

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：

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における光誘起電子移動反応

6-1 序

光合成の光反応中心での長距離光誘起電子移動反応は主に(1)天然タンパク質(ミオグロビン)などを化学修飾したタンパク質での光誘起電子移動^{1)~4)}、(2)ドナー分子(D)とアクセプター分子(A)を種々の結合でつないだD-A連結化合物の溶液^{5)~8)}における光誘起電子移動で活発に研究されている。

第1章で述べた様に、長距離電子移動反応は超交換機構によって初めて可能になる。“超交換機構”とはDとAの間にある中間媒体が“virtual orbital”を提供して電子がD-A間をトンネル移動することである(図6-1)^{5)~9)}。超交換機構は図6-2に示す剛直なD-A連結化合物を用いて研究されているがいまだ不明な点が多く存在する。

そこで本章では光反応中心の電子移動反応の新しいアプローチとしてThrough-Ringシクロデキストリン(CD)錯体を用いて、DとAを自己組織化した反応場において光誘起電子移動反応を検討することにした。

ここで、Through-Ring CD錯体を用いる事で、第3章に述べたようにD-A連結化合物の連結メチレン鎖にCDが錯化することでDとAの空間配置が制御できる。さらに、この錯体はNMRの時間域(>ms)で動的に安定である(交換速度が非常に遅い)ため、レーザーフォトリシス測定(<ms)また蛍光寿命測定(~数十ns)の測定時間域では錯体の構造を保ったままで取り扱う事ができる。

メチレン鎖が8~12の芳香族電子供与体(カルバゾール、フェノチアジン)-ピオローゲン連結化合物(PHnV, CzCnV;n=8,10,12)は α -CDが1個連結メチレン鎖に包接したThrough-Ring α -CD 1:1錯体を形成することを述べた。そこで、まずこの錯体系を用いて光誘起電子移動反応を及ぼすD-A間の距離の影響を検討した。

また、メチレン鎖16個のカルバゾール-ピオローゲン連結化合物(CzC16V)とビフェニル基をスペーサに持つカルバゾール-ピオローゲン連結化合物

(CzBPV) は 2 個の α -CD がスペーサ部分に包接した Through-Ring α -CD 1:2 錯体を形成することを 3-4 にて明らかにした。この両者を比較することで超分子構造である Through-Ring CD 錯体での光誘起電子移動反応における超交換機構について検討した。

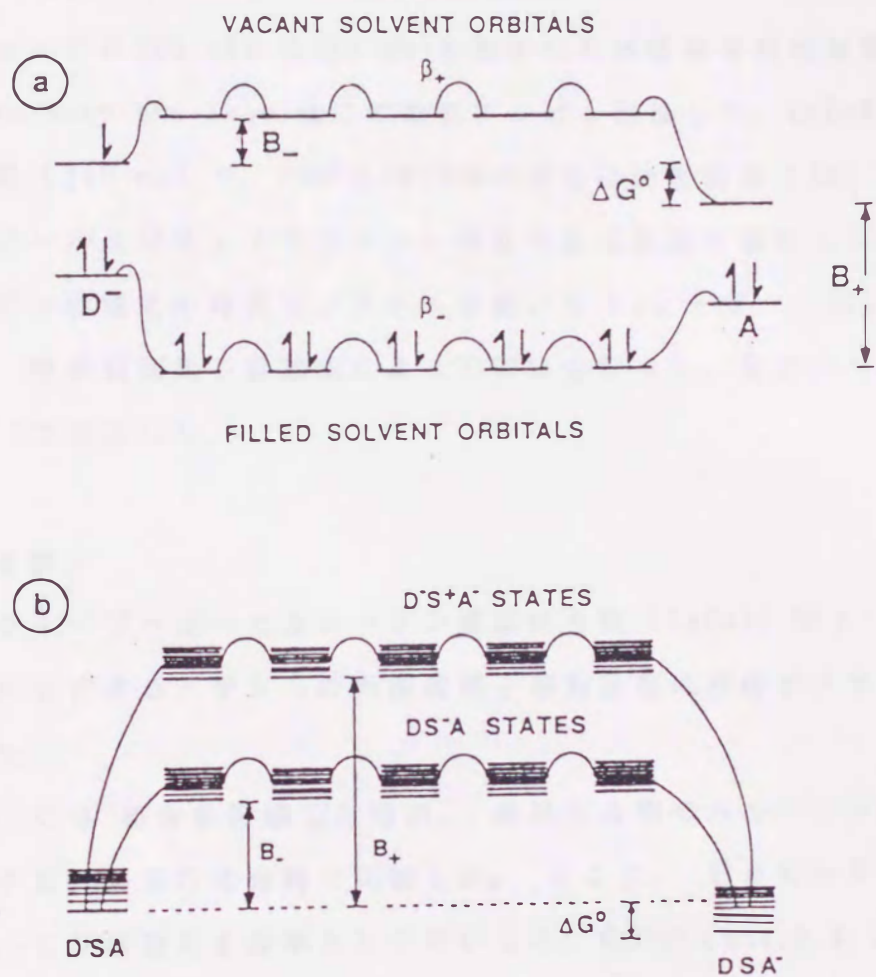


図 6-1 電子移動反応における超交換機構の概念図⁷⁾

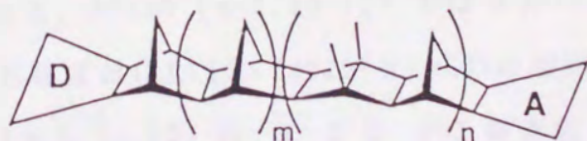


図 6-2 剛直な D-A 連結化合物の分子構造

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

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

(実験方法) CzCnV ($n=4, 6, 8, 10, 12$)、 CzC12AB 、 PHnV ($n=4, 6, 8, 10, 12$)、 PH12AB (0.1 mM) と $\alpha\text{-CD}$ (20 mM または 2 mM) を溶かした水溶液を脱気用蛍光石英セルに採り、freeze-pump and thaw 法にて脱気アルゴン置換した。 CzCnV と CzC12AB の場合は励起波長 (340 nm) で、 PHnV と PH12AB の場合は励起波長 (320 nm) で、ドナー (カルバゾール及びフェノチアジン) 部分の蛍光強度を測定した。また、蛍光寿命測定はピコ秒蛍光寿命測定システムを用いて N_2 レーザー (337.1 nm) にて光励起を行い、時間相関光子計数法によって測定を行った。蛍光スペクトル及び蛍光寿命は 25°C で測定した。

(結果及び考察)

始めに、カルバゾール-ビオローゲン連結化合物 (CzCnV) の $\alpha\text{-CD}$ 錯体系の励起一重項からビオローゲンへの光誘起電子移動反応に及ぼすメチレン鎖長の効果を検討した。

まず、 $\alpha\text{-CD}$ 錯体を形成した時の、連結化合物のカルバゾール部分の蛍光強度を各メチレン鎖長の化合物で比較した。ここで、ビオローゲン部位の無い CzC12AB の $\alpha\text{-CD}$ 添加系を基準として用いると、 CzCnV ($n=4, 6, 8, 10, 12$) だけではほとんど発光しなかった。これは、第3章で述べた様に、 CzCnV のみの状態では水溶液中で分子内 CT 錯体を形成するため、カルバゾール励起一重項状態が容易に失活するためと考えられる。

$\alpha\text{-CD}$ を添加すると、 CzCnV ($n=8, 10, 12$) ではカルバゾール部分蛍光は観測され、 CzCnV からの蛍光強度は $\text{CzC12V} > \text{CzC10V} > \text{CzC8V}$ の順序になった (図 6-3)。この条件では CzCnV ($n=8, 10, 12$) は $\alpha\text{-CD}$ が 1 個連結メチレン鎖に包接した Through-Ring CD 1:1 錯体を形成することを 3-3 で明らかにした。したがって、Through-Ring CD 錯体を形成すると、ビオローゲン分子によるカルバゾール励起一重項の消光過程が抑制されることが明らかになった。ビオローゲン分子

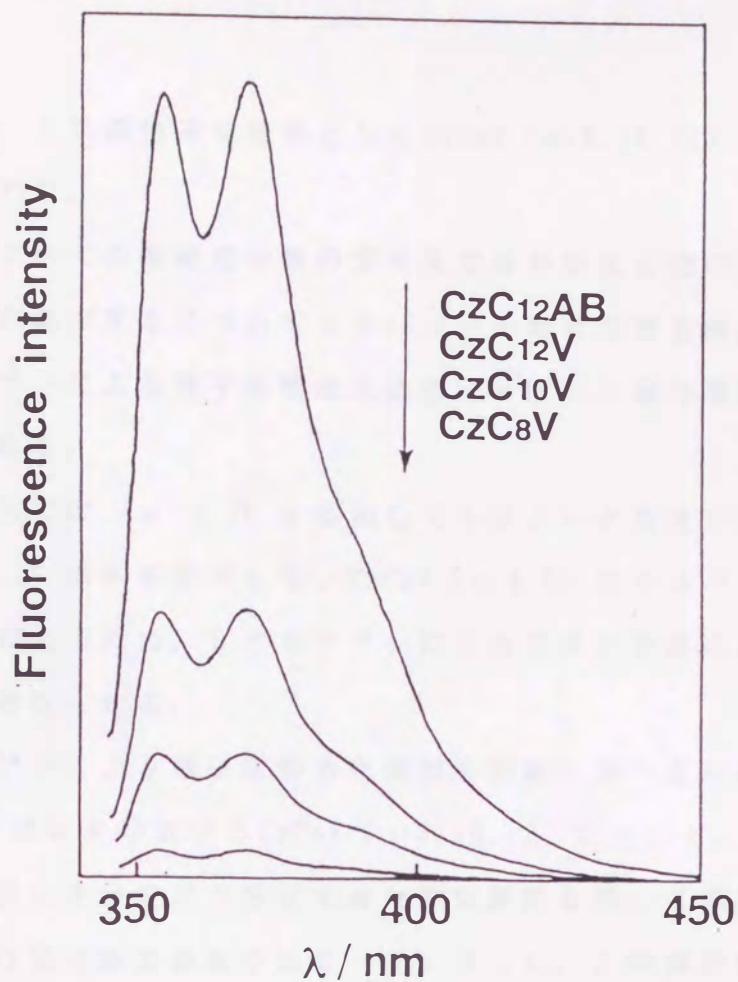


図 6 - 3 カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の Through-Ring α -CD 錯体形成時のカルバゾール部分の蛍光強度に及ぼすメチレン鎖長の効果
 $[CzC_nV (n=8, 10, 12)] = 0.1 \text{ mM}$ 、 $[\alpha\text{-CD}] = 20 \text{ mM}$ の水溶液
 参照： $[CzC_{12}AB] = 0.1 \text{ mM}$ 、 $[\alpha\text{-CD}] = 20 \text{ mM}$ の水溶液
 $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ 、 25°C 、スリット：励起光側 5 nm 、発光側 1.5 nm

