

## ミヒラーケトンやマラカイトグリーンを基盤とした マルチカラー・近赤外発光分子の創製

森, 敏彰

<https://hdl.handle.net/2324/6787645>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

2022 年度 博士論文

ミヒラーケトンやマラカイトグリーンを基盤  
としたマルチカラー・近赤外発光分子の創製

九州大学大学院総合理工学府  
物質理工学専攻博士課程 國信研究室

氏名 森 敏彰

指導教員 國信 洋一郎

提出日 2023 年 2 月 16 日

## 目次

要旨	4
第1章 序論	
1-1. アニリン系古典的色素の歴史	7
1-2. ミヒラーケトンの利用	8
1-3. ミヒラーケトンの光学特性	9
1-4. ミヒラーケトン類縁体の物性	10
1-5. マラカイトグリーン利用	12
1-6. マラカイトグリーンの光学特性	14
1-7. マラカイトグリーン類縁体の物性	15
1-8. アルキルアミノ基とアリールアミノ基が発光分子に及ぼす影響の違い	17
第2章 ミヒラーケトン誘導体/ボラン会合体の発光特性	
2-1. 緒言	20
2-2. ミヒラーケトンの酸滴定における $\text{NMe}_2$ 基と $\text{NPh}_2$ 基との波長変化の比較	27
2-3. ミヒラーケトン誘導体とボランの会合体の調製およびその構造解析	29
2-4. 溶液状態における平衡制御を利用した発光色の変化	36
2-5. 固体状態における化合物 <b>1</b> とボラン錯体の発光特性	39
2-6. ポリマー担持による固体状態での発光色制御	40
2-7. 白色発光フィルムの調製	44
2-8. Lewis 塩基性を有するポリマーによるフマロニトリル誘導体、ボラン及びそれらの会合体の平衡制御	45
2-9. ドナー部位の異なるミヒラーケトン誘導体やそれらミヒラーケトン誘導体とボラン錯体との会合体の発光特性	47
2-10. 様々な溶媒中での化合物 <b>1</b> の発光特性	50
2-11. Brønsted 酸の添加による化合物 <b>1</b> の発光特性変化	52
2-12. 結論	54
2-13. 実験項と補足データ	57
第3章 トリアリールメタノール誘導体とトリアリールメチルカチオン種の発光特性	
3-1. 緒言	69
3-2. ジフェニルアミノ基で置換されたマラカイトグリーン誘導体の合成	72

3-3. 酸添加によるトリアリールメチルカチオンの発生と吸収スペクトル変化	...	73
3-4. NMR 実験によるトリアリールカチオンの同定	.....	78
3-5. トリアリールメチルカチオンの発光特性	.....	81
3-6. 様々な溶媒中でのトリアリールメチルカチオンの近赤外発光	.....	84
3-7. ドナー部位の異なるトリアリールメチルカチオンの発光特性	.....	91
3-8. トリアリールメタノールの二重発光特性	.....	94
3-9. 結論	.....	98
3-10. 実験項と補足データ	.....	101
第4章 総括	.....	119
NMR チャートと理論計算詳細データ	.....	124
参考文献	.....	158
論文リスト	.....	166
謝辞	.....	167

## 要旨

ミヒラーケトンやマラカイトグリーンはアミノ基を有する色素であり、石炭の残渣から得られるアニリンを原料に合成されることからアニリン系色素と呼ばれる (図 1)。1950 年代には工業的に生産が行われており、現在でも類縁体が数多く合成されている。ミヒラーケトンはアミノ基をドナー、カルボニル基をアクセプターとしたドナー・アクセプター型発光分子の特性をもち、光重合開始剤や他の発光材料の合成前駆体として利用される。マラカイトグリーンはアミノ基をもつトリアリールカチオンであり、発光はほとんど見られない。マラカイトグリーンとその前駆体であるトリアリールメタノールは、光刺激により容易にヒドロキシ基を結合・脱離できること

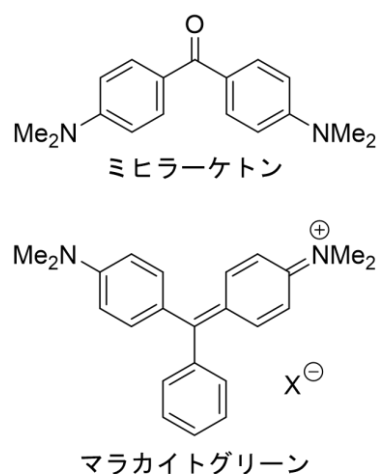


図1. ミヒラーケトンとマラカイトグリーンの構造式

から、光応答材料として利用される。本研究では、古典的色素の発光波長の制御に関する新しい手法を見出した。鍵となったのはミヒラーケトンとマラカイトグリーンのジメチルアミノ基をジフェニルアミノ基に変更するというシンプルな方法である。その結果、ミヒラーケトンからは溶液およびポリマー薄膜中で利用可能なマルチカラーおよび白色発光材料を、マラカイトグリーンからは溶液、固体薄膜、ポリマー薄膜のいずれにおいても発光波長が 800 nm より長波長の近赤外発光材料を開発した。

第 1 章では、研究の背景として、ミヒラーケトンとマラカイトグリーンのそれぞれの利用例、一般的な発光特性、およびそれらの応用についてまとめた。また、アルキルアミノ基とアリールアミノ基の違いが発光分子の発光波長や発光量子収率に及ぼす影響についてまとめた。

第 2 章では、ミヒラーケトン誘導体とトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン ( $B(C_6F_5)_3$ ) およびその会合体との間の平衡移動を適切にコントロールすることにより発光波長を制御する方法を考えた (図 2)。溶液中ではトルエン溶液の濃度 (0.10 mM–2.0 mM) や溶媒の混合比率 (トルエン : ヘキサン = 10 : 0–0.5 : 9.5) を変えることによって、非会合状態の 450 nm の青色から会合状態の 670 nm の赤色までの発光色を制御することができた。一方で、固体状態では、ポリマーに混合させることで発光色を制御する方法を検討した。4 種類のポリマーに、それぞれポリマー質量に対して 1.0 w/w%–20w/w%の会合体を混合させた。その結果、Lewis 塩基性の官能基をもつポリ酢酸ビニル (PVAc)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、およびポリエチレングリコール (PEG) を用いた場合に、溶液

の時と同様の、青色から赤色までの発光色の変化を観測できた。その理由としては、ポリマー中に含まれる Lewis 塩基性官能基が  $B(C_6F_5)_3$  に配位して会合を阻害するためと考えた。このようなメカニズムを利用することで、青色から赤色の発光を重ね合わせた発光色を得ることができ、単一色素では達成された例が少ない白色発光を得ることにも成功した。また、ミヒラーケトンのドナー部位をカルバゾリル基に変更した化合物 **6**、ジイソプロピルアミノ基に変更した化合物 **7**、ジフェニルアミノ基の数を二つから一つに減らした化合物 **8** をそれぞれ合成した。その結果、化合物 **3** と比較して化合物 **6-8** は発光波長の長波長シフトが観測されず、また、量子収率の低下を招いた。このことから、化合物 **1** のジフェニルアミノ基はマルチカラー発光材料を発現するのに適切な構造であると結論づけた。

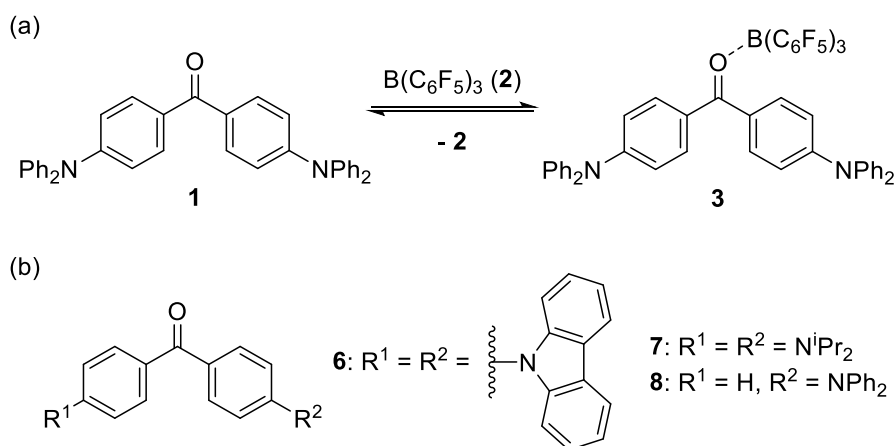


図2. ミヒラーケトン誘導体 (**1**) とボラン (**2**) およびそれらの会合体 (**3**) の平衡移動を利用したマルチカラー発光分子; (b) その他のミヒラーケトン誘導体 **6-8** の構造式

第3章では、マラカイトグリーンの類縁体である、ジフェニルアミノ基が置換したトリアリールメタノールを合成し、酸を添加することで得られるトリアリールメチルカチオンの近赤外発光を報告した (図3)。近赤外発光は、トルエン溶液、固体薄膜、ポリスチレン混合薄膜のいずれの場合にも観測された。近赤外発光の極大発光波長は  $840\text{ nm}-950\text{ nm}$  であり、発光強度はポリスチレン薄膜中がもっとも高かった。この結果は、トリアリールメチルカチオンではフェニル基の回転が失活過程であり、ポリスチレン薄膜中ではフェニル基の回転が抑制されたためであると考えた。また、ジフェニルアミノ基をカルバゾリル基に変更すると、発光波長の長波長シフトが観測され、 $1000\text{ nm}$  を超える近赤外発光が得られた。トリアリールメチルカチオンの置換基の違いによる発光強度を比較すると、ジフェニルアミノ基の置換数が多い順に発光強度は高かった。加えて、前駆

体であるトリアリールメタノールには、ひとつの励起波長から2つの発光帯が得られる二重発光が観測された。二重発光は溶液状態では観測されず、固体状態でのみ観測されるため、ヒドロキシ基を介した分子間相互作用による多量体の形成が二重発光に寄与していると考えられる。また、以上のような近赤外発光や二重発光は、従来のジメチルアミノ基を有するマラカイトグリーンでは観測されなかった。

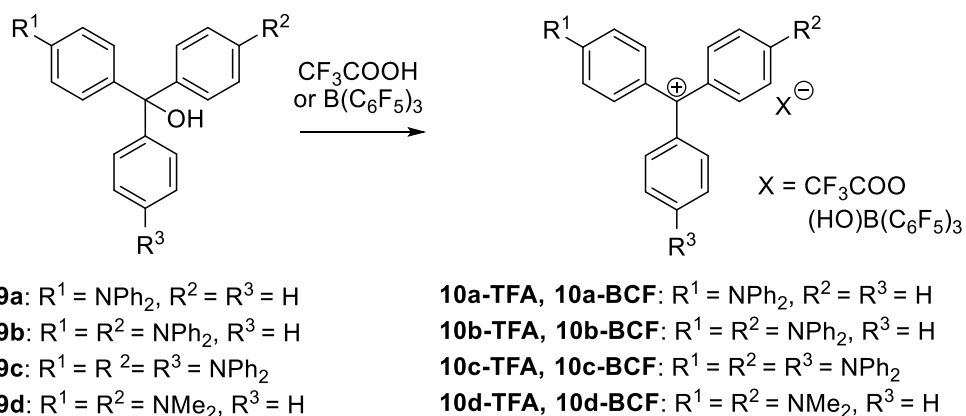


図3. トリアリールメタノールと酸により得られるトリアリールメチルカチオン

第4章は総括であり、本研究で得られたミヒラーケトン誘導体のマルチカラー発光・白色発光分子、およびマラカイトグリーン誘導体の近赤外発光・二重発光についてまとめた。

# 第1章 序論

## 1-1. アニリン系古典的色素の歴史

アニリン系色素は、19世紀の主要なエネルギー源であった石炭の残渣から得られるアニリンを原料にした色素の総称である。ジフェニルメタン系色素やトリフェニルメタン系色素に誘導され、現在に至るまで染料、有機エレクトロルミネセンス、有機太陽電池、バイオイメージングといった材料として利用されている<sup>[1]</sup>。図1-1には *N,N*-ジメチルアニリンから誘導される色素の一部を示した。

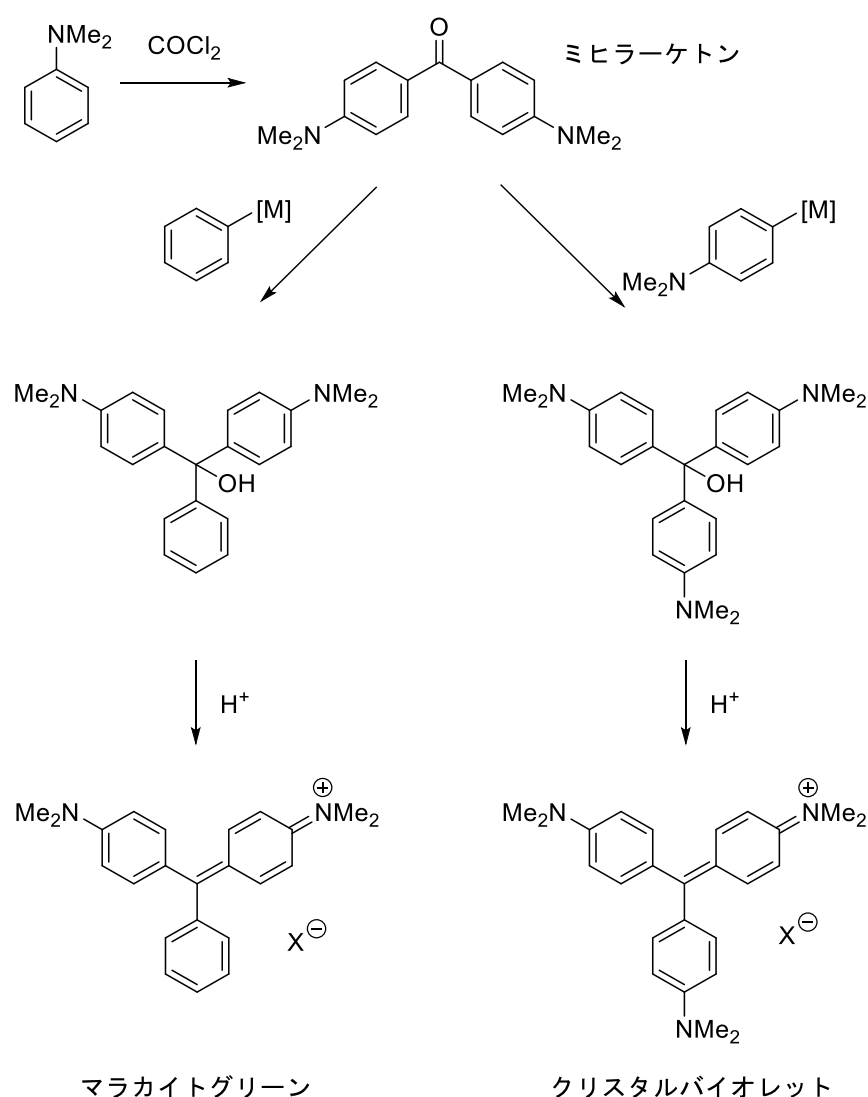


図1-1. アニリン系色素の合成経路の一部

2当量の *N,N*-ジメチルアニリンに1当量のプロセジン (COCl<sub>2</sub>) を作用させるこ

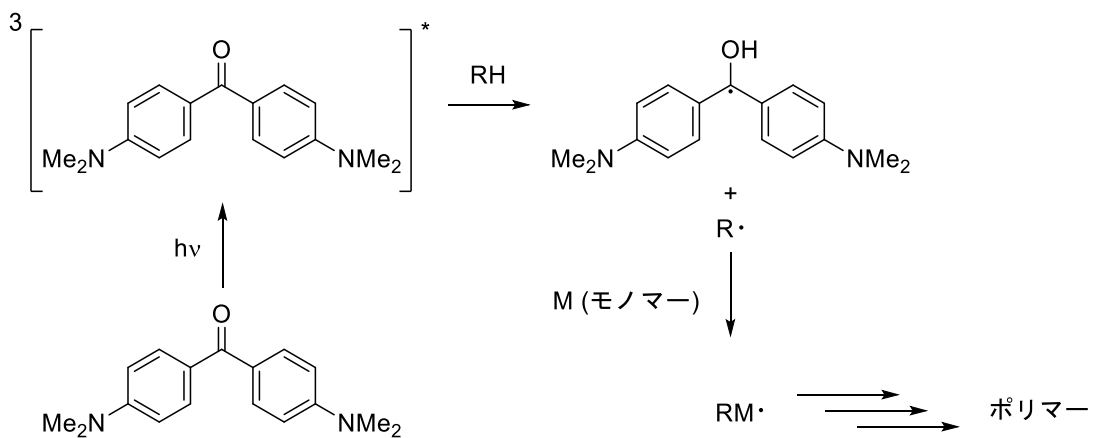


とで、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンが得られる。この化合物はミヒラーケトン（Michler's Ketone）とも呼ばれる。ミヒラーケトンにフェニルリチウム反応剤やフェニル Grignard 反応剤を作用させることでトリフェニルメタン色素のアルコール体が得られ、酸処理をすることでヒドロキシ基が脱離し、緑色色素であるマラカイトグリーンが得られる。一方、フェニルリチウム反応剤やフェニル Grignard 反応剤の代わりに *N,N*-ジメチルアミノフェニルリチウムや *N,N*-ジメチルアミノフェニル Grignard を求核剤とする場合には、紫色色素であるクリスタルバイオレットが得られる。

## 1-2. ミヒラーケトンの利用

ミヒラーケトンは、光重合開始剤として利用されてきた（図 1-2）<sup>[2]</sup>。図 1-2 (a) に示すように、ミヒラーケトンは光励起によって三重項ビラジカルを生成する。生じたラジカルは水素供与体（RH）からの水素移動反応を引きおこし、新しいラジカル（R・）が生成する。このラジカル種がビニル化合物のようなモノマーに付加することにより、ラジカル重合が開始される。

(a) 光重合開始剤



(b) 有機色素や有機発光材料の合成中間体

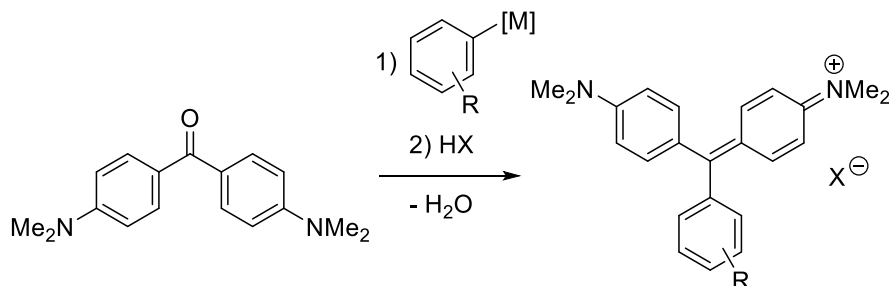


図 1-2. ミヒラーケトンの利用例：(a) 光重合開始剤、(b) 有機色素や有機発光材料の前駆体

また、ミヒラーケトン<sup>[3]</sup>は発光材料の合成前駆体としても有用である。カルボニル基を反応点として、他の色素や有機発光材料への変換が可能である。図 1-1 および図 1-2 (b) に示したように、有機リチウム反応剤や Grignard 反応剤などの求核剤との反応後に酸処理を行うことで、マラカイトグリーンやクリスタルバイオレットといった色素を合成することができる。

### 1-3. ミヒラーケトンの光学特性

ミヒラーケトンは、クロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ ) 溶液中で最大吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) 353 nm、最大発光波長 ( $\lambda_{\text{em}}$ ) 460 nm、発光量子収率 ( $\Phi_{\text{F}}$ ) 0.87%の青色発光を示す<sup>[4]</sup>。アミノ基をドナー、カルボニル基をアクセプターとするドナー・アクセプター構造を有しており、溶媒の極性によって異なる吸収・発光波長 (ソルバトクロミズム) を示す。そのため、高極性溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液中では 512 nm の緑色の発光を示す。また、エタノール (EtOH) のようなプロトン性の極性溶媒中では、溶媒とカルボニル基が水素結合を形成し、分子内電荷移動が安定化されるため、短波長の発光 (443 nm) を示す (図 1-3)<sup>[4b]</sup>。

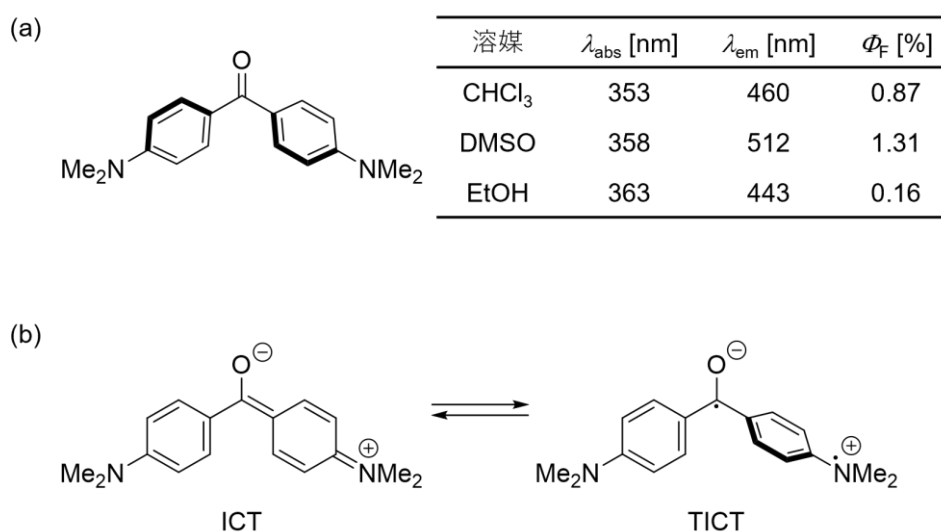


図 1-3. ミヒラーケトンの光学特性 : (a) クロロホルム ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )、ジメチルスルホキシド (DMSO)、エタノール (EtOH) 溶媒中での吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ )、発光波長 ( $\lambda_{\text{em}}$ )、発光量子収率 ( $\Phi_{\text{F}}$ )、(b) 励起状態における分子内電荷移動 (ICT) とねじれ分子内電荷移動 (TICT)

理論計算による最適化構造において、基底状態ではカルボニル基と隣接するフェニル基はフェニル基同士の立体障害のため  $51^\circ$  のねじれを生じる。しかし、光励起直後、ジメチルアミノ基のメソメリー効果による分子内電荷移動 (ICT)

が発生し、ほぼ平面構造をとる。一方で、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF) およびアセトニトリル (ACN) のような非プロトン性高極性溶媒中では、ジメチルアミノ基は隣接するカルボニル基に対して約 90°ねじれ、ICT 状態からねじれ分子内電荷移動 (TICT) 状態を生じる。この TICT が発光波長の長波長化に寄与している<sup>[4e]</sup>。

#### 1-4. ミヒラーケトン類縁体の物性

ミヒラーケトンのジメチルアミノ基をジフェニルアミノ基に置換した化合物 **BP2DPA** が報告されている<sup>[3b,5]</sup>。Yuan らによって **BP2DPA** の結晶中における室温リン光と、物理的刺激で発光色が変化するメカノクロミズムが報告された<sup>[5l(±<sup>1</sup>)]</sup> (図 1-4 (a))。 **BP2DPA** は、結晶中で 445 nm の蛍光と 540 nm の室温リン光が同時に観測される二重発光特性を有する。ジフェニルアミノ基のねじれに起因する高度にねじれたコンフォメーションと多数の CH- $\pi$  の分子間相互作用により、リン光の発現に必要な一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差が促進されるためである。また、結晶を物理的刺激により粉碎し、アモルファスにした際の発光波長は、26 nm 長波長シフトした 471 nm の蛍光を示す。ねじれたコンフォメーションが平坦化され、 $\pi$ - $\pi$  の分子間相互作用が有利になるためである。また、**BP2DPA** を前駆体としてカチオン性の化合物や、凝集誘起発光 (AIE) 材料も多数報告されている (図 1-4 (b))<sup>[5a-5k,5m,5n]</sup>。

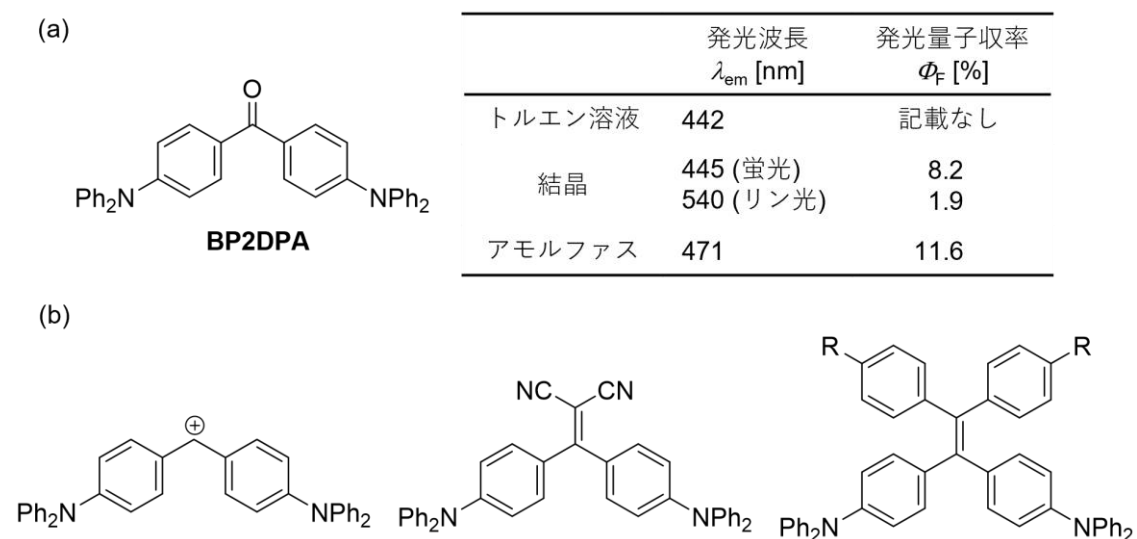


図 1-4. ミヒラーケトン類縁体: (a) ジフェニルアミノ基が置換したミヒラーケトン (**BP2DPA**) の室温リン光とメカノクロミズム、(b) **BP2DPA** を前駆体とした種々の発光材料の例

オーラミンは、ミヒラーケトンから誘導される黄色色素である。ミヒラーケトンに塩化アンモニウムと塩化亜鉛で処理するとオーラミンが得られる (図 1-5)。

オーラミンは水溶性であり、着色力が強いため、細胞の染色や食品の着色料として用いられていた<sup>[6]</sup>。現在は、毒性の強さから食用色素としての利用は行われていない。

水溶性黄色色素オーラミン

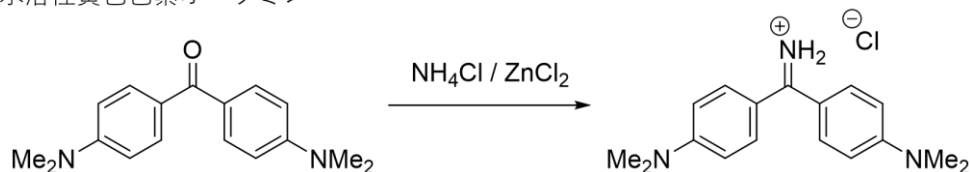
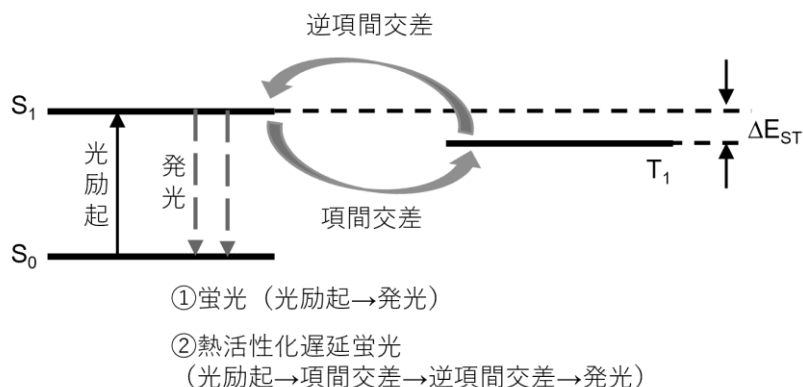


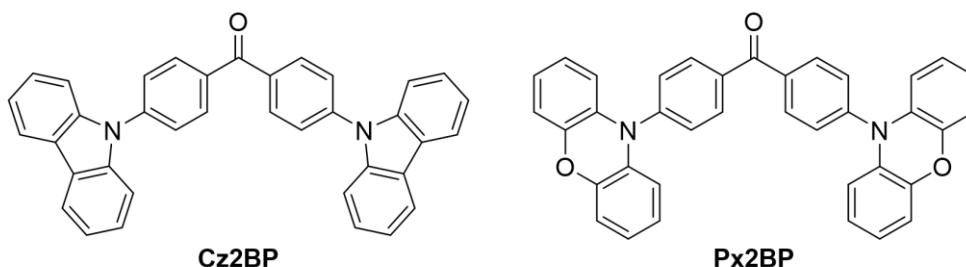
図 1-5. ミヒラーケトン類縁体：水溶性黄色色素オーラミン

また、近年では熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料として類縁体の研究が盛んに行われている<sup>[7]</sup>。TADF とは三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差を経た蛍光であり、通常の蛍光よりも長い蛍光寿命を示す (図 1-6 (a))。三重項励起状態と一重項励起状態のエネルギー差 ( $\Delta E_{ST}$ ) が非常に小さく、熱的なエネルギーで逆項間交差を引き起こす。高効率の有機 EL を作るために、近年注目されている発光である。小さな  $\Delta E_{ST}$  の設計には、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の空間的な重なりを小さくすることが重要である<sup>[8]</sup>。発光分子のドナー部位とアクセプター部位を大きくねじることで、HOMO と LUMO の空間的な重なりを小さくすることができる。安田・安達らはドナー部位にカルbazol 基を有する、TADF を示すベンゾフェノン誘導体を報告している<sup>[7a]</sup>。図 1-6 (b) に示した分子 **Cz2BP** は、トルエン溶液中で 438 nm、ビス (2- (ジフェニルホスフィノ) フェニル) エーテルオキシド (DPEPO) 薄膜中で 444 nm の青色発光を示す。薄膜の発光量子収率は 55% であるが、そのうちの 5% が通常の蛍光、50% が TADF によって得られる。一方、分子 **Px2BP** は、トルエン溶液中で 509 nm、DPEPO 担持薄膜で 538 nm の緑色発光を示す。薄膜の発光量子収率は 70% であるが、そのうちの 41% が通常の蛍光、29% が TADF である。ミヒラーケトン類縁分子 **Cz2BP** と **Cx2BP** において効率的な TADF が発現する理由は、ベンゾフェノンがカルボニル基の  $n-\pi^*$  遷移を介した効率的な項間交差が起こる骨格であることや、ドナー部位であるアミノ基とアクセプター部位であるカルボニル基に隣接するフェニル基の間のねじれが大きいためである。理論計算により得られる最安定構造では、分子 **Cz2BP** と分子 **Px2BP** におけるねじれ角は、それぞれ  $51^\circ$ 、 $61^\circ$  と求められている。このねじれの存在により HOMO と LUMO の空間的な重なりを小さくすることができるため、効率的な TADF の発現が可能となっている。

a) 熱活性化遅延蛍光 (TADF) のメカニズム



b) 熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子



化合物	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] 溶液 / 薄膜 <sup>a)</sup>	$\Phi_{\text{F}}$ [%] 溶液 / 薄膜 <sup>a)</sup>	$\Delta E_{\text{ST}}$ [eV]
<b>Cz2BP</b>	340, 353	438 / 444	21 / 55	0.21
<b>Px2BP</b>	324, 413	509 / 538	44 / 70	0.03

a) 6.0 wt% 担持薄膜 (DPEPO)

図 1-6. ミヒラーケトン類縁体：(a) 熱活性化遅延蛍光 (TADF) のメカニズム、(b) 熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子

### 1-5. マラカイトグリーンの利用

マラカイトグリーンやクリスタルバイオレットはジメチルアミノ基を有するトリアリールメチルカチオンである。マラカイトグリーンは緑色色素としてよく知られており、学術的・産業的に重要な化合物である (図 1-7) <sup>[9]</sup>。

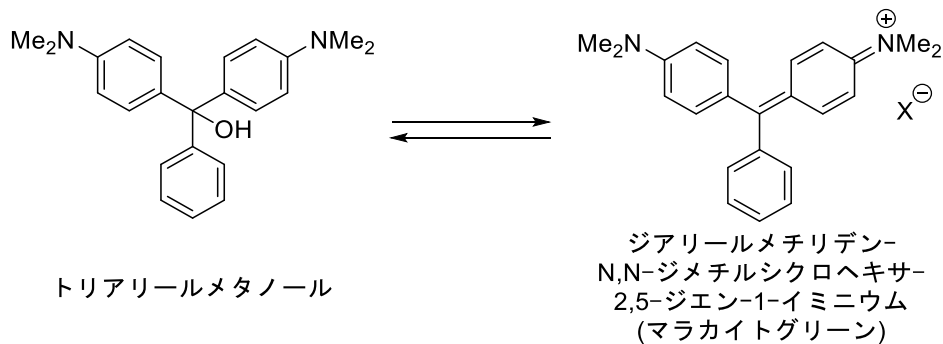
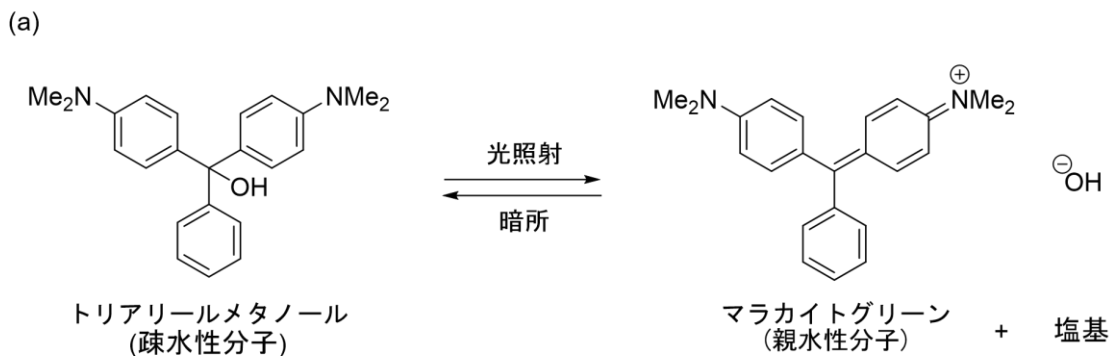


図 1-7. トリアリールメタノールとジアリールメチリデン-N,N-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエン-1-イミニウム (マラカイトグリーン) の構造式

マラカイトグリーンと対応するトリアリールメタノールとを比較すると、紫外可視光吸収の大きな変化が観測され、それらの特性は発光材料の設計において重要である (図 1-8)。最近では、トリアリールメタノールのヒドロキシ基が光照射の有無によって可逆的に脱離・結合が可能であることを利用して、光応答親水・疎水スイッチング (図 1-8 (a))<sup>[9b]</sup>、光誘起構造スイッチング (図 1-8 (b))<sup>[9a]</sup>、光駆動プロトン輸送 (図 1-8 (c))<sup>[9j]</sup>などの光応答性材料として応用されている。



(b) 光による塩基の発生がトリガーとなる材料

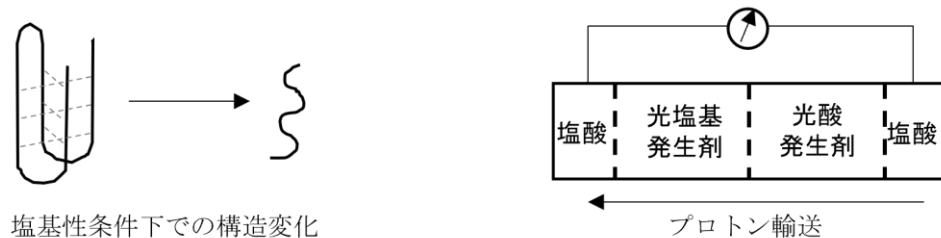


図 1-8. 光照射によるヒドロキシ基の脱離・結合 : (a) 親水・疎水スイッチング (b) 光による塩基の発生がトリガーとなる材料 : 光誘起構造スイッチング (左) と光駆動プロトン移動 (右)

## 1-6. マラカイトグリーンの光学特性

マラカイトグリーンは、水溶液中や多くの有機溶媒で 620 nm (x バンド) と 420 nm (y バンド) に極大吸収波長をもつ緑色の溶液色を示す。先行研究によると、x バンドは基底状態  $S_0$  から励起状態  $S_1$  への電子遷移であり、y バンドは  $S_0$  から  $S_2$  への電子遷移である<sup>[10]</sup>。また、発光スペクトルにおける極大発光波長は 480 nm (青色) と 670 nm (赤色) である ( $\phi_F = 0.0079\%$ )<sup>[11]</sup>。480 nm の発光は  $S_2$  から  $S_0$  の発光であり、670 nm は  $S_1$  から  $S_0$  の発光である (図 1-9(a))。一般的な発光材料はカシヤの法則に従い、 $S_1$  から  $S_0$  の発光のみが観測されるが、マラカイトグリーンは定常光下でカシヤの法則に従わない数少ない発光材料のひとつである。しかし、フェニル基の回転による無輻射失活により、発光量子収率が大きく低下する<sup>[12]</sup>。

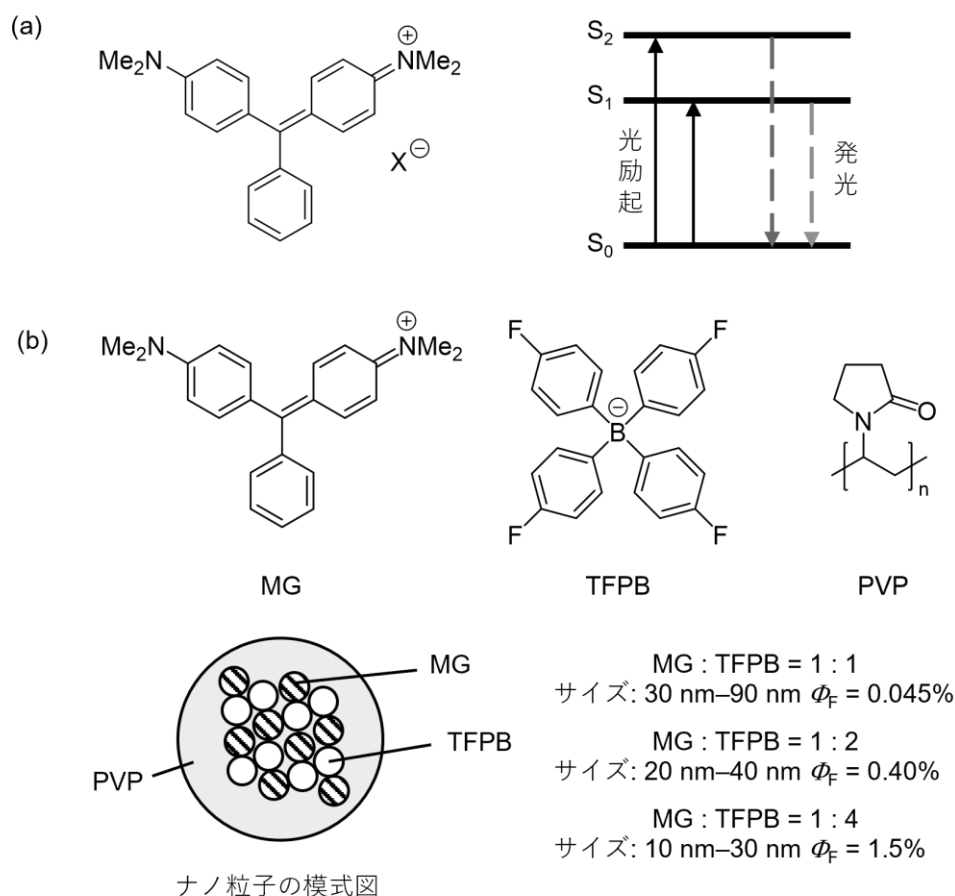
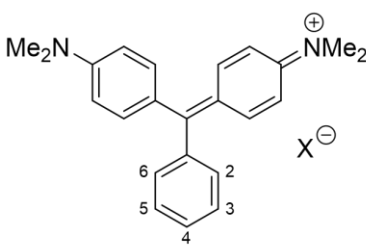


図 1-9. マラカイトグリーンの光学特性：(a) 基底状態 ( $S_0$ ) と励起状態 ( $S_1$ ,  $S_2$ ) の間の電子遷移、(b) ポリビニルピロリドン (PVP) 被覆ナノ粒子中に閉じ込めたマラカイトグリーン (MG) カチオンとテトラキス (4-フルオロフェニル) ボレート (TFPB) アニオンのイオン会合体の発光量子収率の向上

フェニル基の回転を抑制し、量子収率を向上させる方法として、粘性の高い溶媒を用いる方法<sup>[13]</sup>、RNA アプタマーと結合させる方法<sup>[14]</sup>、ナノ粒子に閉じ込める方法<sup>[15]</sup>、がそれぞれ報告されている。図 1-9(b)には、八尾らによって報告されたポリビニルピロリドン (PVP) 被覆ナノ粒子中に閉じ込めたマラカイトグリーン (MG) カチオンとテトラキス (4-フルオロフェニル) ボレート (TFPB) アニオンのイオン会合体の発光を示している<sup>[15]</sup>。粒子サイズは MG と TFPB のモル比で制御でき、TFPB の割合が高いと分散力がより強くなるため、粒子サイズは小さくなる。サイズが小さくなるほどナノ粒子内部の剛性が高くなり、量子収率が向上する。

また、マラカイトグリーンは置換基効果によって、吸収スペクトルの x バンドと y バンドの位置は変化することが Ferguson、Hallas らによって報告されている (図 1-10)<sup>[16]</sup>。x バンドは置換基の電子求引性が強いと長波長シフトし、電子供与性が強いと短波長シフトする。一方、y バンドは置換基の電子求引性が強いと短波長シフトし、電子供与性が強いと長波長シフトする。この効果により、クリスタルバイオレットの x バンドと y バンドは重なり合って単一の吸収体のみが観測される。



置換基	xバンド [nm]	yバンド [nm]
H	621	427.5
3-CN	637	426
4-CN	643	429
4-NO <sub>2</sub>	645	425
3-MeO	622.5	435
4-MeO	608	465
4-NMe <sub>2</sub>	589	-

図 1-10. マラカイトグリーンの置換基の効果による吸収波長の変化

## 1-7. マラカイトグリーン類縁体の物性

1-6 でも述べたように、マラカイトグリーンは分子運動が固定された環境下でフェニル基の回転を抑制できれば、発光量子収率の向上が期待できる。したがって、フェニル基をヘテロ原子で3箇所架橋した分子の場合、発光量子収率は大きく向上する<sup>[17]</sup>。図 1-11 (a) の Laursen らによって報告された分子 A<sub>2</sub>-TOTA<sup>+</sup>は、ジクロロメタン中で 544 nm の発光と 100%の量子収率を達成している<sup>[17]</sup>。一方で、図 1-11 (b) に示した分子は、マラカイトグリーンの2つのベンゼン環を酸



素原子で架橋した構造の蛍光色素である。この分子はローダミン B と呼ばれ、エタノール溶液中で、発光波長 572 nm、発光量子収率 53%の強い蛍光を示す。水への溶解度も高いため、バイオイメージングなどに広く用いられている<sup>[18]</sup>。

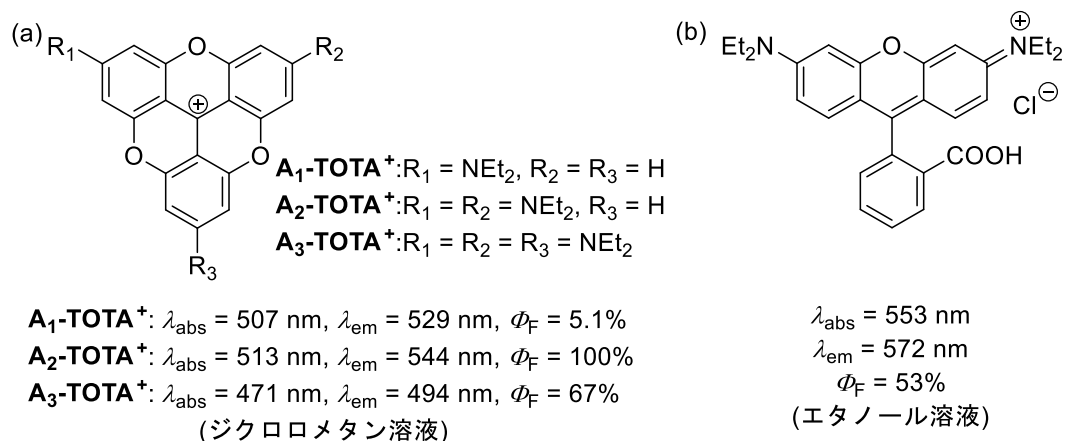


図 1-11. マラカイトグリーンの応用例：(a) フェニル基を酸素原子で架橋したマラカイトグリーン類縁体、(b) ローダミン B の構造式と光学特性

また、フェニル基の架橋に用いられる構造は、酸素原子以外にも、様々なヘテロ原子や骨格が報告されている<sup>[19]</sup>。図 1-12 にはその中の 4 つを示した。酸素架橋したローダミンが発光波長 572 nm であったのに対し、炭素架橋だと 626 nm、ケイ素架橋だと 661 nm と、それぞれ長波長シフトしている。炭素架橋が酸素架橋と比較して長波長の発光であるのは、酸素原子が電子供与性を持っているためと考えられる。電子供与性により中心の電子密度が高まると LUMO のエネルギーレベルが不安定化され短波長シフトを引き起こすのに対し、炭素原子にはその効果が小さいためと考えられる。ケイ素の場合は、π\*軌道とケイ素のσ\*軌道の共役により LUMO のエネルギー準位が安定化することで、長波長シフトが引き起こされる<sup>[19n]</sup>。また、電子求引基であるスルホニル基やカルボニル基で架橋した場合、量子収率は大幅に低下するが、発光波長はそれぞれ 734 nm、1058 nm と近赤外領域へ長波長シフトしている。

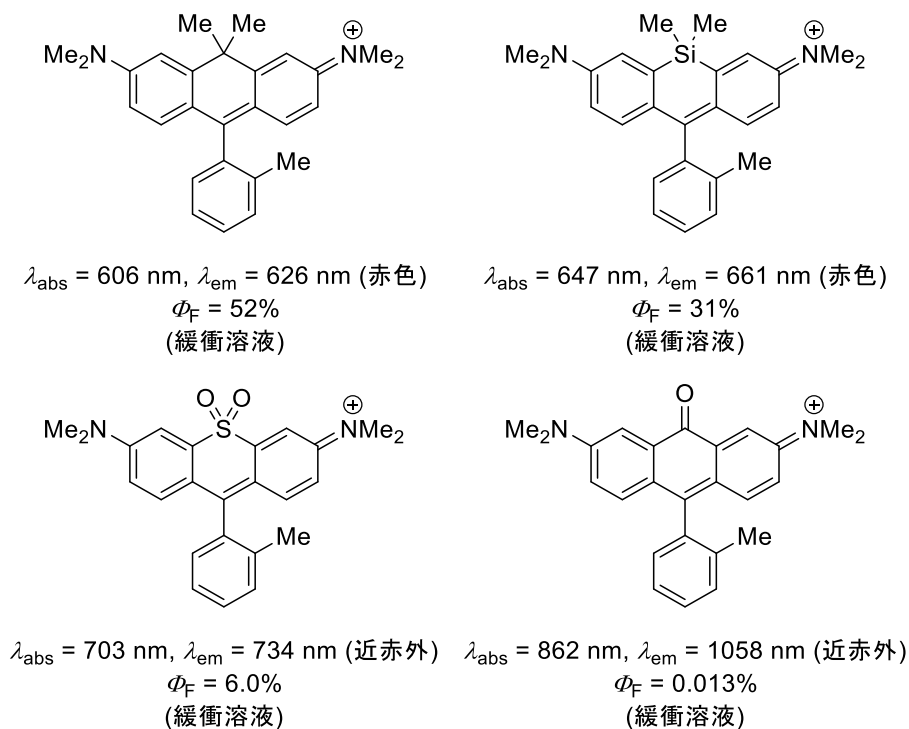


図 1-12. 様々なローダミン類縁体

### 1-8. アルキルアミノ基とアリールアミノ基が発光分子に及ぼす影響の違い

アニリン系色素には、共通してアミノ基が存在している。アミノ基は有機発光材料の開発には欠かせない重要な置換基である。正のメソメリー効果をもち、有機発光材料の最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーレベルの上昇に寄与する。アルキルアミノ基とアリールアミノ基は、そのねじれ構造やドナー性、HOMO レベル、 $\pi$ 共役系の広さ塩基性などの違いのために、有機発光材料に対して異なる影響を与える<sup>[20]</sup>。ねじれの度合いの増加は分子全体の平面性を低下させるため、アリールアミノ基をもつ発光分子はアルキルアミノ基をもつ発光分子に比べて短波長シフトした発光を示す傾向がある。図 1-13 (a) の Cheng、Zhou らによって報告されたジメチルアミノ基が結合した分子では、強い分子間相互作用が形成されるため、結晶中で 612 nm の赤色発光を示す<sup>[20e]</sup>。しかし、ジフェニルアミノ基の場合は、平面性の低下や立体的なかさ高さにより分子間相互作用が阻害されるため、結晶中で 546 nm の緑色の発光を示す<sup>[20e]</sup>。一方で、塩基性の違いによる影響は、酸性条件下の場合に観測できる。アルキルアミノ基は高い塩基性のためプロトン化を受けやすく、アリールアミノ基をもつ発光分子に比べて短波長シフトした発光を示す。図 1-13 (b) の Nosova らによって報告された分子では、ジエチルアミノ基はトリフルオロ酢酸 (TFA) によってプロトン化され、発光が短波長シフトするが、ジフェニルアミノ基の場合は TFA の添加によるプロ

トン化は観測されない<sup>[20d]</sup>。また、ジフェニルアミノ基のねじれ構造は、固体発光材料の設計に重要な役割を果たしている<sup>[21]</sup>。通常の発光材料は濃度が濃い条件や固体状態では互いの分子間距離が近いこと、分子間の $\pi$ - $\pi$ スタッキングやエネルギー移動による消光、いわゆる濃度消光が発生する。しかし、ねじれ構造をもつジフェニルアミノ基のような構造では、分子同士が密接しにくく、分子間でのエネルギー移動による濃度消光を阻害するため、固体状態においても発光が消光されにくい。図 1-13 (c) の Gong、Wei らによって報告された分子は溶液でも固体でも発光量子収率が 43%–64%と中程度の発光を維持している<sup>[21d]</sup>。したがって、アミノ基の構造を適切に選択することは、固体発光材料や外部環境応答性発光材料などの有機発光材料の設計に重要である。

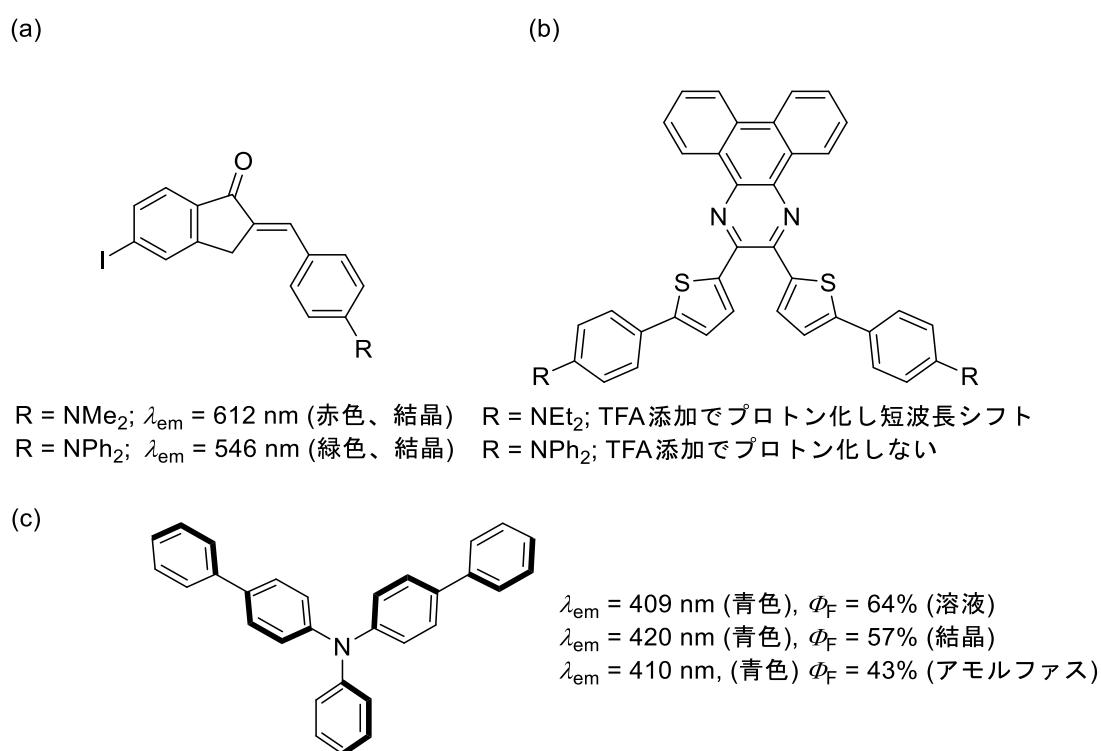


図 1-13. アルキルアミノ基とアリールアミノ基の違い: (a) 平面性の違いによる発光色の変化、  
(b) 塩基性の違いによる TFA の影響、 (c) ねじれ構造による濃度消光の抑制

上記の事柄を背景とし、本研究では、ミヒラーケトンやマラカイトグリーンに代表される古典的色素の発光波長の新しい制御方法を報告する (図 1-14)。第 2 章では、Lewis 酸であるトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを添加剤として用いて、ジフェニルアミノ基が置換したミヒラーケトンのマルチカラー発光に関する研究を行った。また、ポリマーに混合することで固体状態でのマルチカラー発光や白色発光を示す発光材料の開発に成功した。第 3 章ではジフェニル

アミノ基置換マラカイトグリーンの近赤外発光に関する研究を行った。ジフェニルアミノ基の置換基の数の変化による吸収・発光特性の変化を考察した。また、前駆体であるトリアリールメタノールの二重発光特性に関する研究も行った。

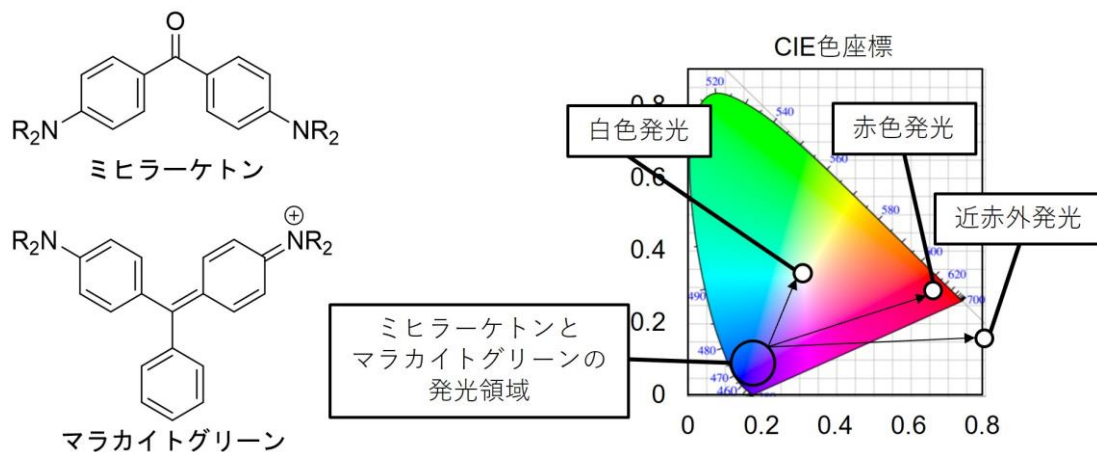


図 1-14. 古典的色素の発光波長の新しい制御方法の創製

## 第2章 ミヒラーケトン誘導体/ボラン会合体の発光特性

### 2-1. 緒言

マルチカラー発光分子は、複数の発光色を発現可能な単一分子のことである。複数の発光色は外部環境によって制御可能であり、化学的センサー<sup>[22]</sup>や多色イメージング<sup>[23]</sup>、そして、白色発光分子<sup>[24]</sup>として利用されている。白色発光は400 nm–700 nm の可視光領域全体に発光帯をもつ必要があるため、発光色の異なる発光分子を複数混合する必要がある。マルチカラー発光分子は単一で複数の発光色をもつため、白色発光の実現には有効である。しかし、単一で白色発光を示す分子の報告例は多くはない<sup>[24]</sup>。マルチカラー発光分子としては、分子間相互作用を利用するもの、分子内相互作用を利用するもの、分子構造の変化を利用するもの、リン光を利用するもの、などがこれまで開発されてきた<sup>[25]</sup>。

分子間相互作用としては、エキシマー<sup>[26]</sup>、凝集誘起発光 (AIE)<sup>[27]</sup>、環状分子による包接<sup>[28]</sup>を利用するものがある。エキシマーは、励起状態で形成される二量体であり、ピレンなどの平面性が高い分子でしばしばその形成が観測される。エキシマー由来の発光は単量体の発光よりも長波長の発光色を示すため、エキシマー状態を取ることのできる分子はマルチカラー発光分子として利用される。図 2-1 の Gharpure、Mishra によって報告された分子では、アセトニトリル溶液中で単量体の発光が 440 nm に、二量体の発光が 580 nm に、それぞれ観測される<sup>[25]</sup>。溶液の濃度を調節することで分子間距離を調節することができ、濃度が濃いと二量体の形成が促進される。二量体の形成により 580 nm の発光強度の増加と 440 nm の発光強度の減少が起こり、その強度比が 1:1 に近い場合、発光の重ね合わせにより白色発光を実現できる。

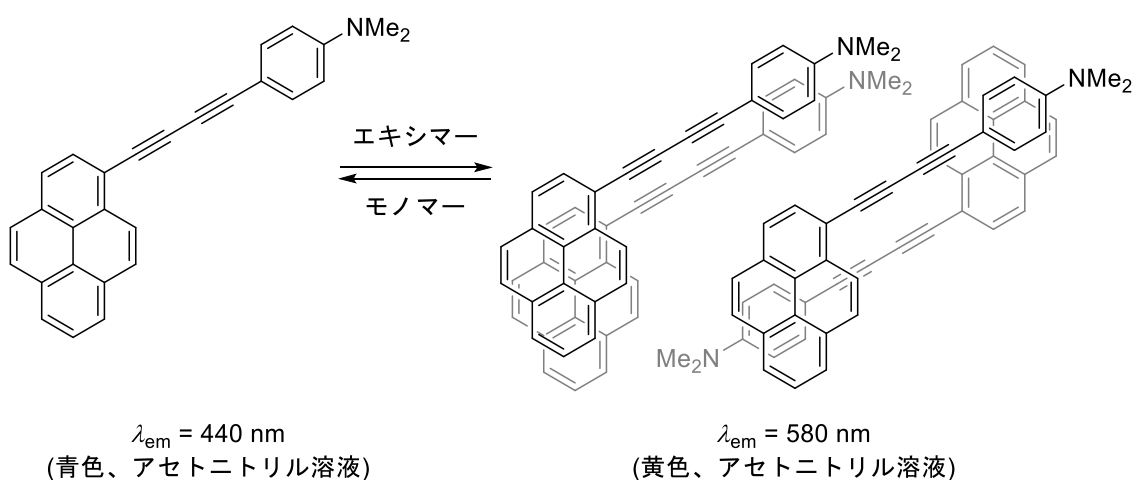


図 2-1. エキシマーを利用したマルチカラー発光分子

凝集誘起発光 (AIE) を利用したマルチカラー発光分子の例を図 2-2 に示した<sup>[27]</sup>。AIE とは、希薄溶液中では非発光であるが、凝集した状態で強い発光を示す現象である。図 2-2 の Tang らによって報告された分子では、凝集状態でのみ発光を示す化合物であるテトラフェニルエチレンを、希薄溶液中でも凝集状態でも青色発光を示すピレンに結合させることで、テトラヒドロフラン (THF) 溶液ではピレンの 435 nm の青色発光のみが観測されるのに対し、THF/H<sub>2</sub>O の混合溶媒中では凝集体形成によりテトラフェニルエチレン部位が発光するため 538 nm の新しい発光が観測される<sup>[27c]</sup>。THF 中の H<sub>2</sub>O の混合割合が増えることで、発光分子の溶解度が低下するため凝集体の生成が促進される。凝集体の生成により、538 nm の発光強度の増加と 440 nm の発光強度の減少が起こり、その強度比が 1 : 1 に近い場合、発光の重ね合わせにより白色発光を実現できる。

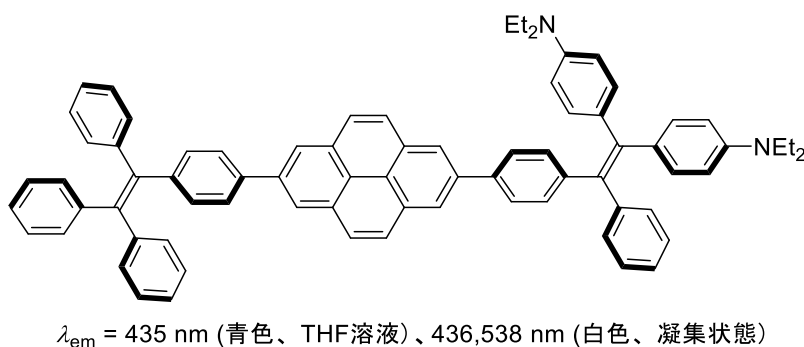


図 2-2. 凝集誘起発光 (AIE) を利用したマルチカラー発光分子

Ni らによって報告された、環状分子による発光分子の包接を用いることでマルチカラー発光を実現した例を図 2-3 に示した<sup>[28]</sup>。オリゴ-*p*-フェニレンビニレンは単量体では 475 nm の青色発光を発現するのに対し、環状分子であるククルビット[8]ウリルに二分子包接されることで 580 nm の黄色発光が観測される (図 2-3)。オリゴ-*p*-フェニレンビニレンの溶液にククルビット[8]ウリルを添加していくことで、包接が促進される。包接体ではオリゴ-*p*-フェニレンビニレンは二分子包接されるため、二量体の発光である 580 nm の発光強度の増加し、単量体の発光である 475 nm の発光強度が減少する。その強度比が 1:1 に近い場合、発光の重ね合わせにより、白色発光を示す。

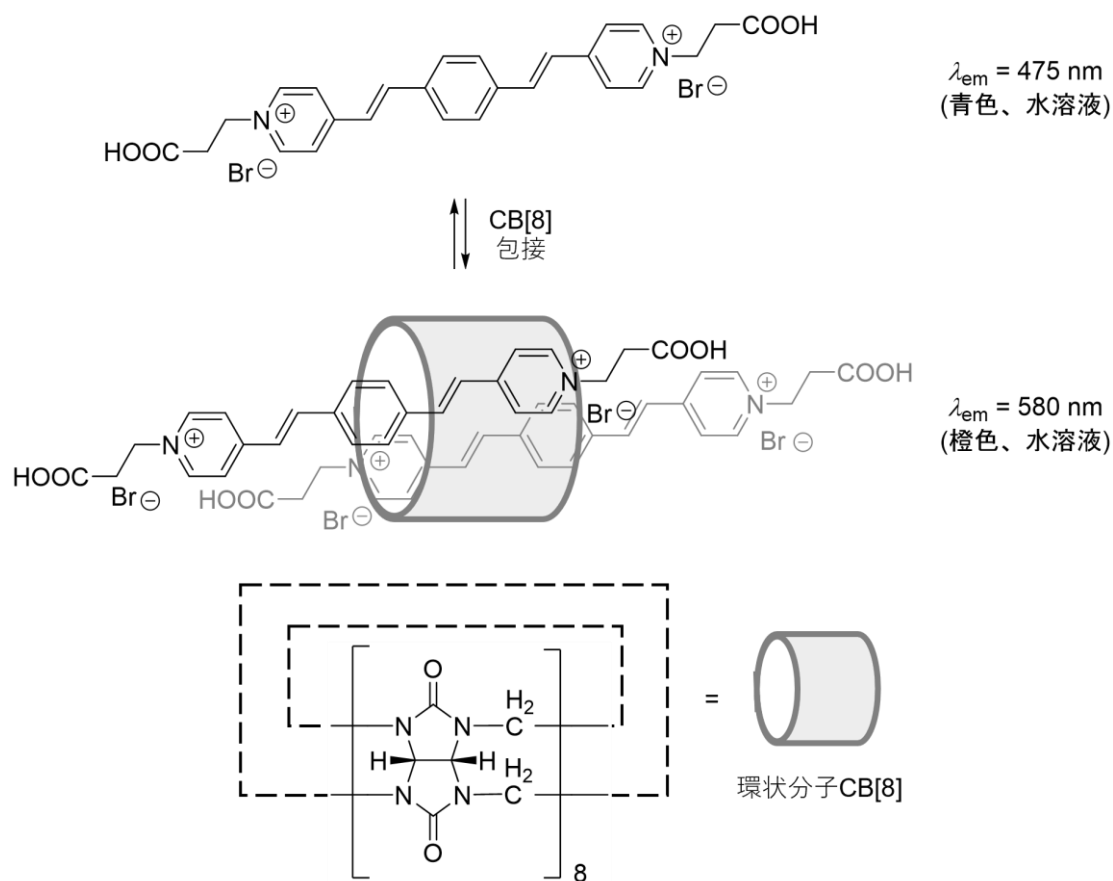


図 2-3. 環状分子を利用したマルチカラー発光分子

分子内相互作用を利用した例としては、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) が挙げられる<sup>[29]</sup>。ESIPT とは励起状態でヒドロキシ基のプロトンが分子内のプロトン受容部位に移動することで互変異性体を形成する現象のことである。図 2-4 (a) の Chen、Chou らによって報告された分子では、ヒドロキシ基とカルボニル基間でプロトンが移動することで通常体では 450 nm の発光が観測され、プロトンが移動した互変異性体では 621 nm の発光が観測される。シクロヘキサン溶液中では通常体の発光がより強く、固体状態では互変異性体の発光がより強くなり、固体状態では白色発光を実現している<sup>[29a]</sup>。また、分子内 Lewis 酸-塩基相互作用を利用したマルチカラー発光を実現した例もある<sup>[30]</sup>。図 2-4 (b) の Peng らによって報告された分子では、ボランとカルボニル基による分子内 B-O 相互作用を利用したマルチカラー発光を示す。この分子は希薄溶液状態では開環状態が安定であり 488 nm の青色発光を示す一方、凝集状態や 77 K の低温状態では閉環状態が安定となり、B-O 相互作用を形成することで 605 nm の赤色発光を示す<sup>[30a]</sup>。

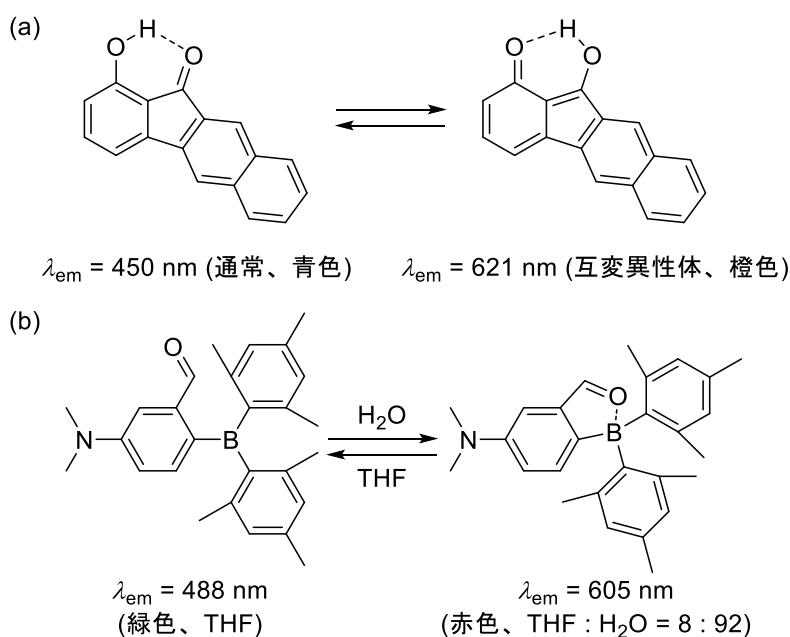


図 2-4. 分子内相互作用を利用したマルチカラー発光分子：(a) 励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を利用した分子、(b) ボラン-カルボニル基相互作用を利用した分子



トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（ $B(C_6F_5)_3$ ）は強力な Lewis 酸であり、有機半導体のドーピング剤や発光材料の長波長化や量子収率向上のための添加剤として利用されてきた<sup>[31]</sup>。図 2-5 (a) の村井らによって報告された分子では、ピリジル基とボランの Lewis 酸-塩基相互作用による錯形成に基づいた発光色の制御法を提案している<sup>[31d]</sup>。ボランが作用する前は 482 nm の青色発光を示すのに対し、ボランと錯形成すると発光波長の長波長シフトを引き起こし 607 nm の橙色発光を示す。ボランの添加量を調節することで白色発光を実現している。図 2-5 (b) の Hashmi、Romero-Nieto らによって報告された分子では、非発光のカルボニル化合物に対して  $B(C_6F_5)_3$  を作用させることで 437–613 nm の固体発光が発現することを報告している<sup>[31e]</sup>。これは、ボランの添加によりボランを介した B-O 相互作用や F-F 相互作用などの分子間相互作用が新しく形成されるためである。

