

イオン対酸化還元化合物の光誘起電子移動反応によるラジカル生成と電荷共鳴相互作用

| | |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 川井, 秀記 メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/10297/1566 |

| | |
|-----------|---|
| 氏名・(本籍) | 川 井 秀 記 (静岡県) |
| 学位の種類 | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 工博甲第 143 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 9 年 3 月 22 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規程第 5 条第 1 項該当 |
| 研究科・専攻の名称 | 電子科学研究科 電子材料科学 |
| 学位論文題目 | イオン対酸化還元化合物の光誘起電子移動反応によるラジカル生成と電荷共鳴相互作用 |

| | | | |
|--------|-------|---------|------------|
| 論文審査委員 | (委員長) | | |
| | 教授 | 稲 垣 訓 宏 | 教授 松 島 良 華 |
| | 教授 | 田 部 道 晴 | 教授 長 村 利 彦 |

論 文 内 容 の 要 旨

イオン対電荷移動錯体は、ドナーとアクセプターが近接して存在し、クーロン相互作用に加えてface-to-faceで電荷移動(CT)相互作用している。その結果、いずれのイオンにもない新しい吸収を与え、錯体を構成するイオンにはない物性を生じる。このCT相互作用は、イオンの酸化還元電位に依存するため、対イオンを変えることにより光反応および逆反応を容易に制御できる。そして、基底状態においては部分的に、光励起状態では完全に電子移動するため、通常の光誘起電子移動反応にくらべて格段に速く、それに基づく種々の線形および非線形光学応答が期待されている。

本論文は、そのようなイオン対電荷移動錯体の一つであるスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の光誘起電子移動反応とそれにより生成する比較的安定なラジカルの特異的な電子的相互作用について、錯体の構成成分の化学構造や溶媒等の環境を変えてその挙動を検討した。また、この光誘起電子移動と特異的な電子的相互作用の動力学や安定性等の支配因子についても検討を行った。

第1章では、これまでに報告されている光誘起電子移動過程について、いくつかの例を挙げ、電荷移動錯体系の特徴について述べている。そして、本研究の意義と目的を示した。

第2章では、本研究で用いた化合物について述べている。

第3章では、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩のCT相互作用について検討を行った。比較的low極性溶媒中では、スチリルピリジニウムカチオンとテトラフェニルボレートアニオンとの間で、その構成成分にはない長波長域に特性吸収スペクトルを生じた。これは、CT相互作用によるCT吸収ということがわかった。また、生じたCT吸収帯励起により、大きなストークスシフトを示す蛍光が

生じた。

第4章では、CT吸収帯励起による光誘起電子移動反応とそれに基づく特異的な相互作用について述べている。ニトロ基を有するスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩は、光誘起電子移動反応により安定なスチリルピリジニルラジカルを生成し、可視域に特性吸収を与えた。この光生成ラジカルの安定性は、強い電子吸引性置換基により不対電子が非局在化されるためである。

また、光反応で生成した中性スチリルピリジニルラジカルとスチリルピリジニウムカチオンとの電子的相互作用によるダイマーラジカルカチオンが生成し、近赤外域に特異的な電荷共鳴吸収帯(CRバンド)が定常状態で観測された。CRバンドが、室温溶液中で定常的に観測されたのは、本研究が初めてである。また、このダイマーラジカルカチオンの安定化エネルギーは、これまでに報告された縮環芳香族化合物に比べて非常に大きいものであった。本研究におけるダイマーラジカルカチオンの高い安定性は、電子受容性のスチリルピリジニウムカチオンと電子供与性である中性ラジカルの電子的相互作用を助けるような長く平面的な構造によると考えられる。

第5章では、これまでに述べた光誘起電子移動によるスチリルピリジニルラジカル及びそのダイマーラジカルカチオンの生成と減衰課程のダイナミクスについて、フェムト秒レーザーフラッシュホトリシス法を用いて検討した。観測系の時間分解能である1ピコ秒以下でドナーであるテトラフェニルボレートからアクセプターであるスチリルピリジニウムへの光誘起電子移動が生じ、スチリルピリジニルラジカルが生成した。この系における非常に速い光応答は、CT吸収帯励起によって達せられたものであり、励起状態において直ちに電荷分解種を生成することを示している。

