

# 博士論文

近赤外固体蛍光を有する有機分子の創製と  
メカノフルオロクロミック機能に関する研究

平成 30 年 3 月

谷岡 卓

岡山大学大学院

医歯薬学総合研究科

博士後期課程 薬科学専攻



# 目次

略語一覧	4
第一章 序論	5
第一節 有機蛍光色素	5
第二節 有機蛍光色素のクロミズム	10
第一項 ソルバトクロミズム	11
第二項 ハロクロミズム	12
第三項 フォトクロミズム	13
第四項 サーモクロミズム	14
第五項 ベイポクロミズム	14
第六項 メカノクロミズム	15
第三節 アミノベンゾピラノキサントレン (ABPX) 系色素	19
第四節 本章のまとめ	21
第五節 参考文献	22
第二章 スピロラクトン型分子種の光物性の解明	25
第一節 単一分子状態の光物性の解析	25
第一項 各種溶液中における光物性	25
第二項 ソルバトフルオロクロミズム (SFC) のメカニズムの解析	32
2-1 Catalán の溶媒パラメータを用いた多変量解析	33
2-2 励起状態の永久電気双極子モーメント ( $\mu_e$ ) の算出	37
2-3 静電ポテンシャルマップを用いた励起状態の電子構造の可視化	43
2-4 $CS^*$ 状態の形成と分子構造の関係の解明	48
第三項 有機溶媒中の水を検出するセンサーの開発	56
3-1 <i>trans</i> -JUL の溶液中で形成されるナノ凝集体の帰属と発光特性	56
3-2 THF 溶媒中の微量水分の検出	62
第二節 分子集合状態の光物性の解析	67
第一項 <i>N,N</i> -dialkyl 誘導体の合成と光物性評価	67
第二項 <i>N,N</i> -dialkyl 誘導体のジカチオン型分子種の光物性の解明	74

第三節 本章のまとめ	78
第四節 参考文献	80
第三章 近赤外蛍光の発光メカニズムの解明	81
第一節 研究の背景と目的	81
第一項 近赤外固体蛍光性分子の開発	81
第二項 研究の目的	81
第二節 スピロラクトン型分子種の光異性化の解明	82
第一項 <b>SL</b> の溶液中における光異性化	82
第二項 <b>SL</b> の光異性化反応の機構解明	92
第三項 <b>Z</b> の熱安定性に関する研究	97
3-1 アミン部位の電子供与性を変化させた誘導体の光物性	97
3-2 双性イオン型分子種の熱力学的・速度論的パラメータの算出	102
第三節 結晶構造と近赤外蛍光の関係の解明	107
第一項 <b>SL</b> と <i>trans-N-ethyl</i> 結晶構造と固体蛍光特性	107
第二項 <b>SL</b> の近赤外蛍光と結晶構造の関係の解明	115
2-1 <b>SL</b> の近赤外蛍光と分子集積構造の関係	115
2-2 <b>SL</b> の各結晶の発光寿命の測定	127
2-3 <b>SL</b> の近赤外蛍光と包接溶媒の関係の解明	131
第四節 近赤外蛍光の発光メカニズムの考察	137
第五節 本章のまとめ	140
第六節 参考文献	141
第四章 メカノフルオロクロミック (MFC) 分子への機能化研究	142
第一節 <b>SL</b> の MFC 分子への機能化	142
第二節 本章のまとめ	150
総括	151
参考文献	154
実験の部	155
実験で使用した試薬について	155

各種測定に使用した機器について	155
シリカゲルによる ABPX の異性体の分離について	155
吸収および発光スペクトルの測定について	156
単結晶 X 線結晶構造解析について	156
計算化学的手法について	157
THF 溶媒中の水の定量法について	157
すり潰しおよび溶媒蒸気暴露の実験条件	157
第二章 第一節の実験	157
$\mu_e$ の算出に使用した各種パラメータについて	159
Bilot-Kawski 理論の導出について	160
第二章 第二節の実験	162
<b>2d</b> の合成	162
<b>3d</b> の合成	163
<b>4d</b> の合成	164
<i>N,N</i> -dialkyl 誘導体の合成	165
第二章 第二節の実験	170
<b>Z-CN</b> の合成	170
<b>R-AIBN</b> の合成	171
<b>R-styrene 1</b> 、 <b>R-styrene 2</b> の合成	172
第三章 第三節実験	174
光照射条件について	174
<i>cis</i> -JUL <sup>(±)</sup> 、 <i>cis</i> -PYR <sup>(±)</sup> 、 <i>cis</i> - <i>N</i> -methyl <sup>(±)</sup> 、 <i>cis</i> -MOR <sup>(±)</sup> を生成するための光照射時間の検討	174
<i>cis</i> -JUR <sup>(±)</sup> 、 <i>cis</i> -PYR <sup>(±)</sup> 、 <i>cis</i> - <i>N</i> -methyl <sup>(±)</sup> 、 <i>cis</i> -MOR <sup>(±)</sup> の熱戻り反応の解析	178
各誘導体の熱戻り反応の速度論的および熱力学的解析	179
結晶構造と最適化構造 (DFT) における各原子間の結合長の情報	183
構造最適化のエネルギーと座標の情報	192
参考文献	198
謝辞	199

## 略語一覧

1,2-DCE	1,2-ジクロロエタン (1,2-dichloroethane)
ABPX	アミノベンゾピラノキサントレン (Aminobenzopyranoxanthene)
AcOEt	酢酸エチル (Ethyl acetate)
AIE	凝集誘起発光 (Aggregation Induced Emission)
CCl <sub>4</sub>	四塩化炭素 (Carbon tetrachloride)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ジクロロメタン (Dichloromethane)
CHCl <sub>3</sub>	クロロホルム (Chloroform)
D- $\pi$ -A	電子供与性基- $\pi$ 共役系-電子求引性基 (Donor- $\pi$ -Acceptor)
DMA	ジメチルアセトアミド ( <i>N,N</i> -dimethylacetamide)
DMF	ジメチルホルムアミド ( <i>N,N</i> -dimethylformamide)
DMSO	ジメチルスルホキシド (Dimethyl sulfoxide)
Et <sub>2</sub> O	ジエチルエーテル (Diethyl ether)
EtOH	エタノール (Ethanol)
HOMO	最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital)
LEM	励起蛍光スペクトル Luminescent Excitation Matrix
LUMO	最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MeCN	アセトニトリル (Acetonitrile)
MeOH	メタノール (Methanol)
TD-DFT	時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent Density Functional Theory)
THF	テトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran)
$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$	基底状態と最低励起一重項状態のエネルギー差
$\mu_e$	光励起状態の永久電気双極子モーメント
$\mu_g$	基底状態の永久電気双極子モーメント

# 第一章 序論

## 第一節 有機蛍光色素

有機蛍光色素は、紙や洗剤に添加される蛍光染料としての利用のみならず、分子イメージングプローブ<sup>1,2</sup> やセンサー<sup>3</sup> などの医療・ライフサイエンス分野や、発光材料<sup>4</sup> や光エネルギー変換材料<sup>5,6</sup> などのオプトエレクトロニクス・フォトニクス分野で利用されている。このように有機蛍光色素が幅広い分野で利用されている背景には、蛍光発光の強さの指標である蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ ) が高く、C、N、O などのありふれた元素から構成されるために無機発光体と比べて環境負荷が少ないことなどの理由が挙げられる (Figure 1-1-1)。

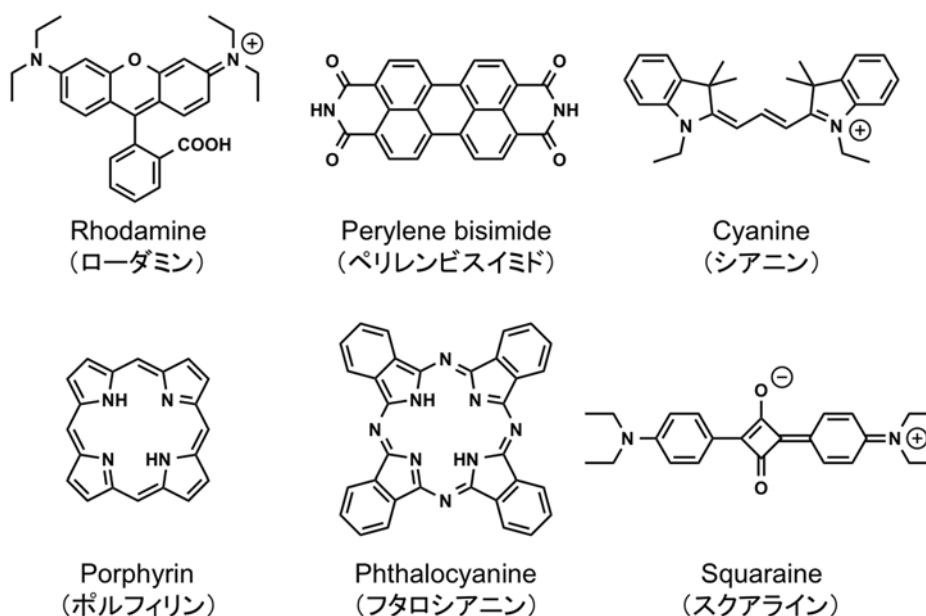
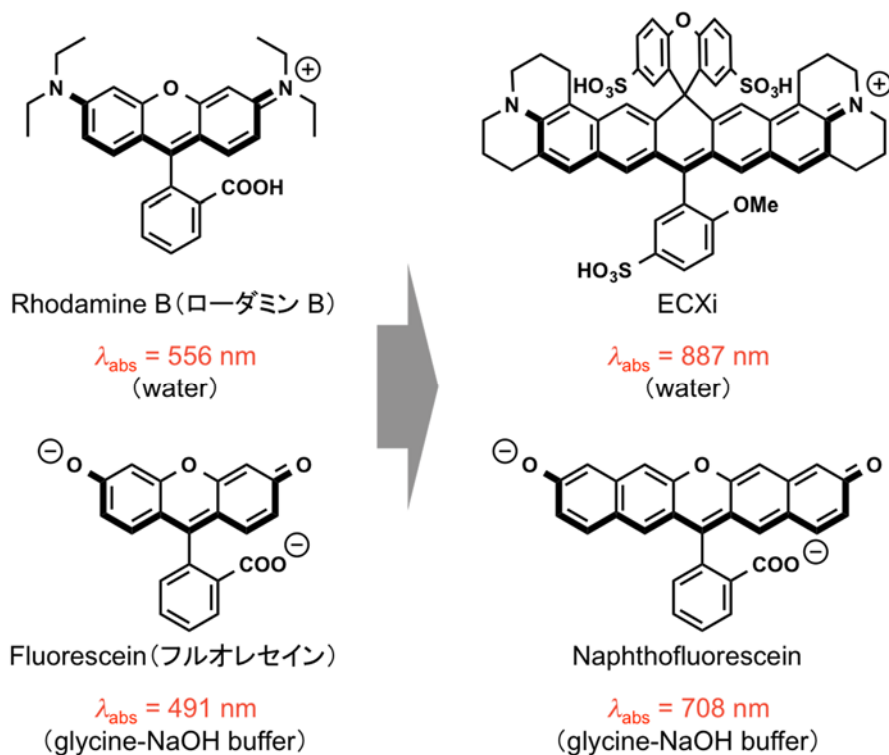


Figure 1-1-1. 有機蛍光色素の構造の一例

有機蛍光色素の蛍光色は色素分子の電子基底状態 ( $S_0$ ) と最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) のエネルギー差 ( $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$ ) で決まるため、 $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  を変化させる化学修飾により蛍光色を自在に制御することが可能である。また  $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  は、分子骨格の  $\pi$  電子系の大きさにも依存し、 $\pi$  電子系が拡張しているほど  $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  は小さくなるため吸収波長や蛍光波長が長波長シフトする<sup>7,8</sup>。加えて、色素分子の剛直性が高いほど振動によるエ

エネルギー失活が少ないため高い発光量子収率を示す。したがって、溶液中で用いられている有機蛍光色素は、ローダミンやフルオレセインのように  $\pi$  共役が大きく拡張した剛直な分子骨格を有している (Figure 1-1-2)。

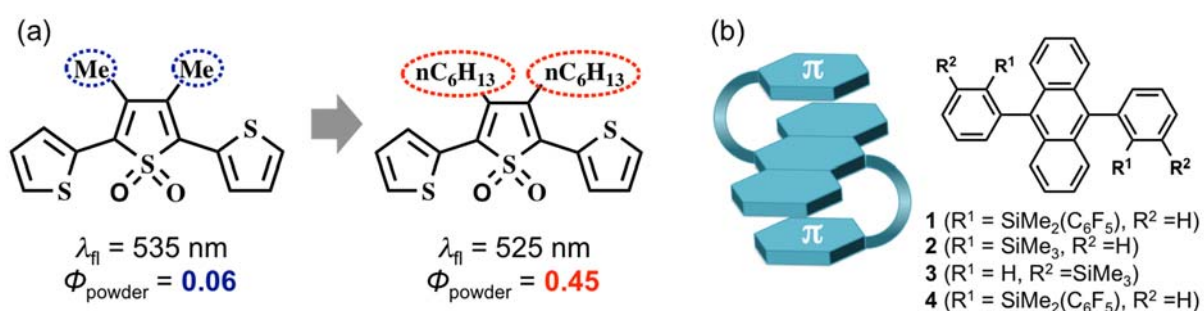


**Figure 1-1-2.** ローダミン B、フルオレセイン、ECXi、および Naphthofluorescein の化学構造と  $\pi$  共役系 (太線)。Me = メチル基 ( $\text{CH}_3$ )。  $\pi$  共役系が拡張するほど吸収極大 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) は長波長シフトする<sup>7,8</sup>。

一方で近年、有機蛍光色素は有機 EL 用の発光体などの用途で、固体状態で利用されることが多くなり、固体蛍光色素の研究開発が盛んに行われている。固体状態で有機蛍光色素を用いる場合、剛直で平面性の高い  $\pi$  平面をもつ分子は、分子の積層による  $\pi$ - $\pi$  相互作用<sup>9</sup> などの分子間相互作用が原因で発光量子収率が低下することが知られている。この原因は、近接した色素分子間の相互作用によって熱失活などの非発光過程が亢進されるためである。ただし例外もあり、例えば Jelley によって提唱された色素会合体である **J-aggregate** は、色素会合により高い発光量子収率を示す<sup>10</sup>。しかしながら、**J-aggregate** を形成する色素はシアニン系色素などのごく一部の色素分子に限定されているといった課題もある<sup>11,12</sup>。

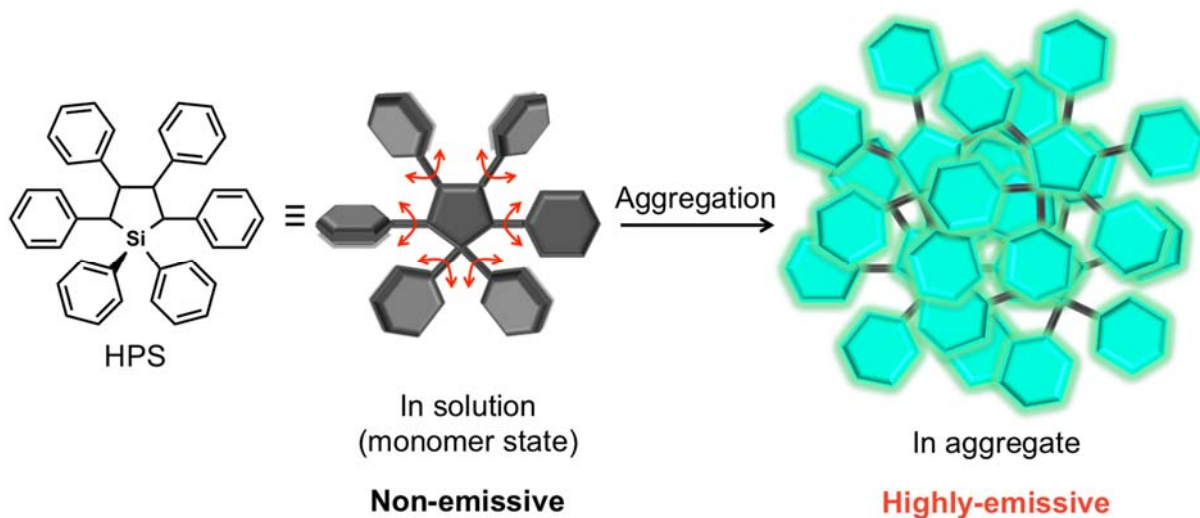


このような背景から、固体蛍光色素の開発は、色素の分子集積構造を制御し、分子間相互作用を抑制することに注目している (**Figure 1-1-3**)。例えば、Barbarella らは長鎖アルキル基などの嵩高い置換基を用いて、色素分子同士の接近を抑制することで、高い固体発光量子収率 ( $\phi_{\text{powder}}$ ) を示す色素を報告している (**Figure 1-1-3a**)<sup>13</sup>。また山口らは、色素分子をフェニル基の付いた側鎖で包み込むことで、色素間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用を抑制した高発光量子収率を示す色素を報告している (**Figure 1-1-3b**)<sup>14</sup>。



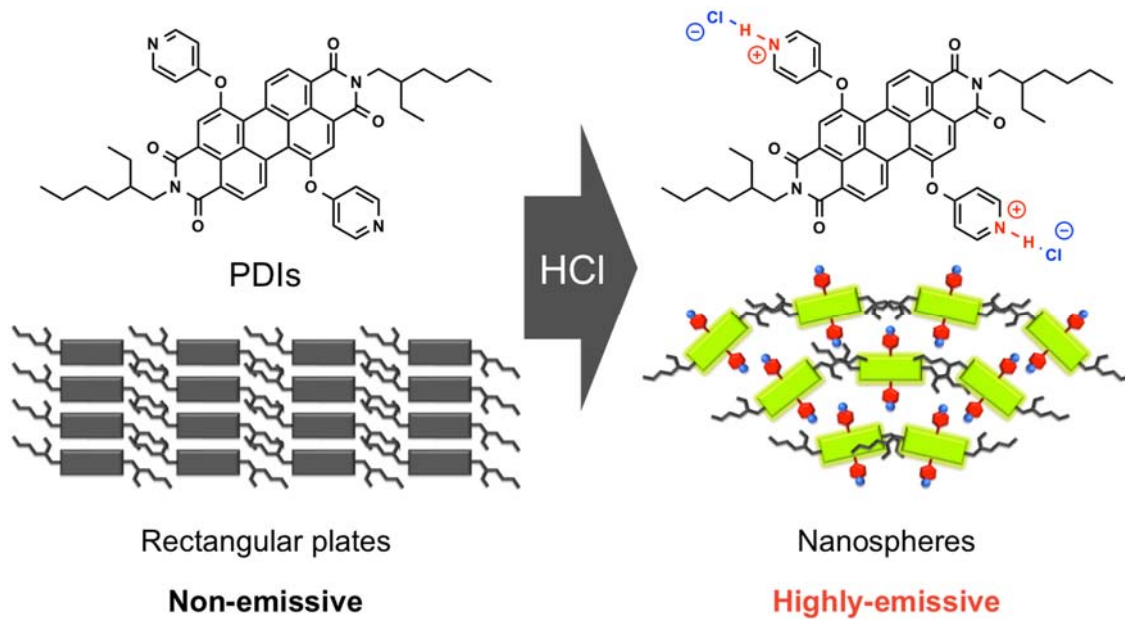
**Figure 1-1-3.** (a) 嵩高い置換基の導入により蛍光量子収率が向上した化合物例。図中の  $\lambda_{\text{fl}}$  は蛍光極大波長を、 $\phi_{\text{powder}}$  は粉末の固体蛍光量子収率を示す<sup>13</sup>。(b) 側鎖によって  $\pi$ - $\pi$  相互作用を抑制することを分子設計のコンセプトとした 9,10-Diphenylanthracene (DPA) の化学構造<sup>14</sup>。

このように、置換基の立体障害により色素同士の近接を抑制して高発光効率化させる試みは、固体蛍光色素の開発において広く用いられている。しかし一方で、この方法では大きすぎる置換基が色素間の電子輸送を阻害してしまい、有機 EL などの光電変換デバイスへの応用を制限してしまう欠点がある。そこで Tang らは、AIE (Aggregation-Induced Emission) 色素という分子骨格にねじれを導入した有機蛍光色素を報告している (**Figure 1-1-4**)<sup>15</sup>。AIE 色素は、溶液中では柔軟な分子骨格による振動失活のため蛍光量子収率は低い。しかし凝集状態では分子振動が抑制される上に、色素分子のねじれにより  $\pi$ - $\pi$  相互作用が抑制される結果、100% に近い発光量子収率を示す。

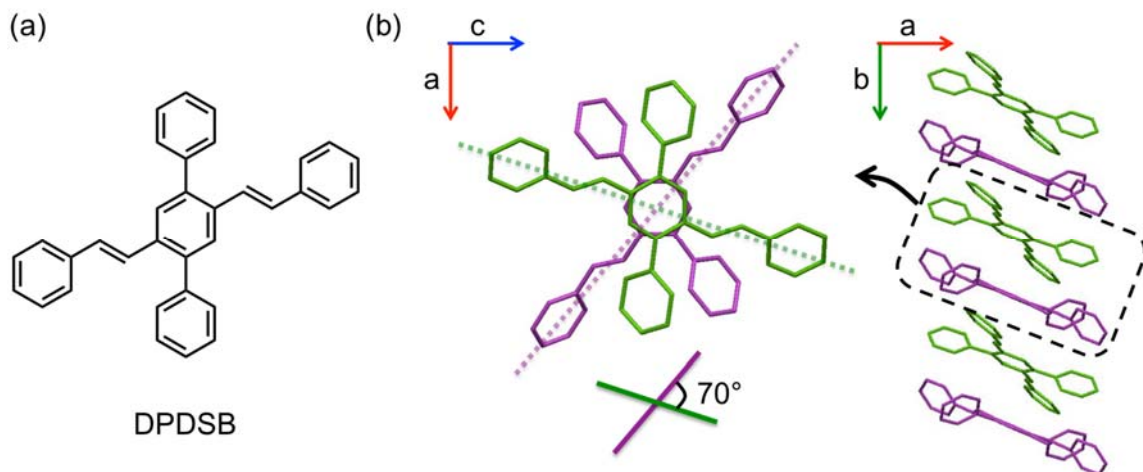


**Figure 1-1-4** (a) AIE (aggregation induced emission) 色素である Hexaphenylsilole (HPS) の化学構造と、HPS の AIE のメカニズム。HPS では、凝集によってフェニル部分の分子内回転による光励起エネルギーの振動失活が抑制されるため AIE が観測される<sup>15</sup>。

また、Park らや Yao らのグループは色素凝集体の形成に際し、H-F や H-Cl などの水素-ハロゲン間の分子間水素結合を用いることで、色素分子の密な分子パッキングを抑制し、高発光量子収率を示す固体蛍光色素を報告している (**Figure 1-1-5**)<sup>16,17,18</sup>。さらに Ma らのグループは、分子間相互作用が色素分子の双極子モーメントの向きに依存することに着目し、結晶状態で互いの色素の双極子モーメントが交差して積層するように分子設計することで、分子間相互作用を抑制できることを報告している (**Figure 1-1-6**)<sup>19</sup>。



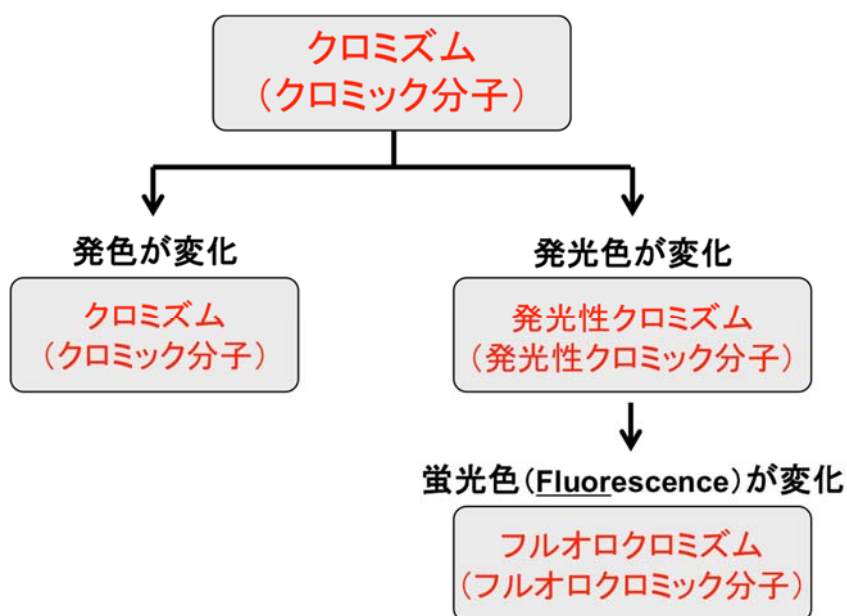
**Figure 1-1-5.** (a) Perylene diimide derivatives (PDIs) の化学構造 (上図) と、PDIs の分子間水素結合の形成による分子集積構造の変化の模式図 (下図)。分子集積構造が変化し分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用が抑制された結果、蛍光特性が向上した研究例<sup>16</sup>。



**Figure 1-1-6.** (a) 2,5-Diphenyl-1,4-distyrylbenzene (DPDSB) の化学構造。(b) DPDSB 結晶中の分子の双極子モーメントが直交した集積構造。このような集積構造は H 会合体のような発光特性を減弱させる相互作用を抑制する<sup>19</sup>。

## 第二節 有機蛍光色素のクロミズム

有機蛍光色素のもう 1 つの特徴として、外的な刺激によってその発色や蛍光色、更にはその吸収・蛍光強度まで多様に変化することが挙げられる。この現象は総じてクロミズムと呼ばれる。クロミズムとは、外的な刺激によって分子構造と発色または発光が可逆的に切り変わる現象として定義され、その発色や発光の変化を利用して各種センサーや分子メモリーなどへの応用が期待されている。また、明確な使い分けはされていないものの、**Figure 1-2-1** に示すようにクロミズム機能を有するクロミック分子は、発色が変わる分子と発光（蛍光など）が変わる分子に大別され、通常、発色が変わる分子をクロミック分子と呼び、蛍光などの発光色が変わる分子は発光性クロミック分子と呼ばれる。また、特に発光の種類が蛍光である場合フルオロクロミズムと呼ばれる。



**Figure 1-2-1.** 発色または発光色の違いによるクロミズムの分類

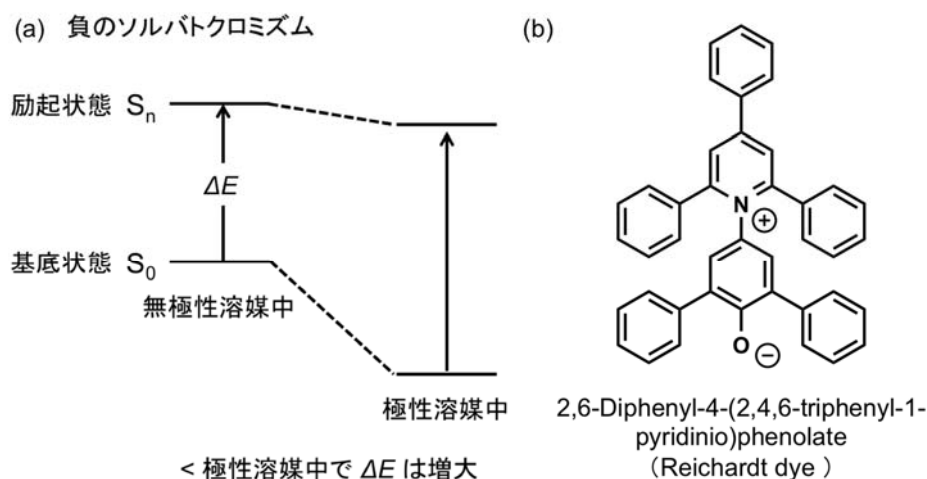
クロミズムを引き起こす外的な種類として機械的な力（圧力、すり潰しなど）、熱、光、溶媒極性、pH、溶媒蒸気、電気などが報告されており、現在も音や磁性など新たな外的刺激に応答するクロミック分子の開発研究が盛んに行われている。そこで、本論文に関連する力（圧力、すり潰しなど）、熱、光、溶媒極性、pH、溶媒蒸気を駆動力したクロミズムに関して、有機分子に限定して以下にそれぞれのクロミズムの特徴や原理について概説する。

## 第一項 ソルバトクロミズム<sup>20,21</sup>

溶媒分子の物理的な特性、特に極性に依存して色素分子の光物性が可逆的に変化する現象はソルバトクロミズムと呼ばれる。以下、発色が変化するソルバトクロミズムと蛍光色が変わるソルバトフルオロクロミズム（SFC）に分けて概説する。

### ソルバトクロミズム

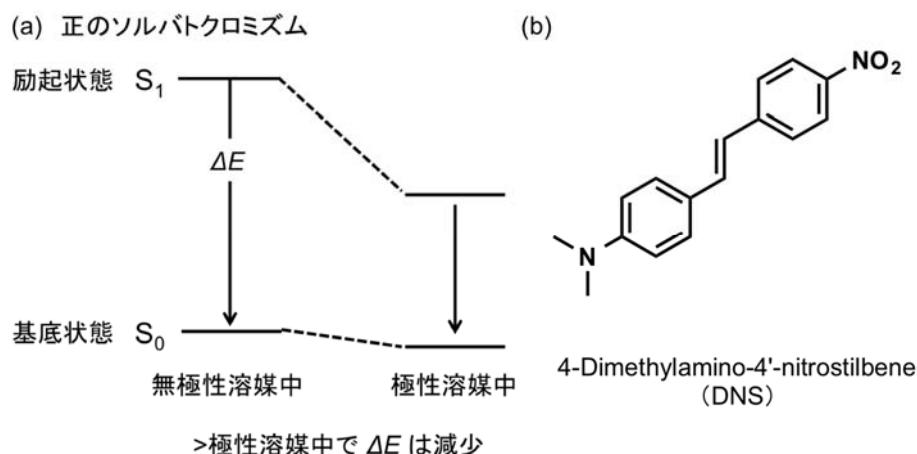
分子が電子基底状態で強く溶媒和する場合、**Figure 1-2-2a** に示す様に溶媒和によって電子基底状態 ( $S_0$ ) のエネルギーが低下するため、基底状態と光励起状態のエネルギー差  $\Delta E$  が大きくなる。例えば、ベタイン色素<sup>21</sup>は光励起状態に比べ電子基底状態でより分極しており、溶媒極性が高くなるほど、発色は短波長シフトする（負のソルバトクロミズム）性質を有する。



**Figure 1-2-2.** (a) 負のソルバトクロミズムの概念図。溶媒和により電子基底状態が安定するため発色は短波長シフトする。(b) ソルバトクロミック分子である 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolate (Reichardt dye) の化学構造。

## ソルバトフルオロクロミズム (SFC)

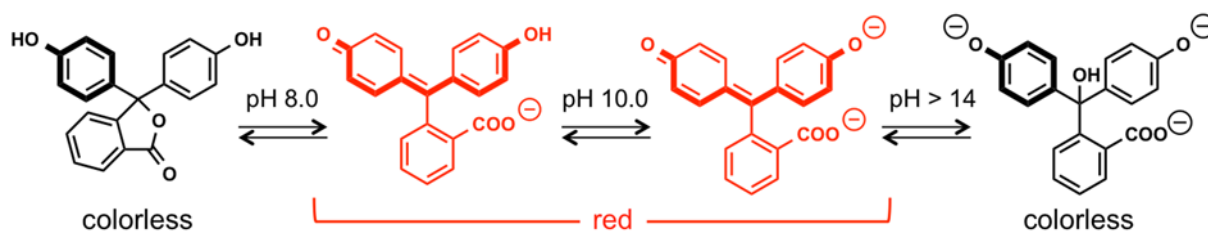
分子が光励起状態で強く溶媒和する場合、**Figure 1-2-3a** のように溶媒和によって光励起状態のエネルギーが低下するため  $\Delta E$  が小さくなる。すなわち、溶媒極性が高くなり溶媒和が強くなるほど、発色は長波長シフトする（正のソルバトクロミズム）性質を有する。



**Figure 1-2-3.** (a) 正のソルバトクロミズムの概念図。溶媒和により光励起状態が安定するほど発色は長波長シフトする。(b) ソルバトフルオロクロミック分子である 4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene の化学構造。

## 第二項 ハロクロミズム

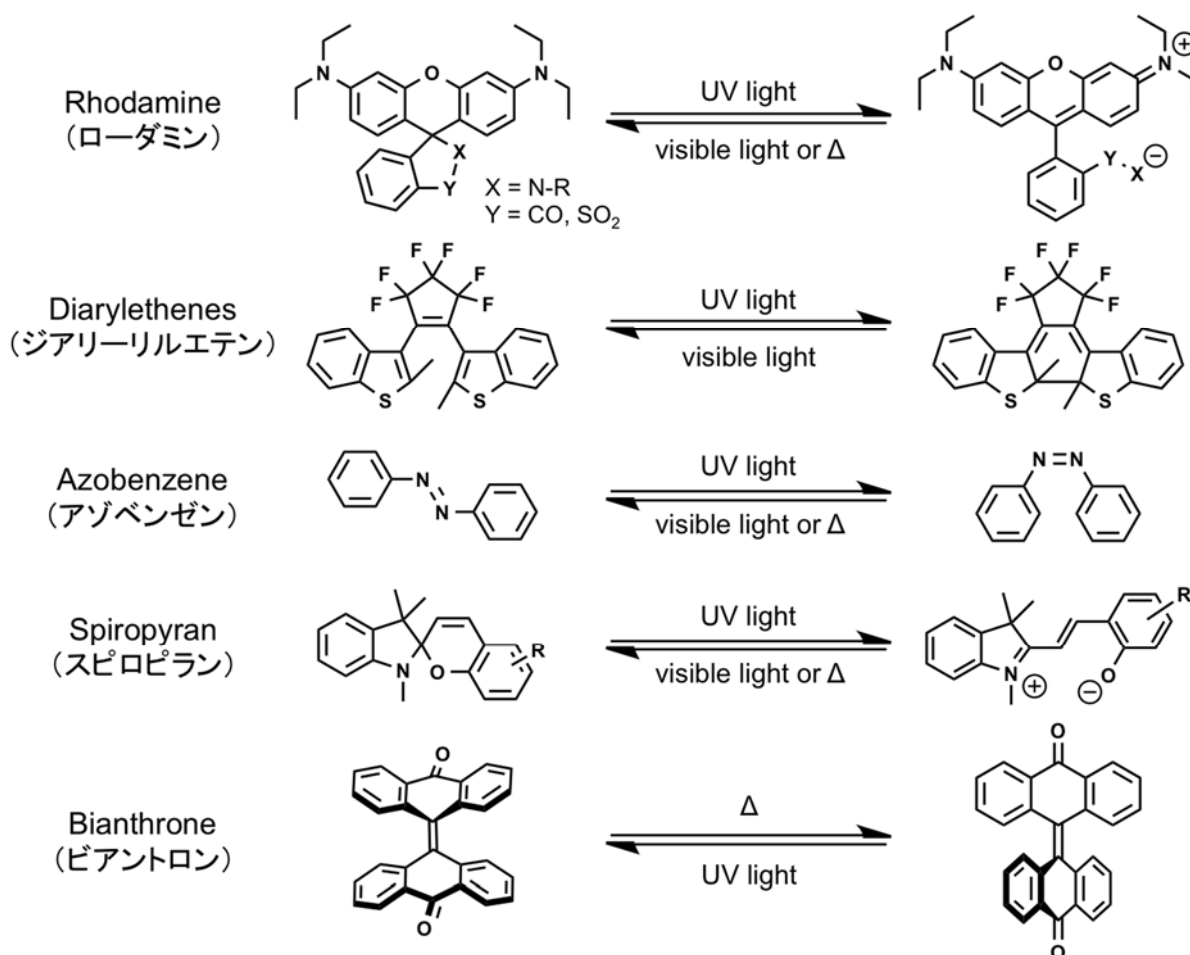
酸や塩基などの刺激により分子の光物性が可逆的に変化する現象は、ハロクロミズムと呼ばれる。ハロクロミズムの例としては、pH 試験紙やフェノールフタレイン指示薬などが知られている<sup>22</sup>。ハロクロミズムによる色調（または蛍光色）の変化は、多くの場合、分子のプロトン化または脱プロトン化により分子の  $\pi$  共役系が変化することに由来する (**Figure 1-2-4**)。



**Figure 1-2-4.** フェノールフタレインのハロクロミズムと  $\pi$  共役系構造（太線）

### 第三項 フォトクロミズム

光刺激により分子の光物性が可逆的に変化する現象は、フォトクロミズムと呼ばれる。フォトクロミズムを示す分子には、ジアリールエテン<sup>23</sup>、スピロピラン<sup>24</sup>、アゾベンゼン<sup>25</sup>、スチルベン<sup>26</sup>などが知られており、古くから CD-R や DVD-R などの光記憶媒体や調光ガラスなどの感光体などに利用されている。また、最近では 2014 年にノーベル化学賞を受賞した超解像度顕微鏡用の発光体としても利用されている<sup>27</sup>。フォトクロミズムにおける色調（または蛍光色）の変化は、分子のねじれや屈曲などの分子構造の変化や、光化学反応による化学結合の形成や切断により、分子の  $\pi$  共役系が変化することに由来する（**Figure 1-2-5**）。また、フォトクロミズムで生成する分子種は、光エネルギーを利用するため、基底状態では熱力学的に不利な構造であっても形成することが可能である。



**Figure 1-2-5.** 光刺激および熱刺激 ( $\Delta$ ) で可逆的に分子構造と光物性が変化する分子

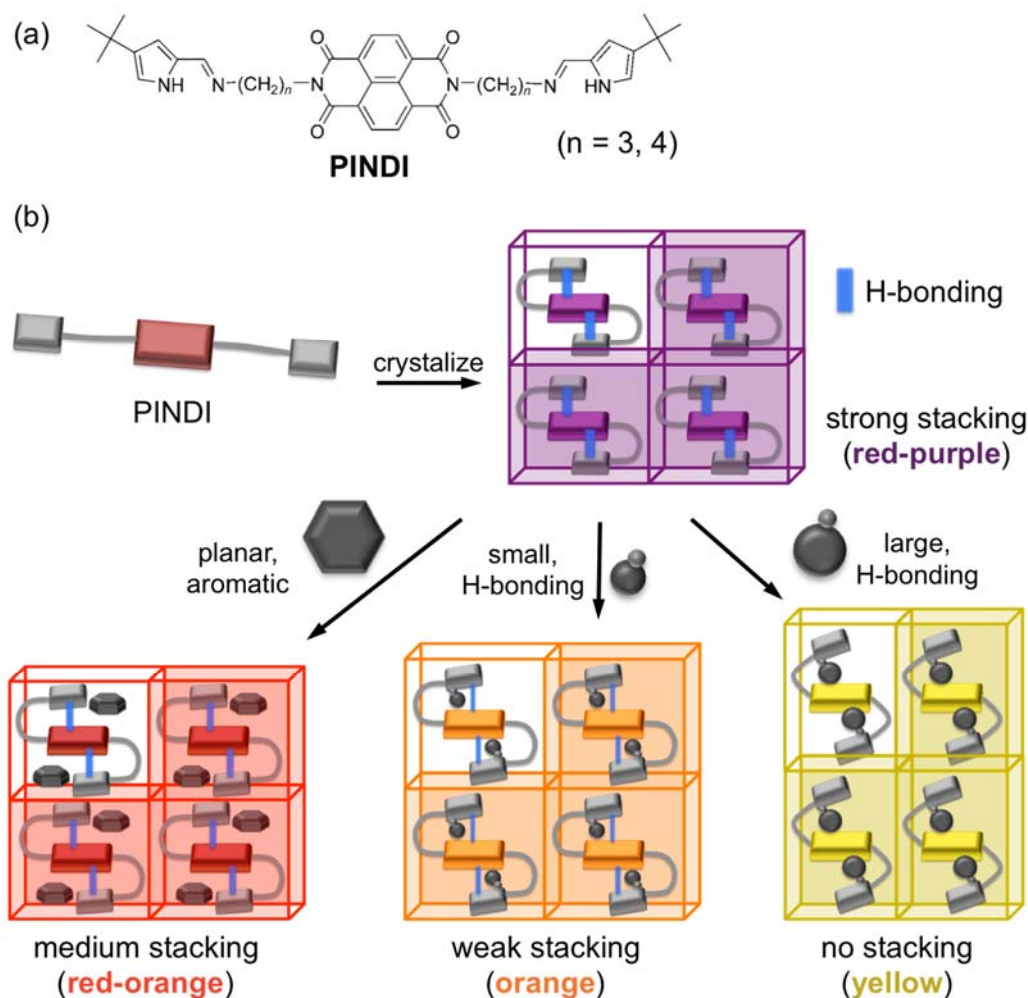
#### 第四項 サーモクロミズム

熱刺激により分子の光物性が可逆的に変化する現象は、サーモクロミズムと呼ばれる。サーモクロミズムは、レシートや切符などの感熱紙や消せるボールペンなどのインクとして利用されている。また、ライフサイエンス分野では、細胞内の温度を測定にも利用されている<sup>28</sup>。サーモクロミズムは熱エネルギーによって分子が電子基底状態で熱力学的に安定な分子構造へ変化することを利用して利用している。例えば、**Figure 1-2-5**で示した、スピロピランやビアントロンは代表的なサーモクロミック分子<sup>29</sup>である。また、フォトクロミズムで生成する分子種は一般的に熱力学的に不安定な場合が多いため、光照射前の分子種に戻る過程はサーモクロミズムに由来することが多い。

#### 第五項 ベイポクロミズム

気化した溶媒などの化合物との接触により分子の光物性が可逆的に変化する現象はベイポクロミズムと呼ばれる。ベイポクロミズムにおける発色（または蛍光色）の変化は、揮発した化合物が色素分子集合体に吸着し色素分子の集積構造が変化することで、色素分子間に働く分子間相互作用の種類や強さが変化することに起因する。例えば直田らのグループはシックハウス症候群で問題となるホルムアルデヒドなどの有機溶媒蒸気を、化合物ごとに異なる発色で検出できることを報告している（**Figure 1-2-6**）<sup>30</sup>。このようにベイポクロミズムは、特定の化合物を選択的に検出するガスセンサーへの応用が検討されている。





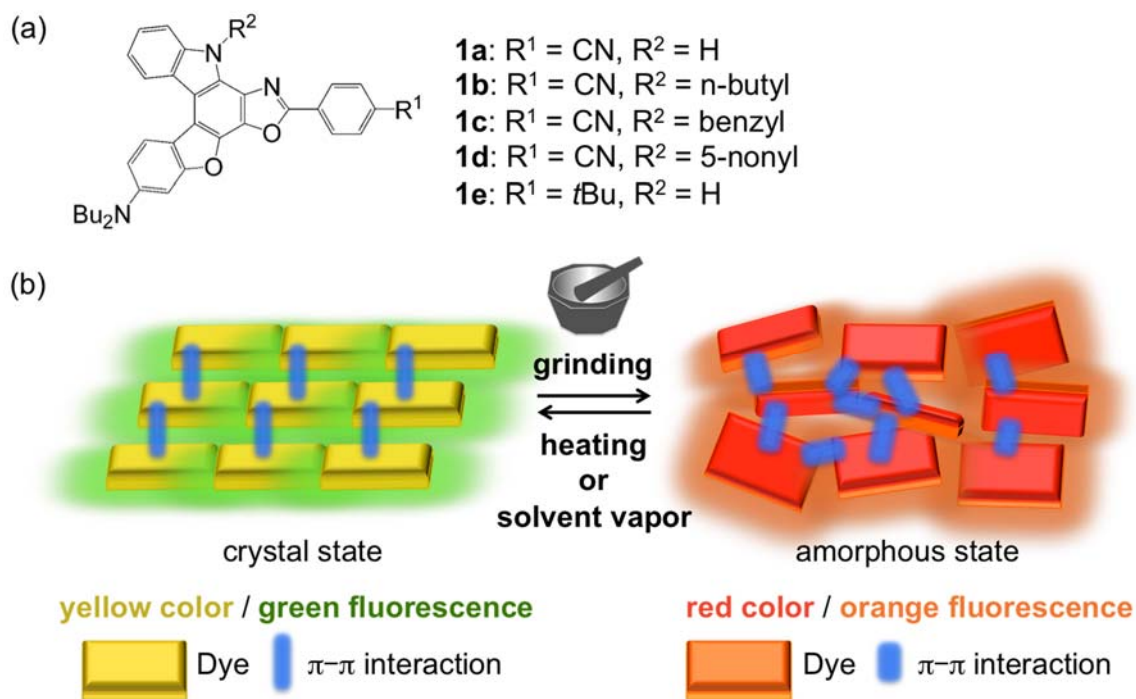
**Figure 1-2-6.** (a) PINDI (Pyrrole imine (PI) + 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide (NDI)) の化学構造。(b) 各種溶媒蒸気に暴露した際の PINDI の結晶構造と発色の変化の模式図。planar, aromatic (トルエン (toluene) ; 赤色)、small, H-bonding (メタノール (MeOH) ; 橙色)、large, H-bonding (ホルムアルデヒド (HCHO) ; 黄色) などの溶媒蒸気が結晶格子内に取り込まれ、PINDI の結晶構造が変化することで発色が変化する。

## 第六項 メカノクロミズム

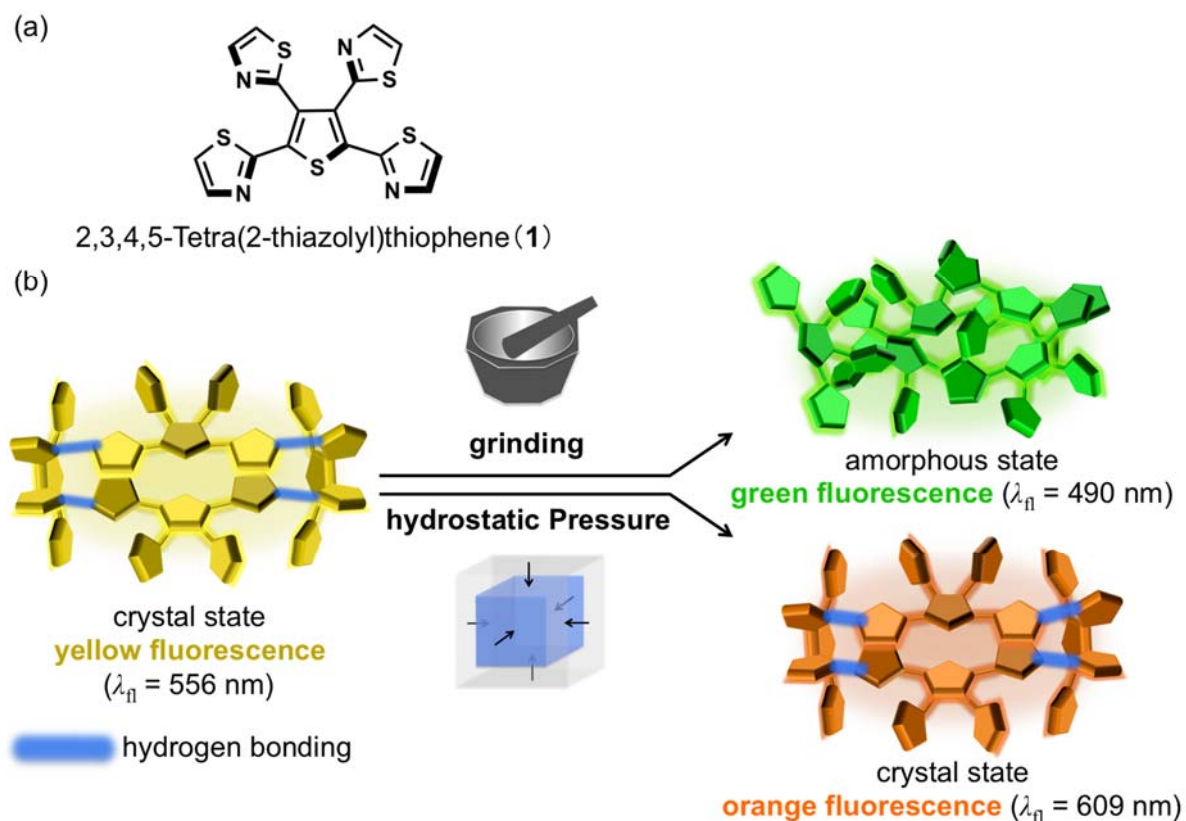
すり潰しや圧力などの機械的な刺激により可逆的に光物性が変化する現象はメカノクロミズムと呼ばれる。特に 2000 年頃に初めて報告された、蛍光波長が変化するメカノクロミズムはメカノフルオロクロミズム (MFC)<sup>31,32</sup> と呼ばれ、機械的刺激を検出するセンサーや記憶デバイスなどへの応用が期待されるだけでなく、分子の集積構造と蛍光特性の関係の解明に繋がる点で学術的にも重要であり盛んに研究されて

いる。これまでの MFC では、機械的な刺激により分子集合状態での分子間相互作用の種類や強さが変わること、蛍光色が変化することを主な原理としている (Figure 1-2-7)。

例えば山口らのグループは、2,3,4,5-Tetra(2-thiazolyl)thiophene (1) の結晶がすり潰しと加圧の 2 種類の機械的刺激に対して、別々の蛍光波長変化を示すことを見出した (Figure 1-2-8)<sup>33</sup>。この 2 種類の波長変化について、まず、結晶のすり潰しでは結晶中で形成されていた水素結合が切断されることで蛍光波長が 556 nm (黄色蛍光) から 490 nm (緑色蛍光) に短波長シフトする (Figure 1-2-8b)。一方で、加圧による刺激では、結晶中で分子同士がより接近することで  $\pi$ - $\pi$  相互作用が強くなり、蛍光波長が 556 nm (黄色蛍光) から 609 nm (橙色蛍光) に長波長シフトする (Figure 1-2-8c) ことを明らかにした。



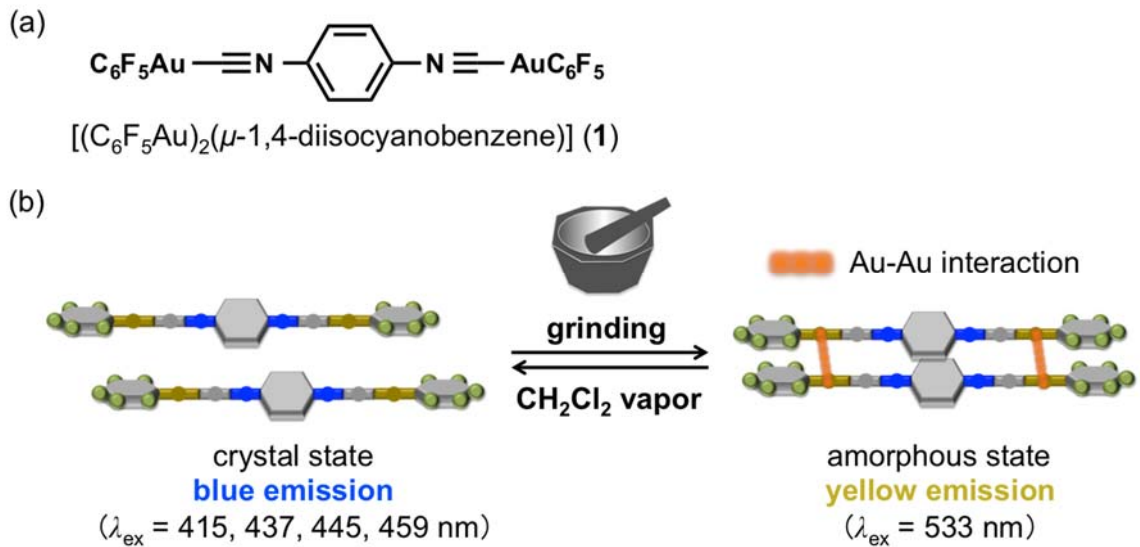
**Figure 1-2-7.** (a) Benzofuro[2,3-c]oxazolo[4,5-a]carbazole 誘導体 (1a~1e) の化学構造。(b) 1b のすり潰しと加熱による可逆的な発色と蛍光色の変化と分子集積構造の関係性を示した模式図。結晶をすり潰すことで分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用の強さが変化し、発色/蛍光色が変化する。



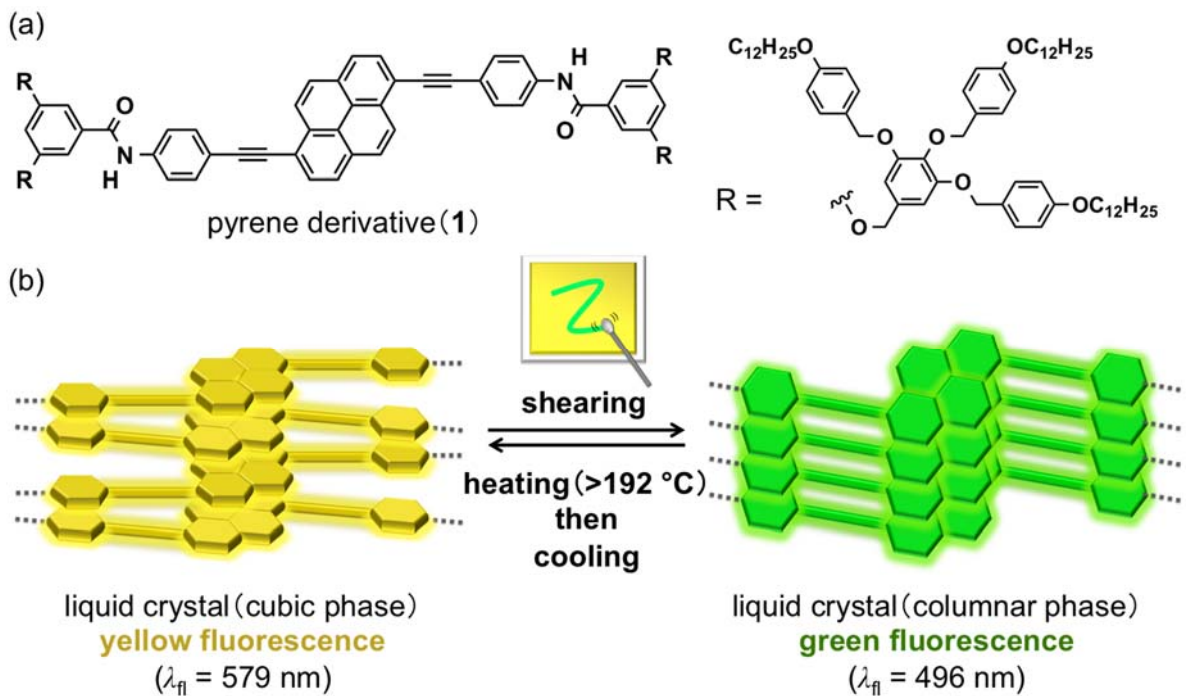
**Figure 1-2-8.** (a) 2,3,4,5-Tetra(2-thiazolyl)thiophene (1) の化学構造。(b) (1) の結晶のすり潰しと圧縮による蛍光色の変化。(1) の黄色蛍光はすり潰しにより分子間水素結合が切断されるため緑色蛍光に変化し(短波長シフト)、圧縮によって分子間水素結合がより強くなるため橙色蛍光に変化する(長波長シフト)。

この MFC 特性は金属錯体でも観測され、例えば伊藤らは、Au (I) 錯体である  $[(C_6F_5Au)_2(\mu-1,4\text{-diisocyanobenzene})]$  (1) の結晶をすり潰すことで、Au-Au 間の原子間距離が近づき Au-Au 相互作用が働いた結果、光励起時の電子遷移の過程が変化することで発光色が変わることを見出した (Figure 1-2-9)<sup>34</sup>。

さらに、MFC は結晶状態だけでなく分子が二次元方向に規則正しく配列した液晶状態でも観察され、相良と加藤らのグループは、蛍光団としてピレンを用いた液晶をこすることで MFC が観測されることを示した (Figure 1-2-10)<sup>35</sup>。



**Figure 1-2-9.** (a)  $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Au})_2(\mu\text{-1,4-diisocyanobenzene})]$  (1) の化学構造。(b) (1) の発光性メカノクロミズム特性のメカニズム。すり潰しによって Au–Au 間の距離が縮まり Au–Au 相互作用が働くことで発光色が長波長シフトする。

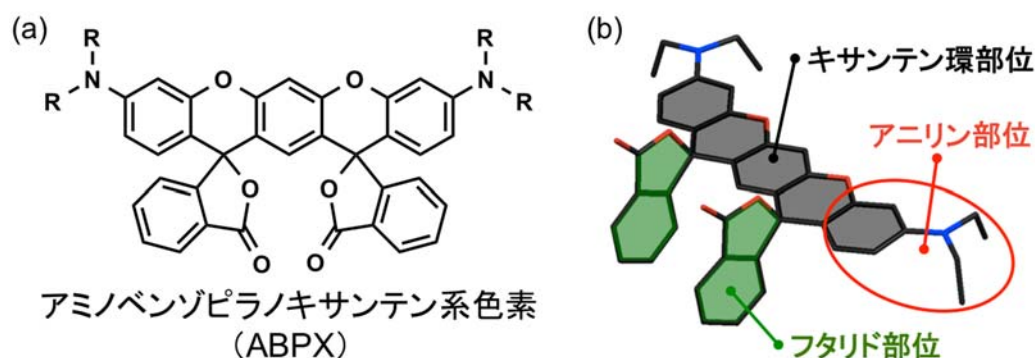


**Figure 1-2-10.** (a) 蛍光団にピレンを用いた液晶分子の化学構造 (b) 機械的刺激によるメカノフルオロクロミック特性のメカニズム。機械的刺激により分子の配列が変化し、分子間相互作用の種類が  $\pi\text{-}\pi$  相互作用から水素結合に変化する。

このように MFC は結晶や液晶状態において、機械的刺激により分子配列が変化する際に、分子間に働く分子間相互作用の種類や強さが大きく変わることによって観測される。そのため、機械的刺激の前後で分子構造自体は変化していない。一方で、分子間力などの二次的な摂動が波長に与える影響は小さいため、刺激の前後で大きな波長変化を示す MFC 分子はこれまで開発されていない。

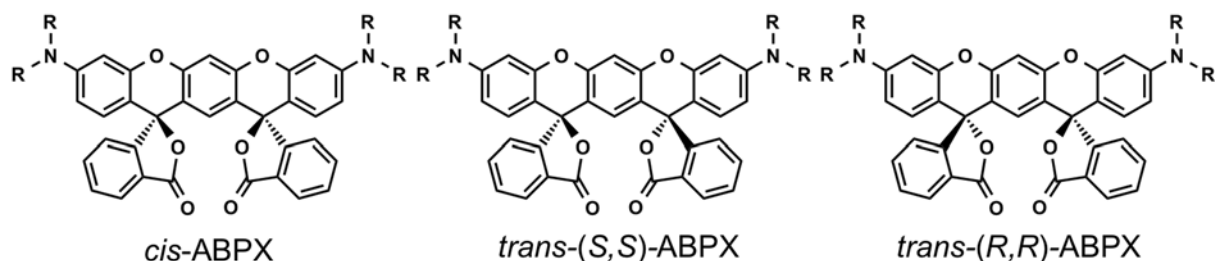
### 第三節 アミノベンゾピラノキサントレン系蛍光色素

アミノベンゾピラノキサントレン系色素 (ABPX) は、筆者の所属する研究室で見出された新たなローダミン系色素であり、従来のローダミン系色素と比べ以下の 3 つの特徴を有する (Figure 1-4-1) <sup>36,37,38,39</sup>。



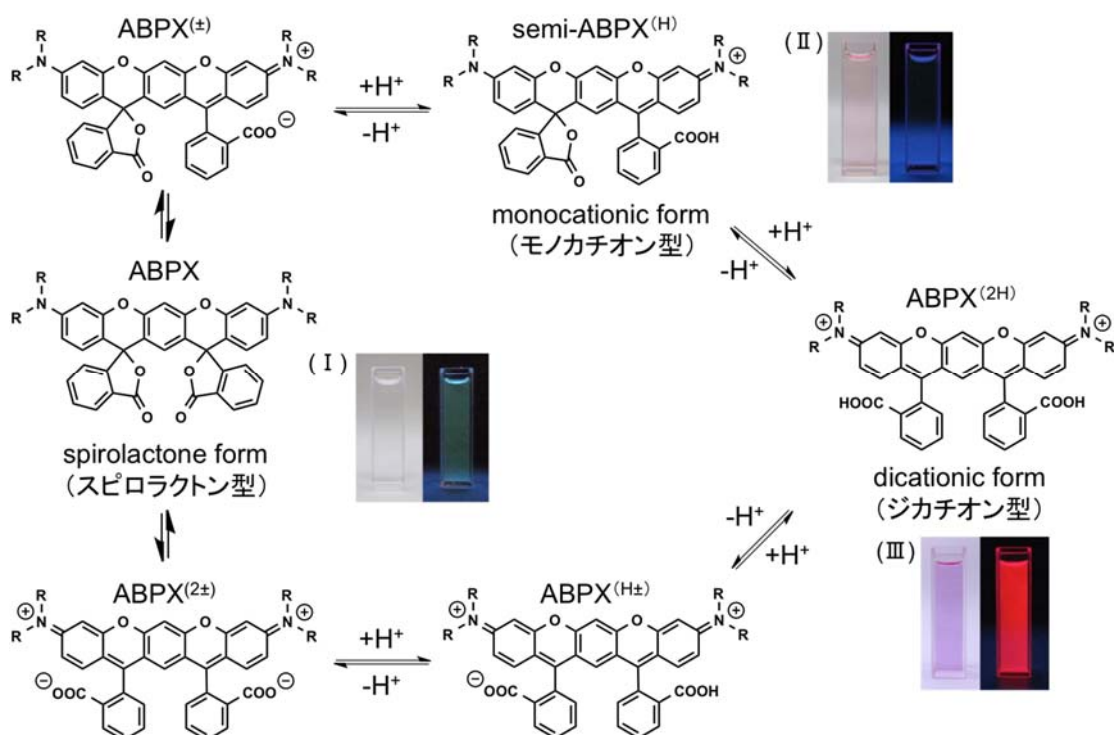
**Figure 1-4-1.** (a) アミノベンゾピラノキサントレン (ABPX) 系色素の化学構造。(b) ABPX の各部位の名称。キサントレン環部位 (黒部分) に 2 つのアニリン部位 (赤丸部分) と 2 つのフタリド部位 (緑部分) が連結した構造を有する

1) ABPX にはキサントレン環部位に対する 2 つフタリド部位の向きの違いにより *cis* 体と *trans* 体の異性体が存在する (Figure 1-4-2)。また *trans* 体には *S,S* 体と *R,R* 体のエナンチオマーが存在する。



**Figure 1-4-2.** キサンテン環部位に対する 2 つのフタリド部位の向きの違いにより生成する ABPX の構造異性体の化学構造

2) ABPX は酸や金属イオンの付加/脱離により分子の構造と色が 2 段階に変化する特徴を示し、フタリド部位が閉環したスピロラクトン型分子種 (ABPX)、1 つのフタリド部位が開環したモノカチオン型分子種 (semi-ABPX<sup>(H)</sup>)、そして 2 つのフタリドが開環したジカチオン型分子種 (ABPX<sup>(2H)</sup>) の 3 種類の分子種を形成する (**Figure 1-4-3**)<sup>37</sup>。また、スピロラクトン型分子種は、有機溶液中で片方または両方のフタリド部位が開環した双性イオン型分子種 (ABPX<sup>(±)</sup>、ABPX<sup>(2±)</sup>) を微量生成し、これらは平衡状態で存在することが推定されている。



**Figure 1-4-3.** ABPX の分子内スピロ環化平衡と各分子種の化学構造。(I) THF 溶液中および (III) 1% トリフルオロ酢酸 (TFA) /THF 溶液の発色 (左図) および発光 (右図) の様子。

3) ABPX のジカチオン型分子種 (ABPX<sup>(2H)</sup>) の発色・発光団であるキサントン環部位は、従来のローダミン系色素に比べてより拡張した  $\pi$  共役系を有する。そのため、従来のローダミン系色素に比べ、より長波長シフトした赤色から近赤外領域に光吸収と蛍光発光を示す<sup>37</sup>。また、ジカチオン型分子種は、高いモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) や蛍光量子収率を示すなど優れた光物性を有する。さらに、従来のローダミン系色素は分子集合状態では分子間のエネルギー移動により消光してしまう問題を有する一方で、ジカチオン型分子種はフタリド部位、およびアニリン部位の立体障害により、溶液状態と分子集合状態の両状態で赤色の蛍光発光を示す。

このように、光物性に優れた特徴を有するジカチオン型分子種を中心にこれまで研究が行われてきたが、スピロラクトン型分子種の光物性は未解明であった。その一方で、ローダミン系色素の研究において、スピロラクトン型分子種の発光特性に着目した研究も行われており、溶媒に依存して変化する蛍光波長など、フタリド部位が開環したカチオン型分子種とは全く異なる光物性が報告されている<sup>40</sup>。さらに、ローダミン系色素のフタリド部位は、電気<sup>41</sup>、熱<sup>42</sup>、光<sup>43,44</sup> などに応答して構造変化するクロミック機能を有していることも報告されている。以上の観点から、ABPX のスピロラクトン型分子種は、フタリド部位の向きが異なる *cis*、*trans* の構造異性体を有する特徴をもつため、従来のローダミン系色素では見られないユニークな光物性を見出す可能性を有する。さらに、単一分子状態や分子集合状態における本色素群の構造と光物性の解明で得られた知見をクロミック分子の原理へ利活用することは、新たな光応答性分子の開拓や学理の構築に加えて、種々の産業分野への発展につながる。

#### 第四節 本章のまとめ

有機蛍光色素は様々な分野で応用されているため、単一分子状態と分子集合状態の両状態で新たな蛍光特性を有する色素分子を開発することは重要である。また、外的刺激に応答して分子の光物性が可逆的に変化するクロミック機能を蛍光色素に付与することは、外的刺激のセンシングなどの新たなアプリケーションの開拓に貢献する。一方で、多くのクロミズムのメカニズムに関する研究は十分ではなく、クロミズムを有する有機蛍光色素のメカニズムを詳細に解明することは、新たな光応答性分子の開拓や分子の光物性を制御するための学理の構築、ひいては新たな応用法や産業の発展

に繋がることを期待される。そこで本研究では、ABPX のスピロラクトン型分子種に着目し、単一分子状態と分子集合状態における光物性と発光メカニズムを解明し、クロミック分子へ機能化することを研究の目的とした。本研究で用いる具体的な分子構造などは次章以降で述べる。

## 第五節 参考文献

1. Yuan, L.; Lin, W. Y.; Zheng, K. B.; He, L. W.; Huang, W. M. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 622-661.
2. Yang, Y. M.; Zhao, Q.; Feng, W.; Li, F. Y. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 192-270.
3. Basabe-Desmonts, L.; Reinhoudt, D. N.; Crego-Calama, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 993-1017.
4. Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.
5. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.
6. Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242-247.
7. Azuma, E.; Nakamura, N.; Kuramochi, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Sagami, I.; Tsubaki, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3492-3500.
8. Lei, Z.; Li, X.; Luo, X.; He, H.; Zheng, J.; Qian, X.; Yang, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2017**, *56*, 2979.
9. Martinez, C. R.; Iverson, B. L. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201.
10. Wurthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Moller, C. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
11. Cai, K.; Xie, J. J.; Zhao, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 28-31.
12. Spano, F. C. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429-439.
13. Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Zambianchi, M.; Bongini, A.; Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11971-11978.
14. Iida, A.; Yamaguchi, S. *Chem. Commun.* **2009**, *21*, 3002-3004.



15. Mei, J.; Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Tang, Y. H.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429-5479.
16. He, S. G.; Li, A. D. Q.; Yao, J. N. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11022-11025.
17. An, B. K.; Lee, D. S.; Lee, J. S.; Park, Y. S.; Song, H. S.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10232-10233.
18. Babu, S. S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973-2129.
19. Xie, Z. Q.; Yang, B.; Li, F.; Cheng, G.; Liu, L. L.; Yang, G. D.; Xu, H.; Ye, L.; Hanif, M.; Liu, S. Y.; Ma, D. G.; Ma, Y. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14152-14153.
20. Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Verlag GmbH, **2001**.
21. Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
22. Taguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2705-2709.
23. Irie, M.; Fulcaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174-12277.
24. Klajn, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148-184.
25. Ceroni, P.; Credi, A.; Venturi, M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4068-4083.
26. Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415-436.
27. Uno, S.; Kamiya, M.; Yoshihara, T.; Sugawara, K.; Okabe, K.; Tharhan, M. C.; Fujita, H.; Funatsu, T.; Okada, Y.; Tobita, S.; Urano, Y. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 681-689.
28. Okabe, K.; Inada, N.; Gota, C.; Harada, Y.; Funatsu, T.; Uchiyama, S. *Nat. Commun.* **2012**, *3*.
29. Day JH. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 65-80.
30. Takahashi, E.; Takaya, H.; Naota, T. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 4793-4802.
31. Ooyama, Y.; Kagawa, Y.; Fukuoka, H.; Ito, G.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *31*, 5321-5326.
32. Sagara, Y.; Mutai, T.; Yoshikawa, I.; Araki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1520-1521.
33. Nagura, K.; Saito, S.; Yusa, H.; Yamawaki, H.; Fujihisa, H.; Sato, H.; Shimoikeda, Y.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10322-10325.
34. Ito, H.; Saito, T.; Oshima, N.; Kitamura, N.; Ishizaka, S.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tsuge, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044-10045.
35. Sagara, Y.; Kato, T. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 5175-5178.
36. Kamino, S.; Horio, Y.; Komeda, S.; Minoura, K.; Ichikawa, H.; Horigome, J.; Tatsumi, A.; Kaji, S.; Yamaguchi, T.; Usami, Y.; Hirota, S.; Enomoto, S.; Fujita, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9013-9015.

37. Kamino, S.; Muranaka, A.; Murakami, M.; Tatsumi, A.; Nagaoka, N.; Shirasaki, Y.; Watanabe, K.; Yoshida, K.; Horigome, J.; Komeda, S.; Uchiyama, M.; Enomoto, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2131-2140.
38. Shirasaki, Y.; Kamino, S.; Tanioka, M.; Watanabe, K.; Takeuchi, Y.; Komeda, S.; Enomoto, S. *Chem. -Asian J.* **2013**, *8*, 2609-2613.
39. Kamino, S.; Murakami, M.; Tanioka, M.; Shirasaki, Y.; Watanabe, K.; Horigome, J.; Ooyama, Y.; Enomoto, S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 258-261.
40. Karpiuk, J.; Grabowski, Z. R.; Deschryver, F. C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3247-3256.
41. Wang, X. J.; Wang, S.; Gu, C.; Zhang, W. R.; Zheng, H. Z.; Zhang, J. J.; Lu, G. Y.; Zhang, Y. M.; Li, M. J.; Zhang, S. A. X. A. *Acs. Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 20196-20204.
42. Rosenthal, I.; Peretz, P.; Muszkat, K. A. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 350-353.
43. Knauer, K. H.; Gleiter, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1977**, *16*, 113-113.
44. Li, K.; Xiang, Y.; Wang, X.; Li, J.; Hu, R.; Tong, A.; Tang, B. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1643-1649.

