

長寿命電荷分離システムの創製と応用

大阪大学 大学院工学研究科・SORST

福住 俊一

1. はじめに

近年特に深刻化を増す地球環境エネルギー資源問題の根本的解決をはかるためには、人類が使用するエネルギーは従来の化石燃料に頼るのではなく、自ら生み出した分だけ使用する人工光合成型エネルギー変換システムを創製することが緊急の課題となっている。

当研究室では、光合成の光電荷分離過程について、まず天然の光合成反応中心の機能を分子レベルで再現することを最初のターゲットとした。光合成反応中心モデルに使用する分子の電子移動特性の詳しい検討を行い、最適の組み合わせを見出して選択した。選択した光捕集分子、電子供与体、受容体分子を共有結合で連結し、光合成反応中心と類似した多段階電子移動システムを構築した。各電子移動過程についてはレーザー時間分解法を駆使してそのダイナミクスを明らかにし、マーカスの電子移動理論を適用して詳しい解析を行った。その結果、人工系で初めて天然の電荷分離寿命を凌ぐ分子複合系の開発に成功し、電荷分離寿命の世界記録を次々と更新した¹⁻³。これ自体で画期的なことであるが、このような天然の光合成反応中心を模倣したシステムでは、多段階電子移動を経て長寿命電荷分離状態を得るために、エネルギー損失が大きい。しかも多数の分子を共有結合で連結する必要があるため合成が困難でありコストが高いのが応用を考える際に大きな問題となる。そこで多段階ではなく一段階の光誘起電子移動過程で長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を得ることのできるドナー・アクセプター連結系分子を設計・合成した。その結果、天然の光合成反応中心のエネルギーおよび寿命を凌駕する電荷分離分子の開発に成功した⁴。また、高エネルギー・長寿命の電荷分離状態を生成する連結分子を光触媒として用いた光触媒反応系への応用展開を行なった。本総説では当研究室における人工光合成研究の中で長寿命電荷分離システムの創製と応用を中心に最近の成果をまとめた。

2. 電子移動設計指針

光合成で行われているように高効率で長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を得るには、最初の光誘起電荷分離過程 (Charge Separation, CS; 図 1a) が逆電子移動による電荷再結合過程 (Charge Recombination, CR) よりもはるかに速く起こる必要がある。それぞれの光誘起電荷分離過程の速度定数 (k_{ET}) のドライビングフォース ($-\Delta G_{ET}^0$) 依存性は非断熱型電子移動のマーカス理論 (式 1) に従うことが示される⁵。すなわち電子移動速度定数の対数 ($\log k_{ET}$) は電子移動のドライビングフォース ($-\Delta G_{ET}^0$) に対して放物線の依存性を示す (図 1b)。ここで λ は電子移動の再配列エネルギーとよばれ、この値と ΔG_{ET}^0 の値で電子移動の速度が決まる (k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数)。また、 V は電荷間の相互作用の大きさを示すものであり、電荷間の距離が大きくなるほど小さくなる。電子移動のドライビングフォース ($-\Delta G_{ET}^0$) が λ の値より小さい領域では $\log k_{ET}$ の値は $-\Delta G_{ET}^0$ の増大に伴い増大する。この領域はマーカスの

$$k_{ET} = \left[\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right]^{1/2} \frac{V^2}{\hbar} \exp \left[- \frac{(\Delta G_{ET}^0 + \lambda)^2}{4 \lambda k_B T} \right] \quad (1)$$

通常領域と呼ばれる。一方、電子移動のドライビングフォース ($-\Delta G^0_{ET}$) が の値より大きい領域では $\log k_{ET}$ の値は $-\Delta G^0_{ET}$ の増大に伴い逆に減少する。この領域はマーカスの逆転領域と呼ばれる。一般に電荷再結合過程 (CR) のドライビングフォース ($-\Delta G^0_{CR}$) より電荷分離過程 (CS) のドライビングフォース ($-\Delta G^0_{CR}$) の方が大きい (図 1a,b)。その場合 が小さくなると、電荷再結合過程 (CR) の速度は電荷分離過程 (CS) の速度よりもはるかに遅くなる (図 1b)。従って、長寿命の電荷分離状態を得るには小さな を有するドナー・アクセプター (D-A) 連結系を用いる必要がある。

