

## 論文内容の要旨

論文題目 ベシクルを反応場とする人工光合成に関する研究:白金触媒を用いる光水素発生系の構築

氏名 渡邊賢太郎

本論文は、「ベシクルを反応場とする人工光合成に関する研究：白金触媒を用いる光水素発生系の構築」と題して、自然界で営まれている高効率な光 - 化学エネルギー変換系である光合成を基礎として、それをモデル化したシステムの人工的な構築に関する研究を述べたものである。

第 1 章では、研究の背景となる自然界の光合成について述べた後、光合成を人工的に模倣した人工光合成系、および光水素発生系に関するこれまでの研究例を紹介した。光合成は、緑色植物やシアノバクテリアが行う非常に高度な光エネルギー変換系である。光合成では、太陽光エネルギーを用いて二酸化炭素がグルコースとして還元的に変換されており、この過程によって光エネルギーが化学エネルギーに高効率に変換されていると見ることができる。緑色植物の場合、光合成の光化学的な過程は葉緑体内部のクロロフィルを含むチラコイド膜において行なわれている。その過程における一連の反応により、水が酸素に酸化され、強い還元力を持つ NADPH が合成される。さらに、光化学的な過程によって、チラコイド膜にプロトン濃度勾配が形成され、そのエネルギーを用いて ADP から ATP が合成される。このようにして合成された NADPH と ATP 双方により、二酸化炭素のグルコースへの還元が行われる。光合成は、以上のような複雑なシステムであるが、大きく三つの過程で理解することができる。それらは、(1)アンテナ複合体による光エネルギー捕集、(2)反応中心における電子移動反応による電荷分離状態の形成、(3)安定化学種の生成による電荷分離状態の持つエネルギーの固定の三つである。

システム化された一連の光反応を用いて、この過程をより簡潔な形で人工的に再現し、さらに

は電荷分離状態が持つエネルギーを安定な化学種として固定することは、太陽光エネルギーを有効に利用する系の構築との関連から有意義なことであろう。本論文では、光合成の本質を模倣する視点から、安定な電荷分離状態を光化学的に形成する系を人工的に構築することを「人工光合成」と定義する。一方、人工光合成をより意義のあるものにするためには、光により形成された電荷分離状態が持つエネルギーを、我々が利用できる形として取り出すための仕組みを作る必要がある。その方法のひとつとして、物質変換が考えられる。これは、自然界の光合成と同様に光エネルギーを化学エネルギーに変換して固定することを意味している。その中で、光エネルギーによる水の還元による水素発生は広く研究が行われているが、これまでの研究のほとんどは、電子供与体として一電子酸化体が不可逆的に分解する犠牲試薬を用いたものである。水素を生成するために犠牲試薬を用いている限り、系の循環は不可能であり、真の意味での光-化学エネルギー変換系と言うことはできない。

筆者は、人工光合成は、光合成の本質から導き出される次の 5 つの条件を満たすべきであると考えている。すなわち、(1)電荷分離状態の生成における電子移動過程の自由エネルギーの変化 $\Delta G$ が正であること、(2)進行する酸化還元反応が可逆的であること、(3)電子移動反応が方向性を持っていること、(4)可視光により反応が進行すること、(5)電荷分離状態が持つエネルギーを利用可能なエネルギーとして取り出せること、である。これらをすべて満足する系は、現在のところ報告されていない。当研究室における光誘起電子輸送系は、ベシクル構成分子として卵黄ホスファチジルコリン (EPC)を用いて、ベシクル疎水場に取り込まれたピレン誘導体に光照射を行うことで、内水相のアスコルビン酸イオン ( $\text{Asc}^-$ )から外水相のメチルビオロゲン ( $\text{MV}^{2+}$ )へ方向性を持った電子輸送を進行させ、ベシクル膜の内外にアスコルビン酸ラジカル  $\text{Asc}^\bullet$ とメチルビオロゲンラジカルカチオン  $\text{MV}^{\bullet+}$ の電荷分離状態を形成させようとするものである (Fig. 1)。この反応全体の自由エネルギー変化  $\Delta G$  は正の値をもち、また、 $\text{Asc}^-$ 、および  $\text{MV}^{2+}$ はいずれも可逆的な酸化還元反応を行う電子供与体、および電子受容体である。この系は、上記の 5 つの条件のうち、(1)、(2)、(3)を満たしており、さらに、触媒を用いる光水素発生系と連結すれば、(5)の条件も満たす人工光合成系が構築できることになる。本論文は、このような観点にもとづいて、ベシクルを反応場とする光水素発生系を構築することを目的とするものである。

