

「分子複合系の構築と機能」

平成11年度採択研究代表者

福住 俊一

(大阪大学大学院工学研究科 教授)

「有機・無機複合光電子移動触媒系の開発」

1. 研究実施の概要

本研究は、有機・無機複合系を用いて、有機分子光励起種と配位不飽和金属錯体と錯形成させることにより、種々の有機化合物との光電子移動触媒反応を精密制御し、高効率かつ高選択性を有する新しい物質変換手法を確立するとともに、高効率光電変換素子として応用することを目的とする。光電子移動反応に対する金属錯体、特に希土類錯体の顕著な触媒作用は我々が最近見いだした新しいタイプの反応制御法であり、光励起種の高い反応性をさらに高めるとともに、配位子を工夫することにより高い立体選択性を発現することも可能となる。光励起状態との金属錯体を利用した有機・無機複合体を触媒として用いて光電子移動反応を精密制御するという考えは全く新しいコンセプトであり超分子系への拡張も実現した。現在最も社会的要請の高い、地球環境保全、省資源、省エネルギープロセスの開発、さらに太陽エネルギーの有効利用および化学的エネルギーへの変換システムの構築に向けて着実に研究成果が得られている。その研究成果はこれまで172報の論文として発表し、J. Am. Chem. Soc. には54編の報告をすることができた。

2. 研究実施内容

研究目的

電子移動を経由して反応が起こる場合は、光励起状態も含めて一般に強力な電子供与体および電子受容体の組み合わせに限られる。しかし、触媒を用いてその電子移動活性を向上させることができれば、電子移動を利用する化学反応のスコープを大幅に広げることが可能となる。そこで本研究では有機・無機複合系を用いて、有機分子光励起種と配位不飽和金属錯体と錯形成させることにより、種々の有機化合物との光電子移動触媒反応を精密制御し、高効率かつ高選択性を有する新しい物質変換手法を確立するとともに、高効率光電変換素子として応用することを目的とする。

光合成反応中心を凌駕する超長寿命・高エネルギー光電荷分離触媒の開発に成功： これまでの研究で、光合成反応中心の電荷分離寿命に匹敵する人工光電荷分離ナノ分子の開発に成功した。しかし、電荷分離状態の酸化力は水の酸化を行なうにはまだ不十分である。本研究ではこれまでとは全く違う発想に基づいて、一回の光励起によって水の酸化を行な

うのに十分な酸化力を有する人工光電荷分離分子触媒を開発することができた。問題は電荷分離状態から基底状態に戻る逆電子移動を如何に抑制するかにある。この逆電子移動を抑制するためには電子移動の再配列エネルギーを小さくすればよい。そこで電子移動の再配列エネルギーが小さな電子供与体分子と電子受容体分子を直交させ、直接連結して溶媒の再配列エネルギーも顕著に小さくすることにより電荷分離状態の超長寿命化を達成した。例えば、亜鉛クロリC₆₀を直接連結した分子では、電荷分離状態の寿命は-150°Cで120秒となり、天然の系の電荷分離寿命よりも2桁程度長くなった。ポルフィリン類を用いた場合、電荷分離状態のエネルギーがポルフィリン類の三重項励起エネルギーより高くなると、電荷再結合により基底状態ではなく三重項励起状態が得られるので、得られる電荷分離状態のエネルギーには限界がある。そこで三重項エネルギーの高い10-メチルアクリジニウムイオンに電子供与体としてメシチレンを9位で連結した化合物（図1）を用いると、光誘

