

学位論文 博士（理学）

合成化学的手法による  $\pi$  共役系分子会合体の構造および励起状態ダイナミクスの制御に関する研究

2015 年度

慶應義塾大学大学院 基礎理工学専攻

佐久間 高央

## 目次

第1章 序論	1
1.1 光物理過程とその時間領域	2
1.2 時間分解分光法とパルスレーザーの発展	3
1.3 光合成システムと励起ダイナミクス	4
1.4 天然の光合成を模倣した分子組織体と励起ダイナミクス	5
1.5 近接分子間において生じる分子間相互作用の理解	6
1.6 自己組織化分子集合体と励起ダイナミクス	9
1.7 多孔性配位高分子錯体と巨視的な配向制御	10
1.8 結晶内部における二分子的反応としての一重項分裂	11
1.9 第 1 章のまとめと現状における課題	12
1.10 本論文の概要	13
1.11 参考文献	15
第2章 配位高分子的手法を利用したポルフィリン集合体の巨視的構造制御 と励起三重項状態	22
2.1 はじめに	23
2.1.1 概要	23
2.1.2 緒言	23
2.1.3 目的	24
2.2 ポルフィリン集合体の合成	24
2.3 透過型電子顕微鏡と原子間力顕微鏡による形状評価	24
2.4 粉末 X 線回析 (XRD) による構造評価	27
2.5 定常吸収スペクトルによる分光評価	29
2.6 ナノ秒過渡吸収法による励起三重項状態の評価	30
2.7 まとめ	31
2.8 参考文献	31
第3章 ポルフィリン部位周辺の局所的な構造制御と励起ダイナミクス	33
3.1 はじめに	34
3.1.1 概要	34
3.1.2 緒言	34
3.1.3 目的	35

3.2	ポルフィリン結晶の作製と形状評価	35
3.2.1	MOFs 法と CMOFs 法によるポルフィリン結晶の作製	35
3.2.2	光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡による形状評価	38
3.3	ポルフィリン結晶の内部構造評価	39
3.3.1	単結晶 X 線回析による構造評価	39
3.3.2	粉末 X 線回析による構造評価	40
3.3.3	X 線回析から推定される内部構造と構造的特徴	41
3.4	定常吸収および発光測定による軸配位結合の分光学的影響	42
3.5	ポルフィリン環への軸配位結合と励起状態への影響	45
3.5.1	蛍光寿命における測定条件と励起状態寿命の算出方法	45
3.5.2	励起一重項状態に対する軸配位結合の与える影響	45
3.5.3	促進された失活過程についての考察	47
3.5.4	励起三重項状態に対する軸配位結合の与える影響	50
3.6	光誘起電子移動を利用したゲスト分子との会合定数の算出	52
3.7	まとめ	54
3.8	参考文献	54
第 4 章	歪んだ構造を有するペンタセン 2 量体における 一重項分裂と励起ダイナミクスの制御	57
4.1	はじめに	58
4.1.1	概要	58
4.1.2	緒言	58
4.1.3	目的	59
4.2	ペンタセン 2 量体の合成	59
4.3	ペンタセン 2 量体における電子的相互作用	61
4.3.1	定常分光特性と電気化学測定	61
4.3.2	双極子-双極子相互作用に基づくモデルによる比較	63
4.4	時間分解分光法による一重項分裂の速度論的評価	65
4.4.1	フェムト秒過渡吸収法による Singlet Fission (SF) 過程の評価	65
4.4.2	ピコ秒・ナノ秒過渡吸収法による励起三重項状態の失活過程の評価	67
4.4.3	高粘性溶媒における励起三重項状態寿命の依存性	69
4.5	まとめ	70
4.6	参考文献	70

第5章 総括および今後の展望	75
5.1 総括	76
5.2 今後の展望	77
5.3 ACKNOWLEDGMENTS	77
参考文献	78
謝辞	80

# 第 1 章

## 序論

---

## 1.1 光物理過程とその時間領域

有機光化学とは、有機分子と光の相互作用により生じる分子構造と動的過程に関する化学である。<sup>1</sup> 光と相互作用した有機分子からは、異性化反応、<sup>2-5</sup> エネルギー移動、<sup>6-9</sup> 光誘起電子移動、<sup>10-16</sup> 環化反応や光触媒など、<sup>17-20</sup> 熱反応では生じない反応も引き起こし、天然の光合成に代表されるような有用な光エネルギー変換反応も生じる。特に、このような多様性に富んだ反応の大部分は、光吸収に続く励起状態を初期の状態として反応が進行する。この意味において、励起状態の寿命や性質を制御することは、後続の光反応に対して重要な役割を担う。

一般に、光反応を伴わない励起状態の失活過程は、Jablonski エネルギーダイアグラムで説明することができる (Fig. 1-1)。有機分子は電子遷移に伴い高次励起状態 ( $S_n$ ) に励起され、励起一重項状態 ( $S_1$ ) へと緩和する (振動緩和)。励起一重項状態からの失活過程は、発光を伴わない無放射遷移と発光を伴う放射遷移に区別される。放射過程には蛍光と燐光が、無放射過程には、内部変換と項間交差がある。励起三重項状態 ( $T_1$ ) においても、励起一重項状態の場合と同様な失活過程が存在する。

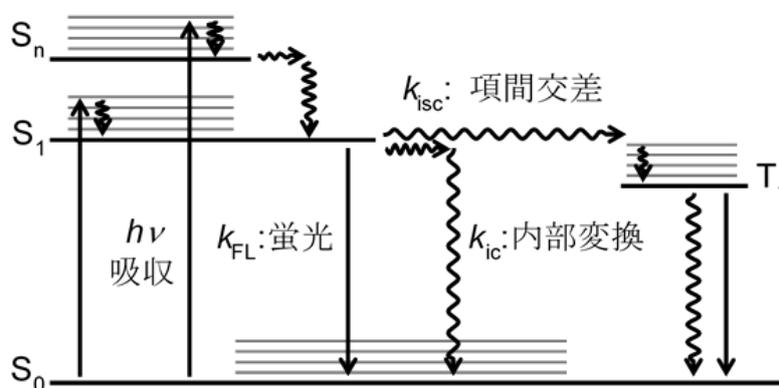


Fig. 1-1 Jablonski エネルギーダイアグラム

これらの励起状態は各過程を経由して、一定の寿命で基底状態へと失活する。この寿命は各過程の速度定数の逆数の和で表され、その中で最も速い過程の速度定数が大きな影響を及ぼす。例えば、励起一重項状態の寿命 ( $\tau$ ) は、蛍光の速度定数 ( $k_{FL}$ ) と内部変換の速度定数 ( $k_{IC}$ ) および項間交差の速度定数 ( $k_{ISC}$ ) を用いて、

$$\tau = 1/(k_{FL} + k_{IC} + k_{ISC})$$

と表される。これらの励起状態の失活過程と光反応の典型的な寿命を Fig. 1-2 に示した。これは、これらの励起状態や光反応が、特徴的な時間スケールを有していることを示している。同時に、これら過程の反応における支配性は量子収率によって表され、始状態の寿命と着目する過程の速度定数の積で導かれる。例えば、蛍光過程の量子収率 ( $\Phi_{FL}$ ) は、

$$\Phi_{FL} = k_{FL} / (k_{FL} + k_{IC} + k_{ISC}) = \tau \cdot k_{FL}$$

で表され、量子収率においても、寿命と同様に最も速い過程の速度定数が大きな影響を及ぼす。この速度定数と量子収率の関係性は、励起状態から逐次的に生じる他の光反応に対しても同様である。つまり、励起状態の寿命の長寿命化や、各光反応の速度定数を励起状態の時定数よりも速やかに進行させることが、多くの光反応において基礎的な設計指針となる。同時に、着目する過程の改善には、相対的な値である量子収率を単に比較するのではなく、着目する過程の速度定数を直接算出することが重要となる。

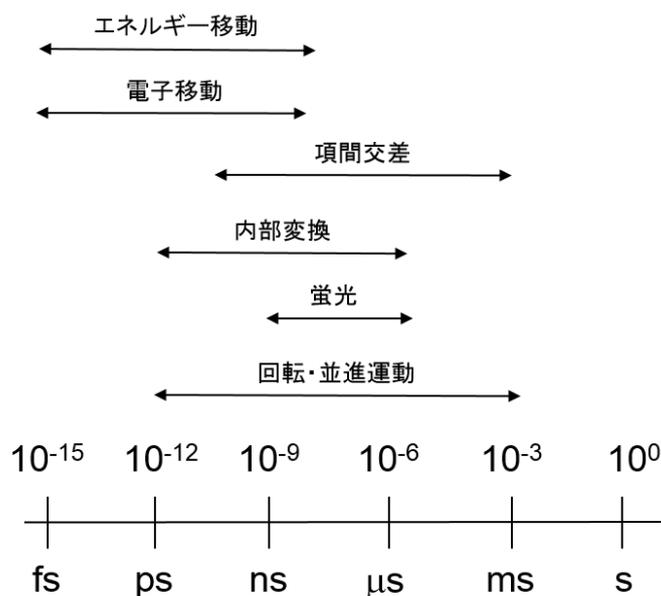


Fig. 1-2 励起状態の失活過程と光反応の典型的な寿命

## 1.2 時間分解分光法とパルスレーザーの発展

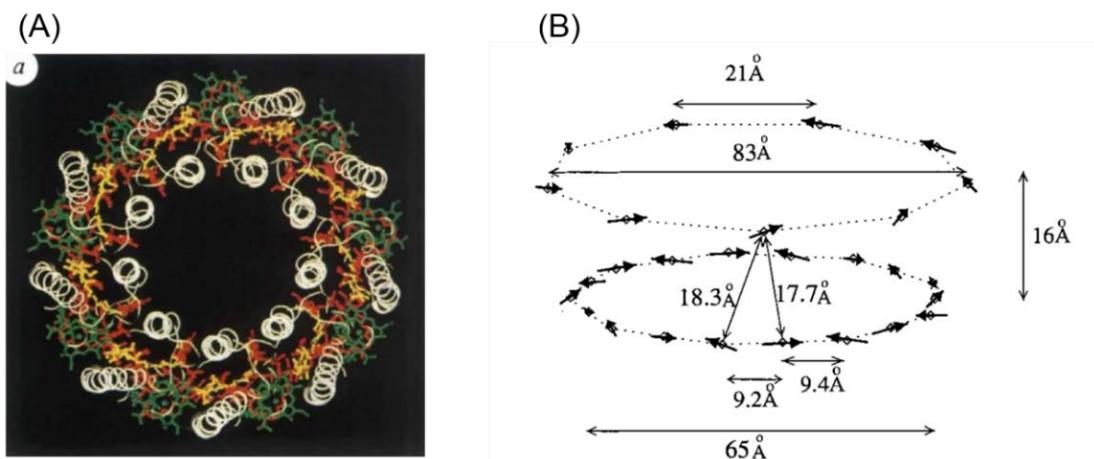
このような光過程の観測には時間分解分光法が主に用いられる。時間分解分光法は、フラッシュフォトリス法やポンププローブ法による過渡吸収分光法、時間相関単一光子計数法を利用した蛍光寿命測定などがある。一般に、時間分解分光法は、パルスレーザー光源や閃光光源を用いて、励起分子を瞬間的に発

生させ、その励起分子の濃度変化をある遅延時間ごとに観測し、着目する過程の時間変化を速度論的に測定する方法である。これらの開発は、1950年代にかけて、R. G. W. Norrish と G. Porter によるフラッシュフォトリシス法により行われ、比較的遅い寿命で失活するラジカル種や励起三重項状態が観測された。<sup>21-22</sup> 1960年代後半には、フラッシュランプはより時間分解能の優れたパルスレーザーに置き換わり、<sup>23-24</sup> 1967年にはナノ秒の、<sup>25</sup> 1970年にはピコ秒の時間分解能を有するパルスレーザーによる分光測定が行われた。<sup>26</sup> 現在では、フェムト秒パルスレーザーを利用した、超高速の光過程を測定することも頻繁に行われるようになり、大部分の光反応を測定できるようになった。<sup>27-28</sup>

### 1.3 光合成システムと励起ダイナミクス

時間分解分光法の進展により、Stern-Volmer プロットなど、それまで定常分光から検討がなされてきた速度論的評価は、着目する状態のダイナミクスを直接観測する測定法へと進展していった。特に、天然の光合成における光エネルギー移動過程や光誘起電子移動などの光過程の解明は、X線による構造解析などの進展と付随して、光エネルギー変換などの喫緊の社会的問題を解決する重要な位置づけになった。<sup>29-31</sup>

光合成における構造解析は、1975年に、緑色硫黄光合成細菌の水溶性アンテナ部位の構造が、 $2.8 \text{ \AA}$ の分解能で初めて明らかとなり、<sup>32</sup> 1985年には、天然に光合成における原始的な光合成細菌の光合成反応中心の構造が明らかになった。<sup>33</sup> これらを含む光合成システムにおいては、特有の色素間の会合様式が超高速の光エネルギー移動や高効率な光誘起電子移動に密接に関与している。例えば、



**Fig. 1-3** (A) 紅色光合成細菌の光捕集系部位 (LH2) の構造<sup>34</sup> と、 (B) バクテリアアクロロフィルの環状構造での遷移双極子モーメント<sup>35</sup> . Reproduced with

permission from ref 34 (Copyright 1994 Nature Publishing Group) and ref 35 (Copyright 1999 American Chemical Society).

光合成反応中心において、クロロフィルやキノンなどの有機分子が巧妙に配置されており、最終的には、**Special Pair** と呼ばれる特有の二量体まで多段階の電子移動が進行する。この量子収率はほぼ 100% であり、生成したラジカル種 (ラジカルカチオン・ラジカルアニオン) は秒レベルの寿命を有している。また、光捕集系アンテナ部位においては、複数のクロロフィル色素が環状に配列した独特な会合様式を有しており (Fig. 1-3A)、効率的に光エネルギーを吸収し、超高速の励起エネルギー移動を実現している。<sup>34,36-37</sup> このクロロフィル会合体の構造では、遷移双極子モーメントが環状に配列することで、全体として禁制となる最低励起状態を形成し (Fig. 1-3B)、その後の励起エネルギー移動は数 ps 以下の超高速の反応として進行する。

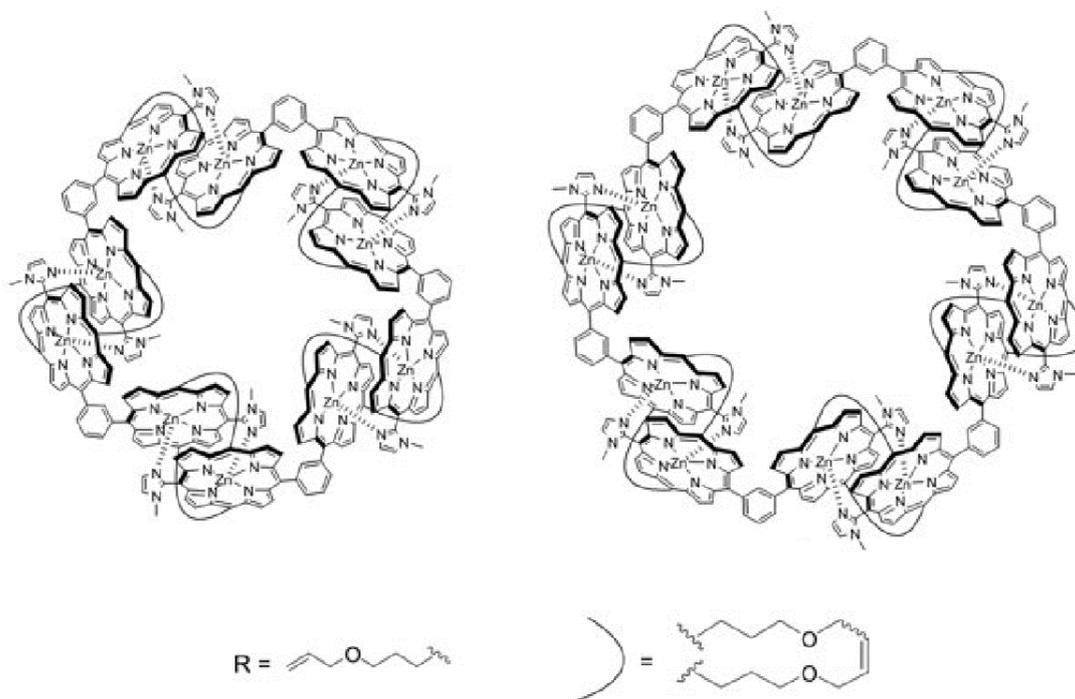
#### 1.4 天然の光合成を模倣した分子組織体と励起ダイナミクス

分子集合体を利用した光機能化の利点は、概して述べれば、以上のような分子間構造に起因した光ダイナミクスの制御にある。つまり、反応中心にみられる特有の二量体構造や色素分子間で働く遷移双極子モーメントなどを巧みに利用し、優れた会合体構造を人工的に創り出すことができれば、単分子の分子変換に基づく光機能化には生じない光物性の発現につながる。<sup>30,38-39</sup> それらを志向した色素分子の組織化は、主に、非共有結合を利用した超分子的手法が用いられている。

一般に、 $\pi$  共役系の広がった分子は優れた光吸収能 (大きな遷移双極子モーメント) を有していると同時に、 $\pi$ - $\pi$  相互作用などの分子間力が働く。なかでも、クロロフィル類縁体であるポルフィリンは、**Soret 帯** (または、**B 帯**) と **Q 帯** と呼ばれる特徴的な吸収帯を有しており、その吸収帯でのモル吸光係数は最大で  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を超える値となり、他の芳香族炭化水素と比べても極めて高い値である。天然の光捕集系を模倣した組織体は、会合形成を利用した多量体、<sup>40-41</sup> 樹状巨大分子デンドリマー<sup>42-43</sup> やナノ分子集合体<sup>44-47</sup> などに展開されている。

例えば、**Y. Kobuke** らは、メソ位に配位結合部位であるイミダゾール基を置換基として導入したポルフィリンを用い、ポルフィリン環内部の亜鉛との配位結合形成により、環状の多量体を作製した (Fig. 1-4)。<sup>48-49</sup> この環状構造では、天然の捕集系に比べると緩やかであるものの、環状構造全体で高速の励起エネルギー移動が進行している。この光過程は、時間分解蛍光測定や、フェムト秒過渡吸収測定により観測され、励起エネルギー移動の時定数は 10 量体のもので 8.0 ps と 12 量体のもので 5.3 ps と算出されている。また、定常状態における分光学的

な特性は、励起子-励起子相互作用などの分子間相互作用を顕著に反映しており、電子遷移スペクトルにおいて大きな吸収波長の分裂が観測される。



**Fig. 1-4** 環状構造を有するポルフィリン多量体<sup>49</sup>. Reproduced with permission from ref 49 (Copyright 2005 John Wiley and Sons).

### 1.5 近接分子間において生じる分子間相互作用の理解

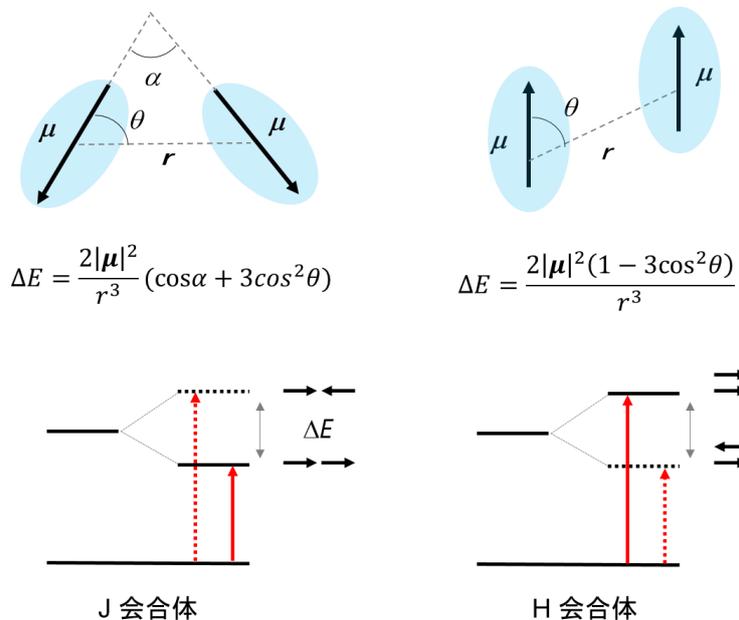
この励起子間相互作用に基づく最も単純なモデルは、Kashaらにより説明される。<sup>50</sup> 近接した分子間における遷移双極子間の相互作用 ( $V$ ) は、分子の遷移双極子モーメントとモーメントの空間的な配置に依存し、次式で表すことができる。

$$V = \frac{1}{r^3} [\mu_1 \cdot \mu_2 - 3(\mu_1 \cdot e)(\mu_2 \cdot e)]$$

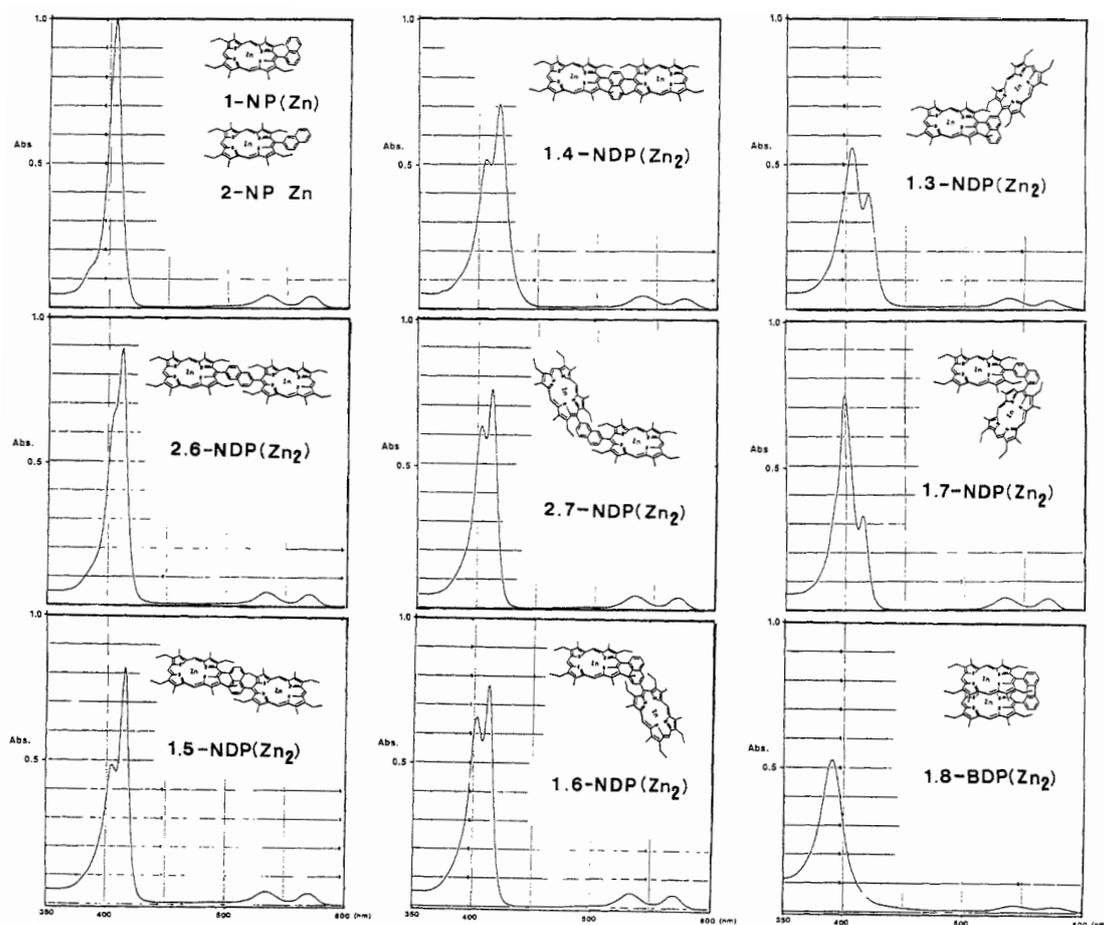
また、上式を用いることで、分光的に観測できる値であるスペクトルの分裂幅を導くことができる。具体的には、遷移双極子間の相互作用に基づく分裂幅は、分子間の空間的な配置に依存し、分子の中心間距離とその角度 ( $\alpha, \theta$ ) および遷移双極子モーメント ( $\mu$ ) で表すことができる (Fig. 1-5)。特に、遷移双極子モーメントが平行に配置した最も単純な場合 ( $\alpha = 0$ ) において、分子間距離 ( $r$ ) と遷移双極子モーメントのなす角 ( $\theta$ ) で表される (Fig. 1-5)。

$$\Delta E = \frac{2|\mu|^2(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3}$$

この式において、角度は  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  で定義され、 $\theta = 54.7^\circ$  を境に、 $\theta > 54.7^\circ$  では高エネルギー側に、 $\theta < 54.7^\circ$  では低エネルギー側にスペクトルはシフトする。また、 $\theta = 54.7^\circ$  では、たとえ分子間において励起子-励起子相互作用が生じていたとしても、分光学的にはスペクトルの変化は観測されない。この角度は、**Magic Angle** と呼ばれる。また、低エネルギーにシフトする **Head-to-Tail** 型の会合様式を、E. E. Jelly にちなんで **J** 会合体と呼び、高エネルギー側に電子遷移スペクトルがシフトするものを浅色性 (**Hypsochromic**) にちなみ **H** 会合体と呼ばれている (Fig. 1-5)。J 会合体においては、分裂した高エネルギー側の準位で、遷移双極子モーメントが打ち消しあい、基底状態から励起状態への光学的な遷移が禁制遷移となる。また、この励起状態から失活過程は輻射を伴わない過程が主となり、一般に“ダークな”状態である。一方、低エネルギー側の準位においては、基底状態から励起状態への光学的な遷移は許容遷移であり、一般に“ブライتنا”状態である。同様の考察は H 会合体についてもあてはまり、分裂した高エネルギー側の準位が許容遷移となり“ブライتنا”状態であり、低エネルギー側の準位が禁制遷移となり“ダークな”状態である (Fig. 1-5)。



**Fig. 1-5** 双極子-双極子相互作用に基づく励起子間相互作用の概念図



**Fig. 1-6** 二量体の会合様式と電子遷移スペクトルのシフト<sup>51</sup>. Reprinted with permission from ref 51 (Copyright 1988 American Chemical Society).

