HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Spectroscopic investigations of photothermal and photochemical activities of electron donor-acceptor molecular dyads [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Sasikumar, Devika
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 甲第13897号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/78590
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Sasikumar_Devika_review.pdf (審査の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士（環境科学）　氏名　Sasikumar Devika

審査委員　主査　教　授　Biju Vasudevan Pillai
副査　教　授　中村　貴義
副査　准教授　山田　幸司
副査　准教授　高野　勇太

学位論文題名

Spectroscopic investigations of photothermal and photochemical activities of electron donor-acceptor molecular dyads

（電子ドナー・アクセプター連結分子による光熱変換および光化学反応についての分光学的研究）

本論文は、シンプルな分子構造を有する電子供与体-受容体（D-A）分子ダイアドの光化学および光熱機能の変調・コントロールを可能とする分子技術を報告するものである。本論文の基礎となる分子内電子移動反応は、基礎科学で広く研究されている現象の１つであり、人工の光合成技術実現において重要な役割を担うことなどから、精力的に研究が進められている一分野である。サシクマール氏による本論文は、光誘起電子移動を基軸に、さまざまな太陽光エネルギー利用システムの構築に向けた、基盤的知見が述べられている。

サシクマール氏はまず、アクリジニウムベースの D-A ダイアドにおける、光熱エネルギー変換効率の新たな改善アプローチを報告した。光熱変換材料において広帯域の太陽エネルギー吸収を実現するには、近紫外-可視-近赤外（UV-vis-NIR）光領域全体における分子による光吸収が求められる。この実現のためのこれまでの一般的なアプローチは、分子の π 共役拡張であった。これに対し本論文では、高効率の電子移動を伴う新しいアクリジニウムベースの D-A ダイアドにおいて、光誘起電子移動をトリガーとする準安定ベタインの生成と、そのベタインが有する UV-vis 領域の広い吸収特性を利用するといった新しいアプローチを実証した。本ダイアドは優れた光安定性および効果的な光吸収特性を有するため、本分子開発技術を利用することによって、新たな光熱エネルギー変換材料を開発する上で新しい方法論を与えるものである。

次に申請者は、一重項酸素($^1O_2$)の検知に対する D-A 分子システムの原理解明と応用利用に関する研究を行った。$^1O_2$ はさまざまな化学的、生物学的、生化学的プロセスに対する重要性から注目を集めている。そのため $^1O_2$ の高感度で効率的な検出を可能とする化合物が精力的に

研究されている。 従来の $^1O_2$ 検知蛍光試薬として、置換アントラセンに基づく多くの D-A 分子が知られている。しかし、その検知効率における置換基効果は未解明の点が多かった。そこでサシクマール氏は、$^1O_2$ 検出の効率と速度を改善することを目的として、分子の置換基効果を新規解明した。具体的に 3 つのアントラセンベースの電子 D-A ダイアドを合成し、これらの $^1O_2$ 検知速度を詳細な物理化学的考察により明らかにした。本報告により得られた結果は、$^1O_2$ 検知試薬の機能向上にむけて重要な知見を与える結果である。

また、上記 $^1O_2$ 検知化合物の研究進展に伴い、サシクマール氏は特徴的な UV 光応答を見出し、その現象解明を試みた。電子スピン共鳴分光法（EPR）と核磁気共鳴分光法（NMR）を用いることで、クマリン部位を有する $^1O_2$ 検知化合物に特徴的な中間体形成挙動と、複合体形成挙動を見出した。また、これらの結果を踏まえ、生細胞中における $^1O_2$ 検知化合物の性能実証も行い、そのミトコンドリア局在性と $^1O_2$ 応答性を明らかにした。以上の結果は、申請者が研究対象とする化合物群が生体内でも利用可能であることを支持し、今後のバイオサイエンス分野への応用展開が期待されるものである。

以上の総括として、本論文は、有機化合物をベースとした光誘起電子移動反応について、その基礎的なダイナミクスから、生物学的案応用までを幅広く範疇に収めた上で着実に研究遂行し、新たな分子開発技術に寄与する知見を多く提供するものであると認められた。

審査委員一同は以上の成果を高く評価し、またサシクマール氏が研究者として誠実かつ熱心であることを認め、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、同氏が博士（環境科学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した。