

太陽電池用新規フタロシアニンの合成と分光学的性質

日大生産工 (院) ○菅谷和弘

日大生産工 吉野悟 坂本恵一

1. 緒言

次世代エネルギーの一つとして注目される太陽電池の中で、低コストで製造が可能な色素増感太陽電池(DSC)が注目されている。DSCに用いられる増感色素は、熱や光に安定であること、広い吸収帯を有すること、半導体への電子の注入が効率であるが求められている。現在用いられている増感色素は可視光域に吸収帯を有するものであり、近赤外域に吸収帯を有する光や熱に安定な増感色素の報告は少ない。光電変換効率向上のため、近赤外域に強い吸収を有する増感色素の開発が必要である。

フタロシアニン(PC)は、熱や光に安定であり、650 nm に強い吸収を有する化合物である。PCのノン-ペリフェラル位に嵩高い置換基を導入させることにより、吸収帯を長波長側にシフトさせることが可能であると報告されている^{1,2)}。PCのノン-ペリフェラル位に*S*-アリール基を導入した1,4,8,11,15,18,22,25-オクタキス(チオフェニル)フタロシアニン(OTPhPC)は、815 nm 付近に吸収帯を有することが報告されている^{1,3)}。しかし、全末端基がアルキル基であるOTPhPCは、DSCに用いられる多孔質酸化チタン(TiO₂)基板との親和性が低く、励起した電子の注入が効率的には行われないと考えられる。効率的な電子の注入を行うため、多孔質TiO₂基板との親和性の高いヒドロキシ基を持たせる必要がある。

そこで本研究では、熱や光に安定であり、近赤外域に吸収帯を有し、ヒドロキシ基を有するPCの合成を目指し、1,4,8,11,15,18-ヘキサキス(チオフェニルメチル)フタロシアニン(HTPhMePC)を合成し、分光学的性質を検討した。

2. 実験

Scheme1 に HTPhMePC の合成経路を示した。

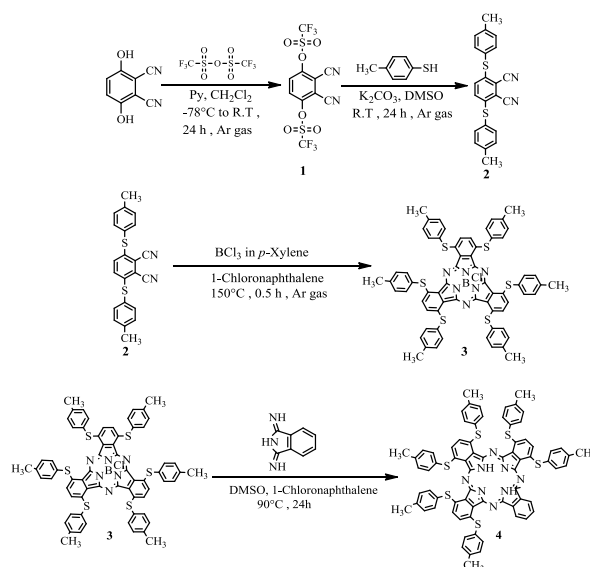
フタロニトリル-3,6-ジトリフラート **1** は、アルゴン流通下にて2,3-ジシアノヒドロキノン、ピリジン、ジクロロメタンを加え、-78℃に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を滴下後、24 時間常温で撹拌することで合成した。

3,6-ビス(チオフェニルメチル)フタロニトリル **2** は、アルゴン流通下にて **1**、炭酸カリウム、ジメチルスルホキシド(DMSO)、*p*-トルエンチオールを加え、24 時間常温で撹拌することで合成した。

1,4,8,11,15,18-ヘキサキス(チオフェニルメチル)サブフタロシアニン(HTPhMeSubPC) **3** は、アルゴン流通下にて **2**、1-クロロナフタレン、*p*-キシレントリクロロボロンを加え、150 °C で 30 分間還流することで合成した。トルエン-ヘキササンを用いて析出し、クロロホルムを溶媒と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。

HTPhMePC **4** は、**3**、1,3-ジイミノイソインドリン、DMSO-1-クロロナフタレン(2:1)を加え、90 °C で 24 時間還流することで合成した。ヘキササンおよびメタノールで洗浄し、クロロホルムを溶媒と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。

生成物は赤外分光(IR)スペクトル、核磁気共鳴(¹H-NMR)スペクトルおよび元素分析を用いて構造解析を行った。



Scheme1 Synthetic pathway of HTPhMePC

Synthesis and spectroscopic property of solar cell for novel phthalocyanines

Kazuhiro SUGAYA, Satoru YOSHINO and Keiichi SAKAMOTO

3. 結果および考察

1 は無色透明の針状結晶として 86 % 程度の収率で得られた。IR スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトルフタロニトリル-3,6-ジトリフラートであると確認された。

