



Title	Controlling Electron Transfer in Polymer Matrices through Supramolecular Interactions
Author(s)	曹, 芸霖
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/96411">https://doi.org/10.18910/96411</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 曹 芸霖 )

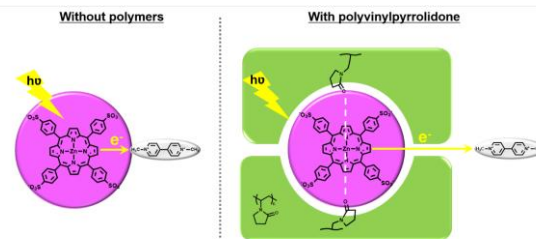
## 論文題名

Controlling Electron Transfer in Polymer Matrices through Supramolecular Interactions  
(超分子の相互作用を介した高分子マトリックス中の電子移動制御)

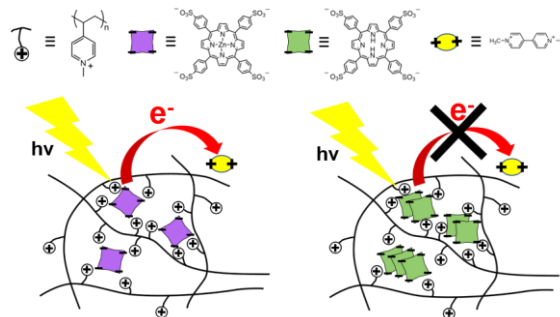
## 論文内容の要旨

生体系光合成システムは、高い効率で光エネルギーを化学エネルギーに変換する。紅色光合成細菌の反応中心では、電子ドナーとアクセプター分子の位置と向きが周りの蛋白質マトリックスによって固定され、両者間の電子移動によって長寿命の電荷分離状態が生成する。電子ドナーとアクセプターの分子間距離制御は電子移動を効率良く進めるために重要である。生体系の蛋白質の代わりに、人工高分子で電子ドナーとアクセプター間の電子移動を制御することを目指して、本博士論文では、電子ドナーと水素結合、配位結合、または静電相互作用を介してそれぞれ錯体形成可能な高分子を用い、これらの高分子マトリックス中の電子ドナーとアクセプター間の光誘起電子移動について研究した。

第二章では、ポリビニルピロリドン (PVP) は、5, 10, 15, 20-テトラキス (4-スルホナトフェニル) ポルフィリン (TPPS) およびその亜鉛錯体 (ZnTPPS) と、量論的に錯体を形成することを見出した。PVPとTPPSまたはZnTPPSの混合溶液のUV-Vis分光法の調査により、PVPはTPPSまたはZnTPPSとも、低PVP濃度では1:1錯体、高PVP濃度では2:1錯体を形成するが分かった。また、UV-vis分光法、ラマン分光法及び $^1\text{H}$  NMRの調べにより、PVPはTPPSおよびZnTPPSとの間で、それぞれ水素結合と配位結合を通じて錯体を形成することが判明した。これらの錯体の形成は、基底状態のTPPSまたはZnTPPSと電子アクセプターであるメチルビオロゲン ( $\text{MV}^{2+}$ ) との相互作用を妨げ、TPPSまたはZnTPPSから $\text{MV}^{2+}$ への光誘起電子移動を制御した。PVP存在下、光誘起電子移動で生成するメチルビオロゲンカチオンラジカル ( $\text{MV}^{\cdot+}$ ) の量は増加した。



第三章では、ポリ(N-メチル-4-ビニルピリジニウム) (P4VPM $^+$ ) 高分子マトリックス中で人工光誘起電子移動システムを構築した。このシステムは、電子供与体としてTPPSとZnTPPS、電子受容体として $\text{MV}^{2+}$ を用いた。大過量なP4VPM $^+$ の存在下では、TPPSは自己凝集するが、ZnTPPSは自己凝集するのではなく単一分子としてP4VPM $^+$ 高分子マトリックス中で分散することがUV-vis分光法、励起分光法と蛍光寿命測定により判明した。TPPSまたはZnTPPSと $\text{MV}^{2+}$ 間の基底状態の電荷移動錯体の形成は、P4VPM $^+$ との静電相互作用により制御されます。この条件下でのZnTPPSは、単体のZnTPPSと比較して、 $\text{MV}^{2+}$ の光誘起酸化に対する触媒活性を10倍以上向上させることが示した。過度吸収分光法の調査により、大過量なP4VPM $^+$ の存在下でのZnTPPSから $\text{MV}^{2+}$ への主要な電子移動プロセスが三重項経路であるが分かった。



