

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550020

研究課題名(和文) 配向固定した超分子系における長距離相互作用と光励起ダイナミクス

研究課題名(英文) Long-range dynamics in the photoexcited states of rigidly linked composite molecular systems

研究代表者

浅野 素子 (Asano, Motoko S.)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：80201888

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：生体内および人工合成分子系において、電子移動・エネルギー移動を初めとする長距離ダイナミクスがどのような要因に支配されるのかは極めて重要である。これまで長距離相互作用によるダイナミクスは直線的な架橋部をもつ分子系について精力的に研究がなされてきたが非直線的経路をもつ分子系についてはほとんど研究がなされていなかった。本研究では、ポルフィリン錯体を末端クロモフォアとして選び、架橋子で配向固定されるように連結した分子系において、長距離相互作用によるダイナミクスの経路結合依存性や経路形状依存性を、系統的实验により明らかにした。超交換機構における経路上の分子軌道の関与が重要であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Elucidation of the mechanisms for long-range dynamics is indispensable not only in understanding energy and electron transfer occurs in natural systems but also in designing systems that efficiently harvest light and generate long-lived charge-separated species. While much attention has been paid to the role of the superexchange mechanism in long-range interaction, most of studies have been carried out on linearly-linked molecular systems. In this work, we have studied, i) enhanced intersystem crossing process in a series of copper(II) porphyrin - free base porphyrin dimers linked via an aromatic spacer and ii) long-range singlet-singlet energy transfer of zinc(II) porphyrin - free base porphyrin dimers, which are linked linear or non-linear bridges. Spacer dependence of superexchange mediated excited-dynamics was discussed in rigidly linked donor-bridge-acceptor molecular systems, and it was found that molecular orbitals in the bridge part take an important role.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：長距離相互作用 エネルギー移動 励起状態 不對電子 超交換機構

### 1. 研究開始当初の背景

紅色光合成細菌の反応中心の X 線構造解析が 1988 年に発表されて以来、生体内および人工合成分子系において長距離間でおこる電子移動・エネルギー移動の研究は実験的・理論的に非常に勢力的に行われてきた。にもかかわらず、長距離ダイナミクスがどのような要因に支配されるのかは未だ多く点が未解明である。これらを明らかにすることは自然科学の根本原理を解き明かし、また、長距離相互作用を生かした新しい物質系、反応系の構築を導くものであり意義深い。

例えば、エネルギー移動においては、一重項 - 一重項エネルギー移動でも super exchange 機構つまり through bond 相互作用によるエネルギー移動の寄与がどのくらいあるか、或いはそのメカニズムにはどのような軌道がかかっているのかということが現在、議論の主流になってきている。10 年前であればエネルギー移動が through space 相互作用に分類される古典的な Förster 機構か Dexter 機構かという議論がなされていた。その上で単に through space か through bond について議論されていた程度であったから、急速に理解が深まっているといえる。

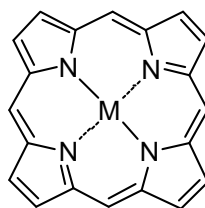
昨今、長距離ダイナミクスの研究では、ドナーとアクセプターをもつばら、直線的に連結する架橋子を用い、その長さを系統的に変えた系について実験および理論的研究が進んでいる。特に super exchange 機構は重要といわれているが、その寄与を直線的に架橋した系において実験根拠を決定的に示すことは簡単ではない。直線的な架橋子の一部に拡張した電子系を入れるなどしたわずかな例が報告されているに留まっている。こうした状況の中、長距離相互作用によるダイナミクスを本質的に解明するためには、単純に直線的な距離依存性による議論ではなく、化学結合依存性や直線的でない経路をもつ分子系におけるダイナミクスを系統的に明らかにすることが緊急に望まれている。

### 2. 研究の目的

生体内および人工合成分子系において、電子移動・エネルギー移動を初めとする長距離ダイナミクスがどのような要因に支配されるのかは極めて重要である。これらを明らかにすることは自然科学の根本原理を解き、また、新しい物質系、反応系の構築理念を導くものでもある。しかし、これまで長距離相互作用によるダイナミクスは直線的な架橋部をもつ分子系について精力的に研究がなされてきた。本研究では経路結合依存性や非直線的経路をもつ連結分子系におけるダイナミクスを系統的实验により明らかにし、その長距離相互作用のメカニズムの深化を目的とする。

