

Electron transfer in complexes of Buckyball and a molecular catcher  
(Japan Women's Univ.) Chiaki Hiraiwa, ○Azusa Muraoka

## 【序】

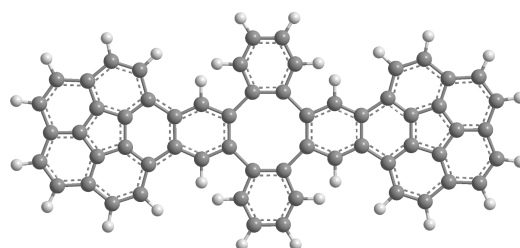
$\pi$  共役化合物は、 $\pi$  電子に由来した光吸収や発光特性を示し、分子間相互作用とキャリア発生を制御することで、電気を流すことが可能であることから、エレクトロニクス分野で活用されている。芳香環  $\pi$  共役高分子が導電性や発光性など電氣的・光学的に特有の性質を示すため、有機 EL 素子などの表示素子、非線形光学材料など、従来無機半導体が主役であったデバイスへの応用にも期待がもたれている。

バッキーボールは、フラーレン部分構造の一部に相当し、おわん型  $\pi$  共役炭素化合物である。近年のクロスカップリング反応や、方向族 C-H 結合の直接官能化などの反応がたくみに利用されて、選択的に導入された置換基を起点として、コランヌレン、スマネンから、おわん型  $\pi$  共役骨格を拡張したバッキーボールの液相合成が報告されている。また、Sygula によってコランヌレンを 2 つ連結した分子クリップが合成され、溶液中でも高い会合定数や、 $\pi$ - $\pi$  相互作用によって  $C_{60}$  分子を包接し、Buckycatcher/ $C_{60}$  複合体分子を形成することが報告されている[1-3]。 $\pi$  共役化合物の電気を流すことができるという利点を組み合わせると、共役系高分子からなる高性能な有機光起電力デバイスが実現できると期待できる。

本研究では、 $\pi$  共役系拡張バッキーボールのうちのひとつ  $C_{60}H_{28}$  は、Buckycatcher/ $C_{60}$  複合体分子を形成することが分かっている。そこで、Buckycatcher 分子 ( $C_{60}H_{28}$ ) に着目した。さらに、フラーレン系アクセプタ分子として知られている  $PC_{60}BM$  と Buckycatcher の複合体を考える。Buckycatcher/ $PC_{60}BM$  複合体の構造の探索、光励起に伴う構造変化を決定することにより、複合体の分子間の電荷移動のメカニズムの解明を目的とする。

【バッキーボール分子 ( $C_{60}H_{28}$ )】

分子クリップ (スキーム 1)  $C_{60}H_{28}$  構造を汎関数 wB97XD、基底関数 6-31G(d)レベルで構造最適化を図 1 に示す。4 種類の構造を見つけた。構造(a)は、コランヌレン部分が  $\approx 138^\circ$  で湾曲し、分子中央部  $C_6H_5$  を中心にして  $138.4^\circ$  にねじれた S 字構造をしている。構造(b)-(d)は、コランヌレン部分が  $\approx 122^\circ$  と構造(a)よりも緩やかに湾曲し、2 つのコランヌレンが向かい合うようにして分子の中央部が  $9.9 \text{ \AA}$  で開いている。これら 4 つの構造のうち最安定構造は(d)だったが、構造(b)-(d)間のエネルギー差は  $0.001 \text{ eV}$  未満と僅かであり、ポテンシャルが浅いことが予想される。また、構造(d)の分子軌道を見てみると、図 2 に示すように、HOMO は分子全体に電子が分布しているが、LUMO はコランヌレン部分に局在化している。コランヌレン分子間に作用する  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって、コランヌレンが向かいあう構造の方がより安定性が高いと考えられる。



スキーム 1

分子クリップ型 ( $C_{60}H_{28}$ )

### 【Buckycatcher/PC<sub>60</sub>BM 複合体分子の電荷移動】

$\pi$  共役系拡張バッキーボールのうちの一つである C<sub>60</sub>H<sub>28</sub> は C<sub>60</sub> を包括する、Buckycatcher/C<sub>60</sub> 複合体分子を形成する。この特徴を生かし、C<sub>60</sub> の代わりに PC<sub>60</sub>BM を包括させて Buckycatcher/PC<sub>60</sub>BM 複合体に着目することで、有機光起電力デバイスへの応用を目指す。以後、分子クリップ C<sub>60</sub>H<sub>28</sub> 安定構造 (図 1) を Buckycatcher と呼ぶ。

