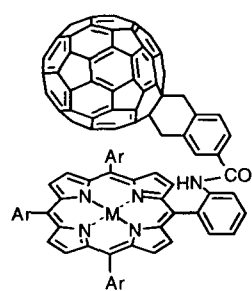


B 7 0 5 電子供与体・フラーレン連結系の電子移動における小さな再配列エネルギー

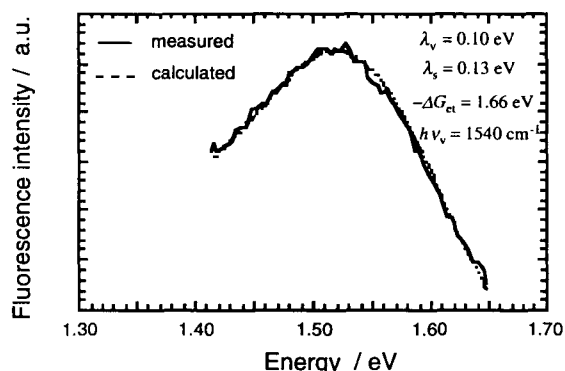
阪大院工・CREST ○今堀 博・福住俊一

[目的] 植物の光合成に基づいた光エネルギー変換系の開発が近年盛んに研究されている。その指針を得ることを目指して多数のドナー・アクセプター連結分子が合成されてきたが、光合成系で行われているような高効率の光電荷分離と生成した電荷分離状態の長寿命化およびその外部エネルギーとしての取り出しは現在も実現することが困難である。我々はドナーとしてポルフィリン、アクセプターとしてフラーレンを用いた連結分子を系統的に合成し、その光電子移動特性を明らかにしてきた。特にポルフィリン・フラーレンが小さな再配列エネルギーを持つことから、人工光合成を構築するにあたり理想的な組み合わせであることがわかってきた。本発表ではポルフィリン・フラーレン連結系の電荷移動 (CT) 発光の解析により、電子移動におけるフラーレンの小さな再配列エネルギーを初めて実験的に決定できたので報告する。

[実験] 以前報告したポルフィリンと C_{60} が近接したモデル化合物 ($ZnP-O34-C_{60}$, $H_2P-O34-C_{60}$) の吸収スペクトルを再検討したところ、700-800 nm 付近に CT 吸収を示すことがわかった。これに対応して非極性溶媒、極性溶媒中いずれも CT 発光が 800 nm 付近に観測された。この CT 発光を解析することにより、電子移動のパラメーターを決定することができる。その結果、再配列エネルギーはベンゼン中で 0.1-0.2 eV と非常に小さな値となることがわかった。これらの値は今までに報告された再配列エネルギーとしては最も小さく、また光合成の初期電荷分離過程の小さな再配列エネルギー (0.2 eV) に匹敵するものである。以上の結果から、ポルフィリンとフラーレンの組み合わせが人工光合成系を構築するにあたり、非常に有望であることを再確認することができた。



$ZnP-O34-C_{60}$ ($M=Zn$)
 $H_2P-O34-C_{60}$ ($M=H_2$)



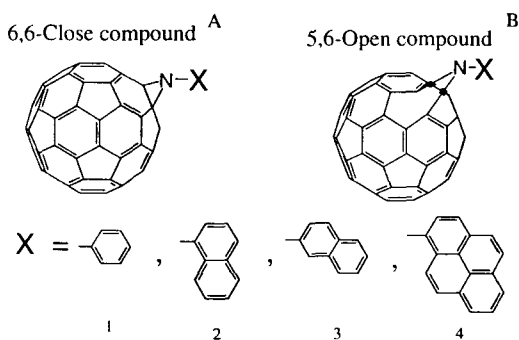
B 7 0 6

1,2-(*N*-arylaziridino)-[60]-fullerene の励起状態ダイナミクス

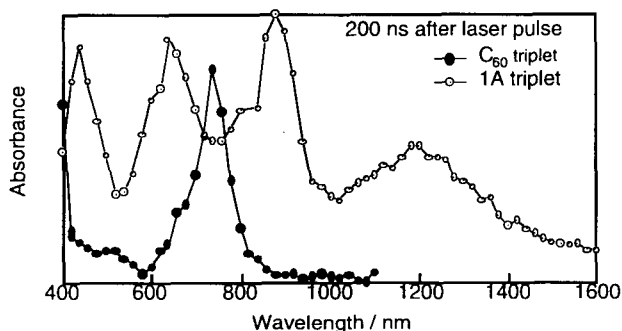
東北大反応研・CREST・物質研 ○荒木保幸・藤塚 守・伊藤 攻・大内秋比古

[序] 1,2-(*N*-arylaziridino)-[60]-fullerene 類は、 C_{60} に π 電子系が近接し、吸収スペクトルには電荷移動吸収帯ライクな新たなバンドが現れる。蛍光スペクトルも C_{60} に比較して大きく変化し、基底状態、励起状態共に C_{60} に比べ大きく変化していると期待される。本研究では、この化合物の励起状態ダイナミクスを、蛍光寿命測定、可視-近赤外領域における過渡吸収測定により検討した。

[実験] ナノ秒過渡吸収測定では、励起 3 重項状態が観測された。スペクトルの相違点から 3 重項状態の電子状態は C_{60} 単体に比較して大きく異なっている事が示唆された。蛍光寿命測定により励起 1 重項状態の寿命は、6,6-close, 5,6-open 化合物ともに数百 ps のオーダーであり、蛍光寿命が溶媒の極性をあげると短くなる事から、短寿命分子内電荷分離状態の存在が確認された。



今回測定した化合物群



過渡吸収スペクトル