## 第二章 スピロラクトン型分子種の光物性の解明

### 第一節 単一分子状態の光物性の解析

#### 第一項 各種溶媒中における光物性

スピロラクトン型分子種の光物性の解明にむけて、まず ABPX のプロトタイプである *cis*-, *trans*-ABPX-*N*-ethyl を用いて有機溶媒中と結晶（分子集合体）における光物性を調べた。*cis*-, *trans*-ABPX-*N*-ethyl は、既報に従い、2-[4-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾイル]安息香酸とレソルシノールをメタンスルホン酸中 110 °C で 4 時間加熱することで、72% の収率で *cis* 体並びに *trans* 体の 1:1 の混合物として合成した<sup>1</sup>。各異性体は、シリカゲルカラムトグラフィーによって spirolactone form *cis*-ABPX-*N*-ethyl (SL) と spirolactone form *trans*-ABPX-*N*-ethyl (*trans*-*N*-ethyl) に分離精製した (Figure 2-1-1)。

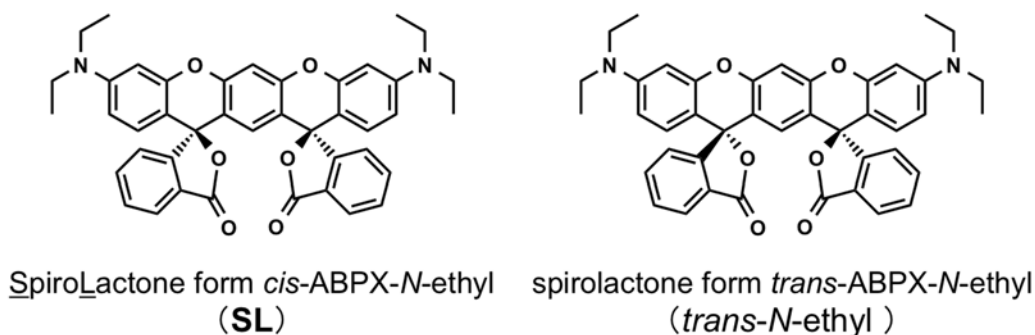
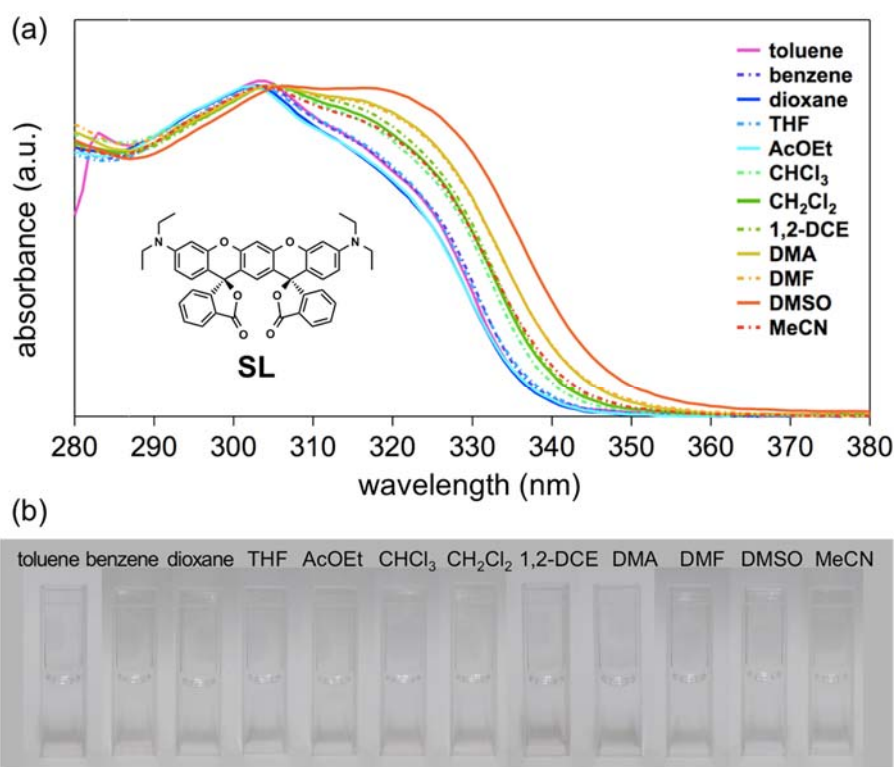


Figure 2-1-1. SL と *trans*-*N*-ethyl の化学構造

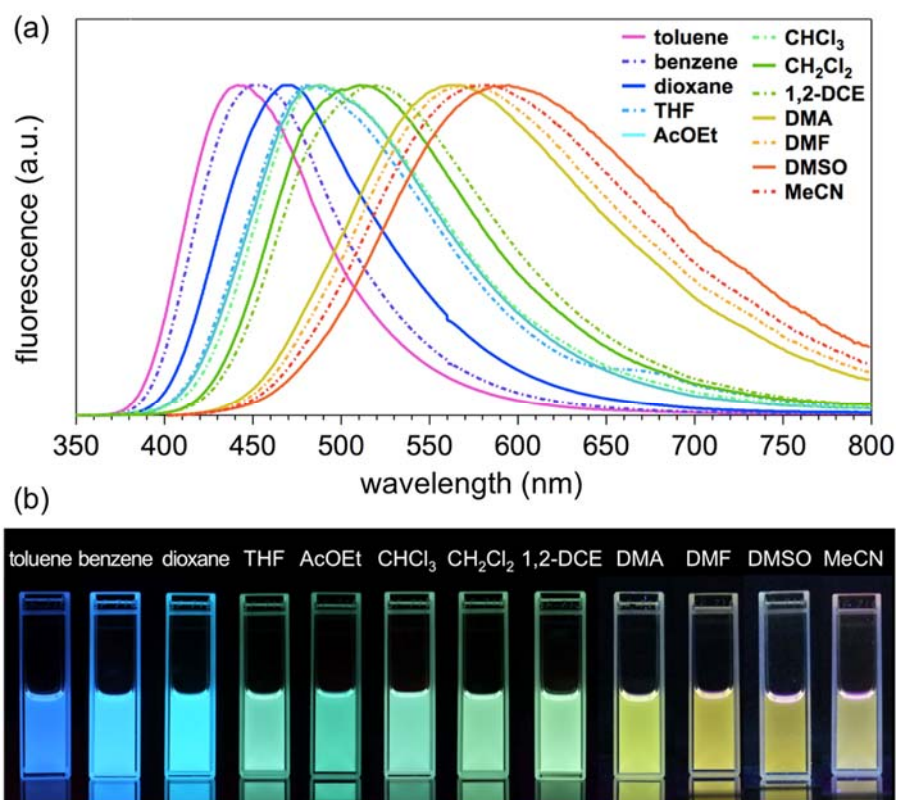
SL と *trans*-*N*-ethyl を、ベンゼン (benzene)、トルエン (toluene)、1,4-ジオキサン (dioxane)、テトラヒドロフラン (THF)、酢酸エチル (AcOEt)、クロロホルム (CHCl<sub>3</sub>)、ジクロロメタン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、1,2-ジクロロエタン (1,2-DCE)、ジメチルアセトアミド (DMA)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトニトリル (MeCN) に溶解させ、光物性を調べた。

SL は上記の有機溶媒中で、302 – 306 nm の紫外域に吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) をもつ吸収帯を示した (Figure 2-1-2)。 $\lambda_{\text{abs}}$  の吸光度で規格化したスペクトルの波形を有機溶

媒間で比較すると、有機溶媒の違いにより吸収末端が最大で 20 nm 程度の差が観測された。また、分子の光吸収の程度を表す指標であるモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) は 30,000 前後であった。続いて 305 nm の光励起による蛍光スペクトルを測定したところ、溶媒極性が低い toluene ( $\lambda_{fl}$  (蛍光極大波長) = 441 nm) や benzene ( $\lambda_{fl}$  = 451 nm) 中では青色蛍光が観測され、DMSO ( $\lambda_{fl}$  = 578 nm) や MeCN ( $\lambda_{fl}$  = 576 nm) などの高極性溶媒中では橙色蛍光が観測された (**Figure 2-1-3**)。また、 $\lambda_{fl}$  の蛍光強度で規格化したスペクトルの波形を有機溶媒間で比較すると、溶媒によって最大で 135 nm ( $5,300 \text{ cm}^{-1}$ ) の波長変化が観測された (**Table 2-1-1**)。続いて、これらの溶媒依存的な蛍光発光を溶媒極性の指標である  $E_T(30)$  値<sup>2</sup> を用いて解析するために、ストークスシフト値(吸収極大波数と蛍光極大波数の差:  $\text{cm}^{-1}$ ) を算出し  $E_T(30)$  値<sup>2</sup> に対してプロットした結果、強い正の相関 ( $r^2 = 0.963$ ) が得られた (**Figure 2-1-4**)。



**Figure 2-1-2.** (a) 有機溶媒中における SL の吸収スペクトルと (b) 室内灯下での発色の様子。各溶媒中の吸収スペクトルは、300 nm 付近の吸収極大波長 ( $\lambda_{abs}$ ) の吸光度を基準として規格化した。



**Figure 2-1-3.** (a) 有機溶媒中における SL の蛍光スペクトルと (b) 紫外光照射下 (305 nm) での蛍光の様子。各溶媒中の蛍光スペクトルは、蛍光極大波長 ( $\lambda_n$ ) の蛍光強度を基準として規格化した。

Table 2-1-1. SL の光物性

solvent	$E_T(30)$ <sup>*1</sup>	$\lambda_{\text{abs}}$ <sup>*2,3</sup>	$\lambda_{\text{fl}}$ <sup>*3,4,5</sup>	$\epsilon$ <sup>*6</sup>	Stokes shift		$\Phi_{\text{fl}}$ <sup>*7,8</sup>
	[kcal mol <sup>-1</sup> ]	[nm]	[nm]	[M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	[cm <sup>-1</sup> ]	
toluene	33.9	304	441	25400	137	10219	1.3
benzene	34.3	304	451	26400	147	10722	6.1
dioxane	36.0	303	471	27300	168	11772	1.2
THF	37.4	303	480	28300	177	12170	1.4
AcOEt	38.1	302	488	31900	186	12621	0.6
CHCl <sub>3</sub>	39.1	305	489	28800	184	12337	1.6
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40.7	305	510	27900	205	13179	2.3
1,2-DCE	41.3	305	518	25800	213	13482	1.2
DMA	42.9	305	559	27500	254	14898	-
DMF	43.2	304	567	26900	263	15258	-
DMSO	45.1	307	578	25800	271	15272	-
MeCN	45.6	304	576	27600	272	15534	-

<sup>\*1</sup> Parameters of solvent polarity. <sup>\*2</sup> Absorption maximum. <sup>\*3</sup> The dye concentration was 200  $\mu\text{M}$ . <sup>\*4</sup> Fluorescence emission maximum. <sup>\*5</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ . <sup>\*6</sup> Molar extinction coefficient at  $\lambda_{\text{abs}}$ . <sup>\*7</sup> Fluorescence quantum yield. <sup>\*8</sup> The dye concentration was 20  $\mu\text{M}$ .

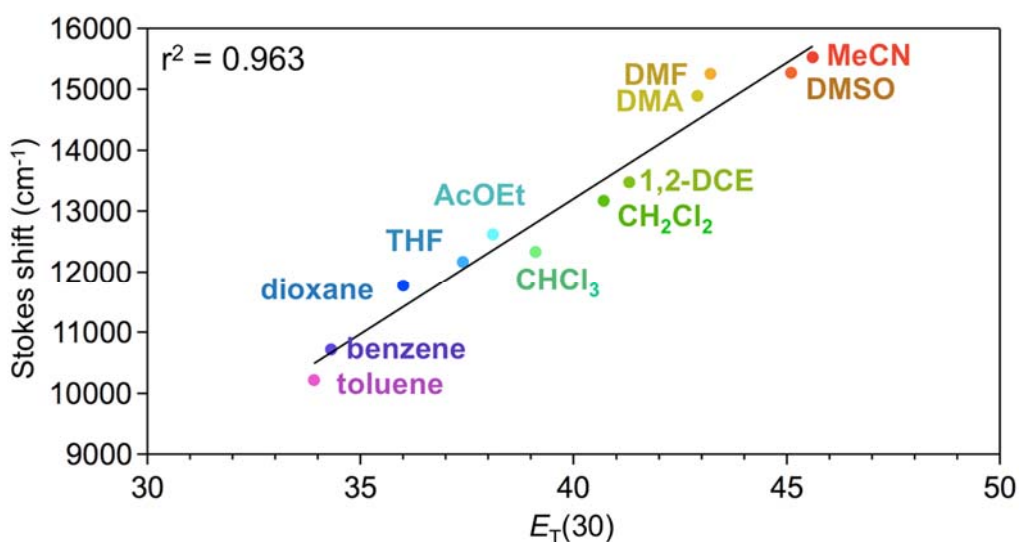
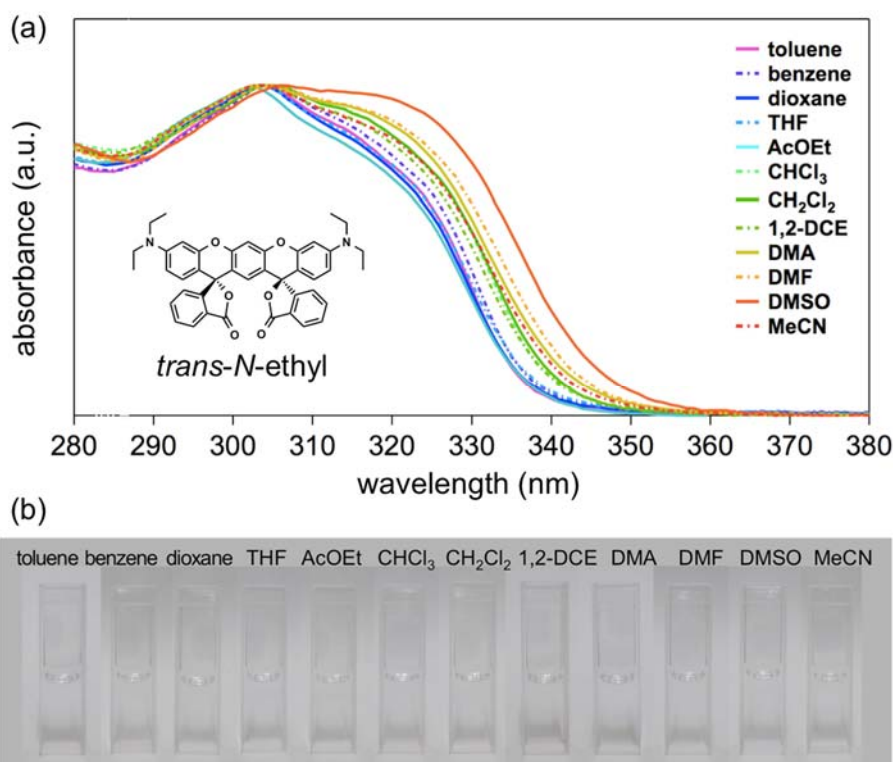
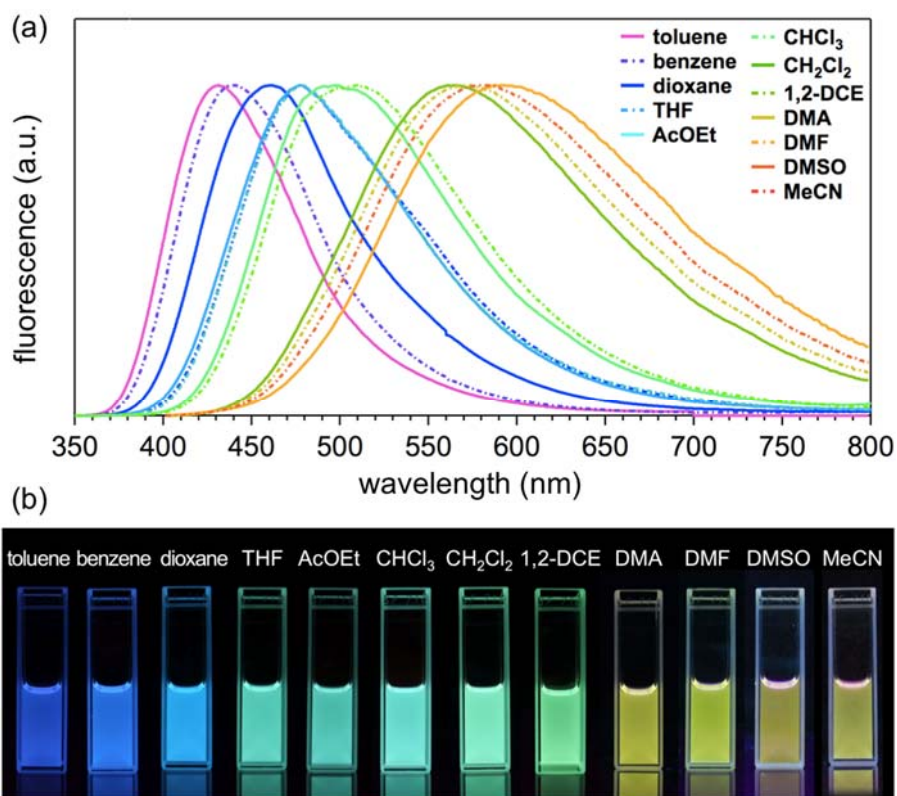


Figure 2-1-4. SL のストークスシフト値と溶媒極性パラメータ  $E_T(30)$  との相関

次に *trans-N-ethyl* の光物性も、**SL** と同様の有機溶媒中で調べた。*trans-N-ethyl* はこれらの溶媒中で、303–306 nm の紫外領域に吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) をもつスペクトルを示した (**Figure 2-1-5**)。  $\lambda_{\text{abs}}$  の吸光度で規格化したスペクトルの波形を有機溶媒間で比較すると、有機溶媒の違いにより吸収末端が最大で 10 nm 程度の差が観測された。また、分子の光吸収の程度を表す指標であるモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) は 30,000 前後であった。続いて、305 nm の光励起による蛍光スペクトルを測定したところ、溶媒極性が低い toluene ( $\lambda_{\text{fl}} = 431$  nm) や benzene ( $\lambda_{\text{fl}} = 439$  nm) 中では青色蛍光を示し、DMSO ( $\lambda_{\text{fl}} = 586$  nm) や MeCN ( $\lambda_{\text{fl}} = 578$  nm) などの高極性溶媒中では橙色蛍光を示した (**Figure 2-1-6**)。また、 $\lambda_{\text{fl}}$  の蛍光強度で規格化したスペクトルの波形を有機溶媒間で比較すると、溶媒によって最大で 155 nm ( $5,900$   $\text{cm}^{-1}$ ) の波長変化が観測された (**Table 2-1-2**)。また、 $E_{\text{T}}(30)$  値に対して *trans-N-ethyl* の各溶媒中におけるストークスシフト ( $\text{cm}^{-1}$ ) の値をプロットした結果、強い正の相関 ( $r^2 = 0.943$ ) が得られた (**Figure 2-1-7**)。



**Figure 2-1-5.** (a) 有機溶媒中における *trans-N-ethyl* の吸収スペクトルと (b) 室内灯下での発色の様子。各溶媒中の吸収スペクトルは、吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) 吸光度を基準として規格化した。



**Figure 2-1-6.** (a) 有機溶媒中における *trans-N-ethyl* の蛍光スペクトルと (b) 紫外光照射下 (305 nm) での蛍光の様子。各溶媒中の蛍光スペクトルは、蛍光極大波長 ( $\lambda_{fl}$ ) の蛍光強度を基準として規格化した。



Table 2-1-2. *trans-N*-ethyl の光物性

solvent	$E_T(30)$ <sup>*1</sup>	$\lambda_{\text{abs}}$ <sup>*2,3</sup>	$\lambda_{\text{fl}}$ <sup>*3,4,5</sup>	$\epsilon$ <sup>*6</sup>	Stokes shift		$\Phi_{\text{fl}}$ <sup>*7,8</sup>
	[kcal mol <sup>-1</sup> ]	[nm]	[nm]	[M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	[cm <sup>-1</sup> ]	
toluene	33.9	304	431	26900	127	9693	0.6
benzene	34.3	304	439	27200	135	10116	2.9
dioxane	36.0	304	461	28500	157	11203	0.9
THF	37.4	303	478	29900	175	12083	1.0
AcOEt	38.1	302	478	31200	176	12192	2.9
CHCl <sub>3</sub>	39.1	307	477	30300	170	11609	2.3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40.7	305	498	27400	186	12420	3.9
1,2-DCE	41.3	305	509	27800	204	13141	1.5
DMA	42.9	305	565	27700	254	14898	-
DMF	43.2	304	571	26400	258	15101	-
DMSO	45.1	306	586	23300	269	15288	-
MeCN	45.6	304	578	26900	272	15534	-

<sup>\*1</sup> Parameters of solvent polarity. <sup>\*2</sup> Absorption maximum. <sup>\*3</sup> The dye concentration was 200  $\mu\text{M}$ . <sup>\*4</sup> Fluorescence emission maximum. <sup>\*5</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ . <sup>\*6</sup> Molar extinction coefficient at  $\lambda_{\text{abs}}$ . <sup>\*7</sup> Fluorescence quantum yield. <sup>\*8</sup> The dye concentration was 20  $\mu\text{M}$ .

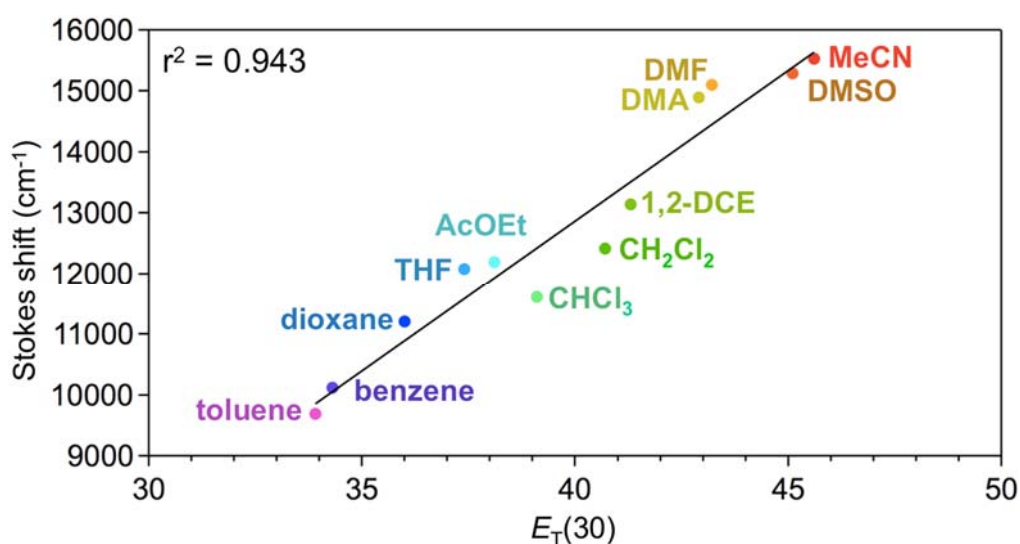
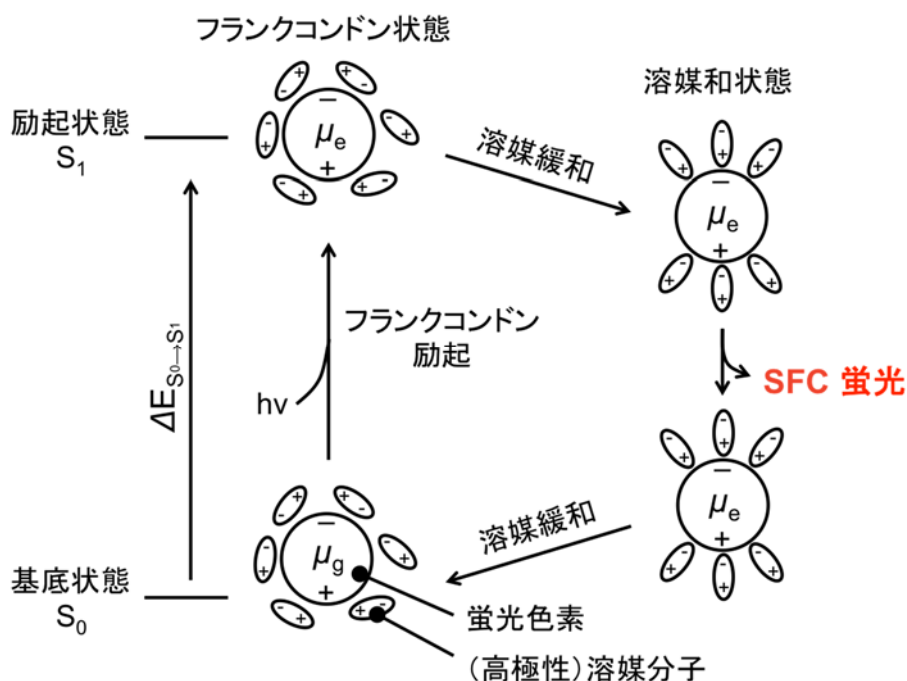


Figure 2-1-7. *trans-N*-ethyl のストークスシフト値と溶媒極性パラメータ  $E_T(30)$  との相関

以上の実験から、スピロラクトン型分子種は有機溶媒中で、吸収スペクトルは溶媒間でほとんど変化しない一方で、発光スペクトルは溶媒極性に依存して変化するソルバトフルオロクロミズム (SFC : Solvato Fluoro Chromism) を示すことがわかった。また、異性体間で光物性を比較すると、**SL** と *trans-N-ethyl* の両異性体は共に有機溶液中で SFC 示す一方で、各有機溶媒中の蛍光波長は数 nm から 10 nm 程度異なることがわかった。また、蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ ) も異性体間で差が観察され、toluene ( $\Phi_f$  : **SL** = 1.3%, *trans-N-ethyl* = 0.6%)、benzene ( $\Phi_f$  : **SL** = 6.1%, *trans-N-ethyl* = 2.9%)、AcOEt ( $\Phi_f$  : **SL** = 0.6%, *trans-N-ethyl* = 2.9%) では 2 倍以上の  $\Phi_f$  の差が観測された。また DMA より大きな  $E_T(30)$  値を有する溶媒では、正確なが測定できない程  $\Phi_f$  は低い値であった。

## 第二項 ソルバトフルオロクロミズム (SFC) のメカニズムの解析

SFC 蛍光は、蛍光分子が電子基底状態と比べて光励起状態で分極した構造を形成することに起因する<sup>3</sup>。すなわち **Figure 2-1-8** に示すように、光励起状態 (下図の フランクコンドン状態) で蛍光分子が分極した構造を形成すると、蛍光分子の周辺の溶媒分子が蛍光分子と静電的に相互作用する (**Figure 2-1-8** の 溶媒和状態)。さらに、この溶媒分子との相互作用によって、蛍光分子の  $S_1$  状態のエネルギーが低下する結果、光励起状態と電子基底状態のエネルギー差 (**Figure 2-1-8** の  $\Delta E_{S_0-S_1}$ ) が小さくなり蛍光波長が長波長シフトする SFC が観測される。これらの点から、SFC のメカニズム解明には、電子基底状態と光励起状態における蛍光分子と溶媒分子の相互作用を明らかにすることが必要である。



**Figure 2-1-8.** ソルバトフルオロクロミズム (SFC) の一般的なメカニズム : SFC は溶媒緩和に色素のエネルギーが利用され  $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  が変化するために起こる。図中の  $\mu_g$  と  $\mu_e$  は電子基底状態と励起状態における永久電気双極子モーメントを示し  $\mu_g$  より  $\mu_e$  の方が大きい。  $h\nu$  は光吸収エネルギーを示している。

## 2-1 Catalán の溶媒パラメータを用いた多変量解析

SFC 蛍光のメカニズム解明には、スピロラクトン型分子種の電子基底状態と光励起状態における溶媒分子との相互作用を明らかにする必要がある。一方で、溶媒はそれぞれ固有の双極子モーメントや分散力、酸性度、塩基性度などの溶媒パラメータを有しており、この溶媒パラメータが異なると色素と溶媒間で形成される相互作用の種類や強さも異なる。そこで、スピロラクトン型分子種と溶媒分子の間に働く相互作用の強さや種類を明らかにするために、溶媒の双極性、分極性、酸性度、塩基性度を考慮した溶媒パラメータである Catalán の溶媒パラメータを利用した多変量解析を行うこととした<sup>4</sup>。そこでまず Catalán の式 (1) を用い、各異性体の各有機溶媒中における吸収極大波数 ( $\nu_{\text{abs}} (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda_{\text{abs}}$ )、蛍光極大波数 ( $\nu_{\text{fl}} (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda_{\text{fl}}$ )、およびストークスシフト値 ( $\Delta\nu$ ) から物理化学パラメータ ( $y$ ) を算出した。

$$y = y_0 + a_{SP}SP + b_{SdP}SdP + c_{SA}SA + d_{SB}SB \quad (1)$$

式 (1) の SP、SdP、SA、SB はそれぞれ溶媒の分極性、双極性、酸性度、塩基性度を示し、SP および SdP と相関が高いと色素分子は溶媒と非特異的な相互作用を形成していることを示し、SA および SB と相関が高いと溶媒と水素結合などの特異的な相互作用を形成していることを示している。また、 $a_{SP}$ 、 $b_{SdP}$ 、 $c_{SA}$ 、 $d_{SB}$  は光物性値  $y$  に対する回帰係数を示している。一方で、本実験では、スピロラクトン型分子種のフタリド部位が開環し双性イオン型分子種を形成してしまうことを考慮し、プロトン性溶媒を用いなかった。したがって、本研究では式 (1) の SA 項を除いた多変量解析を行った (Table 2-1-3、および Table 2-1-4)。

解析の結果、各溶媒中での吸収極大波数 ( $\nu_{abs}$ ) は、単回帰分析では SP と弱い正の相関 (SL :  $r^2 = 0.523$ , *trans-N-ethyl* :  $r^2 = 0.459$ ) が得られた。その一方で、SdP および SB に対する有意な相関はなかった。また、変数を増やしても強い相関は得られなかった。

次に、蛍光極大波数 ( $\nu_{fl}$ ) の単回帰分析では SdP と強い相関 (SL :  $r^2 = 0.939$ , *trans-N-ethyl* :  $r^2 = 0.932$ ) が得られた。一方で、SP と SB に対しては有意な相関はなく、変数を増やしても SdP の単回帰分析の結果とほぼ同等の相関係数が得られた。最後に、ストークスシフト値の単回帰分析においては、 $\nu_{fl}$  と同様に SdP と強い正の相関 (SL :  $r^2 = 0.934$ , *trans-N-ethyl* :  $r^2 = 0.924$ ) が算出された。

**Table 2-1-3.** Catalán の溶媒パラメータを利用した **SL** の各種溶媒中における極大吸収波数 ( $\nu_{\text{abs}}$ )、極大蛍光波数 ( $\nu_{\text{fl}}$ )、およびストークスシフト ( $\Delta\nu$ ) の多変量解析

<b>y</b>	<b>y<sub>0</sub></b>	<b>SP</b>	<b>SdP</b>	<b>SB</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b><math>\nu_{\text{abs}}</math></b>	34255	-1850.26			0.523
	33032		-241		0.235
	32851			46	0.006
	34539	-1978	-276		0.828
	34279	-1869		-26	0.525
	33011		-344	247	0.367
	34452	-1883	-348	175	0.894
<b><math>\nu_{\text{fl}}</math></b>	17584	2889			0.007
	24179		-6515		0.939
	21197			-3957	0.247
	24293	-149	-6518		0.939
	21201	5		-3957	0.247
	24197		-6428	-208	0.939
	24401	268	-6429	-219	0.939
<b><math>\Delta\nu</math></b>	16670	-4734			0.020
	8852		8853		0.934
	11654			4003	0.271
	10246	-1830	6241		0.937
	13078	-1864		3931	0.274
	8815		6084	455	0.936
	10050	-1616	6081	394	0.939

**Table 2-1-4.** Catalán の溶媒パラメータを利用した *trans-N-ethyl* の各種溶媒中における極大吸収波数 ( $\nu_{\text{abs}}$ )、極大蛍光波数 ( $\nu_{\text{fl}}$ )、およびストークスシフト ( $\Delta\nu$ ) の多変量解析

<b>y</b>	<b>y<sub>0</sub></b>	<b>SP</b>	<b>SdP</b>	<b>SB</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b><math>\nu_{\text{abs}}</math></b>	34172	-1764			0.459
	32944		-138		0.075
	32782			186	0.095
	34349	-1844	-171		0.572
	34063	-1676		120	0.498
	32915		-285	351	0.334
	34206	-1688	-288	288	0.742
<b><math>\nu_{\text{fl}}</math></b>	16617	4444			0.012
	25132		-7617		0.932
	21746			-4905	0.275
	24441	906	-7602		0.932
	21067	889		-4870	0.276
	25183		-7364	-609	0.935
	24733	588	-7363	-588	0.935
<b><math>\Delta\nu</math></b>	17557	-6210			0.024
	7813		7479		0.924
	11036			5090	0.305
	9908	-2751	7431		0.929
	12996	-2566		4991	0.309
	7732		7080	962	0.933
	9474	-2277	7075	876	0.936

Catalán の溶媒パラメータを用いた多変量解析において、吸収極大波数 ( $\nu_{\text{abs}}$ ) は **SL** および *trans-N-ethyl* の電子基底状態の電子状態を反映し、蛍光極大波数 ( $\nu_{\text{fl}}$ ) とストークスシフト値 ( $\Delta\nu$ ) は光励起状態の電子状態をそれぞれ反映するパラメータである。したがって、電子基底状態 ( $\nu_{\text{abs}}$ ) において、**SL** および *trans-N-ethyl* と溶媒分子は相互作用を形成していないことが示された。一方で、光励起状態 ( $\nu_{\text{fl}}$ ,  $\Delta\nu$ ) では双極性を示すパラメータである **SdP** と強い正の相関が得られたことから、スピロラクトン型分子種は溶媒分子と非特異的に強い相互作用を形成していることが示唆された。以上の Catalán の多変量解析の結果より、SFC 蛍光はスピロラクトン型分子種が基底状態に比べて光励起状態で大きな永久電気双極子モーメント ( $\mu_e$ ) を形成し、分子内で分極していることに由来すると推定した。

## 2-2 励起状態の永久電気双極子モーメント ( $\mu_e$ ) の算出

色素分子の光励起状態の永久電気双極子モーメント ( $\mu_e$ ) を光物性の実験値を基に算出する方法には、算出方法の違いにより、Lippert-Mataga 理論<sup>5</sup>、Bilot-Kawski 理論<sup>6</sup>、 $E_{\text{T}}^{\text{N}}$  溶媒パラメータ<sup>2</sup> などが知られている。そこで本実験では上記の 3 つの解析法に加え、DFT 法を用いることで、実験・理論の両面から **SL** および *trans-N-ethyl* の  $\mu_e$  を算出した。

まず、Lippert-Mataga の式は、溶媒分子の誘電率 ( $\epsilon$ ) 屈折率 ( $n$ ) を用いて電子基底状態と光励起状態における溶質-溶媒相互作用のエネルギー差を見積もる式であり (2) で表される。

$$\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + \text{constant} \quad (2)$$

上記の式において  $\mu_g$  と  $\mu_e$  はそれぞれ電子基底状態と光励起状態の永久双極子モーメントを示し、 $h$  ( $= 6.6256 \times 10^{-27}$  erg) はプランク定数を  $c$  ( $= 2,9979 \times 10^{10}$  cm/s) は光速を  $a$  は溶質分子の分子半径を示す。 $a$  は **SL** および *trans-N-ethyl* の真密度を測定することで算出した (**SL** :  $a = 5.98$  Å, *trans-N-ethyl* :  $a = 5.95$  Å)。また、**SL** お

よび *trans-N-ethyl* の電子基底状態の永久電気双極子モーメント ( $\mu_g$ ) は、CAM-B3LYP/6-31G(d,p)<sup>7</sup> の計算条件で DFT 法から算出した (SL:  $\mu_g = 11.02$  D (デバイ), *trans-N-ethyl*:  $\mu_g = 4.88$  D)。上記の式を基に  $\mu_e$  の算出を行ったところ、基底状態よりも 10 D ( $1\text{D} = 3.33564 \times 10^{-30}$  C (クーロン) m) 以上大きな値 (SL:  $\mu_e = 28.31$  D, *trans-N-ethyl*:  $\mu_e = 23.71$  D) が得られた。

一方で、Lippert-Mataga の式は溶質分子の分極率を無視しているため、溶媒分子により誘起される双極子モーメントなどの二次的な摂動効果が反映されておらず、 $\mu_e$  が過大評価される傾向がある。そこで、溶質分子の分極率も考慮した Bilot-Kawski 理論を用いて  $\mu_e$  の算出を行った。

Bilot-Kawski 理論では (3) ~ (6) の式に従い、各溶媒中における吸収 ( $\nu_{\text{abs}}$ ) と蛍光 ( $\nu_{\text{fl}}$ ) の極大波数をプロットすることで  $m_1$  と  $m_2$  を求め、その値から  $\mu_e$  を算出した (Figure 2-1-9 および Figure 2-1-10)。 $f_{\text{BK}}(\epsilon, n)$  と  $g_{\text{BK}}(n)$  は溶媒パラメータを示す。

$$\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}} = m_1 \cdot f_{\text{BK}}(\epsilon, n) + \text{const.} \quad (3)$$

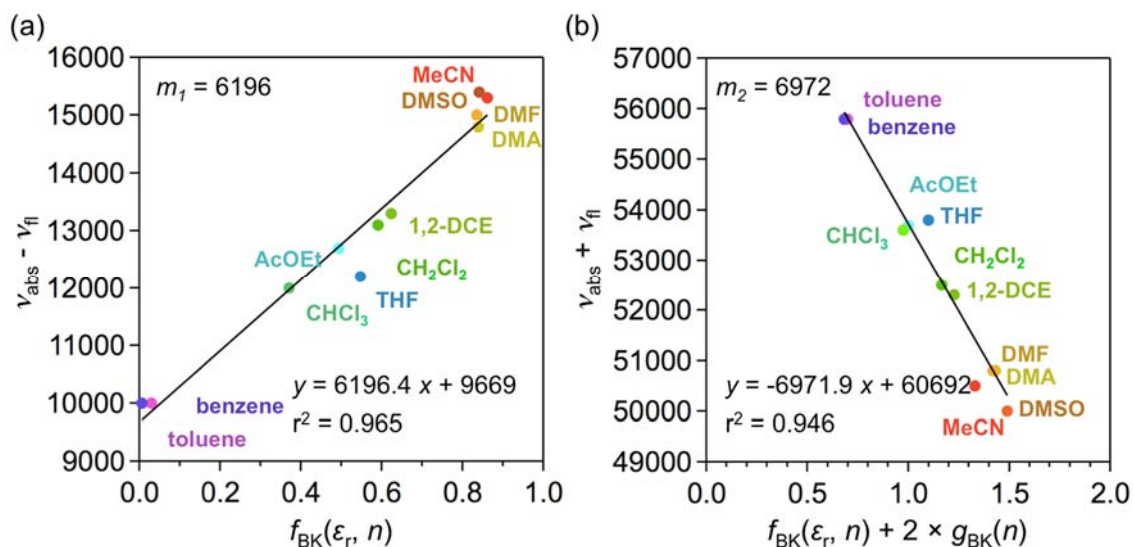
$$\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{fl}} = -m_2 \cdot [f_{\text{BK}}(\epsilon, n) + 2g_{\text{BK}}(n)] + \text{const.} \quad (4)$$

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (5)$$

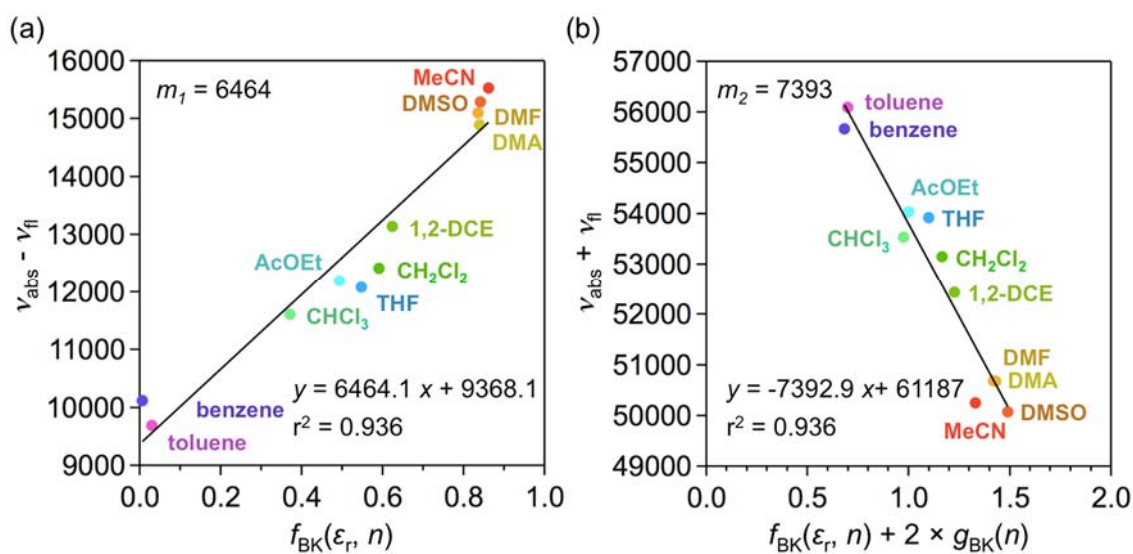
$$m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \quad (6)$$

式 (3)、(4) を利用して算出した結果、SL では  $m_1 = 6196 \text{ cm}^{-1}$  ( $r^2 = 0.965$ )、 $m_2 = 6972 \text{ cm}^{-1}$  ( $r^2 = 0.946$ ) が得られ、*trans-N-ethyl* では  $m_1 = 6464 \text{ cm}^{-1}$  ( $r^2 = 0.936$ )、 $m_2 = 7393 \text{ cm}^{-1}$  ( $r^2 = 0.936$ ) が得られた。この結果を基に  $\mu_e$  を算出した結果、SL = 16.37 D、*trans-N-ethyl* = 13.36 D が得られた。





**Figure 2-1-9.** 様々な有機溶媒中における SL の (a)  $f_{BK}(\epsilon_r, n)$  に対する  $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}}$  のプロットと (b)  $f_{BK}(\epsilon_r, n) + 2 \times g_{BK}(n)$  に対する  $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}}$  のプロット



**Figure 2-1-10.** 様々な有機溶媒中における *trans-N-ethyl* の (a)  $f_{BK}(\epsilon_r, n)$  に対する  $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}}$  のプロットと (b)  $f_{BK}(\epsilon_r, n) + 2 \times g_{BK}(n)$  に対する  $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}}$  のプロット

$E_T^N$  値 (および  $E_T(30)$  値) はベタイン色素の長波長側の光吸収における分子の遷移エネルギーを基に算出された値である。特に  $E_T^N$  値はベタイン色素の電子遷移エネルギー ( $E_T$ ) を基に算出された規格化された溶媒パラメータであり、式 (7) で表される。

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvent}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{water}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{solvent}) - 30.7}{32.4} \quad (7)$$

上記の式から求めた  $E_T^N$  値を用いて式 (8) から  $\mu_e$  を算出することができる

$$\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}} = 11307.6 \left[ \left( \frac{\Delta\mu}{\Delta\mu_B} \right)^2 \left( \frac{a_B}{a} \right)^3 \right] E_T^N + \text{const.} \quad (8)$$

式 (8) において、 $\Delta\mu_B$  はベタイン色素の電子遷移に伴う永久電気双極子モーメントの変化量 ( $\Delta\mu_B = 9 \text{ D}$ ) であり、 $a_B$  はベタイン色素の分子半径 ( $a_B = 6.2 \text{ \AA}$ ) である。 $\Delta\mu$  と  $a$  は **SL** および *trans-N-ethyl* の電子遷移に伴う永久電気双極子モーメントの変化量と分子半径 (**SL** :  $a = 5.98 \text{ \AA}$ , *trans-N-ethyl* :  $a = 5.95 \text{ \AA}$ ) をそれぞれ示している。

式 (8) を利用し、各溶媒中における光物性の値 ( $\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}}$ ) を  $E_T^N$  値に対してプロットした結果、強い正の相関 (**SL** :  $r^2 = 0.933$ , *trans-N-ethyl* :  $r^2 = 0.932$ ) が得られた (**Figure 2-1-11** および **Figure 2-1-12**)。そこで、光物性値のプロットにおける傾きの値 (**SL** :  $B = 15716$ , *trans-N-ethyl* :  $B = 16809$ ) を用いて式 (8) から  $\Delta\mu$  を算出した結果、それぞれ  $9.81 \text{ D}$  (**SL**)、 $9.88 \text{ D}$  (*trans-N-ethyl*) であった。このことから  $\mu_e$  は  $20.82 \text{ D}$  (**SL**)、 $14.76 \text{ D}$  (*trans-N-ethyl*) であることがわかった。

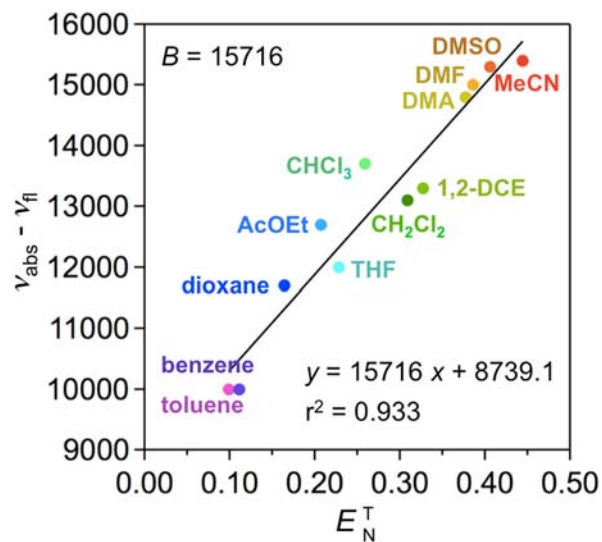


Figure 2-1-11. 様々な有機溶媒中における SL の  $v_{\text{abs}} - v_{\text{fl}}$  の  $E_N^T$  に対するプロット

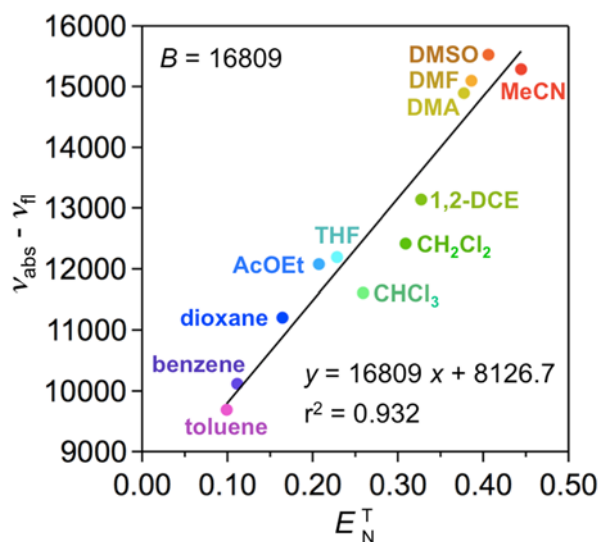


Figure 2-1-12. 様々な有機溶媒中における *trans*-N-ethyl の  $v_{\text{abs}} - v_{\text{fl}}$  の  $E_N^T$  に対するプロット

最後に、理論化学計算を用いて理論的に  $\mu_e$  を算出した。量子化学計算では、ある分子の波動関数 ( $\Psi$ ) を求めることができれば、分子の最安定構造や吸収・発光特性などの様々な情報が得られる。しかしながら、分子のような多電子系では多体問題が原因でシュレーディンガー方程式を解くことができないため、実際には近似した計算方法が用いられる。密度汎関数法 (density functional theory : DFT) はハミルトニアン演算子を波動関数に対する演算子ではなく電子密度で表されたポテンシャル汎関数として考えることで、多電子系の電子状態計算を高速化することが可能な計算手法である。また、計算条件については、これまでの実験からスピロラクトン型分子種は励起状態で分極した構造を形成していると考えられるため、正確な計算には分極状態を再現するために長距離電子間の交換相互作用を補正する必要がある。そこで本実験では CAM-B3LYP 長距離補正交換汎関数<sup>7</sup> を用い、基底関数には 6-31G(d,p) を用いた。計算では、まず CAM-B3LYP/6-31G(d,p) の計算条件で電子基底状態の SL および *trans-N-ethyl* の構造最適化を行い、続いてこの最適化した分子構造に対して、TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) の条件で励起状態 ( $S_1$  状態) の構造最適化を行うことで  $\mu_e = 19.62$  D を得た。

実験および理論から算出した各異性体の  $\mu_e$  を Table 2-1-5 および Table 2-1-6 にまとめた。全ての計算で電子基底状態に比べ光励起状態の方が永久電気双極子モーメントの値が大きいことから、スピロラクトン型分子種は光励起状態で大きな  $\mu_e$  を有しており、分子内で分極した構造を形成していることがわかった。

**Table 2-1-5.** SL の電子基底状態 ( $\mu_g$ ) および光励起状態 ( $\mu_e$ ) の永久電気双極子モーメント

SL; $\mu_g$ (calculated) = 11.01 [D] <sup>*1</sup> , $a$ = 5.98 [Å]		
Lippert-Mataga	$\mu_e = 28.31$ [D] <sup>*2</sup>	$\Delta\mu = 17.30$ [D]
Bilot-Kawski	$\mu_e = 16.37$ [D] <sup>*2</sup>	$\Delta\mu = 5.36$ [D]
$E_N^T$	$\mu_e = 20.82$ [D] <sup>*2</sup>	$\Delta\mu = 9.81$ [D]
DFT <sup>*1</sup>	$\mu_e = 20.54$ [D] <sup>*2</sup>	$\Delta\mu = 9.53$ [D]

<sup>\*1</sup>  $\mu_g$  and  $\mu_e$  were calculated by using the CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.

<sup>\*2</sup>  $\mu_e$  was estimated using  $\mu_g$ (calculated).

**Table 2-1-6.** *trans-N-ethyl* の電子基底状態 ( $\mu_g$ ) および光励起状態 ( $\mu_e$ ) の永久電気双極子モーメント

<i>trans-N-ethyl</i> ; $\mu_g$ (calculated) = 4.88 [D] <sup>*1</sup> , $a$ = 5.95 [Å]		
Lippert-Mataga	$\mu_e = 23.71$ [D] <sup>*2</sup>	$\Delta\mu = 18.83$ [D]
Bilot-Kawski	$\mu_e = 13.36$ [D] <sup>*2</sup>	$\Delta\mu = 8.48$ [D]
<i>E</i>	$\mu_e = 14.76$ [D] <sup>*2</sup>	$\Delta\mu = 9.88$ [D]
DFT <sup>*1</sup>	$\mu_e = 19.62$ [D] <sup>*2</sup>	$\Delta\mu = 14.74$ [D]

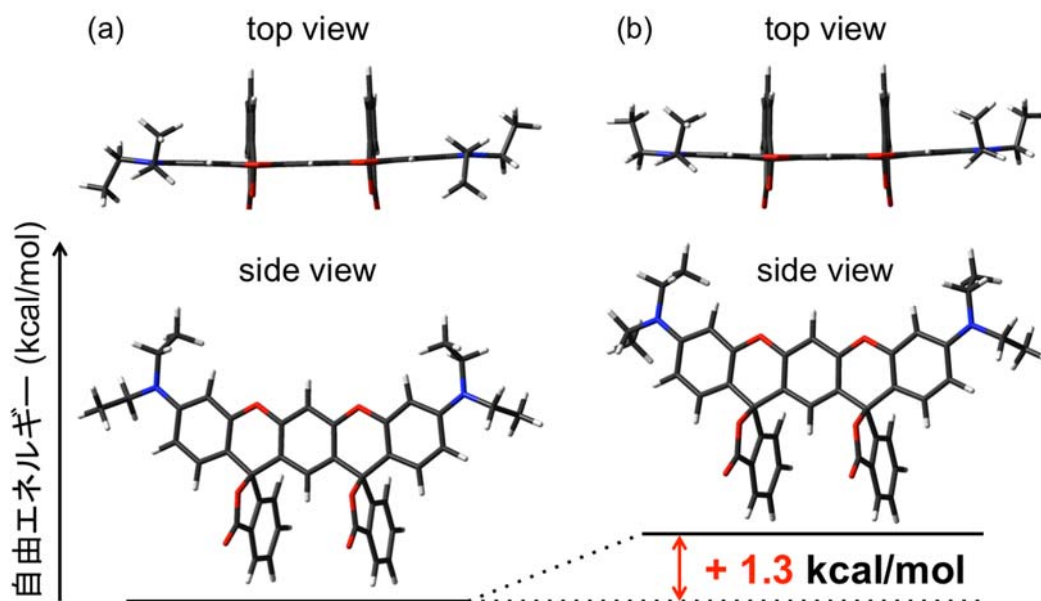
<sup>\*1</sup>  $\mu_g$  and  $\mu_e$  were calculated by using the CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of theory.

<sup>\*2</sup>  $\mu_e$  was estimated using  $\mu_g$ (calculated).

### 2-3 静電ポテンシャルマップを用いた励起状態の電子構造の可視化

これまでの研究で、スピロラクトン型分子種は光励起状態において、基底状態に比べて大きな永久電気双極子モーメント ( $\mu_e$ ) を持つため分子内で分極した構造を形成していることがわかった。また、DFT 法により算出した  $\mu_e$  は、実験値から算出した  $\mu_e$  と近い値が得られたことから、理論計算より光励起状態の分子構造を議論することが可能と考えた。そこで、光励起状態におけるスピロラクトン型分子種の電子密度を解明するために、**SL** および *trans-N-ethyl* の励起状態 ( $S_1$ ) の分子構造と静電ポテンシャルマップを算出した。また、計算条件には、双極子モーメントを算出したときと同様に CAM-B3LYP/6-31G(d,p) を用いた。

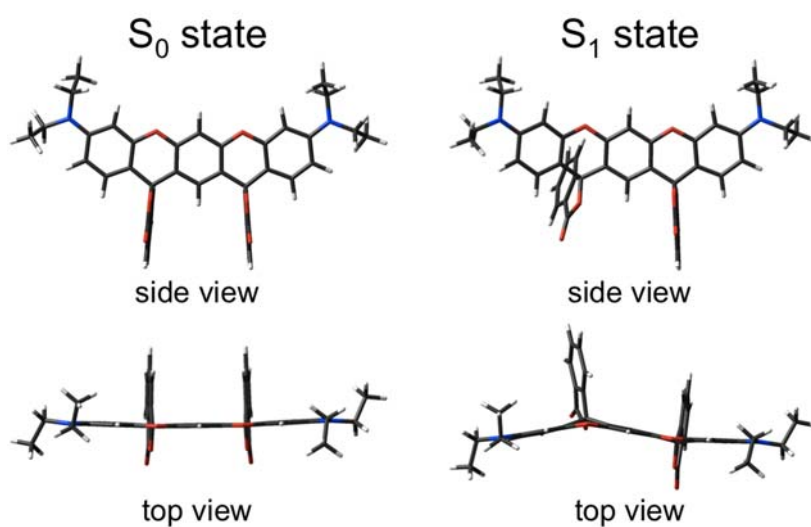
**SL** および *trans-N-ethyl* には、ジエチルアニリン部位のエチル基の向きにより立体配座異性体が存在するため、まず、**Figure 2-1-13** でそれぞれの立体配座異性体の最安定構造を求め、全エネルギーを比較した。その結果、*N*-エチル基が互いに逆の方向を向いた配座異性体の方が同じ方向を向いた配座異性体に比べ 1.3 kcal/mol 程度熱力学的に安定であることがわかった。そこで、以後の **SL** および *trans-N-ethyl* の DFT 計算は、エチル基が互いに逆の方向を向いた配座異性体を用いて構造最適化計算を行った (**Figure 2-1-13**)。



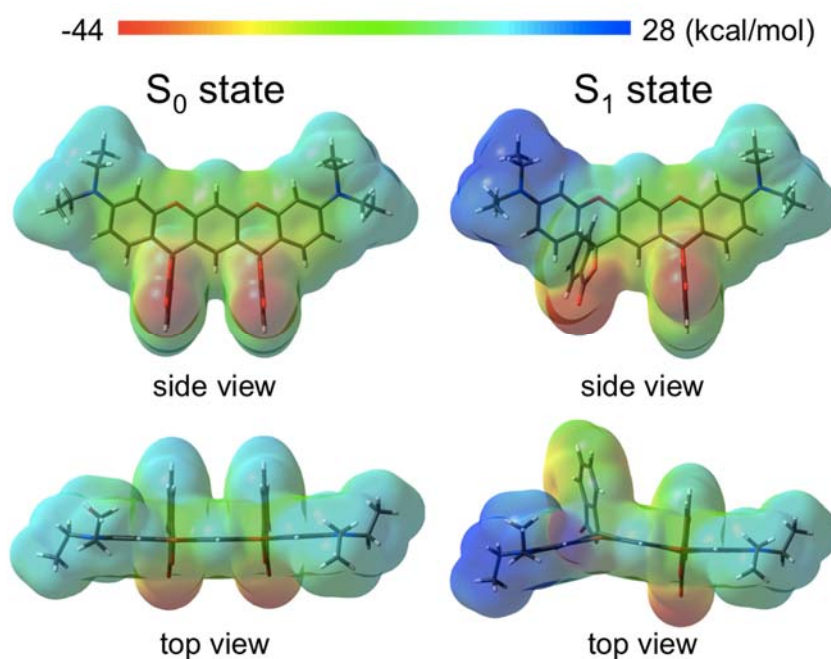
**Figure 2-1-13.** CAM-B3LYP/6-31G(d,p) の条件で計算した、*N*-エチル基が (a) 逆方向を向いた配座異性体と (b) 同じ方向を向いた配座異性体の最安定化構造。振動解析により求めた自由エネルギーの比較では (a) のほうが (b) より約 1.3 kcal/mol エネルギーが低く、より安定であることが示唆された。

まず、**SL** の電子基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1$ ) の構造を求めた結果、 $S_1$  状態では  $S_0$  状態に比べ、発色団部位であるキサントレン環部位が左右非対称に湾曲した分子構造を形成していることがわかった (**Figure 2-1-14**)。

**Figure 2-1-15** に算出した **SL** の静電ポテンシャルマップを示す。この静電ポテンシャルマップにおいて、青色部分が正電荷を、赤色部分が負電荷をそれぞれ示している。電子基底状態 ( $S_0$ ) と励起状態 ( $S_1$ ) を比較すると、 $S_1$  状態において、大きく湾曲した側のキサントレン環部位のジエチルアニリンと隣接したフタリド部位で大きく分極した電荷分離 ( $CS^* : *$  は励起状態であることを示す) 状態を形成していることがわかった。

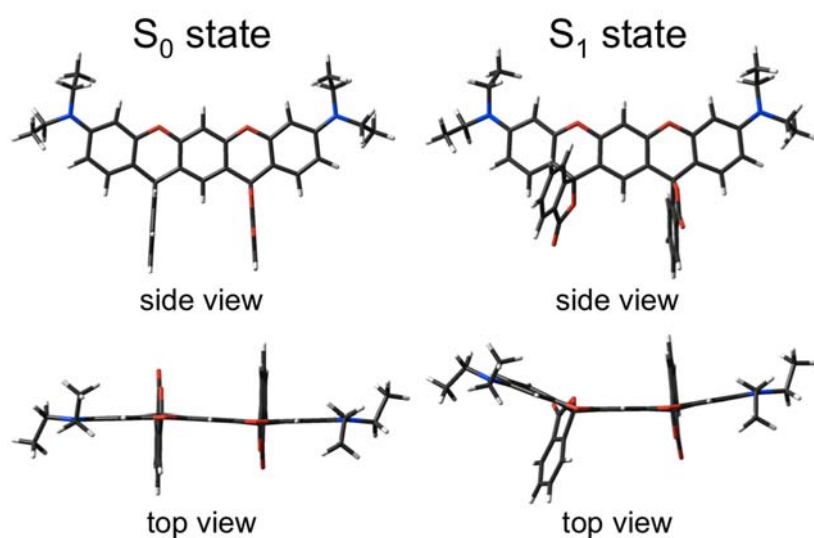


**Figure 2-1-14.** CAM-B3LYP/6-31G(d,p) で算出した SL の電子基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1$ ) における分子構造



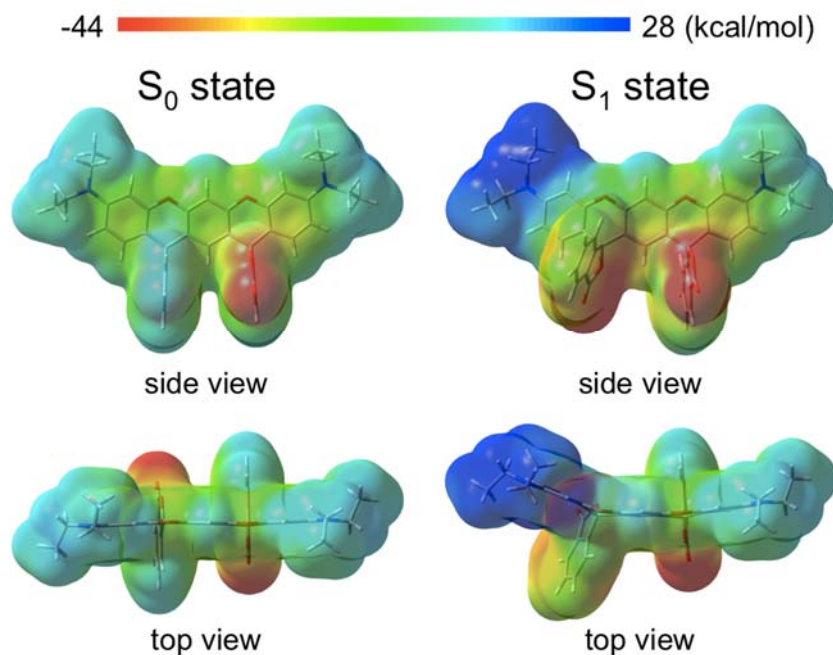
**Figure 2-1-15.** CAM-B3LYP/6-31G(d,p) で算出した SL の電子基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1$ ) における静電ポテンシャルマップ

次に *trans-N-ethyl* では、**SL** と同様に、電子基底状態では平面であったキサントン環部位が励起状態 ( $S_1$ ) では左右非対称に湾曲することがわかった (**Figure 2-1-16**)。また、静電ポテンシャルマップに関しても、**SL** と同様に湾曲した側のキサントン環のアニリン部位とフタリド部位で強く電荷分離した **CS\*** 状態を形成することがわかった (**Figure 2-1-17**)。



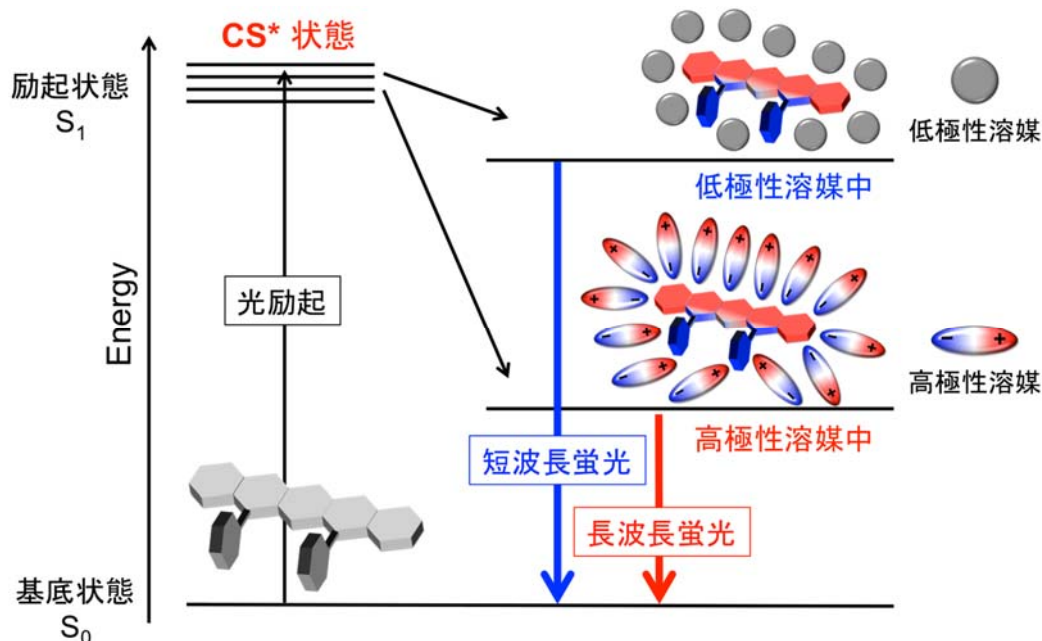
**Figure 2-1-16.** CAM-B3LYP/6-31G(d,p) で算出した *trans-N-ethyl* の電子基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1$ ) における分子構造





**Figure 2-1-17.** CAM-B3LYP/6-31G(d,p) で算出した *trans-N-ethyl* の電子基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1$ ) における静電ポテンシャルマップ

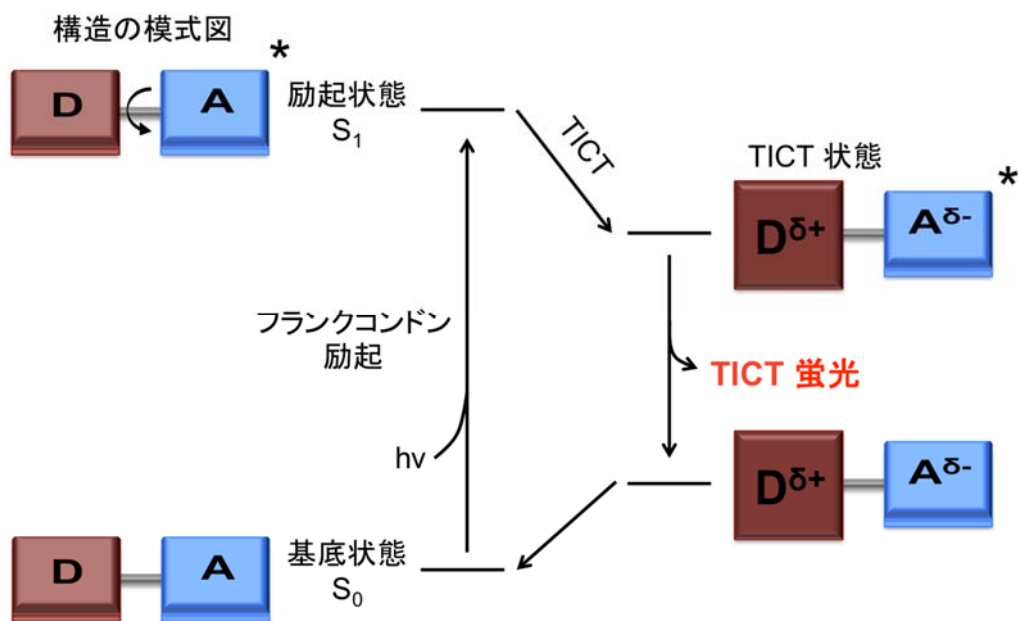
以上の結果より、スピロラクトン型分子種は光励起状態でアニリン部位とフタリド部位で電荷分離した  $CS^*$  状態を形成していることが示唆された。そして、この  $CS^*$  状態は Catalán の多変量解析から示されたように、溶媒と非特異的な相互作用を形成する。この溶媒との相互作用によって励起エネルギーが低下し、 $S_1$  と  $S_0$  のエネルギー差 ( $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$ ) が狭まることで蛍光色が変化する。(Figure 2-1-18)。このとき、溶媒の極性によって、安定化された励起状態のエネルギーが異なるため、溶媒によって蛍光色が異なる SFC 蛍光が観察されると結論づけた。



**Figure 2-1-18.** スピロラクトン型分子種のソルバトフルオロクロミズム (SFC) のメカニズム。 $CS^*$  状態のスピロラクトン型分子種は溶媒和することで安定化する。すなわち、溶媒和によって  $CS^*$  状態 (励起状態) のエネルギーが低下するため、基底状態と励起状態のエネルギー差が小さくなり、蛍光波長が長波長シフトする。このとき、溶媒分子の極性の違いにより  $CS^*$  状態のスピロラクトン型分子種との相互作用の強さが異なるため、蛍光波長が溶媒によって変化したと考えられる。

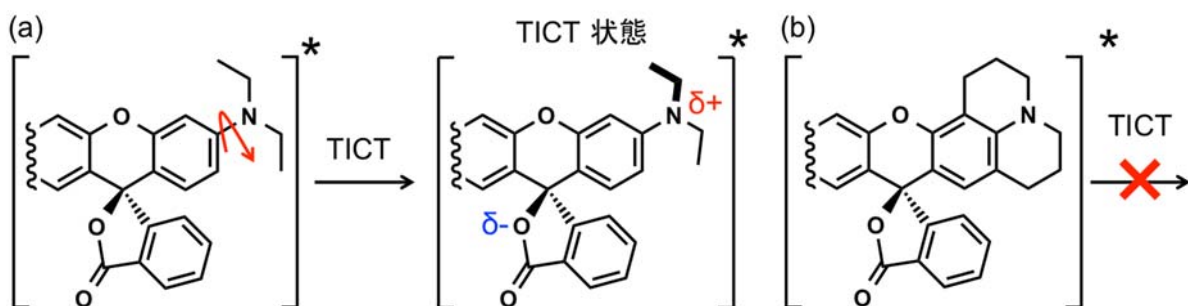
#### 2-4 $CS^*$ 状態の形成と分子構造の関係の解明

蛍光分子が光励起状態で  $CS^*$  状態を形成する一般的な機構の 1 つに、TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer) 機構が知られている<sup>8</sup> (Figure 2-1-19)。この TICT 機構では、光励起状態 (Figure 2-1-19 の  $S_1$ ) で、電子供与性 (D : Donor) 部位から電子求引性 (A : Acceptor) 部位への電子移動が起こる際に、電子供与性部位がねじれた構造を形成する (Figure 2-1-19 の TICT 状態)。そして、この構造のねじれによって D 部位から A 部位へ電荷が移動し  $CS^*$  状態 ( $D^{\delta+}-A^{\delta-}$ ) が形成される。またこのとき、D-A 結合の  $\pi$  共役系も切断されるため、逆電子移動が抑制され  $CS^*$  状態が安定化する。

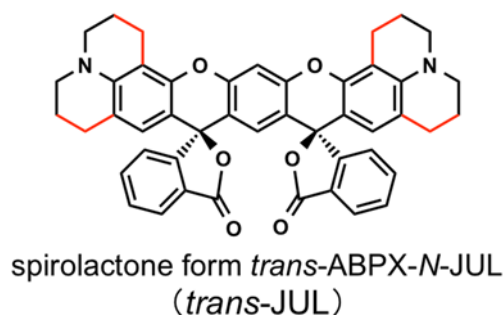


**Figure 2-1-19.** TICT 蛍光のメカニズム。光励起状態で電子供与性部位 (図の D) が電子求引性部位 (図の A) に対してねじれることで分子内電荷移動 (ICT: Intramolecular Charge Transfer) が起こり、TICT 状態が形成される。ねじれた構造は基底状態で元の平面構造に戻る。図中の「\*」は光励起状態であることを示す。

このような背景から、スピロラクトン環型分子種の  $CS^*$  状態の形成はアミン部位の光励起状態でのねじれ構造に由来するのではないかと推定した。すなわち、アミン部分のねじれ構造を抑制すれば TICT 機構で  $CS^*$  状態を形成できないため、SFC 蛍光が観察されないと考えた (**Figure 2-1-20**)。そこで、アニリン部位を 6 員環構造で剛直に固定した spiro lactone form *trans*-ABPX-*N*-JUL (*trans*-JUL) を合成し、 $CS^*$  状態の形成と分子構造の関係を調べた (**Figure 2-1-21**)。



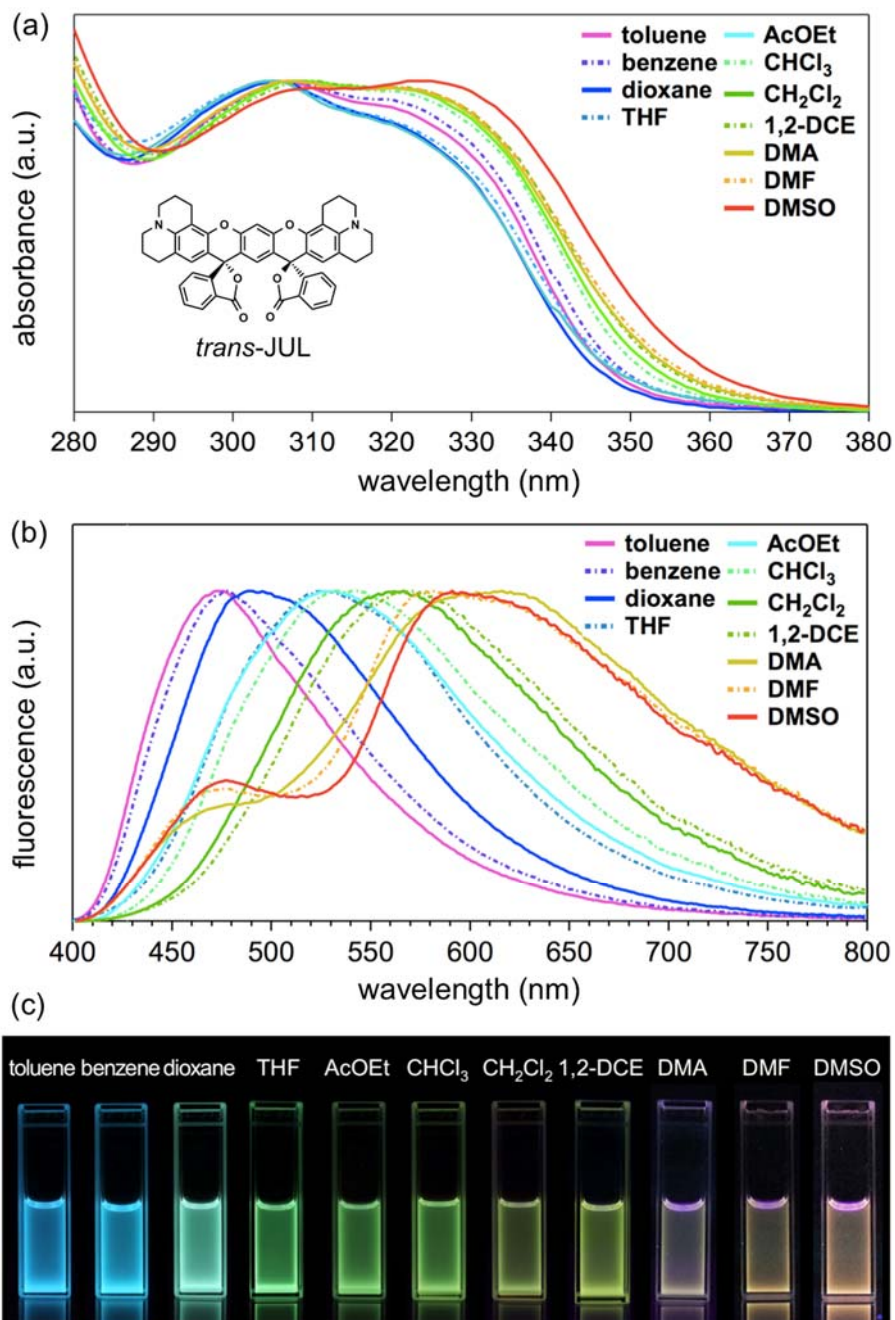
**Figure 2-1-20.** 光励起状態において TICT 機構により (a)  $CS^*$  状態を形成できる分子構造と (b) 形成できない分子構造



**Figure 2-1-21.** *trans*-JUL の化学構造。*trans*-*N*-ethyl のアミン部位の配座がキサンテン環部位に対して平面に固定された構造を有する (赤線)。

まず、*cis*-, *trans*-ABPX-*N*-JUL は既報<sup>10</sup> に従い、対応するベンゾフェノン誘導体とレスルシノールから加熱縮合法により 52% の収率で合成した。また、溶液中の光物性に関して、*cis*, *trans* の異性体間で類似した吸収・蛍光スペクトルの溶媒依存性が観測されたため、以下、*trans*-JUL のデータを中心に述べる。

各種溶媒中で *trans*-JUL (200  $\mu$ M) は 305 ~ 310 nm 付近 (DMSO 中では 324 nm) に吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) を示した (**Figure 2-1-22**)。  $\lambda_{\text{abs}}$  の吸光度で規格化したスペクトルの波形を有機溶媒間で比較すると、有機溶媒の違いにより吸収末端が最大で 10 nm 程度の差が観測された。また、分子の光吸収の程度を表す指標であるモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) は 25,000 前後であった。一方蛍光スペクトルは溶媒間で大きな波長シフトが観測され、**SL** や *trans*-*N*-ethyl に比べて若干の長波長シフトが観測された。溶媒極性が低い toluene (蛍光極大波長 ( $\lambda_{\text{fl}}$ ) = 473 nm) や benzene ( $\lambda_{\text{fl}}$  = 478 nm) 中では青色蛍光を示し、DMF ( $\lambda_{\text{fl}}$  = 583 nm) や DMSO ( $\lambda_{\text{fl}}$  = 596 nm) などの高極性溶媒中では橙色発光が観測された。また、 $\lambda_{\text{fl}}$  の蛍光強度で規格化したスペクトルの波形を有機溶媒間で比較すると、溶媒によって最大で 143 nm (4,900  $\text{cm}^{-1}$ ) の波長変化が観測された (**Table 2-1-7**)。この蛍光波長シフトは溶媒極性パラメータである  $E_{\text{T}}(30)$  値と相関したことから ( $r^2 = 0.943$ )、アミン部位が剛直に固定化された *trans*-JUL でも SFC を示すことが明らかとなった (**Table 2-1-7**、および **Figure 2-1-23**)。



**Figure 2-1-22.** 各種有機溶媒中における *trans*-JUL の (a) 吸収スペクトルと (b) 蛍光スペクトル、および (b) 紫外光照射下 (305 nm) での蛍光の様子。各溶媒中の吸収スペクトルと蛍光スペクトルは、吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) もしくは蛍光極大波長 ( $\lambda_{\text{fl}}$ ) の強度を基準として規格化した。

Table 2-1-7. *trans*-JUL の光物性

solvent	$E_T(30)^{*1}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{abs}^{*2,3}$ [nm]	$\lambda_{fl}^{*3,4}$ [nm]	$\epsilon^{*5}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Stokes shift [nm]	Stokes shift [cm <sup>-1</sup> ]
toluene	33.9	307	473	22900	166	11432
benzene	34.3	308	478	24100	170	11547
dioxane	36.0	305	490	23800	185	12379
THF	37.4	305	525	25100	220	13739
AcOEt	38.1	304	532	21000	228	14098
CHCl <sub>3</sub>	39.1	307	534	24500	227	13847
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40.7	309	559	24700	250	14473
1,2-DCE	41.3	308	572	21400	264	14985
DMA	42.9	307	616	22000	309	16340
DMF	43.2	307	583	21500	276	15421
DMSO	45.1	324	596	21400	272	14086

\*1 Parameters of solvent polarity. \*2 Absorption maximum. \*3 The dye concentration was 200  $\mu$ M. \*4 Fluorescence emission maximum. \*5  $\lambda_{ex} = 305$  nm. \*6 Molar extinction coefficient at  $\lambda_{abs}$ . \*7 Fluorescence quantum yield. \*8 The dye concentration was 20  $\mu$ M.

