

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 長尾研二

クロロフィルの基本骨格であるポルフィリンを合成化学的に繋いだ分子複合体は、ポルフィリンアレイと呼ばれ、光合成初期過程における光誘起電子移動を研究するための人工的なモデル分子系として注目されている。ポルフィリンアレイは、1つの分子内に複数の大環状電子系をもち、これらの複雑な相互作用が光励起状態や光誘起電子移動に何らかの影響を及ぼすであろうことは予想されていたが、その具体的機構の理解や定量的な評価はこれまでなされていなかった。本論文は、非金属であるリンを中心に結合したポルフィリンを使い、相互作用の強さを変化できる新規なポルフィリンアレイを合成し、光励起状態から分子内電荷移動励起状態への遷移を光誘起電子移動の観点から構造化学的に研究した結果をまとめたものである。

序論では、生物が持つ光合成反応中心複合体の光エネルギー変換の機構と、電子移動の従来の理論が述べられている。ここでは、従来の電子移動理論のみでは、光合成反応中心複合体のスペシャルペアからの方向性を持った電子移動がうまく説明できない点が指摘されている。この問題点について、ポルフィリンアレイとしてのスペシャルペアの電荷移動励起状態が重要な役割を担う可能性を指摘し、これを実証するための人工的な分子系の構築について具体的な提案がなされている。

第1章では、序論で述べた分子系の具体例として、分子系が非対称であり十分な電子的相互作用を及ぼしうる Center-to-Edge 型 P(V)ポルフィリンヘテロダイマーを合成し、その構造および励起一重項状態の緩和過程と溶媒依存性を検討している。特に架橋部位をフェノキシ基のパラ位とメタ位の異なる2つの配向でつなげた Center-to-Edge 型 P(V)ポルフィリンヘテロダイマーを使い、励起一重項状態の失活過程が2成分になることを実験的に初めて明らかにし、これが電荷移動励起状態の寄与によるものであることを明快に示している。

第2章では、第1章において電荷移動励起状態の寄与が示されたメタ型ダイマーを修飾し、ヘテロダイマーの励起一重項状態の緩和過程について、軸配位子の影響と周辺置換基の効果を検討している。また、ポルフィリン間距離がメタ型より近くなるオルト型ダイマーについても検討している。なかでも、ポルフィリン間距離が非常に近接したオルト型ダイマーは、電荷移動励起状態の寄与が最も大きくなることを導き出した。この結論は、これまで報告されてきたポルフィリンダイマーの光励起状態にも一般化できるものであり、ポルフィリンダイマーの光励起状態がモノマー単位に局在しているものではなく、程度の差はあるものの電荷移動励起状態と弱く混合したダイマーの光励起状態であることを指摘している。この特殊な光励起状態は、電荷移動励起状態への遷移を加速させる。一方、電荷移動励起状態から基底状態への失活は、外圈的な電子移動と振動準位を經由した無輻射

失活の両方の特性も持ち、これまで数多く報告されている独立した電荷分離状態からの電子移動とはかなり異なる挙動を示すことを明らかにしている。

第3章では、電荷移動励起状態ではなく完全に電荷分離した状態を同様のポルフィリン分子系で実現するため、軸配位メチレン鎖で電子供与体となるピレンを結合した P(V)ポルフィリン - ピレンダイアドを合成し、柔軟なアルキル鎖で繋がったダイアドにおける光励起状態からの電子移動が架橋部位の構造に依存することを示している。特にこの分子系では、異なる2つの配向からの光誘起電子移動が観測できることを見出している。

以上のように、本論文では、構造を制御して合成した Center-to-Edge 型 P(V)ポルフィリンアレイが光合成反応中心複合体の光誘起電子移動と関連するスペシャルペアの励起状態を理解するにあたり優れたモデルであることを示すとともに、分子複合体における電荷移動励起状態の寄与を実験的に明快に示したものであり、光誘起電子移動の研究分野への寄与は少なくない。よって本論文は博士（学術）の学位を与えるのにふさわしい内容であると審査委員会は認め、合格と判定する。