

ラジカル分子の二重項励起状態に基づく革新発光機能の増強

Enhanced Photofunctions of Radicals Based on Their Doublet Excited States

H27助自37

代表研究者 草 本 哲 郎 東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻 助教

Tetsuro Kusamoto

Assistant Professor, Department of Chemistry, Graduate School of Science,
The University of Tokyo, The University of Tokyo

Radicals with doublet ground states are expected to exhibit unique emission properties such as high efficiency, which are distinct from those of conventional closed-shell luminophores. However, the emission properties of radicals are less investigated due to rarity of the examples. We have developed PyBTM, a stable radical showing fluorescence. The emission quantum yield of PyBTM is 2% in its solution state, which needs to be improved. In this study, I focused on stimulus-responsive ability, chemical modification capability, and coordination ability of nitrogen atom in PyBTM, and investigated how the structure, emission properties, and electronic structure change in presence of various chemical stimuli or by chemical modifications. The aim of this study is to establish molecular design principles and find key factors to achieve high emission efficiency in radicals.

研究目的

二重項基底状態を有する開殻分子（ラジカル）の発光特性は、従来の閉殻分子のそれとは異なっており、高効率な発光が理論的に予想されているが、報告例が稀有であり未開拓の研究分野である。申請者は最近、この未開拓分野を切り開く有力な候補物質として、発光性を示す安定ラジカルPyBTMを独自開発した。PyBTMの発光効率は2%と高くはなく、理論予想との乖離がある。本研究では、PyBTMのピリジン骨格中の窒素原子における刺激応答性、化学修飾可能性、金属イオンへの配位能に注目し、種々の化学刺激（ルイス酸、金属イオン）や化学修飾の下で、PyBTMの構造、二重項発光特性、電子状態がどのように変化するか、を調べる。種々の刺激下における応答特性を相互比較することで、開殻分子の高効

率発光を実現するために必要な要素と分子設計指針を確立することが本研究の目的である。

概 要

序

励起二重項から基底二重項への発光を示すモノラジカルは、長波長、高効率な発光が期待されているが、大部分のラジカル分子は発光を示さない、もしくは光照射下において速やかに分解するという問題があるため、ラジカルの発光特性は未開拓の研究分野となっている。このような現状において、申請者は、発光性を示し、かつ大気下、光照射下において高い安定性を有する開殻分子PyBTMを独自開発した。^[1]PyBTMは既報の発光ラジカルである tris (2,4,6-trichlorophenyl) methyl radical に比べ、最大で115倍高い光安定性を示し、ラジカルの発光特性の研究分野を開拓し得る初めての現

実候補物質である。一方で、PyBTMの溶液中における発光量子収率(ϕ_{em})は2%前後と高くはなく、ラジカル発光の基礎および応用科学の更なる発展のためには、高効率発光実現のための方法論、分子設計指針を確立する必要がある。

本研究では、PyBTMのビリジン部位の窒素原子に基づく刺激応答性、化学修飾可能性、金属配位能に着目し、種々の化学刺激(ルイス酸ならびに金属イオン)や化学修飾においてPyBTMの構造、電子状態、および二重項発光特性がどのように変化するか、を調べる。種々の刺激下における応答性を相互比較し、開殻分子の発光特性の制御法を明らかにすることで、高効率発光を実現するための要素と分子設計指針を確立することを目的とする。

1. 窒素原子上の化学修飾がPyBTMの電子状態や発光特性に与える影響

PyBTMの窒素原子のルイス塩基性ならびに化学修飾可能性に着目し、ルイス酸である $B(C_6F_5)_3$ やN-メチル化がPyBTMの発光特性、電気化学特性、電子状態に与える影響を調べた。その結果、 $B(C_6F_5)_3$ はPyBTMと可逆的に会合体 $[(C_6F_5)_3BN-PyBTM]$ を形成し、 $[(C_6F_5)_3BN-PyBTM]$ はPyBTMに比べ長波長発光することを明らかにした。発光ラジカルの発光色の可逆制御の初例である。 $[(C_6F_5)_3BN-PyBTM]$ やN-メチル化体 $[MeN-PyBTM]^+$ の物性および電子状態(の変化具合)をこれまでのPyBTM類縁体のそれらと比較することで、窒素原子における化学修飾や化学刺激がラジカルの β -SOMOのエネルギーを低下させ、それにより発光色(エネルギー)と還元電位が変化する事、これらの変化には線形相関があること、が明らかとなった。本研究によりラジカルの発光特性を自在に制御するための指針とそのメカニズムを明らかにすることができた。^[2]

2. PyBTMを配位子とする中性金錯体の合成と溶媒に依存した発光挙動の創出

本研究では新規なAu錯体 $[Au^I(PyBTM)(C_6F_5)]$ を合成し、その構造、物性、電子状態を調べた。電子豊富な C_6F_5 配位子と電子受容体であるPyBTMとの電荷移動相互作用や、錯体の構造自由度に基づき、新たな励起状態および発光特性の創製が期待できる。ハロゲン系溶媒中における $[Au^I(PyBTM)(C_6F_5)]$ の発光スペクトルでは、溶媒の極性の増加に伴う極大波長の長波長シフトと発光帯のブロード化が観測された。中でも CCl_4 を溶媒としたときのみ、他の溶媒を用いた時と比べ長い寿命(32 ns)と高い発光量子収率(23%)を示す事が明らかとなった。理論計算の結果、 CCl_4 中では C_6F_5 配位子からPyBTMへの電荷移動状態が最低励起状態となることが計算された。この電荷移動励起状態の形成はこれまでのPyBTM類縁体では見られず、これが高い発光量子収率実現の鍵となったと予想される。また、ジクロロメタンとジクロロエタン中では二重蛍光が観測されることを見出した。^[3]その他、金錯体 $[Au^I(PyBTM)PPh_3]BF_4$ のPyBTMのピリジル基の窒素原子をフッ素原子に置換した $[Au^I(F_2PyBTM)PPh_3]BF_4$ がジクロロメタン中で20%の発光量子収率を示すことを明らかにした。^[4]

結論

PyBTMの窒素原子における刺激応答性、配位能、化学修飾を利用して、新たな発光ラジカルを合成した。PyBTM系ラジカルの発光特性や電気化学特性を決める鍵因子を明らかにでき、これらの物性が可逆制御できることを見出した。また ϕ_{em} の向上のための新しい手法(錯形成による分子内電荷移動励起状態の形成や、配位と分子修飾の協同効果)を提案することができた。とはいうものの ϕ_{em} はまだ向上の余地

があり、本研究成果が更なる向上に貢献できると考えている。安定発光ラジカルの基礎および応用研究はまだまだ例が少なく未開拓であるが、本研究で得られた知見がこれらの門戸を広げ、ますます発展することを期待している。

参考文献

- [1] T. Kusamoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11845.
- [2] T. Kusamoto et al., *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 17725.
- [3] T. Kusamoto et al., *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 3909.
- [4] T. Kusamoto et al., *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13393.

－ 以下割愛 －