

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 15日現在

機関番号：34204

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750154

研究課題名（和文）センシング機能を有するクロロフィル誘導体の創製

研究課題名（英文） Development of Chlorophyll-Derived Functional Materials

研究代表者

佐々木 真一（SASAKI SHIN-ICHI）

長浜バイオ大学・バイオサイエンス学部・講師

研究者番号：50317294

研究成果の概要（和文）：天然の光合成色素であるクロロフィルを原料とした機能性色素の開発を目的として、アルコールを認識できるセンサー分子や、光をセンシングできる素子の合成と評価を行った。トリフルオロメチル基を有する誘導体をオプトード膜に組み込むことにより、水溶液中のエタノール濃度を高感度で定量することができた。一方、カルボン酸部位を有する一連の（バクテリア）クロリン誘導体を合成することにより、色素増感太陽電池の変換効率を向上させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：To develop functional dyes based on naturally occurring chlorophylls, sensing component for alcohol detection or light-harvesting molecules for solar cells were designed and synthesized. Trifluoroacetyl-chlorin was applied to an optical sensor, and the developed membrane was successful for determination of ethanol concentration in water. On the other hand, a series of (bacterio)chlorin derivatives possessing a carboxylic acid moiety were synthesized. Efficiency of the dye-sensitized solar cells based on these dye molecules was much improved compared to those of traditional porphyrin derivatives.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子、光合成、分子認識、太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

天然の光合成色素であるクロロフィルには非対称性・不斉面・遷移モーメント・長波長領域での吸収など、人工ポルフィリンにはない特徴を多く有しているにもかかわらず、

化学センサーへの応用など機能化に関する研究例は皆無であった。そこで、天然色素がもともと有している特徴を生かした機能性色素の創製を目的として、センシング機能を有する誘導体の開発に取り組んだ。

## 2. 研究の目的

クロロフィルを出発原料に官能基変換を行い、オプトードなど光化学センサーに応用可能な色素素材を合成する。また光をセンシングするという観点から太陽電池に適用できる一連の誘導体を合成し、色素構造と変換効率の関係を解明する。

## 3. 研究の方法

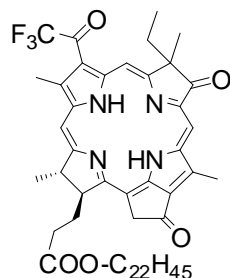
クロロフィル-a を出発原料として、次のような誘導体を合成し、その特性を評価する。

- (1) アルコールと可逆的な付加体を形成できる誘導体の設計と合成
- (2) 温度センサー機能を実現する誘導体の設計と合成
- (3) 色素増感太陽電池に利用できる誘導体の設計と合成
- (4)  $\pi$  共役拡張型誘導体の設計と合成

## 4. 研究成果

方法(1)～(4)の各項目に対して次に示すような一定の成果が得られた。

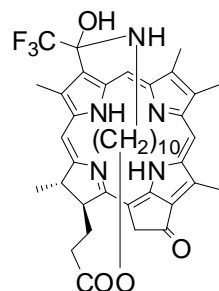
- (1) エタノール定量のための化学センサーへ応用することを目的として、下に示すクロロフィル誘導体を設計・合成した。



オキソバクテリオクロリン骨格に変換することで構造の安定性をはかるとともに、長波長域での検出を可能とした。センシング部位にはQ<sub>y</sub>軸上の3位にトリフルオロアセチル基を導入し、また17位側鎖末端のメチルエステルを長鎖アルキルエステルに変えることで脂溶性をもたせた。新規開発した色素分子を用いてオプトードセンサー膜を作製し、色素量と添加剤の割合について最適化をはかったところ、もっとも特性の良いセンサー膜は pH6.8 のリン酸バッファー中で、エタノール濃度 0.3% から 25% の間で可逆的な吸収と蛍光の変化を示した。検出限界と定量限界はそれぞれ 0.1% と 0.4% であった。さらに、高濃度 (25%) エタノール溶液の 10 時間連続測定においても蛍光応答に目立った劣化は認められず、作製したセンシング膜の安定性が確認された。本研究成果は水溶液中のエタノール濃度