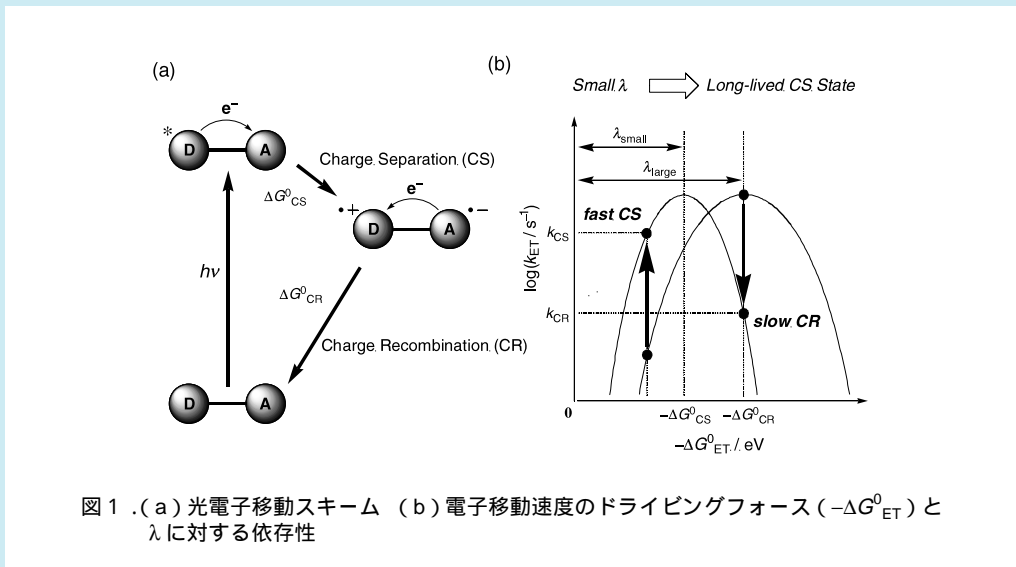


図 1 .(a) 光電子移動スキーム (b) 電子移動速度のドライビングフォース ($-\Delta G^0_{ET}$) と λ に対する依存性

3. ポルフィリン・フラレーン連結系

ポルフィリンとフラレーンはいずれも電子移動反応の再配列エネルギーが小さく、その組み合わせは長寿命電荷分離状態を得るのに適している⁶⁻⁸。そこで天然の光合成反応中心で用いられているバクテリオクロロフィルの代わりに亜鉛クロリン (ZnCh), 亜鉛ポルフィリン (ZnPor), フリーベースポルフィリン (H_2Por), フリーベースクロリン (H_2Ch), フリーベースバクテリオクロリン (H_2BCh) を用い、また電子受容体としてはキノンの代わりにその還元電位がほぼ等しく、電子移動特性に優れたフラレーン (C_{60}) を用いて、両者を共有結合で連結した (図 2)⁹⁻¹¹。図 2 のドナー・アクセプター連結分子の中で光励起により電荷分離状態が観測できるのは ZnCh- C_{60} 連結系の場合に限られる。これは、他の場合は電荷分離状態よりもポルフィリンあるいはクロリンの 3 重項励起状態の方がエネルギーが低くなるためである。ポルフィリンの 1 つのピロール環の二重結合が還元されてクロリンになるとその酸化電位が低くなり、また亜鉛イオンの導入によってさらに酸化電位が低くなるため、電荷分離状態 ($ZnCh^{+•}-C_{60}^{•-}$) のエネルギーがクロリンの 3 重項励起状態より低くなる。自然界ではポルフィリンではなく、ポルフィリンの 2 つのピロール環の 2 重結合が還元されたバクテリオクロロフィルを用いているのも、電荷分離状態のエネルギーがバクテリオクロロフィルの 3 重項エネルギーよりも低くなるようにするためであると考えられる。

電荷分離状態 ($ZnCh^{+•}-C_{60}^{•-}$) からの逆電子移動すなわち電荷再結合過程 (CR) の速度定数のドライビングフォース ($-\Delta G^0_{BET}$) 依存性も電荷分離過程 (CS) と同様に式 (1) に従う (図 2)⁹。

電子移動速度定数が最大値を与えるドライビングフォースが電子移動の再配列エネルギーに対応する。ここでCR過程のドライビングフォースは完全にマーカスの逆転領域(ドライビングフォースが大きくなるほど k_{BET} の値が小さくなる)に入っている。そのためドライビングフォースの大きなCR過程の方がドライビングフォースの小さなCS過程より速度がはるかに遅くなる。CR過程のドライビングフォースがもっと大きくなると、電荷分離状態の寿命はもっと長くなることになるが、それには限界がある。すなわち、基底状態へのCR過程のドライビングフォースがクロリンの3重項励起エネルギーよりも大きくなると、もはや基底状態へは戻らず、3重項励起状態への逆電子移動が起こってしまうことになる。このようにポルフィリン、クロリン、クロロフィル類を使う限り、一段階で長寿命の電荷分離状態を得るには限界がある。そのため、光合成では多段階電子移動を経て、電荷を引き離すことにより長寿命化を達成している。

