



Title	磁場またはキラリティ誘起 CD・CPL に基づく金属錯体の吸収・発光過程の新しい測定・解析手法の研究
Author(s)	鈴木, 仁子
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/103241
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士論文

磁場またはキラリティ誘起 CD・CPL に基づく
金属錯体の吸収・発光過程の新しい測定・解析手法の研究

令和 7 年 8 月 31 日
専攻名 化学専攻
氏名 鈴木 仁子

大阪大学理学研究科

目次

第 1 章 序論	7
1-1 磁気円二色性 (MCD) 分光法および磁気円偏光発光 (MCPL) 分光法	7
1-2 Rigid-shift approximation	9
1-3 磁気モーメントと軌道角運動量とスピン角運動量	10
1.4 光機能性および磁性材料としてのフタロシアニン錯体	11
1-5 MCD および MCPL 分光法を用いたフタロシアニン錯体の電子構造、磁気的性質 および光学的性質の評価	12
1-6 円偏光発光 (CPL) 分光法	13
1-7 CPL 分光法を用いた凝集誘起円偏光発光 (AICPL) 特性評価	14
1-8 AICPL 材料としての白金錯体	15
1-9 本研究の目的と論文構成	15
1-10 参考文献	17
第 2 章 MCD および MCPL 分光法を用いたフタロシアニン錯体の電子構造および磁 気的性質の新規解析法	25
2-1 緒言	25
2-2 材料と方法	30
2-2-1 材料	30
2-2-2 測定方法	31
2-2-3 解析方法	31
2-2-4 理論計算	33
2-3 結果と考察	33
2-3-1 Rigid-shift approximation に基づいた吸収過程における励起状態の軌道角運動量の算出	34
2-3-2 Direct-separation approach を用いた励起状態における軌道角運動量の算出	37
2-3-3 Direct-separation approach を用いた発光状態における軌道角運動量の算出	41
2-4 まとめ	47

2-5 参考文献.....	47
第 3 章 MCD と吸収スペクトル測定の自動化とフタロシアニン錯体の磁気的性質および光学的特性の解明	50
3-1 緒言	50
3-2 材料と方法	52
3-2-1 材料	52
3-2-2 測定方法	52
3-2-3 システム設計と動作.....	53
3-2-4 理論計算.....	55
3-3 結果と考察	56
3-3-1 HTMCD システムの有効性評価	56
3-3-2 HTMCD システムを用いて取得したフタロシアニン錯体の軌道角運動量...67	67
3-3-3 ZnPc, ZnPc1 および ZnPc2 の分光特性	78
3-4 まとめ.....	81
3-5 参考文献.....	82
第 4 章 MCPL および蛍光スペクトル測定の自動化とフタロシアニン錯体の磁気的性質の評価	85
4-1 緒言	85
4-2 材料と方法	87
4-2-1 材料	87
4-2-2 測定方法	87
4-2-3 システム設計とその動作	87
4-3 結果と考察	87
4-3-1 HTMCPL システムの有効性評価.....	88
4-3-2 HTMCPL システムを用いて取得したフタロシアニン錯体の軌道角運動量.94	94
4-4 まとめ.....	99
4-5 参考文献.....	100
第 5 章 自動 CPL 測定システムを用いた凝集誘起発光性キラル白金錯体の特性評価	101

5-1 緒言	101
5-2 材料と方法	103
5-2-1 材料	103
5-2-2 合成	103
5-2-2-1 <i>S</i> -1 の合成	103
5-2-2-2 <i>R</i> -2 の合成	103
5-2-2-3 <i>S</i> -2 の合成	104
5-2-2-4 <i>R</i> -3 の合成	106
5-2-2-5 分光測定	108
5-2-2-6 質量分析	109
5-2-2-7 X 線結晶構造解析	109
5-2-2-8 理論計算	110
5-3 結果と考察	110
5-3-1 測定再現性およびエナンチオマーの比較	110
5-3-2 置換基が AICPL 特性に及ぼす影響	113
5-4 まとめ	131
5-5 参考文献	131
第 6 章 結論	134
6-1 結論	134
出版物リスト	135
謝辞	137

略語表

CD	Circular dichroism
CPL	Circularly polarized luminescence
MCD	Magnetic circular dichroism
MCPL	Magnetic circularly polarized luminescence
VTVH-MCD	Variable-temperature, variable-field MCD
HTMCD	High-throughput magnetic circular dichroism
HTMCPL	High-throughput magnetic circularly polarized luminescence
HTCPL	High-throughput circularly polarized luminescence
lcp	Left circular polarization
rcp	Right circular polarization
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MgPc	Magnesium phthalocyanine
ZnPc	Zinc phthalocyanine
AlPc	Aluminum phthalocyanine chloride
InPc	Indium phthalocyanine chloride
DMF	N,N-Dimethylformamide
BnOH	Benzyl alcohol
EtOH	Ethanol
MeOH	Methanol
THF	Tetrahydrofuran
CH ₂ Cl ₂	Dichloromethane
CH ₃ CN	Acetonitrile
CD ₂ Cl ₂	Dichloromethane-d ₂
CDCl ₃	Chloroform-d
TMS	Tetramethylsilane
PMMA	Polymethylmethacrylate
IFE	Inner filter effect

DFT	Density functional theory
TD-DFT	Time-dependent density functional theory
RASSCF	Restricted active space multiconfiguration self-consistent field
RASSI	Restricted active space state interaction
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
PMT	Photomultiplier tube
PEM	Photoelastic modulator
DC	Direct current
AC	Alternating current
HT	High tension
Ave	Average
SD	Standard deviation
CV	Coefficient of variation
S/N	Signal to noise
PDT	Photodynamic therapy
SMM	Single-molecule magnet
OLED	Organic light-emitting diode
CP-OLED	Circularly polarized organic light-emitting diode
AIE	Aggregation-induced emission
AICPL	Aggregation-induced circularly polarized luminescence
ACQ	Aggregation-caused quenching
RIM	Restriction of intramolecular motion
RIR	Restriction of intramolecular rotation
RIV	Restriction of intramolecular vibration
fw	Water fraction
LL'CT	Ligand-to-ligand charge transfer
MMLL'CT	Mixed-metal ligand-to-ligand charge transfer

第 1 章 序論

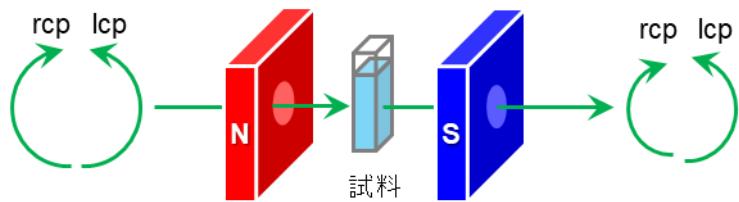
1-1 磁気円二色性 (MCD) 分光法および磁気円偏光発光 (MCPL) 分光法

分子の電子構造、磁気的性質および光学的性質の詳細な理解は、光機能性材料や磁性材料の研究開発において極めて重要である。光の吸収過程における基底状態と励起状態の電子構造や光学的性質、および励起状態における磁気的性質の評価法として吸光光度法および MCD 分光法が、光の発光過程における基底状態と発光状態の電子構造や光学的性質、および発光状態における磁気的性質の評価法として蛍光光度法および MCPL 分光法が挙げられる。

MCD 分光法は、分光光度法よりも詳細な吸収過程における基底状態と励起状態の電子構造や電子遷移の情報を提供する。加えて、常磁性および反磁性分子の励起状態における軌道角運動量の取得を可能とする。一方、MCPL 分光法は蛍光分光法では捉えきれない発光過程における基底状態と発光状態の電子構造や光学的性質、および発光状態における磁気的性質の理解を深める上で有効な手法である。

MCD 分光法は、分子に磁場を印加した時の、左回り円偏光 (lcp light) と右回り円偏光 (rcp light) の吸収強度の差を検出する分光法であり、MCD スペクトルに加え吸収スペクトルも同時に取得することができる (図 1-1 (A))。一方、MCPL 分光法は、分子に磁場を印加した時の、lcp 光と rcp 光の発光強度の差を検出する分光法であり、MCPL スペクトルに加え発光スペクトルも同時に取得することができる (図 1-1 (B))。

(A) MCD 分光法



(B) MCPL 分光法

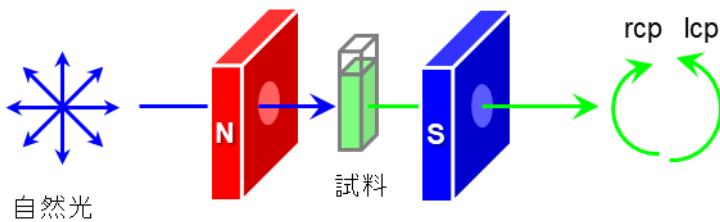


図 1-1 (A) MCD および (B) MCPL 分光法の測定原理の概略図

MCD と MCPL の信号強度は、それぞれ次式で定義される。^{1,2}

$$\Delta A = A_l - A_r \quad 1-1$$

$$\Delta I = I_l - I_r \quad 1-2$$

ここで添え字の l と r は、それぞれ lcp 光と rcp 光を表す。また、吸光度と発光強度はそれぞれ次式で定義される。^{1,2}

$$A = \frac{A_l + A_r}{2} \quad 1-3$$

$$I = \frac{I_l + I_r}{2} \quad 1-4$$

得られた試料の MCD あるいは MCPL スペクトルに対し、rigid-shift approximation に基づいたバンドデコンボリューション解析を行うことで、吸収過程あるいは発光過程における基底状態と励起状態、あるいは基底状態と発光状態の電子構造の解明やバンドの帰属、お

および磁気的性質の定量的評価において重要な物理量である励起状態あるいは発光状態における軌道角運動量の決定が可能となる。³⁻⁶

1-2 Rigid-shift approximation

Rigid-shift approximation は、分子の MCD あるいは MCPL スペクトルを構成する lcp 光と rcp 光のバンドプロファイルが同一であり、そのバンドがエネルギー・シフトするという仮定に基づいた近似手法である。Rigid-shift approximation を用いて得られる MCD、吸収、MCPL および発光スペクトルは、次式で表される。^{1,2} ここで、MCD および MCPL スペクトルのファラデー B および C 項に関しては符号が異なる点に注意が必要である。すなわち、両スペクトルの A 項は負の同符号であるのに対し、 B 項および C 項は MCD で正、MCPL で負の符号を有する。

$$\frac{\Delta A}{\varepsilon} = \gamma \mu_B B \left[\mathcal{A}_1 \left(\frac{-\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) + \left(\mathcal{B}_0 + \frac{c_0}{kT} \right) f(\varepsilon) \right] \quad 1-5$$

$$\frac{A}{\varepsilon} = \frac{A_l + A_r}{2\varepsilon} = \gamma \mathcal{D}_0 f(\varepsilon) \quad 1-6$$

$$\frac{\Delta I}{\varepsilon} = -\gamma_e \mu_B B \left[\mathcal{A}_1^{MCPL} \left(\frac{\partial f^{MCPL}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) + \left(\mathcal{B}_0^{MCPL} + \frac{c_0^{MCPL}}{kT} \right) f^{MCPL}(\varepsilon) \right] \quad 1-7$$

$$\frac{I}{\varepsilon} = \frac{I_l + I_r}{2\varepsilon} = \gamma_e \mathcal{D}_0^{MCPL} f^{MCPL}(\varepsilon) \quad 1-8$$

ここで、 ε は波数、 μ_B はボーワー磁子、 B は磁場、 k はボルツマン定数、 T は温度である。

また、 γ と γ_e は次式で定義される定数である。²

$$\gamma = \frac{2N_0 \pi^3 \alpha^2 C l \log_{10} e}{250 h c n} \quad 1-9$$

$$\gamma_e = \frac{8\pi \nu^3 N_e}{c^3} \quad 1-10$$

ここで、 N_0 はアボガドロ定数、 C は試料の濃度、 l は光路長、 h はプランク定数、 c は光速、 n は屈折率である。 α は溶媒の存在を考慮した光の電場の補正係数で、 $\alpha = (n^2 + 2) / 3$ で定義される。また、 ν は周波数、 N_e は発光エネルギー状態にある 1 cm^3 あたりの分子総数である。そして、 $f(\varepsilon)$ と $f^{MCPL}(\varepsilon)$ はそれぞれ、吸収または発光のバンド形状を表す規格化された pseudo-Voigt 関数であり、次式で定義される。⁷

$$f(\mathcal{E}) = (1 - \eta)f_G(\mathcal{E}, \mathcal{E}_0, \gamma_G) + \eta f_L(\mathcal{E}, \mathcal{E}_0, \gamma_L) \quad 1-11$$

$f_G(\mathcal{E}, \mathcal{E}_0, \gamma_G)$ と $f_L(\mathcal{E}, \mathcal{E}_0, \gamma_L)$ は、それぞれ式 1-12 と式 1-13 で与えられるガウス関数とローレンツ関数である。

$$f_G(\mathcal{E}, \mathcal{E}_0, \gamma_G) = \left(\frac{1}{\gamma_G \sqrt{\pi}} \right) \exp \left\{ -\frac{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^2}{\gamma_G^2} \right\} \quad 1-12$$

$$f_L(\mathcal{E}, \mathcal{E}_0, \gamma_L) = \left(\frac{1}{\pi \gamma_L} \right) \left\{ 1 + \frac{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^2}{\gamma_L^2} \right\}^{-1} \quad 1-13$$

\mathcal{E}_0 はバンドの中心波数であり、半値全幅 Γ は、 γ_G と γ_L に対して $\Gamma = 2(\ln 2)^{1/2} \gamma_G = 2\gamma_L$ の関係があり、 η はガウス関数とローレンツ関数の混合パラメーターである。

式 1-5 と式 1-7 におけるファラデー A 項は、ゼロ磁場下 ($B = 0$) では始状態または終状態いずれかが縮重し、磁場下 ($B \neq 0$) ではゼーマン分裂により縮重が解かれることに起因する。この項は微分形状をしており、温度に依存しない。ファラデー C 項は、縮重した始状態のゼーマン分裂に起因する。この項は釣鐘型形状をしており、温度に依存する。ファラデー B 項は $B \neq 0$ において波動関数が混合するために生じる。この項も釣鐘型形状をしているが、温度に依存しない。

従って、MCD あるいは MCPL スペクトルを rigid-shift approximation に基づきバンドデコンボリューション解析を行い、ファラデー A, B および C 項に分類することで分子の電子構造の解明やバンドの帰属が可能となる。また、MCD または MCPL スペクトルにおけるこれらファラデー項の大きさは、対応する吸収または発光スペクトルの双極子強度 \mathcal{D}_0 に対する比として表され、特に \mathcal{A}_1 と \mathcal{D}_0 との比により分子の軌道角運動量の絶対値 $|L_z|$ を決定することができる。⁸

$$|L_z| = \mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0 \quad 1-14$$

1-3 磁気モーメントと軌道角運動量とスピン角運動量

磁気モーメントは、分子の磁力の大きさとその向きを表すベクトル量であり、磁性材料の磁気的性質を定量化する上で重要な指標である。

原子において、その磁気モーメント (μ) は、電子の軌道角運動量 (L) とスピン角運動量 (S) が関与しており、軌道角運動量に起因する磁気モーメント (μ_L) は次式で表される。

$$\mu_L = -\mu_B L \quad 1-15$$

ここで、 μ_B はボーア磁子であり、電気素量 e 、デイラック定数 \hbar 、および電子質量 m を用いて次式で表される定数である。

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad 1-16$$

また、電子のスピン角運動量に起因する磁気モーメント (μ_S) は、次式で表される。

$$\mu_S \approx -2\mu_B S \quad 1-17$$

そして、磁気モーメントの総和はこれらの和として次式で表される。

$$\mu_{total} = \mu_L + \mu_S \quad 1-18$$

以上から、電子の軌道角運動量とスピン角運動量は磁性評価において重要なパラメーターである。

なお、本研究で扱う反磁性のフタロシアニン錯体は $S = 0$ であることから、電子の軌道角運動量が分子の磁性に直接的な影響を与える。

1.4 光機能性および磁性材料としてのフタロシアニン錯体

フタロシアニンは、4 つのイソインドールユニットがメソ位の窒素原子を介して縮合した、平面性の高い 18π 電子系の共役大環状化合物である (図 1-2)。中心空孔には通常、二価または三価の金属イオンが 1:1 で配位し、安定なフタロシアニン錯体を形成する。

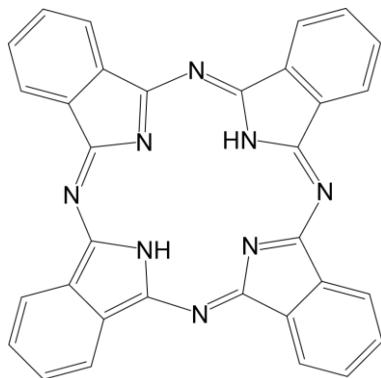


図 1-2 フタロシアニンの構造

フタロシアニン錯体は、その高い化学的、熱的安定性、強い可視光吸収特性を有することから、液晶ディスプレイ、⁹プリンター、¹⁰インク、¹¹太陽電池、¹²光線力学療法 (PDT) における光増感剤、¹³⁻²⁰触媒、^{21,22}光センシング材料、²³非線形光学など、²⁴⁻²⁶光機能性材料として、材料科学および生物医学分野への応用が期待されている。^{27,28}また、近赤外領域において発光特性を有することから、近年ではセキュリティーアイントラクターや円偏光有機発光ダイオード (CP-OLED) への応用も有望視されている。²⁹

加えて、フタロシアニン錯体はその高い対称性により縮退した $\pi-\pi^*$ 励起状態へ光励起することで高い軌道角運動量を獲得しうるため、磁気光学デバイスなど磁性材料としての応用の可能性も見出されている。³⁰特に近年では、ランタノイドを中心金属とするダブルデッカーフタロシアニン錯体が単分子磁石 (SMM) として注目されている。³¹⁻³⁴

1-5 MCD および MCPL 分光法を用いたフタロシアニン錯体の電子構造、磁気的性質および光学的性質の評価

MCD 分光法は、フタロシアニン錯体やポルフィリン錯体のような光物性を持つ対称性の高い分子の吸収過程における基底状態と励起状態の電子構造や光学的特性、および励起状態における磁気的性質を評価するために一般的に用いられている。^{8,35-42} MCD 分光法をフタロシアニン錯体に適用した最初期の研究として、1974 年の Stillman らによる報告が挙げられる。⁴³ここでは、亜鉛、コバルトおよび鉄などを中心金属とするフタロシアニン錯体において、MCD バンドの割り当てがなされた。さらに中心金属の d 軌道とフタロシア

ニン環の空の π^* 軌道間の分子軌道形成が、磁気モーメントに与える影響について解析がなされた。また、小林らによる一連の研究では、中心金属や置換基を系統的に変化させたフタロシアニン錯体が多数合成され、精密な MCD バンドの帰属や電子構造の解明がなされた。⁴⁴⁻⁴⁶ 近年では、SMM として期待されるダブルデッカーフタロシアニン錯体の電子構造や磁気的性質を解明する目的で、温度および磁場が制御可能な variable-temperature, variable-field MCD (VTvh-MCD) 分光法が用いられている。³¹⁻³⁴

一方、MCPL 分光法を用いたフタロシアニン錯体に関する研究例は極めて限られており、初期の報告としては、1990 年に Metcalf らによって行われた、アルゴンマトリックス中ににおける亜鉛フタロシアニン (ZnPc) の発光状態に関する電子構造の研究が挙げられる。¹ その後、2024 年に今井らによって、マグネシウムフタロシアニン (MgPc) を発光体とした磁気誘起円偏光特性を有する電気発光デバイスの報告がなされた。²⁹

1-6 円偏光発光 (CPL) 分光法

CPL 特性を示す化合物は、円偏光発光を伴う光学応答を示し、円偏光有機発光ダイオード (CP-OLED)、セキュリティーアンク、バイオセンシングや暗号通信など多岐にわたる応用が期待されている。⁴⁷⁻⁵¹ 特に、CPL 材料の設計においてその効率は重要課題であり、有機分子、金属錯体や高分子化合物に至るまで、多様な分子が設計、そして合成されている。

⁴⁷⁻⁵¹ そして、新規合成された化合物の CPL 特性評価に CPL 分光法が用いられている。

CPL 分光法は、lcp 光と rcp 光の発光強度の差を検出する分光法であり、CPL スペクトルに加え発光スペクトルも同時に取得することができる。測定原理の概略は、図 1-1 (B) と類似しており、試料に磁場を印加しない点を除いて、MCPL 分光法と同様である。しかし、CPL 信号を示す化合物は MCPL 信号を示す化合物とは異なる。MCPL は外部磁場の影響を受けた分子の電子状態が、lcp 光と rcp 光に対して異なる相互作用をすることに起因しており、この性質は化合物の不斉源の有無に関わらず、発光性を示す全ての分子において確認することができる。一方、CPL はキラル構造を有する分子特有の性質であることから、不斉源を有する発光性化合物で観測される。

一般的に CPL 特性を有する化合物の CPL 効率は、次式で定義される非対称性因子 g_{CPL} に基づいて数値化される。

$$g_{CPL} = 2(I_l - I_r)/(I_l + I_r)$$

1-19

ここで、 I_l と I_r はそれぞれ lcp 光と rcp 光の発光強度である。そして、lcp 光のみが発光している場合には g_{CPL} は +2 を、rcp 光のみが発光している場合には -2 となる。

1-7 CPL 分光法を用いた凝集誘起円偏光発光 (AICPL) 特性評価

一般的な多くの発光性化合物は、凝集起因消光 (ACQ) を示し、貧溶媒中や固体状態で凝集すると、発光が抑制されるか完全に消失する。⁵² 2001 年、Luo らは、プロペラ型のシロール分子について凝集状態における発光スペクトルを測定することで、溶液中では発光せず、凝集状態になると発光する凝集誘起発光 (AIE) 現象を報告した。⁵³ 以降、ACQ の問題を克服することが可能な AIE 特性を有する化合物は、生体プローブ、化学センサーや有機発光ダイオード (OLED) など、様々な分野への応用が期待され、その研究が活発に行われるようになった。⁵⁴⁻⁶²

なお、AIE は、分子内運動の制限 (RIM) にあることが明らかにされている。⁵⁴ RIM はさらに、分子内回転の制限 (RIR) および分子内振動の制限 (RIV) の 2 つの要素から構成される。AIE 特性を有する化合物は、溶液状態において、分子が自由に回転および振動することにより、励起状態から基底状態へのエネルギー移動が無輻射経路を介して進行し、発光が抑制される。一方、凝集状態において、 $\pi \cdots \pi$ や $\text{CH} \cdots \pi$ といった分子間相互作用により分子内運動が抑制されるため、無輻射失活経路が阻害され、結果として発光が促進される。

2015 年に Li らによって L-ロイシンメチルエステル基を有するテトラフェニルエチレン誘導体が、⁶³ また同年に Zhang らによってキラル源として 1,1'-ビ-2-ナフトール (BINOL) を、そして発光基としてテトラフェニルエテンを導入した化合物が合成され、これらが AIE と CPL 特性を有することが示された。⁶⁴ 以降、CP-OLED などオプトエレクトロニクス分野や、⁶⁵⁻⁷⁵ 生体活性プローブなど生物医学研究分野への応用が期待され、AICPL 特性を有する化合物の研究開発も活発に行われている。⁷⁶⁻⁷⁹

一般に、新規合成された AICPL 特性を有する化合物の光学特性評価は、2 段階に分けて行われる。1 段階目に貧溶媒と良溶媒の体積比を 0 から 100% まで約 10% の間隔で変化させながら、分光蛍光光度計を用いて発光スペクトルを測定することで、AIE 行動の確認が行われる。ここで、AIE を示す化合物は、ある貧溶媒比で凝集体が形成され始め、発光強

度が増加する。2段階目に、CPL測定システムを用いてその CPLスペクトル測定が行われる。^{54,55,80-89}

1-8 AICPL 材料としての白金錯体

AIE特性を有する Pt(II)錯体は、その配位子の数や構造、金属中心の酸化状態、配位様式、幾何構造、さらには分子間の積層状態を精密に設計・制御することにより、発光波長や量子収率といった光物性を調整可能であるという点で高い注目を集めてきた。これらの特性により、Pt(II)錯体は高度な機能性を有する発光材料として近年著しい進展を遂げている。

AIE特性を有する Pt(II)錯体に関する最初の報告は、2002年に Yamらにより報告された三座型シクロメタレート Pt(II)錯体に関するものであり、Pt-Pt相互作用を介した凝集状態において発光が顕著に増強されることが明らかにされた。⁹⁰この報告以降、AIE挙動を有する Pt(II)錯体に関しては約 100 件におよぶ研究がなされている。⁹¹

一方、キラル Pt(II)錯体における AIE特性、すなわち AICPLに関する報告は限られており、^{80,92-96}その初期の例としては、2015年に池田らが報告した、キラルな長鎖アルキル基を側鎖として有する Pt(II)錯体が挙げられる。⁹²本錯体は、トルエン溶液中で Pt-Pt相互作用、π-π相互作用および双極子相互作用を通じてらせん構造を形成し、AICPL特性を示す。また、田内らは、CP-OLEDへの応用を視野に入れ、BINOLと 2,2'-ビピリジン (bpy)配位子を有する Pt(II)錯体を設計、合成した。⁸⁰この錯体は凝集状態において明確な CPL特性を示すとともに、固体状態では赤色発光を、ポリメチルメタクリレート (PMMA)に分散した薄膜では白色発光を示すなど、発光色の可変性も併せ持つことが報告されている。

1-9 本研究の目的と論文構成

本研究では、MCD、MCPL、および CPL 分光法を用いた金属錯体の電子構造、磁気的性質や光学的性質の解析手法、およびそれらの特性を比較可能とする効率的な自動測定法の構築を行った。

先述の通り、フタロシアニン錯体は光機能性および磁性材料として注目されている。フタロシアニン錯体の吸収過程における基底状態と励起状態の電子構造や光学的性質、および励起状態における磁気的性質の評価は、MCDと吸収スペクトルを rigid-shift approximationに基づいて解析する方法が用いられている。⁸しかし、発光過程における基底状態と発光状

態の電子構造や光学的性質、および発光状態における磁気的性質の評価手法として MCPL 分光法が有力であるものの、解析方法として *rigid-shift approximation* が必ずしも有効であるとは限らない。そこで、第 2 章では、フタロシアニン錯体の発光状態における磁気的性質、すなわち軌道角運動量 $|L_Z^{MCPL}|$ を決定するための新規解析方法を提示する。この新しい方法を用いることで、 $|L_Z^{MCPL}|$ に加え、励起状態にある 2 つの電子状態の分布を直接決定することも可能となる。

また、MCD 分光法を用いたフタロシアニン錯体やポルフィリン錯体の研究では、様々な中心金属イオン、置換基や軸配位子を有する錯体が合成され、錯体間の電子構造、磁気的性質や光学的性質の比較が行われてきた。^{8,44-46,97-99} このような複数種類の試料測定では、試料数の増加に伴いヒューマンエラーの発生リスクが増大し、得られる結果にはばらつきが生じる可能性が高まる。従って、適切に錯体間の特性を比較するためには、測定時のヒューマンエラーを低減させることに加え、測定および解析誤差を考慮することが必要である。これらの問題を解決するために我々は、最大 120 試料の MCD と吸収スペクトルを自動的に同時測定できるハイスループット MCD (HTMCD) システムを構築した。第 3 章では、本システムの基本性能を評価した結果を示し、システムの堅牢性を実証する。また、数種のフタロシアニン錯体の MCD と吸収スペクトルを取得することで励起状態における軌道角運動量 $|L_Z^{MCD}|$ を求め、測定および解析に伴う誤差を考慮した上で $|L_Z^{MCD}|$ を比較し、試料間の $|L_Z^{MCD}|$ の違いの原因を考察する。さらに、HTMCD システムを用いて MCD スペクトルと同時に得られる吸収スペクトルに対し、TD-DFT 計算に基づいて錯体間の光学特性の違いの原因についても議論する。

第 4 章では、HTMCD システムを基盤としたハイスループット MCPL (HTMCPL) システムについて述べる。MCPL 分光法は、フタロシアニン、ポルフィリンおよびコロールの発光過程における基底状態と発光状態の電子構造や光学的性質、および発光状態における磁気的性質を評価する目的に有効な測定手法である。^{1,101-104} さらに、新規合成された類縁体間の非対称性因子 (g_{MCPL}) の決定やその溶媒依存性を比較する目的にも応用されている。¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ このような複数種類の試料測定では、第 3 章と同様、試料数の増加に伴い、ヒューマンエラーの発生リスクが高まり、解析結果にはばらつきが生じる可能性がある。従って、適切な評価を行うためには、測定および解析における誤差を考慮することが重要である。そこで本研究では HTMCPL システムを構築し、その基本性能を評価した。また、フタロシアニン

錯体のように吸収バンドと蛍光バンドが重なるストークスシフトが小さい試料においては、試料自身によって蛍光が吸収される内部フィルター効果 (IFE) が生じる。¹⁰⁸ この IFE を補正し、 $|L_z^{MCPL}|$ を適切に求めるために、HTMCD と HTMCPL システムの組み合わせが有効であることを示す。加えて、励起光によって光分解を起こす試料への本システムの適用可能性についても述べる。

第 5 章では、ハイスループット CPL (HTCPL) システムを用いた凝集誘起円偏光発光 (AICPL) 特性の評価方法について述べる。CPL 特性を有する化合物は、先述の通り 3D ディスプレイ、セキュリティーインクや CP-OLED などへの応用が期待されている。^{29,65-67,71-75,109,111} このような目的で合成される化合物には、CPL 特性だけでなく、高濃度の凝集状態においても発光する凝集誘起発光 (AIE) 特性を有する必要がある。しかし、現在一般的に行われている凝集誘起円偏光発光 (AICPL) 特性の評価方法は効率的とは言えない。^{54,55,80-89} そこで本研究では、CPL 特性を有する代表的な軸不齊ユニットであり、¹¹²⁻¹¹⁵ かつ π 共役系による分子間相互作用によって AIE が誘起されることが期待されるビナフチル誘導体を配位子とした数種の白金錯体を合成した。そして、HTCPL システムを用いたこれら錯体の AICPL 特性の評価方法を確立した。得られた結果により、本方法が効率的で、AICPL 特性を評価することが十分に可能なスペクトルを取得できることを示す。

1-10 参考文献

- (1) Metcalf DH, VanCott TC, Snyder SW, Schatz PN. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2828-2832.
- (2) Piepho SB, Schatz PN. *Group Theory in Spectroscopy with Applications to Magnetic Circular Dichroism*. Wiley. **1983**.
- (3) Mack J, Stillman MJ. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7935-7945.
- (4) Kobayashi N, Fukuda T, Lelievre D. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3632-3637.
- (5) Mack J, Stillman MJ. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 993-1032.

- (6) Kadish KM, Smith KM, Guilard R. *The Porphyrin Handbook Volume 16 Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization*. Academic Press. **2003**.
- (7) Ida T, Ando M, Toraya H. *J. Appl. Cryst.* **2000**, 33, 1311-1316.
- (8) Mack J, Stillman MJ, Kobayashi N. *Coord Chem Rev.* **2007**, 251, 429-453.
- (9) Li X, Zheng B-D, Peng X-H, Li S-Z, Ying J-W, Zhao Y, Huang J-D, Yoon J. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 379, 147-160.
- (10) Mulyana Y, Ishii K. *Dalton Trans.* 2014, 43, 17596-17605.
- (11) Yuksel F, Drums M, Ahsen V. *Dyes Pigm.* 2011, 90, 191-200.
- (12) Carr K. Phthalocyanine ink-jet dyes. Google Patents **2001**.
- (13) Gregory P. *J. Porphyrins Phthalocyanines 3.* **1999**, 468-476.
- (14) Usui T, Nakata Y, Banoukepa GDR, Fujita K, Nishikawa Y, Shimizu Y, Fujii A, Ozaki M. *Appl. Phys. Express.* **2017**, 10, 021602.
- (15) Ogunsipe A, Maree D, Nyokong T. *J. Mol. Struct.* **2003**, 650, 131-140.
- (16) Akpe V, Brismar H, Nyokong T, Osadebe PO. *J. Mol. Struct.* **2010**, 984, 1-14.
- (17) Drums M, Nyokong T. *Polyhedron.* **2007**, 26, 3323-3335.
- (18) Sibata MN, Tedesco AC, Marchetti JM. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2004**, 23, 131-138.
- (19) Durmus M, Ahsen V. *J. Inorg. Biochem.* **2010**, 104, 297-309.
- (20) Camur M, Ahsen V, Drums M. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2011**, 219, 217-227.
- (21) Koc V, Topal SZ, Tekdas DA, Ates OD, Onal E, Dumoulin FD, Gurek AG, Ahsen V. *New J. Chem.* **2017**, 41, 10027-10036.
- (22) Yanik H, Aydin D, Drums M, Ahsen V. *J. Photochem.* **2009**, 206, 18-26.
- (23) Ebadi A, Safari N, Peyrovi MH. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 321, 135-139.
- (24) Sorokin AB, Tuel A. *Catal. Today.* **2000**, 57, 45-59.
- (25) Kelly TA, Hunter CA. *Clin. Chem.* **1991**, 37, 1283-1286.

- (26) Nalwa HS, Kakuta A. *Thin Solid Films*. **1995**, 254, 218-223.
- (27) Tian M, Wada T, Kimura-Suda H, Sasabe H. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 861-863.
- (28) Tekin S, Yaglioglu HG, Elmali A, Kurum U, Yanik H, Tekdas DA, Drums M, Ahsen V. *Chem. Phys.* **2013**, 138, 270-276.
- (29) Suzuki S, Suzuki D, Suzuki S, Shikura R, Yamamoto Y, Yagi S, Imai Y. *Chem. Lett.* **2024**, 53, upae063.
- (30) Usol'tseva N, Smirnova A, Kazak A, Giricheva N, Galanin N, Shaposhnikov G, Bodnarchuk V, Yablonskii S. *Opto-Electronics Review*. **2017**, 25, 127-136.
- (31) Fukuda T, Ozawa H, Sakaguchi Y, Kizaki K, Kobayashi K, Fuyuhiro A, Ishikawa N. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 16357-16363.
- (32) Kizaki K, Ozawa H, Kobayashi T, Matsuoka R, Sakaguchi Y, Fuyuhiro A, Fukuda T, Ishikawa N. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6168-6171.
- (33) Sakaguchi Y, Kizaki K, Fuyuhiro A, Fukuda T, Ishikawa N. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 15438-15444.
- (34) Kizaki K, Santria A, Ishikawa N. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 2037-2044.
- (35) VanCott TC, Rose J.L, Williamson BE, Boyle ME, Misener, GC, Schrimpf AE, Schatz PN. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2999-3011.
- (36) Williamson BE, VanCott TC, Boyle ME, Misener GC, Stillman MJ, Schatz PN. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2412-2419.
- (37) Nyokong T, Gasyna Z, Stillman MJ. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1087-1095.
- (38) Mack J, Stillman MJ. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1292-1304.
- (39) Ough E, Nyokong T, Creber KAM, Stillman MJ. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2724-2732.
- (40) Ough EA, Stillman MJ. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 573-583.
- (41) Mason WR. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, **2007**.
- (42) Kobayashi N, Nakai K. *Chem Commun.* **2007**, 40, 4077-4092.

- (43) Stillman MJ, Thomson AJ. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. **1974**, 70, 790-804.
- (44) Muranaka A, Yokoyama M, Matsumoto Y, Uchiyama M, Tsuda A, Osuka A, Kobayashi N. *ChemPhysChem*. **2005**, 6, 171-179.
- (45) Fukuda T, Homma S, Kobayashi N. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5205-5216.
- (46) Kobayashi N, Ogata H, Nonaka N, Luk'yanets EA. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5123-5134.
- (47) Deng Y, Wang M, Zhuang Y, Liu S, Huang W, Zhao Q. *Science & Applications*. **2021**, 10, 76.
- (48) Liu X, Jin R-H. *Chem. Synth.* **2022**, 2, 7.
- (49) Luo X-Y, Pan M. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 468, 214640.
- (50) Yang S, Zhang S, Hu F, Han J, Li F. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 485, 215116.
- (51) Sang S, Han J, Zhao T, Duan P, Liu M. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1900110.
- (52) Weiss J. *Nature*. **1943**, 152, 176–178.
- (53) Luo J, Xie Z, Lam JYW, Cheng L, Chen H, Qiu C, Kwok HS, Zhan X, Liu Y, Zhu D, Tang BZ. *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740–1741.
- (54) Mei J, Hong Y, Lam JYW, Qin A, Tang Y, Tang BZ. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429-5479.
- (55) Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JYW, Tang BZ. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718-11940.
- (56) Zhao Z, Zhang H, Lam JYW, Tang BZ. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9888-9907.
- (57) Yang J, Fang M, Li Z. *Aggregate* **2020**, 1, 6-18.
- (58) Würthner F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14192–14196.
- (59) Yang S-Y, Chen Y, Kwok RTK, Lam JYW, Tang BZ. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 5366–5393.
- (60) Xu L. *Coord. Chem. Rev.* **2024**, 506, 215701.
- (61) Xu L. *Coord. Chem.* **2024**, 519, 216094.

- (62) Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *J. Mater. Chem. C*. **2015**, *3*, 2399–2404.
- (63) Li H, Cheng J, Deng H, Zhao E, Shen B, Lam JWY, Wong KS, Wu H, Li BS, Zhong BZ Tang. *J. Mater. Chem. C*. **2015**, *3*, 2399–2404.
- (64) Zhang S, Sheng Y, Wei G, Quan Y, Cheng Y, Zhu C. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2416–2422.
- (65) Yang Y, Corrêa da Costa R, Smilgies D-M, Campbell AJ, Fuchter MJ. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2624-2628.
- (66) Di Nuzzo D, Kulkarni C, Zhao B, Smolinsky E, Tassinari F, Meskers SCJ, Naaman R, Meijer EW, Friend RH. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12713–12722.
- (67) Zinna F, Pasini M, Galeotti F, Botta C, Di Bari L, Giovanella U. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603719.
- (68) Yang L, Zhang Y, Zhang X, Li N, Quan Y, Cheng Y. Doping-free circularly polarized electroluminescence of AIE-active chiral binaphthyl-based polymers. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9663-9666.
- (69) Zhang X, Zhang Y, Zhang H, Quan Y, Li Y, Cheng Y, Ye S. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 439-443.
- (70) Song F, Xu Z, Zhang Q, Zhao Z, Zhang H, Zhao W, Qiu Z, Qi C, Zhang H, Sung HHY, Williams ID, Lam JWY, Zhao Z, Qin A, Ma D, Tang BZ. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800051.
- (71) Frédéric L, Desmarchelier A, Plais R, Lavneich L, Muller G, Villafuerte C, Clavier G, Quesnel E, Racine B, Meunier-Della-Gatta S, Dognon J-P, Thuéry P, Crassous J, Favereau LC, Pieters G. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2004838.
- (72) Yan Z-P, Liu T-T, Wu R, Liang X, Li Z-Q, Zhou L, Zheng Y-X, Zuo J-L. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2103875.
- (73) Xu Y, Wang Q, Cai X, Li C, Wang Y. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2100652.
- (74) Xie F-M, Zhou J-X, Zeng X-Y, An Z-D, Li Y-Q, Han D-X, Duan P-F, Wu Z-G, Zheng Y-X, Tang J-X. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100017.

- (75) Frédéric L, Desmarchelier A, Favereau L, Pieters G. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2010281.
- (76) Muller G. *Dalton Trans.* **2009**, 44, 9692-9707.
- (77) Gong J, Huang R, Wang C, Zhao Z, Tang BZ, Zhang X. *Sens. Actuators, B.* **2021**, 347, 130610.
- (78) Dai Y, Chen J, Zhao C, Feng L, Qu X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211822.
- (79) Stachelek P, MacKenzie L, Parker D, Pal R. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 553.
- (80) Tauchi D, Koida T, Nojima Y, Hasegawa M, Mazaki Y, Inagaki A, Sugiura K, Nagaya Y, Tsubaki K, Shiga T, Nagata Y, Nishikawa H. *Chem. Commun.* **2023**, 59, 4004-4007.
- (81) Hu M, Feng H-T, Yuan Y-X, Zheng Y-S, Tang BZ. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 416, 213329.
- (82) Roose J, Tang BZ, Wong KS. *Small* **2016**, 12, 6495-6512.
- (83) Song F, Zhao Z, Liu Z, Lam JYW, Tang BZ. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 3284-3301.
- (84) Liu C, Yang J-C, Lam JYW, Feng H-T, Tang BZ. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 611-632.
- (85) Li Y-L, Wang H-L, Zhu Z-H, Wang Y-F, Liang F-P, Zou H-H. *Nat. Commun.* **2024**, 15, 2896.
- (86) Peng Z, Jia P-P, Wang X-Q, Zhao X-L, Yang H-B, Wang W. *CCC Chem.* **2024**, 6, 2489–2501.
- (87) Li Y, Liang J, Fu S, Huang H, Liu S, Wang L, Liu Y. *Aggregate* **2024**, 5, e613.
- (88) Shi F, Zhang W, Zhang J, Li H, Li BS. *Eur. Polym. J.* **2024**, 218, 113342.
- (89) Wang X-Y, Peng Z, Fu DB, Wang Y, Zhang J, Liu SH. *Dyes Pigm.* **2024**, 228, 112234.
- (90) Yam VW-W, Wong KM-C, Zhu N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6506–6507.
- (91) Yang S-Y, Chen Y, Kwok RTK, Lam JYW, Tang BZ. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 5366-5393.
- (92) Ikeda T, Takayama M, Kumar J, Kawai T, Haino T. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 13156–13162.

