

学 位 論 文 題 名

External Magnetic Field Effects on Photoinduced Electron Transfer Reactions of Zinc (II) Tetraphenylporphyrin-Viologen Chain-Linked Compounds in Several Microenvironments

（様々なマイクロ環境中における亜鉛(II)テトラフェニルポルフィリン-ビオローゲン連結化合物の光誘起電子移動反応に対する外部磁場効果）

学位論文内容の要旨

科学技術の進歩により、我々の生活水準は飛躍的に向上し、豊かな日常生活を送れるようになった。しかし、それは大量生産・消費・廃棄に基づいた社会システムを構築する結果となり、近年、地球環境問題が深刻化してきた。特に地球温暖化は主に化石燃料の大量消費に起因しており、全世界規模での早急な対策が必要とされる。そこで、エネルギー問題や地球環境問題を根本的に解決していくため、太陽光、風力、水力、地熱などの自然エネルギーを利用するシステムを開発することが不可欠である。その中でもクリーンで無尽蔵な太陽エネルギーは最も魅力的なエネルギー源と考えられ、太陽エネルギーを化学エネルギーへ変換するための研究が精力的に行われている。特に一連の光合成過程は太陽光による光誘起電子移動によって開始されることから、自然界の光合成を模倣した人工光合成システムを構築し光誘起電子移動の詳細な知見を得る必要がある。

しかし、通常の光誘起電子移動によって生じたラジカル対はエネルギー的に不安定なため、直ちに逆電子移動を起こして失活してしまう。この逆電子移動反応も極めて重要ではあるが、光エネルギーの利用ということを考えた場合、いかにこの逆反応を抑制し次の反応へ導いていくかが最も重要となる。犠牲試薬などの添加により不可逆的なラジカル対の生成を達成している例も報告されているが、外部的にこの逆電子移動を制御する方法を用いることは、極めて有用であると考えられる。

一方、光化学反応に対する磁場効果の研究が日本を中心として行われており、数多くの成果を上げている。そして、光合成における磁場効果の報告にも見られるように、ラジカル対を経由する光化学反応の制御法として、磁場の利用は最も良い方法の一つと考えられる。そこで本研究では、電子供与体としてテトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体、電子受容体ビオローゲンを鎖長の異なるメチレン鎖をスペーサーとして結合させた連結化合物を合成し、分子内光誘起電子移動およびその逆反応に対する外部磁場効果およびそのマイクロ環境による影響について検討した。

アセトニトリル-水の 1 : 1 混合溶液中における吸収スペクトル測定から、ポルフィリン部位とビオローゲン部位の相互作用はほとんどないことが確認された。蛍光スペクトル

の測定から、鎖長の短い連結化合物において、ポルフィリン部位の励起一重項状態がビオローゲン部位への分子内電子移動によって効率よく消光されていることが確認された。鎖長が長くなるに従い消光効率が減少していることから、ポルフィリン部位の励起一重項状態からビオローゲン部位への分子内光誘起電子移動は、鎖長の増加により減少するという鎖長依存性が観測された。

一方、ポルフィリン部位の励起三重項状態からビオローゲン部位への分子内電子移動によって生成したポルフィリンカチオンラジカル-ビオローゲンカチオンラジカル対（ビラジカル）の寿命は、鎖長の増加とともに減少した。これは、鎖長の増加とともに電子交換相互作用に相当する三重項ビラジカルと一重項ビラジカルのエネルギー差が減少し、ビラジカルの三重項状態から一重項状態へのスピン多重度の変換（項間交差）を経由して起こる失活過程の効率が増加したためと考えられる。

また、外部磁場を印加することにより、生成したビラジカルの寿命が増加するという磁場効果が観測された。これは、ビラジカルの三重項状態が磁場の印加によるゼーマン効果により分裂し、電子スピン-核スピ超微細相互作用による項間交差の割合が減少したためと考えられる。この磁場効果は鎖長の短い化合物ではほとんど見られなかったものの、鎖長の増加に従いその効果は増加した。つまり、ビラジカルの三重項-一重項エネルギー差が小さい鎖長の長い化合物の方が得られる磁場効果が大きいという結果となった。

連結化合物がより束縛された条件下にあると考えられる逆ミセル中においても、均一系とほぼ同様の分子内光誘起電子移動に対する鎖長依存性および磁場効果が観測された。ゼロ磁場で鎖長の増加によるビラジカルの寿命の減少が均一系と同様に見られていることから、スペーサーのフレキシビリティによる鎖長依存性ではないことが確認された。磁場存在下では、均一系と比較して高磁場領域における磁場効果の増加が見られた。これは、束縛条件下にあるビラジカルの回転相関時間が増加したため、緩和機構によるスピン緩和速度が減少したためと考えられる。

さらに、連結化合物のフレキシビリティを減少させるため、シクロデキストリン添加による超分子構造の構築を試み、分子内光誘起電子移動に対する効果を検討した。添加するシクロデキストリンは、三つの水酸基をメチル化した、トリメチル-β-シクロデキストリンを用いた。ポルフィリン部位の吸収スペクトルの短波長シフトから、連結化合物のポルフィリン部位がシクロデキストリンと包接した錯体を形成しているのが確認された。蛍光スペクトルおよび蛍光寿命の測定から、ポルフィリン部位の励起一重項状態からの分子内光誘起電子移動速度の鎖長依存性が、均一系の場合より顕著となった。

ポルフィリン部位の励起三重項状態からの分子内光誘起電子移動は、均一系の場合と比較して遅くなった。これは、シクロデキストリンとの錯体形成によりポルフィリン部位の励起三重項状態と三重項ビラジカルのエネルギー差が小さくなり、三重項経由の電子移動過程に平衡が見られるようになったためと考えられる。また、ビラジカルの寿命に対する鎖長および磁場効果は、前述の均一系と同様であることがわかった。

