

博士論文

シクロデキストリンに包接された有機化合物の

光反応の促進と制御に関する研究

Studies on the Enhancement and Control of Photoreaction of
Organic Compounds Encapsulated by Cyclodextrins

福井工業大学大学院
工学研究科 応用理工学専攻 環境生命化学コース

Fukui University of Technology, Department of Applied Science and Engineering
Environment and Biological Chemistry Course

竹下 達哉

Tatsuya Takeshita

目次

第1章 序論	1
1.1. 研究背景	1
1.2. 有機化合物の光反応	2
1.3. シクロデキストリンと光化学	3
1.4. 本研究の目的および構成	9
参考文献	9
第2章 レーザー光励起によるシクロデキストリン包接錯体の光反応	11
2.1. オリゴフェニレン/シクロデキストリンの2光子イオン化	11
2.1.1. 緒言	11
2.1.2. オリゴフェニレン/シクロデキストリンの調製	12
2.1.3. 最安定化構造および ¹ H NMR スペクトル	13
2.1.4. 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル	18
2.1.5. オリゴフェニレン/シクロデキストリンの2光子イオン化	19
2.1.6. オリゴフェニレンの2光子イオン化におけるフェニレン鎖の影響	22
2.1.7. オリゴフェニレンの2光子イオン化におけるフェニル基の置換位置の影響	24
2.1.8. まとめ	26
参考文献	26
2.2. プロトン化フォトメロシアニン/シクロデキストリンの光プロトン解離	28
2.2.1. 緒言	28
2.2.2. プロトン化フォトメロシアニン/シクロデキストリンの調製	29
2.2.3. 最安定化構造および吸収スペクトル	30
2.2.4. レーザー光励起による光プロトン解離	34
2.2.5. まとめ	37
参考文献	37

第3章 マルチレーザー光励起によるシクロデキストリン包接錯体の光反応 .. 38

3.1.2 色2レーザー光励起によるアゾベンゼン/ β -シクロデキストリンの光イオン化 および <i>trans-to-cis</i> 異性化	38
3.1.1. 緒言	38
3.1.2. アゾベンゼン/ β -シクロデキストリンの調製	39
3.1.3. アゾベンゼン/ β -シクロデキストリンの光物性	40
3.1.4. レーザー光励起によるアゾベンゼン/ β -シクロデキストリンの2光子イオン化 および <i>trans-to-cis</i> 異性化	43
3.1.5. 2色2レーザー光励起による <i>trans-to-cis</i> 異性化反応の促進	46
3.1.6. まとめ	49
参考文献	49
3.2.3 色3レーザー光励起によるジアリールエテン/シクロデキストリンの光イオン化	51
3.2.1. 緒言	51
3.2.2. ジアリールエテン/シクロデキストリンの調製	52
3.2.3. ジアリール無水マレイン酸の光イオン化	53
最安定化構造および $^1\text{H NMR}$ スペクトル	53
吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル	57
ジアリールマレイン酸無水物/シクロデキストリンの2光子イオン化	58
3色3レーザー光励起による光イオン化反応の促進	61
3.2.4. ジアリールペルフルオロシクロペンテンの光イオン化	66
最安定化構造および $^1\text{H NMR}$ スペクトル	66
吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル	68
ジアリールペルフルオロシクロペンテン/シクロデキストリンの 2光子イオン化	71
3色3レーザー光励起による光イオン化反応の促進	75
3.2.5. ジアリールエテン/シクロデキストリンの光イオン化におけるアリール基の影響	80
3.2.6. まとめ	81
参考文献	81

第4章 シクロデキストリン包接錯体を含む色素増感太陽電池	83
4.1. ルテニウム(II)ポリピリジン錯体/シクロデキストリンを含む色素増感太陽電池	83
4.1.1. 緒言	83
4.1.2. 最安定化構造およびスペクトル測定	85
4.1.3. 光電変換特性に与えるシクロデキストリンの影響	88
4.1.4. まとめ	89
参考文献	90
4.2. フォトメロシアニン/シクロデキストリンを含む色素増感太陽電池	91
4.2.1. 緒言	91
4.2.2. 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル	92
4.2.3. 光電変換特性に与えるシクロデキストリンの影響	95
4.2.4. フォトメロシアニンの光異性化反応に伴う光電変換の制御	97
4.2.5. まとめ	99
参考文献	99
第5章 結論	101
Appendix	104
発表論文リスト	116
謝辞	118

第1章 序論

1.1. 研究背景

光技術は材料加工、情報通信、ライフサイエンスなど幅広い分野に応用されており、21世紀の基盤技術として重要な役割を果たしている。また、地球温暖化や資源枯渇などの環境・エネルギー問題解決の観点からも光技術は重要視されており、低炭素社会およびサステナブル社会の実現に向けて、レーザーを用いた環境センシングや光エネルギー変換(人工光合成・太陽電池)などの研究がなされている。その中で、軽量、フレキシブル、材料となる有機化合物の高い設計自由度などの利点を有する有機光エレクトロニクスデバイスや光照射によって機械的な動きを起こす光駆動分子マシンは次世代エレクトロニクスおよび産業革命におけるキーテクノロジーとして期待されている。

有機光エレクトロニクスデバイスにおいては、実用展開に向けて有機系太陽電池、有機電界効果トランジスタ、有機光メモリーなどの研究が進められており、外部刺激応答の機能を持ったデバイスや単一分子から構成されるデバイス(分子エレクトロニクスデバイス)の創出も検討されている。代表的な有機光エレクトロニクスデバイスである有機エレクトロルミネッセンス(OLED)においては、高効率フラットパネルディスプレイとしてテレビやスマートフォンなどへの搭載に至っている。また、光駆動分子マシンにおいては光異性化分子を駆動部位に用いた「モーター」や「アクチュエータ」などが創出されている。しかしながら、大部分の有機光エレクトロニクスデバイスは、無機材料で作製される光エレクトロニクスデバイスと比較して駆動寿命や性能面などにおいて劣っている点が多く残っている。また、光駆動分子マシンは、「機械」としては基本的な段階であり、部品に相当する機能を示す光駆動分子マシンが大部分である。このような状況下において、ブレイクスルーを起こすためには、優れたキャリア(電子と正孔)移動度や安定性を示す新規な有機材料の開発、大環状化合物のナノスケール空間への取り込み(包接)を利用した有機材料の新たな機能発現、有機材料の光物性評価や光反応ダイナミクスの解明、分子配列制御など分子レベルからの基礎的な研究が必要不可欠である。また、将来的には環境に配慮したデバイス(グリーンデバイス)開発の観点から、安価で環境負荷の小さい有機材料の利用なども重要となると考えられる。

このような背景の下、本研究では大環状化合物の1つであるシクロデキストリン(CD)の包接効果および有機化合物の光反応に焦点を当て、研究を進めることにした。

1.2. 有機化合物の光反応

光照射によって有機化合物は結合の切断や組み換え、発光など多様な光反応を示す。このような光反応は有機化合物の励起状態(主に励起一重項状態(S_1)または励起三重項状態(T_1))から進行する(Fig. 1-1)。 S_1 は、光吸収(1光子吸収; 過程 1)による基底状態(S_0)から高振動状態($v' = n$)または高励起状態(S_n)への遷移に続く振動緩和(過程 2)や内部変換(過程 3)を経て到達し(kasha 則)、 T_1 は S_1 からの項間交差(過程 4)を経て到達する。また、失活過程(光物理過程および光化学過程)を経て S_1 や T_1 はエネルギーを失い S_0 へ戻る。ここで、光物理過程は内部変換、項間交差、放射過程(蛍光(過程 5)およびリン光(過程 6))に分類され、イオン化、光異性化、光誘起電子移動などの化学反応(過程 7)は光化学過程と見なされる。また、励起状態の有機化合物は固有の寿命(各過程の速度定数の和の逆数)を有しており、その中で最も速度定数の大きい反応が支配的となる。これらの反応における支配性は量子収率($\Phi =$ 生成物の数または放出された光子数 / 吸収された光子数)で定義され、 Φ の向上には有機化合物の励起状態の長寿命化や着目する反応と競合する失活過程の抑制などが重要となる。

このような有機化合物の光反応におけるダイナミクスやメカニズムの解明には、主に時間分解分光法(パルスレーザー照射によって生成した励起分子、準安定中間体、ラジカルなどの過渡種の吸収や蛍光の時間変化を観測する方法)が用いられる。近年では、レーザーの短パルス化に伴う高い時間分解能(ナノ秒、ピコ秒、フェムト秒など)での光反応の観測だけでなく、定常光では起こらない非線形光学効果(多光子吸収過程やコヒーレント状態)に関する研究にも興味を持たれている。特に、多光子吸収過程(基底状態分子が同時に、または中間状態を経て段階的に複数の光子を吸収する過程)に関しては、従来の1光子吸収では遷移禁制な励起状態への選択的な遷移や S_n からの高効率な光反応の進行などの知見が報告されており、多様な電子状態の利用の観点から精力的に研究がなされている^[1]。

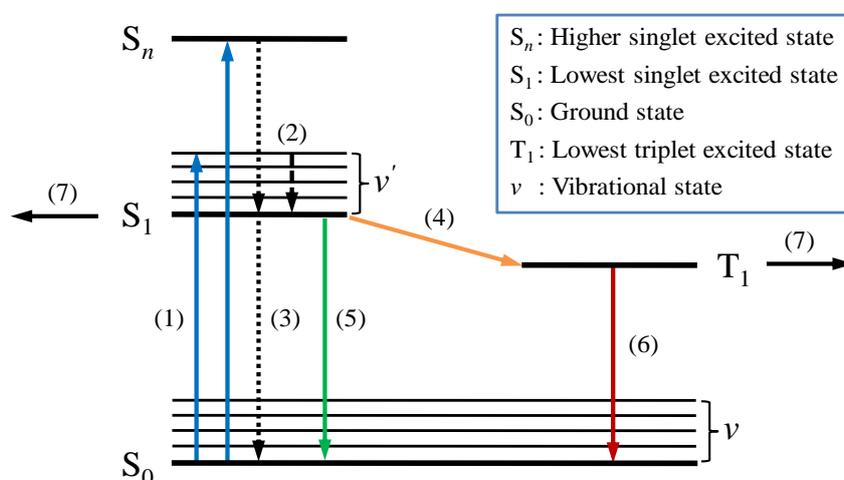


Fig. 1-1. Jablonski energy diagram. (1) photoabsorption, (2) vibrational relaxation, (3) internal conversion, (4) intersystem crossing, (5) fluorescence, (6) phosphorescence, (7) photochemical reaction, respectively.

1.3. シクロデキストリンと光化学

超分子化学(ホスト – ゲスト化学)において、大環状化合物(ホスト)は水素結合、van der Waals 力、クーロン力などの比較的弱い相互作用によって、イオンや有機化合物などのゲストを空孔内(立体的に規制されたナノスケール空間)に包接することが知られている。また、大環状化合物に包接されたゲストは包接化合物または包接錯体と呼ばれる。

大環状化合物の種類は多岐にわたり、クラウンエーテル、カリックスアレーン、ククルビットウリルなどが報告されている。その中で、グルコースが α -1,4 グリコシド結合によって環状に連結したシクロデキストリン(CD, Fig. 1-2)は、ほぼ無毒、かつ安価で大量生産および精製が可能であることから、食品、医療、環境など幅広い分野への応用が検討されている。CD は 1 分子中に含まれるグルコースの数によって区別され、代表的な CD として α -CD (6 量体)、 β -CD (7 量体)、 γ -CD (8 量体)が知られている(Table 1-1)^[2]。また、研究目的に応じて、1 級水酸基や 2 級水酸基を置換した修飾 CD も報告されている。CD の空孔は 2 級水酸基側がやや広がっており、空孔外および空孔内はそれぞれ親水性、疎水性とユニークな性質を示す。そのため、環状分子構造に由来する空孔内の疎水的性質によって CD は難水溶性物質を水溶液へ可溶化する。

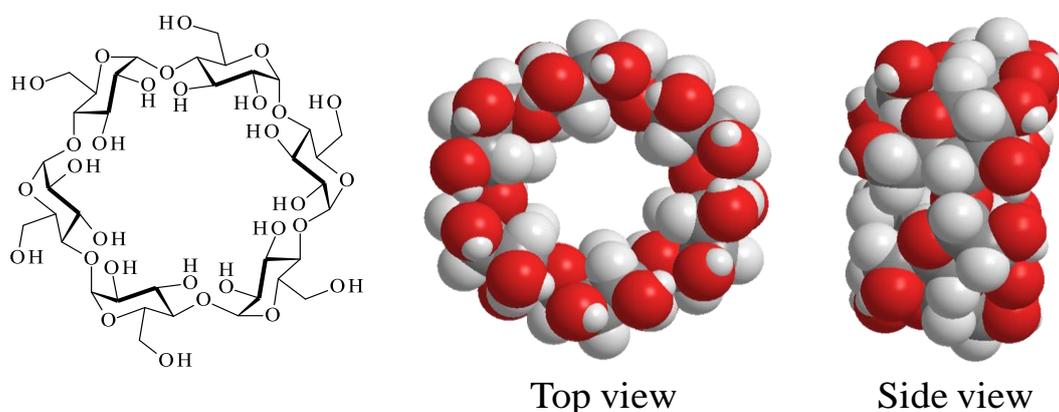


Fig. 1-2. Molecular structure and minimum energy structure of α -cyclodextrin (α -CD).

Table 1-1. Properties of typical CD.

CD	Number of glucose units	Cavity size (Å)	Depth (Å)
α -CD	6	4.5	7.0
β -CD	7	7.0	7.0
γ -CD	8	8.5	7.0

このような性質に加えて、**CD**は有機化合物の外部環境の微視的な変化を誘起し、励起状態の失活過程(光反応)に影響を与えることが報告されている^[3]。具体的な**CD**の包接効果としては、(1)溶媒などの外部環境から隔離する効果、(2)分子間距離を変化させる効果、(3)分子のコンフォメーションを規制する効果などが挙げられる。以下に各効果の報告例を示す。

(1)溶媒などの外部環境からの隔離する効果

ジピリドフェナジン配位子を有するルテニウム錯体($[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$, Fig. 1-3)はDNAへのインターカレーションや非プロトン性有機溶媒中において蛍光を示す。しかしながら、水溶液中ではdppz配位子のN原子と水が水素結合を形成することで、顕著な蛍光クエンチングが生じる。Higgsらはアニオン性リン酸化 β -**CD**を用いてdppz配位子を被覆することで、 $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ の蛍光クエンチングが抑制されることを報告している^[4]。このような**CD**の被覆は有機化合物の光褪色(活性酸素種などによる分子骨格の破壊)の抑制を誘起することも確認されている。Inouyeらは、アルキニルピレンとパーメチル化 α -**CD**との1:2包接錯体をキャッピングした[3]ロタキサンの光耐久性を検討し、パーメチル化 α -**CD**が「防弾ガラス」のように機能することで、励起されたアルキニルピレンからのエネルギー移動によって生じた一重項酸素によるアルキニルピレンの光褪色が抑制されることを見出している^[5]。

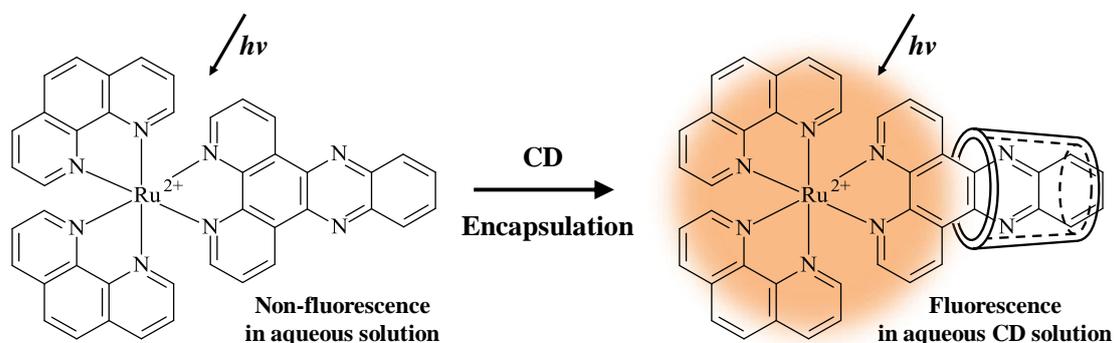


Fig. 1-3. Schematic of the emission of $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ by inclusion effect of **CD**.

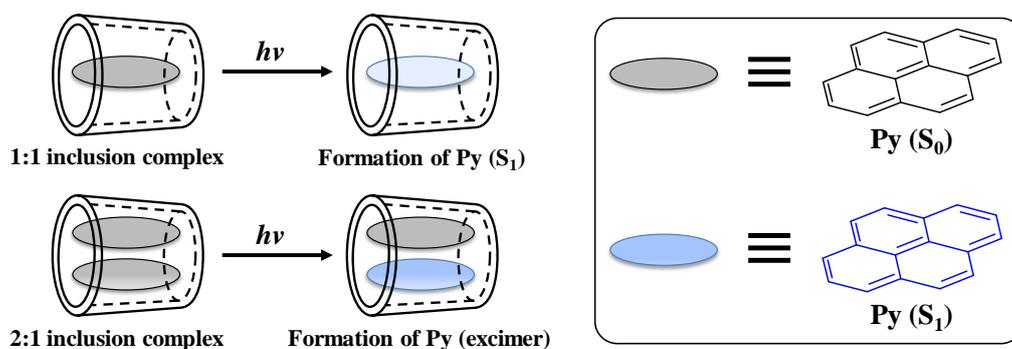


Fig. 1-4. Schematic of the excimer formation of **Py** included in **CD** cavity.

(2)分子間距離を変化させる効果

ピレン(Py, Fig. 1-4)やナフタレンのような多環芳香族炭化水素(PAHs)は、PAHs 同士の分子間距離が十分に短い場合、エキシマー(励起状態分子と基底状態分子との励起錯体)を形成することが知られている。CD はゲストを個々に包接(1:1 包接錯体を形成)するだけでなく、複数のゲストを空孔内へ包接(ゲストと CD との 2:1 や 2:2 包接錯体を形成)することも可能であるため、PAHs は CD 空孔内でエキシマーを形成することが報告されている^[6]。

(3)分子のコンフォメーションを規制する効果

2つの化学種間の可逆的な光異性化反応を示す分子をフォトクロミック分子と呼ぶ。光開閉環反応を示すフォトクロミック分子の1つであるジアリールエテン誘導体(DAE, Fig. 1-5)は、紫外光照射によって開環体から閉環体への光閉環反応が進行する。開環体はエテン部位とアリール基との間のC-C結合の自由回転によって2つのコンフォメーション(アンチパラレルおよびパラレル)が存在し、光閉環反応はアンチパラレルコンフォメーションからのみ進行することが報告されている^[7]。Irie らは CD の空孔内を利用し、DAE のコンフォメーションをアンチパラレル型に規制することで光閉環量子収率($\Phi_{o \rightarrow c}$)が増大することを見出している^[8]。このような CD を用いたコンフォメーションの規制による光反応への影響は、スピロピラン誘導体(SP)においても確認されている。SP の開環異性体であるフォトメロシアンイン(PMC)は、 γ -CD の包接に伴う立体障害によって内部変換($S_1 \rightarrow S_0$)や光閉環反応(PMC \rightarrow SP)が抑制され、 S_1 が長寿命化することが報告されている^[9]。これらの報告例とは異なり、光異性化反応に伴ってフォトクロミック分子が CD 空孔外へ徐放されるケースも確認されている。報告例としては *cis-trans* 異性化反応を示すアゾベンゼン(Azo)が挙げられる。平面構造を有する *trans*-Azo (*t*-Azo)は CD 空孔内への包接が可能である一方で、非平面構造を有する *cis*-Azo (*c*-Azo)においては、立体障害によって CD の空孔外へ徐放されることが報告されている^[10]。

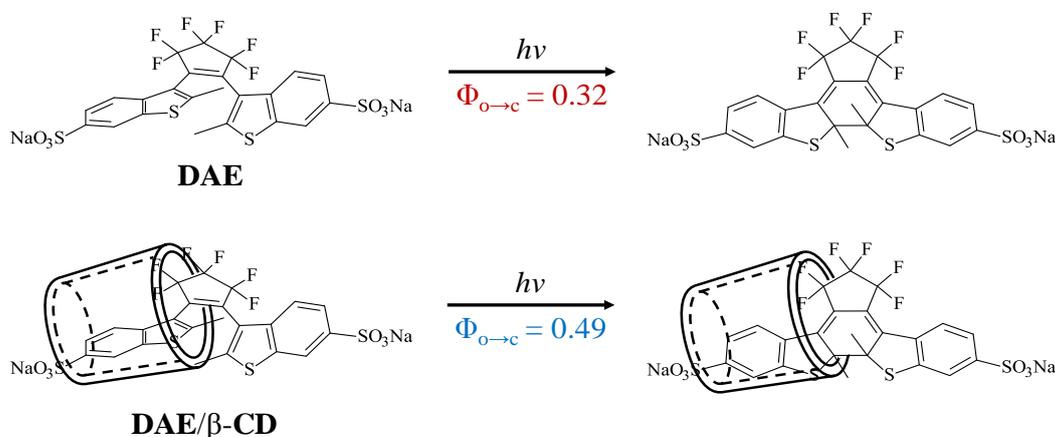


Fig. 1-5. Cyclization reaction of DAE and incorporation complex of DAE with β -CD.

上記のような **CD** の包接効果および **CD** に包接された有機化合物の光反応は有機光エレクトロニクスや光駆動分子マシンへの応用が検討されている。

有機光エレクトロニクスに関する報告例の 1 つとして、分子ワイヤー(オリゴフェニレン(**OP**)やオリゴフェニレンエチニレンなどの π 共役ポリマー)と **CD** からなる被覆型分子ワイヤーが挙げられる。絶縁物として機能する **CD** は、 π 共役ポリマー鎖間の相互作用の軽減に伴う分子ワイヤーの安定性、発光特性、キャリア移動度の向上を誘起することが報告されており、このような観点から被覆型分子ワイヤーは **OLED** の発光材料や分子エレクトロニクスデバイスのナノスケール電極間を繋ぐ配線素子として期待されている^[11]。

別の報告例としては、金(**Au**)電極上における光駆動ロタキサン(長鎖アルキル基を有する **Azo** + フェロセン官能化 β -**CD** + アントラセン-ストッパー)が挙げられる(**Fig. 1-6**)^[12]。この光駆動ロタキサンにおけるフェロセン官能化 β -**CD** は *t*-**Azo** と包接錯体を形成し、*t*-**Azo** の *trans*-to-*cis* 異性化(*c*-**Azo** の形成)に伴ってアルキル鎖上に移動する。これはクロノアンペロメトリー(電流の時間変化)によって確認されており、光駆動ロタキサンへの紫外光照射に伴って、フェロセンから **Au** 電極への電子移動反応の速度定数が 65 s^{-1} から 15 s^{-1} へ減少することが報告されている。すなわち、**Azo** の *cis*-*trans* 異性化に伴うフェロセン官能化 β -**CD** のシャトリングによる光学的情報から電気信号への変換が達成されている。

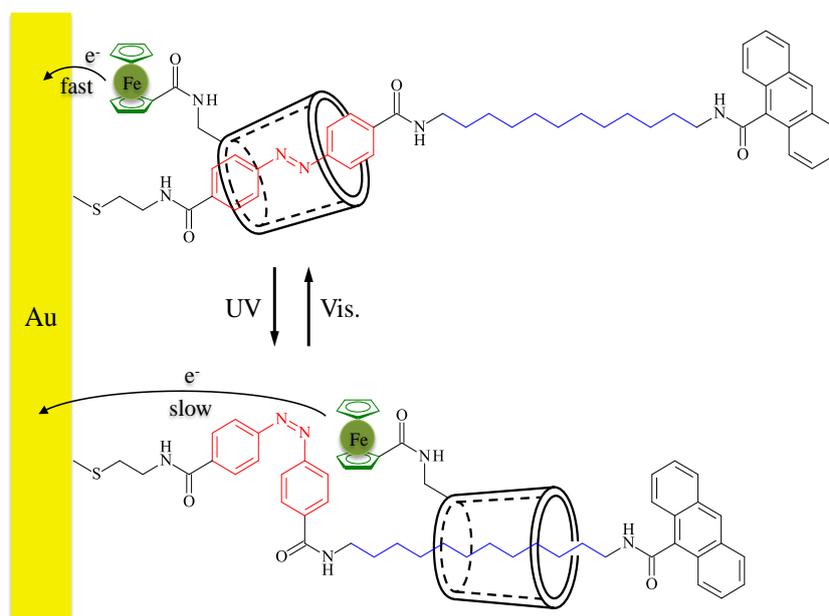


Fig. 1-6. Photoswitchable rotaxane onto gold electrode.

また、**CD** 包接錯体を含む有機光エレクトロニクスデバイスの報告例として、色素増感太陽電池(DSSC, see Appendix)が挙げられる^[13]。Graetzel らは有機色素(**JK-2**)と **CD** との包接錯体(**JK-2/CD**)を光増感色素として含む DSSC を作製し(Fig. 1-7)、二酸化チタン(TiO_2)上における **JK-2** の会合体形成の抑制に起因する変換効率の増大(7.42% \rightarrow 8.65%)を報告している^[13a]。

光駆動分子マシンの報告例としては、**Azo** と **CD** との包接錯体(**Azo/CD**)を用いた光駆動ゲルアクチュエータが挙げられる(Fig. 1-8)^[10b, 14]。Harada らは、**Azo** と **CD** を側鎖に修飾したポリマーからなる超分子ヒドロゲルを作製し、**Azo/CD** の形成および解離による架橋点数の変化に起因するゾル - ゲルスイッチングやゲルの可逆的な膨潤 - 収縮を報告している。また、この知見に基づいて **Azo/CD** を含むゲルアクチュエータを作製し、光刺激による屈曲現象を報告している。

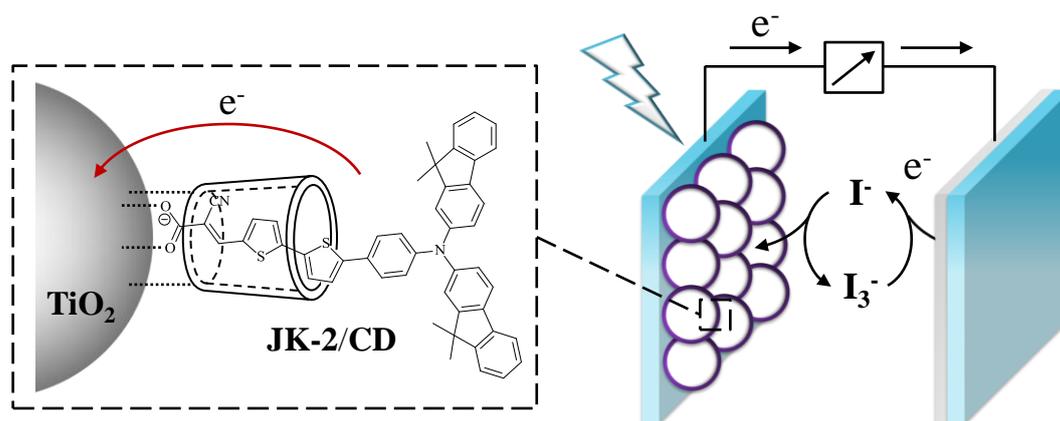


Fig. 1-7. DSSC containing a **JK-2/CD** as photosensitizing dye.

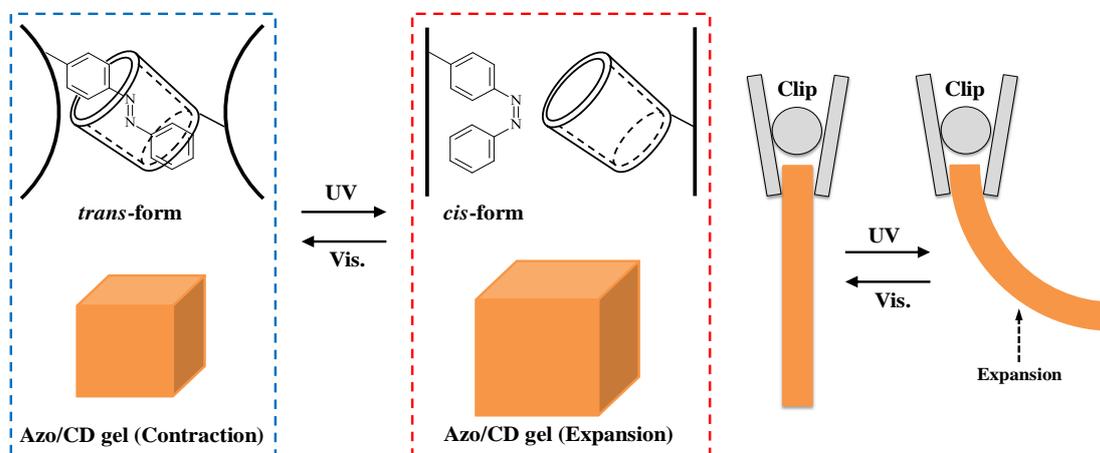


Fig. 1-8. Light-driven gel actuator containing a **Azo/CD**.

このように、**CD**の包接効果および**CD**に包接された有機化合物の光反応は有機光エレクトロニクスデバイスの性能(キャリア生成や移動度)および光駆動分子マシンの機能に大きく影響を与えることが確認されている。したがって、**CD**に包接された有機化合物の光反応ダイナミクスを明らかにすることは、**CD**に包接された有機化合物を含む有機光エレクトロニクスデバイスおよび光駆動分子マシンの高性能化および高機能化に繋がる知見を提供し得る。このような観点に加えて、さらなる高性能化および高機能化のためには、従来の1光子吸収による応答を超えた新しい光応答、すなわち多光子吸収によって応答する有機光エレクトロニクスデバイスや分子マシンの創出が将来的に求められると考えられる。よって、材料となる有機化合物の多光子吸収における**CD**の包接効果や**CD**に包接された有機化合物の多光子吸収過程を経た光反応ダイナミクスの理解は、**CD**に包接された有機化合物を含む有機光エレクトロニクスデバイスおよび光駆動分子マシンのさらなる高性能化および高機能化のための重要な課題であると考えられる。

1.4. 本研究の目的および構成

本論文では、有機光エレクトロニクスデバイスおよび光駆動分子マシンの高性能化および高機能化の観点から **CD** に包接された有機化合物の光反応について述べる。具体的には、ナノ秒パルスレーザーを用いて誘起された光イオン化反応(光キャリア生成)、光プロトン解離反応、光異性化反応について述べる。また、色素増感太陽電池(DSSC)の光電変換(光誘起電子移動反応)について述べる。

第2章ではレーザー光励起による **CD** 包接錯体の光反応について述べる。中でも第1節では、**CD** に包接された **OP (OP/CD)** の2光子イオン化(TPI)を検討し、**OP** の光物性、フェニレン鎖、フェニル基の置換位置の観点から、最も効率的な TPI を示す **OP/CD** を決定した。第2節では、**CD** に包接されたプロトン化フォトメロシアニン(**PMCH/CD**)の光プロトン解離を検討した。

第3章ではマルチレーザー光励起による **CD** 包接錯体の光反応について述べる。その中の第1節では、 β -**CD** に包接された *t*-**Azo** (*t*-**Azo/β-CD**)を対象とした、2色2レーザー光励起による *trans*-to-*cis* 光異性化反応を検討した。また、TPIの観点から、2色2レーザー光励起によって誘起される *trans*-to-*cis* 異性化反応のメカニズムの解明を検討した。第2節では、**CD** に包接された **DAE** を対象とした、3色3レーザー光励起による光イオン化および光開閉環反応の制御を TPI の観点から述べた。

第4章では、**CD** 包接錯体を含む色素増感太陽電池(DSSC)について述べる。第1節では、tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium(II) hexahydrate と carboxymethyl- β -cyclodextrin sodium salt (**CM-β-CD**)と包接錯体を含む DSSC の作製および光電変換を検討した。第2節では、1,3,3-trimethylindolino- β -naphthopyrylospiran (**SPna**)と **CM-β-CD** との包接錯体を含む DSSC の作製および光電変換を検討した。また、**SPna** の光開閉環反応に伴う光電変換の制御を検討した。

第5では各章で得られた知見をまとめ、本論文の結論を述べる。

参考文献

- [1] a) J. Piard, Y. Ishibashi, H. Saito, R. Metivier, K. Nakatani, G. Gavrel, P. Yu, H. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, 234, 57-65; b) H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, C. Okui, Y. Ishibashi, K. Kamada, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 3272-3276; c) H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 17159-17167.
- [2] M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita, S. Watanabe, *Int. J. Photoenergy* **2013**, 2013, Article ID 374180.
- [3] P. Bortolus, G. Grabner, G. Koehler, S. Monti, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 125, 261-268.
- [4] P. L. Higgs, A. W. McKinley, E. M. Tuite, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2016**, 52, 1883-1886.
- [5] M. Inouye, A. Yoshizawa, M. Shibata, Y. Yonenaga, K. Fujimoto, T. Sakata, S. Matsumoto,

- M. Shiro, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1960-1963.
- [6] a) C. Bohne, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4037-4050; b) H. Tang, A. S. M. Sutherland, L. M. Osusky, Y. Li, J. F. Holzwarth, C. Bohne, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 358-369.
- [7] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *114*, 12174-12277.
- [8] a) M. Takeshita, M. Irie, *Chem. Commun.* **1997**, 2265-2266; b) M. Takeshita, N. Kato, S. Kawauchi, T. Imase, J. Watanabe, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9306-9313; c) M. Yamada, M. Takeshita, M. Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **2000**, *345*, 107-112.
- [9] V. Dryza, E. J. Bieske, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14076-14084.
- [10] a) H. Yamaguchi, Y. Kobayashi, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, A. Harada, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1617; b) Y. Takashima, S. Hatanaka, M. Otsubo, M. Nakahata, T. Kakuta, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 2280.
- [11] a) H. Masai, T. Fujihara, Y. Tsuji, J. Terao, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 15073-15079; b) F. E. Oddy, S. Brovelli, M. T. Stone, E. J. F. Klotz, F. Cacialli, H. L. Anderson, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2846-2852; c) F. Cacialli, J. S. Wilson, J. J. Michels, C. Daniel, C. Silva, R. H. Friend, N. Severin, P. Samori, J. P. Rabe, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, H. L. Anderson, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 160-164.
- [12] A. Credi, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 157-169.
- [13] a) H. Choi, S. O. Kang, J. Ko, G. Gao, H. S. Kang, M.-S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5938-5941; b) M. Freitag, E. Galoppini, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2482-2494; c) H.-K. Song, J. Yoon, J. Won, H. Kim, M. S. Yeom, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13*, 5136-5141; d) J. A. Bonacin, S. H. Toma, J. N. Freitas, A. F. Nogueira, H. E. Toma, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 35-38; e) S. Park, H. Kim, S. Jang, J. Won, *J. Photochem. Photobiol., A* **2014**, *283*, 17-21; f) N. i. Saleh, S. Al-Trawneh, H. Al-Dmour, S. Al-Taweel, J. P. Graham, *J. Fluoresc.* **2015**, *25*, 59-68.
- [14] a) H. Yamaguchi, Y. Kobayashi, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, A. Harada, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1617; b) S. Tamesue, Y. Takashima, H. Yamaguchi, S. Shinkai, A. Harada, *Kobunshi Ronbunshu* **2011**, *68*, 669-678.

第2章 レーザー光励起によるシクロデキストリン包接錯体の光反応

2.1. オリゴフェニレン/シクロデキストリンの2光子イオン化

2.1.1. 緒言

有機エレクトロニクスにおいて、 π 共役ポリマーは有機半導体や発光層として用いられている有機材料である。しばしば π 共役ポリマーは分子ワイヤーと呼称され、分子エレクトロニクスデバイスのナノスケール電極間を繋ぐ配線素子としても応用されている^[1]。特に、シクロデキストリン(CD)によって被覆された分子ワイヤー(被覆型分子ワイヤー)は、 π 共役ポリマー鎖間の相互作用の軽減に伴って優れた安定性、発光特性、キャリア移動度を示すことが見出されていることから、次世代の単一分子エレクトロニクスデバイスとして期待されている^[2]。

ベンゼン環同士が単結合で連結したオリゴフェニレン(OP)は有機エレクトロニクス材料の骨格を担う π 共役ポリマーの1つであり、有機系太陽電池や単一分子ダイオードのドナー、被覆型分子ワイヤーの部分構造などへ用いられている^[1, 2c, 3]。また、CD との包接錯体形成に関する研究もなされており、OP と CD との包接錯体(OP/CD)における会合定数や化学量論比などが報告されている^[4]。しかしながら、OP/CD の光反応に関する報告例は少なく、中でも光イオン化反応に関する理解は十分に得られていない。OP の光イオン化反応における CD の影響や効率的に光イオン化(光キャリアを生成)する OP/CD の構造が明らかとなれば、効率的にキャリアを生成する材料として、OP/CD を有機系太陽電池や単一分子ダイオードのドナー、被覆型分子ワイヤーの部分構造へ応用できる可能性が開けると期待される。また、有機化合物と CD との包接錯体の光イオン化ダイナミクスに関する基礎的理解の観点からも重要な知見が得られると考えられる。

そこで、本節では OP の中からビフェニル(BP)、*p*-ターフェニル(*p*-TP)、*p*-クォーターフェニル(*p*-QP)、*m*-ターフェニル(*m*-TP)、*o*-ターフェニル(*o*-TP)を選定し(Fig. 2-1-1)、CD 水溶液中における光イオン化を検討した。OP/CD を光イオン化する方法としては、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシスによる2光子イオン化(TPI, see Appendix)を用いた。レーザー光照射によって生じた水和電子(e^-_{aq})の過渡吸収($\Delta Abs.$)値から OP/CD のイオン化量子収率(Φ_{ion} , see Appendix)を算出し、OP の光物性、フェニレン鎖、フェニル基の置換位置の観点から、最も効率的な光イオン化反応を示す OP/CD を決定した。

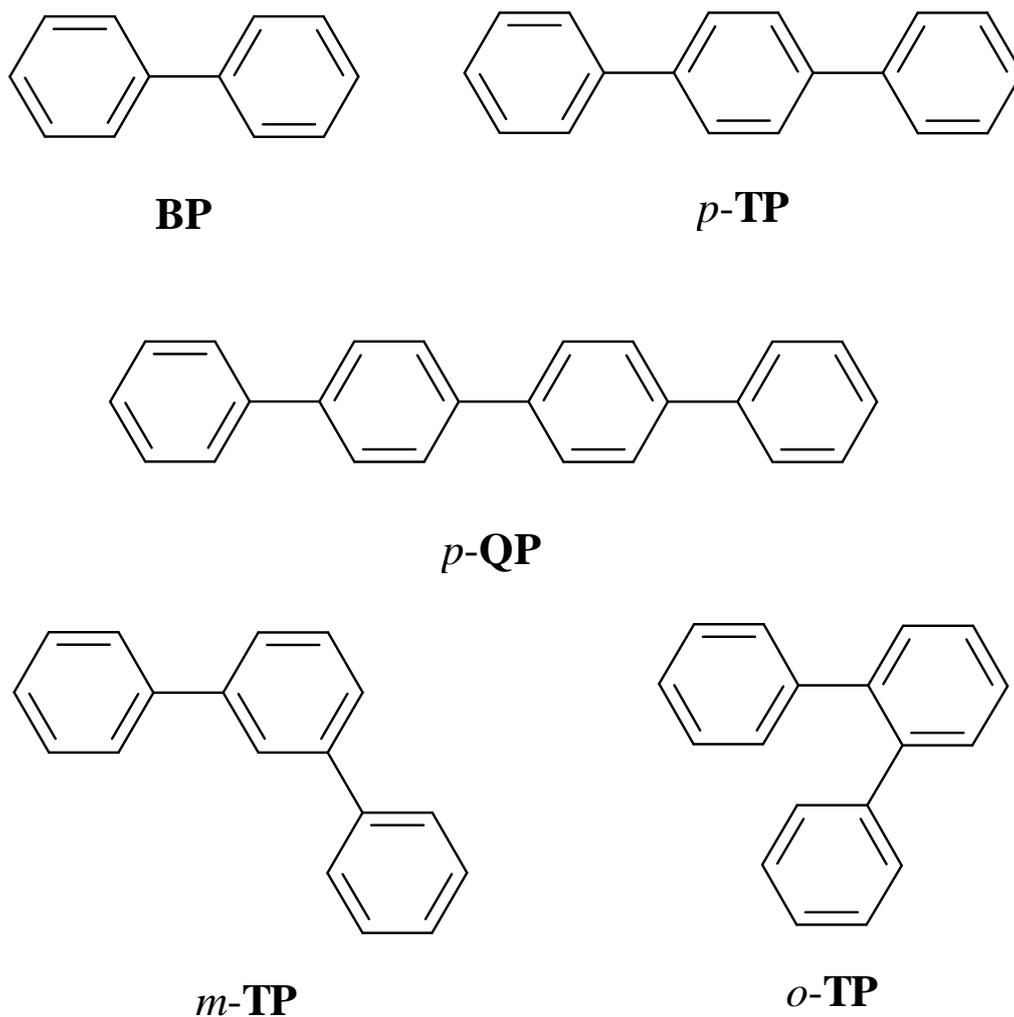


Fig. 2-1-1. Molecular structures of biphenyl (**BP**), *p*-terphenyl (*p*-**TP**), *p*-quaterphenyl (*p*-**QP**), *m*-terphenyl (*m*-**TP**), and *o*-terphenyl (*o*-**TP**).