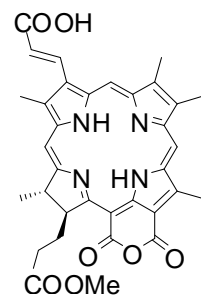
定量に成功したという点で意義があり、飲料の品質管理や工業分析に直接つながる重要な成果であると考えられる。

- (2) 機能性色素分子の開発例として、下に示すような「温度変化に対して可逆的に1分子内で閉環構造を形成し、色調変化としての応答を引き起こす分子スイッチ」の設計と合成を行った。



作製した機能性色素は分子内で可逆的な閉環構造をとることが<sup>1</sup>H-NMRから確認され、またTHF溶液として温度変化を行ったところ高温では茶色、低温では紫色を示すことが分かった。したがって、「分子内でのブリッジ形成を伴うスイッチ機能の発現」および「温度刺激による可逆的な色調変化」という二つの超分子としてのコンセプトを実現することができた。本テーマで開発したセンサーは分子の on-off 機能がシクロファン形成を伴う構造有機化学としての面白さ、さらにはサーモクロミック色素自体の報告例が比較的限られていることを考えると、クロロフィル化学の分野に天然色素の新たな応用を示す意義深い例であると考えられる。

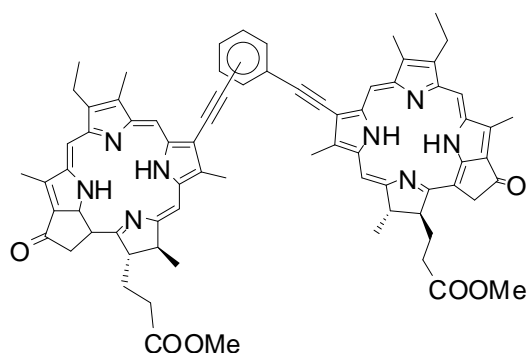
- (3) 光を効率よくセンシングできる色素として、下に示すクロロフィル誘導体を設計・合成した。



ここでは天然のクロリン環をパープリンに変換して、長波長領域までの光吸収能と色素骨格の安定性を持たせた。酸化チタンへの固定化部位には、パープリン環の y 軸上にビニル基を介して共役するかたちでカルボン酸部位を導入した。また中心に亜鉛を挿入した金属錯体もあわ

せて合成した。得られた新規色素を用いて色素増感太陽電池での光電変換効率を調べたところ、フリーベース体の効率は0.1%にとどまったものの、亜鉛錯体は5.1%と高い効率が得られることが分かった。近赤外領域まで吸収をもつ増感色素の合成に成功し、また電子注入メカニズムを明らかにできたことから、本研究結果は太陽電池の色素開発に方向性を示す重要な成果であると考えられる。

- (4) 長波長域の可視光センシングを目的として、パイ共役拡張型クロロフィル類の合成ルート探索を行い、下に示すようなクロロフィル誘導体を設計・合成した。



3位にアセチレン部位を有するクロリンとヨードベンゼン類とのカップリング反応の条件を検討することにより、一連の誘導体を合成することに成功し、分光学的データの収集を行った。今後の有機薄膜太陽電池への応用が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計15件)

