

## 論文の内容の要旨

論文題目 Novel Photoreactions by Use of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Mimicking Photosynthetic System

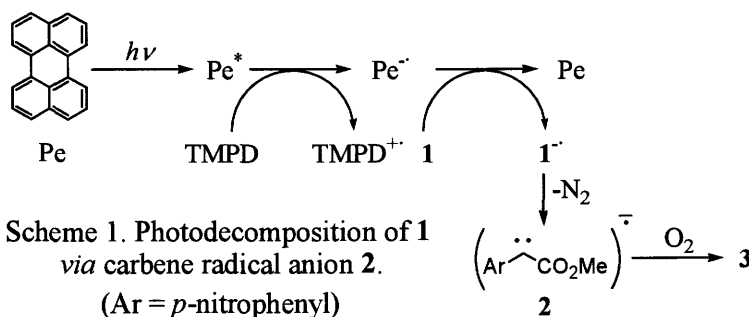
(多環状芳香族炭化水素を用いる光合成をモデルとした新しい光反応系の構築)

氏名 水島 直

光合成は太陽光をエネルギー源とする高度に発達したエネルギー変換システムであるが、そのシステムはアンテナ色素による光捕集と反応中心における電子伝達に集約される。光捕集系では増感剤となる多数のクロロフィルが集積し、適切な位置、配向をとることによって効率の良い集光とエネルギー移動を行う。一方、電子伝達系では適切なエネルギーレベルを持つクロモフォアが適切な位置に配置されることによって、電荷分離とそれに続く多段階の電子移動を経てホールと電子が速やかに引き離される。このホールと電子はそれぞれ最終的に、水の酸化、二酸化炭素の還元に使われる。現在、光合成をモデルとして、様々な視点から研究が行われている。筆者は博士課程において、上記のような光捕集、電子伝達のコンセプトに基づく新しい光反応系を比較的単純な構造を持つ芳香族炭化水素を増感剤として用いることによって構築することを試みた。まず、修士課程においてドナー/増感剤/アクセプター型の光誘起電子移動を用いて発生させる事に成功したカルベンラジカルアニオンの反応性について検討した。さらに、両親媒性分子が持つ自己集合能を利用して増感剤を集積させた光捕集系の構築、および光エネルギーを化学エネルギーに変換する系としてベシクルを反応場とする光誘起電子移動反応について検討した。

## 1. ペリレンを増感剤とするジアゾ化合物の一電子的光還元反応

筆者は修士課程において、(*p*-ニトロフェニル)ジアゾ酢酸メチル(**1**)を MeCN-MeOH(9:1)混合溶媒中、*N,N,N',N'*-テトラメチル-*p*-フェニレンジアミン(TMPD)のような酸化電位の低いアミンを用いて、ペリレン(Pe)増感光分解を行った場合、アミンから励起一重項ペリレン、さらに**1**への電子移動によって**1**のラジカルアニオンが生成し、最終的にケトエステル(**3**)が生成することを明らかにした。この反応を詳細に検討した結果、脱窒素して生成したカルベンラジカルアニオン(**2**)が酸素と反応して**3**を生成することが明らかとなった(Scheme 1)。**2**の構造を DFT 計算(UB3LYP/6-31G(d))によって最適化すると、**2**は負電荷がニトロ基とメトキシカルボニル基のπ系に非局在化し、スピンの二価炭素に局在化する構造を持つことが分かった。特に、この二価炭素に局在化した不対電子はσラジカル性を持つことから、**2**が上記のような酸素と速やかに反応する構造をしていることが明らかとなった。



## 2. 両親媒性ピレンの自己集積化を利用した光捕集系の構築

両親媒性分子が持つ水中での自己集合能を利用することによって、光合成アンテナ複合体のようなクロモフォアが集積化した光捕集系の構築を試みた。光吸収部位としてピレン骨格を有する両親媒性分子**4-7**を設計し(Fig. 1)、それぞれピレンから数段階で合成した。以下、**4-7**を超音波で

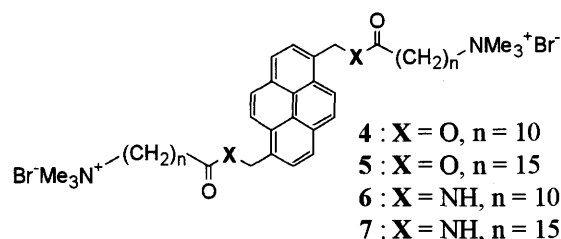


Fig.1 Structures of amphiphilic pyrenes.

