において吸収スペクトルの濃度依存性はなかった。

**Table 3-2.** 各化合物の THF 中におけるモル吸光係数の決定要素.

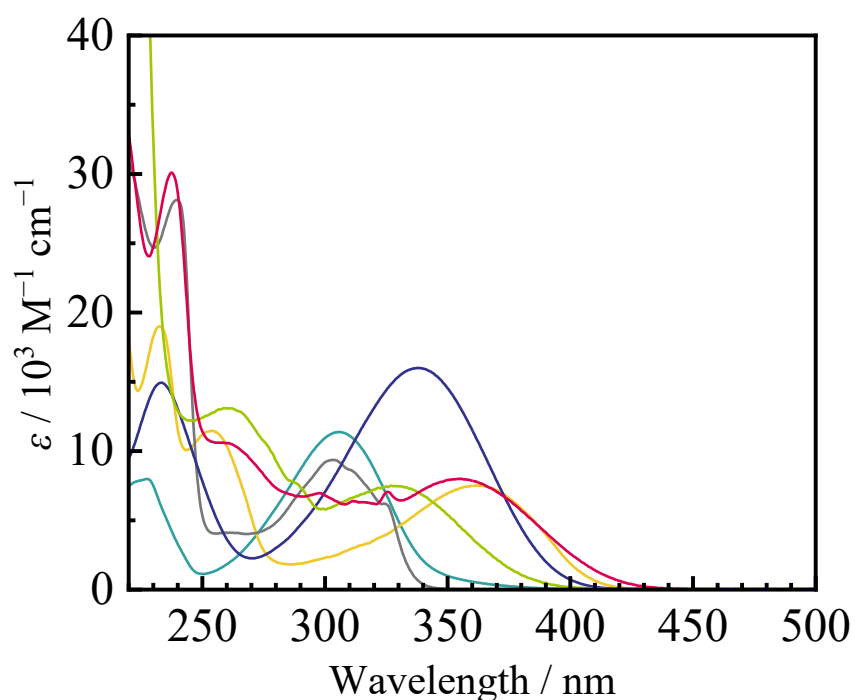
Compound	Concentration / $10^{-5}$ M	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $10^3$ M $^{-1}$ cm $^{-1}$	Correlation coefficient
<b>2a</b>	9.85	354	8.00	1.0000
<b>2b</b>	6.68	328	7.46	0.9999
<b>2c</b>	4.62	338	16.0	1.0000
<b>2d</b>	6.79	303	9.36	1.0000
<b>2e</b>	13.2	362	7.51	1.0000
<b>2f</b>	6.95	306	11.4	1.0000

分子軌道計算は、Gaussian 16 プログラム (Revision A.03) [19] により行った。CAM-B3LYP [20] を汎関数、基底関数として 6-311+G(d,p) [21] を適用した DFT 法によって化合物の基底状態における構造を最適化し、いずれの化合物においても最適化構造において虚数振動がないことを確認した。得られた最適化構造に対して CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) レベルにて TD-DFT 計算を実施し、 $S_1$ - $S_{30}$  状態を与える遷移エネルギーおよび振動子強度を計算した。すべての計算において、溶媒として THF を CPCM [22] により導入し、構造および分子軌道に対する溶媒効果を加味した。分子軌道の分布は、GaussView 6.0.16 [23] により可視化した。

以上の解析には、OriginPro 2023 を使用した。

### 3-3-2 紫外－可視吸収スペクトル

室温 THF 中における化合物 **2a–2f** の吸収スペクトルを Figure 3-11 に示す。いずれの化合物も測定波長範囲において複数の吸収帯を示し、最も低エネルギーな吸収帯は 300–370 nm 付近に観測された。ニトロ基を有する 5 つの化合物におけるこれらの吸収帯はブロードな形状であり、ニトロ基の存在によって電子遷移が電荷移動性を帯びたことを示唆した。一方、ニトロ基をもたない化合物 **2d** における吸収帯はフェリルナフタレン部位における  $\pi\pi^*$  遷移に帰属され、弱い振電帯が観測された。以上の結果から、ニトロ基の導入により電子遷移が電荷移動性を帯びると示唆された。

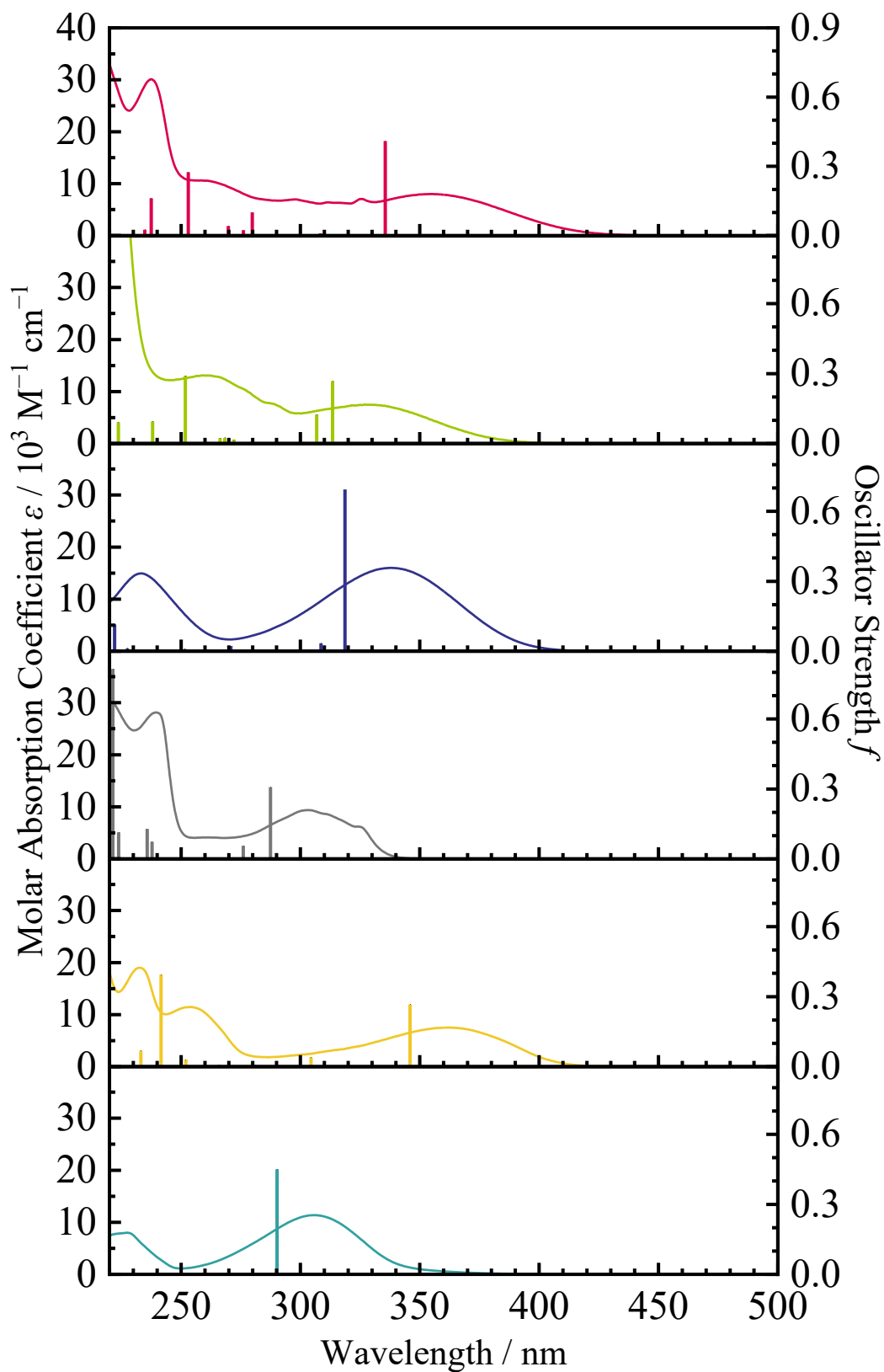


**Figure 3-11.** 室温 THF 中における **2a** (赤)、**2b** (黄緑)、**2c** (紺)、**2d** (灰)、**2e** (黄) および **2f** (青緑) の吸収スペクトル。

### 3-3-3 TD-DFT 計算

TD-DFT 計算により得られた **2a–2f** の遷移エネルギーおよび振動子強度を実測の吸収スペクトルと比較したものを Figure 3-12 に示す。また、各化合物の  $S_1$ – $S_{30}$  状態を与える遷移エネルギーおよび振動子強度のうち、振動子強度が 0.2 または 0.1 以上の遷移を抜粋して Table 3-3 から 3-8 にまとめた。さらに、各化合物における軌道の分布を Table 3-9 から 3-14 にまとめた。TD-DFT 計算の結果はいずれも実測の吸収スペクトルとよく一致しており、計算結果が実際の系をよく再現していると考えられる。

**2a–2c** における  $S_1$  状態は HOMO から LUMO への遷移を主とするものであり、分子軌道の分布から (メトキシ) ナフタレン部位からニトロフェニル基への電荷移動に帰属した。一方ニトロ基をもたない **2d** の  $S_1$  状態はフェニルナフタレン部位における  $\pi\pi^*$  遷移、**2e** ではナフタレン部位における  $\pi\pi^*$  遷移に帰属された。ニトロ基をもつ **2e** が  $\pi\pi^*$  性の電子遷移を示したのは、Figure 3-13 に示した **2a–2f** の最適化構造から示唆されたように、ナフタレンに導入したニトロ基と 8 位の水素原子との間に生じる立体反発によってニトロ基がナフタレン環に対して約  $30^\circ$  立ち上がり、両者の電子的な相互作用が小さいためと考えられる。また、化合物 **2f** では  $S_1$  遷移の振動子強度が極めて小さく、観測された吸収帯は  $S_2$  状態を与えるフェニレン部位を中心とする電荷移動性の  $\pi\pi^*$  遷移 (HOMO  $\rightarrow$  LUMO) に帰属された。以上より、*p*-ニトロフェニル基を導入する適切な分子設計によって分子内電荷移動遷移が効果的に発現することが明らかになった。



**Figure 3-12.** 化合物 2a-2f に対する TD-DFT 計算の結果（棒グラフ）と室温 THF 中における吸収スペクトルの比較。色は Figure 3-11 のものに対応する。

**Table 3-3. 2a の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO69 → MO74 (14%)	3.6954 eV (335.51 nm)	0.4092
	MO73 → MO74 (86%)		
S <sub>7</sub>	MO69 → MO74 (52%)	4.9007 eV (252.99 nm)	0.2747
	MO71 → MO74 (48%)		
S <sub>10</sub>	MO71 → MO77 (11%)	5.6420 eV (219.75 nm)	0.7711
	MO72 → MO74 (12%)		
	MO72 → MO75 (50%)		
	MO73 → MO77 (27%)		
S <sub>18</sub>	MO71 → MO74 (11%)	6.3047 eV (196.65 nm)	0.3211
	MO71 → MO75 (29%)		
	MO72 → MO77 (24%)		
	MO73 → MO80 ( 9%)		
	MO73 → MO81 (11%)		
	MO73 → MO85 ( 8%)		
S <sub>20</sub>	MO69 → MO79 (10%)	6.4015 eV (193.68 nm)	0.3019
	MO70 → MO76 (26%)		
	MO70 → MO77 (14%)		
	MO71 → MO75 (17%)		
	MO73 → MO82 (20%)		
	MO73 → MO87 (13%)		
S <sub>21</sub>	MO66 → MO74 (27%)	6.4308 eV (192.80 nm)	0.2319
	MO67 → MO74 (29%)		
	MO70 → MO74 ( 9%)		
	MO70 → MO75 (14%)		
	MO70 → MO79 (21%)		

**Table 3-4. 2b の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO63 → MO66 (22%)	3.9556 eV (313.44 nm)	0.2680
	MO65 → MO66 (78%)		
S <sub>2</sub>	MO60 → MO66 (54%)	4.0411 eV (306.81 nm)	0.1245
	MO60 → MO71 (13%)		
	MO65 → MO66 (33%)		
S <sub>7</sub>	MO62 → MO66 (30%)	4.9243 eV (251.78 nm)	0.2908
	MO63 → MO66 (70%)		
S <sub>10</sub>	MO64 → MO67 (77%)	5.7742 eV (214.72 nm)	1.1197
	MO65 → MO68 (23%)		
S <sub>14</sub>	MO63 → MO68 (19%)	6.1868 eV (200.40 nm)	0.4497
	MO64 → MO68 (81%)		
S <sub>18</sub>	MO61 → MO67 (12%)	6.4335 eV (192.72 nm)	0.1361
	MO62 → MO68 (40%)		
	MO62 → MO69 (17%)		
	MO65 → MO72 (15%)		
	MO65 → MO75 (16%)		