- (93) Ikeda T, Hirano K, Haino T. *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 468–474.
- (94) Zhang J, Liu Q, Wu W, Peng J, Zhang H, Song F, He B, Wang X, Sung HH, Chen M, Li BS, Liu SH, Lam JWY, Tang BZ. *ACS Nano*. **2019**, 13, 3618–3628.
- (95) Zhang MM, Dong XY, Wang ZY, Li HY, Li SJ, Zhao X, Zang SQ. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10052–10058.
- (96) Kong YJ, Yan ZP, Li S, Su HF, Li K, Zheng YX, Zang SQ. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 5336–5340.
- (97) Santria A, Ishikawa N. *Inorg Chem*. **2021**, 60, 14418-14425.
- (98) Langit CA, Santria A, Ishikawa N. *Dalton Trans*. **2022**, 51, 6186-6196.
- (99) Andrushchenko V, Padula D, Zhivotova E, Yamamoto S, Bour P. *Chirality*. **2014**, 26, 655-662.
- (100) Gasyna Z, Metcalf DH, Schatz PN, McConnell CL, Williamson BE. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5865-5872.
- (101) Shatwell RA, McCaffery AJ. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1973**, 15, 546–547.
- (102) Diaconu CV, Batista ER, Martin RL, Smith DL, Crone BK, Crooker SA. *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 073513.
- (103) Ghidinelli S, Abbate S, Mazzeo G, Paoloni L, Viola E, Ercolani C, Donzello MP, Longhi G. *Chirality*. **2020**, 32, 808-816.
- (104) Ghidinelli S, Abbate S, Mazzeo G, Paolesse R, Pomarico G, Longhi G. *ACS Omega*. **2021**, 6, 26659–26671.
- (105) Matsudaira K, Izumoto A, Mimura Y, Kondo Y, Suzuki S, Yagi S, Fujiki M, Imai Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 5074–5078.
- (106) Yoshikawa H, Nakajima G, Mimura Y, Kimoto T, Kondo Y, Suzuki S, Fujiki M, Imai Y. *Dalton Trans*. **2020**, 49, 9588–9594.
- (107) Matsudaira K, Mimura Y, Hotei J, Yagi S, Yamashita K, Fujiki M, Imai Y. *Chem.-*

ASHIAN J. **2021**, 16, 926–930.

- (108) Castiglioni E, Abbate S, Lebon F, Longhi G. *Chirality*. **2012**, 24, 725-773.
- (109) Yang L, Zhang Y, Zhang X, Li N, Quan Y, Cheng Y. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 9663-9666.
- (110) Zhang X, Zhang Y, Zhang H, Quan Y, Li Y, Cheng Y, Ye S. *Organic Letters*, **2019**, 21, 439-443.
- (111) Song F, Xu Z, Zhang Q, Zhao Z, Zhang H, Zhao W, Qiu Z, Qi C, Zhang H, Sung HHY, Williams ID, Lam JWY, Zhao Z, Qin A, Ma D, Tang BZ. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1800051.
- (112) Wang M, Zhao CH. *Chem. Rec.* **2021**, 22, e202100199.
- (113) Wan SP, Lu HY, Li M, Chen CF. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2022**, 50, 100500.
- (114) Nitti A, Pasini D. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1-11.
- (115) Han J, Guo S, Lu H, Liu S, Zhao Q, Huang W. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, 6, 1-32.

第 2 章 MCD および MCPL 分光法を用いたフタロシアニン錯体の電子構造および磁気的性質の新規解析法

2-1 緒言

フタロシアニン錯体は、1-4 で述べた通り材料科学や生物医学における分野への応用が期待され、幅広く研究されている化合物の一種である。MCD 分光法は、吸光光度法と組み合わせることで、フタロシアニン錯体やポルフィリン錯体のような光物性を持つ対称性の高い分子の吸収過程における基底状態と励起状態の電子構造や光学的性質、および励起状態における磁気的性質を評価するために一般的に用いられている。¹⁻⁹ また、MCPL 分光法は、蛍光分光法と組み合わせることで、発光過程における基底状態と発光状態の電子構造や光学的性質、および発光状態における磁気的性質を評価する手法として、近年注目を集めている。¹⁰⁻¹⁵ 分子の軌道角運動量は、磁性材料の磁気的性質を定量化する上で重要な指標であり、軌道角運動量の絶対値 $|L_z|$ は式 1-14 に基づいて決定することができる。従って、フラーーデー A 項が観測されない電子状態を有する分子に対しては、式 1-14 が適用されず、rigid-shift approximation に基づいて軌道角運動量を決定することができない。フタロシアニン錯体の Q バンド領域における MCPL スペクトルは、そのようなケースの一例となる可能性を秘めている。なぜなら、フタロシアニン錯体の吸収過程における Q バンドは、図 2-1 (A) に示すように、 $B = 0$ において縮重していない最高被占有軌道 (HOMO) と二重縮重した最低空軌道 (LUMO) 間の電子遷移に対応している。一方、HOMO に 1 電子、2 重縮重した LUMO に 1 電子が占有された電子配置では、ヤーン・テラー効果により分子の対称性が破れ、LUMO の縮重が解消される。従って、発光過程における Q バンドは、図 2-1 (B) に示すように、 $B = 0$ において LUMO の縮重が解けた状態からの電子遷移に対応するためである。¹⁰ このことは、B3LYP/6-31(d) レベルで時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) に基づいて計算された亜鉛フタロシアニン (ZnPc) の Q band に関連する吸収過程と発光過程における遷移エネルギー (表 2-1) および、Kohn-Sham 軌道と対応するエネルギー準位からも支持される (図 2-2)。ここで、ZnPc の幾何構造は吸収過程においては D_{4h} の高い対称性を示しているが、発光過程においては対称性が低下し、 C_2 対称性を示している。なお図 2-1において、 $B > 0$ ではゼーマン分裂が起こり、励起状態では二重縮重した LUMO が 2 つの状態に分裂するのに対し、発光状態では LUMO と LUMO+1 のエネルギー差がより大き

くなる。そして、それぞれが軌道角運動量 \mathbf{L} を獲得し、その z 成分は $+|L_z|$ と $-|L_z|$ のいずれかとなる。 $+|L_z|$ を持つ高エネルギー状態は、分子の回転対称軸 (z 軸) に沿って伝搬する lcp 光を吸収し、発光する。一方、 $-|L_z|$ を持つ低エネルギー状態は rcp 光を吸収し、発光する。

さらに、rigid-shift approximation では、lcp 光と rcp 光のバンドプロファイルが同じであると仮定されているが、異なる形状を持つ複数の初期状態が存在する場合、この仮定は必ずしも有効であるとは限らない。フタロシアニン錯体の MCPL スペクトルは、そのケースに当てはまると考えられる。なぜなら、 $B = 0$ において二重縮重した LUMO に 1 電子が占有されることで、緩和の過程においてヤーン・テラー変形を起こし、結果として LUMO の縮重が解消され、2 つの発光状態が、LUMO と LUMO+1 に分裂するためである (図 2-2 (B))。

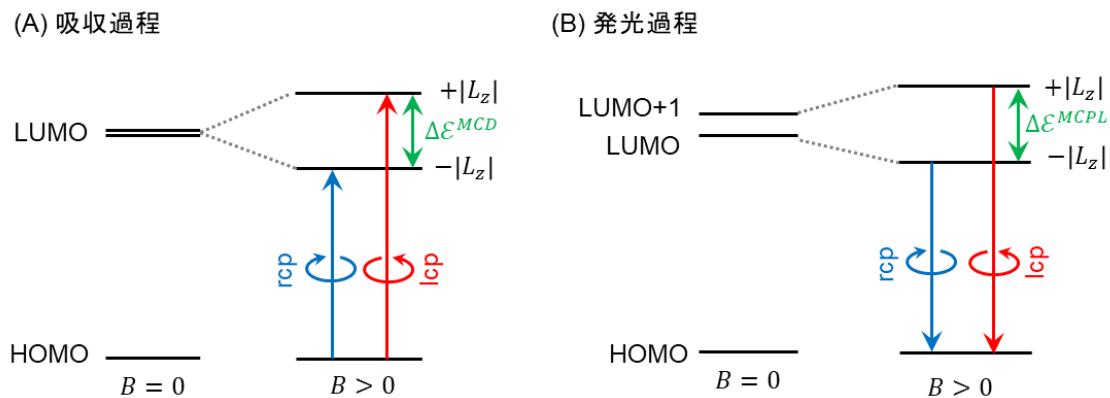


図 2-1 ゼロ磁場下 ($B = 0$) と磁場印加下 ($B > 0$) における MPc ($M = \text{Mg, Zn, Al, In}$) の Q バンドの電子遷移

表 2-1 ZnPc の Q バンドに関する (A) 吸収および (B) 発光過程における遷移エネルギー、振動子強度 f および遷移の帰属

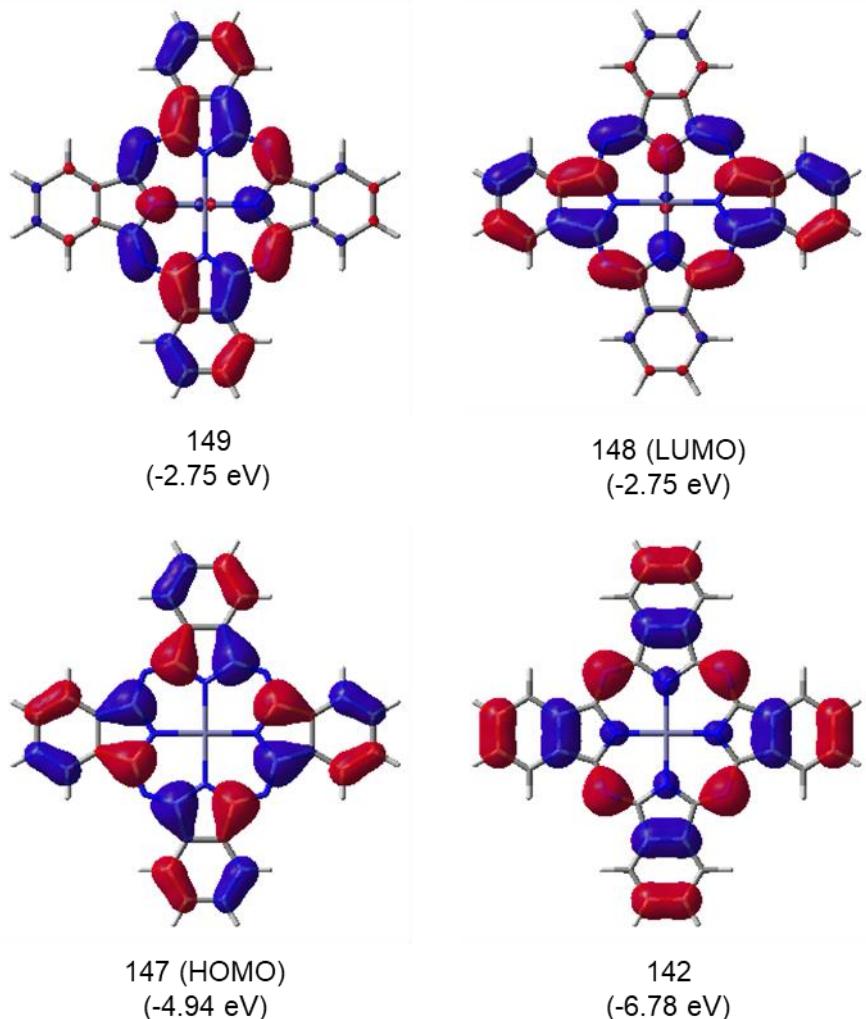
(A) 吸収過程

Excited state	Excitation energy / eV (oscillator strength)	Transitions (% weight)
1	2.0899 (0.4175)	142 → 149 (5)
		147 → 148 (95)
2	2.0899 (0.4175)	142 → 148 (5)
		147 → 149 (95)

(B) 発光過程

Excited state	Excitation energy / eV (oscillator strength)	Transitions (% weight)
1	2.0196 (0.4379)	142 → 149 (4)
		147 → 148 (96)
2	2.1206 (0.3885)	142 → 148 (6)
		147 → 149 (94)

(A) 吸收過程 (D_{4h})



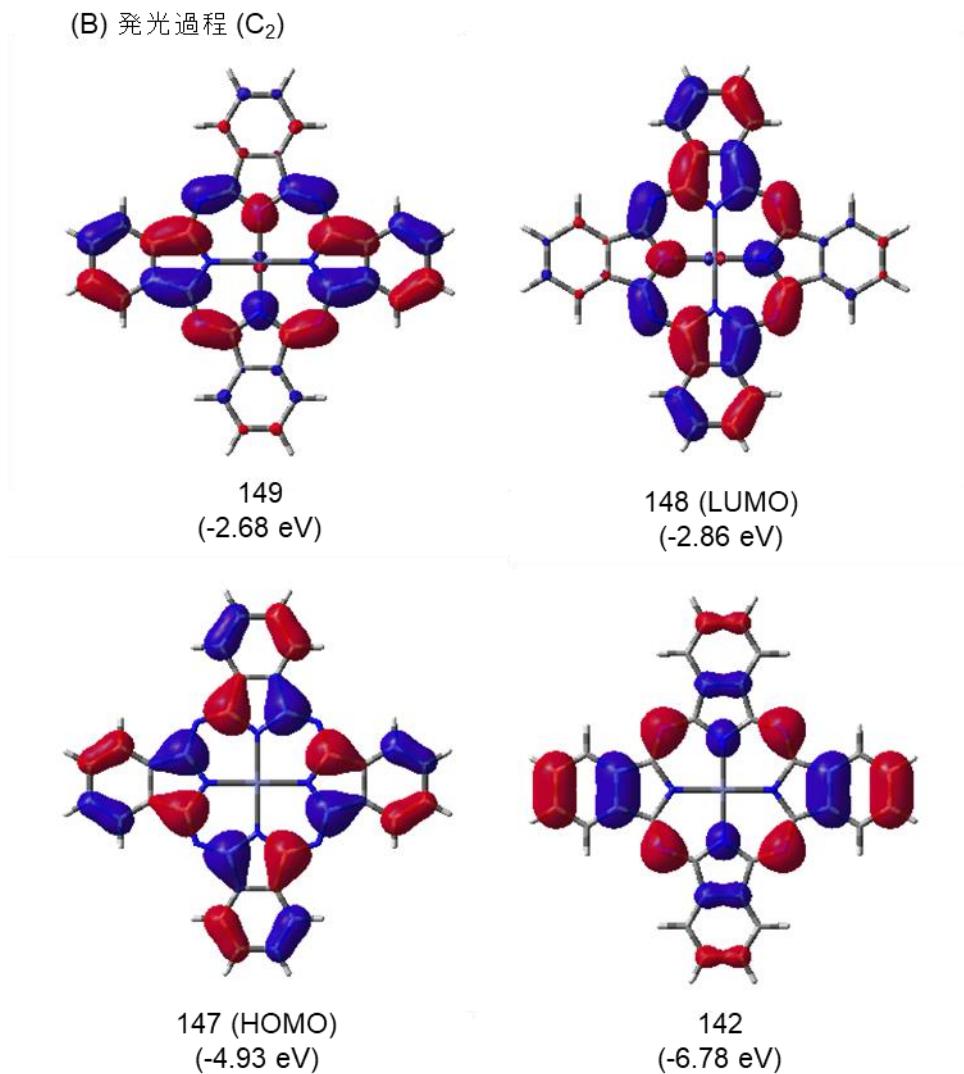


図 2-2 ZnPc の (A) 吸収過程および (B) 発光過程の Kohn-Sham 軌道と表 2-1 に示した遷移に関連するエネルギー準位

そこで本研究では、rigid-shift approximation を用いずに、lcp 光と rcp 光成分を独立に決定し、軌道角運動量を取得するための新しい方法を確立することとした。以下、本解析方法を direct-separation approach と呼ぶ。この方法では、フタロシアニン錯体の MCD と吸収スペクトル、あるいは MCPL と蛍光スペクトルの Q バンド領域を、lcp 光と rcp 光に対応する 2 つのバンドに分離する。そして、lcp 光の吸光度と rcp 光の吸光度の差を MCD スペクトルとし、これら吸光度の平均値を吸収スペクトルとする。同様に、lcp 光の

蛍光強度と *rcp* 光の蛍光強度の差を MCPL スペクトルとし、これら蛍光強度の平均値を蛍光スペクトルとする。本研究では、DMF に溶解した Mg(II)、Zn(II)、Al(III) および In(III) を中心金属とするフタロシアニン錯体について、室温で MCD と吸収スペクトル、および MCPL と蛍光スペクトルを取得した。得られた MCD と吸収スペクトルに対し、*rigid-shift approximation* と *direct-separation approach* を用いて軌道角運動量を取得し、比較した。次に、MCPL と蛍光スペクトルから、*direct-separation approach* を用いて発光状態における軌道角運動量を取得した。また、本解析手法を用いることで、軌道角運動量に加え、発光状態における 2 つの電子状態の分布を決定することも可能である。そこで、得られた 2 つの電子状態の分布とボルツマン分布を比較した結果も報告する。

2-2 材料と方法

2-2-1 材料

マグネシウムフタロシアニン (MgPc)、亜鉛フタロシアニン (ZnPc)、塩化アルミニウムフタロシアニン (AlPc) は東京化成工業から購入した。塩化インジウムフタロシアニン (InPc) は Sigma-Aldrich から購入した。N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) は富士フィルム和光純薬から購入した。本研究で用いたフタロシアニン錯体の構造を図 2-3 に示す。

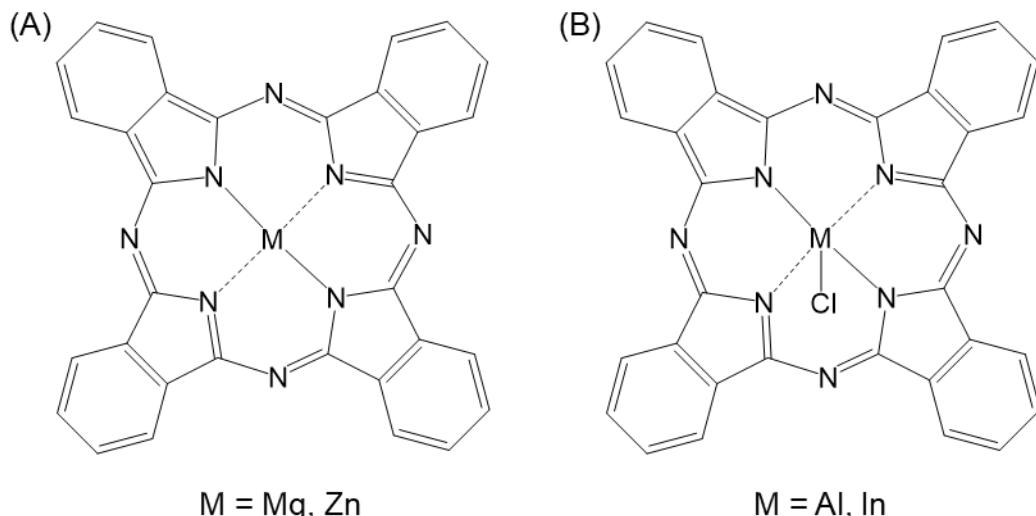


図 2-3 (A) MgPc と ZnPc および (B) AlPc と InPc の構造

2-2-2 測定方法

各フタロシアニン錯体の粉末試料を一定重量 DMF に溶解した後、メンブランフィルター ($0.45 \mu\text{m}$) を用いてろ過し、光路長 5 mm の石英製セルを用いて Q バンド波長における吸光度が約 0.1 になるように希釈し、吸光度から濃度を定量した。測定時の各試料の濃度は、MgPc が $8.7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 、ZnPc が $8.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 、AlPc が $5.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 、そして InPc が $4.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ であった。

吸収と MCD スペクトルの測定は、V-770 紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光製) と、PMCD-586 小型永久磁石 (1.6 T) を備えた J-1500 円二色性分散計 (日本分光製) を用いて行った。これらの測定は、光路長 5 mm の石英製セルを用い、室温下、走査速度 50 nm/min の条件で行った。MCPL と蛍光スペクトルの測定は、PMCD-586 小型永久磁石 (1.6 T) を備えた CPL-300 円偏光ルミネッセンス測定システム (日本分光製) を用いて行った。これらの測定は、光路長 5 mm の石英製セルを用い、室温下、走査速度 50 nm/min、積算回数 9 回の条件で行った。ここで、励起光による試料の光分解を防ぐため、各試料に対して 1 回ずつ試料を入れ替えて 9 回測定し、得られたスペクトルを積算処理した。

2-2-3 解析方法

2-2-3-1 バンドデコンポリューション解析

得られた MCD と吸収スペクトルに対して、バンドデコンポリューション解析を行った。先述の通り、ファラデー A 項は始状態または終状態が縮重している場合に観測される。¹⁰ 従って、本研究で扱ったフタロシアニン錯体の Q バンド領域の MCD 信号は主に A 項に由来する。また、 B 項は分子の対称性に関係なく常に存在する。そこで、バンドデコンポリューション解析を行うことで、MCD と吸収スペクトルから A_1 、 B_0 と D_0 を求めた。

本解析の詳細は次の通りである。まず各試料の MCD と吸収スペクトルを 3 つのバンドに分解した。分解された 3 つのバンドの MCD と吸収スペクトルは、それぞれ式 1-5 と式 1-6 で表される。各パラメーター (\mathcal{E}_0 、 Γ 、 η 、 D_0 、 A_1 、 B_0) は、各バンドの式 1-5 の和が、MCD スペクトルの測定値と一致し、かつ各バンドの式 1-6 の和が、吸収スペクトルの測定値と一致するように最適化することで決定した。そして、式 1-14 に基づいて励起状態における各試料の軌道角運動量を決定した。

2-2-3-2 Direct-separation approach

図 2-1 (A) に示すように、本研究で扱うフタロシアニン錯体の Q バンド領域の MCD と吸収スペクトルは、低エネルギーの lcp 光と高エネルギーの rcp 光に由来する吸収バンドによって構成されている。MCD スペクトルは、式 1-1 で表されるように lcp 光と rcp 光の吸光度の差であり、吸収スペクトルは、式 1-3 で表されるようにこれら光の吸光度の平均値である。そして、lcp 光と rcp 光のバンドは、それぞれのバンド形状、中心波数および強度に基づいて計算することができる。これらのことと踏まえると、 A と ΔA は式 1-1、式 1-3 および式 1-6 から次式で表すことができる。

$$\frac{2A}{\varepsilon} = \gamma \left(D_l^{MCD} f_l^{MCD}(\varepsilon) + D_r^{MCD} f_r^{MCD}(\varepsilon) \right) \quad 2-1$$

$$\frac{\Delta A}{\varepsilon} = \gamma \left(D_l^{MCD} f_l^{MCD}(\varepsilon) - D_r^{MCD} f_r^{MCD}(\varepsilon) \right) \quad 2-2$$

ここで、 D_l^{MCD} と D_r^{MCD} は lcp 光と rcp 光のバンドの双極子強度であり、 $f_l^{MCD}(\varepsilon)$ と $f_r^{MCD}(\varepsilon)$ は式 1-11 で定義される lcp 光と rcp 光のバンド形状である。ただし、ここでは式 1-11 の ε_0 を、lcp 光または rcp 光の吸収バンドの中心波数を表す ε_l^{MCD} または ε_r^{MCD} に置き換える必要がある。

次に、測定と計算により得られた吸収および MCD スペクトルの形状が一致するように、パラメーター D_l^{MCD} 、 η_l^{MCD} 、 ε_l^{MCD} 、 Γ_l^{MCD} 、 D_r^{MCD} 、 η_r^{MCD} 、 ε_r^{MCD} および Γ_r^{MCD} を最適化して ε_l^{MCD} と ε_r^{MCD} を決定した。この結果を用いることで、励起状態におけるゼーマン分裂のエネルギー差 $\Delta\varepsilon^{MCD}$ を次式から求めることができる（図 2-1 (A) および図 2-4 (A)）。

$$\Delta\varepsilon^{MCD} = \varepsilon_l^{MCD} - \varepsilon_r^{MCD} \quad 2-3$$

MCPL スペクトルは、式 1-2 で表されるように lcp 光と rcp 光の蛍光強度の差であり、蛍光スペクトルは式 1-4 で表されるようにこれら強度の平均である。蛍光および MCPL スペクトルは吸収および MCD スペクトルと同様、それぞれ次式で表される。

$$\frac{2I}{\varepsilon} = \gamma_e \left(\mathcal{D}_l^{MCPL} f_l^{MCPL}(\varepsilon) + \mathcal{D}_r^{MCPL} f_r^{MCPL}(\varepsilon) \right) \quad 2-4$$

$$\frac{\Delta I}{\varepsilon} = \gamma_e \left(\mathcal{D}_l^{MCPL} f_l^{MCPL}(\varepsilon) - \mathcal{D}_r^{MCPL} f_r^{MCPL}(\varepsilon) \right) \quad 2-5$$

そして、測定と計算により得られた蛍光および MCPL スペクトルの形状が一致するように各パラメーターを最適化することで、lcp 光と rcp 光の蛍光バンドの中心波数を決定した。発光状態におけるゼーマン分裂のエネルギー差 $\Delta\mathcal{E}^{MCPL}$ は、次式から求めることができる（図 2-1 (B) および図 2-4 (B)）。

$$\Delta\mathcal{E}^{MCPL} = \mathcal{E}_l^{MCPL} - \mathcal{E}_r^{MCPL}$$

2-6

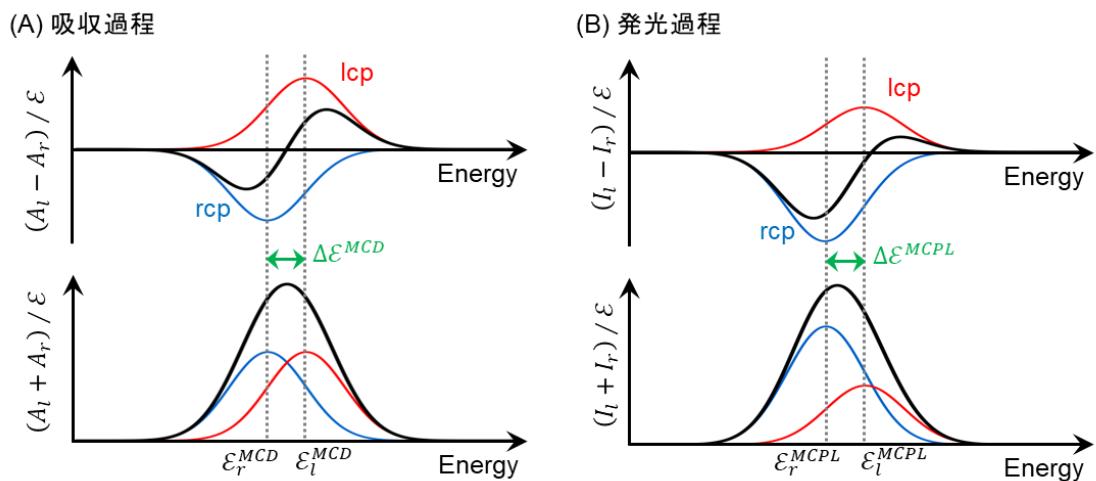


図 2-4 (A) MCD と吸収スペクトルおよび (B) MCPL と蛍光スペクトルの lcp 光と rcp 光の吸収および蛍光バンドの模式図

2-2-4 理論計算

Gaussian 16 rev C.02 を用いて、B3LYP/6-31(d) レベルの密度汎関数理論 (DFT) により基底状態における ZnPc の構造最適化を行った。また、最低励起状態における ZnPc の構造最適化は、B3LYP/6-31(d) レベルの TD-DFT 計算を行うことで実施した。そして、B3LYP/6-31(d) レベルで TD-DFT 計算を行うことで、ZnPc の吸収過程と発光過程のエネルギー準位を求めた。

2-3 結果と考察

2-3-1 では、DMF に溶解した 4 種のフタロシアニン錯体の MCD および吸収スペクトル

を、従来の **rigid-shift approximation** に基づいたバンドデコンボリューション解析を用いて解析し、励起状態における軌道角運動量および各パラメーターを求めた結果を示す。2-3-2 では、これらのスペクトルに対して、**direct-separation approach** を用いて解析を行うとともに、本解析を通じて得られたパラメーターから励起状態における軌道角運動量を求める方法とその結果を報告する。2-3-3 では、**direct-separation approach** に基づいて、MCPL および蛍光スペクトルを解析し、発光状態における軌道角運動量を決定した結果を示す。さらに、発光状態における 2 つの電子状態の分布を決定し、ボルツマン分布と比較した結果も報告する。

2-3-1 Rigid-shift approximation に基づいた吸収過程における励起状態の軌道角運動量の算出

図 2-5 に、DMF に溶解した 4 種のフタロシアニン錯体の室温における MCD および吸収スペクトルと、バンドデコンボリューション解析結果を示す。MCD スペクトルは +1.6 T の磁場を印加して測定した。ここで、プラス記号は磁場が光の伝搬方向に平行に印加されていることを示している。各試料の吸収スペクトルは、フタロシアニンモノマーの HOMO から LUMO への遷移に特徴的な、大きくシャープな単一の Q バンド (Band 1) を示しており、凝集に起因するバンドは確認されなかった。^{22,23} Q バンドより高波数側に観測された小さな吸収バンド (Band 2, 3) は、振電遷移に帰属される。^{10,24} 全ての試料の Q バンドの MCD スペクトルは、高波数側にプラス、低波数側にマイナスの微分波形を示し、 ΔA がゼロとなる波数は吸収ピーク波数とほぼ一致した。これは、縮重した LUMO がゼーマン分裂することによる大きな A 項の寄与の存在を示している。B 項は分子の対称性に関わらず常に存在することから、MCD スペクトルは主要な A 項成分とマイナーな B 項成分に分解した。バンドデコンボリューション解析から得られた \mathcal{A}_1 、 B_0 、 \mathcal{D}_0 、 $\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$ および B_0 / \mathcal{D}_0 と解析に用いた全てのパラメーターを表 2-2 に示す。

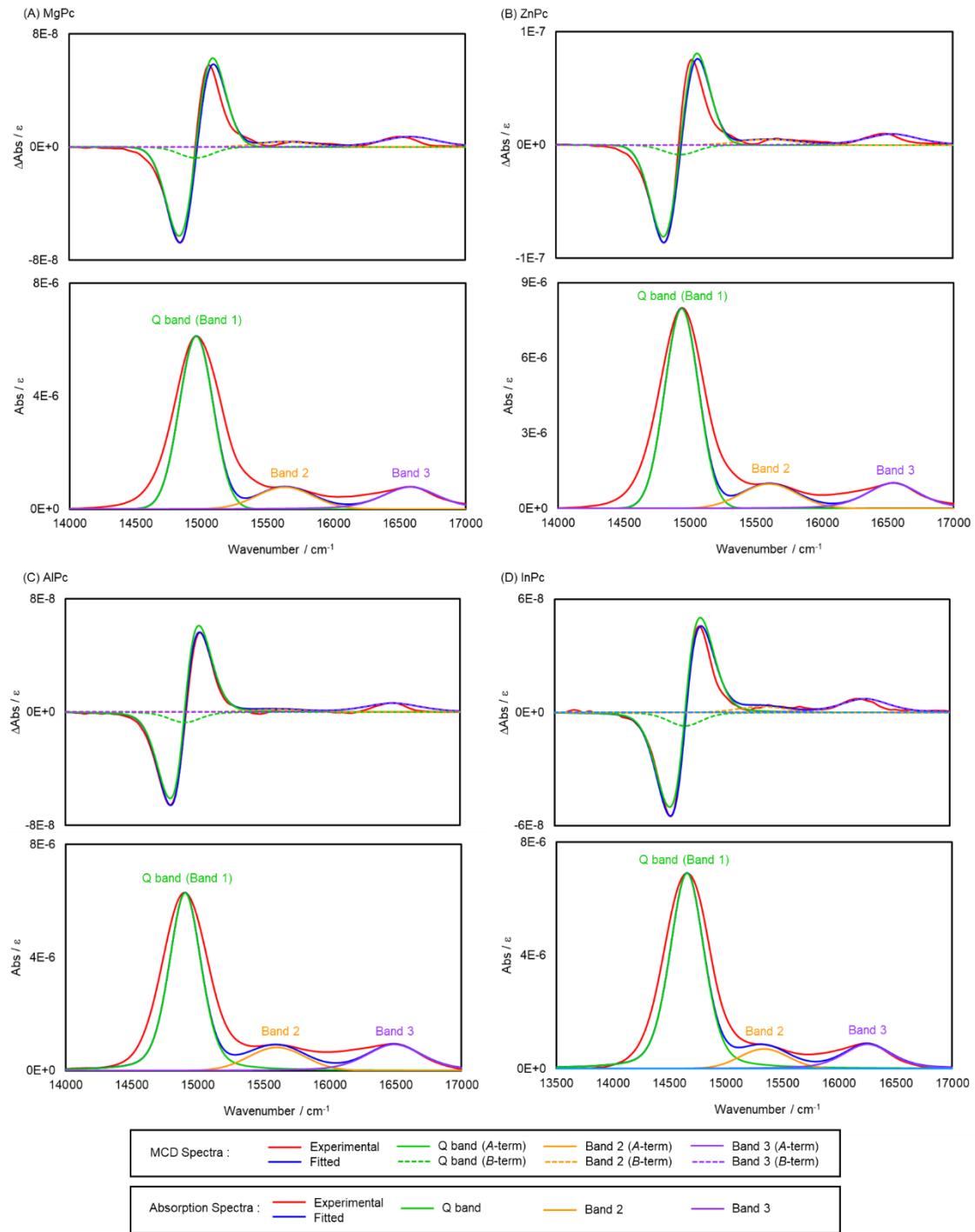


図 2-5 (A) MgPc、(B) ZnPc、(C) AlPc および (D) InPc の MCD と吸収スペクトル、およびバンドデコンポリューション解析結果

表 2-2 (A) MgPc、(B) ZnPc、(C) AlPc および (D) InPc のバンドデコンポリューション解析により決定されたパラメーター

(A) MgPc

	Band 1	Band 2	Band 3
$\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$	2.9	0	0
$\mathcal{B}_0 / \mathcal{D}_0$	-0.023	0.018	0.044
\mathcal{A}_1	39.6	0	0
\mathcal{B}_0	-0.0230	0.0180	0.0440
\mathcal{D}_0	13.7	2.90	3.50
$\mathcal{E}_0 / \text{cm}^{-1}$	14960	15630	16580
Γ / cm^{-1}	300	500	500
η	0	0	0.5

(B) ZnPc

	Band 1	Band 2	Band 3
$\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$	2.8	0	0
$\mathcal{B}_0 / \mathcal{D}_0$	-0.0014	0.0069	0.013
\mathcal{A}_1	50.2	0	0
\mathcal{B}_0	-0.0250	0.0250	0.0540
\mathcal{D}_0	17.7	3.60	4.20
$\mathcal{E}_0 / \text{cm}^{-1}$	14938	15600	16540
Γ / cm^{-1}	300	500	470
η	0	0	0.5

(C) AlPc

	Band 1	Band 2	Band 3
$\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$	2.7	0	0
$\mathcal{B}_0 / \mathcal{D}_0$	-0.0016	0.0028	0.0090
\mathcal{A}_1	63.1	0	0
\mathcal{B}_0	-0.0362	0.0130	0.0560
\mathcal{D}_0	23.0	4.60	6.20
$\mathcal{E}_0 / \text{cm}^{-1}$	14905	15600	16490
Γ / cm^{-1}	285	500	500
η	0.4	0	0.5

(D) InPc

	Band 1	Band 2	Band 3
$\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$	2.6	0	0
$\mathcal{B}_0 / \mathcal{D}_0$	-0.0014	0.0058	0.011
\mathcal{A}_1	107	0	0
\mathcal{B}_0	-0.0580	0.0300	0.0855
\mathcal{D}_0	41.7	5.15	7.6
$\mathcal{E}_0 / \text{cm}^{-1}$	14655	15335	16250
Γ / cm^{-1}	355	500	500
η	0.4	0	0.5

2-3-2 Direct-separation approach を用いた励起状態における軌道角運動量の算出

図 2-6 に、direct-separation approach を用いて、各試料の Q バンド領域における MCD と吸収スペクトルを lcp 光と rcp 光のバンド成分に分解した結果を示す。ここで、吸収スペクトルに関しては、バンドデコンポリューション解析と同様、振電バンド (Band 2, 3) を含めた 4 つのバンドに分解した。

次に、direct-separation approach に基づいて得られる $\Delta\mathcal{E}^{MCD}$ (式 2-3) を用いて、軌道角運動量 $|L_z^{MCD}|$ の算出を行った。D_{4h} 対称性を有する MgPc と ZnPc、および C_{4v} 対称性を有する AlPc と InPc の 4 回対称軸 (z 軸) が磁場方向と平行であるとき、ゼーマン分裂 $\Delta\mathcal{E}$ は次式で与えられる。

$$\Delta\mathcal{E}^{MCD} = 2\mu_B |L_z^{MCD}| B \quad 2-7$$

ここで、 $S = 0$ の分子を扱っていることから、スピン角運動量の影響は除外している。分子が溶液中に存在する場合、フタロシアニン錯体の z 軸はランダムな方向に向くため、ゼーマン分裂は次式で表される。

$$\Delta\mathcal{E}^{MCD} = 2\mu_B |L_z^{MCD}| B \cos\theta \quad 2-8$$

ここで、 θ は磁場方向 \mathbf{B} と z 軸のなす角である。従って、分子の z 軸の方向に依存して、 $\Delta\mathcal{E}$ と式 2-3 の \mathcal{E}_l^{MCD} と \mathcal{E}_r^{MCD} も様々な値をとる。MCD 測定においてどの z 軸方向の分子が最も多く検出されるかをシミュレートすることにより、式 2-3 および式 2-8 を用いた $|L_z^{MCD}|$ の決定が可能になる。図 2-7 (A) に示すように、分子軸の長さを 1 と仮定すると、分子軸 (z 軸) と磁場方向 \mathbf{B} のなす角度が θ となる分子数は、矢印の先端がなぞる円の円周 $2\pi \sin\theta$ に比例する。また、図 2-7 (B) に示すように、フタロシアニン錯体の遷移双極子モーメントはフタロシアニン環の面内にあるため、⁹ 分子が入射光を吸収する確率は $\cos\theta$ に比例する。従って、分子の吸光度は $\sin\theta \cos\theta$ に比例する。 $\theta = \pi/4$ において、 $\sin\theta \cos\theta$ は最大値を示すため、式 2-8 の $\theta = \pi/4$ における $\Delta\mathcal{E}^{MCD}$ が、測定により観測される MCD スペクトルの lcp 光と rcp 光のバンドのピーク波数の差であると考えられる。

$$\Delta\mathcal{E}^{MCD} = 2\mu_B |L_Z^{MCD}| B \cos(\pi/4) \quad 2-9$$

従って、軌道角運動量は次式で与えられる。

$$|L_Z^{MCD}| = \frac{\Delta\mathcal{E}^{MCD}}{2\mu_B B \cos(\pi/4)} \quad 2-10$$

励起状態における軌道角運動量 $|L_Z^{MCD}|$ は、式 2-3 から求めた $\Delta\mathcal{E}^{MCD}$ を式 2-10 に代入することで算出することができる。表 2-3 に、式 2-3 と式 2-10 から求めた $|L_Z^{MCD}|$ およびバンドデコンボリューション解析と本解析で得られた軌道角運動量の比を、表 2-4 に本解析で決定されたパラメーターの詳細を示す。その結果、**direct-separation approach** を用いて得られた軌道角運動量は、フタロシアニン錯体の励起状態において lcp 光と rcp 光のバンドプロファイルが同じであると仮定する **rigid-shift approximation** とほぼ同じ結果を示した。このことは、本研究で扱った DMF に溶解したフタロシアニン錯体は、lcp 光と rcp 光のバンド形状が同じか非常に近い系であり、**rigid-shift approximation** が適用可能であることを示している。

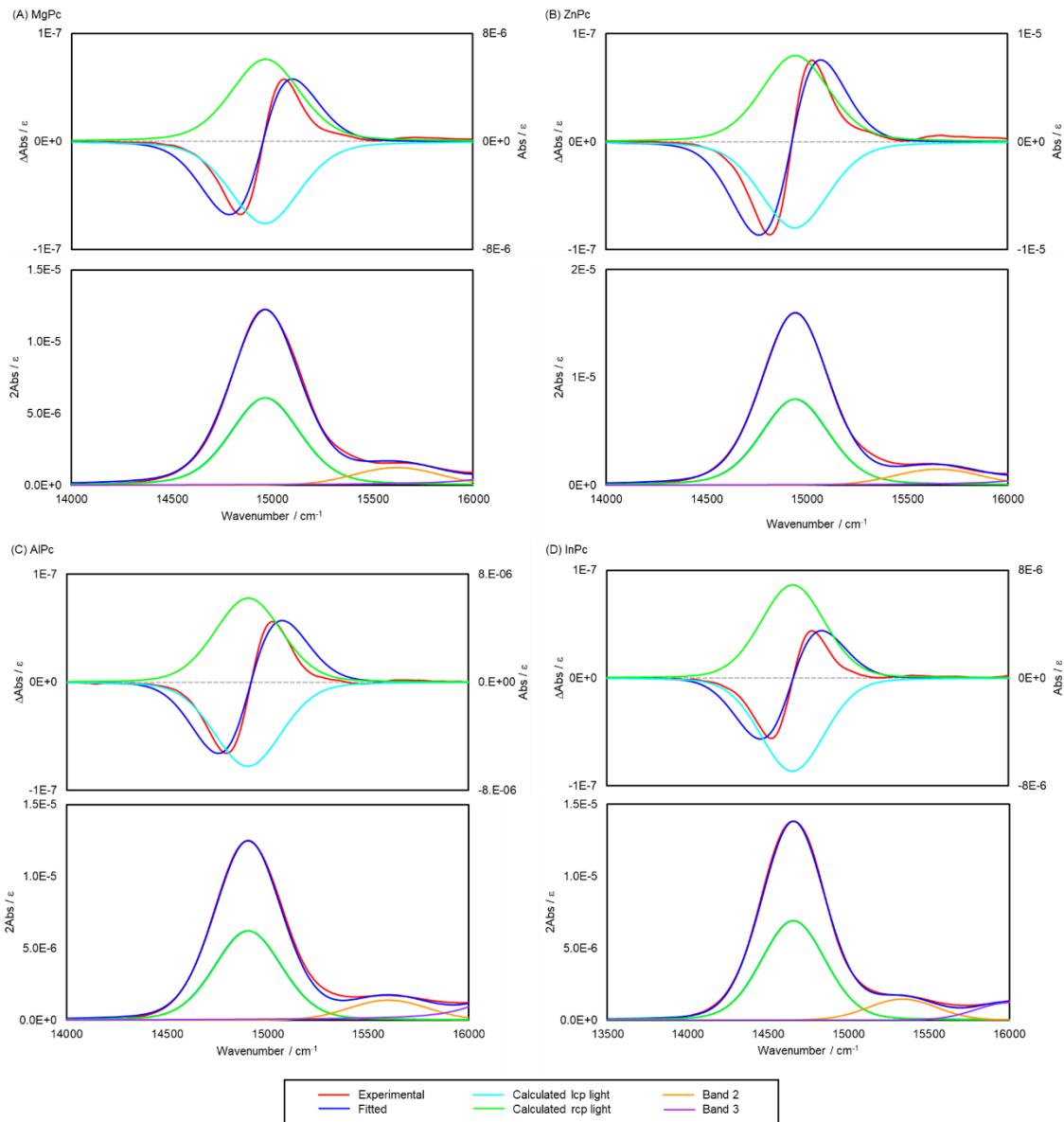


図 2-6 (A) MgPc、(B) ZnPc、(C) AlPc および (D) InPc の MCD と吸収スペクトルの direct-separation approach を用いた解析結果 (lcp 光と rcp 光のバンドは非常に近接しているため、吸収スペクトルではその違いを明確に区別することは難しく、MCD スペクトルでは、これらの強度が大きいため、このスケールではごく一部しか表示されていない)