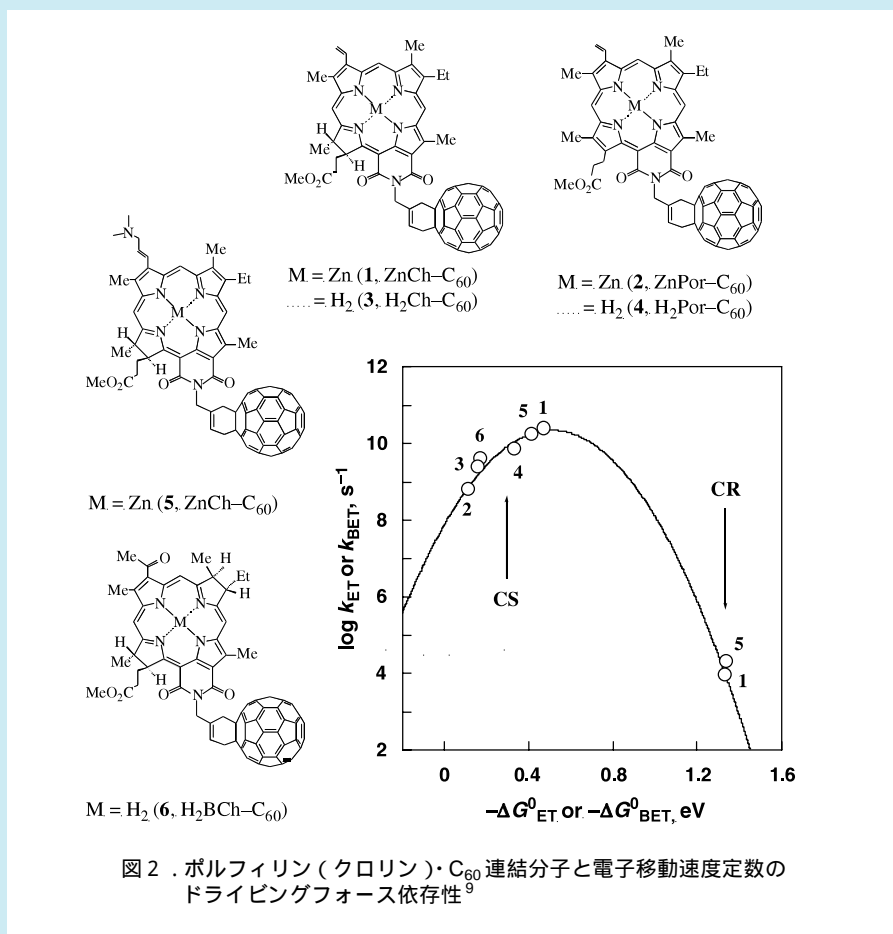


図2. ポルフィリン(クロリン)・C₆₀連結分子と電子移動速度定数のドライビングフォース依存性⁹

ZnCh-C₆₀の連結部位を短くすると2分子系としては非常に長い電荷分離寿命が得られた(図3a)^{10,11}。また、ポルフィリンのメソ位に2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル基を導入すると、電荷分離状態(ZnP⁺-C₆₀⁻)のエネルギーがポルフィリンの3重項エネルギーよりも低くなり、逆電子移動では3重項状態ではなく基底状態へ戻るため、比較的長寿命の電荷分離状態が得られた(図3b)⁸。その他、従来の2分子系に比べ、超寿命の電荷分離寿命を有する種々のドナー・アクセプター連結分子を開発した(図3c,dにその例を示す)¹²⁻¹⁷。

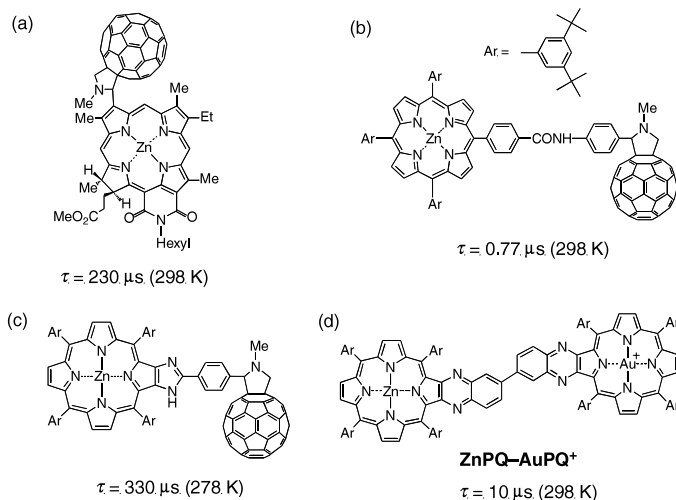


図3. ドナー・アクセプター連結系分子と電荷分離寿命

多段階電子移動による電荷分離状態の長寿命化についても、モデル化合物を用いて再現することができた。例えば、電子供与体としてフェロセン (Fc), 光増感剤として亜鉛ポルフィリン (ZnP), フリーベースポルフィリン (H_2P), 電子受容体として C_{60} を用いた 4 分子連結系 ($\text{Fc-ZnP-H}_2\text{P-C}_{60}$) では、紅色光合成細菌の反応中心複合体における多段階電子移動の結果生じる長寿命の電荷分離状態を良く再現することができた (図 4a)¹⁸。まず ZnP が励起され、 H_2P へのエネルギー移動を経て、 H_2P の 1 重項励起状態から C_{60} への電子移動、ZnP から H_2P^+ への電子移動、Fc から ZnP^+ への電子移動が連続的に起こり、 Fc^+ と C_{60}^- が 50 離れた電荷分離状態が得られる (スキーム 1)¹⁸。

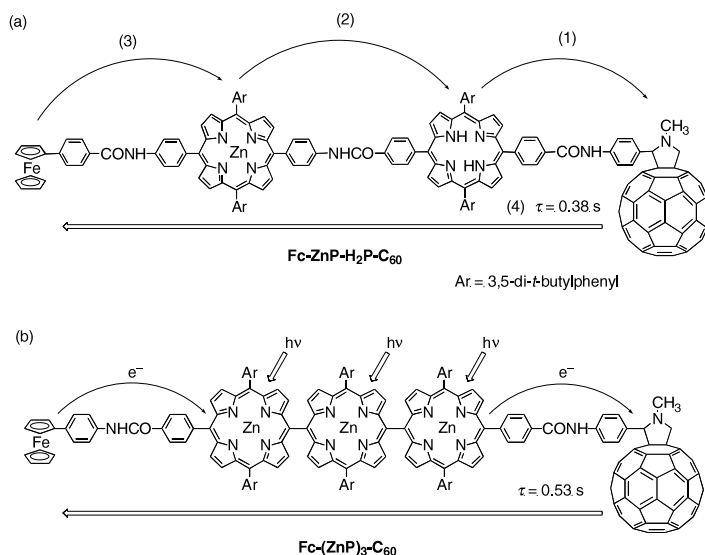
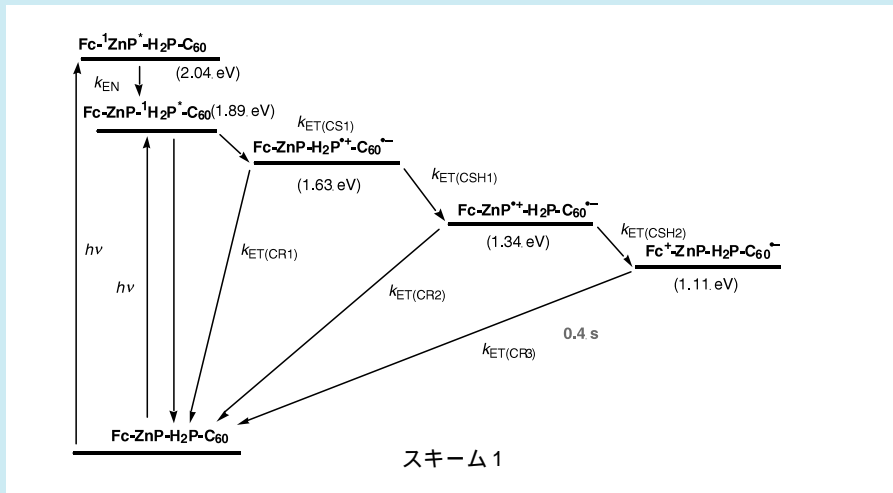