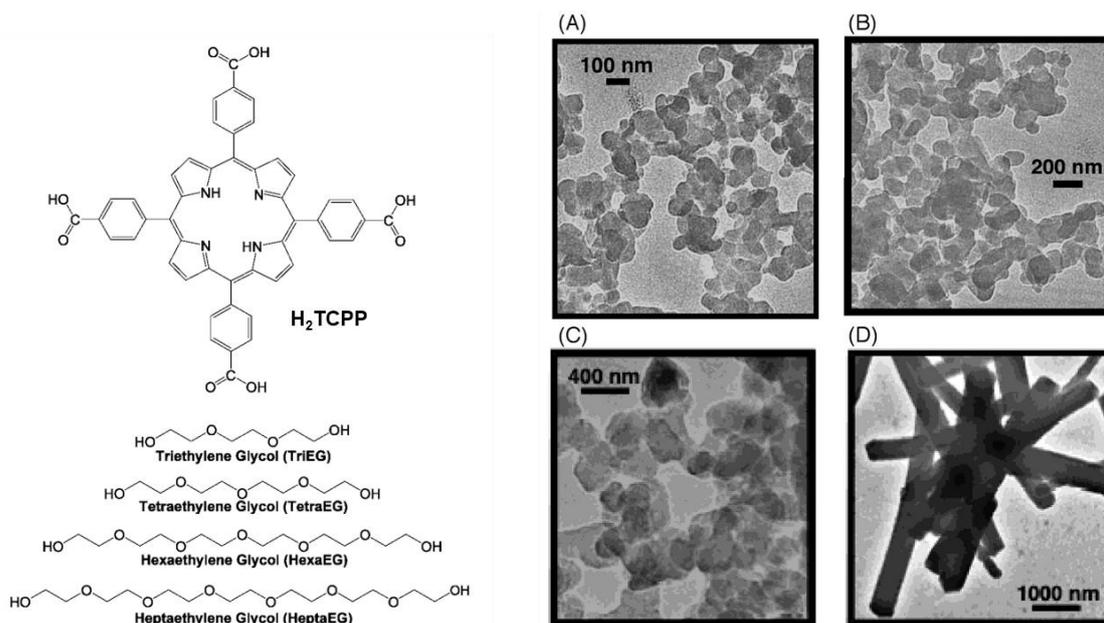
また、ポルフィリンにおける分子間相互作用の詳細な検討は A. Osuka らにより行われた。種々の配向の異なるポルフィリン二量体を合成し、その分光学的特性を詳細に検討した (Fig. 1-6)。<sup>51</sup> 単量体において観測される 400 nm 付近の Soret 帯は二量体の配向に大きく依存し、J 会合体の会合様式ではスペクトルは長波長側にシフトし、H 会合体では短波長側にシフトする。また、ポルフィリンの 2 つの遷移双極子モーメントに起因した吸収スペクトルの分裂 (Davydov 分裂) も観測される。一方、このような吸収スペクトルのシフトは分子間での電荷移動状態 (CT) の寄与も含んでいる。特に、ポルフィリンの長波長側の吸収帯 (Q 帯) に対するスペクトルシフトや、蛍光スペクトルのシフトは、励起子-励起子相互作用だけでは説明することができず、励起状態における非局在化の程度にも要因がある。<sup>52</sup>

このように、分子会合体に展開する際に重要な指針となる分子間の相互作用は、二量体をモデルとした系統的な検討によって詳しい説明がなされてきた。

## 1.6 自己組織化分子集合体と励起ダイナミクス

先の例に示した多量体だけではなく、より巨視的な構造体としての自己組織化分子集合体にも、近年注目が集まっている。<sup>30,44,53</sup> これは、天然の光捕集系に見られるような組織体は、ほとんど場合、タンパク質などを介して会合体を形成しているが、緑色硫黄細菌中でのクロロゾームにみられるような、一部の光捕集系においては、色素（バクテリオクロロフィル）が直接会合体を形成し（J 会合体）、ナノロッド状の特異な巨視的な構造を形成しているからである。<sup>54</sup> これら色素間の自己組織化を直接利用した分子集合体の構築は、人工的には、良貧溶媒を用いた再沈法などにより簡便に作製することができ、様々な色素に対して、球状や棒状、チューブ状など特異な形状を有する構造体が報告されている。<sup>46,55-58</sup> また、これら集合体では、分子間構造に起因した吸収帯の広域化、電子移動特性や光触媒能などの特徴的な光物性も発現する。例えば、脂質二分子膜を基礎骨格としたヘキサベンゾコロネン集合体における電子移動特性や、<sup>59</sup> フラーレンを包含したポルフィリンチューブ状集合体内における光誘起電子移動などの光物性も報告されている。<sup>60</sup>

しかし、励起ダイナミクスに関しては、分子集合体の利用が必ずしも優位に働くとは限らない。例えば、T. Hasobe らは、カルボキシル基を有するフリーベースポルフィリン（H<sub>2</sub>TCPP）と種々のエチレングリコールとの水素結合ネットワークを利用した、サイズの異なるポルフィリンナノ粒子集合体を作製し、時間分解蛍光スペクトルと過渡吸収法からその励起状態のダイナミクスの検討を行った（Fig. 1-7）。<sup>61</sup> これらのナノ粒子の励起三重項状態の寿命（26 ~ 67 ns）は単量体の寿命（>40 μs）に比べて三桁程度短寿命化する。この短寿命化した励起状態の寿命は集合体内部で生じる励起子-励起子消滅に起因することを明らかにしている。つまり、集合体での局所的な分子間構造として、極めて近接的に配向した会合体が形成しているため、分子間で生じる励起子-励起子消滅（Exciton-Exciton Annihilation）などの速い時間スケールで進行する無用な失活過程が、速度論的に無視できない因子として励起状態の利用を妨げている。



**Fig. 1-7** ポルフィリンとエチレングリコールの化学構造とポルフィリン集合体の巨視的な形状. (A) H<sub>2</sub>TCPP/TriEG 集合体, (B) H<sub>2</sub>TCPP/TetraEG 集合体, (C) H<sub>2</sub>TCPP/HexaEG 集合体, (D) H<sub>2</sub>TCPP 集合体の透過型電子顕微鏡像.<sup>61</sup> Reproduced with permission from ref 61 (Copyright 2008 American Chemical Society).

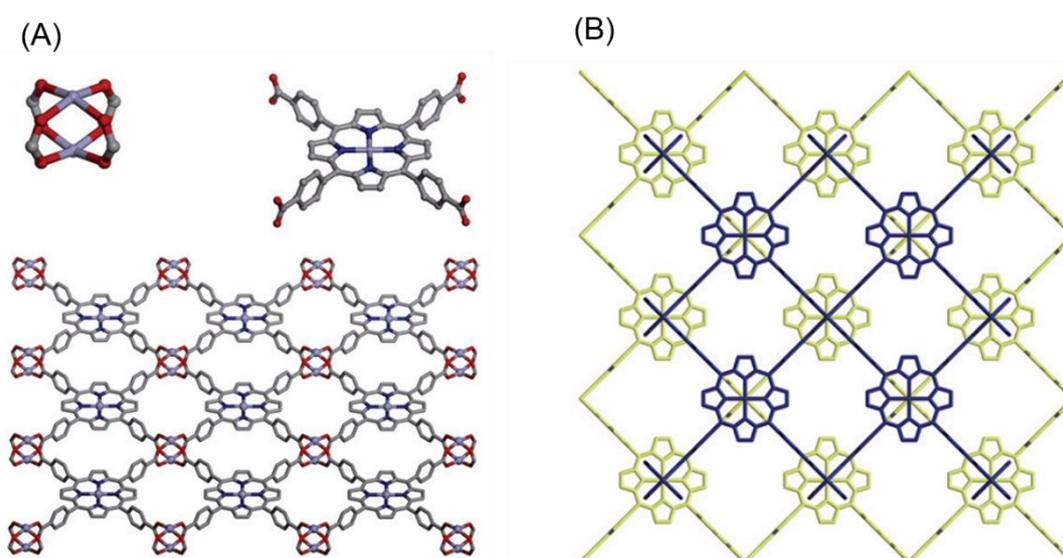
### 1.7 多孔性配位高分子錯体と巨視的な配向制御

以上は、分子間構造を精密に設計し、集合体内で吸収した光エネルギーの失活過程を抑制し、効果的に集合体外部にそのエネルギーを取り出すことが、極めて重要であることを示している。しかし、一般に、これら色素間の自己組織化の駆動力は、主に、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、分子間力や水素結合などの比較的弱く方向性の乏しい非共有結合であるため、励起状態の性質を考慮にいたった精密な構造設計は困難である。

一方、近年の多孔性配位高分子分野 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) に代表される配位結合は、非共有結合のなかでも比較的強固な結合力と方向性有した結合様式を有している。<sup>62-67</sup> これらの枠組みの利用は、有機配位子と金属との適切な選択により、一次元的な構造から二次元的、三次元的な構造へと内部構造の次元制御までも可能となる。例えば、2つの金属と4つのカルボキシル基により形成される Paddlewheel (PW) 錯体は、平面内に等方的な結合様式を有しており、二次元的な枠組みを形成できる。<sup>64,68</sup> ポルフィリンのような高い対称性を有した有機分子を配位子とした場合、ポルフィリンと PW 錯体で形成される平面構造を基盤に、平面構造が積層した三次元的な枠組みを形成する (Fig. 1-8)。<sup>69</sup> この枠組みの利用は、ポルフィリンの  $\pi$ - $\pi$  相互作用を主たる組織化の駆動力とせず

に、ポルフィリン平面間距離の精密な制御が可能であることを示唆している。つまり、ポルフィリン平面間の距離を適切に制御することで、近接分子間で生じる無用な励起子失活の抑制が期待できる。さらに、MOFs は分子吸着性に優れた多孔性の材料であるため、外部ゲスト分子の導入により、組織体内部で吸収した光エネルギーを効果的に外部へと輸送できる可能性も含んでいる。

しかしながら、これまでのところ、ポルフィリン MOFs において、内部構造とその光物性の関係性を明らかにした例は限られている。つまり、特有の内部構造や外部導入分子との吸着性に優れた MOFs 型の分子組織体の光機能を引き出すためには、分子間構造と励起ダイナミクスを、速度論的な手法を用いて定量的に議論することが特に重要である。



**Fig. 1-8** (A) ポルフィリンと PW 錯体で形成される平面構造と (B) 平面構造の積層の概略図. <sup>69</sup> Reproduced with permission from ref 69 (Copyright 2008 Royal Society of Chemistry).

## 1.8 結晶内部における二分子的反応としての一重項分裂

分子間相互作用を適切に制御し、無用な失活を抑えた長寿命な励起状態を獲得することと同時に、例えば、極めて近接した分子間においてのみ生じる特有の光機能化を図ることができれば、会合体を用いる利点はさらに高まる。このひとつとして、結晶状態で生じる一重項分裂 (SF) がある。

一重項分裂 (SF) は 1 つの励起一重項状態から、2 つの励起三重項状態を生成する多励起子生成反応である。<sup>70</sup> この SF 過程は、1 光子から 2 つの励起子を生成するため、その量子収率は最大で 200% となり、組織体において生じる励起状

態の数を飛躍的に向上させることができる (Fig. 1-9)。SF 過程の利用により、従来型の単接合型太陽電池における理論値は約 11 % 程度上昇することが予測されており、ここ数年で、特に注目される光過程となっている。<sup>71-72</sup> しかし、現象としては約半世紀前から知られている反応である。1960 年代半ばに、S. Singh らにより、アントラセン結晶中において外部磁場に依存した蛍光強度の顕著な減少が報告された。<sup>73</sup> その後、この蛍光強度の減少は、励起三重項状態の励起子-励起子消滅 (Triplet-Triplet Annihilation) の逆反応であること示唆され、R. E. Merrifield らによる報告で、この蛍光強度の減少が 1 つの励起一重項からの 2 つの励起三重項状態を生成する過程 (SF) に起因していることが提唱された。<sup>74</sup>

一方で、励起一重項状態の寿命の失活と競争的に進行する SF 過程は、その反応速度定数の範囲が  $10^{13} \sim 10^8$  と極めて高速の光過程であるため、速度論的な議論にまでは至らず、近年までその光反応の過程自体が広く認知されていなかった。現在では、様々な時間分解分光法の発展に伴い、SF の過程に関する総説なども数多く報告されている。<sup>75-79</sup> しかし、SF の報告例のほとんどが結晶などの凝集系を利用したものであり、その詳細なメカニズムは未だ統一的な解釈として確立していない。つまり、上述の光合成システムの解明やそれを模倣した組織体への展開の時代的な系譜と同様に、二量体などの分子レベルでの分子間構造と励起ダイナミクスに関する知見は、凝集系における重要な設計指針となる。

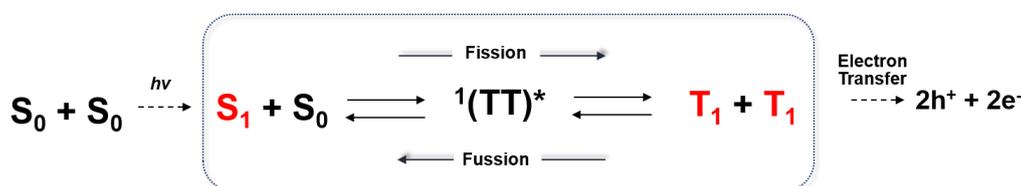


Fig. 1-9 一重項分裂の過程の概略図

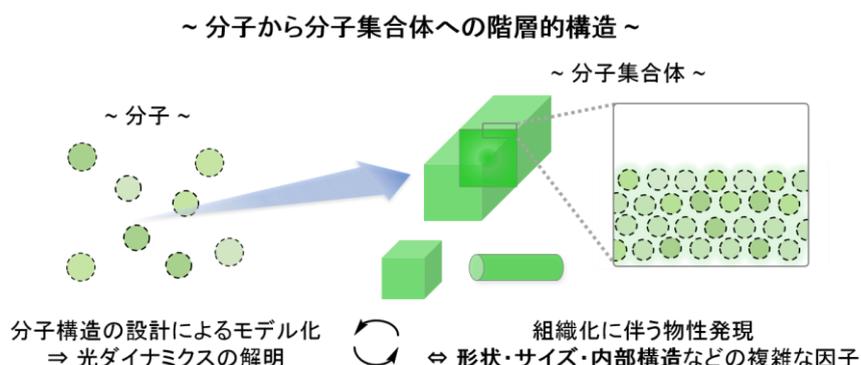
## 1.9 第 1 章のまとめと現状における課題

上述のように、分子集合体を利用した光機能化の利点は、単分子系における合成化学的手法を利用した精密な構造設計と機能化と多分子系に見られるような近接分子間においてのみ生じる特異な光物性の発現にある。また、その物性は、天然における光合成システムにおいて、種々の構造解析と時間分解分光法などを組み合わせた研究により、近接分子間での会合様式に大きく起因していることを述べた。人工的な分子集合体においては、分子集合体を利用した優れた光誘起電子移動反応や、生成した電荷の輸送特性など、単量体では発現しない特有の物性も発現する。一方で、集合体における励起状態の寿命は極めて短く、後続の光誘起電子移動反応に対しては不利に働く。つまり、効率的な光エネルギー変換

の構築に対して、励起状態の寿命を長寿命化させることは、光エネルギー変換反応を大幅に改善することが可能となる。しかし、自己組織体を利用し、物性発現へと展開を図る研究において、その基礎的な光物性についての詳細な議論は極めて少ない。現状においては、作製した集合体とそれら集合体での光物性の評価にとどまり、各論的な議論に終始している例がほとんどである。そのため、集合体の形状やサイズ、内部構造など様々な構造的な因子を制御し、基礎的な光物性との関連性を系統的に明らかにすることができれば、光物性に基づく集合体構造の構築に繋がる。つまり、有機分子特有の分子間構造の設計を施し、より高い秩序を有した内部構造を構築することで、励起状態の長寿命化に繋がり、後続の光誘起電子移動を含めた光エネルギー変換の量子収率は飛躍的に上昇することが見込める。

一方、集合体で生じる失活過程の一つである励起子消滅の逆反応である一重項分裂反応を利用することは、量子収率の観点においても優位に働く。つまり、一重項分裂反応は、一光子から二励起子を生成する反応であり、光エネルギー変換過程の量子収率は最大で200%となる。しかし、一重項分裂反応に関する報告例はバルクな結晶などに限られており、励起ダイナミクスに関する詳細な反応機構は未だ確立していない。特に、励起ダイナミクスの詳細な検討が可能である二量体などの系において、分子内一重項分裂に関する報告例は極めて少ない。また、本来長寿命な性質を有している励起三重項状態の寿命も、 $\mu\text{s}$  以下の極めて短寿命な成分しか観測されていない。この点において、組織体における近接分子間の構造の一部分をモデル化し、骨格間構造と励起ダイナミクスとの関連性を明らかにすることで、構造設計に根差した励起状態の長寿命化に繋がる。

以上、分子集合体における励起ダイナミクスの制御と一重項分裂における光過程の評価の両者において、構造に即した分子集合体や多分子体の設計により、長寿命な励起状態の獲得することが、光エネルギー変換系の効率化を図る際の課題である。

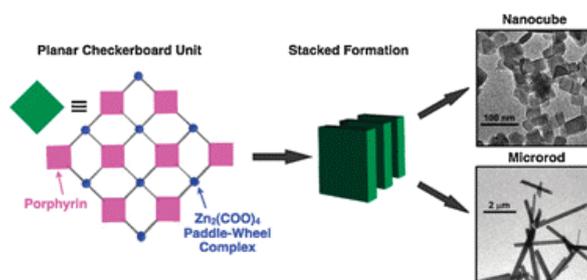


**Fig. 1-10** 分子集合体への階層的構造と光物性の概略図.

## 1.10 本論文の概要

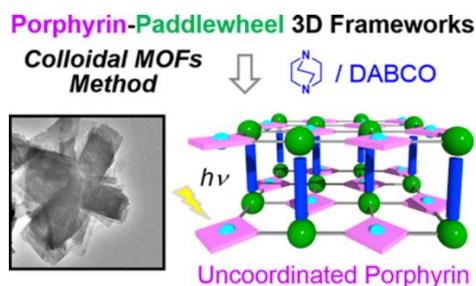
本論文では、時間分解分光法などの種々の分光法を用い、組織体における励起ダイナミクスと分子間構造との関連性を速度論的に明らかにすることを目的とする。特に、ポルフィリン集合体を用いた検討では、組織体内での局所的な構造が励起状態の寿命に与える影響を明らかにする。ペンタセン二量体を用いた SF 過程の評価では、凝集系において生じる特有の光過程を、分子レベルでの配向性に還元し、分子間構造とその励起ダイナミクスを検討する。

第 2 章では、光吸収能の優れたポルフィリン誘導体において、配位高分子型分子集合体の新規な合成法の提案を行い、巨視的な形状の異なるポルフィリン集合体を作り分けた (Fig. 1-11)。その励起ダイナミクスの評価により、励起状態の寿命は巨視的な形状ではなく、局所的な分子構造に依存していることを述べる。



**Fig. 1-11** 第 2 章の概略図.<sup>80</sup> Reproduced with permission from ref 80 (Copyright 2012 Royal Society of Chemistry).

第 3 章では、第 2 章の合成法を展開させ、ポルフィリン周辺部位の局所的な構造の異なる二種類の結晶を作り分けた (Fig. 1-12)。この軸配位結合の有無で差異があるポルフィリン結晶の時間分解分光法による比較により、局所的な構造に依存した励起ダイナミクスの評価を行った。さらに、外部ゲスト分子であるベンゾキノンをを用いた光誘起電子移動による検討を行うことで、組織体内で吸収した光エネルギーの効果的な取り出しに対して、長寿命な励起状態を有する多孔性のポルフィリン集合体の有用性についても述べる。



**Fig. 1-12** 第 3 章の概略図.<sup>81</sup> Reproduced with permission from ref 81 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

第4章では、結晶のような凝集体で生じる特異な励起ダイナミクス (SF) に着眼し、その分子間構造と光過程の理解のために、種々の配向の異なるペンタセン二量体を新規に合成した。特に、直線状にペンタセンを配置した二量体に対し、ねじれた分子骨格に有した二量体では、弱い分子間の電子的相互作用が確認でき、この相互作用の違いは、一重項分裂過程と励起三重項状態の失活過程を抑制する効果がある。また、高粘性溶媒において観測された、励起三重項状態の寿命の長寿命化は、分子構造や分子振動に起因した励起ダイナミクスの変化も示している (Fig. 1-13)。

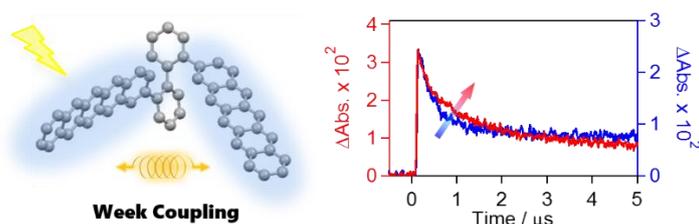


Fig. 1-13 第4章の概略図

第5章では、本論文の総括、および分子レベルでの構造と励起状態に利用することによる今後の展望を記した。

#### 1.10 参考文献

1. Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. Modern molecular photochemistry of organic molecules. *Photochem. Photobiol.* **2012**, *88*, 1033.
2. Waldeck, D. H. Photoisomerization dynamics of stilbens. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415.
3. Mazzucato, U.; Momicchioli, F. Rotational isomerism in trans-1,2 - diarylethylenes. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1679.
4. Beharry, A. A.; Woolley, G. A. Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422.
5. Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809.
6. Förster, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik* **1948**, *437*, 55.
7. Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
8. Bixon, M.; Jortner, J. Electron transfer - from isolated molecules to biomolecules.

*Advances in chemical physics: Electron transfer - from isolated molecules to biomolecules. Part 1*, **1999**, *106*, 35.

9. Bredas, J. L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971.
10. Marcus, R. A. On the theory of oxidation-reduction reaction involving electron transfer. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
11. Miller, C.; Cuendet, P.; Gratzel, M. Absorbed omega-hydroxy thiol monolayers on gold electrodes - evidence for electron-tuning to redox species in solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877.
12. Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A. Contemporary issues in electron transfer research. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148.
13. Cukier, R. I.; Nocera, D. G. Proton-coupled electron transfer. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 337.
14. Imahori, H.; Guldi, D. M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C. P.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. Charge separation in a novel artificial photosynthetic reaction center lives 380 ms. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617.
15. Guldi, D. M. Fullerene-porphyrin architectures; Photosynthetic antenna and reaction center models. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22.
16. D'Souza, F.; Maligaspe, E.; Ohkubo, K.; Zandler, M. E.; Subbaiyan, N. K.; Fukuzumi, S. Photosynthetic reaction center mimicry: Low reorganization energy driven charge stabilization in self-assembled cofacial zinc phthalocyanine dimer-fullerene conjugate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8787.
17. Cummings, S. D.; Eisenberg, R. Tuning the excited-state properties of platinum(II) diimine dithiolate complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949.
18. Dewar, M. J. S. Aromaticity and pericyclic reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 761.
19. Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029.
20. Meyer, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163.
21. Norrish, R. G. W.; Porter, G. Chemical reactions produced by very high light intensities. *Nature* **1949**, *164*, 658.
22. Porter, G. Flash photolysis and spectroscopy a new method for the study of free radical reactions. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1950**, *200*, 284.
23. Danziger, R. M.; Bar-Eli, K. H.; Weiss, K. The laser photolysis of methylene

- blue. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2633.
24. Novak, J. R.; Windsor, M. W. Laser photolysis and spectroscopy - a new technique for study of rapid reactions in nanosecond time range. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1968**, *308*, 95.
  25. McNeil, R.; Richards, J. T.; Thomas, J. K. Laser flash photolysis of solutions of naphthalene and 1,2-benzanthracene. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2290-2294.
  26. Rentzepi, P. M. Ultrafast Processes. *Science* **1970**, *169*, 239.
  27. Zewail, A. H. Femtochemistry: Recent progress in studies of dynamics and control of reactions and their transition states. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12701.
  28. Zewail, A. H. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers - (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2587.
  29. Pullerits, T.; Sundstrom, V. Photosynthetic light-harvesting pigment-protein complexes: Toward understanding how and why. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 381.
  30. Wasielewski, M. R. Self-assembly strategies for integrating light harvesting and charge separation in artificial photosynthetic systems. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910.
  31. Scholes, G. D.; Fleming, G. R.; Olaya-Castro, A.; van Grondelle, R. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 763.
  32. Fenna, R. E.; Matthews, B. W. Chlorophyll arrangement in a bacteriochlorophyll protein from *Chlorobium limicola*. *Nature* **1975**, *258*, 573.
  33. Deisenhofer, J.; Epp, O.; Miki, K.; Huber, R.; Michel, H. Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction center of *Rhodospirillum rubrum* at 3 Å resolution. *Nature* **1985**, *318*, 618.
  34. McDermott, G.; Prince, S. M.; Freer, A. A.; Hawthornthwaite-Lawless, A. M.; Papiz, M. Z.; Cogdell, R. J.; Isaacs, N. W. Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature* **1995**, *374*, 517.
  35. Mukai, K.; Abe, S.; Sumi, H. Theory of rapid excitation-energy transfer from B800 to optically-forbidden exciton states of B850 in the antenna system LH2 of photosynthetic purple bacteria. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6096.
  36. Scholes, G. D. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 57.
  37. Sumi, H. Bacterial photosynthesis begins with quantum-mechanical coherence. *Chem. Record* **2001**, *1*, 480.
  38. Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. About supramolecular assemblies of  $\pi$ -conjugated systems. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
  39. Sengupta, S.; Würthner, F. Chlorophyll J-aggregates: from bioinspired dye stacks to nanotubes, liquid crystals, and biosupramolecular electronics. *Acc. Chem. Res.*

**2013**, *46*, 2498.

40. Kim, D.; Osuka, A. Photophysical properties of directly linked linear porphyrin arrays. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8791.
41. Kishida, T.; Fujita, N.; Sada, K.; Shinkai, S. Sol-gel reaction of porphyrin-based superstructures in the organogel phase: Creation of mechanically reinforced porphyrin hybrids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7298.
42. Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M. Designing dendrimers based on transition metal complexes. Light-harvesting properties and predetermined redox patterns. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
43. Choi, M. S.; Aida, T.; Luo, H. X.; Araki, Y.; Ito, O. Fullerene-terminated dendritic multiporphyrin arrays: "Dendrimer effects" on photoinduced charge separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4060.
44. Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. Self-assembly at all scales. *Science* **2002**, *295*, 2418.
45. Hasobe, T.; Imahori, H.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V. Nanostructured assembly of porphyrin clusters for light energy conversion. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2515.
46. Wang, Z. C.; Medforth, C. J.; Shelnett, J. A. Porphyrin nanotubes by ionic self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15954.
47. Elemans, J.; Van Hameren, R.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. Molecular materials by self-assembly of porphyrins, phthalocyanines, and perylenes. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1251.
48. Hwang, I.-W.; Kamada, T.; Ahn, T. K.; Ko, D. M.; Nakamura, T.; Tsuda, A.; Osuka, A.; Kim, D. Porphyrin boxes constructed by homochiral self-sorting assembly: Optical separation, exciton coupling, and efficient excitation energy migration. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16187.
49. Hwang, I.-W.; Park, M.; Ahn, T. K.; Yoon, Z. S.; Ko, D. M.; Kim, D.; Ito, F.; Ishibashi, Y.; Khan, S. R.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H.; Ikeda, C.; Takahashi, R.; Ogawa, K.; Satake, A.; Kobuke, Y. Excitation-energy migration in self-assembled cyclic zinc(II)-porphyrin arrays: A close mimicry of a natural light-harvesting system. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3753.
50. Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, A. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
51. Osuka, A.; Maruyama, K. Synthesis of naphthalene-bridged porphyrin dimers and their orientation-dependent exciton coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4454.
52. Piet, J. J.; Taylor, P. N.; Wegewijs, B. R.; Anderson, H. L.; Osuka, A.; Warman, J. M. Photoexcitations of covalently bridged zinc porphyrin oligomers: Frenkel versus

- Wannier–Mott type excitons. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 97.
53. Hasobe, T. Supramolecular nanoarchitectures for light energy conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 44.
54. Kunieda, M.; Yamamoto, K.; Sasaki, S.-i.; Tamiaki, H. Facile synthesis of self-aggregative zinc bacteriochlorins by modifying naturally occurring chlorophyll-*a*. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 936.
55. Wang, Z. C.; Medforth, C. J.; Shelnut, J. A. Self-metallization of photocatalytic porphyrin nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16720.
56. Lee, S. J.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. Growth of narrowly dispersed porphyrin nanowires and their hierarchical assembly into macroscopic columns. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9632.
57. Ujjiye-Ishii, K.; Kwon, E.; Kasai, H.; Nakanishi, H.; Oikawa, H. Methodological features of the emulsion and reprecipitation methods for organic nanocrystal fabrication. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 369.
58. Hasobe, T. Porphyrin-based supramolecular nanoarchitectures for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1771.
59. Yamamoto, Y.; Zhang, G.; Jin, W.; Fukushima, T.; Ishii, N.; Saeki, A.; Seki, S.; Tagawa, S.; Minari, T.; Tsukagoshi, K.; Aida, T. Ambipolar-transporting coaxial nanotubes with a tailored molecular graphene–fullerene heterojunction. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 21051.
60. Hasobe, T.; Sandanayaka, A. S. D.; Wada, T.; Araki, Y. Fullerene-encapsulated porphyrin hexagonal nanorods. An anisotropic donor-acceptor composite for efficient photoinduced electron transfer and light energy conversion. *Chem. Commun.* **2008**, *44*, 3372.
61. Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Wada, T.; Hasobe, T. Structural and photophysical properties of self-assembled porphyrin nanoassemblies organized by ethylene glycol derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19209.
62. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
63. Batten, S. R.; Robson, R. Interpenetrating nets: Ordered, periodic entanglement. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.
64. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
65. Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H. L.; Chen, B. L.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2001**,

34, 319.

66. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423*, 705.
67. Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
68. Burnett, B. J.; Barron, P. M.; Choe, W. Recent advances in porphyrinic metal-organic frameworks: materials design, synthetic strategies, and emerging applications. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3839.
69. Choi, E.-Y.; Wray, C. A.; Hu, C.; Choe, W. Highly tunable metal-organic frameworks with open metal centers. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 553.
70. Smith, M. B.; Michl, J. Singlet Fission. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.
71. Congreve, D. N.; Lee, J.; Thompson, N. J.; Hontz, E.; Yost, S. R.; Reuswig, P. D.; Bahlke, M. E.; Reineke, S.; Van Voorhis, T.; Baldo, M. A. External quantum efficiency above 100% in a singlet-exciton-fission-based organic photovoltaic cell. *Science* **2013**, *340*, 334.
72. Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510.
73. Singh, S.; Jones, W. J.; Siebrand, W.; Stoicheff, B. P.; Schneider, W. G. Laser generation of excitons and fluorescence in anthracene crystals. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 330.
74. Merrifield, R. E.; Avakian, P.; Groff, R. P. Fission of singlet excitons into pairs of triplet excitons in tetracene crystals. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 386.
75. Smith, M. B.; Michl, J. Recent advances in singlet fission. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361.
76. Monahan, N.; Zhu, X.-Y. Charge transfer-mediated singlet fission. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 601.
77. Lee, J.; Jadhav, P.; Reuswig, P. D.; Yost, S. R.; Thompson, N. J.; Congreve, D. N.; Hontz, E.; Van Voorhis, T.; Baldo, M. A. Singlet exciton fission photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1300.
78. Johnson, J. C.; Nozik, A. J.; Michl, J. The role of chromophore coupling in singlet fission. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1290.
79. Chan, W.-L.; Berkelbach, T. C.; Provorse, M. R.; Monahan, N. R.; Tritsch, J. R.; Hybertsen, M. S.; Reichman, D. R.; Gao, J.; Zhu, X. Y. The quantum coherent mechanism for singlet fission: Experiment and theory. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1321.
80. Sakuma, T.; Sakai, H.; Hasobe, T. Preparation and structural control of metal coordination-assisted supramolecular architectures of porphyrins. Nanocubes to

microrods. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4441.

81. Sakuma, T.; Sakai, H.; Araki, Y.; Wada, T.; Hasobe, T.; Control of local structures and photophysical properties of zinc porphyrin-based supramolecular assemblies structurally organized by regioselective ligand coordination. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 5453.

## 第 2 章

# 配位高分子的手法を利用したポルフィリン集合 体の巨視的構造制御と励起三重項状態

---

## 2.1 はじめに

### 2.1.1 概要

本章では、高い光吸収能と電子移動特性を有するポルフィリン誘導体に対し、多孔性配位高分子的手法による分子組織化を行った。特に、これら組織体における励起状態の寿命は巨視的な形状には依存せず、結晶の内部構造を強く反映することを明らかにした。また、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を利用した組織体と比べ、劇的に長寿命化した励起状態寿命を観測することに成功した。<sup>1</sup>

### 2.1.2 緒言

天然のクロロフィル類縁体であるポルフィリンは高い光吸収特性と優れた電子移動特性を有する。これは、天然の光捕集系アンテナ部位を模倣した分子集合体の構築とその光物性を利用した展開に繋がる。このような自己組織化分子集合体は比較的簡便な手法により作製できるため、多岐にわたる研究がなされてきた。<sup>2</sup>特に、ポルフィリンを利用した分子集合体では、様々な巨視的形狀を有する集合体が報告されており、粒子状<sup>3</sup>や棒状<sup>4,5</sup>、チューブ状<sup>6-7</sup>などの特有の形状を有している。それらの分子集合体において、局所的な会合体形成の様式は、一般に、 $\pi$ 共役系の広がった分子構造に起因した、極めて近接位での分子間の積層構造を形成する。この分子間構造は励起ダイナミクスに対し、分子間での励起失活過程を促進し、多くの場合、極めて短寿命な励起状態となる。<sup>8</sup>

一方、ポルフィリンは高い対称性の分子構造を有しているため、亜鉛複核錯体の一つである Paddlewheel 錯体 (PW 錯体) により組織化することで、ポルフィリンと PW 錯体が等方的に配列した二次元的な平面構造を形成する。<sup>9-10</sup>例えば、このような方向性を有する非共有結合を、多孔性高分子分野に代表される手法<sup>11-12</sup>により導入できれば、これまでの単純な分子間相互作用を用いた場合とは異なり、様々な次元を有した内部構造の設計とナノ巨構造体における巨視的構造制御が可能となる。<sup>13</sup>特に、ポルフィリン平面方向と平面に対し垂直方向で異なる分子間の相互作用は有用な設計指針となる。つまり、平面方向に働く強固な錯形成 (PW 錯体) に対し、積層方向には比較的弱い分子間相互作用が働く。これは、平面の積層方向に対して異なる性質を有した相互作用を利用でき、巨視的な構造制御と同時に、比較的弱い  $\pi$  平面の積層に起因した励起状態の制御が期待できる。つまり、多孔性配位高分子的な手法を利用したナノ集合体の巨視的な構造の制御やその光物性に対する知見を得ることが重要な課題である。

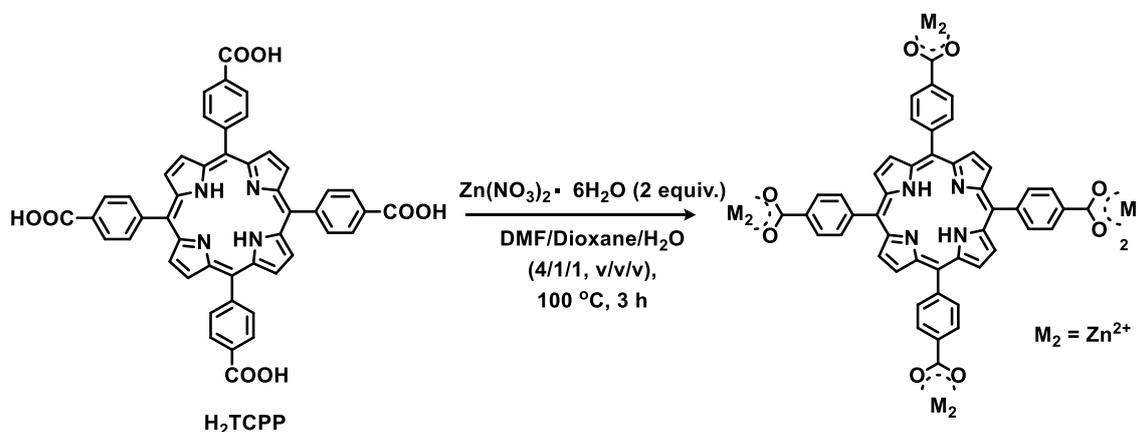
### 2.1.3 目的

本章では、多孔性配位高分子的手法の利用により、種々の巨視的な形状の異なる組織体を作り分ける。特に、X線構造解析を用いた内部構造を比較することで、励起三重項状態の光ダイナミクスと構造との関連性も明らかにする。

## 2.2 ポルフィリン集合体の合成

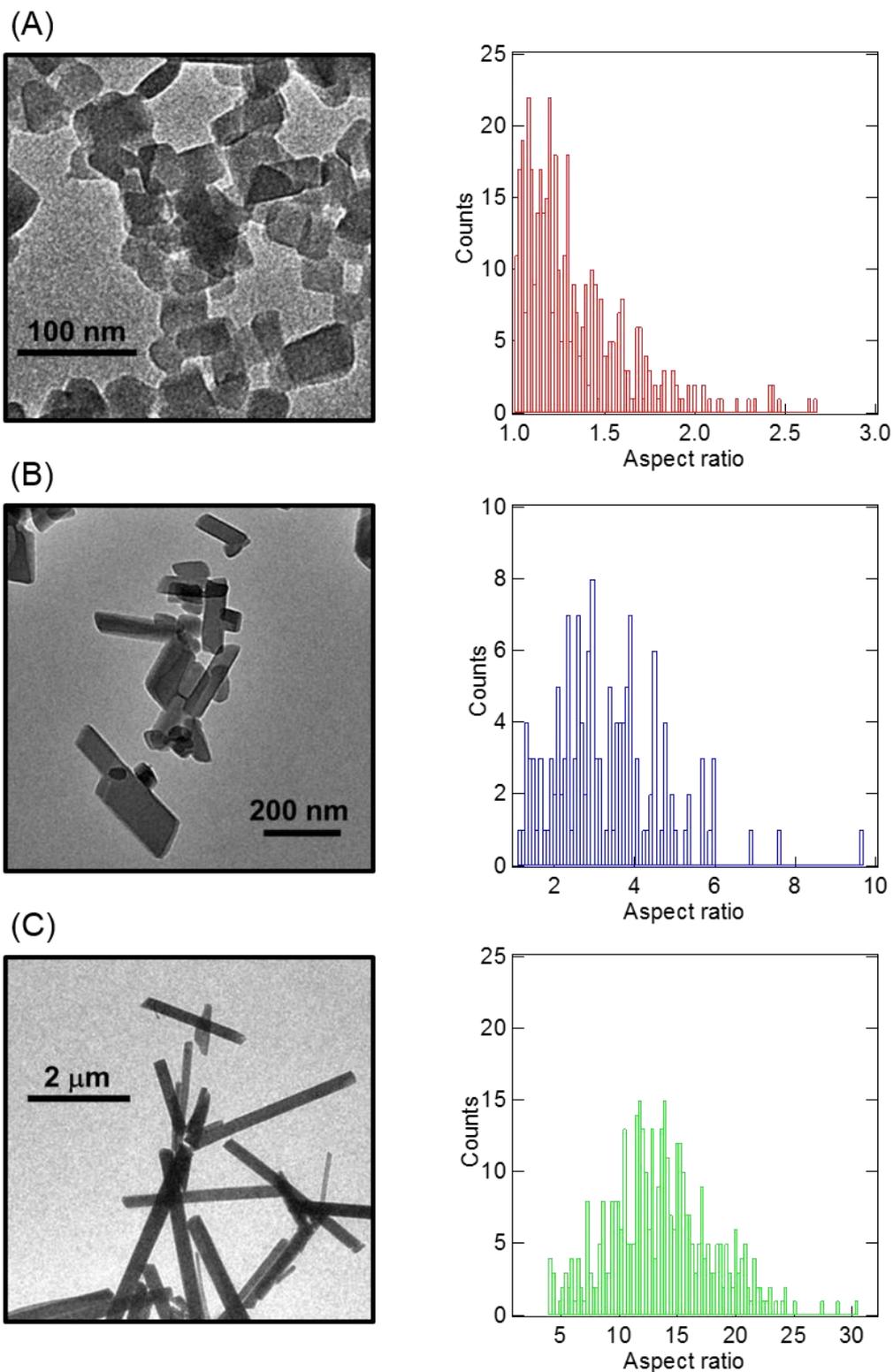
亜鉛によるPW錯体を組織化の駆動力とした集合体を構築するため、ポルフィリン環のメソ位にカルボキシフェニル基を有するH<sub>2</sub>TCPPを構成分子として用いた。まず、DMF/Dioxane/H<sub>2</sub>O (4/1/1, v/v/v) 混合溶媒にH<sub>2</sub>TCPPを種々の濃度で溶解させ (52.5 μM, 105 μM, 420 μM)、硝酸亜鉛六水和物 (2 equiv.) を加え、100 °C で3時間加熱攪拌した (Scheme 2-1)。室温まで放冷させた後、遠心分離 (14500 rpm, 20 min) により溶液を除去、H<sub>2</sub>O で3回、DMF で3回洗浄を行い、DMF 溶媒に分散したコロイド状の集合体を得た。それぞれの濃度で作製した集合体を、本章では、Nanocubes (52.5 μM)、Nanorods (105 μM)、Microrods (420 μM) と略記する。

Scheme 2-1 ポルフィリン集合体の合成方法



### 2.3 透過型電子顕微鏡による形状評価

種々の濃度で作製したポルフィリン集合体の形状評価は透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。反応溶液の濃度変化により形状及びサイズの異なる分子集合体が観察された (Fig. 2-1)。反応溶液の濃度が最も低い場合 (52.5 μM)、40-50 nm の長さを有した立方体状の集合体を形成する (Nanocubes)。また、段階的



**Fig. 2-1** (A) Nanocubes, (B) Microcubes, (C) Microrods における (左) TEM 像と (右) アスペクト比 (長軸方向の長さ/短軸方向の長さ). Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2012 Royal Society of Chemistry).

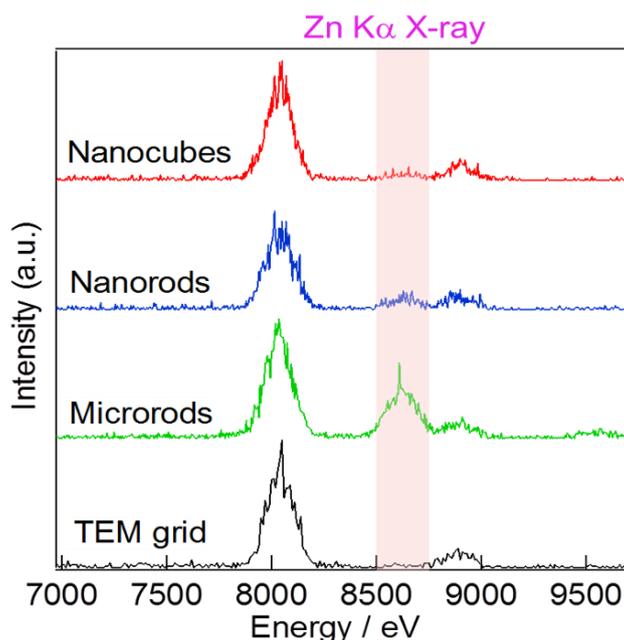
に濃度を増加させることにより、長軸方向の長さは 210 nm (105  $\mu\text{M}$ ) と 2.5  $\mu\text{m}$  (420  $\mu\text{M}$ ) まで伸長し、棒状の集合体が形成する。Nanocubes に比べ、Microrods では、短軸が約 5 倍、長軸が約 50 倍の長さまで増加する。また、これら集合体形状の異方性を表すアスペクト比 (長軸の長さ/短軸の幅) は、1 から最大で 14 まで上昇する (Fig. 2-1, Table 2-1)。

また、集合体の構成原子として亜鉛が存在することを確認するため、TEM を用いたエネルギー分散型 X 線分析測定を行った (Fig. 2-2)。8020 eV と 8900 eV に観測されたピークは、TEM 基板上的銅の  $\text{K}\alpha$  線と  $\text{K}\beta$  線である。一方で、いずれの集合体においても、8600 eV に亜鉛の  $\text{K}\alpha$  線に対応するピークが観測された。この結果は、集合体の内部に亜鉛が存在することを示している。

**Table 2-1.** 集合体の形状とアスペクト比

濃度	幅	長さ	アスペクト比
52.5 $\mu\text{M}$ ( Nanocubes )	$37 \pm 11$ nm	$49 \pm 17$ nm	$\sim 1^a$
105 $\mu\text{M}$ ( Mirocubes )	$110 \pm 15$ nm	$210 \pm 63$ nm	$2.8 \pm 0.2$
420 $\mu\text{M}$ ( Microrods )	$190 \pm 66$ nm	$2.5 \pm 0.99$ $\mu\text{m}$	$14 \pm 5.1$

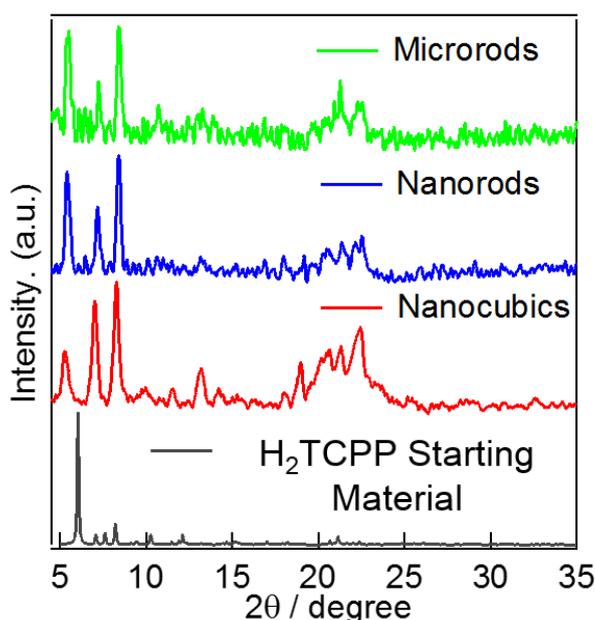
<sup>a</sup>Nanocubes におけるアスペクト比は 1 とした。



**Fig. 2-2** エネルギー分散型 X 線スペクトル. Reprinted with permission from ref 1 (Copyright 2012 Royal Society of Chemistry).

## 2.4 粉末 X 線回析 (XRD) による構造評価

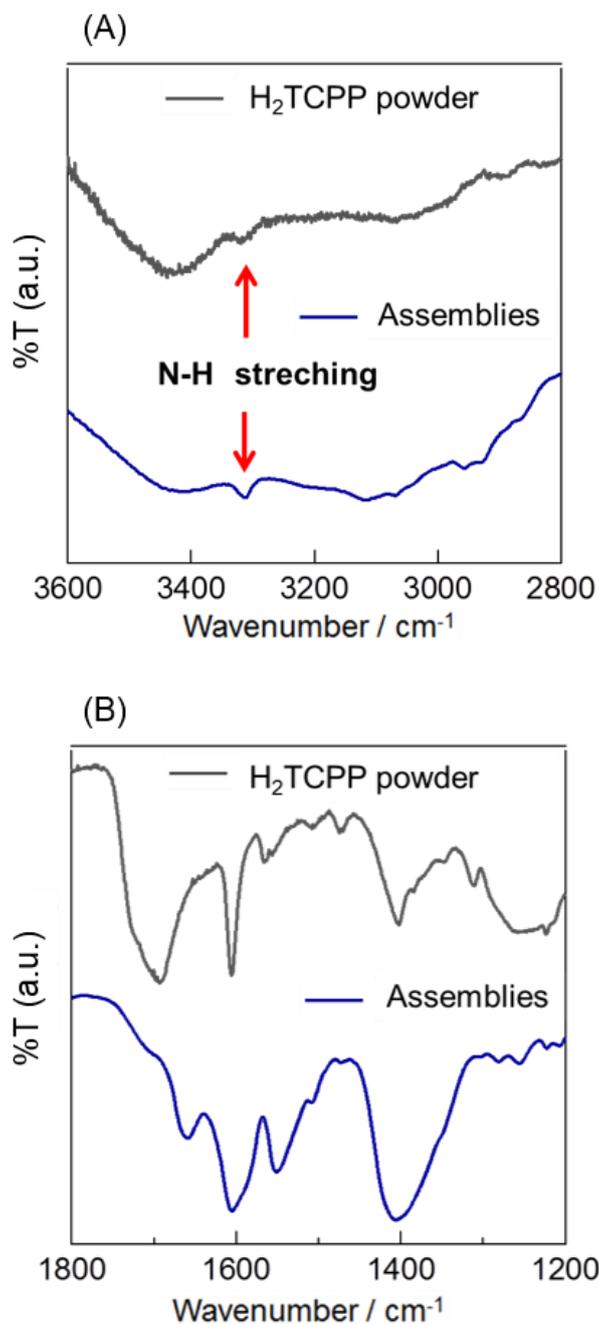
形状の異なる種々のポルフィリン集合体の内部構造を評価するため、粉末 X 線回析測定を行った。集合体における XRD のパターンを Fig. 2-3 に示した。観測された XRD のパターンは、いずれの集合体においても、出発物質である H<sub>2</sub>TCPP のパターンと異なる。エネルギー分散型 X 線測定の結果を考えると、カルボキシル基と亜鉛との錯形成反応により、異なる結晶構造が形成していることを示している。また、これらのパターンは、H. Kitagawa らにより報告された多孔性高分子錯体の構造と良い一致を示している。<sup>14</sup> 特に、小角側に観測された 2 つのピーク ( $2\theta = 5.3^\circ, 7.2^\circ$ ) は、PW 錯体とポルフィリンにより形成される平面構造に特徴的なパターンである。それぞれのピークは、a, b 軸方向のミラー指数 [(100), (110)] に帰属することができ、小角側の強いピーク ( $2\theta = 5.3^\circ$ ; ca. 17 Å) は、PW 錯体間の距離に対応し、他方のピーク ( $2\theta = 7.2^\circ$ ; ca. 12 Å) はポルフィリンと PW 錯体間の距離に対応する。



**Fig. 2-3** XRD パターン. Reprinted with permission from ref 1 (Copyright 2012 Royal Society of Chemistry).

PW 錯体の形成は、赤外分光法 (IR) におけるカルボキシル基の C=O 伸縮振動からも確認できる (Fig. 2-4)。単量体 H<sub>2</sub>TCPP における 1700 cm<sup>-1</sup> の吸収帯は集合体において 1400 cm<sup>-1</sup> に観測され、他の PW 錯体を用いた結晶構造とよい一致を示す。<sup>15-16</sup> また、3300 cm<sup>-1</sup> 付近にはポルフィリン間内部の N-H 伸縮振動が観

測された。つまり、XRD 測定と IR 測定による結果から、ポルフィリンのカルボキシル基は亜鉛との間で PW 錯体を形成し、面内方向に対し、ポルフィリンと PW 錯体が交互に配列した格子状の二次元的な平面構造を有している。さらに、これら集合体の構成分子は、ポルフィリン環内部に金属を含まないフリーベースポルフィリンである。

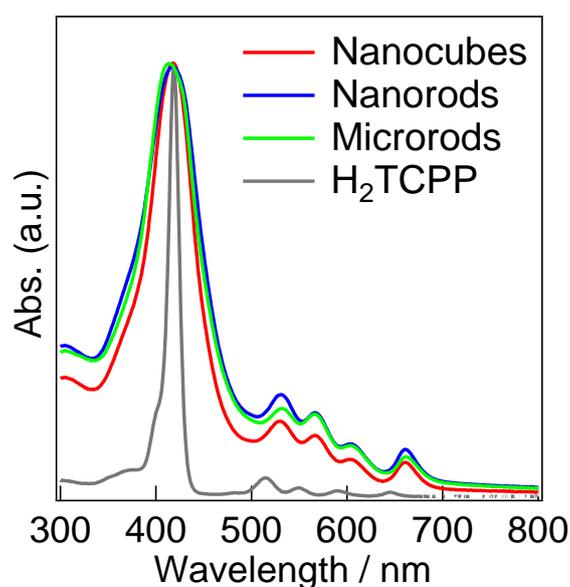


**Fig. 2-4** (A) N-H 伸縮振動と (B) C=O 伸縮振動に対応する赤外吸収スペクトル. Reprinted with permission from ref 1 (Copyright 2012 Royal Society of Chemistry).

また、 $2\theta = 5.3^\circ$  (7.0 Å) における特徴的なピークは、面外方向 [(001)] に対する平面構造の積層に対応する。また、このピークにおける強度は、Nanocubes から Microrods へと異方性の上昇に伴い減少する。(i) 単位胞が正方晶であること、(ii) Nanocubes は異方性の低い構造であり、X線の照射方向に対して様々な向きで測定基盤に配置することを考慮に入れると、面外方向の減少したピークは集合体の長軸方向で観測されるピークに対応する。<sup>17-18</sup> つまり、二次元的な平面構造は長軸方向に積層することを示している。以上より、作製濃度に依存した形状変化は、この平面構造の積層程度の違いを反映している。<sup>14</sup>

## 2.5 定常吸収スペクトルによる分光評価

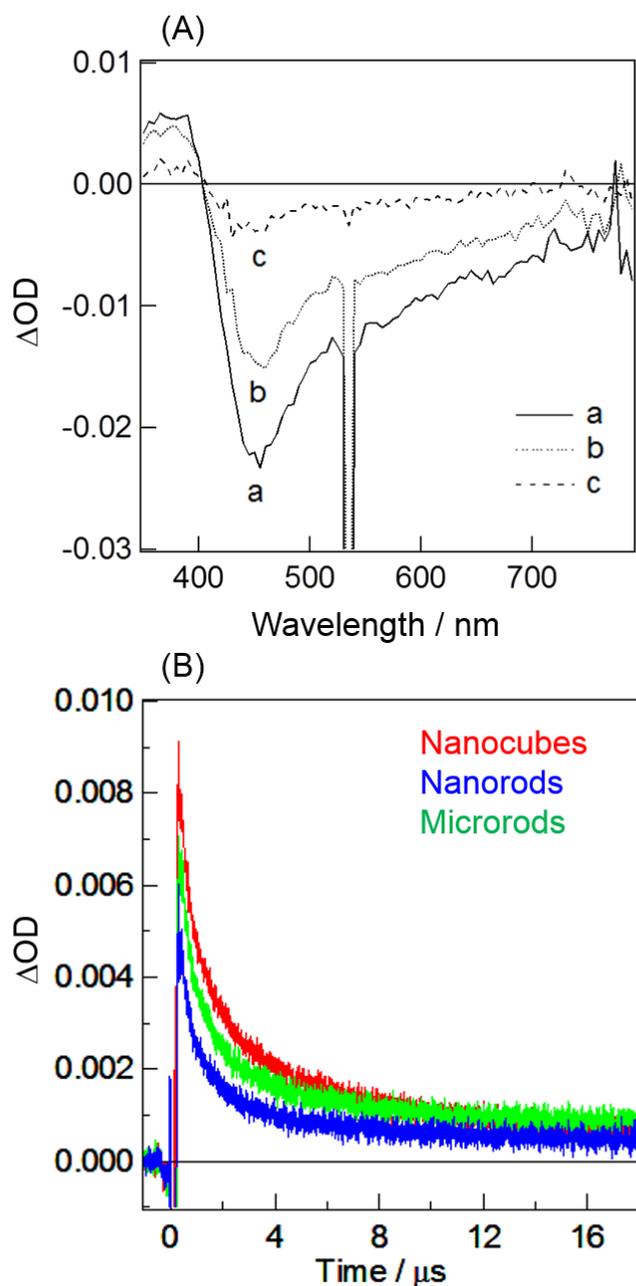
集合体における分光学的評価を定常吸収スペクトル測定により行った。それぞれの吸収スペクトルを Fig. 2-5 に示している。単量体 H<sub>2</sub>TCPP のスペクトルに比べて、いずれの集合体においても、会合体形成に起因した吸収波長のブロード化が確認できる。また、ブロード化したスペクトルにおいてもポルフィリンの S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub> 遷移に対応する Soret 帯と S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> 遷移に対応する Q 帯が確認できる。特に、Q 帯においては4つの振動構造が観測された。これは、フリーベースポルフィリンに特徴的な振動バンドであり、いずれの集合体においてもフリーベースポルフィリンが構成分子であることを示している。また、この結果は、上記の IR 測定の結果とも良い一致を示す。



**Fig. 2-5** 定常吸収スペクトル. Reprinted with permission from ref 1 (Copyright 2012 Royal Society of Chemistry).

## 2.6 ナノ秒過渡吸収法による励起三重項状態の評価

励起三重項状態の評価は、ナノ秒過渡吸収測定により行った。集合体のポルフィリン部位を光励起するために、532 nm の励起波長を測定に用いた。Nanorods における過渡吸収スペクトルを Fig. 2-6 に示した。



**Fig. 2-6** (A) Nanorods におけるナノ秒過渡吸収スペクトル (B) 波長 370 nm における吸光度の時間変化 凡例: (a) 330 ns, (b) 660 ns, (c) 3300 ns. 励起波長: 532 nm. Reprinted with permission from ref 1 (Copyright 2012 Royal Society of Chemistry).

