

博 士 論 文

戦略的高効率光増感 Ru(II)錯体
の構築とその色素増感太陽電池への応用

2 0 0 9

金 正 哲

名古屋工業大学博士論文
甲第714号(課程修了による)
平成21年3月31日授与

目次

第1章 諸言

1.1 色素増感太陽電池の構造と原理	1
1.1.1 色素増感太陽電池のタイプ	2
1.1.2 色素増感太陽電池の構造	2
1.1.3 色素増感太陽電池の作動原理	4
1.2 色素増感太陽電池の作製と性能評価	5
1.2.1 色素増感太陽電池の作製	5
1.2.2 色素増感太陽電池の性能評価	6
1.3 Ru 増感色素の研究開発動向と現状	8
1.3.1 広い吸収波長領域を有する色素の開発	9
1.3.2 大きな吸光係数を有する色素の開発	9
1.4 本研究の目的・設計指針	10
参考論文	13

第2章 トリスビピリジン Ru(II)錯体部位を有する異種二核金属錯体の合成、性質及びその理論計算

2.1 序論	17
2.2 実験	18
2.2.1 配位子合成	18
2.2.2 錯体合成	18
2.2.3 測定装置	21
2.3 結果	23
2.3.1 異種二核 Ru(II)錯体の吸収スペクトル	23
2.3.2 ESR スペクトル測定	23
2.3.3 異種二核 Ru(II)錯体の CV 測定	24
2.3.4 定常蛍光スペクトル及び時間分解減衰スペクトル	25
2.3.5 理論計算結果	25
2.4 考察	28
2.4.1 異種二核 Ru(II)錯体の光吸収能	28
2.4.2 異種二核 Ru(II)錯体の酸化還元電位	28
2.4.3 異種二核 Ru(II)錯体の光励起能・消光現象	29
2.4.4 Ru-Co 錯体の還元及び分子内電子移動反応の追跡	29

2.5 総括	31
参考論文	32
第3章 高い光増感能を有する異種二核 Ru(II)錯体の合成、性質及び色素増感太陽電池への応用	
3.1 序論	44
3.2 実験	45
3.2.1 錯体合成	45
3.2.2 測定装置	48
3.3 結果	51
3.3.1 異種二核 Ru(II)錯体の吸収スペクトル及び定常蛍光スペクトル	51
3.3.2 異種二核 Ru(II)錯体の FT-IR スペクトル	51
3.3.3 ESR スペクトル測定	52
3.3.4 HOMO 軌道の測定及び LUMO 軌道の算出	52
3.3.5 理論計算結果	52
3.3.6 光電変換特性	54
3.4 考察	55
3.4.1 SCN ₂ Ru-Ni 及び SCN ₂ Ru-Cu 錯体の合成と構造	55
3.4.2 SCN ₂ Ru-Ni 及び SCN ₂ Ru-Cu 錯体の酸化チタンへの電子注入と還元剤による再生	55
3.4.3 各色素の色素増感太陽電池としての性能と LUMOs 軌道順位の関係	56
3.4.4 色素増感太陽電池特性の良い色素の設計及びその理論計算	56
3.5 総括	58
参考論文	59
第4章 Ru(II)錯体に見られた有機配位子のエネルギーギャップとその色素増感太陽電池性能に及ぼす影響	
4.1 序論	69
4.2 実験	70
4.2.1 配位子合成	70
4.2.2 錯体合成	70
4.2.3 測定装置	72
4.3 結果	74

4.3.1	単核 Ru(II)錯体の吸収スペクトル及び定常蛍光スペクトル	74
4.3.2	HOMO 軌道の測定及び LUMO 軌道の算出	74
4.3.3	理論計算結果	75
4.3.4	光電変換特性	76
4.4	考察	77
4.4.1	SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体の合成と構造	77
4.4.2	SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体の酸化チタンへの電子注入と還元剤による再生	77
4.4.3	色素増感太陽電池と配位子のエネルギーギャップ (ΔE_{L-LC}) の関係	78
4.5	総括	80
	参考論文	81

第 5 章 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の設計、合成、及び色素増感太陽電池への応用

5.1	序論	91
5.2	実験	92
5.2.1	配位子合成	92
5.2.2	錯体合成	94
5.2.3	測定装置	100
5.3	結果	102
5.3.1	トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の吸収スペクトル及び定常蛍光スペクトル	102
5.3.2	HOMO 軌道の測定及び LUMO 軌道の算出	102
5.3.3	理論計算結果	103
5.3.4	光電変換特性	104
5.4	考察	105
5.4.1	トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の合成と性質	105
5.4.2	トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の電子注入及び酸化色素の還元	105
5.4.3	トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体に導入したメトキシ置換基の色素増感太陽電池性能に及ぼす効果	105
5.4.4	色素増感太陽電池における開放電圧の高い色素の設計及びその理論計算	106
5.4.5	アルコキシル基のアルキル基の長さを色素増感太陽電池性能に及ぼす効果	107

5.5 総括	108
参考論文	110
第 6 章 ビニルカルボン酸誘導体とトリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の 設計、合成、性質及び色素増感太陽電池への応用	
6.1 序論	120
6.2 実験	121
6.2.1 配位子合成	121
6.2.2 錯体合成	121
6.2.3 測定装置	123
6.3 結果	126
6.3.1 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体 J10、J11 及び J12 の吸収 スペクトル及び定常蛍光スペクトル	126
6.3.2 理論計算結果	126
6.3.3 光電変換特性	128
6.4 考察	129
6.4.1 ビニルカルボン酸誘導体とトリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体 の合成と性質	129
6.4.2 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体に導入したジメチルアミノ 置換基の色素増感太陽電池性能に及ぼす効果	129
6.4.3 ビニルカルボン酸誘導体の導入による色素増感太陽電池の性能に及ぼす 効果	130
6.5 総括	131
参考論文	132
第 7 章 結言	139
著者発表の論文	141
謝辞	143

第1章

緒言

地球温暖化やオゾン層破壊、資源の枯渇などの問題から、近年地球環境保全の重要性が益々高まっている。そこで化石燃料に替わるクリーンなエネルギー源として、二酸化炭素を排出せず、半永久的に枯渇の心配がない太陽光を利用する太陽電池が大きな注目を集めている。太陽光発電技術は今日まで長足の進歩を遂げ、一部は既に実用化され、実際に目にすることも多くなっている。しかしながら、光電変換デバイスとしてシリコン単結晶やアモルファスシリコン薄膜を用いる従来の太陽電池は、作製時に大掛かりな装置と多量のエネルギー、有害な薬品やガスを使用するため、作製コストが高いこと、トータルの環境負荷も意外と大きいことなどが問題となり普及の妨げとなっている。

一方、製造コストが安価でかつ使用材料がクリーンな次世代型太陽電池の有力候補の1つとして注目されている色素増感太陽電池 (DSSCs) は、1991年にスイスのローザンヌ工科大学 (EPFL) の M. Grätzel らが「安価で高性能」をうたい文句にした色素増感太陽電池のコンセプトを科学雑誌“Nature”に発表して以来^[1]、ヨーロッパを中心とした世界各国の大学や公立研究機関あるいは企業を含めた多様な研究機関で基礎的研究から実用化研究まで幅広く検討されている。

M. Grätzel らによって最初に発表された色素増感太陽電池の性能を表す太陽エネルギーの変換効率は擬似太陽光 AM 1.5 (100 mW/cm^2) 照射条件下で 7.9 %であったが、その後、1993年に入って新しい Ru 色素 (N3 : Ru ビピリジン錯体色素^[2]、または N719^[3]など) が開発されたことにより、一段と高い変換効率 10 % (AM1.5) が得られた。さらに 1997 年には N719 色素よりも一層光吸収領域の広いブラック・ダイ (BD) Ru 色素が開発され、この色素により 2001 年に 10.4 % (AM1.5) の高変換効率の達成が報告されている^[4]。また色素増感太陽電池実用化のためには、そのコストとエネルギー変換効率に加えてセルの長期安定性の確立が望まれる。そのため、現在セルの全ての構造要素に関する研究開発が行われている。

1.1 色素増感太陽電池の構造と原理

色素増感太陽電池は湿式太陽電池の一種で、色素増感作用を太陽電池に利用したものである。酸化物半導体－電解質水溶液－白金対極系における色素増感光電流については、1976年に松村および坪村らによって ZnO 焼結体を用いたセルにより報告されている^[5]。その後、1991年に、M. Grätzel らが多孔質 TiO₂ 膜を Ru 色素で増感し、エネルギー変換効率が 7.9 % に達したと報告した^[1]ことから注目を集めるようになり、現在盛んに研究が進められている。

1.1.1 色素増感太陽電池のタイプ

従来の太陽電池は、P型及びN型の2種類の半導体を用いて光エネルギーを電気に変換する。「半導体」とは、条件によって電気伝導性を示したり、絶縁体になる物質である。N型半導体は“動きやすい”電子（伝導電子）がやや多く、接触した材料に電子が逃げ出しやすくなっている。逆にP型半導体は伝導電子がやや少なめで、電子が足りない場所（正孔）を持っている。N型半導体とP型半導体を張り合わせ（PN接合）、これに光をあてると電子（ $-$ ）と正孔（ $+$ ）が生じ、正孔はP型半導体へ、電子はN型半導体へ引き寄せられる。N型半導体は（ $-$ ）が集まり、P型半導体は（ $+$ ）が集まるため、N型とP型の間に起電力（電圧）が生まれ、両方の電極に導線を繋ぐことで、電子がN型からP型に、正孔はP型からN型に流れ、電気を取り出すことができる。

シリコンを用いる従来の太陽電池（PN接合）と異なり、色素増感太陽電池は酸化物半導体と色素を用いて発電する新しいタイプ（N型）の太陽電池である。酸化物半導体である二酸化チタンはnmオーダーの孔を有する多孔質性材料であり、その表面に大量の色素が吸着している。この色素が400 nm - 700 nmの広い波長範囲の太陽光（可視光）を吸収して電子を放出する。電子は二酸化チタンの伝導帯に流れ込み、電流が発生する。このように光電子の発生と電荷分離作用を担う部分を分割することで、高純度の半導体によるPN接合を必要としない低コスト太陽電池が可能となる。

1.1.2 色素増感太陽電池の構造

最も一般的な色素増感太陽電池の構造をFigure 1-1に模式的に示した。フッ素ドーパ酸化スズやスズドーパ酸化インジウムなどの透明導電膜が塗布されたガラス電極上に、酸化チタンの微粒子からなる多孔質膜を形成し、その表面に色素分子を化学吸着したものが発電材料であり、電池の負極（光電極）となる。白金微粒子などの触媒を修飾した正極（こちらは光学的に透明である必要はない）と対向した状態で、隙間を設けて貼り合わせ、その間にヨウ素などの酸化還元対を含む電解質を挟んだ構造である。

1.1.2.1 半導体多孔質電極

光電極としておもに用いられる酸化チタンは光触媒としてもよく知られており、膜形成法にはスパッタリング法、ゾルゲル法、スピコート法、化学気相法（CVD）など様々な方法が存在するが、色素増感太陽電池用には実表面積が膜の投影面積の1000倍にも上る多孔性構造が必要となるため、形成法には工夫を要する。通常は透明導電性ガラスに酸化チタン微粒子を分散したペーストを塗布し、約450℃で焼成することにより作製される。粒径が10～30 nmの微粒子を5～20 μm の厚さに堆積すると、照射した光をほぼすべて吸収する

のに十分な量の色素を吸着可能な高い表面積が得られる。また、粒子径が200 nm以上の大きめの酸化チタン粒子を混合、あるいは積層することによる光散乱の利用も光吸収効率の向上に有効である。近年では、非TiO₂系の半導体電極に関する研究が盛んに行なわれるようになり、例えば、ZnO^[6]、SnO₂^[7]、SrTiO₃^[8]、Nb₂O₅^[9]などの酸化物半導体を電極とした系が続々と報告されているが、今のところTiO₂を超える特性を示すものは報告されていない。

1.1.2.2 増感色素

色素が半導体上で増感作用を示すためには、その励起状態から半導体の伝導帯への電子注入と酸化状態となった色素への電解質からの電子移動が可能なエネルギー準位条件を満たしている必要があるのは言うまでもない。高効率で素早い電子注入を可能とするには、色素がカルボキシル基^[10]、ホスホン酸基^[11]などの官能基を有し、それを通して半導体表面上に化学吸着する性質が必要である。この際、色素分子が単層で吸着することも重要であり、色素に凝集性があり多層吸着する場合は電子注入効率は著しく低下する。色素は大まかに二種類に分類される。一つは金属を含む有機金属色素であり、もう一つは金属を含まない有機色素である。有機金属系の増感色素としては、Ruターピリジン色素を用いた場合、光変換効率が11 %に到達したと報告されている^[12]。Ruターピリジン色素の特徴は、その光吸収末端が赤外線領域の1000 nm近くまで広がり、幅広く光を吸収できるところにある。Ru以外の有機金属色素については、Cu^[13]、Pt^[14]、Zn^[15]、Fe^[16]などに関して検討が行われているが、今のところ、Ru色素より優れた色素は報告されていない。一方有機色素は、安価である、種類が豊富である、吸光係数が大きいなどの優れた特徴を持っている。従って有機色素増感太陽電池については、古くから広く研究されているが、光電極として専ら単結晶や焼結体を用いているため、その太陽電池としての性能は極めて低いものであった。しかしGrätzel cellの開発以来、高表面積多孔質電極を用いた有機色素増感太陽電池の研究も盛んになってきている^[17]。

1.1.2.3 電解質溶液

電解質溶液は正孔輸送層としての役割を果たし、酸化還元対と溶媒から構成される。熱力学的には、酸化還元対のエネルギー準位が色素のHOMO準位より上に位置すればよいので、I⁻/I₃⁻以外にも様々な酸化還元対が利用できるように思われるが、I⁻から色素への素早い電子移動に対して、半導体に注入された電子のI₃⁻への逆電子移動が極めて遅いという動力学的条件が色素増感太陽電池を成立させており、このような性質をもった酸化還元対はI⁻/I₃⁻以外にはほとんど知られていない。I⁻/I₃⁻以外の酸化還元対については、Br₂/Br⁻^[18]、(SCN)₂/SCN⁻^[19]、(SeCN)₂/SeCN⁻^[20]、Co錯体^[21]などが検討されているが、今のところI⁻/I₃⁻

より優れた酸化還元対は報告されていない。溶媒にはヨウ化物塩とヨウ素をよく溶解し、色素が半導体表面から脱離しないという性質が必要であり、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのようなカーボネート系、アセトニトリル、プロピオニトリルのようなニトリル系の極性有機溶媒が主に用いられている。多くの有機溶媒は揮発性であり、また液漏れの可能性があるため、実用的な太陽電池を作製するためには電解質の封止技術が必要とされる。更に、安定性、信頼性を向上させるために、不揮発性で吸湿性の低いイオン液体の使用^[22]や、電解質のゲル化^[23]による電池の擬固体化、さらには電解質の代わりに CuI ^[24]や CuSCN ^[25]などのP型半導体や、 OMeTAD ^[26]などの非晶質ホール輸送剤を用いて完全固体化する試みも報告されている。

1.1.2.4 対向電極

対向電極表面には、 I_3^- の還元反応に対する触媒を修飾し、電圧損失を低減する必要がある。腐蝕性の強いヨウ化物イオンを電解質に用いるため、通常はスパッタリング法などによって白金の微粒子を付着させるが、より安価なカーボンコートする試みも報告されている^[27]。

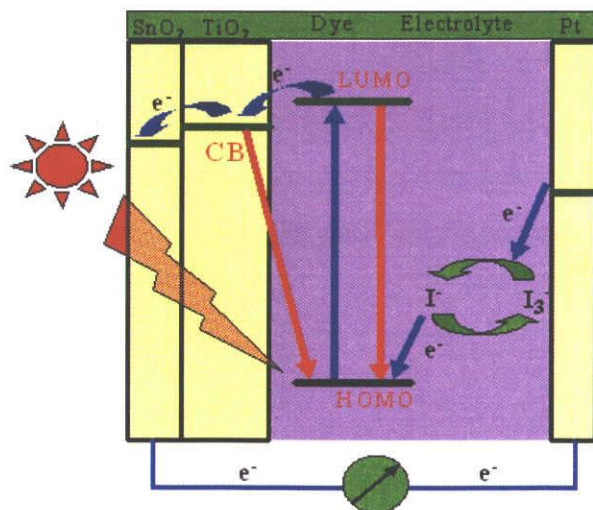


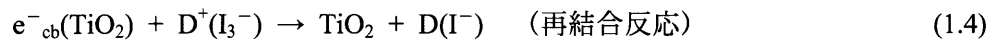
Figure 1-1. Schematic view of the principle of a dye-sensitized solar cell.

1.1.3 色素増感太陽電池の作動原理

色素増感太陽電池の作動原理を以上に示す。酸化チタン上に吸着した色素 (S) が光を吸収し、色素の電子がHOMO軌道からLUMO軌道への電子移動により一重項励起状態になる (式1.1)。そのエネルギー準位が酸化チタンの伝導帯より高いため、励起状態から伝導帯への電子移動が起こる (式1.2)。電子は酸化チタン粒子層に移動して透明導電性ガラス基板に

集電される。電子を失い酸化された色素は、電解液中の還元剤から電子を受け取り元に戻ると共に、 I^- は I_3^- に酸化される（式1.3）。集電された電子は負電荷を通して正極に達し、そこで I_3^- を I^- に還元するため、放電時における電解液組成に変化はない^[28]。

ショットキー障壁の存在する酸化チタン微粒子を単に積層しただけの膜により高効率な電子移動が起こるのは、上述のような電子の流れが生ずることによるものとされている。色素はカルボキシル基などを通して酸化チタン表面のヒドロキシル基とエステル様の結合を形成し強固に吸着する。この際、色素の励起状態から伝導帯への電子注入（式1.2）は数十フェムト秒からピコ秒と極めて速く、電解質から酸化された色素への電子移動（式1.3）もナノ秒オーダーの速い反応であるのに対し、逆電子移動である伝導帯中の電子の電解質との再結合（式1.4）は数ミリ秒から時には数秒ほども要する遅い反応である。このため、半導体/色素界面で光生成した電荷は、電子が酸化チタン中を、正電荷が電解液中を拡散によって輸送され、電流を生じることとなる^[29]。



1.2 色素増感太陽電池の作製と性能評価

1.2.1 色素増感太陽電池の作製

色素増感太陽電池は比較的容易に作製することが可能であるが、エネルギー変換効率の高いものを得るためには、相応の工夫が必要である。増感色素の吸着は色素溶液に酸化チタン膜を一定時間浸漬するだけであるが、Ru色素では酸化チタン表面の水分が色素吸着を阻害するため、焼成後の電極が80～100℃になった時点で、濃度0.3 mmol L⁻¹の同色素のエタノール溶液中に一昼夜浸漬するのが一般的である。色素が修飾された酸化チタン電極と対極を対向した状態で、数μm～数十μm程度の隙間を保って貼り合わせ、この隙間に電解質を注入して封止すれば太陽電池が完成する。ヨウ化物塩（約0.1 mmol L⁻¹）とヨウ素（約0.05 mmol L⁻¹）を溶解した電解液が一般的であるが、Ru色素を用いる場合はさらに電解液中に*t*-ブチルピリジンを0.1から0.5 mol L⁻¹程度添加すると、逆電子移動が抑制され出力電圧が上昇することが知られている。封止剤には有機溶媒に対する耐性はもちろん、ヨウ素系酸化還元対に対する耐性、酸素や水に対するバリア性、屋外使用のための紫外光に対する耐性なども要求される。スペーサーと封止剤を兼ねるSurlyn[®]とよばれる熱可塑性のアイオノマ

一樹脂フィルムがよく使われるが、熱硬化性、紫外線硬化性の液状接着剤なども検討されている。

1.2.2 色素増感太陽電池の性能評価

色素増感太陽電池の性能は、基本的に電流電圧測定により評価される。標準となる測定では、ソーラシミュレータ（擬似太陽光源）を用いる。太陽電池の性能は、基準太陽光スペクトル（AM 1.5G, 100 mW cm⁻²）に合致した光源の下、25 °C で測定することになっている^[30]。

1.2.2.1 IPCE スペクトル

光電流変換効率を評価するには、照射単色光当たりの光電流量子効率 IPCE（Incident photon-to-current efficiency）の値を用いるのが便利である。これは色素による光吸収効率 LHE（Light harvesting efficiency）、励起された電子の伝導帯への注入効率 ϕ 、電子の収集効率の η_e の積で表される。

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \phi \eta_e \quad (1.5)$$

IPCE は実験的には（式 1.6）で見積もられる。

$$IPCE = 1240 \times I_{sc} / (\lambda P_{in}) \quad (1.6)$$

ここで、 I_{sc} （Short circuit current）は短絡電流値（ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ）、 λ は照射光波長（nm）、 P_{in} は入射光エネルギー（W m⁻²）である。

1.2.2.2 電流電圧特性

太陽電池出力特性の評価にはソーラシミュレータを光源として電極間に印加した電圧を変化させたときの電流値をプロットして得られる電流－電圧曲線を用いる（Figure 1-2）。電流－電圧曲線から得られるパラメータとしては、開放電圧（open circuit voltage, V_{oc} ）、短絡電流（short-circuit current, I_{sc} ）、曲線因子（Fill Factor, FF ）、最大出力（maximum power, P_{max} ）がある。

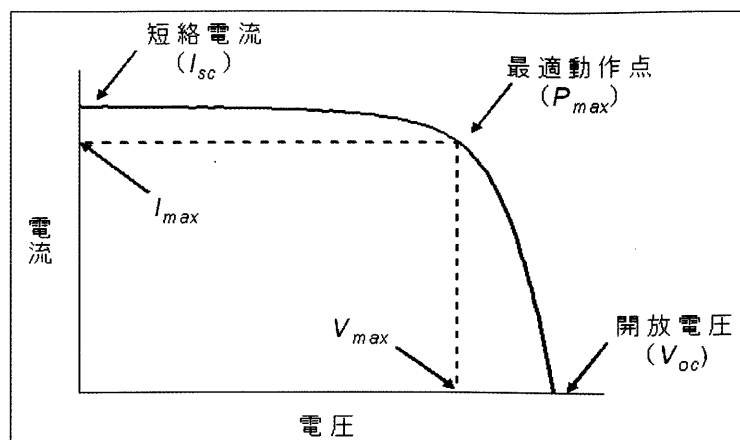


Figure 1-2. Current-voltage characteristics of a dye-sensitized solar cell.

光照射時における端子を開放した時の出力電圧を開放電圧、短絡した時の電流を短絡電流と呼ぶ。また I_{sc} を有効受光面積 S で割ったものを短絡電流密度 ($J_{sc} = I_{sc}/\text{active area}$ [cm^2]) と呼ぶ。最大の出力電力を与える動作点 P_{max} ($V_{max} \times I_{max}$) を最大出力点（最適動作点、最適負荷点）と呼ぶ。また曲線因子は最大電力と、 $V_{oc} \times I_{sc}$ の値の比となる。

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (1.7)$$

照射光による入力エネルギーを 100 mW/cm^2 （または 1000 W/m^2 ）で規格化した測定では、太陽光エネルギーの変換効率 (η) は開放電圧と短絡電流密度との積で表される最大出力と曲線因子の積で表される。

$$\eta = V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF \quad (1.8)$$

理論開放電圧は、酸化チタン半導体のフェルミレベル（準位）と、 I^-/I_3^- の酸化還元電位との差で与えられ、その値は 0.9 V である^[31]。また、理論短絡電流は、色素の光吸収ギャップ (S^*-S_0) 以上のエネルギーを持つ太陽光の、吸収されたフォトン量に相当する。すなわち、N3 や N719 色素では、($\text{S}^*-\text{S}_0 = 1.6 \text{ eV}$) であるから、理論短絡電流は約 26 mA cm^{-2} である。実際には、光の吸収や電子の移動過程においてロスがあるため、 V_{oc} と J_{sc} はその理論値よりも低いと考えられる。

1.3 Ru増感色素の研究開発動向と現状

色素増感太陽電池に用いられる遷移金属電荷移動錯体は、長い間、水の光分解用の光増感剤として研究されてきた。その中で最も成功を収めた色素は、tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II)とその誘導体である。これらは金属から配位子への電荷移動バンドを持つため、可視領域に強い吸収を示す^[32]。色素増感太陽電池用色素としての大きな抜本的改善は、このRu錯体にNCS配位子を導入した点である。これにより、N3やN719色素では800 nmまでの光が吸収可能となり、更にBD色素は950 nmまで強いショルダー吸収を有している。

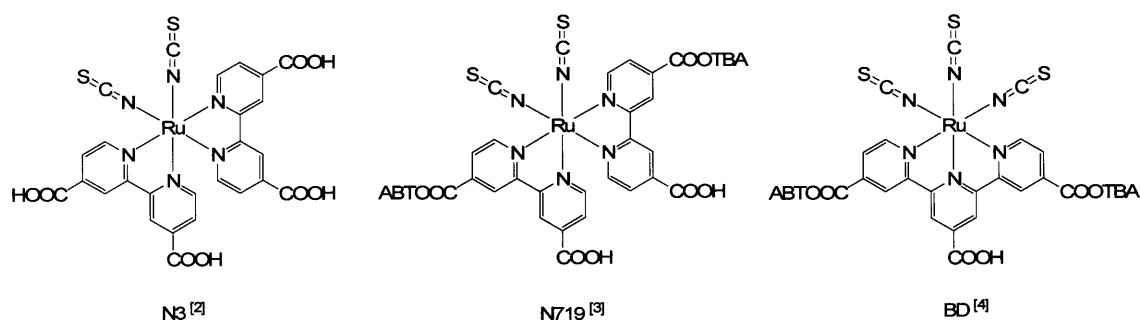


Figure 1-3. Structures of ruthenium complex dyes.

このような効果を持つ理由のとして、①内部還元カップル基としてのNCSマイナス配位子が擬ハロゲンとしての役割を担う、②NCS配位子が電子の注入によって Ru^{3+} の中心にマイナスチャージを補給する役目がある、③ヨウ素による還元反応は、この②の反応に続いて起こる。すなわちNCS配位子は電荷移動に対して橋のような役目を果たす、④他の配位子のような立体障害が無く、ヨウ素による還元がスムーズに起きる^[33]、などが挙げられる。従って新しいRu増感色素の設計の際、少なくとも一つ以上のNCS配位子を導入するところが重要である^[34-36]。

配位子上のカルボキシル基は表面のTiイオンに直接配位して、色素増感剤と酸化チタンの間に密接な電氣的接触を形成している。つまり錯体のカルボキシル基が TiO_2 表面の水酸基と化学結合することにより、化学的に強固なエステル結合が形成されることを示している^[37]。またカルボキシル基は TiO_2 表面に吸着する作用だけでなく、その位置は色素増感太陽電池の性能に重大な影響を及ぼす^[38]。

太陽光を有効に利用する観点から、変換効率の向上が求められているが、これまでに報告されているRu増感色素の開発研究は主に2つに分類される。一つは吸収波長領域が広い色素の開発であり、もう一つは吸光係数が大きい色素の開発である。以下、これまでに報告されているRu増感色素とその性能から明らかとなった知見について述べる。

1.3.1 広い吸収波長領域を有する色素の開発

広く使用されている N3 色素は最も効率的な Ru 増感色素であり、可視領域での吸収は 530 nm 程度であるが、対応するトランス (trans) 異性体の吸収は赤外領域までに広がる事が知られている。しかしトランス異性体の最大欠点は、熱と光誘導によりシス (cis) 異性体へと戻ることである。この問題を解決するためにトランス体を強制する四座配位子が設計された^[39]。この場合、合成された Ru 増感色素の吸収スペクトルは可視領域から赤外領域まで広がったが、低い吸光係数と表面での重合体生成のため、その光電変換効率は低いものであった。また π 共役性の広がり大きい四座配位子を導入することで、色素の LUMO 軌道エネルギーは TiO_2 の伝導帯より低下するため、LUMO 軌道に励起された電子を TiO_2 に注入することが困難となった。著者らは、四座配位子の置換基に様々なドナーやアクセプターを導入することで太陽電池の変換効率の向上を狙い、その最適化構造を検討している。

一方、産業技術総合研究所 (産総研) では、従来の色素 BD の光吸収性能をさらに上回る新規な色素の開発を目指して、Ru 増感色素の配位子について種々の検討を行っている^[40]。その結果、NCS 配位子の代わりに、電子供与性 2 座配位子の β ジケトナートを持つ錯体色素では BD を上回る光吸収性能があることを見出した。 β ジケトナートを導入した色素では、可視光のみならず赤外領域の 900 nm 付近までの光を吸収することがわかっている。産総研ではこの色素を用いた太陽電池の変換効率向上を狙い、その最適化条件を検討している。

1.3.2 大きな吸光係数を有する色素の開発

太陽光を効率よく吸収して電流を向上させるためには、可視光域に幅広い吸収帯を有することが必要となる。吸光係数が大きい色素ほど少量でも十分な光を吸収できるため、結果的に膜厚を低減して電荷の捕集効率を高めることが可能である。このような考えに基づいた研究では、吸光係数が高い Ru 増感色素が設計され、その太陽電池としての性能が検討されている。これまでに報告された吸光係数が高い Ru 増感色素は主に 2 つに分類される。一つはカルボキシル基を含む配位子を修飾した色素であり、もう一つはカルボキシル基を含まない配位子を修飾した色素である。

カルボキシル基の位置とドナー (Ru 金属中心) 間の距離は色素増感太陽電池の性能に対して重大な影響を及ぼすため、カルボキシル基を含む配位子の修飾はかなり困難である。そうした中で成功例として挙げられるのは、C. Klein と M. K. Nazeeruddin らが設計した 4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine 配位子である^[41]。この配位子を含む錯体は高い吸光係数を示し、約 8.7% の変換効率に達したと報告されている。

上述のようにカルボキシル基を含む配位子の修飾は困難であるため、カルボキシル基を

含まない配位子の修飾研究が注目されている。その方法は、N3 色素のカルボン酸ピピリジンの1つを、高い共役性を持つピピリジン誘導体に変換することである。M. Grätzel らは、アルキル基を含むルチリル基で置換したピピリジンを用いることで、増感色素 (K-19) の吸光係数を増加させるだけでなく、疎水性の増大により、高い変換効率を有し、光や熱にも安定性の高い太陽電池の開発に成功している^[42]。その後、M. Grätzel らは K-19 のような増感色素を用い太陽電池の変換効率向上を狙い、その最適化構造及び最適化条件を検討している^[43]。M. Grätzel ら以外のグループ^[44]でも類似の研究が行われており、9.5 %の変換効率に達したという報告がされている。吸光係数を高めるために、 π 共役性が高い配位子の設計も行われているが、分子が大きくなるほど吸着量が少なくなるため^[45]、このような増感色素の開発の障害になっている。

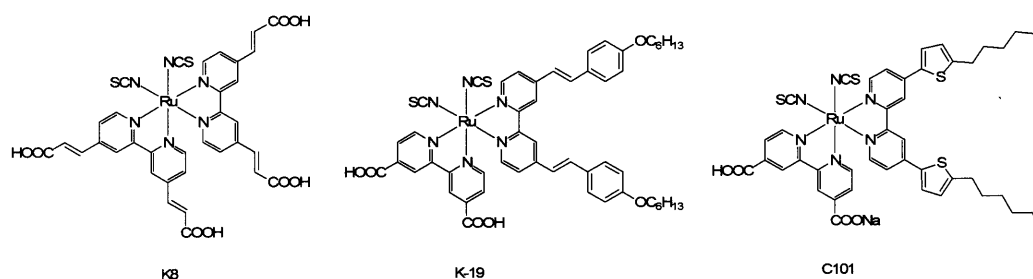


Figure 1-4. Structures of Ru complex dyes.

