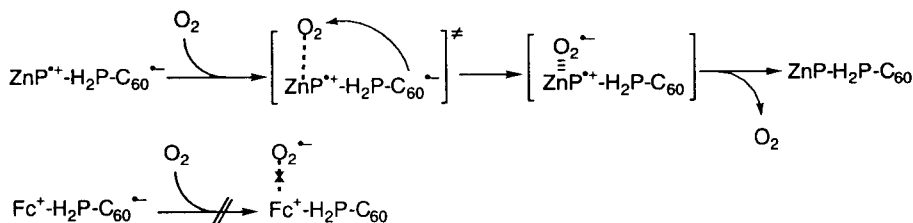
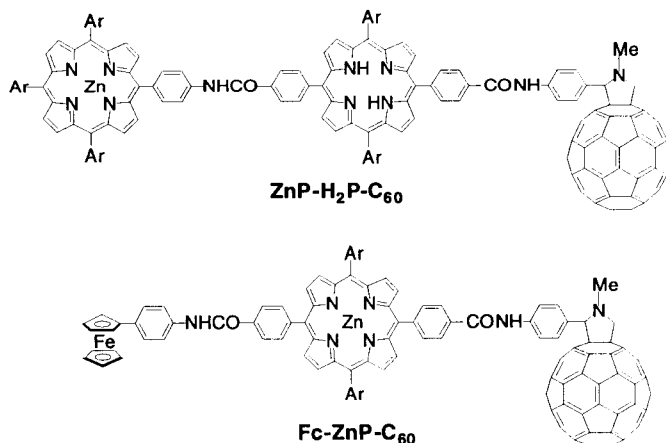


阪大院工・CREST ○福住俊一・今堀 博・山田容子・藤塚 守・伊藤 攻

【序】酸素分子は通常酸化剤として機能し、触媒として機能する例はこれまで知られていない。最近我々は人工光合成モデルとして亜鉛ポルフィリン-フラーレン連結分子の光電荷分離後の逆電子移動過程において、酸素が触媒として機能することを発見したので報告する。

【結果と考察】亜鉛ポルフィリン-フラーレン連結分子 ( $ZnP-H_2P-C_{60}$ ) の脱酸素ベンゾニトリル溶液に 532nm のレーザー光を照射すると、光電子移動を経て電荷分離状態、 $ZnP^{+}\cdot H_2P-C_{60}^{-}$  が生成する。<sup>1)</sup> この過渡吸収スペクトルは  $C_{60}^{-}$  から  $ZnP^{+}$  への逆電子移動により減衰する。この減衰速度は酸素が存在すると加速され、酸素濃度に比例して増大することがわかった。同様に  $ZnP-C_{60}$  においても逆電子移動は酸素により加速される。この場合酸素へのエネルギー移動による一重項酸素の生成はほとんど見られない。一方、 $Fc-ZnP-C_{60}$  および  $Fc-H_2P-C_{60}$  においては、 $C_{60}^{-}$  から  $Fc^{+}$  への逆電子移動において酸素は全く影響を及ぼさない。従って、 $ZnP-H_2P-C_{60}$  および  $ZnP-C_{60}$  の場合、 $O_2^{-}$  が  $ZnP^{+}$  の  $Zn(II)$  イオンに配位することにより、 $C_{60}^{-}$  から  $O_2$  への電子移動が可能になり、酸素は  $C_{60}^{-}$  から  $ZnP^{+}$  への逆電子移動の触媒として機能することがわかった (スキーム 1)。



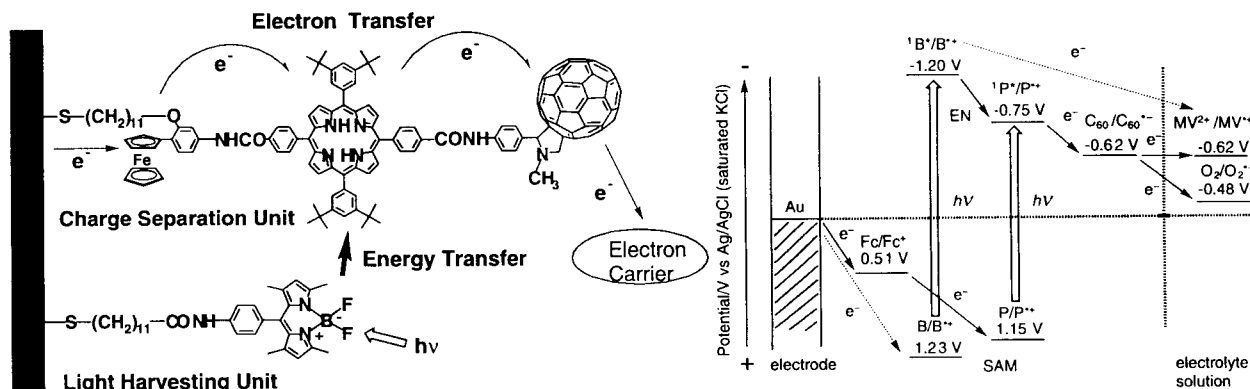
スキーム 1

1) *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6535 (2000).

阪大院工・CREST ○今堀 博・福住俊一

【目的】我々は自己組織化単分子膜法を用いてフェロセン-ポルフィリン-フラーレン分子を金電極上に集合化させ、金属電極上の単分子膜を用いた系としては世界最高の光電流発生効率 (量子収率 25%) を達成している。今回アンテナ系としてボロン色素アルカンチオール (2) を合成し、1 との混合自己組織化単分子膜を作製することで電極上で光合成の光収穫機能と電荷分離機能を共役させることを試みた。

【実験】ボロン色素のみの系 (量子収率: 1.6% (510 nm)) に比べて、混合系において約 30 倍の光電流発生効率の向上 (量子収率: 50% (510 nm); 混合比 (1:2 = 63:37)) が観測された。すなわち、光合成のアンテナ系と電荷分離系を電極上で初めて人工的に共役させただけでなく、金属電極上の単分子膜を用いた系として量子収率の最高値を更新することにも成功した。



1) *Chem. Commun.*, 661 (2000). 2) *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 344 (2000).