

太陽電池用色素増感剤前駆体としてのチオアリールサブフタロシアニンの電気化学特性

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

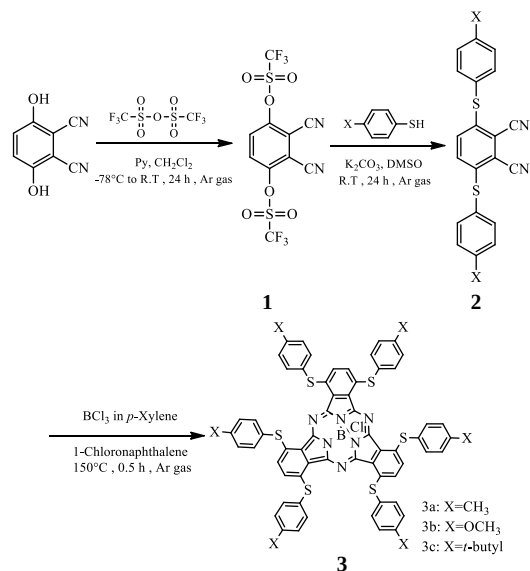
色素増感型太陽電池は、安価な材料と簡便な製造プロセスで作製することでき、製造時の環境への負荷が少ないため次世代太陽電池の一つとして期待されている。

機能性色素であるフタロシアニン(PC)は熱安定性や耐光性に優れていることから、色素増感型太陽電池用の増感色素として注目されている。色素増感型太陽電池の高効率化のためには、可視光領域以外にも近赤外領域に吸収帯を有する増感色素の開発が求められている。PCはノン-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によって吸収帯を近赤外領域へシフトできると報告されている¹⁾。PCの類縁体であるサブフタロシアニン(SubPC)はPCに比べてイソインドールが1つ少ない非平面構造であり、非対称PCの前駆体としての研究が中心となっている。SubPC開環法²⁾を用いて親水基を有するイソインドール誘導体を導入した3:1型非対称PCは色素増感型太陽電池用の基板との親和性を向上させて分子設計が行える。

そこで本研究では、3:1型非対称PCの合成に先立ち、PCにおいてその嵩高さからポルフィラジン環構造を大きく歪ませると報告されているS-アリール基³⁾をノン-ペリフェラル位に有するチオアリールサブフタロシアニンを合成し、紫外-可視吸収(UV-Vis)スペクトル、蛍光スペクトルおよびサクリックボルタンメトリー(CV)から分光学的性質および電気化学特性について検討した。

2. 実験

Scheme1 に1,4,8,11,15,18-ヘキサキス(チオアリール)サブフタロシアニン(**3**)の合成経路を示した。



Scheme1 Synthetic pathway of thioarylsubphthalocyanines(**3**)

目的化合物**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(**1**)、3,6-ビス(チオアリール)フタロニトリル(**2**)を経て3段階にて合成した。目的化合物**3**は、アルゴン流通下にて**2**、1-クロロナフタレンおよび*p*-キシレントリクロロボロンを加え、150°Cで0.5時間還流することで合成した。得られた反応物はヘキサン-トルエンを用いて析出させ、吸引ろ過後にクロロホルムを溶媒としてシリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。比較対象としてフタロニトリルを原料とする無置換SubPCを同様の操作で合成した。

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ジクロロ

Electrochemical properties of thioaryl-subphthalocyanines as precursors for dye-sensitized solar cell

Hitomi KUBO, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

メタン溶媒にて、 5.0×10^{-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

比較対象の SubPC は赤紫色，目的化合物 **3** は濃黒青色の固体として得られた．中間体および **3** 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 **3** の UV-Vis スペクトルを，Table 1 に UV-Vis スペクトルおよび蛍光スペクトルのデータをまとめて示した．

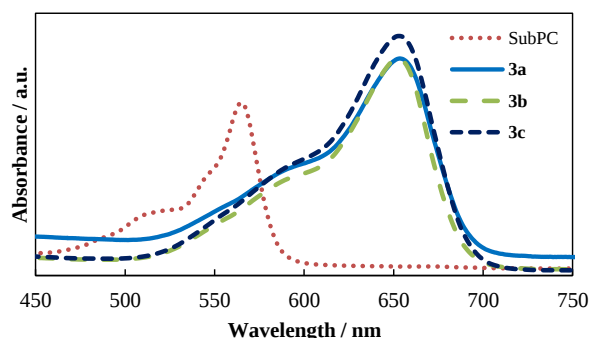


Fig.1 UV-Vis spectra of compounds **3** and SubPC

Table 1 Absorption and fluorescence spectra of **3** and SubPC

Compound	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ (Stokes shift / nm)
3a	653.5	3.48	681.6 (23.1)
3b	652.5	3.61	674.4 (21.9)
3c	652.5	3.33	679.6 (27.1)
SubPC	565.0	4.23	580.2 (15.2)

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

SubPC は 565 nm 付近に，**3** は 652 nm 付近に極大吸収があらわれた．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であるため置換基の立体効果による影響が大きいと報告されている³⁾．このため，**3** はノン-ペリフェラル位に *S*-アリール基を導入したことによって環構造が歪んだため，無置換の SubPC に比べて長波長側へシフトしたと考えられる．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，SubPC よりも大きいことが確認された．嵩高い *S*-アリール基を有して

いる **3** は，分子に歪み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.2 に SubPC の CV を示した．また，Table 2 に SubPC および **3** の CV の結果をまとめて示した．CV は縦軸が電流値を示し，横軸の電位は，正電位が酸化電位，負電位が還元電位をあらわしている．

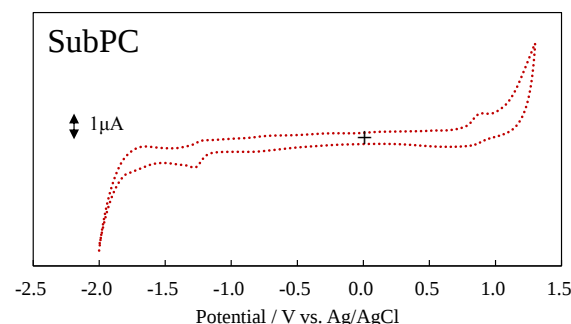


Fig.2 A typical cyclic voltammogram of SubPC

Table 2 Reduction and oxidation potential of **3** and SubPC

Potential / V vs. Ag/AgCl								
	Reduction						Oxidation	
3a	-1.7*	-1.61*	-1.5*	-1.28	-1.14	-0.92*	0.62	0.90
3c			-1.69	-1.15	-0.9*		0.62	0.88
SubPC				-1.31			0.75	

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

*Irreversible peak

中心に金属を有する PC の酸化還元電位は非可逆であることが知られている．これに対し，SubPC は，酸化電位が +0.75 V に，還元電位が -1.31 V のそれぞれ一つずつの可逆な電位を示した．末端にメチル基を有する **3a** は酸化電位が +0.62, +0.90 V に，還元電位が -1.28, -1.14 V に可逆な電位を示した．

3 の酸化還元電位の値の違いは末端の置換基の種類によるものであると考えられる．また，*S*-アリール基の影響によって，**3** は無置換の SubPC に比べて優れた電子移動性を有していることが推測できる．

「参考文献」

- 1) K. Sakamoto *et al.*, *J. Porphyrines Phthalocyanines* 2013; **17**: 605-627
- 2) N. Kobayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1990; **112** : 9640-9643
- 3) E. Ohno-Okumura *et al.*, *Dyes and Pigments* 2002; **53**: 57-65