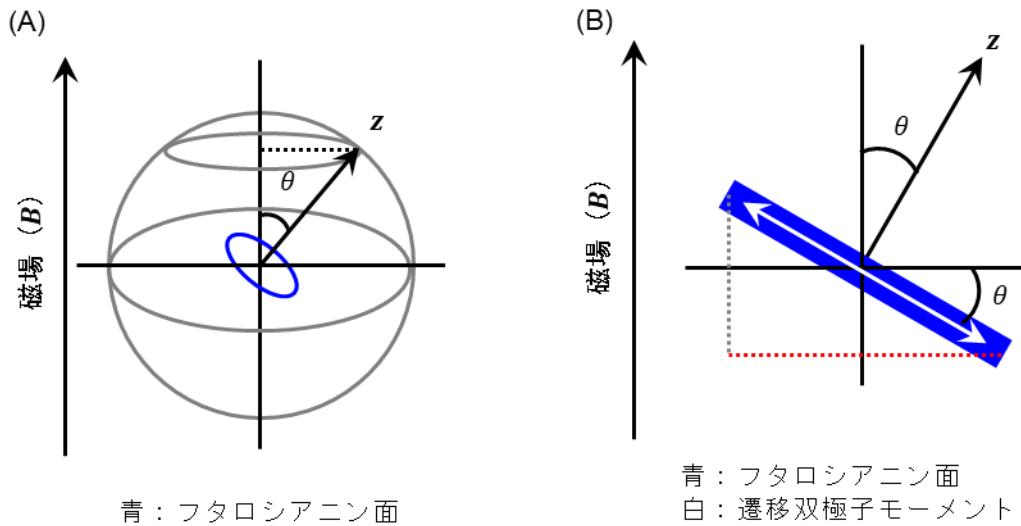


図 2-7 フタロシアニン錯体の MCD 強度に影響を与える因子

表 2-3 Direct-separation approach を用いて得られた $|L_Z^{MCD}|$ および 2 つの方法で得られた軌道角運動量の比

	MgPc	ZnPc	AlPc	InPc
$ L_Z^{MCD} $	2.9	2.8	2.7	2.3
$(\mathcal{A}_1/\mathcal{D}_0) / L_Z^{MCD} $	1.0	1.0	1.0	1.1

表 2-4 Direct-separation approach を用いて決定された吸収過程における各パラメーター

	MgPc		ZnPc		AlPc		InPc	
	A_l	A_r	A_l	A_r	A_l	A_r	A_l	A_r
$\mathcal{E}_x^{MCD} / \text{cm}^{-1}$	14967.06	14964.00	14942.91	14940.00	14903.82	14901.00	14657.45	14655.00
$\Gamma_x^{MCD} / \text{cm}^{-1}$	408.7	410.0	398.6	400.0	395.2	395.0	469.4	470.0
η_x^{MCD}	0.37	0.37	0.35	0.35	0.25	0.25	0.20	0.20
γD_x^{MCD}	21.06	21.10	26.45	26.50	29.87	29.90	51.32	51.40

2-3-3 Direct-separation approach を用いた発光状態における軌道角運動量の算出

図 2-8 に、各試料の Q バンド波数領域における MCPL と蛍光スペクトル、および direct-separation approach を用いて lcp 光と rcp 光のバンド成分に分解した結果を示す。ここで蛍光スペクトルに関しては、振電バンド (Band 2, 3) を含めた 4 つのバンドに分解した。フタロシアニン錯体の Q バンドはストークスシフトが極めて小さく、吸収バンドと蛍光バンドが重なっているため、1-9 で述べた通り IFE が存在する。従って、MCPL と蛍光スペクトルはそれぞれ次式に基づいて IFE 補正を行った。²⁵

$$\Delta I_{corr} = \frac{1}{T} [I_{obs} (10^{\Delta A/2} - 10^{-\Delta A/2}) + (\Delta I_{obs} / 2) \times (10^{\Delta A/2} + 10^{-\Delta A/2})] \quad 2-11$$

$$I_{corr} = \frac{I_{obs}}{T} \quad 2-12$$

ここで T は透過率である。図 2-8 から、ZnPc、MgPc および AlPc は強い蛍光強度を示したのに対し、InPc は重原子効果による蛍光強度の大幅な減少が確認された。²⁶ また、MCPL スペクトルに関しては、全ての試料において、高波数側で小さなプラスの信号を、低波数側で大きなマイナスの信号を示した。なお、IFE 補正前後のスペクトルを図 2-9 に示す。

次に、励起状態と同様に、発光状態における軌道角運動量 $|L_Z^{MCPL}|$ の算出を行った。発光状態においても、分子軸と MCPL 強度の関係は、分子軸と MCD 強度との関係と同様である。従って、 $|L_Z^{MCPL}|$ は、式 2-6 から得られる $\Delta\epsilon^{MCPL}$ を式 2-10 の $\Delta\epsilon^{MCD}$ に代入することで算出することができる。これらの式から求めた $|L_Z^{MCPL}|$ と、direct-separation approach に基づいて取得した励起状態と発光状態における軌道角運動量の比を表 2-5 に、本解析により得られたパラメーターの詳細を表 2-6 に示す。また、各手法で得られた軌道角運動量をプロットした結果を図 2-10 に示す。これらの結果から、発光状態における軌道角運動量は励起状態に比べて約 40% から 70% 減少することが明らかとなった。

次に、本研究で扱ったフタロシアニン錯体の発光状態における系がボルツマン分布に従うか否かを確認するために、2 つの発光状態である $+|L_Z|$ と $-|L_Z|$ の分布の比を次式に基づいて計算した。ここで、 D_l^{MCPL} と D_r^{MCPL} は発光状態における lcp 光と rcp 光の双極子強度であるため、この比は 2 つの発光状態における電子状態の分布の比に相当する。

$$D_l^{MCPL} / D_r^{MCPL}$$

2-13

また、ボルツマン分布は次式で与えられる。

$$\frac{N_l^{MCPL}}{N_r^{MCPL}} = e^{-(\varepsilon_l^{MCPL} - \varepsilon_r^{MCPL})/kT} \quad 2-14$$

式 2-13 と式 2-14 から求めた D_l^{MCPL} / D_r^{MCPL} と N_l^{MCPL} / N_r^{MCPL} を表 2-5 に示す。また、各試料の D_l^{MCPL} / D_r^{MCPL} と N_l^{MCPL} / N_r^{MCPL} をプロットした結果を図 2-11 に示す。MgPc、ZnPc および AlPc の場合、これらの値は比較的よく一致した。このことは、緩和過程における発光状態ではボルツマン分布が確立していることを示唆している。一方、InPc の場合、これらの値は大きな差を示した。これは、重原子効果によって許容される三重項励起状態への緩和によるものであると考えられる。²⁶

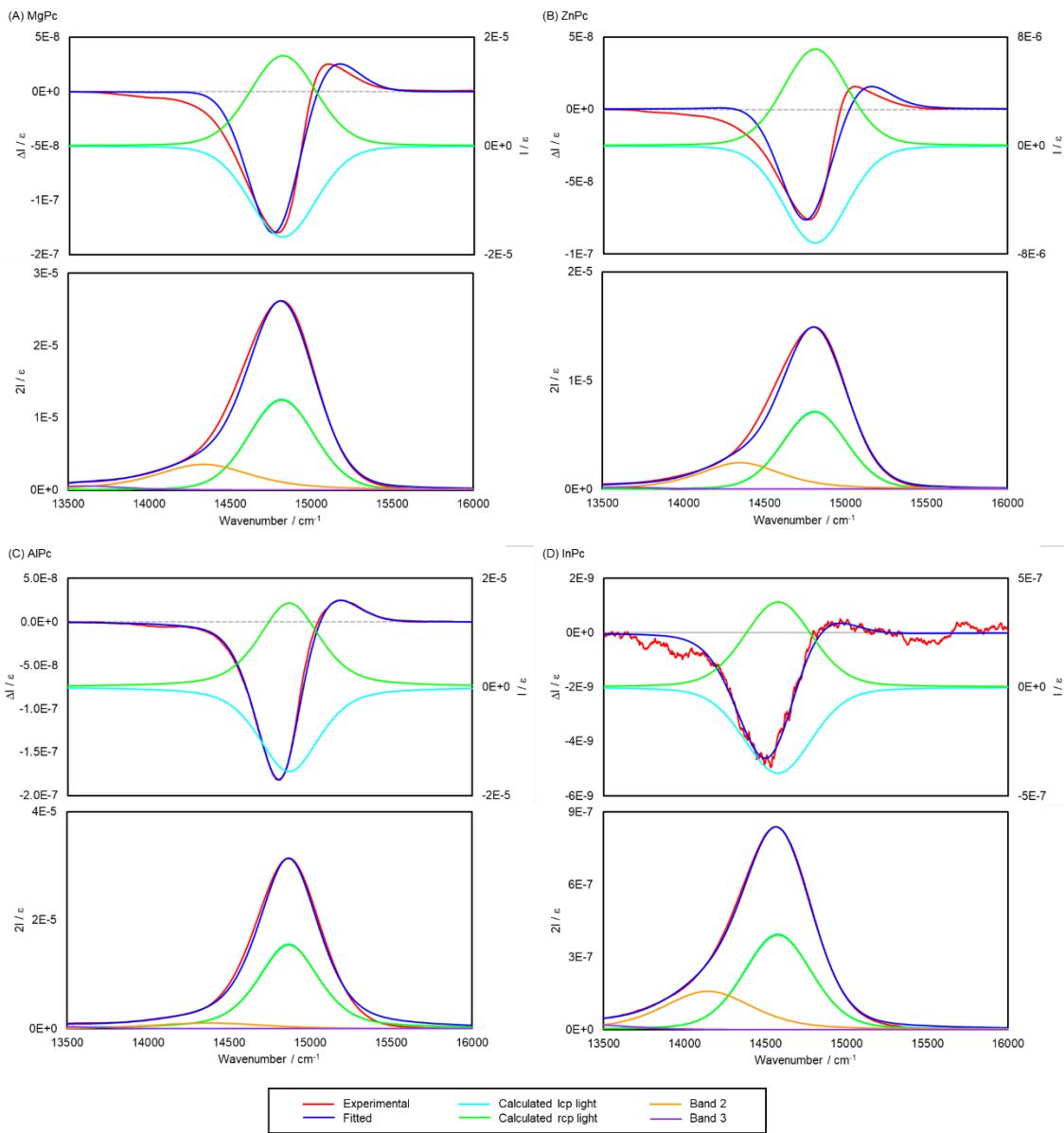


図 2-8 (A) MgPc、(B) ZnPc、(C) AlPc および (D) InPc の MCPL と蛍光スペクトルの direct-separation approach を用いた解析結果

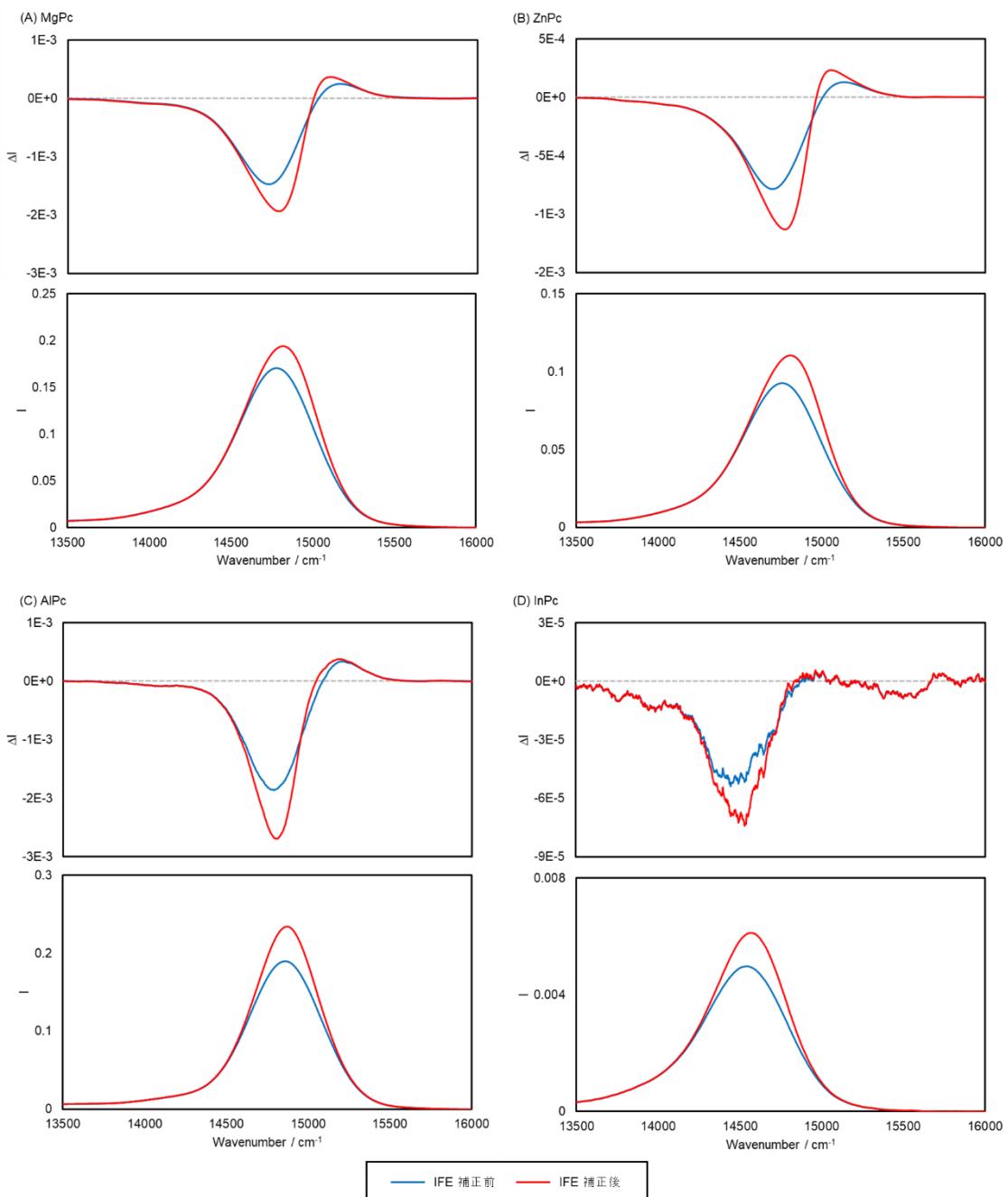


図 2-9 (A) MgPc、(B) ZnPc、(C) AlPc および (D) InPc の IFE 補正前後の MCPL と蛍光スペクトル

表 2-5 Direct-separation approach を用いて得られた $|L_Z^{MCPL}|$ 、 $|L_Z^{MCPL}| / |L_Z^{MCD}|$ 、電子状態の分布の比とボルツマン分布

	MgPc	ZnPc	AIPc	InPc
$ L_Z^{MCPL} $	1.0	1.0	1.3	1.3
$ L_Z^{MCPL} / L_Z^{MCD} $	0.3	0.4	0.5	0.6
D_l^{MCPL} / D_r^{MCPL}	0.9941	0.9947	0.9937	0.9915
N_l^{MCPL} / N_r^{MCPL}	0.9947	0.9947	0.9935	0.9935

表 2-6 Direct-separation approach を用いて決定された発光過程における各パラメーター

	MgPc		ZnPc		AIPc		InPc	
	I_l	I_r	I_l	I_r	I_l	I_r	I_l	I_r
$\varepsilon_x^{MCPL} / \text{cm}^{-1}$	14819.10	14818.00	14811.10	14810.00	14869.36	14868.00	14578.35	14577.00
$F_x^{MCPL} / \text{cm}^{-1}$	481.8	480.0	466.7	465.0	444.6	443.0	495.9	495.0
η_x^{MCPL}	0.20	0.20	0.20	0.20	0.60	0.60	0.30	0.30
$\gamma_e D_x^{MCPL}$	47.717	48.000	26.111	26.250	95.195	95.800	3.1827	3.2100

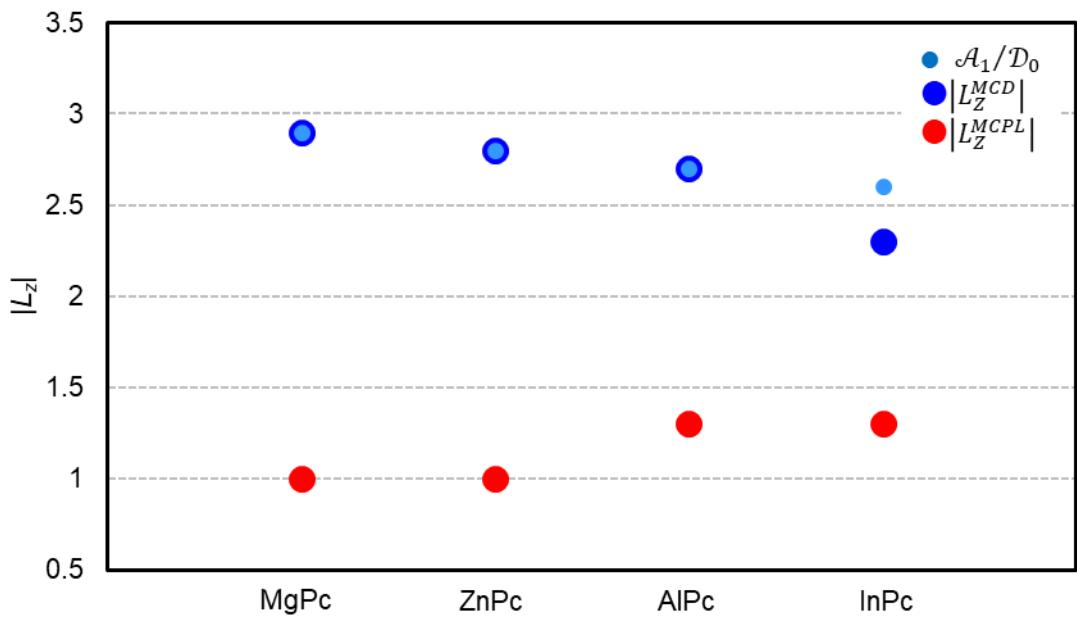


図 2-10 Rigid-shift approximation と direct-separation approach を用いて得られた軌道角運動量

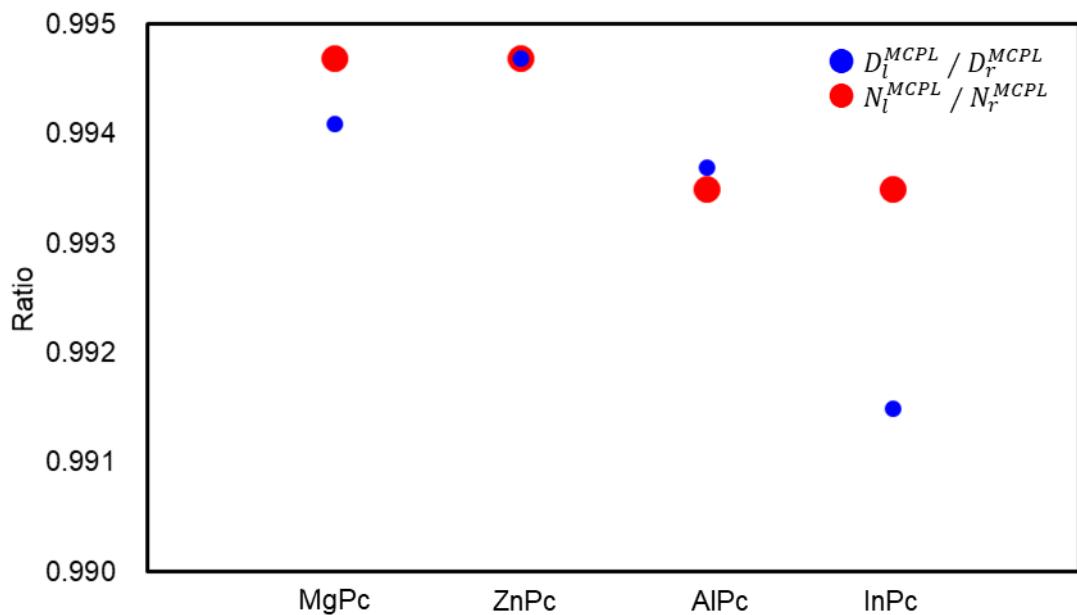


図 2-11 DMF に溶解したフタロシアニン錯体の D_l^{MCPL} / D_r^{MCPL} と N_l^{MCPL} / N_r^{MCPL} との関係

2-4 まとめ

本研究では、lcp 成分と rcp 成分のバンドを独立に決定する *direct-separation approach* を確立し、これにより軌道角運動量と 2 つの発光状態の電子状態の分布を直接決定することができるることを示した。

本解析手法を用いて得られた励起状態における軌道角運動量と、lcp 光と rcp 光のバンドプロファイルが同一であると仮定する従来の *rigid-shift approximation* による結果と比較したところ、両者の値はほぼ一致した。このことは、本研究で用いた DMF に溶解したフタロシアニン錯体においては、lcp 光と rcp 光のバンドプロファイルが同じか非常に近く、*rigid-shift approximation* が適用可能であることを示唆している。

また、励起状態においてヤーン・テラー変形を起こし、lcp 光と rcp 光のバンドプロファイルが異なる形状を有する複数の初期状態が存在しうる分子においては、*rigid-shift approximation* に基づいた軌道角運動量の決定が行えない可能性がある。このような系に対し、*direct-separation approach* の有効性を示した。そして、本解析手法を用いることで、発光状態における軌道角運動量は励起状態における軌道角運動量に対し、約 40% から 70% 減少することを明らかにした。さらに、本解析方法を用いて得られた 2 つの発光状態の分布の比とボルツマン分布を比較した結果、MgPc、ZnPc および AlPc においては比較的良い一致が確認された。このことは、緩和過程における発光状態ではボルツマン分布が確立していることを示唆している。一方、InPc では、両者の値は大きな差異が認められた。これは、InPc における三重項励起状態への緩和に起因していると考えられる。

2-5 参考文献

- (1) VanCott TC, Rose J.L, Williamson BE, Boyle ME, Misener, GC, Schrimpf AE, Schatz PN. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2999-3011.
- (2) Williamson BE, VanCott TC, Boyle ME, Misener GC, Stillman MJ, Schatz PN. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2412-2419.
- (3) Nyokong T, Gasyna Z, Stillman MJ. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1087-1095.
- (4) Mack J, Stillman MJ. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1292-1304.

- (5) Ough E, Nyokong T, Creber KAM, Stillman MJ. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 2724-2732.
- (6) Ough EA, Stillman MJ. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 573-583.
- (7) Mason WR. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, **2007**.
- (8) Kobayashi N, Nakai K. *Chem Commun.* **2007**, 40, 4077-4092.
- (9) Mack J, Stillman MJ, Kobayashi N. *Coord Chem Rev.* **2007**, 251, 429-453.
- (10) Metcalf DH, VanCott TC, Snyder SW, Schatz PN. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2828-2832.
- (11) Gasyna Z, Metcalf DH, Schatz PN, McConnell CL, Williamson BE. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5865-5872.
- (12) Shatwell RA, McCaffery AJ. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1973**, 15, 546-547.
- (13) Diaconu CV, Batista ER, Martin RL, Smith DL, Crone BK, Crooker SA. *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 073513.
- (14) Ghidinelli S, Abbate S, Mazzeo G, Paoloni L, Viola E, Ercolani C, Donzello MP, Longhi G. *Chirality.* **2020**, 32, 808-816.
- (15) Ghidinelli S, Abbate S, Mazzeo G, Paolesse R, Pomarico G, Longhi G. *ACS Omega.* **2021**, 6, 26659-26671.
- (16) Piepho SB, Schatz PN. Group Theory in Spectroscopy with Applications to Magnetic Circular Dichroism. Wiley. **1983**.
- (17) Mack J, Stillman MJ. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7935-7945.
- (18) Kobayashi N, Fukuda T, Lelievre D. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3632-3637.
- (19) Mack J, Stillman MJ. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 993-1032.
- (20) Kadish KM, Smith KM, Guilard R. The Porphyrin Handbook Volume 16 Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization. Academic Press. **2003**.
- (21) Ida T, Ando M, Toraya H. *J. Appl. Cryst.* **2000**, 33, 1311-1316.
- (22) Ogunsipe A, Maree D, Nykong T. *J. Mol. Struct.* **2003**, 650, 131-140.

- (23) Yanık H, Aydin D, Durmuş M, Ahsen V. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, 206, 18-26.
- (24) Vilsinskia BH, Gerolab AP, Lemosa ÉO, Barbosaa PM, Campanholia KS, Césara GB, Tessaroc AL, Hioka N, Caetanoa W. *Quim. Nova*, **2015**, 38, 631-639.
- (25) Castiglioni E, Abbate S, Lebon F, Longhi G. *Chirality*. **2012**, 24, 725-773.
- (26) Durmuş M, Nyokong T. *Polyhedron*, **2007**, 26, 3323-3335.

第3章 MCDと吸収スペクトル測定の自動化とフタロシアニン錯体の磁気的性質および光学的特性の解明

3-1 緒言

MCD 分光法と吸光光度法を用いたフタロシアニン錯体やポルフィリン錯体のような光物性を持つ分子の電子構造、磁気的性質や光学的特性に関する研究では、様々な中心金属イオン、置換基あるいは軸配位子を持つ金属錯体に対し、そのスペクトル測定が行われてきた。そして、軌道角運動量やファラデーパラメーターの決定、¹⁻³MCD バンドの割り当て、⁴⁻⁸および化学種の同定が行われ、⁹⁻¹¹MCD 分光法の有用性が報告してきた。

また、吸光光度法は、PDT における光増感剤、¹²⁻¹⁹触媒、^{20,21}光センシング材料、²²非線形光学、²³⁻²⁵液晶ディスプレイなどへの応用を目的として合成された様々な中心金属イオンや置換基を有するフタロシアニン誘導体やポルフィリン誘導体の研究に利用されている。²⁶これらの研究は、吸光光度法が分子の光学特性、溶媒効果、^{10,13,18-22}および凝集を評価するための効果的な手法であることを示している。^{14,16-19,26,27-33}

一般的に、MCD と吸収スペクトルを測定する場合、円二色性分散計や紫外可視分光光度計を用いて、それぞれ個別にスペクトルを取得する。近年、市販の円二色性分散計の吸光度測定精度が向上したことから、円二色性分散計を用いて MCD と吸収スペクトルを同時に測定することが可能になった。しかし、各測定を行う際には、セルへの試料の装填、試料ホルダーへのセルの設置、測定の開始、測定後の試料の廃棄、セルの洗浄と乾燥など、全ての操作を手作業で行わなければならない。この一連の工程では、試料をセルに装填する際にセルが試料で十分に満たされていること、セル内に気泡がないこと、洗浄後にセルに溶媒や指紋が付着していないことを確認する必要がある。これらの操作には時間がかかるだけでなく、試料数の増加に伴いヒューマンエラーの発生リスクが増大し、得られる結果にばらつきが生じる可能性が高まる。従って、MCD 分光法と吸光光度法を用いて、フタロシアニン錯体やポルフィリン錯体の類縁体間の電子構造、磁気的性質や光学特性を網羅的かつ適切に評価し、比較するためには、測定時のヒューマンエラーを低減させることに加え、測定および解析に伴う誤差を考慮した上でその特性を比較することが重要である。そこで我々は、複数試料を自動的に測定できる堅牢なハイスループット測定技術の開発が不可欠であると考えた。

MCD 分光法は、lcp 光と rcp 光のわずかな吸光度の違いを検出する分析技術である。正確な結果を得るために、紫外から近赤外領域までの広い波長範囲にわたって、極めて高い円偏光純度と、ベースラインの平坦性および安定性が要求される。従って、装置に使用される光学素子の品質、セルの均質性および光学調整精度には厳しい要求が課される。また、わずかなセルの歪みでもベースラインの平坦性が損なわれるため、ハイスループット測定に広く用いられているマイクロプレートリーダータイプの光学系は、データ品質が重視される MCD 分光法には適さない。そこで本研究では、新たに磁気フローセルホルダーを開発し、既存の円二色性分散計を用いて、複数試料の MCD と吸収スペクトルを同時に自動測定するシステムを構築した。磁気フローセルホルダーは、1.3 T の永久磁石とオートサンプラーに接続されたフローセルで構成され、円二色性分散計の試料室に設置される。以下、本システムをハイスループット MCD (HTMCD) システムと呼ぶ。そして、本システムの基本性能を評価するとともに、数種のフタロシアニン錯体の MCD と吸収スペクトルを取得し、 $|L_z^{MCD}|$ を求め、測定および解析に伴う誤差を考慮して $|L_z^{MCD}|$ を比較した。また、MCD スペクトルと同時に得られる吸収スペクトルに対し、TD-DFT 計算に基づいて錯体間の吸収特性の違いを比較した。

3-2 では、HTMCD システムの構成、フロー系の詳細な説明および試料の吸引と排出からフロー系の洗浄までの一連の動作を述べる。3-3 では、最初に HTMCD システムの洗浄条件、測定再現性および磁場反転時における MCD スペクトルの対称性と吸収スペクトルの同一性を確認するとともに、従来の手動で行っていた方法（以下、マニュアル法と記す）を用いて得られるスペクトルとの比較を行うことで、HTMCD システムの基本性能を評価し、本システムの堅牢性を実証する。次に、本システムとマニュアル法を用いて、中心金属や置換基が異なる 4 種類のフタロシアニン錯体の軌道角運動量を取得し、比較することで、HTMCD システムがマニュアル法と同等の軌道角運動量を与えることを示す。そして、HTMCD システムを用いて、これらフタロシアニン錯体の軌道角運動量を個別に複数回取得し、測定および解析に伴う誤差を考慮して錯体間の軌道角運動量を比較し、その違いの原因について考察する。また、HTMCD システムを用いて MCD スペクトルと同時に得られる吸収スペクトルに対して、TD-DFT 計算に基づいた錯体間の吸収特性の違いについても議論する。

これらの結果により、HTMCD システムが、様々な中心金属イオン、置換基あるいは軸配

位子を有するフタロシアニン錯体の電子構造、磁気的性質および光学特性をミスなく網羅的に評価でき、測定および解析に伴う誤差を考慮してこれらの特性を比較、考察する目的に有効であることを示す。

3-2 材料と方法

3-2-1 材料

AlPc と ZnPc は東京化成工業から購入した。亜鉛 2,9,16,23-テトラ-tert-ブチル-29H,31H-フタロシアニン (ZnPc1) および亜鉛 1,4,8,11,15,18,22,25-オクタブトキシ-29H,31H-フタロシアニン (ZnPc2) は Sigma-Aldrich から購入した。DMF およびベンジルアルコール (BnOH) は富士フィルム和光純薬から購入した。ZnPc1 と ZnPc2 の構造を図 3-1 (A) に示す。また、図 3-1 (B) はフタロシアニン錯体の α 炭素と β 炭素の位置を示している。

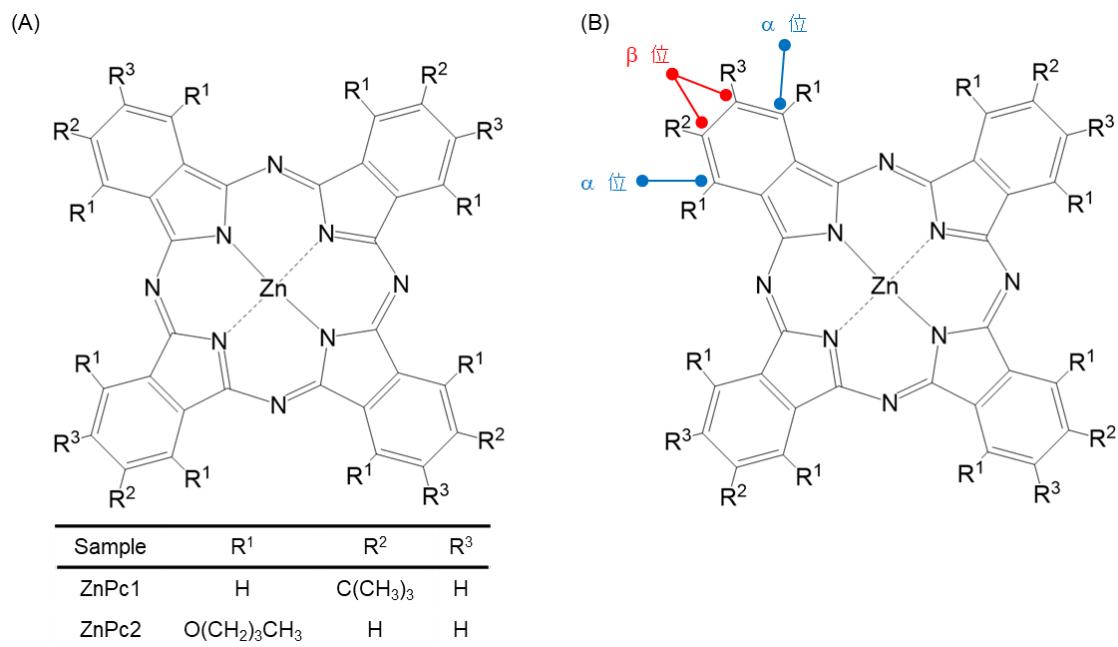


図 3-1 (A) ZnPc1 と ZnPc2 の構造と (B) α 炭素と β 炭素の位置

3-2-2 測定方法

試料濃度の調製は、2-2-2 と同様の方法で行った。

従来のマニュアルによる吸収と MCD スペクトル測定は、V-770 紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光製) と、PMCD-593 小型永久磁石 (1.3 T) を装備した J-1500 円二色性分

散計（日本分光製）を用いて行った。これらの測定は、光路長 5 mm の石英製セルを用いて室温で行った。

HTMCD システムは、主に J-1500 円二色性分散計、ASU-800 CD オートサンプラー、シリソジポンプ、乾燥ポンプおよび磁気フローセルホルダーで構成されている。セルホルダーには、容積 550 μL 、光路長 5 mm の石英ガラス製フローセル（Hellma 製）が装備され、オートサンプラーに接続されている。HTMCD システムを用いた測定では、溶媒と試料溶液をバイアルに分注し、交互に測定した。各バイアルの総容量は 1000 μL で、バイアルはバイアルホルダーにセットされ、室温で恒温化した。バイアル内の溶媒または試料溶液 1000 μL を、シリソジポンプを用いてオートサンプラーのサンプリングノズルからフローセルに自動的に移し、各試料の MCD と吸収スペクトルを同時に測定した。これらの測定は室温で行った。ベースライン補正は、各試料溶液の MCD または吸収スペクトルから、直前に測定した溶媒のスペクトルを差し引くことで行った。データ取得後、フローセルとサンプリングノズルを含むフロー系を 1000 μL のエタノールで 4 回洗浄した後、乾燥ポンプを用いて 2 分間乾燥させた。

3-2-3 システム設計と動作

HTMCD システムのフロー系の概略図を図 3-2 に示す。3 軸方向に移動可能なサンプリングノズルは、バイアル 120 個、洗浄溶媒用ボトル 3 個、ノズル周辺の試料溶液を除去するノズルワイプ、そして廃液瓶にアクセスできる。光路長 5 mm の石英製フローセルは、磁気フローセルホルダーに取り付けられ、1.3 T の磁場が印加されている。磁場は、永久磁石、電磁石あるいは超伝導電磁石を使用して生成できる。超伝導電磁石は磁場の向きを簡単に反転でき高磁場を発生することができるが、液体ヘリウムや液体窒素で冷却するため運用コストがかかり、大規模な設備を必要とするだけでなく、冷却および磁場制御には高度な技術と精密な管理が求められる。そこで本研究では、小型で運用コストが抑えられ、管理も容易な永久磁石を採用した。オートサンプラーのバイアルホルダーは、有機溶媒の揮発を防止できる密封バイアルを 120 本まで保持でき、第 4 章に記述されている HTMCPL システムにも使用できる。シリソジポンプは、試料溶液、ベースライン補正のための有機溶媒および洗浄溶媒などの液体を正確に吸引し、フローセルに送液するために使用される。乾燥ポンプは、フローセルとサンプリングノズルを含むフロー系全体に空気または窒素ガスを吹

き付け、フロー系を乾燥させるために使用される。

本システムは、試料の吸引、MCD と吸収スペクトルの同時測定、試料の排出およびフロー系の洗浄と乾燥を以下の手順で行う。まず、サンプリングノズルがバイアル内の試料にアクセスし、シリジンを吸引量ゼロの初期位置から下方に移動させることで試料を吸引した後、サンプリングノズルから一定量の空気を繰り返し吸引することで試料をフローセルに送る。以下、この方法をエアパルスインジェクション法と呼ぶ。ここで、検出器に印加される電圧をモニターすることで、試料がフローセルに適切に充填されているかどうかを自動的に検出する。以降、このサンプリング方式を自動サンプル充填方式と呼ぶ。この方法の詳細は後述する。次に、指定した条件下で MCD と吸収スペクトルの同時測定が自動的に行われる。測定終了後、サンプリングノズルは試料が入っていた元のバイアルまたは廃液瓶にアクセスし、シリジンを初期位置に戻すことにより、試料はバイアルに回収されるか、廃液瓶に廃棄される。フロー系の洗浄工程では、まずサンプリングノズルがノズルワイプにアクセスし、ノズルの周囲から試料溶液を除去する。次に、サンプリングノズルは、試料をよく溶解し、測定に使用する溶媒と混合しやすい洗浄溶媒が入ったボトルにアクセスし、フロー系に洗浄溶媒を注入する。その後、サンプリングノズルは廃液瓶にアクセスし、洗浄溶媒を廃棄する。洗浄溶媒として低揮発性の有機溶媒を使用する場合は、乾燥溶媒として洗浄溶媒と親和性の高い高揮発性の有機溶媒を用いてフロー系を乾燥させる。乾燥溶媒は洗浄溶媒ボトル 3 個のいずれかに入れておき、サンプリングノズルから吸引された後、廃液瓶に廃棄される。フロー系を乾燥させる最終工程は、乾燥ポンプを用いてフロー系に空気または窒素ガスを吹き込むことによって行われる。本システムは、この一連の動作を最大 120 試料まで繰り返すことができる。

次に、自動サンプル充填方式の詳細について述べる。フロー系で測定を実施する場合、信頼性の高い測定を確保するために、フローセルにサンプルが充填されていることが不可欠である。そこで、MCD や吸光度測定に用いる検出器である光電子増倍管 (PMT) に印加される電圧をモニターすることで、フローセルに試料が充填されていることを確実に確認する方法を導入した。MCD 信号の取得において、PMT からの出力信号は、平均透過光強度に相当する直流 (DC) 成分と、光弾性変調器 (PEM) により生成される交流 (AC) 成分が混合したものである。本研究で使用した円二色性分散計は、PMT への印加電圧を変化させることで検出器からの DC 出力電圧を一定に保ち、PMT のダイナミックレンジを広げる

ダイノードフィードバック方式が採用されている。つまり、PMTへの印加電圧は、試料を透過した光量に応じて自動的に増減する。フローセルに試料や溶媒が充填されると、セル内面からの反射光量が減少し、試料や溶媒に吸収されない波長において、透過光量が増加するため、印加電圧が減少する。この自動サンプル充填方式と組み合わせたエアパルスインジェクション法は次の手順で行われる。まず、シリングポンプを用いてサンプリングノズルから所定量の試料または溶媒を吸引し、ノズルから一定量の空気を吸引することでこれらをフローセルに送ると、PMTの電圧が低下する。そして、この空気吸引ステップを、フローセルが試料で完全に満たされ、電圧が一定になるまで繰り返す。本研究では、試料や溶媒に吸収されない波長 550 nm (約 $18,182 \text{ cm}^{-1}$) の光を用いて印加電圧をモニターした。

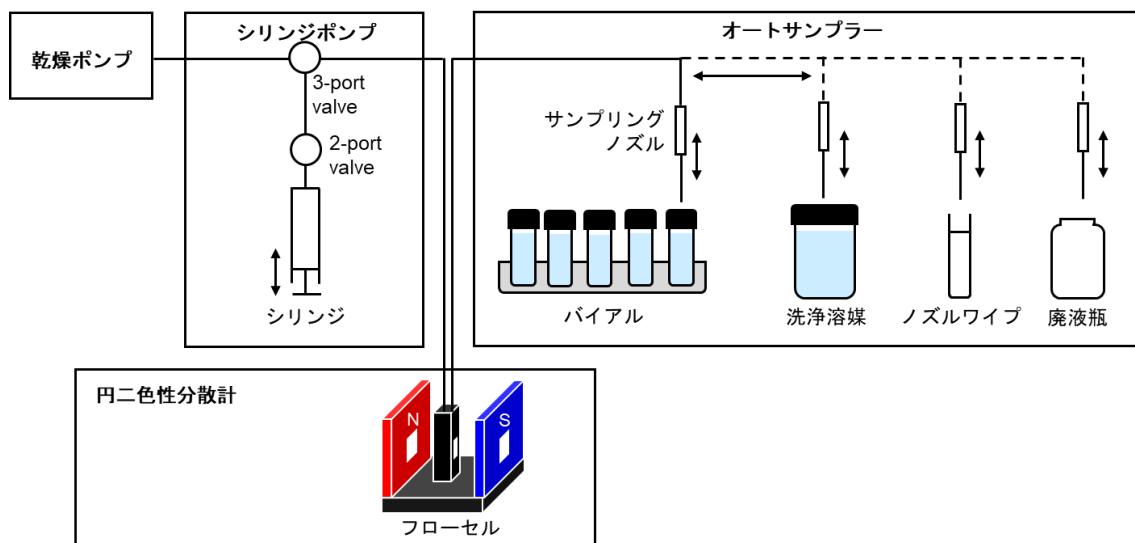


図 3-2 HTMCD システムのフロー系の概略図

3-2-4 理論計算

フタロシアニン錯体間の吸収特性の違いを考察するために、Gaussian 16 rev C.02 を用いて、B3LYP/6-31(d) レベルの DFT により ZnPc、ZnPc1 および ZnPc2 の構造最適化を行った。そして、B3LYP/6-31(d) レベルで TD-DFT 計算を実施した。