一方、C.-G. Wu ら^[46]が、アリキル基を含むチオフェン基に置換したピピリジンを用いることで、高い変換効率を持つ太陽電池の開発に成功して以来、チオフェンを含む色素は盛んに研究されている^[47]。そして P. Wang らが設計した C101 増感色素がこれまでの所一番高い変換効率 11 %を達成している^[48]。なお Ru 増感色素を用いた場合、理論的なエネルギー変換効率は 15 %とされているため、新規 Ru 増感色素の開発は依然重要である。

1.4 本研究の目的・設計指針

色素増感太陽電池の研究は、電気化学、合成化学、物理化学など様々な分野の研究者によって行われている。その結果、セル面積の規定方法をはじめ、各研究者の間で異なる作製方法や評価方法がとられている。そのため発表された効率を再現出来ないケースも散見される。また N3 が発見されて 16 年近く経つ現在も変換効率が 11 %を上回る新しい増感色素は開発されていない。その原因として、効率的な色素開発のための指針が明らかとなっていない点が挙げられる。例えば吸光係数の大きな色素の中には、その吸光係数が N3 や N719 よりかなり大きな色素も存在するが、その変換効率は N3 や N719 のものより低い。

また様々なグループによって、吸光係数が高いほど変換効率が高くなると提唱されているが、これまでに報告された吸光係数が大きな色素について検討すると、必ずしもそうっていないことがわかる。そのため変換効率を支配する要因を解明することが重要であると考えられる。

ところで、理論計算と言えば昔は理論化学者のみが取扱可能な研究領域であったが、最近ではパソコンの性能の飛躍的進歩、また簡便な計算プログラムの登場により有機及び無機化学者にとっても随分身近なものとなっている。また密度汎関数法 (DFT) などは実験値との誤差が小さく大変優れた方法であるため、理論計算を積極的に取り入れることによって、より優れた分子設計や考察が可能になると考えられる。現在、理論計算は色素増感太陽電池の研究に応用されているが、色素の開発には必ずしも上手く利用されていない状態である。本研究では理論計算を駆使することで、色素の分子軌道とそのエネルギー準位、電荷分布、紫外可視吸収スペクトル及び吸収由来などの特性を予測することが可能であることから、理論計算を利用して Ru 増感色素の各配位子の役割を検討しながら、色素増感太陽電池を高機能化することを目的とした。

本論文では、色素設計－合成・太陽電池性能評価－理論計算－色素設計という過程で、色素の構造と太陽電池としての性能の関係について検討した。以下、各章の詳細を記した。

第 2 章では、トリスビピリジン Ru(II)錯体部位を有する異種二核金属錯体を設計・構築し、その性質及び理論計算について検討した。その結果、異種二核金属錯体はトリスビピリジン Ru(II)錯体より吸光係数を著しく増大させることを明らかにした。

第 3 章では、NCS 配位子を有する異種二核 Ru(II)増感色素を設計・構築し、理論計算及び太陽電池としての性能について検討した。その結果、吸光係数の大きさよりもカルボキシル基を含む配位子が LUMO 軌道になることが重要であることを明らかとした。

第 4 章では、サリチリデンアミン誘導体を有する Ru(II)増感色素を設計・構築し、カルボキシル基を含まない配位子 (L) とカルボキシル基を含む配位子 (LC) 間の軌道エネルギー差 ($\Delta E = E_L - E_{LC}$) と太陽電池としての性能の関係について検討した。その結果、 ΔE が大きいほど変換効率が高くなることを明らかにした。

第 5 章では、トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)増感色素を設計・構築し、理論計算及び太陽電池としての性能について検討した。その結果、可視領域の吸収は殆んどカルボキシル基を含む配位子に励起されるため、高い変換効率を得ることが出来た。また色々なドナーグループを導入することによる変換効率の違いについて検討した。

第 6 章では、ビニルカルボン酸誘導体とトリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)増感色素を設計・構築し、理論計算及び太陽電池としての性能について検討した。

第 7 章では、本論文を総括し、色素増感太陽電池に適した Ru(II)錯体の分子軌道分布と

太陽電池としての性能の関係についてまとめ、新たな色素を設計するための指針を示した。
また新たな設計指針により、新規的な色素を設計し、その太陽電池としての性能についてまとめた。

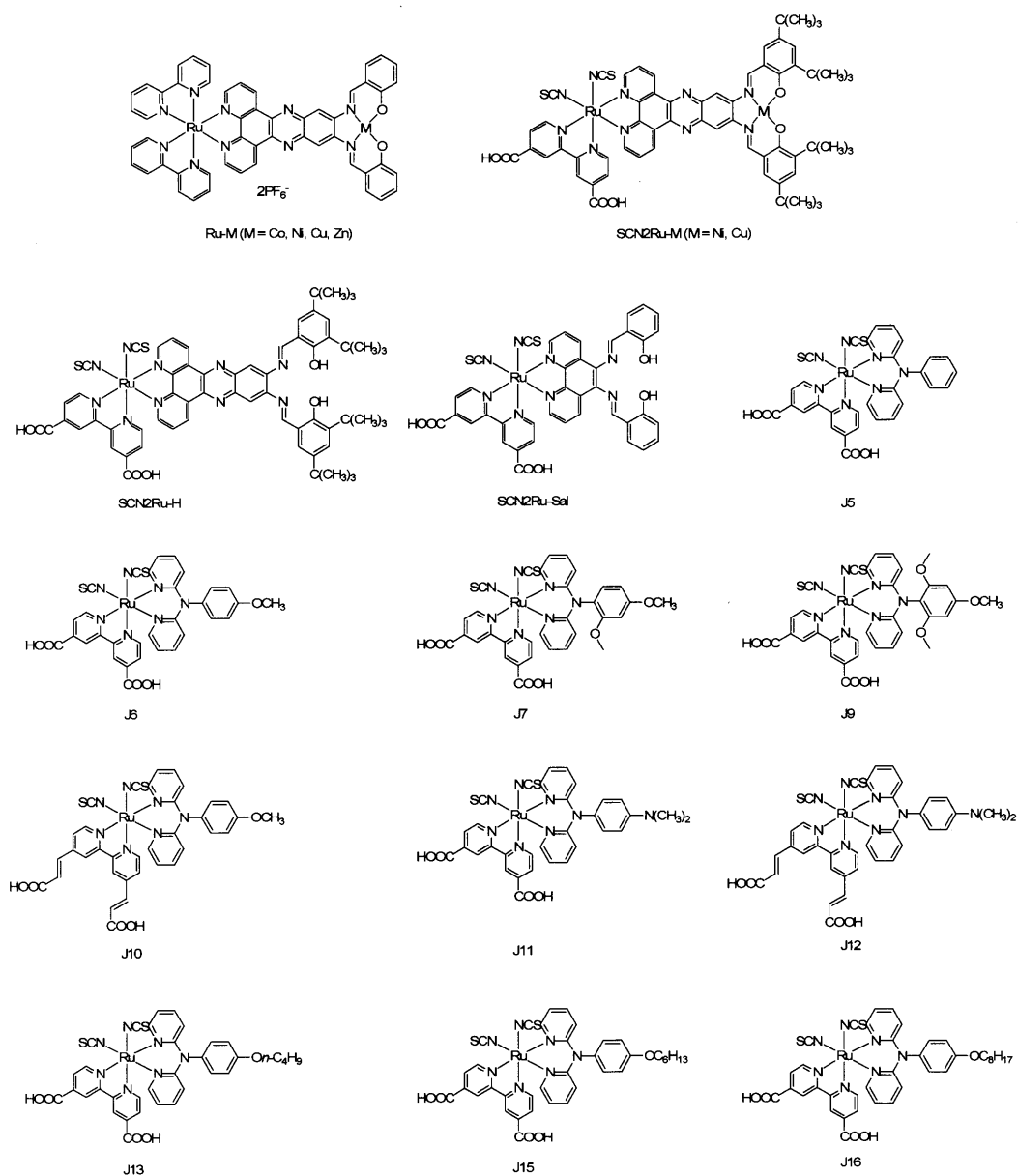


Figure 1-5. Structures of Ru complex dyes prepared in this study.

参考論文

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- [2] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382-6390.
- [3] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6298-6305.
- [4] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613-1624.
- [5] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature*, **1976**, 261, 402-403.
- [6] a) K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Langmuir*, **2000**, 16, 4688-4694; b) C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 5585-5588.
- [7] a) S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4490-4493. b) F. Fungo, L. Otero, E. N. Durantini, J. J. Silber, L. E. Sereno, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7644-7651.
- [8] a) S. Burnside, J.-E. Moser, K. Brooks, M. Grätzel, D. Cahen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9328-9332. b) F. Lenzmann, J. Krueger, S. Burnside, K. Brooks, M. Grätzel, D. Gal, S. Rühle, D. Cahen, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6347-6352.
- [9] K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3825-3832.
- [10] S. N. Mori, W. Kubo, T. Kanzaki, N. Masaki, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3522-3527.
- [11] P. Wang, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphrey-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17553-17559.
- [12] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, L638-L640.
- [13] T. Bessho, E. C. Constable, M. Graetzel, A. H. Redondo, C. E. Housecroft, W. Kylberg, Md. K. Nazeeruddin, M. Neuburger, S. Schaffner, *Chem. Commun.* **2008**, 3717-3719.
- [14] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 242-250.
- [15] Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15397-15409.
- [16] S. Ferrere, B. A. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 843-844.
- [17] a) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H.

- Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597-606. b) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218-12219. c) A. Morandeira, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19403-19410. d) S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1202-1205.
- [18] J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2988-2900.
- [19] G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 6867-6873.
- [20] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7164-7165.
- [21] a) H. Nusbaumer, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 10461-10464; b) S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215-11222.
- [22] a) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166-1167. b) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13280-13285. c) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2694-2696. d) P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantelehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6850-6856. e) D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732-7733. f) Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 626-630.
- [23] a) W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 1241-1242. b) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2002**, 2972-2973. c) W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4374-4381. d) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 402-407.
- [24] a) G. R. A. Kumara, A. Konno, K. Shiratsuchi, J. Tsukahara, K. Tennakone, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 954-955. b) T. Taguchi, X.-T. Zhang, I. Sutanto, K.-I. Tokuhiro, T. N. Rao, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, A. Fujishima, *Chem. Commun.* **2003**, 2480-2481. c) Q.-B. Meng, K. Takahshi, X.-T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, M. Uragami, *Langmuir* **2003**, *19*, 3572-3574.
- [25] a) B. C. O'Regan, F. Lenzmann, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 4342-4350. b) B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1263-1267. c) B. O'Regan, D. T. Schwartz, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1501-1509.

- [26] a) L. Schmidt-Mende, J. E. Kroeze, J. R. Durrant, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1315-1320. b) J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, P. J. Cameron, L. M. Peter, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7536-7539.
- [27] a) A. Kay, M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *44*, 99-117. b) H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S.-E. Lindquist, L. Malmqvist, A. Hagfeldt, *Nano Letters*, 2001, *1*, 97-100. c) K. Imoto, K. Takahashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J.-I. Nakamura, K. Murata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79*, 459-469.
- [28] 日本化学会編、実験化学講座 25、第 5 版、336-346.
- [29] a) M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851. b) M. Grätzel, *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 8-13.
- [30] 池上和志、電気化学および工業物理化学、Vol.76 (2008), 310-314.
- [31] 荒川裕則、化学と工業、第 55 巻 第 7 号 (2002).
- [32] 小柳嗣雄、触媒化成技術、Vol.17 (2000).
- [33] 東レリサーチセンター調査研究部門編、色素増感太陽電池：技術と市場の最新動向、2004, 140-141.
- [34] a) S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, F. P. Rotzinger, R. Humphry-Baker, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5937-5946. b) T. Yamaguchi, M. Yanagida, R. Katoh, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 986-987. c) A. Islam, F. A. Chowdhury, Y. Chiba, R. Komiya, N. Fuke, N. Ikeda, K. Nozaki, L. Han, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5178-5185.
- [35] a) N. Hirata, J.-J. Lagref, E. J. Palomares, J. R. Durrant, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. D. Censo, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 595-602. b) N. Onozawa-Komatsuzaki, O. Kitao, M. Yanagida, Y. Himeda, H. Sugihara, K. Kasuga, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 689-697. c) A. Kukrek, D. Wang, Y. Hou, R. Zong, R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10131-10137.
- [36] Z.-S. Wang, C.-H. Huang, Y.-Y. Huang, B.-W. Zhang, P.-H. Xie, Y.-J. Hou, K. Ibrahim, H.-J. Qian, F.-Q. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *71*, 261-271.
- [37] V. Shklover, Y. E. Ovchinnikov, L. S. Braginsky, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2533-2541.
- [38] Y.-J. Hou, P.-H. Xie, B.-W. Zhang, Y. Cao, X.-R. Xiao, W.-B. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6320-6322.
- [39] a) T. Renouard, R.-A. Fallahpour, Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Bakers, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367-378. b) C. Barolo, Md. K. Nazeeruddin, S. Fantacci, D. D. Censo, P. Comte, P. Liska, G. Viscardi, P. Quagliotto, F. D. Angelis, S. Ito, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4642-4653.

- [40] 荒川裕則、太陽エネルギー、Vol.28, No.5 (2002).
- [41] a) C. Klein, Md. K. Nazeeruddin, P. Liska, D.D. Censo, N. Hirata, E. Palomares, J. R. Durrant, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 178-180. b) Md. K. Nazeeruddin, C. Klein, P. Liska, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *248*, 1460-1467.
- [42] a) P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808-809. b) D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146-4154.
- [43] a) Md. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. D. Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *185*, 331-337. b) D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 154-160. c) D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Evans, F. Dariaux, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1133-1137.
- [44] a) S.-R. Jang, C. Lee, H. Choi, J. J. Ko, J. Lee, R. Vittal, K.-J. Kim, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5604-5608. b) K.-J. Jiang, N. Masaki, J.-B. Xia, S. Noda, S. Yanagida, *Chem. Commun.* **2006**, 2460-2462.
- [45] C. Lee, J.-H. Yum, H. Choi, S. O. Kang, J. Ko, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2267-2273.
- [46] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, K.-C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822-5825.
- [47] a) C.-Y. Chen, S.-J. Wu, J.-Y. Li, C.-G. Wu, J.-G. Chen, K.-C. Ho, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3888-3891. b) F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 2635-2637. c) C.-Y. Chen, J.-G. Chen, S.-J. Wu, J.-Y. Li, C.-G. Wu, K.-C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7342-7345.
- [48] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720-10728.

第2章

トリスビピリジン Ru(II)錯体部位を有する 異種二核金属錯体の合成、性質及びその理論計算

2.1 序論

よく知られているように、分子は適正な光子エネルギーの光を吸収して電子励起状態に励起され、容易に電子移動過程に関与することができ、またエネルギーを別の分子に移動させることも可能である^[1]。効率的な分子内電子移動あるいはエネルギー移動が起こる多核錯体の構築に近年多大な研究努力が注がれている^[2,3]。中でもトリスビピリジン Ru(II)錯体は光増感電子移動能などの特徴的な性質を示す^[4,5,6]ため、大変興味深い分子である。また金属サレン錯体は電子供与体あるいは電子受容体として機能するため、多核錯体部位として導入すること^[7]は分子内電子移動を検討する上で大変興味深い。

光誘起電子移動が可能な二元金属系および多元金属系の光化学挙動は非常に複雑である^[8]。また単核錯体の理論計算に関する論文^[9]はよく報告されているが、二元金属系および多元金属系では分子が大きいため理論計算は非常に困難であり、報告例が少ない。しかしながら複雑な光化学挙動をよく理解するため、またより優れた分子設計や考察が可能となるため、理論計算による補佐は重要である。近年 Aukauloo らは非局在化した π 電子を持つ架橋配位子を用いてトリスビピリジン Ru(II)錯体にサレン Ni 錯体を導入した新規異種二核金属錯体の合成とその光化学特性の検討について報告している^[10]。この異種二核金属錯体はトリスビピリジン Ru(II)錯体よりその吸光係数が著しく増大するが、このような異種二核金属錯体の電子構造や、分子軌道エネルギーなどの理論計算に関する研究は殆ど行われていない。またサレン部位に含まれる中心金属の変化による二核金属錯体の性質の変化に関する研究も不十分である。

そこで本研究では、これらの二種類の錯体を π 共役型架橋配位子で結びつけることにより、一つの分子内に電子供給源と反応場を有する異種二核錯体、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppzSalOM})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)を設計・合成した。そして、サレン部位に含まれる中心金属 M を変化させた場合の二核錯体の蛍光特性および酸化還元電位の比較により、各種二核錯体における分子内エネルギー移動能について検討した。また Gaussian 03 量子化学プログラムを用いて、スーパーコンピュータによる理論計算を行った。また DFT-TDDFT 方法で、異種二核錯体の分子軌道とそのエネルギー準位、電荷分布、紫外可視吸収スペクトル及び吸収由来などの特性について検討した。

2.2 実験

全ての試薬・溶媒は和光純薬工業、東京化成工業から購入したものをそのまま使用した。各配位子と各錯体は Scheme 2-1 に従って合成した。

2.2.1 配位子合成

2.2.1.1 1,10-phenanthroline-5,6-dione (phendione)の合成^[11]

1,10-phenanthroline monohydrate (5.0 g, 25 mmol)を 96 %硫酸 (30 ml) に溶解させ、攪拌しながら NaBr (2.6 g, 2.5 mmol)を素早く加えた。続いて、70 %硝酸 (15 ml) を素早く加え、40 分間加熱還流した。その際、還流管の上方より臭素の赤煙が発生した。その後、還流管を外して、15 分間加熱して臭素を取り除いた。室温まで放冷した後、得られた黄色の溶液を 400 g の氷の上に攪拌しながら注ぎ、pH 7 になるまで 10 N NaOH 水溶液を加え、30 分間放置した。その後、析出した黄白色の沈殿物をろ過して取り除き、黄色のろ液を得た。そのろ液を CH₂Cl₂ (100 ml) を用いて 5 回抽出し、CH₂Cl₂ 層に無水 MgSO₄を加えて、脱水した。エバポレーターで濃縮乾固させた後、トルエンから再結晶を行い、黄色の針状結晶をろ取し、デシケーター中で乾燥した。収量 1.067 g (5.1 mmol)、収率 18.5 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 8.99 (d, 2H), 8.40 (d, 2H), 7.68 (dd, 2H) ppm.

2.2.1.2 11,12-dinitrodipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (dndppz)の合成^[12]

phendione 0.100 g (0.5 mmol)と 1,2-diamino-5,6-dinitrobenzene 0.100 g (0.49 mmol)を MeOH (20 ml) 中で加熱還流を行った。二時間後に薄い黄色粉末が析出した。この析出物を濾取し、デシケーター中で乾燥した。収量 0.156 g (0.42 mmol)、収率 86 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 9.56 (d, 2H), 8.35 (d, 2H), 8.30 (s, 2H), 8.04 (d, 2H) ppm.

2.2.2 錯体合成

2.2.2.1 *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] · 2H₂O の合成^[13]

冷却器をつけた 100 ml のナスフラスコ内でルテニウム(III)塩化物三水和物 10 g (38.2 mmol)、2,2'-ビピリジン 12.0 g (76.8 mmol)、LiCl 11 g (259 mmol)を *N,N'*-ジメチルホルムアミド(特級) 60 ml に溶解した。マグネチックスターラーにより攪拌しながらオイルバス中で 8 時間還流した。その後室温まで冷却した後、この得られた溶液を攪拌しながらアセトン 200 ml 中に素早く注いだ。ナスフラスコをアセトン 50 ml で 2 回洗浄し、混合液と洗浄液を合わ

せ 0 °C で一晩放置した。得られた暗緑色の結晶片をガラスフィルターでろ取し、水 25 ml で 3 回、ジエチルエーテル 25 ml で 3 回洗浄し、デシケーター中にて乾燥した。収量 13.9 g (26.7 mol)、収率 70 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 9.97 (d, 2H), 8.65 (d, 2H), 8.49 (d, 2H), 8.07 (dd, 2H), 7.77 (dd, 2H), 7.68 (dd, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.10 (dd, 2H) ppm.

2.2.2.2 [Ru(bpy)₂(dndppz)]Cl₂ の合成^[14]

cis-[RuCl₂(bpy)₂]·2H₂O 0.300 g (0.57 mmol) と dndppz 配位子 0.214 g (0.57 mmol) を EtOH 20 ml と H₂O 20 ml の混合溶媒中で 30 時間加熱還流を行った。放冷後、濾過により不純物を取り除いた。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮乾固させたところ、真っ黒な光沢のある固体を得た。収量 0.469 g (0.55 mmol)、収率 96 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 9.62 (d, 2H), 9.42 (s, 2H), 8.90 (d, 2H), 8.88 (d, 2H), 8.32 (d, 2H), 8.24 (dd, 2H), 8.15 (dd, 2H), 8.10 (dd, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 7.61 (dd, 2H), 7.41 (dd, 2H) ppm. ESI-MS: *m/z* = 393.0 [M-2Cl]²⁺.

2.2.2.3 [Ru(bpy)₂(dadppz)]Cl₂ の合成

[Ru(bpy)₂(dndppz)]Cl₂ 0.050 g (0.058 mmol) を EtOH 20 ml に溶解させ、そこに 10 % Pd-C をミクロスパーテル 1 杯加えた。接触水素添加装置を用いて 3 atm で 3 時間接触還元を行った。セライト濾過を行い 10 % Pd-C を除去した後、溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、乾固させたところ赤茶色の固体を得た。収量 0.042 g (0.052 mmol)、収率 90 %。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 9.50 (d, 2H), 8.89 (d, 2H), 8.85 (d, 2H), 8.22 (dd, 2H), 8.12 (dd, 2H), 8.07 (d, 2H), 7.91 (dd, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.59 (dd, 2H), 7.36 (dd, 2H), 7.19 (s, 2H), 6.67 (s, 4H) ppm. ESI-MS: *m/z* = 363.2 [M-2Cl]²⁺.

2.2.2.4 [Ru(bpy)₂(dppzsaloCo)](PF₆)₂ の合成 (Ru-Co)

合成操作は全て Ar 雰囲気グローブボックス内で行った。[Ru(bpy)₂(dadppz)]Cl₂ 0.100 g (0.126 mmol) を MeOH 3 ml に溶解させた後、MeOH 0.5 ml に溶解させたサリチルアルデヒド 0.062 g (0.502 mmol) と、MeOH 1 ml に溶解させた酢酸コバルト四水和物 0.038 g (0.152 mmol) を滴下した。その溶液を 50 ml ナスフラスコに移し、塩化カルシウム管に水酸化ナトリウムを詰めたものをナスフラスコに接続し、二日間室温で攪拌した。非常に細かい粒子が析出してきたので、その暗褐色の析出物をメンブランフィルターにて濾取した。その粉末を水に溶解させ、飽和 NH₄PF₆ 水溶液を滴下することで目的の化合物を PF₆ 塩として析出させた。生じた沈殿を濾過後、風乾することで目的物を得た。収量 0.110 g (0.086 mmol)、収率 68 %。ESI-MS: *m/z* = 495.5 [M-2PF₆]²⁺. Anal. Calcd. for C₅₂H₃₄CoF₁₂N₁₀NiO₂P₂Ru·H₂O: C,

48.09; H, 2.79; N, 10.78. Found: C, 47.84; H, 2.70; N, 10.68.

2.2.2.5 [Ru(bpy)₂(dppzsaloNi)](PF₆)₂ の合成 (Ru-Ni)

[Ru(bpy)₂(dadppz)]Cl₂ 0.100 g (0.126 mmol)を EtOH 15 ml に溶解させた後、EtOH 5 ml に溶解させたサリチルアルデヒド 0.062 g (0.502 mmol)と、EtOH 5 ml に溶解させた酢酸ニッケル四水和物 0.038 g (0.152 mmol)を加えた。その混合溶液を窒素雰囲気下で 20 時間加熱還流を行うと非常に細かい粒子が析出した。放冷後、メンブランフィルターにて粒子を濾取し、赤褐色の固体を得た。その粉末を水に溶解させ、飽和 NH₄PF₆ 水溶液を滴下することで PF₆ 塩として析出させた。この生成物の沈殿を濾過後、風乾することで目的物を得た。収量 0.123 g (0.096 mmol)、収率 76 %。ESI-MS: m/z = 494.9 [M-2PF₆]²⁺. Anal. Calcd. for C₅₂H₃₄F₁₂N₁₀NiO₂P₂Ru·2H₂O: C, 47.44; H, 2.91; N, 10.64. Found: C, 47.63; H, 2.72; N, 10.44.

2.2.2.6 [Ru(bpy)₂(dppzsaloCu)](PF₆)₂ の合成 (Ru-Cu)

[Ru(bpy)₂(dadppz)]Cl₂ 0.100 g (0.126 mmol)を EtOH 15 ml に溶解させた後、EtOH 5 ml に溶解させたサリチルアルデヒド 0.062 g (0.502 mmol)と、EtOH 5 ml に溶解させた酢酸銅一水和物 0.030 g (0.152 mmol)を加えた。その混合溶液を窒素雰囲気下で 20 時間加熱還流を行うと非常に細かい粒子が析出した。放冷後、メンブランフィルターにて粒子を濾取し、赤褐色の固体を得た。その粉末を水に溶解させ、飽和 NH₄PF₆ 水溶液を滴下することで PF₆ 塩として析出させた。この生成物の沈殿を濾過後、風乾することで目的物を得た。収量 0.128 g (0.100 mmol)、収率 79 %。ESI-MS: m/z = 497.4 [M-2PF₆]²⁺. Anal. Calcd. for C₅₂H₃₄CuF₁₂N₁₀O₂P₂Ru·4H₂O: C, 46.01; H, 3.12; N, 10.32. Found: C, 45.98; H, 2.84; N, 10.14.

2.2.2.7 [Ru(bpy)₂(dppzsaloZn)](PF₆)₂ の合成 (Ru-Zn)

[Ru(bpy)₂(dadppz)]Cl₂ 0.200 g (0.252 mmol)を MeOH 12 ml に溶解させた後、MeOH 1 ml に溶解させたサリチルアルデヒド 0.124 g (1.004 mmol)と、MeOH 2 ml に溶解させた酢酸亜鉛二水和物 0.068 g (0.304 mmol)を加えた。その混合溶液を窒素雰囲気下で 26 時間加熱還流を行うと非常に細かい粒子が析出した。放冷後、減圧濃縮し、暗褐色の析出物をメンブランフィルターにて濾取した。その粉末を水に溶解させ、飽和 NH₄PF₆ 水溶液を滴下することで PF₆ 塩として析出させた。この生成物の沈殿を濾過後、風乾することで目的物を得た。収量 0.201 g (0.156 mmol)、収率 62 %。ESI-MS: m/z = 497.9 [M-2PF₆]²⁺. Anal. Calcd. for C₅₂H₃₄F₁₂N₁₀O₂P₂RuZn·2H₂O: C, 47.20; H, 2.89; N, 10.58. Found: C, 47.12; H, 2.84; N, 10.58.

