

論文内容の要旨

博士論文題目

相補的配位を用いたフタロシアニン超分子組織体の構築とその分光特性

氏 名 亀山 和也

(論文内容の要旨)

天然光合成系が持つ①可視光領域の有効利用, ②光エネルギーの集約, ③化学エネルギー変換, これら機能は人工光合成や光電子材料への応用が可能である.

本研究では, ポルフィリン(以下 **Por**)配位組織体に, 高い化学的安定性と蛍光量子収率を持つフタロシアニン(以下 **Pc**)を組み合わせることによって, 上述①, ②, ③の発現を目指した. 更に, 特異機能を有する **Por** 二量体の配位組織化の方法論を **Por** とは異なる或いは上回る光学特性を持ち, 実用的な有機材料に対する波及効果が大きいと考えられる **Pc** へと適用することも検討した.

一章では, 天然光合成系について概観し, これまでの研究報告例と **Pc** の物性に基づいて本研究の背景を述べた.

二章では, 吸収帯の重複と電子相互作用に基づく吸収領域の拡大, 且つ **Por** の蛍光と **Pc** の吸収の重複による効率的な励起エネルギー移動(**PENT**)の発現が期待される **Por**, **Pc** の *meso*- β 位炭素に直結した複合体を設計・合成し, 定常光分光特性を評価した. UV-vis スペクトルでは, 両単量体の和スペクトル及びクロロフィルよりも大きく拡大された吸収を示し, **Por** を選択的に励起すると **Pc** からの蛍光のみが高収率で観測され, 高効率な **PENT** が示唆された. 一方, 亜鉛を導入した系では電子移動反応(**PET**)に由来する顕著な蛍光消光が観察された.

三章では, 二章の結果から類推して最も効率的と思われるイミダゾリル亜鉛 **Por**-亜鉛 **Pc** の複合配位二量体(**H_D**)の **PET** 過程を精査した. **H_D** とイミダゾールの添加によって解離した複合単量体(**H_M**)の過渡吸収スペクトル(CH_2Cl_2 , Nd:Yag laser; 15 ps)を比較すると, **H_D** の電荷分離(**CS**)時定数と電荷再結合(**CR**)時定数は各々 $\tau_{\text{CS}}=25$ ps, $\tau_{\text{CR}}=800$ ps, **H_M** では $\tau_{\text{CS}}=300$ ps, $\tau_{\text{CR}}\leq 30$ ps と算出され, **H_D** の電荷

分離効率は H_M に対して 300 倍以上を示し, **PET** に対して **Por** 二量体部位の寄与が大きいことが明らかとなった.

四章では, 新規イミダゾール置換亜鉛 **Pc** を設計・合成し, その分光及び電気化学特性を精査し, 本系が大きい自己会合定数 ($K \geq 10^{11} \text{ M}^{-1}$) を持ちながら蛍光失活が完全に回避され, 更にカチオンラジカルの安定化能も有していることを明らかにした. このカチオンラジカル安定化能を前述の系に適用することにより, 更に安定な電荷分離状態の生成が示唆される.

五章では, 各章での成果, 本研究の総括と今後の展開を述べている.

以上, 本研究は天然光合成系が持つ機能を発現する複合配位二量体の構築に成功し, **Por** 二量体の新たな性質である, アニオンラジカル安定化能を見出した. また優れた特異機能群を発現させ得る相補的配位組織化の方法論を **Pc** で確立することに成功した.

本研究の結果は, 光電子材料や太陽電池等の有機デバイスへの応用展開に大いに寄与すると考えられる.

(論文審査結果の要旨)

天然系光合成反応が持つ

- 幅広い可視光領域の有効利用
- 捕集した光エネルギーの集約
- 光エネルギーの化学エネルギーへの変換

といった機能を人工系によって実現すれば、人工光合成や光電子材料へと応用、展開することが可能となる。

本論文では、化学的安定性、高い蛍光量子収率等優れた光電子特性を有するフタロシアニンと特異機能を持つポルフィリン相補的配位二量体を組み合わせることによって、光電変換材料への応用が可能な光電子特性を有する超分子の創成に成功し、また電荷分離の促進、二光子吸収断面積の増大等に代表される機能発現の可能なポルフィリンの相補的配位組織化の方法論を、フタロシアニンへ展開せしめ、その方法論を確立することに成功している。

本論文の主な成果は以下に要約される。

- 直接連結による分子間電子相互作用を利用することによって、天然光合成系が有するクロロフィルよりも更に効率的に全可視光領域の光を吸収する複合配位二量体の設計、合成に成功した。
- 複合配位二量体は、ポルフィリンの蛍光とフタロシアニンの吸収が大きく重なる上、最近接分子間距離で結合し、更に双極子の配向を固定した設計の為、ポルフィリン励起によりフタロシアニンへ高効率励起エネルギー移動(PENT)を示す。可視光領域の光をほぼ全てフタロシアニンへと集約する、天然光合成系が持つ光捕集機能を有している。
- 複合配位二量体は、PENT後に共役して電子移動を起こし、安定な電荷分離状態を生成する。即ち天然光合成系が持つ光-化学エネルギー変換機能を有している。これは直接連結による速い電荷分離とポルフィリン相補的配位二量体の新たな特異機能であるアニオンラジカルの安定化能に由来する遅い電荷再結合、これらの相乗効果に起因した電荷分離状態である。

- 今までに報告されているフタロシアニン組織体は、組織化に高濃度が要求され、また集合体を構築した際には蛍光失活の問題点があった。本系のフタロシアニン相補的配位二量体は、大きい自己会合定数($K \geq 10^{11} \text{ M}^{-1}$)を持ちながら、蛍光失活を完全に回避(単量体と二量体の蛍光量子収率が等しい)出来ており、更にカチオンラジカルの安定化能も有している世界で初めてのフタロシアニン組織体の報告例である。カチオンラジカルの安定化能を有していることより、この組織体を前述の系に応用すれば、更に安定な電荷分離状態を生成出来ると考えられる。

以上の様に本論文の着眼点は、太陽光を高効率に利用出来る自己組織化光電変換材料の設計指針を示すのみならず、ポルフィリン、フタロシアニン組織体の研究として学術的な価値、展開性が非常に高い。更に今後のフタロシアニンの光特性を利用した自己組織化光機能材料の研究促進に多大に寄与するものと考えられる。従って、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。