2.1.2. オリゴフェニレン/シクロデキストリンの調製

水(18.2 M Ω cm)とアセトニトリルとの混合溶媒(H₂O/CH₃CN, 9:1 v/v)中で **OP** と **CD** (α -**CD**, β -**CD**, γ -**CD**)との包接錯体(**OP/CD**)を調製した。**BP**、*p*-**TP**、*p*-**QP**、*m*-**TP**、*o*-**TP**の濃度はそれぞれ 1.7×10^{-5} M、 5.8×10^{-6} M、 6.5×10^{-6} M、 7.8×10^{-6} M、 1.8×10^{-5} Mとした。**CD**の濃度は 1.0×10^{-2} Mとした。¹H NMR測定(400-MHz spectrometer; JEOL, Datum JNM-ATUM)の際は、重水と重アセトニトリルとの混合溶媒(D₂O/CD₃CN, 9:1 v/v)中で **OP/CD**を調製した。ここで、**OP**および**CD**の濃度は上記と同様とした。**BP**、*p*-**TP**、*p*-**QP**は東京化成工業株式会社、*m*-**TP**および*o*-**TP**はシグマアルドリッチから入手した。

2.1.3. 最安定化構造および¹H NMR スペクトル

CDの空孔サイズによるOPの光イオン化への影響を明確にするために、分子力学法MM2 (Cambridgesoft Chem3D)のMinimize Energyを用いて、OPがCDの空孔内に最も深く包接された最安定化構造を算出した。Fig. 2-1-2にOP/ α -CDの最安定化構造を示す。ここで、BP、*p*-TP、*p*-QPの長軸(4位の水素原子間の長さ)はそれぞれ9.4 Å、12.5 Å、18.2 Åであり、短軸(3位および5位の水素原子間の長さ)は全て4.4 Åである。また、 α -CD、 β -CD、 γ -CDの空孔サイズはそれぞれ4.5 Å、7.0 Å、8.5 Åである^[5]。BP/CDの計算結果では、全てのCDにおいて、BPが空孔内の中心まで包接されることが示唆された。*p*-TP/CDの計算結果では、*p*-TPの1つ目のフェニル基および中心のベンゼン環の約半分が空孔内に包接され、その一方で、片方のフェニル基が溶媒に露出していることが確認された。この結果に対応して、*p*-QP/CDの計算結果では、*p*-TP/CDよりベンゼン環が1つ多く溶媒に露出していることが確認された。

同様に、*p*-TPの位置異性体である*m*-TPおよび*o*-TPの最安定化構造も算出した。*m*-TPおよび*o*-TPの2つのフェニル基の間の長さはそれぞれ11.0 Å(4位の水素原子間の長さ)、7.8 Å(3位の水素原子間の長さ)と算出された。*m*-TP/ α -CDおよび*m*-TP/ β -CDの計算結果では、1つ目のフェニル基が空孔内に包接され、*m*-TP/ γ -CDの計算結果では、*m*-TPが空孔内の中心まで包接されることが示唆された。*m*-TPとは対照的に、フェニル基同士の立体反発が生じる*o*-TPでは、中心のベンゼン環がCDの空孔内へ包接されることが示唆された。

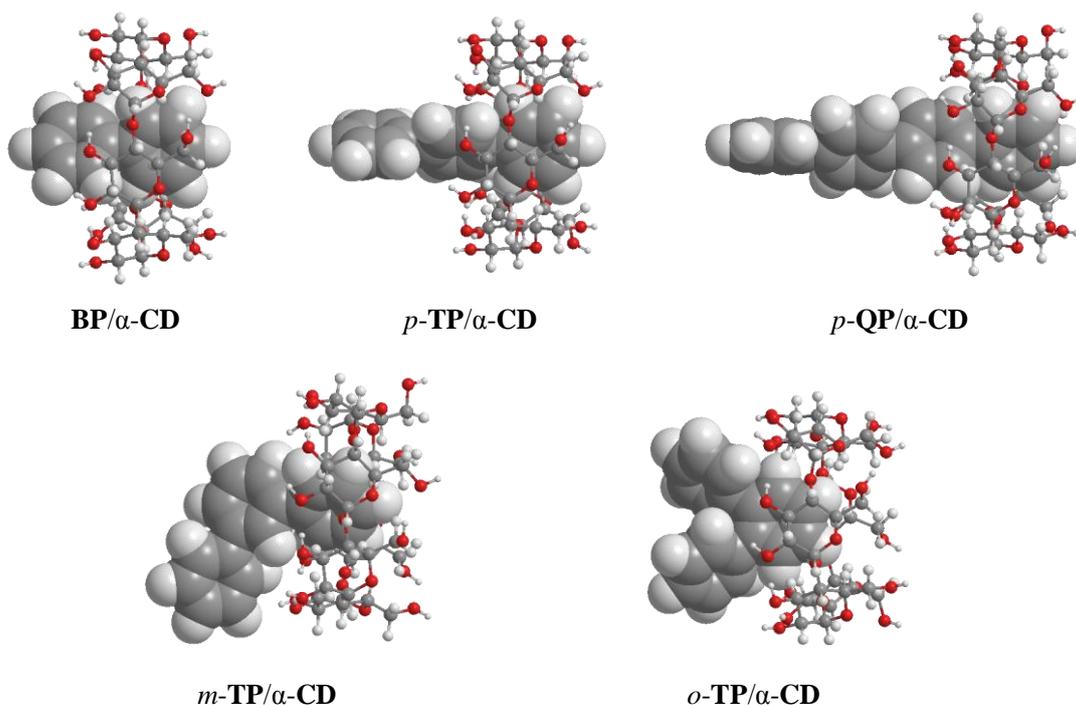


Fig. 2-1-2. Minimum energy structures of inclusion complexes between OP (space-filling) and α -CD (ball-and-stick) calculated by using MM2.

続いて、**OP/CD** の 1:2 包接錯体の最安定化構造を算出した。Fig. 2-1-3 には α -**CD** 包接錯体の計算結果を示す。全ての **CD** において、**BP** および *p*-**TP** は、ほぼ全体的に包接されることが示唆された。一方、*p*-**QP** の計算結果では、2 つ目および 3 つ目のベンゼン環の約半分が溶媒へ露出することが確認された。*m*-**TP/** α -**CD** および *m*-**TP/** β -**CD** の計算結果では、中心のベンゼン環が溶媒へ露出することが確認された。一方、*m*-**TP/** γ -**CD** では、ほぼ全体的に包接されることが示唆された。*o*-**TP** はフェニル基の立体反発によって 1:2 包接錯体の形成が困難であると示唆された。

次に、**OP/CD** 形成の根拠として、 ^1H NMR スペクトル測定を行った。Fig. 2-1-4 に $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) 中における α -**CD** の ^1H NMR スペクトルを示す (black line)。5.0 ppm および 3.8 ppm 付近のピークはそれぞれグルコース単位の 1 位および 2-6 位のプロトンに帰属している。ここで、**BP** の添加に伴う 5.0 ppm 付近のピークのわずかな高磁場シフトが確認された (left inset in Fig. 2-1-4)。この結果は全ての **OP/CD** において確認された (Table 2-1-1)。Kanda らは α -**CD** 誘導体と *p*-ニトロフェノールとの包接錯体の NMR 測定を検討し、包接錯体形成時にグルコース単位のプロトンに帰属するピークが高磁場シフトすることを報告している^[6]。また、この高磁場シフトは *p*-ニトロフェノールの芳香環の環電流効果に起因していることが報告されている^[7]。これらの結果および報告より、**OP/CD** の形成が確認された。

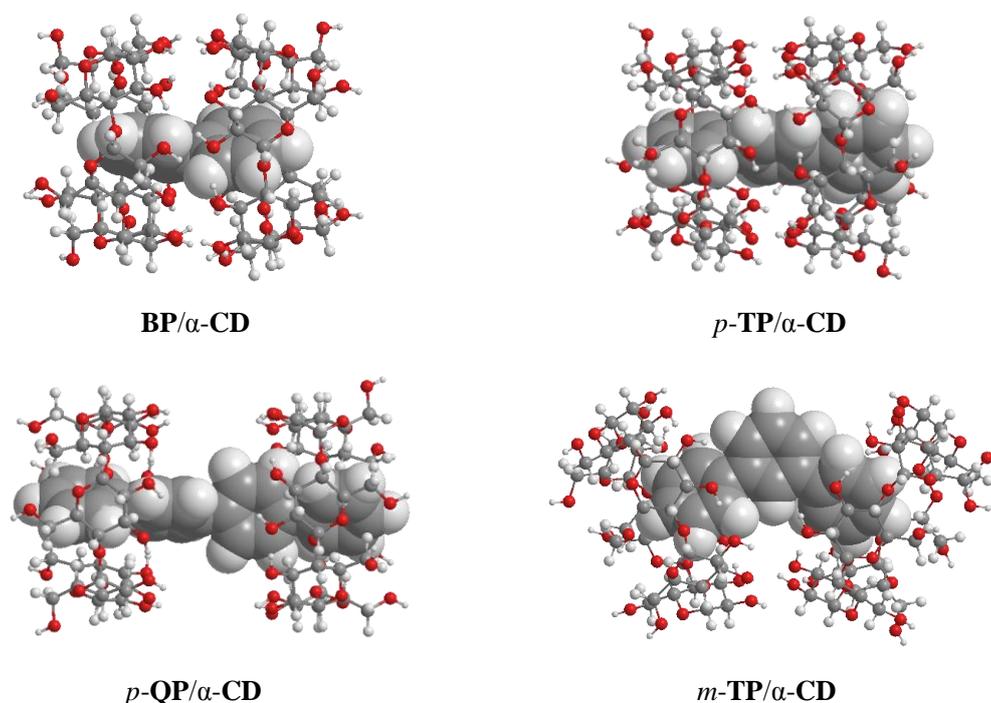


Fig. 2-1-3. Minimum energy structures of 1:2 inclusion complexes between **OP** (space-filling) and α -**CD** (ball-and-stick) calculated using MM2.

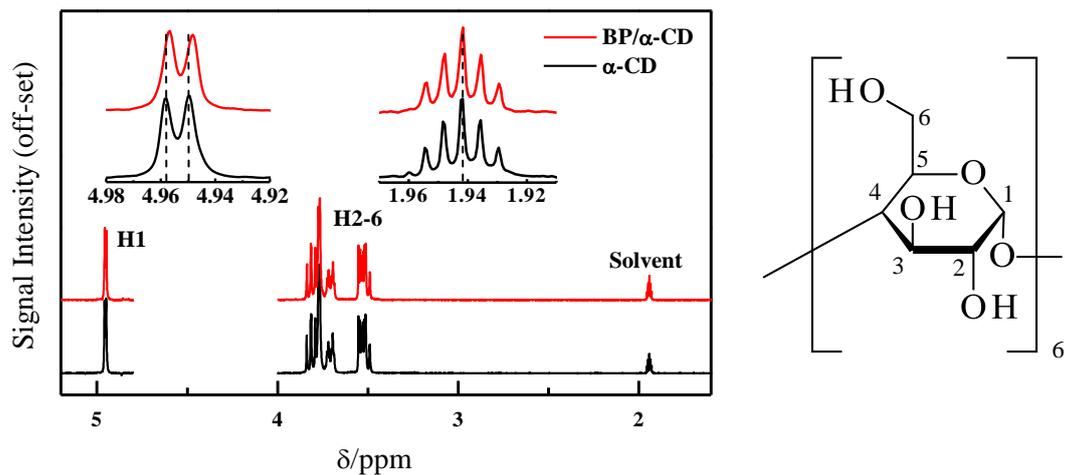


Fig. 2-1-4. Left) ^1H NMR spectra (400 MHz, 25 °C) of $\alpha\text{-CD}$ (1.0×10^{-2} M) in the absence (black line) and presence (red line) of **BP** (1.7×10^{-5} M) in $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v). Insets are expansions showing the peaks at around 5.0 ppm (left) and 2.0 ppm (right). Right) Molecular structure of $\alpha\text{-CD}$.

Table 2-1-1. Shift amount ($\Delta\delta$) of ^1H NMR spectra of glucose at position 1.

OP	$\Delta\delta$ (10^{-3} ppm)		
	$\alpha\text{-CD}$	$\beta\text{-CD}$	$\gamma\text{-CD}$
BP	1.4 ± 0.2	1.0 ± 0.3	1.2 ± 0.3
<i>p</i> - TP	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.3	1.3 ± 0.4
<i>p</i> - QP	0.8 ± 0.2	1.2 ± 0.4	1.7 ± 0.3
<i>m</i> - TP	1.2 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.5 ± 0.1
<i>o</i> - TP	0.8 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.5

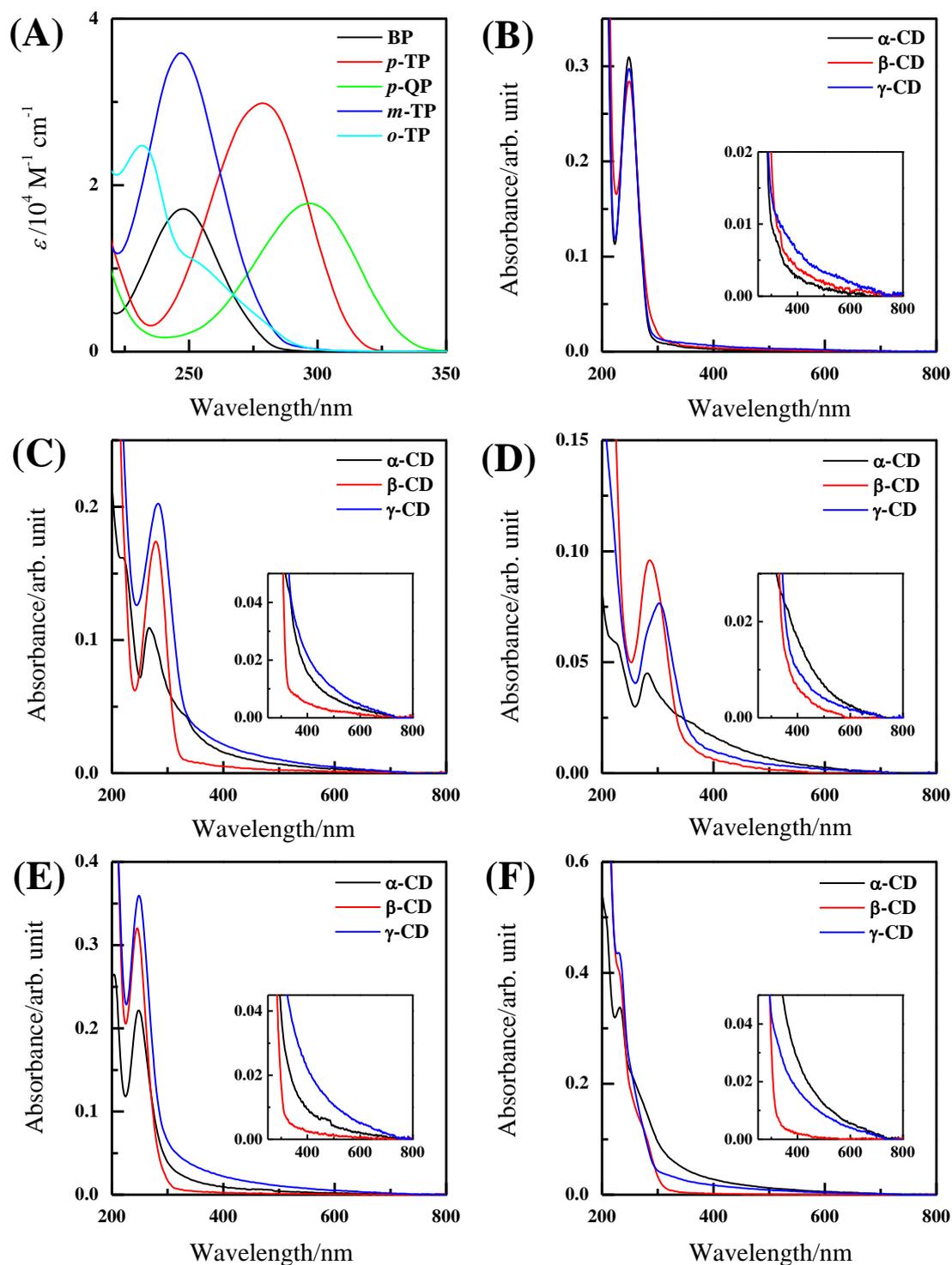


Fig. 2-1-5. (A) UV-visible absorption spectra of **OP** in CH_3CN . (B - F) UV-visible absorption spectra of **OP/CD** in $\text{H}_2\text{O/CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v). (B) **BP**, (C) *p*-**TP**, (D) *p*-**QP**, (E) *m*-**TP**, and (F) *o*-**TP**. Insets show the enlarged image of UV-visible absorption spectra between 250 and 800 nm.

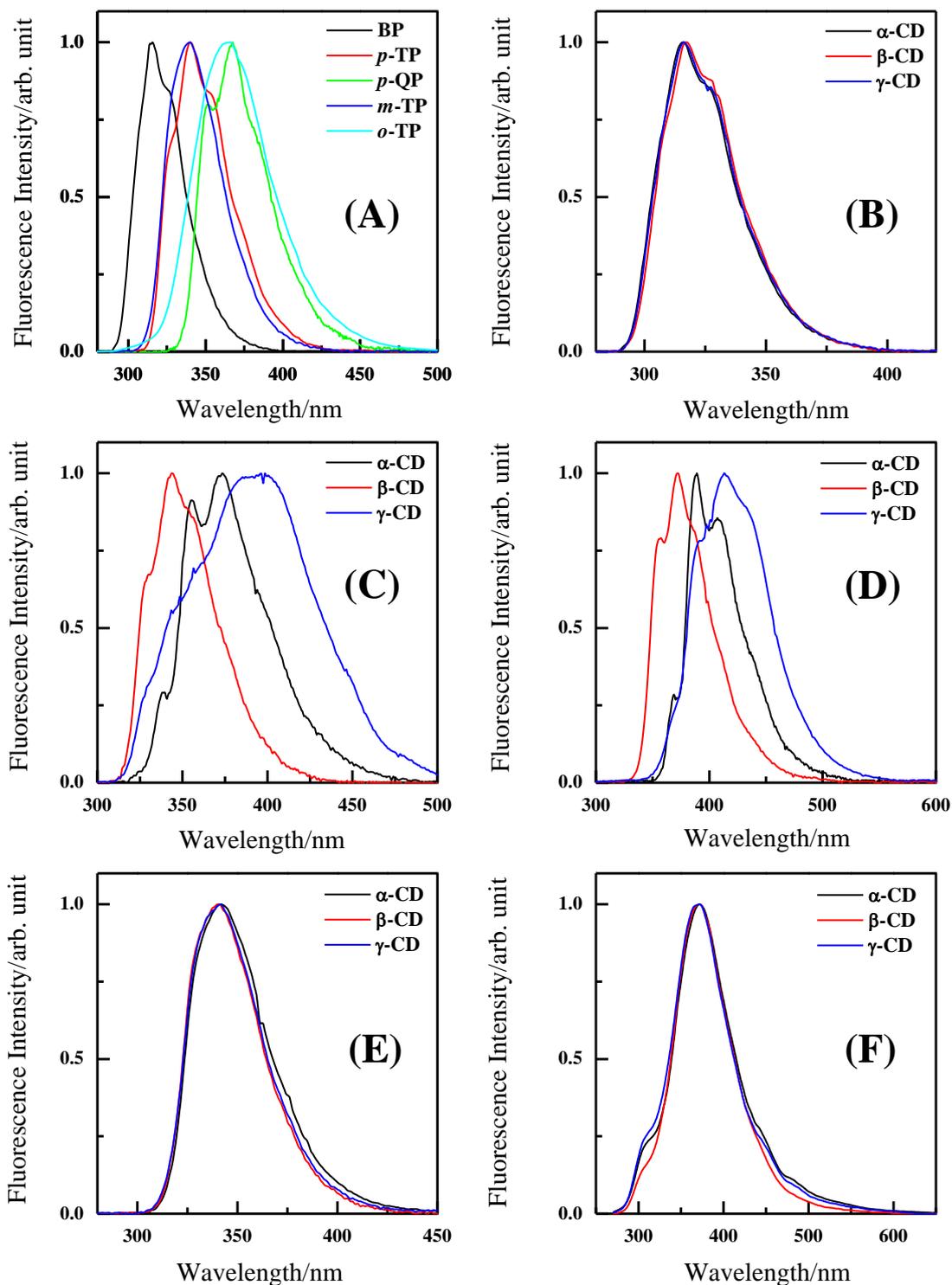


Fig. 2-1-6. (A) Normalized fluorescence spectra of **OP** in CH₃CN under 266-nm excitation. (B - F) Normalized fluorescence spectra of **OP/CD** in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v) under 266-nm excitation. (B) **BP**, (C) **p-TP**, (D) **p-QP**, (E) **m-TP**, and (F) **o-TP**.

2.1.4. 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

Fig. 2-1-5 に **OP** および **OP/CD** の吸収スペクトルを示す。 CH_3CN 中における **OP** の吸収帯は紫外光領域に観測された。一方で、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) 中における **OP/CD** は可視光領域にテールを有するブロードな吸収スペクトルを示した。この結果は ^1H NMR スペクトルより確認された **OP/CD** の形成を支持している。

続いて、266 nm 励起下における **OP** および **OP/CD** の蛍光スペクトルを測定した (Fig. 2-1-6)。**OP** の蛍光極大波長 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$) は 315 – 365 nm 付近に観測された。ここで、266 nm 励起下における **BP/CD**、**m-TP/CD**、**o-TP/CD** の蛍光スペクトルは CH_3CN 中で観測された蛍光スペクトルとほぼ同様なスペクトル形状を示した。一方で、**p-TP** および **p-QP** の蛍光スペクトルは $\alpha\text{-CD}$ または $\gamma\text{-CD}$ の添加によって変化し、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$ が長波長側に観測された (Table 2-1-2)。Pistolis によって、**p-TP** と $\gamma\text{-CD}$ との 2:2 包接錯体形成に起因する **p-TP** のデュアルエキシマー発光が見出されていることから¹⁸¹、 $\gamma\text{-CD}$ の添加による **p-TP** および **p-QP** の蛍光スペクトルの変化は、空孔内でのエキシマー形成に起因していることが明らかとなった。一方、 $\alpha\text{-CD}$ の空孔サイズは $\gamma\text{-CD}$ と比較して小さいため、空孔内でのエキシマー形成は困難であると考えられる。そのため、 $\alpha\text{-CD}$ 水溶液中における **p-TP** および **p-QP** の蛍光スペクトルの変化は、1:2 包接錯体の形成による分子構造のねじれや空孔外へ露出したフェニル部位同士で形成されるエキシマーライクな構造に起因している可能性が示唆された。

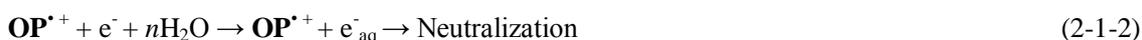
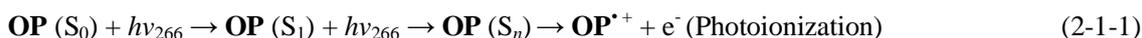
Table 2-1-2. Maximum fluorescence peaks ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$), singlet excitation energies (E_{S1}), and ionization potentials (IP) of **OP/CD** in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

OP/CD	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$ (nm)	E_{S1} (eV)	IP (eV)
BP/α-, β-, and γ-CD	316	3.9	6.6
p-TP/α-CD	374	3.3	6.3
p-TP/β-CD	344	3.6	6.3
p-TP/γ-CD	396	3.1	6.3
p-QP/α-CD	389	3.2	6.3
p-QP/β-CD	373	3.3	6.3
p-QP/γ-CD	416	3.0	6.3
m-TP/α-, β-, and γ-CD	340	3.6	6.3
o-TP/α-, β-, and γ-CD	368	3.4	6.5

2.1.5. オリゴフェニレン/シクロデキストリンの2光子イオン化

OP/CDに266-nmレーザー光を照射した結果、ナノ秒オーダーの速い減衰とマイクロ秒オーダーの遅い減衰を示す $\Delta\text{Abs.}$ が720 nmに観測された(Fig. 2-1-7)。この $\Delta\text{Abs.}$ は、 CH_3CN 中における**OP** (*p*-**TP**、*p*-**QP**、*m*-**TP**、*o*-**TP**)では確認されなかった^[9]。 e^-_{aq} は720 nm付近に吸収極大波長を有することが報告されていることから、720 nmに観測された $\Delta\text{Abs.}$ は e^-_{aq} の形成に起因していると示唆された^[5, 10]。また、 CH_3CN 中における**BP**に266-nmレーザー光を照射した結果、**BP**のラジカルカチオンに帰属すると考えられる $\Delta\text{Abs.}$ が720 nmに確認された(data not shown)。これらの結果は、レーザーフラッシュ内で**OP**のラジカルカチオン(OP^{*+})と e^-_{aq} が生成していること、すなわち**OP**の光イオン化を示している。ここで、 e^-_{aq} はマイクロ秒オーダーの寿命を有することが報告されていることから^[10a]、ナノ秒オーダーの速い減衰は**OP**の励起三重項状態の吸収に起因していると示唆された^[10b]。

エネルギー的に**OP**の光イオン化が可能であるか確認するために、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$ およびサイクリックボルタンメトリー測定(see Appendix)より、それぞれ励起一重項状態(S_1)のエネルギー(E_{S_1})およびイオン化ポテンシャル(IP)を算出した(Table 2-1-2)。**OP**のIPは266 nm光の1光子のエネルギー(4.7 eV)よりも高く、**OP**の光イオン化にはエネルギー的に2光子以上が関与していることが確認された。すなわち、基底状態(S_0)から S_1 への遷移($S_0 \rightarrow S_1$ 遷移)および S_1 から高励起状態(S_n)への遷移($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移)を経たTPIであると考えられる(eqs. 2-1-1 and 2-1-2 and Fig. 2-1-8)。



この根拠として、 $\Delta\text{Abs.}$ のレーザー強度(I)依存性を確認した(Insets in Fig. 2-1-7)。720 nmに観測された $\Delta\text{Abs.}$ 値($\Delta\text{Abs.}_{720}$)は266 nmレーザー光の強度(I_{266})とともに増大し、 $\log(\Delta\text{Abs.}_{720})$ に対する $\log(I_{266})$ のプロットより得られた傾きは約2を示した。この結果より、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移および $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を経た**OP**のTPIが明らかとなった。

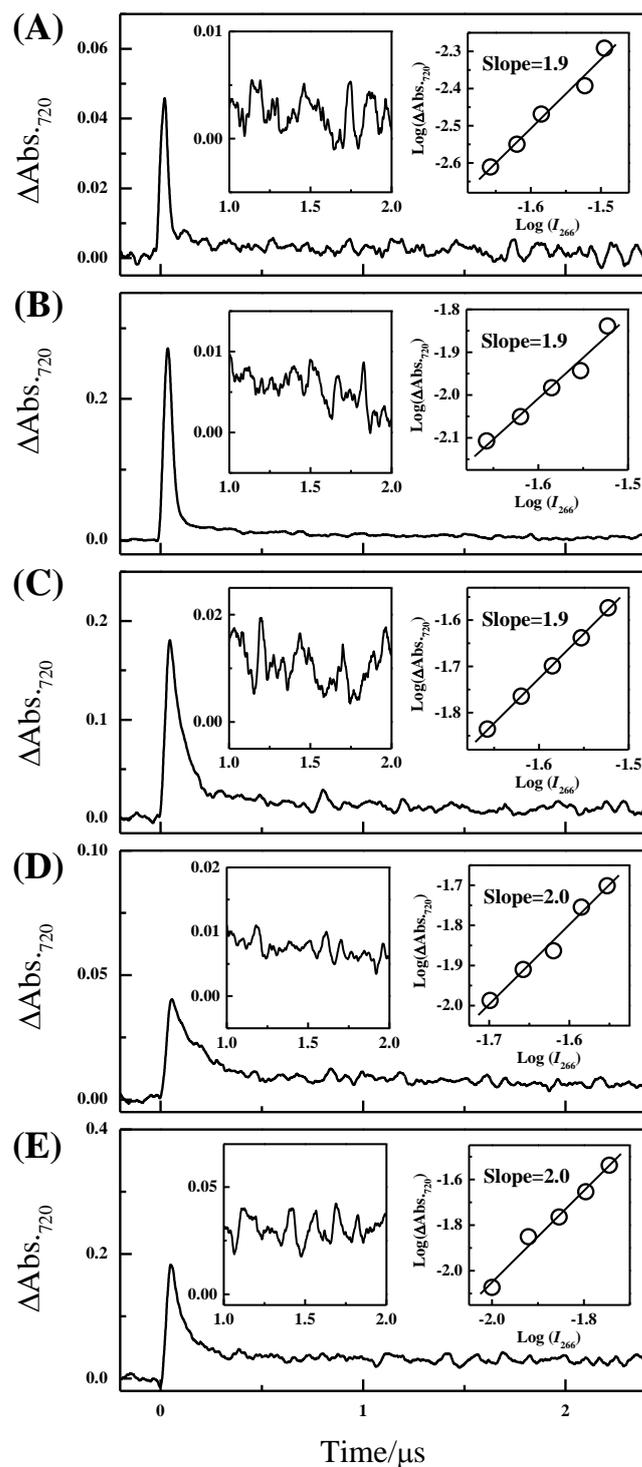


Fig. 2-1-7. Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ of **OP/** α -CD observed at 720 nm after a 5-ns laser flash at 266-nm. Intensity I is 20 mJ pulse^{-1} (fluence = $640 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$). (A) **BP**, (B) *p*-**TP**, (C) *p*-**QP**, (D) *m*-**TP**, and (E) *o*-**TP**. The insets show enlarged images of (left) $\Delta\text{Abs.}$ between 1 and 2 μs and (right) plot of $\text{log}(\Delta\text{Abs.}_{720})$ against $\text{log}(I_{266})$ for **OP/** α -CD in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{N}$ (9:1 v/v).

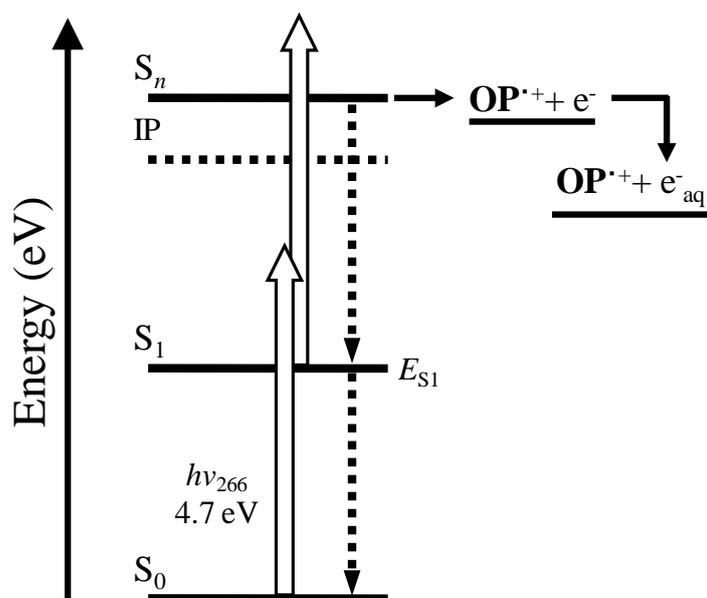


Fig. 2-1-8. Energy level diagram of **OP** showing states involved in TPI using laser at 266 nm. White and dashed arrows show the photoabsorption and energy dissipation, respectively.

Table 2-1-3. Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and fluorescence lifetimes (τ) of **OP** (**BP**, *p*-**TP**, and *p*-**QP**) in the presence of **CD** in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

CD	BP		<i>p</i> - TP		<i>p</i> - QP	
	Φ_{ion} (%)	τ_{av} (ns)	Φ_{ion} (%)	τ_{av} (ns)	Φ_{ion} (%)	τ_{av} (ns)
α - CD	0.5 ± 0.1	2.9	7.4 ± 0.5	1.1	5.6 ± 0.5	2.9
β - CD	0.8 ± 0.1	5.2	32.9 ± 0.9	1.1	5.7 ± 0.5	3.1
γ - CD	1.6 ± 0.1	9.2	13.2 ± 0.5	9.2	10.3 ± 0.9	5.9

2.1.6. オリゴフェニレンの2光子イオン化におけるフェニレン鎖の影響

Table 2-1-3 に **BP/CD**、**p-TP/CD**、**p-QP/CD** の Φ_{ion} および S_1 の平均寿命(τ_{av})を示す。また、以下に **BP/CD**、**p-TP/CD**、**p-QP/CD** の TPI の考察を述べる。

BP/CD の TPI

BP/α-CD、**BP/β-CD**、**BP/γ-CD** の τ_{av} はそれぞれ 2.9 ns、5.2 ns、9.2 ns と得られ、**CD** 空孔サイズの差異による S_1 の長寿命化が確認された。これは、**CD** 空孔内に **BP** が深く包接されることで、酸素消光や内部変換($S_1 \rightarrow S_0$)が抑制されているためと考えられる^[11]。また、この時の Φ_{ion} はそれぞれ $0.5 \pm 0.1\%$ 、 $0.8 \pm 0.1\%$ 、 $1.6 \pm 0.1\%$ と算出され、 τ_{av} とともに増大することが確認された。よって、**BP/CD** の TPI は τ に依存することが明らかとなった。

p-TP/CD の TPI

p-TP/α-CD、**p-TP/β-CD**、**p-TP/γ-CD** の Φ_{ion} はそれぞれ $7.4 \pm 0.5\%$ 、 $32.9 \pm 0.9\%$ 、 $13.2 \pm 0.5\%$ 、 τ_{av} は 1.1 ns、1.1 ns、9.2 ns と得られ、**p-TP/β-CD** が最も効率的な TPI を示した。ここで、**p-TP/α-CD** と **p-TP/β-CD** の τ_{av} は同様な値を示したにも関わらず、 Φ_{ion} に顕著な差異が確認された。この結果は包接錯体の構造に起因する溶媒和の影響の差異によるものと考えられる。この根拠として、**p-TP** の TPI における **CD** の濃度効果を検討した。**p-TP/α-CD** の Φ_{ion} は、**α-CD** 濃度の減少($1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)によって $7.4 \pm 0.5\%$ から $45.8 \pm 1.5\%$ へ顕著に増大した。ここで、**p-TP** の τ_{av} の変化は確認されなかった。これらの結果は、**p-TP/α-CD** の 1:2 包接錯体の濃度の減少(溶媒へ露出するフェニル部位の増大)によって溶媒和の影響を受けやすくなったことを示している。すなわち、TPI によって生成した **p-TP** のラジカルカチオンが溶媒和の影響を受けやすくなることで、ジェミネートイオン再結合が抑制されていることを示している。このような結果は **p-TP/β-CD** においても確認された。しかし、**p-TP/α-CD** と同等な Φ_{ion} の増大は確認されなかった($32.9 \pm 0.9\% \rightarrow 54.1 \pm 4.8\%$)。これは、**p-TP/β-CD** の大部分が 1:1 包接錯体を形成しているためと考えられる。これらの結果より、**p-TP/α-CD** と **p-TP/β-CD** の Φ_{ion} の差異は包接錯体の構造に起因する溶媒和の影響の差異によるものと示唆された。

次に、**p-TP/β-CD** と **p-TP/γ-CD** の TPI を比較した。**p-TP/γ-CD** は **p-TP/β-CD** と比較して長い τ_{av} を示したにも関わらず、低い Φ_{ion} を示すことが確認された。**γ-CD** 水溶液中における **p-TP** はエキシマーを形成することが確認されていることから(Fig. 2-1-6)、 Φ_{ion} の減少はエキシマー形成によって S_1 の濃度が減少し、2光子目の吸収($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移)が起こりにくくなったためと示唆された。以上の結果より、**p-TP/CD** の TPI は溶媒和の影響およびエキシマー形成の抑制によって促進することが明らかとなった。

p-QP/CD の TPI

p-QP/ α -CD、*p*-QP/ β -CD、*p*-QP/ γ -CD の Φ_{ion} はそれぞれ $5.6 \pm 0.5\%$ 、 $5.7 \pm 0.5\%$ 、 $10.3 \pm 0.9\%$ と算出された。*p*-TP/ γ -CD と同様に、*p*-QP/ γ -CD はエキシマーを形成することが確認されている(Fig. 2-1-6)。しかし、*p*-TP とは異なり、エキシマー形成に起因する Φ_{ion} の減少は確認されなかった。これは、エキシマー形成の影響と比較して溶媒和の寄与が大きいためと示唆された。また、 α -CD、 β -CD、 γ -CD 水溶液中における *p*-QP の τ_{av} が 2.9 ns、3.1 ns、5.9 ns と得られたことから、*p*-QP/CD の TPI は τ に依存する可能性が示唆された。

次に、フェニレン鎖の観点から、BP/CD、*p*-TP/CD、*p*-QP/CD の TPI を比較した(Fig. 2-1-9)。フェニレン鎖が最も短い BP/CD は OP/CD の中で最も低い Φ_{ion} を示した。MM2 の計算結果より、全ての CD において、BP は空孔内の中心まで包接されることが示唆されている(Figs. 2-1-2 and 2-1-3)。また、BP/ α -CD は 1:2 包接錯体を形成することが報告されている^[4]。これらの結果および報告より、BP/CD が低い Φ_{ion} を示した要因は溶媒和の影響に起因していると示唆された。BP/CD とは対照的に、フェニレン鎖が最も長い *p*-QP/CD は溶媒へ露出するフェニル部位が多いため、溶媒和の影響によって最も高い Φ_{ion} を示すと予想される。しかし、予想と反して *p*-TP/CD が最も顕著な TPI を示した。この結果は、*p*-TP/CD と比較して *p*-QP/CD が 1:2 または 2:2 包接錯体を形成しやすいためと示唆された。結果として、OP/CD の TPI において、フェニレン鎖が 1 つ(ベンゼン環が 3 つ)の *p*-TP/CD が最も効率的な TPI を示すことが明らかとなった。

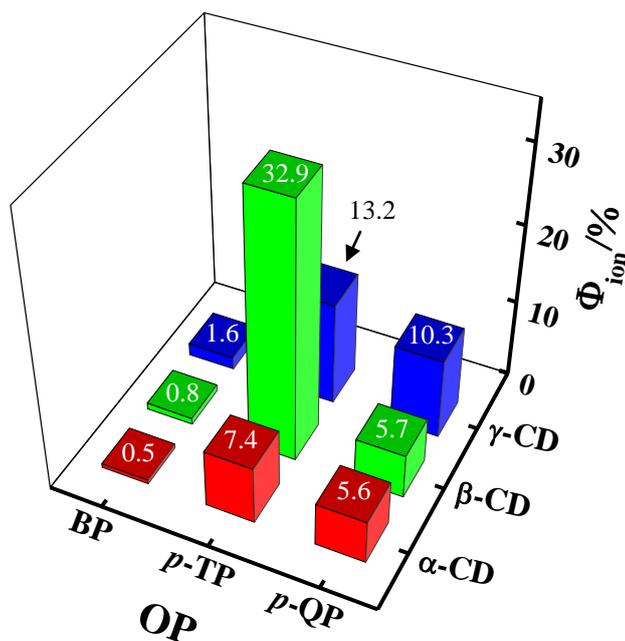


Fig. 2-1-9. Dependence of Φ_{ion} of OP on the number of phenylene units in the OP and type of CD in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v).

2.1.7. オリゴフェニレンの2光子イオン化におけるフェニル基の置換位置の影響

OP/CD の TPI において、フェニル基の置換位置の影響を確認するために、最も効率的な TPI を示した *p*-TP/CD の位置異性体である *m*-TP/CD および *o*-TP/CD の TPI を検討した。Table 2-1-4 に *m*-TP/CD および *o*-TP/CD の Φ_{ion} 、 τ_{av} を示す。また、*m*-TP/CD および *o*-TP/CD の TPI の考察を述べる。

Table 2-1-4. Ionization quantum yields (Φ_{ion}) and fluorescence lifetimes (τ) of *m*-TP and *o*-TP in the presence of CD in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v).

CD	<i>m</i> -TP		<i>o</i> -TP	
	Φ_{ion} (%)	τ_{av} (ns)	Φ_{ion} (%)	τ_{av} (ns)
α -CD	3.7 \pm 0.5	11.9	11.6 \pm 0.7	2.0
β -CD	1.4 \pm 0.1	23.2	2.9 \pm 0.1	1.5
γ -CD	1.0 \pm 0.1	11.3	4.7 \pm 0.3	1.9

m-TP/CD の TPI

m-TP/ α -CD、*m*-TP/ β -CD、*m*-TP/ γ -CD 水溶液中における Φ_{ion} はそれぞれ 3.7 \pm 0.5%、1.4 \pm 0.1%、1.0 \pm 0.1% と算出された。また、この時の τ_{av} は 11.9 ns、23.2 ns、11.3 ns と得られ、*m*-TP/CD の TPI は τ に依存しないことが確認された。ここで、*m*-TP/CD の Φ_{ion} は CD の空孔サイズとともに増大することが確認されたことから、*m*-TP/CD の TPI は溶媒和の影響によって促進することが明らかとなった。

o-TP/CD の TPI

o-TP/ α -CD、*o*-TP/ β -CD、*o*-TP/ γ -CD の Φ_{ion} はそれぞれ 11.6 \pm 0.7%、2.9 \pm 0.1%、4.7 \pm 0.3% と算出され、 α -CD 水溶液中において最も高い Φ_{ion} を示した。また、この時の τ_{av} はそれぞれ 2.0 ns、1.5 ns、1.9 ns と得られた。ここで、*o*-TP/ α -CD の TPI は τ に依存しないことが確認された。よって、*o*-TP/CD の Φ_{ion} は、*m*-TP/CD の TPI と同様に、溶媒和の影響によって促進することが明らかとなった。

次に、*p*-TP/CD、*m*-TP/CD、*o*-TP/CD の TPI を比較した(Fig. 2-1-10)。α-CD 水溶液中における *p*-TP、*m*-TP、*o*-TP の Φ_{ion} はそれぞれ $7.4 \pm 0.5\%$ 、 $3.7 \pm 0.5\%$ 、 $11.6 \pm 0.5\%$ と算出されていることから、α-CD 水溶液中では、*o*-TP が最も効率的な TPI を示すことが確認された。MM2 の計算結果より、*p*-TP および *m*-TP は α-CD と 1:2 包接錯体の形成が可能である一方で、*o*-TP はフェニル基同士の立体反発によって 1:2 包接錯体の形成が困難であると示唆されている(Fig. 2-1-3)。これらの結果は、フェニル基の置換位置によって誘起される包接錯体の構造の差異が OP/CD の TPI に影響していることを示している。*o*-TP/α-CD とは対照的に、*m*-TP/α-CD は最も低い Φ_{ion} を示した。MM2 によって得られた *p*-TP/α-CD および *m*-TP/α-CD の 1:2 包接錯体の構造を比較した際に、*p*-TP は *m*-TP より溶媒への露出部位が少ないことが確認されている(Fig. 2-1-3)。そのため、*p*-TP/α-CD が最も低い Φ_{ion} を示すと予想されるが、実際は MM2 の結果より考えられる予想と反している。これは、*m*-TP の中心のベンゼン環が α-CD に包接され、1:3 包接錯体を形成しているためと示唆された。これらの結果より、フェニル基の置換位置が異なる OP の TPI において、包接サイト数の差異が OP/CD の TPI に影響している可能性が示唆された。しかしながら、β-CD および γ-CD 水溶液中における OP の TPI は包接サイト数に依存せず、*p*-TP が最も効率的な TPI を示した。これは、*m*-TP および *o*-TP が CD 空孔内の中心まで包接されることで、溶媒和の影響を受けにくくなっているためと示唆された。結果として、OP/CD の中で、*p*-TP/β-CD が最も効率的な TPI を示すことが明らかとなった。

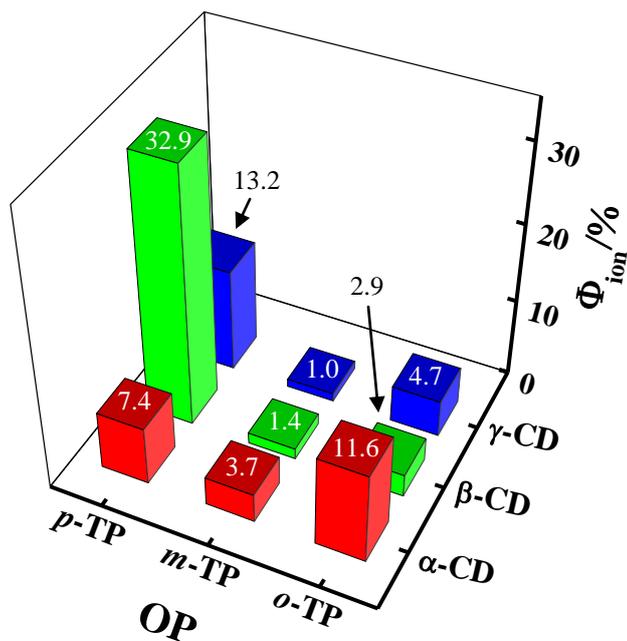


Fig. 2-1-10. Dependence of Φ_{ion} of OP on the positions of phenyl groups and type of CD in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v).