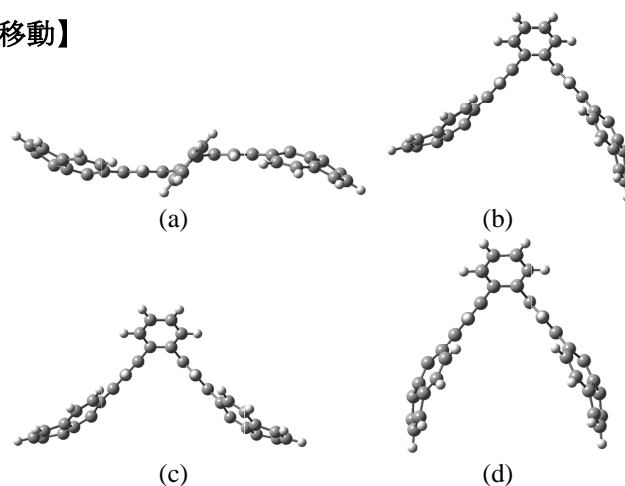


図 1 C<sub>60</sub>H<sub>28</sub> 安定構造

まず Buckycatcher 構造(c)(図 1)と PC<sub>60</sub>BM の複合体に着目する。Buckycatcher 構造(c)の分子中央部 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> から  $\approx 5.64 \text{ \AA}$ 、コランヌレン部より  $\approx 3.25 \text{ \AA}$  の分子間距離に PC<sub>60</sub>BM が位置する。この複合体の分子軌道を見てみると、HOMO、LUMO どちらも電子は PC<sub>60</sub>BM に局在化していることから、電荷移動が起こりにくい。これに対し、Buckycatcher 構造(d)と PC<sub>60</sub>BM 複合体分子の分子軌道(図 3)は、HOMO は Buckycatcher の片方のコランヌレン部分に局在化している。この理由に、PC<sub>60</sub>BM の側鎖や 2 つのコランヌレン部分が上下非対称であることが考えられる。一方 LUMO は PC<sub>60</sub>BM に局在化している。このことから、Buckycatcher 構造(d)/PC<sub>60</sub>BM 複合体分子は電荷移動型であることと考えられる。

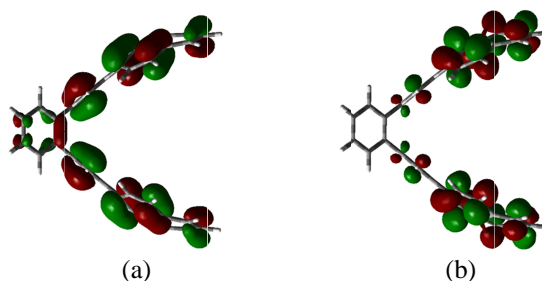


図 2 バッキーキャッチャー分子の分子軌道  
(a) HOMO (b) LUMO

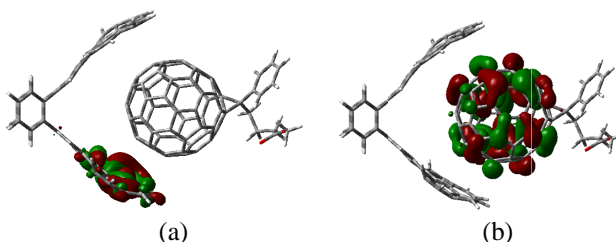


図 3 Buckycatcher / PC<sub>60</sub>BM 複合体の分子軌道  
(a) HOMO (b) LUMO

次に Buckycatcher 構造(d)/PC<sub>60</sub>BM 複合体分子の CAM-B3LYP/6-31G(d)レベルで、

TD-DFT 計算を行い、吸収スペクトルを確認した。この複合体分子のスペクトルは、359.55nm で振動子強度が著しく大きい。これは HOMO-5  $\rightarrow$  LUMO 遷移に相当し、コランヌレン部分 (Buckycatcher) から PC<sub>60</sub>BM への電子遷移が見られた。

この Buckycatcher に含むコランヌレン部分が外側へ開脚、内側に湾曲しているかといったコランヌレン部分の構造に伴って電子状態が異なり、ドナー/アクセプタ電荷移動に重要と考えられる。当日はこの結果に併せて電荷分離過程の考察も報告する予定である。

[1] T. L. Bahers *et al.*, *J. Chem. Theor. Comp.*, **7**, 2499 (2011)

[2] Y. Zhao *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2816 (2008)

[3] A. A. Voityuk, M. Duran, *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 1672 (2008)