

電子供与体(D)-受容体(A)系の光誘起電子移動反応と超分子構造制御の効果に関する研究

米村, 弘明

<https://doi.org/10.11501/3105036>

出版情報 : 九州大学, 1995, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

電子供与体 (D) - 受容体 (A) 系の光誘起電子移動
反応と超分子構造制御の効果に関する研究

米 村 弘 明

①

電子供与体（D）－受容体（A）系の
光誘起電子移動反応と超分子構造制御
の効果に関する研究

米村 弘明

目次

第1章 緒言

1-1	超分子構造と光合成の関係	1
1-2	電子移動反応に関する理論	5
1-3	DとAの固定化方法	11
1-4	問題提起	13
1-5	本論文の構成	15
	参考文献	18

第2章 実験手法

2-1	序	22
2-2	分子設計と化合物の合成	22
2-2-1	フェノチアジン誘導体の合成	24
2-2-1-1	4-[4-(10-フェノチアジニル)ブチル]- 4'-プロピルビピリジウムジブロミド (PH4V) の合成	24
2-2-1-2	4-(10-フェノチアジニル)ブチルトリメチル アンモニウムブロミド (PH4AB) の合成	26
2-2-1-3	4-[10-(10-フェノチアジニル)デシル]- 4'-プロピルビピリジウムジブロミド (PH10V) の合成	27
2-2-1-4	4-[12-(10-フェノチアジニル)ブチル]- 4'-プロピルビピリジウムジブロミド (PH12V) の合成	28
2-2-1-5	12-(10-フェノチアジニル)ブチルトリメチ ルアンモニウムブロミド (PH12AB) の合成	31
2-2-2	カルバゾール誘導体の合成	32

2 - 2 - 2 - 1	4 - [4 - (9 - カルバゾリル) ブチル] - 4 ' - プロピルビピリジウムジブロミド (CzC4V) の合成	32
2 - 2 - 2 - 2	4 - [1 2 - (9 - カルバゾリル) ドデシル] - 4 ' - プロピルビピリジウムジブロミド (CzC12V) の合成	33
2 - 2 - 2 - 3	1 2 - (9 - カルバゾリル) ドデシルトリメチルア ンモニウムブロミド (CzC12AB) の合成	35
2 - 2 - 3	ビオローゲン誘導体の合成	37
2 - 3	用いた化合物とその略号	38
2 - 3 - 1	フェノチアジン誘導体	38
2 - 3 - 2	カルバゾール誘導体	39
2 - 3 - 3	ビオローゲン誘導体	41
2 - 3 - 4	シクロデキストリン	42
2 - 3 - 5	界面活性剤	42
2 - 3 - 6	溶媒	43
2 - 4	測定方法と測定装置	44
2 - 4 - 1	ナノ秒レーザーフォトリシス測定装置	45
2 - 4 - 2	時間分解 E S R 測定装置	48
2 - 4 - 3	蛍光寿命測定装置	53
2 - 4 - 4	その他の測定装置	56
	参考文献	58

第 3 章 D - A 連結化合物の Through-Ring シクロデキストリン錯体の構造と動的特性

3 - 1	序	59
3 - 2	フェノチアジン - ビオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring シクロデキストリン錯体	62
3 - 2 - 1	連結化合物と CD 錯体の ¹ H - N M R の帰属	62
3 - 2 - 2	錯化挙動に及ぼすメチレン鎖長の効果	66

3 - 3	カルバゾール-ビオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring シクロデキストリン錯体	78
3 - 3 - 1	連結化合物と C D 錯体の $^1\text{H-NMR}$ の帰属	78
3 - 3 - 2	錯化挙動に及ぼすメチレン鎖長の効果	86
3 - 3 - 3	錯化と解離過程の熱力学パラメーター	97
3 - 4	カルバゾール-ビオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring シクロデキストリン 1:2 錯体	108
3 - 4 - 1	メチレン鎖をスペーサーに持つカルバゾール-ビオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring シクロデキストリン 1:2 錯体	108
3 - 4 - 1 - 1	CzCl6Vと α -C D の 1:2 錯体の立体選択的形成	108
3 - 4 - 1 - 2	CzCl6Vと α -C D の 1:2 錯体における錯化反応	119
3 - 4 - 2	ビフェニル基をスペーサーに持つカルバゾール-ビオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring シクロデキストリン 1:2 錯体	122
3 - 4 - 2 - 1	CzBPVと α -C D の Through-Ring α -C D 1:2 錯体	122
3 - 4 - 2 - 2	CzBPVと α -C D の 1:2 錯体における錯化反応	125
3 - 5	非対称ビオローゲン誘導体を用いた Through-Ring シクロデキストリン錯体	127
3 - 6	円偏光二色性スペクトルによるシクロデキストリン錯体の構造の検討	131
3 - 6 - 1	フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の β -シクロデキストリン錯体における I C D	132
3 - 6 - 2	カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の γ -シクロデキストリン錯体における分子内 C T 錯体の I C D	133
3 - 6 - 3	Through-Ring C D 錯体における D - A 連結化合物の I C D	140
3 - 7	結論	143
	参考文献	146

第4章 D-A 連結化合物の光誘起電子移動反応に対する磁場効果

4-1	序	150
4-2	光反応に対する磁場効果の歴史	151
4-3	磁場効果の理論	155
4-3-1	ラジカル対の磁氣的性質	155
4-3-2	ラジカル対の項間交差と磁場効果の機構	158
4-4	フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の光誘起電子移動反応に対する磁場効果	163
4-4-1	フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物のシクロデキストリン錯体における光誘起電子移動反応に対する磁場効果	163
4-4-1-1	光誘起電子移動反応に及ぼすCD添加効果	163
4-4-1-2	磁場効果に関連した蛍光とNMRスペクトルからの考察	167
4-4-1-3	磁場効果の観測によって示される分子間電子移動の寄与	171
4-4-1-4	Through-Ring CD錯体におけるラジカル対の減衰に対する磁場効果に及ぼすメチレン鎖長の効果	171
4-4-2	逆ミセル内でのフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の光誘起電子移動に対する磁場効果	178
4-5	カルバゾール-ビオローゲン連結化合物のシクロデキストリン錯体における光誘起電子移動反応に対する磁場効果	184
4-5-1	光誘起電子移動反応に及ぼすCD添加効果	184
4-5-2	磁場効果に関連した蛍光とNMRスペクトルからの考察	189
4-5-3	Through-Ring CD錯体におけるラジカル対の減衰に対する磁場効果に及ぼすメチレン鎖長の効果	189
4-5-4	Through-Ring CD 1:2錯体における光誘起電子移動反応に対する磁場効果	194

4 - 6	三重項ラジカル対を經由する逆電子移動反応速度に及ぼす 距離依存性	206
4 - 7	D - A 連結系の逆電子移動反応の磁場効果に及ぼすマイクロ 環境効果	208
4 - 8	結論	211
	参考文献	213
第 5 章	D - A 連結化合物の光誘起電子移動反応における時間分解 E S R	
5 - 1	序	218
5 - 2	C I D E P の機構	219
5 - 2 - 1	励起三重項機構	219
5 - 2 - 2	ラジカル対機構	221
5 - 2 - 3	スピン相関ラジカル対機構	224
5 - 2 - 4	各サブレベルのスピン緩和過程を考慮したスピン相関 ラジカル対機構	226
5 - 3	逆ミセルに担持したフェノチアジン-ビオローゲン連結化 合物の光誘起電子移動における C I D E P	230
5 - 4	Through-Ring C D 錯体系でのフェノチアジン-ビオロー ゲン連結化合物の光誘起電子移動における C I D E P	239
5 - 5	C I D E P による磁場効果に及ぼすマイクロ環境効果の検討	251
5 - 6	結論	254
	参考文献	256
第 6 章	Through-Ring シクロデキストリン錯体を用いた励起一重項 からの光誘起電子移動反応	
6 - 1	序	258

6 - 2	励起一重項からの光誘起電子移動反応に及ぼすメチレン鎖長の効果	260
6 - 2 - 1	蛍光強度及び蛍光寿命に及ぼすメチレン鎖長の効果	260
6 - 2 - 2	Marcus理論による光誘起電子移動反応の定量的解析	268
6 - 2 - 2 - 1	D - A 連結化合物の Through-Ring α -シクロデキストリン錯体における酸化還元電位測定	268
6 - 2 - 2 - 2	フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の Through-Ring α -シクロデキストリン錯体における光誘起電子移動反応の Marcus理論による解析	271
6 - 3	Through-Ring シクロデキストリン錯体の長距離光誘起電子移動における超交換相互作用の検討	274
6 - 4	結論	281
	参考文献	283
	第 7 章 結言	285
	謝辞	

第 1 章 緒言

1 - 1 超分子構造と光合成の関係

近年、生化学分野のみならず物理化学分野においても、超分子の化学が注目され活発に研究されている¹⁾。超分子とは非共有結合の分子間相互作用（静電相互作用、疎水性相互作用、電荷移動相互作用、水素結合など）によって2つ以上の分子が会合してできる高次の複合体の総称である。超分子の化学とは、この高次の複合体に関する化学で分子の概念を越えた新しい化学と定義することができる。これに対して、分子の化学は共有結合による分子種の構造、性質、変換を取り扱う学問である。この様に、超分子は分子と本質的に異なる。しかし、超分子の化学の発展には分子の化学で得られた成果が必要であることは言うまでもない。

超分子の化学は図 1 - 1 の様にまとめられる。この超分子の化学として研究が進展したのはごく最近であり、超分子の化学は始まったばかりである。超分子の化学とは単なる分子会合を取り扱うのではなく、高効率、高選択的、高特異的及び高速な認識や輸送、反応、制御といった機能を発現させてこそ、“超”の意味あいである分子を越えた化学になる。さらに、超分子を組織化された分子集合体に組み合わせることで機能を持った分子素子（または超分子素子）の発展につながると考えられている¹⁾。

ここで、自然における超分子構造を探すと、実例の1つに植物の光合成を行っているチラコイド膜を容易に見つけることができる（図 1 - 2）。光合成の最初のプロセスについては、1988年のノーベル化学賞の対象となった Deisenhofer らの紅色光合成細菌（*Rhodospseudomonas viridis*）の光反応中心の3次元構造解析の結果、自然界の光合成におけるドナー（D）-アクセプター（A）系の3次元配置が明らかになった²⁾。この結果、光反応中心の反応過程が分子レベルで美しく解き明かされた。図 1 - 3 は光反応中心の電子の流れを図示したものである³⁾。光合成色素はシトクロム c（Cyt c）以外は L、M と呼ばれるタンパク質に取り込まれている。光エネルギーによって励起される最初の D は special pair と呼ばれるバクテリオクロロフィル b（Bchl）の2量体（P960）であり、光励起によ

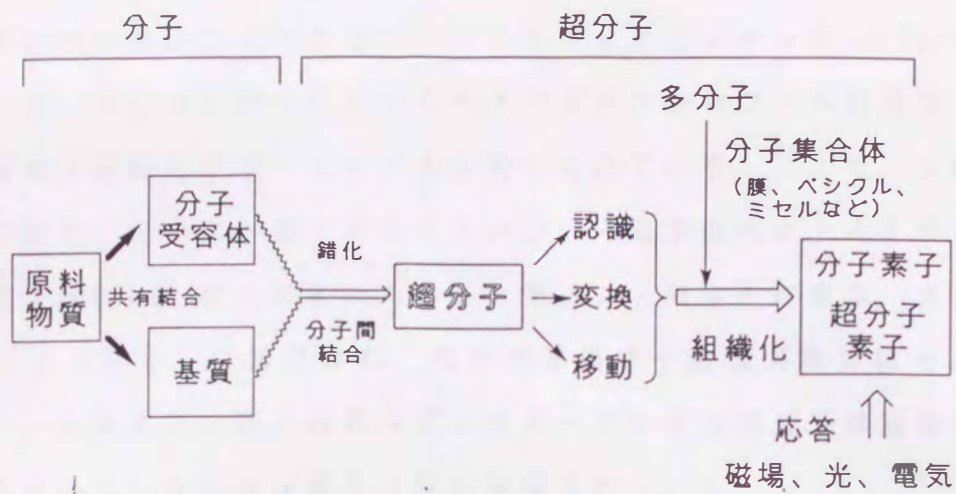


図 1 - 1 超分子化学の概念¹⁾

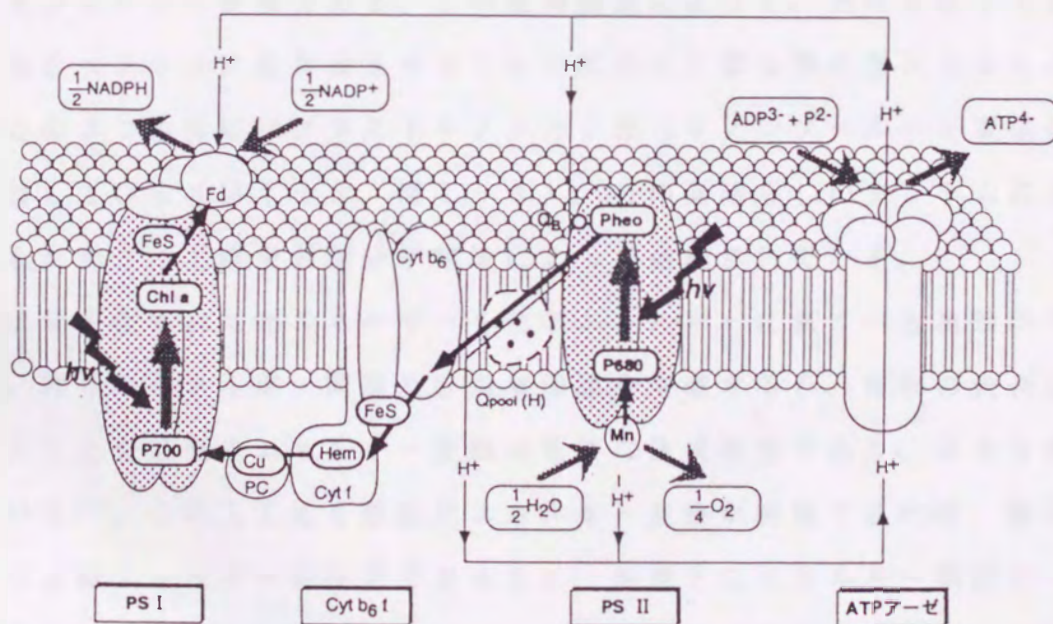


図 1 - 2 チラコイド膜における光合成の初期過程

って2ピコ秒以内に最初のAであるバクテリオフェオフィチンb (Bpheo)に電子移動が起こる。DとAの間に存在するバクテリオクロフィル単量体(Bchl)がこの迅速な電子移動を手助けしていると考えられている。ここで、L鎖のみの経路に電子が流れ、M鎖には電子が流れないという電子のベクトルの輸送が行われている。電子はBpheoからM鎖にあるメナキノン(MQ)に移る。さらに、電子はユビキノン(UQ)に伝達され、光合成系の電子輸送回路に組み込まれる(図1-2)。UQまでの電子移動はピコ秒オーダーの超高速電子移動過程であり、逆電子移動過程のない高効率の電荷分離が実現されている。

また、他の紅色光合成細菌(Rhodospirillum rubrum)についても本質的に同様な構造であることが最近明らかにされ、この超分子構造がこれらの電子移動に重要な役割を果たしていることがわかる⁴⁾。

光合成には光反応中心と同様に模範とされるもう1つの機能がある。それはタンデム式光エネルギー変換である。この変換機能によって、光化学系I(PSI)と光化学系II(PSII)を共役させることで反応に必要な酸化還元力を生み出している。この2つの反応はプラストキノン分子団(キノンプール)を電子伝達系として連携している(図1-2、図1-4)。この素晴らしいタンデム式光化学プロセスもチラコイド膜中の超分子構造によって達成されている。

光合成は量子化された光エネルギーを化学エネルギーに驚くべき高効率で変換している。昨今のエネルギー問題及び環境問題を考慮すると、植物の光合成を模範とする人工光合成型光エネルギー変換は重要な研究課題であり、早急な実現が望まれている⁵⁾。この人工光合成型光エネルギー変換が実現できれば、無尽蔵でクリーンな太陽エネルギーを使用できるため、地球上のエネルギー問題が一挙に解決できると考えられている。この光エネルギー変換を実現することが本論文の最終目標である。