表 6 - 1 カルバゾール-ビオローゲン連結化合物のカルバゾールの相対蛍光強度 ($\lambda = 370 \text{ nm}$)

	CzC_8V	$CzC_{10}V$	$CzC_{12}V$	$CzC_{12}AB$
I/I_0	0.03	0.16	0.30	1.00

の無いCzC12ABの α -CD錯体を基準としたCzCnV (n=8, 10, 12)の相対蛍光強度を表6-1にまとめた。

表6-1より、すべての連結化合物の蛍光強度は参照化合物の蛍光強度より小さく、メチレン鎖が減少するにつれてカルバゾール部位の蛍光強度は減少した。よって、ビオローゲンによる電子移動消光過程はメチレン鎖の増加と共に抑制されていると考えられる。

CzC6V、CzC4Vの系では、 α -CDを添加してもほとんど発光しなかった。これはThrough-Ring CD錯体を形成しないCzCnV (n=4, 6)はカルバゾールとビオローゲンの相互作用があるため、ビオローゲンによる失活が容易におこるためほとんど発光しないと考えられる。

次に、ビオローゲンによる電子移動消光過程を詳細に調べるために、Through-Ring α -CD 1:1錯体を形成するCzCnV (n=8, 10, 12)について、連結化合物のカルバゾール部分の蛍光寿命をピコ秒蛍光寿命測定装置を用いて測定した。代表して、CzC10Vの場合の蛍光減衰曲線を図6-4に示した。この減衰曲線は単一指数関数で解析できた。その他の α -CD錯体についても蛍光寿命の減衰曲線は単一指数関数で解析できた。結果を表6-2にまとめた。表6-2より、CzCnV (n=8, 10, 12)の蛍光寿命はメチレン鎖の減少に伴って減少した。相対蛍光強度(表6-1)と蛍光寿命の比 τ/τ_0 は良い対応を示し、先の蛍光強度の減少は静的消光が要因でなく、動的消光すなわち電子移動消光過程によるものであることがこれらの結果より明らかになった。また、CD錯体の蛍光寿命はメチレン鎖の減少と共に減少した(表6-2)。従って、メチレン鎖の減少と共に、ビオローゲンによるカルバゾール励起一重項の電子移動消光過程が増加していることが明らかになった。

フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物(PHnV; n=4, 6, 8, 10, 12)についても同様な測定を行った。カルバゾール-ビオローゲン連結化合物と同様にThrough-Ring CD錯体を形成する場合のみ蛍光強度が観測され、メチレン鎖の増加に伴って、ビオローゲンの無い参照化合物の蛍光強度に近づいた(図6-5)。ビオローゲンの無いPH12ABを基準とした時のPHnV (n=8, 10, 12)の相対蛍光強度を表6-3に示した。表6-3より、フェノチアジン部分の蛍光強度はメチレン鎖

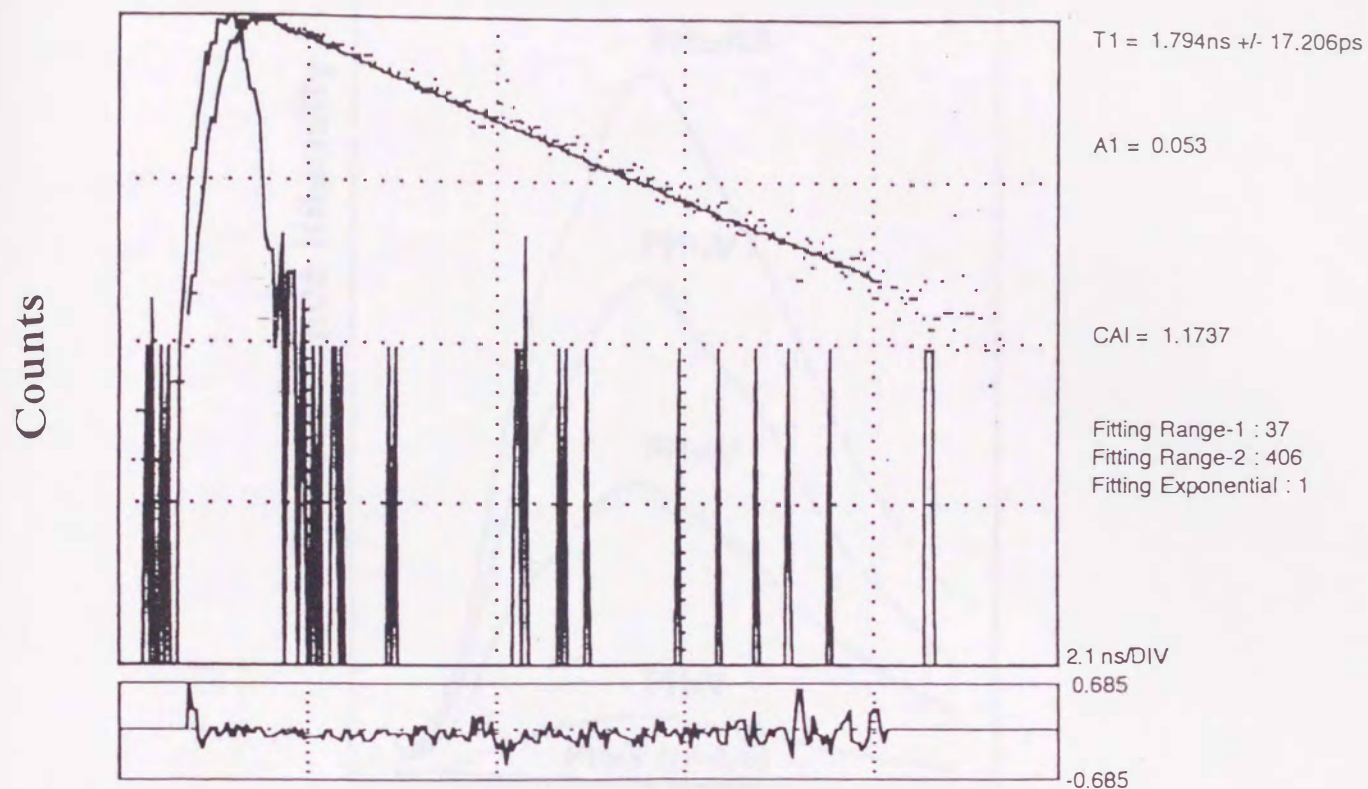


図 6 - 4 Through-Ring α -CD 錯体形成時における CzC10V のカルバゾール蛍光の減衰曲線

[CzC10V] = 0.1 mM、[α -CD] = 20 mM の水溶液

λ_{ex} = 337.1 nm、25°C、(360 ~ 380 nm)

表 6 - 2 カルバゾール-ビオローゲン連結化合物のカルバゾールの蛍光寿命 (τ ; ns) と相対蛍光寿命の比 ($\lambda = 370$ nm)

	CzC ₈ V	CzC ₁₀ V	CzC ₁₂ V	CzC ₁₂ AB
τ ; ns	0.5	1.8	3.8	12.1
τ / τ_0	0.04	0.15	0.31	1.00

