

## ● (化学種を) 密にする

公募C班 伊藤 亮孝

光一物質変換反応の機能向上には、光エネルギーを効率よく捕集して酸化還元種を空間的/時間的に分離する系の構築が不可欠であり、そのためには光励起によって駆動する電子移動やエネルギー移動といった素過程の高効率化が重要となる。しかしながら、高等学校の教科書にも記載されているように、複数の化学種による反応は、反応物となる化学種同士が衝突した際に起こる。それゆえ、反応物の濃度を大きくすることで衝突頻度が増大し、反応効率を向上させることができる。この原則は、励起状態における反応でも変わらない。実際、均一な溶液状態における分子間光誘起反応では、光吸収により生成した励起状態の光増感剤と消光剤の衝突確率を大きくするために、光増感剤よりも2~4桁程度高い濃度の消光剤が添加される。しかし残念ながら、このような条件は「光エネルギーを効率よく捕集」するコンセプトと必ずしも一致しない。天然の光合成システムにおいては、色素分子が極めて高密度かつ美しくタンパク質複合体内部に固定化され、効率よく光エネルギーを捕集・反応中心へと伝達している。すなわち光誘起反応においては、昨今避けられがちな「密」にすることが重要ということである。

我々は、微小球状イオン交換媒体「ナノイオンキャリア」を利用した高効率光誘起反応系の構築に取り組んでいる。イオン交換樹脂なので、水溶液と混合するという非常に簡便な操作によってイオン性化学種を内部に取り込むことができ、なおかつその種類や量は水溶液の条件で任意に制御できる。反応基質(ユニット)を化学的/物理的に集積することによって達成されてきたような高効率な反応を起こしつつ、溶液化学のように連続的に条件を変化させ、なおかつそんな系をできるだけ簡単につくるといふ、欲張って良いとこどりしたいというのがコンセプトである。実際やってみると、ルテニウム(II)錯体とメチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>)やオスミウム(II)錯体を共担持した試料ではルテニウム(II)錯体の光励起をきっかけとする電子移動やエネルギー移動反応が効率よく駆動し、ルテニウム(II)錯

体とおおよそ等量の消光剤の添加でも6割以上の効率で消光反応が起こることがわかった [1]。現在はこのようなナノイオンキャリア内における高効率な光誘起反応システムを光一物質変換反応に利用するための一般化・挙動解明を行っている。

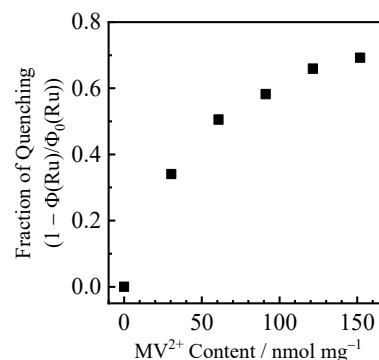
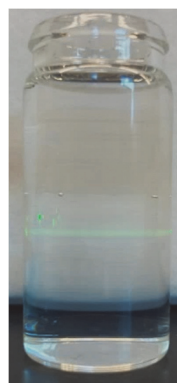


図. ナノイオンキャリア水分散液の写真(左、チンダル現象が観察できる)とナノイオンキャリアに共担持された[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (92 nmol/mg) から MV<sup>2+</sup>への光誘起電子移動の収率(右)。

これまでは「イオン性化合物であれば大抵好きなものを好きな量入れられます」と言ってきたが、実はごく最近「(入れられないことはないが) そう簡単な話ではない」というような結果が得られてきた。また、ここで紹介した光誘起反応系のほかに、我々はこのナノイオンキャリアを利用した発光システムの構築などにも取り組んでいる。これらの成果で得た知見すべてを活用し、「大抵の反応を高効率に起こせるシステム」を構築して残り1年となった領域に貢献したいと考えている次第である。

### 参考文献

- [1] H. Yamamoto, M. Taomoto, A. Ito, D. Kosumi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2020**, *401*, 112771.