ZnPc と ZnPc2 について軌道角運動量の計算値を取得するために、OpenMolcas ver 23.10 を用いて、制限活性空間自己無撞着場法 (RASSCF) を実行し、続いて制限活性空間状態相互作用 (RASSI) と Single Aniso モジュールを実行した。ここで、OpenMolcas を用

いた計算においてはいずれの場合も C_{2v} 点群を用いた。

3-3 結果と考察

3-3-1 では、HTMCD システムの洗浄条件、測定再現性、磁場反転時におけるスペクトルの対称性および同一性を確認するとともに、従来のマニュアル法を用いて得られたスペクトルとの比較を行うことで、HTMCD システムの基本性能を評価し、その堅牢性を示す。3-3-2 では、HTMCD システムを用いて得られたフタロシアニン錯体の軌道角運動量について議論する。最初に、本システムと従来のマニュアル法を用いて、中心金属や置換基が異なる 4 種類のフタロシアニン錯体の軌道角運動量を取得することで、HTMCD システムがマニュアル法と同等の解析結果を与えることを示す。次に、HTMCD システムを用いて、これらフタロシアニン錯体の軌道角運動量を、測定および解析誤差を考慮して比較し、その違いの原因について考察する。3-3-3 では、TD-DFT 計算に基づいたフタロシアニン錯体間の吸収特性の違いについて議論する。

3-3-1 HTMCD システムの有効性評価

3-3-1-1 洗浄条件の決定

HTMCD システムを使用して連続的に試料測定を実施する場合、各測定の間に洗浄工程が必要である。洗浄溶媒は、試料化合物を比較的よく溶解でき、化合物を溶解した溶媒と混合するものでなければならない。本研究では、フタロシアニン錯体のエタノールへの溶解性と、使用した有機溶媒との混和性を初期試験し、エタノールを洗浄溶媒とした。1 回の洗浄に使用したエタノールの量は $1000 \mu\text{L}$ で、フローセルの容積が $550 \mu\text{L}$ であることを考慮すると、試料溶液とベースライン補正用の溶媒を置換する目的に十分な量である。適切な洗浄条件は以下の手順で決定した。まず、フローセルに DMF に溶解した AlPc ($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$) を $1000 \mu\text{L}$ 満たした。その後、MCD と高電圧 (HT) スペクトルを測定し、溶液を廃棄した。次に、フローセルを $1000 \mu\text{L}$ のエタノールで満たし、5 秒間静置してフロー系内に残留する試料を十分に混合した後、再び MCD と HT スペクトルを測定し、エタノールを廃棄した。このエタノールの吸引、測定および廃棄の一連の操作を 4 回繰り返し、試料の Q バンドに由来する MCD 信号が減少すること、および紫外領域の HT スペクトルにおいて試料と DMF に由来する吸収信号が減少することを確認した。図 3-3 は、洗浄回数と、

15,060 cm^{-1} の正の AlPc 由来の MCD 信号と、40,000 cm^{-1} の AlPc および DMF 由来の HT 信号との関係を示している。試料と溶媒に由来する信号は、4 回の洗浄で消失した。洗浄工程後、乾燥ポンプを用いて窒素ガスをフロー系に 2 分間吹き付けることで乾燥させ、残存するエタノールを完全に除去した。上記の結果に基づき、以降の測定ではこれらの洗浄および乾燥条件を使用した。なお、アセトンはセルやフロー系を乾燥させるために使用される一般的な溶媒の 1 つであるが、ここでは危険性の少ないエタノールを採用した。

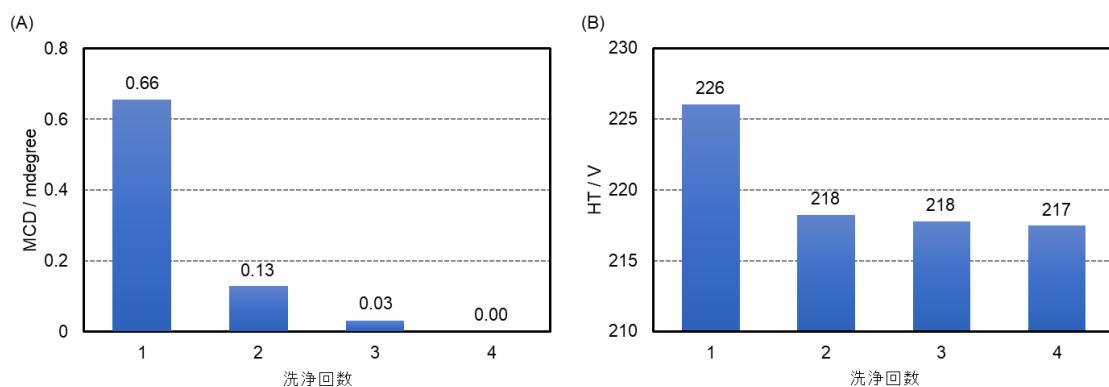


図 3-3 エタノールによる洗浄回数と (A) 15,060 cm^{-1} の MCD 信号と (B) 40,000 cm^{-1} の HT 信号との関係

3-3-1-2 測定再現性

測定再現性を確認するために、BnOH に溶解した AlPc を 3-3-1-1 で決定した洗浄条件を用いて連続的に測定した。溶媒と試料の測定を 10 回交互に繰り返し、各試料スペクトルに対し、直前に測定した溶媒の MCD または吸収スペクトルを差し引くことによりベースライン補正を行った。Q バンド領域における正負の MCD 信号の平均値 (Ave)、標準偏差 (SD) および変動係数 (CV)、そして Q バンドのピーク波数における吸光度のこれらの値を表 3-1 に示す。また、図 3-4 に測定回数と MCD 信号および吸光度との関係を示す。変動係数は 1.5 未満と極めて小さな値を示したことから、本システムを用いて得られるスペクトルは十分な再現性を有することが確認された。

表 3-1 BnOH に溶解した AlPc の測定再現性

	MCD (14,771 cm ⁻¹)	MCD (14,535 cm ⁻¹)	Abs (14,641 cm ⁻¹)
Ave	24.10 mdegree	-26.37 mdegree	0.1045
SD	0.30 mdegree	0.36 mdegree	0.0011
CV / %	1.2	1.4	1.0

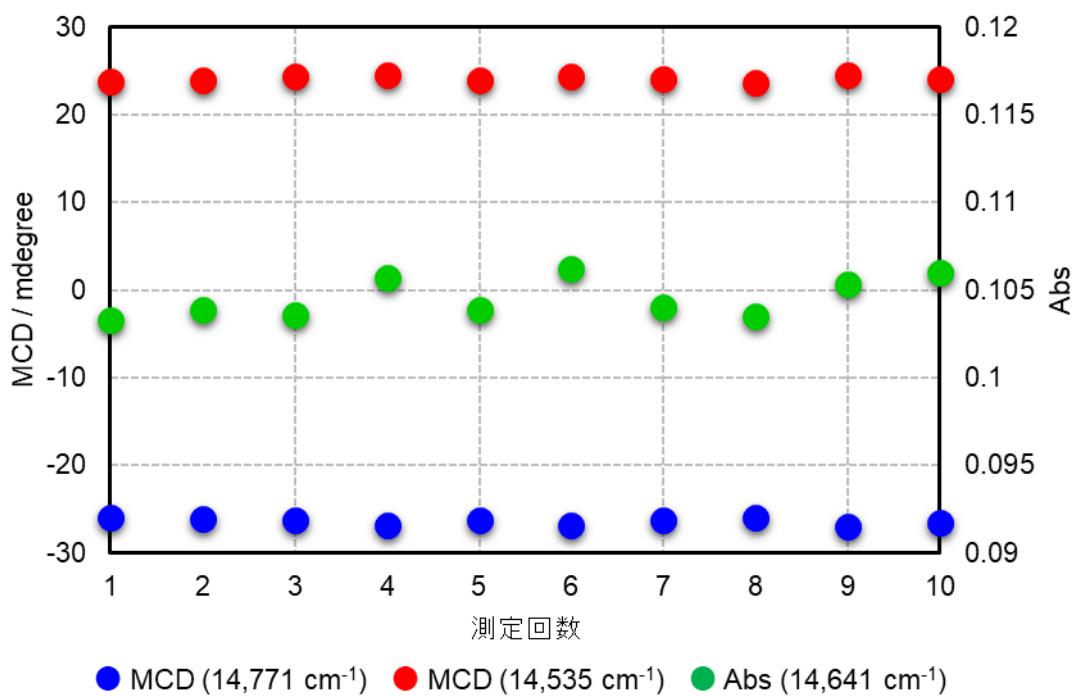


図 3-4 測定回数と MCD 信号および吸光度との関係

3-3-1-3 磁場反転時のスペクトルの対称性および同一性

一般的に、配向した試料の MCD や円二色性 (CD) 測定を行うと、試料の巨視的異方性に起因するアーティファクトが観測される。³⁴⁻³⁶一方、巨視的異方性を持たない均質な溶液試料においても、システムに由来するアーティファクトがスペクトルに現れることがあるため、信頼性の高いスペクトルを得るために、その有無を事前に確認しておくことが重要である。³⁷⁻³⁹特に、自動化された HTMCD システムを使用する場合、数多くのスペクトルを取得した後、アーティファクトが検出される事態を避けるために、アーティファクトの有

無を事前にチェックすることが再度の多検体測定を防ぐために不可欠である。アーティファクトの存在の確認は、互いに逆向きの 2 方向の磁場印加下において試料の MCD 測定を行い、得られた MCD スペクトルの対称性を評価することで行うことができる。HTMCD システムでは、磁気フローセルホルダーを手動で反転させることで、磁場方向を簡単に切り替えることができる。

ここでは、MCD スペクトルの対称性に加えて吸収スペクトルの同一性を評価するために、DMF に溶解した AlPc (6.9×10^{-7} mol/L) に対し、磁場が光の伝搬方向と平行になる +1.3 T と、反平行になる -1.3 T において、HTMCD システムを用いて 3 回測定を実施した。図 3-5 に、3 回の測定で得られた MCD と吸収スペクトルの平均値と変動幅 ($\pm 2\sigma$) を示す。ここで σ は変動係数である。

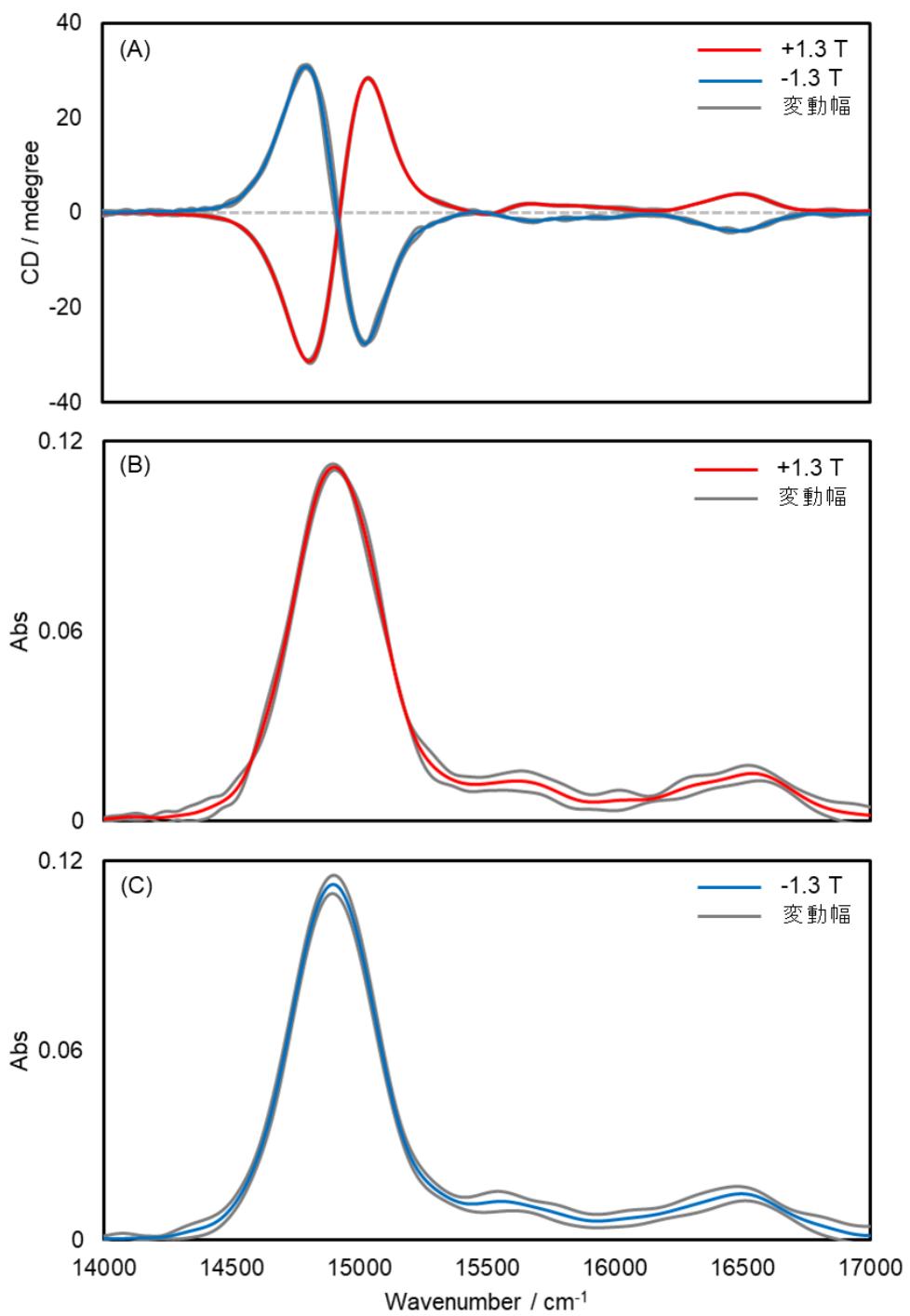


図 3-5 (A) ± 1.3 T の磁場下における DMF に溶解した AlPc の MCD スペクトルと変動幅 (B) $+1.3$ T の磁場下における DMF に溶解した AlPc の吸収スペクトルと変動幅 (C) -1.3 T の磁場下における DMF に溶解した AlPc の吸収スペクトルと変動幅

次に、MCD スペクトルの対称性と吸収スペクトルの同一性を定量的に評価するために、Welch の t 検定を行い、有意差の有無を判定した。ここで、MCD のスペクトル形状を比較するために、-1.3 T のスペクトルを反転させた。そして、磁場 +1.3 T における平均スペクトルと、磁場 +1.3 T または -1.3 T で得られた 3 つのスペクトルとのユークリッド距離を計算し、これらの距離を用いて t 検定を行った。

以下に、ユークリッド距離の算出方法および Welch の t 検定の実施手順について述べる。スペクトル間のユークリッド距離 (E) は次式で表される。

$$E = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (S(\lambda) - \overline{S_+(\lambda)})^2} \quad 3-1$$

ここで $S(\lambda)$ は磁場 +1.3 T あるいは -1.3 T で得られた各スペクトル、 $\overline{S_+(\lambda)}$ は磁場 +1.3 T における平均スペクトル、そして、 n はスペクトルのデータ点数である。

Welch の t 検定は、磁場 +1.3 T におけるスペクトルのユークリッド距離の平均値と、磁場 -1.3 T におけるスペクトルのユークリッド距離の平均値との間に差がないという帰無仮説に基づき実施され、t 統計量は、以下の式で表される。

$$t = \frac{\overline{E_-} - \overline{E_+}}{\sqrt{\frac{\sigma_-^2}{m} + \frac{\sigma_+^2}{n}}} \quad 3-2$$

ここで、 $\overline{E_-}$ あるいは $\overline{E_+}$ は次式で表され、それぞれ磁場 -1.3 T あるいは +1.3 T における各スペクトルと磁場 +1.3 T における平均スペクトル間のユークリッド距離の平均値である。

$$\overline{E_-} = \frac{\sum_{i=1}^m E_-^i}{m} \quad 3-3$$

$$\overline{E_+} = \frac{\sum_{i=1}^n E_+^i}{n} \quad 3-4$$

そして、 σ_- あるいは σ_+ は次式で表され、それぞれ磁場 -1.3 T あるいは +1.3 T における各スペクトルと磁場 +1.3 T における平均スペクトル間のユークリッド距離の不偏標準偏差

差である。

$$\sigma_- = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (E_-^i - \bar{E}_-)^2}{m-1}} \quad 3-5$$

$$\sigma_+ = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_+^i - \bar{E}_+)^2}{n-1}} \quad 3-6$$

また、 E_-^i あるいは E_+^i は、磁場 -1.3 T または $+1.3\text{ T}$ における各スペクトルと磁場 $+1.3\text{ T}$ における平均スペクトル間のユークリッド距離であり、 m は磁場 -1.3 T におけるスペクトル数、 n は磁場 $+1.3\text{ T}$ におけるスペクトル数である。

帰無仮説が成立する場合、 t 統計量は自由度 ν の t 分布に従う。ここで t 分布は以下の式で表される。

$$f(t) = \frac{\Gamma((\nu+1)/2)}{\sqrt{\nu\pi}\Gamma(\nu/2)} (1 + t^2/\nu)^{-(\nu+1)/2} \quad 3-7$$

$$\nu \approx \frac{\left(\frac{\sigma_-^2}{m} + \frac{\sigma_+^2}{n}\right)^2}{\frac{\sigma_-^4}{m^2(m-1)} + \frac{\sigma_+^4}{n^2(n-1)}} \quad 3-8$$

この性質を利用し、算出された t 統計量以上の値が観測される確率、すなわち p 値は次式に基づいて算出することができる。

$$p = 1 - \int_{-\infty}^t f(t) dt \quad 3-9$$

p 値が事前に設定された有意水準 α を下回る場合、帰無仮説は統計的に棄却され、観測された差異は有意であると判断される (図 3-6)。一般に用いられる有意水準 $\alpha = 0.05$ は、95% の信頼水準で判定されることを意味している。

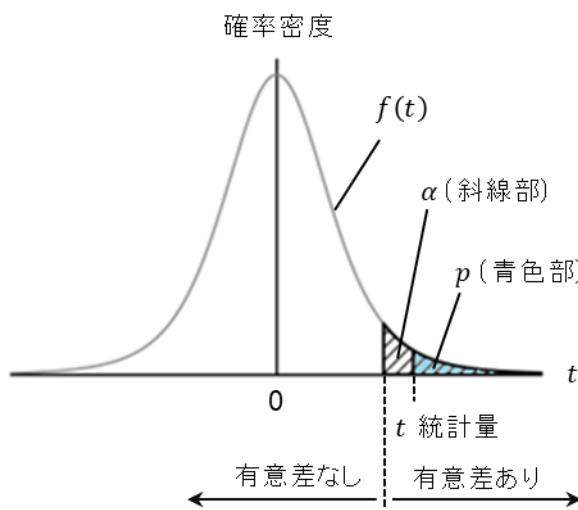


図 3-6 Welch の t 検定における t 分布および有意水準 α 、 t 統計量および p 値との関係（有意差があると判定される場合）

以上の計算に基づいて得られたスペクトル間のユークリッド距離と t 検定の結果を表 3-2 に示す。MCD および吸収スペクトルの p 値は有意水準 0.05 を上回っていることから、磁場を反転させた際に MCD スペクトルは高い対称性を有しており、吸収スペクトルには有意差がないと言える。これらの結果は、得られたスペクトルにはシステム由来のアーティファクトが含まれていないことを示している。

表 3-2 磁場反転時の (A) MCD と吸収スペクトルのユークリッド距離と (B) Welch の *t* 検定の結果

(A) ユークリッド距離

スペクトル	磁場 / T	測定 (1)	測定 (2)	測定 (3)	Ave
MCD	+1.3	0.580	0.226	0.499	0.435
	-1.3	0.387	0.151	0.333	0.290
吸収	+1.3	0.00109	0.00193	0.00138	0.00146
	-1.3	0.00200	0.00156	0.00190	0.00182

(B) Welch の *t* 検定

スペクトル	<i>t</i> 統計量	<i>p</i> 値
MCD	1.1	0.17
吸収	1.3	0.15

3-3-1-4 従来のマニュアル法とのスペクトルの比較

HTMCD システムが正しく動作していることを確認するために、本システムを使用して得られた DMF に溶解した AlPc (6.7×10^{-7} mol/L) の MCD と吸収スペクトルを、円二色性分散計と紫外可視分光光度計を用いた従来のマニュアル法による結果と比較した。

HTMCD システムを用いた測定では、3 つの試料のスペクトルを個別に測定した。従来のマニュアル法では、MCD スペクトルを 1.3 T の永久磁石と光路長 5 mm の石英製セルを備えた円二色性分散計を用いて取得し、吸収スペクトルは MCD 測定と同一のセルを用いて紫外可視分光光度計を用いて取得した。図 3-7 に、HTMCD システムを用いて 3 回の測定で得られた MCD と吸収スペクトルの平均値およびその変動幅 ($\pm 2\sigma$) に加え、マニュアル法で得られたスペクトルを示す。

両手法により得られた MCD と吸収スペクトル形状の同一性を定量的に評価するため、Student の *t* 検定を行い、有意差の有無を判定した。具体的には、HTMCD システムにより得られた平均スペクトルと、各スペクトルあるいはマニュアル法により得られたスペク

トルとの間のユークリッド距離を計算し、これらの距離を用いて t 検定を実施した。なお、Student の t 検定では、次式に基づいて t 統計量が算出される。

$$t = \frac{E_{man} - \bar{E}_{HT}}{\sigma_{HT}/\sqrt{n}} \quad 3-10$$

ここで、 E_{man} はマニュアル法と HTMCD システムで得られた平均スペクトル間のユークリッド距離である。また、 \bar{E}_{HT} あるいは σ_{HT} は HTMCD システムで得られた各スペクトルとその平均スペクトル間のユークリッド距離の平均値あるいは不偏標準偏差であり、次式で表される。

$$\bar{E}_{HT} = \frac{\sum_{i=1}^n E_{HT}^i}{n} \quad 3-11$$

$$\sigma_{HT} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (E_{HT}^i - \bar{E}_{HT})^2}{n-1}} \quad 3-12$$

また、 E_{HT}^i は HTMCD システムで得られた各スペクトルとその平均スペクトル間のユークリッド距離であり、 n は HTMCD システムで得られたスペクトル数である。Student の t 検定は、 t 分布の自由度が次式により表される点を除き、Welch の t 検定と同様の原理に基づいて検定が実施される。

$$v = n - 1 \quad 3-13$$

以上の計算により得られた各スペクトルのユークリッド距離と t 検定の結果を表 3-3 に示す。この結果、MCD および吸収スペクトルの p 値は有意水準 0.05 を上回っていることから、いずれのスペクトルにおいても有意差がないことが確認された。

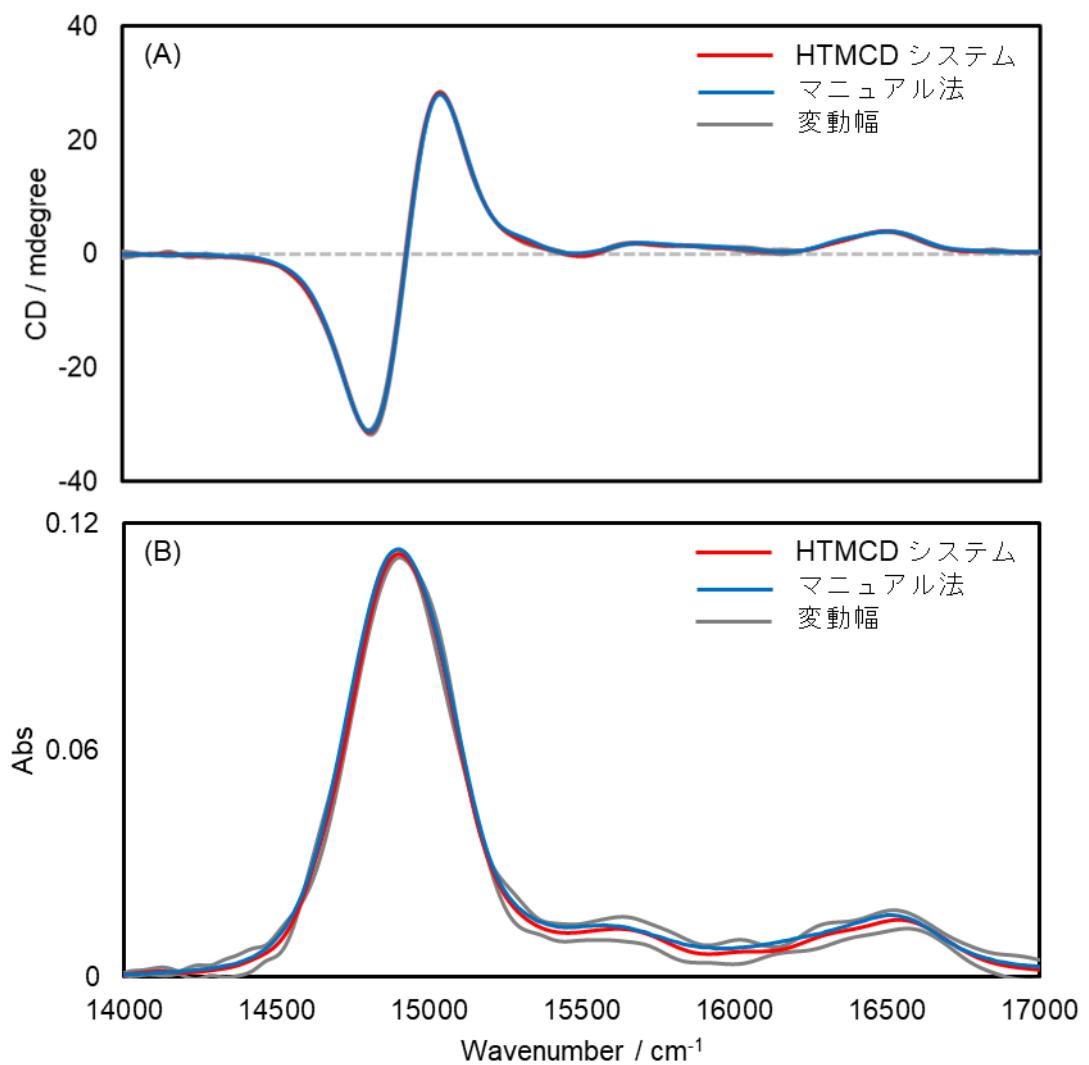


図 3-7 HTMCD システムとマニュアル法で測定した DMF に溶解した AlPc の (A) MCD スペクトル と (B) 吸収スペクトル

表 3-3 HTMCD システムとマニュアル法を用いて得られた (A) MCD と吸収スペクトルのユークリッド距離と (B) Student の t 検定の結果

(A) ユークリッド距離

スペクトル	HTMCD 測定 (1)	HTMCD 測定 (2)	HTMCD 測定 (3)	HTMCD Ave	マニュアル 測定
MCD	0.197	0.175	0.268	0.213	0.238
吸収	0.00109	0.00193	0.00138	0.00146	0.00138

(B) Student の t 検定

スペクトル	t 統計量	p 値
MCD	0.88	0.24
吸収	0.34	0.38

3-3-2 HTMCD システムを用いて取得したフタロシアニン錯体の軌道角運動量

3-3-2-1 従来のマニュアル法との軌道角運動量の比較

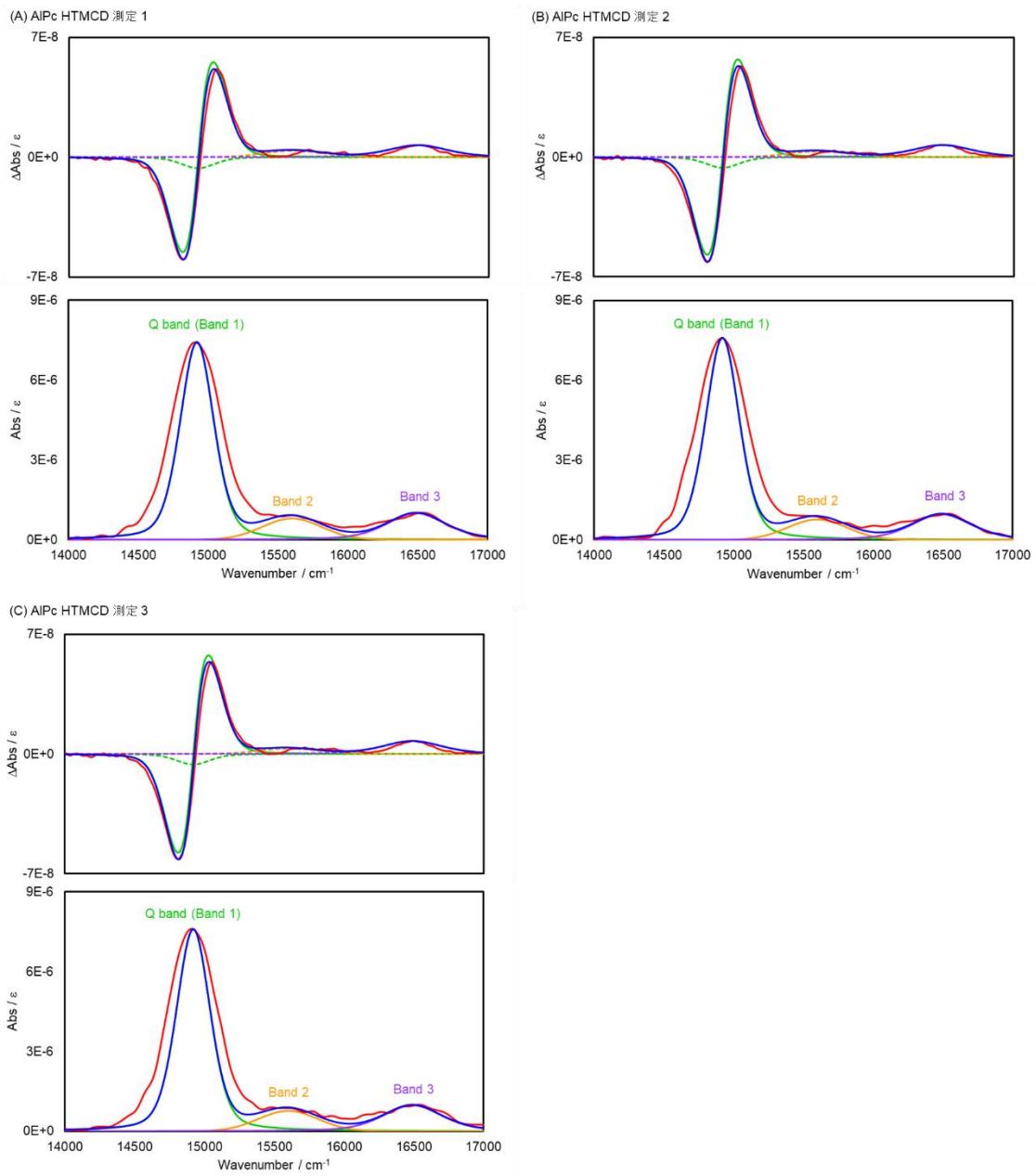
HTMCD システムを用いて最終的に得られる軌道角運動量と従来のマニュアル法で得られる結果を比較するために、HTMCD システムとマニュアル法を用いて DMF に溶解した AlPc、ZnPc、ZnPc1 および ZnPc2 の MCD と吸収スペクトルを取得し、バンドデコンボリューション解析により軌道角運動量とファラデーパラメーターを決定した。HTMCD システムを用いた測定では、各試料をバイアル 3 個に個別にセットして MCD と吸収スペクトルの測定を実施した。各試料の濃度は、AlPc が 6.7×10^{-7} mol/L、ZnPc が 8.2×10^{-7} mol/L、ZnPc1 が 1.1×10^{-6} mol/L、ZnPc2 が 7.6×10^{-7} mol/L であった。

図 3-8 に、HTMCD システムを用いて得られた、AlPc と ZnPc の MCD と吸収スペクトル、およびバンドデコンボリューション解析結果を、図 3-9 に HTMCD システムとマニュアル法を用いて得られた ZnPc1 と ZnPc2 のこれらの結果を示す。なお、AlPc と ZnPc のマニュアル法の結果は、2-3-1 から引用した。

これらの結果から、全ての MCD スペクトルには、Q バンド波数領域にファラデー A 項

に起因する大きな微分波形が確認された。また、全ての吸収スペクトルには大きな Q バンドと振電遷移に対応する小さなバンドが確認され、^{27,40} 凝集した錯体に対応するバンドは観測されなかった。¹²HTMCD システムを用いて得られた軌道角運動量 ($\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$) とその平均値、およびマニュアル法で得られた $\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$ を表 3-4 に示す。HTMCD システムを用いて得られた $\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$ と、マニュアル法の偏差は 0.1 以下と極めて小さく、両手法を用いて得られる軌道角運動量は良い一致を示した。表 3-5 には、バンドデコンボリューション解析により決定されたパラメーターの詳細を示す。

以上の結果から、HTMCD システムはマニュアル法と同等の軌道角運動量を与え、本システムを用いることで誤差を考慮した分子間の軌道角運動量の比較を効率的に実施できることが確認された。



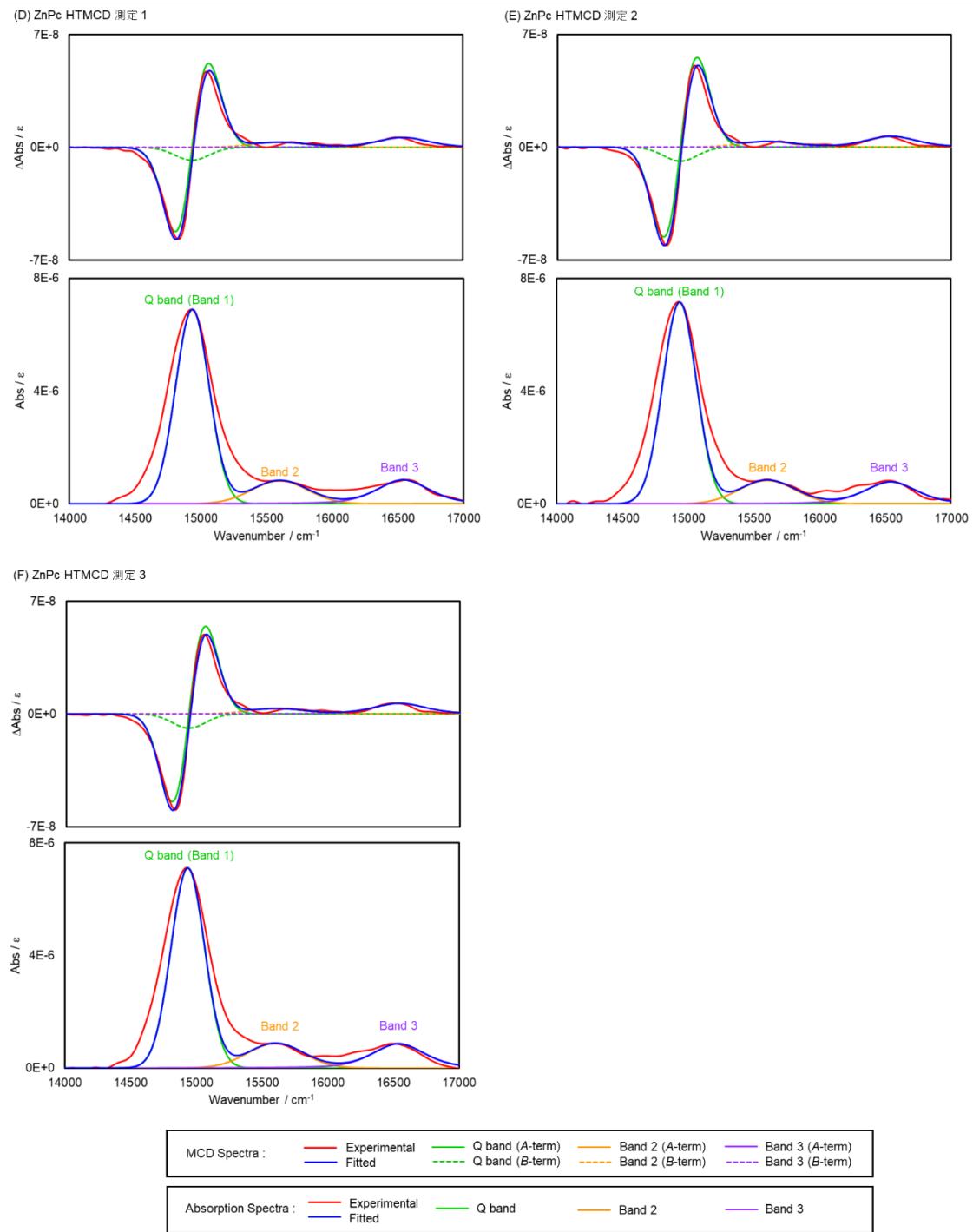
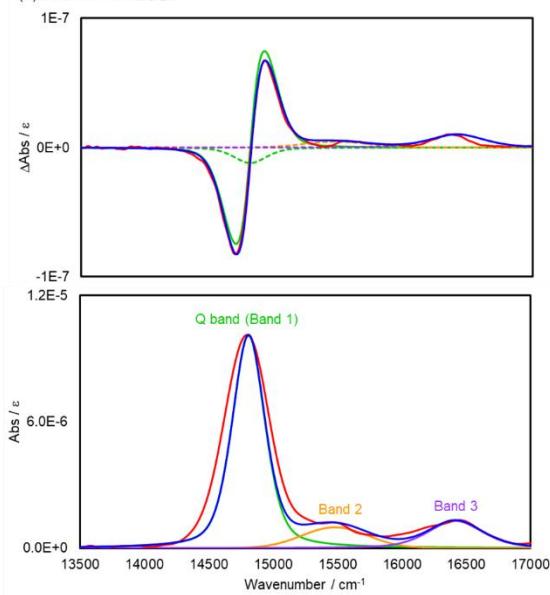
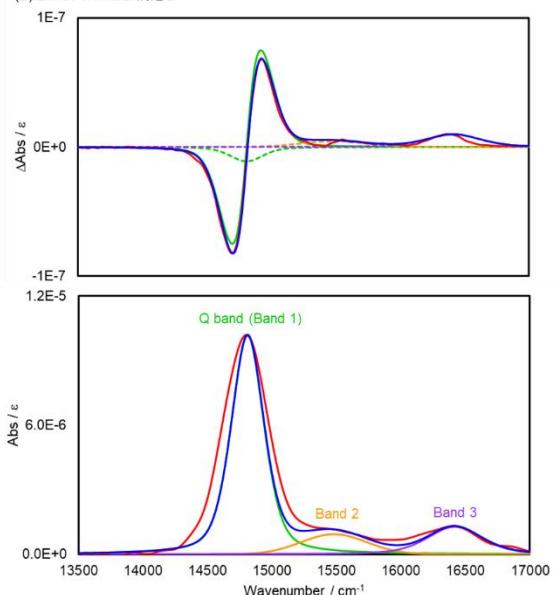


図 3-8 HTMCD システムを用いて測定した DMF に溶解した (A)-(C) AlPc および (D)-(F) ZnPc の MCD と吸収スペクトル、およびバンドデコンポリューション解析結果

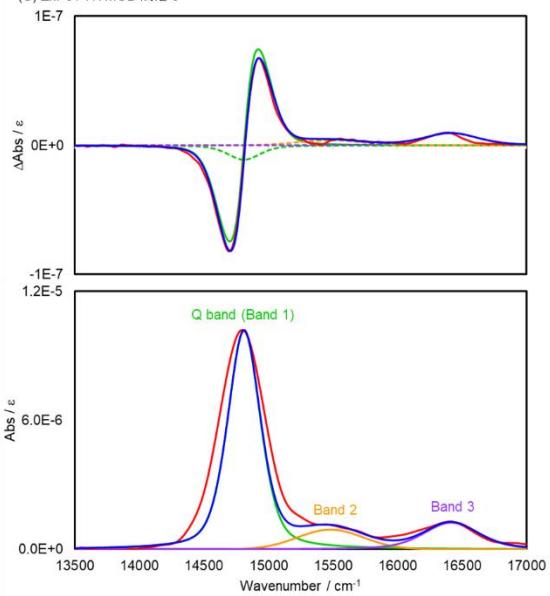
(A) ZnPc1 HTMCD 測定 1



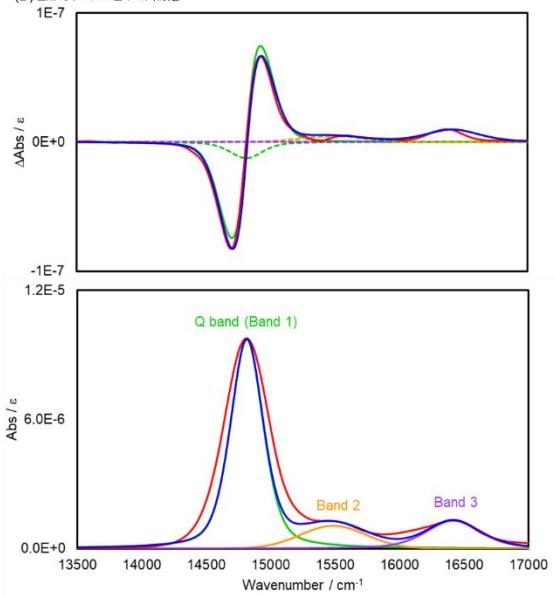
(B) ZnPc1 HTMCD 測定 2



(C) ZnPc1 HTMCD 測定 3



(D) ZnPc1 マニュアル測定



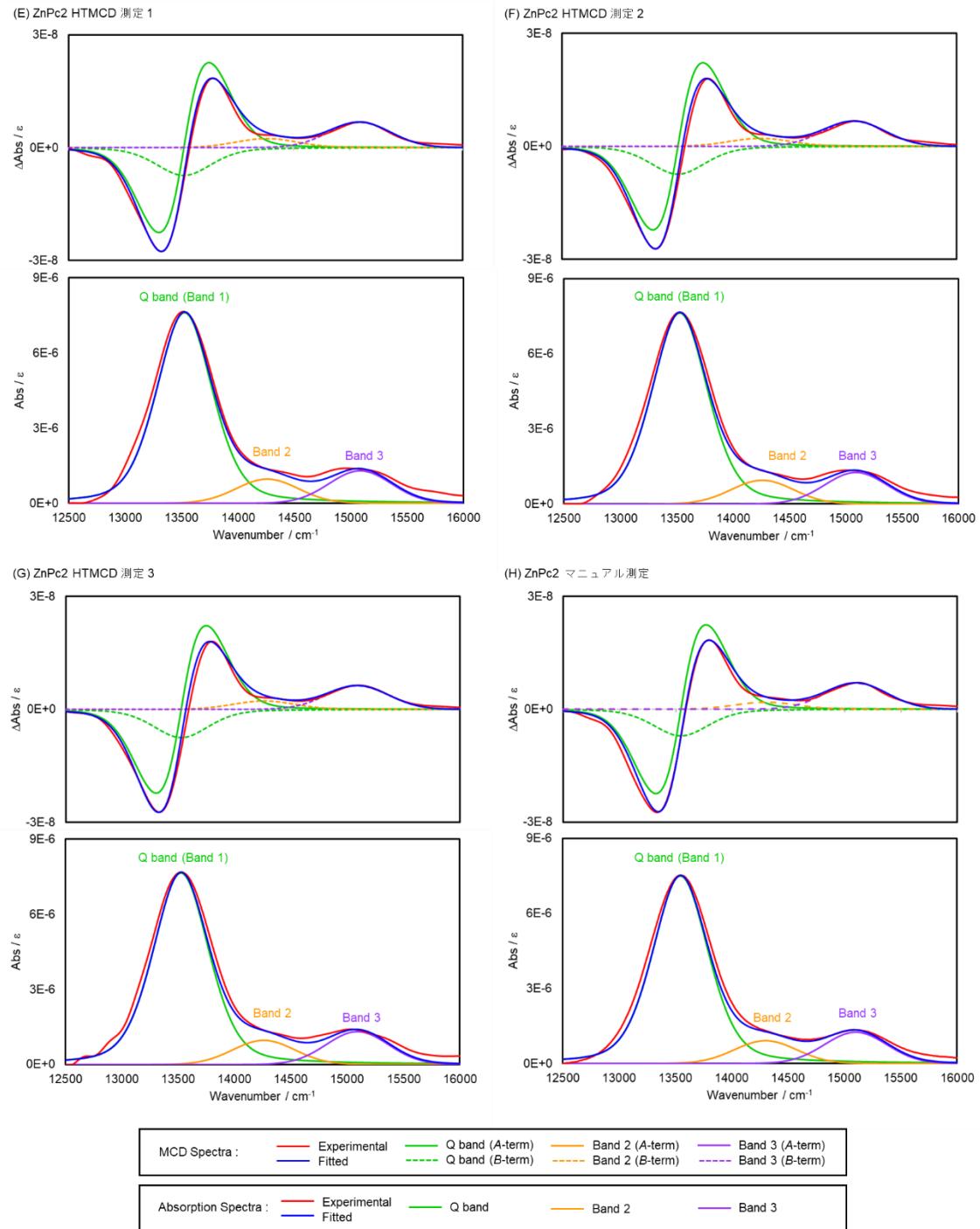


図 3-9 HTMCD システムとマニュアル法を用いて測定した DMF に溶解した (A)-(D) ZnPc1 および (E)-(H) ZnPc2 の MCD と吸収スペクトル、およびバンドデコンボリューション解析結果