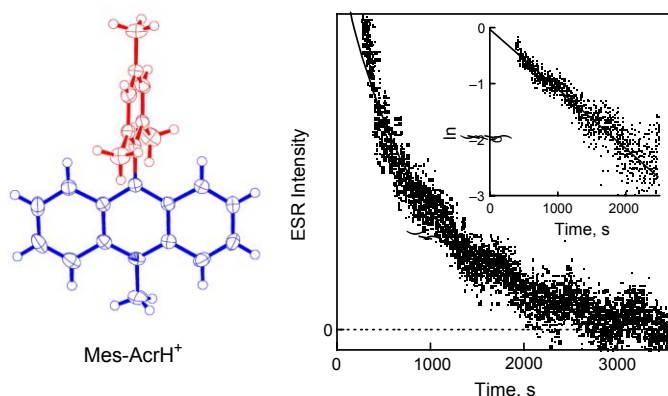


図1. メシチレン・アクリジニウム連結分子のX線構造および電子移動状態の減衰カーブ

起電子移動によって生成する電子移動状態のエネルギーは2.37 eVと非常に高くなる。またその寿命も-50°Cで15分、-70°Cでは2時間という驚異的な長さになり、天然の光合成反応中心の電荷分離寿命を遥に凌ぐ結果となった。この場合、自然界の光合成光分離過程と異なり、多段階電子移動を経ずに一段階で超長寿命かつ水の酸化を行なうのに十分な酸化力を有する高エネルギー光電荷分離状態が得られた。この長寿命電荷分離状態を生成する連結系を光触媒として用い、効率的な酸化還元反応系を構築することができた。また、超分子相互作用を利用した長寿命電荷分離系の構築にも成功した。

高効率エネルギー変換系の構築：光合成反応中心の主な役割は、光エネルギーを化学エネルギーに変換することにある。前述の人工光合成反応中心モデル分子にチオール基を導入して金電極に自己集積化した太陽電池を開発し、人工光合成型太陽電池では世界最高の量子収率（50%）を達成した。この場合は単分子膜なので光捕集効率が悪いが、ポルフィリン修飾金クラスター（図2）を用いれば光捕集効率は飛躍的に向上することが期待できる。そこでポルフィリン修飾金クラスターとフラーレン分子を高次に組織化し、SnO₂電極に集合化させて有機・無機複合太陽電池を構成することにより、高いエネルギー変換効

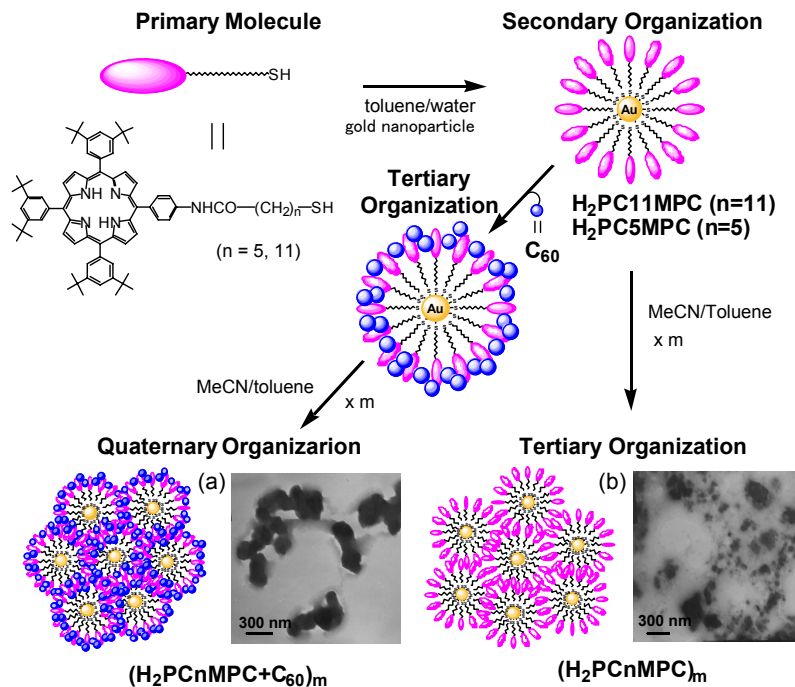


図 2. ポルフィリン修飾金クラスターとC₆₀の高次組織化

率を達成することができた。また、光アンテナ分子をナノサイズの高金クラスター超微粒子の表面に修飾した光触媒ナノ分子系の開発にも成功した。現在水素発生触媒能を有する白金クラスター超微粒子についても同様にして種々の電荷分離触媒分子を修飾して、高効率水素発生触媒を開発している。一方、その逆反応は酸素の4電子還元による水の生成であり、生体系ではチトクロームcオキシダーゼを用いて酸素の4電子還元が行われている。このモデル系として複核のコバルトポルフィリン錯体を用いると、コバルト間が酸素を取り込むのにちょうど適した距離になる場合に効率良く酸素の4電子還元反応が起こることを見出し、その触媒作用機構を明らかにした。