**Table 3-5. 2c の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO56 → MO61 (14%)	3.8907 eV (318.67 nm)	0.6934
	MO57 → MO61 (20%)		
	MO60 → MO61 (66%)		
S <sub>8</sub>	MO57 → MO61 (12%)	5.5810 eV (222.16 nm)	0.1156
	MO59 → MO61 (48%)		
	MO60 → MO64 (40%)		
S <sub>9</sub>	MO60 → MO61 (23%)	5.6572 eV (219.16 nm)	0.1808
	MO60 → MO63 (59%)		
	MO60 → MO64 (18%)		
S <sub>11</sub>	MO55 → MO61 (76%)	6.2984 eV (196.85 nm)	0.1560
	MO55 → MO63 (12%)		
	MO60 → MO62 (12%)		
S <sub>13</sub>	MO59 → MO63 (13%)	6.5378 eV (189.64 nm)	0.1560
	MO60 → MO66 (43%)		
	MO60 → MO67 (31%)		
	MO60 → MO73 (13%)		
S <sub>14</sub>	MO58 → MO62 (35%)	6.5485 eV (189.33 nm)	1.0769
	MO59 → MO62 (14%)		
	MO59 → MO64 (23%)		
	MO60 → MO66 (11%)		
	MO60 → MO67 ( 8%)		
	MO60 → MO71 ( 9%)		
S <sub>17</sub>	MO59 → MO61 (17%)	6.7397 eV (183.96 nm)	0.2229
	MO59 → MO63 (50%)		
	MO59 → MO64 (21%)		
	MO60 → MO65 (12%)		
S <sub>25</sub>	MO57 → MO62 (39%)	7.1929 eV (172.37 nm)	0.2534
	MO57 → MO64 (10%)		
	MO59 → MO62 (11%)		
	MO59 → MO63 (10%)		
	MO59 → MO65 (17%)		
	MO60 → MO70 (13%)		

**Table 3-6.** 2d の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO62 → MO63	4.3133 eV (287.45 nm)	0.3080
S <sub>4</sub>	MO59 → MO66 ( 9%) MO60 → MO64 (13%) MO60 → MO67 (14%) MO62 → MO64 (13%) MO62 → MO65 (31%) MO62 → MO67 (20%)	5.2579 eV (235.81 nm)	0.1288
S <sub>5</sub>	MO61 → MO63 (20%) MO62 → MO66 (38%) MO62 → MO67 (32%) MO62 → MO73 (10%)	5.5387 eV (223.85 nm)	0.1146
S <sub>12</sub>	MO61 → MO64 (68%) MO61 → MO66 (16%) MO62 → MO68 (16%)	6.2139 eV (199.53 nm)	0.1903
S <sub>13</sub>	MO58 → MO64	6.2657 eV (197.88 nm)	0.2203
S <sub>14</sub>	MO58 → MO63 (35%) MO59 → MO65 (13%) MO60 → MO63 (10%) MO61 → MO64 (20%) MO62 → MO72 ( 9%) MO62 → MO74 (13%)	6.3016 eV (196.75 nm)	0.2648
S <sub>21</sub>	MO58 → MO64 (11%) MO59 → MO65 (25%) MO60 → MO64 (33%) MO61 → MO66 (31%)	6.7585 eV (183.45 nm)	0.2159
S <sub>23</sub>	MO59 → MO66 (30%) MO59 → MO68 (12%) MO60 → MO65 (38%) MO61 → MO65 (11%) MO61 → MO66 ( 9%)	6.7895 eV (182.61 nm)	0.3951
S <sub>24</sub>	MO59 → MO64 (10%) MO59 → MO65 (10%) MO59 → MO66 (12%) MO59 → MO67 (23%) MO59 → MO68 (16%) MO60 → MO66 (10%) MO60 → MO67 (12%) MO60 → MO68 ( 7%)	6.8854 eV (180.07 nm)	0.2365

S <sub>25</sub>	MO59 → MO65 (28%) MO60 → MO67 (21%) MO61 → MO65 (27%) MO62 → MO75 (24%)	6.9137 eV (179.33 nm)	0.2609
S <sub>27</sub>	MO58 → MO64 (20%) MO59 → MO67 (15%) MO60 → MO64 (15%) MO60 → MO66 (16%) MO61 → MO65 (17%) MO62 → MO74 ( 8%) MO62 → MO78 ( 9%)	6.9934 eV (177.29 nm)	0.1567

**Table 3-7. 2e の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO53 → MO54	3.5843 eV (345.91 nm)	0.2667
S <sub>6</sub>	MO53 → MO56	5.1313 eV (241.62 nm)	0.3943
S <sub>8</sub>	MO52 → MO55 (67%) MO53 → MO56 (33%)	5.9158 eV (209.58 nm)	0.4565
S <sub>10</sub>	MO48 → MO54 (38%) MO49 → MO54 (62%)	6.2651 eV (197.90 nm)	0.2283
S <sub>11</sub>	MO49 → MO54 (19%) MO51 → MO55 (23%) MO52 → MO56 (58%)	6.2744 eV (197.60 nm)	0.2009
S <sub>12</sub>	MO51 → MO56 (49%) MO52 → MO55 (28%) MO52 → MO56 (11%) MO52 → MO61 (12%)	6.5169 eV (190.25 nm)	0.3973
S <sub>13</sub>	MO52 → MO56 (26%) MO53 → MO60 (18%) MO53 → MO61 (56%)	6.5218 eV (190.11 nm)	0.1506
S <sub>16</sub>	MO45 → MO54 ( 9%) MO47 → MO54 (39%) MO51 → MO55 (24%) MO51 → MO56 (12%) MO53 → MO61 (16%)	6.7271 eV (184.30 nm)	0.1121

**Table 3-8. 2f の遷移エネルギーと振動子強度 (抜粋).**

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
S <sub>1</sub>	MO38 → MO41	4.0393 eV (306.94 nm)	0.0000
S <sub>2</sub>	MO40 → MO41	4.2724 eV (290.19 nm)	0.4505
S <sub>6</sub>	MO37 → MO41	6.3550 eV (195.10 nm)	0.2387
S <sub>10</sub>	MO39 → MO42	6.9622 eV (178.08 nm)	0.5043
S <sub>13</sub>	MO34 → MO41 (79%) MO39 → MO42 (21%)	7.3276 eV (169.20 nm)	0.1164
S <sub>15</sub>	MO34 → MO42 (13%) MO39 → MO45 (71%) MO40 → MO42 (16%)	7.5007 eV (165.30 nm)	0.3122
S <sub>30</sub>	MO34 → MO42 (37%) MO38 → MO43 (12%) MO38 → MO44 ( 9%) MO39 → MO49 (26%) MO40 → MO52 (16%)	8.5283 eV (145.38 nm)	0.1026

**Table 3-9.** 2a の分子軌道分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %			
		MeO-	-Naph-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO78 (LUMO+4)	+0.02552	0.06	71.00	28.82	0.12
MO77 (LUMO+3)	+0.01492	0.06	35.58	64.32	0.04
MO76 (LUMO+2)	+0.00545	0.05	36.05	63.85	0.05
MO75 (LUMO+1)	-0.01105	0.34	35.86	63.43	0.37
MO74 (LUMO)	-0.06348	0.13	15.30	58.27	26.30
MO73 (HOMO)	-0.26635	2.68	58.80	38.39	0.13
MO72 (HOMO-1)	-0.31311	0.17	61.50	38.32	0.01
MO71 (HOMO-2)	-0.33160	2.76	46.64	50.09	0.51
MO70 (HOMO-3)	-0.33927	0.01	65.83	33.71	0.45
MO69 (HOMO-4)	-0.34501	2.97	46.62	49.76	0.65

**Table 3-10.** 2b の分子軌道分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %			
			Naph-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO70 (LUMO+4)	+0.02623		53.34	46.15	0.51
MO69 (LUMO+3)	+0.01503		29.00	70.88	0.12
MO68 (LUMO+2)	+0.00403		23.27	76.63	0.10
MO67 (LUMO+1)	-0.01585		33.36	66.09	0.55
MO66 (LUMO)	-0.06452		8.70	64.66	26.64
MO65 (HOMO)	-0.27945		36.05	63.85	0.10
MO64 (HOMO-1)	-0.31207		65.53	34.46	0.01
MO63 (HOMO-2)	-0.33739		24.35	74.98	0.67
MO62 (HOMO-3)	-0.34069		67.44	32.09	0.47
MO61 (HOMO-4)	-0.36565		42.81	56.16	1.03

**Table 3-11.** 2c の分子軌道分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %			
		MeO-	-Ph-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO65 (LUMO+4)	+0.02746	0.16	50.95	47.96	0.93
MO64 (LUMO+3)	+0.01820	0.17	34.60	62.58	2.65
MO63 (LUMO+2)	+0.01159	0.47	26.60	70.59	2.34
MO62 (LUMO+1)	+0.00779	0.13	42.55	57.22	0.10
MO61 (LUMO)	-0.06403	0.23	41.35	33.70	24.72
MO60 (HOMO)	-0.28148	2.10	53.35	44.37	0.18
MO59 (HOMO-1)	-0.32742	0.27	79.80	19.85	0.08
MO58 (HOMO-2)	-0.33918	0.02	16.44	82.61	0.93
MO57 (HOMO-3)	-0.34814	2.15	53.83	43.34	0.68
MO56 (HOMO-4)	-0.38232	0.03	5.60	80.38	13.99

**Table 3-12.** 2d の分子軌道分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %		
		MeO-	-Naph-	-Ph
MO67 (LUMO+4)	+0.02957	0.07	78.90	21.03
MO66 (LUMO+3)	+0.02631	0.06	63.35	36.59
MO65 (LUMO+2)	+0.02180	0.06	58.60	41.34
MO64 (LUMO+1)	+0.01329	0.06	46.27	53.67
MO63 (LUMO)	-0.00809	0.50	52.11	47.39
MO62 (HOMO)	-0.26055	3.72	68.16	28.12
MO61 (HOMO-1)	-0.30843	0.17	75.53	24.30
MO60 (HOMO-2)	-0.31473	0.05	54.72	45.23
MO59 (HOMO-3)	-0.31778	0.32	52.60	47.08
MO58 (HOMO-4)	-0.33395	16.38	52.51	31.11

**Table 3-13.** 2e の分子軌道分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %		
		MeO-	-Naph-	-NO <sub>2</sub>
MO58 (LUMO+4)	+0.03905	0.11	99.51	0.38
MO57 (LUMO+3)	+0.02927	0.21	99.21	0.58
MO56 (LUMO+2)	+0.00387	0.15	97.90	1.95
MO55 (LUMO+1)	-0.00548	0.08	99.08	0.84
MO54 (LUMO)	-0.05805	0.16	98.21	1.63
MO53 (HOMO)	-0.28473	3.94	93.41	2.65
MO52 (HOMO-1)	-0.32433	1.14	97.39	1.47
MO51 (HOMO-2)	-0.34316	11.69	84.74	3.57
MO50 (HOMO-3)	-0.37622	2.74	51.02	46.24
MO49 (HOMO-4)	-0.38960	0.11	92.14	7.75

**Table 3-14.** 2f の分子軌道分布.

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %		
		MeO-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO45 (LUMO+4)	+0.04578	4.21	81.28	14.51
MO44 (LUMO+3)	+0.04441	1.35	97.16	1.49
MO43 (LUMO+2)	+0.02971	1.48	96.74	1.78
MO42 (LUMO+1)	+0.00829	0.78	98.95	0.27
MO41 (LUMO)	-0.05760	3.24	31.53	65.23
MO40 (HOMO)	-0.30908	32.26	61.65	6.09
MO39 (HOMO-1)	-0.34273	0.20	98.25	1.55
MO38 (HOMO-2)	-0.37932	0.08	85.57	14.35
MO37 (HOMO-3)	-0.39422	0.02	0.89	99.09
MO36 (HOMO-4)	-0.39993	0.83	47.64	51.53