表 3-4 HTMCD システムとマニュアル法を用いて得られた AlPc、ZnPc、ZnPc1 および ZnPc2 の軌道角運動量 ($\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$)

試料	HTMCD 測定 (1)	HTMCD 測定 (2)	HTMCD 測定 (3)	HTMCD Ave	マニュアル 測定	偏差
AlPc	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	-0.1
ZnPc	2.6	2.7	2.7	2.7	2.8	-0.1
ZnPc1	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	-0.1
ZnPc2	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	0.0

表 3-5 DMF に溶解した (A) AlPc、(B) ZnPc、(C) ZnPc1 および (D) ZnPc2 のバンドデコンボリューション解析により決定されたパラメーター

(A) AlPc

	測定番号	Band 1	Band 2	Band 3
\mathcal{A}_1	1	60.9	0	0
	2	62.7	0	0
	3	63.3	0	0
\mathcal{B}_0	1	-0.0337	0.0295	0.0668
	2	-0.0326	0.0260	0.0668
	3	-0.0320	0.0250	0.0720
\mathcal{D}_0	1	23.5	3.85	5.75
	2	24.0	3.72	5.57
	3	24.0	3.70	5.62
$\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$	1	2.6	0	0
	2	2.6	0	0
	3	2.6	0	0
$\mathcal{B}_0 / \mathcal{D}_0$	1	-0.0014	0.0077	0.0116
	2	-0.0014	0.0070	0.0120
	3	-0.0013	0.0068	0.0128
$\mathcal{E}_0 / \text{cm}^{-1}$	1	14,920	15,600	16,490
	2	14,920	15,600	16,490
	3	14,920	15,600	16,490
Γ / cm^{-1}	1	285	500	500
	2	285	500	500
	3	285	500	500
η	1	0.4	0	0.5
	2	0.4	0	0.5
	3	0.4	0	0.5

(B) ZnPc

	測定番号	Band 1	Band 2	Band 3
\mathcal{A}_1	1	43.2	0	0
	2	46.1	0	0
	3	45.0	0	0
\mathcal{B}_0	1	-0.0313	0.0210	0.0460
	2	-0.0340	0.0230	0.0500
	3	-0.0345	0.0215	0.0490
\mathcal{D}_0	1	16.5	3.25	3.80
	2	17.1	3.32	3.50
	3	17.0	3.45	3.85
$\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$	1	2.6	0	0
	2	2.7	0	0
	3	2.7	0	0
$\mathcal{B}_0 / \mathcal{D}_0$	1	-0.0019	0.0065	0.012
	2	-0.0020	0.0069	0.014
	3	-0.0020	0.0062	0.013
$\mathcal{E}_0 / \text{cm}^{-1}$	1	14,935	15,600	16,540
	2	14,935	15,600	16,540
	3	14,935	15,600	16,540
Γ / cm^{-1}	1	300	500	470
	2	300	500	470
	3	300	500	470
η	1	0	0	0.5
	2	0	0	0.5
	3	0	0	0.5

(C) ZnPc1

	測定方法と 測定番号	Band 1	Band 2	Band 3
\mathcal{A}_1	HTMCD-1	60.2	0	0
	HTMCD-2	60.4	0	0
	HTMCD-3	60.1	0	0
	マニュアル法	60.0	0	0
\mathcal{B}_0	HTMCD-1	-0.0430	0.0270	0.0610
	HTMCD-2	-0.0400	0.0270	0.0590
	HTMCD-3	-0.0400	0.00235	0.0574
	マニュアル法	-0.0450	0.00265	0.0580
\mathcal{D}_0	HTMCD-1	22.0	3.62	4.71
	HTMCD-2	22.2	3.40	4.65
	HTMCD-3	22.2	3.35	4.52
	マニュアル法	21.2	3.85	4.70
$\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$	HTMCD-1	2.7	0	0
	HTMCD-2	2.7	0	0
	HTMCD-3	2.7	0	0
	マニュアル法	2.8	0	0
$\mathcal{B}_0 / \mathcal{D}_0$	HTMCD-1	-0.0020	0.0075	0.013
	HTMCD-2	-0.0018	0.0079	0.013
	HTMCD-3	-0.0018	0.0070	0.013
	マニュアル法	-0.0021	0.0069	0.012
$\varepsilon_0 / \text{cm}^{-1}$	HTMCD-1	14,810	15,480	16,415
	HTMCD-2	14,810	15,480	16,415
	HTMCD-3	14,810	15,480	16,415
	マニュアル法	14,810	15,480	16,415

(D) ZnPc2

	測定方法と 測定番号	Band 1	Band 2	Band 3
\mathcal{A}_1	HTMCD-1	91.5	0	0
	HTMCD-2	90.0	0	0
	HTMCD-3	90.2	0	0
	マニュアル法	90.9	0	0
\mathcal{B}_0	HTMCD-1	-0.0700	0.0220	0.0620
	HTMCD-2	-0.0700	0.0195	0.0615
	HTMCD-3	-0.0710	0.0205	0.0580
	マニュアル法	-0.0670	0.0170	0.0640
\mathcal{D}_0	HTMCD-1	43.7	5.40	7.25
	HTMCD-2	43.8	5.30	7.05
	HTMCD-3	43.9	5.40	7.35
	マニュアル法	43.0	5.10	7.00
$\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$	HTMCD-1	2.1	0	0
	HTMCD-2	2.1	0	0
	HTMCD-3	2.1	0	0
	マニュアル法	2.1	0	0
$\mathcal{B}_0 / \mathcal{D}_0$	HTMCD-1	-0.0016	0.0041	0.0086
	HTMCD-2	-0.0016	0.0037	0.0087
	HTMCD-3	-0.0016	0.0038	0.0079
	マニュアル法	-0.0016	0.0033	0.0091
$\varepsilon_0 / \text{cm}^{-1}$	HTMCD-1	13,525	14,260	15,085
	HTMCD-2	13,525	14,260	15,085
	HTMCD-3	13,525	14,260	15,085
	マニュアル法	13,545	14,300	15,100

Γ / cm^{-1}	HTMCD-1	300	600	500
	HTMCD-2	300	600	500
	HTMCD-3	300	600	500
	マニュアル法	300	600	500
η	HTMCD-1	0.5	0	0.5
	HTMCD-2	0.5	0	0.5
	HTMCD-3	0.5	0	0.5
	マニュアル法	0.5	0	0.5
η	HTMCD-1	0.4	0	0
	HTMCD-2	0.4	0	0
	HTMCD-3	0.4	0	0
	マニュアル法	0.4	0	0

3-3-2-2 フタロシアニン錯体間の軌道角運動量の比較

図 3-10 に、3-3-2-1 において HTMCD システムを用いて求めた軌道角運動量を $\pm 2\sigma$ で定義されるエラーバーと共に示す。AlPc、ZnPc、ZnPc1 は同程度の $\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$ を示していることから、軌道角運動量は中心金属イオンの種類や図 3-1(B) に示す β 炭素に導入された置換基に依存しないことがわかる。一方、 α 炭素に置換基を導入した ZnPc2 は明らかに小さな $\mathcal{A}_1 / \mathcal{D}_0$ を示した。

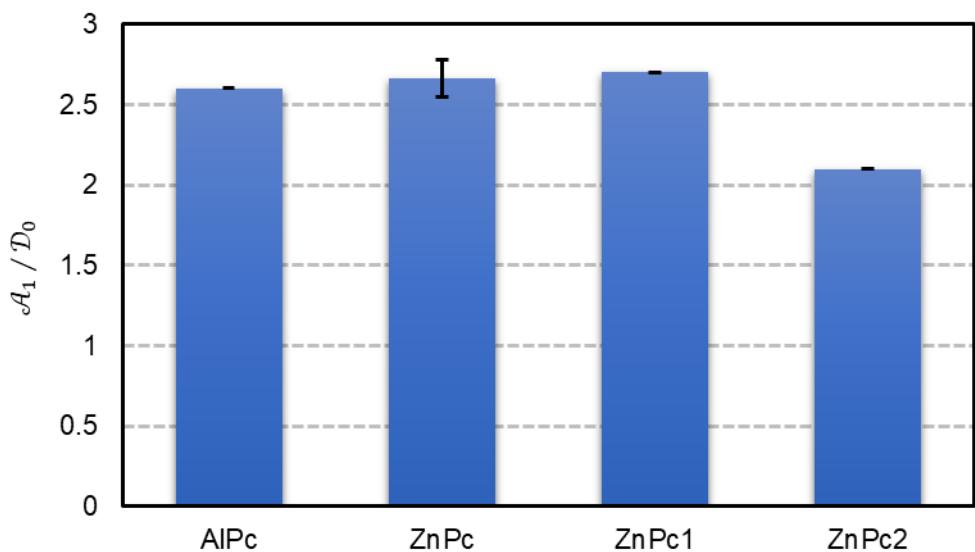


図 3-10 各フタロシアニン錯体の 3 回測定で得られた軌道角運動量

ZnPc2 と他のフタロシアニン錯体との違いは、**ZnPc2** の α 炭素位置に導入された置換基の立体障害により、フタロシアニン骨格が歪んでいるのに対し、その他の錯体ではこのような立体障害は存在せず、フタロシアニン骨格の剛直な平面性が維持されていることである。図 3-11 に、**ZnPc**、**ZnPc1** および **ZnPc2** の B3LYP/6-31G (d) レベルでの構造最適化結果を示す。図 3-11 (C) から分かるように、**ZnPc2** は鞍型構造をとっており、フタロシアニン骨格の歪みが確認された。なお、**ZnPc2** の配位子のみの X 線結晶構造に関する過去の研究においても、この配位子が鞍型に歪んでいることが報告されている。¹⁹ この結果は、フタロシアニン骨格の歪みが軌道角運動量の低下に影響を与える可能性を示唆している。

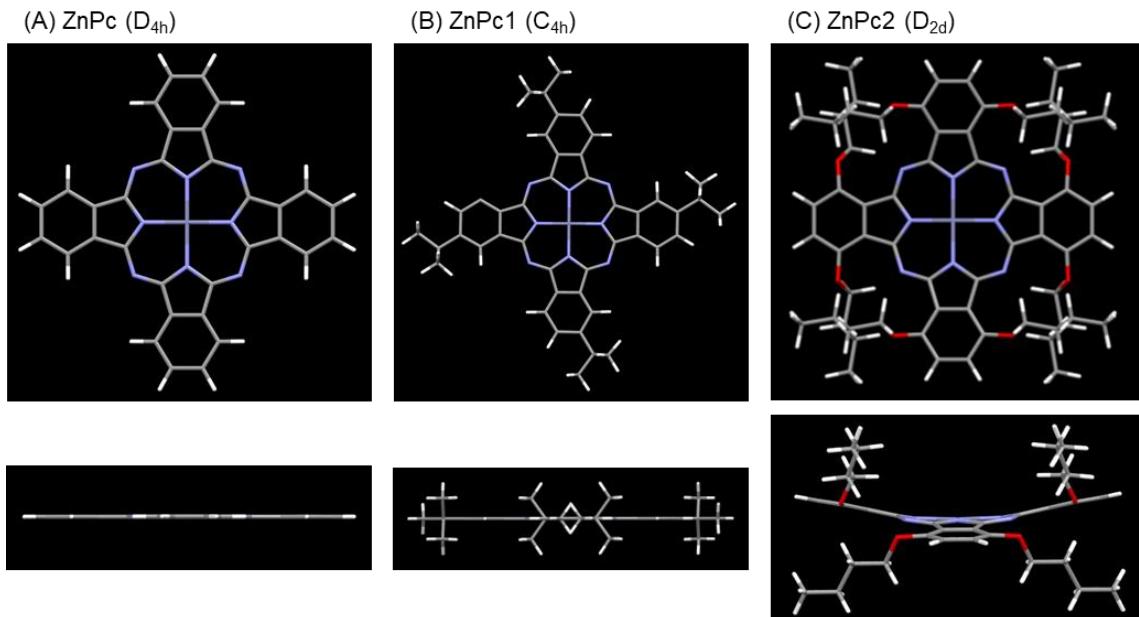


図 3-11 (A) **ZnPc**、(B) **ZnPc1** および (C) **ZnPc2** の構造最適化結果

また、計算化学的手法を用いて **ZnPc** と **ZnPc2** の軌道角運動量を求め、実験値との比較を行った。表 3-6 に RASSCF 法に基づいて得られた軌道角運動量を示す。この結果から、実験と計算により得られた軌道角運動量の絶対値は異なるものの、計算結果においても **ZnPc2** は **ZnPc** よりも小さな値を示し、実験値と同じ傾向を示すことが確認された。

表 3-6 ZnPc と ZnPc2 の RASSCF / RASSI / SINGLE-ANISO 計算から求められた軌道角運動量

ZnPc	ZnPc2
1.910	1.829

3-3-3 ZnPc, ZnPc1 および ZnPc2 の分光特性

HTMCD システムを用いると、MCD スペクトルに加え、吸収スペクトルを同時に取得することができる。表 3-7 に ZnPc、ZnPc1 および ZnPc2 における Q バンドのピーク波数を示す。ZnPc2 のピーク波数は大きなレッドシフトを示しており、同様の傾向は過去の研究においても報告されている。⁴¹⁻⁴³

表 3-7 ZnPc, ZnPc1 および ZnPc2 の 3 回測定における Q バンドピーク波数 (cm⁻¹) とその平均波数 (cm⁻¹)

	ZnPc	ZnPc1	ZnPc2
測定番号 1	14,930	14,802	13,524
測定番号 2	14,930	14,802	13,534
測定番号 3	14,930	14,797	13,534
Ave	14,930	14,800	13,531

そこで、主に ZnPc2 のレッドシフトの原因を調査するために、TD-DFT 計算を行った。表 2-1 (A) および表 3-8 に ZnPc、ZnPc1 および ZnPc2 の遷移エネルギーを、図 2-2 (A) および図 3-12 に各フタロシアニン錯体の表 2-1 (A) と表 3-8 に示した遷移に関連する Kohn-Sham 軌道と対応するエネルギー準位を示す。表 2-1 (A) と表 3-8 から、ZnPc > ZnPc1 > ZnPc2 の順で Q バンドに対応する遷移エネルギーが減少しており、これは実験値の傾向と一致している。また、図 3-12 (A) に見られるように、ZnPc1 の HOMO のエネルギーと LUMO のエネルギーは、置換基効果により ZnPc と比較してほぼ同量増加しており、HOMO のエネルギーの増加量は LUMO のエネルギーの増加量よりもわずかに大きいことから、ZnPc1 の Q バンドは ZnPc と比較して低波数側にシフトしていることが示

唆される。一方、ZnPc2 は ZnPc に比べて HOMO のエネルギーが増加し、LUMO のエネルギーが減少している。HOMO のエネルギーの増加は、図 3-12 (B) の HOMO の Kohn-Sham 軌道に示されるように、 α 炭素原子の $2p_z$ 軌道と、ローンペア電子が入る酸素原子の $2p$ 軌道との間の反結合相互作用によるものである。その結果、ZnPc2 の HOMO は ZnPc の HOMO に比べて不安定化し、ZnPc2 の Q バンドピークが低波数側に観測されると考えられる。

表 3-8 (A) ZnPc1 および (B) ZnPc2 の遷移エネルギー、振動子強度 f および遷移の帰属

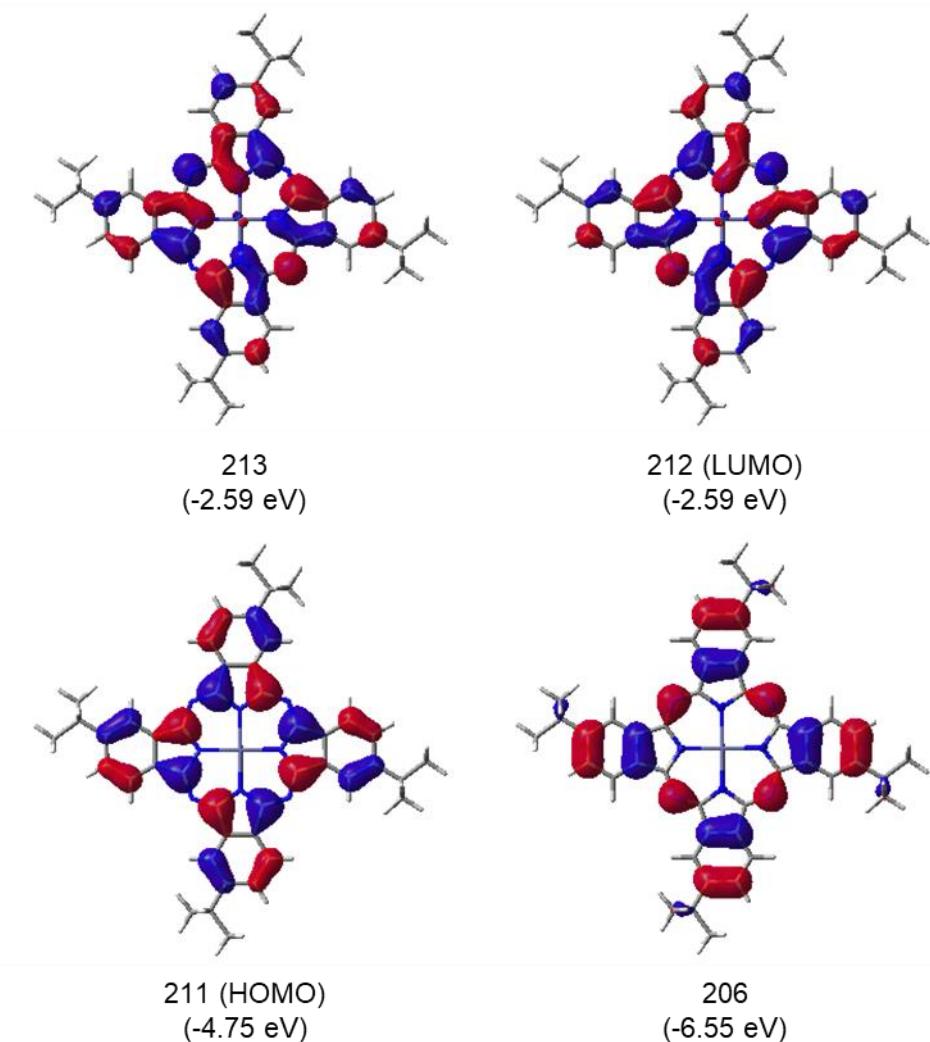
(A) ZnPc1

Excited state	Excitation energy / eV (oscillator strength)	Transitions (% weight)
1	2.0467 (0.4953)	206 → 212 (4) 211 → 213 (95)
	2.0467 (0.4953)	206 → 213 (4) 211 → 212 (95)
2	2.0467 (0.4953)	206 → 213 (4) 211 → 212 (95)
	2.0467 (0.4953)	206 → 213 (4) 211 → 212 (95)

(B) ZnPc2

Excited state	Excitation energy / eV (oscillator strength)	Transitions (% weight)
1	1.8449 (0.4164)	298 → 309 (2) 307 → 308 (97)
	1.8449 (0.4163)	298 → 308 (2) 307 → 309 (97)
2	1.8449 (0.4163)	298 → 308 (2) 307 → 309 (97)
	1.8449 (0.4163)	298 → 308 (2) 307 → 309 (97)

(A) ZnPc1



(B) ZnPc2

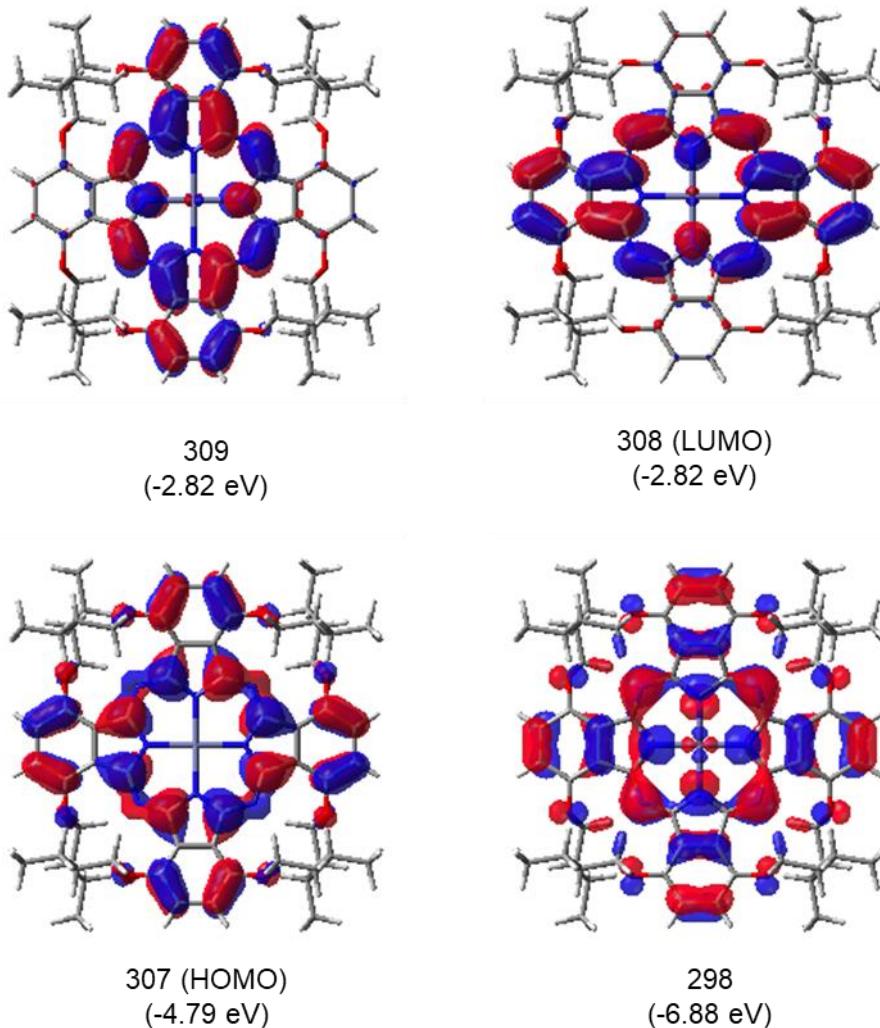


図 3-12 (A) ZnPc1 および (B) ZnPc2 の Kohn-Sham 軌道と表 3-8 に示した遷移に関するエネルギー準位

3-4 まとめ

MCD 分光法と rigid-shift approximation に基づいて、フタロシアニン錯体やポルフィリノ錯体の類縁体間の電子構造、磁気的性質や光学特性を、測定と解析に伴う誤差を考慮して効率的かつ網羅的に評価および比較する目的で、HTMCD システムを構築した。そして、洗浄条件、測定再現性、磁場反転下でのスペクトルの対称性および同一性に加え、従来のマニュアル法で得られたスペクトルとの比較を行うことで、本システムの堅牢性を実証した。

また、この新規構築したシステムを用いて、4種類のフタロシアニン錯体の軌道角運動量を複数回個別に取得し、従来のマニュアル法で得られた値と比較するとともに、測定および解析に伴う誤差を考慮して錯体間の軌道角運動量を比較した。その結果、フタロシアニン骨格が平面性を保っている分子に対し、歪んでいる分子は明らかに小さな軌道角運動量を示し、計算化学的手法においても同様の傾向を示した。このことは、フタロシアニン骨格の平面性が軌道角運動量に影響を与える可能性を示唆している。さらに本章では、HTMCDシステムを用いて得られた吸収スペクトルと TD-DFT 計算に基づいて、置換基が亜鉛フタロシアニン誘導体の Q バンドに与える影響を比較し、その原因を考察した。この結果より、HTMCD システムが、フタロシアニン誘導体やポルフィリン誘導体の研究において一般的に用いられている吸光光度法を活用した光学特性評価を効率的かつ網羅的に行う目的にも適用可能であることを示した。

3-5 参考文献

- (1) Mack J, Stillman MJ, Kobayashi N. *Coord Chem Rev.* **2007**, 251, 429-453.
- (2) Stillman MJ, Thomson AJ. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1973**, 2, 805-814.
- (3) Kaito A, Nozawa T, Yamamoto T, Hatano M, Orii Y. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 52, 154-160.
- (4) Ghidinelli S, Abbate S, Santoro E, Belviso S, Longhi G. *J. Phys. Chem. B.* **2021**, 125, 264-280.
- (5) Muranaka A, Yokoyama M, Matsumoto Y, Uchiyama M, Tsuda A, Osuka A, Kobayashi N. *ChemPhysChem.* **2005**, 6, 171-179.
- (6) Fukuda T, Homma S, Kobayashi N. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5205-5216.
- (7) Andrushchenko V, Padula D, Zhivotova E, Yamamoto S, Bour P. *Chirality.* **2014**, 26, 655-662.
- (8) Kobayashi N, Ogata H, Nonaka N, Luk'yanets EA. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5123-5134.
- (9) Ceulemans A, Oldenhof W, Gorller-Walrand C, Vanquickenborne LG. *J. Am. Chem Soc.* **1986**, 108, 1155-1163.
- (10) Browett WR, Stillman MJ. *Inorg. Chim. Acta.* **1981**, 49, 69-77.

- (11) Collman JP, Basolo F, Bunnenberg E, Collins TJ, Dawson JH, Ellis PE Jr., Marrocco ML, Moscowitz A, Sessler JL, Szymanski T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5636-5648.
- (12) Ogunsipe A, Maree D, Nyokong T. *J. Mol. Struct.* **2003**, 650, 131-140.
- (13) Akpe V, Brismar H, Nyokong T, Osadebe PO. *J. Mol. Struct.* **2010**, 984, 1-14.
- (14) Durmuş M, Nyokong T. *Polyhedron.* **2007**, 26, 3323-3335.
- (15) Sibata MN, Tedesco AC, Marchetti JM. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2004**, 23, 131-138.
- (16) Durmuş M, Ahsen V. *J. Inorg. Biochem.* **2010**, 104, 297-309.
- (17) Camur M, Ahsen V, Durmuş M. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2011**, 219, 217-227.
- (18) Koc V, Topal SZ, Tekdas DA, Ates ÖD, Önal E, Dumoulin F, Gürek AG, Ahsen V. *New J. Chem.* **2017**, 41, 10027-10036.
- (19) Yanik H, Aydin D, Durmuş M, Ahsen V. *J. Photochem.* **2009**, 206, 18-26.
- (20) Ebadi A, Safari N, Peyrovi MH. *Appl. Catal. Gen.* **2007**, 321, 135-139.
- (21) Sorokin AB, Tuel A. *Catal Today.* **2000**, 57, 45-59.
- (22) Kelly TA, Hunter CA, Schindele DC, Pepich BV. *Clin Chem.* **1991**, 37, 1283-1286.
- (23) Nalwa HS, Kakuta A. *Thin Solid Films.* 1995, 254, 218-223.
- (24) Tian M, Wada T, Kimura-Suda H, Sasabe H. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 861-863.
- (25) Tekin S, Yaglioglu HG, Elmali A, Kürüm U, Yanık H, Tekdaş DA, Durmuş M, Ahsen V. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 138, 270-276.
- (26) Yuksel F, Durmuş M, Ahsen V. *Dyes Pigm.* **2011**, 90, 191-200.
- (27) Vilsinskia BH, Gerolab AP, Lemosa ÉO, Barbosaa PM, Campanholia KS, Césara GB, Tessaroc AL, Hioka N, Caetanoa W. *Quim. Nova.* **2015**, 38, 631-639.
- (28) Calori IR, Jayme CC, Ueno LT, Machado FBC, Tedesco AC. *Spectrochim. Acta Pt. A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, 214, 513-521.
- (29) Korostei YS, Tolbin AY, Dzuban AV, Pushkarev VE, Sedova MV, Maklakov SS, Tomilova LG. *Dyes Pigm.* **2018**, 149, 201-211.
- (30) Martin PC, Gouterman M, Pepich BV, Renzoni GE, Schindele DC. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3305-3309.
- (31) Kameyama K, Moriue M, Satake A, Kobuke Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44,

4763-4766.

- (32) Dhami S, Phillips D. *J. Photochem.* **1996**, 100, 77-84.
- (33) Tsubone TM, Braga G, Vilsinski BH, Gerola AP, Hioka N, Tessaro AL, Caetano W. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 890-897.
- (34) Norden B. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 151-159.
- (35) Jensen HP, Schellman JA, Troxell T. *Appl. Spectrosc.* **1978**, 32, 192-200.
- (36) Davidsson A, Norden B, Seth S. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 70, 313-316.
- (37) Shindo Y, Nakagawa M. *Rev. Sci. Instrum.* **1985**, 56, 32-39.
- (38) Shindo Y, Nakagawa M, Ohmi Y. *Appl. Spectrosc.* **1985**, 38, 860-868.
- (39) Shindo Y, Ohmi Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 91-97.
- (40) Piepho SB, Schatz PN. Group Theory in Spectroscopy with Applications to Magnetic Circular Dichroism. Wiley. **1983**.
- (41) Wang JD, Huang JL, Cai JW, Chen NS. *Chinese J. Struct. Chem.* **2002**, 21, 617-620.
- (42) Kadish KM, Smith KM, Guilard R. The porphyrin handbook volume 16 phthalocyanines: spectroscopic and electrochemical characterization. Academic Press. **2003**.
- (43) Wrobel D, Boguta A. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2002**, 150, 67-76.

第4章 MCPL および蛍光スペクトル測定の自動化とフタロシアニン錯体の磁気的性質の評価

4-1 緒言

近年、発光デバイスへの応用を目指し、MCPL 分光法を用いた磁場印加下で CPL を誘起する非キラル化合物に関する研究が盛んに行われている。¹⁻⁴ また、MCPL 分光法は、フタロシアニン、ポルフィリンおよびコロールなど、特徴的な光物性を示す化合物の蛍光分光法よりも詳細な発光過程における基底状態と発光状態の電子構造や光学的性質、および発光状態における磁気的性質に関する情報を得る目的で利用されている。⁵⁻¹⁰ さらに、新規合成された化合物においては、固体状態と溶液状態間、あるいは類縁体間の式 1-19 と同様の意味を持つ、次式で定義される g_{MCPL} の差異を明らかにする目的でも利用されている。加えて、 g_{MCPL} の溶媒依存性の検討にも活用され、その有効性が報告してきた。¹¹⁻¹³

$$g_{MCPL} = 2(I_l - I_r)/(I_l + I_r)$$

4-1

ここで、 I_l と I_r はそれぞれ lcp 光と rcp 光の発光強度である。

しかし、MCPL 分光法は lcp 光と rcp 光の発光強度の極めて小さな差を検出する手法であるため、同一の装置と操作条件を用いたとしても、吸光光度法や蛍光分光法といった一般的な分光法と比べて、得られるスペクトルはベースラインのドリフトやスペクトルノイズによる誤差を含みやすい。従って、類縁体間の磁気的性質や g_{MCPL} の比較、および g_{MCPL} の溶媒依存性の比較を行い、その差異を議論するためには、測定および解析に伴う誤差を考慮する必要がある。この観点から、理想的には同一試料に対して複数回の測定を行うことが望ましい。

しかし、先行研究における磁気的性質や g_{MCPL} は、我々の知る限り 1 回の測定で取得された MCPL と蛍光スペクトルを用いて決定されている。その理由として考えられるのは、測定の複雑さである。MCPL と蛍光スペクトルの測定においても、3-1 で述べた通り、セルへの試料の装填からセルの洗浄までを手作業で行わなくてはならず、その操作にはセルの設置方向や十分なセルの洗浄などの注意が必要である。さらに、微弱な MCPL 信号を有する化合物の場合、十分な signal to noise ratio (S/N 比) を有するスペクトルを得るために、

積算測定を実施する必要がある。しかし、励起光による光分解の影響を受けやすい試料の場合、必要な積算回数と同数の新たに調製された試料を 1 回ずつ測定した後、スペクトルを平均化する必要がある。この作業は時間がかかるだけでなく、MCPL 信号が弱いほど、試料数の増加に伴いヒューマンエラーが生じる可能性が高まる。これらの問題を解決するために、本研究では、第 3 章で述べた HTMCD システムを MCPL 測定へ拡張させ、ハイスクープット MCPL(HTMCPL) システムを構築することとした。本システムは、HTMCD システムと同様、試料の吸引と測定、セルの洗浄と乾燥を自動的に行い、複数試料の MCPL と蛍光スペクトルを取得することができる。

HTMCPL システムは、HTMCD システムと同じバイアルホルダーを利用していているため、HTMCD システムを用いて MCD と吸収スペクトルを取得し、試料を元のバイアルに戻した後、バイアルホルダーを HTMCD システムから HTMCPL システムに移動することで、同一試料の MCPL と蛍光スペクトルを取得することができる。その結果、MCPL 分光法を用いて発光状態における光物性を調査する際に不可欠な、励起状態における非対称性因子 (g_{MCD})、電子構造、磁気的性質や光学的特性を同一試料に対して評価することができ、必要な試料量を削減し、測定効率を向上させることができる。また、フタロシアニンのように吸収バンドと蛍光バンドが重なるストークスシフトが小さい試料の場合、1-9 で述べた通り、IFE が生じる。IFE を補正し、適切な MCPL と蛍光スペクトルを取得するためには、試料の MCD と吸収スペクトルが必要であり、この目的にも HTMCD と HTMCPL システムの組み合わせが有効である。¹⁴

本章では、HTMCPL システムの頑健性を、フロー系の洗浄条件、測定再現性、磁場の方向がスペクトルに与える影響、そして本システムと従来のマニュアル法で得られたスペクトルとの比較の観点から実証する。次に、本システムとマニュアル法を用い、*direct-separation approach* に基づいて AlPc の軌道角運動量を取得、比較した。その結果、HTMCPL システムは、マニュアル法と同等の軌道角運動量を与えることが確認された。さらに、本システムにより、同一試料の MCPL および蛍光スペクトルを個別に複数回測定することで、高い再現性を有する軌道角運動量を効率よく得ることが可能であることも明らかとなった。加えて、励起光によって光分解する DMF 溶液中の ZnPc について、本システムを用いて複数試料を個別に測定、積算することで、信頼性の高いスペクトルと軌道角運動量が取得可能であることについても述べる。

4-2 材料と方法

4-2-1 材料

AlPc と ZnPc は東京化成工業から購入した。DMF は富士フィルム和光純薬から購入した。

4-2-2 測定方法

試料濃度の調製は、2-2-2 と同様の方法で行った。

従来のマニュアル法による MCPL と蛍光スペクトルの測定は、PMCD-593 小型永久磁石 (1.3 T) を装備した CPL-300 円偏光ルミネッセンス測定システム (日本分光製) を用いて行った。これらの測定は、光路長 5 mm の石英製セルを用い、室温下、励起波長 350 nm、走査速度 50 nm/min の条件で行った。

HTMCPL システムを用いた測定では、試料溶液 1000 μL をバイアルに分注した後、シリソジポンプを用いてバイアル内の試料溶液全量をオートサンプラーのサンプリングノズルからフローセルに移し、試料の MCPL と蛍光スペクトルを測定した。測定は、室温下、励起波長 350 nm、走査速度 50 nm/min の条件で行った。データ取得後、フローセルとサンプリングノズルを含むフロー系を 1000 μL のエタノールで 5 回洗浄した後、乾燥ポンプを用いてフロー系に空気を 2 分間吹き付けることで乾燥させた。

4-2-3 システム設計とその動作

HTMCPL システムのフロー系は、図 3-2 の円二色性分散計が CPL 測定システムに変更された点を除いて同一である。また、HTMCPL システムの動作は、HTMCD システムのエアパルスインジェクション法と自動サンプル充填方式を利用していない点を除いて同一である。これは、MCPL 測定は MCD 測定と異なり、PMT への印加電圧が一定であるためである。

4-3 結果と考察

4-3-1 では、HTMCPL システムの洗浄条件、測定再現性、磁場反転時のスペクトルの対称性および同一性、そして従来のマニュアル法で得られたスペクトルとの比較の観点から、本システムの頑健性を実証する。4-3-2 では、HTMCPL システムを用いて得られたフタロシ

アミニ錯体の発光状態における軌道角運動量について述べ、HTMCPL システムの有効性を示す。まず、本システムを用いて得られた AlPc の MCPL と蛍光スペクトルから *direct-separation approach* に基づいて軌道角運動量を決定し、従来のマニュアル法との結果と比較することで、HTMCPL システムがマニュアル法と同等の解析結果を与えることを示す。次に、励起光により光分解する DMF に溶解した ZnPc について、複数試料を個別に測定し、平均化することで、信頼性の高いスペクトルと軌道角運動量を効率的に取得する目的に有効であることを示す。

4-3-1 HTMCPL システムの有効性評価

4-3-1-1 洗浄条件の決定

HTMCPL システムを用いた測定における洗浄条件の決定方法を以下に示す。まず、DMF に溶解した AlPc (5.4×10^{-7} mol/L) 1000 μ L をフローセルに吸引した。その後、Q バンド領域の MCPL と蛍光スペクトルを測定し、溶液を廃棄した。次に、フローセルを 1000 μ L のエタノールで満たし、5 秒間静置してフロー系内に残留する試料を完全に混合した後、再び MCPL と蛍光スペクトルを測定し、エタノールを廃棄した。このエタノールの吸引、測定および廃棄の一連の操作を 5 回繰り返し、試料に由来する MCPL と蛍光信号が消失することを確認した。図 4-1 は、エタノールによる洗浄回数と、AlPc 由来の $14,785\text{ cm}^{-1}$ の負の MCPL 信号および $14,880\text{ cm}^{-1}$ の蛍光信号との関係を示している。試料に由来する蛍光信号は 5 回の洗浄で消失した。この結果は、試料由来の信号が 4 回の洗浄で消失した HTMCPL システムの結果とは異なっている。これは、一般的に蛍光分光法は吸光光度法と比較して感度が高いため、低濃度の試料由来の信号が検出されたことによると考えられる。一方、MCPL 信号は洗浄回数が増加しても単調減少しなかった。これは、2 回目以降の信号が極めて小さく、スペクトルノイズやベースラインのドリフトの影響を受けているためであると考えられる。これらの結果に基づき、本研究ではエタノールで 5 回洗浄することにした。結果として、洗浄条件は、試料測定後、フロー系をエタノールで 5 回洗浄し、乾燥ポンプを用いて空気をフロー系に 2 分間吹き付けて乾燥させ、残存するエタノールを完全に除去する手順を採用した。

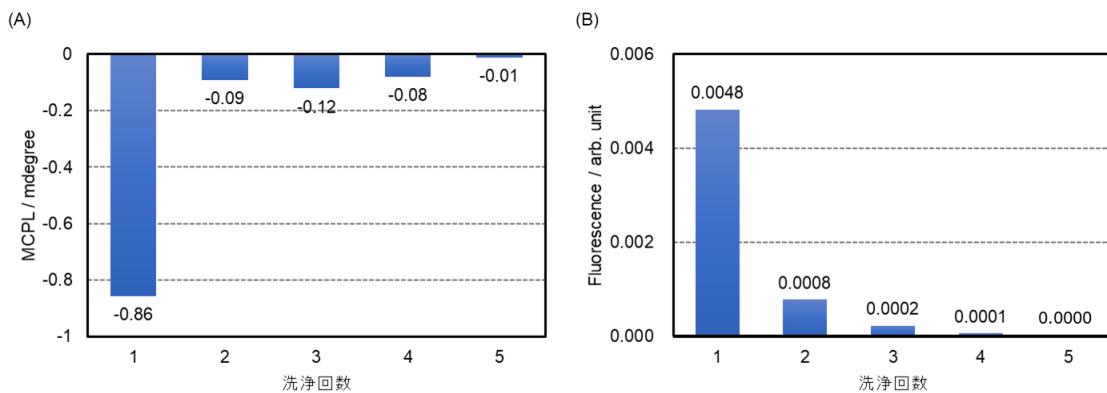


図 4-1 エタノールによる洗浄回数と (A) $14,785\text{ cm}^{-1}$ の MCPL 信号と (B) $14,880\text{ cm}^{-1}$ の蛍光信号との関係