2.1.8. まとめ

本節では 266-nm レーザー光励起による **OP/CD** の光イオン化を検討し、**OP** の光物性、フェニレン鎖、フェニル基の置換位置の観点から、最も効率的な光イオン化反応を示す **OP/CD** を決定した。**OP/CD** の光イオン化は $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移および $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を経て誘起され、レーザーフラッシュ内(5 ns)で OP^{*+} と e_{aq}^- が生成した。**OP/CD** の Φ_{ion} は τ の差異、溶媒和の影響、エキシマーの形成によって変化し、これらは **CD** の空孔サイズに起因する包接錯体の構造の差異によって誘起された。また、**OP** のフェニレン鎖およびフェニル基の置換位置が包接錯体形成に影響し、 Φ_{ion} の差異を誘起することが明らかとなった。結果として、フェニレン鎖が 1 つ(ベンゼン環が 3 つ)の *p*-**TP/β-CD** が最も効率的な TPI を示す(光キャリアを生成する)ことが明らかとなった。これらの結果より、効率的にキャリアを生成する材料として、*p*-**TP/β-CD** を有機系太陽電池や単一分子ダイオードのドナー、被覆型分子ワイヤーの部分構造へ応用できる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] a) M. Tsutsui, M. Taniguchi, *Sensors* **2012**, *12*, 7259-7298; b) J. L. Zhang, J. Q. Zhong, J. D. Lin, W. P. Hu, K. Wu, G. Q. Xu, A. T. S. Wee, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2998-3022.
- [2] a) J. Terao, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2444-2452; b) J. Terao, A. Wadahama, A. Matono, T. Tada, S. Watanabe, S. Seki, T. Fujihara, Y. Tsuji, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, ncomms2707, 2709 pp; c) J. Terao, Y. Konoshima, A. Matono, H. Masai, T. Fujihara, Y. Tsuji, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2800-2808; d) H. Masai, T. Fujihara, Y. Tsuji, J. Terao, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 15073-15079.
- [3] a) Y. Zang, A. Pinkard, Z.-F. Liu, J. B. Neaton, M. L. Steigerwald, X. Roy, L. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14845-14848; b) M. Akita, M. Saito, I. Osaka, T. Koganezawa, K. Takimiya, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 16437-16447; c) J. Martinez-Martinez Antonio, S. Justice, J. Fleming Ben, R. Kennedy Alan, T. O'Hara Charles, D. H. Oswald Iain, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700832; d) Z. Xie, I. Baldea, C. E. Smith, Y. Wu, C. D. Frisbie, *ACS Nano* **2015**, *9*, 8022-8036; e) T. Obodo Joshua, A. Murat, U. Schwingschlogl, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 7324; f) F. Cacialli, J. S. Wilson, J. J. Michels, C. Daniel, C. Silva, R. H. Friend, N. Severin, P. Samori, J. P. Rabe, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, H. L. Anderson, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 160-164.
- [4] a) K. A. Connors, A. Paulson, D. Toledo-Velasquez, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2023-2026; b) I. Sanemasa, Y. Wu, Y. Koide, M. Shigenaga, K. Ishibashi, T. Deguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1424-1429.
- [5] M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita, S. Watanabe, *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, Article ID 374180.

- [6] Y. Kanda, Y. Yamamoto, Y. Inoue, R. Chujo, S. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2002-2008.
- [7] P. V. Demarco, A. L. Thakkar, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 2-4.
- [8] G. Pistolis, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 371-377.
- [9] K. Timerghazin Qadir, H. Peslherbe Gilles, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 520-528.
- [10] a) E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4090-4095; b) M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215-3220.
- [11] a) V. A. Salomatova, I. P. Pozdnyakov, V. V. Yanshole, F. Wu, V. P. Grivin, N. M. Bazhin, V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol., A* **2014**, *274*, 27-32; b) C. Kerzig, M. Goetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20802-20811.

2.2. プロトン化フォトメロシアニン/シクロデキストリンの光プロトン解離

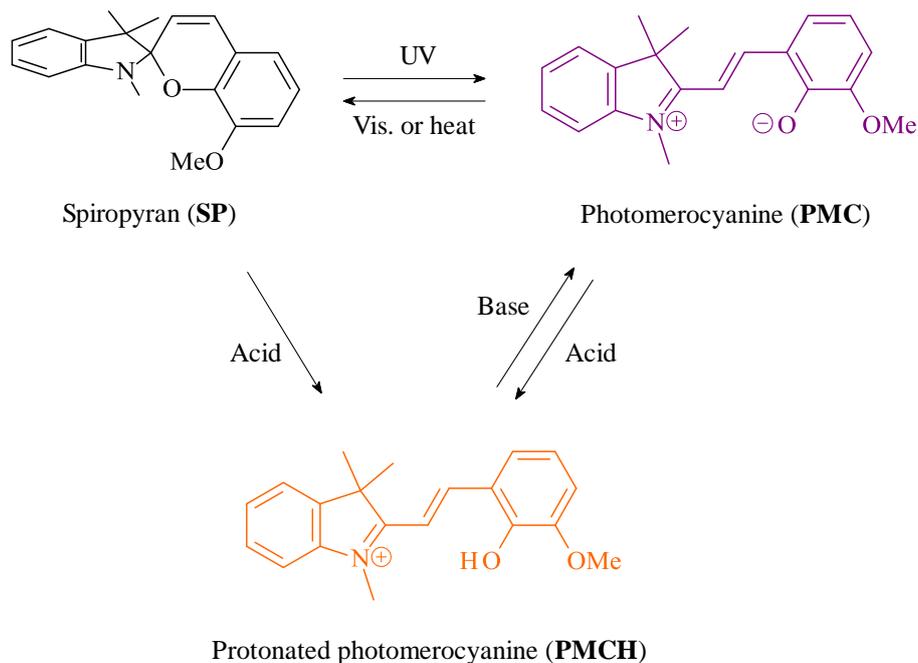
2.2.1. 緒言

光酸発生剤(PAGs)および光酸(PAHs)は光照射によってプロトンを発生する化合物であり、これらは光重合開始剤やフォトリソグラフィ工程におけるフォトレジストとして用いられている。PAGsは光吸収部位(カチオン)と酸発生部位(アニオン)を含む化学構造を有しており、不可逆的な光プロトン解離反応を示す。その一方で、PAHsは光プロトン解離後に熱的な再結合反応(再プロトン化反応)を示すことが知られている。また、近年では準安定状態なPAHsが効率的な光プロトン解離反応および優れた可逆性を示すことが報告されている^[1]。中でも、スピロピラン誘導体(SP)に由来するプロトン化フォトメロシアニン(PMCH)は青色光または可視光によって駆動する準安定状態なPAHsとして注目されており、超分子ナノロッドの解離と再構成、開環重合反応、バクテリアキルなどへ応用されている^[2]。

非平面構造を有するSPはフォトクロミック分子(see Chapter 3)の1つとして知られており、紫外光照射によって平面構造を有するフォトメロシアニン(PMC)へ異性化し、可視光照射下または暗所下でPMCへ戻る(Scheme 2-1-1)。また、酸性条件下におけるSPおよびPMCはそれぞれ自発的なC - O結合開裂(開環反応)およびプロトン付加によって熱的に安定なPMCHを形成し、このPMCHは青色光または可視光によってプロトンを放出するとともに非平面構造を有するSPへと異性化する^[3]。PMCHの光プロトン解離反応の促進および光プロトン解離後に形成されるPMCの熱的な再結合反応の抑制が可能となれば、PMCHの骨格を有するPAHsを用いたpH調整が容易になるとともに、pH応答性分子マシンの高感度な光駆動が可能となると期待される。

シクロデキストリン(CD)の包接効果は、フォトクロミック分子の光異性化反応および有機化合物の酸解離定数に影響を与えることが報告されていることから^[4]、PMCHとCDとの包接錯体(PMCH/CD)は効率的な光プロトン解離反応を誘起する可能性が期待される。また、PMCHの光プロトン解離によって形成されるPMCは、フェノラートイオン部位がCDによって被覆されることで、熱的な再結合反応の抑制を受けると考えられる。

そこで、本節ではナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス(LFP)を用いたCD水溶液中におけるPMCHの光プロトン解離を検討した。ここで、水溶液中におけるSPの自発的な開環反応は官能基およびその位置による影響を受けることが報告されており、特に、ベンゾピラン環の8'位にメトキシ基が付与されたSPは速い開環反応速度を有することが報告されていることから^[5]、本節では1,3,3-trimethylindolino-8'-methoxybenzopyrylospiran (SPMe, Scheme 2-2-1)に由来するPMCHの光プロトン解離を検討した。



Scheme 2-2-1. Isomerization reaction of 1,3,3-trimethylindolino-8'-methoxybenzopyrylospiran (**SPMe**).

2.2.2. プロトン化フォトメロシアニン/シクロデキストリンの調製

水(18.2 MΩ cm)とアセトニトリルとの混合溶媒(H₂O/CH₃CN, 9:1 v/v)中に **SPMe** を溶解することで **SPMe** 溶液を調製した。ここで、吸収スペクトル測定より H₂O/CH₃CN (9:1 v/v)中における **SPMe** の自発的な開環反応(**PMCH** の形成)を確認した(see Section 2.2.3)。また、**SPMe** 溶液に **CD** (α -**CD**, β -**CD**, γ -**CD**)を添加することで **PMCH/CD** を調製した。**SPMe** および **CD** の濃度はそれぞれ 1.5×10^{-5} M および 1.0×10^{-2} M とした。**SPMe** は東京化成工業株式会社から入手した。

2.2.3. 最安定化構造および吸収スペクトル

SPMe が **CD** の空孔内に最も深く包接された構造を推定するために、分子力学法 MM2 (Cambridgesoft Chem3D) の Minimize Energy を用いて、**SPMe** と **CD** との包接錯体(**SPMe/CD**) の最安定化構造を算出した(Fig. 2-2-1)。ここで、 α -**CD**、 β -**CD**、 γ -**CD** の空孔サイズはそれぞれ 4.5 Å、7.0 Å、8.5 Å である^[6]。 α -**CD** および β -**CD** との包接錯体における計算結果では、インドリン環のベンゼン部位が空孔内に包接される一方で、メトキシ基の立体障害によってベンゾピラン環が溶液中に露出することが示唆された(メトキシ基の水素原子とベンゼン環の 5 位の水素原子間の距離は 7.2 Å)。 γ -**CD** との包接錯体における計算結果では、**SPMe** が空孔内に深く包接されている、または 1:2 包接錯体を形成している可能性が示唆された。

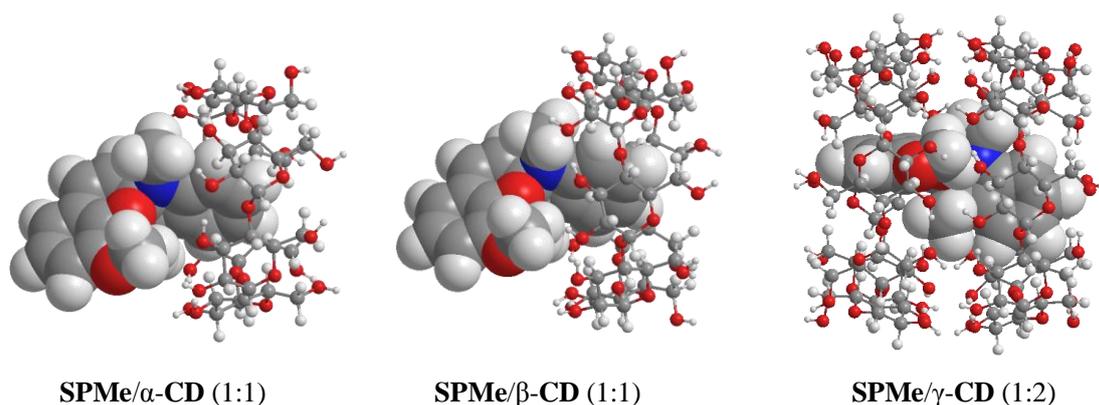


Fig. 2-2-1. Minimum energy structures of inclusion complexes between **SPMc** (space-filling) and **CD** (ball-and-stick) calculated using MM2.

次に、**SPMc** の吸収スペクトル測定を行った。 CH_3CN 中における **SPMc** の吸収帯は紫外光領域にのみ観測された(black line in Fig. 2-2-2(A))。254 nm 光を照射後、225 nm 付近における吸光度の減少に伴って 450 nm 付近に新たな吸収帯が観測された(red line in Fig. 2-2-2(A))。これは、**SPMc** の光開環反応(**PMC** の形成)を示している。

続いて、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) 中に **SPMc** を溶解した結果、溶液が黄色く着色することが確認された。また、その溶液(**SPMc** 溶液)の吸収スペクトルを測定した結果、400 nm 付近および 550 nm 付近における新たな吸収帯が確認された(black line in Fig. 2-2-2(B), (C), and (D))。これらの吸収帯はそれぞれ **PMCH** および **PMC** に帰属していると示唆された^[7]。すなわち、この結果は **SPMc** の自発的な開環反応を示している。この根拠として、0.1 M 塩酸と CH_3CN との混合溶媒($\text{HCl}/\text{CH}_3\text{CN}$, 9:1 v/v) 中における **SPMc** の吸収スペクトルを測定した結果、**PMCH** に帰属する吸収帯が 395 nm 付近に観測された(Fig. 2-2-3)。よって、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) 中において観測された 400 nm 付近および 550 nm 付近の吸収帯がそれぞれ **PMCH** および **PMC** に帰属していることが確認された。

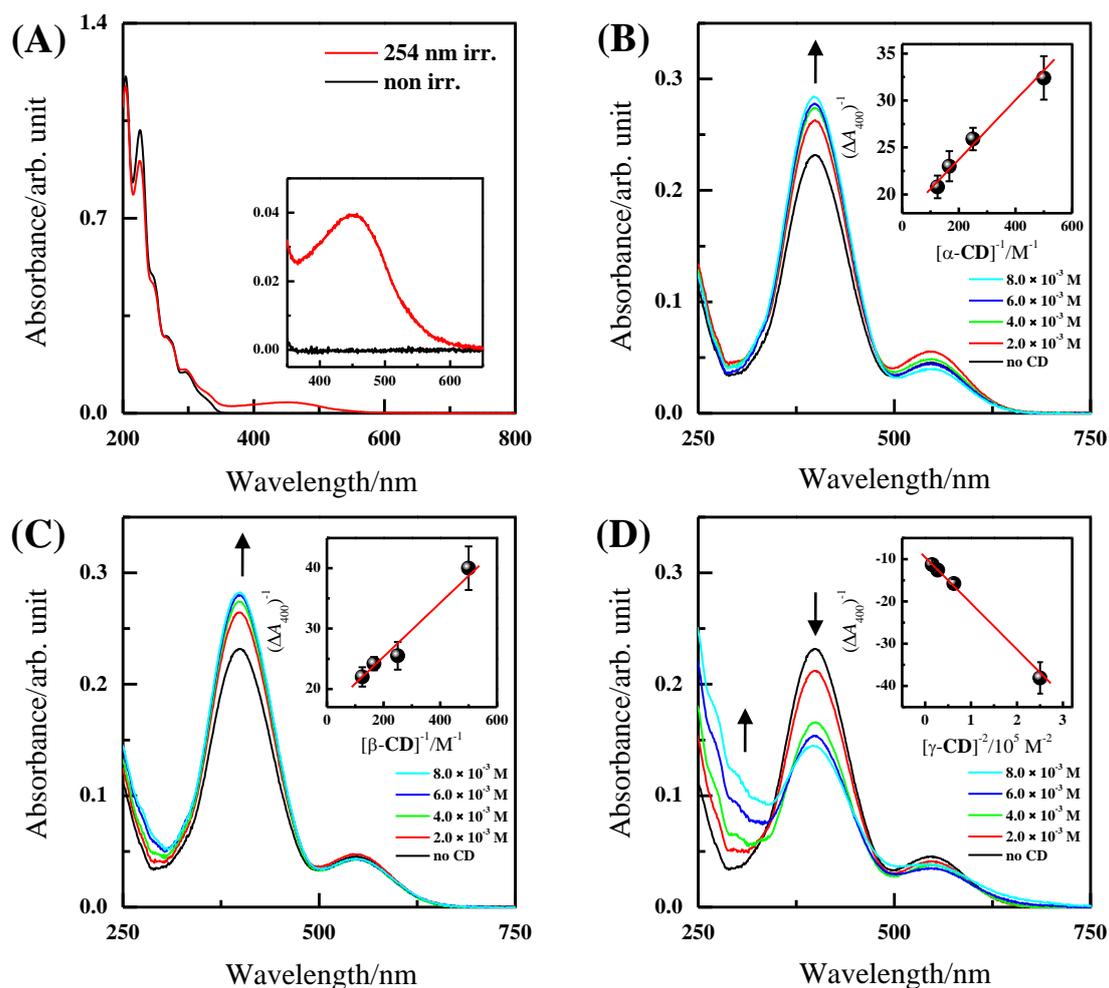


Fig. 2-2-2. (A) UV-visible absorption spectra of **SPMe** (3.0×10^{-5} M) in CH_3CN before (black line) and after (red line) exposure at 254 nm (exposure time is 20 min). Inset shows the enlarged image between 350 and 650 nm. (B - D) UV-visible absorption spectra of **SPMe** (1.5×10^{-5} M) in the absence/presence of **CD** (2.0, 4.0, 6.0, and 8.0×10^{-3} M) in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v). (B), (C), and (D) are α -**CD**, β -**CD**, and γ -**CD**, respectively. Insets show the Benesi-Hildebrand plots for the inclusion complexes.

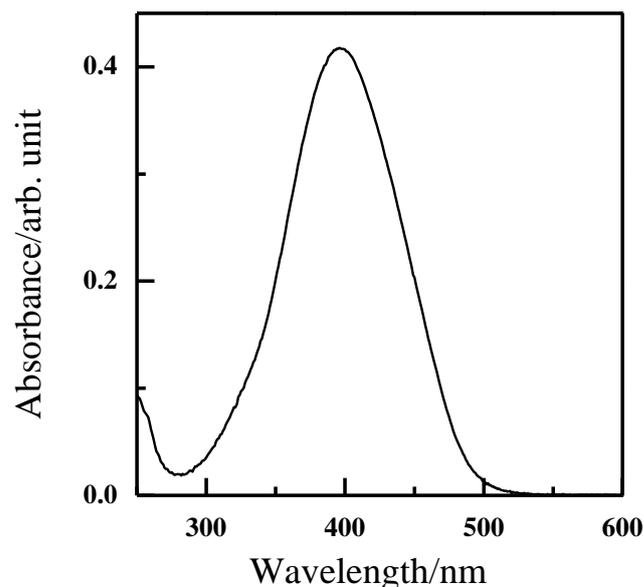


Fig. 2-2-3. UV-visible absorption spectrum of **SPMe** (1.5×10^{-5} M) in HCl/CH₃CN (9:1 v/v). Maximum absorption peak at around 395 nm is assigned to **PMCH**.

続いて、**CD**を添加した**SPMe**溶液の吸収スペクトル測定を行った。ここで、 α -**CD**または β -**CD**を添加した際には、400 nm付近における吸光度の増大が確認され(Fig. 2-2-2(B) and (C))、**PMCH/CD**の形成が示唆された。 α -**CD**および β -**CD**とは対照的に、 γ -**CD**を添加した際には、紫外光領域における吸光度の増大に伴う400 nm付近における吸光度の減少が確認された(Fig. 2-2-2(D))。これは、 γ -**CD**の包接に伴う立体障害によって**SPMe**の自発的な開環反応が抑制されているためと示唆された。

ここで、**PMCH/CD**の形成を明らかにするために、Benesi-Hildebrand (BH)法を用いて化学量論比および会合定数(K_a)の算出を検討した(see Appendix)。 α -**CD**および β -**CD**共存下においては、400 nmにおける吸光度差の逆数($(\Delta A_{400})^{-1}$)と**CD**濃度の逆数($[\text{CD}]^{-1}$)との線形関係より(BHプロット, Insets in Fig. 2-2-2(B) and (C))、1:1の化学量論比である(1:1包接錯体を形成している)ことが明らかとなった。一方で、 γ -**CD**共存下においては、 $(\Delta A_{400})^{-1}$ と $[\gamma\text{-CD}]^{-2}$ との線形関係が確認されたことから(Insets in Fig. 2-2-2(D))、1:2の化学量論比である(1:2包接錯体を形成している)ことが明らかとなった。これらの結果は、MM2を用いて算出された**SPMe/CD**の最安定化構造からも支持された(Fig. 2-2-1)。また、BHプロットより得られた切片を傾きで除することで、**PMCH/** α -**CD**、**PMCH/** β -**CD**、**PMCH/** γ -**CD**の K_a を算出した結果、それぞれ 550 M^{-1} 、 370 M^{-1} 、 $8.8 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$ と得られた(Table 2-2-1)。以上より、**PMCH/CD**の形成が明らかとなった。

Table 2-2-1. Properties of **PMCH** in the absence/presence of **CD**.

CD	Stoichiometry	K_a (M^{-1})	K_a ($10^4 M^{-2}$)	Φ_H (%)	K_H ($10^5 s^{-1}$)
no CD				0.43 ± 0.01	1.2
α -CD	1:1	550		0.47 ± 0.01	1.0
β -CD	1:1	370		0.45 ± 0.01	1.1
γ -CD	1:2		8.8	0.22 ± 0.01	0.3

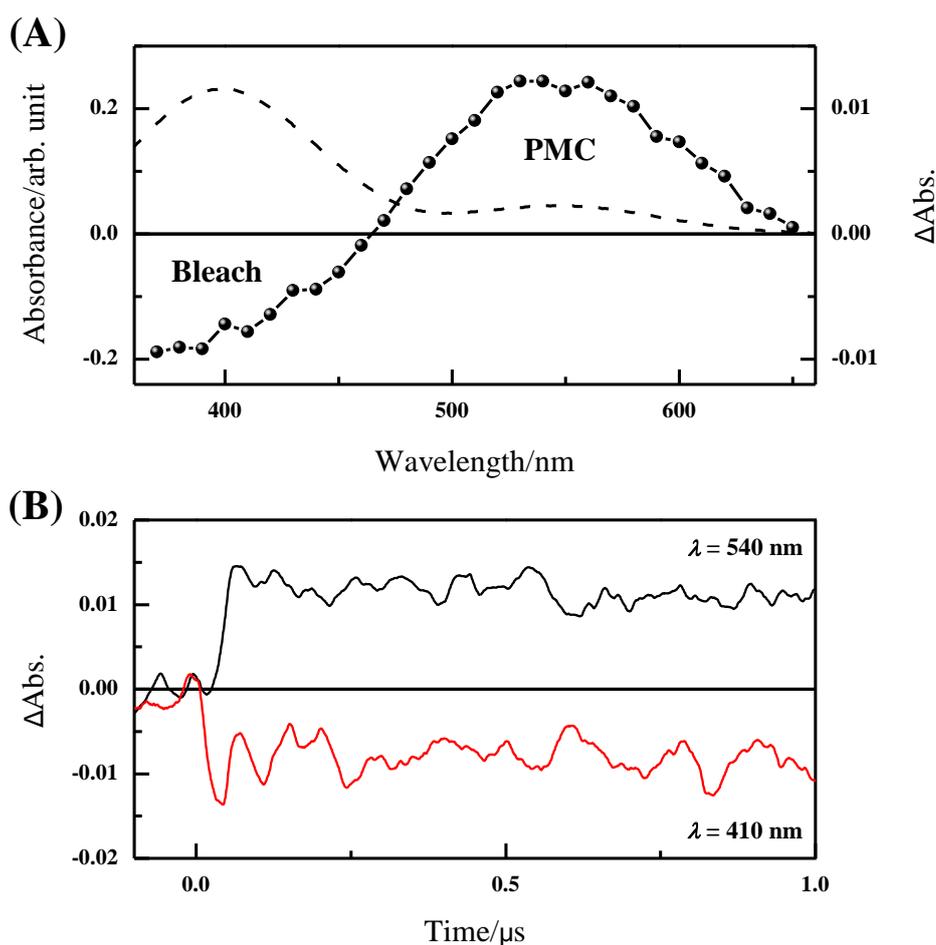
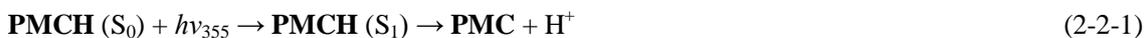


Fig. 2-2-4. (A) Δ Abs. spectrum of solution **SPMe** recorded immediately after a 5-ns laser flash at 355 nm (black markers). Intensity I is 20 mJ pulse^{-1} (fluence (F) = $280 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$). Dashed line indicates the UV-visible absorption spectrum of **SPMe** in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v). (B) Time profiles of Δ Abs. of solution **SPMe** at 410 (red line) and 540 nm (black line) observed after a 5-ns laser flash at 355 nm.

2.2.4. レーザー光励起による光プロトン解離

SPMe溶液に355-nmレーザー光を照射直後、400 nm付近に負の信号および550 nm付近に正

の信号を示す過渡吸収($\Delta\text{Abs.}$)スペクトルが観測された(Fig. 2-2-4(A))。これらの信号はそれぞれPMCHの基底状態(S_0)吸収のブリーチおよびPMCの形成に起因していると考えられる(Fig. 2-2-4(B)は410 nmおよび540 nmにおける $\Delta\text{Abs.}$ を示している)。すなわち、この結果はPMCHの励起一重項状態(S_1)からの光プロトン解離を示している(eq. 2-2-1)。



この根拠として、540 nmにおける $\Delta\text{Abs.}$ 値($\Delta\text{Abs.}_{540}$)のレーザー強度(I)依存性を確認した(Fig. 2-2-5)。 $\Delta\text{Abs.}_{540}$ は355 nmレーザー光の強度(I_{355})とともに増大し、 $\log(\Delta\text{Abs.}_{540})$ に対する $\log(I_{355})$ のプロットより得られた傾きは約1を示した。これは、 S_0 から S_1 への遷移を経てPMCが生成していることを示している。この結果より、PMCHの S_1 からの光プロトン光解離が明らかとなった。

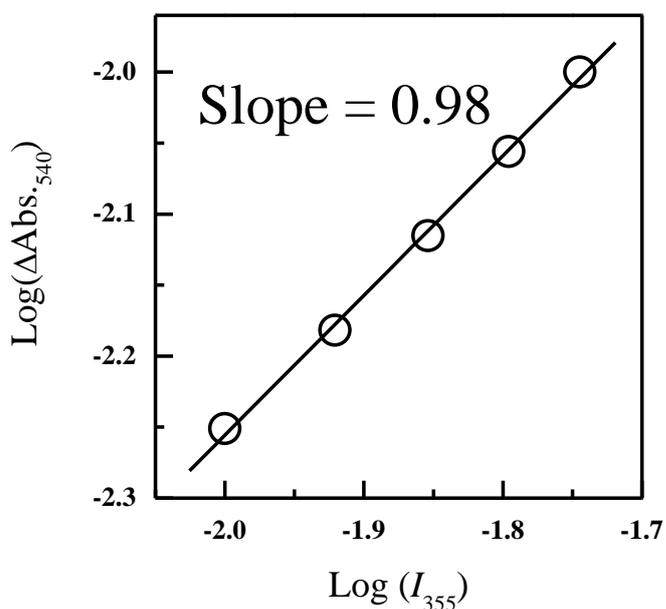


Fig. 2-2-5. Plot of $\log(\Delta\text{Abs.}_{540})$ against $\log(I_{355})$ at 355 nm for solution **SPMe** in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

次に、PMCHの光プロトン解離におけるCDの影響を検討した。355-nmレーザー光励起後、540 nmに観測されたPMCの $\Delta\text{Abs.}$ をFig. 2-2-6に示す(black line)。ここで、PMCの $\Delta\text{Abs.}_{540}$ はCD共存下において変化することが確認された(red, green, and blue lines in Fig. 2-2-6)。得られた $\Delta\text{Abs.}_{540}$ を用いてPMCの形成量子収率(光プロトン解離量子収率(Φ_H), see Appendix)を算出した結果、PMCH、PMCH/ α -CD、PMCH/ β -CD、PMCH/ γ -CDの Φ_H はそれぞれ $0.43 \pm 0.01\%$ 、 $0.47 \pm 0.01\%$ 、 $0.45 \pm 0.01\%$ 、 $0.22 \pm 0.01\%$ と得られ(Table 2-2-1)、 α -CDおよび β -CD共存下において、 Φ_H は K_a とともに増大することが確認された。Miskolczyらは、ククルビット[7]ウリルの包接による電子分布の変化および H_2O との相互作用の減少に起因するPMCHの光異性化反応の促進を報告している^[7a]。また、Muthuらは β -CDの包接によって4-アミノビフェニルの励起状態の酸解離定数($\text{p}K_a^*$)が変化することを見出している^[8]。これらの報告は、 α -CDおよび β -CD共存下におけるPMCHの Φ_H の増大がPMCH/CDの形成に起因していることを支持している。しかしながら、 γ -CD共存下においては、高い K_a ($8.8 \times 10^4 \text{ M}^{-2}$)にも関わらず、PMCHの Φ_H の減少が確認された。これは、PMCH/ γ -CDの1:2包接錯体の形成に伴う立体障害によってPMCHの光プロトン解離が抑制されているためと示唆された^[7b]。

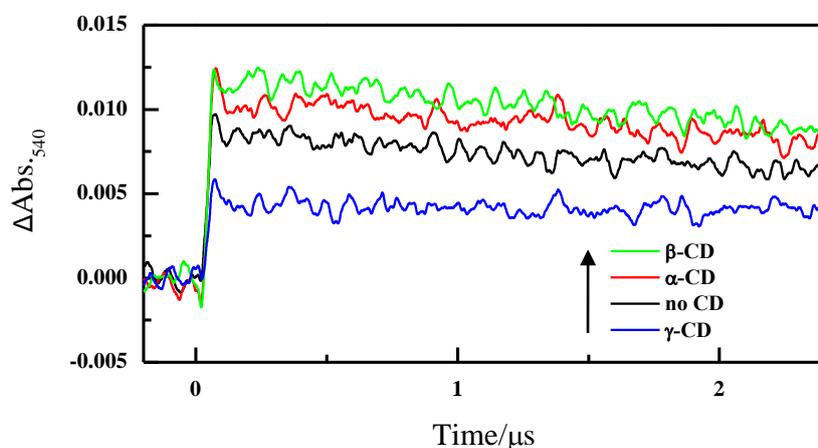


Fig. 2-2-6. Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ of solution SPMe at 540 nm in the absence/presence of CD after a 5-ns laser flash at 355 nm. Intensity I is 15 mJ pulse^{-1} (fluence (F) = $210 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$).

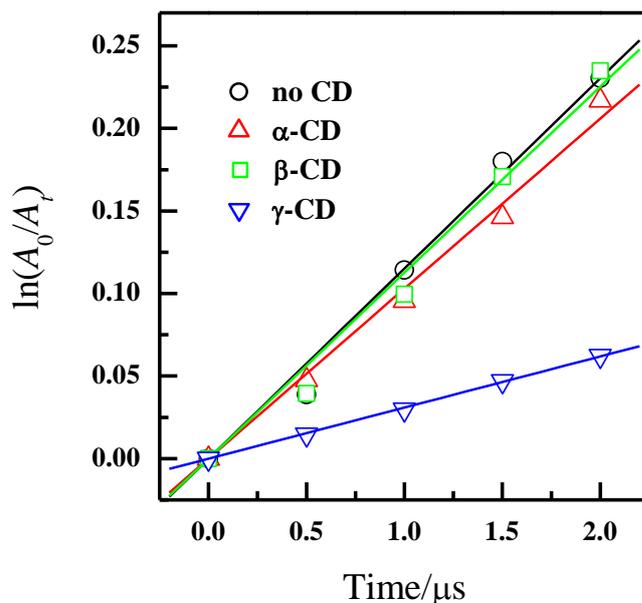


Fig. 2-2-7. First-order plot of reprotonation of PMC in the absence/presence of CD.

Φ_H の変化に加えて、 $\Delta\text{Abs.}$ の減衰の変化も確認された。355-nm レーザー照射前後において **SPMe** 溶液の吸収スペクトルが変化しなかったことから (data not shown)、 $\Delta\text{Abs.}$ の減衰は **PMCH** の光プロトン解離によって生成した **PMC** の再プロトン化に起因していると示唆された。ここで、一次反応のプロットより (A_0 および A_t はそれぞれレーザー照射直後から 0 μs および t μs の $\Delta\text{Abs.}_{540}$)、**PMC** および各 **CD** 共存下における **PMC** の再プロトン化の一次反応速度定数 (K_H) を算出した結果、**PMC** の K_H は $1.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ と算出された。また、 α -**CD** および β -**CD** 共存下における **PMC** の K_H はそれぞれ $1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ および $1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ と算出され、**PMC** の K_H とほぼ一致することが確認された。その一方で、 γ -**CD** 共存下における **PMC** の K_H は $0.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ と得られ、 γ -**CD** の包接によって **PMC** の再プロトン化が 4 倍遅くなることが明らかとなった (Table 2-2-1)。これは、**PMC** のフェノラートイオン部位が γ -**CD** 空孔内に深く引き込まれることで、再プロトン化が抑制されているためと示唆された^[9]。以上の結果より、**CD** の包接効果は **PMCH** の光プロトン解離の促進および熱的な再結合反応 (再プロトン化反応) の抑制を誘起することが明らかとなった。

2.2.5. まとめ

本節では、LFP を用いた **CD** 水溶液中における **PMCH** の光プロトン解離を検討した。**PMCH** は水溶液中における **SPMe** の自発的な開環反応によって生成することが確認された。また、**PMCH** に 355-nm レーザー光を照射した結果、**PMCH** の光プロトン解離が誘起され、**PMC** を形成することが明らかとなった。**PMCH** の Φ_H は、**CD** との包接錯体形成における K_a および化学量論比によって変化することが確認された。また、**PMCH** の光プロトン解離後に形成した **PMC** の再プロトン化反応は **CD** の包接によって抑制されることが明らかとなった。よって、**CD** の包接効果は **PMCH** の光プロトン解離の促進および熱的な再結合反応(再プロトン化反応)の抑制を誘起することが明らかとなった。また、これらの知見より、**PMCH** の骨格を有する **PAHs** を用いた pH 調整が容易になるとともに、pH 応答性分子マシンの高感度な光駆動できる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] N. Abeyrathna, Y. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11282-11284.
- [2] a) N. Abeyrathna, Y. Liao, *J. Photochem. Photobiol., A* **2017**, *332*, 196-199; b) J. Vallet, J. C. Micheau, C. Coudret, *Dyes Pigm.* **2016**, *125*, 179-184; c) H. Chen, Y. Liao, *J. Photochem. Photobiol., A* **2015**, *300*, 22-26; d) L. A. Tatum, J. T. Foy, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17438-17441; e) J. Guo, H.-Y. Zhang, Y. Zhou, Y. Liu, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2017**, *53*, 6089-6092; f) C. Fu, J. Xu, C. Boyer, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2016**, *52*, 7126-7129; g) Y. Luo, C. Wang, P. Peng, M. Hossain, T. Jiang, W. Fu, Y. Liao, M. Su, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 997-1001.
- [3] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148-184.
- [4] a) C. Elsaesser, A. Vullings, M. Karcher, P. Fumagalli, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19193-19198; b) V. Dryza, E. J. Bieske, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14076-14084; c) B. Lv, Z. Wu, C. Ji, W. Yang, D. Yan, M. Yin, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8519-8525; d) P. M. Nowak, M. Wozniakiewicz, M. P. Mitoraj, M. Garnysz, P. Koscielniak, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 77545-77552.
- [5] T. Satoh, K. Sumaru, T. Takagi, K. Takai, T. Kanamori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7322-7329.
- [6] M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita, S. Watanabe, *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, Article ID 374180.
- [7] a) Z. Miskolczy, L. Biczok, *Photochem. Photobiol.* **2012**, *88*, 1461-1466; b) Z. Miskolczy, L. Biczok, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12577-12583.
- [8] I. V. Muthu Vijayan Enoch, M. Swaminathan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2004**, *69*, 748-758.
- [9] C. Kerzig, M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20802-20811.

第3章 マルチレーザー光励起によるシクロデキストリン包接錯体の光反応

3.1.2 色2レーザー光励起によるアゾベンゼン/ β -シクロデキストリンの光イオン化 および *trans-to-cis* 異性化

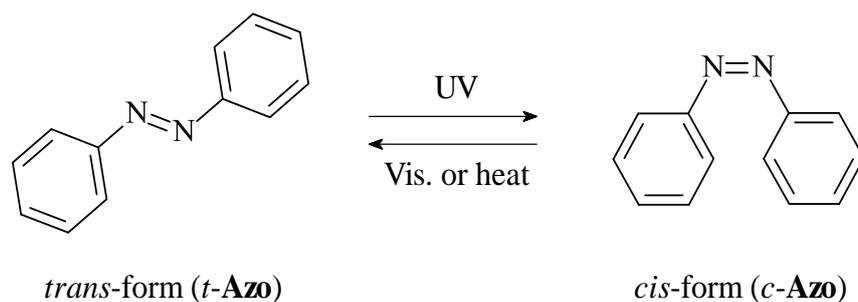
3.1.1. 緒言

異なる色を有する2つの化学種間の可逆的な光異性化反応をフォトクロミズムと呼ぶ。このような性質を有するフォトクロミック分子は、光異性化に伴って屈折率、誘電率、酸化還元電位などの各種物性が変化するため、調光レンズ、光メモリー、光スイッチ、光駆動アクチュエータなどへの応用が検討されている^[1]。代表的なフォトクロミック分子としてはスピロピラン、アゾベンゼン(**Azo**)、ジアリールエテン、フルギドなどが挙げられ、その中で**Azo**は *cis-trans* 異性化反応を示すフォトクロミック分子として古くから知られている。

平面構造を有する *trans-Azo* (*t-Azo*)は、紫外光照射によって非平面構造を有する *cis-Azo* (*c-Azo*)へ異性化(*trans-to-cis* 異性化)し、可視光照射下または暗所下で *t-Azo* へ戻る(Scheme 3-1-1)。**Azo**の *cis-trans* 異性化反応は基礎的な光反応の観点およびデバイスへの応用の観点の両方から注目されており、基礎的な観点からは超高速レーザー分光、多光子イオン化法、理論計算などによる反応ダイナミクスおよびメカニズムの解明^[2]、応用的な観点からは分子マシンや分子デバイスなどの光駆動部としての利用が検討されている^[3]。また、ソフトアクチュエータの観点から、**Azo**とシクロデキストリン(**CD**)との包接錯体(**Azo/CD**)を用いた分子認識、光刺激応答性ヒドロゲル、光駆動ゲルアクチュエータなどの研究も多くなされており、人工筋肉としての応用や医療材料への利用が期待されている^[4]。しかしながら、**Azo**の *trans-to-cis* 異性化量子収率($\Phi_{t\rightarrow c}$)は、 π - π^* 励起下(基底状態から第二励起状態への遷移($S_0 \rightarrow S_2$ 遷移))において0.1程度であるため^[1d]、**Azo/CD**を含む分子マシンや分子デバイスを効率よく駆動させるためには、*trans-to-cis* 異性化反応を促進するためのアプローチが必要であると考えられる。

近年のフォトクロミック分子の研究において、励起一重項状態(S_1)から高励起状態(S_n)への遷移($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移)を経て生成した S_n からの高効率な光異性化反応が見出されていることから^[5]、 $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を誘起することが可能なレーザー光励起は**Azo/CD**の *trans-to-cis* 異性化反応を促進するためのアプローチとなると期待される。ここで、*trans-to-cis* 異性化反応の促進に寄与する S_n へ選択的にアクセスするためには、 $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移に対応したレーザー波長の選択が重要となる^[6]。

そこで、本節では**Azo/CD**の *trans-to-cis* 異性化反応を促進するためのアプローチとして、ナノ秒2色2レーザーフラッシュフォトリシス(2-LFP)に着目し^[6a]、2色2レーザー光励起による**Azo/CD**の *trans-to-cis* 異性化反応を検討した。また、2光子イオン化(TPI, see Appendix)の観点から、2色2レーザー光励起によって誘起される *trans-to-cis* 異性化反応のメカニズムの解明を検討した。



Scheme 3-1-1. *Cis-trans* photoisomerization of azobenzene (**Azo**).

