

プロジェクト名：新規な光機能性金属錯体色素の開発

プロジェクト代表者：藤原 隆司（総合研究機構 科学分析支援センター・准教授）

1 目的

次世代の太陽電池として注目されている色素増感太陽電池の色素として「光機能性金属錯体」が使われている。実用化にあたって必要とされる光機能性金属錯体は、現段階では $cis-[Ru(NCS)_2(dcbpy)_2]^{2+}$ (図1, N3色素と略) ($H_2dcbpy = 4,4'$ -ビピリジンジカルボン酸) が有力視されている。申請者らのごく最近この化合物の量産化に関する特許を取得した(特許 4084394)。一般に $[Ru^{II}(H_2dcbpy)_2L]^{2+}$ 錯体は色素増感型太陽電池の色素として幅広く用いられている。新規化合物の開発、物質特許、製法特許などによって化合物・製法などの知財関係の権利をおさえることが可能なことや機能性の高い色素については、大規模合成が可能な企業に発信することでライセンス料など、大学への収益も期待される。そこで、色素のさらなる機能向上を目指して、色素を構成する部分に、我々がこれまで合成研究を行ってきた、分子内塩型ビス(ジエチルアミノ)カルベニウムジチオカルボキシラート(以下 EtL)を配位子とした組み込んだ新たなルテニウム(II)錯体色素の合成を行った。また、電子的性質を明らかにするために量子化学計算を用いて分子軌道のエネルギー準位や電子状態についての検討を行った。さらに EtL と金属イオンとの間の配位結合性についての知見を得るために、EtL を種々の金属イオンからなる錯体を合成し、その構造や電子的性質などを調べた。

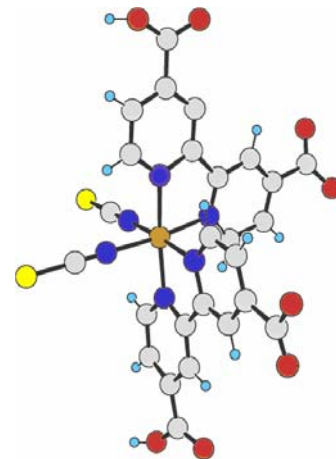
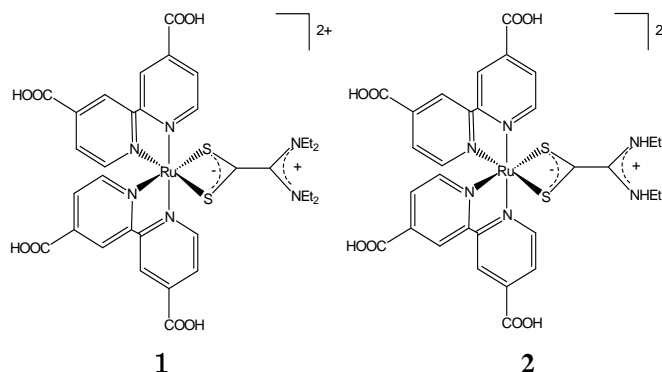


図1. N3色素の構造

2 結果と考察

得られた錯体の 1H NMR, 元素分析, 質量分析を行った。錯体 **1** については $[Ru(H_2dcbpy)_2(EtL)]ClO_4$ 、錯体 **2** についてはアンモニウム部分の4つのエチル基のうち半数が水素に置換した構造であると推定された(仮に $[Ru(H_2dcbpy)_2(EtL-2Et)]ClO_4$ と表記)。いずれも現在単結晶が得られていないため、構造解析には至っていないが、各種機器分析から、基本骨格構造は上記N3色素と同じであると推定される。**1, 2**のUV-visスペクトル(図3)は450-600nmの範囲に幅広い吸収がみられた。擬似太陽光を用いて電流密度-電圧曲線を求め、エネルギー変換効率を算出すると、N3色素 ($[Ru(H_2dcbpy)_2(NCS)_2]$)の変換効率と比べると、どちらもやや低い値を示した。今回の錯体機器分析結果や量子化学計算からHOMOとLUMOのエネルギー準位を見積もり、N3色素と比較すると、 TiO_2 の伝導帯と錯体のLUMOとの準位の差はN3色素 $< 2 < 1$ であり、 I/I_3 の準位と錯体のHOMOとの差は $2 > N3 \text{ 色素} > 1$ であった。この系の場合、 TiO_2 への電子移動の容易さでは**2**が有利だが、**1**は**2**と比べて紫外可視のモル吸光係数が全領域で大きく、光吸収効率が大きいので、**1**の

