

論文審査の結果の要旨

氏名 水島 直

本論文は、光合成のコンセプトに基づいて設計された新規な光化学反応について述べたものである。本論文は5章（序論、本論3章、結論）からなり、第1章においては本研究の背景と概要が示され、第2章では新規な反応性中間体であるジアゾ化合物のラジカルアニオンの光化学的な発生、第3章では自己集積化した光吸収性分子の光化学的性質が述べられ、第4章では脂質二分子膜を反応場とする光化学的な電子輸送反応系の構築について記載されており、第5章で全体が総括されている。以下にそれぞれの章の概要を述べる。

第1章では、本論文の基盤となる生物の営む光合成の概要と、これまでの人工光合成に関する研究が概説されている。光合成の光化学的な意義は、光捕集と電荷分離であり、特に電子供与体 - 増感剤 - 電子受容体型の光誘起電子移動反応がその本質であることが強調されている。そのような理解に基づくと、新規な光化学反応の設計、あるいは光化学反応の高効率化が可能であることを指摘し、それを実現することが本研究の目的であると述べられている。さらに、光吸収性分子として多環状芳香族炭化水素に着目し、それを増感剤として用いることの利点が記述されている。

第2章では、ペリレンを増感剤とするジアゾ化合物の一電子的光還元反応について述べられている。電子受容性の高いジアゾ化合物を電子供与性の高いアミンの存在下で、ペリレンを増感剤として光分解すると、ジアゾ化合物が光励起されて得られるものとは異なった物質が生成物として得られることを見出している。これは、光励起されたペリレンを仲介としてアミンからジアゾ化合物へと一電子移動が進行した結果、ジアゾラジカルアニオンが発生して反応に関与したためと推定し、様々な測定によってその推定に説得力のある説明を与えている。これは第1章に述べた光合成の本質である、電子供与体 - 増感剤 - 電子受容体型の光誘起電子移動反応を用いることによって、新規な反応性中間体の発生が可能になったと捉えることができ、興味深い結果といえる。

第3章では、光合成光捕集系のモデル系の構築を直接的な目的として研究が展開され、両親媒性ピレンの自己集積化と生成した集合体の光物性を検討した結果が述べられている。末端に親水基を持つ長鎖アルキル基が置換した4種類のピレン誘導体を合成し、それらの水中における自己集合能を、動的な光散乱法、および透過型電子顕微鏡によって検討したところ、アルキル鎖が十分に長い場合には層状構造を持つ集合体が形成されることが示されている。さらに、紫外可視吸収、および蛍光スペクトルの詳細な検討により、ピレン間に大きな電子的相互作用が存在することを明らかにしている。さらに、この集合体にペリレンを取り込ませると、ピレンからペリレンへの効率のよいエネルギー移動が進行することを確認している。この結果は、自己集積化を利用して光吸収性部位を配列させた集合体は、良好な光捕集系として機能することを示しており、新たな光合成モ

デル系を開拓した意義を持つ成果である。

第4章では、ピレン誘導体を増感剤とするベシクル内水相から外水相への新規な電子輸送反応系の構築と、その反応機構的研究の結果が述べられている。まず、電子輸送反応の進行にはベシクル場が必須であることを明らかにし、次いで増感剤は疎水性二分子膜内に存在することを確認している。さらに、増感剤の置換基によって電子輸送効率が著しく異なることから、高い輸送効率を実現するためには短いアルキル鎖に連結した親水基の存在が有効であることを発見している。また、電子輸送効率が親水基を連結するアルキル鎖の長さに敏感に依存することに着目し、その理由を考察している。本研究の系は、光合成の本質である正の自由エネルギーを持つ電子移動反応を光によって駆動させるという現象を、生物が用いている光吸収性分子を利用することなく極めて一般化された形で実現したものであり、興味深い成果である。

第5章では、上記の結果を踏まえて、光合成の本質的理解に基づいた3種類の新しい光反応系の構築に成功したことを述べ、光合成をモデルとする光化学反応の研究における多環状芳香族炭化水素の増感剤としての有用性が総括されている。

以上、本論文は、論文提出者のアイデアと新しい物質の創製により新規な光反応系を構築したものであり、光化学反応論、および反応性中間体の研究において大きな成果であるとともに、人工光合成の研究にもインパクトを与える研究として評価できる。なお、本論文は、村田 滋、門田 剛、石井邦彦、浜口宏夫との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。