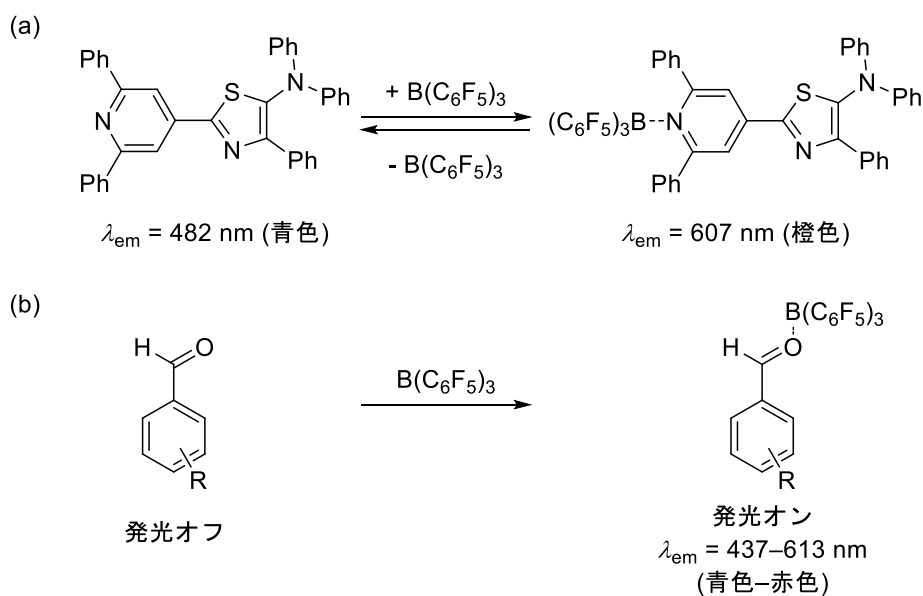


図 2-5. トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン( $B(C_6F_5)_3$ )を利用した発光分子：(a) ボランの添加により発光波長が変化する分子、(b) ボランの添加により固体発光が発現する分子

國信研究室では、以前、Lewis 酸-塩基相互作用をもつフェニルピリジン誘導体の合成およびそれらの発光特性について報告している<sup>[32]</sup>。その中で、会合体形成に基づいた発光色の変化を報告している。図 2-6 (a) に示した分子は分子内 B-N 相互作用を形成し、ジクロロメタン溶液で 479 nm、固体状態で 460 nm および 575 nm ( $\Phi_F = 0.81$ ) の高効率青色発光する分子を報告した<sup>[32d]</sup>。図 2-6 (b) に示した分子は分子内 Si-N 相互作用を形成し、テトラヒドロフラン溶液で 347 nm の紫外発光する分子を報告した<sup>[32c]</sup>。図 2-6 (c) では、二重結合をはさんで 2 つのニトリル基が結合したフマロニトリル型の発光材料に対し、 $B(C_6F_5)_3$  を 2 分子作用させることで、固体の発光波長が 479 nm の青色から 625 nm の赤色まで変化することを報告した<sup>[32e]</sup>。

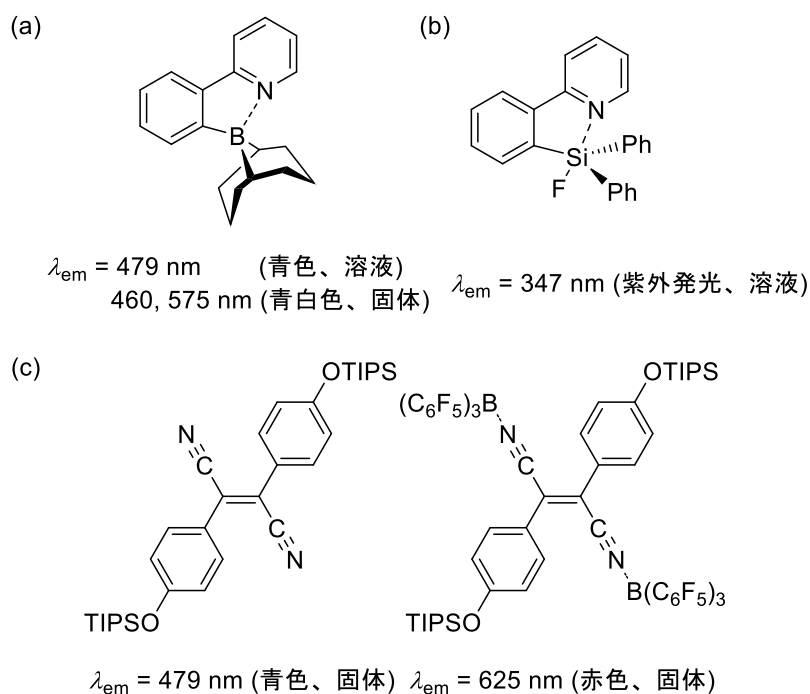


図 2-6. 非共有結合性相互作用を利用した発光分子：(a) 分子内 B-N 相互作用を利用した発光分子、(b) 分子内 Si-N 相互作用を利用した発光分子、(c) 分子間 B-N 相互作用を利用した発光分子

本章では、Lewis 酸を添加して長波長化した発光を得る手法を発展させ、青色から赤色にわたるマルチカラー発光と、可視光全体を重ね合わせた色である白色発光を単一色素で達成することを目的とした。そのために、古典的色素であるミヒラーケトンに対し Lewis 酸を添加することで形成される分子間の Lewis 酸-塩基相互作用を利用した。さらに、平衡移動によって分子間相互作用を制御することで、溶液状態および固体状態における単一色素のマルチカラー発光や白色発光を検討した（図 2-7）。

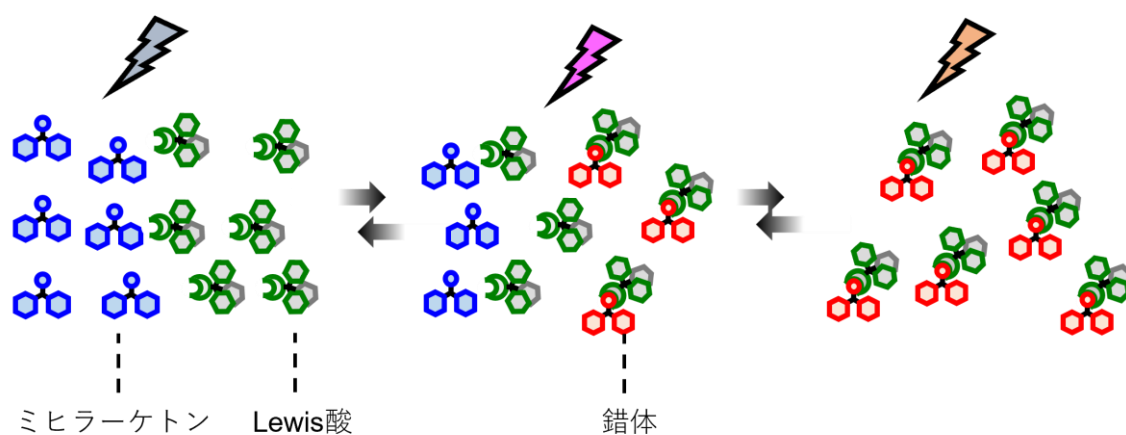


図 2-7. ミヒラーケトンと Lewis 酸との平衡

## 2-2. ミヒラーケトンの酸滴定における NMe<sub>2</sub> 基と NPh<sub>2</sub> 基との波長変化の比較

本研究で用いるミヒラーケトン既知であり、その物性を第 1 章の図 1-3、1-4 で述べた。ミヒラーケトンを利用するにあたり、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> に対するジメチルアミノ基もしくはジフェニルアミノ基の錯形成能力の違いを検討するため、0.10 mM トルエン溶液における B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> の滴定実験を行った。その結果、ジメチルアミノ基が置換したミヒラーケトンの場合、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> が 2.5 当量で発光スペクトルの変化が一定となり、発光波長は 410 nm の青色発光から 563 nm の黄色発光へとおよそ 150 nm 長波長シフトした。一方で、ジフェニルアミノ基が置換したミヒラーケトンの場合、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> が 10 当量の際に発光スペクトルの変化が一定となり、発光波長は 443 nm の青色発光から 677 nm の赤色発光へとおよそ 230 nm 長波長シフトした。この結果は、ジメチルアミノ基に比べジフェニルアミノ基の方が B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> に対する錯形成能力が低いことを示している。

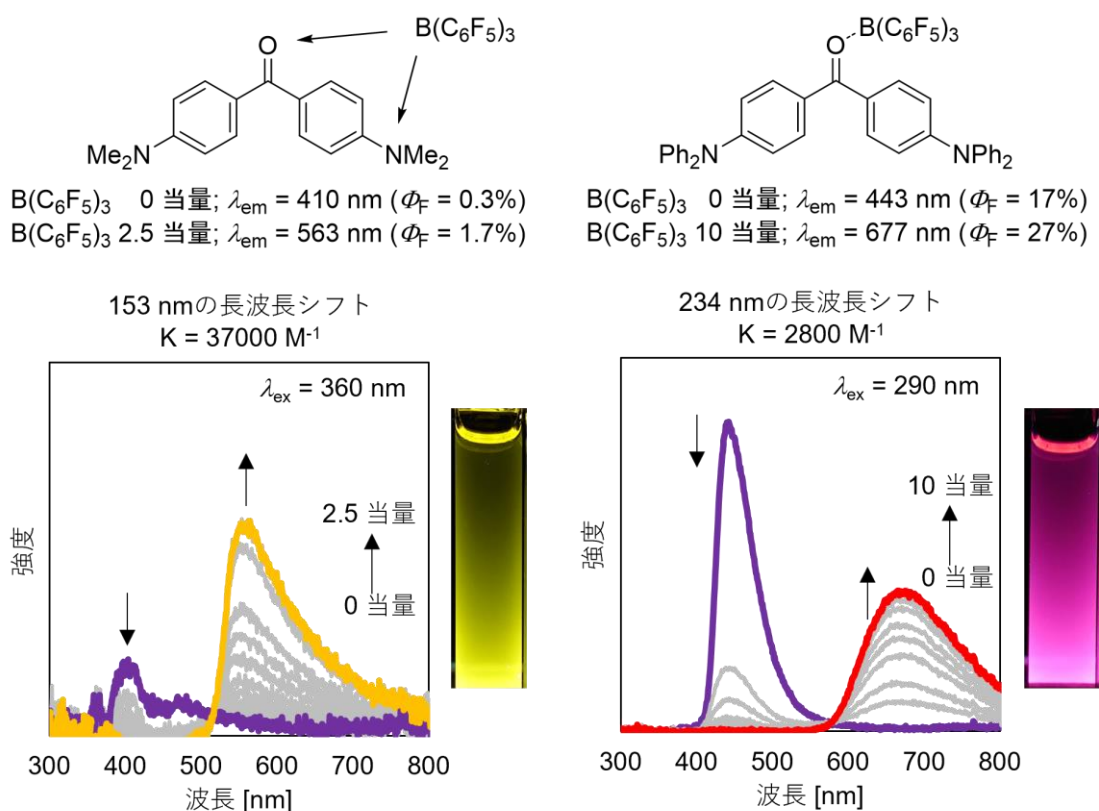


図 2-8. ジメチルアミノ基置換のミヒラーケトンとジフェニルアミノ基置換のミヒラーケトンの B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 滴定における発光スペクトル変化 (0.10 mM トルエン溶液)

発光量子収率を比較すると、ジメチルアミノ基が置換したミヒラーケトンの場合は 2% 以下と低い量子収率であったのに対し、ジフェニルアミノ基が置換し

たミヒラーケトンの場合の発光量子収率は17%–27%であり、10倍近く高かった。このような量子収率の違いは、第1章の1-3で言及したミヒラーケトンの分子内電荷移動 (ICT) が原因だと考えられる。ジメチルアミノ基はジフェニルアミノ基と比較して電子供与性が強いため、ICT 状態になりやすい。ICT は電荷移動による熱失活が発生しやすいため、通常は量子収率が低くなる。そのため、ジメチルアミノ基が置換したミヒラーケトンは量子収率が低くなったと考えられる。発光波長に関しては、ジフェニルアミノ基置換の方が長波長側に発光が観測される。この理由は、ジメチルアミノ基が置換したミヒラーケトンはジフェニルアミノ基が置換したミヒラーケトンとは異なる錯形成をしているためだと考えられる。紫外可視吸収スペクトルを比較してみると、ジフェニルアミノ基が置換したミヒラーケトンは430 nm に極大吸収があるのに対し、ジメチルアミノ基が置換したミヒラーケトンは、それよりも長波長側の474 nm に極大吸収波長が観測されている。大井らの過去の報告によると、 $B(C_6F_5)_3$  のペンタフルオロフェニル基がジメチルアニリンと EDA 錯体 (電荷受容供与錯体、Electron-Donor-Acceptor complex) を形成することが示されており<sup>[33]</sup>、今回は、そのような EDA 錯体が形成された可能性が高いと考えられる。そのため、ジメチルアミノ基が置換したミヒラーケトンの発光波長がジフェニルアミノ基の置換したミヒラーケトンよりも短波長側に観測されたと考えられる。

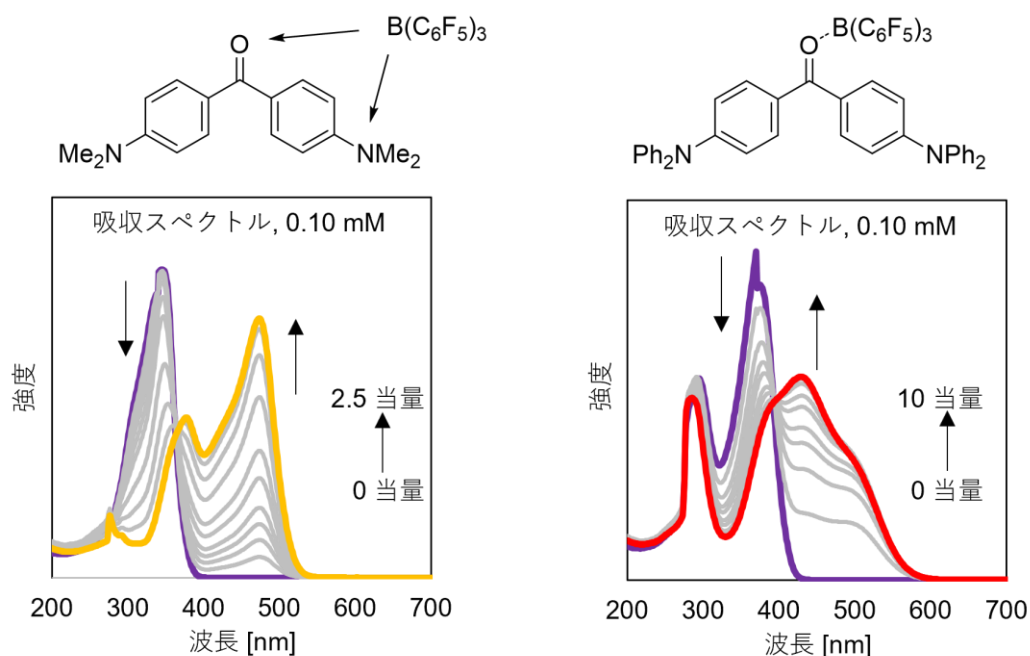


図 2-9. ジメチルアミノ基置換のミヒラーケトンとジフェニルアミノ基置換のミヒラーケトンの  $B(C_6F_5)_3$  滴定における紫外可視吸収スペクトル変化 (0.10 mM トルエン溶液)

以上の結果から、マルチカラー分子の検討には、量子収率が高く発光波長が赤色のジフェニルアミノ基を用いることにした。

### 2-3. ミヒラーケトン誘導体とボランの会合体の調製およびその構造解析

4,4'-ジフルオロベンゾフェノンに対しジフェニルアミン 2 当量を求核置換することで、ミヒラーケトン誘導体である 4,4'-ビス (ジフェニルアミノ) ベンゾフェノンを収率 76% で得た (図 2-10) [51(エル), 34]。

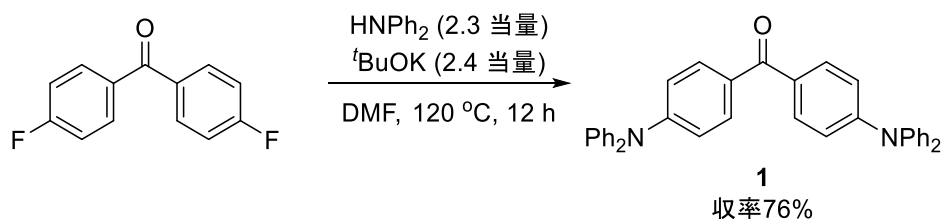


図 2-10. ミヒラーケトン誘導体 **1** の合成

さらに、4,4'-ビス (ジフェニルアミノ) ベンゾフェノン (**1**) のジクロロメタン溶液に対して 1 当量の  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (**2**) を加え、空气中・室温で 5 分攪拌したのちに溶媒留去したところ、会合体 **3** の赤色粉末が定量的に得られた (図 2-11)。また、後述の通り、溶液中での 1:1 錯体は平衡混合物であった。会合体 **3** の構造は、以下に示す通り、各種 NMR スペクトル、IR スペクトルによって同定した。

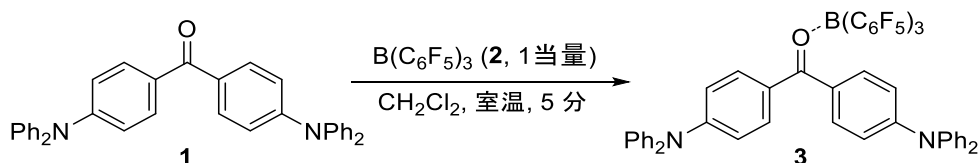
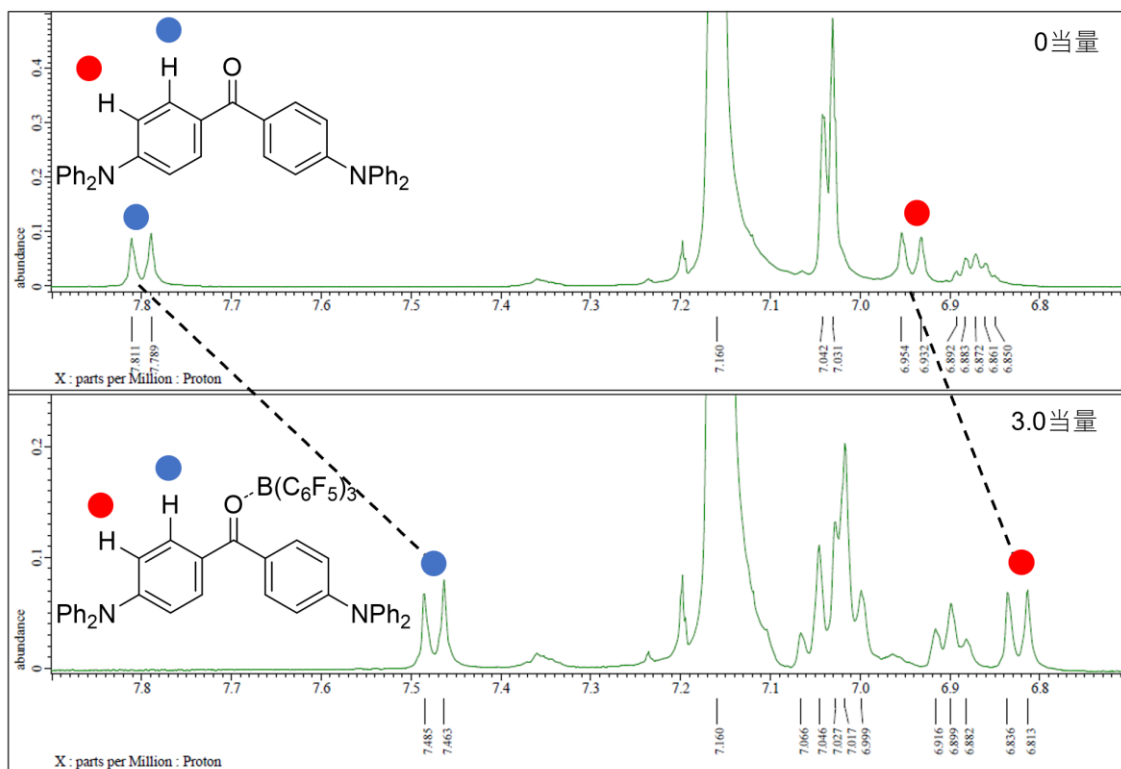


図 2-11. ミヒラーケトン誘導体/ボラン会合体の合成

図 2-12 には、ミヒラーケトン誘導体 **1** と会合体 **3** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示した。面積比、カップリング定数ともに会合体 **3** の生成を支持する結果であった。10 mM 重ベンゼン溶媒中でのカルボニル基に最も近いオルト位のプロトンの化学シフト値を比較すると、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  0 当量–3.0 当量の間で  $\delta$  7.81 から 7.47 に高磁場シフトしていることが確認された (図 2-12、図 2-38 の青丸)。また、カルボニル基のメタ位のプロトンの化学シフト値を比較すると、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  0 当量–3.0 当量の間で  $\delta$  6.94 ppm から 6.82 ppm に高磁場シフトしていることが確認された (図 2-12、図 2-38 の赤丸)。

(a) ボランとの配位による高磁場シフト



$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6)$

(b) NMRにおける高磁場シフトの考察

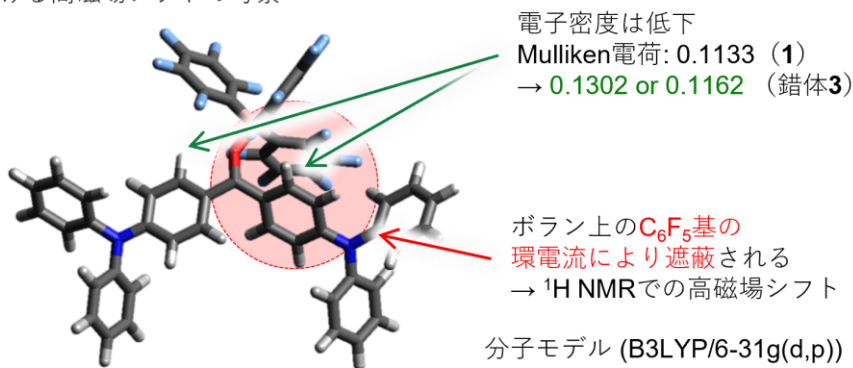


図 2-12. 化合物 **1** と **3** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル (10 mM  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ; (a) ボランとの配位による高磁場シフト ( $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$  0 当量–3.0 当量)、(b) 高磁場シフトの考察

この高磁場シフトの原因は電子密度では説明できない。分子モデリングによると、 $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$  (**2**) のホウ素原子に結合したペンタフルオロフェニル基が、カルボニル基に対してオルト位に張り出しており、この環電流の効果によって高磁場シフトしていると考えられる。これらの結果から、溶液中において、この会合体 **3** のカルボニル基はボランに配位していることが支持される。

図 2-13 には、ミヒラーケトン誘導体 **1** と会合体 **3** の 10 mM 重ベンゼン溶媒中の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示した。カルボニル基の炭素原子の化学シフト値を比較すると  $\delta 192.8$  から  $196.5$  に低磁場シフトしていることが確認された (図 2-13 の赤丸)。この理由は、カルボニル基がボランに配位することで、カルボニル炭素の電子密度が低下したからである。この結果からも、溶液中において、この会合体 **3** のカルボニル基はボランに配位していることが支持される。

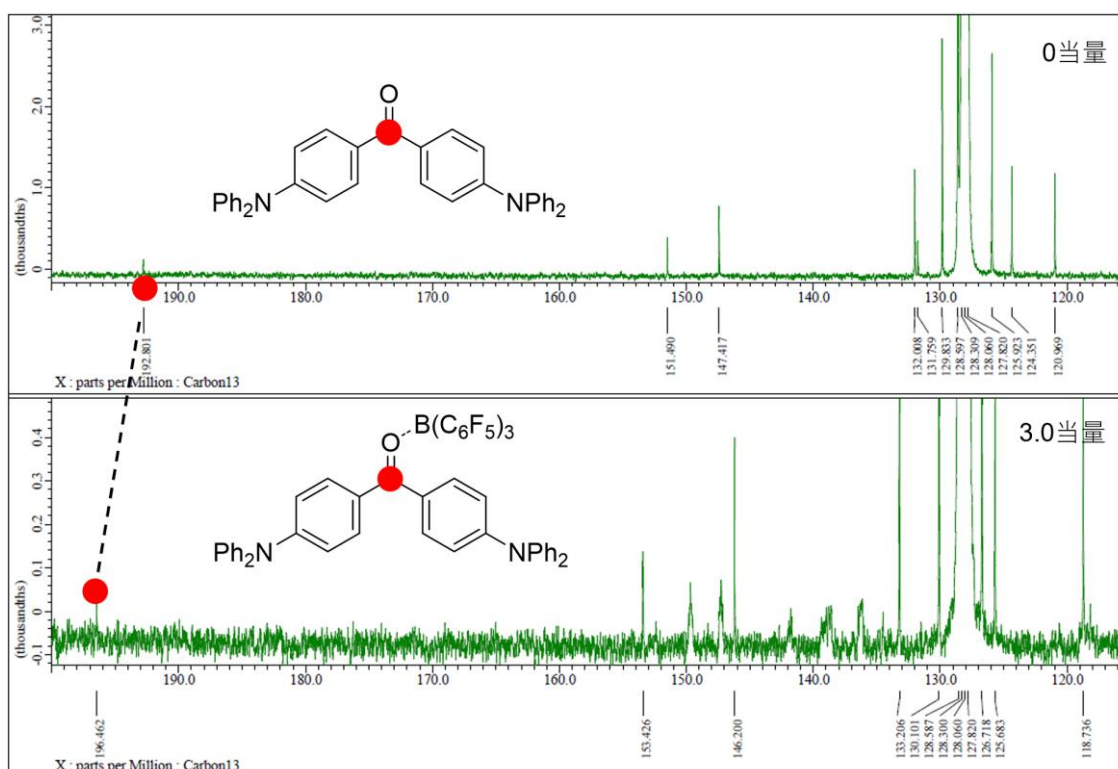


図 2-13. 化合物 **1** と **3** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (10 mM  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  0 当量–3.0 当量)

図 2-14 には、ボラン **2** と会合体 **3** の  $^{11}\text{B}$  NMR スペクトルを示した。ボランの化学シフト値を比較すると  $\delta -1.087$  から  $-2.802$  に高磁場シフトしていることが確認された。この理由は、カルボニル酸素の電子がボランに配位することでボラン上の電子密度が増加したからである。また、カルボニル基と相互作用した  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  のシグナルは  $-3$  ppm から  $-5$  ppm 付近に観測されることが知られているため<sup>[31e]</sup>、B-O 相互作用のシフトとして妥当であると考えられる。この結果からも、溶液中において、この会合体 **3** のカルボニル基はボランに配位していることが支持される。



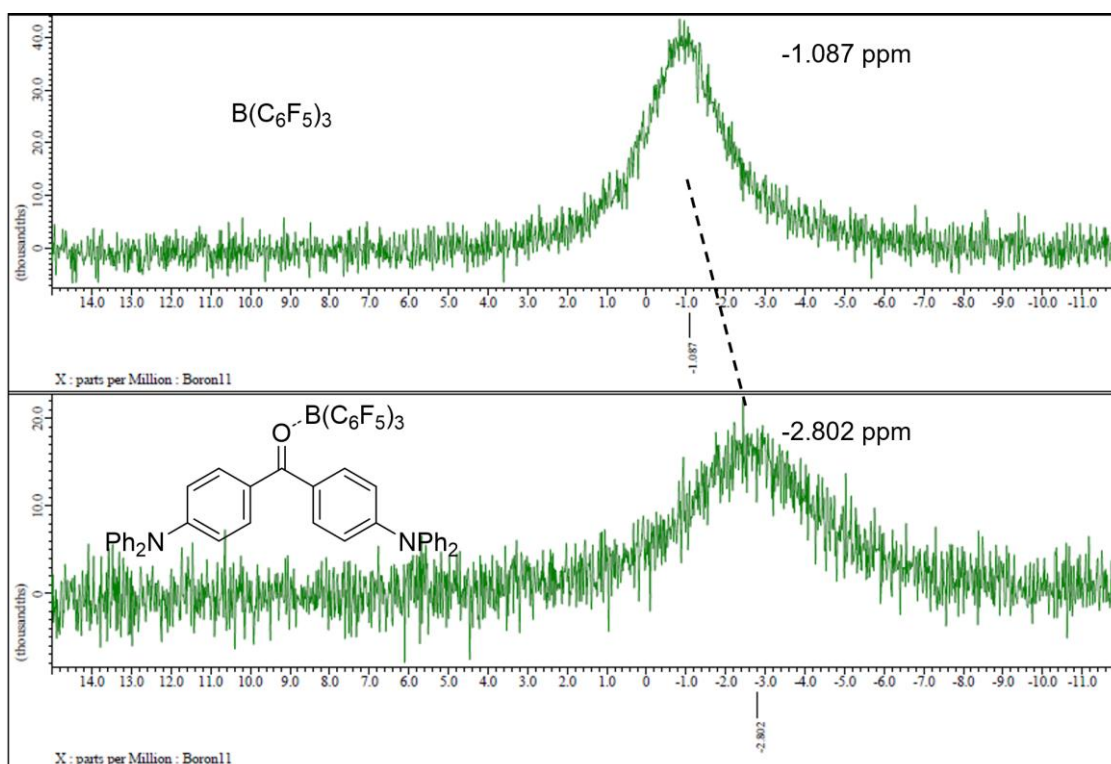
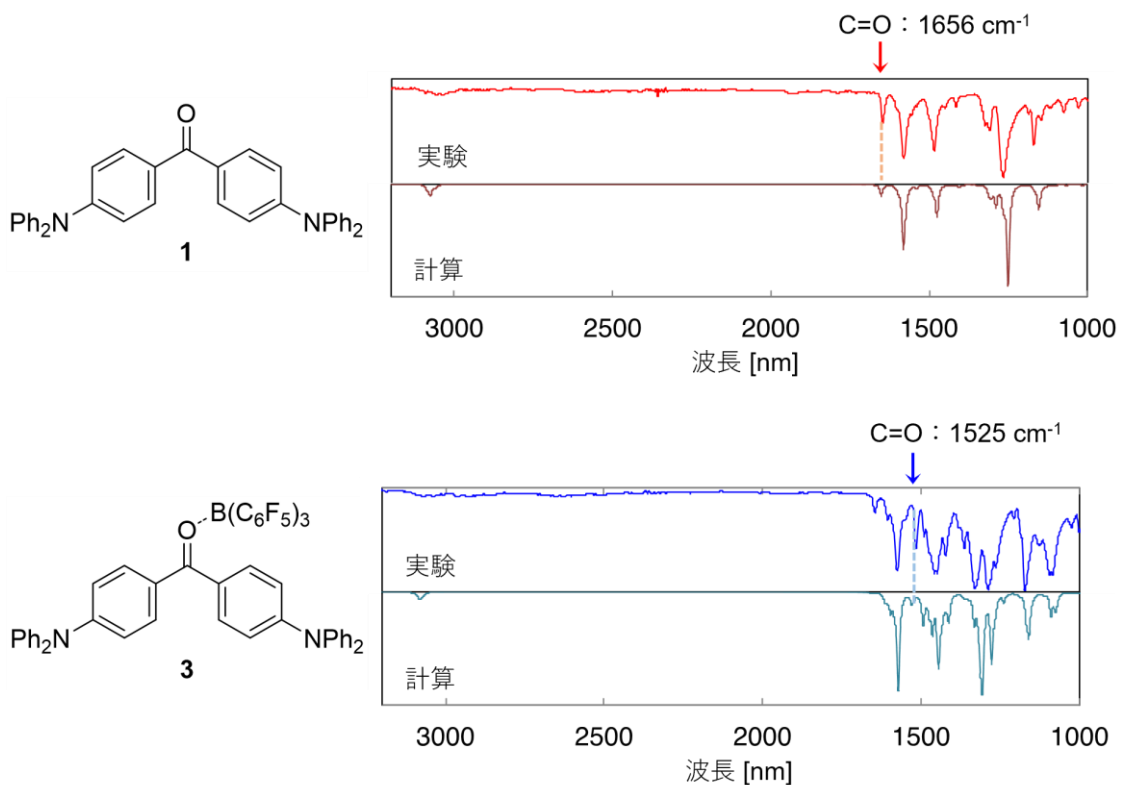


図 2-14. 化合物 2 と 3 の  $^{11}\text{B}$  NMR スペクトル

図 2-15 に、ミヒラーケトン誘導体 **1** および会合体 **3** の IR スペクトル（固体粉末を ATR 法で測定）を示した。化合物 **1** の IR スペクトルは、DFT 計算による IR スペクトルのシミュレーションの波形と良い一致を示した。ミヒラーケトン誘導体 **1** のカルボニル基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) の特性吸収は  $1656\text{ cm}^{-1}$  に観測された。会合体 **3** の IR スペクトルも同様に、DFT 計算のシミュレーションの波形と良い一致を示して観測された。しかし、カルボニル基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) の特性吸収は、 $1600\text{ cm}^{-1}$  付近には観測できなかった。シミュレーションによると、会合体 **3** のカルボニル基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) の特性吸収は  $1525\text{ cm}^{-1}$  であり、指紋領域に重なってしまうために実測できなかったと考えられる。以上の結果から、ミヒラーケトン誘導体 **1** と  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  は、カルボニル基の酸素を介して相互作用していることが示唆された。



DFT: B3LYP/6-31g(d,p) levels for all atom; frequency scaled with factor = 0.9603

図 2-15. 化合物 **1** と **3** の IR スペクトル (ATR 法)

一方、ジメチルアミノ基を持つミヒラーケトンの場合、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  の添加によって、カルボニル基に近いプロトンのシグナルが高磁場シフトするのに加え、ジメチルアミノ基上のプロトンも高磁場シフトする様子が観測された (図 2-16, 2-17) したがって、ジメチルアミノ基の場合は  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  の相互作用はカルボニル基に限定されるものではなく、ジメチルアミノ基にも及んでいることが示唆される。

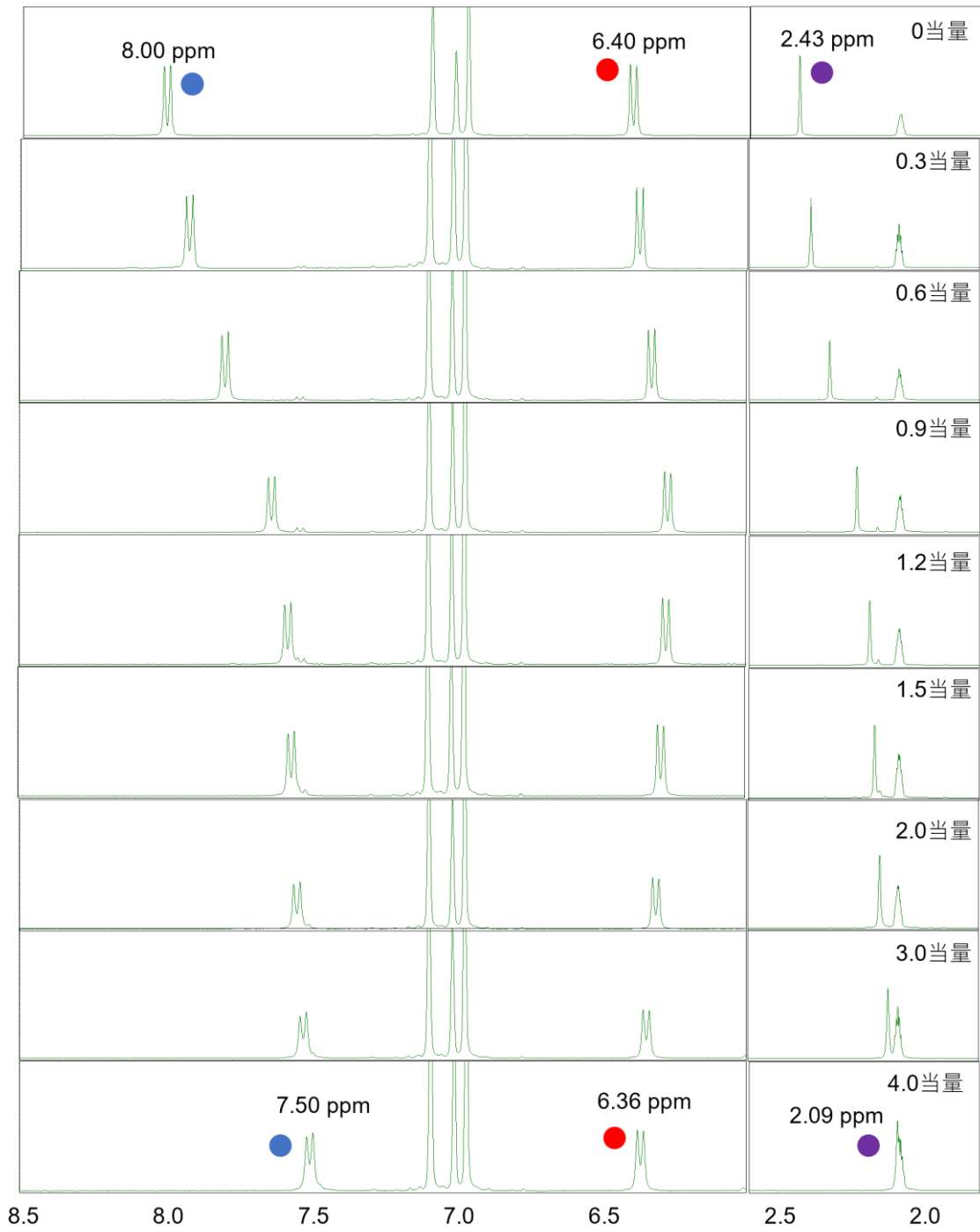
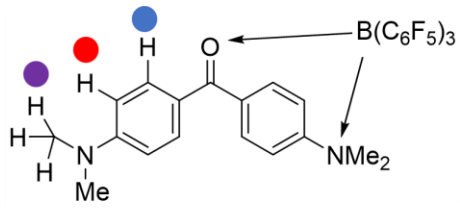


図 2-16. ミヒラーケトンのボランの添加による高磁場シフト

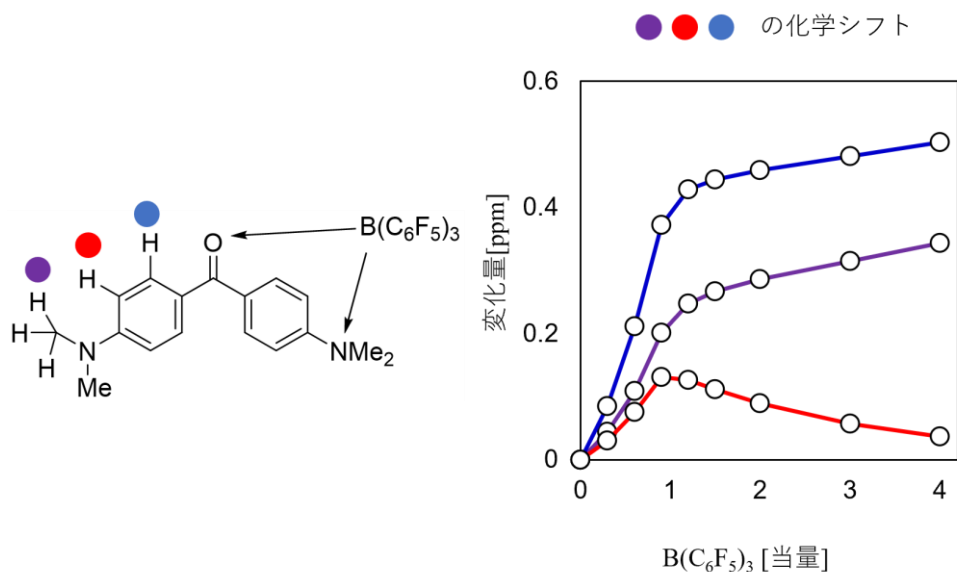


図 2-17. ミヒラーケトンにボランを添加したときの  $^1\text{H}$  NMR の変化量

また、トルエン溶液中での紫外可視吸光度測定を用いた滴定実験を行った。滴定実験は、 $0.10\text{ mM}$  の化合物 **1** のトルエン溶液  $3.0\text{ mL}$  に対し、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  を  $10\text{ mM}$  のトルエン溶液からシリンジで分取して滴定をおこなった（ボラン 1 当量あたり  $0.030\text{ mL}$ ）。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  滴下直後に一部橙色になった溶液を攪拌し、均一な溶液になったのを確認して紫外可視吸収スペクトルを測定する作業をスペクトル強度が一定の値になるまで行った。算出した平衡定数は  $2800\text{ M}^{-1}$  であった（図 2-18）。この平衡定数から計算すると、化合物 **1** とボラン **2** の 1:1 混合物は初期濃度  $0.13\text{ mM}$  のときに 40%程度会合し、 $0.45\text{ mM}$  のときに 60%程度会合し、 $2.4\text{ mM}$  のときに 80%程度会合していると推測できる。

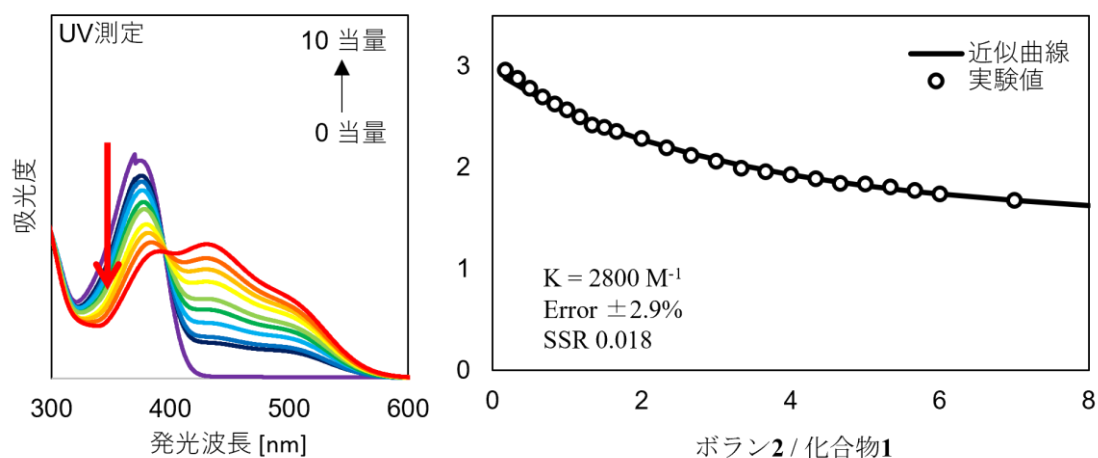


図 2-18. BindFit v0.5 により求めた滴定実験の近似曲線

## 2-4. 溶液状態における平衡制御を利用した発光色の変化

化合物 **1** および会合体 **3** のトルエン溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルを測定した (図 2-19)。化合物 **1** のトルエン溶液 (0.10 mM) は無色透明であり、UV ランプ ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ) 照射下では青色に発光した。吸収および発光スペクトルを測定すると、吸収極大波長は  $\lambda_{\text{abs}} = 382 \text{ nm}$  であり、発光極大波長は  $\lambda_{\text{em}} = 448 \text{ nm}$  であった。

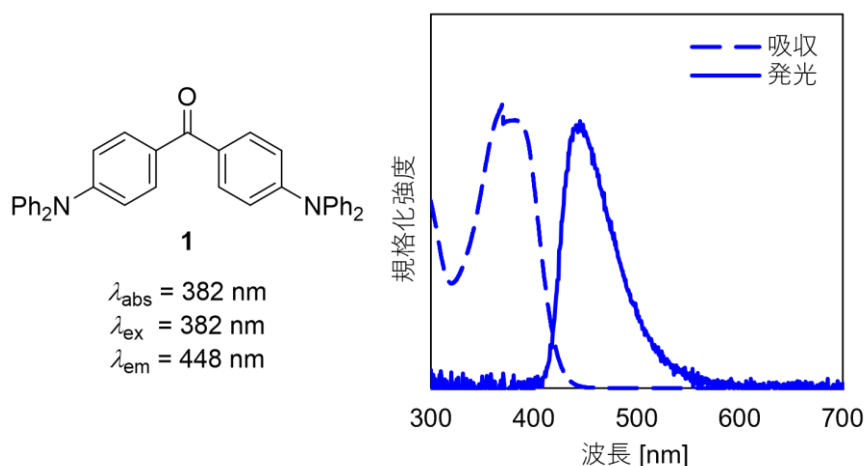


図 2-19. トルエン溶液 (0.10 mM) の化合物 **1** の紫外可視吸収及び発光スペクトル

会合体 **3** のトルエン溶液 (濃度 0.10 mM) は無色透明であり、UV ランプ照射下では青色に発光した。会合体 **3** の濃度を濃くした場合 (2.0 mM)、溶液は赤色を示し、UV ランプ照射下では赤色に発光した。会合体 **3** の 0.10 mM もしくは 2.0 mM のトルエン溶液の紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルを測定した (図 2-20)。濃度が 2.0 mM の場合では、発光極大波長が  $\lambda_{\text{em}} = 667 \text{ nm}$  の赤色発光を示した。一方、濃度を 0.10 mM に希釈した場合は、吸収極大波長および発光極大波長がそれぞれ  $\lambda_{\text{abs}} = 376 \text{ nm}$  および  $\lambda_{\text{em}} = 452 \text{ nm}$  に短波長シフトし、化合物 **1** とほぼ一致するスペクトルであった。この結果は、2.0 mM の溶液では化合物 **1** とボラン **2** は会合して赤色発光の会合体 **3** を形成し、0.10 mM の溶液中では化合物 **1** とボラン **2** は解離して化合物 **1** 由来の青色発光が観測されていることを示唆している。平衡定数から推測すると 0.10 mM では 35%程度会合している計算になるが、会合体の赤色発光は観測されなかった。この理由は、実際の平衡定数が測定値よりも小さいためだと考えられる。ボランの滴定量や滴定の際の溶液量増減、空気中の水分による失活などの誤差のために、実際の平衡定数とはずれが生じたものだと考えられる。

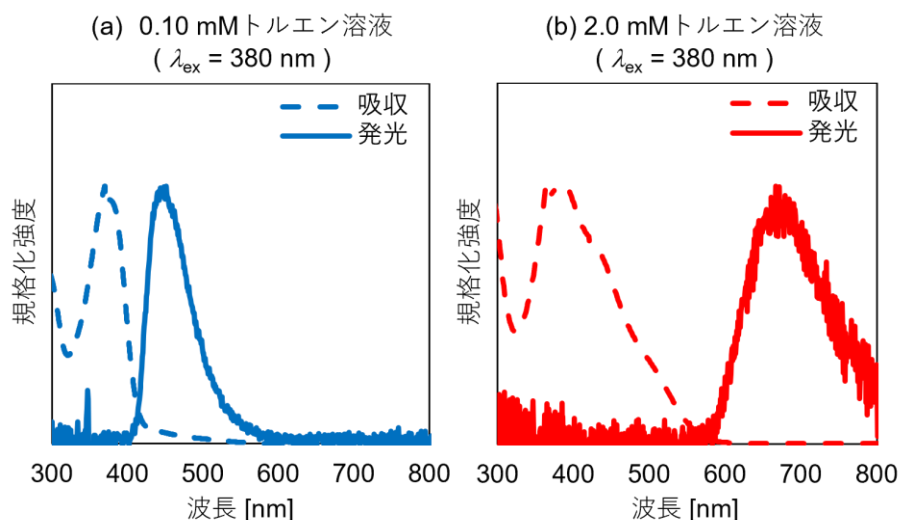


図 2-20. 化合物 **3** の紫外可視吸収および発光スペクトル：(a) 0.10 mM, (b) 2.0 mM

会合体 **3** の濃度の変化による発光スペクトルの変化を段階的に観察するために、会合体 **3** の濃度が異なる溶液 (0.10 mM から 2.0 mM まで) を調製し、各種のスペクトル測定をおこなった (図 2-21)。各濃度で調製した溶液の色は、透明から黄色、橙、赤と変化していく様子が観察できた。UV ランプ照射下では、蛍光発光色が青から紫を経て赤に変化した。290 nm の励起光で各溶液の蛍光スペクトルを測定した (図 2-21 (a))。

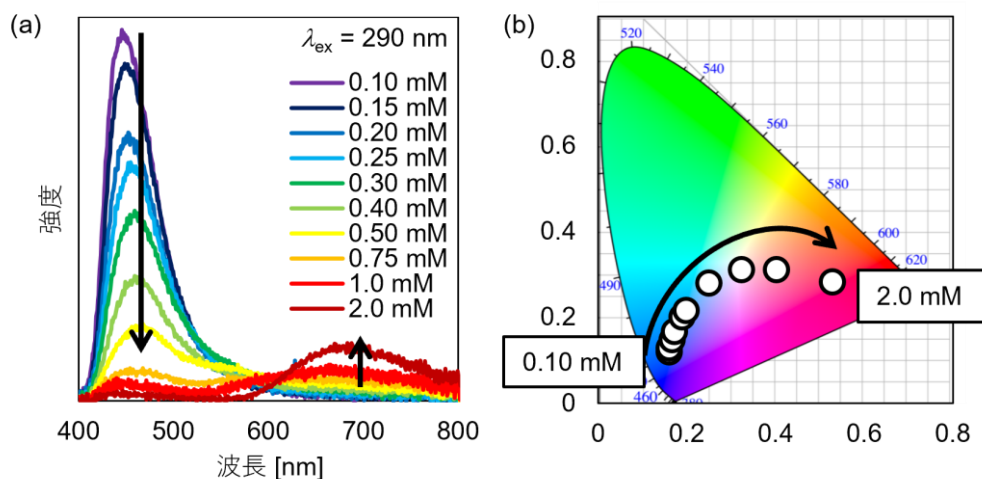


図 2-21. 異なる濃度の化合物 **3** のトルエン溶液の発光：(a) 発光スペクトル、(b) CIE 色度図

励起光 290 nm の場合、化合物 **1** 由来の青色の発光 (450 nm 付近) と、会合体 **3** 由来の赤色の発光 (650 nm 付近) が観測された。2 種類のピークの強度比は、

会合体 **3** の濃度によって変化した。0.75 mM より低い濃度では 450 nm 付近の強い発光が、0.75 mM より高い濃度では 650 nm 付近の強い発光が、それぞれ観測された。また、等吸収点は 410 nm に観測され、それよりも短波長である 380 nm の励起光で励起したときには化合物 **1** 由来の青色の発光が観測され、長波長である 500 nm の励起光で励起したときは会合体 **3** 由来の赤色の発光を示した。赤色の発光は 2.0 mM の濃度で発光強度が最大となり、それよりも高濃度では発光強度は変化しなかった。

次に、混合溶媒における発光スペクトルを測定した。濃度を 0.10 mM に固定した条件下でトルエンとヘキサンの混合比を変化させることで、化合物 **1** 及び会合体 **3** の溶解度を調節できる。溶解度が低下することで分子の凝集が促進され、分子間での Lewis 酸-塩基相互作用により平衡が会合体の方に移動するため、溶媒の混合比によって化合物 **1** と会合体 **3** の存在比を調節できると考えた。まず、トルエン/ヘキサンの混合溶媒を任意の比率で調製した。次に、それぞれの混合溶媒に対してそれぞれの濃度が 0.10 mM になるようにミヒラーケトン誘導体 **1** とボラン **2** を溶解し、それぞれの溶液の色と、UV ランプ照射下での発光色を観察した。ヘキサンの割合が増えるに従って会合体 **3** の溶解度は低下し、溶液色は透明から赤みを帯びるように変化し、発光色は青色から赤色まで変化した。それぞれの溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した (図 2-22, 2-23)。紫外可視吸収スペクトルの結果から、化合物 **1** に由来する 380 nm の吸収に加えて、ヘキサンの割合が増えるに従って、400–500 nm に幅の広い吸収が現れた。この結果により、化合物 **1** とは異なる化学種の生成が示唆される。この吸収は会合体 **3** 由来であると推定した。

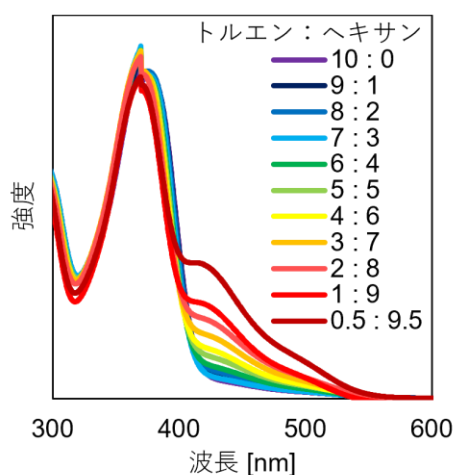


図 2-22. 異なる比率のトルエン/ヘキサン混合溶媒中での会合体 **3** の紫外可視吸収スペクトル

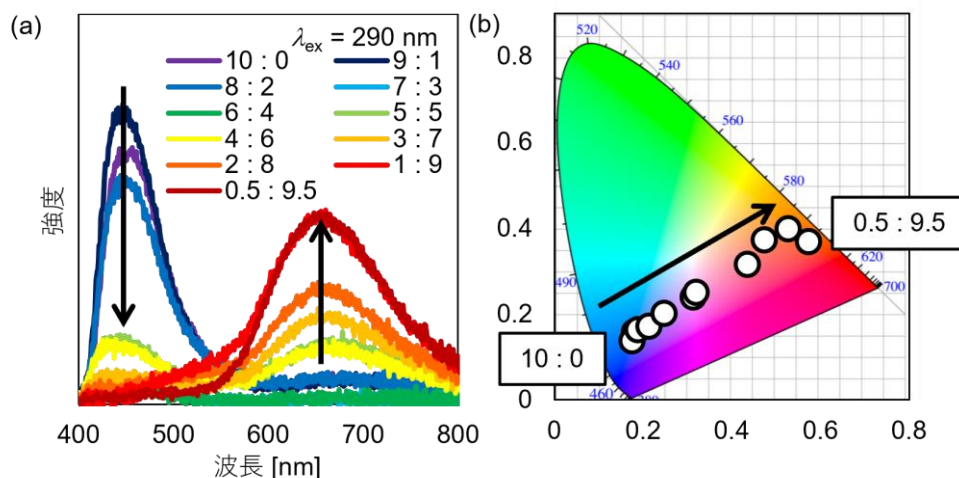


図 2-23. 異なる比率のトルエン/ヘキサン混合溶媒中での化合物 **3** の発光; (a) 発光スペクトル、(b) CIE 色度図

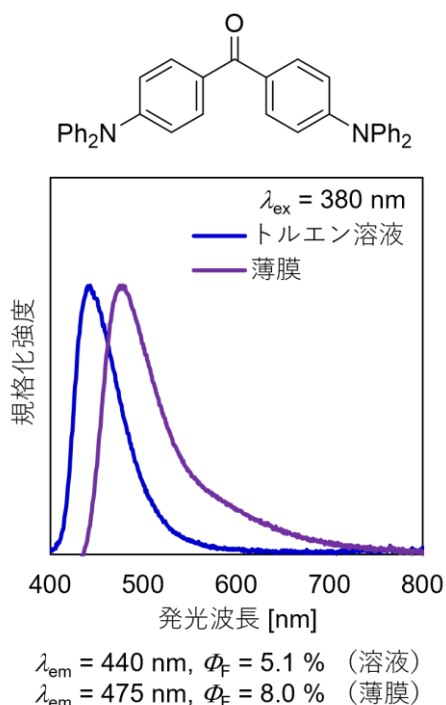
290 nm の励起光により得られる蛍光スペクトルにおいて、化合物 **1** 由来である 450 nm 付近の青色発光のピークと、会合体 **3** 由来である 650 nm 付近の赤色発光のピークが観測された。トルエンとヘキサンの混合比によって、これら 2 つのピークの強度比は変化した。ヘキサンの比率が増えるに従って、450 nm 付近のピーク ( $\Phi_f=9.0\%$ ) が減少すると同時に、650 nm 付近のピーク ( $\Phi_f=4.0\%$ ) が増加する様子を観測した。また、ヘキサンの比率が増えるに従って、チンダル現象による凝集体 (赤色発光体) の形成が示唆された (図 2-42)。以上の結果から、ヘキサンの混合比が増えるに従って会合体 **3** の存在比が増加することにより、溶液の発光色が青色から赤色に変化することが支持された。

## 2-5. 固体状態における化合物 **1** とボラン錯体の発光特性

化合物 **1** は固体状態でも青色発光を示すことが報告されている<sup>[51(エル)]</sup>。トルエン溶液との発光スペクトルを比較してみると、トルエン溶液 (0.1 mM) では発光波長は約 440 nm であったのに対し、固体薄膜では 35 nm 長波長シフトした 475 nm であった (図 2-24 (a))。この理由としては、溶液中ではねじれた構造であったのが、薄膜形成時に平坦化し、分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が増加したためであると考えられる<sup>[51(エル)]</sup>。一方で、ボランとの錯体である化合物 **3** のトルエン溶液中の発光と固体薄膜の発光を比較してみると、トルエン溶液中 (2.0 mM、 $B(C_6F_5)_3$  1 当量) では約 660 nm であったのに対し、固体薄膜では 67 nm 長波長シフトした 727 nm であった (図 2-24 (b))。この理由は、先ほどと同様に分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が増加するためであると考えられる。



(a) 化合物1の発光スペクトル



(b) 化合物3の発光スペクトル

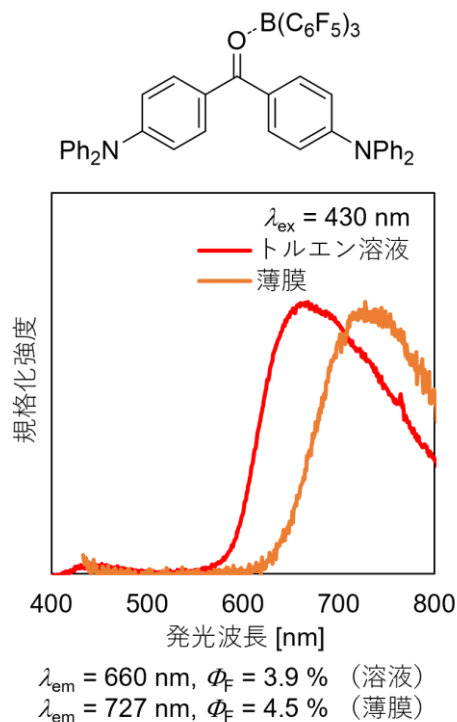


図 2-24. トルエン溶液中及び固体薄膜の発光スペクトルの比較：(a) 化合物 1、(b) 化合物 3

## 2-6. ポリマー担持による固体状態での発光色制御

本項目では、ミヒラーケトン誘導体 **1**、ボラン **2** およびそれらの会合体 **3** の平衡混合物に関して、溶液状態での発光色の制御法を踏まえたうえで、それらの固体状態での発光特性を評価し、更にはポリマーに担持した場合の発光特性を評価した結果について述べる。

一般に、発光材料をポリマーに混合させる目的は2つある：①発光色素の分子間相互作用を抑制して濃度消光を防ぐ、もしくは②色素の構造変化を促進または抑制して量子収率もしくは発光波長を制御する。高濃度の溶液や固体のような凝集状態では、発光材料は分子間でエネルギー移動を起こし、その結果、発光が弱くなる。これを一般には濃度消光という。①は、濃度消光を起こす発光材料に対して、固体状態での発光を取り出すのに有効である。ポリマーに色素を 1 wt%程度担持することで色素をポリマー層に分散させ、分子間相互作用を防ぐことができる。その結果、濃度消光を起さずに固体状態での発光を観測できる。

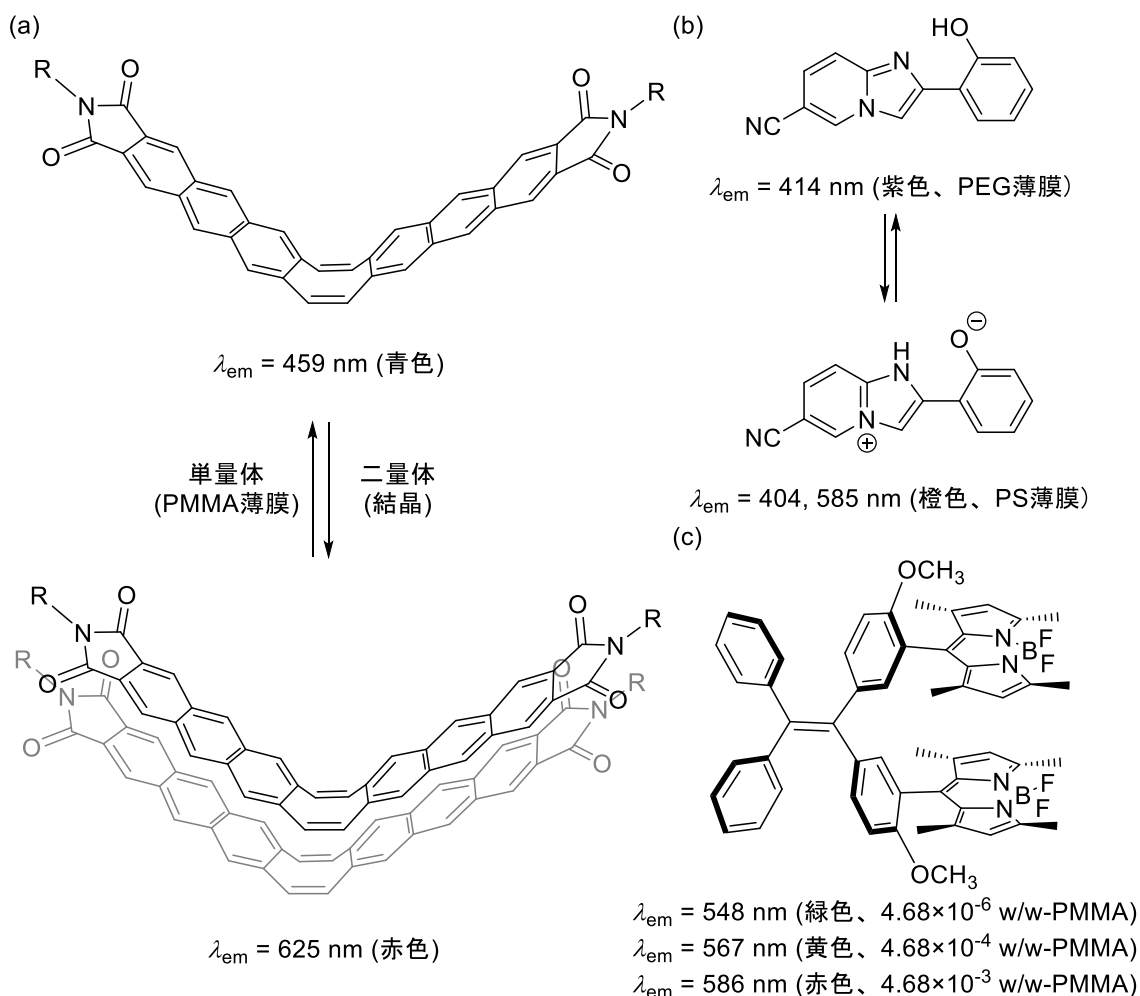


図 2-25. ポリマー薄膜をもちいた多色発光分子

齊藤・Irlle・山口らは、シクロオクタテトラエン骨格を持つ V 字型発光分子を合成した<sup>[25a]</sup>。図 2-25 (a) の分子は単量体では 459 nm の青色発光、二量体では 625 nm の赤色発光を示す。結晶状態では二量体のみが生成するが、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜に混合させることで固体状態での単量体の発光を得ている<sup>[25a]</sup>。

②は色素およびポリマーに官能基が存在する場合に、それらの間での相互作用によって発光量子収率や発光波長を制御するために有効である<sup>[29c,35]</sup> (図 2-25)。務台、荒木らが報告した図 2-25 (b) の分子では、励起状態での分子内プロトン移動の程度を混合させる薄膜の種類によって制御できる<sup>[29c]</sup>。ポリエチレングリコール (PEG) のような高極性官能基をもつ薄膜中ではプロトン移動が抑制されて 414 nm の紫色発光のみが観測されるのに対し、ポリスチレン (PS) のような低極性の薄膜中ではプロトン移動を起こしていない化合物由来の 404 nm とプロトン移動を起こした化合物由来の 585 nm の両方の発光が観測されるため、橙色

に見える。Zheng、Zhang らが報告した図 2-25 (c) に示した分子では、その中に含まれるテトラフェニルエチレン部位が凝集誘起発光 (AIE) を示す構造であり、PMMA 薄膜に混合させる化合物の量を調節することで凝集状態を制御することができ、548–586 nm の間の緑色から赤色発光を得ることに成功している<sup>[35]</sup>。

本章で用いた化合物 **1** とボラン **2** は、Lewis 酸-基相互作用によって会合体 **3** を形成する。溶液中では、それらの平衡混合物であり、会合体 **3** の濃度もしくは溶媒に対する溶解度の変化によって化合物 **1** と会合体 **3** の存在比を調節することが可能であった。その結果として、発光色の変化を観察できた。図 2-25 の研究から、平衡混合物の構成比はポリマーの極性もしくは会合体 **3** の担持量によっても制御できると考えた。

ポリマー薄膜の調製は、図 2-26 に示した手順でおこなった。化合物 **1** とボラン **2** をそれぞれ初期濃度が 2.0 mM になるようにジクロロメタン溶液を調製した (図 2-26、溶液 A)。ポリマーの溶液は、市販のポリマーをジクロロメタンに溶解もしくは分散させて調製した (溶液 B)。ポリマーは以下のものを使用した：ポリメタクリル酸メチル (PMMA、 $M_w = 100000$ )、ポリ酢酸ビニル (PVAc、 $M_w = 100000$ )、ポリエチレングリコール (PEG、 $M_w = 25000$ )、ポリスチレン (PS、 $M_w = 200000$ )。ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルは溶媒への溶解度が悪く、混合させた発光分子の発光量子収率も著しく低下したので、今回は議論から排除した。

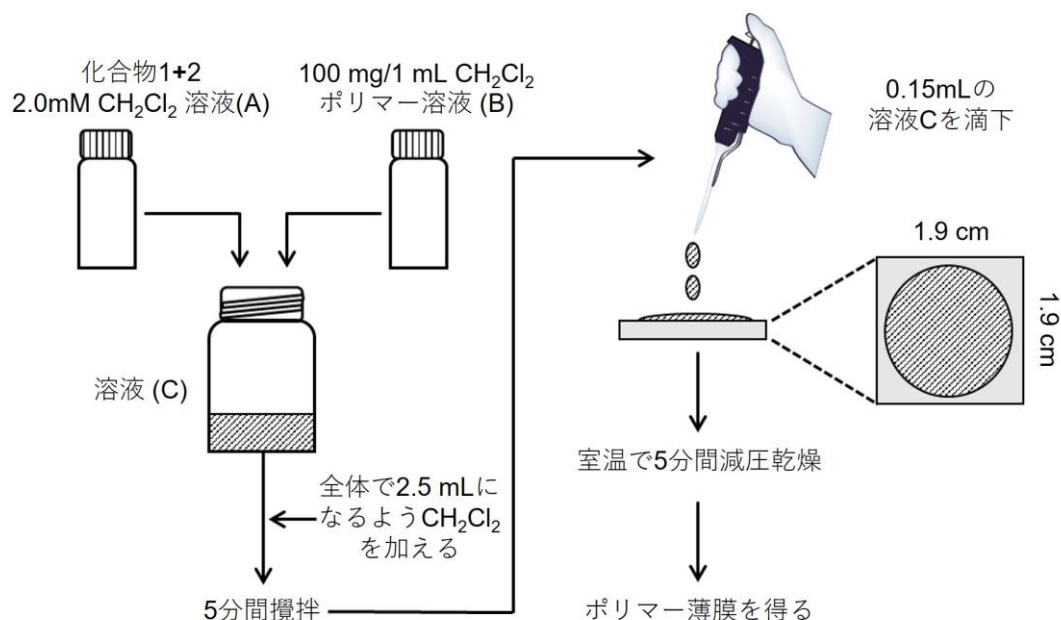


図 2-26. ドロップキャスト法によるポリマー薄膜の調製

石英プレートは、1.9 cm 角に切ったものを、使用前にアセトンで超音波洗浄して使用した。任意の量の溶液 A と溶液 B を混和し、全体が 2.5 mL になるようにジクロロメタンを加え、室温でしばらく攪拌した（溶液 C）。溶液 C を 0.15 mL 取り、石英プレートに滴下した後、ゆっくり風乾し、最後に減圧乾燥によって溶媒を完全に留去することで成膜した（ドロップキャスト法）。

ポリマーの質量に対し 5.0 w/w% の化合物 **1+2** を混合した薄膜について、発光スペクトルを測定した（図 2-27）。化合物 **1+2** は、ポリマーの種類によって、青色もしくは赤色の異なる蛍光色を示した。全てのポリマーにおいて青色発光の固体発光スペクトルは、化合物 **1** の固体蛍光スペクトルと類似しており、 $\lambda_{em} = 480 \text{ nm}$  付近に極大をもつスペクトルであった。一方で、PS に混合した場合には、赤色発光を示した。その固体蛍光スペクトルは、会合体 **3** の固体蛍光スペクトルと類似しており、 $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$  付近に極大をもつスペクトルであった。よって、これらの PS 中では、平衡はほぼ会合体 **3** に偏っていると考えられる。

