

論文内容の要旨

論文題目 Construction of molecular wire systems for photo-electric conversion using artificial and biological photoreceptors

(人工並びに生体光受容系を用いた光電変換のための分子連結系の構築)

氏名 宮地麻里子

【序】自然界の光合成は、光電変換の量子収率約 100%という高い性能を示す。その仕組みは、反応中心クロロフィルダイマーで光エネルギーによって電荷分離して生じた電子が、Z スキームと呼ばれる複数分子の特殊配置が生み出す多段階の電位を移動することであり、逆電子移動がほぼ完全に抑制されている。このような系を人工系で構築する試みはあるものの、分子合成に労力がかかる上、未だに光合成に及ぶ性能は得られていない。そこで、我々は、レドックス活性なテルピリジン錯体で構成される分子連結系にて電子伝達経路を構築することを考案した。この手法のメリットは、テルピリジン基が室温下で遷移金属イオンと定量的に錯形成することに加えて、テルピリジン錯体中のレドックス活性な d 軌道が高効率な電子輸送体として機能することが期待できることである。本研究では、初めに、光増感剤であるポルフィリンと ITO 基板をテルピリジン錯体で連結した最も単純な人工系電極にて、光電気化学特性の確認を行い、テルピリジン錯体中の遷移金属の種類を変えて光電子移動に関するテルピリジン錯体のレドックスの有効性を検証した。

次に、その応用として、高効率な光合成の光反応中心である光化学系タンパク質複合体 I (PSI) を生体部品として利用し、PSI を ITO 電極にテルピリジン錯体で連結することで、高効率な生体系電極の作製を目指した。光合成の光反応中心である光化学系タンパク質複

合体 I (PSI) は光合成細菌から取り出すことが可能であることから、生体部品として直接利用することで、この高い性能を維持したまま使用することができると考えられる。本研究では、テルピリジン錯体分子ワイヤーを用いて PSI を ITO に固定化した光電極を作製し、光電気化学特性について検証した。

【1. 分子連結系を用いた人工系光電極の構築】

ポルフィリンと ITO 基板とをテルピリジン錯体で連結し、テルピリジン錯体中の遷移金属イオン種が光電子移動に及ぼす影響を考察した。

Chart 1 の 4 に示す修飾 ITO 電極をテルピリジン誘導体 **1**, **2** との段階的な錯形成反応を利用した自己組織化法にて作製した。テルピリジン錯体の中心金属種として、 Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} イオンを用いた。4 の比較用に **3** を ITO 電極に自己組織化法にて直接固定化した比較電極 **5** を作製した。

作製した修飾 ITO 基板 **4**、および **5** にて、サイクリックボルタメトリー法による電気化学測定を行った結果、ポルフィリンおよび $\text{Co}^{\text{II/III}}$, $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ に関するレドックスが確認でき、電流値が掃引速度に比例したことから、目的電極 **4** および **5** の作製を確認できた (Fig. 1)。

得られた電極にて可視吸収測定を行った。ポルフィリンの Solet 帯に由来する **4** の λ_{max} は **2** の溶液のピーク位置とほぼ一致したことから、**2** の ITO 基板への固定化が確認できた。

次に **4** と **5** を用いて光電流測定を行ったところ、Fig. 2 に示すような光電流を観測し、電流値は印加電圧

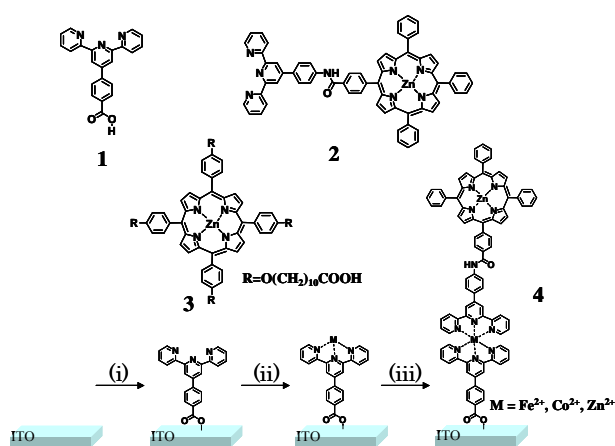


Chart 1 Chemical structure of the ligands used in this study, and stepwise coordination methods for the preparation of modified ITO electrodes: (i) immobilization onto ITO (**1**), (ii) complexation with metal ion, and (iii) complexation with (**2**).