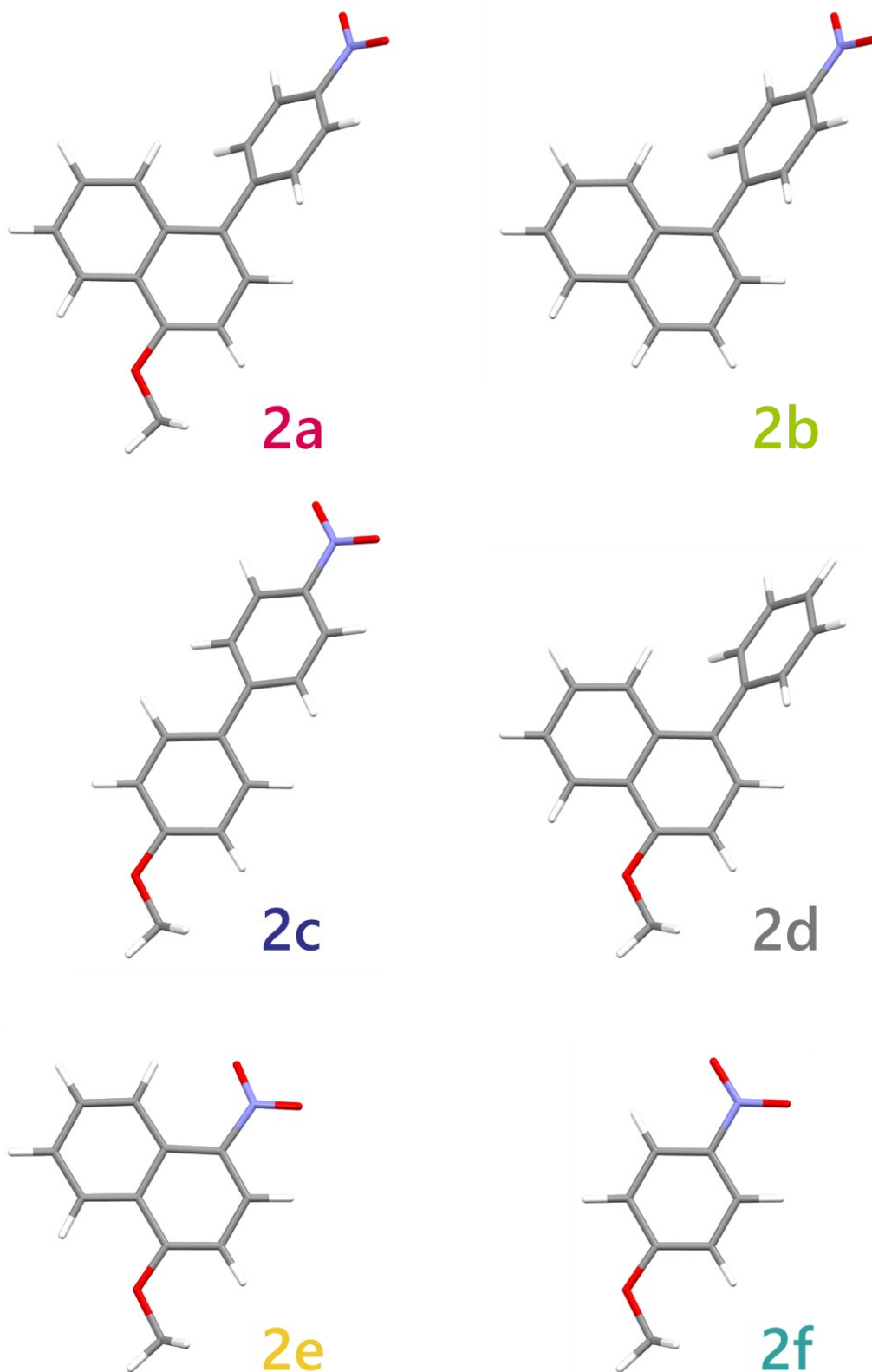


Figure 3-13. 基底状態における 2a-2f の最適化構造.

### 3-4 光化学物性の溶媒依存性

本節では、極性の異なる全 11 種の溶媒中における各化合物の吸収・蛍光スペクトルを測定し、光化学物性の溶媒依存性を評価する。

#### 3-4-1 試薬・装置・計算手法

溶媒として、トルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、1,2-ジクロロエタン、アセトン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド（いずれも富士フィルム和光純薬株式会社、分光分析用）、クロロホルム（富士フィルム和光純薬株式会社、高速液体クロマトグラフ用）ジクロロメタン（関東化学株式会社、けい光分析用）、アセトニトリル（メルク株式会社、高速液体クロマトグラフィー用）を精製せずにそのまま使用した。

Hitachi High-Technologies U-3900 型分光光度計（スリット幅：1 mm、スキャンスピード：120 nm/min）により吸収スペクトルを測定した。化合物 **2a–2c** の蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ ) は Hamamatsu C13534-02 型拡張型絶対 PL 量子収率測定装置 Quantaaurus-QY Plus による絶対法（1000 回平均）により決定し、いずれの場合も励起波長は 375 nm とした。化合物 **2d** の  $\Phi_f$  は分光光度計および Hitachi High-Technologies F-4500 型分光蛍光光度計（励起側スリット幅：10.0 mm、蛍光側スリット幅：2.5 mm、スキャンスピード：60 nm/min、光電子増倍管 (PMT) 電圧：700 V）を用いる相対法により決定した。励起波長を 300 もしくは 340 nm とし、アントラセン（Wako 純薬株式会社から購入した試薬をカラムクロマトグラフィー（ $\text{SiO}_2$ , *n*-ヘキサン/ジクロロメタン = 1/4 (v/v)）および真空昇華法により精製したもの）の室温エタノール溶液 ( $\Phi_{f,An} = 0.21$  [34]) を標準物質とし、式(2)を用いた。

$$\Phi_f = \Phi_{f,An} \times \frac{\int I_{2d}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}/(1 - 10^{-Abs_{2d}})}{\int I_{An}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}/(1 - 10^{-Abs_{An}})} \times \frac{n_{2d}^2}{n_{An}^2} \quad (2)$$

式(2)における $I(\tilde{\nu})$ は、波数 $\tilde{\nu}$ における蛍光強度、Abs は励起波長 (300 or 340 nm) における吸光度を表し、添え字の **2d** および An はそれぞれ化合物 **2d** およびアントラセンの溶液に対応する。また、溶媒の屈折率を使用して各溶液の屈折率( $n_{2d}$  および  $n_{An}$ )の違いに由来する検出効率の差異を補正した。いずれの蛍光スペクトルも縦軸は各測定波長における検出器の感度を補正した光子数スケールとし、波数スケールによるスペクトル積分が  $\Phi_f$  と一致するように表示した。なお、化合物 **2e** および **2f** は、いずれの溶媒中でも非蛍光性であったことから  $\Phi_f$  を決定できなかった。

時間分解発光測定では、MKS Instruments Spectra-Physics Tsunami<sup>®</sup> 3941-M1BB 型フェムト秒パルスモードロックチタンサファイアレーザー (760 nm、80 MHz) の出力光を Spectra-Physics 3980 により変換した 1 MHz の二次高調波を試料に照射し、浜松ホトニクス の C5094 型分光器と C4334 型ストリークカメラを組み合わせたシステムで検出した。

以上の解析には、OriginPro 2023 を使用した。

S<sub>1</sub> 状態における各化合物の構造は TD-DFT 法 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)または B3LYP/6-31G(d,p)レベル) により最適化した。基底状態における計算と同じく、溶媒としてテトラヒドロフランを CPCM により導入した。

### 3-4-2 吸収・蛍光スペクトルの溶媒依存性

室温希薄溶液における各化合物の吸収スペクトルは、前節と同様の操作により行った (Table 3-15 から 3-20 参照)。なお化合物 **2e** および **2e** は、いずれの溶媒中でも非蛍光性であったため、トルエン、THF、アセトニトリルのみを用いた。

**Table 3-15.** 化合物 **2a** のモル吸光係数の決定要素.

Solvent	Concentration / $10^{-5}$ M	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Correlation coefficient
Toluene	10.6	356	7.94	1.0000
1,4-Dioxane	10.0	351	7.92	0.9999
Chloroform	9.74	360	7.47	1.0000
Ethyl acetate	10.7	351	8.28	0.9999
Tetrahydrofuran	9.85	354	8.00	1.0000
Dichloromethane	10.6	360	8.72	1.0000
1,2-Dichloroethane	10.3	360	8.05	0.9999
Acetone	9.67	353	7.92	1.0000
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	10.9	360	8.00	1.0000
Dimethyl sulfoxide	9.86	363	7.48	0.9999
Acetonitrile	10.6	353	8.22	1.0000

**Table 3-16.** 化合物 **2b** のモル吸光係数の決定要素.

Solvent	Concentration / $10^{-5}$ M	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Correlation coefficient
Toluene	6.68	329	7.14	1.0000
1,4-Dioxane	6.55	326	7.92	1.0000
Chloroform	6.77	334	7.37	0.9999
Ethyl acetate	6.68	326	7.87	1.0000
Tetrahydrofuran	6.68	328	7.46	0.9999
Dichloromethane	6.84	333	7.45	1.0000
1,2-Dichloroethane	6.45	334	7.45	1.0000
Acetone	7.22	330	7.75	0.9999
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	6.58	334	7.41	1.0000
Dimethyl sulfoxide	6.90	336	7.60	0.9999
Acetonitrile	6.68	327	7.18	0.9999

**Table 3-17.** 化合物 **2c** のモル吸光係数の決定要素.

Solvent	Concentration / $10^{-5}$ M	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $10^3$ M $^{-1}$ cm $^{-1}$	Correlation coefficient
Toluene	4.24	336	14.7	0.9999
1,4-Dioxane	4.40	334	16.5	0.9999
Chloroform	4.41	340	15.2	0.9999
Ethyl acetate	4.54	334	16.0	0.9999
Tetrahydrofuran	4.62	338	16.0	1.0000
Dichloromethane	5.29	341	15.9	1.0000
1,2-Dichloroethane	4.45	341	14.8	1.0000
Acetone	4.68	338	16.7	1.0000
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	4.62	345	15.5	0.9999
Dimethyl sulfoxide	5.16	350	15.7	0.9999
Acetonitrile	4.43	338	15.3	1.0000

**Table 3-18.** 化合物 **2d** のモル吸光係数の決定要素.

Solvent	Concentration / $10^{-5}$ M	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $10^3$ M $^{-1}$ cm $^{-1}$	Correlation coefficient
Toluene	6.83	304	9.46	1.0000
1,4-Dioxane	7.78	303	9.77	0.9999
Chloroform	7.34	304	9.42	0.9999
Ethyl acetate	7.34	302	9.95	0.9999
Tetrahydrofuran	6.79	303	9.36	1.0000
Dichloromethane	7.03	304	10.0	0.9999
1,2-Dichloroethane	7.14	303	9.64	0.9999
Acetone	6.90	N.D. <sup>a</sup>	N.D. <sup>a</sup>	N.D. <sup>a</sup>
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	7.03	305	9.65	1.0000
Dimethyl sulfoxide	7.31	306	9.99	0.9999
Acetonitrile	7.38	303	9.28	1.0000

a) could not determined due to overlap with solvent absorption

**Table 3-19.** 化合物 **2e** のモル吸光係数の決定要素.

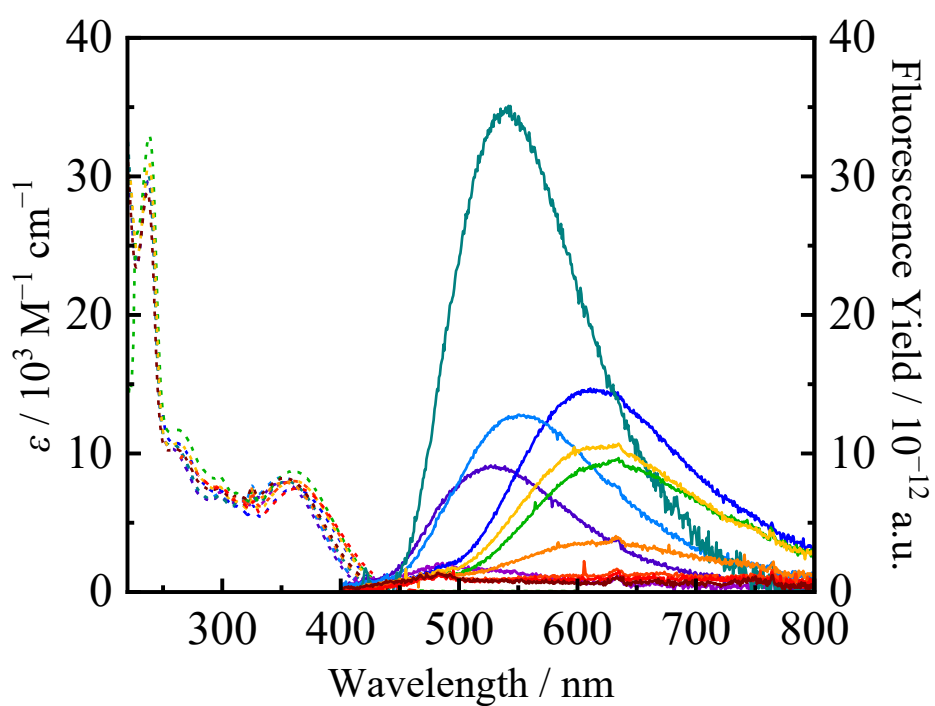
Solvent	Concentration / $10^{-5}$ M	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Correlation coefficient
Toluene	11.2	362	7.30	0.9999
Tetrahydrofuran	13.2	362	7.51	1.0000
Acetonitrile	12.8	366	7.70	1.0000

