

学位論文題名

Studies on the Photo-induced Electroconductivity
by Hematoporphyrin-IX-doped Chitosan
Film-Functions and Mechanism-

(ヘマトポルフィリンをドーブしたキトサンフィルムの
光導電性に関する研究、その機能と機構)

学位論文内容の要旨

本研究は、光不活性な多糖を用いた新しい光機能性の構築を目的として、ポルフィリンをドーブしたキトサンフィルムの光導電性について検討した。

ポルフィリンはメタノール可溶性で側鎖に二つのカルボキシル基を有するヘマトポルフィリン (Hematoporphyrin-IX; Hp) を用いた。Hp をドーブしたキトサンフィルム (Hp-Chフィルム; Hp のドーブ率は糖残基当たり240分の1モル) は、キトサン水溶液とポルフィリンのメタノール溶液の混合によりドーブし、キャスト法で調製した。Hp-Chフィルムの両端の白金電極から10Vの電圧を印加し光照射によるフィルム電流値の変化を2端子法で測定したところ、フィルムの電流値が上昇した ($0.5 \times 1.3 \times 0.001$ cmのフィルムにつき 0.44×10^{-9} A)。1秒間隔で光を照射した場合、安定した光スイッチング性が観察された。

光照射による膜電流値の上昇は、ドーブしたHpの量、光の強度、膜にかけた電圧をそれぞれ上昇させることにより比例的に増加した。低分子化したキトサンフィルム (PVAとのブレンド系による分子量1万未満のキトサン) には光導電性は観察されなかったことから、光導電性の発現には分子量1万以上のキトサンが必要であることが示唆された。キトサンのアミノ基の酢酸塩を取り除き遊離のアミノ基とすると光導電性が消失することから、アミノ基のカチオン電荷が光導電性に重要な因子であることが示唆された。Hpをドーブした他種のポリマーの光導電性を調べた中で、光変換効率が高く安定な光電流を示したのはキトサンだけであった。

固体系でのキトサンとポルフィリンとの相互作用を詳しく調べるため、フィルムの特異的な吸収スペクトル測定を行なった。Hp・Chフィルムの吸収スペクトルは、ポルフィリン(メタノール溶液)の吸収スペクトルに比べて、長波長側にシフトして全体的にブロードな吸収スペクトルを示したことから、ポルフィリン分子とキトサンの数種の官能基間との相互作用の存在が示唆された。キトサンのアミノ基に形成される酢酸塩を取り除くとブロードニングがなくなり、さらに長波長側にシフトした吸収スペクトルが得られたことより、吸収スペクトルにおけるブロードニングは、酢酸塩を形成したアミノ基とポルフィリンとの相互作用によって生じることが示唆された。吸収スペクトルの長波長シフトはポルフィリンがフィルム中で電子受容体として働いていることを示唆しており、キトサンの水酸基(または遊離のアミノ基)が電子供与性基として作用していると思われる。実際、Hpをドープしたポリビニルアルコール(PVA)フィルムでも水酸基の電子供与性によるHpの長波長シフトが確認された。

Hp・Chフィルムにおいて360から450 nm に強いコットン効果による誘起CDスペクトルが観察された。この効果は本研究で用いた他の多糖-Hpフィルム、ビニルポリマー-Hpフィルムには見られず、キトサン-他の色素フィルムにも見られなかった。以上より、ポルフィリンがキトサン分子に配向したドメイン構造がキトサンとポルフィリンとの特異的な相互作用によって形成され、これが安定な光導電性の発現に貢献していると考えられる。

Hp・Chフィルムにおける光導電性の導電機構をポルフィリンの電子状態から詳しく調べるため、ESRスペクトルの測定を行なった。Hp・Chフィルムに光を照射すると、フィルム内にポルフィリンの光増感作用によるラジカルの生成が観察されたが、光照射により生成したラジカルはESRスペクトルにおいて偽単一のシグナル(g 値=2.0041)を示し、マイナス100度においてもその超微細構造は観察されずラジカルの化学構造は特定できなかった。また、光をカットした後も生じたラジカルはフィルム内に残留し、室温でも長時間安定であることがわかった。IRスペクトルの結果、光照射によりキトサン全体のIR吸収が減少したことから、糖残基全体がラジカルの安定化に寄与していると考えられる。スピントラップ剤を用いた検討では、Hp・Ch

フィルム内には酸素系のラジカルが炭素系のラジカルよりも優先的に発生し安定化されていることが示唆された。従って、キトサンの水酸基が光励起したポルフィリンからエネルギーを受け取りラジカルを生成する役割を担っていると思われる。

光導電性の発現とラジカルの生成との関係を調べるため、フィルムへの電圧の印加によるラジカル減衰を調べた。しかしながら、光照射により生じ安定化されたラジカルは電圧を印加しても減少せず、電気エネルギーに変換されないことが、ESRスペクトルにより観察された。またラジカルが安定化された後でも光スイッチング性が変わらないことから、キトサンにより安定化されたラジカルは光導電性にはほとんど関与しないことが示唆された。Hp-Chフィルムの蛍光スペクトルが電圧の印加によって減少したことから、光導電性は光照射により生じた励起子が電圧印加によって電荷分離し、正電荷したアミノ基を通じて電気伝導になると思われる。またラジカルの安定化はポルフィリンとキトサンの水酸基間の電子移動によって生じ、不可逆的にキトサン鎖上に安定化するものと思われる。

本研究によりキトサンにポルフィリンをドーピングするという簡単な方法によって新しい光導電性フィルムを調製できることが明らかとなった。ポルフィリンのドーピングにより、ポルフィリンがキトサン分子によって配向したドメイン構造が形成され、その特異性が安定な光電流の生成に重要な役割を持っていることを見いだした。また光照射により同時に起こるラジカルの生成とその安定化はムコ多糖フィルムに共通の現象であることを見出した。