### 3. 研究の方法

ポルフィリンは大きな環状電子系をもつ化合物で、周辺置換基の修飾による大きな電子状態の変化がほとんどない。したがって、ポルフィリン錯体を末端部にもち、これらを架橋部により連結した分子システムは、架橋子依存性やドナーアクセプター間の配向の違いについて系統的な議論が可能である。そこで、配向固定した分子系における光励起ダイナミクスを長距離相互作用の観点から明らかにするため、架橋子で連結したヘテロなポルフィリン二量体を選んだ。



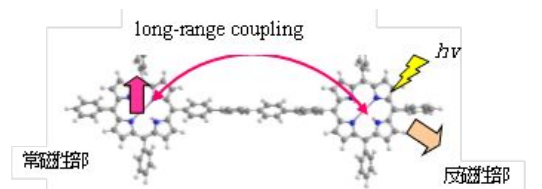
ポルフィリン骨格  
(M: 中心金属イオン)  
様々な置換基で周辺部を修飾でき、多様な形式の連結系の設計が可能。

i) 不対電子種との long-range 相互作用による項間交差速度増加

銅(II)ポルフィリン(d 不対電子を 1 つもち、常磁性)を種々の架橋子で連結した、フリーベースポルフィリン(中心金属をもたず、反磁性部)においては、フリーベース部のけい光が著しく弱くなる。本研究代表者は一連の銅(II)ポルフィリン-フリーベースポルフィリン二量体において、これまで、銅(II)不対電子との長距離交換相互作用によるフリーベース部の項間交差速度の著しい増加を見出している。

離れた不対電子との長距離相互作用によって反磁性部の局所的なダイナミクス(項間交差過程)がどのように変化するか、ピコ秒時間分解けい光及び他の分光実験をもとづいた実験を行った。銅(II)ポルフィリン-フリーベースポルフィリン二量体の架橋子依存性を詳しく調べた。

さらに、特に不対電子種依存性について、中心金属イオン Cu(II)の代わりに V(IV)O を用いたの項間交差速度増加について比較し、不対電子種依存性についてどのような要因が長距離相互作用を支配するのかを検討した。



不対電子種との long-range 相互作用による反磁性部の光励起状態ダイナミクスの変化

ii) 非直線的経路をもつ連結系における長距離エネルギー移動

亜鉛ポルフィリンと中心金属をもたないフリーベースポルフィリンとを連結した系では効率よい一重項 - 一重項エネルギー移動がおこることが古くから知られている。本研究では特に2つのサイト間をつなぐ経路が非直線な場合と直線状の場合とを比較した。時間分解発光測定により、エネルギー移動速度は亜鉛ポルフィリンの蛍光減衰とフリーベースポルフィリンの蛍光の立ち上がりの速度から求めることができる。得られたエネルギー移動速度に含まれる空間的に起こるエネルギー移動(フェルスター機構によるエネルギー移動分)も考慮し、経路を伝達しておこるエネルギー移動について議論した。理架橋子軌道をどのように考えたらよいか、実験をもとに考察した。