電子移動反応における水素結合の役割の解明： 生体内電子伝達系における水素結合の役割の重要性については広く認識されているが、基底状態の分子内電子移動過程における水素結合の効果についての定量的な検討はこれまでなされていない。本研究ではアミドプロトン部位をメチル化して水素結合できないフェロセン・メチルキノン連結系との比較により、水素結合できる堅固なアミドスペーサーを有するフェロセン・キノン連結系 (Fc-Q) の金属イオン添加による電子移動反応の水素結合の効果について定量的に検討を行った。サイクリックボルタンメトリーにより決めたFc-Qのキノン部位の一電子還元電位は水素結合により0.24 eV正にシフトし、それに対応して種々の金属イオン添加時の分子内電子移動反応速度の差もFc-Qの方がそれぞれ1万倍程大きくなることがストップフロー測定によって分かった。このように基底状態の電子移動反応に対する水素結合の効果について初めて明らかにすることができた。また、金属イオン添加時の反応速度は金属イオ

ンのルイス酸性度によって決まることが分かった。アンモニウムイオンとの水素結合による電子移動の活性化についても、生体系電子移動過程の制御と関連して重要な知見が得られた。

NADHの電子移動酸化と反応中間体ラジカルカチオンの検出に成功：補酵素NADHは生体内の電子伝達を司る重要な補酵素であり、これまでに、そのモデル化合物である1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド(BNAH)を用いて数多くの研究が行われている。BNAHのヒドリド移動反応は、電子、プロトン、電子の逐次的移動を経て進行する。NADH^{•+}類縁体にはケト型とエノール型とが存在することが報告されているが、それらの分光学的検出例はほとんど無い。本研究ではBNAHおよび4-アルキルBNAHの酸化剤による電子移動酸化や光電子移動酸化反応により、これらのラジカルカチオンの分光学的検出や分子内プロトン移動ダイナミクスの観測に初めて成功した。また、NADH補酵素自身のラジカルカチオンをESRにより検出することにも成功した。

以上のように生体系の電子移動制御の仕組みを解明するとともに種々の有機・無機複合電子移動触媒系を開発してさらに超分子系への拡張をはかり、所期の研究目的を達成するために着々と研究を発展させている。

3. 研究実施体制

光電子移動触媒開発グループ

- ① 研究分担グループ長：福住俊一（大阪大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：有機・無機複合光電子移動触媒開発を担当

高速光反応解析グループ

- ① 研究分担グループ長：伊藤 攻（東北大学 多元物質科学研究所、教授）
- ② 研究項目：超高速時間分析過渡吸収スペクトルの測定を担当

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Isolation and Crystal Structure of a Water-Soluble Iridium Hydride: A Robust and Highly Active Catalyst for Acid-Catalyzed Transfer Hydrogenations of Carbonyl Compounds in Acidic Media, Abura, T.; Ogo, S.; Watanabe, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (14), 4149-4154.
- Effects of intramolecular hydrogen bonding on electron transfer properties of bisphenol derivatives in relation to their developing properties in silver salt photothermographic systems, Akahori, H.; Morita, K.; Nishijima, A.; Mitsuhashi, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Nippon Shashin Gakkaishi* **2003**, *66* (5), 491-496.
- Interlayer exchange coupling of Fe/Y multilayers, Endo, Y.; Takama, D.;

Yamamoto, M.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett. Part 2* **2003**, *42* (3B), L291-L293.

- Metal-Centered Photoinduced Electron Transfer Reduction of a Gold(III) Porphyrin Cation Linked with a Zinc Porphyrin to Produce a Long-Lived Charge-Separated State in Nonpolar Solvents, 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* (49), 14984-14985.
- Novel Photocatalytic Function of Porphyrin-Modified Gold Nanoclusters in Comparison with the Reference Porphyrin Compound, Fukuzumi, S.; Endo, Y.; Kashiwagi, Y.; Araki, Y.; Ito, O.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (43), 11979-11986.
- Driving Force Dependence of Photoinduced Electron Transfer Dynamics of Intercalated Molecules in DNA, Fukuzumi, S.; Nishimine, M.; Ohkubo, K.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (45), 12511-12518.
- Fast self-exchange electron transfer and delocalization of unpaired electron between zinc porphyrin radical cations and zinc porphyrins, Fukuzumi, S.; Hasobe, T.; Endo, Y.; Ohkubo, K.; Imahori, H. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* **2003**, *7* (4 & 5), 328-336.
- Mechanisms of Hydrogen-, Oxygen-, and Electron-Transfer Reactions of Cumylperoxyl Radical, Fukuzumi, S.; Shimoosako, K.; Suenobu, T.; Watanabe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (30), 9074-9082.
- Diels-Alder Reactions of Anthracenes with Dienophiles via Photoinduced Electron Transfer, Fukuzumi, S.; Okamoto, T.; Ohkubo, K. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (28), 5412-5418.
- Catalytic control of electron-transfer processes, Fukuzumi, S. *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75* (5), 577-587.
- Mechanisms of Electron-Transfer Oxidation of NADH Analogues and Chemiluminescence. Detection of the Keto and Enol Radical Cations, Fukuzumi, S.; Inada, O.; Suenobu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (16), 4808-4816.
- Quaternary Self-Organization of Porphyrin and Fullerene Units by Clusterization with Gold Nanoparticles on SnO₂ Electrodes for Org. Solar Cells, Hasobe, T.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (49), 14962-14963.
- Light Energy Conversion Using Mixed Molecular Nanoclusters. Porphyrin and