2.2.3 測定装置

2.2.3.1 紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル

測定装置は、日本分光製 V-570 型紫外可視吸収分光光度計及び、日本分光製 V-550 型紫外可視吸収分光光度計を使用し、測定セルは光路長が 1 cm の石英セルを使用した。サンプルは 0.01 mM に調製した錯体溶液を使用し、波長領域 900 ~ 250 nm において測定を行った。

2.2.3.2 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル

測定装置は、JEOL JES-RE 1X ESR Spectrometer を使用した。サンプルは DMF に溶解させた錯体を先端部分が石英製の ESR サンプルチューブの底から 5 mm 程度まで加えたものを用いた。サンプルを液体窒素(77 K)中に浸して凍結させ、デュワーごと共振器に取り付けて測定を行った。

2.2.3.3 有機微量元素分析

測定装置は、Perkin Elmer 社製 2400II CHNS/O を使用した。試料測定前にガスブランク測定を行った後、スズカプセルに封入した試料 1.5 ~ 2.5 mg を 2 回測定し、元素分析用アセトアニリド標準試料による補正を行うことで C、H、N の各元素含有量 (%) を求めた。

2.2.3.4 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル

測定装置は、BRUKER AVANCE600 型 600 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置及び、Varian Gemini 200 XL-300 型 300 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置を使用した。ケミカルシフトの基準物質として、テトラメチルシラン (TMS) を用いた。内径 5 mmφのサンプルチューブ内に濃度が 5 ~ 10 mM に調製した試料溶液について、積算回数を配位子の場合は 16、錯体の場合は 128 に設定し、 $\delta = 0 \sim 15$ ppm の領域で測定した。

2.2.3.5 ESI-mass スペクトル

測定装置は、Micromass 社製 LCT (ESI-TOF 型)質量分析装置を使用した。錯体の濃度は約 50 μ M に調製し、マイクロシリンジを用いて毎秒 600 μ l/h の速度で溶液をシリンジポンプによって噴霧した。校正は NaI を用いて行い、データは MassLynx Ver.3.5 を用いて処理した。

2.2.3.6 サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

測定装置は、ALS/CH Instruments Electrochemical Analyzer Model 600A を使用した。測定

には、参照電極として Ag / Ag^+ 、カウンター電極として白金、作用電極としてグラッシーカーボンを用いた。最大 $-3.0 \text{ V} \sim +1.5 \text{ V}$ の電位領域を電位掃引速度 100 mV/sec で 3 回程度くり返し掃引した。測定用サンプル溶液は、 1 mM に調製した錯体溶液に、支持電解質として錯体に対して 100 倍量の $(n\text{-Bu})_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$ (TBAP) を添加したものを使用した。なお測定は Ar 雰囲気下で行い、電位は Fc / Fc^+ 基準に変換した。

2.2.3.7 定常蛍光スペクトルならびに蛍光寿命スペクトル測定

測定装置は、大塚電子株式会社製 PTI-5100S を使用した。セル長 1 cm の石英セルを使用し、溶媒は CH_3CN を用い、錯体の濃度は 0.01 mM に調製した。定常蛍光スペクトルは、キセノンアークランプにより励起波長を 450 nm に固定し、 $500 \sim 800 \text{ nm}$ の蛍光波長範囲での蛍光強度を測定した。データは FeliX ver. 1.42 を用いて処理した。蛍光寿命測定は、GL-302 型同調高分解色素レーザーにより、励起波長を 450 nm に固定し、蛍光波長 $605 \sim 615 \text{ nm}$ 付近の蛍光寿命を測定した。データは、TMaster を用いて処理した。

2.2.3.8 理論計算

Gaussian 03 量子化学プログラム^[15]を用いて、スーパーコンピュータ HP2500 で理論計算を行った。不對電子が存在しない Ru-Ni と Ru-Zn 錯体では制限法を用い、不對電子が存在する Ru-Co と Ru-Cu 錯体では非制限法を用いた。構造最適化は真空中で DFT/B3LYP^[16]法、基底関数 LANL2DZ^[17]を用いて計算を行った。そして最適化した構造を利用し、CPCM^[18]溶媒モデルを用いて溶媒を考慮した上で DFT/B3LYP 法、基底関数 LANL2DZ を用いて電子構造について計算を行い、TD-DFT 法を用いて吸収スペクトルについて計算を行った。また計算した吸収スペクトルは SWizard プログラム^[19]を用いて表示した。

2.3 結果

2.3.1 異種二核 Ru(II)錯体の吸収スペクトル

異種二核 Ru(II)錯体の UV-vis スペクトル測定の結果を Figure 2-1 及び Table 2-1 に示した。Ru-Co 錯体の測定は嫌気条件下で行った。UV-vis スペクトルについては、次のように帰属した。516 nm ($\epsilon = 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Co(II)イオンの d - d 遷移吸収帯、486 nm ($\epsilon = 37800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、451 nm ($\epsilon = 37900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ru(II)から配位子 dppz 及び bpy への MLCT とサレン Co 部位から配位子 dppz への MLCT 又は LLCT バンドと帰属した。そして 374 nm ($\epsilon = 31200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、318 nm ($\epsilon = 30300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、287 nm ($\epsilon = 57200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)は配位子の $\pi - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)及び $n - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)遷移吸収帯と帰属した。Ru-Ni 錯体の UV-vis スペクトルについては、次のように帰属した。575 nm ($\epsilon = 6100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ni(II)の d - d 遷移吸収帯、483 nm ($\epsilon = 46600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ru(II)から配位子 dppz 及び bpy への MLCT とサレン Ni 部位から配位子 dppz への MLCT 又は LLCT バンドと帰属した。そして 367 nm ($\epsilon = 25200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、325 nm ($\epsilon = 50600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、286 nm ($\epsilon = 70100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)は配位子の $\pi - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)及び $n - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)遷移吸収帯と帰属した。Ru-Cu 錯体の UV-vis スペクトルについては、次のように帰属した。491 nm ($\epsilon = 39400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、466 nm ($\epsilon = 38200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ru(II)から配位子 dppz 及び bpy への MLCT とサレン Cu 部位から配位子 dppz への MLCT 又は LLCT バンドと帰属した。そして 373 nm ($\epsilon = 25500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、326 nm ($\epsilon = 39400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、286 nm ($\epsilon = 70200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)は配位子の $\pi - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)及び $n - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)遷移吸収帯とした。Ru-Zn 錯体の UV-vis スペクトルについては、次のように帰属した。501 nm ($\epsilon = 43300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、417 nm ($\epsilon = 28300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ru(II)から配位子 dppz 及び bpy への MLCT とサレン Zn 部位から配位子 dppz への MLCT 又は LLCT バンドと帰属した。そして 367 nm ($\epsilon = 30700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、322 nm ($\epsilon = 46800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、286 nm ($\epsilon = 78400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は配位子の $\pi - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)及び $n - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)遷移吸収帯と帰属した。

2.3.2 ESR スペクトル測定

異種二核 Ru-Co 錯体と Ru-Cu 錯体の ESR スペクトル測定の結果を Figure 2-2、Figure 2-3、Table 2-2 に示した。Ru-Co 錯体の ESR スペクトル測定を行う際、少量のピリジンを系内に加えている。ピリジンを添加せずにスペクトル測定を行うと、激しく上下に振れたシグナルが 2250 ~ 3750 Gauss 全体に観測された。このようなスペクトルを示した理由は現在検討中である。ESR スペクトル測定の結果、 $g_{\perp} = 2.23$, $g_{\parallel} = 2.09$, $A_{\parallel} = 75.1 \text{ G}$ のパラメータが得

られた。これらの値は dz^2 基底の Co^{II} low-spin 種に特徴的なシグナルである。スペクトルの形状は、 Co(II) の核スピンにより 8 つに分裂したシグナルの高磁場側から 5 番目と 6 番目において、窒素の核スピンにより、更に 3 つに分裂するというものであった。このことより Co(II) の軸位にピリジンが一分子配位した正方錐型構造をとっていると考えられる。この結果は $[\text{Co}(\text{saloph})]$ と同様であったことから、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppzsalCo})](\text{PF}_6)_2$ の Co 部位はピリジン共存下では $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppzsalCo}(\text{py}))](\text{PF}_6)_2$ という状態を形成することが分かった。 Ru-Cu 錯体の ESR スペクトルより、 $g_{\perp} = 2.06$, $g_{\parallel} = 2.21$, $A_{\parallel} = 189.5 \text{ G}$ のパラメータが得られた。この値は N_2O_2 配位の平面四配位構造に特徴的な Cu^{II} のものである。この値は既報の $[\text{Cu}(\text{saloph})]^{[20]}$ の結果と類似しており、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppzsalCu})](\text{PF}_6)_2$ の Cu 部位は $[\text{Cu}(\text{saloph})]$ と同様な配位構造をとっていると考えられる。

2.3.3 異種二核 Ru(II) 錯体の CV 測定

異種二核 Ru(II) 錯体の CV の結果を Figure 2-4、Table 2-3 に示した。 Ru-Co 錯体の測定は嫌気条件下で行われた。CV では、 Ru(II/III) に相当する酸化還元波を $E_{1/2} = +0.86 \text{ V}$ 、 Co(II/III) に相当する酸化還元波を $E_{1/2} = -0.11 \text{ V}$ 、 Co(I/II) 又は dppz 配位子に相当する酸化還元波を $E_{1/2} = -1.12 \text{ V}$ 、 bpy の段階的な酸化還元波を $E_{1/2} = -1.69, -1.92 \text{ V}$ 、 dppz 配位子の bpy 部分の酸化還元波を $E_{1/2} = -2.51 \text{ V}$ に観測した。 Co(I/II) 及び Co(II/III) の酸化還元電位は既報の $[\text{Co}(\text{saloph})]^{[21]}$ の結果とほぼ同じであった($\text{Co(I/II)} = -1.48 \text{ V}$, $\text{Co(II/III)} = -0.31 \text{ V}$)。 Ru-Ni 錯体の CV では、 Ru(II/III) に相当する酸化還元波を $E_{1/2} = +0.91 \text{ V}$ 、 Ni(II/III) に相当する酸化還元波を $E_{1/2} = +0.65 \text{ V}$ 、 Ni(I/II) 又は dppz 配位子に相当する酸化還元波を $E_{1/2} = -1.18 \text{ V}$ 、 bpy の段階的な酸化還元波を $E_{1/2} = -1.78, -1.99 \text{ V}$ 、 dppz 配位子の bpy 部分の酸化還元波を $E_{1/2} = -2.33 \text{ V}$ に観測した。 Ni(I/II) 及び Ni(II/III) の酸化還元電位は既報の $[\text{Ni}(\text{saloph})]^{[22]}$ の結果とほぼ同じであった($\text{Ni(I/II)} = -1.38 \text{ V}$, $\text{Ni(II/III)} = +0.55 \text{ V}$)。 Ru-Cu 錯体の CV では、 Ru(II/III) に相当する酸化波を $E_{\text{pa}} = +0.93 \text{ V}$ 、 Cu(II/III) に相当する酸化波を $E_{\text{pa}} = +0.06 \text{ V}$ 、 Cu(I/II) 又は dppz 配位子に相当する酸化還元波を $E_{1/2} = -1.27 \text{ V}$ 、 bpy の段階的な酸化還元波を $-1.74, -1.99 \text{ V}$ 、 dppz 配位子の bpy 部分の酸化還元波を -2.34 V に観測した。 Cu(I/II) の酸化還元電位は既報の $[\text{Cu}(\text{saloph})]^{[23]}$ の結果とほぼ同じであった($\text{Cu(I/II)} = -1.57 \text{ V}$)。 Ru-Zn 錯体のサイクリックボルタンメトリーでは、 Ru(II/III) に相当する酸化還元波を $+0.97 \text{ V}$ 、サレン Zn 部位に相当する酸化電位を $E_{\text{pa}} = +0.74 \text{ V}$ 、 dppz 配位子に相当する酸化還元波を $E_{1/2} = -1.30 \text{ V}$ 、 bpy の段階的な酸化還元波を $-1.88, -2.04 \text{ V}$ 、 dppz 配位子の bpy 部分の酸化還元波を -2.49 V に観測した。

2.3.4 定常蛍光スペクトル及び時間分解減衰スペクトル

異種二核 Ru(II)錯体の定常蛍光スペクトル及び時間分解減衰スペクトル測定の結果を Figure 2-5、Table 2-4 に示した。Ru-Co 錯体の定常蛍光スペクトルでは、607 nm に極大を持つ蛍光スペクトルが観測され、その蛍光強度は[Ru(bpy)₃]Cl₂ のものと比較すると 0.0007 倍程度の強度であり、ほとんど消光していると考えられる。また時間分解減衰スペクトルは、非常に早い消光が起きているため測定することができなかった。Ru-Ni 錯体の定常蛍光スペクトルの結果は、619 nm に極大を持つ蛍光スペクトルが観測され、その蛍光強度は[Ru(bpy)₃]Cl₂ のものと比較すると 0.0004 倍程度の強度であり、ほとんど消光していると考えられる。時間分解減衰スペクトルは、非常に早い消光が起きているため測定することができなかった。Ru-Cu 錯体の定常蛍光スペクトルは、611 nm に極大を持つ蛍光スペクトルが観測され、その蛍光強度は[Ru(bpy)₃]Cl₂ のものと比較すると 0.0020 倍程度の強度であり、ほとんど消光していると考えられる。時間分解減衰スペクトルは、611 nm の蛍光強度は時間に対し指数関数的に減衰した。この曲線を蛍光寿命測定ソフト TMaster 内に含まれるフィッティング式を用いて蛍光寿命を計算した結果、611 nm における蛍光寿命は 10 ns と算出された。Ru-Zn 錯体の定常蛍光スペクトルは、612 nm に極大を持つ蛍光スペクトルが観測され、その蛍光強度は[Ru(bpy)₃]Cl₂ のものと比較すると 0.0063 倍程度の強度であった。スペクトルの形状は他の二核錯体(Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Cu)のものとは若干異なり、長波長側(約 800 nm)まで蛍光がブロードして存在していた。時間分解減衰スペクトルは、612 nm の蛍光強度は時間に対し指数関数的に減衰した。この曲線を蛍光寿命測定ソフト TMaster 内に含まれるフィッティング式を用いて蛍光寿命を計算した結果、612 nm における蛍光寿命は 154 ns と算出された。この値は Ru-Co、Ru-Ni 及び Ru-Cu 錯体の値よりも大きいものであった。

2.3.5 理論計算結果

2.3.5.1 最適化構造および電子密度計算

異種二核 Ru(II)錯体の最適化構造を Figure 2-6 に、主な結合距離および二面角を Table 2-5 に示した。Ru(II)イオンの配位構造は、bpy が 2 分子と dppzsalOM が 1 分子配位した六配位八面体構造であった。金属サレン部位に配位した金属の違いによる Ru 周りの構造変化 (Ru-N₃₍₄₎: 2.1245-2.1255 Å, Ru-N_{5(6,7,8)}: 2.1155 Å) は殆ど見られなかった。Ru-Co 錯体と Ru-Ni 錯体の dppzsalOM 部分は平面 N₂O₂ 配位型構造であり、M-N および M-O の距離は Co-N = 1.8855 Å, Ni-N = 1.8705 Å; Co-O = 1.8465 Å, Ni-O = 1.8435 Å であった。そして、Ru-Co 錯体の金属サレン部分の二面角 C₁-C₂-N₂-C₄ は 178.65°, Ru-Ni 錯体は 178.56°であった。Ru-Cu

錯体の dppzsalOM 部分は少し歪んだ平面 N_2O_2 配位型構造を示し、Cu-N 距離は平均 1.9545 Å、Cu-O 距離は平均 1.9030 Å、二面角 $C_1-C_2-N_2-C_4$ は 172.55 °であった。Ru-Zn 錯体の dppzsalOM 部分も少し歪んだ平面 N_2O_2 配位型構造を示し、Zn-N 距離は平均 2.0490 Å、Zn-O 距離は平均 1.9240 Å、二面角 $C_1-C_2-N_2-C_4$ は 167.84 °であった。それぞれの最適化構造に対して Mulliken 電子密度解析を行い各原子上の電荷を計算した結果を Table 2-6 に示した。サレン部位の中心金属 (Co、Ni、Cu、Zn) の変化による Ru イオンの電荷は殆ど変化がないが、サレン部位の金属イオンの電荷はそれぞれ Co (+1.1003)、Ni (+1.0329)、Cu (+1.2235)、Zn (+1.4754) と算出された。またサレン金属の配位原子 N の電荷は Ru-Co : -0.7025、Ru-Ni : -0.6961、Ru-Cu : -0.7327、Ru-Zn : -0.7458 と算出され、配位原子 O の電荷は Ru-Co : -0.6437、Ru-Ni : -0.6344、Ru-Cu : -0.6809、Ru-Zn : -0.7386 と算出された。このようにサレン部位の金属イオンが Co、Ni、Cu、Zn と変化するに伴い、これらの正電荷が Ni で一度減少した後、再び増加する現象が観測され、サレン配位子部分の負電荷も同様の現象が観測された (Table 2-6)。この変化の原因は、金属イオン半径 (Co: 0.72 Å、Ni: 0.63 Å、Cu: 0.71 Å、Zn: 0.74 Å) の違いに従い金属と配位原子間の相互作用が変化するためと考えられる。以上のことから、dppzsalOM 部分の平面性は Ru-Co > Ru-Ni > Ru-Cu > Ru-Zn の順で減少し、金属以外の dppzsalOM 部分の負電荷は Ru-Ni < Ru-Co < Ru-Cu < Ru-Zn の順で増加することが分かった。

2.3.5.2 分子軌道とそのエネルギー準位

Ru-Ni 錯体の分子軌道計算は 2 つの状態について計算した。1 つは真空中の分子軌道計算であり、もう 1 つは溶媒であるアセトニトリルの存在を考慮した計算である。計算した分子軌道のエネルギーを Figure 2-7 に、分子軌道を Figure 2-8 に示した。真空中の分子軌道は、-9.30 eV から -6.52 eV までのエネルギー範囲に 4 つの HOMO 軌道と 4 つの LUMO 軌道が集まっている。HOMO、HOMO-1 および HOMO-2 の分子軌道は主にサレン配位子部位に、HOMO-3 は中心金属である Ni に電子が局在化している。そして、LUMO および LUMO+1 の分子軌道は主に 2 つの bpy に、LUMO+2 は dppz 配位子の bpy 部分に、LUMO+3 は dppz 配位子全体に電子が局在化している。溶媒アセトニトリルの存在を考慮した計算結果では、分子軌道エネルギーが全て高くなり、-6.52 eV から -2.77 eV までのエネルギー範囲に 4 つの HOMO 軌道と 4 つの LUMO 軌道が集まり、LUMO と HOMO の軌道エネルギー差は真空中の 1.18 eV から 2.30 eV に変化した。HOMO、HOMO-1 および HOMO-2 の分子軌道は変化がないが、Ru の軌道エネルギーが高くなり HOMO-3 の軌道となった。dppz 配位子の軌道エネルギーは高くなり真空中での LUMO+3 軌道から LUMO 軌道に、2 つの bpy 配位子の軌道エネルギーは真空中での LUMO と LUMO+1 軌道から LUMO+1 と LUMO+2 軌道

に、dppz 配位子の bpy 部分は LUMO+2 軌道から LUMO+3 軌道になった。以上のことから溶媒中と真空中では計算結果が異なることが分かり、実験条件に合わせるために他の Ru-M 錯体は全て溶媒中での計算を行った。計算した分子軌道のエネルギーを Figure 2-9 と Table 2-7 に、分子軌道を Figure 2-10 (Ru-Co)、Figure 2-11 (Ru-Cu)、Figure 2-12 (Ru-Zn) に示した。サレン部位の中心金属 (Co, Ni, Cu, Zn) の変化により、LUMO+M (M = 0, 1, 2, 3) 軌道のエネルギーが少し変化した、その軌道図は殆ど変化がなかった。そして、HOMO-N (N = 0, 1, 2, 3) 軌道はそれぞれ変化した、Ru の軌道エネルギーは殆ど変化がなかった。

2.3.5.3 吸収スペクトルの計算

異種二核 Ru(II)錯体の TD-DFT 計算は 70 個の最低一重項 - 一重項遷移に関して行った。遷移が複雑であるため、全ての遷移のスペクトルの計算はできず、最大吸収部分だけを算出した。吸収スペクトルの結果を Figure 2-13、Ru-Ni 錯体の計算値と実験値の比較を Figure 2-14 に示した。サレン部位の中心金属 (Co, Ni, Cu, Zn) の変化により、最大吸収波長がレッドシフトする現象を理論計算で再現することができた。計算した Ru-Co と Ru-Ni 錯体のモル吸光係数 (Ru-Co : $67.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Ru-Ni : $79.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) は実測値より大きい、吸収波長 (Ru-Co : 495 nm, Ru-Ni : 493 nm) は実測値と一致した。Ru-Co と Ru-Ni 錯体は逆に、Ru-Cu と Ru-Zn のモル吸光係数 (Ru-Cu : $45.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Ru-Zn : $47.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) は実測値と良く一致するが、吸収波長 (Ru-Cu : 555 nm, Ru-Zn : 565 nm) は実測値よりレッドシフトした。このような現象は他の Ru 錯体でも観測されている^[24]。各錯体の吸収スペクトルの吸収由来は殆ど同じなので、Ru-Ni 錯体に関してのみ吸収波長、振動子強度及び吸収由来を Table 2-8 に示した。この結果から、可視領域の強い吸収の由来はドナーであるサレン錯体と Ru 金属部分からアクセプターである dppz と 2 つ bpy 配位子への電子移動であることが分かった。

2.4 考察

2.4.1 異種二核 Ru(II)錯体の光吸収能

UV-vis スペクトルの結果を用いて異種二核 Ru(II)錯体の光吸収能についての検討を行った。各種異種二核 Ru(II)錯体の UV-vis スペクトルの結果をまとめたものを Figure 2-1、Table 2-1 に示す。異種二核錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppzSaloM})](\text{PF}_6)_2$ 、(M = Co, Ni, Cu, Zn)の UV-vis スペクトルと $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ の吸収スペクトルを比較した結果、異種二核 Ru(II)錯体は単核 Ru(II)錯体より最大吸収が長波長へシフトし、吸収係数も著しく増加していた。このような変化は Ru(II)と Ni(II)の異種二核錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DppztBusalNi})](\text{PF}_6)_2$ ^[10]でも観測された。これは π 電子を有する強固な配位子 dppz と平面構造のサレン錯体が結合することで π 系がさらに拡がり、その結果、低エネルギー領域の電子遷移を可能にしていると考えられる。このような低エネルギー領域まで幅広く吸収できるという性質は光エネルギーを他のエネルギーへ変換する系を構築する上で重要である。よって、今回合成した光エネルギー変換錯体である異種二核 Ru(II)錯体 (Ru-Co、Ru-Ni、Ru-Cu、Ru-Zn) は幅広い領域の光エネルギーを吸収できるという点で優れた複核錯体であると言える。

4 種類の二核錯体はそれぞれ微妙にスペクトルが異なった。これは金属サレン錯体に配位した金属の違いによる Ru(II)周りの変化というよりは、それぞれの金属サレン錯体特有の吸収であると考えられる。この考察を捕捉するデータとして二核錯体の CV の結果を示す。各種二核錯体の Ru(II/III)の酸化還元電位を測定したところ、その電位は Co、Ni、Cu、Zn の二核錯体の順に+0.86 V、+0.91 V、+0.93 V、+0.97 というほぼ同じ値を示した。理論計算においても同様の現象が観測された。このことからサレン部位に配位する金属と Ru 間には相互作用が生じないことが分かった。以上の結果より、サレン部位に配位した金属の違いによる光吸収能の大きな変化は見られなかった。

2.4.2 異種二核 Ru(II)錯体の酸化還元電位

本研究のような異種二核錯体では、2 つの部位間の電子移動の方向や電子移動・エネルギー移動の能力は大変重要な性質である。そうした議論をする上で、Ru 部位や金属サレン部位に配位する金属 M (M = Co, Ni, Cu, Zn)の酸化還元電位は重要な意味を持つ。そこでサイクリックボルタンメトリーの結果を用いて異種二核錯体の酸化還元電位について検討した。

サレン部位 4 種類の金属イオンの酸化還元電位はそれぞれの酸化波 (Ru-Co: -0.11 V, Ru-Ni: +0.65 V, Ru-Cu: +0.06 V, Ru-Zn: +0.74 V) が Ru の酸化波 (Ru-Co: +0.86 V, Ru-Ni: +0.91 V, Ru-Cu: +0.93 V, Ru-Zn: +0.97 V) より低電位側に観測された。これより異種二核 Ru(II)錯

体分子内のサレン部位の金属イオンは Ru イオンより励起しやすいことが分かった。また配位子と金属由来と帰属された酸化還元電位の中で最も高電位側に観測された架橋配位子 dppz (Ru-Co 及び Ru-Ni の場合、金属の還元も含む) 酸化還元電位は、Co、Ni、Cu、Zn の二核錯体の順に -1.12 V、 -1.18 V、 -1.27 V、 -1.30 V というほぼ同じ値を示した。更に低電位側の 2 つの波は、bpy の酸化還元波であり、最も低電位側に観測したピークは dppz 配位子の bpy 部位のものである。還元領域の中で最も高電位で観測された部位が最初に還元されるので、Ru-Co と Ru-Ni 錯体の場合、まずサレン部位金属イオンと dppz 配位子が還元され、Ru-Cu 及び Ru-Zn 錯体の場合、まず dppz 配位子が還元される。この結果はサレン部位の金属イオン上で光触媒反応を進行させる上で重要な性質である。

2.4.3 異種二核 Ru(II)錯体の光励起能・消光現象

定常蛍光スペクトルと時間分解減衰スペクトルの結果を用いて異種二核 Ru(II)錯体の光励起能と蛍光寿命についての検討を行った。4 種類の異種二核 Ru(II)錯体は全て、 605 nm 付近の蛍光が消光した。厳密には、Co、Ni、Cu の二核錯体では完全な消光現象が生じたが、Zn の二核錯体では 605 nm 付近に僅かな蛍光を示し、完全な消光は起こらなかった。

605 nm 付近の蛍光は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体に特徴的な蛍光であり、蛍光の吸収由来は金属 Ru から配位子 bpy への MLCT である。サイクリックボルタンメトリーと軌道エネルギー計算の結果より、平面構造の金属サレン錯体を導入した後 dppz 配位子の電位は bpy より還元しやすくなり、Ru 上の電子は優先的に dppz 配位子へ励起されることになる。そして、bpy 配位子軌道は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体の LUMO 軌道であったが、異種二核 Ru(II)錯体では LUMO+1 軌道となり、bpy へ励起電子の寿命が短くなる。以上のことから、4 種類の異種二核 Ru(II)錯体は全て、 605 nm 付近の蛍光が消光したと考えられる。またサイクリックボルタンメトリーにより Ru-Zn 錯体の dppz 配位子の酸化還元電位 (-1.30 V) が一番低電位であり、理論計算により dppz 配位子の軌道エネルギーが一番高いため、Ru-Zn 錯体の消光現象が他の錯体より減少し、 605 nm 付近に僅かな蛍光を示したと考えられる。

2.4.4 Ru-Co 錯体の還元及び分子内光電子移動反応の追跡

NaBH_4 を用いた Ru-Co 錯体の還元は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。DMF 溶媒中で Ru-Co 錯体と 100 等量の NaBH_4 を混合して還元した。ただし生成物の単離は行っていない。ESR スペクトルの変化を Figure 2-15 に示す。Py 存在下における ESR スペクトルで観測された、Co(II)に特徴的なスペクトル($g_{\perp}=2.23$, $g_{\parallel}=2.09$, $A_{\parallel}=75.1$ G)が消失し、代わりに有機ラジカル種のスペクトル($g_{\perp}=2.006$)が出現した。この結果はまず Co(II)が Co(I)へと還元されたことを示している。また構造が非常に類似した Ru(II)と Ni(II)の二核錯体

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Dppz}t\text{BuSalNi})]^{2+}$ の電気化学的還元に関する研究では、配位子 dppz 上にラジカル種($g_{\perp}=2.013$)が生成するという報告がある^[10]。したがって、本錯体系においても Co(II)が還元されると同時に NaBH_4 より生成した過剰な電子が二核錯体の配位子 dppz 上にラジカル種を生成させたと考えられる。

光照射による Ru-Co 錯体の分子内電子移動を追跡するために、光照射時間を様々に変化させたサンプルの ESR 測定を行った。試料は電子の供給試薬としてトリエチルアミンあるいはトリエタノールアミンを大過剰存在下、Ar 雰囲気下のグローブボックス内にて調製を行った。ESR 用サンプルは DMF にて 10 mM に調製し、グローブボックスから出して光照射を行った。時間に対する変化を逐次測定することで反応を追跡した。ESR スペクトルは、光照射に伴い Figure 2-16 に示したように変化した。光照射前は Co(II)に特徴的なスペクトル($g_{\perp}=2.23$, $g_{\parallel}=2.09$, $A_{\parallel}=75.1$ G)が観測されたが、光を一時間照射後に測定すると Co(II)に特徴的なスペクトルの強度が少し減少した。更に三時間光照射後に測定すると Co(II)に特徴的なスペクトルはほぼ消失し、代わりに有機ラジカルのスペクトル($g_{\perp}=2.006$)が出現した。このことより Ru-Co 錯体は光照射することで徐々に Co(II)が Co(III)へと酸化されることが分かった。また上述のように構造が非常に類似した Ru(II)と Ni(II)の二核錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Dppz}t\text{BuSalNi})]^{2+}$ の電気化学的還元に関する研究では、配位子 dppz 上にラジカル種($g_{\perp}=2.013$)が生成するという報告がある^[10]。従って、本錯体系においても Co 部位の光励起により生成された励起電子が配位子 dppz 上にラジカル種を生成したと考えられる。以上のことから、Ru-Co 錯体は光照射することで Co(II)を Co(III)へ酸化し、同時に配位子 dppz 上にラジカル種を生成することが示唆された。

2.5 総括

分子内光電子移動あるいはエネルギー移動が可能な Ru(II)トリスピリジン錯体にサレン錯体を導入した 4 種類の異種二核金属錯体を合成した。合成した異種二核 Ru(II)錯体は単核 Ru 錯体より最大吸収が長波長へシフトし、吸光係数も著しく増加した。異種二核金属錯体の性質を解明することを目的として種々の物理化学的測定により検討を行った。

