

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-6. 単位光反応
小項目	1-6-2. ポルフィリン・フタロシアニンの光化学

概要（200字以内）

ポルフィリン・フタロシアニン系分子の光化学反応は、光合成生物が持つクロロフィル誘導体の機能との関連から、国内外で幅広く研究されてきた。それらの研究を概観すると、①新規な誘導体の合成と物性、②光誘起電子移動の基礎研究、③励起エネルギー移動の基礎研究、④光化学的な物質合成、⑤光触媒的な物質分解反応、⑥光線力学療法に用いる増感剤、⑦光機能性新物質としての展開など、膨大な数に上る。これらは、単純な系から複雑な多量体・分子集合体・自己組織化体へと推移し、高度な研究への展開しつつある。

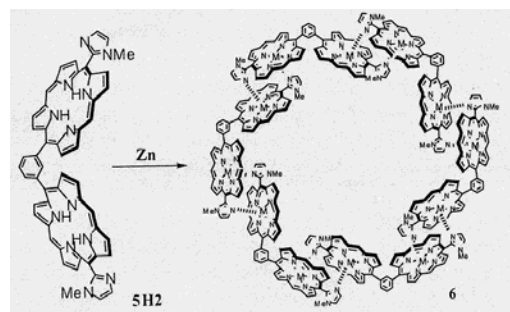


図 光合成モデル分子系の一例（奈良先端大：小夫家芳明ら）

現状と最前線

ポルフィリン・フタロシアニンの光化学に関する研究は、多くの光合成生物が持つクロロフィル誘導体の機能との関連から、膨大な数の研究がなされてきた。我が国では、1970年代から1980年代にかけて丸山、田伏、田附、三角、徳丸、本多、星野、長らの基礎研究に関する蓄積があり、その後、大須賀、古田、坂田、小林、渡辺、伊藤、福住、今堀、小夫家、藤平、民秋、瀬川ほか非常に多くの研究者がこの分野を牽引してきた。特に光合成初期過程を模倣した光誘起電子移動についてかなりの進歩があった。単純なドナーアクセプター分子系による電子移動理論の検証(又賀、大須賀ら)にはじまり、ポルフィリン・フタロシアニン連結分子系では今堀らによって秒のオーダーに達する電荷分離も実現している。その電子移動特性は、坂田、福住、今堀、伊藤らによってレーザー分光法を駆使して調べられ、この特異な電子移動特性が電子移動の重要な制御因子である再配向エネルギーに関係することが実験的に証明されている。また、電極上に単分子膜を形成し、光電変換特性を調べる研究や、生体の根幹機能を発現するシステムを人工的に構築することを目指し、光電荷分離中心と電子伝達鎖の各ユニットを構築し、最終的に光合成機能発現系を完成させる試み(例えば小夫家ら、図参照)がなされている。さらに、エネルギー蓄積型の光化学反応の実現に向けた試み(例えば井上ら)や、癌の光線力学療法への利用を目指した研究(例えば、平川、石井ら)が進んでいる。基礎研究の観点でも、中辻、平尾らにより厳密な分子軌道計算により励起状態の厳密な解釈が進みつつある。

これらを総合して得られる知見をもとに、電子、励起エネルギーを効率よく伝達する仕組みを利用して分子エレクトロニクス基礎につなげるという展開も期待できる。この他、光触媒(別項目)とも関連する研究が行なわれている。以下に、各項目ごとの研究展開の方向性を述べる。

①ポルフィリン誘導体の合成と物性

巨大分子合成と自己組織化の組み合わせによる分子組織体構築の流れは今後も続く。巨大な分子組織体についての分子軌道計算の精度も上がり、計算予測に基づいた分子設計・合成も将来的には可能になるだろう。また、ポルフィリン融合分子系やコンフューズドポルフィリンなど、多彩な誘導体が生み出されるだろう。今後は、どのような具体的機能性と結びつけるかが課題である。

②光誘起電子移動の基礎研究

光誘起電子移動は、必ずしもポルフィリンに限られるものではないが、中心金属の変換による物性制御や有機合成化学を駆使した配向制御により、他の分子系では実現できない多様な実験が可能であり、今後も多くの研究展開が期待される。

③励起エネルギー移動の基礎研究

民秋らのクロロフィル集合体や瀬川らのポルフィリンJ会合体LB膜に代表される自己組織化分子集合体の励起エネルギー移動の展開に期待がもたれる。

④光学的な物質合成

井上らの可視光による水を電子源とする人工光合成に期待がもたれる。また、光化学的な水素製造技術への展開も期待される。

⑤光触媒的な物質分解反応

白井らの抗菌繊維や、保田らの可視光殺菌光触媒としての利用が期待される。

⑥光線力学療法に用いる増感剤

平川らのリンポルフィリンを用いるDNA切断の新機能をはじめ、副作用の少ない抗癌剤としての展開に期待が持たれる。今後は、生体透過性の高い近赤外光吸収ポルフィリンを用いた活性酸素生成などが求められる。

⑦光機能性新物質としての応用展開

現状でも有機感光体や光記録材料としての利用があるが、山内、石井らのスピンの光化学的制御などへの新機能展開に期待が持たれる。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
有機感光体や光記録材料の高機能化、光触媒機能、光線力学療法などへの具体的展開。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
ソーラー水素の応用研究が開始される。関連研究として分子フォトンクスが発展。

キーワード

ポルフィリン、光合成、電子移動、エネルギー移動、光電気化学、光線力学療法

(執筆者：瀬川浩司)