**Table 3-20.** 化合物 **2f** のモル吸光係数の決定要素.

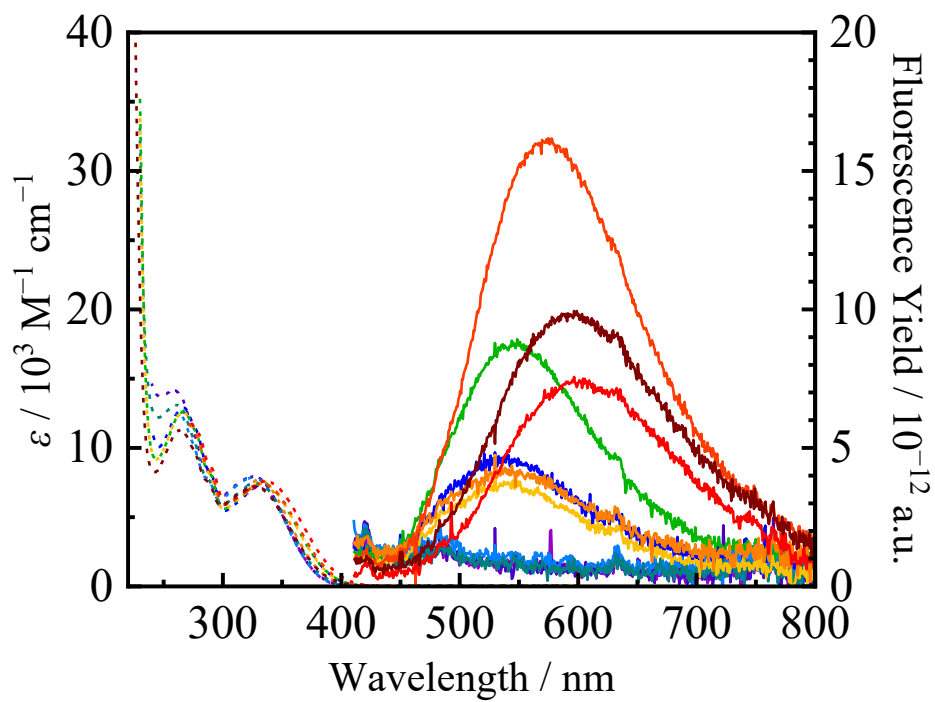
Solvent	Concentration / $10^{-5}$ M	$\lambda$ / nm	$\epsilon$ / $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Correlation coefficient
Toluene	8.31	305	9.94	1.0000
Tetrahydrofuran	6.95	306	11.4	1.0000
Acetonitrile	8.31	306	13.4	0.9999

化合物 **2a–2f** の吸収および蛍光スペクトルの溶媒依存性を Figure 3-14 から 3-18、それぞれの吸収極大波長およびそのモル吸光係数を Table 3-21 から 3-24、さらに **2a–2d** の蛍光特性の溶媒依存性を Table 3-25 から 3-27 に示す。最も低エネルギー側に観測された吸収帯はニトロ基をもたない **2d** を除く化合物でブロードな形状であり、いずれの化合物でも大きな溶媒依存性はなかった。その一方で **2a–2c** は溶媒によってその極大が大きく変化する蛍光ソルバトクロミズムを示したものの、ニトロ基をもたない **2d** では溶媒に依存しない青色蛍光を発した。これらの詳細を化合物ごとに記述する。

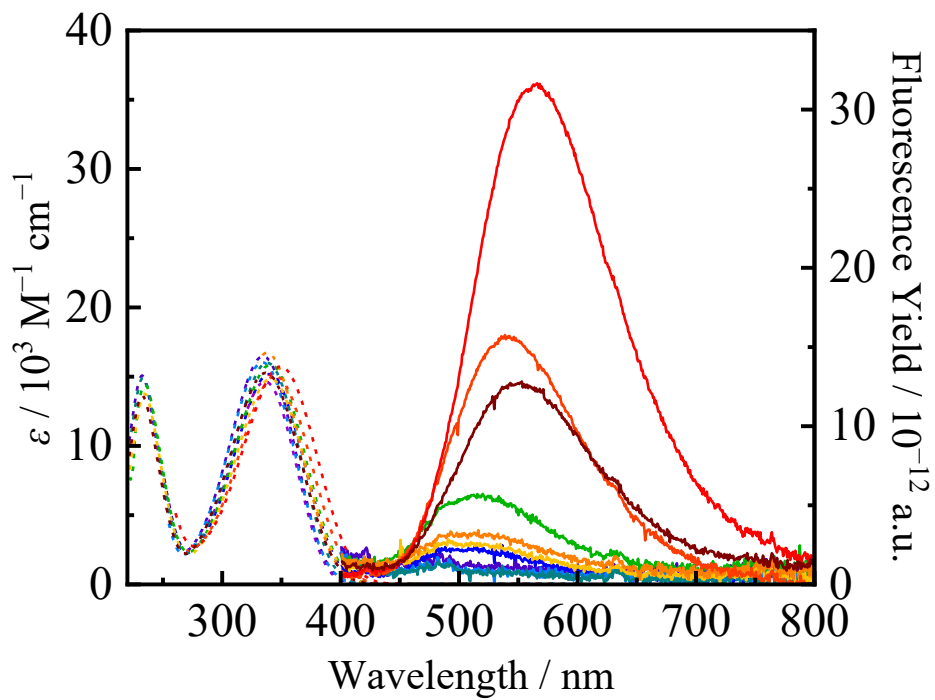
化合物 **2a** において 360 nm 付近に観測された吸収帯はニトロ基の存在による分子内電荷移動遷移に帰属され、溶媒にはほとんど依存しなかった。一方、蛍光スペクトルはその極大が 490 nm から 630 nm まで変化する大きな蛍光ソルバトクロミズムを示し、アセトニトリル中ではトルエン中よりも約  $5000\text{ cm}^{-1}$  低エネルギー化した。**2a** と同様に、化合物 **2b** および **2c** においてそれぞれ 320 および 350 nm 付近に現れた吸収帯もニトロ基の存在による分子内電荷移動遷移に帰属され、溶媒には大きく依存しなかった。しかしながら **2a** がどの溶媒中においても比較的強い蛍光を発した一方で、これらの化合物は低極性溶媒中では非蛍光性であり、中程度以上の極性溶媒中においてそれぞれ黄緑から黄色、青緑から黄緑色へと蛍光ソルバトクロミズムを示した。ニトロ基をもたない化合物 **2d** は、いずれの溶媒中においてもストークスシフトが非常に小さな青色蛍光を示した。**2d** の  $\Phi_f$  は他の化合物よりも大きく、吸収・蛍光帯の半値幅が小さかったことから、フェニルナフタレン部位における  $\pi\pi^*$  遷移に帰属した。さらに、化合物 **2e** および **2f** の吸収スペクトルにも明瞭な溶媒依存性はなく、またこれらの化合物は溶媒を問わず非蛍光性だった。以上の結果から、ニトロ基の有無が蛍光の溶媒応答に大きく影響することを見出した。



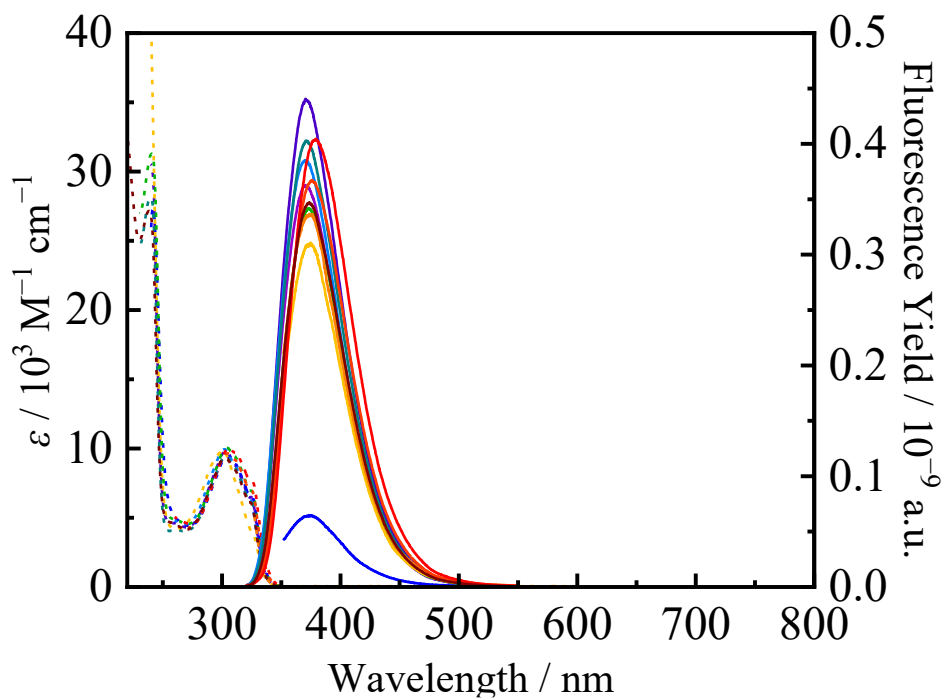
**Figure 3-14.** 2a の吸収（破線）および蛍光（実線）スペクトルの溶媒依存性（上）と蛍光の様子（下）. スペクトルの色はトルエン（紫）、1,4-ジオキサン（青紫）、クロロホルム（青）、酢酸エチル（水色）、テトラヒドロフラン（青緑）、ジクロロメタン（緑）、1,2-ジクロロエタン（黄色）、アセトン（橙）、*N,N*-ジメチルホルムアミド（赤橙）、ジメチルスルホキシド（赤）、アセトニトリル溶液（茶色）に対応する.



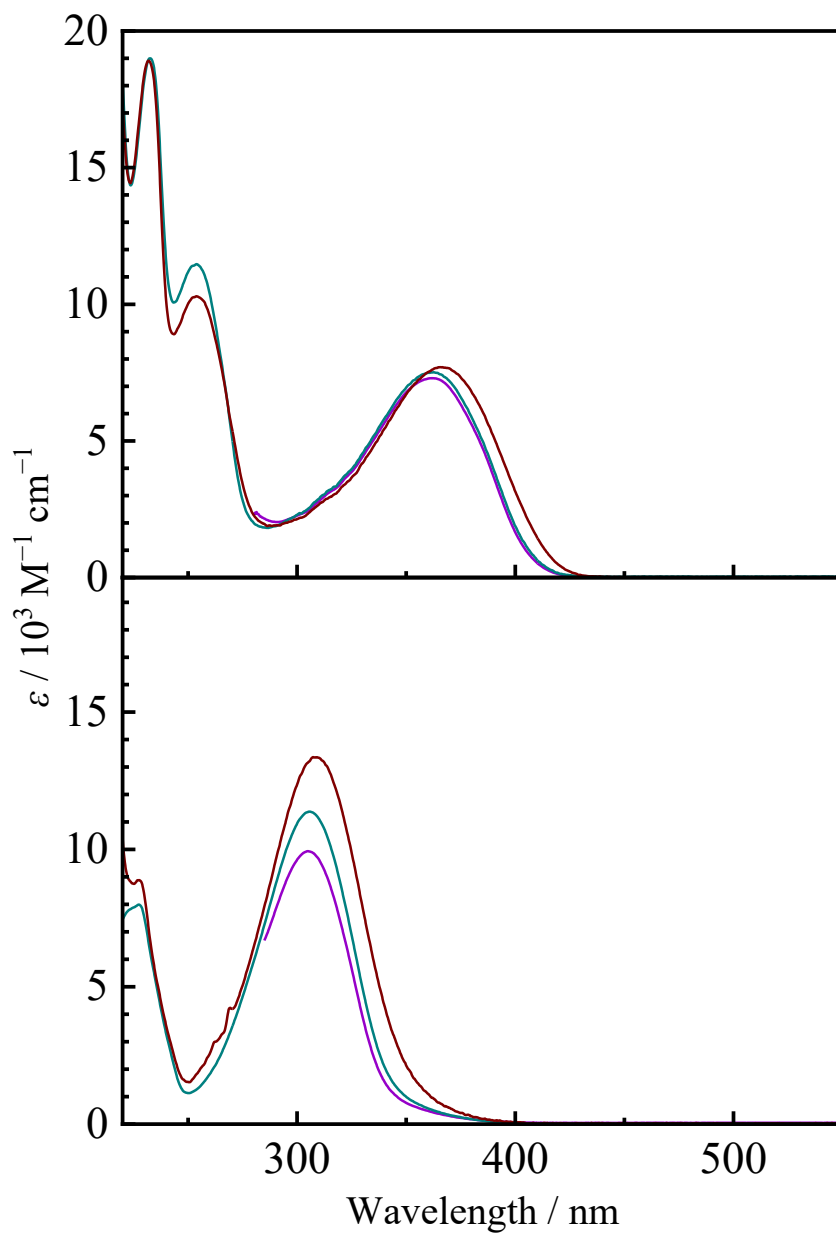
**Figure 3-15.** **2b** の吸収（破線）および蛍光（実線）スペクトルの溶媒依存性（上）と蛍光の様子（下）。スペクトルの色は Figure 3-14 のものに対応する。



