

氏 名 城 田 秀 明

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大乙第56号

学位授与の日付 平成10年9月30日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 題 目 Mechanistic Studies on Ultrafast Intermolecular
Electron Transfer:Coumarin in Electron Donating
Solvent

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 北川 禎三
教 授 西 信之
教 授 藤井 正明
助 教 授 田原 太平
教 授 吉原 經太郎（北陸先端科学技術大学院大学）
教 授 大峯 巖（名古屋大学）

論文内容の要旨

1. 序

電子移動は化学や生物学における最も基本的な素反応であり、その解明、制御は自然科学現象の理解、人工光合成システムによる光エネルギー変換、分子素子の設計、構築および開発のために非常に重要である。そのため、実験的および理論的に電子移動の研究が数多くなされている。

媒体中での電子移動は分子の誘電的性質、媒体分子と溶質の相互作用、反応の自由エネルギー差、再配向エネルギーなどに大きく依存する。また、溶液中の電子移動では溶媒和や並進拡散が電子移動を律速すると理解されてきた。しかし、近年拡散的な溶媒和の速さを越える超高速電子移動系が見出された（分子間の系は吉原のグループ、分子内の系はバーバラ（米国）のグループ）。

本研究では、光励起された色素（溶質）と電子供与性溶媒間の電子移動について調べた。この分子間の系については、これまで溶質（電子受容体）の性質について注目して詳細に調べられてきた。しかしながら、電子供与性溶媒については未知である。超高速分子間電子移動系について溶媒分子の性質について注目し、この系における電子移動機構についてさらに深く全体像の解明を行った。

2. 測定法

実験に用いた色素は通常の溶媒では数ナノ秒の寿命であるが、電子供与性溶媒中では光励起に伴う電子移動のために数百フェムト秒から数十ピコ秒の寿命になる。そこでこの蛍光減衰を和周波発生法により測定し、その電子移動速度をこの蛍光減衰速度として算出した。測定はチタンサファイアレーザーの基本波をプローブ光、その二倍波を励起光とした。溶媒和ダイナミクスの測定もこの和周波発生法により行った。純溶液のダイナミクスは光カー効果測定により行った（英国イーストアングリア大学）。光カー効果の測定の光源にはチタンサファイアレーザーを用いた。

3. 結果と考察

(1) 電子供与性溶媒とメタノールの溶媒緩和

電子移動の測定に用いたすべての電子供与性溶媒について、溶媒和ダイナミクスを測定した。また、このうちアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリンについては光カー効果の測定により純溶液ダイナミクスについても測定した。アニリン誘導体についてはアミノ水素の重水素置換体についても実験を行ったところ、溶媒和ダイナミクスについては重水素化溶液は通常の溶液より10~20%遅くなるが、純溶液のダイナミクス（光カー効果）については重水素効果は認められなかった。このことから、アニリン誘導体中の溶媒和ダイナミクスについては溶媒-溶質間の水素結合が関与した相互作用が影響し、また純溶液ダイナミクスについては二量体などの構造緩和が影響していることが示唆された。

また、重水素効果における水素結合の影響をより詳細に調べるため、メタノールとその3種類の異なる同位体化合物（ CH_3OD 、 CD_3OH 、 CD_3OD ）について、溶媒和ダイナミクスと純溶液ダイナミクスを測定した。両者とも重水素効果は水酸基の水素について顕著にあらわ

れた。メチル基においても水酸基ほどではないが、重水素効果は確認された。水酸基については水素結合の安定化エネルギーの違い、メチル基については質量変化のため生じる摩擦の変化による影響と考えられる。

(2) 超高速電子移動における電子供与性溶媒の置換基効果と重水素効果

超高速電子移動における置換基効果を系統的に明らかにするため、電子受容体として5種類のクマリン色素を、また電子供与性溶媒として8種類のアニリン誘導体を選び、40にのぼる系において測定を行った。N-モノアルキルアニリン系においてアルキル鎖を変化させることによる電子移動速度の変化は非常に小さい。これに対して、N,N-ジアルキルアニリン系についてはアルキル鎖が大きくなるほど電子移動は顕著に遅くなった。また、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリンの比較により、アミノ基上のメチル基の数が多いほど電子移動は速くなった。この超高速分子間電子移動の機構を明らかにするために、溶媒の配向過程と核運動を考慮したハイブリッド電子移動モデルに基づくシミュレーションを行い、電子移動因子（電子状態間相互作用、溶媒再配向エネルギー、核再配向エネルギー、高振動モードとその再配向エネルギー）を決定した。このシミュレーションにおいて必要な溶媒和時間については(1)において測定し得られた結果を用い、また自由エネルギー差は酸化還元電位の測定値から算出した。

これらの結果、電子移動因子の中で電子状態間相互作用がこれらの各溶媒間で大きく異なることが明らかとなった。特に、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリンのメチル基効果の比較から電子移動において距離に依存しない電子状態間相互作用が大きく影響し、N,N-ジアルキルアニリン系については距離依存の電子状態間相互作用が大きく影響することが示唆された。N-アルキルアニリン系では一つのアミノ水素がその立体的小ささゆえ十分な空間的広がりや反応中心である窒素上に保たせ、これらの因子に影響を与えないことが明らかになった。また、アミノ水素を重水素に置換した4種類のN-重水素化N-アルキルアニリンについて測定を行ったところ、重水素効果の割合は各電子受容体においてN-アルキルアニリンのアルキル鎖の大きさに影響されないことが確認された。この結果はアミノ水素が水素結合を行うのにアルキル鎖に影響されないことを示すもので、N-アルキルアニリンのアルキル置換基効果の結果と一致する。