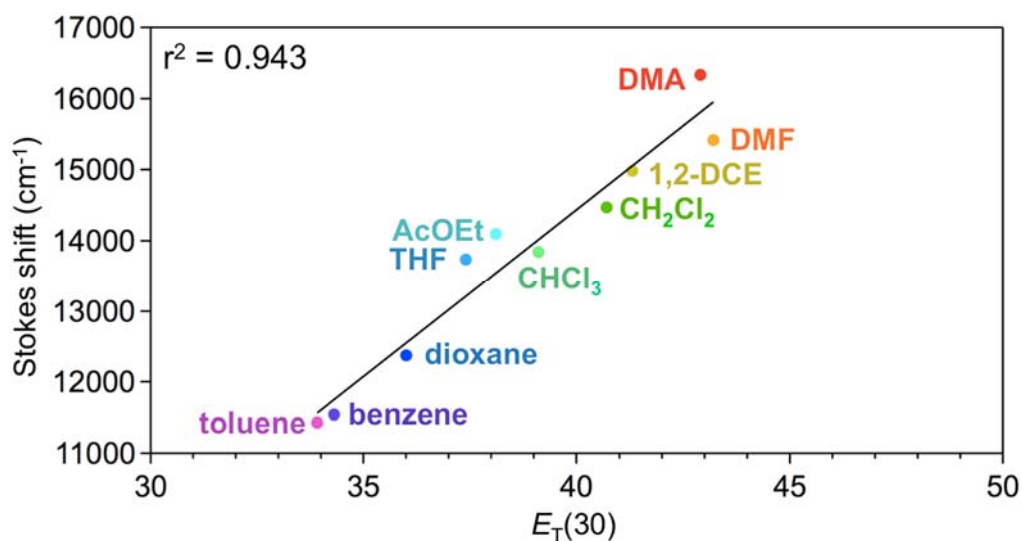
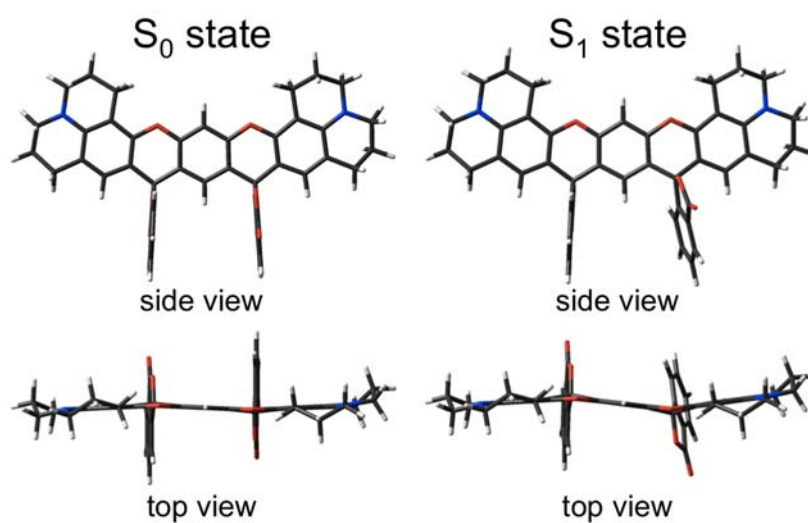
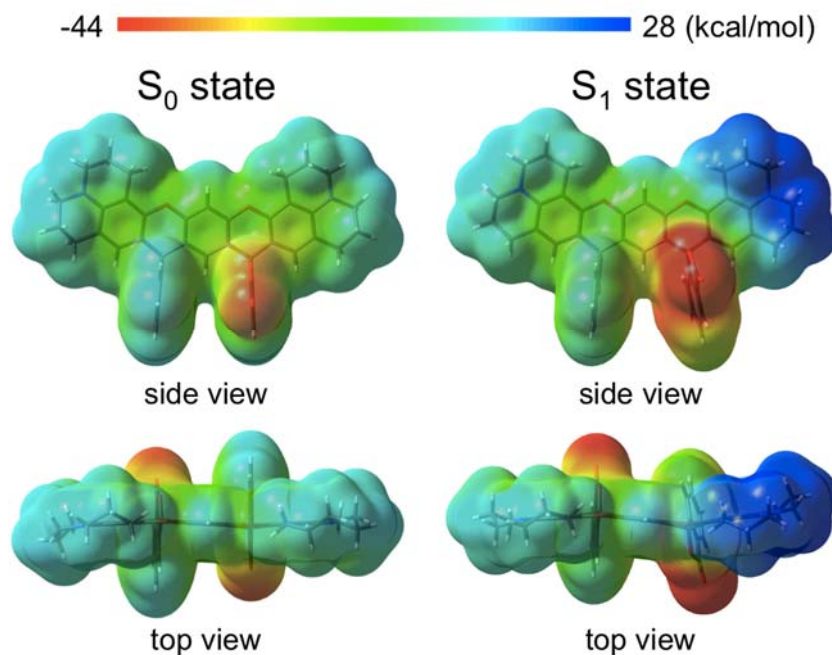


Figure 2-1-23. *trans*-JUL のストークスシフト値と溶媒極性パラメータ  $E_T(30)$  値との相関

続いて、光励起状態における **CS\*** 状態の形成の有無を明らかにするために、CAM-B3LYP/6-31G(d,p) の計算条件で、*trans*-JUL の電子基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1$ ) の分子構造を算出した。その結果、電子基底状態に比べ励起状態 ( $S_1$ ) で *trans*-JUL のキサントレン環部位が左右非対称に折れ曲がり、**SL** や *trans*-*N*-ethyl と同様に **CS\*** 状態を形成していることが静電ポテンシャルマップから示された (**Figure 2-1-24**、および **2-1-25**)。



**Figure 2-1-24.** CAM-B3LYP/6-31G(d,p) で算出した *trans*-JUL の電子基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1$ ) における分子構造

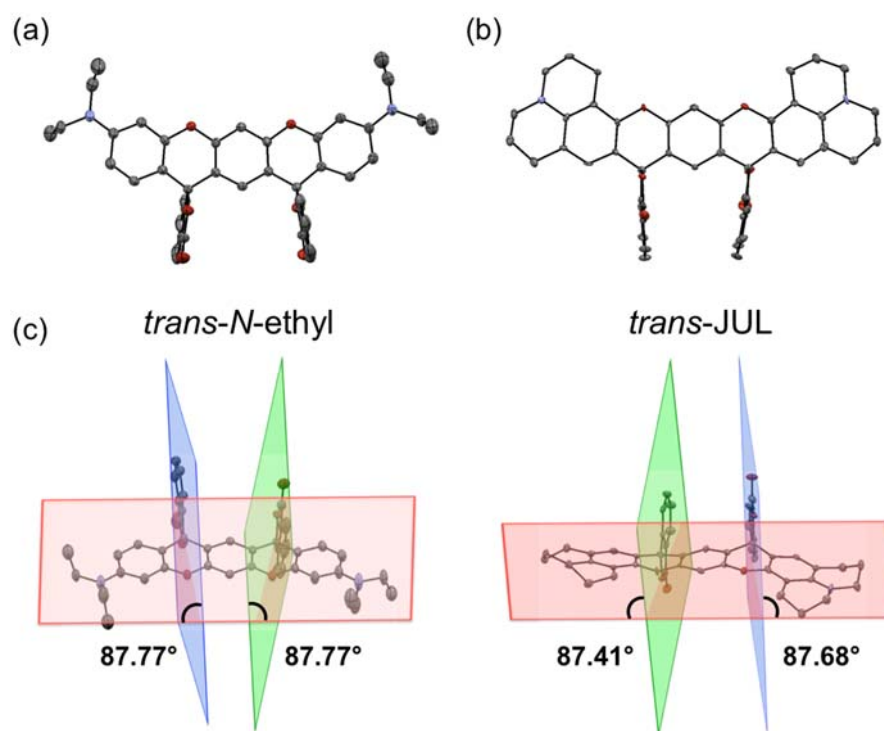


**Figure 2-1-25.** CAM-B3LYP/6-31G(d,p) で算出した *trans*-JUL の電子基底状態 ( $S_0$ ) および励起状態 ( $S_1$ ) における静電ポテンシャルマップ

以上の実験および理論計算を用いたスピロラクトン型分子種の光物性と分子構造の解析から、アミン部位がねじれない *trans*-JUL でも  $CS^*$  状態の形成と SFC 蛍光が観測されたことから、スピロラクトン型分子種の  $CS^*$  状態の形成には、アミン部位の TICT 機構が関与していないことが示された。そこで、 $CHCl_3$  とヘキサンの混合溶媒から作製した *trans*-JUL の単結晶 X 線結晶構造解析のデータをもとに  $CS^*$  状態の形成と分子構造の関係を調べた。

*trans*-JUL の単結晶 X 線結晶構造解析の結果、2 つのフタリド部位はキサンテン環部位に対し  $87.41^\circ$  および  $87.68^\circ$  傾いており、ほぼ直交していることがわかった (**Figure 2-1-26**)。また、SFC 蛍光を示す *trans*-*N*-ethyl においても、キサンテン環部位に対してフタリド部位がねじれ構造 ( $87.77^\circ$ ) を形成していることが示された。この結果から、キサンテン環部位に対するフタリド部位のねじれ構造によって  $\pi$  共役系が切断された結果、逆電子移動反応が抑制され、 $CS^*$  状態を安定に形成できる可能性が示された。また、**Table 2-1-8** に詳細な結晶構造のデータを示した。





**Figure 2-1-26.** (a) *trans-N-ethyl* と (b) *trans-JUL* の ORTEP 図 (結晶構造図)。測定は (a) 110 K (b) 100 K でそれぞれ行い、各原子の楕円は 50% の存在確率を示す。また図中の水素原子、および結晶格子内に包接されていた溶媒は図の簡略化のために削除した。構造の炭素原子、酸素原子、窒素原子は、灰色、赤色、青色でそれぞれ示した。(c) *trans-N-ethyl* と *trans-JUL* におけるフタリド部位 (青、緑色) とキサントン環部位 (赤色) が形成する二面角を示す。

Table 2-1-8. *trans*-JUL の結晶構造情報

included solvent	CHCl <sub>3</sub>	$D_{calcd}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.421
crystal system	monoclinic	$T$ , K	100.15
space group [No.]	$P2_1$ [#4]	radiation <sup>a</sup>	Mo K $\alpha$
crystal color, habit	red, prism	$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.3695
crystal size, mm	0.15 × 0.08 × 0.07	$2\theta_{max}$ , °	54.8
$a$ , Å	9.374(7)	$F(000)$	1844.0
$b$ , Å	35.90(3)	reflns collected	37634
$c$ , Å	12.405(9)	unique reflns	18238
$\alpha$ , °	90	No. of parameters	1081
$\beta$ , °	93.387(6)	$R1$ ( $I > 2.00\sigma(I)$ )	0.0761
$\gamma$ , °	90	$R$ (all reflection)	0.0988
volume, Å <sup>3</sup>	4167(6)	GOF	1.090
$Z$	2	CCDC No.	1487915

### 第三項 有機溶媒中の水を検出するセンサーの開発

#### 3-1 *trans*-JUL の溶液中で形成されるナノ凝集体の帰属と発光特性

Figure 2-1-22 の *trans*-JUL の蛍光スペクトルについて、興味深いことに、DMA、DMF、DMSO の高極性溶媒中で、470 nm 付近に新たな発光極大が観測された。そこで、この 470 nm 付近の発光の由来を明らかにするために、各溶媒中で励起発光スペクトル (LEM : Luminescence-Excitation Matrix) を測定した (Figure 2-1-27)。その結果、発光強度の強弱はあるものの、いずれの溶媒中でも  $\lambda_{fl} = 465$  nm を中心とした青色の発光領域 (450 ~ 500 nm) に新たな発光が観測された。そして、この新たな発光 (発光極大波長 ( $\lambda_{em}$ ) = 465 nm) は溶媒極性に依存して発光波長が変化しないこと、また、350 ~ 400 nm の SFC 蛍光とは異なる範囲に励起波長を示したことから、SFC とは別の分子状態からの発光であることが示された。

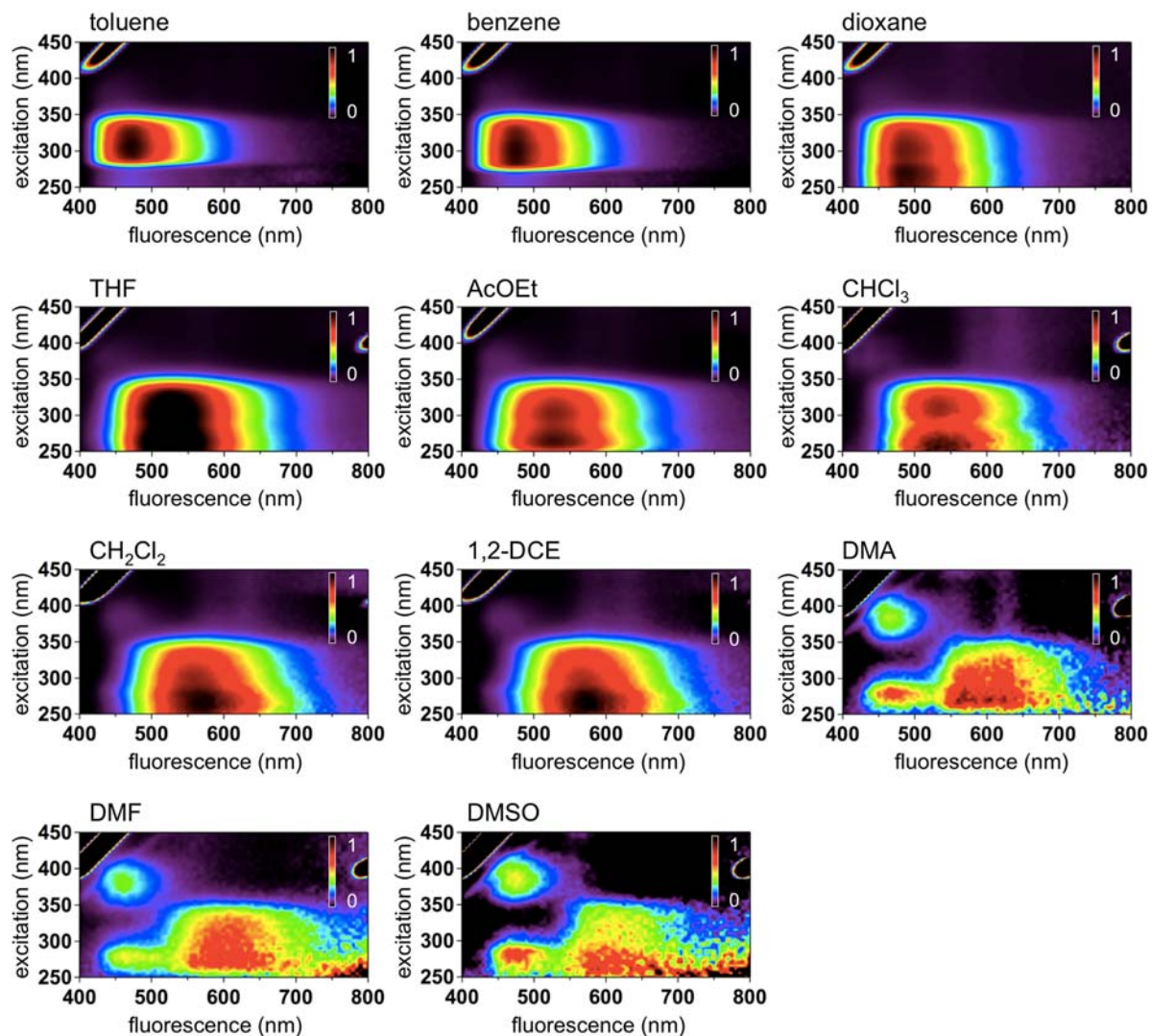
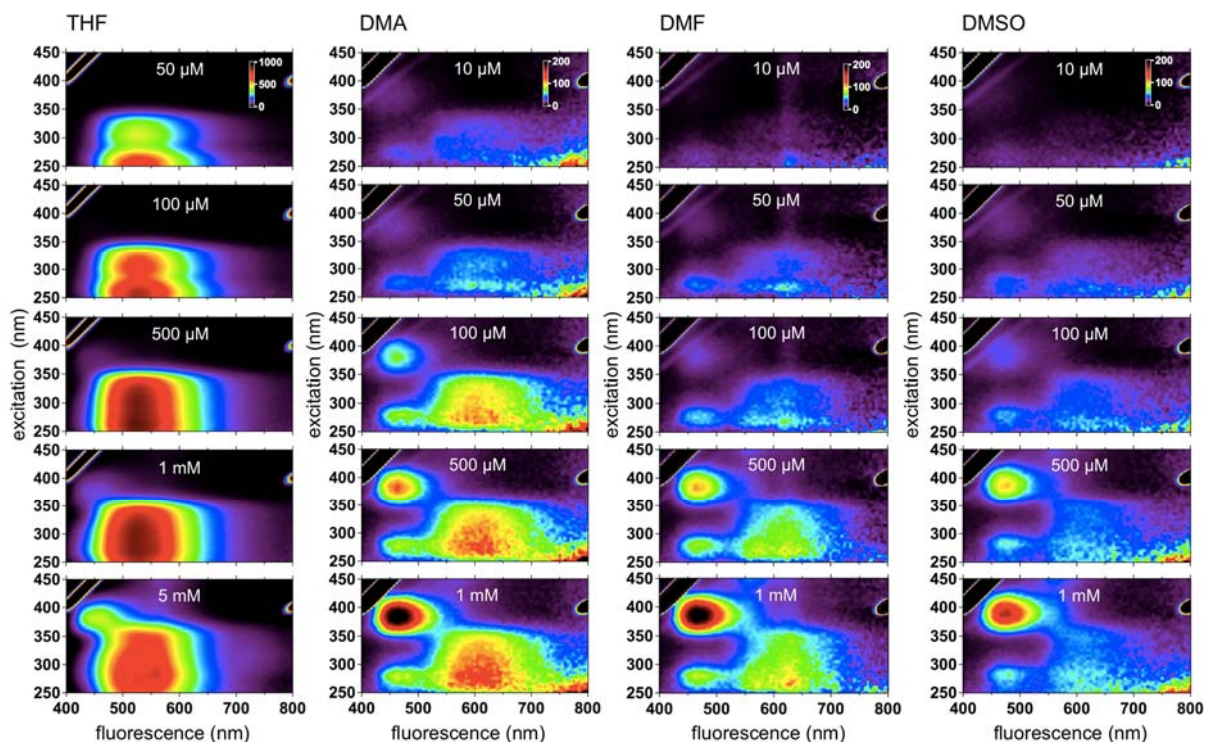


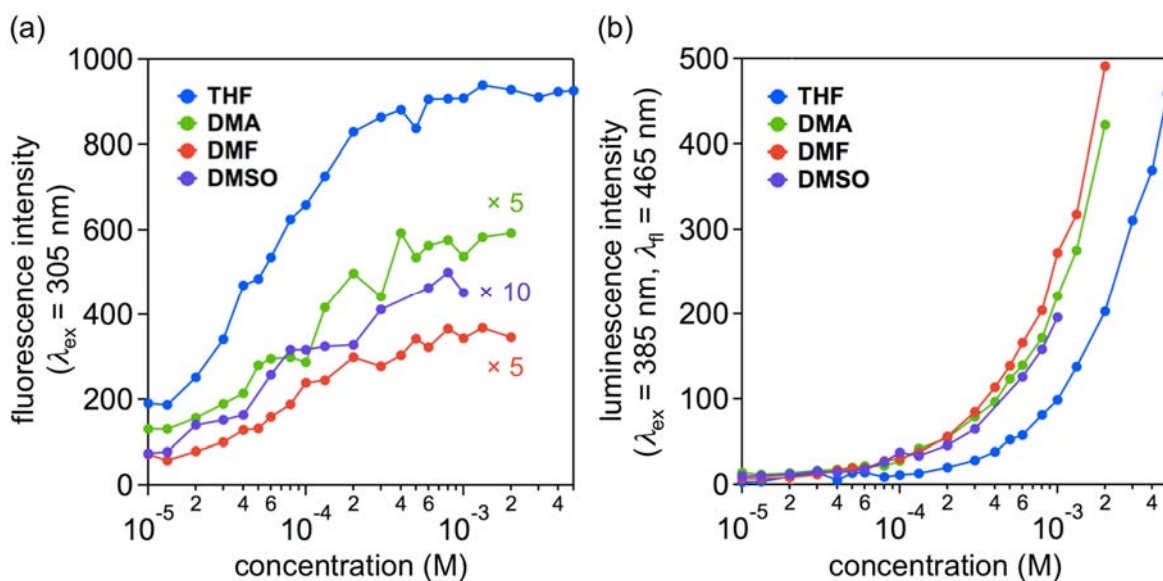
Figure 2-1-27. 各種溶媒中における *trans*-JUL の励起蛍光 (LEM) スペクトル

LEM スペクトル測定の結果より、*trans*-JUL はアミン部位の環状化によって高い平面性を有していることから、青色発光は *trans*-JUL の分子凝集体からの発光であると推定した。そこで、THF、DMA、DMF、DMSO 溶媒中において、*trans*-JUL の本発光帯の色素濃度依存性を調べた (Figure 2-1-28)。その結果、いずれの溶媒中でも約 1 mM で SFC に由来する蛍光が極大値を示した一方で、470 nm の新たな発光は *trans*-JUL の濃度と相関して増大し続けることがわかった。

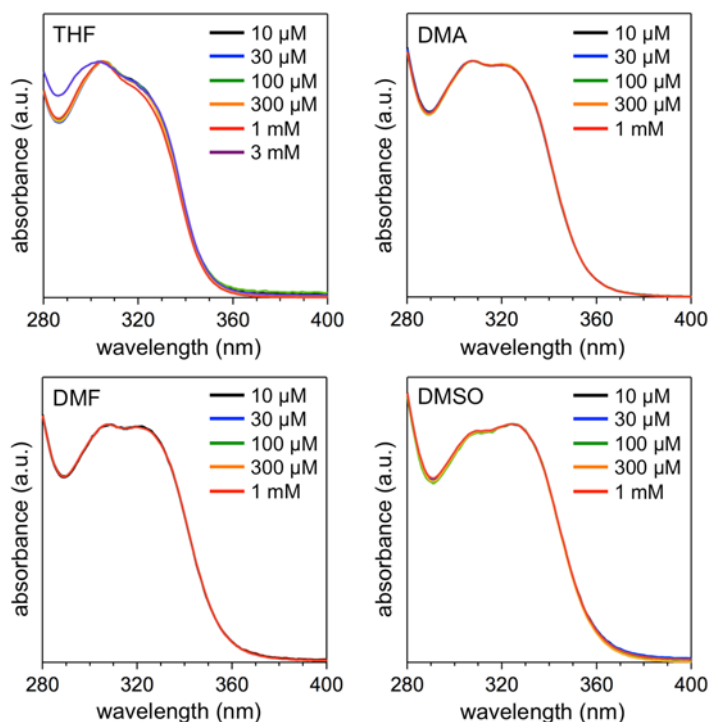


**Figure 2-1-28.** THF、DMA、DMF、DMSO 溶媒中における *trans*-JUL の濃度依存的 LEM スペクトル

次に、単一分子状態の *trans*-JUL の光吸収がほとんど無視できる 385 nm の光励起によって、465 nm の発光強度のみを評価した (Figure 2-1-29)。その結果、465 nm の発光強度は 100  $\mu$ M 以上の濃度で急激に増大したことから、その発光が高濃度条件で形成された凝集体に由来することが示唆された。また、発光強度が 1 mM 以上の非常に高濃度溶液中でも増大し続けた理由としては、濃度の上昇によって凝集体の絶対量が増加したことに起因すると推定される。一方で吸収スペクトルは、高濃度条件でもほとんど変化しなかったことから、J 会合体や H 会合体などの分子会合体を形成していないことが示された (Figure 2-1-30)。また、Figure 2-1-30 の吸収スペクトルは、各濃度で波形の比較を容易にするために 300 nm 付近の吸収極大 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) の吸光度を基に規格化した。



**Figure 2-1-29.** THF、DMA、DMF、DMSO 溶媒中における *trans*-JUL の (a) SFC 蛍光および (b) 465 nm の青色発光の発光強度の濃度依存性。(a) の SFC 蛍光の蛍光強度は、305 nm の励起波長 ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) に対して、525 nm (THF) および 590 nm (DMA, DMF, DMSO) の波長 ( $\lambda_{\text{fl}}$ ) で測定した蛍光強度を示した。また、DMA と DMF の蛍光強度は 5 倍に、DMSO の蛍光強度は 10 倍に拡大して示した。(b) の 465 nm の青色発光の発光強度は、385 nm の  $\lambda_{\text{ex}}$  に対して、465 nm の  $\lambda_{\text{fl}}$  で測定した蛍光強度を示した。

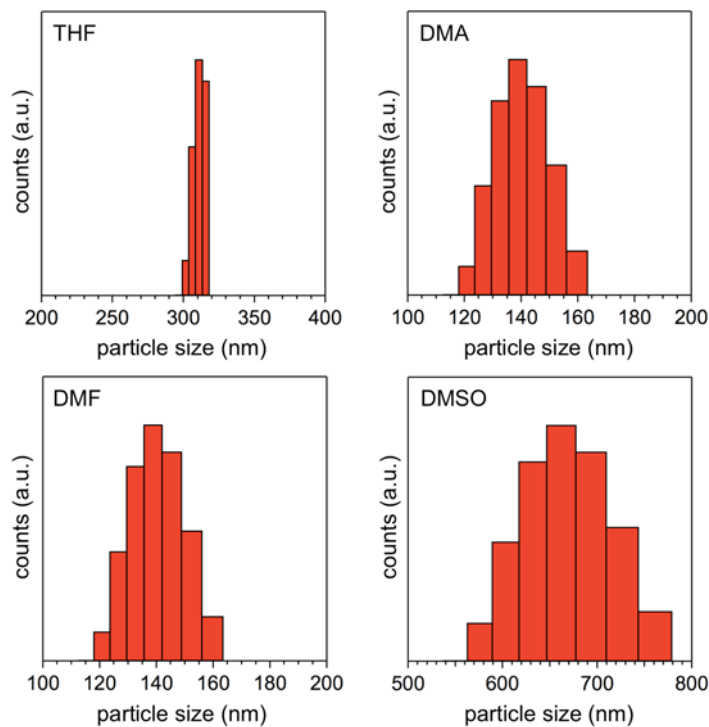


**Figure 2-1-30.** THF、DMA、DMF、DMSO 溶媒中における *trans*-JUL の 465 nm の濃度依存的吸収スペクトル。各濃度の吸収スペクトルは、波形の比較を容易にするために吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) の吸光度を基準として規格化した。

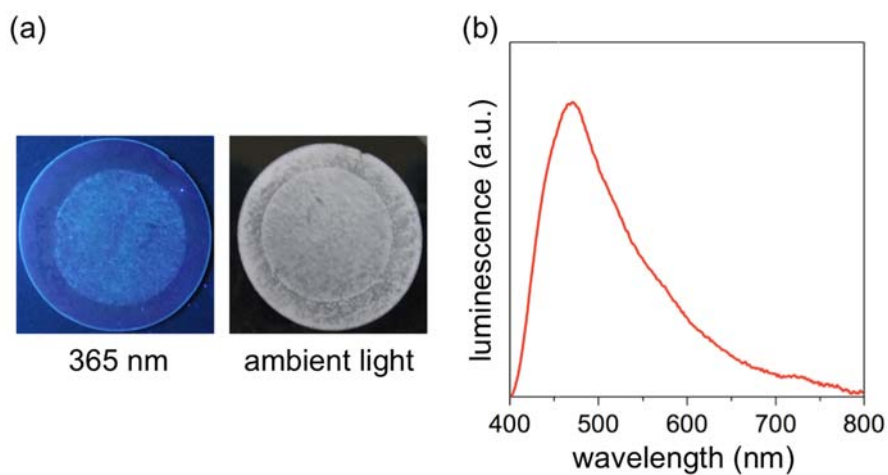
光物性の検討から、465 nm 付近の新たな発光が溶液中で形成された凝集体に由来することが示されたため、動的光散乱法 (DLS : Dynamic Light Scattering) を利用して、2 mM の *trans*-JUL の THF、DMA、DMF、DMSO 溶液中の凝集体の有無を調べた (**Figure 2-1-31**)。その結果、THF 溶液中では約 300 nm、DMA 溶液中では約 240 nm、DMF 溶液中では約 140 nm、そして、DMSO 溶液中では約 660 nm を中心とした粒度分布を示すナノ凝集体の生成を確認した。また、これらの凝集体が観測された THF、DMA、DMF、DMSO 溶液は室温で一週間以上放置しても目視で確認できるような沈殿を生じなかったことから、ナノ凝集体は溶液中に分散していると考えられる。

最後に、100 nm の孔径のメンブランフィルターを用いて、溶液中で形成された凝集体の捕捉を試みた (**Figure 2-1-32**)。凝集体の捕捉には、凝集体を形成しやすく、かつ、最も均一な粒子径を有する凝集体を形成していた 2 mM の *trans*-JUL の THF 溶液を用いた。その結果、**Figure 2-1-32a** の写真に示すように紫外光照射下で青色発光を示す凝集体の捕捉に成功し、470 nm に発光極大を示すことがわかった。以上の

結果より、*trans*-JUL で観察された新たな 470 nm の発光は、*trans*-JUL の凝集体に由来することがわかった。



**Figure 2-1-31.** *trans*-JUL (2 mM) の THF、DMA、DMF、DMSO 溶液における DLS 測定



**Figure 2-1-32.** 100 nm 孔径の PTFE メンブランフィルターで捕集した凝集体の (a) 紫外光 (365 nm) 照射下での発光の様子と環境光下での発色の様子。(b) 捕集した凝集体の固体発光スペクトル

重要なことに、*trans*-JUL の溶液中への水の添加により SFC に由来する蛍光は減弱された一方で、ナノ凝集体に由来する発光はほとんど変化しないことがわかった。そこで、*trans*-JUL の 2 種類の発光の水に対する応答性の違いを応用することで、THF 溶液中の水を目視ならびに定量検出可能な蛍光性水センサーの開発を着想した。

### 3-2 THF 溶媒中の微量水分の検出

有機溶媒への水の混入は、化学合成における収率の低下や副産物の生成を引き起こすだけでなく、エレクトロニクス材料、医薬品や食品などの製造過程で悪影響を及ぼす。有機溶媒中の水の検出には、現在カールフィッシャー法<sup>11</sup> が汎用されているが、専用の装置や、その測定には専門的な技術が必要であることから、より簡便かつ高感度に有機溶媒中に含まれる水をモニタリングする方法が求められている。以上の背景から近年、このような簡便な水の測定方法として、水の添加による蛍光性分子の発光の変化を利用した水センサーの研究が活発に行われている<sup>12</sup>。蛍光性分子を用いて水を検出する原理としては、水分子と色素との相互作用により、励起状態プロトン移動 (Excited-state proton transfer: ESIPT)<sup>13</sup>、分子内 (もしくは分子間) 水素結合<sup>14</sup>、分子凝集<sup>15</sup> などの分子状態が変化することによって由来する。特に、光誘起電子移動 (Photoinduced electron transfer: PeT)<sup>16</sup> を用いた蛍光性水センサーは水の添加により蛍光強度が増大するため高感度かつ定量的に水を検出できることが報告されている。

一方で、これまでの水センサーの多くは単一の波長の蛍光強度の増減で水を検出しているため、目視で明瞭に識別することは難しい。そこで、水の添加により 2 つの異なる蛍光波長の強度が変わるようなセンサーが開発できれば、目視で水の検出ができるため、より簡便に水の有無を確認できるようになることが期待される。

これまでの *trans*-JUL の光物性の解明研究において、*trans*-JUL が溶液中で SFC と凝集体に由来する二種類の発光を示すことを見出した。そこで、これらの蛍光発光を利用することで、目視および定量的に水の検出が可能な蛍光性水センサーの開発を目的とし、研究に取り組んだ。

まず、水の検出にあたり、水溶性の有機溶媒である THF に着目した。そこで、THF 中の水の検出に先立ち、分析条件の最適化 (*trans*-JUL の濃度および攪拌時間) を行った。THF 溶媒中における SFC の極大波長である 520 nm の蛍光波長の強度に着目し、各濃度の *trans*-JUL の THF 溶液に 0.3 wt% の水を添加した際の蛍光強度の減



弱を調べた (Figure 2-1-33)。また Figure 2-1-33b において、縦軸は 520 nm の波長の相対蛍光強度 (RFI) を、横軸が *trans*-JUL の濃度をそれぞれ示している。RFI は、水を加えていない超脱水 THF 溶液中におけるブランクの *trans*-JUL の蛍光強度 (B) と、0.3 wt% の水の添加した際の蛍光強度 (S) から、式 (1) を利用して求めた。

$$\text{RFI} = (\text{B}-\text{S}) / \text{B} \quad (1)$$

各濃度での検討の結果、*trans*-JUL の濃度が 200  $\mu\text{M}$  ~ 2 mM のとき SFC に由来する蛍光は最大となり、それ以上の高濃度では SFC 蛍光の消光が観測された。また、RFI 値に着目すると、200  $\mu\text{M}$  ~ 1 mM 程度の範囲で RFI は一定の値を示した。そこで、分析に用いる *trans*-JUL の最適濃度を 200  $\mu\text{M}$  ~ 1 mM の間で濃度変動の影響を受けにくい 500  $\mu\text{M}$  に固定した。

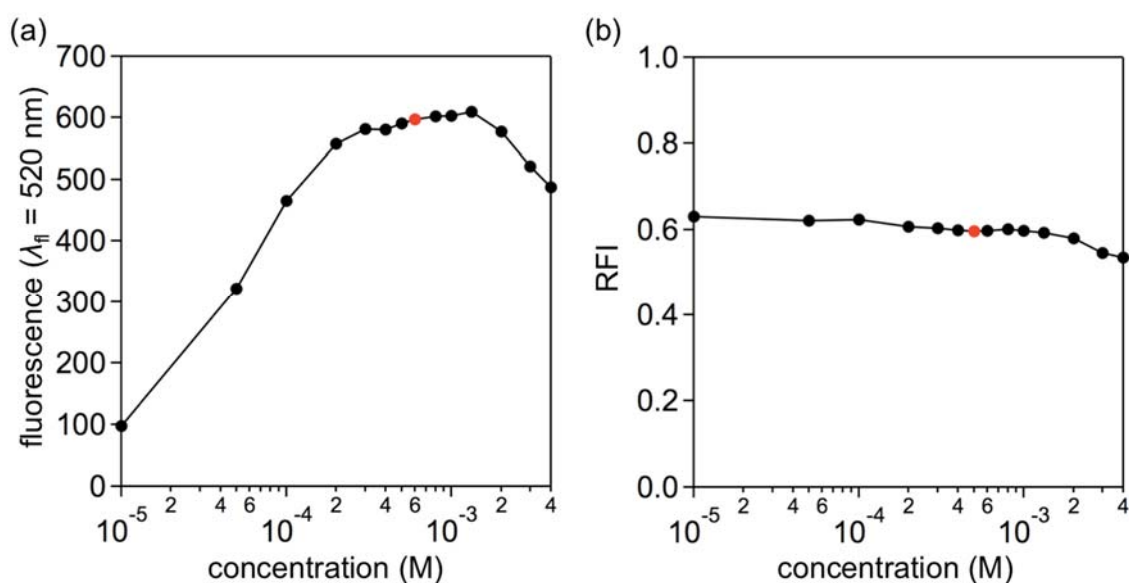
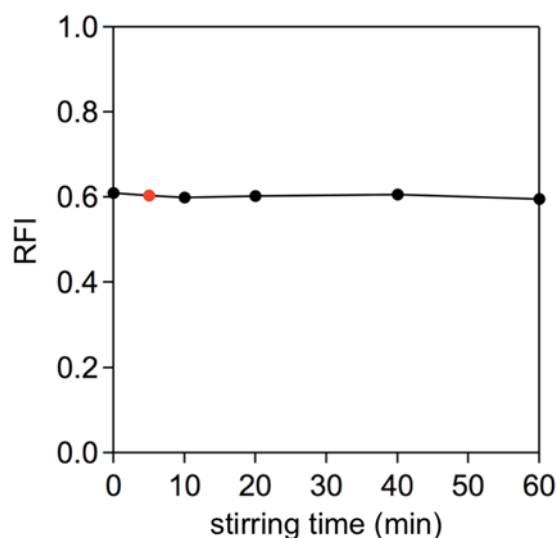


Figure 2-1-33. (a) SFC 蛍光 (520 nm) の発光強度と *trans*-JUL の濃度の関係性。 (b) 0.3 wt% の水を加えた際の各種濃度における *trans*-JUL の RFI 値

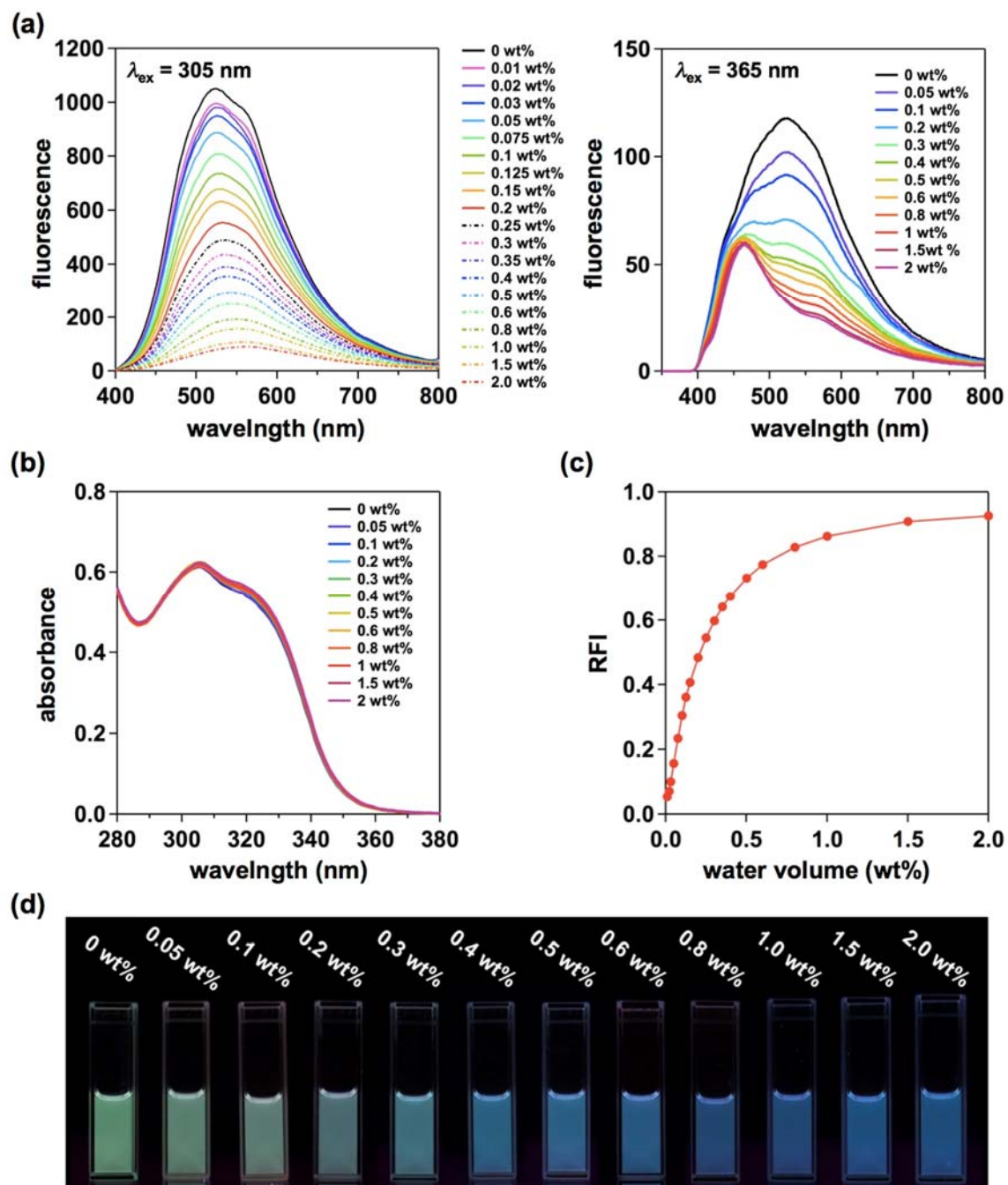
続いて、溶液を調製し蛍光発光を測定するまでの攪拌時間を検討した（**Figure 2-1-29**）。その結果、RFI 値は 0 分（攪拌なし）から 60 分の攪拌までほぼ一定の値を示した。そこで、溶液を均一に混ぜることを考慮し、攪拌時間は 5 分とした。



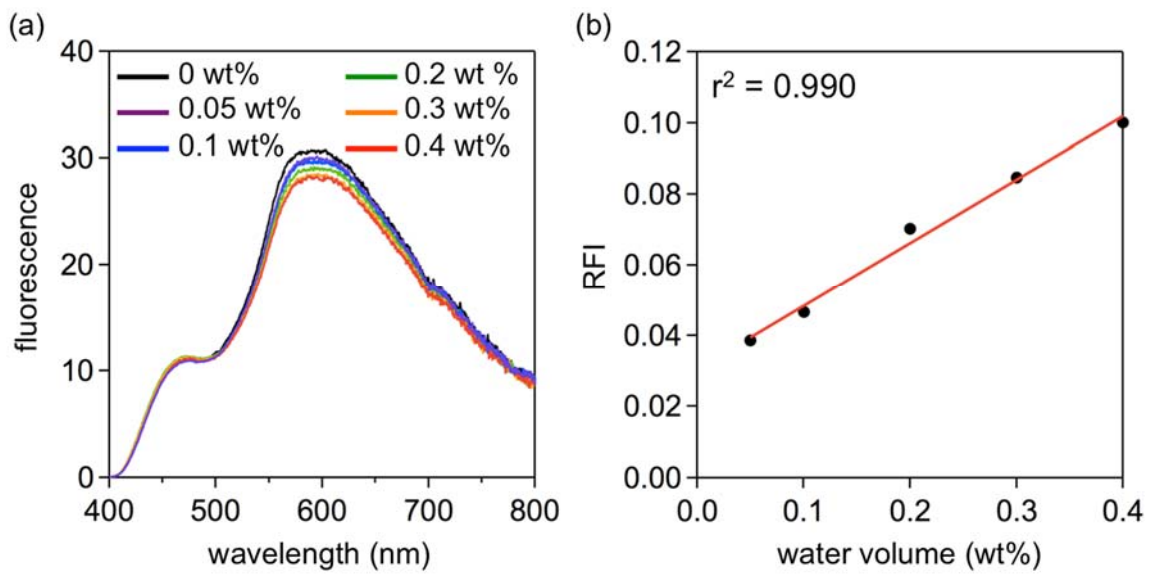
**Figure 2-1-34.** *trans*-JUL (500  $\mu$ M) の THF 溶液に 0.3 wt% の水を加えたときの攪拌時間に対する RFI の依存性

上記の設定した条件を用い、THF 溶媒中の水の検出を行った（**Figure 2-1-35**）。その結果、0.010 wt% から 0.125 wt% の範囲の水を高感度に定量する ( $r^2 = 0.998$ ) ことに成功した。また、THF 溶液中に 0.1 wt% の水を添加にした際の繰り返し再現性実験を 6 回行った結果、この日内相対標準偏差は 0.18 wt% であり、本手法が再現性に優れた蛍光検出法であることが示された。

また、SFC 蛍光と凝集体発光の水に対する応答性を利用することで、水の見視分析を行った。その結果、THF 溶媒中に 0.5 wt% の水を添加することで、溶液の蛍光色が緑色から青色に変化した。これは、水の添加により SFC に由来する緑色蛍光が消光した一方で、凝集体に由来する青色発光が消光しなかったことに由来する。このように、水に対する *trans*-JUL の 2 種類の発光の応答性の違いを利用することで、THF 溶媒中の微量の水分を見視で検出することに成功した。また、水溶性高極性溶媒である DMA においても蛍光光度計を用いた水の検出ができることがわかった（**Figure 2-1-36**）。一方で、DMA、DMF、DMSO 溶媒に関しては、SFC に由来する蛍光強度が THF などの低極性溶媒と比べて弱いため、見視で有機溶媒中の水を検出することはできなかった。



**Figure 2-1-35.** (a) THF 溶液中における *trans*-JUL の水の添加による (a) 蛍光強度 ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ 、 $365 \text{ nm}$ ) の変化 (b) 吸収スペクトルの変化 (c) 検量線 (d) 超脱水 THF 溶液に水を加えた際の *trans*-JUL 発光の様子

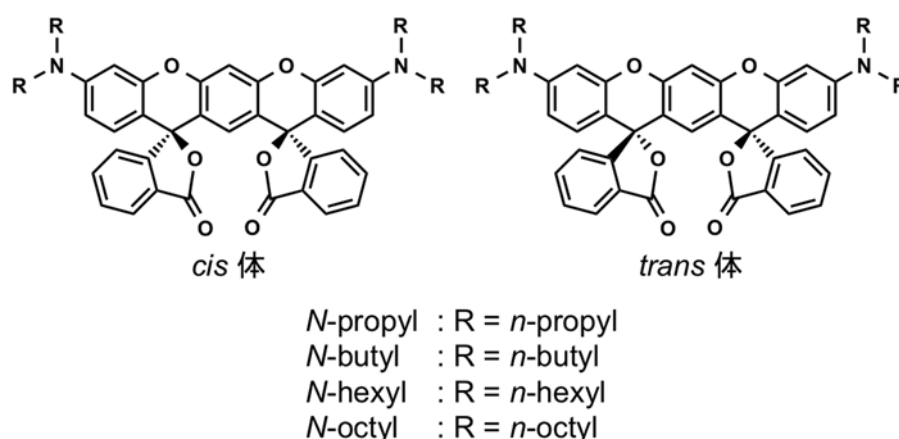


**Figure 2-1-36.** (a) DMA 溶液中における *trans*-JUL への水の添加による蛍光強度（励起波長： $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ ）の変化。（b）0.05-0.40 wt% の水の添加による RFI から作成した検量線

## 第二節 分子集合体の光物性の解析

### 第一項 *N,N*-dialkyl 誘導体の合成と光物性評価

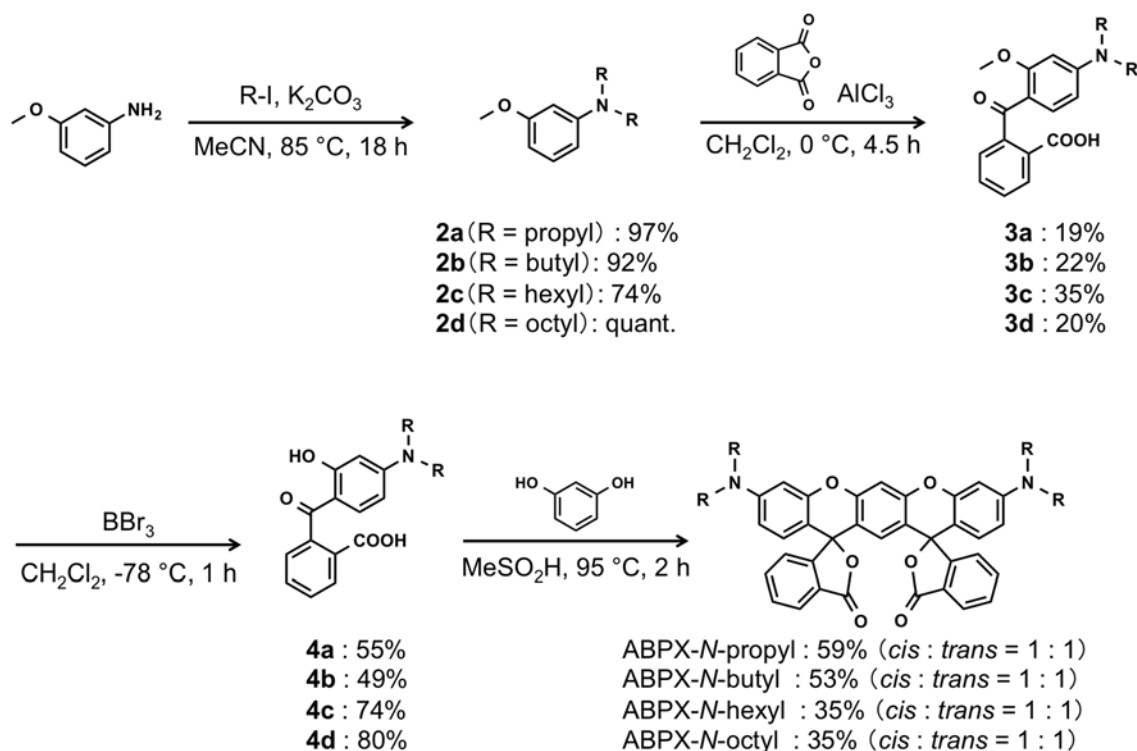
これまでの固体発光性分子の研究背景から、分子集合状態における分子の集積構造はその発光特性に大きな影響を及ぼす可能性がある。したがって、固体発光性分子として応用展開していくためには、スピロラクトン型分子種の固体発光特性の測定に加え、分子の配列や集積構造が発光特性に与える影響を解析し、その発光メカニズムを解明することが重要である。そこで、スピロラクトン型分子種の分子集積構造と発光特性の関係を解明することを目的とし、ABPX の *N,N*-dialkyl 部位のアルキル鎖長を変えた誘導体を合成し、その結晶状態での光物性の解析を行った (**Figure 2-2-1**)。



**Figure 2-2-1.** アルキル鎖を伸張させた ABPX 誘導体の化学構造

まず、3-methoxy-*N,N*-dialkylaniline (**2a** ~ **2d**) は、3-methoxyaniline **1** をアセトニトリル中へ溶解させ、炭酸カリウム存在下、対応する 1-alkyliodide を加えて、加熱還流反応を行うことで合成した (74% ~ quant.) (**Scheme 2-2-1**)。 **2a** ~ **2d** と phthalic anhydride を AlCl<sub>3</sub> 存在下 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中 0°C で反応させることで、2-(4-dialkylamino-2-methoxybenzoyl)benzoic Acid (**3a** ~ **3d**) を得た。続いて、**3a** ~ **3d** を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に溶解させ、-78°C で boron tribromide を加えて反応させることで、2-(4-dialkylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoic Acid (**4a** ~ **4d**) を得た。最後に **4a** ~ **4d** に対し 0.5 等量の resorcinol を加え、メタンスルホン酸中 110°C で 2 時間反応させ

ることで ABPX-*N,N*-dialkyl 誘導体を合成した。また ABPX-*N,N*-dialkyl 誘導体には *cis* 体 と *trans* 体の異性体がほぼ 1:1 の比率で含まれていたため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製、分離した。

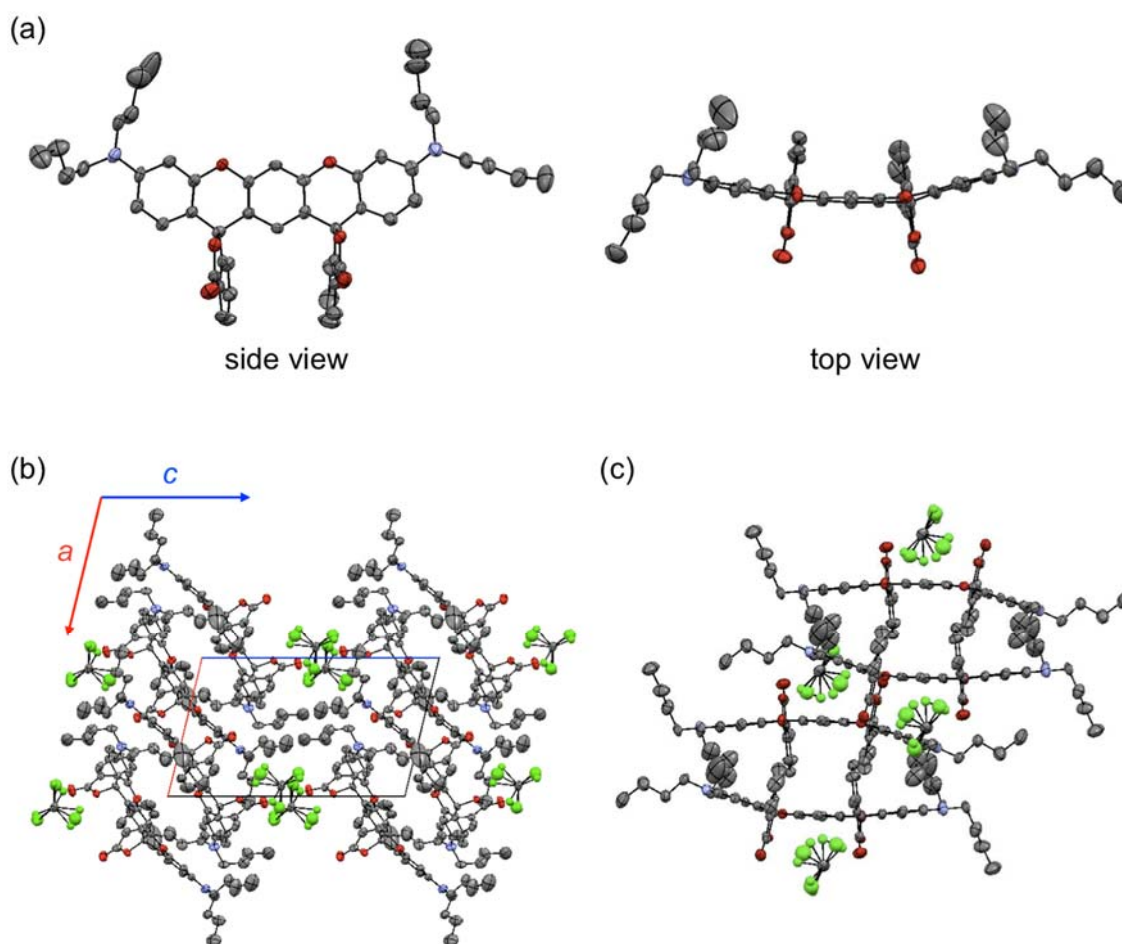


**Scheme 2-2-1.** ABPX-*N,N*-dialkyl 誘導体の合成

SL、*trans-N*-ethyl と合成した 4 種類の誘導体の計 10 種類の *cis*-, *trans-N*-alkyl に関しては、良溶媒として  $\text{CHCl}_3$  を、貧溶媒として MeCN をそれぞれ用いた蒸気拡散法により単結晶の作製を試みた。また、合成した誘導体のうち、*cis-N*-butyl と *trans-N*-octyl に関しては、単結晶 X 線結晶構造解析により、その分子構造および分子集積構造を明らかにすることに成功した。

まず *cis-N*-butyl の結晶では、*cis-N*-butyl のキサンテン環がわずかに湾曲していることがわかった (**Figure 2-2-2**)。結晶構造に着目すると、*cis-N*-butyl が発色団であるキサンテン環部位で二量体構造を形成し、この二量体が積層した分子構造を形成していることがわかった。また結晶格子中には、結晶化に用いた  $\text{CHCl}_3$  (**Figure 2-2-2** の

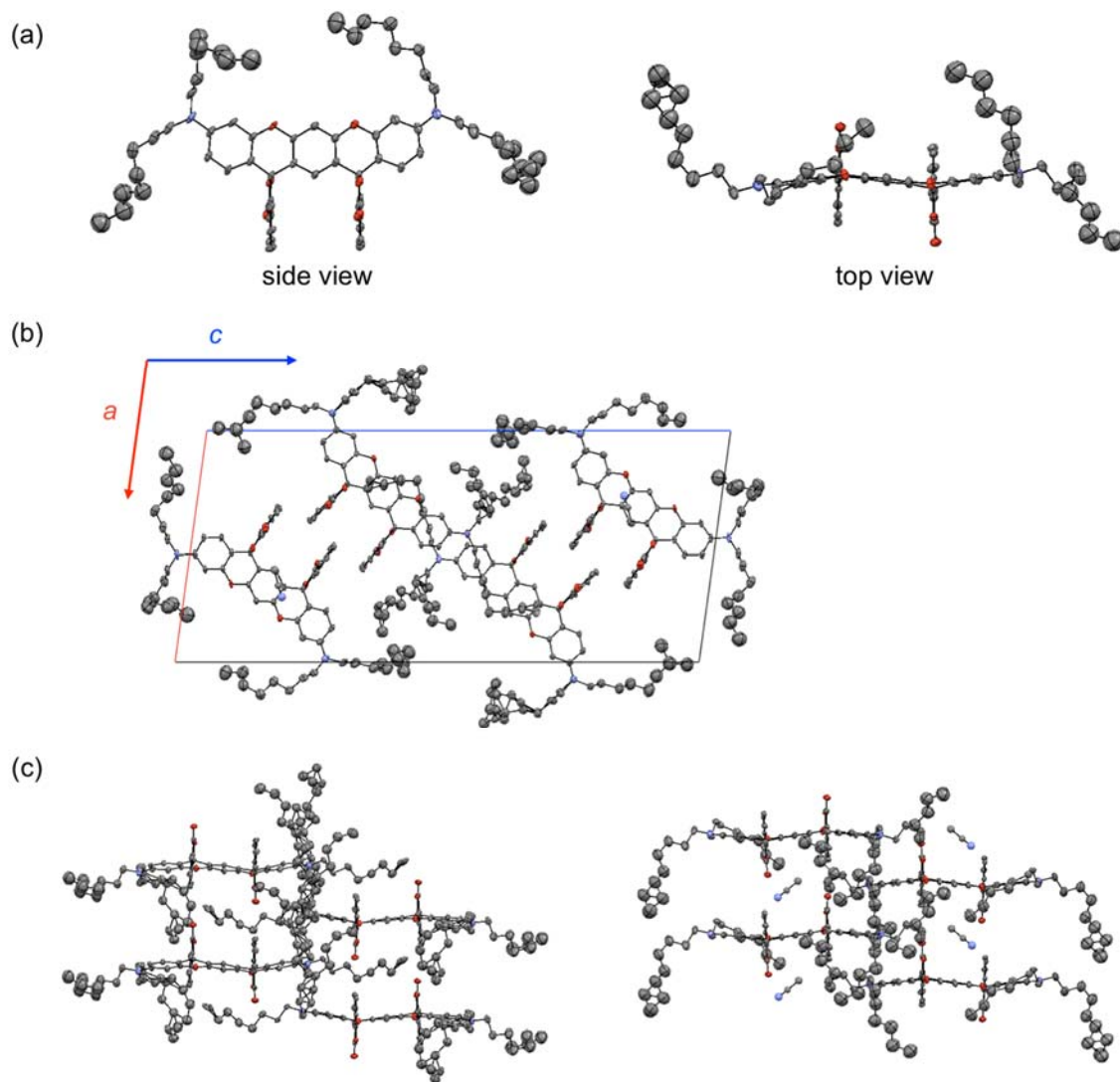
緑色で示す分子) が  $\text{ABPX} : \text{CHCl}_3 = 1:1$  の比率で包接されており、 $\text{CHCl}_3$  は結晶中で複数の立体配座を有していたため、それら全てを重ね合わせて表示した。



**Figure 2-2-2.** (a) *cis-N-butyl* 結晶の ORTEP 図 (各原子の楕円が 30% の存在確率を示す)。炭素、酸素、窒素、塩素原子はそれぞれ灰色、赤色、青色、緑色で示した。(b) *cis-N-butyl* の結晶構造図 (c) *cis-N-butyl* の 2 量体の積層構造図

次に、*trans-N-octyl* の結晶では、キサテン環部位がわずかに歪んだ分子構造を形成していることがわかった。結晶構造に着目すると、*trans-N-octyl* はアルキル鎖の柔軟性から二種類の集積構造を形成しており、キサテン環の間にアルキル側鎖、または結晶化に用いた MeCN (**Figure 2-2-3** の青と灰色で示す分子) が交互に積層した構

造を形成していた (**Figure 2-2-3**)。また、結晶格子内には MeCN が ABPX : MeCN = 2:1 の比率で包接されていた。**Table 2-2-1** に詳細な結晶データを示す。



**Figure 2-2-3.** (a) *trans-N-octyl* 結晶の ORTEP 図 (各原子の楕円が 30% の存在確率を示す)。炭素、酸素、窒素原子はそれぞれ灰色、赤色、青色で示す。(b) *trans-N-octyl* の結晶構造図 (c) *trans-N-octyl* の結晶構造中で形成された 2 種類の積層構造の図



**Table 2-2-1. *trans-N-octyl* の結晶データ**

included solvent	MeCN
empirical formula	C <sub>66</sub> H <sub>84</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
crystal system	monoclinic
space group [No.]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> [4]
crystal color, habit	colorless, prism
crystal size, mm	0.20 × 0.20 × 0.20
<i>a</i> , Å	18.233(12)
<i>b</i> , Å	8.246(6)
<i>c</i> , Å	41.08(3)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	97.841(8)
$\gamma$ , °	90
volume, Å <sup>3</sup>	6119(7)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.087
<i>T</i> , K	110.35
radiation <sup>a</sup>	Mo K $\alpha$
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.0683
$2\theta_{max}$ , °	55.0
<i>F</i> (000)	2168
reflns collected	73878
unique reflns	24258
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.1703
<i>R</i> (all reflection)	0.1837
GOF	1.656

続いて、ABPX 誘導体の単結晶の固体発光スペクトルを測定したところ、全ての結晶で 420 nm 付近を極大とする青色発光が観測された。また、青色発光以外にもいくつかの発光帯が観測され *cis*, *trans* の異性体間でも発光特性に差が見られた。まず、*cis-N-alkyl* の結晶では、580 nm 付近 (*cis-N-propyl*, *cis-N-octyl*)、690 nm 付近 (全ての *cis-N-alkyl* 結晶)、740 nm 付近 (*cis-propyl*, *cis-N-hexyl*, *cis-N-octyl*)、760 nm 付近 (SL (*cis-N-ethyl*), *cis-N-butyl*) にそれぞれ発光極大波長 ( $\lambda_{em}$ ) を有する発光帯が観測された (Figure 2-2-4)。このように、スピロラクトン型分子種が結晶状態で 700 nm 以上の近赤外領域にいくつかの発光を示すことを見出した。

また、最も長波長の  $\lambda_{em} = 760$  nm 付近に発光を示し、かつ、発光強度の大きい SL に着目しその発光寿命 ( $\tau$ ) を測定した結果、青色発光および近赤外発光ともに 1~10 ns であることがわかった (第三章 pp.129 に詳細な発光寿命を記載)。このように発光寿命がリン光 ( $\tau > 1 \mu s$ ) と比べて 100 倍以上速いことから、420 nm の青色発光と 760 nm の近赤外発光の発光種は蛍光であることがわかった。

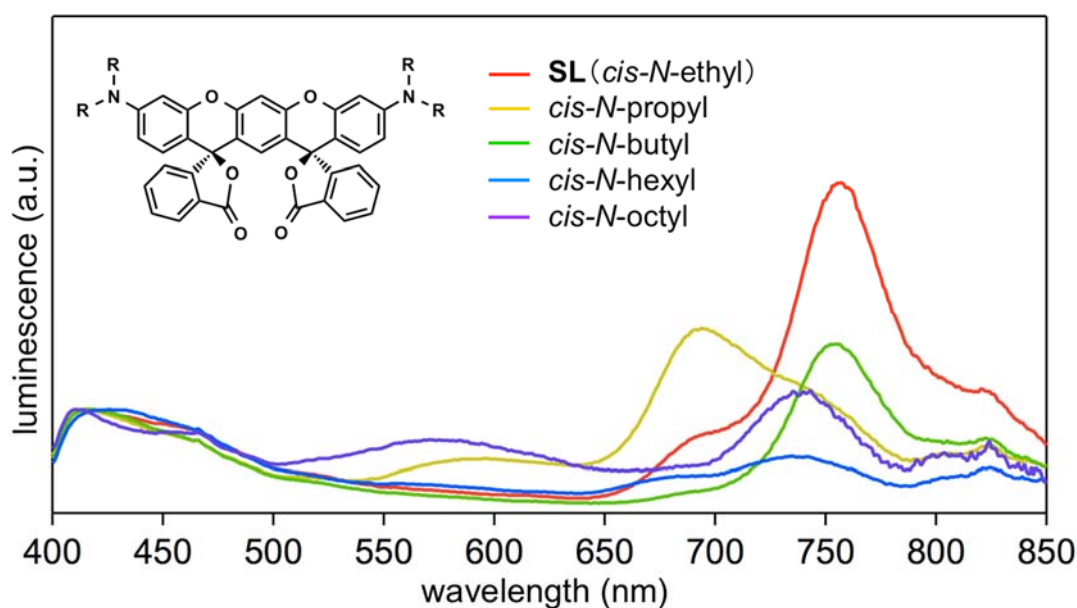
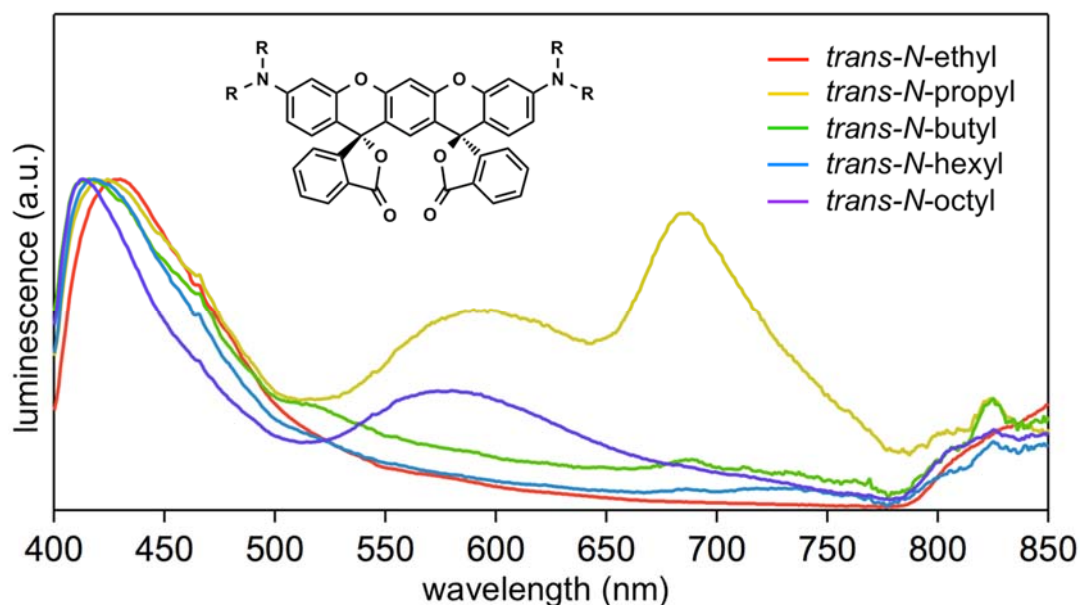


Figure 2-2-4. *cis-N-alkyl* の各誘導体結晶の発光スペクトル

続いて *trans-N-alkyl* の結晶では、青色発光の他に 580 nm 付近 (*trans-N-propyl*, *trans-N-octyl*)、および 690 nm 付近 (*trans-N-propyl*) にそれぞれ極大を有する発光が観測された (**Figure 2-2-5**)。

このように、ABPX の *N,N*-dialkyl 部位のアルキル鎖長を変えることで、多様な発光波長を有する固体蛍光色素を開発できることが示された。一方で、*N,N*-dialkyl 部位は ABPX の  $\pi$  共役系に含まれていないことから、発光波長がアルキル鎖の長さや異性体間で大きく変化した原因は結晶中の分子の集積構造に由来すると推定される。



**Figure 2-2-5.** *trans-N-alkyl* の各誘導体結晶の発光スペクトル

## 第二項 *N,N*-dialkyl 誘導体のジカチオン型分子種の光物性の解明

*N,N*-dialkyl 部位のアルキル鎖の長さの違いがジカチオン型分子種の光物性に与える影響を明らかにするために、各誘導体 (*cis*-, *trans-N*-alkyl) のジカチオン型分子種の光物性を調べた (Figure 2-2-6)。

まず、各誘導体の  $\text{CHCl}_3$  溶液に 2.5% のトリフルオロ酢酸 (TFA) を加えることでジカチオン型分子種を調製し、その光物性を測定した。その結果、吸収スペクトル測定では、500 ~ 600 nm に振電構造を伴った強い吸収帯が観測された (Figure 2-2-7)。この吸収帯と電子遷移の関係を解析した結果、蛍光スペクトルとの鏡像関係から 600 nm 付近の吸収帯は ABPX の 0-0 遷移に由来し、550 nm 付近の吸収帯は 0-1 遷移に由来することが推定された。また、各誘導体のモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) は約  $1.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。

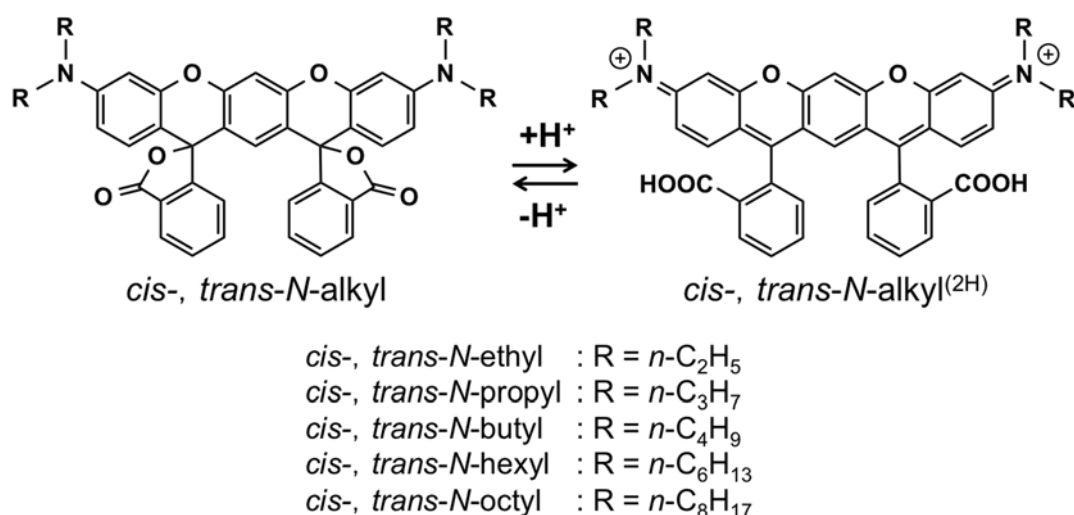
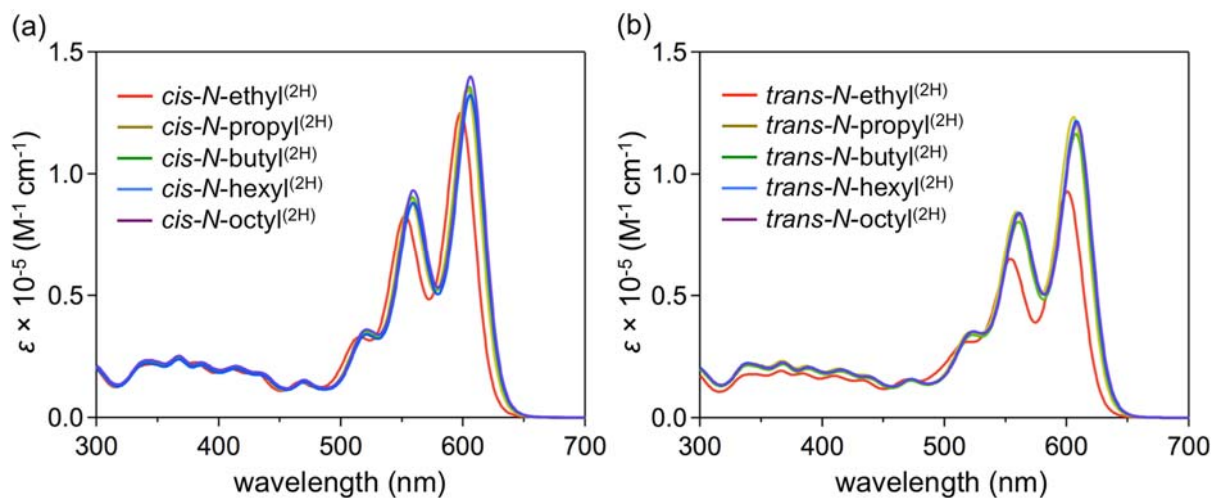
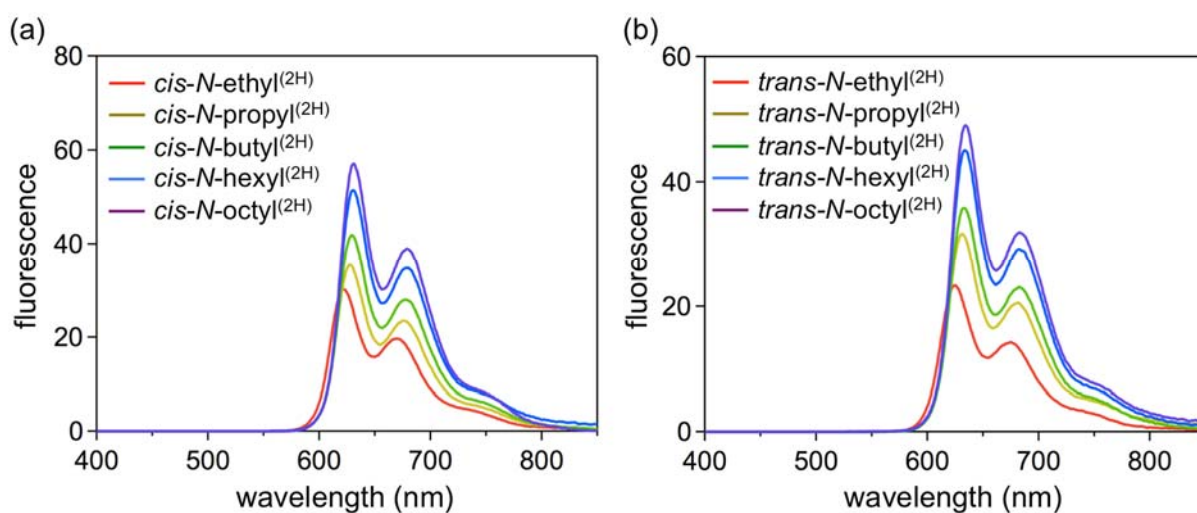


Figure 2-2-6. 酸の添加によって生成する各誘導体のジカチオン型分子種 (*cis*-, *trans-N*-alkyl<sup>(2H)</sup>) の化学構造



**Figure 2-2-7.** CHCl<sub>3</sub> 溶液中における (a) *cis-N-alkyl*<sup>(2H)</sup> および (b) *trans-N-alkyl*<sup>(2H)</sup> の吸収スペクトル

次に蛍光スペクトルに着目すると、吸収スペクトルと鏡像関係であり、かつ吸収極大波長とのエネルギー差の関係から、0-0 遷移に由来すると予想される約 620 nm の蛍光極大と、0-1 遷移に由来すると予想される約 680 nm の蛍光極大を示す振電バンド構造を伴った蛍光が観測された (**Figure 2-2-8**)。また、ローダミン B のエタノール中の蛍光量子収率 ( $\Phi_f = 0.73$ ) を基準として、各誘導体の蛍光量子収率を相対法にて算出した。その結果、*N,N*-dialkyl 部位の直鎖アルキル構造が伸張するに従い  $\Phi_f$  の向上が観測され、側鎖を *N,N*-ジエチル基から *N,N*-ジオクチル基まで伸張すると、 $\Phi_f$  は約 2 倍程度向上することがわかった (**Table 2-2-2**)。



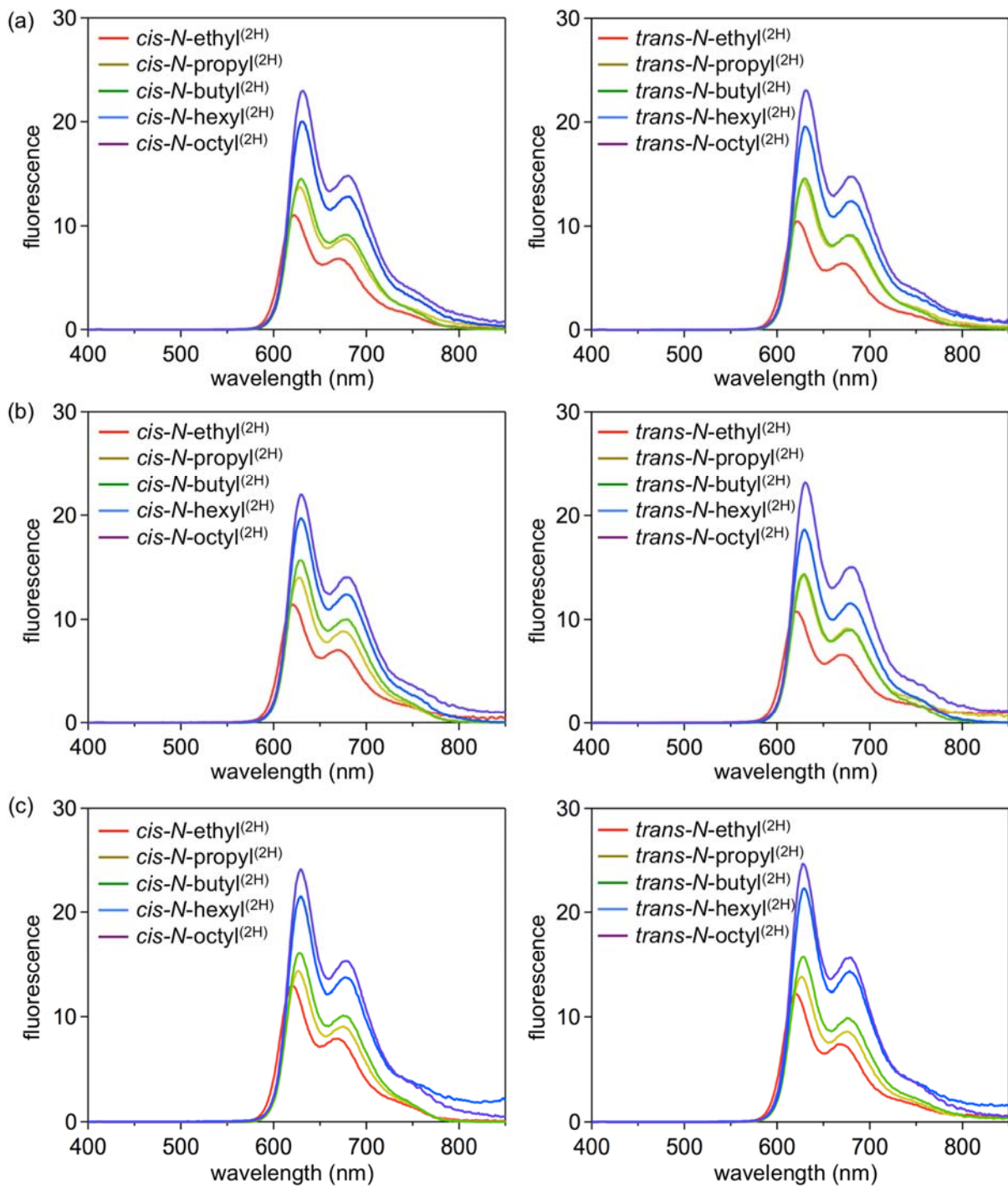
**Figure 2-2-8.** CHCl<sub>3</sub> 溶液中における (a) *cis-N-alkyl*<sup>(2H)</sup> および (b) *trans-N-alkyl*<sup>(2H)</sup> の蛍光スペクトル。光励起波長 ( $\lambda_{ex}$ ) = 365 nm

**Table 2-2-2.** 2.5% TFA を含んだ CHCl<sub>3</sub> 溶液中における各 ABPX<sup>(2H)</sup> 誘導体の光物性

dye	R	$\lambda_{\text{abs0-0}}^{*1}$ [nm]	$\lambda_{\text{fl0-0}}^{*2}$ [nm]	$\lambda_{\text{abs0-1}}^{*3}$ [nm]	$\lambda_{\text{fl0-1}}^{*4}$ [nm]	$\epsilon_{0-0}^{*5}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{fl}}^{*6}$
<i>cis-N-ethyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	598	616	552	670	122000	0.16
<i>trans-N-ethyl</i> <sup>(2H)</sup>		600	620	554	675	93000	0.15
<i>cis-N-propyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	603	621	557	675	133000	0.18
<i>trans-N-propyl</i> <sup>(2H)</sup>		606	626	559	683	122000	0.17
<i>cis-N-butyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	605	623	558	678	136000	0.21
<i>trans-N-butyl</i> <sup>(2H)</sup>		607	628	560	684	117000	0.19
<i>cis-N-hexyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	606	624	559	678	131000	0.28
<i>trans-N-hexyl</i> <sup>(2H)</sup>		608	628	561	684	118000	0.25
<i>cis-N-octyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	606	624	559	678	139000	0.28
<i>trans-N-octyl</i> <sup>(2H)</sup>		608	629	561	684	120000	0.28

\*<sup>1</sup> Absorption maximum at electronic 0-0 transition. \*<sup>2</sup> Fluorescence emission maximum at electronic 0-0 transition. \*<sup>3</sup> Absorption maximum at electronic 0-1 transition. \*<sup>4</sup> Fluorescence emission maximum at electronic 0-1 transition. \*<sup>5</sup> Molar extinction coefficient at  $\lambda_{\text{abs0-0}}$ . \*<sup>6</sup> Fluorescence quantum yield.

