

Title	Studies on Oligomers of Aromatic Compounds in the Higher Excited States
Author(s)	大関, 陽介
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48489">https://hdl.handle.net/11094/48489</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	おお せき よう すけ 大 関 陽 介
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 1 3 7 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Studies on Oligomers of Aromatic Compounds in the Higher Excited States (芳香族化合物オリゴマーの高励起状態に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真嶋 哲朗  (副査) 教授 宮坂 博 教授 明石 満 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 三浦 雅博 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

#### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、芳香族化合物オリゴマーの高励起状態について、各種レーザー分光法によって検討した結果についてまとめたものであり、緒言、本編 6 章、総括から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的と意義、および研究内容の概略について記述した。また、研究例が少ない高励起状態についての化学的重要性とこれまでの研究報告について述べた。

第一章から第三章では、芳香族化合物オリゴマーの高励起 3 重項状態の光化学的性質について検討し、2 色 2 レーザーフラッシュフォトリソ法によって、高励起 3 重項状態の過渡吸収による直接観測およびエネルギーレベル決定を行った。高励起 3 重項状態が直接観測されたのは初めてであり、溶液中において高励起 3 重項状態のエネルギーレベルが見積もられたのも前例が無い。これらの研究は、2 段階励起選択的な光反応を開発する上で重要である。

第四章では、3 種類の色素を連結した分子におけるエネルギー移動過程について検討した。速度論的知見に基づいて分子設計を行い、第 1 レーザー照射によって生成した励起 1 重項エネルギーを素早く中央の色素に捕集し、時間的に制御された第 2 レーザー照射によって励起 3 重項エネルギーを末端の色素へ選択的かつ高効率に移動させることに成功した。この様な分子は、光駆動型の分子スイッチデバイスおよび光過敏症の無い光線力学療法への応用が期待される。

第五章では、オリゴ-2,3-チエニレンエチニレンの光化学的性質について検討した。ピコ秒からマイクロ秒の時間領域における励起ダイナミクスを各種レーザー分光法によって検討したところ、2 量体が高励起 1 重項状態を含む特異な失活過程を持つことを明らかにした。

第六章では、チオフェン 4 量体と各種電子吸引基を持つベンゼン誘導体をアミドスペーサーで連結したドナー・アクセプター分子における分子内電荷分離状態生成と再結合過程を検討した。フェムト秒蛍光寿命測定から見積もられた電荷分離状態生成速度は 200 フェムト秒と非常に高速であり、分子軌道計算からチオフェン 4 量体、アミドスペーサー、そして置換ベンゼンに広く電子分布を持つ中間状態を経て超高速電荷分離状態生成が起こることを明らかにした。

総括では、得られた主要な成果とその意義をまとめ、本研究の将来性について記述した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、芳香族化合物オリゴマーの高励起状態について、各種レーザー分光法によって検討した結果についてまとめたものであり、その主な成果を要約すると以下の通りである。

(1)芳香族化合物オリゴマーの高励起3重項状態の光化学的性質について検討し、2色2レーザーフラッシュフォトリス法によって、高励起3重項状態の過渡吸収による直接観測およびエネルギーレベル決定を行っている。高励起3重項状態が直接観測されたのは初めてであり、溶液中において高励起3重項状態のエネルギーレベルが見積もられたのも前例が無い。これらの研究は、2段階励起選択的な光反応を開発する上で重要である。

(2)3種類の色素を連結した分子におけるエネルギー移動過程について検討している。速度論的知見に基づいて分子設計を行い、第1レーザー照射によって生成した励起1重項エネルギーを素早く中央の色素に捕集し、時間的に制御された第2レーザー照射によって励起3重項エネルギーを末端の色素へ選択的かつ高効率に移動させることに成功している。この様な分子は、光駆動型の分子スイッチデバイスおよび光過敏症の無い光線力学療法への応用が期待される。

(3)オリゴ-2,3-チエニレンエチニレンの光化学的性質について各種のレーザー分光法を用いて検討し、2量体が高励起1重項状態を含む特異な失活過程を持つことを明らかにしている。

(4)チオフエン4量体と各種電子吸引基を持つベンゼン誘導体をアミドスペーサーで連結したドナー・アクセプター分子における分子内電荷分離状態生成と再結合過程を検討している。その結果、電荷分離状態生成速度は200フェムト秒と非常に高速であり、分子軌道計算からチオフエン4量体、アミドスペーサー、そして置換ベンゼンに広く電子分布を持つ中間状態を経て超高速電荷分離状態生成が起こることを明らかにしている。

以上のように、本論文はこれまで明らかにされていなかった高励起状態の性質および反応を明らかにしており、高く評価することができる。また、本研究で得られた知見は芳香族化合物の励起状態の理解を深めるとともに、2段階励起選択的な光反応の開発に大きく貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。