

Title	Catalysis and Regulation of Self-Organized Electron Transfer and Applications by a Variety of Binding Modes of Metal Ions with Radical Anions
Author(s)	湯浅, 順平
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46952
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	湯 浅 順 平
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20272 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Catalysis and Regulation of Self-Organized Electron Transfer and Applications by a Variety of Binding Modes of Metal Ions with Radical Anions (金属イオンとラジカルアニオンとの結合様式制御による自己組織化電子移動の触媒作用と応用)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一 (副査) 教授 宮田 幹二 教授 菊地 和也 教授 横山 正明 教授 金谷 茂則 教授 高井 義造 教授 伊東 一良

論文内容の要旨

本博士論文では、補酵素類縁体や π 電子系有機分子の基底状態、励起状態およびラジカルイオンと金属イオンとの様々な結合様式を系統的に調べ、金属イオンによる電子移動反応の活性化機構を明らかにすること、また、その応用展開を図ることを目的とした。

第 1 章では、 σ および p キノン類がその酸化還元状態に応じて種々の金属イオンと様々な結合様式で錯体を形成することを明らかにし、 p -ベンゾキノンの電子移動還元反応を高次に活性化できる初めての例を示すことができた。第 2 章では、そのセミキノンラジカルアニオン-金属イオン錯体が、常磁性と反磁性の変換に基づくサーモクロミズム現象を示すことを見いだした。このセミキノンラジカルアニオン-金属イオン錯体はアキラルであるが、この系にキラル配位子を導入することによりキラルな π -ラジカルアニオンダイマー錯体が生成することを初めて示すことができた(第 3 章)。また、光励起によって生成する p -ベンゾキノンの三重項励起状態も金属イオンと錯形成することがわかった。その結果、三重項励起錯体は p -ベンゾキノンそれ自身の三重項励起状態に比べて著しく長寿命化することがわかった(第 4 章)。第 5 章では、NADH 補酵素類縁体から含窒素芳香族化合物の 1,2,4,5-ジフェニルテトラジンへのヒドリド移動反応が電子移動過程を経て進行し、テトラジンラジカルアニオンとスカンジウムイオン (Sc^{3+}) とが錯体を形成することにより、この電子移動過程を活性化できることを示した。第 6 章では、テトラジンの三重項励起状態が光増感により生成することを見出し、NADH 類縁体からの水素移動反応機構について詳しい検討を行った。その結果、水素移動過程が協奏的に進行する場合と電子移動、プロトン移動を経て進行する場合とを初めて実験的に区別して示すことができた。第 7 章では、金属イオンの対アニオンが電子移動反応に及ぼす影響について調べ、極めて相互作用の弱い対アニオンを有する Sc^{3+} 金属塩を用いることにより、アントラセン類と p -ベンゾキノン類との Diels-Alder 反応を顕著に活性化できることを示した。(第 8 章)。最後に第 9 章では、金属イオンによる電子移動の活性化を利用して新しい光触媒系を開発した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、本博士論文では、補酵素類縁体や π 電子系有機分子の基底状態、励起状態およびラジカルイオンと金属イオンとの様々な結合様式を系統的に調べ、金属イオンによる電子移動反応の活性化機構を明らかにし、また、その応用展開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) *o*-および*p*-キノン類がその酸化還元状態に応じて種々の金属イオンと様々な結合様式で錯体を形成することを明らかにし、*p*-ベンゾキノンの電子移動還元反応を高次に活性化できる初めての例を示すことができた。
- (2) NADH 補酵素類縁体から含窒素芳香族化合物の1,2,4,5-ジフェニルテトラジンへのヒドリド移動反応が電子移動過程を経て進行し、テトラジンラジカルアニオンとスカンジウムイオン (Sc^{3+}) とが錯体を形成することにより、この電子移動過程を活性化できることを示した。
- (3) 金属イオンの対アニオンが電子移動反応に及ぼす影響について調べ、極めて相互作用の弱い対アニオンを有する Sc^{3+} 金属塩を用いることにより、アントラセン類と *p*-ベンゾキノン類との Diels-Alder 反応を顕著に活性化できることを示した。
- (4) 金属イオンによる電子移動の活性化を利用して新しい光触媒系を開発した。

以上のように、本研究は補酵素類縁体や π 電子系有機分子の基底状態、励起状態およびラジカルイオンと金属イオンとの様々な結合様式を系統的に調べ、金属イオンによる電子移動反応の活性化機構を明らかにした。さらに金属イオンによる電子移動反応の活性化をアルキルベンゼン類の触媒的光酸化反応へと応用した。本研究の成果は、自己組織化に基づく電子移動の高次な活性化のみならず、基底状態、励起状態およびラジカルイオンと金属イオンとの様々な結合様式について系統的に調べた初めての例である。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。