

| | |
|--------------|---|
| Title | 合成モデルによる光誘起電子移動の制御因子に関する研究 |
| Author(s) | 東田, 卓 |
| Citation | 大阪大学, 1999, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3161896 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | | |
|---------------|--|----------|
| 氏 名 | ひがし だ 東 田 | すぐる 卓 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学) | |
| 学 位 記 番 号 | 第 1 4 9 3 2 号 | |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 1 1 年 9 月 2 2 日 | |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当 | |
| 学 位 論 文 名 | 合 成 モ デ ル に よ る 光 誘 起 電 子 移 動 の 制 御 因 子 に 関 す る 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 井 上 佳 久 | |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光合成初期過程における電子移動の機構を解明するため、いくつかのモデル化合物を分子設計・合成することによって、その光誘起電子移動を制御する因子を検討した結果をまとめたものであり、緒論、本論3章、結語から構成されている。

緒論では本研究の背景、目的と意義、および研究内容の概略について述べている。

第一章では電子供与体と電子受容体間で起こる光誘起電子移動において両者間に存在するパイ電子系の効果について述べている。この目的に最適と考えられる分子を設計・合成し、それらの電子移動速度の比較検討を行って、フェニル基程度のパイ電子系では空間経由の電子移動に関与しないことを明らかにしている。

第二章ではドナー・アクセプター連結系の近傍にさらにもう1個のアクセプターが存在している場合の電子移動に及ぼす影響について述べている。アクセプターとして C_{60} を選び、もう1個の C_{60} の存在位置の異なる2種の異性体を合成して、 C_{60} が近接した位置にあるものでは電子移動が加速されることを明らかにしている。

第三章では溶媒の可動性が電子移動に及ぼす影響を調べるためにドナー・アクセプター連結系をユニマーミセル中に組み入れた化合物を合成し、その電子移動を動きの速い通常の有機溶媒中の値と比較・検討を行っている。その結果、可動性の少ないユニマーミセル中で電子移動が起こり易いことを明らかにしている。

結語では、本研究で得られた主要な成果とその意義をまとめている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

21世紀におけるエネルギー確保と地球環境保全の面から、太陽エネルギー変換効率の高い系の開発に向けて、人工光合成に関する不断の基礎研究が要求されている。光合成初期過程における電子移動のメカニズムを解明し、その原理を人工光合成系の構築に用いるために、これまで様々な努力が払われてきた。しかし、光合成初期過程における光エ

エネルギー変換に決定的な役割をはたしている電子移動の制御についてはまだ不明の点が残されている。本論文では、発色団の周囲の環境が電子移動の制御にいかにかかわっているかを調べるために、適切と考えられるいくつかのモデル化合物を分子設計・合成し、それらの物性評価を行った研究成果をまとめたもので、その成果を要約すると以下の通りである。

(1)電子供与体と電子受容体間で起こる光誘起電子移動において両者の中間に存在するパイ電子系の効果について検討している。この目的に合致すると考えられる堅固な骨格を持つポルフィリン-キノン連結分子を設計・合成し、それらの電子移動速度の比較検討を行って、フェニル基程度のパイ電子系では空間経由の電子移動に関与せず、結合経由での電子移動が優先されることを明らかにしている。

(2)ドナーとアクセプターとを化学結合で連結した化合物においてさらにもう1個のアクセプターが存在している場合の電子移動に及ぼす影響についてまとめている。アクセプターとして効率のよい C_{60} を選び、ドナーであるポルフィリンに2個の C_{60} を導入し、 C_{60} の存在位置が遠近の2種の異性体を合成している。これらの異性体の電子移動速度を比較検討することにより、 C_{60} が近接した位置にあるものでは C_{60} 同士の相互作用により電子移動が加速されることを明らかにしている。

(3)溶媒の可動性が電子移動に及ぼす影響を調べるためにドナー・アクセプターであるポルフィリン-ピロメリットイミド連結分子をユニマーミセル中に組み入れた化合物を合成し、その電子移動を動きの速い通常の有機溶媒中の値と比較・検討を行っている。その結果、可動性の少ないユニマーミセル中で周辺分子鎖が電子移動に適した位置に存在することにより、電子移動が起り易いことを明らかにしている。

以上のように、本論文は光合成初期過程において、まだ未解明であった電子移動に及ぼす環境因子の効果を評価しうる化合物を合成し、これらの効果を明らかにして、人工光合成系の構築にあたっての新しい指針を示しており、有機光化学、特に有機化合物を用いる人工光合成の分野に貢献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。