

高い光安定性を有する発光性ラジカルとその金属錯体

(東大院理) ○草本 哲郎、木村 舜、西原 寛

Highly Photostable Luminescent Organic Radicals and their Metal Complexes

(The Univ. of Tokyo) ○Tetsuro KUSAMOTO, Shun KIMURA, Hiroshi NISHIHARA

【序】 ラジカル分子の電気伝導性や磁気特性に着目した研究は、物性科学の発展に力強く貢献してきた。一方で、(モノ)ラジカルの二重項状態に基づく発光特性は、高効率・長波長・高い酸素耐久性などの特長が期待できるが、その研究例は極めて少ない。その主な原因として(1)発光性のラジカルの例は稀有である(2)ラジカルが光照射下により分解する、の2点が考えられ、ラジカルの発光機能は大部分が未開拓である。これを開拓すべく、我々は発光性を示す有機ラジカル PyBTM を新規に合成した(図1)。^{1,2} PyBTM の CH₂Cl₂ 溶液は光照射下において二重項励起状態に起因する蛍光発光($\lambda_{em} = 585$ nm)を示した。室温における発光量子収率(ϕ_{em})は溶液中では0.01~0.03である一方、室温 PMMA ポリマー担体中では0.26、マトリックス結晶中に少量ドープした状態では0.89であり、この値は発光ラジカルの ϕ_{em} の最高値である。ラジカルの光安定性を調べるため、紫外光照射下における発光強度の減衰速度を既報の発光ラジカルであるトリス(トリクロロフェニル)メチルラジカル(TTM)と比較した。その結果、PyBTMはTTMに比べ最大115倍という高い光安定性(=小さな減衰速度)を示すことを見出した。PyBTMでは、炭素よりも電気陰性度の大きな窒素原子の導入によって光励起に関与する分子軌道のエネルギーが下がり、結果として光励起状態が安定化されたと予想される。PyBTMは開殻分子の発光特性の研究分野を切り開く有力な分子である。本発表では、PyBTMを基とする物質開発と発光性・磁性物質の最近の研究成果について報告する。

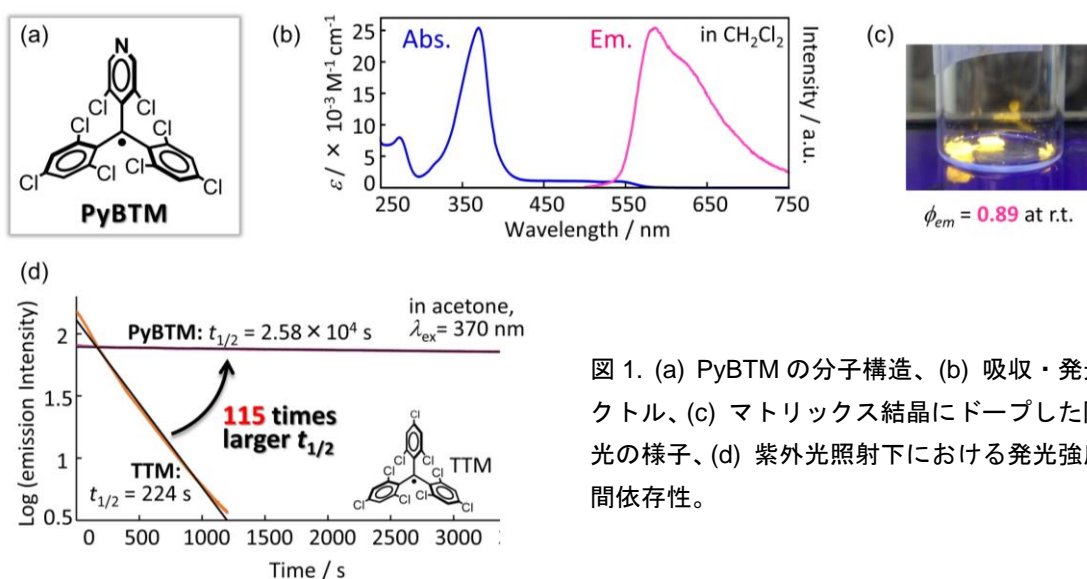


図1. (a) PyBTMの分子構造、(b) 吸収・発光スペクトル、(c) マトリックス結晶にドープした際の発光の様子、(d) 紫外光照射下における発光強度の時間依存性。

【結果及び考察】 PyBTM の金属イオン配位能を利用して、Au^I 錯体[Au^I(PyBTM)(PPh₃)](BF₄)を新規に合成し、この錯体が PyBTM 配位子中心の蛍光発光を示す事、その発光波長は PyBTM のそれよりも長波長であることを見出した (図 2a,b)。これまで発光ラジカルは金属イオンへの錯形成により例外無くその発光特性を失うと報告されてきたが、PyBTM では錯形成によって機能が増強される、すなわち ϕ_{em} は 4 倍、光安定性は 3.3 倍向上することを明らかにした。³

