

氏名・(本籍)	佐々木 幹 雄
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2342号
学位授与年月日	平成19年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Study on Dependence of Electron Transfer Rates on Length and Configuration of π and σ Conjugation in Electron Donor-Acceptor Linked Systems (π 共役および σ 共役を系中に持つ電子供与体-受容体連結系における電子移動速度の共役長および配座依存性)
論文審査委員	(主査) 教授 伊藤 攻 教授 福村 裕史, 山内 清語

論 文 目 次

Chapter 1 General Introduction

Chapter 2 Study on Dependence of Electron Transfer Rate on Length and Configuration of Conjugation in Electron Donor-Acceptor Systems

Chapter 3 Study on Dependence of Electron Transfer Rate on Length and Configuration of Conjugation in Electron Donor-Acceptor Systems

Chapter 4 Conclusion

論 文 内 容 要 旨

Chapter 1 General Introduction

π あるいは σ 共役分子は, その特異な電子的性質のため様々な応用がなされ, 現在でも検討されている分子である。また, 共役に沿ってキャリア(電子や正孔)が移動できる性質を持つことからキャリアの供与体, 媒介, 受容体として働くことが期待され, また実際に研究もなされている。しかしその機構についてはいまだ未解明な部分も多い。本研究では, π および σ 共役のキャリア供与性あるいは媒介能力の, 長さや配座依存性を明らかにすることを目的とした。そのために, π または σ 共役を分子中に取り入れた連結分子について, その光励起状態からの緩和過程を, とくに電荷分離・再結合過程に注目して, 各種分光法を用いて検討した。

Chapter 2では, レチニルおよびカロテニル部位をそれぞれ電子ドナー部位として持つ9-cis-retinyl- C_{60} (cR- C_{60}) および β -apo-8'-carotenyl- C_{60} (Car- C_{60}) の合成, 定常およびピコ秒からマイクロ秒の時間領域における時間分解分光(吸収および蛍光)測定等を行い, 報告されているall-trans-retinyl- C_{60} (tR- C_{60}) との比較から π 共役が電子供与性に与える影響について考察した結果について述べる。Chapter 3では, 長さや配座

が異なる種々のオリゴシランで連結された亜鉛ポルフィリン(ZnP)—C₆₀ (ZnP-[Si₂(ac)]-C₆₀, ZnP-[Sin]-C₆₀, ZnP-[Si₄(anti)]-C₆₀, ZnP-[Si₄(syn)]-C₆₀) について同様に時間分解分光測定等を行い、 σ 共役のキャリア媒介能力について考察した結果について述べる。

Chapter 2 Study on Dependence of Electron Transfer Rate on Length and Configuration of Conjugation in Electron Donor-Acceptor Systems

cR-C₆₀の蛍光寿命 (τ_F) 測定を行ったところ、toluene中でのC₆₀部位の t_F (1.30 ns) は、C₆₀参照化合物と同じであったのに対して、極性溶媒中では大幅に短寿命化しており、またDMF中 ($\tau_F = 0.10$ ns) での方がbenzonitrile (PhCN) 中 ($\tau_F = 0.80$ ns) よりも短寿命であった。このことは極性溶媒中でcR部位からC₆₀一重項励起状態 (cR-¹C₆₀) への電荷分離が起こっていることを示唆している。またナノ秒過渡吸収を測定したところ、toluene中ではそれぞれcR部位とC₆₀部位の三重項励起状態 (³cR-C₆₀, cR-³C₆₀) に帰属される過渡吸収が観測されたのに対し、極性溶媒中では、それらに加え弱いながらもcRラジカルカチオンとC₆₀ラジカルアニオンに帰属される過渡吸収が観測された。また、電荷分離状態は³cRおよび³C₆₀と共存していることから、エネルギー準位に近いこれらの状態の間には平衡があると考えられる。一方Car-C₆₀のC₆₀部位の蛍光はTol中でもクエンチしていた ($\tau_F = 0.24$ ns)。また、ナノ秒過渡吸収ではPhCN中において数十マイクロ秒の寿命を持つカロテニルラジカルカチオンの生成が観測された。過去の報告から、これらの現象は、カロテニル部位のフォトイジェクションとそれに続くC₆₀部位の電子受容が原因と考察された。

