

博士論文

論文題目 イリジウム錯体を増感剤とする
 ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築

氏 名 網干 遼

イリジウム錯体を増感剤とする
ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築

東京大学大学院 総合文化研究科
広域科学専攻 相関基礎科学系

網干 遼

博士学位論文

イリジウム錯体を増感剤とする

ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築

第 1 章 序論 1

1-1 光合成	1
1-1-1 光合成の化学的意義	1
1-1-2 電荷分離状態の形成と物質変換	5
1-2 光合成の人工的模倣系	8
1-2-1 反応場を活用した電荷分離状態の形成	9
1-2-2 物質変換によるエネルギーの固定	14
1-3 本研究の目的と本論文の構成	18
参考文献	20

第 2 章 イリジウム錯体と電子伝達体を用いた光誘起電子輸送系 21

2-1 序	21
2-1-1 イリジウム錯体の性質	21
2-1-2 イリジウム錯体と電子伝達体の分子設計	23
2-2 結果と考察	27
2-2-1 イリジウム錯体と電子伝達体の合成	27

2-2-2	イリジウム錯体の光化学的挙動	32
2-2-3	有機溶媒中の光誘起電子移動	39
2-2-4	ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送	42
2-3	結論	54
2-4	実験の部	56
	参考文献	67

第3章 ピレン連結イリジウム錯体を用いた 光誘起電子輸送系 69

3-1	序	69
3-1-1	ピレン連結金属錯体の性質	69
3-1-2	ピレン連結イリジウム錯体の分子設計	72
3-2	結果と考察	73
3-2-1	ピレン連結イリジウム錯体の合成	73
3-2-2	ピレン連結イリジウム錯体の光化学的挙動	75
3-2-3	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	83
3-2-4	光誘起電子輸送反応の推定機構	91
3-3	結論	94
3-4	実験の部	96
	参考文献	101

第4章 総括 102

謝辞	105
----	-----

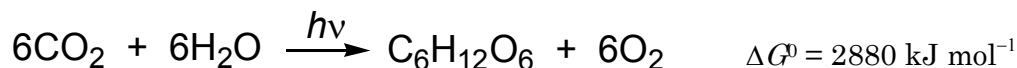
Supporting Information

第 1 章 序論

本論文は、自然界で起こっている光合成を化学的に理解し、その本質を人工的に模倣した光誘起電子輸送系の構築に関する論文である。本章では、自然界の光合成の化学的な意義を確認し、光合成の人工的模倣系に関するこれまでの研究を紹介し、本研究の目的と論文の構成について述べる。

1-1 光合成

光合成とは、非常に高度な光エネルギー変換系である。特に有名なのは、緑色植物が光を吸収して二酸化炭素と水から糖類と酸素を合成する反応である。この反応により光エネルギーは、糖類が持つ化学エネルギーに変換される。糖類をグルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ で代表させると、この反応は次の反応式で表される。



しかしながら、自然界には糖類の合成や酸素の発生を伴わない光合成を行う生物も存在している。それらの生物の光合成でも、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するという点は共通している。本節では、光合成の中でも特に研究が進んでいる緑色植物の光合成を例に、具体的にどのような過程で太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換が行われているかを述べる。

1-1-1 光合成の化学的意義

緑色植物の光合成は、次の 3 段階で進行する。

1. 光捕集系で光を吸収し、励起エネルギー移動で反応中心に励起状態が生成
2. 反応中心で光誘起電子移動が起こり、膜を隔てた電荷分離状態が形成
3. 電荷分離状態の電気化学エネルギーを酸化還元反応により固定

光捕集系は、Mg が配位した色素であるクロロフィルが規則正しく車輪状に並んでおり、反応中心へほぼ量子収率 1 でエネルギーを移動させている。光捕集系について、よく研究されているのが紅色光合成細菌である。Fig. 1-1 に、紅色光合成細菌 *Rhodospseudomonas acidophila* の光捕集集合体の構造を示す¹。

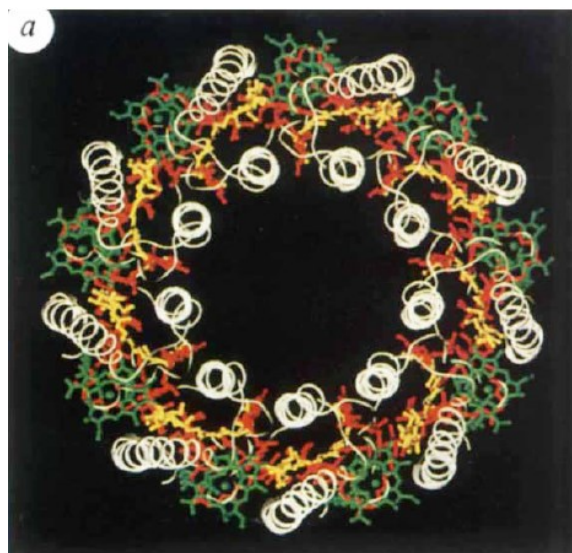


Figure 1-1 紅色光合成細菌の光捕集複合体のイメージ¹。外周部に B800 光捕集系(緑)、内部に B850 光捕集系(赤)が規則正しく並んでいる

移動した光エネルギーによって、反応中心にあるスペシャルペアと呼ばれるクロロフィル二量体(P680)が励起されると電荷分離状態が生じ、正孔(ホール)は Mn 複合体によって水から電子を引き抜き、電子はフェオフィチン(Ph)を通過してプラストキノン(Q_A)に移動する。この電子は最終的に鉄-硫黄クラスターを含むフェレドキシン(Fd)まで移動し、NADP⁺を還元して NADPH を生成する。この NADPH を用いて、複雑な酵素反応によって CO₂ が糖類に還元される。緑色植物における P680 の励起から糖類の生成に至る電子の流れを、模式的に Fig. 1-2 に示した。このように緑色植物の光合成の本質は、光エネルギーによって駆動される光合成膜の内側から外側への電子移動であることが分かる。すなわち、光エネルギーによって膜内側にある電子供与体の水から、膜外側にある電子受容体の NADP⁺への電子移動が起こり、酸化末端側では水の酸化によって酸素が生成し、還元末端側では NADP⁺の還元によって NADPH が生成する。

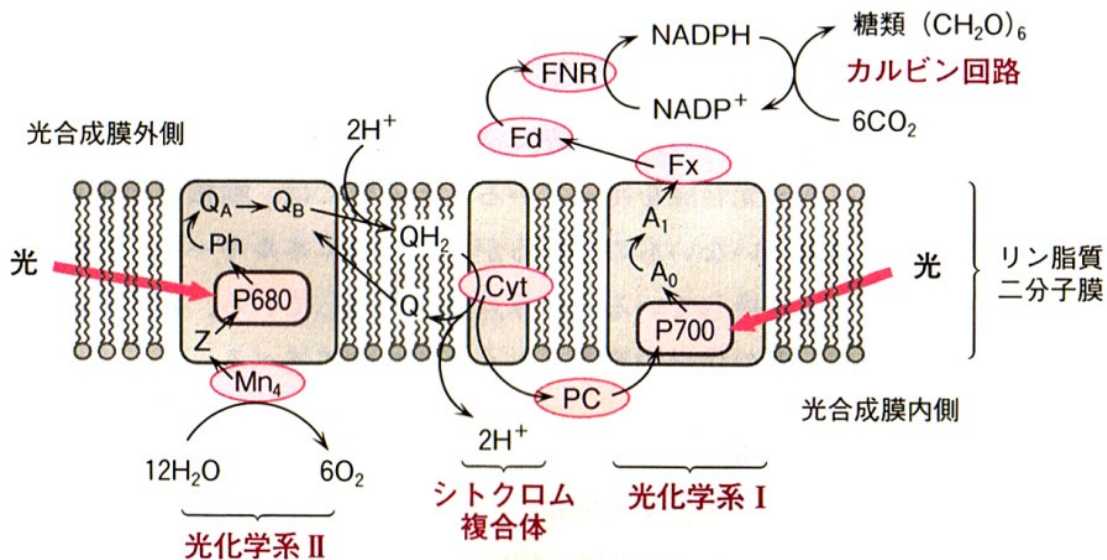
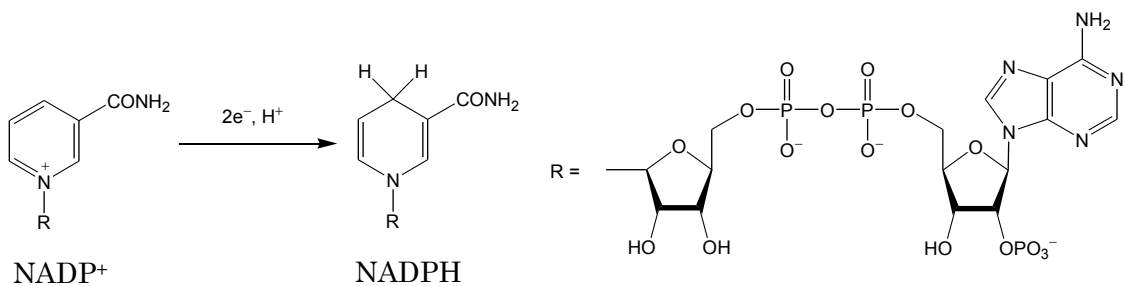
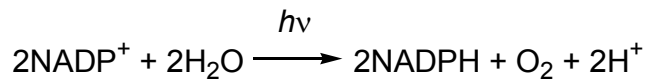


Figure 1-2 緑色植物の光合成システムの模式図²: P680, P700 はクロロフィル二量体、Mn4 は Mn 複合体、Cyt や PC は電子移動に関わる電子伝達体を表す



水から NAD^+ に至る電子輸送系のエネルギー図を Fig. 1-3 に示す。この図は一般に、「Z スキーム」と呼ばれている。従って、緑色植物の光合成における光誘起電子移動過程を表す式は以下になる。



この反応に伴う自由エネルギー変化 ΔG を計算する。pH 7 における NADP^+ の還元電位が -320 mV 、酸素の酸化電位が 815 mV であり (どちらも vs. NHE)、4 電子反応であることを考慮すると、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を用いて自由エネルギー変化 ΔG は以下のように計算できる。

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$= -4 \times (9.65 \times 10^4) \times (-0.320 - 0.815)$$

$$= 438.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

こうして、全体の電子移動過程の自由エネルギー変化 ΔG が正であり、光エネルギーが化学エネルギーとして蓄積されているということが出来る。

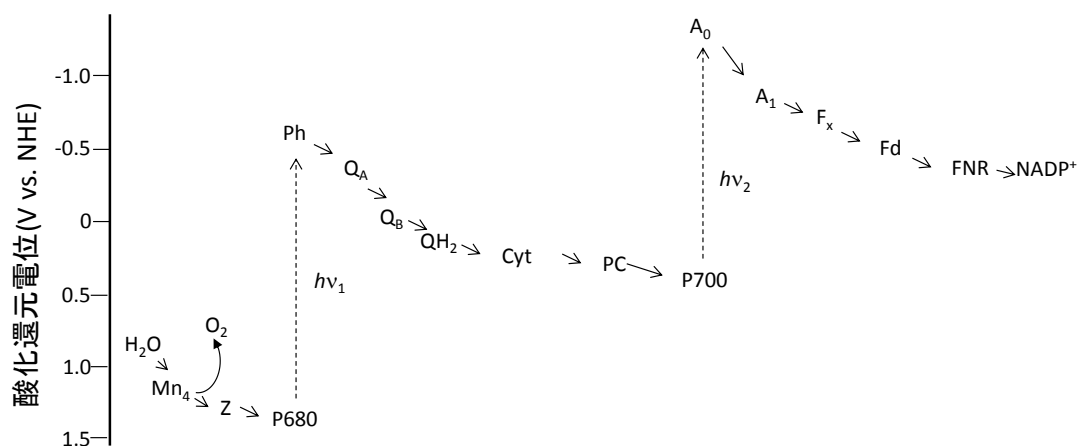


Figure 1-3 緑色植物の電子移動過程におけるエネルギー図(Z スキーム) : 図中の P680、Ph 等は光吸収や電子伝達に関わる化学物質を示し、Fig.1-2 中の記号と対応している

以上のように、光合成とは、『自発的には進行しない酸化還元反応を、光エネルギーを用いることで進行させる、エネルギー変換システム』という化学的意義がある。具体的には、緑色植物の光合成の本質は、以下の4つに要約することができるだろう。

- (1) 酸化還元反応に伴う自由エネルギー変化 ΔG が正である
- (2) 二分子膜の内側から外側への方向性を持った電子移動が起こる
- (3) 電子受容体と電子供与体が可逆的な酸化還元反応を行う
- (4) 可視光により反応が進行する

1-1-2 電荷分離状態の形成と物質変換

緑色植物の光合成、特に電荷分離状態の形成と物質変換においては、効率的に反応を進めるための様々な工夫がなされている。この節では、それらの工夫について説明する。

電荷分離状態の形成

前節で述べた反応中心における電子移動では、励起状態のクロロフィル二量体(P680)からフェオフィチン(Ph)への光誘起電子移動は、励起された P680 の蛍光寿命に比べ著しく短い短時間で起こる。さらに、電子移動で生じた $\text{Ph}^{\cdot-}$ の電子は、P680 $^{\cdot+}$ に戻るよりも早く Q_A へ電子移動する。この過程は、緑色植物の光化学系 II(Fig. 1-2 参照)に類似した反応系である紅色光合成細菌の光合成においてより詳細な研究が行われている。Fig.1-4 に、紅色光合成細菌における、色素と電子移動に関与する分子の空間的な位置関係、および電子移動反応が起こる時間を示す²。

更に、酸化末端である Mn 複合体と還元末端である Fd は光合成膜によって隔てられているので、逆電子移動が起こらなくなっている。すなわち、リン脂質二分子膜が逆電子移動によるエネルギー失活過程を抑制する障壁となっている。こうして生成した電荷分離状態がもつ電気化学エネルギーが固定され、効率よく後続の酸化還元過程に用いられる。

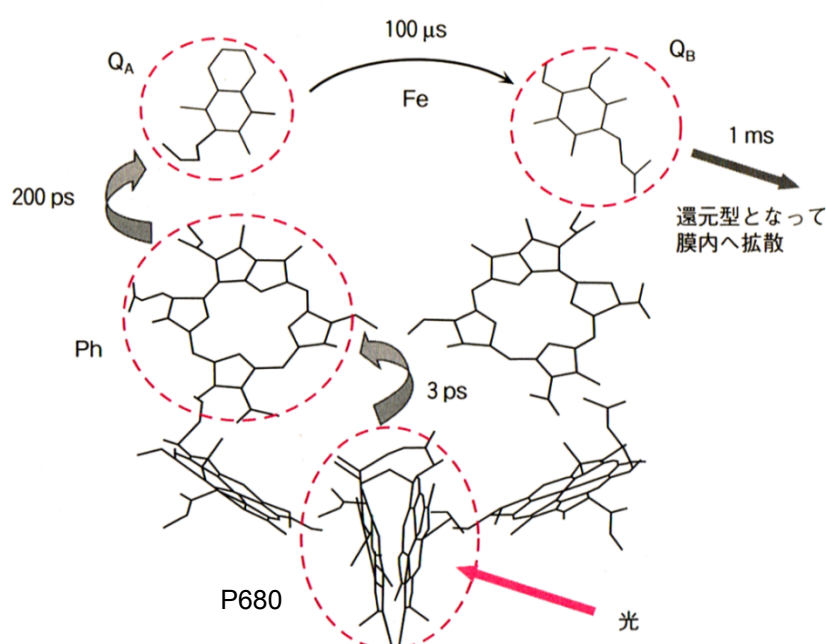


Figure 1-4 紅色光合成細菌における色素と電子移動に関与する分子の配列²

物質変換

酸化末端側では、 P680^{+} が酸化剤として働き、Mn 複合体を含む酵素を触媒として水が酸素に酸化される。2011 年になってようやく、この酵素の活性中心の結晶構造が明らかになった(Fig.1-5)³。この反応は 4 電子酸化反応であり、詳細な反応機構については現在も研究が行われている。

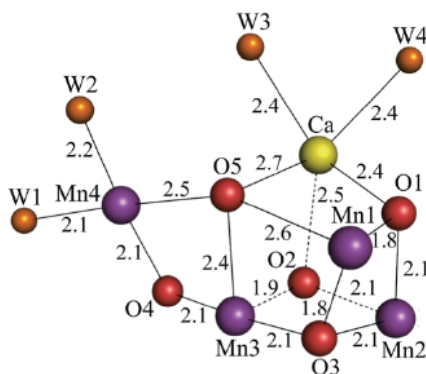
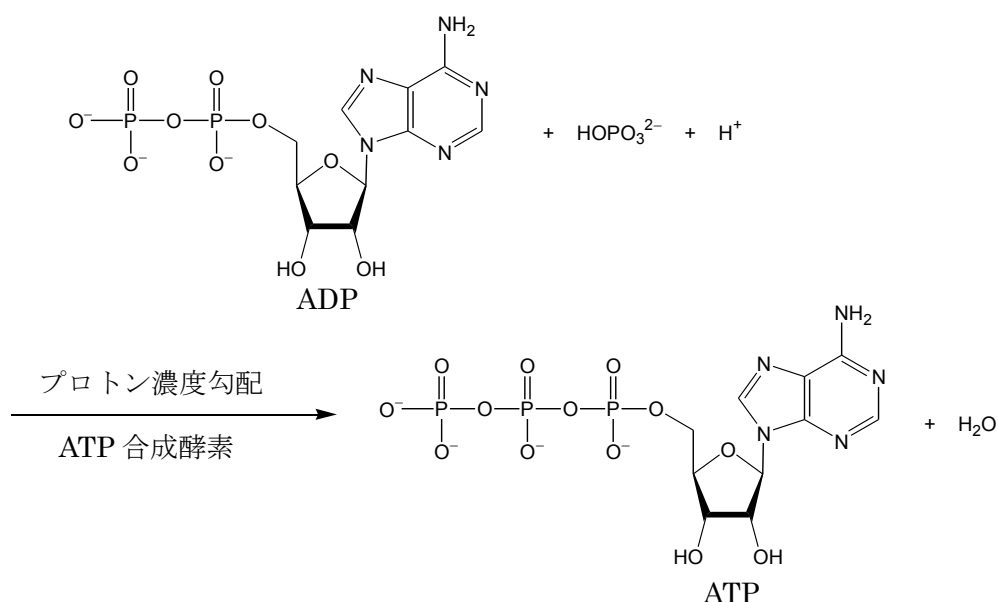


Figure 1-5 Mn 複合体の原子配置及び原子間距離(Å)³。W は水分子を表す

還元末端側では、最終的に鉄-硫黄クラスターを含む水溶性タンパク質であるフェレドキシン(Fd)まで電子移動が起こる。そして、フェレドキシン・ NADP^{+} 還元酵素を触媒とし、 NADP^{+} を 2 電子還元して NADPH を生成する。

また、電子移動に伴い 2 個の H^{+} が光合成膜の外側から内側に移動する。これによって生じるプロトンの濃度勾配をエネルギーとして、ATP 合成酵素により ADP と無機リン酸から ATP の合成が行われる。



これらの過程で生成した NADPH と ATP を用いて、二酸化炭素から糖類が合成される。この反応は非常な複雑な過程を経るが、反応の全容が解明されており、研究者の名前を取ってカルビン回路と呼ばれている(Fig. 1-6)。この経路全体の収支は、6 分子の CO_2 と 6 分子のリブローズ 1,5-ビスリン酸から、18 分子の ATP と 12 分子の NADPH を消費して、12 分子のグリセルアルデヒド 3-リン酸(GAP)が生成する。生成した GAP のうち 10 分子は回路に戻って 6 分子のリブローズ 1,5-ビスリン酸を再生し、余った GAP 2 分子を原料にグルコース 1 分子が合成される。

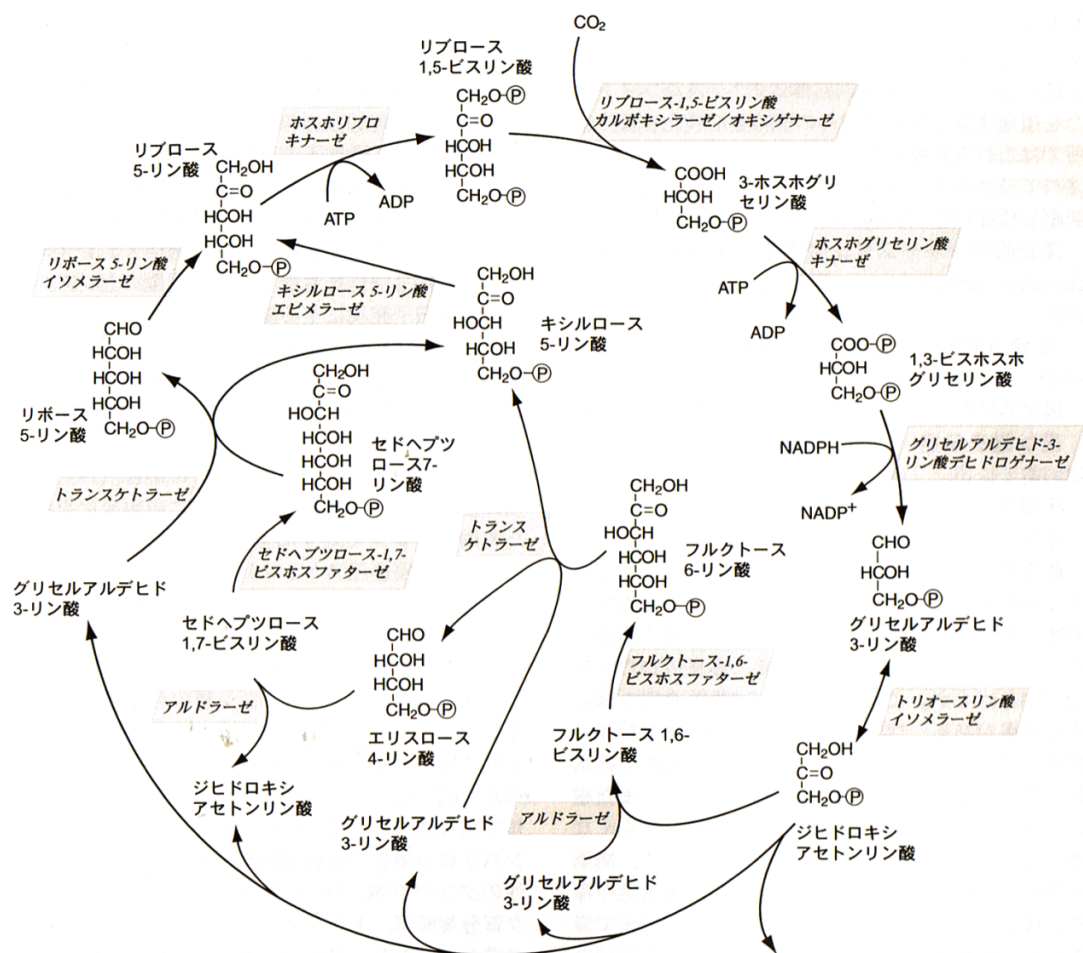


Figure 1-6 カルビン回路⁴

1-2 光合成の人工的模倣系

近年、化石燃料の枯渇が問題視されている。化石燃料の持つ化学エネルギーも、元々は光合成によって太陽光のエネルギーから変換されたものである。太陽の寿命は残り約 50 億年と推定されており、太陽光は化石燃料に代わる再生可能エネルギーとして有力視されている。

太陽光エネルギーの利用法としては太陽電池や光触媒などの様々な試みがある。太陽電池とは、太陽光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する装置であり、1950 年代から研究が進み、既に実用化されている。近年では、製造コストの安い太陽電池でもエネルギー変換効率は 10 %程度となっている。一方、光触媒とは、光を吸収することで触媒作用を示す物質であるが、光化学の分野ではそのような触媒作用を持つ酸化物半導体のことを光触媒と呼ぶことが多い。このような酸化物半導体による光エネルギー変換として初めに報告された系は、酸化チタン(IV)TiO₂を電極として紫外線照射により水を酸素と水素に分解して化学エネルギーに変換する系であり、発見者の名前からこの現象は本多-藤嶋効果と呼ばれている⁵。酸化チタン(IV)には可視光領域の吸収がほとんどないが、近年では 420 nm 付近に吸収を持つ光触媒である酸化タングステン(VI)WO₃や酸化タンタル(V)TaON が開発され、水の可視光分解が達成されている⁶。

太陽電池や光触媒も太陽光エネルギーを別のエネルギーに変換する系であり、これらを人工光合成と呼ぶ場合もある。しかし、自然界の光合成の化学的意義である『自発的には進行しない酸化還元反応を、光エネルギーを用いることで進行させる、エネルギー変換システム』という観点から見ると、これらの系は人工光合成とは言い難い。なぜなら、太陽電池は化学エネルギーではなく電気エネルギーへの変換系である。また、光触媒は「半導体内部の電荷の偏りを利用して電荷分離状態を形成させている系」であり、自然界の光合成のように「分子を配列することで方向性を持った電子移動を行い、長寿命の電荷分離状態を形成させている系」ではない。

本論文では『植物の光合成における、方向性を持った光誘起電子移動による膜を隔てた電荷分離状態の形成を模倣し、光エネルギーを用いて電荷分離状態を形成することで化学エネルギーを生み出す系』を光合成の人工的模倣系、すなわち人工光合成と定義する。

本節では、このような人工光合成の定義に基づいて、光合成を人工的に模倣した系に関する研究の歴史について述べる。

1-2-1 反応場を活用した電荷分離状態の形成

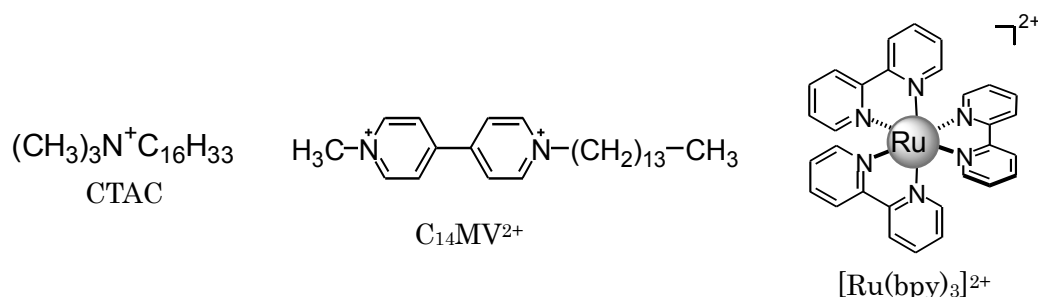
電子供与体と電子受容体を共存させていずれかを光励起すると、電子供与体から電子受容体へ電子が移動し(光誘起電子移動)、電荷分離状態が生成する。光エネルギーによって生成した電荷分離状態は、酸化された電子供与体と還元された電子受容体の間で逆電子移動が起こって直ちに失活してしまうため、何らかの手段を用いて逆電子移動を抑制する必要がある。



植物の光合成では光合成膜によって電子供与体と電子受容体が隔てられているため、逆電子移動は起こらない。光合成の人工的模倣系では、ミセルやベシクルという分子集合体を反応場として活用することで、電荷分離状態を安定化させる試みが行われてきた。

ミセルを反応場とする電荷分離状態の形成

ミセルとは、両親媒性物質が粒状に会合した構造体であり、水相とミセル内部の疎水場の 2 相が同時に存在する系を作ることができる。1980 年、Grätzel らは、セチルアンモニウムクロリド(CTAC)とビオロゲン $C_{14}MV^{2+}$ によるミセルを反応場とし、水相中のトリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)錯体 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ に光照射することにより、 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ からミセル中の $C_{14}MV^{2+}$ への電荷移動が起こり、 $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ と $C_{14}MV^{\cdot+}$ の形で長寿命の電荷分離状態が形成されることを報告した⁷。



この系における逆電子移動の速度は、CTAC 不在下と比較して 200 分の 1 程度に抑えられている。これは、電荷移動で生成した $C_{14}MV^{\cdot+}$ がミセル内に取り込まれ、水中の $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ と距離が隔てられるためである。しかし、この系は、逆電子移動による失

活を完全に防いでいるわけではなく、ミセル内に取り込める分子の量もそれほど多くは無いという問題点があった。そのため、より高次の集合体であるベシクルが反応場として活用されるようになった。

ベシクルを反応場とする電荷分離状態の形成

ベシクルとは球状の脂質二分子膜であり、ミセルと違い内水相が存在するのが特徴である。植物の光合成における光合成膜と同様に、ベシクルの疎水場によって逆電子移動を抑制することが可能であるため、ベシクルを反応場とする人工光合成は 1970 年代後半から盛んに研究されている。内水相に電子供与体、外水相に電子受容体を配置し、ベシクル疎水場に増感剤を取り込ませて光照射すると、内水相から外水相へ方向性を持った電子移動反応が起こり、膜を隔てた電荷分離状態が生成する。このような、光によって駆動される方向性を持った電子移動による電荷分離状態の形成を、本論文では「光誘起電子輸送」と定義する。

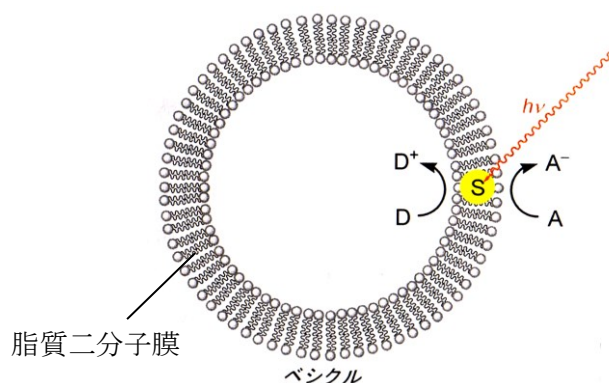
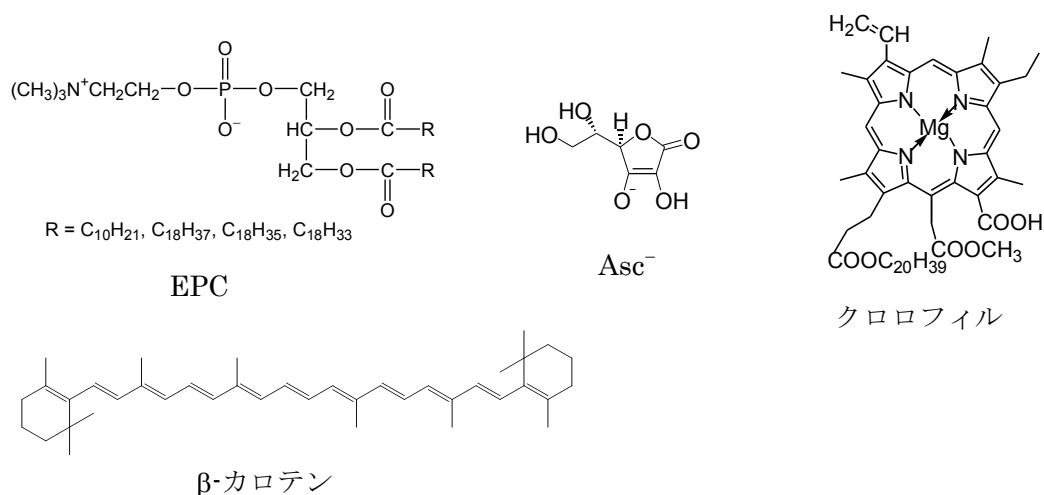


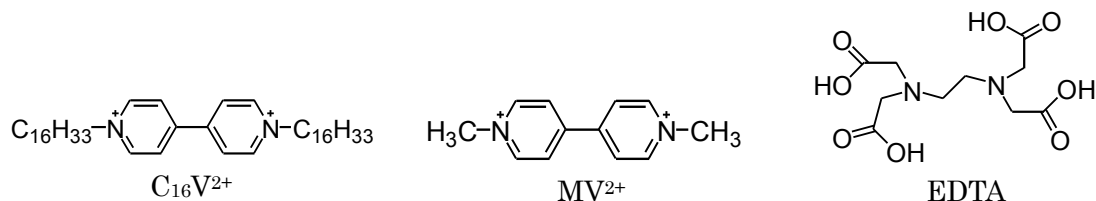
Figure 1-7 ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送の模式図 : A は電子受容体、D は電子供与体、S は増感剤を表す

このような光誘起電子輸送系として、1979 年に Mangel らが、卵黄ホスファチジルコリン(EPC)が形成するベシクルを反応場とし、増感剤にクロロフィル、電子伝達体に β -カロテンを取り込ませ光照射することで、電子供与体である内水相のアスコルビン酸イオン(Asc⁻)から、電子受容体である外水相の Fe³⁺への電子移動が量子収率 0.075 で起こることを報告した⁸。この系で用いられている電子供与体の Asc⁻は生体内でも用いられている還元剤であり、可逆な酸化還元反応をする。しかし、この系の電子移動反応に

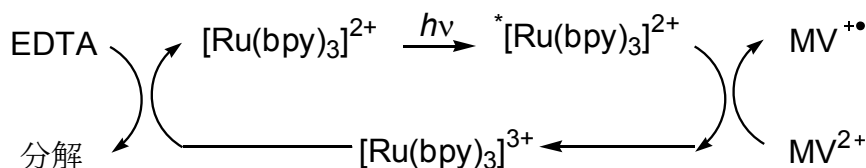


における自由エネルギー変化は負になっており、1-1-1 で述べた光合成の本質のうち「(1) 酸化還元反応に伴う自由エネルギー変化 ΔG が正である」を満たしていない。

また、1978 年に Calvin らが報告した系では、増感剤に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の誘導体、電子伝達体として $\text{C}_{16}\text{V}^{2+}$ をベシクルに取り込ませ、内水相に配置した電子供与体であるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)から、外水相のメチルビオロゲン(MV^{2+})への電子移動を行っている (Scheme 1-1)⁹。なお、この系では電子伝達体を用いているが、後の論文では電子伝達体を用いなくても膜を横断する電子移動が可能であると報告されている¹⁰。

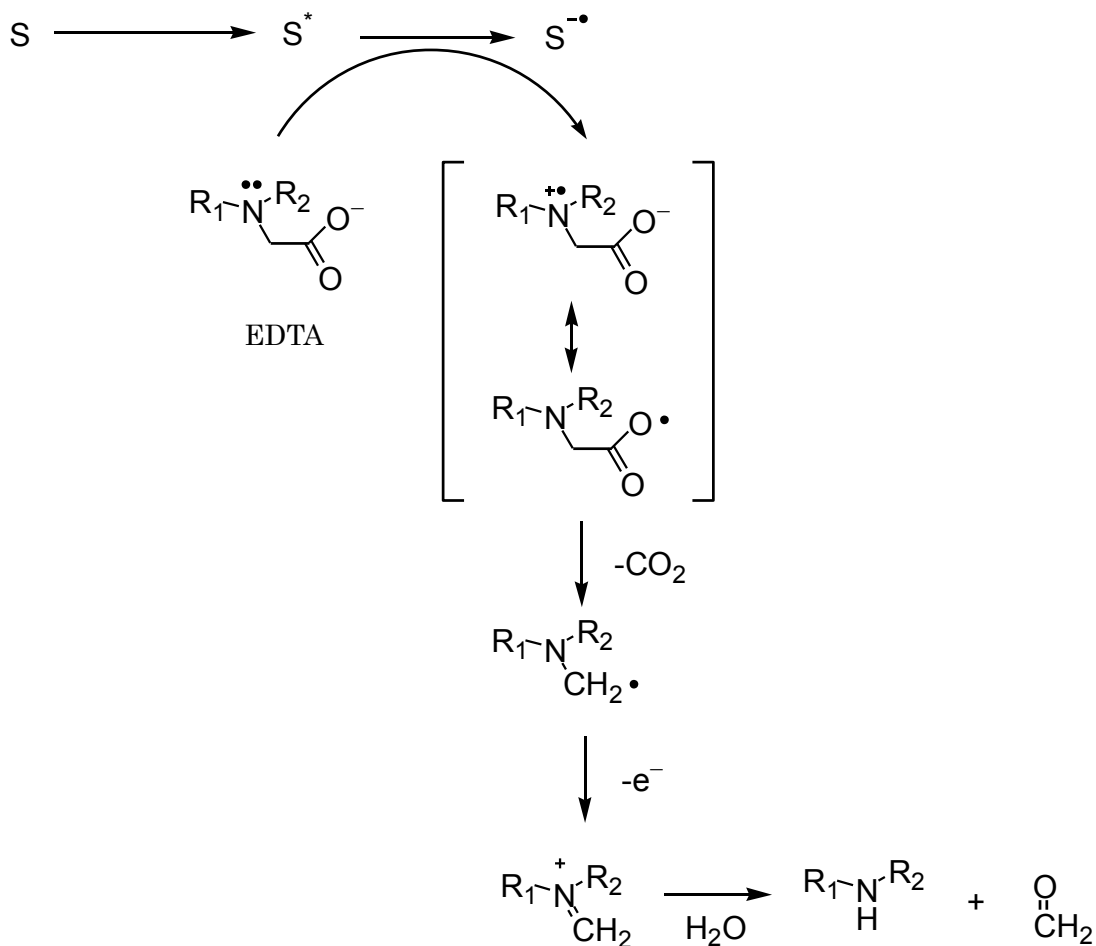


しかし、これらの系では電子供与体 EDTA が電子を供与した後に、不可逆的に分解することによって、逆電子移動が抑制されている。EDTA の一電子酸化体の分解過程を Scheme 1-2 に示した。EDTA のように電子移動後に分解する試薬を、犠牲試薬と呼ぶ。犠牲試薬を用いた場合、その分解過程においてエネルギーが放出されるため、光エネルギーが電荷分離状態が持つエネルギーに変換されたとは言えない。また、犠牲試薬は分解することで逆電子移動が起こらなくなるため、この反応はベシクルを反応場とする必要は無い。実際に、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と EDTA と MV^{2+} を含む溶液中に光照射すると、 $\text{MV}^{\bullet+}$