光機能材料において光エネルギーにより励起された電子の移動方向や電子移動能・エネルギー移動能は大変重要な性質である。この際、電荷分離状態、つまり電子励起部位と励起電子の移動部位の情報が重要である。本研究で合成した異種二核錯体は、CV 測定の結果より、金属サレン錯体部位、Ru 部位の順で酸化され、還元側は、Ru-Co 及び Ru-Ni 錯体の場合はサレン金属及び架橋配位子 dppz、2 つの bpy 配位子の順で、Ru-Cu 及び Ru-Zn 錯体の場合は架橋配位子 dppz、2 つの bpy 配位子の順で還元されることが分かった。理論計算でも同様の結果を示し、可視領域の強い吸収の由来はドナーであるサレン錯体と Ru 部分からアクセプターである架橋配位子 dppz と 2 つ bpy 配位子への電子移動であることが分かった。また平面構造の金属サレン錯体を導入した後 dppz 配位子は bpy より還元されやすくなるため、全ての異種二核 Ru 錯体において 605 nm 付近の蛍光が消光した。

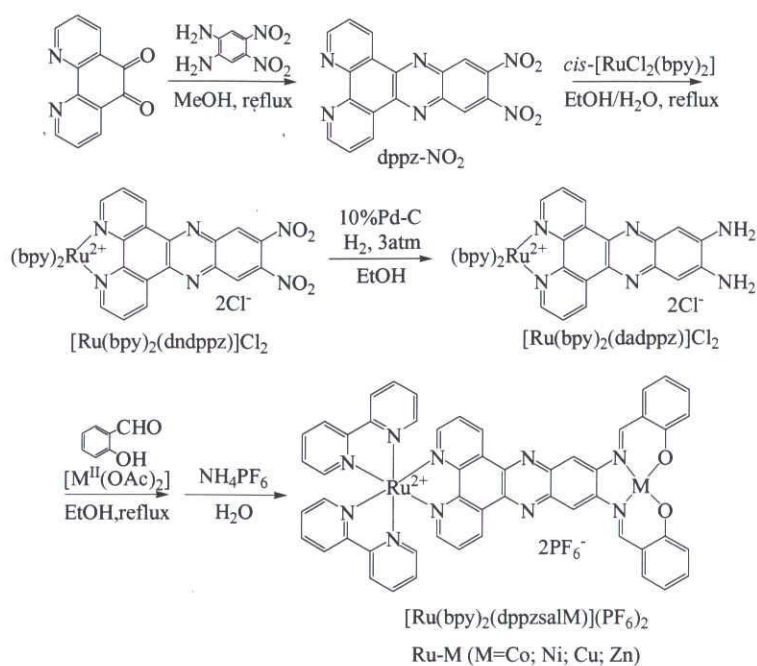
また Ru-Co 錯体を用いて還元剤 (NaBH_4) による Co(II)の還元を試みた結果、Co(II)の還元と同時に架橋配位子の還元も起こった。このことより Ru-Co 錯体は容易に還元を受ける部位を二箇所有することが確認された。また光照射により生成した励起電子による還元を行った結果、長い光照射時間を有したものの、還元剤(NaBH_4)を用いた場合と同様な還元種の形成が確認された。従って NaBH_4 の還元力と同等の還元力を有する励起電子を光エネルギーにより生成することができたと考えられる。そして Ru-Co 錯体では光照射することにより徐々に Co(II)が Co(III)へと酸化されることが判明した。

以上の結果より、本研究で合成した 4 種類の異種二核金属錯体は太陽光吸収能と分子内光電子移動能に優れた光機能材料であるといえる。しかしこれらの異種二核金属錯体の LUMO 軌道のエネルギーが低いこと、酸化チタンへの吸着部位が存在しないなどの理由により、これらをそのまま色素増感太陽電池に応用することは困難であると考えられる。これらの錯体に電子供与基及び酸化チタンへの吸着部位を導入することにより、色素増感太陽電池に応用することが可能と考えられる。そこで第 3 章では、それらを導入した新規な異種二核金属錯体の合成および色素増感太陽電池への応用について述べる。

參考論文

- [1] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. D. Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993-1019.
- [2] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-833.
- [3] a) J. F. Endicott, M. A. Watzky, X. Song, T. Buranda, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 295-323. b) A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 331-339. c) L. D. Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301-346.
- [4] a) R. Argazzi, N. Y. M. Iha, H. Zabri, F. Odobel, C. A. Bignozzi, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1299-1316. b) D. Martineau, M. Beley, P. C. Gros, S. Cazzanti, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2272-2277.
- [5] a) E. S. Handy, A. J. Pal, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3525-3528. b) F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7426-7427. c) H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, P. Gaviña, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5966-5968.
- [6] a) E. Kimura, X. Bu, M. Shionoya, S. Wada, S. Maruyama, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4542-4546. b) Y. S. Park, E. J. Lee, Y. S. Chun, Y. D. Yoon, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7123-7135. c) Y. Kim, H. Lee, P. K. Dutta, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4215-4222. d) A. R. Dunn, I. J. Dmochowski, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12450-12456.
- [7] a) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, M. Goto, K. Kasuga, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Lett.* **1999**, 327-328. b) N. Onozawa-Komatsuzaki, R. Katoh, Y. Himeda, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 977-984.
- [8] F. Barigelletti, L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 1-12.
- [9] a) Y. Pellegrin, A. Quaranta, P. Dorlet, M. F. Charlot, W. Leibl, A. Aukauloo, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3698-3710. b) M.-F. Charlot, Y. Pellegrin, A. Quaranta, W. Leibl, A. Aukauloo, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 796-812.
- [10] Y. Pellegrin, K. B. Berg, G. Blondin, E. Anxolabéhère-Mallart, W. Leibl, A. Aukauloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1900-1910.
- [11] C. Hiort, P. Lincoln, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3448-3454.
- [12] A. Kleineweischede, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 947-957.
- [13] B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334-3341.
- [14] A. Kleineweischede, J. Mattay, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1834-1844.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V.

- Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [17] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [18] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001. b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [19] S. I. Gorelsky, SWizard program, <http://www.sg-chem.net/>.
- [20] M. Valko, R. Klement, P. Pelikán, R. Boča, L. Dlháň, A. Böttcher, H. Elias, and L. Müller, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 137-143.
- [21] A. Böttcher, H. Elias, E.-G. Jäger, H. Langfelderova, M. Mazur, L. Müller, H. Paulus, P. Pelikan, M. Rudolph, M. Valko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4131-4138.
- [22] F. Azevedo, C. Freire, B. de Castro, *Polyhedron*. **2002**, *21*, 1695-1705.
- [23] D. F. Rohrbach, W. R. Heineman, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2536-2542.
- [24] C. Barolo, Md. K. Nazeeruddin, S. Fantacci, D. D. Censo, P. Comte, P. Liska, G. Viscardi, P. Quagliotto, F. D. Angelis, S. Ito, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4642-4653.



Scheme 2-1. Synthesis of the Ru-M (M = Co, Ni, Cu, and Zn) hetero-dinuclear complexes.

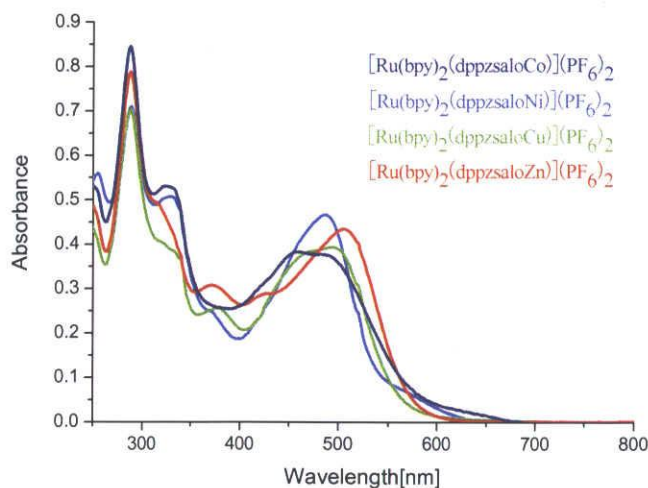


Figure 2-1. Absorption spectra of Ru-M (M = Co, Ni, Cu, and Zn) in acetonitrile.

Table 2-1. UV-Vis spectral data for Ru-M (M = Co, Ni, Cu, and Zn) in acetonitrile.

Complex	λ [nm] (ϵ [$10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])
Ru-Co	486 (37.8), 451 (37.9), 374 (31.2), 318 (52.5), 287 (84.6)
Ru-Ni	575 (6.10), 483 (46.6), 367 (25.2), 325 (50.6), 286 (70.1)
Ru-Cu	491 (39.4), 466 (38.2), 373 (25.5), 326 (39.4), 286 (70.2)
Ru-Zn	501 (43.3), 417 (28.3), 367 (30.7), 322 (46.8), 286 (78.4)

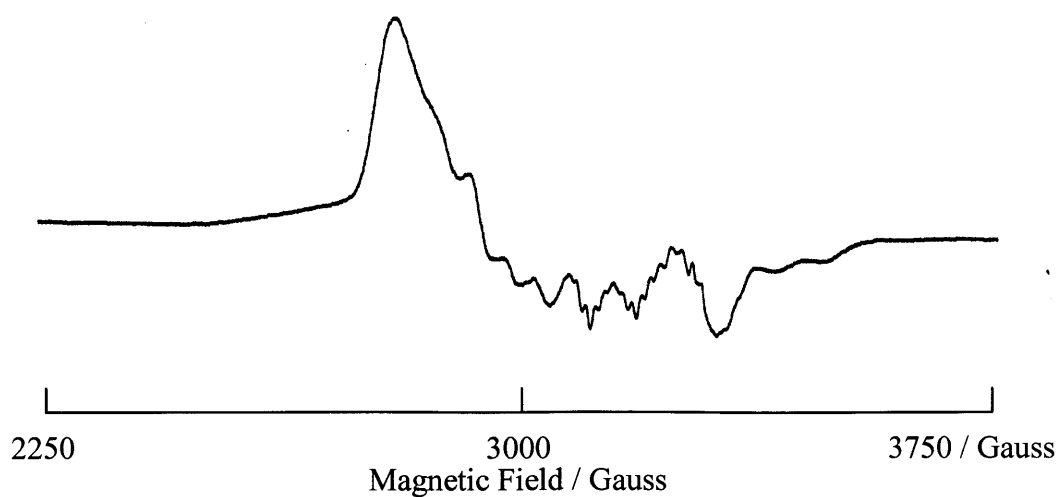


Figure 2-2. ESR spectrum of Ru-Co in DMF.

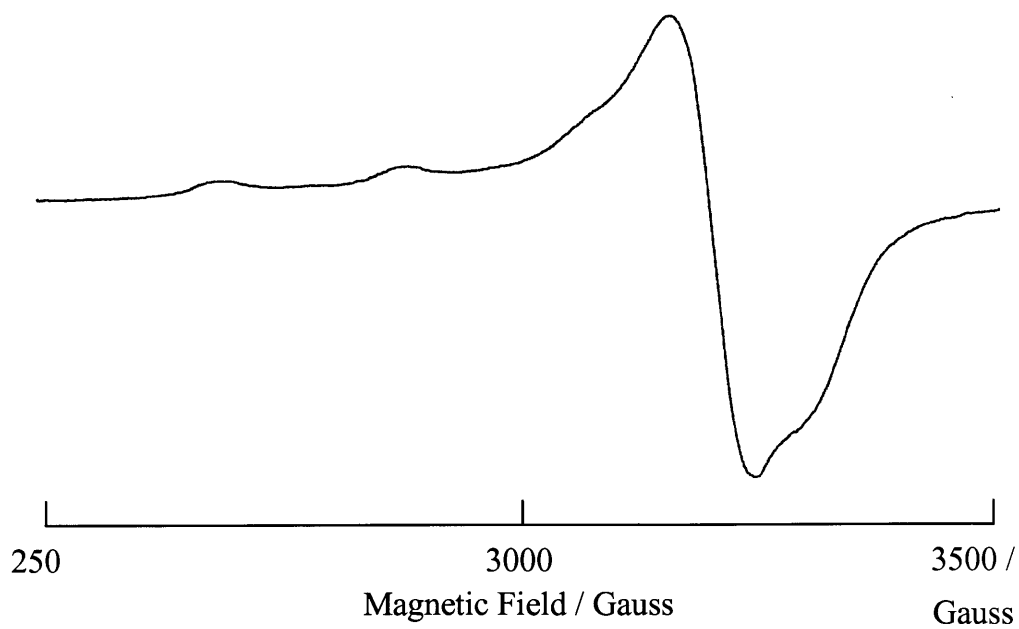


Figure 2-3. ESR spectrum of Ru-Cu in DMF.

Table 2-2. ESR parameters of Ru-Co and Ru-Cu in DMF.

	g_{\perp}	g_{\parallel}	$ A_{\parallel} $ (Gauss)
Ru-Co	2.23	2.09	75.1
Ru-Cu	2.06	2.21	189.5

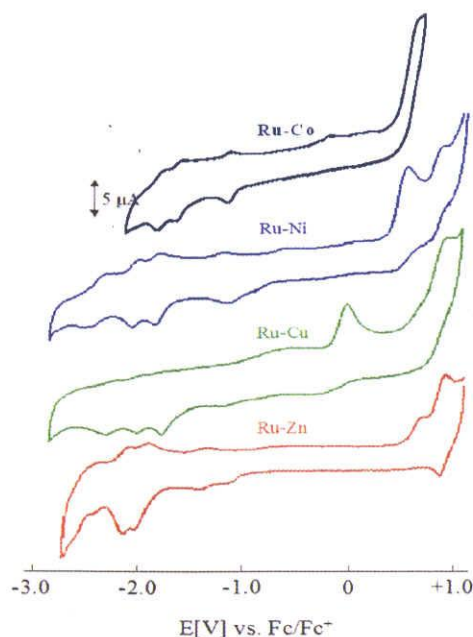


Figure 2-4. Cyclic voltammograms of Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Cu, and Ru-Zn measured in DMF solution containing 0.1 M TBAP with a scan rate of 100mV s^{-1} .

Table 2-3. Electrochemical data of Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Cu, Ru-Zn, and $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$.

Complex	${}^4E_{\text{red}}(\text{V})$	${}^3E_{\text{red}}(\text{V})$	${}^2E_{\text{red}}(\text{V})$	${}^1E_{\text{red}}(\text{V})$	${}^1E_{\text{ox}}(\text{V})$	${}^2E_{\text{ox}}(\text{V})$
$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$	-2.18	-1.91	-1.74			+0.80
Ru-Co	-2.51	-1.92	-1.69	-1.12	-0.11	+0.86
Ru-Ni	-2.33	-1.99	-1.78	-1.18 ^b	+0.65	+0.91
Ru-Cu	-2.24 ^b	-1.99 ^b	-1.74 ^b	-1.27 ^b	+0.06 ^a	+0.93
Ru-Zn	-2.49	-2.04	-1.88	-1.30 ^b	+0.74 ^a	+0.97

^a Irreversible step, anodic peak given. ^b Irreversible step, cathodic peak given.

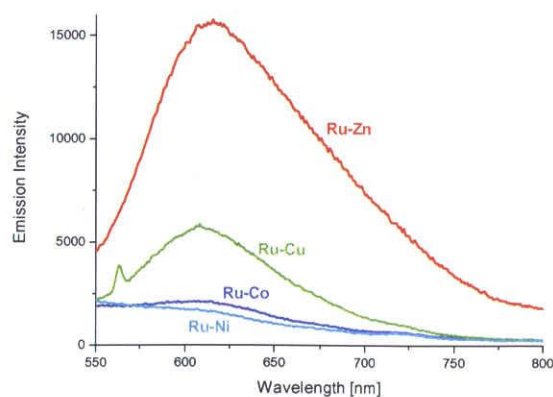
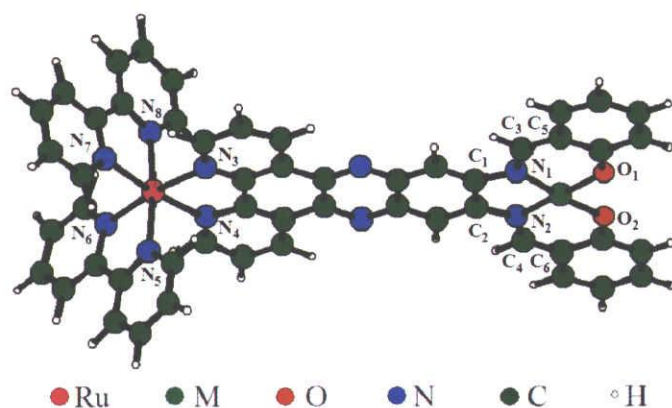


Figure 2-5. Emission spectra of Ru-M (M=Co, Ni, Cu, and Zn) in acetonitrile.

Table 2-4. Emission and fluorescence decays of Ru-Co, Ru-Ni, Ru-Cu, Ru-Zn, and Ru(bpy)₃Cl₂.

Complexes	Emission λ_{max} / nm (intensity)	Emission Lifetime τ / ns
Ru(bpy) ₃ Cl ₂	605 (1.000)	870
Ru-Co	607 (0.0007)	-
Ru-Ni	619 (0.0004)	-
Ru-Cu	611 (0.0020)	10
Ru-Zn	612 (0.0063)	154

**Figure 2-6.** Optimized molecular structure of Ru-M.**Table 2-5.** Selected bond lengths (Å) and dihedral angles (deg) for Ru-M.

	Ru-N ₃₍₄₎	Ru-N _{4(5,6,7)}	M-N ₁₍₂₎	M-O ₁₍₂₎	C ₁ -C ₂ -N ₂ -C ₄
Ru-Co	2.1255	2.1155	1.8855	1.8465	178.65
Ru-Ni	2.1245	2.1155	1.8705	1.8435	178.56
Ru-Cu	2.1250	2.1155	1.9545	1.9030	172.55
Ru-Zn	2.1250	2.1155	2.0490	1.9240	167.84

Table 2-6. Selected Mulliken atomic charges for Ru-M.

	Ru	M	N ₁₍₂₎	O ₁₍₂₎
Ru-Co	0.7336	1.1003	-0.7025	-0.6437
Ru-Ni	0.7336	1.0329	-0.6961	-0.6344
Ru-Cu	0.7333	1.2235	-0.7327	-0.6809
Ru-Zn	0.7331	1.4754	-0.7458	-0.7386

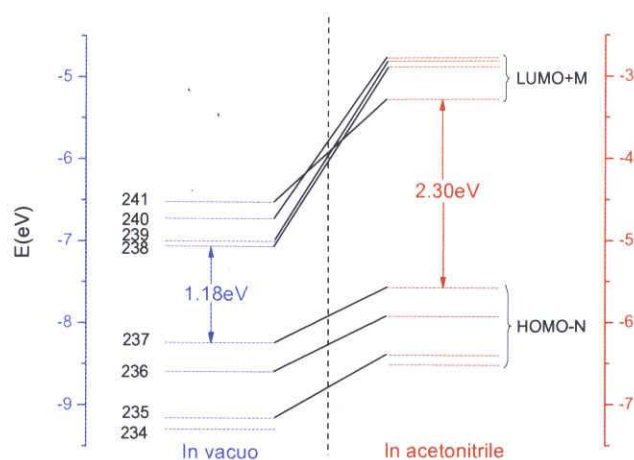


Figure 2-7. Energy levels (eV) of Ru-Ni *in vacuo* and in acetonitrile solution. The calculated molecular orbital energies denoted on the left side are referred to the vacuum, and those on the right side to the acetonitrile solution.

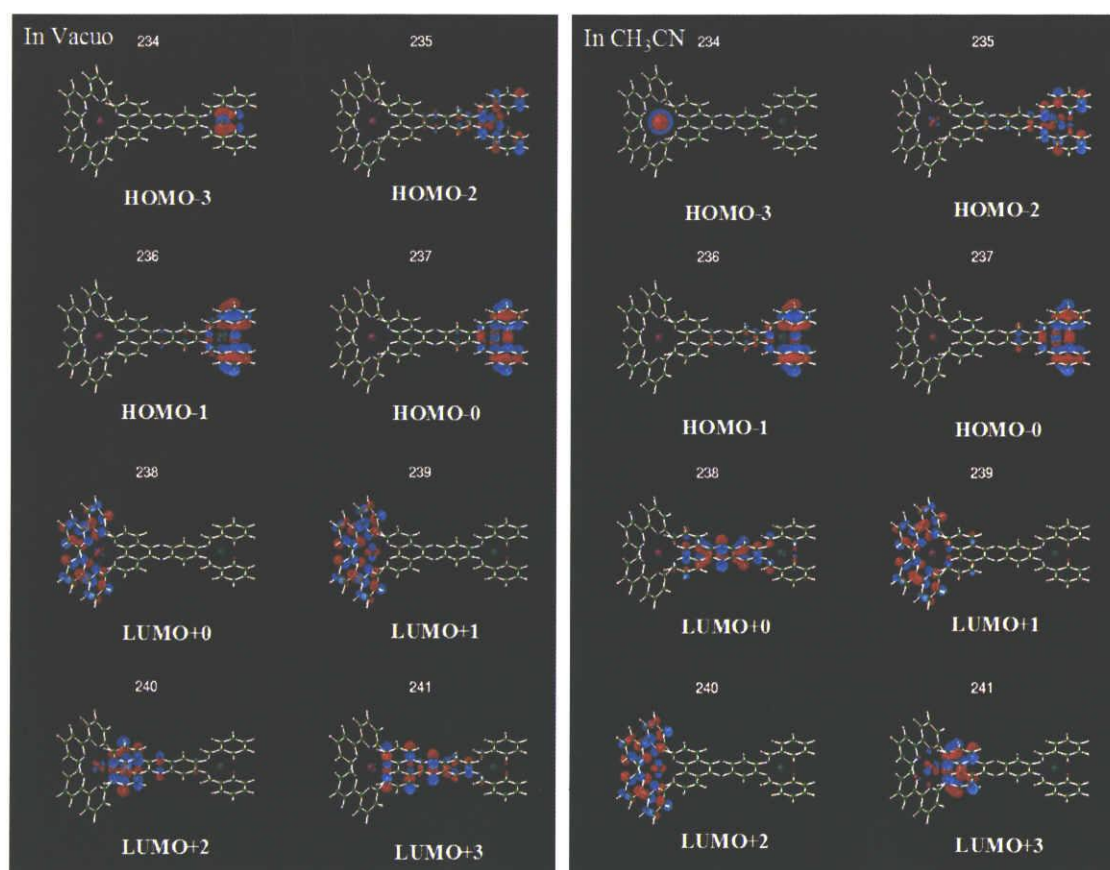


Figure 2-8. Isodensity plots (isodensity value=0.04) of HOMO- n ($n=0,1,2,3$) and LUMO+ m ($m=0,1,2,3$) of the Ru-Ni complex *in vacuo* (left) and in acetonitrile (right).

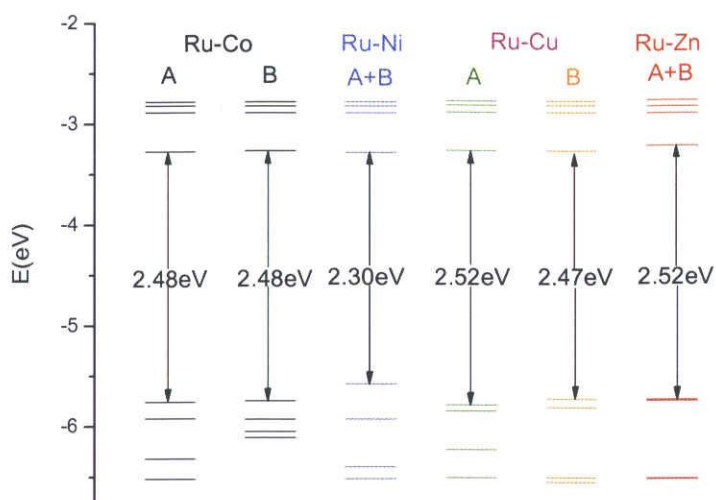


Figure 2-9. Comparison of the frontier orbitals of the Ru-Ms in acetonitrile solution.

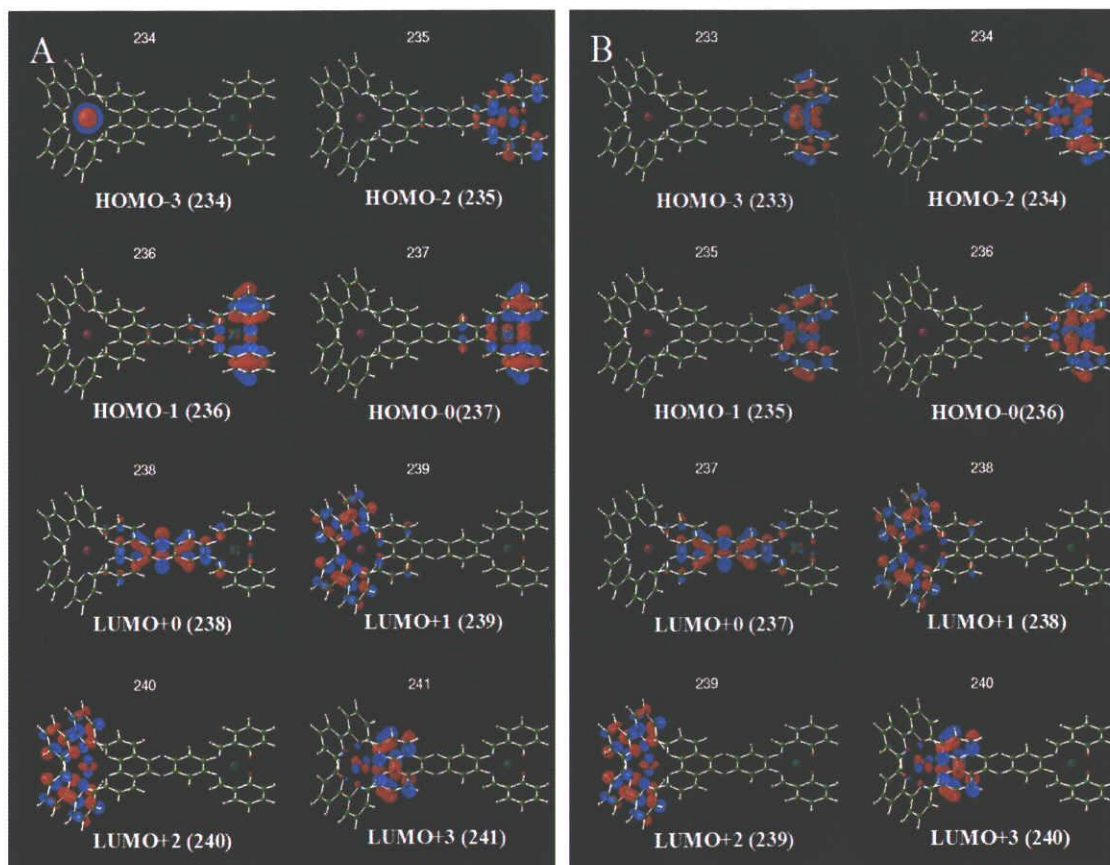


Figure 2-10. Isodensity plot (isodensity value = 0.04) of HOMO-N ($N = 0, 1, 2, 3$) and LUMO+M ($M = 0, 1, 2, 3$) of A and B orbitals of the Ru-Co complex in acetonitrile.

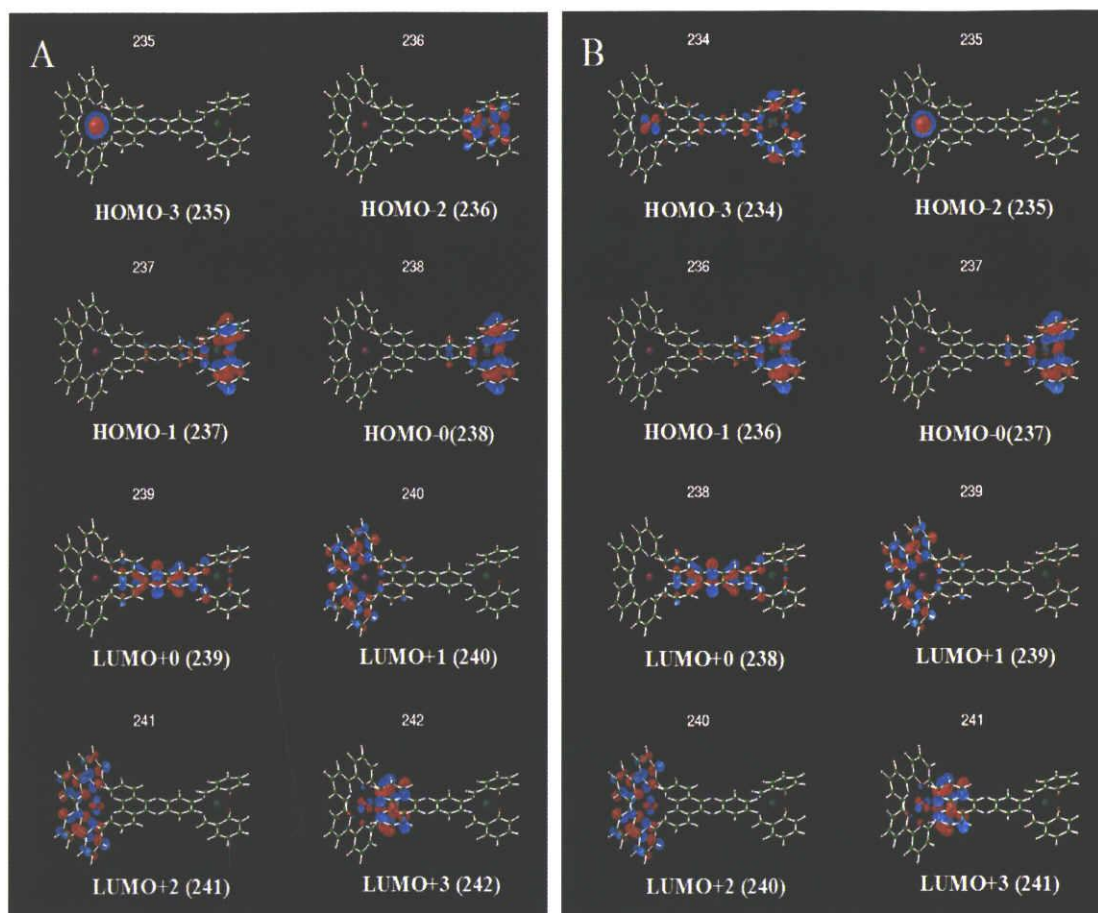


Figure 2-11. Isodensity plot (isodensity value = 0.04) of HOMO-N (N = 0, 1, 2, 3) and LUMO+M (M = 0, 1, 2, 3) of A and B orbitals of the Ru-Cu complex in acetonitrile.