図4. 4分子連結系: (a) $\text{Fc-ZnP-H}_2\text{P-C}_{60}$; (1)-(3)は多段階電子移動による電荷分離課程, (4)は電荷再結合過程を示す¹⁸ (b) $\text{Fc-(ZnP)}_3\text{-C}_{60}$ ²⁰



この分子内CR過程の寿命は 0.38秒となり、光合成反応中心の寿命に匹敵する長寿命となった¹⁸。また、4分子連結系 (Fc-ZnP-H₂P-C₆₀) の H₂P を ZnP で置き換えると電荷分離寿命は 1.6 s まで長くなった¹⁹。光捕集部位にメソ位で連結した亜鉛ポルフィリン 3 量体を用いた 5 分子連結系においても同様に 0.53 秒という長寿命電荷分離状態が得られた (図 4b)²⁰。このように適切な色素、電子供与体、電子受容体を適切な配置で連結することにより、光合成の光誘起電荷分離過程を良く再現することができた。

4. 天然の光合成反応中心を凌駕する電荷分離エネルギー および寿命を有するドナー・アクセプター 2 分子系の開発

上述の天然の光合成反応中心を模倣したシステムでは、多段階電子移動を経て電荷を長距離に分離して長寿命電荷分離状態を得ている。この場合、各電子移動段階でその自由エネルギー変化が負になるため、最終的な電荷分離状態を得るためのエネルギー損失が極めて大きい。しかも多段階電子移動が起こるためには多数の分子を共有結合で連結する必要があり、その合成は極めて困難である。従って、このような人工光合成分子の応用を考える場合、そのコストの高さが大きな問題となる。そこで多段階ではなく一段階の光誘起電子移動過程で、長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を得ることのできるドナー・アクセプター連結系分子を設計・合成した。その基本的な考え方は (1) 電子移動の再配列エネルギー (λ) の値が小さく、(2) 3 重項励起エネルギーが高いものを選ぶことにある。9-フェニル-10-メチルアクリジニウムイオンは ESR の線幅交換から決定した電子交換の λ の値が 0.30 eV と非常に小さく²¹、しかも 3 重項エネルギーが高いので、長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を得ることのできるドナー・アクセプター連結系分子の構成分子として非常に優れている。溶媒の再配列エネルギーを小さくするためにはドナー・アクセプター間の距離を小さくして、溶媒が間に入り込まないようにする必要がある。ただし、ドナー・アクセプター間の相互作用が大きくなると、電子移動速度が速くなるので、できるだけ相互作用を小さくしなければならない。そこでアクリジニウムイオンの 9 位に、オルト位に置換基を有するドナー分子を直結した 9-置換アクリジニウムイオンを設計・合成した²²。9-メシチル-10-メチルアクリジニウムイオン (Acr⁺-Mes) はドナー部位とアクセプター部位が直交し (図 5a)、HOMO はドナー部位 (図 5b)、LUMO はアクセプター部位 (図 5c) に完全に分離している。この電子移動状態のエネルギーは 2.37 eV であり、光合成反応中心よりはるかに高く、その寿命も 2 時間という驚異的な長さに達した²²。このように

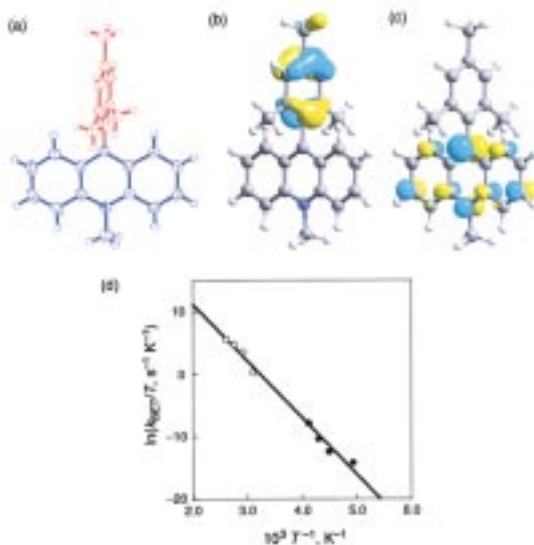
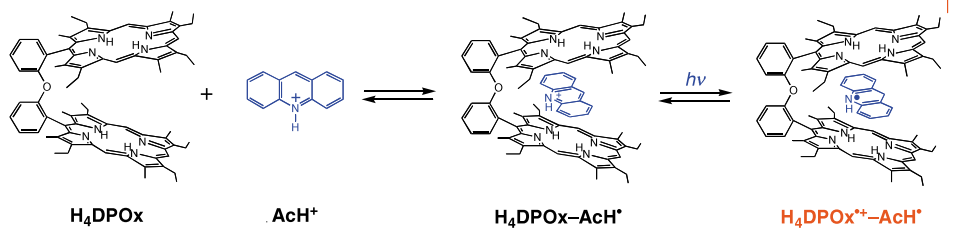


図5 (a) 9-メチル-10-メチルアクリジニウムイオンのX線結晶構造 (b) HOMO軌道 (c) LUMO軌道 (d) 電子移動状態の逆電子移動速度定数の温度依存性²²

単純なドナー・アクセプター連結系分子で高エネルギー・長寿命の電荷分離状態が達成できたことにより、その応用展開の期待が高まった²³。一方で、 $\text{Acr}^+ - \text{Mes}$ を光励起して生成するのは Acr^+ 部位の3重項励起状態ではないかとの異論も出され、そのりん光スペクトルが報告された²⁴。しかし、それは合成法に問題があり、不純物として含まれるアクリジンのものであることが明らかとなった²⁵。 $\text{Acr}^+ - \text{Mes}$ の電子移動状態の寿命は温度が低くなるほど長くなり(図5d)²²、実際77 Kにおける寿命は無限大に近くなることが示された²⁵。

