

## フリーベースポルフィリン-フラーレン連結化合物の 光誘起電子移動反応に対する磁場効果

(九大院工<sup>1</sup>, 九大未来セ<sup>2</sup>) ○元田 有紀<sup>1</sup>, 米村 弘明<sup>1</sup>, 山田 淳<sup>1,2</sup>

### 【序】

植物中にあり光合成を行うクロロフィル、酸素を可逆的に結合し運搬するヘモグロビン、過酸化水素の分解能をもつカタラーゼなどはすべてポルフィリン及びその類似構造をもっており、これが活性中心になっている。このように多くの生体物質に関わりの深いポルフィリンは、様々な金属と錯形成をし、フリーベースポルフィリンにおいてもその特徴的な $\pi$ 電子共役系の広がりをもつ。またポルフィリンをベースにした様々な分子設計によって $\pi$ - $\pi$ 相互作用、静電相互作用、水素結合などの相互作用を用いた、新しい構造をもった集合体を形成することが多く報告されている。このような構造の基本骨格になるフリーベースポルフィリンの D-A 連結系におけるスピン状態、スピン特性の研究は有益である。当研究室ではこのスピン状態の解明に磁場を用いた研究を行っており、これまでもさまざまな D-A 連結化合物のスピンダイナミクスを解明している<sup>1)</sup>。これらのことをふまえ、本研究は金属が配位していないフリーベースポルフィリンでの光誘起電子移動及び磁場効果の検討を行い、連結鎖の長さ、及び溶媒、塩効果について議論した。フリーベースポルフィリンを用いた D-C<sub>60</sub> 連結系における詳細な機構の解明、及び磁場効果はまだ報告されていない。

### 【実験】

D-A 連結化合物として合成した H<sub>2</sub>P(n)C<sub>60</sub>(n=4,8)を図 1 に示す。同定は<sup>1</sup>H-NMR、MS で行った。溶媒にはベンズニトリル(BzCN)、テトラヒドロフラン(THF)、*o*-ジクロロベンゼン(*o*-DCB)、塩には過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(TBAP)を用いた。過渡種の観測は過渡吸収測定で行い、freeze-pump and thaw 法により脱気した試料で、Nd-YAG レーザーによって光励起(532nm)した。磁場を変化させながら、ビラジカルの減衰速度に及ぼす磁場の影響を 288K、298K で測定した。

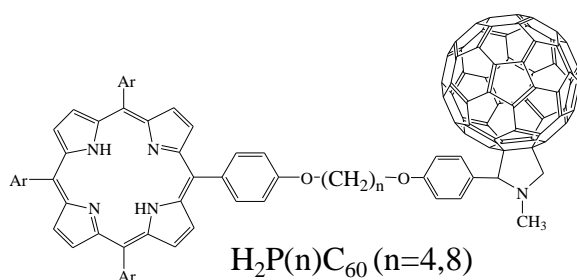


図 1.用いた化合物

表 1.用いた溶媒

溶媒	誘電率 $\epsilon$ (298K)	粘性 $\eta$ (298K)
BzCN	25.2(298K)	1.45
<i>o</i> -DCB	9.93	1.32
THF	7.58	0.55(293K)

### 【結果と考察】

#### 1.溶媒依存性

H<sub>2</sub>P(4)C<sub>60</sub> において BzCN、*o*-DCB、THF のそれぞれの溶媒で測定を行った。電気化学測定より、各溶媒のビラジカルのエネルギー準位を求めた。またクーロン相互作用を式(1)から算出した。クーロン相互作用を考慮すると、フラーレンの励起三重項(<sup>3</sup>C<sub>60</sub><sup>\*</sup>)と近接した準位になるためビラジカル準位とのミキシングが起こる可能性がある。過渡吸収スペクトル測定より THF ではラジカルの吸収が観測された。一方 BzCN、*o*-DCB では過渡吸収スペクトルからはラジカルの観測はできなかった。ここで、ポルフィリンの励

起三重項( $^3\text{H}_2\text{P}^*$ )に由来する  $T_1$ - $T_n$  吸収の波長、460nm 及び 480nm において磁場を印加しその収量変化を測定した。それぞれの  $\text{H}_2\text{P}$  の  $T_1$ - $T_n$  吸収の収量増加が観測された。THF、*o*-DCB では 1T で増加は飽和したが、*o*-DCB は飽和しなかった。これは THF と *o*-DCB でビラジカル間距離が異なること、またラジカルエネルギー準位と  $^3\text{C}_{60}^*$  とのミキシングの仕方が異なるためだと示唆される。

$$U = e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r \dots (1) \quad (r; \text{D-A 間距離}, e; \text{プロトンの電荷}, \epsilon_0; \text{真空の誘電率}, \epsilon_r; \text{溶媒の誘電率})$$