- ① Hitoshi Tamiaki, Hiroshi Takebe, Shin-ichi Sasaki, Yumi Kataoka  
*Photosynth. Res.*, 2012, *111*, 1-8.  
Synthesis of Oligomethylene-Strapped Chlorophyll Derivatives and Optical Properties of Their Stereoisomers in a Solution  
査読有り  
DOI:10.1007/s11120-010-9616-y
- ② Xiao-Feng Wang, Li Wang, Naoto Tamai, Osamu Kitao, Hitoshi Tamiaki, Shin-ichi Sasaki  
*J. Phys. Chem. C*, 2011, *115*, 24394-24402.  
Development of Solar Cells Based on Synthetic Near-Infrared Absorbing Purpurins: Observation of Multiple Electron Injection Pathways at Cyclic Tetrapyrrole –
- Semiconductor Interface  
査読有り  
DOI:10.1021/jp206206x
- ③ Shin-ichi Sasaki, Keisuke Mizutani, Michio Kunieda, Hitoshi Tamiaki  
*Tetrahedron* 2011, *67*, 6065-6072.  
Synthesis and Optical Properties of C3-Ethynylated Chlorin and  $\pi$ -Extended Chlorophyll Dyads  
査読有り  
DOI:10.1016/j.tet.2011.06.020
- ④ Yuki Hirai, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki, Shigenori Kashimura, Yoshitaka Saga  
*J. Phys. Chem. B*, 2011, *115*, 3240-3244.  
Substitution Effects in the A- and B-Rings of the Chlorin Macrocycle on Demetalation Properties of Zinc Chlorophyll Derivatives  
査読有り  
DOI:10.1021/jp1117486
- ⑤ Xiao-Feng Wang, Hitoshi Tamiaki, Li Wang, Naoto Tamai, Osamu Kitao, Haoshen Zhou, Shin-ichi Sasaki  
*Langmuir*, 2010, *26*, 6320-6327.  
Chlorophyll-*a* Derivatives with Various Hydrocarbon Ester Groups for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Static and Ultrafast Evaluations on Electron Injection and Charge Collection Processes  
査読有り  
DOI:10.1021/la1005715
- ⑥ Shin-ichi Sasaki, Mari Yoshizato, Michio Kunieda, Hitoshi Tamiaki  
*Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 5287-5291.  
Cooperative C3- and C13-Substituted Effects on Synthetic Chlorophyll Derivatives  
査読有り  
DOI:10.1002/ejoc.201000541
- ⑦ Kosuke Takano, Shin-ichi Sasaki, Daniel Citterio, Hitoshi Tamiaki, Koji Suzuki  
*Analyst*, 2010, *135*, 2334-2339.  
An Oxo-Bacteriochlorin Derivative for Long-Wavelength Fluorescence Ratiometric Alcohol Sensing  
査読有り  
DOI:10.1039/c0an00173b
- ⑧ Xiao-Feng Wang, Yasushi Koyama, Osamu Kitao, Yuji Wada, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki, Haoshen Zhou  
*Biosensors and Bioelectronics*, 2010, *25*, 1970-1976.