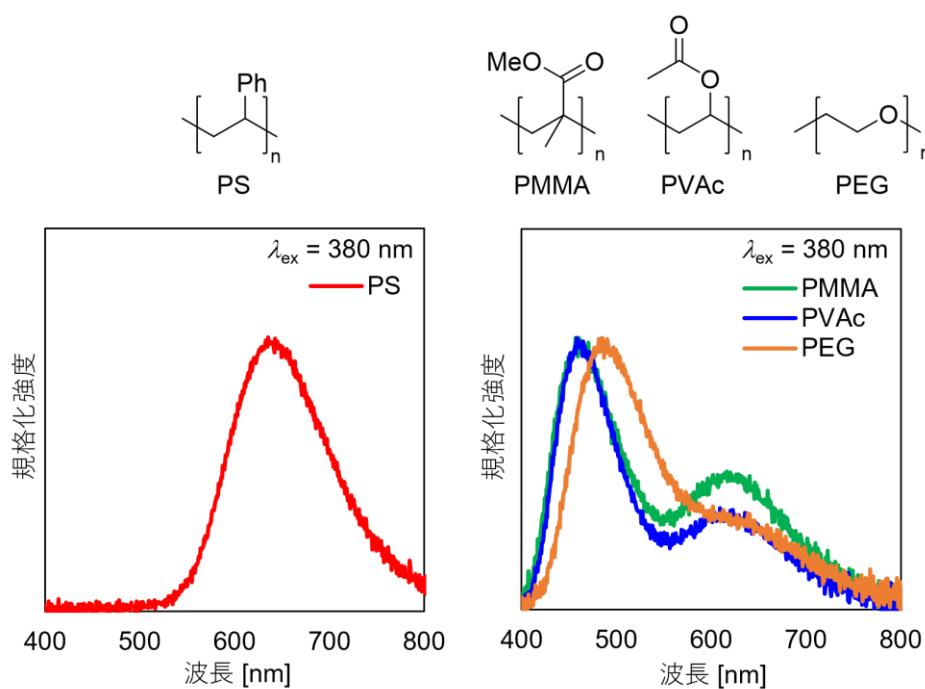


図 2-27. 化合物 **1+2** をポリマーの質量に対し 5w/w% 混合した薄膜の発光スペクトル

PEG、PMMA、PVAc に混合した場合には、 $\lambda_{em} = 480 \text{ nm}$  および  $650 \text{ nm}$  付近に 2 つの発光極大をもつスペクトルが観測された。PS と比較すると、PEG にはエーテル基、PMMA と PVAc にはカルボニル基、といった Lewis 塩基性官能基が含まれる。これらの結果から、ポリマーがもつ Lewis 塩基性官能基の一部がボラン **2** と Lewis 酸-塩基相互作用することで、会合体 **3** が一部解離し、化合物 **1**

由来の青色発光と会合体 **3** 由来の赤色発光が同時に観測できたものと考えられる。また、ポリマーに含まれる Lewis 塩基部位の Lewis 塩基性の強さの違いによってボラン **2** との相互作用の度合いが変化するため、化合物 **1** と会合体 **3** の存在比が変化したと考えられる。

化合物 **1+2** のポリマーの質量に対する混合量を 1.0 から 20 w/w%まで変化させたときの発光色の変化を目視観察したところ、PMMA、PVAc、PEG、および PS は混合量に応じて青から赤までの異なる発光色を示した。一方で、PS の場合は、混合量を変化させても大きな色の変化は見られなかった。

次に色の変化が大きくかつ発光強度も比較的大きい PVAc に担持した場合のポリマー薄膜の蛍光スペクトルを示す (図 2-28)。混合量が 1.0 w/w% のときは、化合物 **1** に由来する青色発光 ( $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ ) のみを観察した。混合量が増加するにしたがって、会合体 **3** に由来する赤色発光 ( $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ ) の割合が増大した。これは、ポリマーに対する混合量に応じて化合物 **1** と会合体 **3** の存在比が変化したことを示唆している。混合量に依存して平衡混合物の平衡が移動していると考えられる。

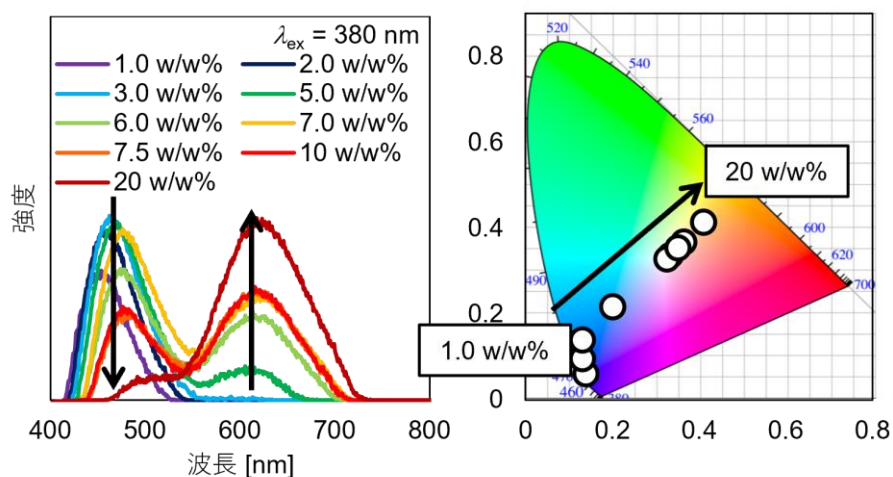


図 2-28. 化合物 **1+2** を混合したポリ酢酸ビニル (PVAc) 薄膜の発光; (a) 発光スペクトル、(b) CIE 色度図

## 2-7. 白色発光フィルムの調製

白色発光は可視光領域である 400 nm–700 nm の幅広い範囲の発光スペクトルの重なりで実現ができる。化合物 **1** 由来の青色発光は 400 nm–600 nm に発光帯があり、会合体 **3** 由来の赤色発光は 600 nm–800 nm に赤色の発光帯があるため、この 2 つの発光帯を重ね合わせれば白色発光が実現できると予測をたてた。そのため、図 2-28 において青色発光と赤色発光の 2 つのピークが比較的大きく観

測される混合量 6.0 w/w%–10w/w%の領域を詳細に観測したところ、7.0 w/w%を混合した薄膜のとき、白色である CIE = (0.33, 0.33) に近い座標 CIE = (0.33, 0.32) を示した (図 2-29)。実際のスペクトルを観察すると、青色発光と赤色発光が重なり 400 nm–700 nm に発光帯が広がっている様子が確認された。2-1 で述べたように、単一の発光性色素で白色発光を実現した例は珍しい。以上の結果から、平衡を利用した発光色の変化は、白色発光を示すフィルムを作製するうえで有効な手段であることが示唆された。

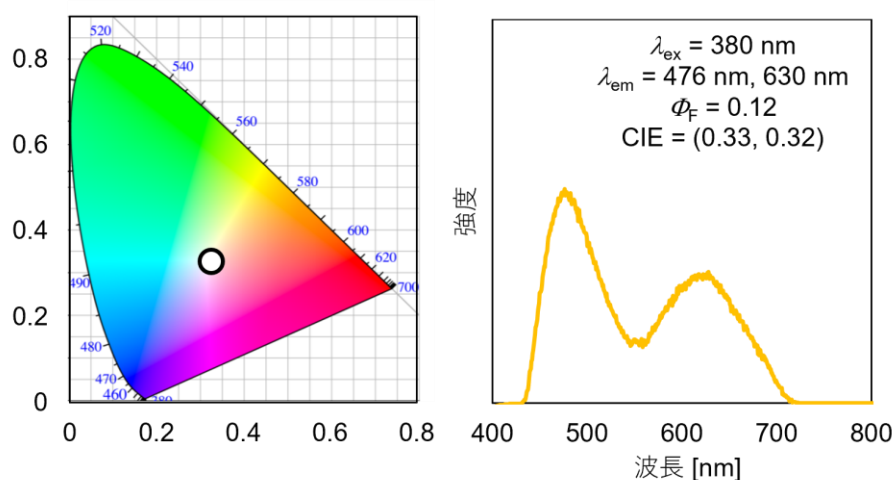


図 2-29. 化合物 3 を混合したポリ酢酸ビニル (PVAc) 薄膜の白色発光

## 2-8. Lewis 塩基性を有するポリマーによるフマロニトリル誘導體、ボラン及びそれらの会合体の平衡制御

平衡移動による発光色の制御が他の蛍光材料でも有効な手法であることを示すために、異なる骨格の材料でも同様の検討を行った。用いた発光性色素は、國信研究室の過去の論文<sup>[32e]</sup>で報告されている 2,3-ビス (4- ( (トリイソプロピルシリル) オキシ) フェニル) フマロニトリル (**4**) とその  $B(C_6F_5)_3$  会合体 **5** である。この材料は、非会合状態で青色の固体発光を、会合状態で赤色の固体発光を、それぞれ示し、いずれの発光も高い発光量子収率を有することが報告されている。ポリスチレンに会合体 **5** をポリマーの質量に対して 1.0 w/w%–20 w/w% 混合させた結果、混合量が増加するにしたがって、緑色や黄色の中間色が観測された (図 2-30)。ポリスチレンにはボランをとりあう官能基はないが、ニトリル基とボランの Lewis 酸塩基相互作用が弱く、混合量の違いによる環境の変化による平衡移動が起きたものと考えられる (小野・久枝らによって報告された 2 つのシアノフェニルが結合したジヒドロピロール[3,2-b]ピロールと  $B(C_6F_5)_3$  の結合定数は  $K_1=740 M^{-1}$ ,  $K_2=44 M^{-1}$ ) <sup>[31m]</sup>。したがって、平衡移動によって発光色を制

御するという手法が化合物 **4** とボラン **2** の混合物でも有効であることを示すことができた。

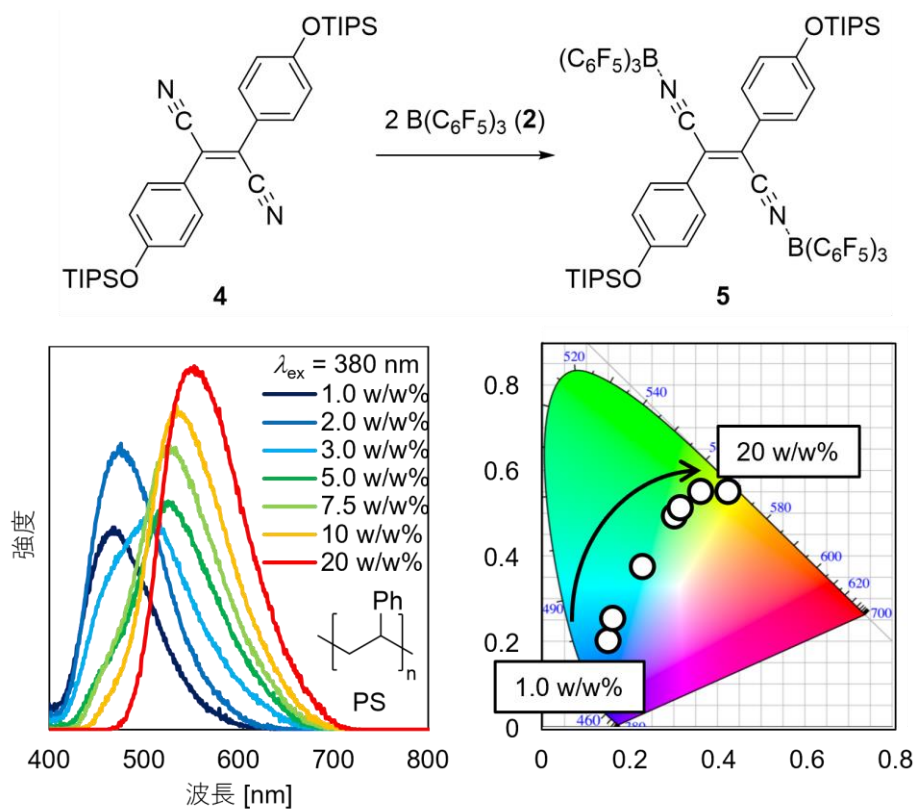


図 2-30. 化合物 **5** を混合したポリスチレン (PS) 薄膜の発光スペクトルと CIE 色度図

## 2-9. ドナー部位の異なるミヒラーケトン誘導体やそれらミヒラーケトン誘導体とボラン錯体との会合体の発光特性

ミヒラーケトンにおける、ドナー部位の構造の影響を調べるため、化合物 **1** のジフェニルアミノ基をカルバゾリル基に変更した化合物 **6**、ジイソプロピルアミノ基に変更した化合物 **7**、ジフェニルアミノ基の数を二つから一つに減らした化合物 **8** をそれぞれ合成した (図 2-31) <sup>[36]</sup>。

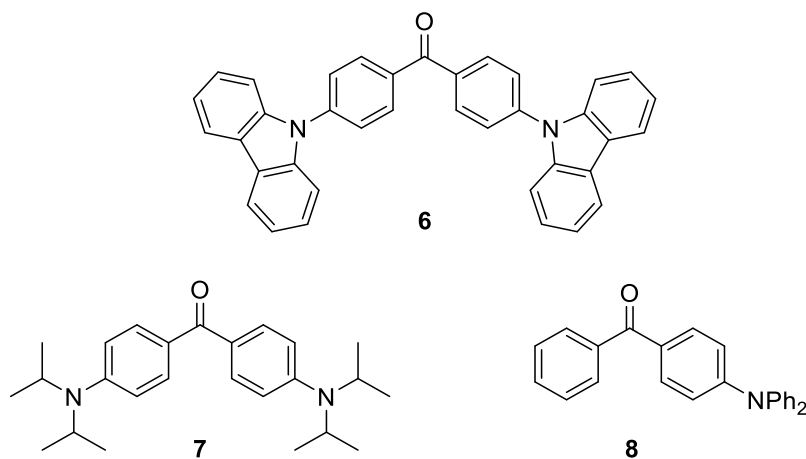


図 2-31. ドナー部位の異なるミヒラーケトン誘導体 **6-8**



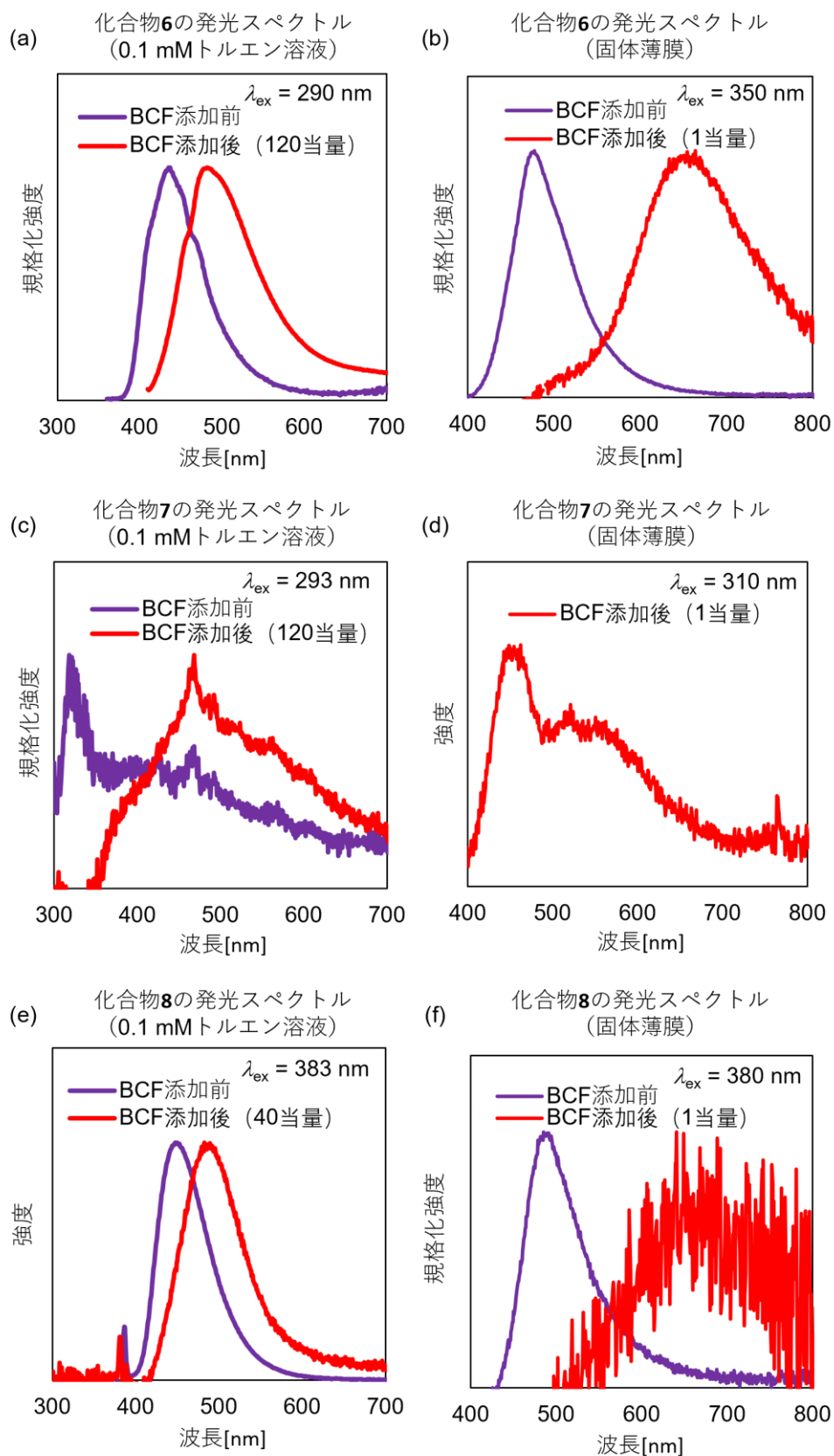


図 2-32. 化合物 6-8 のトルエン溶液中 (a,c,e) と固体薄膜 (b,d,f) の発光スペクトル

表 2-1. 化合物 **6–8** のトルエン溶液および固体薄膜の発光波長 ( $\lambda_{em}$ ) と発光量子収率 ( $\Phi_F$ )

	0.1 mM トルエン溶液		固体薄膜	
	BCF 添加前 $\lambda_{em}$ [nm] ( $\Phi_F$ [%])	BCF 添加後 $\lambda_{em}$ [nm] ( $\Phi_F$ [%])	BCF 添加前 $\lambda_{em}$ [nm] ( $\Phi_F$ [%])	BCF 添加後 $\lambda_{em}$ [nm] ( $\Phi_F$ [%])
化合物 <b>6</b>	462 (4.7)	470 (3.3)	477 (7.8)	664 (2.6)
化合物 <b>7</b>	325 (1.7)	465 (1.9)	- <sup>a)</sup>	449 (1.2)
化合物 <b>8</b>	448 (18.2)	486 (1.0)	482 (2.8)	650 (0.4)

a) 室温で液体のため未測定

トルエン溶液中と固体薄膜での化合物 **1** との発光特性を比較した。また、 $B(C_6F_5)_3$  を添加したときの発光特性の変化を会合体 **3** と比較した (図 2-32、表 2-1)。

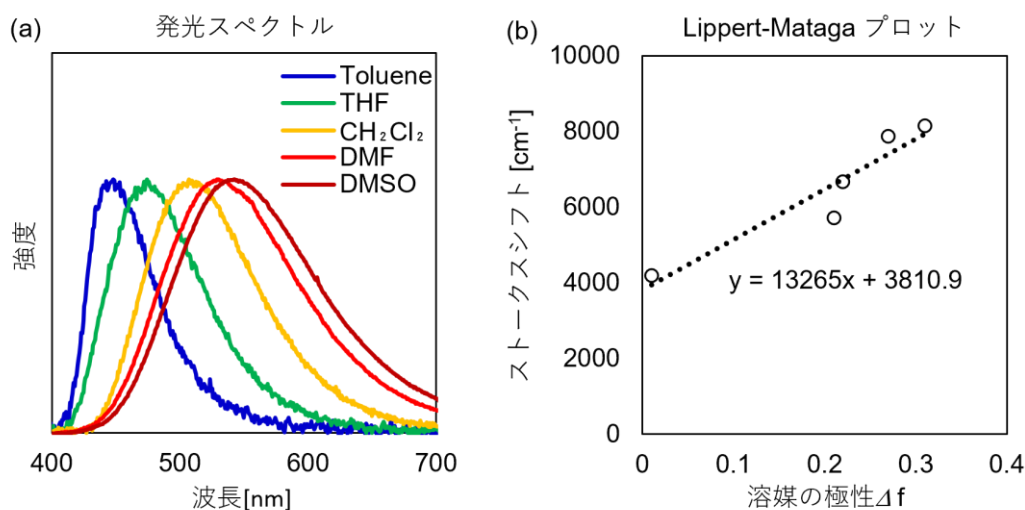
化合物 **6** のトルエン溶液中の発光は 462 nm の青色発光であった。 $B(C_6F_5)_3$  の添加によって発光波長の大きな変化は観測されなかった。これはボランの添加によって 230 nm の大きな長波長シフトが観測された化合物 **1** とは大きく異なる性質である。この理由は、カルバゾール基とジフェニルケトン部位との間でねじれが生じることで、分子内電荷移動が弱くなるためであると考えられる。波長変化が完了するまでに必要なボランの当量も 120 当量と、化合物 **1** よりも 1 桁多いことから、カルバゾールからジフェニルケトン部位へのドナー性はないと考えられる。また、化合物 **6** の固体薄膜中での発光は 477 nm の青色発光であった。一方、ボランを 1 当量添加した固体薄膜の発光波長は 664 nm の赤色発光であった。この理由は、固体状態では分子同士の積層により、カルバゾール基とフェニル基の間のねじれが抑制され、カルバゾール基からジフェニルケトン部位への分子内電荷移動が起こりやすくなったためであると考えられる。

化合物 **7** のトルエン溶液中の発光は 325 nm の紫外発光であった。 $B(C_6F_5)_3$  の添加によって発光波長は 140 nm 長波長シフトし 465 nm の青色発光を示した。波長変化が完了するまでに必要なボランの当量は 120 当量であった。これは化合物 **6** と同量であり、ジイソプロピルアミノ基もジフェニルケトン部位に対する電子供与性がカルバゾールと同様に弱いことを示している。また、325 nm の紫外発光は無置換のベンゾフェノンの発光波長とほぼ一致していることから、溶液状態で分子内電荷移動の影響は小さいと考えられる。また、ボランを添加した際の固体薄膜は 449 nm の青色発光と 500–600 nm にかけてブロードな発光を示した (化合物 **7** は常温で液体のため、固体薄膜を作成できなかった)。固体薄膜でのみこのような長波長側の発光が観測されるのは、化合物 **6** と同様に分子の平面性が増加するためだと考えられる。

ジフェニルアミノ基の数を 1 つにした化合物 **8** のトルエン溶液中での発光は 448 nm の青色発光であった。B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> の添加によって発光波長は 40 nm ほど長波長シフトしたものの、発光量子収率が大幅に低下した。一方、化合物 **8** の固体薄膜の発光波長 482 nm の青色発光であり、ボランを 1 当量添加した固体薄膜の発光波長はおよそ 650 nm を示した。波長は 170 nm ほど長波長シフトしたが、発光量子収率は大幅に低下した。これらの結果は、ジフェニルアミノ基が 2 つ置換した化合物 **1** の構造がボランとの相互作用による量子収率の低下を抑制していることを示唆している。一般的に、ドナー・アクセプター型 (D-A 型) の発光分子の消光過程は TICT による電荷分離状態からの熱失活によるものが大きい<sup>[37]</sup>。一方で、ジフェニルアミノ基が 2 つ置換した化合物 **1** のようなドナー・アクセプター・ドナー型 (D-A-D 型) の発光分子は、量子収率が高くなる傾向があり、詳細なメカニズムは不明であるが、熱失活による発光量子収率の低下が抑制されるものと考えられる<sup>[38]</sup>。

## 2-10. 様々な溶媒中での化合物 **1** の発光特性

化合物 **1** はトルエン溶液では、443 nm の青色発光を示すことを報告した。一方で、ドナー・アクセプター構造をもつ化合物であるため、溶媒の極性に応じた発光色の変化 (ソルバトクロミズム) を生じると考えられる。実際に、極性の異なる溶媒で測定を行うと、テトラヒドロフラン (THF) 溶液中では 474 nm の水色発光、ジクロロメタン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 溶液中では 507 nm の緑色発光、ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中では 530 nm の黄色発光、ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶媒中では 542 nm の黄色発光であった (図 2-33)。Lippert-Mataga プロットを行った結果、溶媒の極性と発光波長には正の相関関係が見られ、顕著な ICT 特性が確認された (図 2-33b)。また、THF、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、DMF、DMSO 溶媒中において B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> を添加した際の吸収波長、発光波長の変化を調査したところ、THF、DMF、DMSO のような Lewis 塩基性のある溶媒中では、ボランと化合物 **1** との相互作用が阻害されるため、吸収波長、発光波長ともに変化は観測されなかった。



	溶媒	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\phi_f$ [%]
1	Toluene	375	375	445	6.0
2	THF	373	373	474	11
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	379	379	507	26
4	DMF	374	374	530	35
5	DMSO	376	376	542	38

図 2-33. 化合物 **1** のトルエン、テトラヒドロフラン (THF)、ジクロロメタン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶媒中の発光特性

一方、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒中では吸収スペクトルにおいて、ボランの添加によって 500 nm の新しい吸収帯 (図 2-34a の赤矢印) が生じた。この吸収はトルエン溶液では観測されなかった。それに加えて、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒中ではボランの添加量に応じて発光強度の減少は観測されたものの、発光波長の長波長シフトは観測されなかった。(図 2-34b)。したがって、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒中では、トルエン溶液中とは異なる錯形成が行われていると考えられる。Zhang・Wang らの報告では、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> の添加により、トリフェニルアミンから 1 電子移動が起き、ラジカルイオンペアが形成されるという報告がされている (図 2-35) [39]。したがって、錯体 **3** の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 用溶液中でもラジカルイオンペアのようなものが発生している可能性が高いと考えられる。

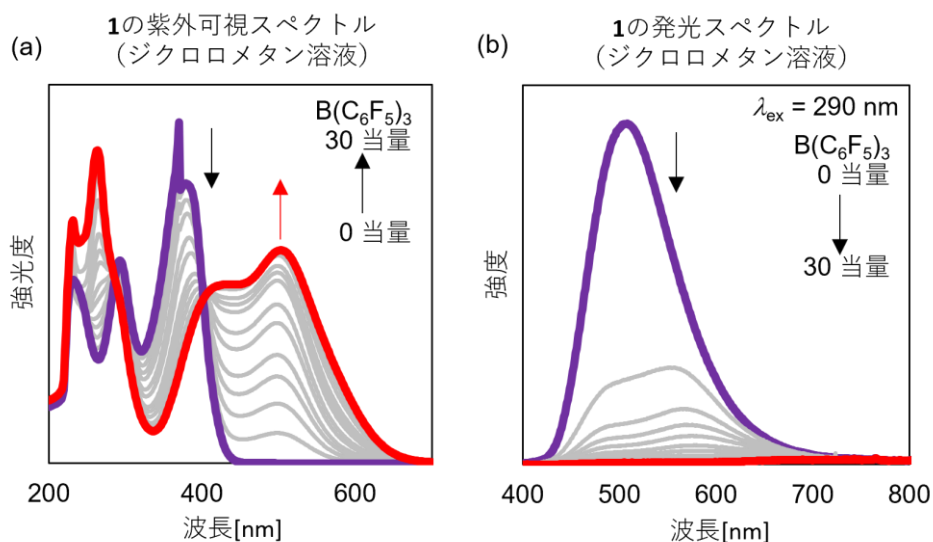


図 2-34. 化合物 **1** のジクロロメタン溶液中でのボランの添加による (a) 紫外可視吸収スペクトルの変化と (b) 発光スペクトルの変化

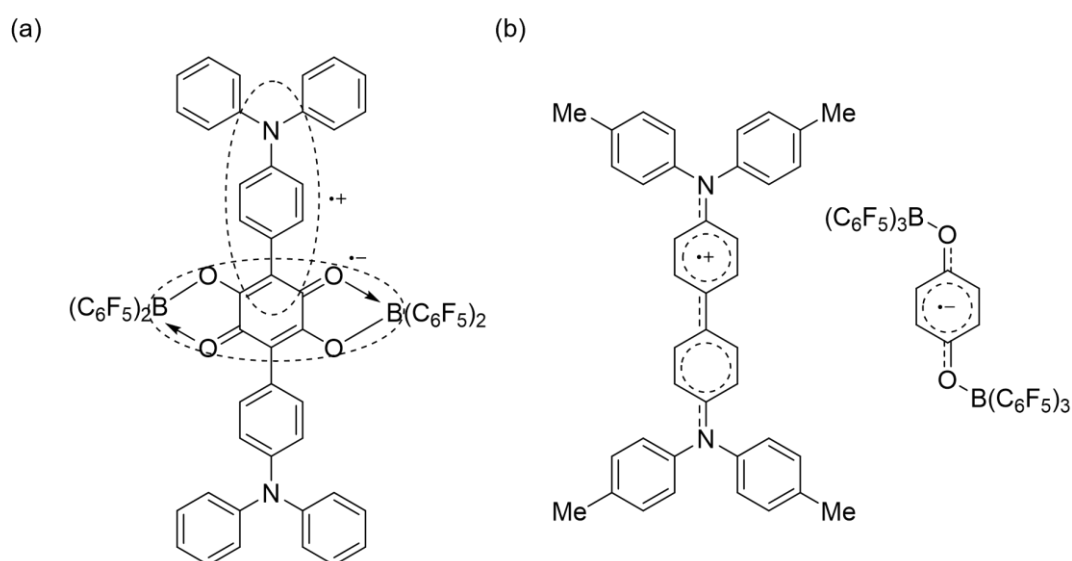


図 2-35. 1 電子移動によるラジカルイオンペアの発生の報告例<sup>[39]</sup>

## 2-11. Brønsted 酸の添加による化合物 **1** の発光特性変化

化合物 **1** にトリフルオロ酢酸 (TFA) や塩酸 (HCl) などの Brønsted 酸を添加したときの紫外可視吸収スペクトルや発光スペクトルを調べた (図 2-36)。トルエン溶液の紫外可視吸収スペクトルでは、TFA の当量が 2000 当量までは 380 nm の吸収が減少し、410 nm の新しい吸収が観測された。しかし、2000 当量以上の TFA を加えた場合、410 nm の吸収は徐々に減少し、新しく 550 nm の吸収が観測され赤紫色の溶液になった (図 2-36a)。

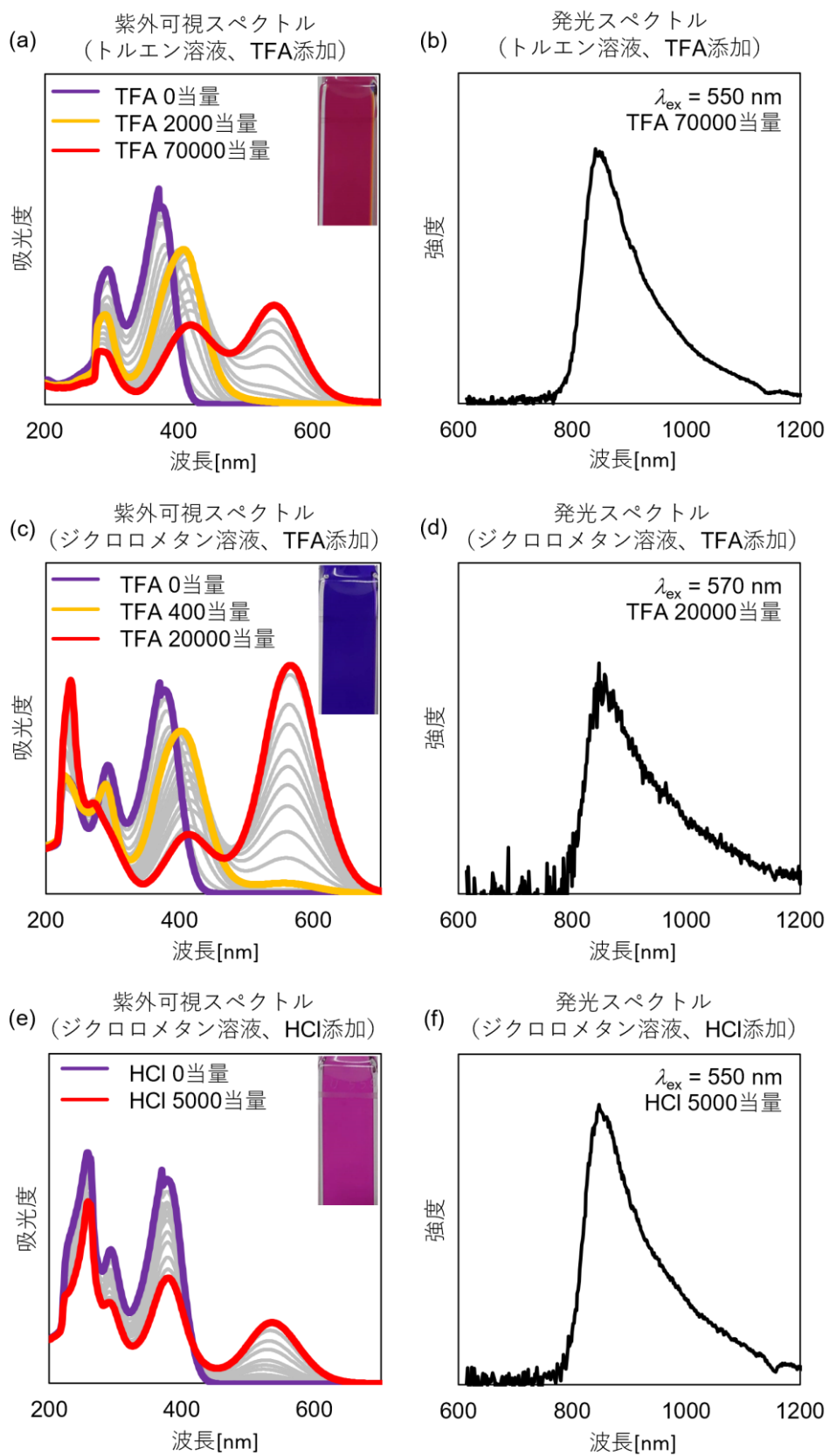


図 2-36. 化合物 **1** の Brønsted 酸添加による紫外可視吸収および発光スペクトルの変化

$B(C_6F_5)_3$  を加えたときには、500 nm より長波長側に吸収は観測されない。一方で、発光スペクトルを測定すると可視光領域に発光は観測されなかったが、近赤外発光スペクトルを測定すると 848 nm にピークが観測され、インドシアニングリーンを標準物質として用いて求めた相対量子収率は 0.31% だった (図 2-36b)。一方、ジクロロメタン中で TFA の添加を行うと、TFA 20000 当量の際に 570 nm に強い吸収が観測される青紫色の溶液になった (図 2-36c)。近赤外発光スペクトルを測定すると、850 nm に相対量子収率 0.04% で発光が観測された (図 2-36d)。また、TFA よりも pKa が小さい HCl を用いて同様の実験を行ったところ、HCl 5000 当量で 550 nm に吸収が観測され、同様に発光波長 846 nm で相対量子収率が 0.19% の近赤外発光が観測された (図 2-36e,f)。ベンゾフェノンのカルボニル基は Brønsted 酸によってプロトン化されて、ジアリールヒドロキシカチオンが生成するため<sup>[40]</sup>、このような発光は、カチオン種由来である可能性が高い (図 2-37)。

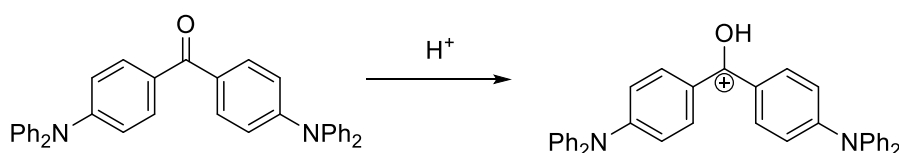


図 2-37. 化合物 **1** の Brønsted 酸の添加による推定構造変化

## 2-12. 結論

本章では、ミヒラーケトン誘導体である 4,4'-ビス (ジフェニルアミノ) ベンゾフェノン (**1**) と  $B(C_6F_5)_3$  (**2**) が、Lewis 酸-塩基相互作用によって会合体 **3** を形成すること、会合体生成にともなう溶液の発光色が青色から赤色に変化 ( $\Delta\lambda_{em} \approx 234$  nm) すること、およびその錯形成平衡を用いた発光色の制御に関して言及した。具体的な制御方法としては、会合体 **3** の初期濃度、もしくは溶媒に対する溶解度を調節することで生じる錯形成平衡の移動と、それに伴う化合物 **1** と会合体 **3** の存在比の変化を利用した。会合体 **3** の初期濃度を 0.10–2.0 mM の範囲で変化させる方法では、低濃度では平衡混合物中の化合物 **1** の存在比が多いために青色発光が観測され、高濃度になるにしたがって平衡混合物中の会合体 **3** の存在比が多くなるために赤色発光となった。溶液の発光色は、会合体 **3** の濃度が高くなるにしたがって青色、紫色、桃色、橙色、および赤色へと変化した。会合体 **3** の溶媒に対する溶解度を調節することによる発光色の制御は、トルエンとヘキサンの混合比を変化させることで達成した。具体的には、トルエンとヘキサンの混合比率が異なる溶媒で、化合物 **1** とボラン **2** の初期濃度が 0.10 mM になるように調製した溶液の発光スペクトルを測定した結果、トルエンの

割合が増加するにしたいが、平衡混合物中の化合物 **1** の存在比が多くなるために青色発光となり、ヘキサンの割合が増加すると、平衡混合物中の会合体 **3** の存在比が多くなるために赤色発光となった。この結果は、ヘキサンの比率が増えるに従って会合体 **1** とボラン **2** が凝集し、ミヒラーケトン誘導体 **1** とボラン **2** との間の Lewis 酸-塩基相互作用が形成されやすくなるためであることが示唆される。溶液の発光色を観察すると、トルエンのみでは青色であり、ヘキサンの比率が増えるに従って紫色、桃色、橙色、および赤色へと変化した。以上の結果から、単一色素から様々な色の発光色を発現するためには、色素と添加剤の相互作用に伴う平衡状態の形成とその平衡の制御が有効であることを示した。

また、化合物 **1**、ボラン **2**、およびそれらの会合体 **3** の平衡混合物をポリマーに混合させることにより、様々な色での固体発光を発現させることに成功した。発光色の制御は、ポリマーの種類を変えること、もしくはポリマーに混合する平衡混合物の量を変えることの2点で達成した。そのメカニズムとしては、ポリマー上の官能基 (Lewis 塩基) とボラン **2** との相互作用が関与していることが示唆される。すなわち、会合体 **3** をポリマーに混合すると、会合体中のボラン **2** の一部は、ポリマー上の官能基と相互作用する。それによってポリマー相中でミヒラーケトン誘導体 **1** と会合体 **3** が共存するために、発光色の変化が観測されるというものである。ポリ酢酸ビニル (PVAc) を担持するポリマーとして用いた場合では、会合体 **3** の混合量を調節することで白色に近い発光を示した。以上の結果から、ポリマーに対する会合体 **3** の混合量を変化させることで、発光色を制御できることを示すことができた。

また、マルチカラー発光に対する、ドナー部位の影響を調べるためにドナー部位がカルバゾリル基の化合物 **6** とジイソプロピルアミノ基の化合物 **7**、および、ジフェニルアミノ基が1つだけ置換した化合物 **8** を合成した。その結果、カルバゾリル基を置換した化合物 **6** ではでは固体薄膜では化合物 **1** と同様の長波長シフトした赤色薄膜が得られたものの、溶液状態ではカルバゾリル基のねじれのために分子内の電荷移動が抑制されて、化合物 **1** のような赤色発光は得られなかった。ジイソプロピルアミノ基を置換した化合物 **7** でも同様に、化合物 **1** のような赤色発光は得られなかった。ボラン添加前も 325 nm の短波長に発光が観測されていることから、ジイソプロピルアミノ基からの電子供与の影響は小さいと考えられる。ジフェニルアミノ基を1つだけ置換した化合物 **8** は、化合物 **1** と比較して、量子収率の大幅な低下が観測された。ジフェニルアミノ基の置換数が2つから1つに減ると量子収率が大幅に減少する理由は現在のところ不明である。以上の結果から、発光波長や量子収率において、ドナー部位に2つのジフェニルアミノ基をもちいた化合物 **1** は、マルチカラー発光を効果的に発現できる分子であると結論づけた。



化合物 **1** はトルエン溶液中では青色発光を示したが、テトラヒドロフラン溶液中では水色、ジクロロメタン溶液中では緑色、ジメチルホルムアミド溶液とジメチルスルホキシド溶液では黄色と異なる発光色を示した。これはドナー・アクセプター構造を有するためであり、Lippert-Magata プロットをおこなうと正の相関関係が見られ、顕著な ICT 特性が確認された。異なる溶媒中で  $B(C_6F_5)_3$  の滴定をおこなった結果、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの Lewis 塩基性のある溶媒中では、ボランと化合物 **1** との分子間相互作用が阻害されるため、吸収波長や発光波長の長波長シフトは観測されなかった。一方で、ジクロロメタン溶媒中では、発光波長の長波長シフトは観測されたが、発光波長は量子収率の著しい減少が確認された。吸収波長をトルエン溶液中と比較してみると、ジクロロメタン中では 500 nm の新しい吸収帯が観測されていた。したがって、トルエン溶液とジクロロメタン溶液とは異なる錯形成が行われていると考えられる。現在のところ、ジクロロメタン溶液中では、 $B(C_6F_5)_3$  と化合物 **1** のジフェニルアミノ基との間で 1 電子移動が起き、ラジカルイオンペアが形成されているのではないかと考えている。

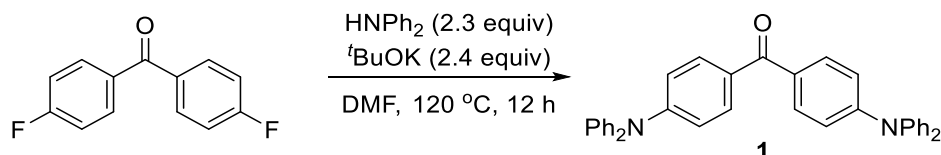
最後に、添加する酸が  $B(C_6F_5)_3$  以外の場合の吸収波長および発光波長の変化を調査した。トリフルオロ酢酸 (TFA) と塩化水素 (HCl) で滴定を行った結果、どちらも過剰量 (5000 当量–70000 当量) を加えた場合、550 nm 付近に強い吸収が観測された。ベンゾフェノン誘導体は過剰量の Brønsted 酸の添加によってジアリールヒドロキシカチオンを生じるため、550 nm の吸収はカチオン由来の吸収だと考えられた。550 nm を励起波長とした際の発光スペクトルは、850 nm 付近の近赤外領域に観測された。しかし、発光量子収率は 0.2%–0.3% と低い値を示しているため、近赤外発光分子として活用するためには、更なる改良が必要であると考えられる。

## 2-13. 実験項と補足データ

### 一般的事項

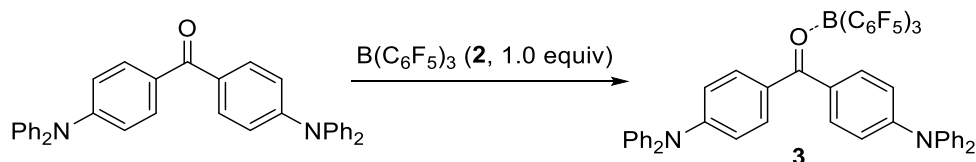
全ての試薬は市販品 (TCI, Wako, Aldrich) を購入し、精製作業などを行わずに使用した。原料合成およびスペクトル測定時には脱水溶媒を使用した。NMR スペクトルは分光光度計 JEOL ECZ 400 ( $^1\text{H}$  NMR: 400 MHz,  $^{13}\text{C}$  NMR: 100 MHz,  $^{19}\text{F}$  NMR: 368 MHz,  $^{11}\text{B}$  NMR: 128 MHz)、分光光度計 JEOL JNM-LA400 ( $^1\text{H}$  NMR: 400 MHz) で測定した。水素原子と炭素原子の化学シフトは残留溶媒 ( $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  7.16 ppm,  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  128.06 ppm)) を内部標準物質として決定した。フッ素原子の化学シフトはヘキサフルオロベンゼン ( $\delta$  -164.9 ppm) を外部標準物質として決定した。赤外 (IR) スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計 (JASCO FT/IR-4600) で測定した。ESI-MS、EI-MS、FAB-MS スペクトルは HRMS (JEOL JMS-T100CS AccuTOF (ESI-MS)、もしくは JMS-700 (FAB-MS、EI-MS)) で測定した。紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルは V650 分光光度計 (JASCO)、UV-3150 UV-vis NIR spectrophotometer (SHIMADZU)、発光スペクトルは FP6500 分光光度計 (JASCO)、C9920-02 絶対 PL 量子収率測定装置 (Hamamatsu Photonics)、を用いて測定した。

### 4,4'-ビス (ジフェニルアミノ) ベンゾフェノン (1) の合成<sup>[51(エル), 34]</sup>



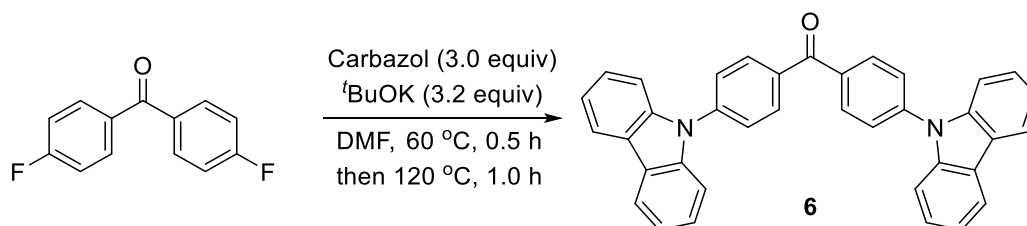
4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (436 mg, 2.00 mmol)、ジフェニルアミン (778 g, 4.60 mmol)、カリウム-*t*-ブトキシド (538 g, 4.80 mmol) を脱水 *N,N'*-ジメチルホルムアミド (DMF, 50 mL) 中で混合し、120 °C で 12 時間攪拌した。反応が完了したのを確認し、ジエチルエーテルを加えたあと、分液操作で抽出を 3 回行った。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液:ヘキサン/酢酸エチル = 9/1) を用いて精製作業を行った。ジエチルエーテルで再沈殿をおこなって回収し、白色粉末 **1** (784 mg, 76% 収率) を得た。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  7.80 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 4H), 7.04–7.03 (m, 16H), 6.94 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H), 6.90–6.85 (m, 4H),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  192.8, 151.5, 147.4, 132.0, 131.7, 129.8, 125.9, 124.3, 121.0.

#### 4,4'-ビス（ジフェニルアミノ）ベンゾフェノン-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 会合体(3)の調製



4,4'-ビス（ジフェニルアミノ）ベンゾフェノン (**1**, 0.100 mmol) とトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン (**2**, 0.100 mmol) をジクロロメタン中で混合した。溶媒を減圧下で留去し、得られた固形物をさらに3時間減圧下にて乾燥を行った。会合体 **3** は赤色粉末として得られた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7.42 (d, 9.2 Hz, 4H), 7.06–6.98 (m, 16H), 6.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 6.78 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 196.7, 153.8, 148.4 (dm, *J*<sub>CF</sub> = , 238.6 Hz, C-F), 145.9, 143.4 (dm, *J*<sub>CF</sub> = , 336.4 Hz, C-F), 137.5 (dm, *J*<sub>CF</sub> = , 248.2 Hz, C-F), 133.6, 130.3, 130.1, 126.9, 126.0, 118.3, 117.2 (m, C-B); <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -158.6 (dd, *J* = 22.9, 20.9 Hz, 6F), -165.4 (t, *J* = 20.9 Hz, 3F), -136.4 (d, *J* = 22.9 Hz, 6F); <sup>11</sup>B NMR (128 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -2.80; IR (ATR, ν/cm<sup>-1</sup>) 1575, 1330, 1288, 1264, 1172, 1090, 800, 753, 690, 675; [HRMS の測定を FAB<sup>+</sup>, ESI<sup>+</sup>, CSI<sup>+</sup>で行ったが、生成物を検出できなかった]。

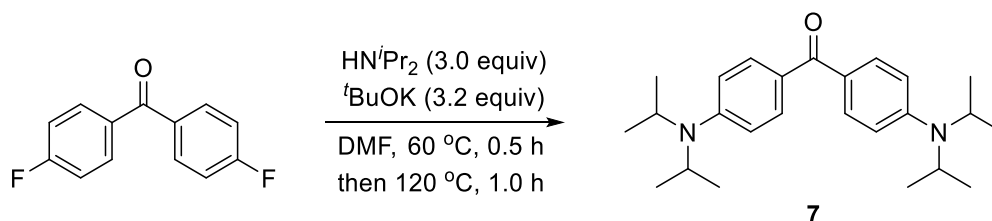
#### 4,4'-ビス（カルバゾール-9-イル）ベンゾフェノン (**6**) の合成<sup>[36]</sup>



4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (218 mg, 1.00 mmol) 、カルバゾール (501 mg, 3.00 mmol) 、カリウム-*t*-ブトキシド (359 mg, 3.20 mmol) を脱水 *N,N'*-ジメチルホルムアミド (DMF, 10.0 mL) 中で混合し、60 °C で0.5時間マイクロ波加熱したあとに、続けて120 °C で1時間マイクロ波加熱した。反応が完了したのを確認し、ジエチルエーテルを加えたあと、分液操作で抽出を3回行った。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液:ジクロロメタン/ヘキサン = 2/3）を用いて精製作業を行った。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿をおこなって回収し、白色粉末 **6** (430 mg, 84%収率) を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.19–8.16 (m, 8H), 7.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.47 (t, *J* = 8.4

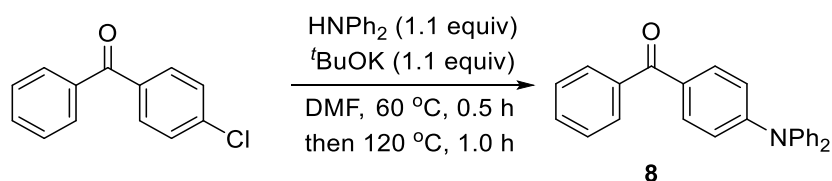
Hz, 4H), 7.35 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  194.6, 142.1, 140.4, 136.0, 132.0, 126.6, 126.4, 124.0, 120.8, 120.7, 109.9.

#### 4,4'-ビス(ジイソプロピルアミノ)ベンゾフェノン(7)の合成<sup>[36]</sup>



4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (218 mg, 1.00 mmol)、ジイソプロピルアミン (421 mg, 3.00 mmol)、カリウム-*t*-ブトキシド (359 mg, 3.20 mmol) を脱水 *N,N'*-ジメチルホルムアミド (DMF, 10.0 mL) 中で混合し、60 °C で 0.5 時間マイクロ波加熱したあとに、続けて 120 °C で 1 時間マイクロ波加熱した。反応が完了したのを確認し、ジエチルエーテルを加えたあと、分液操作で抽出を 3 回行った。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液:ジクロロメタン/ヘキサン = 2/3) を用いて精製作業を行った。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿をおこなって回収し、無色液体 **7** (250 mg, 66% 収率) を得た。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  7.68 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H), 7.12 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 1.40 (s, 18H),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  193.4, 159.0, 131.1, 131.0, 121.4, 79.0, 28.3.

#### 4-(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノン(8)の合成<sup>[36]</sup>



4-クロロベンゾフェノン (216 mg, 1.00 mmol)、ジフェニルアミン (186 mg, 1.10 mmol)、カリウム-*t*-ブトキシド (123 mg, 1.10 mmol) を脱水 *N,N'*-ジメチルホルムアミド (DMF, 4.00 mL) 中で混合し、60 °C で 0.5 時間マイクロ波加熱したあとに、続けて 120 °C で 1 時間マイクロ波加熱した。反応が完了したのを確認し、ジエチルエーテルを加えたあと、分液操作で抽出を 3 回行った。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液:ジクロロメタン/ヘキサン = 2/3) を用いて精製作業を行った。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿をおこなって回収し、白色粉末 **8** (57 mg, 16% 収率) を得た。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.78–7.75 (m, 2H), 7.71–7.69 (m, 2H), 7.55–7.53 (m, 1H), 7.46 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.33

(t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 7.19–7.12 (m, 6H), 7.02–7.00 (m, 2H),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  195.4, 152.1, 146.7, 138.6, 132.1, 131.8, 129.80, 129.76, 129.68, 128.3, 126.1, 124.8, 119.7.

### NMR による化合物 1 とボランの相互作用の確認

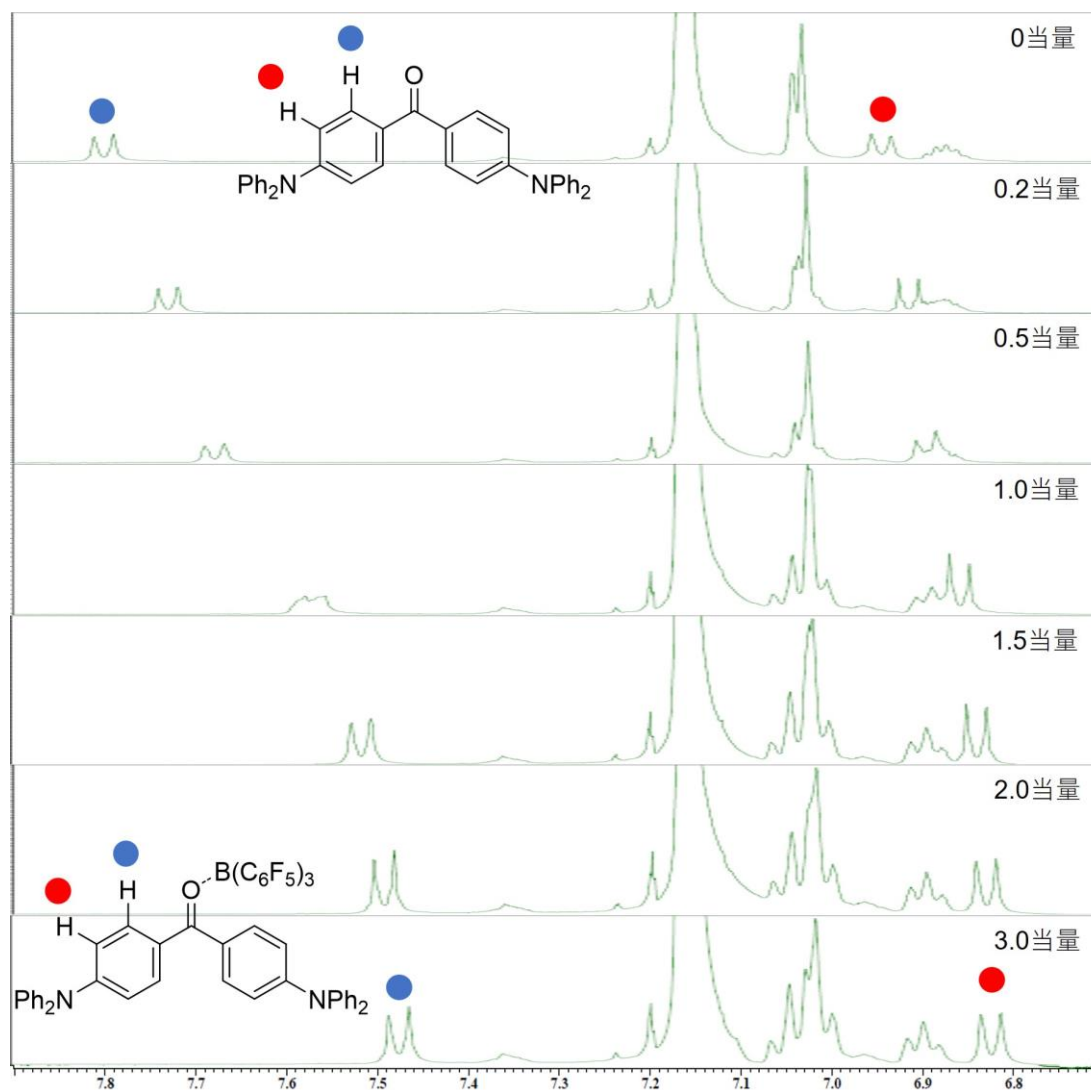


図 2-38.  $^1\text{H}$  NMR の化学シフト変化 (10 mM  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  0 当量–3.0 当量)

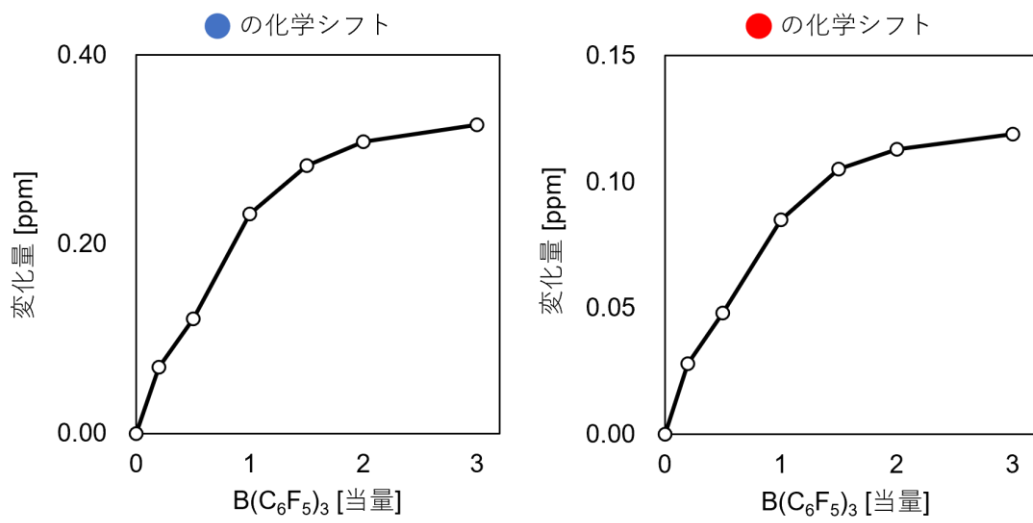
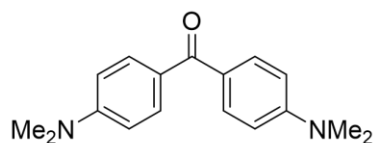
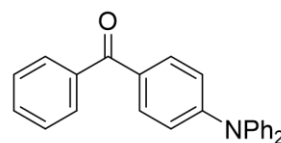


図 2-39.  $^1H$  NMR の化学シフト変化プロット (10 mM  $C_6D_6$ ,  $B(C_6F_5)_3$  0 当量-3.0 当量)

## Lippert-Mataga プロット



溶媒	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]
Toluene	345	410
CHCl <sub>3</sub>	353	460
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	353	480
DMF	354	510
DMSO	358	512
CH <sub>3</sub> CN	348	515



溶媒	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]
Toluene	366	452
AcOEt	360	483
THF	361	502
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	369	525
DMF	360	550
CH <sub>3</sub> CN	362	560
DMSO	367	559

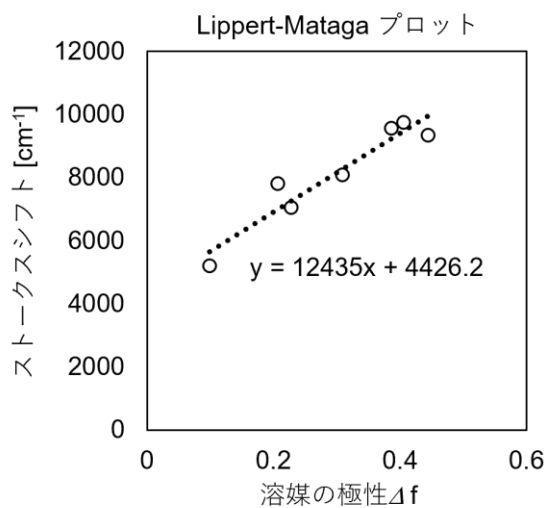
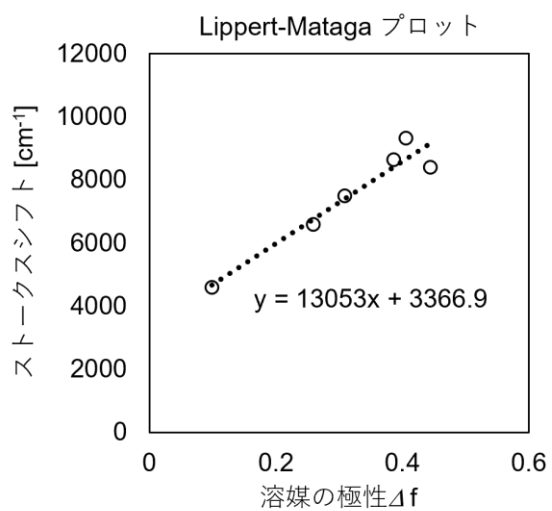
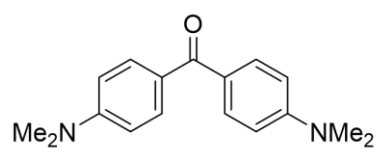


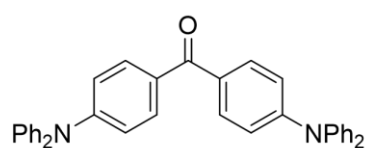
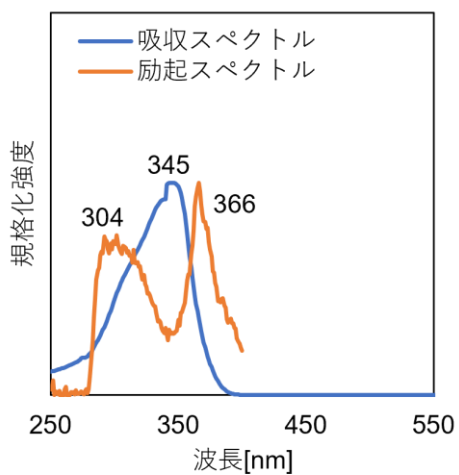
図 2-40. ミヒラーケトン誘導体の Lippert-Mataga プロット

## 溶液の励起スペクトル



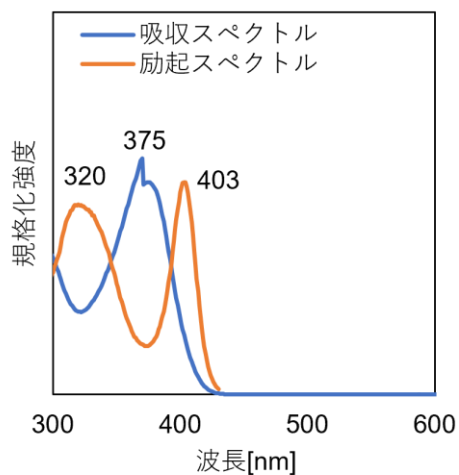
$\lambda_{em} = 410 \text{ nm}$  (BCF 0当量)  
 $\lambda_{em} = 563 \text{ nm}$  (BCF 2.5 当量)

$\text{NMe}_2 \text{ B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  0当量

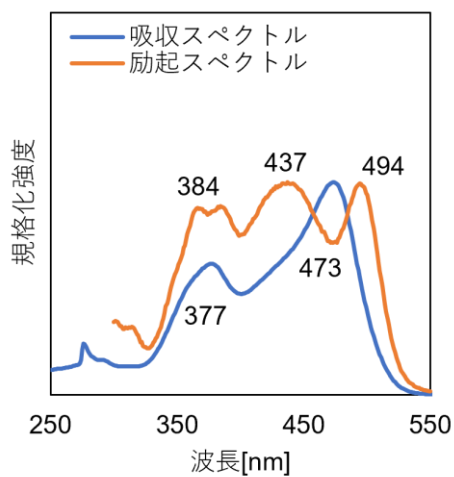


$\lambda_{em} = 443 \text{ nm}$  (BCF 0当量)  
 $\lambda_{em} = 677 \text{ nm}$  (BCF 10当量)

$\text{NPh}_2 \text{ B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  0当量



$\text{NMe}_2 \text{ B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  2.5当量



$\text{NMe}_2 \text{ B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  10当量

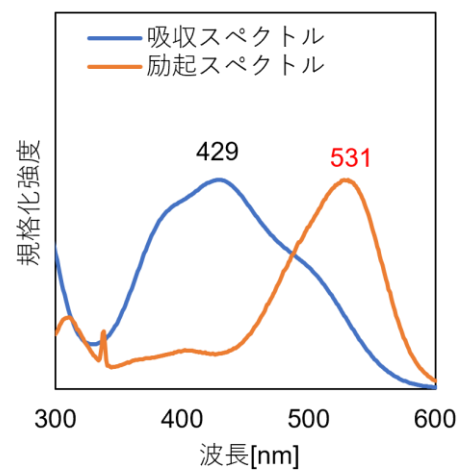


図 2-41. ミヒラーケトンとミヒラーケトン誘導体およびそのボラン錯体の励起スペクトル



## 溶液の発光スペクトルデータ

表 2-2. 化合物 **3** の異なる濃度のトルエン溶液中での極大発光波長、発光強度比、発光量子収率、CIE 色座標

濃度 [mM]	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$I_{670} / I_{450}$	$\Phi_{\text{F}}$ [%]	CIE
0.10	290	446	0.017	17.7	(0.16, 0.12)
0.15	290	449	0.025	17.7	(0.16, 0.13)
0.20	290	452	0.020	15.1	(0.17, 0.15)
0.25	290	455	0.042	13.7	(0.17, 0.17)
0.30	290	460	0.054	12.6	(0.19, 0.20)
0.40	290	461	0.12	9.5	(0.20, 0.20)
0.50	290	464	0.25	8.5	(0.25, 0.28)
0.75	290	464, 648	0.68	7.5	(0.32, 0.31)
1.0	290	444, 668	1.6	6.8	(0.40, 0.31)
2.0	290	444, 683	6.7	11.2	(0.53, 0.28)

表 2-3. 化合物 **3** の異なる比率のトルエン：ヘキサン混合溶媒中 (0.1 mM) での極大発光波長、発光強度比、発光量子収率、CIE 色座標

トルエン：ヘキサン	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$I_{670} / I_{450}$	$\Phi_{\text{F}}$ [%]	CIE
10 : 0	290	453	0.12	9.6	(0.18, 0.16)
9 : 1	290	446	0.10	8.3	(0.18, 0.14)
8 : 2	290	449	0.093	7.5	(0.19, 0.16)
7 : 3	290	441	0.070	2.4	(0.21, 0.17)
6 : 4	290	451	0.44	3.9	(0.25, 0.20)
5 : 5	290	439	0.86	3.4	(0.31, 0.24)
4 : 6	290	439, 661	0.87	2.8	(0.32, 0.25)
3 : 7	290	431, 655	3.2	2.8	(0.44, 0.31)
2 : 8	290	656	7.6	3.8	(0.48, 0.37)
1 : 9	290	656	14	4.8	(0.53, 0.40)
0.5 : 9.5	290	656	25	5.1	(0.58, 0.37)



チンダル現象により、化合物 3 が溶液中で凝集していることが示唆される

図 2-42. 化合物 3 のトルエン/ヘキサン=0.5 : 9.5 混合溶媒中でのレーザー光のチンダル現象

### 溶液中での化合物 3 の白色発光

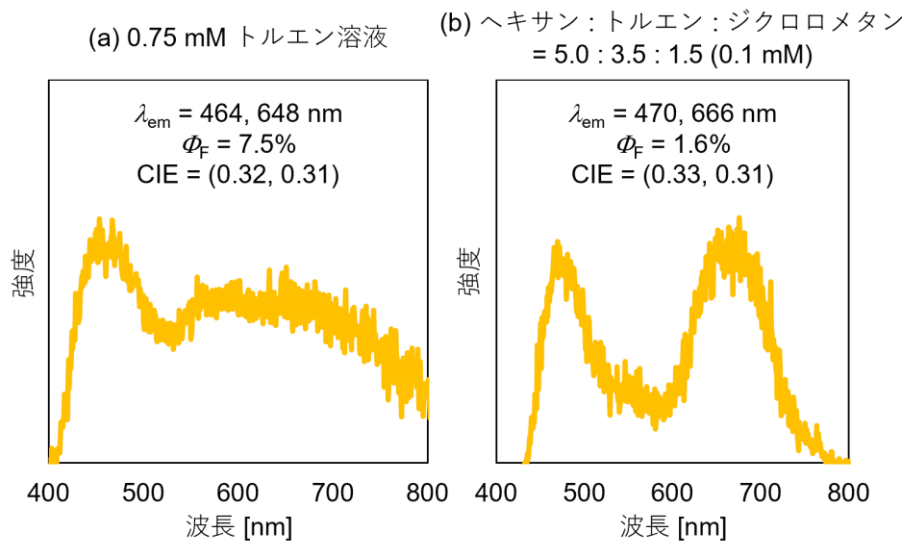


図 2-43. 化合物 3 の溶液中の白色発光; (a) トルエン溶液、(b) ヘキサン、トルエン、ジクロロメタン混合溶媒

表 2-4. 化合物 3 を混合したポリスチレン (PS) 薄膜の最大発光波長、発光強度、発光量子収率、CIE 色座標

混合量 [w/w-PS]	$\lambda_{ex}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	I	$\Phi_F$ [%]	CIE
1.0	380	623	77	5.4	(0.66, 0.34)
2.0	380	628	201	14.6	(0.65, 0.35)
3.0	380	639	314	20.1	(0.65, 0.35)
5.0	380	637	351	20.8	(0.66, 0.34)
7.5	380	643	386	20.3	(0.67, 0.33)
10	380	651	363	18.5	(0.68, 0.32)
20	380	667	387	20.4	(0.70, 0.30)

