

## 論文の内容の要旨

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

### 【背景と目的】

本論文は、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。光合成とは、光エネルギーによって形成された膜を隔てた電荷分離状態の電気化学エネルギーが、酸化還元反応によって化学エネルギーとして固定されるシステムである。光合成の人工的な模倣系を構築するにあたり、自然界の光合成の本質は、以下の4つに要約できるものと考えた。

- (1) 酸化還元反応に伴う自由エネルギー変化 $\Delta G$ 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

これまでに様々な光合成の人工的な模倣系が報告されているが、光合成の本質と考えられる基準全てを同時に満たす系はほとんどない。当研究室では光合成の人工的な模倣系として、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系の構築に成功している(Fig. 1)。この系では、リン脂質ベシクルの疎水場に増感剤としてピレン誘導体を取り込ませ、光を照射することにより、内水相の電子供与体であるアスコルビン酸イオン ( $\text{Asc}^-$ )から外水相の電子受容体であるメチルビオロゲン( $\text{MV}^{2+}$ )へと膜横断型の電子輸送が起こり、膜を隔てた電荷分離状態が形成される。この反応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。また、電子供与体の  $\text{Asc}^-$ 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。しかしこの系は、増感剤であるピレン誘導体の吸収が近紫外領域にあるため、光合成の基準のうち「(4) 可視光により反応が進行する」を満たしていない。そこで、可視光を吸収する増感剤をこの系で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、ルテニウム錯体が広く用いられているが、他の金属錯体の報告例は少ない。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イリジウム錯体を増感剤として用いることを検討した。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、光合成の本質と考えられる 4 つの基準全てを満たす、光合成の人工的な模倣系の構築を目的としたものである。

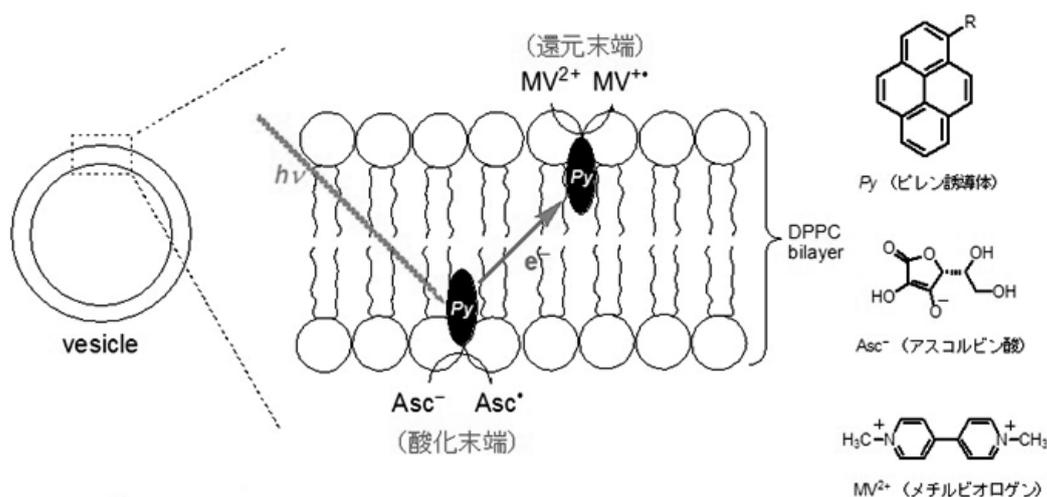
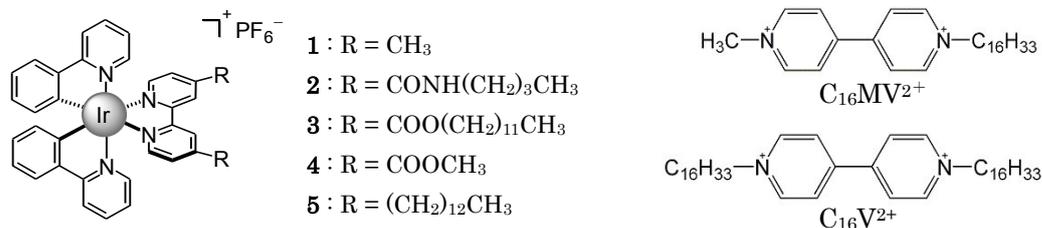


