九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

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

宮﨑, 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）

氏名：宮﨑　隆聡

論文名：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）

論文審査の結果の要旨

電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)の間を橋（B）で連結した DBA 系分子ワイヤーは、D－A 間を電子・電荷がどのように移動するか、を解明するための優れたモデルである。分子ワイヤーには、D・B・A を平面的に並べた系と積層型に並べた系に大別されるが、π積層型分子ワイヤーの研究例は少なく今後の研究が待たれている。π積層型としては、塩基対が 3.4Åの等間隔に配列している DNA が最も良く研究されており、DNA では塩基対の間を電荷が多段階でホッピングする機構が提案されている。申請者は、DNA 分子ワイヤーの参照化合物として、核酸塩基の代わりにベンゼン環が 3.2Å間隔で積層している多層[2.2]パラシクロファンを橋とする新しいπ積層型 DBA 系分子ワイヤーを考案し、まず、最も短い橋である[2.2]パラシクロファン([2.2]PCP)からなる D－[2.2]PCP(B)－A 系を分子設計して、それらの合成法を開発するとともに、光励起電荷移動を評価する事により、[2.2]PCP の橋（B）としての性質を解明した。

1．[2.2]PCP をブリッジ(B)とした非共役型 DBA 系の光誘起電荷移動に対する溶媒効果

申請者は、10－メチルフェノチアジン(D)と 2,1,3－ベンゾチアジアゾール(A)を、それぞれジメチレン鎖で [2.2]PCP(B)に連結した新しい DBA 系を分子設計してその合成法を開発した。この DBA 系及び参照化合物の光誘起電荷移動に対する溶媒効果を蛍光スペクトルより評価した結果

非極性溶媒であるシクロヘキサン中では光誘起電荷移動現象は観測されないが、より極性の高いジクロロメタン及び極性溶媒のアセトニトリル中では、光誘起電荷移動を支持する結果が得られた。フェムト秒過渡吸収スペクトルでは、アセトニトリル中 2,1,3－ベンゾチアジアゾール(A)のラジカルアニオン種の生成が観測されたが、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．カルバゾール(D) 及びナフタルイミド(A)をジメチレン及びトリメチレン鎖で[2.2]PCP(B)に連結した DBA 系の光誘起電荷移動

申請者は次に、[2.2]PCP(B)と D 及び A を連結するアルキル鎖長と光誘起電荷移動との相関関係を解明し、また、過渡吸収スペクトルでラジカル種の生成確認を容易にする目的で、カルバゾール(D)－$(CH_2)_n$－[2.2]PCP(B)－$(CH_2)_n$－ナフタルイミド(A)系 (n = 2,3)を分子設計して合成した。フェムト秒過渡吸収スペクトル（アセトニトリル）から、トリメチレン鎖で連結した方がジメチレン鎖で連結し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ると共に、[2.2]PCP ラジカルカチオンからカルバゾール(D)への正孔移動も確認され、[2.2]PCP 部位が電荷移動に寄与していることが明らかになった。

以上の結果は、物理有機化学、有機材料化学の分野において価値ある業績であると認められる。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。