Scheme 1-1 ルテニウム錯体を増感剤とする電子移動の反応機構

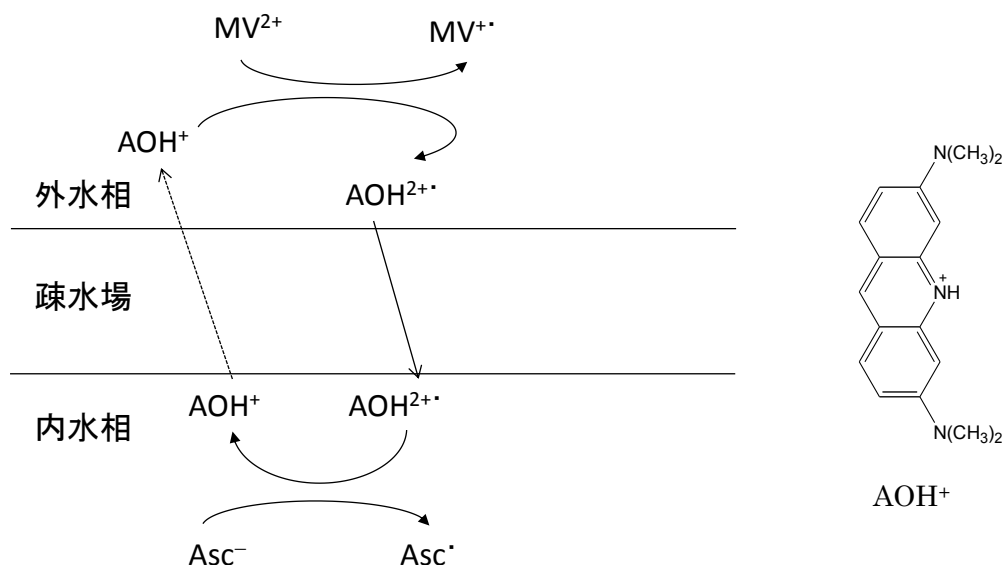
が生成することが報告されている。以上のように、この系は 1-1-1 で述べた光合成の本質のうち「(1) 酸化還元反応に伴う自由エネルギー変化 ΔG が正である」および「(3) 電子受容体と電子供与体が可逆的な酸化還元反応を行う」を満たしていない。



Scheme 1-2 犠牲試薬 EDTA の一電子酸化体の不可逆的分解：S は増感剤を表す

また、Toda らは、Calvin らの系の問題点を解決した系として、水溶性のアクリジンオレンジ(AOH⁺)を増感剤とし、可視光の照射により EPC ベシクルの内水相の Asc⁻から外水相の MV²⁺への光誘起電子輸送を行う系を報告している¹¹。この系において、AOH⁺の大部分は外水相に存在し、一部はベシクル膜に取り込まれている。光によって励起された AOH⁺から MV²⁺への電子移動で AOH²⁺が生じると、AOH²⁺はベシクル膜に溶解込み、内水相へと拡散することで Asc⁻によって還元されて AOH⁺に戻り、外水相へと拡散する。つまり、AOH⁺は増感剤かつ電子伝達体として働いている。この系

は 1-1-1 で述べた光合成の本質の 4 条件をすべて満たしている数少ない系であるが、増感剤が疎水場に存在していない点で、自然界の光合成を忠実に模倣した系とは言えない。



Scheme 1-3 Toda らによる EPC ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系¹¹

当研究室では、反応場にリン脂質であるジパルミトイルホスファチジルコリン (DPPC) のベシクル、電子供与体に Asc^- 、電子受容体に MV^{2+} 、増感剤としてピレン誘導体をベシクル膜に取り込ませた光誘起電子輸送系の構築に成功している (Fig. 1-7)^{12,13}。たとえば、内水相に Asc^- (1.0 M)、疎水場に 1-ピレニルメタノール (32 μM) を取り込ませた DPPC ベシクル水溶液の外水相に MV^{2+} (10 mM) を添加し、366 nm 光を照射すると、初速度 0.178 $\mu M \text{ min}^{-1}$ で $MV^{\bullet+}$ の生成が確認された。この光誘起電子輸送反応について、電子輸送効率に及ぼすピレン置換基の効果や、ベシクルを構成するリン脂質の構造の効果が詳細に検討されている。この系全体の電子移動過程 ($Asc^- + MV^{2+} \rightarrow Asc^{\bullet} + MV^{\bullet+}$) に伴う自由エネルギー変化は $\Delta G = 12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ と正である。しかし、ピレン誘導体の吸収は近紫外領域にあるため、この系は 1-1-1 で述べた光合成の本質の 4 条件のうち「(4) 可視光により反応が進行する」を満たしていない。

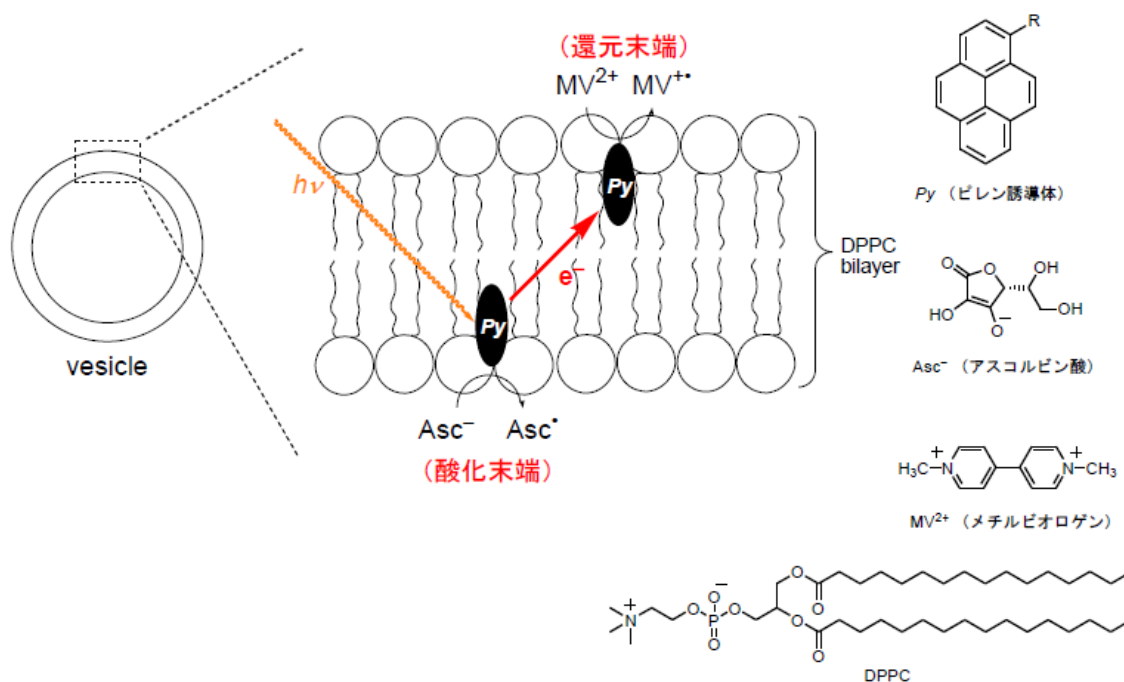


Figure 1-7 ピレン誘導体を増感剤とする光誘起電子輸送反応の模式図^{12,13}

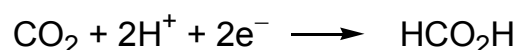
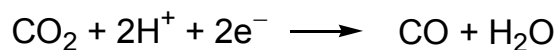
1-2-2 物質変換によるエネルギーの固定

前節で、反応場を利用した長寿命の電荷分離状態の形成方法を述べた。電荷分離状態がもつエネルギーを化学エネルギーとして固定することができれば、さらに自然界の光合成に近い人工模倣系が構築される。そのためには、酸化還元反応による「物質変換」を行うことが必要となる。光エネルギーの化学エネルギーへの変換、すなわち物質変換の利点としては、光エネルギーを電気エネルギーに変換する場合と比較すると、輸送や保存が容易であるという点が挙げられる。

物質変換に用いる物質は、エネルギーを取り出すことのできる物質であれば何でもよいのだが、入手が容易であり、環境負荷が少なく、貯蔵や輸送に向いた物質であることが望ましい。現在、これらの要望を満たす物質として、二酸化炭素や水を原料とする物質変換が盛んに研究されている。本節では、還元末端側の反応として「二酸化炭素の還元」と「水を原料とした水素発生」、酸化末端側の反応として「水を原料とした酸素発生」について、どのような研究が行われているかについて述べる。その後、「ベシクルを反応場とする物質変換系」について説明する。

二酸化炭素の還元

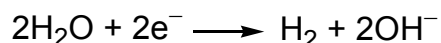
緑色植物の光合成では、1-1-2 で示したとおり、二酸化炭素はカルビン回路を経由してグルコースに還元される。しかし、物質変換により光エネルギーを固定する目的であれば、グルコースにこだわる必要はない。反応の容易さから、二酸化炭素を 2 電子還元することによる一酸化炭素やギ酸への変換系が数多く報告されている。



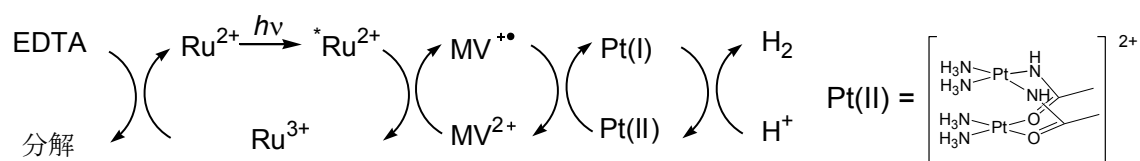
一例としては、1982 年に Lehn と Ziessel が増感剤に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、触媒に CoCl_2 を、電子供与体に犠牲試薬であるトリエタノールアミン (TEOA) などを用いることで二酸化炭素の一酸化炭素への還元と水の水素への還元を同時に行った¹⁴。その後、1990 年に Tanaka らが報告した系では、増感剤に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、触媒に $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ 、電子供与体に犠牲試薬の TEOA あるいは 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH) を用いることで、選択的に二酸化炭素の還元を行い一酸化炭素とギ酸を生成させている¹⁵。

水を原料とした水素発生

水を 2 電子還元することで、水素が発生する。



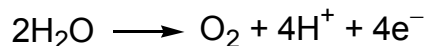
水素発生の触媒としては、前述の通り二酸化炭素の還元にも用いられる Ru 錯体¹⁴の他に、白金錯体¹⁶や Co 錯体¹⁷が用いられている。一例として、1988 年に Sakai らが報告した系では、増感剤に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、触媒に白金(II)二核錯体、電子伝達体として MV^{2+} 、電子供与体に犠牲試薬である EDTA を用いることで、可視光照射によって水を分解して水素を発生させている¹⁶。しかし、犠牲試薬を用いているため、この系は全体としてエネルギー蓄積型の反応にはなっていないことに注意する必要がある。



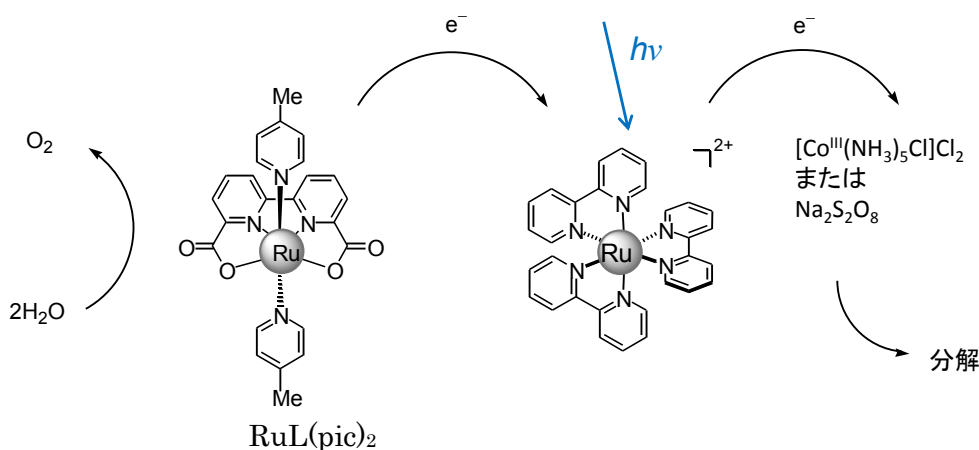
Scheme 1-4 白金(II)二核錯体 Pt(II)を触媒とする水素発生反応($\text{Ru}^{2+} = [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$)

水を原料とした酸素発生

水から酸素を発生させるためには、水を 4 電子酸化する必要がある。



1-1-2 で述べたように、緑色植物の光合成では Mn 複合体を含む酵素を触媒として酸素発生させている。人工的な酸素発生の触媒として、緑色植物の Mn 複合体を模した Mn_4O_4 を含む多核錯体¹⁸、 RuO_2 や IrO_2 の微粒子などが用いられているが、近年は Ru 錯体がよく報告されている。一例として、Sun らが報告した系は、増感剤に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、触媒に $\text{RuL}(\text{pic})_2$ ($\text{LH}_2 = 2,2'$ -ビピリジン-6,6'-ジカルボン酸, $\text{pic} = 4$ -ピコリン)、電子受容体として犠牲試薬である $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ または $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いることで、可視光照射により水から酸素を発生させている (Scheme 1-5)¹⁹。この系では、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の酸化で生成する $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ が酸素発生に不可欠であるため、犠牲試薬を用いることにより $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ への逆電子移動を防いでいる。



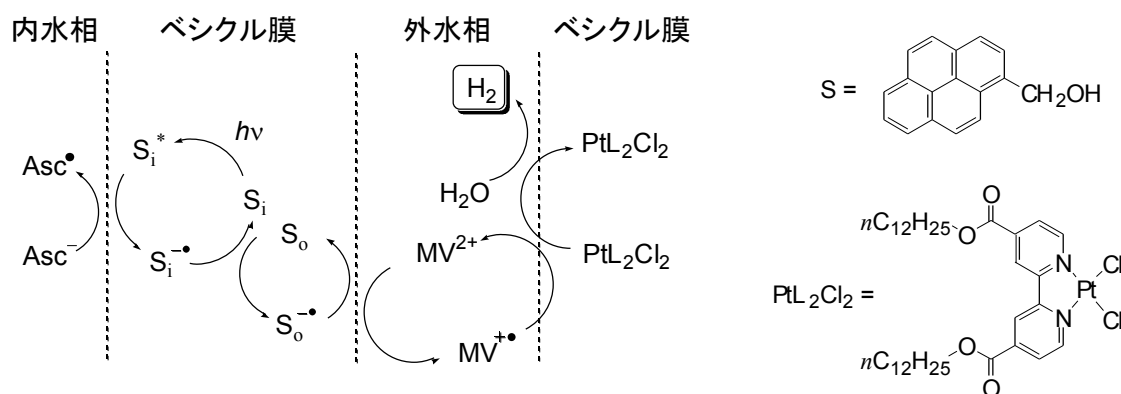
Scheme 1-5 $\text{RuL}(\text{pic})_2$ を触媒とする酸素発生系¹⁹

ベシクルを反応場とする物質変換系

これまで、ベシクルを反応場とする光による電荷分離状態の形成と、物質変換によるエネルギーの固定を見てきた。この 2 つを組み合わせることで、有用な光エネルギー変換系を構築することができるものと考えられる。

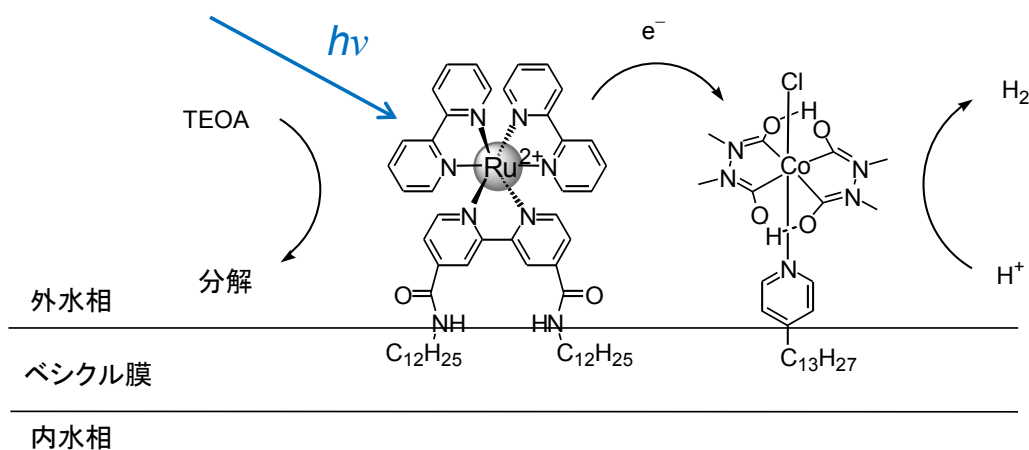
前節で述べた、当研究室で構築したベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系は、反応によりアスコルビン酸イオンの酸化体と $\text{MV}^{+\cdot}$ が生じる。 $\text{MV}^{+\cdot}$ は、白金を触媒とした「水を原料とする水素発生系」において電子伝達体として用いられている。そこで、ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系のベシクルに、配位子に長鎖アルキル基を持つ白金錯体

を同時に取り込ませた系が検討された。この系に、紫外光を照射することによって、水を原料とした水素発生が起こることが確認されている (Scheme 1-6)²⁰。



Scheme 1-6 光誘起電子輸送系と水素発生系の接続²⁰

近年になって、当研究室以外からも、光による物質変換の反応場としてベシクルを利用した研究が報告されるようになった。例えば、2014年に König らはベシクルを反応場とする水を原料とする光水素発生系を報告している。この系は、増感剤の $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 誘導体と触媒の Co 錯体を長鎖アルキル基の導入によりベシクル膜に取り込ませ、電子供与体として犠牲試薬の TEOA を用いることで、水中での光水素発生を行った (Scheme 1-7)²¹。この系は、電子伝達体を用いずに水中で水素発生を行っている点で有用であるが、ベシクル膜の外水相側でのみ反応が進行しているため、ベシクルの構造を有効活用している系とはいえない。



Scheme 1-7 ベシクルを反応場とする光水素発生系²¹

1-3 本研究の目的と本論文の構成

本研究は、自然界で起こっている光合成を模倣したベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系の構築を目的とするものである。1-2 節では様々な光合成の人工的な模倣系について見てきたが、可視光領域の光を利用して物質変換を行う系の多くは犠牲試薬を用いており、エネルギー蓄積型の系の報告例がほとんど無い。それに対し、当研究室で構築されている系は、可視光の利用ができないという問題点はあるものの、光合成の本質のうち他の 3 つを満たしている系である。よって、可視光を吸収する増感剤を用いることができれば、光合成の人工的な模倣系としてより自然界の光合成に近い系となる。可視光領域に吸収を持つ増感剤としては、これまで見てきたようにルテニウム錯体が様々な系で用いられているが、他の金属錯体を用いた報告例は少ない。そこで、筆者は、ルテニウム錯体に近い三重項励起状態のエネルギーを持つ他の金属錯体を増感剤として用いることを検討した。その結果、発光材料として広く用いられており、近年では増感剤として利用した報告例もあるイリジウム錯体が適切であると考えた。イリジウム錯体についての詳細は第 2 章で述べる。

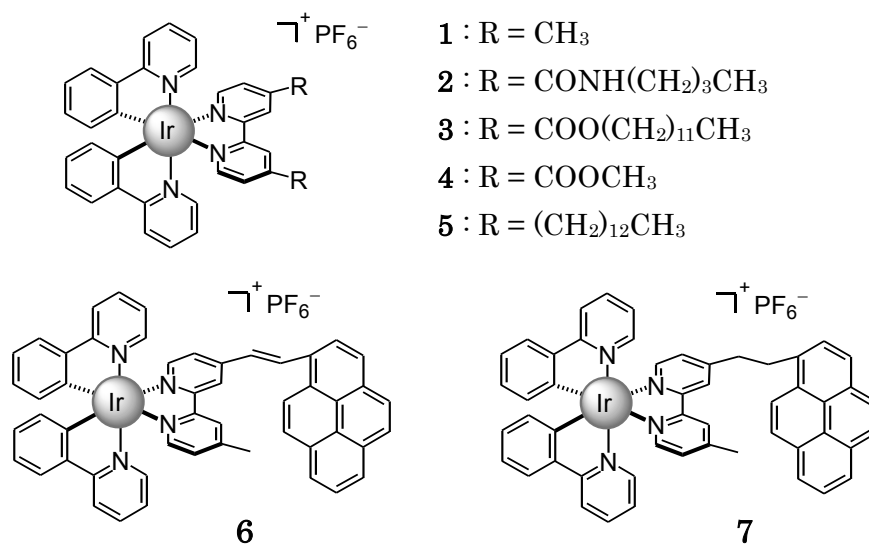
本論文の研究は、「イリジウム錯体を増感剤とするベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築」と題し、1-1-1 で述べた光合成の本質と考えられる 4 つの条件を全て満たす系の構築を目的としたものである。その研究成果を、以下の二章にわたって述べる。

第 2 章では、当研究室で構築されたピレン誘導体を増感剤とする系において、ピレン誘導体の代わりに、イリジウム錯体を増感剤として用いることが可能かどうかを検討した。具体的には、補助配位子の置換基が異なるイリジウム錯体 **1~5** を設計・合成し、光誘起電子移動に対する増感性能を均一溶液系、およびベシクルを反応場として検討した。さらに、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系において電子伝達体の添加効果を調べた。

第 3 章では、既存のイリジウム錯体よりも良好な増感剤となることを期待して、新規化合物であるピレン連結イリジウム錯体を合成し、その電子移動反応に対する増感性能を評価した。ピレン連結イリジウム錯体として、ピレン部位を二重結合で連結させた **6**、単結合で連結させた **7** を設計・合成し、連結部位による光物性や増感特性の違いを検討した。イリジウム錯体 **7** を用いることによって、可逆的な酸化還元過程を行う電子供与体を用いたベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築に成功した。この系は、1-1 節

で述べた光合成の本質と考えられる 4 つの条件をすべて満たす系である。加えて、この系における反応機構の推定も行った。

第 4 章では以上の結果を総括し、ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系におけるイリジウム錯体の増感剤としての有用性を評価し、今後の展望を述べる。



参考文献

- 1) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Pariz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs., *Nature*, **1995**, *374*, 517.
- 2) 村田滋『光化学 基礎と応用』, 東京化学同人, **2013**.
- 3) Y. Umena, K. Kawakami, J. -R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **2011**, *473*, 55.
- 4) 日本光合成研究会『光合成事典』, 学会出版センター, **2003**.
- 5) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, *238*, 37.
- 6) K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5858.
- 7) P. A. Brugger, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2461.
- 8) M. Mangel, *Biochem. Biophys. Acta*, **1979**, *430*, 459.
- 9) M. Calvin, *Energ. Res.*, **1979**, *3*, 73.
- 10) W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1979**, *76*, 3590.
- 11) A. Nakamura, R. Nishimura, K. Yoneyama, T. Umeda, F. Toda, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1988**, 1208.
- 12) T. Mizushima, A. Yoshida, A. Harada, T. Minatani, S. Murata, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 4336.
- 13) K. Watanabe, K. Moriya, T. Kouyama, A. Onoda, T. Minatani, S. Takizawa, S. Murata, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2011**, *221*, 113.
- 14) J. M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1982**, *79*, 701.
- 15) H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 905.
- 16) K. Sakai, K. Matsumoto, *J. Coord. Chem.*, **1988**, *18*, 169.
- 17) P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4952.
- 18) R. Brimblecombe, A. Koo, G. C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 2892.
- 19) L. Duan, Y. Xu, P. Zhang, M. Wang, L. Sun, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 209.
- 20) K. Watanabe, S. Takizawa, S. Murata, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 345.
- 21) S. Troppmann, B. König, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 14570.

第2章 イリジウム錯体と電子伝達体を用いた光誘起電子輸送系

金属錯体は可視光領域に吸収を持つものが多く、また酸化還元状態が比較的安定であり、長波長光を用いる光誘起電子移動反応の増感剤として有望である。しかし、第1章で紹介したとおり、ルテニウム以外の金属錯体を増感剤とする報告は少ない。そこで、新たにイリジウム錯体を、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の増感剤として導入することができるかどうかを検討した。本章では、イリジウム錯体と電子伝達体を用いて、ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築を行った結果について述べる。

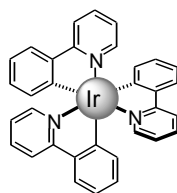
2-1 序

2-1-1 イリジウム錯体の性質

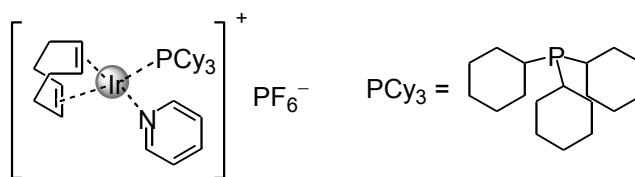
コバルト族元素の一つであるイリジウム **Ir** は非常に安定な元素であり、その錯体はりん光材料や触媒として用いられている。それらの用途について簡単に説明する。

fac-**Ir(ppy)₃** (**ppy** = 2-フェニルピリジン) を有機 EL 素子のりん光材料として用いた系が 1999 年に報告された¹。それまでに用いられていた発光材料はおもに励起一重項状態から発光する蛍光性化合物であり、EL の外部量子収率は 5 %未満であった。これに対して、*fac*-**Ir(ppy)₃** は励起三重項状態から発光するりん光材料であるため、外部量子収率 8 %で効率的な発光を示す。

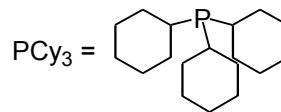
さらに 1979 年、Crabtree はイリジウム錯体がオレフィンの水素化の触媒として働くことを報告した²。報告者の名前がついたクラブトリ触媒は、反応性の低い 4 置換オレフィンを還元できる有用な触媒として知られている。



fac-**Ir(ppy)₃**



クラブトリ触媒



また、近年 Bernhard らは、カチオン性イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ ($\text{ppy} = 2,2'$ -ビピリジン) が光水素発生の増感剤として機能することを報告した(Fig. 2-1)³。すなわち、電子供与体として犠牲試薬であるトリエタノールアミン(TEOA)を添加したアセトニトリル/水(4:1)混合溶液中で、水素発生触媒となる白金コロイドの存在下、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ に光照射すると、水を原料とした水素の発生が確認された。当研究室においても、2010 年頃よりカチオン性イリジウム錯体を増感剤とする光反応の研究に着手し、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ 等のイリジウム錯体が一重項酸素発生の良好な増感剤となること⁴、およびクマリン色素を主配位子とするカチオン性イリジウム錯体が可視光領域に強い吸収を持ち、これも光水素発生の増感剤として機能することを報告している⁵。

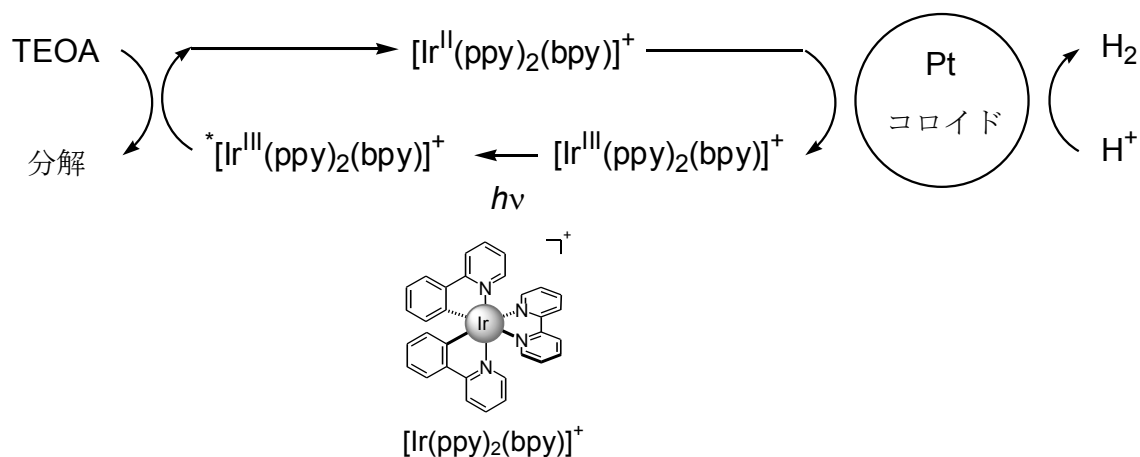


Figure 2-1 イリジウム錯体を増感剤とする水素発生³

イリジウム錯体は、これまで当研究室で光誘起電子輸送反応の増感剤として用いられてきたピレン誘導体比べて可視光領域の吸光度が大きい。Fig. 2-2 に、イリジウム錯体 *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の吸収スペクトルを、ピレン誘導体のうちでも比較的長波長領域に吸収をもつ 1-アセチルピレンの吸収スペクトルとともに示した。また、イリジウム錯体では、主配位子と補助配位子を変更することで光化学的挙動が制御できるため、さらに長波長光を吸収させることも可能である。

増感剤として良く用いられているルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の吸収スペクトルを、併せて Fig. 2-2 に示した。吸収極大 455 nm を持つ吸収は、一重項基底状態から一重項電荷移動励起状態への $d\text{-}\pi^*$ 遷移に由来する。また、酸化還元電位は、酸化側が $E^0(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) = 1.29 \text{ V}$ 、還元側が $E^0(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}) = -1.35 \text{ V}$ である(参照電極: SCE)⁶。また、塩化メチレン中での $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の励起状態の寿命は $0.68 \mu\text{s}$ であり、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の脱気した塩化メチレン溶液のりん光量子収率は 0.100 と報告されている⁷。

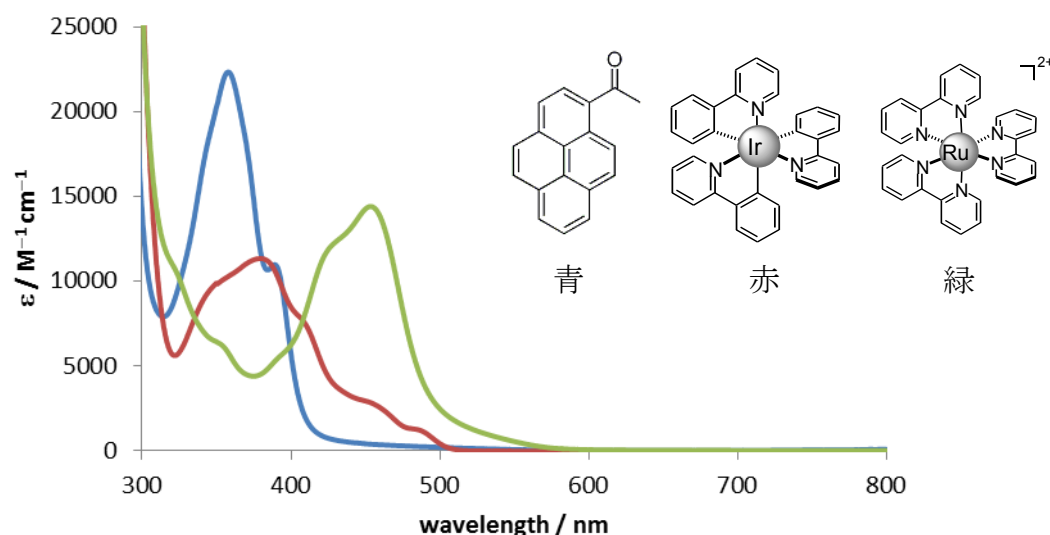


Figure 2-2 吸収スペクトル(溶媒：クロロホルム)の比較：1-アセチルピレン(青)、イリジウム錯体 *fac*-Ir(ppy)₃(赤)、ルテニウム錯体 Ru(bpy)₃Cl₂ (緑)

これと比較して、イリジウム錯体 *fac*-Ir(ppy)₃ では、長波長光に対する吸光係数は [Ru(bpy)₃]Cl₂ ほど大きくないものの、励起状態の寿命は 1.9 μs、りん光量子収率は 0.97 と、励起状態がより長い寿命を持ち、その生成量子収率も高い^{8,9}。これは、イリジウム錯体の励起状態が他の分子と相互作用しやすいことを意味しており、イリジウム錯体を増感剤として用いることができれば、ルテニウム錯体よりも高効率な反応系を構築できる可能性を示唆している。また、カチオン性イリジウム錯体の酸化還元電位は、酸化側が $E^0(\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{III}}) = 1.21 \text{ V}$ 、還元側が $E^0(\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{II}}) = -1.51 \text{ V}$ (参照電極：SCE) と報告されており¹⁰、[Ru(bpy)₃]²⁺ と同様に、電子移動反応の増感剤として働くことが期待される。これらの点から、イリジウム錯体は、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の増感剤として有望である。

2-1-2 イリジウム錯体と電子伝達体の分子設計

イリジウム錯体の分子設計

第1章で述べたように、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の増感剤として、当研究室ではこれまでピレン誘導体を用いてきた。すなわち、内水相に Asc⁻、外水相に MV²⁺を配置し、光照射を行うことでベシクル膜横断型の電子輸送によって MV²⁺の還元反応を行ってきた。ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応では、増感剤がベシクル界面近くに位置することで、内水相や外水相の分子との電子移動効率が向上する

と考えられる。実際に、親水基を導入したピレン誘導体を増感剤として用いると $MV^{+\cdot}$ 生成速度が大きくなり、また、親水基であるカルボキシ基とピレン環をメチレン鎖で結合した増感剤では、メチレン鎖の鎖長が短いほど $MV^{+\cdot}$ 生成速度が大きいという実験結果が得られている (Table 2-1)¹¹。

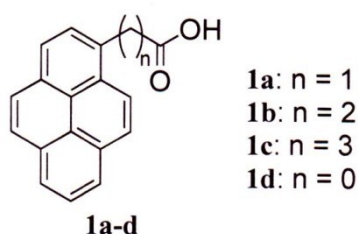


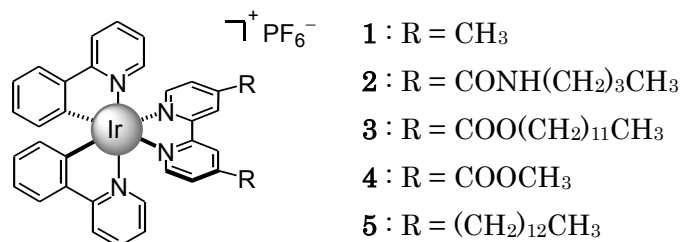
Table 2-1 ω-ピレニルアルカンカルボン酸を増感剤とした光誘起電子輸送反応

増感剤	n	$C_s / \mu\text{M}$	$v_i / \mu\text{M min}^{-1}$	$C_{\text{max}} / \mu\text{M}$
1a	1	5.4	1.80	17.4
1b	2	5.7	0.91	10.9
1c	3	30	0.25	3.0

C_s : ベシクルへの増感剤取り込み濃度, v_i : $MV^{+\cdot}$ 生成初速度, C_{max} : $MV^{+\cdot}$ 最大生成濃度

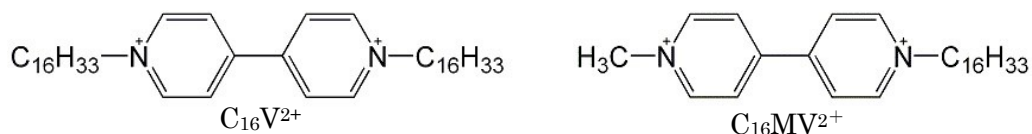
ただし、カルボキシ基とピレンを直接結合させた 1-ピレンカルボン酸(**1d**)は、ベシクル疎水場に取り込ませることができず、反応が進まなかった¹²。従って、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の増感剤には、親水性と、ベシクルに取り込ませるための適度な疎水性が必要であることがわかる。以上のことから、本章で検討する増感剤には、親水性の高いカチオン性イリジウム錯体を基本骨格に用い、その疎水性を高めるために補助配位子に種々の置換基を導入することにした。また、イリジウム錯体は、中性錯体よりカチオン性錯体の方が光安定性に優れることが知られている⁴。よって、長鎖アルキル基を導入したカチオン性イリジウム錯体は、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の効率的な増感剤になることが期待できる。

以上のような分子設計に基づき、本章ではイリジウム錯体 **1~5** を合成した。**1~5** は 2 個の 2-フェニルピリジン(ppy)を主配位子とし、4,4'位に様々な置換基を持つ 2,2'-ビピリジン補助配位子とするカチオン性イリジウム錯体である。置換基の異なる補助配位子を持つ錯体を合成した目的は 2 つある。1 つ目はエステル結合やアミド結合を導入することで、錯体の光化学的性質が変化するかを確認することである。2 つ目は、置換基のアルキル鎖長を変更した **1** と **5**、**3** と **4** を比較し、ベシクルへの取り込み率が変化するかを確認することである。



電子伝達体の分子設計

1-2-1 節で紹介した Calvin らによるルテニウム錯体を増感剤に用いたベシクルを反応場とする電子輸送系においては、電子伝達体としてベシクル膜内に 0.20 mM の 1,1'-ジヘキサデシル-4,4'-ビピリジン($\text{C}_{16}\text{V}^{2+}$)が用いられている。



また、当研究室では以前、ピレン誘導体を増感剤とする電子輸送反応の効率を増大させる研究の一環として、 $\text{C}_{16}\text{MV}^{2+}$ を膜内に導入した系が検討された¹³。内水相側の電子供与体にアスコルビン酸ナトリウム(AscNa)、外水相の電子受容体に MV^{2+} 、ベシクル膜内の増感剤に 1-ピレニルメタノール(PyCH_2OH)を用いた系の疎水場に $\text{C}_{16}\text{MV}^{2+}$ を加えたところ、期待に反して電子輸送反応は全く起こらなかった。この原因としては、膜内部や内水相側での逆電子移動が、外水相の MV^{2+} への電子移動よりも優先的に進行したためと考えられる(Fig. 2-3)。しかし、犠牲試薬を用いた系や、ピレン誘導体以外の増感剤を用いた系での電子輸送については電子伝達体の有効性は検討されていない。