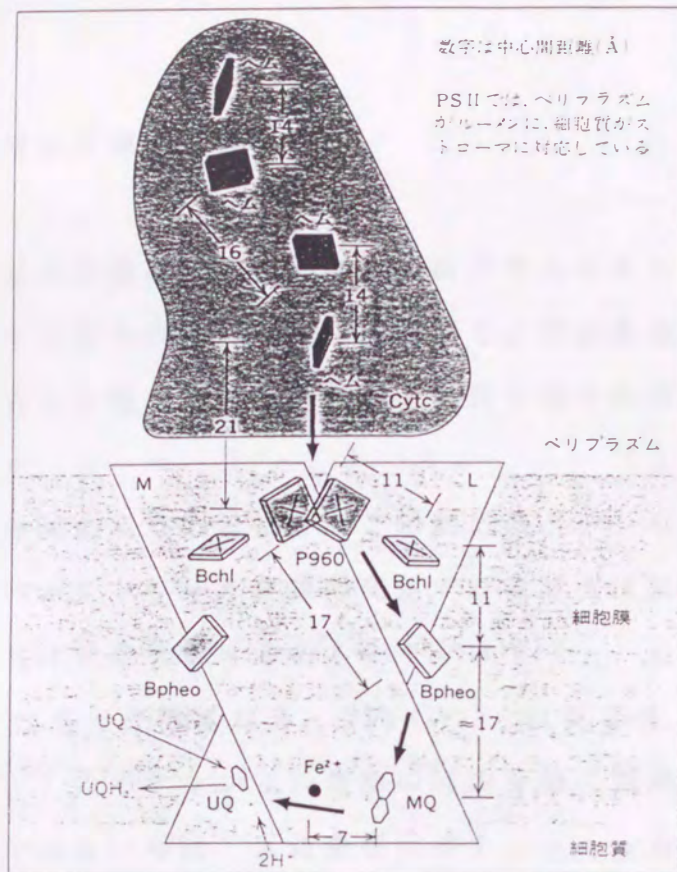


図1-3 RC複合体の補欠分子の相互配置³⁾

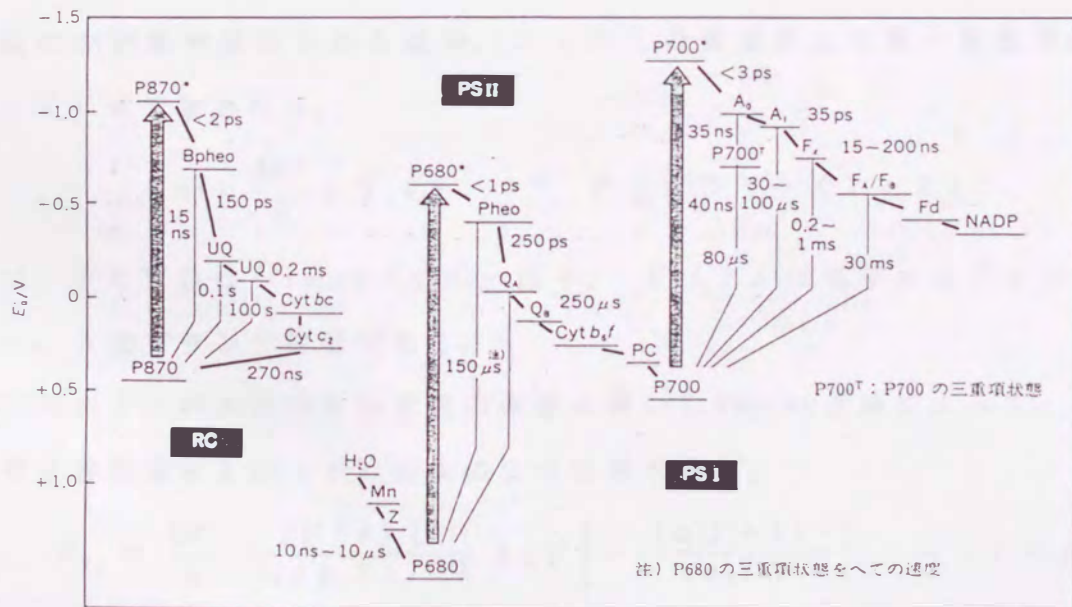


図1-4 電子伝達にかかわる分子の酸化還元電位と分子間の電子移動速度³⁾

1-2 電子移動反応に関する理論

超分子構造における光誘起電子移動反応を研究するにあたり、電子移動がどのような因子によって支配されているかを理解する必要がある。

一般的にDからAへの電子移動は(1-1)式で表される。



また、電子移動が非断熱的である場合、この反応のポテンシャル曲線は図1-5で表される。2つのポテンシャル曲線の交差する領域では図1-5の内図の様に交差するのを避ける。交差を避けるエネルギーは $V(r)$ として表され、電子カップリングパラメーターと呼ばれる。 $V(r)$ は反応体(D+A)と生成体($D^{\cdot+} + A^{\cdot-}$)のポテンシャル曲線の間の分裂に関連する。ここで、分裂($|V(r)|$)が大きい時は、反応座標はポテンシャル曲線に沿って進行する。この反応は断熱反応である。一方、分裂($|V(r)|$)が小さい時は反応体は生成物のポテンシャル曲線に移らず、行き来することができる。この反応は非断熱反応である。 $V(r)$ が小さい($V(r) < 200 \text{ cm}^{-1}$)の時、すなわち、電子移動反応が非断熱反応である場合、フェルミの黄金則より電子移動速度 k_{et} は(1-2)式で表される。

$$k_{et} = \frac{4\pi^2}{h} |V(r)|^2 \text{FCWD} \quad (1-2)$$

ここで、FCWDはFranck-Condon因子、 $V(r)$ は電子カップリングパラメーター、 h はプランク定数である。

1992年のノーベル化学賞の受賞の榮譽に輝いたMarcus理論によって、(1-2)式の電子移動速度 $k_{et}(r)$ は次のように表せる⁶⁾。

$$k_{et} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{|V(r)|^2}{(4\pi k_B T \lambda)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right] \quad (1-3)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ΔG^0 は電子移動反応速度の自由エネルギー変化で通常は負の値である。 λ はDまたはAの分子の内部振動とDまたはAの分子の周りの溶媒に関する再配向エネルギーの和である。

この理論は溶液中における分子間で起こる電子移動反応の定量的取扱いに関する

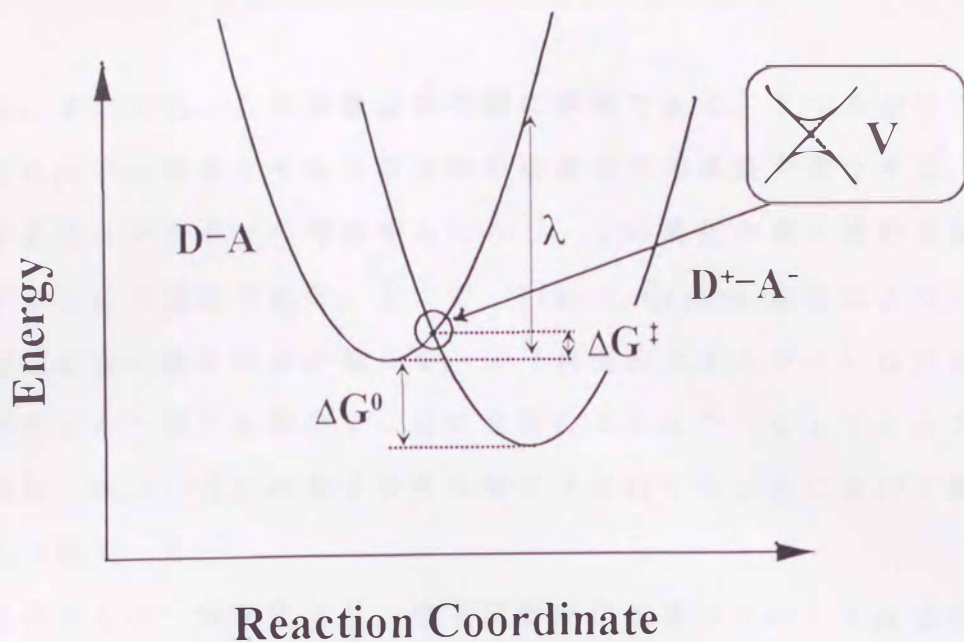


図 1 - 5 非断熱的電子移動に関係したポテンシャルエネルギー面 - 反応座標の概念図

内図：ポテンシャル曲線が交わる点で $2J$ のエネルギー分裂を生じる。

V は電子カップリング項である。 λ は再配向エネルギーである。

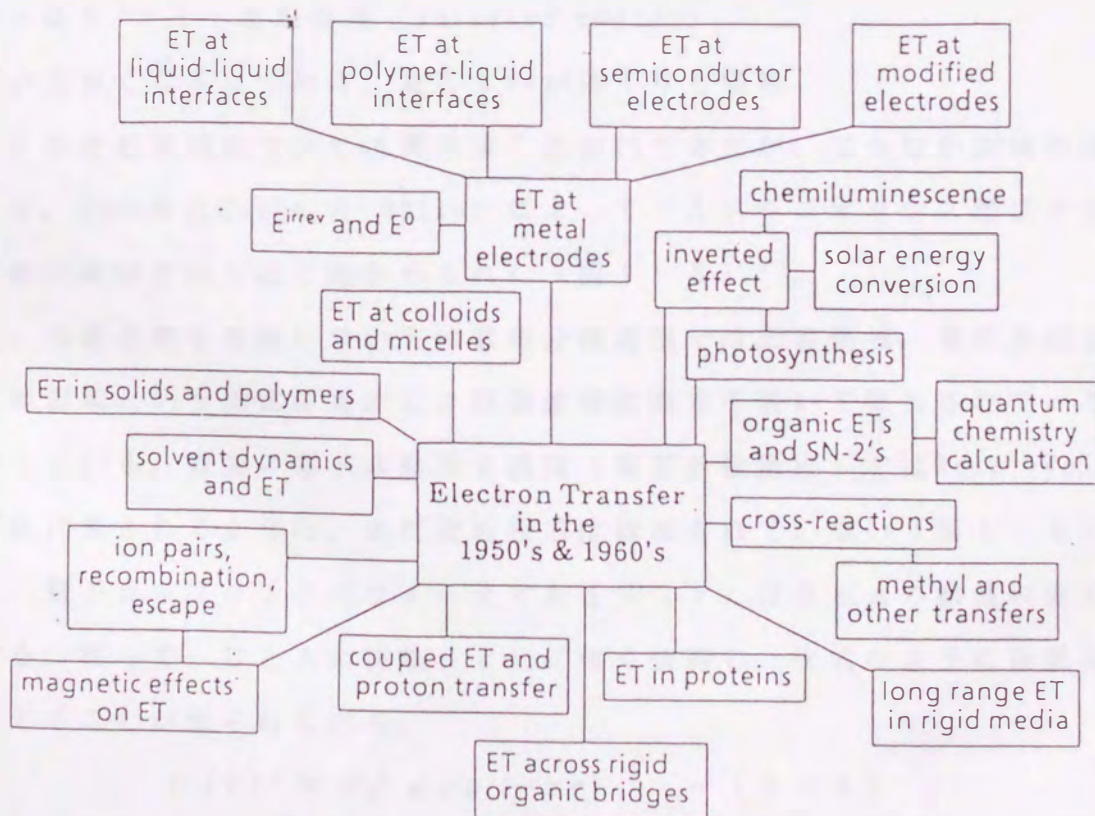


図 1 - 6 電子移動が関与する反応の例

る理論である。すなわち、この理論は次の様に説明できる。2つの分子が相互作用する時、反応分子の構造とそれらの近傍の溶液分子の構造が変化する。これらの変化は分子系のエネルギーの増加をもたらす、この変化が電子移動を制御し、反応を完結するという理論である。ここで、Franck-Condon原理により、実際の電子移動が起こる前に核の動きが起こる。 λ (再配向エネルギー) は附随する核運動なしにDからAへ電子を動かすために必要なエネルギーとしてとらえることができる。現在、Marcus理論は電子移動が関与する様々な反応において幅広く認められている(図1-6)。

FCWD因子の ΔG° 依存性より、電子移動反応速度(k_{et})と反応の自由エネルギー変化(ΔG°)には次の関係が成立する(図1-7)。

(1) $-\Delta G^\circ < \lambda$: 正常領域(normal region)

- ΔG が大きくなるにつれて、 k_{et} が速くなる領域

(2) $-\Delta G^\circ = \lambda$

この点で k_{et} は最大の速度になる。

(3) $-\Delta G^\circ > \lambda$: 逆転領域(inverted region)

- ΔG が大きくなるにつれて、逆に k_{et} が遅くなる領域

(3)の逆転領域については興味深く思われてきたが、なかなか測定事実が発見されず、1984年にClossとMillerによってパルスラジオリシス測定を用いた電荷移動の実験ではじめて確かめられた(図1-8)⁷⁾。

また、光誘起電子移動については電荷分離過程では正常領域、電荷再結合過程では逆転領域という測定結果がピコ秒過渡吸収測定を用いて報告されている。

しかしながら、蛍光の電子移動消光過程(電荷分離過程)ではRehm-Wellerの実験⁸⁾に代表されるように、未だ逆転領域は観測されていない(図1-9)。

さて、電子カップリングパラメータである $V(r)$ はDとAの軌道の重なりに対応する。従って、DとAの距離(r)に強く依存し、次式のように指数関数的に減少することが知られている。

$$V(r)^2 = V_0^2 \exp(-\alpha r) \quad - (1-4)$$

DとAの軌道の重なりのみで考えると、長距離(>1 nm)の電子移動は起こらない。光合成でおこる長距離電子移動反応が高効率かつピコ秒領域で起こるには、

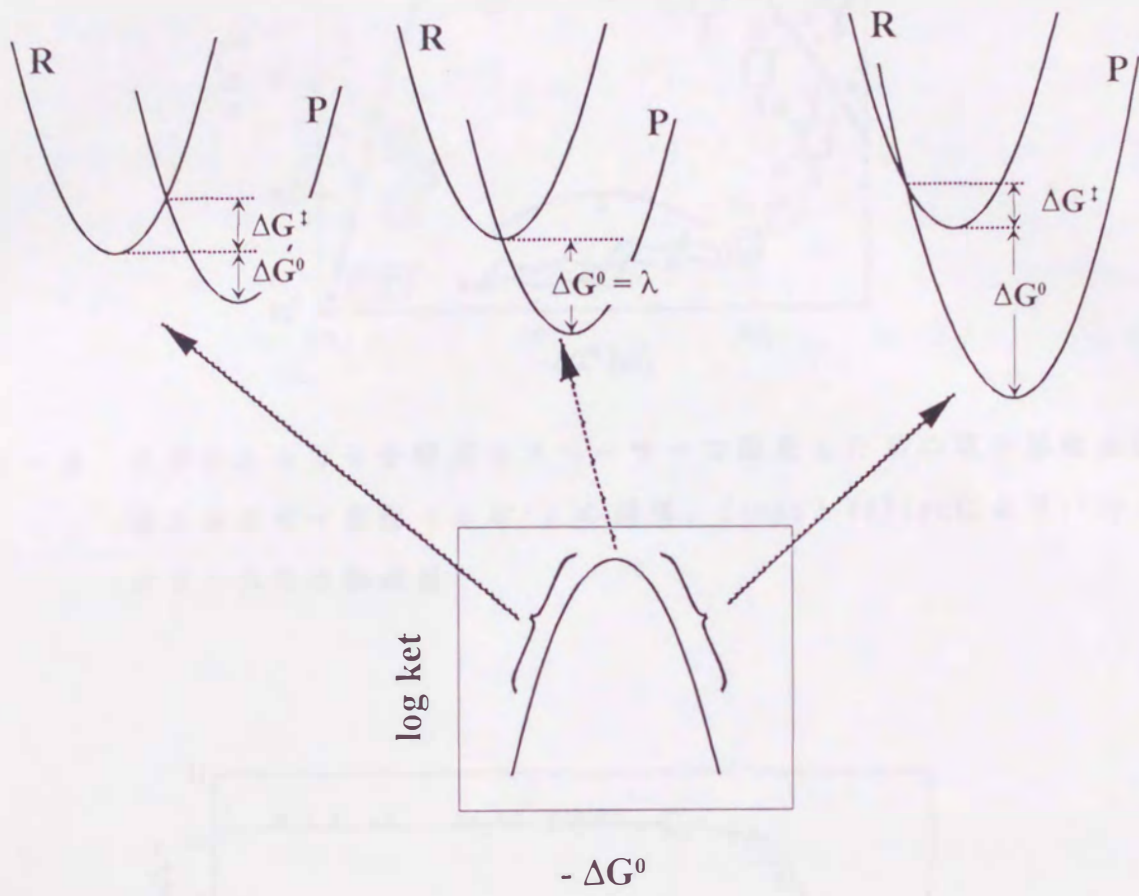


図 1 - 7 電子移動に伴う自由エネルギー変化 (ΔG^0) と電子移動反応速度の関係

A : 正常領域、 B : $-\Delta G^0 = \lambda$ 、 C : 逆転領域

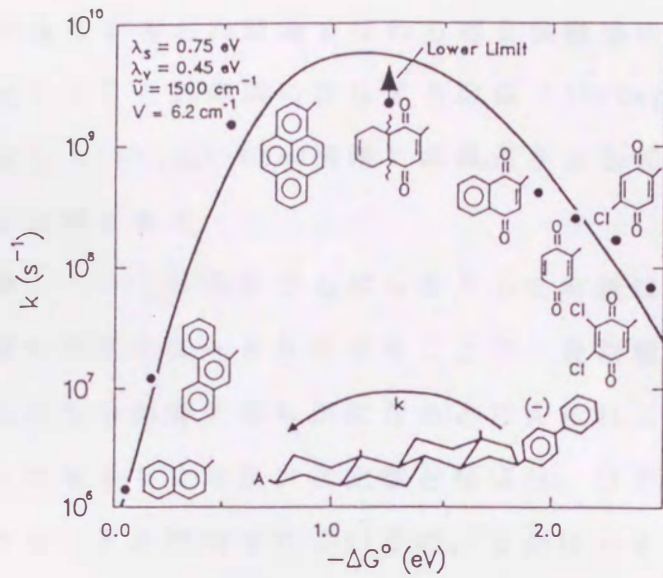


図 1 - 8 D 分子と A 分子を剛直なスペーサーで固定した系の電子移動速度と自由エネルギー変化 (ΔG°) の関係、Cross と Miller によるパルスラジオリシスの実験結果⁷⁾

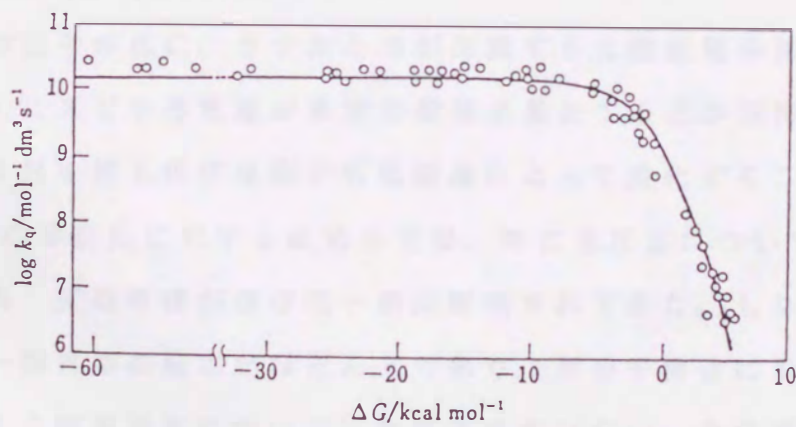


図 1 - 9 芳香族分子の蛍光消光反応速度と自由エネルギー変化 (ΔG) の関係
実線は Rehm-Weller 式による計算曲線⁸⁾

DとAの間の中間媒体を考えた理論すなわち超交換機構の理論⁹⁾を考える必要がある。超交換機構とはDとAの間に存在する溶媒(through-space機構)またはDとAをつないだ結合(through-bond機構)の軌道を介して電子トンネリングによって電子移動する機構である。