$\text{Acr}^+ - \text{Mes}$ ではアクリジニウムイオンにドナー部位を共有結合で連結したが、非共有結合を用いた連結系においても長寿命電子移動状態が得られることがわかった²⁶。アクリジニウムイオン(AcH^+)はパックマン型ポルフィリンダイマー中に $\pi - \pi$ 相互作用により容易に挿入される(スキーム2)。PhCN中この π 錯体にレーザーパルスを照射すると、レーザーフラッシュフォトリス法により π 錯体の電子移動状態に由来する AcH^+ と $\text{H}_4\text{DPOx}^{+\bullet}$ の過渡吸収スペクトルが観測された。生成した電子移動状態の寿命は298 Kで18 μs と比較的長寿命であった²⁶。さらに、 π 錯体では電子移動の再配列エネルギーが非常に小さくなり、電子移動状態の寿命に大きな温度依存性が見られた²⁶。その結果、77 Kでは電子移動状態の寿命は非常に長くなり、低温で定常光照射することにより電子移動状態に由来する両ラジカル種を安定に観測することに成功した(図6)²⁶。



スキーム 2

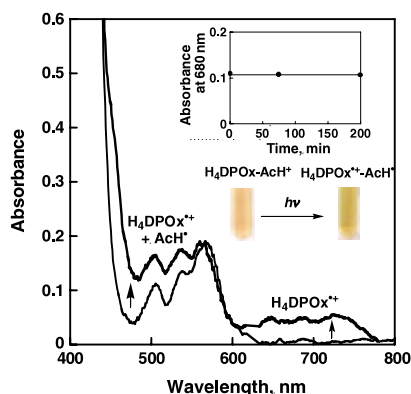
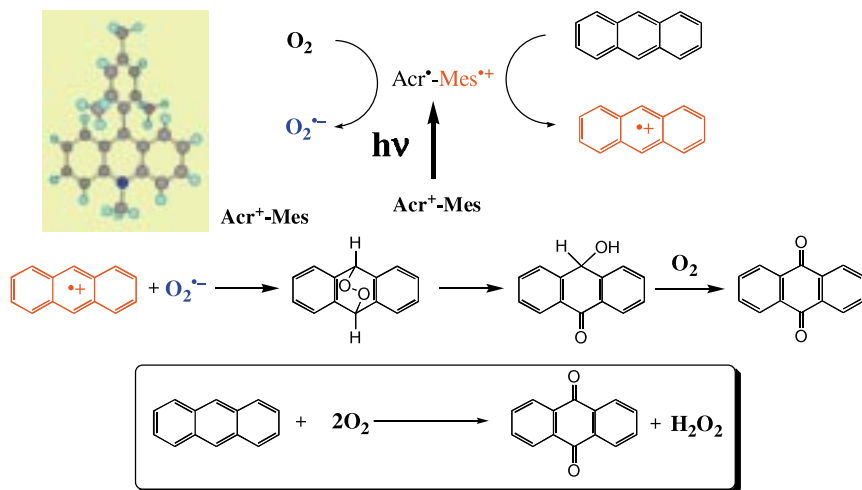


図6 . H₄DPOx と AcH⁺ との π 錯体を低温で光照射したときの色およびスペクトル変化 (挿入図は 680 nm の吸光度の経時変化)²⁶

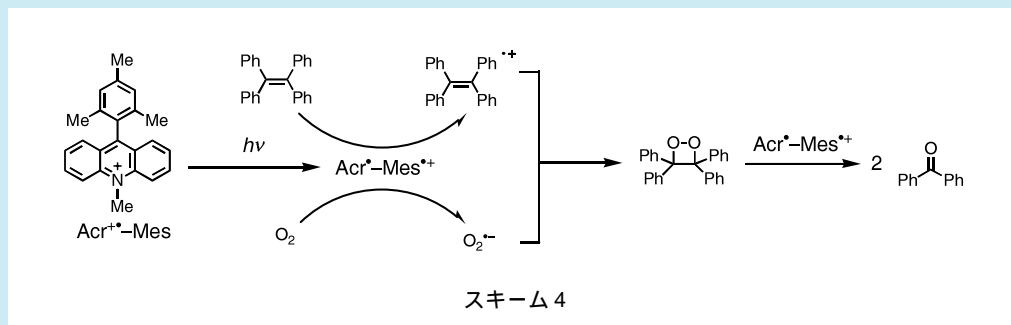
5. 長寿命電荷分離を用いた光触媒反応の開発

次に長寿命の電子移動状態を生成する Acr⁺-Mes を光触媒として用いた反応の開発を行った。まず, Acr⁺-Mes の電子移動状態の強力な酸化還元力を利用して, アントラセン類の酸素化反応が効率良く進行することを見出した²⁷。この光触媒反応では Acr⁺-Mes の電荷分離状態からアントラセンラジカルカチオンとスーパーオキシドイオンが同時に発生し, 両者がラジカルカップリングすることでアントラセンエンドパーオキシド (An-O₂) が選択的に生成することがわかった (スキーム 3)。An-O₂ はさらに光反応が進行し, 最終生成物としてアントラキノンと過酸化水素が得られた (スキーム 3)。アントラセンだけではなく, 他の芳香族化合物および工業的廃棄物であるコールタール (芳香族炭化水素) を用いても過酸化水素が生成する。この光触媒反応はオレフィンからのジオキセタン生成に適用することができる (スキーム 4)^{28,29}。

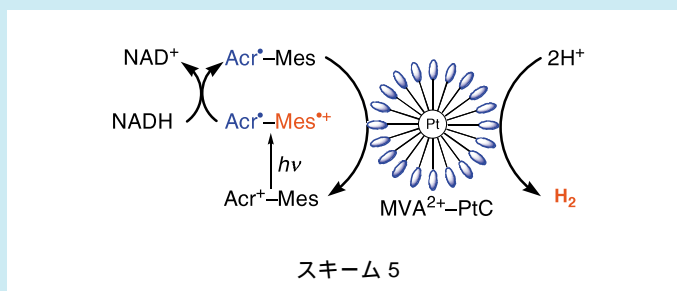


スキーム 3

通常ジオキセタンはオレフィンと一重項酸素との反応により得られるが、テトラフェニルエチレンは一重項酸素とは反応しない。Acr⁺-Mesを光触媒として用いて初めてジオキセタンを単離することに成功した^{28,29}。その他種々の基質の酸化反応および酸素化反応にも適用できることがわかった³⁰⁻³²。