- Significant Enhancement in the Power-Conversion Efficiency of Chlorophyll Co-Sensitized Solar Cells by Mimicking the Principles of Natural Photosynthetic Light-Harvesting Complexes  
査読有り  
DOI:10.1016/j.bios.2010.01.015
- ⑨ Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2010, 210, 145-152.  
TiO<sub>2</sub>- and ZnO-Based Solar Cells Using a Chlorophyll *a* Derivative Sensitizer for Light-Harvesting and Energy Conversion  
査読有り  
DOI:10.1016/j.jphotochem.2010.01.004
- ⑩ Shin-ichi Sasaki, Yuki Kotegawa, Kimiko Azuma, Michio Kunieda, Hitoshi Tamiaki  
*Chem. Lett.*, 2009, 38, 796-797.  
Chlorophyll-derived Thermochromic Sensor Based on  $\alpha$ -Amino Alcohol Adduct Formation via Reversible Intramolecular Cyclization  
査読有り  
DOI:10.1246/cl.2009.796
- ⑪ Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Haoshen Zhou, Hitoshi Tamiaki, Shin-ichi Sasaki  
*J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 7954-7961.  
Efficient Dye-Sensitized Solar Cell Based on *oxo*-Bacteriochlorin Sensitizers with Broadband Absorption Capability  
査読有り  
DOI:10.1021/jp900328u
- ⑫ Qianming Wang, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
*Chem. Lett.*, 2009, 38, 648-649.  
Near-infrared Luminescence from Ytterbium(III) Ternary Complexes by Visible-light Excitation of Attached Chlorophyll Derivatives  
査読有り  
DOI:10.1246/cl.2009.648
- ⑬ Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Haoshen Zhou, Hitoshi Tamiaki, Shin-ichi Sasaki  
*Chem. Commun.*, 2009, 1523-1525.  
Extension of  $\pi$ -Conjugation Length Along the Q<sub>y</sub> Axis of a Chlorophyll *a* Derivative for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells  
査読有り  
DOI:10.1039/b820540j
- ⑭ Hitoshi Tamiaki, Yuki Kotegawa, Shin-ichiro Nitta, Shin-ichi Sasaki, Keisuke Mizutani  
*Tetrahedron*, 2009, 65, 628-637.  
Synthesis of 3<sup>2</sup>-Substituted Bacteriochlorophyll-*d* Analogs and Their Self-Aggregation in a Nonpolar Organic Solvent  
査読有り  
DOI:10.1016/j.tet.2008.11.015
- ⑮ Shin-ichi Sasaki, Yuki Kotegawa, Hitoshi Tamiaki  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, 82, 267-271.  
Chlorophyll- and Bacteriochlorophyll-Derived Colorimetric Chemosensors for Amine Detection  
査読有り  
DOI:10.1246/bcsj.82.267
- [学会発表] (計 22 件)
- ① 大庭亨、森岡みさき、伊藤智志、吉里麻里、佐々木真一、民秋均  
3<sup>1</sup> 位にアリールスルファニル基をもつクロフィル誘導体の合成  
日本化学会第92春季年会、2012年3月25日～28日、神奈川
- ② 佐々木真一、水谷佳祐、國枝道雄、東希美子、民秋均  
3 位に窒素官能基を直結したクロフィル誘導体の合成  
日本化学会第92春季年会、2012年3月25日～28日、神奈川
- ③ Xiao-Feng Wang, Li Wang, Naoto Tamai, Osamu Kitao, Hitoshi Tamiaki, Shin-ichi Sasaki  
Purpurin Aggregate for Dye-Sensitized Solar Cells  
The 6th Aceanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells - DSC-6, October 17-18, 2011, Oita, Japan
- ④ Toru Oba, Misaki Morioka, Satoshi Ito, Kazuhisa Hiratani, Mari Yoshizato, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
Synthesis and Properties of Sulfur-Containing Chlorophyll Derivatives  
International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, June 10-12, 2011, Shiga, Japan
- ⑤ Shin-ichi Sasaki, Keisuke Mizutani, Michio Kunieda, Hitoshi Tamiaki  
Construction of Chlorophyll Tetramer via Dimerization of Chlorin-Dyad in a Solution

International Workshop on Supramolecular  
Nanoscience of Chemically Programmed  
Pigments, June 10-12, 2011, Shiga, Japan

- ⑥ 王曉峰、佐々木真一、北尾修、民秋均  
パーブリンを用いた色素増感太陽電池  
2011年春季第58回応用物理学関係連合  
講演会(中止、発表成立)、2011年3月  
24日~27日、神奈川
- ⑦ 大庭亨、森岡みさき、伊藤智志、平谷和  
久、吉里麻里、佐々木真一、民秋均  
硫黄置換基を有するクロロフィル誘導体  
の合成と性質  
日本化学会第91春季年会(中止、発表  
成立)、2011年3月26日~29日、神奈川
- ⑧ 王曉峰、王莉、玉井尚登、北尾修、民秋  
均、佐々木真一  
パーブリン増感太陽電池中の色素-半導  
体間の電子移動メカニズム  
電気化学会第78回大会(中止、発表成  
立)、2011年3月29日~31日、神奈川
- ⑨ Shin-ichi Sasaki, Kosuke Takano, Daniel  
Citterio, Hitoshi Tamiaki, Koji Suzuki  
Development of an Alcohol Optode Based  
on a Chlorophyll Derivative  
Drug Analysis 2010, September 21-24, 2010,  
Antwerp, Belgium
- ⑩ 民秋均、水谷佳祐、國枝道雄、佐々木真  
一  
3位に含窒素複素環を有するクロロフィ  
ル類の合成と物性  
日本化学会第90春季年会、2010年3月  
26日~29日、大阪
- ⑪ 山本洋平、水谷佳祐、佐々木真一、民秋  
均  
金(I)エチニル錯体が3位に直結したク  
ロロフィル誘導体の合成  
日本化学会第90春季年会、2010年3月  
26日~29日、大阪
- ⑫ 民秋均、吉里麻理、國枝道雄、佐々木真  
一  
硫黄含有フェオフィチン類の合成と物性  
日本化学会第90春季年会、2010年3月  
26日~29日、大阪
- ⑬ Xiao-Feng Wang, Tsukasa Yoshida, Yukako  
Sakuragi, Kazumasa Funabiki, Masaki  
Matsui, Tomohiko Inomata, Hideki Masuda,  
Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
Exploring Suitable Dye Sensitizers for Solar  
Cells Based on Electrodeposited Eosin

