

機関番号：14301
 研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20685009
 研究課題名（和文） 光エネルギー捕集と電子移動を合わせて効率化する発色基配列化ペプチドの創成
 研究課題名（英文） Creation of peptides with regularly-arranged chromophores facilitating photoenergy harvesting and electron transfer
 研究代表者
 森田 智行（MORITA TOMOYUKI）
 京都大学・大学院工学研究科・講師
 研究者番号：20335194

研究成果の概要（和文）：本研究では、N 末端にジスルフィド基、側鎖に直線上に配列した六つのナフチル基、C 末端にナフチル基からの励起エネルギーを受け取るエネルギーアクセプターを有する 3_{10} -ヘリックスペプチドを金-硫黄結合により金表面に結合させることによって、垂直配向の規則正しい自己組織化単分子膜を調製した。これらの単分子膜は、電子ドナーを含む水溶液中でナフチル基を光励起するとアノード電流を発生した。解析の結果、エネルギーアクセプターのスペクトル特性と還元電位が重要であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：In this study, 3_{10} -helical peptides carrying a disulfide group at the N-terminal, linearly-arranged six naphthyl groups at the side chains, and an energy acceptor at the C-terminal were immobilized on a gold surface via a gold-sulfur linkage to form a well-defined self-assembled monolayer with vertical orientation. Upon photoexcitation of the naphthyl groups of the monolayers in solutions containing an electron donor, all the monolayers generated an anodic photocurrent. Detailed discussion on photoenergy and electron transport processes shows a prospect to realize efficient photocurrent generation systems taking advantages of both light-harvesting and charge-transport functions in the future.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	12,700,000	3,810,000	16,510,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	17,900,000	5,370,000	23,270,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：超分子化学、ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

半導体に代表される従来の無機材料を用いたトップダウン型の電子デバイスに原理的、経済的限界が指摘される中、機能性有機分子を電子モジュールとして利用し、その自

己組織化によりデバイスを作製する、分子エレクトロニクスが注目を浴びている。この分子エレクトロニクスの構成要素として、研究代表者はヘリックスペプチドに注目してきた。これはヘリックスペプチドが、規則正しい剛直な構造を有すること、電子伝達性が高い

いこと、ダイポールモーメントにより形成される電場により電子移動の方向制御が可能であること、規則正しい自己組織体を形成すること、などの多くの利点を有するからである。

2. 研究の目的

本研究では、光エネルギー変換システムとして、複数の発色基の空間配置を精密に制御したヘリックスペプチドからなる自己組織化単分子膜を調製する。具体的には、N末端にジスルフィド基、側鎖に六つのナフチル基、C末端にナフチル基あるいはナフチル基からの励起エネルギーを受け取るエネルギーアクセプターとなる発色基を有する 18 量体 3_{10} -ヘリックスペプチドを用いる (N6N, N6A, N6P, N6E; Figure 1a)。金-硫黄結合によりこれらのヘリックスペプチドから、金表面に垂直配向の自己組織化単分子膜を調製する。C末端がナフチル基のペプチドの場合 (Figure 1b 上)、電子ドナー存在下で側鎖のナフチル基を光励起すると、ナフチル基間でのエネルギーマイグレーションが起こり、末端のナフチル基が励起される。続いて電子ドナーから励起された末端のナフチル基へ電子移動が起こり、ナフチル基のアニオンラジカルが生成する。最後に電子 (アニオンラジカル) が側鎖ナフチル基間をホッピングして金表面に移動することにより、光電流が発生する。しかしながらナフチル基間のエネルギーマイグレーションには方向性がないため励起エネルギーの散逸が起こる。それに対して、末端にエネルギーアクセプターがある場合 (Figure 1b 下)、側鎖ナフチル基が捕捉した励起エネルギーは優先的に末端のエネルギーアクセプターへ移動し、末端発色基の励起および電子ドナーからの電子移動が促進されると考えられる。その結果光電流発生の効率が高くなると期待される。

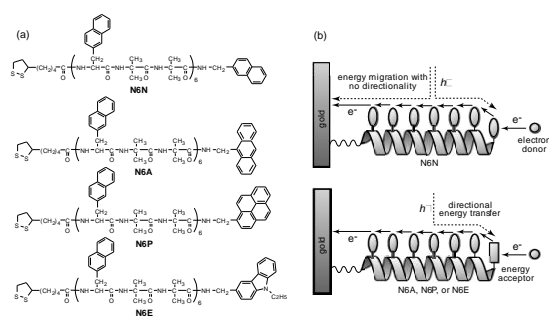


Figure 1. (a) Chemical structures of N6N, N6A, N6P, and N6E and (b) schematic illustration of photocurrent generation by the self-assembled monolayer without (top) and with an energy acceptor at the terminal (bottom).