本博士論文では、高分子と電子ドナーとの超分子的相互作用を介して、高分子マトリックス中でいくつかの電子移動システムを構築、調査した。高分子マトリックス (PVPおよびP4VPM $^+$ ) が電子ドナーとアクセプター間の光誘起電子移動を制御する上での重要な役割を果たした。これらの見解は、将来の人工光誘起電子移動システムの開発において貴重な参考情報を提供する。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (曹 芸 霖)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 山口 浩靖
	副 査	教授 橋爪 章仁
	副 査	教授 寺尾 憲

## 論文審査の結果の要旨

本論文は高分子マトリックス中で電子ドナーから電子アクセプターへの光誘起電子移動を水素結合、配位結合、静電相互作用などの超分子的相互作用により制御することを目指した研究である。電子ドナーとしてテトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸 (TPPS) とその亜鉛錯体 (ZnTPPS) を、電子アクセプターとしてメチルビオローゲン ( $MV^{2+}$ ) を選択し、高分子にはポリビニルピロリドン (PVP) と、ポリ (*N*-メチル-4-ビニルピリジニウム) (P4VPMc) を用いて検討している。

第2章では、PVP を用いて TPPS または ZnTPPS から  $MV^{2+}$  への光誘起電子移動の制御を研究した。PVP と TPPS または ZnTPPS の混合溶液の UV-Vis 分光法の解析により、PVP は TPPS または ZnTPPS とともに、低 PVP 濃度では 1 : 1 錯体、高 PVP 濃度では 2 : 1 錯体を形成するがわかった。また、UV-vis 分光法、ラマン分光法及び  $^1H$  NMR スペクトルから、PVP は TPPS および ZnTPPS との間でそれぞれ水素結合あるいは配位結合により錯体を形成することがわかった。これらの錯体の形成により、TPPS または ZnTPPS の基底状態において  $MV^{2+}$  との電荷移動錯体の形成が妨げ、 $MV^{2+}$  への光誘起電子移動が制御された。PVP 存在下、光誘起電子移動で生成するメチルビオローゲンカチオンラジカルの量が高分子とポルフィリンの錯体形成により増加することを見出した。

第3章では、P4VPMc を添加した系において TPPS または ZnTPPS から  $MV^{2+}$  への光誘起電子移動を調査した。TPPS と ZnTPPS は共に P4VPMc と静電相互作用で錯体を形成する。過剰量の P4VPMc の存在下では、TPPS は自己凝集体を形成するが、ZnTPPS は凝集せず、単一分子として P4VPMc 高分子マトリックス中で分散されることが UV-vis 分光法、励起分光法と蛍光寿命測定によりわかった。TPPS または ZnTPPS と  $MV^{2+}$  間の基底状態の電荷移動錯体の形成は、P4VPMc との静電相互作用により制限された。P4VPMc 中で単一分子として分散された ZnTPPS は、P4VPMc が存在しない場合と比較して、光誘起電子移動生成物の量が 10 倍以上増加した。過度吸収スペクトルにより、過剰量の P4VPMc の存在下では、ZnTPPS から  $MV^{2+}$  への主要な電子移動プロセスが三重項経路であることがわかった。

本博士論文では、高分子と電子ドナーとの超分子的相互作用を介して、高分子マトリックス中でいくつかの電子移動システムを構築した。PVP および P4VPMc を高分子マトリックスとして電子ドナーとアクセプターとの間の光誘起電子移動を制御する上での重要な役割を果たしていることを発見した。本研究成果は、将来の人工光誘起電子移動システムの開発に資すると考えられる。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。