分散させた 1 mM の水溶液について、それぞれの自己集合能と光捕集系としての有用性を検討した。動的光散乱によって粒径の分布を測定すると、**4**と**6**では 10 nm 以下に分布が見られたのに対し、**5**と**7**ではそれぞれ平均径 164、235 nm の比較的粒径の揃った集合体の形成が確認された。**5**について集合体の TEM 観察を行ったところ、複雑に入り組んだ層状構造が観察された。一層の厚さは約 5.0 nm でこれは**5**の長さである 5.6 nm とほぼ一致し、集合体においては直線状の**5**が平行に配列していることが示唆された。**4**と**5**の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。**4**はピレン特有の振動構造を持つ吸収スペクトルを示し、蛍光スペクトルでは自己吸収によって 0-0 バンドが減少したモノマー発光、及び 480 nm に弱いエキサイマー発光が見られた。一方、**5**の吸収スペクトルでは、吸収帯の顕著な広巾化と波長のシフトが観測され、蛍光スペクトルでは、420 nm に極大を持つ集合体由来と考えられる発光が観測された。これらの結果はアルキル鎖の伸長により、分子間相互作用が増大した結果、ピレン間に強い電子的な相互作用が形成

されたことを示している。アミド結合を持つ6、7の場合も基本的には同様の傾向が見られ、6では単量体、7では集合体としての性質を示すが、7における吸収帯の波長シフトがより顕著であること、また発光が5よりも長波長にシフトし445 nmに極大を持つことからアミドによる分子間の水素結合がクロモフォア間の相互作用を補うような役割をしていると考えられる。次に、これらの集合体における励起エネルギー移動について調べるために1 mMの4-7の集合体に約0.5 mol%のペリレンを取り込ませてピレンを選択的に励起し、励起一重項ピレンからペリレンへエネルギー移動が進行するかどうか調べた。4、6の場合エネルギー移動は観測されなかったが、鎖長の長い5と7ではそれぞれ0.47、0.52の効率でエネルギー移動が進行し、ペリレンからの発光が観測された。この結果は、励起エネルギー移動にはピレンが配列された構造が必須であり、非局在化した励起状態は配列されたピレンを通して速やかにペリレンに移動することを示している。

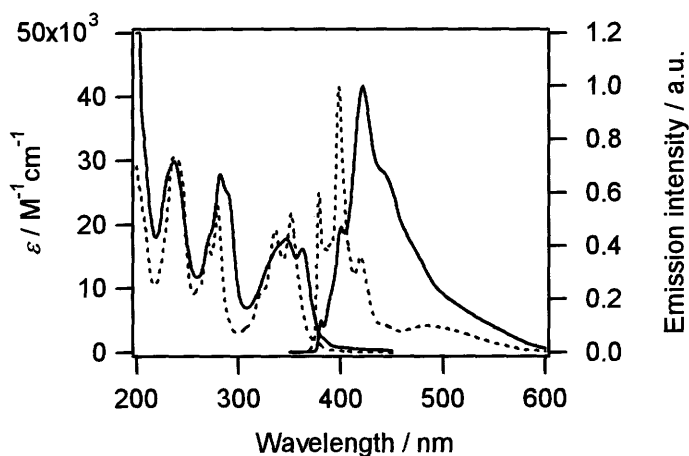


Fig.2 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 1 mM aqueous solution of 4 (dotted line) and 5 (solid line).

### 3. ベシクルを反応場とする光誘起電子移動によるメチルビオロゲンの還元反応

ベシクルの疎水性二分子膜を通して内水相-外水相間で方向性を持った電子移動を行った場合、二つの相にそれぞれ異なるラジカルイオン種が分離して生成するため、逆電子移動を効果的に抑制することができる。これを利用して光誘起電子移動により正の $\Delta G$ を持つ反応を進行させ、光エネルギーの化学エネルギーへの変換を行うことができる。筆者はこの反応の増感剤としてピレン誘導体が有効であることを見出した。さらに、光エネルギーを有効に利用するために、増感剤の構造と物理的性質が電荷分離状態の生成に及ぼす影響について検討した。