3. 研究の方法

四種類のヘリックスペプチドは液相法により合成を行い、その同定はNMR測定及び質

量分析により行った。得られたヘリックスペプチドの電子状態やコンホメーションについては、溶液中での吸収スペクトル、蛍光スペクトル、円偏光二色性スペクトル測定により調べた。それぞれのヘリックスペプチドの溶液に金基板を浸漬することにより金表面上に自己組織化単分子膜を調製した。調製した単分子膜について、エリプソメトリー、赤外反射吸収スペクトル測定により、その膜厚と分子配向をそれぞれ評価した。また、三極系の電気化学セルを用いたブロッキング実験により膜のパッキングについて調べた。最後に同様の三極セルを用いて、トリエタノールアミン (電子ドナー) 水溶液中で側鎖あるいは末端の発色基を光励起し、発生する光電流について調べた。

4. 研究成果

(1) 溶液中でのスペクトル測定

溶液中での吸収及び蛍光スペクトル測定より、ナフチル基間あるいはナフチル基-エネルギーアクセプター間に、強い電子的相互作用は、基底状態においても励起状態においても無いことがわかった。一方円偏光二色性スペクトル測定では、ナフチル基の吸収波長に強い分裂型ピークが観測された。この結果を励起子キラリティ理論に基づいて解析した結果、ペプチドが 3_{10} -ヘリックス構造をとっていることが明らかとなった。

(2) 自己組織化単分子膜のキャラクタリゼーション

エリプソメトリーから単分子膜の膜厚は 24~28 Å、赤外反射吸収スペクトル測定から配向角 (ヘリックス軸の金表面法線方向からの傾き角) は 38~47 度とそれぞれ求めた。分子長と配向角から計算された理論膜厚は実験により求められた膜厚に近く、分子配向の均一な単分子膜が形成されていることがわかった。また、ブロッキング実験から、単分子膜は稠密であることがわかった。

(3) 光電流発生実験

電子ドナー存在下で側鎖ナフチル基を光励起したところ、いずれの単分子膜においても照射に応答してアノード電流が発生した (Figure 2)。量子収率 (発色基が吸収した光子の何%が電子として取り出されたか) を計算した結果、N6N, N6A, N6P, N6E 単分子膜について、それぞれ 4.5%、2.5%、2.0%、2.3%と求められ、エネルギーアクセプターの導入により光電流発生が抑制されることがわかった。一方末端エネルギーアクセプターを光励起した場合の N6A, N6P, N6E 単分子膜の量子収率は、それぞれ 1.9%、1.1%、3.8%と求められた。

光電流発生エネルギーダイアグラムをFigure 3に示す。ここでは、側鎖ナフチル基による励起エネルギーの捕捉および末端発色基への移動からなる光捕集過程と、電子ドナーから末端発色基への電子供与および側鎖ナフチル基を介した電子のホッピングからなる電子移動過程の二つに分けて考える。末端発色基を励起した場合の量子収率は電子移動過程の収率である。この量子収率と側鎖ナフチル基を励起した場合の量子収率から、光捕集過程の効率を求めることができる。

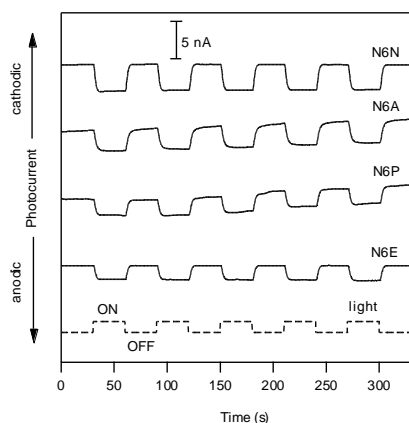


Figure 2. Time courses of currents in the N6N, N6A, N6P, and N6E SAMs upon photoirradiation with a 287 nm light in the presence of triethanolamine as an electron donor in an aqueous solution at an applied potential of 0 V vs. Ag/AgCl reference electrode.

計算の結果、N6A、N6P、N6E 単分子膜それぞれにおける光捕集効率は、130%、184%、54%と求められた。捕集効率が100%を超えている理由としては、電子ドナーから末端の発色基だけでなく、その隣の発色基にも電子移動が起こっていることが考えられ、より詳細な検討が必要である。しかしながら方向性のないエネルギーマイグレーションを仮定した場合のN6N単分子膜における光捕集効率は14%であり、それを上回っていることは明らかであることから、エネルギーアクセプターの導入により光捕集過程が促進されることが明らかとなった。一方、エネルギーアクセプターとして利用した発色基を有するモデル化合物を用いた蛍光消光実験の結果、電子ドナーからエネルギーアクセプターへの電子移動はナフチル基への電子移動に比べ抑制されることがわかった。これはFigure 3に示した各発色基の還元電位により説明できる。この電子移動の抑制のため光捕集効果が直接光電流発生への促進につながらなかったと考えられる。今後の予定として、励起エネルギー移動に関するスペクトル特性と還元電位を考慮に入れてエネルギーアクセプターをさらに最適化することにより、光エネルギー捕集と電子移動をともに促進させることで、光エネルギー変換効率の向上を目指す。

