

色素増感型太陽電池を指向した新規金属錯体色素の合成

日大生産工 (院) ○山本 桂子 日大生産工 清水 正一
(財) 相模中研 相原 秀典

1. 緒言

色素増感型太陽電池 (DSSC) は、光増感部分に色素を使用するため軽量・安価であり、またフレキシブルな形状特性から大面積化が可能である (Fig. 1)。

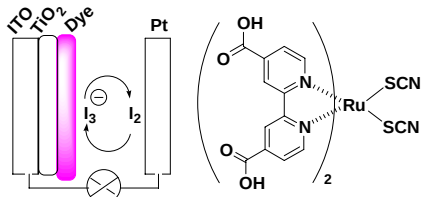
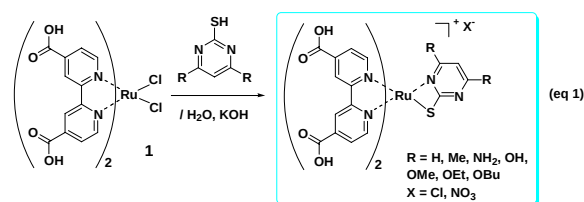


Fig. 1 DSSCの構造

Fig. 2 既存色素の構造

このため、次世代のエネルギー源として有望であるが、一方、従来の Si 型太陽電池に比べエネルギー変換効率は 8% 程度とまだ十分ではない。そこで本研究では、色素増感太陽電池の性能に大きく影響する増感色素について、既存の Ru-polypyridyl 錯体 (Fig. 2) を基に高い光電変換効率を有する新規錯体の創出を目指す。

これまでに、Ru-polypyridyl 錯体の特徴的な供与性アニオン配位子であるチオシアン酸に着目し、これと等電子的関係にあるチオピリミジンを配位子とした新規 Ru 錯体を合成した (eq 1)。



これらの色素は MLCT に起因する長波長領域の吸収が強く、実際の電池素子において約 3% の変換効率を達成した。

しかし、Fig.3 に示すように、既存色素や合成したチオピリミジン錯体色素は、いずれも太

陽光のスペクトルに対し紫外領域の吸収は強いものの、700 nm 以降の近赤外領域については有効に利用することができない。

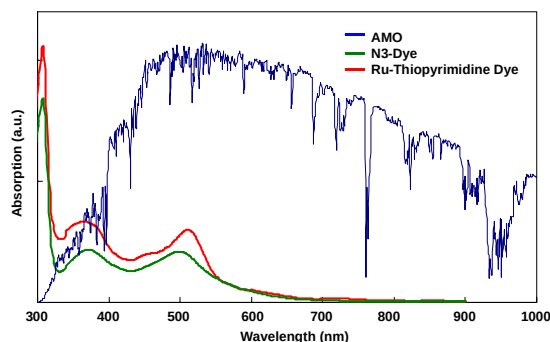
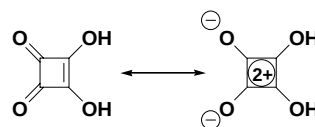


Fig. 3 色素の吸収スペクトル

そこで、この領域に吸収を持つ副色素を配位子に導入することで光変換効率を向上できると考えた。

このような副色素として四角酸基を提案した。四角酸は Scheme 1 に示すように $4n + 2$ ($n = 0$) の非ベンゼン型の芳香族性を示し、その $\pi - \pi^*$ 遷移に起因する特徴的な光吸収を示す。



Scheme 1. Squaric acid

配位子として遷移金属との親和性を強めるため、アミド基を有する四角酸配位子 (Fig. 4) を設計し、その合成を行った。

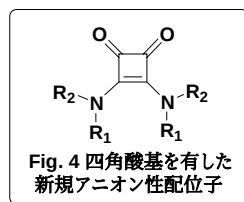


Fig. 4 四角酸基を有した新規アニオン性配位子

2. 実験

2-1. Squarate 1 の合成

アルゴン雰囲気下、脱水メタノール (180

mL) に Squaric acid (180 mmol, 20.5 g) および Trimethoxymethane (365 mmol, 40.0 mL)を加え、4 時間加熱還流した。溶媒を約 50 mL 留去し、さらに 18 時間加熱還流した。反応溶液を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製することにより目的の 3,4-Dimethoxy-3-cyclobutene-1,2-dione **1** を得た (131 mmol, 18.7 g, 73%)。