過渡吸収スペクトルでは、 $T_1$ - $T_n$  遷移に対応する正の吸収帯が 370 nm 付近に、基底状態の回復に帰属される負の吸収帯が 400-700 nm にかけて観測された。また、過渡吸収スペクトルの形状は時間に依らず一致するため、励起三重項状態のみの過渡種を観測していることが確認できる。370 nm における吸光度の時間変化から、励起三重項状態の寿命を算出した。それぞれの寿命は、Nanocubes [0.59  $\mu$ s (66%), 4.2  $\mu$ s (34%)], Nanorods [0.48  $\mu$ s (76%), 3.2  $\mu$ s (24%)], Microrods [0.55  $\mu$ s (73%), 3.4  $\mu$ s (27%)] と算出した。いずれの集合体の寿命においても、単量体  $H_2$ TCPP の寿命 ( $\sim 40 \mu$ s<sup>8</sup>) 比べ短く、組織化形成に伴う短寿命化が観測される。一方で、Nanocubes の寿命 (0.59  $\mu$ s) は、水素結合により組織化された  $H_2$ TCPP 集合体の寿命 (26 ns) に比べ約 20 倍長寿命化した。<sup>8</sup> この  $H_2$ TCPP 集合体の内部構造は  $H_2$ TCPP 単結晶構造と類似の構造を有しており、ポルフィリン分子間の距離は約 4 Å から 5 Å である。これは、ポルフィリン分子間距離や PW 錯体による励起状態の局在化を示唆しており、PW 錯体を有した集合体を利用することで、望まない失活過程を抑制することに成功した。

## 2.7 まとめ

多孔性配位高分子的手法によるポルフィリンの組織化形成において、作製濃度に応じた異方的な形状変化が観測された。これは、集合体形状の長軸方向に、PW 錯体とポルフィリンとで構成される二次元的な平面構造の積層の程度を反映している。特に、励起状態の寿命は巨視的な形状には依存せず、結晶の内部構造を強く反映する。これは、水素結合や  $\pi$ - $\pi$  相互作用を利用した組織体における寿命に比べ大幅に失活過程が抑制されていることから確認できる。

## 2.6 参考文献

1. Sakuma, T.; Sakai, H.; Hasobe, T. Preparation and structural control of metal coordination-assisted supramolecular architectures of porphyrins. Nanocubes to microrods. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4441.
2. Hasobe, T. Porphyrin-based supramolecular nanoarchitectures for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1771.
3. Drain, C. M.; Smeureanu, G.; Patel, S.; Gong, X.; Garno, J.; Arijeloye, J. Porphyrin nanoparticles as supramolecular systems. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1834.
4. Schwab, A. D.; Smith, D. E.; Rich, C. S.; Young, E. R.; Smith, W. F.; de Paula, J. C. Porphyrin nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11339.

5. Hasobe, T.; Sandanayaka, A. S. D.; Wada, T.; Araki, Y. Fullerene-encapsulated porphyrin hexagonal nanorods. An anisotropic donor-acceptor composite for efficient photoinduced electron transfer and light energy conversion. *Chem. Commun.* **2008**, *44*, 3372.
6. Nobukuni, H.; Shimazaki, Y.; Tani, F.; Naruta, Y. A nanotube of cyclic porphyrin dimers connected by nonclassical hydrogen bonds and its inclusion C-60 in a linear arrangement. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8975.
7. Wang, Z. C.; Medforth, C. J.; Shelnut, J. A. Porphyrin nanotubes by ionic self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15954-15955.
8. Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Wada, T.; Hasobe, T. Structural and photophysical properties of self-assembled porphyrin nanoassemblies organized by ethylene glycol derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19209.
9. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
10. Burnett, B. J.; Barron, P. M.; Choe, W. Recent advances in porphyrinic metal-organic frameworks: materials design, synthetic strategies, and emerging applications. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3839.
11. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423*, 705.
12. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
13. Makiura, R.; Motoyama, S.; Umemura, Y.; Yamanaka, H.; Sakata, O.; Kitagawa, H. Surface nano-architecture of a metal-organic framework. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565.
14. Motoyama, S.; Makiura, R.; Sakata, O.; Kitagawa, H. Highly crystalline nanofilm by layering of porphyrin metal-organic framework sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640.
15. Pavkovic, S. F. An I.R. study of benzoate complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 1475.
16. Kumar, U.; Thomas, J.; Thirupathi, N. Factors dictating the nuclearity/aggregation and acetate coordination modes of lutidine-coordinated Zinc(II) acetate complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 62.
17. Fukuzumi, S.; Kojima, T. Photofunctional nanomaterials composed of multiporphyrins and carbon-based  $[\pi]$ -electron acceptors. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1427.
18. Hasobe, T.; Oki, H.; Sandanayaka, A. S. D.; Murata, H. Sonication-assisted supramolecular nanorods of meso-diaryl-substituted porphyrins. *Chem. Commun.* **2008**, *44*, 724.

## 第3章

# ポルフィリン部位周辺の局所的な構造制御と励起ダイナミクス

---

## 3.1 はじめに

### 3.1.1 概要

多孔性配位高分子 (MOFs) でのポルフィリン環内部の中心金属には、結晶構造形成における軸配位子部位としての役割や光反応における活性点としての役割がある。この局所的な構造に着目し、ソルボサーマル法 (MOFs 法) とコロイド状 MOFs 的作製手法 (CMOFs 法) の二種類の手法を用い、ポルフィリン環内部での配位形態の異なる結晶を作り分けた。特に、その光ダイナミクスにおいて、ポルフィリン環内部への軸配位結合は、励起状態の失活を大幅に促進する。対照的に、軸配位結合を形成しない結晶では、比較的長寿命な励起状態が観測された。ベンゾキノンの光誘起電子移動の検討により、軸配位結合を形成しない結晶において、最も効率的に外部分子と会合形成していることを明らかにした。これは、軸配位結合を有していないポルフィリンを組織体内部に組み込むことで、光吸収により得られたエネルギーを、効率的に外部へ輸送できることを示している。<sup>1</sup>

### 3.1.2 緒言

第 2 章では、多孔性配位高分子的手法を用いた組織体において、ポルフィリンの励起状態の寿命は巨視的な形状には依存せず、結晶の内部構造を強く反映することを明らかにした。<sup>2</sup>本章では、ポルフィリン部位周辺の局所的な構造に着目した。一般に、環内部に金属を含む金属ポルフィリンについては、軸配位結合による配向依存型の光誘起電子移動や、有機化合物の触媒反応などが報告されている。<sup>3-7</sup>また、paddlewheel (PW) 錯体などを用いた MOFs 材料における金属ポルフィリンは、三次元的な枠組みを形成する配位結合部位として働く。<sup>8</sup>このような金属ポルフィリンに対し、MOFs 材料の特徴である分子吸着などを利用することができれば、触媒反応や光誘起電子移動などの様々な反応を特異的に進行させることができる。<sup>6,9-11</sup>しかし、これまでのところ、このような機能を発現したポルフィリン MOFs は少なく、軸配位結合に対する光ダイナミクスに対する知見は皆無である。これは、ポルフィリン環内部の金属が、容易に結晶構造の一部として錯形成してしまい、軸配位結合を有していないポルフィリン部位を構成分子とした結晶を作製することが困難であることが最大の要因である。

12-13

一方で、第 2 章におけるポルフィリン部位は金属を含まないフリーベースポルフィリンが構成分子であった。この構成分子を有する結晶構造は、結晶作製の

手法として興味深い。つまり、金属イオンとポルフィリンとの錯形成において、環内部への配位結合とカルボキシル基への配位結合に対して、錯形成反応の選択性が発現していることを示している。この知見により、第 2 章と同様のコロイド状の配位高分子的手法を用いることで、中心に金属を含んだ金属ポルフィリンと有機配位子との軸配位結合に対する選択性が発現することが期待できる。

一般に、ポルフィリン MOFs の作製手法では、出発物質としてフリーベースポルフィリンを用い、対応する軸配位子と金属イオンを長時間加熱することにより結晶を合成する。この従来型の結晶作製手法 (MOFs 法) では、PW 錯体の錯形成とポルフィリン環内部への錯形成反応が同時に進行する。つまり、従来型の作製手法では、錯形成反応における選択性は発現しない。一方で、第 2 章でみられたような錯形成反応の選択性は極めて珍しく、いずれの場合においても、コロイド状 MOFs 的作製手法 (CMOFs 法) を利用した系において報告されている。<sup>2,14</sup>すなわち、このような作製手法を利用し、ポルフィリン環内部への軸配位結合を選択的に形成させることができれば、これまで明らかとなっていなかった、軸配位結合と励起状態のダイナミクスの関係性や、後続の光反応に対する知見を得ることが可能となる。

### 3.1.3 目的

以上の点を踏まえ、本章では、従来型の結晶作製手法 (MOFs 法) とコロイド状 MOFs を作製する際に用いられる手法 (CMOFs) の二種類の方法を用いて、柱状配位子との配位形態の異なるポルフィリン結晶を作製する (Scheme 3-1)。また、これらにおける励起状態のダイナミクスを、種々の時間分解分光法により明らかにし、ベンゾキノンを用いた光誘起電子移動反応についても明らかにする。

## 3.2 ポルフィリン結晶の作製と形状評価

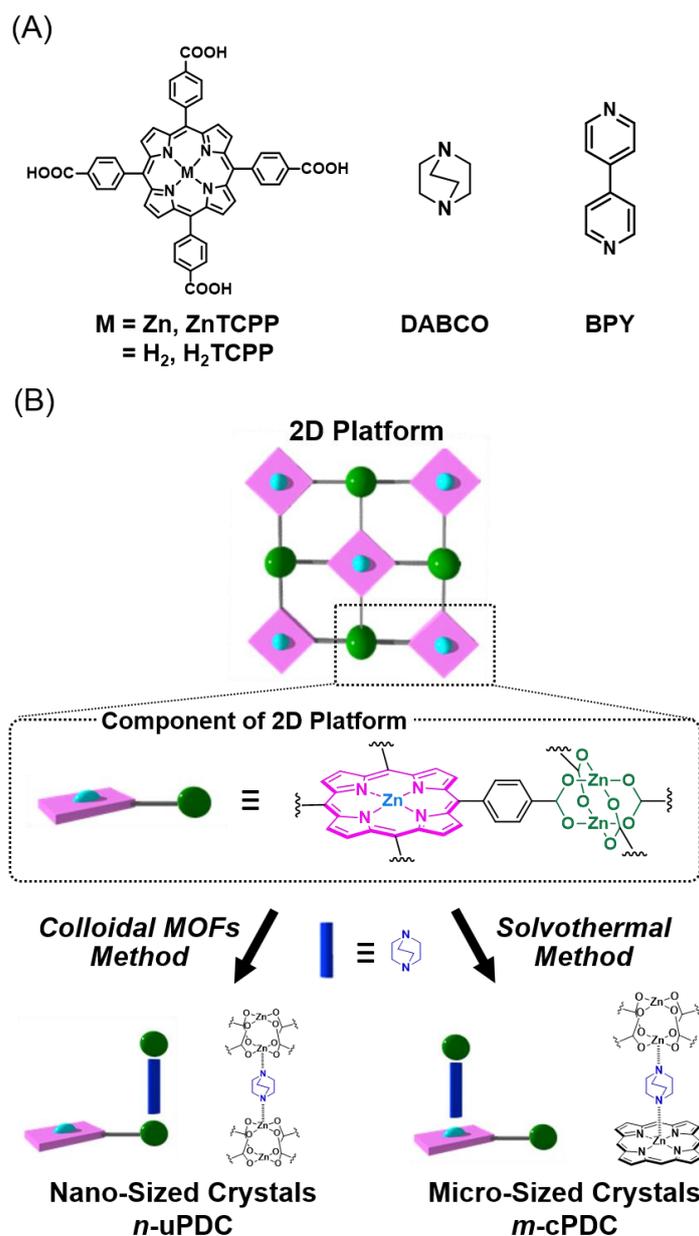
含窒素化合物は MOFs において柱状配位子として代表的な化合物群の一つである。本章では、とりわけ単純な構造である 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) とポルフィリン系 MOFs において多数の結晶構造が報告されている 4,4'-bipyridine (BPY) を用いることとした (Scheme 3-2)。

### 3.2-1 MOFs 法と CMOFs 法による結晶の作製

従来型の作製手法であるソルボサーマル法 (MOFs 法) を用いて、単結晶の作製することとした。柱状配位子として DABCO を用いた単結晶は、既報を参考

に合成した (Scheme 3-2)。<sup>7</sup>フリーベースポルフィリンと 2.0 当量の硝酸亜鉛六水和物、溶媒に DMF を用いて 80 °C で 3 時間加熱することで、亜鉛ポルフィリン-PW 錯体から構築される二次元平面型構造の組織体を合成した。

**Scheme 3-1** (A) 本章で用いる化合物の化学構造と (B) 亜鉛ポルフィリン-PW 錯体から構築される二次元平面型構造に対する柱状配位子の配位形態。Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

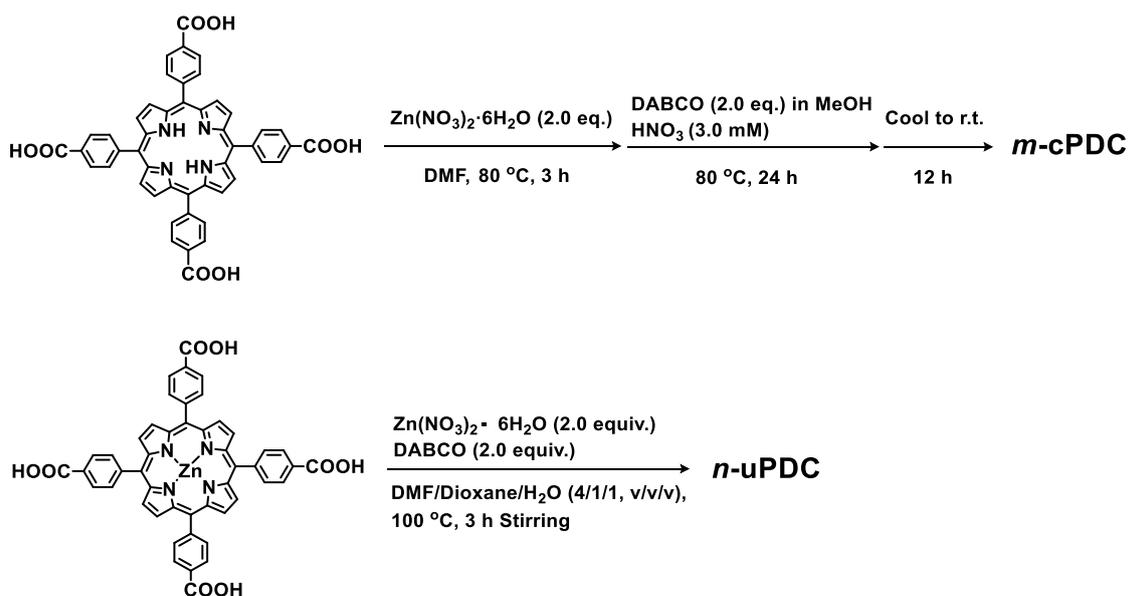


次に、二次元平面型構造の組織体を合成した溶液に、別途調整しておいた柱状配位子となる DABCO と硝酸を混合したメタノール溶液を加え、さらに 24 時間

加熱した。最後に 12 時間放冷することで、目的物である *m*-cPDC の紫色の単結晶を得ることに成功した。BPY 配位子を用いた結晶 (*m*-cPBC) は W. Choe らの報告に従い合成した。<sup>15</sup>

一方、CMOFs の方法による合成も試みた。この方法は、反応を比較的短時間で行う点、および反応時に攪拌操作を行う点で、従来型のバルクな MOF 結晶の作製手法とは大きく異なる。具体的には、DMF/Dioxane/H<sub>2</sub>O (4/1/1, v/v/v) 混合溶媒に硝酸亜鉛六水和物、ZnTCPP と DABCO もしくは BPY を加え、100 °C で 3 時間加熱攪拌した。次に母液を遠心分離により除去した後、DMF に分散させることで、微結晶 *n*-uPDC (*nano*-sized uncoordinated Porphyrin-DABCO-Crystal) および *n*-cPBC (*nano*-sized coordinated Porphyrin-BPY-Crystal) を得た。柱状配位子を導入していない ZnPNC-ref も同様の方法で作製した。利用した作製手法と用いた配位子および結晶の構造とその名称を Table 3-1 に示した。

**Scheme 3-2** (A) *m*-cPDC と (B) *n*-uPDC 結晶の作製手法

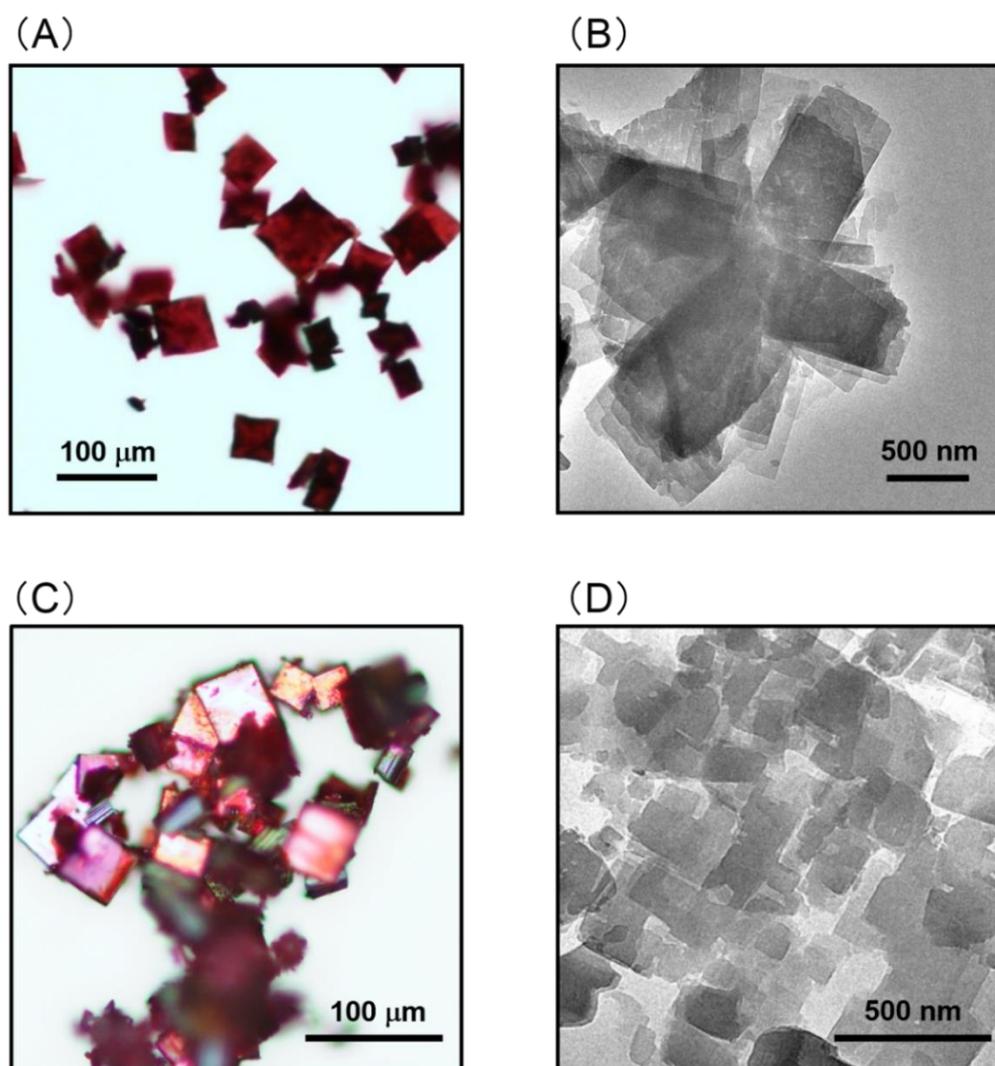


**Table 3-1** 結晶の名称と作製手法および構造との関係

配位子 \ 作製手法	CMOFs 法 (ナノサイズ)	MOFs 法 (マイクロサイズ)
DABCO	<i>n</i> -uPDC	<i>m</i> -cPDC
BPY	<i>n</i> -cPBC	<i>m</i> -cPBC
-	ZnPNC-ref, H <sub>2</sub> PNC-ref	-

### 3.2-2 光学顕微鏡および透過型顕微鏡による形状評価

作製した各結晶の形状を光学顕微鏡 (OM) および透過型顕微鏡 (TEM) により観察した。それぞれの OM 像および TEM 像を Fig. 3-1 に示した。結晶の形状は、いずれの場合においても、四角形の平板上の形状であった。結晶のサイズに関しては作製手法に応じて変化した。CMOFs 法で作製した *n*-uPDC と *n*-cPBC のサイズは、従来型のソルボサーマル法で作製した結晶よりも著しく小さい。これは、CMOFs 法での反応時間や攪拌操作などにより、結晶の核形成と結晶成長が阻害されていることに起因する。



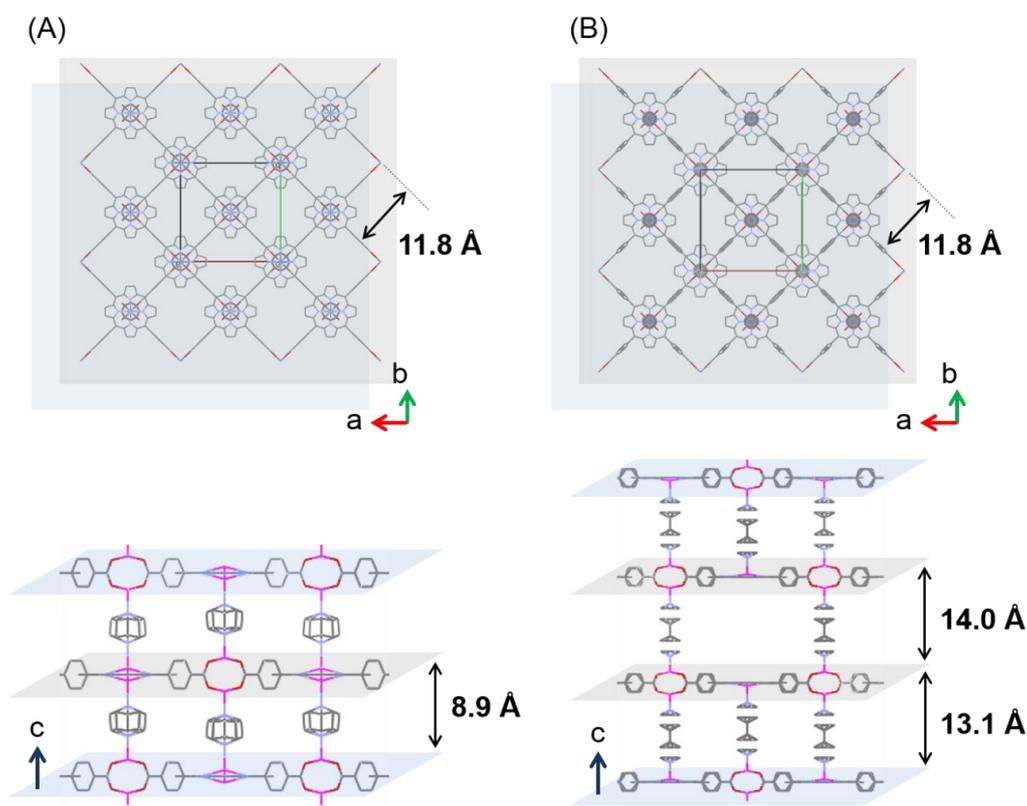
**Fig. 3-1** (A) *m*-cPDC, (B) *n*-uPDC, (C) *m*-cPBC, (D) *n*-cPBC の結晶形状. A, C: 光学顕微鏡像 B, D: 透過型電子顕微鏡像. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

### 3.3 ポルフィリン結晶の内部構造評価

#### 3.3.1 単結晶 X 線回析による構造の同定

ソルボサーマル法により作製した単結晶 (*m*-cPDC, *m*-cPBC) における結晶構造を評価するため、単結晶 X 線回析測定を行った。ここで、本研究で作製した BPY を用いた単結晶 *m*-cPBC は、W. Choi らにより報告された単結晶 PPF-4 と同一である。本研究ではこの結晶を *m*-cPBC と略記している。<sup>15</sup> Fig. 3-2 には単結晶 X 線解析により決定された面内方向と面外方向から表した結晶構造を示している。*m*-cPDC と *m*-cPBC のいずれも、亜鉛とポルフィリンのカルボシル基で構成される PW 錯体が観測された。面内方向 (*a*, *b* 軸方向) に対して、ポルフィリンと PW 錯体は格子状に配列した二次元的な平面構造を有しており、ポルフィリンと PW 錯体間の距離は 11.8 Å である。<sup>16</sup>

一方、面外方向 (*c* 軸方向) の結晶構造に着目すると、*m*-cPDC では DABCO が、*m*-cPBC では BPY が柱状配位子として二次元的な平面構造を連結している。

