

プロジェクト名：水素結合を利用した電子位相反応の制御

プロジェクト代表者：矢後 友暁（理工学研究科・助教）

1 研究目的

生体系のエネルギー伝達において、電子移動反応は主要な役割を果たしている。例えば、光合成反応中心においては、光誘起電子移動反応により太陽光が化学的なエネルギーに効率よく変換される。また、電子移動とカップルしたプロトン輸送により膜電位が形成され、生体に必要なエネルギーを生み出す。生体系の電子移動反応は非常に効率よく行われることが知られており、その機構についてこれまで多くの研究がなされてきた。生体系においては、電子受容体、供与体などの機能分子がタンパク質中に水素結合を介して固定されている。このような水素結合は効率のよい電子移動反応になんらかの寄与をしていると考えられているがその詳細は明らかにされていない。これは、生体系においては、様々な因子が複雑に絡み合っておりその解析が困難であるためである。そこで水素結合の効果を明らかにするためには、シンプルなモデル系での研究が望まれる。

申請者は、溶液中の二分子間の電子移動反応に対する水素結合効果を、ナノ秒過渡吸収測定より研究した。溶質-溶媒間の水素結合により電荷分離が促進されることを見出した。[1,2] 本研究では、水素結合による電子移動反応の制御を目的として、様々な条件下での電子移動反応に対する水素結合効果を検討した。

2 結果と考察

ナノ秒過渡吸収測定により、溶液中の分子間の電子移動反応を評価した。電子供与体に、Zinc Tetraphenylporphyrin (ZnTPP)、電子受容体に Duroquinone (DQ) を用いた。(図1) この反応系では、ZnTPP の光励起三重項状態から、光誘起電荷分離 (CS) 反応が進行する。(図1) また、生成したカチオン (ZnTPP⁺) およびアニオン (DQ⁻) は電荷再結合反応により基底状態にもどり消失する。溶媒に非水素結合性のベンズニトリル、水素結合性のエタノールという二つの溶媒を用い実験を行い、電子移動反応に対する水素結合効果を検討した。

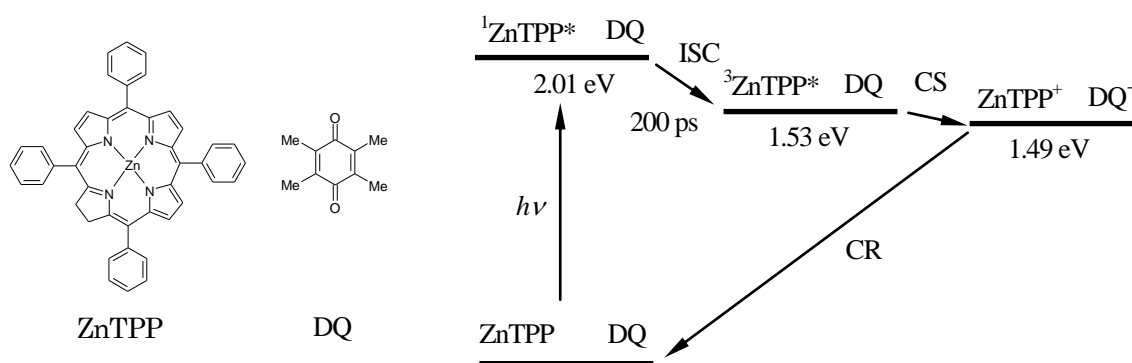


図1 測定に用いた電子受容体、供与体分子と反応スキーム

はじめに、ナノ秒領域において過渡吸収測定を行ったところ、波長 470 nm 付近に、ZnTPP の励起三重項状態に帰属される吸収が観測された。この吸収は、励起三重項状態の ZnTPP から DQ への電子移動反応により時間とともに消失していく。(図2) DQ が 1.6 mM 存在する条件下では、ベンズニトリル中での励起三重項 ZnTPP の消失速度は、 $5.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ であった。一方、溶媒にエタノールを用いた場合、 $[\text{DQ}] = 1.6 \text{ mM}$ での消失速度は、 $4.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であり、溶媒にベンズニトリルを用いた場合に比べ、消失速度が一桁以上大き

くなった。これは、エタノール中では、電荷分離反応が促進されていることを意味している。ベンズニトリル ($\epsilon=25.2$, $\eta=1.24$ cP) とエタノール ($\epsilon=24.6$, $\eta=1.08$ cP) では、溶媒の粘度、誘電率がほとんど変わらない。そのため、エタノール中での電荷分離の促進は、溶媒の水素結合効果によるものと考えられる。