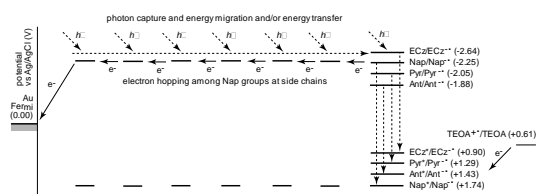


Figure 3. Energy diagram for photocurrent generation by the N6N, N6A, N6P, and N6E SAMs with triethanolamine, in which Nap, Ant, Pyr, ECz, and TEOA stand for naphthyl group, anthryl group, pyrenyl group, *N*-ethylcarbazoyl group, and triethanolamine, respectively.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件 全て査読有)

- ① Arikuma Y, Nakayama H, Morita T, Kimura S, “Ultra-Long-Range Electron Transfer through a Self-Assembled Monolayer on Gold Composed of 120-Å-Long α -Helices”, *Langmuir* **2011**, *27*, 1530-1535.
- ② Arikuma Y, Morita T, Nakayama H, Kimura S, “Electron Hopping 100 Å Along an α -Helix”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1800-1804.
- ③ Morita T, Watanabe J, Takeda K, Kai M, Arikuma Y, Okamoto S, Kimura S, “Long-Range Electron Transfer through Self-Assembled Monolayers Composed of Helical Peptides Carrying Ferrocene Unit at the Terminal”, *Koubunshi Ronbunshu* **2009**, *66*, 406-418.
- ④ Arikuma Y, Takeda K, Morita T, Ohmae M, Kimura S, “Linker Effects on Monolayer Formation and Long-Range Electron Transfer in Helical Peptide Monolayers”, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6256-6266.
- ⑤ Okamoto S, Morita T, Kimura S, “Electron Transfer through Self-Assembled Monolayer of Double-Helix Peptide with Linking the Terminals by Ferrocene”, *Langmuir* **2009**, *25*, 3297-3304.
- ⑥ Okamoto S, Morita T, Kimura S, “Photocurrent Generation by Self-Assembled Monolayers of Helical Peptides with Ferrocene Unit as Hopping Site”, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 126-127.
- ⑦ Takeda K, Morita T, Kimura S, “Effects of Monolayer Structures on Long-Range Electron Transfer in Helical Peptide Monolayer”, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12840-12850.

[学会発表] (計 8 件)

- ① Morita T., "An Electron Hops along α -Helix over 100 Å", Boston Convention & Exhibition Center, Boston (US), the 240th ACS national meeting, Aug. 22 (2010).
- ② Morita T., "Electron Transfer in Helical Peptide Self-Assembled Monolayers", Kyoto University, KIPS (Kyoto Institute of Polymer Science) Symposium, Dec. 11th (2009).
- ③ Morita T., "Detailed Study of Long-Range Electron Transfer in Helical Peptide Monolayers", Nagoya International Convention Center, 1st FAPS (Federation of Asian Polymer Societies) Polymer Congress, Oct. 21st (2009).
- ④ Morita T., Award lecture on "Enhanced Photocurrent Generation by Electron Hopping through Regularly-Arranged Chromophores in a Helical Peptide Monolayer", Kumamoto University, the 58th SPSJ symposium, Sep. 18 (2009).
- ⑤ Morita T., "Investigation on Factors Controlling Long-Range Electron Transfer in Helical Peptide Self-Assembled Monolayers", Walter E. Washington Convention Center, Washington DC (US), the 238th ACS national meeting, Aug. 19 (2009).
- ⑥ Morita T., "Electron Transfer in Helical Peptide Self-Assembled Monolayers", University of Japan, the 89th annual meeting of the Chemical Society of Japan, Mar. 27th (2009).
- ⑦ Morita T., "Monolayer Structure Effects on Long-Range Electron Transfer in Helical Peptide Monolayers", Osaka City University, the 57th SPSJ symposium, Sep. 26 (2008).
- ⑧ Morita T., "Enhanced Photocurrent Generation by Regularly-Arranged Chromophores in Helical Peptide Monolayer", Pennsylvania Convention Center, Philadelphia, PA (US), the 236th ACS national meeting, Aug. 21 (2008).

[その他]

ホームページ等

http://pixy.polym.kyoto-u.ac.jp/index_j.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 智行 (MORITA TOMOYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：20335194

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：