



Title	ポルフィリン連結系の溶液中光誘起電子移動反応の研究
Author(s)	谷口, 誠治
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40647">https://hdl.handle.net/11094/40647</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">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	谷 口 誠 治
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 9 8 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	ポルフィリン連結系の溶液中光誘起電子移動反応の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 岡 田 正  (副査) 教 授 中 戸 義 禮    教 授 松 村 道 雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

光合成反応中心分子における高速且つ高効率の電子移動反応のメカニズムおよびダイナミクスを分子論的立場から明らかにし、また、モデル化合物を用いて反応中心と同様の高効率電子移動を再現する事を目的とした。本研究ではポルフィリン類などの反応中心に構造的に類似した種々のモデル化合物を用い、それらの溶液中における分子内光誘起電子移動反応を超高速分光法により検討した。第2章では、ポルフィリン2量体における分子内電子移動速度のエネルギーギャップ依存性について過渡吸収および蛍光寿命測定により調べた。その結果、電荷分離、再結合速度はエネルギーギャップに対してベル型の依存性を示し、Marcusの電子移動理論方式との一致を示す事がわかった。第3章では、さらに電子アクセプターとしてイミドを繋いだ3元系（ポルフィリン（クロリン）-ポルフィリン-ピロメリトイミド結合系；D-P-A）における光誘起反応について検討し、その結果D-P間のイオン対状態を経由したD-A間の長寿命電荷分離状態（ $D^+-P-A^-$ ）が最大90%の高効率で生成し、天然型の電子移動過程を人工的に再現できることを示した。また、これらの反応過程は各準位間のエネルギー差を考慮することにより説明できる。一方、D-A間の長距離電子移動に対しポルフィリン間の $\pi$ 電子の非局在化相互作用がその速度に大きく寄与する事を示した。第4章では、ポルフィリン-キノノン間に空間的にフェニル基を導入した系について検討し、フェニル基を経由したスルースペース型の電子移動経路の存在を示した。また、ポルフィリン- $C_{60}$ 系についても検討し、溶媒再配向エネルギーの低下により $C_{60}$ が電子移動の効率を上げる良い電子受容体として有用であることを示した（第5章）。第6章では、ポルフィリン-ナフチルイミド水素結合錯体において、10ps以下の高速でイオン対状態が生成することを見出した。第7章では、ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光法を用いて亜鉛ポルフィリン2量体および3量体の励起 $S_1$ 状態のラマンピークおよびその動的挙動の検出に初めて成功し、2量体における構造緩和、3量体における励起エネルギーの非局在化についての具体的な情報を得た。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、ポルフィリン連結分子系を用いて溶液中の分子内光誘起電子移動反応の機構とダイナミクスを時間分解手法を用いて実験的に調べた結果をまとめたものである。

本論文は9章からなっており、2及び3章では、光合成バクテリアの反応中心における逐次的な高速電子移動による高効率且つ長寿命の電荷分離状態の生成を、モデル化合物を用いて溶液中で実現させることを目指して、これを達成した結果について述べている。先ず、電子移動を支配する重要な因子である反応前後の自由エネルギー差と電子移動速度の関係を、亜鉛ポルフィリン-フリーベースポルフィリン2量体を用いて調べた。ついで、反応中心分子と同様の3分子以上の電子リレーモデル系における電子移動ならびに電荷再結合過程について、電子構造、連結様式、エネルギーレベルを基に解析した。これらの結果は、振動状態の寄与を考慮したマーカス理論でほぼ解釈できることを示した。4章では距離と配向を固定したポルフィリン-キノン結合系の電子移動速度の温度効果を正確に調べ、結合原子系を経る電子移動の経路が空間を経る直接の電子移動経路に比して支配的であることを示した。5章では、新しい電子アクセプターとして注目されているフラレン ( $C_{60}$ ) 亜鉛ポルフィリンを共有結合により繋いだ2量体における電子移動を検討し、フラレンの大きなパイ電子共役によって溶媒再配向エネルギーが低下し、効率の良い電子移動反応が進行することを示した。6章では、亜鉛ポルフィリンとナフチルイミドを水素結合で連結した系を調べ、10ピコ秒以下の非常に速い電子移動を観測した。

7章では、ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光法を用いて、反応中心におけるスペシャルペアーおよび電子移動系を模したモデル化合物の励起状態のダイナミクスについて調べた。まず、亜鉛ポルフィリンおよびフェニル基で結合した2量体を用い、振動構造の解析から2量体の構造緩和を明らかにした。次いで、電子移動系モデルである3量体を用い、励起一重項状態における励起の非局在状態ならびに電子移動によるイオン対状態の生成と構造緩和との関係を明らかにした。特に、テトラヒドロフラン中では時間分解吸収測定では観測出来なかった電荷分離状態を観測した。ここで述べたポルフィリン連結系のピコ秒共鳴ラマン分光法による研究は、本研究が初めての例であり、時間分解吸収法と併用して研究することの有効性を示した。8章は本研究で用いた実験手法および試料について説明し、9章はまとめである。

以上のように、本論文はポルフィリン連結系分子の光誘起電子移動反応の機構とそのダイナミクスを明らかにするとともに光合成反応中心と同様の電荷分離状態を均一溶液中で実現させ、溶液内電子移動反応過程の基礎研究に大きく貢献したものであり、本論文は博士(理学)の学位論文として価値があるものと認める。