

イリジウム錯体を光増感剤とするベシクル膜を横断する可視光駆動電子輸送反応

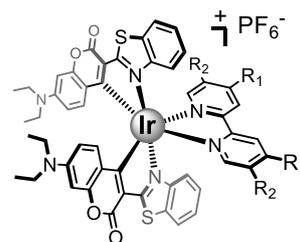
(東大院総合) ○松永 恵也・滝沢 進也・村田 滋

Visible Light-Promoted Electron Transport Across Vesicle Membranes Sensitized by Iridium Complexes (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Kei-ya Matsunaga, Shin-ya Takizawa, Shigeru Murata

Our research group has been studying a photoinduced electron-transport system across vesicle membranes. This system can convert light energy into chemical energy of the charge-separated state, which is expected to lead to artificial photosynthesis by coupling with efficient redox catalytic systems. In this study, we examined photophysical properties of visible-light absorbing iridium complexes **1–3** in solution and vesicles. Furthermore, we conducted photoinduced electron transport reactions across vesicle membranes sensitized by these complexes. In this presentation, we will report on the detail results of these experiments.

Keywords : Artificial Photosynthesis; Iridium Complex; Photoinduced Electron-transfer; Photophysical Property

当研究室では、ベシクルの内水相から外水相への膜を横断する光誘起電子輸送反応に関する研究を進めてきた。この系では、光エネルギーが電荷分離状態のエネルギーとして蓄積されており、それを酸化還元触媒反応と上手く連結すれば人工光合成に繋げることができる。しかし、可視光で効率よく駆動する系の構築には至っていなかった。本研究では、当研究室で既に開発している可視光吸収能に優れた Ir 錯体 **1–3** の光物性をベシクル膜中で調べ、それらを増感剤とするベシクル中における光誘起電子輸送反応を検討した。



1 ($R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}$)

2 ($R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$)

3 ($R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$)

これらの錯体では、2,2'-ビピリジル配位子にメチル基を導入するという簡単な化学修飾によって、 CH_3CN 中の励起状態の寿命を 81 ns から 13 μs まで制御できることが分かっている¹⁾。錯体 **1–3** は、pH 7.5 の Tris-HCl 緩衝液中で形成する DPPC ベシクル膜に上手く取り込まれることが分かり、溶液中と類似した光物性の傾向を示した。しかし、錯体 **1** は数ナノ秒以下の非常に短い成分を含む多成分の発光寿命を与えた (~0.5 μs)。この結果は、錯体 **1** が膜中でいくつかの異なる状態または環境で存在していることを示す。一方、錯体 **2, 3** の発光寿命は **1** と比較して長く、単成分であった (2.9 μs , 8.8 μs)。次に、内水相に 1 M の AscNa、膜中に錯体 **1** を含むベシクルを別途調製し、外水相に MVCl_2 (10 mM) を加えて脱気後に可視光照射 (469 nm) を行った。その結果、膜を介する電子輸送が起こることが分かった。当日は、光増感機能に対する Ir 錯体上の置換基効果についても述べる。

1) S. Takizawa, N. Ikuta, F. Zeng, S. Komaru, S. Sebata, S. Murata, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8723.