

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810022

研究課題名(和文)色素増感太陽電池への応用を指向した新規な含リン 共役系有機色素の開発

研究課題名(英文)Development of Organic Dyes with Phosphorus-Containing pi-Conjugated System toward Application for Dye Sensitized Solar Cell

研究代表者

三宅 秀明(Miyake, Hideaki)

山口大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30722425

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：含リン交差共役化合物であるトリホスファ[3]ラジアレンは、機能性色素として有望な性質を秘めているが、その原料の一級ホスフィンの入手が合成上の大きな課題であった。本研究では、これまで合成が困難だったフェロセン部位を有する一級ホスフィンの簡便な合成法を開発した。トリホスファ[3]ラジアレンを配位子とするタングステン、クロム、白金錯体を合成し、錯形成によって光吸収特性、酸化還元電位、反応性に変化が起きることを見出した。フェロセン部位と硫黄-炭素二重結合を有する色素分子の設計および合成を行った。得られた色素分子は優れた光吸収特性と安定な酸化還元挙動を示すため、機能性色素としての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Triphospha[3]radialene, a cross conjugated compound containing phosphorus, have promising properties for functional dye. However, preparation of the precursor, primary phosphine, was a troublesome problem. Here we developed an easier method for preparation of primary phosphines bearing ferrocenyl moiety. We successfully synthesized tungsten and chromium complex with triphospha[3]radialene moiety as a ligand. The complexation brought about changes of light absorption property, redox potential, and reactivity.

We carried out design and syntheses of novel dye molecules bearing ferrocene moiety and sulfur-carbon double bond. The resulting dye molecules presented excellent light absorption property and stable redox behavior, therefore, they are expected to be applied as functional dyes.

研究分野：有機元素化学

キーワード：増感色素 典型元素 電子共役系 交差共役 ラジアレン フェロセン 低配位リン化合物 チオカルボニル化合物

1. 研究開始当初の背景

色素増感太陽電池の性能は、用いる色素に大きく左右される。色素に求められる最も基本的な条件は、適切な波長範囲の光吸収と可逆的で理想的な電子授受である。それらの条件を満たす化合物として、現状ではルテニウム錯体やチオフェン系の共役化合物がよく用いられている。しかし、光触媒の量子収率、安定性、入手しやすさなどの実用化への要求を満たすまでには至っておらず、より優れた色素の開発が待たれている。

新規物質を創製・開拓する研究としては、有機化合物の一部を高周期典型元素に置き換えた化合物の合成研究が盛んに行われている。一般的な有機化合物と比べてその高周期元素類縁体は、容易に電子の授受が起こり、より長波長側の光を吸収する。これは、先述の色素増感太陽電池の色素を設計する上で、魅力的な特徴である。

申請者は近年、最も単純な環状交差共役化合物である[3]ラジアレンのリン類縁体の合成・単離に成功した。母体化合物である[3]ラジアレンは可視光領域に吸収を持たず、無色であるのに対して、そのリン類縁体は可視光領域に広がった強い吸収帯を示し、濃い紫色を呈することを見出した。

2. 研究の目的

太陽電池のコスト低下・高効率化は、持続可能な社会を実現するための重要な研究課題である。本研究では、色素増感太陽電池の性能の鍵を握る色素について、新たな骨格の化合物を開拓することとした。リンや硫黄を共役系に含む新規有機色素を開発し、その性能評価を行うことを目的とする。今回設計した含リンおよび含硫黄共役化合物は、電子授受の可逆性や光の吸収特性に優れ、高い発電効率を達成できる可能性がある。これまでにリン-炭素および硫黄-炭素二重結合を含む共役化合物が色素増感太陽電池に用いられた例はなく、全く新しいタイプの色素の開発として学術的にも意義深い。

3. 研究の方法

(1) フェロセン部位を有するリン置換[3]ラジアレンの開発

先述したリン置換[3]ラジアレンは、優れた可視光吸収特性と電子受容特性を持つ。そこにフェロセン部位を導入することで、電子供与特性を付与し、より優れた色素の開発を目指す。フェロセンに適切な置換基を導入した後、リン部位を導入する。その後、リン置換[3]ラジアレンへの誘導を検討する。

