

## 色素増感太陽電池用新規非対称フタロシアニンの電子移動特性

日大生産工 (院) ○久保 仁美  
日大生産工 吉野 悟 小森谷 友絵 坂本 恵一

## 1 緒言

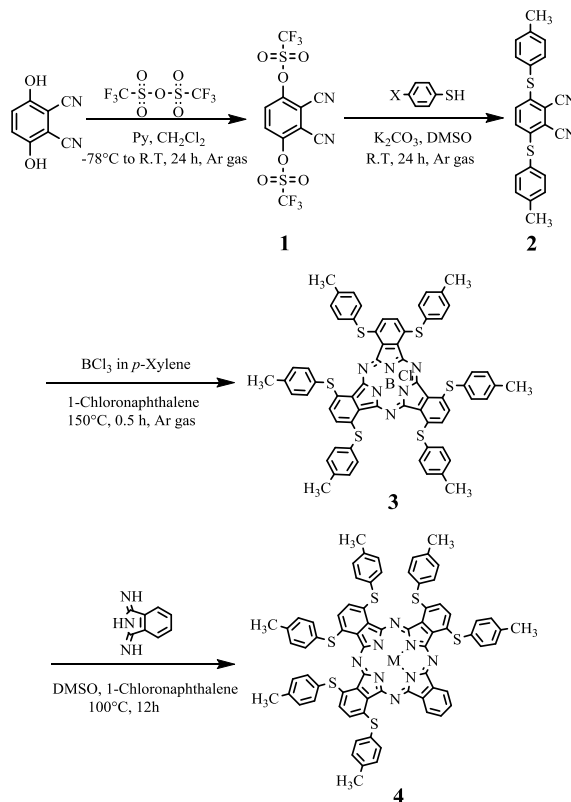
現在、色素増感太陽電池用増感色素として高い変換効率を示すルテニウム系色素は長波長域でのモル吸光係数が低い。このため、色素増感太陽電池の変換効率向上には、可視光だけでなく近赤外領域にわたる広い吸収帯を有し、モル吸光係数が大きい色素の開発が求められている。

機能性色素であるフタロシアニン(PC)はQ帯と呼ばれる吸収極大が650 nm付近に現れることが知られており、このQ帯はPCのノン-ペリフェラル位に置換基を導入すること、あるいはPCの発色団であるポルフィラジン環構造を歪ませることで長波長側にシフトすることができることから色素増感太陽電池用色素として注目されている<sup>1)</sup>。現在までに報告されている太陽電池用PCの多くは、太陽電池の基板であるTiO<sub>2</sub>に吸着させるためにPCの4つのベンゼン環の内1つのベンゼン環の置換基だけをカルボキシ基とした3+1型非対称PCが中心となっている。従来の3+1型非対称型PCは合成原料の化学量論比を変えることで得られてきた。これに対しPCに比ベイズインドールが1ユニット少ないサブフタロシアニン(SubPC)にイソインドール誘導体と反応させることによって3+1型非対称PCを合成するSubPC開環法は従来の方法に比べ異性体を生成しないことから3+1型非対称PCを容易に単離することができる<sup>2)</sup>。

本研究では、色素増感型太陽電池の基板であるTiO<sub>2</sub>に対する吸着性基を有する3+1型非対称PCの合成を目指し、ノン-ペリフェラル位に嵩高い*S*-アリール基を有するSubPC誘導体(3)およびSubPC開環法を用いて合成した3+1型非対称PCであるヘキサキス(チオアリール)フタロシアニン(4)の電子移動特性について報告する。

## 2 実験

Scheme 1に目的化合物の4の合成経路を示した。



Scheme 1

非対称フタロシアニンの合成前駆体である3は、2,3-ジシアノヒドロキノンを出発物質とし、中間体であるフタロニトリル-3,6-ジトリフラート、3,6-ビス(チオアリール)フタロニトリルを経て3段階にて合成した。目的化合物4-H<sub>2</sub>は、前駆体3、1,3-ジイミノイソインドリンをジメチルスルホキシド/1-クロロナフタレン(2:1)中にて100°Cで12時間還流することで合成した。中心金属を亜鉛としたフタロシアニンは前駆体3、酢酸亜鉛、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン触媒存在下、ジメチルスルホキシド/1-クロロナフタレン(2:1)中で還流することで得た。得られた生成物はクロロホルムを溶媒と

Electrochemical properties of un-symmetric phthalocyanines for dye-sensitized solar cell

Hitomi KUBO, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

したシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。

サイクリックボルタンメトリー(CV)は、支持電解質として0.1 mol/L過塩素酸テトラブチルアンモニウムを含む*o*-ジクロロベンゼン溶媒にて、 $5.0 \times 10^{-4}$  mol/Lの濃度にて測定した。作用電極および対電極として白金電極、参照電極として銀/塩化銀(Ag/AgCl)電極を使用した。