レチニル、カロテニル、および報告されているオールトランスレチニルC₆₀の結果を比較すると、電位の値にレチニルとカロテニルで大きな差が見られた。これはカロテニル部位の長い共役によってラジカルカチオンを非局在化し、安定化したせいと考えられる。大きい π 共役はラジカルの非局在化をもたらし、長寿命の電荷分離のための重要なファクタである電荷分離の安定化を作ることが示された。また電位がほぼ同じレチニル系で電荷再結合について比較すると、電荷分離状態のエネルギーがほぼ等しいにもかかわらず電荷再結合速度は大きく異なっており、さらに電荷再結合の再配向エネルギーも異なっていた。それらのことから、シス配座を有する連結分子はシス配座の影響で電荷再結合に際しての構造変化が比較的大きく、また溶媒の再配列も比較的大きいと考察した。

Chapter 3 Study on Dependence of Electron Transfer Rate on Length and Configuration of Conjugation in Electron Donor-Acceptor Systems

オリゴシランやポリシランは、ケイ素主鎖に沿って σ 電子が非局在化するシグマ共役と呼ばれる性質を持ち、その原因は、ケイ素では一つ離れた原子軌道間の共鳴積分が有意の値を持つことであると考えられている。このシグマ共役が電子移動に与える影響を実験的に評価することには大きな興味を持たれるが、いまだ報告例はない。

本研究では、電子ドナーである亜鉛ポルフィリンと電子アクセプターであるC₆₀フラレンを、種々のオリゴシランで連結した分子について、その光誘起電子移動過程を詳細に検討した。ZnP-[Si_n]-C₆₀は、亜鉛ポルフィリンとフラレンを、両末端にフェニル基がついたジメチルオリゴシランで連結した分子で、オリゴシランのケイ素数が1から5である。電子移動速度のオリゴシラン鎖長依存性を検討することで、オリゴシランが電子移動を媒介する能力を評価することを目的としている。ZnP-[Si₄(syn)]-C₆₀とZnP-[Si₄(anti)]-C₆₀は、オリゴシランのケイ素数が4で、そのオリゴシランを、炭素鎖2本でそれぞれsyn配座、anti配座に固定した分子である。この二つはシグマ共役の大きさが異なることから、この分子の光誘起電子移動を検討することにより、オリゴシランの電子移動を媒介する能力に対する、シグマ共役の影響の大きさを評価する。また、ポルフィリン部位の参照化合物として、ジシランが連結した亜鉛ポルフィリ

ンZnP-refを用いた。

ZnP-[Si_i]-C₆₀を除くすべての連結分子におけるPhCN中での定常吸収では、ポルフィリン部位のソーレ帯の吸収は参照ポルフィリンZnP-refと比べて吸光係数が半分程度に減少し、長波長シフトしていた。またQ帯では吸収がブロードニングしていた。さらに、650-800 nmの近赤外領域において、ZnP-refにはない弱い吸収が観測された。文献に基づき、これらの変化はポルフィリン部位とフラレン部位の電荷移動(C T)相互作用に起因するものと帰属した。C T相互作用を起こす分子はポルフィリン部位とフラレン部位が近接したfolded conformationをとっていると考えられる。ただし、ZnP-[Si_i(syn)]-C₆₀のC T吸収の程度は他の連結分子に比べて小さかった。これは、ZnP-[Si_i(syn)]-C₆₀がfolded conformationをとりにくいことを示唆している。それらに対して、ZnP-[Si_i]-C₆₀ではC T吸収は観測されず、ほぼ参照分子の吸収スペクトルの重ね合わせのスペクトルであった。これは、ZnP-[Si_i]-C₆₀のリンカー部分が短いために、フラレンとポルフィリンが近づきにくいことが原因と考えられる。

