



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Development of Highly Controlled Electron-Transfer Systems by Covalent and Noncovalent Bonds  |
| Author(s)    | 岡本, 健   |
| Citation     | 大阪大学, 2005, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/45894">https://hdl.handle.net/11094/45894</a>   |
| 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。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | 岡本 健   |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学)   |
| 学位記番号      | 第 19446 号  |
| 学位授与年月日    | 平成 17 年 3 月 25 日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>工学研究科物質・生命工学専攻   |
| 学位論文名      | Development of Highly Controlled Electron-Transfer Systems by Covalent and Noncovalent Bonds<br>(共有結合と非共有結合により高度に制御した電子移動反応系の構築) |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 福住 俊一<br>(副査)<br>教授 横山 正明 教授 宮田 幹二 教授 金谷 茂則<br>教授 高井 義造 教授 伊東 一良 教授 青野 正和   |

### 論文内容の要旨

本論文は、共有結合と非共有結合により高度に制御された電子移動系の構築についての研究をまとめたものであり、緒論、本論 12 章、結論からなっている。

緒論では、我々の生命活動において非常に重要な過程である光合成系や呼吸鎖のように励起状態および基底状態の電子移動過程を緻密に制御することにより、高効率エネルギー変換系を開発する重要性について述べ、本研究の目的、意義、その背景および概略をまとめた。

第 1 章 - 第 4 章では、長寿命電荷分離状態を有するドナー・アクセプター連結 2 分子系の開発とその応用について、合成的観点あるいは応用面からの重要性を述べ、2 分子系の電荷分離状態を利用した高効率なエネルギー変換系の構築について得られた成果をまとめた。ここでは 2 分子系での電荷分離寿命を強いルイス酸性度を有する金属イオンとの錯形成により長寿命化できることを見出した。さらにドナーとアクセプター部位の励起エネルギーが高いアレンーキノン 2 分子系においてこれまで報告されている中で最も長い電荷分離寿命（室温固相状態で 1.8 日）を達成した。

第 5 章 - 第 10 章では水素結合や金属イオンによる電子移動反応の活性化や制御について検討した結果をまとめた。光合成では 2 種類のキノン ( $Q_A$  と  $Q_B$ ) は全く同じ構造にも関わらず、複数のアミノ酸とそれぞれ水素結合することにより、電子移動反応が進行することが知られている。メチレン鎖長が異なり 2 つのアミド結合部位をスペーサーに有する一連の亜鉛ポルフィリニンキノン 2 分子系を新たに設計・合成し、その光電子移動過程を検討した結果、水素結合により電子移動反応が活性化され、さらに水素結合により立体的な構造制御が行われることを見出した。また、強いルイス酸性を有する金属イオンをドナー・アクセプター 2 分子系に添加すると、金属イオンがアクセプターのラジカルアニオンに強く錯形成することにより分子内電子移動反応が進行することが分かった。この系を解析して金属イオンで開始される分子内電子移動反応における水素結合による加速効果および光電子移動反応における水素結合生成のダイナミクスを初めて定量的に明らかにした。さらに、蛍光分子を含むドナー・アクセプター 2 分子系のアクセプター分子と金属イオンが選択的に結合できる系を設計・合成した。この場合光電子移動のドライビングフォースの変化に伴って、蛍光強度は金属イオン濃度に依存して変化することを見出し、 $Y^{3+}$  に選択的な蛍光センサーを開発した。また、アンモニウムイオンや 2 量体ラジカルアニオン錯体形成により電子移動反応が顕著に加速されることも

見出した。

最後に第11章—第12章では、生体内のシトクローム・シー・オキシダーゼの機能モデルとして、コバルトポルフィリン2量体を触媒として用い、1電子還元剤である種々のフェロセン類あるいは2電子還元剤のNADH類縁体による酸素の4電子還元反応機構について検討し、触媒作用機構を種々の分光測定および速度論解析により明らかにした。

結論では、以上の結果についての総括を記した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、我々の生命活動において非常に重要な過程である光合成系や呼吸鎖のように励起状態および基底状態の電子移動過程を緻密に制御することにより、高効率エネルギー変換系を開発することを目指して、共有結合と非共有結合により高度に制御された電子移動系の構築についてまとめたものである。主な成果は次のように要約される。

- (1) 天然の電荷分離系を凌駕する超長寿命電荷分離状態を実現するドナー・アクセプター連結2分子系の開発に成功している。さらに非共有結合を利用することにより、電荷分離寿命を顕著に長寿命化できることを初めて見出している。
- (2) 生体内で重要な役割を果たしている水素結合、金属イオンやアンモニウムイオンによる電子移動反応の活性化や制御の効果を初めて定量的に明らかにしている。
- (3) 我々の生命活動において、非常に重要な過程である酸素の4電子還元反応の制御とその反応機構の解明に成功している。

以上のように、本研究はクリーンな物質変換を伴うエネルギー変換系を効率良く構築している自然界の光合成と呼吸鎖に注目し、共有結合と非共有結合を利用した光電荷分離状態の長寿命化とその応用、電子移動反応における非共有結合による活性化と制御、さらに多電子移動過程の金属錯体による精密制御に成功している。本研究の成果はエネルギー・環境問題の解決に向けた重要なステップとなる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。