

論文審査の結果の要旨

氏名 石川広典

本論文は、生体中におけるプロトンリレーのメカニズムを解く手がかりとなる励起状態2重プロトン移動反応のダイナミクスの解明を主題として、6章から構成されている。第1章では導入として、プロトン移動反応の一般論が述べられている。さらに、励起状態プロトン移動反応研究の歴史と現状が概説され、本論文の位置づけが述べられている。第2章には、実験装置、解析方法および用いた試料について詳しく述べられている。第3章では、4章での実験結果を正確に議論するために、定常分光および蛍光寿命など、2-アミノピリジン/酢酸系の基礎的な分光情報が述べられている。第4章では、2-アミノピリジン/酢酸系の二重プロトン移動反応のピコ秒ダイナミクスを詳細に調べている。2-アミノピリジン-酢酸水素結体は、光励起されると、本実験の装置時間分解能よりはるかに短い時間でプロトン付加された2-アミノピリジンカチオンと酢酸アニオン対の反応中間体を作ることがわかった。形成された反応中間体は5 psの寿命で減衰し、それと同時に形成されるイミノ互変異性体からの蛍光は、5 psの立ちあがりを示すことがわかった。以上の結果から、2-アミノピリジン/酢酸系の2重プロトン移動反応が、段階的に進行することが明らかとなった。本研究は、段階的光誘起二重プロトン移動反応機構の確証を得た初めての研究である。第5章では、二段階目のプロトン移動反応のダイナミクスに対する温度および溶媒の影響を検討し、プロトン移動反応メカニズムに関して考察した結果が述べられている。観測されたプロトン移動反応ダイナミクスの温度および溶媒依存性が、既存の2つのモデル、バリアレスなポテンシャル面での反応とプロトントンネリング、で説明することが困難であることを示し、プロトン移動反応過程が溶媒/溶質相互作用によって支配される可能性を示唆している。第6章では、本論文全体のまとめが述べられている。

本論文において提出者は、2-アミノピリジン/酢酸系で光誘起二重プロトン移動反応が段階的に進行することを明らかにし、プロトン移動による光互変異性化反応の機構に関する極めて重要な知見を得た。この業績は独創性に富み、光物理化学の進歩に少なからず貢献しており、極めて高く評価される。

本論文第3章および4章は、Journal of Physical Chemistry 紙に公表済み（岩田耕一、濱口宏夫との共著）であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行っており、その寄与が十分であるので、学位論文の一部とすることに何ら問題はないと判断する。

以上の理由から、論文提出者石川広典に博士（理学）の学位を授与することが適切であると認める。