- C₆₀ Cluster Films for Efficient Photocurrent Generation, Hasobe, T.; Imahori, H.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (44), 12105-12112.
- Nanostructured assembly of porphyrin clusters for light energy conversion, Hasobe, T.; Imahori, H.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (10), 2515-2520.
- Structure and photoelectrochemical properties of ITO electrodes modified with self-assembled monolayers of *meso*, *meso*-linked porphyrin oligomers, Hasobe, T.; Imahori, H.; Ohkubo, K.; Yamada, H.; Sato, T.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Fukuzumi, S. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* **2003**, *7* (4 & 5), 296-312.
- Accelerating Effect of a Proton on the Reduction of CO₂ Dissolved in Water under Acidic Conditions. Isolation, Crystal Structure, and Reducing Ability of a Water-Soluble Ruthenium Hydride Complex, Hayashi, H.; Ogo, S.; Abura, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (47), 14266-14267.
- Metal and size effects on structures and photophysical properties of porphyrin-modified metal nanoclusters, Imahori, H.; Kashiwagi, Y.; Hanada, T.; Endo, Y.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Fukuzumi, S. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (12), 2890-2898.
- Long-Lived Charge-Separated State Produced by Photoinduced Electron Transfer in a Zinc Imidazoporphyrin-C₆₀ Dyad, 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* (15), 2719-2721.
- Strong Inhibition of Singlet Oxygen Sensitization in Pyridylferrocene-Fluorinated Zinc Porphyrin Supramolecular Complexes, Kashiwagi, Y.; Imahori, H.; Araki, Y.; Ito, O.; Yamada, K.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (29), 5515-5522.
- A ruthenium pterin complex showing proton-coupled electron transfer: synthesis and characterization, Kojima, T.; Sakamoto, T.; Matsuda, Y.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (40), 4951-4954.
- Rational Design Principle for Modulating Fluorescence Properties of Fluorescein-Based Probes by Photoinduced Electron Transfer, Miura, T.; Urano, Y.; Tanaka, K.; Nagano, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (28), 8666-8671.
- Kinetic study of the electron-transfer oxidation of the phenolate anion of a vitamin E model by molecular oxygen generating superoxide anion in an aprotic medium, Nakanishi, I.; Miyazaki, K.; Shimada, T.; Iizuka, Y.;