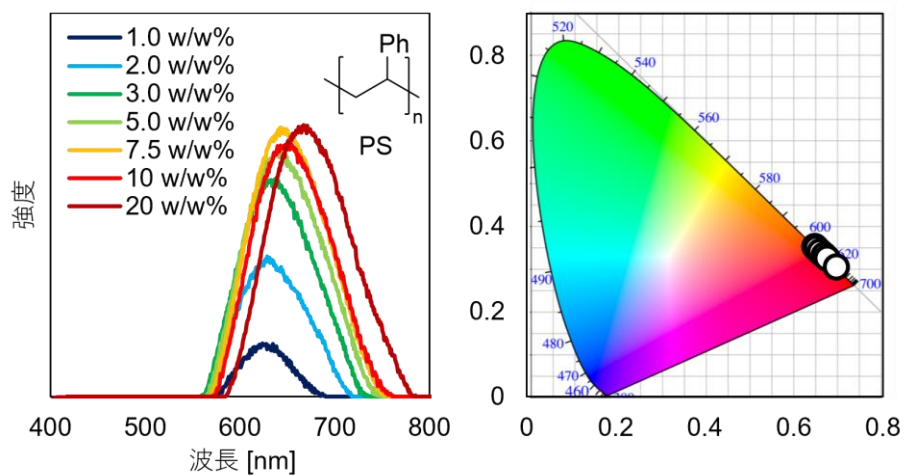


図 2-44. 化合物 **3** を混合したポリスチレン (PS) 薄膜の発光スペクトルと CIE 色度図

表 2-5. 化合物 **3** を混合したポリエチレングリコール (PEG) 薄膜の最大発光波長、発光強度、発光量子収率、CIE 色座標

混合量 [w/w-PEG]	$\lambda_{ex}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	I	$\Phi_F$ [%]	CIE
1.0	380	482	48	3.3	(0.09, 0.37)
2.0	380	486	104	6.1	(0.12, 0.40)
3.0	380	492	88	3.8	(0.11, 0.37)
5.0	380	488	52	1.7	(0.09, 0.36)
7.5	380	487	25	0.5	(0.09, 0.36)
10	380	625	23	0.6	(0.67, 0.33)
20	380	621	94	4.7	(0.66, 0.34)

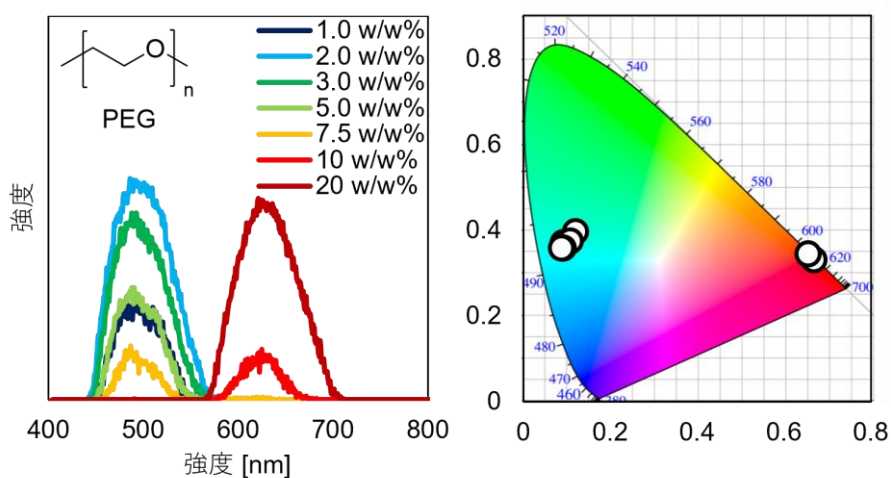


図 2-45. 化合物 **3** を混合したポリエチレングリコール (PEG) 薄膜の発光スペクトルと CIE 色度図

表 2-6. 化合物 **3** を混合したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜の最大発光波長、発光強度比、発光量子収率、CIE 色座標

混合量 [w/w-PMMA]	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$I_{620}/I_{460}$	$\Phi_{\text{F}}$ [%]	CIE
1.0	380	449	0/140	4.2	(0.15, 0.04)
2.0	380	452	0/170	4.3	(0.14, 0.05)
3.0	380	458	0/190	4.5	(0.14, 0.07)
5.0	380	462	0.27/270	5.4	(0.13, 0.10)
7.5	380	469, 618	40/180	4.7	(0.19, 0.16)
10	380	470, 620	84/150	5.9	(0.30, 0.24)
20	380	476, 629	170/44	7.7	(0.50, 0.35)

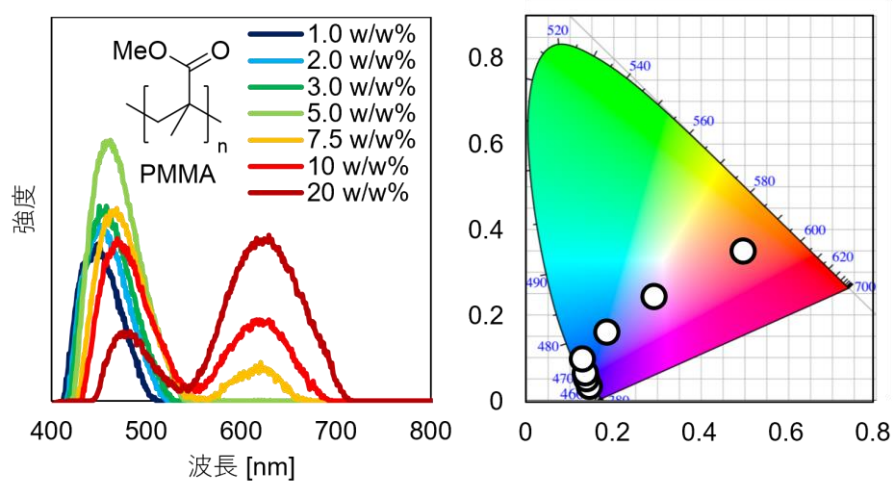
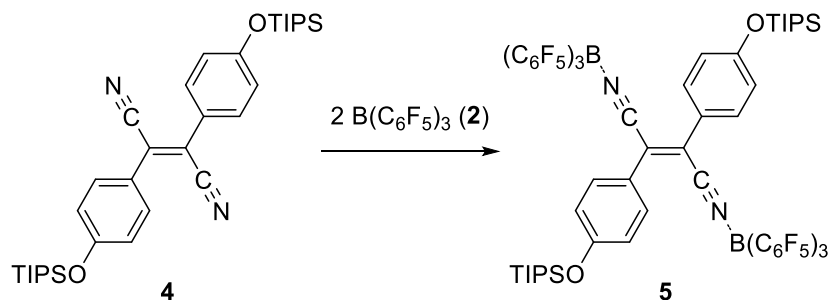


図 2-46. 化合物 **3** を混合したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜の発光スペクトルと CIE 色度図

## 化合物 5 の発光スペクトルデータ

表 2-7. 化合物 **5** を混合したポリスチレン (PS) 薄膜の最大発光波長、発光強度、発光量子収率、CIE 色座標



混合量 [w/w-PS]	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	I	$\Phi_{\text{F}}$ [%]	CIE
1.0	300	465	211	43.6	(0.15, 0.21)
2.0	300	474	298	33.6	(0.16, 0.26)
3.0	300	507	222	26.4	(0.23, 0.38)
5.0	300	518	238	20.3	(0.30, 0.50)
7.5	300	525	296	18.9	(0.32, 0.52)
10	300	531	337	17.1	(0.36, 0.55)
20	300	553	379	16.0	(0.42, 0.55)

### 第3章 トリアリールメタノール誘導体とトリアリールメチルカチオン種の発光特性

#### 3-1. 緒言

近赤外発光は、700 nm より長い波長を有し、生体透過性が高いという特徴をもつ。そのため、近赤外発光は光干渉断層撮影 (OCT) 装置やパルスオキシメーターなどに内蔵可能な医療用有機 LED<sup>[41]</sup>や生体イメージング<sup>[42]</sup>などの先進的な用途に利用されている。近赤外発光の実現には小さな HOMO-LUMO エネルギーギャップが要求されるため、一般的に共役系の拡張が設計指針として用いられることが多い<sup>[43]</sup> (図 3-1)。図 3-1 (a) の Yang らによって報告された分子では、キサントン骨格の拡張により 938 nm の近赤外発光を<sup>[43a]</sup>、図 3-1 (b) の Sletten らによって報告された分子ではポリメチン骨格の拡張により 908 nm の近赤外発光を<sup>[43b]</sup>、それぞれ達成した例を示している。

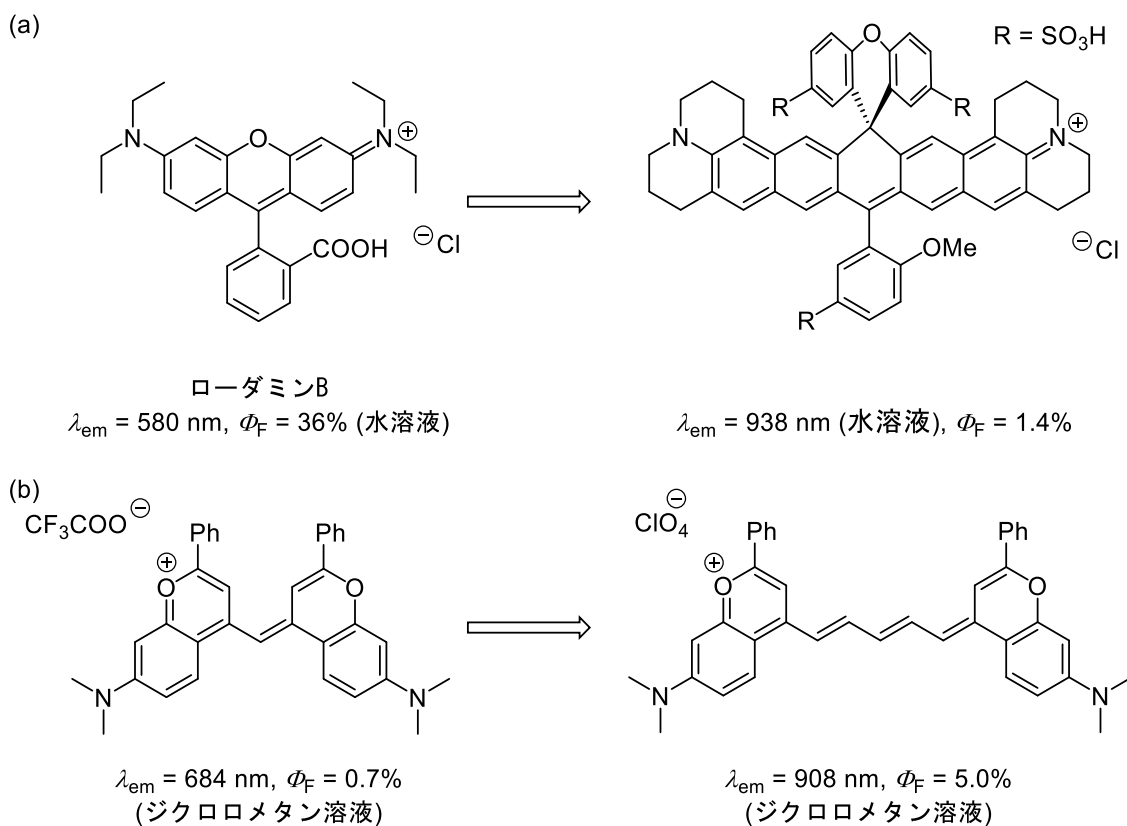


図 3-1. 共役系の拡張による近赤外発光分子の設計

また、電子供与性基と電子求引性基を組み込んだドナー・アクセプター構造も近赤外発光の実現には有効である<sup>[41a,44]</sup>。図 3-2 (a) の清水らによって報告され

た分子は、アミノ基、ニトリル基、トリフルオロメチル基を組み込んだアクセプター・ドナー・アクセプター構造を設計することで、溶液では 657 nm、固体状態で 702 nm の赤色・近赤外発光を実現した例を示している<sup>[41a]</sup>。図 3-2 (b) の Wang らによって報告された分子では、アミノ基とチアジアゾール基を組み込んだドナー・アクセプター・ドナー構造を構築することで、溶液では 975 nm、固体では 1050 nm の近赤外発光を実現している<sup>[44]</sup>。しかし、エネルギーギャップが減少すると無輻射失活が増加するため、分子設計の幅は限られており、高効率な近赤外発光材料を創製することはエネルギーギャップ則という観点からも難しい課題である<sup>[45]</sup>。

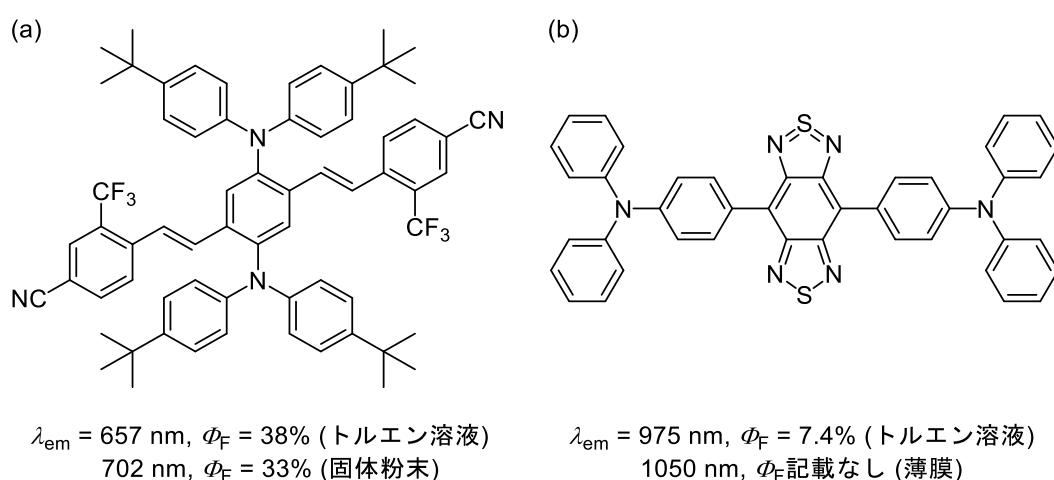


図 3-2. ドナー・アクセプター構造を組み込んだ固体近赤外発光分子

第 1 章 1-5 で述べたように、マラカイトグリーンやクリスタルバイオレットは、ジメチルアミノ基を有するトリアリールメチルカチオン類である。マラカイトグリーンは、緑色色素としてよく知られており、重要な化合物である (図 3-3)。

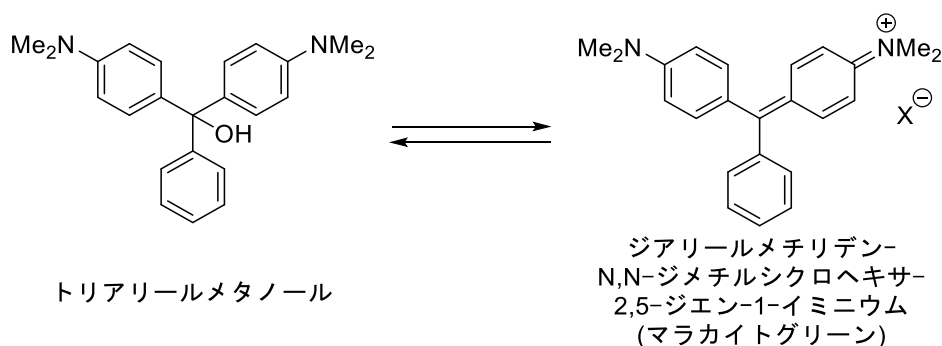


図 3-3. トリアリールメタノールとジアリールメチリデン-N,N-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエン-1-イミニウム (マラカイトグリーン) の構造式

マラカイトグリーンは、前駆体であるトリアリールメタノールから合成され、ヒドロキシ基の脱離は酸や光照射によって容易に進行する。トリアリールメタノールからのヒドロキシ基の脱離によるトリアリールメチルカチオンの発生は古くから研究されており、Mayr らによって置換基がヒドロキシ基の脱離速度にどのような影響を与えるのか報告されている (図 3-4) <sup>[46]</sup>。一般的にトリフェニルメタノール上の置換基の電子供与性が高いほど、カチオンが生成する速度定数は大きい。

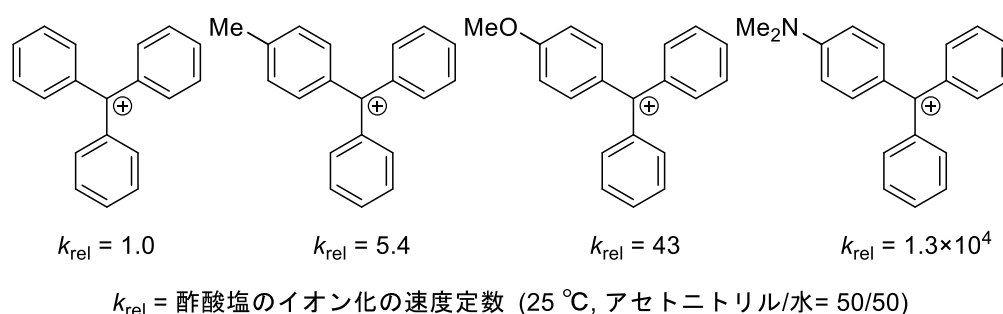


図 3-4. トリフェニルメチルカチオンの置換基効果

しかし、ジフェニルアミノ基を有するトリアリールメタノールとトリメチルカチオンの研究はこれまで報告されていない。第 2 章の図 2-36 と 2-37 で、ジアリールジヒドロキシメチルカチオンが近赤外発光を示すことを報告したが、5000 当量以上の過剰量の酸が必要であるのに加えて、量子収率は 0.2%–0.3% と低い値を示していた。ヒドロキシ基をアリール基で置き換えたトリアリールメチルカチオンであれば、対応するトリアリールメタノールから少量の酸でカチオンを生じるうえ、フェニル基の立体障害により分子間相互作用が抑制されるため、近赤外発光の発光量子収率の向上が見込めると期待した。マラカイトグリーン自体には近赤外発光は報告されていないが、カチオン性発光分子のメチルフェニルアミノ基やジエチルアミノ基をジフェニルアミノ基に変更することで発光波長が長波長シフトすることが深澤・山口ら<sup>[47a]</sup>や Sekar ら<sup>[47b]</sup>によって報告されている (図 3-5) <sup>[47]</sup>。



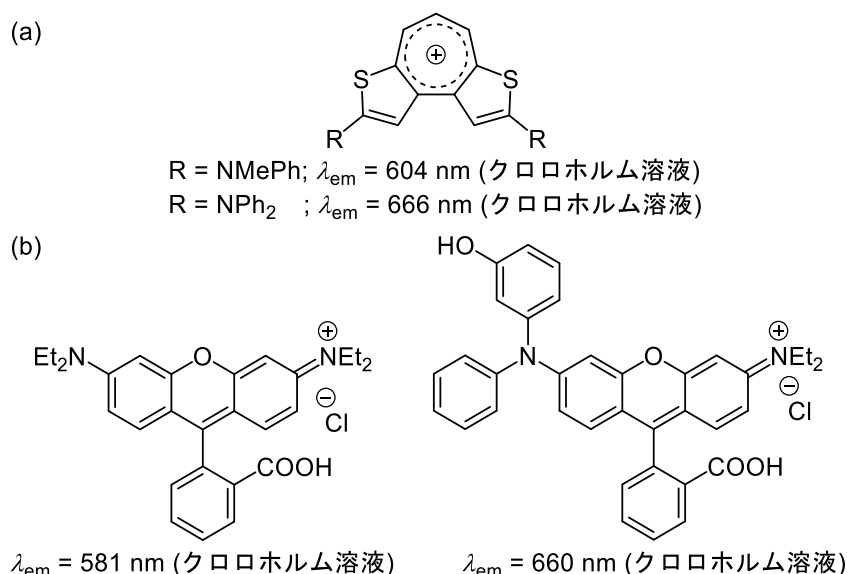


図 3-5. カチオン性発光分子の置換基に対する発光波長の変化

このことを踏まえ、マラカイトグリーンの置換基をジメチルアミノ基からジフェニルアミノ基に変えることで、カチオンのより広範な非局在化を引き起こし、発光波長の長波長化および近赤外発光が実現できるのではないか、という仮説を立てた (図 3-6)。

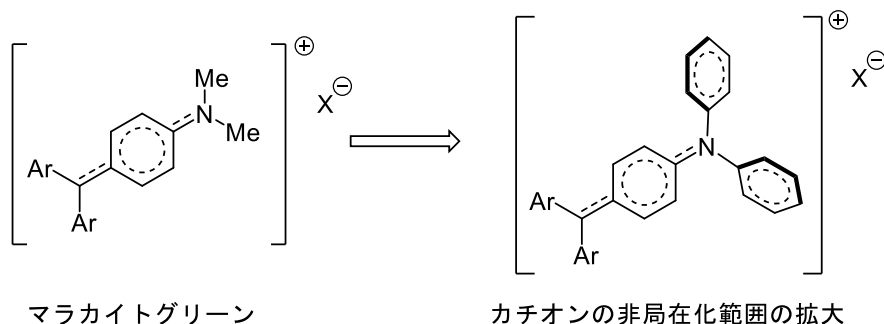


図 3-6. トリアリールメチルカチオンの広範な非局在化を利用した発光分子の長波長化デザイン

本章では、ジフェニルアミノ基を有するトリアリールメチルカチオン誘導体の近赤外発光特性と、ジフェニルアミノ基を有するトリアリールメタノールの二重発光特性について、それぞれ記述する。

### 3-2 ジフェニルアミノ基で置換されたマラカイトグリーン誘導体の合成

ジフェニルアミノ基の数の異なるトリアリールメタノールを合成した: (4-(ジフェニルアミノ)フェニル)ジフェニルメタノール (**9a**)、ビス(4-(ジフェニルアミノ)フェニル)(フェニル)メタノール (**9b**)、トリス(4-(ジフェニルアミノ)フェニル)メタノール (**9c**)。これらの分子は、(4-(ジフェニルアミ

ノ) フェニル) リチウムをベンゾフェノンもしくは安息香酸メチルに求核付加させ、続けてプロトン化を行うことで得た (図 3-7) <sup>[46]</sup>。トリアリールメタノール **9a** と **9b** は白色粉末であり、**9c** は薄緑色粉末だった。比較としてビス (4- (ジメチルアミノ) フェニル) (フェニル) メタノール (**9d**) (マラカイトグリーン誘導体) も合わせて合成した。**9a-9c** は、トルエン溶液中や固体状態において UV 照射下で青色発光を示した。

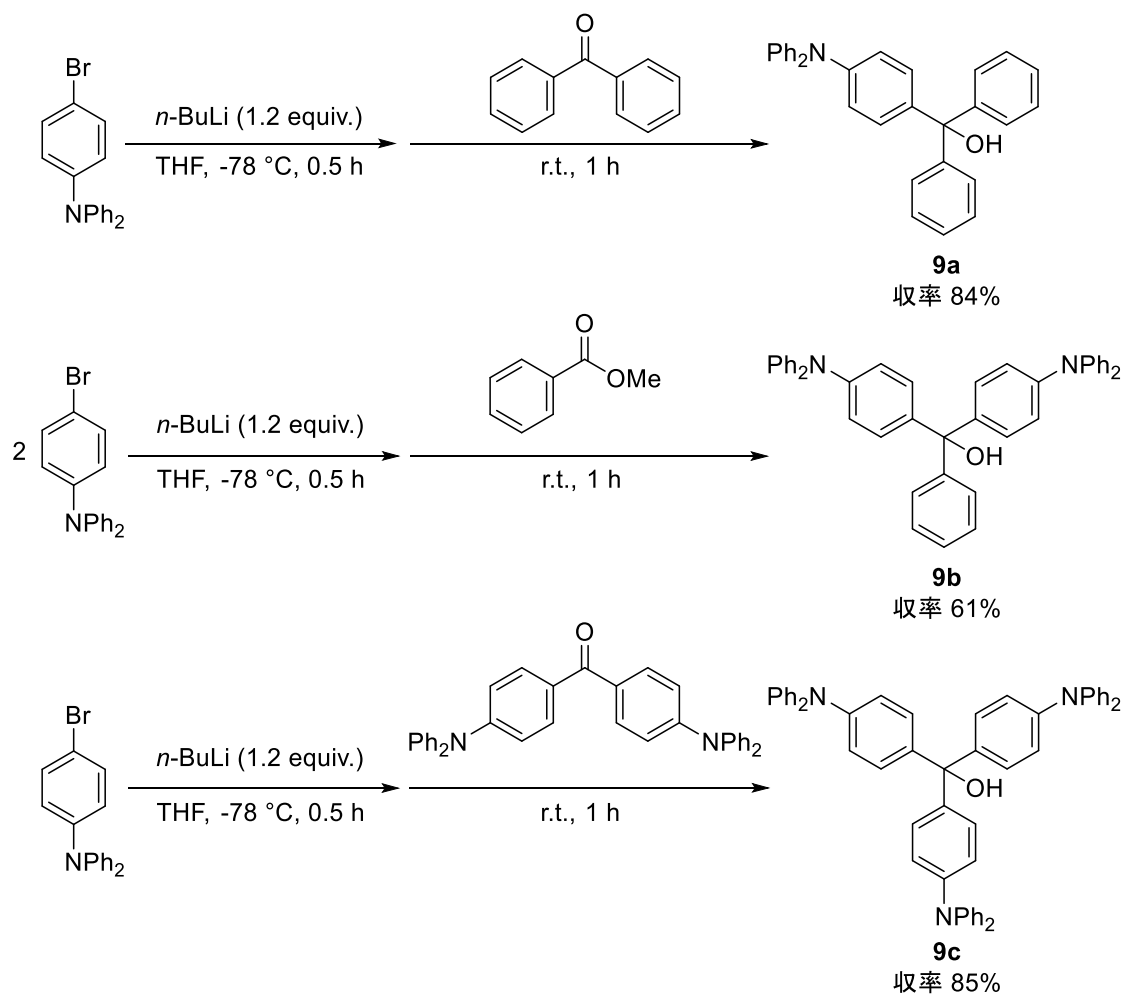


図 3-7. トリアリールメタノールの合成

### 3-3 酸添加によるトリアリールメチルカチオンの発生と吸収スペクトル変化

酸性条件下において、マラカイトグリーン前駆体である **9d** とジフェニルアミノ基をもつマラカイトグリーン誘導体 **9b**、およびトリアリールメチルカチオン **9d** と **9b** の紫外可視吸収スペクトルの変化を比較した (図 3-8)。トリフルオロ酢酸 (TFA) を **9b** もしくは **9d** のトルエン溶液に滴下し、トリアリールメチルカチオン **9b-TFA** と **9d-TFA** のトルエン溶液を得た。

**9d-TFA** の溶液は、620 nm (x バンド) と 420 nm (y バンド) に極大吸収波長をもつ青緑色を示した (図 3-8 (c))。第 1 章 1-6 で言及したように、x バンドは最高被占軌道 (HOMO) から最低空軌道 (LUMO) への電子遷移であり、y バンドは HOMO-1 から LUMO への電子遷移である。一方で、**9b-TFA** は 680 nm と 450 nm に極大吸収波長をもつ緑色の溶液であった (図 3-8 (b))。**9d-TFA** と比較すると、x バンドは 60 nm、y バンドは 30 nm の長波長シフトが観測された。この理由は、ジフェニルアミノ基が置換した **9b-TFA** がジメチルアミノ基が置換した **9d-TFA** よりも共役系が広いためと考えられる。

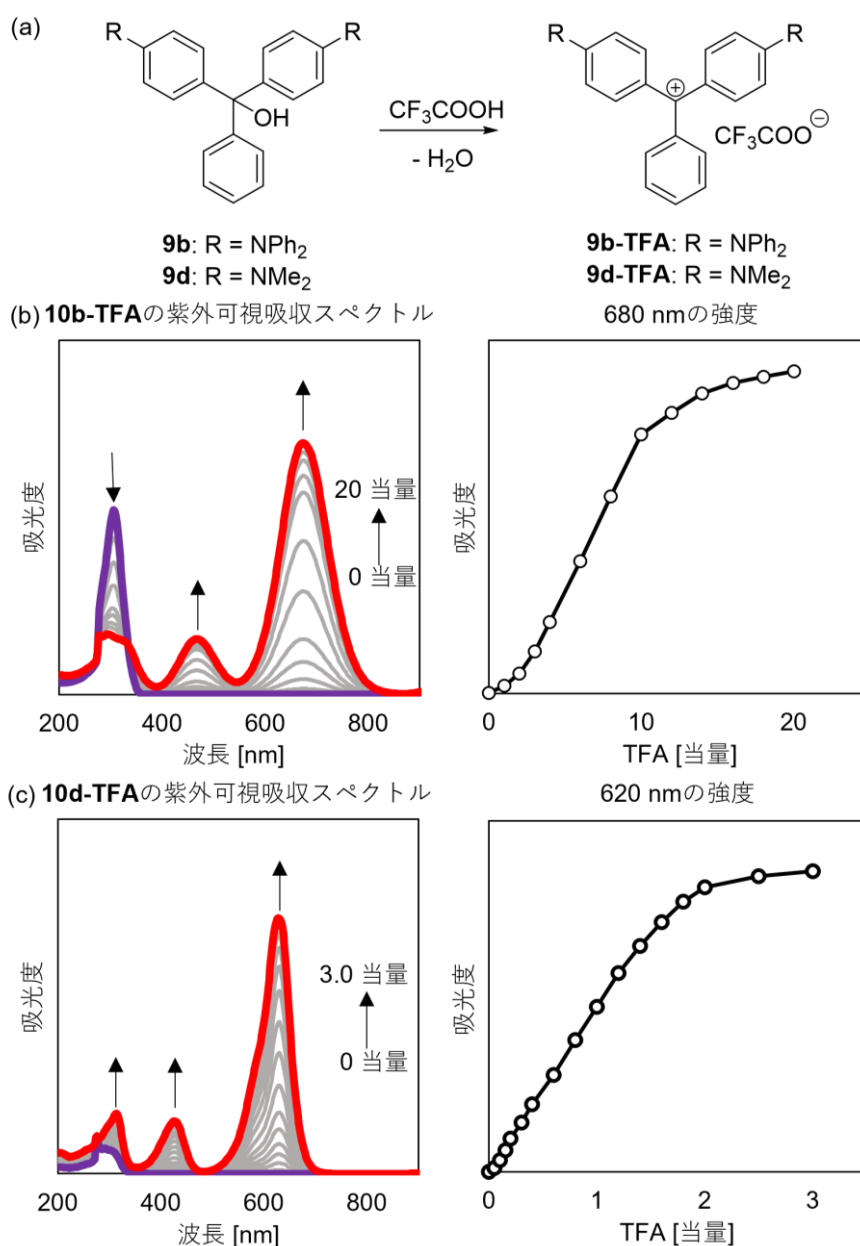


図 3-8. TFA の滴定による **9b** と **9d** の UV-vis 吸収スペクトルの変化 (0.05 mM トルエン溶液)

また、TFA の滴下による x バンドの強度の変化量を比較すると、**10d-TFA** では 2 当量で x バンドの吸光度が一定になるのに対し、**10b-TFA** では一定の値に達するのに 20 当量の TFA を必要とする。この結果は、ジフェニルアミノ基はジメチルアミノ基よりも電子供与性が低いため、カチオン **10b-TFA** の熱力学的安定性はカチオン **10d-TFA** に比べて低いことと対応している。

続いて、ジフェニルアミノ基の置換基の数による紫外可視吸収スペクトルの違いを調べるため、トリアリールメタノール **9a-9c** とトリアリールメチルカチオン **10a-10c** の紫外可視吸収スペクトルを比較した (図 3-9)。トリフルオロ酢酸 (TFA) を **9a-9c** のトルエン溶液に滴下し、トリアリールメチルカチオン **10a-TFA-10c-TFA** を得た。**10a-TFA** のトルエン溶液は 540 nm と 380 nm に極大吸収波長をもつ紫色の溶液であり、**10c-TFA** のトルエン溶液は 640 nm に単一の極大吸収波長をもつ青色の溶液であった。**10c-TFA** の吸収が可視光領域にひとつしかない理由は、クリスタルバイオレット (3つのジメチルアミノ基を有するトリフェニルメチルカチオン) の吸収波長と同様に、x バンドと y バンドの重なりによるものだと考えられる<sup>[1]</sup>。吸収スペクトルの x バンドと y バンドの位置は変化することが Ferguson、Hallas らによって報告されている (図 1-10) <sup>[16]</sup>。x バンドは置換基の電子求引性が強いと長波長シフトし、電子供与性が強いと短波長シフトする。**10b-TFA** と **10c-TFA** の吸収スペクトルの波長の違いはこの理由によって説明できる。x バンド強度の変化は、**9a** の場合には TFA の量が 200 当量を超えたあたりで (図 3-9 (b))、**9c** の場合には TFA の量が 5 当量を超えたあたりで (図 3-9 (d))、それぞれ一定になった。これらの結果から、アミノ基の数が増加するほど酸による脱ヒドロキシ化によるカチオンの生成が起こりやすくなることが分かった (**9c>9b>9a**)。この結果は図 3-4 で示した電子供与性がカチオンの脱離速度に与える影響と一致する。

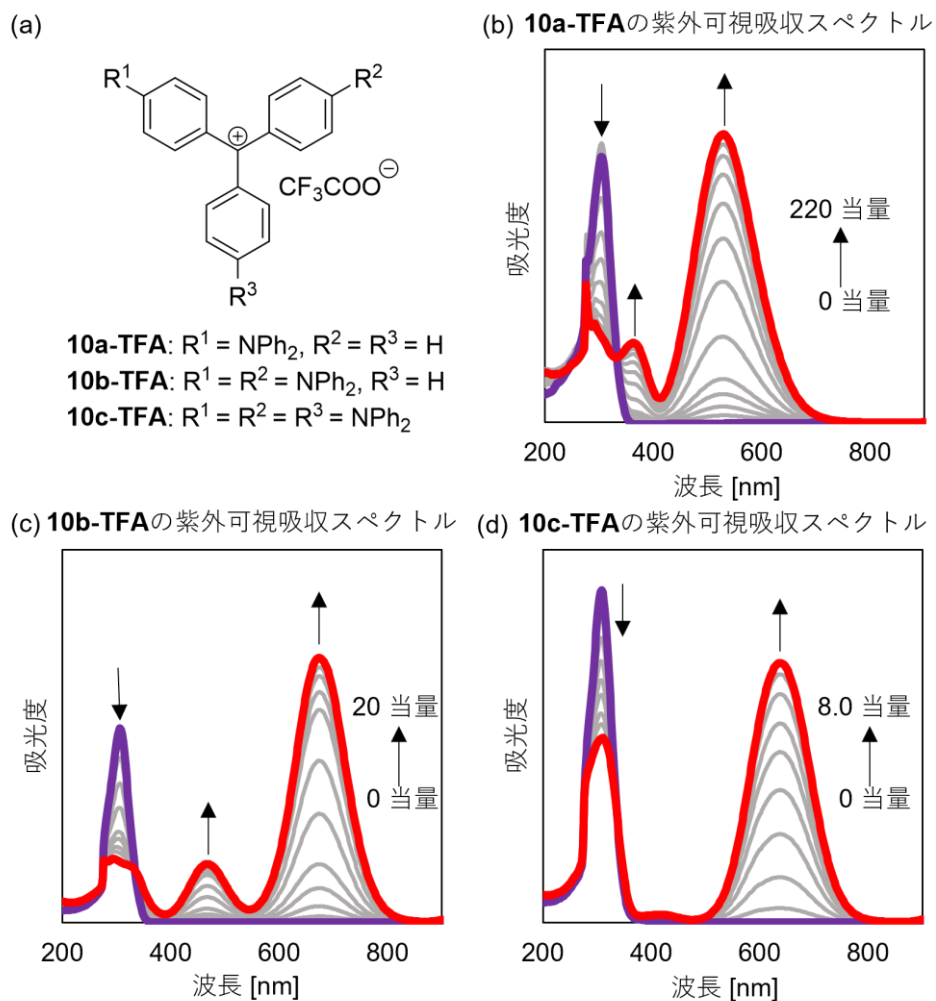


図 3-9. TFA の滴定による **9a-9c** の UV-vis 吸収スペクトルの変化 (0.05 mM トルエン溶液)

続いて、Lewis 酸である  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  を用いた滴定実験を行った (図 3-10)。TFA と比較しても吸収帯の変化は見られなかったが、酸の必要量は TFA と  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  とで明確な違いがあった。

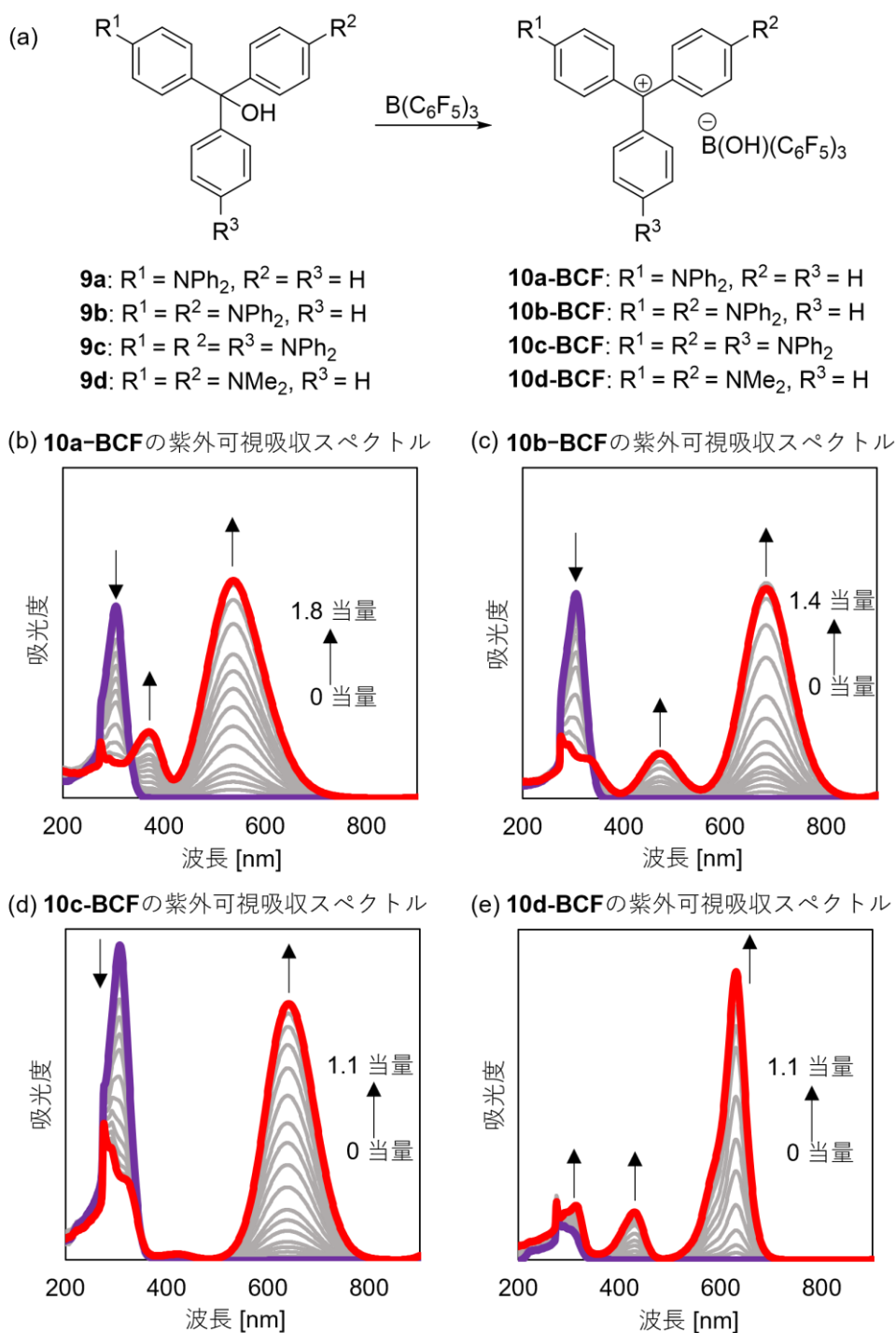


図 3-10.  $B(C_6F_5)_3$  の滴定による **9a-9d** の UV-vis 吸収スペクトルの変化 (0.05 mM トルエン溶液)

**9a** の場合は、 $B(C_6F_5)_3$  の量が 1.5 当量を超えたあたりで x バンドの強度変化が一定になった (図 3-10 (b))。 **9b**、 **9c**、 **9d** の場合は  $B(C_6F_5)_3$  の量がそれぞれ 1.2 当量、 1.0 当量、 1.0 当量を超えたあたりで x バンドの強度の変化は一定になった (図 3-10 (c) - (e))。 **9a-9d** のいずれの場合でも、  $B(C_6F_5)_3$  の方が TFA よ

りも少ない量でトリアリールメチルカチオンを生じる（xバンドの強度が一定になる）。この結果は、TFA に比べて  $B(C_6F_5)_3$  の Lewis 酸性が高いため<sup>[48]</sup>、トリアリールメタノールからヒドロキシ基が脱離して生成するトリアリールメチルカチオン側に平衡が偏りやすいことを示唆している。

### 3-4 NMR 実験によるトリアリールカチオンの同定

トリアリールカチオンの生成を確認するために、重ベンゼン中、トリアリールメタノール **9a-9c** に  $B(C_6F_5)_3$  を混合し、その際の  $^{13}C$  NMR スペクトルの変化を追跡した（図 3-11-3-13）。ジフェニルアミノ基を1つ有するトリアリールメタノール **9a** の場合は、81.9 ppm に観測されていた中心炭素のシグナルが、 $B(C_6F_5)_3$  を 5.0 当量を添加することで低磁場シフトし、183.4 ppm に観測された。ジフェニルアミノ基を2つ有するトリアリールメタノール **9b** の場合は、81.7 ppm に観測されていた中心炭素のシグナルが、 $B(C_6F_5)_3$  を 1.0 当量を添加することで低磁場シフトし、180.6 ppm に観測された。ジフェニルアミノ基を3つ有するトリアリールメタノール **9c** の場合は、81.5 ppm に観測されていた中心炭素のシグナルが、 $B(C_6F_5)_3$  を 1.0 当量を添加することで低磁場シフトし、181.1 ppm に観測された。以上の結果は、**9a-9c** は  $B(C_6F_5)_3$  のような酸を添加することで、対応するカチオンを生じることを示している。また、**9a** に関しては、カチオンを観測するのに加えたボランの当量が 5.0 当量と、**9b,9c** と比較して多いことから、もっともカチオンを発生しにくいトリアリールメタノールであり、これは図 3-9,3-10 の結果とも一致する。

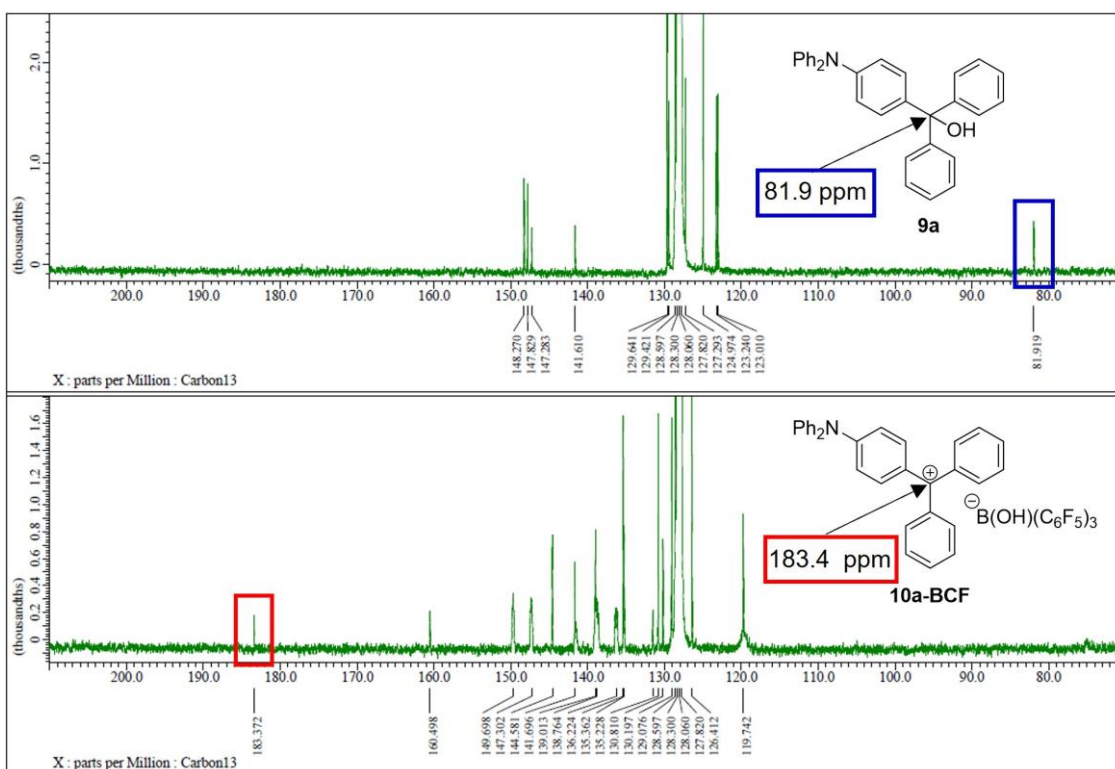


図 3-11.  $\text{C}_6\text{D}_6$  中の **9a** と **10a-BCF** の  $^{13}\text{C}$  NMR (1.0 当量の **9a** と 5.0 当量の  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , 20mM)

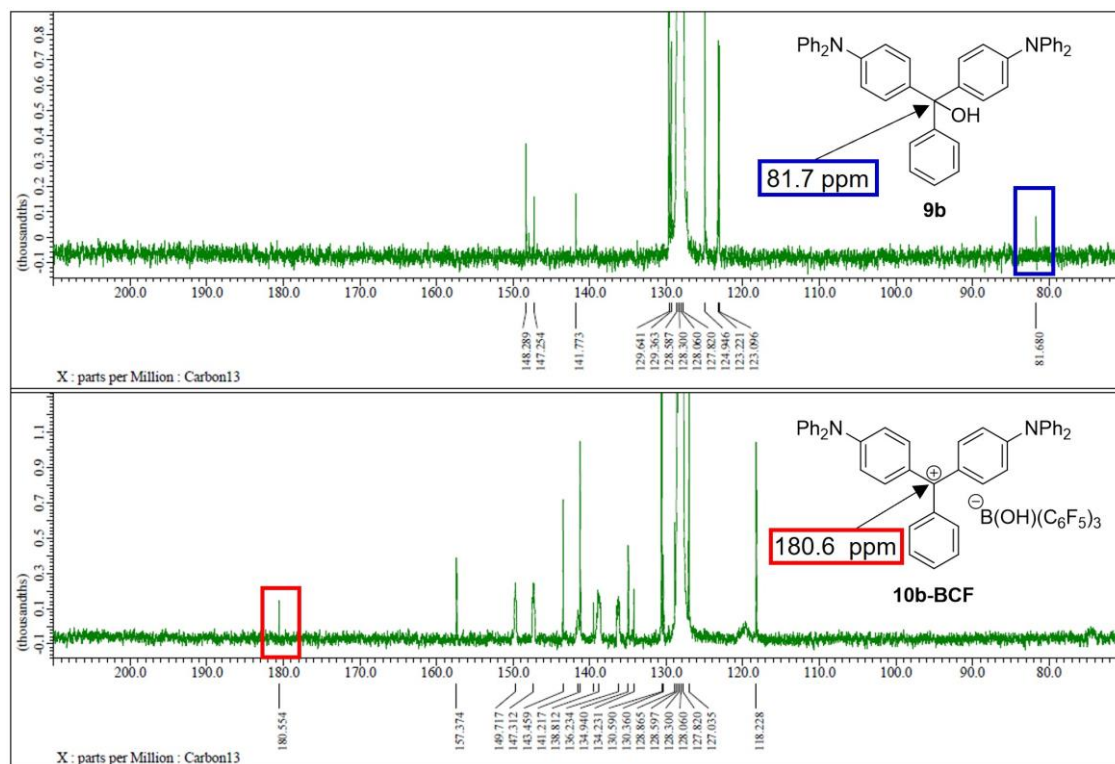


図 3-12.  $\text{C}_6\text{D}_6$  中の **9b** と **10b-BCF** の  $^{13}\text{C}$  NMR (1.0 当量の **9b** と 5.0 当量の  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , 20mM)



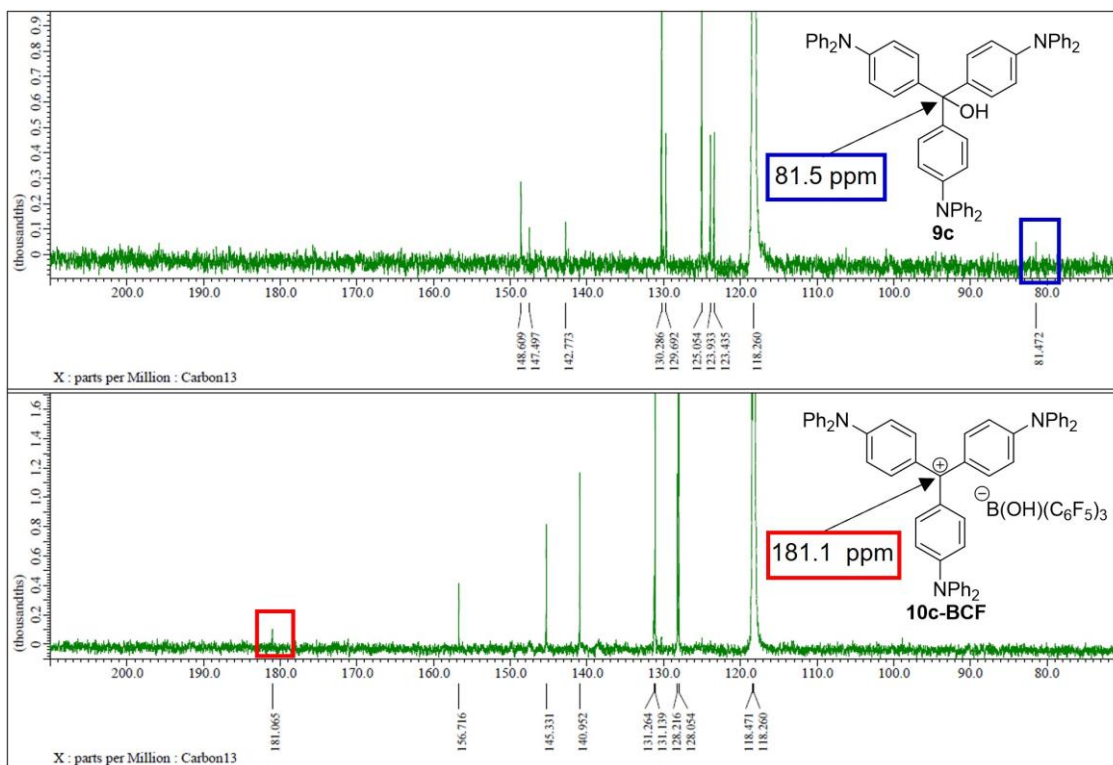


図 3-13.  $\text{C}_6\text{D}_6$  中の **9c** と **10c-BCF** の  $^{13}\text{C}$  NMR (1.0 当量の **9c** と 1.0 当量の  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , 20mM)

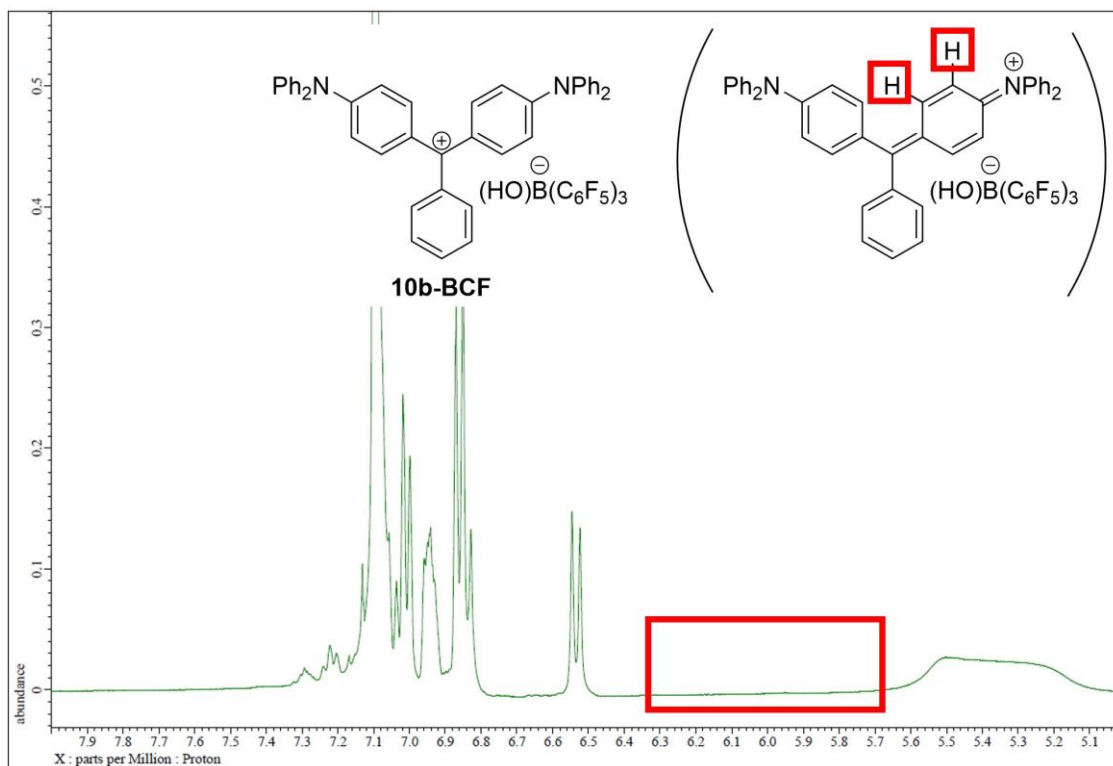


図 3-14.  $\text{C}_6\text{D}_6$  中の **10b-BCF** の  $^1\text{H}$  NMR によるイミニウムの否定 (20mM)

### 3-5 トリアリールメチルカチオンの発光特性

**10a-TFA-10c-TFA** と **10a-BCF-10c-BCF** のトルエン溶液、固体薄膜、ポリスチレン薄膜中 (5.0 wt%) における発光特性を調査した。x バンドの最大吸収波長を励起波長として発光スペクトルを測定した結果、トルエン溶液、固体薄膜、ポリスチレン薄膜中 (5.0 wt%) いずれにおいても、**7a-TFA-7c-TFA** と **7a-BCF-7c-BCF** において 840–950 nm の最大発光波長をもつ近赤外発光が観測された (図 3-15)。

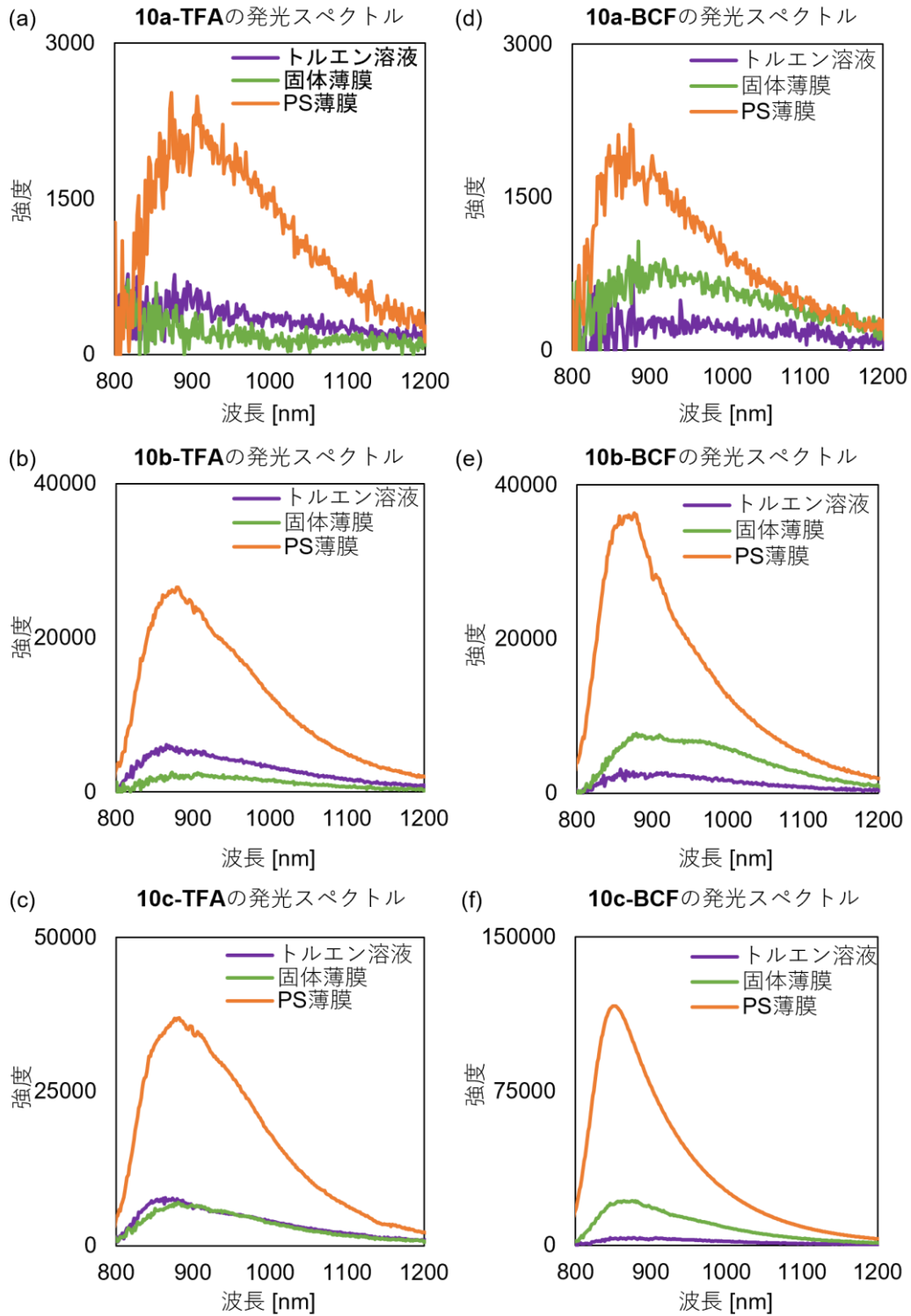


図 3-15. **10a-TFA-10c-TFA** と **10a-BCF-10c-BCF** の近赤外発光スペクトル (x バンドの最大吸収波長を励起波長とした)

インドシアニンググリーン<sup>[49]</sup>を標準物質とした際の **10a-TFA-10c-TFA** と **10a-BCF-10c-BCF** の相対量子収率を表 3-1 に示した。酸の違いによる発光特性の違いを比較すると、TFA を用いた場合よりも  $B(C_6F_5)_3$  を用いた場合の方が相対量子収率は高いものが多かった。**10a-BCF-10c-BCF** で比較すると、相対量子収率はポリスチレン薄膜中、固体薄膜、トルエン溶液中の順番で高かった (図 3-15(d)-(f))。ポリスチレン薄膜中で全ての化合物を比較すると、相対量子収率は **10c-BCF>10c-TFA>10b-BCF>10b-TFA>10a-BCF≈10a-TFA** の順番で高かった (図 3-16)。なお、同じ条件で測定したマラカイトグリーン **10d-TFA** および **10d-BCF** では、発光は見られなかった。

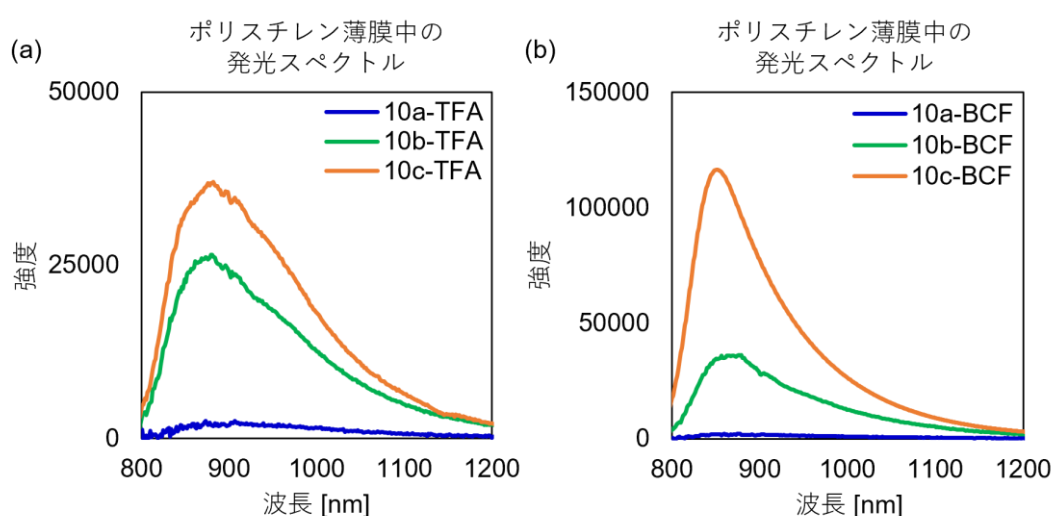


図 3-16. 近赤外発光スペクトル (5.0 wt%ポリスチレン薄膜中) : (a) **10a-TFA-10c-TFA** と (b) **10a-BCF-10c-BCF**

表 3-1. **10a-TFA-10c-TFA** と **10c-BCF-10c-BCF** の光学特性

化合物	$\lambda_{ex}$ [nm] <sup>a)</sup>	$\lambda_{em}$ [nm] トルエン溶液中 ( $\Phi_F$ [%] <sup>b)</sup> )	$\lambda_{em}$ [nm] 固体薄膜 ( $\Phi_F$ [%] <sup>b)</sup> )	$\lambda_{em}$ [nm] PS 薄膜 ( $\Phi_F$ [%] <sup>b)</sup> )
<b>10a-TFA</b>	540	検出不可	検出不可	840–950 <sup>c)</sup> (0.07)
<b>10b-TFA</b>	680	868 <sup>d)</sup> (0.17)	840–950 <sup>c)</sup> (0.07)	880 (0.70)
<b>10c-TFA</b>	640	864 (0.22)	880 (0.20)	882 (1.00)
<b>10a-BCF</b>	540	検出不可	840–950 <sup>c)</sup> (0.03)	840–950 <sup>c)</sup> (0.05)
<b>10b-BCF</b>	680	840–950 <sup>c)</sup> (0.08)	874 (0.24)	864 (0.89)
<b>10c-BCF</b>	640	840–950 <sup>c)</sup> (0.09)	874 (0.53)	851 (2.31)

a) 励起波長は紫外可視吸収スペクトルの x バンドに設定した。b) 相対量子収率はインドシアニンググリーンとの比較で求めた。c) ピークトップがノイズピークにより不明瞭である。

これらの結果から、相対量子収率の向上にはフェニル基の回転の抑制と、立体

的な嵩高さが寄与していることが示唆された。トルエン溶液と比較して固体薄膜やポリスチレン薄膜での相対量子収率が高くなるのは、溶液中でのフェニル基の回転が固体中で抑制されるためと考えられる。また、ジフェニルアミノ基のかさ高さや、カウンターアニオンのかさ高さを考慮すると、分子間相互作用による無輻射失活を効果的に抑制可能なジフェニルアミノ基の置換数が多く、カウンターアニオンが立体的に大きい **10c-BCF** の相対量子収率が高くなったと考えられる。

得られた近赤外発光の発光メカニズムを明らかにするために、トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メチルカチオンの励起状態の構造最適化により発光波長を評価した (表 3-2、図 3-17)。その結果、**10c-TFA** と **10c-BCF** の近赤外発光は HOMO-1-LUMO ( $\lambda_{\text{cal}}=713$  nm) 遷移と HOMO-LUMO ( $\lambda_{\text{cal}}=1100$  nm) 遷移に帰属されることが明らかになった。マラカイトグリーンの HOMO-1-LUMO 遷移は  $\lambda_{\text{em}} = 480$  nm、HOMO-LUMO 遷移は  $\lambda_{\text{em}} = 670$  nm に観測される<sup>[11]</sup> ことと比較しても **10c-TFA** と **10c-BCF** では長波長シフトした発光が観測されている。励起状態の最適化構造では、HOMO と HOMO-1 の軌道はジフェニルアミノ部位に存在していることから、**10c-TFA** と **10c-BCF** の近赤外発光にはジフェニルアミノ基の存在が寄与していることが示唆された。

表 3-2. トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メチルカチオンの励起状態で最適化された励起状態の計算結果 (TD-B3LYP-D3BJ/6-311++G (d,p) )

発光波長 [nm]	振動子強度	遷移	遷移確率 [%]
712.88	1.2429	HOMO-1 → LUMO	100
1102.93	0.1185	HOMO → LUMO	99.7

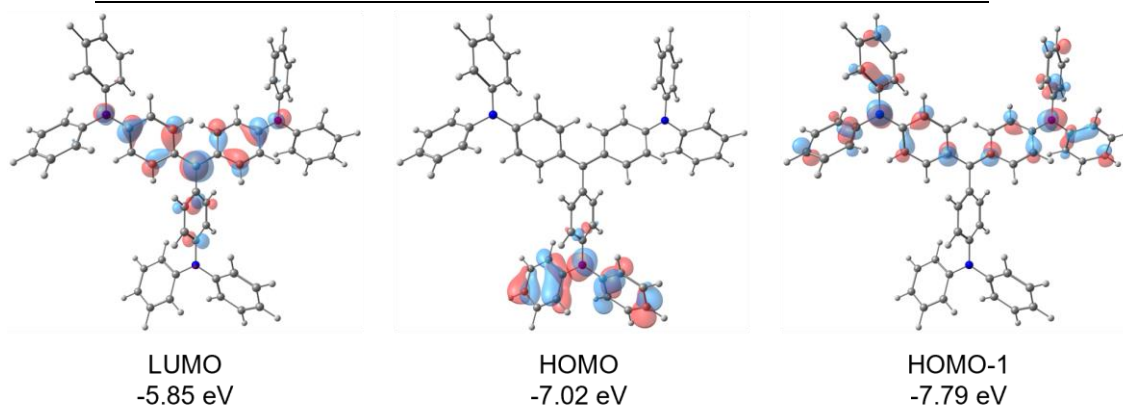


図 3-17. トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メチルカチオンの励起状態で最適化された励起状態の分子軌道

### 3-6 様々な溶媒中でのトリアリールメチルカチオンの近赤外発光

トルエン溶媒以外での吸収および発光特性を調査した。図 3-18 には化合物 **9a**–**9d** をジクロロメタン溶媒中で TFA を用いて滴定したときの UV-vis 吸収スペク

トル変化を示した。その結果、**9a** では200当量の TFA、**9b** では20当量の TFA、**9c** では10当量の TFA、**9d** では2当量の TFA を加えたときに、それぞれ吸光度の変化が一定になった。これはトルエン溶媒を用いたときとほぼ同じ必要量であった。また、カチオン由来の吸収帯を比較してみると、トルエン溶液と同じ位置に現れており、溶媒の種類によって吸収帯の位置は変化しないことがわかった。また、酸として  $B(C_6F_5)_3$  を用いた場合の滴定実験も行った結果、**9a** では1.8当量の  $B(C_6F_5)_3$ 、**9b** では1.4当量の  $B(C_6F_5)_3$ 、**9c** では1.2当量の  $B(C_6F_5)_3$ 、**9d** では1.2当量の  $B(C_6F_5)_3$  を加えたときに吸光度の変化が一定になった (図 3-19)。この結果もトルエン溶媒中での結果と同じであり、またカチオン由来の吸収帯が現れる位置もトルエン溶媒を用いた場合と同じであった。