最後に、これらのジカチオン型分子種の光物性の溶媒依存性を調べた結果、アセトン (acetone)、MeCN、MeOH のいずれの溶媒中でもほとんど同様の蛍光スペクトルを示した (**Figure 2-2-9**)。また、CHCl<sub>3</sub> 溶液中と同様に、acetone、MeCN、MeOH 溶媒中でも *N,N*-dialkyl 部位の伸長に伴う  $\Phi_{\text{fl}}$  の向上が観測された (**Table 2-2-3**)。このように、いずれの溶媒中でも  $\Phi_{\text{fl}}$  が向上した結果から、アミン部位のアルキル鎖長を伸張させることは、ABPX<sup>(2H)</sup> の蛍光特性を向上させるための手法として有用であることが示された。また、 $\Phi_{\text{fl}}$  が向上した原因としては、アルキル鎖の立体障害による分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用等が抑制された可能性などが考えられる。



**Figure 2-2-9.** (a) acetone (b) MeCN (c) MeOH 溶液中における *cis-N-alkyl*<sup>(2H)</sup> (左図) および *trans-N-alkyl*<sup>(2H)</sup> (右図) の蛍光スペクトル

**Table 2-2-3.** 2.5% TFA を含んだ acetone、MeCN、MeOH 溶液中における各 ABPX<sup>(2H)</sup> の蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ )

dye	R	CHCl <sub>3</sub>	MeOH	acetone	MeCN
<i>cis-N-ethyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.16	0.08	0.07	0.06
<i>trans-N-ethyl</i> <sup>(2H)</sup>		0.15	0.07	0.07	0.06
<i>cis-N-propyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.18	0.07	0.08	0.06
<i>trans-N-propyl</i> <sup>(2H)</sup>		0.17	0.07	0.08	0.06
<i>cis-N-butyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.21	0.08	0.08	0.07
<i>trans-N-butyl</i> <sup>(2H)</sup>		0.19	0.08	0.08	0.07
<i>cis-N-hexyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0.28	0.13	0.11	0.10
<i>trans-N-hexyl</i> <sup>(2H)</sup>		0.25	0.13	0.11	0.10
<i>cis-N-octyl</i> <sup>(2H)</sup>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	0.28	0.14	0.13	0.11
<i>trans-N-octyl</i> <sup>(2H)</sup>		0.28	0.14	0.13	0.12

### 第三節 本章のまとめ

#### 第一節 スピロラクトン型分子種の溶液状態の光物性

まず、ABPX のスピロラクトン型分子種の単一分子状態での光物性の解明を目的とし、SL と *trans-N-ethyl* を用いて各種有機溶媒中の光物性を調べた。その結果、スピロラクトン型分子種は溶媒極性に依存して蛍光波長が変化するソルバトフルオロクロミズム (SFC) を示すことがわかった。そこでまず、SFC のメカニズムを明らかにするために Catalán の溶媒パラメータを利用して色素-溶媒間の相互作用の解析した結果、スピロラクトン型分子種は光励起状態で溶媒分子と永久電気双極子モーメント ( $\mu_e$ ) を介した非特異的な強い相互作用を形成していることが明らかとなった。この結果より、SFC の原因は大きな  $\mu_e$  に起因するのではないかと考え、Lippert-Mataga 理論、Bilot-Kawski 理論、 $E_T^N$  溶媒パラメータから  $\mu_e$  を算出した結果、光励起状態では電子基底状態に比べ大きな永久電気双極子モーメントを有していることを明らかにした。さらに DFT 計算からも、光励起状態のスピロラクトン型分子種が大きな  $\mu_e$  を有しており、この  $\mu_e$  がアニリン部位とフタリド部位で大きく電荷分離した CS\* 状態に由来することを明らかにした。以上の結果より、光励起状態で形成され



たスピロラクトン型分子種の **CS\*** 状態が溶媒分子と相互作用した結果、SFC 蛍光が観察されたと結論付けた。

また、**CS\*** 状態の形成とスピロラクトン型分子種の構造の関係を解明するために、アミン部位が剛直に固定された *trans*-JUL の光物性と分子構造を調べた。その結果、**CS\*** 状態の形成にはキサントレン環部位とフタリド部位のねじれ構造が重要であることが示唆された。さらに、THF 溶液中において、*trans*-JUL は SFC に由来する緑色蛍光に加え、ナノ凝集体に由来する青色発光を示した。さらに、この THF 溶液に水を添加すると、SFC に由来する蛍光強度が減弱される一方で、ナノ凝集体に由来する青色発光は変化しないことを見いだした。これらの知見を基に THF 溶媒中の水の検出を行った結果、低濃度の水 (0.010~0.125 wt%) を定量的に検出できたことに加え、緑色から青色の蛍光色の変化を利用することで 0.5 wt% 以下の水分を目視で識別できることがわかった。このように、SFC とナノ凝集体に由来する蛍光の水に対する応答性の違いを応用した蛍光性水センサーの開発にも成功した。この結果は、これまで報告されていた蛍光性水センサーが単一の蛍光強度の増減に着目していたことに対して二種類の蛍光強度の増減に着目しているために識別性に優れている。一方で、THF 以外の水溶性高極性溶媒 (DMA、DMF、DMSO) では SFC に由来する蛍光強度が弱いために目視分析を行うことができないという課題があるため、高極性溶媒中でも SFC 蛍光の蛍光強度が減弱しない分子設計<sup>17</sup>が必要であると考えられる。

## 第二節 第一項 スピロラクトン型分子種の結晶状態の光物性

続いて、分子集積状態におけるスピロラクトン型分子種の光物性の解明を目的として、結晶状態の光物性を解析した。結晶状態では、分子の集積構造が発光特性に影響を及ぼすことが知られているので、多様な結晶構造を作成するためにアミン部位に鎖長の異なる種々のアルキル鎖を導入した誘導体を合成し、結晶を作成後、発光特性を測定した。その結果、いずれの結晶でも青色発光が観測されたことに加え、誘導体によって 550~750 nm にわたって様々な発光が観測された。特に **SL** では 756 nm に強い近赤外発光が観測され、発光寿命の測定から蛍光であることがわかった。以上の結果より、スピロラクトン型分子種は結晶状態で分子の集積構造に応じて多様な発光を創り出せる可能性が示された。

## 第二節 第二項 ABPX-*N,N*-dialkyl 誘導体のジカチオン型分子種の光物性

第二節第一項の ABPX 誘導体の、ジカチオン型分子種の光物性を調べた。その結

果、各誘導体は溶液中で、酸の添加によりジカチオン型分子種を形成し 600 nm 以上の長波長領域に蛍光を示した。さらに、*N*-アルキル部位をエチル基からオクチル基まで伸張すると、蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ ) は約 2 倍向上することがわかった。このように ABPX のアルキル鎖長を伸張させることは、ジカチオン型分子種の蛍光特性を向上させるための手法として有用であることが示された。

#### 第四節 参考文献

1. Kamino, S.; Muranaka, A.; Murakami, M.; Tatsumi, A.; Nagaoka, N.; Shirasaki, Y.; Watanabe, K.; Yoshida, K.; Horigome, J.; Komeda, S.; Uchiyama, M.; Enomoto, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2131-2140.
2. Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
3. Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Verlag GmbH, **2001**.
4. Catalan, J. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5951-5960.
5. Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465-470.
6. Kawski, A. *Z. Naturforsch. A* **2002**, *57*, 255-262.
7. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
8. Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899-4031.
9. Drummen, G. P. C. *Molecules* **2012**, *17*, 14067-14090.
10. Kamino, S.; Murakami, M.; Tanioka, M.; Shirasaki, Y.; Watanabe, K.; Horigome, J.; Ooyama, Y.; Enomoto, S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 258-261.
11. Liang, Y. Y. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2504-2506.
12. Jung, H. S.; Verwilt, P.; Kim, W. Y.; Kim, J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1242-1256.
13. Suzuki, N.; Fukazawa, A.; Nagura, K.; Saito, S.; Kitoh-Nishioka, H.; Yokogawa, D.; Irle, S.; Yamaguchi, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, *53*, 8231-8235.
14. Deng, Q. L.; Li, Y. L.; Wu, J. H.; Liu, Y.; Fang, G. Z.; Wang, S. O.; Zhang, Y. K. *Chem Commun* **2012**, *48*, 3009-3011.
15. Ding, L.; Zhang, Z. Y.; Li, X.; Su, J. H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7319-7321.
16. Ooyama, Y.; Matsugasako, A.; Oka, K.; Nagano, T.; Sumomogi, M.; Komaguchi, K.; Imae, I.; Harima, Y. *Chem Commun* **2011**, *47*, 4448-4450.
17. Niko, Y.; Kawauchi, S.; Konishi, G. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 9760-9765.

## 第三章 近赤外蛍光の発光メカニズムの解明

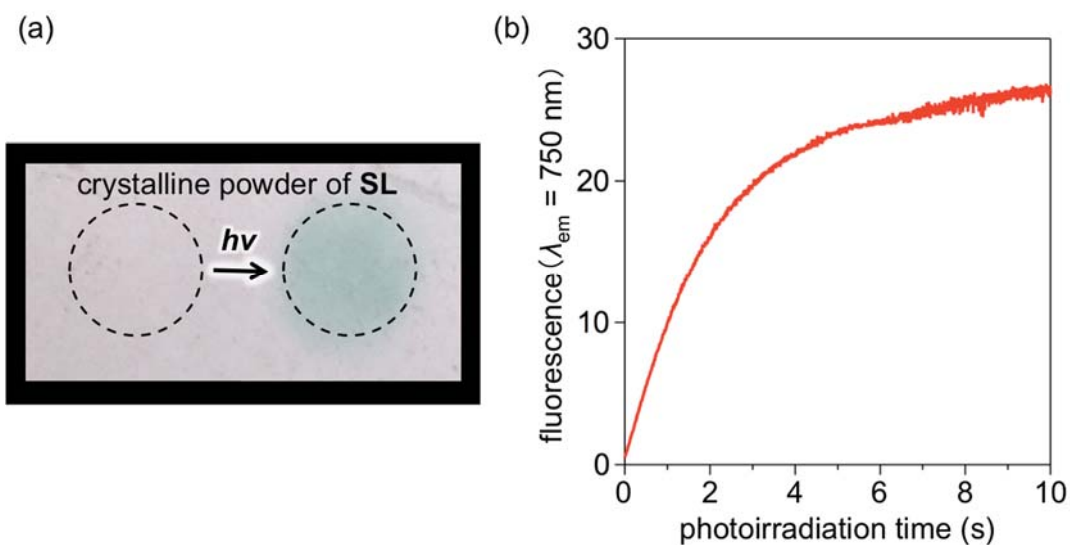
### 第一節 研究の背景と目的

#### 第一項 近赤外固体蛍光性分子の開発

近赤外蛍光は情報化社会を支える遠隔通信に利用されるほか、高い生体透過性を有するため、光イメージングや光線力学療法・酸素モニター・セキュリティカメラ・ナイトビジョンなど様々な産業で利用されている<sup>1,2,3</sup>。発光体には現在、GaAs, GaAlAs系の無機発光材料が使用されているが、集積構造の違いで発光色を制御することは難しい。さらにヒ素の使用による環境毒性の問題や、製造コストが高く加工成形が困難であるなどの課題を有している。したがって、安価で加工成形がしやすく、環境資源的な影響も受けにくい有機分子にかかる期待が強く、近赤外固体発光性分子の開発が行われているが、近赤外発光を示す固体色素の報告は非常に限られている<sup>4</sup>。さらに、クロミズムで近赤外固体蛍光の ON/OFF を制御できる分子はこれまで報告されていないため、その開発は新たな応用法の創出や産業の発展に繋がりうる。このような背景から、前章で発見した **SL** の近赤外固体蛍光の発光メカニズムを解明し、クロミック分子へ機能化していくことは意義深いと考えられる。

#### 第二項 研究の目的

近赤外固体蛍光を示す **SL** の結晶について、紫外光の照射によって無色の結晶が緑色に発色し、光照射を止めると速やかに退色することを確認した (**Figure 3-1-1a**)。また、興味深いことに、光照射直後の **SL** の結晶は近赤外蛍光を示さなかった (**Figure 3-1-1b**)。これらの結果より、**SL** 結晶の近赤外蛍光は、**SL** に由来する蛍光ではなく、光反応で生成した有色の分子種に由来する蛍光であると考えた。そこで、近赤外固体蛍光の発光メカニズムを解明することを目的とし、光照射に伴う **SL** の分子構造の変化 (第二節) および近赤外蛍光と結晶構造の関係 (第三節) を調べた。



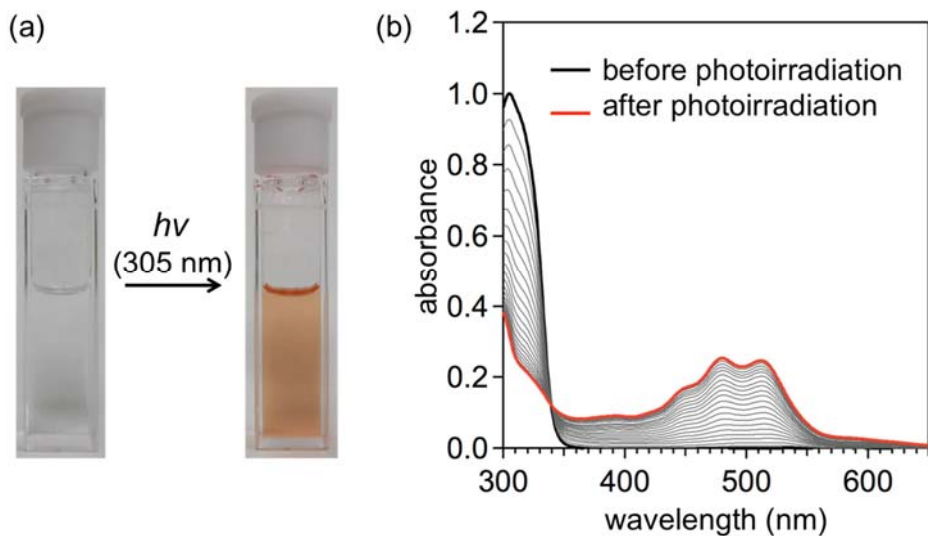
**Figure 3-1-1.** (a) SL の結晶性粉末に 365 nm の紫外光を照射したときの結晶の発色の変化。(b) 365 nm の光照射に伴う 750 nm の近赤外蛍光の発光強度の変化

## 第二節 スピロラクトン型分子種の光異性化の解明

### 第一項 SL の溶液中における光異性化

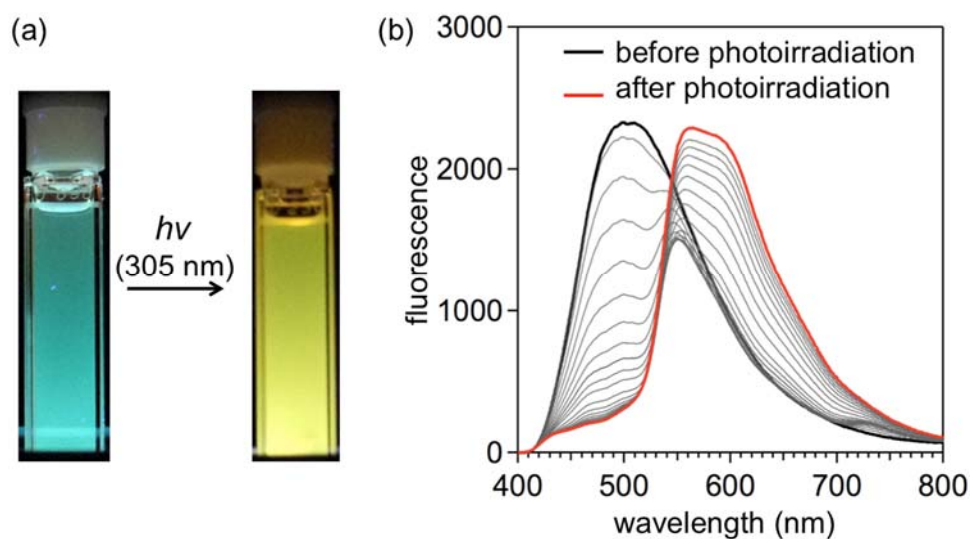
本節では、単一分子状態の SL の光反応を解明するために、希薄溶液中における SL の光照射に伴う分子構造の変化を調べた。

まず 40  $\mu\text{M}$  の SL の  $\text{CHCl}_3$  溶液に、蛍光光度計（日立 F7100）のキセノン光源（1500 W）を用いて 305 nm の紫外光を 20 分間照射した結果、SL の無色の溶液が橙色に着色することがわかった（**Figure 3-2-1a**）。また、光照射に伴う吸収スペクトルの経時変化に着目すると、305 nm に吸収極大を有する SL の吸収帯が減弱し、338 nm に等吸収点を伴い、500 nm 付近に振電バンドを有する橙色の光照射生成物が生成した（**Figure 3-2-1b**）。



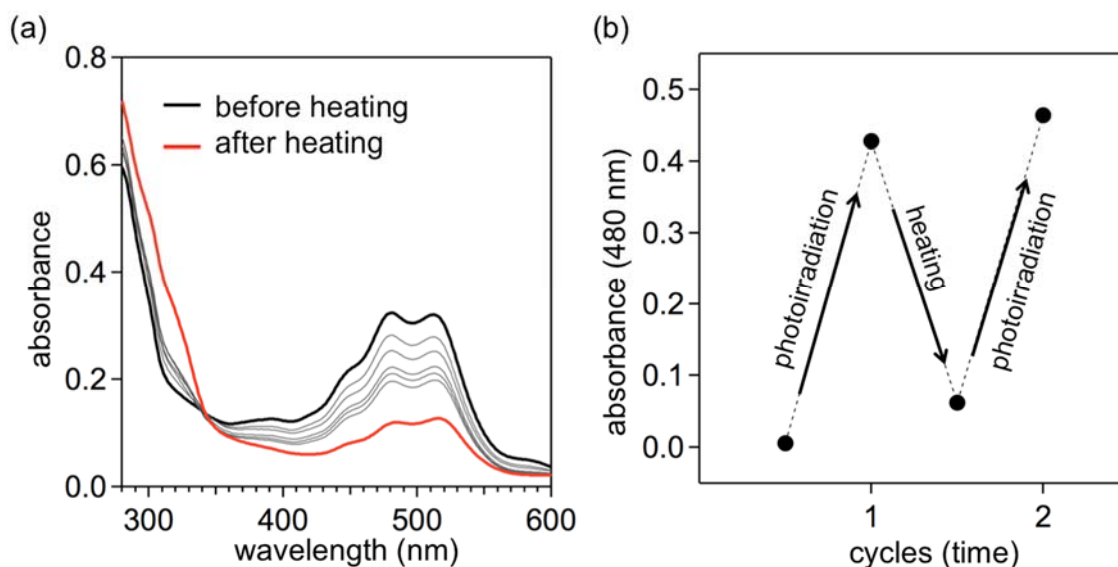
**Figure 3-2-1.**  $\text{CHCl}_3$  溶液中における 20 分間の 305 nm の光照射に伴う SL の (a) 発色の変化および (b) 吸収スペクトルの変化

続いて光照射に伴う蛍光特性の経時変化を調べるために、蛍光光度計(日立 F7100)のキセノン光源 (1500 W) を用いて 305 nm の紫外光を 60 分間照射した結果、光照射に伴い緑色の SFC に由来する蛍光が黄色に変化することがわかった (**Figure 3-2-2**)。また、光照射に伴う蛍光スペクトルの経時変化に着目すると、500 nm 付近の蛍光極大が減弱し、550 nm 付近に極大をもつ光照射生成物に由来する蛍光が観測された。



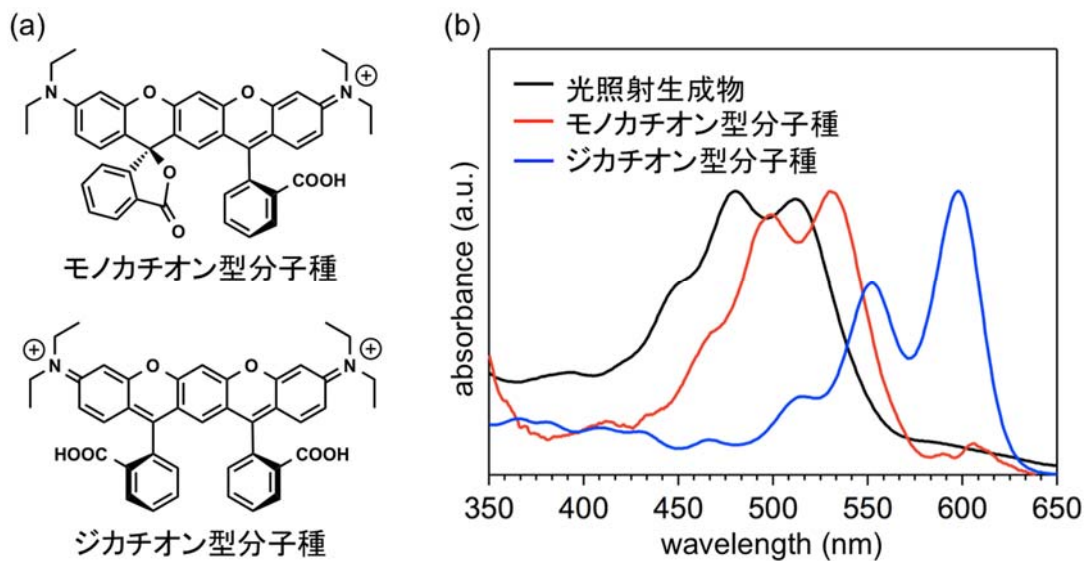
**Figure 3-2-2.**  $\text{CHCl}_3$  溶液中における 60 分間の 305 nm の光照射に伴う SL の (a) 蛍光色の変化および (b) 蛍光スペクトルの変化

生成した光照射生成物の 500 nm 付近の吸光度は、40 °C の加熱条件で徐々に減弱した。その一方で、340 nm に等吸収点を伴い、SL の吸収帯が再び増大することがわかった (Figure 3-2-3a)。また、光照射生成物に由来する 480 nm の吸光度は光照射により増大し、加熱により減弱することが示された (Figure 3-2-3b)。これらの結果から、SL と光照射生成物は光と熱の刺激で可逆的に変化することが示唆された。

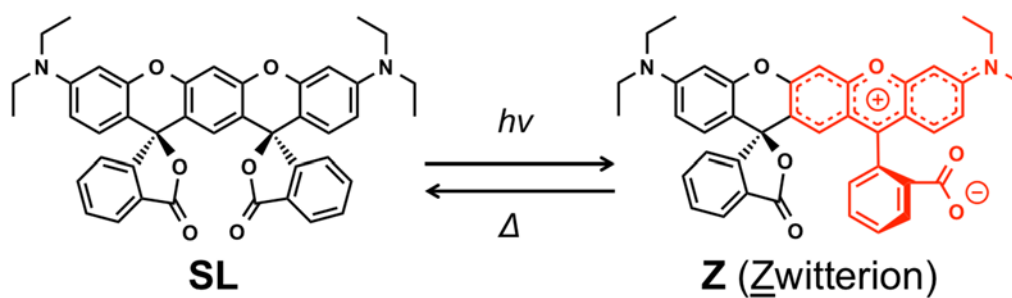


**Figure 3-2-3.** (a) 24 時間の加熱 (40 °C) による CHCl<sub>3</sub> 溶液中の SL の光照射生成物の吸収スペクトルの変化。(b) 光照射および加熱による光照射生成物に由来する吸光度 (480 nm) の可逆的な変化

これらの結果を基に、光照射生成物の構造の同定を行った。そこでまず光照射生成物の吸収スペクトルと、SL の片方のフタリド部位が開環したモノカチオン型分子種、および両方のフタリド部位が開環したジカチオン型分子種のスペクトルを比較した。その結果、振電バンドの形状や吸収極大の位置から、光照射生成物はジカチオン型分子種よりもモノカチオン型分子種と類似した吸収スペクトルを示したためモノカチオン型分子種と類似した  $\pi$  共役系を有していることが示唆された (Figure 3-2-4)。したがって、その構造は SL のフタリド部位が 1 つ開環した双性イオン型構造 **Z** (**Z**witterion) であることが推定された (Figure 3-2-5)。そこで、**Z** の構造を熱力学的な観点から同定するために、光照射生成物の熱戻り反応に関わるパラメータの算出を行った。



**Figure 3-2-4.** (a) モノカチオン型分子種およびジカチオン型分子種の構造。(b)  $\text{CHCl}_3$  溶液中における **SL** の光照射生成物、モノカチオン型分子種、そしてジカチオン型分子種の吸収スペクトル。図の各分子種のスペクトルはそれぞれの吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) で規格化した。



**Figure 3-2-5.** **SL** の異性化によって生成すると推定される双性イオン型分子種 **Z** の化学構造

熱戻り反応の解析に際し、まず、**SL** の窒素置換後の  $\text{CHCl}_3$  溶液 ( $40 \mu\text{M}$ ) に  $305 \text{ nm}$  の紫外光を  $60$  分間照射することで **Z** を生成させた。そしてこの溶液を  $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$  の各温度で振盪し、 $1$  時間ごとに **Z** の  $0-1$  吸収帯に相当する  $480 \text{ nm}$  の時間依存的な吸光度の減衰を測定し、合計で  $8$  時間にわたって計測した。**Z** の熱戻り反応の速度定数 ( $k$ ) は、この吸光度の時間依存的な減衰値を用いて、式 (1) より算出した。

$$\ln[\text{Abs}] = [\text{Abs}_0] * e^{-kt} \quad (1)$$

この各温度での  $k$  を用いて、アレニウスプロット (2) より **Z** から遷移状態 (TS) までの活性化エネルギー ( $E_a$ )、および頻度因子 ( $A$ ) をそれぞれ算出した。

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

さらにアイリングプロット (3) の結果より、式 (4) ~ (6) を用いて、**Z** から **SL** への熱戻り反応の活性化エンタルピー ( $\Delta H^\ddagger$ )、活性化エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ )、および活性化自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) をそれぞれ算出した。

$$\ln(k/T) = \ln(\chi k_B/h) + \Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / RT \quad (3)$$

$$\Delta H^\ddagger = a_{\text{グラフ傾き}} \times R \quad (4)$$

$$\Delta S^\ddagger = R(b_{\text{グラフ切片}} - 23.76) \quad (5)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (6)$$

まず **Figure 3-2-6** に、各温度で測定した **Z** の時間依存的な  $480 \text{ nm}$  の吸光度の減衰を測定した結果を示す。各温度でそれぞれ  $4$  回測定を行った結果、その吸光度の減衰に良好な再現性が得られた。そこで、本実験では、 $4$  回の測定からはずれ値を  $1$  つ除いた  $3$  回の吸光度の平均値を用いて、式 (1) から  $k$  を算出した。また、算出した  $k$  は、いずれの温度においても強い正の相関係数 ( $r^2 > 0.9$ ) を示したことから、熱戻り反応は一次反応と見なした。続いて、算出した  $k$  を利用して、式 (2) および式 (3) からアレニウスプロットおよびアイリングプロットを作製した (**Figure 3-2-7**)。その結果、いずれのプロットに関しても良好な直線性が得られた。



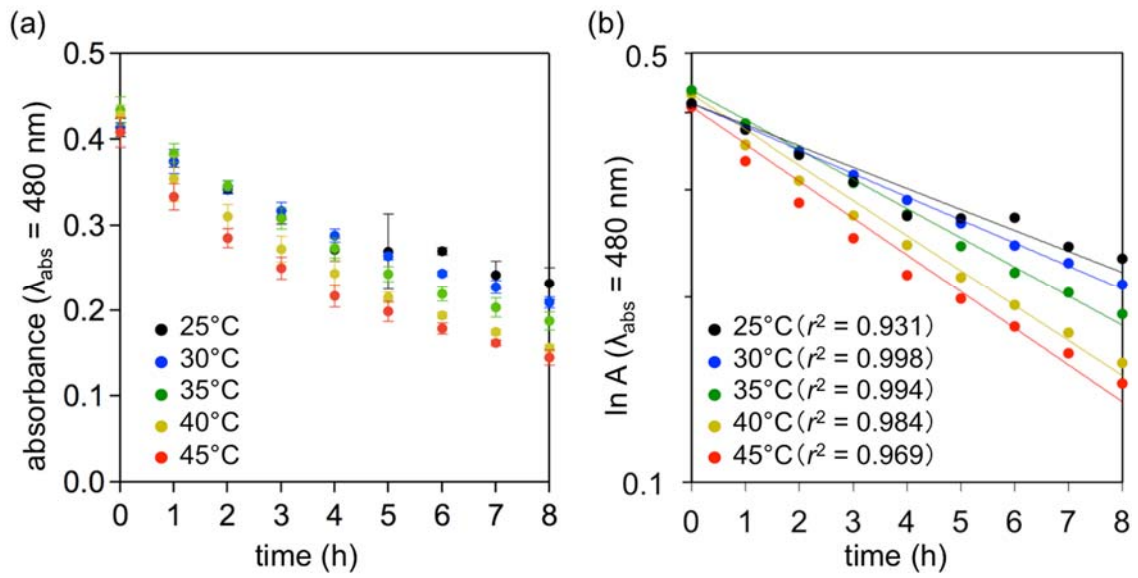


Figure 3-2-6. 各温度の  $\text{CHCl}_3$  溶液中における光照射生成物の (a) 480 nm の吸光度の減衰および (b) 対数表記で示した 480 nm の吸光度の減衰

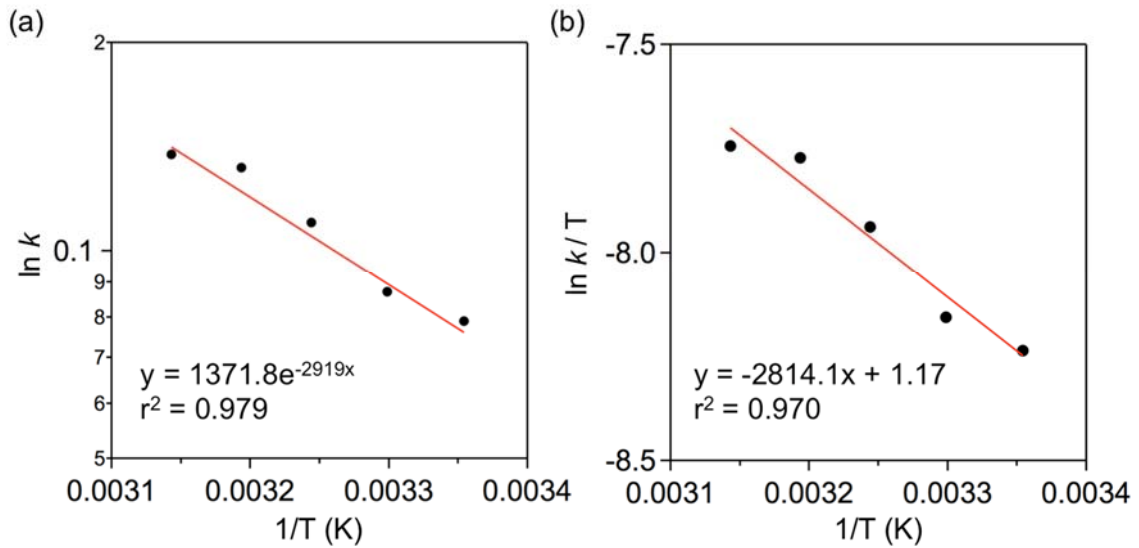
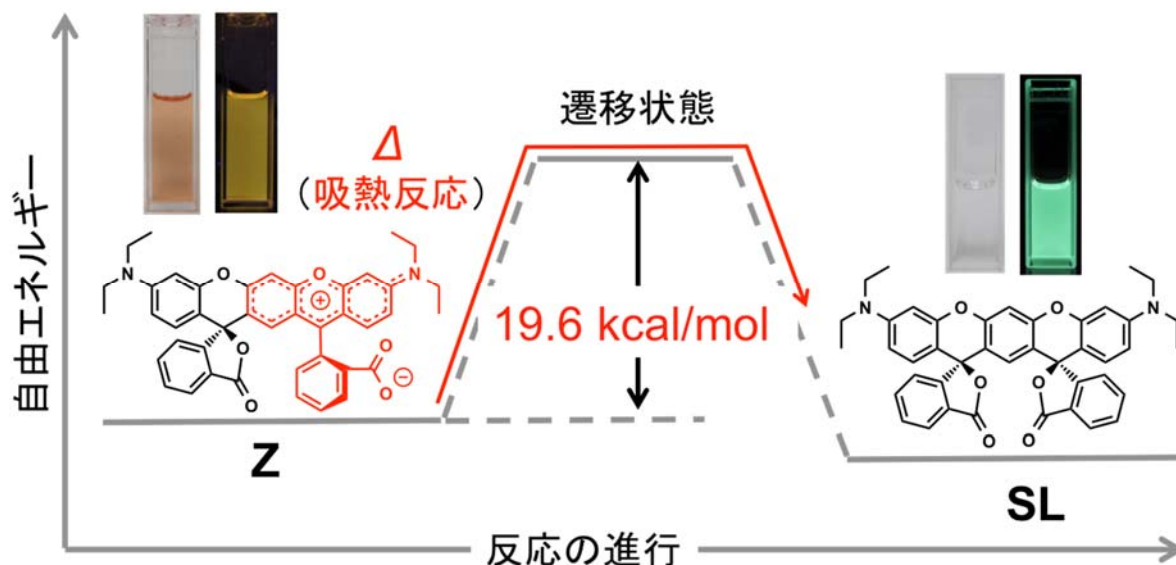


Figure 3-2-7. (a) アレニウスプロットおよび (b) アイリングプロットの結果

式 (4) ~ (6) を利用して、**Figure 3-2-7** の各プロットから算出した速度および活性化パラメータを **Table 3-2-1** に示す。また、**Scheme 3-2-1** に各活性化パラメータから得られる情報をまとめた。室温 (25°C) において、活性化エネルギー ( $E_a$ ) および活性化自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) の値がそれぞれ 6.6 kcal/mol と 19.0 kcal/mol と比較的大きな値が得られ、本反応の速度定数 (0.076 h<sup>-1</sup>) が小さいこと、半減期 ( $t_{1/2}$ ) が長い (25 °C, 9.1 h) ことと相関した。また活性化エンタルピー ( $\Delta H^\ddagger$ ) が正の値を示したことから、熱戻り過程は吸熱反応であった。さらに重要なことに、活性化エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ ) は大きな負の値であることから、熱戻り反応の遷移状態は光照射生成物と比べて構造的な自由度が低下していることがわかった。上記の結果より、光照射生成物の構造は片方のフタリド部位が開環することで構造的な自由度が **SL** より大きい **Z** であるということが示唆された。

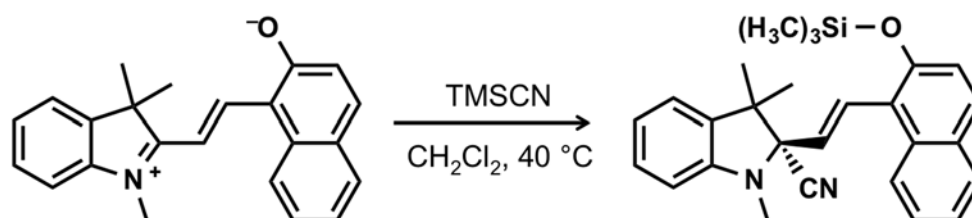
**Table 3-2-1.** CHCl<sub>3</sub> 溶液中における光照射生成物 (**Z**) の熱戻り反応に関する速度論的および熱力学的パラメータ

$k$ (25°C) h <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ (25°C) h	$E_a$ kcal mol <sup>-1</sup>	$A$ h <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger_{298K}$ kcal mol <sup>-1</sup>
0.076	9.1	6.6	1.4×10 <sup>3</sup>	5.2	-46.2	18.8



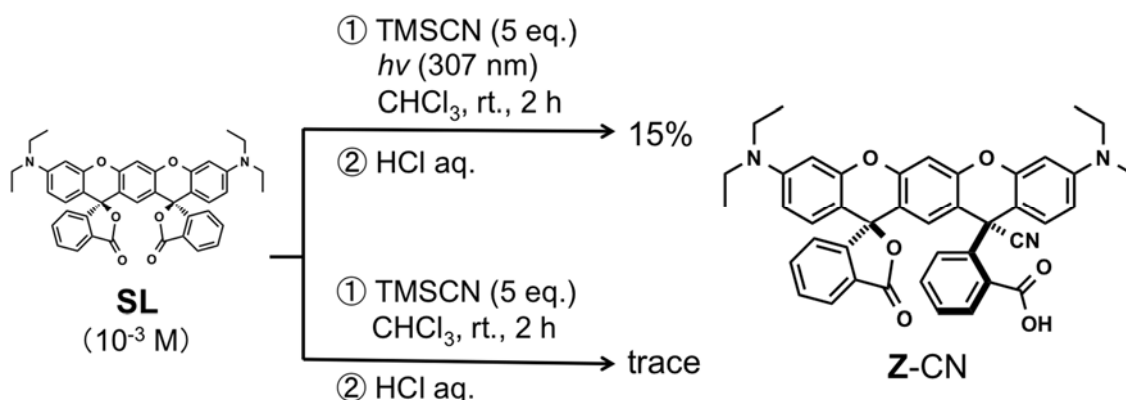
**Scheme 3-2-1.**  $\text{CHCl}_3$  溶液中における **Z** から **SL** への熱戻り反応。活性化自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) の値は **Z** と遷移状態のエネルギー差 (19.6 kcal/mol) を示し、活性化エンタルピー ( $\Delta H^\ddagger$ ) の正の値は熱戻り過程が吸熱反応であることを示す。活性化エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ ) の大きな負の値は遷移状態の分子の構造的自由度が **Z** に比べて低下していることを示す。

続いて **Z** が **SL** の開環体に相当することを同定するために、トリメチルシリルシアニド (TMSCN) を用いた **Z** の捕捉実験を行った。通常、光照射によって生成する双性イオン型の分子種は不安定であり、その単離は困難である。Malatesta らはスピロピランを用いた光異性化研究において、スピロピラン誘導体の不安定な双性イオン型分子種に対してトリメチルシリルシアニド (TMSCN) を加えることで、カチオン部分にシアノ (CN) 基が、アニオン部分にトリメチルシリル (TMS) 基が付加した中性分子とし、単離可能なことを示した (Figure 3-2-8)<sup>5</sup>。



**Figure 3-2-8.** Malatesta らが行った TMSCN を用いた双性イオン型分子種の捕捉実験<sup>5</sup>。

この知見を基に、**SL** の  $\text{CHCl}_3$  溶液に **TMSCN** を加え、光 (307 nm) を照射した結果、フタリド部位が開環することで生じるキサンテン環部位のカルボカチオンに **CN** 基が、カルボキシレートアニオンに対して **TMS** 基の付加した分子が生成することが確認された。その一方で、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製段階で、**TMS** 基の脱離が起こることがわかった。そこで、**SL** ( $10^{-3}$  M) に対し **TMSCN** (5 当量) を加え、室温下  $\text{CHCl}_3$  溶液中で 2 時間光照射を行い、反応後の溶液を希塩酸で後処理することであらかじめ **TMS** 基を脱離させた。その結果、15% の収率でキサンテン環部位に 1 つのシアノ基が付加した分子 (**Z-CN**) が得られ、NMR, 単結晶 X 線結晶構造解析によってその立体構造が確かめられた (**Scheme 3-2-2, Figure 3-2-9**)。その一方で、同様の条件にて **TMSCN** の付加実験を遮光条件下で行った場合、**Z-CN** はほとんど生成しなかった。以上の結果より、光照射により片方のフタリド部位が開環した双性イオン型分子種が生成することが示された。



**Scheme 3-2-2.** **TMSCN** を用いた光照射生成物 (**Z**) の捕捉実験

上記の反応で、シアノ基の付加の反応機構として、① 立体的に空いている **Z** のカルボキシレート基の反対側から (**Scheme 3-2-3** の **Z** の背面から) 付加反応が進行して **Z-CN** を生成する反応経路 1 と、② まず熱エネルギーによって **Z** のフタリド部位が反転した *trans-N-ethyl*<sup>(±)</sup> が生成し、次にカルボキシレート基がある側から (**Scheme 3-2-3** の *trans-N-ethyl*<sup>(±)</sup> の背面から) 付加反応が進行し、最後にフタリド部位が再度反転して **Z-CN** を生成する反応経路 2 が考えられる (**Scheme 3-2-3**)。そこで、双性イオン型分子種がシリカゲル上でスピロラクトン型分子種に戻るこ

を利用して、反応後の溶液をシリカゲルで精製した結果、**SL** が主に単離され、*trans-N-ethyl* の生成はほとんど確認されなかった。この結果から、CN 付加反応の過程では **Z** のフタリド部位の立体構造は維持されており、反応経路 1 で付加反応が進行していると推定される。

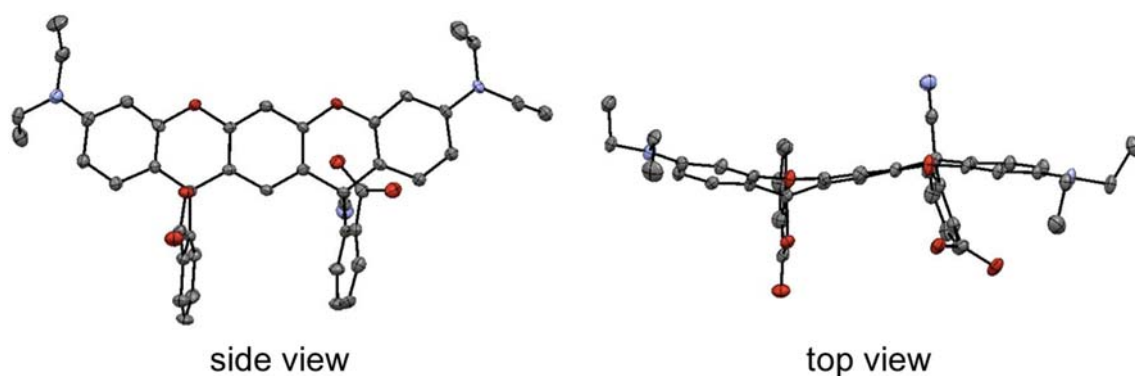
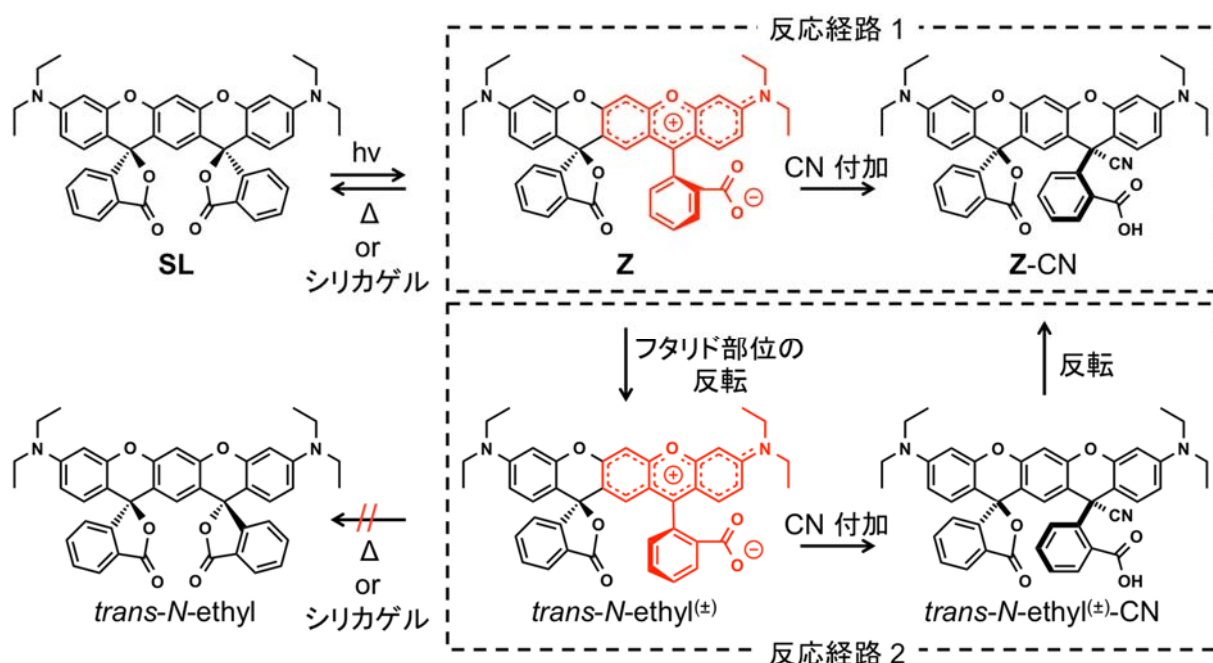
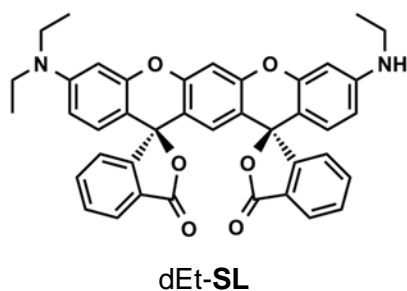


Figure 3-2-9. **Z-CN** の ORTEP 図 (各原子の楕円は 50% の存在確率を示す)



**Scheme 3-2-3.** **Z-CN** が生成する反応機構。光照射により生成した **Z** に CN が付加する機構 (反応経路 1) と、フタリド部位が反転した *trans-N-ethyl*<sup>(±)</sup> に付加する機構 (反応経路 2) が考えられる。一方で、光照射後の溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製しても *trans-N-ethyl* の生成は確認されなかった。

一方で、 $\text{CHCl}_3$  溶液中の **SL** に光照射を行うと、主な副生物として、ジエチルア  
ニリン部位の 1 つの ethyl 基が脱離した化合物 (**dEt-SL** : deethylated SL) が生成  
した (**Figure 3-2-10**)。

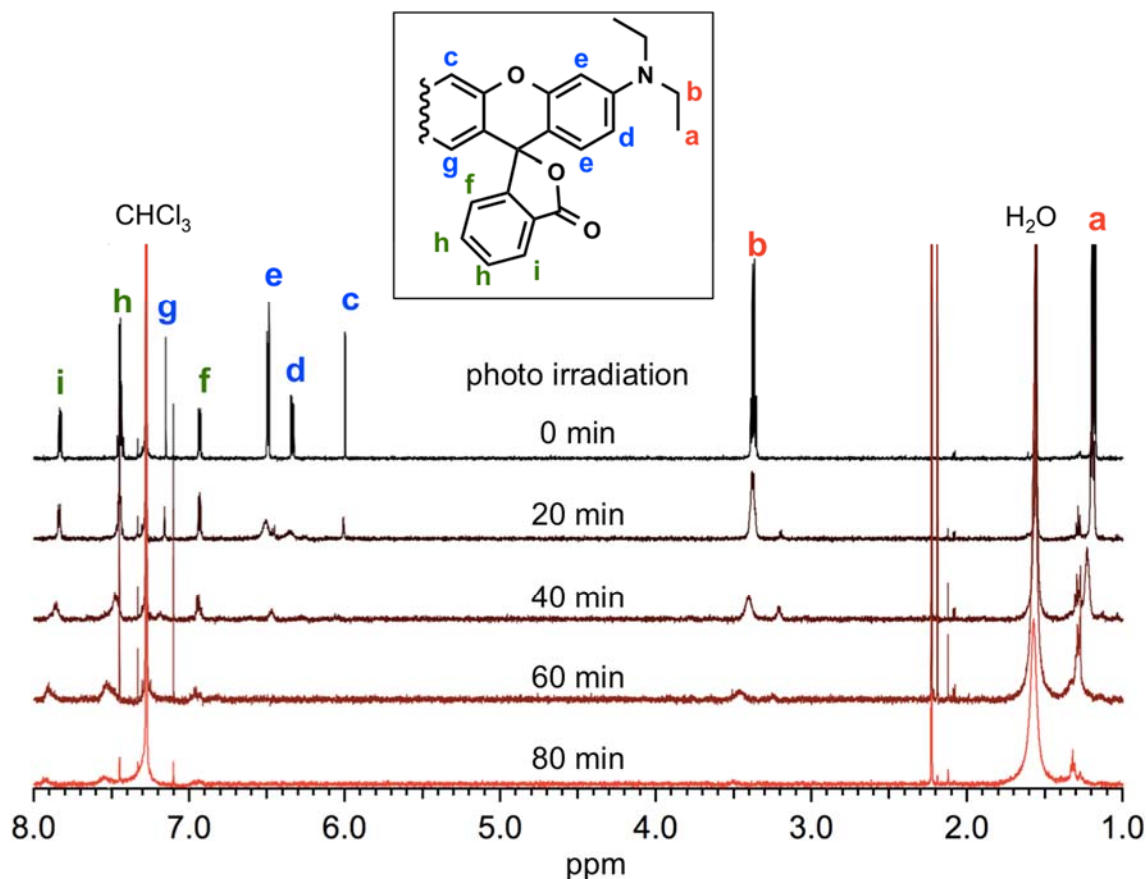


**Figure 3-2-10.** **SL** への光照射により副生する **dEt-SL** の化学構造

## 第二項 **SL** の光異性化反応の機構解明

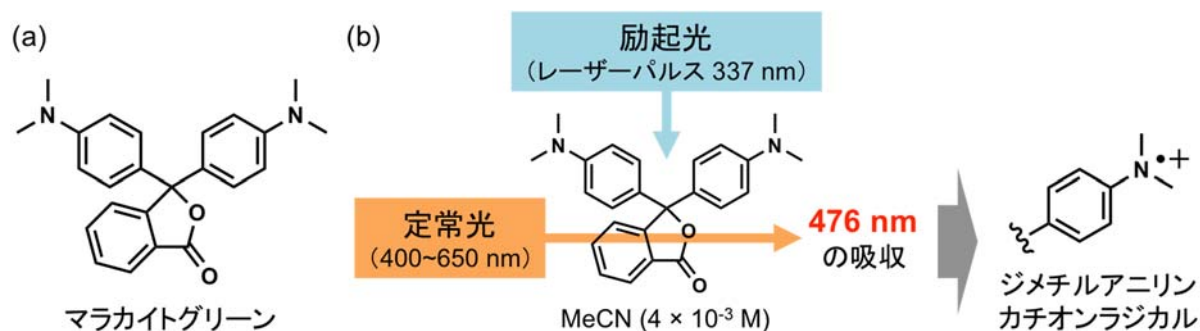
前項の研究において **SL** は光異性化により **Z** を生成することがわかった。一方で、**SL** の光励起からフタリド部位の開環がどのように起こるのかは未解明である。そこで、本項では、**SL** から **Z** への構造変化がどのように進行するのかを調べた。

まず、光照射による構造変化の過程を追跡するために、経時的に光照射した **SL** の  $\text{CDCl}_3$  溶液の  $^1\text{H-NMR}$  を測定した。その結果、光照射により **SL** に由来するプロトンピークが減弱または消失することがわかった (**Figure 3-2-11**)。



**Figure 3-2-11.** CDCl<sub>3</sub> 溶液中における 305 nm の光照射に伴う SL の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの変化。図中の化学構造とアルファベットは、それぞれ <sup>1</sup>H-NMR スペクトルと対応するプロトンを示す。

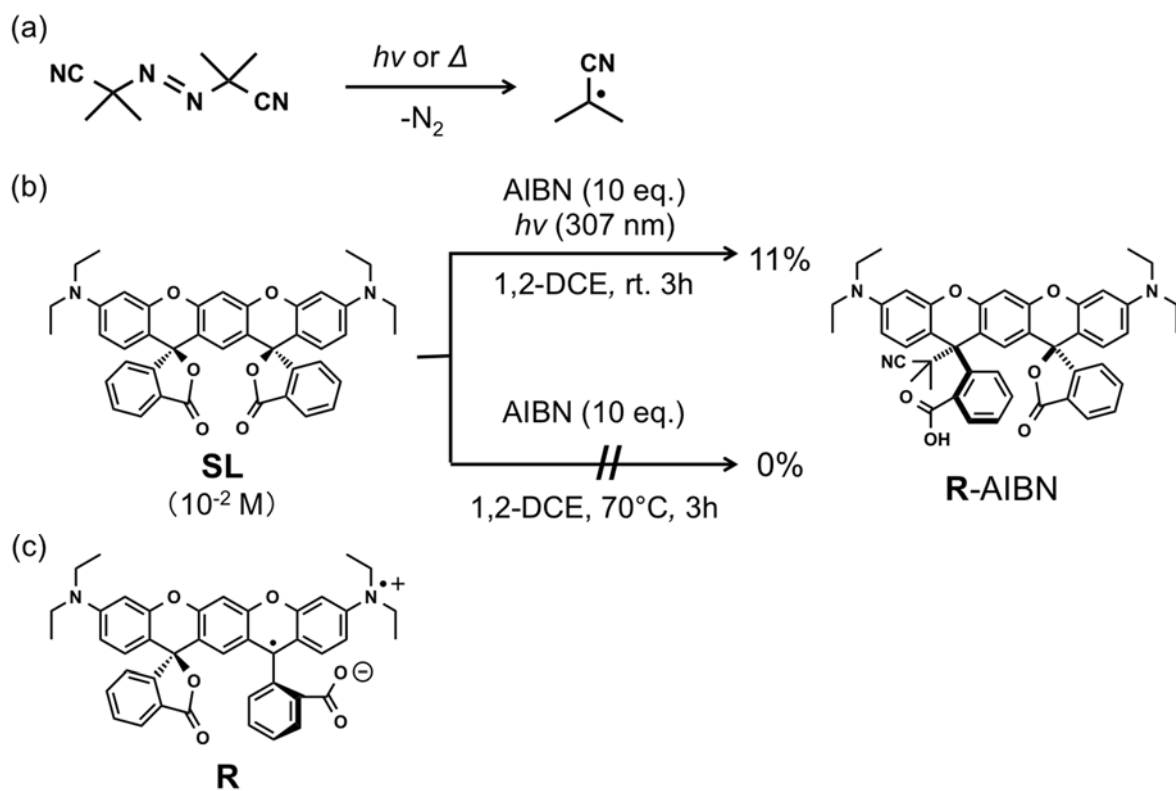
Karpiuk らのグループは、トリフェニルメタン系色素であるマラカイトグリーンが光励起状態で CS\* 状態を形成することを報告しており、過渡吸収スペクトル測定を利用して、光励起状態でマラカイトグリーンのアニリン部位からフタリド部位へ光誘起電子移動反応 (photo-induced electron transfer: PeT) が起こることを明らかにした (Figure 3-2-12)<sup>6</sup>。この研究より、光照射に伴い SL の <sup>1</sup>H-NMR シグナルが観測されないのは、光照射によってラジカル性の分子種が生成し、ラジカルの不対電子と原子核が強い相互作用を起こした結果、NMR シグナルが観測されなくなったと考察した。



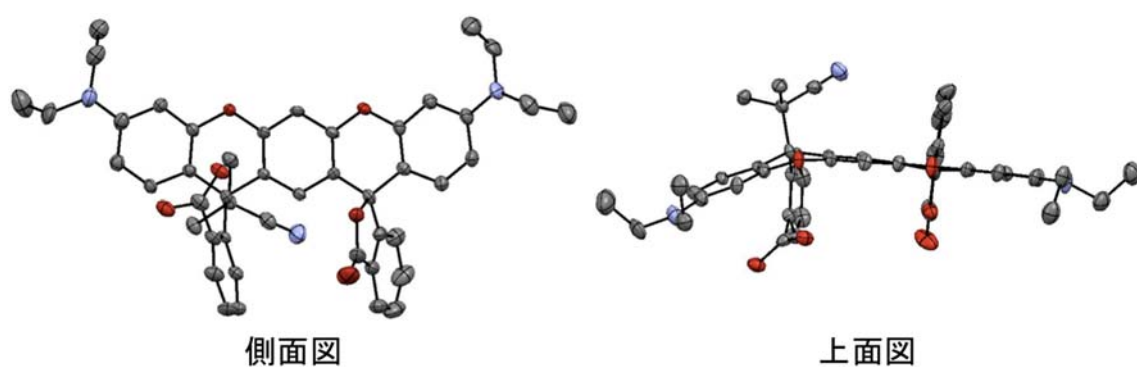
**Figure 3-2-12.** (a) マラカイトグリーンの構造。 (b) マラカイトグリーン (MeCN 溶媒中  $4 \times 10^{-3}$  M) の過渡吸収スペクトルの模式図。ジメチルアニリン部位のカチオンラジカルに相当する  $\lambda_{\text{abs}} = 476$  nm の吸収が得られ、ラジカル性分子種が生成していることが示された。

上記の知見から、光照射によって **SL** からラジカル性の分子種 (**R**) が生成していると仮定し、ラジカル性分子との反応によって **R** を捕捉することを着想した。そこで、光や熱によってラジカル性分解物 (2-シアノ-2-プロピルラジカル) を生成するアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のラジカル反応を利用し、**R** の捕捉実験を行った (**Scheme 3-2-4a**)。また、本研究では対照実験で AIBN の熱分解を行うため、 $\text{CHCl}_3$  より沸点が高く、かつ **Z** を生成する 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCE) を反応溶媒として選択した。室温下、**SL** ( $10^{-2}$  M) の 1,2-DCE 溶液に AIBN (10 当量) 加えて 2 時間光 (307 nm) を照射した結果、2-シアノ-2-プロピルラジカルの付加体 (**R-AIBN**) が 11 % の収率で生成した (**Scheme 3-2-4b**, **Figure 3-2-13**)。その一方で、遮光条件下 1,2-DCE 中で、70 °C に加熱することで AIBN のラジカルを発生させた場合、**R-AIBN** は全く生成しなかった。以上の結果より、光照射により **SL** の片方のフタリド部位が開環したラジカル性中間体 **R** が生成していることが強く示唆された (**Scheme 3-2-4c**)。



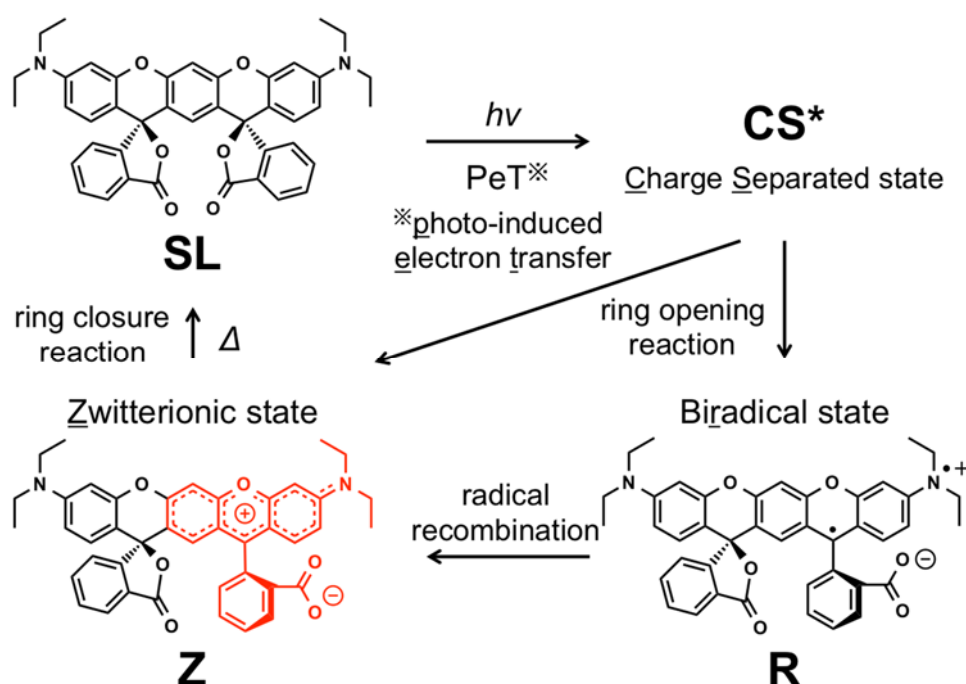


**Scheme 3-2-4.** (a) 光または熱による AIBN の分解反応。 (b) AIBN を用いたラジカル中間体 (**R**) の捕捉実験。 (c) ラジカル性分子種 (**R**) の推定構造



**Figure 3-2-13.** 2-シアノ-2-プロピルラジカルの付加体 (2) の ORTEP 図 (各原子の楕円は 50% の存在確率を示す)

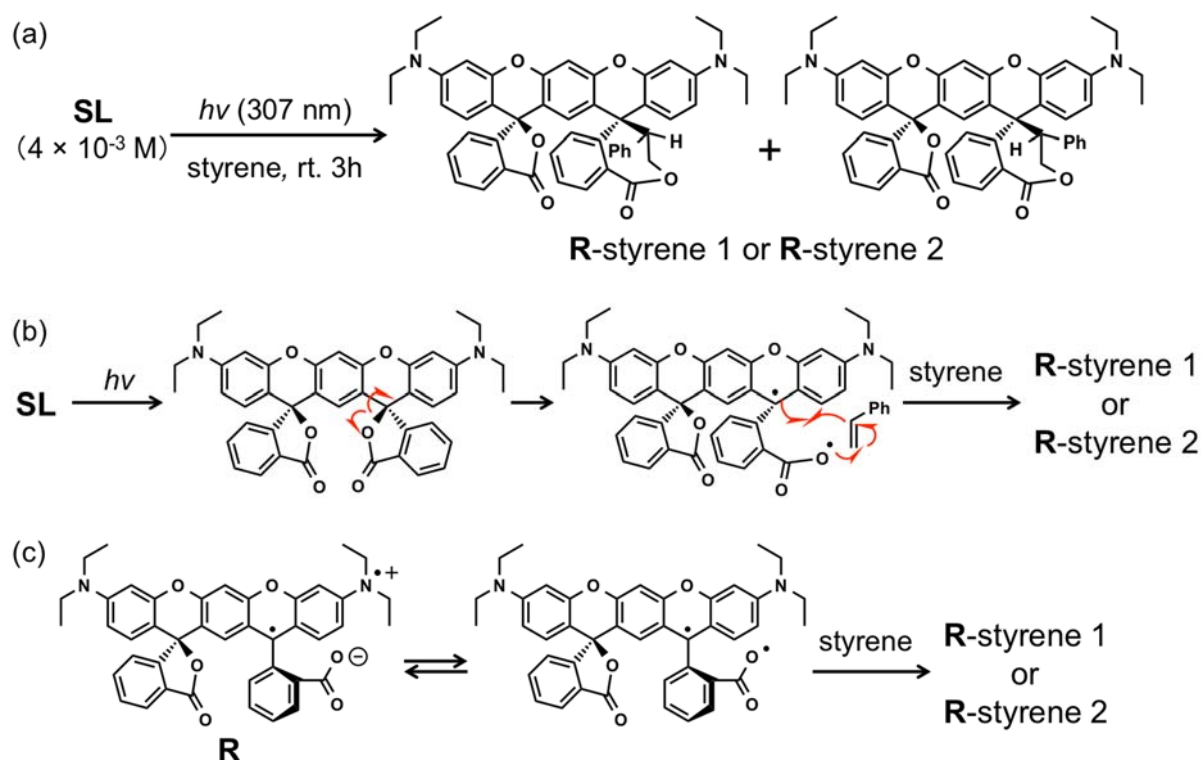
以上の結果から、単一分子状態での **SL** の光化学反応の過程の 1 つとして、**Scheme 3-2-5** の様な機構が考えられる。この過程では、**SL** への光照射により生成した光励起状態で、アニリン部位からフタリド部位の間で電荷分離状態 (**CS\***) 状態が形成される。次に、フタリドの C-O 結合の開裂により有色の双性イオン型分子種 **Z** が生成する。このとき、ラジカル性中間体 **R** を経由して分子内ラジカル再結合の後、**Z** を生成する過程も存在すると推定される<sup>7</sup>。最後に加熱により閉環反応が起こることによって **SL** に戻るというメカニズムを推定した。



**Scheme 3-2-5.** **SL** の光異性化反応の推定機構。光照射により **SL** は **CS\*** を形成しビラジカル状態 (**R**) もしくは双性イオン型構造 (**Z**) を形成すると推定させる。また、**R** はラジカル再結合により **Z** を生成し、生成した **Z** は加熱により再び **SL** を生成と考えられる。

一方で、スチレン溶液中の **SL** に 300 nm の紫外光を照射した場合、フタリド部位とスチレンが共有結合で 7 員環構造を形成した分子が主生成物として生成した (**Scheme 3-2-6**)。この結果は、**Scheme 3-2-6b** に示すように、フタリド部位がホモリシス機構で開環し、生成したビラジカル中間体とスチレンが反応した可能性を示唆している。また同時に、**Scheme 3-2-6c** に示すように、**R** が生成したのちカルボキシレート基とジエチルアニリン部位の空間的な分子内ラジカル移動によってホモリシス

開裂で生成するようなビラジカル状態を形成した可能性も考えられる。このように、**SL** の光異性化反応は **Scheme 3-2-5** に示したような過程で進行しているだけでなく、ホモリシスやヘテロリシスなどのいくつかの異性化過程が競合している可能性が考えられる<sup>7</sup>。



**Scheme 3-2-6.** (a) 光照射による **SL** へのスチレンの付加反応 (b) **SL** のフタリド部位の C-O 結合のホモリシス (図中の赤矢印) を経由したスチレンの推定付加反応

### 第三項 Z の熱安定性に関する研究

#### 3-1 アミン部位の電子供与性を変化させた誘導体の光物性

SL の光照射生成物 (Z) の熱安定性と分子構造の関係を明らかにすることは、SL の光異性化現象のより深い理解に役立つだけでなく、ABPX を新たなフォトクロミック分子として応用するために必要である。そこで、Z の安定性に影響を与える因子の解明に向けて、アミン部位の電子供与性に着目した。すなわち、アミン部位の電子供与性を向上すると Z のキサンテン環上のカルボカチオンの求核性が低下するために、熱戻り過程である閉環反応が抑制できると考えた。

Mayer らは様々なアリル基を有したジアリールカルベニウムイオンへの求核剤の反応速度の違いから、アリル部位の置換基の電子供与性とジアリールカルベニウムイオンの安定性の関係を表す  $E$  値を報告している (Figure 3-2-14)<sup>8</sup>。この  $E$  値は、ハメットの置換基定数 ( $\sigma^+$ ) と相関しており、アミン部位の電子供与性と負の相関関係を示す。そこで、この  $E$  値を参考にアミン部位の電子供与性を変更した誘導体 (*cis*-JUL、*cis*-PYR、*cis*-*N*-methyl、*cis*-MOR) を合成し、その光異性化の検討および速度論的・熱力学的活性化パラメータを算出した (Figure 3-2-15)。

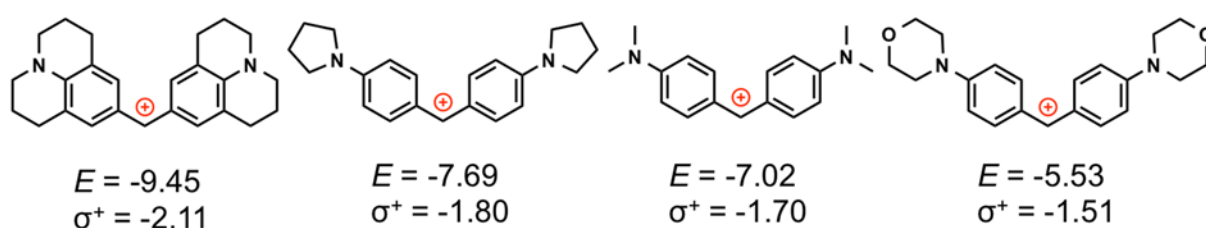
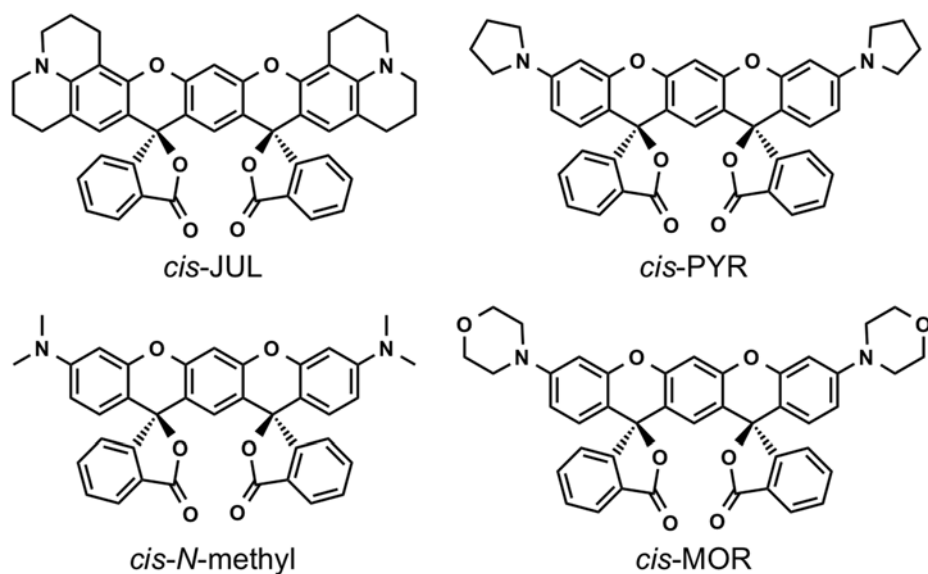
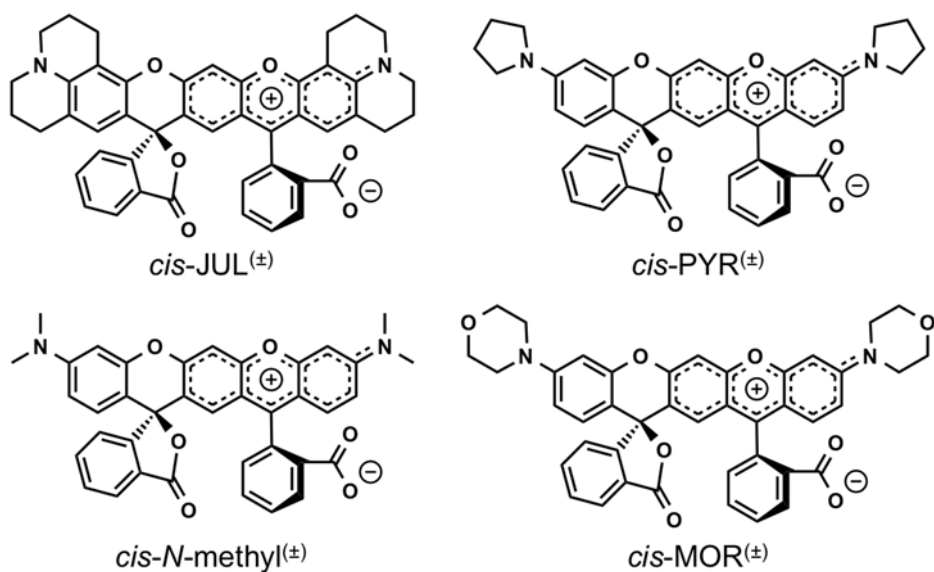


