

連結型ロタキサン構造を利用したドナー・ブリッジ・アクセプター型色素の励起状態への溶媒和の評価

(東大院総合文化) ○島田 聡太郎・宮岸 拓路・正井 宏・増井 洋一・寺尾 潤
 Evaluation of the Solvation to Excited Donor-Bridge-Acceptor Dyes Enabled by Linked Rotaxane Structures (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○
 Sotaro Shimada, Hiromichi V. Miyagishi, Hiroshi Masai, Yoichi Masui, Jun Terao

Solvation to excited bridge (B) moieties in donor-bridge-acceptor (D-B-A) dyes is a crucial factor because it affects the photophysical properties of D-B-A dyes such as back electron transfer rates.¹ However, evaluating such local solvation on the B moieties remains challenging. In this work, to uncover the solvation to excited B moieties in D-B-A dyes, we applied our selective synthetic methodology for preparing insulated and uninsulated structures as supramolecular stereoisomers with linked rotaxanes to D-B-A dyes. The selective insulation of the bridge (*insB*) was introduced in a D-B-A system while avoiding the insulation of the donor and acceptor moieties, thereby obtaining a **D-*insB*-A** system. The contrast method for the maximum fluorescent wavelengths exploiting the differences between **D-*insB*-A** and the corresponding uninsulated counterpart (**D-*uninsB*-A**) was applied to highlight and analyze the solvation state of the B in the excited state.²

Keywords : Donor-Bridge-Acceptor Dye; Permethylated Cyclodextrin; Excited State; Solvation

ドナー・ブリッジ・アクセプター型分子 (D-B-A 型分子) における励起状態のブリッジへの溶媒和は、逆電子移動速度などの発光特性に影響するため重要な要素であるが¹、このような局所的な溶媒和を評価することは困難であった。本研究では、励起状態における D-B-A 型分子のブリッジへの溶媒和状態を解明するため、完全メチル化シクロデキストリンを用いた連結型ロタキサン構造を利用し、ブリッジへの溶媒和のみを阻害する包接型 D-B-A 型分子 **D-*insB*-A** その非包接体 **D-*uninsB*-A** を合成した (Fig. 1a)。励起状態への溶媒和を反映するパラメータである蛍光極大波長を様々な溶媒中で測定した。**D-*insB*-A** と **D-*uninsB*-A** での蛍光極大波長の差を算出し、溶媒極性パラメータ $E_T(30)$ に対してプロットしたところ、励起状態にあるブリッジへの溶媒和は塩素系極性溶媒において特に強くなることが明らかとなった (Fig. 1b)²。

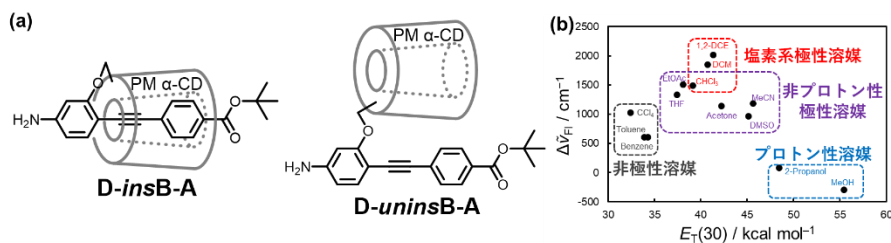


Figure 1. (a) **D-*insB*-A** と **D-*uninsB*-A** の構造 (b) **D-*insB*-A**/**D-*uninsB*-A** 間の蛍光極大波長の差 $\Delta\lambda_F$ の溶媒極性パラメータ $E_T(30)$ に対する関係

(1) Niu, X.; Gautam, P.; Kuang, Z.; Yu, C. P.; Guo, Y.; Song, H.; Guo, Q.; Chan, J. M. W.; Xia, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 17323.

(2) Shimada, S.; Miyagishi, H. V.; Masai, H.; Masui, Y.; Terao, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press