

# 論文審査の結果の要旨

氏名 佐々木 亮

本論文は、光吸収部位をもつ新規な両親媒性分子の合成と集合化挙動、およびそれらの光化学的性質に関するものであり、緑色植物の営む光合成のモデル化を志向した研究である。本論文は5章（序論、本論3章、結論）からなる。第1章においては本研究の背景と概要が示され、第2章ではピラニン系を光吸収部位とする新規な両親媒性分子の合成と集合化挙動が述べられ、第3章ではそれらが電子受容体存在下において極めて容易に集合化するという新しい現象が提示されている。さらに、第4章では新規な両親媒性ピレンカルボン酸の合成と光誘起電子輸送反応における増感剤としての有用性が述べられ、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、本研究の背景となる光合成の光化学的意義と、その模倣に関するこれまでの研究が概説されている。光合成は極めて複雑な反応であるが、効率のよい光エネルギーの捕集と電荷分離状態の形成がその本質であることを指摘し、光吸収部位をもつ人工的な両親媒性分子を用いて、それらの過程を模倣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比較的単純な構造をもつ炭化水素であるピレンに着目し、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、ピレン部位をもつ両親媒性分子の自己集合化を利用して、光合成の光捕集系を模倣したシステムの構築を目的とした研究の成果が述べられている。両親媒性分子の設計指針として、親水性ピレン誘導体であるピラニンに疎水基を導入することを着想し、4種類の新規両親媒性ピラニンを合成した。さらに、水中における光化学的物性や集合化挙動を詳細に調べ、長い疎水基にもかかわらずこれらの両親媒性ピラニンの臨界ミセル濃度は比較的大きいことを結論している。これは必ずしも本研究の目的に合致する結果ではないが、本章で述べられた両親媒性ピラニンの性質は、界面化学の観点から興味深い知見を与えるものである。特に、長い疎水基をもつ両親媒性ピラニンは水中で疎水基がピラニン環を覆うような構造をとるという事実を見出しており、これは疎水性分子と水分子との相互作用を理解する立場からも興味深い結果といえる。

第3章では、前章で合成された両親媒性ピラニンと電子受容性分子との水中における相互作用を調べた結果が述べられている。紫外可視吸収、および蛍光スペクトルを用いて相互作用を検討した結果、両親媒性ピラニンの長い疎水基の長さに依存して相互作用に顕著な違いがあることを示し、特に長い疎水基をもつ両親媒性ピラニンは電子受容性分子と極めて大きな相互作用をもつことを見出した。この理由を明らかにするために種々の実験を行い、両親媒性ピラニンと電子受容性分子との電荷移動錯体の形成がミセル形成を誘発するという機構を推定した。さらに、その機構に基づいて導出された理論式を用いて蛍光スペクトルの実験

結果を矛盾なく説明することにより、その機構の正当性を証明した。本章で述べられている内容は、これまでに報告例のない新たな分子集合化現象を扱ったものであり、完成度も高い優れた研究成果として評価することができる。

第4章では、光合成における電荷分離状態の形成を模倣したベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系について、新規に合成した両親媒性ピレンを増感剤とすることにより電子輸送効率を向上させた結果が述べられている。ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系の増感剤は親水基と疎水基を併せもつ必要があるという知見に基づいて、ピレンカルボン酸に疎水基を導入することを着想し、新たな合成経路を開発することによって3種類の両親媒性ピレンカルボン酸の合成に成功した。さらに、これらは予想通り光誘起電子輸送反応系の良好な増感剤として機能することを確認した。この結果は、光合成を模倣した光誘起電子輸送反応系の発展に大きく寄与する有意義な成果であると評価される。

第5章では、上記の結果を踏まえて、ピレンを光吸収部位とする新規な両親媒性分子を用いて光合成光捕集系のモデル系の構築を試みたこと、およびその研究過程で見出された新規な分子集合化現象の解析と光誘起電子輸送系の高効率化に成功したことが述べられ、光合成の人工的な模倣に関する本研究の意義が総括されている。

以上、本論文は、光合成の化学的な理解に基づいて、論文提出者のアイデアにより新規な分子集合系を構築したものであり、光化学反応論、および界面化学の分野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 滋との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行なったものであり、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。