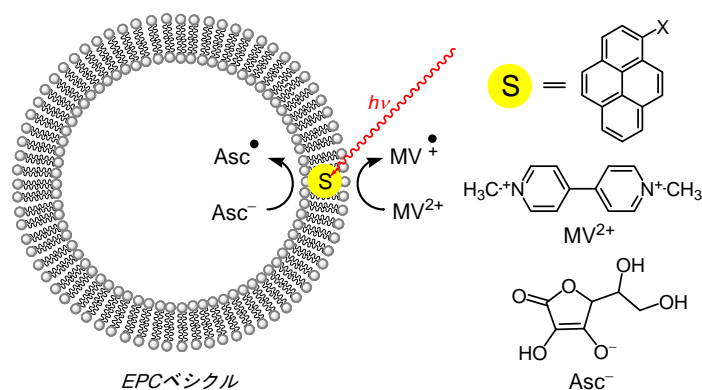


Fig. 1 EPC ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系の模式図

第 2 章では、これまでの白金コロイドを触媒とする光水素発生系に関する研究を背景に、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系と白金コロイドを触媒とする光水素発生系の連結を試みた。単にベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系に、白金コロイド溶液を添加するだけでは、水素発生は進行しなかった。しかし、白金コロイドの種類や調製法、緩衝液の種類や濃度、および電子供与体、電子受容体の濃度などの諸条件の検討を行うことにより、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系を利用した水素発生系を構築することに成功した(Fig. 2)。この系では、方向性を持った光誘起電子輸送反応とベシクルを用いた電荷分離状態の長寿命化が、可逆的な酸化還元反応を行う試薬であるアスコルビン酸ナトリウム(AscNa)を電子供与体とする光水素発生を可能にしており、この点において新規性の高い光水素発生系である。しかし、この系における電子伝達体メチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>)の一電子還元体MV<sup>+</sup>の白金コロイドによる水素への変換効率は 2.9%であり、高い値ではなかった。このため、この系の高効率化を検討したが、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系と白金コロイドが共存できる条件が限られているため、水素発生効率を向上させるための反応条件のさらなる最適化は困難であると判断し、光水素発生系における触媒として用いるための白金(II)錯体の開発に着手した。