また、CRバンドがスチリルピリジニルラジカルの生成速度と同じように観測系の時間分解能で生成した。5mMまでの広い濃度範囲において、光励起前のスチリルピリジニウムの吸収スペクトルは変化せず、分子間相互作用はなかった。この結果は、スチリルピリジニウムとその一電子還元体の電子的相互作用が光誘起電子移動反応後ただちに拡散過程によらずに起こることを強く示唆している。

過度吸収の減衰過程は、モノマーラジカル、ダイマーラジカルカチオンともに、逆電子移動によるものであった。ダイマーラジカルカチオンは、近赤外域のCRバンドだけでなく可視域にも局所励起吸収帯を生じ、そのため可視域の減衰曲線は二成分から成り立っていた。その速い成分と近赤外域のCRバンドの寿命が一致した。スチリルピリジニルラジカルとそのダイマーラジカルカチオンの逆電子移動速度の違いは、マークス理論によって説明された。

第6章では、これらの結果をまとめ、本研究で得られた成果の意義と展望について述べている。

論文審査結果の要旨

高度情報化社会の進展に伴い、膨大な情報を迅速に処理・伝送し、高密度に記録することが望まれている。そのための新規な光機能性材料の候補として、本論文ではイオン対電荷移動(IPCT)錯体であるスチリルピリジニウム塩を用い、光誘起ラジカル生成と電荷共鳴相互作用による可視及び近赤外の吸収変化について研究した。

第1章では、本研究の背景、これまでに報告されている光誘起電子移動過程と電荷移動錯体の特徴などについて述べ、本研究の目的と意義を示している。

第2章では、本研究で用いた化合物の合成法と分子軌道計算による最適化分子構造を示している。

第3章では、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩のIPCT相互作用について調べている。その塩の1、2-ジメトキシエタン溶液中で、構成成分のいずれにもない新しい特性吸収を長波長域に観測した。またその特性吸収励起により大きなストークスシフトを示す蛍光スペクトルを観測し、IPCT錯体の形成を明らかにした。

第4章では、IPCT吸収帯励起による光誘起電子移動反応及び生成ラジカルの特異的な相互作用について記述している。スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩は、光誘起電子移動反応により安定なスチリルピリジニルラジカルを生成し、可視域に特性吸収を与えることを示した。スチリルピリジニルラジカルと元のスチリルピリジニウムカチオンとの電子的相互作用によりダイマーラジカルカチオンが生成し、近赤外域に特異的な電荷共鳴吸収帯が室温溶液中で定常的に生じることを初めて見いだした。スチリルピリジニルラジカル及びダイマーラジカルカチオンの高い安定性は、それぞれの平面的分子構造と電荷の非局在化によることを明らかにした。

第5章では、フェムト秒レーザー励起によるスチリルピリジニルラジカル及びダイマーラジカルカチオンの生成と減衰過程のダイナミクスについて論じている。パルスレーザー励起によりそれらがいずれも観測系の時間分解能に相当する1ピコ秒以下で生じることが確認された。このことから分子間のダイマーラジカルカチオン生成が、拡散過程によらずに起こることが強く示唆された。ダイマーラジカルカチオンからテトラフェニルボレートの一電子酸化体への逆電子移動速度はスチリルピリジニルラジカルからのそれより速いことがわかった。これはマーカス理論によって説明された。第6章は、結論である。

以上のように、本論文はイオン対電荷移動錯体の光誘起電子移動反応、逆電子移動反応及び生成ラジカルと元のカチオンとの特異的な分子間相互作用について顕著な成果をあげており、可視及び近赤外域での吸収や屈折率の超高速変化に基づく新規光機能材料開発などに関し工学上の寄与が大きい。よって本論文は博士(工学)の学位を授与するに充分値すると結論された。