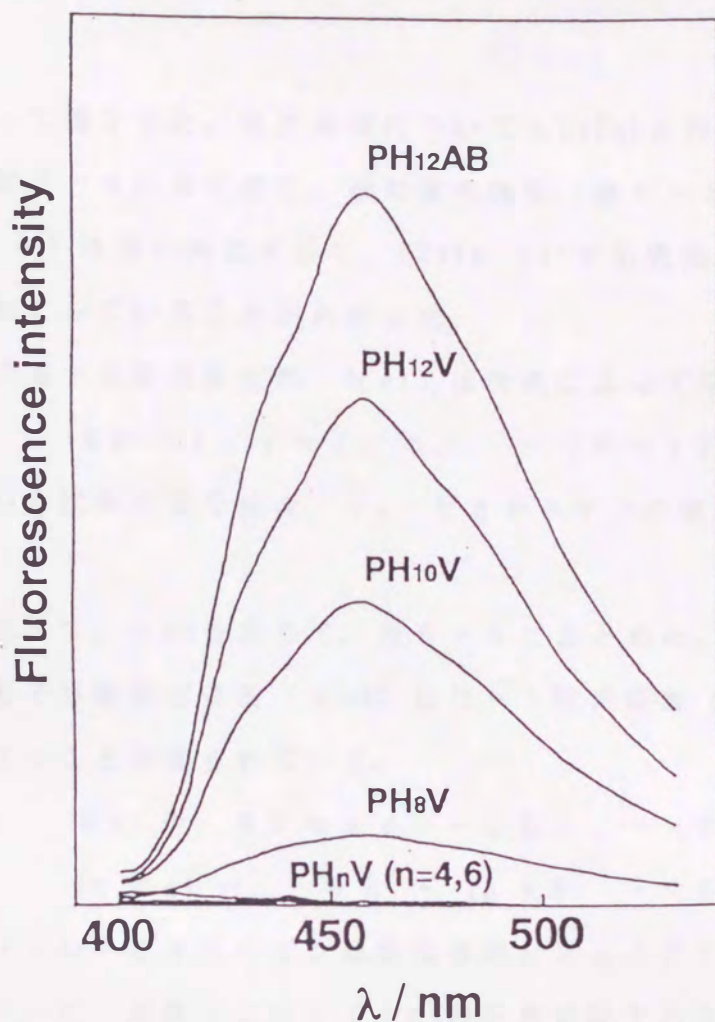


図 6 - 5 フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物のThrough-Ring α -CD 錯体形成時におけるフェノチアジン部分の蛍光強度に及ぼすメチレン鎖長の効果

[PH_nV (n=4, 6, 8, 10, 12)] = 0.1 mM、[α -CD] = 2 mM の水溶液

参照：[PH₁₂AB] = 0.1 mM、[α -CD] = 2 mM の水溶液

λ_{ex} = 320 nm、25°C、スリット：励起光側 10 nm、発光側 3 nm

表 6 - 3 フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物のフェノチアジンの相対蛍光強度 ($\lambda = 460$ nm)

	PH ₈ V	PH ₁₀ V	PH ₁₂ V	PH ₁₂ AB
I/I ₀	0.10	0.43	0.71	1.00

長の減少するに伴って減少した。蛍光寿命についてもCzCnVと同様に単一指数関数で解析でき結果を表6-4にまとめた。相対蛍光強度(表6-3)と蛍光寿命の比 τ/τ_0 (表6-4)は良い対応を示し、PHnVについても蛍光消光は電子移動消光過程が優先的におこっていることがわかった。

励起一重項からの電子移動速度定数(k_{et})は次式によって求められる。

$$k_{et} = 1/\tau - 1/\tau_0 \quad (6-1)$$

ここで、 τ : 測定した試料の蛍光寿命、 τ_0 : ビオローゲンの無い参照化合物の蛍光寿命である。

(6-1)式に従って、 k_{et} を求めて、表6-5にまとめた。

ここで、光誘起電子移動反応速度(k_{et})はD-A間の距離(R)に依存し、次式の関係が成り立つことが知られている。

$$k_{et} = k_0 \exp(-\alpha R) \quad (6-2)$$

$$\ln k_{et} = -\alpha R + \ln k_0 \quad (6-3)$$

従って、カルゾゾール-ビオローゲン連結化合物とフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物について、距離 R に対して k_{et} の自然対数である $\ln k_{et}$ をプロットすると図6-6が得られた。ここで、連結メチレン鎖のコンホメーションをall-transと仮定して各メチレン鎖の化合物について距離 R を求めた。

カルゾゾール-ビオローゲン連結化合物及びフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物について、良好な直線関係が得られた。したがって、Through-Ring CD錯体における光誘起電子移動速度はD-Aの距離(メチレン鎖長)の増加に伴って指数関数的に減少することがわかった。この傾きより、電子トンネリング定数($\alpha; \text{\AA}^{-1}$)を求め、表6-6にまとめた。 α 値はカルゾゾール-ビオローゲン連結化合物及びフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の場合にかかわらず、同程度になった。ドナーに関係なく α 値がほぼ等しいと言う事は、電子移動に伴う自由エネルギー変化(ΔG)に関係なく、 α 値は媒体のみに依存すると考えられる。

ここで、一般に今まで報告されている α 値は $\sim 1 \text{\AA}^{-1}$ である。この場合は $0.37 \sim 0.47 \text{\AA}^{-1}$ という α 値が得られた。 α 値が上記の値より小さいのは、 α -CDがメチレン鎖に包接することで光誘起電子移動反応を促進していると考えら

表6-4 フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物のフェノチアジンの蛍光寿命 (τ ; ns) と相対蛍光寿命の比 ($\lambda = 450$ nm)

	PH ₈ V	PH ₁₀ V	PH ₁₂ V	PH ₁₂ AB
τ ; ns	0.55	1.03	1.51	2.25
τ / τ_0	0.24	0.46	0.67	1.00

表6-5 D-A連結化合物の光誘起電子移動反応速度定数 (k_{et} ; s⁻¹)

n	8	10	12
CzC _n V	1.92×10^9	4.73×10^8	1.81×10^8
PH _n V	1.38×10^9	5.29×10^8	2.16×10^8

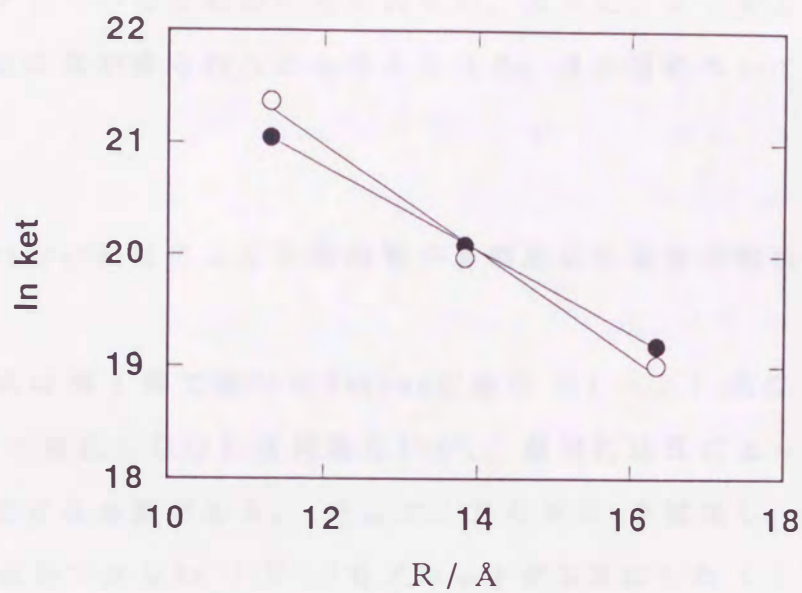


図 6 - 6 Through-Ring α -CD 錯体形成時での $\ln ket$ vs R (\AA) プロット

○ : カルバゾール-ビオローゲン連結化合物、● : フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物

表 6 - 6 D-A 連結化合物の電子トンネリング定数 ($\alpha; \text{\AA}^{-1}$)

	CzC_nV	PH_nV
$\alpha; \text{\AA}^{-1}$	0.47	0.37

れる。また、他の理由として、この系においてメチレン鎖が湾曲可能であり距離が見かけ上減少しているためのもかもしれない。さらに、FCWDが距離に依存するためこの様な結果が得られたとも考えられる。3つ目については次の節で詳しく述べる。

6-2-2 Marcus理論による光誘起電子移動反応の定量的解析^{11), 12)}

(6-3)式は第1章で述べたMarcus理論の(1-3)式のFCWDが距離(R)によって変化しなければ問題ないが、厳密にはRによって変化するのでFCWDを補正する必要がある。そこで、FCWDを補正し、距離Rに対して $|V|^2$ の自然対数である $\ln |V|^2$ をプロットする事にした(1-4)式参照)。

まず、各連結化合物の酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリーによって決定した。この酸化還元電位とドナーの蛍光スペクトルによって光誘起電子移動における自由エネルギー変化(ΔG)を求めた。

$$\Delta G = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E(S) \quad (6-4)$$

$E_{ox}(D)$: Dの酸化還元電位

$E_{red}(A)$: Aの酸化還元電位

$E(S)$: Dの励起一重項エネルギー

再配向エネルギー(λ)は溶媒(λ_s)と反応体(λ_v)の再配向エネルギーの和で表される。 λ_s は次の式で表される。

$$\lambda_s = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_D} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{opt}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (6-5)$$

ここで、 r_D 、 r_A 、 r はドナーの直径、アクセプターの直径、ドナーとアクセプターの中心間距離である。 ϵ_{opt} は光学的誘電率で屈折率の2乗に等しい。 ϵ は溶媒の比誘電率である。また、 λ_v は分子内部の結合距離変化に基づく再配向エネルギーである。

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¹³⁾

(実験方法)

作用極をGC(グラシーカーボン)電極(BAS社製: $\phi 1.6\text{mm}$) (フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の場合) または金電極(BAS社製: $\phi 1.6\text{mm}$) (カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の場合)、対極をPt板、参照極をAg/AgCl (saturated NaCl: 0.212 V vs. NHE) とした3極式セルを構成した。D-A連結化合物(0.5 mM) に α -CD(20 mM)を加え、一晩放置し完全に錯化させた。電解質としてKCl(0.1M)を加えて、約20分間窒素ガスを吹き込み脱気した後に、ポテンシオスタット(扶桑製作所(株)311B50-1型)と電位走査装置(扶桑製作所(株)HECS-321B型)を組み合わせたCV装置を用いてサイクリックボルタモグラムを室温で測定した。ビオローゲン2電子還元体ピークが現れる電位まで測定するとビオローゲンが電極に吸着するので、1電子還元体の電位までしか掃引しなかった。

(結果及び考察)

