

氏 名	しらとり ひでお 白鳥英雄
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2195 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	荷電型架橋部を用いた分子内電子移動反応、励起エネルギー移動反応の制御に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 大須賀篤弘 教 授 林 民生 助教授 古田弘幸

論 文 内 容 の 要 旨

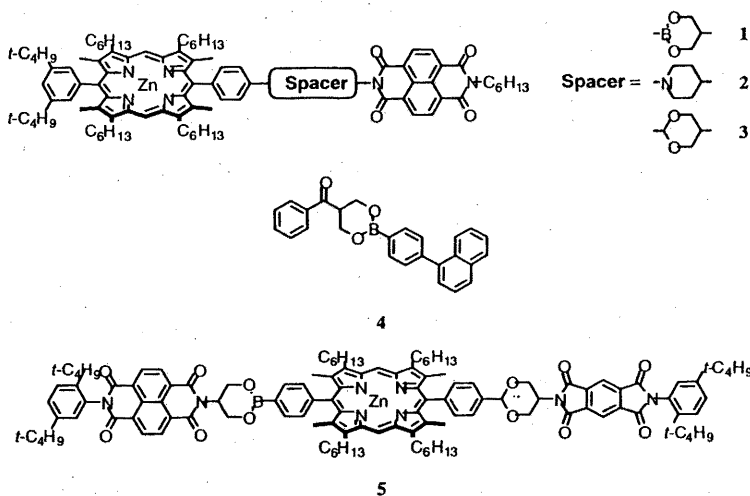
光合成初期過程では高速・高効率の多段階電子移動・励起エネルギー移動反応が進行している。これらの反応機構を解明するため、合成化学的アプローチとして電子ドナーと電子アクセプターを共有結合で架橋した分子の検討が行われてきた。これらのドナー-アクセプター分子ではドナーとアクセプター間の電子交換相互作用は架橋部の電子構造に大きく依存するため、外部摂動でこの架橋部の電子構造を変化させることができれば電子移動、励起エネルギー移動反応の制御が可能となると考えた。本論文ではこの観点から新たなモデル化合物を合成し、光励起ダイナミクスについて検討を行った。

申請者はまず、荷電型架橋部で結合したポルフィリン-ジイミド化合物 1, 2 および参照化合物 3 を合成し、その分子内電荷分離反応について検討を行った。化合物 1 ではベンゼン, THF, ベンズニトリル中では垂鉛ポルフィリンからジイミドへの分子内電子移動が観測されたが, DMF, ピリジン, トリエチルアミンなどの高ドナー性溶媒中、あるいはフッ化物イオン存在下では電子移動が完全に停止した。参照化合物 3 との比較から、この電子移動阻害が溶媒分子やフッ化物イオンの配位による架橋部の電子状態の変化に起因すると考えた。超共役機構による電子移動では電子交換相互作用はドナーとスペーサーの軌道エネルギーの差に反比例するため、求核種配位によりスペーサー軌道のエネルギーが上昇すると電子交換相互作用が大きく低下し、その結果電子移動が停止すると考えられる。生成する負電荷とのクーロン相互作用による電荷分離状態の不安定化も要因と考えられるが、クーロン相互作用は高極性溶媒中では非常に小さく、DMF 中の結果を説明できない。以上の考察から電子移動阻害が主として電子交換相互作用の低下によると結論した。アニリン架橋化合物 2 では酸添加によっても電子移動特性に有意な変化は見られなかった。これはアニリン型スペーサーの塩基性が低いいためプロトン化されないことが原因と考えられる。

電子交換機構による三重項励起エネルギー移動は電子移動と同様ドナー-アクセプター間の電子交換相互作用に依存する反応であり、荷電型架橋部により阻害されると予想される。そこで申請者はボロン酸エステル架橋アセトフェノン (AC) -ナフタレン化合物 (NA) 4 を合成し、その分子内励起エネルギー移動反応について検討した。中性状態では ${}^1\text{NA}^*$ から AC への一重項励起エネルギー、 ${}^3\text{AC}^*$ から NA への三重項励起エネルギー移動が共に高効率で進行するが、フッ化物イオン添加により三重項励起エネルギー移動のみが阻害され、一重項励起エネルギー移動は影響を受けないことが分かった。三重項励起エネルギー移動阻害は電子交換相互作用の低下に起因すると考えられ、先の結論を支持するものである。これに対し主として双極子機構で進行する一重項励起エネルギー移動は基本的にスペーサーの電子状態に依存しないため、架橋部の電子構造を変化させてもその速度に変化がないと考えられる。

