

論文内容の要旨

博士論文題目 Construction of self-assembled Zn porphyrin hetero dimer appended with fullerene and ferrocene and its photoinduced electron transfer

フラレン-亜鉛ポルフィリンダイマー-フェロセン連結電荷分離三元系の構築とその光誘起電子移動特性

氏名 中川 博道

(論文内容の要旨)

紅色光合成細菌中の光合成反応中心では、クロロフィル 2 量体からなるスペシャルペアが励起され、そこから高速で高効率の電子移動反応が起こり、長寿命の電荷分離状態を形成し、その後、生体エネルギーへと変換していく。本博士論文では、優れた電子ドナー特性を持つポルフィリン二量体に電子アクセプターとして優れた機能が報告されているフラレン、また、安定な電子ドナーとしてフェロセンを連結した電荷分離三元系を構築し、その光誘起電子移動特性について検討を行っている。

第一章では紅色光合成細菌の光合成反応中心について概観した。また、過去に報告されている、反応中心を人工的に模倣した系について述べた。イミダゾール置換亜鉛ポルフィリン二量体の性質と特徴、電子ドナーとしての優れた性質、さらに本研究の背景と目的を述べた。第二章ではフラレン連結イミダゾリル亜鉛ポルフィリンおよびフェロセン連結イミダゾリル亜鉛ポルフィリンの合成について述べ、相補的配位結合を用いる再組織化法によって電荷分離三元系を構築し、メタセシス反応による目的化合物の共有結合固定を行い、排除限界クロマトグラフィー、質量分析によって化合物の同定を行っている。第三章では構築した電荷分離三元系の光誘起電子移動反応について過渡吸収スペクトルの測定結果を解析し、長寿命の電荷分離状態を生成していることを明らかにした。温度依存性及び入射光強度依存性の実験ならびに過渡吸収の減衰曲線の厳密なシミュレーションを行うことで、長寿命の電荷分離状態が、ポルフィリン及びフラレンの励起三重項状態を経由してフラレンのラジカルアニオンとフェロセンのラジカルカチオン間で生じ、過去の類似化合物では観測されなかった両イオン対間の直接の電荷再結合反応の時定数が 110 マイクロ秒もの長寿命であることを明らかにしている。第四章では各章で得られた知見を要約し、本研究の結論と今後の展望について記述している。

本論文では超分子化学的手法により電子アクセプター、ポルフィリン二量体、電子ドナーを連結した電荷分離三元系を簡便に構築できることを示した。この電荷分離系では効率のよい光誘起電子移動反応が起こり、長寿命の電荷分離状態を形成し、優れた電荷分離系であることが明らかにされた。従来の系で見られた多段階電荷再結合反応ではなく直接の再結合反応を観測し、これを長寿命化できることが示された。天然の光合成反応中心を模倣する効率のよい光電変換デバイスの構築などに大きく寄与するものと考えられる。

(論文審査結果の要旨)

バクテリアの光合成膜では反応中心で光エネルギーを量子収率ほぼ 100 %で化学エネルギーに変換し、その後の様々な化学反応を行っている。このような優れた光合成システムを超分子組織化の手法を用いて比較的容易に構築することを通じて、長寿命の電荷分離状態の実現を目指すと共に、光合成の光電変換メカニズムを解明し、クリーンで高効率な光電変換システムの構築を目指す。

本論文では、イミダゾリル亜鉛ポルフィリン二量体に電子アクセプターとしてフラレーン、電子ドナーとしてフェロセンを連結した長寿命の電荷分離状態を発現する電荷分離三元系を超分子組織化法によって構築することに成功している。本論文で得られた成果を以下に記述した。

1. フラレーン連結イミダゾリル亜鉛ポルフィリンおよびフェロセン連結イミダゾリル亜鉛ポルフィリンを超分子組織化法によって再組織化して、電荷分離三元系の構築に成功した。電子アクセプターと電子ドナーを有するヘテロなポルフィリン二量体を単離収率 40%で簡便に構築できることを示した。

2. 構築した電荷分離三元系は光誘起電子移動反応を生じ 110 マイクロ秒にも及ぶ長寿命の電荷分離状態を与えることが示された。

3. 過渡吸収測定で得られた過渡種の計時変化を厳密にシミュレーションし、実測の減衰曲線を忠実に再現することに成功した。このような解析手法が複雑な電子移動反応のダイナミクスの解明に極めて有効であることを示した。

4. フラレーンのラジカルアニオンとフェロセンのラジカルカチオン間で生じた長寿命の電荷分離状態は、ポルフィリン二量体を經由する二段階の電荷再結合過程と同時にダイレクトの過程によってもたらされることを解明し、長寿命の電荷分離状態を獲得するための新しい設計指針を与えた。

以上本論文で提案した超分子組織化法により、電荷分離三元系を簡便に構築出来ることを示すと共に、長寿命の優れた電荷分離状態の発現に成功し、光誘起電子移動反応を詳細に解析することでそのダイナミクスを明らかにした。光合成の光電変換メカニズムの解明のみならず、クリーンで高効率な光電変換システムの実現に向けた新しい方法論を提供するものと考えられる。よって審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。