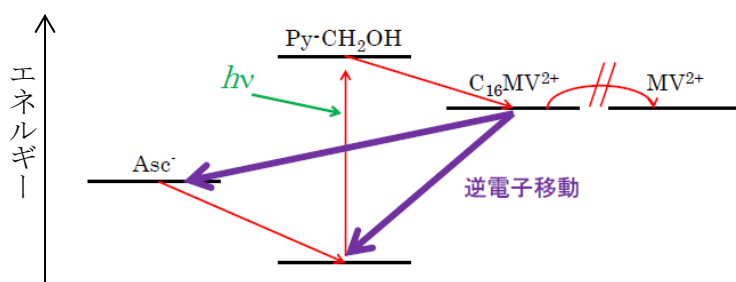


Figure 2-3 ベシクル溶液中、ピレン誘導体を増感剤とする内水相の Asc^- から外水相の MV^{2+} への電子輸送を阻害する逆電子移動過程を示したエネルギー図

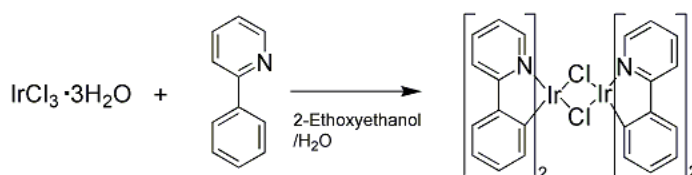
イリジウム錯体を用いたベシクルを反応場とする電子輸送系の研究を進めるうちに、内水相の電子供与体から外水相の電子受容体への光誘起電子輸送を進行させるためには、ベシクル膜内に電子伝達体が必要であるということが分かった(詳細は 2・2・4 で述べる)。そこで電子伝達体の構造に対する電子輸送効率の違いを調べるにあたり、 $C_{16}V^{2+}$ と $C_{16}MV^{2+}$ を合成し、これらが電子伝達体として働くかどうかを検討した。

2-2 結果と考察

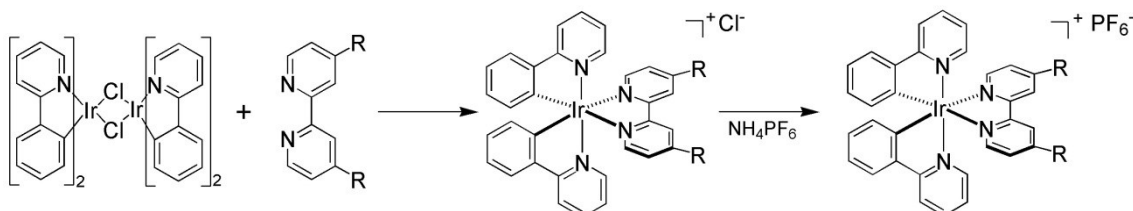
2-2-1 イリジウム錯体と電子伝達体の合成

イリジウム錯体の合成

イリジウム錯体 **1~5** の合成は以下のように行った。まず Scheme 2-1 に従って主配位子の ppy を 2 つ配位させた塩素架橋イリジウムダイマー $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ を合成し^{14,15}、次に各種の補助配位子を反応させることにより、相当するイリジウム錯体塩酸塩を得た。その後、対となるイオンを塩化物イオンからヘキサフルオロリン酸イオンに変更し、イリジウム錯体の疎水性を高めた (Scheme. 2-2)。それぞれの補助配位子の合成法については後述する。特記しない限り、 ^1H NMR 測定の結果から、生成物が目的化合物であると判断した。新規化合物であるイリジウム錯体 **3~5** の ^1H NMR とピークの帰属を Supporting Information Fig. S1~S3 に示した。



Scheme 2-1 塩素架橋イリジウムダイマー $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ の合成



1 : $\text{R} = \text{CH}_3$, **2** : $\text{R} = \text{CONHC}_4\text{H}_9$, **3** : $\text{R} = \text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$,

4 : $\text{R} = \text{COOCH}_3$, **5** : $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$

Scheme 2-2 イリジウム錯体 **1~5** の合成

・塩素架橋イリジウムダイマー ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$)^{14,15} 塩化イリジウム(III)三水和物を原料として、2.5 当量の 2-フェニルピリジン を 2-エトキシエタノールと水を溶媒として反応させることにより黄色粉末として得た。収率は 77.8%であった。得られたカチオン性イリジウム錯体では、Ir-炭素結合が形成されている。この生成過程は、まず 2-フェニ

ルピリジンの窒素原子がイリジウムに配位し、次いで、2-フェニルピリジンの炭素が脱プロトン化されると同時にイリジウムとの σ 結合が形成されるものと説明されている。

・ イリジウム錯体 1 ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dmbpy}]\text{PF}_6$)¹⁶ $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ を原料として、2 当量の 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル(dmbpy)をエチレングリコールを溶媒として反応させた。生成した塩化物を含む溶液をヘキサフルオロリン酸アンモニウムと反応させることで、目的物を黄色結晶として得た。収率は 33.9%であった。

・ イリジウム錯体 2 ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}(\text{CONHC}_4\text{H}_9)_2]\text{PF}_6$) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ を原料として、2 当量の 4,4'-ビス(ブチルアミノカルボニル)-2,2'-ビピリジル($\text{bpy}(\text{CONHC}_4\text{H}_9)_2$)をエチレングリコールを溶媒として反応させた。**1** と同様に対イオンを PF_6^- とすることにより目的物を赤色固体として得た。分離したエーテル層が赤色沈殿を含む薄橙色液体だったので、これらもヘキサフルオロリン酸アンモニウムと反応させることで、目的物を橙色固体として得た。合わせて収率は 17.7%であった。

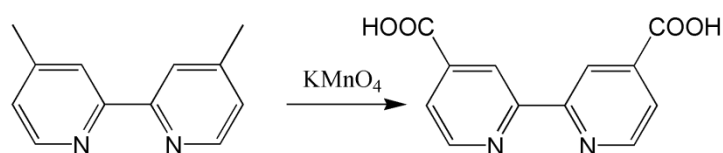
・ イリジウム錯体 3 ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}(\text{COOC}_{12}\text{H}_{25})_2]\text{PF}_6$) イリジウム錯体 **1**、**2** と同様にエチレングリコールを溶媒とする反応を試みたが、高温で還流すると補助配位子のエステル結合が開裂してしまうらしく、うまく合成できなかったので、溶媒を変更して合成した。すなわち、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ を原料として、2 当量の 4,4'-ビス(ドデシルオキシカルボニル)-2,2'-ビピリジル($\text{bpy}(\text{COOC}_{12}\text{H}_{25})_2$)を塩化メチレン・メタノール(2:1)混合溶媒で反応させた後、ヘキサフルオロリン酸アンモニウムと反応させることで、目的化合物を橙色固体として得ることができた。収率は 80.7%であった。

・ イリジウム錯体 4 ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}(\text{COOCH}_3)_2]\text{PF}_6$) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ を原料として、2 当量の 4,4'-ビス(メトキシカルボニル)-2,2'-ビピリジル($\text{bpy}(\text{COOCH}_3)_2$)を塩化メチレン・メタノール(2:1)混合溶媒で反応させた後、**3** と同様の操作により目的化合物を橙色固体として得た。収率は 83.7%であった。

・ イリジウム錯体 5 ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2]\text{PF}_6$) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ を原料として、2 当量の 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル($\text{bpy}(\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2$)を塩化メチレン・メタノール(2:1)混合溶媒で反応させた後、**3** と同様の操作により目的化合物を黄色固体として得た。収率は 78.8%であった。

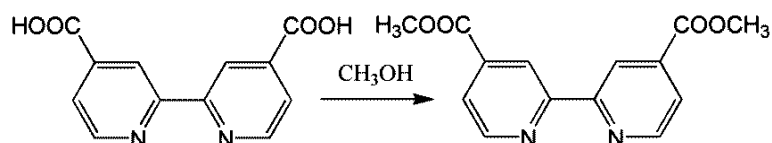
以下、用いた補助配位子、およびその原料の合成について述べる。

・**2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸 ($\text{bpy}(\text{COOH})_2$)**¹⁷ 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジルを原料とし、過剰量の過マンガン酸カリウムで酸化することにより白色固体として得た。収率は 23.7%であった。なお、未反応の原料が白色粉末として酸化マンガンと共に得られるため、ジエチルエーテルで抽出することで原料を回収した。原料の回収は収率計算には考慮していない。



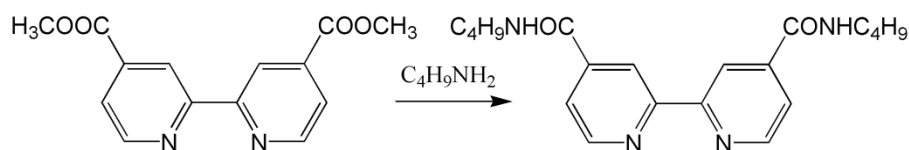
Scheme 2-3 2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸の合成

・**4,4'-ビス(メトキシカルボニル)-2,2'-ビピリジル ($\text{bpy}(\text{COOCH}_3)_2$)**¹⁸ 2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸を原料とし、メタノールと硫酸を加えて反応させ、目的物を白色固体として得た。収率は 31.7%であった。



Scheme 2-4 4,4'-ビス(メトキシカルボニル)-2,2'-ビピリジルの合成

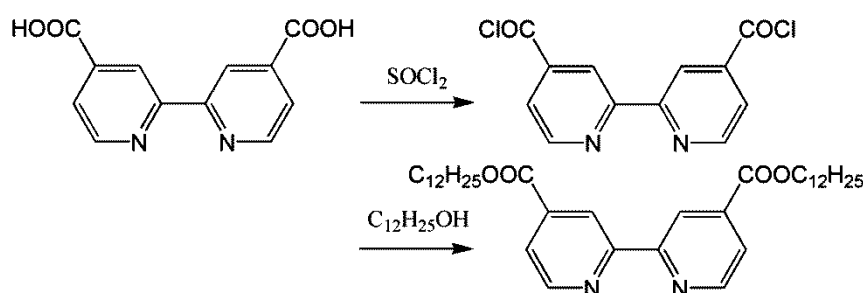
・**4,4'-ビス(ブチルアミノカルボニル)-2,2'-ビピリジル ($\text{bpy}(\text{CONHC}_4\text{H}_9)_2$)**¹⁹ 4,4'-ビス(メトキシカルボニル)-2,2'-ビピリジルを原料とし、過剰量の *n*-ブチルアミンを塩化メチレンを溶媒として反応させ、目的物を白色固体として得た。収率は 15.4%であった。



Scheme 2-5 4,4'-ビス(ブチルアミノカルボニル)-2,2'-ビピリジルの合成

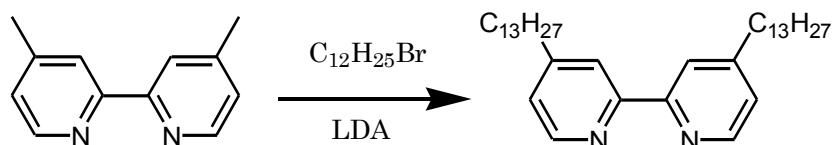
・ 4,4'-ビス(ドデシルオキシカルボニル)-2,2'-ビピリジル (bpy(COOC₁₂H₂₅)₂)²⁰ 2,2'-

ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸を原料とし、塩化チオニルと反応させて酸塩化物 bpy(COCl)₂ を生成させた。原料は塩化チオニルには不溶であるが、反応の進行と共に溶解する。この際、溶け残りが無いように十分な温度で加熱し、また、空気が混入しないように注意する必要がある。過剰の塩化チオニルを完全に留去した後、THF を溶媒とし、0 °C に冷却しつつ過剰量の 1-ドデカノールとトリエチルアミンをゆっくりと加えることで bpy(COCl)₂ と反応させ、粗生成物である薄茶色固体を得た。¹H NMR 測定により、粗生成物は目的物と一置換体 bpy(COOH)(COOC₁₂H₂₅) の混合物であることが判明した。粗生成物のゲル浸透クロマトグラフィーによる分離を試みたが、回収率が極めて低かったため、シリカゲルを担体とするカラムクロマトグラフィーで分離したところ、目的物を薄黄色固体として得ることができた。この方法での収率は 22.6% であった。



Scheme 2-6 4,4'-ビス(ドデシルオキシカルボニル)-2,2'-ビピリジルの合成

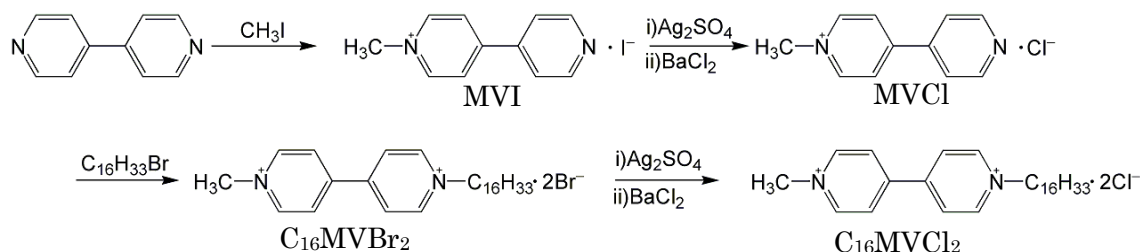
・ 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル(bpy(C₁₃H₂₇)₂)²¹ 0 °C、アルゴン雰囲気下、テトラヒドロフラン(THF)中でジイソプロピルアミンと *n*-ブチルリチウムから LDA を調製し、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジルをゆっくり加えた後、1-ブロモドデカンを反応させた。得られた粗生成物をアルミナを担体とするカラムクロマトグラフィーで分離し、目的物を得た。収率は 22.1% であった。



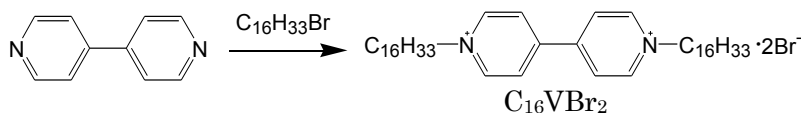
Scheme 2-7 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジルの合成

電子伝達体の合成

Scheme 2-8, 2-9 に従って $C_{16}MVCl_2$ と $C_{16}VBr_2$ を合成した。なお、 $C_{16}VBr_2$ の対イオンを Cl に交換した化合物の合成も試みたが、 $C_{16}VBr_2$ の水への溶解性が低いために合成がうまくいかなかった。特記しない限り、 1H NMR 測定の結果から、生成物が目的化合物であると判断した。



Scheme 2-8 ビオロゲン誘導体 $C_{16}MVCl_2$ の合成



Scheme 2-9 ビオロゲン誘導体 $C_{16}VBr_2$ の合成

・塩化 1-メチル-4-(4-ピリジル)ピリジニウム (MVCI)²² 4,4'-ビピリジルを原料として、およそ 0.8 当量のヨウ化メチルをベンゼンを溶媒として反応させ、ヨウ化物 MVI を橙色固体として得た。二置換体の生成を防ぐため、ヨウ化メチルは当量よりも少なめに加えている。MVI の対イオンを Cl にするため、MVI の水溶液に $70\text{ }^{\circ}C$ で 0.5 当量の硫酸銀水溶液をゆっくり加えて反応させた。生成した AgI を濾過で取り除き、濾液に 0.5 当量の塩化バリウム二水和物を反応させた。生成した $BaSO_4$ を濾過で取り除き、アセトニトリルで洗った洗液から目的物を黄色粉末として得た。収率は 25.1%であった。

・二臭化 1-メチル-1'-ヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム ($C_{16}MVBr_2$)²³ 塩化 1-メチル-4-(4-ピリジル)ピリジニウムを原料とし、過剰量の 1-ブロモヘキサデカンのアセトニトリルを溶媒として反応させることで、黄色固体として得た。反応が長時間かかるため、反応途中で 1-ブロモヘキサデカンを追加した。収率は 23.1%であった。

・二塩化 1-メチル-1'-ヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム ($C_{16}MVCl_2$)²³ 二臭化 1-メチル-1'-ヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウムを原料とし、対イオンを Cl にするため、MVCl の合成と同様の操作を行った。すなわち、水溶液中で 1 当量の硫酸銀、次いで 1 当量の塩化バリウム二水和物とそれぞれ反応させることで、目的物を黄色固体として得た。収率は 44.8%であった。

・二臭化ジヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム ($C_{16}VBr_2$)²⁴ 4,4'-ビピリジルを原料とし、二置換体を生成させるために過剰量の 1-ブロモヘキサデカンのアセトニトリルを溶媒として反応させ、薄黄色固体を得た。¹H NMR 測定の結果から、この固体は目的物と一置換体の混合物であることが判明した。そこで、混合物中の一置換体を反応させるため、再度過剰量の 1-ブロモヘキサデカンに反応させ、目的物を薄黄色固体として得た。収率は 60.4%であった。

2-2-2 イリジウム錯体の光化学的挙動

均一溶液中でのスペクトル測定

合成したイリジウム錯体 **1**~**5** をクロロホルムに溶解させ 10^{-5} M 程度の濃度の溶液を調製し、これを 1 cm×1 cm の石英セルに入れ、UV-vis スペクトルと発光スペクトルを測定した。得られたスペクトルを Fig. 2-4~2-8 に示す。発光スペクトルの励起波長は全て 350 nm である。

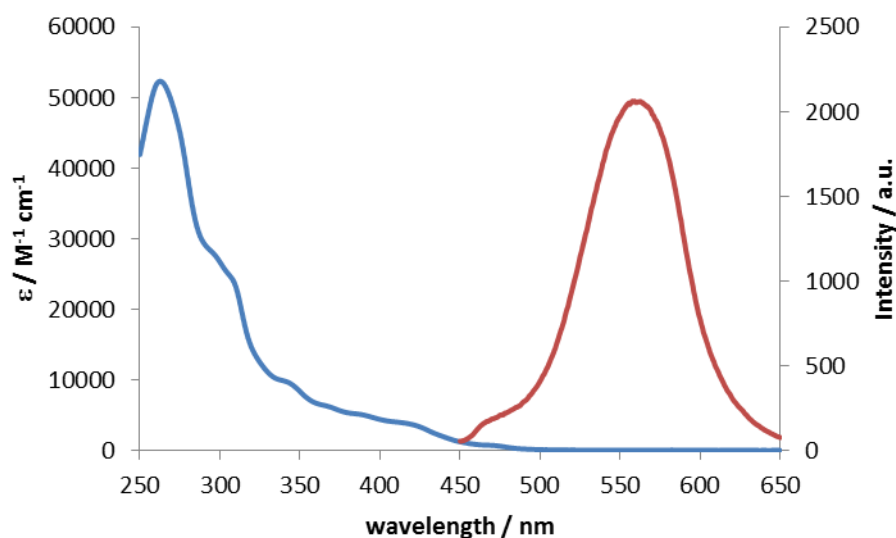


Figure 2-4 イリジウム錯体 **1**(14.3 μM)の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤)

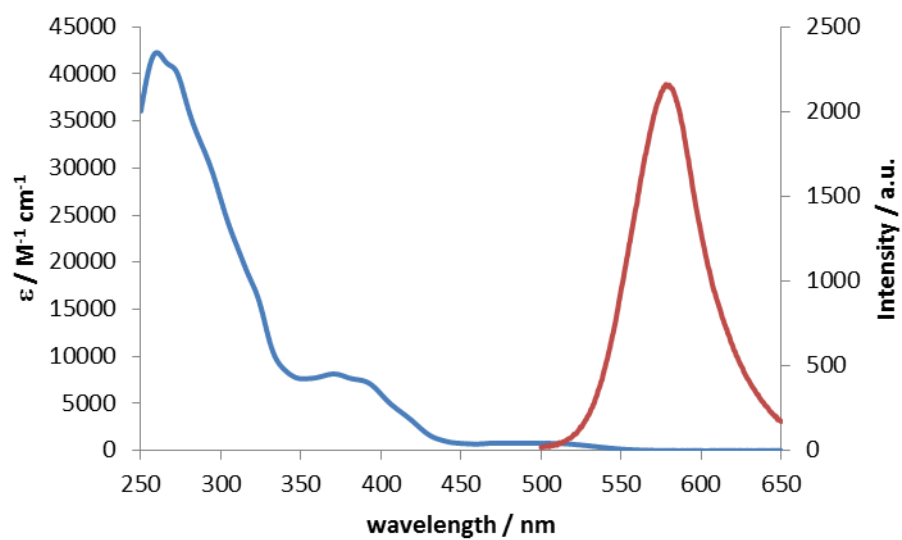


Figure 2-5 イリジウム錯体 **2** (20.0 μM) の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤)

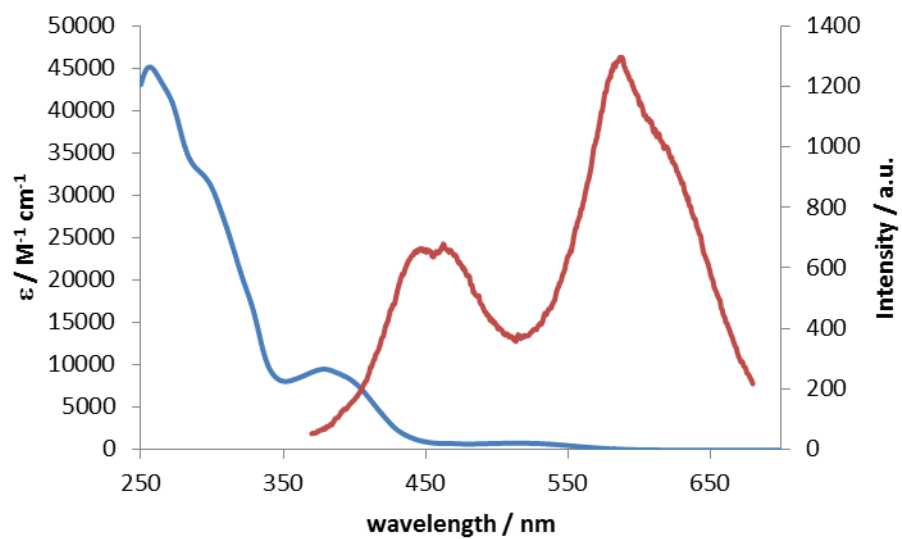


Figure 2-6 イリジウム錯体 **3** (18.8 μM) の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤)

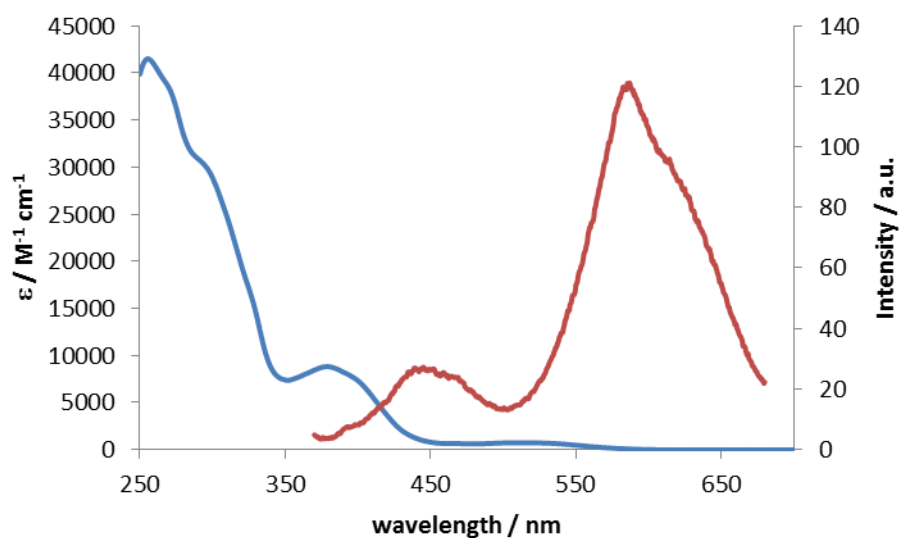


Figure 2-7 イリジウム錯体 **4**(26.0 μM)の UV-vis(青), および **4**(118 μM)の発光スペクトル(赤)

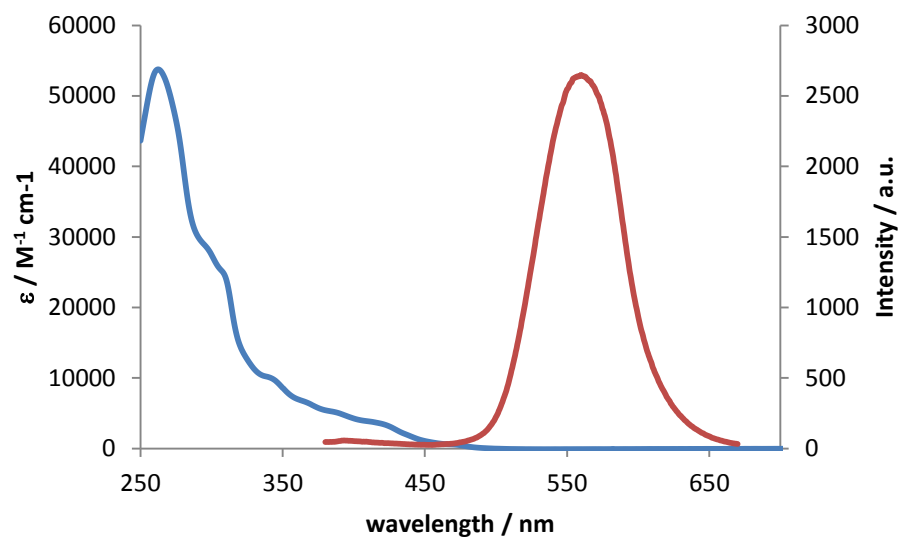


Figure 2-8 イリジウム錯体 **5**(26.0 μM)の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤)

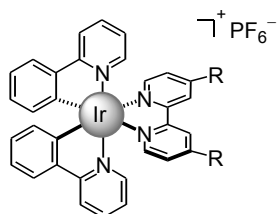
合成したイリジウム錯体は、既に報告されているカチオン性イリジウム錯体と類似の吸収、発光スペクトルを示した^{10,25}。Table 2-2 にイリジウム錯体 **1**~**5** の吸収および発光極大波長を示す。260 nm 付近の吸収ピークは全ての錯体で共通であり、配位子内の π - π^* 遷移に帰属される。また、錯体 **2**~**4** では 370 nm 付近に比較的強度の弱い吸収ピークが存在している。カチオン性イリジウム錯体においてこの波長領域に現れる吸収は金属-配位子電荷移動遷移(MLCT)に由来するものであり、補助配位子にアミド基やエステル基を導入したことによって強度が増大したものと考えられる。一方、発光スペクトル

では、570 nm 付近に観測される長波長側の発光は、全ての錯体に共通している。この発光は、Ir 原子から補助配位子の bpy 誘導体への三重項 MLCT と、主配位子 ppy から補助配位子 bpy 誘導体への三重項配位子-配位子電荷移動(LLCT)の 2 つの電荷移動励起状態の混合状態からの発光に帰属される。一方、錯体 **3** と **4** に存在する 450 nm 付近の 2 つの発光は、詳しい帰属は不明であるが、配位子内励起状態(IL)に由来するものと推定される。また、錯体 **1** と **5**、**3** と **4** でそれぞれ吸収および発光のピーク位置がほとんど変わらないことから、補助配位子のアルキル鎖長は錯体の電子構造には影響しないことが分かる。

Table 2-2 イリジウム錯体 **1**~**5** の吸収, 発光極大波長(クロロホルム中)

錯体	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}^1)$
1	263 (52300), 345sh (9400)	562
2	260 (42300), 370 (8140)	578
3	256 (45100), 379 (9480)	444, 465, 586
4	256 (41500), 379 (8820)	445, 463, 585
5	262 (53800), 345sh (9600)	562

1)励起波長 350 nm



- 1** : R = CH₃
2 : R = CONH(CH₂)₃CH₃
3 : R = COO(CH₂)₁₁CH₃
4 : R = COOCH₃
5 : R = (CH₂)₁₂CH₃

消光実験

これらの錯体を光誘起電子移動に用いることができるか確認するため、イリジウム錯体 **1** について MV²⁺と AscNa による錯体の発光の消光実験を行った。

実験は、以下の手順で行った。**1** の溶液 2 mL を、1 cm×1 cm の石英セルに入れた。そこに同濃度の **1** と 100 mM の MV²⁺または 47.2 mM の AscNa を含む溶液を微量ずつ加え、順次発光スペクトルを測定した。Fig. 2-9, 2-10 にスペクトル変化の様子を示す。

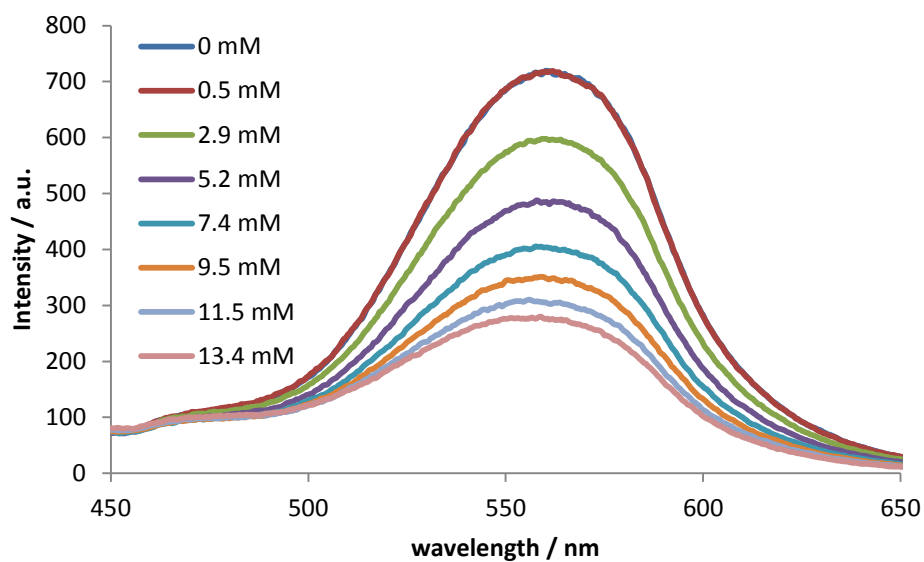


Figure 2-9 イリジウム錯体 **1** (20.0 μM) の発光の MV^{2+} による消光実験 (溶媒: メタノール)

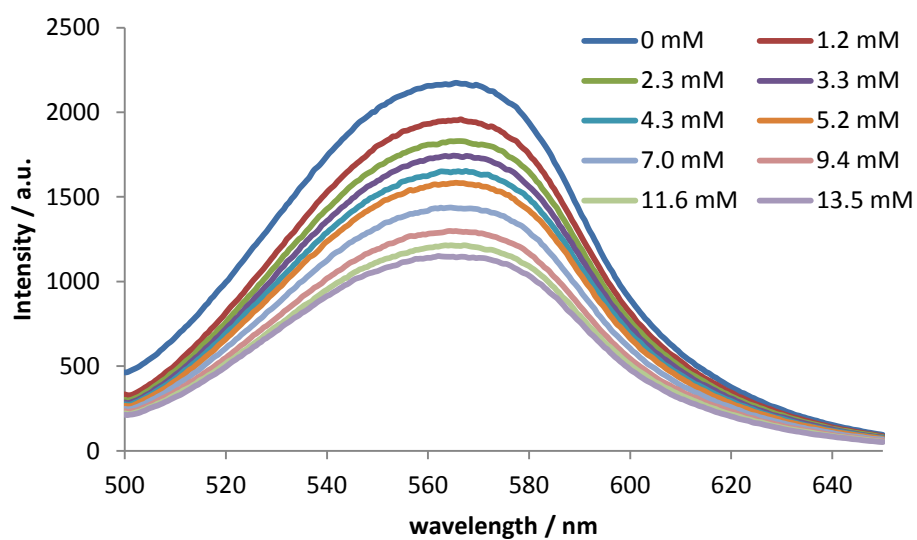


Figure 2-10 イリジウム錯体 **1** (46.8 μM) の発光の AscNa による消光実験 (溶媒: 水・アセトニトリル (1:1))

Fig. 2-9, 2-10 から、**1** の発光は MV^{2+} と AscNa のどちらにも消光されることが確認された。

消光剤の濃度に対して、その濃度における発光強度 I と消光剤不在下での発光強度 I_0 の比 I_0 / I をプロットすることで Stern-Volmer プロットを作成した(Fig. 2-11, 2-12)。これらのプロットの直線の傾きから、式 2.1 を用いて消光定数 K_{sv} を算出した。ここで $[Q]$ は消光剤の濃度を表す。

$$I_0 / I = 1 + K_{sv} [Q] \quad \cdots \text{式 2.1}$$

また、消光定数 K_{sv} は式 2.2 によって表される。ここで k_q は消光速度定数、 τ は消光剤不在下での発光寿命である。

$$K_{sv} = k_q \tau \quad \cdots \text{式 2.2}$$

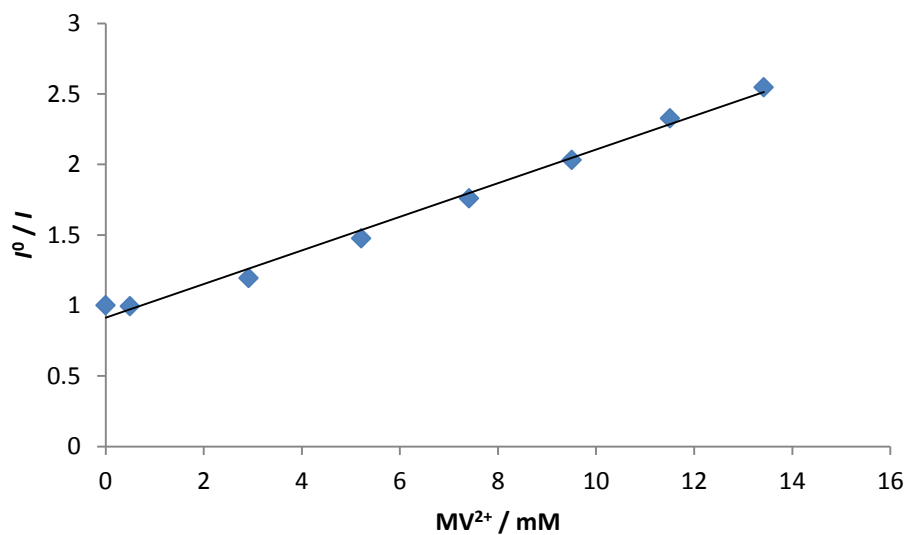


Figure 2-11 イリジウム錯体 **1** (20.0 μM) の発光の MV^{2+} による消光実験の Stern-Volmer プロット(溶媒: メタノール)

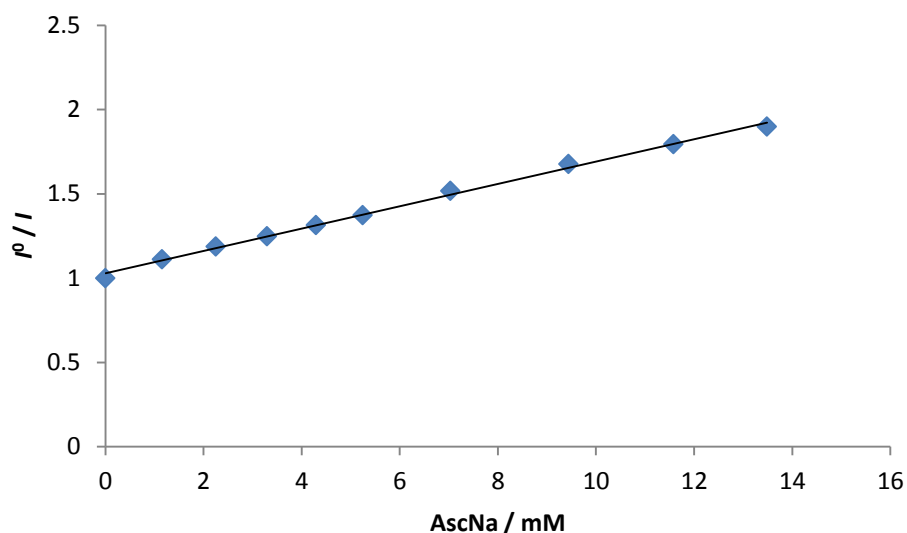


Figure 2-12 イリジウム錯体 **1** (46.8 μM) の発光の AscNa による消光実験の Stern-Volmer プロット(溶媒：水-アセトニトリル(1:1))

これら 2 つの消光実験の結果を Table 2-3 に示す。

Table 2-3 イリジウム錯体 **1** の発光に対する消光実験 ¹⁾

消光剤	溶媒	消光定数(K_{sv})	消光速度定数(k_q)
		/ M^{-1}	/ $10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
MV^{2+}	メタノール	119	1.95
AscNa	水-アセトニトリル(1:1)	64.7	1.06

1)メタノール中での $\tau = 61.1 \text{ ns}$ を用いて k_q を計算した

イリジウム錯体 **1** の発光は MV^{2+} と AscNa の両方から良く消光されることから、**1** は Asc^- から MV^{2+} への電子移動反応の増感剤として働くことが期待される。また、その消光定数 K_{sv} はどちらの消光剤でもそれほど変わらないため、**1** を用いた光誘起電子移動系においては、**1** の励起状態は MV^{2+} と Asc^- のうち、濃度が高い方によって優先的に消光されるものと考えられる。

2-2-3 有機溶媒中の光誘起電子移動

まず、イリジウム錯体から光化学的に MV^{2+} に電子移動が起こるかどうかを確認するため、均一溶液中で、犠牲試薬を電子供与体とする光誘起電子移動反応を行った。この系では電子供与体が不可逆的に分解するため、逆電子移動は起こらない。

20 μM 程度のイリジウム錯体 **1** のメタノール溶液に、電子供与体となる犠牲試薬トリエチルアミン(TEA)と $MVCl_2 \cdot 3H_2O$ をそれぞれの濃度が 0.10 M、10 mM となるように加えた。この溶液を 10 分間 Ar バブリングした後に光照射(408 ± 50 nm)すると、604 nm に吸収極大を持つ幅広い吸収が出現した(Fig. 2-13)。この吸収は 400 nm 付近にも鋭いピークを持つこと、および空気を導入すると直ちに消失することから、 MV^{2+} の一電子還元体であるメチルビオロゲンラジカルカチオン($MV^{+\cdot}$)に由来する吸収と帰属される¹¹。この結果、イリジウム錯体 **1** はメタノール中、可視光を用いた TEA から MV^{2+} への光誘起電子移動の増感剤として機能することが判明した。

