

特異的なイオン対電荷移動錯体の形成とその光誘起
エレクトロクロミズムの研究

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: 2008-03-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 酒井, 謙吉 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1215

氏名・(本籍)	酒 井 謙 吉 (神奈川県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 105 号
学位授与の日付	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子材料科学専攻
学位論文題目	特異的なイオン対電荷移動錯体の形成とその光誘起エレクトロクロミズムの研究
論文審査委員	(委員長) 教授 稲 垣 訓 宏 教授 畑 中 義 式 教授 松 島 良 華 教授 長 村 利 彦

論 文 内 容 の 要 旨

近年、可逆な光化学反応による光情報処理の試みが行われている。とくに光照射により紫外・可視領域の吸収変化いわゆるフォトクロミズムを示す化合物は、高速、高密度光記録素材として期待されている。本論文では、イオン対電荷移動(CT)錯体の形成と、その光誘起電荷移動反応による色変化(光誘起エレクトロクロミズム)に関する検討を行なった。

第1章では、光記録のための光化学について考察し、光誘起電荷移動反応の特徴、およびCT錯体の機能性分子としての特徴を明らかにした。

第2章では、本論文で用いた化合物、測定方法およびその原理について示した。

第3章では、4,4'-ビピリジニウムイオンとテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート(TFPB⁻)イオンが有機溶液中で相互作用し、構成成分にない新しい吸収を長波長側に示す($\lambda_{\max} = 475\text{nm}$)ことを明らかにした。溶媒の極性が増加するに従いこの吸収帯が短波長にブルーシフトすること、温度低下に従い吸光度が増加することから、4,4'-ビピリジニウムイオンをアクセプター、TFPB⁻をドナーとする電荷移動錯体を形成していることを示した。吸光度法(Job's plot)から溶液中では、1:1の組成比で錯体形成をしていることが示された。また、電荷移動吸収帯が平衡に達するまでに極めて時間がかかり(約70時間)、その時間依存性はドナーとアクセプターの錯体形成とその解離を考慮した化学反応速度論で表された。速度定数の温度変化から極めて低い値の頻度因子($50\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)が見積もられた。これはTFPB⁻の極めてバルキーな構造のためにアクセプターである4,4'-ビピリジニウムイオンと

間でお互いの環面を平行にした立体配置をとる確率が小さいためである。

第4章では、溶液状態および微結晶状態での電荷移動吸収帯光励起による電荷分離反応を検討した。一電子酸化後分解することが知られているテトラフェニルボレートアニオン(TPB⁻)塩では、いずれの状態でも不可逆な電荷分離が起こるのに対し、TFPB⁻塩では定常的・可逆的電荷分離反応が起こることを明らかにした。

また定常的・可逆的電荷分離反応に伴ない、4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルの生成・消滅による、淡黄色と青色の間の色変化が観測された。その着色・消色反応は、光による着色・熱による消色反応であることが判明した。溶液中、微結晶状態のいずれにおいても、少なくとも20回以上の繰り返し安定性があった。従来のフォトクロミック分子が何らかの結合状態の変化を伴っているのに対し、本研究で見いだした色変化は光誘起電子移動と熱的逆電子移動反応のみによる新しいタイプのもので、“光誘起エレクトロクロミズム”と呼ぶことができる。その着色反応は、励起CT状態での電子移動反応であるので、ピコ(10^{-12})秒オーダー以下の超高速反応と考えられる。熱消色反応は、溶液状態に較べて微結晶状態では速度が約1/10に低下し“分子運動”に影響されることが示唆された。本系は、光化学反応の一つである光電子移動反応を用いて、機能発現が実現できることを示した初めての例である。フォトンモードの光記録材料などへの応用が期待され、非常に意義が大きいと考えられる。