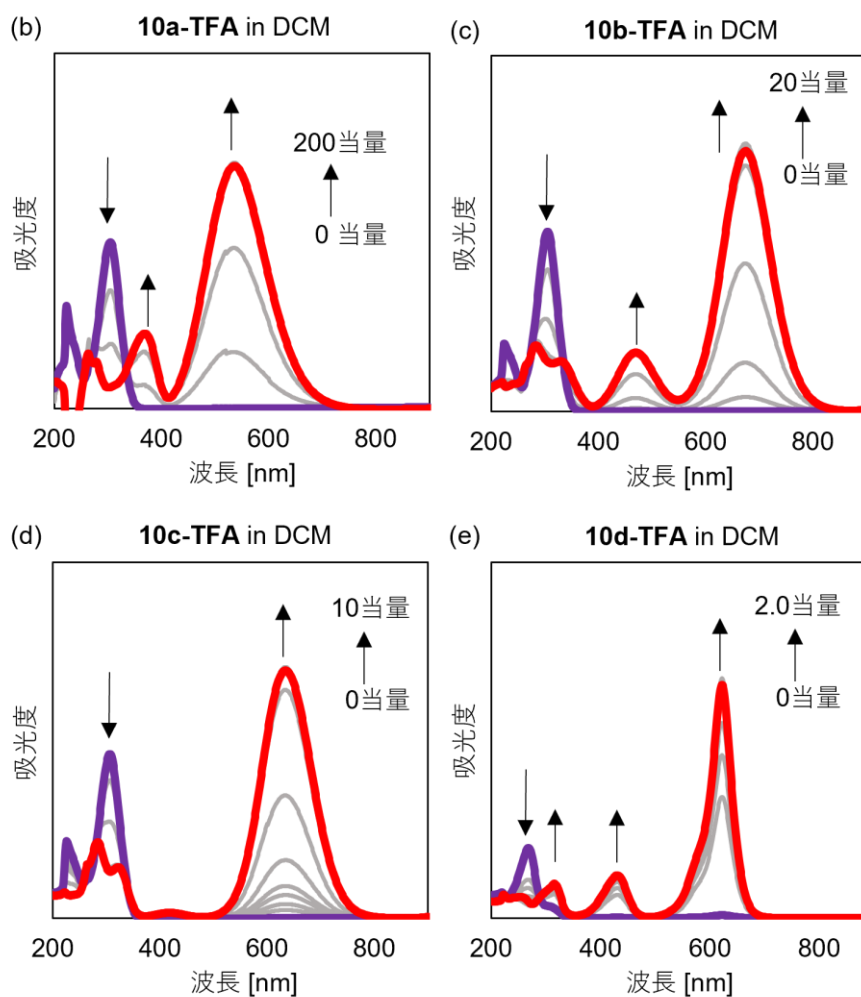
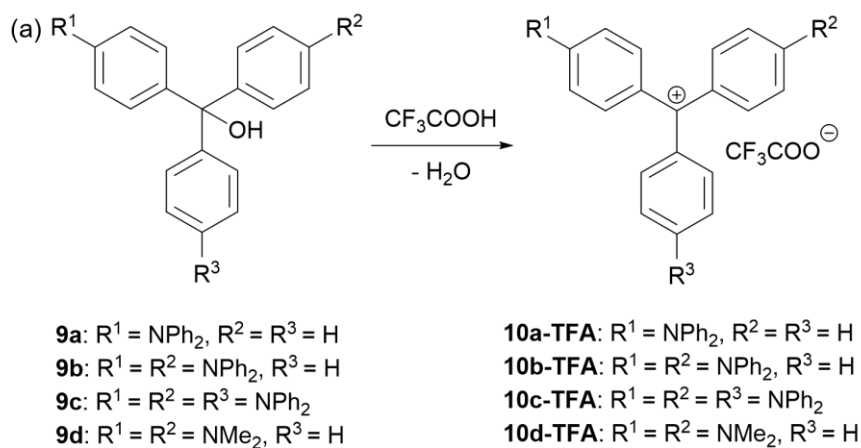


図 3-18. TFA の滴定による **9a–9d** の UV-vis 吸収スペクトルの変化 (0.05 mM ジクロロメタン (DCM) 溶液)

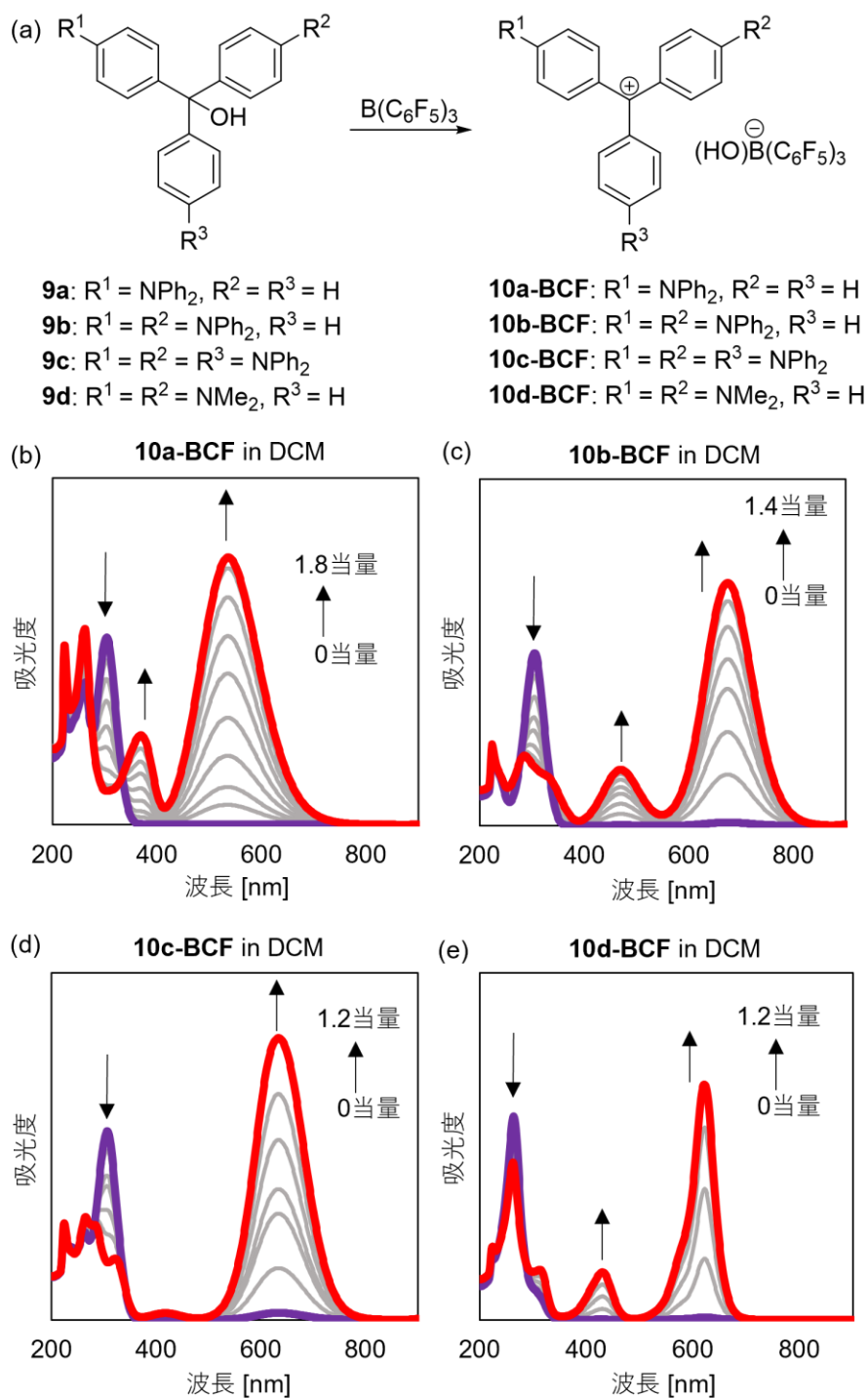
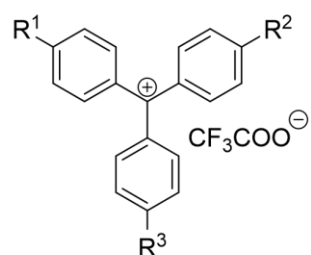


図 3-19.  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  の滴定による **9a-9d** の UV-vis 吸収スペクトルの変化 (0.05 mM ジクロロメタン (DCM) 溶液)



一方、近赤外発光スペクトルを測定すると、**10b-TFA**、**10c-TFA**、**10b-BCF**、**10c-BCF**には山なりのピークが観測された(図 3-20、3-21)。しかし、発光量子収率は 0.03%–0.07%とトルエン溶媒中の 0.08%–0.22%と比較して小さい値となった(表 3-3)。トリアリールメチルカチオンは周辺環境(この場合は溶媒粘性)によって、変化するため(図 1-9)、ジクロロメタンよりも粘性が高いトルエン溶液中の方がフェニル基の回転による無輻射失活が抑えられ、量子収率の値が高くなったと考えられる。また、**10a-TFA**、**10a-BCF**、**10d-TFA**、**10d-BCF**には明確なピークは観測されなかった。

テトラヒドロフラン (THF)、メタノール (MeOH)、水 (H<sub>2</sub>O) 溶媒中での吸収スペクトルも測定した。ジクロロメタン溶液中で発生させたカチオン種を溶媒留去して固体粉末にし、THF、MeOH、H<sub>2</sub>O にそれぞれ溶解させた。しかし、**10a-TFA–10c-TFA**、**10a-BCF–10c-BCF**は THF、MeOH、H<sub>2</sub>O 溶媒中ではカチオンは消失してしまうことが明らかとなった。THF、MeOH、H<sub>2</sub>O 溶媒中ではトリアリールメタノール型の方が安定であるためと考えられる。一方で **10d-TFA** は THF、MeOH、H<sub>2</sub>O 中で安定に存在し、**10d-BCF** は THF、MeOH 中で安定に存在できることがわかった。一方で、**10d-BCF** は H<sub>2</sub>O には溶解しなかった(図 3-22)。



**10a-TFA:**  $R^1 = \text{NPh}_2$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$

**10b-TFA:**  $R^1 = R^2 = \text{NPh}_2$ ,  $R^3 = \text{H}$

**10c-TFA:**  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{NPh}_2$

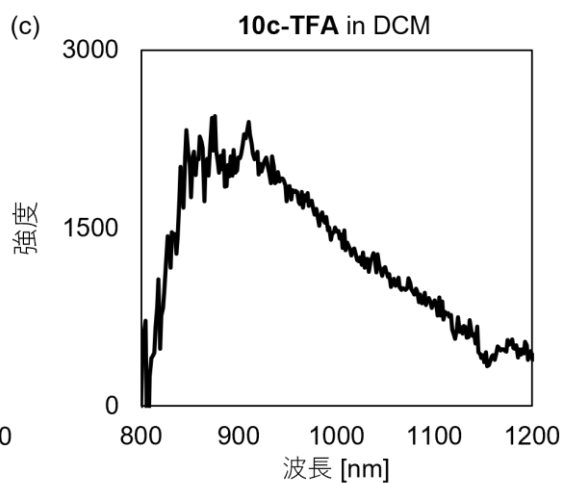
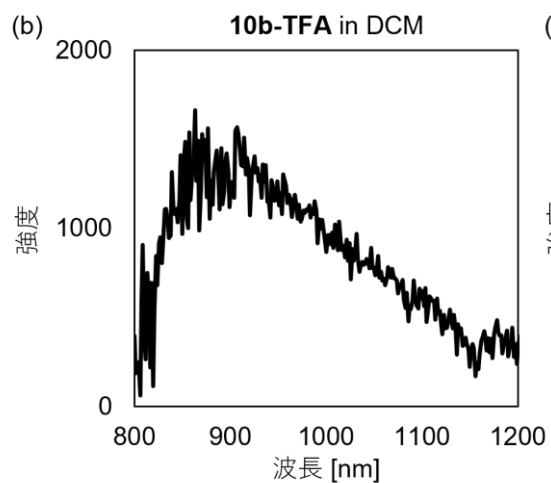
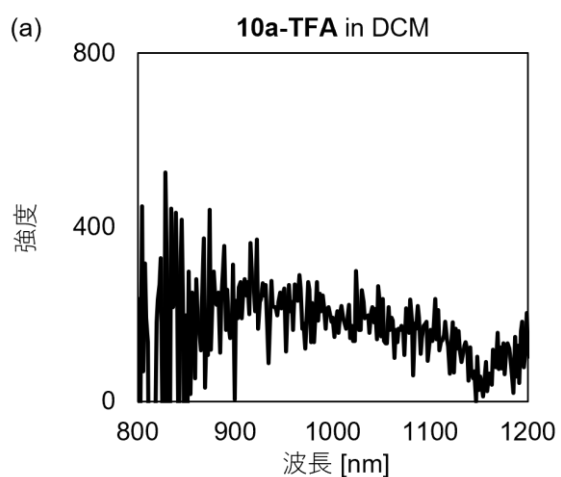


図 3-20. **10a-TFA–10c-TFA** のジクロロメタン溶液 (DCM) 溶液中の近赤外発光スペクトル (x バンドの最大吸収波長を励起波長とした)

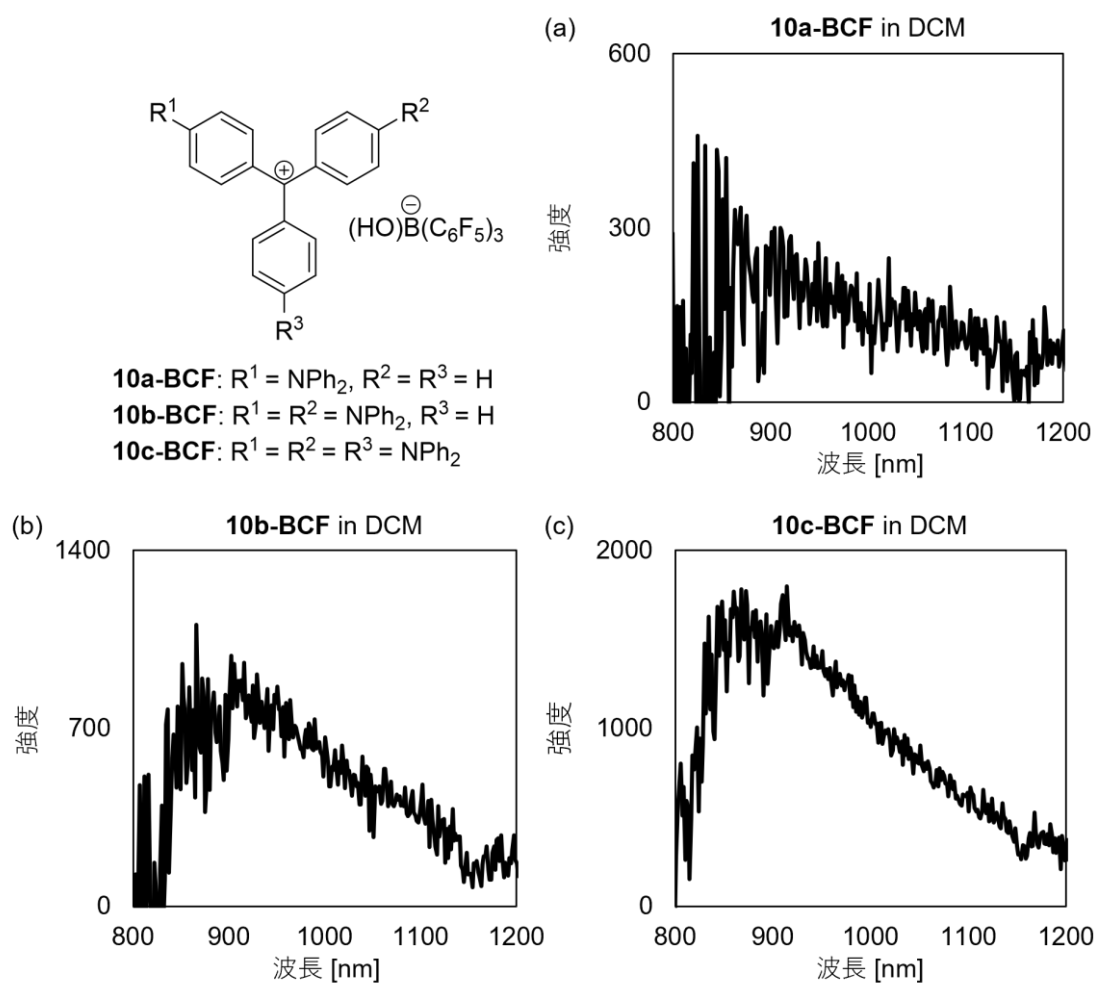
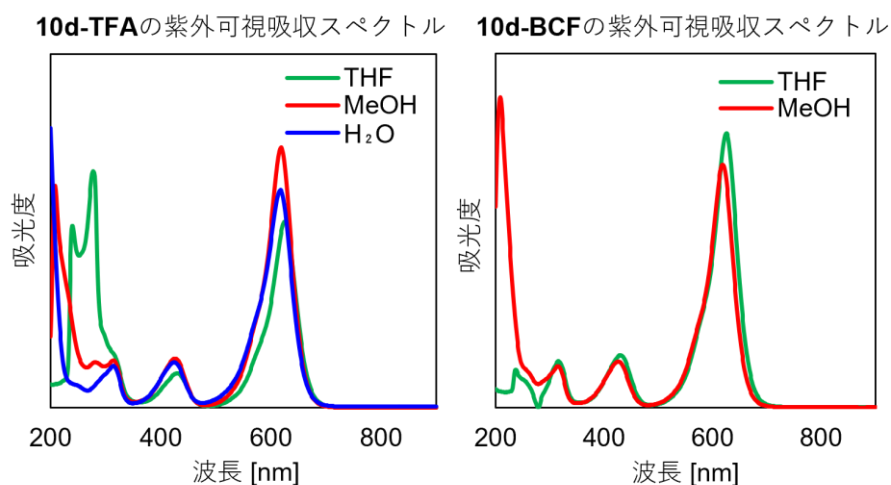


図 3-21. **10a-BCF–10c-BCF** のジクロロメタン溶液（DCM）溶液中の近赤外発光スペクトル（xバンドの最大吸収波長を励起波長とした）

表 3-3. **10a-TFA–10d-TFA, 10a-BCF–10d-BCF** のジクロロメタン溶液中の光学特性

化合物	$\lambda_{abs\_max}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm] ( $\Phi_f$ [%] <sup>a</sup> )
<b>10a-TFA</b>	540	検出不可
<b>10b-TFA</b>	680	840–950 <sup>b</sup> (0.05)
<b>10c-TFA</b>	640	840–950 <sup>b</sup> (0.07)
<b>10d-TFA</b>	620	検出不可
<b>10a-BCF</b>	540	検出不可
<b>10b-BCF</b>	680	840–950 <sup>b</sup> (0.03)
<b>10c-BCF</b>	640	840–950 <sup>b</sup> (0.05)
<b>10d-BCF</b>	620	検出不可

a) 相対量子収率はインドシアニングリーンとの比較で求めた。b) ピークトップがノイズピークにより不明瞭である。



10d-BCF は水への溶解度が低く、測定不能であった。

10a-10c は

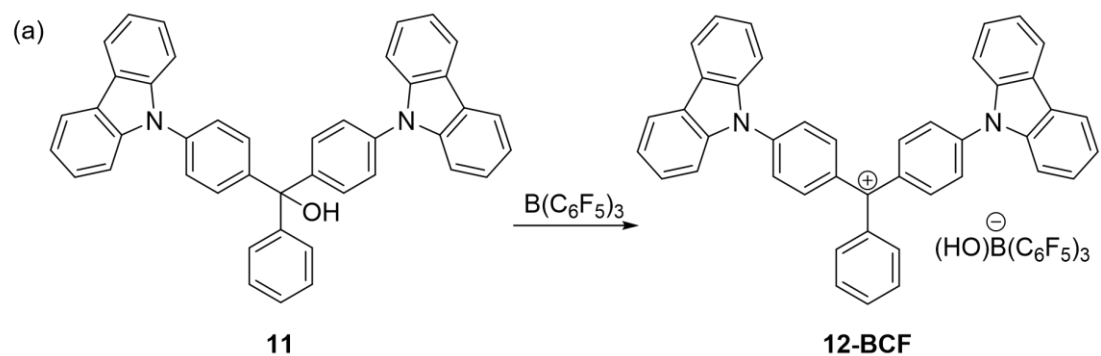
図 3-22. 10d-TFA および 10d-BCF の THF, MeOH, H<sub>2</sub>O 溶液中での紫外可視吸収スペクトル

### 3-7 ドナー部位の異なるトリアリールメチルカチオンの発光特性

トリアリールメタノール上のドナー部位の影響をジフェニルアミノ基以外でも検討するために、カルバゾールが置換したトリアリールメタノール **11** とジイソプロピルアミノ基が置換したトリアリールメタノール **13** を合成した。

カルバゾールが置換したトリアリールメタノール **11** は、ジフェニルアミノ基が置換した同様の化合物 **9b** と異なり、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> の添加による吸収波長の大きな変化は観測されなかった (図 3-23)。この理由は、カルバゾール基とフェニル基の間のねじれにより分子内での電荷移動が起こりにくくなった結果、ジフェニルアミノ基のときと比較して、水酸基の脱離能が低下したためだと考えられる。しかし、固体薄膜では、BCF の添加による水酸基の脱離が観測され青色の薄膜が形成された。この結果は、固体薄膜中ではカルバゾール基とフェニル基の間のねじれが抑制されたためであると考えている。近赤外発光スペクトルを測定したところ、固体薄膜では 1100 nm の近赤外発光が相対量子収率 0.02% で、ポリスチレン薄膜では 1060 nm に相対量子収率 0.09% で観測された。これはジフェニルアミノ基が置換したトリアリールメタノールと比較して 200 nm ほど長波長での発光である (図 3-24)。理論計算により基底状態の最適化構造から吸収波長を求めると、ビス(4-カルバゾイル)フェニルメチルカチオンの長波長側の吸収は 772 nm に観測され実験結果と一致する (表 S-3, 図 S29)。しかし、基底状態の最適化構造から励起された状態の発光波長は 1000 nm 付近には観測されなかった。

これは **12-BCF** の励起状態で構造変化もしくは励起状態での二量体の形成が近赤外発光に寄与しているためと考えられる。



(b) **11**の紫外可視吸収スペクトル  
(トルエン溶液、BCF添加)

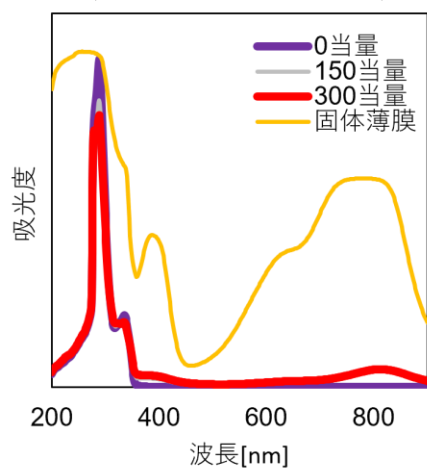


図 3-23. (a) カルバゾールが置換しトリアリールメタノール **11** の構造、 (b) ボラン添加による紫外可視吸収スペクトルの変化

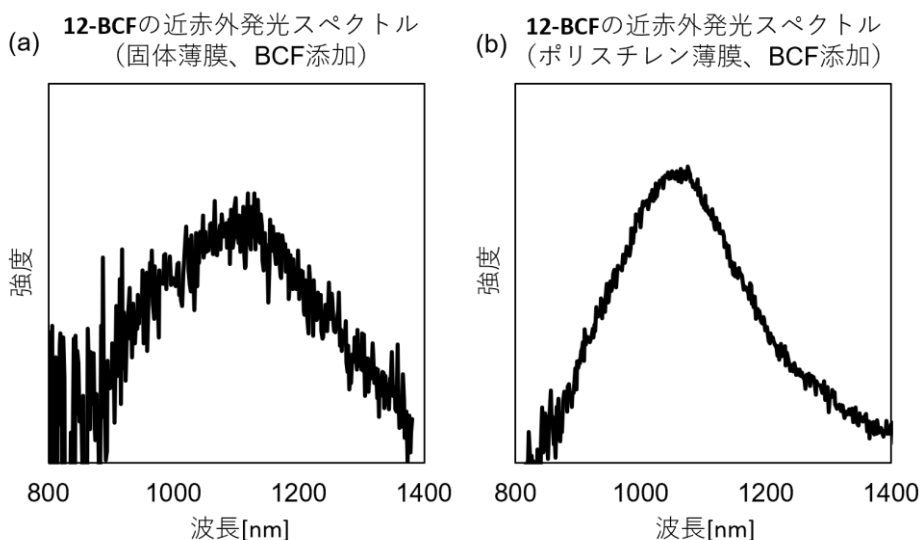
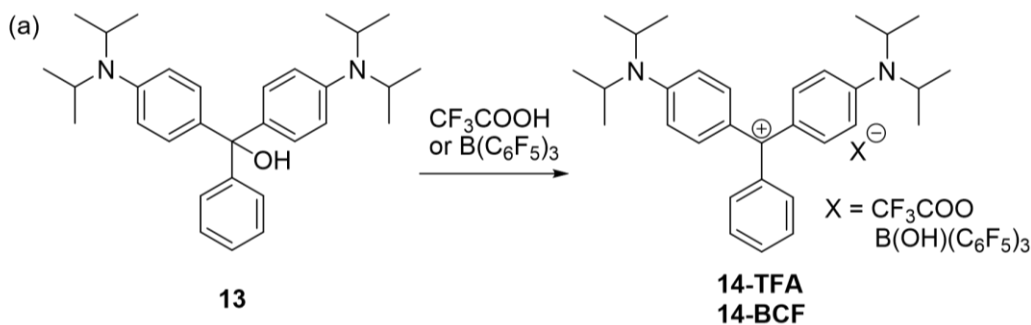
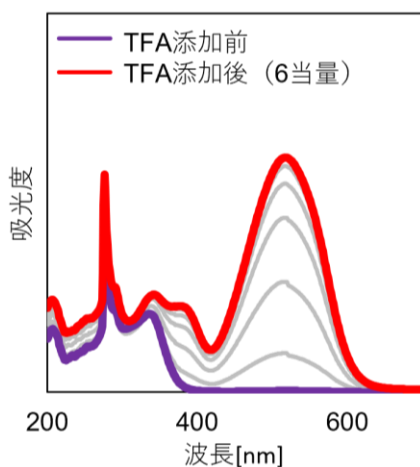


図 3-24. トリアリールメチルカチオン **12-BCF** の近赤外発光スペクトル、(a) 固体薄膜 (b) ポリスチレン薄膜

また、ドナー基の構造をジイソプロピルアミノ基にしたトリアリールメタノール **13** も同様に酸の添加による吸収波長の変化が観測された (図 3-25)。TFA を添加したときには、約 6 当量で吸光度の変化が一定となり、525 nm に強い吸収が観測された。BCF を添加したときには、約 1.2 当量で吸光度の変化が一定となり、同じく 525 nm に強い吸収が観測された。ジメチルアミノ基が置換したマラカイトグリーン (x バンド: 620 nm) と比較して、x バンドの吸収の位置が 100 nm ほど短波長シフトしているのは、ジメチルアミノ基からジイソプロピルアミノ基に置換することで電子供与性が高まったためであると考えられる。第 1 章の図 1-10 で示したように、マラカイトグリーン上への電子供与性が高くなると、x バンドは一般的に短波長シフトする。また、525 nm を励起波長として近赤外発光スペクトルを測定したところ、近赤外領域に発光は観測されなかった。このことから、マラカイトグリーンの近赤外発光はジフェニルアミノ基のようなアリールアミノ基の存在が必須であり、ジメチルアミノ基やジイソプロピルアミノ基のようなアルキルアミノ基は近赤外発光には寄与していないと考えられる。これは図 3-17 に示したようにジアリールアミノ基に広がった HOMO や HOMO-1 の軌道が近赤外発光に寄与していることとも一致する。



(b) **13**の紫外可視吸収スペクトル  
(トルエン溶液、TFA添加)



(c) **13**の紫外可視吸収スペクトル  
(トルエン溶液、BCF添加)

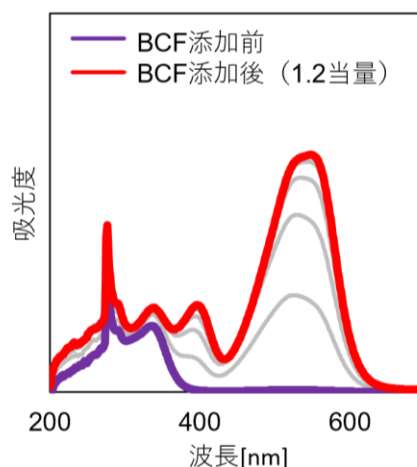


図 3-25. トリアリールメタノール **13** の酸の添加による紫外可視吸収スペクトルの変化 (a) TFA 添加による変化、(b) BCF 添加による変化

### 3-8 トリアリールメタノールの二重発光特性

トリアリールメタノール **9a–9c** は、固体状態において UV 照射をすると二重発光を示すスペクトルを与えた (図 3-26)。二重発光性分子は、1つの励起波長で2つの独立した発光帯を示し<sup>[50]</sup>、化学的センサー<sup>[51]</sup>や多色イメージング<sup>[52]</sup>、そして、白色発光単一分子<sup>[24, 53]</sup>として利用されている。トリアリールメタノール **9a–9c** の紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルをトルエン溶液中と固体粉末状態で測定し、その光学特性を表 3-4 にまとめた。

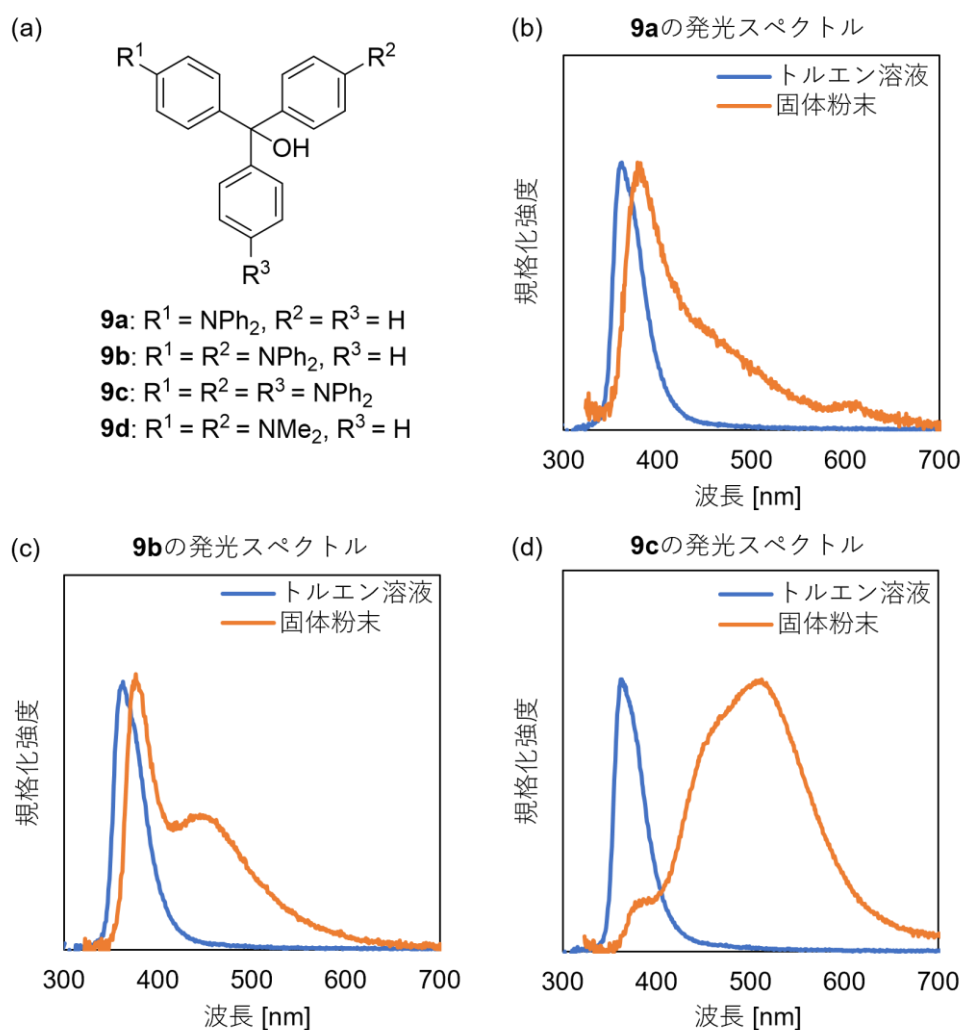


図 3-26. **9a–9c** の紫外可視吸収および発光スペクトル

表 3-4. **6a–6d** の吸収および発光特性

化合物	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]
	トルエン溶液中	トルエン溶液中 ( $\Phi_{\text{F}}$ [%])	固体状態 ( $\Phi_{\text{F}}$ [%])
<b>9a</b>	305	364 (8.9)	369 (5.1)
<b>9b</b>	305	363 (8.4)	376, 449 (4.6)
<b>9c</b>	305	363 (9.3)	512 (4.7)
<b>9d</b>	276, 294	検出不可	検出不可

**9a–9c** の最大吸収波長は、トルエン溶液中で 305 nm 付近に観測された。**9a–9c** の発光ピークはトルエン溶液中で 365 nm 付近に観測された一方で、トリアリールメタノール **9d** は同じ条件では発光しなかった。これらの結果より、これらの発光はトリフェニルアミン部位からの発光であることが示唆された。実際に、トルエン溶液中でのトリフェニルアミンの発光スペクトル (図 3-27) は、**9a–9c** の



発光スペクトル (図 3-26) とほぼ同じ 365 nm の発光波長を示す。一方で、**9b** と **9c** の固体粉末状態の発光スペクトルは、特徴的な二重発光性を示した (図 3-26 (c), (d))。 **9a** の発光スペクトルは 365 nm の鋭いピークのほかに、400 nm–600 nm にかけてゆるやかな肩ピークが観測された。 **9b** の場合、376 nm と 449 nm に二重発光が観測された。 **9c** の発光スペクトルでは、510 nm の強いピークと 365 nm の弱いピークを示した。これらの結果は、ジフェニルアミノ基の置換数が二重発光の強度比に強く影響していることを示唆している。凝集した固体状態でのみ観測されることから、分子間相互作用の影響が考えられる。 **9b** と **9c** の、カチオン種の存在を否定するために THF/H<sub>2</sub>O 混合溶媒系で測定をおこなった (図 3-27)。その結果、紫外可視吸収スペクトルにはカチオン種由来の吸収が観測されず、発光スペクトルには二重発光が観測されたことから、二重発光はカチオン種由来ではないと考えられる。 **9b** と **9c** の混合溶媒中では、凝集体によるチンダル現象も観測された。これらの結果から、短波長側の発光はトリフェニルアミン部位から、長波長側の発光はカチオン種を含まない凝集体から、それぞれ生じているものと考えられる。

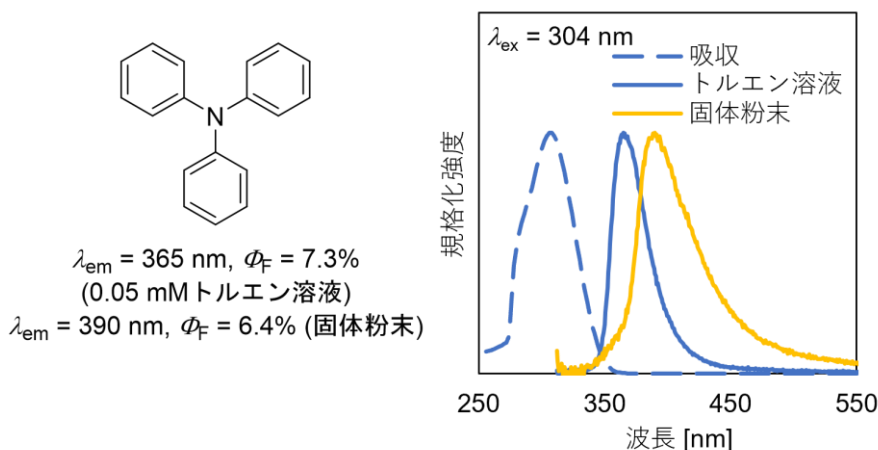


図 3-27. トリフェニルアミンの吸収及び発光特性

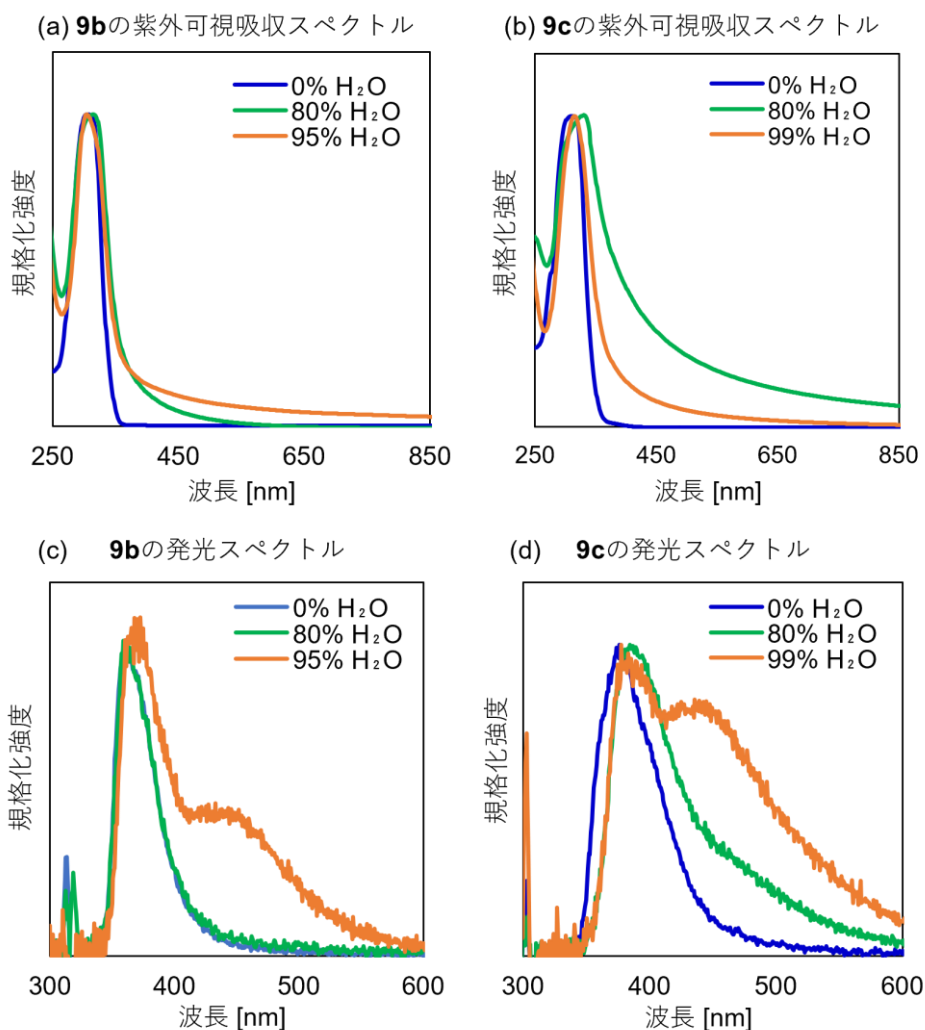


図 3-28. THF/H<sub>2</sub>O 混合溶媒における **9b** と **9c** の発光スペクトル

上記の結果に基づいて、**9b** と **9c** の二重発光はジフェニルアミノ基かヒドロキシ基、もしくはその両方の分子間相互作用に起因する多量体の形成が鍵ではないかと推測した。過去の文献では、トリフェニルメタノールは単結晶中でヒドロキシ基の水素結合を介した四量体を形成することが明らかにされているが<sup>[54]</sup>、**9a-9c** の単結晶が得られなかったため同様の四量体を形成しているのか確認できなかった。そこで、ヒドロキシ基の二重発光への効果を調べるため、ヒドロキシ基をメトキシ基に置き換えたメチルエーテル **9b-OMe** を新たに合成した (図 3-28)。一方で、**9c-OMe** は不安定であり合成ができなかった。**9b-OMe** でもわずかにブロードにのびた肩の発光が観測されたが、**9b** よりもその程度は小さかった (図 3-29)。また、ジフェニルアミノ基をカルbazolil基に変更した化合物 **11** を合成した (図 3-29)。化合物 **11** の固体発光スペクトルに二重発光は観測されなかった。したがって、**9b** や **9c** の二重発光にはジフェニルアミノ基の立体構

造も関与していることが示唆された。これらの結果から、ヒドロキシ基を介した水素結合がヒドロキシ基同士やヒドロキシ基とジフェニルアミノ基との間に生じることで、トリアリールメタノール **9b** と **9c** の二重発光に発現していることが示唆された。

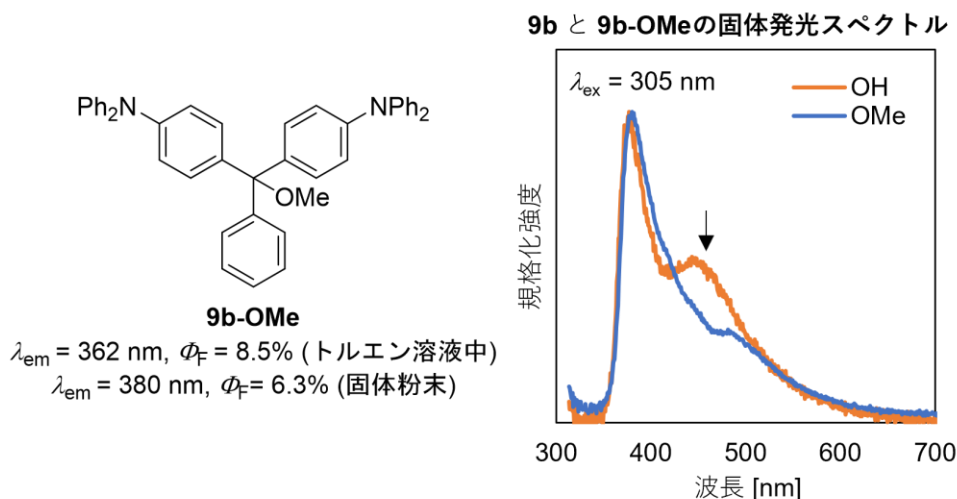


図 3-29. **9b** と **9b-OMe** の固体発光スペクトルの比較

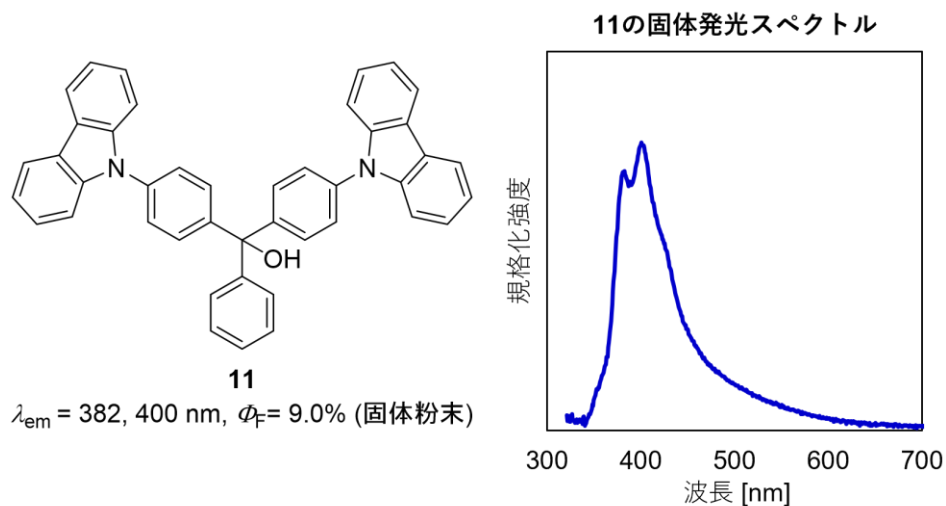


図 3-30. **11** の固体発光スペクトル

### 3-9 結論

本章では、マラカイトグリーン誘導体であるジフェニルアミノ基で置換されたトリアリールメチルカチオンと対応するトリアリールメタノールの発光特性を報告した。発光波長の長波長化と近赤外発光を実現するため、カチオンの非局在化ができる分子であるジフェニルアミノ基が置換したトリアリールメタノール

ル **9a-9c** をデザイン・合成した。

トリフルオロ酢酸 (TFA) を滴下したところ、ジフェニルアミノ基を2つ有する **10b-TFA** はジメチルアミノ基が2つ有するマラカイトグリーン **10d-TFA** と比較して長波長の紫外可視吸収スペクトル (x バンドおよび y バンド) を示した。この理由は、共役系の拡張により説明される。酸による脱ヒドロキシ化によるトリアリールメチルカチオンの生成の度合いもジフェニルアミノ基が置換した **10b-TFA** の方が小さかった。一方で、ジフェニルアミノ基の置換基の数で比較すると、ジフェニルアミノ基を1つ有する **10a-TFA** では x バンドと y バンドが観測されたのに対し、ジフェニルアミノ基を3つ有する **10c-TFA** は x バンドのみが観測された。この理由は y バンドが x バンドの吸収帯と重なりあっているためと考えている。酸による脱ヒドロキシ化によるトリアリールメチルカチオンの生成の度合いは、ジフェニルアミノ基の置換数が増えるほど大きくなった。一方で、酸として  $B(C_6F_5)_3$  を用いた場合には x バンドと y バンドの吸収帯の変化は見られなかったが、TFA よりも少ない量でカチオンが生成した。

ジフェニルアミノ基の置換数および、カウンターアニオンがそれぞれ異なる6種類のトリアリールメチルカチオン **10a-TFA-10c-TFA** および **10a-BCF-10c-BCF** の発光スペクトルを、トルエン溶液、固体薄膜、ポリスチレン薄膜でそれぞれ測定した。その結果、840 nm–950 nm をピークトップとする近赤外発光が観測された。発光強度は分子構造とカウンターアニオンの種類、そして溶液か固体かによって大きく異なっていた。発光強度に影響を与えるのは、フェニル基の回転抑制と分子構造のかさ高さの2点であると考えられる。したがって、フェニル基の回転を抑制できるポリスチレン薄膜中で立体的にかさ高い **10c-BCF** を測定したものが、もっとも発光強度は強かった。インドシアニングリーンと比較して算出した **10c-BCF** の相対量子収率は 2.25% であった。同じ条件で測定したジメチルアミノ基を有するマラカイトグリーン **10d-TFA** および **10d-BCF** では発光は見られなかった。これらの結果より、ジフェニルアミノ部位の存在は近赤外発光に重要な役割を果たしていることが明らかになった。

最後に、前駆体であるトリアリールメタノールの二重発光特性について報告した。ジフェニルアミノ基を2つ有するトリアリールメタノール **9b** とジフェニルアミノ基を3つ有するトリアリールメタノール **9c** に関して、固体状態において明確な2つのピークが観測されることを明らかにした。固体状態で観測される二重発光は、トリアリールメタノール上のジフェニルアミノ基の数が増加するほど発光強度は強かった。固体状態でのみ観測される長波長側の発光の発光メカニズムを調べるため、ヒドロキシ基をメトキシ基に置換した **9b-OMe** やカルバゾリル基を導入した化合物 **11** を新たに合成した。**9b-OMe** や化合物 **11** では単一の発光が観測されたことから、トリアリールメタノールの二重発光はヒドロ

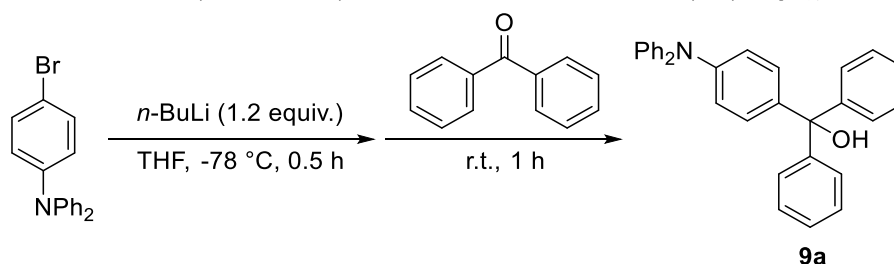
キシ基やジフェニルアミノ基を介した分子間相互作用が鍵となっていることが示唆された。

### 3-10. 実験項と補足データ

#### 一般的事項

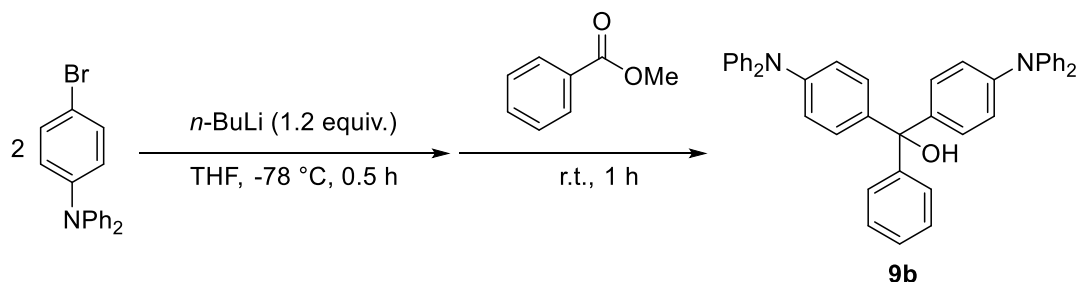
全ての試薬は市販品 (TCI、Wako、Aldrich) を購入し、精製作業などを行わずに使用した。原料合成およびスペクトル測定時には脱水溶媒を使用した。NMR スペクトルは JEOL ECZ 400 ( $^1\text{H}$  NMR: 400 MHz、 $^{13}\text{C}$  NMR: 100 MHz) 分光光度計で測定した。水素原子と炭素原子の化学シフトは残留溶媒 ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.50 ppm、 $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  39.52 ppm),  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  1.94 ppm、 $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  1.32 ppm, 118.26 ppm)) を内部標準物質として決定した。赤外 (IR) スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計 (JASCO FT/IR-4600) で測定した。ESI-MS、EI-MS、FAB-MS スペクトルは HRMS (JEOL JMS-T100CS AccuTOF (ESI-MS)、もしくは JMS-700 (FAB-MS、EI-MS)) 分光光度計で測定した。紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルは V650 分光光度計 (JASCO)、発光スペクトルは C9920-02 (Hamamatsu Photonics)、近赤外発光スペクトルは NanoLOG-EXT (HORIBA JOBIN YVON)、発光寿命は C10627 (Hamamatsu Photonics)、C9300 (Hamamatsu Photonics) を用いておこなった。

#### (4-(ジフェニルアミノ)フェニル)ジフェニルメタノール (9a)の合成<sup>[46]</sup>



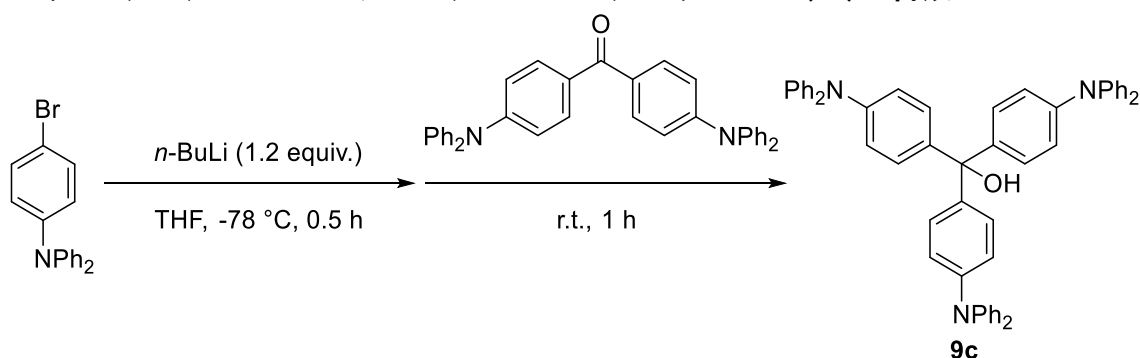
4-ブロモトリフェニルアミン (648 mg, 2.00 mmol) の脱水 THF 溶液 (3.0 mL) を  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却し、*n*-BuLi (1.6 M ヘキサン, 1.5 mL, 2.4 mmol, 1.2 当量) をゆっくりと滴下した。続いて、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$  のまま 30 分攪拌した。ベンゾフェノン (364 mg, 2.00 mmol) を溶解した脱水 THF (1.0 mL) をゆっくり加えたあと、液温を室温まで戻し、その後 1 時間攪拌を続けた。反応が完了したのを確認し、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  飽和水溶液でクエンチ操作を行った。溶媒を留去したあと、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を加え、分液操作で抽出を 3 回行った。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン/酢酸エチル = 9/1) を用いて精製をおこなった。エタノールで再沈殿をおこなって回収し、白色粉末 **9a** (721 mg, 84% 収率) を得た。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  7.22–7.32 (m, 14H), 7.10 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.98–7.04 (m, 6H), 6.91 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.37 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  148.7, 148.6, 147.6, 142.6, 130.4, 129.8, 128.73, 128.71, 127.9, 125.2, 124.0, 123.5, 82.0; IR (ATR,  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ) 3475, 3037, 2936, 1590, 1489, 1275, 1010, 842, 751; HRMS (EI<sup>+</sup>) 計算値  $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NO}^+$  427.1936, 実測値 427.1935.

### ビス(4-(ジフェニルアミノ)フェニル(フェニル)メタノール(9b)の合成<sup>[46]</sup>



4-ブロモトリフェニルアミン (1.30 g, 4.00 mmol) の脱水 THF 溶液 (4.0 mL) を -78 °C に冷却し、*n*-BuLi (1.6 M ヘキサン, 3.0 mL, 4.8 mmol, 2.2 当量) をゆっくりと滴下した。続いて、-78 °C のまま 30 分攪拌した。安息香酸メチル (0.25 mL, 2.0 mmol, 1.0 当量) をゆっくり加えたあと、液温を室温まで戻し、その後 1 時間攪拌を続けた。反応が完了したのを確認し、NH<sub>4</sub>Cl 飽和水溶液でクエンチ操作を行った。溶媒を留去したあと、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を加え、分液操作で抽出を 3 回行った。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン/酢酸エチル = 9/1) を用いて精製をおこなった。エタノールで再沈殿をおこなって回収し、白色粉末 **9b** (720 mg, 61% 収率) を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) δ 7.26–7.31 (m, 13H), 7.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.98–7.03 (m, 12H), 6.88 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.31 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) δ 148.0, 147.2, 145.7, 142.2, 129.5, 128.9, 127.64, 127.56, 126.6, 123.8, 122.9, 122.4, 80.0; IR (ATR, v/cm<sup>-1</sup>) 3465, 3042, 1581, 1489, 1265, 1168, 1025, 893, 827, 751; HRMS (EI<sup>+</sup>) 計算値 C<sub>43</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 594.2671, 実測値 594.2671.

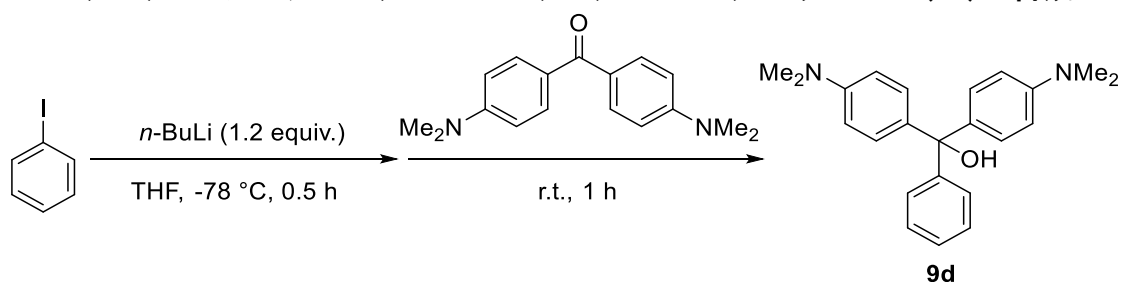
### トリス(4-(ジフェニルアミノ)フェニル)メタノール(9c)の合成<sup>[46,53d]</sup>



4-ブロモトリフェニルアミン (259 mg, 0.800 mmol) の脱水 THF 溶液 (3.0 mL) を -78 °C に冷却し、*n*-BuLi (1.6 M ヘキサン, 0.6 mL, 0.96 mmol, 1.2 当量) をゆっくりと滴下した。続いて、-78 °C のまま 30 分攪拌した。4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノン (413 mg, 0.800 mmol) を溶解した脱水 THF (1.0 mL) をゆっくり加えたあと、液温を室温まで戻し、その後 1 時間攪拌を続けた。反応が完了したのを確認し、NH<sub>4</sub>Cl 飽和水溶液でクエンチ操作を行った。溶媒を留去したあと、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を加え、分液操作で抽出を 3 回行った。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシ

リカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン/酢酸エチル/トリエチルアミン = 8.5/1/0.5）をもちいて精製をおこなった。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿をおこなって回収し、薄緑色粉末 **9c** (517 mg, 85%収率) を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 7.28 (dd, *J* = 7.5 Hz, 12H), 7.15 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H), 7.02–7.05 (m, 18H), 6.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 6H), 4.18 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 148.6, 147.5, 142.8, 130.3, 129.7, 125.0, 123.9, 123.4, 81.4; IR (ATR, v/cm<sup>-1</sup>) 3409, 3032, 1586, 1483, 1270, 827, 755; HRMS (FAB<sup>+</sup>) 計算値 C<sub>55</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 761.3406, 実測値 761.3407.

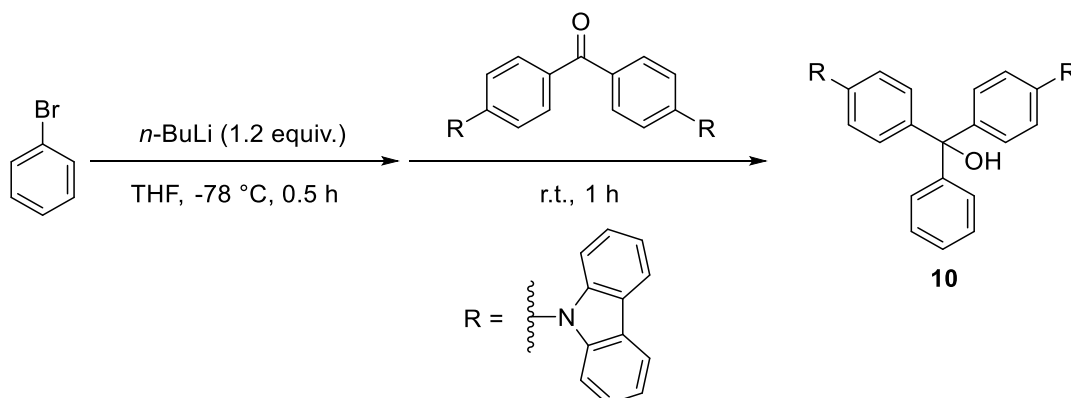
### ビス (4- (ジメチルアミノ) フェニル) (フェニル) メタノール(**9d**)の合成<sup>[46]</sup>



ヨードベンゼン (0.22 mL, 2.00 mmol) の脱水 THF 溶液 (3.0 mL) を -78 °C に冷却し、*n*-BuLi (1.6 M ヘキサン, 1.5 mL, 2.0 mmol, 1.2 当量) をゆっくりと滴下した。続いて、-78 °C のまま 30 分攪拌した。4,4-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン (537 mg, 2.00 mmol) を溶解した脱水 THF (1.0 mL) をゆっくり加えたあと、液温を室温まで戻し、その後 1 時間攪拌を続けた。反応が完了したのを確認し、NH<sub>4</sub>Cl 飽和水溶液でクエンチ操作を行った。溶媒を留去したあと、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を加え、分液操作で抽出を 3 回行った。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン/酢酸エチル/トリエチルアミン = 8.5/1/0.5）を用いて精製をおこなった。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿をおこなって回収し、暗青色粉末 **9d** (554 mg, 80%収率) を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 7.20–7.30 (m, 5H), 7.02 (d, *J* = 9.1 Hz, 4H), 6.66 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 3.90 (s, 1H), 2.88 (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 150.4, 149.6, 136.7, 129.4, 128.5, 128.3, 127.3, 112.4, 81.6, 40.6, 39.9; IR (ATR, v/cm<sup>-1</sup>) 3450, 2798, 1611, 1519, 1347, 1153, 822; HRMS (FAB<sup>+</sup>) 計算値 C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 346.2045, 実測値 346.2044.

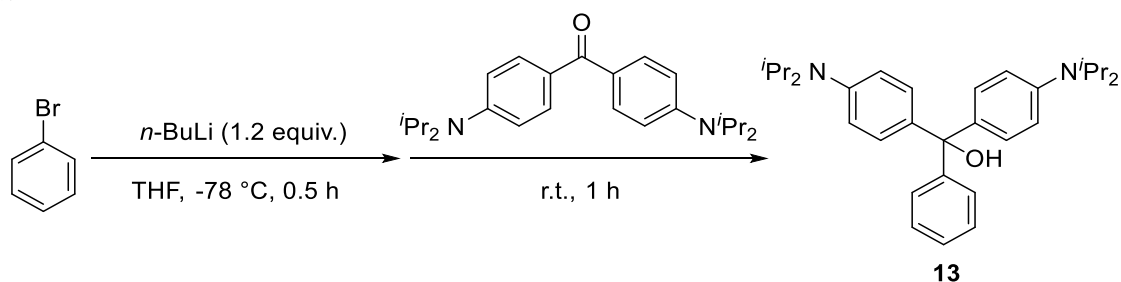


ビス (4- (カルバゾール-9-イル) フェニル) (フェニル) メタノール(11)の合成<sup>[46]</sup>



ブロモベンゼン (62.8 mg, 0.40 mmol) の脱水 THF 溶液 (2.0 mL) を  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  に冷却し、*n*-BuLi (1.6 M ヘキサン, 0.7 mL, 0.44 mmol, 1.1 当量) をゆっくりと滴下した。続いて、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  のまま 30 分攪拌した。4,4'-ビス (ジカルバゾール-9-イル) ベンゾフェノン (205 mg, 0.4 mmol) を溶解した脱水 THF (1.0 mL) をゆっくり加えたあと、液温を室温まで戻し、その後 1 時間攪拌を続けた。反応が完了したのを確認し、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  飽和水溶液でクエンチ操作を行った。溶媒を留去したあと、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を加え、分液操作で抽出を 3 回行った。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン/酢酸エチル/トリエチルアミン = 8.8/1/0.2) を用いて精製をおこなった。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿をおこなって回収し、白色粉末 **11** (83 mg, 35% 収率) を得た。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  8.25 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 7.67–7.61 (m, 8H), 7.31–7.28 (m, 16H), 6.87 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  146.8, 140.0, 135.5, 129.6, 127.9, 127.8, 126.3, 125.8, 122.7, 120.5, 120.1, 109.8, 80.4; HRMS (EI<sup>+</sup>) 計算値  $\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}^+$  590.2358, 実測値 590.2358.

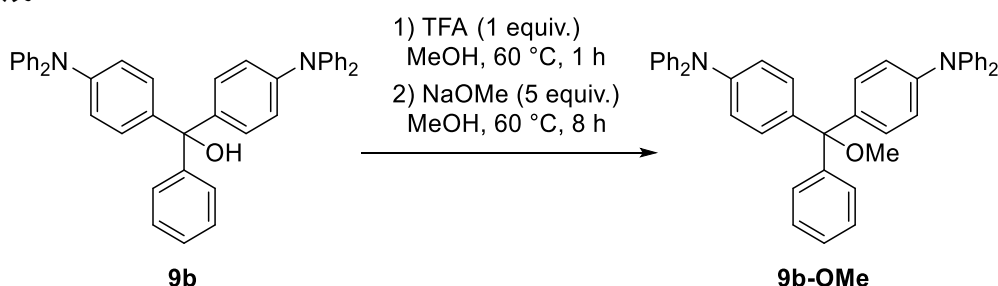
ビス (4- (ジイソプロピルアミノ) フェニル) (フェニル) メタノール(13)の合成<sup>[46]</sup>



ブロモベンゼン (84.3  $\mu\text{L}$ , 0.80 mmol) の脱水 THF 溶液 (3.0 mL) を  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  に冷却し、*n*-BuLi (1.6 M ヘキサン, 1.4 mL, 0.88 mmol, 1.1 当量) をゆっくりと滴下した。続いて、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  のまま 30 分攪拌した。4,4'-ビス (ジイソプロピルアミノ) ベンゾフェノン (304 mg, 0.80 mmol) を溶解した脱水 THF (1.0 mL) をゆっくり加えたあと、液温を室温まで戻し、その後 1 時間攪拌を続けた。反応が完了したのを確認し、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  飽和水溶液でクエンチ操作を行った。溶媒を留去したあと、

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を加え、分液操作で抽出を 3 回行った。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン/酢酸エチル/トリエチルアミン = 8.8/1/0.2）を用いて精製をおこなった。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿をおこなって回収し、褐色粘性液体 **13** (227 mg, 62% 収率) を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) δ 7.29–7.18 (m, 5H), 7.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 6.88 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 1.29 (s, 24H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) δ 153.7, 148.2, 142.4, 128.4, 127.6, 127.5, 126.5, 122.2, 80.3, 77.7, 28.6.

### メトキシ（ビス（4-ジフェニルアミノ）フェニル）（フェニル）メタン(**9b-OMe**)の合成<sup>[55]</sup>



**9b** (149 mg, 0.250 mmol) のメタノール溶液 (1.5 mL) にトリフルオロ酢酸 (28.5 mg, 0.250 mmol, 1.0 当量) をゆっくり滴下した。続いて 60 °C で 1 時間攪拌した。ナトリウムメトキシド (67.5 mg, 1.25 mmol, 5.0 当量) を溶解したメタノール (1.5 mL) をゆっくり加えたあと、60 °C で 8 時間攪拌した。反応が完了したのを確認し、NH<sub>4</sub>Cl 飽和水溶液でクエンチ操作を行った。溶媒を留去したあと、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を加え、分液操作で抽出を 3 回行った。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で有機層を乾燥させたあと、固形物をろ過し、溶媒を留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン/酢酸エチル/トリエチルアミン = 8.8/1/0.2）を用いて精製をおこなった。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿をおこなって回収し、白色粉末 **9b-OMe** (99 mg, 65% 収率) を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 7.44 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.25–7.34 (m, 15H), 7.01–7.05 (m, 12H), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 3.00 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 148.6, 147.6, 145.6, 138.9, 130.6, 130.4, 129.2, 128.8, 127.9, 125.3, 124.2, 123.2, 87.2, 52.3; IR (ATR, v/cm<sup>-1</sup>) 3032, 1590, 1489, 1280, 1168, 1077, 827, 740; HRMS (EI<sup>+</sup>) 計算値 C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 608.2828, 実測値 608.2829.