一方、Acr⁺-Mesを光触媒とし、メチルビオローゲン(MV²⁺)を修飾した白金クラスターを用いると、NADHを電子源とする水からの水素発生が効率良く進行する(スキーム5)³³。また、MV²⁺無しでもAcr⁺-Mesの電子移動状態から直接、水素発生触媒への電子移動によってプロトンを還元し水素発生することを見出した³⁴。さらに電子源として生体内の電子源でもあるNADHを用いた結果、酵素と組み合わせることによってエタノールからの水素発生にも成功した³⁴。



6. 人工光合成型太陽電池の開発

上記のメシチレン・アクリジニウム連結分子をSnO₂透明電極(OE/SnO₂)に結合させるために10-位にカルボン酸を導入した9-メシチル-10-カルボキシメチルアクリジニウムイオン(Mes-Acr⁺-COOH)を合成した。さらに電析法によりC₆₀クラスターをMes-Acr⁺-COOHと電極上で複合させた(図7)³⁵。この光電気化学特性について、電解液としてNaI 0.5 M I₂ 0.01 Mのアセトニトリル溶液を用いた湿式二極系で評価を行った。その結果、C₆₀の導入量の増大に伴い効率良く光電流が発生し、IPCE(incident photon-to-photocurrent efficiency)値は最大15%(480 nm)となった³⁵。この場合、光励起によりメシチレン・アクリジニウム連結分子(Mes-Acr⁺)のメシチレン部位(Mes)からアクリジニウム(Acr⁺)部位への光誘起電子移動が起こり、生成したアクリジニルラジカル(Acr[•])からC₆₀への電子移動、さらにSnO₂の伝導帯への電子注入が起こる(図8)³⁵。一方、I⁻からメシチレンラジカルカチオン(Mes^{•+})への電子移動が起こり、I₃⁻へPtから電子が注入されて効率良く光電流が発生する(図8)³⁵。

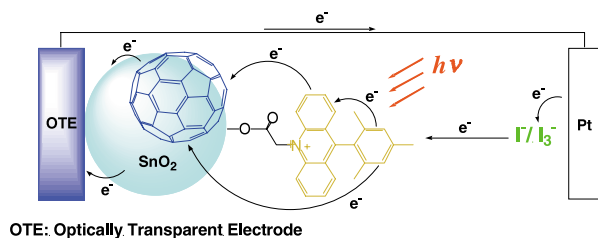


図 7 . メシチレン・アクリジニウム連結分子とフラレーンの超分子複合系太陽電池

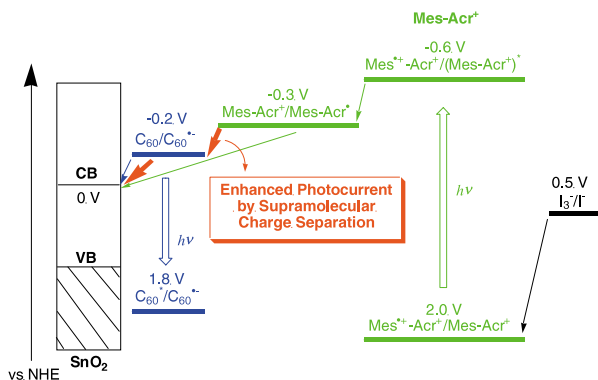
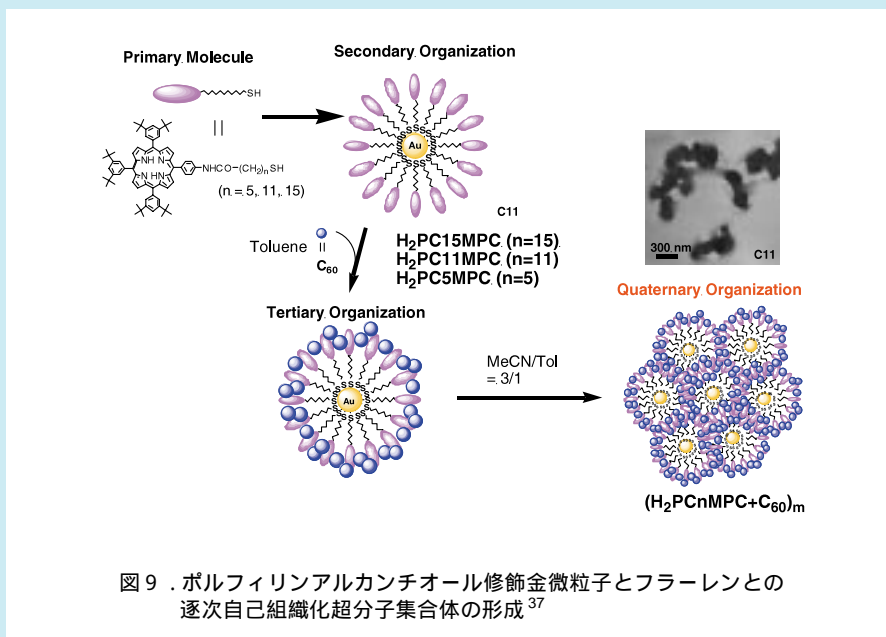