**Figure 3-16.** 2c の吸収（破線）および蛍光（実線）スペクトルの溶媒依存性（上）と蛍光の様子（下）。スペクトルの色は Figure 3-14 のものに対応する。



**Figure 3-17.** 2d の吸収（破線）および蛍光（実線）スペクトルの溶媒依存性（上）と蛍光の様子（下）。スペクトルの色は Figure 3-14 のものに対応する。



**Figure 3-18.** **2e** (上) および **2f** (下) の吸収スペクトルの溶媒依存性. スペクトルの色は Figure 3-14 のものに対応する.

**Table 3-21.** 各溶媒中における **2a** の光吸収特性.

Solvent	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$			
Toluene	261 (1.0)	312 (0.65)	326 (0.70)	357 (0.79)
1,4-Dioxane	265 (1.1)	298 (0.70)	326 (0.74)	352 (0.79)
Chloroform	259 (1.1)	299 (0.73)	326 (0.62)	362 (0.75)
Ethyl acetate	260 (1.1)	298 (0.71)	325 (0.77)	351 (0.83)
Tetrahydrofuran	263 (1.1)	298 (0.70)	326 (0.71)	356 (0.80)
Dichloromethane	264 (1.1)	298 (0.83)	326 (0.73)	360 (0.87)
1,2-Dichloroethane		298 (0.76)	325 (0.67)	360 (0.81)
Acetone	267 (0.98)		325 (0.76)	352 (0.79)
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	264 (0.97)	298 (0.77)	326 (0.70)	360 (0.80)
Dimethyl sulfoxide	261 (1.0)	299 (0.76)	326 (0.66)	365 (0.75)
Acetonitrile	261 (1.0)	298 (0.76)	325 (0.77)	353 (0.82)

**Table 3-22.** 各溶媒中における **2b** の光吸収特性.

Solvent	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	
Toluene		329 (0.71)
1,4-Dioxane	258 (1.4)	326 (0.79)
Chloroform	266 (1.3)	334 (0.74)
Ethyl acetate	262 (1.2)	326 (0.79)
Tetrahydrofuran	261 (1.3)	328 (0.75)
Dichloromethane	267 (1.3)	333 (0.75)
1,2-Dichloroethane	267 (1.3)	334 (0.78)
Acetone		330 (0.78)
<i>N,N</i> -Dimethylformamide		334 (0.74)
Dimethyl sulfoxide		336 (0.76)
Acetonitrile	264 (1.2)	327 (0.72)

**Table 3-23.** 各溶媒中における **2c** および **2d** の光吸収特性.

Solvent	<b>2c</b>		<b>2d</b>
	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$		
Toluene		336 (1.5)	304 (0.94)
1,4-dioxane	231 (1.5)	334 (1.6)	303 (0.98)
Chloroform		340 (1.5)	304 (1.0)
Ethyl acetate		334 (1.6)	302 (1.0)
Tetrahydrofuran	234 (1.5)	338 (1.6)	303 (0.94)
Dichloromethane	234 (1.5)	341 (1.6)	304 (1.0)
1,2-dichloroethane	235 (1.4)	341 (1.5)	303 (0.96)
Acetone		338 (1.7)	N.D. <sup>a</sup>
<i>N,N</i> -dimethylformamide		345 (1.6)	305 (0.97)
Dimethyl sulfoxide		350 (1.6)	306 (1.0)
Acetonitrile	232 (1.4)	338 (1.5)	303 (0.93)

a) could not determined due to overlap with solvent absorption

**Table 3-24.** 各溶媒中における **2e** および **2f** の光吸収特性.

Solvent	<b>2e</b>			<b>2f</b>
	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$			
Toluene			362 (0.73)	305 (1.0)
Tetrahydrofuran	232 (1.9)	254 (1.1)	362 (0.75)	306 (1.1)
Acetonitrile	231 (1.9)	253 (1.0)	366 (0.77)	306 (1.3)

**Table 3-25.** 溶媒パラメーターと **2a** の蛍光特性の溶媒依存性.

Solvent	Solvent Parameter				$\lambda_f^a / \text{nm}$	$\Phi_f^a$	$\tau_f / \text{ns}$	$k_f^b / 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_d^b / 10^9 \text{ s}^{-1}$
	$D_s$	$n$	$f(D_s, n)$	$g(n)$					
Toluene	2.379	1.49693	0.02886	0.69964	496	0.003	0.075	4.7	13.2
1,4-dioxane	2.209	1.42241	0.04128	0.61463	530	0.01	0.15	8.5	5.8
Chloroform	4.806	1.4459	0.37061	0.97492	610	0.03	0.42	6.9	2.3
Ethyl acetate	6.053	1.37239	0.49097	0.9977	550	0.02	0.67	3.3	1.5
Tetrahydrofuran	7.58	1.40716	0.54909	1.10223	541	0.05	0.84	5.8	1.1
Dichloromethane	8.93	1.42416	0.59031	1.16598	629	0.02	0.29	6.9	3.4
1,2-dichloroethane	10.37	1.4448	0.62218	1.22505	614	0.02	0.35	6.3	2.8
Acetone	20.7	1.35868	0.79038	1.27871	621	0.008	0.13	6.4	7.6
<i>N,N</i> -dimethylformamide	36.71	1.43047	0.8356	1.4196	654	0.005	0.046	10.0	21.6
Dimethyl sulfoxide	46.45	1.4793	0.84001	1.48796	672	0.004	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>
Acetonitrile	35.94	1.34411	0.85927	1.32798	671	0.003	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>

a)  $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$  b)  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$  c) could not determined

Table 3-26. 化合物 2b および 2c の蛍光特性の溶媒依存性.

Solvent	2b					2c				
	$\lambda_f^a$ / nm	$\Phi_f^a$	$\tau_f$ / ns	$k_f^b$ / $10^7$ s <sup>-1</sup>	$k_d^b$ / $10^9$ s <sup>-1</sup>	$\lambda_f^a$ / nm	$\Phi_f^a$	$\tau_f$ / ns	$k_f^b$ / $10^7$ s <sup>-1</sup>	$k_d^b$ / $10^9$ s <sup>-1</sup>
Toluene	N.D. <sup>c</sup>	0.002	N.D.	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	<0.001	N.D.	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>
1,4-dioxane	N.D. <sup>c</sup>	0.002	N.D.	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	0.003	N.D.	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>
Chloroform	535	0.008	0.51	1.6	1.9	502	0.003	0.12	2.8	8.2
Ethyl acetate	N.D. <sup>c</sup>	0.002	N.D.	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	0.002	N.D.	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>
Tetrahydrofuran	N.D. <sup>c</sup>	0.002	N.D.	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>	0.002	N.D.	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>
Dichloromethane	545	0.02	0.48	3.1	2.0	512	0.009	0.10	9.0	0.10
1,2-dichloroethane	539	0.007	0.44	1.5	2.2	496	0.004	0.11	4.0	9.4
Acetone	544	0.008	0.19	4.1	5.1	508	0.006	0.08	7.3	0.13
<i>N,N</i> -dimethylformamide	572	0.03	1.1	2.8	9.0	540	0.02	0.39	5.7	2.5
Dimethyl sulfoxide	595	0.01	0.50	2.9	2.0	565	0.05	0.51	9.7	1.9
Acetonitrile	598	0.02	0.65	3.0	1.5	550	0.02	0.26	7.9	3.8

a)  $\lambda_{ex} = 375$  nm b)  $\lambda_{ex} = 380$  nm c) could not determined

**Table 3-27.** 化合物 **2d** の蛍光特性の溶媒依存性.

Solvent	$\lambda_f^a$ / nm	$\Phi_f^a$
Toluene	304	0.23
1,4-dioxane	303	0.28
Chloroform	304	0.04
Ethyl acetate	302	0.25
Tetrahydrofuran	303	0.26
Dichloromethane	304	0.22
1,2-dichloroethane	303	0.18
Acetone	N.D. <sup>b</sup>	0.20
<i>N,N</i> -dimethylformamide	305	0.24
Dimethyl sulfoxide	306	0.27
Acetonitrile	303	0.22

a)  $\lambda_{\text{ex}} = 300$  or  $340$  nm    b) could not determined

化合物 **2a–2d** で観測された蛍光の溶媒依存性の由来を明らかにするために、溶媒極性パラメーターによりこれらの吸収・蛍光特性を評価した。溶媒極性パラメーター  $f(D_s, n)$  および  $g(n)$  は、溶媒の比誘電率 ( $D_s$ ) および屈折率 ( $n$ ) [34] を用いてそれぞれ式(3a)および(3b)から求めた [35]。

$$f(D_s, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[ \frac{D_s - 1}{D_s + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (3a)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \left[ \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \right] \quad (3b)$$

Figure 3-19 に示すように、吸収 ( $\tilde{\nu}_{\text{abs}}$ ) と蛍光極大波数 ( $\tilde{\nu}_f$ ) の差および和は、それぞれ  $f(D_s, n)$  および  $[f(D_s, n) + 2g(n)]$  に対して良好な直線関係を示した。この結果は、これらの化合物で得られたスペクトルの溶媒依存性が、溶媒の極性に由来することを実証する。さらにそれぞれのプロットに対する回帰直線の傾き  $m_1$  および  $-m_2$  から、式(4a)および(4b)を用いて各化合物の励起 ( $\mu_e$ ) および基底状態における電気双極子モーメントの大きさ ( $\mu_g$ ) を見積もった。

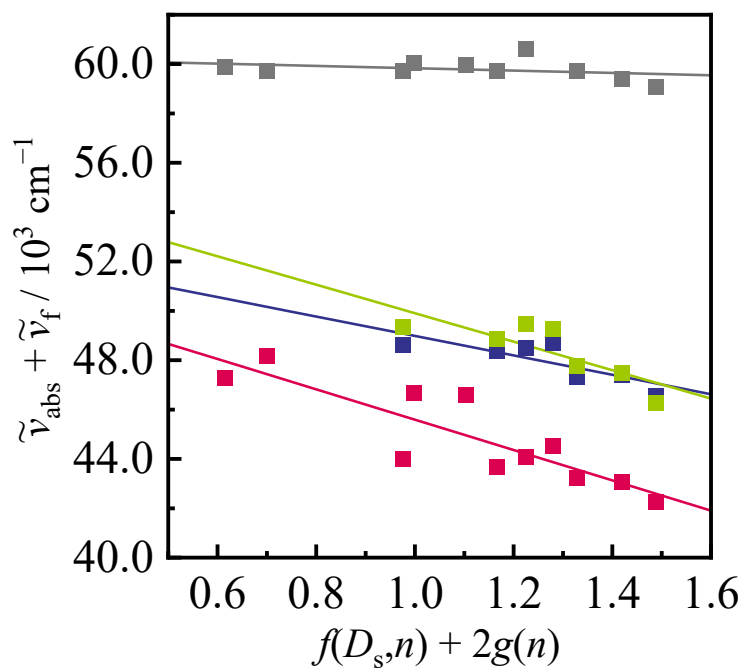
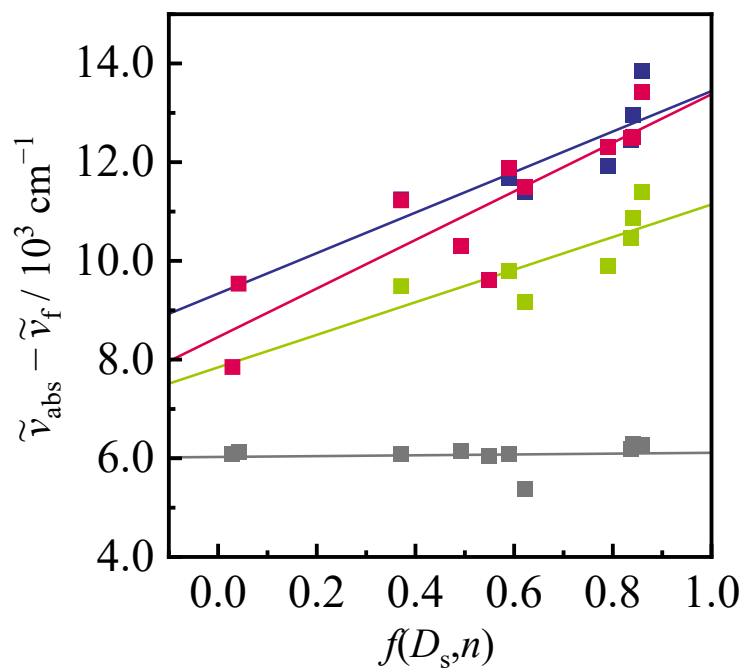
$$\mu_e = \frac{m_2 + m_1}{2} \sqrt{\frac{hca_0}{2m_1}} \quad (4a)$$

$$\mu_g = \frac{m_2 - m_1}{2} \sqrt{\frac{hca_0}{2m_1}} \quad (4b)$$

式(4a)および(4b)において、 $h$  および  $c$  はそれぞれプランク定数と真空中における光速に対応する。また  $a_0$  は溶質化合物の Onsager 半径であり、DFT 計算による最適化構造から得られた値を利用した。Table 3-29 に各化合物の励起および基底状態における電気双極子モーメントをまとめた。ニトロ基をもつ化合物 **2a–2c** の  $\mu_e$  は 7.6–9.6 D ( $D = 10^{-18} \text{ esu}\cdot\text{cm}$ ) と決定された。これらの値は **2d** のもの (3.6 D) よりも大きく、**2a–2c** が励起状態において大きく電荷分離していると示唆された。中でも **2a** の  $\mu_e$  は最も大きな値であり、メトキシ基の非結合性軌道とよりエネルギー差の小さい  $\pi$  軌道をもつナフタレンの存在によって、効率的な分子内電荷移動相互作用が発現しているものと考えられる。