この超交換機構については現在でもはっきりした特徴はわかっていない¹⁰⁾。それ故、超交換機構の特徴をはっきりさせることで、長距離電子移動の動的挙動に及ぼす距離または配向の影響が明らかになると考えられている。また、(1-4)式における α は電子トンネリング定数と呼ばれ、DとAの間の中間媒体の性質によって変化することが期待されているが、まだはっきりとした測定結果は報告されていない。

以上より、光誘起電子移動反応は次の3つの因子によって依存することがわかる。

- (1) 反応の自由エネルギー変化 (ΔG°)
- (2) DとAの距離 (r)
- (3) D-A対が存在する環境 (λ)

この3つの因子の他に、ラジカル対が生成する光誘起電子移動反応(特に逆電子移動反応)にスピン多重度が重要な役割を果たすことが期待される¹¹⁾。実際、最近ラジカル対を経る化学反応が外部磁場によって変化することが報告されている¹²⁾。この化学反応に対する磁場効果は、特に光反応については実験的また理論的に研究され、反応機構がほぼ統一的に解明されてきた。しかしながら、この磁場効果は均一溶媒系の反応がほとんどであり、超分子構造における光誘起電子移動反応に対する磁場効果については報告されていない。生体関連反応に及ぼす磁場効果また、磁場効果を用いた応用に発展させるには超分子構造での光誘起電子移動に対する磁場効果を解明する必要がある。

また、D-A対の存在する環境における電子スピン、核スピンの光誘起電子移動に影響を及ぼすことが期待される。また、ラジカル対のスピン交換相互作用が光誘起電子移動を支配する可能性も考えられる。

1-3 DとAの固定化方法

光誘起電子移動反応に及ぼすD-A間距離及び空間配置の影響を研究するにあたり、DとAを固定することが必要になる。DとAを固定化する方法は次に示すものがある。

(1) DとAをスペーサでつないだD-A連結化合物を用いる方法¹³⁾

この方法はDとAを共有結合でつなぐ方法である。この方法は光誘起電子移動の動力学に及ぼすD-A間距離依存性を検討する時に有用性を発揮する。なぜなら、2次反応である拡散過程を考慮する必要が無く、解析が容易になるためである。さらに、発展させた方法はつなぐスペーサを剛直にしたD-A連結化合物を使用する方法がある。これによって、光誘起電子移動に及ぼすD-A間距離および配向の効果が明らかになっている。

(2) 有機-水異相界面を用いる方法¹⁴⁾

分子集合体(ミセル、逆ミセル、2分子膜など)が提供する有機-水異相界面と分子間相互作用(静電相互作用、疎水性相互作用、電荷移動相互作用など)を利用してDとAを固定化する方法である。

(3) ホスト-ゲスト相互作用の認識を利用する方法¹⁵⁾

シクロデキストリン(CD)に代表されるホスト分子を利用する方法や、多重水素結合によるホスト-ゲスト相互作用を利用する方法がある。

(4) ラングミュア・ブロッジェット(LB)膜を利用する方法¹⁶⁾

LB累積法は水面上に両親媒性化合物を展開し単分子膜を形成させ、この単分子膜を基板に積層する方法である。

実際、生体系では(2)と(3)を相補的または協同的に組み合わせることで超分子構造を構築している。人工系への展開を考える時、(2)と(3)を利用

した超分子構造を用い、DとAを固定化する方法が有用と考えられる。

(4) についてはKuhnらによって両親媒性化合物であるD分子とA分子を累積した系において光誘起電子移動反応が研究されており、電子移動速度がDとAの距離の増加に伴って指数関数的に減少することが報告されている。

(1) の研究において、最も単純化したD-A連結化合物がDとAを自由度の高いメチレン鎖でつないだ化合物である。この化合物はメチレン鎖のコンホメーション変化のため、厳密にはDとAを固定化することは困難である。

松尾らはこの問題点を解決するため、D-A連結化合物の分子集合体への固定化を図った。D-A連結化合物としてはDとしてポルフィリン、Aとしてビオローゲンを用い、両者をメチレン鎖につないだ化合物を使用した。この化合物はポルフィリン部分は疎水性、一方ビオローゲン部分は親水性のため両親媒性である。従って、このD-A連結化合物を例えば逆ミセルに担持するとDとAが固定化される(図1-10)¹⁷⁾。

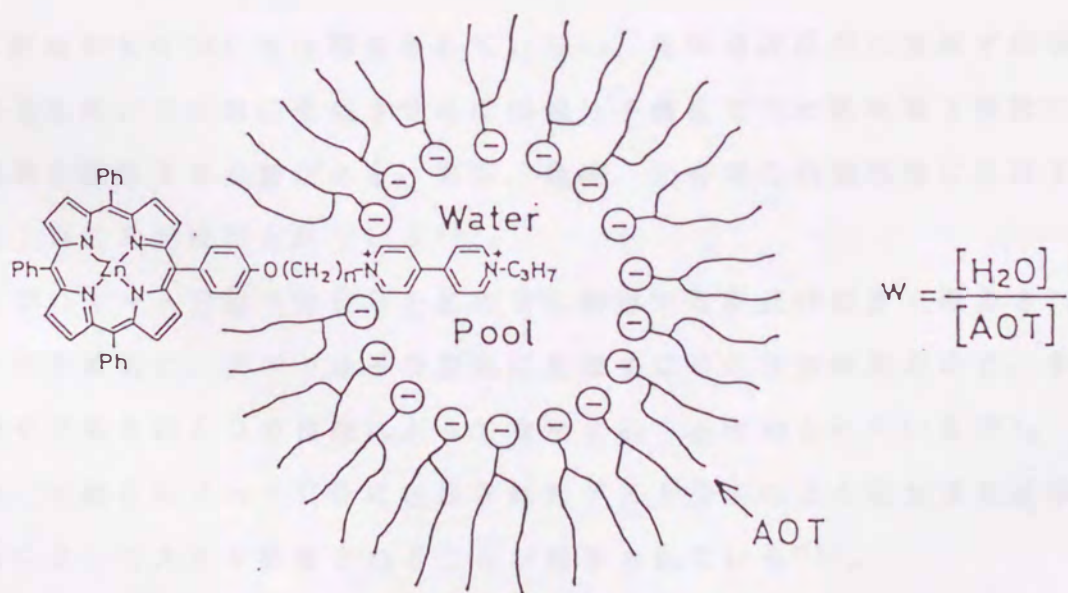


図1-10 逆ミセルを用いたD-A連結化合物の固定化¹⁷⁾

光合成を模範とする人工光合成型エネルギー変換を実現させるためには、光合成の初期過程である光反応中心での光誘起電子移動における高効率な電荷分離を達成する必要がある。この様な電荷分離を達成するには光誘起電移動がどのような因子によって支配されているかを解明しなければならない。実際、均一溶液における光誘起電子移動に及ぼす因子は反応の自由エネルギー変化及びD-A間の距離に強く依存することは実験的、理論的に明らかにされつつある。

しかし、光合成の素晴らしい機能を達成するにはチラコイド膜中の超分子構造が光誘起電子移動にどのような役割を果たしているかを解明する必要がある。さらに、チラコイド膜における光反応中心に匹敵する超分子構造を構成する必要がある。また、化学反応に対する磁場効果は、特に光反応については実験的また理論的に研究され、反応機構がほぼ統一的に解明されてきた。本論文において検討する磁場効果とCIDE P、そしてCIDNPを含めて“スピン化学：Spin Chemistry”として一研究分野を築きつつある。しかしながら、この磁場効果は均一溶媒系の反応がほとんどであり、超分子構造における光誘起電子移動反応に対する磁場効果については報告されていない。生体関連反応に及ぼす磁場効果や磁場効果を用いた応用に発展させるには超分子構造での光誘起電子移動に対する磁場効果を解明する必要がある。事実、最近、光合成の初期過程に及ぼす磁場効果やCIDE Pが検討されている¹⁸⁾。

ここで、1-3で述べたCDを光化学に利用する研究は数多く報告されている¹⁹⁾。まず最初に、ゲスト分子の蛍光に及ぼすCDの包接効果がある。多くの芳香族分子の蛍光はCDの包接によって増加することが知られている²⁰⁾。

また、加納らによってCDに包接されたゲスト分子による蛍光消光過程がCDの種類によって大きく影響されることが報告されている²¹⁾。

蛍光の場合と同様に、Turroらによってりん光に対するCDの影響が報告されている²²⁾。さらに、CDに包接されることで有機分子のりん光が室温で観測される結果も報告されている²³⁾。

γ -CD に関しては大きな空洞を有するので、2個の分子を同じ空洞に包接す

ることができる。この特性を利用してC Dに包接された分子によるエキシマー形成²⁴⁾、エキサイプレクス形成²⁵⁾、T-Tエネルギー移動²⁶⁾、電荷移動錯体形成²⁷⁾、光二量化²⁸⁾について報告されている。

また、RamamurthyとEatonらによって光反応においてC Dが次の事に有用であることが示されている：(1)コンホメーション制御、(2)マイクロ環境効果、(3)部位選択性、(4)分子回転抑制、(5)分子配向²⁹⁾。

これらのC Dを用いた研究では非錯体種と錯体種間の交換過程が速く、電子移動反応の時間領域では1つの超分子として取り扱うことができないという問題点があった。すなわち、交換過程が速いということはDとAの固定化法としては好ましくないのである。

本論文ではD-A連結化合物の連結スペーサー部分にC Dが錯化した交換過程の遅い、全く新しいロタキサン型のC D錯体を形成することを発見した³⁰⁾。DとAの固定化法としては1-3で述べた方法と異なる新規方法である。そこで、上記の研究背景を踏まえ、本研究では新しく見いだした超分子構造を¹H-NMRで検討すると共に、光反応中心のモデル系として利用した。

そして、この超分子構造における光誘起電子移動反応に及ぼすスピン、磁場、D-A間距離、マイクロ環境の影響を分光的手段を用いて検討した。これを解明する事で超分子構造による光誘起電子移動の制御と応用を図った。この研究はゆくゆくは人工光合成型エネルギー変換の実現につながる事が期待される。

また、光誘起電子移動に及ぼす電子スピン及び核スピンの効果は未知の分野である。本研究で行う磁場効果やCIDEPはこの効果を検討できる限られた手段であり、多大な成果が期待される。さらに、磁場効果を光誘起電子移動の外部制御法と考えるならば、光エネルギー変換過程の磁場制御という画期的技術になると考えられる。

1-5 本論文の構成

本論文は7章から構成されている。本章を除いた各章の概要について以下に述べる。

第2章ではD-A連結化合物の合成と測定方法について述べる。

第3章ではD-A連結化合物のCD錯体の錯化挙動と動的挙動について述べる。D-A連結化合物としてフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物またはカルバゾール-ビオローゲン連結化合物を選び、シクロデキストリン(CD)との錯体を主に¹H-NMR測定によって調べた。その結果、メチレン鎖長の長い(メチレン鎖長8以上)化合物と α また β -CDを組み合わせた場合においては、室温でフリー種と錯体種のシグナルがNMR測定で別々に観測されるCD錯体を初めて発見した。この錯体は交換速度の非常に遅い安定な錯体を形成していることが明らかになった。NOEなどの分光的手法によってこの錯体はCDがメチレン鎖に錯化したロタキサン型の錯体(Through-Ring CD錯体)を形成していることがわかった。熱力学パラメータの検討によって、この錯体は親水基であるビオローゲン部分がCDの疎水性空洞を貫通する時の活性化エネルギーによって、この錯体の安定化が起こっていることがわかった。また、CDのメチレン鎖への錯化はCDの小さな空洞(1級水酸基側)からのみ起こっており、選択的にCDが錯化していることがわかった。メチレン鎖長を16個にのばしたカルバゾール-ビオローゲン連結化合物では2個の α -CDが連結メチレン鎖に錯化したThrough-Ring α -CD 1:2錯体を形成していることがわかった。さらに、Through-Ring α -CD 1:2錯体では、メチレン鎖に錯化した α -CDの向きによって4つの立体異性体が考えられるが、実際は4つの異性体の中のただ1つの異性体しか生成しなかった。このような立体選択的包接がこの錯体において初めて見いだされた。

第4章ではD-A連結化合物の光誘起電子移動反応に対する磁場効果について述べる。D-A連結化合物(フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物またはカルバゾール-ビオローゲン連結化合物)をCDに錯化させたCD包接系または逆ミセルに担持させた系において、レーザー光励起によって生成するラジカル対の減衰速度に対する磁場効果を調べた。フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物

の場合、第3章にて論じた Through-Ring CD 錯体を形成する時のみ、過渡吸収スペクトルにラジカル対の吸収が観測された。また、ラジカル対の減衰速度定数 (k_d) は磁場の増加に伴って減少し、約 0.3 T以上で一定値になった。高磁場 ($H > 0.3T$) の k_d はメチレン鎖に関係なく同じ値が得られた。これに対して、ゼロ磁場の k_d はメチレン鎖の減少に伴って小さくなるという興味深い結果が得られた。この結果より、高磁場でのラジカル対の減衰過程はスピン緩和が支配的であると考えられた (スピン緩和機構)。また、ゼロ磁場での挙動は三重項ラジカル対と一重項ラジカル対のエネルギー差 ($-2J$) がメチレン鎖の減少に伴って増大することで説明できる。AOT 逆ミセル系についても同様な結果が観測された。

カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の場合では、Through-Ring CD 1:1 錯体を形成するメチレン鎖長8~12の化合物についてはフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物と同様な結果が観測された。さらに、メチレン鎖長16の化合物ではThrough-Ring CD 1:2 錯体を用いることで、DとAを長距離 ($\sim 20 \text{ \AA}$) に固定できた。この錯体においても、明確な磁場効果が観測された。この結果によって、長距離におけるラジカル間のスピン交換相互作用の存在がThrough-Ring CD 1:2 錯体を用いることで初めて確かめられた。

第5章では時間分解ESR測定を行い、CIDEPを解析することで光誘起電子移動反応に対する磁場効果の反応機構を詳細に調べた。メチレン鎖長12のフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物のThrough-Ring CD 錯体系の時間分解ESRを測定するとE/A/E/AパターンのCIDEPシグナルが観測された。このスペクトルは励起三重項機構の寄与を含むスピン相関ラジカル対機構によって説明できた。シミュレーションすると交換積分J値は $-0.4 \sim -0.6 \text{ mT}$ が見積られた。同様な方法でメチレン鎖の短い化合物についてシミュレーションを行うと交換積分Jの絶対値はメチレン鎖の減少と共に増加した。この結果は第4章のゼロ磁場での結果の説明と一致した。CIDEPシグナルの減衰速度のマイクロ波強度依存性より求めたラジカル対の T_1 は過渡吸収法より求めた高磁場時のラジカル対の寿命とほぼ一致した。従って、高磁場時 ($H > 0.3T$) のラジカル対の寿命はスピン-格子緩和過程によって支配されている事がわかった。この結果は第4章で論じた磁場効果の機構と一致した。AOT逆ミセル系ではブロードなemissionスペ

クトルが観測された。励起三重項機構の寄与を多く入れることでCD系と同様な機構で説明できた。これらの系のCIDE Pの機構がスピン相関ラジカル対機構という結果より、超分子構造によって固定されたラジカル対は一重項と三重項が混じりあった状態であることがわかった。従って、磁場の無い状態では、分子組織体のラジカル対の寿命（逆電子移動反応）は一重項と三重項が混じったラジカル対の磁氣的性質（交換相互作用の距離依存性）で支配されることがわかった。

第6章では第3章で見いだしたThrough-Ring CD錯体を反応場を用いて、励起一重項からの光誘起電子移動反応を検討した。メチレン鎖長の異なるD-A連結化合物について、蛍光強度及び蛍光寿命の測定を行い、Through-Ring α -CD 1:1錯体での光誘起電子移動反応に及ぼすD-A間距離の影響について議論した。この検討により、光誘起電子移動速度はD-A間距離の増加に伴い指数関数的に減少した。これより得られた電子トンネリング定数は報告されている値より小さく、CDが電子移動を促進している可能性が示された。さらに、2個の α -CDが連結メチレン鎖に錯化したThrough-Ring α -CD 1:2錯体を用いることで、DとAを長距離（ $\sim 20 \text{ \AA}$ ）に固定した。メチレン鎖のみまたはビフェニル基を連結スペーサに持つカルバゾール-ピオローゲン連結化合物のThrough-Ring α -CD 1:2錯体を用いて、長距離光誘起電子移動における超交換相互作用を検討した。後者のDの蛍光寿命が前者のDの蛍光寿命より短くなり、この長距離光誘起電子移動は連結スペーサ部分の π 系部位によって促進されている事がわかった。よって、超分子であるThrough-Ring α -CD錯体での長距離光誘起電子移動は超交換相互作用におけるthrough-bond機構によって起こっていることが初めて明らかになった。

第7章では本論文で得られた研究成果をまとめ、その意義を述べると共に、今後の展望について考察を行った。

第1章 参考文献

- 1) J. -M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27, 89, (1988).
釘宮 慎一、化学と工業、42, 132, (1989).
西郷 和彦、化学、46, 155, (1991).
松尾 拓、化学と工業、43, 1236, (1990).
- 2) H. Michel, *J. Mol. Biol.*, 158, 567 (1982).
J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*,
180, 385 (1984).
J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature*, 318,
618 (1985).
- 3) 豊島喜則、現代化学、278, 26 (1994).
- 4) C.-H. Chang, D. M. Tiede, J. Tang, V. Smith, J. R. Norris, M. Schiffer,
FEBS Lett., 205, 82 (1986).
J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiyama, D. C. Rees, *Proc. Natl.*
Acad. USA, 84, 5730 (1987).
- 5) 田伏岩夫、松尾 拓 共編、“明日のエネルギーと化学”、化学増刊 82、化
学同人 (1979).
- 6) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 811, 265 (1985)
R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 966 (1956).
R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 26, 867 (1957).
R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 26, 872 (1957).
R. A. Marcus, *Annu., Rev. Phys. Chem.*, 15, 155 (1964).
N. S. Hush, *Corrd. Chem. Rev.* 64, 135 (1985)
- 7) J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3047
(1984).
- 8) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 8, 259 (1970).
- 9) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 35, 508 (1961).
- 10) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, 27, 18, (1994).

