

Studies on Photo-induced Charge Transfer Phenomena of [2.2]Paracyclophane-bridged Nonconjugated Type Donor-bridge-acceptor Systems

宮崎, 隆聡

<https://hdl.handle.net/2324/1441035>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

Studies on Photo-induced Charge Transfer Phenomena of [2.2]Paracyclophane-bridged Nonconjugated Type Donor-bridge-acceptor Systems

([2.2]パラシクロファンをブリッジとした非共役型ドナー - ブリッジ - アクセプター系の光誘起電荷移動現象に関する研究)

宮崎 隆聡

論文内容の要旨

光誘起電荷移動は重要な研究課題のひとつであり、ブリッジを介してのドナーからアクセプターへの電子移動は“分子ワイヤー”として広く研究されている。本研究では、多層パラシクロファンのブリッジとしての性質を明らかにすることを最終的な目的としている。まず、単純な系として[2.2]パラシクロファンをブリッジとした分子を設計し、[2.2]パラシクロファンのブリッジとしての評価を行うことを目的とした。ドナーとアクセプターはそれぞれ[2.2]パラシクロファン骨格にアルキル鎖で連結するとした。この事により、光誘起電荷移動が溶媒の極性やアルキル鎖の長さに依存することが期待される。本論文では、二種類の[2.2]パラシクロファンをブリッジとした非共役型ドナー - ブリッジ - アクセプター系分子を合成し、それらの光誘起電荷移動に対する溶媒の極性やアルキル鎖の長さの影響について吸収スペクトル、蛍光スペクトル、並びにフェムト秒過渡吸収スペクトルより評価したので、これらの結果について記述した。

1. [2.2]パラシクロファンをブリッジとした非共役型ドナー - ブリッジ - アクセプター系の光誘起電荷移動に対する溶媒効果

ドナーに 10 - メチルフェノチアジンを、アクセプターには 2,1,3 - ベンズチアジアゾールを用いて、それぞれを[2.2]パラシクロファンとジメチレン鎖で連結させた分子を合成し、光誘起電荷移動に対する溶媒効果を評価した。溶媒にはアセトニトリル、ジクロロメタン及びシクロヘキサンを用いた。蛍光測定より、アセトニトリルとジクロロメタン中ではアクセプターの蛍光が消光し、光誘起電荷移動が示唆された。一方、シクロヘキサン中ではドナー及びアクセプターの蛍光が観測されたことより、光誘起電荷移動をしていないことが示唆され、光誘起電荷移動に対する溶媒効果が見られた。フェムト秒過渡吸収測定においてもアセトニトリル、ジクロロメタン中ではラジカル種の生成が観測された。一方、シクロヘキサン中では観測されず、蛍光測定結果と一致した。以上のことから、光誘起電荷移動が溶媒の極性に依存することが明らかとなった。

2. ドナーとアクセプターをジメチレン及びトリメチレン鎖で連結した[2.2]パラシクロファン架橋分子の光誘起電荷移動

[2.2]パラシクロファンとドナー及びアクセプターを連結するアルキル鎖の長さが光誘起電荷移動に対して与える影響を明らかにするため、ドナーにはカルバゾールを、アクセプターにはナフタリイミドを用い、それらをジメチレン及びトリメチレン鎖で[2.2]パラシクロファンと連結させた分子を設計、合成した。アセトニトリル中、フェムト秒過渡吸収測定を行ったところで、トリメチレン鎖で連結した方がジメチレン鎖で連結させた時よりも電荷分離状態が長寿命となることが明らかになった。また、[2.2]パラシクロファンラジカルカチオンからカルバゾールへのホールシフトも確認され、[2.2]パラシクロファンが電荷移動に寄与していることが明らかになった。