

Title	堅固な骨格をもつポルフィリン-キノン化合物の合成と光誘起電子移動反応に関する研究
Author(s)	津江, 広人
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39059">https://hdl.handle.net/11094/39059</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	津 江 広 人
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )
学 位 記 番 号	第 1 1 5 3 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 9 月 2 6 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科 有機化学専攻
学 位 論 文 名	堅固な骨格をもつポルフィリン-キノン化合物の合成と光誘起電子移動反応に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 植 田 育 男 (副査) 教 授 中 筋 一 弘    教 授 高 橋 成 年    教 授 坂 田 祥 光

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、電子移動を左右する諸因子のうちドナー・アクセプター間の相対配置の効果に焦点を当て、ポルフィリンとp-ベンゾキノンをスペーサーで連結した分子内電子移動系を合成し、その光誘起分子内電子移動を考察した。スペーサーとしては、堅固な骨格をもつスピロ [4.4] ノナン、*trans*-デカリンおよびトリシクロ [4.4.1.0] ウンデカンを用いた。これらの化合物において、ポルフィリンとキノンの間の距離および介在する結合の数はそれぞれ等しいものの、相対配置のみが異なるように分子設計されている。本研究で得られた結果を以下に示す。

1. ポルフィリンの最低励起一重項状態からベンゾキノンへの光誘起電子移動速度は、過渡吸収スペクトルと時間相関単一光子計数法により見積もった。電子移動速度は、スペーサー部分の構造に大きく依存し、*trans*-デカリン<スピロ [4.4] ノナン<トリシクロ [4.4.1.0] ウンデカンの順に大きくなり、最大で58倍もの速度差が観測された。
2. 上記の速度差を詳細に考察するため、電子移動の温度依存性および酸化還元電位などの測定から、電子移動に関与する種々のパラメーターを見積もった。ポルフィリンの(0, 0)遷移エネルギー、反応の自由エネルギー変化、および再配向エネルギーについては、分子構造に関係なくほぼ一定であったが、活性化エネルギーとelectronic coupling matrix element (V)のみは異なっていた。ここで、活性化エネルギーについては、観測された電子移動速度の差とその傾向が一致せず実験結果を説明できなかったものの、Vについては、*trans*-デカリン系<スピロ [4.4] ノナン系<トリシクロ [4.4.1.0] ウンデカン系の順に大きくなり、観測された電子移動速度の差は主としてV項によって発現していることが分かった。
3. V項には、さらに“through-space”および“through-bond”による効果が含まれているため、これらの効果についてAM1分子軌道計算より理論計算を行なった。V項の実測値と理論値を比較した結果、合成したポルフィリン-キノン化合物の光誘起電子移動は“through-bond”機構であり、観測された電子移動速度の差は、スペーサーの反結合性 $\sigma$ 軌道を考慮したsuperexchange機構によって合理的に説明することができた。

今回合成したポルフィリン-キノン化合物では、“through-space”的な相対配置の効果を見積もることはできなかったものの、分子内電子移動系の場合、そのスペーサーの分子構造が電子移動速度に極めて大きな影響を与えるとい

う従来知られていなかった事実を見出した。

### 論文審査の結果の要旨

津江広人君は、光合成の初期過程における電荷分離に関わる電子移動に関して、ポルフィリン-キノン間の相対配置と電子移動の機構を明らかにする目的で6種のモデル化合物を合成し、それらの性質を調べた。理論計算の結果とから、これらモデル化合物ではポルフィリンからキノンへの電子移動は“through - bond”相互作用によっていることを明らかにした。“through - space”相互作用による電子移動を示すモデル化合物の創生には成功していないが、分子設計におけるアイデアの新鮮さや電子移動と構造の特性を関係付ける興味ある知見を得るなど、本領域の基礎的研究として意義深く、よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。