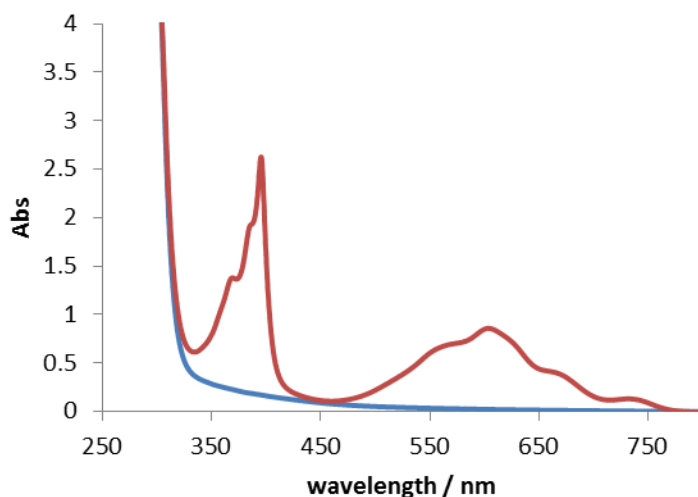


Figure 2-13 イリジウム錯体 **1** と MV^{2+} の TEA を含むメタノール溶液の光照射(408 ± 50 nm)前後での吸収スペクトルの変化(青：光照射前, 赤：光照射後)

光照射に伴う 604 nm の吸光度の時間変化から、生成する $MV^{+\cdot}$ 濃度 $[MV^{+\cdot}]$ の時間変化を求めた。当研究室では、光誘起電子移動反応によって生成する $MV^{+\cdot}$ の生成曲線を式 2.3 を用いて解析している¹¹。

$$[MV^{+\cdot}] = C_{\max} [1 - \exp(-kt)] \quad \cdots \text{式 2.3}$$

そこで、本反応においても $MV^{+\cdot}$ の生成曲線を式 2.3 でフィッティングし、生成開始直後の傾きを生成初速度 v_i とした。なお、 $v_i = C_{\max} \cdot k$ の関係がある。

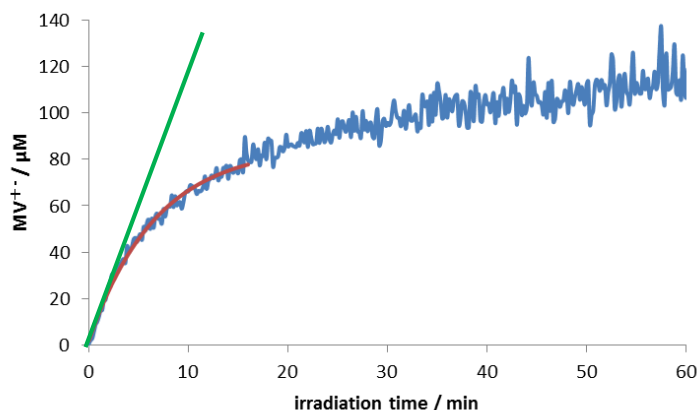


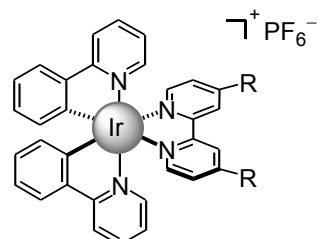
Figure 2-14 イリジウム錯体 **1** と MV^{2+} の TEA を含むメタノール溶液の光照射(408 ± 50 nm)に伴う $MV^{+\cdot}$ の生成：赤曲線は式 2.3 によるフィッティング曲線，緑直線は生成初速度 $v_i = 12.4 \mu M \text{ min}^{-1}$ を傾きとする直線を示す

3~5 を増感剤に用いて **1** と同じ条件で電子移動反応を行ったところ、 $MV^{+\cdot}$ の生成が確認された。得られた $MV^{+\cdot}$ 生成初速度 v_i を、反応条件と共に Table 2-4 に示す。増感剤と電子供与体の濃度がほぼ同じ条件で反応させたが、 $MV^{+\cdot}$ 生成初速度は錯体 **1** が最も大きくなった。この原因は 2 つ考えられる。まずは、**1** と **5**、**3** と **4** を比較すると、アルキル鎖長を延ばすと生成初速度が低下していることから、長鎖アルキル基によって試薬の接近が阻害され、反応が起こりにくくなるものと推測される。次に、Table 2-2 の発光極大波長を見て分かるように、**3** と **4** は励起状態が MLCT と LLCT の混合状態(長波長発光)だけでなく IL(短波長発光)も存在することから失活の過程が多く、励起状態における電子移動が比較的起こりにくいことが原因であると推定される。よって、これ以降の電子移動実験は錯体 **1** を用いて行うことにした。

Table 2-4 イリジウム錯体を増感剤とする MV^{2+} 還元反応¹⁾

増感剤	濃度 / μM	v_i / $\mu M \text{ min}^{-1}$
1	25.0	44.6
3	26.0	1.6
4	25.8	4.4
5	26.1	9.9

1) v_i : $MV^{+\cdot}$ 生成初速度、メタノール中、電子供与体 : TEA(0.10 M)、照射波長 408 ± 50 nm



1 : R = CH₃
3 : R = COO(CH₂)₁₁CH₃
4 : R = COOCH₃
5 : R = (CH₂)₁₂CH₃

比較のため、市販されているルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ を増感剤として、同様の実験を行った。その結果を Table 2-5 に示す。なお、これ以降の実験では、350 nm 以下の紫外線照射によって MV^{2+} の反応が起こる可能性を考慮して光学フィルターを追加したため、照射光は $411 \pm 47 \text{ nm}$ になっている。

Table 2-5 溶液中の MV^{2+} 還元反応の増感剤としてのイリジウム錯体とルテニウム錯体の比較¹⁾

増感剤	濃度 / μM	ν_i / $\mu\text{M min}^{-1}$
1	25.0	21.7
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$	27.5	8.1

1) ν_i : $\text{MV}^{+ \cdot}$ 生成初速度、メタノール中、電子供与体: TEA(0.10 M)、照射波長 $411 \pm 47 \text{ nm}$

同程度の増感剤濃度で比較すると、イリジウム錯体 **1** を増感剤とする方が、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ を増感剤とするよりも $\text{MV}^{+ \cdot}$ 生成初速度がかなり大きいことが分かる。それぞれの吸収スペクトル(Fig. 2-15)と、照射光が $411 \pm 47 \text{ nm}$ であることを考慮すると、この実験における吸収光量は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ の方が多いはずである。この実験結果は、イリジウム錯体 **1** の方が $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ よりも、かなり効率の良い増感剤として機能していることを意味している。

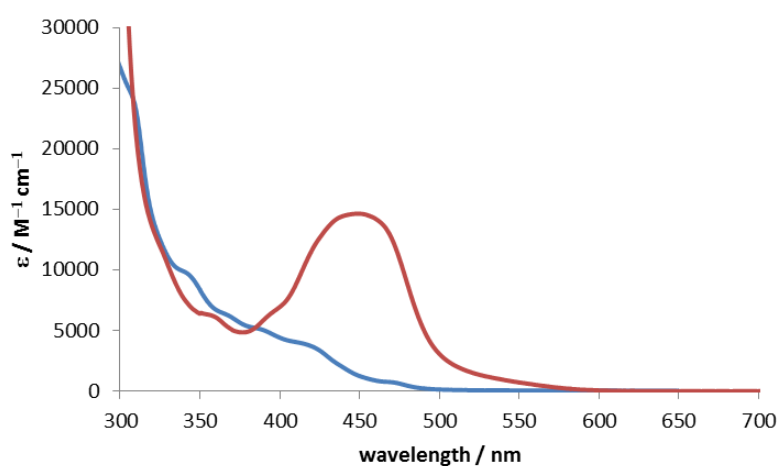


Figure 2-15 イリジウム錯体 **1** (青)と $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (赤)の吸収スペクトル(溶媒: クロロホルム)

2-2-4 ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送

イリジウム錯体のベシクルへの取り込み

ベシクルを反応場とする電子輸送反応を行う前に、まず合成したイリジウム錯体のベシクルへの取り込み実験を行った。錯体を含むベシクル溶液は以下の手順で調製した。

30 mL ナスフラスコにベシクル構成分子となるジパルミトイルホスファチジルコリン(DPPC) 12 μmol と増感剤となるイリジウム錯体 0.52 μmol のクロロホルム溶液を加え、溶媒留去し、真空乾燥して増感剤を含む脂質薄膜を形成させた。このナスフラスコに 1 M NaCl / 1 M Tris-HCl 緩衝液(pH 7.5) 4 mL を加え、振とうで薄膜を剥がし、超音波照射を行うことで均一な大きさの単層膜ベシクル溶液とした。さらにゲル濾過クロマトグラフィーを行うことで外水相にある増感剤を取り除き、ベシクル溶液 11.4 mL を分取した。ベシクル溶液の調製手順を Fig. 2-16 に簡略化して示す。

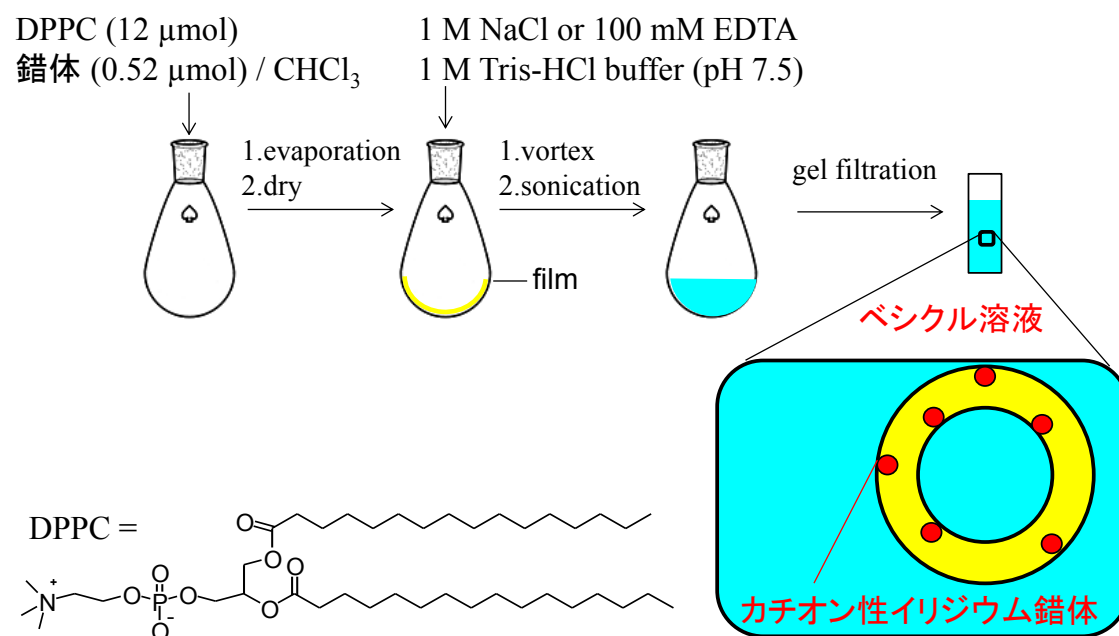
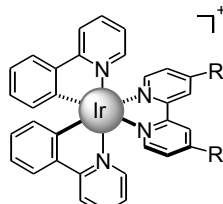


Figure 2-16 ベシクル溶液の調製

調製したベシクル溶液を 1 cm×1 cm の石英セルに入れて各種のスペクトルを測定した。ベシクル溶液の吸収スペクトルは、増感剤の吸収に加えベシクルによる散乱も観測される。そのため、増感剤の吸収がない 600~650 nm の領域を直線でフィッティングしたものをベースラインとし、このベースラインからの吸収の高さを増感剤の吸光度とした。吸収極大波長におけるこの補正された吸光度を、クロロホルム溶液中の測定で求めたモル吸光係数で割ることで、ベシクル膜中に取り込まれた増感剤濃度 C_s を求めた。さらに、最初の仕込み量 0.52 μmol が全てベシクル溶液 11.4 mL に取り込まれたと仮定した場合の濃度 45.6 μM で C_s を割ることで、錯体のベシクルへの取り込み率(%)を計算した。Table 2-6 に錯体 1~5 の取り込み率を示す。

Table 2-6 イリジウム錯体 1~5 の DPPC ベシクルへの取り込み率¹⁾

錯体	取り込み率 / %	 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> PF_6^- 1 : R = CH₃ 2 : R = CONH(CH₂)₃CH₃ 3 : R = COO(CH₂)₁₁CH₃ 4 : R = COOCH₃ 5 : R = (CH₂)₁₂CH₃ </div>
1	35	
2	51	
3	66	
4	16	
5	86	

1) 仕込み量 : DPPC(12 μmol)、錯体(0.52 μmol)

Table 2-6 の 1 と 5、3 と 4 を比較すると、長鎖アルキル基をもつ錯体の方がアルキル基の短い錯体よりもベシクルへの取り込み濃度が大きくなることが分かる。また、アルキル鎖長が同程度の錯体 1 と 4、3 と 5 を比較すると、エステル結合によりアルキルを導入している 3、4 の方が取り込み率は低い。これは、エステル結合部位の親水性が高いため錯体の水溶性が増し、疎水場である DPPC ベシクルへの取り込み率が低下したためであろう。また、錯体 2 の取り込み率は 1 と 3 の間であることから、長鎖アルキル基を導入するための連結部位はアミド結合でもエステル結合でも、取り込み率に大きな影響はないと推測できる。

ベシクルを反応場とする電子移動反応

イリジウム錯体がベシクルに取り込まれることが確認されたので、次にベシクルを反応場として電子移動が起こるかを調べた。

まず、外水相に犠牲試薬の電子供与体と MV^{2+} を含む系について検討した。取り込み実験と同じ方法でイリジウム錯体を取り込ませたベシクル溶液を調製し、錯体の取り込

み濃度 C_s を求めた。次いでこの溶液の外水相に、電子供与体となる犠牲試薬エチレンジアミン四酢酸(EDTA)と 5 mM の MV^{2+} を加え、2 時間の Ar バブリング後に光照射(411 ± 47 nm)した。生成した $MV^{+ \cdot}$ の時間変化を 2-2-3 で述べた方法で解析し、 $MV^{+ \cdot}$ 生成初速度 v_i を求めた。この反応系の模式図を Fig. 2-17 に示す。なお、犠牲試薬として TEA ではなく EDTA を用いたのは、pH 7 付近では EDTA は 3 価の陰イオンとして存在しており、TEA よりも親水性が高く、ベシクル膜を透過できないためである。以降のベシクルを反応場とする電子移動反応においては、EDTA が膜透過性を持たないことが重要になる。

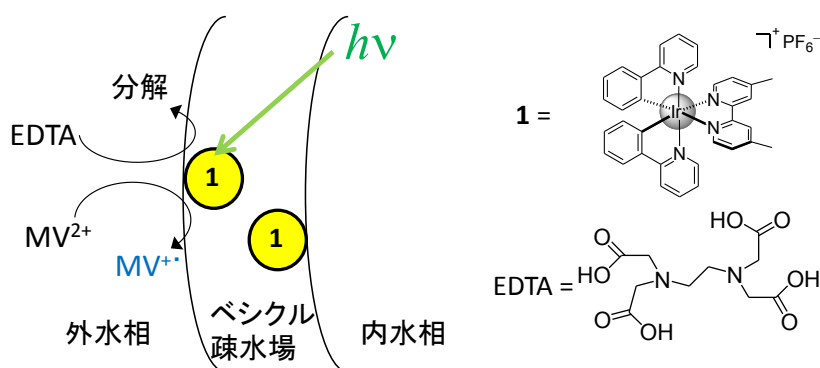


Figure 2-17 外水相に電子供与体 EDTA と MV^{2+} を含むベシクル溶液中のイリジウム錯体 **1** を増感剤とする光誘起電子移動反応の模式図

増感剤としてイリジウム錯体 **1**、**3**、**5** を用いたベシクルを反応場とする光誘起電子移動反応の結果を Table 2-7 に示す。

Table 2-7 外水相に電子供与体を含むベシクル溶液中のイリジウム錯体を増感剤とする MV^{2+} 還元反応¹⁾

増感剤	C_s / μ M	[EDTA] / mM	[MV^{2+}] / mM	v_i / μ M min ⁻¹
1	13.4	10	5	2.7
3	26.7	20	5	1.7
5	39.3	100	10	< 1

1) C_s : 錯体の取り込み濃度、[EDTA] : EDTA 初濃度、[MV^{2+}] : MV^{2+} 初濃度、 v_i : $MV^{+ \cdot}$ 生成初速度、DPPC ベシクル溶液中、電子供与体 : EDTA、照射波長 411 ± 47 nm

増感剤として錯体 **1** と **3** を用いたところ、いずれの場合にも $MV^{+\cdot}$ の生成が確認された。これにより、イリジウム錯体はベシクル疎水場に取り込まれた状態でも、水相の電子受容体および電子供与体との電子移動が可能であることが分かった。

錯体 **5** を増感剤に用いた系では、明らかに他の系よりも生成初速度が低かったため、EDTA と MV^{2+} を高濃度にして実験を行ったが、それでも生成初速度を算出できるほどの $MV^{+\cdot}$ は生成しなかった。これは、**5** の長鎖アルキルの長さは **3** と同程度ではあるが、**5** はアルキル鎖とビピリジルの結合部位の疎水性が高いので、**3** よりもベシクル中で水相から離れた位置に配置されているため、水相の電子受容体や電子供与体との電子移動の効率が悪いことによるものと考えられる。

また、2-2-3 で述べた溶液中における光誘起電子移動反応と比較すると、錯体 **1** と **3** の間での $MV^{+\cdot}$ 生成初速度の差は相対的に小さくなっている。これはベシクルへの取り込み濃度は長鎖アルキル基をもつ **3** の方が大きいことが主な原因である。

ベシクル膜を横断する電子輸送実験

錯体 **1** 及び **3** でベシクルを反応場とする電子移動が可能であったので、次にベシクル膜を横断する電子輸送実験を行った。

ベシクル調製の際、1 M NaCl / 1 M Tris-HCl 緩衝液(pH 7.5) の代わりに 100 mM EDTA / 1 M Tris-HCl 緩衝液(pH 7.5) 4 mL を薄膜に加えてベシクルを形成させることで、内水相に EDTA を取り込ませた。以降、2-2-4 に述べた方法と同様の操作を行ってベシクル溶液を調製した。この溶液に 5 mM の MV^{2+} を加え、2 時間の Ar バブリング後に光照射(411 ± 47 nm)した。しかし、 $MV^{+\cdot}$ の生成は確認できず、ベシクル膜を横断する電子輸送は起こらなかった。この原因について考察する。

既存のベシクル膜横断型の電子輸送系では、「分子の拡散」あるいは「電子交換」によりベシクル膜を横断する電荷分離状態を形成させている。「分子の拡散」の例として、1-2-1 で述べた Toda らの系では、増感剤のアクリジンオレンジの酸化体がベシクル膜を拡散することで電子輸送を行っている。「電子交換」の例は、当研究室で構築しているベシクル膜中のピレンを増感剤とする系であり、内水相側のピレン誘導体と外水相側のピレン誘導体間での電子交換により膜を横断する電荷分離状態を形成させている。このピレン誘導体間での電子交換に伴う自由エネルギー変化 ΔG は 0 であるため、熱力学的に可能な電子移動である。イリジウム錯体 **1** を増感剤とする系においては、**1** は親水性が高いため膜表面付近に位置し、また膜中を移動できないことから「分子の拡散」による電荷分離状態の形成は起こらないと考えられる。よって、内水相側の **1** から外水相

側の **1** への「電子交換」が起こる必要がある。しかし、ピレン誘導体に比べて親水性の高い **1** は膜表面付近に位置するため、内水相側と外水相側の増感剤の距離が、ピレン誘導体の場合よりも遠くなっていると考えられる。このため、「電子交換」の効率が悪く、ベシクル膜を横断する、電子移動が起こらなかったものと考えられる (Fig. 2-18)。

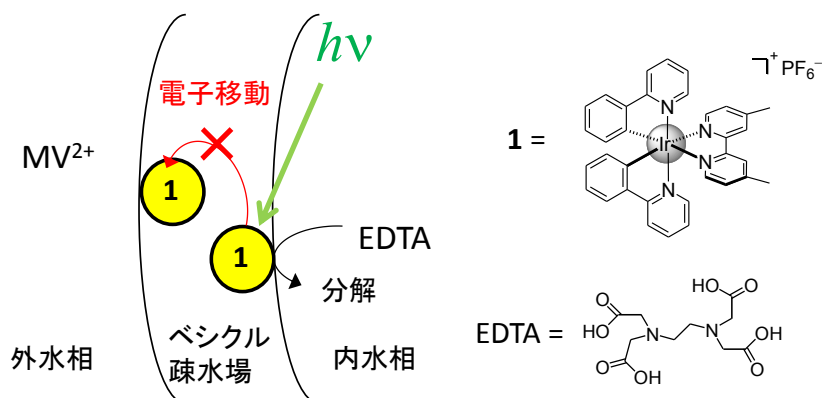
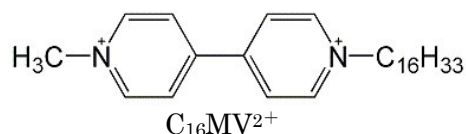
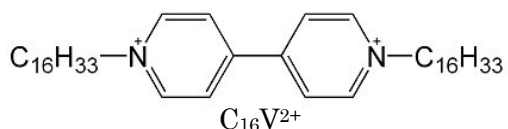


Figure 2-18 内水相に電子供与体を含むベシクル溶液中のイリジウム錯体 **1** を増感剤とする光誘起電子輸送実験の模式図

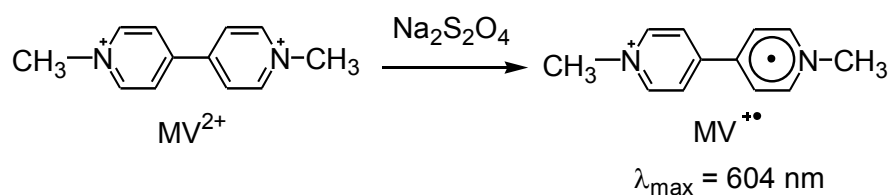
電子伝達体を用いた光誘起電子輸送反応

イリジウム錯体 **1** を増感剤とする系では、内水相の EDTA から外水相の MV^{2+} へのベシクル膜を横断する電子輸送が起こらなかった。その原因を、内水相側の増感剤から外水相側の増感剤への電子移動が進行しないことによるものと推測した。そこで、電子伝達体を用いて膜内の電子移動を進行させることを検討した。電子伝達体としては、1-2-1 で紹介したミセルやベシクルを反応場として電荷分離状態を形成する系で用いられていた、ビオロゲンに長鎖アルキル基を置換した誘導体を用いることにした。この際、長鎖アルキル基を片側のみ置換した誘導体 $C_{16}MVCl_2$ を用いた系と、両側を置換した誘導体 $C_{16}VBr_2$ を用いた系とを比較することで、電子伝達体がどのように機能するかを考察することにした。

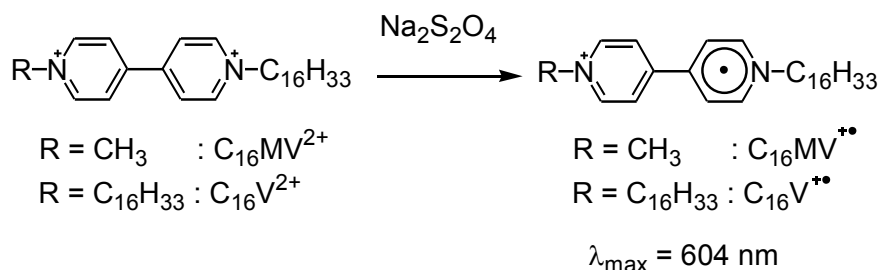


2-2-1 で合成したビオロゲン誘導体 $C_{16}MVCl_2$ および $C_{16}VBr_2$ をメタノールに溶解させ、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の石英セルに入れて吸収スペクトル測定を行った。メタノール中の $C_{16}MVCl_2$ および $C_{16}VBr_2$ の吸収スペクトルは水中で測定した $MVCl_2$ の吸収スペクトルと類似しており、いずれも 260 nm 付近に $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に由来する強い吸収を示した。

次に、ビオロゲン誘導体であることの確認と、濃度決定に用いる吸光係数の測定のために、合成したビオロゲン誘導体の化学的な還元を行った。ビオロゲン誘導体はヒドロサルファイト ($Na_2S_2O_4$) によって定量的に還元され、安定なラジカルカチオンを与えることが知られている²⁶。



そこで、過剰量のヒドロサルファイトをごく微量の蒸留水に溶かした溶液を調製し、その溶液をビオロゲン誘導体のメタノール溶液が入ったセルに加えることでビオロゲン誘導体を還元し、吸収スペクトル測定を行った。測定後に溶液を攪拌して還元体を空気により酸化させ、さらにスペクトル測定を行った。この結果、 $C_{16}MVCl_2$ と $C_{16}VBr_2$ 両方の還元体で、 $MV^{+\bullet}$ と同様に 604 nm 付近にピークを持つ吸収が観測された。それぞれの還元体の吸光係数は $MV^{+\bullet}$ で報告されている値 ($\lambda_{\text{max}} = 604\text{ nm}$, $\epsilon = 12400\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)²⁷ に近かったため、以降の計算では全てのビオロゲン誘導体の還元体について $MV^{+\bullet}$ の値を用いることにした。



・均一溶液中の光誘起電子移動

合成したビオロゲン誘導体が電子伝達体として働くかを調べるため、まず均一溶媒中で光誘起電子移動実験を行った。実験方法は 2-2-3 と同様であるが、電子受容体として、 MV^{2+} の代わりに合成したビオロゲン誘導体を用いた。すなわち、イリジウム錯体 **1** のメタノール溶液に、電子供与体となる 30 mM 程度のトリエタノールアミン (TEOA) と 2 mM 程度の $C_{16}MVCl_2$ または $C_{16}VBr_2$ を加えた。この溶液を 10 分間 Ar バブリングした後に光照射 (411 ± 47 nm) したところ、どちらのビオロゲン誘導体でも還元体が生成した。 $C_{16}MVCl_2$ を用いた実験について、光照射に伴う還元体の生成濃度の時間変化を Fig. 2-19 に示す。こうして、合成したビオロゲン誘導体は、 MV^{2+} と同様、イリジウム錯体を増感剤として光化学的な還元を受けることが確認された。

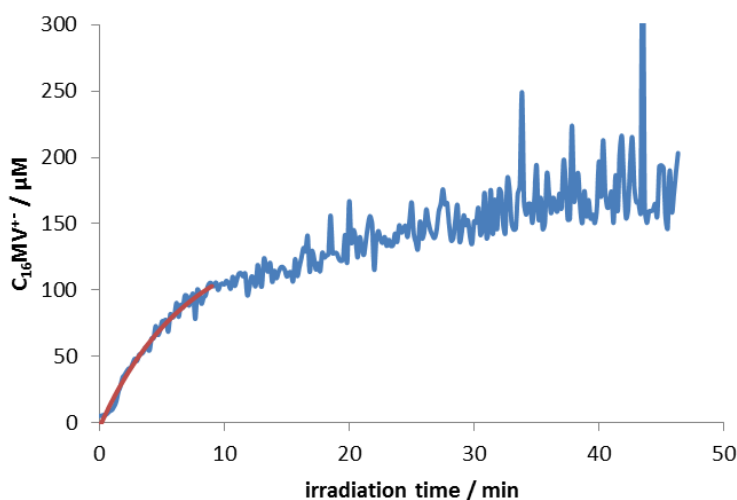


Figure 2-19 イリジウム錯体 **1** と $C_{16}MVCl_2$ の TEOA を含むメタノール溶液の光照射 (411 ± 47 nm) に伴うビオロゲン還元体の生成：赤曲線は式 2.3 によるフィッティング曲線を示す ($v_i = 20.1 \mu M \text{ min}^{-1}$)

・ベシクル膜への取り込み実験と取り込み濃度の測定

次に、合成したビオロゲン誘導体がベシクルに取り込まれるかを確認した。2-2-4 で示した方法でベシクル調製を行った。ただし、増感剤の代わりに、合成したビオロゲン誘導体 $C_{16}MVCl_2$ または $C_{16}VBr_2$ のメタノール溶液を適量 (ビオロゲン誘導体の物質質量として 500 μmol 程度) 加えて、薄膜を形成させた。以降の操作は、2-2-4 で示した方法と同様である。

得られたベシクル溶液の吸収スペクトルを測定した。その後、ベシクル溶液に過剰量のヒドロサルファイトを加えることでビオロゲン誘導体を還元し、還元時のスペクトル

ルを測定した。この手法で、ベシクルに取り込まれたすべてのビオロゲン誘導体が還元されることが分かっている¹³。この還元前後のスペクトル差から、ビオロゲン誘導体のベシクルへの取り込み濃度を計算した。仕込み量を同じにしてベシクルを調製しても、取り込み濃度は1割程度ばらつくが、取り込み率はおおよそ $C_{16}MVCl_2$ で 20%前後、 $C_{16}VBr_2$ で 70%前後であった。こうして、合成したビオロゲン誘導体がベシクルに取り込まれることが確認された。また、長鎖アルキル基の影響で、 $C_{16}VBr_2$ の方が取り込まれやすくなっていることが分かる。

・ビオロゲン誘導体を電子伝達体とする光誘起電子輸送反応 合成したビオロゲン誘導体が、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の電子伝達体として機能するかどうかを調べた。ベシクル膜にイリジウム錯体 **1** とビオロゲン誘導体 $C_{16}VBr_2$ の両方を含むベシクル溶液は 2-2-4 で示した方法で調製した。ただし、イリジウム錯体とビオロゲン誘導体の両方の溶液を加えて薄膜を形成させ、100 mM EDTA / 1 M Tris-HCl 緩衝液(pH 7.5) 4 mL を薄膜に加えてベシクルを形成させることで、内水相に EDTA を取り込ませた。その後 2-2-4 と同様の操作を行い、得られたベシクル溶液の一部を石英セルに入れて吸収スペクトルを測定した。次いで過剰量のヒドロサルファイトを直接加えてベシクル膜に取り込まれているビオロゲン誘導体を還元し、再び吸収スペクトルを測定して、還元前後のスペクトル差からビオロゲン誘導体の取り込み濃度を求めた。また、ベシクルによる散乱およびビオロゲン誘導体による 263 nm の吸光度への影響を考慮して補正した吸光度をもとに、イリジウム錯体 **1** の取り込み濃度を求めた。

内水相に EDTA、ベシクル膜にイリジウム錯体 **1** とビオロゲン誘導体 $C_{16}VBr_2$ の両方を含むベシクル溶液を石英セルに入れて、外水相に 10 mM の MV^{2+} を加え、2 時間の Ar バブリング後に光照射(411 ± 47 nm)したところ、604 nm の吸光度が大きく変化した(Fig. 2-20)。この吸光度変化は、ベシクル膜内に取り込まれたビオロゲン誘導体が全て還元体になった際の変化よりも大きいため、外水相の MV^{2+} が還元され $MV^{+ \cdot}$ が生成していることが確認された。この結果から、内水相の EDTA から外水相の MV^{2+} へのベシクル膜を横断する光誘起電子輸送反応が実現したといえる(Fig. 2-21)。なお、電子伝達体としてビオロゲン誘導体 $C_{16}VBr$ の代わりに $C_{16}MVCl_2$ を用いた場合も、同様に反応は進行した。

この光誘起電子輸送反応は、以下のように進行したと推定される。すなわち、まず光によって励起された内水相側のイリジウム錯体へ、内水相の EDTA から電子移動が起こる。次に、還元されたイリジウム錯体から電子伝達体を經由して外水相側へと電子が

移動し、外水相の MV^{2+} と電子を交換することにより $MV^{+ \cdot}$ が生成する。ビオロゲン誘導体はアルキル鎖長を変更してもほとんど還元電位に変化が無いことが報告されているため²⁸、この系の電子移動は熱力学的に可能な過程である。

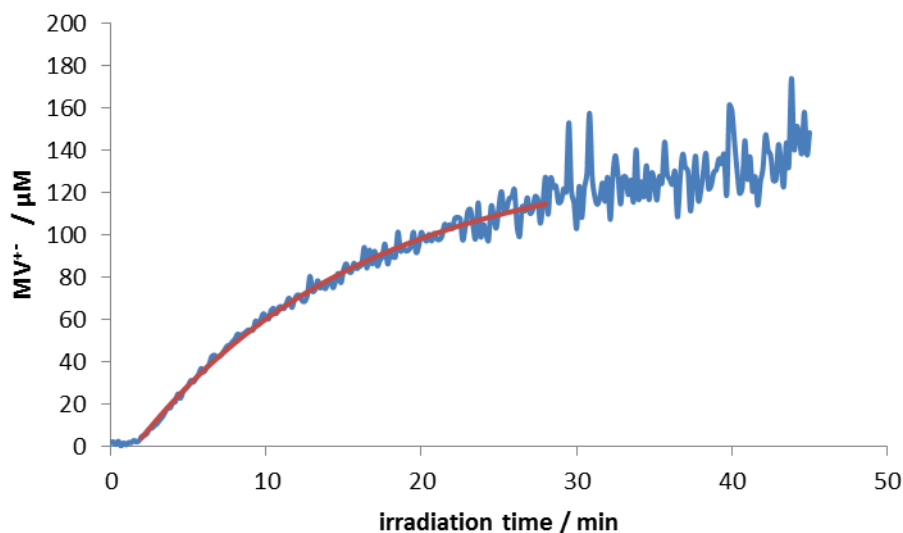


Figure 2-20 内水相に EDTA (100 mM)、外水相に MV^{2+} (10 mM)、ベシクル膜内にイリジウム錯体 **1** (28.3 μM) と電子伝達体 $C_{16}VBr_2$ (10.3 μM) を含むベシクル溶液の光照射 ($411 \pm 47 \text{ nm}$) に伴う $MV^{+ \cdot}$ の生成: 赤曲線は式 2.3 によるフィッティング曲線を示す ($v_1 = 9.11 \mu\text{M min}^{-1}$)

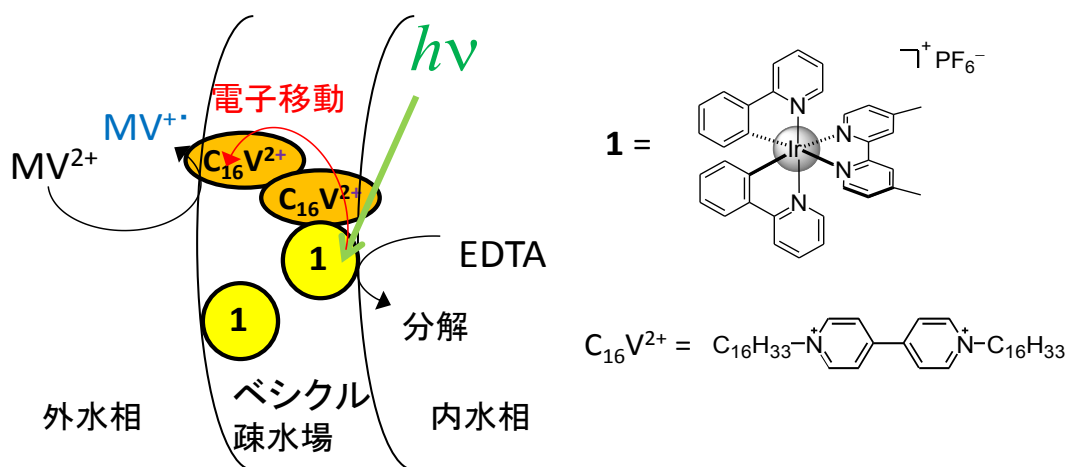


Figure 2-21 イリジウム錯体を増感剤とするベシクル膜を横断する光誘起電子輸送反応の模式図

・電子伝達体取り込み濃度依存性 次に、電子伝達体となるビオロゲン誘導体のベシクル膜中の取り込み量が光誘起電子輸送反応の初速度にどの程度依存するかを調べるため、ビオロゲン誘導体の取り込み量を変えて実験を行った。ビオロゲン誘導体の取り込み量は、ベシクル調製時における仕込み量を変化させることによって調整し、得られたベシクル溶液のハイドロサルファイトによる還元を行うことにより実験ごとに決定した。

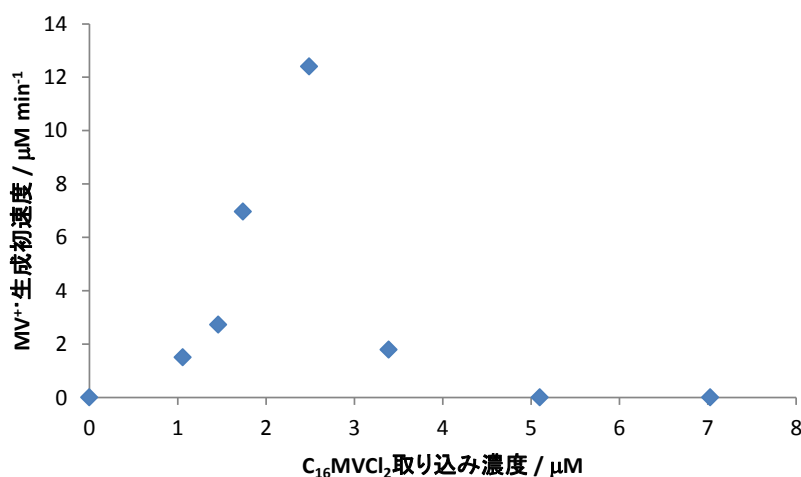


Figure 2-22 イリジウム錯体 **1** を増感剤とする光誘起電子輸送反応における電子伝達体 C₁₆MVCl₂ の取り込み濃度に対する MV^{•+} 生成初速度の依存性 : [1] = 17.9~30.5 μM、[EDTA] = 100 mM(内水相)、[MV²⁺] = 10 mM(外水相)

実験の結果、電子伝達体として C₁₆MVCl₂ を用いた場合、取り込み量が 3 μM を越えると反応が起こらなくなった(Fig. 2-22)。一方 C₁₆VBr₂ を用いた場合は、取り込み量 10 μM 付近までは取り込み量に伴って MV^{•+} 生成初速度が増大するが、それ以上取り込み量を増やしても生成初速度は変化しなくなった(Fig. 2-23)。

