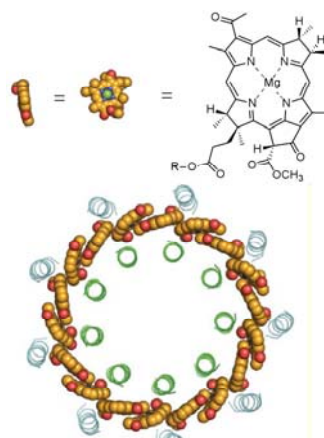


ディビジョン番号	8
ディビジョン名	生体機能関連化学・バイオテクノロジー

大項目	1. 生体機能関連化学
中項目	1-19. 分子集積
小項目	1-19-2. クロロフィル

#### 概要（200字以内）

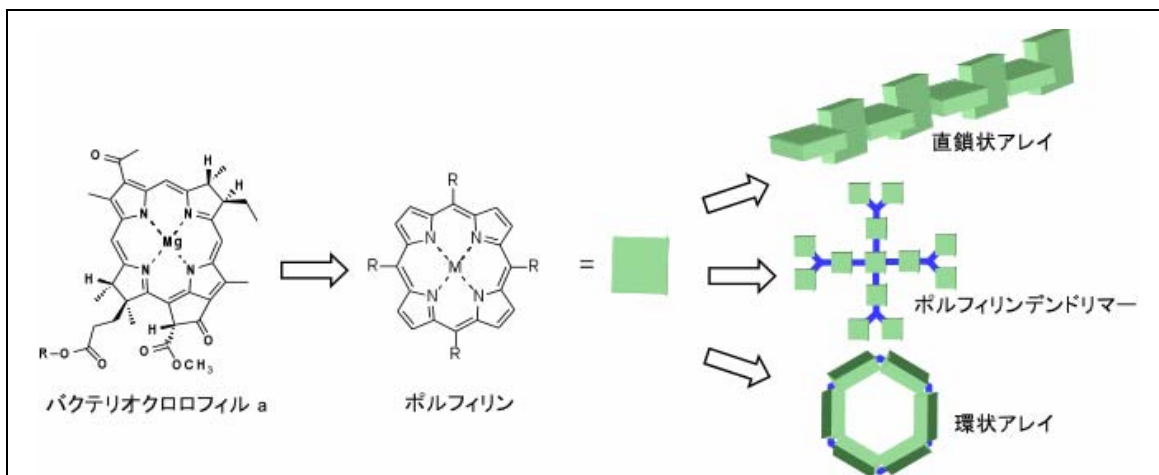
×線結晶構造解析に基づく天然の光捕集アンテナ複合体の構造から、クロロフィルの特異な会合構造が高効率エネルギー移動や電荷分離に寄与していることが明らかとなった。これによってクロロフィルの代わりにポルフィリンを使用した様々な人工光捕集アンテナや、光誘起電荷分離系が設計・合成されるようになった。さらに、このような人工アンテナ系を活用したソーラーセルの設計・構築など、実際のデバイス開発も検討されている。



#### 現状と最前線

クロロフィルは光合成システムを構成する色素であり、精緻に集積されたクロロフィル集合体は光捕集アンテナとして働く。またスペシャルペアと呼ばれる二量体のクロロフィルではアンテナ色素で捕集した光エネルギーによって電荷分離が起こり、生じた電子と正孔が一連の化学反応の端緒となる。この光捕集アンテナ系では、特異な集積構造を持ったクロロフィル集合体が大きく貢献していることが明らかとなっている。例えば紅色光合成細菌の LHII アンテナ複合体の×線結晶構造解析からクロロフィルが同心円状に配列していることが明らかとなり、18個のクロロフィルが互いに van der Waals contact しつつ環状に配列した B850 と呼ばれる集合体が、高速・高効率のエネルギー移動を実現していることが判明した<sup>1,2)</sup>。この環状集合体への辺縁クロロフィルからの高速励起エネルギー移動は、点遷移双極子近似する従来の Förster 型のエネルギー移動では説明がつかず、色素集合体系にも適用できる新たなエネルギー移動理論（Förster 型エネルギー移動理論の修正）が提案されるに至った。

このような天然の光捕集機構の一部が解明されたことで、人工光捕集アンテナ系が研究されるようになった。人工アンテナ系では、クロロフィルと類似の構造を持ち合成も比較的容易なポルフィリンを用いた研究が大勢を占めている。例えばポルフィリン分子を直線状に配列させた巨大ポルフィリンアレイでは、十分に近接したポルフィリン同士の強い励起子相互作用に基づく効率的なエネルギー移動が観察されている。また B850 型環状集合体を模倣した大環状ポルフィリンアレイや三次元的に集積化したポルフィリン dendrimer など様々な集合体が優



れた人工アンテナ系として提案されている<sup>3,4)</sup>。更に光電荷分離を起こすスペシャルペアを模倣したポルフィリン二量体も合成され、このスペシャルペアモデルが対応する単量体モデルよりも電荷分離を促進することが判明している。

上記のような人工アンテナ系や人工スペシャルペアを用いたデバイス開発も行われている。例えばポルフィリンとフラウレンを表面に集積化した金ナノ粒子をITO電極上に積層させ、 $\text{NaI}^{\text{I}^2}/\text{Pt}$  と組み合わせることでソーラーセルとして機能することが報告されている。また  $\text{TiO}_2$  処理したITO電極上に電荷分離効率の良いスペシャルペアモデル (=ポルフィリン二量体) を集積化したデバイスの報告もある<sup>4)</sup>。このような人工アンテナ系のみならず、天然の光合成タンパク質複合体自身を透明ガラス基盤上に固定化したデバイスなども検討されている。

- 1) R. J. Cogdell, A. Gall, J. Köhler, *Quarterly Reviews of Biophysics*, **39** (3), 227(2006).
- 2) 垣谷俊昭、三室守共編、“電子と生命”、共立出版、2000.
- 3) M-S. Choi, T. Yamazaki, I. Yamazaki, and T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 150 (2004).
- 4) H. Imahori, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6130(2004).

#### 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

- 1) ポルフィリン以外の様々な色素アレイの構築
- 2) 環状会合体モデルによる超高効率エネルギー移動の実現
- 3) 励起電子-正孔の再結合を抑制し、効率的な電荷分離可能な系の構築

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) Grätzel型ソーラーセルに匹敵する高効率太陽電池の設計
- 2) 有機合成への応用が可能な人工光合成モデルの実現

#### キーワード

励起エネルギー移動、スペシャルペア、アンテナ色素、ポルフィリン、電荷分離

(執筆者：浅沼 浩之)