Figure 1 ピレン誘導体を増感剤とする光誘起電子輸送反応の模式図

## 【結果と考察】

### 1. 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

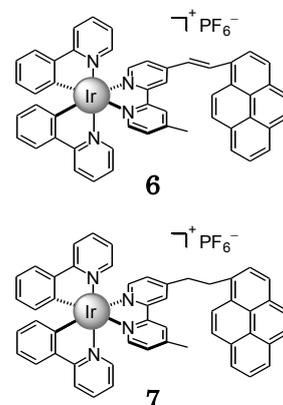
当研究室で構築されたピレン誘導体を増感剤とする系において、ピレン誘導体の代わりに、イリジウム錯体を増感剤として用いることが可能かどうかを検討した。イリジウム錯体 **1**~**5** を合成し、溶液中およびベシクル溶液中で、電子供与体に犠牲試薬トリエチルアミンまたはエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を用いた光化学的な MV $^{2+}$ 還元反応における増感剤としての性能を比較したところ、溶液中、ベシクル溶液中ともに錯体 **1** を用いた場合に MV $^{2+}$ 還元体 MV $^{+•}$  の生成初速度が最も大きくなるという結果が得られた。しかし、**1** のみ



をベシクル膜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  $MV^{2+}$ 還元反応を試みたが、反応は進行しなかった。これは、**1** は親水性が高いためベシクル膜表面近くに位置するので、ピレン誘導体を増感剤とする場合よりも、内水相側と外水相側の増感剤の距離が遠くなり、膜を横断する電子移動が起こりにくくなっていることが原因と考えられる。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、これらをイリジウム錯体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 EDTA から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、内水相側の電子移動で生じたアスコルビン酸の酸化体が安定であるため、電子伝達体との間で逆電子移動が起こったことによるものと推測される。よって、この電子輸送系は光合成の本質と考えられる 4 つの基準のうち「(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。

## 2. ピレン連結イリジウム錯体を用いた光誘起電子輸送系

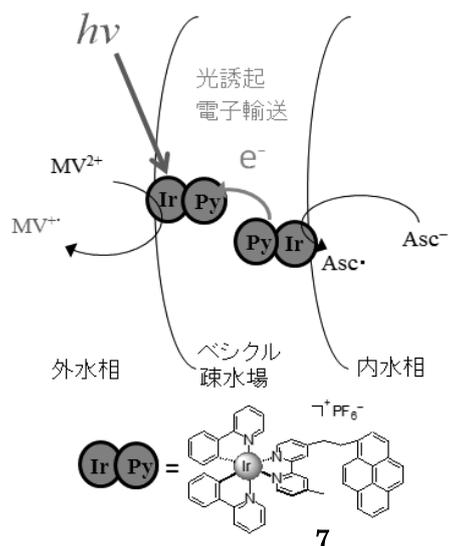
ビオロゲン誘導体を電子伝達体として用いた系では、アスコルビン酸を電子供与体とするベシクル膜横断型の光誘起電子輸送は進行しない。この問題点を解決するために、ピレン連結イリジウム錯体を増感剤とする光誘起電子輸送系を検討した。この系では、ピレン部位が電子伝達体の代わりに働くことにより、電子伝達体を加えなくても膜横断型の電子輸送が起こることが期待される。また、類似の構造をもつピレン連結ルテニウム錯体において、ピレン部位の三重項励起状態とルテニウム錯体部位の励起三重項状態の間で可逆的な励起エネルギー移動が起こり、励起状態の寿命が延びることが報告されている。このため、ピレン連結イリジウム錯体でも、同様の励起状態の長寿命化が起こるかどうかを検討した。