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とカルバゾール-ビオローゲン連結化合物)のThrough-Ring CD錯体における酸化還元電位を表6-7に示した。但し、水溶液中ではカルバゾール-ビオローゲン連結化合物の場合、Dであるカルバゾール部分の酸化電位は測定することはできなかった。

フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の場合ではビオローゲンの1電子還元電位がメチルビオローゲン(-0.46 volt vs NHE)¹⁴⁾に比較して、約0.2 volt 正側にシフトした。この結果はThrough-Ring CD錯体形成によるものと考えられる。また、アルキル鎖長が長くなるとフェノチアジンの酸化電位は負の電位側へシフトし、ビオローゲンの還元電位は正の電位側へシフトした。即ち、アルキル鎖長が長くなるほど疎水性が増し、溶媒和の効果が少なくなり、酸化もしくは還元され易くなったと考えられる。

表 6-7 D-A 連結化合物の Through-Ring CD 錯体での酸化還元電位 (V vs NHE)

(1) フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物

系	$\text{PH}^{+ \cdot / 0}$	$\text{V}^{2+ / + \cdot}$
PH₈V/α-CD	0.822	- 0.233
PH₁₀V/α-CD	0.772	- 0.208
PH₁₂V/α-CD	0.750	- 0.203
PH₁₂AB/α-CD	0.752	—

(2) カルバゾール-ビオローゲン連結化合物

系	$\text{V}^{2+ / + \cdot}$
CzC₈V/α-CD	- 0.346
CzC₁₀V/α-CD	- 0.316
CzC₁₂V/α-CD	- 0.318
CzC₁₂AB/α-CD	—

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

DとAの酸化還元電位が観測できたフェノチアジン-ビオローゲン化合物のThrough-Ring α -CD錯体についてMarcus理論による解析をおこなった。

連結化合物について、(6-4)と(6-5)式を用いて ΔG と λ を求め、第1章の(1-3)の式より実際の蛍光寿命より求めた k_{et} を代入して $V(R)^2$ を求めた(表6-8)。

さらに、距離 R に対して $V(R)^2$ の自然対数である $\ln V(R)^2$ をプロットした(図6-7)。このプロットは良好な直線関係を示した。この傾きより第1章の(1-4)式における電子トンネリング定数(α)を求めた。この方法で求めた α 値($\alpha = 0.39 \text{ \AA}^{-1}$)は6-2-1で求めた α 値($\alpha = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$) (表6-6)とほとんど変わらなかった。従って、 ΔG 及び λ の r の依存性のため α が小さくなったのではないことがわかった。

ここで、図6-2に示した化合物について本節と同様な検討が行われ、 $\alpha = 0.88 \text{ \AA}^{-1}$ という値が得られている⁵⁾。また、6-2-1で述べた $\ln k_{et}$ と R のプロットから求まる α 値は溶媒にかかわらずほぼ同じであり、電子移動は超交換機構におけるthrough-bond機構によって起こっていると結論されている。

超分子であるThrough-Ring CD錯体を用いた場合は $\alpha = 0.39 \text{ \AA}^{-1}$ という上記の値の2分の1という小さな値が得られた。錯体におけるメチレン鎖の自由度を考慮してもこれほど小さくなるとは考えにくいので、CDがスペーサ部分のメチレン鎖の“virtual orbital”に影響を与え電子移動を促進していると考えられる。

表6-8 フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の Through-Ring CD 錯体における光誘起電子移動反応に関するパラメータ

	PH ₈ V/ α -CD	PH ₁₀ V/ α -CD	PH ₁₂ V/ α -CD
$\Delta G^0/\text{eV}^a$	-1.67	-1.75	-1.77
$r_{\text{c-to-c}}/\text{\AA}^b$	16.0	18.4	20.8
λ_s/eV^c	2.14	2.21	2.26
λ/eV^d	2.59	2.66	2.71
τ/ns	0.55	1.03	1.51
$k \times 10^8/\text{s}^{-1}$	13.83	5.29	2.16
$V(R)^2 \times 10^{-6}/\text{eV}$	3.20	1.08	0.49
$\text{Ln } V(R)^2$	-12.64	-13.74	-14.60
$r_{\text{e-to-e}}/\text{\AA}^e$	11.32	13.83	16.35

a: (6-4) 式を用いて計算した。E (S) はフェノチアジンの蛍光のピーク波長 ($\lambda_{\text{max}}=455 \text{ nm}$) より 2.73 eV とした。

b: フェノチアジンとビオローゲン分子の edge-to-edge の距離 (all trans として)

c: (6-5) 式を用いて計算した。 r_D : フェノチアジン分子の直径 (6 \AA)、 r_A : ビオローゲン分子の直径 (6 \AA) を用いた。水の比誘電率 ($\epsilon_s=80.20$)、水の光学的誘電率 ($\epsilon_{\text{opt}}=1.3325$)、真空誘電率 ($\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$) である。

d: $\lambda = \lambda_s + \lambda_v$ 但し $\lambda_v=0.45 \text{ eV}^{15)}$ を用いた。

e: フェノチアジンとビオローゲン分子の center-to-center の距離 (all trans として)

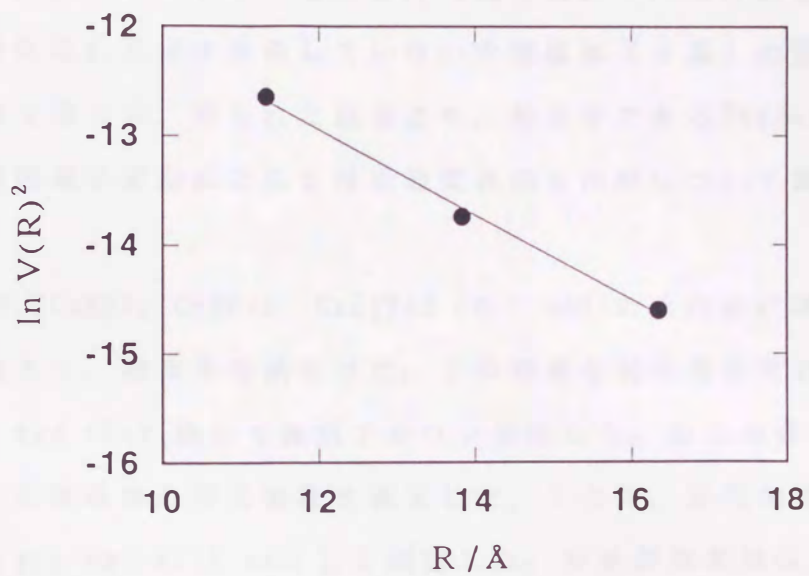


図 6 - 7 フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物を用いた Through-Ring α -CD 錯体形成時での $\ln V(R)^2$ vs $R(\text{\AA})$ プロット

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¹⁵⁾

6-2のドナーとアクセプターをメチレン鎖でつないだ連結化合物に加えて、スペーサ部分に π 部位(ビフェニル基)を持つ化合物について検討を行い、分子内光誘起電子移動反応に及ぼす共役していない中間媒体(π 系)の影響について検討したので本節で述べる。得られた結果より、超分子であるThrough-Ring CD錯体における光誘起電子移動反応における超交換相互作用について議論した。

(実験) CzC16V、CzBPV、CzBPAB、CzC12AB (0.1 mM) の水溶液に過剰の α -CD (20 mM) を添加させ、錯体を形成させた。この溶液を脱気用蛍光石英セルに採り、freeze-pump and thaw 法にて脱気アルゴン置換した。励起波長(340 nm)で4つのカルバゾール誘導体の蛍光強度を測定した。この時、励起側及び発光側のスリットはそれぞれ5 nmと0.15 nmにして測定した。蛍光寿命測定はピコ秒蛍光寿命測定システムを用いて N_2 レーザー(337.1 nm)にて励起を行い、時間相関光子計数法によって測定を行った。また、蛍光スペクトル及び蛍光寿命は25°Cで測定した。

(結果及び考察)

過剰の α -CD (20 mM) を添加させた条件下では、第3章の 1H -NMRスペクトルの検討(3-4)により、CzC16V及びCzBPVは共に交換速度の遅い安定な錯体を形成していることはすでに述べた。さらに、2個の α -CDがスペーサに錯化したThrough-Ring CD錯体(図3-41)を形成することについても明らかにした。よって、CzC16V及びCzBPVは共に α -CDの錯化によってD(カルバゾール)とA(ビオローゲン)の距離を長距離($\sim 20 \text{ \AA}$)に固定できることがわかった。また、CPKモデルの検討より、Through-Ring CD錯体において、カルバゾール(CA)とビオローゲン(V)の距離はメチレン鎖をall-transのコンホメーションにすると、CzC16VとCzBPVのCA-Vの距離は同じに固定されていると考えられる。

そこで、これらの錯体におけるカルバゾール励起一重項からビオローゲンへの

長距離光誘起電子移動反応を蛍光強度と蛍光寿命によって検討した。

まず、最初にCzC16Vのみではほとんど発光しなかった。(図6-8)。これはCzC16Vが分子内CT錯体を形成するため、カルバゾール励起一重項は容易に失活すると考えられる。ここで、過剰量の α -CD(200倍等量)を添加すると、蛍光強度が著しく増加した。この結果はThrough-Ring CD錯体を形成し、カルバゾールとピオローゲンの相互作用が抑制されたため、励起一重項の失活が抑制されたためと考えられる。以上の事は3-4-1-2で述べた様にCzC16Vはフリー種では分子内CT吸収帯が観測されるが、過剰量の α -CDを加えると、この吸収帯が完全に消失することと良く一致した。

