

## 論文内容の要旨

博士論文題目：有機光電変換における正のデンドリマー効果に関する研究

氏名：小笠原 伸

### (論文内容の要旨)

デンドリマーは、中心コアから規則的な繰り返し構造が伸張した樹状高分子であり、1985年に Tomalia らによって初めて報告された。デンドリマーを利用した研究の応用範囲は広く、化学分野だけにとどまらず医療への応用についても積極的に研究が進められている。デンドリマーを用いることで、他の化合物を用いる場合には見られない「デンドリマー効果」が発現することが、触媒反応やホスト-ゲスト錯形成などへの応用展開において報告されている。

本研究では、ポリ(アミドアミン)デンドリマー(PAMAM デンドリマー)を、交互積層膜の調製における固定相として用いることを検討した。交互積層膜にカチオン性ポルフィリンをドーブして光電変換反応を観測したところ、その反応効率が固定相であるデンドリマーの世代とともに飛躍的に増加するという、これまでにない全く新しいタイプの「正のデンドリマー効果」を見出した。その「正のデンドリマー効果」の原因を明らかにすべく、分光学的な評価および表面形態の評価など多方面からの測定を行い、光電変換反応の効率が膜状態によって変化することを証明した。また、DNAによってカチオン性ポルフィリンを膜中で孤立分散させることで、光電変換反応の効率が増加することも見出した。

具体的には、第1世代から第4世代までの4種類のPAMAMデンドリマーを用いて酸化インジウム-スズ(ITO)基板にポルフィリン-DNA薄膜を固定化し、PAMAMデンドリマーの世代の影響について調べた。その結果、ポルフィリンの積層量が世代に対して直線的な増加を示すのに対して、光電流値が指数関数的に増強されることを見出した。この正の「デンドリマー効果」に対する原因について、AFM観察、及びQCM測定の結果などから、検討した。その結果、低世代のPAMAMデンドリマーではDNAが膜から局所的に剥離しているのに対して、高世代のPAMAMデンドリマーでは剥離が抑制されていることが示された。これらの結果から、この正の「デンドリマー効果」は、高世代のPAMAMデンドリマーにおける電荷密度の高集積化が、より多点静電相互作用を可能とし、ポルフィリン-DNA薄膜が電極近傍に固定化された結果、電子移動が促進されたことが原因であると結論された。

本研究の結果から、PAMAMデンドリマーは多層膜構築における接着相として非常に有効であり、使用するPAMAMデンドリマーの世代を変えることによって膜構造を制御できることが初めて示された。

## (論文審査結果の要旨)

デンドリマーは、中心コアから規則的な繰り返し構造が伸張した樹状高分子であり、その応用研究は多岐の分野に渡って行われている。これまでの研究において、デンドリマーを用いることで、他の化合物を用いる場合には見られない「デンドリマー効果」が発現することが、触媒反応やホスト-ゲスト錯形成などにおいて報告されている。本研究では、ポリ(アミドアミン)デンドリマー(PAMAMデンドリマー)を、交互積層膜の調製における固定相としてポルフィリン-DNA複合体を基板上に固定化した際、その光電変換反応効率が固定相であるデンドリマーの世代とともに飛躍的に増加するという、これまでにない全く新しいタイプの「正のデンドリマー効果」を見出した。その「正のデンドリマー効果」の原因を明らかにすべく、分光学的な評価および表面形態の評価など多方面からの測定を行い、光電変換反応の効率が膜状態によって変化することを証明した。また、DNAによってカチオン性ポルフィリンを膜中で孤立分散させることで、光電変換反応の効率が増加することも見出した。

具体的には、第1世代から第4世代までの4種類のPAMAMデンドリマーを用いて酸化インジウム-スズ(ITO)基板にポルフィリン-DNA薄膜を固定化した。紫外-可視吸収スペクトル測定から、ポルフィリンがDNAにインターカレートしたことを確認した。これに対し、DNAではなくアニオン性ポリマーであるポリビニルスルホン酸(PVS)を用いてポルフィリンを固定化したところ、ポルフィリンが自己会合していることが明らかとなった。つまり、DNAの系ではある程度ポルフィリンが孤立化していることが示され、光電流測定において得られた量子収率も前者が1.1%であるのに対し、後者は0.1%であったことから、DNAの効果が確認された。一方で、ポルフィリンの積層量が世代に対して直線的な増加を示すのに対して、光電流値・量子収率が指数関数的に増強されることを見出した。この正の「デンドリマー効果」に対する原因について、AFM観察、及びQCM測定の結果などから、検討した。その結果、低世代のPAMAMデンドリマーではDNAが膜から局所的に剥離しているのに対して、高世代のPAMAMデンドリマーでは剥離が抑制されていることが示された。つまり、この正の「デンドリマー効果」は、高世代のPAMAMデンドリマーにおける電荷密度の高集積化が、より多点静電相互作用を可能とし、ポルフィリン-DNA薄膜が電極近傍に固定化されたことによるものと示された。

本研究の結果から、PAMAMデンドリマーは多層膜構築における接着相として非常に有効であり、使用するPAMAMデンドリマーの世代を変えることによって膜構造を制御できることが初めて示された。これらの成果は工学関連分野における学術上の意義が大きいと考えられる。よって、審査員一同は、本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認め、審査結果を合格とした。