

3P103

脱窒素環付加反応による新規 C₆₀ - Pc 複合体の電子状態と光化学

(東北大院・理¹, 東北大・多元研²)

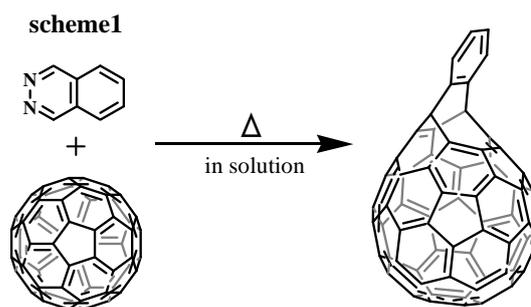
○橋本 直明¹, Mohamed El-Khouly², 福田 貴光¹, 荒木 保幸², 伊藤 攻², 小林 長夫¹

【序論】

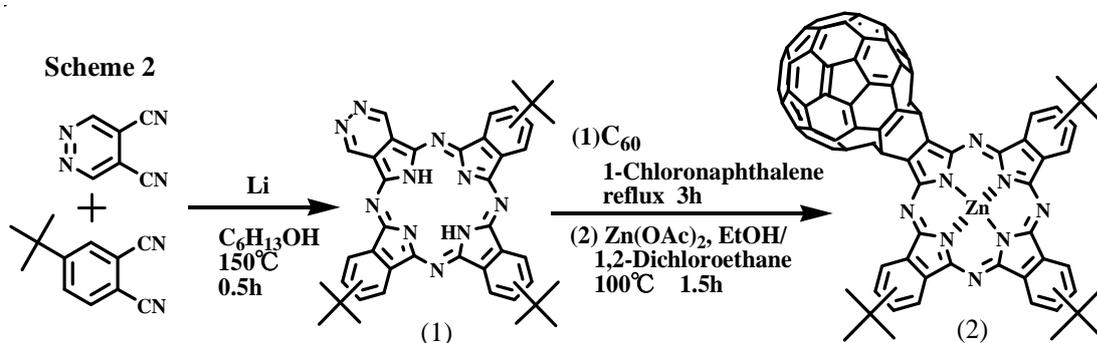
近年、様々なフラーレン(C₆₀) - フタロシアニン(Pc)複合体が合成されその性質が研究されている。これらの複合体は C₆₀ の電子アクセプター性、Pc の電子ドナー性のために様々な光学的、電子的アプリケーションへの応用が期待できる。しかしこれまでの複合体では、各ユニットをリンカーによって繋げていたため、ユニット間の相互作用は報告されていなかった。近年、当研究室ではいくつかの方法で 2 つのユニットが直接結合した複合体の合成に成功し、その分子軌道の混じり合いによる相互作用についての研究を行っている^[1]。今回はそのうち Diels-Alder 反応による脱窒素環付加反応を利用した新規 C₆₀ - Pc 複合体について報告する。

【合成】

本研究では C₆₀ と Pc の骨格を直接結合させるために、C₆₀ とフタラジンの反応を参考にした^[2]。この反応では C₆₀ とフタラジンのピリダジン部位が Diels-Alder 反応により環付加し、脱窒素の後に分子内 retro[2+2+2]反応が起こり、その結果ベンゼン環が C₆₀ に特殊な構造で付加した化合物が生成する (Scheme 1)。



そこで、まずフタラジンと同じピリダジン部位を持つ Pc(1)を 4-*t*-ブチルフタロニトリルと 4,5-ジシアノピリダジンを混合縮合することによって合成した。次に C₆₀ と Pc (1) を 1-クロロナフタレン中で 3 時間加熱還流することによって付加させ、新規 C₆₀-H₂Pc 複合体を得、最後に亜鉛を挿入し、目的の C₆₀-ZnPc 複合体(2)を得た (Scheme 2)。



