

博士論文の要約

氏 名 榎本 孝文

論文題目 Development of Photochemical Systems Based on Photoinduced Electron Transfer (光誘起電子移動に立脚した光化学反応系の開発)

光誘起電子移動反応は光エネルギーを電気化学的エネルギーへと変換する化学過程であり、太陽光を始めとする光エネルギーの有効利用の観点から重要な研究対象である。また、光誘起電子移動反応は光を照射された場所のみで進行するため、その時空間制御性は極めて高く、化学反応の精密制御のためにも広く用いられている。本博士論文では、この光誘起電子移動に立脚した、新たな光化学反応系の開発に関して記している。

序論につづき、第1章では動的消光過程を経由して進行する近赤外光誘起光電子移動反応について報告している。近年のエネルギー問題を背景として、太陽光のエネルギーを効率よく化学エネルギーへと変換する手法の開発が重要である。しかしながら、これまでの太陽光利用研究の多くは可視光の利用に留まっており、太陽光のエネルギーの40%以上を占めるはずの近赤外光を利用している系は少ない。そこで本研究では、歪んだフタロシアニン誘導体を色素分子として用いた、新規近赤外光誘起光電子移動系の開発に取り組んだ。検討の結果、置換基としてクロロ基を有する歪んだフタロシアニン化合物 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-2,3,9,10,16,17,23,24-octachlorophthalocyanine (**1**) が、強い近赤外光吸収と高い光安定性、及び長寿命の光励起状態を併せ持つ化学種であることを見出した。この**1**を色素分子として用い、アルゴン雰囲気下、オルトジクロロベンゼン溶媒中、犠牲還元剤である 1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazoline (**BIH**)の共存下で 750 nm 以上の近赤外光を照射したところ、光照射に伴って**1**のアニオンラジカル種が生成することを確認した。これは、近赤外光照射によって**BIH**から**1**への光誘起電子移動反応が進行していることを意味している。過渡吸収測定による反応機構解析の結果、この光誘起電子移動反応は動的消光過程を経由して進行していることが明らかとなった。これは、動的消光過程を経由して進行する近赤外光誘起光電子移動反応を達成した初めての例である。

第2章では、近赤外光によって誘起されるプロトン共役電子移動反応について報告している。プロトン共役電子移動 (PCET) 反応は電子及びプロトンが同時または連続的に移動する過程であり、多くの化学・生化学反応において重要な役割を果たしている。特に、このPCETを光誘起電子移動反応と共役させることで、電荷分離後の不要な電荷再結合を防ぐことが可能であり、効率的な光-化学エネルギー変換の達成のために重要である。しかしながら、近赤外光のエネルギーを駆動力としてPCETの駆動を達成した例はこれまでに無い。本研究では、歪んだフタロシアニンアニオンを用いた近赤外光誘起PCET系の開発を行った。近赤外光誘起PCETの達成のためには、強い近赤外吸収能と酸化還元能、およびプロトン授受能を有する化合物の利用が必要である。検討の結果、第1章で用いた**1**の共役塩基である**1⁻**がこれらのすべての要求を満たす分子であることを見出した。**1⁻**の光反応

性の検討は、THF・水の混合溶媒を用いて行った。THF・水の混合溶媒系において、**1**⁻は、**1** に対して過剰の triethylamine を添加することで生成させた。この溶液に対し、犠牲還元剤である sodium ascorbate (NaAsc) を共存させ、Ar 雰囲気化にて近赤外光照射 (> 710 nm) を行ったところ、**1**⁻の1電子還元種ではなく、**1** の1電子還元種が生成することを吸収スペクトル測定によって確認した。これは、**1**⁻に対する近赤外光照射によって PCET が進行していることを示すものである。H/D 交換による速度論的同位体効果を調べた結果から、プロトンの移動がたしかに電子移動反応と共役していることが明らかとなった。

第3章では、光誘起電子移動をトリガーとする、人工脂質二重膜生成反応について報告している。合成生物学の観点から、人工的に脂質二重膜を作り出す方法の開発が求められる。しかし、一般的な人工膜の調製過程では膜分子を溶解させた瞬間に人工膜の生成が始まってしまうため、任意のタイミングや場所で膜生成を起こすことが難しいという問題があった。本章では、この問題を解決するために開発した、分子内光電子移動反応をトリガーとする膜分子生成系に関して述べる。Devaraj らの研究によって、アルキン部位を導入した一本鎖リン脂質とアルキルアジドに対し、1 価の銅イオンを添加すると Huisgen 環化反応が進行し、人工膜分子が生成することが示された。今回、この銅1価種の生成を分子内光電子移動反応にて制御することで、人工脂質二重膜の生成過程のコントロールを試みた。銅イオンに配位する増感剤としては coumarn-3-carboxylic acid (**2**) を選択した。この増感剤は金属イオンに対して二座で配位することが知られている。アルキン化リン脂質とアルキルアジドを含む水溶液に 2 価の銅イオンと **2** を添加したところ、暗所では膜分子生成反応の進行が確認されなかった。この系に対し、365 nm の光照射を行ったところ、時間経過に伴って人工脂質二重膜が生成することを、位相差顕微鏡観察及び高速液体クロマトグラフィーによって確認した。また、蛍光の消光実験より、増感剤から銅イオンへの分子内電子移動が進行していることが示唆された。以上、銅触媒の価数を分子内光電子移動反応にて制御することで、人工脂質二重膜の生成反応をコントロールすることに成功した。

以上の結果を総括し、本研究では、光誘起電子移動反応に立脚した新たな光化学反応系を開発を行うことにより、近赤外光を駆動力とする光誘起電子移動反応を達成するとともに、これをプロトン移動反応と共役させることで、PCET 反応を近赤外光で駆動可能であることを見出した。また、光誘起電子移動反応の時空間制御性の高さを利用することで人工脂質二重膜の生成反応をコントロールすることにも成功した。