4-3-1-2 測定再現性

システムの測定再現性を確認するために、DMF に溶解した AlPc ($3.3 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$) をバイアル 10 個に分注し、4-3-1-1 で決定した洗浄条件で連続測定を行った。 $14,693\text{ cm}^{-1}$ の大きな負の MCPL ピーク波数と $14,744\text{ cm}^{-1}$ の蛍光ピーク波数における各信号の平均値 (Ave)、標準偏差 (SD) および変動係数 (CV) を表 4-1 に示す。MCPL 信号と蛍光信号の CV 値は、それぞれ -1.6% と 1.2% であった。これらの結果は、HTMCD システムで得られた CV 値 (MCD は 1.4%、吸光度は 1.0%) とほぼ同等である。図 4-2 に、測定回数と MCPL 信号および蛍光強度との関係を示す。極めて小さな変動係数は、本システムを用いて得られるスペクトルが十分な測定再現性を有していることを示している。

表 4-1 DMF に溶解した AlPc の測定再現性

MCPL ($14,693\text{ cm}^{-1}$)		蛍光 ($14,774\text{ cm}^{-1}$)
Ave	-15.72 mdegree	0.1406
SD	0.24 mdegree	0.0017
CV / %	-1.6	1.2

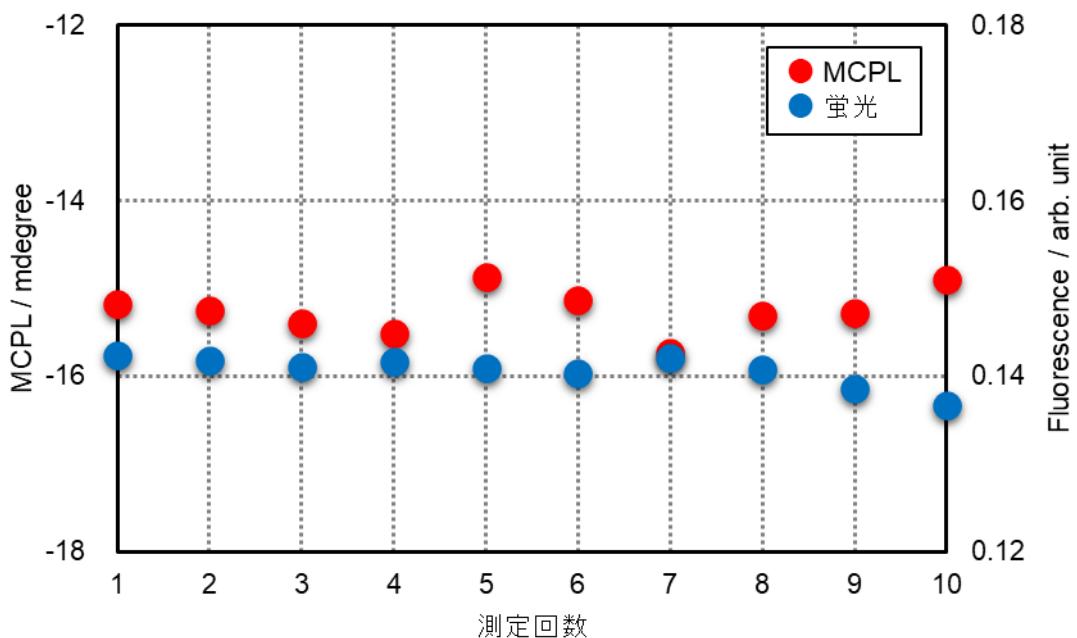


図 4-2 測定回数と MCPL 信号および蛍光強度との関係

4-3-1-3 磁場反転時のスペクトルの対称性および同一性

MCPL 測定では、MCD 測定と同様、測定された MCPL 信号が試料のみに由来し、試料の巨視的異方性やシステム由来のアーティファクトが含まれていないことを確認することが重要である。アーティファクトの確認方法は、3-3-1-3 に記載されている方法と同様である。本実験では、試料として、DMF に溶解した AlPc (3.3×10^{-7} mol/L) を用い、MCPL スペクトルの対称性に加えて蛍光スペクトルの同一性を評価した。図 4-3 に、3 回の測定で得られた MCPL と蛍光スペクトルの平均値と、変動幅 ($\pm 2\sigma$) を示す。

これらの評価を定量的に行うために、Welch の t 検定を行った。検定方法の詳細は、3-3-1-3 と同様である。表 4-2 に、スペクトル間のユークリッド距離と t 検定の結果を示す。この結果、MCPL および蛍光スペクトルの p 値は、いずれも有意水準 0.05 を上回っていた。これは、磁場を反転させた際に、MCPL スペクトルが高い対称性を有しており、蛍光スペクトルには有意差が認められないことを意味している。従って、得られたスペクトルにはシステム由来のアーティファクトが含まれていないことが示された。

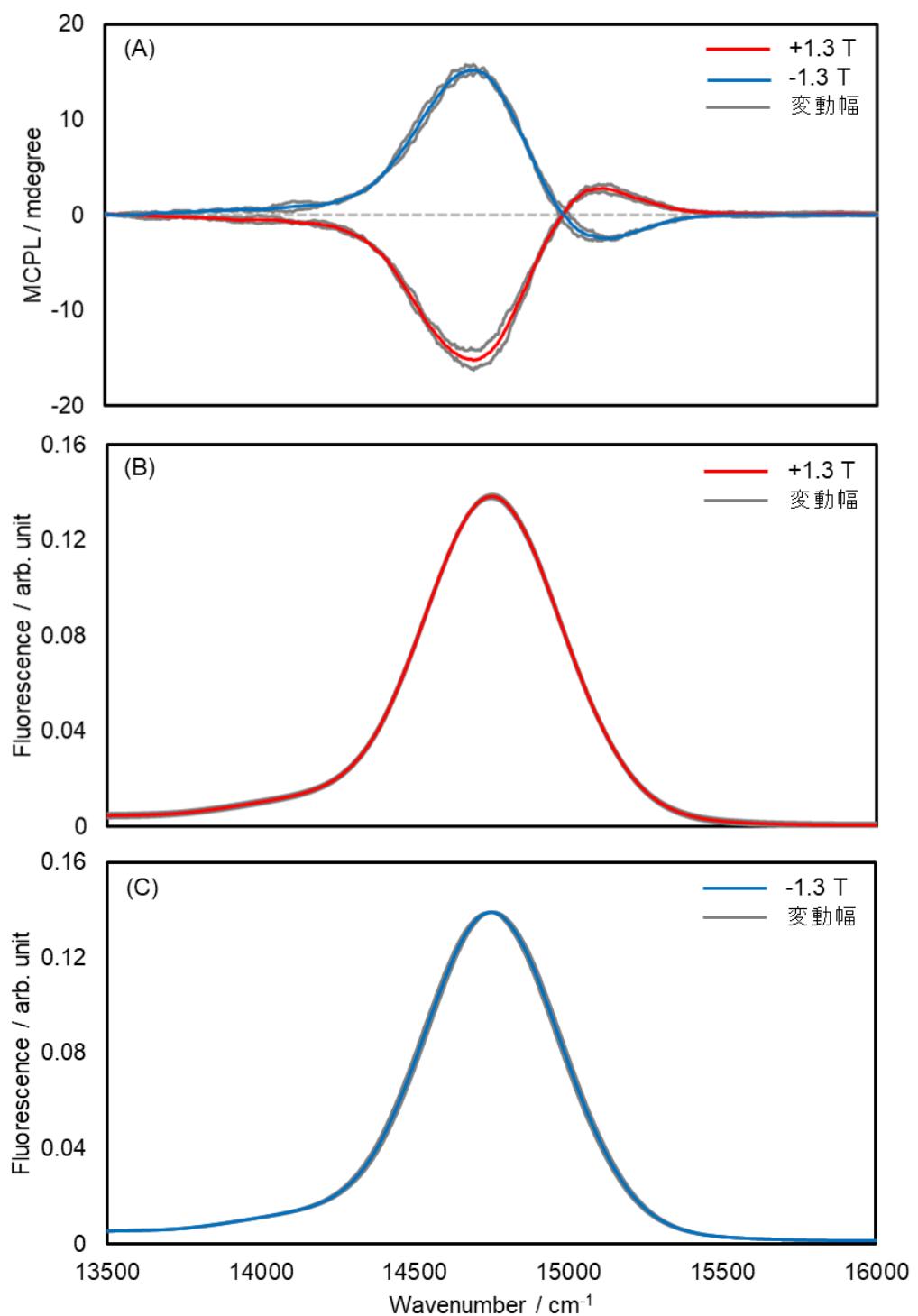


図 4-3 (A) $\pm 1.3 \text{ T}$ の磁場下における DMF に溶解した AlPc の MCPL スペクトルと変動幅 (B) $+1.3 \text{ T}$ の磁場下における DMF に溶解した AlPc の蛍光スペクトルと変動幅 (C) -1.3 T の磁場下における DMF に溶解した AlPc の蛍光スペクトルと変動幅

表 4-2 磁場反転時の (A) MCPL と蛍光スペクトルのユークリッド距離と (B) Welch の t 検定の結果

(A) ユークリッド距離

スペクトル	磁場 / T	測定 (1)	測定 (2)	測定 (3)	Ave
MCPL	+1.3	0.290	0.233	0.256	0.260
	-1.3	0.305	0.346	0.247	0.299
蛍光	+1.3	0.000272	0.000111	0.000352	0.000245
	-1.3	0.000440	0.000956	0.000334	0.000577

(B) Welch の t 検定

スペクトル	t 統計量	p 値
MCPL	-1.2	0.16
蛍光	-1.6	0.11

4-3-1-4 従来のマニュアル法とのスペクトルの比較

HTMCPL システムが適切に動作していることを確認するために、3-3-1-4 と同様の方法で本システムと従来のマニュアル法で取得した MCPL と蛍光スペクトルの同一性を評価した。本実験では、試料として DMF に溶解した AIPc (3.3×10^{-7} mol/L) を用いた。図 4-4 に、HTMCPL システムを用いて 3 回の測定で得られた MCPL と蛍光スペクトルの平均値およびその変動幅 ($\pm 2\sigma$) に加え、マニュアル法で得られたスペクトルを示す。

両手法で得られた MCPL と蛍光スペクトル形状の同一性を評価するために、Student の t 検定を行い、両手法で得られたスペクトル間に有意差があるかどうかを定量的に判定した。検定方法の詳細は 3-3-1-4 と同様である。表 4-3 に、ユークリッド距離と t 検定の結果を示す。その結果、p 値は MCPL スペクトルで 0.93、蛍光スペクトルで 0.083 を示し、有意水準 0.05 を超えたことから、両手法間に有意差はないことが確認された。

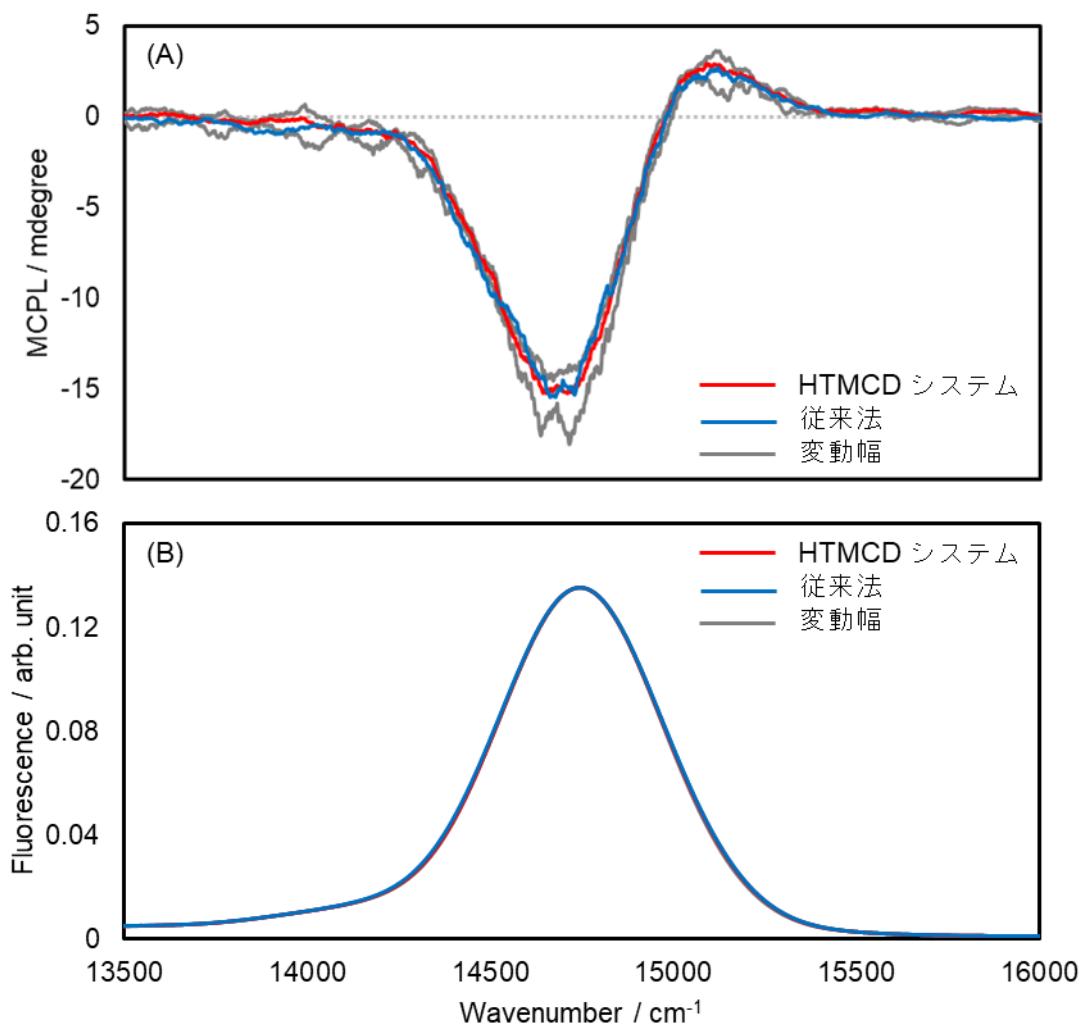


図 4-4 HTMCPL システムとマニュアル法で測定した DMF に溶解した AlPc の (A) MCPL スペクトル と (B) 蛍光スペクトル

表 4-3 HTMCPL システムとマニュアル法を用いて得られた (A) MCPL と蛍光スペクトルのユークリッド距離と (B) Student の t 検定の結果

(A) ユークリッド距離

スペクトル	HTMCPL 測定 (1)	HTMCPL 測定 (2)	HTMCPL 測定 (3)	HTMCPL Ave	マニュアル 測定
MCPL	0.318	0.473	0.531	0.507	0.371
蛍光	0.0000860	0.0001241	0.0000662	0.0000921	0.0001285

(B) Student の t 検定

スペクトル	t 統計量	p 値
MCPL	7.8	0.93
蛍光	-2.1	0.083

4-3-2 HTMCPL システムを用いて取得したフタロシアニン錯体の軌道角運動量

4-3-2-1 軌道角運動量の測定および解析再現性と従来のマニュアル法との比較

HTMCPL システムと direct-separation approach を用いて得られる軌道角運動量が従来のマニュアル法と同等であることを確認するために、HTMCPL システムを用いて DMF に溶解した AIPc (6.7×10^{-7} mol/L) の MCPL と蛍光スペクトルを取得し、direct-separation approach に基づいて軌道角運動量を決定した。HTMCPL システムを用いた測定では、試料をバイアル 3 個に個別にセットして MCPL と蛍光スペクトル測定を行い、各測定において 4 回積算測定を行った。なお、IFE 補正を行う目的で、まず HTMCD システムを用いて MCD および吸収スペクトルを取得した。その後、回収した試料に対して HTMCPL システムによる測定を実施した。図 4-5 に、IFE 補正後の AIPc の MCPL と蛍光スペクトル、および direct-separation approach に基づいた解析結果を示す。また、表 4-4 には、HTMCPL システムとマニュアル法で得られた $|L_Z^{MCPL}|$ を、表 4-5 には本解析で決定されたパラメーターの詳細を示す。なお、マニュアル法の結果は、2-3-3 から引用した。HTMCPL システムを用いた $|L_Z^{MCPL}|$ は 3 回とも同じ結果を示し、高い再現性が確認され、マニュアル

ル法とも一致した。この結果は、本システムが分子間の発光状態における軌道角運動量の比較を効率的に実施する目的にも応用可能であることを示している。

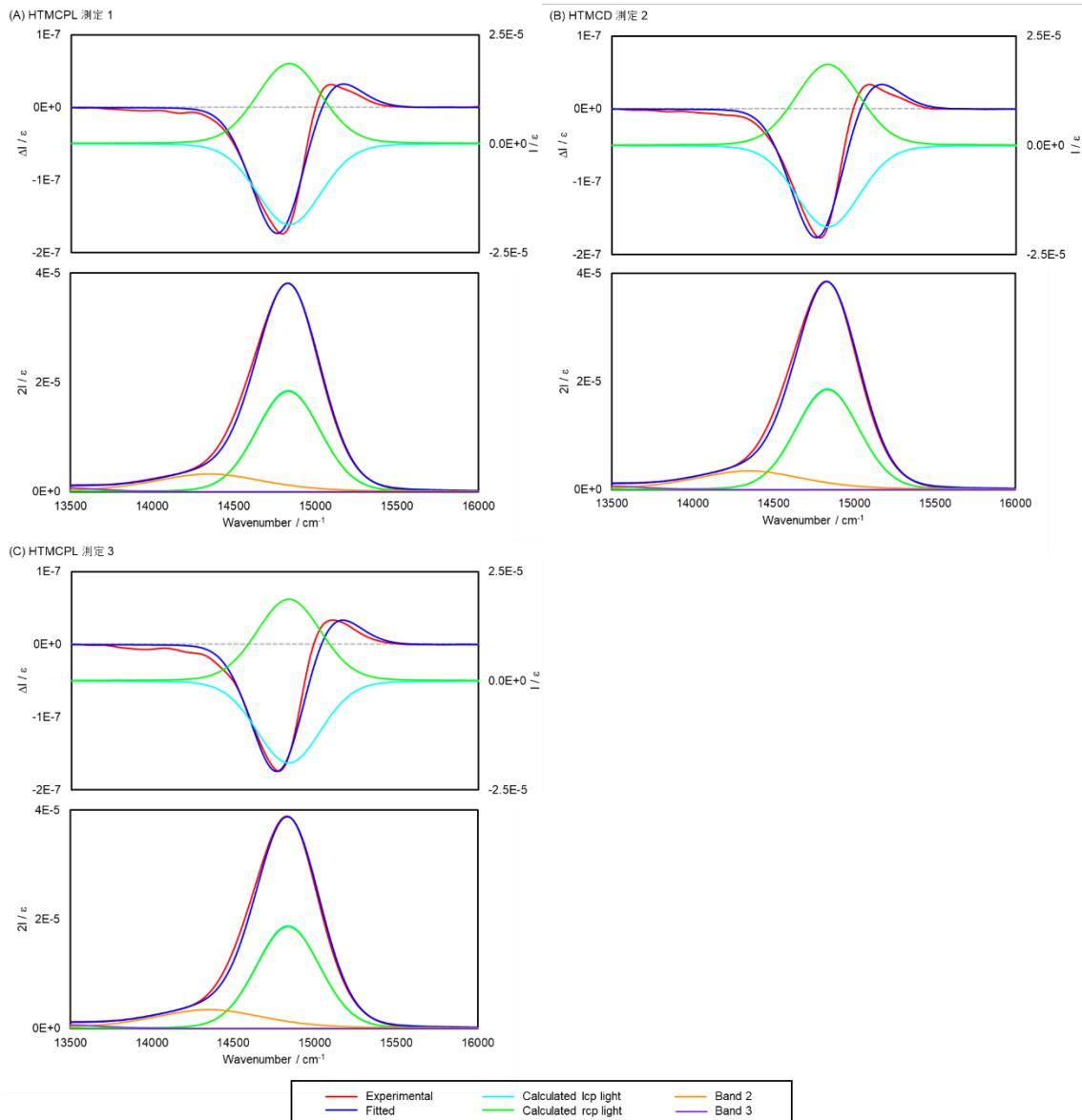


図 4-5 HTMCPL システムを用いて測定した DMF に溶解した AlPc の MCPL と蛍光スペクトル、および direct-separation approach に基づいた解析結果

表 4-4 HTMCPL システムとマニュアル法を用いて得られた $|L_Z^{MCPL}|$

HTMCPL 測定 (1)	HTMCPL 測定 (2)	HTMCPL 測定 (3)	Ave	HTMCPL SD	HTMCPL CV / %	マニュアル 測定	偏差
1.3	1.3	1.3	1.3	0	0	1.3	0.0

表 4-5 Direct-separation approach に基づいて決定された各パラメーター

	測定 (1)		測定 (2)		測定 (3)	
	I_l	I_r	I_l	I_r	I_l	I_r
$\mathcal{E}_x^{MCPL} / \text{cm}^{-1} *$	14836.12	14835.00	1483.12	14835.00	1483.13	14835.00
$I^{MCPL} / \text{cm}^{-1}$	464.1	463	464.2	463	464.1	463
η^{MCPL}	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
$\gamma_e D$	86.595	87.100	87.191	87.700	87.995	88.500

* \mathcal{E}_x^{MCPL} の x は l または r に置き換えられ、それぞれ lcp 光または rcp 光の中心波数を意味する。

4-3-2-2 光分解性試料の軌道角運動量の決定

MCPL 分光法では、しばしばノイズが大きいスペクトルが得られる。そのような場合、S/N 比の向上を目的として、同一試料の MCPL および蛍光スペクトルを繰り返し測定し、得られたスペクトルを平均化する手法が用いられる。しかし、試料によっては繰り返し測定中に励起光の照射による光分解が起こり、スペクトル強度が低下する。MCPL と蛍光スペクトルに対して適切な IFE 補正を行うためには、光分解した試料と同一状態の MCD と吸収スペクトルが必要である。しかし、MCPL 測定の繰り返し測定において、光分解が進行するため、その状態に対応する MCD および吸収スペクトルを取得することが困難であり、結果として、IFE 補正を行うことができず、軌道角運動量を求めることができない。そこで、ここでは DMF に溶解した ZnPc ($2.7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) を対象として、光分解性試料に対する効果的な対策を述べる。本試料において軌道角運動量の解析が可能な十分な S/N 比を有するスペクトルを得るためにには、少なくとも 4 回の繰り返し測定を行う必要がある。図 4-6 (A) に、同一試料を 4 回繰り返し測定を行った結果を、図 4-6 (B) に、HTMCPL システ

ムを用いて新たに調製された試料 4 個をそれぞれ 1 回のスキャンで測定し、得られたスペクトルを平均化した結果を示す。図 4-6 (A) から、MCPL と蛍光強度は測定を繰り返す度に減少していることがわかる。これは、本試料が励起光によって光分解するためである。一方、図 4-6 (B) に示すように、新たに調製された試料を 1 回スキャンした結果は、各スペクトル間のばらつきはほぼなく、高い測定再現性を有するスペクトルが得られた。

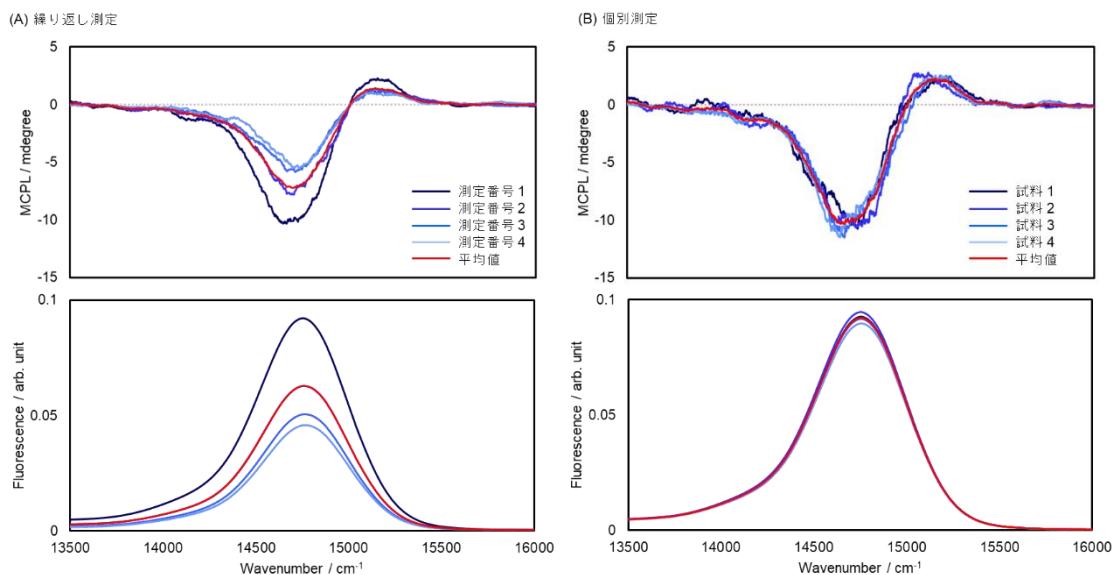


図 4-6 DMF に溶解した ZnPc に対し (A) 繰り返し測定を 4 回行った MCPL と蛍光スペクトル、および (B) 新たに調製された試料 4 個を個別に測定した MCPL と蛍光スペクトル

次に、新たに調製された試料を個別に測定した MCPL と蛍光スペクトルの平均スペクトルに対して IFE 補正を行い、direct-separation approach に基づいて $|L_Z^{MCPL}|$ を求めた。図 4-7 に、IFE 補正後の ZnPc の MCPL と蛍光スペクトル、および direct-separation approach に基づいた解析結果を示す。また、表 4-6 には、HTMCPL システムとマニュアル法を用いて得られた $|L_Z^{MCPL}|$ を、表 4-7 には本解析により決定されたパラメーターの詳細を示す。なお、マニュアル法の結果は、2-3-3 から引用した。両方法から得られた $|L_Z^{MCPL}|$ は良い一致を示している。これらの結果から、HTMCPL システムは、ノイズ成分が大きくデータ積算が必要で、かつ光分解する試料に対し、適切なスペクトルと妥当な軌道角運動量

を効率的に求める目的に有効であると言える。

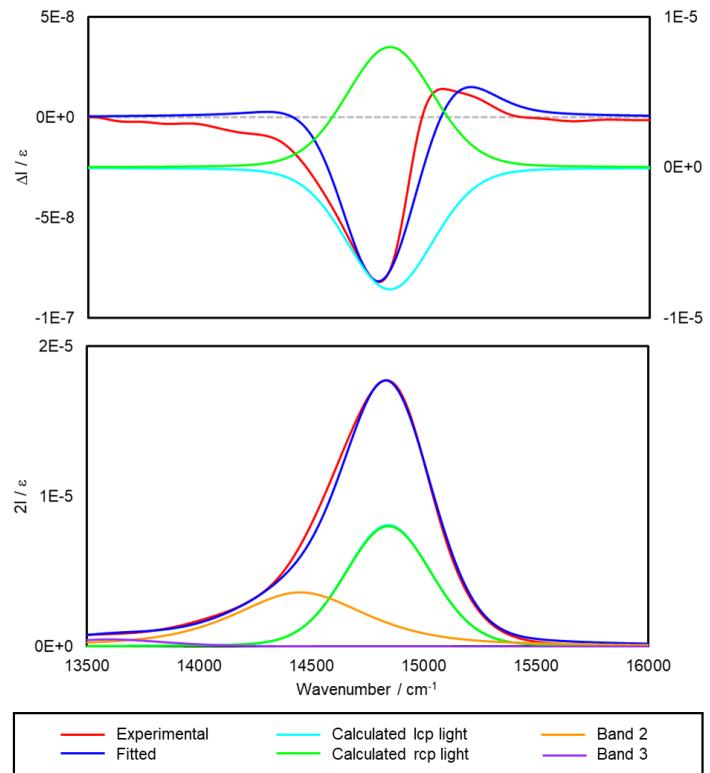


図 4-7 ZnPc の MCPL と蛍光スペクトルの direct-separation approach を用いた解析結果

表 4-6 HTMCPL システムとマニュアル法を用いて得られた $|L_Z^{MCPL}|$

HTCPL 測定	マニュアル測定	偏差
1.0	1.0	0.0

表 4-7 Direct-separation approach に基づいて決定された各パラメーター

	I_l	I_r
$\mathcal{E}_x^{MCPL} / \text{cm}^{-1}$	14842.86	14842.00
$\Gamma^{MCPL} / \text{cm}^{-1}$	456.6	455
η^{MCPL}	0.20	0.20
$\gamma_e D$	22.792	22.900

4-4 まとめ

MCPL 分光法と direct-separation approach に基づいて、フタロシアニン錯体の発光状態における軌道角運動量を、測定および解析誤差を含めて効率的に評価するために、HTMCD システムをベースとして、HTMCPL システムを構築した。本システムの頑健性を、洗浄条件、測定再現性、磁場反転下での MCPL スペクトルの対称性および蛍光スペクトルの同一性、そして従来のマニュアル法で得られるスペクトルとの比較を行うことで実証した。

また、この新規構築したシステムを用いて、direct-separation approach に基づいて AlPc の軌道角運動量を取得し、マニュアル法を用いて得られた結果と比較することで、本システムがマニュアル法と同等の軌道角運動量を与えることを示した。加えて、本システムを用いることで、高い再現性を有する軌道角運動量を効率的に取得できることも実証した。さらに、励起光によって光分解を起こす DMF に溶解した ZnPc について、HTMCPL システムを用いて複数試料を個別に測定することで、適切なスペクトルと妥当な軌道角運動量を取得できることも示した。これらの結果から、本システムは MCPL および蛍光スペクトルの効率的な測定を可能とし、フタロシアニン錯体やポルフィリン錯体をはじめとする光物性を有する化合物の電子構造、磁気的性質や光学的特性の研究に有効であることが示された。さらに、本測定方法は、新規合成した類縁体間の g_{MCPL} の比較や g_{MCPL} の溶媒依存性を効率的かつ網羅的に評価する目的にも適用可能であると考えられる。

4-5 参考文献

- (1) Diaconu CV, Batista ER, Martin RL, Smith DL, Crone BK, Crooker SA. *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 073513.
- (2) Kitahara M, Hara K, Suzuki S, Iwasaki H, Yagi S, Imai Y. *Org. Electron.* **2023**, 119, 106814.
- (3) Suzuki S, Suzuki D, Suzuki S, Shikura R, Yamamoto Y, Yagi S, Imai Y. *Chemistry Letters.* **2024**, 53, upae063.
- (4) Suzuki S, Yamamoto Y, Kitahara M, Shikura R, Yagi S, Imai Y. *J. Mater. Chem. C.* **2024**, 12, 3430-3436.
- (5) Metcalf DH, VanCott TC, Snyder SW, Schatz PN. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2828-2832.
- (6) Gasyna Z, Metcalf DH, Schatz PN, McConnell CL, Williamson BE. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5865–5872.
- (7) Shatwell RA, McCaffery AJ. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 15, 546–547.
- (8) Diaconu CV, Batista ER, Martin RL, Smith DL, Crone BK, Crooker SA. *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 073513.
- (9) Ghidinelli S, Abbate S, Mazzeo G, Paoloni L, Viola E, Ercolani C, Donzello MP, Longhi G. *Chirality*, **2020**, 32, 808–816.
- (10) Ghidinelli S, Abbate S, Mazzeo G, Paolesse R, Pomerico G, Longhi G. *ACS Omega*. **2021**, 6, 26659–26671.
- (11) Matsudaira K, Izumoto A, Mimura Y, Kondo Y, Suzuki S, Yagi S, Fujiki M, Imai Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 5074–5078.
- (12) Yoshikawa H, Nakajima G, Mimura Y, Kimoto T, Kondo Y, Suzuki S, Fujiki M, Imai Y. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 9588–9594.
- (13) Matsudaira K, Mimura Y, Hotei J, Yagi S, Yamashita K, Fujiki M, Imai Y. *Chem.-ASHIAN J.* **2021**, 16, 926–930.
- (14) Castiglioni E, Abbate S, Lebon F, Longhi G. *Chirality*. **2012**, 24, 725-773.

第 5 章 自動 CPL 測定システムを用いた凝集誘起発光性キラル白金錯体の特性評価

5-1 緒言

1-7 で述べた通り、AICPL 特性を有する化合物は、CP-OLED などオプトエレクトロニクス分野や、¹⁻¹² 生体活性プローブなど生物医学研究分野への応用が期待され、その研究開発が活発に行われている。¹³⁻¹⁶

AICPL 特性を有する化合物の開発では、一般に、貧溶媒と良溶媒の体積比を 0 から 100% まで約 10% の間隔で変化させながら、分光蛍光光度計を用いて発光スペクトルを測定することで、AIE を確認する。AIE を示す化合物は、ある貧溶媒比で凝集体が形成され始め、発光強度が増加する。次に、CPL 測定システムを用いてその CPL スペクトルを測定する。¹⁷⁻²⁸ 本プロセスにおいては、異なる溶媒混合比率の試料を測定するため、多くの手作業を要し、これに伴い操作および測定ミスが発生する可能性がある。さらに、蛍光分光法を用いて AIE が確認されたとしても、その後の CPL 測定において CPL 信号が検出されないことが多く、個別の測定は非効率的である。従って、このような測定を効率的かつ確実に行うためには、CPL および発光の同時測定を可能とする堅牢な自動測定手法の確立が必要であると考えられた。そこで本研究では、第 4 章で構築した HTMCPL システムを基盤として、複数試料の CPL および発光スペクトルを同時に測定可能なハイスループット CPL (HTCPL) システムへと拡張し、凝集状態にある試料の AICPL 特性を評価する手法を検討した。ここでは、本システムの有効性を実証するために、CPL 特性を有する典型的な軸不齊ユニットである 1,1'-ビ-2-ナフトール (BINOL) 配位子と、²⁹⁻³² 2,2'-ビピリジン (bpy) 配位子を有する既報のキラル白金錯体 $(R)/(S)\text{-}[\text{Pt(II)}(\text{BINOL})(\text{bpy})](R/S-1)$ を基に、²³ 新たに AIE 活性白金錯体を合成し、その AICPL 特性を評価した。**R-1** および **S-1** は AICPL 特性を示すとともに、市販の試薬を出発材料として一段階で合成可能であるという利点を有する (図 5-1)。一般に AICPL は $\pi\cdots\pi$ と $\text{CH}\cdots\pi$ の相互作用が関与しているため、本研究では π 電子系をさらに拡張したキラルな正方晶四座白金錯体を新たに合成した。その一つは $(R)/(S)\text{-}[\text{Pt(II)}(\text{bisphenyl-BINOL})(\text{bpy})](R/S-2)$ であり、フェニル基を有する BINOL 誘導体が Pt(II) イオンに配位した錯体である。もう一つは $(R)\text{-}[\text{Pt(II)}(\text{bisnaphthyl-BINOL})(\text{bpy})](R-3)$ であり、BINOL 配位子にナフチル基が導入されている。これら錯体は、図 5-1 に示すように、市販の $(2,2'\text{-bipyridine})\text{dichloroplatinum(II)}$ ($[\text{Pt(II)}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$) と

(*R*)/(*S*)-3,3'-bis(phenyl)-1,1'-bi-2-naphthol ((*R*)/(*S*)-bisphenyl-BINOL) または (*R*)-[2,3':1',1":3",2"-quaternaphthalene]-2',2"-diol ((*R*)-bisnaphthyl-BINOL) を出発物質として合成された。そして、HTCPL システムを用いて、良溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) と貧溶媒である水の混合比を変えたこれら白金錯体の CPL と 発光スペクトルを同時かつ自動的に取得した。

本章では、HTCPL システムを用い、water fraction (fw) が異なる **R-2** の測定再現性を評価するとともに、**R-2** と **S-2** の AICPL 特性を比較することで、AICPL 研究における本測定手法の有効性を示す。また、**S-1**、**R-2**、**S-2** および **R-3** の AICPL 特性の比較結果についても述べる。得られた結果を通して、HTCPL システムが AICPL の評価において信頼性が高く頑健なデータを提供することを実証する。さらに、新たに合成した Pt(II) 錯体に対し、X 線結晶構造解析から明らかになった凝集の原因の特定、ならびに TD-DFT を用いた分光学的解析結果も報告する。

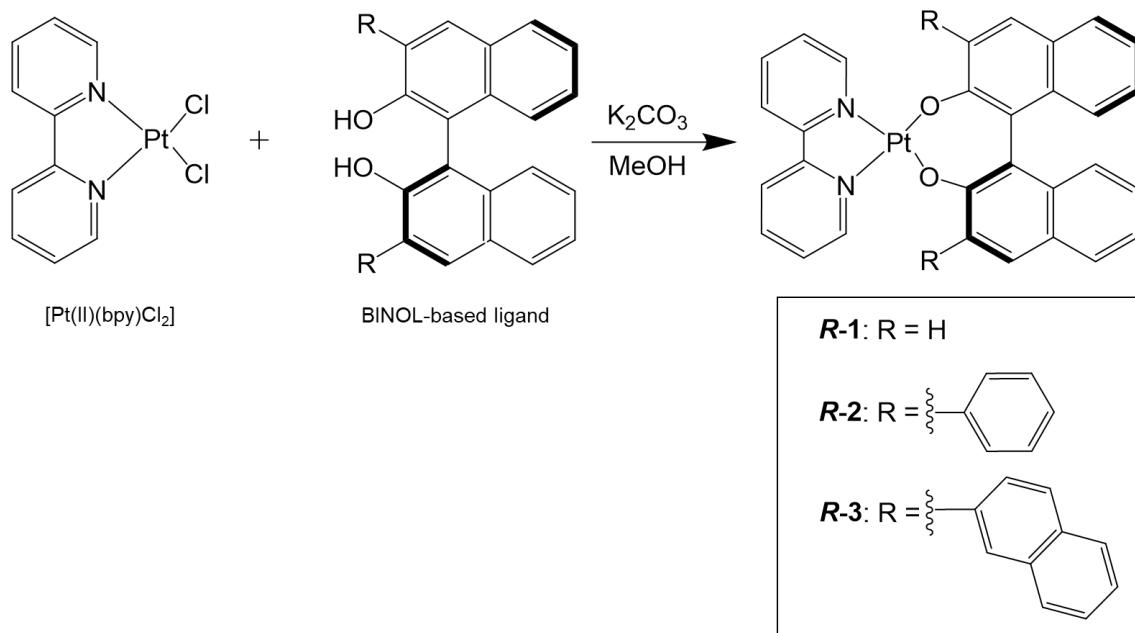


図 5-1 **R-1**, **R-2** および **R-3** の合成ルート

5-2 材料と方法

5-2-1 材料

(2,2'-Bipyridine)dichloroplatinum(II) ($[\text{Pt(II)(bpy)Cl}_2]$) は Sigma-Aldrich から購入した。 (S) -(-)-1,1'-bi-2-naphthol ((S) -BINOL)、 (R) -3,3'-bis(phenyl)-1,1'-bi-2-naphthol ((R) -bisphenyl-BINOL)、 (S) -3,3'-bis(phenyl)-1,1'-bi-2-naphthol ((S) -bisphenyl-BINOL)、 (R) -[2,3':1',1":3",2"-quaternaphthalene]-2',2"-diol ((R) -bisnaphthyl-BINOL)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、メタノール (MeOH)、tetrahydrofuran (THF)、ジクロロメタン (CH_2Cl_2)、アセトニトリル (CH_3CN)、ジクロロメタン- d_2 (CD_2Cl_2) およびクロロホルム- d (CDCl_3) は富士フィルム和光純薬から購入した。

5-2-2 合成

5-2-2-1 S-1 の合成

S-1 は既報の手順に従って合成した。²³

5-2-2-2 R-2 の合成

$[\text{Pt(II)(bpy)Cl}_2]$ (102 mg, 0.24 mmol)、 (R) -bisphenyl-BINOL (107 mg, 0.25 mmol) および K_2CO_3 (72 mg, 0.52 mmol) の混合物を、アルゴン雰囲気下、 MeOH (20 mL) 中で一晩還流した。反応液をセライトろ過し、ろ液を真空下で濃縮した。生成物を CH_2Cl_2 を溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、溶媒を徐々に蒸発させることで、**R-2** を黄色がかったオレンジ色の結晶として得た (47 mg, 0.060 mmol, 収率 24%)。¹H NMR スペクトルならびに質量分析に基づいて、得られた錯体の同定を行った(図 5-2～図 5-3)。

¹H-NMR (399.8 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.26 (2H, d), 7.84 (2H, t), 7.77 (2H, d), 7.70 (4H, m), 7.67 (4H, m), 7.66 (2H, d), 7.26-7.20 (6H, m), 7.10 (2H, t), 7.03 (2H, d), 6.75 (2H, t). HR-MS (MALDI-TOF): m/z found 788.1876 ($[\text{M}+\text{H}]^+$); calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}+\text{H}$: 788.1877.