2 は淡黄色結晶として 56 % 程度の収率で得られた。IR スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトル 3,6-ビス(チオフェニルメチル)フタロニトリルであると確認された。

Fig.1 および Table1 に **3** および **4** の紫外-可視吸収(UV-Vis)スペクトルを示した。

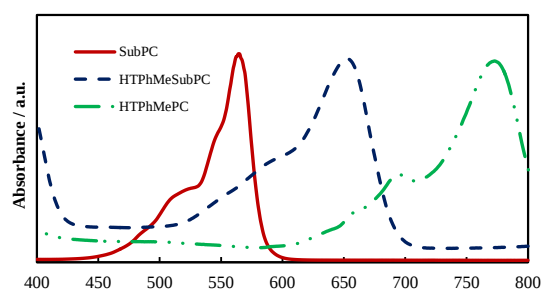


Fig.1 UV-Vis spectra

Table1 Wavelength of maximum absorption

Compound	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\log \epsilon$
SubPC	564	4.52
HTPhMeSubPC	652	3.89
HTPhMePC	773	4.98

3 は濃青色の固体として 51 % 程度の収率で得られた。IR スペクトルから 3020 cm^{-1} にベンゼン環に起因する C-H 伸縮振動, 2920 cm^{-1} および 2864 cm^{-1} にメチル基に起因する C-H 逆対称伸縮振動および対称伸縮振動, 1596 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} および 1449 cm^{-1} にベンゼン環に起因する環骨格振動, 1415 cm^{-1} におよび 1380 cm^{-1} にメチル基に起因する C-H 逆対称伸縮振動および対称伸縮振動, 807 cm^{-1} にベンゼン環 1,4-二置換の C-H 面外変角振動が確認された。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから 7.373 ppm および 7.218 ppm にフェニル基に起因する 12 H, 6.872 ppm に SubPC のペリフェラル位に起因する 6 H, 2.365 ppm にメチル基に起因する 18 H が確認された。 IR スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから HTPPhMeSubPC であると確認された。 UV-Vis スペクトルから, HTPPhMeSubPC の極大吸収は 652 nm に確認された。 極大吸収が 565 nm である無置換のサブフタロシアニン(SubPC)に比べて, 90 nm 近く長波長側にシフトしたことが確認された。 この長波長側へのシフトは, SubPC のノン-ペリフェラル位に嵩高い置換基である S-アリール基が導入されたことにより, SubPC の環

構造が歪んだことに起因すると考えられる。

4 は濃緑色の固体として 7 % 程度の収率で得られた。 IR スペクトルから 3289 cm^{-1} に複素環に起因する N-H 伸縮振動, 3025 cm^{-1} にベンゼン環に起因する C-H 伸縮振動, 2918 cm^{-1} および 2855 cm^{-1} にメチル基に起因する C-H 伸縮振動, 1597 cm^{-1} , 1556 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} および 1452 cm^{-1} にベンゼン環に起因する環骨格振動, 1438 cm^{-1} および 1400 cm^{-1} にメチル基に起因する C-H 逆対称伸縮振動および対称伸縮振動, 805 cm^{-1} にベンゼン環 1,4-二置換の C-H 面外変角振動, 745 cm^{-1} に隣接四水素の C-H 面外変角振動が確認された。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから 7.376 ppm および 7.220 ppm にフェニル基に起因する 12 H, 6.875 ppm に PC のペリフェラル位に起因する 8 H, 2.366 ppm にメチル基に起因する 18 H, -0.120 ppm に PC の環内 N-H に起因する 2H が確認された。 IR スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトル HTPPhMePC であると確認された。 UV-Vis スペクトルから, HTPPhMePC の極大吸収は 773 nm に確認された。 前駆体である HTPPhMeSubPC および無金属無置換の PC に比べて, 120 nm 近く長波長側にシフトしたことが確認された。 この長波長側へのシフトは PC のノン-ペリフェラル位に S-アリール基が導入されたことにより, PC の環構造が歪んだことに起因すると考えられる。

また, 815 nm 付近に極大吸収を有する OTPPhMePC に比べて, HTPPhMePC の極大吸収が短波長側に表れたのは, HTPPhMePC に導入された S-アリール基が OTPPhMePC と比べて 2 個少ないため, 環構造の歪みが小さくなったことに起因すると考えられる¹⁾。

今後の研究として, TiO_2 基板との親和性の高いヒドロキシ基を有するイソインドール誘導体を用いた非対称 PC の合成を検討している。

参考文献

- 1) Sakamoto K, Ohno-Okumura E, Kato T and Soga H, *J.Porphyrins Phthalocyanines* 2010; **14**: 47-54
- 2) J-J. Cid, J-H. Tum, S-R. Jang, M. N. Nazeeruddin, E.Martinez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Gratzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8358-8362 (2007)
- 3) Sakamoto K, Yoshino S, Takemoto M and Furuya N, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2013; **17**: 605-627