

氏 名 榎本 孝文

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2057 号

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 22 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Development of Photochemical Systems Based on
Photoinduced Electron Transfer

論文審査委員 主 査 教授 横山 利彦
准教授 正岡 重行
准教授 中村 敏和
准教授 藤 貴夫
教授 民秋 均 立命館大学生命科学部

博士論文の要旨

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 coumarin-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の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。

博士論文審査結果

Name in Full
氏 名 榎本 孝文

Title
論文題目 Development of Photochemical Systems Based on Photoinduced Electron Transfer

光誘起電子移動 (Photo-induced electron transfer, PET) 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、天然・人工系を問わず、様々なエネルギー変換系の根幹を成す反応である。加えて、PET 反応は光を照射された場所のみで進行しうる時空間制御性の極めて高い反応であるため、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、PET 反応に立脚した新たな光化学反応系の構築に関して報告している。以下に本論文の概要について記述する。

序論に引き続き第 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型の PET 反応について報告している。近赤外光は、太陽光のエネルギーの 40% を占めており、非常に大きなエネルギー源である。しかしながら、近赤外光を利用した光エネルギー変換系の構築に関する報告例はそれほど多くない。本研究では、この近赤外光を利用した PET 反応の開発を目的として研究を行っている。近赤外光を吸収する色素としては、歪んだフタロシアニン誘導体に着目した。種々の検討の結果、置換基としてクロロ基を有する歪んだフタロシアニン誘導体 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が判明した。そこでこの **1** を色素分子として用い、犠牲還元剤の存在下、近赤外光 (>750 nm) を照射したところ、PET 反応が進行し、**1** のアニオンラジカル種が生成することを明らかにした。加えて、過渡吸収分光測定により反応機構を解明し、この反応が動的消光過程を経由して進行する近赤外光誘起 PET 反応の初めての例であることを見出した。

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。しかしながら、近赤外光を駆動力とした PCET 反応の報告例は存在していなかった。そこで本研究では、第 1 章で用いた歪んだフタロシアニン誘導体 (**1**) がプロトン受容能を有することに着目し、その共役塩基である **1**⁻ を用いた近赤外光誘起型の PCET 反応の開発を行った。犠牲還元剤とプロトンの存在下、**1**⁻ に対し近赤外光 (> 710 nm) を照射したところ、反応が進行し、反応生成物として **1** の 1 電子還元種が得られた。このことは、**1**⁻ から 1 電子 1 プロトンの移動が起きている、すなわち PCET 反応が進行していることを示唆するものである。また、速度論的同位体効果 (KIE) を調査した結果、H/D の交換に伴う明確な KIE が得られ、プロトン移動反応が電子移動反応と共役していることが示された。

第 3 章では、PET 反応をトリガーとする人工脂質二重膜生成について報告している。脂

質二重膜を人工的に作り出す手法の開発は合成生物学の観点から極めて興味深く、現在盛んに研究が行われている。しかしながら、人工脂質二重膜を任意の時間・場所で生成させることは一般的に難しい。そこで本研究では、PET 反応の有する高い時空間制御性を活用した新たな人工脂質二重膜生成法の開発を行った。これまでに 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明らかとなっていた。本研究では、この銅 1 価種を PET 反応により生成させ、膜分子の生成を試みた。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 価の銅イオンと光増感剤を添加した後、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が判明した。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され、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制御可能であることが明らかとなった。

以上のように、本学位論文では、光誘起電子移動反応に立脚した種々の新たな光化学反応系の開発に成功している。またその反応機構に関しても詳細に調査されており、その学術的意義は大きいと認められる。以上より、博士(理学)の学位を与えるのにふさわしい学位論文であると審査員全員一致で判断した。

(備考)

1. 用紙の大きさは、日本工業規格 (JIS) A 4 縦型とする。
2. 1 行あたり 40 文字 (英文の場合は 80 文字)、1 ページ当たり 40 行で作成する。
3. 上マージン、下マージン、右マージンは 2 cm、左マージンは 2.5 cm とする。
4. タイトルと本文の間は、1 行空ける。
5. ページ番号は入れない。
6. 出願者 (申請者) が論文審査に合格し、博士号が授与された場合は、本紙を総合研究大学院大学リポジトリにおいて、インターネット公開する。

Note:

1. The sheets must be Japanese Industrial Standard (JIS) A4 vertical.
2. Each line shall have approximately 40 characters in Japanese or 80 characters in English, and each page shall have 40 lines.
3. The top, bottom, and right margins must be 2 cm and the left one must be 2.5 cm.
4. Single spacing is required between the title and the text.
5. There must be no page numbers.
6. If the applicant is conferred a doctoral degree, this paper will be published on the SOKENDAI Repository.