さらに、一つのポルフィリン部位に対し二つのビオローゲン部位を持つ連結化合物を合成し、その分子内光誘起電子移動について検討した結果、より効率的な分子内電子移動が観測された。

以上のように電子供与体-受容体連結化合物において、内部的にはスペーサーの鎖長を選択することにより、外部的には磁場の利用やマイクロ環境の選択により、分子内光誘起電

子移動を内外的に制御することが可能であることが示され、これらの知見は更なる高次の組織化などにより、人工光合成系構築への有用な指針となり得ると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 博
副 査 教 授 市 川 和 彦
副 査 教 授 太 田 信 廣
副 査 助 教 授 佐 藤 真 理

学位論文題名

External Magnetic Field Effects on Photoinduced Electron Transfer Reactions of Zinc (II) Tetraphenylporphyrin-Viologen Chain-Linked Compounds in Several Microenvironments

(様々なマイクロ環境中における亜鉛(II)テトラフェニルポルフィリン-ビオローゲン連結化合物の光誘起電子移動反応に対する外部磁場効果)

科学技術の進歩により、我々の生活水準は飛躍的に向上し豊かな日常生活を送れるようになったが、それと引き換えに近年、地球環境問題が深刻化してきた。特に地球温暖化は主に化石燃料の大量消費に起因しており、全世界規模での早急な対策が必要とされる。そこで、エネルギー問題や地球環境問題を解決するために、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換として光誘起電子移動についての研究が精力的に行われている。しかし通常、光生成したラジカル対はエネルギー的に不安定なため、直ちに逆電子移動を起こして失活してしまう。ここで、いかにこの逆反応を抑制し次の反応へ効率よく導いていくかが最も重要となる。本研究は、電子供与体としてテトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体、電子受容体ビオローゲンを鎖長の異なるメチレン鎖をスペーサーとして結合させた連結化合物を用い、分子内光誘起電子移動およびその逆反応に対するスペーサー鎖長および外部磁場効果、さらにそのマイクロ環境による影響について検討したものである。

本論文は全8章から成り、第1章では、本研究の背景として、地球環境問題やエネルギー問題の解決策としての光エネルギー利用の必要性を述べるとともに、本研究の目的と概要が示されている。

第2章では、本研究で用いられたポルフィリン-ビオローゲン連結化合物の合成法、および測定装置について述べられている。

第3章では、ポルフィリン-ビオローゲン連結化合物の吸収・蛍光スペクトルに対するスペーサー鎖長および溶媒効果について述べられている。基底状態ではポルフィリン部位とビオローゲン部位の相互作用はあまりないが、ポルフィリン部位の励起一重項状態がビオローゲン部位への分子内電子移動によって

効率よく消光されていることが示されている。

第4章では、ポルフィリン-ピオローゲン連結化合物の蛍光寿命に対するスパーサー鎖長および溶媒効果について述べられている。

第5章では、光照射により生成したポルフィリン-ピオローゲンカチオンラジカル対（ピラジカル）の減衰速度に対する、スパーサー鎖長および磁場効果、さらにミクロ環境による影響について述べられている。生成したピラジカルの寿命は、鎖長の増加とともに減少するが、これは鎖長の増加とともに電子交換相互作用に相当する三重項-一重項ピラジカルのエネルギー差が減少し、ピラジカルの三重項状態から一重項状態への項間交差を經由して起こる失活過程の効率が増加することによることを明らかにしている。また、外部磁場の印加により、生成したピラジカルの寿命が増加するという磁場効果が観測され、これは、ピラジカルの三重項状態が磁場の印加によりゼーマン分裂し、超微細相互作用による項間交差の割合が減少したためであることを示している。この磁場効果は鎖長の増加に従い増加したことから、ピラジカルの三重項-一重項エネルギー差が小さい、鎖長の長い化合物の方が得られる磁場効果が大きいということを示している。連結化合物がより束縛された条件下にあると考えられる逆ミセル中においても、ゼロ磁場では均一系とほぼ同様の結果が観測され、磁場存在下では均一系と比較して高磁場領域における磁場効果の増加が見られたが、これは束縛条件下にあるピラジカルの回転相関時間が増加したため、磁場存在下では緩和機構によるスピン緩和速度が減少したためであることを明らかにしている。

第6章では、ポルフィリン-ピオローゲン連結化合物とトリメチル- β -シクロデキストリンとの超分子における分子内光誘起電子移動について述べられている。蛍光寿命の測定から、ポルフィリン部位の励起一重項状態からの分子内光誘起電子移動速度の鎖長依存性が均一系の場合より顕著になることが示されている。ポルフィリン部位の励起三重項状態からの分子内光誘起電子移動は、錯体形成によりポルフィリン部位の励起三重項状態と三重項ピラジカルのエネルギー差が小さくなり、三重項経由の電子移動過程に平衡が見られることが明らかにされている。しかし、ピラジカルの減衰速度に対するスパーサー鎖長および磁場効果は均一系と同様であることが示されている。

第7章では、一つのポルフィリン部位に対し二つのピオローゲン部位を持つ連結化合物での分子内光誘起電子移動について述べられており、より効率的な分子内電子移動を見出している。

第8章は、本論文のまとめであり、ポルフィリン-ピオローゲン連結化合物において、スパーサー鎖長やにより、外部的には磁場の利用やミクロ環境の選択により、分子内光誘起電子移動およびその逆反応を内外的に制御することが可能であると結論している。

以上のように本研究で得られた知見は、電子供与体-受容体連結化合物の光誘起電子移動の制御および人工光合成系構築への有用な指針となり得ることを示したものである。

審査員一同は、これらの成果を評価し、大学院課程における取得単位なども併せて、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。