

## 論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 網干 遼

本論文は、自然界の光合成を化学的に理解し、その本質を人工的に模倣した球状脂質二分子膜（ベシクル）を反応場とする光誘起電子輸送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章では既存のイリジウム(III)錯体を増感剤とする電子伝達体を用いた光誘起電子輸送系の構築について述べられている。次いで第3章では、ピレンを連結した新規イリジウム(III)錯体の合成とそれを増感剤とする光誘起電子輸送反応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光誘起電子輸送系の意義と、今後の展開が述べられている。

緑色植物が営む光合成は、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進行させる光-化学エネルギー変換システム”と見ることができる。その中核にあるのは、光エネルギーを高効率的に電荷分離状態がもつエネルギーに変換する反応系である。それを人工的に模倣した系を構築する研究は、光合成の本質的な理解につながるのみならず、光合成を模倣した人工的な燃料製造技術への展開が期待できることから、極めて意義深い研究である。本論文の第1章では、緑色植物の光合成の概要と化学的意義が明確に述べられ、その人工的模倣において光により電荷分離状態を形成させることの重要性と、反応場としてのベシクルの有用性が説明されている。特に、光合成における電荷分離状態の形成を模倣した人工的な光誘起電子輸送系が満たすべき条件として、① 正の反応自由エネルギー、② 膜の内側から外側への方向性をもった電子移動、③ 酸化還元末端における可逆性、④ 可視光による駆動の4点をあげ、この観点から、これまでに報告されている反応系の問題点を指摘し、本研究の目的を明確に設定したことは注目に値する。

第2章では、前章で指摘した4条件をすべて満たすベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系の構築のために、可視光を吸収しかつ適度な酸化還元電位をもつイリジウム錯体に注目し、それを増感剤とする光反応の結果が説明されている。発光材料として用いられているイリジウム錯体を光誘起電子輸送反応の増感剤として使用した研究はこれまでに例がなく、その新規性は高く評価された。論文では、増感剤として用いるイリジウム錯体の設計と合成、その基本的な光物性の測定、均一溶液における増感特性の評価、ベシクルへの取り込み実験、光誘起電子輸送実験とその評価といった、緻密な計画に基づいて得られた研究成果が詳細に述べられている。次いで、目的とする光誘起電子輸送反応が進行しなかった原因を分析して、ベシクル疎水場に電子伝達体を添加することを着想し、それによってイリジウム錯体を増感剤とした可視光で駆動する光誘起電子輸送

系の構築に成功した。さらに、2種類の電子伝達体を用いて光誘起電子輸送反応を行い、電子伝達体の構造によって、反応効率に及ぼす濃度依存性が異なることを見出した。これらの事実は、ベシクル疎水場に取り込まれた分子の挙動や集合状態に関する知見を与えるものであり、興味深い研究成果であると評価された。しかし、本章で構築した反応系では前章で述べた4条件のうち、酸化還元末端における可逆性が満たされておらず、その解決が次章に引き継がれている。

第3章では、新規に合成したピレン連結イリジウム錯体を増感剤とする光誘起電子輸送反応の結果が述べられており、本論文の中核となる章である。類縁のルテニウム錯体において励起状態が長寿命化するという先行研究に基づいて、ピレン連結イリジウム錯体を設計し、光誘起電子輸送反応の増感剤に用いたものであり、優れた着想による研究展開であると評価された。しかも、合成した錯体の一つは、可逆的な還元剤であるアルコールピレン酸を用いる光誘起電子輸送反応の増感剤として機能し、ここに第1章に掲げた4条件をすべて満たす光誘起電子輸送系が完成した。さらに、実験に基づいて反応機構を考察し、ピレン連結イリジウム錯体が目的とする反応系として機能したのは、期待した励起寿命の増大によるものではなく、イリジウム錯体部位からピレン部位への励起三重項エネルギー移動が起こったことによるものと推定した。このように、本論文は、設定した目標に対して新たな発想によって挑み、さらに生じた問題点を克服して目標に到達したものであり、その研究の過程と成果は高く評価された。特に本章で述べられているピレン連結イリジウム錯体の光物性や増感特性は、学術的にも価値が高く、光化学や錯体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。

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光誘起電子輸送反応系は、自然界の光合成における電荷分離過程を忠実に模倣した系である点、およびイリジウム錯体を増感剤として用いている点で、これまでになく極めて新規性の高いものである。この反応系は、これまで多数報告された光による電荷分離状態形成に関する研究の中でも特筆すべきものであり、光合成を模倣した人工的な光-化学エネルギー変換系を創出するための反応場としてベシクルが有用であることを示した点からも価値が高いものと評価できる。

なお、本論文全体の内容に関する学術論文は、速報としてすでに日本化学会速報誌に投稿して受理され、現在印刷中である。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章に述べられた内容を詳細に記した学術論文を執筆中であり、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。