図 8 . メシチレン・アクリジニウム連結分子とフラレーンの超分子複合系のエネルギーダイアグラム

Mes-Acr⁺-COOH の電荷分離状態の還元力は低いため、TiO₂ への電子注入はできない。そこで TiO₂ 微粒子を Mes-Acr⁺-COOH の集積化に利用した。すなわち、TiO₂ 微粒子上に Mes-Acr⁺-COOH を集積させたナノクラスター (Mes-Acr⁺-COO-TiO₂) を調製し、フラレーンと混合クラスター (Mes-Acr⁺-COO-TiO₂+C₆₀)_n を形成させて、OTE/SnO₂ 上に電析させた電極 (OTE/SnO₂/(Mes-Acr⁺-COO-TiO₂+C₆₀)_n) を作製した。その結果、TiO₂ 微粒子を用いない場合に比べて高い光電変換特性が得られた³⁶。

さらに高い光電変換特性が得られるように光捕集効率の優れたポルフィリンと電子移動特性が優れたフラレーンを高次に組織化するために、ポルフィリンアルカンチオールで修飾された金コロイドを合成した³⁷。この高次組織化集合体の作成手順を図9に示す。まず、ポルフィリンアルカンチオール (Primary Structure) を金微粒子に修飾した (H₂PC11MPC; Secondary Organization)。次に、これらをトルエン溶液中でフラレーン (C₆₀) と混合させると、超分子錯体が形成され (H₂PCnMPC+C₆₀; Tertiary Organization)、さらにアセトニトリル/トルエン = 3/1 の混合溶媒を用いると、自己組織化した分子クラスターが生成する ((H₂PCnMPC+C₆₀)_m; Quaternary Organization)。参照系として、ポルフィリン金コロイドのみの三次の組織化 ((H₂PCnMPC)_m) 及び金コロイドのない系 ((H₂P-ref+C₆₀)_m) と合わせて比較検討を行った³⁷。



その結果、二次の組織化のポルフィリン金コロイドが数ナノメートルのサイズであるのに対し、四次で組織化されたポルフィリン金コロイドと C_{60} の混合クラスターは300 nm程度の大きさを有する大きな分子クラスターを形成していることがわかった³⁷。また、ポルフィリン金コロイドのみの三次の組織化と比較しても、四次で組織化された金コロイドはクラスターのサイズ及び大きさがコントロールされ、かつネットワーク状に集合化している³⁷。この四次で組織化されたクラスター $(H_2PC11MPC+C_{60})_m$ では、トルエン中のポルフィリンや C_{60} の吸収スペクトルと比較して可視光領域内だけでなく、近赤外領域まで幅広く吸収領域を有し、さらにポルフィリン金コロイドのみの分子クラスター $(H_2PC11MPC+C_{60})_m$ と比較しても波長領域が広がる³⁷。このことはポルフィリンとフラレンの相互作用が波長領域の広域化に大きく寄与していることを示す。次にOTE/SnO₂の電極を用いて、電析により目的とするOTE/SnO₂/(H₂PCnMPC+C₆₀)_m (図10)及びその参照系を作製した³⁸。その光電気化学特性については、NaI 0.5 M及びI₂ 0.01 Mのアセトニトリル溶液を電解液とした湿式二極系で検討した³⁸。H₂PC11MPCにおけるポルフィリンの濃度一定下における光電流発生アクションスペクトルでは、 C_{60} の添加濃度が増すにつれて劇的なIPCE値の増加が観測された³⁸。このことはポルフィリンから C_{60} への効果的な電子移動が起こっていることを示す。さらにポルフィリンアルカンチオールの鎖長効果について検討した結果、アルカンチオールの鎖長の増加とともにIPCE値の向上が確認された³⁸。これは鎖長が長いほどポルフィリン環の間にフラレンを取り込みやすくなるため、ポルフィリンから C_{60} への電子移動が効率良く起こることを示す。H₂PC15MPCではちょうどポルフィリン環の間に C_{60} を取り込んで錯体を形成するのに適当な面間隔が得られる。OTE/SnO₂/(H₂PC15MPC+C₆₀)_mの場合、11.2 mW cm⁻²の光源下、フィルファクター(*ff*) = 0.43、解放電圧(V_{OC}) = 380 mV、短絡電流(I_{SC}) = 1.0 mA cm⁻²となり、エネルギー変換効率(η)は1.5%に達した³⁸。同様の測定条件で比較したOTE/SnO₂/(H₂P-ref+C₆₀)_mにおける変換効率(0.035%)と比べると、ポルフィリン金コロイドを用いることにより、約45倍のエネルギー変換効率の向上を達成することができた³⁸。このような多層膜においては、ポルフィリンとフラレンの効果的な集合化により高効率な電荷分離特性および輸送特性が得られ、そのため高いエネルギー変換特性が達成できたと考えられる。

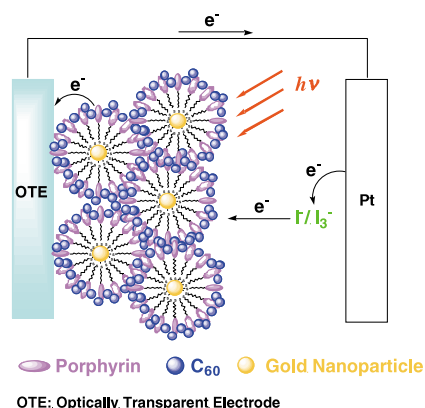


図10. ポルフィリンアルカンチオール修飾金微粒子とフラーレンとの逐次自己組織化超分子集合体を用いた太陽電池³⁸

7. おわりに

以上、自然界の光合成の機能を分子レベルで再現することを目標に研究を行い、共有結合と非共有結合を利用した光電荷分離状態の長寿命化と応用について概観した。今後の展望としては、自然界の光合成反応中心の電荷分離過程だけでなく、光合成の電子移動システム全体を分子レベルで再現・制御できる超分子複合系電子移動システムが構築できることが期待される。このような超分子複合系の電子移動化学はこれまで全く未開拓の分野であり、超分子複合系電子移動システムを構築する学問的意義は極めて大きい。