(2) リン置換[3]ラジアレンを配位子とする金属錯体の合成および性質解明

リン置換[3]ラジアレンのリン原子は金属への配位が可能であると考えられる。理論的考察だけでなく、実際にリン置換[3]ラジ

アレンを配位子とする金属錯体の合成を行う。対応する金属錯体を単離して各種測定を行い、金属への配位によって光吸収特性や反応性がどのように変化するかを明らかにする。

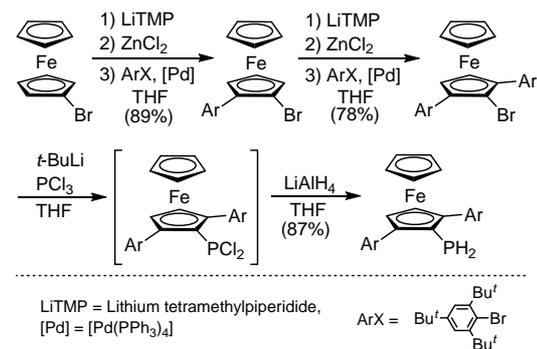
(3) フェロセンと硫黄-炭素二重結合を有する色素の開発

硫黄-炭素二重結合も優れた可視光吸収特性と電子受容特性を持つ。そこにフェロセン部位を導入することで、新たな色素分子の開発を行う。まず、対応するカルボニル化合物を合成し、最後にカルボニル部位を硫化することで目的分子を合成する。得られた化合物の性質を明らかにし、色素としての応用可能性を評価する。

4. 研究成果

(1) フェロセン部位を有するリン置換[3]ラジアレンの開発

まず、目的化合物の合成に必要な置換基部分の効率的な合成法の開発を行った。プロモフェロセンを出発原料とし、オルトメタル化を利用した根岸カップリング反応を二回行うことで、アリール基を二つ有するプロモフェロセン誘導体を得ることに成功した。この方法により、置換基部分の合成工程が大幅に簡略化された。得られたプロモフェロセン誘導体に対し、リチオ化、三塩化リンとの反応、およびヒドリド還元によって、対応する一級ホスフィンを合成した。

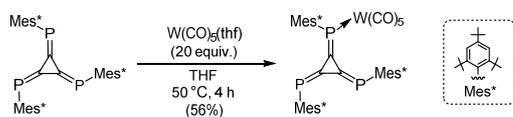


得られた一級ホスフィンとテトラクロロシクロプロペンの反応を行い、対応するリン置換[3]ラジアレンの合成を検討したが、目的物の生成は確認されなかった。目的の化合物の合成には、置換基の微調整が必要と考えられる。一級ホスフィン種々のリン化合物の重要な原料であるが、その不安定性ゆえに一般的に合成・単離は困難である。今回フェロセニル基を有する単離可能な一級ホスフィンを合成容易にしたことは、今後の有機リン化学の発展に寄与するものと考えられる。

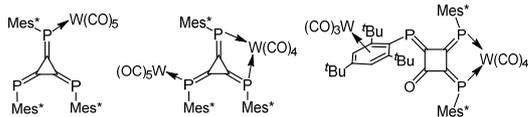
(2) リン置換[3]ラジアレンを配位子とする金属錯体の合成および性質解明

トリ(*t*-ブチル)フェニル基(Mes*基)を有するリン置換[3]ラジアレンをタンゲステン(ペンタカルボニル)(THF)錯体の THF 溶液

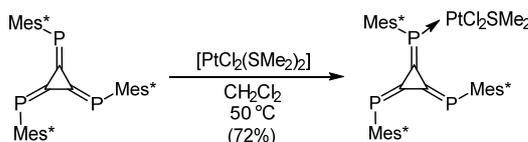
に加えた後、暗所にて 50 °C で 4 時間加熱することで、目的の錯体を収率 56% で得ることに成功した。その構造は、各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析により明らかとした。得られた錯体は、三つのホスファルケン部位のうちの一ヶ所のみが錯形成しており、中心のトリホスファ[3]ラジアル骨格は平面性を保っていた。錯形成前のリン置換ラジアルは C3 対称性を有しているため、3 つのリン原子が等価である。したがって ³¹P NMR において 1 つのシグナルを与えるのみであったが、タングステン錯体にする事で対称性が失われ、³¹P NMR において 3 つのシグナルが観測された。錯形成によって光吸収特性にも変化が見られ、原料のリン置換ラジアルが濃紫色を呈するのに対して ($\lambda_{\max} = 526$ nm)、得られたタングステン錯体は青色を呈した ($\lambda_{\max} = 624$ nm)。



