

Title	閃光法による光増減色素の研究
Author(s)	盛田, 正治
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29927
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	もり た まさ はる 盛 田 正 治
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1781 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 6 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	閃光法による光増減色素の研究
論文審査委員	(主査) 教授 加藤 俊二 (副査) 教授 広田 鋼蔵 助教授 桑田 敬治

論 文 内 容 の 要 旨

第1節 序 論

閃光光分解法について概説し、閃光法によって研究された増感色素類、及び生体色素のクロロフィル、視物質、ファイトクロム等の文献を示した。

第2節 概 説

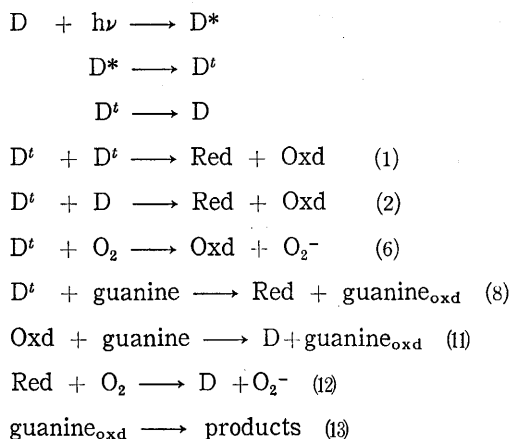
チアジン系色素、及び関連色素の光酸化還元反応の閃光法による研究について詳述した。従来、色素の光酸化還元反応の初期過程は励起状態の色素分子と還元剤あるいは酸化剤との反応として扱われてきたが、小泉・臼井によってチアジン系色素の場合、ある種の条件下（排気リン酸塩緩衝液中等）では、励起状態分子間あるいは励起状態分子と基底状態分子間で電子移動の起ることが見出された。前者をD-R、あるいはD-O機構、後者をD-D機構、又は自己酸化還元機構と呼ぶことが提唱された。D-D機構については、キサントン系色素についても認められている。D-D機構について、より直接的な情報を得ることを目的として、メチレンブルー、チオニン、及び構造が類似しているチオピロニン、ピロニンGについて閃光法による研究を行ない、何ら添加物質のない水溶液あるいは緩衝液中において、ピロニンGの場合を除いて、色素の三重項状態(D¹)、セミキノン(Red)、及び半酸化体(Oxd)を反応中間体として確認し、RedとOxdがD-D機構によって生成することを直接的に証明した。特にOxdの光増感酸化反応における役割について強調した。ついで、閃光法で研究が行なわれた光増感反応について述べた。

これ迄に報告されている閃光法による研究の結果は、光増感反応の初期過程が酸化還元機構(Weiss, Livingston, 今村等の機構)である可能性が強いことを示している。

第3節 閃光法によるグアニンのチオピロニン増感光分解の研究

この節では、核酸の色素による光動力学的作用の機構を解明する目的で、チオピロニンを光増

剤としてグアニンの光分解を閃光法により研究した。グアニンは、核酸の構成塩基のうち最も光分解を受け易い。色素-酸素，色素-グアニン，色素-グアニン-酸素の三系について，特に D^i ，Red，Oxd 等の反応中間体について注目して研究を行ない，反応機構について考察した。本質的な初期過程はグアニンから D^i (8)，又は $D-D$ 機構 (1) (2)，あるいは $D-O_2$ との反応で (6) 生成した Oxd への電子移動反応 (11) であることを示した。主要な反応過程は以下のようなものである。



これらの素過程の速度定数を求めた。これらを基にして色素の光動力学的作用の機構について検討した。

第4節 励起分子の物理化学的性質

— 光増感色素の電子構造 —

この節では、光増感色素，ピロニンG，チオピロニン，チオニン，及びメチレンブルーについて励起状態の物理化学的性質を研究する試みの一として行なった量子化学的計算について述べた。計算方法は、西本—Forster による Variable β 近似による SCFMO 法である。得られた SCFMO に基づいてプロトネーション，セミキノノンラジカルの hfs 定数等について考察した。一重項—一重項，三重項—三重項遷移エネルギーの計算結果は実験と満足な一致が見られた。これらの結果より Variable β 近似に基づくこの方法が、増感色素のような複雑な有機化合物の励起状態の研究に信頼性をもって適用できることが示された。

第5節 謝 辞

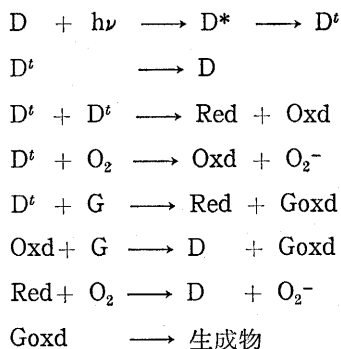
第6節 論文リスト

論文の審査結果の要旨

Photodynamic Effect は光化学反応の面から見ても興味ある問題である。しかし今のところ，その反応機構としては，1) エネルギー移動 2) 酸化還元反応 3) 酸素附加中間体の生成 4) 一重項酸素の生成などの諸説が提案されている段階であって確実な証拠に基いた定説はない。

盛田君は、今まで色素類の光化学反応機構を閃光法を用いて研究してきたが、この手法を用いて Photodynamic Effect の機構を解明することを試みた。研究対象としては、核酸成分である 4 種の塩基のうち、特に光反応に対して活性であるグアニンと、色素として光増感作用の著しいチオピロニンを選んだ。

色素(D)一酸素, 色素一グアニン(G), 色素一酸素一グアニンの 3 系について, 閃光照射の際に出現する一時的吸収スペクトルの変化を, 反応速度論的に綿密に解析することにより, この反応がつぎの機構によって進行することを明らかにし, 素過程の速度定数を求めた。



ただし, Red および Oxd はそれぞれ色素の半還元体および半酸化体を表わす。

さらに, チオピロニンおよびこれと類似の三つの色素について, Variable β 近似による SCF MO 法を用いて電子状態の計算を行なった。その結果は, 閃光法で実測した三重項スペクトルを良く説明するものであった。これにより, この方法が, ヘテロ原子を含む大きな分子の計算に有効であることが示された。

よって, 本論文は理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認定した。