最後に、本寄稿論文で紹介した研究成果は、文献に記載した国の内外の多数の共同研究者、研究員、学生の献身的な努力によるものであり、この場を借りて深謝する。

参考文献

- 1) a) Fukuzumi, S.; Guldi, D. M. In *Electron Transfer in Chemistry*; Balzani, V., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001; Vol. 2, pp 270-337. b) Fukuzumi, S.; Imahori, H. In *Electron Transfer in Chemistry*, Balzani, V., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001; Vol. 2, pp 927-975.
- 2) Fukuzumi, S.; Imahori, H. In *Photochemistry of Organic Molecules in Isotropic and Anisotropic Media*; Ramamurthy, V., Schanze, K. S., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2003; pp 227-273.
- 3) a) Fukuzumi, S. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 609. b) Fukuzumi, S. *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 577.
- 4) Fukuzumi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 177.
- 5) a) Marcus, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111. b) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- 6) Fukuzumi, S. In *The Porphyrin Handbook*, Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R., Eds.; Academic Press: New York, 1999; Vol. 8, pp 115-151.
- 7) Guldi, D. M.; Fukuzumi, S. In *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*; Guldi, D. M., Martin, N., Eds.; Kluwer: Dordrecht, 2003; pp 237-265.
- 8) Ohkubo, K.; Imahori, H.; Guldi, D. M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1585.
- 9) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Imahori, H.; Shao, J.; Ou, Z.; Zheng, G.; Chen, Y.; Pandey, R. K.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10676.
- 10) Ohkubo, K.; Imahori, H.; Shao, J.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Chen, Y.; Zheng, G.; Pandey, R. K.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10991.
- 11) Ohkubo, K.; Kotani, H.; Shao, J.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Li, G.; Pandey, R. K.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 853.
- 12) Imahori, H.; Tamaki, K.; Guldi, D. M.; Luo, C.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2607.

- 13) Kashiwagi, Y.; Ohkubo, K.; McDonald, J. A.; Blake, I. M.; Crossley, M. J.; Araki, Y.; Ito, O.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2719.
- 14) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; E, W.; Ou, Z.; Shao, J.; Kadish, K. M.; Hutchison, J. A.; Ghiggino, K. P.; Santic, P. J.; Crossley, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14984.
- 15) Okamoto, K.; Mori, Y.; Yamada, H.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 474.
- 16) Okamoto, K.; Araki, Y.; Ito, O.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 56.
- 17) Okamoto, K.; Ohkubo, K.; Kadish, K. M.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10405.
- 18) Imahori, H.; Guldi, D. M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617.
- 19) Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; Kashiwagi, Y.; Yamada, H.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 541.
- 20) Imahori, H.; Sekiguchi, Y.; Kashiwagi, Y.; Sato, T.; Araki, Y.; Ito, O.; Yamada, H.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3184.
- 21) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Suenobu, T.; Kato, K.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8459.
- 22) Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Ohkubo, K.; Ogo, S.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600.
- 23) Harriman, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4985.
- 24) a) Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Rostron, J. P.; Verhoeven, J. W. *Chem. Commun.* **2005**, 2701. (b) Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Rostron, J. P.; van Ramesdonk, H. J.; Groeneveld, M. M.; Zhang, H.; Verhoeven, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16054.
- 25) Ohkubo, K.; Kotani, H.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2005**, 4520.
- 26) Tanaka, M.; Ohkubo, K.; Gros, C. P.; Guillard, R.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14625.
- 27) Kotani, H.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15999.
- 28) Ohkubo, K.; Nanjo, T.; Fukuzumi, S. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4265.
- 29) Ohkubo, K.; Nanjo, T.; Fukuzumi, S. *Catalysis Today* **2006**, *117*, 356.
- 30) Ohkubo, K.; Iwata, R.; Kojima, T. Fukuzumi, S. *Org. Lett.* in press.
- 31) Ohkubo, K.; Nanjo, T.; Fukuzumi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1489.
- 32) Ohkubo, K.; Yukimoto, K.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2006**, 2504.
- 33) Kotani, H.; Ohkubo, K.; Takai, Y.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, in press.
- 34) Kotani, H.; Ono, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, in press.
- 35) Hasobe, T.; Hattori, S.; Kotani, H.; Ohkubo, K.; Hosomizu, K.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Fukuzumi, S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3103.
- 36) Hasobe, T.; Hattori, S.; Kamat, P. V.; Wada, Y.; Fukuzumi, S. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 372.
- 37) Hasobe, T.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14962.
- 38) Hasobe, T.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Ahn, T. K.; Kim, D.; Hanada, T.; Hirakawa, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1216.

(Received Nov. 2006)

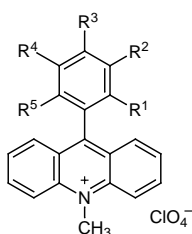
執筆者紹介 福住 俊一 (Shunichi Fukuzumi) 大阪大学 大学院工学研究科 教授

[ご経歴] 1978年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。1978-1981年インディアナ大学博士研究員, 1981年 大阪大学工学部助手, 1992年 大阪大学工学部助教授, 1994年 大阪大学工学部教授。工学博士。

2005年 日本化学会賞, 大阪大学教育研究功績賞, 2006年 タンペレ工科大学名誉博士号受賞。

[ご専門] 電子移動化学

TCI 関連製品



$R^1, R^3, R^5 = \text{Me}, R^2, R^4 = \text{H}$

9-Mesityl-10-methylacridinium Perchlorate

5g, 1g [M1774]

$R^1 \sim R^5 = \text{H}$

10-Methyl-9-phenylacridinium Perchlorate

5g, 1g [M1775]

$R^1, R^4 = \text{Me}, R^2, R^3, R^5 = \text{H}$

9-(2,5-Dimethylphenyl)-10-methylacridinium Perchlorate

5g, 1g [D3428]

$R^1, R^5 = \text{Me}, R^2, R^3, R^4 = \text{H}$

9-(2,6-Dimethylphenyl)-10-methylacridinium Perchlorate

5g, 1g [D3429]