定常蛍光強度と蛍光寿命について連結分子と参照ポルフィリンの比をとると、蛍光強度の比の値は蛍光寿命の比の値の1/10から1/20だった。これは発光しない分子の存在を示唆している。この原因について、C T相互作用を起こしているfolded conformerの蛍光量子収率が大きく低下し、ほとんど無蛍光性になったせいだと考察した。そして蛍光を発するのは、ポルフィリンとフラレンが離れた構造を持つextended conformerだと考察した。定常蛍光強度に対する蛍光寿命の寄与が小さいことから、定常蛍光強度を決めているのは、ほぼextended conformerの存在割合と考えられる。オリゴシラン鎖長が異なる系では、n = 1が最も大きな値であり、それはZnP-[Si_i]-C₆₀でextended conformerの割合がもっとも大きいことを示唆している。これは、オリゴシラン鎖が短いためポルフィリンとフラレン部位が近づきにくいという考察に一致する。また、n = 2-5にかけて増加するのは、オリゴシラン鎖が長くなるにつれて取りうるコンフォメーションの数が増え、そのためextended conformerの割合が増すことが原因と考えられる。

一方配座が異なる系の中で比較すると、ZnP-[Si_i(syn)]-C₆₀が最も蛍光強度が大きくなっていた。定常吸収やプロトンNMRで示された、ZnP-[Si_i(syn)]-C₆₀がエクステンデッド型を取りやすいという結果と一致する。また、配座を固定した連結分子の蛍光強度が配座を固定しない連結分子より大きいのは、オリゴシラン鎖が固定されていることでオリゴシランの回転や振動が抑えられ、その結果、無輻射失活の収率が低下したことが原因と考えられる。

Extended conformerからの蛍光の時間分解蛍光測定を行ったところ、すべての連結分子の蛍光は、参照ポルフィリンよりも速い速度で減衰していた。この蛍光減衰は、ZnP-[Si_i]-C₆₀を除く連結分子に関しては最低3成分の指数関数、ZnP-[Si_i]-C₆₀に関しては最低2成分の指数関数を用いることで、満足できるフィッティングが得られた。ZnPとC₆₀の連結分子においては、極性の高い溶媒中では電荷分離が高い収率で起こると報告されていること、ピコ秒過渡吸収で亜鉛ポルフィリン一重項の速い減衰は、項間交差の加速によるものではないことが示されたこと(後述)、さらに過渡吸収測定で実際にラジカルイオン対の吸収が観測されたこと(後述)から、蛍光の短寿命化は、亜鉛ポルフィリンからフラレンへの分子内電子移動が原因であると帰属した。そしてn = 2-5の連結分子について、今回得られた二つの電子移動速度の、速い方は、ポルフィリン-C₆₀間距離(d_{cc})が比較的小さいextended conformersにおける、空間経由の電子移動速度、一方、遅い方はd_{cc}が比較的大きいextended conformersにおける、結合経由の電子移動速度、と帰属した。蛍光減衰速度の鎖長依存性から求めた、ジメチルオリゴシランのattenuation factor(β)の値は、0.16 Å⁻¹であった。他のリンカーについて報告されているβの値は、不飽和炭素系リンカーでは10²から10¹のオーダー、飽和炭素系リンカーでは大体1程度であることから、オリゴシランσ共役は、炭素π共役系に匹敵する電子移動媒介能力を有していることが示された。

また、配座固定した系で電子移動速度を比較すると、結合経由の電子移動速度は、ZnP-[Si₄(syn)]-C₆₀、ZnP-[Si₄(anti)]-C₆₀、ZnP-[Si₁]-C₆₀でほぼ同じ値であった。ZnP-[Si₁(syn)]-C₆₀とZnP-[Si₄(anti)]-C₆₀ではσ共役の大きさが異なることを考えると、この結果は電子移動に対するσ共役の影響は小さいということを意味している。