PyBTM のスピ密度は窒素原子上まで非局在していることが ESR および DFT 計算から予想されており、窒素原子を介した磁性金属イオン (M) への配位によって M-PyBTM 間に磁気相互作用が期待できる。我々は新規な金属錯体 M(hfac)₂(PyBTM)₂ (M = Cu^{II}, Mn^{II}) を合成した (図 2c)。SQUID を用いた磁気測定の結果、Cu^{II}-PyBTM 間には強磁性的な交換相互作用 ($J/k_B = 47$ K; $H = -2J S_M \cdot S_{PyBTM}$) が働く一方、Mn^{II}-PyBTM 間には反強磁性的であることが明らかになった。これらの違いは、M と PyBTM の磁気軌道の重なり/直交で理解できる。^{4,5}

PyBTM のフェニル基をピリジル基に置換できれば、光安定性の向上と、複数の窒素原子に基づくより高次の金属錯体や刺激応答系の構築が期待できる。我々は図 2e に示す bisPyTM を新規に合成した。bisPyTM はジクロロメタン中において近赤外領域まで広がる蛍光発光 ($\lambda_{em} = 650$ nm, $\phi_{em} = 0.01$) を示し、PyBTM のそれよりも長波長であった。さらに bisPyTM の結晶は 77 K において固体発光 ($\lambda_{em} = 670$ nm) を示すことを見出した。紫外光照射下におけるラジカル発光強度の時間依存性の結果から、bisPyTM は PyBTM に比べ 5 倍高い光安定性を有することが明らかとなった。bisPyTM は二つの窒素原子のルイス塩基性にに基づき B(C₆F₅)₃ の添加に対し 2 段階の応答を示した。

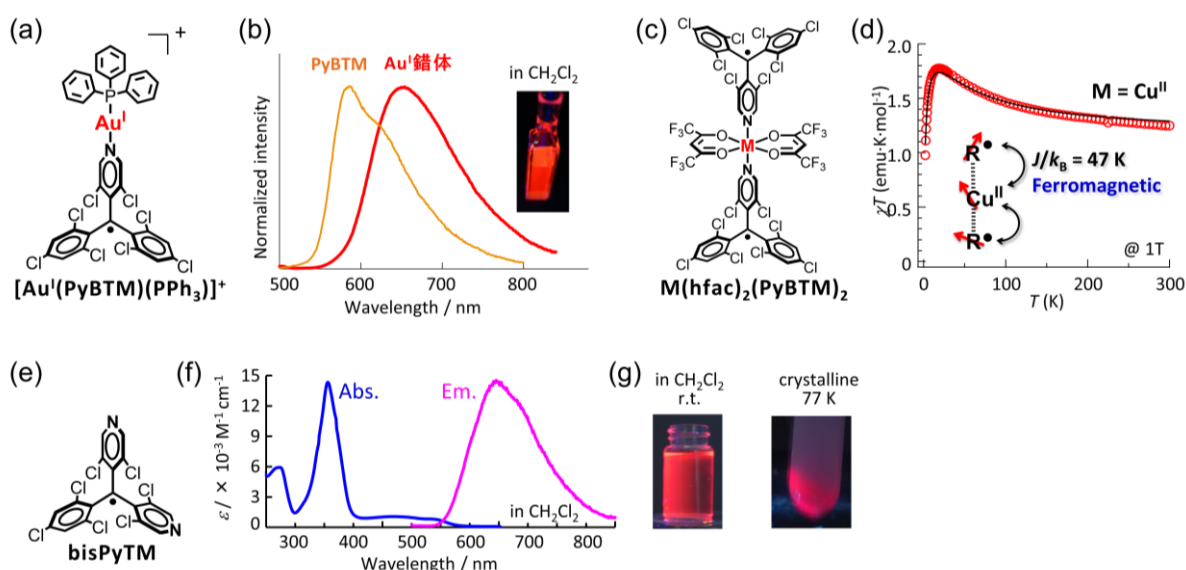


図 2. (a) [Au^I(PyBTM)(PPh₃)]⁺ の分子構造、(b) BF₄ 塩の発光スペクトルと発光の様子。(c) M(hfac)₂(PyBTM)₂ の分子構造、(d) M = Cu^{II} の 1 T における χT の温度依存性。(e) bisPyTM の分子構造、(f) 吸収・発光スペクトル、(g) 発光の様子。

- [1] Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11845–11848 (2014).
 [2] Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara *RSC. Adv.*, **5**, 64802–64805 (2015).
 [3] Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3731–3734 (2015).
 [4] T. Kusamoto, Y. Hattori, A. Tanushi, and H. Nishihara *Inorg. Chem.*, **54**, 4186–4188 (2015).
 [5] T. Kusamoto, S. Kimura, and H. Nishihara *Chem. Lett.*, in press.