

氏 名 ^{もり}森 ^た田 ^{とも}智 ^{ゆき}行
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
 学位記番号 工 博 第 1894 号
 学位授与の日付 平成 12 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 研究科・専攻 工学研究科材料化学専攻
 学位論文題目 Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Thin Films Composed
 of *N*-Ethylcarbazole-Containing Compounds
 (*N*-エチルカルバゾール基を有する化合物からなる超分子薄膜中での光電子移動
 に関する研究)

論文調査委員 (主査)
 教授 小林四郎 教授 伊藤紳三郎 教授 木村俊作

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光合成系での光エネルギー捕集と光電子移動について、超分子化学の手法を用いたモデルシステムを構築して分子論的解明を行った研究の結果をまとめたもので、序論と2編7章および結論からなっている。

序論においては、光合成の初期過程に関する現在の知識と、光エネルギー捕集系と電子伝達系を人工的に模倣した系として、*N*-エチルカルバゾール (ECz) 基を有する超分子薄膜が非常に有効であることを述べている。

第一編では、光エネルギー捕集系として、ECz 基を有する両親媒性化合物からなる単分子膜および二分子膜を調製し、ECz 基間の効率よいエネルギー移動を利用した光電子移動システムを構築し、その光物理過程の定量的解析を行った。

第1章では、ECz 基を有する両親媒性化合物からなる二分子膜内に電子アクセプターとなるテレフタロイル基を有する化合物を導入し、テレフタロイル基への電子移動による ECz 基の消光をコンピューターシミュレーションにより解析し、励起寿命内に起こるエネルギー移動の回数を求めた。その結果、ECz 基の励起寿命内に、膜の相転移温度以下では 360 回、以上では 113 回のエネルギー移動の起こることがわかった。これらの値は理論値によく一致し、効率のよいエネルギー移動が光電子移動を促進していることがわかった。また、二分子膜中の ECz 基を二光子励起することにより生成するラジカルカチオンの寿命を調べることにより、ECz 基間でのラジカルカチオン (ホール) の移動速度を検討した。その結果、ラジカルカチオンの寿命は長く、ホール移動の速度は、これまで高分子フィルム中で報告されたものに比べ、非常に遅く安定化されていることを見出した。

第2章では、ECz 基を有する両親媒性化合物から空気-水界面の単分子膜を調製し、エネルギーアクセプターであるアントリル基を有する脂肪酸を混合し、in situ 蛍光スペクトル測定により様々な分子占有面積における、単分子膜中でのエネルギー移動について検討した。その結果、アントリル基の蛍光強度と ECz 基間距離の両対数プロットは-6 の勾配となり、単分子膜中での ECz 基間のエネルギー移動がフェルスター型の大極子-大極子相互作用によるものであることを初めて示した。

第3章では、エネルギーアクセプターであるアントリル基と電子アクセプターであるピオロゲン基を同一分子内に有する新規な両親媒性アクセプターを二分子膜に導入し、ECz 基間のエネルギー移動によって拡散する励起エネルギーをアントリル基が効率よくトラップし、ピオロゲンを効率よく還元できるシステムを初めて構築した。その結果、3 mol% のアクセプター存在下で、ECz 基の励起エネルギーの 67% が電子移動に利用されることがわかり、高効率な光電子移動を実現した。さらに、エネルギー移動を含めた電子移動過程をコンピューターシミュレーションにより定量的に解析した。

第4章では、酸化還元タンパク質であるシトクロム *c* を二分子膜に分配させ、犠牲電子ドナー存在下で、ECz 基間でのエネルギー移動を利用して効率よくシトクロム *c* を還元できることを示した。