Chapter 4 Conclusion

レチニル、カロテニルを電子供与部位、C₆₀フラーレンを電子受容部位とした連結分子、およびポルフィリンを電子ドナー部位、オリゴシランを電子伝達部位、C₆₀フラーレンを電子受容部位とした種々の連結分子について、定常及び時間分解吸収及び発光測定を行い、その結果からπ共役及びσ共役が電子移動速度に与える影響について考察した。

長さの異なるπ共役を持つ連結分子についての結果から、長いπ共役はラジカルカチオンの非局在安定化によって電荷分離状態を安定化し、長寿命の電荷分離状態の達成に有効であることを見出した。また、シス配座を持つ連結分子の再配向エネルギーが大きいことから、シスの方がオールトランスよりも電荷再結合に際しての分子及び溶媒の再配列が大きいと考察した。

配座や長さの異なるシグマ共役系を電子伝達部位として持つ種々の連結分子についての結果から、溶液中で一部の連結分子はfolded conformationsをとってCT相互作用しているものがあることを見出した。また蛍光を発するのはextended conformersであり、定常蛍光強度にはextended conformersの存在割合が強く影響していることを見出した。Extended conformersの蛍光寿命の速い減衰および遅い減衰をそれぞれ、ポルフィリンとC₆₀間距離の比較的短い分子における空間経由電子移動、およびポルフィリンとC₆₀間距離の比較的長い分子における結合経由電子移動と帰属した。さらに結合経由の電子移動にオリゴシランの配座依存性は小さいことを見出した。鎖長が異なる系での電子移動速度のオリゴシラン鎖長依存性からオリゴシランのattenuation factorを見積り、炭素π共役系と同程度の電子移動媒介能力を有することを見出した。

論文審査の結果の要旨

佐々木 幹雄の論文は、種々の連結分子について定常及び時間分解吸収及び発光測定を行った結果と、 π 共役及び σ 共役が電子移動速度に与える影響についての考察を述べている。

第一章では、 π 共役及び σ 共役が電子移動速度に与える影響について検討することの意義について述べた。

第二章では、レチニル及びカロテニルを電子供与部位、 C_{60} フラーレンを電子受容部位とした連結分子の光誘起電子移動過程を明らかにした。またその結果から、長い π 共役が電荷分離状態の安定化に有利に働くこと、また、電荷再結合に際してシス配座を有する連結分子の方がオールトランス配座を有する連結分子に比べて、分子や溶媒の再配向が小さいことを見出した。

第三章では、配座や長さの異なるオリゴシランを電子伝達部位として持つ種々のポルフィリン- C_{60} 連結分子について、その光誘起電子移動過程を明らかにした。溶液中で一部の連結分子はポルフィリンと C_{60} が近接した構造をとってCT相互作用しているものがあることを見出した。また蛍光を発するのはポルフィリンと C_{60} が離れた構造を持つ分子であり、定常蛍光強度にはその分子の存在割合が強く影響していることを見出した。ポルフィリンと C_{60} が離れた構造を持つ分子の蛍光寿命の速い減衰および遅い減衰をそれぞれ、ポルフィリンと C_{60} 間距離の比較的短い分子における空間経由電子移動、およびポルフィリンと C_{60} 間距離の比較的長い分子における結合経由電子移動と帰属した。さらに結合経由の電子移動にオリゴシランの配座依存性は小さいことを見出した。鎖長が異なる系での電子移動速度のオリゴシラン鎖長依存性からオリゴシランのattenuation factorを見積り、炭素 π 共役系と同程度の電子移動媒介能力を有することを見出した。

第四章では、著者の研究成果を総括した。

以上、本研究は、共役が電子移動に対して与える影響について、とくにオリゴシランの一次元の電子移動媒介能力を評価した初めての研究であり、光誘起電子移動の分野においての高い貢献が認められる。これは、著者が自立して研究活動を行うのに必要な高度な研究能力と学識を有することを示している。したがって、佐々木 幹雄提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。