3.1.2. アゾベンゼン/ β -シクロデキストリンの調製

水(18.2 M Ω cm)とアセトニトリルとの混合溶媒(H₂O/CH₃CN, 9:1 v/v)中で *t*-**Azo** と β -**CD** との包接錯体(*t*-**Azo**/ β -**CD**)を調製した。*t*-**Azo** および β -**CD** の濃度はそれぞれ 7.7×10^{-5} M および 1.0×10^{-2} M とした。¹H NMR 測定(400-MHz spectrometer; JEOL, Datum JNM-ATUM)の際は、重水と重アセトニトリルとの混合溶媒(D₂O/CD₃CN, 9:1 v/v)中で *t*-**Azo**/ β -**CD** を調製した。ここで、*t*-**Azo** および β -**CD** の濃度はそれぞれ 7.9×10^{-3} M および 1.0×10^{-2} M とした。*t*-**Azo** は東京化成工業株式会社から入手した。

3.1.3. アゾベンゼン/ β -シクロデキストリンの光物性

t -Azo/ β -CD の形成を確認するために、 ^1H NMR スペクトル測定を行った。Fig. 3-1-1 は $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) 中における β -CD の ^1H NMR スペクトルを示している。第 2 章において、CD (グルコース単位) のプロトンに帰属するピークは芳香環の環電流効果によって高磁場シフトすることが確認されている。この結果は t -Azo 添加時においても観測され、グルコース単位の 3 位および 5 位 (CD 空孔内) のプロトンに帰属するピークのわずかな高磁場シフトが確認された (left inset in Fig. 3-1-1)。この結果より、 t -Azo/ β -CD の形成 (t -Azo のフェニル基が β -CD 空孔内に包接されていること) が確認された。

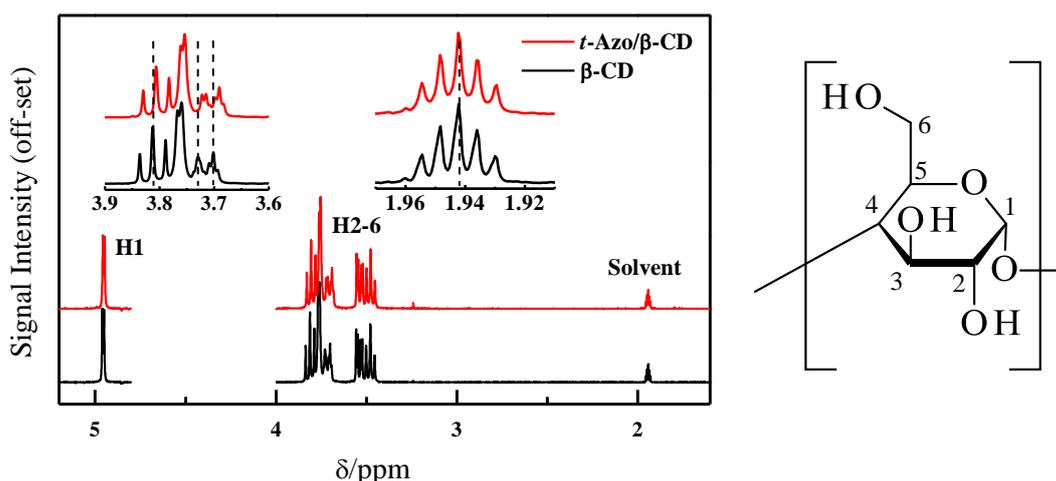


Fig. 3-1-1. Left) ^1H NMR spectra (400 MHz, 25 °C) of the β -CD (1.0×10^{-2} M) in the absence (black line) and presence (red line) of t -Azo (7.9×10^{-3} M) in $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v). t -Azo was suspended to the solution. Insets are expansions showing the peaks at around 5.0 ppm (left) and 2.0 ppm (right). Right) Molecular structure of β -CD.

次に、 t -Azo および t -Azo/ β -CD の吸収スペクトルを測定した。 t -Azo は、315 nm (π - π^* 遷移) および 440 nm (n - π^* 遷移) 付近に吸収極大波長 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}}$) を有する吸収スペクトルを示すことが報告されている^[1d]。このような吸収スペクトルは CH_3CN 中の t -Azo においても確認された (black line in Fig. 3-1-2)。ここで、 CH_3CN 中における t -Azo に 254 nm 光を照射した結果、315 nm 付近の吸光度が減少するとともに、430 nm 付近における吸光度の増大が観測された (red line in Fig. 3-1-2)。この結果より、 t -Azo の *trans*-to-*cis* 異性化 (c -Azo の形成) が確認された。

t -Azo と同様に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) 中における t -Azo/ β -CD の吸収スペクトルを測定した結果、 β -CD の添加による $\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}}$ のシフトおよびモル吸光係数の変化が確認された (Fig. 3-1-3(A))。これは、溶媒の極性の差異や β -CD の包接に伴う t -Azo の分子構造のねじれに起因していると思われた。

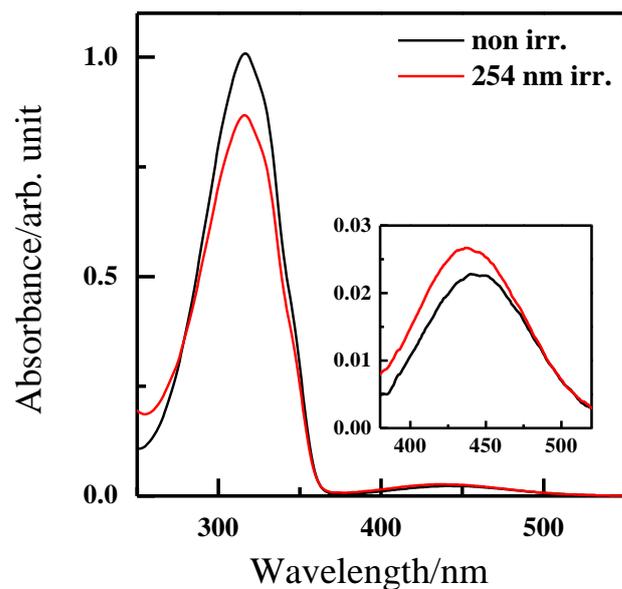


Fig. 3-1-2. UV-visible absorption spectra of *t-Azo* in CH₃CN before (black line) and after (red line) irradiation at 254 nm (irradiation time is 40 min). The inset shows the enlarged image of the absorption spectra between 380 and 520 nm.

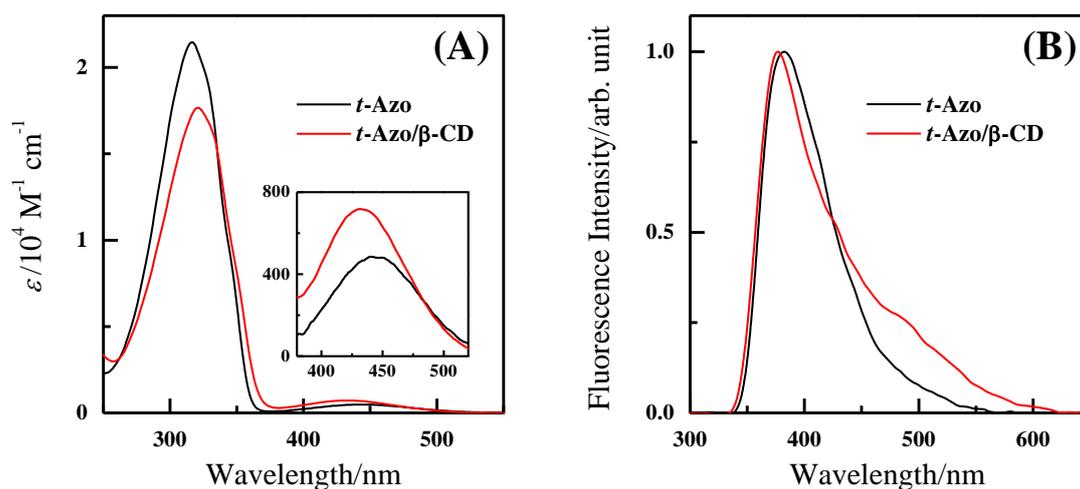


Fig. 3-1-3. (A) UV-visible absorption spectra of *t-Azo* in CH₃CN and *t-Azo/β-CD* in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v). The inset shows the enlarged image of UV-visible absorption spectra between 380 and 520 nm. (B) Normalized fluorescence spectra of *t-Azo* in CH₃CN (black line) and *t-Azo/β-CD* in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v, red line) under 266-nm excitation.

続いて、*t-Azo* および *t-Azo/β-CD* の蛍光スペクトル、蛍光寿命(τ)を測定した。Fig. 3-1-3(B) は *t-Azo* および *t-Azo/β-CD* の蛍光スペクトルを示している。266 nm 励起下における *t-Azo* および *t-Azo/β-CD* の蛍光スペクトルは 380 nm 付近に蛍光極大波長($\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$)を示すことが確認された。Fig. 3-1-4 は $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$ で観測した *t-Azo* および *t-Azo/β-CD* の蛍光減衰曲線を示している(excitation wavelength = 280 nm)。*t-Azo/β-CD* の蛍光減衰曲線は *t-Azo* と比較して遅い減衰を示し、bi-exponential 近似によって *t-Azo/β-CD* の S_1 の平均寿命(τ_{av})は 0.6 ns ($\tau_1 = 0.3$ ns, $\tau_2 = 3.6$ ns)と得られた(Table 3-1-1)。*t-Azo* の τ_{av} は~2.6 ps と報告されていることから^[7]、 β -CD の添加に伴う *t-Azo* の S_1 の長寿命化が明らかとなった。Jee らは単結晶状態の *t-Azo* の τ_{av} が 1.17 ns であると報告しており、この結果が *trans-to-cis* 異性化反応の抑制に起因していると主張していることから^[7]、*t-Azo/β-CD* の S_1 の長寿命化は、 β -CD の包接に伴う立体障害によって誘起された *trans-to-cis* 異性化反応の抑制に起因していることが確認された^[8]。

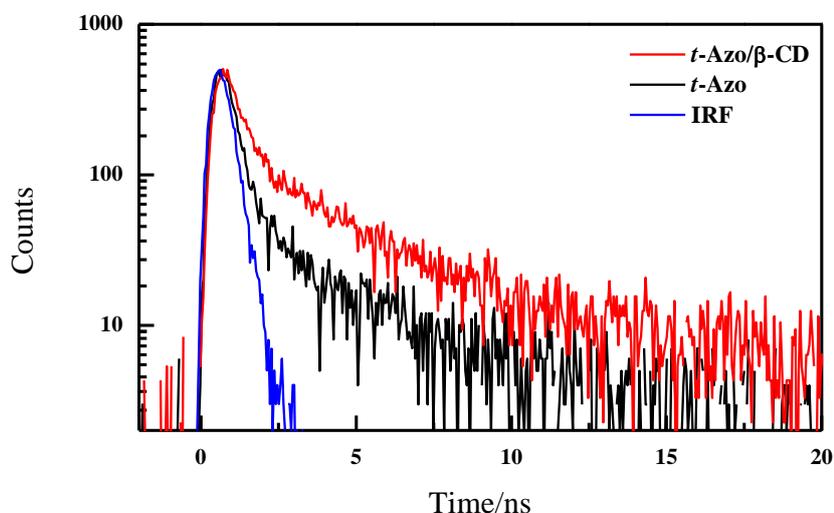


Fig. 3-1-4. Fluorescence decay curves of *t-Azo* in CH₃CN (black line) and *t-Azo/β-CD* in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v, red line) under 280-nm excitation. IRF indicates the instrument response function.

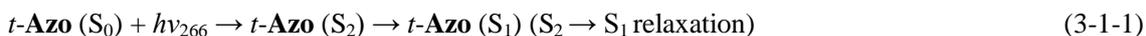
Table 3-1-1. Fluorescence lifetime (τ) of *t-Azo/β-CD* in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v) under 280-nm excitation. The factor A indicates the component ratio of τ .

τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{av} (ns)	A ₁ (%)	A ₂ (%)	χ^2
0.3	3.6	0.6	90.0	10.0	1.00

3.1.4. レーザー光励起によるアゾベンゼン/ β -シクロデキストリンの2光子イオン化 および *trans-to-cis* 異性化

266-nm レーザー光励起後、720 nm に観測された *t-Azo*/ β -CD 水溶液の過渡吸収(Δ Abs.)を Fig. 3-1-5 に示す。CH₃CN 中の *t-Azo* では、観測波長 720 nm に Δ Abs.が確認されなかったことから^[9]、*t-Azo*/ β -CD をレーザー光励起した際に観測された Δ Abs.は水和電子(e^-_{aq})の形成(*t-Azo* の光イオン化)に起因している^[10]と示唆された。

ここで、*t-Azo* の S_1 のエネルギー($E_{S_1} \sim 2.9$ eV)^[2c, 2d, 11]、 S_2 のエネルギー($E_{S_2} \sim 4.0$ eV)^[2c, 2d, 11]、イオン化ポテンシャル(IP)より、エネルギー的に *t-Azo* の光イオン化が可能であるか確認した。サイクリックボルタンメトリー測定(see Appendix)より、*t-Azo* の IP は 6.5 eV と算出されたことから、266 nm 光の1光子のエネルギー(4.7 eV)では IP に到達できないことが確認された。よって、*t-Azo* の光イオン化には2光子以上が関与していると考えられる。ここで、 $S_0 \rightarrow S_2$ 励起後の *t-Azo* は 0.11 – 0.2 ps の時定数で S_1 へ内部変換すること^[1d]、 β -CD の包接に伴う *trans-to-cis* 異性化反応の抑制に起因する *t-Azo* の S_1 の長寿命化が確認されていることから(Fig. 3-1-4)、*t-Azo* の光イオン化は S_1 から S_n への遷移($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移)を経た TPI である可能性が示唆された(eqs. 3-1-1, 3-1-2, 3-1-3, and 3-1-4 and Fig. 3-1-6)。



この根拠として、 Δ Abs.のレーザー強度依存性を確認した(Inset in Fig. 3-1-5)。720 nm に観測された Δ Abs.値(Δ Abs.₇₂₀)は 266 nm レーザー光の強度(I_{266})とともに増大し、 $\log(\Delta$ Abs.₇₂₀)に対する $\log(I_{266})$ のプロットより得られた傾きは約 2 を示した。この結果より、 $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を経た *t-Azo* の TPI が明らかとなった。

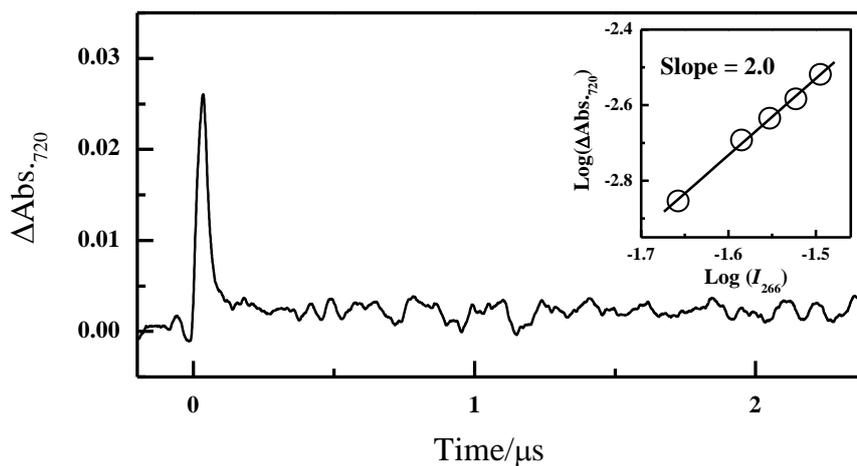


Fig. 3-1-5. Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ of *t-Azo*/ β -CD observed at 720 nm after a 5-ns laser flash at 266-nm. Intensity I_{266} is 22 mJ pulse^{-1} (fluence (F) = $700 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$). The inset shows a plot of $\log(\Delta\text{Abs}_{720})$ against $\log(I_{266})$ for a solution of *t-Azo*/ β -CD in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

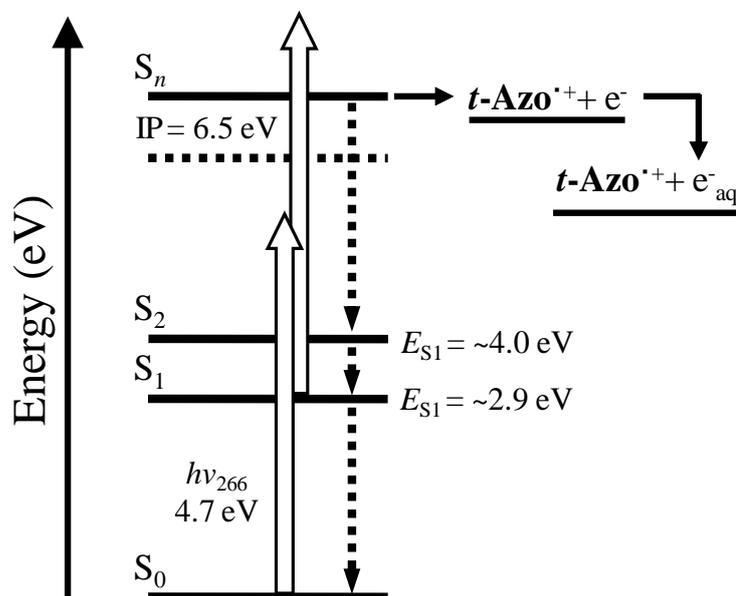


Fig. 3-1-6. Energy level diagram of *t-Azo* showing states involved in TPI using laser at 266 nm. White and dashed arrows show the photoabsorption and energy dissipation, respectively.

次に、266-nm レーザー光励起による *t-Azo* および *t-Azo/β-CD* の *trans-to-cis* 異性化を検討した(Fig. 3-1-7)。 *t-Azo* および *t-Azo/β-CD* に 266-nm レーザー光を照射した結果、観測波長 430 nm に *c-Azo* に帰属する $\Delta\text{Abs.}$ が観測されたことから、*t-Azo* の *trans-to-cis* 異性化が確認された。また、得られた $\Delta\text{Abs.}$ 値($\Delta\text{Abs.}_{430}$)より *t-Azo* および *t-Azo/β-CD* の $\Phi_{t \rightarrow c}$ はそれぞれ 0.12 ± 0.01 および 0.22 ± 0.01 と算出され(see Appendix)、 $\beta\text{-CD}$ の包接に伴う $\Phi_{t \rightarrow c}$ の増大が確認された。ここで、定常光照射下で得られている *t-Azo* の $\Phi_{t \rightarrow c}$ は、 CH_3CN 中において 0.15 と報告されていることから^[1d]、266-nm レーザー光励起による *t-Azo* の *trans-to-cis* 異性化反応は 1 光子吸収によって進行していると示唆された。よって、 $\beta\text{-CD}$ の包接に伴う $\Phi_{t \rightarrow c}$ の増大は 2 光子吸収に起因している可能性が考えられる。そこで、*c-Azo* の $\Delta\text{Abs.}$ のレーザー強度依存性を検討した(Fig. 3-1-8)。しかしながら、 $\log(\Delta\text{Abs.}_{430})$ に対する $\log(I_{266})$ のプロットより得られた傾きは約 1 を示したことから、*t-Azo/β-CD* においても 1 光子吸収による *trans-to-cis* 異性化反応が進行していることが明らかとなった。よって、 $\beta\text{-CD}$ の包接に伴う $\Phi_{t \rightarrow c}$ の増大は他の要因が考えられる。可能性の 1 つとして、 $\beta\text{-CD}$ の包接に伴う失活経路の抑制が考えられる。その 1 つとして、失活経路の抑制が考えられる。フェニル基同士がアザクラウンエーテルなどによって連結した環状 *Azo* はフェニル基の半固定化によって、 $S_0 \rightarrow S_2$ 励起後にアクセス可能な失活経路が抑制され、 $\Phi_{t \rightarrow c}$ が増大することが報告されている^[1d]。この報告より、 $\beta\text{-CD}$ の包接効果による $\Phi_{t \rightarrow c}$ の増大が失活経路の抑制に起因していることが支持された。

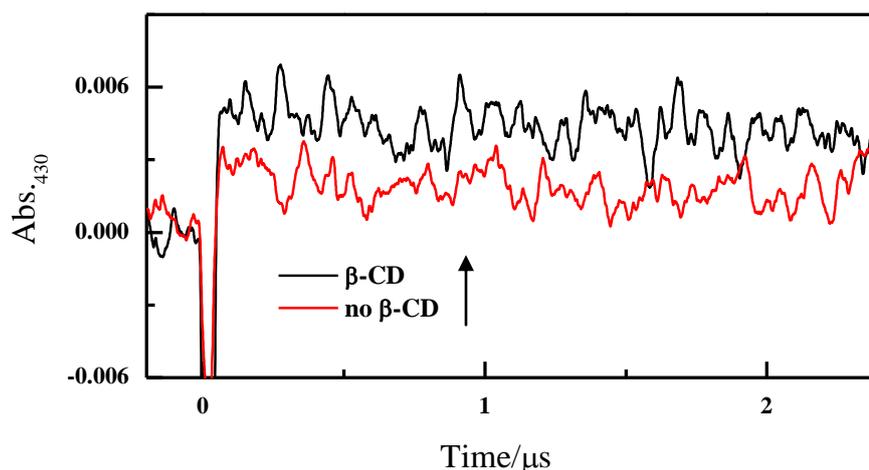


Fig. 3-1-7. Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ of *t-Azo/β-CD* (black line) and *t-Azo* (red line) observed at 430 nm after a 5-ns laser flash at 266-nm. Intensity I_{266} is 22 mJ pulse^{-1} ($F = 700 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$). Negative signal indicates the stray light. The arrow indicates the increase of $\Delta\text{Abs.}$ intensity according to the formation of inclusion complex.

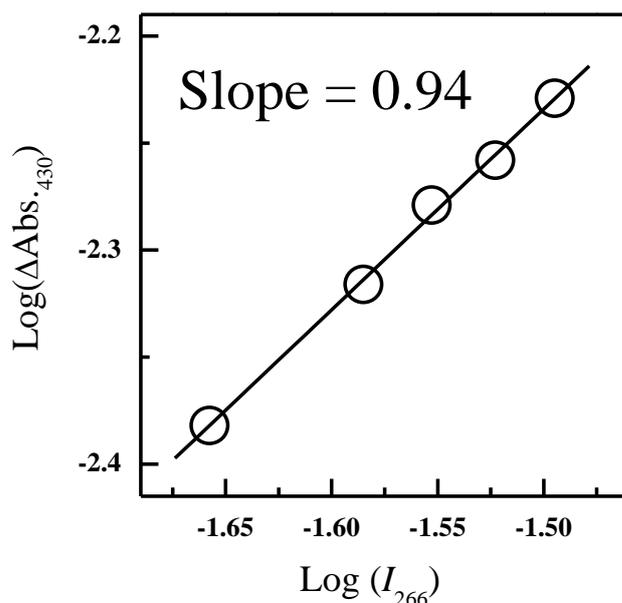


Fig. 3-1-8. Plot of $\log(\Delta\text{Abs}_{.430})$ against $\log(I_{266})$ of *t-Azo*/ β -CD in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

3.1.5. 2色2レーザー光励起による *trans-to-cis* 異性化反応の促進

2色2レーザー光励起によって観測された *t-Azo*/ β -CD 水溶液の ΔAbs .を Fig. 3-1-9 に示す。266-nm および 532-nm レーザー光を同時照射(266*532-nm)した際に得られた $\Delta\text{Abs}_{.430}$ は、266-nm レーザー光励起時と比較して増大することが確認された(black and red lines in Fig. 3-1-9(A))。ここで、2色2レーザー光励起の効果を評価するために *trans-to-cis* 異性化収率($Y_{t \rightarrow c}$ = *c-Azo* の濃度/*t-Azo* の濃度)を算出した。

266-nm および 266*532-nm レーザー光励起によって得られた *t-Azo*/ β -CD の $Y_{t \rightarrow c}$ はそれぞれ 3.7% および 4.7% と算出され、532-nm レーザー光によって $Y_{t \rightarrow c}$ が $27 \pm 1\%$ 増大することが確認された。Zimmerman らは 546 nm 光照射による *t-Azo* の *trans-to-cis* 異性化($\Phi_{t \rightarrow c} = 0.24$)を報告しているが^[12]、532 nm における *t-Azo*/ β -CD の吸光度が 10^{-3} オーダーであったため、532-nm レーザー光のみでは *c-Azo* の ΔAbs .は確認されなかった(blue line in Fig. 3-1-9(A))。そのため、2色2レーザー光励起による $Y_{t \rightarrow c}$ の増大は 532-nm レーザー光による $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移に起因している可能性が示唆された^[5, 13]。532-nm レーザー光による $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を確認するために、*c-Azo* の ΔAbs .のレーザー強度依存性を検討した(Fig. 3-1-10)。266*532-nm レーザー光励起による *c-Azo* の $\Delta\text{Abs}_{.430}$ は 532-nm レーザー光の $I(I_{532})$ とともに増大することが確認され、 $\log(\Delta\Delta\text{Abs}_{.430} = \Delta\text{Abs}_{.430}^{266*532} - \Delta\text{Abs}_{.430}^{266})$ に対する $\log(I_{532})$ のプロットより得られた傾きは約 1 を示した。この結果は、*t-Azo*/ β -CD の *trans-to-cis* 異性化反応に 532-nm レーザー光の 1 光子が関与していることを示している。よって、 $Y_{t \rightarrow c}$ の増大は 532-nm レーザー光によ

る $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移によって生成した S_n からの *trans-to-cis* 異性化反応に起因していることが確認された。

trans-to-cis 異性化反応と同様に、2色2レーザー光励起による *t-Azo*/ β -**CD** の光イオン化も確認した。しかしながら、*trans-to-cis* 異性化反応とは対照的に、266*532-nm レーザー光励起による *t-Azo*/ β -**CD** の光イオン化反応の促進(e_{aq}^- の $\Delta Abs_{.720}$ の増大)は観測されなかった (Fig. 3-1-9(B))。この結果は、532 nm 光の1光子のエネルギー(2.3 eV)では S_1 (~2.9 eV) から IP (6.5 eV) に到達できないことを示している。また、266*532-nm レーザー光励起による *trans-to-cis* 異性化反応が、IP よりもエネルギーの低い S_n (S_n') から進行していることを示している (Fig. 3-1-11)。以上の結果より、266*532-nm レーザー光励起によって *t-Azo*/ β -**CD** の *trans-to-cis* 異性化反応が促進することが明らかとなった。

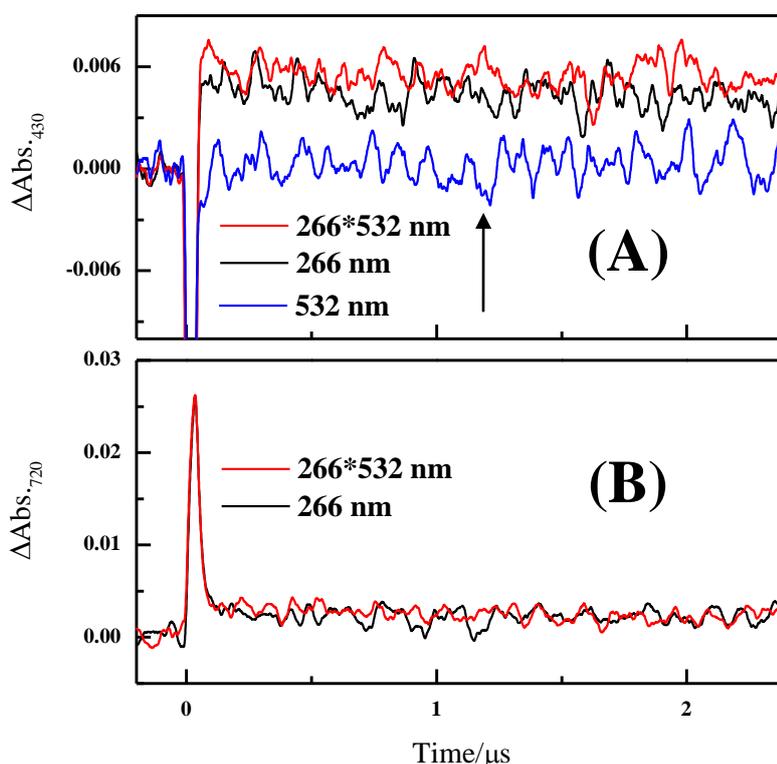


Fig. 3-1-9. Time profiles of $\Delta Abs.$ at 430 nm (A) and 720 nm (B) for a solution of *t-Azo*/ β -**CD** obtained using two-color two-laser pulse irradiation. Intensity I_{266} and I_{532} are 22 and 500 mJ pulse⁻¹ ($F = 700$ and 640 mJ cm⁻² pulse⁻¹), respectively. Negative signal indicates the stray light. The arrow indicates the increase of $\Delta Abs.$ intensity according to the laser pulse configuration.

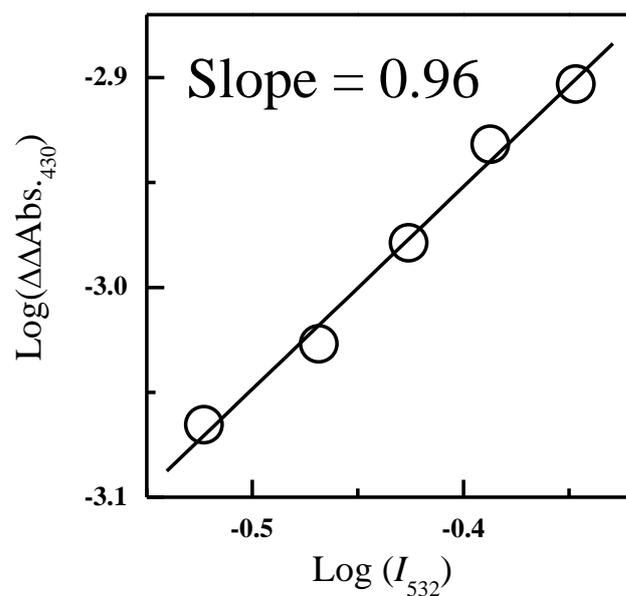


Fig. 3-1-10. Plot of $\log(\Delta\Delta\text{Abs}_{.430})$ against $\log(I_{532})$ of *t*-Azo/ β -CD in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

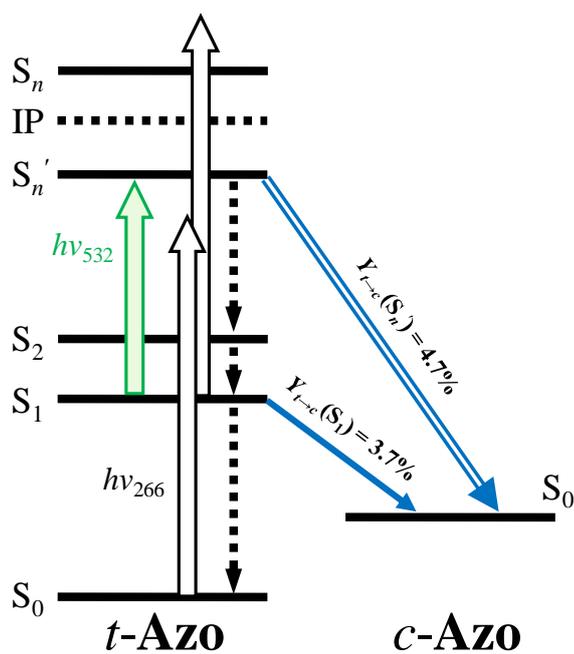


Fig. 3-1-11. Schematic *trans*-to-*cis* isomerisation of *t*-Azo/ β -CD induced by two-color two-laser pulse excitation.

3.1.6. まとめ

本節では、*t*-Azo/ β -CDの*trans*-to-*cis*異性化反応を促進するためのアプローチとして2-LFPに着目し、2色2レーザー光励起による*t*-Azo/ β -CDの*trans*-to-*cis*異性化反応を検討した。また、TPIの観点から、2色2レーザー光励起によって誘起される*trans*-to-*cis*異性化反応のメカニズムの解明を検討した。*t*-Azo/ β -CDに266-nmレーザー光を照射した結果、 $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を経たTPIが観測された。また、この結果は β -CDの包接に伴う*trans*-to-*cis*異性化反応の抑制によって誘起された S_1 の長寿命化に起因していることが明らかとなった。*trans*-to-*cis*異性化反応においては、 β -CDの包接に伴う失活経路の抑制に起因する*t*-Azoの $\Phi_{t \rightarrow c}$ の増大が確認された。さらに、266*532-nmレーザー光励起下では、*t*-Azo/ β -CDの $Y_{t \rightarrow c}$ が27%増大することが確認された。この結果とは対照的に、266*532-nmレーザー光励起による*t*-Azo/ β -CDのTPIの促進が確認されなかったことから、 $Y_{t \rightarrow c}$ の増大は532-nmレーザー光による $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移に起因していることが明らかとなった。以上より、2-LFPが*t*-Azo/ β -CDの*trans*-to-*cis*異性化反応を促進するためのアプローチとなることが明らかとなった。また、これらの結果に基づいて、従来の単色光(定常光)励起と比較して、2色2レーザー光励起によって*t*-Azo/ β -CDを含む分子マシンや分子デバイスが効率よく駆動する可能性が示唆された。

参考文献

- [1] a) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716; b) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *114*, 12174-12277; c) R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148-184; d) H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.
- [2] a) T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8123-8129; b) M. M. Tan Eric, S. Amirjalayer, S. Smolarek, A. Vdovin, J. Buma Wybren, F. Zerbetto, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5860; c) M. Staniszevska, S. Kupfer, M. Labuda, J. Guthmuller, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1263-1274; d) J. Casellas, M. J. Bearpark, M. Reguero, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3068-3079.
- [3] a) G. Dhivya, V. Nagarajan, R. Chandiramouli, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *660*, 27-32; b) O. Roling, L. Stricker, J. Voskuhl, S. Lamping, B. J. Ravoo, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2016**, *52*, 1964-1966; c) T. Moldt, D. Przyrembel, M. Schulze, W. Bronsch, L. Boie, D. Brete, C. Gahl, R. Klajn, P. Tegeder, M. Weinelt, *Langmuir* **2016**, *32*, 10795-10801; d) Z. Cheng, T. Wang, X. Li, Y. Zhang, H. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 27494-27501; e) Y. Kamiya, H. Asanuma, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1663-1672; f) T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612-5613.
- [4] a) H. Yamaguchi, Y. Kobayashi, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, A. Harada, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1617; b) S. Tamesue, Y. Takashima, H. Yamaguchi, S. Shinkai, A. Harada, *Kobunshi Ronbunshu* **2011**, *68*, 669-678; c) Y. Takashima, S. Hatanaka, M. Otsubo,

- M. Nakahata, T. Kakuta, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 2280; d) Q. Bian, W. Wang, S. Wang, G. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 27360-27367.
- [5] J. Piard, Y. Ishibashi, H. Saito, R. Metivier, K. Nakatani, G. Gavrel, P. Yu, H. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, *234*, 57-65.
- [6] a) M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831-9835; b) H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17159-17167.
- [7] A.-Y. Jee, Y. Lee, M. Lee, M. H. Kim, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 121104/121101-121104/121103.
- [8] a) P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5046-5050; b) A. M. Sanchez, R. H. de Rossi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3446-3451.
- [9] K. Timerghazin Qadir, H. Peshherbe Gilles, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 520-528.
- [10] a) E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4090-4095; b) M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215-3220.
- [11] M. DubeckY, R. Derian, L. Mitas, I. Stich, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244301/244301-244301/244305.
- [12] G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3528-3531.
- [13] A. L. Dobryakov, M. Quick, I. N. Ioffe, A. A. Granovsky, N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 184310/184311-184310/184315.

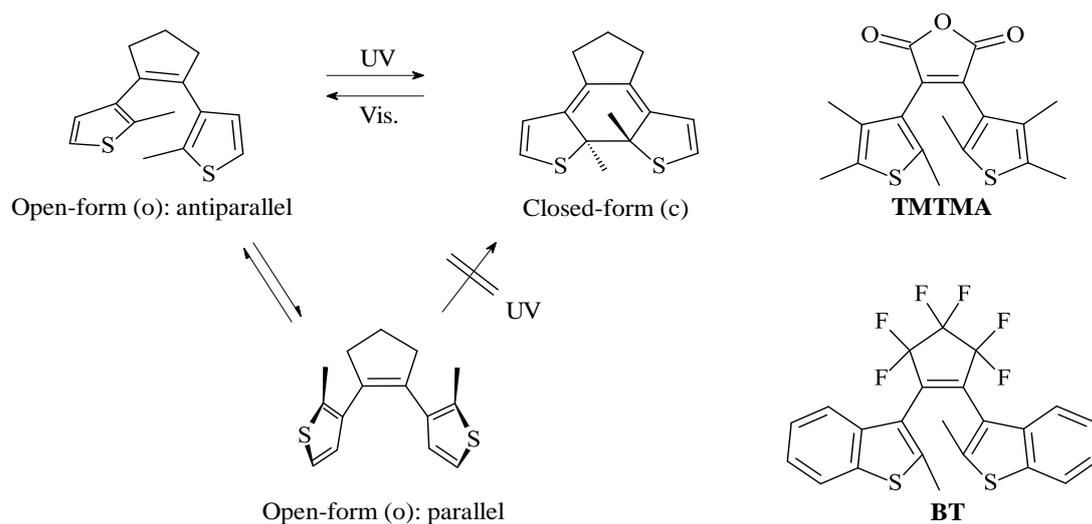
3.2.3 色 3 レーザー光励起によるジアリールエテン/シクロデキストリンの光イオン化

3.2.1. 緒言

光開閉環反応を示すジアリールエテン誘導体(DAE)は高い熱安定性と繰り返し耐久性、高速応答性、高感度などの優れた特性を示すフォトクロミック分子であり、有機光エレクトロニクスデバイスや光駆動アクチュエータなどへの応用の観点から多くの研究がなされている^[1]。また、DAE は反応ダイナミクスの観点からも興味を持たれており、シクロデキストリン(CD)を用いたコンフォメーション変化に起因する光閉環反応量子収率($\Phi_{\text{閉環}}$)の増大や超高速レーザー分光による光開閉環反応ダイナミクスの解明などが検討されている^[2]。特に、レーザー光を用いた DAE の光反応は近年の重要な研究トピックの 1 つとなっており、パルスレーザーを用いた逐次または同時 2 光子吸収による光開環反応の促進、2 色 2 光子励起による光開環反応のダイナミクスおよびメカニズムの解明、CD に包接された DAE の 2 光子イオン化(TPI, see Appendix)などが報告されている^[3]。

レーザー光は DAE の反応ダイナミクスの観点のみならず、DAE を含む有機光エレクトロニクスデバイスを制御する光源としても用いられている。報告例として、Pu らは DAE を含む光メモリーを作製し、波長が異なる 3 つのレーザービームを用いた書き込み・消去を報告している^[4]。また、Wakayama らは開環体では絶縁体、閉環体では半導体の性質を示す DAE を含む有機電界効果トランジスタを作製し、レーザービームを用いた局所的な光照射によるトランジスタチャンネルの書き込み・消去(ドレイン電流の制御)を達成している^[5]。このような DAE を含む有機光エレクトロニクスデバイスにおいて、レーザー光励起による DAE の光開閉環反応と光キャリア生成との相互作用の理解および光開閉環反応の時間選択的な制御は書き込み・消去(デバイス特性)をリアルタイム制御する上で重要であると考えられる。3 色 3 レーザーフラッシュフォトリシス(3-LFP)は有機化合物の光反応を時間選択的に制御する方法の 1 つであり、ジ(*p*-アニシル)メチルクロリドの中間体の選択励起や置換メチルナフタレン誘導体の段階的 C-O 結合開裂が報告されている^[6]。しかしながら、3-LFP を用いた DAE の光反応は未検討な領域である。

そこで、本節では DAE の中から 2,3-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl) maleic anhydride (TMTMA) および 1,2-bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)perfluorocyclopentene (BT) を選定し (Scheme 3-2-1)、ナノ秒 3-LFP を用いた CD 水溶液中における光イオン化および光開閉環反応の制御を TPI の観点から検討した。また、アリール基の観点から、TMTMA および BT の TPI の比較検討を行った。



Scheme 3-2-1. Photochromic reactions of diarylethenes and the molecular structures of 2,3-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl) maleic anhydride (**TMTMA**) and 1,2-bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene (**BT**).

3.2.2. ジアリールエテン/シクロデキストリンの調製

水(18.2 MΩ cm)とアセトニトリルとの混合溶媒(H₂O/CH₃CN, 9:1 v/v)中で開環体の **DAE** (*o*-**DAE**; *o*-**TMTMA** または *o*-**BT**)と **CD** (α -**CD**, β -**CD**, γ -**CD**)との包接錯体(*o*-**TMTMA**/**CD** または *o*-**BT**/**CD**)を調製した。*o*-**TMTMA**、*o*-**BT**、**CD** の濃度はそれぞれ 2.1×10^{-5} M、 1.2×10^{-5} M、 1.0×10^{-2} M とした。¹H NMR 測定(400-MHz spectrometer; JEOL, Datum JNM-ATUM)の際は、重水と重アセトニトリルとの混合溶媒(D₂O/CD₃CN, 9:1 v/v)中で **DAE/CD** を調製した。ここで、*o*-**TMTMA** の濃度は 2.1×10^{-4} M、*o*-**BT** の濃度は上記と同様とした。**CD** の濃度は 0.05×10^{-2} M、 0.1×10^{-2} M、 0.3×10^{-2} M、 0.5×10^{-2} M、 1.0×10^{-2} M とした。*o*-**TMTMA** および *o*-**BT** は東京化成工業株式会社から入手した。

3.2.3. ジアリール無水マレイン酸の光イオン化

最安定化構造および¹H NMR スペクトル

CD の空孔サイズによる *o*-TMTMA の光イオン化への影響を明確にするために、分子力学法 MM2 (Cambridgesoft Chem3D) の Minimize Energy を用いて、*o*-TMTMA が CD の空孔内に最も深く包接された最安定化構造を算出した (Fig. 3-2-1)。ここで *o*-TMTMA の長軸 (2 つのチオフェン環の 5 位におけるメチル基の水素原子間の長さ) は 11.3 Å であり、短軸 (無水マレイン酸部位の酸素原子とチオフェン環の硫黄原子との間の長さ) は 6.3 Å である。また、 α -CD、 β -CD、 γ -CD の空孔サイズはそれぞれ 4.5 Å、7.0 Å、8.5 Å である^[3d]。*o*-TMTMA/ α -CD の計算結果では、チオフェン環が空孔内に包接され、無水マレイン酸部位と片方のチオフェン環が溶媒に露出していることが確認された。*o*-TMTMA/ β -CD においては、*o*-TMTMA/ α -CD よりも空孔内に深く包接されていることが確認された。また、*o*-TMTMA/ γ -CD においては、*o*-TMTMA が γ -CD 空孔内の中心深くまで包接されている可能性が示唆された。

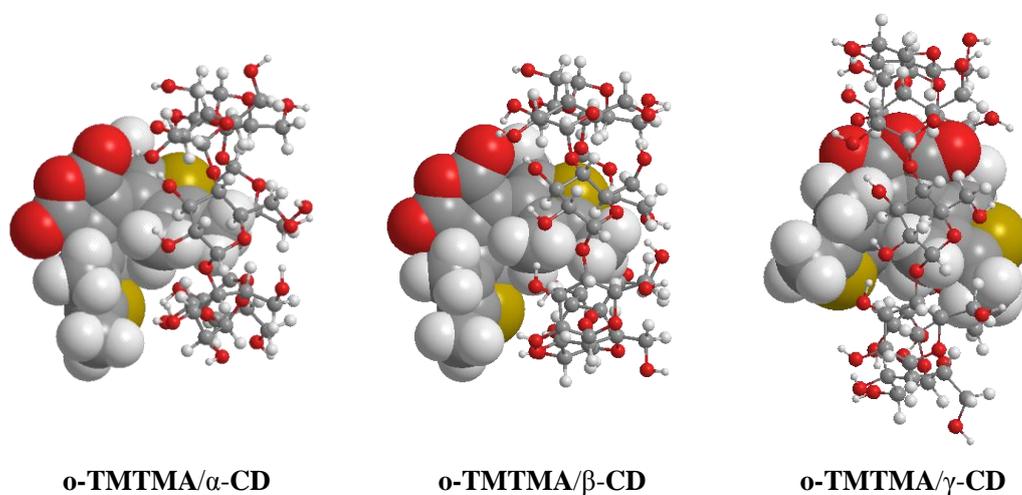


Fig. 3-2-1. Minimum energy structures of inclusion complexes between *o*-TMTMA (space-filling) and CD (ball-and-stick) calculated using MM2.

