



# お椀形サブフタロシアニン-リチウムイオン内包フラーレン 超分子包接錯体の合成

## Synthesis of supermolecular inclusion complex of bowl type SubPhthalocyanine-Li@C<sub>60</sub>

山下大樹<sup>1</sup>・権根相<sup>2</sup>・関千草<sup>1</sup>・上井幸司<sup>1</sup>・小林長夫<sup>3</sup>・中野博人<sup>1</sup>  
(室蘭工大院工<sup>1</sup>・東北大院理巨大研セ<sup>2</sup>・信大繊維<sup>3</sup>)

サブフタロシアニン (SubPc) **A**<sup>1)</sup> は、ホウ素原子を中心に 3 つのイソインドール骨格をもつ歪んだお椀状の構造を有するフタロシアニン類縁体であり、14π 電子共役系に起因した芳香族性を示し、さらに Q 帯と呼ばれる特徴的な吸収を可視光域に示すことが知られており、そのため光エネルギー変換素子などとして様々な分野での応用が期待されている (Figure 1). 最近, SubPc の機能性開発として有機色素増感型太陽電池への利用研究が行われており, お椀構造を有する SubPc を電子ドナー, フラーレン (C<sub>60</sub>) を電子アクセプターとして用いる静電結合性 SubPc-C<sub>60</sub> 包接錯体の合成が検討されているが, 両者の静電結合能が十分ではなく, 満足のいく結果は得られていない.

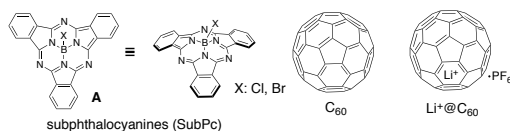
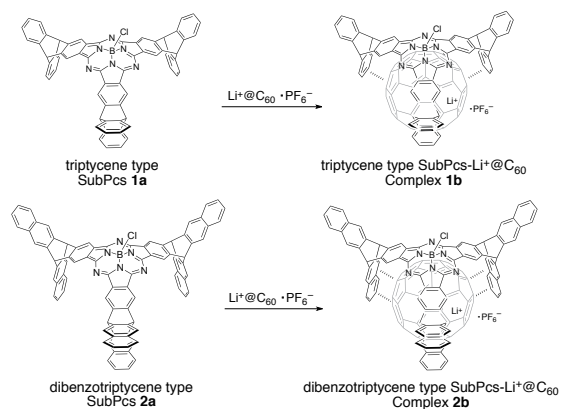


Figure 1. SubPc **A**, C<sub>60</sub> and Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>

本研究において我々は, 高効率有機色素増感型太陽電池に用いる新しい超分子の開発を目的として, 優れた近赤外光増感作用をもち, より強力な電子ドナーとして機能するお椀形の新規カゴ型 SubPc 誘導体 (SubPcs : **1a**, **2a**) を合成し, C<sub>60</sub> に比べて極めて高い電子アクセプターであるリチウムイオン内包フラーレン (Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>)<sup>2)</sup> とを静電結合させた SubPcs-Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> 超分子包接錯体 (**1b**, **2b**) の合成を検討した. SubPcs (**1a**, **2a**) は, お椀形の剛直な構造を有し, その立体的および電子的影響により Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> に強く配位した包接錯体を形成することが期待される (Scheme 1). また, 分子軌道計算により SubPcs-Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> 錯体 **1b** の安定化エネルギー (-13.6 kcal/mol) が SubPc-Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> 錯体 **S** の安定化エネルギー (-8.7 kcal/mol) より大きく, **1b** がより錯体を形成し易いことが示唆される (Figure 2).



Scheme 1. SubPcs **1a, 2a** and SubPcs-Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> Complex **1b, 2b**

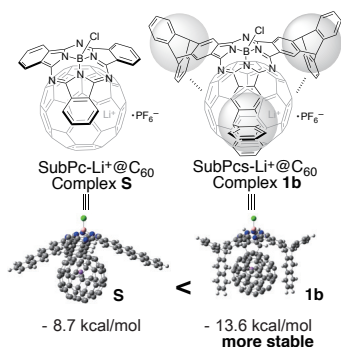
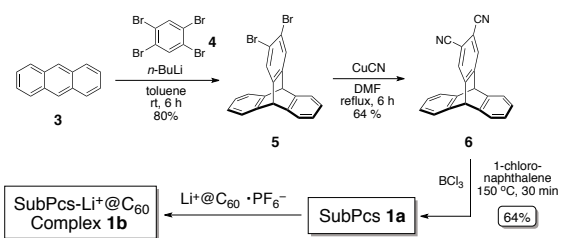


Figure 2. Structural analysis calculation.

SubPcs **1a** は, アントラセン **3** とテトラブロモベンゼン **4** との塩基性条件下での Diels-Alder 反応により 2,3-ジプロモトリプチセン **5** を 80% の高収率で得, 続く **5** のシアノ化により SubPcs **1a** の前駆体である 2,3-ジシアノトリプチセン **6** に誘導後, 最後に三塩化ホウ素を用いる環形成反応により 64% の良好な収率で得られた (Scheme 2). 現在, SubPcs **2a** の合成, さらに, 得られた SubPcs **1a** と Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> との反応による SubPcs-Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> 包接錯体 **1b** の合成を検討している. これら結果の詳細について報告する.



Scheme 2. Preparations of SubPcs **1a** and SubPcs-Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> Complex **1b**

### <参考文献>

- 1) N. Kobayashi, R. Kondo, S. Nakajima, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9640-9641.
- 2) S. Aoyagi, E. Nishibori, H Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, H. Tobita, *Nature. Chem.*, **2010**, *2*, 678-683.

### 発表者紹介

氏名 山下 大樹 (やました ひろき)  
所属 室蘭工業大学大学院工学研究科環境創生工学系専攻  
学年 M1  
研究室 有機合成化学研究室