電子伝達体の導入によって、内水相の EDTA から外水相の MV²⁺ へのベシクル膜を横断する光誘起電子輸送が実現した。しかしながら、C₁₆MVCl₂ と C₁₆VBr₂ の場合では、電子伝達体の取り込み濃度に対する MV^{•+} 生成初速度の依存性が明らかに異なっている。その原因については、以下のように解釈できる。

片側のみに長鎖アルキル基を持つ C₁₆MVCl₂ では、比較的ベシクル膜の表面近くに芳香環が位置すると推測される。よって、電子伝達体の取り込み濃度が増えると電子伝達体が集合体を形成し、電子伝達体間での電子移動が優先して膜を横断する方向への電子

伝達効率が下がると考えられる。一方、両側に長鎖アルキル基を持つ $C_{16}VBr_2$ の場合は、疎水性が十分に高いため、ベシクル膜の内部に取り込まれ、比較的分散して存在すると推測される。そのため、逆電子移動が起こりにくくなり、電子伝達体の取り込み濃度が増えても電子伝達が阻害されないと考えられる。

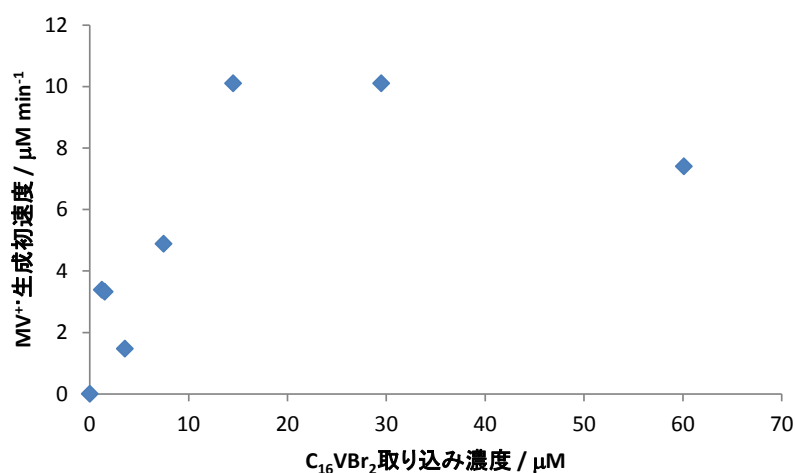


Figure 2-23 イリジウム錯体 **1** を増感剤とする光誘起電子輸送反応における電子伝達体 $C_{16}VBr_2$ の取り込み濃度に対する $MV^{\bullet+}$ 生成初速度の依存性: $[1] = 24.8\sim 36.4 \mu M$, $[EDTA] = 100 \text{ mM}$ (内水相)、 $[MV^{2+}] = 10 \text{ mM}$ (外水相)

・アスコルビン酸を電子供与体とした光誘起電子輸送反応 イリジウム錯体 **1** と電子伝達体を用いることで、可視光で駆動する内水相の EDTA から外水相の MV^{2+} へのベシクル膜横断型の電子輸送系が構築できた。この系の電子供与体にアスコルビン酸を用いることができれば、1-1-1 で述べた光合成の本質と考えられる 4 つの条件をすべて満たす系となる。そこで、EDTA の代わりに AscNa を用いた系の構築を試みた。

内水相に 1.0 M の AscNa を内包させ、ベシクル膜に **1** (25.2 μM) と $C_{16}VBr_2$ (3.01 μM) を取り込ませたベシクル溶液を調製し、外水相に 10 mM の MV^{2+} を加えて光照射 (411 \pm 47 nm) した。しかし、 $MV^{\bullet+}$ は生成しなかった。

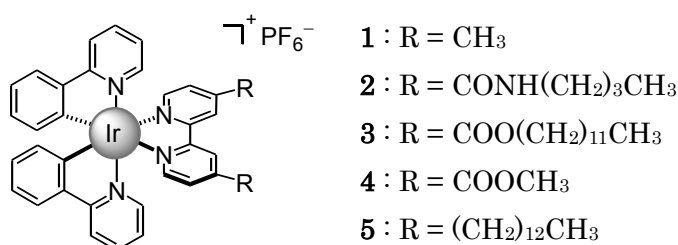
2-2-2 で行った消光実験においては、溶液中では **1** の発光が AscNa によって効率よく消光されたので、溶液中では AscNa から光励起された **1** への電子移動は進行するはずである。**1** は親水性が高くベシクル膜の表面付近に位置していると考えられるため、ベシクルを反応場とする系でも水相の AscNa からベシクル疎水場の **1** への電子移動は進行すると思われる。従って、ベシクル膜を横断する電子輸送反応が進行しなかった理由は、電子を供与した EDTA は直ちに分解して逆電子移動が抑制されるのに対して、Asc⁻

では一電子酸化体 Asc^\cdot が比較的安定であるため、電子が電子伝達体により外水相側へ移動するよりも速やかに逆電子移動が進行したことによるものと推測される。

2-3 結論

1-1-1 で述べた光合成の本質と考えられる 4 つの条件を満たす光合成の人工的な模倣系を構築するため、可視光領域に吸収を持つイリジウム錯体を増感剤とする光誘起電子輸送系の構築を目指した。

まず、親水性と適度な疎水性を併せ持つカチオン性イリジウム錯体 **1~5** を合成し、これらの錯体のスペクトル測定を行った。錯体 **1** と **5** では、それぞれ単一の吸収および発光極大が観測された。これに対して、アミド基やエステル基を導入した錯体 **2~4** では、MLCT 遷移に由来する吸収が増大し、370 nm 付近に新たな吸収極大を示した。また、エステル基を導入した錯体 **3** と **4** では、450 nm 付近に新たに IL 遷移に由来すると推定される発光が観測された。



次いで、錯体 **1~5** の DPPC ベシクルへの取り込み実験を行い、調製したベシクル溶液のスペクトル測定を行った。いずれの錯体もベシクルへの取り込みが確認されたが、長鎖アルキル基を導入した錯体 **3** と **5** は取り込み率が特に高かった。アルキル鎖長が同程度の **1** と **4**、**3** と **5** を比較すると、補助配位子の疎水性が高い方が取り込み率は高くなった。こうして、補助配位子に適切な置換基を導入することによって、カチオン性イリジウム錯体をベシクルに取り込ませることができることが判明し、また、置換基の疎水性を変えることによって取り込み率を制御できることも分かった。

合成したカチオン性イリジウム錯体が、溶液中およびベシクルを反応場とする光化学的な MV²⁺還元反応の増感剤として機能することを、犠牲試薬を電子供与体とする系で確認した。溶液中、ベシクル溶液中ともに、錯体 **1** を用いた系が最も MV²⁺還元体の生成初速度が大きかった。

しかし、ベシクルの内水相に電子供与体を配置し、ベシクル膜を横断する電子移動を経由した光化学的な MV²⁺還元反応を試みたが、反応は進行しなかった。これは、イリジウム錯体 **1** は、既存の増感剤であるピレン誘導体と比べてベシクル膜の表面近くに位

置しているため、内水相側の増感剤から外水相側の増感剤への電子移動が起こらないことが原因と推測される。

そこで、電子伝達体を用いてベシクル膜内の電子移動を進行させることを検討した。長鎖アルキル基を導入したビオロゲン誘導体 $C_{16}MVCl_2$ と $C_{16}VBr_2$ を合成し、これらがベシクル膜に取り込まれること、および溶液中でイリジウム錯体を増感剤として光化学的な還元を受けることを確認した。これらのビオロゲン誘導体をイリジウム錯体とともにベシクル膜に取り込ませた系について、光化学的な MV^{2+} 還元反応を検討したところ、内水相の電子供与体 EDTA から外水相の MV^{2+} へのベシクル膜を横断する電子移動を起こさせることに成功した。さらに、電子伝達体の取り込み濃度に対する MV^{2+} 還元体の生成初速度の依存性を検討したところ、 $C_{16}MVCl_2$ と $C_{16}VBr_2$ で依存性の傾向が異なるという興味深い結果を得た。

こうしてカチオン性イリジウム錯体は、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の増感剤として機能することが示された。溶液中の電子移動反応では、既存の増感剤であるルテニウム錯体と比較しても、遜色のない結果が得られている。

しかし、電子供与体に $AscNa$ を用いた系の構築を試みたが、光誘起電子輸送反応は進行しなかった。光合成の本質と考えられる 4 つの条件のうち、「(3) 電子受容体と電子供与体が可逆的な酸化還元反応を行う」が満たされていないため、本章で構築した系は、まだ自然界の光合成を忠実に模倣した系ということとはできない。

2-4 実験の部

2-4-1 使用機器および試薬

試薬は、特に断りのない限り市販の特級もしくは一級の試薬をそのまま用いた。本研究の実験・測定に用いた機器は以下の通り。

電子天秤	METTLER PJ300 METTLER AE260 METTLER TOLEDO AG104 METTLER TOLEDO PB3002 SHIMADZU LIBROR AEG-45SM
^1H NMR	JEOL A 270 ^1H NMR (270 MHz) Bruker AV500 III (500 MHz)
ゲル浸透クロマトグラフ (GPC)	日本分析工業 LC-08 JAIGEL-1H,2H
UV-vis 吸収スペクトル	JASCO 紫外可視分光光度計 V-560
蛍光スペクトル	JASCO 蛍光分光光度計 FP-777
振とう	SIBATA 試験管ミキサー TTM-1
超音波照射	IWAKI 浴槽型ソニケーター SHARP UT-206H(500W)
ゲル濾過	ATTO ペリスタバイオミニポンプ AC-2120 ADVANTEC フラクションコレクター CHF100AA PANTOS 卓上型記録計 U-228 Amersham Bioscience 製 Sephadex G-50
光源	Wacom 万能ランプハウス HX-500W
光学フィルター	TOSHIBA UV-35, UV-D36B, L-39, V-40

NMR スペクトルの化学シフトは、内部標準として添加したテトラメチルシランのシグナルを基準とし δ 値で表示した。UV スペクトルの極大波長とその波長におけるモル吸光係数は、それぞれ $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ と $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で示し、蛍光スペクトルの極大波長も $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ で示した。特に断りの無い限り、蛍光スペクトルの励起波長は 350 nm である。

2-4-2 合成実験

ジ- μ -クロロ-ビス[ビス(2-フェニルピリジナト-*N,O'*)イリジウム(III)] ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$)^{14,15}

塩化イリジウム(III)三水和物 150.5 mg (0.427 mmol)と 2-フェニルピリジン 165.2 mg (1.064 mmol)に、2-エトキシエタノール 4.2 mL と水 1.4 mL を加え、窒素雰囲気下で 21 時間還流した。生成した黄色固体を濾過し、エタノールで洗った後に真空乾燥して目的物の黄色粉末を得た。収量 178.5 mg (0.166 mmol)、収率 77.8%。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$: ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 9.24 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.74 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.76 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H), 6.56 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 5.93 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H).

ビス(2-フェニルピリジナト-*N,O'*)-(4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン)イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (1)¹⁶

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ 93.0 mg (0.087 mmol)と 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン 35.2 mg (0.191 mmol)にエチレングリコール 4 mL を加え、窒素雰囲気下で 18 時間還流した。得られた黄橙色溶液を室温に戻し、蒸留水 60 mL を加えた。さらに、ジエチルエーテルを加えて有機物を抽出した。この水層を分離し、60 °C のオイルバスに 10 分入れてエーテルを除去した後再び室温に戻し、622 mM のヘキサフルオロリン酸アンモニウム水溶液 6.8 mL を加え(NH_4PF_6 として 4.23 mmol)、生成した黄色固体を濾過し、水とヘキサンで洗浄し、ヘキサン-ジクロロメタンで再結晶して目的物の黄色結晶を得た。収量 48.6 mg (0.059 mmol)、収率 33.9%。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dmbpy})]\text{PF}_6$: ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 8.51 (s, 2H), 7.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.74 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 7.67 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 7.02 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 6.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.30 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.60 (s, 6H); UV-vis (CHCl_3) λ_{max} / nm (ϵ) 263 (52300); Emission (CHCl_3) λ_{max} / nm 562.

2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸 ($\text{bpy}(\text{COOH})_2$)¹⁷

4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン 710.0 mg (3.854 mmol)と過マンガン酸カリウム 4.66 g (29.5 mmol)に蒸留水 50 mL を加えて 10 時間還流し、室温に戻して濾過した。濾液にジエチルエーテルを加えて有機物を抽出した後、水層をエバポレーターで 1 割程度まで濃縮し、塩酸(質量濃度 36%) 0.6 mL を加えた。生成した白色固体を濾過し、エタノール

ール、エーテルで洗浄後に真空乾燥して目的物の白色固体を得た。収量 223.1 mg (0.914 mmol)、収率 23.7%。この物質は溶媒に溶けないため、NMR は測定していない。

4,4'-ビス(メトキシカルボニル)-2,2'-ビピリジル (bpy(COOCH₃)₂)¹⁸

2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸 30.76 mg (0.126 mmol) にメタノール 2.4 mL (59.3 mmol) と 18.6 M の硫酸 0.5 mL を加えて 70 時間還流した。蒸留水 10 mL を加えた後に室温に戻し、泡が出なくなるまで炭酸水素ナトリウムを加えて中和した。この液体をクロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、溶媒留去して目的物の白色固体を得た。収量 10.8 mg (0.040 mmol)、収率 31.7%。

bpy(COOCH₃)₂: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.97 (s, 2H), 8.87 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.91 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 2H), 4.00 (s, 6H)。

4,4'-ビス(ブチルアミノカルボニル)-2,2'-ビピリジル (bpy(CONHC₄H₉)₂)¹⁹

4,4'-ビス(メトキシカルボニル)-2,2'-ビピリジル 100.4 mg (0.369 mmol) と *n*-ブチルアミン 2.0 mL (20.2 mmol) に塩化メチレン 10 mL を加え、窒素雰囲気下で 19 時間還流した。溶媒留去して得られた黄色固体に蒸留水を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を分離し、濾過した後、濾液を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、溶媒留去した。生成した固体を塩化メチレン・ジエチルエーテルで再結晶してヘキサンで洗浄し、目的物の白色固体を得た。収量 20.3 mg (0.057 mmol)、収率 15.4%。

bpy(CONHC₄H₉)₂: ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.82(d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 8.64(s, 2H), 7.82(dd, *J* = 5.1, 1.6 Hz, 2H), 3.51(q, *J* = 6.5 Hz, 4H), 1.56(m, 10H), 0.98(t, *J* = 7.3 Hz, 6H)。

ビス(2-フェニルピリジナト-*N,C'*)-[4,4'-ビス(ブチルアミノカルボニル)-2,2'-ビピリジン]イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (2)²⁹

[Ir(ppy)₂Cl]₂ 30.0 mg (28.0 μmol) と 4,4'-ビス(ブチルアミノカルボニル)-2,2'-ビピリジン 20.1 mg (56.7 μmol) にエチレングリコール 2.5 mL を加え、窒素雰囲気下で 19 時間還流した。得られた赤橙色溶液を室温に戻し、蒸留水 20 mL を加えた後にジエチルエーテルを加えて有機物を抽出した。水層を分離し、60 °C のオイルバスに 10 分入れてエーテルを除去した後再び室温に戻し、525 mM のヘキサフルオロリン酸アンモニウム水溶液 2.0 mL を加えた(NH₄PF₆として 263 μmol)。生成した赤褐色固体を濾過し、水とヘキサンで洗浄し、ヘキサン・ジクロロメタンで再結晶して目的物の赤色固体(A) 4.0

mg を得た。次に、エーテル層に生じた赤橙色固体(B)11.3 mg を濾過した後、濾液を硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、溶媒留去して赤褐色固体(C)27.8 mg を得た。エーテル層から得られた 2 種類の固体(B)および(C)に塩化メチレンを加え、さらに過剰量のヘキサフルオロリン酸アンモニウムを加えた。蒸留水を加えた後、有機層を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥後に濾過、溶媒留去した。生成した固体を塩化メチレン-ジエチルエーテルで再結晶して橙色固体(D)5.9 mg を得た。赤色固体(A)と橙色固体(D)の NMR スペクトルは同じだったため、橙色固体(D)も目的物と判断した。合わせて収量は 9.9 mg (9.90 μ mol)、収率 17.7%。

[Ir(ppy)₂bpy(CONHC₄H₉)₂]₂PF₆: ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.28 (s, 2H), 9.15 (s, 2H), 8.28 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 6.0 Hz, 4H), 7.68 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.14 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.93 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.18 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.44 (m, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.36 (m, 4H), 0.92 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H); UV-vis (CHCl₃) λ_{\max} / nm (ϵ) 260 (42300), 370 (8140); Emission (CHCl₃) λ_{\max} / nm 578.

4,4'-ビス(ドデシルオキシカルボニル)-2,2'-ビピリジル (bpy(COOC₁₂H₂₅)₂)²⁰

2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸 100.5 mg (0.412 mmol) に塩化チオニル 4.0 mL を加えて 3.5 時間還流した。黄色溶液を減圧蒸留して黄色固体を析出させ、真空乾燥し、蒸留した THF を 10 mL 加えて薄黄色懸濁液とした。一方、1-ドデカノール 430 mg (2.308 mmol) に蒸留した THF 50 mL とトリエチルアミン 0.50 mL を加え、0 °C に冷却し、そこに先ほどの薄黄色懸濁液をゆっくりと滴下した。一晩攪拌しつつ室温に戻し、蒸留水を加え、エバポレーターで 1 割程度まで濃縮した後、クロロホルムで抽出した。有機層を蒸留水で洗い、硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒留去、真空乾燥し、粗生成物である薄茶色固体 405.1 mg を得た。これをカラムクロマトグラフィーで分離(展開溶媒は塩化メチレン:酢酸エチル = 2:1)し、目的物の薄黄色固体を得た。収量 54.0 mg (0.0930 mmol)、収率 22.6%。

bpy(COOC₁₂H₂₅)₂: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.97 (s, 2H), 8.89 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.93 (dd, *J* = 5.0, 1.5 Hz, 2H), 4.42 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 1.84 (m, 4H), 1.61 (s, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.34 (m, 24H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

ビス(2-フェニルピリジナト-*N,O'*)-[4,4'-ビス(ドデシルオキシカルボニル)-2,2'-ビピリジン]イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (3)

[Ir(ppy)₂Cl]₂ 10.3 mg (9.6 μmol) と 4,4'-ビス(ドデシルオキシカルボニル)-2,2'-ビピリジン 11.2 mg (19.3 μmol) に塩化メチレン-メタノール(2:1)混合溶媒 3 mL を加え、1 時間還流した。室温に戻して 294 mM ヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 0.5 mL 加え(NH₄PF₆として 147 μmol)、1 時間攪拌し、溶媒留去、真空乾燥し赤色固体を得た。この固体に塩化メチレンを加えて濾過し、濾液を溶媒留去、真空乾燥し、得られた固体を塩化メチレン-ヘキサンで再結晶して目的物の橙色固体を得た。収量 19.0 mg (15.5 μmol)、収率 80.7%。

[Ir(ppy)₂bpy(COOC₁₂H₂₅)₂]₂PF₆ : ¹H NMR (500MHz, CDCl₃, Fig. S1): δ 9.03 (s, 2H), 8.15 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.78 (m, 2H), 7.71 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.62 (m, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 6.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.45 (t, *J* = 6.0 Hz, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.28 (m, 32H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} / nm (ε) 256 (45100), 379 (9480); Emission (CHCl₃) λ_{max} / nm 444, 465, 586.

ビス(2-フェニルピリジナト-*N,O'*)-[4,4'-ビス(メトキシカルボニル)-2,2'-ビピリジン]イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (4)

[Ir(ppy)₂Cl]₂ 10.2 mg (9.5 μmol) と 4,4'-ビス(メトキシカルボニル)-2,2'-ビピリジン 5.26 mg (19.3 μmol) に塩化メチレン-メタノール(2:1)混合溶媒 3 mL を加え、1 時間還流した。室温に戻して 274 mM ヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 0.5 mL 加え(NH₄PF₆として 137 μmol)、1 時間攪拌し、溶媒留去、真空乾燥し赤色固体を得た。この固体に塩化メチレンを加えて濾過し、濾液を溶媒留去、真空乾燥し、得られた固体を塩化メチレン-ヘキサンで再結晶して目的物の橙色固体を得た。収量 14.6 mg (15.9 μmol)、収率 83.7%。

[Ir(ppy)₂bpy(COOCH₃)₂]₂PF₆ : ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, Fig. S2): δ 9.07 (s, 2H), 8.14 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.78 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.60 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.10 (m, 4H), 6.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.30 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 4.08 (s, 6H); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} / nm (ε) 256 (41500), 379 (8820); Emission (CHCl₃) λ_{max} / nm 445, 463, 585.

4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル (bpy(C₁₃H₂₇)₂)²¹

滴下ロートとセプタムを付けた 50 mL 三口フラスコをアルゴン置換し、蒸留したジイソプロピルアミン 1.0 mL (7.2 mmol) と水素化アルミニウムリチウム上で蒸留したテトラヒドロフラン (THF) 2 mL を入れ、氷浴で 0°C に冷却し、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.59 M) 4.4 mL (7.0 mmol) を加えて 20 分撹拌した。4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル 496 mg (2.70 mmol) を THF 10 mL に溶かして、シリンジでゆっくり加えた。1.5 時間の撹拌後、1-ブロモドデカン 1.8 mL (7.6 mmol) を THF 3 mL に溶かしたものを 5 分かけて滴下し、更に 30 分撹拌し、室温に戻した。さらに終夜撹拌し、メタノール 2 mL と水 30 mL を加え、ジエチルエーテルで 3 回抽出した。有機層を水洗いし、硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒留去して粗生成物 1.69 g を得た。このうち 1.09 g に対しアルミナカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 塩化メチレン = 5 : 1) による精製を行い、目的物を得た。収量 195 mg (0.374 mmol)、収率 22.1 %。

bpy(C₁₃H₂₇)₂: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.55 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 8.23 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 7.13 (dd, *J* = 5.0, 1.0 Hz, 2H), 2.69 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.69 (quin, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.38-1.19 (m, 40H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

ビス(2-フェニルピリジナト-*N,O'*)-(4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジン)イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (5)

[Ir(ppy)₂Cl]₂ 10.0 mg (9.30 μmol) と 4,4'-ジトリデシル-2,2'-ビピリジル 9.73 mg (18.7 μmol) に塩化メチレン-メタノール (2:1) 混合溶媒 3 mL を加え、1 時間還流した。得られた黄橙色溶液を室温に戻し、161 mM ヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 1 mL 加え (NH₄PF₆ として 161 μmol)、1 時間撹拌し、溶媒留去、真空乾燥し黄色固体を得た。この固体に塩化メチレンを加えて濾過し、濾液を溶媒留去、真空乾燥し、得られた固体を塩化メチレン-ヘキサンで再結晶して目的物の黄色固体を得た。収量 17.1 mg (14.7 μmol)、収率 78.8%。

[Ir(ppy)₂bpy(C₁₃H₂₇)₂][PF₆]: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, Fig. S3) δ 8.44 (s, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.74 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.54 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.04 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.02 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.86 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 1.68 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.24 (m, 36H), 0.88 (t, *J* = 6.0 Hz, 6H); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} / nm (ε) 262 (53800); Emission (CHCl₃) λ_{max} / nm 560.

塩化 1-メチル-4-(4'-ピリジル)ピリジニウム (MVCl)²²

4,4'-ビピリジル 2.46 g (15.7 mmol)にベンゼン 20 mL とヨウ化メチル 1.63 g (11.5 mmol)を加え、4 日間攪拌した。トルエンを 50 mL 加えて 30 分間攪拌し未反応のビピリジルを溶解させた後、濾過して橙色固体 1.76 g を得た。この固体を蒸留水 30 mL に溶解させ、70 °C に加熱しつつ 42 mM の硫酸銀水溶液 70 mL をゆっくり加え、加熱したまま 2 時間攪拌した。室温に戻し、濾過した溶液に塩化バリウム二水和物 0.725 g (2.97 mmol)を加えて 2 時間攪拌し、濾過した。濾液を溶媒留去し、得られた固体にアセトニトリル 40 mL を加えて濾過し、黄色固体(A)と濾液を得た。この濾液を溶媒留去し、得られた固体にベンゼン 30 mL を加えて 1 時間攪拌した後に濾過し、黄色固体(B)146.7 mg を得た。また、黄色固体(A)にアセトニトリルを加えて濾過し、濾液を溶媒留去することで、黄色固体(C)261.2 mg を得た。黄色固体(B)と(C)を合わせて乾燥し、目的物の黄色粉末を得た。収量 306.6 mg (1.485 mmol)、収率 25.1%。

MVCl : ¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ 8.79 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.67 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 8.28 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 4.33 (s, 3H).

二臭化 1-メチル-1'-ヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム (C₁₆MVBr₂)²³

塩化 1-メチル-4-(4'-ピリジル)ピリジニウム 264.8 mg (1.282 mmol)に 1-ブromoヘキサデカン 900 mg (2.948 mmol)とアセトニトリル 5 mL を加え、60 時間還流した。15 時間と 27 時間の時点でそれぞれ 1-ブromoヘキサデカン 330 mg (1.081 mmol)を追加した。濾過して得られた薄黄色固体にアセトニトリルを加えて濾過し、目的物の黄色固体を得た。収量 164.9 mg (0.296 mmol)、収率 23.1%。

C₁₆MVBr₂ : ¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ 9.02 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.96 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.44 (m, 4H), 4.41 (s, 3H), 1.99 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.27 (m, 4H), 1.12 (m, 24H), 0.76 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H).

二塩化 1-メチル-1'-ヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム (C₁₆MVCl₂)²³

臭化 1-メチル-1'-ヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム 245.9 mg (0.442 mmol)を蒸留水 5 mL に溶解させ、70 °C に加熱しつつ 24.6 mM の硫酸銀水溶液 20 mL をゆっくり加え、加熱したまま 90 分間攪拌した。室温に戻し、濾過した溶液に塩化バリウム二水和物 126.0 mg (0.516 mmol)を加えて 1 時間攪拌した。反応溶液を濾過し、濾液を溶媒留去して得られた黄色固体にメタノール 40 mL を加え、濾過した溶液を溶媒留去して目的物の黄色固体を得た。収量 92.5 mg (0.198 mmol)、収率 44.8%。

$C_{16}MVCl_2$: 1H NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): δ 9.39 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 9.30 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 8.80 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 8.78 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.68 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.45 (s, 3H), 1.98 (m, 2H), 1.24 (m, 26H), 0.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H).

二臭化 1,1'-ジヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム($C_{16}VBr_2$)²⁴

4,4'-ビピリジル 500 mg (3.20 mmol)に 1-ブロモヘキサデカン 3.04 g (9.96 mmol)と アセトニトリル 5 mL を加え、24 時間還流した。室温に戻し、濾過してアセトニトリルとヘキサンで洗浄し、黄色固体を得た。この固体にベンゼン 10 mL を加えて 1 時間攪拌し、濾過して薄黄色固体 1.683 g を得た。この固体は目的物と 1 置換体の混合物であったので、1 置換体を反応させるため、もう 1 度還流を行った。薄黄色固体のうち 400 mg に 1-ブロモヘキサデカン 700 mg (2.29 mmol)とアセトニトリル 4 mL を加え、33 時間還流した。12 時間と 25 時間の時点でそれぞれ 1-ブロモヘキサデカン 300 mg (0.983 mmol)を追加した。室温に戻し、濾過してアセトニトリルとヘキサンで洗浄し、得られた黄色固体にヘキサン 10 mL を加えて 30 分間攪拌し、濾過して目的物の薄黄色固体を得た。収量 352.3 mg (0.459 mmol)、収率 60.4%。

$C_{16}VBr_2$: 1H NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): δ 9.38 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 8.77 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 4.68 (s, 4H), 1.97 (m, 4H), 1.23 (m, 52H), 0.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).

2-4-3 消光実験

20 μM 程度のイリジウム錯体を含むメタノール溶液(A)、20 μM 程度のイリジウム錯体と 100 mM の $MVCl_2 \cdot 3H_2O$ を含むメタノール溶液(B)を調製し、四面石英セル(1 cm \times 1 cm)に溶液 A を 2 mL 入れ、そこに溶液 B を 0.05 mL ずつ 10 回程度加えていき、その都度発光スペクトルを測定した。発光極大波長における溶液 A の発光強度を I_0 とし、消光剤である MV^{2+} を添加した溶液の発光強度 I で割った値(I_0 / I)を消光剤濃度に対してプロットし、得られた直線の傾きを消光定数 K_{sv} とした。

AscNa による消光実験も同様の操作で行った。ただし、溶液 A は 45 μM 程度のイリジウム錯体を含む水-アセトニトリル(1:1)溶液、溶液 B は 45 μM 程度のイリジウム錯体と 47.2 mM の AscNa を含む水-アセトニトリル(1:1)溶液に変更した。

2-4-4 ベシクル調製

ベシクル溶液の調製

30 mL ナスフラスコに DPPC 12 μmol と増感剤 0.52 μmol を含むクロロホルム溶液を加え、ロータリーエバポレーターで 30 分間溶媒留去し、アルミホイルで遮光しつつ真空乾燥して薄膜を形成させた。このナスフラスコに 1 M NaCl / 1 M Tris-HCl 緩衝液 (pH 7.5) 4 mL を加え、口をパラフィルムで密封し、熱湯に入れて加熱後に振とうし、さらに 55 $^{\circ}\text{C}$ 程度に温めながら 2 時間の超音波照射を行いベシクルを形成させた。この溶液を 1 M NaCl / 1 M Tris-HCl 緩衝液を流出液とする Sephadex G-50 カラムでゲル濾過クロマトグラフィーを行い、外水相に残った各成分を取り除き、ベシクル溶液 11.4 mL を分取した。

電子伝達体を膜内に含むベシクル溶液の調製

上記の標準的な調製法において、適当量の電子伝達体 $\text{C}_{16}\text{MVCl}_2$ あるいは $\text{C}_{16}\text{VBr}_2$ を含むメタノール溶液を増感剤のクロロホルム溶液とともにナスフラスコに加え、溶媒留去することで薄膜内部に取り込ませた。その他の手順は同様である。

ベシクル溶液中における増感剤濃度 C_s の算出

スクリーキャップ付き四面石英セル (1 cm \times 1 cm) にベシクル溶液を入れ、吸収スペクトルを測定し、吸収極大波長の吸光度からベシクル溶液中の増感剤濃度を求めた。なお、ベシクルによる光の散乱によってベースラインが上昇するため、600-650 nm の部分の近似直線をベースラインとして補正した。補正した吸光度 A と、増感剤のモル吸光係数 ϵ の値から Lambert-Beer の法則 $A = \epsilon C_s l$ を用いて増感剤濃度 C_s を算出した。ただし、光路長 $l = 1$ cm である。各増感剤の吸収極大波長 λ_{max} と ϵ は次の通りである。**1** と **5** 以外は吸収極大が二つ存在するため、長波長側の極大を用いて算出した。**1** ; $\lambda_{\text{max}} = 263$ nm, $\epsilon = 52300$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, **2** ; $\lambda_{\text{max}} = 260$ nm, $\epsilon = 42300$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 370$ nm, $\epsilon = 8140$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, **3** ; $\lambda_{\text{max}} = 256$ nm, $\epsilon = 45100$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 379$ nm, $\epsilon = 9480$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, **4** ; $\lambda_{\text{max}} = 256$ nm, $\epsilon = 41500$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 379$ nm, $\epsilon = 8820$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, **5** ; $\lambda_{\text{max}} = 262$ nm, $\epsilon = 53800$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。ただし、膜内に電子伝達体を含むベシクル溶液の場合、電子伝達体による吸収の影響を補正する必要がある。後述の方法で電子伝達体濃度 C_m を求め、対応する波長での電子伝達体の吸光度 ($\text{C}_{16}\text{MV}^{2+}$; 263 nm で $\epsilon = 19700$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\text{C}_{16}\text{V}^{2+}$; 263 nm で $\epsilon = 24500$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) を用いて補正を行い、増感剤濃度 C_s を求めた。

ベシクル溶液中における電子伝達体濃度 C_m の算出

10 mm の石英セルに電子伝達体を含むベシクル溶液を入れ、吸収スペクトルを測定し吸光度を求めた。次いで、0.5 mg (2.9 μmol) のハイドロサルファイト($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)をセルに投入して溶液内の電子伝達体を全て還元し、再び吸光度を測定した。還元前後の吸光度差を電子伝達体還元体の吸光度とし、Lambert-Beer の法則に従って濃度を算出した。電子伝達体 $\text{C}_{16}\text{MVCl}_2$ および $\text{C}_{16}\text{VBr}_2$ の還元体の吸収極大波長と吸光係数は、メチルビオロゲンの還元体と同じく $\lambda_{\text{max}} = 604 \text{ nm}$, $\epsilon = 12400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ として計算した²⁸。

2-4-5 光誘起電子輸送反応

溶液中での電子移動反応

20 μM 程度のイリジウム錯体、10 mM の $\text{MVCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、30 mM のトリエタノールアミン(TEOA)またはトリエチルアミン(TEA)を含むメタノール溶液 3 mL を調製し、攪拌子と共にテフロンシリコンセプタムおよびスクリュウキャップ付き四面石英セル(1 cm \times 1 cm)に入れた。このセルを 10 分間 Ar バブリングした後にパラフィルムで密閉した。密閉したセルをスターラーで攪拌しながら 500 W キセノンランプを用いて光照射($411 \pm 47 \text{ nm}$)し、光照射に伴う 604 nm の吸光度の時間変化を測定した。また、光照射の前後、および光照射後にセルに空気を導入した後の吸収スペクトルを測定した。スペクトルの形から 604 nm の吸光度の変化が還元体であるメチルビオロゲンラジカルカチオン($\text{MV}^{+\cdot}$)の生成によることを確認し、 $\lambda_{\text{max}} = 604 \text{ nm}$, $\epsilon = 12400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いてその生成濃度を計算した。更に、還元体の生成曲線を式 2.3 でフィッティングし、生成開始直後の傾きを生成初速度 v_i とした。ルテニウム錯体を用いた電子移動についても同様の操作を行った。

溶液中でのビオロゲン誘導体の光還元反応

20 μM 程度のイリジウム錯体、2 mM 程度のビオロゲン誘導体($\text{C}_{16}\text{MVCl}_2$ または $\text{C}_{16}\text{VBr}_2$)、30 mM 程度のトリエタノールアミンを含むメタノール溶液 3 mL を調製し、攪拌子と共にスクリュウキャップ付き四面石英セル(1 cm \times 1 cm)に入れた。このセルに対し、「溶液中での電子移動反応」と同様の操作を行って吸光度の時間変化スペクトルを測定した。ビオロゲン誘導体還元体のスペクトルは、604 nm の吸収に関してはメチルビオロゲンラジカルカチオン($\text{MV}^{+\cdot}$)とそれほど変化がないため、 $\text{MV}^{+\cdot}$ と同じ値である $\epsilon = 12400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いて濃度を計算した。

ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応

2-4-4 で説明した方法で増感剤を含むベシクル溶液を調製した。この際内水相に EDTA-2Na を内包させるため、ベシクル調製時の溶液には 100 mM の EDTA-2Na / 1 M Tris-HCl 緩衝液(pH 7.5)を用いた。このベシクル溶液 3 mL をスクリュキャップ付き四面石英セル(1 cm×1 cm)に入れ、攪拌子と 10 mM の $\text{MVCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を加え、1 時間以上の Ar バブリングを行った後にパラフィルムで密閉した。この密閉したセルに対して「溶液中での電子移動反応」と同様の操作を行い、生成する $\text{MV}^{+\cdot}$ の吸光度の時間変化を測定した。

参考文献

- 1) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 4.
- 2) R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 331.
- 3) P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, S. Bernhard, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10498.
- 4) S. Takizawa, R. Aboshi, S. Murata, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2011**, *10*, 895.
- 5) S. Takizawa, C. Pérez-Bolívar, P. Anzenbacher Jr., S. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *25*, 3975.
- 6) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 401.
- 7) B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4803.
- 8) A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7377.
- 9) T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9813.
- 10) [Ir(ppy)₂(bpy^tBu₂)]PF₆ の値 : M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, Jr, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 5712.
- 11) T. Mizushima, A. Yoshida, A. Harada, T. Minatani, S. Murata, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 4336.
- 12) A. Yoshida, A. Harada, T. Mizushima, S. Murata, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 68.
- 13) 長瀬裕太, 卒業論文, 東京大学, **2005**.
- 14) M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1974**, *47*, 767.
- 15) S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6647.
- 16) M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal Jr., S. Bernhard., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14129.
- 17) S. Anderson, E. C. Constable, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. E. Baggott, M. J. Pilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 2247.
- 18) F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 2574.
- 19) M. S. Vickers, K. S. Martindale, P. D. Beer, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2784.

- 20) M. Taniguchi, N. Ueno, K. Okamoto, O. Karthaus, M. Shimomura, A. Yamagishi, *Langmuir*, **1999**, *15*, 7700.
- 21) D. Kiriya, H. C. Chag, A. Kamata, S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, **2006**, 1377.
- 22) P. Cuendet, M. Grätzel, M.L. Pélapat, J. Electroanal. Chem., **1984**, *181*, 173.
- 23) M. Kreig, M.-P. Pileni, A. M. Braun, M. Grätzel, *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, *83*, 209.
- 24) X.-R. Xiao, T.-B. Wang, H. T. Tien, *J. Mol. Catal.*, **1984**, *23*, 9.
- 25) M. Lepeltier, T. K.-M. Lee, K. K.-W. Lo, L. Toupet, H. L. Bozec, V. Guerchais, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 110.
- 26) R. Maidan, Z. Goren, J. Y. Becker, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6217.
- 27) W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, *Nature*, **1978**, *274*, 507.
- 28) C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.*, **1981**, *10*, 49.
- 29) K. Y. Zhang, K. K.-W. Lo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6011.

