



Title	Artificial Photosynthetic Models Composed of Light-Harvesting Multiporphyrins and Carbon-Based $\pi$ -Electron Acceptors
Author(s)	齋藤, 健二
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48463">https://hdl.handle.net/11094/48463</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	さい とう けん じ 齋 藤 健 二
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 1 2 2 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Artificial Photosynthetic Models Composed of Light-Harvesting Multiporphyrins and Carbon-Based $\pi$ -Electron Acceptors (光捕集マルチポルフィリンと炭素系 $\pi$ -電子受容体を組織化した人工光合成モデル)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一  (副査) 教授 菊地 和也    教授 宮田 幹二    教授 金谷 茂則 教授 高井 義造    教授 伊東 一良    教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

### 論 文 内 容 の 要 旨

天然の光合成は、無尽蔵な光エネルギーを効率的かつクリーンに化学エネルギーへと変換している。光合成の初期過程における構成要素は、集光型複合体と反応中心複合体の二つのタンパク質複合体に大別することができる。集光型複合体は、種々の色素分子がタンパク中に配置され、太陽光を余すことなく捕集している。集光されたエネルギーを受容する反応中心複合体は、クロロフィルやキノンから成る単純な構成であるが、タンパクとの非共有結合性相互作用で空間的配列を精密に制御し、方向性をもった電子移動を実現している。天然の光合成を模倣し、適切な分子同士を非共有結合性相互作用で高次複合化させる試みは、高効率な人工光合成型エネルギー変換システムを構築する上で非常に重要である。以上の観点から本研究では、非共有結合性相互作用を駆使し、常温で長寿命電荷分離状態を生成する自己集積型人工光合成モデルの設計・開発を行った。

第一章では、亜鉛ポルフィリンとピリジルナフタレンジイミドを配位結合で連結した、光合成反応中心モデル分子の光ダイナミクスについて述べる。

第二章では、ポルフィリン dendrimer を光捕集アンテナ部位として、種々の  $\pi$ -電子受容体と非共有結合性相互作用で組織化した人工光合成モデルの超分子形成および光誘起電子移動について述べる。

第三章では、dendrimer よりもフレキシブルな構造骨格を有するポルフィリンペプチドオリゴマーの光合成モデル超分子を構築し、構造骨格の違いがその錯形成および電荷分離寿命に与える影響についてまとめた。

第四章では、第三章で用いたポルフィリンペプチドオリゴマーとフラレン/フラレン誘導体を構成単位とする超分子複合錯体を酸化スズ電極上に電解析出させることにより、人工光合成型太陽電池を作成し、ペプチドオリゴマーの世代およびフラレンの種類が光電流発生に与える影響について検討した。

第五章では、16 個の反応中心部位を有するポリペプチドポルフィリンを単層カーボンナノチューブと非破壊的に自己組織化させたハイブリッド光合成モデルを構築し、モデル分子中に含まれるナノチューブの評価および電子移動特性について検討した。

第六および七章では、優れた $\pi$ -電子受容体として機能すると考えられる、均一なサイズのナノ炭素材料を開発した。具体的には、カップ積層型カーボンナノチューブを電子移動還元または光誘起電子移動還元し、サイズが揃った個々のカップ状カーボン単位を抽出する手法を確立した。

結論では、以上の結果についての総括を記した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、無尽蔵な光エネルギーを効率的かつクリーンに化学エネルギーへと変換する光合成の機能を模倣もしくは改善するという観点から、種々の光捕集分子および電子受容体を組み合わせ、長寿命電荷分離状態を有する自己集積型高次複合体の開発についてまとめたものである。主な研究成果は次のように要約される。

- (1) 単核亜鉛ポルフィリンとピリジルナフタレンジイミドを組み合わせたドナー・アクセプター二分子連結系を合成し、世界最長寿命の電荷分離寿命を達成している。その結果を基に、ドナー部位を複核ポルフィリンにし、アクセプターとして機能するフラーレンや単層カーボンナノチューブのような巨大三次元炭素パイ電子系と組み合わせ、ホール移動または電子のマイグレーションにより電荷分離寿命を向上させている。
- (2) ポリペプチドポルフィリンと種々のフラーレンを構成単位とするクラスターを合成し、酸化スズ/透明ガラス電極上に担持させる事で、人工光合成型太陽電池を作成し、詳細な機能評価および光誘起電子移動反応における機構の解明を行っている。
- (3) 現状のカーボンナノチューブが持つサイズや性質の不均一性を改善するためにカップ積層型カーボンナノチューブに注目し、電子移動または光誘起電子移動還元反応を利用してサイズの均一なナノ炭素材料を開発している。

以上のように、本論文は有機分子と炭素系パイ電子受容体を高次複合化させることで、天然の光合成には無い機能を発現させ、長寿命電荷分離状態の検出に成功している。本研究成果は、高効率な次世代型色素増感太陽電池の開発に大いに貢献できると考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。