

論文の内容の要旨

論文題目

Studies on Intramolecular Charge Transfer Excited State of Phosphorus (V) porphyrin Arrays

(リン(V)ポルフィリンアレイの分子内電荷移動励起状態に関する研究)

氏名 長尾研二

光合成を行う生物がもつ光合成反応中心(RC)内には、スペシャルペア(SP)と呼ばれるクロロフィル二量体が存在する。光合成の光化学初期過程では、RC内にあるSPの励起一重項状態(S1)から電子移動反応がスタートする。RC内で起こる主要な電子移動の量子収率はいずれもほぼ1で、光合成反応中心がいかに効率よく光エネルギーを化学エネルギーに変換しているかがわかる。これまでは、このような高効率の電子移動の原因として、隣接する分子の軌道を通じた超交換相互作用や、蛋白の静電的な効果などが考えられてきた。ところが、最近、SPに隣接するアミノ酸残基を交換することにより、この電子移動速度が変化することが報告された。このことは、SPの物性が、電子移動において重要な役割を果たしていることを示すものであるが、本研究ではSPの電荷移動(CT)励起状態に着目した。本研究では、クロロフィルのモデル分子として使われるポルフィリンを用いてSPのモデルを構築し、その物性を検討した。具体的には、P(V)ポルフィリンを用いたポルフィリンアレイのなかでも、SPのように π 電子系が空間的に直接相互作用できるCenter-to-Edge型P(V)ポルフィリンダイマー(Fig.1)を合成し、これらのダイマーのS1の失活過程について検討した。

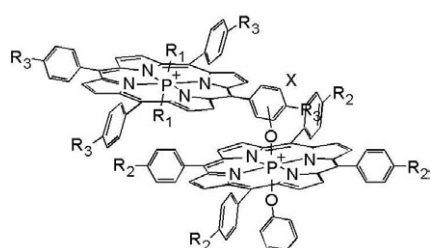
ジクロロP(V)ポルフィリンの二つのクロライド配位子が、容易にアルコキシ、または、フェノキシ配位子に変換できることを利用しFig.1に示すポルフィリン多量体を構築した。ここでは、ジクロロP(V)ポルフィリンとモノヒドロキシフェニルポルフィリンをカップリングさせ、その二量体にリンを挿入する方法を用いた。また、比較的ドナー性であるテト

ラキスメトキシフェニルポルフィリン(Pm)と比較的アクセプター性となるテトラフェニルポルフィリン(P)を組み合わせることで CT 性を高めている。これらのダイマーの合成にあたり次の (1) ~ (3) の条件を考えた。

(1) 一つのポルフィリンの軸配位子を変えることにより、アクセプター性を変化させ (*Meta*-Pm-PCl₂、*Meta*-Pm-P(OPh)₂)、ダイマー内の部分的な電子の偏りの大きさを制御する。

(2) P と Pm の位置を交換した系 (*Meta*-Pm-P(OPh)₂、*Meta*-P-Pm(OPh)₂)で、どちらがより CT 性の寄与が大きいか調べる。

(3) ブリッジを変化させ、ポルフィリンの配向が異なるダイマー (*Meta*-Pm-PCl₂ と *Para*-Pm-PCl₂、あるいは、*Ortho*-P-Pm(OPh)₂ と *Meta*-P-Pm(OPh)₂)の違いを調べる。



Para-Pm-PCl₂ (X=*Para*, R₁=Cl, R₂=OCH₃, R₃=H)
Meta-Pm-PCl₂ (X=*Meta*, R₁=Cl, R₂=OCH₃, R₃=H)
Meta-Pm-P(OPh)₂ (X=*Meta*, R₁=Ph, R₂=OCH₃, R₃=H)
Mera-P-Pm(OPh)₂ (X=*Meta*, R₁=Ph, R₂=H, R₃= OCH₃)
Ortho-P-Pm(OPh)₂ (X=*Ortho*, R₁=Ph, R₂=H, R₃= OCH₃)

Fig. 1. P(V)ポルフィリンアレイの構造

以上のモデル分子系におけるポルフィリン環の配向は、¹H-NMR の環電流効果に基づき見積もった。その結果から、*para* 体ダイマーでは直交、*meta*、*ortho* 体は平行に近い配向であることを確認した。特に、*ortho* 体は、軸配位ポルフィリンにクロライド配位子を持つものではポルフィリン環同士がスタックしており、フェノキシ配位子を持つもの (*Ortho*-P-Pm(OPh)₂)では、軸配位ポルフィリンが反転できないことがわかった。このことから、*ortho* 体は、*meta* 体に比べさらにポルフィリン間が接近していると結論できる。定常光の蛍光スペクトルから、すべてのダイマーは励起されると、Pm ユニットの S1 から発光することがわかった。ただし、*Para*-Pm-PCl₂、*Meta*-Pm-PCl₂、*Meta*-P-Pm(OPh)₂、*Ortho*-P-Pm(OPh)₂ は溶媒極性に依存した波長シフトを示す。なかでも *Ortho*-P-Pm(OPh)₂ は、他のダイマーに比べ長波長にシフトしたブロードな蛍光を示し、溶媒極性を上げるとさらに顕著になることから、*Ortho*-P-Pm(OPh)₂ は他のダイマーよりも CT 性が強いことがわかった。蛍光寿命測定の結果から、ダイマーの蛍光寿命は溶媒極性に依存しており、¹Pm^{*}-P はダイマーの CT 励起状態((Pm-P)^{CT})へ遷移していることが明らかとなった。また、蛍光の減衰が二成分の指数関数になり、¹Pm^{*}-P と (Pm-P)^{CT} の間での平衡があることがわかった。ここで、励起状態からの失活過程の各速度定数はそれぞれ Table 1 にまとめた。