【結果・考察】

電気化学的性質、分光学的性質において複合体 (2) では、 C_{60} と Pc の直接結合による相互作用が確認された。

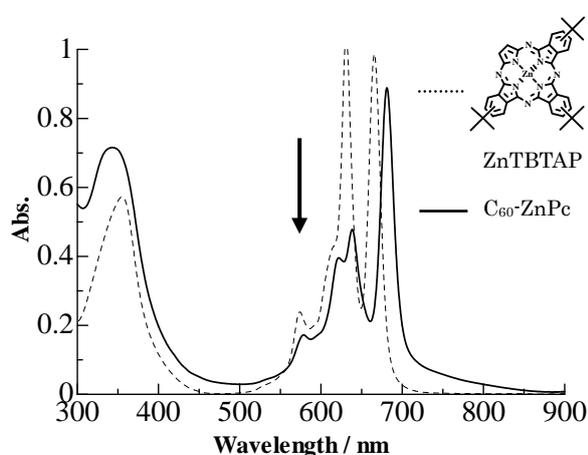


Figure 1. ZnTBtAP(破線)と C_{60} -ZnPc(実線)の吸収スペクトル

吸収スペクトルを Figure1 に示す。このスペクトルでは、参照物質であるトリベンゾテトラアザポルフィリン(TBTAP: C_{60} がついていないもの)と比べ、640 nm 付近の吸収帯の強度が680 nm 付近の吸収帯の強度に比べて明らかに減少している。

そこで TDDFT 計算を行い、電子状態についての知見を得た (Figure2)。この結果から、Figure 1 の吸収強度が減少したピークは、HOMO から LUMO+2、LUMO+3 への遷移の寄与が大きいことが判明した。この LUMO+2、+3 は Pc ユニットと C_{60} ユニットの軌道が混成し2つに分裂したものである。

また、Na 還元によって還元種のスペクトルを測定 (Figure2) したところ TBTAP と C_{60} -Pc 複合体ではそのスペクトルが酷似した。これは、LUMO が Pc に局在化しているという計算結果に一致している。

蛍光スペクトルを測定したところ (Figure3)、極性溶媒中で C_{60} -Pc 複合体の蛍光強度が著しく減少した。そして過渡吸収スペクトルにより C_{60} ラジカルアニオンの生成が確認され、この蛍光のクエンチが励起状態の Pc から電荷移動により電荷分離状態が形成されることに起因することが示された。

これらの詳細なデータはポスターにて示す。

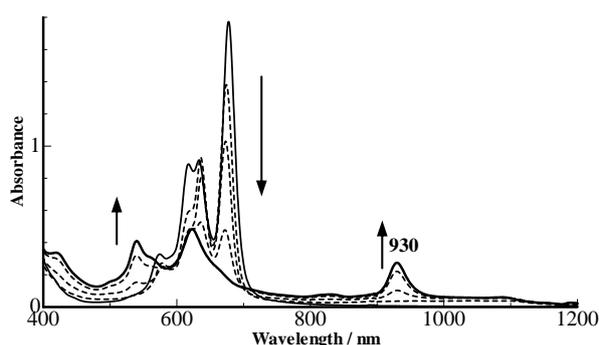


Figure 2. C_{60} -ZnPc の Na 還元吸収スペクトル

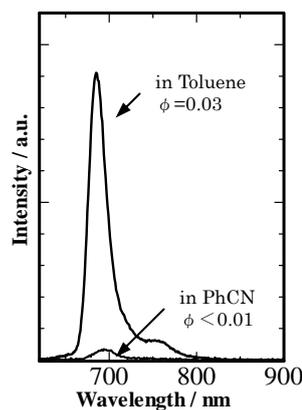


Figure 3. C_{60} -ZnPc の蛍光スペクトル

Reference :

- [1] T. Fukuda; S. Masuda; N. Kobayashi *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5472.
- [2] Y. Murata; N. Kato; K. Komatsu *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7235.