多糖を用いた光機能性フィルムの構築に関する基礎的な知見が本研究によって得られ、これらの成果は光変換効率の向上を目的とした光デバイス等の分子設計に貢献するものと思われる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 戸 倉 清 一
副 査 教 授 引 地 邦 男
副 査 教 授 長 田 義 仁
副 査 教 授 西 則 雄

学 位 論 文 題 名

Studies on the Photo-induced Electroconductivity by HematoporphyrinIX-doped Chitosan Film-Functions and Mechanism-

(ヘマトポルフィリンをドーブしたキトサンフィルムの
光導電性に関する研究、その機能と機構)

本論文は、本来光不活性な多糖に新しい光機能性を構築する目的で、ポルフィリンをドーブしたキトサンフィルムの光導電性について検討したものである。

本論文は4章から成り、第1章では、メタノール可溶性のヘマトポルフィリン(Hp)をドーブし、キャスト法で調製したキトサンフィルム(Hp-Chフィルム; Hpのドーブ率は糖残基当たり240分の1モル)の光導電性を調べた。Hp-Chフィルムに10Vの電圧を印加し照射によるフィルム電流値の変化を測定したところ、フィルムの電流値が上昇し、1秒間隔で光を照射した場合、安定した光スイッチング性が観察された。照射による膜電流値の上昇は、ドーブしたHpの量、光の強度、膜にかけた電圧をそれぞれ上昇させることにより比例的に増加し、その光導電性の発現には分子量1万以上のキトサンおよびアミノ基のカチオン電荷が光導電性に重要な因子であることを示唆した。またHpをドーブした他種のポリマーの光導電性を調べた中で、光変換効率が高く安定な光電流を示したのはキトサンだけであったとしている。

第2章では、キトサンとポルフィリンとの相互作用を詳しく調べるため、フィルムのスペクトル測定を行なった。Hp-Chフィルムの吸収スペクトルは、Hp(メタノール溶液)の吸収スペクトルに比べて、長波長側にシフトして全体的にブロードな吸収スペクトルを示したことから、Hp分子とキトサンの数種の官能基間との相互作用の存在が示唆された。キトサンのアミノ基に形成される酢酸塩を取り除くとブロードニングがなくなり、さらに長波長側にシフトした吸収スペクトルが得られたことより、吸収スペクトルにおけるブロードニングは、酢酸塩を形成したアミノ基とHpとの相互作用によって生じることが示唆された。吸収スペクトルの長波長シフトはHpが電子受容体と

して働いていることを示唆しており、キトサンの水酸基（または遊離のアミノ基）が電子供与性基として作用していると思われる。Hp-Chフィルムにおいて360から450 nm に強いコットン効果による誘起CDスペクトルが観察されたが、このような効果が他の多糖-Hpフィルム、ビニルポリマー-Hpフィルムには見られず、キトサン-他の色素フィルムにも見られなかった。以上より、Hpがキトサン分子に配向したドメイン構造がキトサンとHpとの特異的な相互作用によって形成され、これが安定な光導電性の発現に貢献していると考えた。

第3章ではHp-Chフィルムにおける光導電性の導電機構をポルフィリンの電子状態から詳しく調べるため、ESRスペクトルの測定を行なった。Hp-Chフィルムに光を照射すると、フィルム内にHpの光増感作用によるラジカルの生成が観察されたが、光照射により生成したラジカルはESRスペクトルにおいて偽単一なシグナル (g 値=2.0041) を示し、光をカットした後も生じたラジカルはフィルム内に残留し、室温でも長時間安定であることを見いだした。スピントラップ剤を用いた検討では、Hp-Chフィルム内には酸素系のラジカルが炭素系のラジカルよりも優先的に発生し安定化されていることが示唆された。従って、キトサンの水酸基が光励起したHpからエネルギーを受け取りラジカルを生成する役割を担っていることを示唆している。

第4章では、光導電性の発現とラジカルの生成との関係を調べるため、フィルムへの電圧の印加によるラジカル減衰を調べ、光照射により生じ安定化されたラジカルは電圧を印加しても減少せず、電気エネルギーに変換されないことを、ESRスペクトルにより観察している。またラジカルが安定化された後でも光スイッチング性が変わらないことから、キトサンにより安定化されたラジカルは光導電性には直接ほとんど関与しないことが示唆された。Hp-Chフィルムの蛍光スペクトルが電圧の印加によって減少したことから、光導電性は光照射により生じた励起子が電圧印加によって電荷分離し、正電荷したアミノ基を通じて電気伝導する機構を考えついた。またラジカルの安定化はHpとキトサンの水酸基間の電子移動によって生じ、不可逆的にキトサン鎖上に安定化するものと想定している。

本研究によりキトサンにポルフィリンをドーピングするという簡単な方法によって新しい光導電性フィルムを調製できることが明らかとなった。ポルフィリンのドーピングにより、ポルフィリンがキトサン分子によって配向したドメイン構造が形成され、その特異性が安定な光電流の生成に重要な役割を持っていることを見いだした。また光照射により同時に起こるラジカル生成とその安定化はムコ多糖フィルムに共通の現象であることを見出した。

多糖を用いた光機能性フィルムの構築に関する基礎的な知見が本研究によって得られ、これらの成果は光変換効率の向上を目的とした光デバイス等の分子設計に大いに貢献するものと思われる。

参考論文はいずれも本論文に関係があるものである。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得る十分な資格があると認めた。