この α -CD錯体の蛍光強度はピオローゲンの無い参照化合物(CzC12AB)の α -CD錯体の蛍光強度と同じになった(図6-9)。よって、CzC16Vの錯体ではThrough-Ring α -CD 1:2錯体の超分子構造を形成するため、励起一重項からの電子移動は距離が遠すぎて起こっていないことがわかった。

次に、CzBPVについても同様の検討を行った(図6-10)。CzBPV単独ではほとんど発光しなかった。CzC16Vと同様に分子内CT錯体を形成するため、カルバゾール励起一重項は容易に失活すると考えられる。過剰量の α -CD(200倍等量)を添加すると、蛍光強度が著しく増加した。しかしながら、CzC16Vと異なり、完全にThrough-Ring α -CD 1:2錯体を形成させても、参照化合物(CzC12ABまたはCzBPAB)の α -CD錯体の蛍光強度まで増加しなかった。これは、CzBPVでは超分子構造(図3-4)を形成しても、ピオローゲンによる電子移動消光が起きているを示している。

さらに、詳細な検討をするために α -CD錯体の蛍光寿命をピコ秒蛍光寿命装置にて測定し、表6-9にまとめた。すべてのサンプルについて蛍光寿命は単一指関数で解析できた(図6-11)。この蛍光寿命の結果は先の蛍光強度の結果と良く一致した。すなわち、CzC16Vの蛍光寿命(12.1 ns)はCzC12ABまたはCzBPABの蛍光寿命(12.1 ns)と変わらなかった。これに対して、CzBPVの蛍光寿命(10.2 ns)は明らかにCzC12ABまたはCzBPABの蛍光寿命より約2 ns短くなった。ここで、CzC12ABとCzBPABの蛍光寿命は同じなので、Through-Ring α -CD錯体ではビフェニル基はカルバゾール部分の蛍光寿命には影響を及ぼさないことがわか

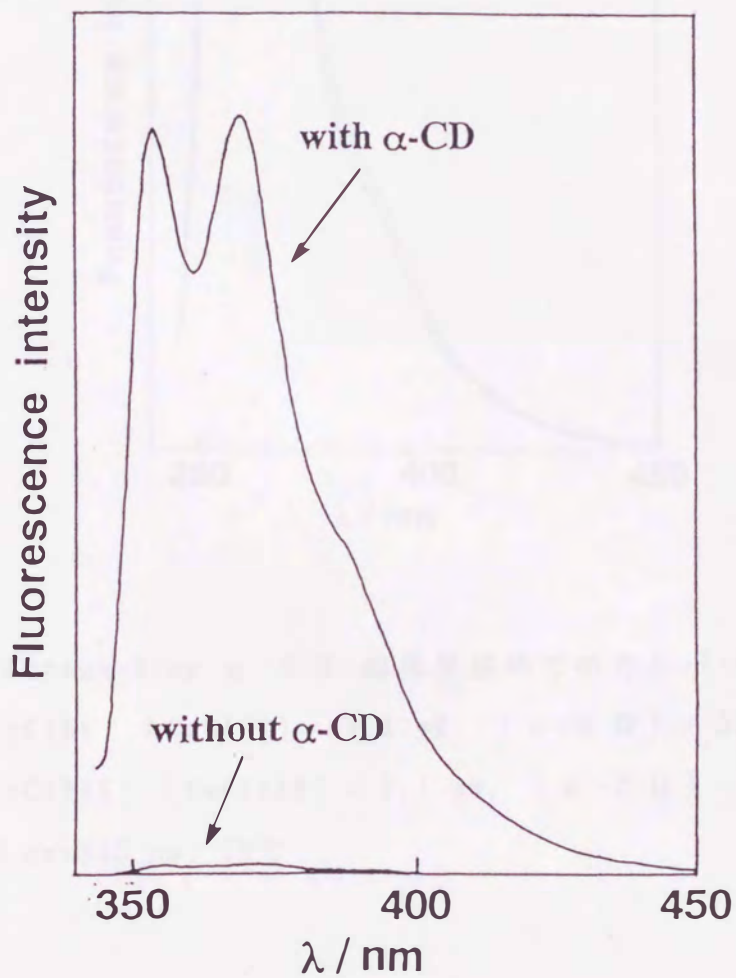
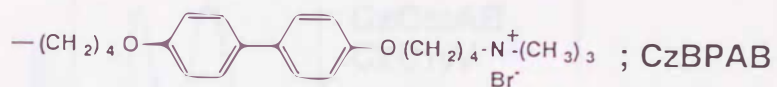
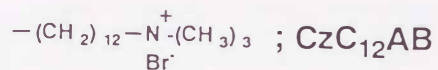
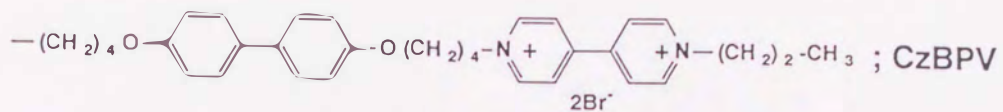
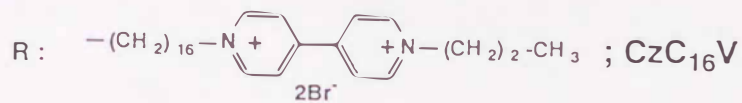
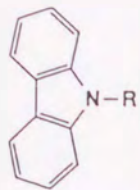


図 6 - 8 CzC16Vのカルバゾール部分の蛍光強度に及ぼす α -CD添加効果

$[\text{CzC}_{16}\text{V}] = 0.1 \text{ mM}$ の水溶液

無添加系と $[\alpha\text{-CD}] = 20 \text{ mM}$

$\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ 、 25°C

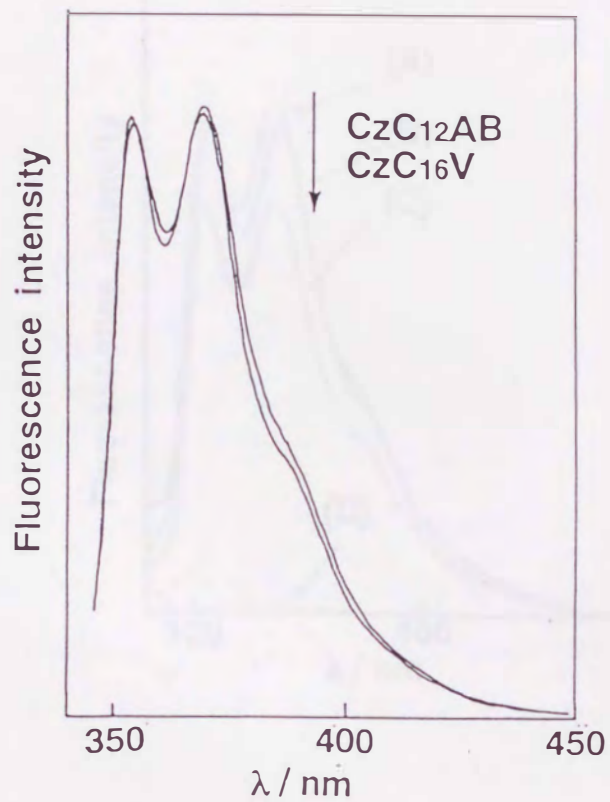


図 6 - 9 Through-Ring α -CD 錯体形成時でのカルバゾール部分の蛍光強度
 CzC16V : [CzC16V] = 0.1 mM、[α -CD] = 20 mMの水溶液
 CzC12AB : [CzC12AB] = 0.1 mM、[α -CD] = 20 mMの水溶液
 λ_{ex} =340 nm、25°C