Figure 3-2-14. Mayer らが提唱した  $E$  値とハメットの置換基定数  $\sigma^+$  の値。これらの値が小さいほどアミン部位 (置換基) の電子供与性が高いことを示す。

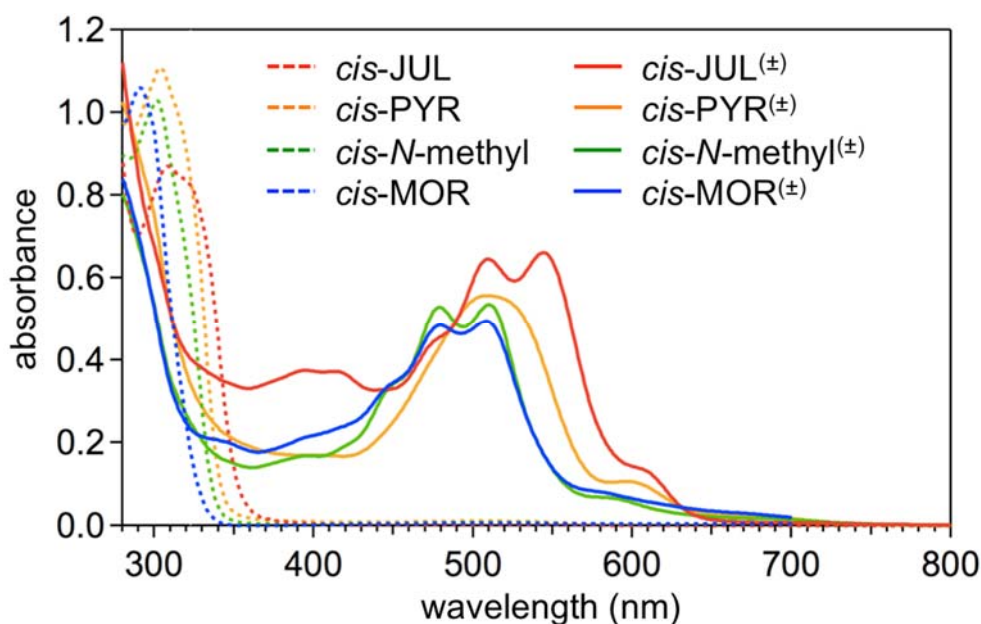


**Figure 3-2-15.**  $E$  値を基に設計・合成した ABPX 誘導体

まず、各誘導体が光照射により対応する双性イオン型分子種 ( $cis\text{-JUL}^{\pm}$ 、 $cis\text{-PYR}^{\pm}$ 、 $cis\text{-N-methyl}^{\pm}$ 、 $cis\text{-MOR}^{\pm}$ ) を生成することを確認するため、各誘導体の光照射に伴う経時的な吸収スペクトル変化を測定した (**Figure 3-2-16**)。その結果、いずれの誘導体においても 500 nm 付近に双峰性の吸収バンドを示す吸収帯が観測され、双性イオン型分子種 ( $cis\text{-JUL}^{\pm}$ 、 $cis\text{-PYR}^{\pm}$ 、 $cis\text{-N-methyl}^{\pm}$ 、 $cis\text{-MOR}^{\pm}$ ) が生成していることが示唆された (**Figure 3-2-17**)。

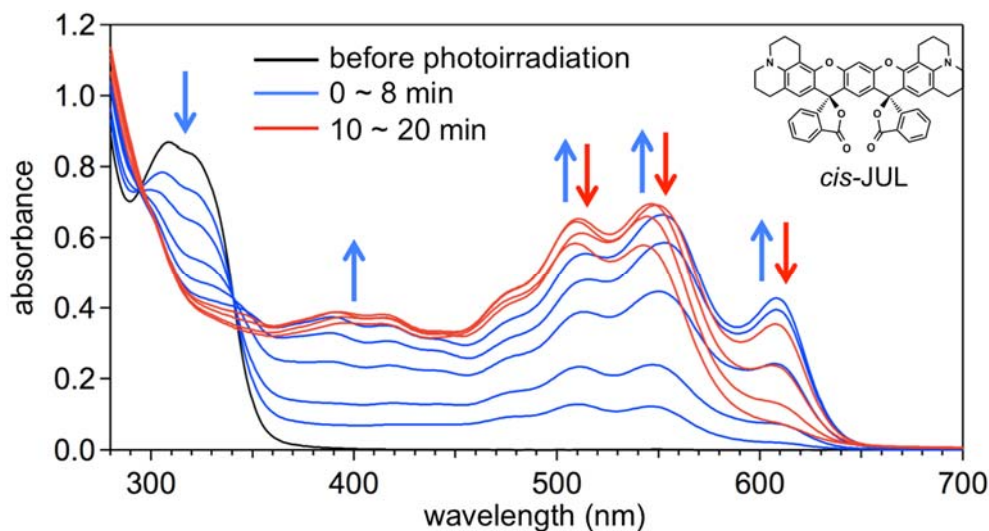


**Figure 3-2-16.** 双性イオン型 ABPX ( $ABPX^{\pm}$ ) 誘導体の化学構造



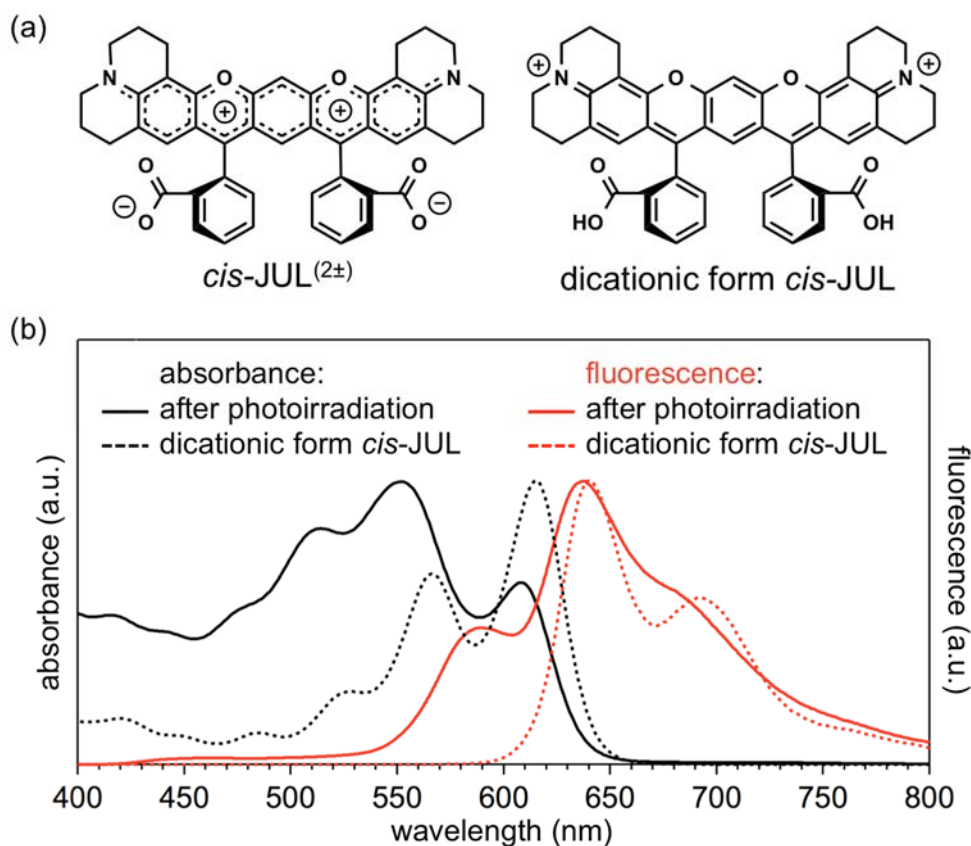
**Figure 3-2-17.** CHCl<sub>3</sub> 溶液中における ABPX 誘導体および対応する双性イオン型分子種の吸収スペクトル

一方、興味深いことに、*cis*-JUL において、紫外光の照射時間が 1～8 分のとき、*cis*-JUL<sup>(±)</sup> に由来する 530 nm 付近の双峰性の吸収帯の他に、610 nm に極大を有する新たな吸収帯の増大が観測された (**Figure 3-2-18**)。光照射時間を 20 分まで延長すると、この 610 nm 付近の吸収帯は減弱する一方で、*cis*-JUL<sup>(±)</sup> に由来する 510 nm 付近の吸収帯の吸光度はほとんど変化しないことがわかった。そこで、*cis*-JUL<sup>(±)</sup> を生成させるための光照射時間は 20 分とした。



**Figure 3-2-18.** CHCl<sub>3</sub> 溶液中における経時的な光照射による *cis*-JUL の吸収スペクトルの変化。図中の矢印は各照射時間（青：0~8 分；赤：10~20 分）における吸光度の増減を示す。

この 610 nm 付近の吸収帯に由来する分子種を明らかにするために、10 分間光照射した *cis*-JUL の CHCl<sub>3</sub> 溶液の蛍光スペクトルを測定した結果、640 nm 付近に蛍光が観測された (**Figure 3-2-19a**)。このように、*cis*-JUL の光照射生成物の吸収帯および蛍光帯は *cis*-JUL のジカチオン型分子種 (**Figure 3-2-19a**) の 0-0 振電バンドに由来する吸収帯および 0-0 振電バンドに由来する蛍光帯のそれぞれの極大の位置とおおよそ重なるため、610 nm 付近に吸収極大をもつ分子種は、*cis*-JUL の両方のフタリド部位が開裂した双性イオン型分子種 *cis*-JUL<sup>(2+)</sup> である可能性が示唆された。



**Figure 3-2-19.** (a) *cis*-JUL<sup>(2±)</sup> とジカチオン型 *cis*-JUL の化学構造 (b) CHCl<sub>3</sub> 溶液中において 10 分間光照射を行った *cis*-JUL の吸収 (黒線) および蛍光 (赤線) スペクトル。点線は CHCl<sub>3</sub> 溶液に 2.5 % のトリフルオロ酢酸を加えることで生成させたジカチオン型 *cis*-JUL (10 μM) の吸収 (黒点線) および蛍光 (赤点線) スペクトル。

### 3-2 双性イオン型分子種の熱力学的・速度論的パラメータの算出

続いて、各誘導体の双性イオン型分子種の熱戻り反応に関する速度論的および熱力学的なパラメータの算出を行った。Table 3-2-2 に各温度 (25 ~ 40 °C) における各誘導体の熱戻り反応の反応速度定数  $k$  を示した。いずれの温度においても  $E$  値が小さい (アミン部位の電子供与性が大きい) 誘導体ほど、双性イオン型分子種からスピロラクトン型分子種へ熱戻り反応の速度定数  $k$  が小さく反応が遅いことが示された。すなわち、ABPX のアミン部位の電子供与性が大きいほど、双性イオン型分子種 (**Z**) の速度論的安定性が向上することが示された (Figure 3-2-20)。また、各誘導体は温度が高くなるにしたがって  $k$  の上昇が観測された。さらに、 $E$  値と  $k$  の関係を見ると

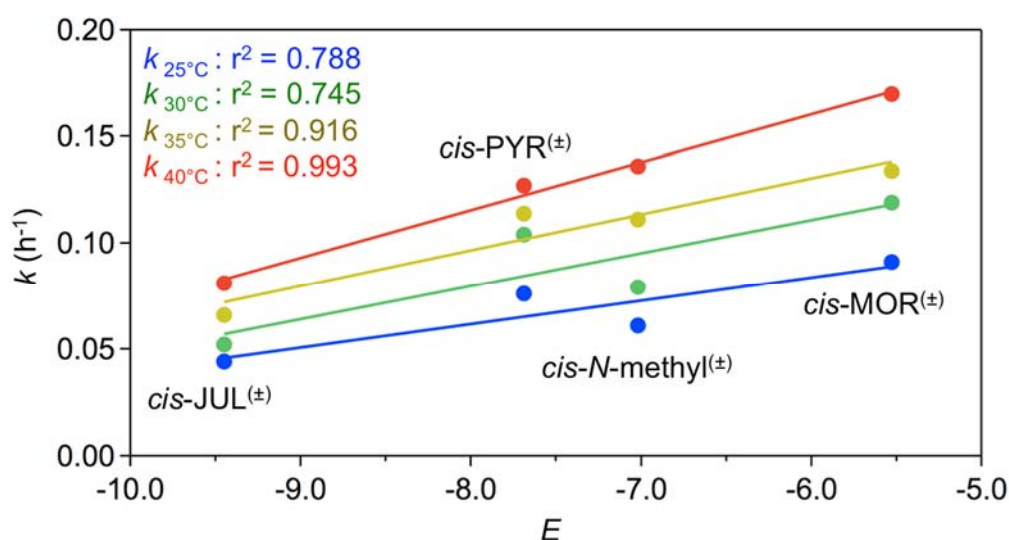


30 °C 以下の低温では中程度 ( $r^2 \sim 0.8$ ) の相関であった一方で、40 °C では  $E$  値と  $k$  は強い負の相関関係 ( $r^2 = 0.993$ ) を示した。

**Table 3-2-2.** CHCl<sub>3</sub> 溶液中における各異性体の光照射生成物における各温度での反応速度定数 ( $k$ ) と半減期 ( $t_{1/2}$ )

entry	$E$ *1	$k_{25^\circ\text{C}}$ [h <sup>-1</sup> ] ( $t_{1/2}$ [h])	$k_{30^\circ\text{C}}$ [h <sup>-1</sup> ] ( $t_{1/2}$ [h])	$k_{35^\circ\text{C}}$ [h <sup>-1</sup> ] ( $t_{1/2}$ [h])	$k_{40^\circ\text{C}}$ [h <sup>-1</sup> ] ( $t_{1/2}$ [h])
<i>cis</i> -JUL(±)	-9.45	0.044 (15.8)	0.052 (13.3)	0.066 (10.5)	0.081 (8.6)
<i>cis</i> -PYR(±)	-7.69	0.076 (9.1)	0.104 (6.7)	0.114 (6.1)	0.127 (5.5)
<i>cis</i> - <i>N</i> -methyl(±)	-7.02	0.061 (11.4)	0.079 (8.8)	0.111 (6.2)	0.136 (5.1)
<i>cis</i> -MOR(±)	-5.53	0.091 (7.6)	0.119 (5.8)	0.134 (5.2)	0.170 (4.1)

\*1 adapted from ref 8.



**Figure 3-2-20.** CHCl<sub>3</sub> 溶液の各温度における熱戻り反応の速度定数 ( $k$ ) と  $E$  値との相関

算出した  $k$  の値を用いて、各誘導体のアイリングプロットおよびアレニウスプロットを作製した (Figure 3-2-21)。その結果、 $cis$ -PYR<sup>(±)</sup> で若干のばらつきが見られたものの、全ての誘導体で比較的良好な直線性が得られた。

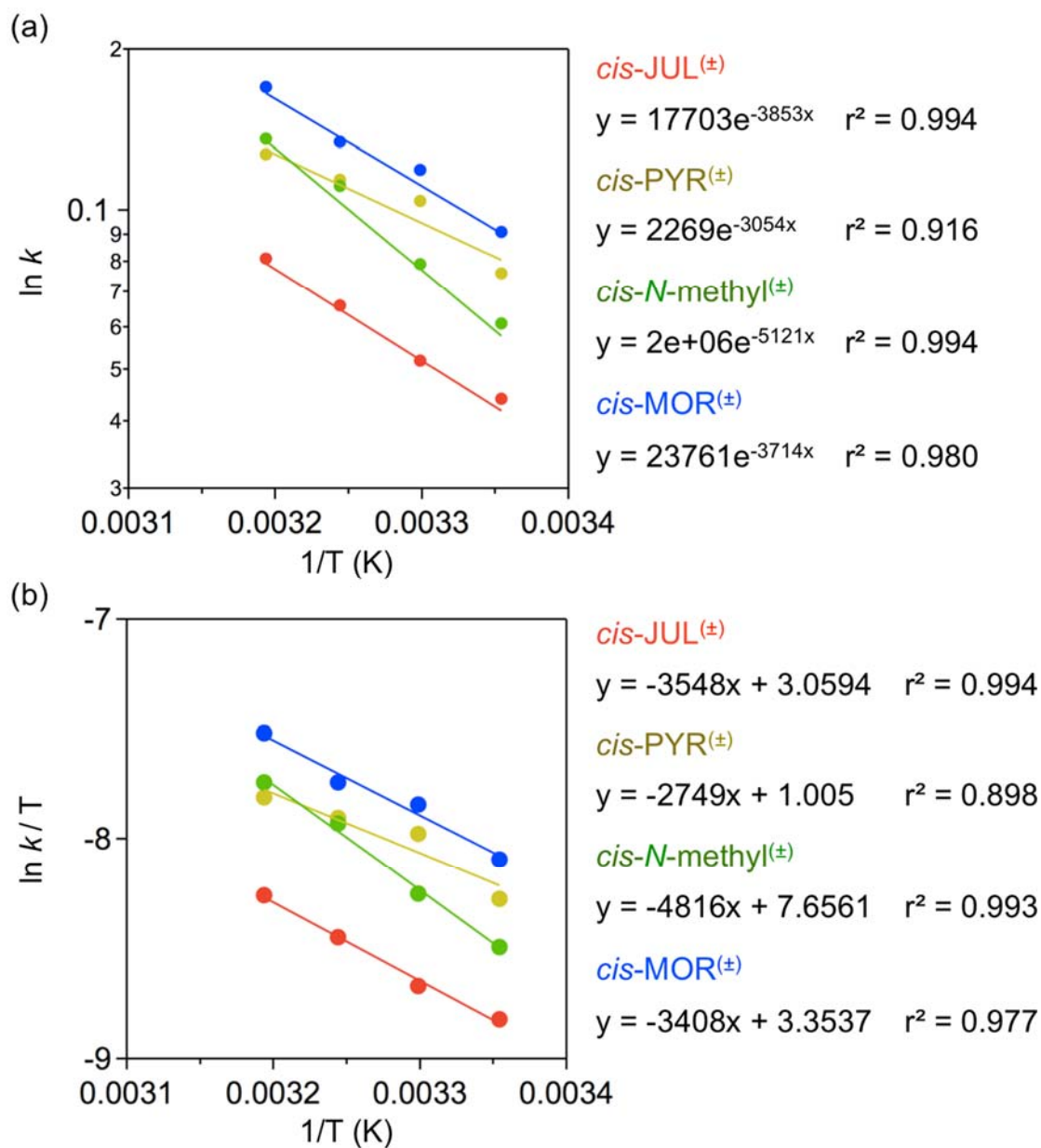


Figure 3-2-21. 各  $k_{AVE}$  から作製した  $cis$ -JUL<sup>(±)</sup> (赤線)、 $cis$ -PYR<sup>(±)</sup> (黄線)、 $cis$ -N-methyl<sup>(±)</sup> (緑線)、 $cis$ -MOR<sup>(±)</sup> (青線) の (a) Arrhenius plot および (b) Eyring plot。図の右側には、各プロットから得られた数式および相関係数を示した。

アイリングプロットおよびアレニウスプロットで得られた数式から、 $E_a$ 、 $A$ 、 $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$  の各パラメータを算出した (Table 3-2-3)。 $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$  と  $E$  値の関係を調べたところ、 $\Delta G^\ddagger$  は 35°C 以上の温度で  $E$  値との強い負の相関がみられた (Table 3-2-4、Figure 3-2-22)。すなわち、アミン部位の電子供与性が高いほど  $\Delta G^\ddagger$  の値が大きくなるために、双性イオン型分子種が速度論的に安定化することがわかった。 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$  に関しては、 $E$  値とは有意な相関は見られなかったが、いずれの誘導体でも正の値をもつ  $\Delta H^\ddagger$  と大きな負の値をもつ  $\Delta S^\ddagger$  が得られた。

**Table 3-2-3.** CHCl<sub>3</sub> 溶液中における各異性体の光照射生成物の熱戻り反応に関する速度論的および熱力学的パラメータ

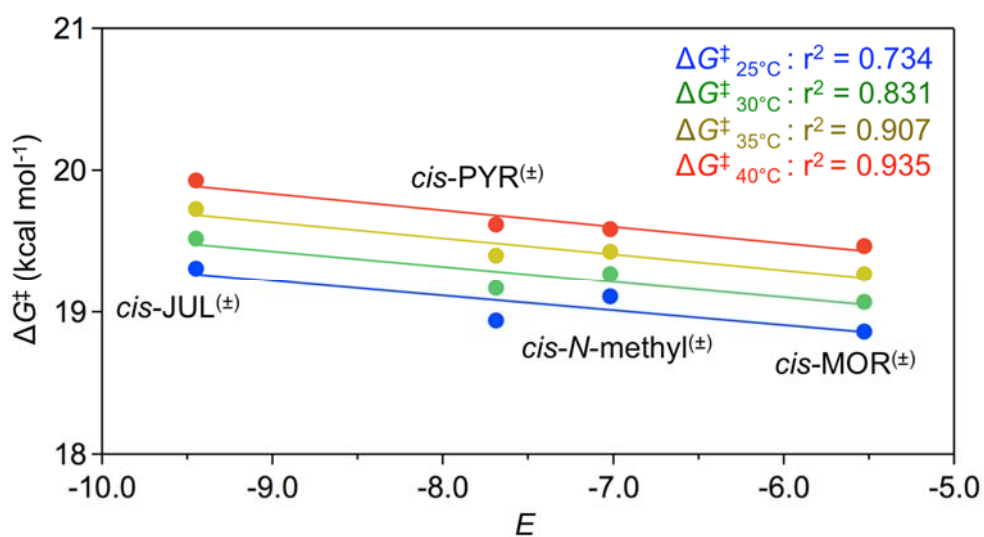
entry	$E^{\ast 1}$	$E_a$ kcal mol <sup>-1</sup>	$A$ h <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger_{40^\circ\text{C}}$ kcal mol <sup>-1</sup>
<i>cis</i> -JUL(±)	-9.45	7.7	1.8×10 <sup>4</sup>	7.1	-41.1	19.93
<i>cis</i> - <i>N</i> -PYR(±)	-7.69	4.5	2.3×10 <sup>3</sup>	5.5	-45.2	19.62
<i>cis</i> -methyl(±)	-7.02	10.2	2.0×10 <sup>6</sup>	9.6	-32.0	19.59
<i>cis</i> -MOR(±)	-5.53	5.8	2.4×10 <sup>4</sup>	6.8	-40.6	19.47

\*<sup>1</sup> adapted from ref 8.

**Table 3-2-4.** CHCl<sub>3</sub> 溶液中における各異性体の光照射生成物における各温度での活性化自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ )

entry	$E^{*1}$	$\Delta G^\ddagger_{25^\circ\text{C}}$	$\Delta G^\ddagger_{30^\circ\text{C}}$	$\Delta G^\ddagger_{35^\circ\text{C}}$	$\Delta G^\ddagger_{40^\circ\text{C}}$
		kcal mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>
<i>cis</i> -JUL(±)	-9.45	19.31	19.52	19.73	19.93
<i>cis</i> -PYR(±)	-7.69	18.94	19.17	19.40	19.62
<i>cis</i> - <i>N</i> -methyl(±)	-7.02	19.11	19.27	19.43	19.59
<i>cis</i> -MOR(±)	-5.53	18.86	19.07	19.27	19.47

\*1 adapted from ref 8.



**Figure 3-2-22.** CHCl<sub>3</sub> 溶液の各温度における熱戻り反応の速度定数 ( $k$ ) と  $\Delta G^\ddagger$  との相関

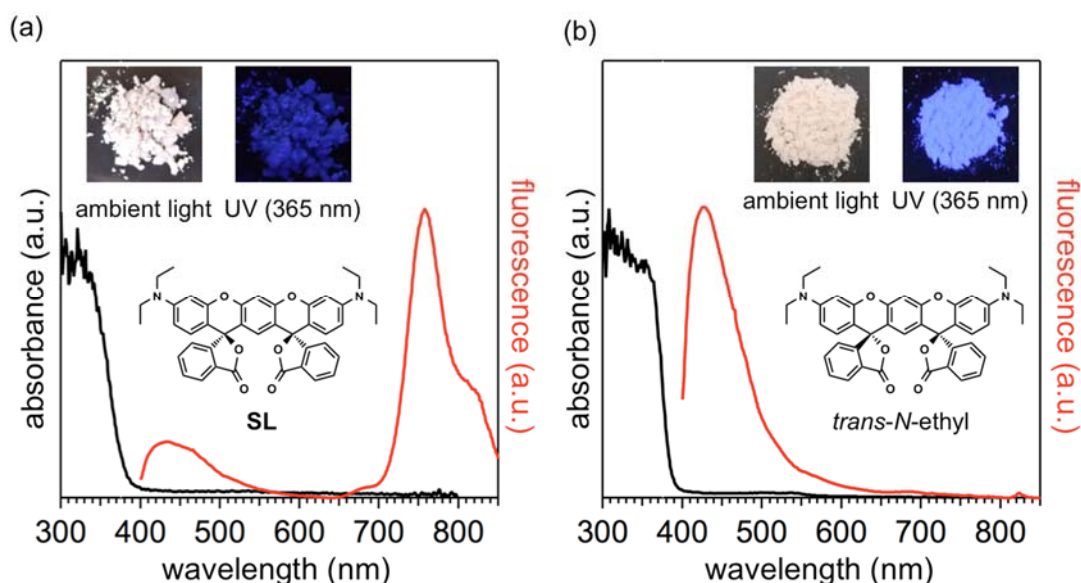
### 第三節 結晶構造と近赤外蛍光の関係の解明

#### 第一項 SL と *trans-N-ethyl* の結晶構造と固体蛍光特性

SL の光異性化の研究から、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 混合溶媒から作製した SL の単結晶 (SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) の近赤外蛍光には光異性化が関与していることが示された。一方で、SL のフタリド部位の向きが異なる構造異性体である *trans-N-ethyl* の結晶 (*trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) においても光照射により無色の結晶が赤色に発色することが観察されたが、近赤外蛍光は観測されなかった。以上の結果から、近赤外蛍光には分子の光異性化に加え、結晶状態の分子の集積構造も関与していると考えた。そこで本章では、結晶状態における SL と *trans-N-ethyl* の結晶構造の光吸収・発光特性の関係を解明する研究を行った。

まず、SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の光物性を解析した。固体吸収スペクトルに着目すると、**Figure3-3-1a** に示すように紫外域にのみ光吸収を示した。また、蛍光スペクトルは、365 nm の光励起によって測定し、434 nm に極大を有する青色蛍光と 758 nm に極大を有する近赤外蛍光の二種類の蛍光が観測された。

*trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の光物性も SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶と同様の条件で測定した結果、**Figure3-3-1b** に示すように固体吸収スペクトルは SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> とほぼ同様の波形を示した。一方で、蛍光スペクトルに着目すると、428 nm の青色蛍光のみ観測された。



**Figure 3-3-1.** (a)  $SL \cdot CH_2Cl_2$  と (b)  $trans\text{-}N\text{-ethyl} \cdot CH_2Cl_2$  の固体吸収スペクトル (黒線) と固体蛍光スペクトル (赤線)。図中の写真は、蛍光灯下および紫外光 (365 nm) 照射下での結晶の発色と蛍光発光の様子。

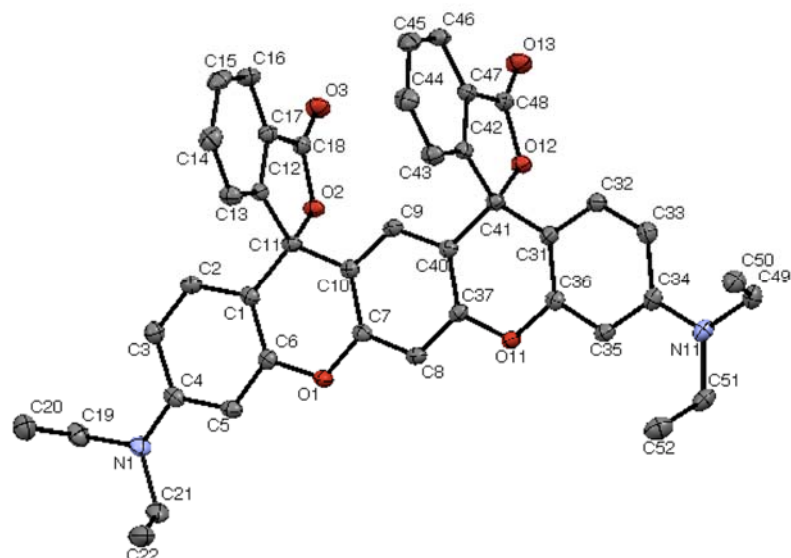
続いて、単結晶 X 線結晶構造解析より  $SL \cdot CH_2Cl_2$  結晶の結晶構造を解析したところ、 $SL \cdot CH_2Cl_2$  結晶は  $CH_2Cl_2$  分子を  $SL$  に対して 1 等量包接していた。 $SL \cdot CH_2Cl_2$  結晶の詳細な結晶データと測定条件については **Table 3-3-1** に示す。また  $SL \cdot CH_2Cl_2$  のキサンテン環部位は高い平面性を有しており、最小二乗法から求めたキサンテン環平面 (C1-C11 および C31-C41) とフタリド平面 (C11-C18 および C41-C48) が形成する二面角は、 $88.85^\circ$  (C1-C11/C11-C18) と  $87.15^\circ$  (C11-C18/C41-C48) であった (**Figure 3-3-2**)。そして、 $SL \cdot CH_2Cl_2$  結晶中の  $SL$  は、隣接したキサンテン環平面の末端部分が互いに重なり合うように  $3.33 \text{ \AA}$  まで近接した二量体構造を形成していた。さらに、 $SL \cdot CH_2Cl_2$  結晶は  $SL$  の二量体構造を構成単位としており、二量体間で水素結合や  $\pi\text{-}\pi$  相互作用などの分子間相互作用は認められなかった (**Figure 3-3-3**)。

**Table 3-3-1.** SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の結晶データ

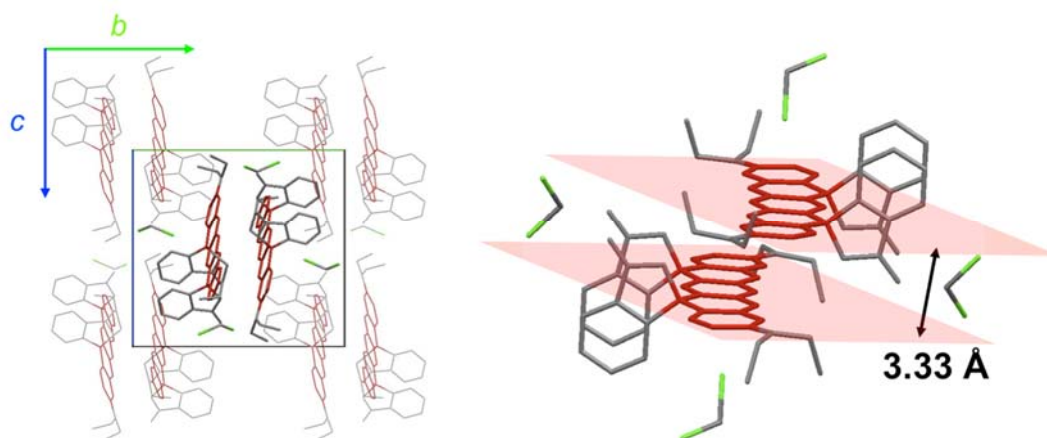
---

included solvent	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
crystal system	monoclinic
space group [No.]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> [14]
crystal color, habit	colorless, prism
crystal size, mm	0.21 × 0.19 × 0.16
<i>a</i> , Å	15.709(5)
<i>b</i> , Å	15.886(4)
<i>c</i> , Å	15.961(4)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	112.188(4)
$\gamma$ , °	90
volume, Å <sup>3</sup>	3688(2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> <sup>a</sup> g/cm <sup>3</sup>	1.350
<i>T</i> , K	273
radiation <sup>a</sup>	Mo K $\alpha$
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.2283
$2\theta_{max}$ , °	55.0
<i>F</i> (000)	1568.0
reflns collected	58325
unique reflns	8441
No. of parameters	478
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0451
<i>R</i> (all reflection)	0.0550
GOF	1.092
CCDC No.	1022927

---



**Figure 3-3-2.** SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の ORTEP 図（図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す）。SL の水素原子と CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 分子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。



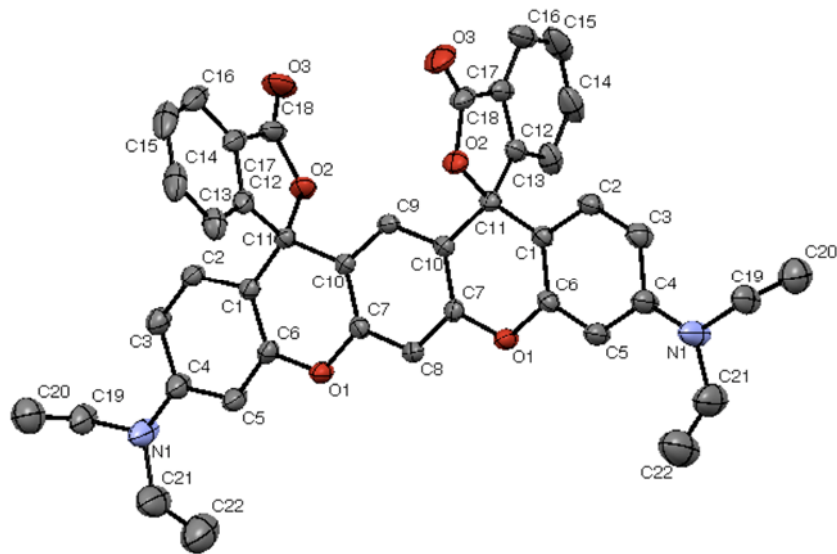
**Figure 3-3-3.** SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の分子パッキング構造。結晶中には 1 当量の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 分子が包接されており、赤色で示したキサンテン環部位が平均で 3.33 Å まで近接した二量体構造を形成していた。



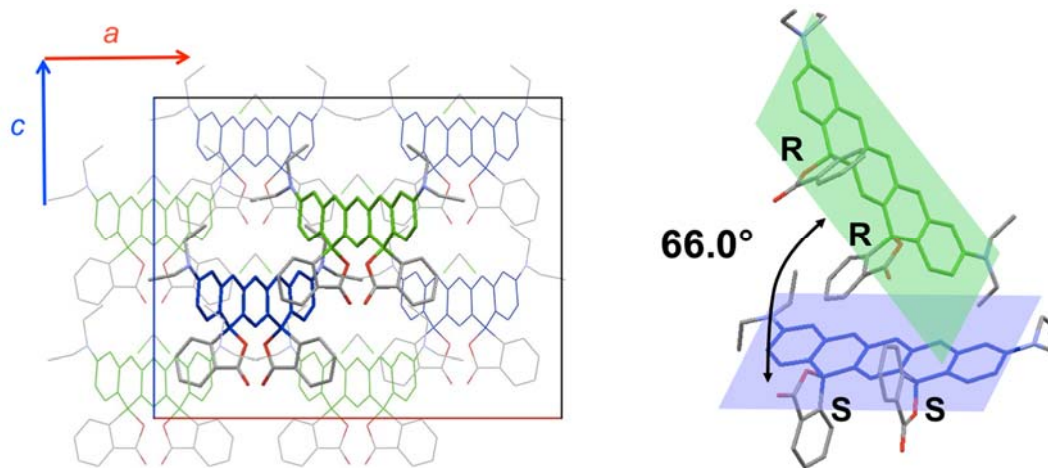
一方、*trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の単結晶 X 線結晶構造解析から、*trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 分子を *trans-N-ethyl* に対して 1 等量包接していることが判明した。*trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の詳細な結晶データと測定条件については **Table 3-3-2** に示す。*trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中の *trans-N-ethyl* は高い平面性を有しており、最小二乗法から求めた *trans-N-ethyl* のキサンテン環平面 (C1-C11) とフタリド平面 (C11-C18) が形成する二面角は 87.77° であり、左右対称の分子構造を形成していた (**Figure 3-3-4**)。また、*trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> にはエナンチオマーである *S,S* 体と *R,R* 体が 1:1 の比率で混在していた。そしてこの 2 つのエナンチオマーのキサンテン環平面が、互いに 66.0° の二面角を形成して交互に配列した単量体構造で構成されていた (**Figure 3-3-5**)。

**Table 3-3-2.** *trans-N*-ethyl · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の結晶データ

included solvent	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
empirical formula	C <sub>42.5</sub> H <sub>37</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
crystal system	orthorhombic
space group [No.]	<i>Fdd2</i> [43]
crystal color, habit	colorless, prism
crystal size, mm	0.30 × 0.21 × 0.16
<i>a</i> , Å	23.148(7)
<i>b</i> , Å	17.385(5)
<i>c</i> , Å	18.182(4)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	90
$\gamma$ , °	90
volume, Å <sup>3</sup>	7317(3)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> <sub>calcd</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.284
<i>T</i> , K	110
radiation <sup>a</sup>	Mo K $\alpha$
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.1555
$2\theta_{max}$ , °	54.9
<i>F</i> (000)	2968.0
reflns collected	28694
unique reflns	4181
No. of parameters	241
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0668
<i>R</i> (all reflection)	0.0698
GOF	1.099
CCDC No.	1022934



**Figure 3-3-4.** *trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の ORTEP 図（図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す）。*trans-N-ethyl* の水素原子と CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 分子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。



**Figure 3-3-5.** *trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の分子パッキング図。結晶格子内には *trans-N-ethyl* に対して 1 当量 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> が包接されており、*trans-N-ethyl* は結晶格子内で非二量体構造を形成していた。また、*trans-N-ethyl* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶は、*R,R* 体（緑）と *S,S* 体（青色）のエナントオマーで形成されていた。簡略化のため *trans-N-ethyl* の水素分子は削除した。

また、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中では非常に高濃度状態においても ( $>100 \text{ mM}$ )、**SL** の発光波長の変化は観察されなかった。(Figure 3-3-6)。この結果から、近赤外蛍光は結晶中に包接された溶媒分子に由来する発光ではないことが示唆された。以上の結果から、**SL** と *trans-N-ethyl* の発光特性の変化は結晶構造に由来していると考えられ、近赤外蛍光にはキサントン部位が近接した二量体構造の形成が重要であることが示唆された。そこで本仮説を立証するために、**SL** の近赤外蛍光と分子集積構造の関係を精査した。

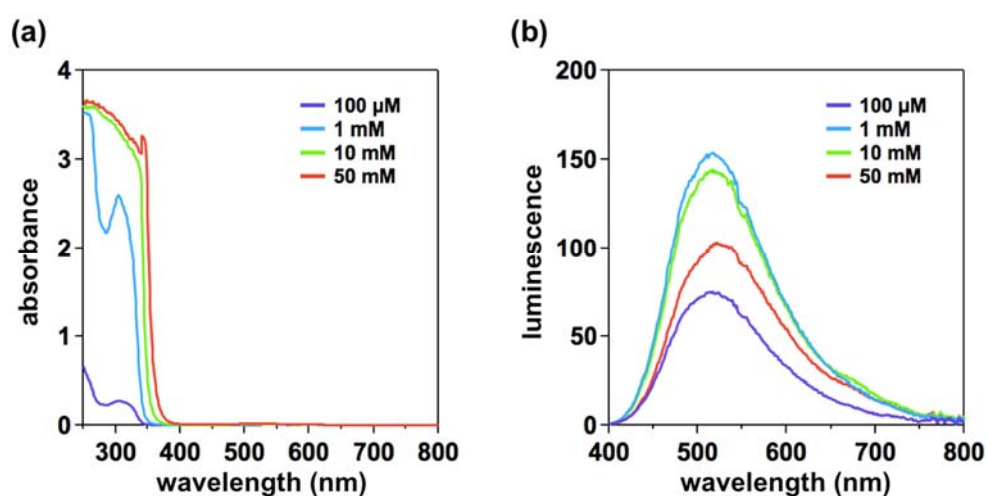


Figure 3-3-6. **SL** の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中における各濃度での (a) 吸収スペクトルおよび (b) 発光スペクトルの変化。発光スペクトルは 365 nm の励起波長 ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) で測定した。

## 第二項 SL の近赤外蛍光と結晶構造の関係の解明

### 2-1 SL の近赤外蛍光と分子集積構造の関係

SL・CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶および *trans*-N-ethyl・CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の構造解析から、青色蛍光は結晶中のスピロラクトン型分子種の単量体構造に起因し、近赤外蛍光にはキサントン環部位が近接した二量体構造の形成が重要であることが示唆された。また、SL・CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶では、包接溶媒である CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> が 2 つのフタリド部位の間とキサントン環部位の近傍に存在し、SL と CH $\cdots$ O 水素結合や Cl $\cdots$  $\pi$  相互作用を形成することで、キサントン環が近接した構造を形成していることがわかった (Figure 3-3-7)。このように包接溶媒は、スピロラクトン型分子種の結晶の分子集積構造の形成に関与していることがわかった。そこで、近赤外蛍光と SL の分子集積構造の関係を明らかにするために、様々な溶媒分子を結晶格子内に取り込ませることで多様な分子集積構造を作製することを着想した (Figure 3-3-8)。SL の各単結晶は、10 °C の一定温度下で、CHCl<sub>3</sub>/hexane 混合溶媒、THF/MeOH 混合溶媒、EtOH/DMF 混合溶媒、1,2-DCE/AcOEt 混合溶媒、cyclohexane/CHCl<sub>3</sub> 混合溶媒、Et<sub>2</sub>O/THF 混合溶媒、四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) /CHCl<sub>3</sub> 混合溶媒を用いた蒸気拡散法を利用して作製した。そして、作製した CHCl<sub>3</sub> 包接結晶 (SL・CHCl<sub>3</sub>)、THF 包接結晶 (SL・THF)、EtOH 包接結晶 (SL・EtOH)、1,2-DCE 包接結晶 (SL・1,2-DCE)、cyclohexane 包接結晶 (SL・cyclohexane)、Et<sub>2</sub>O 包接結晶 (SL・Et<sub>2</sub>O)、CCl<sub>4</sub> 包接結晶 (SL・CCl<sub>4</sub>) の単結晶の分子集積構造と近赤外蛍光の関係を精査した。

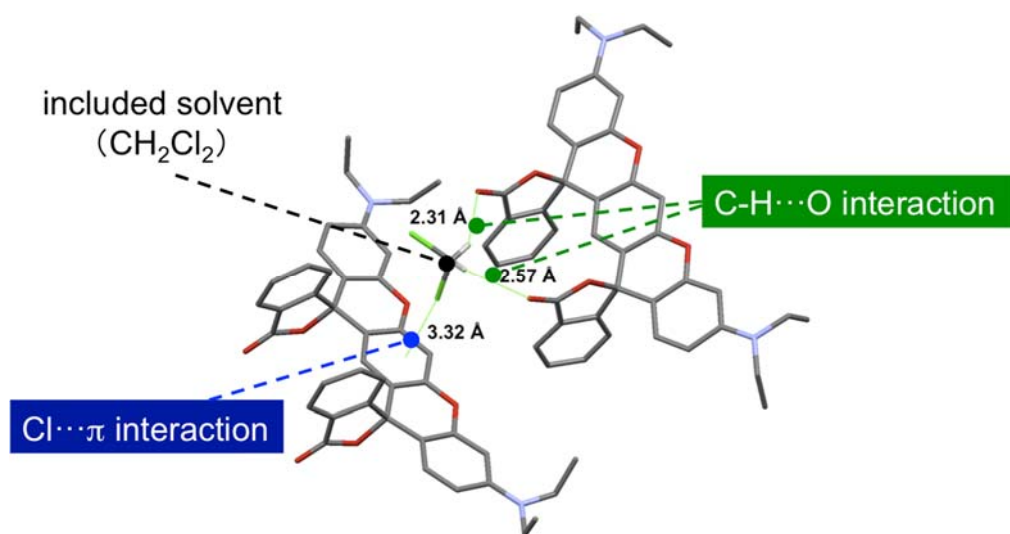


Figure 3-3-7. SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶における SL と包接溶媒 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) の相互作用

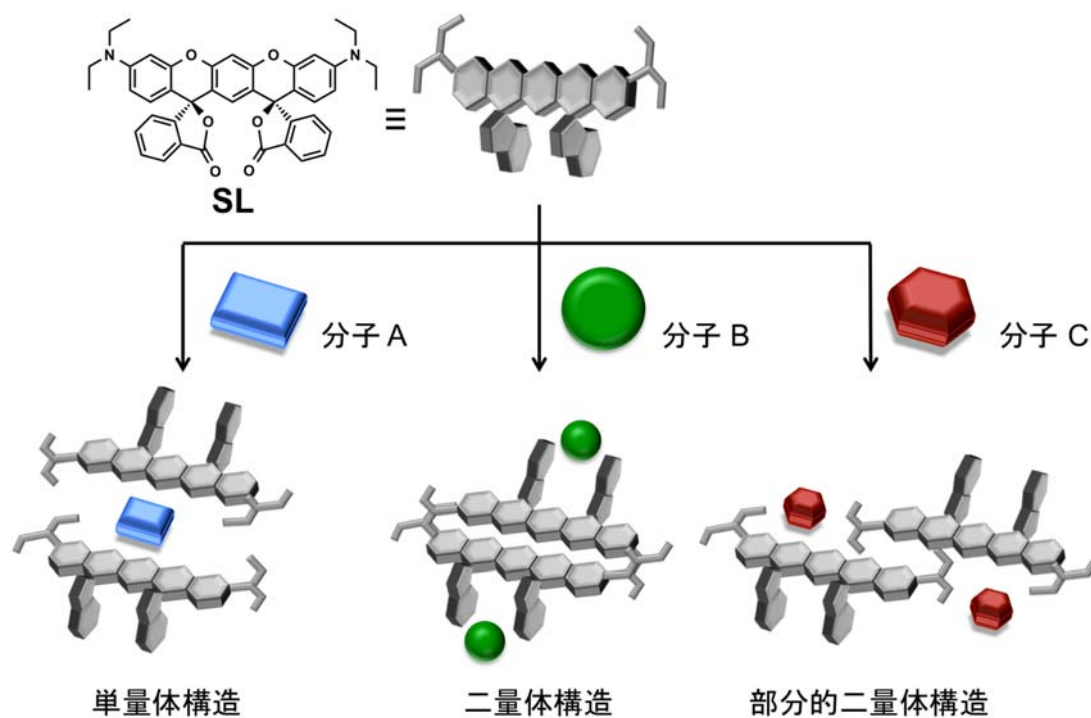
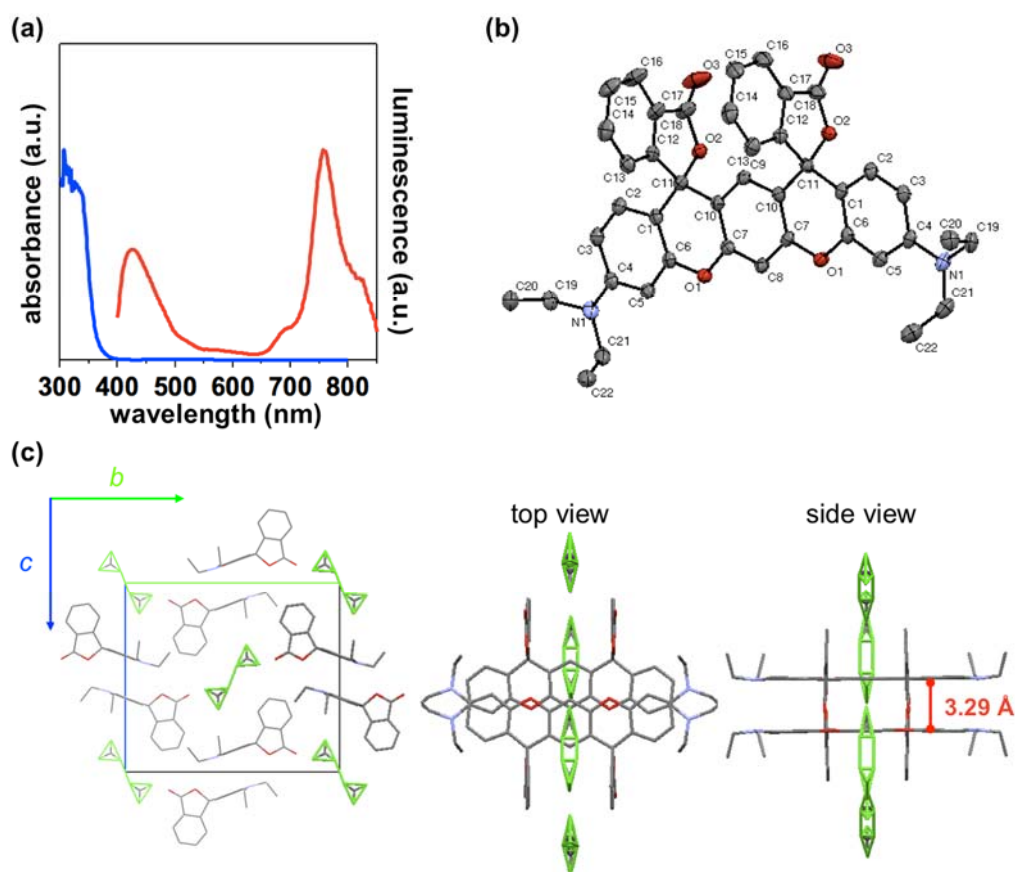


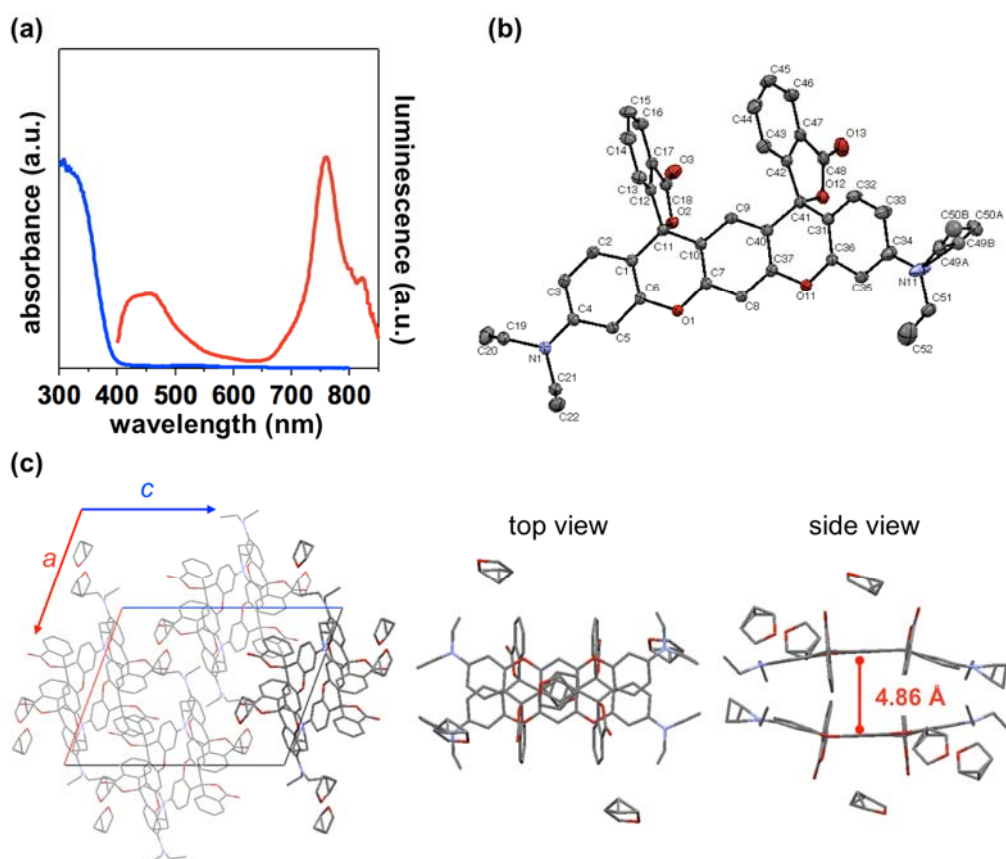
Figure 3-3-8. 包接溶媒を利用することで多様な結晶構造を作製する概念図。SL と溶媒分子との静電的 (非共有結合的) な相互作用や溶媒分子の立体障害を利用して、取り込む分子によって異なる結晶構造をもった単結晶を作製する。

CHCl<sub>3</sub> 分子を包接した SL · CHCl<sub>3</sub> は、400 nm 以下の紫外域に吸収を示し、青色発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 425 \text{ nm}$ ) と近赤外発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 757 \text{ nm}$ ) を示した (Figure 3-3-9a)。結晶構造を解析したところ、SL のキサンテン環部位は高い平面性を有しており、最小二乗法から求めたキサンテン環平面 (C1-C11) とフタリド平面 (C11-C18) が形成する二面角は、88.67° (C1-C11/C11-C18) であり左右対称の分子構造を形成していた (Figure Figure 3-3-9b)。そしてキサンテン環部位が互いに 3.29 Å まで近接した二量体構造を形成していた (Figure 3-3-9c)。また、包接溶媒である CHCl<sub>3</sub> は結晶中で複数の立体配座を有していたため、それら全てを重ね合わせて表示した。



**Figure 3-3-9.** SL · CHCl<sub>3</sub> 結晶の固体蛍光と包接溶媒に依存的な結晶構造の関係性。(a) SL · CHCl<sub>3</sub> 結晶の蛍光 (赤線) および吸収 (青線) スペクトル。(b) SL · CHCl<sub>3</sub> 結晶中の SL の ORTEP 図 (図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す)。また、SL の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。キサンテン環平面 (C1-C11) と 2 つのフタリド平面 (C11-C18) は 88.67° と 88.67° の二面角を形成。(c) SL · CHCl<sub>3</sub> 結晶の分子パッキング構造。図中の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子、酸素原子、そして塩素原子はそれぞれ青色、赤色、黄緑色で示した。

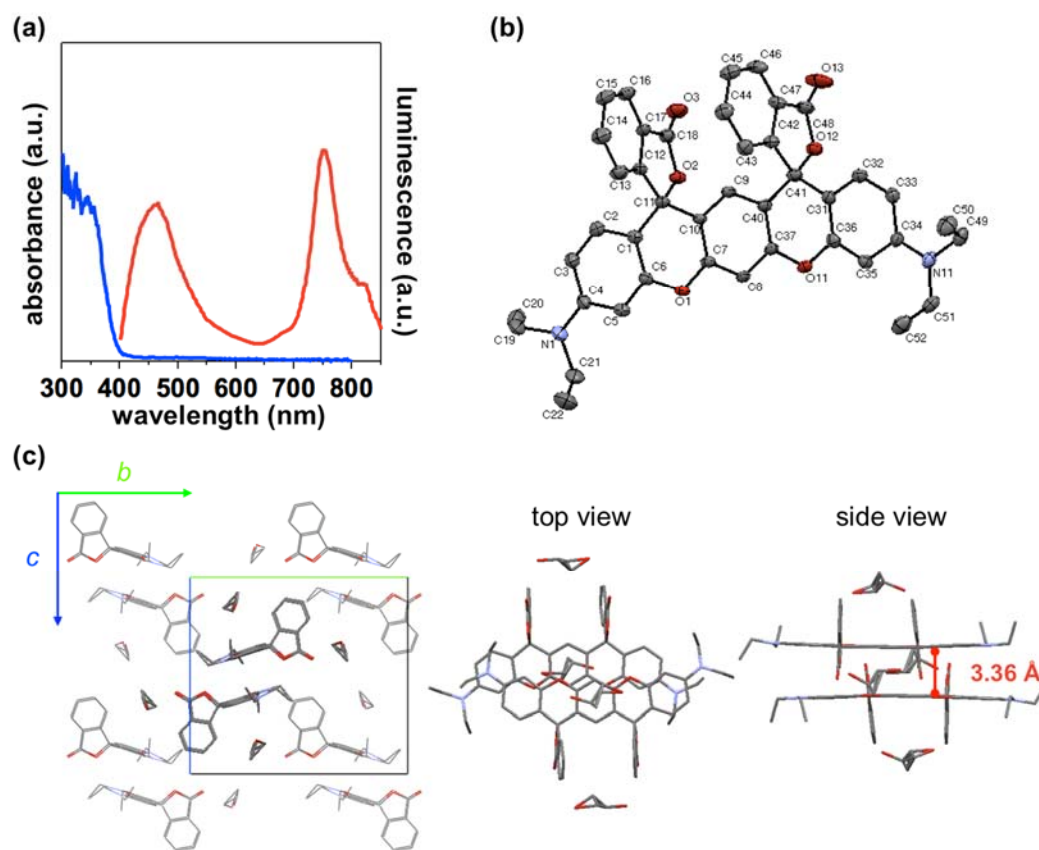
THF 分子を包接した  $SL \cdot THF$  は、400 nm 以下の紫外域に吸収を示し、青色発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 457 \text{ nm}$ ) と近赤外発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 758 \text{ nm}$ ) を示した (Figure 3-3-10)。結晶構造を解析したところ、 $SL$  のキサンテン環部位は大きく歪んでおり、最小二乗法から求めたキサンテン環平面 (C1-C11 および C31-C41) とフタリド平面 (C11-C18 および C41-C48) が形成する二面角は、 $88.90^\circ$  (C1-C11/C11-C18) と  $87.77^\circ$  (C11-C18/C41-C48) であった (Figure 3-3-10b)。そしてキサンテン環部位が互いに  $4.86 \text{ \AA}$  まで近接した二量体構造を形成していた (Figure 3-3-10c)。また、包接溶媒である THF は結晶中で複数の立体配座を有していたため、それら全てを重ね合わせて表示した。



**Figure 3-3-10.**  $SL \cdot THF$  結晶の固体蛍光と包接溶媒に依存的な結晶構造の関係性。(a)  $SL \cdot THF$  結晶の蛍光 (赤線) および吸収 (青線) スペクトル。(b)  $SL \cdot THF$  結晶中の  $SL$  の ORTEP 図 (図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す)。また、 $SL$  の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。キサンテン環平面 (C1-C11) (C8, C9, C32-C41) と 2 つのフタリド平面 (C11-C18) (C41-C48) は  $88.90^\circ$  と  $87.77^\circ$  の二面角を形成。(c)  $SL \cdot CHCl_3$  結晶の分子パッキング構造。図中の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子は青色と赤色で示した。

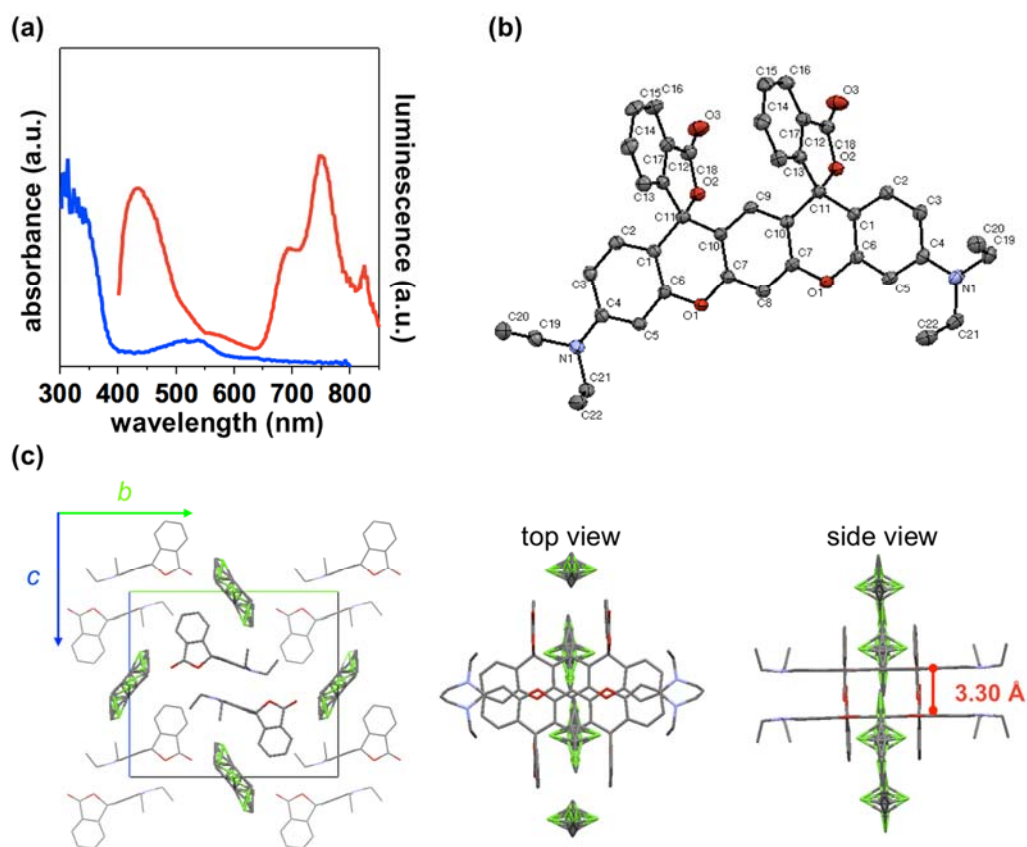


EtOH 分子を包接した **SL** · EtOH は、400 nm 以下の紫外域に吸収を示し、青色発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 466 \text{ nm}$ ) と近赤外発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 752 \text{ nm}$ ) を示した (**Figure 3-3-11a**)。結晶構造を解析したところ、**SL** のキサンテン環部位は高い平面性を有しており、最小二乗法から求めたキサンテン環平面 (C1-C11 および C31-C41) とフタリド平面 (C11-C18 および C41-C48) が形成する二面角は、 $89.99^\circ$  (C1-C11/C11-C18) と  $84.95^\circ$  (C11-C18/C41-C48) であった (**Figure 3-3-11b**)。そしてキサンテン環部位が互いに  $3.36 \text{ \AA}$  まで近接した二量体構造を形成していた (**Figure 3-3-11c**)。また、包接溶媒である EtOH は結晶中で複数の立体配座を有していたため、それら全てを重ね合わせて表示した。



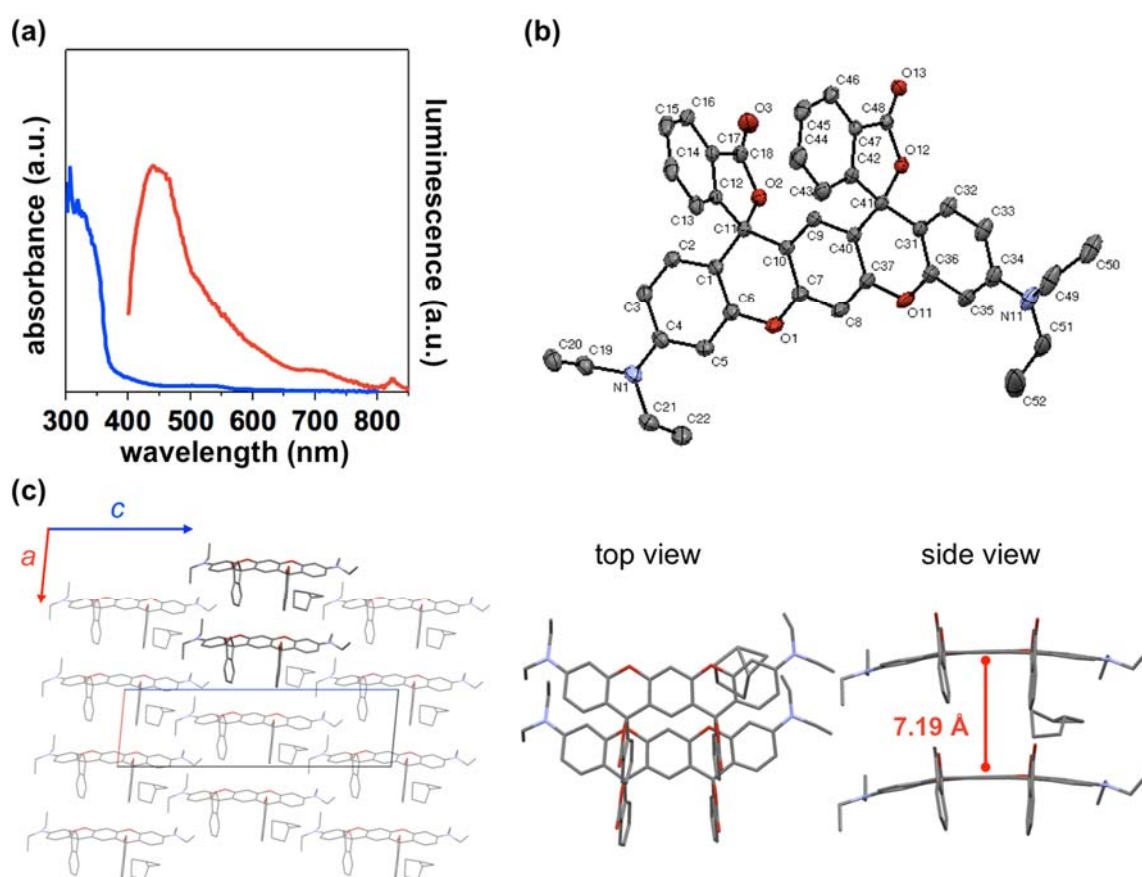
**Figure 3-3-11.** **SL** · EtOH 結晶の固体蛍光と包接溶媒に依存的な結晶構造の関係性。(a) **SL** · EtOH 結晶の蛍光 (赤線) および吸収 (青線) スペクトル。(b) **SL** · EtOH 結晶中の **SL** の ORTEP 図 (図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す)。また、**SL** の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。キサンテン環平面 (C1-C11) (C8, C9, C32-C41) と 2 つのフタリド平面 (C11-C18) (C41-C48) は  $89.99^\circ$  と  $84.95^\circ$  の二面角を形成。(c) **SL** · EtOH 結晶の分子パッキング構造。図中の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子は青色と赤色で示した。

1,2-DCE 分子を包接した  $\text{SL} \cdot 1,2\text{-DCE}$  は、400 nm 以下の紫外域と 500 nm 付近の可視域に吸収を示し、青色発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 435 \text{ nm}$ ) と近赤外発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 750 \text{ nm}$ ) を示した (**Figure 3-3-12a**)。結晶構造を解析したところ、 $\text{SL}$  のキサンテン環部位は高い平面性を有しており、最小二乗法から求めたキサンテン環平面 (C1-C11 および C31-C41) とフタリド平面 (C11-C18 および C41-C48) が形成する二面角は、 $89.41^\circ$  (C1-C11/C11-C18) と  $89.41^\circ$  (C11-C18/C41-C48) であった (**Figure 3-3-12b**)。そしてキサンテン環部位が互いに 3.30 Å まで近接した二量体構造を形成していた (**Figure 3-3-12c**)。また、包接溶媒である 1,2-DCE は結晶中で複数の立体配座を有していたため、それら全てを重ね合わせて表示した。



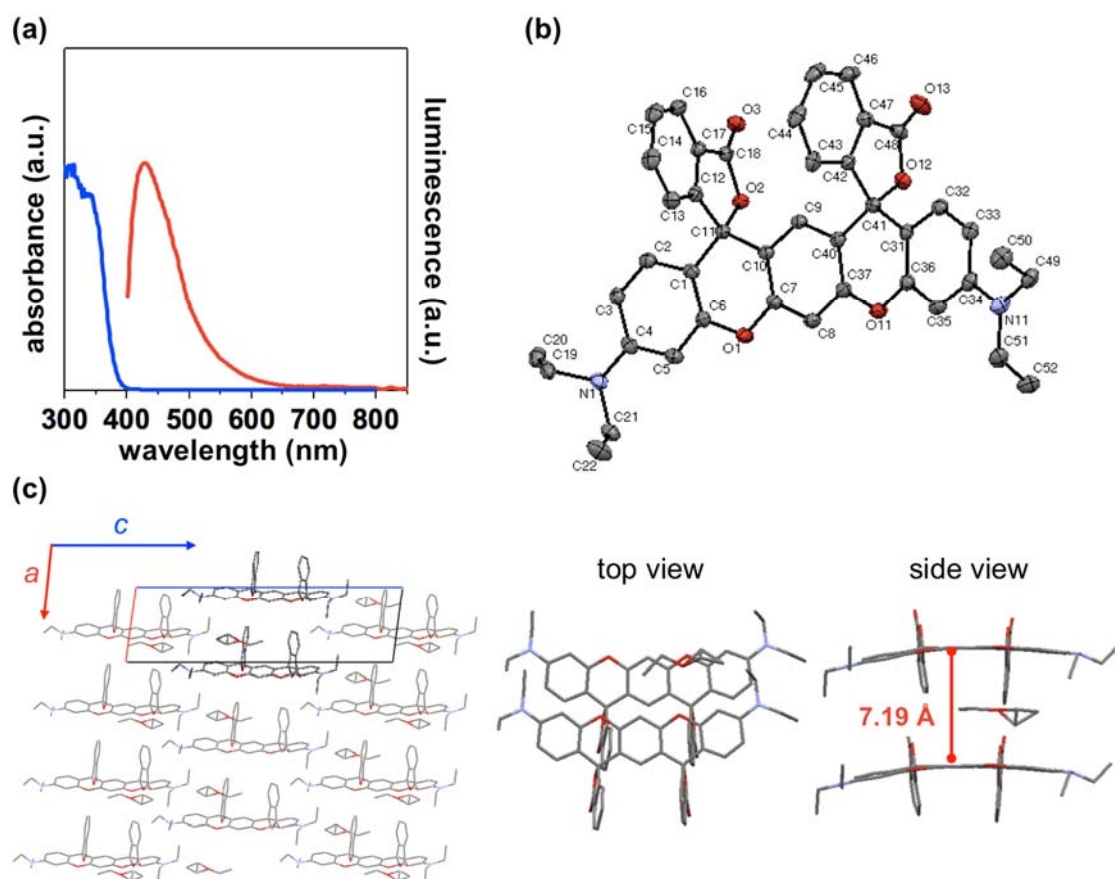
**Figure 3-3-12.**  $\text{SL} \cdot 1,2\text{-DCE}$  結晶の固体蛍光と包接溶媒に依存的な結晶構造の関係性。(a)  $\text{SL} \cdot 1,2\text{-DCE}$  結晶の蛍光 (赤線) および吸収 (青線) スペクトル。(b)  $\text{SL} \cdot 1,2\text{-DCE}$  結晶中の  $\text{SL}$  の ORTEP 図 (図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す)。また、 $\text{SL}$  の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。キサンテン環平面 (C1-C11) と 2 つのフタリド平面 (C11-C18) は  $89.41^\circ$  と  $89.41^\circ$  の二面角を形成。(c)  $\text{SL} \cdot 1,2\text{-DCE}$  結晶の分子パッキング構造。図中の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子、酸素原子、そして塩素原子はそれぞれ青色、赤色、黄緑色で示した。

cyclohexane 分子を包接した **SL**・cyclohexane は、400 nm 以下の紫外域に吸収を示し、青色発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 440 \text{ nm}$ ) を示した (**Figure 3-3-13a**)。結晶構造を解析したところ、**SL** のキサンテン環部位は湾曲しており、最小二乗法から求めたキサンテン環平面 (C1-C11 および C31-C41) とフタリド平面 (C11-C18 および C41-C48) が形成する二面角は、 $89.14^\circ$  (C1-C11/C11-C18) と  $89.54^\circ$  (C8-C9, C32-C41/C41-C48) であった (**Figure 3-3-13b**)、そしてキサンテン環部位が互いに  $7.19 \text{ \AA}$  離れた単量体で構成されていた (**Figure 3-3-13c**)。



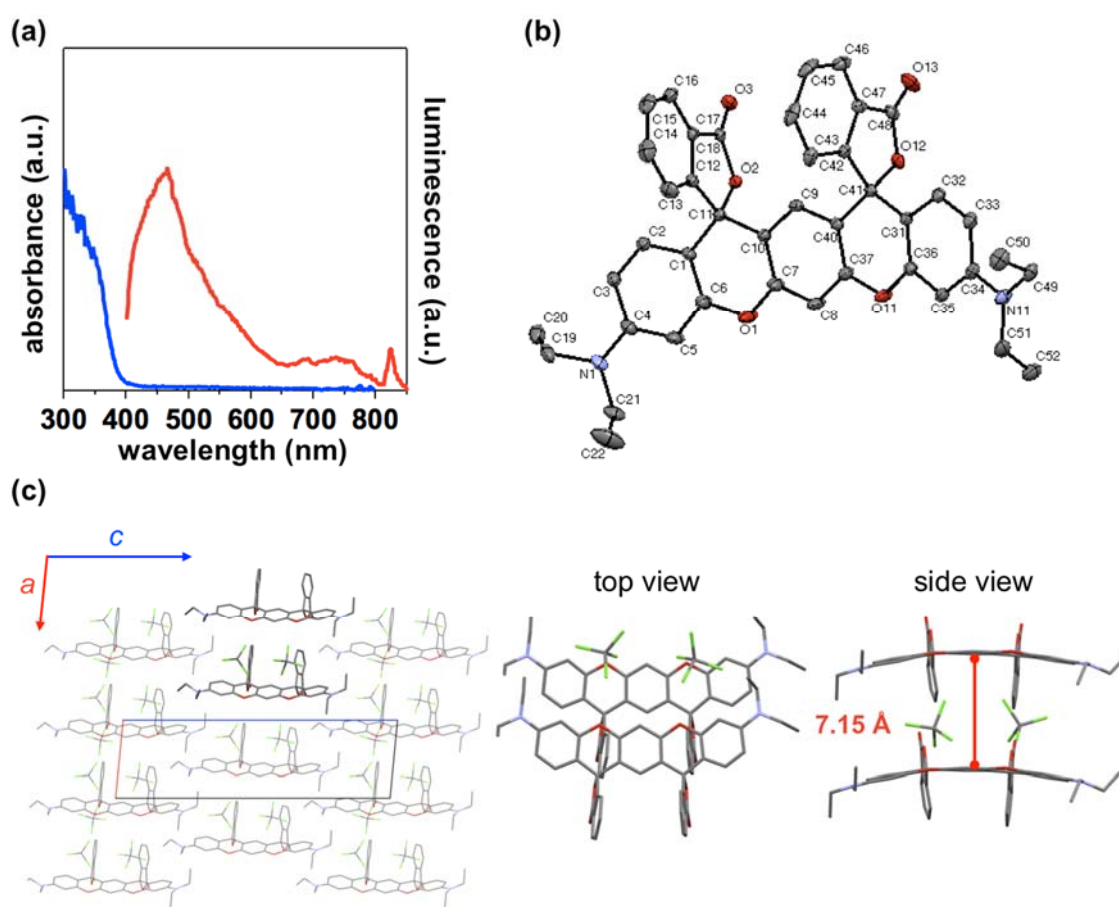
**Figure 3-3-13.** **SL**・cyclohexane 結晶の固体蛍光と包接溶媒に依存的な結晶構造の関係性。  
 (a) **SL**・cyclohexane 結晶の蛍光 (赤線) および吸収 (青線) スペクトル。(b) **SL**・cyclohexane 結晶中の **SL** の ORTEP 図 (図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す)。また、**SL** の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。キサンテン環平面 (C1-C11) (C8, C9, C32-C41) と 2 つのフタリド平面 (C11-C18) (C41-C48) は  $89.14^\circ$  と  $89.54^\circ$  の二面角を形成。(c) **SL**・cyclohexane 結晶の分子パッキング構造。図中の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子は青色と赤色で示した。

Et<sub>2</sub>O 分子を包接した SL · Et<sub>2</sub>O は、400 nm 以下の紫外域に吸収を示し、青色発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 430 \text{ nm}$ ) を示した (Figure 3-3-14a)。結晶構造を解析したところ、SL のキサンテン環部位は湾曲しており、最小二乗法から求めたキサンテン環平面 (C1-C11 および C31-C41) とフタリド平面 (C11-C18 および C41-C48) が形成する二面角は、88.39° (C1-C11/C11-C18) と 88.99° (C11-C18/C41-C48) であった (Figure 3-3-14b)。そしてキサンテン環部位が互いに 7.19 Å 離れた単量体で構成されていた (Figure 3-3-14c)。また、包接溶媒である Et<sub>2</sub>O は結晶中で複数の立体配座を有していたため、それら全てを重ね合わせて表示した。



**Figure 3-3-14.** SL · Et<sub>2</sub>O 結晶の固体蛍光と包接溶媒に依存的な結晶構造の関係性。(a) SL · Et<sub>2</sub>O 結晶の蛍光 (赤線) および吸収 (青線) スペクトル。(b) SL · Et<sub>2</sub>O 結晶中の SL の ORTEP 図 (図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す)。また、SL の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。キサンテン環平面 (C1-C11) (C8, C9, C32-C41) と 2 つのフタリド平面 (C11-C18) (C41-C48) は 88.39° と 89.99° の二面角を形成。(c) SL · Et<sub>2</sub>O 結晶の分子パッキング構造。図中の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子は青色と赤色で示した。

CCl<sub>4</sub> 分子を包接した SL · CCl<sub>4</sub> は、400 nm 以下の紫外域に吸収を示し、青色発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 466 \text{ nm}$ ) を示した (Figure 3-3-15a)。結晶構造を解析したところ、SL のキサントン環部位は湾曲しており、最小二乗法から求めたキサントン環平面 (C1-C11 および C31-C41) とフタリド平面 (C11-C18 および C41-C48) が形成する二面角は、89.36° (C1-C11/C11-C18) と 89.14° (C11-C18/C41-C48) であった (Figure 3-3-15b)。そしてキサントン環部位が互いに 7.15 Å 離れた単量体で構成されていた (Figure 3-3-15c)。



**Figure 3-3-15.** SL · CCl<sub>4</sub> 結晶の固体蛍光と包接溶媒に依存的な結晶構造の関係性。(a) SL · CCl<sub>4</sub> 結晶の蛍光 (赤線) および吸収 (青線) スペクトル。(b) SL · CCl<sub>4</sub> 結晶中の SL の ORTEP 図 (図の楕円は各原子の 50% の存在確率を示す)。また、SL の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子と酸素原子はそれぞれ青色と赤色で示した。キサントン環平面 (C1-C11) と 2 つのフタリド平面 (C11-C18) は 89.14° と 89.36° の二面角を形成。(c) SL · CCl<sub>4</sub> 結晶の分子パッキング構造。図中の水素原子は簡略化のために削除し、窒素原子、酸素原子、そして塩素原子はそれぞれ青色、赤色、黄緑色で示した。

Table 3-3-3 に各 SL 結晶の詳細な構造と測定条件について示した。また Table 3-3-4 に、各 SL 結晶および *trans*-*N*-ethyl · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の青色発光と近赤外発光の極大波長と、絶対法により算出した固体発光量子収率を示した。

Table 3-3-3. 各結晶の結晶構造に関する情報

	SL · CHCl <sub>3</sub>	SL · THF	SL · EtOH	SL · 1,2-DCE	SL · cyclohexane	SL · Et <sub>2</sub> O	SL · CCl <sub>4</sub>
included solvent	CHCl <sub>3</sub>	THF	EtOH	1,2-DCE	cyclohexane	Et <sub>2</sub> O	CCl <sub>4</sub>
crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group [No.]	<i>Cmce</i> [64]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> [14]	<i>C2/c</i> [15]	<i>Cmce</i> [64]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> [14]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> [14]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> [14]
crystal color, habit	red, prism	colorless, platelet	colorless, prism	colorless, prism	colorless, prism	colorless, prism	colorless, prism
crystal size, mm	0.23 × 0.14 × 0.09	0.28 × 0.18 × 0.10	0.18 × 0.18 × 0.11	0.26 × 0.22 × 0.07	0.21 × 0.13 × 0.10	0.30 × 0.28 × 0.20	0.27 × 0.20 × 0.10
<i>a</i> , Å	26.211(7)	14.623(3)	27.283(11)	26.038(6)	7.930(2)	7.901(4)	7.978(3)
<i>b</i> , Å	17.831(5)	14.418(3)	17.314(7)	17.781(4)	20.066(5)	20.348(9)	20.339(7)
<i>c</i> , Å	15.803(4)	19.212(4)	15.915(6)	15.709(3)	28.171(7)	27.634(13)	28.091(10)
$\alpha$ , °	90	90	90	90	90	90	90
$\beta$ , °	90	110.272(3)	101.566(7)	90	95.479(3)	97.632(6)	95.529(5)
$\gamma$ , °	90	90	90	90	90	90	90
volume, Å <sup>3</sup>	7386(3)	3800(2)	7365(5)	7273(3)	4462(2)	4403(4)	4537(2)
<i>Z</i>	8	4	8	8	4	4	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.217	1.288	1.282	1.214	0.989	1.114	0.973
<i>T</i> , K	110	110	293	110	110	110	110
radiation	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.1020	0.0865	0.0867	0.0813	0.0662	0.0748	0.0651
$2\theta_{max}$ , °	55.1	54.9	55.1	55.1	55.0	55.0	55.0
<i>F</i> (000)	2846.4	1560.0	3008.0	2800.0	1400.0	1568.0	1400.0
reflins collected	57429	59978	33795	56964	41193	61139	49986
unique reflins	4310	8678	8375	4281	10142	9988	10385
No. of parameters	243	512	509	229	451	505	451
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2.00 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0780	0.0525	0.1121	0.0662	0.0557	0.0676	0.0697
<i>R</i> (all reflection)	0.0850	0.0628	0.1297	0.0706	0.0631	0.0818	0.0827
GOF	1.167	1.030	1.056	1.210	1.086	1.103	1.083
CCDC No.	1022882	1022932	1022931	1027212	1027213	1027214	1027215

**Table 3-3-4.** 各 SL 結晶および *trans-N*-ethyl · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の光物性

crystal	$\lambda_{\text{lumi (blue)}}^{*1}$	$\lambda_{\text{lumi (near-IR)}}^{*2}$	$\Phi_{\text{lumi}}^{*3}$
	[nm]	[nm]	
SL · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	434	758	0.009
<i>trans-N</i> -ethyl · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	428	-	0.01
SL · CHCl <sub>3</sub>	425	757	0.008
SL · THF	457	758	0.01
SL · EtOH	466	752	0.013
SL · 1,2-DCE	435	750	0.006
SL · cyclohexane	440	-	0.006
SL · Et <sub>2</sub> O	430	-	0.006
SL · CCl <sub>4</sub>	466	-	0.004

\*<sup>1</sup> Luminescence maximum in blue region. \*<sup>2</sup> Luminescence maximum in near-IR region. \*<sup>3</sup> Luminescence quantum yield.