- G. McLendon, *Acc. Chem. Res.*, 21, 160, (1988).
- G. L. Closs, J. R. Miller, *Science*, 240, 440, (1988).
- S. L. Mayo, W. R. Ellis, R. J. Crutchley, H. B. Gray, *Science*, 233, 948, (1986).
- J. R. Miller, *Nouv. J. Chim.*, 11, 83 (1987).
- B. A. Jacobs, M. R. Mauk, W. D. Funk, R. T. A. MacGillivray, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4390, (1991).
- D. R. Casimiro, J. H. Richards, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Phys. Chem.*, 97, 13073, (1993).
- B. Paulson, K. Pramod, P. Eaton, G. Closs, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 97, 13042, (1993).
- 11) N. Sutin, *Acc. Chem. Res.*, 15, 275 (1982).
- J. F. Endicott, *Acc. Chem. Res.*, 21, 59 (1988).
- 12) U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.*, 89, 51, (1989).
- H. Hayashi, *Photochemistry and Photophysics*, Vol. 1, ed. J. F. Rabek; CRC Press: Boca Raton, 59, (1990).
- R. Nakagaki, Y. Tanimoto, K. Mutai *J. Phys. Org. Chem.*, 6, 381, (1993).
- 13) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D. K. Luttrull, A. A. Rehms, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, F. Gao, R. E. Belford, T. T. Trier, *Science*, 248, 199 (1990).
- J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, W. Schuddeboon, J. M. Warman, A. H. A. Clayton, K. P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.*, 97, 13099 (1993).
- 14) Z.-G. Zhao, G. Tllin, *Photochem. Photobio*, 54, 13 (1991).
- 15) Y. Kuroda, M. Ito, T. Sera, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 7003, (1993).
- P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 9408 (1990)
- 16) H. Kuhn, D. Mobius, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 10, 620 (1971).

- H. Kuhn, Pure Appl. Chem., 11, 345 (1966).
- D. Mobius, Acc. Chem. Res., 14, 63 (1981).
- 17) A. Uehata, H. Nakamura, S. Usui, T. Matsuo, J. Phys. Chem., 93, 8197 (1989).
- 18) P. J. Hore, E. T. Watson, J. B. Pedersen, A. J. Hoff, Biochim. Biophys. Acta, 849, 70 (1986).
- 19) V. Ramamurthy ed., "Photochemistry in Organized and Constrained Media", VCH Publisher, Inc. (1991).
- 20) F. Cramer, W. Saenger, H.-Ch. Spatz, J. Am. Chem. Soc., 89, 14, (1967).
- 21) K. Kano, I. Takenoshita, T. Ogawa, J. Phys. Chem., 86, 1833 (1982).
- 22) N. J. Turro, T. Okubo, C. J. Chung, J. Am. Chem. Soc., 104, 1789 (1982).
- 23) S. Scypinski, C. J. Cline Love, Am. Lab., 55 (1984).
- 24) A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1980) 921 .
- K. Kano, I. Takenoshita, T. Ogawa, Chem. Lett., (1982) 321.
- K. Kano, H. Matsumoto, S. Hashimoto, M. Sisido, Y. Imanishi, J. Am. Chem. Soc., 107, 6117 (1985).
- J. Emert, D. Kadali, R. Catena, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1981) 758.
- N. J. Turro, T. Okubo, G. C. Weed, Photochem. Photobiol. 35, 325 (1982).
- R. A. Yellin, D. F. Eaton, J. Phys. Chem., 87, 5051 (1983).
- 25) S. Hamai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 2721 (1982)
- K. Kano, S. Hashimoto, A. Imai, T. Ogawa, J. Inclusion Phenom., 2, 737 (1984).
- 26) H. Murai, Y. Mizunuma, K. Ashikawa, Y. Yamamoto, Y. J. Ihaya, Chem. Phys. Lett. 144, 417 (1988).
- 27) N. Kobayashi, A. Ueno, T. Osa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1981) 340.
- N. Kobayashi, R. Saito, A. Ueno, T. Osa, Makromol. Chem. 184, 837

(1983)

28) T. Tamaki, Chem. Lett. (1984) 53.

29) V. Ramamurthy, D.F. Eaton, Acc. Chem. Res. 21, 300 (1988).

30) H. Yonemura, H. Saito, S. Matsushima, H. Nakamura, T. Matsuo.
Tetrahedron Lett., 30, 3143 (1989).

H. Yonemura, M. Kasahara, H. Saito, H. Nakamura, T. Matsuo, J. Phys.
Chem., 96, 5766 (1992).

A. Toki, H. Yonemura, T. Matsuo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 3382
(1993).

H. Yonemura, T. Nojiri, T. Matsuo, Chem. Lett., (1994) 2097.

第2章 実験手法

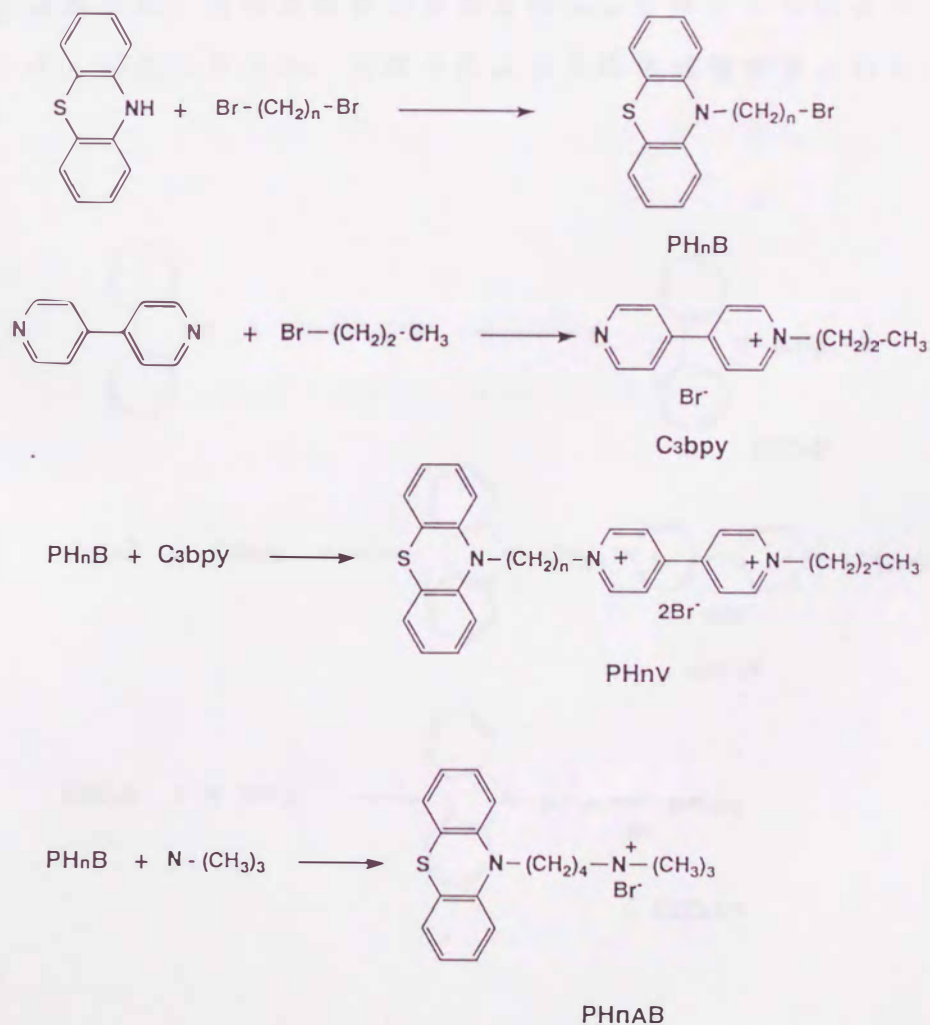
2-1 序

本章では、前半に本論文で用いた化合物の分子設計とその合成法について述べる。また、後半に本論文で行った測定方法と装置について述べる。

2-2 分子設計と化合物の合成

緒言で述べたように松尾らによってポルフィリン-ビオローゲン連結化合物の光誘起電子移動反応に対する磁場効果が報告されている。しかし、この連結化合物の合成は難しく、収量が多く望めないという問題点があった。また、光誘起電子移動反応を追跡する時には過渡吸収スペクトルの測定を行う。ここで、ポルフィリンラジカル ($\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$) とビオローゲンラジカル ($\lambda_{\max} = 603 \text{ nm}$) が重なるため、光励起で生成する酸化体と還元体を明確に区別することができないという問題点もあった。

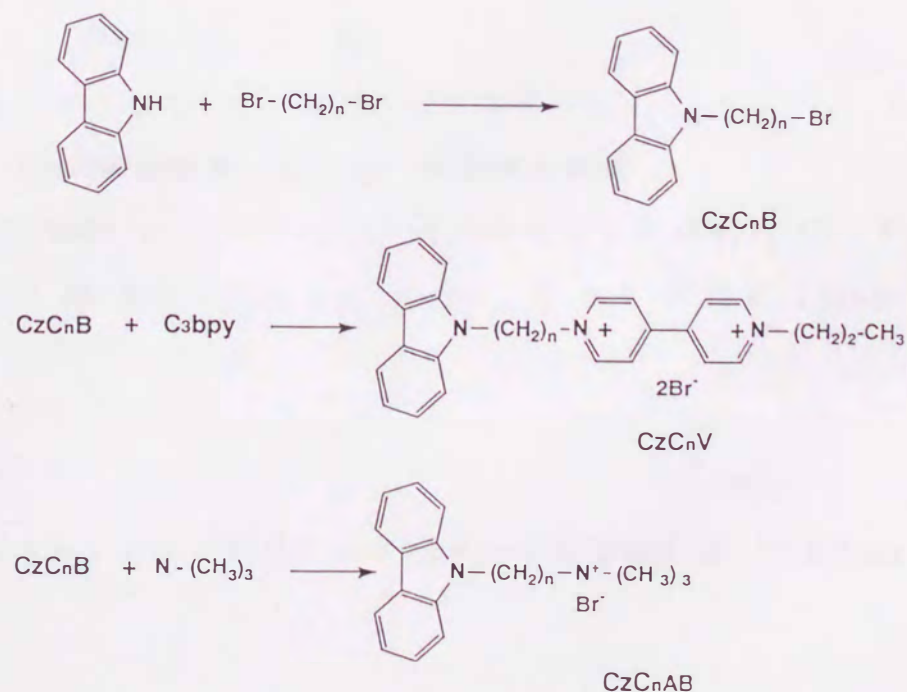
Scheme 1



そこで、本研究では上記の問題点を解決するために、ドナー（D）としてポルフィリンの代わりにフェノチアジンまたはカルバゾールを選んだ。アクセプター（A）はその還元体を用いて水より水素発生が可能な還元電位を持つビオローゲン分子を選んだ。ここで、フェノチアジンまたはカルバゾールはポルフィリンと同様に励起3重項の量子収率の高い分子であり、磁場効果を測定するDとしては最適である。また、フェノチアジンラジカル（ $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$ ）とカルバゾールラジカル（ $\lambda_{\max} = 780 \text{ nm}$ ）はビオローゲンラジカル（ $\lambda_{\max} = 603 \text{ nm}$ ）と吸収位置が異なるという特徴を持つ。さらに、これらのD分子とビオローゲンをつないだ連結化合物はポルフィリン-ビオローゲン連結化合物より合成が比較的容易であり収量が多くできるという利点がある。以上の理由より、本研究では、D-A連結化合物としてフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物とカルバゾール-ビオローゲン連結化合物を分子設計した。

メチレン鎖長の異なるフェノチアジン誘導体（PHnVとPHnAB）はスキーム1に従って合成した。また、カルバゾール誘導体（CzCnVとCzCnAB）についても同様にスキーム2に従って合成した。目的生成物が単離されたことはTLCによって確認し、NMRスペクトル、IRスペクトル、元素分析より目的生成物が得られたことを確認した。

Scheme 2



2-2-1 フェノチアジン誘導体の合成

2-2-1-1 4-[4-(10-フェノチアジニル)ブチル]-4'-プロピルピリジウムジブロミド (PH4V) の合成

10-(4-ブロモブチル)-フェノチアジン (PH4B) の合成^{1), 2)}

500 ml三口フラスコにNaH (63.6% in oil) 1.6 g (42 mmol) と脱水 THF 100 mlを入れ、フェノチアジン7.0 g (35 mmol) を脱水THF 30 mlに溶解した液を滴下した。そして、この反応溶液を室温で3時間、40°Cで1時間攪拌した。ここで、1,4-ジブロモブタン23.0 g (106 mmol) を脱水THF 100 mlに溶解した液を一気に滴下した。この反応液を室温で30分間攪拌し、さらに、50°Cで4時間攪拌した。反応は窒素雰囲気下で行った。反応終了後、反応液に希塩酸を加えて弱酸性にした後、ベンゼンで抽出し、有機相を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに、蒸留水で洗浄し中性にした。有機相を分取し無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この液の溶媒を減圧留去し、残さをカラムクロマト分離 (展開溶媒; n-ヘキサン、充填剤; ワコーゲルC-200) し、薄黄色液体を得た。

収量 1.1 g 収率 9.4 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.17; n-ヘキサン)

IRでフェノチアジンのN-H伸縮振動 3350 cm^{-1} の消失を確認

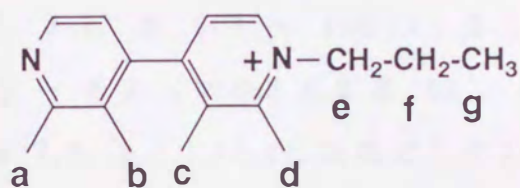
$^1\text{H-NMR}$ (60MHz: CDCl_3 , TMS) δ 1.7 ~ 2.2 (broad m, 3.9, C-(CH_2)₂-C), δ 3.4 (t, 2.0, C- CH_2 -Br), δ 3.9 (t, 2.0, N- CH_2 -C), δ 6.7 ~ 7.6 (broad m, 8.1, aromatic).

4-(4'-ピリジニル)-N-プロピルピリジニウムブロミド (C3bpy) の合成

4, 4'-ビピリジル 95.4 g (0.611 mol) と n-プロピルブロミド 15.1 g (0.123 mol) を脱水アセトニトリルに溶解した。この溶液を油浴上で 2 6 時間加熱還流攪拌した。反応終了後、反応液の溶媒を減圧留去し黄緑色固体を得た。この固体の未反応の 4, 4'-ビピリジルを Soxhlet 抽出器 (溶媒: エチルエーテル) によって抽出した。そして、得られた固体をアセトニトリルから 4 回再結晶し、黄白色結晶を得た。

収量 8.6 g

収率 25 %



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz: D_2O , ref. H_2O) δ 0.96 (t, 3.00, g), δ 2.06 (m, 2.04, f), δ 4.63 (t, 1.93, e), δ 7.865 (d, 1.93, b), δ 8.375 (d, 1.91, c), δ 8.73 (d, 1.85, a), δ 8.935 (d, 1.93, d).

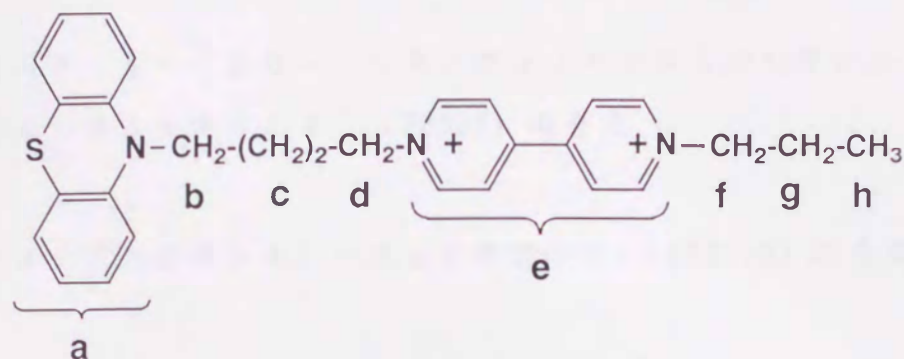
元素分析: 計算値 ($\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$), C: 55.93, H: 5.42, N: 10.03. 実測値, C: 55.72, H: 5.26, N: 9.96.

4-[4-(10-フェノチアジニル)ブチル]-4'-プロピルピリジウムジブロミド (PH4V) の合成²⁾

PH4B 0.3 g (0.90 mmol) と C3bpy 1.0 g (3.6 mmol) をそれぞれ脱水アセトニトリルに溶解し、この 2 つの溶液を 100 ml ナスフラスコに入れた。そして、この溶液を油浴上 85~90°C で 7 3 時間加熱還流攪拌した。得られた固体をアセトニトリル (貧) - メタノール (良) から再結晶し、吸湿性薄茶色結晶を得た。

収量 0.4 g 収率 73 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.0; アセトニトリル)



$^1\text{H-NMR}$ (90MHz: D_2O , ref. H_2O) δ 0.8 ~ 1.3 (t, 2.8, h), δ 1.5 ~ 2.4 (m, 7.0, c, g), δ 3.6 ~ 4.2 (broad t, 2.3, b), δ 6.6 ~ 7.6 (m, 8.0, a), δ 8.0 ~ 9.5 (m, 7.7, e). dとfは水のピークと重なった。

元素分析: 計算値 ($\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SBr}_2 + 0.65\text{H}_2\text{O}$), C:55.71, H:5.21, N:6.72. 実測値, C:55.70, H:5.14, N:6.74.

2-2-1-2 4-(10-フェノチアジニル)ブチルトリメチルアンモニウムブロミド (PH4AB) の合成²⁾

PH4B 0.5 g (1.5 mmol) を脱水アセトニトリル 70 ml に溶解し、トリメチルアミンガス 1.0 g (17 mmol) を吹き込み 3 日間放置した。反応終了後、この反応液の溶媒を減圧留去し、アセトン (貧) - メタノール (良) から再結晶した。さらに、アセトンから再結晶して白色結晶を得た。

収量 0.4 g 収率 68 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.0; クロロホルム)

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz: CDCl_3 , TMS) δ 1.4 ~ 2.1 (broad m, 4.0, C-(CH_2)₂-C), δ 2.7 ~ 3.4 (broad m, 13.8, N- CH_2 -C, C- CH_2 -N⁺, N⁺-(CH_3)₃), δ 6.7 ~ 7.6 (broad m, 8.1, aromatic).