第3章 ピレン連結イリジウム錯体を用いた光誘起電子輸送系

3-1 序

第2章では、イリジウム錯体を増感剤とし、電子伝達体を同時に用いることで、ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送を実現した。しかし、この系は電子供与体に犠牲試薬を用いる必要があり、犠牲試薬の代わりに可逆的な酸化還元反応を行うアスコルビン酸を用いると系が駆動しなくなる。よって、自然界の光合成を人工的に模倣した系の構築という観点に立つと、この系は未完成である。

そこで、より高効率な増感剤となることを期待して、イリジウム錯体にピレン部位を連結することを着想した。ピレン部位が電子伝達体の代わりに働くことにより、電子伝達体を加えなくても膜横断型の電子輸送が起こることが期待される。

3-1-1 ピレン連結金属錯体の性質

近年、遷移金属錯体の配位子を修飾することによって、錯体の光化学的特性を制御する様々な試みが行われている。特に、 $^3(\pi-\pi^*)$ 励起状態が長い寿命を持つ芳香族炭化水素を金属錯体の配位子に導入する手法が注目されており、この系では、芳香族炭化水素の $^3(\pi-\pi^*)$ 励起状態から金属錯体の三重項励起状態 $^3\text{MLCT}$ への逆向きのエネルギー移動が起こるため、 $^3\text{MLCT}$ 寿命が延びるという結果が得られている (Fig. 3-1)¹。

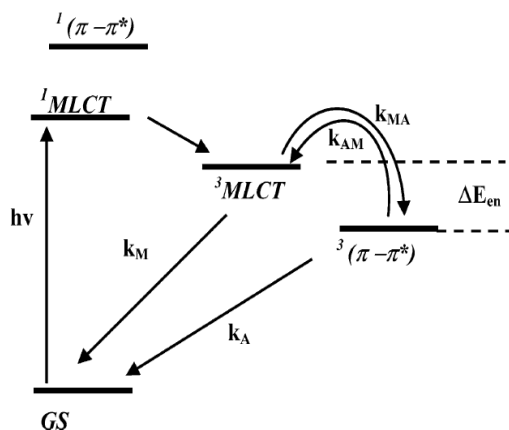
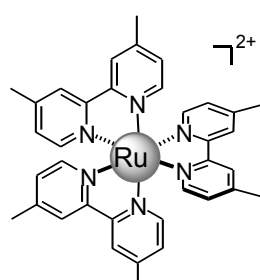
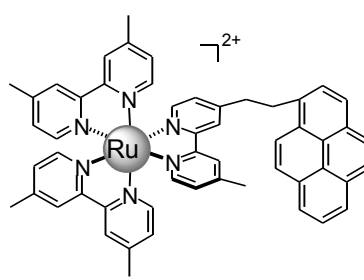


Figure 3-1 色素を導入した金属錯体の状態のエネルギーダイアグラム¹

なかでも、ピレンの $^3(\pi-\pi^*)$ は $48.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、ルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -ビピリジル) の $^3\text{MLCT}$ ($47.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) と同程度であることから、ピレン連結ルテニウム錯体について盛んに研究が行われている。例えば、 $[\text{Ru}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ ($\text{dmbpy} = 4,4'$ -ジメチル- $2,2'$ -ビピリジル) の室温アセトニトリル溶液での励起状態の寿命は $0.87 \mu\text{s}$ であるが、配位子にピレンを 1 つ導入した $[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{dmbpyCH}_2\text{Py})]^{2+}$ では $2.5 \mu\text{s}$ と 3 倍近く伸びる²。

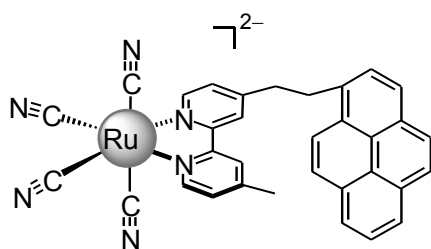


$[\text{Ru}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$

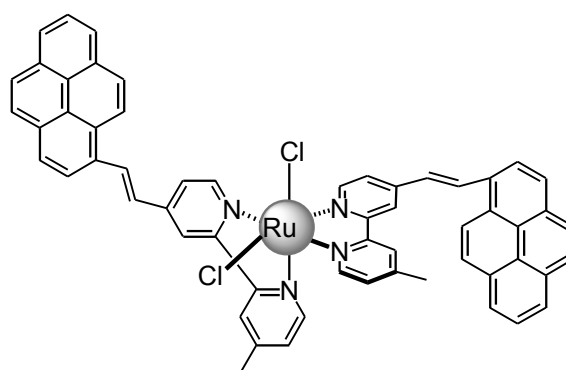


$[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{dmbpyCH}_2\text{Py})]^{2+}$

また、 $[\text{Ru}(\text{dmbpy})(\text{CN})_4]^{2+}$ の配位子にピレンを 1 つ導入した $[\text{Ru}(\text{dmbpyCH}_2\text{Py})(\text{CN})_4]^{2-}$ では、溶媒によってピレンの導入効果が変わることが報告されている³。すなわち、水中では錯体部位の励起状態の寿命はピレン部位へのエネルギー移動で消光されるために $< 1 \text{ ns}$ と著しく短くなるが、メタノール中ではピレンの無い錯体の発光寿命が 30 ns であるのに対し、 $[\text{Ru}(\text{dmbpyCH}_2\text{Py})(\text{CN})_4]^{2-}$ では 1.2 ns と 260 ns の 2 成分の寿命を持つ発光を示す。さらに、配位子にピレンを二重結合で連結させた $[\text{Ru}(\text{dmbpy}=\text{CHPy})_2\text{Cl}_2]$ も報告されている⁴。過渡吸収スペクトルの測定結果によると、アセトニトリル中でのこの錯体の励起状態の寿命は、ピレン部位の導入により $< 10 \text{ ns}$ から 620 ns へと著しく長寿命化している。



$[\text{Ru}(\text{dmbpyCH}_2\text{Py})(\text{CN})_4]^{2-}$



$[\text{Ru}(\text{dmbpy}=\text{CHPy})_2\text{Cl}_2]$

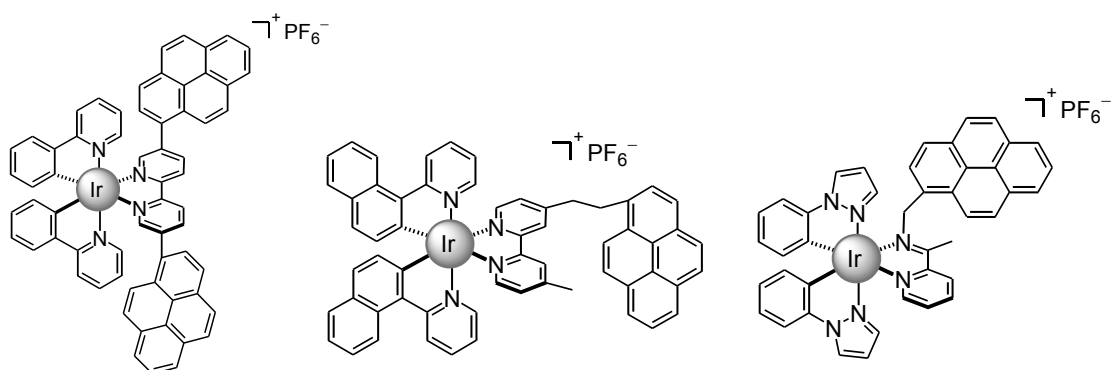
このような金属錯体の励起状態に対する芳香族炭化水素配位子の効果は、ルテニウム錯体とオスミウム錯体において特に研究が進んでいるが、イリジウム錯体における報告例は近年までほとんど無かった。本研究ではベシクル膜横断型の光誘起電子輸送反応の増感剤としてピレン連結型のイリジウム錯体を設計したが、上記のような観点からこれらの錯体は、励起状態における金属錯体部位とピレン部位との相互作用の観点からも興味深い化合物である。

なお、本研究を進めるうちに、ピレン連結イリジウム錯体に関する論文が 3 本報告されたので、それらについて簡潔に述べておく。

2013 年に配位子 bpy の 5 位に直接ピレンを結合させた $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpyPy}_2)]\text{PF}_6$ が報告された⁵。ピレン部位の導入により、発光極大は 595 nm からへ 668 nm と大きく長波長シフトし、発光量子収率と発光寿命が大きく低下した。密度汎関数法(DFT)による計算の結果から、この錯体では HOMO-1 から LUMO+1 までの軌道が補助配位子に局在化しておりイリジウム錯体部位の寄与がほとんどないため、励起状態では $^3\text{MLCT}$ がほとんど形成されていないと考えられる。

また、2014 年に McClenaghan らは、主配位子に 2-(ナフタレン-1-イル)ピリジン(npv)を用いたイリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{npv})_2(\text{dmbpyCH}_2\text{Py})]\text{PF}_6$ を報告した⁶。この錯体では、 $[\text{Ir}(\text{npv})_2(^t\text{Bubpy})]\text{PF}_6$ と比較して発光寿命が 8.3 μs から 225 μs と大きく長寿命化しており、ピレン部位の $^3(\pi-\pi^*)$ から錯体の $^3\text{MLCT}$ への逆向きのエネルギー移動が起こっていることが示唆されている。

さらに、2014 年に Wolf らは、主配位子に 1-フェニルピラゾール(ppz)、補助配位子に *N*-(ピレン-1-イルメチル)-1-(ピリジン-2-イル)エタン($\text{N}^+\text{NCH}_2\text{Py}$)を用いた $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{N}^+\text{NCH}_2\text{Py})]\text{PF}_6$ を報告した⁷。この錯体では、メチルピレン部位をイソプロピル基に変更した錯体に比べ、塩化メチレン中での発光寿命は 0.145 μs から 2.7 μs に大きく長寿命化しており、この錯体においてもピレン部位の $^3(\pi-\pi^*)$ から金属錯体部位の $^3\text{MLCT}$ への逆向きのエネルギー移動が起こっていることが推測されている。



$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpyPy}_2)]\text{PF}_6$

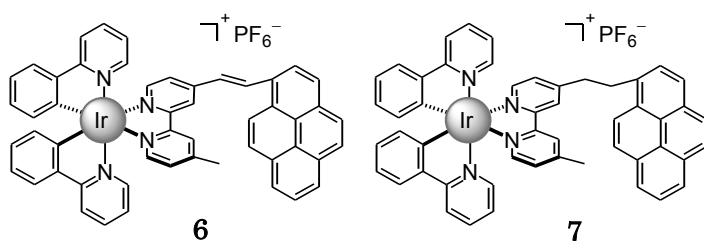
$[\text{Ir}(\text{npy})_2(\text{dmbpyCH}_2\text{Py})]\text{PF}_6$

$[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{N}^{\wedge}\text{NCH}_2\text{Py})]\text{PF}_6$

3-1-2 ピレン連結イリジウム錯体の分子設計

前節で述べたように、イリジウム錯体にピレンを連結させることで、ピレン部位の存在により、ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系において、電子伝達体を用いなくても反応が進むようになる可能性がある。また、報告されているイリジウム錯体のように、イリジウム錯体部位の励起状態が長寿命化し、これが電子輸送反応に有利に働く可能性もある。これら 2 つの効果を期待して、ピレン連結イリジウム錯体の設計と合成を行った。

イリジウム錯体の主配位子は第 2 章で用いた錯体と同様の 2-フェニルピリジン(ppy)とした。また、第 2 章で述べたように、イリジウム錯体の補助配位子にエステル結合でアルキル基を導入するよりも、直接アルキル基を結合させた方が増感剤としての性能が良くなるという結果が得られたことから、ピレンの導入においてもエステル結合などを用いない方が良いと判断した。以上の条件から、前述のピレン連結ルテニウム錯体^{2,3}で用いられている dmbpyCH₂Py を補助配位子とするイリジウム錯体 **7** を合成することにした。また、dmbpyCH₂Py を合成する過程で得られるピレン部位と dmbpy の連結部位が二重結合になった dmbpy=CHPy を補助配位子とするイリジウム錯体 **6** も合成し、錯体の物性や増感特性に及ぼすピレン連結部位の効果を検討することにした。これらのイリジウム錯体 **6, 7** は新規化合物である。



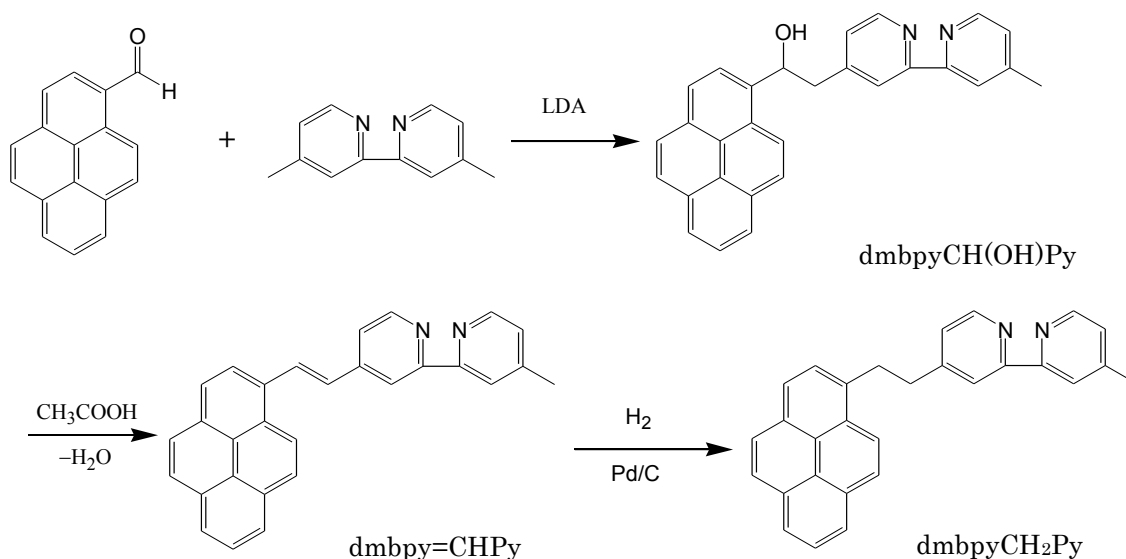
6

7

3-2 結果と考察

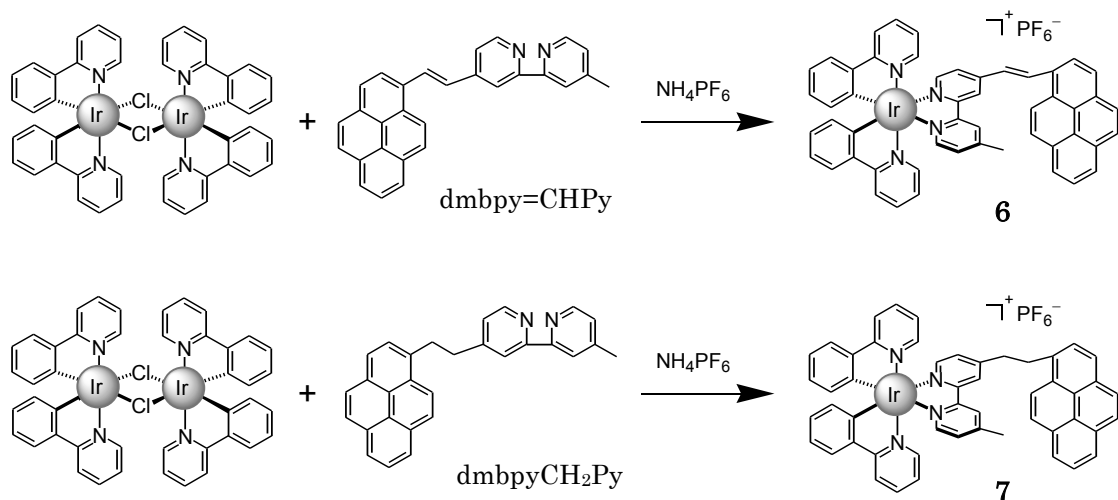
3-2-1 ピレン連結イリジウム錯体の合成

イリジウム錯体 **6**, **7** の合成は以下のように行った。まず補助配位子を、基本的に文献で報告されている方法に従って合成した。その経路を Scheme 3-1 に示す。



Scheme 3-1 補助配位子の合成経路

次いで、これらの補助配位子を塩素架橋イリジウムダイマー $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ と反応させ、さらに、錯体の疎水性を高めるために、対イオンを塩化物イオンからヘキサフルオロリン酸イオンに変更し、目的とするイリジウム錯体 **6**, **7** を得た(Scheme 3-2)。



Scheme 3-2 ピレン連結イリジウム錯体の合成経路

以下に合成の結果を簡単に述べる。特記しない限り、 ^1H NMR 測定の結果から、生成物が目的化合物であると判断した。

1-ホルミルピレン(PyCHO)

ピレンを原料として、1.8 当量の N-メチルホルムアニリドを塩化ホスホリル存在下で反応させた。シリカゲルを担体とするカラムクロマトグラフィーで分離し、目的化合物の黄色固体を得た。収率は 82.6%であった。

4-メチル-4'-(2-ヒドロキシ-2-(1-ピレニル)エチル)-2,2'-ビピリジン (dmbpyCH(OH)Py)

ジイソプロピルアミンと *n*-ブチルリチウムから LDA を調製し、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンをゆっくり加えた後、さらにホルミルピレンを反応させた。これをメタノールで洗い、目的化合物の橙色固体を得た。収率は 28.2%であった。

4-メチル-4'-[2-(1-ピレニル)エテニル]-2,2'-ビピリジン (dmbpy=CHPy)

dmbpyCH(OH)Py を原料とし、酢酸と反応させた。これを GPC で精製し、目的化合物の橙色固体を得た。収率は 12.5%であった。

4-メチル-4'-[2-(1-ピレニル)エチル]-2,2'-ビピリジン (dmbpyCH₂Py)

dmbpy=CHPy を原料としエタノール-酢酸エチル(1:3)混合溶媒を用いて、パラジウム炭素の存在下、常圧で水素と反応させ、目的化合物の薄黄色固体を得た。収率は 89.9%

であった。

ビス(2-フェニルピリジナト-*N,C'*)-[4-メチル-4'-[2-(1-ピレニル)エテニル]-2,2'-ビピリジン]イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (6)

[Ir(ppy)₂Cl]₂ を原料とし、2 当量の dmbpy=CHPy を塩化メチレン-メタノール(2:1) 混合溶媒中で反応させた後、ヘキサフルオロリン酸アンモニウムと反応させることで、赤橙色固体として得た。¹H NMR 測定と元素分析の結果から、目的化合物であることを確認した。収率は 83.9%であった。

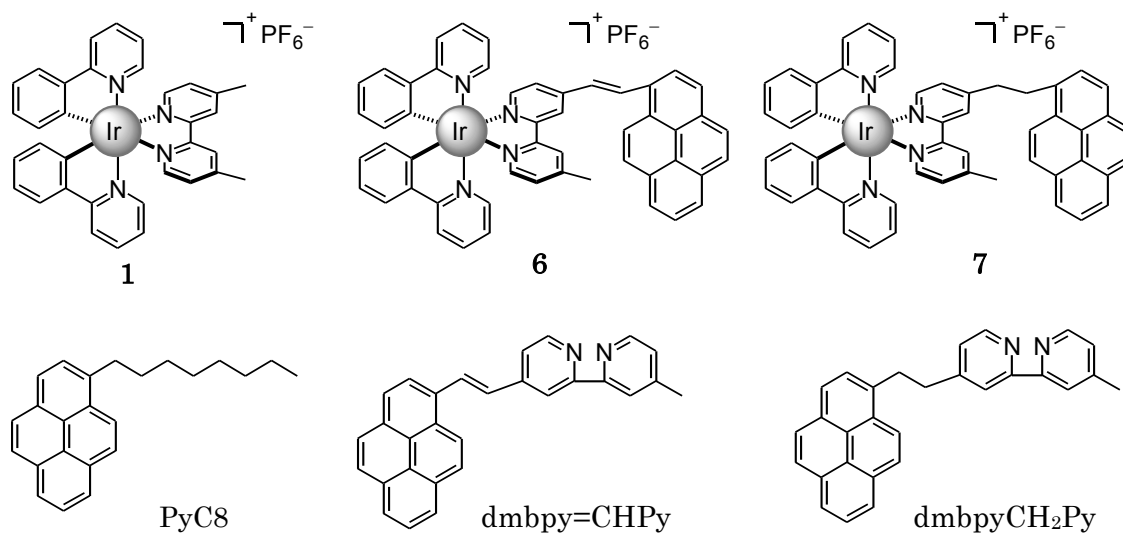
ビス(2-フェニルピリジナト-*N,C'*)-[4-メチル-4'-[2-(1-ピレニル)エチル]-2,2'-ビピリジン]イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (7)

[Ir(ppy)₂Cl]₂ を原料とし、2 当量の dmbpyCH₂Py を塩化メチレン-メタノール(2:1) 混合溶媒中で反応させた後、**6** と同様の操作を行い黄色固体を得た。¹H NMR 測定と元素分析の結果から、目的化合物であることを確認した。収率は 69.8%であった。

3-2-2 ピレン連結イリジウム錯体の光化学的挙動

均一溶液中でのスペクトル測定

合成したイリジウム錯体 **6**, **7**、およびこれらの錯体の補助配位子 dmbpy=CHPy と dmbpyCH₂Py、更に比較のために 1-オクチルピレン(PyC8)について、クロロホルムを溶媒として UV-vis 吸収および発光スペクトルを測定した。得られたスペクトルを Fig. 3-2~3-6 に示す。発光スペクトルの励起波長 λ_{ex} は、特に記述が無い限り 350 nm である。



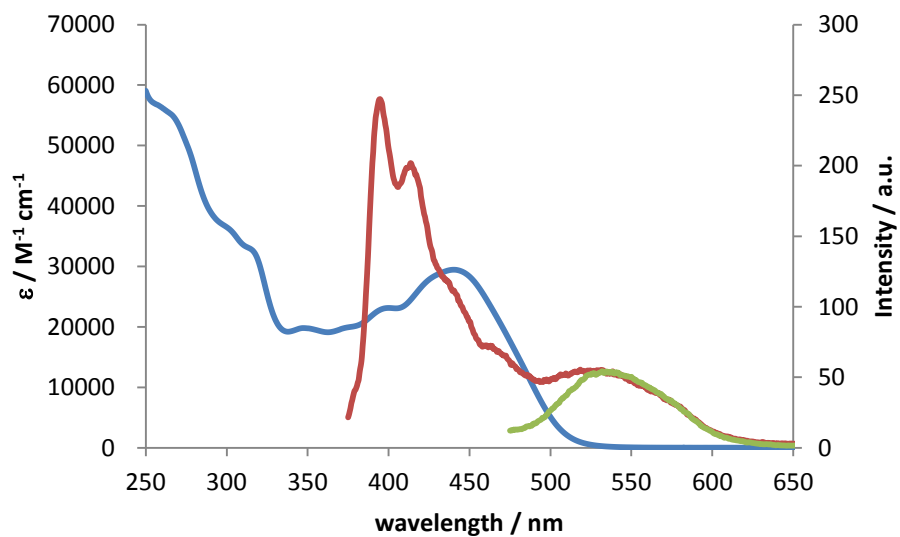


Figure 3-2 イリジウム錯体 **6** (8.5 μM) の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤 : $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, 緑 : $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$)

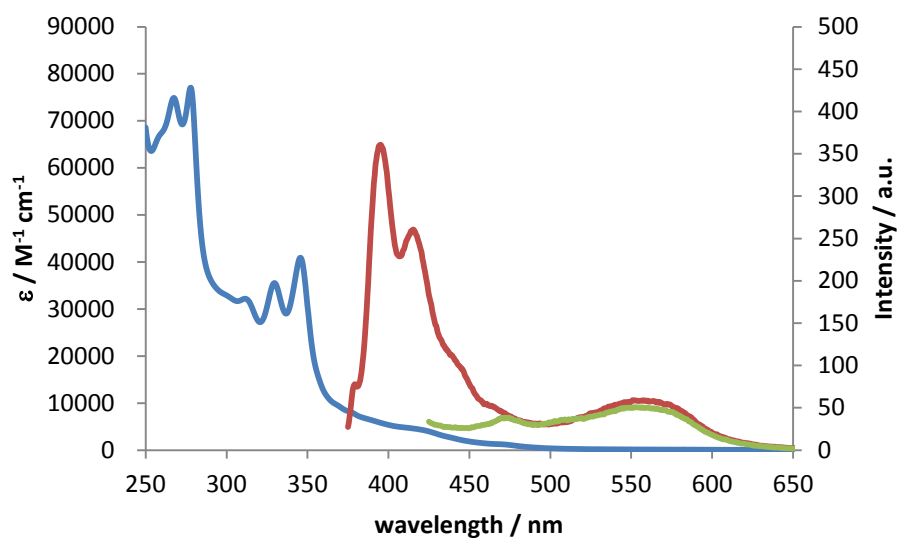


Figure 3-3 イリジウム錯体 **7** (23.6 μM) の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤 : $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, 緑 : $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$)

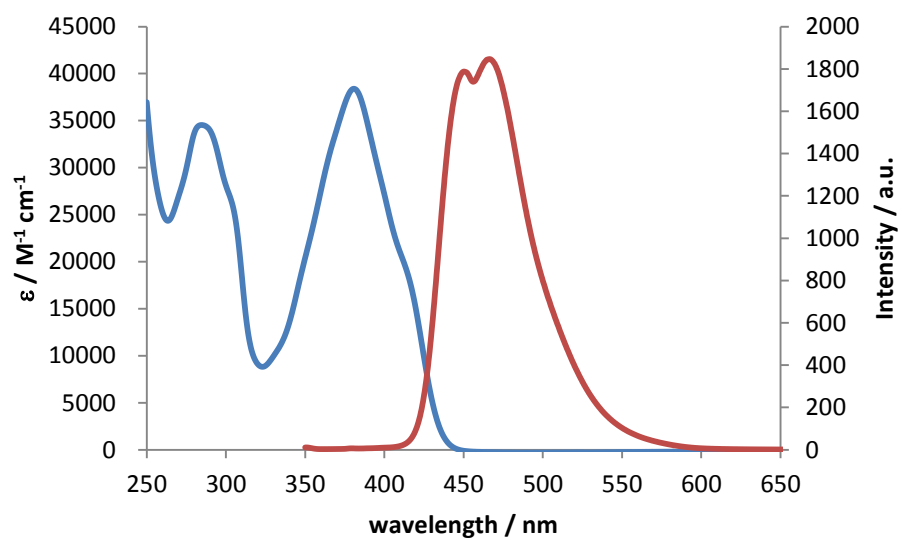


Figure 3-4 補助配位子 dmbpy=CHPy(26.0 μM)の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤)

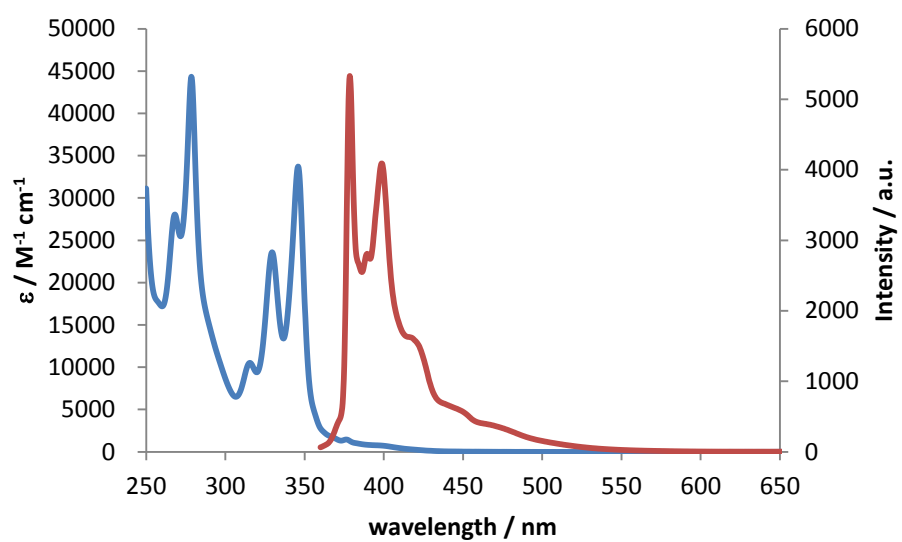


Figure 3-5 補助配位子 dmbpyCH₂Py(26.0 μM)の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤)

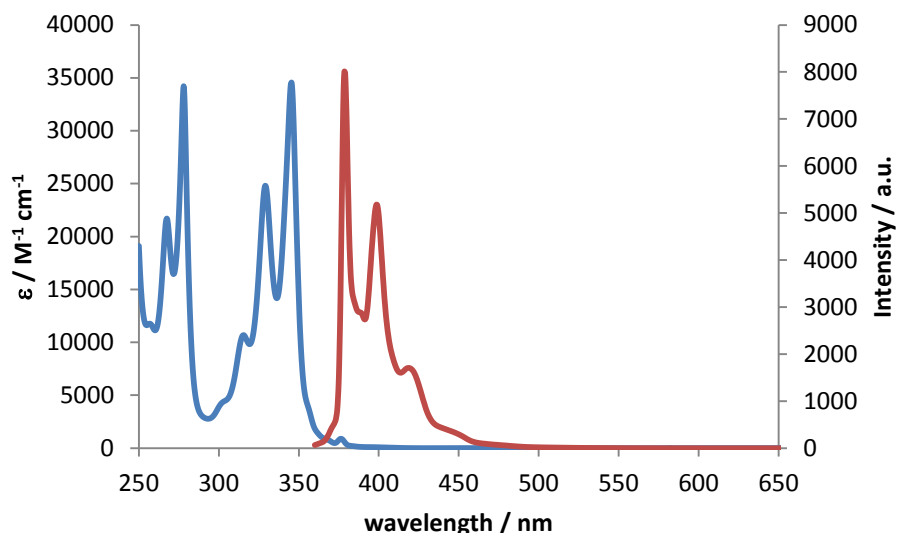


Figure 3-6 PyC8(60.8 μM)の UV-vis(青), 発光スペクトル(赤)

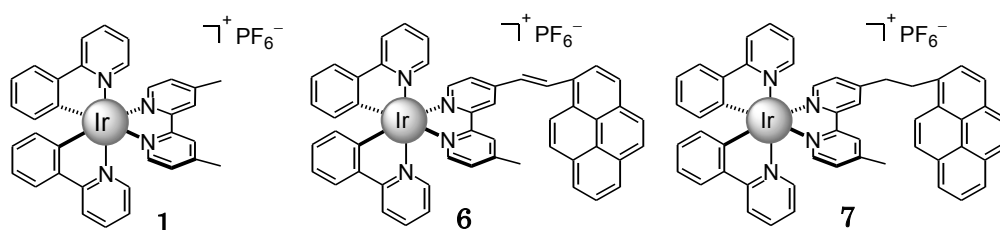
Table 3-1 にイリジウム錯体 **6**, **7** および dmbpy=CHPy と dmbpyCH₂Py、PyC8、さらに比較のためにイリジウム錯体 **1** の吸収および発光極大波長を示す。**1**, **6**, **7** における 260 nm 付近の吸収ピークは配位子内の π - π^* 遷移に帰属される。錯体 **6** の 440 nm の吸収ピークは、金属-配位子電荷移動遷移(MLCT)に由来するものであり、補助配位子の π 共役系が拡張されたことにより、他の錯体よりもモル吸光係数が増大していると考えられる。**7** の吸収は、イリジウム錯体 **1** と補助配位子 dmbpyCH₂Py の重ね合わせにほぼ一致する。これは、**7** は基底状態ではピレン部位とイリジウム錯体部位との間に相互作用がほとんどないことを示している。一方 **6** の吸収極大波長は、補助配位子 dmbpy=CHPy と大きくずれていることから、ピレン部位とイリジウム錯体部位間に相互作用があると推測される。

イリジウム錯体 **6**, **7** を 350 nm 光で励起し発光スペクトルを測定すると、400 nm 付近にピレン部位の一重項配位子内励起状態(IL)に由来する発光、550 nm 付近にイリジウム錯体部位の三重項 MLCT と LLCT の混合状態に由来する発光が観測された。励起光を長波長光に変更すると、イリジウム錯体部位由来の発光のみが観測された。このことから、イリジウム錯体部位は、ピレン部位からの励起エネルギー移動で発光しているのではなく、錯体部位が直接励起されることによって発光していることが分かる。

Table 3-1 イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** および dmbpy=CHPy, dmbpyCH₂Py, PyC8 の吸収, 発光極大波長 ¹⁾

	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ ²⁾
1	263 (52300), 345sh (9400)	562
6	250 (59100), 440 (29500)	395, 414, 519
7	265 (72500), 278 (77000), 307 (31700), 330 (35500), 346 (40900)	395, 416, 551
dmbpy=CHPy	285 (34500), 381 (38400)	450, 466
dmbpyCH ₂ Py	268 (28000), 279 (44300), 315 (10500), 329 (23400), 346 (33700)	378, 398
PyC8	268 (21700), 278 (34200), 316 (10700), 329 (24800), 346 (24800)	379, 399

1) クロロホルム中、2) 励起波長 350 nm



発光寿命測定

イリジウム錯体 **6**, **7** を 350 nm 光で励起すると、ピレン部位由来の発光とイリジウム錯体部位由来の発光の両方が観測された。イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** および PyC8 の発光寿命を測定することで、イリジウム錯体部位の励起状態に及ぼすピレン部位の連結効果を検討した。

Table 3-2 にイリジウム錯体 **1**, **6**, **7** および PyC8 の発光寿命を示す。イリジウム錯体 **6**, **7** における 400 nm 付近の発光はピレン部位の ¹IL 励起状態に由来する蛍光と帰属されるが、PyC8 と比べて、著しく短寿命化していることがわかる。特に、**7** は基底状態ではピレン部位とイリジウム錯体部位にほとんど電子的な相互作用がないと結論したが、発光寿命の測定結果から、ピレン部位の ¹IL 励起状態からイリジウム錯体部位への分子内励起エネルギー移動が起きていることが示唆される。一方、**6**, **7** における 550 nm 付近の発光はイリジウム錯体部位の三重項励起状態に由来するりん光に帰属されるが、この励起状態もピレン部位のないイリジウム錯体 **1** に比べて、著しく短寿命化している。この結果は、**6**, **7** においてイリジウム錯体部位の三重項励起状態からピレン部位への分子内エネルギー移動が起きていることを示唆している。このように、発光寿命測定の結果、**6**, **7** の励起状態では、ピレン部位とイリジウム錯体部位の間に相互作用があり、互いの励起状態を消光していることが判明した。なお、この消光過程が励起エネルギー移動ではなく電子移動による消光である可能性もあるが、この考察は 3-2-4 で行う。

Table 3-2 イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** および PyC8 の発光寿命 ¹⁾

	$C / \mu\text{M}$	$\lambda_{\text{fl}} / \text{nm}$	τ_n / ns
1	11.8	570	578
6	4.5	400	4.2 (92%), 35 (8%)
6	50.4	545	2.3 (99%), 229 (1%)
7	30.9	415	5.0 (96%), 45 (4%)
7	30.9	570	0.7 (96%), 607 (4%)
PyC8	32.1	400	48

1)クロロホルム中、 C : 濃度、 λ_{fl} : 観測波長、 τ_n : 発光寿命(括弧内は比率)、

励起波長 340 nm

発光量子収率測定

イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** および PyC8 の発光量子収率を、77K と室温でそれぞれ測定した。その結果を Table 3-3 にまとめて示す。

Table 3-3 イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** および PyC8 の発光量子収率 ¹⁾

	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\Phi_{77\text{K}}$	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{r.t.}}$
1	400	0.82	400	0.33
6	340	0.10	340	0.069
	400	<0.003	400	0.039
7	340	0.18	320	0.006
	400	<0.02	400	0.008
PyC8	340	0.85	340	0.34

1)メタノール-エタノール(1:1)混合溶媒中(77K)、塩化メチレン中(室温)、 λ_{ex} : 励起波長

Table 3-3 で示したように、**6**, **7** の発光量子収率は、**1** や PyC8 に比べて著しく低いことが判明した。

発光寿命および発光量子収率測定の結果から、**6**, **7** のイリジウム錯体部位の三重項励起状態は、著しく消光を受けていることが明らかになった。この理由は、**6**, **7** の三重項励起状態からピレン部位への分子内エネルギー移動が起きていることによるものと推測される。また、**6**, **7** の三重項励起状態の寿命は、**1** と比べて著しく短くなっていることが明らかになったが、この結果は、3-1-1 で述べた類似の構造を持つピレン連結ルテニウム錯体[Ru(dmbpy)₂(dmbpyCH₂Py)]²⁺と対照的な結果である。これは、イリジウム錯体はルテニウム錯体と比べて三重項励起状態 ³MLCT のエネルギーが高く、³MLCT とピレン部位の三重項励起状態 ³ π - π^* のエネルギーギャップが大きくなっているため、

$^3\text{MLCT}$ から $^3\pi\text{-}\pi^*$ への励起エネルギー移動が不可逆になったことによるものと推測される (Fig. 3-15)。

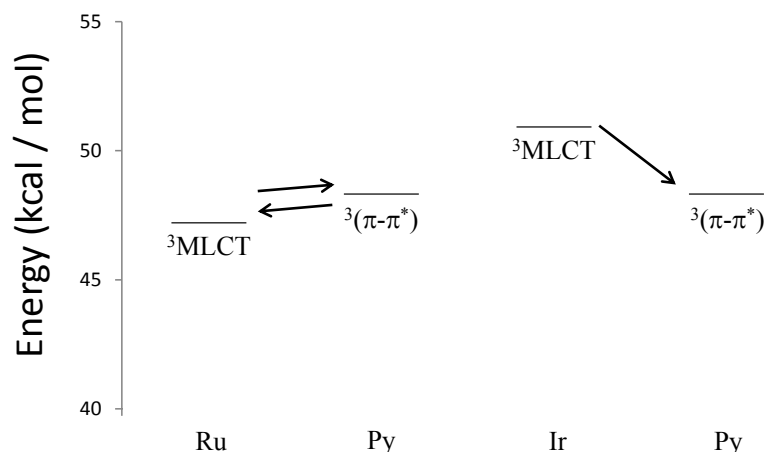


Figure 3-15 ルテニウム錯体 Ru、イリジウム錯体 Ir およびピレン部位 Py の三重項励起状態のエネルギー準位の比較 (Ru、Ir、Py のエネルギー準位はそれぞれ、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^3\text{MLCT}$ 、**1** の $^3\text{MLCT}$ 、ピレンの T_1 のエネルギーを示す) ¹

