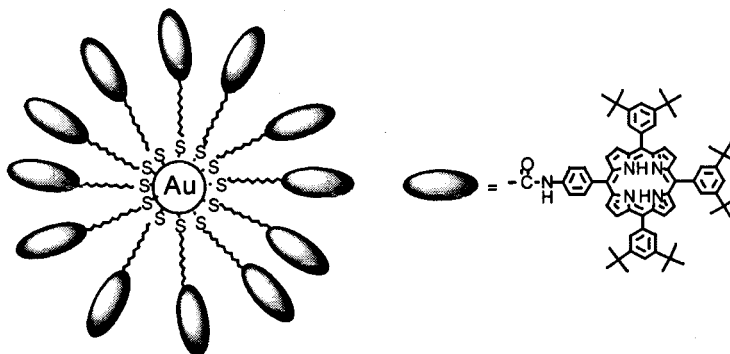


阪大院工・CREST・阪大産研・北大院工○今堀 博・柏木行康・福住俊一・花田 剛・西村賢寛・山崎 巖

【序】人工光合成を実現するためには光合成アンテナ系で行われているような効率のよい光捕集と電荷分離系へのエネルギー伝達が必須である。我々は既に電極上で人工アンテナ分子と電荷分離機能分子を共役させ、電気エネルギーとして外部に取り出すことに成功している。しかしながら、これらの系は単分子膜であるがゆえに光の吸収効率が十分なものではない。今回我々は人工アンテナ分子系としてポルフィリン単分子膜修飾金クラスターを初めて合成し、その物性を平坦な2次元金基板上的ポルフィリン単分子膜と比較したので報告する。

【結果と考察】ポルフィリン単分子膜修飾金クラスターはポルフィリンダイマージスルフィド存在下に金(III)を NaBH_4 で還元することで合成し、分子ふるいグラマトグラフィーを用いて精製した。分子量は約210,000となり、構造の明確なポルフィリン集合体としては今まで報告されているものの中で最も大きい。平坦な2次元金基板上的ポルフィリン単分子膜と比較すると、その単位面積当たりのポルフィリンの充填率は1桁向上した。この結果は高効率の光捕集の実現が可能であることを示している。また、平均蛍光寿命を2次元状ポルフィリン単分子膜と比べると、約3.5倍長くなった。

これは2次元のバルク系ではポルフィリンの励起1重項が効率よく金表面によって失活するのに対して、3次元のクラスター系では“量子効果”のためその失活が大幅に抑制されることを意味している。以上の結果から、ポルフィリン単分子膜修飾金クラスターが人工光合成材料として有望であることを示すことができた。

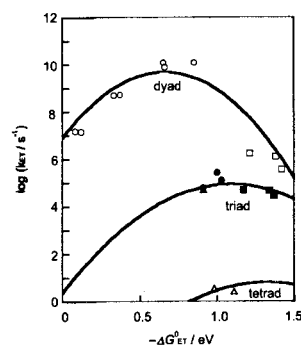
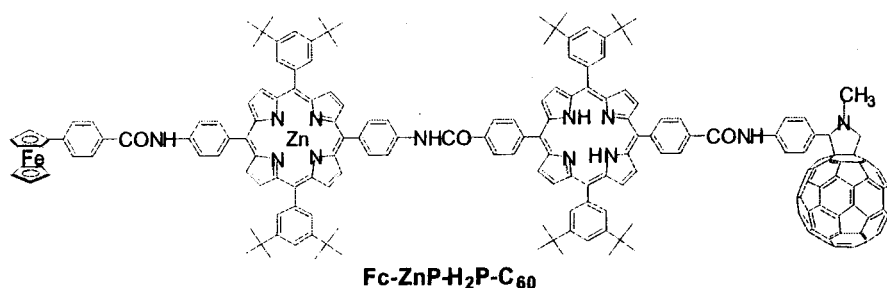


1) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 100 (2001). 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 335 (2001). 3) *Adv. Mater.*, **13**, 1197 (2001).

阪大院工・CREST・ノートルダム大○今堀 博・福住俊一・Dirk M. Guldi

【序】光合成電子移動のメカニズムを解明し、人工光合成の実現するために今までに多くのドナー・アクセプター連結系が合成され、光電子移動反応が検討されてきた。しかしながら、今だ光合成で実現されているような長寿命の電荷分離状態は達成されていない。我々は電子移動の再配列エネルギーが小さいポルフィリン・フラレン連結系を用いて初めて光合成の電荷分離寿命に匹敵する秒レベルの電荷分離状態を生成することに成功したので報告する。

【結果と考察】分子内で多段階電子移動が可能となるように分子設計された4分子系 ($\text{Fc-ZnP-H}_2\text{P-C}_{60}$) を合成した。ベンゾニトリルなどの極性溶媒中での過渡吸収スペクトル測定から、亜鉛ポルフィリン (ZnP) からフリーベースポルフィリン (H_2P) への1重項・1重項エネルギー移動、 C_{60} への電子移動、ZnP から生成したフリーベースポルフィリンラジカルカチオンへの電荷シフト、さらにフェロセンから亜鉛ポルフィリンラジカルカチオンへの電荷シフトが起こり、フェロセニウムイオン・ C_{60} ラジカルアニオン対が分子内で生成することがわかった。生成した電荷分離状態は光 ESR 法により、凍結ベンゾニトリル中で最長0.38秒の寿命を持つことがわかった。これは今までに報告されている光合成モデル連結系の寿命として最も長く、光合成の電荷分離寿命 (~1秒) に匹敵するものである。この寿命は今までに報告した一連のポルフィリン・フラレン連結系の電子移動速度と距離の相関に対してよい一致を示すことから、実験結果が正しいことを確認することができた。



1) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2571 (2001). 2) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2607 (2001). 3) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).