

アザクロリン フラーレン複合体の電子状態

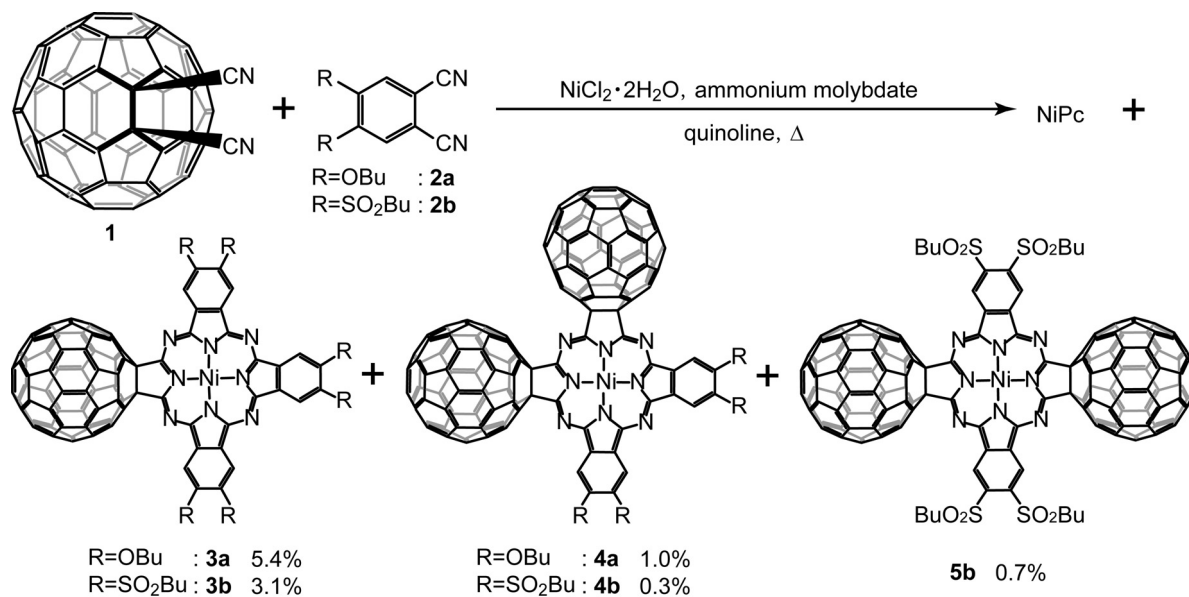
(東北大院・理) 福田 貴光, 橋本 直明, 増田 智, 小林 長夫

【序論】

フタロシアニン(Pc)は有用な芳香族色素材料として知られており, その分光学的, 電気化学的特性は基礎, 応用を問わず, 幅広い分野から関心を集めている. 一方, フラーレン(C_{60})は優れた電子受容体であり, 1分子で最大6つの電子を蓄えることができることが知られている. 故に両者を複合化することで多段階のエレクトロクロミズムを示す色素など, 新規な色素材料が構築できるものと考えられ興味深い. これまでの研究では色素- C_{60} 間の光誘起電子移動反応が積極的に調べられてきたが, 色素と C_{60} 間の直接的な分子軌道間の相互作用を議論している例は少ない. 我々は最近, Pc 類縁体であるアザクロリン骨格の特徴を利用して, Pc 骨格に極めて近接して C_{60} ユニートを導入した一連の誘導体(スキーム1)の合成に成功した.^[1] これらの複合体は Pc と C_{60} との相互作用に由来する興味深い分光学的, 電気化学的性質を示すことが明らかとなった. さらに, 複合体の電子状態はアザクロリンに導入した周辺置換基の電子供与性の大小に大きく依存することが示された. 本発表ではこれらのデータと DFT 計算の結果から, アザクロリン- C_{60} 複合体の電子状態を考察する.

【合成】

1,2-dicyanofullerene (**1**)と phthalonitrile 誘導体 (**2a** 又は **2b**)を 1 : 2 のモル比で混合し, $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ 存在下, キノリン中で縮合反応を行うことでアザクロリン フラーレン複合体の混合物を得た. カラム精製によりそれぞれの誘導体を単離した. 周辺置換基として電子供与性のブトキシ (OBu) 基または強力な電子吸引性のスルホンブチル (SO_2Bu) 基を導入したが, C_{60} が対面型に 2 つ導入された複合体に関しては SO_2Bu 体 (**5b**) だけが合成に成功した.