### 3 結果および考察

目的化合物**4**は濃緑色の固体として得られた。中間体および**4**は赤外線吸収スペクトルおよびプロトン核磁気共鳴スペクトルの結果から目的化合物であることを確認した。

Fig. 1にSubPCおよび前駆体**3**の紫外-可視吸収(UV-Vis)スペクトルをTable 1に蛍光スペクトルのデータをまとめて示した。

フタロシアニンのQ帯は650 nm付近に現れるが、非対称フタロシアニンの合成前駆体として用いられるSubPCは通常のPCに比べてイソインドール部位が1ユニット少ない低分子量のため565 nmに極大吸収が現れる。これに対し、*S*-アリアル基を有するサブフタロシアニン誘導体は置換基を導入したことで環構造が歪み、無置換SubPCと比べて約100 nmほど長波長側にシフトした。また励起スペクトルと蛍光スペクトルのピーク波長間の差であるストークシフトは無置換のサブフタロシアニンよりも大きいことが確認された。嵩高い*S*-アリアル基を有している**3**は分子に歪みが生じ励起状態と基底状態での構造変化が大きいと考えられる。

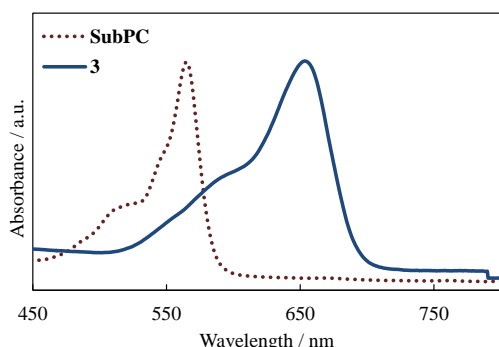


Fig. 1 UV-Vis spectra of SubPC and **3**

Table 1 Excitation and fluorescence spectra of SubPC, **3** and **4-H<sub>2</sub>**

Compound	$\lambda_{ex}$ / nm	$\lambda_{em}$ / nm	Stokes shift / nm
SubPC	565	580	15
<b>3</b>	654	682	28
<b>4-H<sub>2</sub></b>	773	796	23

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

Fig. 2に無金属の**4-H<sub>2</sub>**と中心に亜鉛を有する**4-Zn**のUV-Visスペクトルを示した。中心金属を亜鉛とした**4-Zn**の極大吸収が740 nm ( $\log\epsilon=4.81$ )に対し、無金属の**4-H<sub>2</sub>** ( $\log\epsilon=4.99$ )は773 nmと長波長側に現れた。無金属PCでは嵩高い置換基を有しているため、中心の空孔が固定できず分子が大きく歪んだことに起因すると考えられる。

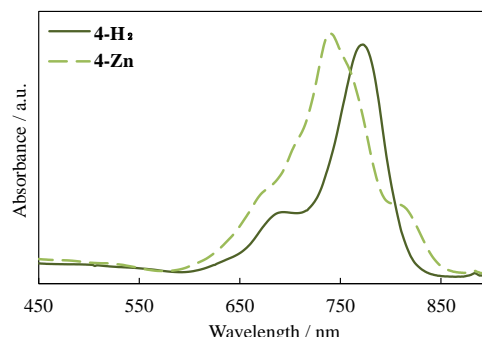


Fig. 2 UV-Vis spectra of **4-H<sub>2</sub>** and **4-Zn**

Table 2にSubPC、前駆体**3**および目的化合物**4-H<sub>2</sub>**のCVを示した。

Table 2 Reduction and oxidation potential of SubPC, **3** and **4-H<sub>2</sub>**

Compound	Potential / V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> <i>o</i> -dichlorobenzene solvent				
	Reduction			Oxidation	
SubPC	-1.34*			0.48*	0.89*
<b>3</b>	-1.23*	-0.48*	-0.04*	0.59*	1.02*
<b>4-H<sub>2</sub></b>	-1.51*	-1.24*	-0.86*	-0.50*	-0.47*

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

\*Irreversible peak

サブフタロシアニンはその環構造に起因すると考えられる酸化電位が0.48 Vおよび0.89 V、還元電位が-1.34 Vに観測された。還元電位は*S*-アリアル基を導入することによって-0.04~-0.48 V付近に新たな電位が現れていることが確認できた。目的化合物である**4-H<sub>2</sub>**においてもほぼ同様の酸化還元挙動が確認された。

### 参考文献

- 1) K. Sakamoto, S. Yoshino, M. Takemoto and N. Furuya, *J. Porphyrins Phthalocyanine.*, 2013, **17**, 605-627
- 2) N. Kobayashi, R. Kondo, S. Nakajima, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 9640-9641