錯形成反応中に光照射を行うことで、E-Z 異性化が進行した錯体や二核錯体、および環拡大反応が進行した錯体を得るにも成功した。錯形成していないリン置換[3]ラジアルの場合は、光照射しても異性化は見られなかったため、錯形成によって反応性が変化したと言える。



その他、リン置換[3]ラジアルを配位子とするクロム錯体や白金錯体の合成にも成功し、その構造や性質を明らかにした。

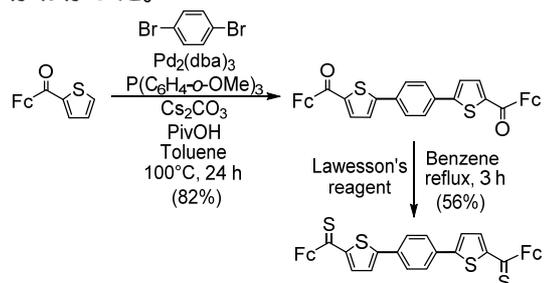


以上のように、リン置換[3]ラジアルの錯形成による光吸収や反応性の変化を解明できたことは、色素開発へ向けて有用な知見となった。また、金属錯体は触媒として作用することも多いことから、その優れた可視光吸収特性を活かした光触媒への応用も期待される。

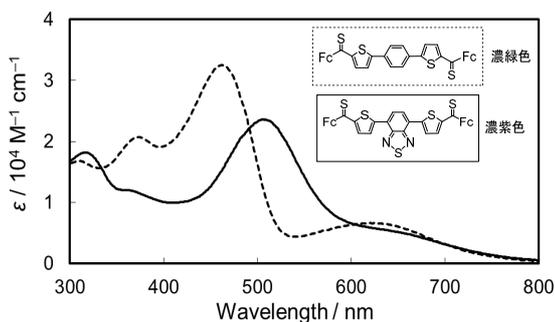
(3) フェロセンと硫黄 - 炭素二重結合を有する色素の開発

コンパクトで高機能な色素の開発を目指して、共役系・チオカルボニル基・フェロセニル基 (Fc) の三要素からなる色素分子を設計した。色素分子の合成は、フェロセニルチエニルケトンを出発原料として行った。チオフェンの反応性を活用して、*p*-ジプロモベンゼンとの直接アリール化反応によって、対

応するカップリング体を得た。続いて、得られた化合物のカルボニル部位をローソン試薬により硫化して、目的の色素分子を得た。得られた化合物は可視光領域に二つの吸収帯を有しており ($\lambda_{\max} = 462$ nm ($\epsilon = 3.25 \times 10^4$), $\lambda_{\max} = 624$ nm ($\epsilon = 6.65 \times 10^3$))、可視光を幅広く吸収することがわかった。また、サイクリックボルタンメトリーを測定したところ、得られた色素は安定な酸化還元挙動を示すことがわかった。



中心の共役系は、カップリングする相手分子を変えることで様々なバリエーションを作ることができる。例えば、ジプロモベンゾチアジアゾールを用いて同様の反応を行い、対応する色素分子の合成に成功した。対応する色素分子は、前述の分子と比べて主たる吸収が長波長シフトしていた ($\lambda_{\max} = 508$ nm)。このように、中心の連結部位を変えることによって、色素の光吸収特性を調節可能であることを見出した。



また、Fc 基の部分をトリメチルフェニル基 (Mes 基) に変えた分子も合成し、Fc 基を有する場合との性質比較を行った。Fc 基を有する場合には、上記のスペクトルのように 600 nm を超えるような長波長の吸収を有していたが、Mes 基の場合には波長が 600 nm の吸収はほとんどなく、橙色を呈した。また、サイクリックボルタンメトリーでは安定な酸化還元波は観測されなかった。したがって、Fc 基はこの色素において、長波長可視光吸収と酸化安定性に関して大きな役割を果たしていることが明らかとなった。