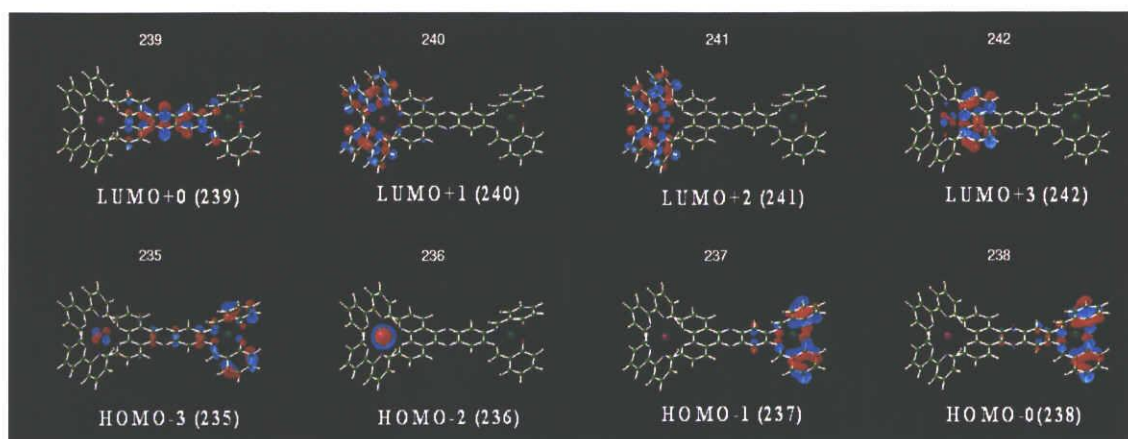


Figure 2-12. Isodensity plot (isodensity value = 0.04) of HOMO-N (N = 0, 1, 2, 3) and LUMO+M (M = 0, 1, 2, 3) of the Ru-Zn complex in acetonitrile.

Table 2-7. Calculated frontier orbitals of the Ru-Ms. Results in acetonitrile solution evaluated using LanL2DZ basis set are reported.

	Ru-Co	Ru-Ni	Ru-Cu	Ru-Zn
$E_{\text{bipyridine}}$ (eV)	-2.88(LUMO+1)	-2.88(LUMO+1)	-2.88(LUMO+1)	-2.88(LUMO+1)
E_{dppz} (eV)	-3.27(LUMO)	-3.28(LUMO)	-3.26(LUMO)	-3.20(LUMO)
E_{Ru} (eV)	-6.52(HOMO-3/4)	-6.52(HOMO-3)	-6.51(HOMO-2/3)	-6.51(HOMO-2)
$E_{\text{bipyridine}}-E_{\text{Ru}}$ (eV)	3.63(0)	3.62(9)	3.62(8)	3.62(5)

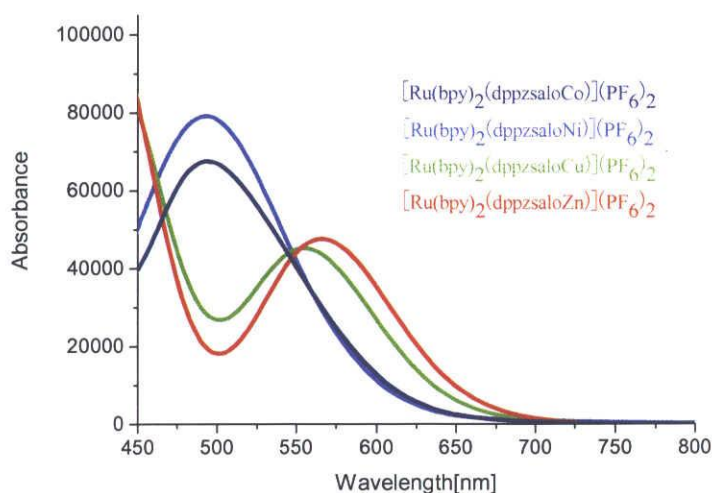


Figure 2-13. The calculated absorption spectra of Ru-Ms (M = Co, Ni, Cu, and Zn) in acetonitrile.

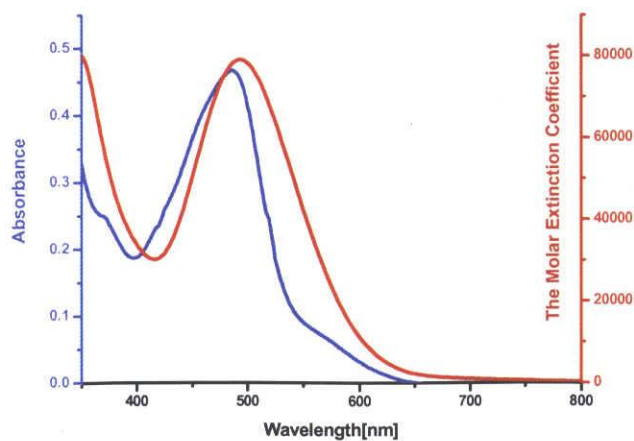


Figure 2-14. Comparison of the calculated (red line) and experimental (blue line) absorption spectra of Ru-Ni complex in acetonitrile solution. The scale on the left side denotes the absorbance of the experimental spectrum, and the scale on the right side to the calculated one.

Table 2-8. Excitation energies (*E*, eV/nm) and oscillation strengths (*f*) for Ru-Ni in acetonitrile. Only the excited states with calculated oscillation strengths of *f* > 0.01 and the orbitals larger than 30% are included.

State	<i>E</i> (eV)	<i>E</i> (nm)	<i>f</i>	Composition	Character
1	1.82	680.2	0.0115	H-0->L+0(+90 %)	L ₁ (M ₁)L ₃ CT
4	2.28	544.1	0.3137	H-1->L+0(+79 %)	L ₁ L ₃ CT
7	2.48	500.1	0.7151	H-0->L+4(+66 %)	L ₁ (M ₁)L ₃ CT
11	2.67	463.9	0.4347	H-2->L+0(+89 %)	L ₁ (M ₁)L ₃ CT
16	2.78	445.4	0.0276	H-1->L+1(+75 %)	L ₁ L ₂ CT
17	2.83	437.8	0.0675	H-1->L+4(+55 %)	L ₁ L ₃ CT
23	2.96	418.8	0.0144	H-5->L+2(+33 %)	M ₂ L ₂ CT
24	2.96	418.8	0.0378	H-0->L+5(+63 %)	L ₁ (M ₁)L ₃ CT
27	3.07	403.8	0.1155	H-6->L+1(+62 %)	M ₂ L ₂ CT
28	3.1	399.7	0.0177	H-6->L+3(+65 %)	M ₂ L ₃ CT
30	3.13	396.4	0.112	H-6->L+2(+42%)	M ₂ L ₃ CT
35	3.31	374.4	0.2437	H-2->L+4(+67 %)	L ₁ (M ₁)L ₃ CT
36	3.32	373	0.0587	H-1->L+5(+75 %)	L ₁ L ₃ CT
38	3.38	367.1	0.0135	H-2->L+2(+80 %)	L ₁ (M ₁)L ₃ CT
42	3.45	359.6	0.0309	H-8->L+0(+45 %)	M ₁ L ₃ CT
44	3.49	354.9	0.0379	H-6->L+4(+58 %)	M ₂ L ₃ CT
46	3.5	353.8	0.0975	H-9->L+0(+58 %)	M ₁ L ₃ CT
48	3.54	350.5	0.0226	H-7->L+1(+53 %)	L ₁ L ₂ CT
51	3.56	347.8	0.317	H-1->L+6(+30 %)	L ₁ L ₂ CT
52	3.58	346.5	0.0594	H-1->L+11(+86 %)	L ₁ L ₂ CT
54	3.61	343.8	0.3591	H-7->L+4(+33 %)	L ₁ L ₃ CT
55	3.61	343.4	0.015	H-7->L+3(+64 %)	L ₁ L ₃ CT
57	3.64	341	0.0403	H-7->L+2(+84 %)	L ₁ L ₂ CT
63	3.78	328.4	0.0732	H-2->L+5(+83 %)	L ₁ (M ₁)L ₃ CT
67	3.9	318	0.0149	H-3->L+5(+54 %)	M ₂ L ₃ CT
70	3.92	316.2	0.1023	H-12->L+0(+80 %)	L ₁ L ₃ CT

L₁ → Salo; L₂ → bpy; L₃ → dppz; M₁ → Ni²⁺; M₂ → Ru²⁺

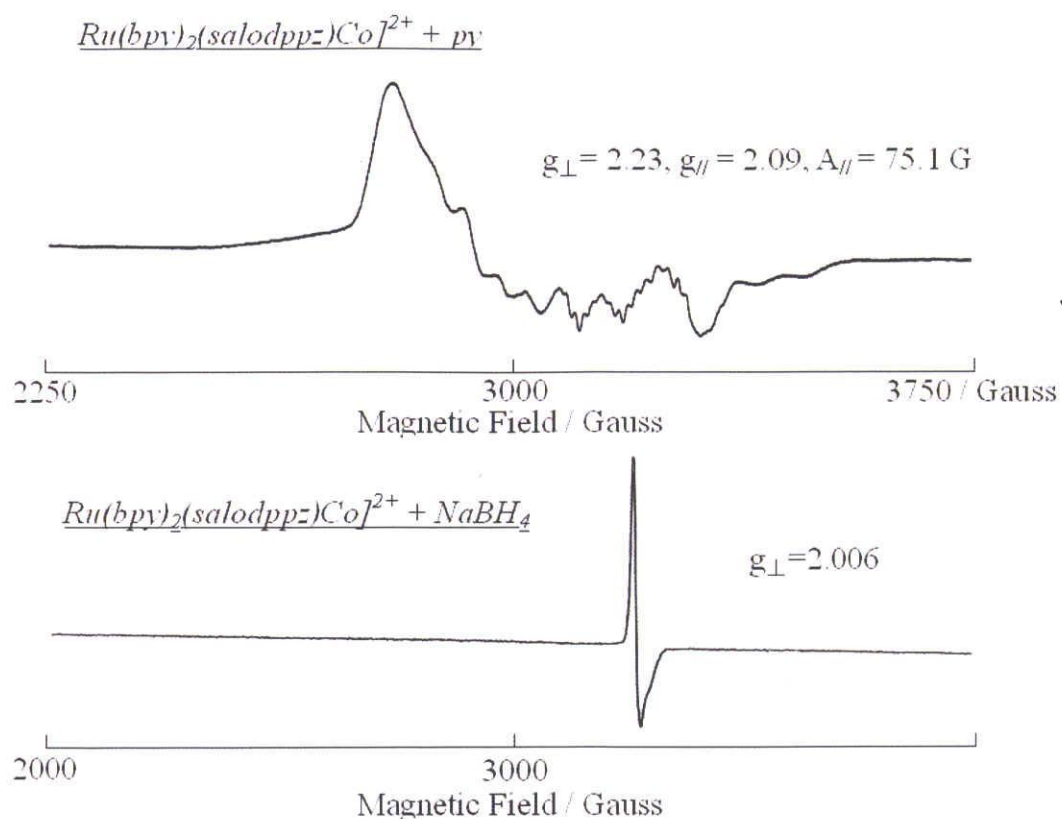


Figure 2-15. ESR spectral changes of Ru-Co complex due to the addition of $NaBH_4$ in DMF.

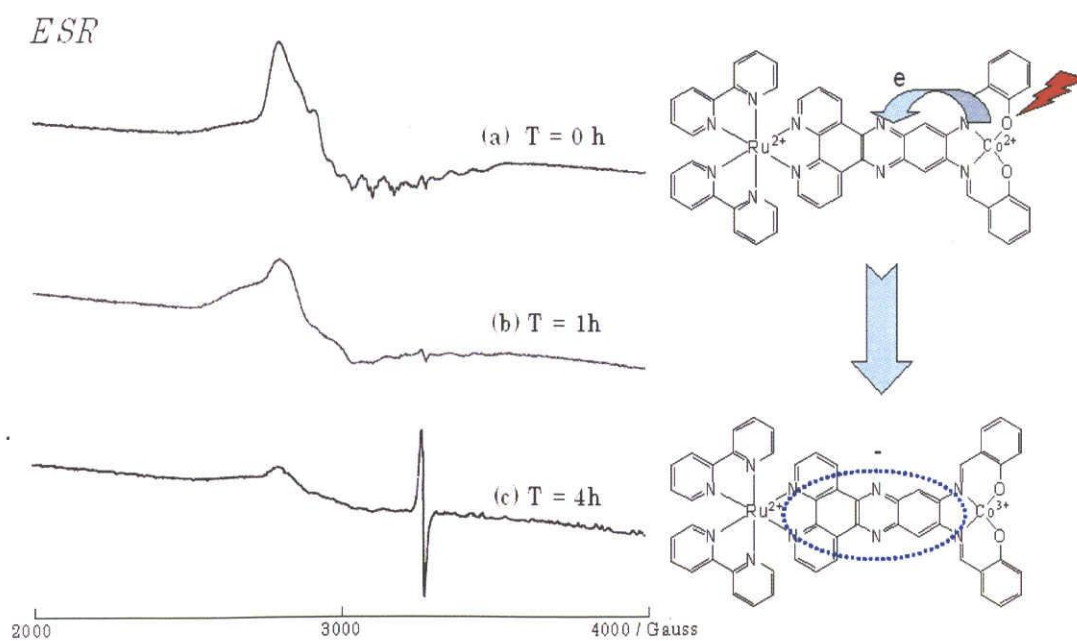


Figure 2-16. ESR spectral changes of Ru-Co complex due to light illumination in DMF.

第3章

高い光増感能を有する異種二核 Ru(II) 錯体の合成、性質及び色素増感太陽電池への応用

3.1 序論

1991年のM. Grätzelらの報告以来、色素増感型太陽電池(DSSCs)の研究は著しく進歩している^[1,2]。有機色素^[3,4,5]及び錯体^[6,7,8]を含む様々な色素が色素増感型太陽電池に応用されてきたが、現状ではRu系の色素が優れている^[9,10,11]。中でもN3, N719, BDなどのRu錯体では11 %以上の変換効率が達成されている。第2章でも述べたが、可視光域に幅広い吸収帯を有することが、太陽光を効率よく吸収し電流を向上させるために必要である。吸光係数が高いほど少量の色素でも十分な光を吸収できるため、結果的に膜厚を低減して電荷の捕集効率を高められる。このような考えに基づき、吸光係数が高いRu増感色素を設計し、太陽電池の性能を上昇させることが検討されている。現在成功している方法の1つはN3色素のカルボン酸ピピリジンの1つを、高い共役性を持つピピリジン誘導体に置換することである。しかしながら高い光増感能を有する単核Ru錯体は広く研究されているが、高い光増感能を有する複核Ru錯体の色素増感太陽電池への応用研究は行われていない。

第2章において、合成した異種二核Ru錯体では単核Ru錯体より最大吸収が長波長へシフトし、吸光係数も著しく増加することを明らかにした。こうした錯体は吸収波長が長波長に移動し、吸光度が大きいため太陽光の吸収効率が良いと考えられる。しかしこうした異種二核金属錯体は、そのLUMO軌道のエネルギー準位が低い、酸化チタンに吸着部位がないなどの点で色素増感太陽電池に応用するには問題があった。

そこで本章では、第2章で述べた異種二核Ru錯体の構造の一部を変更することで色素増感太陽電池への応用を目指した。まず分子軌道のエネルギー準位を高めるために、電子供与体-NCSを導入し、また電子供与体であるサレン錯体にも*t*-Bu基を導入した。そして吸着部位を有するdcbpy配位子を導入した新規異種二核Ru(II)錯体SCN2Ru-NiとSCN2Ru-Cuを設計・合成した。またGaussian 03量子化学プログラムを用いて、スーパーコンピュータによる理論計算を行なった。DFT-TDDFT法を用い、新規異種二核Ru(II)錯体SCN2Ru-NiとSCN2Ru-Cuの分子軌道とそのエネルギー準位、電荷分布、紫外可視吸収スペクトル及び吸収由来などの特性について検討した。最後にSCN2Ru-NiとSCN2Ru-Cu錯体を用いて色素増感太陽電池を作り、錯体の太陽電池としての性能について検討した。

3.2 実験

全ての試薬・溶媒は和光純薬工業、東京化成工業から購入したものをそのまま使用した。配位子及び合成の際に、薄層クロマトグラフ (TLC) は MERCK 社製の 25TLC aluminum sheets Silica gel 60 F254 (1.05554)、カラム操作には和光純薬社製のシリカゲル Wakogel C-200 を用いた。各錯体は Scheme 3-1 及び Scheme 3-2 に従って合成した。

3.2.1 錯体合成

3.2.1.1 4,5-dinitro-*N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)-1,2-diaminato nickel(II) 錯体の合成^[12] (DN*t*BuSalNi)

NiCl₂·6H₂O (333.2 mg, 1.4 mmol) を EtOH 7 ml に溶解させ、攪拌しながら 4,5-diamino-1,2-dinitrobenzene (278.0 mg, 1.4 mmol) と 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (657.1mg, 2.8 mmol) を溶解した EtOH 70 ml にゆっくり加え、2 時間加熱還流した。析出した黒い粉末を濾取し、デシケーター中で乾燥した。更に濾液をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム (溶離液: クロロホルム) により精製し、減圧濃縮により黒い生成物を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 8.26 (s, 2H), 8.24 (s, 2H), 7.51 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 2.4Hz, 2H), 1.46 (s, 18H), 1.33 (s, 18H) ppm.

3.2.1.2 4,5-dinitro-*N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)-1,2-diaminato copper(II) 錯体の合成 (DN*t*BuSalCu)

(CH₃COO)₂Cu·H₂O (279.5 mg, 1.4 mmol) を EtOH 7 ml に溶解させ、攪拌しながら 4,5-diamino-1,2-dinitrobenzene (278.0 mg, 1.4 mmol) と 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (657.1mg, 2.8 mmol) を溶解した EtOH 70 ml にゆっくり加え、2 時間加熱還流した。還流した後に赤黒い粉末が析出した。この析出物を濾取し、デシケーター中で乾燥した。濾液をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム (溶離液: クロロホルム) により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。Anal. Calcd. for C₃₆H₄₄CuN₄O₆: C, 62.46; H, 6.41; N, 8.09. Found: C, 62.45; H, 6.51; N, 8.03.

3.2.1.3 4,5-diamino-*N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)-1,2-diaminato nickel(II) 錯体の合成^[12] (DA*t*BuSalNi)

DN*t*BuSalNi (684.1 mg, 1.0 mmol) 錯体を THF 100 ml に溶解させ、そこに 10 % Pd-C をミクロスパーテル 1 杯加えた。接触水素添加装置を用いて 3 atm で 12 時間接触還元を行った。

セライト濾過を行い 10 % Pd-C を除去した後、溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム（溶離液：クロロホルム）により精製し、減圧濃縮により赤黄色生成物を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 7.91 (s, 2H), 7.36 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 6.98 (s, 2H), 3.52 (s, 4H), 1.46 (s, 18H), 1.30 (s, 18H) ppm.

3.2.1.4 4,5-diamino-*N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)-1,2-diaminato copper(II) 錯体の合成 (DA*t*BuSalCu)

DN*t*BuSalCu (800.0 mg, 1.2 mmol) 錯体を THF 100 ml に溶解させ、そこに 10 % Pd-C をミクロスパーテル 1 杯加えた。接触水素添加装置を用いて 3 atm で 12 時間接触還元を行った。セライト濾過を行い 10 % Pd-C を除去した後、溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム（溶離液：クロロホルム）により精製し、減圧濃縮により赤黄色生成物を得た。Anal. Calcd. for C₃₆H₄₈CuN₄O₂·0.25H₂O: C, 67.90; H, 7.68; N, 8.80. Found: C, 68.06; H, 7.75; N, 8.64.

3.2.1.5 *N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)-11,12-dppzdiaminato nickel(II) 錯体の合成^[12] (Dppz*t*BuSalNi)

DA*t*BuSalNi (504.4 mg, 0.80 mmol) 錯体と MeOH 30 ml のスラリーを還流しながら phendione (169.0 mg, 0.80 mmol) を溶解した MeOH 20 ml にゆっくり加え、6 時間後に黒い粉末が析出した。この析出物を濾取し、デシケーター中で乾燥した。濾液をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム（溶離液：クロロホルム/メタノール = 10/1）により精製し、減圧濃縮により黒い生成物を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 9.53 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 9.25 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 8.45 (s, 4H), 7.74 (dd, *J*₁ = 8.1 Hz, *J*₂ = 4.5 Hz, 2H), 7.42 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 1.49 (s, 18H), 1.37 (s, 18H) ppm.

3.2.1.6 *N,N'*-bis(3,5-di-*t*-butylsalicylidene)-11,12-dppzdiaminato copper(II) 錯体の合成 (Dppz*t*BuSalNi)

DA*t*BuSalCu (827.0 mg, 1.31 mmol) 錯体と MeOH 30 ml のスラリーを還流しながら phendione (274.4 mg, 1.21 mmol) を溶解した MeOH 20 ml にゆっくり加え、6 時間後に赤黒い粉末が析出した。この析出物を濾取し、デシケーター中で乾燥した。濾液をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム（溶離液：クロロホルム/メタノール = 10/1）により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。Anal. Calcd. for C₄₈H₅₀CuN₆O₂·H₂O: C, 69.92; H, 6.36; N, 10.19. Found: C, 69.73; H, 6.30; N, 10.07.

3.2.1.7 [RuCl(DppzBuSalNi)(*p*-cymene)]Cl 錯体の合成 (ClRu-Ni)

DppzBuSalNi 錯体 (343.7 mg, 0.43 mmol)を攪拌しながら[Ru(Cl)₂(*p*-cymene)]₂ (131.3 mg, 0.21 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流をした。放冷後、濾過をして不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム (溶離液: NaCl を含むメタノール) により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 10.01 (d, 2H), 9.52 (d, 2H), 9.17 (s, 2H), 9.06 (s, 2H), 8.25 (dd, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 6.41 (d, 2H), 6.19 (d, 2H), 2.51 (m, 1H), 2.22 (s, 3H), 1.42 (s, 18H), 1.35 (s, 18H), 1.01 (d, 6H) ppm. ESI-MS: m/z = 1071.3 [M-Cl]⁺. Anal. Calcd. for C₅₈H₆₄Cl₂N₆NiO₂Ru·3.5H₂O: C, 59.49; H, 6.11; N, 7.18. Found: C, 59.45; H, 5.94; N, 7.08.

3.2.1.8 [RuCl(DppzBuSalCu)(*p*-cymene)]Cl 錯体の合成 (ClRu-Cu)

DppzBuSalCu 錯体(398.9 mg, 0.50 mmol)を攪拌しながら[Ru(Cl)₂(*p*-cymene)]₂ (151.5 mg, 0.25 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流した。放冷後、濾過により不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム (溶離液: NaCl を含むメタノール) により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。ESI-MS: m/z = 1111.3 [M-Cl]⁺. Anal. Calcd. for C₅₈H₆₄Cl₂CuN₆O₂Ru·3H₂O: C, 59.71; H, 6.05; N, 7.20. Found: C, 59.79; H, 6.17; N, 7.13.

3.2.1.9 Ru[(dcbpy)(DppzBuSalNi)(NCS)₂]錯体の合成 (SCN₂Ru-Ni)

ClRu-Ni (509.0 mg, 0.46 mmol)錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2 mg, 0.46 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。その後、NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。その際、析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水でろ液が無色になるまで洗浄した。得られた固体は TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム (溶離液: メタノール) により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。この溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物を析出した。この沈殿物をメンブランフィルターにて濾取し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 9.65 (d, 1H), 9.61 (d, 1H), 9.49 (m, 1H), 9.20 (s, 1H), 9.1 ~ 8.8 (m, 6H), 8.42 (s, 1H), 8.31 (m, 1H), 7.98 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.7 ~ 7.5 (m, 3H), 7.48 (d, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 1.45 (s, 18H), 1.38 (s, 9H), 1.35 (s, 9H) ppm. ESI-MS: m/z = 630.1 [M-2H]²⁺. Anal. Calcd. for C₆₂H₅₈N₁₀NiO₆RuS₂·5H₂O: C, 55.03; H, 5.07; N, 10.35. Found: C, 55.04; H, 4.78; N, 10.59.

3.2.1.10 Ru[(dcbpy)(DppztBuSalCu)(NCS)₂]錯体の合成 (SCN₂Ru-Cu)

ClRu-Cu (545.0 mg, 0.49 mmol) 錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (119.6 mg, 0.49 mmol) を DMF 30 ml に溶解し、Ar 雰囲気下暗所で 130 °C、4 時間加熱した。放冷後、DMF をロータリーエバポレーターで取り除き、アセトンを加え、30 分間放置した。析出した深紅色の沈殿物を濾過し、エーテルで洗浄した。得られた固体をメタノールと水の混合溶媒 (2:1) に加え、固体を全部溶解するまで TBAOH を含むメタノールを加えた。その後、NH₄NCS (558.6 mg, 7.35 mmol) を反応溶液に加え、Ar 雰囲気下暗所で 80 °C、4 時間加熱した。放冷後、Sephadex LH 20 カラム (溶離液: メタノール) により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。この溶液に HCl を含むメタノールを用いてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物を析出した。この沈殿物をメンブランフィルターにて濾取し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。ESI-MS: $m/z = 632.6$ [M-2H⁺]²⁻. Anal. Calcd. for C₆₂H₅₈CuN₁₀O₆RuS₂·6MeOH: C, 55.93; H, 5.66; N, 9.59. Found: C, 56.04; H, 5.65; N, 9.41.