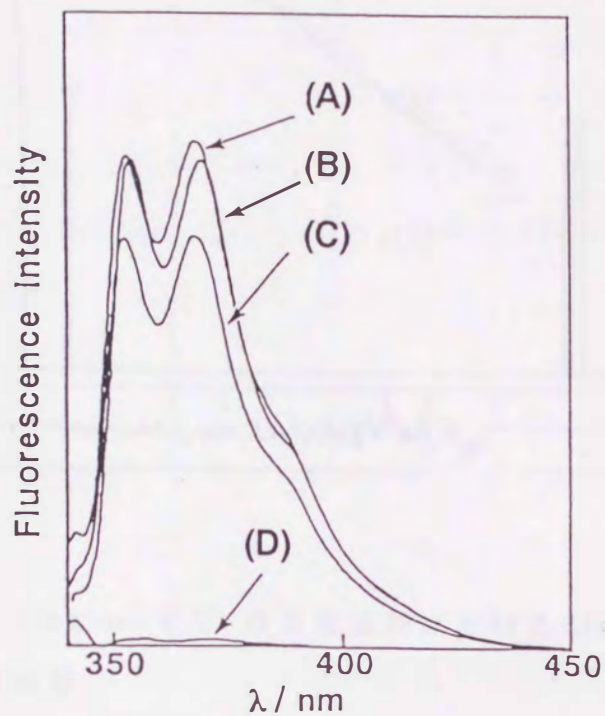


図 6 - 1 0 Through-Ring α -CD 錯体形成時でのカルバゾール部分の蛍光強度

(A) : $[CzC16V] = 0.1 \text{ mM}$ 、 $[\alpha\text{-CD}] = 20 \text{ mM}$ の水溶液

(B) : $[CzBPV] = 0.1 \text{ mM}$ 、 $[\alpha\text{-CD}] = 20 \text{ mM}$ の水溶液

(C) : $[CzBPV] = 0.1 \text{ mM}$ 、 $[\alpha\text{-CD}] = 20 \text{ mM}$ の水溶液

参照として (D) : $[CzBPV] = 0.1 \text{ mM}$ の水溶液

$\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ 、 25°C

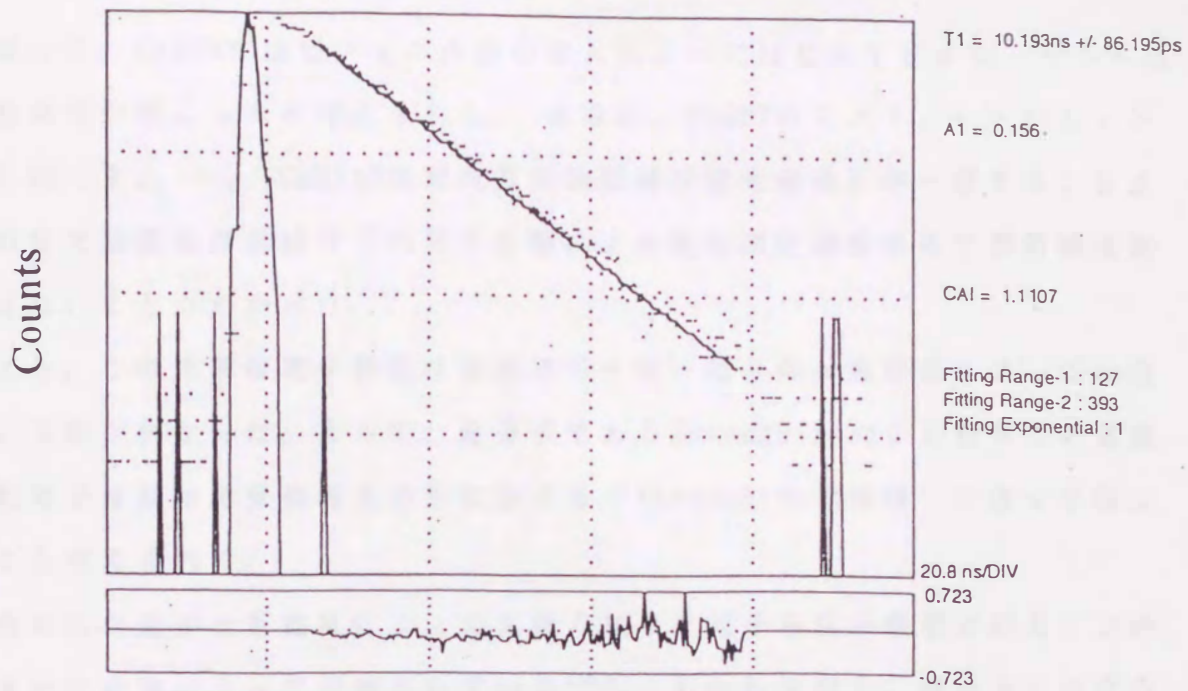


図 6 - 1 1 Through-Ring α -C D 錯体形成時における CzBPV のカルバゾール蛍光の減衰曲線

[CzBPV] = 0.1 mM、 [α -C D] = 20 mM の水溶液

λ_{ex} = 337.1 nm、 25°C、 (360 ~ 380 nm)

表 6 - 9 カルバゾール-ビオローゲン連結化合物のカルバゾールの蛍光寿命 (τ ; ns)

	CzC ₁₆ V	CzBPV	CzC ₁₂ AB	CzBPAB
τ ; ns	12.1	10.2	12.1	12.1

った。従って、CzBPVではビフェニル基の導入によってはじめてビオローゲンへの電子移動消光が起こったと考えられる。さらに、CzBPVの $I/I_0 = 0.81$ と $\tau/\tau_0 = 0.80$ (I_0 、 τ_0 : CzBPABの相対蛍光強度及び蛍光寿命) が一致することより、先の蛍光強度の消光は分子内電子移動による動的消光過程のみで静的消光過程を含まないことがわかった。

以上より、この光誘起電子移動は連結スペーサー部分の 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 C D 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” によって起きていると考えられる。

超交換相互作用が π 系部位によって大きくなり、電子移動が促進されることが種々の連結化合物によって示唆されている¹⁶⁾。しかしながら、超分子における電子移動で検討したのは今回の結果がはじめてである。従って、この研究がより光合成における光反応中心の光誘起電子移動に近いのではないかと考えられる。

ここで、この系の電子移動は光合成における光反応中心の電子移動と同様に ΔG と λ がほぼ等しい領域での反応である (図 1-6 参照)。このため電子移動が長距離 ($\sim 20 \text{ \AA}$) まで行えたのかも知れない。

また、中間媒体であるビフェニル基は α -C D に包接され、溶液が極性溶媒である水にかかわらず、非極性領域に存在することになる。一方、電子の授受が実際に行われるカルバゾールとビオローゲンの周りは水に囲まれた極性領域にある。この様に、超分子を用いることで、天然のタンパク質にあるような異なる極性領域部分を構成できる。この事を電子移動に関して考えると、カルバゾールとビオローゲンにおける再配向パラメータ (λ) は大きく、ビフェニル基における λ は小さくなることになる。この事もこの系において長距離光誘起電子移動が起こる原因の1つになっている可能性がある。

本章では第3章で見いだしたThrough-Ring CD 錯体を反応場を用いて、蛍光強度及び蛍光寿命の測定を行い、励起1重項からの光誘起電子移動反応を検討した。

まず、メチレン鎖長の異なるD-A連結化合物について、Through-Ring 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検討した。DとAをCDによって固定化しているため、D-A間距離の影響を議論することができた。

フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物を用いた場合、連結化合物のCD錯体の蛍光強度はビオローゲンのない参照化合物のCD錯体の蛍光強度より小さくなり、ビオローゲンによる蛍光消光が起きていることが示された。連結化合物の蛍光強度はメチレン鎖長の増加に伴って増加した。従って、蛍光消光過程はメチレン鎖長の増加に伴って減少していることがわかった。この光誘起電子移動反応を蛍光寿命によって詳細に調べた。これらの α -CD錯体の蛍光減衰は単一指数関数で解析でき、消光過程は1成分で起きていることがわかった。 α -CD錯体の蛍光寿命はメチレン鎖長の増加に伴って減少した。参照化合物の蛍光寿命に対するCD錯体の蛍光寿命の比は先の蛍光強度の相対蛍光強度の比と良く一致した。よって、蛍光消光は静的消光は存在しないで、動的消光のみ起きていることがわかった。これらの蛍光寿命より求めた電子移動速度定数(k_{et})はD-A間距離の増加に伴って指数関数的に減少した。これより求めた電子トンネリング定数(α)は 0.37 \AA^{-1} という値が得られた。この α 値は通常報告されている値($\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$)より小さくメチレン鎖に包接したCDが電子移動を促進している可能性が示された。

カルバゾール-ビオローゲン連結化合物についても同様な蛍光挙動が観測された。カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の α 値はフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の場合と同じくらいの 0.47 \AA^{-1} という値が得られた。従って、ここで得られた α 値はThrough-Ring CD錯体での一般的数値と考えられる。

さらに、Marcus理論に乗っ取ってフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の

電子移動速度定数 (k_{et}) を定量的に数値化して、電子カップリングパラメータ ($|V|$) の 2 乗の自然対数値を D-A 間距離に対してプロットすると良好な直線関係が得られた。これより求めた電子トンネリング定数 (α) は 0.39 \AA^{-1} という値が得られた。先ほどの α 値と変わらず、FCWD の距離依存性によって先の値が得られたのではない事がわかった。さらに、超分子構造での CD が電子移動を促進している可能性が示された。

さらに、カルバゾール-ビオローゲン連結化合物において、2 個の α -CD が連結メチレン鎖に錯化した Through-Ring CD 1:2 錯体を用いることで、D と A を長距離 ($\sim 20 \text{ \AA}$) に固定した超分子構造を構成した。この超分子構造を用いて長距離光誘起電子移動反応における超交換相互作用を検討した。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-ビオローゲン連結化合物を測定に用いた。蛍光寿命の測定を行うと、メチレン鎖のみ連結化合物の蛍光寿命はビオローゲンのない参照化合物の蛍光寿命と一致した。従って、この場合においては長距離光誘起電子移動が起こっていないことがわかった。ビフェニル基を持つ連結化合物の蛍光寿命は明らかに参照化合物より減少した。従って、この場合では長距離光誘起電子移動がおこっていることがわかった。以上より、CD 錯体で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 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。

ここで、近年紅色光合成細菌 (*Rhodospirillum rubrum* R26) の光反応中心での初期の電子移動がサブピコ秒の過渡吸収測定によって検討されている¹⁹⁾。この中で、初期の電子移動において 283K では two-step sequential 機構が支配的に働き、これに対して、22K では two-step sequential 機構と one-step super-exchange 機構がほぼ等しく働いている事が報告されている。今後、この結果と本章の結果を比較することが重要と考えられる。

第 6 章 参考文献

- 1) G. McLendon, *Acc. Chem. Res.*, 21, 160 (1988).
- 2) S. L. Mayo, W. R. Ellis, R. J. Crutchley, H. B. Gray, *Science*, 233, 948 (1986).
- 3) 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).
- 4) D. R. Casimiro, J. H. Richards, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Phys. Chem.*, 97, 13073, (1993).
- 5) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, 27, 18 (1994).
- 6) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science*, 240, 440 (1988).
- 7) J. R. Miller, *Nouv. J. Chim.*, 11, 83 (1987).
- 8) B. Paulson, K. Pramod, P. Eaton, G. Closs, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 97, 13042 (1993).
- 9) H.M. McConnel, *J. Chem. Phys.*, 35, 508 (1961).
- 10) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.*, 86, 401 (1986).
- 11) 後藤秋絵、学士論文、九州大学工学部応用物質化学科 (1995).
- 12) 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).
R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 811, 265 (1985).
- 13) 窪川 裕、本多健一、齊藤泰和 編著、光触媒、朝倉書店。
- 14) T. Matsue, T. Kato, U. Akiba, T. Osa, *Chem. Lett.*, (1985) 1825.
- 15) J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3047 (1984).
- 16) 草野晋吾、学士論文、九州大学工学部応用物質化学科 (1994).
- 17) H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8286 (1985).
H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.*, 138.