(3) 低イオン化ポテンシャル溶媒中の電子移動

いわゆるマーカスの逆転領域について考察するために極めて低い酸化電位をもつ溶媒（ヒドラジン類）を選択したが、重水素効果、電子受容体の置換基効果の実験から、これらの系は逆転領域には達していないことが明らかになった。しかしながら、芳香族ヒドラジンと脂肪族ヒドラジンの比較から、芳香族ヒドラジン中では電子移動が電子受容体によっては数百フェムト秒という速さで進行するが、脂肪族ヒドラジン中では最も速い電子移動を示す電子受容体でも十ピコ秒程で進行するというたいへん興味深い結果が得られた。これらのヒドラジンの酸化電位を測定したところ、脂肪族ヒドラジンが芳香族ヒドラジンより若干低い酸化電位を示し、もっとも電子移動には好ましい電子受容体であることが明らかになった。ハイブリッド電子移動モデルに基づいてこの矛盾した結果を考察したところ、芳香族による共鳴安定化効果が原因となって距離に依存しない電子状態間相互作用が大きくなり、芳香族ヒドラジン中において非常に速い電子移動が観測されたものと考えら

れる。

4. 結論

超高速分子間電子移動および溶媒緩和において置換基効果と重水素効果について研究を行った。溶媒緩和において溶液によっては分子間の構造的な緩和が重要になる場合があり、集合体としての挙動が鍵となる役割を果たすことを置換基効果および重水素効果の実験により示した。また、溶液中において溶質が存在するとき、溶質-溶媒の相互作用がダイナミクスに大きく影響を与え、純溶液ダイナミクスとの比較にはこのことを考慮しなければならない。超高速分子間電子移動の置換基効果、重水素効果の実験とハイブリッド電子移動モデルに基づくシミュレーションから、分子自身の個性が電子移動速度に非常に影響し、類似化合物についても一様に扱うことには十分な注意が必要となることを示した。特に、酸化-還元電位差よりもむしろ電子状態間相互作用にもっとも大きく影響し、距離依存の項と依存しない項両者のそれぞれについて考慮する必要があることが明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

本論文は溶液の溶媒と溶質がそれぞれ電子供与体、電子受容体となる系の超高速分子間電子移動のメカニズムを研究したもので、英語で書かれ、5章からなる150ページの論文である。その内容の公表に関しては、本人が第一著者の論文としてJ. Phys. Chem.に2報、Chem. Phys. Lett.に1報印刷されており、もう1報がJ. Phys. Chem.に投稿中である。この他にも修士課程のものが第一著者の論文として、また第一著者ではないが本論文に近い分野の論文が1報印刷されていて、研究歴に関しては論文博士の申請レベルを十分に越えていることに全委員の意見が一致した。

申請者の用いた方法は、フェムト秒のパルスレーザーで試料を励起し、その蛍光の減衰過程を蛍光アップコンバージョン法により時間分割的に観測し、蛍光の減衰速度から電子移動速度を見積もるというものである。また純溶媒のダイナミクスを調べるのに光力-効果も併用している。

まず、メタノール及びその重水素置換体に関して、溶媒和ダイナミクスと純溶液ダイナミクスを調べた。溶媒和ダイナミクス（溶媒和応答関数）はクマリン(C102)の420nmにおける蛍光の時間減衰によって近似できるとし、その波長での蛍光を測定することにより求めた。また純溶液ダイナミクスは力-効果の測定(OHD-OKE)を行うことにより観測した。両ダイナミクスともに、特に水酸基の重水素化において重水素化効果が確認された。

色素としてクマリン誘導体を5種類、溶媒としてアニリン誘導体を8種類、計40種の組合せに対して実験した。溶媒がアニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリンの系では、光力-効果で調べた純溶媒のダイナミクスには重水素効果がみとめられなかった。しかし色素をそれらに溶かした溶液の溶媒和ダイナミクスは重水素置換で10~20%遅くなることを見つけた。アルキルアニリンのアルキル基が長くなるに従い電子移動は一般に遅くなるが、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピルと変えた効果は、モノアルキル体はそれほど顕著でないのにジアルキル体ではそれが顕著に現れた。その理由としてジアルキル体では立体障害が効くため電子供与体と受容体の距離がアルキル基の大きさに依存し、指数関数的に遅くなるが、モノアルキル体では立体障害の効きにくい部分を使って電子移動を起こすためアルキル基の大きさが顕著に電子移動速度に反映されないと考えている。また水素結合を作る場合はH結合よりD結合の方が強いと考えると、全体として電子移動のハイブリッド理論に矛盾することなく説明できるとしている。

本研究は、最先端の実験技術を駆使し、量的にも十分な数の組の分子間電子移動速度やその同位体効果を観測して、エネルギーギャップ則に照らし合わせながら定量的説明をすると共に、純溶媒のダイナミクスや溶媒和についても調べ、この学問分野に新規な情報を提供しているので、論文博士の学位論文として十分であると全委員の意見が一致した。

さらに、口述試験においては、本人が学位論文の内容を1時間で説明し、6人の委員が2時間にわたって質問した。説明はよく準備され、わかりやすいものであった。電子移動速度が重水素置換効果を受ける理由、脂肪族ヒドラジンは芳香族ヒドラジンと比べ電子移動が遅い理由、電子移動速度の遅いものほど溶媒の重水素効果が顕著に現れる理由、等について突っ込んだ質問があったが、本人は納得のいく返答をした。論文はわかりやすい英語で書かれ、英語力も十分であると判断した。

また、公開発表会においても質疑応答は満足なものであったので、審査委員会は全員一致で合格と判断した。