- Inami, K.; Mochizuki, M.; Urano, S.; Okuda, H.; Ozawa, T.; Fukuzumi, S.; Ikota, N.; Fukuhara, K. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1* (22), 4085-4088.
- Efficient radical scavenging ability of artemisinin, a major component of Brazilian propolis, and the mechanism, Nakanishi, I.; Uto, Y.; Ohkubo, K.; Miyazaki, K.; Yakumar, H.; Urano, S.; Okuda, H.; Ueda, J.-I.; Ozawa, T.; Fukuhara, K.; Fukuzumi, S.; Nagasawa, H.; Hori, H.; Ikota, N. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1* (9), 1452-1454.
- Reversed effects of DNA on hydride transfer and electron transfer reactions of acridinium and quinolinium ions, Nishimine, M.; Ohkubo, K.; Komori, T.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2003** (15), 1886-1887.
- Role of Electron-Transfer Processes in Reactions of Diarylcarbenium Ions and Related Quinone Methides with Nucleophiles, Ofial, A. R.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Lucius, R.; Mayr, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (36), 10906-10912.
- Selective Oxygenation of Ring-Substituted Toluenes with Electron-Donating and -Withdrawing Substituents by Molecular Oxygen via Photoinduced Electron Transfer, Ohkubo, K.; Suga, K.; Morikawa, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (42), 12850-12859.
- Quantitative Evaluation of Lewis Acidity of Metal Ions with Different Ligands and Counterions in Relation to the Promoting Effects of Lewis Acids on Electron Transfer Reduction of Oxygen, Ohkubo, K.; Menon, S. C.; Orita, A.; Otera, J.; Fukuzumi, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (12), 4720-4726.
- Self-Promoted Electron Transfer from Cobalt(II) Porphyrin to *p*-Fluoranyl To Produce a Dimer Radical Anion-Cobalt(III) Porphyrin Complex, Okamoto, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12416-12417.
- Metal Ion-Promoted Intramolecular Electron Transfer in a Ferrocene-Naphthoquinone Linked Dyad. Continuous Change in Driving Force and Reorganization Energy with Metal Ion Concentration, Okamoto, K.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (23), 7014-7021.
- Oxidation Mechanism of Phenols by Dicopper-Dioxygen (Cu₂/O₂) Complexes, Osako, T.; Ohkubo, K.; Taki, M.; Tachi, Y.; Fukuzumi, S.; Itoh, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (36), 11027-11033.
- Synthesis and Structural, Electrochemical, and Optical Properties of Ru(II) Complexes with Azobis(2,2'-bipyridine)s, Otsuki, J.; Omokawa, N.; Yoshida, K.; Yoshikawa, I.; Akasaka, T.; Suenobu, T.; Takido, T.; Araki, K.; Fukuzumi, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (9), 3057-3066.
- Fluorinated photosensitizers: synthesis, photophysical, electrochemical,

intracellular localization, in vitro photosensitizing efficacy and determination of tumor-uptake by ¹⁹F in vivo NMR spectroscopy, Pandey, S. K.; Gryshuk, A. L.; Graham, A.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Dobhal, M. P.; Zheng, G.; Ou, Z.; Zhan, R.; Kadish, K. M.; Oseroff, A.; Ramaprasad, S.; Pandey, R. K. *Tetrahedron* **2003**, *59* (50), 10059–10073.

- Excited-state deprotonation and H/D exchange of an iridium hydride complex, Suenobu, T.; Guldi, D. M.; Ogo, S.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (44), 5492–5495.
- Oxygenation of α -Methylstyrene with Molecular Oxygen, Catalyzed by 10-Methylacridinium Ion via Photoinduced Electron Transfer, Suga, K.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (22), 4339–4346.
- Ultrafast Photodynamics of Exciplex Formation and Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin–Fullerene Dyads Linked at Close Proximity, Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Sonoda, J.; Ohkubo, K.; Sato, T.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (42), 8834–8844.
- Photovoltaic Properties of Self-Assembled Monolayers of Porphyrins and Porphyrin–Fullerene Dyads on ITO and Gold Surfaces, Yamada, H.; Imahori, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Ahn, T. K.; Kim, S. K.; Kim, D.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (30), 9129–9139.
- Molecular Engineering of Myoglobin: Influence of Residue 68 on the Rate and the Enantioselectivity of Oxidation Reactions Catalyzed by H64D/V68X Myoglobin, Yang, H.-J.; Matsui, T.; Ozaki, S.-i.; Kato, S.; Ueno, T.; Phillips, G. N., Jr.; Fukuzumi, S.; Watanabe, Y. *Biochemistry* **2003**, *42* (34), 10174–10181.
- Highly Self-Organized Electron Transfer from an Iridium Complex to *p*-Benzoquinone Due to Formation of a *p*-Dimer Radical Anion Complex Triply Bridged by Scandium Ions, Yuasa, J.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (40), 12090–12091.
- Remarkable effects of counter ions on scandium ion-promoted electron transfer reactions, Yuasa, J.; Suenobu, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2003** (9), 1070–1071.
- Layer-by-layer assembly of porphyrin–fullerene dyads, Zilbermann, I.; Anderson, G. A.; Guldi, D. M.; Yamada, H.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *J. Porphyrins and Phthalocyanines* **2003**, *7* (4 & 5), 357–364.
- Mechanism of Enhancing Effect by Dendrimer on Transdermal Drug Permeation from Polyhydroxyalkanoate Matrix, Zhixiong Wang, Yoshiaki Itoh, Yoshifumi Hosaka, Ichiro Kobayashi, Yoshihisa Nakano, Isamu Maeda, Fusako Umeda,

Jinji Yamakawa, Mari Nishimine, Tomoyoshi Suenobu, Shunich Fukuzumi, Masaya Kawase, and Kiyohito Yagi, *Int. J. Biosci. Bioeng.* **2003**, 96 (6) 537-540.

- Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion with a Much Longer Lifetime and Higher Energy Than That of the Natural Photosynthetic Reaction Center, Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Ohkubo, K.; Ogo, S.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (6), 1600-1601.
- A Molecular Tetrad Allowing Efficient Energy Storage for 1.6 s at 163 K, Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; Kashiwagi, Y.; Yamada, H.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108 (4), 541-548.
- Structure and Photophysical Properties of Porphyrin-Modified Metal Nanoclusters with Different Chain Lengths, Imahori, H.; Kashiwagi, Y.; Endo, Y.; Hanada, T.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Araki, Y.; Ito, O.; Fukuzumi, S. *Langmuir* **2004**, 20 (1), 73-81.
- A Planar Catechin Analogue Having a More Negative Oxidation Potential than (+)-Catechin as an Electron Transfer Antioxidant against a Peroxyl Radical, Nakanishi, I.; Ohkubo, K.; Miyazaki, K.; Hakamata, W.; Urano, S.; Ozawa, T.; Okuda, H.; Fukuzumi, S.; Ikota, N.; Fukuhara, K. *Chem. Res. Toxicol.* **2004**, 17 (1), 26-31.
- Effects of metal ions on photoinduced electron transfer in zinc porphyrin-naphthalenediimide linked systems, Okamoto, K.; Mori, Y.; Yamada, H.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Chem. --Eur. J.* **2004**, 10 (2), 474-483.
- A Dramatic Elongation of the Lifetime of Charge-Separated State by Complexation with Yttrium Triflate in Ferrocene-Anthraquinone Linked Dyad, Okamoto, K.; Araki, Y.; Ito, O.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (1), 56-57.
- Quantitative evaluation of d- π interaction in copper(I) complexes and control of copper(I)-dioxygen reactivity, Osako, T.; Tachi, Y.; Doe, M.; Shiro, M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Itoh, S. *Chem. -Eur. J.* **2004**, 10 (1), 237-246.
- Thermochromism of the disproportionation equilibrium of π -dimer radical anion complexes bridged by scandium ions, Yuasa J.; Fukuzumi, S. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2 (5), 642 - 644.
- Kinetic study of the electron-transfer oxidation of the phenolate anion of a vitamin E model by molecular oxygen generating superoxide anion in an aprotic medium, Nakanishi, I.; Miyazaki, K.; Shimada, T.; Iizuka, I.; Inami, K.; Mochizuki, M.; Urano, S.; Okuda, H.; Ozawa, T.; Fukuzumi, S.;

Ikota, N.; Fukuhara, K. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 4085-4088.

- pH-Dependent Chemoselective Synthesis of α -Amino Acids. Reductive Amination of α -Keto Acids with Ammonia Catalyzed by Acid-Stable Iridium Hydride Complexes in Water, Ogo, S.; Uehara, K.; Abura, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (10), 3020-3021.
- Substituent Effects on the Site of Electron Transfer during the First Reduction for Gold(III) Porphyrins, Ou, Z.; Kadish, K. M.; E, W.; Shao, J.; Santic, P. J.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Crossley, M. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (6), 2078-2086.
- Production of an Ultra-Long-Lived Charge-Separated State in a Zinc Chlorin-C₆₀ Dyad by One-Step Photoinduced Electron Transfer, Kei Ohkubo, Hiroaki Kotani, Jianguo Shao, Zhongping Ou, Karl M. Kadish, Yihui Chen, Gang Zheng, Ravindra K. Pandey, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito, Hiroshi Imahori, and Shunichi Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 853-856.
- Porphyrin and Fullerene-Based Artificial Photosynthetic Materials for Photovoltaics, Hiroshi Imahori, Yukiyasu Kashiwagi, Taku Hasobe, Makoto Kimura, Takeshi Hanada, Yoshinobu Nishimura, Iwao Yamazaki, Yasuyuki Araki, Osamu Ito, and Shunichi Fukuzumi, *Thin Solid Film* **2004**, 451-452, 580-588.

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：10件（CREST研究期間累積件数：18件）