図2. **1, 2**の推定構造

1, 2のUV-visスペクトル(図3)は450-600nmの範囲に幅広い吸収がみられた。擬似太陽光を用いて電流密度-電圧曲線を求め、エネルギー変換効率を算出すると、N3色素 ($[Ru(H_2dcbpy)_2(NCS)_2]$)の変換効率と比べると、どちらもやや低い値を示した。今回の錯体機器分析結果や量子化学計算からHOMOとLUMOのエネルギー準位を見積もり、N3色素と比較すると、 TiO_2 の伝導帯と錯体のLUMOとの準位の差はN3色素 $< 2 < 1$ であり、 I/I_3 の準位と錯体のHOMOとの差は $2 > N3 \text{ 色素} > 1$ であった。この系の場合、 TiO_2 への電子移動の容易さでは**2**が有利だが、**1**は**2**と比べて紫外可視のモル吸光係数が全領域で大きく、光吸収効率が大きいので、**1**の

変換効率が大きくなったものと考えた。

これらのことから本研究で得られた色素は、色素増感太陽電池の色素としては充分機能するといえる。さらなる機能向上のために EtL 配位子部分の異なる錯体を合成し、量子化学計算などを加えて考察を行うことが今後の課題である。また、機能的に優れた色素が得られても、大量合成法(少なくとも~10g スケール程度)を開発しない限り工業的に活用するのはコストなどの観点から困難である。従ってスケールアップについても検討する必要がある。さらにルテニウムのみならず、同族のオスミウムや白金族の白金なども色素としての機能が期待されることから、他の配位子と EtL とを含む錯体を合成してその構造や電子状態についてさらに検討し、より高機能の色素を開発していく必要があり、現在合成などの検討を行っているところである。

また、本プロジェクト研究に関連して、金属錯体色素の純度・含有不純物の解明や関連物質の結晶構造を解明する研究(委託研究など)について、関連する企業とともに検討中である。

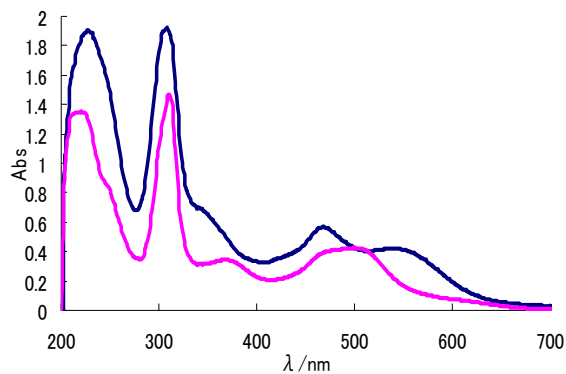


図3. 1, 2のUV-vis スペクトル in EtOH

関連する発表等リスト

誌上発表

M. Kato, T. Takayanagi, T. Fujihara and A. Nagasawa Linkage isomerism of pentaammine (dimethylsulfoxide)ruthenium(II/III) complexes: a theoretical study, *Inorganica Chimica Acta* Vol 362, 1199–1203 (2009).

M. Kato, T. Fujihara and A. Nagasawa Anion Influence on Coordination Polymer Structures of Silver(I) Complexes with 2-Methylisothiazol-3(2H)-one *CrystEngComm*. Vol 362, 1199–1203 (2009)

学会発表

The 38th International Conference on Coordination Chemistry, Jerusalem (Israel)

Transition Metal Complexes with 2-Methylisothiazol-3(2H)-one

加藤 優、藤原隆司、永澤 明

日本化学会第 89 春季年会

芳香族性を有する新規な分子内塩型ジチオカルボキシレートとその金(I)錯体の合成,構造,および性質
齋藤 昇・菅谷知明・藤原隆司・永澤 明 (2PA-012)

第 58 回錯体化学討論会

分子内塩型ジチオカルボキシレートを配位子とする 6 族金属錯体の合成と性質

菅谷知明・大庭 剛・齋 史哉・眞嶋 茂・鷗浦 啓・藤原隆司・永澤 明(1PA-025)

2-メチルイソチアゾール 3(2H)-オンを両座配位子としたルテニウム錯体の溶液内での酸化還元誘起結合異性化

加藤 優・藤原隆司・永澤 明(2Fb-04)