

励起フラーレン C₆₀ ジアニオンの分子内電子移動

(阪大産研) ○Chao Lu・小林 真和・藤塚 守

Intramolecular Electron Transfer of Excited Fullerene C₆₀ Dianion (SANKEN (The Institute of Scientific and Industrial Research), Osaka University) ○Chao Lu, Masakazu Kobayashi, Mamoru Fujitsuka

This study represents the first direct investigation into the dynamics of excited fullerene dianions and their intramolecular electron transfer (ET) processes. Femtosecond transient absorption measurements were employed on selectively reduced C₆₀ and its derivatives. Upon excitation with a near-infrared laser pulse, the excited C₆₀ dianion exhibited two states with lifetimes of less than one ps and several tens of ps. Additionally, the variation in the ET rate constants from the excited C₆₀ dianion in C₆₀-contained dyad molecules highlighted difference in the driving force for ET.

Keywords : Photochemistry; Photo-Induced Electron Transfer; Time-Resolved Spectroscopy

ラジカルアニオンなどの反応中間体を光励起することで生成する励起反応中間体は高い酸化還元電位を示すことから、広範な反応の先駆体として注目されている。我々はこれまで高い電子受容性・供与性を持つ分子系に着目し、フラーレンなどの励起ラジカルアニオンの性質を明らかにしてきた¹⁻³⁾。本研究では、フラーレンラジカルアニオンを更に一電子還元で得られるジアニオンの励起状態について、過渡吸収測定により新たな知見を得たので報告する⁴⁾。

化学還元剤により選択的に二電子還元された C₆₀ とピロリジノ[60]フラーレン (C₆₀H)、さらにフラーレン部位を二電子還元した C₆₀-ナフタレンジイミド (NDI) と C₆₀-ピロメリットイミド (PI) ダイアッド (Figure 1) に対してフェムト秒過渡吸収測定を行った。近赤外レーザーパルスを用いた励起により、C₆₀ と C₆₀H の励起ジアニオンは 1 ピコ秒未満と数十ピコ秒の寿命を持つ二つの状態を示した。また、C₆₀²⁻-NDI⁻ および C₆₀²⁻-PI⁻ のダイアッド分子では、励起 C₆₀ ジアニオンからの電子移動過程が確認された。電子移動速度は電子移動の自由エネルギー変化に依存することが示された。

- 1) M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, 35, 25.
- 2) M. Fujitsuka, T. Ohsaka, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 31030.
- 3) C. Lu, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima, *J. Phys. Chem. C.* **2018**, 122, 13385.
- 4) C. Lu, M. Kobayashi, M. Fujitsuka, *J. Phys. Chem. A.* **2023**, 127, 8330.

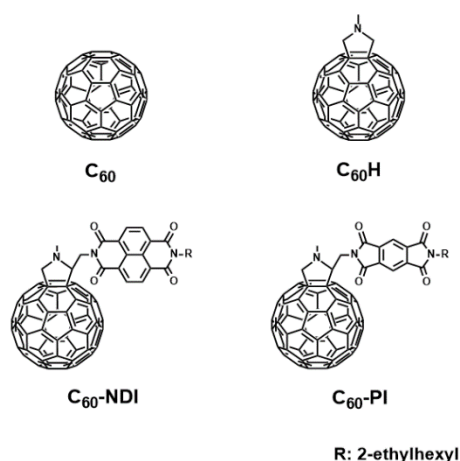


Figure 1. Chemical structures of C₆₀, C₆₀H, C₆₀-NDI, and C₆₀-PI.