237 (1987).

H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh, Chem. Phys. Lett., 134, 273 (1987).

H. Heitele, P. Finckh, S. Weeren, F. Poellinger, M.E. Michel-Beyerle, J. Phys. Chem., 93, 5173 (1989).

P. Finckh, H. Heitele, M. Volk, M. E. Michel-Beyerle, J. Phys. Chem., 92, 6584 (1988).

P. Finckh, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, Chem. Phys., 138, 1, (1989).

18) M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, D. G. Johnson, W. A. Svec, D. W. Minsek, Tetrahedron, 45, 4785 (1989).

19) C-K. Chan, T. J. DiMugno, L.X.-Q. Chen, J.R. Norris, G.R. Fleming, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 88, 11202 (1991).

第7章 結言

本研究では電子供与体(D) - 受容体(A)系のシクロデキストリン(CD)錯化を用いた超分子構造の構成と磁場による光誘起電子移動反応の制御、および、超分子を用いた光反応中心の構築の一環として光誘起電子移動反応における超交換相互作用の研究を行った。

本論文は、7章から構成されている。本章を除く各章の内容について以下に総括する。

第1章は緒言であり、超分子構造と光合成の関係について述べ、人工光合成型光エネルギー変換を構築する上での超分子構造の重要性について説明した。光誘起電子移動に関する理論について説明し、現状における光誘起電子移動反応での未解決の問題点について説明した。また、従来までのDとAの固定化方法と問題点について述べ、本研究で用いたD-A系の固定化方法の特色について説明した。これらの背景を踏まえ、本論文ではまず最初にD-A連結化合物をCDによって自己組織化させた超分子構造の構成を目指すことにした。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電子スピン、磁場、D-A間距離、ミクロ環境の影響をレーザー分光的手法によって検討することで、超分子構造による光誘起電子移動反応の制御を図る事を本研究の目的に据えた。この研究が人工光合成における光反応中心の構成につながる事についても述べた。そして、最後に本研究の構成について述べた。

第2章では、まず、本研究で用いたD-A連結化合物の合成方法について述べた。次に、本研究で用いた化合物について説明を行った。最後に、本研究で用いた測定装置と測定方法について述べた。

第3章ではD-A連結化合物とCDの間の包接錯体の錯化挙動と動的挙動について述べた。D-A連結化合物としてフェノチアジン-ピオローゲン連結化合物またはカルバゾール-ピオローゲン連結化合物を用いて、空洞の大きさの異なる3種類のCD(α -CD、 β -CD、 γ -CD)との錯体を主に $^1\text{H-NMR}$ 測定によって調べた。その結果、メチレン鎖の長い(メチレン鎖長8以上)化合物と α -または β -CDを組み合わせた場合で、室温においてフリー種と錯体種のシ

グナルがNMR測定において別々に観測された。従って、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事が明らかになった。 γ -CDの錯体またはメチレン鎖の短い(メチレン鎖長4または6)化合物の錯体では交換速度の速い通常のCD錯体が観測された。NOEなどの分光的手法によって、上記の安定な錯体の構造を検討すると、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。また、D-A連結化合物は水溶液中ではD部分とA部分が重なったface-to-faceのコンホメーションをとっているが、Through-Ring CD錯体の形成によって、延びたコンホメーションになることがDとAの分子内電荷移動吸収帯に及ぼすCDの添加効果およびCD添加による芳香族部分の $^1\text{H-NMR}$ の誘起シフトによってわかった。錯化反応の熱力学パラメータの検討によって、連結化合物の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。

さらに、D-A連結化合物のThrough-Ring α -CD錯体において、 α -CDはメチレン鎖に α -CDの小さな空洞(1級水酸基側)からのみ錯化するという選択的認識が起こっていることがわかった。

メチレン鎖長を16個に延ばした連結化合物では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錯体において、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挙動がこの錯体において初めて見いだされた。また、ビフェニル基をスペーサに持つカルバゾール-ビオローゲン連結化合物についても上記と同様なThrough-Ring α -CD 1:2錯体を形成することが明らかになった。

さらに、CD錯体の構造を円偏光二色性スペクトル測定によって検討した。まず最初に $^1\text{H-NMR}$ 測定によって示唆されたフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物における β -CDのフェノチアジン部分への包接がICDによって確認できた。2番目に、カルバゾール-ビオローゲン連結化合物(メチレン鎖長が12の化合物)の γ -CD錯体系のICDを測定すると、CT吸収帯にICDが観測され

た。この結果より、カルバゾール部分とビオローゲン部分が γ -CDの同じ空洞に取り込まれる特異的包接挙動が明らかになった。3番目に、NMR測定によって明らかになったThrough-Ring CD錯体の構造がICDによっても示唆された。

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た。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、レーザーフォトリシス測定によって光誘起電子移動反応を検討した。

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(kd)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($H > 0.3 T$)のkdはメチレン鎖に関係なく同じ値が得られた。この結果より、高磁場でのラジカル対の減衰はスピン緩和が支配的であると考えられた。すなわち、磁場効果の機構はスピン緩和機構であることがわかった。

また、ゼロ磁場でのkd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。この興味深い結果は、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た。

AOT逆ミセルにフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物を担持した場合についても同様な結果が観測された。よって、AOT逆ミセルを用いてもThrough-Ring CD錯体と同様にDとAの相対配置に関する空間制御が可能であることが示された。

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の化合物のThrough-Ring α -CD 1:2錯体を用いることで、DとAを長距離(~20 Å)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。この結果よって、長距離でのラジカル間のスピン交換相互作用の存在がThrough-Ring α -CD 1:2錯体を用いることで初めて確かめられた。

以上のように、D-A 連結化合物を CD に包接させたり、AOT 逆ミセルに担持させることで D と A の相対配置が制御された超分子構造を構成できた。これらの方法によって D と A を固定化した系において、光誘起電子移動とその逆反応に対する磁場効果を詳細に検討した。従来行われてきた均一溶媒での連結化合物を用いた研究においては連結メチレン鎖のコンホメーションの自由度のため、ラジカル対の電子スピン交換相互作用の距離依存性を厳密に議論できなかった。超分子構造を用いることでこの議論をかなり定量的に取り扱うことができた。特に、ゼロ磁場では光励起によって生成する三重項ラジカル対の減衰速度がラジカル対の電子スピン交換相互作用によって支配されていることが本研究によって確かめられた。高磁場時での k_d は超分子によって提供されるマイクロ環境で制御可能なスピン緩和によって支配されていることがわかった。言い替えれば、超分子によって光誘起電子移動に対する磁場効果が制御可能であることが示された。

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。このスペクトルはラジカル対の副準位におけるスピン分極をもたらすスピン相関ラジカル対機構によって説明できた。従って、レーザーフォトリソで観測されている 2 つのラジカル (フェノチアジンカチオンラジカルとビオローゲンカチオンラジカル) はラジカル対として振舞っていることがこの CIDEP スペクトルによって確かめられた。CIDEP スペクトルをこの機構によってシミュレーションすることで求められた交換積分 J の絶対値はメチレン鎖長の増加に伴って小さくなっていることがわかった。この結果は第 4 章のゼロ磁場での k_d が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における説明と一致した。また、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 (スピン-格子緩和速度) は第 4 章で行った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。

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。

2つの系(CD系とAOT逆ミセル系)で観測されたとCIDEPスペクトルの機構がスピン相関ラジカル対機構という結果より、超分子におけるラジカル対は一重項と三重項が混じりあったラジカル対として存在することがわかった。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)で支配されることを初めて示すことができた。

第6章では第3章で見いだしたThrough-Ring CD錯体を反応場に用いて、蛍光強度及び蛍光寿命の測定を行い、励起一重項からの光誘起電子移動反応を検討した。

まず、メチレン鎖長の異なるD-A連結化合物について、Through-Ring 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検討した。DとAをCDによって固定化しているので、D-A間距離の影響を議論することができた。

フェノチアジン-ビオローゲン連結化合物を用いた場合、連結化合物のCD錯体の蛍光強度はビオローゲンのない参照化合物のCD錯体の蛍光強度より小さくなり、ビオローゲンによる光誘起電子移動反応が起こっていることが示された。連結化合物の蛍光強度はメチレン鎖長の増加に伴って増加した。従って、蛍光消光過程はメチレン鎖長の増加に伴って減少していることがわかった。この光誘起電子移動反応を蛍光寿命によって詳細に調べた。CD錯体の蛍光減衰は単一指数関数で解析でき、単一の消光過程に基づくことがわかった。CD錯体の蛍光寿命はメチレン鎖長の減少に伴って減少した。参照化合物の蛍光寿命に対するCD錯体の蛍光寿命の比は先の蛍光強度の相対蛍光強度の比と良く一致した。よって、蛍光消光は静的消光過程は存在せず、動的消光のみで起こっていることがわかった。これらの蛍光寿命より求めた電子移動速度定数(k_{et})はD-A間距離の増加に伴って指数関数的に減少した。これより求めた電子トンネリング定数(α)は 0.37 \AA^{-1} という値が得られた。この α 値は通常報告されている値($\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$)より小さくメチレン鎖に包接したCDが電子移動を促進している可能性が示唆された。カルバゾール-ビオローゲン連結化合物についても同様な蛍光挙動が観測