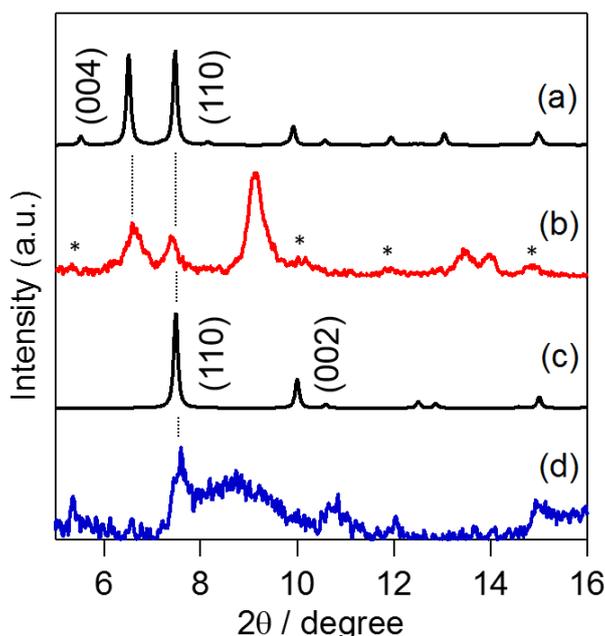


**Fig. 3-2** (A) *m*-cPDC と (B) *m*-cPBC の (上) *ab* 平面方向と (下) *c* 軸方向から表した結晶構造。<sup>15</sup> Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

DABCO を用いた系では、柱状配位子がポルフィリン環中心の亜鉛と PW 錯体の亜鉛との間で配位結合を形成している。BPY を用いた *m*-cPBC は、BPY がポルフィリン環中心の亜鉛と PW 錯体の亜鉛との間で配位結合を形成し、さらに PW 錯体と PW 錯体と間でも結合を形成していた。結果として、平面構造の面外方向への配列は、*m*-cPDC では ABAB の配列様式となり、*m*-cPBC では ABBA の配列様式を形成している。また、面外方向の平面構造間に対応する距離は、*m*-cPDC では 8.9 Å、*m*-cPBC では 13.1 と 14.0 Å である。<sup>15</sup>

### 3.3.2 粉末 X 線回折による構造の同定

結晶サイズの小さい *n*-uPDC と *n*-cPBC は、粉末 X 線回折 (XRD) により内部構造の評価を行った。Fig. 3-3 には、*n*-uPDC と *n*-cPBC の XRD のパターンと *m*-cPDC と *m*-cPBC の単結晶から得られるシミュレーションパターンをそれぞれ示している。*n*-uPDC と *n*-cPBC において、 $2\theta = 7.5^\circ$  (11.8 Å) に特徴的なピークが観測された。このピークは、ポルフィリンと PW 錯体とで形成する二次元的な平面構造に起因する。また、*n*-cPBC における XRD のパターンは *m*-cPBC のパターンと良い一致を示している。具体的には、強度の強いピーク ( $2\theta = 6.5^\circ, 7.5^\circ$ ) と弱いピーク ( $2\theta = 5.4^\circ, 10.0^\circ, 11.9^\circ, 14.9^\circ$ ) として、類似の XRD パターンが観

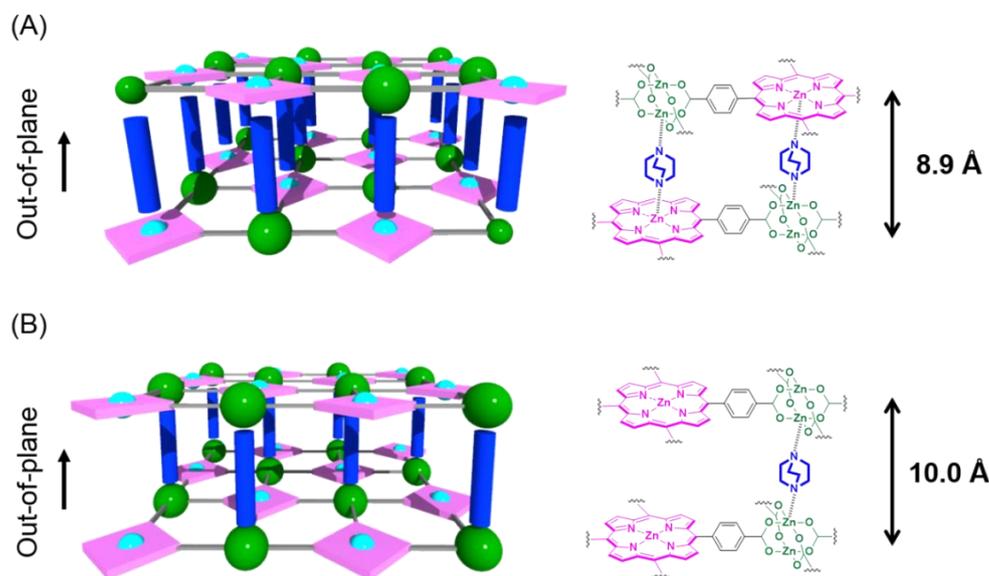


**Fig. 3-3** ポルフィリン結晶の XRD パターン. 凡例: (a) *m*-cPBC, (b) *n*-cPBC, (c) *m*-cPDC, (d) *n*-uPDC. <sup>15</sup> Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

測された (Fig. 3-3)。特に、 $2\theta=6.5^\circ$ のピークは、面外方向に対する平面構造の積層 [(004)] に対応する。これは、*n*-cPBCにおいて、BPYはポルフィリンの中心金属に配位しており、結果として、面外方向に対して二次元的な平面構造がABBAの様式に従い配列していることを示している。一方で、*n*-uPDCに関して、単結晶 *m*-cPDCの面外方向に対するピークは観測されず ( $2\theta=10^\circ$ )、 $2\theta=8.9^\circ$ に新たなピークが観測された。PW錯体とポルフィリンとで構成される格子状の骨格が相互に入り込んだ内部構造が一般に形成しないことを考慮すると、*n*-uPDCに観測されたピークは、面外方向に対して二次元的な平面構造が積層した場合に観測されるピークに対応する。実際、PW錯体とPW錯体をDABCOが配位結合した生じる面外方向の距離は9.9 Åであり、観測されたピーク( $2\theta=8.9^\circ$ )と良い一致を示す。<sup>17</sup>

### 3.3.3 X線回析から推定される内部構造と構造的な特徴

*m*-cPBCと*n*-cPBCにおいて、柱状配位子はポルフィリン環内部の亜鉛とPW錯体の亜鉛で配位結合を形成し、面外方向の積層配列は類似の構造を有している。対照的に、*m*-cPDCと*n*-uPDCは異なる内部構造を形成している。*m*-cPDCにおけるDABCOは、BPYを軸配位子として用いた場合と同様に、ポルフィリン環内部とPW錯体の亜鉛により配位結合を形成する。

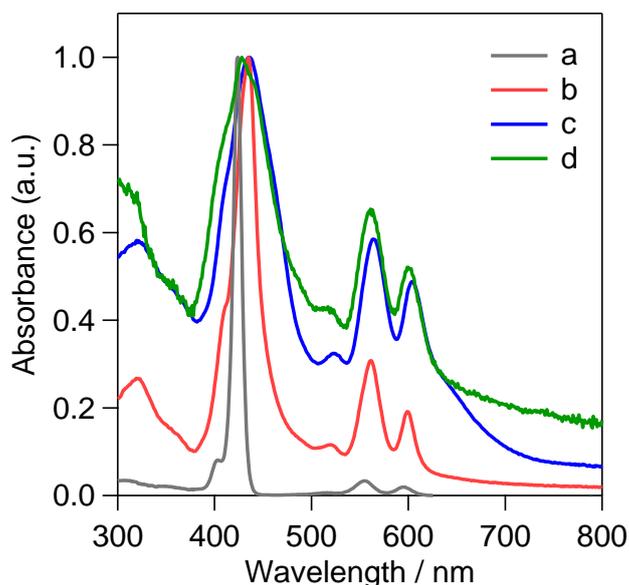


**Fig. 3-4** X線回析から推定される (A) *m*-cPDC と(B) *n*-uPDC 内部構造と柱状配位子の配位形態の概略図. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

一方、*n-uPDC* では、2つのPW錯体とDABCOが配位結合を形成し、ポルフィリン環中心の亜鉛は配位結合には関与しない。結果として、軸配位子により修飾されていないポルフィリン部位が*n-uPDC*の構成分子であることを示している (Fig. 3-4)。このようなポルフィリン部位を構成分子とした結晶は、報告例が極めて少ない。これは、*m-cPDC* や *m-cPBC* の場合のように、結晶作製段階において、ポルフィリン環中心の金属が容易に錯形成するためである。*n-uPDC* には修飾されていないポルフィリン部位がある。これは構造的に興味深く、触媒反応における活性点としての役割や、他のゲスト分子との会合形成のサイトとしての役割も担うことができる。<sup>12</sup>

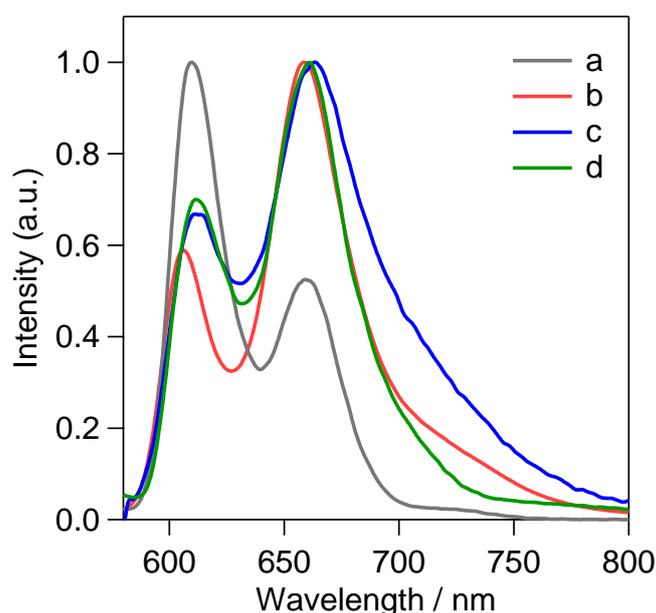
### 3.4 定常吸収および発光測定による軸配位結合の分光学的影響

ポルフィリン環内部の金属と柱状配位子との配位結合による効果を検討するため、定常吸収および発光スペクトル測定を行った。単量体のZnTCPP、*n-uPDC*、*m-cPDC*、*n-cPBC*の吸収スペクトルをFig. 3-5に示した。ZnTCPPの吸収スペクトルでは、ポルフィリン誘導体に特徴的な、Soret帯とQ帯の吸収帯が、423 nm および 515 nm、555 nm、595 nm にそれぞれ観測された。Soret帯は $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移に、また、Q帯は $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に対応する吸収帯である。



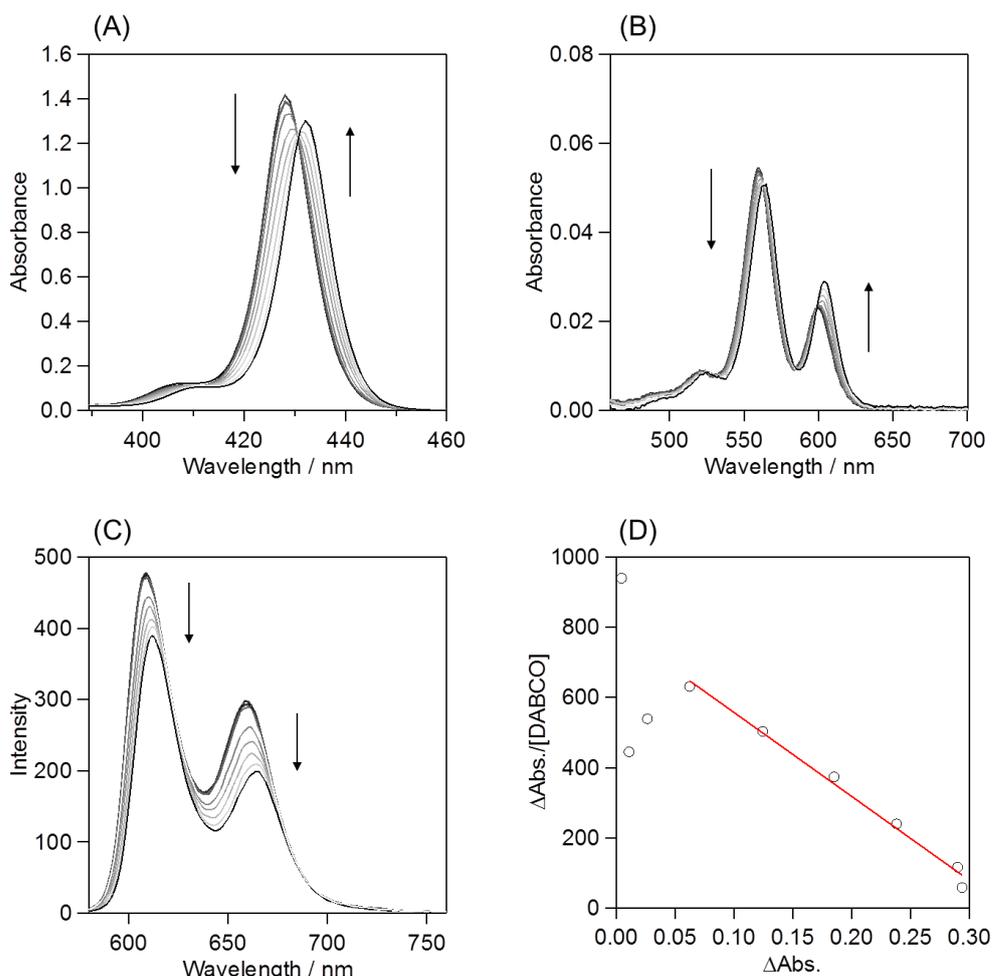
**Fig. 3-5** 定常吸収スペクトル. 凡例: (a) ZnTCPP, (b) *n-uPDC*, (c) *m-cPDC*, (d) *n-cPBC*. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

いずれのポルフィリン結晶においても、Soret 帯と Q 帯に対応する吸収帯が観測された。一方で、会合体の形成により、これらの遷移に対応する吸収帯のブロード化が観測された。また、PW 錯体に起因した新たな吸収帯が 320 nm 付近に観測された。この結果は、上記の構造解析の結果とよい一致を示す。より詳細に吸収スペクトルを比較すると、*m*-cPDC での Q 帯でのピーク (523, 563, 599 nm) は、*n*-uPDC (520, 561, 599 nm) や単量体 ZnTCPP (515, 555, 595 nm) の Q 帯の波長と比べ、長波長側にシフトしている。また、*n*-cPBC も、*n*-uPDC や単量体 ZnTCPP に比べ、Q 帯の吸収スペクトルは長波長にシフトした。



**Fig. 3-6** 定常蛍光スペクトル. 凡例: (a) ZnTCPP, (b) *n*-uPDC, (c) *m*-cPDC, (d) *n*-cPBC. 励起波長: 555 nm. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

同様の傾向は、Q 帯に対応する励起波長 (555 nm) で、ポルフィリンを選択的に励起した場合の定常発光スペクトルにおいても観測された。*m*-cPDC や *n*-cPBC の発光ピークの波長は、単量体 ZnTCPP や *n*-uPDC の発光波長と比較すると長波長側にシフトした (Fig. 3-6)。また、吸収および発光スペクトルから算出したストークスシフトは、 $170\text{ cm}^{-1}$  (*n*-uPDC)、 $270\text{ cm}^{-1}$  (*m*-cPDC)、 $330\text{ cm}^{-1}$  (*n*-cPBC) となる。ストークスシフトの大きさは、一般に、基底状態と励起状態の構造変化の程度を示している。つまり、*n*-uPDC の値に比べて大きなストークスシフトの値 (*m*-cPDC、*n*-cPBC) は、基底状態と励起状態との状態間での構造変化が大きいことを示している。



**Fig. 3-7** DABCO の添加に伴う (A) Soret 帯、(B) Q 帯における ZnTMeCPP の吸収スペクトルの変化と (C) 蛍光スペクトルの変化. (D) 波長 432 nm における吸光度の変化と Scatchard プロット. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

これらの定常分光における長波長シフトは、ポルフィリンの環内部の亜鉛への有機配位子の軸配位結合による、擬 Jahn-Teller 効果に起因した分子の対称性が減少したことと関係がある。<sup>18</sup> 実際、DMF 溶媒中の単量体ポルフィリン (ZnTMeCPP) に対し、DABCO (0-4.9 mM) を添加した場合、DABCO の添加に伴い、吸収および蛍光スペクトルは長波長側にシフトする (Fig. 3-7)。結晶状態において観測されたブロード化した吸収スペクトルは、一定程度の不均一性を反映している一方で、スペクトルのピークの長波長シフトは、ポルフィリン周辺での局所的な部分構造に起因している。また、この結果は、上記の構造解析と良い一致を示している。つまり、ポルフィリン結晶における分光学的特性は、環内部への軸配位結合に起因した状態間での構造変化に影響している。

### 3.5 ポルフィリン環への軸配位結合と励起状態への影響

#### 3.5.1 蛍光寿命における測定条件と励起状態寿命の算出方法

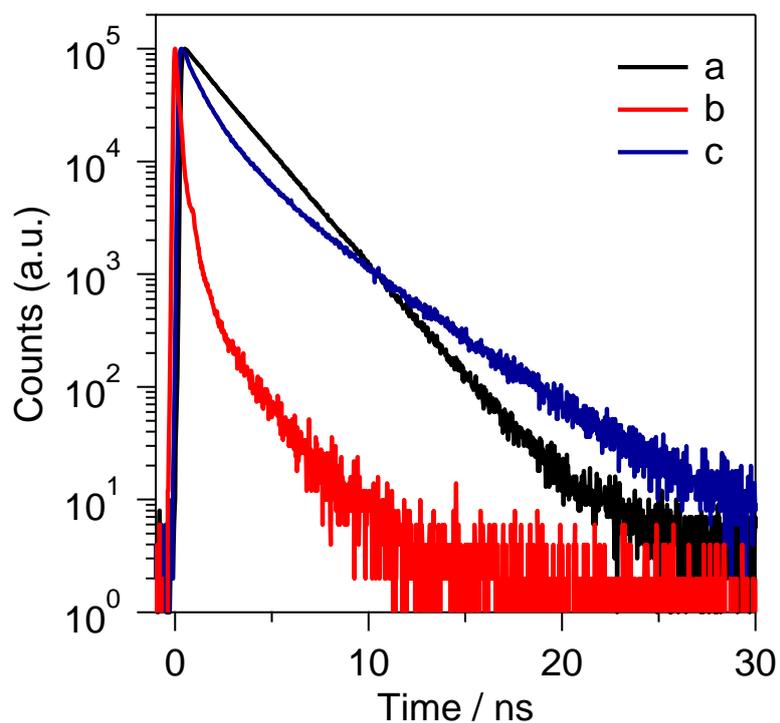
励起一重項状態の寿命の算出には時間相関単一光子計数法を用いた。時間相関単一光子計数法における励起波長は 404 nm、観測波長はポルフィリンの蛍光に対応する 610 nm の波長を用い、繰り返し周波数は 1.0 MHz で測定した。また、Ti:sapphire レーザーの応答関数をデコンボリューションして得られる寿命の時間分解能は 15 ps である。寿命の算出には、単量体については単一指数関数を用い、種々の結晶については二重指数関数を用いた。複数成分の寿命が観測された場合に用いられる平均寿命は以下の式により算出した。

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i}, \quad \tau_{Ave} = \sum_{i=1}^n f_i \tau_i$$

この式において、 $I(t)$  は遅延時間 ( $t$ ) における蛍光強度、 $\alpha_i$ 、 $\tau_i$  および  $f_i$  はそれぞれ、指数関数の係数項、成分  $i$  における寿命および寿命の重みを考慮に入れた成分比である。

#### 3.5.2 励起一重項状態に対する軸配位結合の与える影響

作製した結晶における励起一重項状態の寿命を検討するため、時間相関単一光子計数法による蛍光寿命測定を行った。種々の結晶および単量体 ZnTCPP における蛍光強度の時間変化を Fig. 3-8 に示した。単量体 ZnTCPP の蛍光強度の時間変化は、一成分の失活過程として観測され、励起一重項状態の寿命は 2.1 ns と算出した。対照的に、*n*-uPDC と *m*-cPDC および *n*-cPBC の蛍光強度の時間変化は、速やかに失活する成分と緩やかに失活する成分の 2 成分が観測された。これらの平均寿命は、*n*-uPDC で 0.22 ns [0.11 ns (80%), 0.70 ns (20%)]、*m*-cPDC では 2.0 ns [0.83 ns (49%), 3.1 ns (51%)] と算出され、*m*-cPDC において、顕著な励起状態の失活過程の促進が観測された。この消光過程の速度定数 ( $k^S_d$ ) は、単量体 ZnTCPP ( $\tau_{\text{ZnTCPP}}$ ) と *n*-uPDC または *m*-cPDC の寿命 ( $\tau_{\text{PDC}}$ ) を用いて、以下の式で算出できる。



**Fig. 3-8** 波長 610 nm における蛍光強度の時間変化. 凡例: (a) ZnTCPP, (b) *m*-cPDC, (c) *n*-uPDC. 励起波長: 404 nm. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

**Table 3-2** 励起一重項状態の寿命と各成分比および平均寿命

	$\tau_1$ / ns	$\tau_2$ / ns	$\tau_{\text{ave}}$ / ns
<i>m</i> -cPDC	0.11 (80%)	0.70 (20%)	$0.22 \pm 0.024^a$
<i>n</i> -uPDC	0.83 (49%)	3.1 (51%)	$2.0 \pm 0.0080^a$
<i>n</i> -cPBC	0.22 (60%)	1.6 (40%)	$0.78 \pm 0.032^a$
ZnTCPP monomer	–	–	$2.1 \pm 0.0054^b$
ZnPNC-ref	0.49 (44%)	3.0 (56%)	$1.9 \pm 0.031^a$

<sup>a</sup>二重指数関数により算出した平均寿命 <sup>b</sup>単一指数関数により算出した平均寿命.

$$k_q^S = \tau_{PDC} - \tau_{ZnTCPP}$$

各結晶における消光過程の速度定数は、 $4.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  (*m-cPDC*) と  $2.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  (*n-uPDC*) と算出され、*m-cPDC* における失活過程は、2桁以上速い速度定数で進行する。同様の速い失活過程は *m-cPBC* においても観測された。一方で、柱状配位子を添加せずに作製した *ZnPNC-ref* では比較的長い寿命で失活する。各結晶における寿命を Table 3-2 に示した。これらの結果から、ポルフィリン環への柱状配位子の軸配位結合は、励起一重項状態からの失活過程を大幅に促進する。

### 3.5.2 促進された失活過程に対する考察

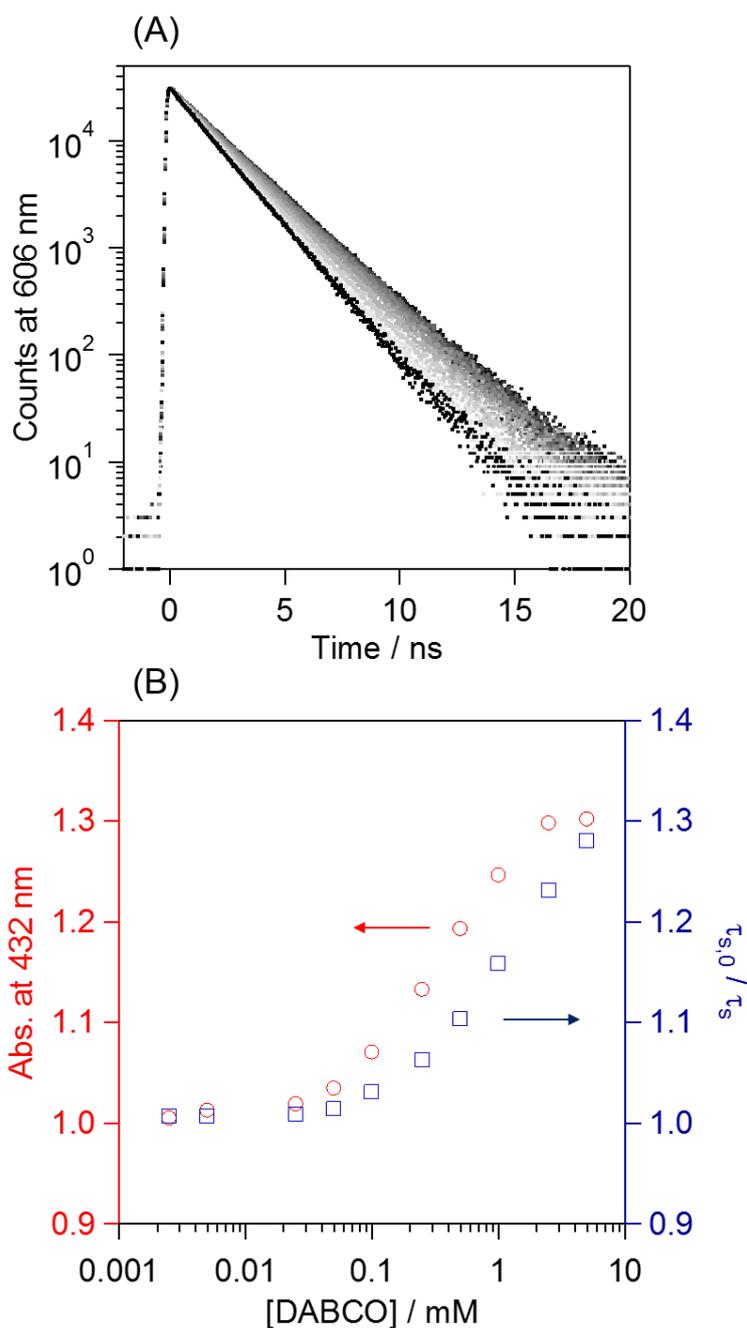
ポルフィリン環内部の金属への軸配位結合に起因した失活過程を明らかにするため、希薄溶液中における *ZnTMeCPP*/*DABCO* 二量体の励起一重項状態の評価を試みた。上述の定常吸収スペクトルから算出した二量体の会合定数は  $2.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  であり、この濃度の範囲において蛍光寿命測定を行った。*DABCO* (0-4.9 mM) の添加に伴う *ZnTMeCPP* の寿命の変化を Fig. 3-9 示した。*ZnTMeCPP* の寿命は *DABCO* との会合体形成により短寿命化する。*DABCO* を 4.9 mM 添加した際における消光過程の速度定数は  $1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  であり、ポルフィリン環内部の亜鉛への軸配位結合により消光過程が促進する。*DABCO* は、一般に、光誘起電子移動の分野において優れたドナー性の分子であることが知られている。このため、*DABCO* からポルフィリンへの光誘起電子移動に対する失活過程を検討した。

サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定から算出した *ZnTCPP* の還元電位 ( $E_{\text{red}}$ ) と *DABCO* の酸化電位 ( $E_{\text{ox}}$ ) は、 $-1.29 \text{ V vs SCE}$ . および  $+0.71 \text{ V vs SCE}$ . であり、*ZnTCPP* の励起一重項状態の励起エネルギー ( $E_{\text{ex}(S)}$ ) は  $2.04 \text{ eV}$  である (Fig. 3-10)。光誘起電子移動反応に対する自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は、以下の式で表される。