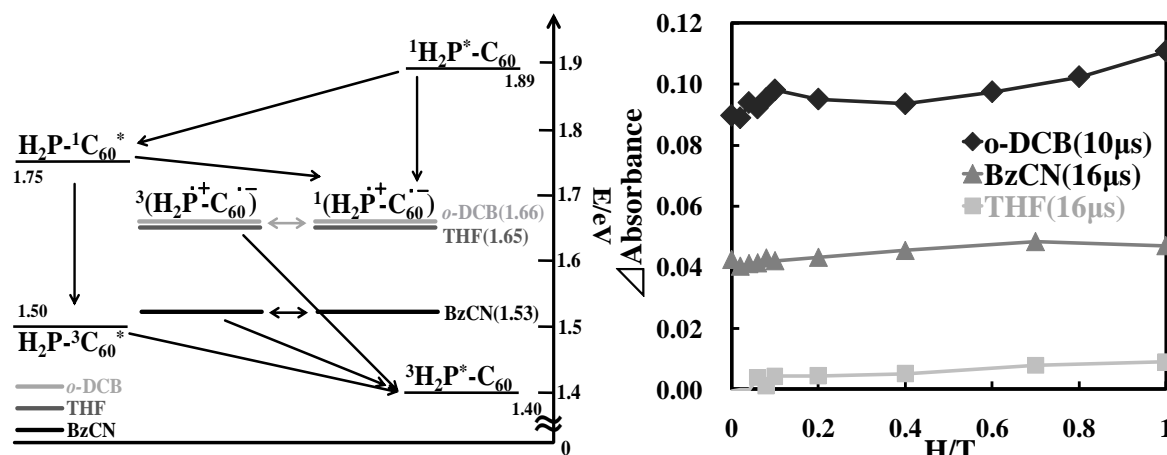


図 2.  $\text{H}_2\text{P}(4)\text{C}_{60}$  のエネルギーダイアグラム(左)と磁場効果(右)

## 2. 連結鎖依存性

$\text{H}_2\text{P}(4)\text{C}_{60}$  と  $\text{H}_2\text{P}(8)\text{C}_{60}$  の 2 つの化合物を用いて連結鎖長の比較を BzCN 溶媒中で行った。電気化学測定よりのビラジカルエネルギー準位は 1.57eV と算出され、 $\text{H}_2\text{P}(8)\text{C}_{60}$  のビラジカルエネルギー準位と比較して高いことが分かった。過渡吸収スペクトル測定ではどちらの化合物でも  $^3\text{H}_2\text{P}^*$  及び  $^3\text{C}_{60}^*$  の  $T_1$ - $T_n$  吸収が観測され、ビラジカルに由来する明確なピークは観測されなかった。先ほどと同様に 460nm において磁場を印加すると、連結鎖長の短い  $\text{H}_2\text{P}(4)\text{C}_{60}$  では  $\text{H}_2\text{P}$  の  $T_1$ - $T_n$  吸収の収量増加が僅かではあるが観測された。一方  $\text{H}_2\text{P}(8)\text{C}_{60}$  では磁場効果は観測されなかった。これは  $\text{H}_2\text{P}(4)\text{C}_{60}$  では  $\text{H}_2\text{P}(8)\text{C}_{60}$  と比較してエネルギー準位が低いため、 $^3\text{C}_{60}^*$  と準位が近接しミキシングしていると考えられる。

## 3. 塩効果

$\text{H}_2\text{P}(8)\text{C}_{60}$  において塩(TBAP)の効果測定した。 $\text{H}_2\text{P}(8)\text{C}_{60}$  のビラジカルエネルギー準位はクーロン相互作用を考慮すると 1.55eV となる。塩を添加するとビラジカルは安定化し、エネルギー準位が下がると考えられる。過渡吸収スペクトル測定からはビラジカルの明確なピークは観測されなかった。先ほどと同様に 460nm において磁場を印加すると、塩を添加したものでは磁場効果が観測されたが、添加していないものでは観測されなかった。このことから、この磁場効果はクーロン相互作用に大きく依存していると示唆される。

## 【結言】

- $\text{H}_2\text{P}(4)\text{C}_{60}$  において BzCN、*o*-DCB、THF のそれぞれの溶媒で磁場効果が観測された。
- $\text{H}_2\text{P}(8)\text{C}_{60}$  BzCN 溶液では磁場効果は観測されなかったが塩を添加することによって観測された。

## 【参考文献】

1) H. Yonemura, S. Harada, S. Moribe, S. Yamada, H. Nakamura, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, *Mol. Phys.* **2006**, 104, 1559.