さらに、水素結合の効果を詳細に検討するために観測する時間を長くし、マイクロ秒領域において同様の測定を行った (図3)。波長 470 nm では、励起三重項状態の ZnTPP が消失した後に、電子移動反応によって生じる DQ アニオンに帰属される長寿命の信号が観測された。ベンズニトリル中では、DQ アニオンの信号は、時間に対して一定であり、ほとんど減衰しなかった。これは、マイクロ秒の時間領域では電荷再結合反応が起きていないことを表わしている。エタノール中でも、同様に DQ アニオンの信号が観測された。しかし、エタノール中では、DQ アニオンの信号は減衰し、電荷再結合反応が進行する (図3)。

以上の結果から、エタノール中では、水素結合効果によりベンズニトリル中に比べ電荷分離および電荷再結合過程の両方が促進されることがわかった。これらの水素結合効果は、申請者がこれまで提唱してきた溶質-溶媒間の水素結合効果のみでは説明できない。現段階では、詳細は不明であるが、溶質-溶媒間の水素結合のみならず、溶媒-溶媒間の水素結合が電子移動反応に大きく影響していると考えられる。これらの結果より、生体系での電子移動反応系において、機能分子-タンパク質間の水素結合のみならず、タンパク質内の水素結合も重要であることが示唆された。

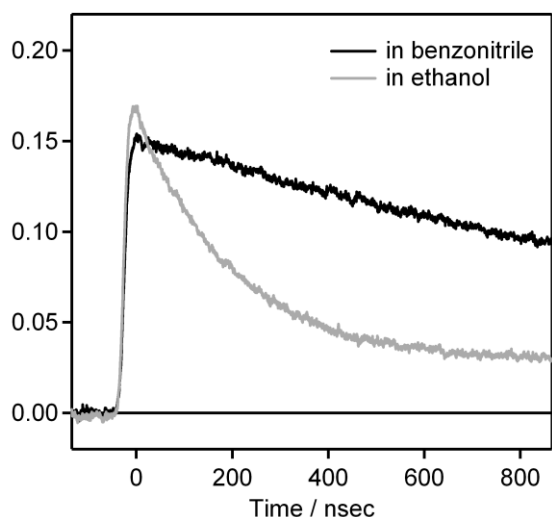


図2 励起三重項状態の ZnTPP の電荷分離反応による減衰。黒線：ベンズニトリル中で観測。灰色線：エタノール中で観測。

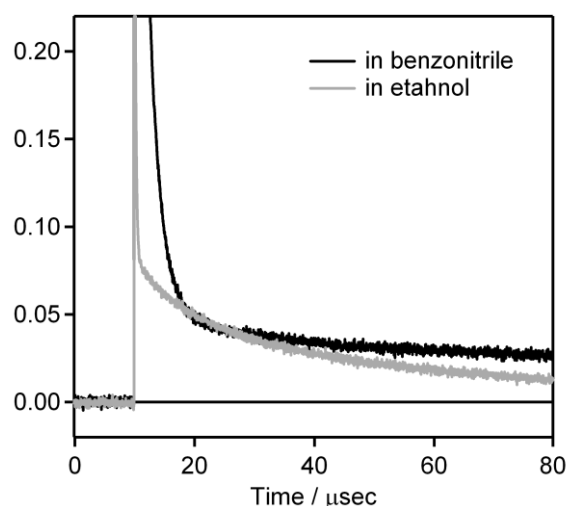


図3 DQ アニオンの電荷再結合反応による減衰。黒線：ベンズニトリル中で観測。灰色線：エタノール中で観測。

3 まとめ

ナノ秒過渡吸収測定により、光誘起電子移動反応に対する水素結合効果を検討した。水素結合性の溶媒を用いた場合には、電荷分離および電荷再結合過程の両方が大きく促進された。このことは、申請者がこれまで提唱してきた、溶質-溶媒間の水素結合効果のみでは説明できず、溶媒-溶媒間の水素結合も電子移動反応になんらかの寄与することが強く示唆された。

4 参考文献

- [1] Yago, T.; Gohdo, M.; Wakasa, M. *Chem. Lett.* **2009**, 38, 880-881.
- [2] Yago, T.; Gohdo, M.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 2476-2483.