第二編においては、光合成系の電子伝達系を模倣した系として、ECz 基とジスルフィド基をそれぞれ末端に結合した α -へ

リックスペプチドを用いて、金基板上に自己組織化単分子膜を調製し、光電変換デバイスとして検討した結果が述べられている。

第5章では、ECz基を有する α -ヘリックスペプチドを空気-水界面に展開して単分子膜を調製し、ヘリックスペプチドの配列をin situ 蛍光スペクトル測定とコンピューターシミュレーションにより検討した。ペプチド分子はランダム配列で水表面に対して水平な配向をとることがわかった。また、金基板上に自己組織化単分子膜を調製し、分子の配列と配向をフーリエ変換赤外反射吸収スペクトル測定、Quartz Crystal Microbalance 測定、蛍光スペクトル測定により検討した結果、ペプチド分子は互いに平行な配列で基板法線から40度程度傾いた配向をとることが示された。

第6章では、ヘリックスペプチド自己組織化膜を電子ドナーあるいは電子アクセプターを含む水溶液に浸漬し、ECz基を照射することにより光電変換を行った。その結果、ヘリックスペプチドのダイポールモーメントによる静電場によりECz基付近の電気化学ポテンシャルが変化し、金とECz基との間の電子移動が加速されることにより光電流が増大することを見出した。さらに、電子カップリングの強さをペプチド Spacer と飽和炭化水素鎖とで比較した結果、ヘリックスペプチドは電子伝達の媒体として優れていることが示された。

第7章では、光電変換の効率をさらに高めるために、光エネルギー捕集系と電子移動を担うペプチド自己組織化膜とを組み合わせた分子システムを構築した。この分子システムでは、ECz基間でのエネルギー移動によりアントリル基が効率よく光励起され、ヘリックスペプチドのダイポールにより効率よく光電流を発生することを見出した。このシステムはECz基の光エネルギー捕集系とヘリックスペプチドのダイポールを利用した効率のよい電子伝達系を組み合わせた、統合的な人工光合成モデルシステムと言える。

最後は結論であって、本研究で得られた成果がまとめられ、分子組織化の手法により、光合成の初期過程である光エネルギー捕集と電子伝達のモデルシステムを、さらに、それらを組み合わせた超分子システムを構築できることが論じられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光合成系での光エネルギー捕集と光電子移動について、超分子化学の手法を用いたモデルシステムを構築して分子論的解明を行うと同時に、新規な分子デバイス開発の基礎を築くことを目的として行われた研究の成果をまとめたものであって、得られた成果は次の通りである。

1. エチルカルバゾール (ECz) 基を有する両親媒性化合物と電子アクセプターからなる二分子膜について、光物理過程の定量的解析を行い、励起寿命内に360回のエネルギー移動が起こること、生成するECz基のラジカルカチオン(ホール)の移動速度は、高分子フィルム中の移動速度に比べ、非常に遅く安定であることを見出した。

2. ECz基を有する両親媒性化合物の単分子膜を調製し、単分子膜中でのエネルギー移動をin situ 蛍光測定により検討した結果、フェルスター型の双極子-双極子相互作用によるものであることを初めて示した。

3. エネルギーアクセプターと電子アクセプターを併せもつ新規化合物を二分子膜に導入することで、ECz基間のエネルギー移動によって光励起エネルギーをアクセプターに効率よくトラップし、電子アクセプターを効率よく還元できるシステムを構築することに成功し、その定量的解析を行った。

4. ヘリックスペプチド自己組織化膜を調製し、水中でECz基を照射することにより光電変換を行った。その結果、ヘリックスペプチドのダイポールモーメントによる静電場により、金とECz基との間の電子移動が加速され光電流が増大することを見出し、ヘリックスペプチドは高い電子伝達能を有することが示された。

5. アントリル基を有するヘリックスペプチドと、ECz基を有するジスルフィド化合物との混合自己組織化膜を調製して光電変換を調べたところ、アントリル基が効率よく光励起され、ヘリックスペプチドのダイポールにより効率よく光電流を発生させることに成功した。

以上、要するに本論文は、分子組織化の手法により、光エネルギー捕集と電子伝達のモデルシステムを、さらに、それらを組み合わせた超分子システムを構築し、その機能発現を分子論的に解明し、光分子デバイス開発のための有効な指針を与えたものであり、その成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年1月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。