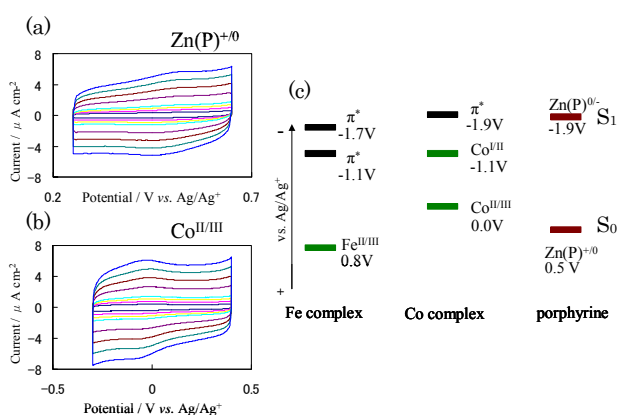


Fig. 1 Cyclic voltammograms of **4-Co** in the potential range of $\text{Zn(P)}^{+/0}$ redox reaction (a) and $\text{Co}^{\text{II/III}}$ redox reaction (b) in $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{NClO}_4\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ at the scan rates of 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 Vs^{-1} , and the energy diagram (c).

に伴って増加した。光電流がマイナスからプラスに変わる（電流ゼロ）電位は、分子ワイヤー内の金属イオンの種類によって異なり、 $4\text{-Co} < 4\text{-Zn} \approx 4\text{-Fe} < 5$ となった。この結果は、光電子移動が分子ワイヤーの分子軌道と関連があることを示している。ポルフィリン

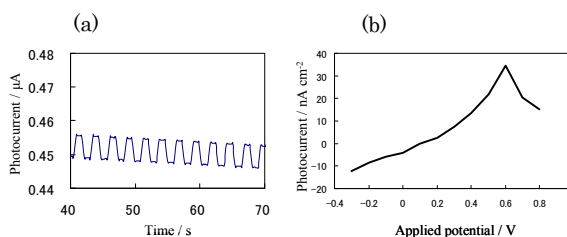


Fig. 2 (a) Photocurrent response of **4-Co** excited at 410 nm under biased condition at 0.6 V. (b) Potential dependence of the anodic photocurrent of **4-Co** excited at 410 nm.

の基底準位 S_0 と、励起準位 S_1 の間に位置する分子軌道として、**4-Co** は d 軌道が、**4-Fe** は π^* 軌道が存在する。電流ゼロとなる電位は **4-Co** が **4-Fe** よりも卑であったことから、d 軌道の方が π 軌道よりも電子を高効率で輸送したと考えられる。また、 S_0 と S_1 の間に π^* 軌道を有する **4-Fe** と有さない **4-Zn** とでは電流ゼロとなる電位がほぼ同じであったことから、 π 軌道の準位が電子移動に及ぼす影響は少ないと考えられる。しかしながら、**4-Fe**、**4-Zn** とともに **5** よりも電流ゼロとなる電位が卑であったことから、 π 軌道を持つ分子ワイヤーは従来のアルキル鎖よりも光電子を高効率で輸送できたと考えられる。以上より、ポルフィリンの S_0 - S_1 間にレドックス活性な d 軌道準位を有する Co-テルピリジン錯体は、従来のアルキル鎖や S_0 - S_1 間に d 軌道準位を持たないテルピリジン錯体と比べて電子を高効率で輸送できることを確認できた。

【2. 分子連結系を用いた生体系光電極の構築】

次に、Co-テルピリジン錯体を用いて藍色細菌 (*Thermosynechococcus elongatus*) から抽出した PSI を ITO に連結した光電極の作製を行った。

PSI 中の光電子移動経路の途中に位置するビタミン K_1 は、除去・再構成できることから、ビタミン K_1 の末端に適切な官能基を入れた人工分子を再構成することで光電子の外部への取り出しが可能となる。そこで、ビタミン K_1 の末端にテルピリジン部位を有する **6** を新規に設計し、合成した (Chart 2)。**6** の合成は、酸化的脱炭酸を含む 3 工程にて行っ

