

研究成果報告書

研 究 題 目		包接錯体を用いる色素の孤立化による光電変換素子の機能向上	実 施 年 度 2016~2017 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学大学院・工学研究科・応用化学専攻	
	氏 名	池田 篤志	印

1. 研究の目的・背景

化石燃料の枯渇と地球温暖化ガス CO₂ の発生の制御のため、光電変換素子（太陽電池）が注目されている。特に、低コストである有機材料を用いた光電変換素子の研究が精力的に進められている。その代表的な手法は、光電変換効率を向上させるためには有機色素化合物の積層量を増大させる必要があるが、同時に色素間の相互作用による熱エネルギーとしてのロス（自己失活）が起こる。当然、この自己失活は、光電変換効率の低下を招くため、必ずしも積層量の増大は光電変換効率の向上に結びつかない場合が多い。そこで、本申請者は色素分子をシクロデキストリンなどの化合物で包接する超分子錯体を形成して、色素分子間の接触を抑えることによって、自己失活を抑えることができるのではないかと考えた。超分子錯体は色素分子とシクロデキストリンを混合するだけでよく、操作が非常に簡便であることや、新たな色素化合物の合成が必要でないため、光電変換素子作製の低コスト化が目指せるものと期待される。

包接錯体を作成するためには、(1) 光電流値測定時に電解質溶液の中に添加する方法、(2) 有機色素化合物を電極に修飾する際に添加する方法、そして (3) 擬ロタキサンを事前に形成した状態から積層する方法の 3 種類の方法によって系内に加える。添加によってシクロデキストリン錯体を形成する難易度は (1)→(3) の順で難しくなるが、逆にその光電変換効率に及ぼす効果はその順で大きくなるものと予測される。ここで、(3) のロタキサンとは環状分子を貫通する軸分子の両末端にある置換基（ストッパー）が立体障害によって環状分子から軸分子が抜けられない構造のことをいう。したがって、このストッパーは基板でも良いことになる。ポルフィリンを有機色素として使う場合、メソ位の四ヶ所に置換基を有するため、置換基の二つはシクロデキストリンの空孔を貫通し、残り二つはシクロデキストリンに挟まれた構造となる。したがって、四つの置換基が同じ場合、シクロデキストリンと貫通した置換基が基板につながればロタキサンになるが、シクロデキストリンに挟まった置換基が基板につながった場合シクロデキストリンは容易に解離できる。確実にロタキサン構造にするためには、ヘテロな置換基をもつポルフィリンを合成し、シクロデキストリンとの錯体形成の際、ポルフィリンがシクロデキストリン内で一定方向に固定され、しかも基板とつながる官能基がシクロデキストリンを貫通している必要がある。そこで、ベンゼンとピリジンをもつポルフィリン誘導体を合成し、その錯体構造の制御を行った。

2. 研究成果及び考察(申請時の計画に対する達成度合を織込む)

本研究では、湿式の有機色素太陽電池の作成を目指している。特に、有機色素をシクロデキストリンによって包接し、色素を孤立分散することによって光励起子の自己失活を抑制することを目的とする。

ポルフィリンを有機色素として利用した。図1にあるように基板との接合部位として使用するピリジル基をメソ位に有するポルフィリン誘導体を5種類合成した。さらに、これらのポルフィリン誘導体を高速振動粉碎法によってトリメチル-β-シクロデキストリン(図1: TMe-β-CDx)に包接させることで、水溶化することに成功した。その溶解度は、数 mM のオーダーであり、次の基板との反応に十分な濃度であった。¹H NMR スペクトルを測定すると、これらポルフィリンはテトラフェニルポルフィリン **1** と同様、TMe-β-CDx と 1:2 錯体を形成していることが明らかになった。さらに、全てのポルフィリン誘導体においてピリジル基はシクロデキストリンの上端を貫通するよりはむしろ二つのシクロデキストリンに挟まれた位置にある方が安定であることがわかった。この構造をとっていることは化合物 **4** と TMe-β-CDx との錯体の単結晶構造解析の結果からも支持された(図2)。しかし、この構造では基板と結合ができてロタキサン構造にならないため、二つの TMe-β-CDx は外れる可能性がある。そこで、化合物 **4** の場合とは違い二つのピリジル基がシクロデキストリンを貫通する構造にすることを考えた。そのため、ベンゼン環の 2 位にメトキシ基を立体障害になるように導入した化合物 **7** を合成した。その結果、¹H NMR スペクトルの結果からピリジル基側がシクロデキストリンを貫通していることが明らかになった。この原因は、2 位のメトキシ基がシクロデキストリンを貫通する時、立体障害になることがわかった。以上の研究は、申請時の計画の 70% 程度進行したと考える。