3.2.1.11 色素増感太陽電池の作製

導電性ガラス (フッ素ドープ SnO₂, 10 Ω) 上にコロイド状 TiO₂ 粒子 (粒径: 20 ~ 30 nm) を塗布し、450 °C で 30 分間焼成 (膜厚: 15 μm) し、その上に光を散乱させるため TiO₂ 粒子 (粒径: 300 ~ 400 nm) を塗布し、520 °C で 1 時間焼成 (膜厚: 6 ~ 8 μm) した。これら 2 層の膜を、30 分間 TiCl₄ 溶液に浸漬した後、450 °C で 30 分間加熱した。

得られた膜を、色素増感体/エタノール溶液 (3.0 × 10⁻⁴ mol/L) に 15 時間浸すことで、色素層 (光増感剤層) を形成した。得られた基板と Pt 薄膜のついたガラスの Pt 面を合わせ、ヨウ化リチウムとヨウ素を含むアセトニトリル溶液を毛細管現象によって染み込ませ、周辺をエポキシ接着剤で封止した。なお、透明導電基板の導電層部分と対向電極にはリード線を接続した。

3.2.2 測定装置

3.2.2.1 紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル

測定装置は、日本分光製 V-570 型紫外可視吸収分光光度計及び、日本分光製 V-550 型紫外可視吸収分光光度計を使用し、測定セルは光路長が 1 cm の石英セルを使用した。サンプルは 0.01 mM に調製した錯体溶液を使用し、波長領域 900 ~ 250 nm において測定を行った。

3.2.2.2 赤外吸収 (IR) スペクトル

測定装置は日本分光社製の Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-410 を使用し、波数

領域 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定した。測定には、円筒型金属製セルを使用し、サンプルはメノウ乳鉢上で KBr に対して 1.5 ~ 2.0 % になるように混合粉碎した後、プレス機によって薄膜とした。ベースライン測定には同様に準備した KBr 薄膜を用いた。

3.2.2.3 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル

測定装置は、JEOL JES-RE 1X ESR Spectrometer を使用した。サンプルは DMF に溶解させた錯体を先端部分が石英の ESR サンプルチューブの底から 5 mm 程度まで加えたものを用いた。サンプルを液体窒素 (77 K) 中に浸して凍結させ、デュワーごと共振器に取り付けて測定を行った。

3.2.2.4 有機微量元素分析

測定装置は、Perkin Elmer 社製 2400II CHNS/O を使用した。試料測定前にガスブランク測定を行った後、スズカプセルに封入した試料 1.5 ~ 2.5 mg を 2 回測定し、それを元素分析用アセトアニリド標準試料による補正を行うことで C、H、N の各元素含有量 (%) を求めた。

3.2.2.5 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル

測定装置は、BRUKER AVANCE600 型 600 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置及び、Varian Gemini 200 XL-300 型 300 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置を使用した。ケミカルシフトの基準物質として、テトラメチルシラン (TMS) を用いた。内径 5 mm ϕ のサンプルチューブ内に濃度が 5 ~ 10 mM に調製した試料溶液について、積算回数を配位子の場合は 16、錯体の場合は 128 に設定し、 $\delta = 0 \sim 15 \text{ ppm}$ の領域で測定した。

3.2.2.6 ESI-mass スペクトル

測定装置は、Micromass 社製 LCT (ESI-TOF 型) 質量分析装置を使用した。錯体の濃度は約 50 μM に調製し、マイクロシリンジを用いて毎秒 600 $\mu\text{l/h}$ の速度で溶液をシリンジポンプによって噴霧した。校正は NaI を用いて行い、データは MassLynx Ver.3.5 を用いて処理した。

3.2.2.7 大気中光電子分光法 (Photo-Electron Spectroscopy in Air: PESA)

測定装置は、理研計器株式会社製大気中光電子分光装置 AC-2 を使用した。色素を吸着した 10 μm の酸化チタン基板を用いて、酸化チタン基板中の色素の HOMO 軌道エネルギーを測定した。

3.2.2.8 定常蛍光スペクトル測定

測定装置は、大塚電子株式会社製 PTI-5100S を使用した。セル長 1 cm の石英セルを使用し、溶媒は DMF を用い、錯体の濃度は 0.01 mM に調製した。定常蛍光スペクトルは、キセノンアークランプにより励起波長を 450 nm に固定し、600 ~ 800 nm の蛍光波長範囲での蛍光強度を測定した。データは FeliX ver. 1.42 を用いて処理した。

3.2.2.9 理論計算

Gaussian 03 量子化学プログラム^[13]を用い、スーパーコンピュータ HP2500 による理論計算を行った。スピン電子が存在しない SCN₂Ru-Ni 錯体では制限法を用い、スピン電子の存在する SCN₂Ru-Cu 錯体では非制限法を用いた。構造最適化は真空中で DFT/B3LYP^[14]法、基底関数 LANL2DZ^[15]を用いて計算を行った。そして最適化した構造を利用し、CPCM^[16]溶媒モデルを用いて溶媒を考慮した上で DFT/B3LYP 法、基底関数 LANL2DZ を用いて電子構造について計算を行い、TD-DFT 法を用いて吸収スペクトルについて計算を行った。また計算した吸収スペクトルは SWizard プログラム^[17]を用いて表示した。

3.3 結果

3.3.1 異種二核 Ru(II)錯体の吸収スペクトル及び定常蛍光スペクトル

異種二核 Ru(II)錯体の UV-vis スペクトルの測定結果を Figure 3-1 に示した。SCN2Ru-Ni 錯体の UV-vis スペクトルは、次のように帰属した。514 nm ($\epsilon = 87500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、580 nm ($\epsilon = 24500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ru(NCS)から配位子 dppz、dcbpy への MLCT とサレン Ni から配位子 dppz への MLCT 又は LLCT バンドと帰属した。そして 373 nm ($\epsilon = 54400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、341 nm ($\epsilon = 77800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、310 nm ($\epsilon = 96900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)は配位子の $\pi - \pi^*$ (dcbpy、dppz、saloph)と $n - \pi^*$ (bpy、dppz、saloph)の遷移吸収帯と帰属した。SCN2Ru-Cu 錯体の UV-vis スペクトルの結果は、次のように帰属した。405 nm ($\epsilon = 54700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、518 nm ($\epsilon = 71500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ru(NCS)から配位子 dppz、dcbpy への MLCT とサレン Cu から配位子 dppz への MLCT 又は LLCT バンドと帰属した。そして 341 nm ($\epsilon = 75400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、309 nm ($\epsilon = 95700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)は配位子の $\pi - \pi^*$ (dcbpy、dppz、saloph)と $n - \pi^*$ (dcbpy、dppz、saloph)の遷移吸収帯と帰属した。

異種二核 Ru(II)錯体の定常蛍光スペクトルを Figure 3-1 に示した。定常蛍光スペクトルの測定は低温条件下 77 K で行われた。SCN2Ru-Ni 錯体の定常蛍光スペクトルでは、698 nm と 714 nm に二つの蛍光ピークを持つスペクトルが観測された。SCN2Ru-Cu 錯体の定常蛍光スペクトルでは、697 nm と 707 nm に二つの蛍光ピークを持つスペクトルが観測された。このような分裂した蛍光ピークは dppz 配位子を含む Ru 錯体^[18]の既報の結果と類似しており、蛍光に対する吸収由来は Ru(NCS)から配位子 dppz への MLCT であると考えられる。

励起状態がエネルギー移動過程に関与するときの熱力学的な部分は、ゼロ点間エネルギー差 (zero-zero excitation energy) E_{0-0} に関係している。 E_{0-0} の値は規格化吸収と蛍光カーブの交点から見積もることができる^[19,20,21]。規格化吸収と蛍光カーブの交点を用いて E_{0-0} の値を算出すると、SCN2Ru-Ni 錯体では 1.86 eV、SCN2Ru-Cu では 1.92 eV であった。

3.3.2 異種二核 Ru(II)錯体の FT-IR スペクトル

中間体 DppztBuSalM 及び異種二核 Ru(II)錯体の FT-IR スペクトルを Figure 3-2 に示した。SCN2Ru-Ni 錯体の FT-IR スペクトルは、次のように帰属した。2952, 2904, 2867 cm^{-1} の吸収帯は *t*-Bu 基の伸縮振動、1617 ~ 1130 cm^{-1} の吸収帯は DppztBuSalNi 部位と dcbpy の芳香環の伸縮振動と帰属した。また 1718 cm^{-1} の吸収帯は -COOH の伸縮振動、2107 cm^{-1} の吸収帯は NCS の CN 部位の伸縮振動と帰属した。SCN2Ru-Cu 錯体の FT-IR スペクトルは、次のように帰属した。2954, 2905, 2866 cm^{-1} の吸収帯は *t*-Bu 基の伸縮振動、1619 ~ 1130 cm^{-1} の吸収帯は DppztBuSalCu 部位と dcbpy の芳香環の伸縮振動と帰属した。また 1719 cm^{-1} の吸

収帯は-COOH の伸縮振動 $\nu(\text{COO})$, 2101 cm^{-1} の吸収帯は NCS の CN 部位の伸縮振動 $\nu(\text{C}=\text{N})$ と帰属した。

3.3.3 ESR スペクトル測定

異種二核 SCN2Ru-Cu 錯体の ESR スペクトルの測定結果を Figure 3-3 に示した。この ESR スペクトルより、 $g_{\perp} = 2.05$, $g_{\parallel} = 2.21$, $A_{\parallel} = 199.9\text{ G}$ のパラメータが得られた。この値は N_2O_2 配位の平面四配位構造に特徴的な Cu^{II} のものである。この値は $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DPSalCu})]^{2+}$ ($g_{\perp} = 2.046$, $g_{\parallel} = 2.213$, $A_{\parallel} = 191.8\text{ G}$) 及び SalCu ($g_{\perp} = 2.046$, $g_{\parallel} = 2.206$, $A_{\parallel} = 200.1\text{ G}$) の既報^[22]の結果と類似であり、SCN2Ru-Cu 錯体の Cu 部位は $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DPSalCu})]^{2+}$ 及び SalCu と同様な配位構造を形成していると考えられる。

3.3.4 HOMO 軌道の測定及び LUMO 軌道の算出

色素を吸着した $10\text{ }\mu\text{m}$ の酸化チタン基板を用いて、酸化チタン基板中の色素の HOMO 軌道エネルギーを測定した結果、SCN2Ru-Ni 錯体と SCN2Ru-Cu 錯体では同様の HOMO 軌道エネルギーを得られた (-5.3 eV)。

色素の LUMO 軌道エネルギーは電子注入過程において重要な役割を果たしている。式 3-1 を利用すると、色素の HOMO 軌道エネルギーと E_{0-0} の値で LUMO 軌道エネルギーを算出することができる。

$$E(S^+ / S^*) = E(S^+ / S) - E_{0-0} \quad (3.1)$$

SCN2Ru-Ni 錯体と SCN2Ru-Cu 錯体の HOMO 軌道エネルギーと E_{0-0} エネルギーにより、SCN2Ru-Ni 錯体の LUMO 軌道エネルギーは -3.44 eV 、SCN2Ru-Cu 錯体では -3.38 eV と見積られた。

3.3.5 理論計算結果

3.3.5.1 最適化構造および電子密度計算

SCN2Ru-Ni 錯体と SCN2Ru-Cu 錯体の最適化構造を Figure 3-4 に示した。Ru イオンの配位構造は、- NCS が 2 分子と dcbpy 及び Dppz/BuSalM が 1 分子配位した六配位八面体構造であった。サレン部位に配位した金属の違いによる Ru 周りの構造変化 (SCN2Ru-Ni; Ru-N(dcbpy): 2.0715 と $2.0755\text{ }\text{\AA}$, Ru-N(NCS): 2.0545 と $2.0665\text{ }\text{\AA}$, Ru-N(dppz): 2.1045 と $2.1115\text{ }\text{\AA}$, SCN2Ru-Cu; 2.0715 と $2.0755\text{ }\text{\AA}$, Ru-N(NCS): 2.0555 と $2.0665\text{ }\text{\AA}$, Ru-N(dppz): 2.1035 と

2.1115 Å) は殆ど見られなかった。SCN2Ru-Ni 錯体と SCN2Ru-Cu 錯体の DppztBuSalM 部分は平面 N₂O₂ 配位型構造であり、M-N および M-O の距離は Ni-N(sal) (1.8655 と 1.8655 Å), Cu-N(sal) (1.9495 と 1.9465 Å); Ni-O(sal) = 1.8615 と 1.8615 Å, Cu-O(sal) = 1.9105 と 1.9145 Å であった。そして、SCN2Ru-Ni 錯体の金属サレン部位の二面角 C₁-C₂-N₁-C₃ は 172.85°, SCN2Ru-Cu 錯体では 173.28°であった。この結果は ESR で観測されたパレメータ ($g_{\perp} = 2.05$, $g_{\parallel} = 2.21$, $A_{\parallel} = 199.9$ G) とよく一致した。

それぞれの錯体の最適化構造に対して Mulliken 電子密度解析を行い原子上の電荷を計算した。サレン部位の Ni、Cu の違いによる Ru イオンの電荷は殆ど変化しないが、サレン部位の金属イオンの電荷はそれぞれ +1.0319 (Ni)、+1.2281 (Cu) と算出された。また、サレン部位の配位原子 N は SCN2Ru-Ni : -0.6902, SCN2Ru-Cu : -0.7311、配位原子 O は SCN2Ru-Ni : -0.6479, SCN2Ru-Cu : -0.6876 と算出された。このようにサレン部位に配位した金属イオンの変化に伴い、その金属イオンの正電荷が増加する現象が観測され、サレン部位の負電荷が増加する現象が観測された。これは、金属イオン半径 (Ni: 0.63 Å, Cu: 0.71 Å) の違いにより、金属イオンと配位原子間の相互作用が変化するためと考えられる。

3.3.5.2 分子軌道とそのエネルギー準位

SCN2Ru-Ni と SCN2Ru-Cu 錯体の分子軌道エネルギーは溶媒 EtOH の存在を考慮して計算した。得られた分子軌道エネルギー準位を Figure 3-5 に、分子軌道を Figure 3-6(SCN2Ru-Ni)、Figure 3-7(SCN2Ru-Cu)に示した。SCN2Ru-Ni 錯体の分子軌道では、-5.52 ~ -2.37 eV の範囲内に 4 つの被占有軌道と 4 つの空軌道が存在する。HOMO、HOMO-2 および HOMO-3 の分子軌道は主に Ru イオンと 2 つ NCS 配位子に、HOMO-1 はサレン錯体部位に電子が局在している。そして、LUMO の分子軌道は主に dppz 配位子に、LUMO+1 は dcbpy 配位子に、LUMO+2 は dppz 配位子の bpy 部分に、LUMO+3 は dppz 配位子上に電子が局在化している。SCN2Ru-Cu 錯体の分子軌道では、-5.52 ~ -2.34 eV の範囲内に 4 つの被占有軌道と 4 つの空軌道が存在する。SCN2Ru-Ni と比べて、LUMO+M (M = 0, 1, 2, 3) 軌道のエネルギーが少し変化した。軌道の表示は殆ど変化がなかった。HOMO-N (N = 0, 1, 2, 3) 軌道のエネルギーが変化するとともに、軌道の表示を変化した軌道もあった。 α 軌道の HOMO-3 軌道は主に Ru イオンと 1 つ NCS 配位子に、 β 軌道の HOMO-2 軌道は Ru イオン、1 つ NCS 配位子及びサレン部分に電子が局在化している。ほかの軌道の表示は殆ど変化がなかった。

3.3.5.3 吸収スペクトルの計算

SCN2Ru-Ni 錯体の TD-DFT 計算では 70 個の最低一重項 - 一重項遷移に関して行った。

遷移が複雑であるため、全ての吸収スペクトルの計算はせず、最大吸収部分だけを算出した。SCN2Ru-Ni 錯体の計算値と実験値の比較を Figure 3-8 に示した。最大吸収波長は実験値より少しブルーシフトしていたが、基本的に一致した。吸収波長、振動子強度及び吸収由来を Table 3-1 に示した。これらの結果より、580 nm の吸収由来はドナーである Ru(NCS) からアクセプターである dcbpy 配位子への電子移動であり、514 nm の吸収由来は、ドナーである Ru(NCS) 及びサレン錯体からアクセプターである dppz と dcbpy 配位子への電子移動であることが分かった。

3.3.6 光電変換特性

SCN2Ru-Ni と SCN2Ru-Cu 錯体を用いて作ったセルに擬似太陽光 AM 1.5 を照射し、光電変換特性を測定した。測定した IPCE スペクトルを Figure 3-9 に示した。SCN2Ru-Ni 錯体の IPCE スペクトルは、380 nm ~ 600 nm の範囲に 15 % 以上の IPCE 値を示し、413 nm で最大値 24 % を示した。SCN2Ru-Cu 錯体の IPCE スペクトルは、380 nm ~ 655 nm の範囲に 15 % 以上の IPCE 値を示し、435 nm で最大値 21 % を示した。電流電圧曲線を Figure 3-10 に示し、I-V カーブの解析の結果を Table 3-2 に示した。SCN2Ru-Ni 錯体の開放電圧は 0.50 V、短絡電流は 4.6 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.69、エネルギー変換効率は 1.6 % であった。SCN2Ru-Cu 錯体の開放電圧は 0.52 V、短絡電流は 4.3 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.66、エネルギー変換効率は 1.5 % であった。

3.4 考察

3.4.1 SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu 錯体の合成と構造

SCN2Ru-Cu 錯体は当初 SCN2Ru-Ni 錯体と同じ条件で合成を試みたが、高温条件では SCN2Ru-Cu 錯体の合成はできなかった。反応溶液の ESR スペクトルでは、 $g_{\perp} = 2.06$, $g_{\parallel} = 2.26$, $A_{\parallel} = 154.7$ G のパラメータが得られ、Cu イオンが平面構造のサレン部位から外れていることが示唆された。その理由を考察するため、SCN2Ru-Ni と SCN2Ru-Cu の最適化構造を比較した。金属イオンが Ni から Cu と変化することで、M-N および M-O の距離が増加し、金属イオンの正電荷が増加し、サレン部位の負電荷も増加した。よってサレン錯体部位の Cu イオンと周りの原子 (N と O) 間の相互作用は Ni イオンの場合より弱いことが分かった。そのため、高温条件下では Cu イオンの方が -NCS 配位子による影響を受けやすいと考えられる。そこで -NCS 配位子に影響を受けないよう、DMF 中 140 °C でカルボン酸ビピリジンと反応させた後に、MeOH/H₂O 混合溶媒中で 80 °C で -NCS 配位子と反応させた。FT-IR スペクトル測定より、SCN2Ru-Ni 錯体と同様 $\nu(\text{COO})$ と $\nu(\text{NCS})$ のピークの増大が観測された。ESI-MS スペクトルにより目的錯体の生成を確認し、ESR スペクトルで平面構造を確認した。

3.4.2 SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu 錯体の酸化チタンへの電子注入と還元剤による再生

色素が色素増感太陽電池に応用可能かを判断する基準の 1 つとして、色素の HOMO 及び LUMO 軌道エネルギーが挙げられる。励起された電子が酸化チタン電極に移動するためには、色素の LUMO 軌道は酸化チタンの伝導帯より高いエネルギー準位をもつ必要がある。更に電子を失い酸化された色素が還元剤から電子を受け取り再生されるためには、色素の HOMO 軌道は還元剤の酸化還元電位よりエネルギー準位が低い必要がある。SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu が色素増感太陽電池の色素として応用可能かを考察するため、SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu の軌道エネルギーを酸化チタンの伝導帯及び酸化還元対 I^-/I_3^- の電位と比較した (Figure 3-11)。錯体の LUMO 軌道 (SCN2Ru-Ni: -3.44 eV, SCN2Ru-Cu: -3.38 eV) はいずれも酸化チタンの伝導帯 (-3.9 eV vs. vacuum または -0.5 V vs. NHE^[23]) よりも高く、励起された電子は酸化チタン電極に移動することが可能である。また錯体の HOMO 軌道 (SCN2Ru-Ni: -5.3 eV, SCN2Ru-Cu: -5.3 eV) はいずれも酸化還元対 I^-/I_3^- の電位 (-4.8 eV vs. vacuum または +0.4 V vs. NHE^[23]) よりも低く、酸化された色素は I_3^- から電子を受け取り再生することが可能である。

N3 色素は 11 % 以上の変換効率を示した色素の 1 つであるが、これは N3 の分子軌道エネルギーが酸化チタンの伝導帯と良くマッチするためと考えられる。色素の軌道エネルギー

と酸化チタンの伝導体の関係を考察するため、SCN2Ru-Ni と SCN2Ru-Cu の場合と同様の方法で N3 色素の分子軌道エネルギー計算を行った。計算結果を Figure 3-5 に示した。計算された N3 の LUMO 軌道エネルギーは -3.02 eV であり、SCN2Ru-Ni と SCN2Ru-Cu 錯体の LUMO 軌道エネルギー (SCN2Ru-Ni: -3.04 eV, SCN2Ru-Cu: -3.02 eV) とほとんど同じであり、LUMO に励起された電子が酸化チタンの伝導帯へ移動するのは可能であると考えられる。

3.4.3 各色素の色素増感太陽電池としての性能と LUMOs 軌道順位の関係

各色素の HOMO 及び LUMO 軌道エネルギーの考察により、SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu は色素増感太陽電池に応用することが可能であると結論したが、実際の太陽電池としての性能はそれ程高いものではなかった。SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu 錯体は可視領域に高い光増感能を持っているが、IPCE スペクトルから考えると、光子の電子への変換効率は低い。特に SCN2Ru-Ni の最大吸収波長 514 nm での IPCE 値は、非常に低いものであった。そこで近年報告された Ru 錯体^[24,25,26]と比べると、今回得られた錯体はその軌道準位が異なることが判明した。過去に報告された Ru 錯体の LUMO 軌道は吸着部位を有する配位子に局在化しており、LUMO+1 軌道は吸着部位のない配位子に局在化していた。一方 SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu では逆に LUMO 軌道が吸着部位のない配位子に局在化し、LUMO+1 軌道は吸着部位を有する配位子に局在化していた。更に、LUMO+2 及び LUMO+3 軌道も吸着部位のない配位子に局在化していた。つまり SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu は、色素と酸化チタンの相互作用が弱く、励起された電子が酸化チタンの伝導帯に移動し難くなったと考えられる。吸収スペクトル、TD-DFT 計算の結果及び IPCE スペクトルを合わせて考えると、吸着部位のない配位子に励起された電子が酸化チタンの伝導帯に移動することは難しいと考えられる。以上のことから、吸着部位を有する配位子が LUMO 軌道になることが色素増感太陽電池の性能において非常に重要であることが示唆された。

3.4.4 色素増感太陽電池特性の良い色素の設計及びその理論計算

前述の結果から、色素の LUMO 軌道が吸着部位を有する配位子に局在化することが色素増感太陽電池の性能に重要であることが示唆された。SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu の性能向上には、dppz 部位のエネルギー準位を変えることが必要である。そのため、2つの異なる構造 (SCN2Ru-C-Ni, SCN2Ru-H) について考察した。計算した分子構造を Figure 3-12 に示した。dppz 配位子を np (naphtho[2,3-f][1,ω]phenanthroline) 配位子で変更することにより、錯体中の配位子の還元される順番が変わったという報告があり^[27]、それに基づき SCN2Ru-C-Ni を設計した。また SCN2Ru-H は、dppz の平面性を減少するため、金属イオンをサレン部位からは

ずした形で設計した。理論計算により SCN2Ru-C-Ni 及び SCN2Ru-H の分子軌道について検討した結果を Figure 3-13 及び Figure 3-14 に示した。いずれの場合においても、LUMO 軌道は吸着部位を有する配位子に局在化し、LUMO+1 軌道は吸着部位を持たない配位子に局在化した。以上のことより、SCN2Ru-C-Ni 及び SCN2Ru-H 錯体を用いることで変換効率の高い太陽電池が得られることが期待される。

3.5 総括

一般に色素増感太陽電池では、色素が可視領域に幅広い吸収帯を有することで、太陽光を効率よく吸収し、電流を向上させると考えられてきた。そこで本章で高い光増感能を有する色素を構築し、色素増感太陽電池に応用することを目的として新規異種二核 Ru 錯体 SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu を設計・合成し、種々の物理化学的手法を用いて検討を行った。

錯体の設計指針として平面性が高い、ドナーとして働くサレン錯体を Ru 錯体と結合し、可視光域に幅広い吸収帯を有する錯体を構築することで、高い変換効率を示す色素を合成することを目的とした。合成された SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu を用いて吸収スペクトル測定したところ、可視領域に強い吸収帯が観測され、TD-DFT 計算によりその吸収の由来はドナーである Ru(NCS)部位及びサレン錯体部位からアクセプターである dppz 及び dc bpy 配位子への電子移動であることが分かった。

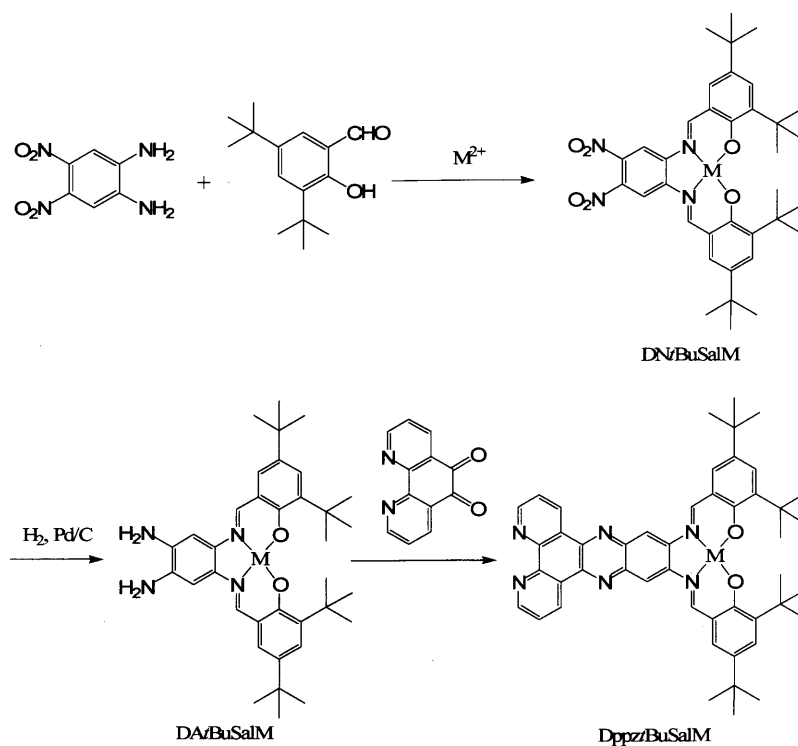
続いてこれら異種二核ルテニウム錯体 SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu を用いて色素増感太陽電池を作り、それらの太陽電池としての性能を測定したが、予想と相反して非常に低い変換効率しか得られなかった。吸収スペクトル、TD-DFT 計算の結果及び IPCE スペクトルから判断すると、吸着部位がない配位子に励起された電子が酸化チタンの伝導帯に移動できなかったためと考えられる。最近報告された Ru 錯体との比較から、吸着部位を有する配位子が LUMO 軌道になることが色素増感太陽電池の性能において非常に重要であることが示唆された。

以上の結果より、本研究で合成した異種二核ルテニウム錯体 SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu は高い太陽光吸収能を有する錯体と言えるが、色素増感太陽電池に応用できる優れた色素とはならなかった。高性能化のためには、SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu の LUMO と LUMO+1 軌道の順番を入れ替えることが必要である。そこで2つの新しい構造の色素を設計し、理論計算を行った。いずれも LUMO 軌道は吸着部位を有する配位子に局在化し、LUMO+1 軌道は吸着部位のない配位子に局在化した。従って色素増感太陽電池として優れた色素の開発には高い光増感能を有する色素の開発だけでなく、酸化チタンに電子を注入することが可能な色素の開発も重要であると考えられる。

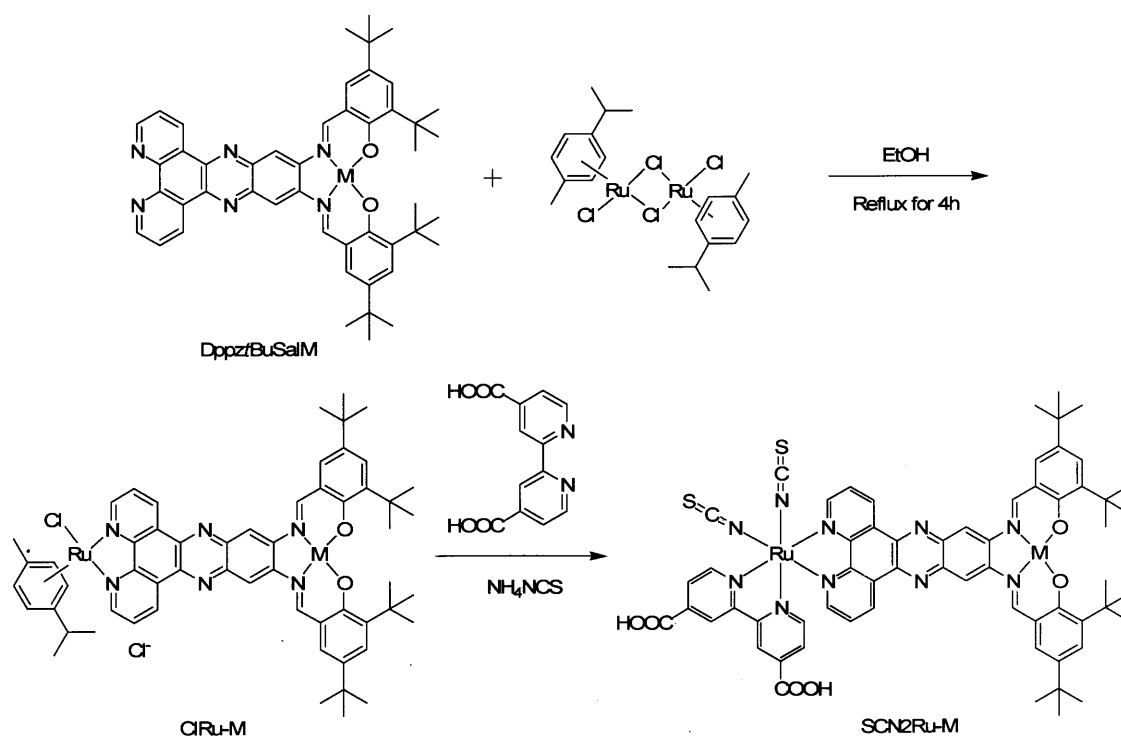
參考論文

- [1] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 77, 347-414.
- [2] M. Grätzel, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2008**, 51, 3-12.
- [3] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036-3037.
- [4] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2006**, 2245-2247.
- [5] S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887-4889.
- [6] D. Kuciauskas, M. S. Freund, H. B. Gray, J. R. Winkler, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 392-403.
- [7] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5371-5380.
- [8] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 242-250.
- [9] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1806-1811.
- [10] D. Kuang, C. Klein, H. J. Snaith, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2006**, 6, 769-773.
- [11] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiyama, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, L638-L640.
- [12] Y. Pellegrin, K. B. Berg, G. Blondin, E. Anxolabéhère-Mallart, W. Leibl, A. Aukauloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1900-1910.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M.

- Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [15] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [16] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001. b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [17] S. I. Gorelsky, SWizard program, <http://www.sg-chem.net/>.
- [18] C. A. Mitsopoulou, I. Veroni, A. I. Philippopoulos, P. Falaras, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *191*, 6-12.
- [19] S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J.-H. Yum, S. Fantacci, F. De Angelis, D. Di Censo, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701-16707.
- [20] N. Onozawa-Komatsuzaki, O. Kitao, M. Yanagida, Y. Himeda, H. Sugihara, K. Kasuga, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 689-697.
- [21] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146-4154.
- [22] Y. Pellegrin, A. Quaranta, P. Dorlet, M. F. Charlot, W. Leibl, A. Aukauloo, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3698-3710.
- [23] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597-606.
- [24] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, J.-Y. Li, C.-G. Wu, J.-G. Chen, K.-C. Ho, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3888-3891.
- [25] F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 2635-2637.
- [26] D. Shi, N. Pootrakulchote, R. Li, J. Guo, Y. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 17046-17050.
- [27] G. Albano, P. Belser, L. De Cola, M. T. Gandolfi, *Chem. Commun.* **1999**, 1171-1172.



Scheme 3-1. Synthetic route for the preparation of DppztBuSalM (M = Ni and Cu).



Scheme 3-2. Synthetic route for the preparation of SCN2Ru-M (M = Ni and Cu).