**Figure 3-3-16** に、CHCl<sub>3</sub>、1,2-DCE、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、EtOH、THF、cyclohexane、Et<sub>2</sub>O、CCl<sub>4</sub> を包接した SL の各結晶構造と蛍光スペクトルをキサンテン環部位の面間距離が近い順に並べた。この結果より、SL が結晶中でキサンテン平面が近接した構造を形成すると青色発光と近赤外発光を示し、単量体の結晶構造を形成するときには、SL の結晶であっても近赤外発光は観測されることがわかった。すなわち、近赤外発光にはキサンテン環平面が近接した二量体構造を形成することが必要であることがわかった。また、青色発光は全ての結晶で観測されたことから、SL の単量体構造に由来する発光であることが示された。一方で、SL · CHCl<sub>3</sub>、SL · 1,2-DCE、SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SL · EtOH、SL · THF 結晶の蛍光スペクトルにおいて、それぞれ青色発光と近赤外発光の発光強度の比率が異なることがわかった。特に近赤外発光の発光強度が結晶間で大きく異なることから、それぞれの結晶の蛍光スペクトルの測定時の様子を比較検討した結果、この 5 種類の包接結晶の中で近赤外発光の発光強度が最も弱い SL · EtOH 結晶では、近赤外発光の発光種と考えられる緑色の発色体が SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶と比べて光照射後ただちに消色することがわかった。この結果より、光照射によって生成する近赤外発光の発光種の安定性が原因で近赤外発光の発光強度に差が生じ、青色発光と近赤外発光の蛍光スペクトルの比率が結晶間で変化したと推定される。

また、分子集積構造を変化させた *trans-N-ethyl* の単結晶の作製にも試み、 $\text{CHCl}_3$ /hexane 混合溶媒、DMF/MeOH 混合溶媒を用いた蒸気拡散法により結晶を析出させることで、 $\text{CHCl}_3$  包接結晶 (*trans-N-ethyl* ·  $\text{CHCl}_3$ ) と MeOH 包接結晶 (*trans-N-ethyl* · MeOH) を得た。しかしながら、いずれの包接結晶も *trans-N-ethyl* ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  と同様に、1:1の比率で混在した *R* 体と *S* 体がヘリングボーン様の分子集積構造を形成してしまい、異なる分子集積構造を有する *trans-N-ethyl* の結晶は作製できなかった。この原因としては、ラセミ体において、*R* 体と *S* 体が相補的に充填されることでより高密度で安定な結晶になるというヴァラッハ則が影響している可能性が考えられる。

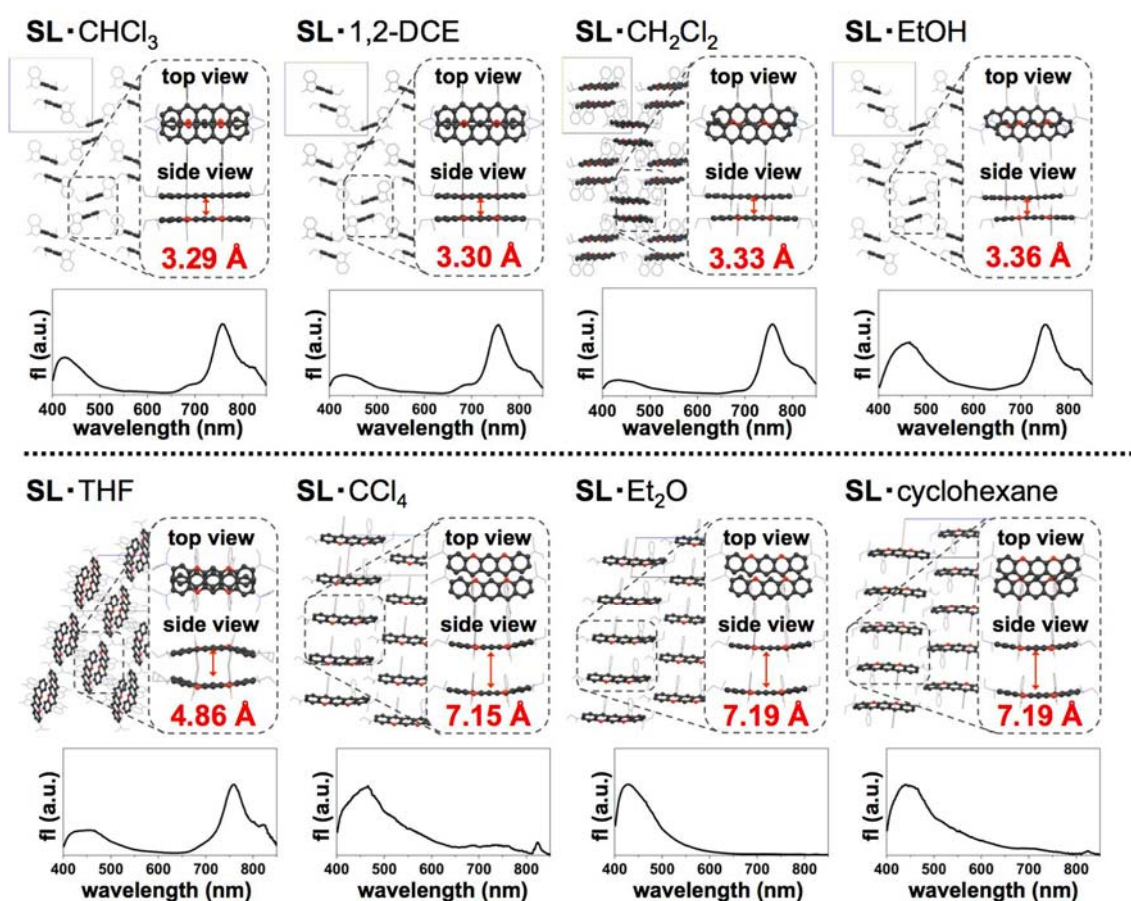
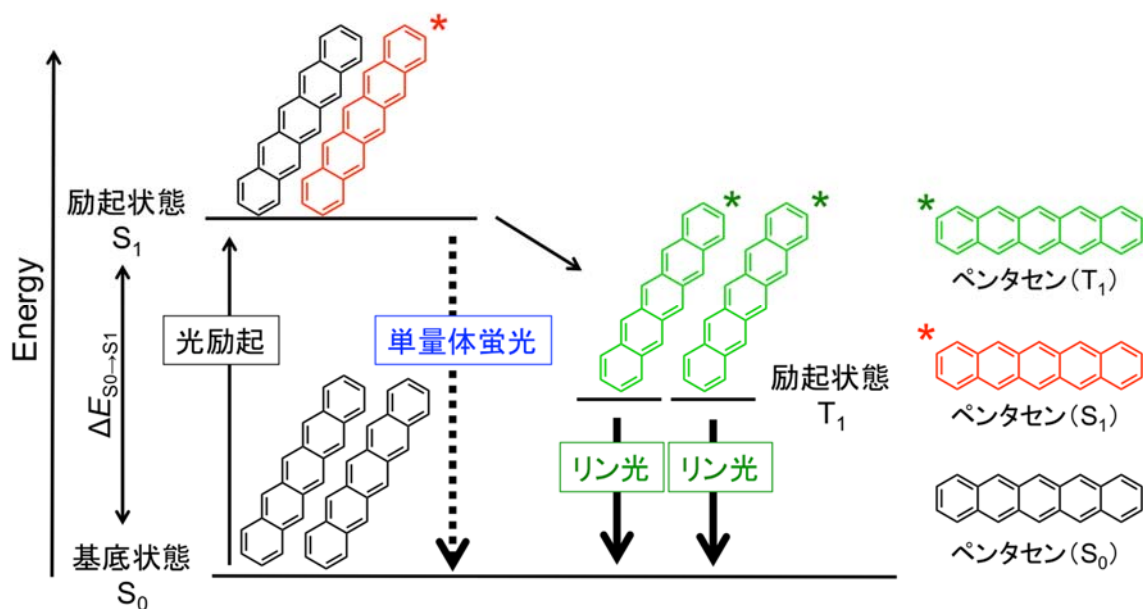


Figure 3-3-16. SL ·  $\text{CHCl}_3$ 、SL · THF、SL · EtOH、SL · cyclohexane、SL ·  $\text{Et}_2\text{O}$ 、SL ·  $\text{CCl}_4$  の包接溶媒依存的な分子パッキング構造と固体蛍光の関係性。各結晶において上図が分子パッキング構造を下図が固体蛍光スペクトルを示す。また、包接溶媒分子は図の簡略化のために除去した。

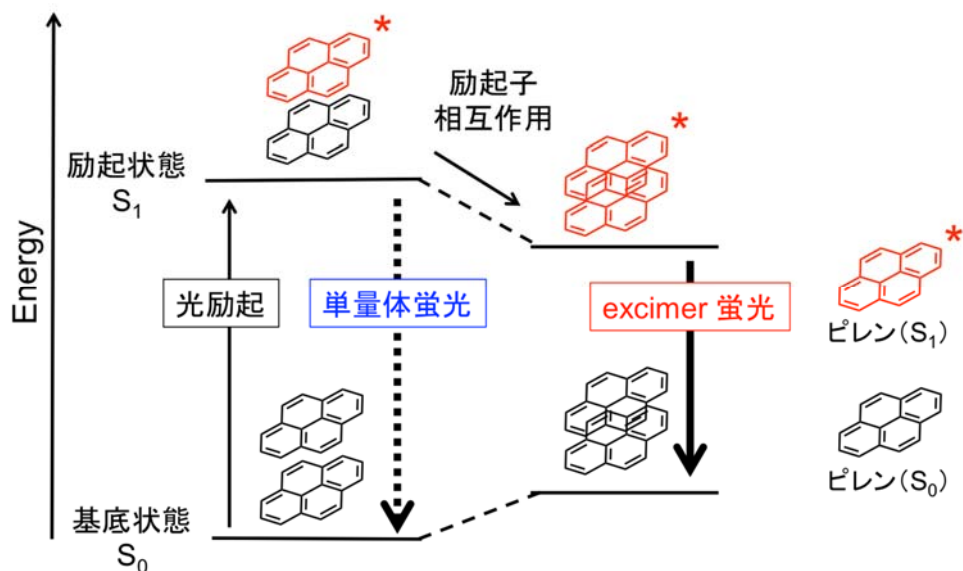


## 2-2 SL の各結晶の発光寿命の測定

SL の近赤外蛍光のように、分子の発光極大が吸収極大に比べて 100 nm 以上長波長シフトするメカニズムとして、分子会合体の形成が考えられる。特に、光励起状態 ( $S_1$ ) からスピン許容遷移により、2 つの光励起三重項状態 ( $T_1$ ) に分裂することで発光するシングレットフィッション<sup>9,10</sup> (Figure 3-3-17) や、光励起状態の分子が基底状態の別の分子と励起状態を保った分子錯体を形成することで発光するエキシマー<sup>11</sup> (Figure 3-3-18) やエキシプレックス<sup>12</sup> は、発光極大が吸収極大から大きく長波長シフトすることが知られている。これらの会合体はそれぞれ特徴的な発光寿命を示すため、その特定には発光成分の発光寿命を測定することが有用な手段となる。そこで 各 SL 結晶の発光寿命を測定することで、発光過程について考察した。



**Figure 3-3-17.** シングレットフィッション（励起子分裂現象）を経由した発光過程。シングレットフィッションでは励起一重項 ( $S_1$ ) が二つの励起三重項 ( $T_1$ ) に分裂するためリン光の  $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  は単量体蛍光の約半分になる。



**Figure 3-3-18.** エキシマー蛍光の発光メカニズム。代表的なエキシマー形成分子であるピレンはエキシマー形成によって蛍光極大波長が 380 nm (単量体蛍光) から 480 nm に長波長シフトする。

各 SL 結晶の青色発光 (450 nm) および近赤外発光 (740 nm) の発光寿命を、それぞれの発光成分に対して、発光強度の時間分解測定を行うことで算出した (Table 3-3-5)。すなわち、各 SL 結晶に 365 nm のパルスレーザーを照射し、450 nm および 740 nm の発光の時間依存的な減衰曲線から発光寿命を求めた (Figure 3-3-17)。その結果、近赤外発光の発光寿命は 2.71 ns から 11.8 ns であり、発光成分はすべての結晶で 2 成分存在した。一方で、青色発光の発光寿命は 0.24 ns から 19.9 ns であり、発光成分は SL・CHCl<sub>3</sub>、SL・1,2-DCE、SL・EtOH、SL・THF、では 2 成分存在し、SL・CCl<sub>4</sub>、SL・cyclohexane、SL・Et<sub>2</sub>O、では 3 成分存在した。

**Table 3-3-5.** 各 SL 結晶の青色発光 ( $\lambda_{fl} = 450 \text{ nm}$ ) および近赤外発光 ( $\lambda_{fl} = 740 \text{ nm}$ ) の発光寿命

crystal	$\lambda_{fl} \text{ (blue)}$	$\tau_1 \text{ (450 nm)}^{*1}$	$\tau_2 \text{ (450 nm)}^{*2}$	$\tau_3 \text{ (450 nm)}^{*3}$	$\lambda_{fl} \text{ (near-IR)}$	$\tau_1 \text{ (740 nm)}^{*4}$	$\tau_2 \text{ (740 nm)}^{*5}$
	[nm]	[ns] (A <sub>1</sub> )	[ns] (A <sub>2</sub> )	[ns] (A <sub>3</sub> )	[nm]	[ns] (A <sub>1</sub> )	[ns] (A <sub>2</sub> )
<b>SL</b> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	434	1.18 (78%)	11.4 (22%)	-	758	2.71 (90%)	8.23 (10%)
<i>trans-N</i> -ethyl· CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	428	1.39 (51%)	3.71 (49%)	-	-	-	-
<b>SL</b> ·CHCl <sub>3</sub>	425	1.73 (75%)	10.2 (25%)	-	757	2.82 (95%)	11.8 (5%)
<b>SL</b> ·THF	457	1.72 (78%)	6.63 (22%)	-	758	3.20 (64%)	8.91 (37%)
<b>SL</b> ·EtOH	466	2.69 (69%)	7.91 (31%)	-	752	3.82 (60%)	9.36 (40%)
<b>SL</b> ·1,2-DCE	435	1.07 (53%)	10.7 (47%)	-	750	-	-
<b>SL</b> · cyclohexane	440	0.24 (20%)	2.01 (55%)	9.50 (25%)	-	-	-
<b>SL</b> ·Et <sub>2</sub> O	430	0.59 (48%)	2.89 (20%)	17.1 (32%)	-	-	-
<b>SL</b> ·CCl <sub>4</sub>	466	0.87 (28%)	4.45 (33%)	19.9 (39%)	-	-	-

\*<sup>1</sup> The fastest luminescence lifetime at 455 nm. \*<sup>2</sup> The second fastest luminescence lifetime at 455 nm. \*<sup>3</sup> The third fastest luminescence lifetime at 455 nm. \*<sup>4</sup> The fastest luminescence lifetime at 740 nm. \*<sup>5</sup> The second fastest luminescence lifetime at 740 nm.

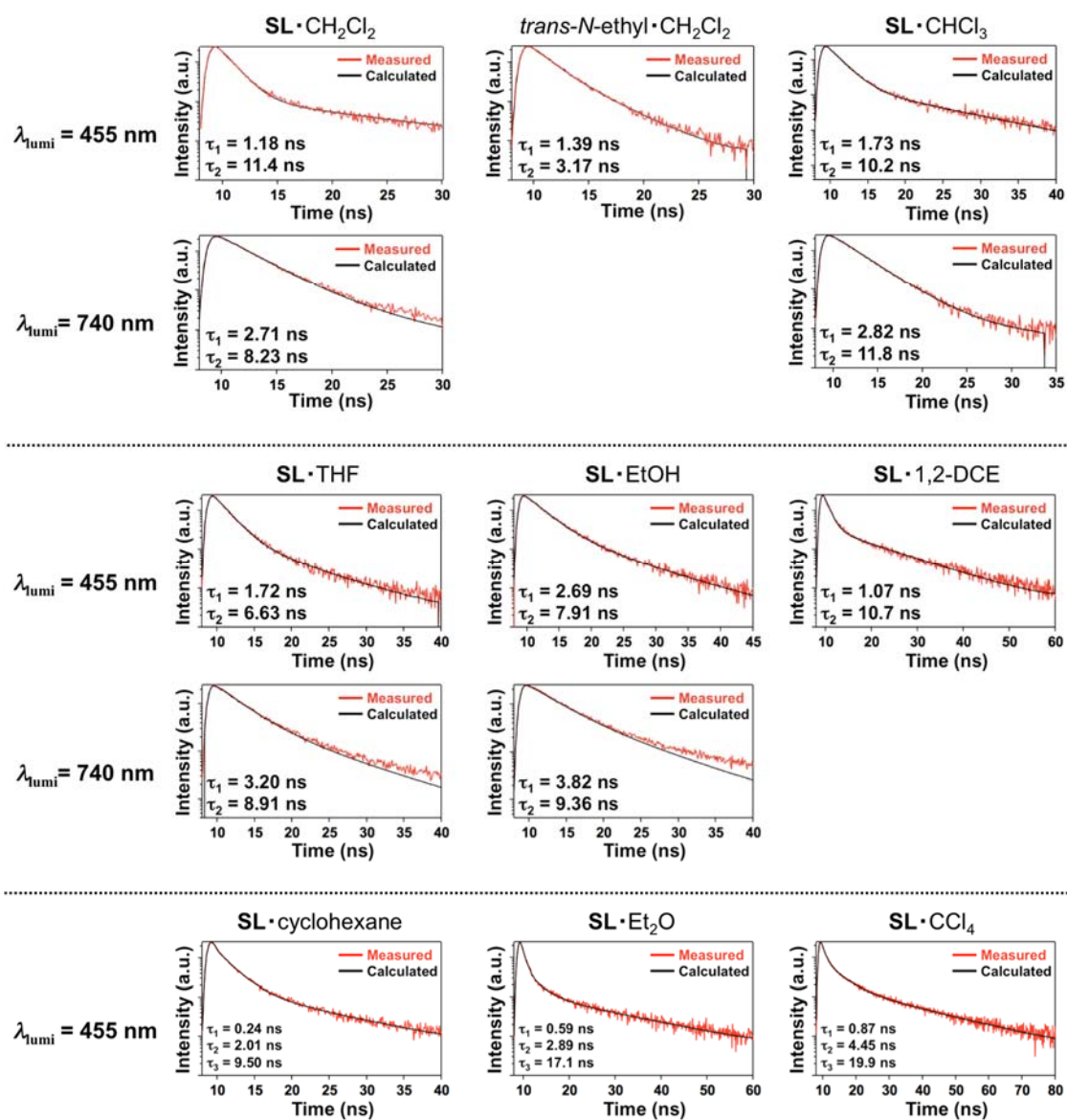


Figure 3-3-17. 各結晶の青色発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 455 \text{ nm}$ ) および近赤外発光 ( $\lambda_{\text{lumi}} = 740 \text{ nm}$ ) の時間分解測定。発光寿命 (図中の  $\tau$ ) は発光の減衰曲線の傾きから算出した。

有機色素は、分子構造によらず蛍光発光もしくはリン光発光でそれぞれ一定の発光寿命を示す<sup>13,14,15</sup>。すなわち、蛍光発光であればピコ秒 ( $10^{-12} \text{ s}$ ) からナノ秒 ( $10^{-9} \text{ s}$ ) の発光寿命を示し、リン光発光であればマイクロ秒 ( $10^{-6} \text{ s}$ ) から数十秒の長い発光寿命を示す。シングレットフィッシュンはリン光発光であり、エキシマーやエキシプレ

ックスは蛍光発光である。

**SL** の結晶の近赤外発光と青色発光の発光寿命は 0.2 ~ 20 ナノ秒であり、すべて蛍光発光であることがわかった。本結果を踏まえ、**SL** 結晶の近赤外蛍光は、シングレットフィッションに由来しないことが示された。また、エキシマーやエキシプレックス発光では、基底状態で 2 分子が解離するため明確な HOMO のエネルギーバンドをもたないことが知られている。すなわち、 $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$  が分散するため、これらの蛍光は幅広な蛍光スペクトルとして観測される。**SL** の近赤外蛍光のスペクトルは非常に鋭く、スペクトル形状の点においてエキシマーやエキシプレックスの特性とは異なる。このように、**SL** 結晶の近赤外蛍光が分子会合体に由来する可能性は低いことが示唆された。

## 2-2 **SL** の近赤外蛍光と包接溶媒の関係の解明

近赤外蛍光を示す結晶は EtOH などの極性溶媒を包接しており、かつ、これらの包接溶媒は **SL** と水素結合などの相互作用を形成している。そこで、近赤外蛍光が包接溶媒に由来しないことを証明するために、近赤外蛍光を示す結晶から溶媒分子を除去することで、溶媒が近赤外蛍光に関与しているか否かを調べた。そこでまず、近赤外蛍光を示す結晶 (**SL** · CHCl<sub>3</sub>、**SL** · 1,2-DCE、**SL** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、**SL** · EtOH、**SL** · THF) の熱重量測定 (TG) と示差熱分析 (DTA) を行った結果、50 ~ 200 °C の範囲で包接溶媒の脱離が起こり、300 °C 以上で **SL** は分解することがわかった (Figure 3-3-18)。また、近赤外蛍光を示す 5 種類の結晶の中で、**SL** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> と **SL** · THF が相対的に低温 (~ 50 °C) 条件で、包接溶媒の脱離が進行することがわかった。

そこで、良質な結晶性と強い近赤外蛍光を示す **SL** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶を 0.2 hPa の真空条件下で 24 時間にわたり 120 °C で加熱乾燥することによって、**SL** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶から CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 包接溶媒を除去した粉末を作製した。また、**SL** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶から CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 包接溶媒を除去できたか否かは <sup>1</sup>H-NMR 測定によって確認した (Figure 3-3-19)。CDCl<sub>3</sub> 溶媒中における 7.13 ppm の **SL** の 9 位のプロトンピーク (1H) の強度を基準として、結晶の乾燥前後の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の 5.31 ppm のピーク (2H) に着目した結果、乾燥前は **SL**:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の比がほぼ 1:1 であったことに対し、乾燥後では **SL**:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の比が 1:0.04 まで低下しており、結晶格子中から CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> がほぼ脱離していることがわかった。

また、上記の真空加熱乾燥により **SL** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶から CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> が脱離しているこ

とを、元素分析を用いて解析した (Table 3-3-6)。その結果、乾燥前は  $\text{SL}:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:0.83 \sim 0.89$  であった  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶が、乾燥後は  $\text{SL}:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:0.12 \sim 0.16$  に減少していることが示された。

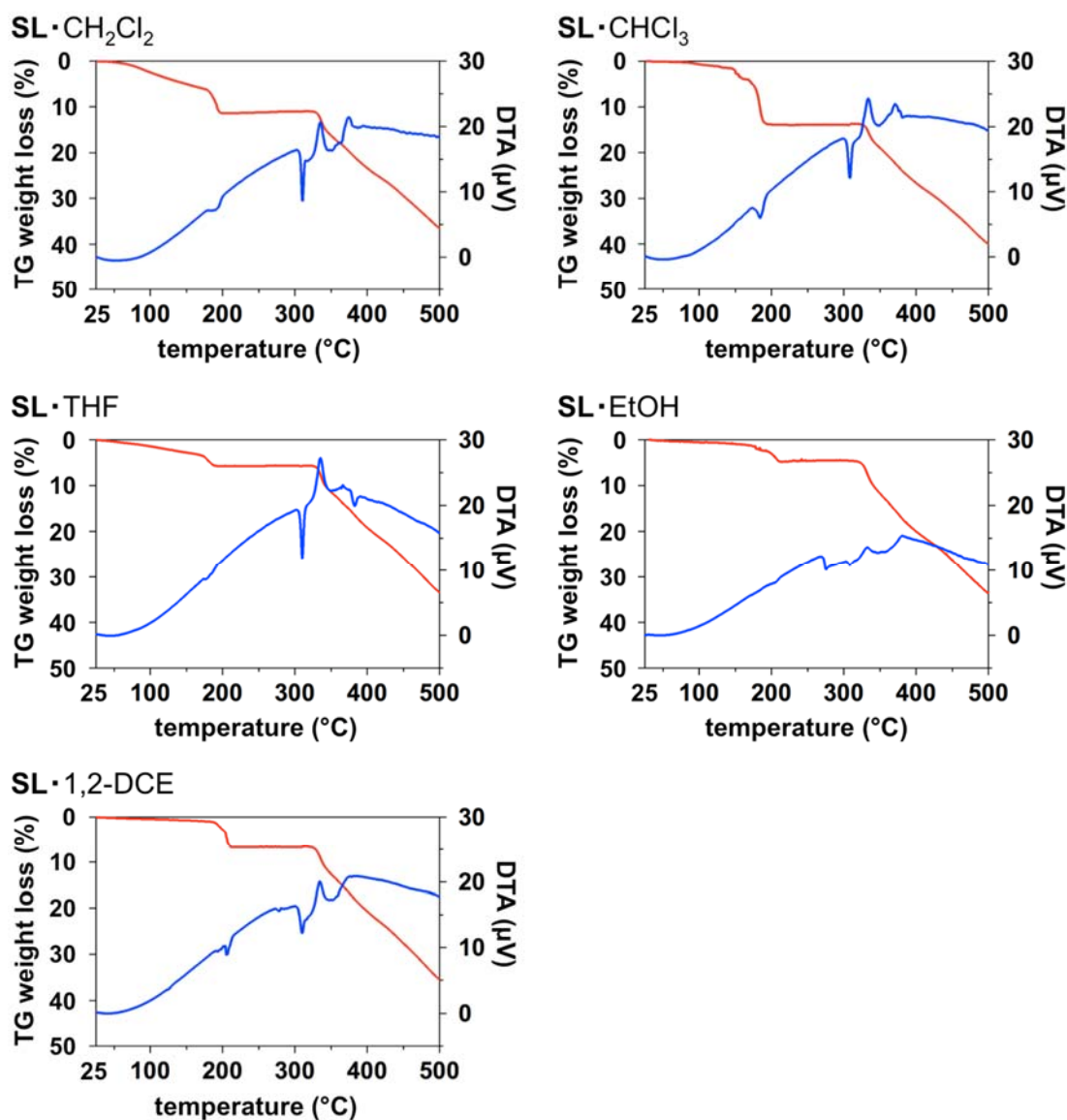
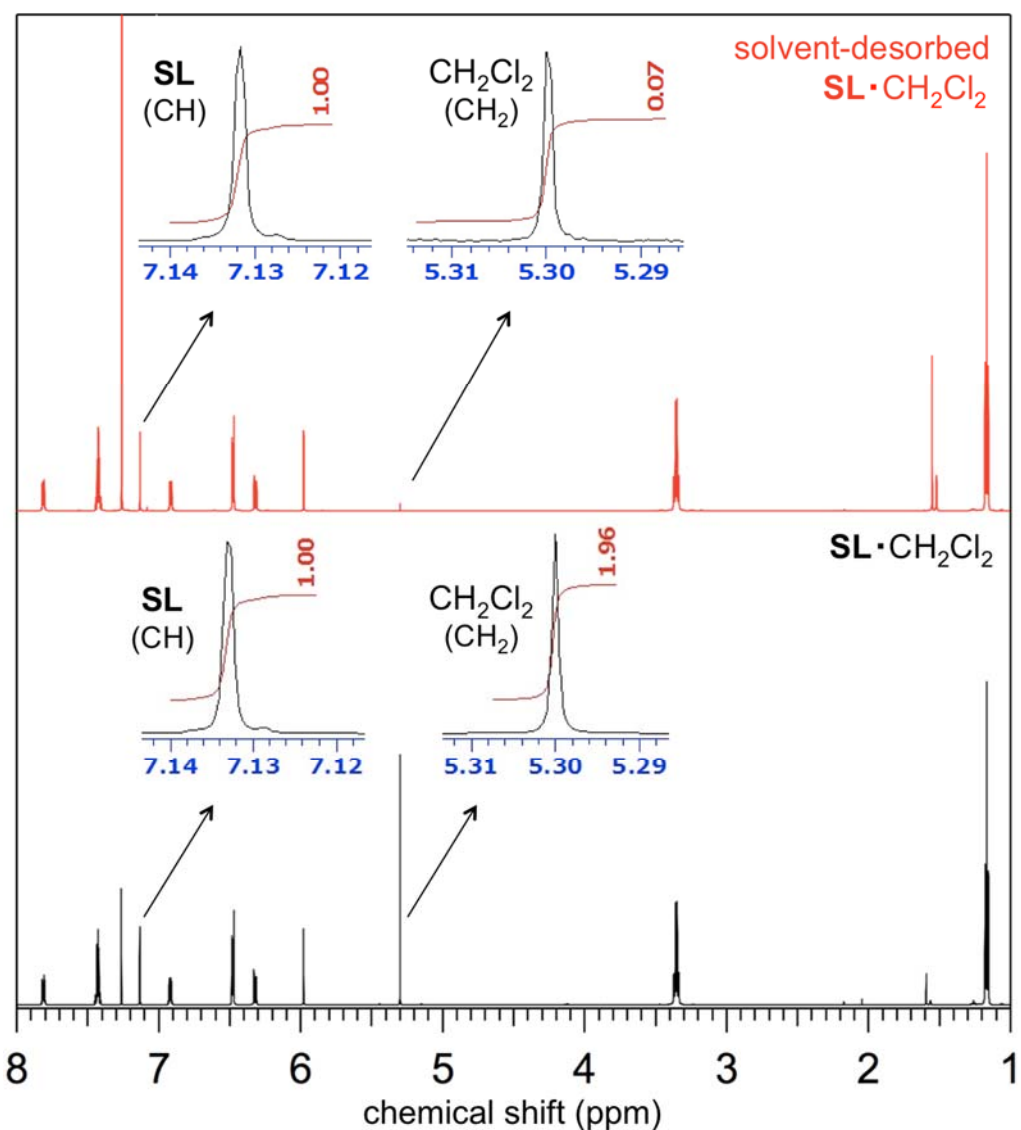


Figure 3-3-18.  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶、 $\text{SL} \cdot \text{CHCl}_3$  結晶、 $\text{SL} \cdot \text{THF}$  結晶、 $\text{SL} \cdot \text{EtOH}$  結晶、 $\text{SL} \cdot 1,2\text{-DCE}$  結晶の熱重量測定 (TG: 赤線) および示差熱分析 (DTA: 青線)

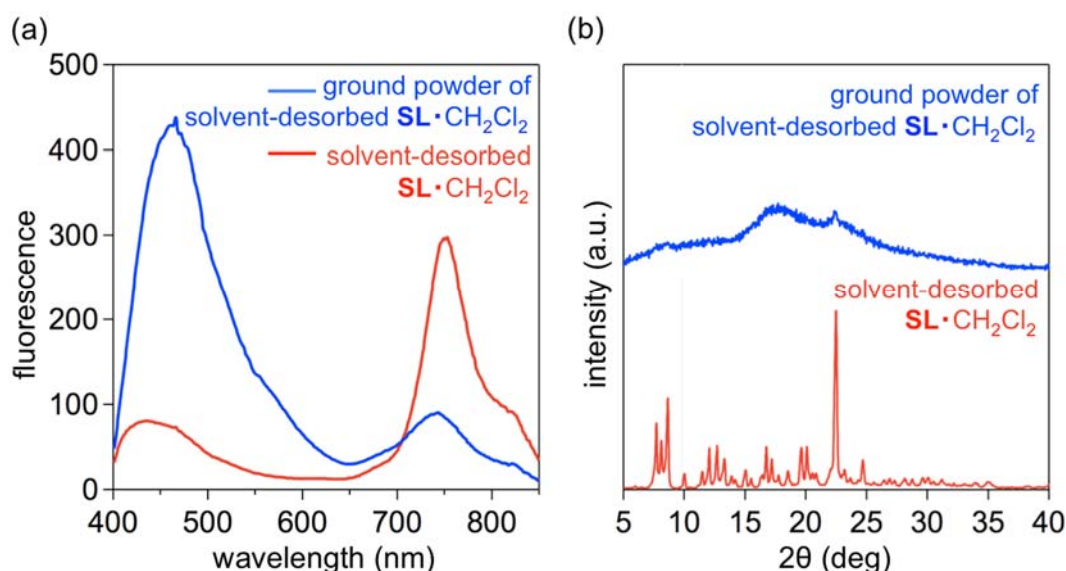


**Figure 3-3-19.**  $\text{CDCl}_3$  溶媒中における  $\text{SL}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶（黒線）と包接溶媒を除去した  $\text{SL}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶（赤線）の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル。 $\text{CDCl}_3$  溶媒中において  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ （包接溶媒）は 5.31 ppm にピークを示す。 $\text{SL}$  の 7.13 ppm のピーク（1H）から算出した  $\text{SL}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶と乾燥結晶のモル比は、0.04 : 0.98 であった。

**Table 3-3-6.** SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶、SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶のすり潰し粉末、および SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶の真空加熱乾燥粉末の元素分析

	C [%]	H [%]	N [%]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / SL
SL · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	70.20	4.96	3.78	0.83–0.89
ground powder of SL · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75.36	5.29	4.23	0.05–0.09
solvent-desorbed SL · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	74.86	5.33	4.06	0.12–0.16

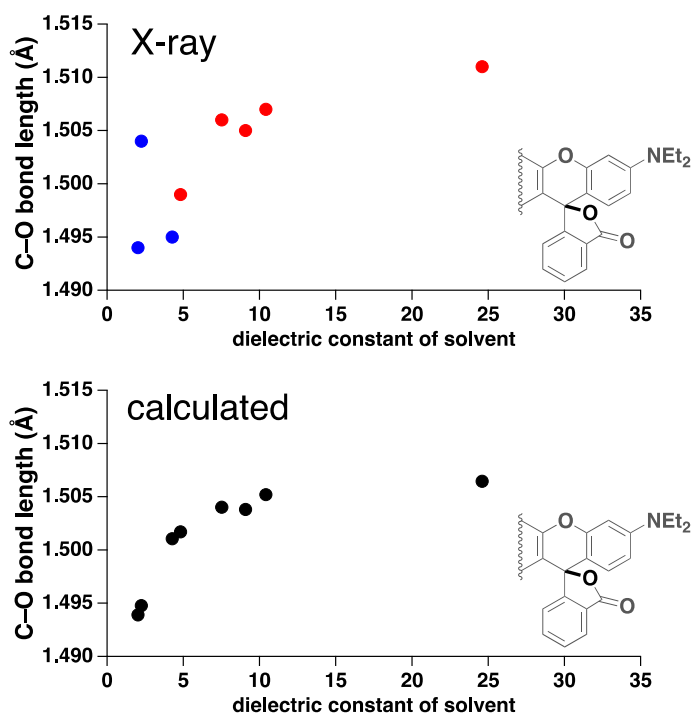
続いて、作製した SL の乾燥粉末の蛍光を測定した結果、近赤外蛍光が観測され、粉末 X 線結晶構造解析 (PXRD) から、結晶構造に由来する回折パターンが観測された (**Figure 3-3-20**)。さらに、結晶構造の重要性を確かめるために、結晶構造が完全に消滅するまで乾燥粉末を乳鉢上ですり潰した結果、750 nm の近赤外蛍光が減弱し、450 nm の青色蛍光が増大することがわかった。また結晶構造の有無は、粉末 X 線結晶構造解析で結晶構造に由来する回折ピークを検出されるか否かで判断した。以上の結果より、近赤外蛍光にはキサンテン環部位が近接した結晶構造を形成することが重要であり、包接溶媒が直接的な原因ではないことが示された。



**Figure 3-3-20.** 加熱真空乾燥により包接溶媒 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) を除去した SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶 (赤線) と、この結晶をすり潰した粉末 (赤線) の (a) 蛍光スペクトルおよび (b) 粉末 X 線回折パターン。包接溶媒を除去した SL · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 結晶は 120°C で 48 時間、0.2 hPa の真空条件下条件下で乾燥させることで作製した。



一方で、SL 結晶の近赤外蛍光の発光強度に着目すると、包接溶媒の種類によって蛍光強度が異なることから、包接溶媒が光異性化過程に関与していると推定される。単結晶 X 線結晶構造解析から各結晶中の SL のフタリド部位の C-O 結合の長さを求めた結果、誘電率が高い溶媒を包接した結晶ではフタリド部位の C-O 結合が長くなり、フタリド部位が開きやすい構造を形成していることが示された (Figure 3-3-21, Table 3-3-7)。また、SCRF の溶媒和モデルを用いて DFT 計算から 各種溶媒中での SL の最安定構造を求めたところ、単結晶 X 線結晶構造解析の結果と同様に、誘電率の高い溶媒中でフタリド部位の C-O 結合が長くなることがわかった。このように包接溶媒は、近赤外蛍光の有無には関与しないものの、結晶中における SL の光異性化過程に関与し、近赤外蛍光の強度に影響することが示唆された。



**Figure 3-3-21.** 溶媒の誘電率 ( $\epsilon$ ) と SL のフタリド部位の C-O 結合長の関係性 (上図: 単結晶 X 線結晶構造解析, 下図: DFT 計算による最適化構造)。図中の赤/青丸は近赤外蛍光の有無を示している (赤: 近赤外蛍光あり, 青: 近赤外蛍光なし)。単結晶 X 線結晶構造解析および DFT 計算のどちらにおいても溶媒の誘電率が高くなると C-O 結合長が長くなる傾向が示された。

**Table 3-3-7.** SL の実験的および理論的なフタリド部位の C-O 結合長。c-hex は cyclohexane を  $\epsilon_r$  は溶媒の誘電率を示す。

solvent	c-hex	CCl <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,2-DCE	EtOH
$\epsilon_r$ *1	2.02	2.24	4.20	4.89	7.58	8.93	10.36	24.6
X-ray (Å)	1.494(2)	1.504(3)	1.495(2)	1.499(2)	1.495(2)	1.505(2)	1.507(2)	1.511(5)
Calc. (Å)	1.494	1.495	1.501	1.502	1.504	1.504	1.505	1.506

\*1 adapted from ref 16.

#### 第四節 近赤外発光の発光メカニズムの考察

これまでの研究から、SL 結晶で観察された近赤外発光の発光メカニズムを考察する。まず、二章 二項の SL 結晶の固体発光特性を調べた実験から、SL 結晶の近赤外発光は、紫外光の照射で結晶が緑色に発色した部分で観測されることがわかった (Figure 3-4-1)。この結果から、SL の近赤外固体発光は、SL の光反応によって生成した分子種に由来することが推定された。

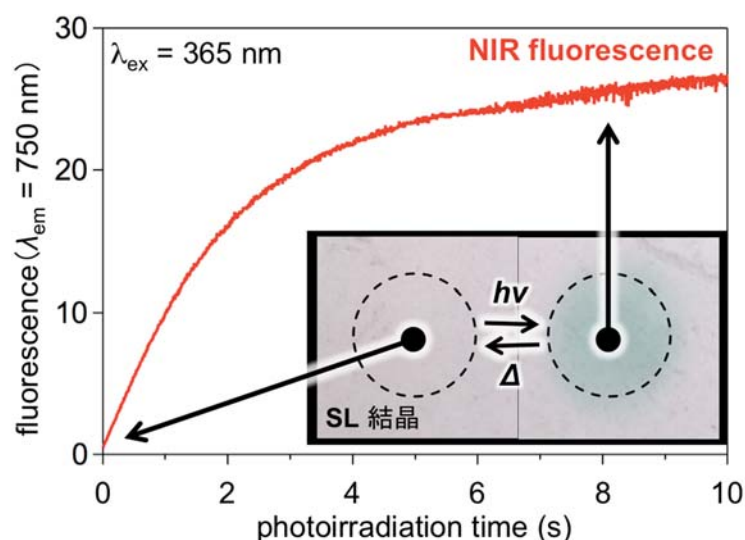
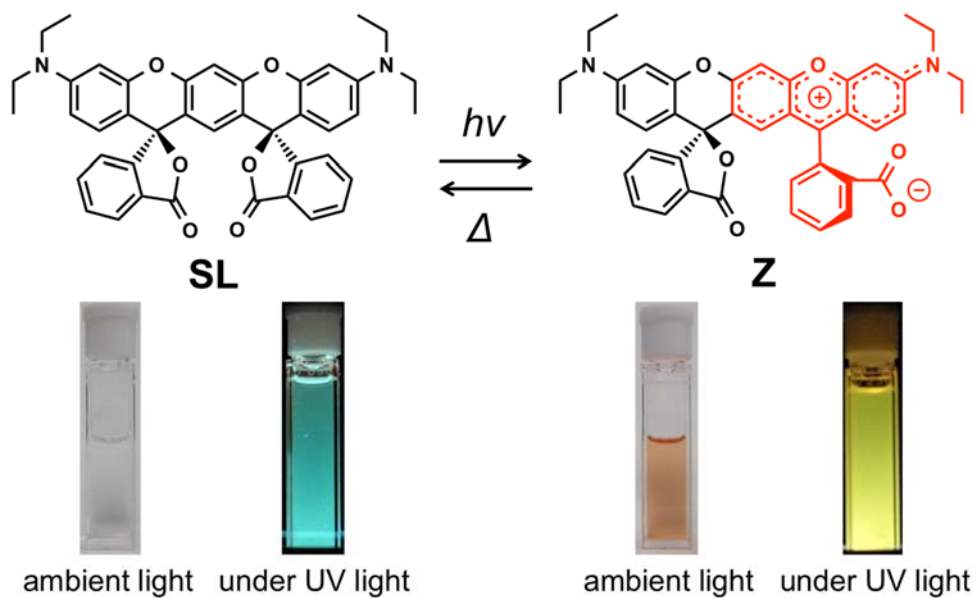


Figure 3-4-1. 365 nm の光照射に伴う SL 結晶の近赤外発光の発光強度の変化。図中の写真は、光照射前 (左) と光照射後 (右) の SL 結晶の発色を示す。

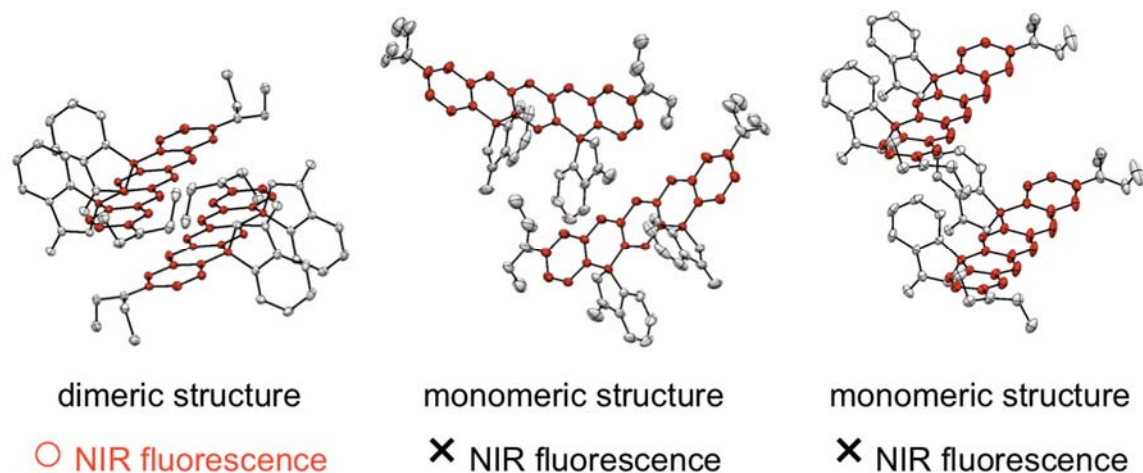
次に、三章 二項の SL の光反応の研究から、SL は紫外光の照射によりフタリド部位が開環し、吸収・発光波長ともに長波長シフトした双性イオン型分子種 (Z) を生成することがわかった (Figure 3-4-2)。この結果から、近赤外発光の発光分子種が SL の光異性化によって生成した双性イオン型分子種に由来することがわかった。

最後に、三章 三項の近赤外発光と結晶構造の関係の解明研究から、近赤外発光には発色団であるキサンテン環部位が近接した二量体構造を形成することが必要であることがわかった (Figure 3-4-3)。また、発光寿命の測定から、近赤外発光はシングレットフィッシュンやエキシマー、エキシプレックスなどの分子会合体に由来しないことが示唆された。さらに、結晶から包接溶媒を脱離させた結晶においても近赤外発

光が観測されたことから、包接溶媒分子は近赤外蛍光の直接的な原因ではないことが示された。



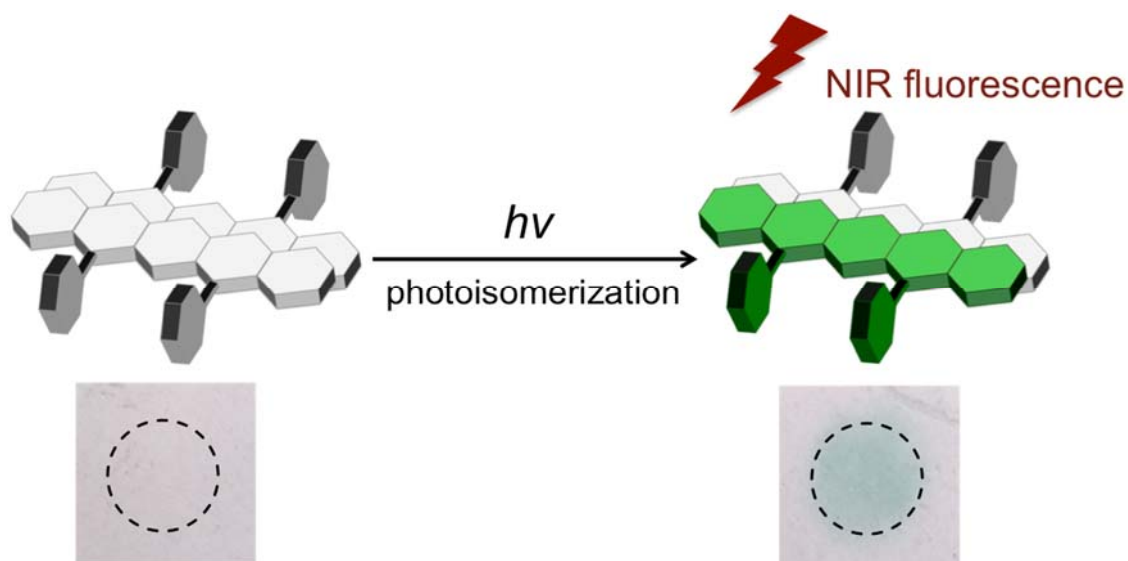
**Figure 3-4-2.** SL の光異性化反応によって生成する Z の化学構造。写真は対応する分子種の発色（左）と発光（右）の様子を示す。



**Figure 3-4-3.** SL の結晶構造と近赤外蛍光の関係性。発色団であるキサンテン環部位を赤色で示す。SL が近接した二量体構造を形成したときのみ近赤外蛍光が観測された。

以上の結果より、近赤外蛍光の発光メカニズムは **Figure 3-4-4** に示すように考察した。すなわち、SL の発色団が密に近接した結晶構造中で、光異性化反応により有色の分子種が生成した結果、近赤外蛍光を示すと結論づけた。また、本研究結果より、光反応を多様な分子パッキング構造中でおこすことは、多様な発光波長を示す固体発光分子を創製する新たな設計指針となると考えている。

一方で、SL の近赤外固体蛍光の精密な理解と普遍性の抽出には、光の照射で生成する真の分子種の同定や光異性化機構の解明は勿論、固体状態における光励起状態の構造や光物理化学的性質を明らかにする必要がある。今後、種々の分光学、熱力学や計算化学などを駆使し、上記の解明に取り組んでいきたい。



**Figure 3-4-4.** 近赤外蛍光の推定発光メカニズム。**SL** のキサントン環部位が密に近接した結晶構造中で、光異性化反応により生成した分子種が近赤外蛍光を示すと推定される。

## 第五節 本章のまとめ

### 第三章 第二節 スピロラクトン型分子種の光異性化の解明

第二章の研究から、**SL** 結晶の近赤外蛍光には **SL** の光反応が関与していることが示唆された。そこで本節では、**SL** の単一分子状態における光反応を解明することを目的に研究を行った。 $\text{CHCl}_3$  溶液中で **SL** に光照射を行うと、光異性化反応により双性イオン型構造の **Z** に異性化することがトリメチルシリルシアニド (TMSCN) を用いた補足実験、光物性測定、熱異性化解析の実験から明らかとなった。また、**SL** 溶液にアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えて光照射を行うと AIBN のラジ

カル分解物が付加した化合物が主に生成することから、**SL** の光異性化過程にはラジカル性中間体 (**R**) を経由する経路も存在することが確かめられた。このように、本実験によって **SL** が複数の過程を経由して **Z** へ光異性化することを示すことに成功した。一方で、現段階では **SL** の光異性化が、どのような経路を、どのような比率で進行しているかといった詳細な機構は不明である。したがって、**SL** の光異性化を真に理解するためには、今後、時間分解測定や理論化学計算を駆使して光励起状態における分子構造変化の過程を含めた解析を行う必要があると考えられる。

さらに、**Z** の速度論的な熱安定性に関与する構造的な因子を明らかにする目的で、**ABPX** のアニリン部位の電子供与性が異なる誘導体を合成し、光照射により生成した **Z** の熱安定性を調べた。その結果、アニリン部位の電子供与性が高いほど **Z** は速度論的に安定化することがわかった。これらの結果は、光異性化機構がほとんど解明されていないキサントレン系色素のフォトクロミック特性に関する基礎研究だけでなく、今後 **ABPX** をフォトクロミック分子として応用する際に有用な知見であると考えられる。

### 第三章 第三節 スピロラクトン型分子種の結晶構造と近赤外蛍光の関係の解明

結晶状態で近赤外蛍光を示す **SL** と示さない *trans-N-ethyl* は、どちらも結晶状態で光異性化を起こすことが示唆された。そこで、結晶構造に着目した結果、**SL** の結晶は発色団であるキサントレン環部位が近接した構造を形成している一方で、*trans-N-ethyl* の結晶は単量体構造を形成していることがわかった。そこで、近赤外蛍光にはキサントレン環部位が近接した構造を形成することが重要であると考え、**SL** 結晶の包接溶媒を変えることで様々な結晶構造を作製し、分子集積構造と近赤外蛍光の関係を調べた。その結果、近赤外蛍光は **SL** のキサントレン環部位が近接した二量体構造を形成している場合のみ観測されることがわかった。

以上の結果から、近赤外蛍光には **SL** の光異性化反応に加え、キサントレン環部位が近接した二量体構造を形成することが必要であることがわかった。本結果から、フォトクロミック分子は分子の集積構造によって発光特性を自在に変化させることができる可能性が示された。また、固体状態で近赤外蛍光を示す分子はこれまでほとんど報告がないことから、分子の集積構造により近赤外蛍光分子を創り出す本手法は、近赤外固体蛍光色素を設計する新たな指針となる可能性があると考えられる。

## 第六節 参考文献

1. Knoll, P. M. *Dig. Tech. Pap. - Soc. Inf. Disp. Int. Symp.* **2006**, 37, 1991-1994.
2. Cheng, L.; Wang, C.; Feng, L. Z.; Yang, K.; Liu, Z. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10869-10939.
3. Bünzli, J. C. G.; Eliseeva, S. V. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1939-1949.
4. Qian, G.; Wang, Z. Y. *Chem. -Asian J.* **2010**, 5, 1006-1029.
5. Malatesta, V.; Neri, C.; Wis, M. L.; Montanari, L.; Millini, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3451-3455.
6. Karpiuk, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1078-1090.
7. Decosta, D. P.; Pincock, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8948-8950.
8. Mayr, H.; Bug, T.; Gotta, M. F.; Hering, N.; Irrgang, B.; Janker, B.; Kempf, B.; Loos, R.; Ofial, A. R.; Remennikov, G.; Schimmel, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9500-9512.
9. Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6891-6936.
10. Johnson, J. C.; Nozik, A. J.; Michl, J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1290-1299.
11. Foster, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 333-343.
12. Weller, A. *Pure Appl. Chem.* **1968**, 16, 115-123.
13. Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Principles of molecular photochemistry: an introduction*. University science books. **2009**.
14. 井上晴雄 (著) ; 佐々木政子 (著) ; 高木克彦 (著) ; 朴 鐘震 (著) ; 北森 武彦 (編集) ; 平野 真一 (編集) ; 小宮山 真 (編集), *光化学 I*, 丸善株式会社, **1999**.
15. Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Verlag GmbH, **2001**.
16. Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319-2358.

## 第四章 メカノフルオロクロミック (MFC) 分子への機能化研究

### 第一節 SL の MFC 分子への機能化

SL は結晶状態の分子集積構造の違いにより、青色蛍光と近赤外蛍光を示す。この結果から、分子パッキング構造を変化させる外部刺激により、青色発光と近赤外発光



を切り替えることができるかと着想した。そこで、近赤外発光と青色発光を示す  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶に力学的な刺激を外部から加えることで、その蛍光特性と分子集積構造の変化を調べた。

まず、 $\text{SL}$  の結晶がメカノクロミック (MFC) 特性を有しているのかを確認するために、 $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶をメノウ乳鉢上ですり潰したところ、蛍光色が深紫色から水色に変化する MFC 特性が観察された (Figure 4-1-1)。さらに、すり潰した  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の粉末に  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気を暴露すると、数秒で蛍光色が水色から再び深紫色に変化した。

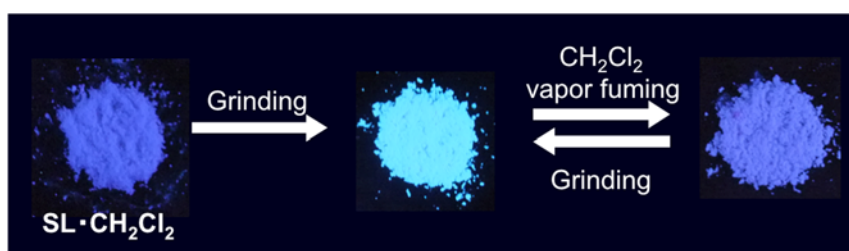


Figure 4-1-1. すり潰しによる  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶の蛍光色の変化。

MFC による蛍光波長変化を解析するため、機械的刺激を加える前後の  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶の蛍光スペクトルを測定したところ、結晶をすり潰すことで近赤外蛍光の蛍光強度が減弱し青色蛍光の蛍光強度が増大した (Figure 4-1-2)。続いて、すり潰し時間と蛍光波長変化の関係を明らかにするために、 $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶 (50 mg) を乳鉢上ですり潰した。その結果、約 50 秒間のすり潰しで、ほぼ完全にすり潰し後の蛍光スペクトルに変化することがわかった (Figure 4-1-3)。さらに、この  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  すり潰し粉末に  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気を 3 時間暴露すると、近赤外蛍光の強度が回復し青色蛍光の強度が減弱した。また、結晶に機械的刺激を加える前後で吸収スペクトルはほとんど変化しなかったことから、すり潰しによる分子構造の変化は起こらないことがわかった

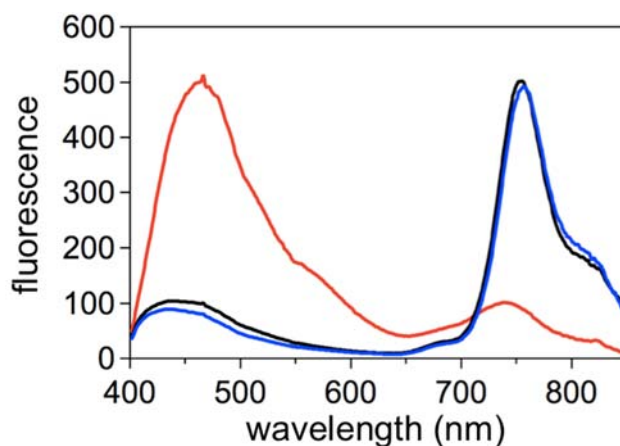
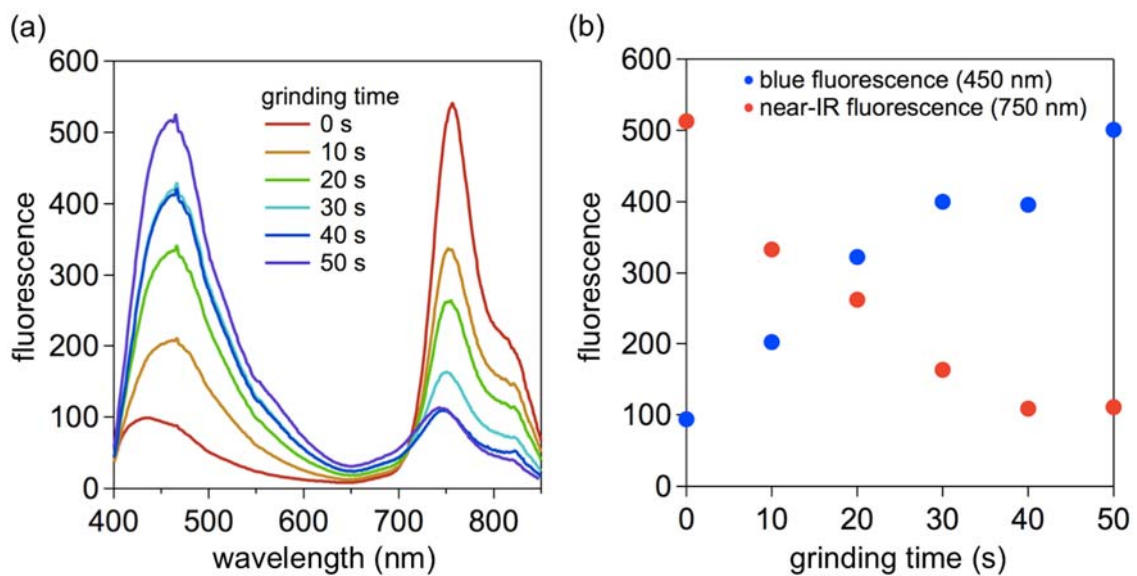
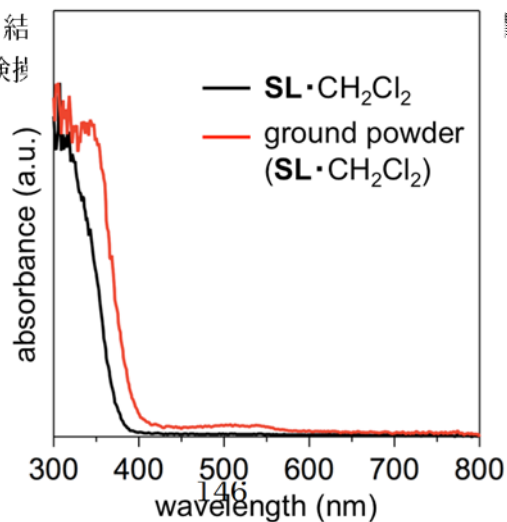


Figure 4-1-2.  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶の固体蛍光スペクトル。黒線： $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶、赤線： $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶のすり潰し粉末、青線： $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  のすり潰し粉末に  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気を 3 時間暴露した粉末。

(F  
igur  
e  
4-1-  
4)。

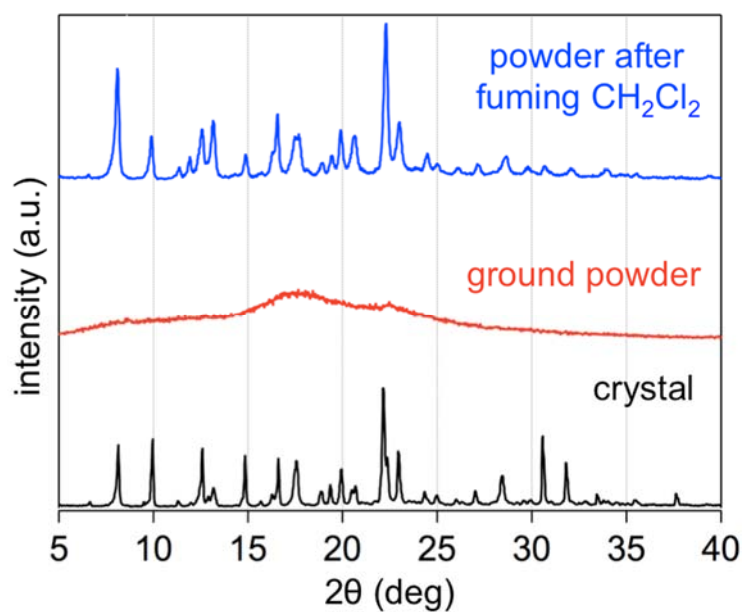


**Figure 4-1-3.**  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶のすり潰しにより変化する、(a) 蛍光スペクトルおよび (b) 近赤外蛍光 ( $\lambda_n = 750 \text{ nm}$ ) と青色蛍光 ( $\lambda_n = 450 \text{ nm}$ ) の蛍光強度。本実験では、 $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶のすり潰し後の粉末の蛍光スペクトルを測定するという実験操作



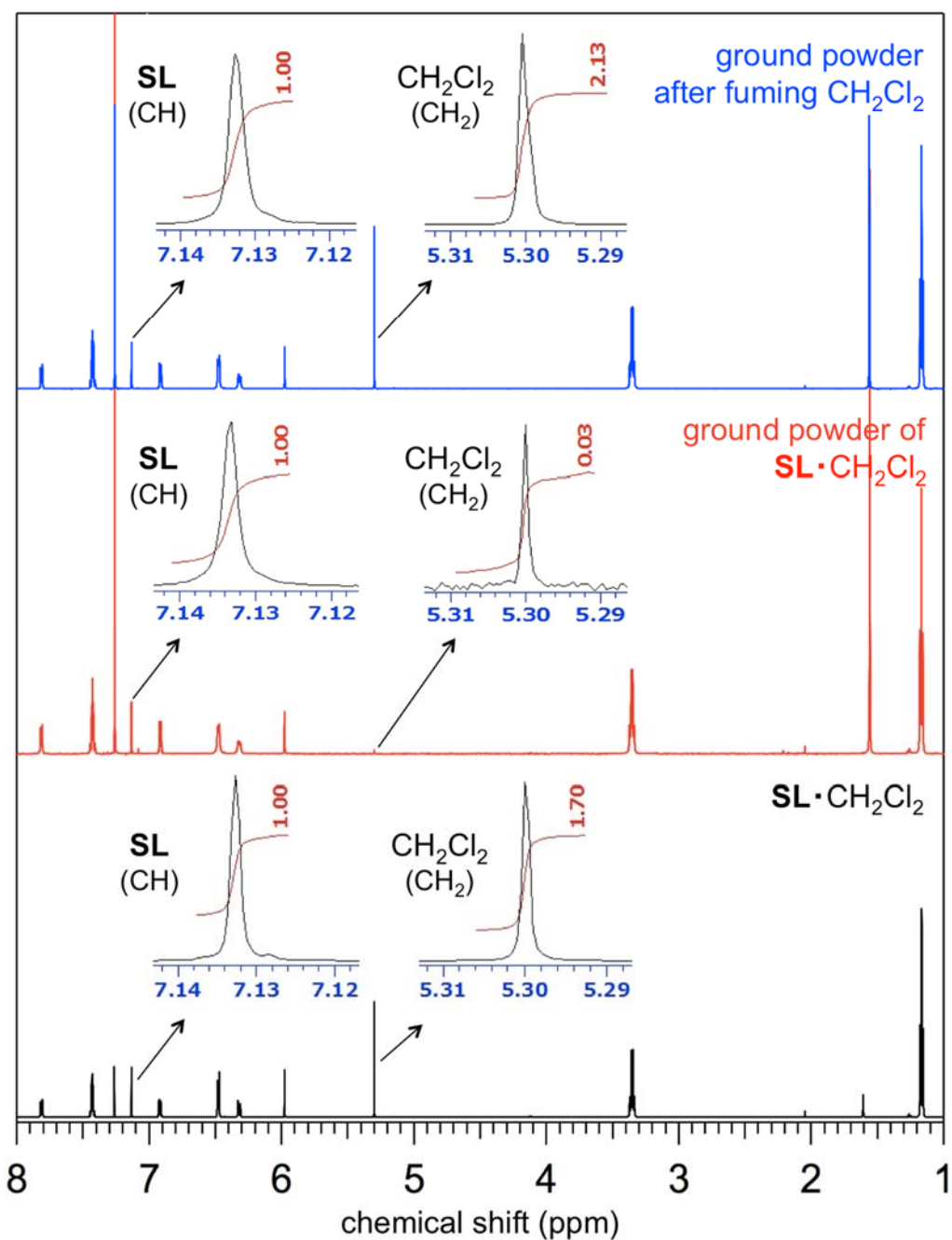
**Figure 4-1-4.**  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶 (黒線) と  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶のすり潰し後の粉末 (赤線) の吸収スペクトル。

続いて、**SL** の MFC 特性のメカニズムを明らかにするために、粉末 X 線結晶構造解析を用いて機械的刺激を加える前後の **SL**・**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 結晶の分子集積構造の変化を調べた。その結果、**SL**・**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 結晶はすり潰しにより回折パターンが消失し、非晶質に特有のハローパターンを示した (**Figure 4-1-5**)。さらに、**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 蒸気を 3 時間暴露すると再び結晶構造由来の回折ピークが回復した。これらの結果より、**SL**・**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 結晶の MFC 特性には、分子集積構造の形成と崩壊が重要であることがわかった。一方で、蒸気暴露により形成される結晶性粉末の粉末 X 線結晶構造解析のスペクトルは、単結晶と比べて 31~33° 付近の信号など、若干異なることがわかった。この原因としては、**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** と **AcOEt** の混合溶媒から作製した結晶と **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 蒸気暴露で形成された結晶とでは結晶が構築される際の外部環境が異なるため、結晶構造が若干異なっていることが考えられる。



**Figure 4-1-5.**  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶の粉末 X 線結晶構造解析。黒線： $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶、赤線： $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶のすり潰し粉末、青線： $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  のすり潰し粉末に  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気を 3 時間暴露した粉末。

$^1\text{H-NMR}$  測定から、機械的刺激を加える前後の  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶中の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  包接分子の包接量の変化を調べたところ、結晶をすり潰すことで  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  包接分子が脱離し、 $\text{SL}$  に対して 0.02 等量まで  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子が減少した。さらに  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気を 3 時間暴露すると、粉末中に再び  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子が取り込まれ、 $\text{SL}$  に対して 0.85 等量の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子が包接された (**Figure 4-1-6**)。



**Figure 4-1-6.**  $\text{CDCl}_3$  溶媒中における  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶 (黒線)、すり潰した粉末 (赤線)、および  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気を暴露したすり潰し粉末 (青線) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル。 $\text{CDCl}_3$  溶媒中において  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (包接溶媒) は 5.31 ppm にピークを示す。 $\text{SL}$  の 7.13 ppm のピーク (1H) を 1 として算出した  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  のモル比は、1.07 ( $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  結晶)、0.02 (すり潰した粉末)、0.85 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気暴露粉末) であった。

すり潰しによる近赤外蛍光の減弱と青色蛍光の増大は、近赤外固体蛍光を示す **SL**・CHCl<sub>3</sub>、**SL**・1,2-DCE、**SL**・EtOH、**SL**・THF 各結晶でも観測された (**Figure 4-1-7**)。続いて、それぞれの **SL** 結晶のすり潰し粉末に、CHCl<sub>3</sub>、1,2-DCE、EtOH 溶媒蒸気を暴露すると近赤外蛍光の増強が観測されたことから、二量体構造が再構築されたことが示唆された。一方で **SL** のすり潰し粉末に THF 溶媒蒸気を暴露したところ、蒸気暴露後も近赤外蛍光の増大が観測されなかった。この原因としては、蒸気拡散法で作製した **SL**・THF 結晶の分子集積構造と THF 蒸気の暴露で生成した分子集積構造が異なることが原因と考えられる。同様に、**SL**・Et<sub>2</sub>O 結晶でもすり潰し前の単結晶と溶媒蒸気暴露後の粉末で蛍光スペクトルの不一致が観測され、結晶の作製条件も結晶構造に影響を及ぼすことが示唆された。