酸化還元電位測定

合成したイリジウム錯体の電気化学的挙動を調べるために、サイクリックボルタメトリーによってイリジウム錯体 **1**, **6**, **7** の酸化還元電位を測定した。結果を Table 3-4 にまとめた。

Table 3-4 イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** の酸化還元電位 ¹⁾

	$E_{\text{red}} / \text{V}$	E_{ox} / V	$\Delta E / \text{V}^{2)}$
1	-1.90	0.81, 1.12 ³⁾	2.71
6	-2.03, -1.68	0.89sh ³⁾ , 1.08sh ³⁾ , 1.42 ³⁾	2.57
7	-1.85	0.86 ³⁾ , 1.08 ³⁾ , 1.44 ³⁾	2.71

1) vs. Fc / Fc^+ 、窒素下、0.1 M の Bu_4NClO_4 を含むアセトニトリル中、スキャン速度 100 mV / s、2) $\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ 、3) 不可逆波

1 と **7** の還元電位と酸化側の第一波の電位はほとんど変わらない。この結果は、吸収スペクトルによって示された結果と同様、**7** の基底状態においては、イリジウム錯体部位とピレン部位は電子的にほとんど相互作用がないことを示しており、さらにイリジウム錯体部位がピレン部位よりも先に酸化還元を受けることを示唆している。一方 **6** は、

1 や **7** と比較して、異なった電気化学的挙動を示しており、酸化されやすく、また還元も受けやすくなっていることが分かる。これは、**6** の補助配位子である dmbpy=CHPy が広がった π 電子系を持っているため、この部分の電気化学的挙動が反映されたものと推察される。

分子軌道計算

イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** の電子状態に関する知見を得るために、これらの錯体について DFT 計算(B3LYP/6-31G(C, H, N 原子); LanL2DZ(Ir 原子))を行った。結果を Fig.3-16 に示す。

1 の LUMO は補助配位子の bpy に局在し、HOMO はイリジウム錯体と主配位子 ppy のフェニル基に広がっていることがわかる。これに対し、**6**, **7** の LUMO は **1** と同様に bpy 部分に局在しているが、HOMO はピレン部位に局在した分子軌道になっている。また、**7** では、ピレン部位とイリジウム錯体部位の分子軌道はほぼ完全に独立しており、

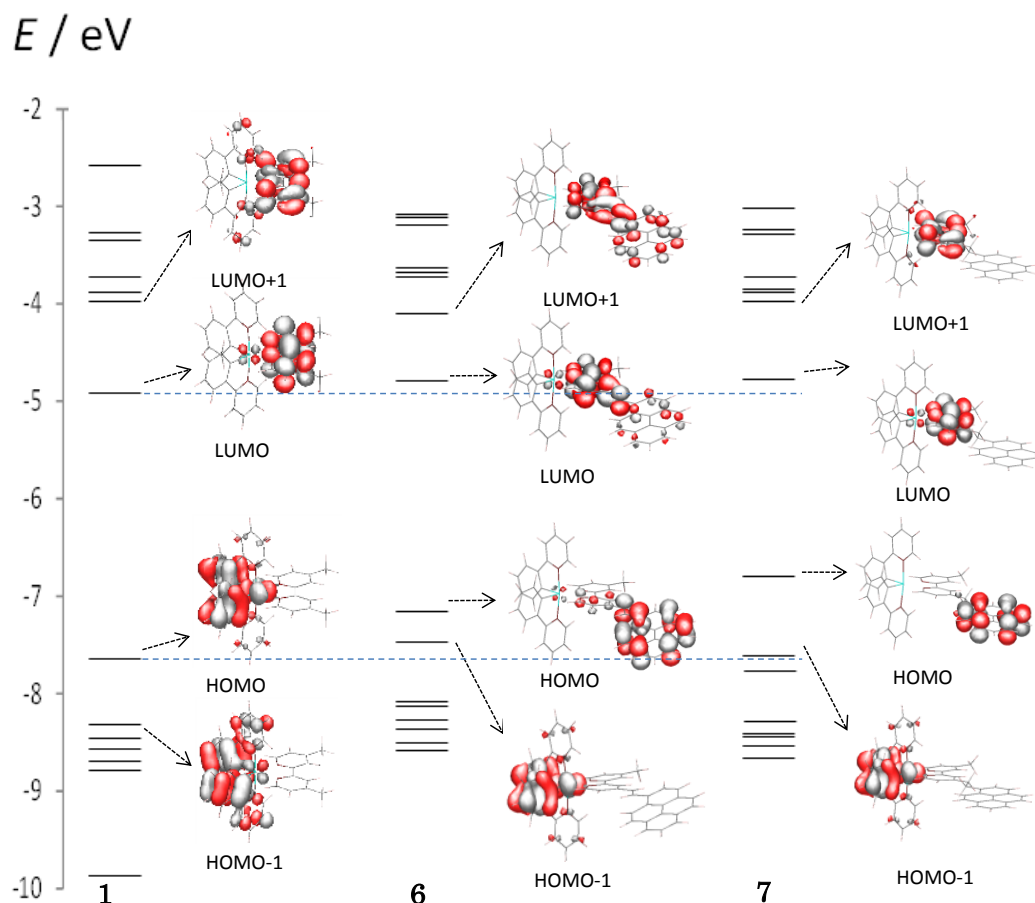


Figure 3-16 イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** の DFT 計算による分子軌道とエネルギー準位 (B3LYP/ 6-31G(C, H, N 原子); LanL2DZ(Ir 原子))

これは吸収スペクトルや酸化還元電位測定の結果を支持する結果である。また、3種類のイリジウム錯体を比較した場合、LUMO がほとんど変化しないのに対して、HOMO は **1**, **6**, **7** の順に高くなっている。したがって、DFT 計算の結果からは、これらの錯体では、還元電位はほとんど変化せず、酸化電位がこの順に小さくなることが予想されるが、これは Table 3-4 に示した実験結果とは異なっている。現在のところ、この理由は明らかではないが、Ir 原子の計算に用いたパラメーターが適切ではなく DFT 計算が正しい電子状態を示していないか、あるいはピレンが連結した **6**, **7** のサイクリックボルタンメトリーは複雑な波形となるため、酸化還元電位の測定が正しく行われていない可能性もある。この点については、さらなる検討が必要である。

3-2-3 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

均一溶液中の光誘起電子移動

まず、イリジウム錯体 **6**, **7** が MV²⁺ 光還元反応の増感剤として機能するかを確認するため、均一溶液中でイリジウム錯体を増感剤とするトリエチルアミン(TEA)から MV²⁺への電子移動反応を行った。実験方法は 2-2-3 と同様である。結果を Table 3-5 に示す。

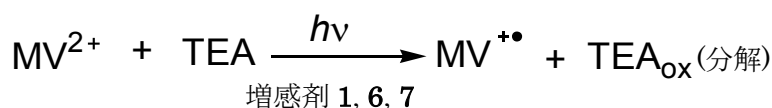
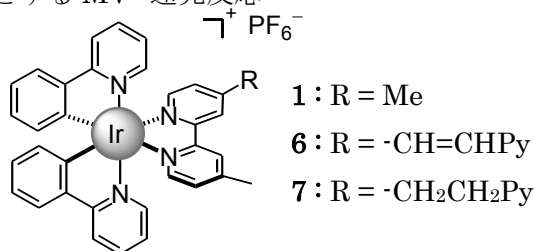


Table 3-5 イリジウム錯体 **1**, **6**, **7** を増感剤とする MV²⁺還元反応 ¹⁾

増感剤	濃度 / μM	v_i / μM min ⁻¹
1	25.0	21.7
6	28.1	141
7	23.6	71.0



1) メタノール中、電子供与体: TEA(0.10 M)、
電子受容体: MV²⁺(10 mM)、照射波長 411±47
nm、 v_i : MV^{+\bullet} 生成初速度

イリジウム錯体 **1** と比較して、**6**, **7** を用いた場合明らかに生成初速度が向上している。**6** は、可視光領域の吸光度が **1** と比べて大きく増加しているため、単位時間に増感剤に吸収される光量が増大したため光誘起電子移動が起こりやすくなったものと考えられる。**7** は、可視光領域の吸光度は **1** とほとんど変わらないため、MV^{+\bullet} 生成初速度が増

大した要因は他にあると考えられる。ひとつの可能性として、**7** を可視光で励起した場合、イリジウム錯体部位の三重項励起状態 $^3\text{MLCT}$ が生じ、ここから励起エネルギー移動によって生じたピレン部位の三重項励起状態が反応に関与していることが考えられる。一般に、ピレンの三重項励起状態 $^3\pi\text{-}\pi^*$ はイリジウム錯体の $^3\text{MLCT}$ よりも寿命が長いため、**7** においては、**1** の $^3\text{MLCT}$ より長寿命の $^3\pi\text{-}\pi^*$ によって電子移動が起こり、これが生成初速度の向上に寄与していると推測される。

ベシクルへの取り込み

イリジウム錯体 **6, 7** の DPPC ベシクルへの取り込み実験を行った。実験方法は 2-2-4 と同様である。結果を Table 3-6 に示す。

Table 3-6 イリジウム錯体 **1, 6, 7** の DPPC ベシクルへの取り込み率 ¹⁾

錯体	取り込み率 / %
1	35
6	62
7	66

1) 仕込み量 : DPPC 12 μmol 、イリジウム錯体 0.52 μmol

イリジウム錯体 **6, 7** はどちらも十分にベシクル膜に取り込まれることが分かった。補助配位子にピレンを導入したため、**1** よりも疎水性が高くなり、取り込み率が向上したものと考えられる。また、**6** と **7** であまり取り込み率が変わらないことから、連結部位は取り込み率には影響しないと考えられる。

6, 7 のベシクル溶液中での UV-vis スペクトルと発光スペクトルを測定した。結果を、それぞれ Fig. 3-17, 3-18 に示す。**6, 7** の吸収スペクトルはクロロホルム中とあまり変わらないが、発光スペクトルでは、イリジウム錯体部位由来の長波長側の発光の強度が、ピレン部位由来の発光に比べて相対的に弱くなっている。これは、溶媒の極性が高くなると、イリジウム錯体の三重項励起状態 $^3\text{MLCT}$ に由来する発光の発光量子収率は著しく低下するためである ⁹。

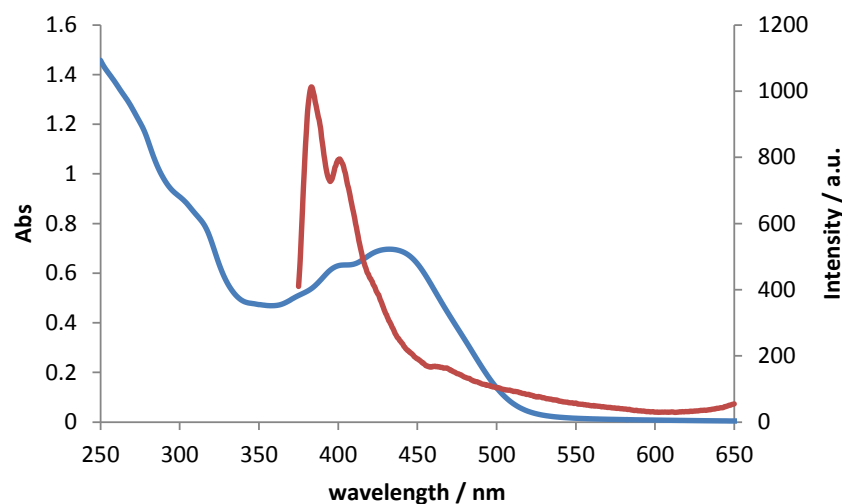


Figure 3-17 ベシクル溶液中のイリジウム錯体 **6** (22.7 μM) の UV-vis (青), 発光スペクトル (赤 : $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$)

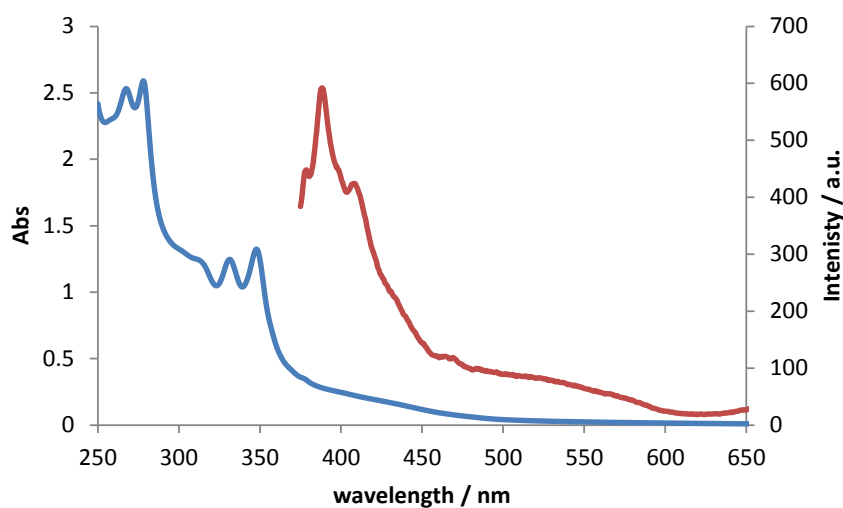


Figure 3-18 イリジウム錯体 **7** (30.0 μM) のベシクル中での UV-vis (青), 発光スペクトル (赤 : $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$)

ベシクルを反応場とする光誘起電子移動反応

まず外水相に電子供与体 EDTA と MV^{2+} を含む系の電子移動について検討した。実験方法は 2-2-4 と同様である。結果を Table 3-7 に示す。

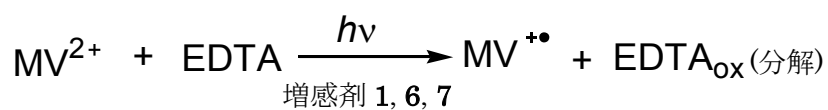
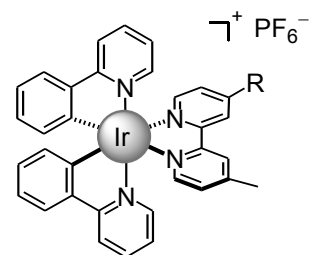


Table 3-7 外水相に電子供与体を含むベシクル溶液中のイリジウム錯体を増感剤とする MV²⁺還元反応¹⁾

増感剤	増感剤取込濃度 / μM	MV ²⁺ 濃度 / mM	ν_i / $\mu\text{M min}^{-1}$
1	13.4	5.0	2.7
6	8.5	10.0	<0.1
7	30.0	5.0	17.3

1) DPPC ベシクル溶液中、電子供与体:EDTA(10 mM)、
照射波長 $411 \pm 47 \text{ nm}$ 、 ν_i : MV⁺ 生成初速度

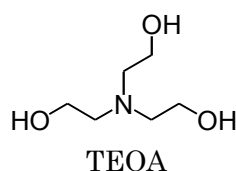
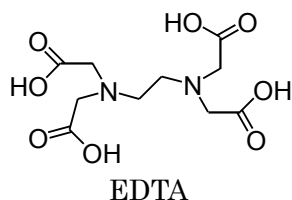


1: R = Me

6: R = -CH=CHPy

7: R = -CH₂CH₂Py

7は、**1**と比べて生成初速度が大きく向上している。これは、均一溶液中の光誘起電子移動の場合と同様に、**7**では長寿命のピレン部位の三重項励起状態 $^3\pi\text{-}\pi^*$ から反応が進行するためであると考えられる。**6**は、**1**と同じ条件では反応が進行しなかったため、MV²⁺の濃度を 10 mM として反応を行ったが、やはり MV⁺の生成は観測されなかった。そこで、電子供与体を EDTA からトリエタノールアミン(TEOA) 100 mM に変更して実験したところ、MV⁺の生成が確認された。この系の生成初速度は $1.2 \mu\text{M min}^{-1}$ であった。**6**を増感剤、TEOA を電子供与体とした系の電子移動反応前後の吸収、および発光スペクトルを測定したところ、440 nm 付近の吸収が減少し、477 nm と 508 nm をピークとする新たな発光が生じていることが分かった(Fig.3-19)。この新たな発光のピーク位置は、**6**や補助配位子である dmbpy=CHPy とは異なっているため、**6**の二重結合部分にプロトンや TEOA およびその分解生成物が付加して生じたと考えられるピレン誘導体由来のものと推定される。こうして、ベシクル溶液中で **6**を増感剤として光誘起電子移動反応を行うと、反応に伴って増感剤が変化してしまうことが判明した。



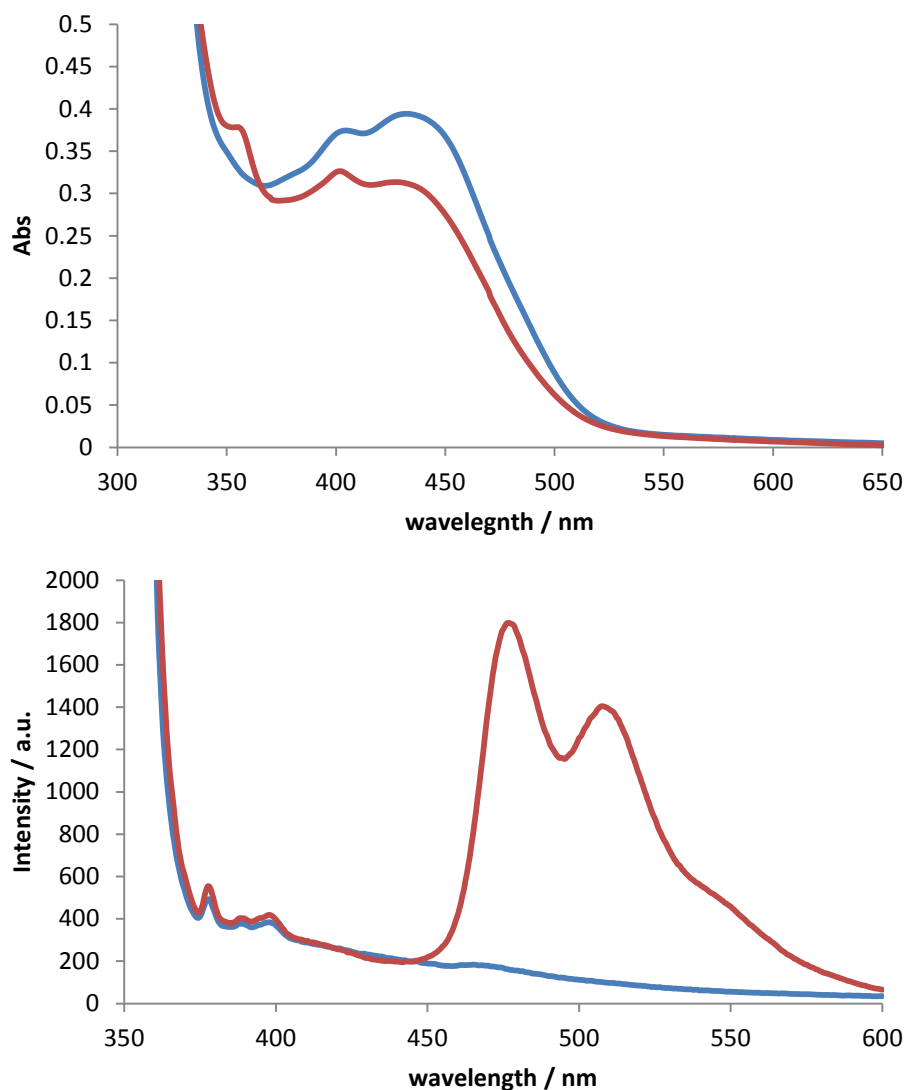


Figure 3-19 ベシクル溶液中で **6** を増感剤、TEOA を電子供与体を用いた MV^{2+} への光誘起電子移動反応前後の吸収(上)および発光(下)スペクトルの変化(青：反応前、赤：反応後)

次に、Table 3-7 に示した **7** と **1** を増感剤とする場合に観測された ν_1 の差がピレン部位の影響によるものかを確認するため、ベシクル膜に **1** と 1-オクチルピレン(PyC8)を同時に取り込ませた系を検討した。

まず、PyC8 のみを取り込ませたベシクル溶液を調製した。ベシクルの調製方法は 2-2-4 で示した方法と同じであるが、増感剤の代わりに PyC8 のクロロホルム溶液を PyC8 の物質質量として 130 μmol 加えて薄膜を形成させた。調製したベシクル溶液の吸収スペクトルから取り込み率を求めたところ、98.0 %であった。このベシクル溶液の外水相に EDTA 10 mM と MV^{2+} 5 mM を加えて光照射を行ったが、光誘起電子移動は起

こらなかつた。このことから、PyC8はベシクルを反応場とする光誘起電子移動の増感剤としては機能しないことが分かる。

次に、イリジウム錯体 **1** と PyC8 を同時に取り込ませたベシクル溶液を調製し、ベシクル溶液の外水相に EDTA 10 mM と MV^{2+} 5 mM を加えて光照射を行ったところ、電子移動の進行が確認された。PyC8 の仕込み量を変えてベシクル溶液を調製し、 $MV^{+ \cdot}$ 生成初速度におけるベシクル膜内の PyC8 の濃度依存性を調べた。PyC8 の取り込み濃度に対し、 $MV^{+ \cdot}$ 生成初速度をプロットした結果を Fig. 3-20 に示す。

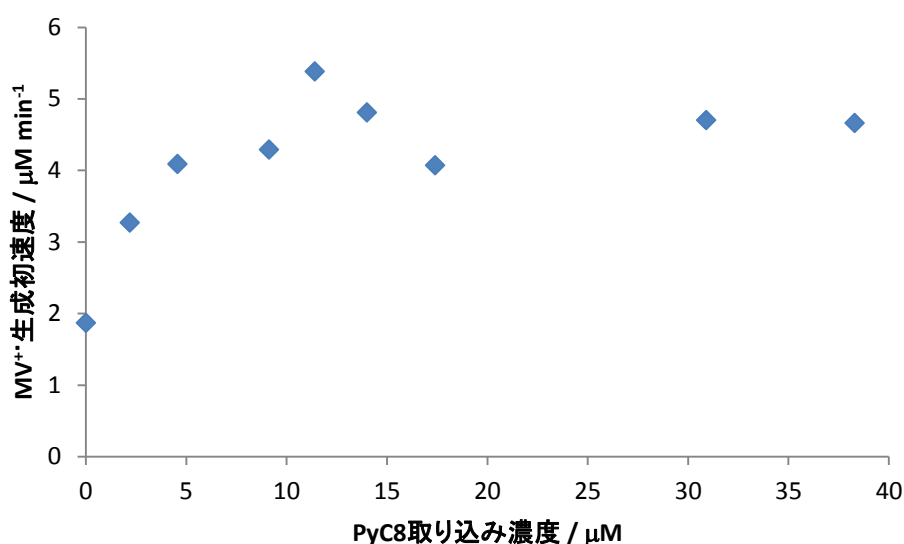


Figure 3-20 ベシクル溶液中、イリジウム錯体 **1** と PyC8 を用いた光誘起電子移動反応における PyC8 の取り込み濃度に対する $MV^{+ \cdot}$ 生成初速度の依存性：[**1**] = 12~14 μM 、[EDTA] = 10 mM、[MV^{2+}] = 5 mM、照射波長 411 ± 47 nm

この結果、ベシクルを反応場として膜中に取り込まれたイリジウム錯体 **1** を増感剤とする外水相の EDTA から MV^{2+} への光誘起電子移動反応の速度は、膜内に PyC8 を添加することによって増大することが判明した。これは **1** の三重項励起状態から励起エネルギー移動によって生成した PyC8 の三重項励起状態 $^3\pi-\pi^*$ が、電子移動反応に関与していることを示唆する結果である。しかし、PyC8 の濃度依存性を見ると、PyC8 が 5 μM 以上の領域では $MV^{+ \cdot}$ 生成初速度はほぼ一定となり、PyC8 の添加効果が飽和することがわかった。これは、**1** と PyC8 はベシクル膜中では均一に分散しているわけではなく、ある程度集合化して存在していると考えられるため、この場合、**1** に対して半分程度の量の PyC8 を加えた段階でそれ以上の効果が無くなってしまったためと推測される。こ

れに対して、分子内にピレン部位を持つ **7** を 30.0 μM 加えた系での生成初速度は 17.3 $\mu\text{M min}^{-1}$ であり (Table 3-7)、**1** と PyC8 を同時に加えた系よりもかなり大きい。これは、**7** はピレン部位が直接連結しているため、効率的な励起エネルギー移動が起こりピレン部位の $^3\pi\text{-}\pi^*$ が生成することによるものと推察される。

ベシクル膜を横断する電子輸送実験

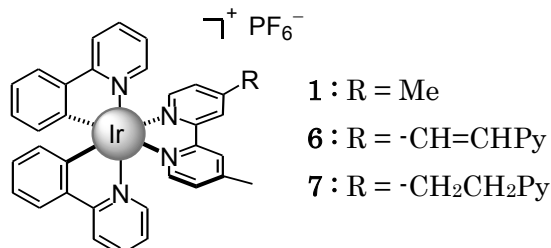
イリジウム錯体 **6**, **7** でベシクルを反応場とする電子移動が可能であったので、ベシクル膜を横断する電子輸送実験を行った。

これまでのベシクルを反応場とする電子移動では、電子供与体として EDTA を用いていた。しかしながら、既存のピレン誘導体を増感剤とするベシクル膜横断型の電子輸送系においてはアスコルビン酸ナトリウム (AscNa) を用いていることから、内水相に 1.0 M の AscNa を用いた電子輸送反応を試みた。それ以外の点は 2-2-4 と同様の操作を行った。結果を Table 3-8 に示す。

Table 3-8 イリジウム錯体を増感剤とするベシクル膜横断型の光誘起電子輸送反応 ¹⁾

増感剤	濃度 / μM	ν_i / $\mu\text{M min}^{-1}$
1	24.0	< 0.1
6	4.0	< 0.1
7	28.5	2.8

1) DPPC ベシクル溶液中、[AscNa] = 1.0 M (内水相)、[MV²⁺] = 10 mM (外水相)、照射波長 411 \pm 47 nm、 ν_i : MV⁺ 生成初速度



錯体 **7** を増感剤とした場合のみ、ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送反応が進行した。これにより、可視光を用いたアスコルビン酸を電子供与体とする光誘起電子輸送系の構築に成功した (Fig.3-21)。この系は、序章の 1-1-1 で述べた光合成の本質と考えられる 4 つの条件をすべて満たす系である。

錯体 **1** では反応が進行しないため、**7** のピレン部位が膜横断型の電子輸送に関与していることが分かる。また、**6** を用いた系では、Fig. 3-19 と同様に、光照射の前後で **6** の吸収、および発光スペクトルに変化が観測された。**6** はベシクル中での増感剤としての性能が低く、それ自身の光反応も起こるため、ベシクル膜横断型の電子輸送の増感剤としては適切ではないと結論できる。

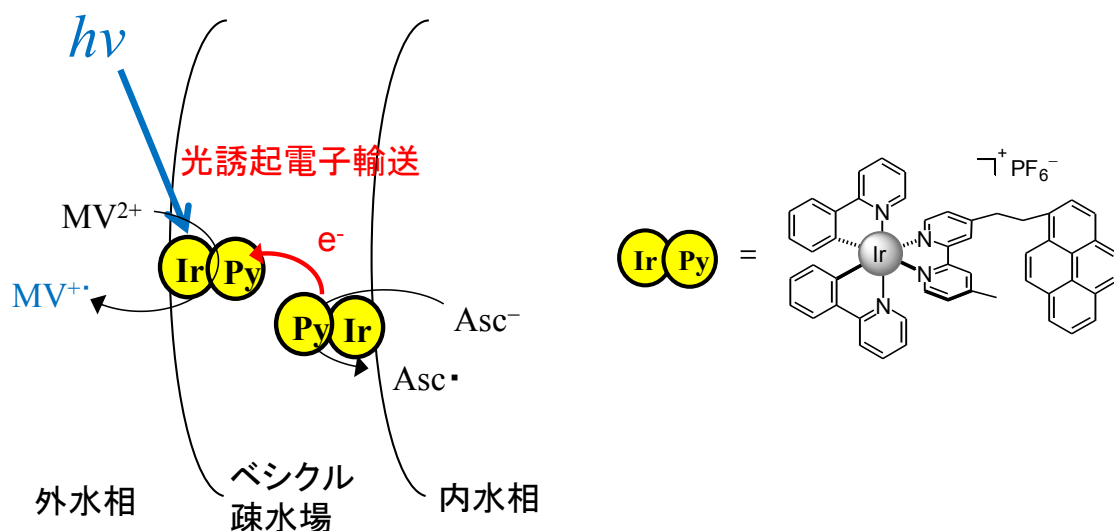


Figure 3-21 イリジウム錯体 **7** を増感剤とする光誘起電子輸送反応の模式図

7 を増感剤とする光誘起電子輸送系の特徴を明らかにし、その効率の向上を目的として、ベシクル膜にイリジウム錯体 **1** あるいは **7** と PyC8 を同時に取り込ませた系について検討した。なお、以降の実験では、ピレン部位が励起される可能性を完全に除外するため、照射光の波長を $411 \pm 47 \text{ nm}$ から $424 \pm 24 \text{ nm}$ に変更した。

Table 3-9 イリジウム錯体と PyC8 を用いたベシクル膜横断型の光誘起電子輸送反応 ¹⁾

増感剤	増感剤濃度 / μM	PyC8濃度 / μM	v_i / $\mu\text{M min}^{-1}$
1	12.3	14.4	0.27
1	12.3	35.5	0.32
7	19.3	0.0	1.46
7	32.3	52.5	0.90

1) DPPC ベシクル溶液中、 $[\text{AscNa}] = 1.0 \text{ M}$ (内水相)、 $[\text{MV}^{2+}] = 10 \text{ mM}$ (外水相)、照射波長 $424 \pm 24 \text{ nm}$ 、 v_i : $\text{MV}^{+ \cdot}$ 生成初速度

PyC8 を同時に加えることで、**1** を用いた系でも内水相の AscNa から外水相の MV^{2+} へのベシクル膜横断型の電子輸送反応が進行することが判明した。しかしながら、生成初速度は **7** のみを用いた系の方が高い。これは、**7** の方が励起されたイリジウム錯体からピレン部位への励起エネルギー移動が起こりやすいことによるものと考えられる。また、**7** に PyC8 を加えた系でも同様の実験を行ったが、生成初速度は向上しなかった。

7を用いたベシクル膜横断型の電子輸送では、7のピレン部位のみで十分電子輸送が起こるため、PyC8を加えても効果が無いと考えられる。

7のみを用いた光誘起電子輸送系が最も良好な $MV^{+•}$ 生成初速度を示すことがわかったので、最適条件を求めるために、7の取り込み濃度に対する生成初速度の依存性を調べた。その結果を Fig.3-22 に示す。

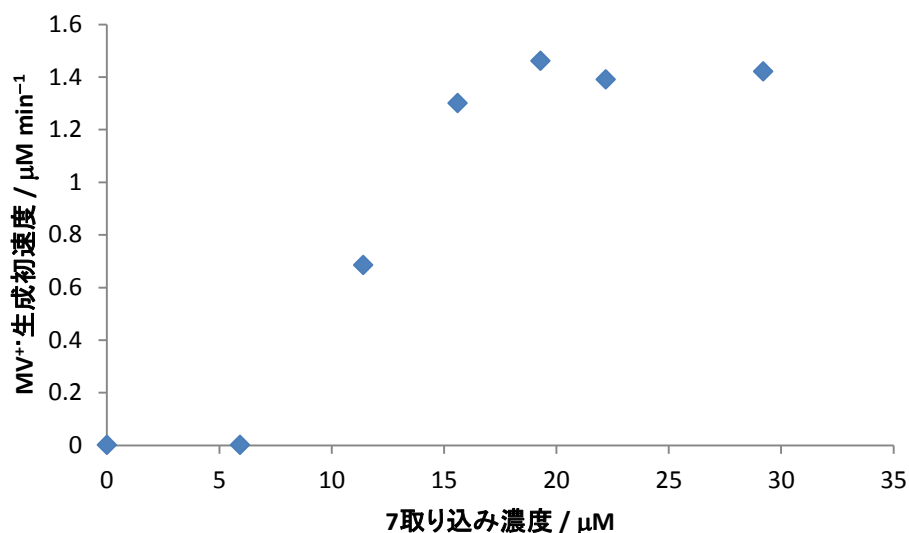


Figure 3-22 ベシクル溶液中、イリジウム錯体 7 を増感剤とする光誘起電子輸送反応における増感剤取り込み濃度に対する $MV^{+•}$ 生成初速度の依存性: $[\text{AscNa}] = 1.0 \text{ M}$ (内水相)、 $[\text{MV}^{2+}] = 10 \text{ mM}$ (外水相)、照射波長 $424 \pm 24 \text{ nm}$

7の取り込み濃度が $15 \mu\text{M}$ を越える領域では、取り込み濃度を増やしても生成初速度はあまり変化しないことが判明した。これは、増感剤が高濃度に存在した場合、増感剤の励起状態が他の増感剤との相互作用によって失活する過程が有利になることによるものと推察される。

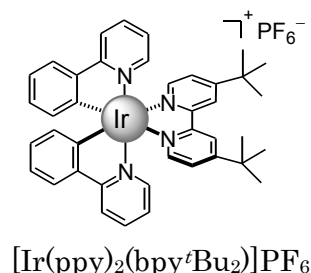
3-2-4 光誘起電子輸送反応の推定機構

前節で、イリジウム錯体 7 を増感剤として用いることで、電子伝達体が無くても内水相の AscNa から外水相の MV^{2+} へのベシクル膜横断型の光誘起電子輸送反応が進行することが分かった。その反応機構の推定を行う。

Table 3-10 光誘起電子輸送反応に関与する物質の酸化還元電位 ¹⁾

	$E_{\text{red}} / \text{V}$	E_{ox} / V
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy}^t\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$	-1.51	1.21
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy}^t\text{Bu}_2)]\text{PF}_6^*$	0.66	-0.96
Py	-2.09	1.16
$\text{Py}^*(\text{S})$	1.24	-2.17
$\text{Py}^*(\text{T})$	0.01	-0.94
$\text{Asc}^\bullet / \text{Asc}^{-2)}$	-	0.09
$\text{MV}^{2+} / \text{MV}^{+\bullet}$	-0.67	-

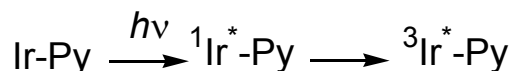
1) vs SCE, Py : ピレン 2) pH 7 での値



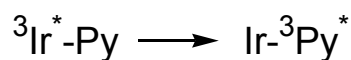
文献を参照し、光誘起電子輸送系に関与する物質の酸化還元電位をまとめた (Table 3-7)¹⁰⁻¹²。なお、イリジウム錯体については、**1** に構造が近く、文献に励起状態のデータが掲載されている $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy}^t\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ のデータを用いた。また、ピレン(Py)の励起一重項状態($\text{Py}(\text{S})$)、三重項励起状態($\text{Py}(\text{T})$)のエネルギーはそれぞれ、3.33 eV、2.10 eV¹⁰、また、イリジウム錯体の三重項励起状態のエネルギーは 2.17 eV としている ¹¹。

Table 3-10 に基づいて、可能な反応経路について検討する。

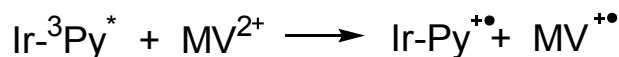
まず、錯体 **7**(Ir-Py)のイリジウム錯体部位が可視光により励起され励起一重項状態($^1\text{Ir}^*\text{-Py}$)が生じ、項間交差により三重項励起状態($^3\text{Ir}^*\text{-Py}$)が形成される。



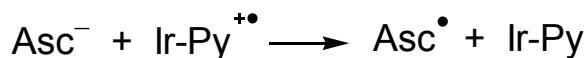
発光寿命と発光量子収率の測定結果から明らかなように、イリジウム錯体部位の励起状態は、ピレン部位によって消光を受けている。すなわち、イリジウム錯体の励起状態からピレン部位に対し、電子移動または励起エネルギー移動が起こる。電子移動には、励起状態のイリジウム錯体の E_{ox} (-0.96 V)から基底状態のピレンの E_{red} (-2.09 V)へ電子移動する場合と、基底状態のピレンの E_{ox} (1.16 V)から励起状態のイリジウム錯体の E_{red} (0.66 V)へ電子移動する場合の 2 通りがあるが、どちらの経路もギブズ自由エネルギー変化 $\Delta G > 0$ であり、電子移動で進行するとは考えにくい。よって、イリジウム錯体部位からピレン部位への励起エネルギー移動が進行すると考えられる。三重項励起状態のイリジウム錯体のエネルギーは 2.17 eV であり、三重項励起状態のピレンの 2.10 eV へのエネルギー移動では $\Delta G = -0.07 \text{ eV} < 0$ となるため、エネルギー移動は自発的に起こる。



次に、励起エネルギー移動で生じた三重項励起状態のピレン部位と、 MV^{2+} または Asc^- との間で電子移動が起こる。 Asc^- の E_{ox} (0.09 V) から三重項励起状態のピレンの E_{red} (0.01 V) への電子移動では $\Delta G = 0.07 \text{ eV} > 0$ 、三重項励起状態のピレンの E_{ox} (-0.94 V) から MV^{2+} への E_{red} (-0.67 V) への電子移動では $\Delta G = -0.27 \text{ eV} < 0$ であるため、 MV^{2+} への電子移動が有利に進行すると考えられる。



ピレン部位は、 MV^{2+} への電子移動によりラジカルカチオン($Ir-Py^{\bullet+}$)となる。この電子移動はベシクル膜の外水相側で起こるが、膜内のピレン間で電子移動が起こり、内水相側にもピレンのラジカルカチオンが生じるものと考えられる。このピレンのラジカルカチオンが内水相の Asc^- から電子を受け取ることで、膜横断型の電子輸送が完了する。



系全体の電子移動過程に伴い、 $\Delta G = 0.55 \text{ eV}$ のエネルギーが蓄積される。以上の結果を、Fig.3-23 にまとめて示す。このように、**7** を増感剤とするベシクル膜横断型の光誘起電子輸送反応は、イリジウム錯体部位が可視光を吸収するアンテナとして機能し、ピレン部位が電子伝達部位となって進行しているものと推測される。