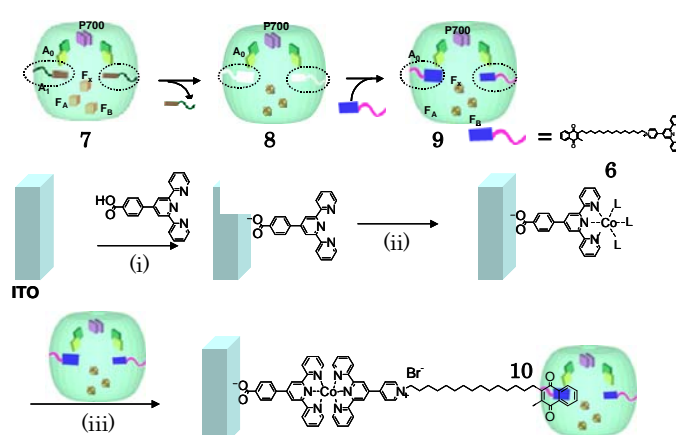


Chart 2 Chemical structure of the ligands used in this study, and stepwise coordination methods for the preparation of modified ITO electrodes with PSI: (i) immobilization onto ITO, (ii) complexation with metal ion, and (iii) complexation with (8).

た。PSI (7) からビタミン K₁を除去後 (8)、6 を用いて再構成 PSI (9) を調製した (Chart 2)。次に、この再構成 PSI と、10 に示す修飾 ITO 電極を前節で述べた Co-テルピリジンの錯形成反応を用いて PSI 修飾 ITO 電極 10 を作製した。

PSI 修飾 ITO 基板 10 の断面を透過電子顕微鏡にて観察したところ、PSI の大きさと同程度である約 10 nm の球状物質が基板上に固定化していることを確認できた (Fig. 3)。この断面部分にてエネルギー分散 X 線分光分析 (EDX) を行ったところ、PSI に由来する Fe、S、および分子ワイヤ

ーに由来する Co、Br のピークを確認したことから、この球状物質は分子ワイヤーで固定化された PSI であると同定でき、目的とする形で基板が修飾できたことが確認できた。

次に PSI 修飾 ITO 基板を用いて可視吸収測定および光電気化学測定を行った。可視吸収スペクトルより、native PSI と同様のスペクトルが得られたことから PSI の ITO 基板への固定化が確認できた。この PSI 修飾 ITO 基板を用いて光電気化学測定を行ったところ、波

長 690 nm の単色光を照射した際に、光の on, off に応答したアクション電流が得られた (Fig. 4)。光電流は照射光の波長に依存して変化し、波長 660-670 nm 付近で最大値を示した。この光電流の波長依存性は可視吸収スペクトルと類似の傾向を示すことから、得られた光電流は PSI 由来

であると考えられる。以上より、生体分子である PSI と分子ワイヤーを組み合わせること

【結論】 本研究において、分子ワイヤーを用いた人工系および生体系光電極を作製し、分子ワイヤーが様々な機能性部品を連結した光電変換システムに応用できることを実証した。

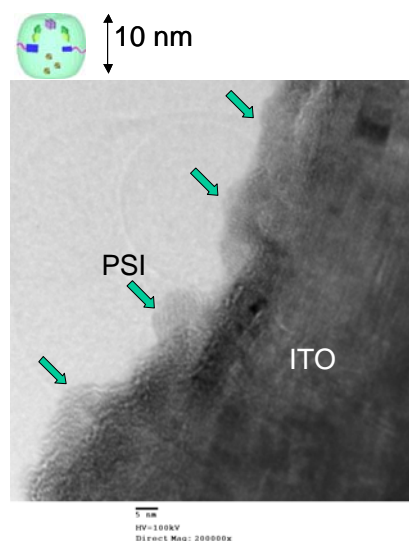


Fig. 3 Cross-sectional TEM image of the ITO electrode modified with PSI and molecular wires.

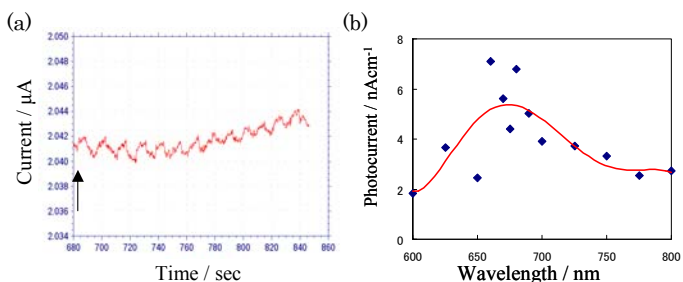


Fig. 4 (a) Photocurrent response of the ITO electrode modified with PSI and molecular wires at 660 nm under biased condition at -0.05 V. (b) Wavelength dependence of the anodic photocurrent of the ITO electrode modified with PSI and molecular wires.