元素分析： 計算値 ($C_{19}H_{25}N_2SBr+0.19H_2O$) , C:55.52, H:6.45, N:7.06. 実測値, C:55.52, H:6.45, N:7.06.

2-2-1-3 4-[10-(10-フェノチアジニル)デシル]-4'-プロピルピペリジウムジブロミド (PH10V) の合成

10-(10-ブロモデシル)-フェノチアジン (PH10B) の合成

500 ml三口フラスコにNaH (約60.0% in oil) 2.6 g (65 mmol) と脱水THF 40 mlを入れ、フェノチアジン10.0 g (50 mmol) を脱水THF 100 mlに溶解した液を滴下した。そして、この反応溶液を室温で3時間、40°Cで1時間攪拌した。ここで、1,10-ジブロモブタン23.0 g (106 mmol) を脱水THF 100 mlに溶解した液を一気に滴下した。この反応液を室温で30分間攪拌し、さらに、50°Cで5時間攪拌した。反応は窒素雰囲気下で行った。反応終了後、反応液に希塩酸を加えて弱酸性にした後、ベンゼンで抽出し、有機相を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに、蒸留水で洗浄し中性にした。有機相を分取し無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この液の溶媒を減圧留去し、残さをカラムクロマト分離 (展開溶媒; n-ヘキサン、充填剤; ワコーゲルC-200) し、薄黄色液体を得た。

収量 8.2 g 収率 9.4 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.10; n-ヘキサン)

1H -NMR (60MHz: $CDCl_3$, TMS) δ 1.1 ~ 2.3 (broad m, 16.8, C-(CH_2)₈-C), δ 3.5 (t, 2.0, C- CH_2 -Br), δ 3.7 ~ 4.2 (broad t, 1.9, N- CH_2 -C), δ 6.7 ~ 7.6 (m, 7.8, aromatic).

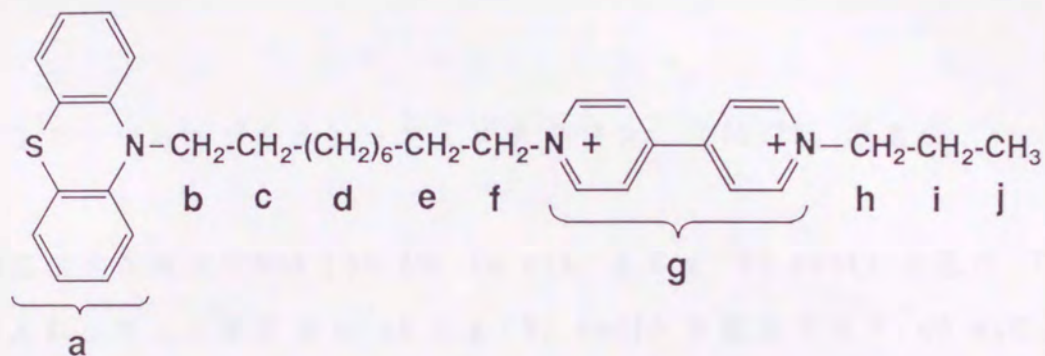
4-[10-(10-フェノチアジニル)デシル]-4'-プロピルピペリジウムジブロミド (PH10V) の合成

PH10B 1.2 g (2.87 mmol) と C3bpy 1.2 g (4.30 mmol) をそれぞれ脱水アセト

ニトリルに溶解し、この2つの溶液を 300 mlナスフラスコに入れた。そして、この溶液を油浴上85~90℃で89時間加熱還流攪拌した。得られた固体をアセトニトリル(貧) - メタノール(良)から再結晶し、吸湿性薄黄色結晶を得た。

収量 0.4 g 収率 24 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.0; アセトニトリル)



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz: CD_3OD , TMS) δ 1.10 (t, 2.97, j), δ 1.2 ~ 1.5 (m, 12.07, d), δ 1.6 ~ 1.8 (m, 1.97, c), δ 2.0 ~ 2.3 (m, 4.01, e, i), δ 3.88 (t, 2.01, b), δ 4.73 (dt, 4.96, f, h), δ 6.88 ~ 6.94, 7.07, 7.16 (m, d, t; 7.80, a), δ 8.67, 9.26 (dd, 8.00, g).

元素分析: 計算値 ($\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{SBr}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$), C; 59.49, H; 6.28, N; 5.95. 実測値, C; 59.57, H; 6.22, N; 6.00.

2-2-1-4 4-[12-(10-フェノチアジニル)ブチル]-4'-プロピルピリジウムジブロミド (PH12V) の合成²⁾

1,12-ジブロモドデカンの合成

500 ml丸底フラスコに1,12-ドデカンジオール 54.1 g (0.257 mol) を入れ、三臭化リン 50 ml (0.526 mol) を1時間45分間かけて滴下した。そして、この反

応液を2日間加熱還流攪拌した。反応終了後、未反応の三臭化リンを減圧蒸留によって取り除き、さらに、水によって残った未反応の三臭化リンを分解した。n-ヘキサンで抽出し、溶媒を減圧留去した。残さをカラムクロマト分離（展開溶媒；n-ヘキサン、充填剤；ワコーゲルC-200）し、白色固体を得た。

収量 65.2 g 収率 77 %

TLC-FIDで単一ピーク（Rf = 0.69；n-ヘキサン）

10-(12-ブロモブチル)-フェノチアジン (PH12B) の合成

500 ml三口フラスコにNaH (63.6% in oil) 2.3 g (61 mmol) と脱水 THF 100 mlを入れ、フェノチアジン 10.2 g (51 mmol) を脱水 THF 40 mlに溶解した液を滴下した。そして、この反応溶液を室温で3時間、40℃で1時間攪拌した。ここで、1,12-ジブロモドデカン 49.4 g (151 mmol) を脱水 THF 100 mlに溶解した液を一気に滴下した。この反応液を室温で30分間攪拌し、さらに、50℃で17時間攪拌した。反応は窒素雰囲気下で行った。反応終了後、反応液に希塩酸を加えて弱酸性にした後、ベンゼンで抽出し、有機相を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに、蒸留水で洗浄し中性にした。有機相を分取し無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この液の溶媒を減圧留去し、残さをフラッシュカラムクロマト分離（展開溶媒；n-ヘキサン、充填剤；ワコーゲルC-200）し、薄黄色液体を得た。

収量 13.7 g 収率 60 %

TLC-FIDで単一ピーク（Rf = 0.34；n-ヘキサン）

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz:CDCl₃, TMS) δ 1.0 ~ 2.3 (broad m, 21.2, C-(CH₂)₁₀-C), δ 3.4 (t, 2.0, C-CH₂-Br), δ 3.6 ~ 4.2 (broad t, 2.0, N-CH₂-C), δ 6.3 ~ 7.8 (broad m, 9.2, aromatic).

元素分析： 計算値 (C₂₄H₃₂NSBr), C:64.56, H:7.22, N:3.14. 実測値, C:64.

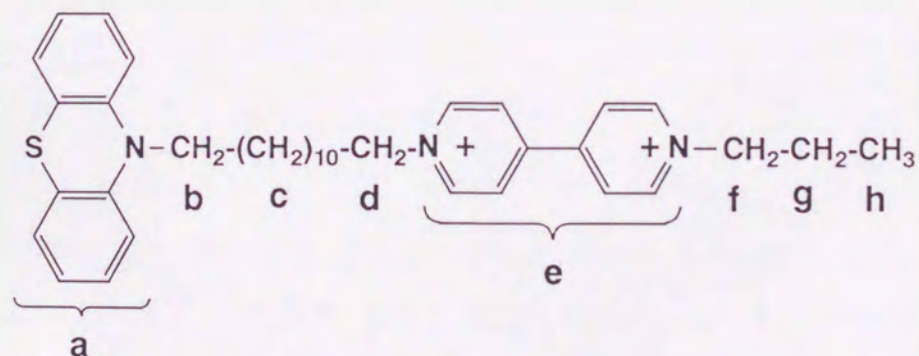
53, H:7.12, N:3.08.

4-[12-(10-フェノチアジニル)ブチル]-4'-プロピルビピリジウムジブロミド (PH12V) の合成

PH12B 2.8 g (6.3 mmol) と C3bpy 2.9 g (10 mmol) をそれぞれ脱水アセトニトリルに溶解した。この2つの溶液を 300 mlナスフラスコに入れた。そして、この溶液を油浴上85~90℃で6日間加熱還流攪拌を行った。反応終了後、析出した黄色沈澱物を濾過した。そして、得られた固体をアセトニトリル(貧)-メタノール(良)から再結晶し、黄色結晶を得た。

収量 0.9 g 収率 19 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.0; アセトニトリル)



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz: CDCl_3 - CD_3OD , TMS) δ 1.10 (t, 3.00, h), δ 1.2 ~ 2.3 (m, 22.12, c, g), δ 3.80 (t, 1.89, b), δ 4.75 (dt, 3.94, d, f), δ 6.8 ~ 7.2 (m, 7.86, a), δ 9.0, 9.2 ~ 9.3 (m, 7.97, g).

元素分析: 計算値 ($\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{SBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$), C:59.76, H:6.64, N:5.65. 実測値, C:59.91, H:6.42, N:5.53.

2-2-1-5 12-(10-フェノチアジニル)ブチルトリメチルアンモニウムブロミド (PH12AB) の合成

PH12B 1.0 g (2.2 mmol) を脱水DMF 40 mlに溶解し、トリメチルアミンガス 1.3 g (22 mmol) を吹き込み3日間放置した。反応終了後、この反応液の溶媒を減圧留去し、ベンゼンから再結晶し、白色結晶を得た。

収量 0.72 g 収率 64 %

TLC-FIDで単一ピーク(クロロホルム-メタノール)

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz: CDCl_3 , TMS) δ 1.0 ~ 2.0 (broad m, 20.5, $\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}$), δ 2.8 ~ 4.2 (broad m, 13.0, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}$, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}^+$, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), δ 6.7 ~ 8.0 (broad m, 8.5, aromatic (CHCl_3 含)) .

元素分析: 計算値 ($\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{SBr} + 0.22\text{H}_2\text{O}$), C; 63.64, H; 8.20, N; 5.50. 実測値, C; 63.64, H; 8.18, N; 5.48.

2-2-2 カルバゾール誘導体の合成

2-2-2-1 4-[4-(9-カルバゾリル)ブチル]-4'-プロピルピ ピリジウムジブロミド (CzC4V) の合成

9-(4-プロモブチル)カルバゾール (CzC4B) の合成^{3), 4)}

500 ml 共栓付き三角フラスコに1,4-ジブロモブタン 31.1 g (144 mmol) とカルバゾール 8.0 g (47.8 mmol) を入れた。これに 50%水酸化ナトリウム水溶液 50 g、相間移動触媒としてトリエチルベンジルアンモニウムクロライド 0.7 g、ベンゼン 40 mlを加えた。この反応溶液を油浴上 40 °Cで49時間加熱攪拌した。反応終了後、塩酸を加え弱酸性にした後、クロロホルムで抽出した。有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに、蒸留水で洗浄し中性にした。有機相を分取し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧留去し、残さをカラムクロマト分離(展開溶媒; n-ヘキサン、充填剤; ワコーゲルC-200)で精製し白色針状結晶を得た。

収量 6.0 g 収率 42%

TLC-FIDで単一ピーク(Rf=0.10; n-ヘキサン)

¹H-NMR (60MHz:CDCl₃, TMS) δ 1.7 ~ 2.3 (broad m, 4.1, C-(CH₂)₄-C), δ 3.35 (t, 2.0, C-CH₂-Br), δ 4.3 (t, 2.0, N-CH₂-C), δ 7.0 ~ 8.3 (broad m, 7.9, aromatic).

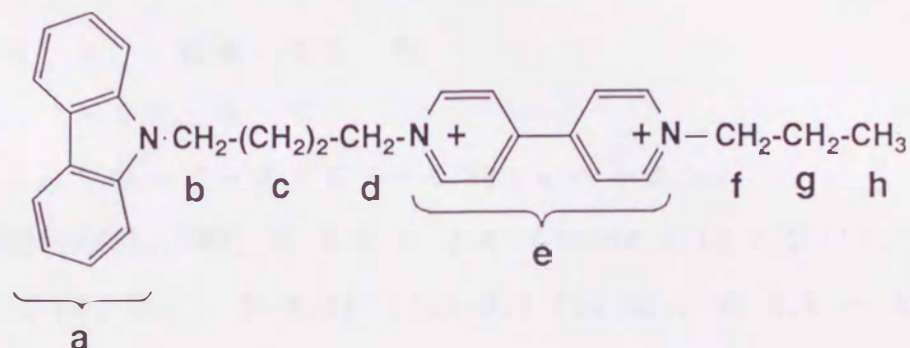
元素分析: 計算値 (C₁₆H₁₆NBr), C;63.59, H;5.34, N;4.63. 実測値, C;63.74, H;5.41, N;4.61.

4-[4-(9-カルバゾリル)ブチル]-4'-プロピルピピリジウムジブロミド (CzC4V) の合成

CzC4B 1.0 g (3.3 mmol) と C3bpy 1.4 g (5.0 mmol) をそれぞれ脱水アセトニトリル100 mlに溶解した。この2つの溶液を 300 mlナスフラスコに入れた。そして、この溶液を油浴上85~90℃で4日間加熱還流攪拌を行った。反応終了後、析出した黄色沈澱物を濾過した。そして、得られた固体をアセトニトリル(貧) - メタノール(良) から再結晶し、赤茶色針状結晶を得た。

収量 0.6 g 収率 32 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.0; アセトニトリル)



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz: CD_3OD , TMS) δ 1.06 (t, 3.13, h), δ 1.9 ~ 2.2 (m, 6.28, c, g), δ 4.49 (t, 2.14, b), δ 4.64, 4.73 (dt, 4.87, d, f (水含)), δ 7.16, 7.42, 7.52, 8.03 (t, t, d, d; 2.07, 2.07, 2.12, 1.99, a), δ 8.47, 8.58, 9.00, 9.23 (d, d, d, d; 2.01, 2.03, 2.00, 2.00, e).

元素分析: 計算値 ($\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Br}_2 + 0.548\text{H}_2\text{O}$), C; 58.91, H; 5.47, N; 7.11. 実測値, C; 58.91, H; 5.28, N; 6.96.

2-2-2-2 4-[12-(9-カルバゾリル)ドデシル]-4'-プロピルピリジウムジブロミド (CzC12V) の合成²⁾

9-(12-ブロモドデシル)カルバゾール (CzC12B) の合成

500 ml 共栓付き三角フラスコに1,12-ジブロモドデカン 50 g (0.15 mol) とカ

ルバゾール 8.0 g (0.051 mol) を入れた。これに 50 % 水酸化ナトリウム水溶液 70 g、相間移動触媒としてトリエチルベンジルアンモニウムクロライド 0.7 g、ベンゼン 40 ml を加えた。この反応溶液を油浴上 40 °C で 47 時間加熱攪拌した。反応終了後、塩酸を加え弱酸性にした後、クロロホルムで抽出した。有機相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに、蒸留水で洗浄し中性にした。有機相を分取し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧留去し、残さをカラムクロマト分離（展開溶媒；n-ヘキサン、充填剤；ワコーゲル C-200）で精製し白色針状結晶を得た。

収量 8.4 g 収率 40 %

融点 38.7 ~ 39.9 °C

TLC-FID で単一ピーク (Rf = 0.38 ; n-ヘキサン)

¹H-NMR (60MHz:CDCl₃, TMS) δ 0.6 ~ 2.4 (broad m, 18.4, C-(CH₂)₁₀-C), δ 3.35 (t, 2.0, C-CH₂-Br), δ 4.25 (t, 2.0, N-CH₂-C), δ 6.8 ~ 8.5 (broad m, 7.6, aromatic).

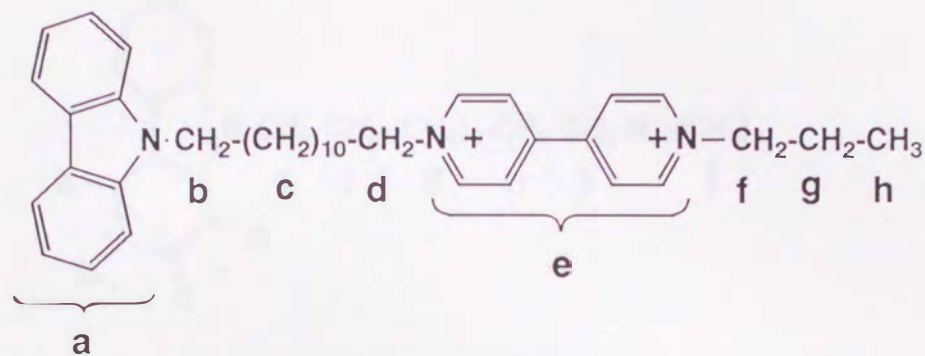
元素分析： 計算値 (C₂₄H₃₂NBr), C:69.56, H:7.78, N:3.38. 実測値, C:69.78, H:7.91, N:3.33.

4-[12-(9-カルバゾリル)ドデシル]-4'-プロピルピペリジウムジブロミド (CzC12V) の合成

CzC12B 1.0 g (2.4 mmol) と C3bpy 2.1 g (7.5 mmol) をそれぞれ脱水アセトニトリルに溶解した。この2つの溶液を 300 ml ナスフラスコに入れた。そして、この溶液を油浴上 85~90 °C で 4 日間加熱還流攪拌を行った。反応終了後、析出した黄色沈澱物を濾過した。そして、得られた固体をアセトニトリル（貧）-メタノール（良）から再結晶し、黄色針状結晶を得た。

収量 0.7 g 収率 42 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.0; アセトニトリル)



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz: $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$, TMS) δ 1.1 (t, 3.09, h), δ 1.2 ~ 2.3 (m, 23.36, c, g), δ 4.3 (t, 1.98, b), δ 4.7 (dt, 4.06, d, f), δ 7.2 ~ 8.2 (m, 9.49, a (CHCl_3 含)), δ 8.9, 9.3 (dd, 7.96, e).