今回開発した色素分子は、コンパクトながらも優れた可視光吸収特性と安定な酸化還元挙動を示すため、機能性色素としての特長を兼ね備えていた。その形状を活かして CNT の内部空間へ導入が可能であるなど、独特の展開が可能であり、各種デバイス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4件)

Hideaki Miyake, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, "Sulfurization of 4,5,6-Triphospha[3]Radialene", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2015, 査読無, 190, 1247-1250.
DOI: 10.1080/10426507.2014.991828

Takahiro Sasamori, Koki Hirano, Hideaki Miyake, Norihiro Tokitoh, "Synthesis of a Photochemical (E)-(Z) Isomerization of the P=C Double Bond in Triphospha[3]radialene-[M(CO)₅] (M = W, Cr) Complexes", Chemistry Letters, 2015, 査読有, 44, 1240-1242.
DOI: 10.1246/cl.150422

Teruyuki Matsumoto, Takahiro Sasamori, Hideaki Miyake, Norihiro Tokitoh, "Synthesis of a Rhodium Carbonyl Phosphaalkenyl-Phosphido Complex: A Phosphorus Congener of Schiff Base Type N,N-Chelating Monoanionic Ligands", Organometallics, 2014, 査読有, 33, 1341-1344.
DOI: 10.1021/om500065n

Takahiro Sasamori, Yuko Suzuki, Michiyasu Sakagami, Hideaki Miyake, Norihiro Tokitoh, "Structure of Stable Telluradiphosphirane Bearing Bulky Ferrocenyl Ligands", Chemistry Letters, 2014, 査読有, 43, 1464-1466.
DOI: 10.1246/cl.140483

[学会発表](計9件)

三宅 秀明, 田嶋 智之, 高口 豊, "チオカルボニル基を有する共役系化合物の合成とカーボンナノチューブへの内包", 日本化学会第96春季年会, 2016年3月27日, 同志社大学(京都府京田辺市)

Hideaki Miyake, "Encapsulation of dye molecules into carbon nanotubes and synthesis of organic end-cap molecules", International Workshop for Interplay between Nanocarbon, Supramolecule, and Biochemistry, 2016年3月16日, 岡山大学(岡山県岡山市)

Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Yutaka Takaguchi, "Syntheses of Compounds Bearing Ferrocenylthiocarbonyl Groups toward Functional Dyes", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015年12月17日, Honolulu (USA)

三宅 秀明, "カーボンナノチューブ内空間を活用する新規な増感色素の設計と開発", 2015年日本化学会中国四国支部大会, 2015年11月14日, 岡山大学(岡山県岡山市)

Hideaki Miyake, Tomoyuki Tajima, Yutaka Takaguchi, "Syntheses of Compounds Bearing Ferrocenylthiocarbonyl Groups toward Application as Functional Dyes", The 10th Organoelement Chemistry Seminar, 2015年6月8日, 京都大学(京都府宇治市)

三宅 秀明, 田嶋 智之, 高口 豊, "フェロセニルチオカルボニル基を有する化合物の合成とその光吸収特性", 日本化学会第95春季年会, 2015年3月28日, 日本大学(千葉県船橋市)

平野 晃基, 三宅 秀明, 笹森 貴裕, 時任 宣博, "トリホスファ[3]ラジアル-6族金属カルボニル錯体の合成・性質・構造", 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月8日, 東北大学(宮城県仙台市)

Hideaki Miyake, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, "Sulfurization of 4,5,6-Triphospha[3]radialene", 26th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, 2014年8月26日, Istanbul (Turkey)

Hideaki Miyake, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Tatsuki Miyoshi, Daisuke Hashizume, Ko Furukawa, Shigeru Nagase, "Structures of a Triphospha[3]radialene and Its Anionic Species", 20th International Conference on Phosphorus Chemistry Conference, 2014年7月1日, Dublin (Ireland)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: フェロセニルチオカルボニル基を有するチオフェン化合物

発明者: 三宅 秀明, 高口 豊

権利者: 山口大学, 岡山大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-47219

出願年月日: 2014年3月10日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 秀明 (MIYAKE, Hideaki)

山口大学・大学院理工学研究科・助教(特命)

研究者番号: 30722425