元々近赤外蛍光を示さない **SL**・CCl<sub>4</sub>、**SL**・cyclohexane 結晶では、すり潰しにより、近赤外蛍光を示す結晶と同程度まで 740 nm の近赤外領域の蛍光強度の増大が観測された。この結果より、近赤外蛍光を示す結晶をすり潰し後に観測される 740 nm の弱い蛍光は、元の結晶の分子集積構造に由来する蛍光ではなく、すり潰し粉末中で光により異性化した分子種に由来する蛍光であることが示唆された。また、すり潰した粉末へ CCl<sub>4</sub>、cyclohexane 溶媒蒸気を暴露すると、青色蛍光と近赤外蛍光の両方の発光強度が減弱し、始めの単結晶の蛍光スペクトルと類似した蛍光を示すことがわかった。一方で、すり潰し粉末に対する CCl<sub>4</sub>、cyclohexane 溶媒蒸気暴露による蛍光スペクトルの変化は、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、1,2-DCE、EtOH、THF、Et<sub>2</sub>O 溶媒蒸気暴露の場合と比べて遅いことがわかった。特に cyclohexane では、すりつぶし粉末に対する 3 時間の蒸気暴露では蛍光スペクトルに大きな変化は見られず、最初の結晶状態に近い蛍光スペクトルに戻るまで 96 時間の蒸気暴露が必要であった。この原因としては、**SL** のすり潰し粉末に溶媒が取り込まれる速度や再結晶化の速度が遅いことが考えられる。

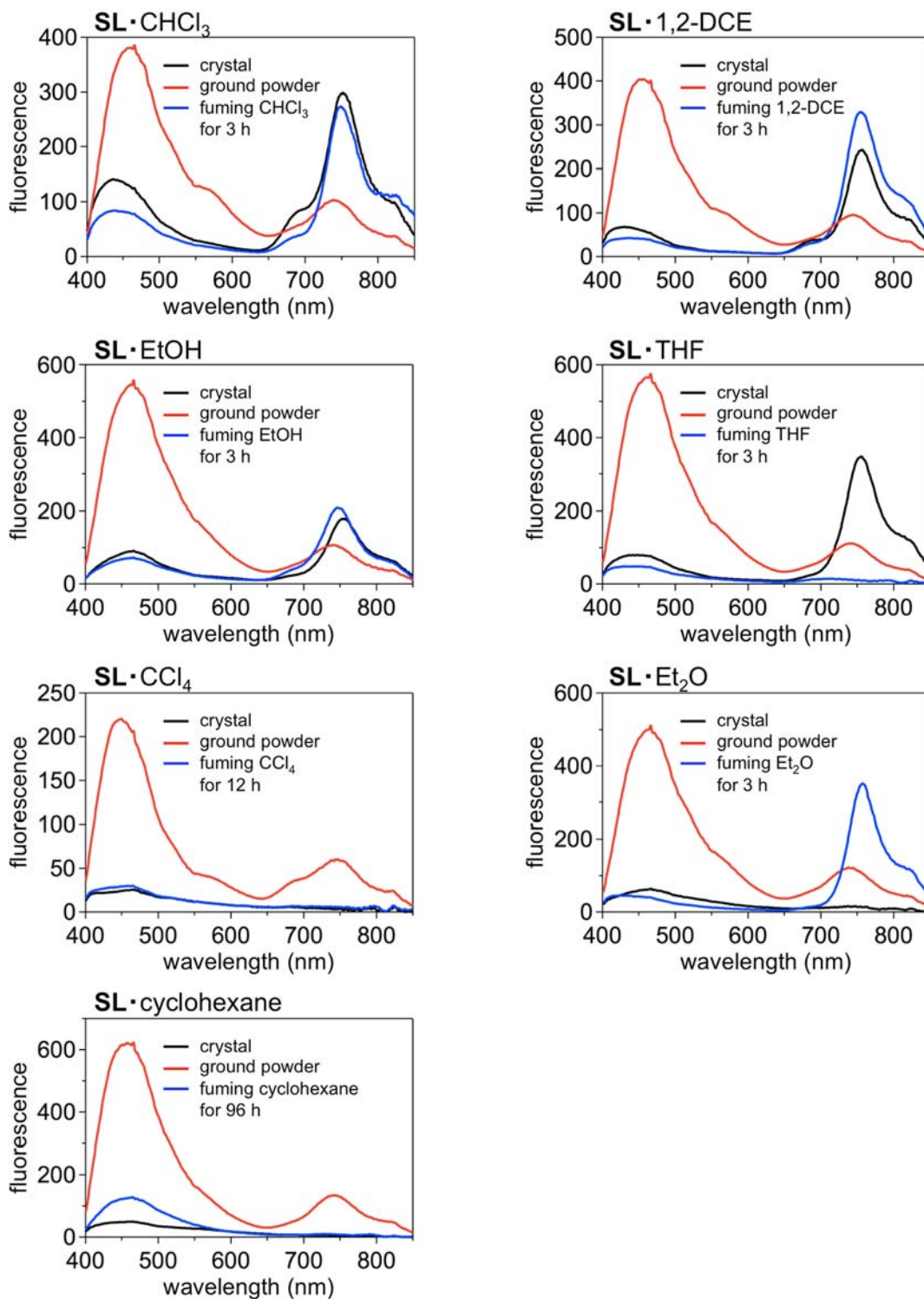
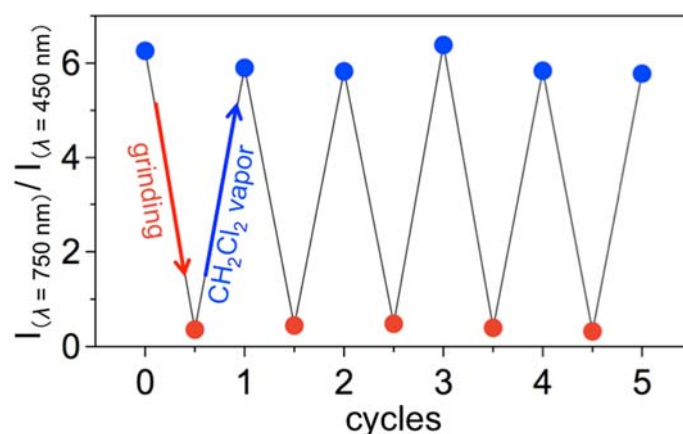


Figure 4-1-7. SL · CHCl<sub>3</sub> 結晶、SL · THF 結晶、SL · EtOH 結晶、SL · 1,2-DCE 結晶、SL · cyclohexane 結晶、SL · Et<sub>2</sub>O 結晶、SL · CCl<sub>4</sub> 結晶のすり潰し溶媒蒸気暴露による s 固体蛍光スペクトル固体蛍光スペクトルの変化。

最後に、機械的刺激による蛍光特性の変化の可逆性を検討した。**SL**・**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 結晶に対してすり潰しと **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 蒸気暴露を交互に 5 回行ったところ、青色蛍光 (450 nm) に対する近赤外蛍光 (750 nm) の強度比 ( $I_{(\lambda=750\text{nm})}/I_{(\lambda=450\text{nm})}$ ) は、機械的刺激に応じて可逆的に変化した (**Figure 4-1-8**)。



**Figure 4-1-8.** **SL**・**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 結晶のすり潰しと **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 蒸気暴露による蛍光変化の可逆性。

これらの結果から、**SL**・**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 結晶はすり潰しにより二量体の結晶構造が非晶質化し、単量体構造の存在量が増加することで、近赤外発光が減弱し青色発光が増大することがわかった。また <sup>1</sup>H-NMR 測定から、**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 蒸気の暴露により非晶質粉末中に **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 分子が取り込まれることで、二量体の結晶構造が再構築され近赤外発光が回復することが明らかになった。このように、**SL** は分子集積構造を変化させることで、蛍光特性を可逆的にスイッチング可能であることが示された。



## 第二節 本章のまとめ

SL の近赤外蛍光が分子集積構造に由来することに着目し、機械的な刺激で分子の蛍光特性が変化するメカノフルオロクロミック (MFC) 分子へ機能化する研究を行った。その結果、近赤外蛍光を示す全ての SL 結晶で、二量体構造に由来する近赤外蛍光が減弱し、単量体構造に由来する青色蛍光が増大する MFC が観測され、この蛍光の変化にはすり潰しによる二量体構造の崩壊が関与していることが明らかになった。また、二量体構造を形成する包接溶媒である  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{EtOH}$ 、 $1,2\text{-DCE}$  の溶媒蒸気を暴露すると、二量体構造の再構築が起こる結果、近赤外蛍光が再び増大することがわかった。このように、機械的な刺激と溶媒蒸気の暴露を組み合わせることによって、青色と近赤外の蛍光発光を可逆的に切り替え、有機蛍光分子では最大級の  $292\text{ nm}$  に及ぶ MFC を観測することに成功した。また本結果は、結晶構造によって分子の光異性化反応が異なれば MFC 分子として利用できることを示しており、光異性化前後の分子の  $\pi$  共役系の大きさを変えることで蛍光波長変化のチューニングも可能であると考えられる。以上より、分子集積構造によって光異性化反応が異なるフォトクロミック分子を用いることは、大きな波長変化を有する MFC 分子を開発する新たな設計指針となると考えられる。

## 総括

近赤外蛍光色素は、高い生体透過性<sup>1</sup>を有し、かつ NADPH などの自家蛍光に由来するバックグラウンドノイズの影響を受けにくい<sup>2</sup> ため、光イメージング<sup>3</sup> や光線力学療法<sup>4</sup>・酸素モニターなどの医療・ライフサイエンス分野で盛んに利用されている。さらに近年では、固体蛍光色素を用いて生体由来の成分を検出する研究など、固体状態の蛍光色素の開発が注目されている<sup>5,6</sup>。一方で、近赤外領域で発光する固体蛍光色素の開発、とりわけ外的な刺激により近赤外固体蛍光の ON/OFF を切り替えられるような近赤外固体クロミック分子の開発の成功例はほとんどない。そのため、近赤外固体蛍光色素の開発は、医療・ライフサイエンス分野での蛍光色素の新たなアプリケーションを創出する可能性を有しているため重要な課題である。そこで本研究では、スピロラクトン型アミノベンゾピラノキサテン系 (ABPX) 色素を用い、近赤外固体蛍光色素を開発し、クロミック特性を付与する研究に取り組んだ。

望みの蛍光特性を有する固体蛍光色素を開発するには、まず、単一分子状態での分子の電子基底状態や光励起状態を解明し光物性を明らかにすることが必須である。そこで第二章第一節では、単一分子状態におけるスピロラクトン型分子の光物性光物性の解明を目的に研究を行った。その結果、スピロラクトン型分子種は各種有機溶媒中において、溶媒極性に依存して光物性が変化するソルバトフルオロクロミズム (SFC) を示した。さらにこの SFC 蛍光は、励起状態で形成されるスピロラクトン型 ABPX の大きな永久電気双極子モーメントに起因することを明らかにした。また、アミン部位が環状構造を形成した *trans*-JUL では SFC に由来する蛍光に加え、凝集体に由来する青色発光が観測された。そこで、この 2 種類の発光を組み合わせることで、THF 溶媒中の微量の水分を定量的に、かつ目視で検出する蛍光センサーとしての利用法の開拓に成功した。本蛍光性水センサーは、既存の蛍光性水センサーと比較して二種類の蛍光波長を利用しているため目視で微量水分の有無を検出することが可能であり、THF 溶媒の簡易的な蛍光性水センサーとしての利用が期待できる。一方で、DMF や DMSO などの高極性溶媒中では SFC に由来する蛍光が弱いため、目視で微量水分の有無の識別はできなかった。したがって、今後は高極性溶媒中でも高い蛍光量子収率を有する分子の開発が必要である。

また、*trans*-JUL のナノ凝集体に由来する青色発光と SFC に由来する緑色蛍光の波長差を更に大きくし、目視での識別性を高めることも実際に応用するためには必要であると考えられる。

第二章第二節では分子集積状態のスピロラクトン型分子種の発光特性を調べた。一般的に固体状態の蛍光色素の発光波長や発光強度は色素の集積構造の影響を受けるため、結晶中での分子集積構造の多様性を創り出すために、アミン部位のアルキル鎖の長さが異なる誘導体を合成し、その固体発光特性を調べた。その結果、アミン部位にエチル基を有する *cis*-*N*-ethyl (SL) が固体状態で青色蛍光と近赤外蛍光の二種類の蛍光を有することがわかった。また近赤外蛍光には、光照射に伴う分子構造の変化が関与していることが示唆された。このように、スピロラクトン型分子種は固体状態で近赤外蛍光を示すことがわかったため、第三章ではこの近赤外蛍光のメカニズムの解明研究を行った。

第三章第二節では、SL の近赤外固体蛍光の由来を解明するために、まず SL の光反応を解明することを目的に研究を行った。その結果、SL は有色の双性イオン型分子種 (Z) に光異性化することがわかった。また SL の光異性化過程にはラジカル性分子種 (R) を経由する経路も存在することが R の捕捉実験から示された。一方で SL の光励起状態から、どのような光異性化経路がどのような比率で進行するのかは未だ不明であるため、時間分解分光法を利用した光励起状態の分子の解析や、計算化学を駆使した光異性化反応経路の解明が今後必要であると考えられる。

続いて、SL の近赤外固体蛍光を分子集積構造の面から調べた結果、近赤外蛍光には、発色団であるキサントレン環部位が近接した二量体構造を形成することが重要であることがわかった。この結果は、分子の集積構造によって分子の光異性化過程そのものを制御できる可能性を示しており、新たなフォトクロミック分子の開発や、様々な発色・発光を示す固体蛍光色素の開発に向けた知見として重要であると考えられる。一方で、SL 結晶において近赤外蛍光を示す本質的な分子の構造は不明であるため、結晶状態での光異性化の研究が必要である。

第四章では、SL の近赤外蛍光が結晶構造に依存するという知見を基に、すり潰しなどの機械的な刺激で分子の発光色を変化させるメカノフルオロクロミック (MFC) 分子へ機能化する研究を行った。そこで近赤外蛍光を示す SL の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 包接結晶を乳鉢上ですり潰して粉末にした結果、756 nm の近赤外蛍光が減弱し、464 nm の青色

蛍光が増大する MFC が観測された。また、この MFC には結晶構造の形成と崩壊が関与していることを明らかにした。また、二量体構造を形成する包接溶媒である  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{EtOH}$ 、 $1,2\text{-DCE}$  の溶媒蒸気を暴露すると、近赤外蛍光が再び増大することがわかった。このように、機械的な刺激と溶媒蒸気の暴露を組み合わせることによって、青色と近赤外の蛍光発光を可逆的に切り替え、有機蛍光分子では最大級の  $292\text{ nm}$  に及ぶ MFC を観測することに成功した。本結果は、可視光とヒトの目には見えない近赤外光を切り替えられるため、セキュリティ分野などへ応用が可能であると期待される。以上より、分子集積構造によって光異性化反応が異なるフォトクロミック分子を用いることは、大きな波長変化を有する MFC 分子の新たな設計指針となると考えられる。

以上本研究では、ABPX のスピロラクトン型分子種の発光メカニズムを解明する基礎研究に取り組み、溶液状態では SFC 蛍光とナノ凝集体に由来する発光を、分子集積状態では近赤外蛍光を見だし、その発光メカニズムを解明した。さらに、解明した発光機構を利用して、溶液状態では THF 溶媒中の水を検出する蛍光性水センサーへ展開し、分子集積状態では機械的な刺激により蛍光波長が大きく変化する MFC 分子へ展開した。一方で、スピロラクトン型 ABPX は溶液・固体の両状態で蛍光量子収率が低いため、蛍光性水センサーや MFC センサーとして利用するためには、構造修飾による蛍光量子収率の改善が必要である。またこの問題は、ABPX の発光効率を向上させる方法の他に、発光量子収率が大きな他の骨格の色素を用いることでも改善できると考えられる。ABPX の他にも、結晶状態で光異性化が進行するフォトクロミック分子には、ジアリールエテン<sup>7</sup> やヘキサアリールビスイミダゾール<sup>8</sup>、フリルフルギド<sup>9</sup>、サリチリデンアニリン<sup>10</sup> などが知られており、今後これら分子を母骨格とし、今回のような包接結晶による多結晶化により、同様の現象が観測できると期待される。

## 参考文献

1. Patterson, M. S.; Wilson, B. C.; Wyman, D. R. *Lasers in Med. Sci.* 1991, 6, 379-390.
2. Blacker, T. S.; Mann, Z. F.; Gale, J. E.; Ziegler, M.; Bain, A. J.; Szabadkai, G.; Duchon, M. *R. Nat. Commun.* **2014**, 5.
3. Uno, S.; Kamiya, M.; Yoshihara, T.; Sugawara, K.; Okabe, K.; Tharhan, M. C.; Fujita, H.; Funatsu, T.; Okada, Y.; Tobita, S.; Urano, Y. *Nat. Chem.* **2014**, 6, 681-689.
4. Wilson, B. C.; Patterson, M. S. *Phys. Med. Biol.* **1986**, 31, 327-360.
5. Gill, I.; Ballesteros, A. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, 42, 3264-3267.
6. Lee, K.; Povlich, L. K.; Kim, J. *Analyst* **2010**, 135, 2179-2189.
7. Irie, M.; Fulcaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174-12277.
8. Kishimoto, Y.; Abe, J. *J Am Chem Soc* 2009, 131, 4227.
9. Tomotsune, S.; Sekiya, T. *Eur. Phys. J. B* **2013**, 86.
10. Higelin, D.; Sixl, H. *Chem. Phys.* **1983**, 77, 391-400.

## 実験の部

### 実験で使用した試薬について

研究に用いた試薬は、和光純薬工業株式会社、ナカライテスク株式会社、東京化成株式会社、シグマアルドリッチ株式会社から購入し、市販のものをそのまま使用した。スペクトル測定および結晶作製に用いる溶媒は、ナカライテスク株式会社の蛍光分析用溶媒を用いた。

### 各種測定に使用した機器について

#### ■ 粉末 X 線回折測定

多層膜ミラーにより単色化した  $\text{CuK}\alpha$  線を用い、試料水平型強力 X 線回折装置 (RINT-TTR III) で測定した。

#### ■ $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$ NMR 測定

Varian 社の Unity INOVA (600 MHz) で測定した。測定溶媒には  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{THF-}d_8$  を用い、テトラメチルシラン (TMS) もしくは  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{THF}$  を内部標準として利用した。

#### ■ 熱重量 (TG) 測定示差熱分析 (DTA) 測定

SII 製の EXSTAR6000 TG/DTA6200 を利用して測定した。

#### ■ 発光量子収率と発光寿命の測定

溶液サンプルの蛍光量子収率は、HORIBA 社製の蛍光分光光度計 (FluoroMax-4) を利用し積分球を用いた絶対発光量子収率測定法にて測定した。また固体サンプルの蛍光量子収率は、浜松ホトニクス社製の C11347-01 Quantaurs-QY 絶対 PL 量子収率測定装置を用いて測定した。発光寿命は、浜松ホトニクス社製の C11367-24 Quantaurs-Tau 小型蛍光寿命測定装置を用いて測定した。

#### ■ 動的光散乱 (DLS) 測定

DLS による凝集体の検出は、マルバーン社製のゼータサイザーナノシリーズを利用した。測定は  $25^\circ\text{C}$  で行い、1 cm 角の専用の石英セル (PCS1115) を用いた。

### シリカゲルによる ABPX の異性体の分離について

ABPX の異性体混合物 (1 g) は、ワコーゲル (和光純薬工業株式会社) を用いたフラッシュカラムクロマトグラフィー ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  :  $\text{MeOH} = 99 : 1$  (v/v),  $\phi = 4$  cm,  $l = 10$  cm) により分離した。カラムクロマトグラフィーではまず *trans* 体をすべて

溶出させたのち、展開溶媒を  $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} = 9 : 1$  (v/v) とし、*cis* 体を単離した。単離した各異性体は  $\text{CHCl}_3 / \text{MeCN}$  の混合溶媒で再結晶化させることでピンク色の結晶性粉末として回収した。

## 吸収および発光スペクトルの測定について

### a. 溶液状態の測定

紫外可視吸収スペクトルの測定には、JASCO V-570 を用い、室温下、1 mm 間隔で吸収スペクトルを取得した。測定セルには層長 1 mm の石英製マッチングセル (GLサイエンス社製) を用いた。溶液の発光スペクトルの測定には日立ハイテクサイエンス社製の分光蛍光光度計 (F-4500、および F-7100) を用い、層長 5 mm の石英製表面測光セルおよび層長 1 cm の石英製の角セルを用いた。また、正確なスペクトルを得るため、ローダミン B 濃厚溶液と副標準光源を用いたスペクトル補正を行った。また、二次光などの散乱光の影響を抑制するため、励起光を遮断して蛍光波長のみを透過させるロングパスフィルター (Edmund 社製) を用いた。

### b. 固体サンプルの測定

紫外可視吸収スペクトルには、島津製作所の UV-1700 紫外可視分光光度計を用い、室温下、1 mm 間隔で反射スペクトルとして測定した。得られたサンプルの反射スペクトルのデータは、物質の反射率を吸収係数に変換するクベルカムンクの式を用いて吸収スペクトルに変換した。測定セルには層長 1 mm の石英製セルを用いた。結晶の発光スペクトルの測定には、F-4500 型を利用し、円形石英表面測光セルを用いて、室温下、1 mm 間隔で発光スペクトルを取得した。また、二次光などの散乱光の影響を抑制するため、励起光を遮断し蛍光波長のみを透過させるロングパスフィルター (Edmund 社製) を用いた。さらに、800 nm 以上の発光スペクトルの測定においては、1種類のロングパスフィルターでは 2次光を完全に除くことができなかったため、2種類のロングパスフィルターを用いた。これらの異なるロングパスフィルターを用いて測定したスペクトルは、近赤外発光の発光極大で規格化し、スペクトルの統合を行った。LEM スペクトルは、HITACHI F-4500 型を用い、円形石英表面測光セルを用いて、室温下、走査速度 30000 nm で蛍光側に 380 nm ロングパスフィルター (Edmund 社製) を用いて測定した。発光波長は 1 nm おきに、励起波長は 10 nm おきにそれぞれ走査した。

## 単結晶 X 線結晶構造解析について

X 線散乱情報はリガク社製 Rigaku Varimax により、グラファイトによる単色化を行った Mo-K $\alpha$  線源 ( $\lambda = 0.710747 \text{ \AA}$ ) を用い、110 K で測定した。Rigaku/MSC CrystalClear プログラムパッケージを用いてフレーム情報を積分後、データセットについて吸収補正を行った。すべての解析は Rigaku/MSC CrystalStructure プログラムパッケージを用いて行い、構造は直接法 (SIR2011)<sup>1</sup> を用いて解析し、全マトリックス最小二乗法 (SHELXL 2013)<sup>2</sup> により  $F^2$  の精密化を行った。異方性精密化を水素以外のすべての原子に対して適応し、すべての水素原子は計算によりその位置情報を決定した。構造の描画と座標計算はそれぞれ ORTEP<sup>3</sup> と PLATON<sup>4</sup> を用いて行った。

## 計算化学的手法について

密度汎関数計算は Gaussian09 を用いて行った<sup>5</sup>。基底状態の構造最適化は B3LYP 汎関数もしくは CAM-B3LYP 汎関数と 6-31(d,p) 基底関数により行った<sup>6</sup>。励起状態の構造、双極子モーメント、吸収波長、振動子強度は TD-DFT 法を用い、基底状態と同じレベルにより計算した。また、静電ポテンシャルマップ (ESP) の描画には GaussView 5 を用い、表面電荷は  $-44 \sim 28 \text{ kcal/mol}$  の範囲で示した。

## THF 溶媒中の水の定量法について

*trans*-JUL (2.5 mM) の母液 (1) の調製には和光純薬工業株式会社から購入した超脱水 THF 溶媒を用いた。また、超脱水 THF に水を加えることで 0.010–0.125 wt% の水を含む THF 溶媒 (2) を調製した。5 mL のメスフラスコに 1 mL の (1) と (2) を入れ、超脱水 THF でメスアップすることで目的分量の水を含んだ測定サンプル溶媒 (S) を調製した。調製した S は試験管に移し替えアルゴン置換し、室温下で 5 分間攪拌した。その後、305 nm の光励起による S の 520 nm の蛍光強度を測定した。また、超脱水 THF のみで調製したブランク溶液 (B) の蛍光強度も同様の方法により測定した。相対蛍光強度 (RFI : Relative Fluorescence Intensity) は  $(B-S)/S$  の式から求めた。0.1 wt% の水を含む溶液の日内相対標準偏差 ( $n = 6$ ) は標準偏差 (s) と算術平均 ( $\chi$ ) を用いて  $RSD = s/\chi \times 100$  の式から求めた。

## すり潰しおよび溶媒蒸気暴露の実験条件

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt の混合溶媒から作製した SL $\cdot$ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 粉末結晶 (約 100 mg) を、メノウ乳鉢上ですり潰し、一定時間ごとに粉末 X 線結晶構造解析を利用してすり潰



し粉末の結晶性を確認した。その結果、20 分間のすり潰しで完全に結晶構造が崩壊したことを確認したため、結晶のすり潰し時間は約 25 分とした。そしてこのすり潰した  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の粉末の固体発光スペクトルの測定と粉末 X 線構造解析を行った。また、力学的刺激による  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  すり潰し粉末中の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子の包接状態の変化を調べるために、 $\text{CDCl}_3$  を用いた  $^1\text{H-NMR}$  測定により  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の溶媒ピーク (5.30 ppm) の有無を調べた。続いて、すり潰した  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  のすり潰し粉末を、メノウ乳鉢ごとアルミホイルで遮光したガラス製の 1 L ビーカーの中に静置し、メノウ乳鉢の周りに約 10 mL の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶媒を流し込んだあとビーカーに蓋をすることで、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気を粉末に暴露した。3 時間後、ビーカーの中に静置していたメノウ乳鉢を取り出し、直ちに蒸気暴露した粉末の固体発光スペクトルの測定と粉末 X 線構造解析を行った。また、この溶媒蒸気を暴露した粉末の粉末 X 線構造解析から得られた回折パターンには再現性が得られた。次に、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  蒸気を暴露したことで  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  すり潰し粉末中の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分子の包接状態がどのように変化したかを調べるために、 $\text{CDCl}_3$  を用いた  $^1\text{H-NMR}$  測定により  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の溶媒ピーク (5.30 ppm) の有無を調べた。

最後に、約 500 mg の  $\text{SL} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の粉末結晶を用いて、すり潰しと  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶媒の暴露による分子パッキング構造と発光スペクトルの変化を調べる実験を 5 サイクル繰り返して行った。また、本実験は 1 日に 2 サイクル、計 3 日に分けて行った。

## 第二章 第一節の実験

### ■ $\mu_e$ の算出に使用した各種パラメータについて

**Table 1.** Catalán の溶媒パラメータ

	SP	SdP	SA	SB
toluene	0.782	0.284	0	0.128
benzene	0.793	0.27	0	0.124
1,4-dioxane	0.737	0.312	0	0.444
THF	0.714	0.634	0	0.591
AcOEt	0.656	0.603	0	0.542
CHCl <sub>3</sub>	0.783	0.614	0.047	0.071
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.761	0.769	0.04	0.178
1,2-DCE	0.771	0.742	0.03	0.126
DMA	0.763	0.987	0.028	0.65
DMF	0.759	0.977	0.031	0.613
DMSO	0.83	1	0.072	0.647
MeCN	0.645	0.974	0.044	0.286

**Table 2.** 各種溶媒の誘電率 ( $\epsilon$ ) と屈折率 ( $n$ ) および、Lippert-Mataga 理論、Bilot-Kawski 理論、 $E_T^N$  値の解析で使用した溶媒パラメータについて

	$\epsilon$	$n$	$f_{LM}(\epsilon, n)$	$f_{BK}(\epsilon, n)$	$g_{BK}(n)$	$E_T^N$
toluene	2.379	1.496	-0.071	0.029	0.335	0.099
benzene	2.283	1.501	-0.083	0.006	0.338	0.111
1,4-dioxane	2.219	1.422	-0.042	0.044	0.286	0.164
THF	7.520	1.407	0.150	0.547	0.276	0.207
AcOEt	6.081	1.372	0.150	0.493	0.253	0.228
CHCl <sub>3</sub>	4.807	1.445	0.079	0.371	0.302	0.259
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.930	1.424	0.153	0.590	0.288	0.309
1,2-DCE	10.42	1.444	0.152	0.624	0.301	0.327
DMA	38.85	1.437	0.206	0.839	0.296	0.377
DMF	36.70	1.430	0.209	0.836	0.292	0.386
DMSO	47.24	1.479	0.184	0.841	0.324	0.444
MeCN	36.64	1.344	0.261	0.861	0.234	0.406

### ■ Bilot-Kawski 理論の導出について

Bilot-Kawski 理論では (1) と (2) の式を用い、各溶媒中における光物性値をプロットすることで  $m_1$  と  $m_2$  を求める。

$$\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}} = m_1 \cdot f_{\text{BK}}(\varepsilon, n) + \text{const.} \quad (1)$$

$$\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{fl}} = -m_2 \cdot [f_{\text{BK}}(\varepsilon, n) + 2g_{\text{BK}}(n)] + \text{const.} \quad (2)$$

上記式において、 $\lambda_{\text{abs}}$  と  $\lambda_{\text{fl}}$  は吸収と蛍光発光の極大波長を示し、 $f_{\text{BK}}(\varepsilon, n)$  と  $g_{\text{BK}}(n)$  は式 (3) と (4) で表される。

$$f_{\text{BK}}(\varepsilon, n) = \frac{\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}}{\left(1 - \frac{2\alpha}{a^3} \cdot \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right) \left(1 - \frac{2\alpha}{a^3} \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)^2} \quad (3)$$

$$g_{\text{BK}}(n) = \frac{\frac{n^2-1}{2n^2+1} \left(1 - \frac{\alpha}{a^3} \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)}{\left(1 - \frac{2\alpha}{a^3} \cdot \frac{n^2-1}{2n^2+1}\right)^2} \quad (4)$$

上記の式において、 $\alpha$  はスピロラクトン型分子種の誘電率を、 $a$  は分子半径をそれぞれ示す。 $a$  は式 (5) から真密度測定で得られた値 (SL: 1.23 g/cm<sup>3</sup>, *trans-N-ethyl*: 1.25 g/cm<sup>3</sup>) を利用して算出した ( $a = \text{SL: } 5.98 \text{ \AA}$ , *trans-N-ethyl*: 5.95 \AA)。また  $\varepsilon$  と  $n$  は溶媒分子の誘電率と屈折率を示す。

$$a = \left( \frac{3M}{4\pi d N_a} \right)^{1/3} \quad (5)$$

式 (5) において、 $M$  と  $d$  はそれぞれスピロラクトン型分子種の分子量と真密度を示し、 $N_A$  はアボガドロ数を表す。また、式 (3) で溶質 (スピロラクトン型分子種) の分極率を無視すると (6) で示した Lippert-Mataga の式になる。

$$f_{\text{LM}}(\varepsilon, n) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (6)$$

また、溶質の分極率項 ( $2\alpha/a^3$ ) を 1 に近似すると、式 (3)、(4) は以下のように簡略化される。

$$f_{\text{BK}}(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (7)$$

$$g_{\text{BK}}(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \quad (8)$$

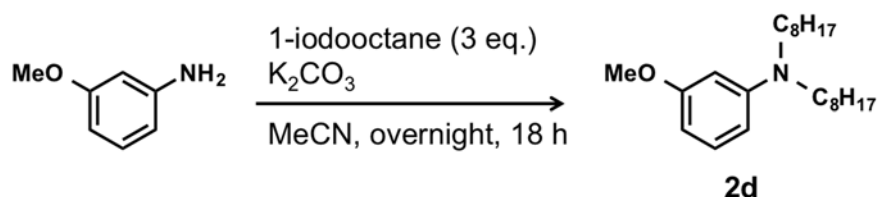
プロットの傾きである  $m_1$  と  $m_2$  を用いることで、式 (9)、(10) から  $\mu_e$  が算出される。

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (9)$$

$$m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \quad (10)$$

## 第二章 第二節の実験

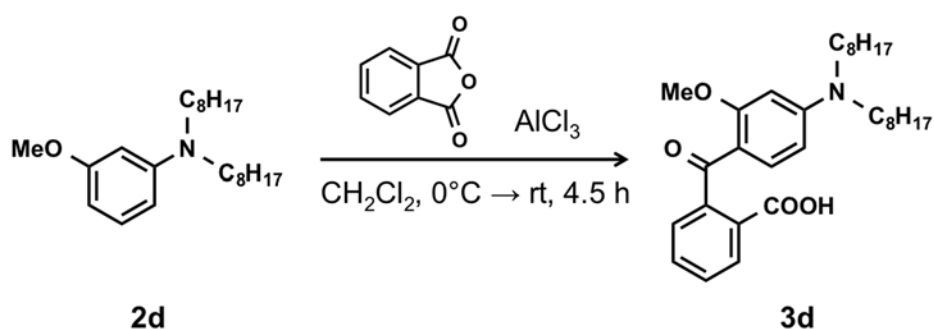
### 2d の合成



3-Methoxyaniline (4.27 g, 34.7 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 g, 72.4 mmol)、1-Iodooctane (25 g, 104 mmol) に、MeCN (100 ml, ナカライテスク株式会社) を加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら終夜加熱還流を行った。反応溶液を室温まで戻し、水を加えることで反応を停止した。溶媒留去したのち K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> をろ過により取り除き、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液で 3 回抽出した。有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ろ過し、溶媒留去したのち、AcOEt / hexane 混合溶液 (1 : 99 v/v) を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、無色のオイル状液体 **2d** (12.9 g, quant.) を得た。

Compound **2d**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): δ 7.12 (dd, 1 H, *J* = 8.4, 8.4 Hz), 6.29 (dd, 1 H, *J* = 8.4, 2.4 Hz), 6.22 (dd, 1 H, *J* = 7.8, 1.8 Hz), 6.20 (dd, 1 H, *J* = 2.4, 2.4 Hz), 3.80 (s, 3 H), 3.21-3.28 (m, 4 H), 1.54-1.63 (m, 4 H), 1.25-1.37 (m, 20 H), 0.87-0.94 (m, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): δ 160.98, 149.69, 129.93, 105.12, 99.77, 98.39, 55.16, 51.28, 31.98, 29.65, 29.48, 27.42, 27.34, 22.80, 14.24. HRMS (EI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>41</sub>NO [M]<sup>+</sup>: 347.3188, Found 347.3180. IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2928, 1612, 1501, 1465, 1369, 1167.

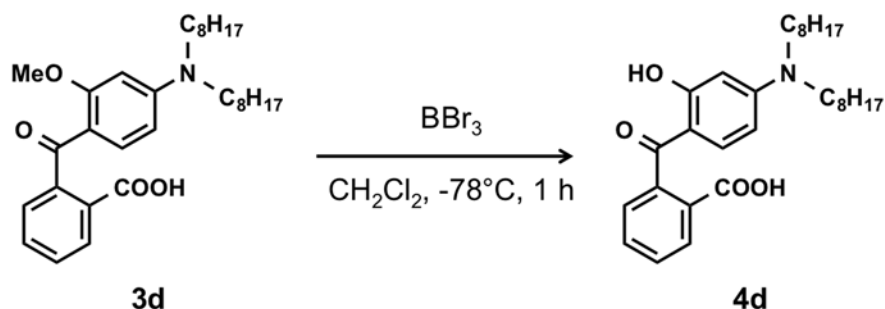
### 3d の合成



Phthalic anhydride (2.13 g, 14.4 mmol) と無水  $\text{AlCl}_3$  (3.84 g, 28.8 mmol) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml, ナカライテスク株式会社) に溶解させ、窒素雰囲気下 20 分間  $0^\circ\text{C}$  で攪拌した。その後、**2d** (5.00 g, 14.4 mmol) を加え、窒素雰囲気下、室温下で 4.5 時間攪拌した。氷冷下 6 M の HCl 水溶液を加え 10 分間攪拌することで反応を終結した。その後、反応溶液を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で 3 回抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過し、溶媒留去したのち、AcOEt / hexane 混合溶液 (20 : 80 v/v) を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色のオイル状液体 **3d** (1.42 g, 20%) を得た。

Compound **3d**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  8.03 (d, 1 H,  $J = 7.8$  Hz), 7.64 (d, 1 H,  $J = 8.4$  Hz), 7.53 (dd, 1 H,  $J = 7.5, 7.5$  Hz), 7.44 (dd, 1 H,  $J = 7.5, 7.5$  Hz), 7.27-7.34 (m, 1 H), 6.21 (d, 1 H,  $J = 8.4$  Hz), 5.97 (s, 1 H), 3.56 (s, 3 H), 3.27-3.34 (m, 4 H), 1.56-1.65 (m, 4 H), 1.21-1.35 (m, 20 H), 0.88 (t, 6 H,  $J = 6.9$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  194.40, 169.59, 162.41, 153.77, 145.98, 134.74, 132.31, 130.84, 128.38, 127.82, 127.49, 114.27, 104.13, 93.85, 55.35, 51.33, 31.94, 29.85, 29.55, 29.41, 27.42, 27.24, 22.78, 22.26, 14.24. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{NO}_4$   $[\text{M}]^+$ : 495.3349, Found 495.3355. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2920, 1724, 1082.

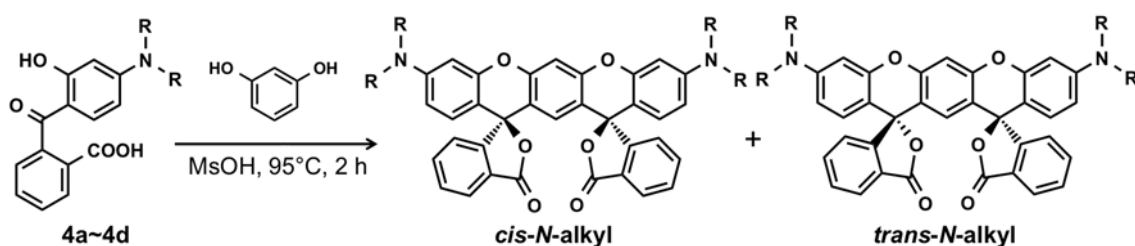
#### 4d の合成



**3d** (3.50 g, 7.06 mmol) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml, ナカライテスク株式会社) に溶解させた溶液を、窒素雰囲気下で  $-78^\circ\text{C}$  に冷却し、 $\text{BBr}_3$  (1 M) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (35.3 ml, 35.3 mmol) を加え 1 時間攪拌した。反応溶液を  $0^\circ\text{C}$  まで昇温の後、ゆっくりと水を加えて反応を停止させた。溶媒留去したのち、AcOEt / hexane 混合溶液 (20 : 80 v/v) を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色の粘稠液体 **4d** (2.71 g, 80%) を得た。

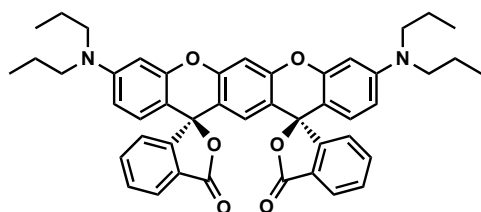
Compound **4d**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  12.56 (s, 1 H), 8.10 (dd, 1 H,  $J = 7.8, 1.2$  Hz), 7.61 (ddd, 1 H,  $J = 7.8, 7.8, 1.2$  Hz), 7.52 (ddd, 1 H,  $J = 8.1, 8.1, 0.6$  Hz), 7.35 (dd, 1 H,  $J = 7.5, 0.9$  Hz), 6.86 (d, 1 H,  $J = 9.6$  Hz), 6.11 (d, 1 H,  $J = 2.4$  Hz), 6.01 (dd, 1 H,  $J = 9.0, 2.4$  Hz), 3.22-3.32 (m, 4 H), 1.53-1.65 (m, 4 H), 1.20-1.36 (m, 20 H), 0.87 (t, 6 H,  $J = 6.9$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  198.32, 170.47, 165.56, 154.49, 141.37, 134.68, 132.82, 131.24, 129.25, 128.22, 127.92, 109.97, 104.06, 97.33, 51.28, 31.91, 29.53, 29.41, 27.48, 27.17, 22.75, 14.22. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_4$   $[\text{M}]^+$ : 489.3192, found: 481.3189. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3397, 2924, , 1632, 1346.

## *N,N*-dialkyl 誘導体の合成



4a~4d (2.0 eq.) と resorcinol (1.0 eq.) の混合粉末に MeSO<sub>3</sub>H を加え窒素雰囲気下、95°C で 2 時間加熱攪拌した。反応溶液に水を加え反応を停止した後、CHCl<sub>3</sub> と水酸化ナトリウム水溶液を順次加え 20 分間攪拌して溶液を中和した。その後、CHCl<sub>3</sub> で 3 回抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過し、溶媒留去したのち、CHCl<sub>3</sub> / MeOH 混合溶液 (99 : 1 v/v) を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。この時、先に流出する *trans-N-alkyl* を回収し、その後、MeOH の割合を増やし展開溶媒の極性を上げる (CHCl<sub>3</sub> : MeOH = 95 : 5 v/v) ことで、*cis-N-alkyl* を回収した。最後に溶媒留去後の粉末を MeCN で再結晶することで、白色粉末の各 ABPX 誘導体を得た。また、*cis-N-alkyl* と *trans-N-alkyl* の収率は <sup>1</sup>H-NMR のピーク強度から決定した。

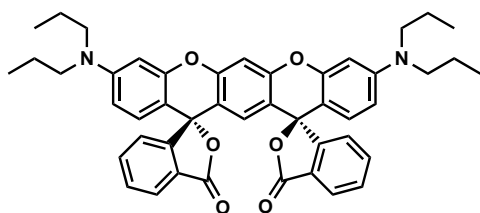
### *cis-N-propyl*:



White powder. Yield: 29%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): δ 7.79-7.83 (m, 2 H), 7.40-7.45 (m, 4 H), 7.14 (s, 1 H), 6.89-6.94 (m, 2 H), 6.46 (d, 2 H, *J* = 9.0 Hz), 6.44 (d, 2 H, *J* = 3.0 Hz), 6.29 (dd, 2 H, *J* = 9.0, 3.0 Hz), 5.97 (s, 1 H), 3.10-3.30 (m, 8 H), 1.52-1.68 (m, 8 H), 0.92 (t, 12 H, *J* = 7.5 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): δ 168.93, 153.39, 153.17, 152.16, 150.25, 134.18, 129.35, 128.65, 128.62, 127.40, 124.97, 123.53, 116.40, 108.68, 105.15, 104.37, 97.89, 83.37, 52.95, 20.43, 11.51. HRMS (ESI) calcd for C<sub>46</sub>H<sub>45</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: 721.3272, Found 721.3274. IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2961, 2874, 1767, 1616, 1209, 1105.

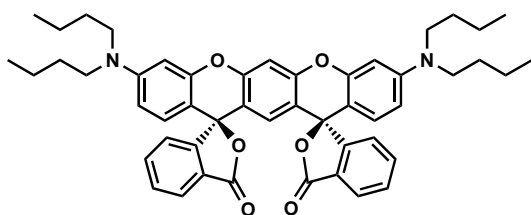


***trans*-N-propyl:**



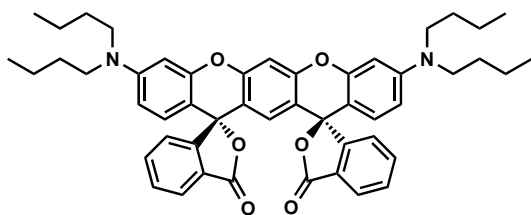
White powder. Yield: 30%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.78 (dd, 2 H,  $J = 6.9, 0.9$  Hz), 7.60 (ddd, 2 H,  $J = 7.5, 7.5, 1.2$  Hz), 7.50 (ddd, 2 H,  $J = 7.7, 7.7, 0.6$  Hz), 7.11-7.15 (m, 2 H), 7.13 (s, 1 H), 6.47 (d, 2 H,  $J = 8.4$  Hz), 6.43 (d, 2 H,  $J = 2.4$  Hz), 6.29 (dd, 2 H,  $J = 9.0, 2.4$  Hz), 6.03 (s, 1 H), 3.16-3.30 (m, 8 H), 1.54-1.68 (m, 8 H), 0.93 (t, 12 H,  $J = 7.5$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  169.30, 153.35, 152.94, 152.09, 150.25, 135.14, 129.79, 128.71, 127.89, 126.84, 124.63, 124.14, 116.40, 108.72, 105.01, 104.27, 96.85, 83.70, 52.97, 20.45, 11.53. HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ : 721.3272, Found 721.3274. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2961, 2872, 1765, 1618, 1209, 1107.

***cis*-N-butyl:**



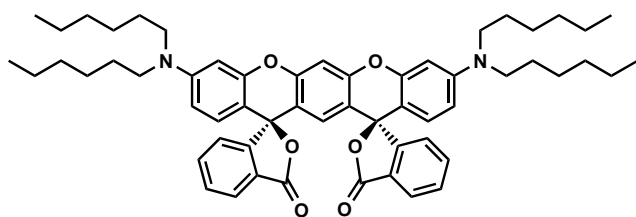
White powder. Yield: 26%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.79-7.82 (m, 2 H), 7.40-7.45 (m, 4 H), 7.15 (s, 1 H), 6.90-6.94 (m, 2 H), 6.48 (d, 2 H,  $J = 8.4$  Hz), 6.44 (d, 2 H,  $J = 3.0$  Hz), 6.29 (dd, 2 H,  $J = 9.3, 2.4$  Hz), 5.97 (s, 1 H), 3.22-3.30 (m, 8 H), 1.52-1.60 (m, 8 H), 1.30-1.38 (m, 8 H), 0.95 (t, 12 H,  $J = 7.2$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  168.92, 153.40, 153.17, 152.15, 150.21, 134.18, 129.34, 128.65, 128.61, 127.42, 124.96, 123.53, 116.40, 108.66, 105.10, 104.40, 97.86, 83.40, 50.92, 29.39, 20.40, 14.10. HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ : 777.3898, Found 777.3904. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2957, 2932, 1775, 1616, 1200, 1103.

***trans-N-butyl:***



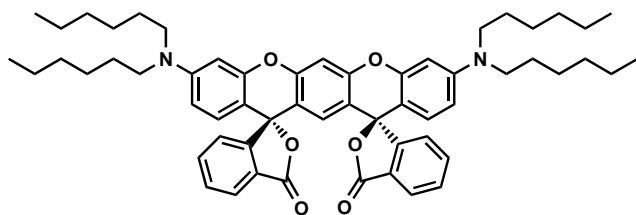
White powder. Yield: 27%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.77-7.80 (m, 2 H), 7.61 (ddd, 2 H,  $J = 7.2, 7.2, 1.0$  Hz), 7.51 (ddd, 2 H,  $J = 7.5, 7.5, 0.6$  Hz), 7.14 (s, 1 H), 7.12-7.15 (m, 2 H), 6.48 (d, 2 H,  $J = 9.0$  Hz), 6.44 (d, 2 H,  $J = 2.4$  Hz), 6.30 (dd, 2 H,  $J = 9.0, 3.0$  Hz), 6.04 (s, 1 H), 3.23-3.30 (m, 8 H), 1.53-1.62 (m, 8 H), 1.30-1.39 (m, 8 H), 0.95 (t, 12 H,  $J = 7.5$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  169.25, 153.31, 152.91, 152.06, 150.18, 135.09, 129.75, 128.68, 127.83, 126.81, 124.58, 124.10, 116.37, 108.66, 104.92, 104.25, 97.76, 83.68, 50.89, 29.37, 20.39, 14.08. HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ : 777.3898, Found 777.3917. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2927, 2870, 1769, 1616, 1200, 1105.

***cis-N-hexyl:***



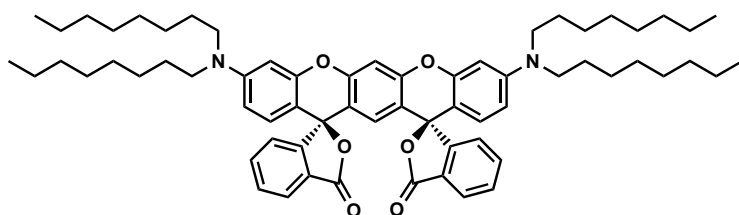
White powder. Yield: 17%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.78-7.83 (m, 2 H), 7.40-7.46 (m, 4 H), 7.15 (s, 1 H), 6.90-6.95 (m, 2 H), 6.47 (d, 2 H,  $J = 9.6$  Hz), 6.43 (d, 2 H,  $J = 2.4$  Hz), 6.29 (dd, 2 H,  $J = 9.3, 2.1$  Hz), 5.98 (s, 1H), 3.20-3.30 (m, 8 H), 1.52-1.62 (m, 8 H), 1.26-1.37 (m, 24 H), 0.86-0.92 (m, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  168.91, 153.38, 153.17, 152.12, 150.17, 134.18, 129.34, 128.65, 128.60, 127.40, 124.93, 123.53, 116.39, 108.62, 105.06, 104.38, 97.82, 83.39, 51.18, 31.78, 27.19, 26.86, 22.77, 14.15. HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ : 889.5150, Found 889.5166. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2955, 2930, 1767, 1618, 1190, 1105.

***trans-N-hexyl:***



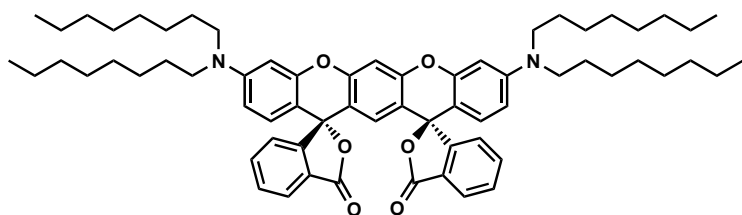
White powder. Yield: 18%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.77-7.80 (m, 2 H), 7.61 (ddd, 2 H,  $J = 7.5, 7.5, 1.4$  Hz), 7.51 (ddd, 2 H,  $J = 7.5, 7.5, 0.6$  Hz), 7.15 (s, 1 H), 7.12-7.16 (m, 2 H), 6.48 (d, 2 H,  $J = 9.0$  Hz), 6.43 (d, 2 H,  $J = 2.4$  Hz), 6.30 (dd, 2 H,  $J = 9.0, 2.4$  Hz), 6.04 (s, 1 H), 3.21-3.30 (m, 8 H), 1.52-1.63 (m, 8 H), 1.27-1.37 (m, 24 H), 0.86-0.94 (m, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  169.25, 153.32, 152.91, 152.06, 150.17, 135.09, 129.74, 128.68, 127.83, 126.83, 124.59, 124.11, 116.38, 108.65, 104.91, 104.26, 97.76, 83.68, 51.18, 31.78, 27.20, 26.86, 22.77, 14.15. HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ : 889.5150, Found 889.5178. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2926, 2858, 1768, 1616, 1190, 1107.

***cis-N-octyl:***



White powder. Yield: 17%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.78-7.84 (m, 2 H), 7.40-7.46 (m, 4 H), 7.15 (s, 1 H), 6.90-6.95 (m, 2 H), 6.47 (d, 2 H,  $J = 9.0$  Hz), 6.43 (d, 2 H,  $J = 2.4$  Hz), 6.29 (dd, 2 H,  $J = 9.3, 2.7$  Hz), 5.98 (s, 1 H), 3.20-3.30 (m, 8 H), 1.52-1.62 (m, 8 H), 1.21-1.36 (m, 40 H), 0.89 (t, 12 H,  $J = 7.2$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  168.90, 153.38, 153.17, 152.15, 150.18, 134.16, 129.34, 128.65, 128.60, 127.41, 124.93, 123.52, 116.39, 108.63, 105.06, 104.36, 97.83, 83.38, 51.18, 31.92, 29.55, 29.41, 27.23, 27.20, 22.75, 14.22. HRMS (FAB) calcd for  $\text{C}_{66}\text{H}_{85}\text{N}_2\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ : 1001.6402, Found 1001.6414. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2926, 2854, 1764, 1618, 1107.

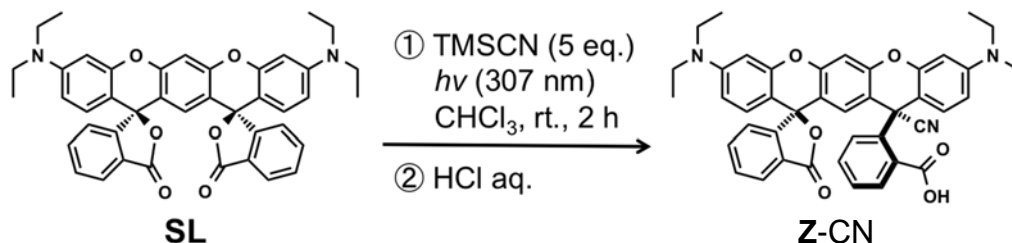
*trans-N-octyl:*



White powder. Yield: 18%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): δ 7.76-7.80 (m, 2 H), 7.61 (ddd, 2 H, *J* = 7.5, 7.5, 0.6 Hz), 7.51 (ddd, 2 H, *J* = 7.5, 7.5, 0.6 Hz), 7.15 (s, 1 H), 7.12-7.16 (m, 2 H), 6.49 (d, 2 H, *J* = 9.0 Hz), 6.44 (d, 2 H, *J* = 2.4 Hz), 6.30 (dd, 2 H, *J* = 9.0, 2.4 Hz), 6.06 (s, 1 H), 3.21-3.32 (m, 8 H), 1.53-1.64 (m, 8 H), 1.20-1.40 (m, 40 H), 0.89 (t, 12 H, *J* = 7.2 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz): δ 169.15, 153.25, 152.86, 152.01, 150.10, 135.02, 129.68, 128.62, 127.77, 126.78, 124.52, 124.03, 116.34, 108.60, 104.87, 104.17, 97.70, 83.59, 51.11, 31.85, 29.49, 29.34, 27.18, 27.13, 22.69, 14.15. HRMS (FAB) calcd for C<sub>66</sub>H<sub>85</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup>: 1001.6402, Found 1001.6432. IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2926, 2855, 1763, 1616, 1105.

### 第三章 第二節の実験

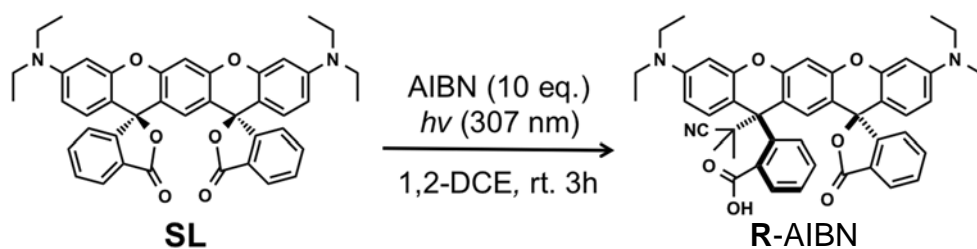
#### Z-CN の合成



**SL** (13.2 mg, 20  $\mu\text{mol}$ ) を 20 ml の  $\text{CHCl}_3$  溶液に溶かした後、5 当量の TMSCN (12.4  $\mu\text{L}$ ) を加え、アルゴン雰囲気下、溶液に 300 nm の紫外光を 2 時間照射した。反応後の溶液に希塩酸を加え 10 分攪拌後、 $\text{CHCl}_3$  で有機層を抽出し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ろ過し、溶媒留去したのち、この溶液を  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  混合溶液 (95 : 5 v/v) を用いて薄層クロマトグラフィーで精製することで、白色粉末 **Z-CN** (2.1 mg, 15%) を得た。

Compound **Z-CN**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{THF-}d_8$ , 600 MHz):  $\delta$  7.83-7.89 (m, 2 H), 7.45-7.49 (m, 2 H), 7.24 (dt, 1 H,  $J = 7.8, 1.2$  Hz), 7.11 (dt, 1 H,  $J = 7.8, 1.2$  Hz), 6.97-7.01 (m, 2 H), 6.92-6.95 (m, 1 H), 6.86 (d, 1 H,  $J = 9$  Hz), 6.53 (d, 1 H,  $J = 9$  Hz), 6.43-6.48 (m, 2 H), 6.36 (dd, 1 H,  $J = 8.4, 2.7$  Hz), 6.32 (dd, 1 H,  $J = 8.7, 2.7$  Hz), 6.30 (s, 1 H), 3.28-3.40 (m, 8 H), 1.10-1.20 (m, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  172.63, 169.76, 153.52, 152.72, 152.23, 151.89, 151.57, 149.70, 149.47, 147.89, 134.54, 132.99, 131.52, 130.66, 130.54, 129.66, 129.55, 128.96, 127.73, 127.63, 125.94, 124.85, 123.87, 122.03, 115.14, 111.25, 108.46, 108.34, 105.49, 103.71, 98.92, 97.87, 84.69, 44.59, 44.49, 12.74, 12.70, 12.62. HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ : 692.2760, Found 692.2755. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2972, 2854, 1767, 1616.

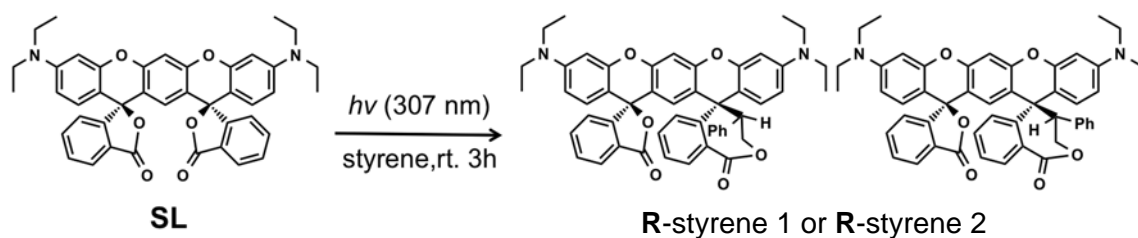
## R-AIBN の合成



SL (66.4 mg, 100  $\mu$ mol) を 10 ml の 1,2-DCE 溶液に溶かした後、10 当量の AIBN (164 mg) を加え、アルゴン雰囲気下、1,2-DCE 溶液に 300 nm の紫外光を 2 時間照射した。反応後の溶液を  $\text{CHCl}_3$  / MeOH 混合溶液 (95 : 5 v/v) を用いて薄層クロマトグラフィーで精製することで、白色粉末 R-AIBN (8.1 mg, 11%) を得た。

Compound R-AIBN:  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ , 600 MHz):  $\delta$  7.83 (d, 1 H,  $J = 7.2$  Hz), 7.65 (dd, 1 H,  $J = 7.8, 1.2$  Hz), 7.50 (t, 2 H,  $J = 7.2$  Hz), 7.43 (dt, 2 H,  $J = 7.2, 1.0$  Hz), 7.24 (t, 1 H,  $J = 7.5$  Hz), 7.12 (dt, 1 H,  $J = 7.5, 2.4$  Hz), 7.01 (dt, 1 H,  $J = 7.5, 1$  Hz), 6.82-6.92 (m, 4 H), 6.73 (d, 1 H,  $J = 8.4$  Hz), 6.58 (s, 1 H), 6.49 (d, 1 H,  $J = 2.4$  Hz), 6.47 (d, 1 H,  $J = 9.6$  Hz), 6.41 (d, 1 H,  $J = 1.8$  Hz), 6.35 (dd, 2 H,  $J = 8.4, 2.4$  Hz), 6.28-6.32 (m, 2 H), 3.30-3.42 (m, 8 H), 1.40 (s, 6 H), 1.10-1.17 (m, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ , 150 MHz):  $\delta$  169.40, 168.90, 154.12, 153.50, 153.28, 152.79, 152.67, 152.15, 150.36, 150.03, 148.74, 138.13, 132.49, 131.83, 131.16, 130.87, 130.45, 130.14, 129.97, 129.58, 128.82, 128.67, 126.10, 125.90, 124.85, 124.66, 123.95, 116.55, 112.00, 109.10, 108.91, 106.88, 103.78, 99.25, 98.42, 83.67, 68.21, 44.07, 44.98, 44.83, 37.81, 35.10, 30.73, 26.37, 21.39, 12.96, 12.81. LRMS (FAB $^+$ ) Found 735. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2972, 1765, 1618.

## R-styrene 1、R-styrene 2 の合成



**SL** (132 mg, 1.5 mmol) を 50 ml の styrene (東京化成株式会社) に溶解し、アルゴン雰囲気下、300 nm の紫外光を 2 時間照射した。反応後の溶液を  $\text{CHCl}_3$  溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで目的物周辺のスポットを回収後、 $\text{CHCl}_3$  / MeOH 混合溶液 (97 : 3 v/v) を用いて薄層クロマトグラフィーで精製することで、ピンク色粉末の **R-styrene 1** (7.8 mg, 5.1%)、**R-styrene 2** (3.4 mg, 2.2%) を得た。

Compound **R-styrene 1**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.82-7.87 (m, 2 H), 7.43-7.49 (m, 2 H), 7.12-7.17 (m, 2 H), 7.00-7.05 (m, 2 H), 6.94-7.00 (m, 3 H), 6.87 (dd, 1 H,  $J = 8.1, 0.9$  Hz), 6.57 (d, 1 H,  $J = 9.0$  Hz), 6.56 (s, 1 H), 6.50 (d, 1 H,  $J = 9.0$  Hz), 6.46 (d, 1 H,  $J = 8.4$  Hz), 6.36 (dd, 1 H,  $J = 9.3, 2.7$  Hz), 6.31 (dd, 1 H,  $J = 9.0, 2.4$  Hz), 6.13 (s, 1 H), 5.98-6.04 (m, 3 H), 4.71 (dd, 1 H,  $J = 11.4, 7.2$  Hz), 4.26 (d, 1 H,  $J = 12.0$  Hz), 3.57 (d, 1 H,  $J = 7.2$  Hz), 3.22-3.42 (m, 8 H), 1.18 (t, 6 H,  $J = 6.9$  Hz), 1.13 (t, 7.2 H,  $J = 12.0$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  170.51, 169.59, 153.44, 153.07, 153.02, 151.62, 151.46, 149.78, 148.03, 146.32, 138.83, 135.23, 134.55, 132.89, 131.36, 131.02, 129.77, 129.50, 129.34, 129.21, 129.03, 128.9, 128.80, 128.50, 128.42, 127.40, 127.02, 126.80, 124.86, 123.89, 123.64, 115.03, 114.75, 108.65, 108.60, 104.68, 103.11, 97.75, 97.40, 68.22, 60.43, 54.38, 44.61, 44.49, 12.62, 12.56. HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$ : 769.3277, Found 769.3272. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2970, 2872, 1765, 1616.

Compound **R-styrene 2**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.94 (d, 1 H,  $J = 9.0$  Hz), 7.90 (dd, 1 H,  $J = 8.4, 1.8$  Hz), 7.48-7.53 (m, 1 H), 7.35 (dt, 1 H,  $J = 7.5, 1.2$  Hz), 7.11-7.21 (m, 3 H), 6.92-7.02 (m, 3 H), 6.76 (d, 1 H,  $J = 7.8$  Hz), 6.71 (d, 1 H,  $J = 9.0$  Hz), 6.61 (s, 1 H), 6.52 (d, 1 H,  $J = 9.0$  Hz), 6.44 (d, 1 H,  $J = 1.8$  Hz), 6.35 (dd, 1 H,  $J = 8.7, 2.7$  Hz), 6.32 (dd, 1 H,  $J = 9.0, 2.4$  Hz), 6.04 (d, 1 H,  $J = 7.2$  Hz), 6.01 (d, 1 H,  $J = 2.4$  Hz), 5.85 (s, 1 H), 5.07 (dd, 1 H,  $J = 6.6, 6.0$  Hz), 4.23 (d, 1 H,  $J = 12.0$  Hz), 3.43 (d, 1 H,  $J = 6.6$  Hz), 3.23-3.41 (m, 8 H), 1.08-1.23 (m, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  169.23, 168.99, 153.59, 153.27, 152.06,

151.73, 151.64, 149.73, 148.32, 147.20, 138.77, 135.59, 134.18, 133.38, 131.59, 130.94, 130.37, 129.50, 129.28, 129.00, 128.86, 127.67, 127.32, 126.98, 126.75, 126.47, 125.17, 123.44, 116.18, 112.20, 108.34, 107.74, 105.47, 102.92, 98.11, 97.85, 68.42, 60.38, 54.77, 44.62, 44.62, 44.55, 44.1, 12.61, 12.58, 12.54. HRMS (ESI) calcd for  $C_{50}H_{45}N_2O_6$   $[M]^+$ : 769.3277, Found 769.3272. IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2970, 1766, 1614.



