



Title	Control of Photodriven Electron-Transfer Processes within the Columnar Perylenediimide Nanostructures via Weak Interactions for Efficient Light-Energy Conversion
Author(s)	Supur, Mustafa
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26209
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Synopsis of Thesis

Title: Control of Photodriven Electron-Transfer Processes within the Columnar Perylenediimide Nanostructures via Weak Interactions for Efficient Light-Energy Conversion
(高効率な光-エネルギー変換のための一次元ペリレンジイミンナノ集合体内での弱い相互作用による光電子移動過程の制御)

Name of Applicant: Mustafa SUPUR

This thesis describes herein the photodriven electron-transfer processes of the columnar PDI nanostructures for efficient light-energy conversion by employing the self-assembly models in the corresponding chapters. The charge separation and the directional charge transport in the following chapters have been clarified by using time-resolved transient absorption techniques.

In chapter 1, photoinduced electron transfer taking place in the newly synthesized covalently linked PDI-donor dyad and triad has been studied. PDI derivatives employed in this study bear electron-withdrawing cyano or electron-donating pyrrolidone groups at the bay region. Electron-transfer dynamics of monomer PDI have been obtained for understanding and comparison with those of the PDI π -stacks.

In chapter 2, the nature of the electron migration within the one-dimensional nanobelts of PDI has been explained spectroscopically during the photoinduced electron transfer from a strong electron donor.

In chapter 3, supramolecular self-assembly systems have been constructed by using various weak interactions to understand the effect of the distance between the PDI nanoribbons and the donor moieties on the dynamics of the electron and energy transfer events.

In chapter 4, the effect of π -stacking and conformational changes on the photoinduced charge separation process of PDI, which is covalently attached to electron-donor substituents has been studied in organic and aqueous media.

In chapter 5, electron-accepting columnar PDI nanostructures have been doped with π -electron donors by utilizing strong π - π and ionic interactions in aqueous environment. Charge separation and recombination processes have been studied to observe the effect of electron transport on the elongation of the lifetime of the charge-separated states.

In the last chapter, the control of photodriven electron transport within the columnar π -stacks of PDIs by changing the π -extent of the electron donors has been discussed. The lifetimes of the charge-separated states has been drastically altered by electron donors with varying π -extent due to enhanced charge migration within the columnar arrays of PDIs.

As described in the above-mentioned chapters, weak interactions can control the mechanism of the electron transfer within the one-dimensional nanostructures of PDI. Morphological arrangements at nanometer scale established by such interactions in the active layers of the devices designed for solar energy conversion have a potential for improving the efficiency.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Mustafa SUPUR)			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	福住 俊一
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	高井 義造
	副 査	教授	金谷 茂則
	副 査	教授	渡部 平司
	副 査	教授	兼松 泰男

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、ペリレンジイミドのナノ構造制御と、その超分子複合体の光電子移動ダイナミクスについて論じたものである。その内容は以下のようにまとめられる。

第一章では電子供与体であるフェロセンを結合させたペリレンジイミドとの2分子及び3分子連結分子を設計・合成している。ペリレンジイミド誘導体として電子吸引基あるいは電子供与基を含む化合物を用いている。この電子供与体部位からペリレンジイミド部位への光電子移動ダイナミクスについて明らかにし、フェロセン2分子を結合した3分子連結分子ではフェロセン1分子を結合した2分子連結分子に比べて長寿命の電荷分離状態を得ている。

第二章ではペリレンジイミドに分岐型長鎖アルキル基を導入することにより一次元ナノベルト構造を有する集合体を作成し、電子供与体である亜鉛フタロシアニンからの分子間光電子移動ダイナミクスについて検討している。光電子移動の結果生成するラジカルアニオンの電子が一次元ナノベルト内で効率的にマイグレーションすることを明らかにしている。

第三章では亜鉛フタロシアニン誘導体アニオンと長鎖アルキル基を導入したペリレンジイミドとの間で非共有結合性相互作用を利用した超分子複合体を作成し、亜鉛フタロシアニンからペリレンジイミドへ効率的なエネルギー移動が起こることを明らかにしている。

第四章ではカチオン部位を含むペリレンジイミドに電子供与体としてアントラセン2分子を結合させた3分子連結分子を設計・合成し、その集合体形成と光電子移動ダイナミクスについて明らかにしている。この分子はメタノール中では集合体にはならないが、水中では π スタック構造体を得られ、効率的な光電子移動が起こることを明らかにしている。

第五章では亜鉛ポルフィリンアニオンとカチオン部位を含むペリレンジイミドとの超分子複合体を形成させ、その光電子移動ダイナミクスについて検討している。フェムト秒レーザーフラッシュフォトリスにより決定した電荷分離速度定数と電荷再結合速度定数の比は3000となり、 π スタックしたペリレンジイミド間で電子がマイグレーションすることにより、電荷分離状態を安定化することに成功している。

第六章では種々の電子供与体アニオンとカチオン部位を含むペリレンジイミドとの超分子複合体を形成させ、その光電子移動ダイナミクスについて検討している。6-アミノ-1,3-ナフタレンスルホン酸アニオンを電子供与体として用いた場合に、水溶液中で96 μ 秒という長寿命電荷分離状態を得ることに成功している。

以上のように本博士論文に示されたペリレンジイミドのナノ構造制御と、その超分子複合体の光電子移動ダイナミクスに関する知見は、有機太陽電池などの高効率なエネルギー変換系を構築する上で有用かつ重要なものであり、高く評価できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。