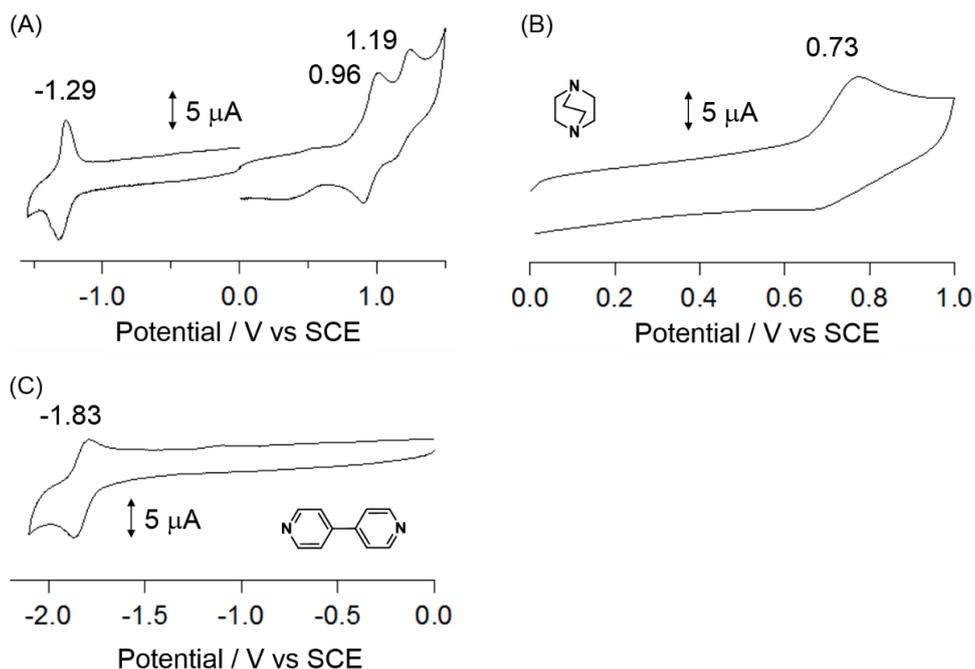
$$\Delta G = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_{\text{ex}(S)}$$

*DABCO* からポルフィリンへの光誘起電子移動反応の自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は、 $-0.04 \text{ eV}$  と算出できる。この自由エネルギー変化の値を考えると、*DABCO* からポルフィリンへの電子移動による失活過程は、消光過程の時定数を上手く説明していない。また、燐光スペクトル測定から算出した励起三重項状態のエネルギー ( $1.71 \text{ eV}$ ) と電荷移動状態のエネルギー ( $2.00 \text{ eV}$ ) の関係から、電子移動により生じたラジカル対は励起三重項状態へと再結合することが予測される (Fig. 3-11)。しかし、*m-cPDC* におけるピコ秒過渡吸収スペクトルからは、ラジカル対や励起三重項状態の増加に起因したスペクトル変化は過渡吸収測定

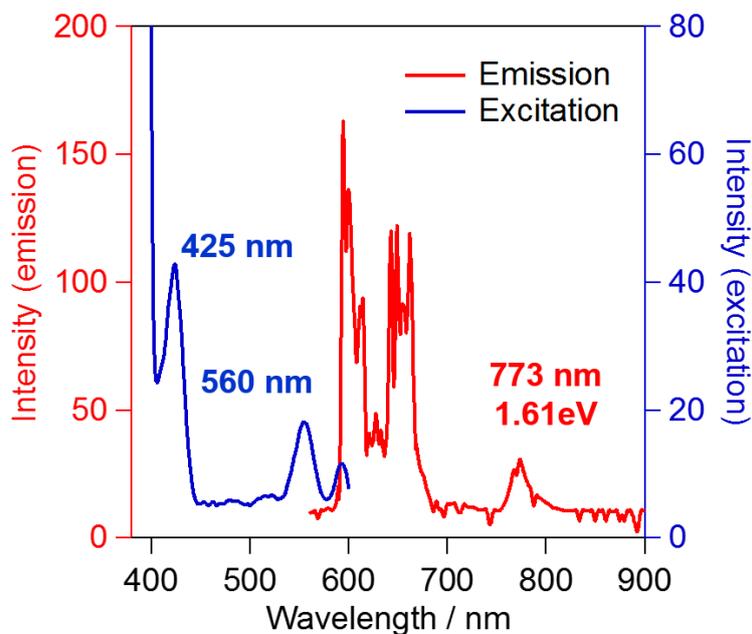
では観測されなかった (Fig. 3-12)。つまり、*m*-cPDC や *n*-cPBC におけるポルフィリン環内部の亜鉛への軸配位結合は、無輻射失活過程の促進に伴う顕著な励起状態寿命の短寿命化を生じる。



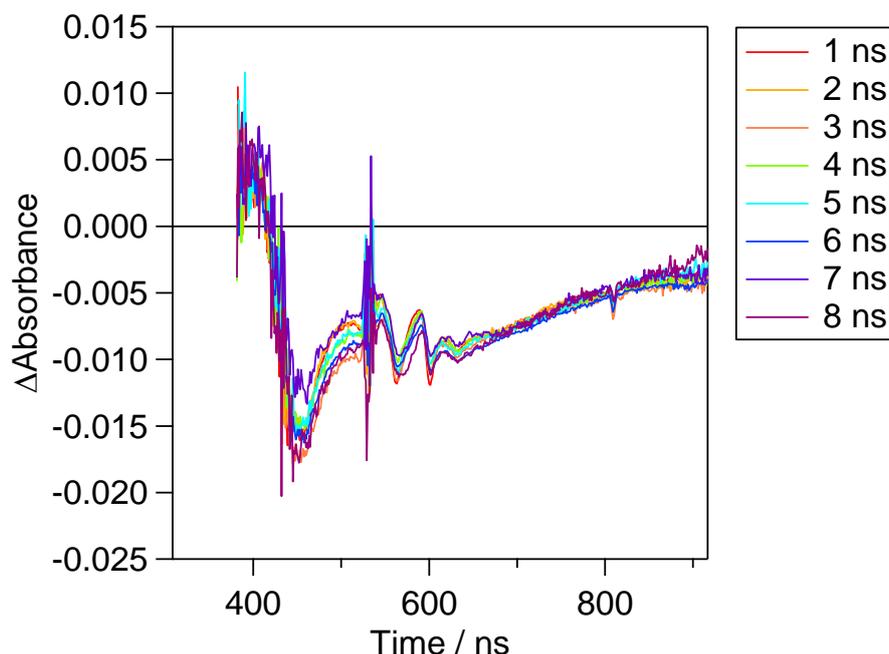
**Fig. 3-9** (A) DABCO 添加に伴う ZnTMeCPP の蛍光寿命の変化と (B) DABCO の濃度に対する定常吸収の変化と相対寿命の変化. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).



**Fig. 3-10** (A) ZnTCPP, (B) DABCO, (C) BPY のサイクリックボルタモグラム. 溶媒: DMF 支持電解質: 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M). 参照電極: SCE. 作用極: Pt. 対極: Pt. 操作速度: 100 mV/s. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).



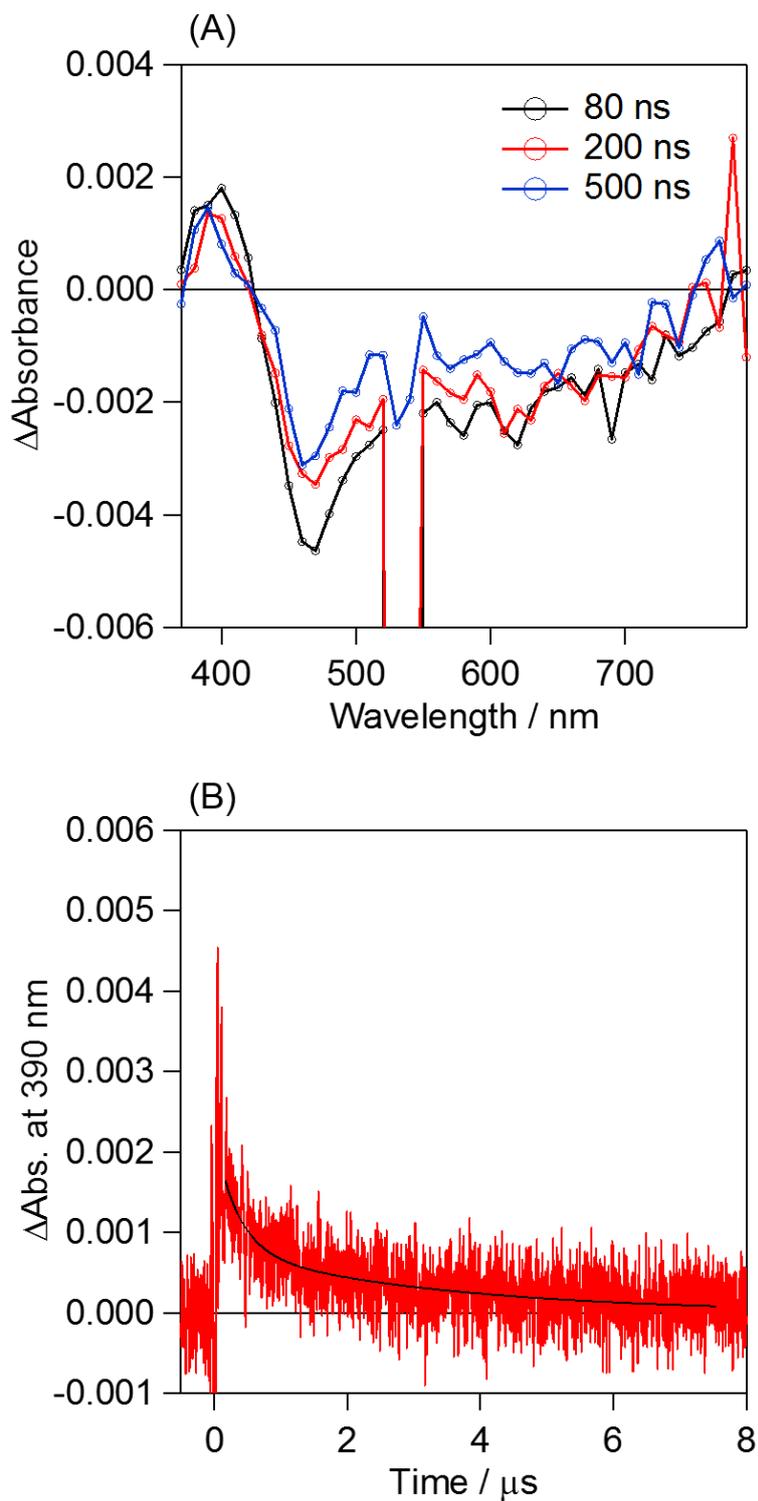
**Fig. 3-11** ZnTMeCPP の蛍光スペクトル. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).



**Fig. 3-12** *m*-cPDC のピコ秒過渡吸収スペクトル. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

### 3.5.3 励起三重項状態に対するポルフィリン環への軸配位結合の与える影響

励起三重項状態の評価を行うため、ナノ秒過渡吸収測定を行った。ポルフィリンの Q 帯に対応する 532 nm の光照射における、*n*-uPDC の過渡吸収スペクトルを Fig. 3-13 に示した。390 nm 付近に  $T_1$ - $T_n$  遷移に対応する正の吸収帯と、400-700 nm かけての基底状態の回復に帰属される負の吸収帯が観測できる。また、過渡吸収スペクトルにおける吸光度変化は単調に減少するため、励起三重項状態のみの過渡種を観測していることが確認できる。390 nm における吸光度の時間変化から、励起三重項状態の平均寿命を算出した。各結晶における励起三重項状態の寿命を Table 3-3 に示した。*m*-cPDC の平均寿命は、0.52  $\mu$ s [0.12  $\mu$ s (75%) and 1.7  $\mu$ s (25%)] であり、*n*-uPDC では 3.7  $\mu$ s [1.2  $\mu$ s (41%) and 5.4  $\mu$ s (59%)] と算出した。いずれの場合においても、組織化形成に伴う短寿命化が観測された。一方で、*m*-cPDC の寿命は *n*-uPDC の寿命に比べ短寿命な成分として観測された。これは、励起一重項状態と同様に、ポルフィリン部位の局所的な構造に起因している。



**Fig. 3-13** (A) *n*-uPDC におけるナノ秒過渡吸収スペクトル (B) 波長 390 nm における吸光度の時間変化. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

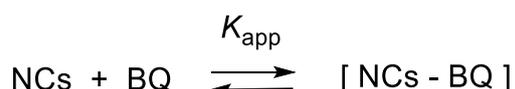
**Table 3-3** 励起三重項状態の寿命と各成分比および平均寿命

	<i>m</i> -cPDC	<i>n</i> -uPDC	<i>n</i> -cPBC	ZnP NC-ref
$\tau / \mu\text{s}$	0.52 <sup>a</sup> 0.12 (75%) 1.7 (25%)	3.7 <sup>a</sup> 1.2 (41%) 5.4 (59%)	9.2 <sup>a</sup> 1.6 (33%) 13 (67%)	3.5 <sup>a</sup> 0.96 (38%) 5.1 (62%)

<sup>a</sup>二重指数関数により算出した平均寿命

### 3.6 光誘起電子移動を利用したゲスト分子との会合定数の算出

上記の構造解析の結果から、*n*-uPDCにおける修飾されていないポルフィリン部位は、ゲスト部位を取り込む有用なサイトとして働くことが期待できる。そこで、種々のナノ結晶についてのゲスト分子との会合定数の比較を目的に、光誘起電子移動を利用した蛍光消光測定を行った。光誘起電子移動のアクセプター分子として、ベンゾキノン (BQ)を選択した。これは、BQの還元電位が-0.61 V vs SCE. であり、ポルフィリンの励起一重項状態からBQへ良好な光誘起電子移動が進行すると予測されるためである。実際、BQを0から65.3 mMまで添加したところ、光誘起電子移動に起因する*n*-uPDCの蛍光強度の減少が観測された。610 nmにおけるBQの濃度に依存した蛍光強度の変化を用い、ポルフィリン結晶とBQとの正味の会合定数 ( $K_{\text{app}}$ ) を算出した。会合定数には以下のモデルを考えた。<sup>19-20</sup>



ここで、観測されるポルフィリンの蛍光強度はBQと会合したサイトの蛍光強度 ( $I_f$ ) と会合していないサイトの蛍光強度 ( $I_0$ )、および会合度 ( $\alpha$ ) を用いて、

$$I_{(\text{obs})} = (1 - \alpha)I_0 + \alpha I_f \quad (1)$$

で表され、式変形を行うことにより、下式で表すことができる。

$$I_0 - I_{(\text{obs})} = \alpha(I_0 - I_f) \quad (2)$$

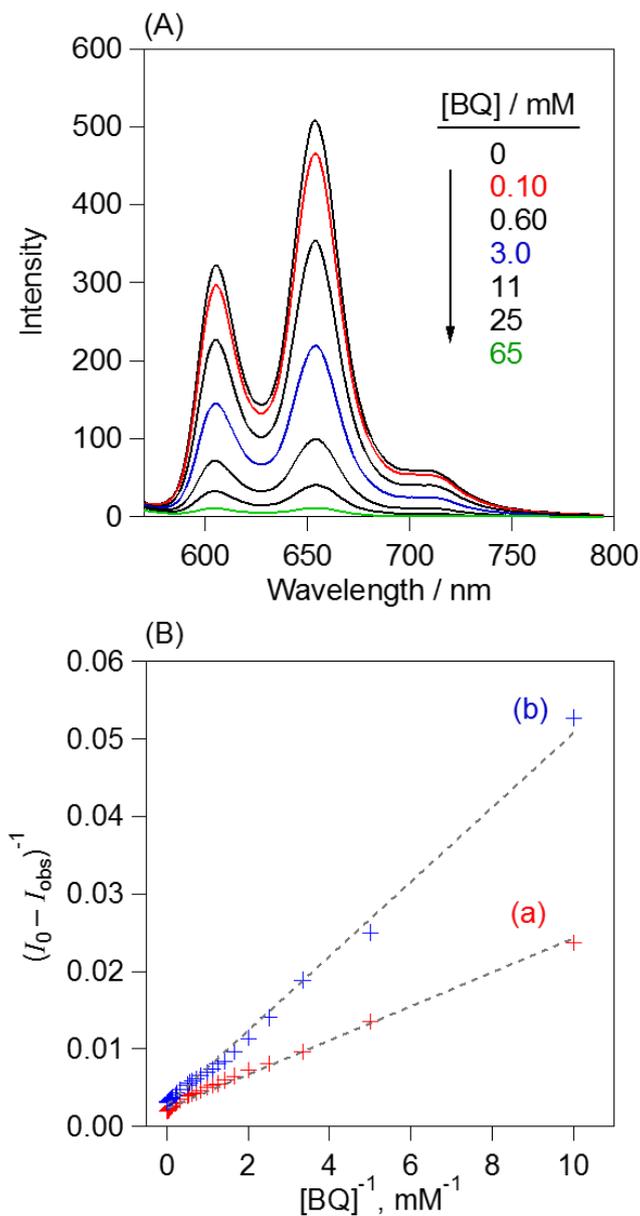
また、 $[\text{BQ}] \gg [\text{ZnTCPP}]$  の濃度条件において、会合度 ( $\alpha$ ) は

$$\alpha = \frac{K_{\text{app}}[\text{BQ}]}{1 + K_{\text{app}}[\text{BQ}]} \quad (3)$$

で表すことができる。以上より、BQ濃度に依存した蛍光強度は、

$$\frac{1}{I_0 - I_{(obs)}} = \frac{1}{I_0 - I_f} + \frac{1}{K_{app}(I_0 - I_f)[BQ]} \quad (4)$$

で表すことができ、 $[BQ]^{-1}$  に対して、 $(I_0 - I_{obs})^{-1}$  をプロットすることで (式 4)、会合定数を求めることができる。



**Fig. 3-14** (A) DABCO 添加に伴う  $n$ -uPDC の蛍光スペクトル変化と (B)  $[BQ]^{-1}$  に対する  $(I_0 - I_{obs})^{-1}$  に対するプロット. 凡例: (a)  $n$ -uPDC, (b)  $m$ -cPBC. Reproduced with permission from ref 1 (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry).

*n*-uPDC と *m*-cPBC におけるプロットを Fig. 3-14 に示し、種々の結晶における会合定数を Table 3-4 に示した。*n*-uPDC における会合定数は 1100 M<sup>-1</sup> と算出され、最も高い値となった。また、フリーベースポルフィリンにおいて、最も低い値であることを考えると、中心金属がベンゾキノンの会合形成に影響していることがわかる。また、[BQ] = 1 mM における電子移動の量子収率は、0.30 (ZnPNC-ref) と 0.37 (*n*-cPBC) および 0.52 (*n*-uPDC) と算出され、低濃度条件下においても比較的良好に電子移動反応が進行することを示している。

**Table 3-4** 各結晶におけるベンゾキノンの会合定数

	H <sub>2</sub> PNC-ref	ZnPNC-ref	<i>n</i> -cPBC	<i>n</i> -uPDC
$K_{app} / M^{-1}$	120	420	580	1,100

### 3.7 まとめ

多孔性配位高分子分野に代表されるソルボサーマル法 (MOFs 法) とコロイド状 MOFs 的作製手法 (CMOFs 法) の二種類の手法を用い、ポルフィリン周辺部位の軸配位子の異なる結晶を作り分けた。特に、励起状態の寿命は、ポルフィリン環内部へ軸配位結合により大幅に短寿命化する。これは、ポルフィリン/DABCO 二量体の希薄溶液条件での時間分解分光測定により、擬 Jahn-Teller 効果に起因した無輻射失活の促進が影響している。つまり、*n*-uPDC においては軸配位結合を形成しないため、比較的長寿命な励起状態を観測することができた。ベンゾキノンの光誘起電子移動を検討では、軸配位結合を形成しない結晶において、最も効率的に外部分子と会合形成していることを明らかにし、光吸収により得られたエネルギーを、効率的に外部へ輸送できることも明らかにした。

### 3.7 参考文献

1. Sakuma, T.; Sakai, H.; Hasobe, T. Preparation and structural control of metal coordination-assisted supramolecular architectures of porphyrins. Nanocubes to microrods. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4441.
2. El-Khouly, M. E.; Ito, O.; Smith, P. M.; D'Souza, F. Intermolecular and supramolecular photoinduced electron transfer processes of fullerene–porphyrin/phthalocyanine systems. *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, 5, 79.
3. Hasobe, T. Porphyrin-based supramolecular nanoarchitectures for solar energy

- conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1771.
4. Farha, O. K.; Shultz, A. M.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Active-site-accessible, porphyrinic metal–organic framework materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652.
  5. Son, H.-J.; Jin, S.; Patwardhan, S.; Wezenberg, S. J.; Jeong, N. C.; So, M.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Schatz, G. C.; Snurr, R. Q.; Farha, O. K.; Wiederrecht, G. P.; Hupp, J. T. Light-harvesting and ultrafast energy migration in porphyrin-based metal–organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 862.
  6. Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hong, B. J.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Light-harvesting metal–organic frameworks (MOFs): Efficient strut-to-strut energy transfer in bipyridyl and porphyrin-based MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15858.
  7. Burnett, B. J.; Barron, P. M.; Choe, W. Recent advances in porphyrinic metal–organic frameworks: materials design, synthetic strategies, and emerging applications. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3839.
  8. Zhao, M.; Ou, S.; Wu, C. D. Porous metal-organic frameworks for heterogeneous biomimetic catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1199.
  9. Wang, J.-L.; Wang, C.; Lin, W. Metal–organic frameworks for light harvesting and photocatalysis. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2630.
  10. Kent, C. A.; Liu, D.; Meyer, T. J.; Lin, W. Amplified luminescence quenching of phosphorescent metal–organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3991.
  11. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
  12. Farha, O. K.; Hupp, J. T. Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166.
  13. Motoyama, S.; Makiura, R.; Sakata, O.; Kitagawa, H. Highly crystalline nanofilm by layering of porphyrin metal-organic framework sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640.
  14. Choi, E.-Y.; Barron, P. M.; Novotny, R. W.; Son, H.-T.; Hu, C.; Choe, W. Pillared porphyrin homologous series: Intergrowth in metal–organic frameworks. *Inorg. Chem.* **2008**, *48*, 426.
  15. Choi, E.-Y.; Wray, C. A.; Hu, C.; Choe, W. Highly tunable metal-organic frameworks with open metal centers. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 553.
  16. Hijikata, Y.; Horike, S.; Sugimoto, M.; Inukai, M.; Fukushima, T.; Kitagawa, S. Pore design of two-dimensional coordination polymers toward selective adsorption. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3634.
  17. Danger, B. R.; Bedient, K.; Maiti, M.; Burgess, I. J.; Steer, R. P. Photophysics

of self-assembled zinc porphyrin–bidentate diamine ligand complexes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10960.

18. Kamat, P. V.; Chauvet, J. P.; Fessenden, R. W. Photoelectrochemistry in particulate systems. 4. Photosensitization of a titanium dioxide semiconductor with a chlorophyll analog. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1389.

19. Hasobe, T.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Ahn, T. K.; Kim, S. K.; Kim, D.; Fujimoto, A.; Hirakawa, T.; Fukuzumi, S. Photovoltaic cells using composite nanoclusters of porphyrins and fullerenes with gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 1216.