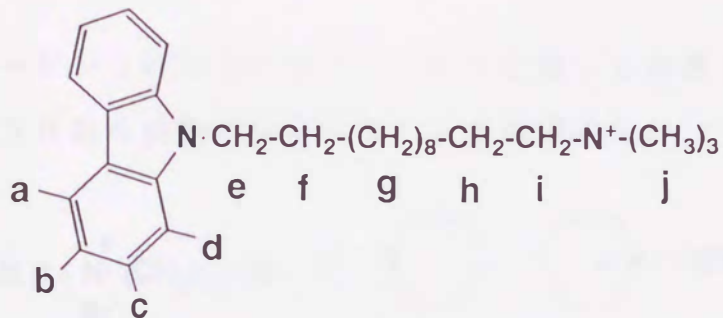
元素分析: 計算値 ($\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{Br}_2 + 0.67\text{H}_2\text{O}$), C: 62.98, H: 6.90, N: 5.95. 実測値, C: 62.98, H: 6.77, N: 5.86.

2-2-2-3 12-(9-カルバゾリル)ドデシルトリメチルアンモニウム
 ブロミド (CzC12AB) の合成

CzC12B 1.0 g (2.4 mmol) を脱水アセトニトリル 100 ml に溶解し、トリメチルアミンガス 1.5 g (25 mmol) を吹き込み、9日間放置した。反応終了後、この反応液の溶媒を減圧留去し、n-ヘキサン(貧) - アセトン(良) から再結晶を行い白色結晶を得た。

収量 0.7 g 収率 64 %

TLC-FIDで単一ピーク (Rf = 0.0; クロロホルム)



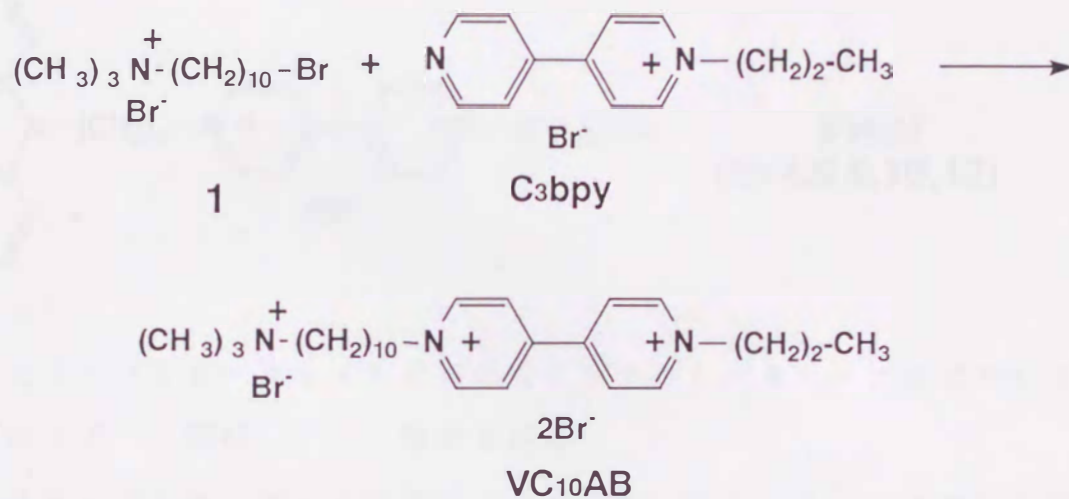
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz: CDCl_3 , TMS) δ 1.2 ~ 1.9 (m, 19.3, f, g, h), δ 3.43 (s, 8.98, j), δ 3.53 (t, 2.18, i), δ 4.30 (t, 2.07, e), δ 7.22 (t, 2.15, b), δ 7.43 (d, 2.12, d), δ 7.46 (t, 2.11, c), δ 8.10 (d, 2.00, a).

元素分析: 計算値 ($\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$), C; 68.48, H; 8.73, N; 5.92. 実測値, C; 68.72, H; 8.84, N; 5.92.

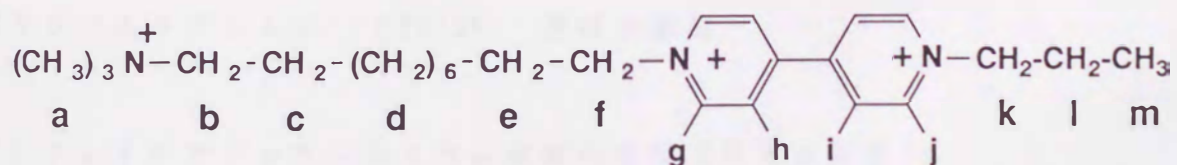
2-2-3 ビオローゲン誘導体の合成

非対称ビオローゲン (VC10AB) をスキーム 3 に従って合成した。NMR スペクトル、元素分析より目的生成物が得られたことを確認した。

Scheme 3



1⁵⁾ (0.7 g : 1.95 mmol) と C3bpy (0.5 g : 1.79 mmol) を約 200 ml の脱水アセトニトリルに溶解し、70 ~ 80 °C でオイルバスで74 時間加熱還流を行った。粗生成物をアセトニトリル-メタノール混合溶媒から再結晶を行い、淡黄色結晶を得た。



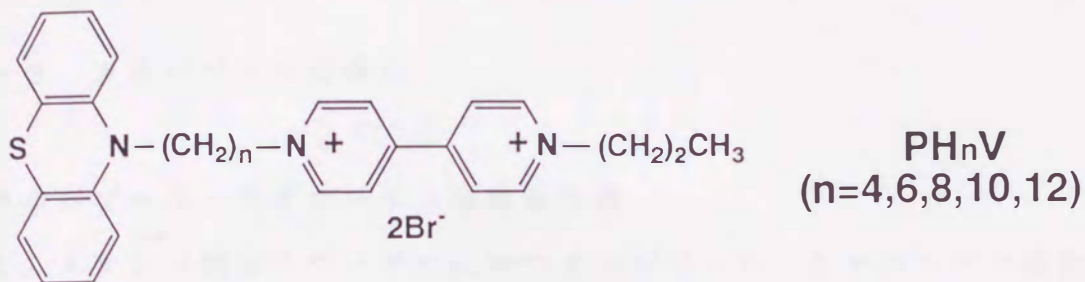
¹H-NMR (400MHz:D2O, HDO 4.70 ppm) δ 0.97 (t, 3.00, m), δ 1.24~1.40 (m, 11.99, d), δ 1.75 (m, 1.93, c), δ 2.07 (m, 3.99, e, l), δ 3.07 (s, 8.95, a), δ 3.28 (t, 1.94, b), δ 8.52 (d, 3.99, J=6.40 Hz, h, i), δ 9.09 (d, 3.98, J=6.41 Hz, g, j).

元素分析: 計算値 (C₂₆H₄₄N₃Br₃), C;48.92, H;6.95, N;6.58. 実測値, C;48.68, H;6.97, N;6.56.

2-3 用いた化合物とその略号

2-3-1 フェノチアジン誘導体

(1) フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物 (PH_nV)



n = 4 ; 4 - [4 - (10 - フェノチアジニル) ブチル] - 4' - プロピルピ
リジウムジブロミド (PH4V) 筆者合成品

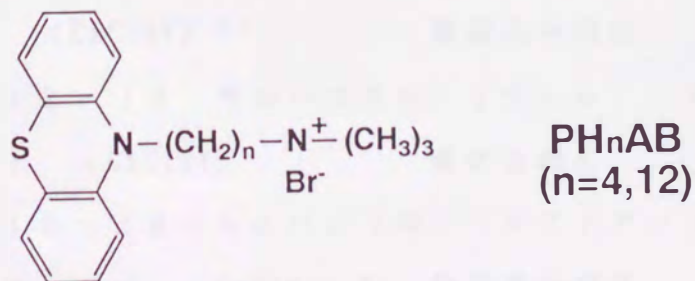
n = 6 ; 4 - [6 - (10 - フェノチアジニル) ヘキシル] - 4' - プロピルピ
リジウムジブロミド (PH6V) ⁶⁾ 松島氏合成品

n = 8 ; 4 - [8 - (10 - フェノチアジニル) オクチル] - 4' - プロピルピ
リジウムジブロミド (PH8V) ⁶⁾ 松島氏合成品

n = 10 ; 4 - [10 - (10 - フェノチアジニル) デシル] - 4' - プロピル
ピリジウムジブロミド (PH10V) 筆者合成品

n = 12 ; 4 - [12 - (10 - フェノチアジニル) ドデシル] - 4' - プロピル
ピリジウムジブロミド (PH12V) 筆者合成品

(2) フェノチアジンアンモニウム末端化合物 (PH_nAB)



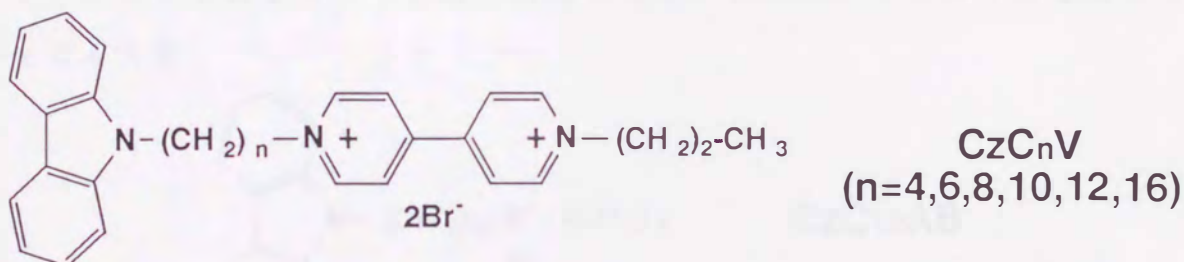
$n = 4$; 4 - (10 - フェノチアジニル) ブチルトリメチルアンモニウムブロミド (PH4AB) 筆者合成品

$n = 12$; 12 - (10 - フェノチアジニル) ブチルトリメチルアンモニウムブロミド (PH12AB) 筆者合成品

2-3-2 カルバゾール誘導体

(1) カルバゾール-ビオローゲン連結化合物

(1-1) メチレン鎖をスペーサーに持つカルバゾール-ビオローゲン連結化合物 (CzC_nV)



$n = 4$; 4 - [4 - (9 - カルバゾリル) ブチル] - 4' - プロピルビピリジウムジブロミド (CzC_4V) 筆者合成品

$n = 6$; 4 - [6 - (9 - カルバゾリル) ヘキシル] - 4' - プロピルビピリジウムジブロミド (CzC_6V)⁷⁾ 中尾氏合成品

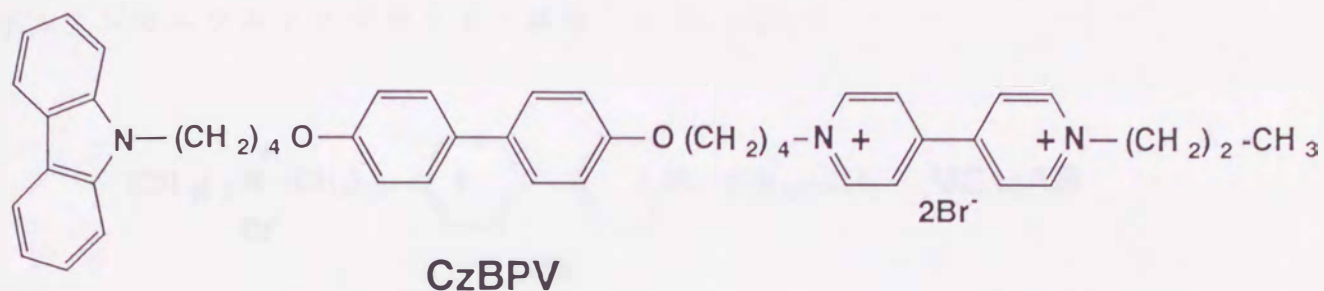
$n = 8$; 4 - [8 - (9 - カルバゾリル) オクチル] - 4' - プロピルビピリジウムジブロミド (CzC_8V)⁷⁾ 笠原氏合成品

$n = 10$; 4 - [10 - (9 - カルバゾリル) デシル] - 4' - プロピルビピリジウムジブロミド ($CzC_{10}V$)⁷⁾ 笠原氏合成品

$n = 12$; 4 - [12 - (9 - カルバゾリル) ドデシル] - 4' - プロピルビピリジウムジブロミド ($CzC_{12}V$) 筆者合成品

$n = 16$; 4 - [16 - (9 - カルバゾリル) ヘキサドデシル] - 4' - プロピルビピリジウムジブロミド ($CzC_{16}V$)⁸⁾ 野尻氏合成品

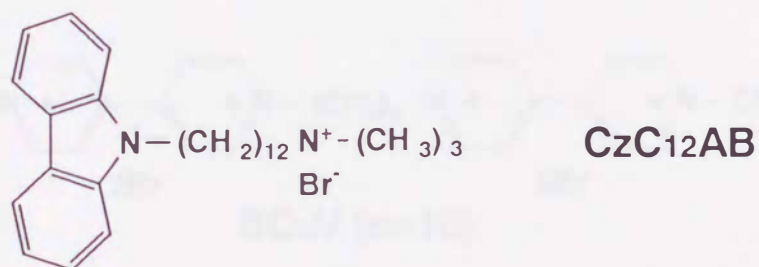
(1-2) ビフェニル基をスペーサ部分に持つカルバゾール-ビオローゲン連結化合物 (CzBPV) ⁹⁾



草野氏合成品

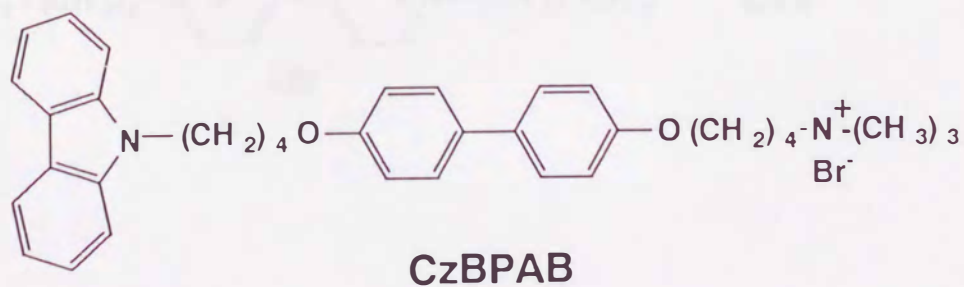
(2) カルバゾールアンモニウム化合物

(2-1) メチレン鎖をスペーサ部分に持つカルバゾールアンモニウム末端化合物 (CzCnAB)



n = 12 ; 12 - (9-カルバゾリル) ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CzC12AB) 筆者合成品

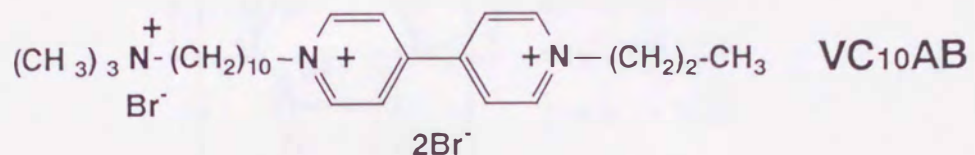
(2-2) ビフェニル基をスペーサ部分に持つカルバゾールアンモニウム末端化合物 (CzBPAB)



草野氏合成品

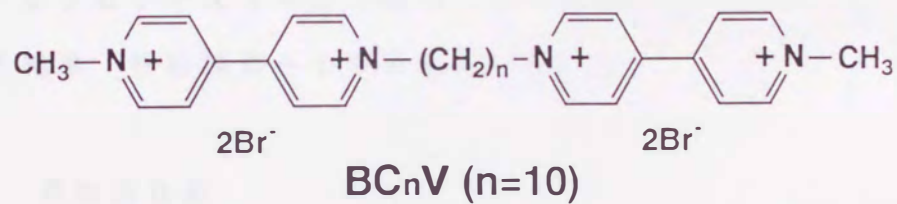
2-3-3 ビオローゲン誘導体

(1) 10-(1-(1'-プロピル-4,4'-ビピリジウム))デシルトリメチルアンモニウムトリブロミド (略号: VC₁₀AB)



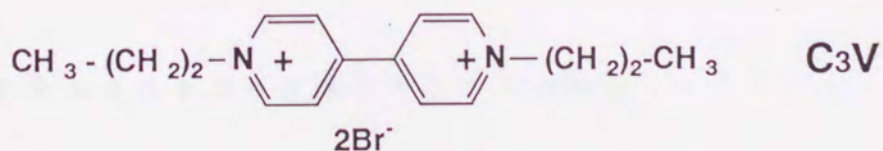
筆者合成品

(2) ビスビオローゲン: 1, 1''-ポリメチレン-ビス(1'-メチル-4,4'-ビピリジウム)ジブロミド (BC_nV)



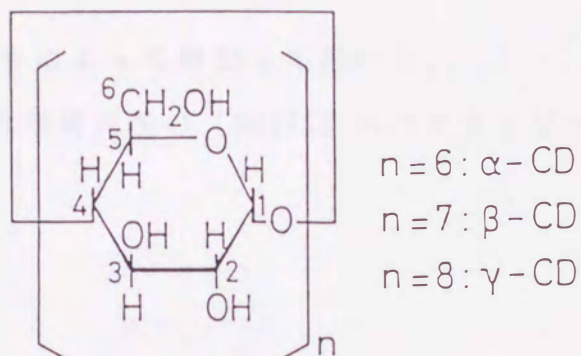
n = 10 : デシルビスビオローゲン (略号: BC₁₀V) ¹⁰⁾ 中村氏合成品

(3) プロピルビオローゲン (略号: C3V)



古賀氏合成品

2-3-4 シクロデキストリン



$n = 6 : \alpha$ -シクロデキストリン (略号: α -CD)

東京化成 特級試薬をそのまま用いた。

$n = 7 : \beta$ -シクロデキストリン (略号: β -CD)

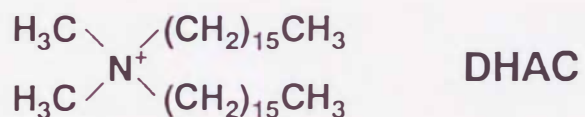
東京化成 特級試薬をそのまま用いた。

$n = 8 : \gamma$ -シクロデキストリン (略号: γ -CD)