## 紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルデータ

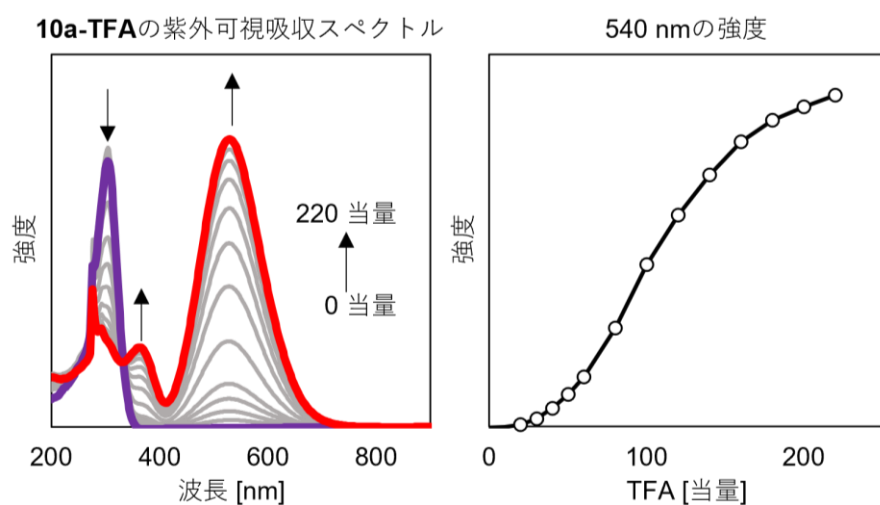


図 3-31. **9a** の TFA 滴定実験

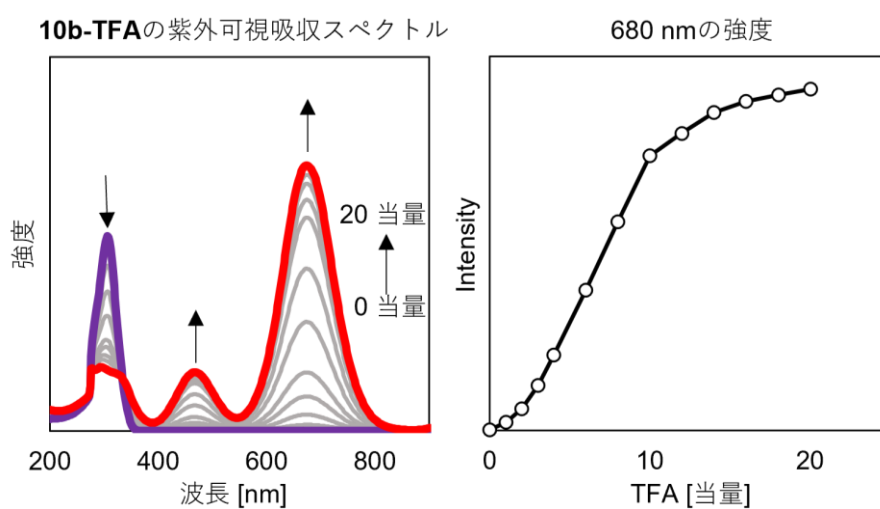


図 3-32. **9b** の TFA 滴定実験

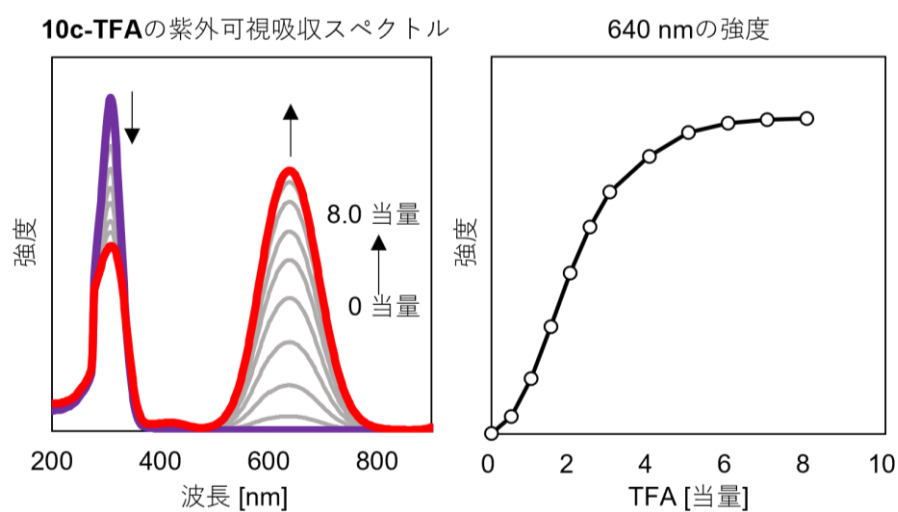


図 3-33. **9c** の TFA 滴定実験

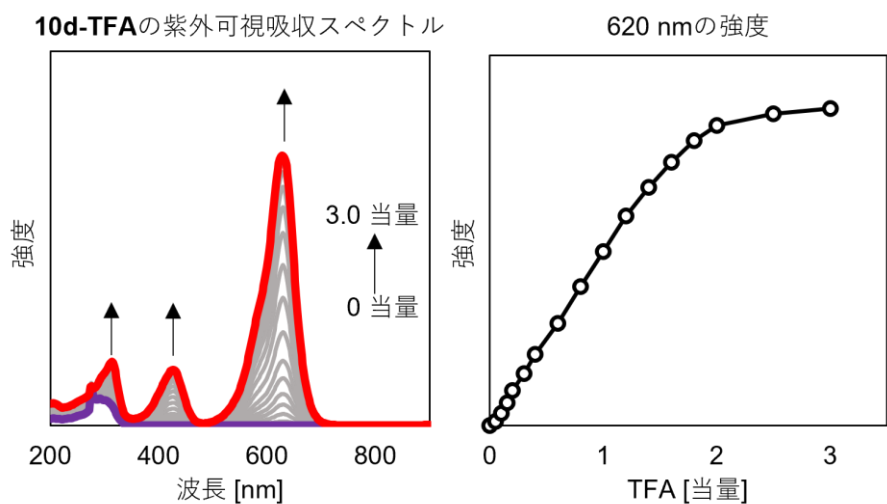


図 3-34. **9d** の TFA 滴定実験

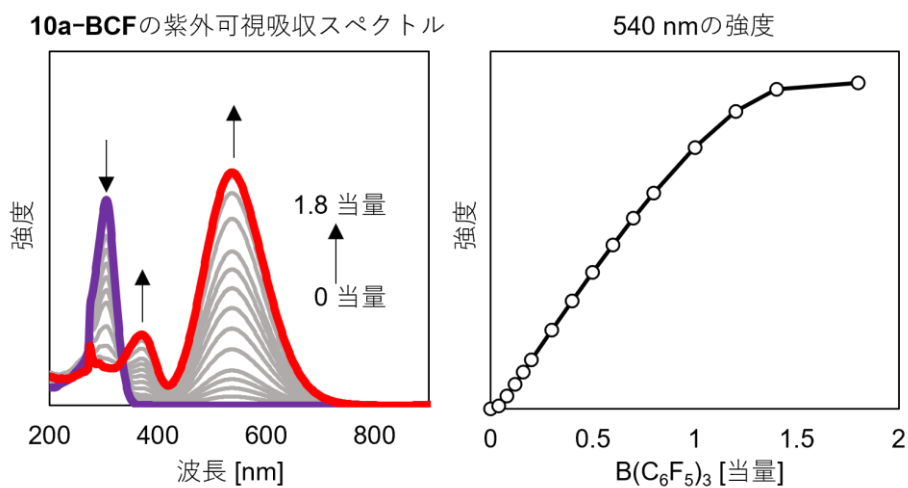


図 3-35. **9a** の  $B(C_6F_5)_3$  滴定実験

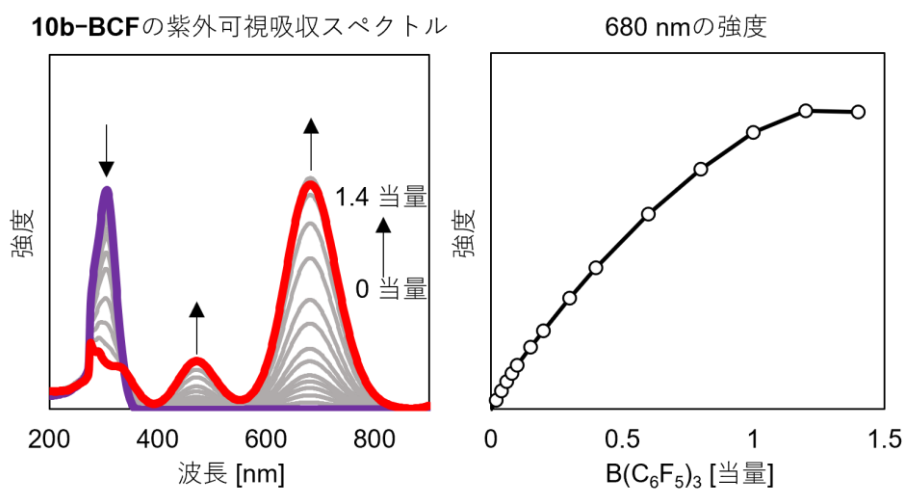


図 3-36. **9b** の  $B(C_6F_5)_3$  滴定実験

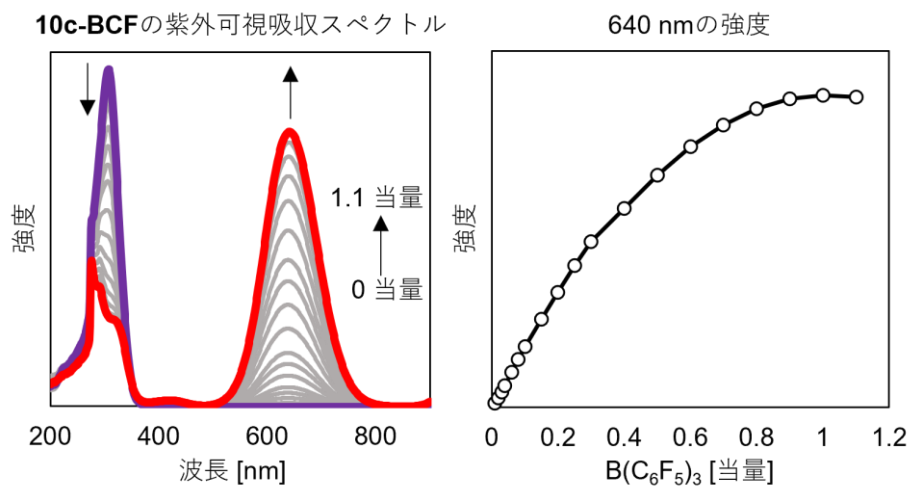


図 3-37. **9c** の B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 滴定実験

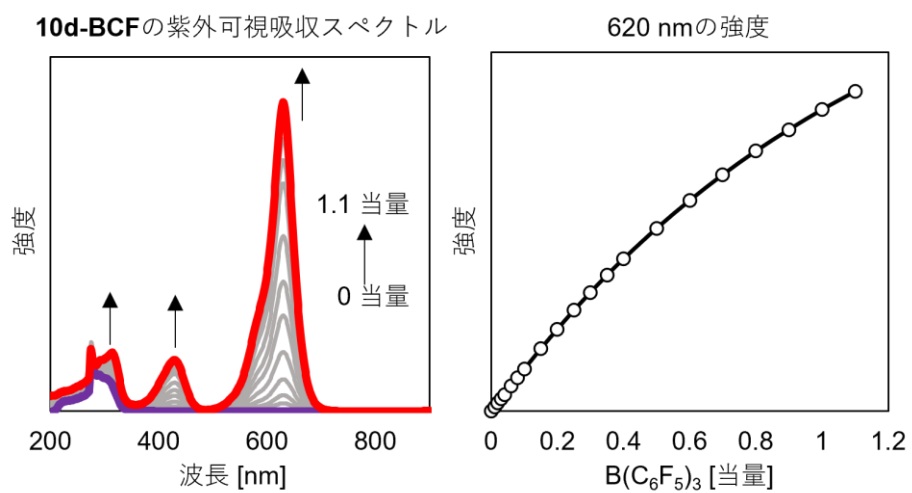


図 3-38. **9d** の B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 滴定実験

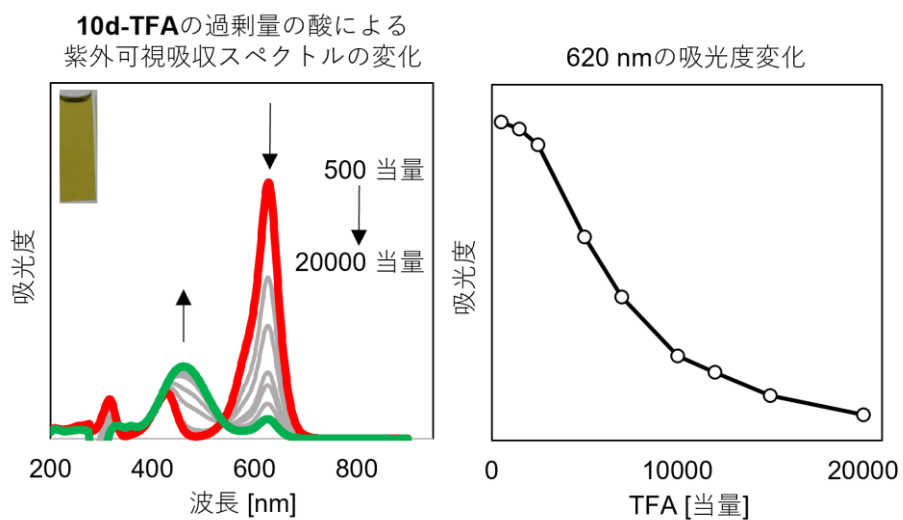


図 3-39. **10d-TFA** の過剰量の酸による紫外可視吸収スペクトルの変化

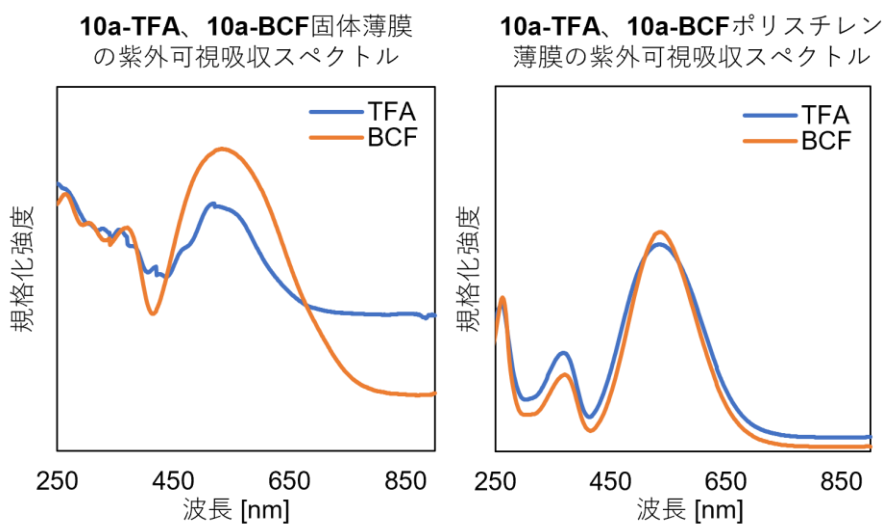


図 3-40. **10a-TFA** と **10a-BCF** の固体薄膜とポリスチレン薄膜の紫外可視吸収スペクトル

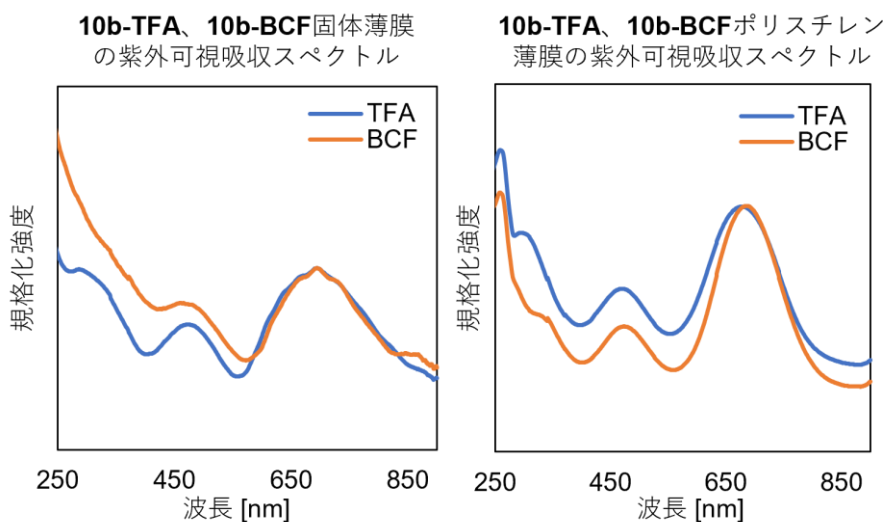


図 3-41. **10b-TFA** と **10b-BCF** の固体薄膜とポリスチレン薄膜の紫外可視吸収スペクトル

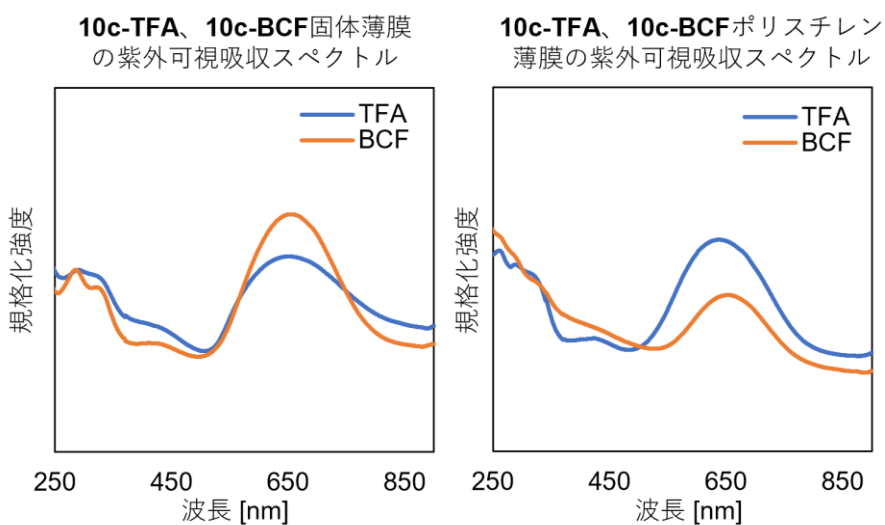


図 3-42. **10c-TFA** と **10c-BCF** の固体薄膜とポリスチレン薄膜の紫外可視吸収スペクトル

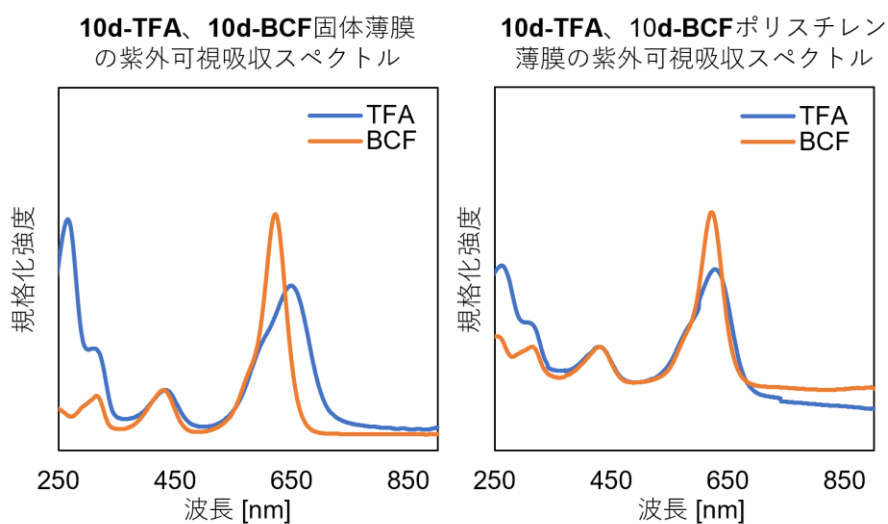
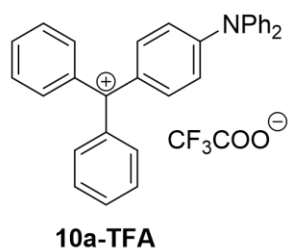
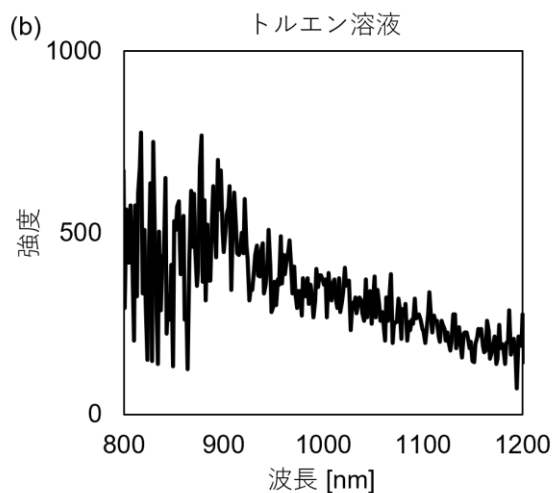


図 3-43. **10d-TFA** と **10d-BCF** の固体薄膜とポリスチレン薄膜の紫外可視吸収スペクトル

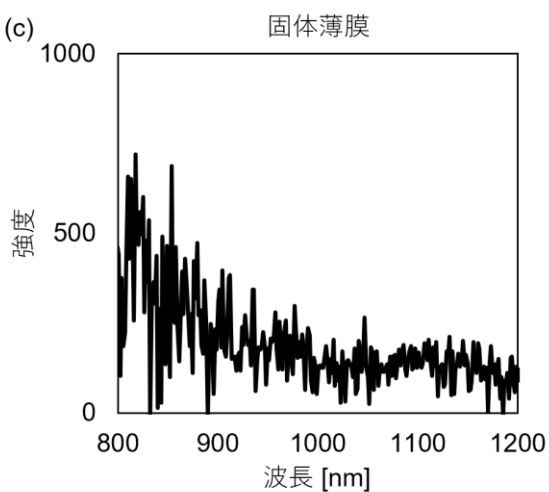
(a)



(b)



(c)



(d)

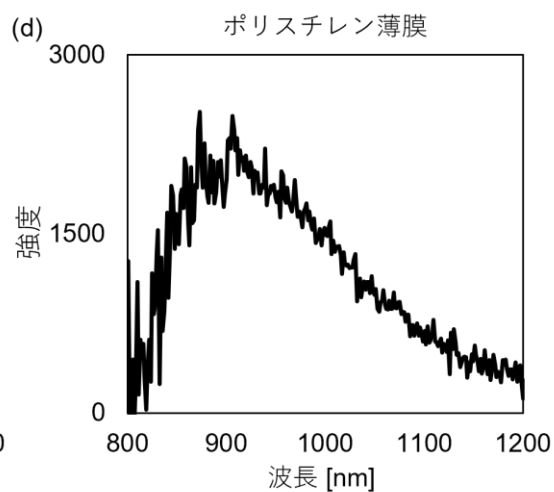
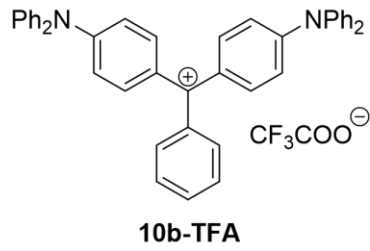
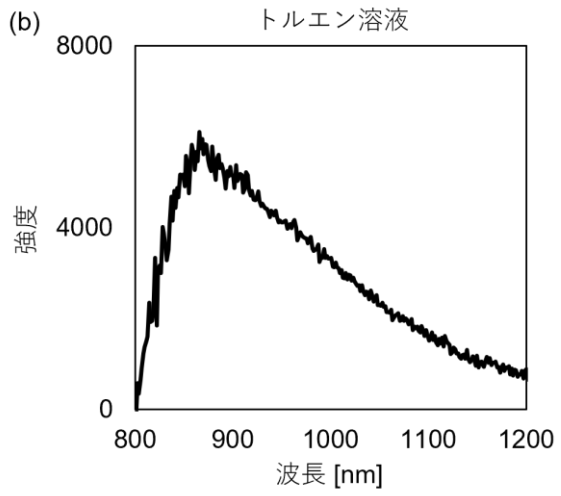


図 3-44. **10a-TFA** の近赤外発光スペクトル; (a) トルエン溶液、(b) 固体薄膜、(c) ポリスチレン薄膜

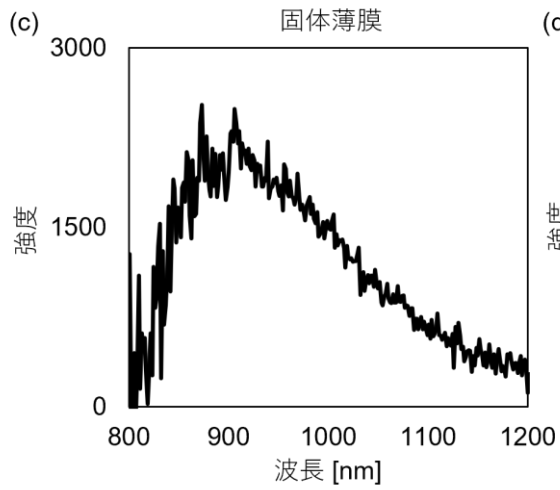
(a)



(b)



(c)



(d)

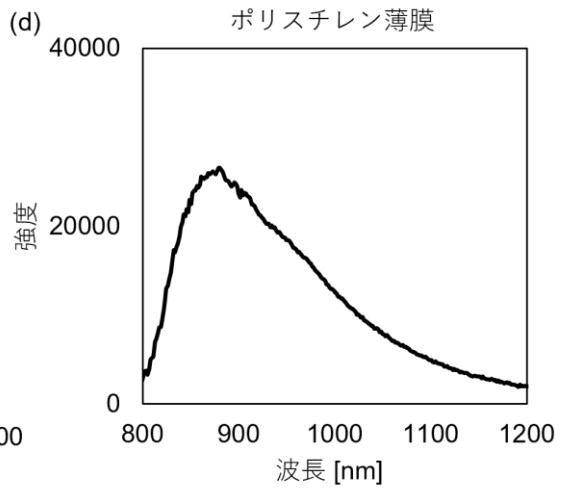


図 3-45. **10b-TFA** の近赤外発光スペクトル; (a) トルエン溶液、(b) 固体薄膜、(c) ポリスチレン薄膜



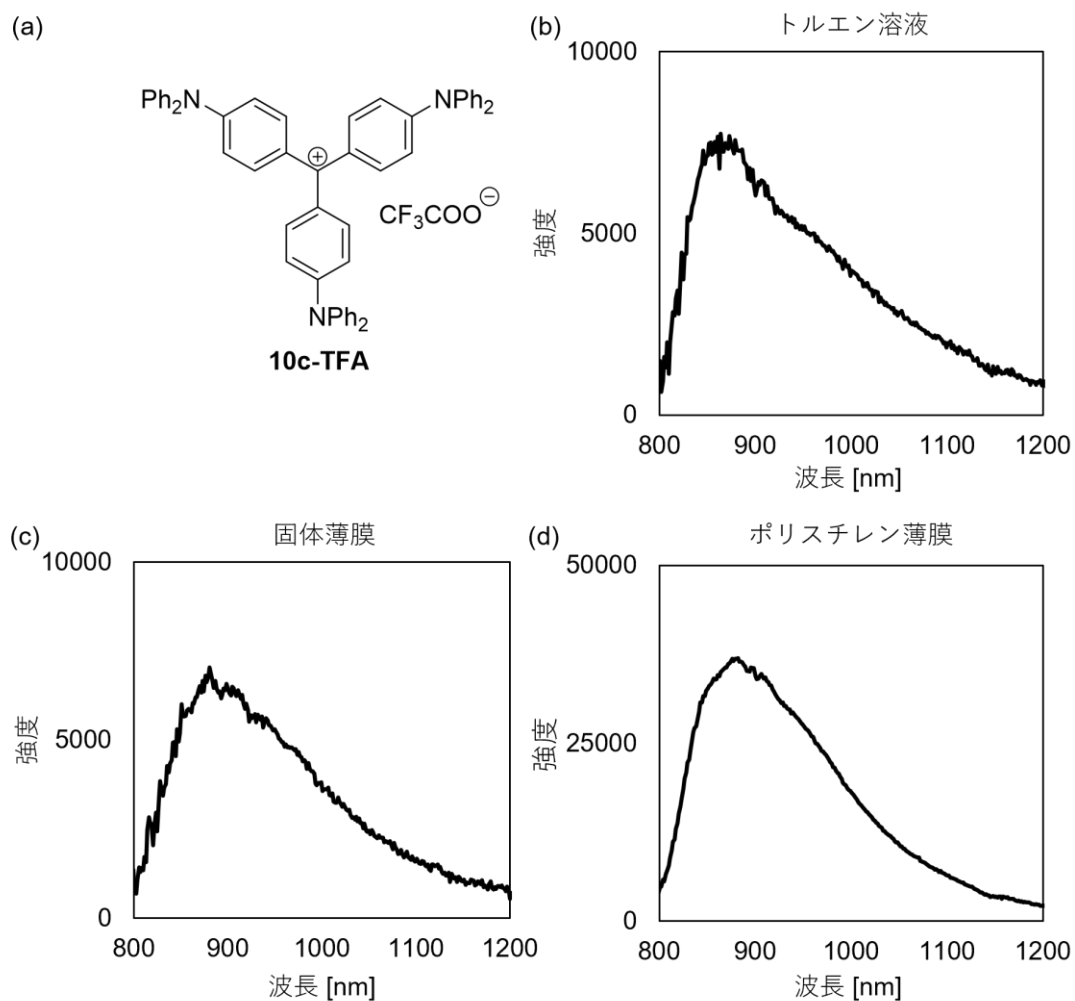


図 3-46. **10c-TFA** の近赤外発光スペクトル; (a) トルエン溶液、(b) 固体薄膜、(c) ポリスチレン薄膜

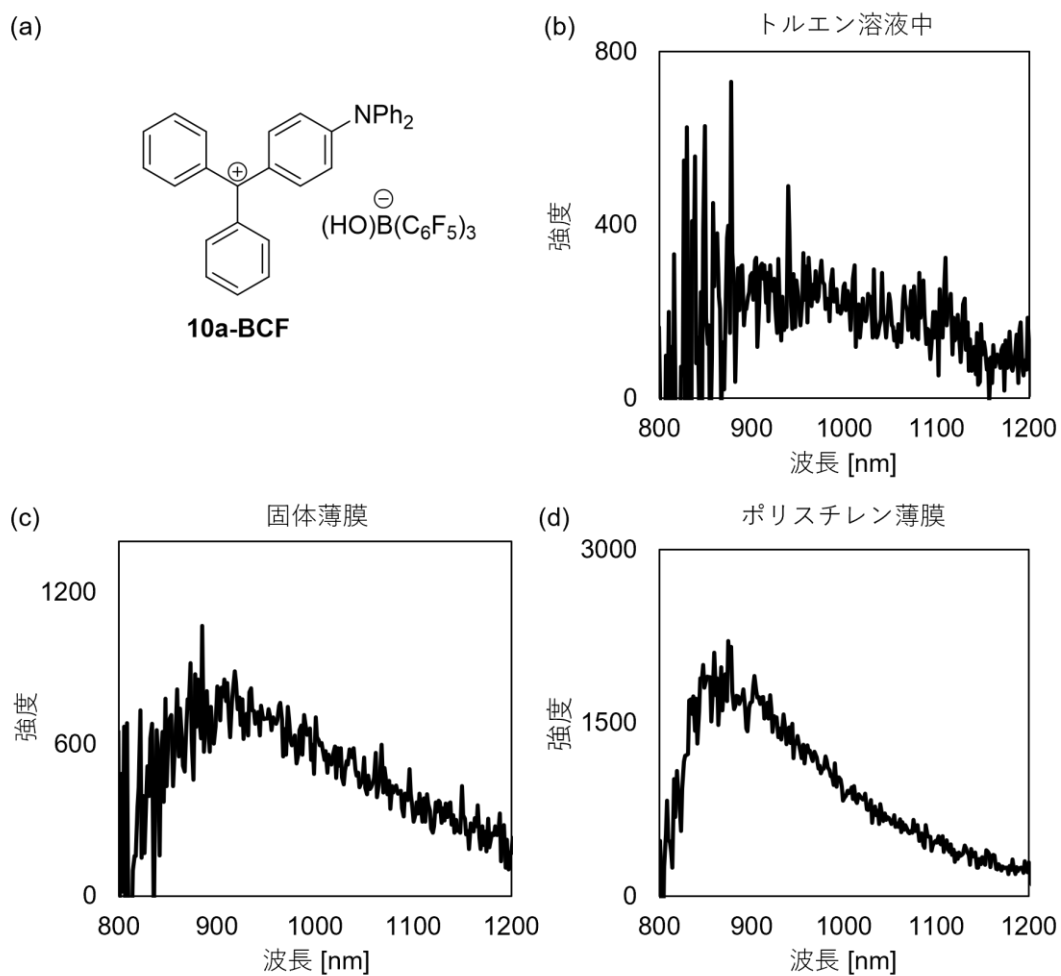


図 3-47. 10a-BCF の近赤外発光スペクトル; (a) トルエン溶液、(b) 固体薄膜、(c) ポリスチレン薄膜

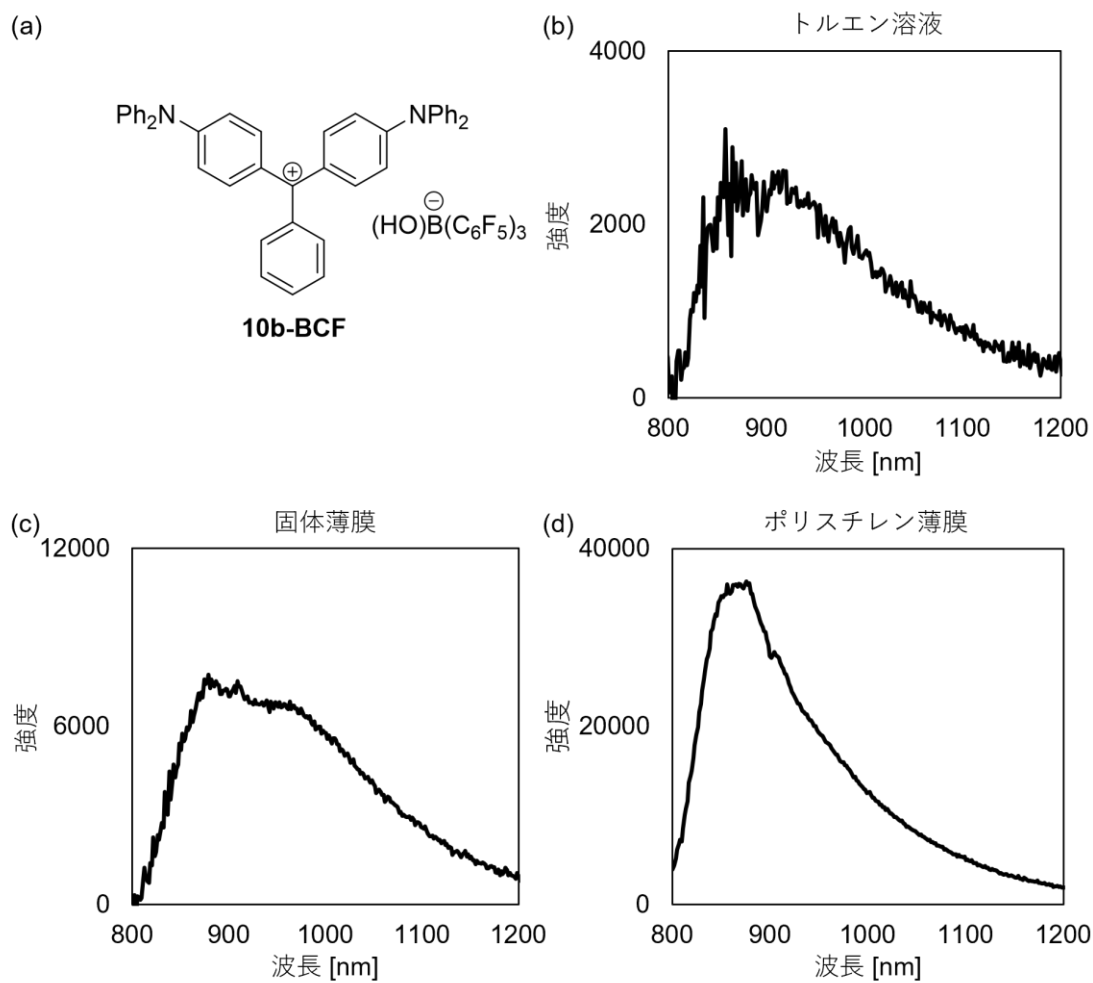


図 3-48. **10b-BCF** の近赤外発光スペクトル; (a) トルエン溶液、(b) 固体薄膜、(c) ポリスチレン薄膜

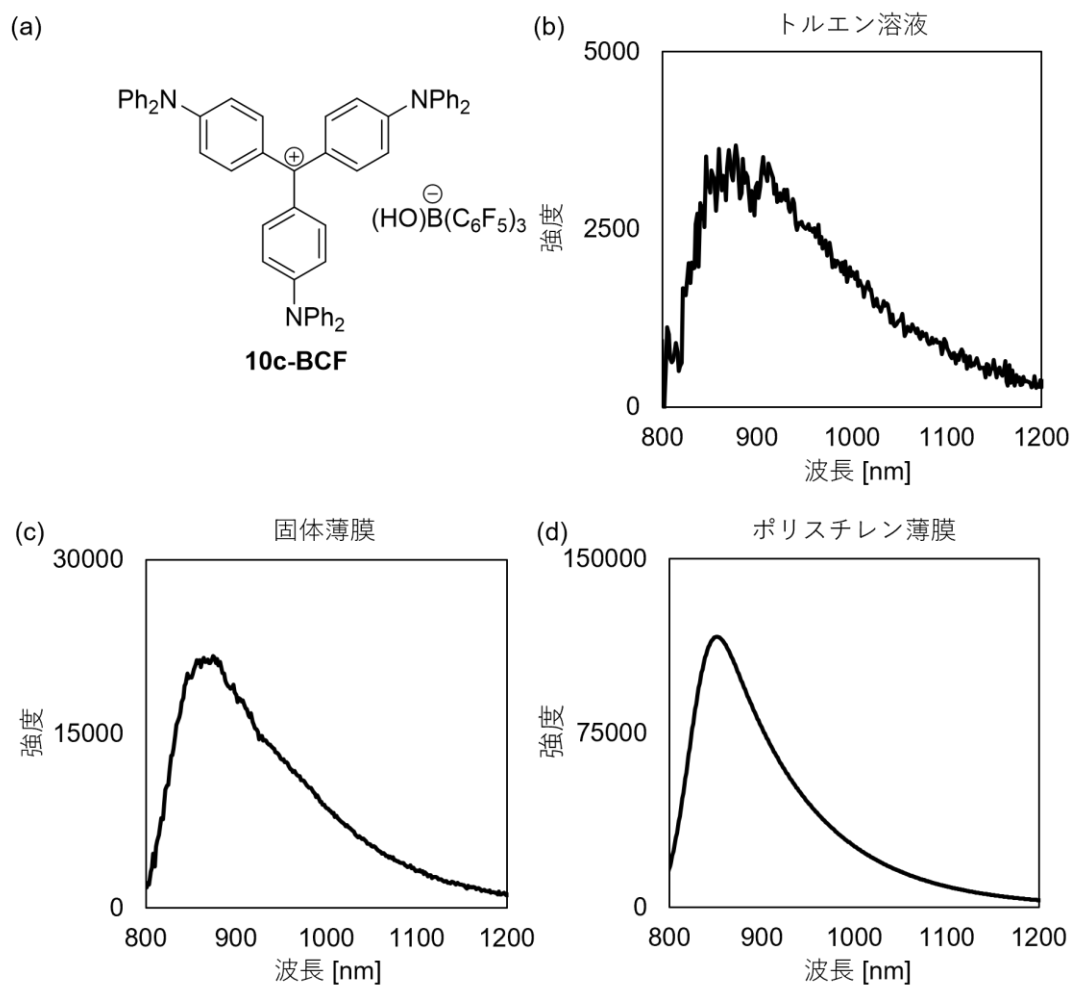
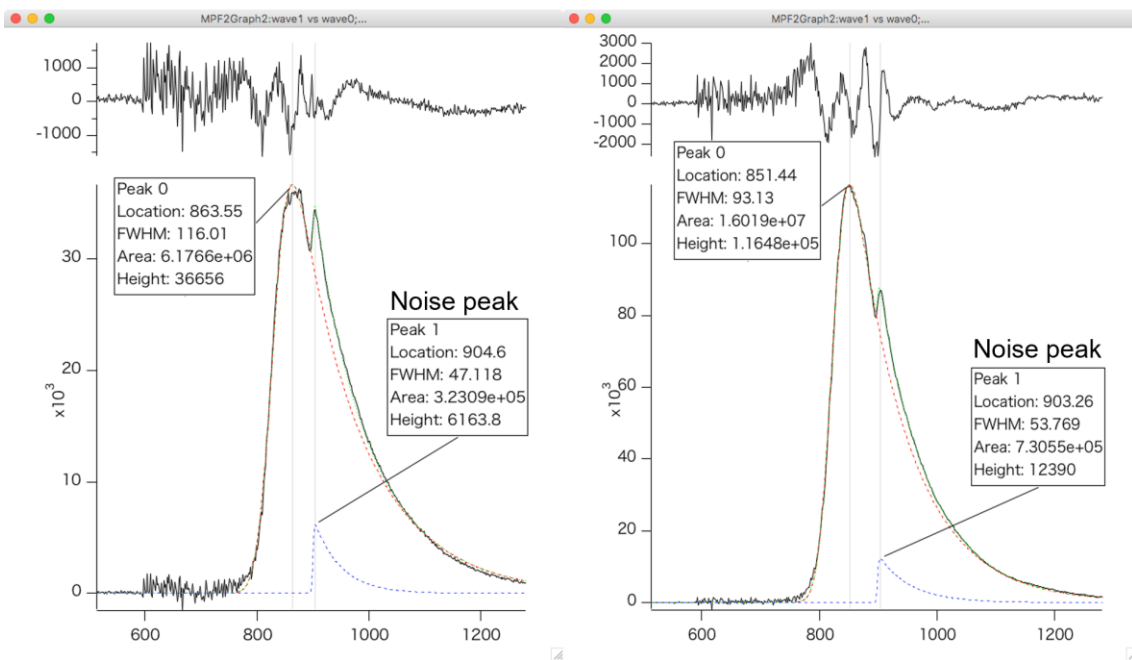
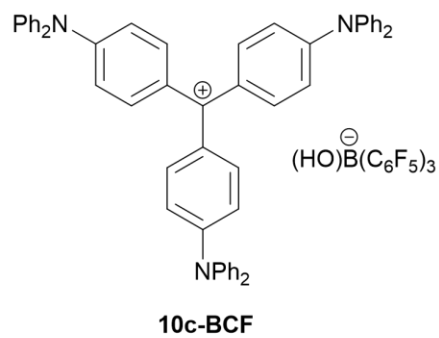
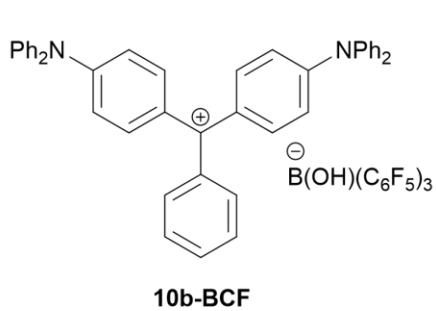


図 3-49. **10c-BCF** の近赤外発光スペクトル; (a) トルエン溶液、(b) 固体薄膜、(c) ポリスチレン薄膜



**10b-BCF in PS film**

$\Phi_F = 0.86\%$  (ノイズピーク除去前) a)  
 $\Phi_F = 0.89\%$  (ノイズピーク除去後) b)

**10c-BCF in PS film**

$\Phi_F = 2.25\%$  (ノイズピーク除去前) a)  
 $\Phi_F = 2.31\%$  (ノイズピーク除去後) b)

相対量子収率の算出の使用した化合物

- a) インドシアニンググリーン (ノイズピーク除去前)
- b) インドシアニンググリーン (ノイズピーク除去後)

図 3-50. グラフ処理による近赤外発光スペクトルのノイズ除去

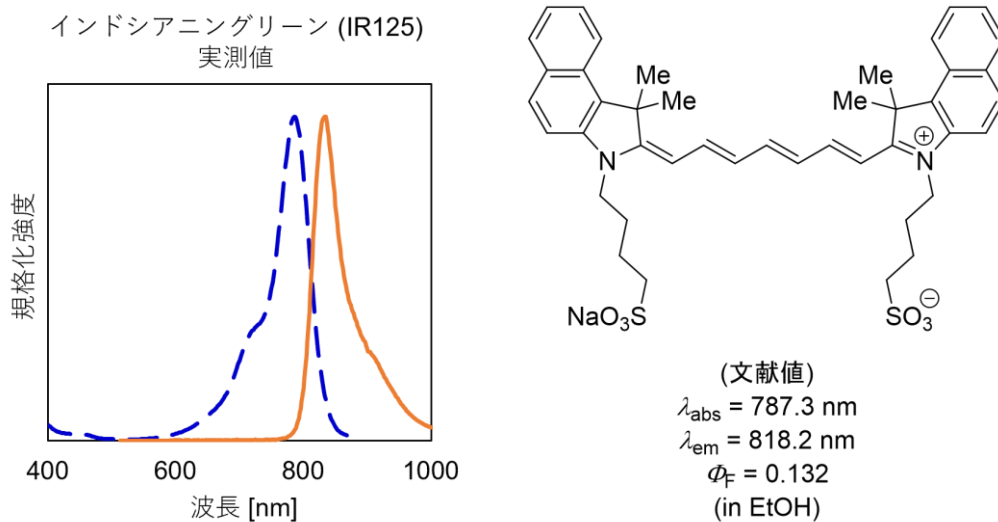


図 3-51. 相対量子収率の算出に使用したインドシアニンググリーンの紫外可視吸収スペクトル (青) と近赤外発光スペクトル (橙)

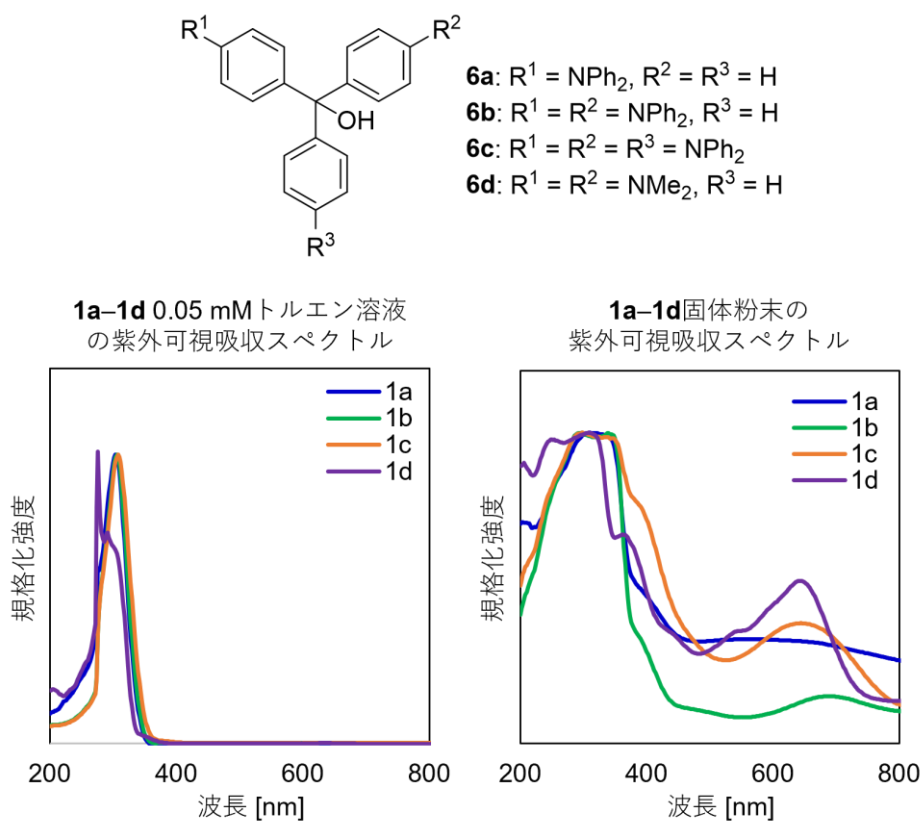


図 3-52. **6a-4a** の紫外可視吸収スペクトル

表 3-5. **6b** と **6c** の発光寿命解析

化合物	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm] トルエン溶液	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] 固体粉末	$\Phi_{\text{F}}$ [%]	$\tau$ [ns]	$K_{\text{r}}$ [ $10^8 \text{ s}^{-1}$ ]	$K_{\text{nr}}$ [ $10^8 \text{ s}^{-1}$ ]
<b>6b</b>	305	376 449	4.6	0.23 2.6	2.0 0.17	41 3.7
<b>6c</b>	305	512	4.7	1.7	0.28	5.6

発光寿命解析をおこなったところ、リン光やエキシマーのような発光は観測されなかった。

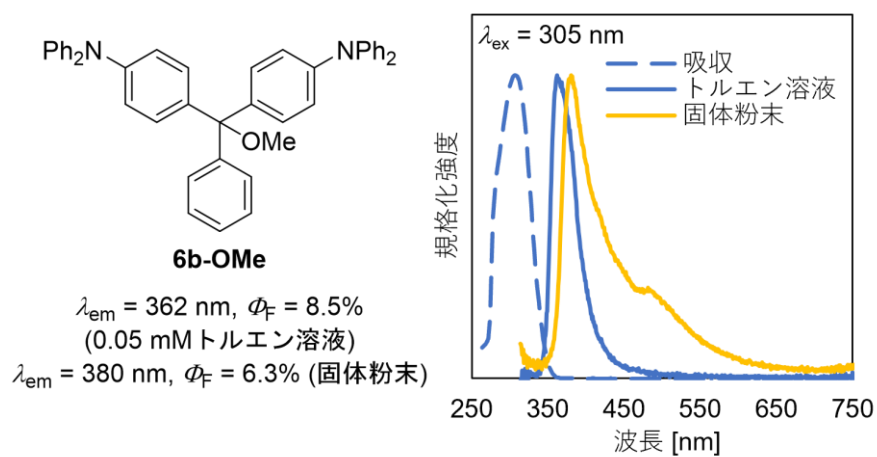


図 3-53. **6b-OMe** の紫外可視吸収および発光スペクトル

## 第4章 総括

本論文では、ミヒラーケトンとマラカイトグリーンを基盤にして、アミノ基の構造や添加剤に着目することで、従来にはないマルチカラー発光材料や近赤外発光材料の開発が可能であることを記述した。

第1章では、古典的色素であるミヒラーケトンやマラカイトグリーンの性質や利用例など、研究背景を説明した。ミヒラーケトンに関しては、光重合開始剤や合成前駆体として利用されてきたことを記述し、ドナー・アクセプター構造に起因する発光特性や分子内電荷移動 (ICT) およびねじれ分子内電荷移動 (TICT) について言及した。また、近年では、熱活性化遅延蛍光 (TADF) などへの応用が盛んに行われていることを報告した。マラカイトグリーンに関しては、緑色色素やヒドロキシ基の脱離・結合が可能な光応答材料として利用されてきたことについて述べた。吸収特性についてはカチオン種特有の強い吸収が観測されるのに対し、発光特性についてはフェニル基の回転による無輻射失活により発光はほとんど観測されないことについて言及した。ポリビニルピロリドン (PVP) ナノ粒子などの分子運動が抑制される環境下において、発光量子収率が向上することについても説明した。一方で、フェニル基を酸素で架橋したマラカイトグリーン類縁体では、フェニル基の回転による無輻射失活が抑制され、発光量子収率が大幅に向上すること、ローダミンやヘテロ原子置換ローダミンがバイオイメージングなどの分野で広く利用されていることを説明した。また、ミヒラーケトンやマラカイトグリーンに共通する官能基としてアミノ基に着目し、アルキルアミノ基とアリールアミノ基の平面性や塩基性の違いが発光特性に影響を及ぼし、固体発光材料や外部環境応答性発光材料などの新しい発光材料の設計に重要であるという点について言及した。

第2章では、カルボニル基とボラン類の Lewis 酸-塩基相互作用を利用した、単一色素で複数の発光色を示すマルチカラー発光材料の開発をおこなった。ミヒラーケトン誘導体である 4,4'-ビス (ジフェニルアミノ) ベンゾフェノン (**1**) がトルエン溶液中で 484 nm の青色発光を、ケトン **1** と B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**2**) との会合体 (**3**) が 667 nm の赤色発光を、それぞれ示した。

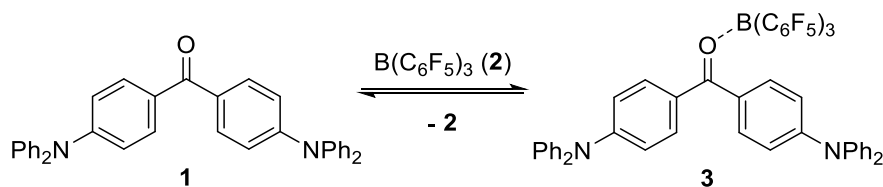


図 4-1. ミヒラーケトン誘導体 (**1**) とボラン (**2**)、及び会合体 (**3**) の構造式

カルボニル基とボランとの間には Lewis 酸-塩基相互作用が働いていることを <sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、<sup>11</sup>B NMR、IR を用いて確認し、Lewis 酸-塩基相互作用の制御による平衡移動により、発光色を制御できないか検討した。平衡の移動による発光色の変化は、溶液の濃度を変化させること、トルエンとヘキサンとの溶媒比率を変化させること、の2つの方法で検討した。溶液の濃度を変化させる方法では、



会合体の濃度が 0.10–2.0 mM の範囲内では、高濃度になるにしたがって 450 nm 付近の青色発光領域のピークの大きさは減少し、670 nm 赤色発光領域ピークの大きさが増加した。溶媒比率を変える方法では、トルエンとヘキサンとの混合比率が異なる溶媒で、初期濃度 0.10 mM になるように溶液を調製し、発光スペクトルを測定した。トルエンの割合が増加するにしたがって、450 nm 付近の強度が強くなった。一方で、ヘキサンの割合が増加すると、670 nm 付近の強度が強くなった。これはヘキサンの比率が増えるに従って会合体の溶解度が低下し凝集するため、カルボニル基とボランの相互作用が促進されるためと示唆された。以上の結果から、単一色素からの発光色を制御する方法は、平衡の制御が有効であることを示した。

また、平衡混合物をポリマーに混合させることにより、固体発光の発光色を制御した。ポリマー混合によって発光色が変化するメカニズムとしては、Lewis 塩基性官能基をもつポリマーに会合体を混合すると、ボランの一部がポリマーの Lewis 塩基性官能基と相互作用することでミヒラーケトン誘導体へ解離するため、ミヒラーケトン誘導体と会合体のスペクトルの重ね合わせによる発光色を観測できたためと考察した。Lewis 塩基性官能基をもつポリマーに担持した場合、平衡混合物の量の増加 (1.0–20 w/w%) にともなって、青色から赤色までの異なる発光色を観測した。ポリ酢酸ビニル (PVAc) をポリマーとして用いた場合には、平衡混合物の混合量を調節することで白色に近い発光を観察できた。以上の結果から、平衡混合物をポリマーに混合することは、固体においても平衡移動に基づいて様々な発光色を得ることができる効果的な手法であることを示した。

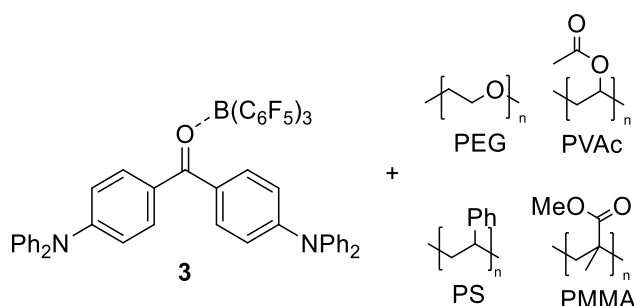


図 4-2. 会合体 **3** と混合したポリマー

また、化合物 **1** のドナー部位をジフェニルアミノ基の代わりにカルバゾリル基を導入した化合物 **6**、ジイソプロピルアミノ基を導入した化合物 **7**、ジフェニルアミノ基を 2 つから 1 つに減らした化合物 **8** をそれぞれ合成して光学物性を比較した。カルバゾリル基やイソプロピルアミノ基では、トルエン溶液中での 200 nm 以上の長波長シフトは観測されず、固体薄膜でのみ長波長シフトが観測された。これはドナー部位とアクセプター部位のねじれ構造に起因して、電子供与性が弱まっているためだと考えられる。一方、ジフェニルアミノ基を 1 つに減らした化合物 **8** では、ボランを添加した際の発光量子収率は、1.0% 以下にまで減少した。これは非対称構造による双極子モーメントの増加が熱的な失活につながるためだと考えられる。これらの結果から、2 つのジフェニルアミノ基を導入した化合物 **1** がマルチカラー発光や白色発光には有用であることを示した。

また、ジクロロメタン溶液中では化合物 **1** に  $B(C_6F_5)_3$  を添加した場合には、発光は消光されることを報告した。UV-vis 吸収スペクトルをトルエン溶液中の場合と比較すると、トルエン溶液中では観測されなかった、500 nm の長波長の吸収帯がジクロロメタン溶液中では観測されていた。これは  $B(C_6F_5)_3$  から化合物 **1** のジフェニルアミノ基への 1 電子移動によるラジカルイオンペアの形成が原因ではないかと現在のところ考えている。また、トルフルオロ酢酸 (TFA) や塩酸 (HCl) などの Brønsted 酸を添加した際の化合物 **1** の UV-vis 吸収スペクトルの変化を追跡した。Brønsted 酸を過剰量加えることで、550 nm の新しい吸収帯が UV-vis 吸収スペクトル上に観測された。これはカルボニル基がプロトン化されて、ジアリールヒドロキシメチルカチオンが発生したためだと考えられる。また、このときの発光スペクトルを測定すると、850 nm の近赤外領域に発光スペクトルが観測された。

第 3 章では、ジフェニルアミノ基が置換したマラカイトグリーン誘導体の近赤外発光とトリアリールメタノールの二重発光について報告した。ジフェニルアミノ基が 2 つ置換したトリアリールメタノール (**9b**) と、ジメチルアミノ基が 2 つ置換したトリアリールメタノール (マラカイトグリーン前駆体) (**9d**) をそれぞれ合成した。

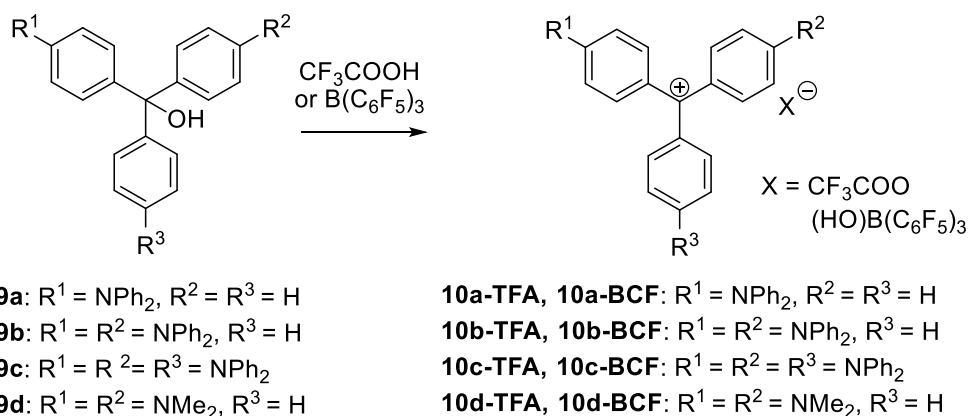


図 4-3. トリアリールメタノールとトリアリールメチルカチオンの構造式

アリールアミノ基とアルキルアミノ基の違いで、酸添加に対しての吸収スペクトルと発光スペクトルがどのように違うのか、について検討した。吸収スペクトルでは、x バンドと y バンドと呼ばれるマラカイトグリーンに特有の吸収帯が観測された。x バンドでは 60 nm、y バンドでは 30 nm の長波長シフトが観測された。これはジフェニルアミノ基の方がジメチルアミノ基よりも共役系が広いためであると考えられる。また、x バンドの吸収スペクトル強度は酸の添加量が増えるに従って増加し、ある一定の値で平衡に達するが、一定になるまでに必要な酸の添加量は、ジフェニルアミノ基が置換したものよりもジメチルアミノ基が置換したものの方が少なかった。トリフルオロ酢酸 (TFA) と  $B(C_6F_5)_3$  を比較したところ、 $B(C_6F_5)_3$  の方がより強力な酸であるため、x バンドの強度変化が一定になるまでに必要な量は少なく済んだ。次に、ジフェニルアミノ基の置換基の数が 1 つのトリアリールメタノール (**9a**) と 3 つのトリアリールメタノール

(9c) を合成した。x バンドの位置は、**10a-TFA**, **10a-BCF** が 540 nm、**10b-TFA**, **10b-BCF** が 680 nm、**10c-TFA**, **10c-BCF** が 640 nm となった。x バンドは励起状態では、中央の炭素原子の電子密度が高い。したがって、電子供与基が置換すると励起状態が不安定化するために短波長シフトする。x バンドの強度変化が一定になるまでに必要な酸の量は **9a**、**9b**、**9c** の順で少なかった。この結果は電子供与性が大きいとカチオンの熱力学的安定性が高いことを意味しており、過去の文献と一致する<sup>[46]</sup>。

表 4-1. **9a-9d** の極大吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) と吸光度の変化量が一定になるのに必要な酸の当量

化合物	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	TFA [当量]	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> [当量]
<b>9a</b>	380, 540	220	1.8
<b>9b</b>	450, 680	20	1.4
<b>9c</b>	640	8	1.1
<b>9d</b>	420, 620	3	1.1

トルエン溶液、固体薄膜、ポリスチレン薄膜中 (5.0 wt%) における発光スペクトルでは、いずれにおいても、840–950 nm の最大発光波長をもつ近赤外発光が観測された。酸の違いによる発光特性の違いを比較すると、TFA を用いた場合よりも B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> を用いた場合の方が相対量子収率は高いものが多かった。B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> が立体的にかさ高く、濃度消光やフェニル基の回転などの無輻射失活を抑制できるためと考えられる。ボラン B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> を用いた場合の相対量子収率は、ポリスチレン薄膜中、固体薄膜、トルエン溶液中の順番で高かった。溶液中でのフェニル基の回転が固体中で抑制されるためと考えられる。ポリスチレン薄膜中で全ての化合物を比較すると、相対量子収率は **10c-BCF**>**10c-TFA**>**10b-BCF**>**10b-TFA**>**10a-BCF**~**10a-TFA** の順番で高かった。ジフェニルアミノ基のかさ高さや、カウンターアニオンのかさ高さを考慮すると、ジフェニルアミノ基の置換数が多く、カウンターアニオンが立体的に大きい **10c-BCF** の相対量子収率が高くなったと考えられる。なお、同じ条件で測定したマラカイトグリーンでは、発光は見られなかった。TD-DFT 計算では、ジフェニルアミノ基が 3 つ置換したトリアリールメチルカチオンの近赤外発光は HOMO-LUMO ( $\lambda_{\text{cal}} = 713$  nm) 遷移と HOMO-1-LUMO ( $\lambda_{\text{cal}} = 1100$  nm) 遷移に帰属された。

表 4-2. ポリスチレン薄膜中の発光波長 ( $\lambda_{\text{em}}$ ) と相対量子収率 ( $\Phi_{\text{F}}$ )

化合物	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\Phi_{\text{F}}$ [%])	化合物	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\Phi_{\text{F}}$ [%])
<b>10a-TFA</b>	840–950 (0.07)	<b>10a-BCF</b>	840–950 (0.05)
<b>10b-TFA</b>	840–950 (0.71)	<b>10b-BCF</b>	840–950 (0.86)
<b>10c-TFA</b>	840–950 (1.02)	<b>10c-BCF</b>	851 (2.25)
<b>10d-TFA</b>	検出不可	<b>10d-BCF</b>	検出不可

また、前駆体であるジフェニルアミノ基が置換したトリアリールメタノールは、トルエン溶液と固体粉末で異なる発光スペクトルを与えた。トルエン溶液中ではジフェニルアミノ基の置換数にかかわらず、同じ波長の発光スペクトルを与えたのに対し、固体粉末状態の **9b** と **9c** では 2 つの異なる発光帯が観測される二重発光が観測された。短波長側のピークはトリフェニルアミノ基由来の発光と考えられる。固体状態でのみ観測される長波長側の発光の発光メカニズム

を調べるため、ヒドロキシ基をメトキシ基に置換した化合物やジフェニルアミノ基の代わりにカルバゾリル基を導入した化合物を合成したところ、長波長側の発光スペクトル強度は減少したことから、トリアリールメタノールの二重発光はヒドロキシ基やジフェニルアミノ基を介した分子間相互作用が鍵になっていると考えられる。

表 4-3. **9a-9c** のトルエン溶液の発光と固体状態の二重発光

化合物	$\lambda_{em}$ [nm] ( $\Phi_f$ ) トルエン溶液中	$\lambda_{em}$ [nm] ( $\Phi_f$ [%]) 固体状態
<b>9a</b>	364 (0.09)	369 (5.1)
<b>9b</b>	363 (0.08)	376, 449 (4.6)
<b>9c</b>	363 (0.09)	512 (4.7)

まとめると、第2章では、ミヒラーケトン誘導体と  $B(C_6F_5)_3$  およびそれらの会合体との平衡を利用したマルチカラー発光材料で青色、赤色、白色といった発光を溶液中およびポリマー薄膜混合状態で達成した。第3章では、マラカイトグリーン誘導体の溶液中、固体薄膜、ポリスチレン薄膜中における近赤外発光と前駆体であるトリアリールメタノールの固体状態の二重発光を報告した。これらの分子は、その構造が70年以上前から知られている古典的色素でありながら、現在でもその類縁体が合成され研究が行われている。その中でも、固体発光や白色発光、近赤外発光は達成が困難であり、報告例が少なかった。以上の研究により、ジアルキルアミノ基をジアリールアミノ基に変更するというシンプルな手段により、固体発光や白色発光、近赤外発光を達成できた。

以上の研究で得られた知見から、今後の期待される展望を考察する。第2章で述べた単一分子によるマルチカラー発光・白色発光は、複数の色素を必要とせず製造コストの削減につながるため、有機EL分野での応用が期待される。第3章で述べた近赤外発光は、生体透過性が高い発光であるため、バイオイメージングの分野での応用が期待される。1-7で言及したように、マラカイトグリーンはフェニル基を架橋することで量子収率の大幅な向上が期待できる。一般的に、高い量子収率と近赤外発光の両立は困難であるが、本論文から得られた知見と組み合わせれば、高い量子収率と近赤外発光の両立、およびその特性を活かしたバイオイメージングへの応用が期待できる。

NMR チャートと理論計算詳細データ  
 NMR チャート (第2章)

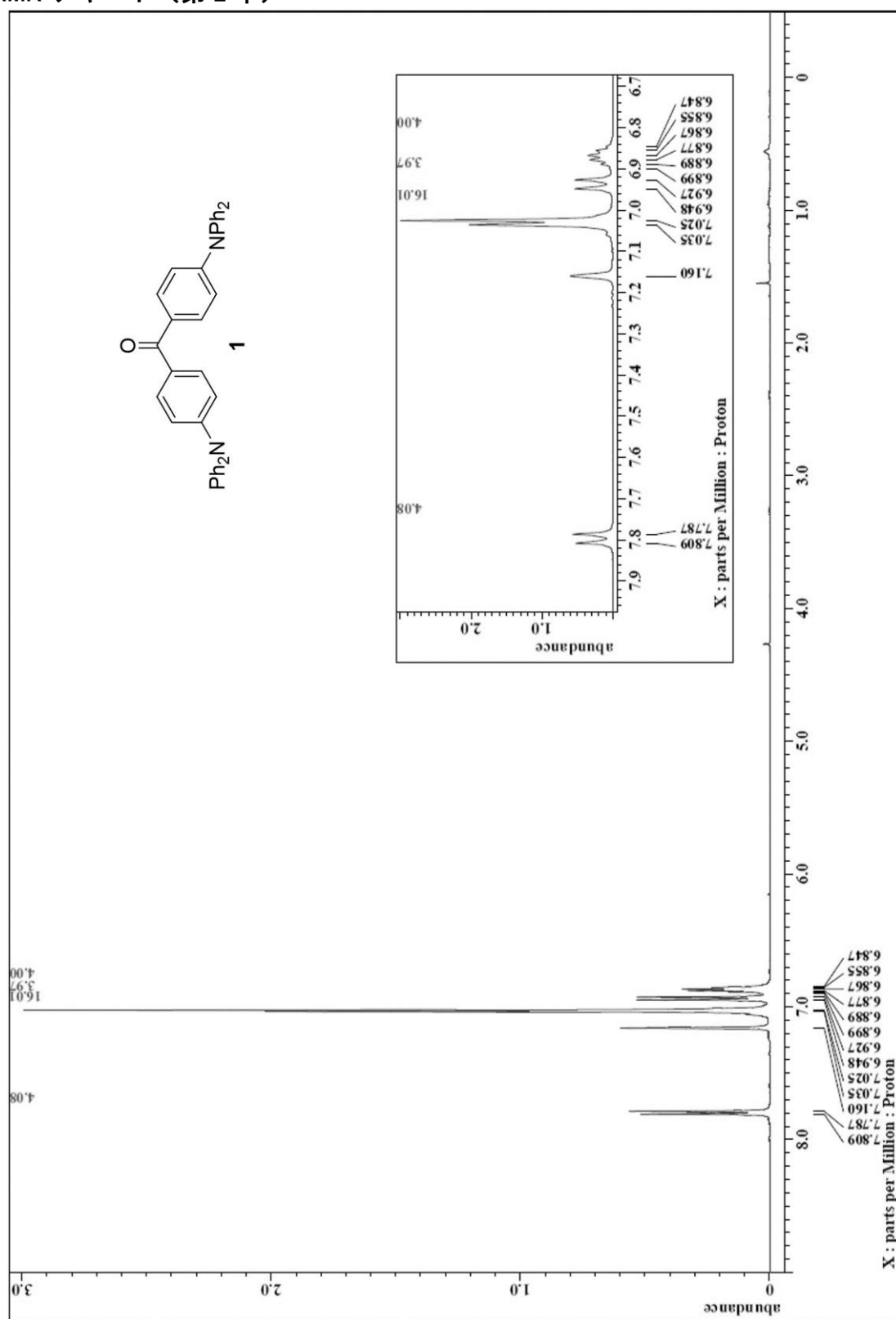


図 S1.  $\text{C}_6\text{D}_6$  中の化合物 1 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

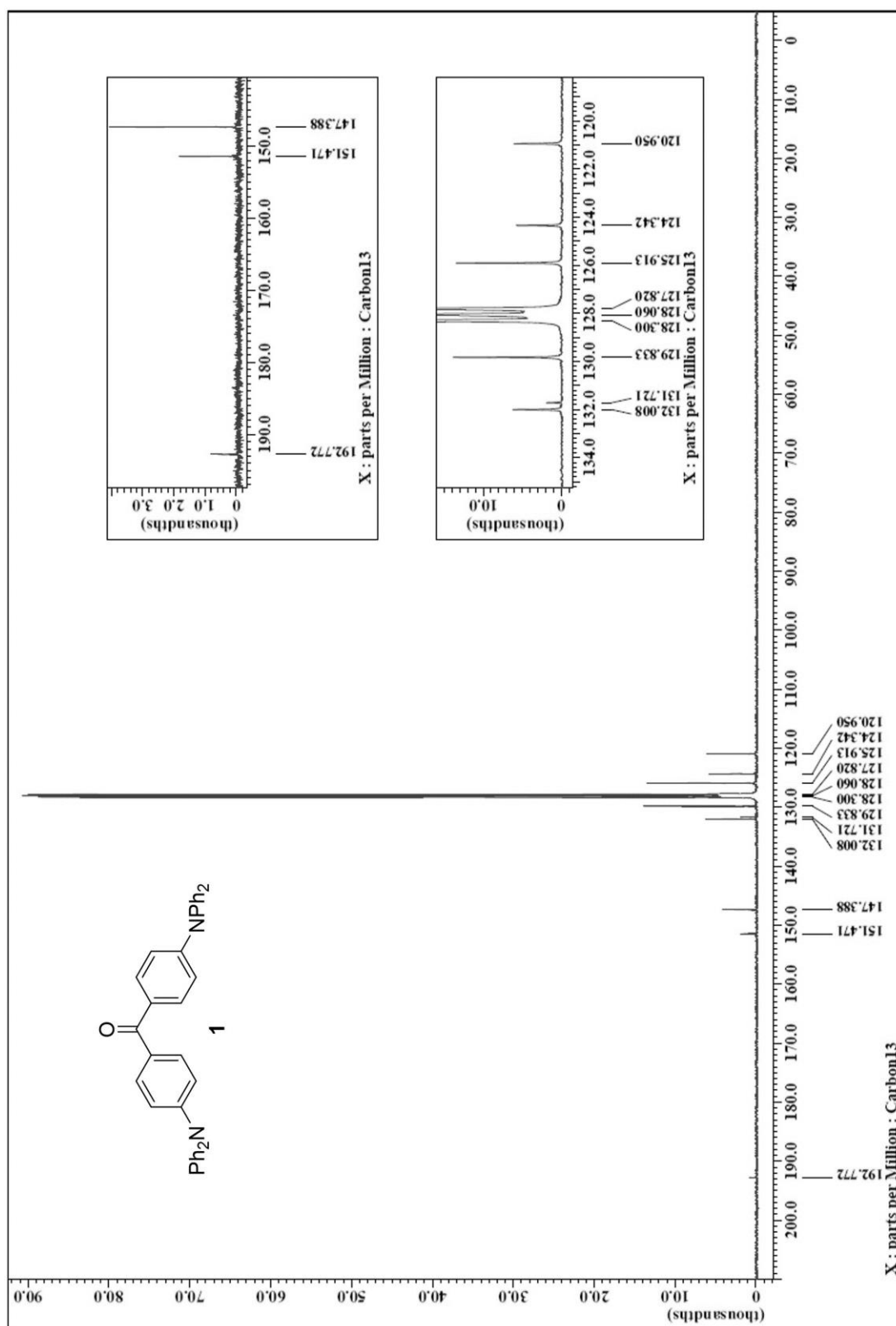


図 S2. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 中の化合物 **1** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル

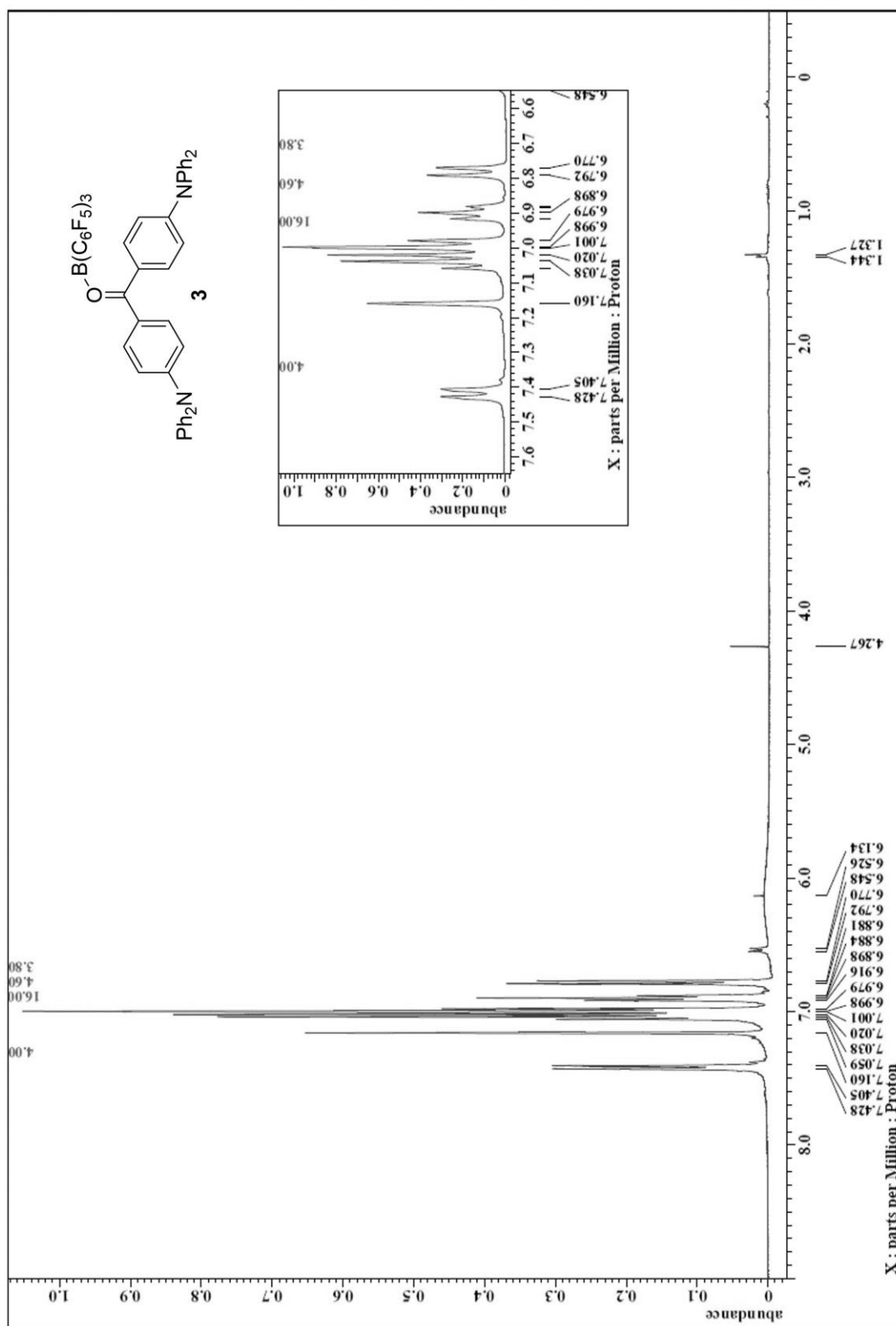


図 S3. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 中の化合物 **3** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

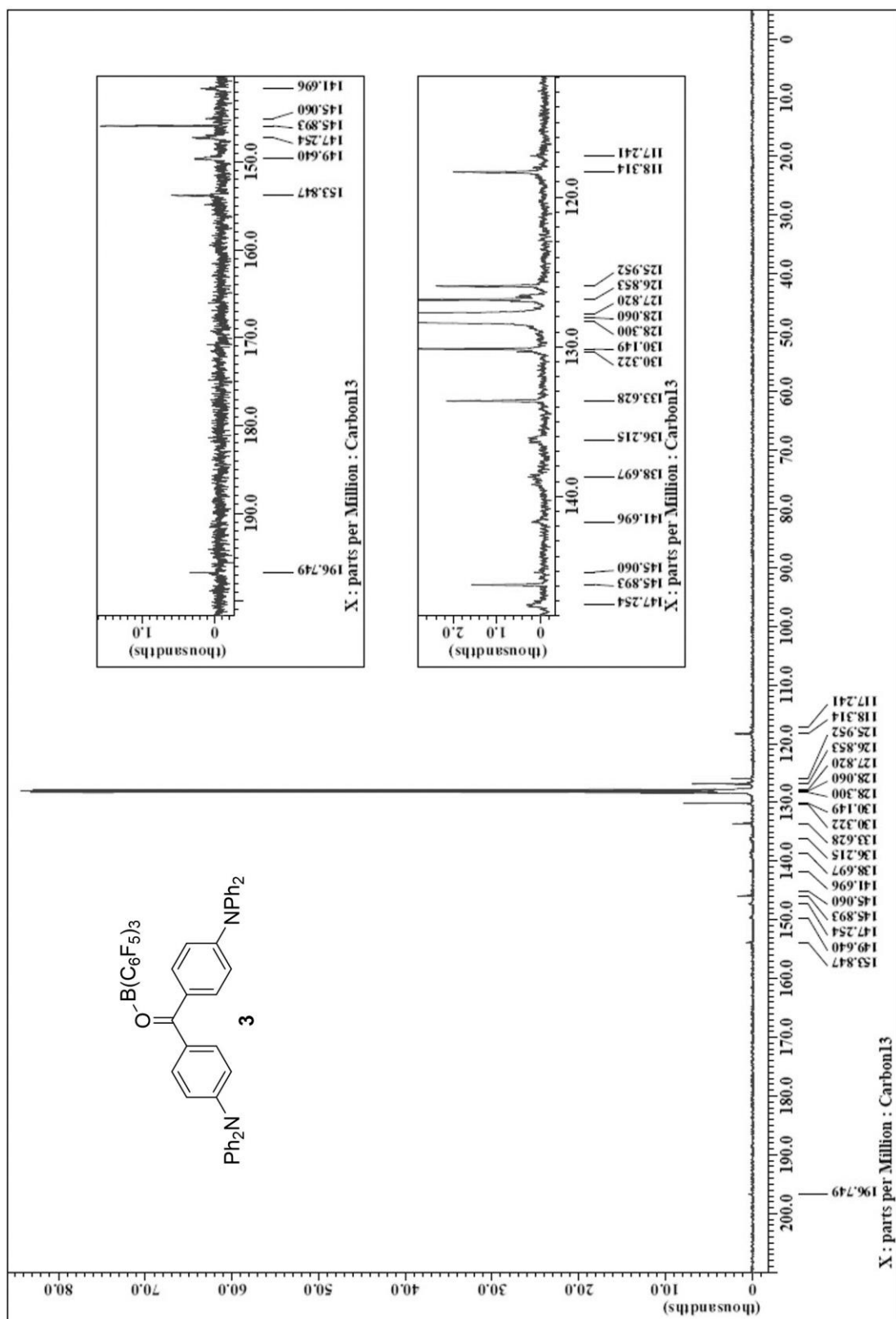


図 S4.  $C_6D_6$  中の化合物 **3** の  $^{13}C$  NMR スペクトル



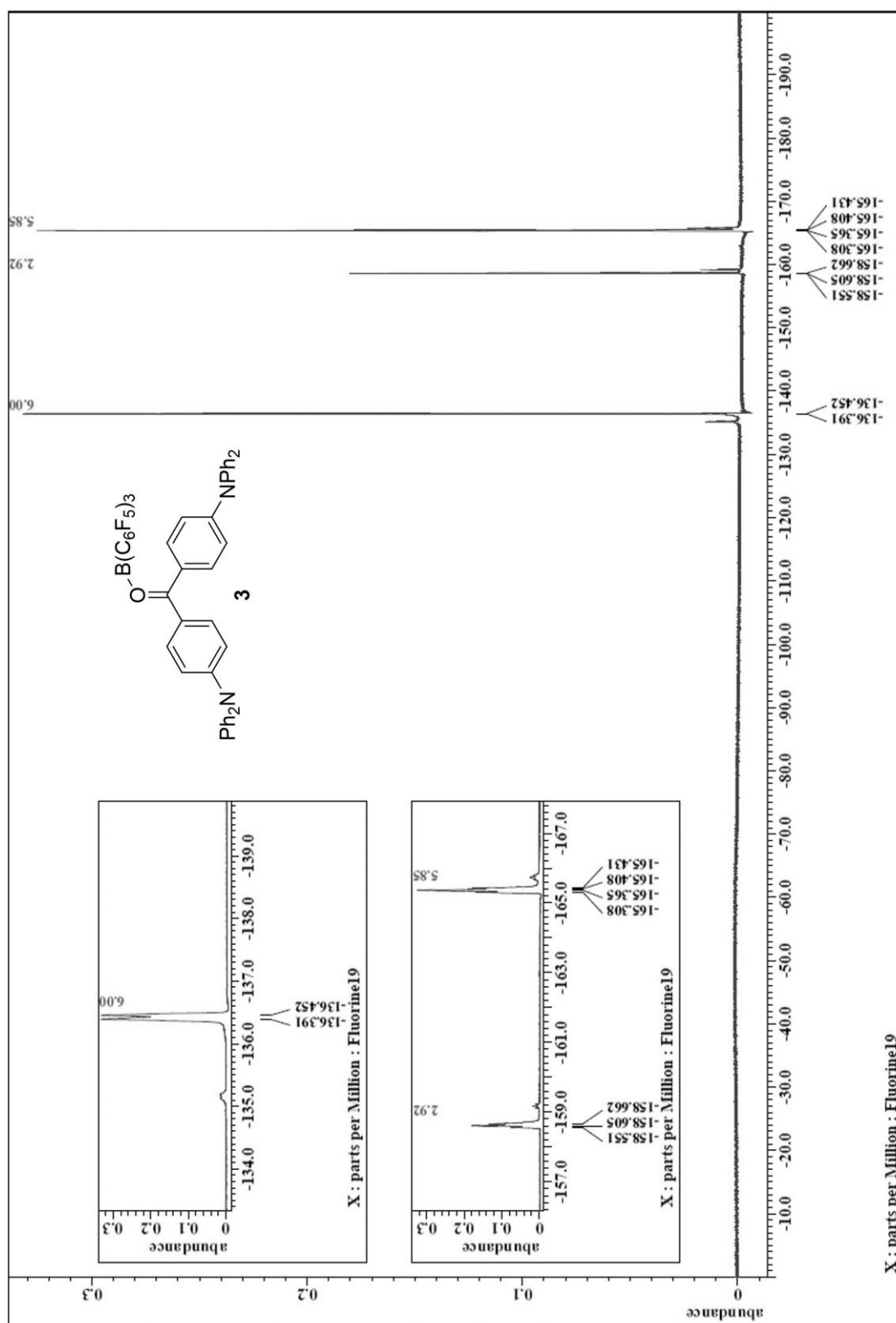


図 S5. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 中の化合物 **3** の <sup>19</sup>F NMR スペクトル

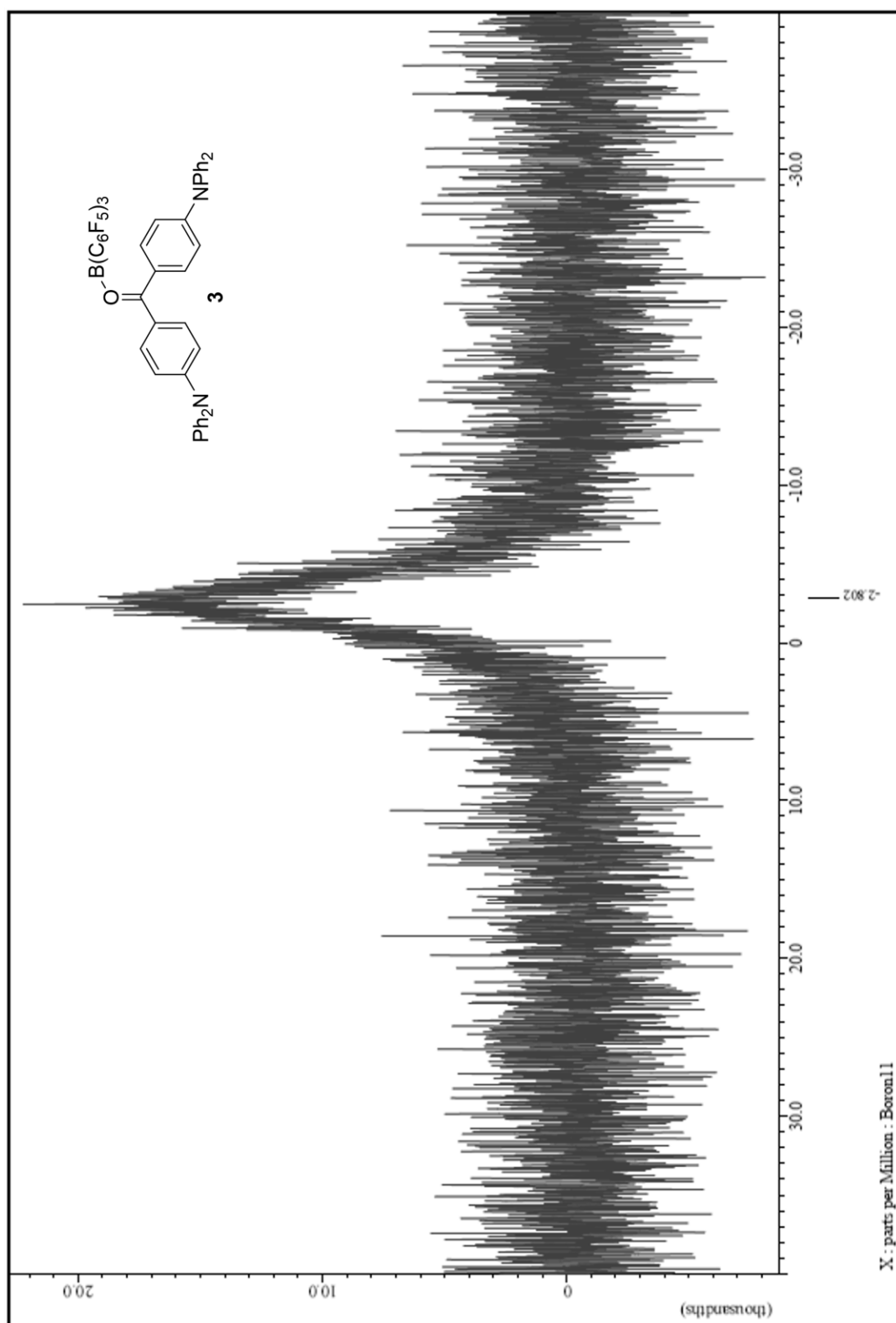


図 S6. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 中の化合物 **3** の <sup>11</sup>B NMR スペクトル

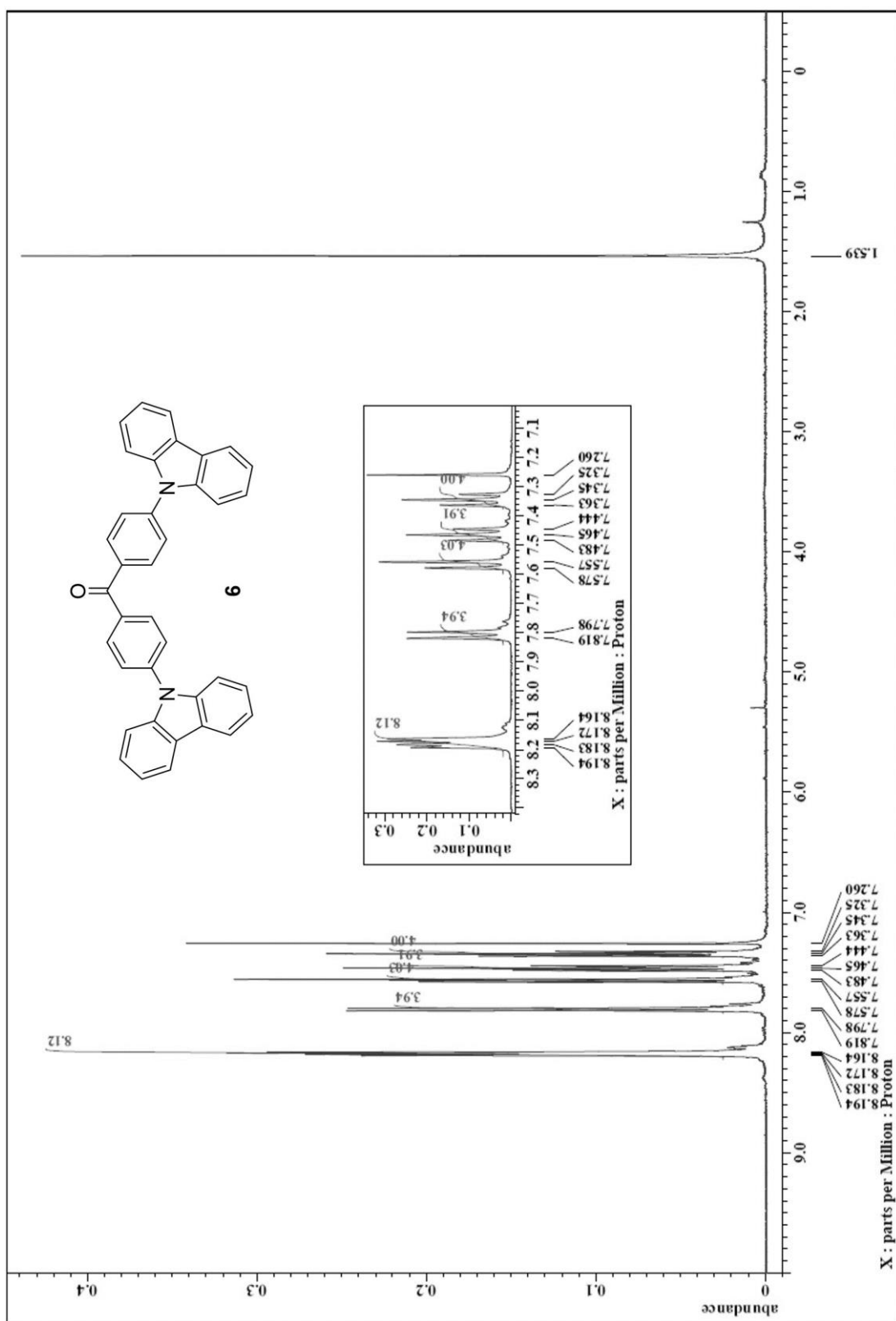


図 S7.  $\text{CDCl}_3$  中の化合物 **6** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル

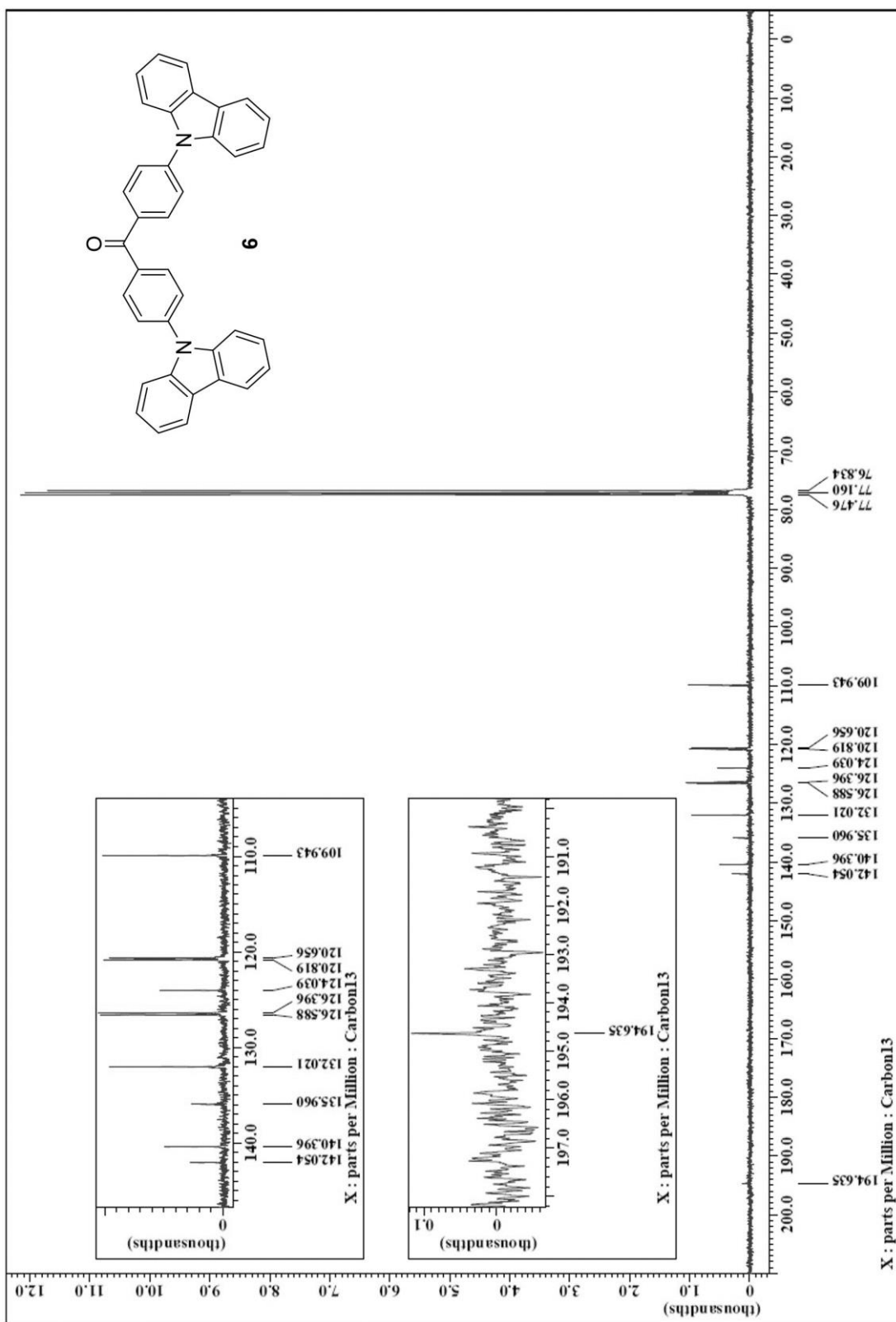


図 S8. CDCl<sub>3</sub> 中の化合物 6 の <sup>13</sup>C NMR スペクトル

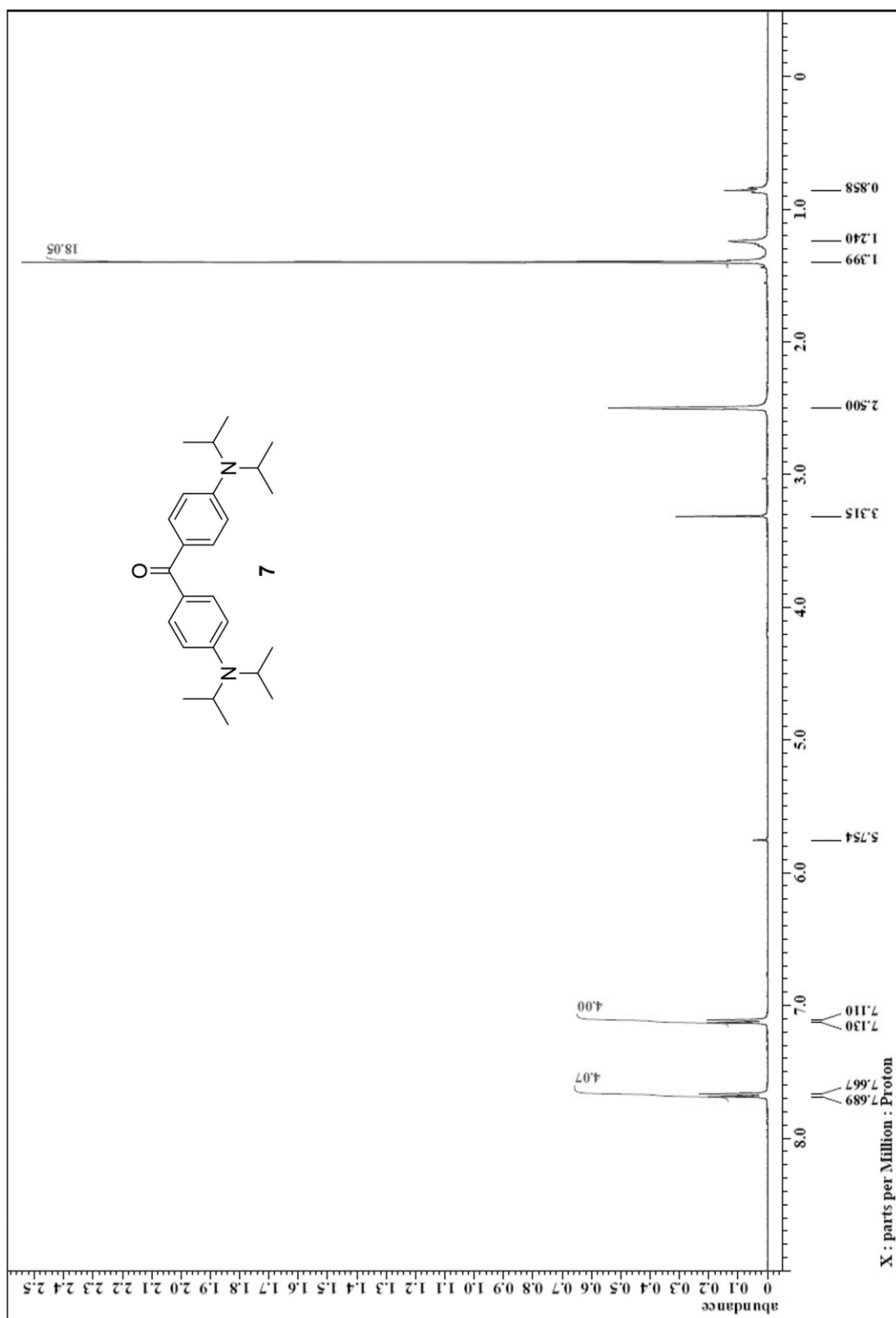


図 S9. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中の化合物 7 の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

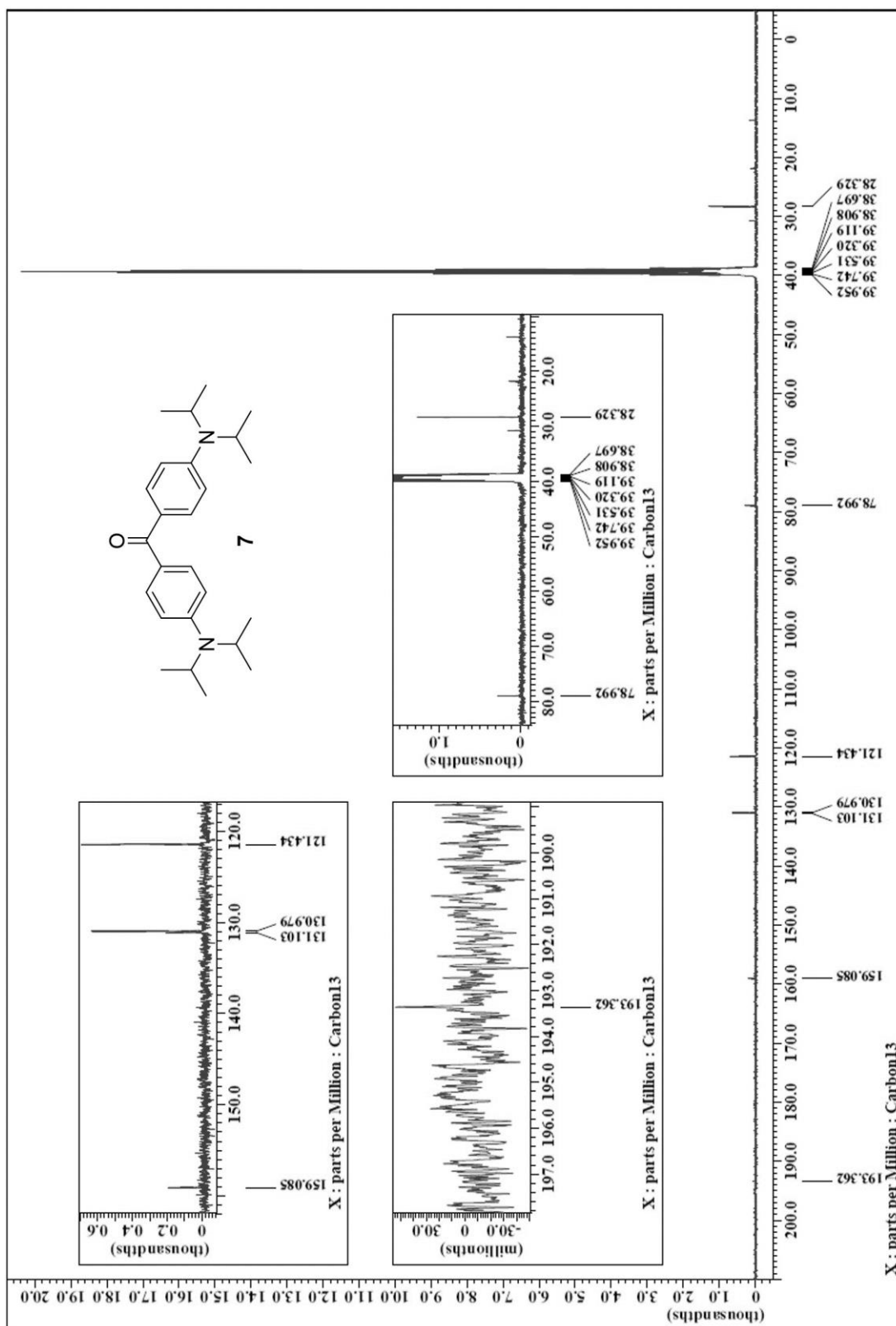


図 S10. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中の化合物 7 の <sup>13</sup>C NMR スペクトル

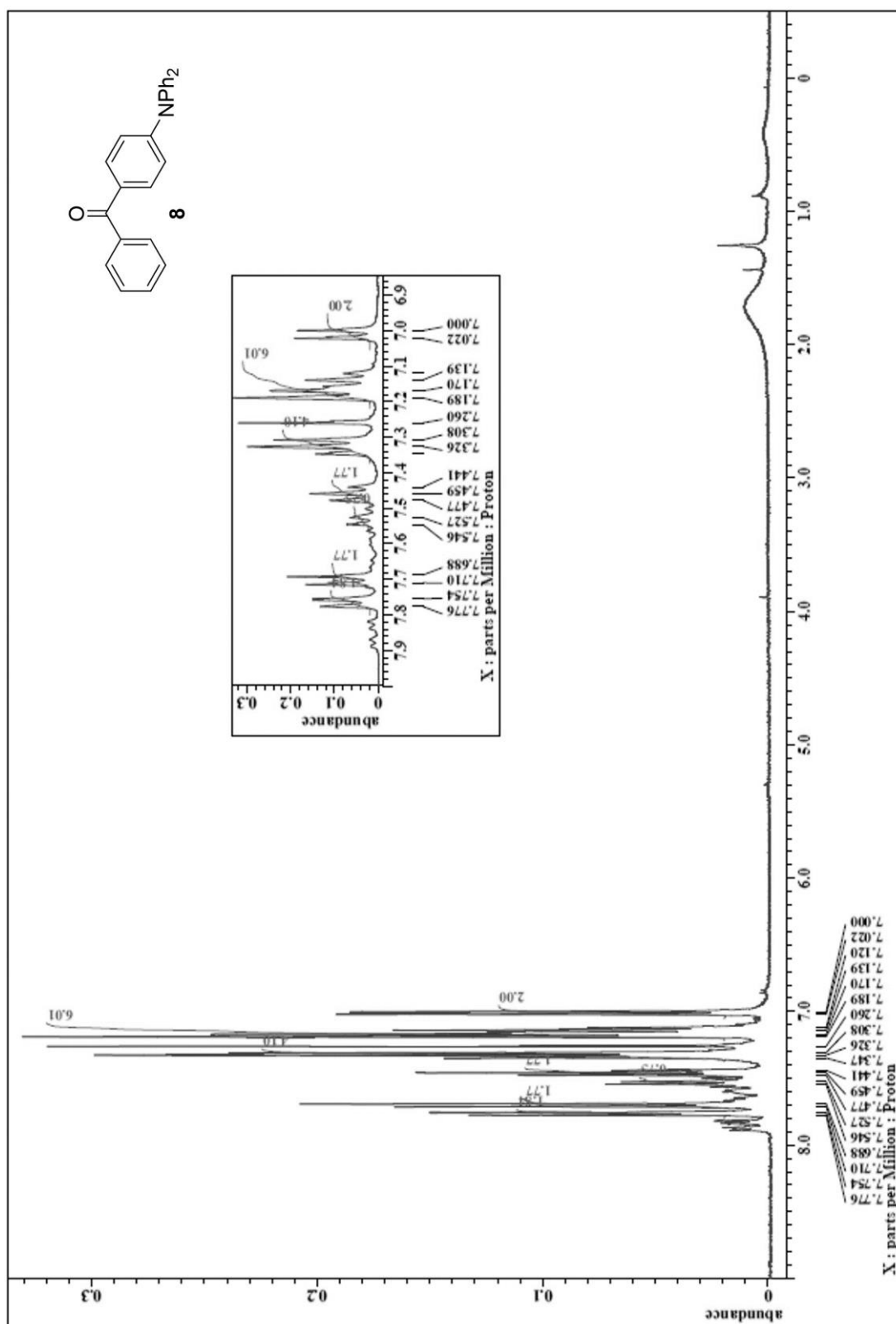


図 S11. CDCl<sub>3</sub> 中の化合物 **8** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

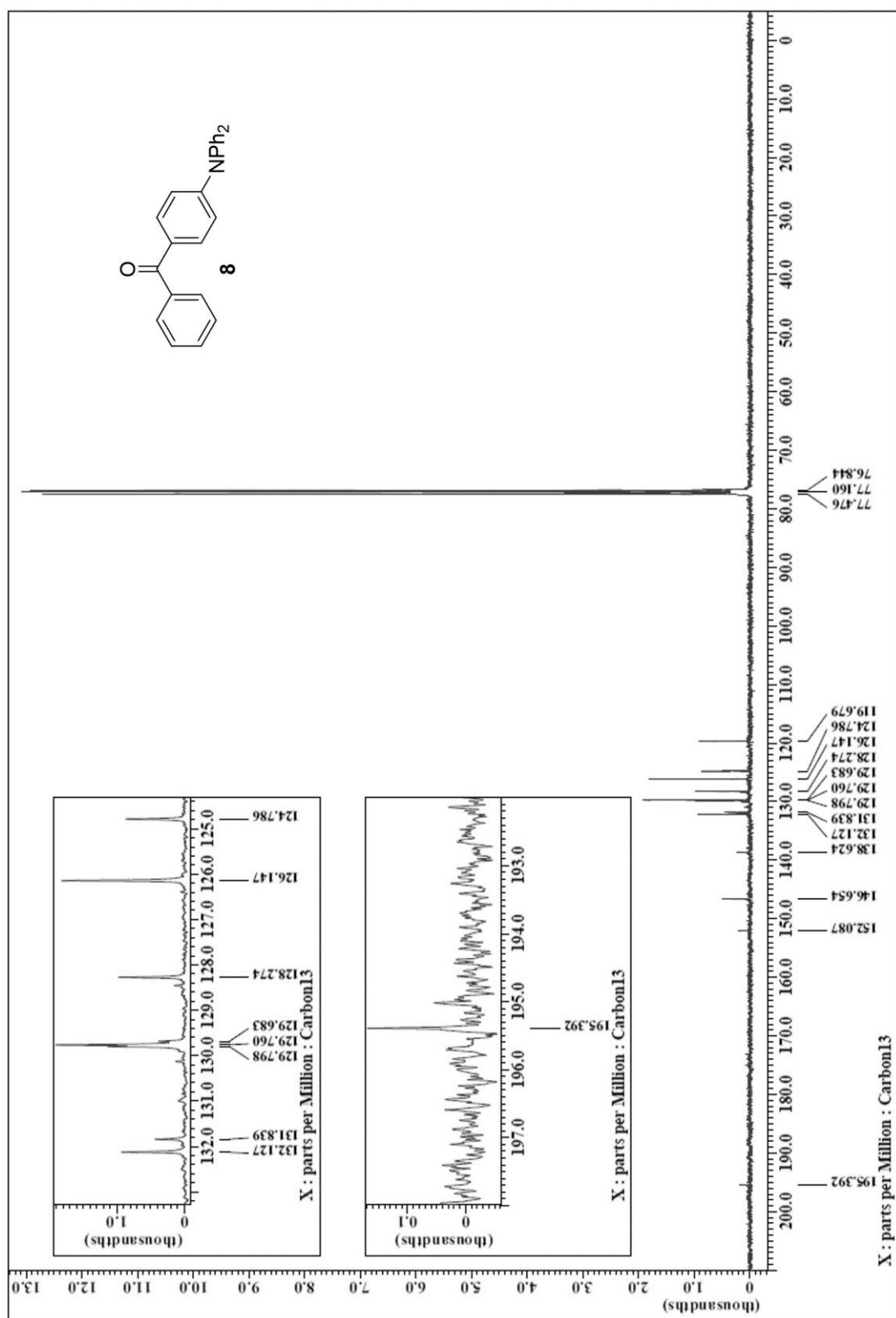


図 S12. CDCl<sub>3</sub> 中の化合物 **8** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル



NMR チャート (第 3 章)

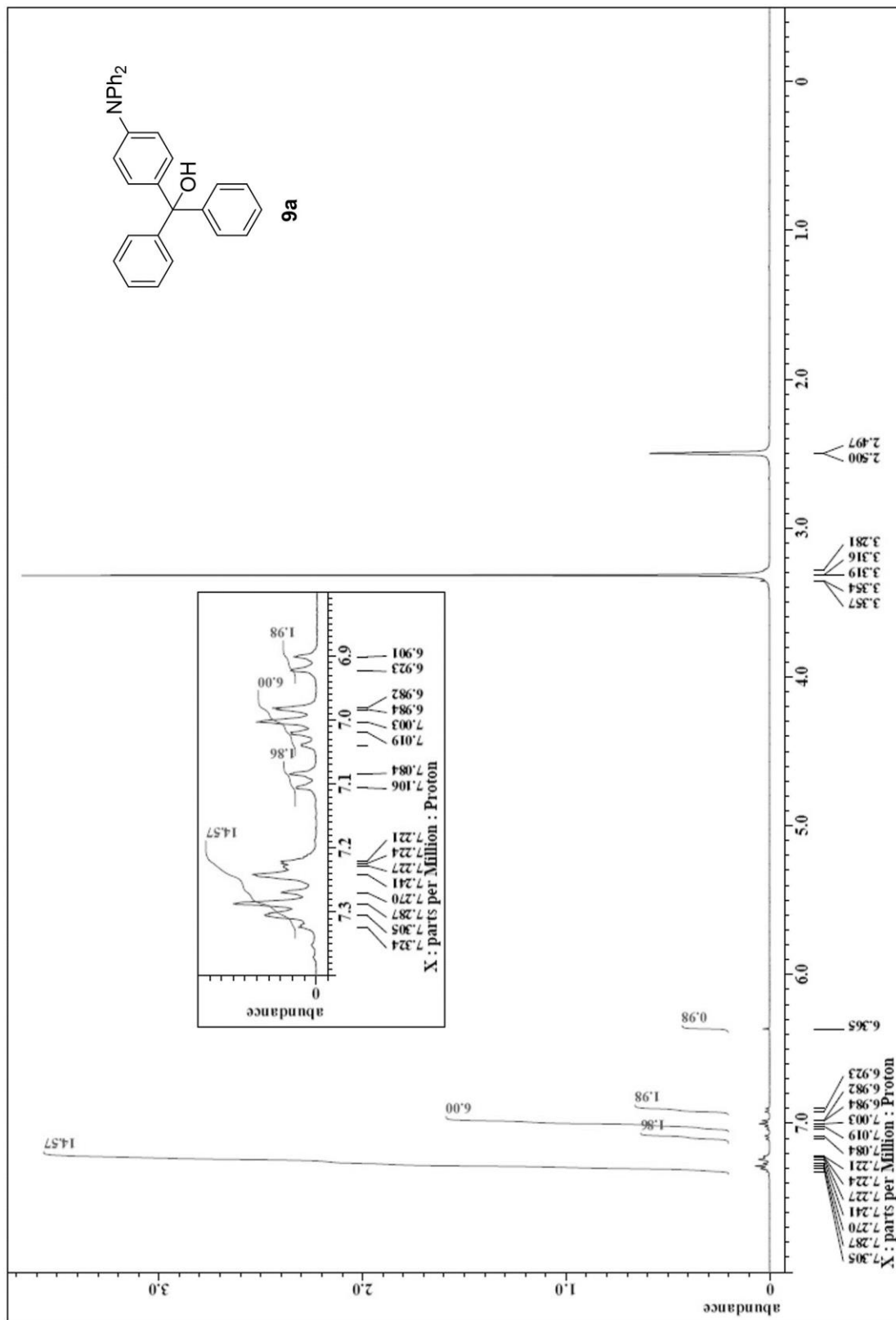


図 S13. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中の **9a** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

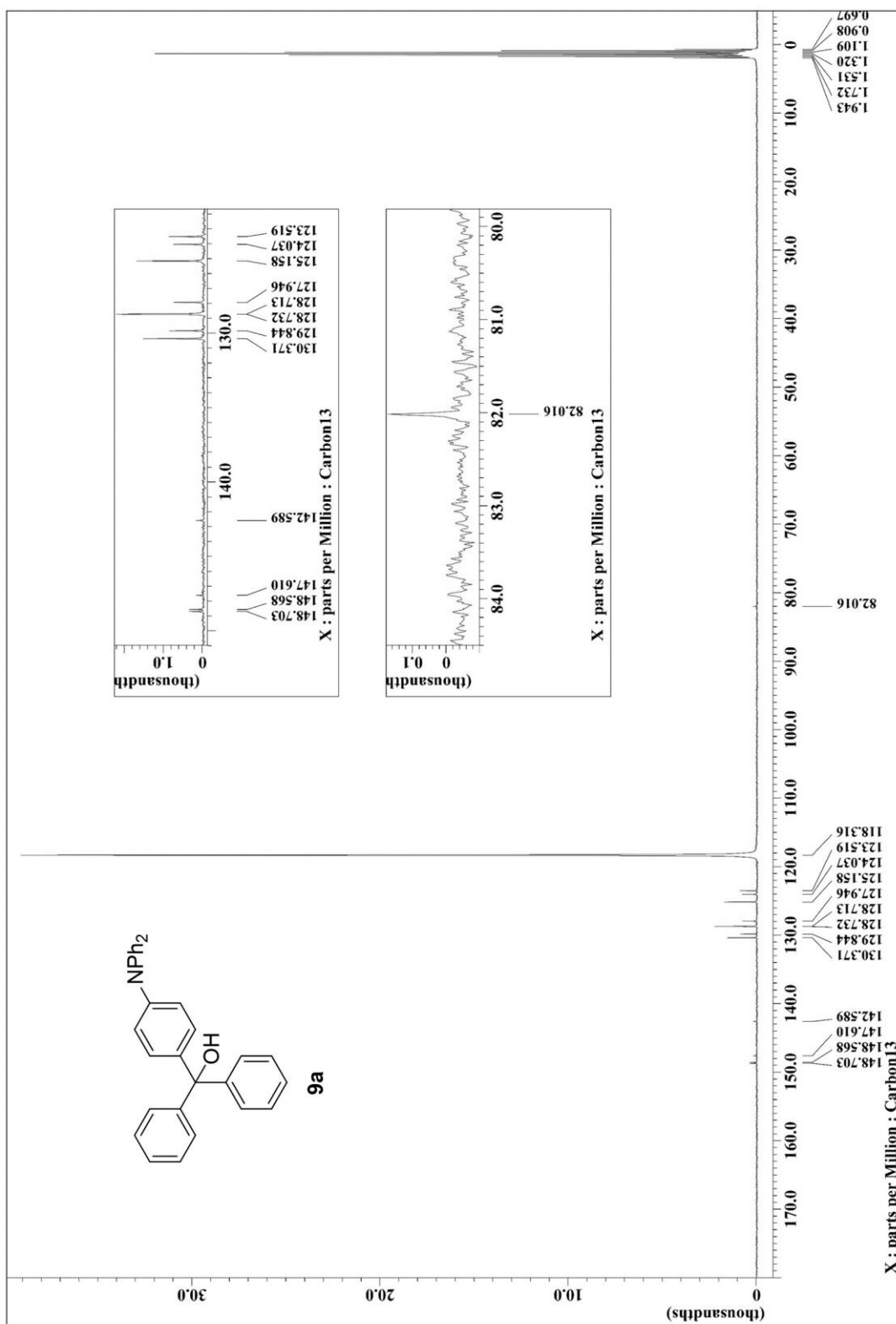


図 S14. CD<sub>3</sub>CN の **9a** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル



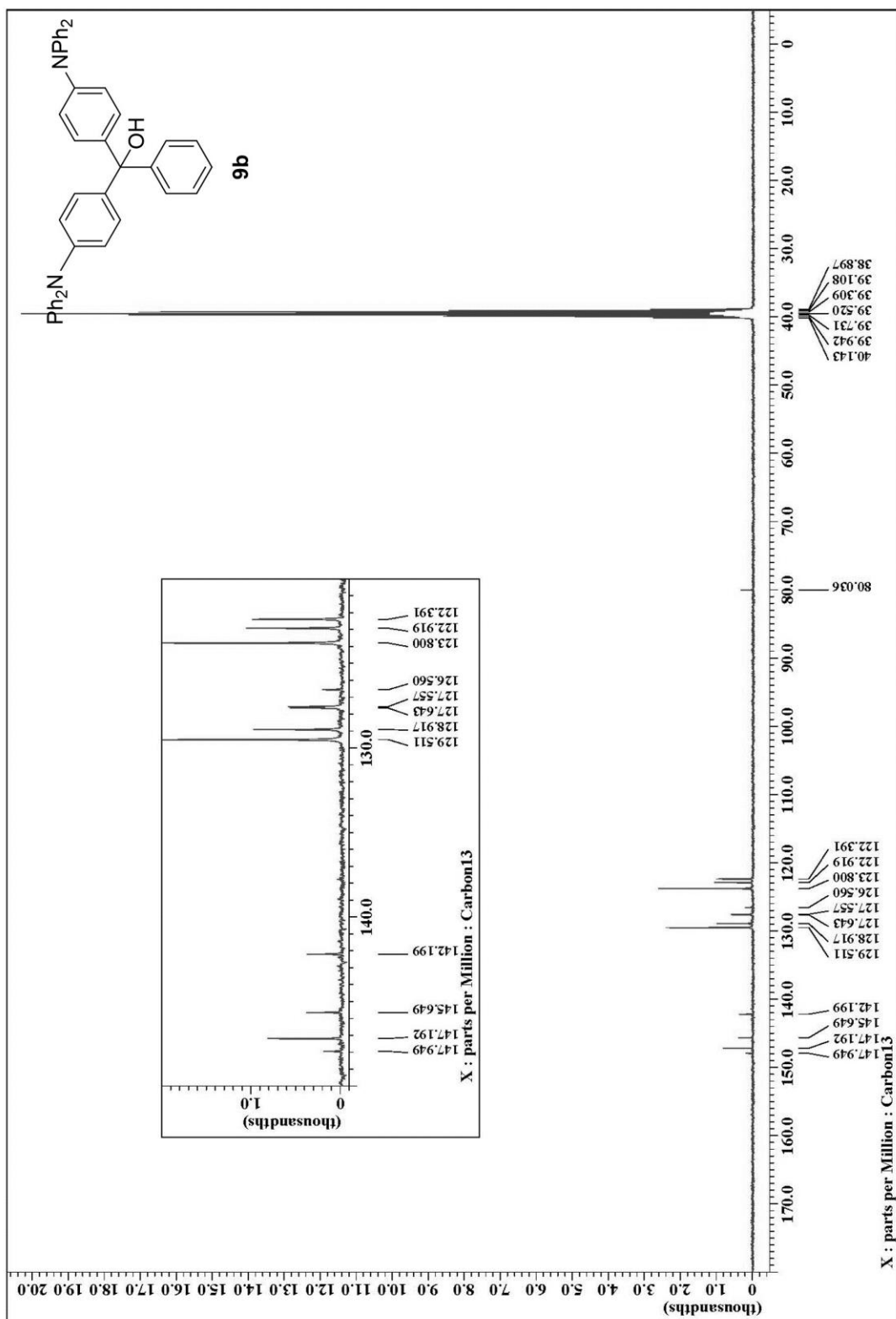


図 S16. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中の **9b** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル

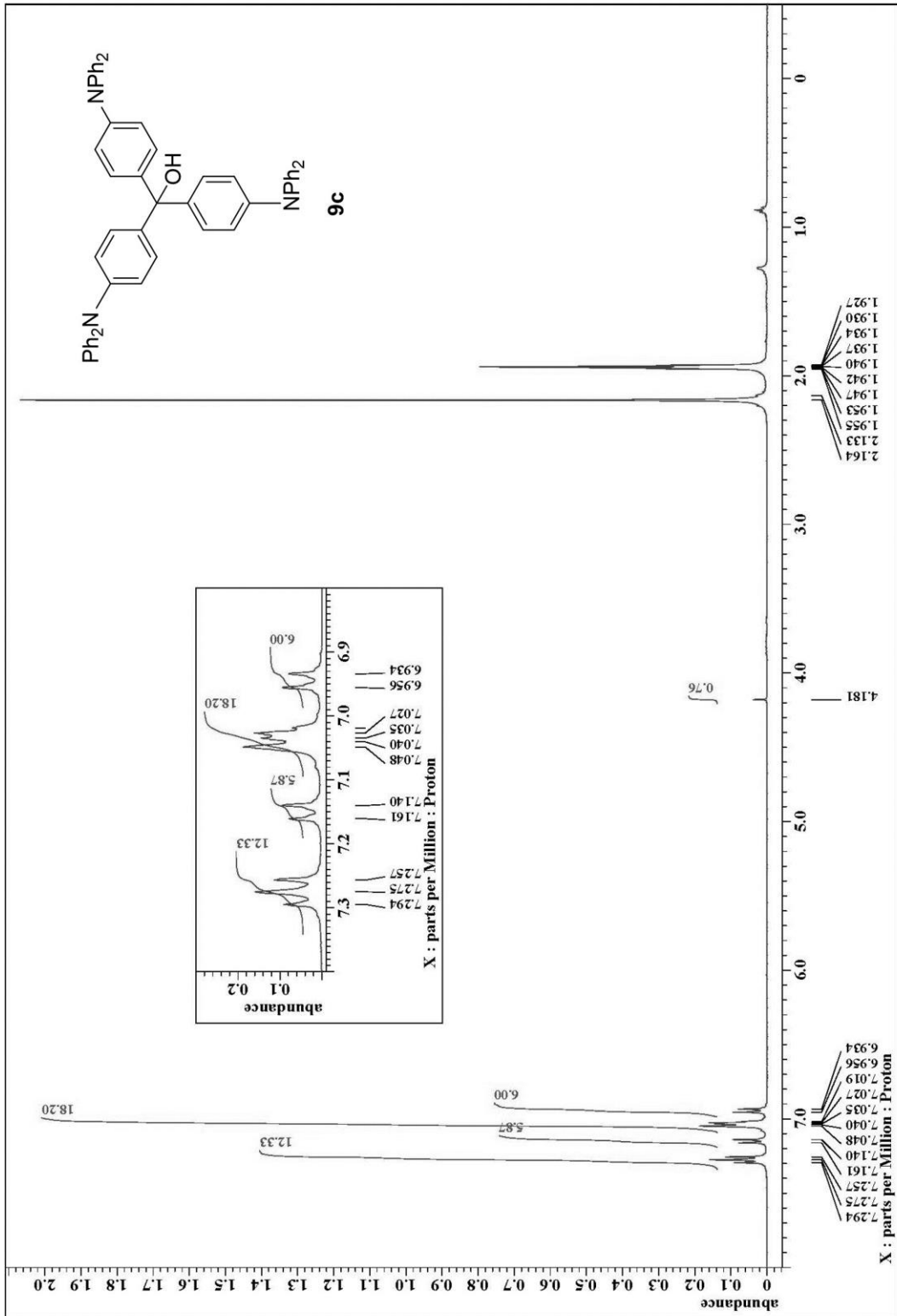


図 S17.  $\text{CD}_3\text{CN}$  中の **9c** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

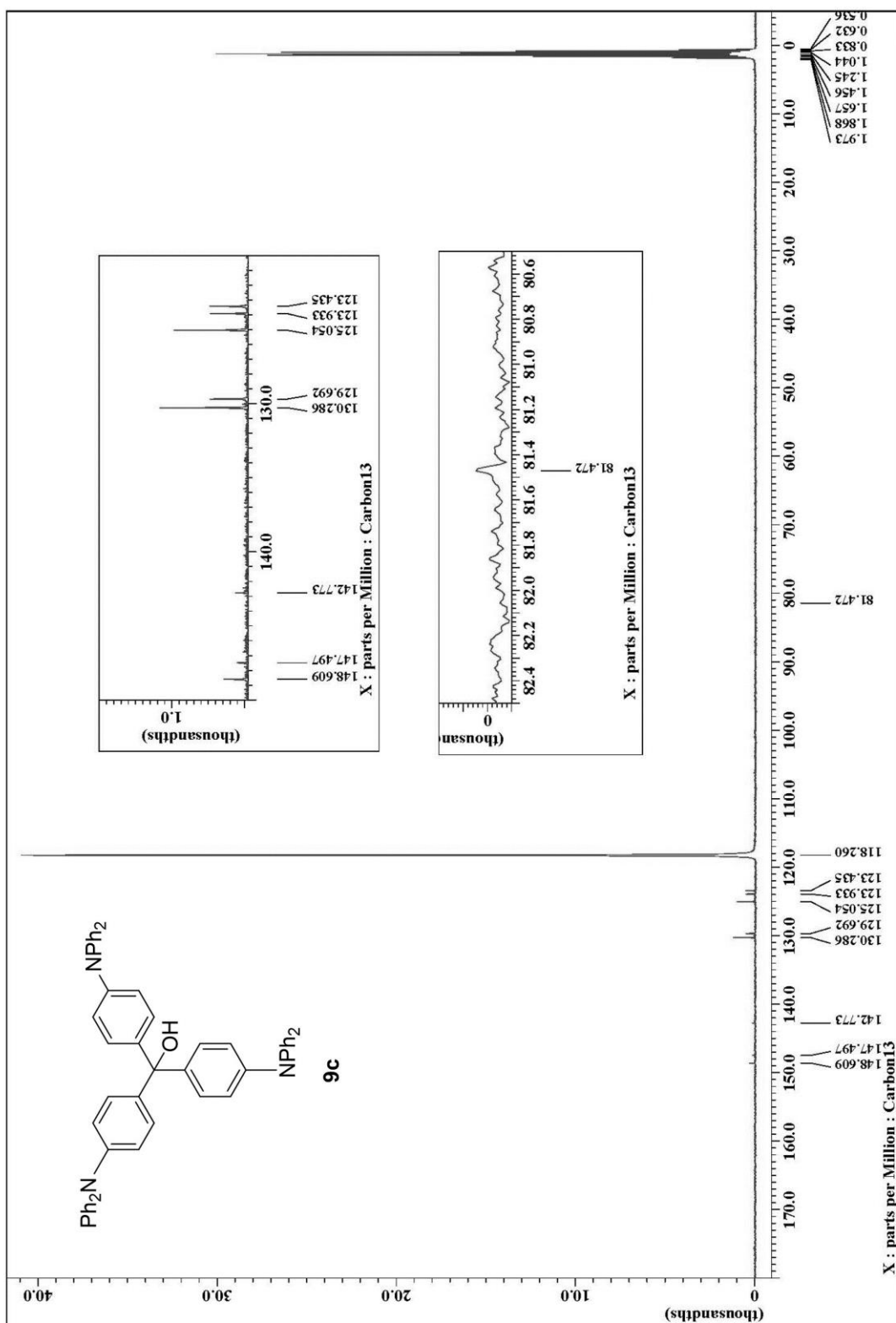


図 S18. CD<sub>3</sub>CN 中の **9c** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル

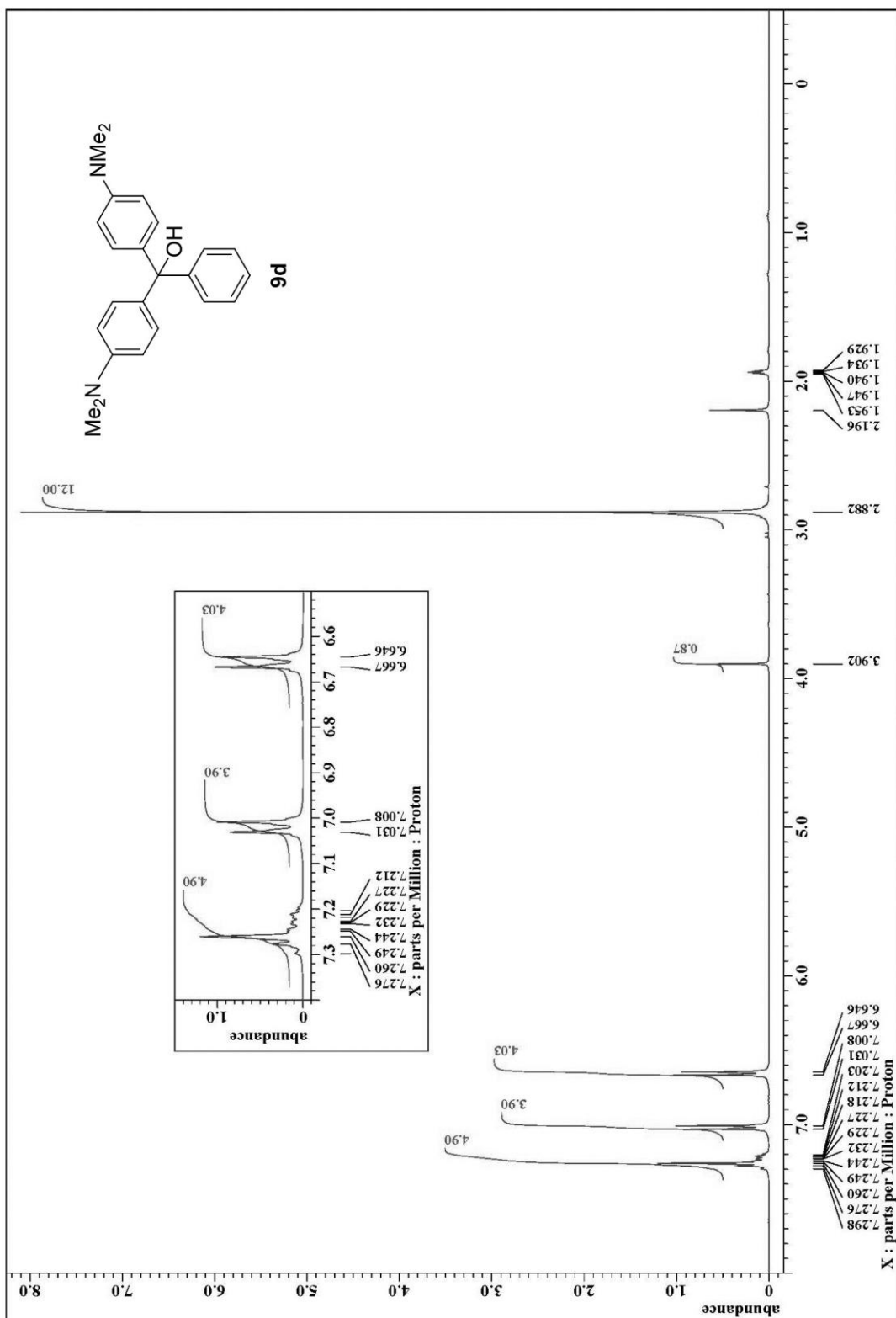


図 S19. CD<sub>3</sub>CN 中の **9d** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

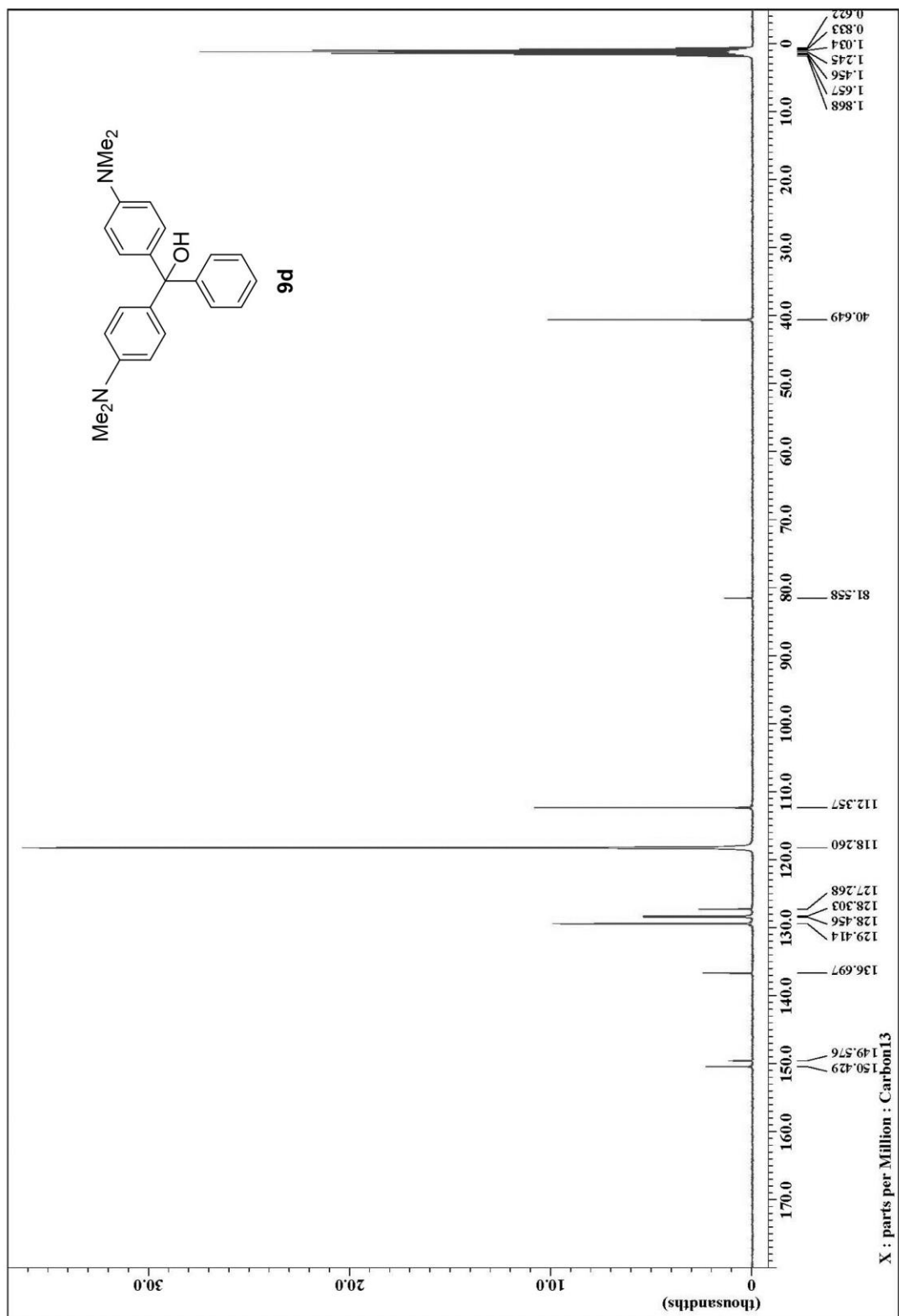


図 S20. CD<sub>3</sub>CN 中の **9d** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル



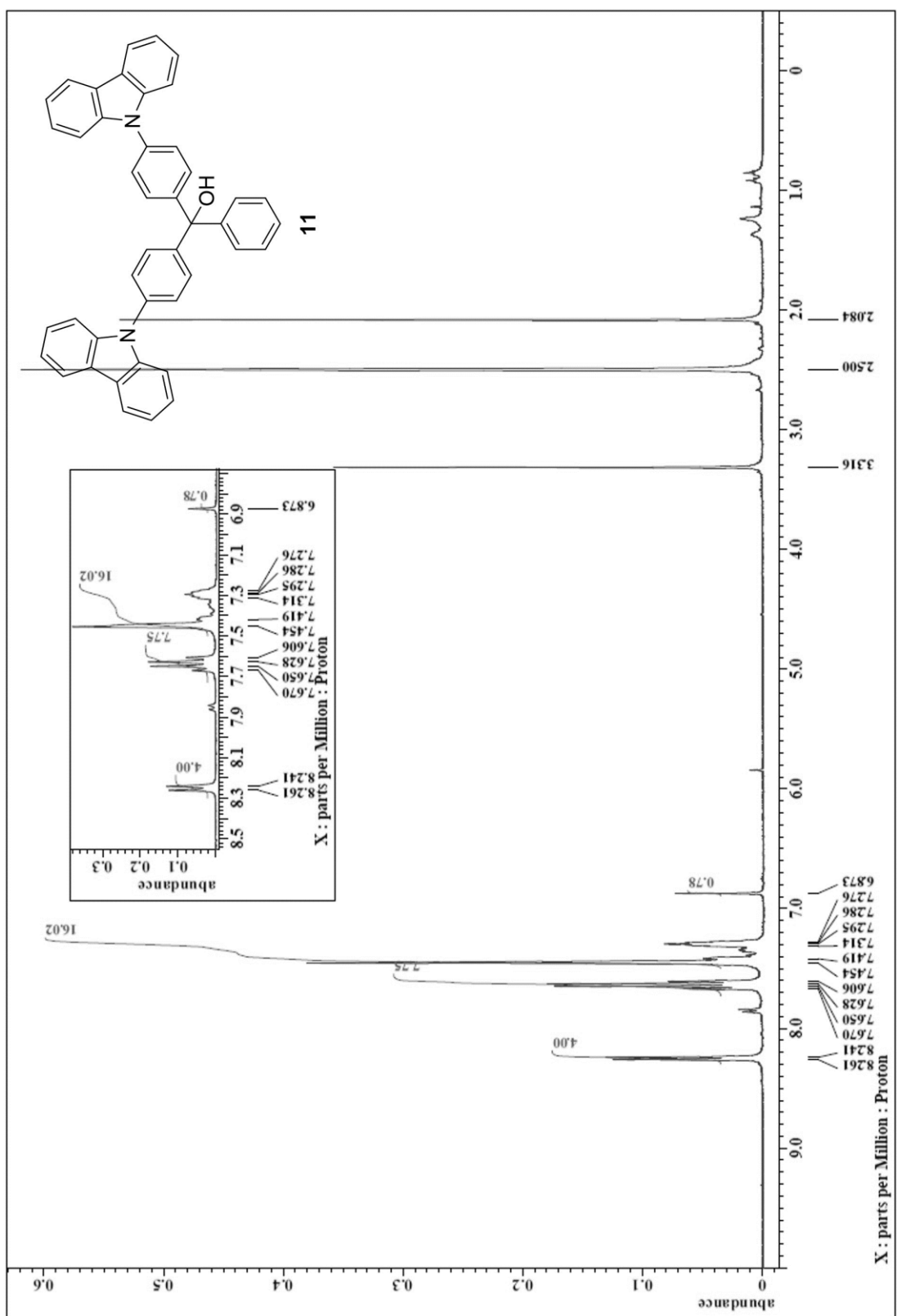


図 S21. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中の **11** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