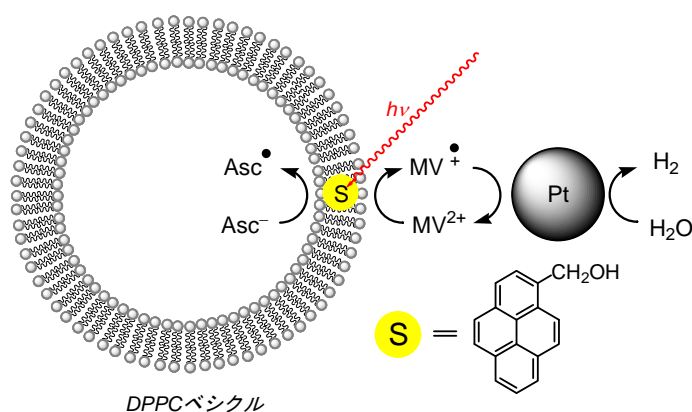


Fig. 2 DPPC ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系を用いた光水素発生系

第 3 章では、Sakai らが報告した光水素発生の触媒として働く白金(II)錯体に関する研究を背景に、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系を利用した光水素発生系の触媒として用いることのできる、3 種類の増感剤連結型白金(II)錯体 **1-3** の設計と合成を行った。さらに、これらの水素発生触媒としての有用性を評価するため、**1-3** それぞれについて有機溶媒中で犠牲試薬トリエチルアミン(TEA)を電子供与体として用いた光水素発生を検討した。メタノール中において **1-3** の光水素発生の触媒としての機能を検討したところ、**1-3** すべてが電子伝達体を必要としない一成分光水素発生系の触媒となることが判明した。増感剤連結型白金(II)錯体による光水素発生系は Sakai らが報告した数例が知られているのみであり、しかも有機化合物を増感部位として持つものは現在のところ報告されていない。さらに、この系についての機構的研究を行い、Sakai らの報告でも詳細に述べられていなかった増感剤連結型白金(II)錯体を触媒とする光水素

発生についての反応機構を推定した(Fig. 3)。以上の研究から、増感剤連結型白金(II)錯体 **1-3** の光水素発生触媒としての有用性が確認できたため、ベシクルを反応場とする電子輸送系を利用した水素発生系への応用を検討した。

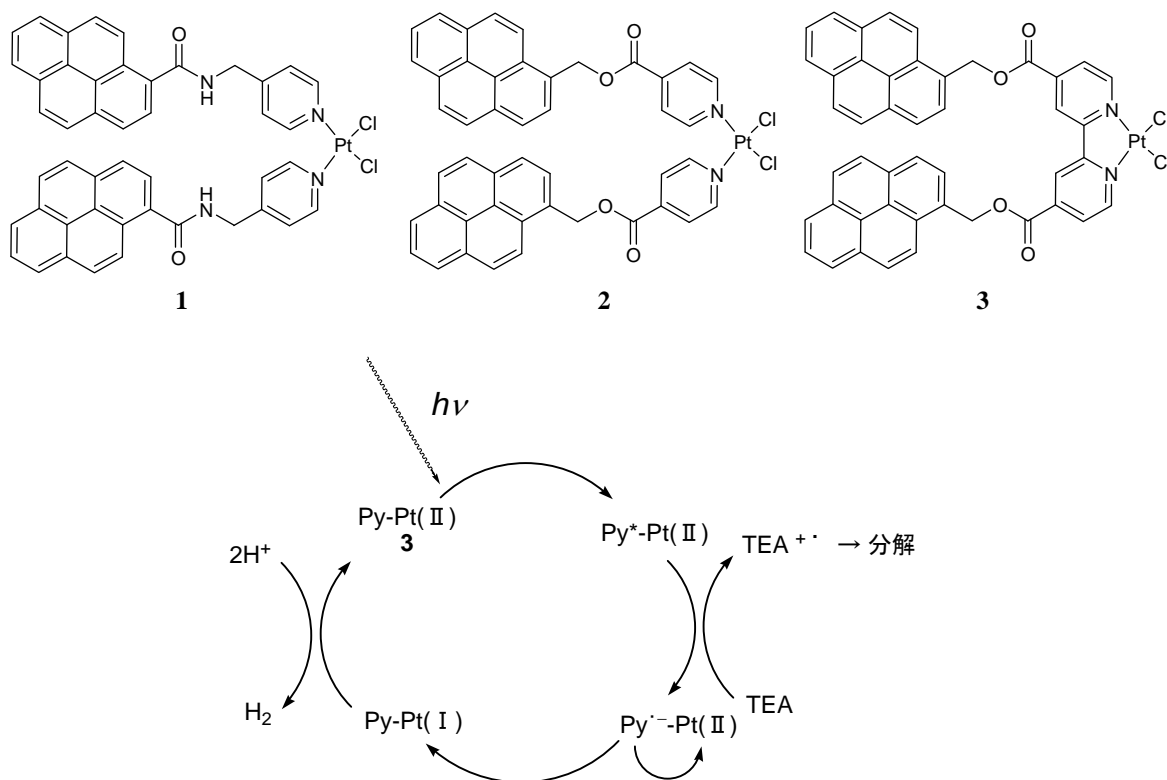
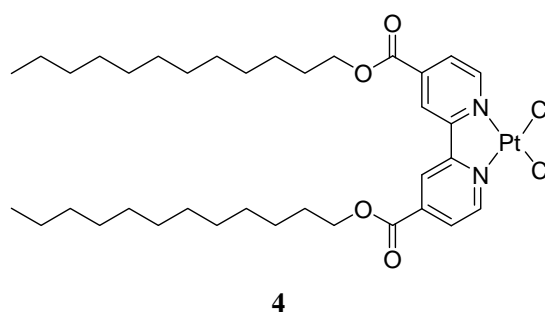