Y/ZnO Hybrid Films

International Symposium on Eco-materials  
Processing and Design (ISEPD 2010),  
January 9-12, 2010, Osaka, Japan

- ⑭ 山本洋平、水谷佳祐、佐々木真一、民秋  
均  
3位にエチニル基を有するクロロフィル  
誘導体を配位子とした金(I)錯体の合成  
と光物性  
第24回生体機能関連化学シンポジウム、  
2009年9月13~15日、福岡
- ⑮ 王曉峰、吉田司、民秋均、佐々木真一  
アルキル基を持つ新規クロロフィル誘導  
体を用いた色素増感太陽電池  
2009年電気化学秋季大会、2009年9月  
10~11日、小金井
- ⑯ 高野宏輔、佐々木真一、チツテリオダニ  
エル、東希実子、國枝道雄、民秋均、鈴  
木孝治  
トリフルオロアセチルクロリンを用いた  
アルコールオプトードの開発  
東京コンファレンス2009、2009年9月2  
日~4日、千葉
- ⑰ Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
Development of a Chlorophyll-Based Anion  
Sensor in a Solution  
13<sup>th</sup> Congress of European Society for  
Photobiology, September 5-10, 2009,  
Wroclaw, Poland
- ⑱ Hitoshi Tamiaki, Kimiko Azuma, Michio  
Kunieda, Shin-ichi Sasaki  
Chlorophyll-Derived Sensors for  
Alcohol/Amine Detection  
PPC2009, 18<sup>th</sup> ISPPCC Satellite Symposium  
on Photochemistry and Photobiology of  
Supramolecular Systems and Coordination  
Compounds, July 9-11, 2009, Kusatsu, Japan
- ⑲ Hitoshi Tamiaki, Kimiko Azuma, Michio  
Kunieda, Shin-ichi Sasaki  
Interaction of Zinc 3-Trifluoroacetyl-Chlorin  
with Amines Through Coordination and  
Hemiaminal Formation  
18<sup>th</sup> International Symposium on the  
Photochemistry and Photophysics of  
Coordination Compounds, July 4-9, 2009,  
Sapporo, Japan
- ⑳ Xiao-Feng Wang, Osamu Kitao, Haoshen  
Zhou, Yuji Wada, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi  
Tamiaki, Yasushi Koyama  
Significant Enhancement in the Power

Conversion Efficiency of Chlorophyll  
Co-sensitized Solar Cells by Mimicking the  
Principles in Natural Photosynthetic  
Light-Harvesting Complex  
Light-Harvesting Processes 2009, March  
10-14, 2009, Kloster Banz, Germany

- 21 王曉峰、北尾修、細野英司、周豪慎、民  
秋均、佐々木真一  
クロロフィル誘導体を用いた色素増感太  
陽電池の構築  
電気化学第76回大会、2009年3月29日  
～31日、京都
- 22 民秋均、東希実子、國枝道雄、佐々木真  
一  
3位にトリフルオロアセチル基を有する  
クロロフィル誘導体の合成と物性  
日本化学会第89春季年会、2009年3月  
27日～30日、東京

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：有機薄膜太陽電池  
発明者：王曉峰、佐々木真一、城戸淳二  
権利者：山形大学、長浜バイオ大学  
種類：特許  
番号：特願 2011-152633  
出願年月日：23年7月11日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 真一 (SASAKI SHIN-ICHI)  
長浜バイオ大学・バイオサイエンス学部・  
講師  
研究者番号：50317294

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：