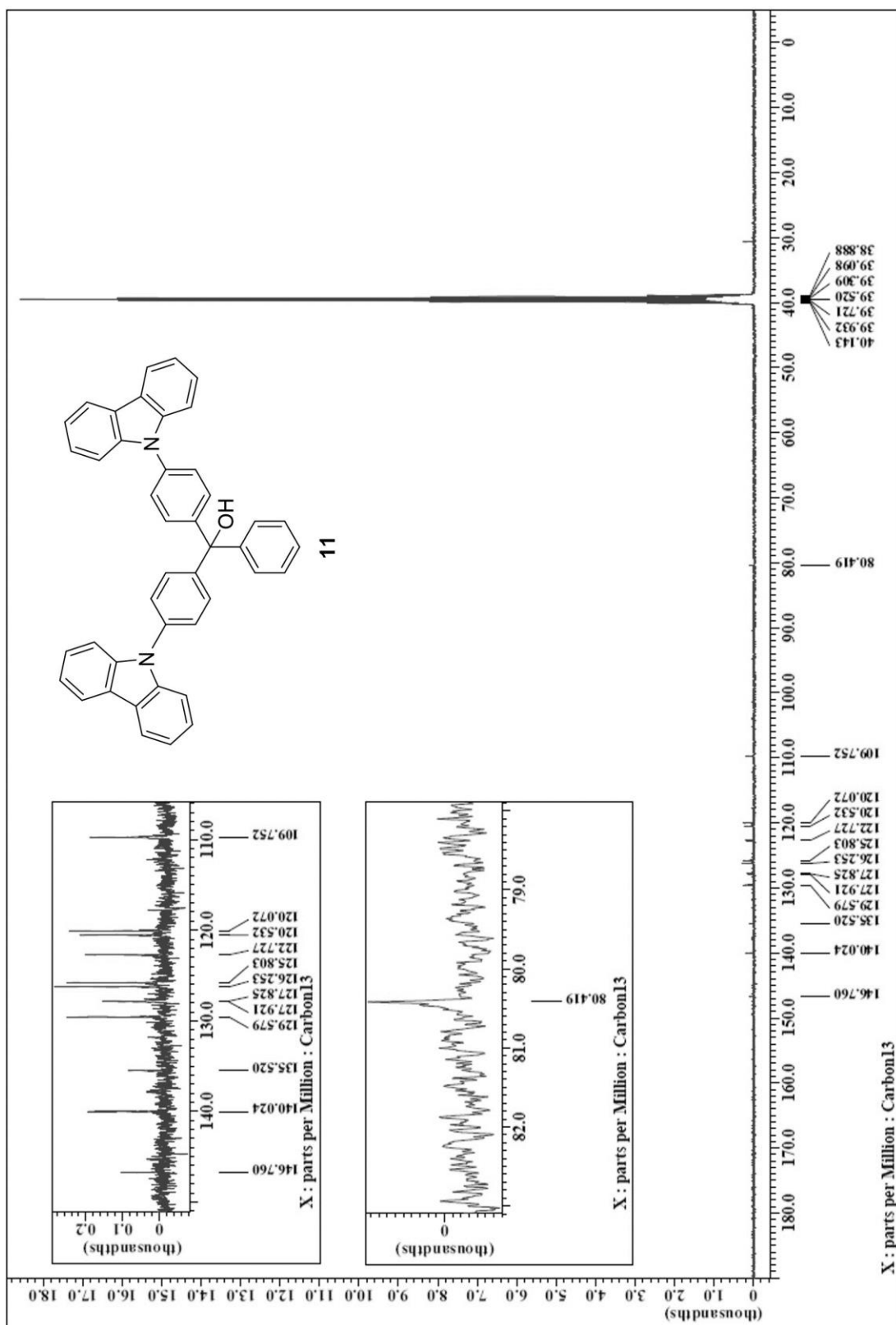


図 S22. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中の **11** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル

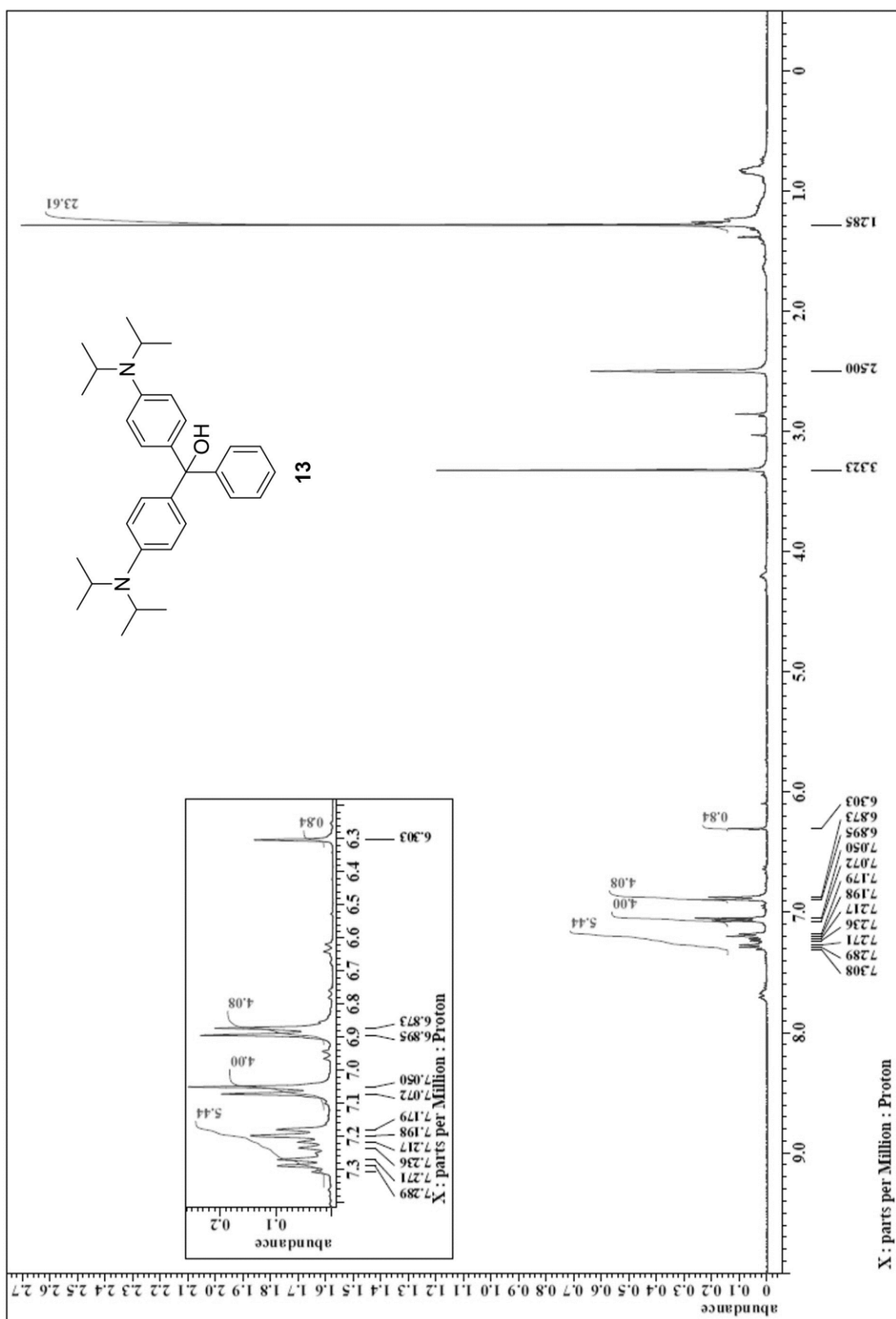


図 S23. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中の **13** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

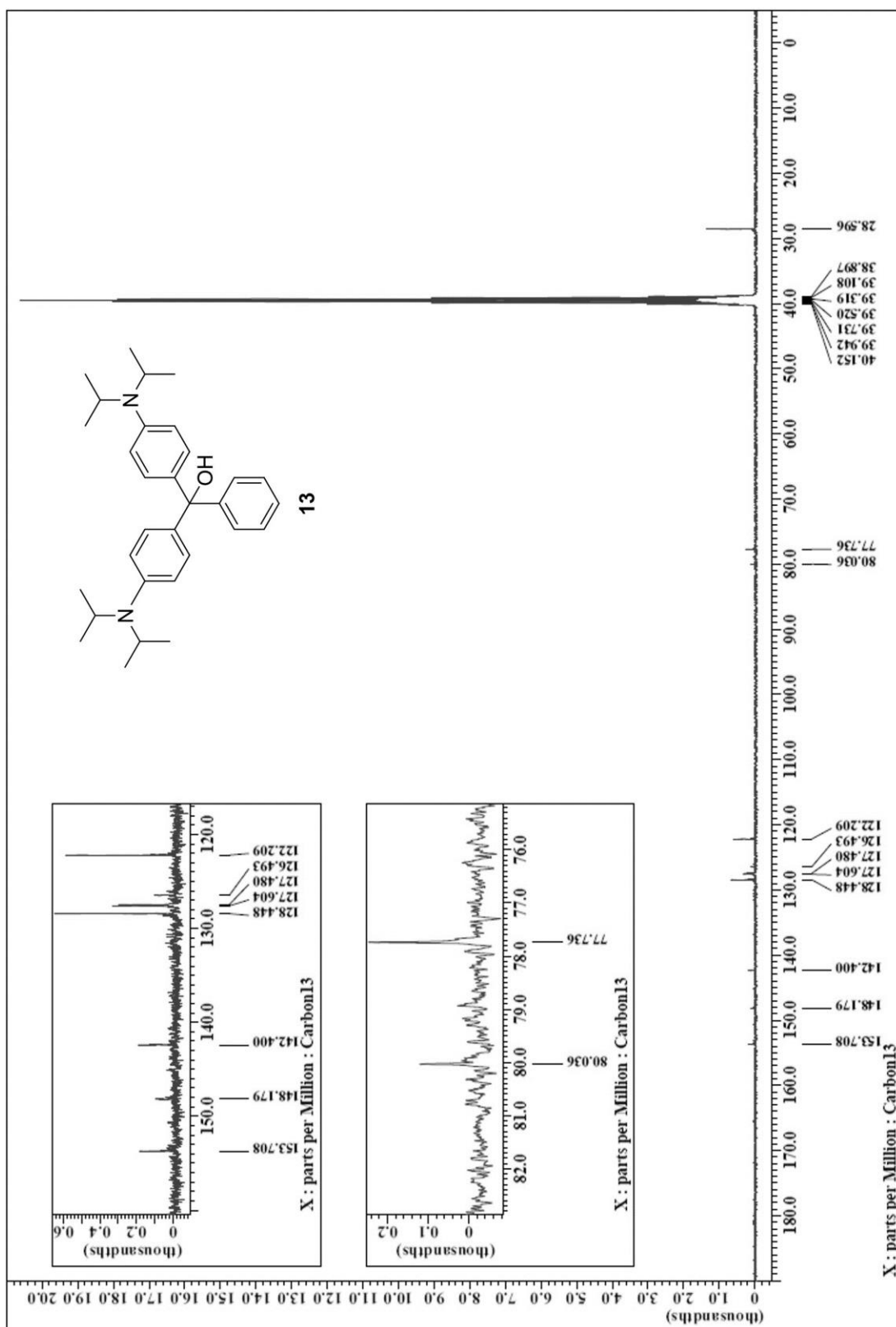


図 S24. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中の **13** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル

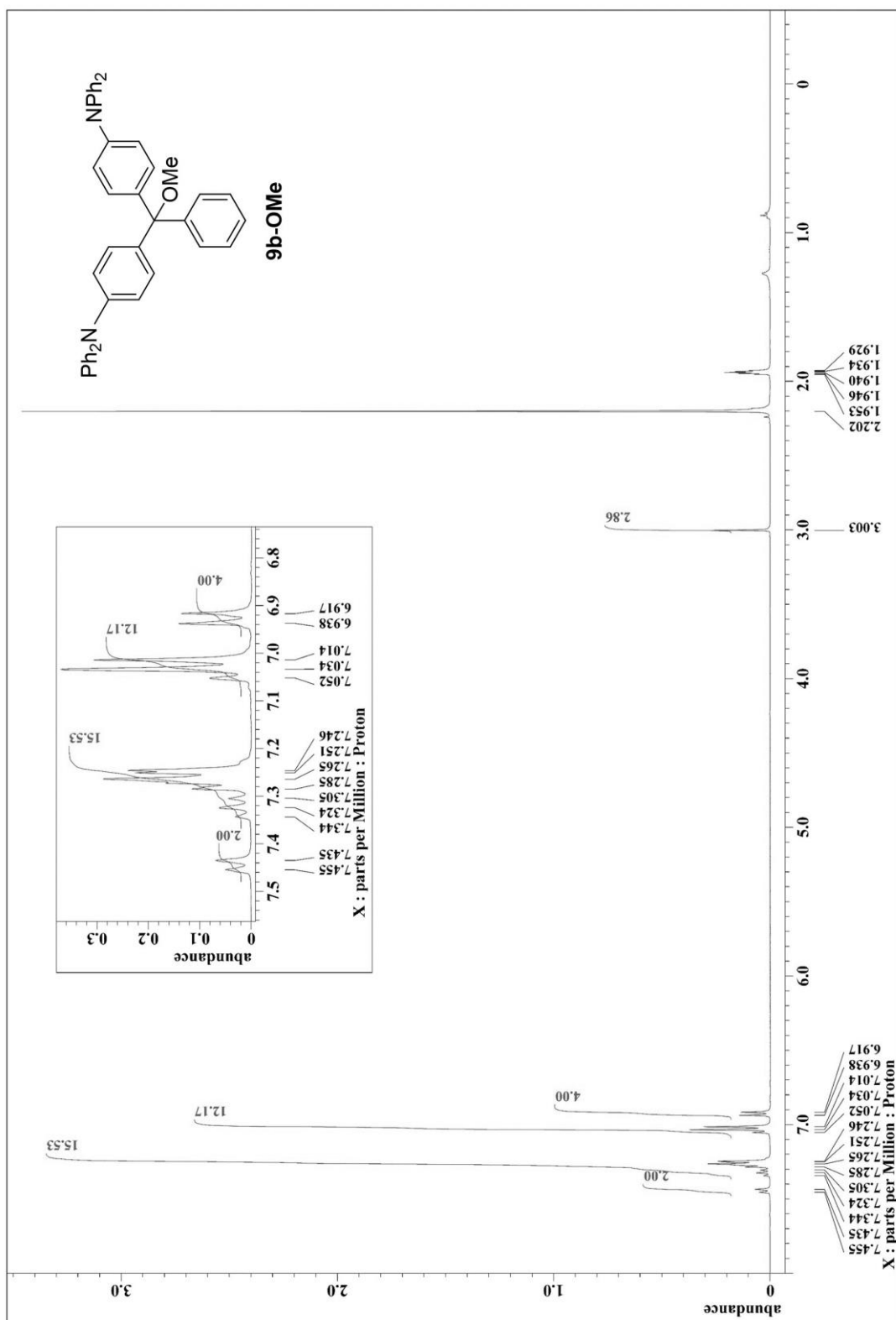


図 S25. CD<sub>3</sub>CN 中の **9b-OMe** の <sup>1</sup>H NMR スペクトル

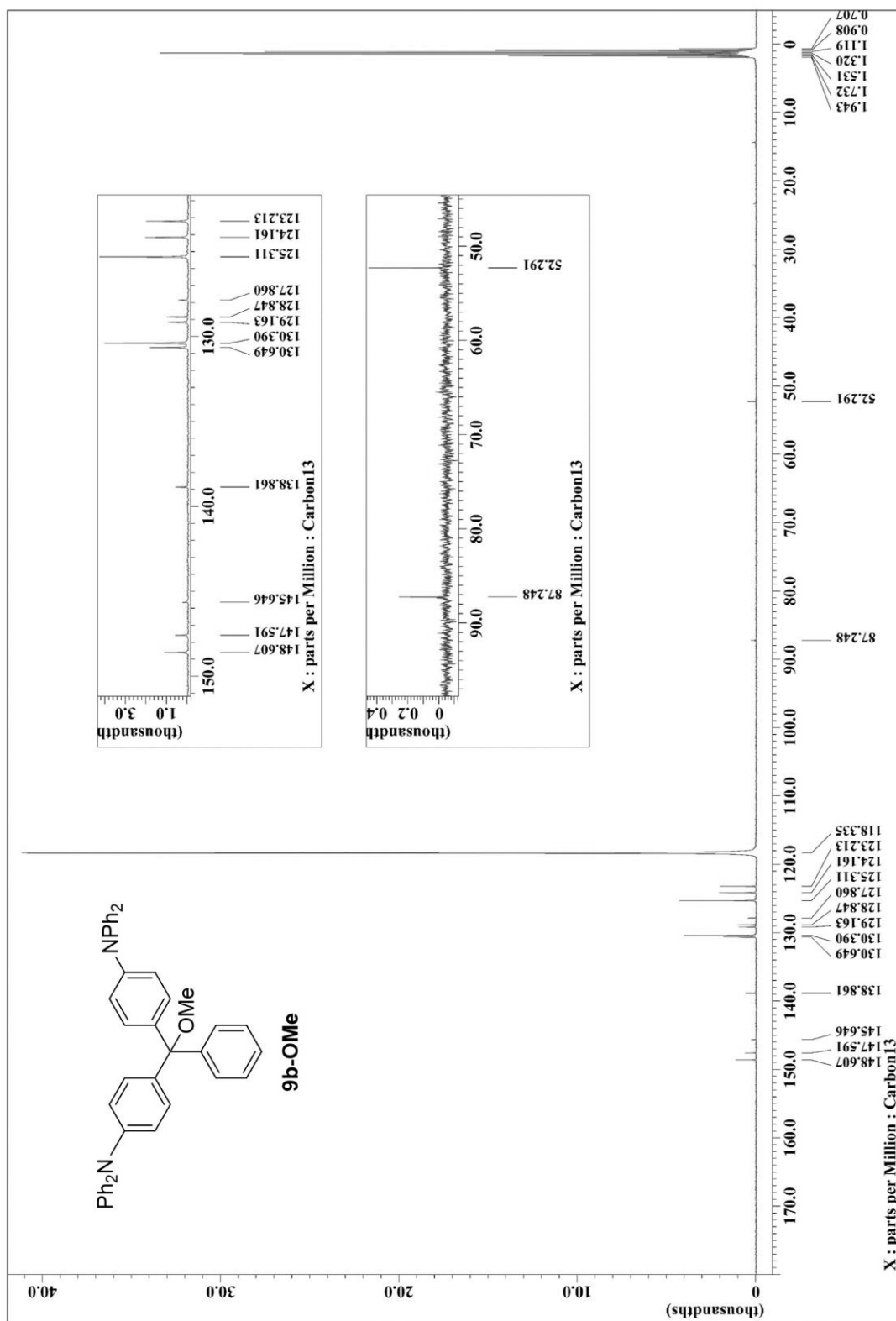


図 S26. CD<sub>3</sub>CN 中の **9b-OMe** の <sup>13</sup>C NMR スペクトル

## 理論計算詳細データ

### 計算方法

DFT 計算は Gaussian 16 Rev. C.01 [56] を使用して行われた。構造最適化やノーマルモード解析は UB3LYP-D3BJ/6-31G (d,p) [57-59] を使用して行われた。トルエンの溶媒極性の影響を考慮し、溶媒和モデル (SMD) [60] を B3LYP 関数に組み込んだ。また、Grimme 分散力補正と Becke-Johnson ダンピング (D3BJ) を採用した [61-63]。最適化後、TD-B3LYP-D3BJ/6-311++G (d,p) を用いて一点計算を行った [64]。

### 理論計算による光学特性と軌道

表 S1. トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メチルカチオンの基底状態で最適化された励起状態の計算結果

波長 [nm]	振動子強度	遷移	遷移確率 [%]
623.68	1.0589	HOMO → LUMO	96.6
		HOMO-1 → LUMO	3.1
623.58	1.0584	HOMO-1 → LUMO	96.6
		HOMO → LOMO	3.1
364.55	0.0159	HOMO-3 → LOMO	86.5
		HOMO-7 → LOMO	9.1
364.52	0.0156	HOMO-4 → LOMO	86.0
		HOMO-6 → LOMO	9.5
		HOMO-6 → LOMO	66.9
360.94	0.0097	HOMO-4 → LOMO	11.8
		HOMO-14 → LOMO	9.6
		HOMO-7 → LOMO	5.9
		HOMO-7 → LOMO	67.2
360.93	0.0096	HOMO-3 → LOMO	11.4
		HOMO-15 → LOMO	9.6
		HOMO-6 → LOMO	5.8

表 S2. トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メチルカチオンの励起状態で最適化された励起状態の計算結果

波長 [nm]	振動子強度	遷移	遷移確率 [%]
547.64	0.3195	HOMO-2 → LUMO	98.9
712.88	1.2429	HOMO-1 → LUMO	100
1102.93	0.1185	HOMO → LUMO	99.7



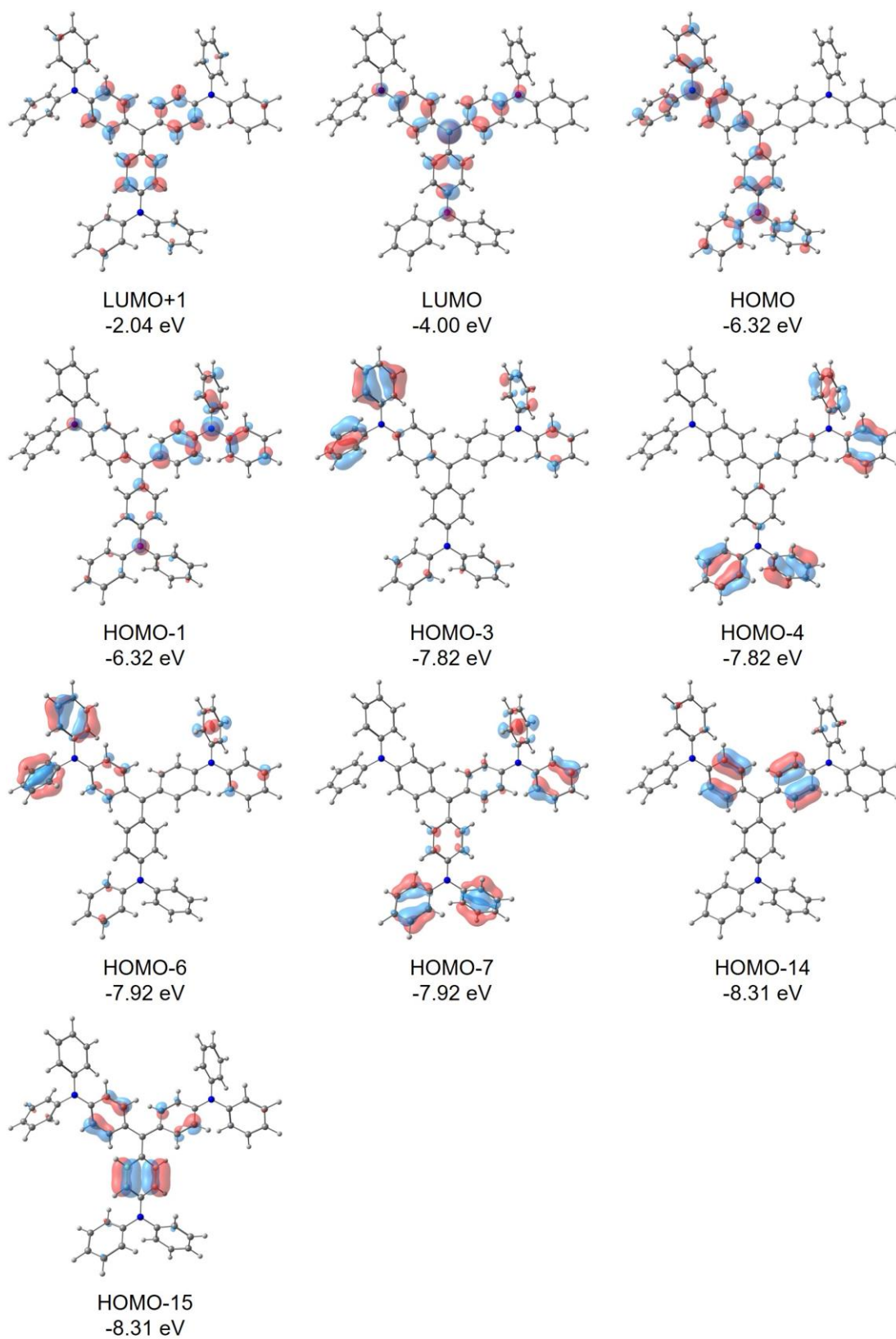


図 S27. トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メチルカチオンの基底状態で最適化された励起状態の分子軌道

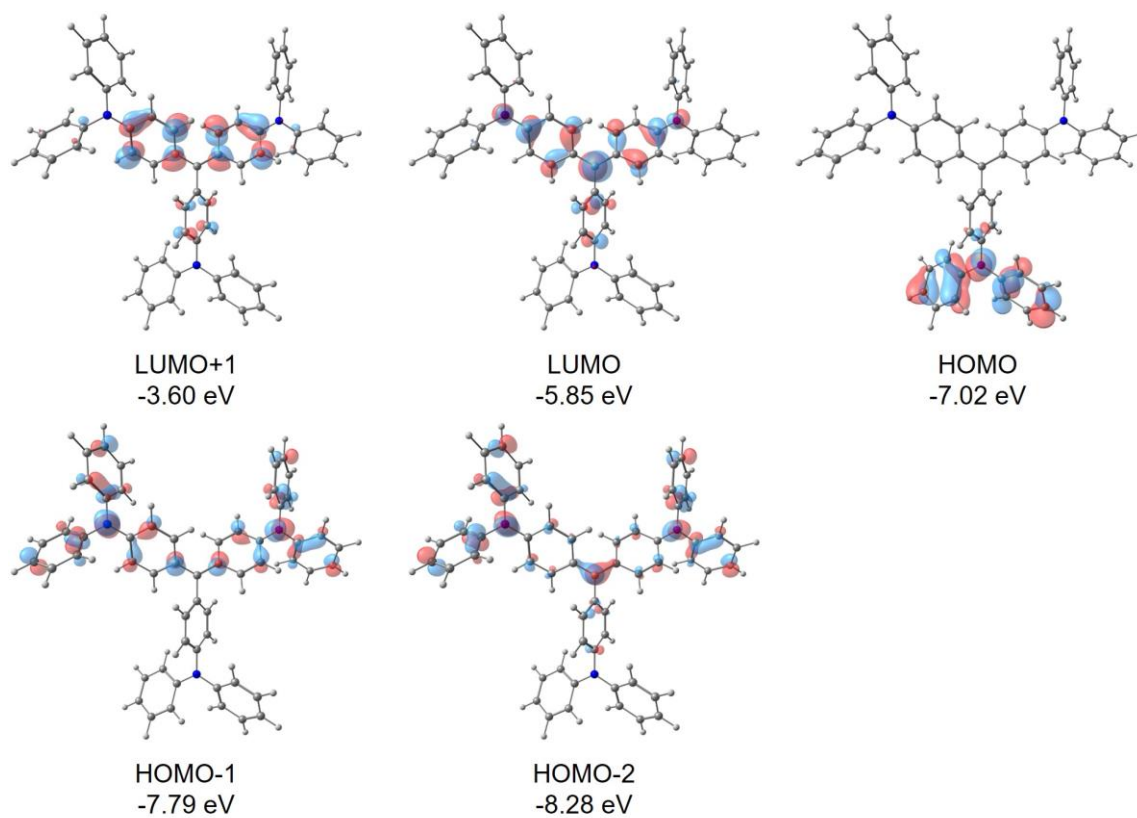


図 S28. トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メチルカチオンの励起状態で最適化された励起状態の計算結果

## 最適化座標

### トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メチルカチオンの基底状態

C	-0.002172	-0.000319	0.001184	H	-6.434333	6.684855	-2.142941
C	-0.702220	1.260477	0.001964	H	-7.091861	3.743378	0.930523
C	-1.960488	1.414069	-0.640074	H	-7.994709	5.291862	-0.795596
C	-0.166687	2.409359	0.644095	C	-2.062796	6.196428	0.221497
C	-2.629142	2.619480	-0.652643	C	-0.940683	6.522543	-0.549198
C	-0.834796	3.615038	0.655272	C	-2.538703	7.091083	1.185840
C	-2.085651	3.755702	0.000562	C	-0.285418	7.735967	-0.338889
H	-2.377636	0.576069	-1.188763	C	-1.884627	8.307450	1.383194
H	0.764677	2.319636	1.193475	C	-0.755159	8.631843	0.626158
H	-3.565199	2.712177	-1.190806	H	-0.593095	5.829838	-1.309891
H	-0.417849	4.458497	1.192996	H	-3.417486	6.832537	1.768445
C	-0.744026	-1.236957	0.000349	H	0.582639	7.988363	-0.941155
C	-0.247016	-2.403227	-0.641425	H	-2.256205	9.000127	2.132641
C	-2.007087	-1.348169	0.641738	H	-0.248324	9.579402	0.782389
C	-0.955267	-3.585764	-0.652953	C	-2.269824	-6.124310	-0.219531
C	-2.715983	-2.530356	0.653773	C	-1.160535	-6.487860	0.552987
C	-2.210634	-3.684177	0.000809	C	-2.774088	-7.002649	-1.184467
H	0.687141	-2.344872	-1.190277	C	-0.546253	-7.722752	0.343992
H	-2.396067	-0.496643	1.190283	C	-2.161065	-8.240416	-1.380555
H	-0.566630	-4.442845	-1.190353	C	-1.044402	-8.602525	-0.621628
H	-3.654973	-2.591548	1.191349	H	-0.790986	-5.807051	1.314070
C	1.439697	-0.024354	0.001008	H	-3.642755	-6.714794	-1.768503
C	2.167529	-1.064421	0.639541	H	0.311838	-8.004124	0.947697
C	2.201393	0.990963	-0.637852	H	-2.554586	-8.920359	-2.130461
C	3.545748	-1.087905	0.650685	H	-0.569569	-9.566684	-0.776839
C	3.579624	0.968540	-0.649848	C	-4.333073	-4.889552	0.224673
C	4.292427	-0.071902	0.000096	C	-4.867283	-5.749826	1.189802
H	1.624630	-1.828320	1.186351	C	-5.179019	-4.083504	-0.546139
H	1.683895	1.772542	-1.184304	C	-6.247499	-5.794971	1.387909
H	4.068204	-1.872315	1.185636	C	-6.557291	-4.126178	-0.335096
H	4.127596	1.735121	-1.185123	C	-7.095622	-4.981662	0.630787
N	-2.753707	4.962291	-0.000905	H	-4.202109	-6.379616	1.772411
N	-2.919044	-4.867529	0.001610	H	-4.755007	-3.435702	-1.307634
C	-4.165820	5.032218	-0.226289	H	-6.659480	-6.463700	2.137986
C	-4.668971	5.910394	-1.191991	H	-7.211821	-3.502754	-0.937495
C	-5.039907	4.255080	0.542814	H	-8.169483	-5.019151	0.787553
C	-6.046525	6.002322	-1.392410	N	5.671434	-0.095046	-0.000590
C	-6.415583	4.344472	0.329454	C	6.396238	-1.310425	0.216803
C	-6.923003	5.217979	-0.637027	C	6.117691	-2.442980	-0.557294
H	-3.981868	6.517474	-1.773258	C	7.410327	-1.347875	1.179684
H	-4.639423	3.593038	1.304801	C	6.842204	-3.617200	-0.351736
				C	8.137934	-2.522517	1.372289
				C	7.854169	-3.660644	0.611905
				H	5.343131	-2.395800	-1.316986
				H	7.625885	-0.459278	1.764880

H	6.626780	-4.493345	-0.956644	H	4.082754	-1.466521	1.634092
H	8.924577	-2.548785	2.120651	H	4.132200	1.326650	-1.632136
H	8.422342	-4.573370	0.764441	N	-2.705826	5.037950	-0.159615
C	6.436312	1.095364	-0.218859	N	-2.875750	-4.945111	0.155139
C	7.449381	1.099085	-1.183528	C	-4.128847	5.103493	-0.108003
C	6.197351	2.236308	0.556137	C	-4.822402	5.941218	-0.990928
C	8.215860	2.248612	-1.376878	C	-4.837498	4.349404	0.837059
C	6.960708	3.385534	0.349846	C	-6.213475	6.020771	-0.927138
C	7.971945	3.395276	-0.615487	C	-6.229335	4.422959	0.884908
H	7.633823	0.204010	-1.769490	C	-6.923541	5.259647	0.005874
H	5.422907	2.214895	1.317112	H	-4.268053	6.527478	-1.717138
H	9.001645	2.248729	-2.126602	H	-4.294080	3.713177	1.528922
H	6.775978	4.268159	0.955486	H	-6.743660	6.673304	-1.615046
H	8.570340	4.288386	-0.768578	H	-6.771080	3.836606	1.621882

トリス (4- (ジフェニルアミノ) フェニル) メ  
チルカチオンの励起状態

C	-0.045824	-0.000325	-0.002562	C	-1.973836	6.257495	-0.238903
C	-0.713511	1.273310	-0.054905	C	-0.944280	6.405099	-1.178137
C	-2.011809	1.425466	-0.618687	C	-2.299934	7.324790	0.607920
C	-0.107576	2.461359	0.442194	C	-0.239581	7.606143	-1.256807
C	-2.655409	2.647044	-0.662594	C	-1.600024	8.527583	0.514047
C	-0.751631	3.683857	0.414729	C	-0.564661	8.673126	-0.413862
C	-2.047418	3.807256	-0.134365	H	-0.708154	5.580710	-1.844112
H	-2.490208	0.567331	-1.078187	H	-3.103497	7.207386	1.328219
H	0.872687	2.401759	0.904005	H	0.552997	7.714517	-1.992181
H	-3.631368	2.724524	-1.129443	H	-1.861213	9.350755	1.173082
H	-0.268853	4.557582	0.838795	H	-0.021311	9.610794	-0.484057
C	-0.756767	-1.250246	0.049144	C	-2.185452	-6.188405	0.239102
C	-0.190602	-2.458894	-0.445287	C	-1.162956	-6.367941	1.180492
C	-2.060852	-1.357422	0.610052	C	-2.546000	-7.246534	-0.605261
C	-0.875849	-3.658758	-0.417546	C	-0.499259	-7.591813	1.263728
C	-2.745666	-2.556349	0.654134	C	-1.887175	-8.471953	-0.506807
C	-2.176175	-3.737359	0.129088	C	-0.858783	-8.649656	0.423252
H	0.792067	-2.433281	-0.905099	H	-0.900201	-5.550054	1.844504
H	-2.510895	-0.482931	1.067342	H	-3.343978	-7.104210	-1.327279
H	-0.422163	-4.548976	-0.839438	H	0.288050	-7.724716	2.000737
H	-3.724725	-2.599950	1.118883	H	-2.174902	-9.287740	-1.163969
C	1.437909	-0.025512	-0.001455	H	-0.347467	-9.604902	0.497000
C	2.147975	-0.819182	0.917202	C	-4.300082	-4.962648	0.101188
C	2.175673	0.743929	-0.918910	C	-5.023099	-5.774363	0.984768
C	3.543308	-0.849237	0.921472	C	-4.981185	-4.187114	-0.846769
C	3.571221	0.727547	-0.920632	C	-6.415966	-5.806821	0.918771
C	4.240964	-0.072191	0.001068	C	-6.374635	-4.213500	-0.896831
H	1.597353	-1.417516	1.635710	C	-7.098269	-5.024148	-0.017126
H	1.646555	1.360350	-1.638282	H	-4.490153	-6.377428	1.713236
				H	-4.415360	-3.571314	-1.539152
				H	-6.969111	-6.439424	1.607217

H	-6.894964	-3.610771	-1.636022	H	8.120053	-4.319780	-2.040241
H	-8.182939	-5.048855	-0.063485	C	6.379519	0.991659	0.548909
N	5.694984	-0.095829	0.002781	C	7.648612	1.369495	0.046151
C	6.345632	-1.204226	-0.541913	C	5.778736	1.757968	1.574214
C	5.721672	-1.953034	-1.566483	C	8.309929	2.461889	0.588800
C	7.602712	-1.620262	-0.038777	C	6.459193	2.838946	2.112538
C	6.368853	-3.054706	-2.103754	C	7.727448	3.195935	1.629683
C	8.230370	-2.732747	-0.580414	H	8.075255	0.833855	-0.793902
C	7.625742	-3.449681	-1.620650	H	4.800143	1.481714	1.946396
H	4.751943	-1.647472	-1.938920	H	9.273030	2.757993	0.185569
H	8.045458	-1.097160	0.800817	H	6.004058	3.410054	2.915137
H	5.896489	-3.612488	-2.905767	H	8.248042	4.050193	2.050047
H	9.183992	-3.057730	-0.176903				

表 S3. ビス (4-カルバゾイル) フェニルメチルカチオンの基底状態で最適化された励起状態の計算結果

波長 [nm]	振動子強度	遷移	遷移確率 [%]
772.88	1.0077	HOMO - LUMO	100
377.79	0.2907	HOMO-8 - LUMO	79.1
		HOMO-6 - LUMO	17.4
638.44	0.2541	HOMO-1 - LUMO	99.8
		HOMO-7 - LUMO	87.0
389.42	0.2438	HOMO-9 - LUMO	10.8
		HOMO-9 - LUMO	82.8
		HOMO-7 - LUMO	10.8
374.74	0.0731	HOMO-10 - LUMO	4.7
		HOMO-6 - LUMO	80.7
408.93	0.0387	HOMO-8 - LUMO	18.2
		HOMO-4 - LUMO	99.2

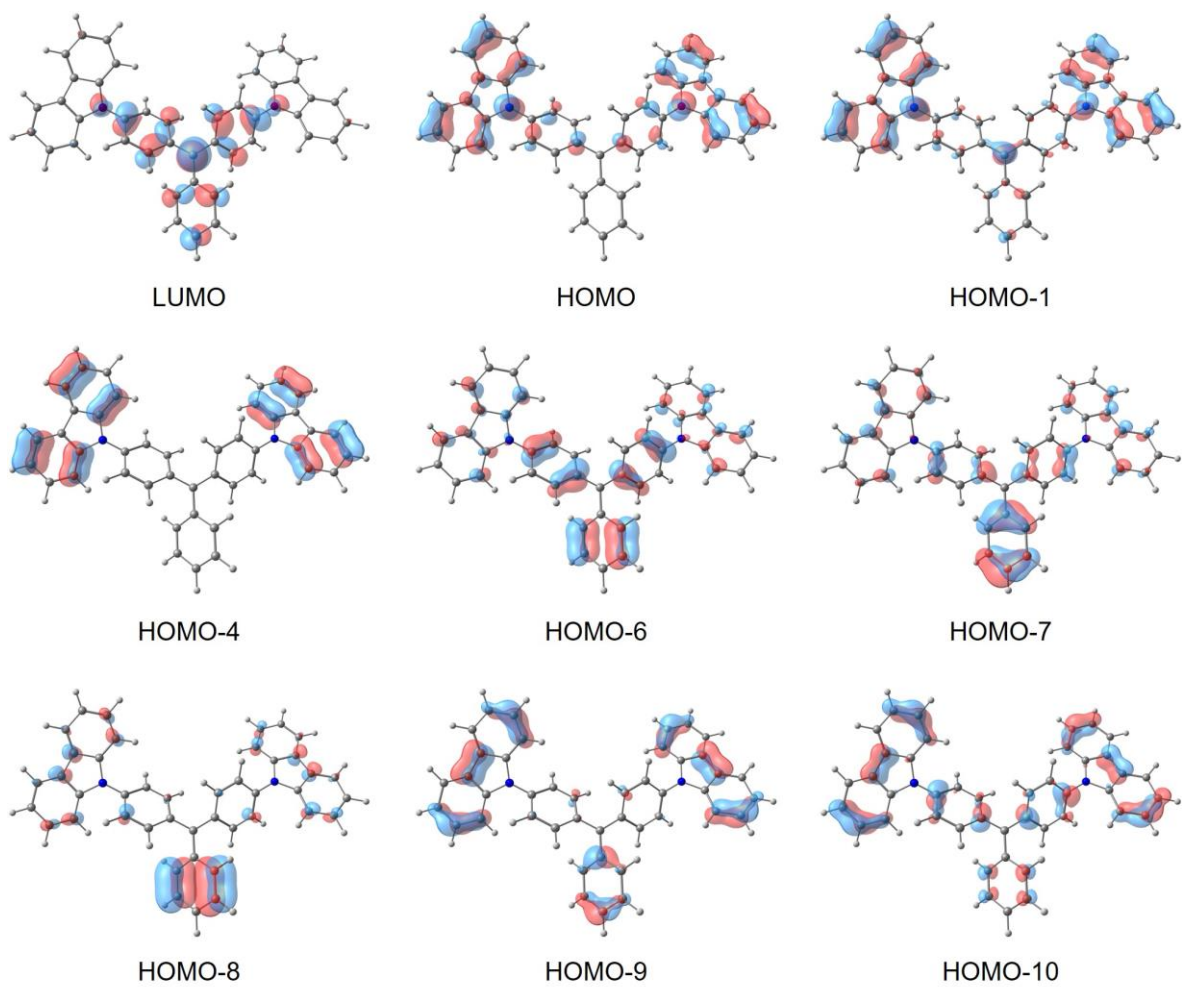


図 S29. ビス (4-カルバゾイル) フェニルメチルカチオンの基底状態で最適化された励起状態の分子軌道

## 参考文献

- [1] 機能性色素の科学, 中澄博行, 化学同人, 2013, pp.189–200.
- [2] (a) G. Ye, W. Kan, J. Yang, Z. Zeng, X. Liu, *E-polymers* **2010**, *10*, 138; (b) S. Liu, D. Brunel, K. Sun, Y. Zhang, H. Chen, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevee, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41*, 2000460; (c) T. Huang, Y. Li, Y. Chen, *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 2914–2925; (d) T. Huang, Y. Chen, *Polymers* **2021**, *13*, 1801.
- [3] (a) A. Noack, A. Schroder, H. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3008–3011; (b) H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512; (c) C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4937–4941; (d) F. Dumur, C. R. Mayer, E. Dumas, F. Miomandre, M. Frigoli, F. Secheresse, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 321–324; (e) R. Gotor, S. Royo, A. M. Costero, M. Parra, S. Gil, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8612–8616; (f) Q. Qi, J. Zhang, B. Xu, B. Li, S. X. Zhang, W. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24997–25003; (g) J. Li, Y. Zhang, J. Mei, J. W. Y. Lam, J. Hao, B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 907–914; (h) C. Botta, S. Benedini, L. Carlucci, A. Forni, D. Marinotto, A. Nitti, D. Pasini, S. Righetto, E. Cariati, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2979–2989; (i) W. Wen, Z. Shi, X. Cao, N. Xu, *Dyes Pigm.* **2016**, *132*, 282–290; (j) F. Zhang, Y. Di, Y. Li, Q. Qi, J. Qian, X. Fu, B. Xu, W. Tian, *Dyes Pigm.* **2017**, *142*, 491–498; (k) C. Zhang, X. Cai, S. Xu, R. Zhan, W. Jien, B. Liu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10792–10795; (l) M. J. Jung, S. J. Kim, M. H. Lee, *ACS Omega* **2020**, *5*, 28369–28374; (m) Q. Xu, Z. Qin, N. Wang, S. Feng, X. Xu, *Dyes Pigm.* **2021**, *193*, 109479.
- [4] (a) D. I. Schuster, M. D. Goldstein, P. Bane, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 187–193; (b) L. C. T. Shoute, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 155–261; (c) S. Spange, M. El-Sayed, H. Muller, G. Rheinwald, H. Lang, W. Poppitz, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *24*, 4159–4168; (d) E. van Veldhoven, H. Zhang, W. Rettig, R. G. Brown, J. D. Hepworth, M. Glasbeek, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 189–197; (e) J. A. Mondal, H. N. Ghosh, T. K. Ghanty, T. Mukherjee, D. K. Palit, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3432–3446; (f) M. Sowula, T. Misiaszek, W. Bartkowiak, *Spectrochim. Acta Mol.* **2014**, *131*, 678–685.
- [5] (a) M. J. Plater, T. Jackson, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4673–4685; (b) L. Giribabu, R. K. Kanaparthi, V. Velkannan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259–6266; (c) Z. Zhang, J. Han, X. Li, S. Cai, J. Su, *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2779–2785; (d) W. Huang, H. Zhou, B. Li, J. Su, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3038–3045; (e) W. Huang, F. Tang, B. Li, J. Su, H. Tian, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1141–1148; (f) H. Zhou, W. Huang, L. Ding, S. Cai, X. Li, B. Li, J. Su, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7050–7056; (g) Y. Zhang, J. Li, B. Z. Tang, K. S. Wong, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 26981–26986; (h) L. Zhao, Y. Lin, T. Liu, H. Li, Y. Xiong, W. Z. Yuan, H. H. Sung, I. D. Williams, Y. Zhang, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4903–4909; (i) V. Mimaite, J. V. Grazulevicius, R. Laurinaviciute, D. Volyniuk, V. Jankauskas, G. Sini, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11660–11674; (j) G. Tian, N. Xiang, H. Zhou, Y. Li, B. Li, Q. Wang, J. Su, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 298–303; (k) S. Sohn, B. H. Koh, J.

- Y. Baek, H. C. Byun, J. H. Lee, D. Shin, H. Ahn, H. Lee, J. Hwang, S. Jung, Y. Kim, *Dyes. Pigm.* **2017**, *140*, 14–21; (l) W. Luo, Y. Zhang, Y. Gong, Q. Zhou, Y. Zhang, W. Yuan, *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1533–1536; (m) R. J. Mayer, N. Hampel, P. Mayer, A. R. Ofial, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 412–421; (n) J. Dai, Y. Li, Z. Long, R. Jiang, Z. Zhuang, Z. Wang, Z. Zhao, X. Lou, F. Xia, B. Z. Tang, *ACS Nano* **2020**, *14*, 854–866.
- [6] (a) G. Oster, Y. Nishijima, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1581–1584; (b) Y. Kobayash, M. Nishimur, *J. Biochem.* **1972**, *71*, 275–284; (c) P. Gautam, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 697–701; (d) A. G. Mwalupindi, A. Rideau, R. A. Agbaria, I. M. Warner, *Talanta*, **1994**, *41*, 599–609; (e) Y. L. Zhang, R. A. Agbaria, I. M. Warner, *Supramol. Chem.* **1997**, *8*, 309–318; (f) P. Changenet, H. Zhang, M. J. van der Meer, M. Glasbeek, P. Plaza, and M. M. Martin, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6716–6721; (g) M. Glasbeek, H. Zhang, M. J. van der Meer, *J. Mol. Liq.* **2000**, *86*, 123–126; (h) M. J. van der Meer, H. Zhang, M. Glasbeek, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2878–2887; (i) N. Amdursky, D. Huppert, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13389–13395; (j) P. K. Singh, A.K. Mora, S. Murudkar, S. Nath, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34992–35002; (k) H. Xu, F. Geng, Y. Wang, M. Xu, X. Lai, P. Qu, Y. Zhang, B. Liu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8622–8625; (l) N. H. Mudliar, B. Sadhu, A. M. Pettiwalla, P. K. Singh, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 10496–10507; (m) X. Yang, S. Liu, *Dyes Pigm.* **2018**, *159*, 331–336; (n) S. Pramanik, P. Mahato, U. Pramanik, A. Nandy, L. Khamari, S. Shrivastava, S. Rai, S. Mukherjee, *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 2658–2668; (o) D. Guner, B. B. Sener, C. Bayrac, *Spectrochim. Acta A Mol.* **2022**, *267*, 120532.
- [7] (a) S. Y. Lee, T. Yasuda, Y. S. Yang, Q. Zhang, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6402–6406; (b) Z. He, X. Cai, Z. Wang, D. Chen, Y. Li, H. Zhao, K. Liu, Y. Cao, S. Su, *Sci. China Chem.* **2018**, *61*, 677–686.
- [8] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, 2010.
- [9] (a) H. Liu, Y. Xu, F. Li, Y. Yang, W. Wang, Y. Song, D. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2515–2517; (b) C. Wang, Q. Chen, H. Xu, Z. Wang, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2553–2555; (c) D. He, X. He, K. Wang, J. Cao, Y. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4704–4710; (d) A. M. Costero, M. Parra, S. Gil, R. Gotor, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, S. Royo, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *26*, 4937–4946; (e) S. Royo, R. Gotor, A. M. Costero, M. Parra, S. Gil, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1485–1489; (f) L. Wen, Y. Tian, Y. Guo, J. Ma, W. Liu, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.*, **2013** *23*, 2887–2893; (g) M. Matsui, K. Kakitani, Y. Kubota, K. Funabiki, M. Ishida, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 16759–16765; (h) C. Xu, W. Bing, F. Wang, J. Ren, X. Qu, *ACS Nano* **2017**, *11*, 7770–7780; (i) B. Yang, L. Li, K. Du, B. Fan, Y. Long, K. Song, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3057–3060; (j) L. Wang, Q. Wen, P. Jia, M. Jia, D. Lu, X. Sun, L. Jiang, W. Guo, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1903029; (k) R. M. Uda, D. Takenaka, *Materials Letters* **2021**, *303*, 130541.
- [10] D. F. Duxbury, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 381–433.
- [11] (a) M. Yoshizawa, K. Suzuki, S. Saikan, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 43–48; (b) J. R. Babendure,



- S. R. Adams, R. Y. Tsien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14716–14717; (c) S. P. Laptanok, K. Addison, I. A. Heisler, S. R. Meech, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *607*, 43–46.
- [12] (a) Y. Maruyama, O. Magnin, H. Satozono, M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5629–5635; (b) A. C. Bhasikuttan, A. V. Sapre, T. Okada, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3030–3035; (c) A. Nakayama, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8808–8815; (d) G. Li, D. Magana, R. B. Dyer, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12590–12596.
- [13] S. Rafiq, R. Yadav, P. Sen, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13988–13994.
- [14] J. R. Babendure, S. R. Adams, R. Y. Tsien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14716–14717.
- [15] T. Funada, T. Hirose, N. Tamai, H. Yao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11006–11013.
- [16] A. S. Ferguson, G. Hallas, *J. Soc. Dye. Colour.* **1971**, *87*, 187–189.
- [17] T. J. Sorensen, B. W. Laursen, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6182–6190.
- [18] (a) M. Beija, C. A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2410–2433; (b) L. Wang, W. Du, Z. Hu, K. Uvdal, L. Li, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14026–14043.
- [19] (a) Y. Koide, Y. Urano, K. Hanaoka, T. Terai, T. Nagano, *ACS Chem. Biol.* **2011**, *6*, 600–608; (b) J. B. Grimm, B. P. English, J. Chen, J. P. Slaughter, Z. J. Zhang, A. Revyakin, R. Patel, J. J. Macklin, D. Normanno, R. H. Singer, T. Lionnet, L. D. Lavis, *Nat. Methods* **2015**, *12*, 244–250; (c) X. Chai, X. Cui, B. Wang, F. Yang, Y. Cai, Q. Wu, T. Wang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16754–16758; (d) Y. Kushida, T. Nagano, K. Hanaoka, *Analyst*, **2015**, *140*, 685–695; (e) T. Myochin, K. Hanaoka, S. Iwaki, T. Ueno, T. Komatsu, T. Terai, T. Nagano, Y. Urano, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4759–4765; (f) X. Zhou, R. Lai, J. R. Beck, H. Li, C. Stains, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12290–12293; (g) J. Liu, Y. Sung, H. Zhang, H. Shi, Y. Shi, W. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 22953–22962; (h) T. Ikeno, T. Nagano, K. Hanaoka, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1435–1446; (i) F. Deng, Z. Xu, *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 1667–1681; (j) F. Deng, L. Liu, W. Huang, C. Huang, Q. Qiao, Z. Xu, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *240*, 118466; (k) D. N. Rao, X. Ji, S. C. Miller, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 6081–6088; (l) G. R. Kumar, M. Yang, B. Zhou, F. P. Gabbai, *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 66–67; (m) F. Brondsted, C. I. Stains, *Photochem. Photobiol.* **2022**, *98*, 400–403; (n) H. C. Daly, S. S. Matikonda, H. C. Steffens, B. Ruehle, U. Resch-Genger, J. Ivanic, M. J. Schnermann, *Photochem. Photobiol.* **2022**, *98*, 325–333.
- [20] (a) P. Singh, A. Baheti, K. R. J. Thomas, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6134–6145; (b) T. Ishi-i, K. Ikeda, M. Ogawa, Y. Kusakaki, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 89171–89187; (c) T. N. Moshkina, E. V. Nosova, G. N. Lipunova, M. S. Valova, V. N. Charushin, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1080–1084; (d) T. N. Moshkina, E. V. Nosova, A. E. Kopotilova, G. N. Lipunova, M. S. Valova, L. K. Sadieva, D. S. Kopchuk, P. A. Slepukhin, R. Zalesny, B. Osmialowski, V. N. Charushin, *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 673–681; (e) X. He, J. Zhao, Z. Tan, J. Zhao, X. Cheng, C. Zhou, *CrystEngComm.* **2020**, *22*, 3110–3114; (f) M. Tonga, *Tetrahedron Lett.* **2021**, *69*, 152972.
- [21] (a) Y. Zhang, J. Sun, G. Zhuang, M. Ouyang, Z. Yu, F. Cao, G. Pan, P. Tang, C. Zhang, Y. Ma, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 195–200; (b) T. Ishi-i, K. Ikeda, M. Ogawa, Y. Kusakaki, *RSC Adv.* **2015**,

- 5, 89171–89187; (c) Q. Qiu, P. Xu, Y. Zhu, J. Yu, M. Wei, W. Xi, H. Feng, J. Chen, Z. Qian, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15983–15987; (d) L. Zou, S. Guo, H. Lv, F. Chen, L. Wei, Y. Gong, Y. Liu, C. Wei, *Dyes Pigm.* **2022**, *198*, 109958.
- [22] L. Wu, C. Huang, B. Emery, A. C. Sedgwick, S. D. Bull, X. He, H. Tian, J. Yoon, J. L. Sessler, T. D. James, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5110–5139.
- [23] (a) X. Huang, J. Song, B. Yung, X. Huang, Y. Xiong, Y. X. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2873–2920; (b) R. Gui, H. Jin, X. Bu, Y. Fu, Z. Wang, Q. Liu, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *383*, 82–103.
- [24] Z. Chen, C. Ho, L. Wang, W. Wong, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1903269.
- [25] (a) C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, S. Irle, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8842–8845; (b) Z. Zhang, Y. Wu, K. Tang, C. Chen, J. Ho, J. Su, H. Tian, P. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8509–8520; (c) Z. Mao, Z. Yang, Y. Mu, Y. Zhang, Y. Wang, Z. Chi, C. Lo, S. Liu, A. Lien, J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6270–6273; (d) Z. Xie, C. Chen, S. Xu, J. Li, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Z. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7181–7184; (e) M. Okazaki, Y. Takeda, P. Data, P. Pander, H. Higginbotham, A. P. Monkman, S. Minakata, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2677–2686; (f) Z. He, W. Zhao, J. W. Y. Lam, Q. Peng, H. Ma, G. Liang, Z. Shuai, B. Tang, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 416; (g) H. V. Humeniuk, A. Rosspeintner, G. Licari, V. Kilin, L. Bonacina, E. Vauthey, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10559–10563; (h) D. Li, W. Hu, J. Wang, Q. Zhang, X. Cao, X. Ma, H. Tian, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5709–5715.
- [26] (a) A. K. Pati, S. J. Gharpure, A. K. Mishra, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 5838–5847; (b) V. Kumar, S. Bahadur, S. Kundu, A. Patra, *J Mater. Chem. C.* **2018**, *6*, 12086.
- [27] (a) M. Tominaga, H. Naito, Y. Morisaki, Y. Chujo, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5686–5690; (b) H. Feng, J. Xiong, Y. Zheng, B. Pan, C. Zhang, L. Wang, Y. Xie, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7812–7819; (c) X. Feng, C. Qi, H. Feng, Z. Zhao, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, A. Qin, B. Z. Tang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5679–5687.
- [28] (a) M. Freitag, L. Gundlach, P. Piotrowiak, E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3358–3366; (b) X. Ni, S. Chen, Y. Yang, Z. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6177–6183.
- [29] (a) K. Tang, M. Chang, T. Lin, H. Pan, T. Fang, K. Chen, W. Hung, Y. Hsu, P. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17738–17745; (b) K. Sakai, T. Shikawa, T. Akutagawa, *J. Mater. Chem. C.* **2013**, *1*, 7866–7871; (c) S. Furukawa, H. Shono, T. Mutai, K. Araki, *ACS Appl. Mater. interfaces* **2014**, *6*, 16065–16070; (d) H. Liu, X. Cheng, H. Zhang, Y. Wang, H. Zhang, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7832–7835.
- [30] (a) Y. Shi, J. Wang, H. Li, G. Hu, X. Li, K. S. Møllerup, N. Wang, T. Peng, S. Wang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1902–1911; (b) J. Wang, N. Wang, G. Wu, S. Wang, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3082–3086.
- [31] (a) G. C. Welch, R. Coffin, J. Peet, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10802–10803; (b) G. C. Welch, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4632–4644; (c) P. Zalar, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, T. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7495–7498; (d) K.

- Yamaguchi, T. Murai, J. Guo, T. Sasamori, N. Tokitoh, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 434–438; (e) M. M. Hansmann, A. Lypez-Andarias, E. Rettenmeier, C. Egler-Lucas, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, C. Romero-Nieto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1196–1199; (f) Y. Zhang, L. Kong, X. Pan, H. Mao, X. Zeng, J. Shi, B. Tong, Y. Dong, *Dyes. Pigm.* **2017**, *139*, 714–719; (g) Y. Soltani, S. J. Adams, J. Börger, L. C. Wilkins, P. D. Newman, S. J. A. Pope, R. L. Melen, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12656–12660; (h) B. Yurash, D. Leifert, G. N. M. Reddy, D. Xi Cao, S. Biberger, V. V. Brus, M. Seifrid, P. J. Santiago, A. Köhler, B. F. Chmelka, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6715–6725; (i) K. S. Choung, T. S. Teets, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 86–92; (j) E. Regulska, S. Christ, J. Zimmermann, F. Rominger, G. Hernandez-Sosa, C. Romero-Nieto, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12803–12807; (k) J. R. Gaffen, J. N. Bentley, L. C. Torres, C. Chu, T. Baumgartner, C. B. Caputo, *Chem* **2019**, *5*, 1567–1583; (l) A. Tahara, I. Kitahara, D. Sakata, Y. Kuninobu, H. Nagashima, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15236–15254; (m) S. Hatanaka, T. Ono, Y. Yano, D. T. Gryko, Y. Hisaeda, *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 138–143; (n) M. Zhanga, G. Xie, Q. Xue, H. Wang, *Chem. Eng. J.* **2020**, *380*, 122527; (o) T. Iwanaga, M. Nakamoto, P. Shang, Y. Adachi, J. Ohshita, N. Tsunoji, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 1022–1025.
- [32] (a) Y. Kuninobu, T. Iwanaga, T. Omura, K. Takai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* 4431–4434; (b) T. Wakaki, M. Kanai, Y. Kuninobu, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1758–1761; (c) Q. Xiao, X. Meng, M. Kanai, Y. Kuninobu, *Angew. Chem. Int. Ede.* **2014**, *53*, 3168–3172; (d) Y. Yoshigoe, Y. Kuninobu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3450–3453; (e) T. Yamakawa, Y. Yoshigoe, Z. Wang, M. Kanai, Y. Kuninobu, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1391–1394.
- [33] Y. Aramaki, N. Imaizumi, M. Hotta, J. Kumagai, T. Ooi, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4305–4311.
- [34] L. Zhao, Y. Lin, T. Liu, H. Li, Y. Xiong, W. Z. Yuan, H. H.-Y. Sung, I. D. Williams, Y. Zhang, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4903–4909.
- [35] H. Feng, J. Xiong, Y. Zheng, B. Pan, C. Zhang, L. Wang, Y. Xie, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7812–7819.
- [36] L. Biesen, L. May, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Mller, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13426–13434.
- [37] W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 971–988.
- [38] (a) H. Yeh, S. Yeh, C. Chen, *Chem. Commun.* **2003**, 2632–2633; (b) K. R. J. Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y. Tao, C. Chuen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 83–90.
- [39] (a) J. Wang, H. Cui, H. Ruan, Y. Zhao, Y. Zhao, L. Zhang, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7978–7982; (b) S. Kong, S. Tang, T. Wang, Y. Zhao, Q. Sun, Y. Zhao, X. Wang, *CCS Chem.* **2022**, DOI: 10.31635/ccschem.022.202202306
- [40] (a) M. Brookhart, G. C. Levy, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1735–1737; (b) D. G. Farnum, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2970–2975; (c) D. K. Wells, W. S. Trahanovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5871–5872; (d) G. A. Olah, P. W. Westerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7530–7531; (e) G. A. Olah, P. W. Westerman, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3548–3559; (f) G. Favaro, G. Bufalini, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 800–804; (g) B.

- Ancian, F. Membrey, J. P. Doucet, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1509–1518; (h) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang, P. W. Westerman, K. Kunde, J. Chandrasekhar, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4485–4492; (i) A. M. El-Nahas, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8023–8027.
- [41] (a) G. Qian, Z. Zhong, M. Luo, D. Yu, Z. Zhang, Z. Wang, D. Ma, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 111–116; (b) L. Yao, S. Zhang, R. Wang, W. Li, F. Shen, B. Yang, Y. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2119–2123; (c) S. Wang, X. Yan, Z. Cheng, H. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13068–13072; (d) P. Data, P. Pander, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, A. P. Monkman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5739–5744; (e) C. Li, R. Duan, B. Liang, G. Han, S. Wang, K. Ye, Y. Liu, Y. Yi, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11525–11529; (f) D. Kim, A. D'Aleo, X. Chen, A. D. S. Sandanayaka, D. Yao, L. Zhao, T. Komino, E. Zaborova, G. Canard, Y. Tsuchiya, E. Choi, J. W. Wu, F. Fages, J. Bredas, J. Ribierre, C. Adachi, *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 98–104; (g) J. Chen, W. Tao, W. Chen, Y. Xiao, K. Wang, C. Cao, J. Yu, S. Li, F. Geng, C. Adachi, C. Lee, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14660–14665; (h) A. Zampetti, A. Minotto, F. Cacialli, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1807623; (i) U. Balijapalli, R. Nagata, N. Yamada, H. Nakanotani, M. Tanaka, A. D'Aleo, V. Placide, M. Mamada, Y. Tsuchiya, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8477–8482.
- [42] (a) B. Tang, F. Yu, P. Li, L. Tong, X. Duan, T. Xie, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3016–3023; (b) Y. Koide, Y. Urano, K. Hanaoka, T. Terai, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5680–5682; (c) S. Luo, E. Zhang, Y. Su, T. Cheng, C. Shi, *Biomaterials* **2011**, *32*, 7127–7138; (d) G. Lukinavicius, K. Umezawa, N. Olivier, A. Honigmann, G. Yang, T. Plass, V. Mueller, L. Reymond, I. R. Correa, Z. Luo, C. Schultz, E. A. Lemke, P. Heppenstall, C. Eggeling, S. Manley, K. Johnsson, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 132–139; (e) L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, L. He, W. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 622–661; (f) Y. Ni, J. Wu, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3774–3791; (g) A. Shao, Y. Xie, S. Zhu, Z. Guo, S. Zhu, J. Guo, P. Shi, T. D. James, H. Tian, W. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7275–7280; (h) H. Lu, Y. Zheng, X. Zhao, L. Wang, S. Ma, X. Han, B. Xu, W. Tian, H. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 155–159; (i) A. L. Antaris, H. Chen, S. Diao, Z. Ma, Z. Zhang, S. Zhu, J. Wang, A. X. Lozano, Q. Fan, L. Chew, M. Zhu, K. Cheng, X. Hong, H. Dai, Z. Cheng, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15269; (j) S. Zhu, B. C. Yung, S. Chandra, G. Niu, A. L. Antaris, X. Chen, *Theranostics* **2018**, *8*, 4141–4151; (k) F. Ding, Y. Zhan, X. Lu, Y. Sun, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4370–4380; (l) L. Wang, W. Du, Z. Hu, K. Uvdal, L. Li, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14026–14043.
- [43] (a) Z. Lei, X. Li, X. Luo, H. He, J. Zheng, X. Qian, Y. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2979–2983; (b) E. D. Cosco, J. R. Caram, O. T. Bruns, D. Franke, R. A. Day, E. P. Farr, M. G. Bawendi, E. M. Sletten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13126–13129.
- [44] M. Shimizu, R. Kaki, Y. Takeda, T. Hiyama, N. Nagai, H. Yamagishi, H. Furutani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4095–4099.
- [45] (a) G. Qian, Z. Y. Wang, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1006–1029; (b) W. Chen, Y. Pan, J. Chen, F. Ye, S. Liu, J. Yin, *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1429–1435; (c) L. Li, X. Dong, J. Li, J. Wei, *Dyes*

*Pigm.* **2020**, *183*, 108756.

- [46] M. Horn, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7469–7477.
- [47] (a) Asai, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17571–17575; (b) S. Kothavale, N. Sekar, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 100271–100280.
- [48] R. A. Baglia, C. M. Krest, T. Yang, P. Leeladee, D. P. Goldberg, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10800–10809.
- [49] K. Rurack, M. Spieles, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1232–1242.
- [50] S. K. Behera, S. Y. Park, J. Gierschner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22624–22638.
- [51] (a) M. Shimizu, S. Nagano, T. Kinoshita, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5162–5167; (b) L. Wu, C. Huang, B. Emery, A. C. Sedgwick, S. D. Bull, X. He, H. Tian, J. Yoon, J. L. Sessler, T. D. James, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5110–5139.
- [52] (a) X. Huang, J. Song, B. Yung, X. Huang, Y. Xiong, Y. X. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2873–2920; (b) R. Gui, H. Jin, X. Bu, Y. Fu, Z. Wang, Q. Liu, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *383*, 82–103.
- [53] (a) K. Tang, M. Chang, T. Lin, H. Pan, T. Fang, K. Chen, W. Hung, Y. Hsu, P. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17738–17745; (b) Z. Xie, C. Chen, S. Xu, J. Li, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Z. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7181–7184; (c) Z. Mao, Z. Yang, Y. Mu, Y. Zhang, Y. Wang, Z. Chi, C. Lo, S. Liu, A. Lien, J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6270–6273; (d) T. Mori, Y. Yoshigoe, Y. Kuninobu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14457–14461.
- [54] (a) A. E. Aliev, E. J. MacLean, K. D. M. Harris, B. M. Kariuki, C. Glidewell, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2165–2175; (b) H. Serrano-Gonzalez, K. D. M. Harris, C. C. Wilson, A. E. Aliev, S. J. Kitchin, B. M. Kariuki, M. Bach-Verges, C. Glidewell, E. J. MacLean, W. W. Kagunya, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6215–6223; (c) S. J. Kitchin, M. Xu, H. Serrano-Gonzalez, L. J. Coates, S. Z. Ahmed, C. Glidewell, K. D. M. Harris, *J Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1335–1338; (d) I. Knepper, W. Seichter, K. Skobridis, V. Theodorou, E. Weber, *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 6355–6369.
- [55] R. M. Uda, N. Yoshida, T. Iwasaki, K. Hayashi, *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 8242–8248.
- [56] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

- [57] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [58] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [59] J. S. Binkley, J. A. People, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939–947.
- [60] A. V Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [61] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [62] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101.
- [63] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104.
- [64] R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216.

## 論文リスト

T. Mori, Y. Yoshigoe, Y. Kuninobu,

Control of Multicolor and White Emissions by Tuning Equilibrium Between Fluorophores, Lewis Acids, and Their Complexes Using Polymers

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14457–14461.

T. Mori, K. Sekine, K. Kawashima, T. Mori, Y. Kuninobu,

Near-infrared and dual emissions of diphenylamino group-substituted malachite green derivatives

*Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e20220873.

## 謝辞

本研究に取り組むに当たり、懇切丁寧なご指導を賜りました國信洋一郎教授には深く感謝いたします。実験や解析の直接的な指導、論文執筆にあたり多大なるご指導をいただいた関根康平助教には心から御礼申し上げます。森俊文准教授、川島恭平特任助教には理論計算における多大なるサポートをいただきました感謝申し上げます。修士の頃に指導を受け有機合成の基礎を授けてくださった吉越裕介学術研究員（現・東京理科大学助教）に感謝申し上げます。研究室生活で多くのことをお世話になった鳥越尊助教（現・京都工芸繊維大学助教）に感謝申し上げます。

修士課程でお世話になり、また紫外可視吸収スペクトルや赤外吸収スペクトルをお貸しいただいた永島英夫教授、田原淳士助教（現・東北大学助教）に深く感謝いたします。発光量子収率測定装置をお貸しいただいた藤田克彦准教授および藤田研究室の学生の皆様に感謝申し上げます。蛍光寿命測定装置をお貸しいただいた、玉田薫教授、有馬祐介准教授、龍崎奏助教（現・北海道大学准教授）に感謝を申し上げます。励起スペクトル測定装置をお貸しいただいたアルブレヒト建准教授に感謝を申し上げます。蛍光寿命測定装置と近赤外発光量子収率測定装置をお貸しいただいた楊井伸浩准教授と君塚研究室の学生の皆様に感謝申し上げます。近赤外発光測定装置を利用させていただいた文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業担当者様および藤ヶ谷研究室のみなさまに感謝申し上げます。

國信研究室の秘書である児島実佐さんに感謝申し上げます。各種測定でお世話になりました先導物質化学研究所物質機能評価センターの皆様、中央分析センターの皆様、浜松ホトニクスの方々に深く感謝いたします。その他、研究生活を送る上で、多大なる支援をいただきました九大筑紫地区の事務の方々、筑紫図書館の方々、ぞんねのスタッフの方々、いつも試薬を届けて下さる正晃株式会社様、桜木理化株式会社様、に心から感謝申し上げます。

最後になりましたが、私をここまで育てて下さった両親と支えてくれた家族に深く感謝いたします。