**Table 3-28.** 溶媒極性パラメーターと各化合物の励起および基底状態における電気双極子モーメント.

Derivative	$a_0 / \text{Å}$	$m_1 / \text{cm}^{-1}$	$m_2 / \text{cm}^{-1}$	$\mu_e / \text{D}$	$\mu_g / \text{D}$
<b>2a</b>	5.31	4900 ± 850	6100 ± 1100	+9.6 ± 0.9	+1.1 ± 2.0
<b>2b</b>	5.32	4100 ± 140	3900 ± 130	+7.6 ± 1.4	-0.2 ± 3.1
<b>2c</b>	4.92	3300 ± 1300	5800 ± 1900	+8.6 ± 1.4	+2.4 ± 4.5
<b>2d</b>	5.18	83 ± 300	470 ± 480	+3.6	+2.5

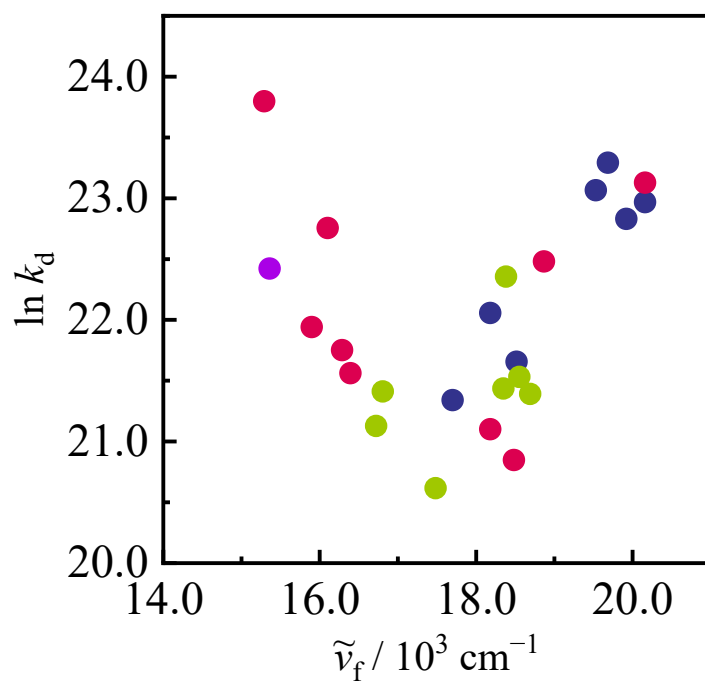
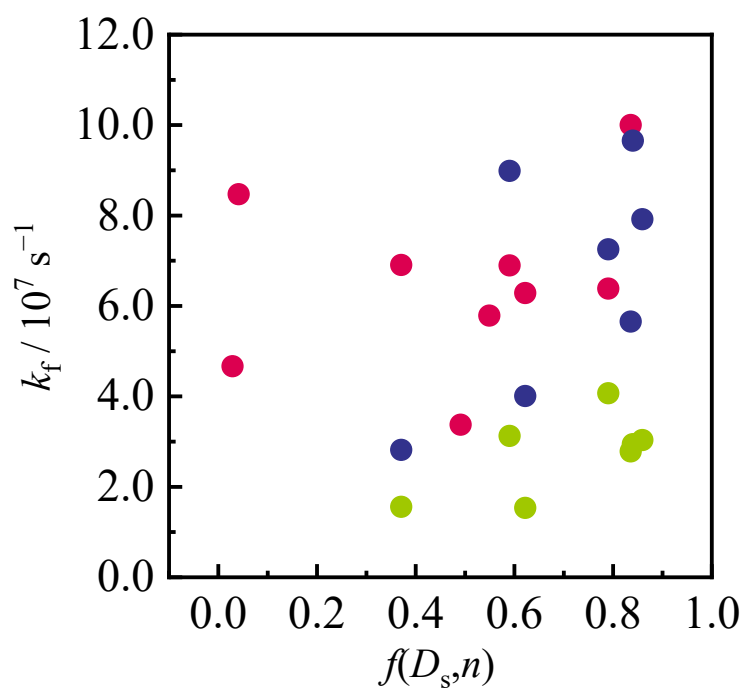


**Figure 3-19.** 2a–2d の吸収・蛍光特性の溶媒極性パラメーター依存性. 色は Figure 3-11 のものに対応する. 実線は式(3c)および(3d)に基づく回帰直線を示す.

### 3-4-3 光物理的性質の溶媒依存性

化合物 **2a-2c** の溶液のうち、室温において明瞭な蛍光を発した試料に対して蛍光減衰を測定した。これらの化合物からの蛍光はいずれも寿命成分が 1 ns を下回るものだった。また、一部の溶液においては蛍光減衰の解析に二成分の指数減衰関数を必要とした。現時点で二成分を必要とした由来は明らかになっていないが、いずれの蛍光も弱く短寿命であることから、再測定が必要と考えられる。本論文においては、単一指数関数により解析した試料はその寿命成分、二成分の指数減衰関数により解析したものの  $\Sigma(A_i\tau_i^2)/\Sigma(A_i\tau_i)$  で与えられる平均寿命を用いて議論する。

$\Phi_f$  および  $\tau_f$  から決定した **2a-2c** の蛍光速度定数  $k_f$  は  $f(D_s, n)$  に対して明瞭な相関がなかった一方で、非蛍光速度定数  $k_d$  のエネルギーギャッププロットは  $\tilde{\nu}_f = 17500 \text{ cm}^{-1}$  を境に切り替わる一連の挙動を示した (Figure 3-20)。さらに第二章でその物性を評価した **1NO<sub>2</sub>** もこの傾向に追従した。この結果は、得られた無輻射失活挙動がニトロフェニル基部位への分子内電荷移動型の励起状態をもつ化合物の共通したものとして、次のように説明できることを示す。 $\tilde{\nu}_f < 17500 \text{ cm}^{-1}$  の領域では蛍光の高エネルギー化に伴って  $\ln k_d$  が線形的に小さくなり、通常のエネルギーギャップ則に従った。それに対して  $\tilde{\nu}_f > 17500 \text{ cm}^{-1}$  の領域では、蛍光の高エネルギー化に伴って  $k_d$  が大きくなった。この  $k_d$  の増大が、低極性溶媒中の **2b** および **2c** がほとんど蛍光を示さなかったこと、またニトロ基をもつ多くの化合物が非蛍光性である原因と考えられる。この逆エネルギーギャップ則型の挙動は別の無輻射失活過程の寄与によって説明できる。現在のところ、励起三重項状態 ( $T_n$ ) への項間交差を経る  $S_1$  状態の失活に依ると考えており、今後、過渡吸収分光測定などによってその詳細を明らかにする予定である。



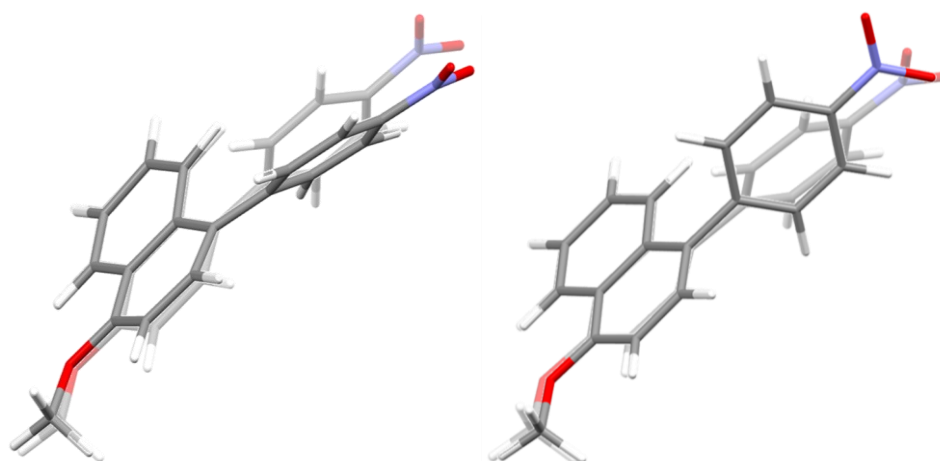
**Figure 3-20.** 2a–2c の  $k_f$  の溶媒極性パラメーター依存性（上）とエネルギーギャッププロット（下）。プロットの色は Figure 3-11 のもの、紫は  $\mathbf{1NO_2}$  のものに対応する。

### 3-4-4 励起状態における構造

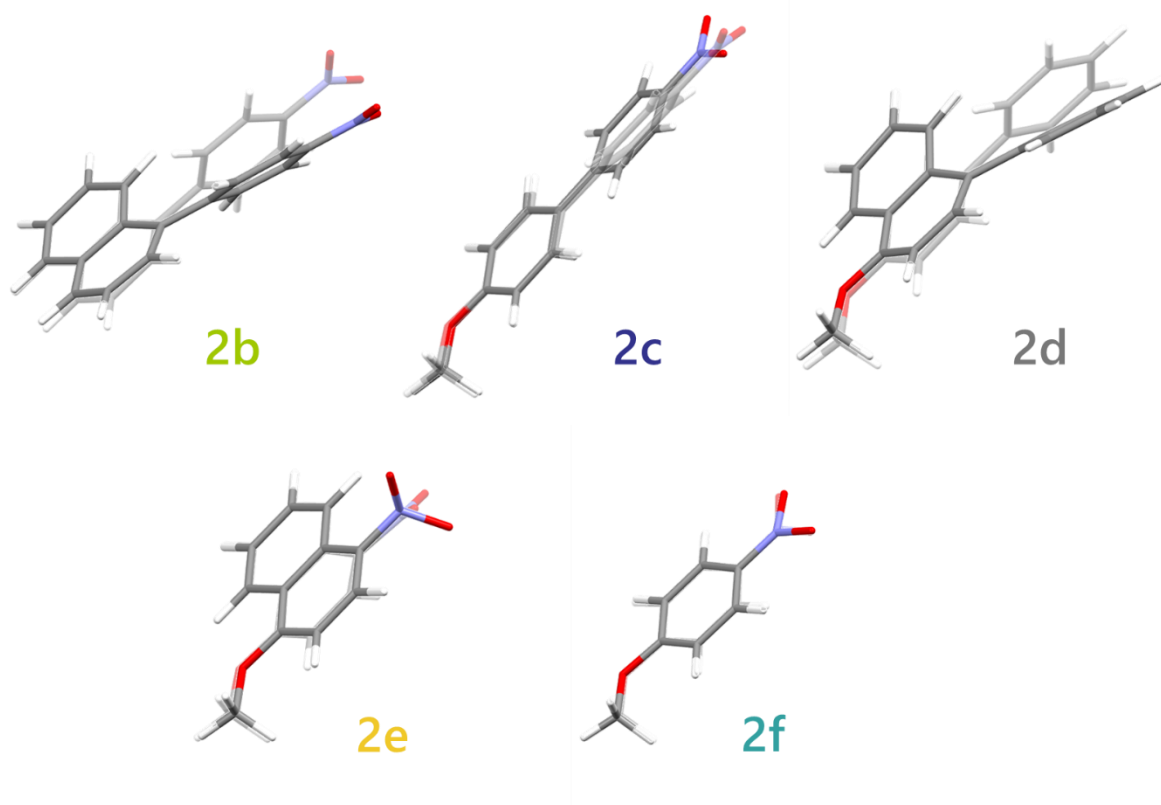
TD-DFT 法 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)または B3LYP/6-31G(d,p)レベル) により得られた THF 中における基底および  $S_1$  状態での化合物 **2a** の最適化構造を Figure 3-21 に、**2b-2f** の (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル) のものを Figure 3-22 に示す。また、各化合物の遷移エネルギーおよび振動子強度を最低エネルギー励起遷移と三番目の遷移までまとめたものおよび分子軌道分布を Table 3-29 から 3-42 に示す。ニトロ基をもつ **2a-2c** の  $S_1$  状態では、励起電子が *p*-ニトロフェニル基に局在化し、大きく電荷分離していると示唆された。また、CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベルによるこれらの  $S_1$  状態エネルギーは  $T_n$  状態のものと近接しており、3-4-3 節のエネルギーギャッププロットから予測された項間交差による速やかな非蛍光過程の寄与が El-Sayed 則からも支持されることを示唆した。

$S_1$  状態における **2a** の最適化構造は計算モデルによって異なったものの、ナフタレン環に対して *p*-ニトロフェニル基が直交したり (B3LYP/6-311+G(d,p)) 折れ曲がったりしたもの (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)) であり、励起状態において両者の空間配置が変化することを示唆した。そこで、**2a** の結晶状態およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) 媒体中における蛍光スペクトルを測定した (Figure 3-22)。結晶状態では、蛍光極大が 530 nm 付近であった一方で、PMMA 媒体中では 506 nm 付近に観測された。この違いは、固体媒質である PMMA によって励起状態構造変化が抑制されたことを示唆する。類似の励起状態をとる **2b** および **2c**、ニトロ基をもたない **2d** の  $S_1$  状態でも類似した最適化構造が得られたことから、電荷移動型励起状態をとるピアリール型化合物に共通した構造変化であると考えられる。ナフタレンあるいはベンゼン誘導体である **2e** と **2f** では  $S_1$  状態でも環構造自体の大きな構造変化はなかったものの、**2e** においては、ナフタレン環に対してニトロ基が大きく立ち上がると同時に窒素原子まわりが非平面構造となった。このような励起状態構造ならびにその構造において

最低エネルギー励起三重項 ( $T_1$ ) 状態が基底状態よりも低エネルギーになる負の遷移エネルギーを与えたことから、 $2e$  の励起状態はほぼ一電子移動したビラジカル型の性質をもつものと考えられる。



**Figure 3-21.** CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル (左) と B3LYP/6-311+G(d,p)レベル (右) による **2a** の基底 (薄色) および  $S_1$  状態 (濃色) の最適化構造.