和光純薬 特級試薬をそのまま用いた。

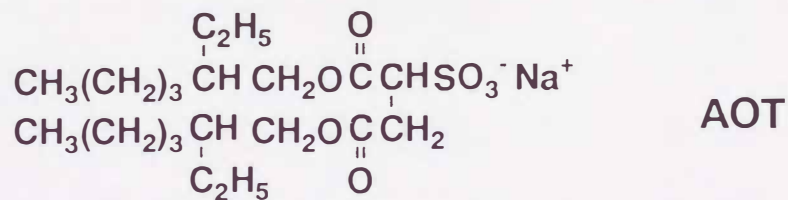
2-3-5 界面活性剤

(1) ジメチルジセチルアンモニウムブロミド (略号: DHAC)



吉田氏が合成したジメチルジセチルアンモニウムブロミドをイオン交換したものを用いた。

(2) ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (略号: AOT)



東京化成 1級試薬 (EP試薬) をそのまま用いた。

2-3-6 溶媒

有機溶媒はすべて蒸留によって精製して用いた。

イソオクタンは同仁化学研究所の (DOTITE スペクトロゾール) をそのまま用いた。

2-4 測定方法と測定装置

光誘起電子移動反応を検討するにあたって、レーザー光励起による閃光分解法（レーザーフォトリシス法）、時間分解ESR測定装置、蛍光寿命測定装置を用いて実験を行った。

本論文において用いた電子受容体（アクセプター）の還元体及び電子供与体（ドナー）は酸素によって速やかに酸化されてしまうので、すべての試料は脱気アルゴン置換またはfreeze-pump and thaw法により溶存酸素を取り除いた。

最初に、非常に短いパルス光を用いて、光励起で生成する短寿命の励起種や不安定なラジカル種の吸収を検出し、反応の動力学を検討する方法がレーザーフォトリシス法である。本研究で測定に用いた化合物の光励起で生成する励起種及びラジカル種はマイクロ秒の時間域で存在する。従って、この励起種及びラジカル種の検出及び解析において上記のレーザーフォトリシス法の分光学的測定が有用になる。

また、ラジカル対の減衰速度に対する磁場効果を測定する時は、上記のレーザーフォトリシス用セルを磁場中に置き、磁場強度を変化させながら測定を行った。磁場効果は反応の前駆体（励起状態）、反応の初期過程、ラジカル間のスピン交換相互作用などを検討するのに有用な方法である。磁場効果の原理については4章にて詳しく説明する。

次に、通常の磁場変調の方法をとらず、時間分解能を 10^{-6} 秒あるいはそれ以下にする方法が時間分解ESRである。ここで、レーザー光で生成したラジカル（不対電子スピン）ではゼーマン分裂した準位がボルツマン分布からずれ（スピン分極）を生じている。電子スピんにスピン分極を生じることをCIDEP（Chemically Induced Electron Polarization）という。言い替えれば、時間分解ESRは光励起で生じたラジカルのCIDEPを測る方法である。CIDEPは磁場効果と同様に反応の前駆体（励起状態）、反応の初期過程、ラジカル間のスピン交換相互作用などの情報を含んでいる。従って、磁場効果と同様にラジカル対の動的挙動を解析するのに有用である。CIDEPの原理については5章にて詳しく説明する。 蛍光寿命測定は励起1重項からの光誘起電子移動を検討す

るのに有用である。蛍光寿命の測定は本研究の初期過程ではナノ秒蛍光寿命測定システムを用いて測定した。後にピコ秒蛍光寿命測定システムが共同機器として利用可能になったのですべての試料について再測定を行った。どちらの方法で測定しても蛍光寿命はほとんど変わらなかった。本論文では測定精度の良いピコ秒蛍光寿命測定システムの結果のみ掲載した。

その他の測定機器を含めて、本論文で用いた測定機器の機種を以下に説明する。

2-4-1 ナノ秒レーザーフォトリシス測定装置^{11), 12)}

本研究で用いたナノ秒レーザーフォトリシス装置の概略図を図2-1、図2-2に示した。励起光としてはLambda Physik 製 EMG-100 Xe-F エキシマレーザー (351 nm; パルス幅 15ns、10 Hz、5 mJ/pulse) (図2-1) または Quantel YG-571-10 Nd-YAG レーザー (第三高調波; 355 nm、パルス幅 15ns、10 Hz、60 mJ/pulse) (図2-2) を用いた。試料は石英製レーザーセル (有効光路長 3.5 cm かつ恒温用ジャケット付き) にとり、脱気アルゴン置換して用いた。

特定波長の時間変化を追跡する場合は、モニター光として 300 W の Xe ランプ (サーマクス社製) を使用し、このモニター光をモノクロメーター (Jobin Yvon 製 H-20UV) を用いて分光して、光電子倍增管 (浜松ホトニックス サイドオン型 R928) に受け、得られた過渡信号を 50 Ω 終端抵抗 (岩通工業 BB-50M1) で終端し、プリアンプ (NF ELECTRIC INSTRUMENTS 製 WIDE BAND PREAMPLIFIER MODEL BX-31 もしくは NF 5305 DIFFERENTIAL AMPLIFIER (DC-10MHz)) で増幅後、トランジエントメモリー (エキシマレーザーの場合: NF ELECTRIC INSTRUMENTS 製 NF WM-852 WAVEMEMORY; 最大サンプリングタイム 50 ns/word, 8 bit, 1kword、YAG レーザーの場合: GRAPTEC 製 TRANSIENT MEMORY; 長い時間域 TMR100, 短い時間域 TMR80) でデジタル化した。デジタル化した信号をマイクロコンピューター (エキシマレーザーの場合: NEC PC9801 VM、YAG レーザーの場合: EPSON 286V) で受け、データの集積と解析と保存を行った。

さらに、YAG レーザーにて高速測定を行う場合は Nicolet 450 デジタルオシロスコープにて光電子倍增管から得られた過渡信号を 50 Ω 終端抵抗 (岩通工業 BB

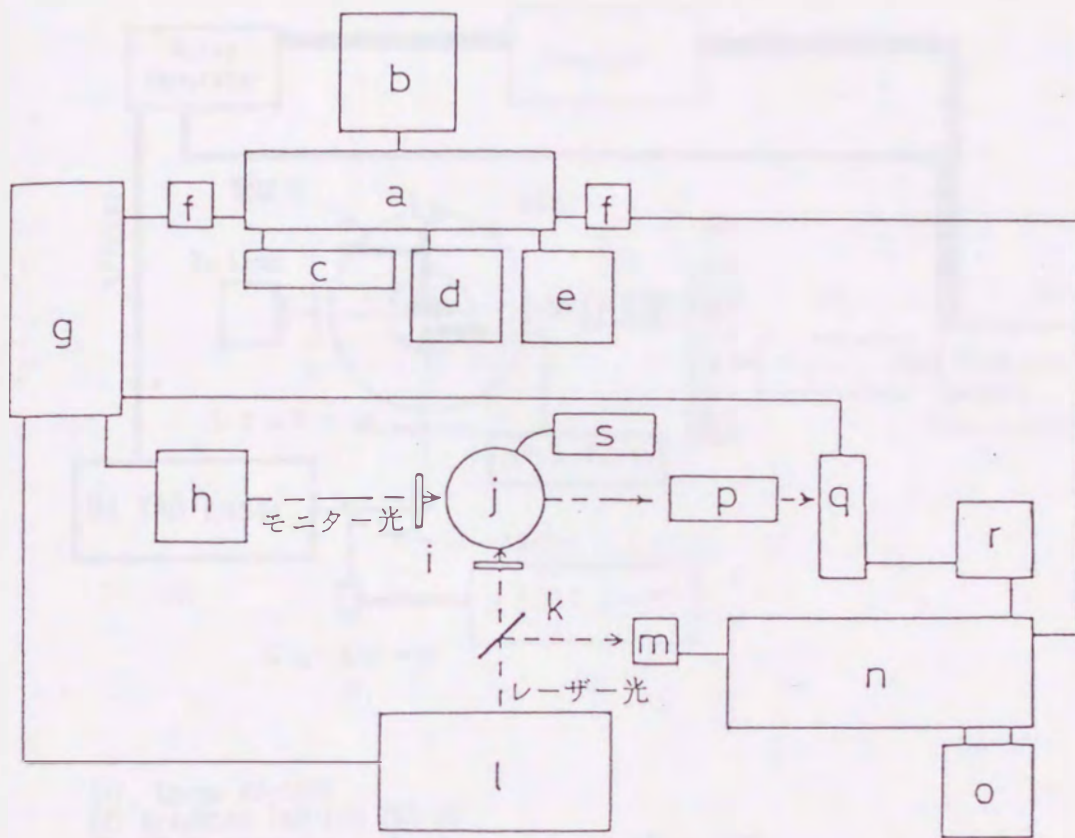
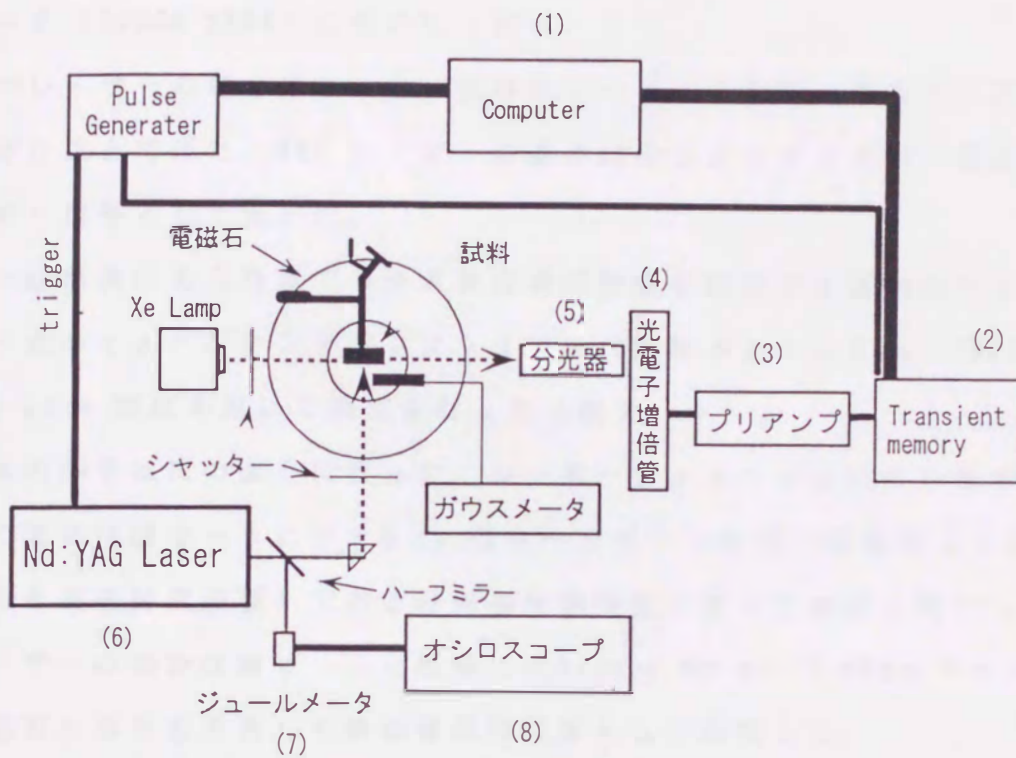


図 2 - 1 Xe-Fエキシマレーザーを用いたレーザーフォトリソ装置の概略図
 a) コンピューター (NEC PC9801)、b) カラーディスプレイ、c) キーボード、d) XYプロッタ、e) ラインプリンタ、f) 16ビットパラレル、g) パルスジェネレータ、h) モニター光用Xeランプ (サーマックス社製)、i) シャッター、j) 磁場印加装置 (詳細は図 2 - 5 参照)、k) 光散乱用石英板、l) Xe-Fエキシマレーザー (Lambda Physic EMG-100)、m) PINダイオード、n) トランジェントメモリー (NF WM-852)、o) オシロスコープ、p) 分光器 (Jobin-Yvon H-20UV)、q) 光電子倍增管、r) プリアンプ、s) ガウスメーター



- (1) Epson PC-286V
- (2) Graphtec TMR-100, TMR-80
- (3) NF Electronics Differential amplifier 5305
- (4) Hamamatsu Photonics R928
- (5) JobinYVON H-20UV
- (6) Quantel International YAG570
- (7) Gentec Inc Joulemeter ED-200
- (8) National Oscilloscope LP5530B

図 2 - 2 Nd-YAGレーザーを用いたレーザーフォトリシス装置の概略図
(固定波長の時間変化用：ウェーブメモリ使用時)

-50M Ω)で終端し、直接データを取り込み、GPIB端子にてデジタル化した信号をコンピュータ(EPSON 286V)に受けた(図2-3)。

エキシマレーザーの場合はトリガー信号はレーザー光の極一部をPINダイオードに受けることで得た。YAGレーザーの場合はQスイッチトリガー信号をそのままトリガー信号として用いた。

レーザー励起後のある時間での全波長の過渡吸収を測定する場合はXeランプのモニター光をイメージシンテンシファイアー(浜松ホトニックス:C2925)と自作のdelay-gate回路を用いて測定を行った(図2-4)。

磁場効果の測定は次のように行った。レーザーフォトリシス用セルをエキシマレーザーの場合は図2-5に示す8cmのホールピースを持つ電磁石(200W型電磁石:日本高密研究所製)である静磁場印加装置に置いて測定した¹³⁾。

YAGレーザーの場合は図2-5と同様に元Bruker WH-90 FT-NMRスペクトロメーターの電磁石の部分を改造して静磁場印加装置として利用した。

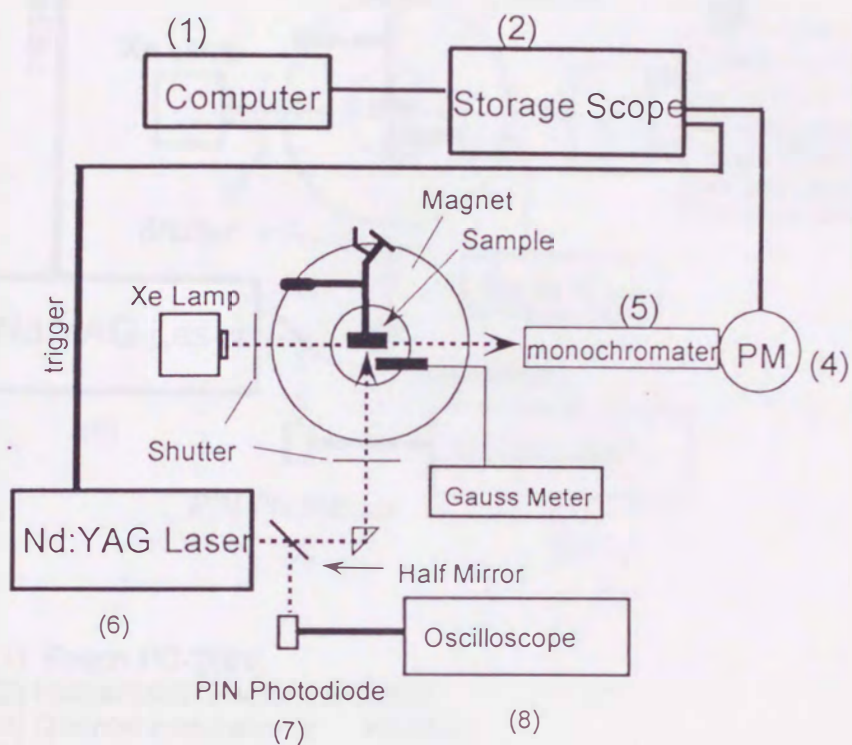
静磁場印加装置は図2-5の場合では0~1T、NMRの電磁石の場合0~1.4Tまで磁場を変化することができる。磁束密度(磁場強度)の測定は研究室に自作作成したホールセンサーを用いたガウスメーターにて測定した。

2-4-2 時間分解ESR測定装置¹⁴⁾

時間分解ESR測定装置はQuantel YG-571-10 Nd-YAGレーザーと日本電子(株)製JEOL Model JESRE3X X-band ESRスペクトルメーターを組み合わすことで構成されている(図2-6)。

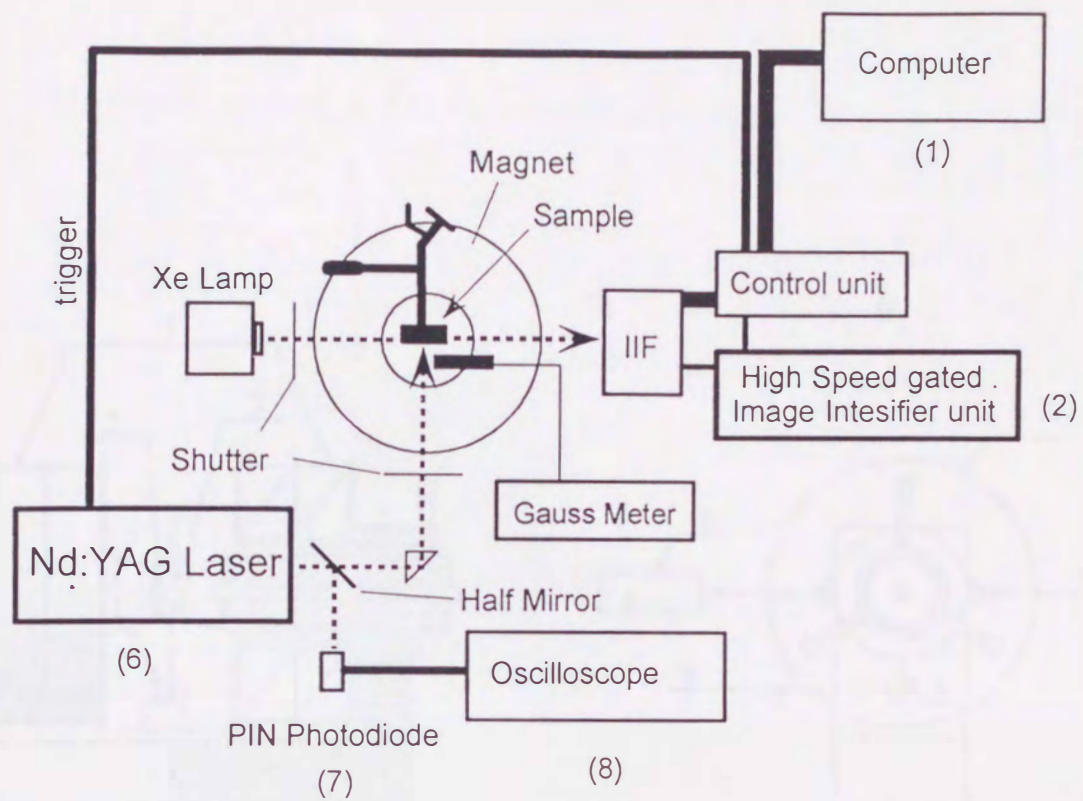
マイクロ波はガン発振器から発振され、キャビティー中のサンプルによって吸収または放出された強度変化したマイクロ波は検波器により検波され、検波された検波信号はプリアンプによって増幅される。この過渡シグナルを50 Ω 終端抵抗(岩通工業BB-50M1)で終端し、デジタルオシロスコープ(Nicolet 450 デジタルオシロスコープまたはTektronix 1140 デジタイジングオシロスコープ)にてデータを取り込み、GPIB端子にてデジタル化した信号をコンピュータ(NEC PC9801 DA)に受け、データの集積と解析と保存を行った。ESR用セルは5mm ϕ の