## 第 4 章

歪んだ骨格を有するペンタセン 2 量体における  
一重項分裂と励起状態ダイナミクスの制御

---

## 4.1 はじめに

### 4.1.1 概要

ペンタセン 2 分子間で生じる分子内一重項分裂 (ISF) において、分子間構造に起因した電子的相互作用は、ISF の過程や生成した励起三重項状態の速度定数に大きく影響を与える。本章では、分子骨格間に歪みを導入した配向性の異なるペンタセン 2 量体を新規に合成し、電子的相互作用を低温度条件下における定常分光測定により明らかにした。また、時間分解分光法により、ISF における過程を速度論的に比較した。高粘性溶媒における測定では、2 量体の構造に依存した励起三重項状態の失活過程も明らかにした。

### 4.1.2 緒言

第 3 章までにおいて、組織体での励起ダイナミクスと局所的な分子構造との関係性を明らかにしてきた。総じて述べると、励起状態の寿命は、分子間距離を離すことや他分子との会合形成を生じさせないことで改善される。つまり、組織化形成による分子間相互作用を利用することと、如何に分子間相互作用を弱めるかという、相反する現象を同時に考え、光ダイナミクスの最適化を検討する必要があった。これとは対照的に、例えば、比較的強い近接分子間の相互作用を巧みに利用し、特有の光機能化を図ることができれば、組織体を用いる利点は飛躍的に高まる。この点を踏まえ、結晶状態で発現する一重項分裂 (SF) に着目した。

近接 2 分子間において生じる SF は、1 つの励起一重項状態から 2 つの励起三重項状態を生成する反応である。<sup>1-2</sup> この反応は 1 光子から 2 つの励起三重項状態を生成するため、その量子効率 は最大で 200% の値をとり、太陽電池などの光エネルギー変換系に対する重要な反応となる。<sup>3-6</sup> しかし、SF の報告例のほとんどが結晶などの凝集系を利用したものであり、その詳細なメカニズムは未だ統一的な解釈として確立していない。<sup>7-9</sup> つまり、分子レベルでの分子間構造と励起ダイナミクスに関する知見が必要である。

一方で、SF は二分子的な反応である。つまり、結晶などにおける分子間の配向や距離などの局所的な構造を二量体の構造設計に組み込むことで、凝集系における測定上の迷光を抑制した構造と速度定数の議論が、分子内で生じる SF では可能となる。この分子内一重項分裂 (ISF) を図るために必須となるのが、電子的相互作用と熱力学的な条件である。熱力学的な条件として、励起一重項状態のエネルギー  $E(S_1)$  が励起三重項状態のエネルギー  $E(T_1)$  の 2 倍と同等、もしくは、それ以上の場合 ( $\Delta G = E(S_1) - 2E(T_1) > 0$ )、発熱的に反応が進行する。し

かし、このようなエネルギー的な条件を満たす場合においても、ISFは極めて低収率のものが多く、報告例も限られている。<sup>10</sup>つまり、この条件の他に、分子間構造に基づく電子的な相互作用が、ISFの過程では特に重要である。<sup>11-18</sup>

SFの過程における電子的相互作用は、励起一重項状態と励起三重項状態とを結び付ける役割を果たす。これまでの報告において、励起一重項状態と励起三重項状態間での電子的な相互作用は弱く、電荷移動状態(CT)のような中間的な状態を経由してSFは進行する(Fig. 4-1)。<sup>19-21</sup>この電子的相互作用は分光学的には吸収スペクトルの分裂として観測される。<sup>22-25</sup>現時点において、量子収率が100%を超えるISFは、ペンタセン系2量体で数報報告されているが、このような電子的相互作用を考慮に入れて、ISFの分子設計を行った例は極めて限られている。<sup>26-28</sup>したがって、結晶系における知見を基に、電子的相互作用を分子構造に反映させ、速度論的にISFの過程を議論することが重要となる。

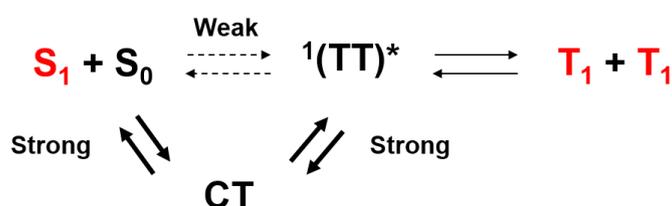


Fig. 4-1 一重項分裂の概略図と電子的相互作用の関係

#### 4.1.3 目的

本章では、分子間骨格に歪みを導入した、配向性の異なるペンタセン2量体を新規に合成した(Fig. 4-2)。種々の分光測定により、これら2量体の立体的な配置に依存したISFの過程を速度論的に議論し、分子間の基礎的な骨格と励起状態の関連性を検討する。

## 4.2 ペンタセン2量体の合成

新規ペンタセン2量体の合成はScheme 4-1の経路に従って合成した。ペンタセン2量体を合成するため、Okamotoらの既報の論文に従い、まず、ブロモ基を導入した6,13-ビストリイソプロピルシリル-2-ブロモペンタセン(TPc-Br)を合成した。<sup>29</sup>フェニル基をリンカーとしたペンタセン2量体(PcD-3Ph)は、対応するボリルエーテルとパラジウム触媒を用いたSuzuki-Miyauraカップリン反応により合成した。ビフェニル基をリンカーとしたペンタセン2量体(PcD-Biph)は、2,2'-ジブロモビフェニルをリチオ化し、次にボリルエーテルへと変換した。

その後、パラジウムを触媒として用いた TPc-Br との Suzuki-Miyaura カップリング反応により合成した。PcD-Biph は、ジアステレオマーやエネンチオマーであることが懸念されたため、サイズ排除液体クロマトグラフィーとキラルカラムを用いて構造異性体の存在を検討した。その結果、観測されたシグナルは一成分であったので、PcD-Biph は単一の構造であることが明らかとなった。一方、PcD-3Ph の位置異性体である PcD-4Ph は PcD-3Ph と同様の経路で Suzuki-Miyaura カップリング反応に用いるボロン酸試薬を変更するだけで合成することに成功した。

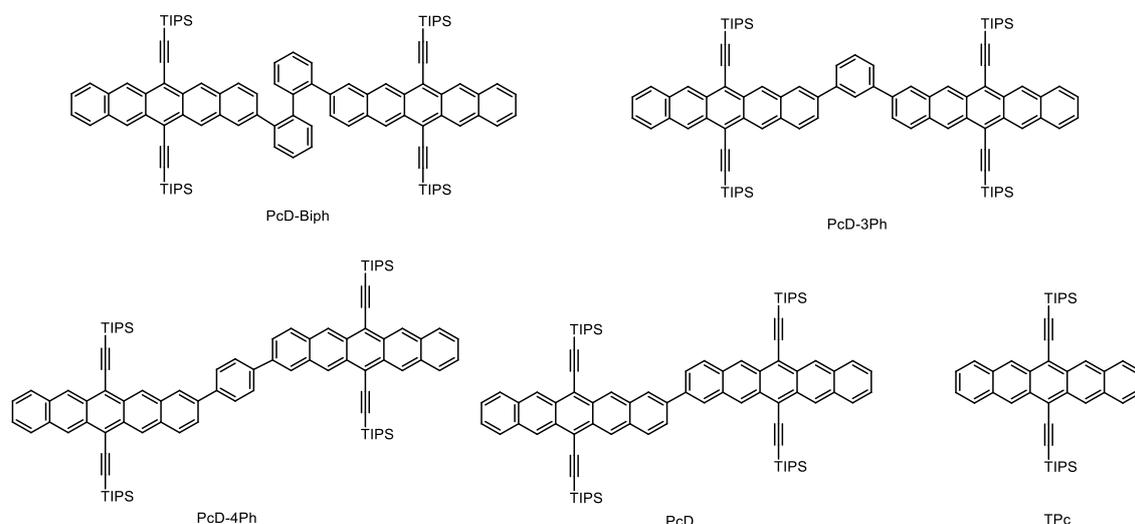
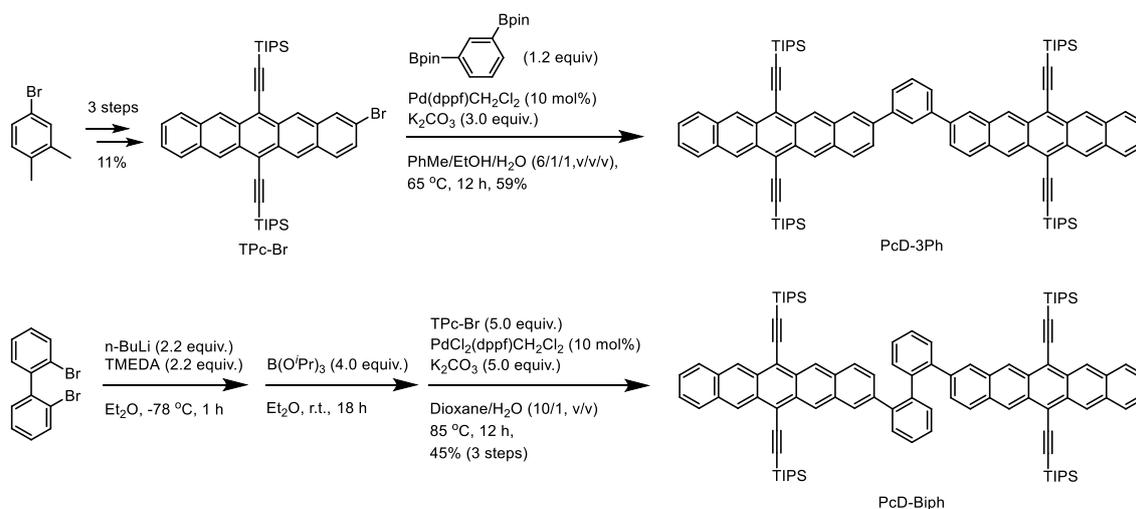


Fig. 4-2 ペンタセン単量体とペンタセン2量体の化学構造

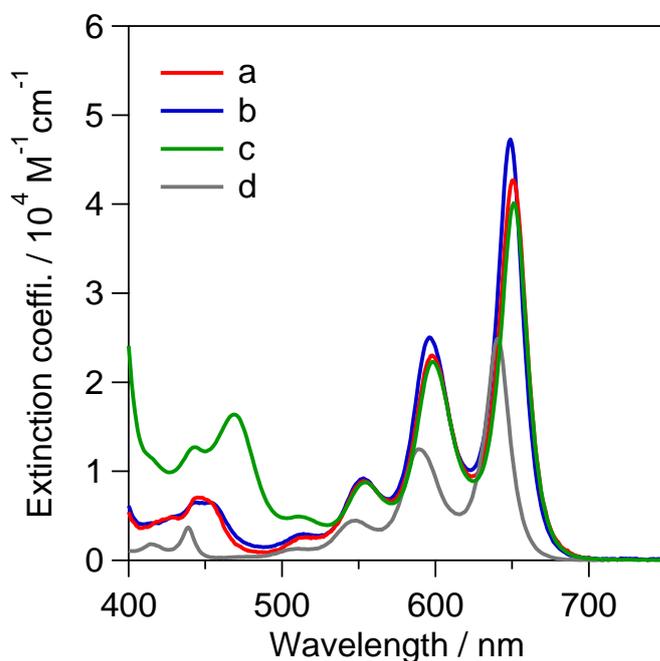
#### Scheme 4-1 PcD-3Ph と PcD-Biph の合成



### 4.3 ペンタセン 2 量体における電子の相互作用

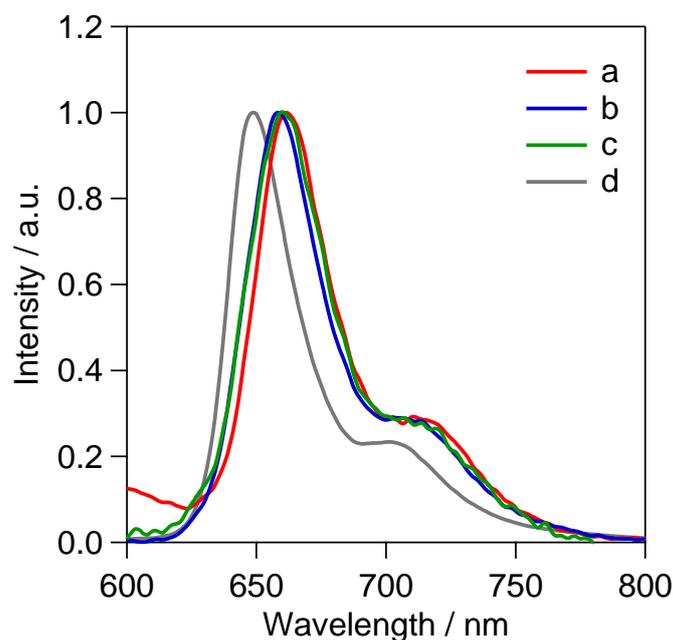
#### 4.3.1 定常分光特性と電気化学測定

定常分光測定により、ペンタセン 2 量体における基本的な分光特性を評価した。Fig. 4-3 には室温、テトラヒドロフラン (THF) 溶媒中における種々のペンタセン誘導体の定常吸収および発光スペクトルを示している。いずれのペンタセン誘導体においても、500 nm から 700 nm に  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移に対応する吸収帯が観測できる。この吸収帯での最大の吸光度を示す波長は、PcD-Biph と PcD-4Ph では 650nm、PcD-3Ph では 649 nm であり、単量体である TPc の 645 nm と比較すると、低エネルギー側にシフトしている。この波長におけるモル吸光係数は、PcD-Biph は  $39,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、PcD-3Ph は  $44,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、PcD-4Ph は  $40,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であり、TPc のモル吸光係数  $25,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  よりも、約 2 倍程度の大きい値である。また、 $S_0 \rightarrow S_1$  遷移に対応する吸収帯のスペクトル形状は、いずれの 2 量体においても明確な振動バンドを有しており、振動エネルギーは  $1,400 \text{ cm}^{-1}$  である。この振動バンドはペンタセンの芳香環の振動モードに起因する。



**Fig. 4-3** 室温における常吸収スペクトル。溶媒: THF。凡例: (a) PcD-Biph, (b) PcD-3Ph, (c) PcD-4Ph, (d) TPc。

同様の傾向は定常発光スペクトルでも確認することができる (Fig. 4-4)。2 量体の発光極大の波長は 659 nm (PcD-3Ph) と 660 nm (PcD-Biph, PcD-4Ph) に観測され、単量体の発光波長 (648 nm) よりも長波長側にシフトした。スペクトル形状に関しては、2 量体と単量体は類似であった。光学遷移に対応するスペクトル形状が単量体と 2 量体でおおよそ一致していることから、2 量体におけるペンタセン分子間の電子的相互作用は比較的弱く、ペンタセン 1 分子同士を重ね合わせた挙動に近いことが明らかとなった。



**Fig. 4-4** 室温における定常発光スペクトル. 溶媒: THF 励起波長: 532 nm. 凡例: (a) PcD-Biph, (b) PcD-3Ph, (c) PcD-4Ph, (d) TPC.

このような電子的相互作用の違いは、定常状態における電気化学的な測定からもわかる、実際に、各種ペンタセンのサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、リンカーであるフェニル基を介さずに連結したペンタセン二量体 (PcD) では、酸化側に 0.81 V vs SCE. と 0.95 V vs SCE. の 2 本のブロードなピークが観測された (Fig. 4-7)。これは、分子間での電子的相互作用に起因した最高被占軌道の分裂と考えることができる。<sup>30-31</sup> PcD-4Ph では、2 本のピークが重なったブロードな酸化波が 0.75-0.99 V vs SCE. に観測され、PcD-3Ph においては、単量体 TPC のボルタモグラムの形状と類似した鋭い酸化波が観測された。これは、二分子間の相互作用が PcD > Pc-4Ph > PcD-3Ph の順に弱まっていることを示している。<sup>32</sup> 一方、PcD-Biph においては、二量体における電気化学的な酸

化は、もはや各ペンタセンユニットで生じており、独立した鋭い 2 本の酸化波として観測された。<sup>33</sup>

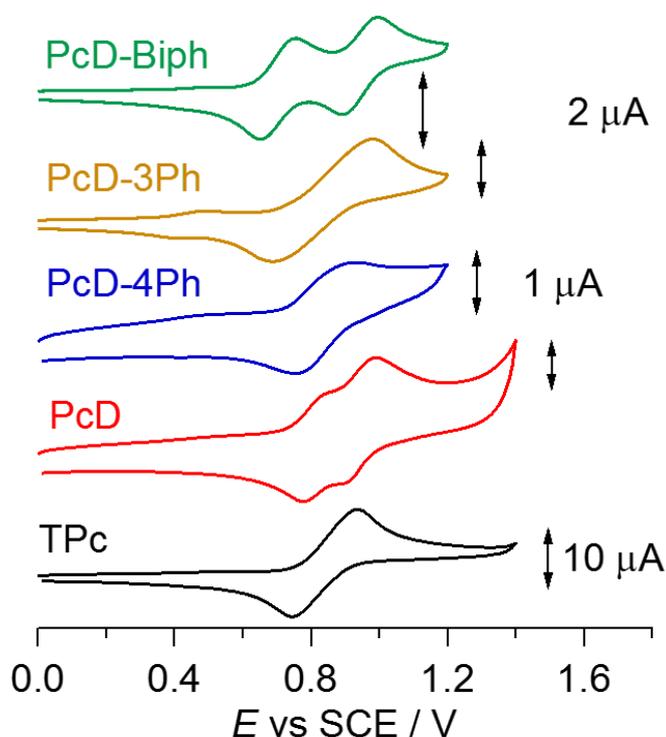


Fig. 4-7 ペンタセン二量体と TPc のサイクリックボルタモグラム

#### 4.3.2 双極子-双極子相互作用に基づくモデルによる比較

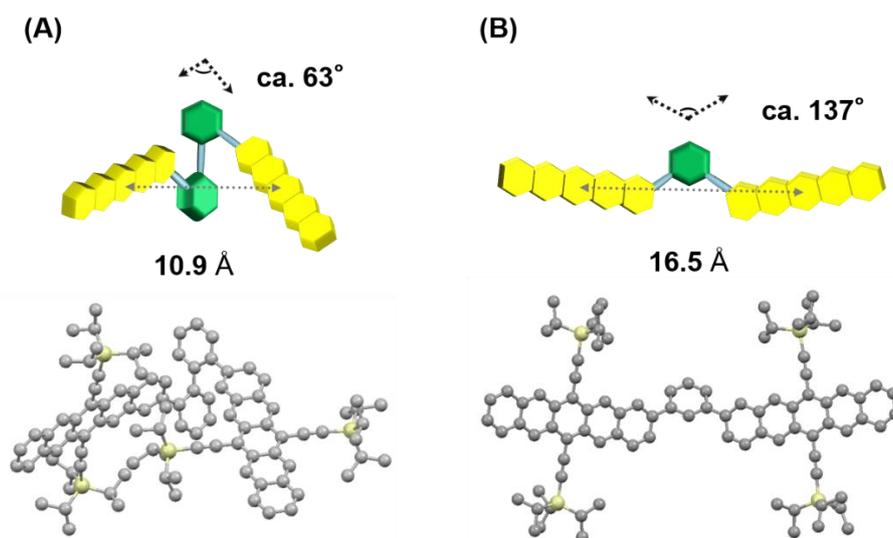
2 量体においては、単純な FE (Frenckel Exciton) としての性質ではなく、分子間で非局在化した励起状態であることが示唆された。そこで、この励起状態であることを確かめるために、分子に局在化した励起状態間の相互作用である FE 間の相互作用の関係式から導かれる値と比較することとした。FE 間に働く分子間相互作用は遷移双極子-遷移双極子相互作用により表すことができる。最も単純な、2 分子間の遷移双極子モーメントのみを考慮したスペクトルの分裂幅  $\Delta E(DS)$  は、遷移双極子モーメント ( $\mu$ ) と遷移双極子モーメントのなす角 ( $\theta$ )、偏光軸に対する角度 ( $\alpha$ ) および点双極子近似による分子間距離 ( $r$ ) を用いて、以下の式のように表すことができる。<sup>34-36</sup>

$$\Delta E(DS) = 2|\mu|^2(\cos\alpha - 3\cos^2\theta)/r^3$$

特に、この式の  $\alpha=0^\circ$  の場合では最も単純なスペクトル分裂幅との関連性と考えることができ、遷移双極子モーメントのなす角の変化 ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) に伴い、 $\theta=54.7^\circ$  を境に、 $\theta < 54.7^\circ$  では高エネルギー側に、 $\theta > 54.7^\circ$  では低エネルギー

側にスペクトルはシフトする。また、遷移双極子モーメント $\mu$ は、単量体の値であり、種々の2量体では共通の値となる。特に、ペンタセンにおける遷移双極子モーメントは、芳香環の長軸方向に最も大きな $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移に対応する遷移モーメントが存在する。

理論値の算出に必要な分子間距離と角度の値は、密度汎関数法 (DFT) による分子構造の最適化を行うことで算出した。構造最適化は、分散補正項および長距離補正項を考慮に入れた汎関数 ( $\omega$ B97XD) と、Triple- $\zeta$  レベルでの基底関数を用い、Gaussian 09 により計算を行った。<sup>37</sup> 構造最適化した2量体の構造と、分子間の中心距離と長軸方向に対する角度を Fig. 4-8 に示した。PcD-Biph および PcD-3Ph での分子間距離と角度は、それぞれ、 $r = 10.9 \text{ \AA}$  ( $\theta = 76^\circ$ ,  $\alpha = 63^\circ$ ) および  $r = 16.5 \text{ \AA}$  ( $\theta = 24^\circ$ ,  $\alpha = 137^\circ$ ) である。また、遷移双極子モーメント ( $\mu$ ) は 2.28 Debye であり、これら値から算出したスペクトル分裂のエネルギー  $E_{\text{calc}}$  は、 $21 \text{ cm}^{-1}$  (PcD-Biph) と  $36 \text{ cm}^{-1}$  (PcD-3Ph) と算出された。上述の値は吸収スペクトルや蛍光スペクトルなどの定常状態におけるスペクトルは、化合物によらず単量体のものとはほぼ一定である予測している。しかし、種々のペンタセン二量体において、そのスペクトルは、単量体に比べ長波長にシフトしたものとして観測された。つまり、孤立した励起子である FE モデルによるスペクトルの再現は妥当ではなく、ペンタセン骨格間で FE/CT の混合した状態が形成していると考えられる。以上の結果は、励起状態における分子間相互作用による非局在化の序列が、PcD-4Ph > PcD-3Ph > PcD-Biph となることを示唆しており、歪んだ骨格を導入することにより、劇的に2量体での励起状態の性質を変化させることができる。



**Fig. 4-8** DFT 法 ( $\omega$ B97XD/DGTZVP) により算出した (A) PcD-Biph と (B) PcD-3Ph の最安定化構造とペンタセン部位間の距離と角度の関係。

## 4.4 時間分解分光法による SF の速度論的評価

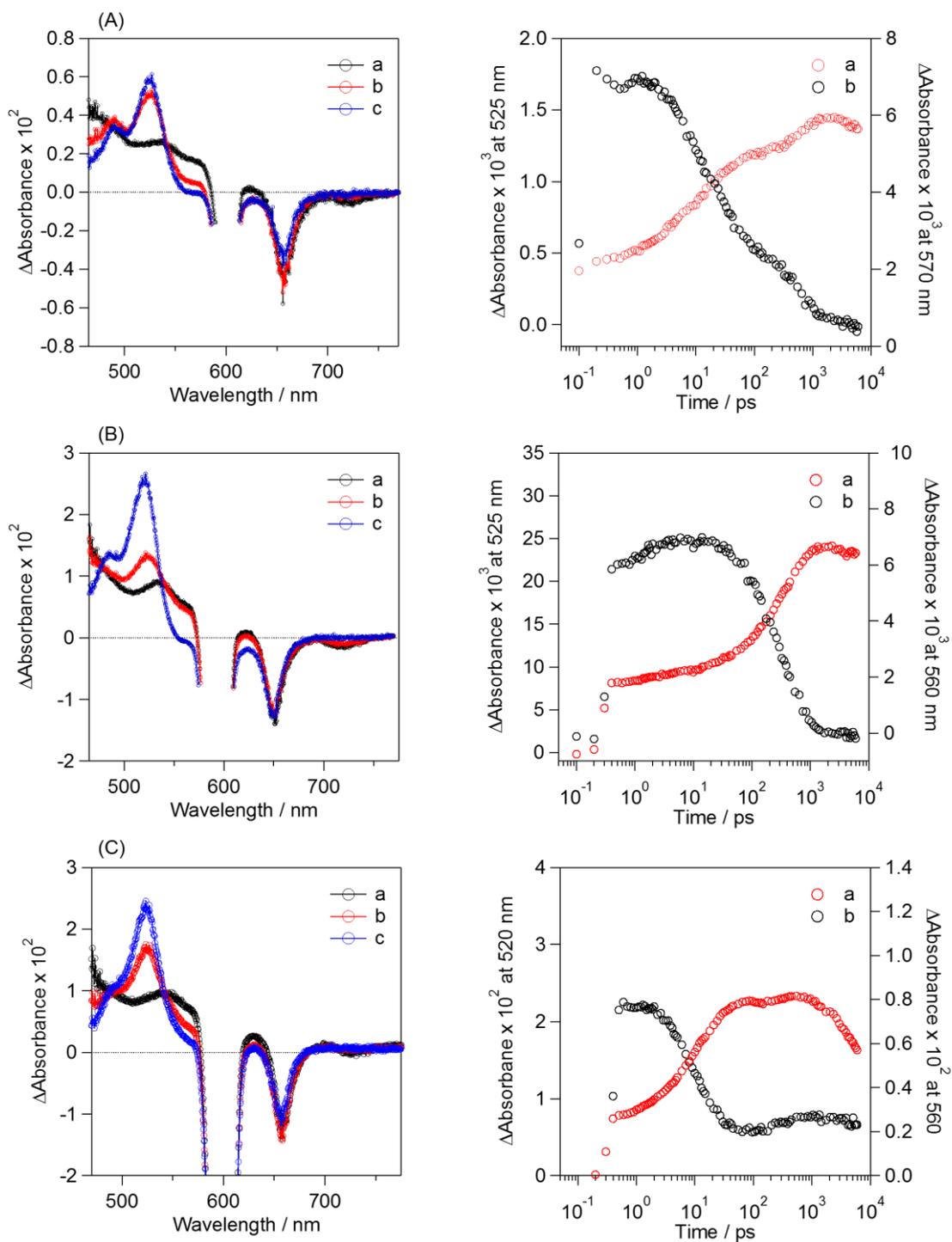
### 4.4.1 フェムト秒過渡吸収法による Singlet Fission (SF) 過程の評価

近年の SF に関する理論的な研究や、超高速の時間分解分光法を用いた結晶状態における分子間 SF の実測値から、SF の反応速度は分子間の電子的相互作用に大きく起因する。そこで、SF の反応過程を明らかにするために、フェムト秒過渡吸収法により、光照射後の超高速の光過程について検討した。本研究では、励起波長 600 nm の励起光を用い、時間分解が 0.2 ps である過渡吸収装置を使用している。各ペンタセン 2 量体における過渡吸収スペクトルと単一波長における吸光度の時間変化を Fig. 4-9 に示した。光照射直後 (1.0 ps) において、470 nm から 580 nm にペンタセンの  $S_1$ - $S_n$  遷移に対応する特徴的な正の吸収帯と、650 nm をピークとした基底状態の回復に対応する負の吸収帯が観測できる。このことから、光照射直後において、2 量体では励起一重項状態を形成している。その後、励起一重項状態に対応する吸収帯の単調な減少に伴い、470 nm から 550 nm 付近に、 $T_1$ - $T_n$  遷移に対応する新たな吸収帯が現れる。光照射から数 ns 後にはこれらの吸収帯が支配的となり、励起一重項状態の減少に比べ、励起三重項は緩やかに減少する。励起一重項状態の吸収帯 (ca. 560 nm) と励起三重項状態に対応する吸収帯 (ca. 525 nm) での吸光度の時間変化を Fig 4-9 右図に示した。

PcD-Biph における励起三重項状態の生成過程に着目すると (Fig. 4-9A, 吸光度の時間変化 a)、速い時間領域 (< ca. 10 ps) までに観測される生成過程と、遅い時間領域 (> ca. 10 ps) に観測される複数の生成過程が確認できる。この複雑な生成過程を理解するため、励起三重項状態の生成過程を拡張指数関数により近似することを試みた。一般に、拡張指数関数は三成分以上の複雑な過程に対し、緩和過程に関係した指数関数の式として表すことができる有用な式である。複数種の発光や分子振動に付随した複雑な電子移動反応などで利用される、経験的に導かれた拡張指数関数は、時間 ( $t$ ) の関数として以下のように表すことができる。<sup>38-41</sup>

$$f(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{relax}}\right)^\beta$$

この式において、 $\beta$  と  $\tau_{relax}$  は緩和寿命と近似パラメーターであり、近似パラメーターは、 $0 < \beta < 1$  の値をとる。また、 $\beta = 1$  の時には、曲線は単一の指数関数である。PcD-Biph において、緩和寿命と  $\beta$  は、12 ps ( $\beta = 0.62$ ) と 570 ps ( $\beta = 1.0$ ) のように算出した。一般的な分子内一次反応における過程は、指数関数によって表すことができる。PcD-Biph における速い成分は  $\beta = 0.62$  となり、明らかに指数関



**Fig. 4-9** (左) フェムト秒過渡吸収スペクトルと (右) 過渡吸収の時間変化. (A) PcD-Biph, (B) PcD-3Ph, (C) PcD-4Ph. 励起波長: 600 nm. 溶媒: THF. 凡例: スペクトル: PcD-Biph, PcD-3Ph (a) 1.0, (b) 95, (c) 5000 ps, PcD-4Ph (a) 1.0, (b) 10, (c) 1000 ps. 過渡吸収時間変化: PcD-Biph (a) 525, (b) 570 nm, PcD-3Ph (a) 525, (b) 560 nm, PcD-4Ph (a) 520, (c) 560 nm.

