



Title	ポルフィリンーキノン光合成モデル系および関連化合物のピコ秒ダイナミックス
Author(s)	右田, 雅人
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33240
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	右田雅人
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5692 号
学位授与の日付	昭和57年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ポルフィリン-キノン光合成モデル系および関連化合物の ピコ秒ダイナミックス
論文審査委員	(主査) 教授 又賀 昇 (副査) 教授 坪村 宏 教授 三井 利夫 教授 三角 荘一 助教授 岡田 正

論文内容の要旨

光合成細菌及び緑色植物の光合成反応中心での初期電荷分離過程の研究によって、生体光合成系に於いては、励起一重項クロロフィルから近傍の電子受容体へ数百ピコ秒以内に高い収率で電子移動が起っていることが明らかにされている。一方溶液内光合成モデル系では大きく事情が異なり、例えば、バクテリオフェオフィチン (Bph) 及びクロロフィル (Chl)-キノン系では、極性溶媒中で、励起一重項 Bph 及び Chl から生成する一重項電荷移動状態 (CT^s) 及びイオンラジカルは現在の所観測されていない。生体光合成系と溶液内モデル系とのこの様な大きな差異が何に帰因するかを明らかにする事は、光合成反応中心の初期電荷分離過程を明らかにする上で重要な問題と考えられる。

私は光合成反応中心での電荷分離過程を励起電荷移動錯体 (ヘテロエキサイマー : HE) 生成減衰過程として捕らえ、その観点から極性の異なる種々の溶媒中で、ポルフィリン-キノン及び亜鉛ポルフィリン-キノン光合成モデル系の研究をピコ秒レーザー分光法を主な手段として、行なった。これらの分子間モデル系では、低極性溶媒中で、CT^sを見出すとともに、これら CT^s が HE である事を明らかにした。一重項 HE の寿命は、溶媒の極性の増加とともに短くなり、20ピコ秒以内から400ピコ秒程度であった。次にこれらポルフィリン-キノンモデル系の HE 生成過程の詳細をより明らかにするため、ポルフィリンとキノンの間を種々の長さの異なるメチレン鎖で接続した以下に示すような化合物を阪大産研三角研究室で合成して頂き、種々の溶媒中での動的挙動をピコ秒分光法により研究した。その結果、PnQ, ZnPnQ (n = 2, 4, 6) ともに低極性溶媒中のみならず、極性溶媒中に於いても、一重項 HE の生成を見出した。それらの寿命は、溶媒の極性の増加とともに短くなり、PnQ では、極性溶媒アセトニトリル中で n = 4 の場合、約140ピコ秒の寿命であった。又 ZnPnQ では、高

極性溶媒中で $n = 4$ で 30 ピコ秒, $n = 6$

で 100 ピコ秒であった。又 メチレン鎖が長くなると、HE の寿命も長くなるという従来の典型的な分子内ヘテロエキサイマー系 (ピレン) —(CH₂)—(N, N-ジメチルアニリン) ($n = 1, 2, 3$) 等と同様の挙動を示すことも明確になった。一方極性溶媒中では、一重項 HE 及至は CT^s 状態が観測されない分子間系との差異の原因としては、

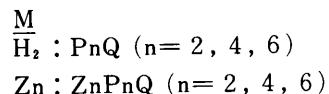
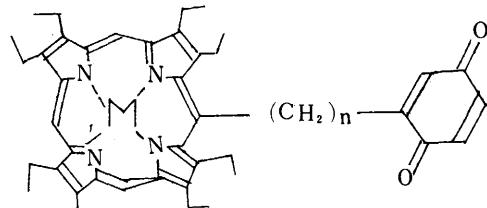
以下の様に結論される。即ち、メチレン鎖が CT 状態に於けるカチオンとアニオンの衝突、解離と言った自由運動を抑え、CT^s からの失活を押えている。或は、Bulky なメチレン鎖が CT 状態近傍のミクロな極性を低下させるとともに、ポルフィリンカチオンとキノンアニオン間に極性溶媒分子が侵入するのをも防ぐと考えられるが、そのことによって、比較的安定な、しっかりした構造をもつ HE を形成しやすくなっていると理解される。

最後に、電子供与体と受容体とが生体の蛋白構造中に、無秩序に存在するのではなくある種の秩序を持って配列され、その事によって、初発酸化還元反応が効率よく進行していると考えられる生体内光合成反応中心に於いても、この研究で明らかとなった様な一重項 HE 状態及至はそれに近い状態が生成している可能性を、これらのポルフィリン-キノン分子間及び分子内モデル系の研究結果は、強く示唆していると考えられる。

論文の審査結果の要旨

光合成細菌および緑色植物の光合成反応中心での電荷分離初期過程はピコ秒分光によって解明され、あり励起一重項クロロフィルから近傍の電子受容体へ極めて高速かつ高効率の電子移動が起ることが明らかにされている。一方溶液中光合成モデル系に関する従来の研究では、極性溶媒中において、クロロフィル乃至バクテリオフェオフィチンの励起一重項からキノンへの電子移動によるイオンラジカルの生成はピコ秒分光によっても観測されていなかった。さらに励起一重項での電子移動及び関連諸過程は光化学反応の基礎として重要なエキサイプレックスの問題として詳細に研究されてきたが、光合成モデル系とこれとの直接的な関連は明らかとはいえないかった。以上の問題の間の関連を明らかにすることは重要であり、本論文は、ピコ秒分光による詳細な研究を行い、溶液中のポルフィリン-キノン光合成モデル系における励起一重項からの電子移動状態の生成をはじめて観測し、通常のエキサイプレックス系の場合と比較検討することによってその間の関係を明らかにするとともに、これらに基いて光合成反応中心における光電子移動の機構についても考察を行ったものである。

まず、ポルフィリン-キノン及び亜鉛ポルフィリン-キノンモデル系で励起一重項からの電子移動状



態を低極性溶媒中ではじめて見出し、その寿命に対する溶媒極性の効果を明瞭に観測し従来の測定條件では励起一重項からの電子移動状態は極端に短寿命になることを明らかにした。次にポルフィリンとキノンを種々の長さのメチレン鎖で結んだモデル化合物について同様な研究を行つて電子移動過程の詳細を明らかにし、低極性溶媒中のみならず、極性の高い溶媒中でもかなりの寿命を持つ電子移動状態の生成をはじめて見出した。さらにこれらの結果を通常の分子間、分子内エキサイプレックス系の挙動と比較し、ポルフィリン-キノン系も本質的に同様なエキサイプレックスとみなされることを明らかにした。これらの結果、特に分子内モデル系のそれは、生体の反応中心における電子供与体と受容体が蛋白に固定されて配列し、自由な動きをおさえられていることの電荷分離における重要性を示唆していることを指摘した。

以上の結果は博士論文として価値あるものと認められる。