**Figure 3-22.** **2b–2f** の基底 (薄色) および  $S_1$  状態 (濃色) の最適化構造 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

**Table 3-29.** THF 中における **2a** の遷移エネルギーと振動子強度 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
T <sub>1</sub>	MO69 → MO74 (10%) MO71 → MO74 (13%) MO73 → MO74 (48%) MO73 → MO75 (29%)	1.7052 eV (727.10 nm)	0.0000
T <sub>2</sub>	MO67 → MO74 (86%) MO67 → MO79 (14%)	2.4442 eV (507.26 nm)	0.0000
T <sub>3</sub>	MO73 → MO75	2.5907 eV (478.57 nm)	0.0000
S <sub>1</sub>	MO73 → MO74 (87%) MO73 → MO75 (13%)	2.8148 eV (440.47 nm)	0.8247
S <sub>2</sub>	MO68 → MO74	3.5228 eV (351.94 nm)	0.0027
S <sub>3</sub>	MO73 → MO75 (86%) MO73 → MO76 (14%)	4.0329 eV (307.43 nm)	0.0302

**Table 3-30.** THF 中における **2a** の遷移エネルギーと振動子強度 (B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
T <sub>1</sub>	MO73 → MO74	1.6694 eV (742.70 nm)	0.0000
S <sub>1</sub>	MO73 → MO74	1.6795 eV (738.21 nm)	0.0000
T <sub>2</sub>	MO67 → MO74	2.2246 eV (557.34 nm)	0.0000
T <sub>3</sub>	MO73 → MO75	2.3722 eV (522.67 nm)	0.0000
S <sub>2</sub>	MO68 → MO74	3.1351 eV (395.47 nm)	0.0000
S <sub>3</sub>	MO68 → MO74 (17%) MO72 → MO74 (83%)	3.1564 eV (392.80 nm)	0.0003

**Table 3-31.** THF 中における **2a** の分子軌道分布 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %			
		MeO-	-Naph-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO78 (LUMO+4)	+0.02362	0.05	76.60	23.17	0.18
MO77 (LUMO+3)	+0.01500	0.05	57.63	42.17	0.15
MO76 (LUMO+2)	+0.00948	0.05	47.77	52.12	0.06
MO75 (LUMO+1)	-0.02076	0.34	48.25	50.78	0.63
MO74 (LUMO)	-0.08086	0.44	37.52	46.94	15.10
MO73 (HOMO)	-0.25495	2.09	57.31	39.94	0.66
MO72 (HOMO-1)	-0.31885	0.16	64.14	35.68	0.02
MO71 (HOMO-2)	-0.32917	0.71	31.64	66.49	1.16
MO70 (HOMO-2)	-0.34205	0.17	63.59	35.41	0.83
MO69 (HOMO-2)	-0.34796	8.45	27.79	62.27	1.49

**Table 3-32.** THF 中における **2a** の分子軌道分布 (B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %			
		MeO-	-Naph-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO78 (LUMO+4)	-0.02102	0.01	64.71	34.89	0.39
MO77 (LUMO+3)	-0.02410	0.13	39.00	60.82	0.05
MO76 (LUMO+2)	-0.04486	0.12	24.56	75.17	0.15
MO75 (LUMO+1)	-0.05858	1.51	40.49	57.87	0.13
MO74 (LUMO)	-0.13204	0.02	32.46	25.07	42.45
MO73 (HOMO)	-0.21178	8.93	48.77	42.25	0.05
MO72 (HOMO-1)	-0.26449	0.23	44.59	55.18	0.00
MO71 (HOMO-2)	-0.27758	11.34	40.93	47.62	0.11
MO70 (HOMO-2)	-0.28852	0.03	65.13	33.06	1.78
MO69 (HOMO-2)	-0.28907	0.75	4.87	92.17	2.21

**Table 3-33.** THF 中における **2b** の遷移エネルギーと振動子強度 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
T <sub>1</sub>	MO63 → MO66 (16%)	1.6627 eV (745.68 nm)	0.0000
	MO65 → MO66 (51%)		
	MO65 → MO67 (33%)		
T <sub>2</sub>	MO59 → MO66 (82%)	2.4283 eV (510.58 nm)	0.0000
	MO62 → MO66 (18%)		
T <sub>3</sub>	MO60 → MO66 (28%)	2.6362 eV (470.32 nm)	0.0000
	MO65 → MO67 (72%)		
S <sub>1</sub>	MO63 → MO66 (12%)	2.9709 eV (417.33 nm)	0.7332
	MO65 → MO66 (75%)		
	MO65 → MO67 (13%)		
S <sub>2</sub>	MO60 → MO67 (18%)	3.5373 eV (350.50 nm)	0.0022
	MO61 → MO66 (82%)		
S <sub>3</sub>	MO65 → MO67 (64%)	4.1543 eV (298.45 nm)	0.0073
	MO65 → MO68 (36%)		

**Table 3-34.** THF 中における **2c** の遷移エネルギーと振動子強度 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
T <sub>1</sub>	MO60 → MO61	1.8832 eV (658.36 nm)	0.0000
T <sub>2</sub>	MO55 → MO61 (61%)	2.4709 eV (501.78 nm)	0.0000
	MO55 → MO62 (26%)		
	MO58 → MO61 (13%)		
T <sub>3</sub>	MO56 → MO61 (73%)	3.0400 eV (407.84 nm)	0.0000
	MO56 → MO62 (27%)		
S <sub>1</sub>	MO60 → MO61	3.0969 eV (400.35 nm)	1.0385
S <sub>2</sub>	MO56 → MO61 (74%)	3.5540 eV (348.86 nm)	0.0083
	MO56 → MO62 (26%)		
S <sub>3</sub>	MO54 → MO61 (19%)	4.2636 eV (290.79 nm)	0.0202
	MO58 → MO61 (57%)		
	MO60 → MO63 (24%)		

**Table 3-35.** THF 中における **2d** の遷移エネルギーと振動子強度 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
T <sub>1</sub>	MO62 → MO63	1.5069 eV (822.80 nm)	0.0000
T <sub>2</sub>	MO59 → MO63 (19%) MO62 → MO65 (81%)	3.0737 eV (403.37 nm)	0.0000
S <sub>1</sub>	MO62 → MO63	3.2220 eV (384.81 nm)	0.5010
T <sub>3</sub>	MO62 → MO64 (70%) MO62 → MO65 (30%)	3.5201 eV (352.21 nm)	0.0000
S <sub>2</sub>	MO61 → MO63 (27%) MO62 → MO64 (57%) MO62 → MO65 (16%)	4.0543 eV (305.81 nm)	0.0625
S <sub>3</sub>	MO62 → MO65	4.4418 eV (279.13 nm)	0.1339

**Table 3-36.** THF 中における **2e** の遷移エネルギーと振動子強度 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
T <sub>1</sub>	MO46 → MO54 (22%) MO49 → MO54 (78%)	-0.4970 eV (-2494.64 nm)	0.0000
T <sub>2</sub>	MO49 → MO54 (25%) MO50 → MO54 (28%) MO53 → MO54 (47%)	1.4945 eV (829.62 nm)	0.0000
S <sub>1</sub>	MO50 → MO54 (26%) MO53 → MO54 (74%)	1.6628 eV (745.62 nm)	0.0001
T <sub>3</sub>	MO51 → MO60 (14%) MO52 → MO56 (16%) MO53 → MO55 (70%)	2.2350 eV (554.75 nm)	0.0000
S <sub>2</sub>	MO49 → MO54 (31%) MO50 → MO54 (69%)	3.1491 eV (393.72 nm)	0.0006
S <sub>3</sub>	MO45 → MO54 (13%) MO47 → MO54 (29%) MO48 → MO54 (58%)	3.3763 eV (367.22 nm)	0.0016

**Table 3-37.** THF 中における **2f** の遷移エネルギーと振動子強度 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Excited State	Transition	Energy (Wavelength)	Oscillator Strength
T <sub>1</sub>	MO37 → MO41 (76%) MO38 → MO41 (24%)	1.6702 eV (742.31 nm)	0.0000
T <sub>2</sub>	MO39 → MO41	1.9232 eV (644.69 nm)	0.0000
S <sub>1</sub>	MO39 → MO41	2.4308 eV (510.05 nm)	0.0000
T <sub>3</sub>	MO40 → MO41 (85%) MO40 → MO44 (15%)	2.5684 eV (482.73 nm)	0.0000
S <sub>2</sub>	MO40 → MO41	3.9663 eV (312.59 nm)	0.6087
S <sub>3</sub>	MO38 → MO41	4.3971 eV (281.97 nm)	0.0142

**Table 3-38.** THF 中における **2b** の分子軌道分布 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %		
		Naph-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO70 (LUMO+4)	+0.02072	64.12	35.60	0.28
MO69 (LUMO+3)	+0.01470	51.88	47.89	0.23
MO68 (LUMO+2)	+0.00717	42.18	57.76	0.06
MO67 (LUMO+1)	-0.02753	19.07	79.86	1.07
MO66 (LUMO)	-0.08478	39.43	45.73	14.84
MO65 (HOMO)	-0.26745	57.51	41.62	0.87
MO64 (HOMO-1)	-0.31818	65.70	34.28	0.02
MO63 (HOMO-2)	-0.33250	45.65	53.37	0.98
MO62 (HOMO-3)	-0.34494	55.05	44.12	0.83
MO61 (HOMO-4)	-0.37379	12.40	80.83	6.77

**Table 3-39.** THF 中における **2c** の分子軌道分布 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %			
		MeO-	-ph-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO65 (LUMO+4)	+0.03093	0.13	41.10	58.70	0.07
MO64 (LUMO+3)	+0.02743	0.25	53.20	45.41	1.14
MO63 (LUMO+2)	+0.00444	0.05	52.50	47.30	0.15
MO62 (LUMO+1)	-0.00273	0.29	26.56	71.47	1.68
MO61 (LUMO)	-0.08086	0.39	24.09	62.95	12.57
MO60 (HOMO)	-0.26984	1.45	52.85	45.24	0.46
MO59 (HOMO-1)	-0.33475	0.62	74.48	24.62	0.28
MO58 (HOMO-2)	-0.34432	0.40	11.75	85.85	2.00
MO57 (HOMO-3)	-0.34951	6.62	19.32	71.76	2.30
MO56 (HOMO-4)	-0.37112	0.01	3.50	88.25	8.24