ボロン酸エステル型スペーサーは求核種配位により電子交換相互作用を低下させると同時に分子近傍に局所的な静電場を発生させる。これら 2 つの機能を組み合わせることで高度な電子移動制御が可能と考えられる。そこで申請者はナフタレンジイミド (NI) -ポルフィリン (ZP) -ピロメリットジイミド (PI) 三元系化合物 5 を合成し、その電子移動ダイナミクスについて検討した。中性状態では $\text{NI}^- - \text{ZP}^+$ が優先的に生成するが、これは PI に比べてより強い電子アクセプターである

NI への電子移動がエネルギー的に有利であるためと考えられる。フッ化物イオン存在下では $\text{NI}^- - \text{ZP}^+$ は全く観測されず、 $\text{ZP}^+ - \text{PI}^-$ のみが生成した。さらに ZP から PI への電子移動速度は中性状態と比べ大幅に加速されていた。この電子移動経路の選択性の逆転は (1) 電子交換相互作用の低下による NI への電子移動阻害 (2) 負電荷とのクーロン相互作用による $\text{ZP}^+ - \text{PI}^-$ の安定化によるものである。



論文審査の結果の要旨

光合成初期過程では高速・高効率の多段階電子移動・励起エネルギー移動反応が進行している。これらの反応機構を解明し、より効率的な分子モデルの構築は最重要課題であるが、まだ緒についたばかりである。

申請者は、電子ドナーと電子アクセプター間の電子交換相互作用は架橋部の電子構造に大きく依存するため、外部摂動でこの架橋部の電子構造を変化させることができれば電子移動、励起エネルギー移動反応の制御ができると考え、新たなモデル化合物を合成し、光励起ダイナミクスについて検討を行った。まず、ホウ素エステル荷電型架橋部で結合したポルフィリン-ジイミド化合物の分子内電荷分離反応が、ピリジン、トリエチルアミンなどの高ドナー性溶媒中、あるいはフッ化物イオン存在下では電子移動が完全に停止することを見だし、この電子移動阻害が溶媒分子やフッ化物イオンの配位による架橋部の電子状態の変化に起因すると考えた。即ち、超共役機構による電子移動では電子交換相互作用はドナーとスパーサーの軌道エネルギーの差に反比例するため、求核種配位によりスパーサー軌道のエネルギーが上昇すると電子交換相互作用が大きく低下し、その結果電子移動が停止すると説明した。こうした考察を基に、ナフタレンジイミド (NI) -ポルフィリン (ZP) -ピロメリットジイミド (PI) 三元系化合物を合成し、中性状態では $\text{NI}^- - \text{ZP}^+$ が優先的に生成するが、フッ化物イオン存在下では $\text{NI}^- - \text{ZP}^+$ は全く観測されず、 $\text{ZP}^+ - \text{PI}^-$ のみが生成した。さらに ZP から H への電子移動速度は中性状態と比べ大幅に加速することができることを実証した。これらの成果は、分子内電子移動反応の経路をスイッチできたことを意味し、評価できる。

更に、同じ手法による三重項励起エネルギー移動の制御に取り組み、ボロン酸エステル架橋アセトフェノン (AC) -ナフタレン化合物 (NA) を合成し、その分子内励起エネルギー移動反応について検討した。中性状態では $^1\text{NA}^*$ から AC への一重項励起エネルギー、 $^3\text{AC}^*$ から NA への三重項励起エネルギー移動が共に高効率で進行するが、フッ化物イオン添加により三重項励起エネルギー移動のみが阻害され、一重項励起エネルギー移動は影響を受けないことも明らかにした。

以上のように、申請者は、分子内電子移動や励起エネルギー移動の新しい制御法を確立した点でその業績は高く評価できるよって申請者の研究は、博士 (理学) の称号に値するものであることを認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した、研究分野について誠問した結果、合格と認めた。