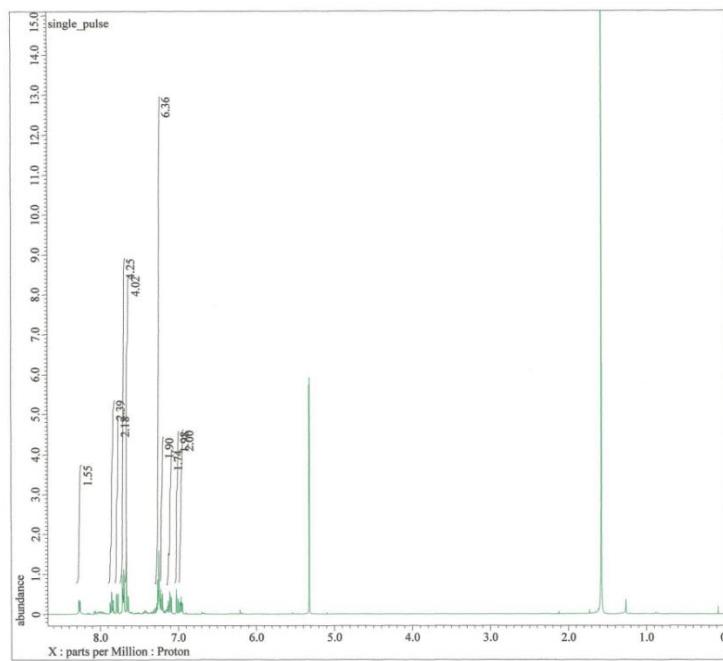


図 5-2 **R-2** の ^1H -NMR スペクトル (399.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, Me_4Si)

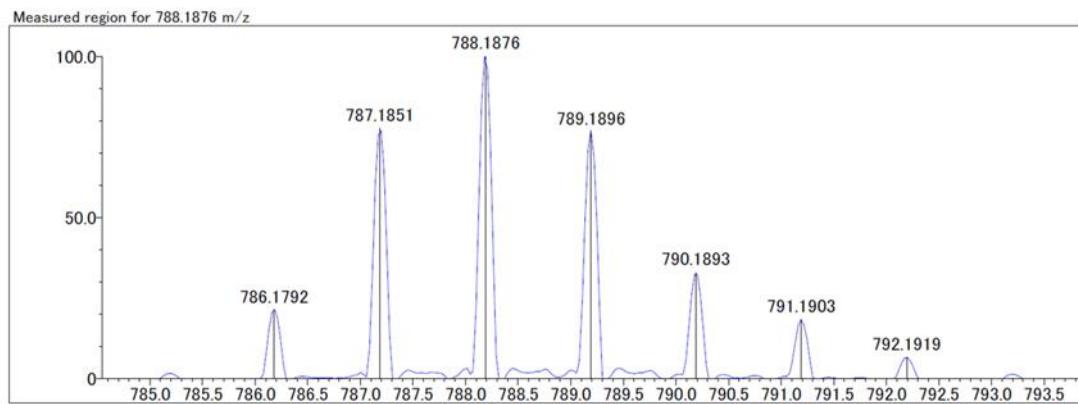


図 5-3 **R-2** のマススペクトル

5-2-2-3 **S-2** の合成

(*R*)-bisphenyl-BINOL の代わりに (*S*)-bisphenyl-BINOL を用いた点を除き、**R-2** と同様の方法で **S-2** の合成を行った。**S-2** は黄色かったオレンジ色の結晶として得られた (38 mg, 0.045 mmol, 収率 20%)。 ^1H NMR スペクトルならびに質量分析に基づいて、得られた錯体の同定を行った (図 5-4～図 5-5)。

¹H-NMR (399.8 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.26 (2H, d), 7.84 (2H, t), 7.77 (2H, d), 7.70 (4H, m), 7.67 (4H, m), 7.66 (2H, d), 7.26-7.20 (6H, m), 7.10 (2H, t), 7.03 (2H, d), 6.75 (2H, t). HR-MS (MALDI-TOF): m/z found 788.1878 ([M+H]⁺); calcd for C₄₂H₂₈N₂O₂Pt+H: 788.1877.

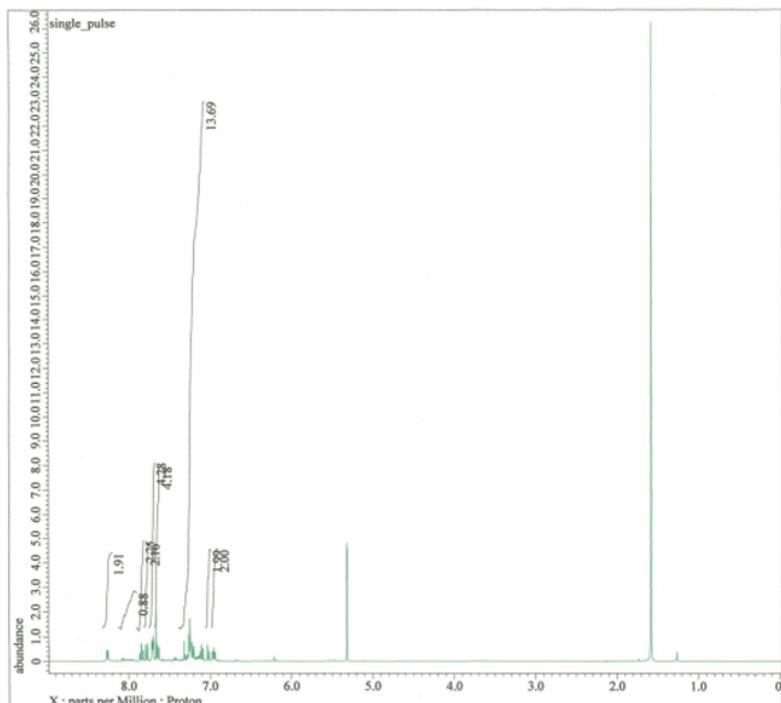


図 5-4 S-2 の ¹H-NMR スペクトル (399.8 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, Me₄Si)

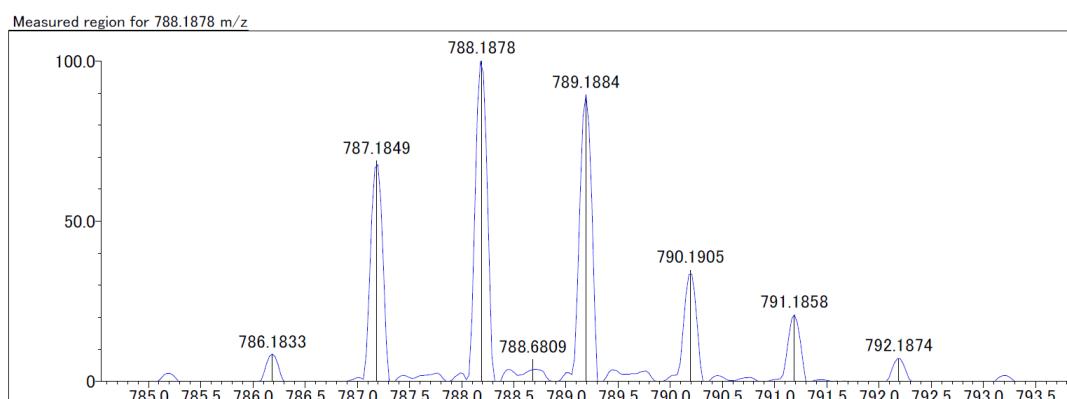


図 5-5 **S-2** のマススペクトル

5-2-2-4 **R-3** の合成

$[\text{Pt}(\text{II})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ (102 mg, 0.24 mmol)、(*R*)-bisnaphthyl-BINOL (119 mg, 0.25 mmol) および K_2CO_3 (72 mg, 0.52 mmol) の混合物を、アルゴン雰囲気下、 MeOH (20 mL) 中で一晩還流した。反応液をセライトろ過し、ろ液を真空下で濃縮した。生成物を MeOH を溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、溶媒を徐々に蒸発させることで、**R-3** を褐色結晶として得た (50 mg, 0.056 mmol, 23% 収率)。 ^1H NMR スペクトルならびに質量分析に基づいて、得られた錯体の同定を行った (図 5-6～図 5-7)。

^1H -NMR (399.8 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.18 (2H, d), 8.01 (2H, d), 7.89 (2H, d), 7.87 (2H, d), 7.84-7.79 (6H, m), 7.76 (2H, d), 7.66 (2H, d), 7.46 (4H, m), 7.44 (4H, m), 7.25 (2H, t), 7.15 (2H, t), 7.09 (2H, d). HR-MS (MALDI-TOF): m/z found 888.2188 ($[\text{M}+\text{H}]^+$); calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}+\text{H}$: 888.2190.

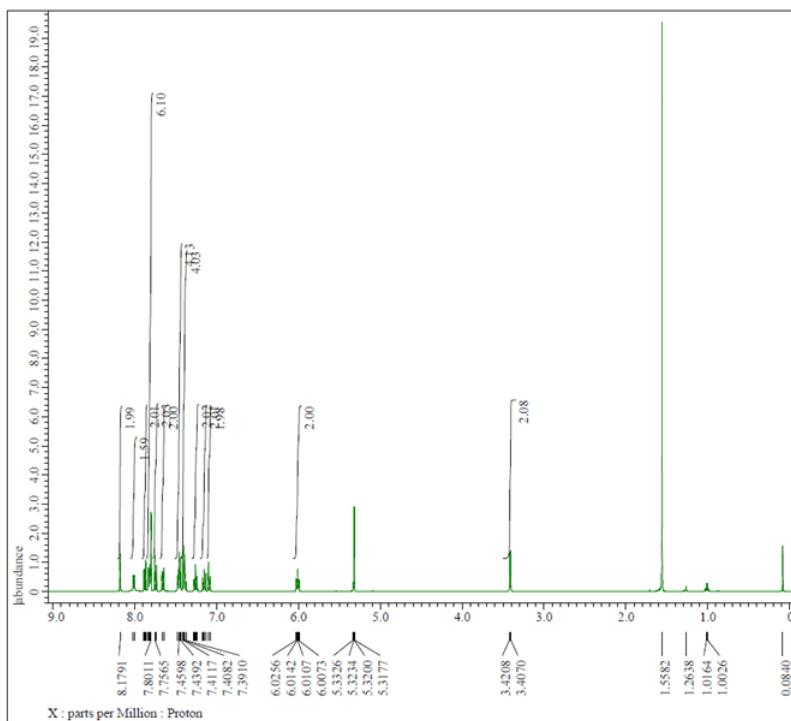


図 5-6 **R-3** の ^1H -NMR スペクトル (399.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K, Me_4Si)

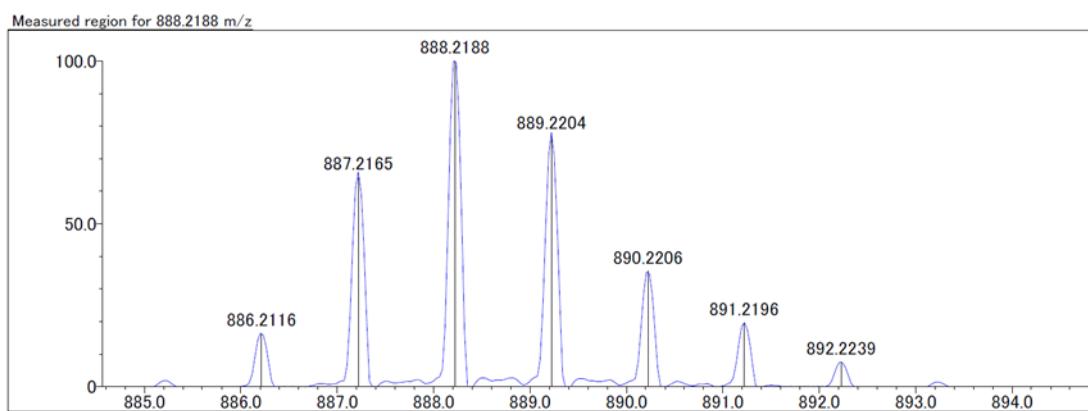


図 5-7 **R-3** のマススペクトル

5-2-2-5 分光測定

CPL および発光スペクトルの自動測定は HTCPL システムを用いて行った。HTCPL システムは、第 4 章で使用した HTMCPL システムの磁気フローセルホルダーを、永久磁石が装備されていないフローセルホルダーに置き換えたものである。本システムを用いた白金錯体の AICPL 測定は、以下の手順に従って行った。試料を良溶媒である THF に溶解し、貧溶媒である水を一定量加えて fw を 0、50、60、65、70、75、80、85、90% (**R-2、S-2** および **R-3**) または 0、70、75、80、90% (**S-1**) に調製した。試料の最終濃度は 1×10^{-4} mol/L であった。**S-1** に関しては、fw が 70%~80% の範囲で AICPL が誘起されることが報告されていることから、²³ 本研究ではこの範囲における詳細な測定を行った。本システムを用いた CPL と発光スペクトルの同時測定手順は以下の通りである。まず、fw の異なる試料 1000 μ L を密封可能なバイアルに注入し、オートサンプラーのバイアルホルダーに設置した。シリソジポンプを使用して、バイアル内の試料全量をサンプリングノズルからフローセルに吸引し、試料の CPL と発光スペクトルを測定した。測定は、光路長 5 mm、室温下、励起波長 350 nm、走査速度 100 nm/min の条件で行った。測定終了後、試料は廃棄され、サンプリングノズルに付着した残留試料をノズルワイプにより除去し、有機溶媒を用いて洗浄を行った。フロー系から凝集体を除去するための洗浄溶媒の適性を評価した結果、エタノール、アセトンおよび THF の中でアセトンが最も効果的であった。従って、以降の実験ではアセトンを洗浄溶媒として使用した。洗浄手順は、1500 μ L のアセトンをフロー系に注入し、3 回前後に移動させた後、廃棄した。このシーケンスを 1 サイクルと定義し、これを 4 回繰り返すことで、フロー系内面に付着した凝集体を除去することができた。洗浄終了後、乾燥ポンプを用いて 2 分間送風し、フロー系を乾燥させた。

粉末状態の **R-2、S-2** および **R-3** の CPL と発光スペクトルは、CPL-300 円偏光ルミネッセンス測定システム (日本分光製) を使用し、室温下、励起波長 350 nm、走査速度 100 nm/min の条件で測定した。粉末試料は、試料のエタノール懸濁液を石英板上に滴下し、溶媒を自然蒸発させることで作製した。

希薄溶液中における **R-2** または **R-3** の吸収スペクトルは、各試料を CH_3CN または THF に溶解させ、最終濃度が 1.0×10^{-5} mol/L となるよう調製し、測定した。測定は、V-770 紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光製) を用い、室温下、光路長 5 mm、走査速度 200 nm/min の条件で行った。これら試料の CD スペクトルは、J-1500 円二色性分散計 (日本

分光製)を用い、室温下、光路長 5 mm、走査速度 50 nm/min の条件で測定した。

¹H NMR スペクトルは、JNM-ECS400(日本電子製)を使用し、25°C、399.8 MHz、CD₂Cl₂ 中で測定した。化学シフトは、内部標準としてテトラメチルシラン (TMS) を用い、ppm (parts per million) 単位で記載した。フラグメントパターンは、s (singlet)、d (doublet)、t (triplet)、q (quartet)、m (multiplet)、br (broad) として略記した。

5-2-2-6 質量分析

高分解能質量分析は、LCMS-IT-TOF 質量分析計(島津製作所製)を用い、ESI イオン化モードで行った。

5-2-2-7 X 線結晶構造解析

単結晶 X 線回折による構造解析は以下の手順で行った。**R-2** に関しては、その単結晶を保護オイルでクライオループに固定した。回折データは、HyPix-6000HE 光子検出器と、Mo K α 放射線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を発生する VariMax 回転陽極装置を備えた XtaLAB SynergyCustom 超高速・超高精度単結晶 X 線構造解析装置(リガク製)を用いて 100 K にて取得した。得られたデータは、CrysAlisPro プログラム(リガク製)を用いて処理され、 ω スキャン法により収集された。X 線回折データは、SHELXS による直接法を用いて初期構造モデルを決定し、OLEX2 プログラム(OlexSys Ltd. 製)にて SHELXL を用いて精密化された。水素以外の全原子は、異方性熱振動パラメーターを用いて精密化された。一方、水素原子は理論的位置に配置され、結合原子に乘じた等方性熱振動パラメーターにより精密化された。**R-3** に関しては、その単結晶を保護オイルでクライオループに固定した。回折データは、R-AXIS RAPID 単結晶 X 線回折装置(リガク製)を用い、Cu K α 放射線 ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) を照射して、173 K にて測定した。構造は、SIR92 プログラムにより直接法を用いて解析され、³³フーリエ変換により精密化された。水素以外の全原子は、異方性熱振動パラメーターを用いて精密化された。全ての計算は、CrystalStructure 4.3 ソフトウェア(リガク製)を用いて行った。

本研究に関連する補足的な結晶構造データは、CCDC 2456678 (**R-2**) および 2456679 (**R-3**) に登録されている。

5-2-2-8 理論計算

Gaussian 16 rev C.02 を用いて以下の計算を行った。**R-2** に関しては、X 線結晶構造解析から得られた初期構造に対し、溶媒 (CH_3CN) を考慮するために導体様分極連続モデル (CPCM) を用いて CAM-B3LYP/Def2SVP レベルの DFT 計算を行うことで構造最適化を行った。次に、DFT 計算と同一の溶媒和条件と理論レベルで TD-DFT 計算を実施した。吸収スペクトルは、各遷移をガウス関数 (バンド幅 = 0.42 eV) でコンボリューションし、汎関数に関する誤差を補正するために +0.012 eV のエネルギー shift を行うことで、200 の振動子強度から計算した。CD スペクトルは、ガウス関数 (バンド幅 = 0.33 eV) と +0.012 eV のエネルギー shift を行い、200 の回転強度から計算した。**R-3** に関しては、X 線結晶構造解析から得られた初期形状を、THF の SMD 陰溶媒モデルを用いて CAM-B3LYP/Def2SVP レベルの DFT 計算を行うことで構造最適化を行った。そして、DFT 計算と同一の溶媒和条件と理論レベルで TD-DFT 計算を実施した。吸収スペクトルは、各遷移をガウス関数 (バンド幅 = 0.95 eV) でコンボリューションし、汎関数に関する誤差を補正するために -0.28 eV のエネルギー shift を行うことで、200 の振動子強度から計算した。CD スペクトルは、ガウス関数 (バンド幅 = 0.50 eV) と -0.27 eV のエネルギー shift を行い、200 の回転強度から計算した。

5-3 結果と考察

5-3-1 では、**R-2** の測定再現性の評価およびエナンチオマーの AICPL 特性の比較結果を示す。5-3-2 では、類縁体 **S-1** と **R-3** の AICPL 特性について述べる。また、新たに合成した錯体 **R-2** および **R-3** の凝集原因を明らかにするために、X 線結晶構造解析を行った結果を報告する。さらに、TD-DFT 計算と吸収および CD スペクトルの組み合わせによる希薄溶液中の吸収バンドの割り当てと立体構造の評価結果を示す。

5-3-1 測定再現性およびエナンチオマーの比較

異なる fw 値における **R-2** の CPL と発光スペクトルは、HTCPL システムを用いてそれぞれ 3 回測定し、**S-2** に関しては同一条件で 1 回測定した。**R-2** の 3 回の測定で得られた平均スペクトル、その変動範囲 ($\pm\sigma$) および **S-2** のスペクトルを図 5-8 に示す。この結果から、 $fw = 0\text{--}65\%$ では、両錯体とも発光バンドを示さなかったが、 $fw = 70\%$ では発

光バンドを示し、小さな CPL 信号も観察された。 fw の増加に伴い、発光信号が増強し、明確な CPL 信号も観察された。この結果から、これらの錯体は AICPL 挙動を示すことが確認された。また、**R-2** および **S-2** において観察された鏡像関係の CPL スペクトルは、市販の円二色性分散計および円偏光発光測定システムによる凝集体や固体試料の測定時に懸念される、直線二色性や複屈折に起因するアーティファクトではなく、試料固有のキロプレティカル特性に由来する CPL 信号であることを示している。³⁴⁻³⁶ また、 $fw > 70\%$ においては、変動範囲を考慮した **R-2** の CPL スペクトルと **S-2** のスペクトルの間に明確な違いが見られ、CPL の測定再現性が確認された。以上の結果から、本システムは、AICPL 特性の評価に適した CPL スペクトルを提供すると結論づけることができる。

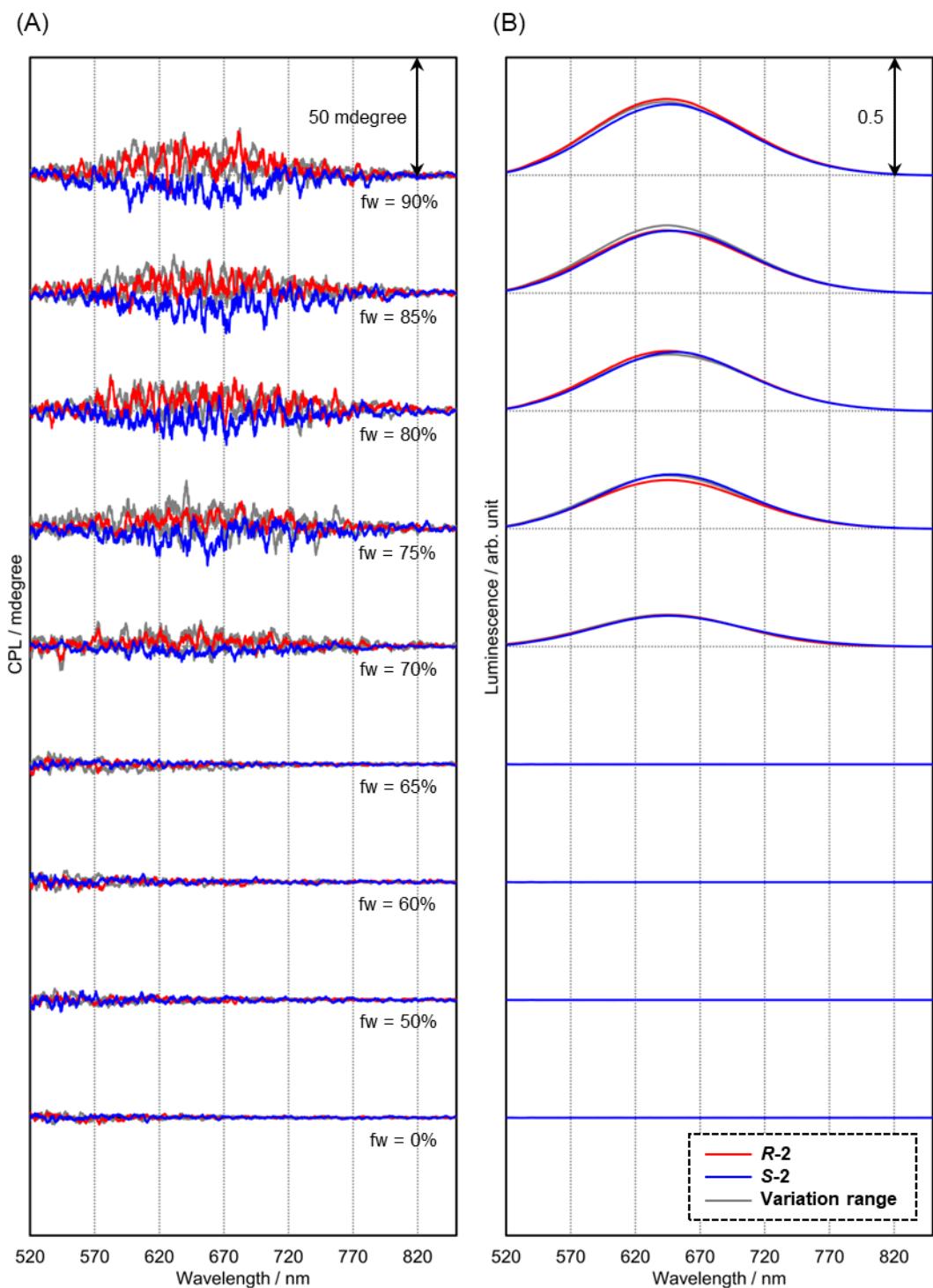


図 5-8 THF/H₂O 混合溶媒中における **R-2** および **S-2** の (A) CPL および (B) 発光スペクトル

5-3-2 置換基が AICPL 特性に及ぼす影響

Pt(II) 錯体の AICPL 特性に対する BINOL 配位子上の置換基の影響を調査するため、HTCPL システムを用いて既報の錯体 **S-1** および BINOL 配位子にナフチル基が導入された **R-3** の CPL および発光スペクトルを測定した。そして、**S-1**、**R-2**、**S-2** および **R-3** の AICPL 挙動を比較した。

図 5-9 に示すように、**S-1** は $fw = 0\text{-}70\%$ において発光信号を示さず、 $fw = 75\%$ でピーク波長が約 650 nm の発光バンドを示した。発光信号が観測された $fw = 75\%$ では、明確な CPL 信号は検出されなかったものの、 $fw \geq 80\%$ では明確な負の信号が観測された。また、図 5-10 に示すように、**R-3** の発光信号は $fw = 0\text{-}60\%$ では観測されなかったが、 $fw \geq 65\%$ ではピーク波長が約 650 nm の発光バンドが確認された。 $fw = 65\%$ では明確な CPL シグナルは観察されなかったが、 $fw = 70\%$ ではわずかに正の信号が現れ、 $fw \geq 75\%$ では明確な CPL 信号が観察された。これらの結果は、HTCPL システムが、BINOL ベースの配位子と bpy 配位子を有する白金錯体の AICPL 特性を安定的かつ効率的に評価できることを示している。

S-1、**R-2**、**S-2** および **R-3** の発光強度の fw 依存性を図 5-11 に、数値データを表 5-1 に示す。AIE が誘起される fw 値は、**R-3** で最も小さく、**R/S-2** そして **S-1** の順であった。これは、ナフチル基またはフェニル基の配位子への導入により、溶媒に対する錯体の溶解度が低下しているためであると考えられる。

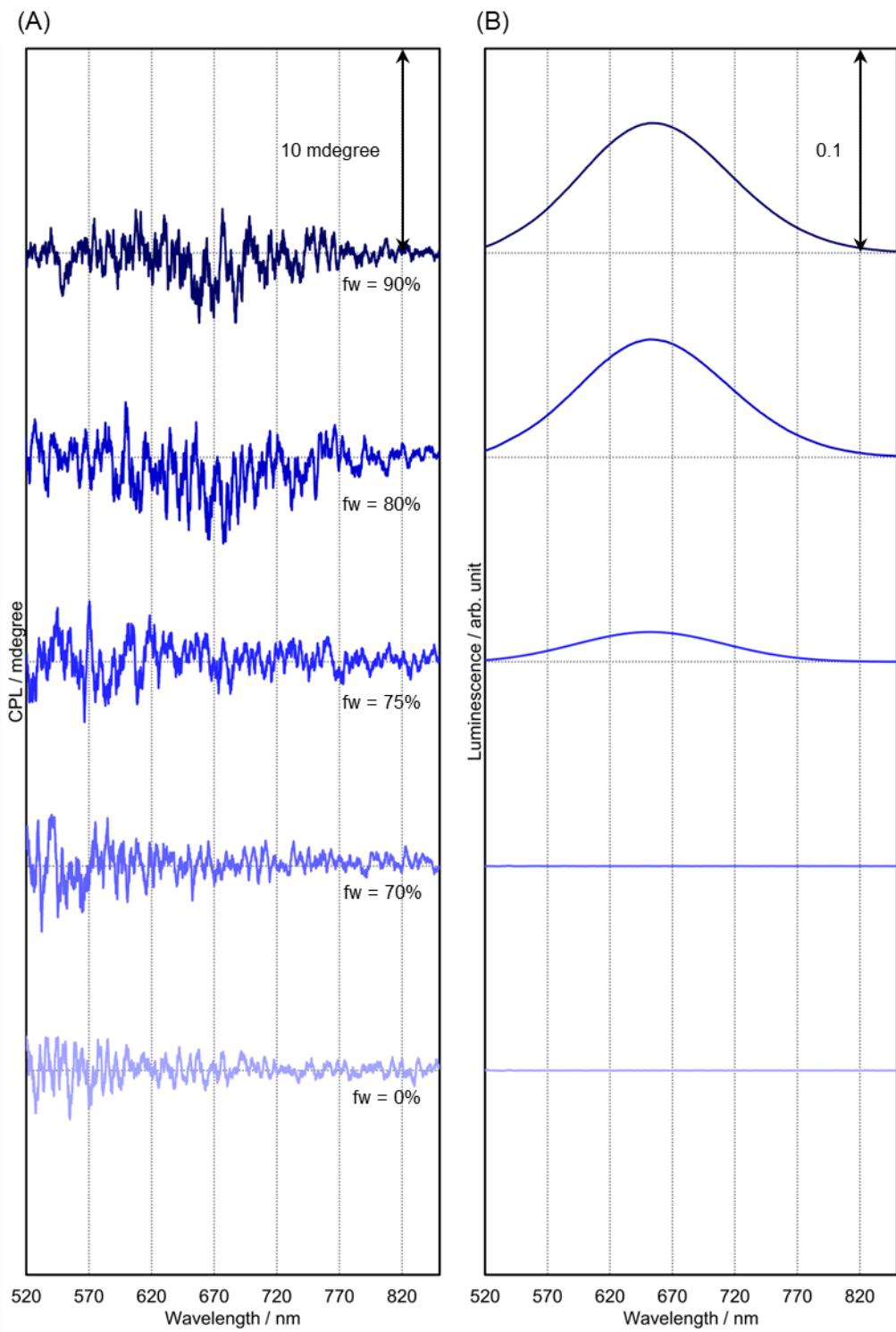


図 5-9 THF/H₂O 混合溶媒中における S-1 の (A) CPL および (B) 発光スペクトル

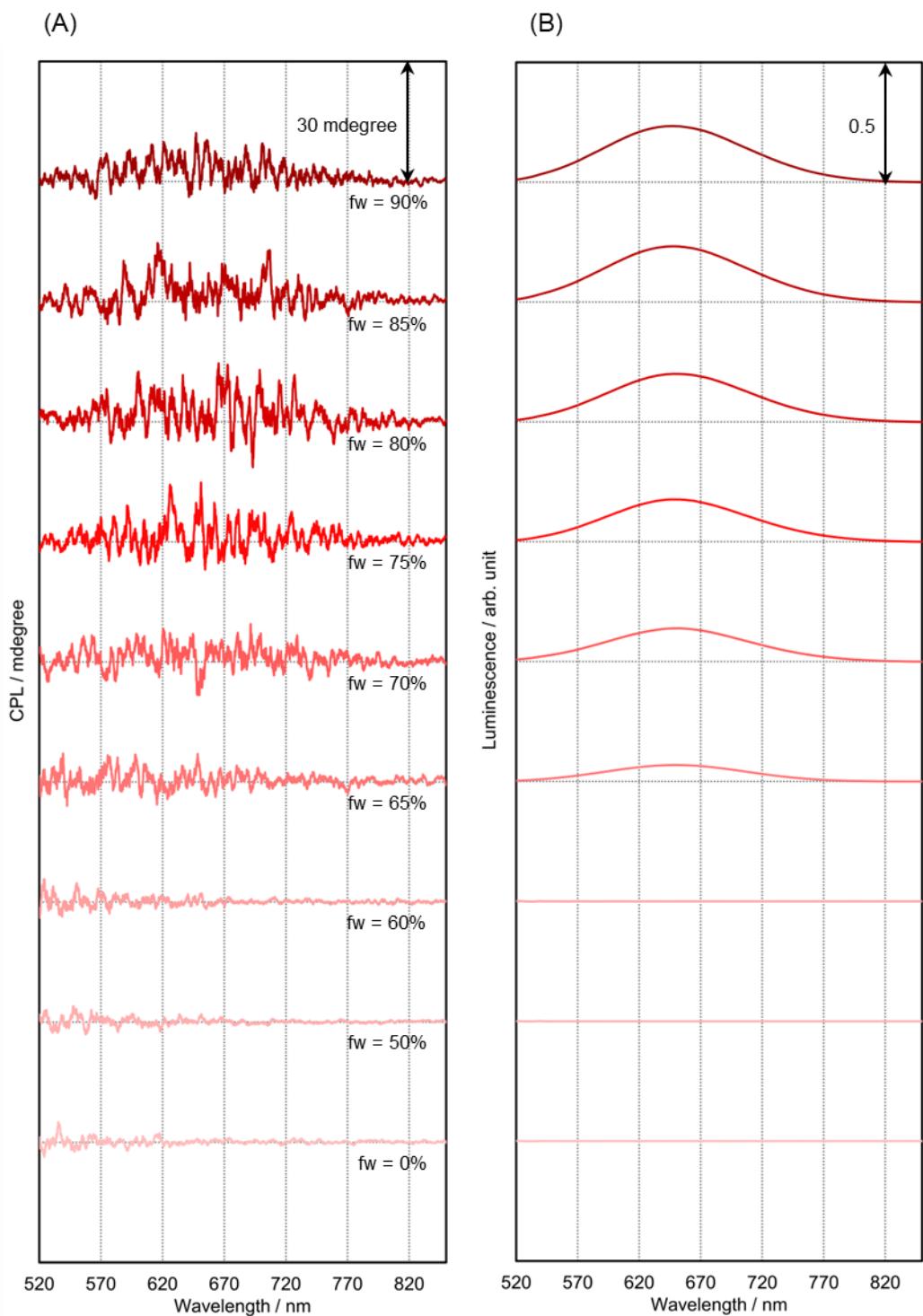


図 5-10 THF/H₂O 混合溶媒中における **R-3** の (A) CPL および (B) 発光スペクトル

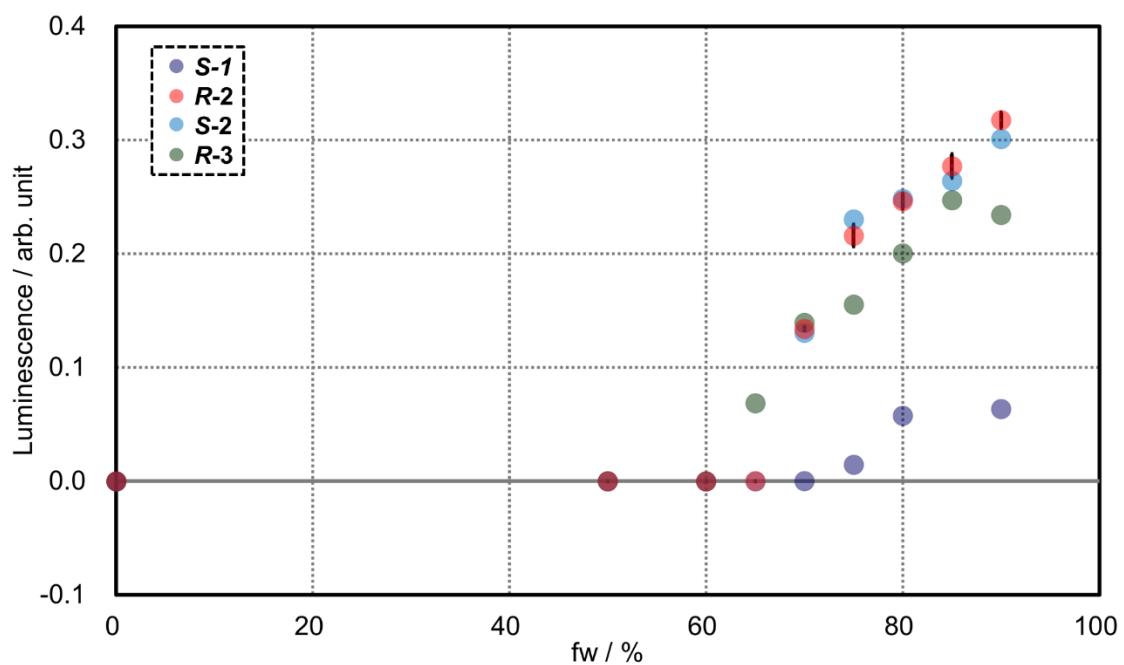


図 5-11 THF/H₂O 混合溶液における **S-1**、**R-2**、**S-2** および **R-3** の発光強度の fw 依存性

表 5-1 **R-2**、**S-2** (645.5 nm)、**S-1** (650 nm) および **R-3** (650 nm) の fw と発光強度の関係

fw / %	R-2 (1)	R-2 (2)	R-2 (3)	S-2	S-1	R-3
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
50	0.000	0.000	0.000	0.000	-	0.000
60	0.000	0.000	0.000	0.000	-	0.000
65	0.000	0.000	0.000	0.000	-	0.069
70	0.133	0.134	0.135	0.131	0.000	0.139
75	0.207	0.226	0.216	0.230	0.014	0.155
80	0.254	0.242	0.243	0.248	0.058	0.200
85	0.265	0.284	0.282	0.264	-	0.247
90	0.323	0.319	0.310	0.301	0.064	0.234

新規合成した錯体 **R-2** および **R-3** の AIE の原因を調べるために、MeOH から再結晶して得られたこれら錯体の単結晶に対し X 線結晶構造解析を行った。**R-2** の結晶構造と対応する結晶学的データを図 5-12 および表 5-2 に示す。**R-2** は斜方晶系空間群 $P2_12_12_1$ で結晶化する **R-1** および **S-1** とは対照的に、²³ 三斜晶系空間群 $P1$ で結晶化した。**R-2** の Pt(II) イオンはわずかに歪んだ正方形の平面形状をとり、O-Pt-O と N-Pt-N の結合角はそれぞれ $93.1(4)^\circ$ と $80.7(5)^\circ$ 、Pt-O の結合長は $2.00(1)\text{\AA}$ と $2.008(8)\text{\AA}$ 、Pt-N の結合長は $1.99(1)\text{\AA}$ と $2.00(1)\text{\AA}$ である。これらの特徴は **R-1** と **S-1** においても同様に観察されている。2 つのナフチル基間の二面角は 69.18° で、**R-1** や **S-1** よりもわずかに小さい。一方、**R-2** の分子パッキングは **R-1** や **S-1** のものとは著しく異なっている。**R-1** と **S-1** の非対称ユニットには、独立した白金錯体 2 個が含まれているのに対し、**R-2** の場合、白金錯体 1 個と MeOH 2 分子が含まれている。空間群 $P1$ に対称要素が存在しないため、**R-2** にはスクリュー軸がなく、**R-1** や **S-1** とは対照的にらせん状の積層鎖は観察されない。図 5-13 に示すように、分子間 CH…π 相互作用は、a 軸、c 軸および a-b 方向に沿って観察され、CH…π 平面間隔は、 2.610\AA (a 軸)、 2.663\AA (c 軸) および 2.519\AA (a-b 方向) である。³⁷

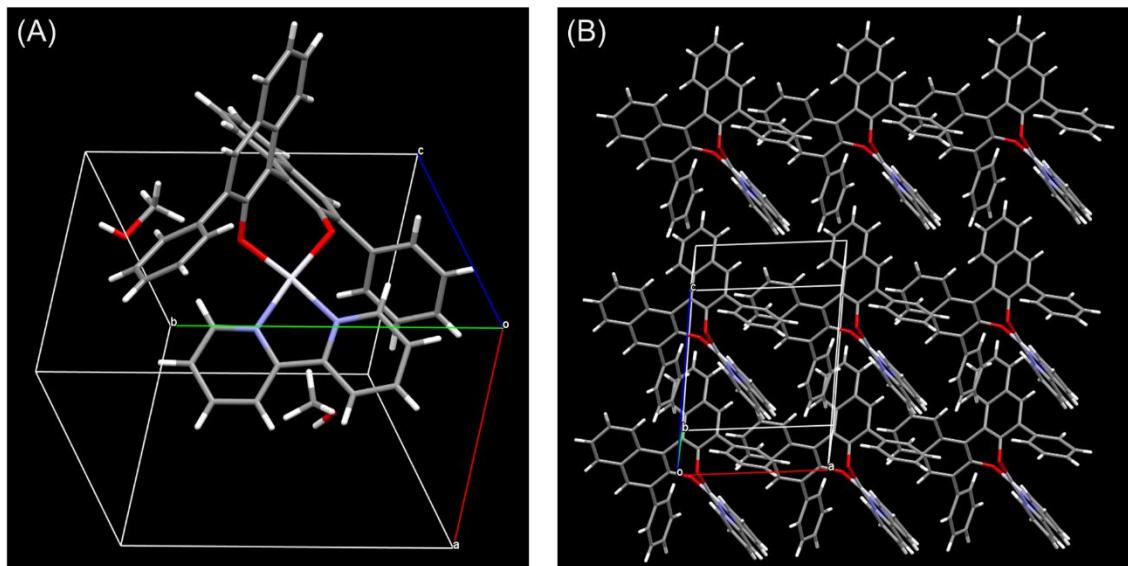


図 5-12 **R-2** 結晶の (A) 単位格子と (B) パッキング構造

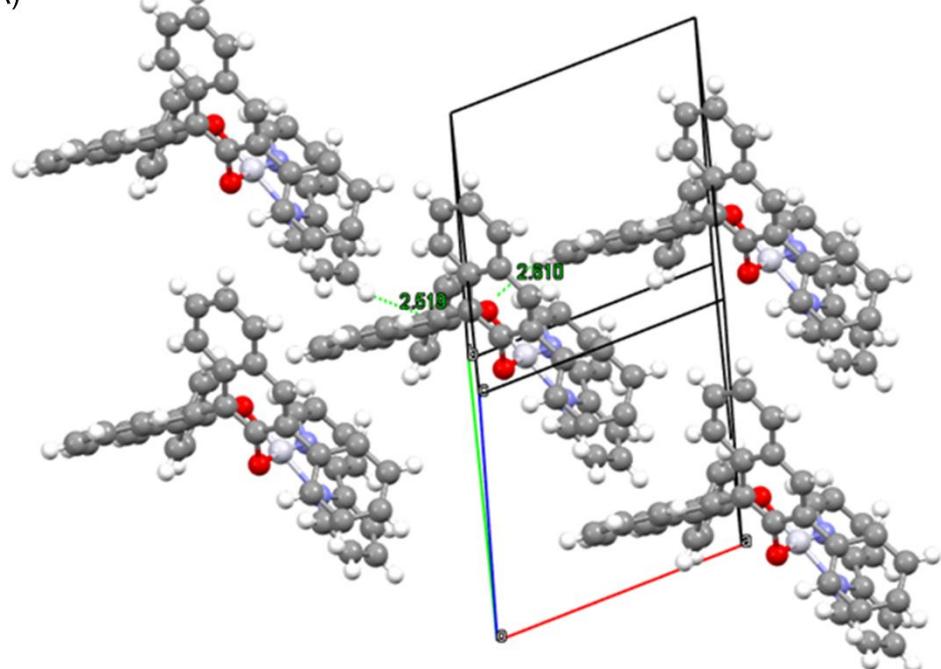
表 5-2 **R-2** の結晶学的データ

Formula moiety	C ₄₄ H ₃₆ N ₂ O ₄ Pt
Formula weight	851.84
Color	Clear yellowish orange
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> 1
<i>a</i> / Å	8.9372(4)
<i>b</i> / Å	10.6747(5)
<i>c</i> / Å	10.7430(6)
α / °	65.210(5)
β / °	81.187(4)
γ / °	72.995(4)
<i>V</i> / Å ³	889.23(8)
<i>Z</i>	1
<i>F</i> (000)	424.0
<i>D</i> _{calc} / g·cm ⁻³	1.591
Abs coeff / mm ⁻¹	3.992
<i>R</i> ₁ ^a (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0328
<i>R</i> _w ^b (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0587
<i>R</i> ₁ ^a (all data)	0.0332
<i>R</i> _w ^b (all data)	0.0587

^a $R_I = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ for $I > 2\sigma(I)$ data

^b $R_w = \{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2\}^{1/2}$

(A)



(B)