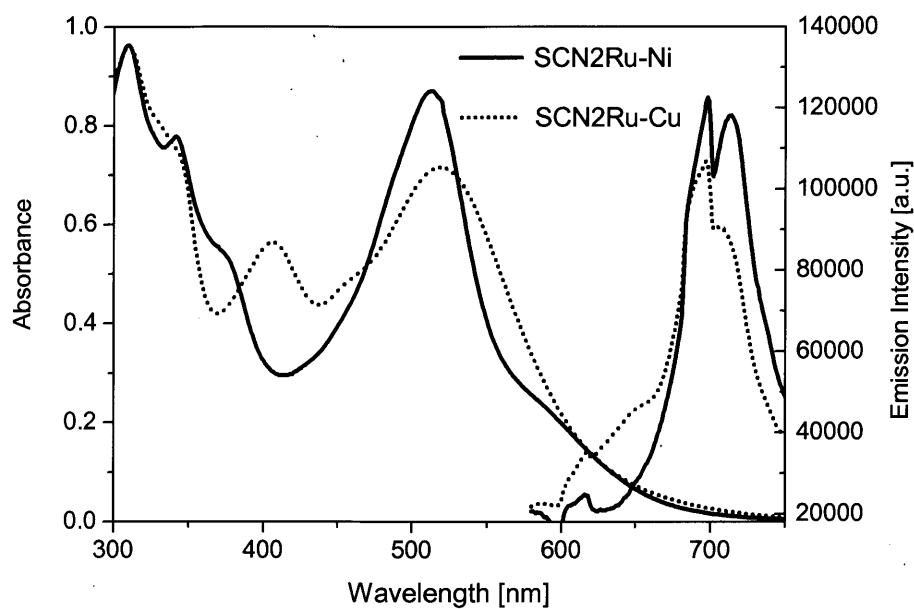


Figure 3-1. Absorption and emission spectra of SCN2Ru-Ni (solid line) and SCN2Ru-Cu (dashed line) complexes in DMF solution.

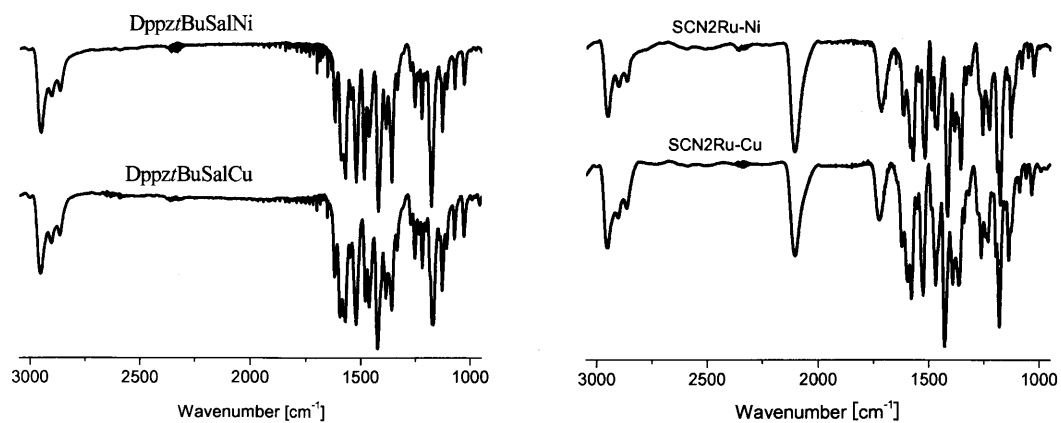


Figure 3-2. FT-IR spectra of DppztBuSalM and SCN2Ru-M (M = Ni, Cu).

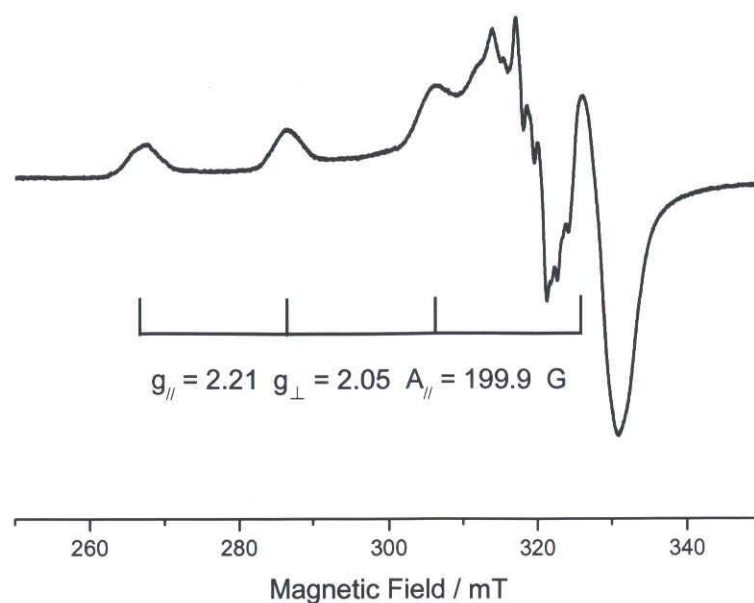


Figure 3-3. ESR spectrum of SCN2Ru-Cu at 77 K in DMF.

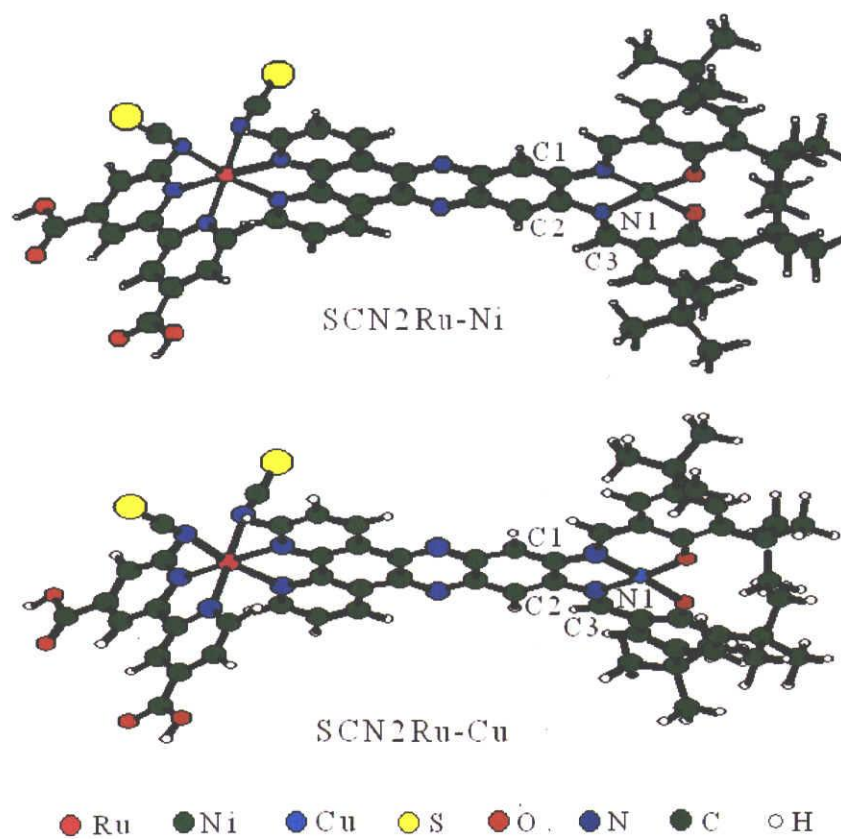


Figure 3-4. Optimized molecular structures of SCN2Ru-Ni and SCN2Ru-Cu.

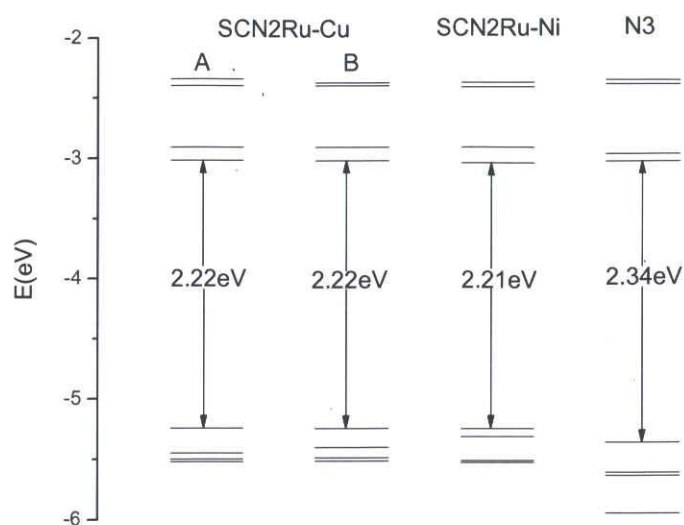


Figure 3-5. Comparison of the molecular orbital energies of the SCN2Ru-Ni, SCN2Ru-Cu, and N3. Results in EtOH solution evaluated using LanL2DZ basis set are reported.

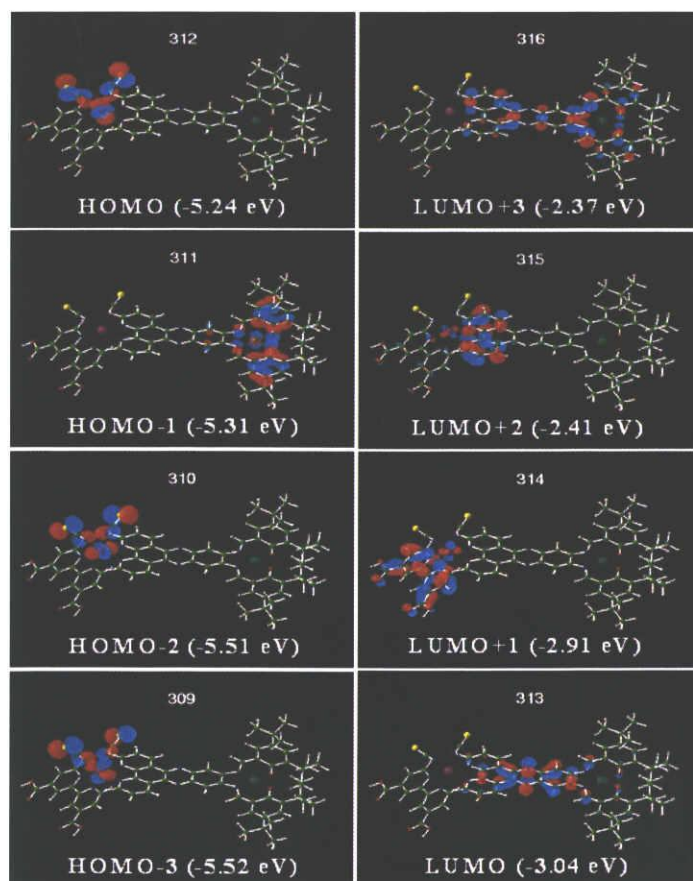


Figure 3-6. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of HOMO- n ($n = 0, 1, 2, 3$) and LUMO+ m ($m = 0, 1, 2, 3$) of the SCN2Ru-Ni complex estimated in EtOH.

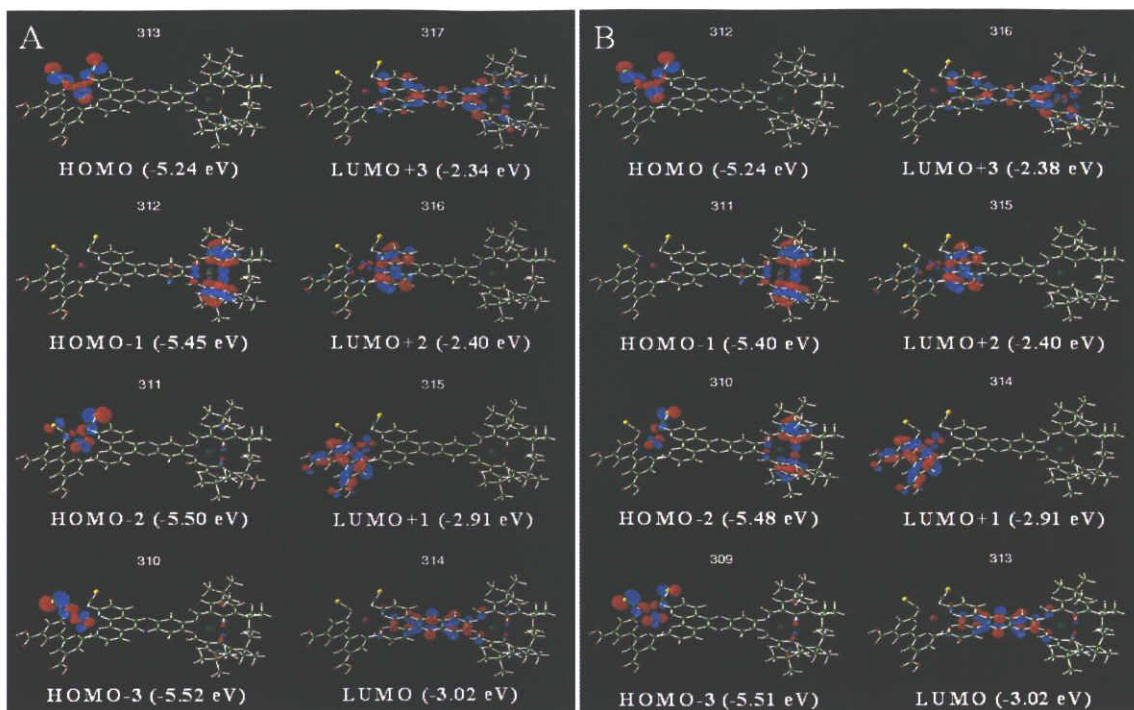


Figure 3-7. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of HOMO-n (n = 0, 1, 2, 3) and LUMO+m (m = 0, 1, 2, 3) of A (α -spin) and B (β -spin) orbitals of the SCN2Ru-Cu complex in EtOH.

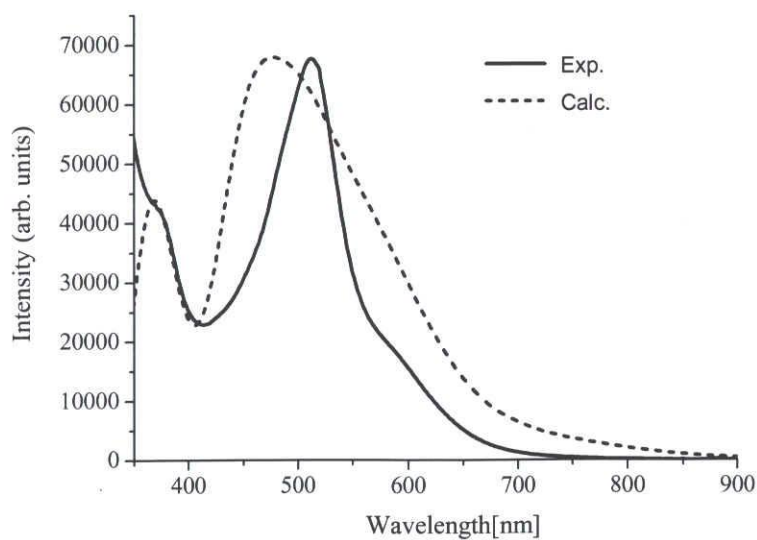


Figure 3-8. Comparison of the calculated (dashed line) and experimental (solid line) absorption spectra of SCN2Ru-Ni in EtOH.

Table 3-1. Excitation energies (E , eV/nm) and oscillation strengths (f) for SCN2Ru-Ni in EtOH. Only the excited states with calculated oscillation strengths of $f > 0.02$ and the molecular orbitals larger than 20% are included.

State	E (eV)	E (nm)	f	Composition	Character	Exp (nm)
1	1.65	750.5	0.0244	H-0->L+0(+87 %)	M ₁ L ₂ CT	
6	2.04	<u>609.2</u>	0.1328	H-2->L+1(+30 %)	M ₁ L ₁ CT	<u>580</u>
				H-3->L+1(+29 %)	M ₁ L ₁ CT	
9	2.17	572.4	0.0660	H-0->L+2(+81 %)	M ₁ L ₂ CT	
12	2.22	<u>558.5</u>	0.2733	H-4->L+0(+83 %)	M ₂ L ₂ CT	
14	2.40	516.9	0.0837	H-0->L+4(+60 %)	M ₁ L ₁ CT	<u>514</u>
17	2.47	<u>502.5</u>	0.4321	H-1->L+3(+47 %)	M ₂ L ₂ CT	
				H-5->L+1(+26 %)	M ₁ L ₁ CT	
18	2.49	498.5	0.0698	H-5->L+1(+47 %)	M ₁ L ₁ CT	
				H-1->L+3(+25 %)	M ₂ L ₂ CT	

M₁ → the mixed Ru-NCS; M₂ → the mixed Ni-Sal; L₁ → dc bpy; L₂ → dppz

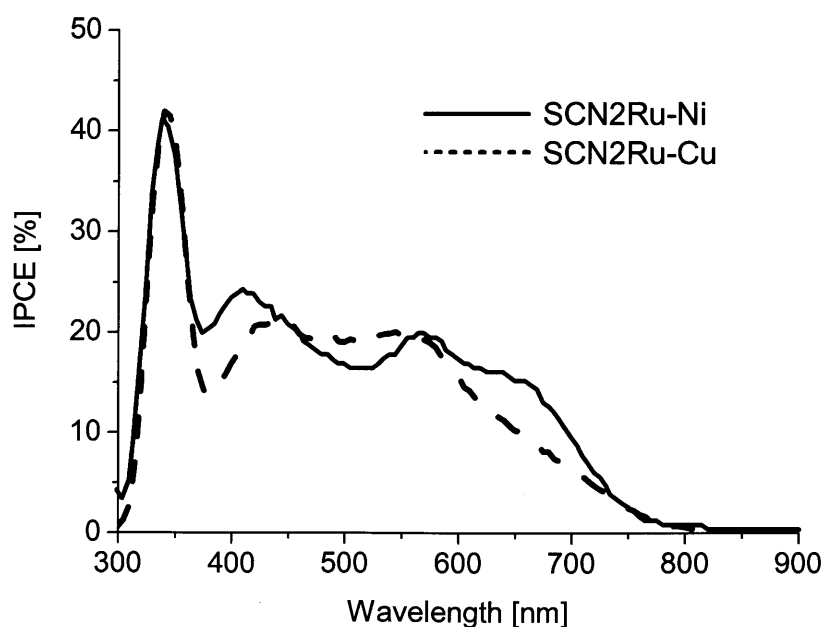


Figure 3-9. The incident photo-to-current conversion efficiency (IPCE) spectra for dye-sensitized solar cells based on SCN2Ru-Ni (solid line) and SCN2Ru-Cu (dashed line).

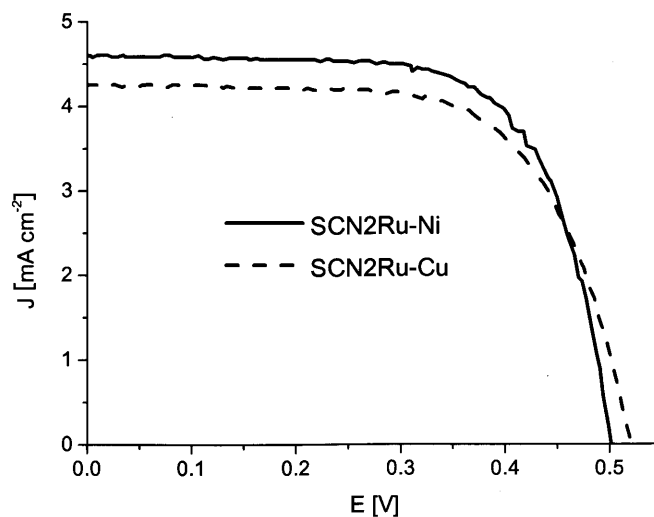


Figure 3-10. Current-voltage characteristics of SCN2Ru-Ni (solid line) and SCN2Ru-Cu (dashed line) under AM 1.5 G irradiation (100 mW cm^{-2}).

Table 3-2. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on SCN2Ru-Ni and SCN2Ru-Cu.

Dye	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	η [%]
SCN2Ru-Ni	0.50	4.6	0.69	1.6
SCN2Ru-Cu	0.52	4.3	0.66	1.5

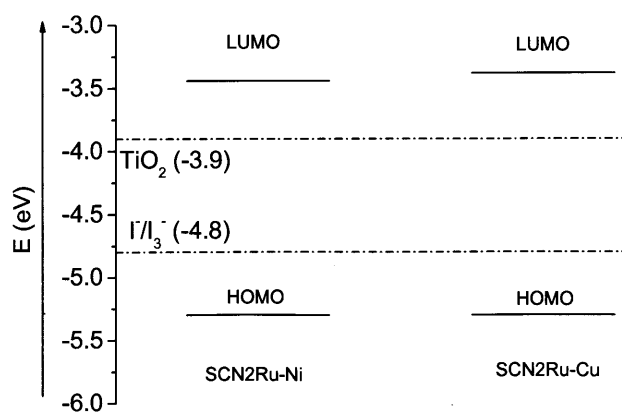


Figure 3-11. Comparison of orbital energies of HOMO and LUMO of the SCN2Ru-Ni and SCN2Ru-Cu with the conduction band of TiO_2 and iodide/triiodide redox couple.

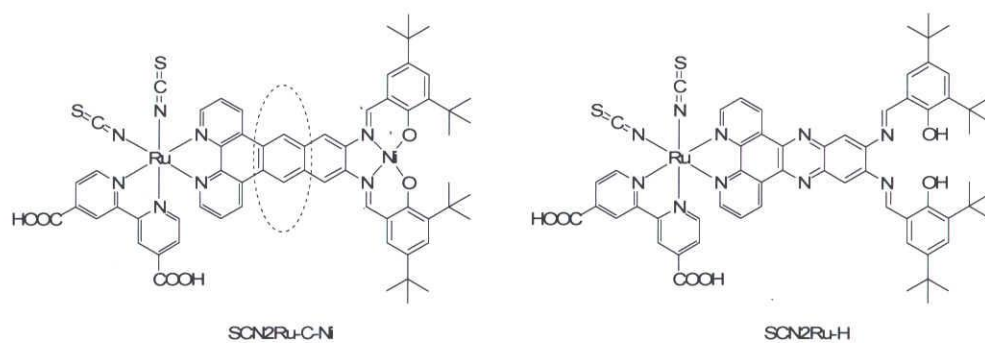


Figure 3-12. The molecular structures of SCN2Ru-C-Ni and SCN2Ru-H.

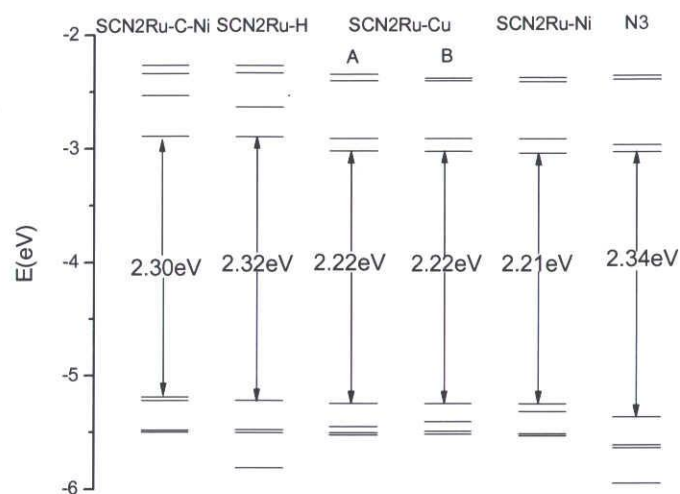


Figure 3-13. Comparison of the molecular orbital energies of SCN2Ru-C-Ni, SCN2Ru-H, SCN2Ru-Ni, SCN2Ru-Cu, and N3.

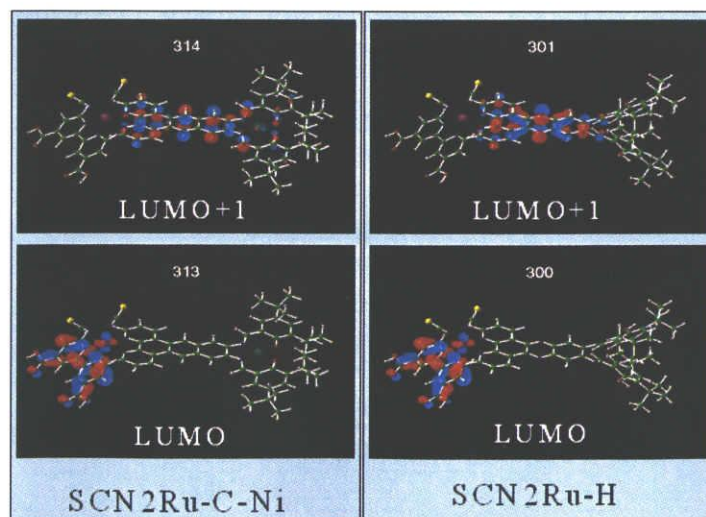


Figure 3-14. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of LUMO and LUMO+1 of the SCN2Ru-C-Ni and SCN2Ru-H models estimated in EtOH.

第4章

Ru(II)錯体に見られた有機配位子のエネルギーギャップとその色素増感太陽電池性能に及ぼす影響

4.1 序論

Ru増感色素であるN3^[1]またはN719^[2]色素を用いた場合11 %以上の変換効率が達成されているが、Ru増感色素を用いた理論的なエネルギー変換効率は15 %とされており、新規Ru増感色素の開発は依然重要な研究テーマである。N3が発見されて16年近く経つ現在においても、変換効率を11.18 %を超える新しい増感色素は開発されていない。その原因の1つとして、効率的な色素の開発指針が明らかになっていない点が挙げられる。例えば吸光係数が大きな色素の開発において、報告された色素の中にはその吸光係数がN3とN719よりずいぶん大きいものも存在するが、変換効率はN3やN719の最大変換効率よりも低い。またこれまで報告された幾つかの色素では、吸光係数が大きいほど変換効率が高いという指摘がなされているが、実際に吸光係数の大きな様々な色素間で変換効率を比較すると必ずしもそうではない^[3,4,5,6,7]。そのため変換効率を支配する要因を解明することが重要である。

現在、高い光増感能を有する増感色素の研究が盛んに行われているが、高い増感能を持つ色素に共通していることはN3色素におけるカルボン酸ビピリジンの1つを、高い共役性を持つビピリジン誘導体に置換することである。我々はこの方法を利用して、第3章において2つの高い光増感能を有する増感色素SCN2Ru-Ni及びSCN2Ru-Cuを設計し、太陽電池としての性能を検討した。検討の結果、吸着部位を有する配位子にLUMO軌道が局在化することが色素増感太陽電池の性能において非常に重要であることが分かった。

そこで本章では、太陽電池としての性能を高めるために SCN2Ru-H 錯体を合成し、色素増感太陽電池を作製した。また吸着部位を有する配位子に局在化した LUMO 軌道と吸着部位を持たない配位子に局在化した LUMO+1 軌道間のエネルギーギャップが太陽電池の性能に及ぼす影響を検討するため、共役性の低い配位子を導入した SCN2Ru-Sal 錯体を設計・合成した (Figure 4-1)。更に Gaussian 03 量子化学プログラムを用いて、スーパーコンピュータによる理論計算を行なった。DFT-TDDFT 方法を用い、新規ルテニウム錯体 SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal の分子軌道とそのエネルギー準位、電荷分布、紫外可視吸収スペクトル及びその吸収由来などの特性について検討した。最後に SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体を用いた色素増感太陽電池を作り、錯体の太陽電池性能について検討した。

4.2 実験

全ての試薬・溶媒は和光純薬工業、東京化成工業から購入したものをそのまま使用した。配位子及び合成の際に使用した薄層クロマトグラフ (TLC) は MERCK 社製の 25TLC aluminum sheets Silica gel 60 F254 (1.05554)、カラム操作に用いたシリカゲルは和光純薬社製の Wakogel C-200 である。Phendiamine 配位子は既報^[8]の方法により合成し、各配位子と錯体は Scheme 4-1 及び Scheme 4-2 に従って合成した。

4.2.1 配位子合成

4.2.1.1 *N,N'*-bis(salicylidene)-1,10-phenanthroline-5,6-diamine 配位子の合成 (DPSalH)

Phendiamine (200 mg, 0.95 mmol)と salicylaldehyde (255 mg, 2.09 mmol)を脱水 EtOH 30 ml に分散 (溶解) させ、*o*-ギ酸エチル (数滴) を加え、5 時間加熱還流した。途中で分散していた固体はすべて溶解し、徐々に黄白色の沈殿が析出した。反応後、沈殿物をろ過し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 12.54 (s, 2H), 9.21 (d, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.40 (d, 2H), 7.67 (dd, 2H), 7.42 (t, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.06 (d, 2H), 6.94 (t, 2H) ppm.

4.2.2 錯体合成

4.2.2.1 Ru[(dcbpy)(DppzrBuSalH)(NCS)₂]錯体の合成 (SCN2Ru-H)

ClRu-Cu (545.0 mg, 0.49 mmol)錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (119.6 mg, 0.49 mmol)を DMF 30 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 130 °C、4 時間加熱をした。その後、10 % TBAOH (MeOH) (254.3 mg, 0.98 mmol)、(NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、Sephadex LH 20 カラム (溶離液: メタノール) により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。FT-IR: 2109 (ν_{NCS}), 1718 cm⁻¹ (ν_{COOH}). ESI-MS: m/z = 602.1 [$\text{M}-2\text{H}^+$]²⁻. Anal. Calcd. for C₆₂H₆₀N₁₀O₆RuS₂·3.75H₂O·5MeOH: C, 56.11; H, 6.15; N, 9.77. Found: C, 56.23; H, 5.97; N, 9.54.

4.2.2.2 *N,N'*-bis(salicylidene)-5,6-phenanthrolinediaminato zinc(II)錯体の合成 (DPSalZn)

DPSalH 配位子(50 mg, 0.12 mmol)を MeOH 20 ml に溶解させ、酢酸亜鉛二水和物(31 mg,

0.14 mmol)を加え、8時間加熱還流した。反応後、沈殿物をろ過し、メタノールと水で洗浄し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ = 7.91 (d, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.36 (d, 2H), 6.63 (dd, 2H), 6.15 (d, 2H), 6.04 (t, 2H), 5.48 (d, 2H), 5.27 (t, 2H) ppm.