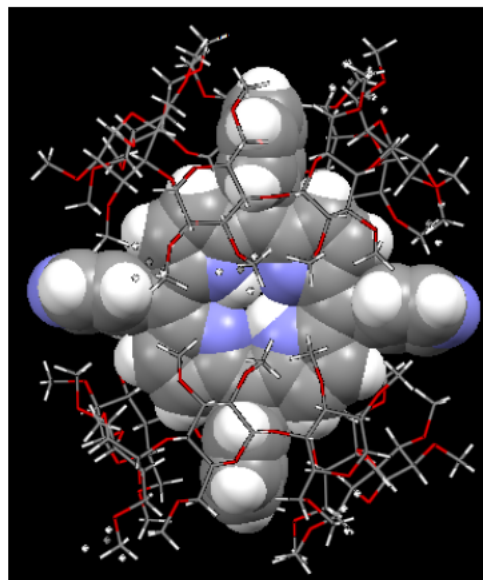
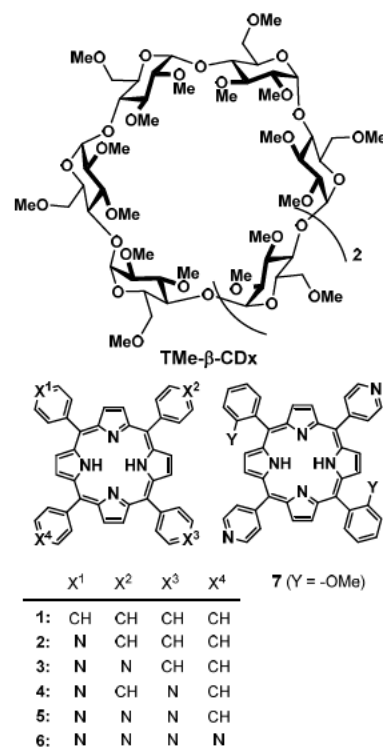


図2. **4** · TMe-β-CDx 錯体の単結晶 X 線構造解析

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

経費は予定期間内に全て使用を終了した。主に化合物の合成のための試薬や溶媒などを購入させていただいた。

深くお礼申し上げます。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今回、ポルフィリン・シクロデキストリン錯体において、ポルフィリンのメソ位のトランスに二つのピリジル基がシクロデキストリンと貫通した構造と、シクロデキストリンに挟まった構造を残り二つのフェニル基の違いによって制御できることを明らかにした。今後はこのシクロデキストリンを基板から延ばしたハロゲン化アルキル基と反応させることで、固定化させる。その結果、一方のポルフィリンはロタキサン構造をとり、もう一方はロタキサン構造を取れない。これらのポルフィリンを固定化した基板を用いて光電変換効率を測定することでロタキサンの有用性を評価できることになる。今後、これらの実験を続けていき、ロタキサン構造を取ることによる大幅な光電変換の効率の向上を目指す予定である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学術誌

1. A. Ikeda, S. Satake, T. Mae, M. Ueda, K. Sugikawa, H. Shigeto, H. Funabashi, A. Kuroda, Photodynamic Activities of Porphyrin Derivative–Cyclodextrin Complexes by Photoirradiation, *ACS Med. Chem. Lett.*, **8** (5), 555–559 (2017). (DOI: 10.1021/acsmedchemlett.7b00098)
2. B. Horiguchi, T. Nakaya, M. Ueda, K. Sugikawa, T. Mizuta, T. Haino, N. Kawata, A. Ikeda, Controllable Direction of Porphyrin Derivatives in Two Cyclodextrin Cavities, *Eur. J. Org. Chem.*, 2018 (18), 2138–2143 (2018). (DOI: 10.1002/ejoc.201800433)

学会発表

1. 生体機能関連化学部会若手の会 第28回サマースクール 平成28年7月25日（愛知県蒲郡市）ポルフィリン・シクロデキストリン錯体の光線力学活性（広島大院工）○佐竹秀平・前智也・上田将史・杉川幸太・池田篤志
2. 第10回有機 π 電子系シンポジウム 平成28年12月16日（京都市右京区）ポルフィリン・シクロデキストリン錯体の光線力学活性評価（広島大院工）○佐竹秀平・前智也・上田将史・杉川幸太・池田篤志
3. 日本化学会第97春季年会(2017) 平成29年3月16日（神奈川県横浜市）ポルフィリン・シクロデキストリン錯体の光線力学活性評価（広島大院工）○佐竹秀平・前智也・上田将史・杉川幸太・重藤元・舟橋久景・黒田章夫・池田篤志
4. 第15回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2017) 平成29年6月3日（滋賀県草津市）メソ位に異なる置換基を持つポルフィリン/シクロデキストリン錯体の構造解明（広島大院工）○堀口万理・杉川幸太・池田篤志
5. 同・シクロデキストリンによって包接されたポルフィリン誘導体の光線力学活性（広島大院工・広島大院先端）○佐竹秀平・杉川幸太・重藤元・舟橋久景・黒田章夫・池田篤志
6. 第5回バイオ関連化学シンポジウム若手フォーラム 平成29年9月6日（文京区）シクロデキストリンによって包接されたポルフィリンの光線力学活性評価（広島大院工・広島大院先端）○佐竹秀平・杉川幸太・重藤元・舟橋久景・黒田章夫・池田篤志
7. 第11回バイオ関連化学シンポジウム 平成29年9月7日（文京区）シクロデキストリンによって包接されたポルフィリンの光線力学活性評価（広島大院工・広島大院先端）○佐竹秀平・杉川幸太・重藤元・舟橋久景・黒田章夫・池田篤志
8. 第11回有機 π 電子系シンポジウム 平成29年12月15日（埼玉県秩父市）メソ位に異なる置換基を持つポルフィリン/シクロデキストリン錯体の包接制御（広島大院工）○堀口万理・杉川幸太・池田篤志
9. 日本化学会第98春季年会 平成30年3月20日（千葉県船橋市）ポルフィリン・シクロデキストリン錯体の光線力学活性に対するメソ位の置換基の影響（広島大院工・広島大院先端）○佐竹秀平・杉川幸太・舟橋久景・黒田章夫・池田篤志
10. 同・メソ位に異なる置換基を持つポルフィリン/シクロデキストリン錯体の構造制御（広島大院工）○堀口万理・杉川幸太・池田篤志