

S-アリアル基を有するフタロシアニン類の合成とそのキャラクタリゼーション

日大生産工(院) ○古谷 直樹

日大生産工 吉野 悟, 坂本 恵一

1. 緒言

現在、次世代型太陽電池の一つとして色素増感太陽電池が研究されている。一般にその構造は、錯体色素、ヨウ素溶液、多孔質二酸化チタン基盤からなっており、色素増感太陽電池用錯体色素としてフタロシアニン(PC)が注目されている。

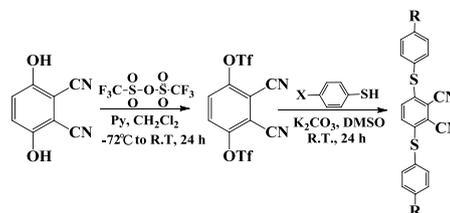
大環状 18 π 電子共役系による平面構造である PC は、色素増感太陽電池用錯体色素として用いる場合、 π - π^* 遷移に基づく極大吸収波長を近赤外領域まで長波長シフトさせると高効率化をはかることができる。当研究室で合成したノンペリフェラル位に S-アリアル基を導入したオクタチオアリアル PC 誘導体(**1**)は、嵩高い置換基を有するためにポルフィラジン環が歪み¹⁾、近赤外領域に極大吸収波長を有している^{2,3)}。しかし**1**は、親水性基を有していないため、色素増感太陽電池の基盤である多孔質二酸化チタンに吸着しないと考えられる。そこで、サブフタロシアニン開環法に注目し、S-アリアル基を有するサブフタロシアニン(SubPC)と親水性基を有するイソインドールとを用いる 3:1 非対称型 PC の合成を検討している。

本研究では、3:1 非対称型の合成に先立ち PC および SubPC のノンペリフェラル位に嵩高い置換基の S-アリアル置換基を導入した **1** およびヘキサチオアリアル SubPC 誘導体(**2**)を合成し、そのキャラクタリゼーションについて報告する。

2. 実験

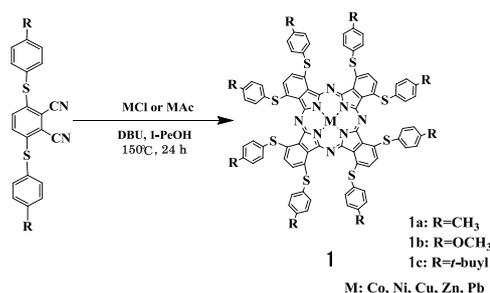
1 および **2** の前駆体であるフタロニトリル-3,6-ジチオアリアル誘導体は、2,3-ジシアノヒドロキノンを出発原料とし、フタロニトリル-3,6-ジ

リフラートを経て 2 段階で合成を行った。



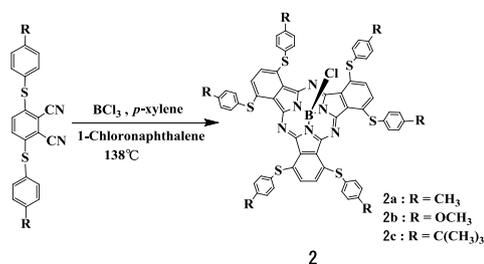
Scheme 1

1 は、フタロニトリル-3,6-ジチオアリアル誘導体を用いて塩基性触媒の 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0]-7-ウンデセン存在下、PC の中心金属に相当する金属塩とともに 1-ペンタノール溶媒中にて 24 h 加熱還流することによって合成した (Scheme 2)。



Scheme 2

2 は、フタロニトリル-3,6-ジチオアリアル誘導体を用いて、トリクロロボロン-p-キシレン溶液とともに 1-クロロナフタレン溶媒中にて 30 分間還流させることによって合成した (Scheme 3)。



Scheme 3

Synthesis of phthalocyanines having S-aryl substituents and their characterization

Naoki FURUYA, Satoru YOSHINO and Keiichi SAKAMOTO

3. 結果および考察

1 および **2** の前駆体は赤外線吸収(IR)、プロトン核磁気共鳴スペクトル、元素分析および質量分析の結果、目的構造であることがわかった。

1 は、末端置換基によらず収率約 10% の黒色固体として得られ、**2** は収率 1~7% の粘張性青色固体として得られた。これら **1** および **2** は IR スペクトル、元素分析および質量分析の結果から目的の分子構造であることがわかった。

