

Title	Photoinduced Electron and Energy Transfer in Porphyrin Containing Supramolecular Systems
Author(s)	柏木, 行康
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44900
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	かしわぎ ゆきやす 柏 木 行 康
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 18653 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Photoinduced Electron and Energy Transfer in Porphyrin Containing Supramolecular Systems (ポルフィリン含有超分子システムにおける光誘起電子移動およびエネルギー移動)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一 (副査) 教授 宮田 幹二 教授 柳田 祥三 教授 金谷 茂則 教授 横山 正明 教授 高井 義造 教授 伊東 一良 教授 青野 正和

論文内容の要旨

超分子化学は非共有結合による分子集合体の化学であり、自発的に複雑な集合体を形成することができる。例えば、亜鉛ポルフィリンは中心の亜鉛にピリジル基などの有機塩基が可逆的に配位できるため、優れた超分子ビルディングブロックとなる。また、アルカンチオール類が金属表面に自発的に配列することを利用した、自己組織化単分子膜の手法なども知られている。ポルフィリンは生体内において重要な分子であり、特に光合成においては光捕集・電荷分離・電子伝達などの機能を担っている。以上の観点から本研究では、①長寿命電荷分離状態を有する電荷分離系の開発、②超分子形成の手法を利用した、合成の簡便な電荷分離系および光捕集アンテナ系の開発、③さらに高次複合系への展開、を目的として研究を行っている。

緒論では、本研究の目的と意義およびその背景について記す。

第一章では、共有結合を用いた拡張ポルフィリン-フラレン連結系における長寿命電荷分離状態について述べる。第二章では、フェロセン-亜鉛ポルフィリン-亜鉛ポルフィリン-フラレン四分子連結系への拡張について、第三章では、フェロセン-メソ、メソ連結亜鉛ポルフィリン三量体-フラレン五分子連結系に展開し、高量子収率かつ超長寿命な電荷分離状態を達成するに至った結果をまとめる。

次に、非共有結合によって連結された、超分子電荷分離系についてまとめる。第四章では、超分子フェロセン-亜鉛ポルフィリン二分子連結系における高速光誘起電子移動ダイナミクスおよびその応用、第五章では、超分子亜鉛ポルフィリン-ナフタレンジイミド二分子連結系における長寿命電荷分離状態の生成について述べる。

また、光捕集能の向上を目指し、ポルフィリン修飾金クラスターを開発している。第六章では、ポルフィリン修飾金クラスターの構造および光物性におけるアルキル鎖長効果について、第七章では、その金属効果およびサイズ効果について記す。また第八章では、ポルフィリン修飾金クラスターの光触媒能について述べる。

さらに、超分子形成の手法を利用して、高次複合系への展開を行う。第九章では、共有結合と非共有結合を組み合わせた、超分子三分子連結系および超分子四分子連結系について述べる。第十章では、複数の光合成反応中心部位を

光捕集アンテナ分子である亜鉛ポルフィリン修飾金クラスターと複合化した、亜鉛ポルフィリン修飾金クラスター-ナフタレンジイミド超分子複合系の構築について、また第十一章では、亜鉛ポルフィリン dendrimer-ナフタレンジイミド超分子複合系の構築とその長寿命電荷分離状態についてまとめる。

結論では、以上の結果についての総括を記す。

論文審査の結果の要旨

光合成は環境に調和した光エネルギー変換システムであり、このメカニズムを模倣した有機化合物によるエネルギー変換システムの構築は、現在非常に注目を集めている。光合成の初期過程は、光捕集系によって光を吸収し、そのエネルギーを電荷分離系に伝達する。電荷分離系では、このエネルギーを使って電子移動が起こり、生成したラジカルイオンペアから後続の化学反応が進行することが知られている。本論文は、光合成の初期過程における光誘起エネルギー移動および電子移動のモデル化合物について検討したものである。本博士論文における主な成果は次のように要約される。

(1)共有結合によるドナー・アクセプター連結系において、天然の電荷分離系を超える超長寿命電荷分離状態を実現している。

(2)簡便に合成できる超分子ドナー・アクセプター二分子連結系において、溶液中で初めて電荷分離状態を観測し、その寿命が非常に長いことを見いだしている。

(3)簡便に合成できる光合成の光捕集系モデルとして、自己組織化の手法によるポルフィリン修飾金属クラスターを開発している。

(4)超分子形成の手法を利用することによって、これまでは非常に構築が困難であった光捕集系と電荷分離系を複合した超分子を構築し、非常に高い効率を持つ光合成モデルへの展開に成功している。

以上のように、本論文はこれまでに困難と考えられてきた非共有結合によるドナー・アクセプター連結分子における長寿命電荷分離状態の生成を緻密な分子設計によって達成し、また自己組織化単分子膜の手法を用いて、簡便に光捕集系モデルを構築することに成功している。さらに、これらを組み合わせることで簡便かつ高効率な光合成モデルへと応用展開を行っている。これらの成果は、有機化合物による光エネルギー変換システムの構築に大きく貢献するものと考えられる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。