数的な振る舞いをしていない。つまり、励起一重項状態からの励起三重項状態が生成する過程において、分子振動に伴う構造変化や電荷移動状態のような過渡的な中間体が、生成過程に寄与している。

PcD-3Ph での生成過程については、2 成分の指数関数により近似でき、その速度定数は  $2.1 \times 10^{11}$  (0.1%) と  $2.9 \times 10^9$  (99.9%)  $s^{-1}$  と算出した。一方で、PcD-4Ph では、単一指数関数で生成過程を近似することができ、その反応速度定数は、 $8.5 \times 10^{10} s^{-1}$  と算出できた。PcD-4Ph における単一指数関数による速度論的な解析は過去の文献と一致をする。<sup>27</sup> また、励起三重項状態の吸収帯と電荷移動状態の吸収帯がスペクトル的に近接した波長に観測されることを考慮に入れると、PcD-Biph と PcD-3Ph における速い成分は ISF 過程の中間体の時定数に寄与している。<sup>13, 20</sup> またその時定数は、PcD-Biph の値 (12 ps) が PcD-3Ph の値 (4.8 ps) よりも長寿命な成分として観測され、三重項の生成過程に電子的相互作用が強く影響していることを反映している。

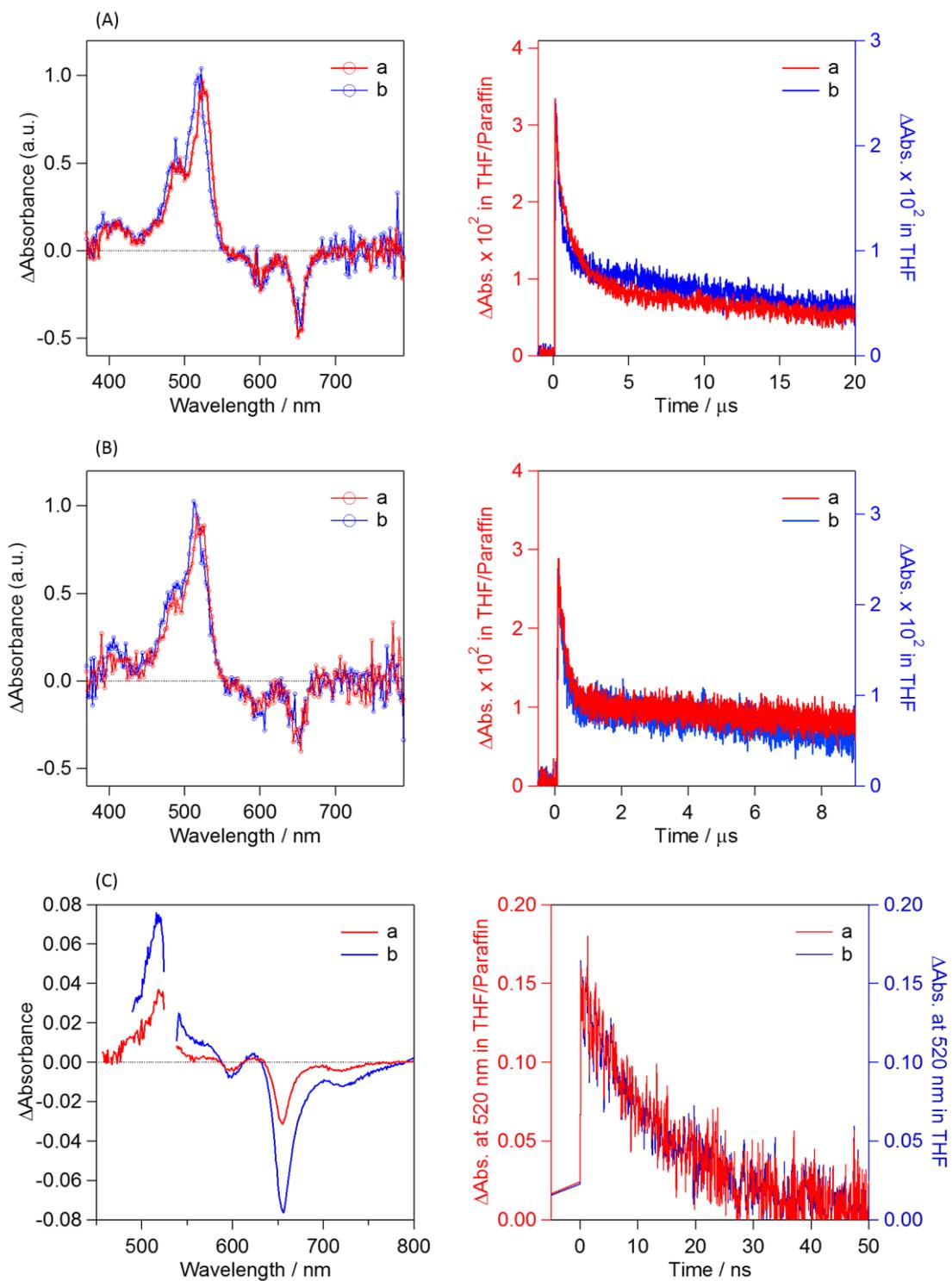
二量体において異なる三重項の生成過程が観測されたため、各生成過程を多重指数関数により速度定数を再現し、正味の速度定数の値を算出することで各二量体における速度定数を比較することとした。PcD-4Ph、PcD-3Ph、PcD-Biph はそれぞれ、単一指数関数、二重指数関数および三重指数関数により速度定数を算出した。生成過程の正味の速度定数 ( $k_{app}$ ) は、励起三重項状態に対応する吸収帯の時間変化を用いて、以下のように表すことができる。

$$\Delta Abs_{(t)} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp(-k_i t), \quad f_i = \frac{\alpha_i/k_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i/k_i}, \quad k_{SF,app} = \sum_{i=1}^n f_i/k_i$$

この式において、 $\Delta Abs_{(t)}$  は過渡吸収スペクトルにおける吸光度の変化であり、 $\alpha_i$  と  $k_i$  および  $f_i$  はそれぞれ成分  $i$  の指数関数の係数項と速度定数および速度定数の重みを考慮に入れた成分比である。正味の速度定数 ( $k_{app}$ ) は、 $1.8 \times 10^9$  (PcD-Biph)、 $2.9 \times 10^9$  (PcD-3Ph)、 $8.5 \times 10^{10} s^{-1}$  (PcD-4Ph) と算出できた。各二量体における速度定数を Table 4-1 に示した。結果として、その速度定数は PcD-Biph において最も遅く、PcD-4Ph において最も速い。これは、ISF の過程は電子的相互作用の程度が強く反映することを示している。

#### 4.4.2 ピコ秒・ナノ秒過渡吸収法による励起三重項状態の失活過程の評価

励起三重項状態の失活過程を評価するため、ピコ秒およびナノ秒過渡吸収測定を行った。ピコ秒やナノ秒過渡吸収法では、SF による励起三重項の生成過程などの超高速の反応を追跡することができない一方で、励起三重項状態の失活



**Fig. 4-10** (A) PcD-Biph と (B) PcD-3Ph の (左) ナノ秒過渡吸収スペクトルの時間変化と (右) T-T 吸収帯の吸光度の変化. (C) PcD-4Ph の (左) ピコ秒過渡吸収スペクトルの時間変化と (右) T-T 吸収帯の吸光度の変化. 励起波長: 600 nm. 溶媒: THF. 凡例: (a) THF/paraffin (1/9, v/v), (b) THF.

などの比較的遅い時定数で進行する光過程を測定することができる。本研究においても、フェムト秒過渡吸収法での数ナノ秒後の吸光度の変化を考えると、ピコ秒およびナノ秒過渡吸収法における時間領域では、励起三重項を主として観測することができる。種々のペンタセン 2 量体の過渡吸収スペクトルと吸光度の時間変化を Fig 4-10 に示した。

フェムト秒過渡吸収スペクトルと同様に、370 から 550 nm にかけて  $T_1$ - $T_n$  遷移に対応する正の吸収帯と、650 nm にピークを有する基底状態の回復に伴う負の吸収帯が観測できた。種々のペンタセン 2 量体の励起三重項の寿命は、対応する吸光度の時間変化を、単一成分および 2 成分の指数関数により算出した。PcD-4Ph では、その時間変化は単一成分の指数関数で近似することができ、励起三重項状態の寿命は 15 ns と算出した。一方、PcD-Biph と PcD-3Ph では、短寿命の成分と、比較的長い寿命の成分が確認できる。これらの寿命は、PcD-Biph について 360 ns (1.3%) 28  $\mu$ s (98.7%)、PcD-3Ph については 170 ns (1.2%) 21  $\mu$ s (98.8%) と算出した。短い寿命で失活する励起三重項状態の成分は、生成した 2 つの励起三重項状態間で相関のある“三重項対 (correlated triplet pairs)”であり、一般に短い寿命で失活する。一方、比較的長い寿命を有する成分は、もはや励起三重項間での相関が弱まり、単量体における励起三重項のような性質を有する”孤立三重項 (isolated triplets)”であると帰属できる。実際、2 量体において長い寿命で失活する成分は、単量体の寿命 (29  $\mu$ s) に近い値を有している。また、三重項対の寿命は、PcD-Biph > PcD-3Ph > PcD-4Ph の序列で減少し、SF における励起三重項状態の生成過程と類似の傾向を示している。また、孤立三重項が PcD-4Ph では生成せず、互いに相関のある三重項対のみが生成したことを考えると、分子間での電子的相互作用は励起三重項状態の失活においても強い影響を及ぼすことを示している。

#### 4.4.3 高粘性溶媒における励起三重項状態寿命の依存性

励起三重項状態などの比較的長い寿命を有する状態に対し、その失活過程は分子振動の過程と競合するため、分子振動により失活過程が促進されている場合、高粘性溶媒などによる分子振動の抑制は励起状態の寿命に大きな影響を与える。<sup>42-43</sup> ねじれた骨格を有する 2 量体と直線状に連結した 2 量体は、異なる構造的特徴を有しているため、励起状態の寿命に対する粘性溶媒中における効果を検討した。高粘性溶媒は、2 量体が良好に溶解する THF/paraffin (1/9, v/v) を選択した。2 量体の THF 溶媒中、および THF/paraffin 溶媒中におけるナノおよびピコ秒過渡吸収を Fig. 4-10 に示した。PcD-Biph と PcD-3Ph について、いずれの溶媒においても短い寿命で失活する成分と、比較的長い寿命を有する成分が

観測された。特に、PcD-4Ph の寿命は溶媒に依らず一定であるのに対して (15 ns)、短い寿命の成分が、PcD-3Ph では、170 ns (THF) から 230 ns (THF/paraffin) へ、PcD-Biph では、360 ns (THF) から 1.0  $\mu$ s (THF/paraffin) へと顕著に長寿命化した。その寿命の比 ( $\tau_{\text{viscous}} / \tau_{\text{THF}}$ ) は、1.4 倍 (PcD-3Ph) と 2.8 倍 (PcD-Biph) であり、PcD-Biph において粘性による効果が最も大きいことを示している。これは、電子的相互作用の程度や、分子骨格の柔軟性に起因している。

**Table 4-1** 二量体における各種速度定数と量子収率

	$k_i / 10^9 \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{SF,app}} / \text{s}^{-1}$	$\tau_{\text{Singlet}}$	$\tau_{\text{Triplet}}$	$\Phi_{\text{T}} / \%$
PcD-Biph	390 (0.3%) 57 (4.5%) 1.8 (95.2)	$1.8 \times 10^9$	540 ps (3%) 12 ns (97%)	360 ns <sup>b</sup> (THF) 1.0 $\mu$ s <sup>b</sup> (THF/paraffin)	176
PcD-3Ph	210 (0.1%) 2.9 (99.9)	$2.9 \times 10^9$	390 ps (20%) 12 ns (80%)	170 ns <sup>b</sup> (THF) 230 ns <sup>b</sup> (THF/paraffin)	188
PcD-4Ph	85 (100%)	$8.5 \times 10^{10}$	20 ps <sup>a</sup>	15 ns <sup>c</sup> (THF) 15 ns <sup>c</sup> (THF/paraffin)	$\sim 200^a$

<sup>a</sup> 既報の論文から算出された値<sup>27</sup>

#### 4.5 まとめ

本章では、分子間骨格にねじれを導入した、配向性の異なるペンタセン 2 量体を新規に合成し、これら 2 量体の電子的相互作用と励起状態のダイナミクスを定量的に明らかにした。特に、ペンタセン 2 分子間で生じる ISF は、分子間構造に起因した電子的相互作用に大きく影響する。つまり、電子的相互作用が小さい程、励起三重項状態の生成過程と失活過程が遅い速度定数で進行する。また、高粘性溶媒における測定では、2 量体の構造に依存した励起三重項状態の失活過程も明らかとし、その寿命を最大で 2.8 倍まで増加させることに成功した。

#### 4.6 参考文献

1. Smith, M. B.; Michl, J. Singlet fission. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.
2. Smith, M. B.; Michl, J. Recent advances in singlet fission. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361.

3. Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510.
4. Lee, J.; Jadhav, P.; Reuswig, P. D.; Yost, S. R.; Thompson, N. J.; Congreve, D. N.; Hontz, E.; Van Voorhis, T.; Baldo, M. A. Singlet exciton fission photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1300.
5. Congreve, D. N.; Lee, J.; Thompson, N. J.; Hontz, E.; Yost, S. R.; Reuswig, P. D.; Bahlke, M. E.; Reineke, S.; Van Voorhis, T.; Baldo, M. A. External quantum efficiency above 100% in a singlet-exciton-fission-based organic photovoltaic cell. *Science* **2013**, *340*, 334.
6. Rao, A.; Wilson, M. W. B.; Hodgkiss, J. M.; Albert-Seifried, S.; Bäessler, H.; Friend, R. H. Exciton fission and charge generation via triplet excitons in pentacene/C<sub>60</sub> bilayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12698.
7. Chan, W.-L.; Berkelbach, T. C.; Provorse, M. R.; Monahan, N. R.; Tritsch, J. R.; Hybertsen, M. S.; Reichman, D. R.; Gao, J.; Zhu, X. Y. The quantum coherent mechanism for singlet fission: Experiment and theory. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1321.
8. Yost, S. R.; Lee, J.; Wilson, M. W. B.; Wu, T.; McMahon, D. P.; Parkhurst, R. R.; Thompson, N. J.; Congreve, D. N.; Rao, A.; Johnson, K.; Sfeir, M. Y.; Bawendi, M. G.; Swager, T. M.; Friend, R. H.; Baldo, M. A.; Van Voorhis, T. A transferable model for singlet-fission kinetics. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 492.
9. Zimmerman, P. M.; Zhang, Z.; Musgrave, C. B. Singlet fission in pentacene through multi-exciton quantum states. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 648.
10. Müller, A. M.; Avlasevich, Y. S.; Schoeller, W. W.; Müllen, K.; Bardeen, C. J. Exciton fission and fusion in bis(tetracene) molecules with different covalent linker structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14240.
11. Johnson, J. C.; Nozik, A. J.; Michl, J. The role of chromophore coupling in singlet fission. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1290.
12. Monahan, N.; Zhu, X.-Y. Charge transfer-mediated singlet fission. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 601.
13. Chan, W.-L.; Ligges, M.; Jailaubekov, A.; Kaake, L.; Miaja-Avila, L.; Zhu, X.-Y. Observing the multiexciton state in singlet fission and ensuing ultrafast multielectron transfer. *Science* **2011**, *334*, 1541.
14. Wang, L.; Olivier, Y.; Prezhdo, O. V.; Beljonne, D. Maximizing singlet fission by intermolecular packing. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3345.
15. Wu, Y.; Liu, K.; Liu, H.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Yao, J.; Fu, H. Impact of intermolecular distance on singlet fission in a series of TIPS pentacene compounds. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3451.

16. Aryanpour, K.; Shukla, A.; Mazumdar, S. Theory of singlet fission in polyenes, acene crystals, and covalently linked acene dimers. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6966.
17. Trinh, M. T.; Zhong, Y.; Chen, Q.; Schiros, T.; Jockusch, S.; Sfeir, M. Y.; Steigerwald, M.; Nuckolls, C.; Zhu, X. Intra- to intermolecular singlet fission. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1312.
18. Greyson, E. C.; Vura-Weis, J.; Michl, J.; Ratner, M. A. Maximizing singlet fission in organic dimers: Theoretical investigation of triplet yield in the regime of localized excitation and fast coherent electron transfer. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14168.
19. Busby, E.; Xia, J.; Wu, Q.; Low, J. Z.; Song, R.; Miller, J. R.; Zhu, X. Y.; Campos, Luis M.; Sfeir, M. Y. A design strategy for intramolecular singlet fission mediated by charge-transfer states in donor–acceptor organic materials. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 426.
20. Bakulin, A. A.; Morgan, S. E.; Kehoe, T. B.; Wilson, M. W. B.; Chin, A. W.; Zigmantas, D.; Egorova, D.; Rao, A. Real-time observation of multiexcitonic states in ultrafast singlet fission using coherent 2D electronic spectroscopy. *Nat. Chem.* **2015**, *in press*.
21. Walker, B. J.; Musser, A. J.; Beljonne, D.; Friend, R. H. Singlet exciton fission in solution. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1019.
22. Beljonne, D.; Yamagata, H.; Bredas, J. L.; Spano, F. C.; Olivier, Y. Charge-transfer excitations steer the Davydov splitting and mediate singlet exciton fission in pentacene. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 226402.
23. Quarti, C.; Fazzi, D.; Del Zoppo, M. A computational investigation on singlet and triplet exciton couplings in acene molecular crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18615.
24. Varnavski, O.; Abeyasinghe, N.; Aragó, J.; Serrano-Pérez, J. J.; Ortí, E.; López Navarrete, J. T.; Takimiya, K.; Casanova, D.; Casado, J.; Goodson, T. High yield ultrafast intramolecular singlet exciton fission in a quinoidal bithiophene. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1375.
25. Petelenz, P.; Pac, B. Is dipole moment a valid descriptor of excited state's charge-transfer character? *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17379.
26. Zirzmeier, J.; Lehnerr, D.; Coto, P. B.; Chernick, E. T.; Casillas, R.; Basel, B. S.; Thoss, M.; Tykwinski, R. R.; Guldi, D. M. Singlet fission in pentacene dimers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 5325.
27. Sanders, S. N.; Kumarasamy, E.; Pun, A. B.; Trinh, M. T.; Choi, B.; Xia, J.; Taffet, E. J.; Low, J. Z.; Miller, J. R.; Roy, X.; Zhu, X. Y.; Steigerwald, M. L.; Sfeir, M. Y.; Campos, L. M. Quantitative intramolecular singlet fission in bipentacenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8965.

28. Lukman, S.; Musser, A. J.; Chen, K.; Athanasopoulos, S.; Yong, C. K.; Zeng, Z.; Ye, Q.; Chi, C.; Hodgkiss, J. M.; Wu, J.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Tuneable singlet exciton fission and triplet–triplet annihilation in an orthogonal pentacene dimer. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5452.
29. Okamoto, T.; Bao, Z. Synthesis of solution-soluble pentacene-containing conjugated copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10308.
30. Bula, R.; Fingerle, M.; Ruff, A.; Speiser, B.; Maichle-Mössmer, C.; Bettinger, H. F. Anti-[2.2](1,4)pentacenophane: A covalently coupled pentacene dimer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11647.
31. Liu, H.; Nichols, V. M.; Shen, L.; Jahansouz, S.; Chen, Y.; Hanson, K. M.; Bardeen, C. J.; Li, X. Synthesis and photophysical properties of a "face-to-face" stacked tetracene dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6523.
32. Takai, A.; Chkounda, M.; Eggenspiller, A.; Gros, C. P.; Lachkar, M.; Barbe, J.-M.; Fukuzumi, S. Efficient photoinduced electron transfer in a porphyrin tripod–fullerene supramolecular complex via  $\pi$ – $\pi$  interactions in nonpolar media. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4477.
33. Tsuda, A.; Furuta, H.; Osuka, A. Syntheses, structural characterizations, and optical and electrochemical properties of directly fused diporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10304.
34. Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, A. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
35. Satake, A.; Kobuke, Y. Artificial photosynthetic systems: assemblies of slipped cofacial porphyrins and phthalocyanines showing strong electronic coupling. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1679.
36. Hwang, I.-W.; Park, M.; Ahn, T. K.; Yoon, Z. S.; Ko, D. M.; Kim, D.; Ito, F.; Ishibashi, Y.; Khan, S. R.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H.; Ikeda, C.; Takahashi, R.; Ogawa, K.; Satake, A.; Kobuke, Y. Excitation-energy migration in self-assembled cyclic zinc(II)–porphyrin arrays: A close mimicry of a natural light-harvesting system. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3753.
37. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant,

J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.

38. Richert, R. Triplet state solvation dynamics: Basics and applications. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8404.

39. Vlad, M. O.; Huber, D. L.; Ross, J. Rate statistics and thermodynamic analogies for relaxation processes in systems with static disorder: Application to stretched exponential. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4157.

40. Phillips, J. C. Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1133.

41. Appukkuttan, P.; Van der Eycken, E. Recent developments in microwave-assisted, transition-metal-catalysed C–C and C–N bond-forming reactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *7*, 1133.

42. Ramasamy, S. M.; Hurtubise, R. J. Matrix and solvent effects on the room-temperature phosphorescence of nitrogen heterocycles. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2477.

43. Reineke, S.; Baldo, M. A. Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3797.

## 第5章

### 総括および今後の展望

---

## 5.1 総括

本論文では、有機分子と光の相互作用により生じた励起状態の性質と分子構造との関連性を、時間分解分光法を含めた種々の分光測定を用いて速度論的に議論してきた。特に、巨視的な構造体であるポルフィリン集合体での励起状態の失活過程や光誘起電子移動過程、さらには、ペンタセン 2 量体における一重項分裂過程は、反応の違いに関わらず、分子間構造とその分子間で生じる相互作用により説明した。多孔性配位高分子的手法を利用した分子集合体においては、配位結合を基盤とした分子間構造の構築を行うことにより、集合体における励起状態の寿命は飛躍的に上昇する。また、励起状態の長寿命化は後続の光誘起電子移動に効果的に働き、その指標である会合定数を定量的に議論した。また、分子レベルからの構造設計により、一重項分裂における光過程と構造との関連性を評価した。歪んだ骨格を有した二量体における励起三重項状態は、飛躍的に長寿命化し、元来、励起三重項状態が有している励起状態の特性を観測した。本論文を通して、構造の制御による励起状態の長寿命化と量子収率の飛躍的な向上に成功し、光エネルギー変換系の効率化に繋がる重要な知見を得た。以下に、各章での内容を簡潔にまとめた。

第 2 章では、高い光吸収能と電子移動特性を有するポルフィリン誘導体に対し、多孔性配位高分子的手法による組織化を行った。この組織体内部における、面内方向および面外方向とで異なる分子間力を利用することで、巨視的な形状の制御に成功した。一方で、内部構造は形状に関わらず類似の構造を有している。この点を踏まえ、過渡吸収スペクトルによる励起状態の評価を行ったところ、巨視的な構造に依らない励起ダイナミクスを観測でき、過去に報告された、近接的なポルフィリン分子の会合形成がみられる、 $\pi$ - $\pi$  相互作用を利用した分子集合体と比較して、約 20 倍程度の励起状態の長寿命化に成功した。つまり、内部構造などの局所的な分子間構造の設計により、励起状態の失活過程を抑制できることを示している。

第 3 章では、この局所的な分子構造と励起ダイナミクスの関連性に着目した。第 2 章の合成法を展開させ、ポルフィリン周辺部位の軸配位結合の異なる結晶を系統的に作り分け、励起状態のさらなる長寿命化を図った。実際、この軸配位結合は、励起状態に対して無輻射過程を促進させる効果があり、無用な失活過程を引き起こす。つまり、*n*-uPDC においては軸配位結合を形成しないポルフィリン部位が組織体の構成分子であるため、励起状態は顕著に長寿命化した。また、ベンゾキノンの光誘起電子移動に対しても、効果的に会合体を形成し、光吸収により得られたエネルギーを、効率的に外部へ輸送できることも述べた。

第 4 章では、前章までの分子間相互作用を弱める方向への構造設計から、比較的強い近接分子間相互作用により生じる一重項分裂過程と分子間構造との関連性を述べた。特に、ねじれた分子骨格に有した 2 量体では、励起三重項状態の失活過程を抑制する効果がある。高粘性溶媒において観測された励起状態の長寿命化も、分子構造に起因した励起ダイナミクス反映している。

以上のように、巨視的な凝集体における系やより単純な 2 量体におけるいずれの系においても、分子間構造を適切に設計することで、着目する過程の速度定数を適切に改善することができる。様々な光過程や多孔性高分子錯体をはじめとする複合的な光機能性材料の検討がなされる現在においても、本論文で述べた励起ダイナミクスと分子間構造との基礎的な知見が生かされることを期待し、今後も研究を進めていく。

## 5.2 今後の展望

時間分解分光法の進展は、分子レベルでの構造や分子間相互作用に関連した超高速の様々な光過程を明らかにしてきている。現在では、アト秒分光など、有機分子の電子遷移の速度に匹敵する光過程までも追跡できるようになってきている。しかし、様々な光過程で生じる分子構造の動的な挙動に対しては、いまだ不十分な要素がある。これは、これまでの時間分解法で明らかとなった速度論的な解釈を、いかに分子の動的な挙動と関連させて理解するかという意味で、円二色性過渡吸収スペクトルなどの動的な構造を明らかにする時間分解法が重要な分光学的手段になると考えている。

つまり、多孔性材料などで吸着された構造体中での分子の動的な挙動と光電子移動や、一重項分裂過程に 2 量体における励起状態の性質を、分子構造の動的な挙動に主眼をおいた時間分解分光法で明らかにしていくことが、より重要な光過程の知見につながると考えている。

## 5.3 ACKNOWLEDGMENTS

The figures in Chap 2 were partially reproduced from ref 1 with permission of the Royal Society of Chemistry. (Copyright 2012 Royal Society of Chemistry). The figures, charts and schemes in Chap 3 were partially reproduced from ref 2 with permission of the PCCP Owner Societies. (Copyright 2016 Royal Society of Chemistry)

## 参考文献

---

[定期刊行誌掲載論文]

- (1) Takao Sakuma, Hayato Sakai, Taku Hasobe.  
“Preparation and Structural Control of Metal Coordination-Assisted Supramolecular Architectures of Porphyrins. Nanocubes to Microrods.”  
*Chem. Commun.* **2012**, 48. 4441-4443.
- (2) Takao Sakuma, Hayato Sakai, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Taku Hasobe  
“Control of Local Structures and Photophysical Properties of Zinc Porphyrin-Based Supramolecular Assemblies Structurally Organized by Regioselective Ligand Coordination”  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 5453-5463.
- (3) Takao Sakuma, Hayato Sakai, Yasuyuki Araki, Tadashi Mori, Takehiko Wada, Nicoklai V. Tkachenko, Taku Hasobe  
“Intramolecular Singlet Fission in Angular Pentacene Dimers”  
*J. Phys. Chem. A*, Submitted.

## 謝辭

---

本論文の執筆にあたり、多大なご指導とご鞭撻を賜りました羽曾部卓先生 (慶應義塾大学化学科)、藪下聡先生 (慶應義塾大学化学科)、近藤寛先生 (慶應義塾大学化学科)、栄長泰明先生 (慶應義塾大学化学科) にこの場をお借りし、深く御礼申し上げます。

特に、6年間もの間、直接のご指導を賜りました羽曾部卓先生に深く感謝申し上げます。自身に日頃から至らないところが多々ありましたが、賜りました励ましのお言葉やご助言をこれからの人生に活かして、歩んでいこうと思えます。今後とも、変わらぬご指導のほど、何卒よろしくお願い申し上げます。

日頃の実験では、酒井隼人先生 (慶應義塾大学化学科) にご指導していただきました。実験以外の面においても多大なご助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

修士2年次までご指導いただきました三浦智明先生 (新潟大学) には、分光測定の基礎からご指導いただきました。深く感謝いたします。

研究の議論や、特に様々な光化学のご指導を、荒木保幸先生 (東北大学多元研) に賜りました。様々な疑問に対しても、一からご丁寧にご指導いただき心より感謝しております。

研究室の立ち上げから共に研究を行った同期の向後陵子修士と平山直修士に感謝をしております。初年度の思い出は忘れることのできない時間として今も覚えております。ありがとうございました。

6年間の間、頼りのない先輩のものとで共に研究を行った後輩方には感謝しております。他愛もない雑談がよい息抜きとなりました。ありがとうございました。

最後に、これまで変わることなく献身的に支えていただいた母親と姉に、心より感謝いたします。