卵黄レシチンと各種ピレン誘導体 8-13 (Fig. 3) を、アスコルビン酸ナトリウム(AscNa)を 1.0 M 溶解させた 1.0 M Tris-HCl 緩衝液(pH 7.5)に懸濁させ、アルゴン下で 60 分間超音波を照射しベシクルを形成させた。この溶液からゲルろ過によってベシクル外水相の AscNa を除

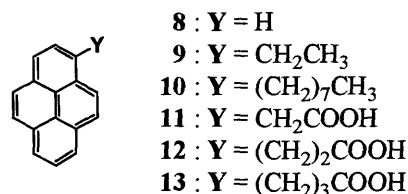


Fig.3 Structures of pyrene derivatives.

いた後、メチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>)を 10 mM になるように添加した。このようにして調製したベシクル内水相に AscNa、外水相に MV<sup>2+</sup>、ベシクル膜内に増感剤を含む溶液に 360 nm の光を照射し、反応を紫外可視吸収スペクトルで追跡した。増感剤に無置換あるいはアルキル鎖を持つピレン 8-10 を用いた場合、MV<sup>2+</sup>の還元反応は進行しなかった。一方、カルボン酸誘導体を用いた場合、

1-ピレン酢酸(11)、1-ピレンプロピオン酸(12)では、照射とともに内水相の AscNa から外水相の  $MV^{2+}$  への電子移動が進行し(Fig. 4)、メチルビオロゲンラジカルカチオン( $MV^+$ ,  $\lambda_{max} = 396, 604 \text{ nm}$ )がそれぞれ  $18.0 \times 10^{-7}, 9.1 \times 10^{-7} \text{ M min}^{-1}$  の速度で生成したが、光物理的、電気的性質はほぼ等しいと考えられる1-ピレンブタン酸(13)を用いた場合には  $2.5 \times 10^{-7} \text{ M min}^{-1}$  と著しく遅くなった。以上の結果は、 $MV^{2+}$  の還元反応を効率良く進行させるためには、膜内における増感剤の位置が重要であることを示唆している。すなわち、親水性のカルボキシル基を持ちメチ

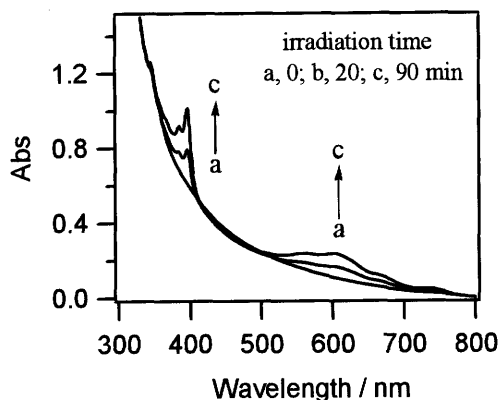


Fig.4 UV-Vis absorption spectra of  $MV^+$  formation in  $MV^{2+}/11/AscNa$  vesicle system.

レン鎖の短い 11 と 12 は界面に比較的近い位置に存在し、水相に存在する分子との電子移動速度が速いため上記のような速度で  $MV^+$  の生成が確認されたが、疎水性の高い無置換、およびアルキル置換、さらにカルボキシル基を持つがメチレン鎖の長い 13 では界面からの距離が遠いために電子移動が遅くなったものと考えられる。さらに、 $MV^+$  生成の反応機構を明らかにするために、ピレンの蛍光の消光実験と  $MV^+$  生成速度の光強度依存性について調べた。11-13 における蛍光の消光速度はいずれも AscNa よりも  $MV^{2+}$  による方が速かったが、反応系においては AscNa の濃度が  $MV^{2+}$  に比べて 100 倍高いことを考慮すると、反応は AscNa から励起一重項ピレンへの一電子移動によって開始すると考えられる。また、光強度依存性から  $MV^+$  は一光子過程で生成することが分かった。以上の結果は、 $MV^+$  の生成機構を明らかにする情報を与えるとともに、効率よく電荷分離を引きおこす増感剤を設計するための指針を与えるものである。

#### 4. 結論

以上、筆者は光合成をモデルとして多環状芳香族炭化水素を増感剤として用いたいくつかの光反応系を構築するとともに、その反応において重要な因子に関する知見を得た。