#### 4. 研究成果

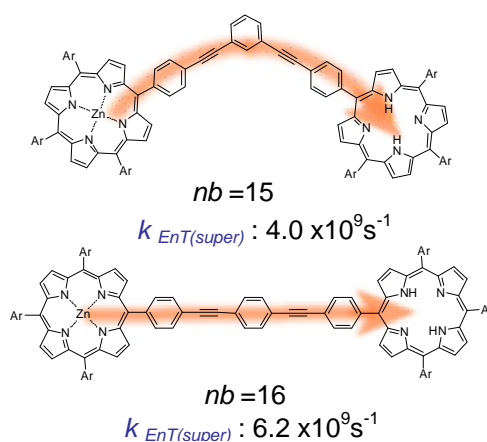
i) 不對電子種との long-range 相互作用による項間交差速度増加

離れた不對電子種との長距離相互作用によって反磁性部の局所的なダイナミクス(項間交差過程)がどのように変化するのが、一連の銅(II)ポルフィリン-フリーベースポルフィリン二量体の項間交差増加について検討した。その結果、芳香族化合物を架橋子とする系では、長距離相互作用が中心間距離ではなく、経路結合数に依存する through-bond 交換相互作用が大きく働いて、ダイナミクスが起こることが明らかとなった。また、二重結合性の経路と三重結合性をもつ経路では、三重結合性をもつ経路の方が、相互作用の伝達が大きいたことが明らかとなった。

さらに、特に不對電子種依存性について、中心金属イオン Cu(II) と V(IV)O を用いて比較した。これらは不對電子種自身ではなく、不對電子種と交換相互作用の違いを単量体の発光寿命を評価することにより、統一的に理解できることを示した。

ii) 非直線的経路をもつ連結系における長距離エネルギー移動

末端ドナー部に亜鉛ポルフィリン錯体、アクセプター部にフリーベースポルフィリン錯体をもち、架橋部を直線的、非直線的とした2種のポルフィリン二量体における一重項 - 一重項エネルギー移動速度を比較した。時間分解発光測定により、亜鉛ポルフィリンの減衰とフリーベースポルフィリンの立ち上がり時間からエネルギー移動速度を見積もった。さらにフェルスター機構によるエネルギー移動速度を差し引き、through-bond 機構によるエネルギー移動速度を求めた。



超交換機構によるエネルギー移動速度  
非直線型経路をもつ分子系の方が経路が短いのに速度が遅い。

その結果、距離が短く経路数はほぼ同じであるが経路形状が非直線的な分子系のほうが、through-bond 機構の寄与分としても、エネルギー移動速度が格段に遅くなっていることがわかった。

*p*-ビスフェニレンエチニレンベンゼンと *m*-ビスフェニレンエチニレンベンゼンを架橋部としたポルフィリンヘテロ二量体における亜鉛ポルフィリン部からフリーベースポルフィリン部へのエネルギー移動速度は、非直線型の架橋部をもつ *m* 体では直線型の架橋部をもつ *p* 体に比べて 1.5 倍遅かった。この違いの要因について量子化学に基づいた解析を行った。

2つの二量体系において HOMO および LUMO はそれぞれ末端ポルフィリンに局在した軌道であり、そのエネルギーレベル、電子分布に大きな違いはなかった。しかし、HOMO ポルフィリン軌道の下にある架橋部に局在した分子軌道には両者に違いが見られた。すなわち、*m* 体では *p* 体よりも架橋部に局在した軌道が HOMO であるポルフィリン軌道とエネルギー差が大きく、さらに、電子密度をもたない炭素原子があり、原子上に節が存在した。また、LUMO よりもエネルギーの高い軌道について調べると、LUMO であるポルフィリン軌道のすぐ上にある軌道について、HOMO の場合と同様の現象がみられた。これらから、架橋部のフロンティア軌道が、超交換機構によるエネルギー移動に大きく関与していることが明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計10件)

"Enhanced Intersystem Crossing due to Long-Range Exchange Interaction in Porphyrin Hetero Dimers: Dependence of Paramagnetic Species"

**Motoko S. Asano**,\* Kazuma Okamura,

Takeshi Fujii, Takuhiro Otsuka and Youkoh Kaizu, *Chem. Lett.*, **43**, 471-473.

(2014).[10.1246/cl.131096] (査読有)

"Enhanced Intersystem Crossing due to Long-Range Exchange Interaction in Copper(II) Porphyrin-Free Base Porphyrin Dimers: HOMO and Spacer Dependence"

**Motoko S. Asano**,\* Kazuma Okamura, Akihiro Jin-mon, Sadaharu Takahashi and Youkoh Kaizu, *Chem. Phys.*, **419**, 250-260 (2013).

