

ルエンおよび *o*-ジクロロベンゼンなどの各種溶媒に可溶であり、その溶液は赤色を呈していた。

Fig. 1 に中心金属の異なる **3c** の UV-Vis スペクトルを示した。PC は HOMO-LUMO 間の π - π^* 遷移に起因する極大吸収波長である Q 帯が 650 nm 付近に現れることが知られている。**3c** の Q 帯は 800 nm 付近でレッドシフトしており、中心金属を Pb としたもので顕著で、850 nm 付近まで達していた。

Table 1 に **3c** のスペクトルデータをまとめて示した。**3** の UV-Vis スペクトルは、末端置換基の違いにかかわらず中心金属によってほぼ同様の傾向を示した。さらに UV-Vis スペクトルから、**3** は可視領域に強い吸収を持たないことがわかった。このことから複数の色素を組み合わせた色素増感太陽電池への利用が期待できる。

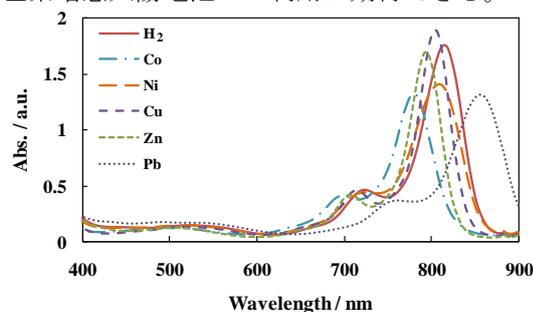


Fig. 1 UV-Vis spectra of **3c**

Table 1 UV-Vis spectral data of **3**

Central metal	λ_{\max}/nm log ϵ		
	3a	3b	3c
Co	780 5.13	784 5.15	780 5.11
Ni	795 5.10	802 4.81	810 5.18
Cu	805 5.19	808 4.97	805 5.31
Zn	796 5.26	799 4.94	794 5.30
Pb	859 5.14	862 5.06	856 5.15

In Chloroform at 10^{-5} mol/L

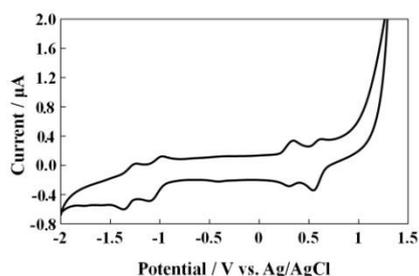


Fig. 2 Cyclic voltammograms of H_2 -**3a** in *o*-Dichlorobenzene with 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate. Sweep rate=50 mVs⁻¹

Fig. 2 に H_2 -**3a** のサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。

H_2 -**3a, 3b, 3c** は 2 段階の可逆の酸化波と 2 段階の可逆の還元波が観測されたこれらの酸化還

Table 3 Redox potential data of **3a, 3b, 3c**

Center metal	Potential / V vs. Ag/AgCl			
	Reduction		Oxidation	
H_2 - 3a	-1.31	-1.05	0.31	0.58
Cu - 3a	-1.40	-1.13	0.31	0.60
Zn - 3a	-1.62	-1.26	0.12	0.53
Pb - 3a	-1.29	-1.03	0.19	0.44
H_2 - 3b	-1.31	-1.04	0.31	0.58
H_2 - 3c	-1.30	-1.03	0.32	0.58
Cu - 3c	-1.43	-1.13	0.30	0.62
Zn - 3c	-1.46	-1.19	0.12	0.53

Potentials of reversible wave are midpoint of anodic and cathodic peaks for each couple $E_{1/2}$

*Irreversible peak

元波は、中心に金属が存在しないことから PC 環に由来するものと考えられる。

Table 3 に、**3a, 3b, 3c** の酸化還元電位を示した。

PC に中心金属を導入した **3a, 3c** の CV では、 H_2 -**3a, 3c** と同様に PC 環に由来する 2 段階の可逆な酸化波および 2 段階の可逆な還元波が観測された。また H_2 -**3a, 3b, 3c** と比較すると電位は、中心金属が配位することによって負方向にシフトしていること確認できるほか、**3** の末端置換基が異なっても中心の金属が同じであれば、ほぼ同じ電位のピークとなることを確認できた。

得られた CV の第一酸化波と還元波の電位差は HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップとして表すことができる。このことから、**3** の PC 環由来の酸化還元電位は、中心金属が配位することで中心金属から PC 環への電子授受が生じていると推察できる。

CV の結果から、合成した **3** は PC 環で可逆の酸化還元反応が行われていると推測できるため **3** を色素増感太陽電池用色素として使用する場合、**3** の標準酸化還元電位がヨウ化物イオンの標準酸化還元電位より上であればヨウ化物イオンから電子を引き抜くことが可能である。

4 参考文献

- 1) F. Gao, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel et al. : *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720-10728
- 2) J. J. Cid, M. K. Nazeeruddin, T. Torres et al. : *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8358-8362
- 3) K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, T. Kato, H. Soga: *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 47-54
- 4) T. Fukuda, T. Biyajima, N. Kobayashi: *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6278-6279