石英セルを用いた。



- (1) Epson PC-286V.
- (2) Nicolet 450
- (4) Hamamatsu Photonics R928
- (5) Jobin YBON H-20UV .
- (6) Quantel International YAG570.
- (7) Gentec Inc Joulemeter ED-200.
- (8) National Oscilloscope LP5530B

図 2 - 3 Nd - Y A G レーザーを用いたレーザーフォトリシス装置の概略図
(固定波長の時間変化用：デジタルオシロスコープ使用時)



- (1) Epson PC-286V.
- (2) Hamamatsu Photonics C2925 .
- (6) Quantel International YAG570.
- (7) Gentec Inc Joulemeter ED-200.
- (8) National Oscilloscope LP5530B

図 2 - 4 Nd - Y A G レーザーを用いたレーザーフォトリシス装置の概略図
 (過渡吸収スペクトル用)

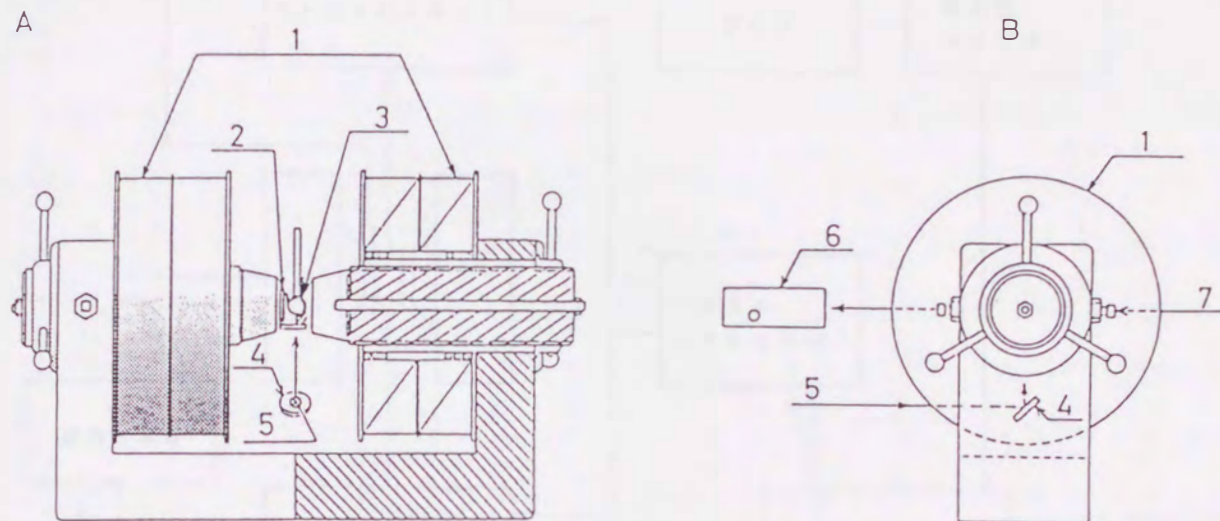


図 2 - 5 磁場印加装置、A : 正面図、B : 側面図

1) 電磁石 (200W)、2) ホールセンサー、3) レーザーセル、4) アルミ蒸着ミラー、5) レーザー光光路、6) 分光器、モニター光光路

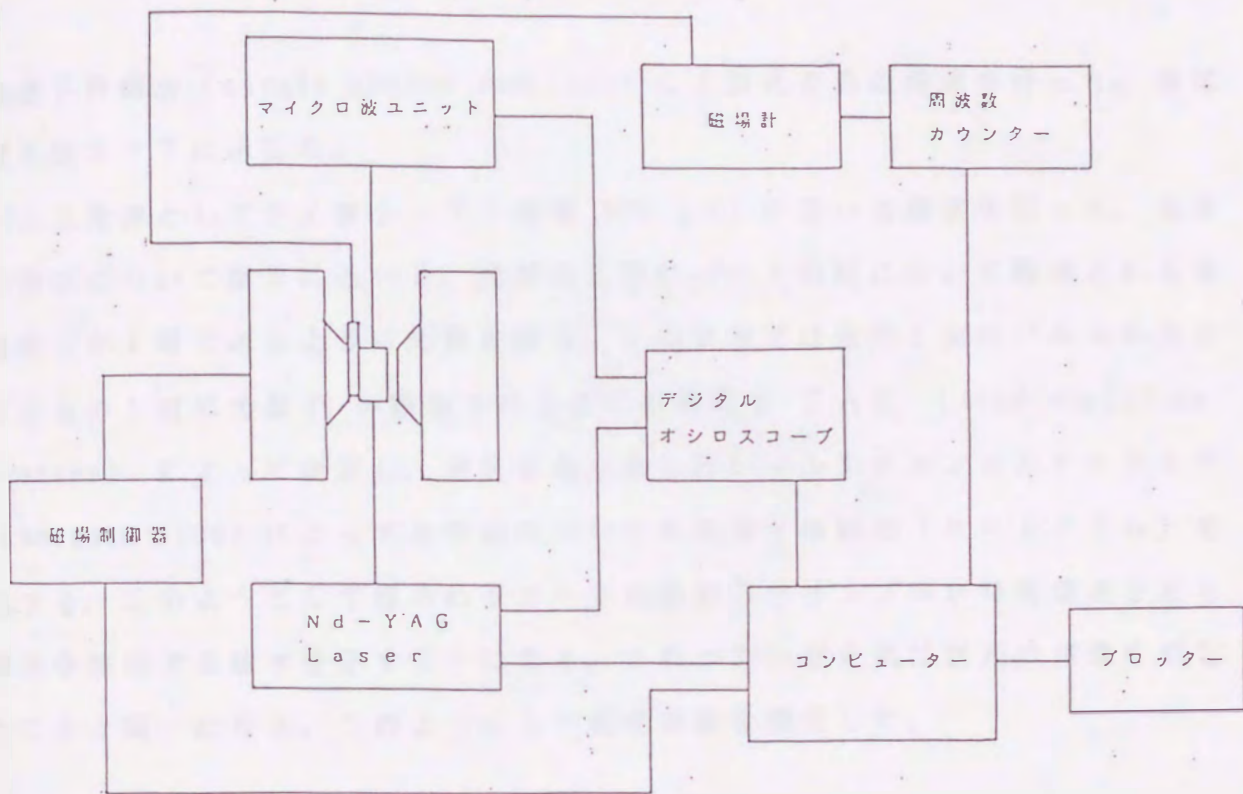


図 2 - 6 時間分解 ESR 測定装置のブロック図

2-4-3 蛍光寿命測定装置

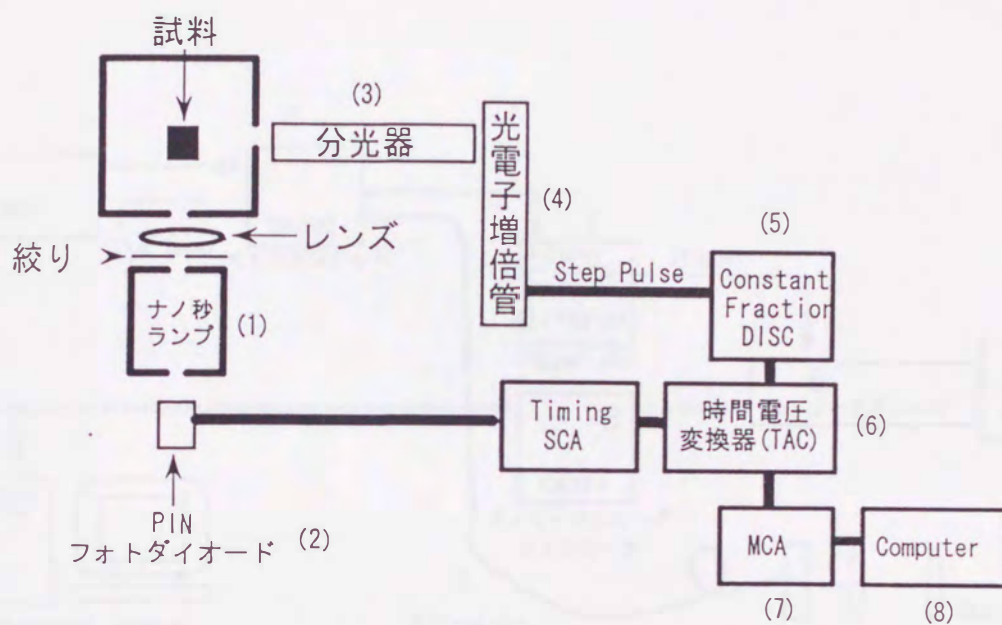
(1) ナノ秒蛍光寿命測定システム^{15), 16)}

光量子計測法 (single photon counting) にて蛍光寿命の測定を行った。測定装置を図 2-7 に示した。

パルス光源としてナノ秒ランプ (堀場 NFL-111) を用いて測定を行った。光量子計測法について簡単に述べる。光源の 1 回のパルス照射について観測される蛍光光量子が 1 個であるように光量を絞る。この状況では蛍光 1 回のパルスが発生してからの 1 回の光量子が観測されるまでの時間を T A C (time amplitude converter) によって測定し、測定を繰り返し行いマルチチャンネルアナライザー (Norland 5500) によって各時間についての光量子の総和 (ヒストグラム) を測定する。このようにして得られるカーブは照射したサンプルが時間経過とともに蛍光を放出する確率を示すことになる。これが言い替えれば蛍光の減衰を測定したことと同一になる。このようにして蛍光寿命を測定した。

(2) ピコ秒蛍光寿命測定システム^{16), 17)}

蛍光寿命は浜松ホトニクス (株) 製のピコ秒蛍光寿命測定システムを測定に用いた (図 2-8)。この装置はストリークスコープを用いた時間分解蛍光装置である。従って、2次元フォトンカウンティング法により 5 ps の時間分解能で、蛍光寿命の解析と時間分解蛍光スペクトル測定ができる。パルス光源はスイスの I. L. E. E. AG 社製 N₂ レーザー (337.1 nm: パルス幅 500 ps、~150 μJ) (1) を用いて測定を行った。レーザー光は光トリガーユニット (C4792) (2) によって光ファイバー (3) に導入される。光ファイバーから導入されたレーザー光によってサンプルを励起して、発生する蛍光はモノクロメーター (Acton Research Corporation 社製 SpectraPro-150) を通して分光されストリークスコープ (C4334) に導入される。ストリークスコープの掃引トリガーは光トリガーユニットからディレイユニット (C4792-01) (7) を経由して送られる。ストリーク像はコント



- (1) Horiba NFL-111
- (2) Hamamatsu Photonics S1722-02
- (3) Jobin YVON H-20UV
- (4) Hamamatsu Photonics R928
- (5) ORTEC 584
- (6) ORTEC 566
- (7) Norland 5500
- (8) Epson PC286VX

図 2 - 7 ナノ秒蛍光測定システムの概略図

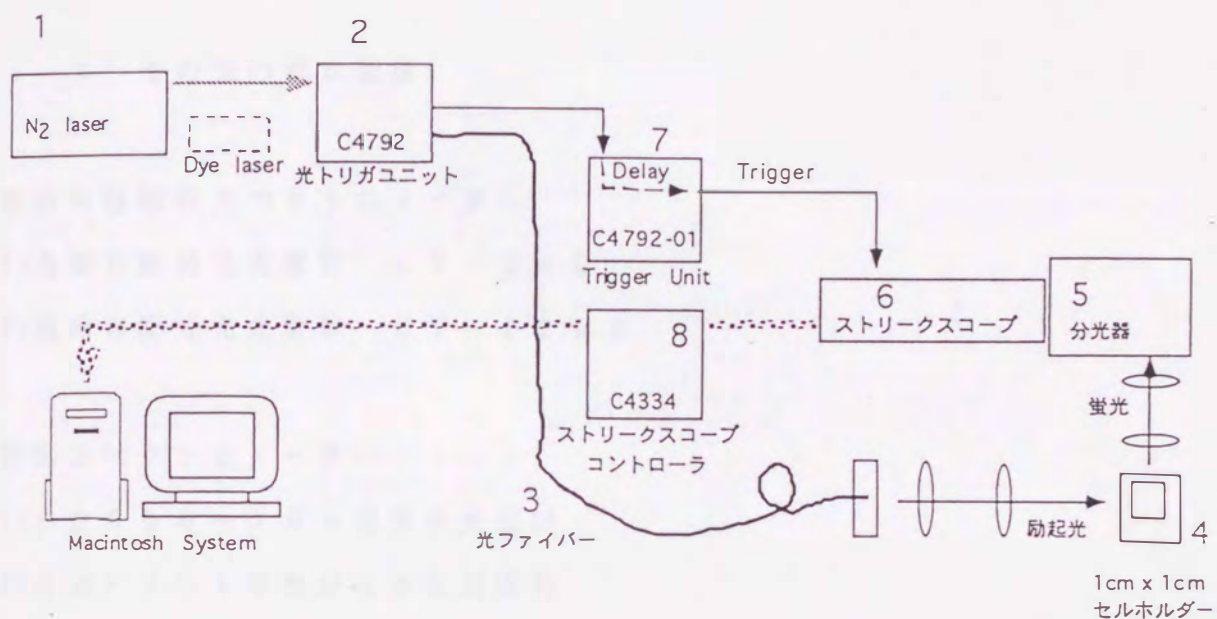


図 2 - 8 ピコ秒蛍光測定システムの概略図

1) 封入タイプの窒素レーザー (I. I. E. E AG社製)、2) 光トリガーユニット (浜松ホトニクス社製 C4792)、3) 光ファイバー、4) 1 cm x 1 cmセルホルダー、5) 分光器 (Acton Reserch Corporation社製 SpectraPro-150)、6) ストリークスコープ (浜松ホトニクス社製 C4334)、7) ディレイユニット (浜松ホトニクス社製 C4792-01)、8) ストリークスコープコントローラ (浜松ホトニクス社製 C4334)

ローラ (C4334) (8) を経由してコンピュータ (マッキントッシュ Quadra 840 AV) に送られる。データの集積及び解析とデータの保存をコンピュータによって行った。

2-4-4 その他の測定装置

a) 紫外可視吸収スペクトロメーター

- 1) 島津自記分光光度計 UV-240
- 2) 島津自記分光光度計 UV-2200

b) 蛍光スペクトロメーター

- 1) 日立 650-10s 型蛍光光度計
- 2) 日立 F3010 型分光蛍光光度計

c) NMR スペクトロメーター

- 1) 日立 A-600 NMR スペクトロメーター (60 MHz : CW)
- 2) Bruker WH-90 FT NMR スペクトロメーター (90 MHz : FT)
- 3) JEOL model JNM-GSX400 NMR スペクトロメーター (400 MHz : FT)

d) IR スペクトロメーター

日本分光 IR-E 型分光光度計

e) サイクリックボルタンメーター

- 1) 柳本 P-1000 型ボルタメトリックアナライザー
- 2) 株式会社扶桑製作所 HEC S-321B 型 (電位走査装置) と HEC S-311B50-1 型 (ポテンシオスタット) を組み合わせた CV 装置

f) 電導度

東亜電波工業デジタル電導度計CM-30ET

g) 円偏光二色性スペクトロメーター

1) 日本分光J-40S型自記円二色分散計

2) 日本分光J-600型円二色性分散計

3) 日本分光J-720型円二色性分散計

h) ESRスペクトロメーター

JEOL JES-FE3XG ESRスペクトロメーター

i) pHメーター

堀場pHメーターF8-E

第2章 参考文献

- 1) H. Normanot, T. Curigny, Bull. Soc. Chem. Fr., 1866 (1965).
Y. Kawanishi, N. Kitamura, S. Tazuke, J. Phys. Chem., 90, 2469 (1986).
- 2) 米村弘明、修士論文、九州大学工学研究科合成化学専攻 (1989).
- 3) H. Nishi, H. Kohno, T. Kano, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, (1981).
- 4) 藤井浩康、修士論文、九州大学工学研究科合成化学専攻 (1988).
- 5) 岩田広長、修士論文、九州大学工学研究科合成化学専攻 (1991).
- 6) 松島尚司、学士論文、九州大学工学部合成化学科 (1989).
- 7) 笠原基広、学士論文、九州大学工学部合成化学科 (1990).
- 8) 野尻 強、学士論文、九州大学工学部合成化学科 (1991).
- 9) 草野晋吾、学士論文、九州大学工学部応用物質化学科 (1994).
- 10) 中村成志、学士論文、九州大学工学部合成化学科 (1991).
- 11) 伊藤道也、中垣良一、第4版実験化学講座7 分光Ⅱ p 275
- 12) 竹山尚幹、博士論文、九州大学工学研究科合成化学専攻 (1986).
- 13) 林 久治、第4版実験化学講座7 分光Ⅱ p 461
- 14) 吉田 宏、廣田 襄、化学総説「新しい磁気共鳴と化学への応用」No. 49.
p 93 (1986).
- 15) 徳丸克己著 「有機光化学反応論」東京化学同人 p 57
- 16) 平山 鋭、原 清明訳「ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法」学会出版センタ
—
- 17) 吉原 經太郎、山崎 巖、住谷 實、小林 徹、第4版実験化学講座7 分
光Ⅱ p 364