

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 生田 直也

本論文は、緑色植物が営む光合成を化学的に捉え、それを人工的に模倣した化学反応システム、いわゆる人工光合成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章ではベシクルを反応場に用いた水中における二酸化炭素の光還元システムの構築と、反応機構を解明するために行った詳細な実験の結果が述べられている。次いで第3章では、反応効率を向上させることを目的とした新規ルテニウム()錯体の合成とその増感機能を評価した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、本論文で構築された二酸化炭素の光還元システムの人工光合成系としての意義が述べられている。

緑色植物は光エネルギーを用いて、二酸化炭素と水から炭水化物と酸素を合成している。この反応は化学的には、自発的には進行しない酸化還元反応を光エネルギーによって駆動する、光-化学エネルギー変換システムとみることができる。人工的な化学物質によって構築されたこのような反応システムが人工光合成系であり、すでに様々な観点から研究が行われている。たとえば、人工光合成系の一つである二酸化炭素の光還元システムの構築には、可視光を吸収するための色素、二酸化炭素の還元機能をもつ触媒、さらに電子供与体となる還元剤を適切に選択し、それらが効率よく機能するように、適切な反応場を用いてシステム化する必要がある。しかし、これまでに報告された人工光合成系の多くは、不可逆的に分解する電子供与体を用いているため、光-化学エネルギー変換システムとして問題があったり、有機溶媒を使用するため大規模化が困難であるといった問題点が指摘されていた。本論文に述べられている研究は、反応場として、水中に分散させたベシクルとよばれる球状の脂質二分子膜を用いることによってそれらの問題点を回避した点に、従来の研究にはない特徴がある。第1章では、自然界の光合成を分子科学的な視点から概観したのち、光合成システムの人工的な模倣と二酸化炭素の光還元反応に関するこれまでの研究が要約されている。特に、人工光合成を“光-化学エネルギー変換系を人工的に構築すること”と簡潔に定義し、問題の明確化をはかった点は注目される。

第2章では、ベシクルを反応場に用いた二酸化炭素の光還元システムの設計と構築、および最適条件と反応機構に関する知見を得るために、様々な反応条件に対する反応効率の依存性を検討した結果が述べられている。まず、反応場に用いたベシクルの特徴と有用性、および還元剤として選択したアスコルビン酸(ビタミンC)の酸化還元挙動を述べ、本論文で構築した二酸化炭素の光還元システムが、これまでに報告された反応系と異なる点が明確にされている。次いで、色素としてルテニウム()錯体、二酸化炭素

の還元触媒としてルテニウム()錯体を選択した経緯と、ベシクル疎水場への親和性を高めるための分子設計、および設計した新規錯体の合成法が述べられている。これらの錯体をベシクル疎水場に取り込ませて水中に分散させることにより、“水中において、可視光を用いてアスコルビン酸を還元剤とし、二酸化炭素を一酸化炭素に選択的に還元するシステム”の構築に成功した。論文では、この反応に対する標準自由エネルギー変化が1 molあたり+31 kcalであることから、この反応系は確かに光-化学エネルギー変換系であることが強調され、さらに1時間あたりの一酸化炭素発生量4 μmol 、最終的な触媒回転数190も、これまで有機溶媒中で報告されている値に匹敵する値であることが述べられている。このように、本論文は、従来の研究の問題点を新たな発想によって解決し、目的とする反応系の構築に成功したものであり、その研究の過程と成果は高く評価された。また、この章で述べられている色素、触媒、および還元剤の濃度、さらに光強度、緩衝溶液の種類とpHが反応効率に及ぼす影響を詳細に検討した結果は、高い学術的価値をもつものであり、それらの結果についても、反応機構に基づいて十分な考察がなされていると評価された。

第3章では、前章で推定された反応機構から、可視光を吸収する色素であるルテニウム()錯体に電子供与基を導入することにより反応の高効率化が期待されることを着想し、それを検討した結果が述べられている。錯体の配位子に置換基を導入した3種類の新規錯体を合成し、それらの光化学的、および電気化学的特性を詳細に調べた。このようにルテニウム()錯体の物性に対する置換基効果を系統的に調べた研究はあまり例がなく、学術的に価値の高い研究成果と認められる。さらにそれらの錯体について、ベシクルを反応場とする二酸化炭素の光還元反応に対する増感機能を検討した。その結果、メチル基を導入したルテニウム()錯体を用いると反応効率が10%ほど向上することを見出し、仮説を実証することに成功した。このように、一つの実験結果に基づいてさらに研究を発展させた点は、本論文の価値をさらに高めるものであると評価された。

第4章に総括されているように、本論文において新たに構築された光反応系は、従来の二酸化炭素の光還元系の中でも、水中で可逆的に酸化還元反応を行う還元剤を用いている点で新規性の高いものである。この反応系は、数少ない可視光を用いた人工的な光-化学エネルギー変換システムであり、本論文の研究は、学術的のみならず、応用的な観点からも価値が高いものと評価できる。

なお、第2章の成果をまとめた学術論文は、すでに英国化学会の光化学専門誌に受理され、印刷中である。この論文は3名の連名であるが、本論文提出者が筆頭著者になっており、本論文提出者が主体的に行った研究成果と認められる。また、第3章の成果はすでに本論文提出者によって光化学討論会で発表されており、学術論文として近々、投稿の予定である。

以上の理由により、本審査委員会は本論文を、博士(学術)の学位を授与するにふさわしいものと認定する。