スキーム1 合成したアザクロリン - C_{60} 複合体.

【結果と考察】

電子吸収・磁気円偏光二色性 (MCD) スペクトル

図1に電子吸収およびMCDスペクトルの例を示す。OBU基を導入した複合体**3a**は典型的なアザクロリンとは異なり、3つに分裂した可視部の吸収帯を示した。一方、SO₂Bu基を導入した**3b**の吸収スペクトルは典型的なアザクロリンのスペクトルと類似したものであった。DFT計算によると、**3b**ではアザクロリンとC₆₀の軌道エネルギーが近接しており、かつ両ユニットが空間的に極めて近接しているため、分子軌道間の重なりが可能であり、その結果、分子全体に非局在化した軌道が生じることが示された。**3a**の観測された3つの吸収帯のうち、長波長側の2つのバンドが非局在化した状態への遷移であると考えられ、MCDスペクトルの符号もこれを支持している。置換基がSO₂Bu基に変わることによってスペクトル形状が大きく変わるのは、電子吸引性基の導入により、アザクロリン部分の軌道エネルギーが大きく安定化し、C₆₀ユニットの軌道との相対的なエネルギー差が大きくなることで、軌道間相互作用が著しく減少した結果であると考えられる。

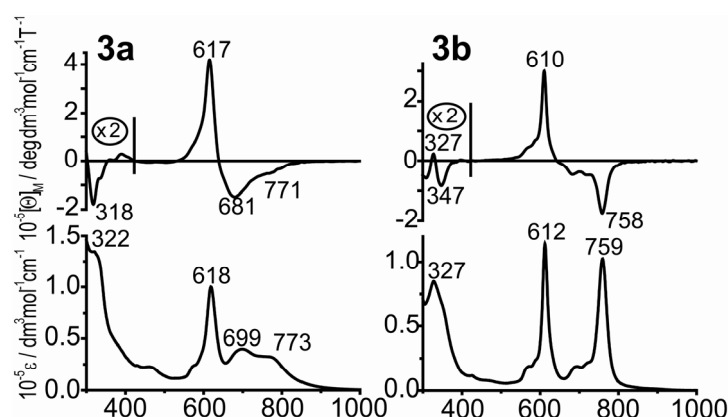


図1 **3b** (左) および **4b** (右) のMCD (上) および電子吸収スペクトル (下)。

電気化学

サイクリックボルタモグラム、微分パルスボルタモグラムの例を図2に示す。(a)に示すように、**3b**では導入されたC₆₀の影響で通常のPcには見られない多段階の還元過程が観測された。また、C₆₀が2つ導入された**4b**ではC₆₀サイト由来の還元反応が2電子過程で起こっていることが分かった。

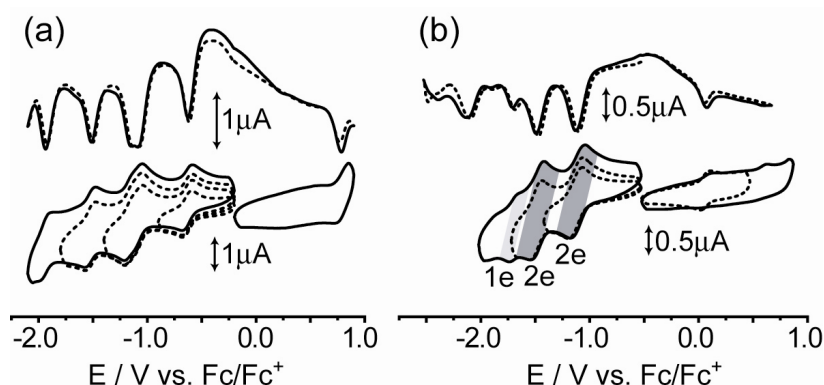


図2 **3b** (a) および **4b** (b)の微分パルス (上) およびサイクリックボルタモグラム (下)。

Reference :

- [1] T. Fukuda, S. Masuda, and N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5472.