Fig. 1 に、**1** の紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルを示した。**1** の吸収極大は、未置換の金属 PC が 650 nm 付近に現れることに比べて近赤外領域の 800~850 nm 付近まで長波長シフトしていることが確認された^{2,3)}。**1** は、ノン-ペリフェラル位に有する嵩高い置換基に起因する分子の歪みによって、極大吸収波長が長波長側へシフトしているほか、さらに PC の空孔にイオン半径の大きい Pb を配位させることで歪みを増大させると考えられる。

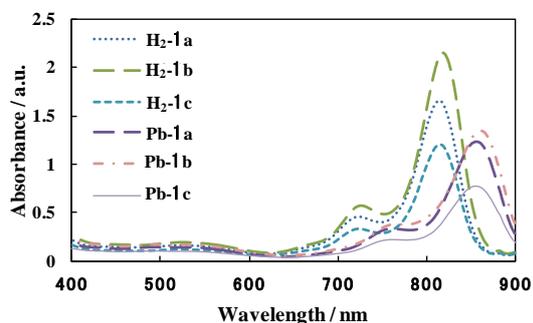


Fig. 1 UV-Vis spectra of H₂ and Pb-1s

Fig. 2 に、**2** の UV-Vis スペクトルを示した。イソインドールユニットが 1 つ少ない SubPC はアンブレラ構造であり赤色を呈しており PC よりも低波長側に吸収極大が現れることが知られている。極大吸収は未置換では SubPC が 655 nm に現れたが、*S*-アリーール基をノン-ペリフェラル位に有する **2** では、PC 類の 650 nm 付近まで長波長側にシフトすることが確認された。**2** で観察された吸収極大の長波長シフトは **1** と同様にノン-ペリフェラル位に有する嵩高い置換基に起因すると考えられる。

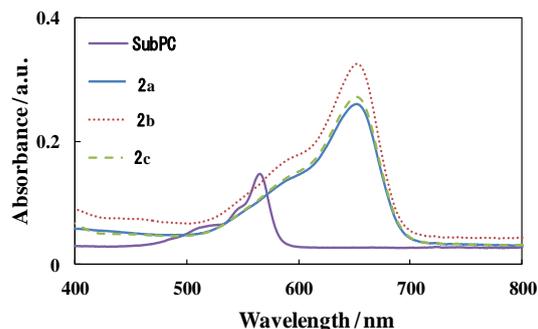


Fig. 2 UV-Vis spectra of **2** and SubPC

Fig. 3 に、H₂-**1** のサイクリックボルタモグラム(CV)を示した。H₂-**1** はそれぞれ 2 段階の可逆な酸化還元電位が観測された。

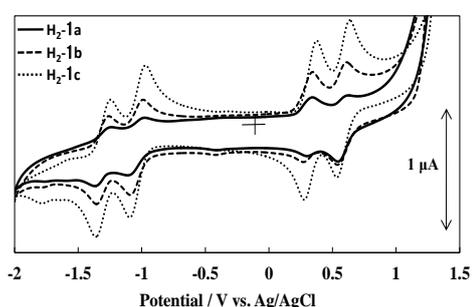


Fig. 3 Cyclic voltammograms of H₂-1s in *o*-Clorobenzene with 0.1 M TBAP.

H₂-**1** の酸化還元電位は、ポルフィラジン環に由来するものと考えられる。また、**1** の末端置換基が異なっても同一の中心金属では、ほぼ同じ電位が観察された。

以上の結果より **1** および **2** は、吸収極大が長波長側へシフトすることが確認できた。また **1** は、嵩高い置換基の効果により電子の授受が容易に行われることが明らかとなったことから、色素増感太陽電池用錯体色素として利用可能であると考えられる。今後は、SubPC 開環法を用いて 3:1 非対称型 PC を合成する予定である。

[参考文献]

- 1) Fukuda, T, Isiguro, T, Kobayashi, N : *Tetrahedron Letter.*, **2005**, 46, 2902.
- 2) Sakamoto, K, Ohno-Okumura, E, Kato, T, Soga, H : *J Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, 14, 47-54.
- 3) 坂本恵一, 古谷直樹, 曾我久司; 色材 inpress.
- 4) Kobayashi, N : *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, **1999**, 3, 453-467.