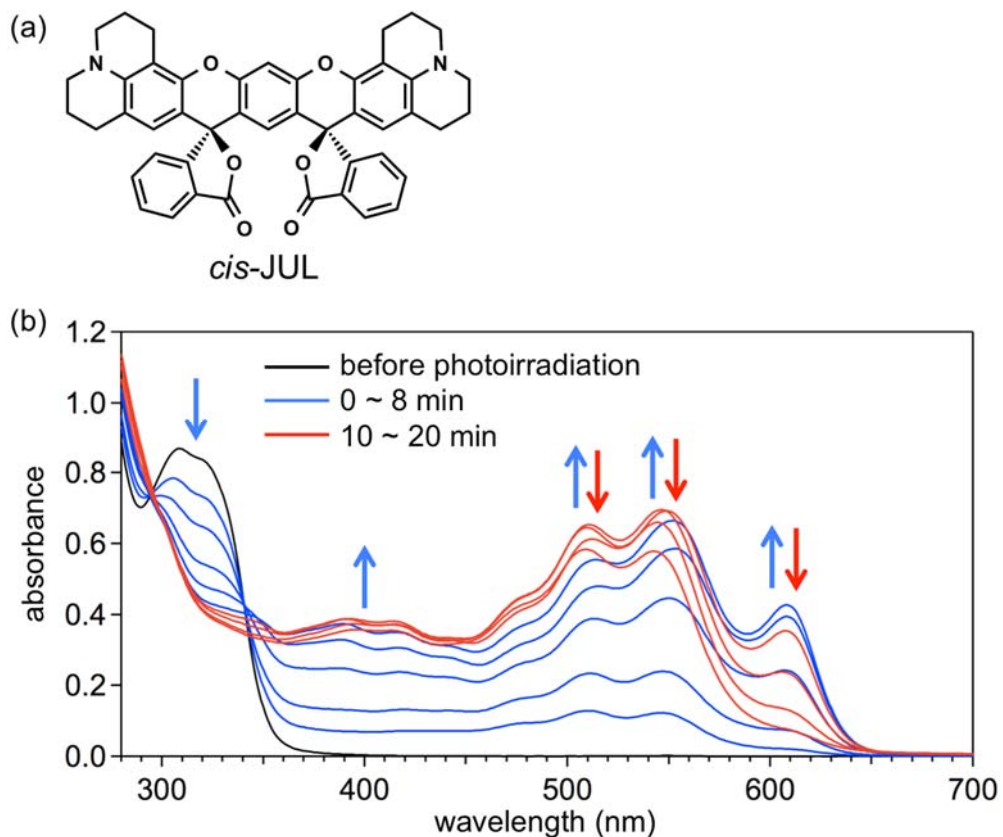
### 第三章 第三節の実験

#### ■ 光照射条件について

光源には分光蛍光光度計 (F7100、日立ハイテクサイエンス製) のキセノン光源 (1500 W) を用いた。また、蛍光灯などの環境光の影響を防ぐために、試料の調製および光照射は暗幕の中で行った。光照射は 20°C の恒温セル内で攪拌しながら 305 nm の光を照射した。

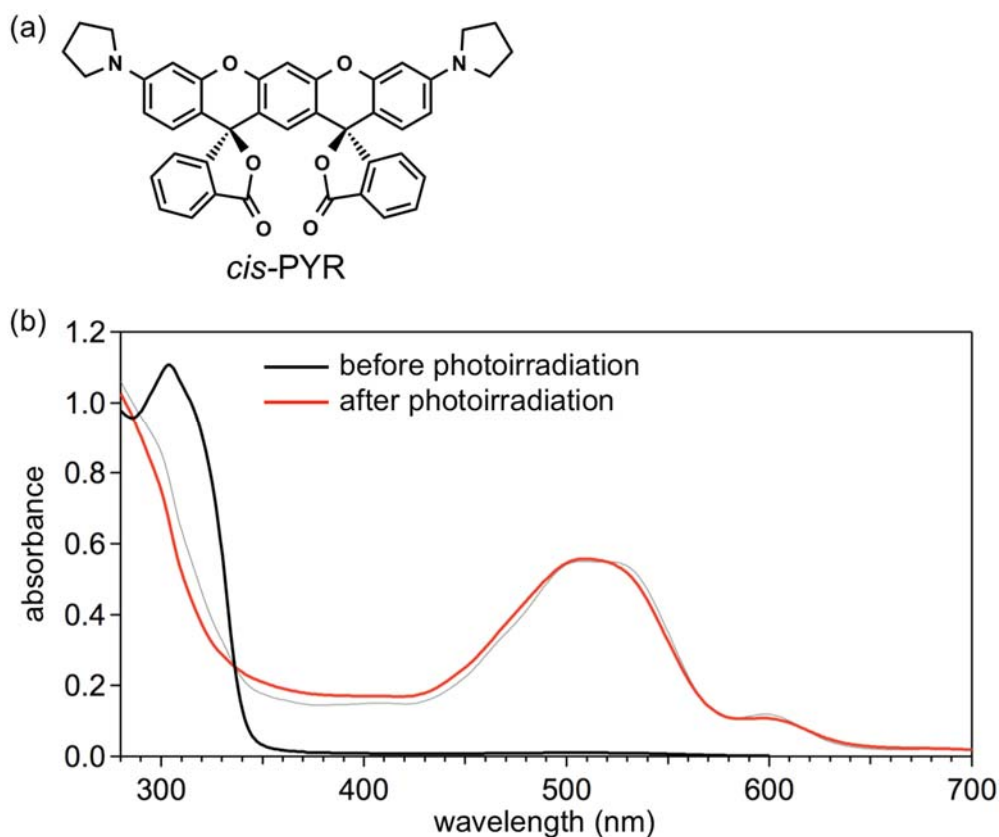
#### ■ *cis*-JUL<sup>(±)</sup>、*cis*-PYR<sup>(±)</sup>、*cis*-*N*-methyl<sup>(±)</sup>、*cis*-MOR<sup>(±)</sup> を生成するための光照射時間の検討

*cis*-JUL (40 μM) の CHCl<sub>3</sub> 溶液 (3.5 mL) に 305 nm の紫外光を経時的に照射した結果、*cis*-JUL に由来する 310 nm 付近に極大を有する吸収帯が減弱し、340 nm 付近に等吸収点を伴い *cis*-JUL<sup>(±)</sup> への異性化が観察された (**Figure 1**)。また、光照射時間が 1~8 分のとき、*cis*-JUL<sup>(±)</sup> に由来する吸収の他に、610 nm に極大を有する新たな吸収ピークの増大が観測された。さらに光照射時間を 20 分まで延長すると、610 nm 付近の吸収帯は減弱する一方で、*cis*-JUL<sup>(±)</sup> に由来する 510 nm 付近の吸収帯の吸光度はほとんど変化しないことがわかった。そこで、*cis*-JUL<sup>(±)</sup> を生成させるための光照射時間は 20 分とした。



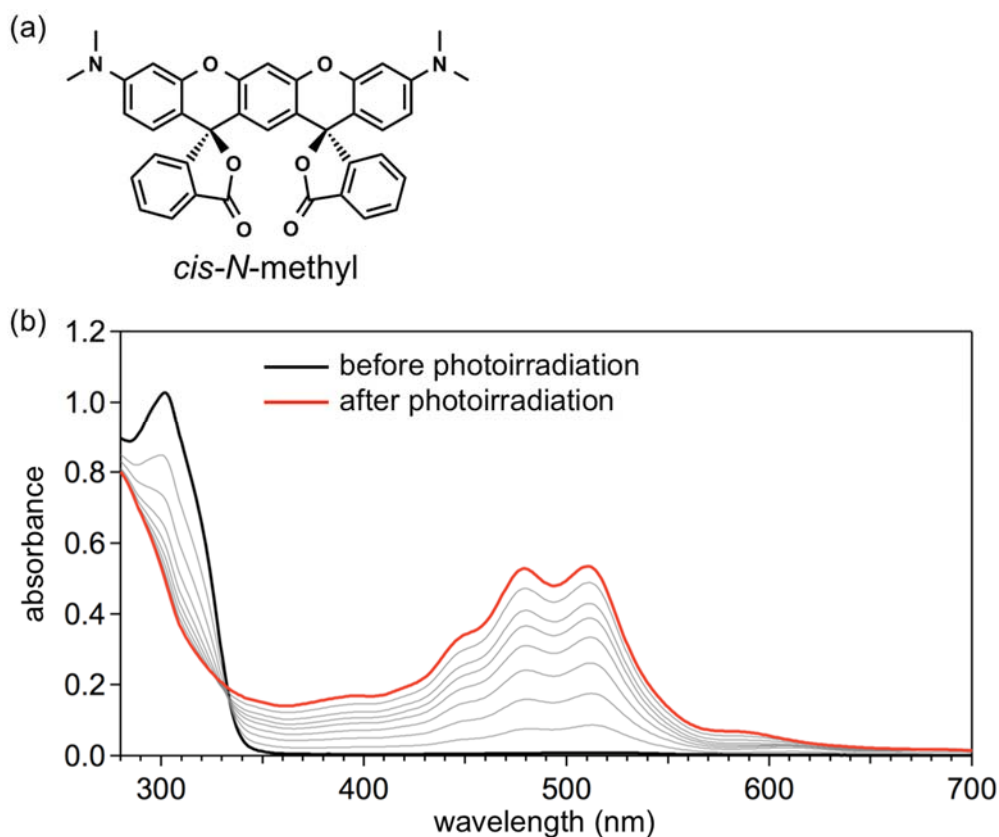
**Figure 1.** (a) *cis*-JUL の化学構造 (b)  $\text{CHCl}_3$  溶液中における経時的な光照射による *cis*-JUL の吸収スペクトルの変化。図中の矢印は各照射時間（青：0~8 分、赤：10~20 分）における吸光度の増減を示す。

*cis*-PYR (40  $\mu\text{M}$ ) の  $\text{CHCl}_3$  溶液 (3.5 mL) に 305 nm の紫外光を経時的に照射した結果、*cis*-PYR<sup>(±)</sup> に由来する 305 nm 付近に極大を有する吸収帯が減弱し、340 nm 付近に等吸収点を伴い *cis*-PYR<sup>(±)</sup> への異性化が観察された (**Figure 2**)。 *cis*-PYR<sup>(±)</sup> の吸収極大である 480 nm の吸光度の時間依存性に着目すると 10~20 分でその強度が最大になり、その後 480 nm の *cis*-PYR<sup>(±)</sup> の吸光度は経時的に減弱していくことがわかった。そこで、*cis*-PYR<sup>(±)</sup> を生成させるための光照射時間は 20 分とした。



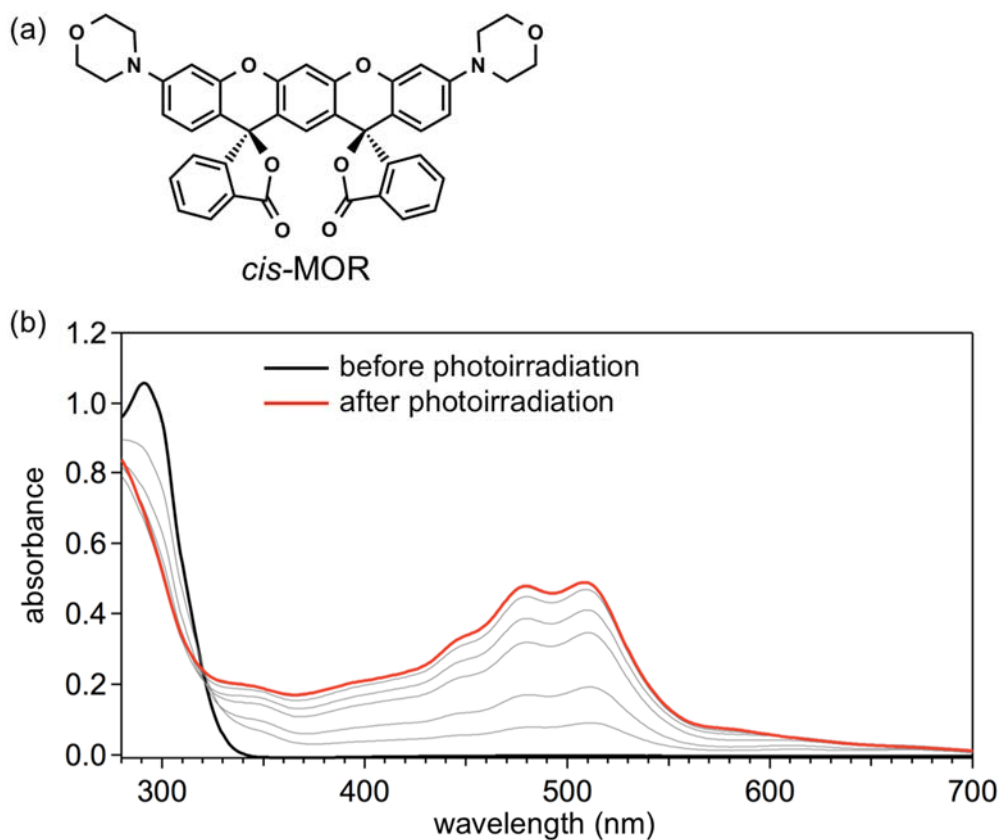
**Figure 2.** (a) *cis*-PYR の化学構造 (b)  $\text{CHCl}_3$  溶液中における経時的な光照射による *cis*-PYR の吸収スペクトルの変化。

*cis*-*N*-methyl (40  $\mu\text{M}$ ) の  $\text{CHCl}_3$  溶液 (3.5 mL) に 305 nm の紫外光を経時的に照射した結果、*cis*-*N*-methyl<sup>(±)</sup> に由来する 305 nm 付近に極大を有する吸収帯が減弱し、340 nm 付近に等吸収点を伴い *cis*-*N*-methyl<sup>(±)</sup> への異性化が観察された (**Figure 3**)。 *cis*-*N*-methyl<sup>(±)</sup> の吸収極大である 480 nm の吸光度の時間依存性に着目すると 50 分以上でその強度が最大になることがわかった。そこで、*cis*-*N*-methyl<sup>(±)</sup> を生成させるための光照射時間は 60 分とした。



**Figure 3.** (a) *cis-N-methyl* の化学構造 (b)  $\text{CHCl}_3$  溶液中における経時的な光照射による *cis-N-methyl* の吸収スペクトルの変化。

*cis*-MOR (40  $\mu\text{M}$ ) の  $\text{CHCl}_3$  溶液 (3.5 mL) に 305 nm の紫外光を経時的に照射した結果、*cis*-MOR<sup>(±)</sup> に由来する 305 nm 付近に極大を有する吸収帯が減弱し、340 nm 付近に等吸収点を伴い *cis*-MOR<sup>(±)</sup> への異性化が観察された (**Figure 4**)。 *cis*-MOR<sup>(±)</sup> の吸収極大である 480 nm の吸光度の時間依存性に着目すると 50 分以上でその強度が最大になり、80 分までその吸光度は一定であったことがわかった。そこで、*cis*-MOR<sup>(±)</sup> を生成させるための光照射時間は 60 分とした。



**Figure 4.** (a) *cis*-MOR の化学構造 (b)  $\text{CHCl}_3$  溶液中における経時的な光照射による *cis*-MOR の吸収スペクトルの変化。

#### ■ *cis*-JUL<sup>(±)</sup>、*cis*-PYR<sup>(±)</sup>、*cis*-*N*-methyl<sup>(±)</sup>、*cis*-MOR<sup>(±)</sup> の熱戻り反応の解析

*cis*-JUL、*cis*-PYR、*cis*-*N*-methyl、*cis*-MOR (各 40  $\mu\text{M}$ ) の  $\text{CHCl}_3$  溶液 (3.5 mL) に 305 nm の紫外光を 20 分間 (*cis*-JUL、*cis*-PYR) または 60 分間 (*cis*-*N*-methyl、*cis*-MOR) または照射することで、*cis*-JUL<sup>(±)</sup>、*cis*-PYR<sup>(±)</sup>、*cis*-*N*-methyl<sup>(±)</sup>、*cis*-MOR<sup>(±)</sup> を生成させた。続いて、調製した各溶液のスピロラクトン型分子種に由来する吸光度 ( $\lambda_{\text{abs}} = 300 \sim 320 \text{ nm}$ ) と双性イオン型分子種に由来する吸光度 ( $\lambda_{\text{abs}} = 480 \sim 520 \text{ nm}$ ) を測定後、この溶液を再度窒素置換し、アルミホイルで遮光した蓋付き試験管に移し替えた。その後、各温度 (25、30、35、40  $^{\circ}\text{C}$ ) の湯浴で 8 時間震盪し、1 時間ごとに試験管を湯浴から取り出してスピロラクトン型分子種と双性イオン型分子種に対応する吸光度を測定した。また、1 時間ごとの測定はすべて同一のサンプルを使用した。そして、これら上記の操作を各温度 4 回ずつ行った。

双性イオン型分子種からスピロラクトン型分子種への各温度での熱戻り反応の速度定数( $k$ )は、双性イオン型分子種の吸収帯に相当する 480 nm (*cis*-PYR、*cis*-*N*-methyl、*cis*-MOR) または 510 nm (*cis*-JUL) の吸光度の時間依存的な減衰値を用いて式 (1) より算出した。

$$\ln[\text{Abs}] = [\text{Abs}_0] * e^{-kt} \quad (1)$$

#### ■ 各誘導体の熱戻り反応の速度論的および熱力学的解析

各温度条件下での *cis*-JUL<sup>(±)</sup> の熱戻り過程を、*cis*-JUL<sup>(±)</sup> の 0-1 吸収帯に相当する 510 nm の減衰から算出した (Figure 5)。その結果、25~40 °C の温度条件において、各 4 回の測定で比較的良好な再現性を得ることができたため、510 nm の吸光度の時間依存的な減衰から熱戻り反応の速度定数  $k_{\text{AVE}}$  を算出した。

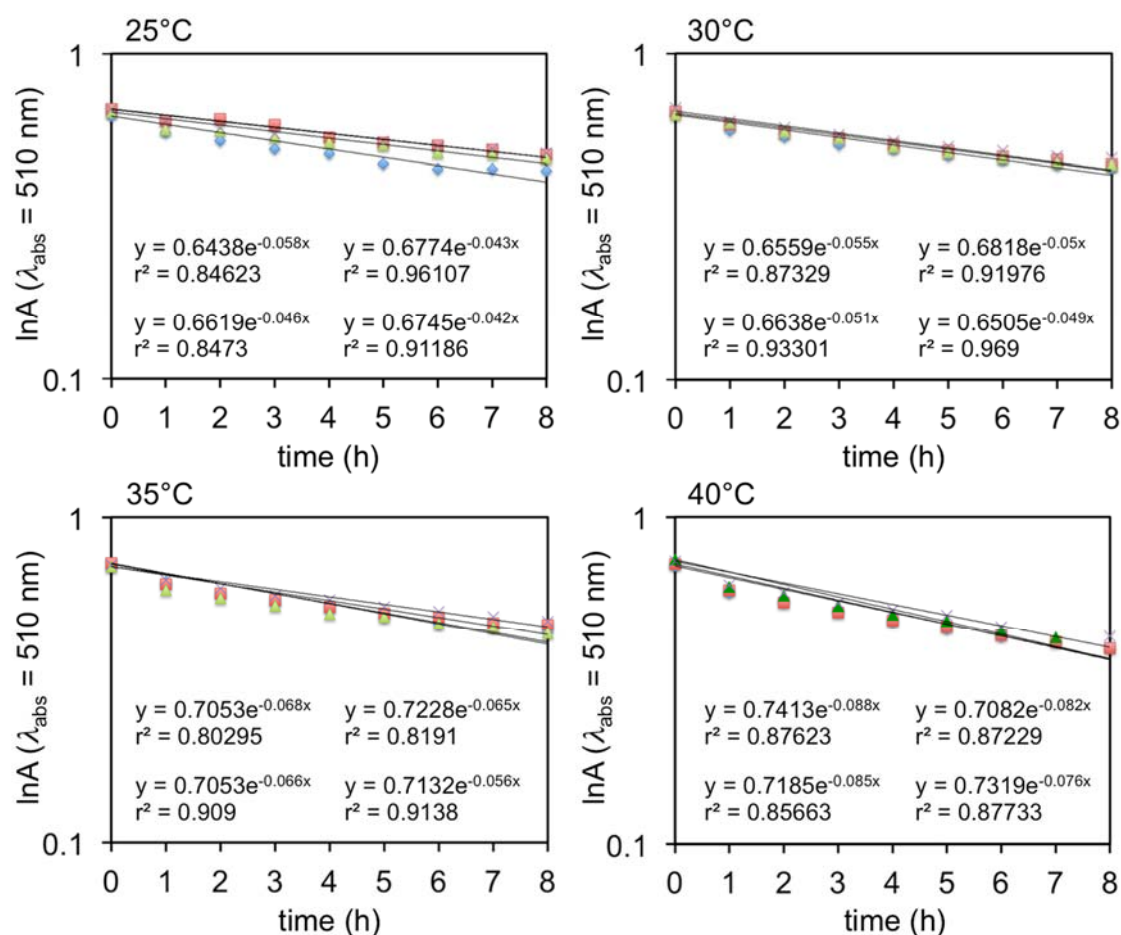


Figure 5. *cis*-JUL<sup>(±)</sup> の吸収極大である 510 nm の吸光度の各温度下での時間依存的変化。

各温度条件下での *cis*-PYR<sup>(±)</sup> の熱戻り過程を、*cis*-PYR<sup>(±)</sup> の吸収帯に相当する 480 nm の減衰から算出した (Figure 6)。その結果、25~40 °C の温度条件において、各 4 回の測定で比較的良好な再現性を得ることができたため、480 nm の吸光度の時間依存的な減衰から熱戻り反応の速度定数  $k_{AVE}$  を算出した。

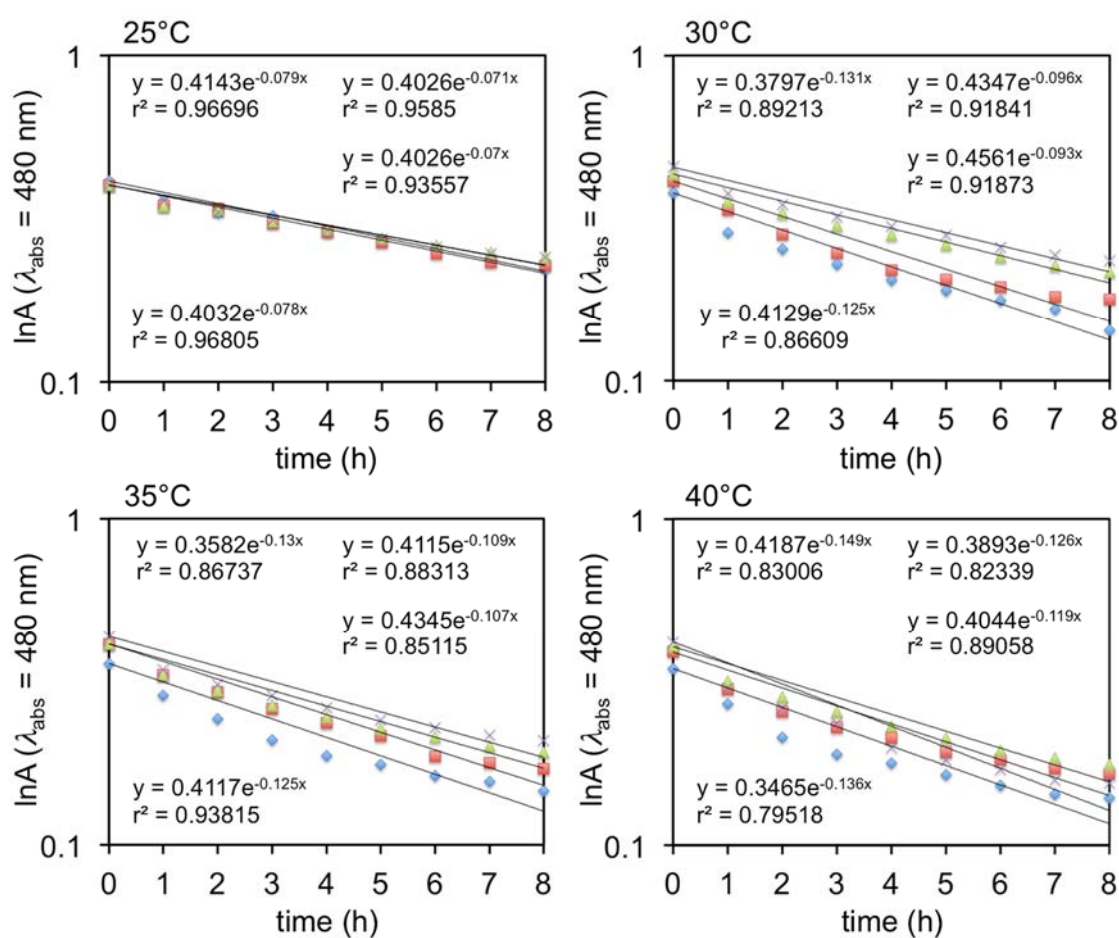


Figure 6. *cis*-PYR<sup>(±)</sup> の吸収極大である 480 nm の吸光度の各温度下での時間依存的変化。

各温度条件下での *cis-N-methyl*<sup>(±)</sup> の熱戻り過程を、*cis-N-methyl*<sup>(±)</sup> の 0-1 吸収帯に相当する 480 nm の減衰から算出した (Figure 7)。その結果、25~40 °C の温度条件において、各 4 回の測定で比較的良好な再現性を得ることができたため、480 nm の吸光度の時間依存的な減衰から熱戻り反応の速度定数  $k_{AVE}$  を算出した。

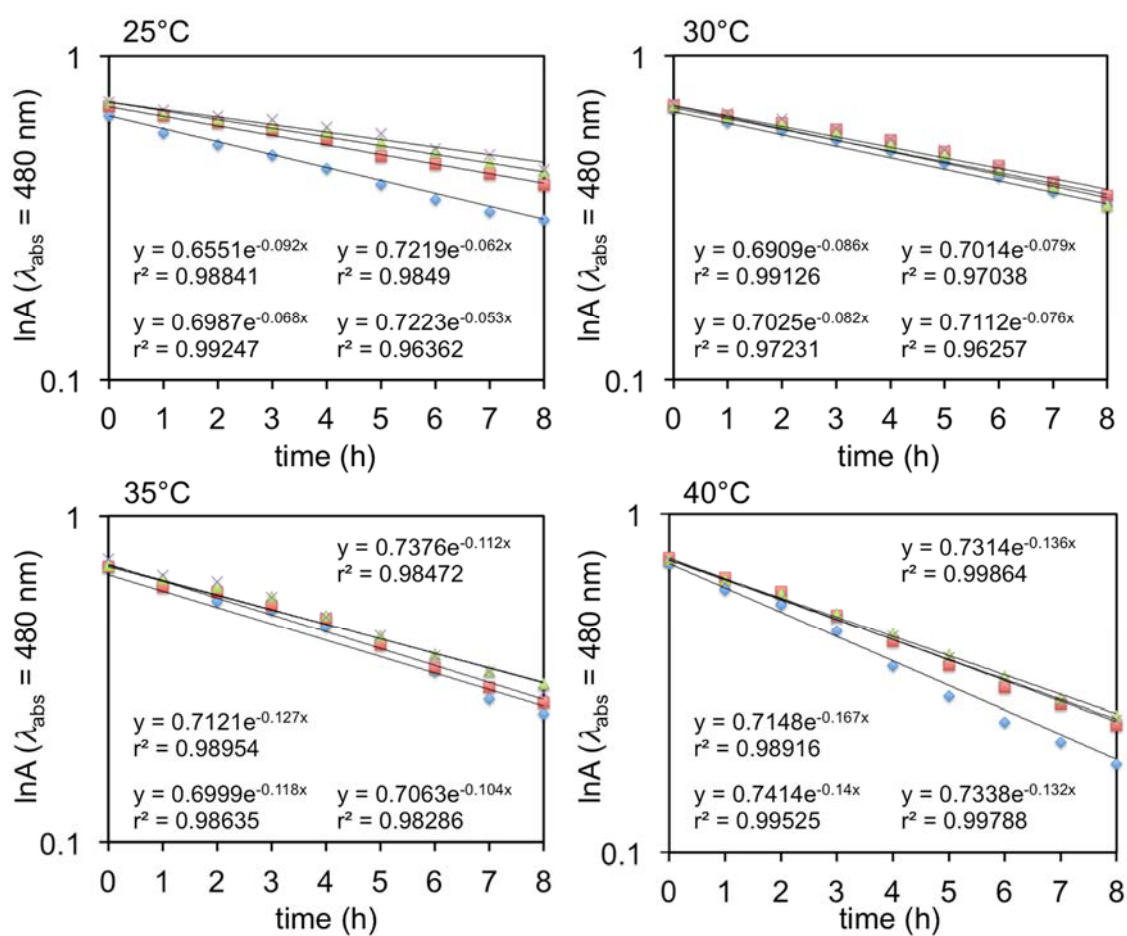


Figure 7. *cis-N-methyl*<sup>(±)</sup> の吸収極大である 480 nm の吸光度の各温度下での時間依存的な変化。



各温度条件下での *cis*-MOR<sup>(±)</sup> の熱戻り過程を、*cis*-MOR<sup>(±)</sup> の 0-1 吸収帯に相当する 480 nm の減衰から算出した (Figure 8)。その結果、25~40 °C の温度条件において、各 4 回の測定で比較的良好な再現性を得ることができたため、480 nm の吸光度の時間依存的な減衰から熱戻り反応の速度定数  $k_{AVE}$  を算出した。

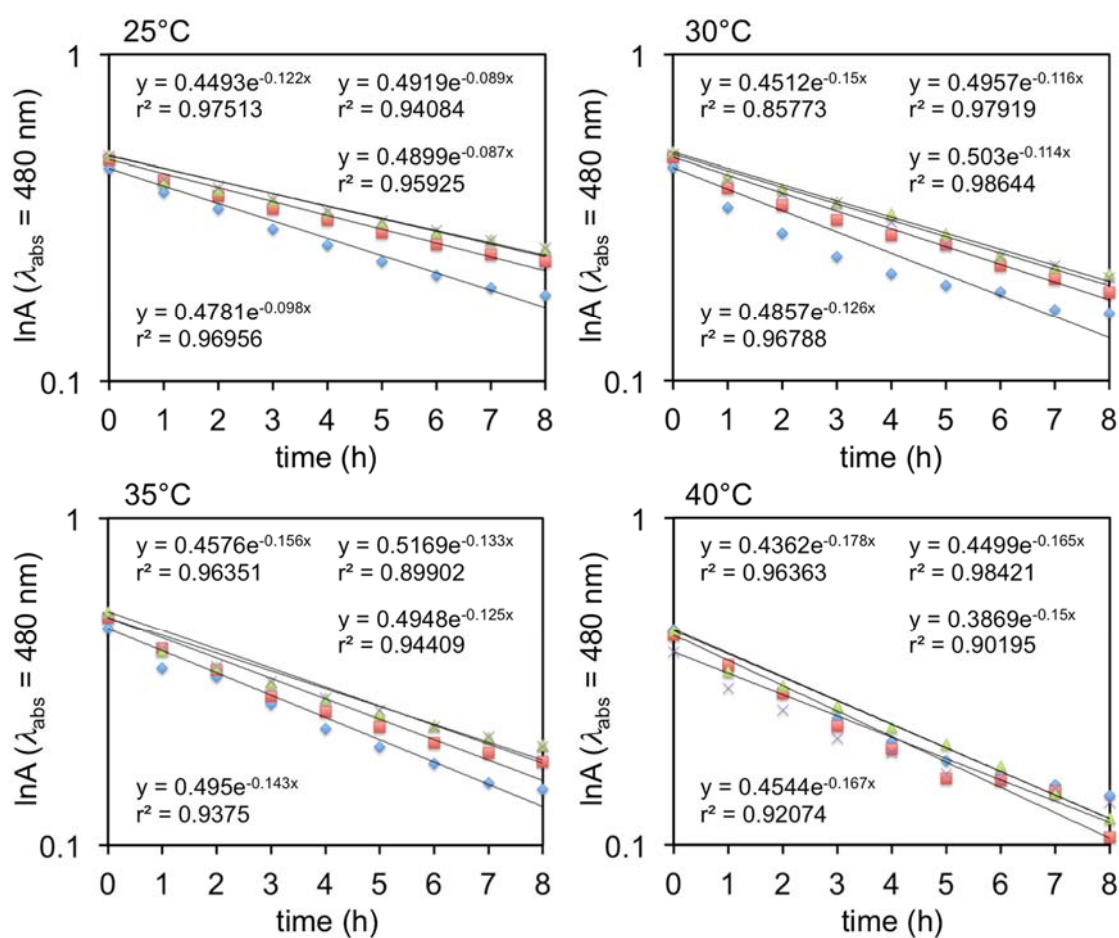
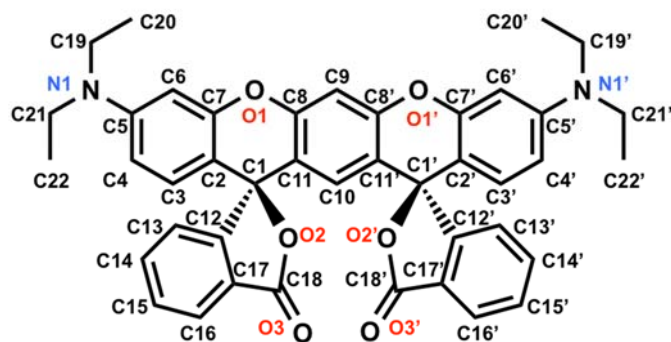


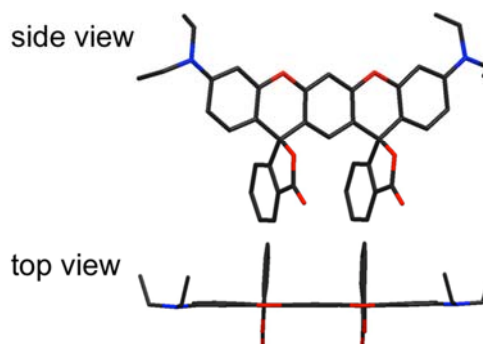
Figure 8. *cis*-MOR<sup>(±)</sup> の吸収極大である 480 nm の吸光度の各温度下での時間依存的変化。

結晶構造と最適化構造 (DFT) における各原子間の結合長の情報

SL (S<sub>0</sub>: 結晶構造)

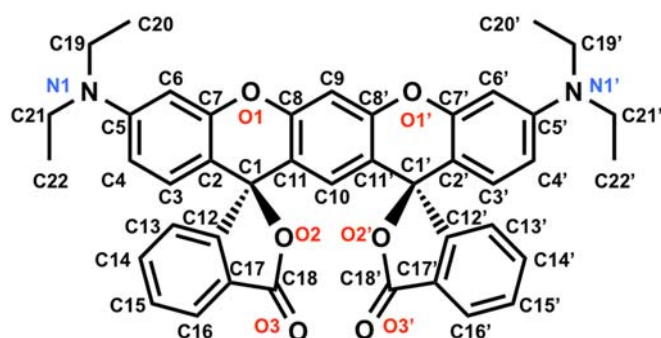


結晶構造 (SL·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

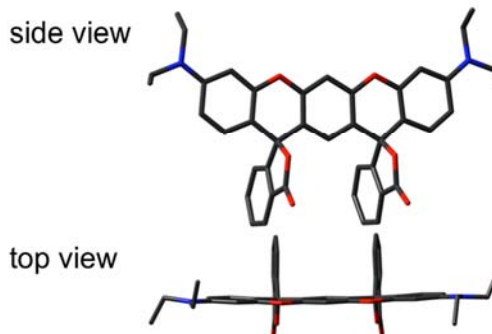


Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.50	C1'-C2'	1.50
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.51
C1-C12	1.52	C1'-C12'	1.52
C1-O2	1.51	C1'-O2'	1.51
C2-C3	1.40	C2'-C3'	1.40
C2-C7	1.39	C2'-C7'	1.39
C3-C4	1.38	C3'-C4'	1.38
C4-C5	1.42	C4'-C5'	1.42
C5-C6	1.40	C5'-C6'	1.40
C5-N1	1.38	C5'-N1'	1.37
C6-C7	1.38	C6'-C7'	1.38
C7-O1	1.38	C7'-O1'	1.38
C8-O1	1.37	C8'-O1'	1.37
C8-C9	1.38	C8'-C9	1.38
C8-C11	1.39	C8'-C11'	1.40
C10-C11	1.39	C10-C11'	1.39
C12-C13	1.39	C12'-C13'	1.39
C12-C17	1.38	C12'-C17'	1.38
C13-C14	1.39	C13'-C14'	1.38
C14-C15	1.40	C14'-C15'	1.40
C15-C16	1.39	C15'-C16'	1.39
C16-C17	1.40	C16'-C17'	1.39
C17-C18	1.48	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.36	C18'-O2'	1.36
C18-O3	1.21	C18'-O3'	1.21
C19-N1	1.46	C19'-N1'	1.46
C19-C20	1.52	C19'-C20'	1.53
C21-N1	1.46	C21'-N1'	1.46
C21-C22	1.52	C21'-C22'	1.52

SL(S<sub>0</sub>: DFT)

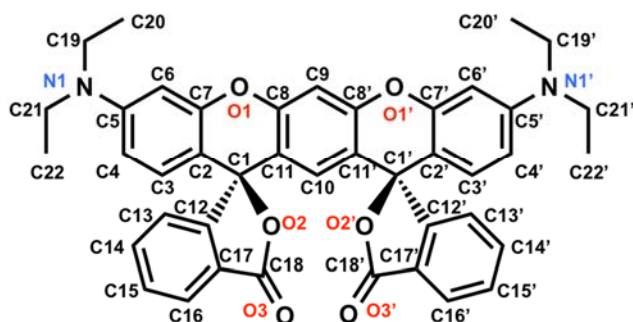


最適化構造 (rCAM-B3LYP/6-31G(d,p))



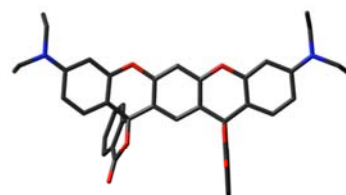
Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.51	C1'-C2'	1.51
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.51
C1-C12	1.52	C1'-C12'	1.52
C1-O2	1.47	C1'-O2'	1.47
C2-C3	1.40	C2'-C3'	1.40
C2-C7	1.39	C2'-C7'	1.39
C3-C4	1.38	C3'-C4'	1.38
C4-C5	1.42	C4'-C5'	1.42
C5-C6	1.40	C5'-C6'	1.40
C5-N1	1.38	C5'-N1'	1.38
C6-C7	1.39	C6'-C7'	1.39
C7-O1	1.37	C7'-O1'	1.37
C8-O1	1.36	C8'-O1'	1.36
C8-C9	1.39	C8'-C9	1.39
C8-C11	1.40	C8'-C11'	1.40
C10-C11	1.39	C10-C11'	1.39
C12-C13	1.39	C12'-C13'	1.39
C12-C17	1.38	C12'-C17'	1.38
C13-C14	1.39	C13'-C14'	1.39
C14-C15	1.40	C14'-C15'	1.40
C15-C16	1.39	C15'-C16'	1.39
C16-C17	1.39	C16'-C17'	1.39
C17-C18	1.48	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.36	C18'-O2'	1.36
C18-O3	1.20	C18'-O3'	1.20
C19-N1	1.45	C19'-N1'	1.45
C19-C20	1.52	C19'-C20'	1.53
C21-N1	1.45	C21'-N1'	1.45
C21-C22	1.53	C21'-C22'	1.52

SL(S<sub>1</sub>; DFT)



最適化構造 (TD-rCAM-B3LYP/6-31G(d,p))

side view

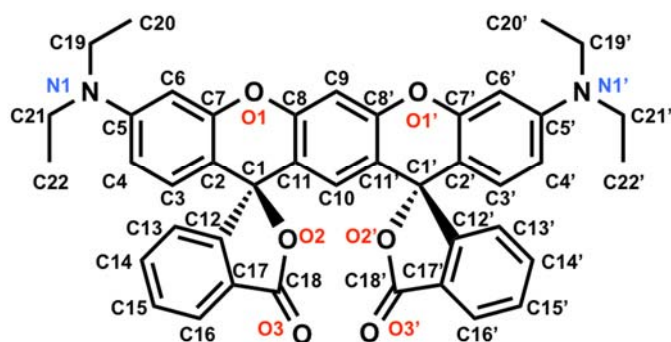


top view

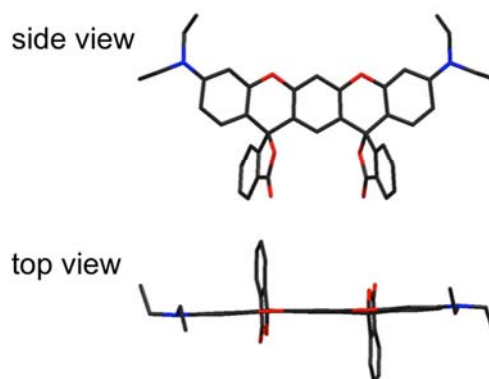


Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.50	C1'-C2'	1.50
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.51
C1-C12	1.53	C1'-C12'	1.51
C1-O2	1.40	C1'-O2'	1.47
C2-C3	1.41	C2'-C3'	1.39
C2-C7	1.42	C2'-C7'	1.39
C3-C4	1.37	C3'-C4'	1.38
C4-C5	1.44	C4'-C5'	1.41
C5-C6	1.42	C5'-C6'	1.40
C5-N1	1.35	C5'-N1'	1.38
C6-C7	1.37	C6'-C7'	1.39
C7-O1	1.35	C7'-O1'	1.37
C8-O1	1.39	C8'-O1'	1.36
C8-C9	1.38	C8'-C9	1.39
C8-C11	1.39	C8'-C11'	1.39
C10-C11	1.38	C10-C11'	1.39
C12-C13	1.37	C12'-C13'	1.39
C12-C17	1.42	C12'-C17'	1.38
C13-C14	1.41	C13'-C14'	1.39
C14-C15	1.41	C14'-C15'	1.40
C15-C16	1.38	C15'-C16'	1.39
C16-C17	1.42	C16'-C17'	1.39
C17-C18	1.41	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.47	C18'-O2'	1.36
C18-O3	1.22	C18'-O3'	1.20
C19-N1	1.46	C19'-N1'	1.45
C19-C20	1.53	C19'-C20'	1.53
C21-N1	1.47	C21'-N1'	1.45
C21-C22	1.53	C21'-C22'	1.53

*trans*-*N*-ethyl ( $S_0$ : 結晶構造)

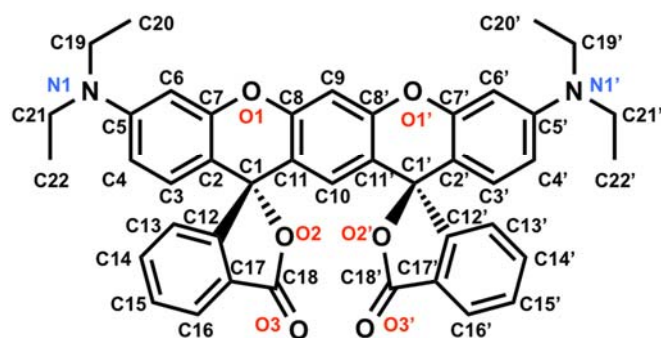


結晶構造 (*trans*-*N*-ethyl·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

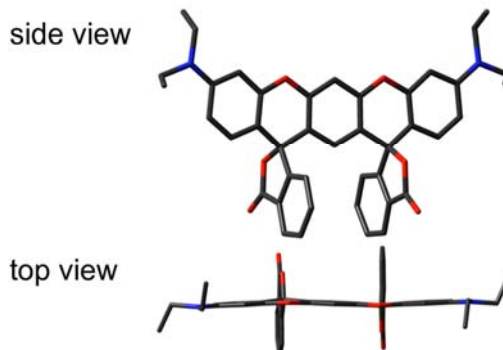


Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.49	C1'-C2'	1.49
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.51
C1-C12	1.52	C1'-C12'	1.52
C1-O2	1.49	C1'-O2'	1.49
C2-C3	1.42	C2'-C3'	1.42
C2-C7	1.39	C2'-C7'	1.39
C3-C4	1.37	C3'-C4'	1.37
C4-C5	1.42	C4'-C5'	1.42
C5-C6	1.40	C5'-C6'	1.40
C5-N1	1.37	C5'-N1'	1.37
C6-C7	1.38	C6'-C7'	1.38
C7-O1	1.38	C7'-O1'	1.38
C8-O1	1.38	C8'-O1'	1.38
C8-C9	1.38	C8'-C9	1.38
C8-C11	1.40	C8'-C11'	1.40
C10-C11	1.40	C10-C11'	1.40
C12-C13	1.39	C12'-C13'	1.39
C12-C17	1.39	C12'-C17'	1.39
C13-C14	1.38	C13'-C14'	1.38
C14-C15	1.39	C14'-C15'	1.39
C15-C16	1.41	C15'-C16'	1.41
C16-C17	1.38	C16'-C17'	1.38
C17-C18	1.48	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.37	C18'-O2'	1.37
C18-O3	1.19	C18'-O3'	1.19
C19-N1	1.50	C19'-N1'	1.50
C19-C20	1.48	C19'-C20'	1.48
C21-N1	1.45	C21'-N1'	1.45
C21-C22	1.50	C21'-C22'	1.50

*trans-N-ethyl* ( $S_0$ : DFT)

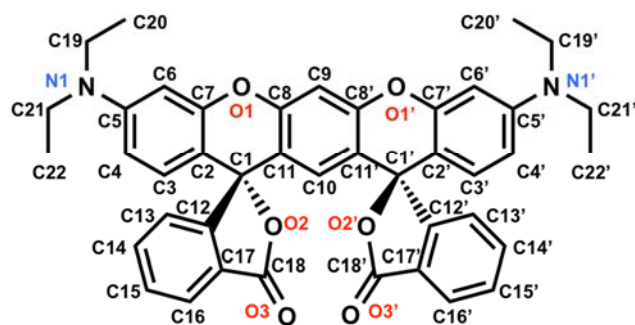


最適化構造 (rCAM-B3LYP/6-31G(d,p))

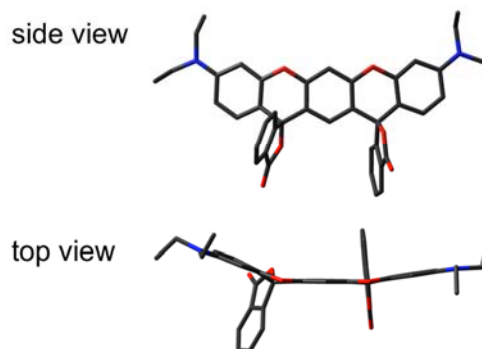


Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.50	C1'-C2'	1.50
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.51
C1-C12	1.52	C1'-C12'	1.52
C1-O1	1.47	C1'-O1'	1.47
C2-C3	1.40	C2'-C3'	1.40
C2-C7	1.39	C2'-C7'	1.39
C3-C4	1.38	C3'-C4'	1.38
C4-C5	1.42	C4'-C5'	1.42
C5-C6	1.40	C5'-C6'	1.40
C5-N1	1.38	C5'-N1'	1.38
C6-C7	1.39	C6'-C7'	1.39
C7-O1	1.37	C7'-O1'	1.37
C8-O1	1.36	C8'-O1'	1.36
C8-C9	1.39	C8'-C9	1.39
C8-C11	1.40	C8'-C11'	1.40
C10-C11	1.39	C10-C11'	1.39
C12-C13	1.39	C12'-C13'	1.39
C12-C17	1.38	C12'-C17'	1.38
C13-C14	1.39	C13'-C14'	1.39
C14-C15	1.40	C14'-C15'	1.40
C15-C16	1.39	C15'-C16'	1.39
C16-C17	1.39	C16'-C17'	1.39
C17-C18	1.48	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.36	C18'-O2'	1.36
C18-O3	1.20	C18'-O3'	1.20
C19-N1	1.45	C19'-N1'	1.45
C19-C20	1.53	C19'-C20'	1.53
C21-N1	1.45	C21'-N1'	1.45
C21-C22	1.53	C21'-C22'	1.53

*trans*-*N*-ethyl(S<sub>1</sub>: DFT)

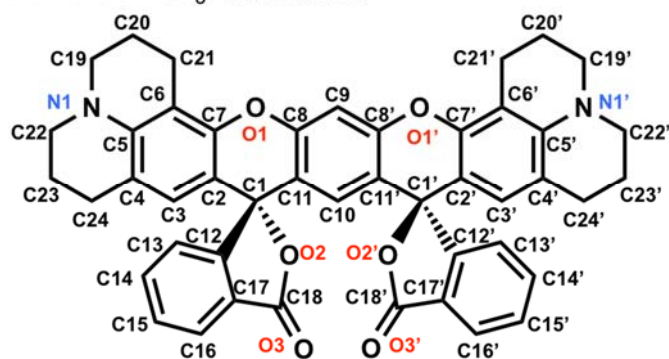


最適化構造 (TD-rCAM-B3LYP/6-31G(d,p))



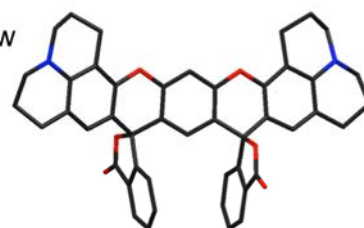
Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.50	C1'-C2'	1.50
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.51
C1-C12	1.53	C1'-C12'	1.52
C1-O2	1.40	C1'-O2'	1.47
C2-C3	1.41	C2'-C3'	1.40
C2-C7	1.42	C2'-C7'	1.39
C3-C4	1.37	C3'-C4'	1.38
C4-C5	1.44	C4'-C5'	1.41
C5-C6	1.42	C5'-C6'	1.40
C5-N1	1.35	C5'-N1'	1.38
C6-C7	1.37	C6'-C7'	1.39
C7-O1	1.35	C7'-O1'	1.37
C8-O1	1.39	C8'-O1'	1.36
C8-C9	1.38	C8'-C9	1.39
C8-C11	1.39	C8'-C11'	1.39
C10-C11	1.38	C10-C11'	1.39
C12-C13	1.37	C12'-C13'	1.39
C12-C17	1.42	C12'-C17'	1.38
C13-C14	1.41	C13'-C14'	1.39
C14-C15	1.41	C14'-C15'	1.40
C15-C16	1.38	C15'-C16'	1.39
C16-C17	1.42	C16'-C17'	1.39
C17-C18	1.41	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.47	C18'-O2'	1.36
C18-O3	1.22	C18'-O3'	1.20
C19-N1	1.46	C19'-N1'	1.45
C19-C20	1.53	C19'-C20'	1.53
C21-N1	1.47	C21'-N1'	1.45
C21-C22	1.53	C21'-C22'	1.53

*trans*-JUL ( $S_0$ : 結晶構造)



結晶構造

side view



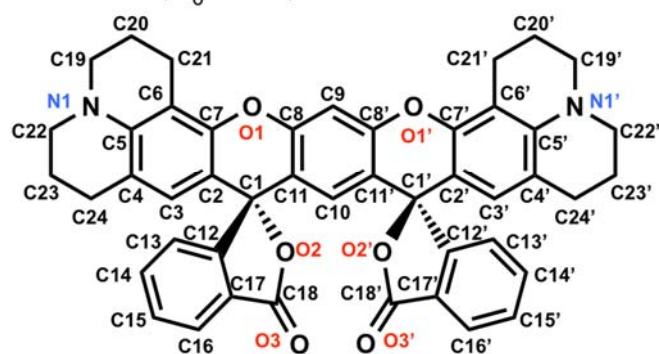
top view



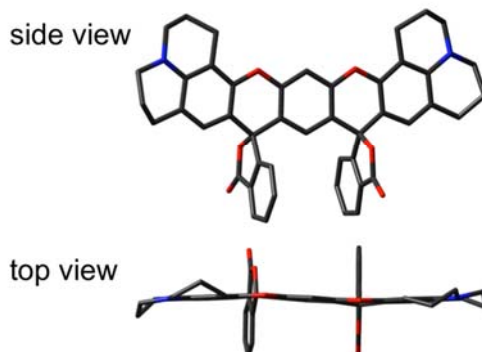
Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.49	C1'-C2'	1.52
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.52
C1-C12	1.52	C1'-C12'	1.53
C1-O2	1.54	C1'-O2'	1.52
C2-C3	1.41	C2'-C3'	1.41
C2-C7	1.38	C2'-C7'	1.38
C3-C4	1.39	C3'-C4'	1.38
C4-C5	1.42	C4'-C5'	1.44
C4-C24	1.54	C4'-C24'	1.52
C5-C6	1.44	C5'-C6'	1.43
C5-N1	1.39	C5'-N1'	1.40
C6-C7	1.41	C6'-C7'	1.42
C6-C21	1.52	C6'-C21'	1.52
C7-O1	1.42	C7'-O1'	1.40
C8-O1	1.37	C8'-O1'	1.39
C8-C9	1.39	C8'-C9	1.40
C8-C11	1.42	C8'-C11'	1.40
C10-C11	1.41	C10-C11'	1.40
C12-C13	1.39	C12'-C13'	1.42
C12-C17	1.37	C12'-C17'	1.40
C13-C14	1.40	C13'-C14'	1.39
C14-C15	1.40	C14'-C15'	1.41
C15-C16	1.41	C15'-C16'	1.40
C16-C17	1.41	C16'-C17'	1.42
C17-C18	1.50	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.37	C18'-O2'	1.36
C18-O3	1.21	C18'-O3'	1.22
C19-N1	1.48	C19'-N1'	1.45
C19-C20	1.50	C19'-C20'	1.53
C20-C21	1.53	C20'-C21'	1.56
C22-N1	1.47	C22'-N1'	1.47
C22-C23	1.54	C22'-C23'	1.52
C23-C24	1.53	C23'-C24'	1.55



*trans*-JUL (S<sub>0</sub>: DFT)

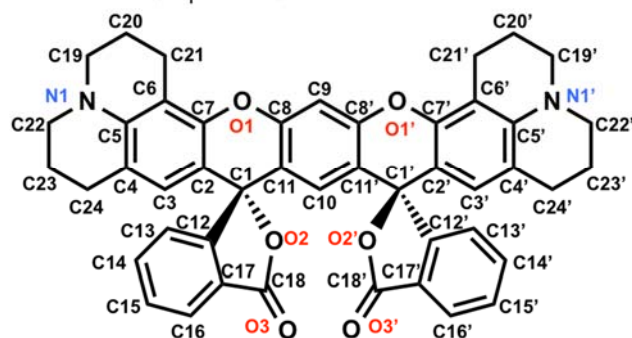


最適化構造 (rCAM-B3LYP/6-31G(d,p))

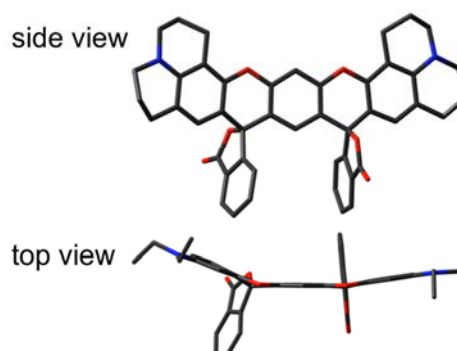


Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.50	C1'-C2'	1.51
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.51
C1-C12	1.52	C1'-C12'	1.52
C1-O2	1.47	C1'-O2'	1.47
C2-C3	1.40	C2'-C3'	1.39
C2-C7	1.39	C2'-C7'	1.39
C3-C4	1.38	C3'-C4'	1.38
C4-C5	1.42	C4'-C5'	1.42
C4-C24	1.51	C4'-C24'	1.51
C5-C6	1.40	C5'-C6'	1.40
C5-N1	1.38	C5'-N1'	1.39
C6-C7	1.39	C6'-C7'	1.39
C6-C21	1.51	C6'-C21'	1.51
C7-O1	1.37	C7'-O1'	1.37
C8-O1	1.36	C8'-O1'	1.36
C8-C9	1.39	C8'-C9	1.39
C8-C11	1.40	C8'-C11'	1.40
C10-C11	1.39	C10-C11'	1.39
C12-C13	1.39	C12'-C13'	1.39
C12-C17	1.38	C12'-C17'	1.38
C13-C14	1.39	C13'-C14'	1.39
C14-C15	1.40	C14'-C15'	1.40
C15-C16	1.39	C15'-C16'	1.39
C16-C17	1.39	C16'-C17'	1.39
C17-C18	1.48	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.36	C18'-O2'	1.36
C18-O3	1.20	C18'-O3'	1.20
C19-N1	1.45	C19'-N1'	1.45
C19-C20	1.52	C19'-C20'	1.52
C20-C21	1.52	C20'-C21'	1.52
C22-N1	1.45	C22'-N1'	1.45
C22-C23	1.52	C22'-C23'	1.52
C23-C24	1.52	C23'-C24'	1.52

*trans*-JUL (S<sub>1</sub>: DFT)



最適化構造 (TD-rCAM-B3LYP/6-31G(d,p))



Atom	Bond length (Å)	Atom	Bond length (Å)
C1-C2	1.51	C1'-C2'	1.51
C1-C11	1.51	C1'-C11'	1.51
C1-C12	1.51	C1'-C12'	1.51
C1-O2	1.43	C1'-O2'	1.47
C2-C3	1.40	C2'-C3'	1.39
C2-C7	1.42	C2'-C7'	1.39
C3-C4	1.37	C3'-C4'	1.38
C4-C5	1.44	C4'-C5'	1.42
C4-C24	1.50	C4'-C24'	1.51
C5-C6	1.43	C5'-C6'	1.40
C5-N1	1.35	C5'-N1'	1.39
C6-C7	1.38	C6'-C7'	1.39
C6-C21	1.50	C6'-C21'	1.51
C7-O1	1.35	C7'-O1'	1.37
C8-O1	1.38	C8'-O1'	1.36
C8-C9	1.38	C8'-C9	1.39
C8-C11	1.39	C8'-C11'	1.39
C10-C11	1.39	C10-C11'	1.39
C12-C13	1.37	C12'-C13'	1.39
C12-C17	1.42	C12'-C17'	1.38
C13-C14	1.41	C13'-C14'	1.39
C14-C15	1.42	C14'-C15'	1.40
C15-C16	1.37	C15'-C16'	1.39
C16-C17	1.43	C16'-C17'	1.39
C17-C18	1.41	C17'-C18'	1.48
C18-O2	1.46	C18'-O2'	1.36
C18-O3	1.22	C18'-O3'	1.20
C19-N1	0.46	C19'-N1'	1.45
C19-C20	1.52	C19'-C20'	1.52
C20-C21	1.52	C20'-C21'	1.52
C22-N1	1.46	C22'-N1'	1.45
C22-C23	1.52	C22'-C23'	1.52
C23-C24	1.52	C23'-C24'	1.52

構造最適化のエネルギーと座標の情報

SL (S<sub>0</sub> 状態)

E (rCAM-B3LYP/6-31G(d,p)) = -2181.98629010 hartrees

Coordinates (Å)				Coordinates (Å)			
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C	-1.1992	-1.32043	-0.16457	C	8.99307	-1.69662	1.29178
C	-1.22273	0.07113	-0.28252	C	6.67821	-4.93723	-0.9046
C	-0.00206	0.73168	-0.35103	N	-7.02238	-2.68038	0.21401
C	1.21874	0.06998	-0.29772	C	-8.37498	-2.17044	0.36874
C	1.19525	-1.32147	-0.17878	C	-6.86915	-4.1253	0.18583
C	-0.0019	-2.01634	-0.10744	C	-6.58495	-4.7401	1.55481
C	2.52119	0.82679	-0.41197	C	-9.08592	-1.89575	-0.95467
C	3.69701	-0.09554	-0.23156	H	-0.00222	1.81233	-0.45114
C	3.5459	-1.47076	-0.11634	H	-0.00178	-3.09442	-0.01145
O	2.32043	-2.08175	-0.10656	H	5.17331	1.45456	-0.31823
C	5.009	0.38536	-0.22902	H	7.08922	-0.00232	-0.09855
C	6.10243	-0.44391	-0.11234	H	4.40335	-3.39131	0.06675
C	5.93796	-1.8448	0.00527	H	-4.40417	-3.38303	0.16905
C	4.62576	-2.3357	0.00228	H	-7.09108	0.00313	-0.0333
O	-2.32418	-2.07985	-0.08073	H	-5.175	1.46057	-0.24222
C	-3.54915	-1.4678	-0.07503	H	2.84927	5.32397	-0.38013
C	-3.69965	-0.09153	-0.17887	H	2.79431	5.52842	2.11908
C	-2.52582	0.82908	-0.37949	H	2.6079	3.51049	3.51887
C	-4.62791	-2.3307	0.06619	H	2.47178	1.2538	2.49319
C	-5.93938	-1.83795	0.08813	H	-2.43153	1.2641	2.52315
C	-6.10347	-0.43658	-0.02293	H	-2.54982	3.5238	3.54451
C	-5.0104	0.39174	-0.14936	H	-2.75573	5.53798	2.14204
O	2.59313	1.41886	-1.75337	H	-2.8492	5.32657	-0.35543
C	2.7032	2.77443	-1.71365	H	7.73943	-4.4571	0.91168
C	-2.56947	2.05198	0.51815	H	6.01121	-4.26513	1.04581
C	-2.68668	3.18465	-0.26231	H	8.98912	-3.02935	-0.40433
C	2.68611	3.18193	-0.2905	H	8.42038	-1.4259	-0.782
C	2.57971	2.04716	0.48846	H	10.0223	-1.3608	1.13563
C	2.76619	4.4532	0.26104	H	8.41623	-0.86113	1.69523
C	2.73495	4.55453	1.64489	H	9.0055	-2.48809	2.04633
C	2.62849	3.40755	2.43861	H	6.56972	-5.99863	-0.66346
C	2.55049	2.13981	1.87197	H	5.79417	-4.6196	-1.46214
C	-2.72583	2.77318	-1.68392	H	7.54449	-4.82675	-1.56283
O	-2.61737	1.41748	-1.72157	H	-8.94083	-2.91024	0.94372
C	-2.51896	2.14847	1.90077	H	-8.35519	-1.26929	0.98774
C	-2.58704	3.41786	2.46499	H	-7.793	-4.54726	-0.22214
C	-2.70458	4.5627	1.66976	H	-6.08278	-4.39227	-0.52573
C	-2.75714	4.45752	0.28683	H	-6.49408	-5.8275	1.47918
O	2.7997	3.45639	-2.69692	H	-5.6581	-4.34686	1.97881
O	-2.8369	3.45257	-2.66745	H	-7.39392	-4.51574	2.2557
N	7.02156	-2.68753	0.12453	H	10.1018	-1.53006	-0.77899
C	6.85518	-4.11055	0.36753	H	-8.54855	-1.14871	-1.5433
C	8.38555	-2.20382	-0.01448	H	-9.15367	-2.80691	-1.55556

SL (S<sub>1</sub> 状態)

E (TD-rCAM-B3LYP/6-31G(d,p)) = -2181.83242685 hartrees

Coordinates (Å)				Coordinates (Å)			
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C	-1.09902	-1.14217	0.19578	C	9.04939	-1.34525	1.48779
C	-1.11955	0.22285	-0.07245	C	6.76371	-4.89522	-0.18986
C	0.08052	0.84563	-0.36401	N	-6.84941	-2.49384	-0.60531
C	1.29039	0.15209	-0.35147	C	-8.17621	-2.00022	-0.98508
C	1.26836	-1.20375	-0.02638	C	-6.78013	-3.92266	-0.29119
C	0.07338	-1.86604	0.23781	C	-6.97112	-4.21036	1.19463
C	2.58399	0.81985	-0.75628	C	-8.41983	-2.05567	-2.48961
C	3.76522	-0.02621	-0.36598	H	0.05441	1.90107	-0.60966
C	3.61707	-1.3658	-0.03012	H	0.07314	-2.92474	0.46296
O	2.39052	-1.96985	0.0548	H	5.2378	1.4987	-0.67259
C	5.07498	0.45718	-0.41504	H	7.15285	0.10862	-0.17903
C	6.16818	-0.33654	-0.14313	H	4.47503	-3.22542	0.48392
C	6.0063	-1.70112	0.19324	H	-4.3727	-3.21518	0.20806
C	4.69567	-2.19432	0.24693	H	-6.76877	0.07155	-1.36067
O	-2.27141	-1.853	0.43738	H	-4.81176	1.53872	-1.17828
C	-3.44227	-1.33782	0.01173	H	2.86947	5.08305	-2.18728
C	-3.55267	0.04385	-0.30971	H	2.93926	6.07956	0.11258
C	-2.42456	0.96957	0.02845	H	2.84555	4.62042	2.09403
C	-4.51534	-2.18456	-0.08023	H	2.68251	2.15589	1.85751
C	-5.76761	-1.68921	-0.53373	H	-2.33956	-0.18877	2.74416
C	-5.84917	-0.31669	-0.94827	H	-3.11524	1.05876	4.77293
C	-4.76362	0.5087	-0.85179	H	-3.95145	3.38649	4.53928
O	2.57491	0.94769	-2.22184	H	-4.00055	4.52138	2.3488
C	2.678	2.24423	-2.62287	H	7.80081	-4.12417	1.53805
C	-2.74205	1.46752	1.44273	H	6.07074	-3.9191	1.61804
C	-3.21853	2.79513	1.27769	H	9.06371	-2.92219	0.01615
C	2.74186	3.08405	-1.40667	H	8.49726	-1.39691	-0.60812
C	2.68822	2.26068	-0.29919	H	10.0813	-1.03896	1.29324
C	2.83561	4.46426	-1.29743	H	8.47102	-0.4565	1.75089
C	2.87413	5.00497	-0.01973	H	9.05131	-2.01014	2.35604
C	2.82078	4.17537	1.10474	H	6.65419	-5.90441	0.21773
C	2.72858	2.79296	0.98074	H	5.88634	-4.67417	-0.8018
C	-3.08941	3.21631	-0.06271	H	7.638	-4.88845	-0.84668
O	-2.47196	2.10498	-0.79229	H	-8.90374	-2.62448	-0.461
C	-2.70412	0.83122	2.65532	H	-8.30807	-0.98972	-0.59863
C	-3.14521	1.52803	3.79768	H	-7.56301	-4.41172	-0.87523
C	-3.61576	2.85408	3.65314	H	-5.83275	-4.32337	-0.65332
C	-3.65703	3.49691	2.43689	H	-6.93814	-5.2878	1.37128
O	2.71219	2.57186	-3.77781	H	-6.18927	-3.73838	1.79291
O	-3.37362	4.22038	-0.69018	H	-7.93683	-3.83888	1.54627
N	7.09027	-2.50788	0.46618	H	-9.43202	-1.71265	-2.71504
C	6.92312	-3.87312	0.93412	H	-7.71332	-1.42103	-3.02876
C	8.45526	-2.04807	0.26908	H	-8.31565	-3.07537	-2.86873

*trans-N-ethyl* (S<sub>0</sub> 状態)

E (rCAM-B3LYP/6-31G(d,p)) = -2181.98869575 hartrees

Coordinates (Å)				Coordinates (Å)			
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
O	0.14418	2.31974	2.08088	H	0	0	-1.82549
O	2.4707	2.6308	-3.52086	O	-0.14418	-2.31974	2.08088
N	0.08215	7.02521	2.69571	O	-2.4707	-2.6308	-3.52086
C	0	0	2.0191	N	-0.08215	-7.02521	2.69571
C	0	0	-0.74041	C	-0.07773	-1.19452	1.32002
C	0.07773	1.19452	1.32002	C	0.69063	-2.6093	-2.0384
C	-0.69063	2.6093	-2.0384	C	-0.13423	-3.69375	0.0885
C	0.13423	3.69375	0.0885	C	-0.07964	-1.21758	-0.07635
C	0.07964	1.21758	-0.07635	C	-0.1316	-3.54513	1.46936
C	0.1316	3.54513	1.46936	C	-0.23095	-2.51267	-0.83777
C	0.23095	2.51267	-0.83777	C	-0.09901	-5.93919	1.84779
C	0.099	5.93919	1.84779	C	-0.06797	-2.66564	-3.19101
C	0.06797	2.66564	-3.19101	C	2.07574	-2.64027	-2.10124
C	-2.07574	2.64027	-2.10124	C	-1.49786	-2.60755	-2.81577
C	1.49786	2.60755	-2.81577	C	-0.09449	-6.10106	0.44176
C	0.09449	6.10106	0.44176	C	-0.11633	-5.00542	-0.3928
C	0.11633	5.00542	-0.3928	C	-0.11282	-4.62701	2.33922
C	0.11282	4.62701	2.33922	C	-0.22215	-8.38476	2.19978
C	0.22215	8.38476	2.19978	C	1.8931	-2.78511	-4.52238
C	-1.8931	2.78511	-4.52238	C	2.66561	-2.72722	-3.35772
C	-2.66561	2.72722	-3.35772	C	0.50747	-2.75514	-4.45116
C	-0.50747	2.75514	-4.45116	C	1.10425	-9.03989	1.82112
C	-1.10425	9.03989	1.82112	C	0.02162	-6.86364	4.13622
C	-0.02162	6.86364	4.13622	C	-1.32196	-6.64534	4.82949
C	1.32196	6.64534	4.82949	H	-0.13047	-4.40582	3.39689
H	0.13047	4.40582	3.39689	H	-0.11491	-5.16726	-1.46607
H	0.11491	5.16726	-1.46607	H	2.68105	-2.59345	-1.20229
H	-2.68105	2.59345	-1.20229	H	3.74757	-2.74654	-3.43772
H	-3.74757	2.74654	-3.43772	H	2.38584	-2.84989	-5.48654
H	-2.38584	2.84989	-5.48654	H	-0.11691	-2.79606	-5.33697
H	0.11691	2.79606	-5.33697	H	-0.05984	-7.08791	0.00137
H	0.05984	7.08791	0.00137	H	0.50031	-7.76361	4.53471
H	-0.50031	7.76361	4.53471	H	-0.71151	-8.97217	2.98303
H	0.71151	8.97217	2.98303	H	-0.91135	-8.39442	1.35105
H	0.91135	8.39442	1.35105	H	0.70682	-6.04097	4.35949
H	-0.70682	6.04097	4.35949	H	1.60709	-8.48115	1.02829
H	-1.60709	8.48115	1.02829	H	0.94438	10.0642	1.47208
H	-0.94438	10.0642	1.47208	H	1.77815	-9.07644	2.68158
H	-1.77815	9.07644	2.68158	H	-1.81575	-5.74548	4.45599
H	1.81575	5.74548	4.45599	H	-1.18746	-6.54114	5.90998
H	1.18746	6.54114	5.90998	H	-1.99171	-7.49132	4.65159
H	1.99171	7.49132	4.65159	O	1.56443	2.51654	-1.46086
H	0	0	3.10146	O	-1.56443	-2.51654	-1.46086

*trans-N-ethyl* (S<sub>1</sub> 状態)

E (TD-rCAM-B3LYP/6-31G(d,p)) = -2181.83106062 hartrees

Coordinates (Å)				Coordinates (Å)			
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
O	0.63266	2.43874	1.76807	H	-0.28241	0.13184	-2.06839
O	1.54432	3.27347	-4.08618	O	0.87427	-2.22909	1.63369
N	-0.16296	7.02883	2.68565	O	-0.94153	-3.35033	-4.26112
C	0.76287	0.11959	1.64705	N	-0.25296	-6.76918	2.38201
C	0.0182	0.14765	-1.02706	C	0.63538	-1.05197	0.93115
C	0.51098	1.32363	0.9969	C	1.533	-2.80456	-1.78886
C	-1.2203	2.65117	-2.04623	C	-0.09633	-3.48149	-0.17939
C	-0.17222	3.80571	-0.05655	C	0.27036	-1.06539	-0.41135
C	0.13114	1.35844	-0.34435	C	0.36821	-3.38597	1.16214
C	0.22449	3.64544	1.26461	C	0.2105	-2.37875	-1.14682
C	-0.07858	2.67892	-1.04952	C	-0.23679	-5.68583	1.57569
C	-0.16347	5.97824	1.79313	C	1.1852	-3.3031	-3.07319
C	-0.71838	2.86396	-3.31491	C	2.80884	-2.84603	-1.2896
C	-2.57845	2.45423	-1.84736	C	-0.18165	-3.08252	-3.3473
C	0.74719	3.0452	-3.21816	C	-0.80529	-5.74432	0.25917
C	-0.57585	6.15104	0.45077	C	-0.74553	-4.6642	-0.57767
C	-0.56863	5.09204	-0.43077	C	0.32019	-4.45537	2.01738
C	0.23377	4.69078	2.17809	C	-0.91762	-8.02088	2.00933
C	-0.43557	8.39253	2.26176	C	3.50256	-3.88454	-3.37649
C	-2.89316	2.68642	-4.24769	C	3.82857	-3.39255	-2.09116
C	-3.40676	2.47346	-2.96465	C	2.2221	-3.84815	-3.88111
C	-1.53305	2.88702	-4.43804	C	-0.01603	-8.95333	1.20687
C	-1.91861	8.75668	2.28059	C	0.41841	-6.77998	3.68299
C	0.14998	6.83208	4.09069	C	-0.48458	-6.31236	4.82028
C	1.64428	6.88668	4.40306	H	0.6794	-4.31507	3.026
H	0.57641	4.46588	3.17816	H	-1.17214	-4.70164	-1.57068
H	-0.88679	5.26317	-1.45409	H	3.03759	-2.46233	-0.29878
H	-2.98341	2.28633	-0.85502	H	4.85064	-3.42141	-1.73528
H	-4.47316	2.31569	-2.83996	H	4.29671	-4.29973	-3.99131
H	-3.56598	2.68906	-5.09846	H	1.99628	-4.20834	-4.87839
H	-1.10571	3.05068	-5.42116	H	-1.26492	-6.65587	-0.09351
H	-0.91418	7.11564	0.09858	H	0.74705	-7.80681	3.86027
H	-0.37309	7.6094	4.65659	H	-1.22521	-8.50136	2.94106
H	0.11556	9.06147	2.93015	H	-1.83573	-7.79373	1.46685
H	-0.01259	8.55685	1.26705	H	1.32294	-6.17426	3.6214
H	-0.27763	5.88319	4.42706	H	0.29037	-8.49407	0.26486
H	-2.49044	8.11249	1.60856	H	-0.54707	-9.881	0.98191
H	-2.06633	9.79511	1.97011	H	0.88671	-9.2076	1.76783
H	-2.33343	8.64133	3.2859	H	-0.81046	-5.28109	4.66921
H	2.18936	6.11363	3.85674	H	0.05368	-6.36795	5.76919
H	1.82139	6.74253	5.47284	H	-1.37557	-6.94021	4.89981
H	2.06454	7.85511	4.11794	O	1.09041	2.91869	-1.90676
H	1.03618	0.11083	2.69429	O	-0.73211	-2.37852	-2.18559

*trans*-N-JUL (S<sub>0</sub> 状態)

E (rCAM-B3LYP/6-31G(d,p)) = -2334.38155979 hartrees

Coordinates (Å)				Coordinates (Å)			
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C	-1.19465	-1.27683	0.08982	C	-6.90548	-4.0492	0.05374
C	-1.21657	0.1191	0.1004	C	7.49478	0.23262	0.00778
C	0.00054	0.78345	0.01631	C	5.6317	-4.57197	-0.51804
C	1.21715	0.11876	-0.07458	C	-4.42281	-3.79541	0.10323
C	1.19366	-1.27711	-0.07813	C	-8.41512	-0.69566	-0.73965
C	-0.00072	-1.97632	0.0024	C	4.37818	-3.79676	-0.13098
O	-2.31989	-2.03503	0.15521	C	8.55621	-0.75204	-0.46544
C	-3.55147	-1.42722	0.14454	C	-7.5054	0.20313	0.09026
C	-3.69494	-0.0462	0.15589	C	-5.62266	-4.4882	0.73877
C	-2.51127	0.87566	0.26795	H	0.00104	1.86847	0.02193
C	2.51236	0.87611	-0.23417	H	-0.00109	-3.05874	-0.00342
C	3.69585	-0.04866	-0.13031	H	5.14988	1.52099	-0.09888
C	3.54972	-1.42848	-0.13674	H	-5.14816	1.52735	0.14476
O	2.31867	-2.03591	-0.15261	H	2.79999	5.37576	-0.16643
C	4.99997	0.44504	-0.09884	H	2.85168	5.55128	2.33476
C	6.11111	-0.37204	-0.0628	H	2.74416	3.51671	3.71751
C	5.93246	-1.77727	-0.07775	H	2.58995	1.27058	2.67378
C	4.63245	-2.30805	-0.11464	H	-2.59609	1.29806	-2.6351
C	-4.63554	-2.30323	0.09868	H	-2.74675	3.5544	-3.6576
C	-5.93494	-1.76968	0.07368	H	-2.84492	5.57628	-2.25556
C	-6.11005	-0.36371	0.10452	H	-2.78699	5.37707	0.24377
C	-4.99961	0.45139	0.13311	H	6.69798	-4.17792	1.31979
O	2.51635	1.48577	-1.57439	H	7.74161	-4.56813	-0.05163
C	2.60985	2.8407	-1.52147	H	9.0918	-2.8158	-0.11506
C	2.66767	3.23059	-0.09539	H	8.48885	-1.97227	1.3145
C	2.60977	2.08593	0.67492	H	-8.94313	-2.14109	0.77262
C	-2.60735	2.0948	-0.62884	H	-8.90267	-2.7895	-0.86562
C	-2.66022	3.23236	0.15225	H	-6.94502	-4.46086	-0.96788
C	-2.6001	2.82888	1.57455	H	-7.77186	-4.45439	0.58966
O	-2.51084	1.47375	1.6148	H	7.71553	0.52678	1.04222
C	2.75781	4.49652	0.46711	H	7.52717	1.15134	-0.58553
C	2.78649	4.58212	1.85196	H	5.50638	-5.6371	-0.304
C	2.72638	3.42555	2.6364	H	5.81914	-4.47171	-1.59189
C	2.63881	2.1632	2.05934	H	-4.28135	-4.16505	-0.92106
C	-2.64029	2.1852	-2.01241	H	-3.50621	-4.03786	0.64396
C	-2.72604	3.4531	-2.57743	H	-9.44576	-0.3302	-0.74047
C	-2.78088	4.60246	-1.78205	H	-8.06908	-0.70662	-1.77867
C	-2.74866	4.50374	-0.39815	H	4.02962	-4.1195	0.85837
O	-2.62025	3.51609	2.56055	H	3.5607	-4.02217	-0.82019
O	2.63463	3.53631	-2.50123	H	9.56022	-0.37546	-0.25095
N	7.03519	-2.62668	-0.08237	H	8.48124	-0.89818	-1.54782
C	6.83425	-4.02794	0.23476	H	-7.49202	1.22239	-0.30572
C	8.34759	-2.08934	0.22592	H	-7.90122	0.26878	1.11259
N	-7.03467	-2.60362	0.02026	H	-5.52944	-5.57558	0.6702
C	-8.38739	-2.10811	-0.17752	H	-5.6738	-4.22974	1.80169

*trans*-JUL (S<sub>1</sub> 状態)

E (TD-rCAM-B3LYP/6-31G(d,p)) = -2334.22869432 hartrees

Coordinates (Å)				Coordinates (Å)			
Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
C	-1.10656	-1.28086	0.16224	C	-6.80184	-4.07683	-0.13664
C	-1.15819	0.10999	0.13389	C	7.51992	0.35295	0.11038
C	0.038	0.78854	-0.03767	C	5.76152	-4.50683	-0.24742
C	1.25922	0.12711	-0.15882	C	-4.33776	-3.84879	0.12593
C	1.26003	-1.26459	-0.0941	C	-8.21898	-0.79455	-1.33792
C	0.07706	-1.9807	0.05598	C	4.47936	-3.73546	0.04153
O	-2.24762	-2.05352	0.29355	C	8.62026	-0.63419	-0.25682
C	-3.46398	-1.49543	0.11705	C	-7.37594	0.17953	-0.52657
C	-3.62141	-0.08699	0.04244	C	-5.60036	-4.48141	0.69532
C	-2.46488	0.81285	0.40609	H	0.00662	1.87127	-0.07651
C	2.54044	0.87602	-0.43479	H	0.09334	-3.06245	0.09021
C	3.73806	-0.00518	-0.19489	H	5.16369	1.59023	-0.18086
C	3.61567	-1.38596	-0.13125	H	-5.01177	1.50071	-0.26563
O	2.39324	-2.01165	-0.16856	H	2.76565	5.32602	-1.1062
C	5.03058	0.51364	-0.12853	H	2.79566	5.91157	1.33166
C	6.15161	-0.2809	0.00485	H	2.70523	4.13138	3.0305
C	5.99703	-1.68745	0.05442	H	2.58923	1.74269	2.37093
C	4.70873	-2.24371	-0.01323	H	-2.1066	2.0918	-2.19919
C	-4.52733	-2.36272	0.00984	H	-2.64526	4.50006	-2.61651
C	-5.82392	-1.81099	-0.20356	H	-3.46703	5.91857	-0.74765
C	-6.00141	-0.3828	-0.31173	H	-3.73655	5.01106	1.52972
C	-4.9039	0.42671	-0.19343	H	6.73675	-3.99648	1.61214
O	2.53414	1.25544	-1.85716	H	7.8476	-4.43974	0.31159
C	2.62198	2.6026	-2.02683	H	9.1715	-2.66655	0.22791
C	2.6672	3.22037	-0.68365	H	8.47986	-1.76253	1.57851
C	2.61822	2.21752	0.26469	H	-8.81566	-2.08942	0.2885
C	-2.61518	2.21851	-0.12137	H	-8.70822	-2.90215	-1.27358
C	-3.07839	3.01129	0.96429	H	-6.76361	-4.54555	-1.12925
C	-3.12355	2.26129	2.15628	H	-7.73301	-4.4002	0.3372
O	-2.64096	0.92029	1.82597	H	7.68354	0.70557	1.13714
C	2.73549	4.56237	-0.33691	H	7.56664	1.23974	-0.52878
C	2.75176	4.87503	1.01515	H	5.64419	-5.56139	0.01791
C	2.70096	3.86328	1.9791	H	5.99569	-4.46006	-1.31578
C	2.63528	2.52176	1.61761	H	-4.11099	-4.28035	-0.8578
C	-2.46346	2.7226	-1.38886	H	-3.47486	-4.05587	0.75975
C	-2.77223	4.07482	-1.62917	H	-9.24579	-0.43815	-1.44578
C	-3.23364	4.87436	-0.55593	H	-7.80179	-0.90381	-2.3442
C	-3.39065	4.382	0.7174	H	4.09328	-4.01052	1.03144
O	-3.43146	2.47993	3.31586	H	3.69718	-4.01343	-0.66922
O	2.65624	3.12547	-3.10786	H	9.60563	-0.22805	-0.0118
N	7.11312	-2.51597	0.1443	H	8.60343	-0.83698	-1.33253
C	6.9198	-3.90138	0.52762	H	-7.30146	1.15037	-1.01994
C	8.39832	-1.93814	0.49164	H	-7.8554	0.35917	0.44523



## 参考文献

1. Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Mallamo, M.; Mazzone, A.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 357-361.
2. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2008**, *A64*, 112-122.
3. Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565-566.
4. Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.
5. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
6. Becke, A. D. *Phys. Rev.* 1988, *A38*, 3098-3100.
7. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, *98*, 1372-1377.
8. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, *98*, 5648-5652.
9. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* 1988, *B37*, 785-789.

## 謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作製、研究発表、日々の研究生活など、終始ご厚意あふれるご指導・ご鞭撻を賜り、また研究に打ち込める環境を与えて頂いた、岡山大学大学院医歯薬学総合研究科 澤田大介 教授に謹んで御礼申し上げます。

研究に関するあらゆることについて、終始懇切丁寧なご指導とディスカッション、ならびに激励を賜りました、岡山大学大学院医歯薬学総合研究科 神野伸一郎 准教授に、心より感謝申し上げます。

本研究の遂行を見守り頂き、多くのご指導とご助言を賜りました、岡山大学大学院医歯薬学総合研究科 榎本秀一 教授、上田真史 教授に心より感謝の意を表します。

本論文の審査におきまして、有益なご指導とご助言を賜りました、岡山大学大学院医歯薬学総合研究科 須藤雄気 教授、好光健彦 教授、井上剛 准教授に厚く御礼申し上げます。

また、本研究は多くの方々の協力無くしては成し得ませんでした。DFT 計算を初めとして、論文の作製や研究発表などで長期にわたり研究内容をより良くするためのディスカッションをしていただいた、東京大学大学院薬学系研究科 内山真伸 教授、そして国立研究開発法人理化学研究所 村中厚哉 博士にこの場をお借りして深く御礼申し上げます。また東京大学大学院薬学系研究科 白崎良尚 博士に深く御礼申し上げます。種々の化合物の光物性の測定や研究の方向性について、非常に適切で有益なアドバイスをいただきました、広島大学大学院工学研究科 大山陽介 教授に深く感謝申し上げます。蛍光スペクトル測定において、装置の特性や測定方法、そしてデータの解釈に関して丁寧なアドバイスを頂いた、日立ハイテクサイエンス 堀込純 様に深く御礼申し上げます。X線結晶構造解析を行っていただき、各結晶のデータの解釈について詳細にご指導頂いた、岡山大学自然生命科学研究支援センター 太田弘道 助教に深く感謝申し上げます。電子スピン共鳴 (ESR) 測定に際しまして、丁寧なご指導をいただいた、岡山大学大学院自然科学研究科 仁科勇太 准教授、そして鈴木秀幸 助教に深く感謝申し上げます。博士後期課程において経済的支援を頂いた、理化学研究所ならびに日本学術振興会に深く感謝致します。

最後に、博士論文を完成させるに至りましたことについて、物心両面から支えて頂きました澤田研究室の皆様、本学の教職員の皆様、家族、友人、これまでお世話になりました全ての皆様へ、改めてここに心からの感謝を表します。