Fig. 3 TEA を犠牲試薬とする有機溶媒中における増感剤連結白金(II)錯体 **3** を用いる光水素発生触媒の推定反応機構

第 4 章では、まず、第 3 章で光水素発生系の触媒としての有用性が確認された増感剤連結型白金(II)錯体の中で最も優れた触媒として働いた **3** を用いて、ベシクルを反応場とする光水素発生を検討した。しかし **3** は、MV<sup>2+</sup>と犠牲試薬の存在下、ベシクルを反応場とする光水素発生系の触媒として機能したものの、光誘起電子輸送系

を利用した水素発生系における触媒にはならなかった。これは、**3** がベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の効率のよい増感剤として働かなかったことが原因と考えられる。そこで、光誘起電子輸送反応の良好な増感剤として知られている 1-ヒドロキシメチルピレン(PyCH<sub>2</sub>OH)を増感剤とし、ベシクル二分子膜との親和性を高めるために長鎖アルキル基を導入した白金(II)錯体 (**4**)を新規に設計、合成し、**4** を触媒とする光水素発生系を検討した。この結果、**4** はベシクルを



**4**

反応場とする光誘起電子輸送系を用いた光水素発生系の良好な触媒として働くことが判明した。また、この系の電子伝達体  $MV^{2+}$ 、および白金錯体 **4** の濃度依存性を検討したところ、水素発生量はこれらの濃度に大きく依存することが判明した。最適な  $MV^{2+}$ 、および白金錯体 **4** の濃度条件における  $MV^{2+}$  の一電子還元体  $MV^+$  の水素への変換効率は 65% 以上と推定され、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系を利用した水素発生系における触媒として、**4** の有用性は非常に高いことがわかった。この系の反応機構を Fig. 4 に示す。

本論文における研究の結果、人工光合成系が満たすべき 5 つの条件のうち、当研究室におけるベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系が元より持ち合わせていた、(1)、(2)、(3) の条件に加えて、(5) の条件も満たす系が構築されたことになる。また、現在までに報告されている分子システムを用いた光水素発生系において、逆電子移動を抑制することにより、可逆的に酸化還元反応を行う電子供与体を用いているものは他になく、光水素発生系の観点からも新規性の高い系の構築に成功したとすることができる。

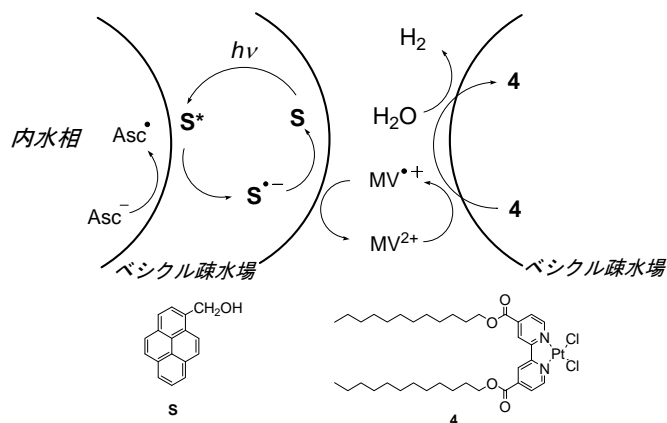


Fig. 4 疎水場にPyCH<sub>2</sub>OHと白金錯体**4**、内水相にAscNa、外水相にMV<sup>2+</sup>を含むベシクル溶液に対する光照射による光水素発生系の推定機構