次に、 ^1H NMR スペクトル測定より *o*-TMTMA/CD の形成を確認した。Fig. 3-2-2 (Top)は CD_3CN 中における *o*-TMTMA ($2.1 \times 10^{-3} \text{ M}$) の ^1H NMR スペクトルを示している。ここで、2.25 ppm および 2.23 ppm 付近にチオフェン環上におけるメチルプロトンのピークが観測され、これらはそれぞれ *o*-TMTMA のアンチパラレルコンフォメーションおよびパラレルコンフォメーションに帰属していると示唆された。また、積分強度比より、これらのコンフォメーション比は 0.89:1.00 と得られた。

続いて、 $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) 中における *o*-TMTMA/CD の ^1H NMR スペクトルを測定した結果 Fig. 3-2-2 (Bottom)、 CD_3CN 中における *o*-TMTMA と同様に 2.25 ppm および 2.23 ppm 付近にメチルプロトンのピークが観測された。ここで、CD 濃度の増大に伴う *o*-TMTMA のコンフォメーション比の変化(アンチパラレルコンフォメーションの増大)が観測された(Fig. 3-2-3 and Table 3-2-1)。これは、CD の包接効果によって *o*-TMTMA がアンチパラレルコンフォメーションに規制されていることを示している。よって、*o*-TMTMA/CD の形成が明らかとなった。

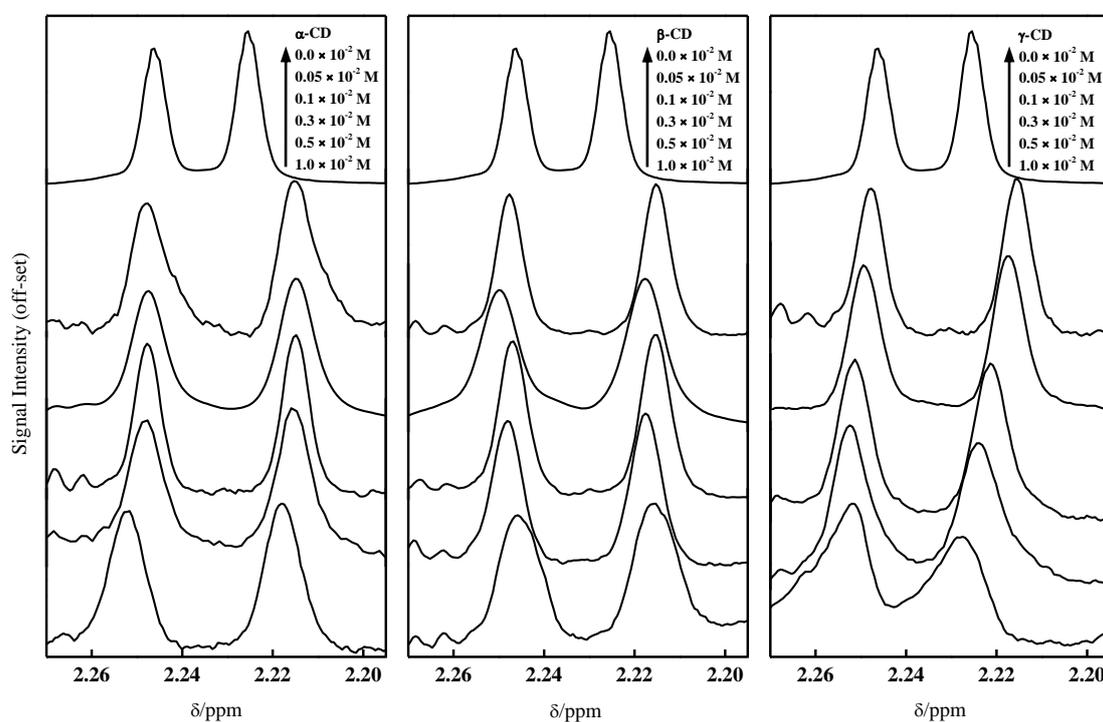


Fig. 3-2-2. ^1H NMR spectra (400 MHz, 30 °C) of the methyl protons on the thiophene rings of *o*-TMTMA ($2.1 \times 10^{-3} \text{ M}$) in CD_3CN (top) and *o*-TMTMA in the presence of different concentrations of α -, β - and γ -CD (left, middle and right, respectively) in $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

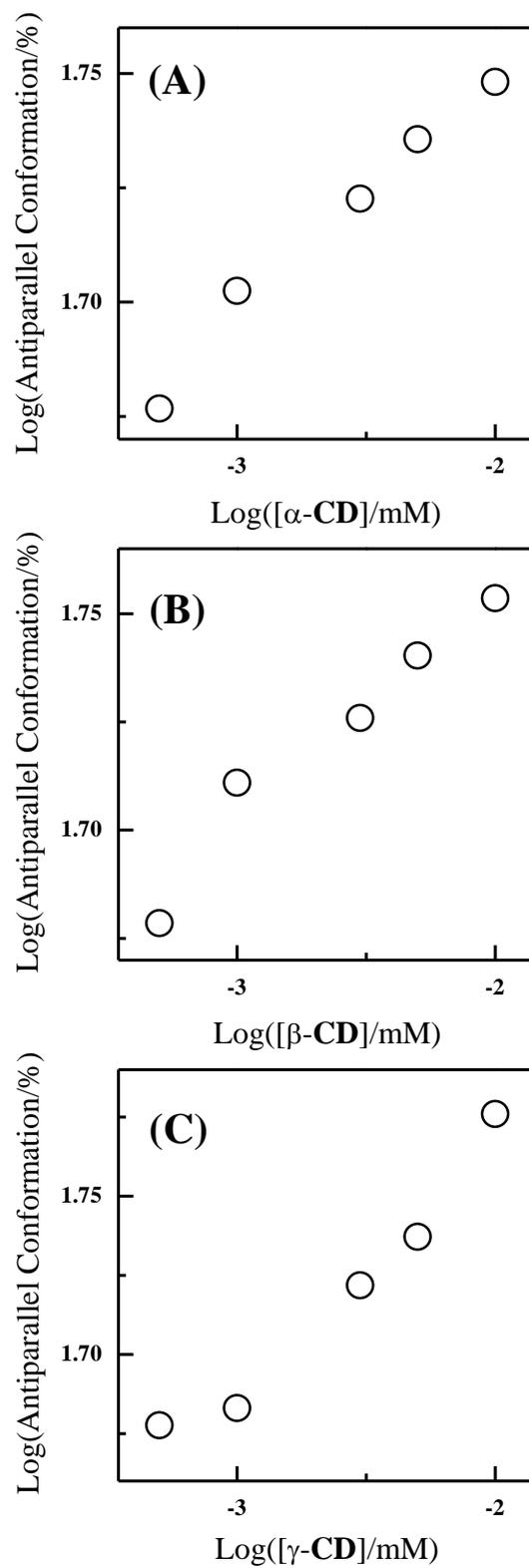


Fig. 3-2-3. Dependence of the percentage of antiparallel conformation of **1** (2.1×10^{-4} M) on the concentration of **CD** in D₂O/CD₃CN (9:1 v/v). (A) α -**CD**, (B) β -**CD**, and (C) γ -**CD**.

Table 3-2-1. Chemical shift (δ) of **TMTMA** (2.1×10^{-3} M) in CD_3CN and **TMTMA** (2.1×10^{-4} M) in the presence of different types and concentrations of **CD** in $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

CD	Conc. (10^{-2} M)	δ /antiparallel (ppm)	δ /parallel (ppm)	Ratio of antiparallel/parallel
no CD	none	2.25	2.23	0.89/1.00
α - CD	0.05	2.25	2.22	0.91/1.00
	0.1	2.25	2.21	1.02/1.00
	0.3	2.25	2.21	1.12/1.00
	0.5	2.25	2.22	1.19/1.00
	1.0	2.25	2.22	1.27/1.00
β - CD	0.05	2.25	2.22	0.91/1.00
	0.1	2.25	2.22	1.06/1.00
	0.3	2.25	2.22	1.14/1.00
	0.5	2.25	2.22	1.22/1.00
	1.0	2.25	2.22	1.31/1.00
γ - CD	0.05	2.25	2.22	0.91/1.00
	0.1	2.25	2.22	0.93/1.00
	0.3	2.25	2.22	1.11/1.00
	0.5	2.25	2.22	1.21/1.00
	1.0	2.25	2.23	1.48/1.00

吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

CH₃CN 中における **o-TMTMA** の吸収スペクトルを Fig. 3-2-4 に示す。**o-TMTMA** の吸収極大波長は 335 nm 付近に観測された(black line in Fig. 3-2-4)。254 nm 光を照射後、380 nm および 560 nm 付近に新たな吸収帯が観測されたことから(red line in Fig. 3-2-4)、**o-TMTMA** の光閉環反応(閉環体の **TMTMA** (**c-TMTMA**))の形成が確認された。**o-TMTMA** の光閉環反応は **CD** 水溶液中においても確認され、390 nm および 580 nm 付近に **c-TMTMA** の吸収帯が観測された(data not shown)。

次に、**o-TMTMA/CD** の蛍光スペクトルを測定した(Fig. 3-2-5)。266 nm 励起下において、**o-TMTMA/CD** は 420 nm 付近に蛍光極大波長($\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$)が観測された。また、 γ -**CD** 共存下においては 540 nm 付近に新たな $\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$ が確認され、この蛍光は励起光(266 nm 光)によって生じた **c-TMTMA** の蛍光に起因していると示唆された。すなわち、 α -**CD** および β -**CD** 共存下では、包接に伴う立体障害によって **o-TMTMA** の光閉環反応(アリール基とエテン部分との間の C-C 結合の自由回転)が抑制されている一方で、 γ -**CD** 共存下では、空孔内で **o-TMTMA** の光閉環反応が進行していることが明らかとなった。

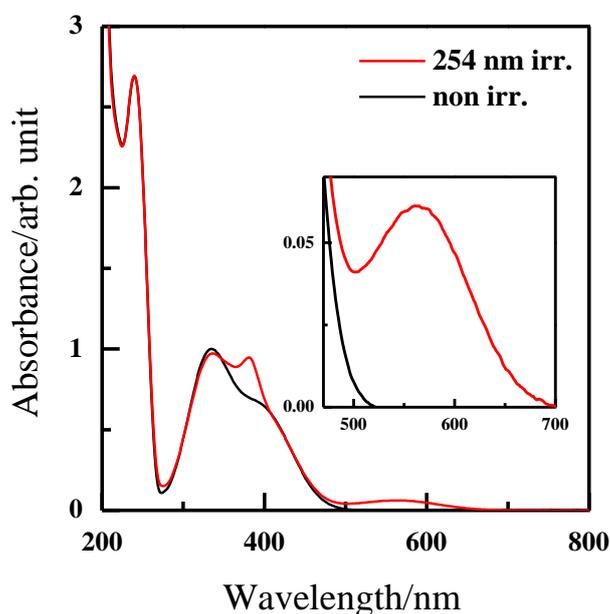


Fig. 3-2-4. UV-visible absorption spectra of **o-TMTMA** in CH₃CN before (black line) and after (red line) 254-nm irradiation. The inset shows the enlarged image of UV-visible absorption spectra between 400 and 700 nm.

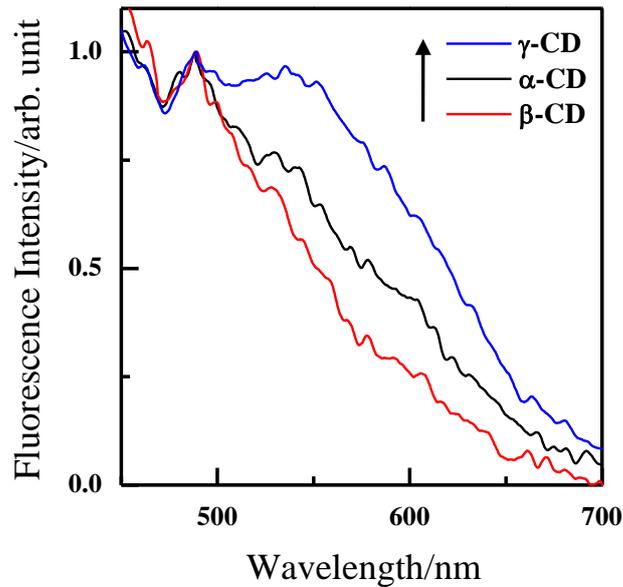
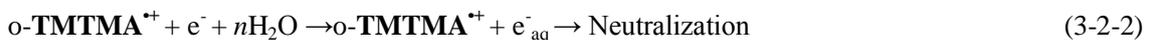
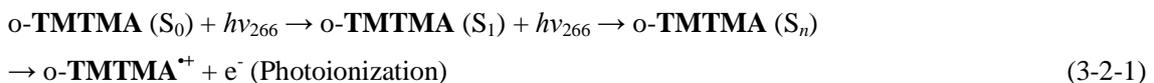


Fig. 3-2-5. Fluorescence spectra (normalized at 490 nm) of the o-TMTMA/CD under 266-nm excitation. The arrow indicates the increase of fluorescence intensity according to the cavity size of the CD.

ジアリールマレイン酸無水物/シクロデキストリンの2光子イオン化

266-nm レーザー光励起後、720 nm に観測された o-TMTMA/CD 水溶液の過渡吸収(Δ Abs.)を Fig. 3-2-6 に示す。CH₃CN 中の o-TMTMA において、720 nm に Δ Abs. が確認されなかったことから^[7]、266-nm レーザー光励起によって得られた o-TMTMA/CD 水溶液の Δ Abs. は水和電子(e^-_{aq})の形成(o-TMTMA の光イオン化)に起因していると示唆された^[8]。

ここで、エネルギー的に o-TMTMA の光イオン化が可能であるか確認するために、 λ_{max}^{Flu} およびサイクリックボルタンメトリー測定(see Appendix)より、励起一重項状態(S_1)のエネルギー(E_{S_1})およびイオン化ポテンシャル(IP)を算出した。o-TMTMA の E_{S_1} および IP はそれぞれ 3.0 eV、6.3 eV と算出され、266 nm 光の 1 光子のエネルギー(4.7 eV)では o-TMTMA の IP に到達できないことが確認された。よって、o-TMTMA の光イオン化は、基底状態(S_0)から S_1 への遷移($S_0 \rightarrow S_1$ 遷移)および S_1 から高励起状態(S_n)への遷移($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移)を経た TPI であると示唆された(eqs. 3-2-1 and 3-2-2 and Fig. 3-2-7)。



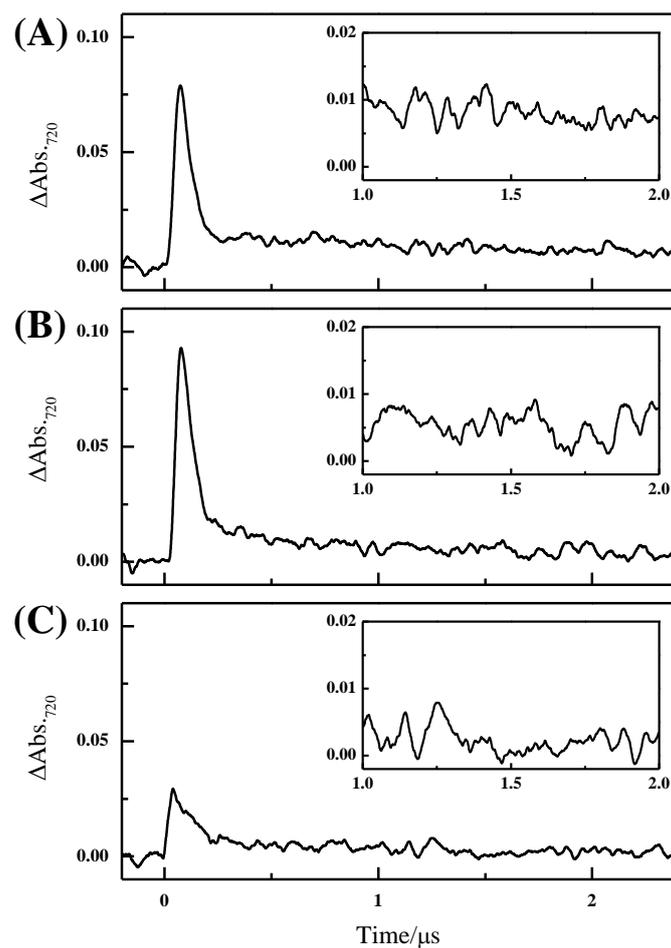


Fig. 3-2-6. Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ of *o*-TMTMA/CD observed at 720 nm after a 5-ns laser flash at 266-nm. Intensity I is 10 mJ pulse^{-1} (fluence (F) = $320 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$). (A) α -CD, (B) β -CD, and (C) γ -CD. The insets show enlarged images of $\Delta\text{Abs.}$ between 1 and 2 μs .

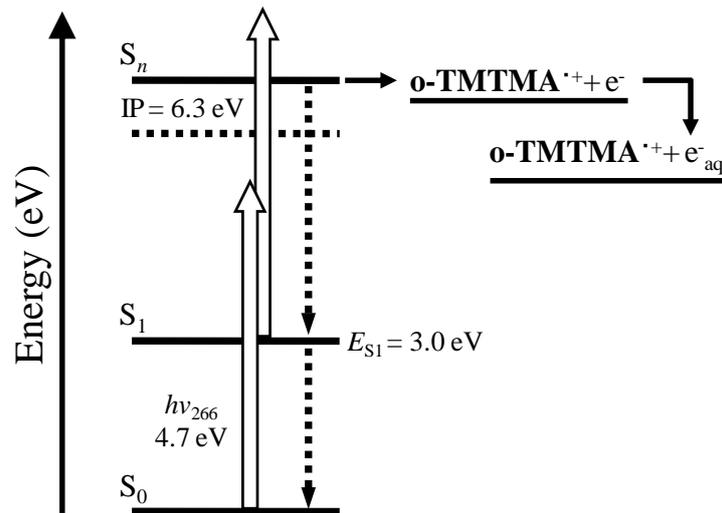
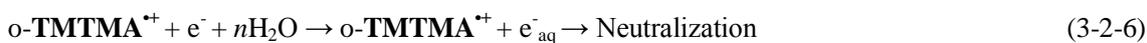
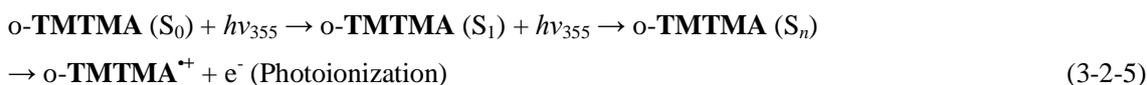


Fig. 3-2-7. Energy level diagram of o-TMTMA showing states involved in TPI using laser at 266 nm. White and dashed arrows show the photoabsorption and energy dissipation, respectively.

続いて、720 nm に観測された $\Delta\text{Abs.}$ 値 ($\Delta\text{Abs.}_{720}$) より o-TMTMA/CD のイオン化量子収率 (Φ_{ion} , see Appendix) を算出し、o-TMTMA/CD の光イオン化における CD 空孔サイズの影響を検討した。o-TMTMA/ α -CD、o-TMTMA/ β -CD、o-TMTMA/ γ -CD の Φ_{ion} はそれぞれ $5.8 \pm 0.3\%$ 、 $5.6 \pm 0.3\%$ 、 $1.5 \pm 0.1\%$ と算出され、o-TMTMA/ γ -CD が最も低い Φ_{ion} を示した。o-TMTMA/CD の蛍光スペクトル測定より (Fig. 3-2-5)、 γ -CD 空孔内で o-TMTMA の光閉環反応が進行していることが確認されていることから、o-TMTMA/ γ -CD が最も低い Φ_{ion} を示した要因は光閉環反応によって S_1 の濃度が減少し、2光子目の吸収 ($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移) が起こりにくくなったためと示唆された。結果として、o-TMTMA/CD の TPI は光閉環反応の抑制によって促進することが明らかとなった。

3色3レーザー光励起による光イオン化反応の促進

Fig. 3-2-8 (black line)は266-nmレーザー光(1st)と355-nmレーザー光(3rd)の遅延照射(266 + none + 355-nm, delay time of each laser pulse = 4 μs)によって観測されたo-TMTMA/α-CD水溶液のΔAbs.を示している。この結果は266-nmレーザー光照射時と同様に、e⁻_{aq}の形成を示している(eqs. 3-2-3, 3-2-4, 3-2-5, and 3-2-6)。



ここで、266-nmレーザー光照射後から8.5 μsのΔAbs.値を用いてo-TMTMAのイオン化収率($Y_{\text{ion}} = \text{e}^-_{\text{aq}}$ の濃度/o-TMTMAの濃度)を算出した結果、o-TMTMA/α-CD、o-TMTMA/β-CD、o-TMTMA/γ-CDの Y_{ion} はそれぞれ3.1%、1.7%、0.9%と算出された(Table 3-2-2)。

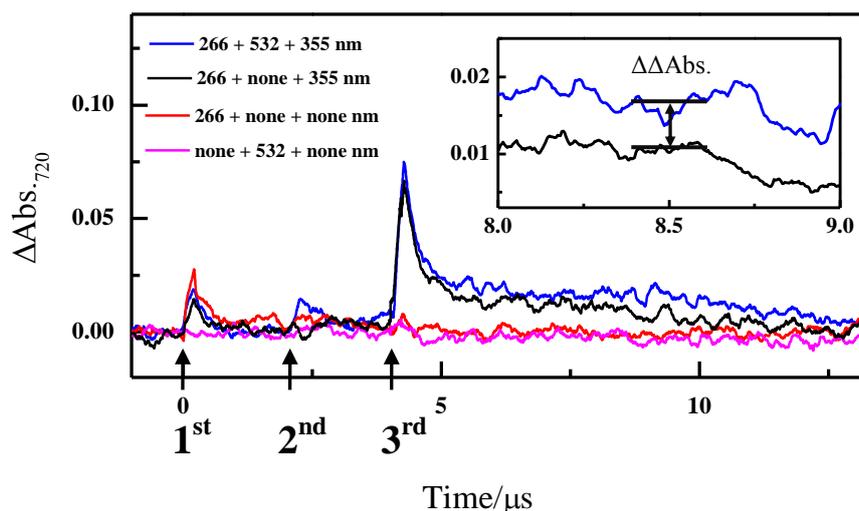
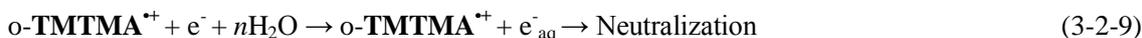
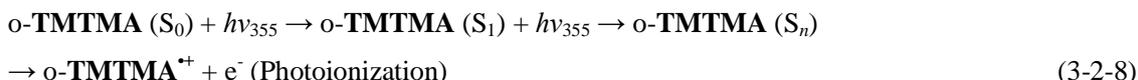


Fig. 3-2-8. Time profiles of ΔAbs. at 720 nm for a solution of o-TMTMA/α-CD using various laser pulse configurations. Intensity I_{266} , I_{532} , and I_{355} are 10, 500, and 30 mJ pulse⁻¹ ($F = 700, 640,$ and 425 mJ cm⁻² pulse⁻¹), respectively. The inset shows the enlarged image of ΔAbs. between 8 and 9 μs.

Table 3-2-2. Ionization yields (Y_{ion}) of the *o*-TMTMA/CD in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v) using various pulse configurations.

CD	$Y_{\text{ion}}^{266 + \text{none} + \text{none}}$ (%)	$Y_{\text{ion}}^{266 + \text{none} + 355}$ (%)	$Y_{\text{ion}}^{266 + 532 + 355}$ (%)	$Y_{\text{ion}}^{266 + 532 + 355}/Y_{\text{ion}}^{266 + \text{none} + 355}$
α -CD	1.9	3.1	5.0	1.6
β -CD	0.5	1.7	2.3	1.4
γ -CD	0.6	0.9	1.6	1.8

o-TMTMA/CD の光イオン化によって形成された e_{aq}^- の $\Delta\text{Abs.}$ は、266-nm レーザー光(1st)、532-nm レーザー光(2nd)、355-nm レーザー光(3rd)の遅延照射(266 + 532 + 355-nm, delay time of each laser pulse = 2 μs)時においても確認された(blue line in Fig. 3-2-8)。また、*o*-TMTMA/ α -CD、*o*-TMTMA/ β -CD、*o*-BT/ γ -CD の Y_{ion} はそれぞれ 5.0%、2.3%、1.6%と算出され、266 + none + 355-nm レーザー光励起時と比較して増大することが確認された(Table 3-2-2)。ここで、532-nm レーザー光のみでは e_{aq}^- の $\Delta\text{Abs.}$ が観測されなかった(pink line in Fig. 3-2-8)。よって、 Y_{ion} の増大は 266-nm レーザー光励起によって生成した *c*-TMTMA が、532-nm レーザー光励起によって光開環反応を誘起することで、光イオン化に寄与する *o*-TMTMA の濃度が増大したことに起因していると示唆された(eqs. 3-2-7, 3-2-8, and 3-2-9)。



この根拠として、 $\Delta\text{Abs.}$ のレーザー強度(I)依存性を検討した。 $\Delta\text{Abs.}_{.720}$ は 532-nm レーザー光の強度(I_{532})とともに増大し、 $\log(\Delta\Delta\text{Abs.}_{.720} = \Delta\text{Abs.}_{.720}^{266 + 532 + 355} - \Delta\text{Abs.}_{.720}^{266 + \text{none} + 355})$ に対する $\log(I_{532})$ のプロットより得られた傾きは約 1 を示した(Fig. 3-2-9)。この結果は、532-nm レーザー光励起によって誘起された *c*-TMTMA の光開環反応が Y_{ion} の増大に寄与していることを示している。すなわち、532-nm レーザー光の ON/OFF によって *o*-TMTMA/CD の Y_{ion} が変化することが示唆された。Scheme 3-2-2 に 266 + 532 + 355-nm レーザー光励起による *o*-BT/CD の光イオン化のメカニズムを示す。

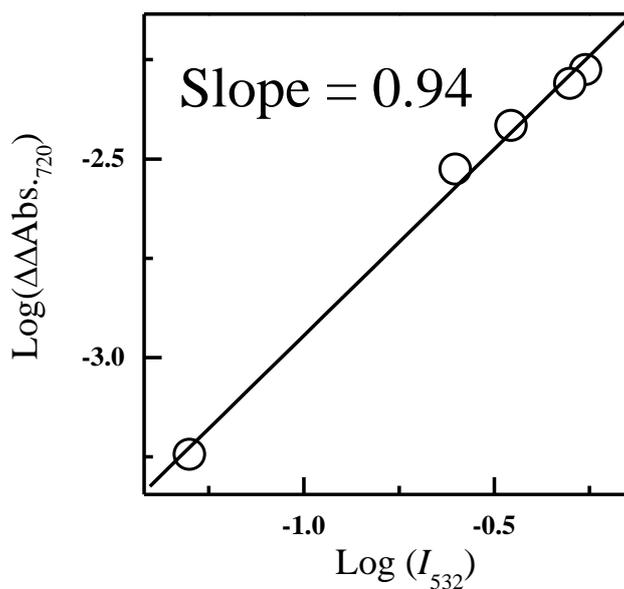
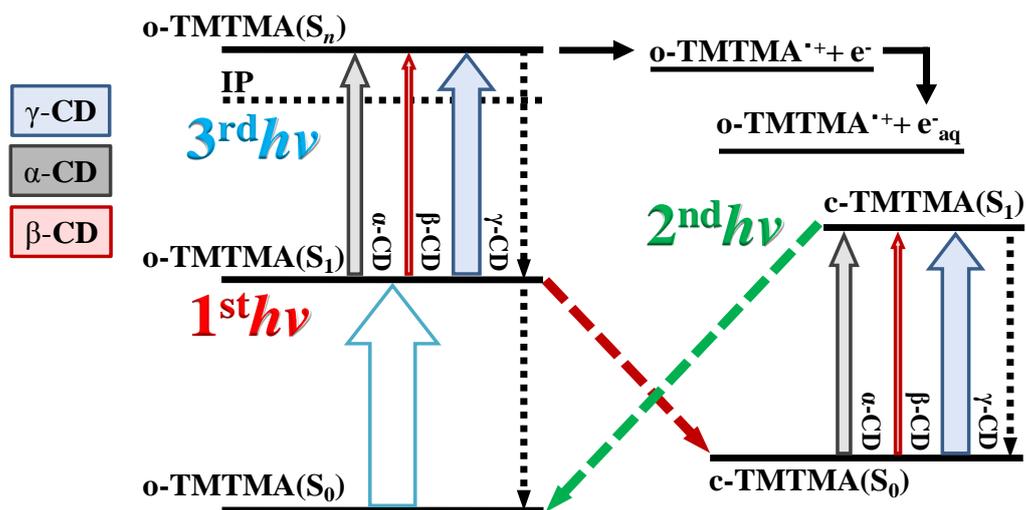


Fig. 3-2-9. Plot of $\log(\Delta\Delta\text{Abs}_{720})$ against $\log(I_{532})$ of *o*-TMTMA/ α -CD in H₂O/CH₃CN (9:1 v/v).



Scheme 3-2-2. Photoionization of the *o*-TMTMA/CD using the 266 + 532 + 355-nm laser pulse configuration with a delay time of 2 μ s between each pulse. The arrow colors (gray, red, and blue) indicate *o*-TMTMA/ α -CD, *o*-TMTMA/ β -CD, and *o*-TMTMA/ γ -CD, respectively. The width of the straight arrows indicate the absorbance of the incorporation complexes, respectively.

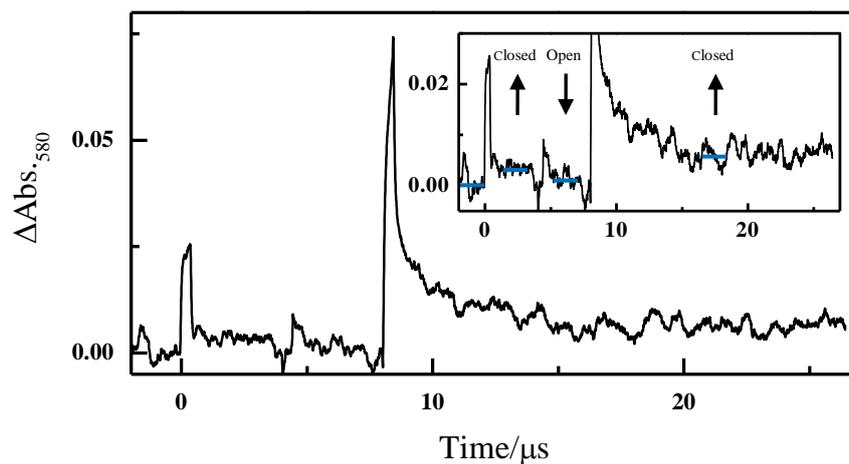


Fig. 3-2-10. Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ at 580 nm for a solution of *o*-TMTMA/ α -CD using various laser pulse configurations. Intensity I_{266} , I_{532} , and I_{355} are 10, 500, and 30 mJ pulse^{-1} ($F = 700, 640,$ and $425 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$), respectively. The inset shows the enlarged image of $\Delta\text{Abs.}$

Table 3-2-3. Cyclization yields ($Y_{o \rightarrow c}$) and cycloreversion yields ($Y_{c \rightarrow o}$) of the *o*-TMTMA/CD in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) using various pulse configurations.

CD	$Y_{o \rightarrow c}^{266}$ (%)	$Y_{c \rightarrow o}^{532}$ (%)	Ring opening (%)
α -CD	13.6	8.5	62.5
β -CD	18.2	3.8	20.9
γ -CD	7.1	5.1	71.8

続いて、266 + 532 + 355-nm レーザー光励起による **o-TMTMA/CD** の Y_{ion} の増大率($Y_{\text{ion}}^{266+532+355}/Y_{\text{ion}}^{266+\text{none}+355}$)を比較した結果、**o-TMTMA/ γ -CD** が最も顕著な Y_{ion} の増大率を示した (Table 3-2-3)。これは、266-nm レーザー光励起によって生成した **c-TMTMA** の効率的な光吸収(532-nm レーザー光励起による光開環反応)に起因していると考えられる。

この根拠として、266 + 532 + 355-nm レーザー光励起(delay time of each laser pulse = 4 μ s) による **o-TMTMA/CD** の光開閉環反応を検討した結果(Fig. 3-2-10)、観測波長 580 nm に **c-TMTMA** の $\Delta\text{Abs.}$ が確認された。ここで、266-nm レーザー光(1st)によって生成した **c-TMTMA** の $\Delta\text{Abs.}$ は、532-nm レーザー光(2nd)によってブリーチしたことから、**c-TMTMA** の光開環反応(**o-TMTMA** の形成)が確認された。続いて、得られた $\Delta\text{Abs.}$ 値($\Delta\text{Abs.}_{580}$)より、光閉環反応収率($Y_{\text{o}\rightarrow\text{c}}$, see Appendix)および光開環反応収率($Y_{\text{c}\rightarrow\text{o}}$, see Appendix)を算出した (Table 3-2-4)。得られた $Y_{\text{o}\rightarrow\text{c}}$ および $Y_{\text{c}\rightarrow\text{o}}$ より **c-TMTMA/CD** の開環率($Y_{\text{c}\rightarrow\text{o}}/Y_{\text{o}\rightarrow\text{c}}$)を算出した結果、 α -CD、 β -CD、 γ -CD 水溶液中における開環率はそれぞれ 62.5%、20.9%、71.8%と得られ、**c-TMTMA/ γ -CD** が最も効率的な光開環反応を誘起することが確認された。これらの結果より、266 + 532 + 355-nm レーザー光励起による **o-TMTMA/CD** の Y_{ion} の増大率は **c-TMTMA** の効率的な光吸収(532-nm レーザー光励起による光開環反応)に起因していることが明らかとなった。

3.2.4. ジアリーールペルフルオロシクロペンテンの光イオン化

最安定化構造および ^1H NMR スペクトル

o-TMTMA と同様に、分子力学法 MM2 (Cambridgesoft Chem3D) の Minimize Energy を用いて、 o-BT が CD の空孔内に最も深く包接された最安定化構造を算出した (Fig. 3-2-11)。ここで、 o-BT の長軸 (2 つのベンゾチオフェン環上の 6 位の水素原子間の長さ) は 12.6 \AA であり、短軸 (シクロペンテン環の 4 位のフッ素原子とベンゾチオフェン環の硫黄原子との間の長さ) は 7.4 \AA である。 $\text{o-BT}/\alpha\text{-CD}$ の計算結果では、ベンゾチオフェン環のベンゼン部位が空孔内に包接され、シクロペンテン部位と片方のベンゾチオフェン環が溶媒に露出していることが確認された。 $\text{o-BT}/\beta\text{-CD}$ および $\text{o-BT}/\gamma\text{-CD}$ においては、 $\text{o-BT}/\alpha\text{-CD}$ よりも空孔内に深く包接されていることが確認された。

次に、 ^1H NMR スペクトル測定より $\text{o-BT}/\text{CD}$ の形成を確認した。Fig. 3-2-12 は $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) 中における CD の ^1H NMR スペクトルを示している。第 2 章および第 3 章で確認された結果と同様に、 o-BT の添加によって CD (グルコース単位) のプロトンに帰属するピークの高磁場シフトが確認された (left inset in Fig. 3-2-12)。これは o-BT のベンゾチオフェン環におけるベンゼン部位の環電流効果に起因していると示唆された。この結果より、 $\text{o-BT}/\text{CD}$ の形成が確認された。

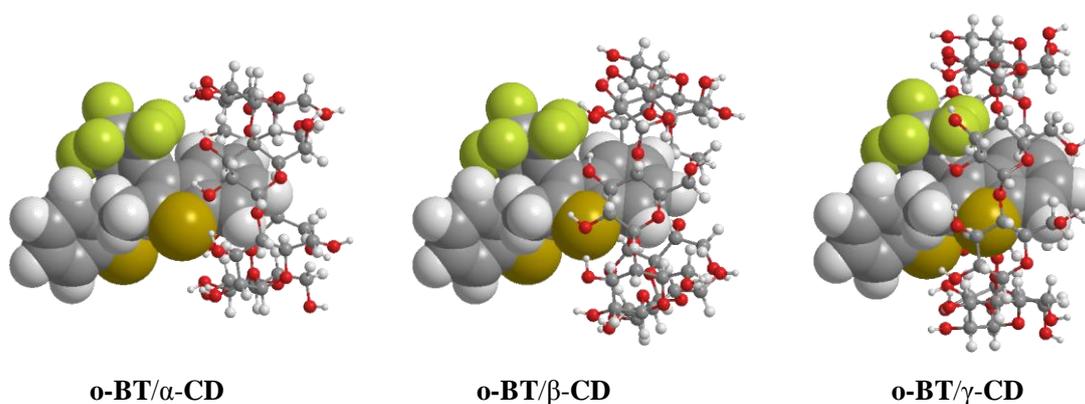


Fig. 3-2-11. Minimum energy structures of inclusion complexes between o-BT (space-filling) and CD (ball-and-stick) calculated using MM2.

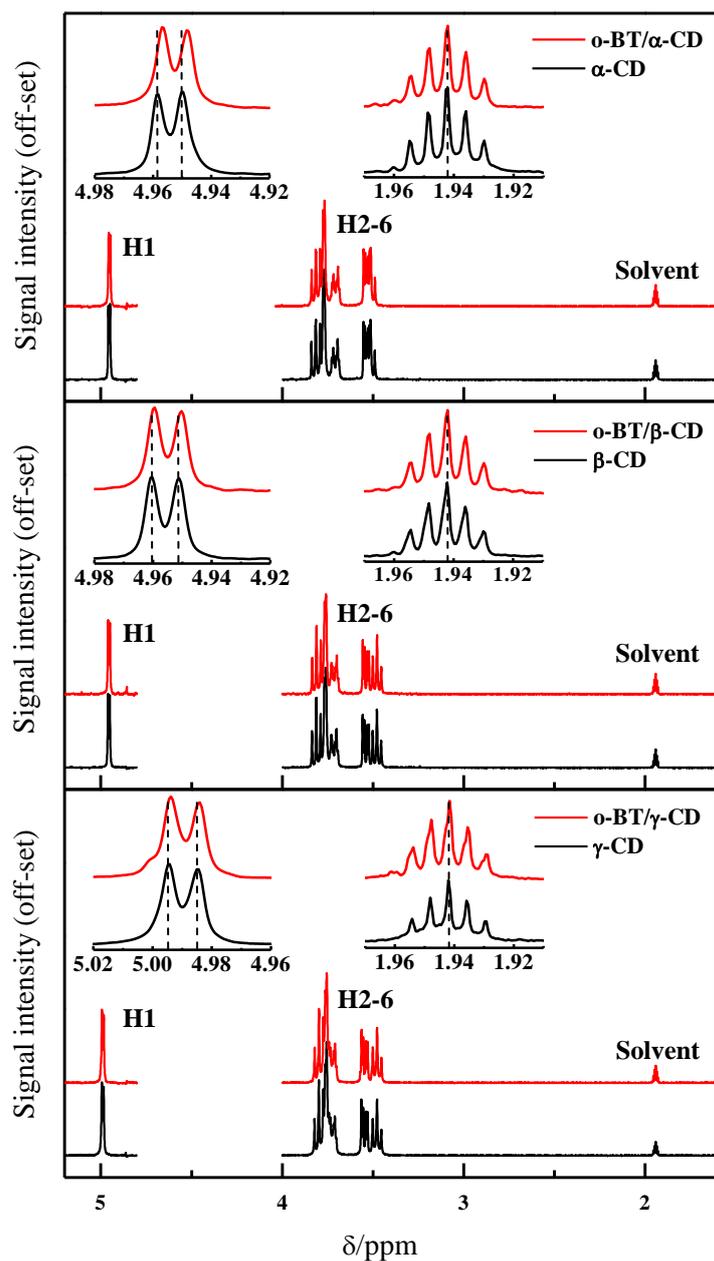


Fig. 3-2-12. ^1H NMR spectra (400 MHz, 25 $^\circ\text{C}$) of **CD** (1.0×10^{-2} M) in the absence (black line) and presence (red line) of **o-BP** (1.2×10^{-5} M) in $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (9:1 v/v). (top) α -**CD**, (middle) β -**CD**, and (bottom) γ -**CD**. Insets are expansions showing the peaks at around 5.0 ppm (left) and 2.0 ppm (right).

吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

CH₃CN 中における o-BT の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを Fig. 3-2-13 に示す。o-BT の吸収帯は紫外光領域に観測された(black line in Fig. 3-2-13(A))。254 nm 光を照射後、225 nm 付近における吸光度の減少に伴って 350 nm および 520 nm 付近に新たな吸収帯が観測された(red line in Fig. 3-2-13 (A))。これは o-BT の光閉環反応(c-BT の形成)を示している^[2d]。続いて、266 nm 励起下における o-BT の蛍光スペクトルを測定した結果、445 nm 付近に蛍光極大波長($\lambda_{\max}^{\text{Flu}}$)が観測された(black line in Fig. 3-2-13(B))。また、254 nm 光を照射後、600 nm 付近に c-BT の蛍光が観測された(red line in Fig. 3-2-13(B))^[2d, 9]。

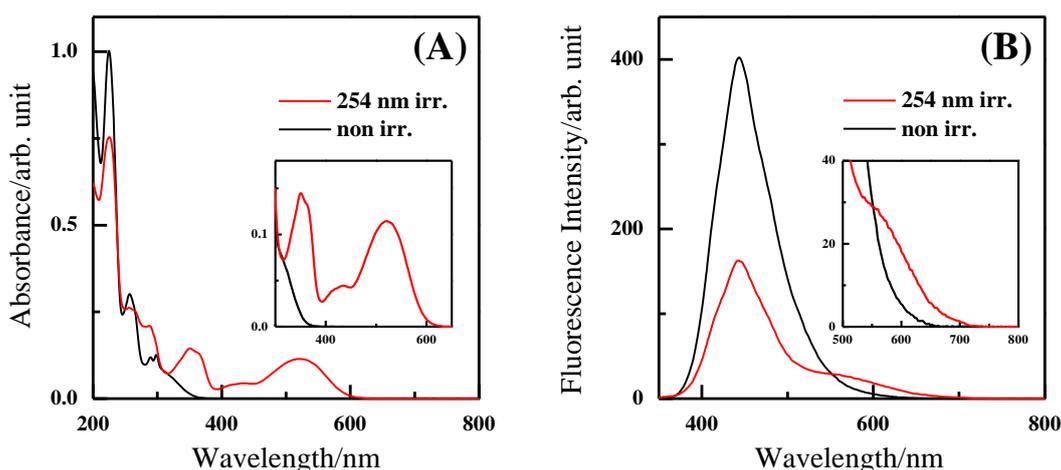


Fig. 3-2-13. (A) UV-visible absorption spectra of o-BT in CH₃CN before (black line) and after (red line) 254-nm irradiation. The inset shows the enlarged image of UV-visible absorption spectra between 300 and 650 nm. (B) Fluorescence spectra with excitation wavelength = 266 nm of o-BT in CH₃CN before (black line) and after (red line) 254-nm irradiation. The inset shows the enlarged image of fluorescence spectra between 500 and 800 nm.

CH₃CN 中と同様に、H₂O/CH₃CN (9:1 v/v)中における o-BT/CD の吸収スペクトル測定も行った。Fig. 3-2-14 は o-BT/ α -CD の吸収スペクトルを示している。CH₃CN 中における o-BT の吸収スペクトルとは異なり、CD 水溶液中における o-BT/ α -CD は可視光領域にテールを有するブロードな吸収スペクトルを示した。これは、¹H NMR スペクトルより確認された o-BT/ α -CD の形成を支持している。続いて、o-BT/ α -CD の光閉環反応を確認するために 254 nm 光を照射した結果、新たな吸収帯が 520 nm 付近に観測された(red line in Fig. 3-2-14)。この結果より、 α -CD 水溶液中における o-BT の光閉環反応が確認された。また、これらの結果は β -CD および γ -CD 水溶液中においても確認された。

次に、**o-BT/CD** の蛍光スペクトルを測定した(Fig. 3-2-15)。266 nm 励起下において、**o-BT/CD** は 425 nm および 625 nm 付近に $\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$ を示し、これらの蛍光はそれぞれ **o-BT** および励起光(266 nm 光)によって生じた **c-BT** の蛍光に起因していると示唆された。ここで、**o-BT** の $\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$ で規格化した蛍光スペクトルを比較した結果、**CD** の空孔サイズとともに **c-BT** の蛍光強度が減少することが確認された。これは、**CD** の包接に伴う立体障害によって **o-BT** の光閉環反応が抑制されているためと示唆された。

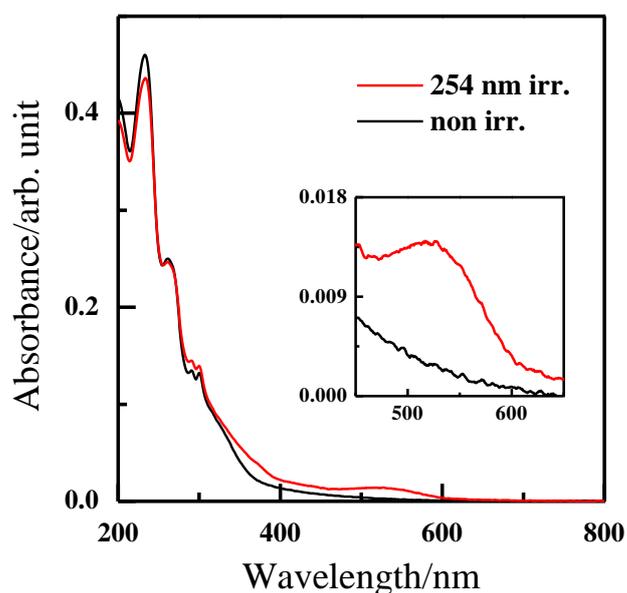


Fig. 3-2-14. UV-visible absorption spectra of **o-BT/α-CD** in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) before (black line) and after (red line) 254-nm irradiation. The inset shows the enlarged image of the UV-visible absorption spectra between 450 and 650 nm.

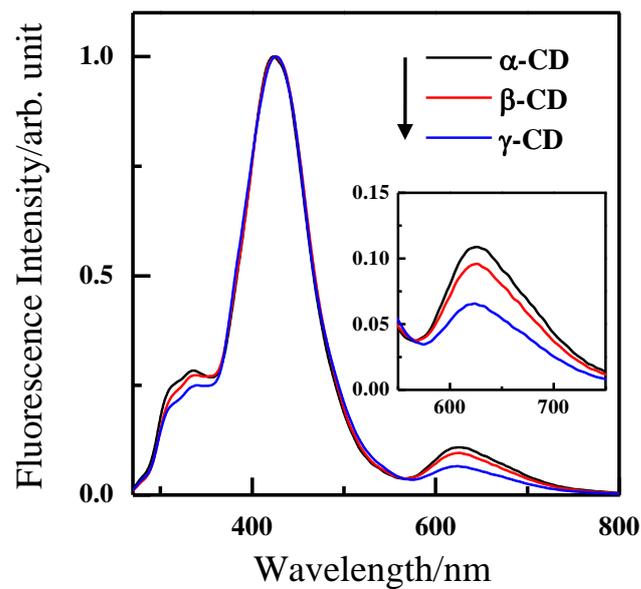
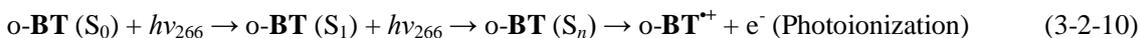


Fig. 3-2-15. Normalized fluorescence spectra of the *o*-BT/CD under 266-nm excitation. The inset shows the enlarged image of fluorescence spectra between 550 to 750 nm. The arrow indicates the decrease of fluorescence intensity according to the cavity size of the CD.

ジアリールペルフルオロシクロペンテン/シクロデキストリンの2光子イオン化

266-nm レーザー光励起後、720 nm に観測された **o-BT/CD** 水溶液の ΔAbs . を Fig. 3-2-16 に示す。 CH_3CN 中の **o-BT** において、720 nm に ΔAbs . が確認されなかったことから^[7]、266-nm レーザー光励起によって得られた **o-BT/CD** 水溶液の ΔAbs . は e^-_{aq} の形成(**o-BT** の光イオン化)に起因している^[8]と示唆された^[8]。

ここで、エネルギー的に **o-BT** の光イオン化が可能であるか確認するために、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$ および CV 測定(see Appendix)より、 E_{S_1} および IP を算出した^[10]。**o-BT** の E_{S_1} および IP はそれぞれ 2.9 eV、6.8 eV と算出され、266 nm 光の1光子のエネルギー(4.7 eV)では **o-BT** の IP に到達できないことが確認された。よって、**o-BT** の光イオン化には2光子以上が関与していることが確認された。すなわち、 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ 遷移および $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_n$ 遷移を経た TPI であると考えられる(eqs. 3-2-10 and 3-2-11 and Fig. 3-2-17)。



この根拠として、 ΔAbs . の I 依存性を確認した(Fig. 3-2-18)。 $\Delta\text{Abs}_{.720}$ は 266-nm レーザー光の強度(I_{266})とともに増大し、 $\log(\Delta\text{Abs}_{.720})$ に対する $\log(I_{266})$ のプロットより得られた傾きは約 2 を示した。この結果より、 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ 遷移および $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_n$ 遷移を経た **o-BT** の TPI が明らかとなった。

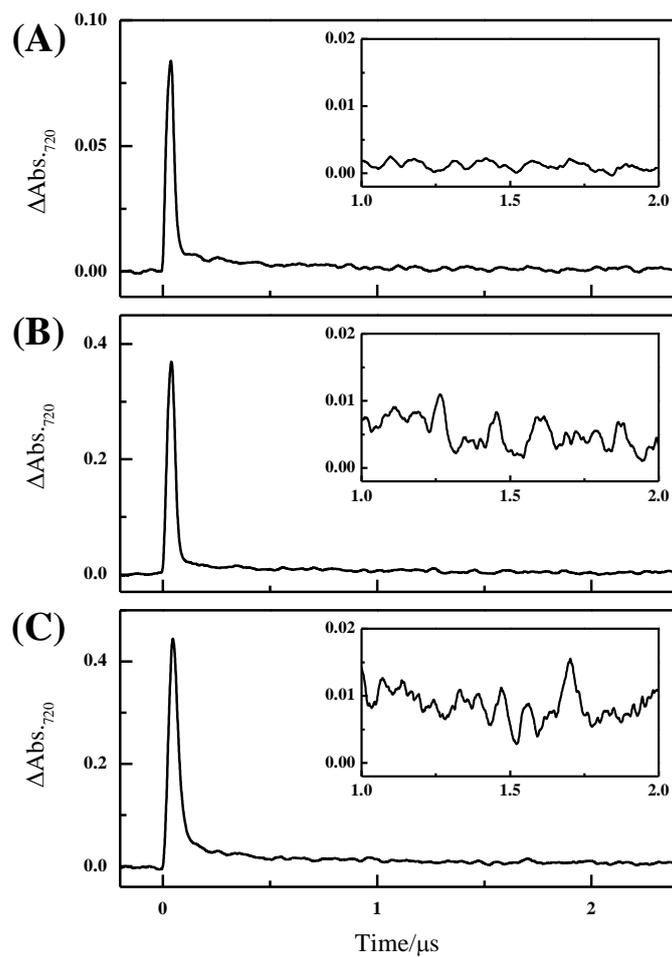


Fig. 3-2-16. Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ of o-BT/CD observed at 720 nm after a 5-ns laser flash at 266-nm. Intensity I is 20 mJ pulse^{-1} (fluence (F) = $640 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$). (A) α -CD, (B) β -CD, and (C) γ -CD. The insets show enlarged images of $\Delta\text{Abs.}$ between 1 and 2 μs .

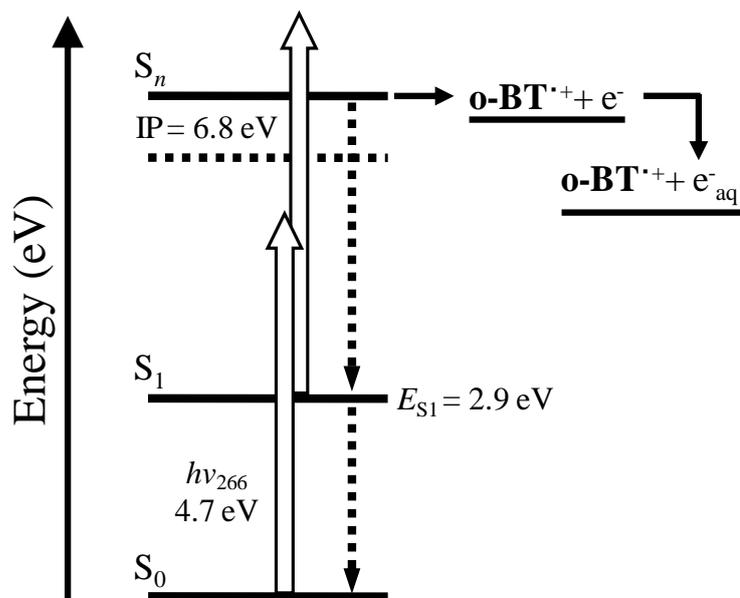


Fig. 3-2-17. Energy level diagram of o-BT showing states involved in TPI using laser at 266 nm. White and dashed arrows show the photoabsorption and energy dissipation, respectively.

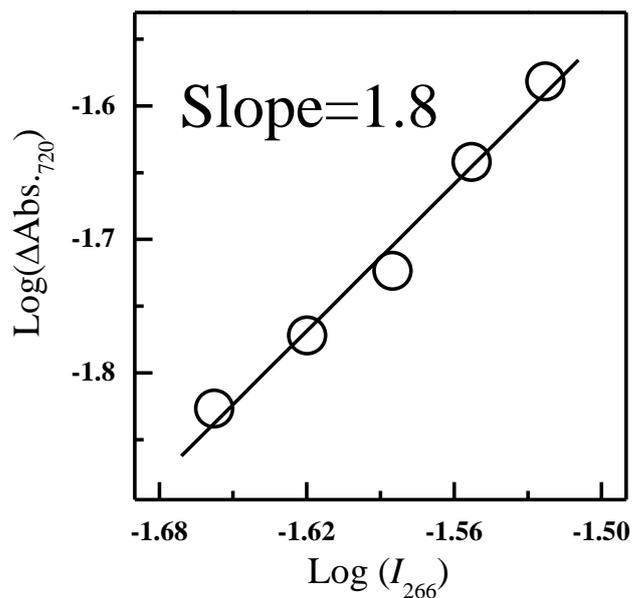
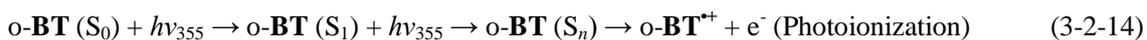
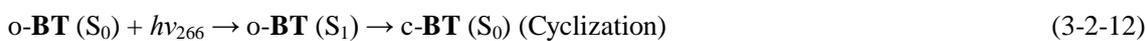


Fig. 3-2-18. Plot of $\log(\Delta\text{Abs}_{.720})$ against $\log(I_{266})$ for solution of o-BT/ γ -CD in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).

続いて、**o-BT/CD** の Φ_{ion} を算出し、**o-BT/CD** の光イオン化における **CD** 空孔サイズの影響を検討した。**o-BT/α-CD**、**o-BT/β-CD**、**o-BT/γ-CD** の Φ_{ion} はそれぞれ $0.4 \pm 0.1\%$ 、 $0.8 \pm 0.1\%$ 、 $3.8 \pm 0.1\%$ と算出され、**CD** の空孔サイズとともに増大することが確認された。**o-BT/CD** の蛍光スペクトル測定より (Fig. 3-2-15)、**CD** の空孔サイズの差異に起因する **o-BT** の光閉環反応の抑制が確認されていることから、**o-BT/CD** の Φ_{ion} の増大は光閉環反応の抑制によって2光子目の吸収 ($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移) が起こりやすくなったためと示唆された。これは、**MM2** を用いて得られた **o-BT/α-CD** の最安定化構造 (Fig. 3-2-11)、Irie らによって報告された **β-CD** の包接に伴う **o-BT** 誘導体のアンチパラレルコンフォメーションの増大に起因する光閉環反応の促進 ($\Phi_{o \rightarrow c}$ の増大)、**o-TMTMA/CD** の TPI (Section 3.2.3) の観点からも支持された^[2a-c]。よって、**o-BT/CD** の TPI は光閉環反応の抑制によって促進することが明らかとなった。

3色3レーザー光励起による光イオン化反応の促進

Fig. 3-2-20 (black line)は266 + none + 355-nm レーザー光照射(delay time of each laser pulse = 4 μ s)によって観測された **o-BT/CD** 水溶液の Δ Abs.を示している。この結果は e^-_{aq} の形成を示している(eqs. 3-2-12, 3-2-13, 3-2-14, and 3-2-15)。



ここで、266-nm レーザー光照射後から 8.5 μ s の Δ Abs.値を用いて **o-BT** の Y_{ion} (e^-_{aq} の濃度/**o-BT** の濃度)を算出した結果、**o-BT/β-CD** および **o-BT/γ-CD** の Y_{ion} はそれぞれ 1.6%、2.5%と算出された(Table 3-2-4)。一方で、**o-BT/α-CD** の Y_{ion} は e^-_{aq} の Δ Abs.値が極めて低いため算出することができなかった。この結果は、 S_1 からの速い光閉環反応(450 fs)によって 2 光子目の吸収($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移)が起こりにくいためと示唆された^[9]。

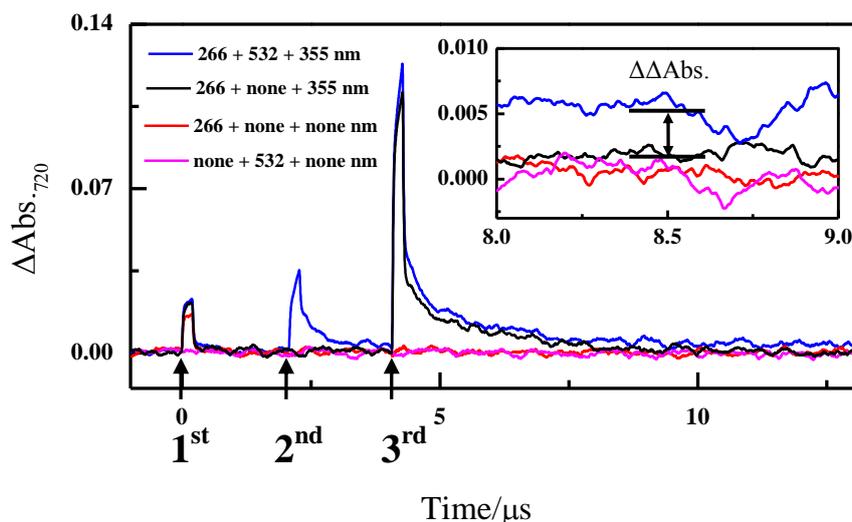
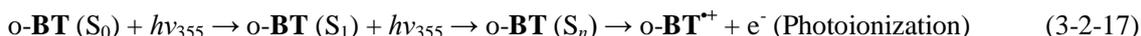


Fig. 3-2-20. Time profiles of Δ Abs. at 720 nm for a solution of **o-BT/β-CD** using various laser pulse configurations. Intensity I_{266} , I_{532} , and I_{355} are 20, 500, and 25 mJ pulse^{-1} ($F = 640, 640, \text{ and } 350 \text{ MJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$), respectively. The inset shows the enlarged image of Δ Abs. between 8 and 9 μ s.

Table 3-2-4. Ionization yields (Y_{ion}) of the **o-BT/CD** in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v) using various pulse configurations.

CD	$Y_{\text{ion}}^{266 + \text{none} + \text{none}}$ (%)	$Y_{\text{ion}}^{266 + \text{none} + 355}$ (%)	$Y_{\text{ion}}^{266 + 532 + 355}$ (%)	$Y_{\text{ion}}^{266 + 532 + 355}/Y_{\text{ion}}^{266 + \text{none} + 355}$
β-CD	0.2	1.6	3.0	1.9
γ-CD	0.1	2.5	3.8	1.5

o-BT/ β -CD および **o-BT/ γ -CD** の光イオン化によって形成された e_{aq}^- の $\Delta\text{Abs.}$ は、266 + 532 + 355-nm レーザー光照射(delay time of each laser pulse = 2 μs)時においても確認された(blue line in Fig. 3-2-20)。また、**o-BT/ β -CD** および **o-BT/ γ -CD** の Y_{ion} はそれぞれ 3.0%、3.8%と算出され、266 + none + 355-nm レーザー光励起時と比較して増大することが確認された(Table 3-2-4)。ここで、532-nm レーザー光のみでは e_{aq}^- の $\Delta\text{Abs.}$ が観測されなかった(pink line in Fig. 3-2-20)。よって、 Y_{ion} の増大は 266-nm レーザー光励起によって生成した **c-BT** が、532-nm レーザー光励起によって光開環反応を誘起することで、光イオン化に寄与する **o-BT** の濃度が増大したことに起因していると示唆された(eqs. 3-2-16, 3-2-17, and 3-2-18)。



この根拠として、532-nm レーザー光における $\Delta\text{Abs.}$ の I 依存性を検討した。 $\log(\Delta\Delta\text{Abs.}_{.720} = \Delta\text{Abs.}_{.720}^{266 + 532 + 355} - \Delta\text{Abs.}_{.720}^{266 + \text{none} + 355})$ に対する $\log(I_{532})$ のプロットより得られた傾きは約 1 を示し(Fig. 3-2-21)、532-nm レーザー光励起によって誘起された **c-BT** の光開環反応が Y_{ion} の増大に寄与していることが確認された。すなわち、532-nm レーザー光の ON/OFF によって **o-BT/CD** の Y_{ion} が変化することが確認された。Scheme 3-2-3 に 266 + 532 + 355-nm レーザー光励起による **o-BT/CD** の光イオン化のメカニズムを示す。

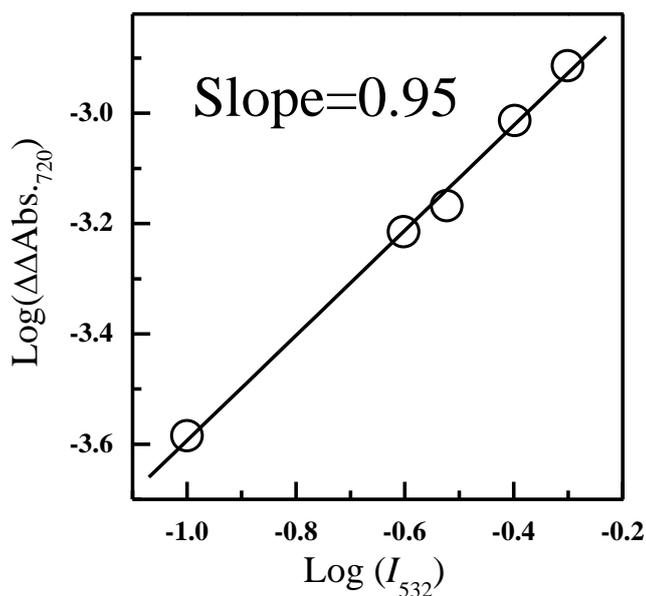
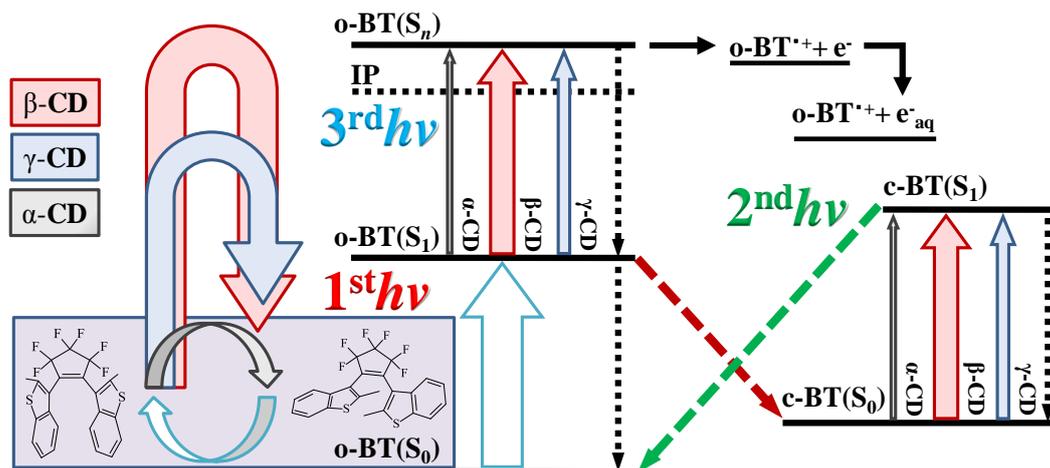


Fig. 3-2-21. Plot of $\log(\Delta\Delta\text{Abs}_{720})$ against $\log(I_{532})$ of *o*-BT/ β -CD in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1 v/v).



Scheme 3-2-3. Photoionization of the *o*-BT/CD using the 266 + 532 + 355-nm laser pulse configuration with a delay time of 2 μs between each pulse. The arrow colors (gray, red, and blue) indicate *o*-BT/ α -CD, *o*-BT/ β -CD, and *o*-BT/ γ -CD, respectively. The length of the curved arrows and width of the straight arrows indicate the relative antiparallel/parallel ratio of *o*-BT and the absorbance of the incorporation complexes, respectively.

続いて、266 + 532 + 355-nm レーザー光励起による **o-BT/β-CD** および **o-BT/γ-CD** の Y_{ion} の増大率を比較した結果、**o-BT/β-CD** が最も顕著な Y_{ion} の増大率を示した(Table 3-2-4)。Irie らは、**β-CD** および **γ-CD** の包接による **o-BT** 誘導体のアンチパラレルコンフォメーションの増大に伴う光閉環反応の促進($\Phi_{\text{o} \rightarrow \text{c}}$ の増大)を報告していることから^[2a-c]、**o-BT/CD** の Y_{ion} の増大率の差異は266-nm レーザー光励起によって生成した **c-BT** の効率的な光吸収(532-nm レーザー光励起による光開環反応)に起因していると示唆された。

この根拠として、266-nm レーザー光励起による **o-BT** および **o-BT/CD** の光閉環反応の観測および $\Phi_{\text{o} \rightarrow \text{c}}$ の算出を検討した。**CH₃CN** 中における **o-BT** に 266-nm レーザー光を照射した結果、ほぼ一定な強度を示す $\Delta\text{Abs.}$ が 520 nm に観測された(data not shown)。この結果は、**o-BT** の光閉環反応(**c-BT** の形成)を示している^[2f, 9]。**c-BT** に起因する $\Delta\text{Abs.}$ は **o-BT/CD** においても観測された(Fig. 3-2-22)。しかしながら、**o-BT/β-CD** および **o-BT/γ-CD** においては $\Delta\text{Abs.}$ の減衰が確認された。アリール基上の反応部位における置換基の立体障害によって **c-DAE** の熱安定性が低下することが報告されていることから^[11]、 $\Delta\text{Abs.}$ の減衰は **CD** の包接に伴う立体障害によって **c-BT** の熱安定性が低下し、熱開環反応が進行していることに起因していると示唆された。

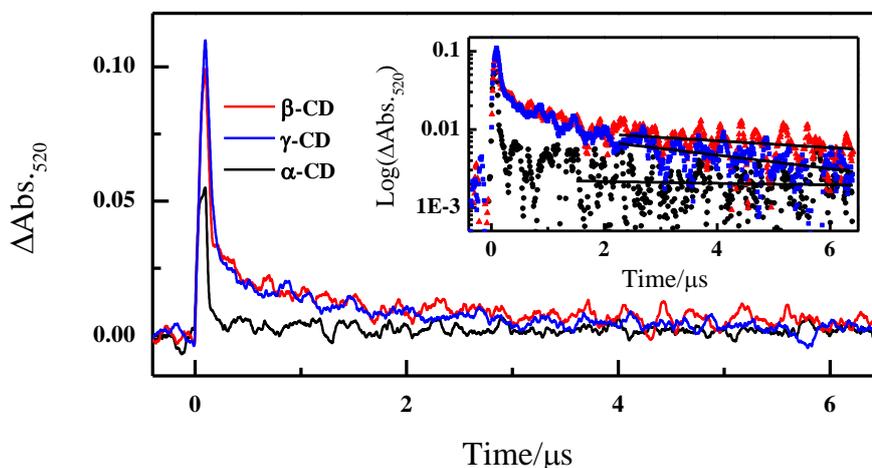


Fig. 3-2-22. Time profiles of $\Delta\text{Abs.}$ of **o-BT/CD** observed at 520 nm after a 5-ns laser flash at 266-nm. Intensity I is 20 mJ pulse^{-1} ($F = 640 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$). The inset shows the same plot on a log scale. Solid lines indicate fitting curves calculated for a single exponential decay function.

Table 3-2-5. Time constants ($t_{c \rightarrow o}$) and first order rate constants ($k_{c \rightarrow o}^{\text{decay}}$) for the thermal cycloreversion reaction of c-BT in the presence of CD.

CD	$t_{c \rightarrow o}$ (μs)	$k_{c \rightarrow o}^{\text{decay}}$ (10^5 s^{-1})	R^2
α -CD	> 9.4	> 1.1	-
β -CD	8.6	1.2	0.98
γ -CD	4.4	2.3	0.98

続いて、次の式を用いて $\Phi_{o \rightarrow c}$ を算出した。o-BT、o-BT/ α -CD、o-BT/ β -CD、o-BT/ γ -CD の $\Phi_{o \rightarrow c}$ はそれぞれ 0.06 ± 0.01 、 0.10 ± 0.01 、 0.41 ± 0.02 、 0.32 ± 0.02 と算出された。CH₃CN 中における o-BT の $\Phi_{o \rightarrow c}$ は、溶媒の極性によって無極性溶媒中において報告されている $\Phi_{o \rightarrow c}$ (~ 0.3) より低い値を示した^[1b, 2d]。一方で、 β -CD および γ -CD 水溶液中においては $\Phi_{o \rightarrow c}$ の顕著な増大が確認された。これは、CD の包接に伴う o-BT のアンチパラレルコンフォメーションの増大に起因していることと示唆された。ここで、o-BT/ α -CD においては α -CD の空孔サイズが小さいため (Fig. 3-2-11)、o-BT とほぼ同等な $\Phi_{o \rightarrow c}$ を示すことが確認された。次に、単一指数関数フィッティングより得られた時定数 ($t_{c \rightarrow o}$) より c-BT の熱開環反応の一次反応速度定数 ($k_{c \rightarrow o}^{\text{decay}}$) を算出した結果、 β -CD および γ -CD 水溶液中における c-BT の $k_{c \rightarrow o}^{\text{decay}}$ はそれぞれ $1.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 、 $2.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ と算出された (Table 3-2-5)。この結果は、c-BT の熱安定性の低下が CD の空孔サイズに起因していること、266-nm レーザー光励起によって生成した β -CD 水溶液中における c-BT が効率的に 532-nm レーザー光を吸収することを示唆している。よって、266 + 532 + 355-nm レーザー光励起による Y_{ion} の増大率の差異は o-BT/CD の $\Phi_{o \rightarrow c}$ および c-BT の熱安定性に起因していることが明らかとなった。以上の結果より、3色3レーザー光を用いた o-BT/CD の光開環反応の制御によって光イオン化反応の効率を変化させることが可能であることが明らかとなった。

3.2.5. ジアリールエテン/シクロデキストリンの光イオン化におけるアリール基の影響

266-nm レーザー光励起によって得られた *o*-TMTMA の Φ_{ion} は **CD** 空孔サイズの増大とともに減少し、 γ -**CD** 水溶液中において最も低い値($\Phi_{\text{ion}} = 1.5\%$)を示した。一方で、*o*-**BT** の Φ_{ion} は **CD** 空孔サイズの減少とともに減少し、*o*-**BT**/ β -**CD** の Φ_{ion} は *o*-TMTMA/ γ -**CD** より低い 0.8%と算出された。これらの結果は、サイズが大きいアリール基を有する **DAE** ほど **CD** の包接による立体障害が小さく、光閉環反応が抑制されにくいことを示している。ここで、3色3レーザー光励起下では、*o*-TMTMA/ γ -**CD** および *o*-**BT**/ β -**CD** の Y_{ion} の増大率がそれぞれ 1.8 倍および 1.9 倍と得られ、アリール基の影響を受けないことが確認された(Fig. 3-2-23)。これらの結果より、3色3レーザー光励起は **DAE** の効率的な光開環反応を誘起することで、光閉環反応に起因する光イオン化効率の低下を抑制することが可能であることが明らかとなった。

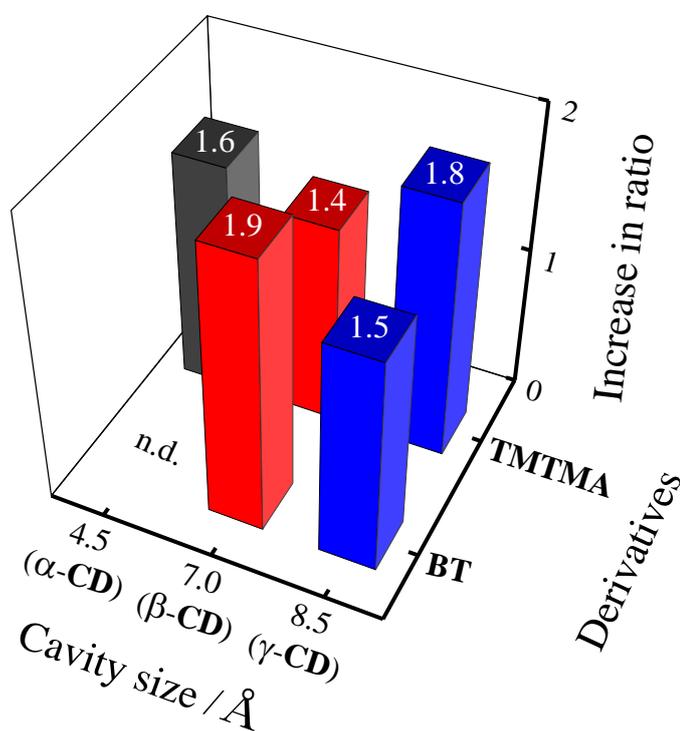


Fig. 3-2-22. Dependence of photoionization efficiency of **DAE** on the **CD** cavity size using 266 + 532 + 355-nm laser pulse configuration.

3.2.6. まとめ

本節では、3-LFPを用いたo-DAE/CDの光イオン化および光開閉環反応の制御をTPIの観点から検討した。266-nmレーザー光励起下において、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移および $S_1 \rightarrow S_n$ 遷移を経たo-DAE/CDのTPIが観測された。また、o-DAE/CDの Φ_{ion} はCDの包接に伴う光閉環反応の抑制によって増大した。266 + 532 + 355-nmレーザー光励起下においては、532-nmレーザー光のON/OFFによってo-DAE/CDの Y_{ion} が変化し、この結果が532-nmレーザー光励起によって誘起された閉環体のDAE (c-DAE)の光開環反応に起因していることが確認された。また、o-DAE/CDの Y_{ion} の増大率はCDの包接に伴うo-DAEのアンチパラレルコンフォメーションの増大に伴う光閉環反応の促進($\Phi_{o \rightarrow c}$ の増大)およびc-DAEの熱安定性に起因していることが明らかとなった。結論として、3色3レーザー光を用いたo-DAE/CDの光開閉環反応の制御によって光イオン化反応の効率を変化させることが可能であることが明らかとなった。以上より、3-LFPによってDAEを含む有機光エレクトロニクスデバイス(光メモリーやトランジスタ)の書き込み・消去(デバイス特性)をリアルタイム制御できる可能性(マイクロ秒オーダーの高速応答の可能性)が示唆された。

参考文献

- [1] a) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716; b) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *114*, 12174-12277; c) S. Ohshima, M. Morimoto, M. Irie, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5746-5752; d) D. Kitagawa, C. Iwaihara, H. Nishi, S. Kobatake, *Crystals* **2015**, *5*, 551-561; e) D. Kitagawa, S. Kobatake, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 4421-4424.
- [2] a) M. Takeshita, M. Irie, *Chem. Commun.* **1997**, 2265-2266; b) M. Takeshita, N. Kato, S. Kawauchi, T. Imase, J. Watanabe, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9306-9313; c) M. Yamada, M. Takeshita, M. Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **2000**, *345*, 107-112; d) Y. Ishibashi, T. Umesato, M. Fujiwara, K. Une, Y. Yoneda, H. Sotome, T. Katayama, S. Kobatake, T. Asahi, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1170-1177; e) Y. Ishibashi, T. Umesato, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4862-4869; f) R. Murata, T. Yago, M. Wakasa, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11138-11145.
- [3] a) J. Piard, Y. Ishibashi, H. Saito, R. Metivier, K. Nakatani, G. Gavrel, P. Yu, H. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, *234*, 57-65; b) H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, C. Okui, Y. Ishibashi, K. Kamada, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3272-3276; c) H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17159-17167; d) M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita, S. Watanabe, *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, Article ID 374180.
- [4] S. Pu, F. Zhang, J. Xu, L. Shen, Q. Xiao, B. Chen, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 485-489.

- [5] T. Tsuruoka, R. Hayakawa, K. Kobashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, Y. Wakayama, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 7474-7480.
- [6] a) M. Hara, S. Tojo, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4778; b) X. Cai, M. Sakamoto, M. Hara, S. Tojo, A. Ouchi, A. Sugimoto, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3797-3802.
- [7] K. Timerghazin Qadir, H. Peslherbe Gilles, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 520-528.
- [8] a) E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4090-4095; b) M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3215-3220.
- [9] Y. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4265-4272.
- [10] M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831-9835.
- [11] a) H. Shoji, D. Kitagawa, S. Kobatake, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 933-941; b) H. Shoji, D. Kitagawa, S. Kobatake, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 279-289; c) D. Kitagawa, K. Sasaki, S. Kobatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 141-147.

第4章 シクロデキストリン包接錯体を含む色素増感太陽電池

4.1. ルテニウム(II)ポリピリジン錯体/シクロデキストリンを含む色素増感太陽電池

4.1.1. 緒言

近年、低炭素社会および持続可能な社会の実現に向けて、再生可能エネルギー(太陽光、風力、地熱、バイオマスなど)を利用した発電システムの導入拡大がより一層重要性を増している。太陽電池はその中心を担うものとして期待されており、中でも有機系太陽電池は、無機太陽電池と比較して製造時における環境負荷が小さいことから次世代太陽電池として注目を集めている。光増感色素から二酸化チタン(TiO_2)への光誘起電子移動(電子注入)を利用した色素増感太陽電池(DSSC, see Appendix)は、実用化が期待されている次世代太陽電池の1つであり、高効率化に向けた多様なアプローチがなされている^[1]。

その例として、光増感色素の会合体形成および電荷再結合(TiO_2 に注入された電子(e^-)と電解液中の酸化還元対との再結合)の抑制が挙げられる^[2]。これらを抑制する方法の1つとしては、デオキシコール酸などの共吸着剤を光増感色素とともに TiO_2 上へ添加する方法が用いられており^[2c, 3]、近年ではシクロデキストリン(CD)などの大環状化合物が有望な共吸着剤として注目され始めている^[2a, 4]。報告例として、Graetzel らは有機色素(JK-2)と CD を含む DSSC の作製を検討し、CD の包接による JK-2 の会合体形成の抑制に起因する光電変換効率の増大を報告している^[4b]。また、Won らは β -CD 包接錯体を用いた TiO_2 表面の効果的な被覆に伴う電荷再結合の抑制によって、ルテニウム(II)錯体(N719)を含む DSSC の短絡電流密度(J_{sc})が増大することを報告している^[2c]。

このような報告に加えて、 TiO_2 上に化学吸着した CD は、吸着基(アンカー)が付与されていない色素化合物の吸着性を改善することや色素化合物の物性変化を誘起することが見出されている^[4a, 5]。したがって、CD は共吸着剤としてのみならず、従来(COOH , COOMe , P(O)(OH)_2 etc.)とは異なる光増感色素のアンカーとして機能することが考えられる。CD の空孔を介して TiO_2 上に固定化された色素化合物が DSSC の光増感色素として機能することが明らかとなれば、DSSC の高効率化に向けた光増感色素の選択肢が広がると期待される。

そこで、本節ではアンカーが付与されていない色素化合物として tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium(II) hexahydrate ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, Fig. 4-1-1)、アンカーとなる CD として carboxymethyl- β -cyclodextrin sodium salt (CM- β -CD, Fig. 4-1-2)を選定し、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と CM- β -CD との包接錯体($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$)を光増感色素として含む DSSC の作製および光電変換を検討した。

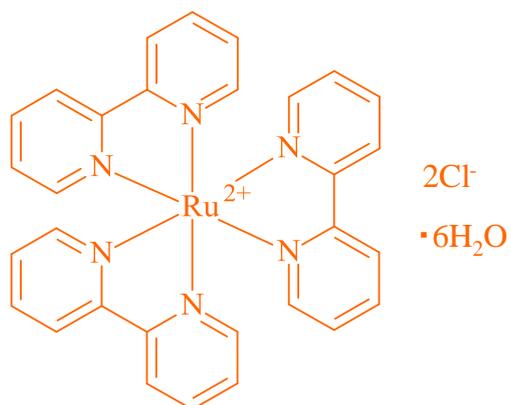


Fig. 4-1-1. Molecular structure of tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium(II) hexahydrate ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$).

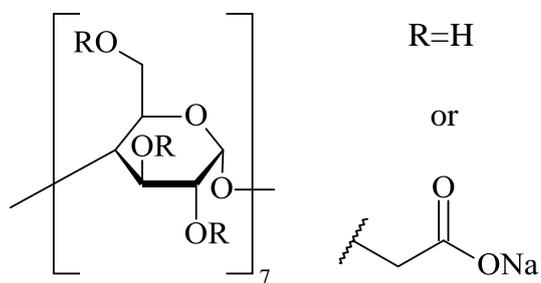


Fig. 4-1-2. Molecular structure of carboxymethyl- β -cyclodextrin sodium salt (**CM- β -CD**).

4.1.2. 最安定化構造およびスペクトル測定

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ の空孔内に最も深く包接された構造を推定するために、分子力学法MM2 (Cambridgesoft Chem3D)のMinimize Energyを用いて、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ の最安定化構造を算出した(Fig. 4-1-3)。ここで、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の長軸(ピリジン環の4位の水素原子間の長さ)は11.7 Åであり、 $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ の空孔サイズは7.0 Åである。計算結果では、ビピリジン環のピリジン部位が $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 空孔内に包接され、その一方で、2つのビピリジン環が溶液中に露出していることが示唆された。

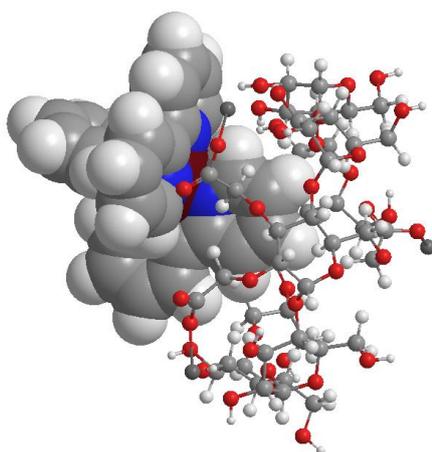


Fig. 4-1-3. Minimum energy structure of inclusion complex between $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (space-filling) and $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ (ball-and-stick) calculated using MM2.