された。カルバゾール-ビオローゲン連結化合物の α 値はフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の場合と同様な 0.47 \AA^{-1} という値が得られた。従って、ここで得られた α 値はThrough-Ring CD錯体での一般的数値と考えられる。

さらに、Marcus理論に基づきフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の電子移動速度定数 (k_{et}) を定量的に数値化して、電子カップリングパラメータ (V) の2乗の自然対数値をD-A間距離に対してプロットすると良好な直線関係が得られた。これより求めた電子トンネリング定数 (α) は 0.39 \AA^{-1} という値が得られた。先ほどの α 値と変わらず、FCWDの距離依存性によって先の値が得られたのではない事がわかった。さらに、超分子構造でのCDが電子移動を促進している可能性の傍証が得られた。

さらに、カルバゾール-ビオローゲン連結化合物において、2個の α -CDが連結メチレン鎖に錯化したThrough-Ring CD 1:2錯体を用いることで、DとAを長距離 ($\sim 20 \text{ \AA}$) に固定した超分子構造を構成した。この超分子構造を用いて長距離光誘起電子移動反応における超交換相互作用を検討した。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-ビオローゲン連結化合物を測定に用いた。蛍光寿命の測定を行うと、メチレン鎖のみの連結化合物の蛍光寿命はビオローゲンのない参照化合物の蛍光寿命と一致した。従って、この場合においては長距離光誘起電子移動が起こっていないことがわかった。ビフェニル基を持つ連結化合物の蛍光寿命では明らかに参照化合物より減少した。従って、この場合では長距離光誘起電子移動がおこなっていることがわかった。以上より、CD錯体で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 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。

以上の本研究は超分子構造における光誘起電子移動反応の基本設計を確立した。光誘起電子移動反応に及ぼす磁場効果 また 光誘起電子移動反応におけるCIDEPを研究することで光誘起電子移動におけるスピン状態の重要性も明らかにした。また、光誘起電子移動における超分子構造が提供する環境場の重要性についても明らかにした。

これらの知見が人工光合成型の光エネルギー変換における光反応中心の設計に極めて重要な指針を与えることになると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、大学4年生より終始懇切丁寧な御指導を賜りました九州大学工学部 松尾 拓教授に心から感謝の意を表します。

本論文の執筆にあたり、有益な御教示、御助言を頂きました九州大学工学部 新海征治教授、藤原祐三教授、今坂藤太郎教授に厚く御礼申し上げます。

さらに、本研究を進めるにあたり、有益な御教示、御助言を頂きました北海道大学理学部 中村 博教授（元九州大学工学部松尾研究室 助教授）、九州大学工学部 山田 淳教授（元九州大学工学部松尾研究室 助教授）に謝意を表します。

時間分解ESR測定に関しましては多くの御指導を頂きました九州大学理学部 松田義尚教授に謝意を表します。

CIDEPのシュミレーションに関しましては東北大学理学部 安積 徹教授ならび前田公憲助手にシュミレーションのプログラム及び修士論文を大いに参考にさせて頂いたことを深く感謝致します。

また、NMRの測定に関しましては、斉藤 英助手に測定ならびディスカッションして頂き大変お世話になりました。さらに、400MHz ^1H -NMRの測定では九州大学中央分析センターの御配慮に謝意を表します。

初期における円偏光二色性スペクトル測定につきましては御便宜を図って頂きました村上幸人 教授ならびに村上研究室の方々に謝意を表します。

カルバゾール及びフェノチアジンの合成及び光化学特性に関しまして有益なアドバイスを承りました九州大学工学部 君塚信夫助教授に深く感謝致します。

また、本研究を評価していただき、平成4年度から重点領域研究「分子磁性」において研究する機会をあたえて頂きました領域代表者 大阪市立大学 理学部 伊藤公一教授、4班班長 理化学研究所 主任研究員 林 久治先生に深く感謝致します。

さらに、「分子磁性」シンポジウムにおいて有益な御助言を賜りました領域評価委員 総合研究大学院大学学長 長倉三郎先生、そして学会、シンポジウムにおいて有益な御助言を賜りました「分子磁性」の広島大学理学部 谷本能文助教

授、金沢大学薬学部 中垣良一助教授、東北大学反応化学研究所 山内清語助教授、大阪大学理学部 村井久雄助手、理化学研究所 研究員 坂口喜生博士をはじめとする諸先生方に深く感謝致します。

磁場効果の初期の研究につきましては同じ研究室の上畠章裕氏（クラレ）に有益なアドバイスを下さったことに感謝致します。また、磁場効果に関しましては同じ研究室の三井 昭氏（旭化成工業）とのディスカッションが本研究の遂行に役だったことに感謝いたします。

4 学生からの一緒に合成化学科で研究してきた元國武研究室の西見大成博士（富士フィルム）とのディスカッションが本研究の遂行に役だったことに感謝いたします。

コンピュータに関しまして、多大な助言を賜りました土岐 輝博士（帝人）に深く感謝します。

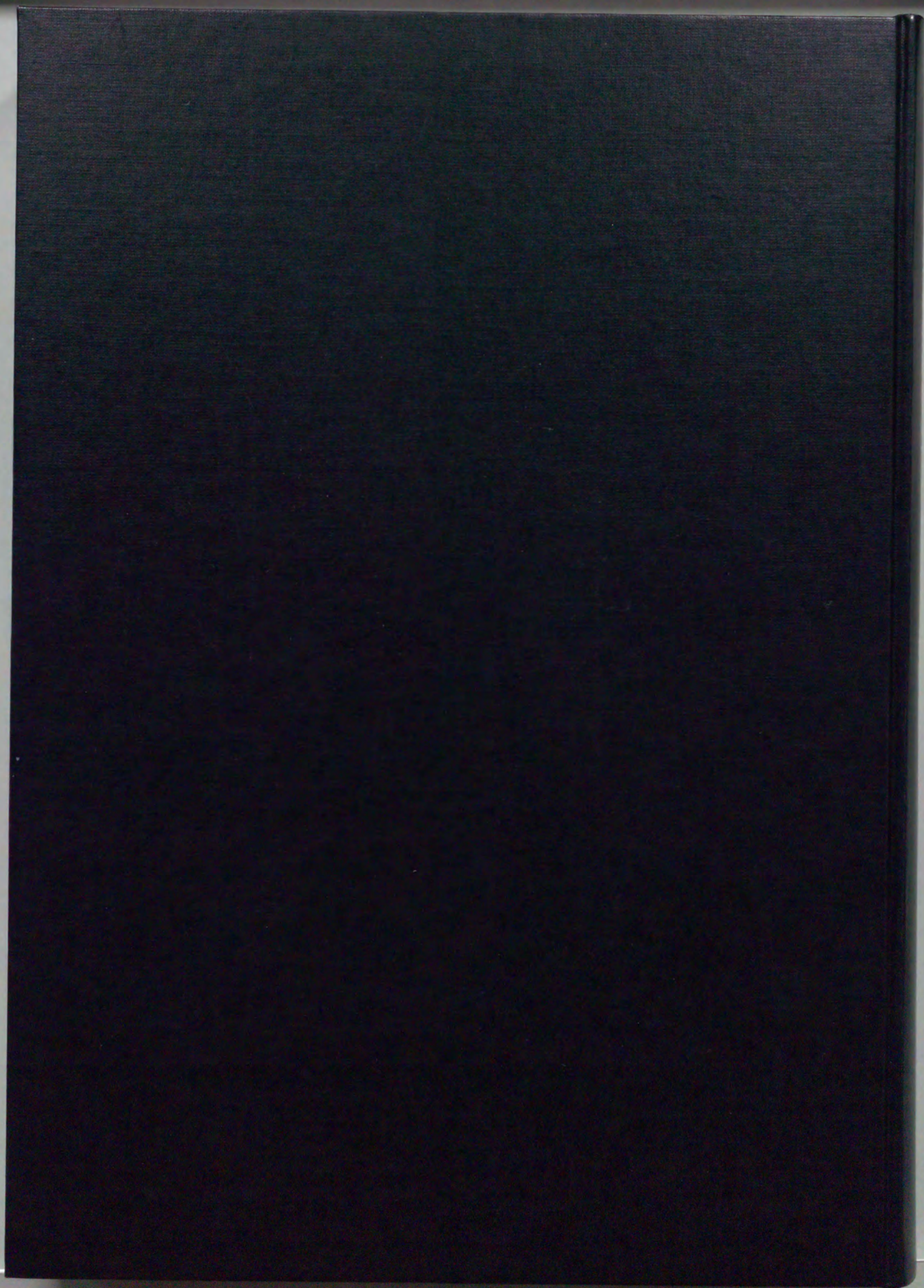
共同研究者として研究に励んで頂いた松島尚司氏（栗田工業）、笠原基広氏（ダウケミカル）、入田 潔氏（富士フィルム）、野尻 強氏（同仁化学研究所）、花田康行氏（九州松下電器）、草野晋吾氏（現大学院2年生）、大石 圭氏（現大学院2年生）、後藤秋絵氏（NTTソフトウェア）に深く感謝いたします。

レーザーフォトリソス用セル及びESR用セルを作成して頂きました堀内秀毅技官に厚く感謝致します。

最後に、本研究を遂行するにあたり様々な便宜を図って下さいました応用物質化学科分子システム工学コース（旧合成化学科）の職員ならび学生の方々に深く感謝いたします。

平成7年4月

米村 弘明



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