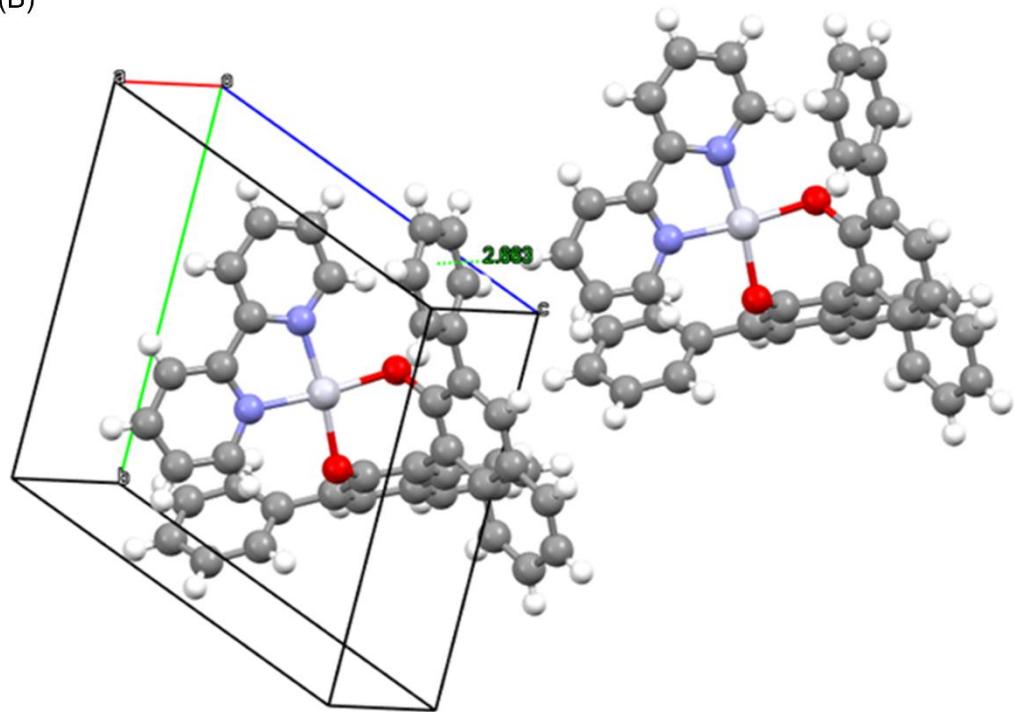


図 5-13 **R-2** 結晶の (A) a 軸方向と a-b 方向の CH \cdots π 相互作用と (B) b 軸方向の CH \cdots π 相互作用

R-3 の結晶構造および対応する結晶学的データを図 5-14 および表 5-3 に示す。**R-3** は单斜晶空間群 $P2_1$ で結晶化し、**b** 軸に沿ったスクリュー軸を有する。本錯体は、**R-1** および **R-2** と類似した Pt(II) 中心の周辺が歪んだ正方形平面配位構造を示す。**R-3** の BINOL 配位子の二面角 (69.06°) は **R-2** のその値に近い。図 5-15 に示すように、CH···O 相互作用と、**R-1** および **R-2** に類似した複数の分子間 CH··· π 相互作用が、剛直な 3 次元ネットワークの形成に寄与している。**R-2** と **R-3** の両方で観察されたこれらの剛直なネットワーク構造が分子運動を抑制し、それによって AIE を誘起すると考えられる。

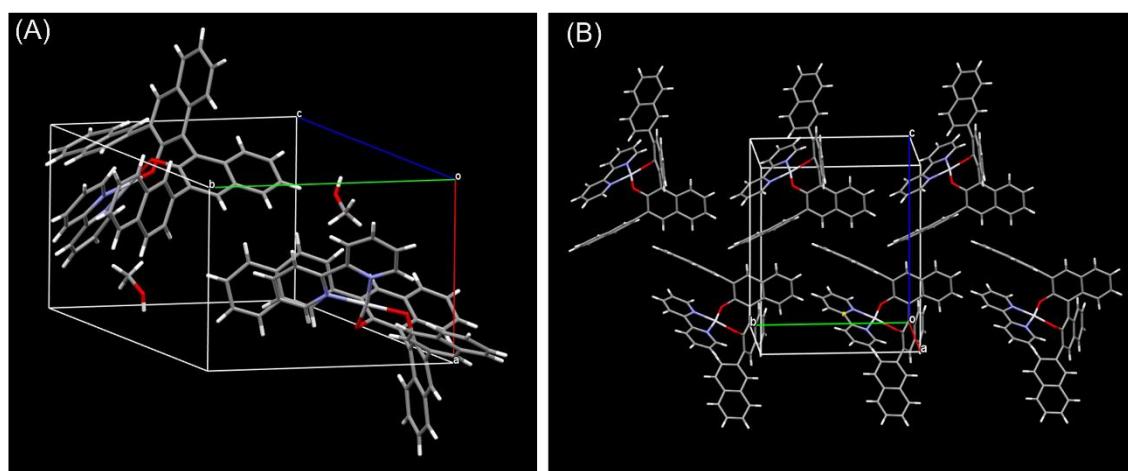


図 5-14 **R-3** 結晶の (A) 単位格子と (B) パッキング構造

表 5-3 **R-3** の結晶学的データ

Formula moiety	C ₅₁ H ₃₆ N ₂ O ₃ Pt
Formula weight	919.95
Color	Brown
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	8.8351(3)
<i>b</i> / Å	13.5109(4)
<i>c</i> / Å	15.9153(5)
α / °	90.0000
β / °	96.797(7)
γ / °	90.0000
<i>V</i> / Å ³	1886.46(10)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	916.0
<i>D</i> _{calc} / g·cm ⁻³	1.619
Abs coeff / mm ⁻¹	7.079
<i>R</i> ₁ ^a (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0661
<i>R</i> _w ^b (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1053
<i>R</i> ₁ ^a (all data)	0.1301
<i>R</i> _w ^b (all data)	0.1053

^a $R_I = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ for $I > 2\sigma(I)$ data

^b $R_w = \{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2\}^{1/2}$

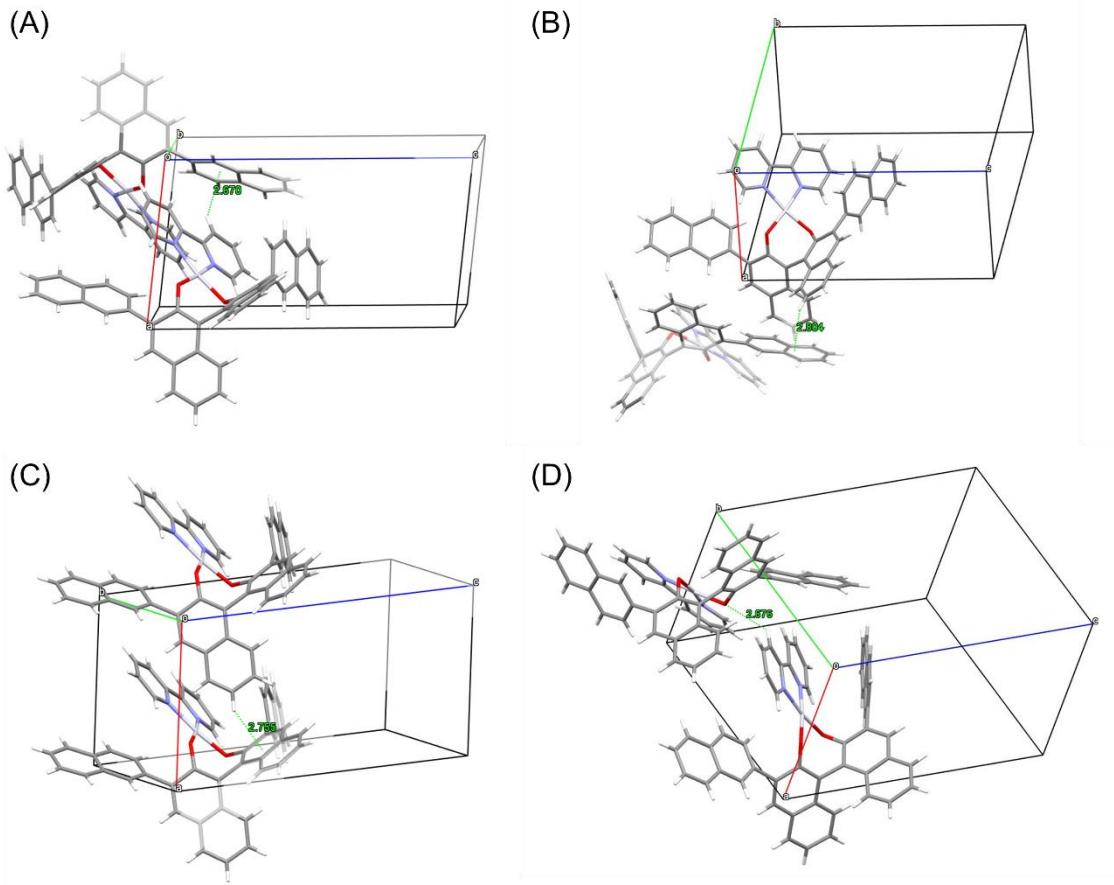


図 5-15 **R-3** 結晶の (A)-(C) CH \cdots π 相互作用と (D) CH \cdots O 相互作用

R-2、**S-2** および **R-3** の粉末状態における CPL と発光スペクトルを測定し (図 5-16)、それらの式 1-19 で定義される非対称性因子 g_{CPL} を表 5-4 にまとめた。**R-2** と **S-2** の g_{CPL} 値は **R-1** と **S-1** のその値と同じオーダーであるが、わずかに大きな値を示した。一方、**R-3** の値は **R/S-1** と **R/S-2** の値より約 1 衡小さい値を示した。**R-1**、**S-1** および **R-3** の結晶構造には、らせん状の積層鎖が存在し、2 回スクリュー軸が存在する。対照的に、**R-2** と **S-2** は、錯体分子 1 個からなる非対称単位に対し並進対称操作を適用することで構築された一次元スタック構造を有している。従って、**R-2** と **S-2** において観測された比較的大きな g_{CPL} 値は、らせんパッキング構造から生じるキラル分子間相互作用によるものではなく、電気および磁気遷移双極子モーメントなど分子固有の性質によるものであるか、**R-2** および **S-2** では隣接分子間の遷移モーメントが増強され、**R-3** ではそれらが打ち消されていることを示唆している。

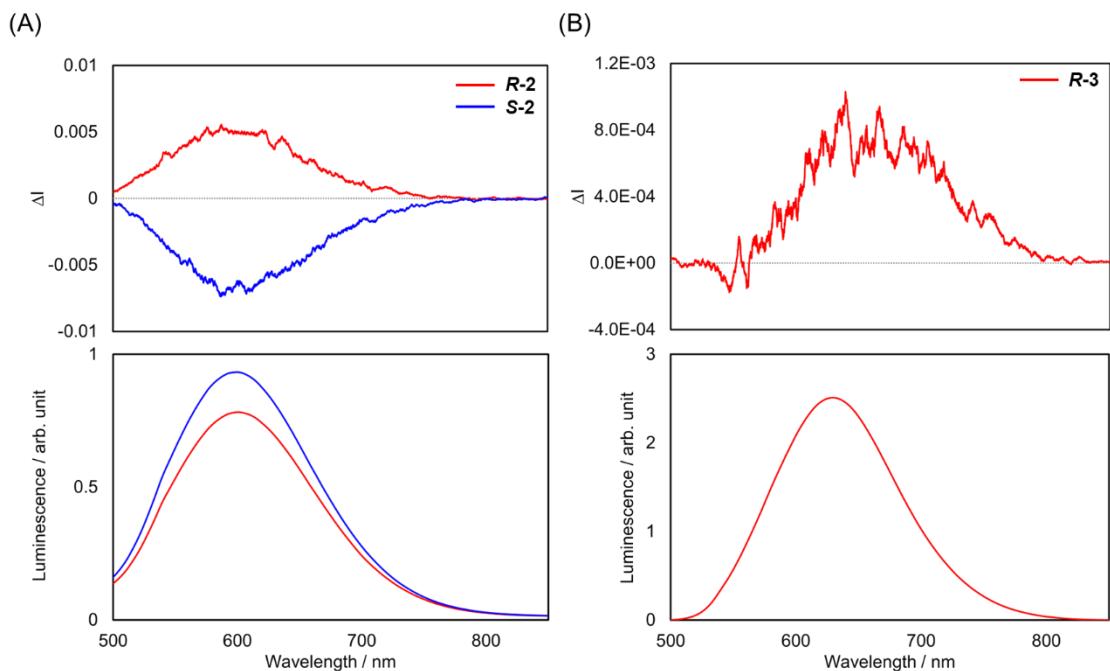


図 5-16 粉末状態における (A) **R-2** と **S-2** および (B) **R-3** の CPL と発光スペクトル

表 5-4 粉末状態における各試料の g_{CPL} 値^a

R-1	S-1	R-2	S-2	R-3
$+3.4 \times 10^{-3}$	-2.3×10^{-3}	$+6.4 \times 10^{-3}$	-6.8×10^{-3}	$+2.8 \times 10^{-4}$

^a **R-1** と **S-1** の g_{CPL} 値は文献 23 から引用

さらに、新規合成した錯体 **R-2** と **R-3** の吸収および CD スペクトルを取得し TD-DFT 計算に基づいて希薄溶液中における吸収バンドの割り当てとコンフォメーションの同定を行った。**R-2** の吸収スペクトルは、CAM-B3LYP/Def2SVP レベルの理論で TD-DFT を用いて計算された (図 5-17)。吸収バンドの割り当てに関する計算結果を表 5-5 と図 5-18 に示す。短波長領域で観測された吸収バンドは、主に BINOL 配位子と bpy 配位子が関与する遷移に由来するのに対し、長波長領域の吸収バンドは、**R-1** および **S-1** で観測された

ものと同様、 $^{23}\text{Pt}(\text{II})$ イオンの d 軌道が関与する遷移に由来する。250 nm の吸収バンドは、BINOL から bpy への配位子間電荷移動 (LL'CT) および BINOL 配位子内の配位子中心 $\pi - \pi^*$ 遷移に起因する。300 nm に観測されたショルダーバンドは、BINOL と bpy の両方における配位子中心の励起、および BINOL と bpy 配位子の LL'CT を含む複数の遷移の混合に割り当てられる。350 nm のショルダーバンドは、配位子中心の励起に加え、Pt(5d)/BINOL と Pt(5d)/bpy の遷移を含む混合金属 LL'CT (MMLL'CT) の組み合わせに起因する。420 nm までの吸収端付近の遷移は、HOMO から LUMO への励起に対応し、主に Pt(5d)/BINOL (HOMO) と Pt(5d)/bpy (LUMO) から構成される。

R-3 の実験と計算スペクトルを図 5-19 に示す。**R-3** と **R-2** の吸収スペクトル形状は類似しており、紫外領域で観測される **R-3** の吸収バンドは、主に Pt(5d)/BINOL と bpy が関与する遷移に起因する。一方、長波長側の吸収バンドは配位子中心の励起と MMLL'CT 遷移に由来する (表 5-6 および図 5-20)。

また、**R-2** と **R-3** の CD スペクトルの実験値と計算値の一致は、これらの錯体の立体化学的性質が希薄溶液中でも維持されていることを示唆している。

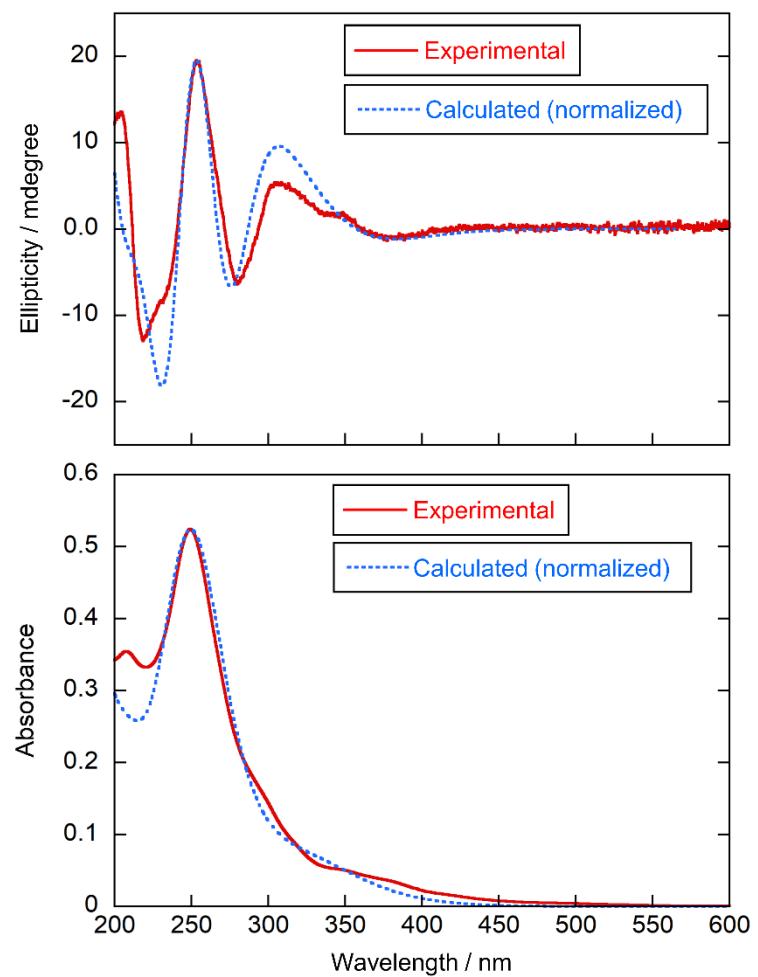


図 5-17 **R-2** の CD および吸収スペクトルの実験値と計算値

表 5-5 主要な **R-2** の遷移エネルギー、振動子強度 f および遷移の帰属

Excited state	Experiment / nm	Excitation energy (shift by +0.012 eV, nm) (Oscillator strength)	Transitions (% weight)
1	~ 420	393 (0.0013)	164 → 165 (74) HOMO-LUMO
2	350 (shoulder)	359 (0.0132)	164 → 167 (10) 164 → 168 (37) 164 → 170 (12)
6	300 (shoulder)	311 (0.1817)	163 → 169 (10) 164 → 168 (21) 164 → 170 (21)
16		273 (0.1408)	163 → 168 (35)
20		268 (0.1374)	152 → 165 (49)
22	250	253 (0.3200)	162 → 168 (19) 164 → 170 (26)
23		250 (0.1213)	163 → 166 (56)

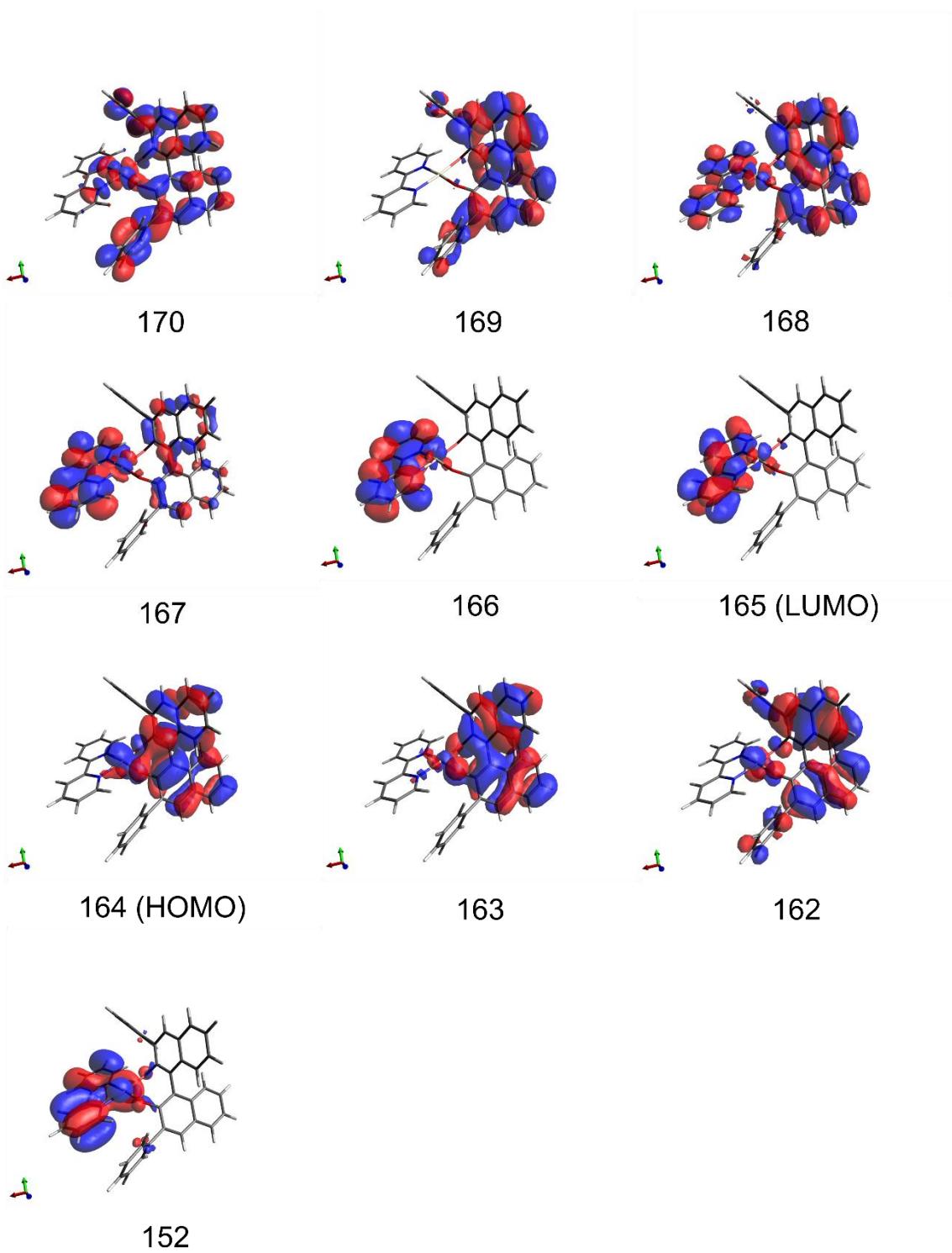


図 5-18 **R-2** の Kohn-Sham 軌道と表 5-5 に示した遷移に関連するエネルギー準位

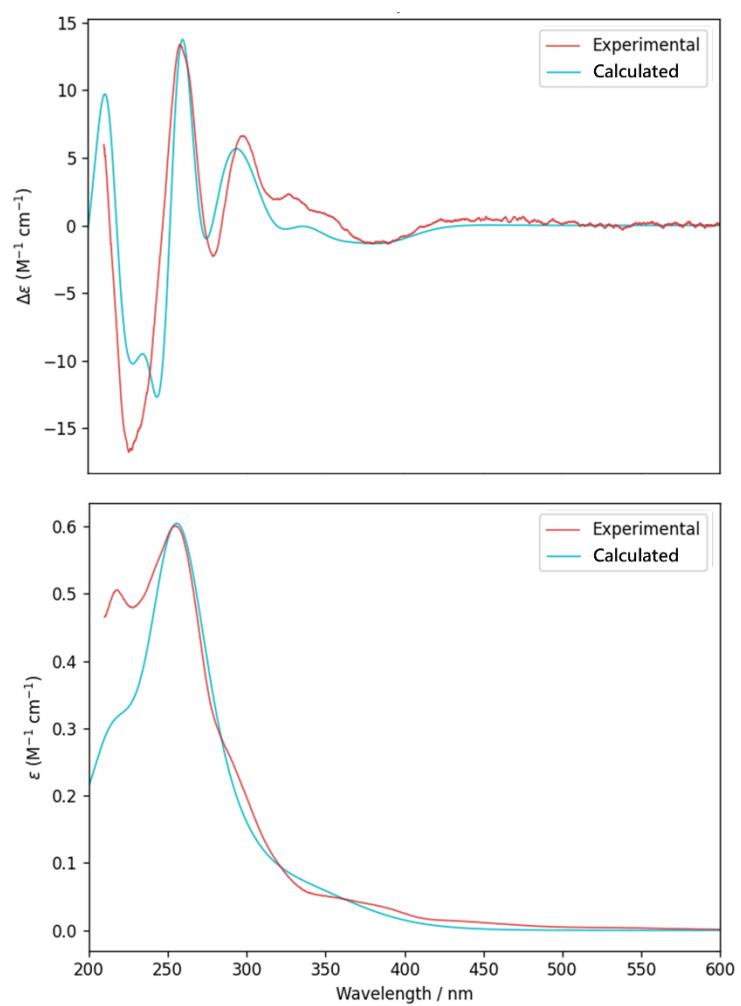


図 5-19 **R-3** の CD および吸収スペクトルの実験値および計算値

表 5-6 主要な R-3 の遷移エネルギー、振動子強度 f および遷移の帰属

Excited state	Experiment / nm	Excitation energy (shift by -0.28 eV, nm) (Oscillator strength)	Transitions (% weight)
1	~ 420	394 (0.0013)	190 → 191 (76) HOMO-LUMO
2	350 (shoulder)	358 (0.0176)	190 → 196 (37)
4		335 (0.0986)	189 → 191 (67)
7	300 (shoulder)	311 (0.1374)	190 → 198 (15)
17		279 (0.1065)	179 → 191 (15) 179 → 196 (11)
23	255	270 (0.3301)	178 → 191 (51)
30		253 (0.2342)	190 → 198 (30)
31		252 (0.1502)	189 → 192 (38) 189 → 193 (22)

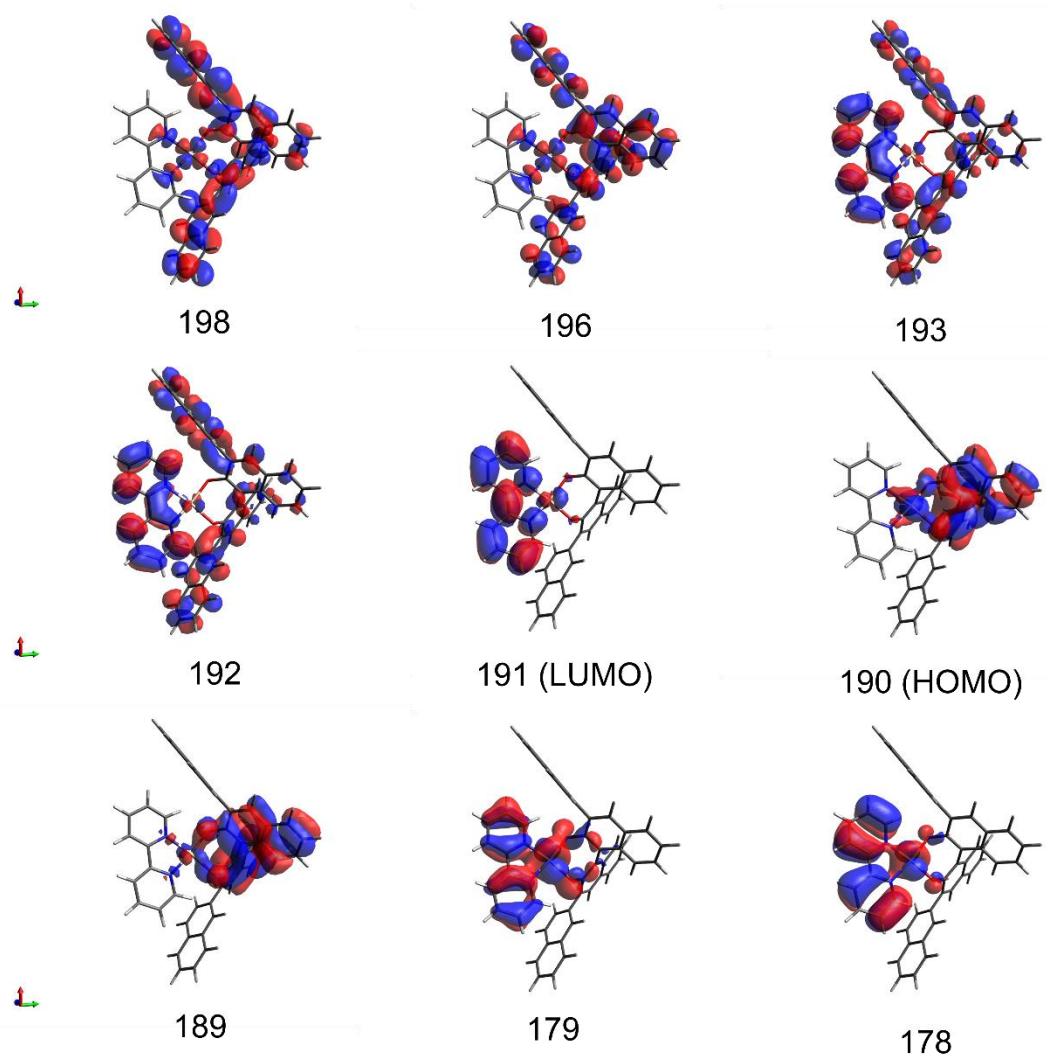


図 5-20 **R-3** の Kohn-Sham 軌道と表 5-6 に示した遷移に関連するエネルギー準位

5-4 まとめ

CPL と発光スペクトルを同時に自動測定する HTCPL システムを用いて良溶媒と貧溶媒の比率を変えて調製した複数の凝集体形成試料の AICPL 特性を評価する方法を確立した。本システムを用いて、AIE 特性を示す Pt(II) 錯体の AICPL 測定の再現性、エナンチオマーの AICPL 特性および類縁体間の AICPL 特性を評価した。また、新規合成した錯体について、X 線結晶構造解析と、吸収、CD および CPL スペクトルなどの分光学的測定結果に基づき、BINOL 配位子上の置換基がそのキロプレティカル特性に及ぼす影響について議論した。HTCPL システムを用いて得られた結果から、この方法が信頼性の高い AICPL 特性評価に適したスペクトルを提供することが確認された。この自動化システムは、CPL と発光スペクトルを同時に自動測定することにより、ヒューマンエラーを軽減し、AICPL 特性の効率的な評価を可能にすることを実証した。

5-5 参考文献

- (1) Yang Y, Corrêa da Costa R, Smilgies D-M, Campbell AJ, Fuchter MJ. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2624-2628.
- (2) Di Nuzzo D, Kulkarni C, Zhao B, Smolinsky E, Tassinari F, Meskers SCJ, Naaman R, Meijer EW, Friend RH. *ACS Nano* **2017**, 11, 12713–12722.
- (3) Zinna F, Pasini M, Galeotti F, Botta C, Di Bari L, Giovanella U. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1603719.
- (4) Yang L, Zhang Y, Zhang X, Li N, Quan Y, Cheng Y. Doping-free circularly polarized electroluminescence of AIE-active chiral binaphthyl-based polymers. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 9663-9666.
- (5) Zhang X, Zhang Y, Zhang H, Quan Y, Li Y, Cheng Y, Ye S. *Org. Lett.* **2019**, 21, 439-443.
- (6) Song F, Xu Z, Zhang Q, Zhao Z, Zhang H, Zhao W, Qiu Z, Qi C, Zhang H, Sung HHY, Williams ID, Lam JYW, Zhao Z, Qin A, Ma D, Tang BZ. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1800051.
- (7) Frédéric L, Desmarchelier A, Plais R, Lavnevich L, Muller G, Villafuerte C, Clavier G, Quesnel E, Racine B, Meunier-Della-Gatta S, Dognon J-P, Thuéry P, Crassous

- J, Favereau LC, Pieters G. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2004838.
- (8) Yan Z-P, Liu T-T, Wu R, Liang X, Li Z-Q, Zhou L, Zheng Y-X, Zuo J-L. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2103875.
- (9) Xu Y, Wang Q, Cai X, Li C, Wang Y. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2100652.
- (10) Xie F-M, Zhou J-X, Zeng X-Y, An Z-D, Li Y-Q, Han D-X, Duan P-F, Wu Z-G, Zheng Y-X, Tang J-X. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, 9, 2100017.
- (11) Frédéric L, Desmarchelier A, Favereau L, Pieters G. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2010281.
- (12) Muller G. *Dalton Trans.* **2009**, 44, 9692-9707.
- (13) Gong J, Huang R, Wang C, Zhao Z, Tang BZ, Zhang X. *Sens. Actuators, B.* **2021**, 347, 130610.
- (14) Dai Y, Chen J, Zhao C, Feng L, Qu X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211822.
- (15) Stachelek P, MacKenzie L, Parker D, Pal R. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 553.
- (16) Yam VW-W, Wong KM-C, Zhu N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6506–6507.
- (17) Mei J, Hong Y, Lam JYW, Qin A, Tang Y, Tang BZ. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429-5479.
- (18) Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JYW, Tang BZ. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718-11940.
- (19) Hu M, Feng H-T, Yuan Y-X, Zheng Y-S, Tang BZ. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 416, 213329.
- (20) Roose J, Tang BZ, Wong KS. *Small* **2016**, 12, 6495-6512.
- (21) Song F, Zhao Z, Liu Z, Lam JYW, Tang BZ. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 3284-3301.
- (22) Liu C, Yang J-C, Lam JYW, Feng H-T, Tang BZ. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 611-632.
- (23) Tauchi D, Koida T, Nojima Y, Hasegawa M, Mazaki Y, Inagaki A, Sugiura K, Nagaya Y, Tsubaki K, Shiga T, Nagata Y, Nishikawa H. *Chem. Commun.* **2023**, 59, 4004-4007.
- (24) Li Y-L, Wang H-L, Zhu Z-H, Wang Y-F, Liang F-P, Zou H-H. *Nat. Commun.* **2024**, 15, 2896.
- (25) Peng Z, Jia P-P, Wang X-Q, Zhao X-L, Yang H-B, Wang W. *CCC Chem.* **2024**, 6,

2489–2501.

- (26) Li Y, Liang J, Fu S, Huang H, Liu S, Wang L, Liu Y. *Aggregate* **2024**, 5, e613.
- (27) Shi F, Zhang W, Zhang J, Li H, Li BS. *Eur. Polym. J.* **2024**, 218, 113342.
- (28) Wang X-Y, Peng Z, Fu DB, Wang Y, Zhang J, Liu SH. *Dyes Pigm.* **2024**, 228, 112234.
- (29) Wang M, Zhao C-H. *Chem. Rec.* **2021**, 22, e202100199.
- (30) Wan S-P, Lu H-Y, Li M, Chen C-F. *J. Photochem. Photobiol., C* **2022**, 50, 100500.
- (31) Nitti A, Pasini D. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1908021.
- (32) Han J, Guo S, Lu H, Liu S, Zhao Q, Huang W. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, 6, 1800538.
- (33) Altomare A, Cascarano G, Giacovazzo C, Guagliardi A, Burla MC, Polidori G, Camalli M. *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
- (34) Shindo Y, Nishio M, Maeda S. Problems of CD Spectrometers (V): Can We Measure CD and LD Simultaneously? Comments on Differential Polarization Microscopy (CD and Linear Dichroism). *Biopolymers* **1990**, 30, 405-413.
- (35) Kuroda R, Honma T. *Chirality* **2000**, 12, 269-277.
- (36) Kondo Y, Suzuki S, Watanabe M, Kaneta A, Albertini P, Nagamori K. *Front. Chem.* **2020**, 8, 1-6.
- (37) Nishio M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 13873-13900.

第 6 章 結論

6-1 結論

本研究では、MCD および MCPL 分光法を用いてフタロシアニン錯体の電子構造、磁気的特性および光学的特性を、また CPL 分光法を用いて AICPL 特性を有するキラル白金錯体の光学的特性を評価するための測定および解析手法を提示した。

第 2 章では、lcp 成分と rcp 成分を独立に決定する *direct-separation approach* を確立し、フタロシアニン錯体の励起状態および発光状態間の軌道角運動量の変化を明らかにした。また、発光状態における電子状態の分布を決定し、ボルツマン分布が成立しているかどうかについて検討した。

第 3 章では、フタロシアニン錯体の軌道角運動量を、測定および解析誤差を考慮して効率的に評価するために、HTMCD システムを構築し、その有効性を実証した。さらに、フタロシアニン骨格の平面性が軌道角運動量に及ぼす影響を明らかにすることで、構造と磁気的性質との相関関係の解明に対する有用な知見を提示した。

第 4 章では、HTMCD システムを基盤として HTMCPL システムを構築した。そして、本システムを用いることで、フタロシアニン錯体の発光状態における軌道角運動量を効率的に評価できることを示した。

第 5 章では、HTCPL システムを応用し、新規合成したキラル白金錯体を対象として、その AICPL 特性の自動評価手法を確立した。本手法は、AICPL 特性の評価に十分対応可能なスペクトルを効率的に取得できる手法であることを示した。

以上より、本研究では、フタロシアニン錯体の発光状態における電子構造と磁気的特性の新規解析手法を確立するとともに、これら特性および AICPL 特性を効率的に評価するための自動測定システムを構築した。今後は、本研究で確立された解析手法および自動測定システムが、他の金属錯体に応用されることが期待される。さらに、これらの自動測定システムによって得られるスペクトルデータは、マテリアルズインフォマティクスにも活用できる可能性がある。特に、機械学習と組み合わせることで、構造-物性相関の予測や、新規機能性材料の効率的な設計に資する基盤技術になると考えられる。

出版物リスト

原著論文

1. Satoko Suzuki, Anas Santria, Taiji Oyama, Ken-ichi Akao, Naoto Ishikawa, "Electronic structure analysis of phthalocyanine complexes using magnetic circular dichroism and magnetic circularly polarized luminescence spectroscopy", *Chirality*, Volume 36, Issue 1, 2024, e23625.
2. Satoko Suzuki, Akio Kaneta, Anas Santria, Kengo Yoshida, Taiji Oyama, Yoshitane Imai, Ken-ichi Akao, Naoto Ishikawa, "Construction of high-throughput magnetic circular dichroism measurement system and its application to research on magnetic and optical properties of phthalocyanine complexes", *Chirality*, Volume 36, Issue 2, 2024, e23648.
3. Satoko Suzuki, Akio Kaneta, Anas Santria, Taiji Oyama, Hiroyuki Nishikawa, Yoshitane Imai, Ken-ichi Akao, Naoto Ishikawa, "Highly efficient spectral measurement methods using newly developed high-throughput magnetic circularly polarized luminescence system", *Chirality*, Volume 36, Issue 12, 2024, e70001.
4. Satoko Suzuki, Akio Kaneta, Anas Santria, Hitetsugu Tabata, Yuuya Nagata, Daiki Tauchi, Masashi Hasegawa, Kazunori Tsubaki, Yoshitane Imai, Ken-ichi Akao, Hiroyuki Nishikawa, Naoto Ishikawa, "Automated evaluation method for aggregation-induced circularly polarized luminescence of platinum(II) complexes with 1,1'-bi-2-naphthol derivatives as ligands", *Chirality*, Volume 37, Issue 7, e70048.

国際会議発表

1. Satoko Suzuki, et.al., "Study of Electronic Structure of Zinc Phthalocyanine Using MCD/MCPL Spectroscopy", International CPL and CPEL Conference, 2023/3/7-8 (ポスター)
2. Satoko Suzuki, et.al., "Highly Efficient CD and CPL Systems for Simultaneous CD/Abs and CPL/FL Measurements", JST-OIST Joint International Symposium on Circularly Polarized Luminescence and the Related Phenomena, 2023/4/15 (口頭)

3. Satoko Suzuki, et.al., "Study on electronic structure analysis of phthalocyanine complex using MCD and MCPL spectroscopies", CHIRALITY 2023 33rd International Symposium on Chirality, 2023/7/24-27 (ポスター)
4. Satoko Suzuki, et.al., "Development of High-Throughput MCD Measurement System", 19th International Conference on Chiroptical Spectroscopy, 2023/9/17-21 (ポスター)
5. Satoko Suzuki, et.al., "Newly developed systems for advanced CD and CPL measurements and their measurement methods and applications", PACCON2024, 2024/01/26-27 (口頭)
6. Satoko Suzuki, et.al., "Highly efficient MCPL measurement by newly developed HTMCPL system", CHIRALITY 2024 34rd International Symposium on Chirality, 2024/8/26-29 (ポスター)
7. Satoko Suzuki, et. al, "Highly efficient spectral measurement methods using automated CPL, MCD and MCPL systems and their applications", Italia-Japan Binational Conference on Chiroptical and Related Phenomena, 2025/1/7-8 (口頭)
8. Satoko Suzuki, et. al, "Highly efficient spectral measurement methods using high-throughput MCD and MCPL systems and their applications", Italia-Japan Binational Conference on Chiroptical and Related Phenomena, 2025/1/7-8 (ポスター)

書籍

1. Satoko Suzuki, "Principles of CPL Measurement Systems and Advances in Measurement Methods", *Chiral Luminescence: From Molecules to Materials and Devices* Edited by Kazuo Akagi, Section IV-29, WILEY, April 2024.

謝辞

本研究を行うにあたり、終始御懇篤なご指導とご鞭撻を賜りました、大阪大学大学院理学研究科化学専攻教授 石川直人先生に厚く御礼申し上げます。

理論計算や新規合成した化合物の分析に関してご指導とご協力を賜りました、大阪大学大学院理学研究科化学専攻助教授 Anas Santria 先生に心より感謝申し上げます。

本博士論文に対して貴重なご助言とご指導を賜りました、大阪大学大学院理学研究科化学専攻教授 船橋靖博先生ならびに吉成信人先生に深く感謝申し上げます。

本研究を通じてご指導、ご助言とご協力を賜りました、近畿大学理工学部総合理工学研究科教授 今井喜胤先生、茨城大学理学部理学科教授 西川浩之先生、北里大学理学部化学科教授 長谷川真士先生ならびに助教授 田内大喜先生、京都府立大学大学院生命環境科学研究所教授 椿一典先生、大阪公立大学大学院工学研究科教授 八木繁幸先生、東京理科大学薬学部薬学科教授 高橋秀依先生、北海道大学 化学反応創成研究拠点准教授 長田裕也先生、帝京大学薬学部創薬化学研究室准教授 田畠英嗣先生に厚く御礼申し上げます。

本研究活動において常に励ましのお言葉とご助言を賜りました、立命館大学総合科学技術研究機構教授 赤木和夫先生、*Natinaol Taiwan Normal University* 教授 今野巧先生、神奈川大学大学院理学研究科教授 川本達也先生、東京都立大学理学研究科教授 杉浦健一先生、大阪大学大学院工学研究科講師 重光孟先生に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行に当たり、日本分光株式会社代表取締役社長 佐藤賢治様、ジャスコサポート株式会社代表取締役社長 永森浩司様、日本分光株式会社取締役 山脇英樹様、日本分光株式会社取締役 高橋慎二様、日本分光株式会社光分析ソリューション部部長 赤尾賢一様には格別のご支援を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。

また、日本分光株式会社課長 吉田健吾様ならびに NDM プロジェクトリーダー 大山泰史様には、数多くのご助言とご協力を頂きましたことを心より感謝いたします。

最後に、様々なかたちで支え、励ましを下さった両親に深く感謝いたします。

令和 7 年

鈴木仁子