次に、エタノール中における $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した(Fig. 4-1-4)。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の吸収極大波長は450 nm付近(MLCT遷移)に観測された^[6]。また、450 nm励起下において $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の蛍光極大波長($\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$)は606 nm付近に観測された。

続いて、 TiO_2 上における $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ の形成を確認した。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を含むエタノール溶液(3.0×10^{-2} M)に TiO_2 電極を浸漬後、 TiO_2 表面が白色から黄色に変化することが確認された。これは、 TiO_2 表面へ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が物理吸着していることを示している。また、この結果は $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ を吸着させた TiO_2 電極においても確認された。ここで、 TiO_2 上における $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ の形成を確認するために、 $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ が未吸着な TiO_2 上における $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ および $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ を吸着させた TiO_2 上における $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の蛍光スペクトルを測定した(Fig. 4-1-5)。450 nm励起下で得られた $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の蛍光スペクトルは570 nm付近に $\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}}$ を示し、この蛍光スペクトルは、 $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ 共存下において約30 nmレッドシフト($\lambda_{\text{max}}^{\text{Flu}} = 608$ nm)およびブロード化することが確認された。この結果は、カルボキシル基を介して TiO_2 上に吸着した $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ の空孔内に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が包接されることで、会合体形成が抑制されているためと示唆された。この結果より、 TiO_2 上で $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ を形成していることが明らかとなった。

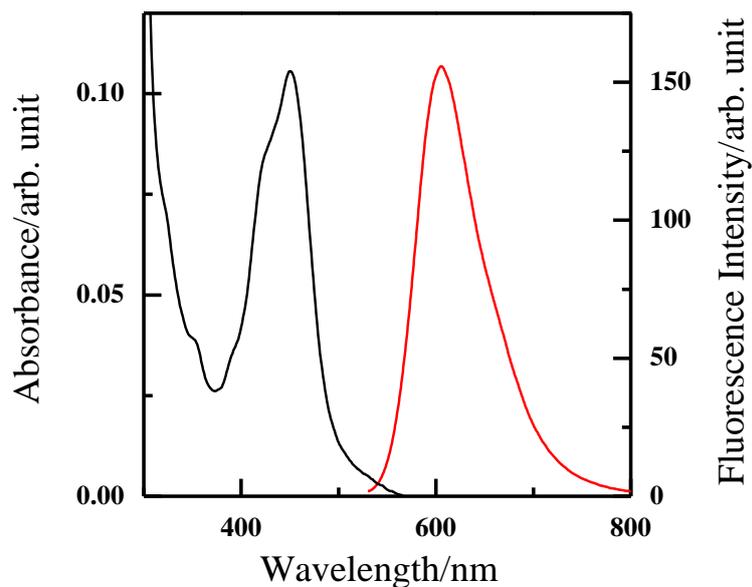


Fig. 4-1-4. UV-visible absorption spectrum (black line) and fluorescence spectrum with excitation wavelength = 450 nm (red line) of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1.1×10^{-5} M) in ethanol.

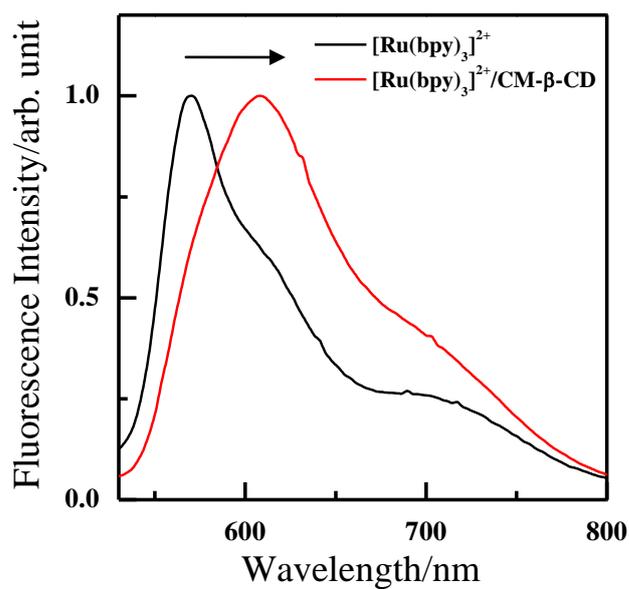


Fig. 4-1-5. Fluorescence spectra of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in the absence (black line) and presence (red line) of $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ onto TiO_2 under excitation at 450 nm.

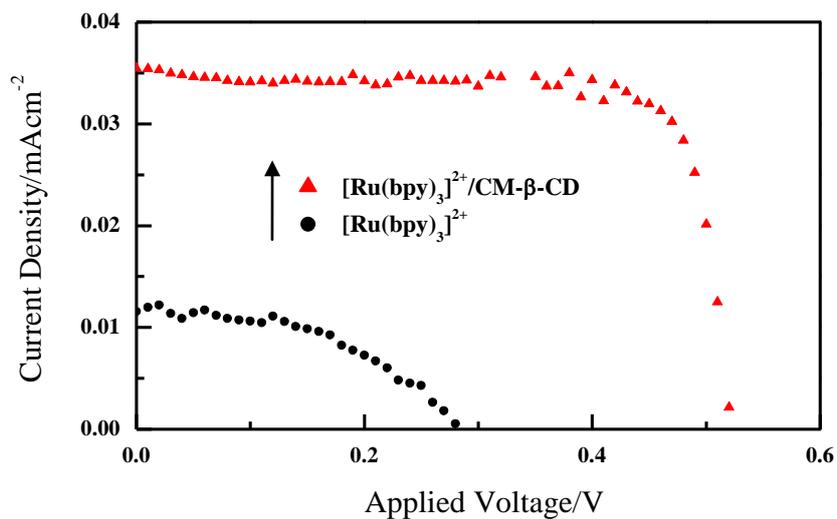


Fig. 4-1-6. *J-V* profiles of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -containing DSSC (black marker) and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ -containing DSSC (red marker) measured under irradiation at 450 nm.

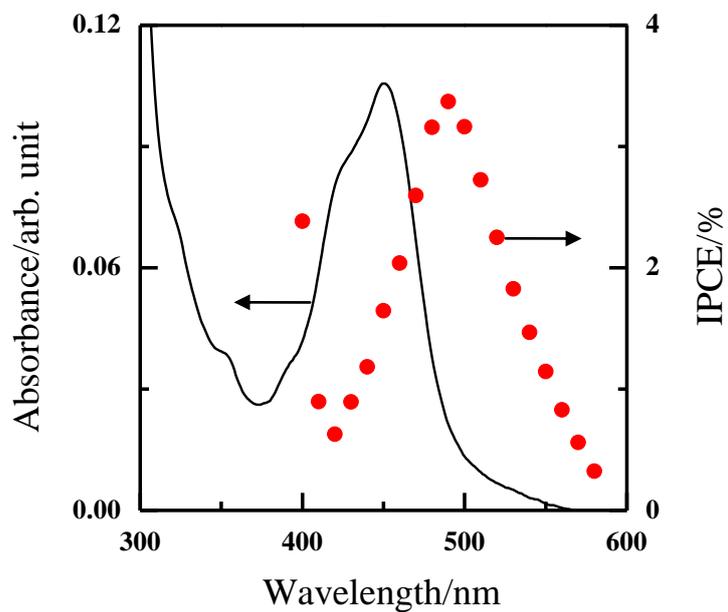


Fig. 4-1-7. IPCE spectrum of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ -containing DSSC and absorption spectrum of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1.1×10^{-5} M) in ethanol.

4.1.3. 光電変換特性に与えるシクロデキストリンの影響

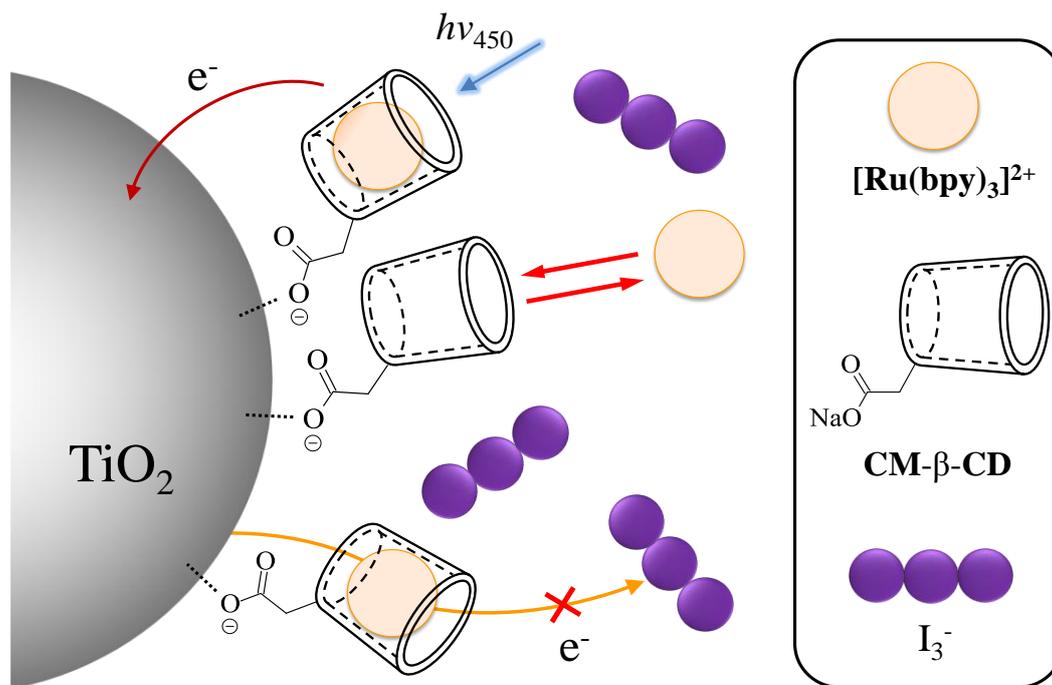
[Ru(bpy)₃]²⁺を含む DSSC および [Ru(bpy)₃]²⁺/CM-β-CD を含む DSSC に 450 nm 光を照射した結果、電流密度-電圧(*J-V*)特性が観測された(Fig. 4-1-6)。この結果は [Ru(bpy)₃]²⁺の光吸収による光電変換を示している。この根拠として、DSSC の分光感度特性(IPCE スペクトル)を測定した(Fig. 4-1-7)。得られた IPCE スペクトルは 490 nm に極大波長を有しており、エタノール中における [Ru(bpy)₃]²⁺の吸収スペクトルと同様なスペクトル形状を示した。この結果より、[Ru(bpy)₃]²⁺の光吸収によって光電変換が誘起されたことが明らかとなった。

Table 4-1-1. Photovoltaic performance of [Ru(bpy)₃]²⁺-containing DSSC and [Ru(bpy)₃]²⁺/CM-β-CD containing DSSC under irradiation at 450 nm.

DSSC	<i>V</i> _{oc} (V)	<i>J</i> _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	IPCE (%)
no CM-β-CD	0.28	0.012	0.49	0.8
CM-β-CD	0.52	0.035	0.78	2.4

続いて、[Ru(bpy)₃]²⁺を含む DSSC および [Ru(bpy)₃]²⁺/CM-β-CD を含む DSSC の光電変換特性を比較した。[Ru(bpy)₃]²⁺を含む DSSC の IPCE は 0.8% と算出され、CM-β-CD の添加によって IPCE は 2.4% に増大した(Table 4-1-1)。これは CM-β-CD の包接による会合体形成の抑制(Fig. 4-1-5)、または CM-β-CD による TiO₂ 表面の被覆に伴う電荷再結合の抑制によって電子注入が促進したためと示唆された^[2a, 2c, 4b]。

IPCE の増大に加えて、CM-β-CD の添加による開放端電圧(*V*_{oc})の増大も確認された。これは前述した電荷再結合の抑制に起因していると示唆された^[1b, 4b, 7]。よって、[Ru(bpy)₃]²⁺を含む DSSC の光電変換特性は CM-β-CD の包接効果による会合体形成の抑制および電荷再結合の抑制によって増大することが明らかとなった。以上の結果より、CM-β-CD が共吸着材および [Ru(bpy)₃]²⁺ のアンカーとして機能すること、Ru(bpy)₃/CM-β-CD が DSSC の光増感色素として機能することが明らかとなった(Scheme 4-1-1)。



Scheme 4-1-1. Model of the adsorption onto TiO_2 and photoelectron injection of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ and the charge recombination.

4.1.4. まとめ

本節では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ を含むDSSCの作製および光電変換を検討した。 TiO_2 上における $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ の形成に伴う会合体形成の抑制は蛍光スペクトル測定より明らかとなった。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ を含むDSSCのIPCEは、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を含むDSSCと比較して3倍高い値を示し、この結果は $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ の包接効果による会合体形成および電荷再結合の抑制に起因していると示唆された。また、 $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ による電荷再結合の抑制に起因する V_{oc} の増大も確認された。よって、 $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ が共吸着材および $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のアンカーとして機能すること、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{CM-}\beta\text{-CD}$ がDSSCの光増感色素として機能することが明らかとなった。以上の結果より、 $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ を TiO_2 上に付与することで、DSSCの光増感色素の選択肢にアンカーが付与されていない色素化合物を含めることができる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] a) M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, M. Graetzel, *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *185*, 331-337; b) R. Gao, Y. Cui, X. Liu, L. Wang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5570; c) L. Giribabu, R. Bolligarla, M. Panigrahi, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 760-788; d) K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 15894-15897.
- [2] a) J. A. Bonacin, S. H. Toma, J. N. Freitas, A. F. Nogueira, H. E. Toma, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 35-38; b) H.-K. Song, J. Yoon, J. Won, H. Kim, M. S. Yeom, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13*, 5136-5141; c) S. Park, H. Kim, S. Jang, J. Won, *J. Photochem. Photobiol., A* **2014**, *283*, 17-21.
- [3] R. Cisneros, M. Beley, F. Lopicque, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 9645-9651.
- [4] a) M. Freitag, E. Galoppini, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2482-2494; b) H. Choi, S. O. Kang, J. Ko, G. Gao, H. S. Kang, M.-S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5938-5941.
- [5] a) V. Dryza, E. J. Bieske, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14076-14084; b) N. i. Saleh, S. Al-Trawneh, H. Al-Dmour, S. Al-Taweel, J. P. Graham, *J. Fluoresc.* **2015**, *25*, 59-68.
- [6] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Int. J. Photoenergy* **2001**, *3*, 63-77.
- [7] a) R. Gao, G. Niu, L. Wang, Y. Geng, B. Ma, Y. Zhu, H. Dong, Y. Qiu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5973-5978; b) J.-Y. Kim, J. Y. Kim, D.-K. Lee, B. S. Kim, H. Kim, M. J. Ko, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22759-22766; c) A. K. K. Kyaw, H. Tantang, T. Wu, L. Ke, C. Peh, Z. H. Huang, X. T. Zeng, H. V. Demir, Q. Zhang, X. W. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 021107/021101-021107/021103; d) A. K. K. Kyaw, H. Tantang, T. Wu, L. Ke, J. Wei, H. V. Demir, Q. Zhang, X. W. Sun, *J. Phys. D Appl. Phys.* **2012**, *45*, 165103/165101-165103/165108.

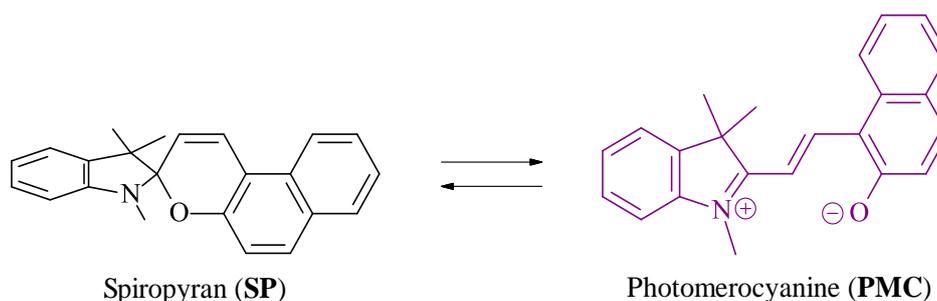
4.2. フォトメロシアニン/シクロデキストリンを含む色素増感太陽電池

4.2.1. 緒言

色素増感太陽電池(DSSC)は安価な製造コスト、簡便な製造工程、意匠性の付与などの特徴から興味が持たれている有機系太陽電池の 1 つである。これまで、光増感色素、界面、電解液などの観点から多様な研究が行われ、現在、DSSC の光電変換効率(η)は 14%以上に達している^[1]。

DSSC の高効率化に向けた研究が進められている中で、近年では DSSC の機能化の観点から、フォトクロミック分子(see Chapter 3)を光増感色素として含む DSSC (フォトクロミック DSSC)に関する研究も報告され始めている^[2]。このフォトクロミック DSSC は光電変換の自己制御機能とスマートウィンドウの機能を統合したスマート DSSC として、グリーンビルディング(環境配慮型建物: 水や天然資源の使用量が少ない、省エネルギーなどの高い環境性能を有するとともに、利便性や快適性に優れる建物)への応用が期待されている^[2b]。しかし、フォトクロミック DSSC の η は、光異性化反応と二酸化チタン(TiO_2)への電子注入過程との競合によって従来の DSSC の η ($> 14\%$)と比較して低い値($< 2.0\%$)を示す^[1f, 2a-d]。この問題に対して Dryza らは、シクロデキストリン(CD)の包接効果を用いた光異性化反応および内部変換の抑制を検討し、 TiO_2 上における CD に包接されたフォトメロシアニン(PMC; スピロピラン誘導体(SP)の開環体)の励起状態の長寿命化および CD に包接された PMC から TiO_2 への効率的な電子注入を達成している^[2e]。また、これらの結果がフォトクロミック DSSC の光電変換特性の向上をもたらすと主張している。しかしながら、CD に包接されたフォトクロミック分子を光増感色素として含む DSSC の光電変換および CD の包接効果による光電変換特性の向上は未だ報告されていない。これらの実証は、グリーンビルディングへ CD を含むフォトクロミック DSSC を応用できる可能性を示すと期待される。

そこで、本節では SP の中から 1,3,3-trimethylindolino- β -naphthopyrylospiran (SPna, Scheme 4-1-1)、CD の中から carboxymethyl- β -cyclodextrin sodium salt (CM- β -CD)を選定し、SPna と CM- β -CD との包接錯体(SPna/CM- β -CD)を光増感色素として含む DSSC の作製および光電変換を検討した。また、この DSSC がフォトクロミック DSSC として機能することを実証するために、SPna の光開閉環反応に伴う光電変換の制御を検討した。



Scheme 4-1-1. Isomerization of 1,3,3-trimethylindolino- β -naphthopyrylospiran (SPna).

4.2.2. 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

ベンゼン中における **SPna** (1.7×10^{-4} M)の吸収スペクトルを Fig. 4-2-1 に示す。**SPna** は紫外光領域に強い吸収帯、可視光領域(530 nm 付近)に弱い吸収帯を示した(black line in Fig. 4-2-1)。また、**SPna** を含むベンゼン溶液は光照射を伴わずに赤紫色を呈した。Harada らによって、**SPna** の結晶中には 400 – 600 nm 付近に吸収帯を有する **PMC** がわずかに存在すると報告されていることから^[3]、ベンゼン中において観測された 530 nm 付近の弱い吸収帯は、**SPna** の自発的な開環反応による **PMC** の形成に起因していることが確認された。

続いて、**SPna**の光異性化反応を確認した。室温環境下において、**SPna**から**PMC**への光異性化反応は進行しないことが報告されている^[3]。しかし、ベンゼン中における**SPna**に254 nm 光を照射した結果、溶液がわずかに黄色く着色し、400 nm付近に新たな吸収帯が観測された(red line in Fig. 4-2-1)。これは、プロトン化**PMC** (**PMCH**, Inset in Fig. 4-2-1)の形成に起因していると考えられる(see Section 2.2 in Chapter 2)。この根拠として、アセトニトリル(CH_3CN)と0.1 M塩酸(HCl)との混合溶媒($\text{CH}_3\text{CN}/\text{HCl}$, 9:1 v/v)に**SPna**を溶解した結果、溶液が黄色く着色することが確認された。また、その溶液の吸収スペクトルを測定した結果、**PMCH**に帰属する吸収帯が460 nm付近に観測された(data not shown)。これらの結果より、ベンゼン中において観測された400 nm付近の吸収帯は**PMCH**の形成に起因していることが示唆された。

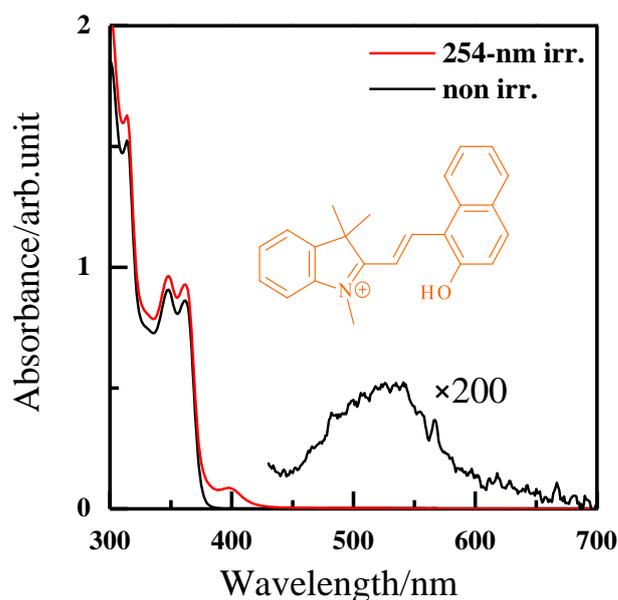


Fig. 4-2-1. UV-visible absorption spectra of **SPna** (1.7×10^{-4} M) in benzene before (black line) and after (red line) 254-nm irradiation (irradiation time is 10 min). The 530 and 400 nm absorption bands are assigned to the **PMC** and **PMCH**, respectively. Inset shows the molecular structure of **PMCH**.

次に、TiO₂上における **SPna** の吸収スペクトル測定を検討した。**SPna** を含むベンゼン溶液(0.16 M)に TiO₂ 電極を浸漬後、TiO₂ 表面が無色透明から赤紫色に変化することが確認された(Fig. 4-2-2)。また、この TiO₂ の吸収スペクトルを測定した結果、570 nm 付近に極大波長を示す吸収スペクトルが観測された(black line in Fig. 4-2-3)。この吸収スペクトルの形状は、Harada らによって報告された **SPna** の結晶中における **PMC** の反射スペクトルと良く一致したことから^[3]、**SPna** の開環体である **PMC** が TiO₂ 表面へ化学吸着していることが明らかとなった。

この結果は **CM-β-CD** を吸着させた TiO₂ 電極においても確認された。ここで、TiO₂ 上における **PMC** と **CM-β-CD** との包接錯体(**PMC/CM-β-CD**)の形成を確認するために、**CM-β-CD** が未吸着な TiO₂ 上および **CM-β-CD** を吸着させた TiO₂ 上における **PMC** の蛍光スペクトルを測定した。570 nm 励起下で得られた **PMC** の蛍光スペクトルは 640 nm 付近に蛍光極大波長を示し、この蛍光スペクトルは、**CM-β-CD** 共存下において約 10 nm ブルーシフトすることが確認された(red and blue lines in Fig. 4-2-3)。コントロール実験として、CH₃CN と水との混合溶媒(CH₃CN/H₂O, 2:1 v/v)中における **PMC** の蛍光スペクトルを測定した結果、TiO₂ 上と同様な蛍光スペクトルのブルーシフトが **CM-β-CD** 共存下において確認された(Fig. 4-2-4)。この結果より、TiO₂ 上で **PMC/CM-β-CD** を形成していることが確認された。

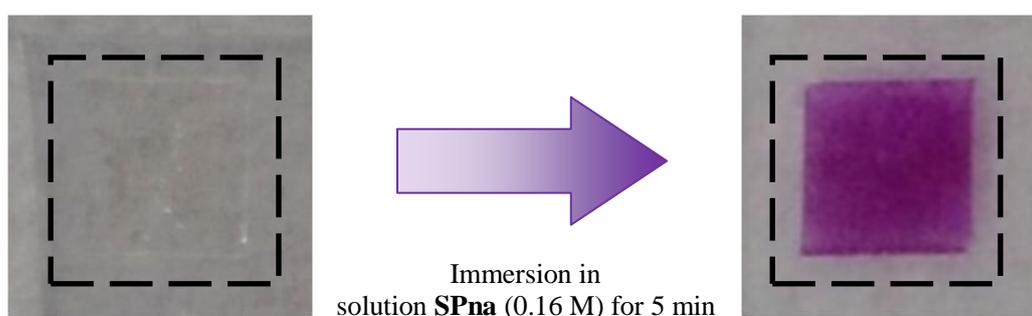


Fig. 4-2-2. Photographs of TiO₂ surface before (left) and after (right) immersion of solution **SPna** (0.16 M) for 5 min.

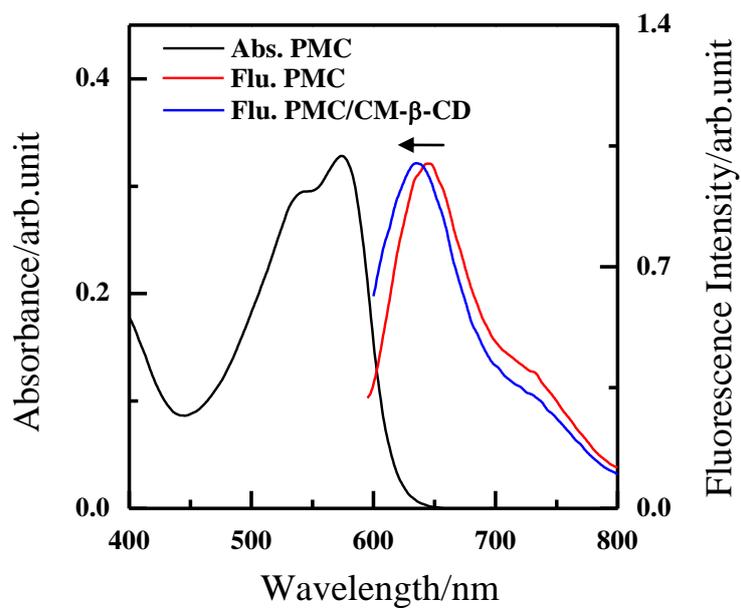


Fig. 4-2-3. UV-visible absorption spectrum (black line) and fluorescence spectra of **PMC** in the absence (red line) and presence (blue line) of **CM-β-CD** onto TiO_2 under excitation at 570 nm.

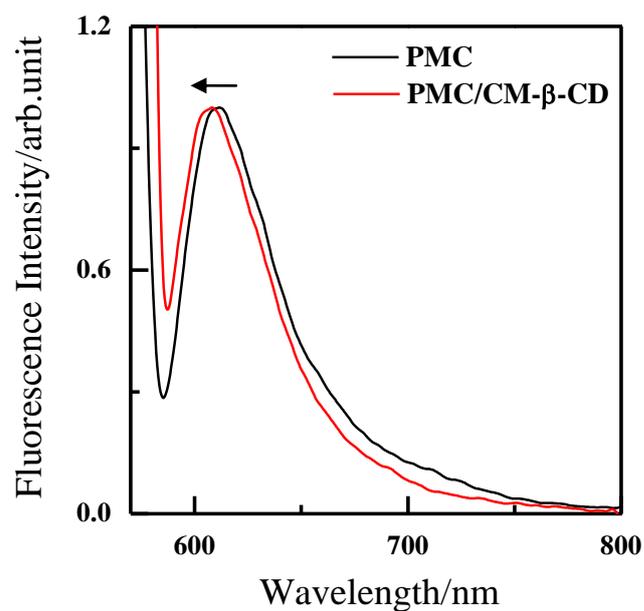


Fig. 4-2-4. Normalized fluorescence spectra of **PMC** in the absence (black line) and presence (red line) of **CM-β-CD** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (2:1 v/v).

4.2.3. 光電変換特性に与えるシクロデキストリンの影響

PMC を含む DSSC および PMC/CM- β -CD を含む DSSC に 570 nm 光を照射した結果、電流密度-電圧(J - V)特性が観測された(Fig. 4-2-5)。この結果は PMC の光吸収による光電変換を示している。この根拠として、DSSC の分光感度特性(IPCE スペクトル)を測定した(Fig. 4-2-6)。得られた IPCE スペクトルは 560 nm に極大波長を有しており、TiO₂ 上における PMC の吸収スペクトルと同様なスペクトル形状を示した。この結果より、PMC の光吸収によって光電変換が誘起されたことが明らかとなった。

続いて、PMC を含む DSSC および PMC/CM- β -CD を含む DSSC の光電変換特性を比較した。570 nm 光照射によって得られた PMC を含む DSSC の IPCE は 4.1% と算出され、CM- β -CD の添加によって IPCE は 11.1% に増大した(Table 4-2-1)。これは、CM- β -CD の包接に伴う立体障害によって PMC の光閉環反応(PMC \rightarrow SP)または内部変換が抑制されることで、電子注入が促進したためと示唆された^[2e]。また、Won らは β -CD 包接錯体を用いた TiO₂ 表面の被覆に伴う電荷再結合(TiO₂ に注入された電子と電解液中の三ヨウ化物イオンとの再結合)の抑制によって、短絡電流密度(J_{sc})が向上することを報告していることから^[4]、CM- β -CD の添加による IPCE の増大は電荷再結合の抑制に起因している可能性も示唆された。

IPCE の増大に加えて、CM- β -CD の添加による開放端電圧(V_{oc})の増大も確認された。これは前述した電荷再結合の抑制に起因していると考えられる^[1c, 1d, 5]。この根拠として、PMC を含む DSSC および PMC/CM- β -CD を含む DSSC の暗電流(暗所下で逆電圧を印加した際に生じる電流)を測定した。その結果、CM- β -CD の添加による暗電流の抑制が確認され(Inset in Fig. 4-2-5)、 V_{oc} の増大が CM- β -CD による電荷再結合の抑制に起因していることが明らかとなった。

結果として、疑似太陽光(AM1.5, 100 mW cm⁻²)照射下における PMC を含む DSSC の η は CM- β -CD の添加によって 0.04% ($V_{oc} = 0.41$ V, $J_{sc} = 0.16$ mA cm⁻², 曲線因子(FF) = 0.54)から 0.06% ($V_{oc} = 0.49$ V, $J_{sc} = 0.20$ mA cm⁻², FF = 0.60)へ増大することが確認された。以上より、PMC を含む DSSC の光電変換特性は CM- β -CD の包接効果による PMC の光閉環反応または内部変換の抑制および電荷再結合の抑制によって増大することが明らかとなった。

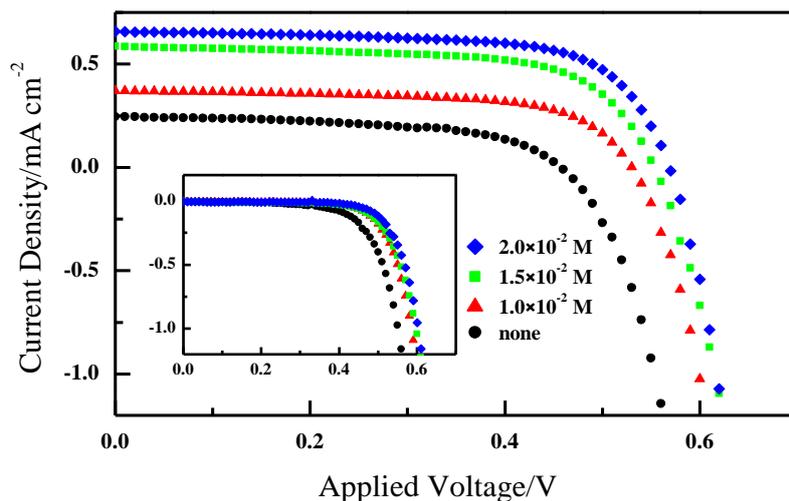


Fig. 4-2-5. *J-V* profiles of the **PMC**-containing DSSC (black marker) and **PMC/CM-β-CD**-containing DSSC with different amount of **CM-β-CD** (red, green, and blue markers) measured under irradiation at 570 nm. Inset shows the dark current density of DSSCs.

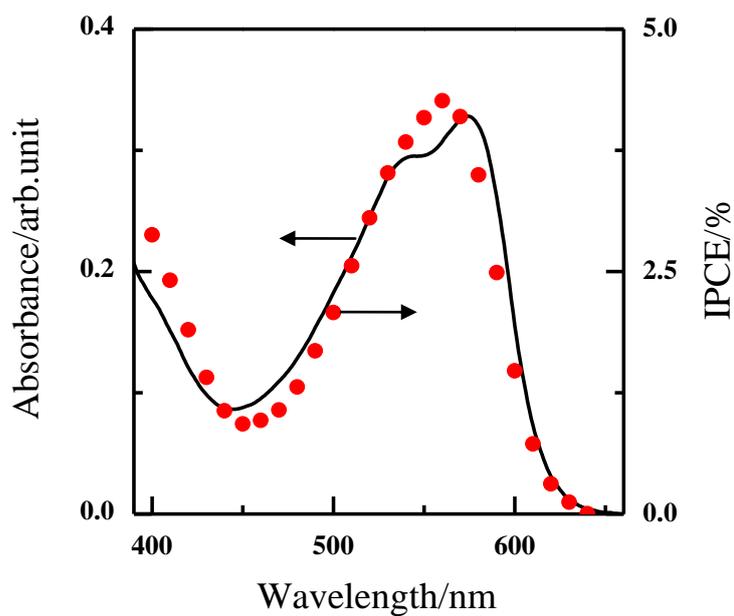


Fig. 4-2-6. IPCE spectrum of **PMC**-containing DSSC and UV-visible absorption spectrum of **PMC** onto TiO_2 .

Table 4-2-1. Photovoltaic performance of **PMC**-containing DSSC and **PMC/CM-β-CD**-containing DSSC with different amount of **CM-β-CD** under irradiation at 570 nm.

Amount of CM-β-CD (10^{-2} g/mL)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm $^{-2}$)	FF	IPCE (%)
None	0.46	0.25	0.57	4.1
1.0	0.53	0.37	0.66	6.3
1.5	0.55	0.59	0.67	9.9
2.0	0.57	0.66	0.68	11.1

4.2.4. フォトメロシアンインの光異性化反応に伴う光電変換の制御

TiO₂ 上における **PMC/CM-β-CD** に可視光を照射した結果、570 nm 付近の吸光度が減少する一方で、400–470 nm 付近における吸光度の増大が観測された(Fig. 4-2-7(A))。また、TiO₂ 表面は赤紫色から黄色へと変化した(Inset in Fig. 4-2-7(A))。これらの結果は **PMC** の光異性化反応(**PMCH** の形成)に起因していると考えられる(Fig. 4-2-1)。ここで、この光電極を用いて組み上げた DSSC および **PMC/CM-β-CD** への可視光照射を行わずに組み上げた DSSC の IPCE スペクトルを比較した結果、顕著な IPCE の減少(5.9% → 0.9%; 570 nm)が確認された(Fig. 4-2-7(B))。これは、**PMCH** の形成によって光電変換に寄与する **PMC** の濃度が減少したことを示している。この結果とは対照的に、**PMCH** の形成に伴う 400–470 nm 付近の IPCE の増大は確認されず、**PMCH** が光電変換に寄与していないことが明らかとなった。これらの結果より、**PMC/CM-β-CD** の光異性化反応によって DSSC の IPCE が減少することが明らかとなった。

次に、IPCE の回復を確認するために、254 nm 光照射による **PMCH** から **PMC** への光異性化を検討した。しかし、吸収スペクトルおよび TiO₂ 表面の着色の変化は確認されなかった。この結果は、**PMC** の片道異性化または 400–470 nm 付近の吸収帯が **PMC** の光分解物の形成に起因している可能性を示唆している。したがって、**PMC/CM-β-CD** を含む DSSC は一方向の光電変換の制御が可能なフォトクロミック DSSC として機能することが実証された。

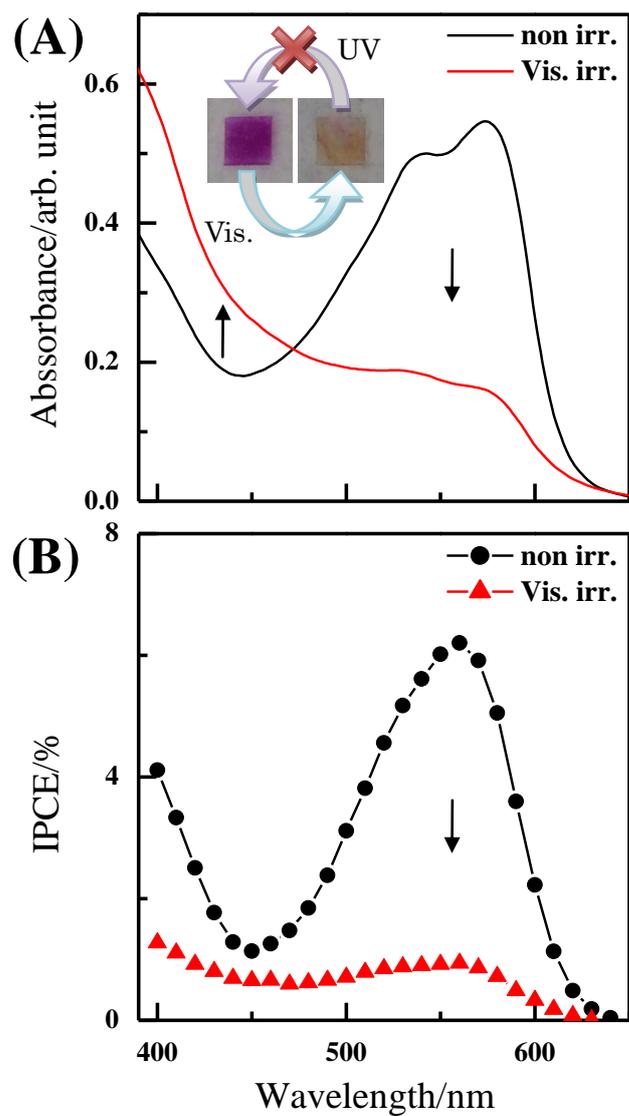


Fig. 4-2-7. (A) UV-visible absorption spectra of **PMC/CM- β -CD** onto TiO_2 before (black line) and after (red line) visible light irradiation. Inset shows the photographs of the irreversible photoisomerization of **PMC/CM- β -CD** onto TiO_2 . (B) IPCE spectra of assembled DSSC by using **PMC/CM- β -CD**-containing photoelectrodes before (black marker) and after (red marker) visible light treatment.

4.2.5. まとめ

本節では、**SPna/CM-β-CD** を光増感色素として含む **DSSC** の作製および光電変換を検討した。また、この **DSSC** がフォトクロミック **DSSC** として機能することを実証するために、**SPna** の光開閉環反応に伴う光電変換の制御を検討した。しかし、実際には **SPna** の開環体である **PMC** および **PMC/CM-β-CD** が光増感色素として機能することが確認された。**PMC** を含む **DSSC** の IPCE および V_{oc} は **CM-β-CD** の添加によって増大することが確認され、これらの増大はそれぞれ **CM-β-CD** の包接効果による **PMC** の光閉環反応または内部変換の抑制および TiO_2 表面付近で起こる電荷再結合の抑制に起因していることが明らかとなった。この結果に加えて、**PMC/CM-β-CD** を含む **DSSC** は、**PMC/CM-β-CD** の不可逆な光異性化反応によって、一方向の光電変換の制御が可能なフォトクロミック **DSSC** として機能することが実証された。以上の結果より、**CD** に包接されたフォトクロミック分子を光増感色素として含む **DSSC** の光電変換および **CD** の包接効果による光電変換特性の向上が初めて実証され、グリーンビルディングへ **CD** を含むフォトクロミック **DSSC** を応用できる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] a) M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, M. Graetzel, *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *185*, 331-337; b) J. Liu, B. Liu, Y. Tang, W. Zhang, W. Wu, Y. Xie, W.-H. Zhu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11144-11150; c) R. Gao, G. Niu, L. Wang, Y. Geng, B. Ma, Y. Zhu, H. Dong, Y. Qiu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5973-5978; d) R. Gao, Y. Cui, X. Liu, L. Wang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5570; e) L. Giribabu, R. Bolligarla, M. Panigrahi, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 760-788; f) K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 15894-15897.
- [2] a) L. Zhang, J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3742-3749; b) S. Ma, H. Ting, Y. Ma, L. Zheng, M. Zhang, L. Xiao, Z. Chen, *AIP Adv.* **2015**, *5*, 057154/057151-057154/057155; c) W. Wu, J. Wang, Z. Zheng, Y. Hu, J. Jin, Q. Zhang, J. Hua, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8592; d) N. M. Johnson, Y. Y. Smolin, D. Hagaman, M. Soroush, K. S. Lau, H.-F. Ji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 2981-2989; e) V. Dryza, E. J. Bieske, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14076-14084; f) G. Vamvounis, C. R. Glasson, E. J. Bieske, V. Dryza, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6215-6219.
- [3] J. Harada, Y. Kawazoe, K. Ogawa, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, *46*, 2593-2595.
- [4] S. Park, H. Kim, S. Jang, J. Won, *J. Photochem. Photobiol., A* **2014**, *283*, 17-21.
- [5] a) J.-Y. Kim, J. Y. Kim, D.-K. Lee, B. S. Kim, H. Kim, M. J. Ko, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22759-22766; b) H. Choi, S. O. Kang, J. Ko, G. Gao, H. S. Kang, M.-S. Kang, M. K.

Nazeeruddin, M. Graetzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5938-5941; c) A. K. K. Kyaw, H. Tintang, T. Wu, L. Ke, C. Peh, Z. H. Huang, X. T. Zeng, H. V. Demir, Q. Zhang, X. W. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 021107/021101-021107/021103; d) A. K. K. Kyaw, H. Tintang, T. Wu, L. Ke, J. Wei, H. V. Demir, Q. Zhang, X. W. Sun, *J. Phys. D Appl. Phys.* **2012**, *45*, 165103/165101-165103/165108.