[10.1016/j.chemphys.2013.03.010] (査読有)

"長距離エネルギー移動のメカニズム～超交換機構の役割～"

**浅野素子** 複合系の光機能研究会 *newsletter*, **1**(1), 8-11 (2013). URL:

<http://photochem.sci.hokudai.ac.jp/~photochem/newsletter.html> (査読無)

"Superexchange Mediated Energy Transfer in Zinc(II) Porphyrin-Free Base Porphyrin Dimers: Comparison of *m*- and *p*-Bis(phenylethynyl) phenylene Linked Dimers"

**Motoko S. Asano**,\* Ken-ichi Yamashita, Masato Kitabayashi, Kazuki Kusama, Daichi Kagota and Ken-ichi Sugiura *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(28), 12712-12715(2011).

DOI:10.1039/C1CP20539K. (査読有)

[学会発表](計 21 件)

**浅野素子**・朝見翼・山下健一・杉浦健一・Art van der Est 無置換ポルフィリンのバナジル錯体の励起四重項状態の時間分解ESRスペクトル」日本化学会第94回春季年会

**浅野素子**・小川友宏・山下健一・杉浦健一 「可逆なエネルギー移動を利用した常磁性発光種の長寿命化」

第52回電子スピンサイエンス学会 (2013.10、大宮) (依頼講演)

**浅野素子**・冨塚和仁・朝見翼・山下健一・杉浦健一・Art van der EST

「バナジルポルフィリン励起四重項状態の時間分解ESRスペクトルと発光緩和過程」

2013年光化学討論会 (2013.9、愛媛)

**M. S. Asano**, T. Ogawa, M. Shibuki, K. Yamashita, K. Sugiura: 1st Awaji International Workshop on "Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications", June 16 – 18, 2013, Awaji, Japan

"Prolonged emission lifetimes of paramagnetic short lived species by reserver mechanism" (招待講演).

**浅野素子**

「リザーバー機構による常磁性発光種の長寿命化」 複合系の光機能研究会・シンポジウム「複合系の光機能と電子スピン科学」(2013.2、東京) (依頼公演)

**浅野素子**・北林真人・秋田康宏・山下健一・杉浦健一・竹内佐年・田原太平

「亜鉛ポルフィリン環状・鎖状多量体のS<sub>2</sub>発光ダイナミクス エネルギー移動と位相緩和」

第24回配位化合物の光化学討論会 (2012.8、東京)

**浅野素子**・北林真人・秋田康宏・山下健一・杉浦健一・竹内佐年・田原太平

「環状および鎖状亜鉛ポルフィリン多量体の励起緩和」2012年光化学討論会 (2012.9、東京)

**浅野素子**、北林真人、籠田大地、草間一樹、山下健一、杉浦健一

「超交換機構によるポルフィリン二量体の分子内励起エネルギー移動：直線型・非直線型架橋子の比較」

第23回配位化合物の光化学討論会 (2011.8、信州)

**Motoko S. Asano**, Ken-ichi Yamashita, Masato Kitabayashi, Daichi Kagota, Kazuki Kusama and Ken-ichi Sugiura

「Superexchange mediated energy transfer in *m*- and *p*-Bis(phenylethynyl) phenylene Linked Porphyrin Dimers」

Joint of Morino Lecture and International Workshop "Spectroscopy on Photoinduced Functions of Electrons and Spins in Biology and Material Science" (2011.10、東京) (招待講演)

**浅野素子**、北林真人、籠田大地、草間一樹、山下健一、杉浦健一

「非直線型架橋子をもつポルフィリン二量体の分子内エネルギー移動における超交換相互作用

2011年光化学討論会 (2011.9、宮崎)

[図書](計 1 件)

"Tuning Long-range electron communication in photoexcited coupled systems with spin-spin interactions",

**Motoko S. Asano** in "Selectivity, control, and fine tuning in high-energy chemistry" Chapter 8 pp221-249 Ed. by Vladimir I. Feldman and Dmitri V. Stass, Research Signpost (2011).

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅野 素子 (ASANO, Motoko )  
首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80201888

(2) 研究分担者

藤野 竜也 (FUJINO, Tatsuya )  
首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20360638