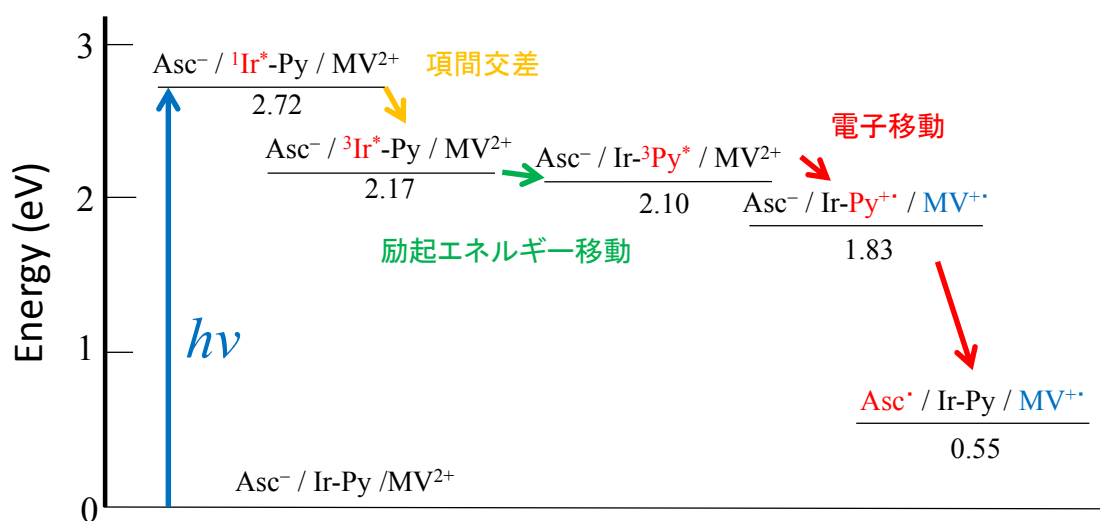
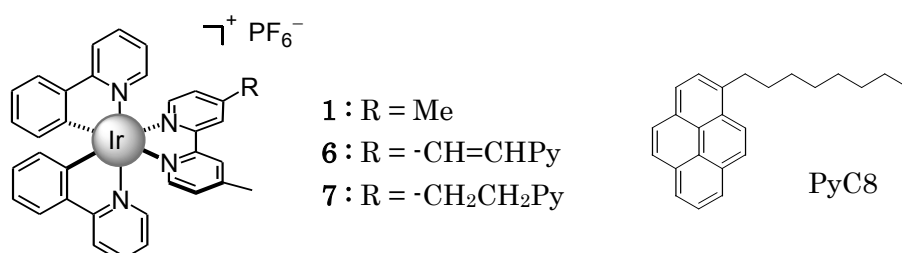


Figure 3-23 イリジウム錯体 **7**(Ir-Py)を増感剤とする Asc^- から MV^{2+} への光誘起電子輸送反応のエネルギーダイアグラム

3-3 結論

ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系における増感剤とするために、新規化合物ピレン連結イリジウム錯体 **6**, **7** を合成し、これらの光化学的挙動を調べ、またベシクルを反応場とする電子移動反応の増感特性を検討した。吸収スペクトルを測定すると、錯体 **6** は、**1** や補助配位子 dmbpy=CHPy とは全く異なる位置に吸収と発光のピークを示し、イリジウム錯体部位とピレン部位の間に電子的な相互作用があることが示唆された。一方、錯体 **7** の吸収スペクトルは **1** と補助配位子 dmbpyCH₂Py の吸収スペクトルの重ね合わせになっており、基底状態でイリジウム錯体部位とピレン部位間の相互作用がほとんど無いことが分かった。発光スペクトルでは、**6**, **7** はともにピレン部位由来の発光とイリジウム錯体部位由来の発光の両方が観測された。**7** において、発光量子収率が錯体 **1** よりも明らかに低いこと、および発光寿命が著しく短くなっていることから、**7** ではイリジウム錯体部位の励起三重項状態からピレン部位への励起エネルギー移動が起きていることが示唆された。



錯体 **6**, **7** は DPPC ベシクルに良く取り込まれた。また、均一溶液中における犠牲試薬を電子供与体とする光化学的な MV²⁺還元反応において、いずれも **1** よりも効率的な増感剤として働くことを確認した。しかし、ベシクルを反応場とする EDTA を電子供与体とする MV²⁺還元反応における増感剤としての性能は、**7** > **1** > **6** の順になった。また、**6** はベシクル中での光反応において、それ自身が光反応を起こし変化することが判明し、電子輸送反応の増感剤として適当ではないことが結論された。

さらに、錯体 **7** を増感剤、AscNa を電子供与体とすることで、可視光によって駆動する犠牲試薬を使用しないベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築に成功した。**7** の代わりに **1** と PyC8 を同時にベシクル膜に取り込ませた系でも反応が進行したことから、ピレン部位がベシクル膜横断型の電子輸送を可能にしていることが分かった。

反応に関与する物質の酸化還元電位にもとづいて反応過程に伴う自由エネルギー変化を計算した結果、イリジウム錯体部位が可視光を吸収するアンテナとして機能し、励起エネルギー移動により生成したピレン部位の三重項励起状態 $^3\pi\text{-}\pi^*$ を経由して、ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送が進行するという反応機構を推定した。

3-4 実験の部

3-4-1 使用機器および試薬

試薬は、特に断りのない限り市販の特級もしくは一級の試薬をそのまま用いた。本研究の実験・測定に用いた機器は以下の通り。

電子天秤	METTLER PJ300 METTLER AE260 METTLER TOLEDO AG104 METTLER TOLEDO PB3002 SHIMADZU LIBROR AEG-45SM
^1H NMR	Bruker AV500 III (500 MHz)
ゲル浸透クロマトグラフ (GPC)	日本分析工業 LC-08 JAIGEL-1H,2H
UV-vis 吸収スペクトル	JASCO 紫外可視分光光度計 V-560
蛍光スペクトル	JASCO 蛍光分光光度計 FP-777
振とう	SIBATA 試験管ミキサー TTM-1
超音波照射	IWAKI 浴槽型ソニケーター SHARP UT-206H(500W)
ゲル濾過	ATTO ペリスタバイオミニポンプ AC-2120 ADVANTEC フラクションコレクター CHF100AA PANTOS 卓上型記録計 U-228 Amersham Bioscience 製 Sephadex G-50
光源	Wacom 万能ランプハウス HX-500W
光学フィルター	TOSHIBA UV-35, UV-D36B, L-39, V-40
絶対発光量子収率測定装置	浜松ホトニクス Quantaaurus-QY
発光寿命測定装置	浜松ホトニクス Quantaaurus-Tau
CV 測定装置	HOKUTO DENKO HAB-151 ランタイムインスツルメンツ Chromato-PRO

NMR スペクトルの化学シフトは、内部標準として添加したテトラメチルシランのシグナルを基準とし δ 値で表示した。UV スペクトルの極大波長とその波長におけるモル吸光係数は、それぞれ $\lambda_{\max} / \text{nm}$ と $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ で示し、蛍光スペクトルの極大波長も $\lambda_{\max} / \text{nm}$ で示した。特に断りの無い限り、蛍光スペクトルの励起波長は 350 nm である。

3-4-2 合成実験

1-ホルミルピレン (PyCHO)¹³

ピレン 1.50 g (7.41 mmol) と *N*-メチルホルムアニリド 1.79 g (13.3 mmol) に塩化ホスホリル 3.72 g (24.3 mmol) を加え、窒素雰囲気下で 90 °C に加熱し 4 時間撹拌した。得られた赤黒色固体を室温に戻し、水 10 mL を加えて吸引濾過、真空乾燥し粗生成物である黄茶色固体 1.70 g を得た。これをカラムクロマトグラフィーで分離(展開溶媒は塩化メチレン:ヘキサン = 1:1) し、目的物の黄色固体を得た。収量 1.41 g (6.12 mmol)、収率 82.6%。

PyCHO : ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 10.80 (s, 1H), 9.45 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.47 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.30 (m, 5H), 8.12 (m, 2H).

4-メチル-4'-[2-ヒドロキシ-2-(1-ピレニル)エチル]-2,2'-ビピリジン (dmbpyCH(OH)Py)^{8,14}

ジイソプロピルアミンと THF は市販の試薬を蒸留したものを用いた。ジイソプロピルアミン 1.0 mL (7.0 mmol) に THF 2.5 mL を加え Ar 置換して -10 °C に冷却し、1.65 M *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 4.0 mL (*n*-ブチルリチウムとして 6.5 mmol) を加えて 30 分撹拌した。4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジル 923 mg (5.01 mmol) を THF 20 mL に溶解させ、10 分かけて滴下し、1 時間撹拌した。1-ホルミルピレン 1.21 g (5.24 mmol) を THF 15 mL に溶解させ、10 分かけて滴下し、30 分撹拌した。得られた青緑色懸濁液を室温に戻し、終夜撹拌した。メタノール 2 mL と水 3 mL を加え、減圧蒸留して濃縮した後、塩化メチレンで抽出した。有機層を水と食塩水で洗い、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去、真空乾燥し、粗生成物である橙色固体 919 mg を得た。メタノールで洗い、濾過して真空乾燥し、橙色固体を得た。収量 586 mg (1.41 mmol)、収率 28.2%。

dmbpyCH(OH)Py : ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.56 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 8.55 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.41 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.22 (m, 5H), 8.15 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.08 (m, 2H), 8.03 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 5.0 Hz, 1H),

6.12 (q, $J = 4.5$ Hz, 1H), 3.39 (m, 2H), 2.44 (s, 3H).

4-メチル-4'-[2-(1-ピレニル)エテニル]-2,2'-ビピリジン (dmbpy=CHPy)⁸

dmbpyCH(OH)Py 400.6 mg (0.966 mmol)に酢酸 20 mLを加え、終夜還流した。得られた茶色溶液を室温に戻し、5 M NaOH 水溶液 30 mLを加え、塩化メチレンで抽出した。有機層を食塩水で洗い、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去しメタノールで洗い、粗生成物である黄橙色固体を得た。GPCで精製し、橙色固体を得た。収量 48.0 mg (0.121 mmol)、収率 12.5%。

dmbpy=CHPy : ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.73 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.62 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 8.55 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.22 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H), 8.19 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 8.09 (m, 2H), 8.03 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 2.49 (s, 3H); UV-vis (CHCl_3) λ_{max} / nm (ϵ) 285 (34500), 381 (38400); Emission (CHCl_3) λ_{max} / nm 450, 466.

4-メチル-4'-[2-(1-ピレニル)エチル]-2,2'-ビピリジン (dmbpyCH₂Py)⁸

dmbpy=CHPy 48.0 mg (0.120 mmol)にエタノール-酢酸エチル(1:3)混合溶媒 40 mLと5%パラジウム炭素 25 mgを加え、アルゴン置換後に水素置換し、50 °Cに加熱し終夜攪拌した。得られた溶液をセライトで濾過し、濾液を溶媒留去、真空乾燥して薄黄色固体を得た。収量 43.0 mg (0.108 mmol)、収率 89.9%。

dmbpyCH₂Py : ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.55 (m, 2H), 8.39 (s, 1H), 8.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.17 (m, 2t), 8.12 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.02 (s, 2H), 7.98 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 3.70 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 3.22 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H); UV-vis (CHCl_3) λ_{max} / nm (ϵ) 279 (44300), 329 (23400), 346 (33700); Emission (CHCl_3) λ_{max} / nm 378, 398.

ビス(2-フェニルピリジナト-*N,C'*)-[4-メチル-4'-[2-(1-ピレニル)エテニル]-2,2'-ビピリジン]イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (6)

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ 24.0 mg (22.4 μmol)と dmbpy=CHPy 17.8 mg (44.9 μmol)に塩化メチレン-メタノール(2:1)混合溶媒 6 mLを加え、8時間還流した。得られた黄橙色溶液を室温に戻し、163 mM ヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 2 mL 加え

(NH_4PF_6 として 326 μmol)、1 時間攪拌し、溶媒留去し黄橙色固体を得た。この固体に塩化メチレンを加えて濾過し、濾液を溶媒留去、真空乾燥し、赤橙色固体を得た。収量 39.2 mg (37.6 μmol)、収率 83.9%。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CHPy})]\text{PF}_6$: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.85 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.65 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 8.55 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.49 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.20 (m, 3H), 8.09 (q, J = 9.0 Hz, 2H), 8.01 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.77 (m, 3H), 7.71 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 7.60 (m, 3H), 7.20 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.05 (m, 4H), 6.94 (m, 3H), 6.35 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 6.34 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 2.67 (s, 3H); Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{IrN}_4\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 57.78; H, 3.61; N, 5.29. Found: C, 57.70; H, 3.98; N, 4.95; UV-vis (CHCl_3) λ_{max} / nm (ϵ) 250 (59100), 440 (29500); Emission (CHCl_3) λ_{max} / nm 394, 414, 533.

ビス(2-フェニルピリジナト- N,C')-[4-メチル-4'-[2-(1-ピレニル)エチル]-2,2'-ビピリジン]イリジウム(III)ヘキサフルオロリン酸塩 (7)

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ 38.2 mg (35.6 μmol)と $\text{dmbpyCH}_2\text{Py}$ 28.4 mg (71.3 μmol)に塩化メチレン-メタノール(2:1)混合溶媒 10 mL を加え、終夜還流した。得られた黄色溶液を室温に戻し、163 mM ヘキサフルオロリン酸アンモニウムのメタノール溶液を 2 mL 加え(NH_4PF_6 として 326 μmol)、1 時間攪拌し、溶媒留去し黄色固体を得た。この固体に塩化メチレンを加えて濾過し、濾液を溶媒留去、真空乾燥し、粗生成物である黄色固体 73.0 mg を得た。これをカラムクロマトグラフィーで分離(展開溶媒は塩化メチレン)し、塩化メチレン-ジエチルエーテルで再結晶して目的物の黄色固体を得た。収量 51.9 mg (49.7 μmol)、収率 69.8%。

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dmbpyCH}_2\text{Py}]\text{PF}_6$: ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.51 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.27 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 8.07 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 8.01 (m, 3H), 7.99 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.87 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.72 (m, 3H), 7.66 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.63 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 7.02 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 6.98 (t, J = 8.5 Hz, 2H), 6.90 (m, 2H), 6.86 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.28 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.23 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 3.81 (m, J = 8.0 Hz, 2H), 3.43 (m, J = 7.5 Hz, 2H), 2.56 (s, 3H); Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{IrN}_4\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 57.67; H, 3.80; N, 5.28. Found: C, 57.66; H, 3.84; N, 4.89; UV-vis (CHCl_3) λ_{max} / nm (ϵ) 265 (72500), 278 (77000), 307 (31700), 330 (35500), 346 (40900); Emission (CHCl_3) λ_{max} / nm 395, 416, 550.

3-4-3 ベシクル調製

第 2 章 2-4-4 に記載した方法と同様の手法で行った。なお、イリジウム錯体 **1** を 1-オクチルピレン(PyC8)を同時に取り込ませたベシクル溶液では、**1** と PyC8 の吸収が重なってしまうため、**1** の取り込み量を 12.3 μM と一定として補正を行い、PyC8 の濃度を $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$, $\epsilon = 34400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いて算出した。

3-4-4 光誘起電子輸送反応

第 2 章 2-4-5 に記載した方法と同様の手法で行った。

参考文献

- 1) X.-y. Wang, A. D. Guerzo, R. H. Schmehl, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2004**, *5*, 55-77.
- 2) B. Maubert, N. D. McClenaghan, M. T. Indelli, S. Campagna, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 447-455.
- 3) M. T. Indelli, M. Ghirotti, A. Prodi, F. Scandola, N. D. McClenaghan, F. Funterio, S. Campagna, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 5489.
- 4) J. Gu, J. Chen, R. H. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7338.
- 5) E. C. Constable, M. Neuburger, P. Rösel, G. E. Schneider, J. A. Zampese, C. E. Housecroft, F. Monti, N. Armaroli, R. D. Costa, E. Orti, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 885.
- 6) S. A. Denisov, Y. Cudré, P. Verwilt, G. Jonusauskas, M. Marín-Suárez, J. F. Fernández-Sánchez, E. Baranoff, N. D. McClenaghan, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 2677.
- 7) A. J. Howarth, D. L. Davies, F. Lelj, M. O. Wolf, B. O. Tatrak, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 11882.
- 8) G. J. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 4860.
- 9) R. V. Kiran, C. F. Hogan, B. D. James, D. J. D. Wilson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, *31*, 4816.
- 10) S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed. **1993**, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 11) M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, Jr., G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 5712.
- 12) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 丸善出版, **2004**.
- 13) Z. Zeng, A. A. J. Torriero, A. M. Bond, L. Spiccia, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 9154.
- 14) T. Ghosh, B. G. Maiya, A. Samanta, A. D. Shukla, D. A. Jose, D. K. Kumar, A. Das, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2005**, *10*, 496.

第 4 章 総括

本論文は、「イリジウム錯体を増感剤とするベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築」と題し、自然界の光合成を模倣した、人工的な光エネルギー変換系の構築に関する研究を述べたものである。本論文では光合成の人工的な模倣系を構築するにあたり、満たすべき基準は次の 4 つであると考えた。

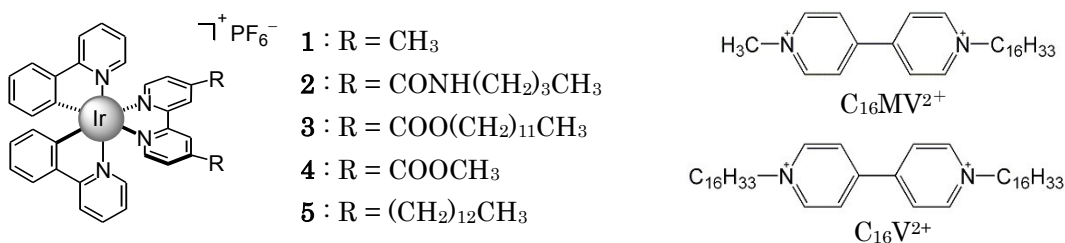
- (1) 電荷分離状態の形成に伴う自由エネルギー変化 ΔG が正である
- (2) 二分子膜の内側から外側への方向性を持った電子移動が起こる
- (3) 電子受容体と電子供与体が可逆的な酸化還元反応を行う
- (4) 可視光により反応が進行する

当研究室でこれまでに構築されているベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系は、(4)が未達成であるため、4 つの基準を全て同時に満たす系の構築を目標とした。そのため、可視光領域に吸収を持ち、近年発光材料だけでなく増感剤としても興味を持たれているイリジウム錯体に注目した。

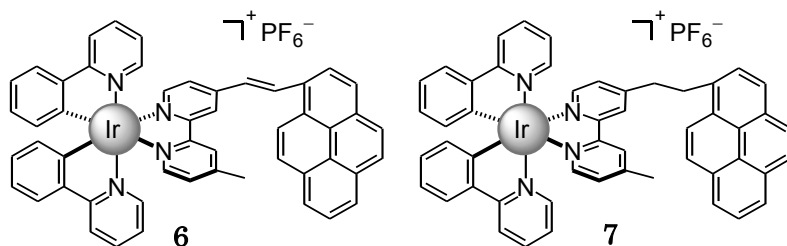
第 1 章では、自然界で起こっている緑色植物の光合成の化学的な意義を述べ、特にその反応過程で重要な電荷分離状態の形成および物質変換について説明した。さらに、人工的な光合成の模倣系としてこれまでに行われている様々な研究例について紹介した。

第 2 章では、イリジウム錯体を増感剤とするベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築を試みた。この系は、当研究室でこれまでに構築された系における「可視光を利用できない」という問題点を解決する系である。イリジウム錯体 **1**~**5** を合成し、溶液中およびベシクル溶液中で、電子供与体に犠牲試薬 TEA または EDTA を用いた光化学的な MV^{2+} 還元反応における増感剤としての性能を比較したところ、溶液中、ベシクル溶液中ともに、錯体 **1** を用いた場合に $MV^{+ \cdot}$ の生成初速度が最も大きくなるという結果が得られた。しかし、**1** をベシクル疎水場に取り込ませた系で、内水相の EDTA を電子供与体とするベシクル膜横断型の光化学的な MV^{2+} 還元反応を試みたところ、反応は進行しなかった。これは、**1** の親水性が高いため、**1** はベシクル膜の表面近くに位置し、また膜内を移動することもできないためであると考えられる。そこで、電子伝達体であるビオロゲン誘導体 $C_{16}MV^{2+}$ と $C_{16}V^{2+}$ を合成し、これらを錯体 **1** と同時にベシクル膜に

取り込ませた系で光化学的な MV^{2+} 還元反応を検討したところ、ベシクル膜横断型の電子輸送を起こさせることに成功した。しかし、電子供与体をアスコルビン酸に変更すると、反応は進行しなくなった。これは、内水相に生じたアスコルビン酸の酸化体の寿命が長いため、電子伝達体との逆電子移動が起こっていることによるものと推測される。よって、この系は、光合成の人工的な模倣系の基準のうち「(3) 電子受容体と電子供与体が可逆的な酸化還元反応を行う」を満たしていないという問題点を残している。



第3章では、第2章で構築した系の問題点を解決するために、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系を検討した。ピレン連結イリジウム錯体 **6**, **7** を合成し、光化学的挙動を調べたところ、イリジウム錯体部位の三重項励起状態からピレン部位への分子内励起エネルギー移動が起きていることを示唆する結果が得られた。また、**6**, **7** の発光寿命の測定結果からは、ピレン連結ルテニウム錯体で報告されているような「錯体部位に由来する発光の長寿命化」は確認できなかった。溶液中およびベシクル溶液中の犠牲試薬を電子供与体とする光化学的な MV^{2+} 還元反応において、**7** を増感剤とすると、**1** を用いた場合よりも $MV^{+•}$ の生成初速度が大きくなった。これは、**7** では長寿命のピレン部位の三重項励起状態 $^3(\pi-\pi^*)$ が電子移動反応に関与していることによるものと推測される。**7** を増感剤、アスコルビン酸を電子供与体としてベシクル膜横断型の光化学的な MV^{2+} 還元反応を試みたところ、電子伝達体を加えなくても反応が進行した。これにより、光合成の人工的な模倣系の基準と考えた4つの条件を全て同時に満たす系の構築に成功した。電子輸送反応に関与する物質の酸化還元電位にもとづいて、ピレン部位の $^3\pi-\pi^*$ を経由してベシクル膜横断型の光誘起電子輸送が起こるという反応機構を推定した。



以上、イリジウム錯体を増感剤とするベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系の構築についての研究成果を総括した。

ピレン連結イリジウム錯体 **7** を用いることで、アスコルビン酸を電子供与体とし、可視光で駆動する系を構築することができた。アスコルビン酸は可逆な酸化還元挙動を示す電子供与体であるため、この系は犠牲試薬を用いないエネルギー蓄積型の系といえる。しかし、この系で生成する $MV^{+\cdot}$ は、そのままではエネルギーの利用が難しい。この問題点は、物質変換系と接続することで解決できる。具体的には、 MV^{2+} を電子伝達体とする白金などを触媒に用いた光水素発生系との接続が有望である。また、今回用いたイリジウム錯体は、可視光領域でのモル吸光係数が 10000 未満とそれほど高くないため、よりモル吸光係数の大きなイリジウム錯体を用いることで、更なる反応の効率化が可能であると推測される。

このように、今回構築したベシクル膜横断型の光誘起電子輸送系は、更なる発展が期待できる系である。現状の系では電子供与体に用いているアスコルビン酸の再利用を行っていないため、アスコルビン酸の消費に伴い反応が進行しなくなってしまう。しかしこの問題点も、電子供与体を再生して用いることができる系、あるいは地球上に多量に存在する物質を電子供与体に用いる系と接続できれば解決する。後者の系としては、現在開発が進んでいる水の酸化系が有力であり、そのような複数の物質変換が共存する系の反応場として、互いに隔てられた空間を持つベシクルは極めて有望である。より高度な光・化学エネルギー変換系の構築にあたり、本研究がその礎となることを筆者は願っている。

謝辞

本研究は、多くの方々からのご協力によって成し得たものであり、ここで感謝いたします。

村田滋教授には、5年間非常にお世話になりました。私が研究の進め方などで困った際にも気軽に相談することができ、安心して研究を進めることができました。その結果、このように博士論文として研究成果をまとめることができました。心から感謝いたします。

滝沢進也助教には、実験装置の使い方など様々なことを指導していただき、感謝しています。ご紹介していただいた文献は、とても論文執筆の参考になりました。

また、多くの先輩、後輩にもお世話になりました。特に、先輩方からの鋭い指摘のおかげで、この研究はより良いものになったと思っています。

最後に、精神的・経済的に私を支えてくれた家族に感謝を申し上げます。

Supporting Information

Figure S1	イリジウム錯体 3 の ^1H NMR スペクトル	S1
Figure S2	イリジウム錯体 4 の ^1H NMR スペクトル	S2
Figure S3	イリジウム錯体 5 の ^1H NMR スペクトル	S3

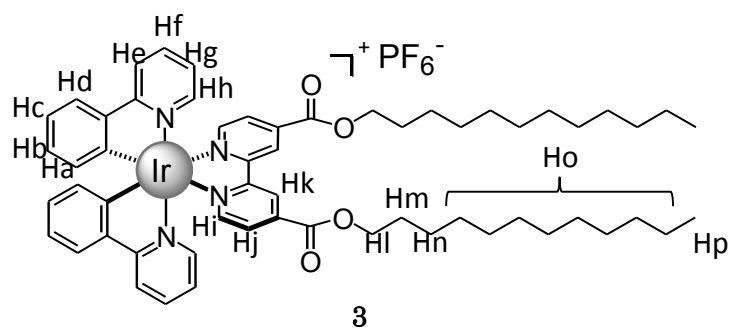
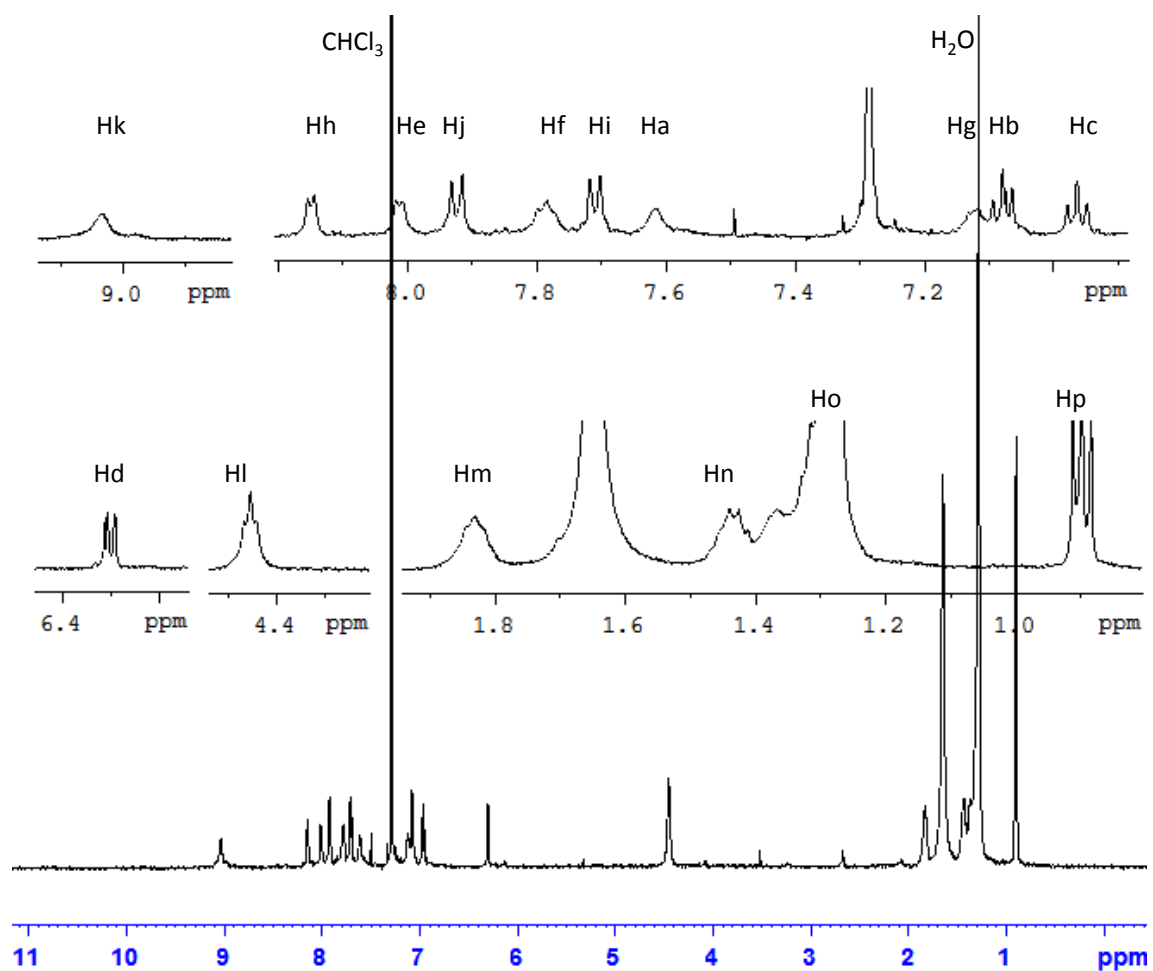


Figure S1 イリジウム錯体 **3** の ^1H NMR スペクトル(500 MHz, CDCl_3)

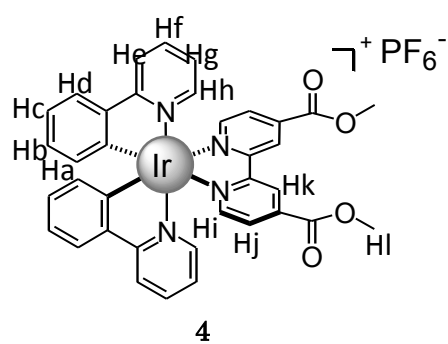
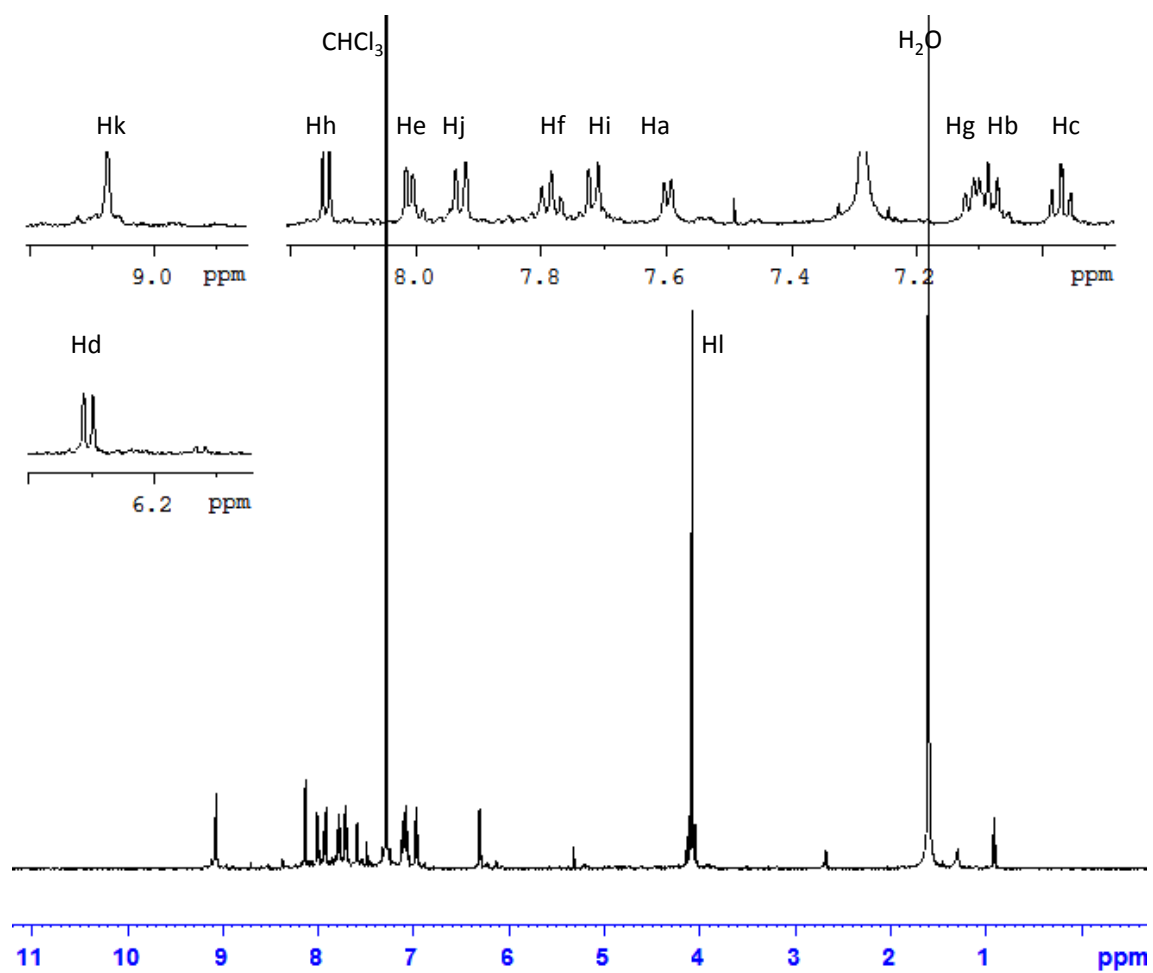


Figure S2 イリジウム錯体 **4** の ^1H NMR スペクトル(500 MHz, CDCl_3)

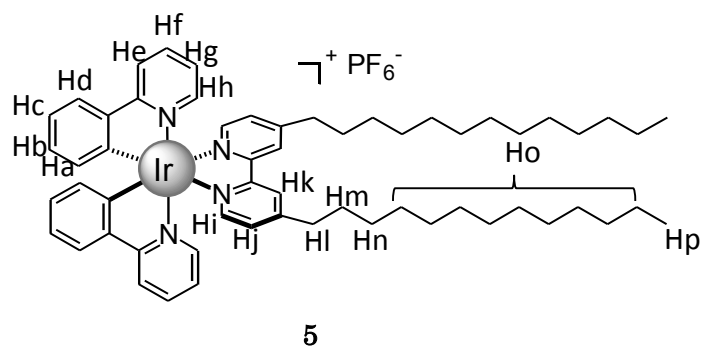
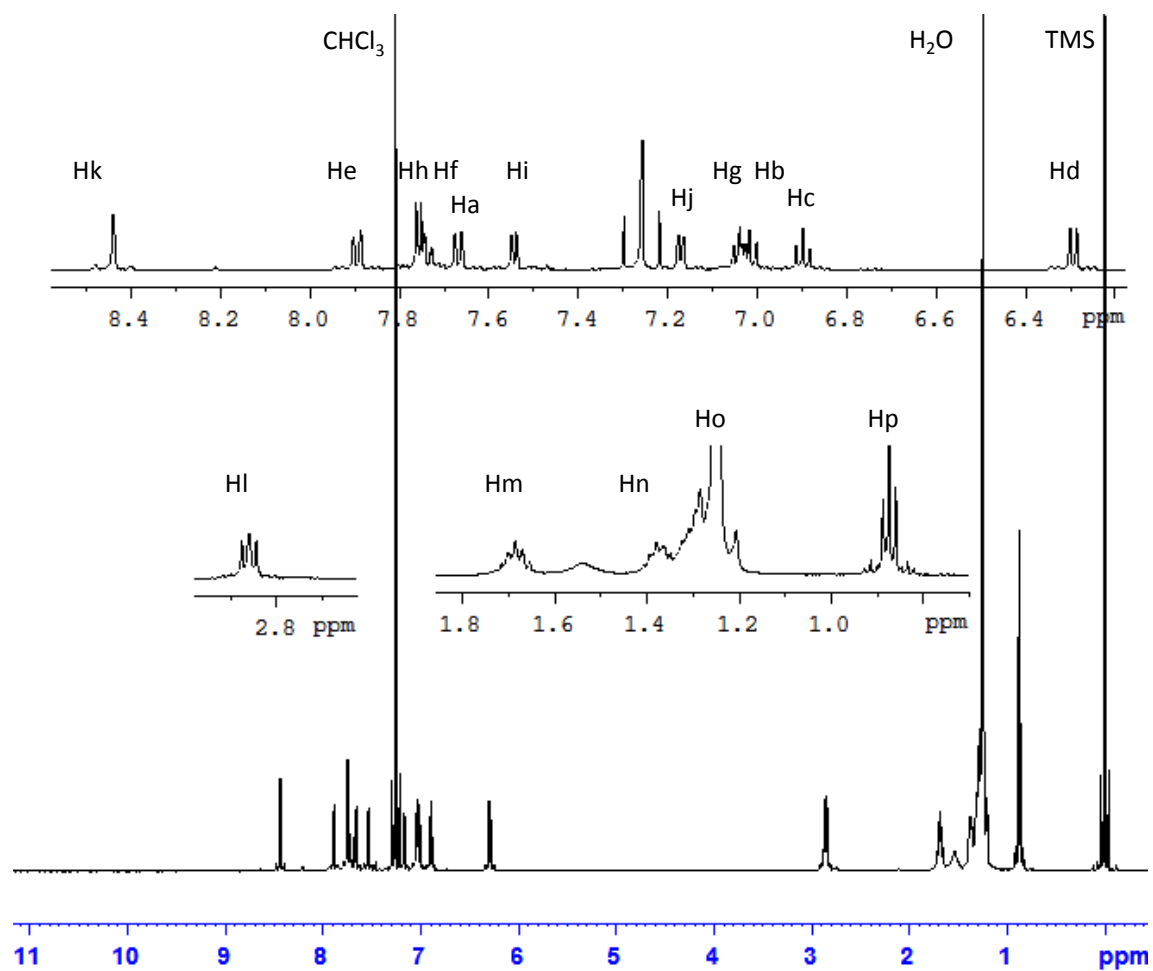


Figure S3 イリジウム錯体 **5** の ^1H NMR スペクトル(500 MHz, CDCl_3)