第5章 結論

本論文では、有機光エレクトロニクスデバイスおよび光駆動分子マシンの性能化および高機能化の観点から **CD** に包接された有機化合物の光反応について述べた。具体的には、ナノ秒パルスレーザーを用いて誘起された光イオン化反応(光キャリア生成)、光プロトン解離反応、光異性化反応について述べた。また、色素増感太陽電池(DSSC)の光電変換(光誘起電子移動反応)について述べた。本論文で得られた各章における知見を以下に示す。

第2章ではレーザー光励起による **CD** 包接錯体の光反応について述べた。

第1節では、**CD** に包接されたオリゴフェニレン(**OP/CD**)の TPI について述べた。266-nm レーザー光励起によって **OP/CD** の TPI が観測され、レーザーフラッシュ内(5 ns)で **OP** のラジカルカチオンと水和電子が生成した。**OP/CD** のイオン化量子収率(Φ_{ion})は **CD** の空孔サイズの差異に起因する励起一重項状態(S_1)の寿命の差異、溶媒和の影響、エキシマーの形成によって変化した。また、**OP** のフェニレン鎖およびフェニル基の置換位置が包接錯体形成に影響し、 Φ_{ion} の差異を誘起することが明らかとなった。結果として、フェニレン鎖が1つ(ベンゼン環が3つ)の *p*-**TP** と β -**CD** との包接錯体が最も効率的な TPI を示す(光キャリアを生成する)ことが明らかとなった。これらの結果より、効率的にキャリアを生成する材料として、*p*-**TP/β-CD** を有機系太陽電池や単一分子ダイオードのドナー、被覆型分子ワイヤーの部分構造へ応用できる可能性が示唆された。

第2節では、**CD** に包接されたプロトン化フォトメロシアニン(**PMCH/CD**)の光プロトン解離を検討した。355-nm レーザー光励起によって **PMCH** の光プロトン解離が誘起され、フォトメロシアニン(**PMC**)を形成することが明らかとなった。また、**PMCH** の光プロトン解離量子収率は、**CD** との包接錯体形成における会合定数および化学量論比によって変化することが確認された。さらに、**PMCH** の光プロトン解離後に形成した **PMC** の再プロトン化反応は **CD** の包接によって抑制されることが明らかとなった。よって、**CD** の包接効果は **PMCH** の光プロトン解離の促進および熱的な再結合反応(再プロトン化反応)の抑制を誘起することが明らかとなった。これらの知見より、**PMCH** の骨格を有する **PAHs** の光励起に伴う pH 制御が容易になるとともに、pH 応答型分子マシンの高感度な光駆動できる可能性が示唆された。

第3章ではマルチレーザー光励起による **CD** 包接錯体の光反応について述べた。

第1節では、 β -**CD** に包接された *trans*-アゾベンゼン(*t*-**Azo/β-CD**)を対象とした、2色2レーザー光励起による TPI および *trans*-to-*cis* 異性化について述べた。第2章(1)における **OP/CD** と同様に、266-nm レーザー光励起によって *t*-**Azo/β-CD** の TPI が確認され、この結果が β -**CD** の包接に伴う *trans*-to-*cis* 異性化反応の抑制によって誘起された S_1 の長寿命化に起因していることが明らかとなった。266-nm レーザー光励起による *t*-**Azo** の *trans*-to-*cis* 異性化反応においては、 β -**CD** の包接に伴う失活経路の抑制に起因する *trans*-to-*cis* 異性化量子収率の増大

が確認された。さらに、266-nm レーザー光と 532-nm レーザー光の同時照射(266*532-nm)によって、*t*-Azo/ β -CD の *trans*-to-*cis* 異性化収率が 27%増大することが確認された。この結果とは対照的に、266*532-nm レーザー光励起による *t*-Azo/ β -CD の TPI の促進が確認されなかったことから、 $Y_{t \rightarrow c}$ の増大は 532-nm レーザー光によって生成した高励起状態からの *trans*-to-*cis* 異性化反応に起因していることが明らかとなった。これらの結果に基づいて、従来の単色光(定常光)励起と比較して、2色2レーザー光励起によって *t*-Azo/ β -CD を含む分子マシンや分子デバイスが効率よく駆動する可能性が示唆された。

第2節では、CDに包接されたジアリールエテン誘導体(DAE)を対象とした、3色3レーザー光励起による光イオン化および光開閉環反応の制御をTPIの観点から述べた。266-nmレーザー光励起によって開環体のDAEとCDとの包接錯体(o-DAE/CD)のTPIが確認され、CDの包接に伴う光閉環反応の抑制に起因する Φ_{ion} の増大が見出された。3色3レーザー光(266 + 532 + 355-nm)の遅延照射下においては、532-nmレーザー光のON/OFFによってo-DAE/CDのイオン化収率(Y_{ion})が変化し、この結果が532-nmレーザー光励起によって誘起された閉環体のDAE(c-DAE)の光開環反応に起因していることが確認された。また、o-DAE/CDの Y_{ion} の増大率はCDの包接に伴うo-DAEのアンチパラレルコンフォメーションの増大に伴う光閉環反応の促進およびc-DAEの熱安定性に起因していることが明らかとなった。これらの結果より、3色3レーザー光を用いたo-DAE/CDの光開閉環反応の制御によって光イオン化反応の効率を変化させることが可能であることが明らかとなった。以上より、3-LFPによってDAEを含む有機光エレクトロニクスデバイス(光メモリーやトランジスタ)の書き込み・消去(デバイス特性)をリアルタイム制御できる可能性(マイクロ秒オーダーの高速応答の可能性)が示唆された。

第4章では、CD包接錯体を含む色素増感太陽電池(DSSC)について述べた。

第1節では、carboxymethyl- β -cyclodextrin sodium salt (CM- β -CD)に包接されたtris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium(II) hexahydrate ($[Ru(bpy)_3]^{2+}/CM-\beta-CD$)を含むDSSCの作製および光電変換を検討した。二酸化チタン上における $[Ru(bpy)_3]^{2+}/CM-\beta-CD$ の形成に伴う会合体形成の抑制は蛍光スペクトル測定より明らかとなった。 $[Ru(bpy)_3]^{2+}/CM-\beta-CD$ を含むDSSCのIPCEは、 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ を含むDSSCと比較して高い値を示した。また、CM- β -CDによる電荷再結合の抑制に起因する V_{oc} の増大も確認され、これらの結果はCM- β -CDの包接効果による会合体形成および電荷再結合の抑制に起因していることが示唆された。以上の結果より、CM- β -CDをTiO₂上に付与することで、DSSCの光増感色素の選択肢にアンカーが付与されていない色素化合物を含めることができる可能性が示唆された。

第2節では、CM- β -CDに包接されたスピロピラン誘導体(1,3,3-trimethylindolino- β -naphthopyrylospiran, SPna)を光増感色素として含むDSSCの作製および光電変換について述べた。また、このDSSCがフォトクロミックDSSCとして機能することを実証するために、SPnaの光開閉環反応に伴う光電変換の制御を検討した。実際にはSPnaの自発的な開環反応によ

って生成した **PMC** および **CM-β-CD** に包接された **PMC (PMC/CM-β-CD)** が DSSC の光増感色素として機能することが確認された。**PMC** を含む DSSC の光電変換特性は **CM-β-CD** の添加によって増大することが確認され、この結果は **CM-β-CD** の包接効果による **PMC** の光閉環反応または内部変換($S_1 \rightarrow S_0$)の抑制および TiO_2 表面付近で起こる電荷再結合の抑制に起因していることが明らかとなった。これらの結果に加えて、**PMC/CM-β-CD** を含む DSSC は、**PMC/CM-β-CD** の不可逆な光異性化反応によって、一方向の光電変換の制御が可能なフォトクロミック DSSC として機能することが実証された。以上の結果より、**CD** に包接されたフォトクロミック分子を光増感色素として含む DSSC の光電変換および **CD** の包接効果による光電変換特性の向上が初めて実証され、グリーンビルディングへ **CD** を含むフォトクロミック DSSC を応用できる可能性が示唆された。

以上より、**CD** は有機化合物の失活経路(内部変換や S_1 から起こる光反応)を変化させ、効率的な光反応および逐次 2 光子吸収($S_1 \rightarrow S_n$ 遷移)を誘起することが明らかとなった。また、**CD** は光反応に後続して起こる逆反応(再結合反応)を抑制することが明らかとなり、キャリア生成および移動度を改善する重要な役割を担う可能性が示唆された。結論として、これらの知見は、**CD** に包接された有機化合物を含む有機光エレクトロニクスデバイス(分子エレクトロニクスデバイス、光メモリー、有機電界効果トランジスタ、スマートウィンドウ etc.)および光駆動分子マシンの高性能化と高機能化をもたらす 1 つの可能性を示唆した。

Appendix

本研究における原理、実験方法、評価方法を以下に示す。

A1.2 光子イオン化

A2. 分光測定およびレーザーフラッシュフォトリス

A3. 最安定化構造の算出

A4. ^1H NMR 測定

A5. サイクリックボルタンメトリー測定およびイオン化ポテンシャルの算出

A6. イオン化量子収率の算出

A7. 光プロトン解離量子収率の算出

A8. Benesi-Hildebrand 法

A9. *trans-to-cis* 異性化量子収率の算出

A10. 光閉環反応収率および光開環反応収率の算出

A11. 光閉環反応量子収率の算出

A12. 色素増感太陽電池の動作原理

A13. 色素増感太陽電池の作製

A14. 色素増感太陽電池の光電変換特性の測定

参考文献

A1.2 光子イオン化

有機化合物はそれぞれ固有のイオン化ポテンシャル(IP)を有しており、IPを超えるエネルギーを有する光を吸収することで、有機化合物の光イオン化が生じる(ラジカルカチオンと電子(e)が生成する)。しかし、一般的な有機化合物のIPは8 eV前後であるため、1光子イオン化には真空紫外光が必要となる。そのため、有機化合物を光イオン化する方法としては、レーザー光を用いた多光子イオン化(多光子吸収過程を経た光イオン化)を用いることが多い。最もシンプルな多光子イオン化は2光子吸収過程を経た2光子イオン化(TPI)である。2光子吸収過程は、基底状態(S_0)の有機化合物が同時に2つの光子を吸収する同時2光子吸収過程と1光子吸収によって生成した中間状態の寿命内に2光子目を吸収する逐次2光子吸収過程に大別される。ここでは逐次2光子吸収過程を経たTPIについて述べる。

Fig. A1 に有機化合物のTPIにおけるエネルギーダイアグラムを示す。1光子吸収によって S_0 から励起一重項状態(S_1)への遷移が生じる。続いて、2光子目の吸収による S_1 から高励起状態(S_n)への遷移が生じ、IPを超えた S_n から光イオン化が誘起される。ここで、TPIの性質は有機化合物の S_1 および S_n に依存することが報告されている^[1]。また、TPIを経て生成するラジカルカチオンの濃度は溶媒、 S_1 の寿命(蛍光寿命, τ)、酸化還元電位、レーザーの波長(λ)と強度に依存することが報告されている。

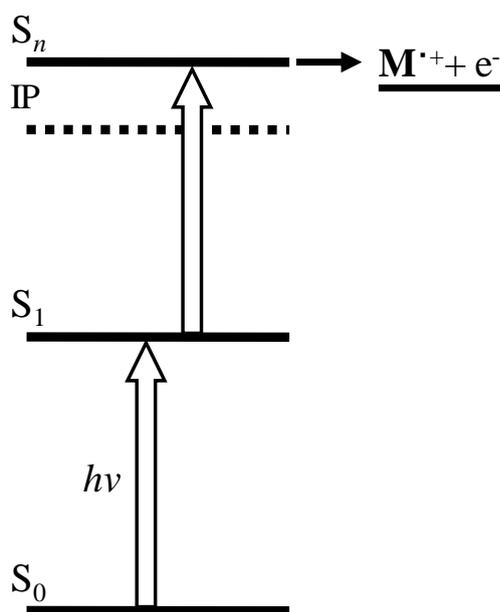


Fig. A1. Energy level diagram of organic compound (M) showing states involved in TPI using laser pulse. White arrows show the photoabsorption.

A2. 分光測定およびレーザーフラッシュフォトリシス

吸収スペクトル、蛍光スペクトル、 τ はそれぞれ分光光度計(Hitachi, U-3310)、蛍光分光光度計(Perkin Elmer, LS55)、蛍光寿命測定装置(Hamamatsu, C11367)を用いて測定した。レーザーフラッシュフォトリシスは3台のNd:YAGレーザー(Spectra-Physics, GCR-130-10; $\lambda = 266$ nm, パルス幅(FWHM) = 5 ns)、(Spectra-Physics, DCR-2A; $\lambda = 355$ nm, FWHM = 5 ns)、(Spectra-Physics, PRO-250-10; $\lambda = 532$ nm, FWHM = 5 ns)を用いて行った(Fig. A2)。また、各レーザーはデジタル遅延パルス発生器(Stanford Research Systems, DG535)を用いて同期し、プローブ光にはキセノンランプを使用した。プローブ光の検出にはモノクロメーター(Jobin Yvon, HR320)と光電子増倍管(PMT; Hamamatsu, R928)を使用し、デジタルオシロスコープ(Tektronix, TDS5054B)で過渡現象を観測した。

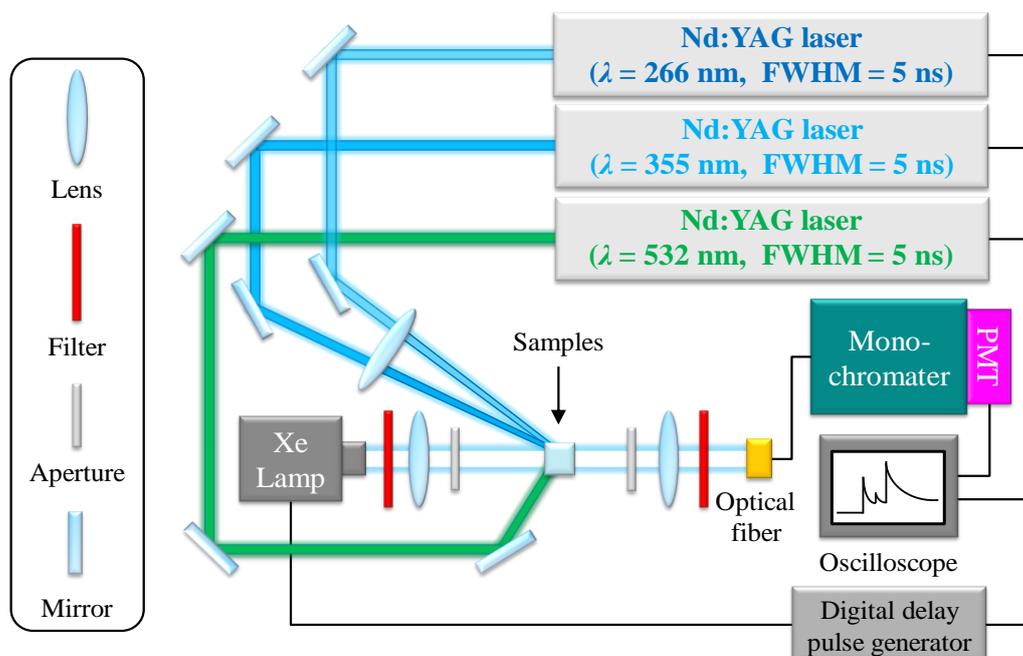


Fig. A2. Laser irradiation system for photoreaction of organic compounds in the absence and presence of cyclodextrins.

A3. 最安定化構造の算出

有機化合物およびシクロデキストリン(CD)に包接された有機化合物の最安定化構造は、分子力学法 MM2 (Molecular Mechanics program 2)の Minimize Energy を用いて算出した。Chem Draw Ultra を用いて有機化合物および CD の構造式を描画し、CS Chem3D Ultra により分子モデルを算出した。Model Type は space-filling または ball-and-stick に設定した。

A4. ^1H NMR 測定

重アセトニトリル(CD_3CN)中における有機化合物または重水と CD_3CN との混合溶媒 ($\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$, 9:1 v/v)中における CD に包接された有機化合物を調製し、 ^1H NMR 測定 (400-MHz spectrometer; JEOL, Datum JNM-ATUM)を行った。

A5. サイクリックボルタンメトリー測定およびイオン化ポテンシャルの算出

サイクリックボルタンメトリー測定は電気化学アナライザー(ALS/CHC Instruments, 600B)を用いて行った。電解液として、過塩素酸-*n*-テトラブチルアンモニウムを溶解したアセトニトリル(0.1 M)を使用し、参照電極に硝酸銀(1.0×10^{-2} M)、カウンター電極に白金ワイヤー、作用電極に白金電極を用いた。測定する有機化合物の濃度は 1.0×10^{-3} M とした。サイクリックボルタモグラムより得られた標準酸化還元電位(E_{ox})を用いて有機化合物の IP $[(1.473 \pm 0.027)E_{\text{ox}} + (5.821 \pm 0.009)]$ を算出した^[2]。

A6. イオン化量子収率の算出^[3]

サンプルのイオン化量子収率(Φ_{ion})は eq. A1 を用いて算出した。

$$2\Phi_{\text{ion}} = \frac{[\text{e}^-_{\text{aq}}]}{[\text{photon}]} = \frac{\Delta\text{Abs.}_{720}}{[\text{photon}] \times \varepsilon_{720}}, \quad (\text{A1})$$

ここで、ファクター2、 $[\text{e}^-_{\text{aq}}]$ 、 $[\text{photon}]$ 、 $\Delta\text{Abs.}_{720}$ 、 ε_{720} はそれぞれ 2 光子吸収、水和電子(e^-_{aq})の濃度、吸収光子数、720 nm における e^-_{aq} の過渡吸収($\Delta\text{Abs.}$)値、720 nm における e^-_{aq} のモル吸光係数($\varepsilon = 1.85 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を示している。 $\Delta\text{Abs.}_{720}$ はレーザー光照射直後から 1.5 μs の値を用いた。ビフェニル(**BP**)の Φ_{ion} を算出する際は、 $[\text{e}^-_{\text{aq}}]$ を **BP** ラジカルカチオンの濃度で補正した^[4]。 $[\text{photon}]$ は 266-nm レーザー光照射によって観測されたベンゾフェノン(**Bp**)の励起三重項状態(T_1)の $\Delta\text{Abs.}$ より算出した(eq. A2)。

$$[\text{photon}] = [{}^3\text{Bp}^*] = \frac{\Delta\text{Abs.}_{525}}{\varepsilon_{525}}, \quad (\text{A2})$$

$[{}^3\text{Bp}^*]$ 、 $\Delta\text{Abs.}_{525}$ 、 ε_{525} はそれぞれ T_1 の **Bp** (${}^3\text{Bp}^*$)の濃度、525 nm における ${}^3\text{Bp}^*$ の $\Delta\text{Abs.}$ 値、525 nm における ${}^3\text{Bp}^*$ の ε ($6500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を示している。 $[\text{e}^-_{\text{aq}}]$ および $[\text{photon}]$ はそれぞれサンプルおよび **Bp** の 266 nm における吸光度で規格化した。

A7. 光プロトン解離量子収率の算出

プロトン化フォトメロシアニン(**PMCH**)または**CD**に包接された**PMCH (PMCH/CD)**の光プロトン解離量子収率(Φ_H)は eq. A3 を用いて算出した。

$$\Phi_H = \frac{[\text{PMC}]}{[\text{photon}]} = \frac{\Delta\text{Abs.}_{540}}{[\text{photon}] \times \varepsilon_{540}}, \quad (\text{A3})$$

ここで、 $[\text{PMC}]$ 、 $\Delta\text{Abs.}_{540}$ 、 ε_{540} はそれぞれ **PMCH** の光プロトン解離によって生成したフォトメロシアニン(**PMC**)の濃度、540 nm における **PMC** の $\Delta\text{Abs.}$ 値、540 nm における **PMC** の ε ($3.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を示している。 $\Delta\text{Abs.}_{540}$ はレーザー光照射直後の値を用いた。 $[\text{photon}]$ は 355-nm レーザー光照射によって観測された **Bp** の T_1 の $\Delta\text{Abs.}$ より算出した(eq. A2)。 ε_{540} は eq. A4 を用いて算出した。

$$\varepsilon_{540} = \frac{\Delta\text{Abs.}_{540} \times \varepsilon_{390}}{\Delta\text{Abs.}_{390}}, \quad (\text{A4})$$

$\Delta\text{Abs.}_{390}$ および ε_{390} はそれぞれ 355-nm レーザー光励起によってブリーチした 390 nm における **PMCH** の $\Delta\text{Abs.}$ 値(基底状態吸収)および 390 nm における **PMCH** の ε ($2.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を示している。 ε_{390} は 0.1 M 塩酸と CH_3CN との混合溶媒(9:1 v/v)中において観測された **PMCH** の吸収極大波長(395 nm)より算出した(see Section 2.2 in Chapter 2)。 $[\text{PMC}]$ は 355 nm における **PMCH** または **PMCH/CD** の吸光度、 $[\text{photon}]$ は 355 nm における **Bp** の吸光度で規格化した。

A8. Benesi-Hildebrand 法^[5]

Benesi-Hildebrand (BH)法は電荷移動錯体やホスト – ゲスト錯体などの会合定数および化学量論比を算出する方法の1つである。ここではホスト – ゲスト錯体の平衡反応における吸光度測定を例として、1:1の化学量論比を仮定した際のBH法の式を示す(eq. A5)。

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta A K_a} \times \frac{1}{[\text{CD}]} + \frac{1}{\Delta A}, \quad (\text{A5})$$

ΔA 、 K_a 、 $[\text{CD}]$ はそれぞれCDの添加に伴う吸光度差、会合定数、CDの濃度を示している。ここで、吸光度差の逆数($(\Delta A)^{-1}$)に対するCD濃度の逆数($[\text{CD}]^{-1}$)のプロットより得られる切片を傾きで除することで K_a を算出することができる。

A9. *trans-to-cis* 異性化量子収率の算出

trans-アゾベンゼン(*t-Azo*)および β -CDに包接された*t-Azo* (*t-Azo*/ β -CD)の*trans-to-cis*異性化量子収率($\Phi_{t \rightarrow c}$)はeq. A6より算出した。

$$\Phi_{t \rightarrow c} = \frac{[c\text{-Azo}]}{[\text{photon}]} = \frac{\Delta \text{Abs.}_{430}}{[\text{photon}] \times \epsilon_{430}}, \quad (\text{A6})$$

ここで、 $[c\text{-Azo}]$ 、 $\Delta \text{Abs.}_{430}$ 、 ϵ_{430} はそれぞれ*cis*-アゾベンゼン(*c-Azo*)の濃度、430 nmにおける*c-Azo*の $\Delta \text{Abs.}$ 値、430 nmにおける*c-Azo*の ϵ ($1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を示している。 $\Delta \text{Abs.}_{430}$ はレーザー光照射直後から1.5 μs の値を用いた。 $[\text{photon}]$ は266-nmレーザー光照射によって観測されたBpのT₁の $\Delta \text{Abs.}$ より算出した(eq. A2)。 $[c\text{-Azo}]$ は266 nmにおける*t-Azo*または*t-Azo*/ β -CDの吸光度、 $[\text{photon}]$ は266 nmにおけるBpの吸光度で規格化した。

A10. 光閉環反応収率および光開環反応収率の算出

3色3レーザー光励起による 2,3-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl) maleic anhydride (**TMTMA**)の光閉環反応収率($Y_{o \rightarrow c}$)および光開環反応収率($Y_{c \rightarrow o}$)はそれぞれ eq. A7、eq. A8 より算出した。

$$Y_{o \rightarrow c} = \frac{[c\text{-TMTMA}]}{[o\text{-TMTMA}]} = \frac{\Delta\text{Abs.}_{580}}{[o\text{-TMTMA}] \times \varepsilon_{580}}, \quad (\text{A7})$$

$$Y_{c \rightarrow o} = \frac{[o\text{-TMTMA}]'}{[o\text{-TMTMA}]} = \frac{\Delta\Delta\text{Abs.}_{580}}{[o\text{-TMTMA}] \times \varepsilon_{580}}, \quad (\text{A8})$$

ここで、 $[c\text{-TMTMA}]$ 、 $[o\text{-TMTMA}]$ 、 $\Delta\text{Abs.}_{580}$ 、 ε_{580} 、 $[o\text{-TMTMA}]'$ 、 $\Delta\Delta\text{Abs.}_{580}$ はそれぞれ閉環体の **TMTMA** (**c-TMTMA**)の濃度、**o-TMTMA** の濃度、580 nm における **CD** に包接された **c-TMTMA** (**c-TMTMA/CD**)の $\Delta\text{Abs.}$ 値、580 nm における **c-TMTMA/CD** の ε 、532-nm レーザー光励起によって回復した $[o\text{-TMTMA}]$ 、266-nm レーザー光励起によって観測された $\Delta\text{Abs.}_{580}$ が 532-nm レーザー光励起によってブリーチした $\Delta\text{Abs.}$ 値($\Delta\Delta\text{Abs.}_{580} = \Delta\text{Abs.}_{580}^{266} - \Delta\text{Abs.}_{580}^{532}$)を示している。 $\Delta\text{Abs.}_{580}$ はレーザー光照射直後から 2.5 μs の値を用いた。

A11. 光閉環反応量子収率の算出

1,2-bis(2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl)perfluorocyclopentene (**BT**)の光閉環反応量子収率($\Phi_{o \rightarrow c}$)は eq. A9 より算出した。

$$\Phi_{o \rightarrow c} = \frac{[c\text{-BT}]}{[\text{photon}]} = \frac{\Delta\text{Abs.}_{520}}{[\text{photon}] \times \varepsilon_{520}}, \quad (\text{A9})$$

ここで、 $[c\text{-BT}]$ 、 $\Delta\text{Abs.}_{520}$ 、 ε_{520} はそれぞれ閉環体の **BT** (**c-BT**)の濃度、520 nm における **c-BT** またはシクロデキストリン(**CD**)に包接された **c-BT** (**c-BT/CD**)の $\Delta\text{Abs.}$ 値、520 nm における **c-BT** または **c-BT/CD** の ε を示している。 $\Delta\text{Abs.}_{520}$ は $\Delta\text{Abs.}$ に単一指数関数フィッティングを行うことで算出した。 $[\text{photon}]$ は 266-nm レーザー光照射によって観測された **Bp** の T_1 の $\Delta\text{Abs.}$ より算出した(eq. A2)。 $[c\text{-BT}]$ は 266 nm における開環体の **BT** (**o-BT**)または **CD** に包接された **o-BT** の吸光度、 $[\text{photon}]$ は 266 nm における **Bp** の吸光度で規格化した。

A12. 色素増感太陽電池の動作原理

色素増感太陽電池(DSSC)は光増感色素(D)を化学吸着させた二酸化チタン(TiO₂)電極(光電極)と白金(Pt)電極との間に電解液を注入することで構成される。Fig. A3にDSSCの動作原理を示す。光電極側からの光照射によって、TiO₂上に化学吸着したDの光吸収が誘起され、続いてDの励起状態(D*)が生成する(1)。その後、D*からTiO₂の伝導帯(CB)へe⁻が注入される(酸化されたD(D⁺)が生成する(2))。D⁺は電解液中に含まれるヨウ化物イオン(I⁻)によって還元され、三ヨウ化物イオン(I₃⁻)が生成する(3)。前過程でTiO₂のCBへ注入されたe⁻はTiO₂内を拡散し、光電極の導電性表面に到達する。その後、外部回路を経てPt電極へ到達し、I₃⁻を還元する(4)。このような各過程を経てDSSCの光電変換が誘起される。一方で、上記とは逆の過程(dashed arrows in Fig. A3)も存在し、D*からDへ戻る過程、TiO₂へ注入されたe⁻とD⁺が再結合する過程、TiO₂へ注入されたe⁻とI₃⁻が再結合する過程が知られている。

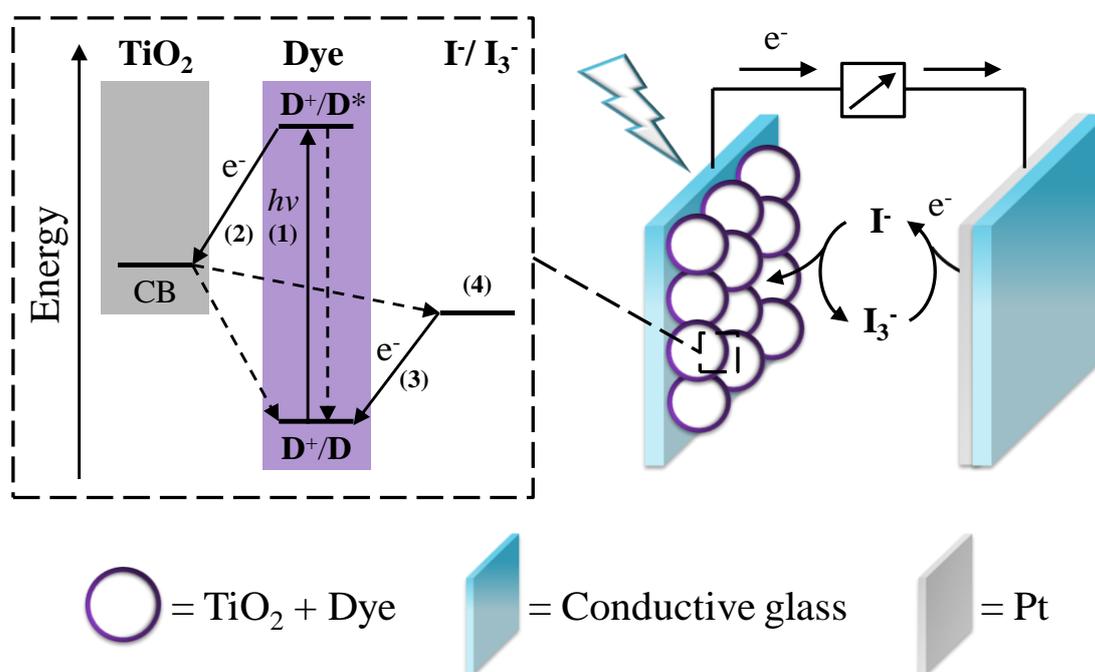
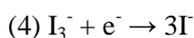
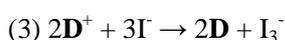
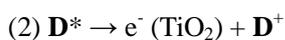
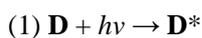


Fig. A3. Schematic illustration of the working principle of DSSC.



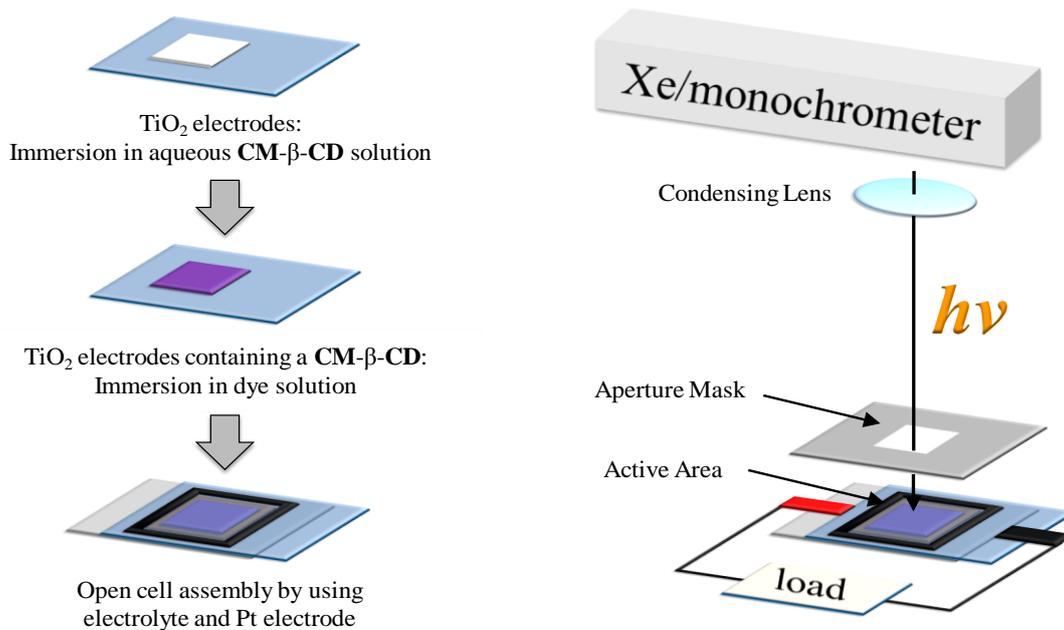
A13. 色素増感太陽電池の作製

ルテニウム(II)ポリピリジン錯体/シクロデキストリンを含む色素増感太陽電池

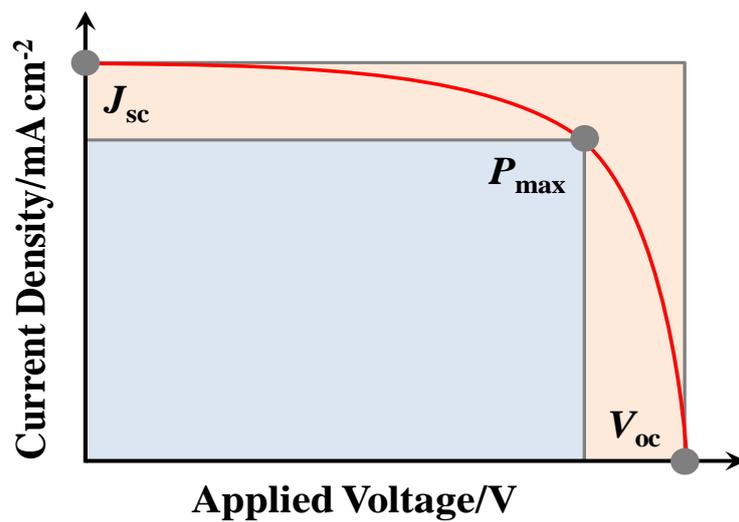
TiO₂ 粉末(6.0 g; 日本アエロジル株式会社)、ポリエチレングリコール(0.3 g; ナカライテスク株式会社)、アセチルアセトン(0.15 mL; 和光純薬工業株式会社)、トリトン X-100 (0.3 mL; ナカライテスク株式会社)を用いて TiO₂ ペーストを調製した。スキージー法を用いてフッ素ドープ酸化スズ(FTO)導電性ガラス(9.3 Ω/cm², 旭硝子株式会社)上に TiO₂ ペーストを塗布し(0.5 cm × 0.7 cm = 0.35 cm²)、TiO₂ 電極を作製した。その後、500 °C で 1 h の焼結処理を行った。TiO₂ を焼結後、TiO₂ 電極を四塩化チタン水溶液(0.1 M)に 18 h 浸漬した。浸漬後、再度 500 °C で 1 h の焼結処理を行った。その後、TiO₂ 電極を carboxymethyl-β-cyclodextrin sodium salt (CM-β-CD)水溶液(2.9 × 10⁻² g/mL)に 24 h 浸漬することで、TiO₂ 表面へ CM-β-CD を吸着させた。リファレンスとして、CM-β-CD を含まない TiO₂ 電極も作製した。次に、tris(2,2'-bipyridyl) dichlororuthenium(II) hexahydrate ([Ru(bpy)₃]²⁺)を含むエタノール溶液(3.0 × 10⁻² M)に TiO₂ 電極を 24 h 浸漬した。その後、ベンゼンで光電極表面を洗浄し、光電極を作製した。Pt 電極は FTO 導電性ガラスを基板として、アルゴン雰囲気下におけるスパッタリングによって作製した。光電極と Pt 電極を組み合わせ、ヨウ素電解液(Iodolyte Z-50, Solaronix)を注入することで DSSC を作製した(Scheme A1, left)。四塩化チタン、エタノール、ベンゼンは和光純薬工業株式会社、CM-β-CD および[Ru(bpy)₃]²⁺はそれぞれシグマアルドリッチおよび東京化成工業株式会社から入手した。

フォトメロシアニン/シクロデキストリンを含む色素増感太陽電池

ドクターブレード法を用いて FTO 導電性ガラス(9.3 Ω/cm², 旭硝子株式会社)上に TiO₂ ペースト(Ti-nanoxide T-L, Solaronix)を塗布し(0.5 cm × 0.5 cm)、TiO₂ 電極を作製した。その後、450 °C で 30 min の焼結処理を行った。TiO₂ を焼結後、TiO₂ 電極を CM-β-CD 水溶液(1.0 × 10⁻² g/mL, 1.5 × 10⁻² g/mL, 2.0 × 10⁻² g/mL)に 6 h 浸漬することで、TiO₂ 表面へ CM-β-CD を吸着させた。リファレンスとして、CM-β-CD を含まない TiO₂ 電極も作製した。次に、1,3,3-trimethyl-indolino-β-naphthopyrylospiran (SPna)を含むベンゼン溶液(0.16 M)に TiO₂ 電極を 5 min 浸漬することで光電極を作製した。Pt 電極は上記と同様な方法で作製した。光電極、スペーサーフィルム(~80 μm)、Pt 電極を組み合わせ、ヨウ素電解液(Iodolyte Z-50, Solaronix)を注入することで DSSC を作製した(Scheme A1, left)。SPna は東京化成工業株式会社から入手した。



Scheme A1. Schematic of fabrication (left) and photovoltaic measurement (right) of DSSC.



Scheme A2. Image of J - V profile of DSSC measured under light irradiation.

A14. 色素増感太陽電池の光電変換特性の測定

作製した DSSC の電流密度-電圧(J - V)特性(Scheme A2)は、500 W キセノンショートアークランプ(UXL-500SX, ウシオ電機株式会社)とモノクロメーター(M10-T, 分光計器株式会社)を用いて得られた単色光照射下で直流電圧・電流源/モニタ(R6243, 株式会社アドバンテスト)を用いて測定した(Scheme A1, right)。ここで、単色光は集光レンズを用いて集光し、入射光強度(Φ)は広帯域パワー/エネルギーメーター(13PEM001, メレスグリオ株式会社)を用いて測定した。また、 J - V 特性および Φ の測定時にはアパーチャマスクを使用した。ここで、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を光増感色素として用いた DSSC は 0.28 cm^2 、**SPna** を光増感色素として用いた DSSC は 0.16 cm^2 のアパーチャマスクを使用した。得られた J - V 特性より短絡電流密度(J_{sc})、開放端電圧(V_{oc})、曲線因子(FF, eq. A10)、分光感度特性(IPCE, eq. A11)を算出し、DSSC を評価した。また、単色光照射下と同様に、疑似太陽光(AM1.5, 100 mW cm^{-2})照射下における DSSC の J - V 特性を測定し、得られた J_{sc} 、 V_{oc} 、FF の積から光電変換効率を算出した。

$$\text{FF} = \frac{P_{\text{max}}}{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}}, \quad (\text{A10})$$

$$\text{IPCE} = \frac{1240 \times J_{\text{sc}}}{\lambda \times \Phi}, \quad (\text{A11})$$

ここで、 P_{max} および λ はそれぞれ最大出力、DSSC に照射した単色光の波長を示している。全ての測定は室温(25 °C)で行った。

参考文献

- [1] M. Hara, S. Tojo, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 121-128.
- [2] M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831-9835.
- [3] M. Hara, M. Miwa, T. Takeshita, S. Watanabe, *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, Article ID 374180.
- [4] X. Cai, M. Sakamoto, M. Hara, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9361-9364.
- [5] a) P. L. Higgs, A. W. McKinley, E. M. Tuite, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2016**, *52*, 1883-1886; b) C. Kerzig, M. Goetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20802-20811; c) L.-F. Wang, J.-W. Chen, J.-W. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 151-159.

発表論文リスト

1. 博士論文に関する発表論文

1. Resonant two-photon ionization of aromatic hydrocarbons included in cyclodextrins
Tatsuya Takeshita, Yuuta Kasaba, and Michihiro Hara
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2016**, 321, 128–136.
2. Light-driven proton release of spirobenzopyran-derived protonated photomerocyanine in cyclodextrin aqueous solution
Tatsuya Takeshita, Atsushi Yano, and Michihiro Hara
ChemistrySelect, **2017**, 2, 11288–11292.
3. Photoionization and *trans-to-cis* isomerization of β -cyclodextrin-encapsulated azobenzene induced by two-color two-laser-pulse excitation
Tatsuya Takeshita and Michihiro Hara
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2018**, 193, 475–479.
4. Resonance photoionization of a diarylethene derivative in the presence of cyclodextrins using multi-color multi-laser irradiation
Tatsuya Takeshita and Michihiro Hara
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2015**, 310, 180–188.
5. Improvement of photoionization efficiency of diarylethene-cyclodextrin complexes by using multi-laser pulse excitation
Tatsuya Takeshita, Hiroyuki Kurata, and Michihiro Hara
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2017**, 344, 28–35.
6. Application of a noncarboxylated dye compound in a dye-sensitized solar cell containing a cyclodextrin layer
Tatsuya Takeshita, Takao Umeda, Noriaki Oonishi, and Michihiro Hara
International Journal of Photoenergy, **2015**, Article ID 786246.
7. Fabrication of a dye-sensitized solar cell containing a noncarboxylated spiropyran-derived photomerocyanine with cyclodextrin
Tatsuya Takeshita, Takao Umeda, and Michihiro Hara
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2017**, 333, 87–91.

2. その他の発表論文

1. Resonance two-photon ionization of diarylethene in the presence of cyclodextrin
Michihiro Hara, Makoto Miwa, Tatsuya Takeshita, and Shouhei Watanabe
International Journal of Photoenergy, **2013**, Article ID 374180.

3. 国際会議(ポスター発表)

1. Photoionization of diarylethene included cyclodextrin using multicolor multilaser irradiation
Tatsuya Takeshita, Michihiro Hara, and Yuuta Kasaba
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center Halls, I, II, III, December, **2015**.
2. Resonant two-photon ionization of terphenyl derivatives in the presence of cyclodextrins
Yuuta Kasaba, Tatsuya Takeshita, and Michihiro Hara
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center Halls, I, II, III, December, **2015**.
3. Dye-sensitized solar cell of a non-carboxylated dye compound containing cyclodextrin layer
Michihiro Hara, Tatsuya Takeshita, and Yuuta Kasaba
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center Halls, I, II, III, December, **2015**.
4. Photochromic control of benzothiophene base diarylethene in the presence of cyclodextrin using three-color three-laser irradiation
Tatsuya Takeshita and Michihiro Hara
Joint Conference of 8th Asian Cyclodextrin Conference and 32nd Cyclodextrin Symposium, Kumamoto Prefectural Community Center “PAREA”, May, **2015**.

謝辞

本論文は筆者が福井工業大学大学院 工学研究科 応用理工学専攻 環境生命科学コースに在籍中の研究成果をまとめたものです。

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、ご指導ご鞭撻を賜りました同専攻の原 道寛教授には大変お世話になりました。研究から私生活に至るまでご迷惑をおかけしましたが、多大なるご支援により有意義な5年間を過ごせましたことを心より深謝申し上げます。

また、色素増感太陽電池の作製および評価において大変お世話になりましたテクニカルサポートセンターの梅田孝男先生、有益な議論をして頂いた研究室の皆様に心より感謝申し上げます。

同専攻の田中智一教授、蔵田浩之教授には、本論文の審査における副査として、本論文のご精読および多大なご助力頂いたことを深く感謝致します。

最後に、本研究の遂行にあたり献身的に筆者を支えて頂いた家族に感謝致します。