第5章では、電荷移動吸収帯光励起後の輻射過程について検討した。4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻のCT錯体では、構成成分が非ケイ光性であるにもかかわらず、ケイ光が観測された。このケイ光は不純物による発光でないこと、ケイ光スペクトルが電荷移動吸収帯とほぼ鏡像関係であること、その強度変化が電荷移動吸収帯の温度依存性、経時変化挙動と一致することから、CT励起状態からのケイ光であることを明らかにした。これは、室温溶液中のイオン対CT錯体で観測された初めてのケイ光である。また、電荷移動吸収帯光励起による定常的・可逆的電荷分離反応によって、その強度が制御できることも明らかにした。

第6章では、微視的環境による熱消色反応の制御を検討した。

4,4'-ビピリジニウムイオンに長鎖アルキル置換基を導入して累積膜を構成し、また主鎖に4,4'-ビピリジニウム基を含むポリマーを合成した。単分子累積膜およびポリマーフィルムのいずれの形態でも、安定な定常的・可逆的電荷分離反応が可能であった。これらの結果はイオン対CT錯体の固相系で定常的・可逆的にラジカルの蓄積が観測された初めての例である。熱消色反応速度定数は、

溶液>微結晶、LB膜>ポリマーフィルム

の順で小さくなり、微視的環境に大きく依存し、制御できることが明らかになった。

第7章では、第2章から第5章までの研究成果をまとめて、本研究で得られた成果の意義について述べている。

論文審査結果の要旨

飛躍的に高速・高密度な記録システムを構成するには、熱反応ではなく光のもつ波長や偏光などの特性を活かした光反応によるフォトンモード記録の実現が必要である。その候補として本論文では特異的なイオン対電荷移動錯体形成と光誘起エレクトロクロミズムを研究した。

第1章は序論でフォトクロミズムの種々の機構、本研究で取り上げた電荷移動錯体の光誘起電子移動反応による新しいフォトクロミズムの意義、特徴を述べている。

第2章は用いた化合物についてその合成・調製法、量子収率及び種々の分光学的特性評価法を記述している。

第3章ではN、N'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウムの[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート(TFPB⁻)塩の有機溶媒中でのイオン対電荷移動(CT)錯体生成について時間及び温度依存性、速度定数等を調べ、この系の特異性を明らかにした。TFPB⁻塩の分子力場計算及び関連化合物単結晶のX線構造解析の結果から、溶液中のイオン対CT錯体の構造を論じた。TFPB⁻塩での約90時間にわたるゆっくりしたイオン対CT錯体形成が、ドナーとアクセプターのface-to-face型配置の非常に小さな頻度因子によることを明らかにした。

第4章では有機溶液中及び微結晶状態で2種類の対アニオンを用いて、N、N'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウム・テトラフェニルホウ酸塩のCT励起による色変化を調べた。3,5-位にトリフルオロメチル基をもつTFPB⁻塩では、淡黄色と青色の繰り返し可能な可逆的色変化が起こり、通常の特ラフェニルホウ酸(TPB⁻)塩では不可逆的色変化がおこることを示した。可逆系の青色状態の寿命は、20℃で溶液中で26分、微結晶中で4時間であった。青色種の減衰は、吸収及びESRスペクトル測定結果から、光誘起電子移動反応で生じた準安定な電荷分離種間の逆電子移動反応によることを示した。

第5章では有機溶液中で2種のN、N'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウム・テトラフェニルホウ酸塩のCT励起による発光挙動を論じている。TFPB⁻塩及びTPB⁻塩とも、室温溶液中でイオン対CT錯体励起状態からの蛍光を示した。特にTFPB⁻塩では、その量子収率及び寿命がかなり大きく、このイオン対CT錯体構造がかなり堅く励起状態が解離しにくいことを示した。また光誘起電子移動反応の進行につれて減少し、光照射停止後に可逆的に回復する蛍光強度の変化機構を明らかにした。

第6章では高分子膜及び単分子累積膜系で光誘起エレクトロクロミズムを実現し、青色状態の寿命がマイクロ環境で著しく異なることを示した。第7章は、結論である。

以上のように、本論文は新しい光誘起エレクトロクロミズムを示すイオン対電荷移動錯体の開発とその光応答において顕著な成果をあげており、フォトンモード光記録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。