

論文審査の結果の要旨

氏名 佐藤 洋一

本論文は、自然界の光合成を人工的に模倣する研究の一環として、球状脂質二分子膜（ベシクル）を反応場に用いた水の光酸化反応系の構築に関するものである。本論文は4章からなり、第1章では本論文における研究の背景が説明され、第2章では本研究において水の酸化触媒として用いたルテニウム錯体の光化学的性質と触媒機能に対する置換基効果が述べられている。次いで第3章では、前章の結果をもとに設計・合成した新規ルテニウム錯体を触媒とする水の光酸化機能をもつベシクル系の構築実験の結果が説明されている。最後に、第4章では、本論文の結果が総括されるとともに、本論文において構築された反応系の意義と今後の展望が述べられている。

緑色植物が営む光合成を化学的に模倣する際には、高い化学エネルギーをもつ物質を生産する還元側の反応のみならず、その反応に電子を供給する酸化側の反応もまた重要である。緑色植物のように水を最終的な電子供与体とする光合成系を人工的に構築するためには、光化学的に駆動する水の酸化触媒の開発が不可欠である。本論文の第1章では、自然界の光合成の概要と化学的意義が明確に述べられ、その人工的模倣に関するこれまでの研究と、反応場としてのベシクルの有用性が要約されている。さらに、光合成の人工的模倣を目的とする研究において水の光酸化反応系の構築に関する研究が遅れていることを指摘し、本論文の研究の目的が明確に述べられている。

第2章では、ベシクルを反応場とした水の光酸化反応系に用いる触媒としてピピリジンジカルボン酸を主配位子とするルテニウム錯体に注目し、その触媒機能を最適化するために、補助配位子上の置換基効果を検討した結果が述べられている。用いたルテニウム錯体の基本構造は既存のものではあるが、6種類の異なる置換基をもつ錯体について、光化学的、および電気化学的性質を調べ、密度汎関数法による分子軌道計算によって電子状態を解明し、さらに化学的、および光化学的な水の酸化反応に対する触媒活性を検討した。用いたルテニウム錯体の置換基効果はこれまでも断片的には報告されていたが、このような系統的な研究は例がなく、錯体の電子状態と物性、および触媒機能の関連を明らかにした実験結果として高く評価された。特に、触媒機能の向上のためには、補助配位子上の電子求引基が有用であるのみならず、弱いながら電子供与基も活性効果をもつことを初めて見いだしたことは注目に値する。

第3章では、ベシクルを反応場とする水の光酸化反応系の触媒となるルテニウム錯体として、前章で得た結果に基づいて、補助配位子上に長鎖アルコキシカルボニル基をもつ新規ルテニウム錯体を設計し、その合成を行い、実際にルテ

ニウムビピリジル錯体を増感剤とする光酸素発生反応に適用した結果が述べられている。増感剤や電子受容体、あるいは触媒の濃度を変化させて最適な反応条件を求めた結果、類似の触媒を用いた均一溶液中の光酸素発生系を上回る効率で、光化学的に酸素を発生させるベシクル反応系の構築に成功した。この反応系は触媒のみがベシクル膜内に位置しており、増感剤と電子受容体が外部水相に存在するという点で新規な光反応系である。これまで言われていたベシクル膜内における電子移動の高効率化とは一線を画し、ベシクル膜内に取り込まれることによって錯体の触媒機能が向上することを明確に示すものとして、きわめて重要な結果である。

第4章に総括されているように、本論文で述べられたベシクルを反応場とする水の光酸化反応は、触媒となるルテニウム錯体に関する精緻な研究に基づいて、目的とする光反応系の構築に成功したものであり、光化学や錯体化学のみならず、触媒化学や分子集合体の化学など多くの分野の研究者の興味をひく結果であると推察される。本論文で構築された光反応系は、犠牲的に分解する電子受容体を用いている点で光-化学エネルギー変換系ということはいできないが、そのような系を構築するための反応場としてのベシクルの有用性を実証した点は重要である。本論文の研究は、今後、すでにいくつか報告例があるベシクルを反応場とする水の光還元系と組み合わせることにより、緑色植物の光合成を人工的に模倣した水の可視光分解系の達成へとつながる研究と位置づけることができる。

本論文の第2章で述べられた結果はすでに、*European Journal of Inorganic Chemistry* 誌に公表されており、また第3章に述べられた内容を記した学術論文も *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 誌に受理され、近日中に公表される予定である。いずれの論文も滝沢進也・村田 滋との連名であるが、論文提出者が筆頭著者であり、論文提出者が主体となって実験および解析を行った研究成果と認められ、その寄与が十分であると判断する。

以上の理由により、本審査委員会は博士（理学）の学位を授与できるものと認定する。