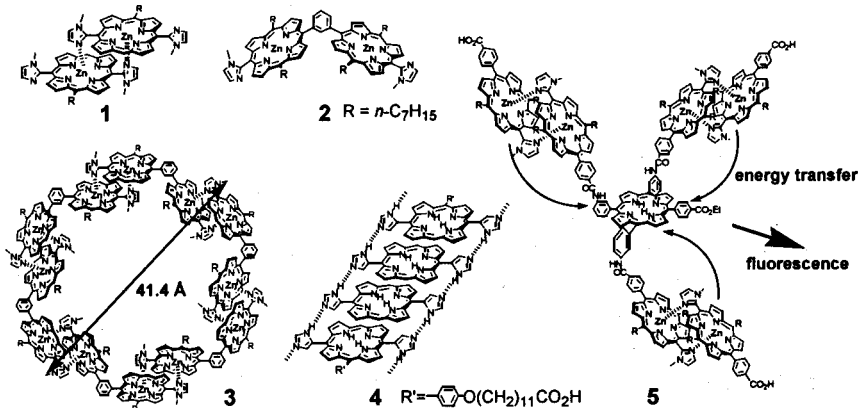


奈良先端大 ○服部良一・尾関秀謙・永田直人・小夫家芳明

光合成色素クロロフィルのテトラピロール環を有するポルフィリンのイミダゾール置換亜鉛錯体は、電荷分離中心のスペシャルペアに似た強固な相補的 2 量体 1 を生成する (小夫家ら, 1994)。

この知見に基づき、天然の光捕集複合体 LH2 にならった、光エネルギーを効率よく集め、蓄えるシステムをデザインした。組織体の成長方向を制御するため、*m*-フェニレン架橋ビス (イミダゾリルポルフィリン) 亜鉛錯体 2 を合成した。亜鉛を挿入すると組織体が生成したが、GPC 分析により幅広い分子量分布を有する会合体を示した。2 を $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}=1/1(\text{v/v})$ の大希釈条件 (3.5 μM) に溶かすと、会合体の一部解離を観測した。ここから溶媒を留去し再組織化を行った後、 CHCl_3 に再溶解し GPC 分析を行うと狭い分子量分布を示し、特定の構造体に収斂していることを示した。2 はポルフィリンの配向角度を 120° で固定しているため環状組織体の形成に有利であり、溶液 X 線小角散乱測定により約 40 Å の粒子径が得られ、分子力場計算で見積もられた環状ポルフィリン 6 量体 3 と一致した。また、光捕集機能をもつ両親媒性イミダゾリルポルフィリン 4 のフィルムを水中で超音波処理を行うと、DLS 測定から 27 ± 8 nm の平均粒子径が得られた。AFM, TEM 測定も DLS の結果を支持し、ポルフィリン単独で構成される単層リポソームの調製に成功した。



一方、光捕集系と電荷分離系との連結系として、光捕集アンテナスペシャルペアフェオフィチンのモデル 5 を合成した。この巨大錯体 5 を脂質と混合してリポソームを形成させると二分子膜中に導入され、エネルギー勾配に従って亜鉛ポルフィリンダイマーからフリーベースポルフィリンへ 80 % の効率的な励起エネルギー移動が観測された。

奈良先端大 ○野元昭宏・光岡宏明・小川和也・根木滋・小夫家芳明

光合成反応中心は光励起による電荷分離に続く、効率的な電子移動系を創り出しており、近年、この仕組みを使った光電変換に関する研究が盛んに行われている。これまで電荷分離系に着目したモデル化合物は多数報告されているが、その多くは、共有結合で結合されたポルフィリンとアクセプターの系で研究がなされており、吸収光量も小さい。しかし、アクセプター部位やアンテナ機能部位が任意に脱着可能な電荷分離系を達成できれば、合成や機能評価の観点から、そして非共有結合性の高い天然系の研究や光電変換素子の分子構築に有力な手法になると考えられる。

そこで我々は、電極上で規則正しい配列をとる SAM (自己集合単分子膜) に注目し、当研究室でこれまでに開発してきた超分子組織化法を応用することで、電極上に種々のポルフィリン集合体を組織化し、その光電変換機能について検討を行った。

一般法に従い、真空蒸着した金の上にアルキルチオール鎖を有するイミダゾール置換ポルフィリンの SAM を作成し亜鉛の導入を行った。まず、この SAM (1) を亜鉛を導入したイミダゾール二置換ポルフィリン二量体の組織体 (2) の溶液に浸漬することによって SAM 上でのポルフィリン多量体組織化を行った。その結果、紫外可視吸収スペクトルからは 350 nm から 750 nm におよぶ広範囲での光吸収の増大が見られた。これをもとに、150 W Xe ランプを用い、全波長照射下での光電流の測定を行ったところ、(1) と比較して、電流値に著しい増加が確認された。さらに、電流値と波長の相関から、この光電流が吸収スペクトルの全範囲におよぶことが明らかとなった。

また、電子アクセプターを超分子組織化法により導入した系における光電変換機能を検討するために、先の SAM (1) に対し、ピロメリットジミド置換イミダゾールポルフィリン (3) とのヘテロ二量化を行った。光電流測定を行ったところ、窒素雰囲気下、および酸素存在下のいずれにおいても、大きな電流値の増加が確認された。この結果から、ヘテロ 2 量体を形成することにより段階的に電子アクセプターを導入した系は、電荷分離に伴う効率の高い光電変換機能を有することが示された。

これらのことから、超分子組織化法に基づく電極表面の機能化が有意義であることが判明し、半導体電極などとの組み合わせによって、より効率的な光励起電子移動系への展開が可能であると考えられる。