**Table 3-40.** THF 中における **2d** の分子軌道分布 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

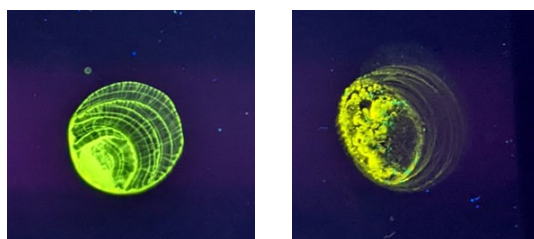
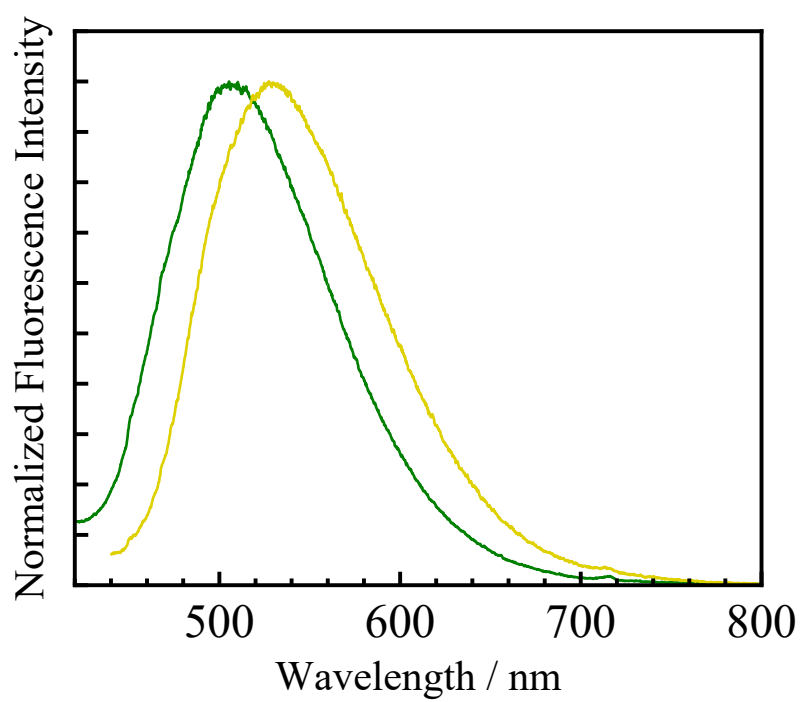
Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %			
		MeO-	-Naph-	-Ph	
MO67 (LUMO+4)	+0.03186	0.06	81.23	18.71	
MO66 (LUMO+3)	+0.02710	0.04	61.48	38.48	
MO65 (LUMO+2)	+0.02036	0.06	67.74	32.20	
MO64 (LUMO+1)	+0.01522	0.03	36.81	63.16	
MO63 (LUMO)	-0.03152	0.51	62.61	36.88	
MO62 (HOMO)	-0.23719	2.84	62.35	34.81	
MO61 (HOMO-1)	-0.31290	0.63	83.34	16.03	
MO60 (HOMO-2)	-0.31464	0.03	54.91	45.06	
MO59 (HOMO-3)	-0.31857	0.10	59.55	40.35	
MO58 (HOMO-4)	-0.33716	9.83	74.53	15.64	

**Table 3-41.** THF 中における **2e** の分子軌道分布 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %		
		MeO-	-Naph-	-NO <sub>2</sub>
MO58 (LUMO+4)	+0.03852	0.08	99.78	0.14
MO57 (LUMO+3)	+0.02982	0.23	98.77	1.00
MO56 (LUMO+2)	+0.00707	0.25	93.77	5.98
MO55 (LUMO+1)	-0.02666	4.17	93.49	2.34
MO54 (LUMO)	-0.09552	0.01	97.67	2.32
MO53 (HOMO)	-0.27024	13.58	79.47	6.95
MO52 (HOMO-1)	-0.32569	1.29	98.26	0.45
MO51 (HOMO-2)	-0.34350	19.61	74.64	5.75
MO50 (HOMO-3)	-0.38563	12.58	21.48	65.94
MO49 (HOMO-4)	-0.39491	0.10	6.07	93.83

**Table 3-42.** THF 中における **2f** の分子軌道分布 (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)レベル).

Molecular Orbital	Eigenvalue / Hartrees	MO Population / %		
		MeO-	-Ph-	-NO <sub>2</sub>
MO45 (LUMO+4)	+0.04359	2.06	95.98	1.96
MO44 (LUMO+3)	+0.04191	3.71	81.69	14.60
MO43 (LUMO+2)	+0.02858	1.38	97.37	1.25
MO42 (LUMO+1)	+0.00145	0.74	99.04	0.22
MO41 (LUMO)	-0.08246	4.37	31.59	64.04
MO40 (HOMO)	-0.31834	31.42	58.11	10.47
MO39 (HOMO-1)	-0.33795	0.02	83.83	16.15
MO38 (HOMO-2)	-0.35068	0.18	90.53	9.29
MO37 (HOMO-3)	-0.36624	0.03	5.31	94.66
MO36 (HOMO-4)	-0.41036	0.46	74.52	25.02



**Figure 3-23.** 結晶状態（黄）およびPMMA 媒体中（緑）における **2a** の蛍光スペクトル。

### 3-5 結言

本章では、溶媒和構造の変化を通じた発光性制御を可能とする化合物群の開発について記述した。そこで第二章で得られた **1NO<sub>2</sub>** の分子内電荷移動遷移に着目し、その部分構造を抽出した化合物 **2a** および比較化合物 **2b-2f** を設計・合成した。

いずれの化合物においても吸収スペクトルは溶媒に大きく依存しなかった一方で、ニトロ基をもつ化合物 **2a-2c** は大きな蛍光ソルバトクロミズムを示した。これらの溶媒依存性は溶媒極性パラメーターに対して良好な直線関係を示し、得られたスペクトル変化が溶媒の極性に依るものと示唆すると同時に、ニトロ基をもつ **2a-2c** が励起状態において非常に大きな電気双極子モーメントをもつことを明らかにした。さらに、化合物 **2a-2c** および **1NO<sub>2</sub>** における非蛍光速度定数のエネルギーギャッププロットは、蛍光極大波数が  $17500\text{ cm}^{-1}$  を境に挙動が切り替わる一連のトレンドを示した。特に、発光状態が高エネルギーであっても非蛍光過程が促進されて蛍光を示さないことは、ニトロ基を有する今後の発光性化合物開発において重要な設計指針になり得る。

以上の結果から、電荷移動遷移を積極的に制御し、励起状態エネルギーを調整することによって、比較的小さな  $\pi$  電子系の化合物であっても溶媒和構造の変化を通して大きく発光性を制御することに成功した。

## 第四章 総括

本論文では、励起状態における動的な構造変化を伴う新規発光システムの構築と構造変化を介した光機能制御を行った結果について記述した。

第二章では、蛍光性化合物自身の構造変化を主たる対象とし、励起状態を与える電子遷移の電荷移動性を通じた ESIPT 挙動制御を行った結果について記述した。ESIPT 型の蛍光性化合物である HBq に電子供与／求引性の異なる様々な置換基を導入した全 9 種類の誘導体 **1X** を設計・合成した。いずれの誘導体も室温ジクロロメタン中において 400 nm 付近に可視光吸収と、それより大きく低エネルギー化した橙～赤色の蛍光を示した。最も電子求引的なニトロ基をもつ **1NO<sub>2</sub>** では、吸収・蛍光スペクトルおよび光物理パラメーターが他の誘導体のものと大きく異なった。TD-DFT 計算により **1NO<sub>2</sub>** の最低エネルギー励起遷移は HBq 部位から導入した *p*-ニトロフェニル基への分子内電荷移動遷移に由来し、励起状態で非 ESIPT 型の構造変化が起こると示唆された。以上より、励起状態を与える電子遷移の電荷移動性を精密に制御することによって、同一骨格であっても異なる励起状態構造変化が得られることを見出した。

さらに、ESIPT 過程を分子内酸-塩基反応と捉え、**1X** に対して酸添加実験を行ったところ、酸添加に伴う HBq 骨格のプロトン化によって ESIPT 過程が阻害され、発光性が大きく変化することを明らかにした。特に、置換基自身がプロトン受容能を有する **1NMe<sub>2</sub>** においては、2 つの置換基および HBq 骨格がプロトン化される多段階のプロトン化挙動が得られた。

以上の結果から、ESIPT 型蛍光性化合物に導入する置換基の電子性を通して、プロトン移動挙動が制御できることを明らかにした。

第三章では、溶媒和構造の変化を通じた発光性制御を可能とする化合物群の開発について記述した。第二章で得られた **1NO<sub>2</sub>** の分子内電荷移動遷移に着目し、その部分構造を抽出した化合物 **2a** および比較化合物 **2b-2f** を設計・合成した。

いずれの化合物においても吸収スペクトルは溶媒に大きく依存しなかった一方で、ニトロ基をもつ化合物 **2a-2c** は大きな蛍光ソルバトクロミズムを示した。これらの溶媒依存性は溶媒極性パラメーターに対して良好な直線関係を示し、得られたスペクトル変化が溶媒の極性に依るものと示唆すると同時に、ニトロ基をもつ **2a-2c** が励起状態において大きく電荷分離していると示唆された。さらに、化合物 **2a-2c** および **1NO<sub>2</sub>** における非蛍光速度定数のエネルギーギャッププロットは、蛍光極大波数が  $17500\text{ cm}^{-1}$  を境に挙動が切り替わる一連のトレンドを示した。一般にニトロ基の導入は化合物の蛍光性を低下させると知られているものの、適切な分子設計により蛍光性の付与が可能であることも見出した。

以上の結果から、励起状態を与える電子遷移の電荷移動性を通して化合物の発光性制御に成功した。このような励起状態における構造変化を巧みに利用することによって新たな蛍光性化合物群の開発が可能であると考えられる。

## 参考文献

- [1] Y. Uchiyama, Y. Yasuda, H. Matsuzawa, *Curr. Green Chem.* **2020**, *7*, 249–254.
- [2] H. Noda, X. K. Chen, H. Nakanotani, T. Hosokai, M. Miyajima, N. Notsuka, Y. Kashima, J. L. Bredas, C. Adachi, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1084–1090.
- [3] L. Chen, S. Xu, D. McBranch, D. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9302–9303.
- [4] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315–318.
- [5] A. Ito, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6641–6649.
- [6] C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, S. Irle, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8842–8845.
- [7] C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, S. Yamaguchi, *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 2193–2200.
- [8] R. Kimura, H. Kuramochi, P. Liu, T. Yamakado, A. Osuka, T. Tahara, S. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 16430–16435.
- [9] H. Ren, F. Huo, X. Wu, X. Liu, C. Yin, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 655–658.
- [10] C. Y. Peng, J. Y. Shen, Y. T. Chen, P. J. Wu, W. Y. Hung, W. P. Hu, P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14349–14357.
- [11] S. Goswami, S. Das, K. Aich, B. Pakhira, S. Panja, S. K. Mukherjee, S. Sarkar, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5412–5415.
- [12] O. K. J. Abou-Zied, Ralph; Thompson, Elizabeth H. Z.; Millar, David P.; Romesberg, Floyd E., *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3665–3672.
- [13] M. L. Martinez, W. C. Cooper, P.-T. Chou, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *193*, 151–154.
- [14] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [15] G. M. Sheldrick, *Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [16] G. M. Sheldrick, *Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [17] F. Duan, X. Li, S. Cai, G. Xin, Y. Wang, D. Du, S. He, B. Huang, X. Guo, H. Zhao, R. Zhang, L. Ma, Y. Liu, Q. Du, Z. Wei, Z. Xing, Y. Liang, X. Wu, C. Fan, C. Ji, D. Zeng, Q. Chen, Y. He, X. Liu, W. Huang, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 3707–3714.
- [18] B. N. Briggs, F. Durola, D. R. McMillin, J.-P. Sauvage, *Can. J. Chem.* **2011**, *89*, 98–103.
- [19] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa,

- M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT* **2016**.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [21] P. J. H. a. W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [22] V. Barone, M. Co, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001.
- [23] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView, Version 6.0.16, Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS* **2016**.
- [24] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [25] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103.
- [26] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164.
- [27] E. Sakuda, Y. Ando, A. Ito, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9144–9150.
- [28] A. Ito, K. Kawanishi, E. Sakuda, N. Kitamura, *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 3940–3953.
- [29] Y. Niko, S. Kawauchi, G. Konishi, *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 9760–9765.
- [30] S. Hachiya, K. Asai, G.-i. Konishi, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1839–1841.
- [31] Y. M. Poronik, G. V. Baryshnikov, I. Deperasinska, E. M. Espinoza, J. A. Clark, H. Agren, D. T. Gryko, V. I. Vullev, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 190.
- [32] M. C. Chen, D. G. Chen, P.-T. Chou, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 11–27.
- [33] B. List, D. Höfler, *Synlett.* **2021**, *33*, 38-39.
- [34] A. C. Marco Montalti, Luca Prodi, M. Teresa Gandolfi, *Handbook of Photochemistry.* **2006**.
- [35] J. R. Mannekutla, B. G. Mulimani, S. R. Inamdar, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2008**, *69*, 419–426.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なご指導を賜った高知工科大学の伊藤亮孝准教授に深く感謝申し上げます。また、実験を進めるにあたり多くの助言をいただいた光機能化学研究室の皆様感謝いたします。

最後に、ここまで支えてくださった家族に心より感謝いたします。