

Title	Studies on Novel Photosynthetic Models Containing Porphyrins
Author(s)	山田, 幸司
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42120
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	山田 幸司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 15393 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Studies on Novel Photosynthetic Models Containing Porphyrins (ポルフィリンを用いた新規な光合成モデルの研究)
論文審査委員	(主査) 教授 坂田 祥光
	(副査)
	教授 真嶋 哲朗 教授 松林 玄悦 教授 池田 功
	教授 井上 佳久 教授 神戸 宣明 教授 黒澤 英夫
	教授 田中 稔 教授 野村 正勝 教授 馬場 章夫
	教授 村井 眞二

論文内容の要旨

本論文は、ポルフィリンを用いた新規な光合成モデルに関する研究をまとめたものである。その構成は、緒言、本論二章、および総括からなっている。

緒言では、光合成モデルに関する研究背景を述べ、ドナー-アクセプター連結分子における連結様式の系統的な研究が必要なことを示している。

第一章では、配位結合を用いた超分子光合成モデルについて述べている。多点認識の導入により、会合定数が向上し、分子間のプロセスが無視できる系の構築を目指し、ドナーとしてピンセット型の亜鉛ポルフィリン二量体を、アクセプターとして両端にピリジル基を有するキノンおよびピロメリットイミドを用いて超分子を形成している。紫外可視吸収および¹H-NMR スペクトルの滴定実験と分子力場計算から、この超分子ではドナーとアクセプターとが1:1の橋かけ構造を形成していることが示されている。蛍光スペクトルにより、ポルフィリン励起一重項から配位子アクセプターへ効率よく分子内電子移動が起こることを確認し、蛍光寿命測定から、その速度定数を算出している。また、ピロメリットイミドアニオンラジカルの特徴的な過渡吸収の経時変化から、電荷再結合速度も決定している。これらの速度定数は、既報の共有結合連結系に匹敵する値であり、この超分子がより複雑な多段階電子移動モデル系の構成部位になり得ることを示している。

第二章では、アセチレン Spacer で連結したポルフィリン-C₆₀について述べている。ポルフィリンとC₆₀とをアセチレンおよびアミド結合で連結した化合物を新たに合成し、CPKモデリング、電気化学的測定および各種スペクトル測定から、電子移動反応におけるSpacerの効果を実験的に評価できることを確認している。蛍光寿命測定および時間分解過渡吸収スペクトルから、電荷分離・電荷再結合速度を算出している。アセチレン結合を用いた連結系では、アミド連結系に比べ、逆電子移動速度をほとんど変えることなく、電荷分離に向かう電子移動速度を2~3倍加速することを明らかにしている。また、同様の連結部位を持つポルフィリン-ナフタレンジイミド連結化合物を合成し、C₆₀によって電荷分離が促進され、電荷再結合が抑制されることを確認している。以上のことから、C₆₀アクセプターとアセチレンSpacerの組み合わせは、人工光合成に必須な条件である長寿命の電荷分離状態の効率的な生成に有用であることを示している。

総括では、本論文は人工光合成系の構築に対し有用な分子設計の指針を与えたと結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ポルフィリンを用いた新規な光合成モデルの研究をまとめたものであり、主な成果を要約すると次の通りである。

- 1) それぞれ別途に合成したドナーとアクセプターとを配位結合を用いて超分子形成させ、新規の光合成モデルを構築している。この超分子は二点認識で結合して1:1の橋架け構造をとっており、そのため会合定数は大幅に増大して、分子間による複雑な現象が除去されている。蛍光寿命および時間分解吸収スペクトルを用いて超分子内の電子移動速度が見積もられ、それらの速度が共有結合で連結した光合成モデルの値に匹敵することが明らかにされている。このことから配位結合を用いた超分子がより複雑な光合成モデルになりうることが結論されている。
- 2) 連結部位としてアセチレンおよびアミド結合を用いてポルフィリンと C_{60} とを連結した光合成モデル化合物が合成されている。これらの光合成モデルについて蛍光寿命および時間分解吸収スペクトルから電子移動速度が見積もられ、アセチレン結合を連結部として用いたものはアミド結合を連結部とした化合物よりも逆電子移動速度をほとんど変えずに、電荷分離に向かう電子移動を2~3倍加速することを明らかにしている。これらのことから、 C_{60} アクセプターとアセチレンの連結部とを組み合わせた光合成モデルは、長寿命の電荷分離状態の効率的な生成に有用であることが結論されている。

以上のように、本論文は光エネルギー変換を行う光合成モデルの構築に対して、有用な分子設計の指針を与えており、その成果は人工光合成の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。