モデル分子から SP の励起状態に対する CT 励起状態の寄与を考察した結果、(1) について、クロライド配位子をもつ *Meta*-Pm-PCl₂ はフェノキシ配位子をもつ *Meta*-Pm-P(OPh)₂ に比べ ¹Pm^{*}-P に対する (Pm-P)^{CT} の寄与が大きかった。このことは、SP の部分的な電子的な偏りが大きいほど励起状態の CT 励起状態の寄与が大きくなることを示している。(2) につ

いて、edge ユニットに Pm をもつ *Meta*-P-Pm(OPh)₂ は、edge ユニットに P ユニットをもつ *Meta*-Pm-P(OPh)₂ に比べ ¹Pm*-P に対する (Pm-P)^{CT} の寄与が大きかった。(3) について、*Meta*-Pm-PCl₂ > *Para*-Pm-PCl₂、*Ortho*-P-Pm(OPh)₂ > *Meta*-P-Pm(OPh)₂ で ¹Pm*-P に対する (Pm-P)^{CT} の寄与が大きく、ポルフィリン間の距離が最も近い *ortho* 体は最も大きな CT 性を示した。これは、クロモファーのオーバーラップが大きいほど励起状態に対する CT 励起状態の寄与が大きくなることを示している。以上、すべてのダイマーにおいて溶媒の極性（誘電率）が上がると ¹Pm*-P に対する (Pm-P)^{CT} の寄与が大きくなった。このことは、蛋白の巨視的な誘電率を上げるとスペシャルペアの励起状態の CT 励起状態の寄与が大きくなることを示している。

また、光誘起電子移動においても、これらのダイマーは興味ある結果を示している。最初に k_1 の大きさは、*Ortho*-P-Pm(OPh)₂ > *Meta*-P-Pm(OPh)₂ > *Meta*-Pm-P(OPh)₂ であり ¹Pm*-P の CT 性が強いほど加速されていた。また、 k_4 は、*Para*-、*Meta*-Pm-PCl₂ と *Ortho*-P-Pm(OPh)₂ では溶媒極性依存性がないが、*Meta*-P-Pm(OPh)₂ では溶媒極性に依存していた。これは、*Meta*-P-Pm(OPh)₂ では、外圈的電子移動を行っているが、¹Pm*-P の CT 性が強い *Para*-、*Meta*-Pm-PCl₂ と *Ortho*-P-Pm(OPh)₂ では、上記と同様に (Pm-P)^{CT} は、完全なイオンペアであるときに比べ ¹Pm*-P の状態に近づいており (Fig. 2)、その結果、電荷再結合は、外圈的な電子移動と振動準位を経由し失活する無輻射失活の両方の特性を持っていると考えられる。さらに、*Ortho*-P-Pm(OPh)₂ については、ポルフィリンがスタックしているため溶媒よりむしろ分子内で (Pm-P)^{CT} の安定化を受けている可能性がある。つまり、分子内再配向のエネルギー (λ_j) は、他のダイマーよりも大きいと考えられる。以上、本研究では、数多くの報告されている S1 と CT 励起状態とが完全に独立した状態からの電子移動に対し、S1 と CT 励起状態とが互いにミキシングした系での電子移動について明らかにすることができた。このことは、生体内あるいは生体外での光誘起電子移動における重要な知見であると考えられる。

Table 1. ダイマーの失活の速度定数 (s⁻¹ X 10⁹)

compounds	solvent	k_1	k_2
<i>Para</i> -Pm-PCl ₂	CH ₂ Cl ₂	4.8	1.2
	CH ₃ CN	15	1.0
<i>Meta</i> -Pm-PCl ₂	CH ₂ Cl ₂	10	2.2
	CH ₃ CN	32	1.3
<i>Meta</i> -Pm-P(OPh) ₂	CH ₂ Cl ₂	0.29	
	CH ₃ CN	1.3	0.48
<i>Meta</i> -P-Pm(OPh) ₂	CH ₂ Cl ₂	0.84	0.66
	CH ₃ CN	12	2.1
<i>Ortho</i> -P-Pm(OPh) ₂	CH ₂ Cl ₂	3.8	3.2
	CH ₃ CN	17	3.4

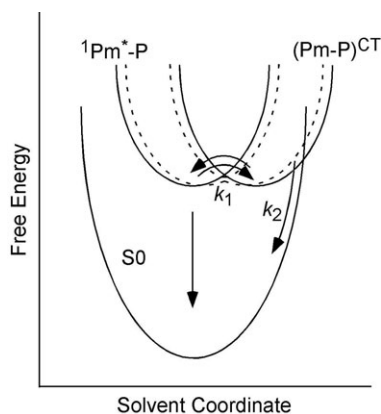


Fig. 2. 各状態のポテンシャル曲線(実線: 各状態が独立に存在している系、点線: 各状態が部分的にミキシングしている系)と失活過程(矢印)