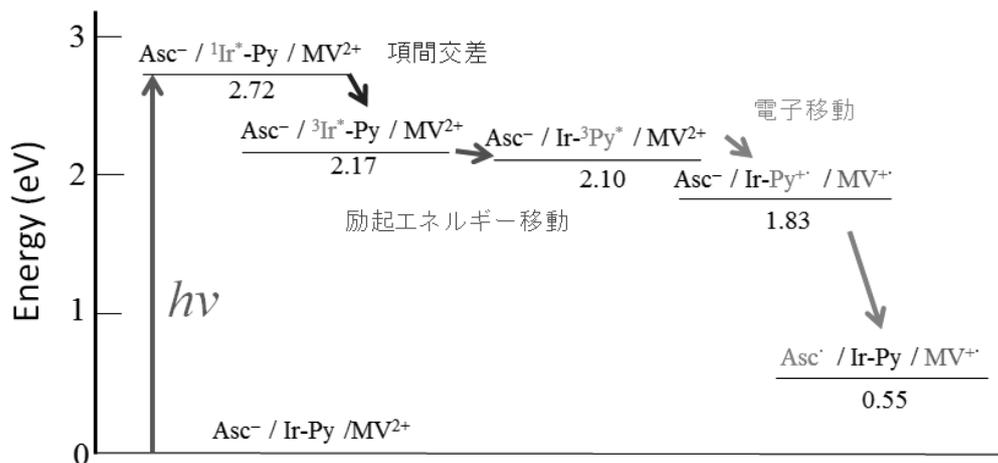
ピレン連結イリジウム錯体 **6**, **7** を合成し、光化学的挙動を調べたところ、基準となる錯体 **1** と比較して発光寿命が著しく短く、また発光量子収率も低下していることが判明した。この結果は、錯体 **7** においては、イリジウム錯体部位の三重項励起状態からピレン部位へと、一方向的な分子内励起エネルギー移動が起きていると考えることによって説明される。類似のルテニウム錯体と対照的な結果が得られたことは、イリジウム錯体はルテニウム錯体と比べて三重項励起状態のエネルギーが高いことによるものと推測される。錯体 **7** を増感剤に用いて、均一溶液中およびベシクル溶液中で犠牲試薬を電子供与体とする可視光による光化学的な  $MV^{2+}$ 還元反応を行ったところ、増感剤に錯体 **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励起三重項状態が光

誘起電子移動反応に関与しているためであると考えられる。次いで、**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の進行が確認された(Fig. 2)。これにより、光合成の人工的な模倣系の基準と考えられる 4 つの条件全てを同時に満たす系の構築に成功した。

さらに、反応機構に関する知見を得るために、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、反応過程に伴う自由エネルギー変化を計算した。その結果、ベシクル膜横断型の光誘起電子輸送反応は、Fig. 3 に示すように、イリジウム部位からの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から  $MV^{2+}$ へと電子移動が起こることにより進行するものと推定した。



**Figure 2** ピレン連結イリジウム錯体 **7** を増感剤とする光誘起電子輸送反応の模式図



**Figure 3** ピレン連結イリジウム錯体 **7**(Ir-Py)を増感剤とする光誘起電子輸送反応の推定機構

### 【まとめ】

ピレン連結イリジウム錯体 **7** を増感剤に用いることで、可逆的な酸化還元反応を行うアスコルビン酸を電子供与体とし、可視光で駆動する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、自然界の光合成の本質を最も忠実に模倣した反応系と言うことができる。現状の系で生成する  $MV^{•+}$  は、そのままでは化学エネルギーとして利用することは難しいが、水素発生系などの物質変換系と接続することにより、更に高度な光化学エネルギー変換系へと発展することが期待される。