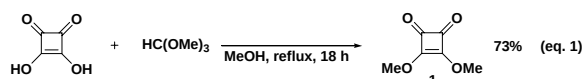
2-2. Diaminosquarate **2** の合成

アルゴン雰囲気下、DMF (7.5 mL) に Aniline (15.4 mmol, 1.4 mL) および Squarate **1** (7.0 mmol, 0.99 g) を加え、147°C で 1 時間攪拌した。続いて 2 時間加熱還流した後、ろ過することにより目的の 3,4-Dianilinophenyl-3-cyclobutene-1,2-dione **2** を得た (3.3 mmol, 0.88 g, 48%)。

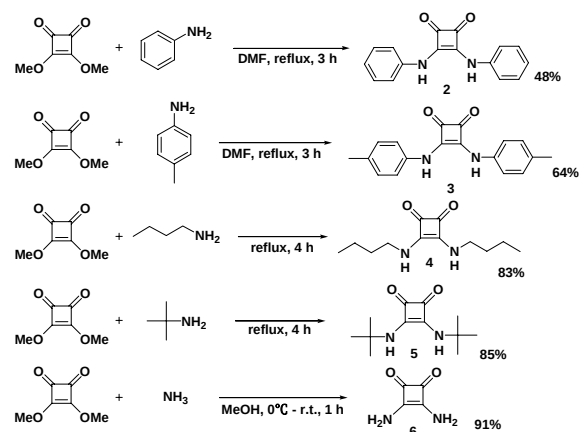
3. 結果および考察

3-1. 四角酸基を有した配位子の合成

原料となる Squarate **1** の合成¹⁾を行い、73%の収率で目的物を得た (eq. 1)。



得られた Squarate **1** に種々のアミンを反応させることで、対応する Diaminosquarate **2**~**6** を 50~90%の収率で得た (Scheme 2)^{2~4)}。

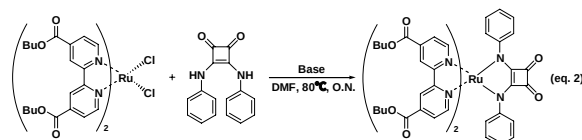


Scheme 2. Diaminosquarateの合成

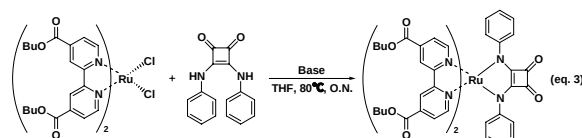
3-2. Diaminosquarate を用いた Ru 錯体の合成

合成した Squarate **2** を用いて塩基存在下に Ru 錯体と錯化反応を行ったが (eq. 2), 目的物は得られず、DMF 錯体 (dcbp)₂Ru(DMF)_n のみ が得られた。このことから、Ru と四角酸基と

の親和性は弱く、溶媒和が優先することがわかった。



また、THF 溶媒を用いて同様の反応を検討したが (eq. 3), この反応で得られた生成物は、非常に不安定であり単離同定はできなかった。



O 原子の Ru への配位は不安定であることから、得られた化合物は O 原子が Ru にキレート配位したものであると考えられる (Fig. 5)。

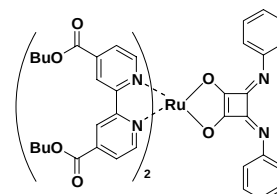


Fig. 5 O原子で配位したRu錯体色素

S 原子は O 原子に比べ Soft であり、Ru との親和性が高い。Ru と四角酸基の親和性をより高めるために、Diaminosquarate **2** のカルボニル基をチオカルボニル基に変換した類縁体 **7** および **8** を設計し (Fig. 6)、合成を行っている。

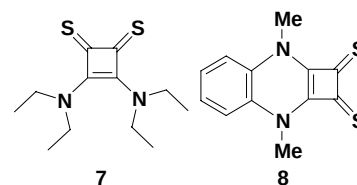


Fig. 6 Cyclobutenedithione化合物

4. 参考文献

- 1) Neuse, E.; Green, B. *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 619-632.
- 2) Griffiths, G. R.; Rowe, M. D.; Webb, G.A. *J. Mol. Struct.* **1971**, 8, 363-37, 1.
- 3) Ehrhardt, H.; Hünig, S.; Pütter, H. *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2506-2523.
- 4) Ramalingam, V.; Bhagirath, N.; Muthyala, R. S. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3976-3979.