4.2.2.3 Ru[(dcbpy)(DPSalH)(NCS)₂]錯体の合成 (SCN2Ru-Sal)

DPSalZn 錯体(240.9 mg, 0.50 mmol)を攪拌しながら[Ru(Cl)₂(*p*-cymene)]₂ (151.5 mg, 0.25 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4時間加熱還流した。放冷後、濾過をして不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、シリカゲルカラム(溶離液: NaCl を含むメタノール)により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。この赤黒い生成物と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (119.6 mg, 0.49 mmol)を DMF 30 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 130 °C、4時間加熱をした。その後、10 % TBAOH (MeOH) (254.3 mg, 0.98 mmol)、(NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4時間加熱還流を続けた。放冷後、Sephadex LH 20 カラム(溶離液: メタノール)により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。FT-IR: 2108 (ν_{NCS}), 1719 cm⁻¹ (ν_{COOH}). ESI-MS: m/z = 878.6 [M-H⁺]. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 9.73 (d, 1H), 9.66 (d, 1H), 9.59 (d, 1H), 9.23 (d, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.28-8.22 (m, 2H), 7.94 (d, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.18-7.10 (m, 2H), 6.79-6.71 (m, 4H), 6.68 (d, 1H) ppm.

4.2.2.4 色素増感太陽電池の作製

導電性ガラス(フッ素ドープ SnO₂, 10 Ω)上にコロイド状 TiO₂ 粒子(粒径: 20 ~ 30 nm)を塗布し、450 °C、30 分間焼成(膜厚: 15 μ m)し、その上に光を散乱させるため TiO₂ 粒子(粒径: 300 ~ 400 nm)を塗布し、520 °C、1 時間焼成(膜厚: 6 ~ 8 μ m)した。これら 2 層の膜を、30 分間 TiCl₄ 溶液に浸漬した後、450 °C、30 分間加熱した。

得られた膜を、色素増感体/エタノール溶液(3.0 $\times 10^{-4}$ mol/L)に 15 時間浸し、色素層(光増感剤層)を形成した。得られた基板と Pt 薄膜のついたガラスの Pt 面を合わせ、ヨウ化リチウムとヨウ素を含むアセトニトリル溶液を毛細管現象によって染み込ませ、周辺をエポキシ接着剤で封止した。なお、透明導電基板の導電層部分と対向電極にはリード線を接続した。

4.2.3 測定装置

4.2.3.1 紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル

測定装置は、日本分光製 V-570 型紫外可視吸収分光光度計及び、日本分光製 V-550 型紫外可視吸収分光光度計を使用し、測定セルは光路長が 1 cm の石英セルを使用した。サンプルは 0.01 mM に調製した錯体溶液を使用し、波長領域 900 ~ 250 nm において測定を行った。

4.2.3.2 赤外吸収 (IR) スペクトル

測定装置は日本分光社製の Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-410 を使用し、波数領域は $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ について測定した。測定条件は、円筒型金属製のセルを使用し、サンプルはメノウ乳鉢上で KBr に対して 1.5 ~ 2.0 % になるように混合粉碎した後、プレス機によって薄膜とした。ベースライン測定には同様に準備した KBr 薄膜を用いた。

4.2.3.3 有機微量元素分析

測定装置は、Perkin Elmer 社製 2400II CHNS/O を使用した。試料測定前にガスブランク測定を行った後、スズカプセルに封入した試料 1.5 ~ 2.5 mg を 2 回測定し、それを元素分析用アセトアニリド標準試料による補正を行うことで C、H、N の各元素含有量 (%) を求めた。

4.2.3.4 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル

測定装置は、BRUKER AVANCE600 型 600 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置及び、Varian Gemini 200 XL-300 型 300 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置を使用した。ケミカルシフトの基準物質として、テトラメチルシラン (TMS) を用いた。内径 5 mmφ のサンプルチューブ内に濃度が 5 ~ 10 mM に調製した試料溶液について、積算回数を配位子の場合は 16、錯体の場合は 128 に設定し、 $\delta = 0 \sim 15 \text{ ppm}$ の領域で測定した。

4.2.3.5 ESI-mass スペクトル

測定装置は、Micromass 社製 LCT (ESI-TOF 型)質量分析装置を使用した。錯体の濃度は約 50 μM に調製し、マイクロシリンジを用いて毎秒 600 $\mu\text{l/h}$ の速度で溶液をシリンジポンプによって噴霧した。校正は NaI を用いて行い、データは MassLynx Ver.3.5 を用いて処理した。

4.2.3.6 大気中光電子分光法 (Photo-Electron Spectroscopy in Air: PESA)

測定装置は、理研計器株式会社製大気中光電子分光装置 AC-2 を使用した。色素を吸着した 10 μm の酸化チタン基板を用いて、酸化チタン基板中の色素の HOMO 軌道エネルギーを測定した。

4.2.3.7 定常蛍光スペクトル測定

測定装置は、大塚電子株式会社製 PTI-5100S を使用した。セル長 1 cm の石英セルを使用し、溶媒は DMF を用い、錯体の濃度は 0.01 mM に調製した。定常蛍光スペクトルは、キセノンアークランプにより励起波長を 450 nm に固定し、600 ~ 800 nm の蛍光波長範囲での蛍光強度を測定した。データは FeliX ver. 1.42 を用いて処理した。

4.2.3.8 理論計算

Gaussian 03 量子化学プログラム^[9]を用いて、スーパーコンピュータ HP2500 で理論計算を行った。構造最適化は真空中において DFT/B3LYP^[10]法、基底関数 LANL2DZ^[11]を用いて計算を行った。続いて最適化された構造を利用し、CPCM^[12]溶媒モデルを用いて溶媒を考慮した上で DFT/B3LYP 法、基底関数 LANL2DZ を用いて電子構造について計算を行い、TD-DFT 法を用いて吸収スペクトルの計算を行った。また計算した吸収スペクトルは SWizard プログラム^[13]を用いて表示した。

4.3 結果

4.3.1 単核 Ru(II)錯体の吸収スペクトル及び定常蛍光スペクトル

単核 Ru(II)錯体の UV-vis スペクトルの測定結果を Figure 4-2 に示した。SCN2Ru-H 錯体の UV-vis スペクトルは、次のように帰属した。516 nm ($\epsilon = 30800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、431 nm ($\epsilon = 56200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ru(NCS)から配位子 dppz、dc bpy への MLCT とサレンから配位子 dppz への LLCT バンドと帰属した。そして 311 nm ($\epsilon = 95900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)は配位子の $\pi - \pi^*$ (dc bpy, dppz, saloph)と $n - \pi^*$ (bpy, dppz, saloph)の遷移吸収帯と帰属した。SCN2Ru-Sal 錯体の UV-vis スペクトルの結果は、次のように帰属した。530 nm ($\epsilon = 17700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)、364 nm ($\epsilon = 19900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)の吸収帯は Ru(NCS)から配位子 dc bpy、DP 部分への MLCT と帰属した。そして 310 nm ($\epsilon = 53000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)は配位子の $\pi - \pi^*$ (dc bpy, DPSalH)と $n - \pi^*$ (dc bpy, DPSal)の遷移吸収帯と帰属した。

単核 Ru(II)錯体の定常蛍光スペクトルを Figure 4-2 に示した。定常蛍光スペクトルの測定は低温条件下 77 K で行われた。SCN2Ru-H 錯体は 716 nm に蛍光ピークが観測され、SCN2Ru-Sal 錯体は 679 nm に蛍光ピークが観測された。励起状態がエネルギー移動過程に関与するときの熱力学的な部分は、ゼロ点間エネルギー差 (zero-zero excitation energy) E_{0-0} に関係している。 E_{0-0} の値は規格化吸収と蛍光カーブの交点から見積もることができる。規格化吸収と蛍光カーブの交点を用いて算出した E_{0-0} の値は、SCN2Ru-H 錯体では 2.01 eV であり、SCN2Ru-Sal 錯体では 2.23 eV であった。

4.3.2 HOMO 軌道の測定及び LUMO 軌道の算出

色素を吸着した 10 μm の酸化チタン基板を用いて、酸化チタン基板中の色素の HOMO 軌道エネルギーを測定した。SCN2Ru-H 錯体の HOMO 軌道エネルギーは -5.1 eV であり、SCN2Ru-Sal 錯体の方は -5.3 eV であった。

色素の LUMO の軌道エネルギーは電子注入過程に対して重要な役割を果たしている。式 4-1 を利用して、色素の HOMO 軌道エネルギーと E_{0-0} の値で LUMO 軌道エネルギーを算出することができる。

$$E(S^+ / S^*) = E(S^+ / S) - E_{0-0} \quad (4-1)$$

SCN2Ru-H 錯体と SCN2Ru-Sal 錯体の HOMO 軌道エネルギーと E_{0-0} エネルギーより、SCN2Ru-H 錯体の LUMO 軌道エネルギーは -3.09 eV となり、SCN2Ru-Cu 錯体では -3.07 eV となった。

4.3.3 理論計算結果

4.3.3.1 最適化構造

SCN2Ru-H 錯体と SCN2Ru-Sal 錯体の最適化構造を Figure 4-3 に示した。SCN2Ru-H 錯体の Ru イオンの配位構造は、2つの-NCS、1つの dcbpy、1つの DppztBuSal 配位子が配位した六配位八面体構造であった。Ru-N の結合長は、Ru-N(dcbpy)で 2.0705 と 2.0725 Å、Ru-N(NCS)で 2.0565 と 2.0655 Å、Ru-N(dppz)で 2.1055 と 2.1125 Å であった。サレン平面は dppz の平面から外れ、その二面角は 131°であった。SCN2Ru-Sal 錯体も八面体構造であり、Ru-N の結合長は、Ru-N(dcbpy)で 2.0695 と 2.0745 Å、Ru-N(NCS)で 2.0545 と 2.0695 Å、Ru-N(dppz)で 2.1055 と 2.1115 Å であった。サレン面は DP の平面から外れ、二面角は 125°であった。

4.3.3.2 分子軌道とそのエネルギー準位

SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体の計算は溶媒 EtOH の存在を考慮して計算した。計算した分子軌道のエネルギーを Figure 4-4 に、分子軌道を Figure 4-5(SCN2Ru-H)、Figure 4-6(SCN2Ru-Sal)に示した。SCN2Ru-H 錯体の分子軌道は、-5.81 eV から -2.26 eV までのエネルギー範囲に 4つの HOMO 軌道と 4つの LUMO 軌道が集まっている。HOMO、HOMO-1 および HOMO-2 の分子軌道は主に Ru イオンと 2つの NCS 配位子に、HOMO-3 はサレン部分に電子が局在化している。そして、LUMO の分子軌道は dcbpy 配位子に、LUMO+1 は全ての dppz 配位子に、LUMO+2 と LUMO+3 は dcbpy 配位子と dppz 配位子の bpy 部分に電子が局在化している。SCN2Ru-Sal 錯体の分子軌道は、-5.88 eV から -2.29 eV までのエネルギー範囲に 4つ HOMO 軌道と 4つ LUMO 軌道が集まっている。HOMO、HOMO-1 および HOMO-2 の分子軌道は主に Ru イオンと 2つの NCS 配位子に、HOMO-3 は 2つの NCS 配位子に電子が局在化している。そして、LUMO の分子軌道は dcbpy 配位子に、LUMO+1 は全ての DPSal 配位子に、LUMO+2 は DP 部分に、LUMO+3 は dcbpy 配位子に電子が局在化している。

4.3.3.3 吸収スペクトルの計算

SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体の TD-DFT 計算は 70 個の最低一重項 - 一重項遷移に関して行った。計算したスペクトルを Figure 4-7 に示した。最大吸収波長は実験値より少しレッドシフトしていたが、最大吸収波長のレッドシフト、吸光係数の減少は TD-DFT により再現された。吸収波長、振動子強度及び吸収由来について SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal の結果を Table 4-1 及び Table 4-2 に示した。この結果より SCN2Ru-H の最大吸収波長はド

ナーである Ru(NCS) からアクセプターである配位子 dcbpy 及び dppz への電荷移動遷移であり、SCN2Ru-Sal の最大吸収波長はドナーである Ru(NCS) からアクセプターである配位子 dcbpy 及び DP 部分への電荷移動遷移であることが分かった。

4.3.4 光電変換特性

SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体を用いて作製したセルに擬似太陽光 AM 1.5 を照射し、光電変換特性を測定した。測定した IPCE スペクトルを Figure 4-8 に示した。SCN2Ru-H 錯体の IPCE スペクトルは、390 nm ~ 550 nm の範囲に 40 % 以上の IPCE 値を示し、425 nm で最大値 46 % を示した。SCN2Ru-Sal 錯体の IPCE スペクトルは 370 nm ~ 570 nm の範囲に 40 % 以上の IPCE 値を示し、515 nm で最大値 55 % を示した。電流電圧曲線を Figure 4-9 に示し、I-V カーブの解析の結果を Table 4-3 に示した。SCN2Ru-H 錯体の開放電圧は 0.62 V、短絡電流は 10.0 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.71、エネルギー変換効率は 4.5 % であった。SCN2Ru-Sal 錯体の開放電圧は 0.63 V、短絡電流は 13.9 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.68、エネルギー変換効率は 5.9 % であった。

4.4 考察

4.4.1 SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体の合成と構造

SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体のサレン部位は高温条件では加水分解する可能性が高く、Dppz/BuSal 配位子と DPSal 配位子を原料として合成するのは困難である。第 3 章において、SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu 錯体の最適化構造と合成の検討を行い、高温で反応させる場合は Cu イオンの方が-NCS 配位子による影響を受けやすいという結論を得ている。これを利用して、合成の最終段階で金属イオンを外すことで目的錯体が合成できると考え、ClRu-Cu 中間体を原料として合成を行い、最終的に SCN2Ru-H 錯体を得ることに成功した。

SCN2Ru-Sal 錯体の合成も同様の方法で可能であると考え、SCN2Ru-SalZn 錯体の構造についても理論計算により検討した。SCN2Ru-SalZn の構造式と最適化構造を Figure 4-10 に示した。SCN2Ru-SalZn 錯体の DPSalZn 部位のサレン平面は DP 平面から外れ、二面角は 144.57 °であった。Zn-N(sal)距離は 2.0615 と 2.0615 Å であり、Zn-O(sal)距離は 1.9175 と 1.9155 Å であった。また、最適化構造に対して Mulliken 電子密度解析を行い、各原子上の電荷を計算したところ、Zn イオンの電荷は+1.4625、サレン部位の配位原子 N は-0.7127 と-0.7111、サレン部位の配位原子 O は-0.7528 と-0.7519 と算出された。以上のデータを SCN2Ru-Cu 錯体と比べると、高温での反応では SCN2Ru-SalZn の方が-NCS 配位子による影響を受けやすく、合成可能であると考えられる。そこで Scheme 4-2 に示した合成方法を確立し、最終的に目的の SCN2Ru-Sal 錯体を合成することに成功した。

4.4.2 SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体の酸化チタンへの電子注入と還元剤による再生

SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体が色素増感太陽電池に応用可能かを考察するため、各錯体の軌道エネルギーを酸化チタンの伝導帯及び酸化還元体 I^-/I_3^- の電位と比較した。測定した結果を Figure 4-11 に示す。錯体の LUMO 軌道 (SCN2Ru-H: -3.09 eV, SCN2Ru-Sal: -3.07 eV) はすべて酸化チタンの伝導帯 (-3.9 eV vs. vacuum) より高く、励起された電子が酸化チタン電極に注入可能であることが示唆された。錯体の HOMO 軌道 (SCN2Ru-H: -5.1 eV, SCN2Ru-Sal: -5.3 eV) はすべて酸化還元対 I^-/I_3^- の電位 (-4.8 eV vs. vacuum) より低く、酸化された色素は I_3^- から電子を受け取り再生することが可能である。

N3 色素は 11 %以上の変換効率を示した色素の 1 つであるが、これは N3 の分子軌道エネルギーが酸化チタンの伝導帯と良くマッチするためと考えられる。理論計算により色素の軌道エネルギーと酸化チタンの伝導帯の関係を考察するため、SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体と同様の方法で N3 色素の分子軌道エネルギー計算を行った。計算結果を Figure 4-4

に示す。SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体の LUMO 軌道エネルギー (SCN2Ru-H: -2.89 eV, SCN2Ru-Sal: -2.90 eV) は N3 の LUMO 軌道エネルギー (-3.02 eV) より高く、励起された電子が酸化チタン電極に注入可能であると考えられる。

4.4.3 色素増感太陽電池と配位子のエネルギーギャップ (ΔE_{L-LC}) の関係

第3章において色素の LUMO 軌道が吸着部位を有する配位子に局在化することが色素増感太陽電池の性能に重要であると結論づけたが、それに従うと SCN2Ru-H 錯体では良好な変換効率が得られることが期待される。予想通り SCN2Ru-H 錯体は高い変換効率を示し、異種二核 Ru 錯体の変換効率 (SCN2Ru-Ni: 1.6 %, SCN2Ru-Cu: 1.5 %) の約 3 倍の値 4.5 % を得た。

吸着部位を有する配位子 (LC) が LUMO 軌道になることが色素増感太陽電池の性能に重要であることは判明したが、吸着部位のない配位子 (L) と LC 間のエネルギーギャップ (ΔE_{L-LC}) の役割は解明されていない。 ΔE_{L-LC} の太陽電池性能に対する役割を検討するため、理論計算を利用して色素の ΔE_{L-LC} と太陽電池性能の関係について考察した。 ΔE_{L-LC} は配位子 L の LUMO 軌道と配位子 LC の LUMO 軌道のエネルギー差である。計算により SCN2Ru-Sal 錯体の ΔE_{L-LC} は 0.42 eV であり、SCN2Ru-H 錯体の ΔE_{L-LC} (0.26 eV) より大きいことがわかった。色素の太陽電池の性能もそれに応じて増加した (SCN2Ru-Sal: 5.9 % > SCN2Ru-H: 4.5 %)。そのため、エネルギーギャップ ΔE_{L-LC} は色素増感太陽電池の性能に重要な影響を及ぼすと考えられる。SCN2Ru-Ni 及び SCN2Ru-Cu 錯体も含めて ΔE_{L-LC} の値を考察すると (SCN2Ru-Sal: 0.42 eV > SCN2Ru-H: 0.26 eV > SCN2RuNi(Cu): -0.13 eV (-0.11 eV))、値が大きい程太陽電池としての性能 (SCN2Ru-Sal: 5.9 % > SCN2Ru-H: 4.5 % > SCN2RuNi(Cu): 1.6 % (1.5 %)) が向上することがわかった。つまり配位子 LC が LUMO になるかどうかに関わらず、配位子 L に励起された電子は酸化チタンの伝導帯に注入されにくいことが分かった。そのため ΔE_{L-LC} の値が大きい程、配位子 LC への励起電子が増加し、太陽電池としての性能も向上すると考えられる。

この考察を確認するため、近年報告された他のルテニウム錯体 K-73^[14]と N621^[3]錯体についても同様の理論計算を行った。分子構造と分子軌道を Figure 4-13 に、分子軌道エネルギーを Figure 4-12 に、 ΔE_{L-LC} と変換効率を Table 4-4 に示した。変換効率が 9 % である K-73 錯体の ΔE_{L-LC} は 0.33 eV、変換効率が 9.57 % である N621 錯体の ΔE_{L-LC} は 0.52 eV であり、変換効率と ΔE_{L-LC} の間には相関があることが確認された。K-73 錯体と SCN2Ru-Sal 錯体の値が逆になっているが、これは SCN2Ru-Sal の LUMO+2 軌道も配位子 L に局在化しているため、配位子 L に励起される電子が増加し結果的に変換効率が低くなったためと考えられる。また 11 % 以上の変換効率を達成している色素 N3、N719 および BD の分子軌道図^[3,15]

を見ると、LUMO、LUMO+1、LUMO+2 及び LUMO+3 は全て配位子 LC に局在化し、配位子 LC に励起された電子が酸化チタンの伝導帯に移動しやすいと考えられる。以上の結果より、変換効率を高めるためには ΔE_{L-LC} の値を大きくする必要があると考えられる。

4.5 総括

N3 が発見されて 16 年近く経つ現在も変換効率を 11.18 %以上に超える新しい増感色素が開発されていない。その原因の 1 つとして、効率的な色素を開発するための指針が十分に明らかになっていないことが挙げられる。本章では色素の開発指針の解明を目指し、SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体を設計・合成し、色素増感太陽電池としての性能及び理論計算について検討し、効率的な色素の開発指針について考察した。

本研究で設計・合成した SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体では、配位子 L の共役性の違いにより LUMOs 軌道になった配位子 L と配位子 LC 間のエネルギーギャップ (ΔE_{L-LC}) が太陽電池性能に及ぼす影響を検討した。また SCN2Ru-H 及び SCN2Ru-Sal 錯体を用いて色素増感太陽電池を作り、その太陽電池としての性能と理論計算により算出した ΔE_{L-LC} の値を比較したところ、 ΔE_{L-LC} の値が大きい程太陽電池の性能が向上することが分かった。近年報告された Ru 錯体 K-73 と N621 錯体の太陽電池性能と ΔE_{L-LC} の値を比較したところ、変換効率と ΔE_{L-LC} の間に相関があることを確認した。この結果と第 3 章の結果より、配位子 LC が LUMO になるかどうかに関わらず、配位子 L に励起された電子は酸化チタンの伝導帯に移動しにくいことが分かった。そのため ΔE_{L-LC} の値が大きい程配位子 LC への励起電子が増加し、太陽電池の性能も向上すると考えられる。以上の結果から、理論計算が色素増感太陽電池の性能を予測する重要な検討手段であることが明らかとなった。理論計算は錯体の基本情報だけでなく、色素の太陽電池性能まで考察することが可能な方法であると言える。

太陽電池の性能の向上のために、ドナー性配位子 L を導入することが重要であることがわかったので、ドナー性配位子 L の設計を検討する必要がある。 π 共役性を広げることで配位子のドナー性を上昇させると共に、配位子のアクセプター性も上昇させることができるため^[16]、そのような新規配位子を導入することが必要である。続いて新規配位子を導入したルテニウム錯体について第 5 章で述べる。新規配位子を導入することで ΔE_{L-LC} の値を増加させ、より高い変換効率を得ることが期待される。

参考論文

- [1] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390.
- [2] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298-6305.
- [3] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835-16847.
- [4] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, K.-C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822-5825.
- [5] D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 154-160.
- [6] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, J.-Y. Li, C.-G. Wu, J.-G. Chen, K.-C. Ho, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3888-3891.
- [7] F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720-10728.
- [8] S. Bodige, F. M. MacDonnell, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8159-8160.
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [10] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [11] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [12] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001. b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [13] S. I. Gorelsky, SWizard program, <http://www.sg-chem.net/>.
- [14] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M.

Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146-4154.

[15] S. Ghosh, G. K. Chaitanya, K. Bhanuprakash, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, P. Y. Reddy, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7600-7611.

[16] G. Pourtois, D. Beljonne, C. Moucheron, S. Schumm, A. K.-D. Mesmaeker, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 683-692.

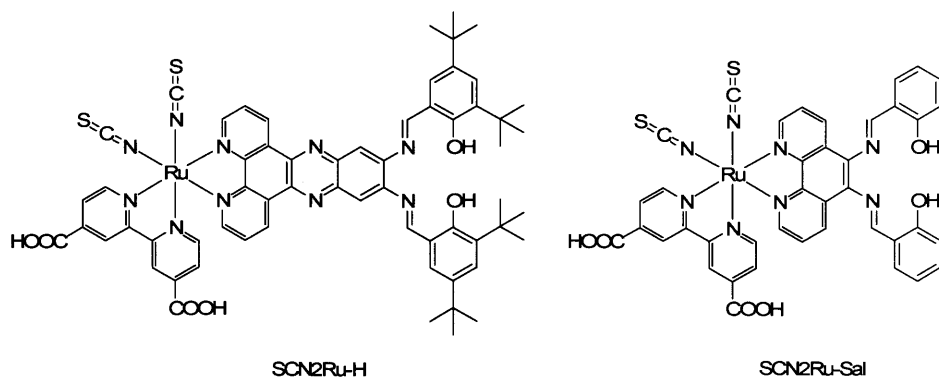
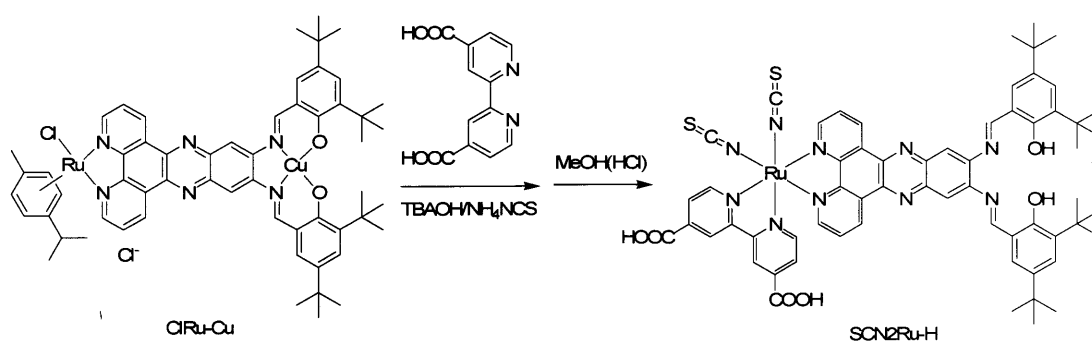
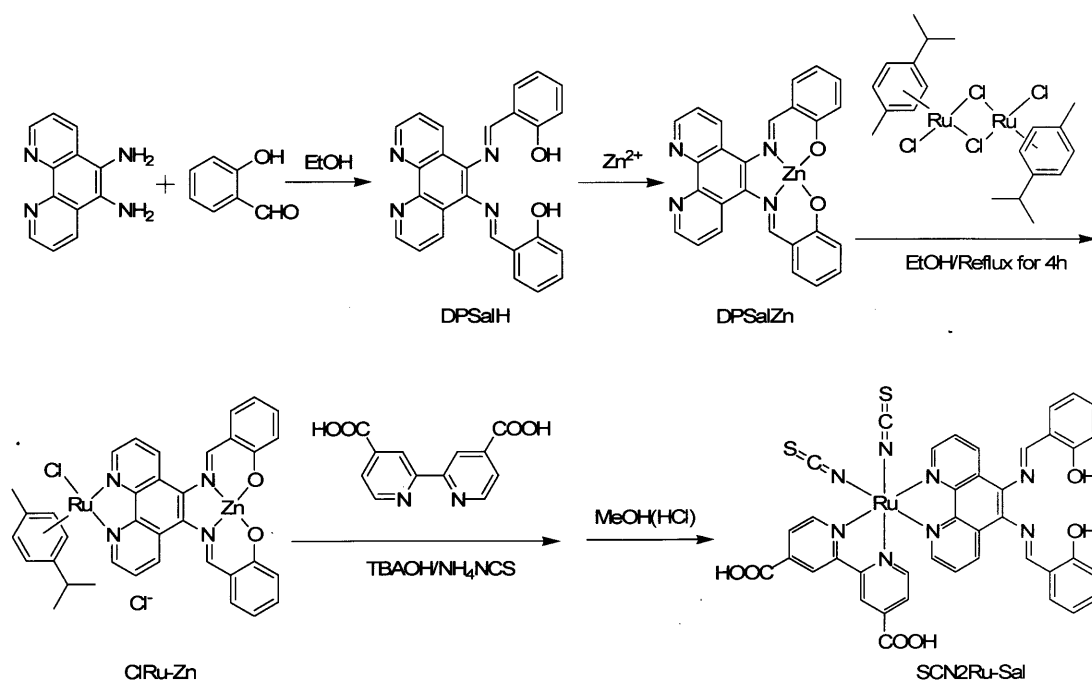


Figure 4-1. The molecular structures of SCN2Ru-H and SCN2Ru-Sal.



Scheme 4-1. Synthetic route for the preparation of SCN2Ru-H.



Scheme 4-2. Synthetic route for the preparation of SCN2Ru-Sal.

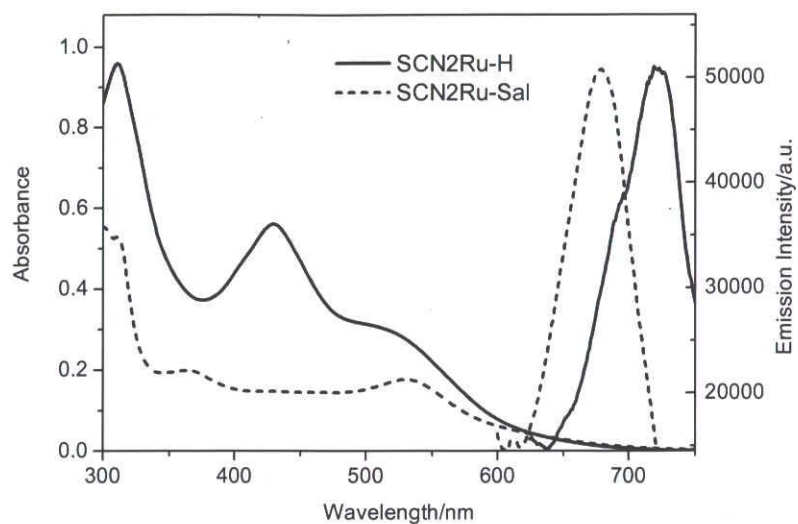


Figure 4-2. Absorption and emission spectra of SCN2Ru-H (solid line) and SCN2Ru-Sal (dashed line) complexes in DMF solution.

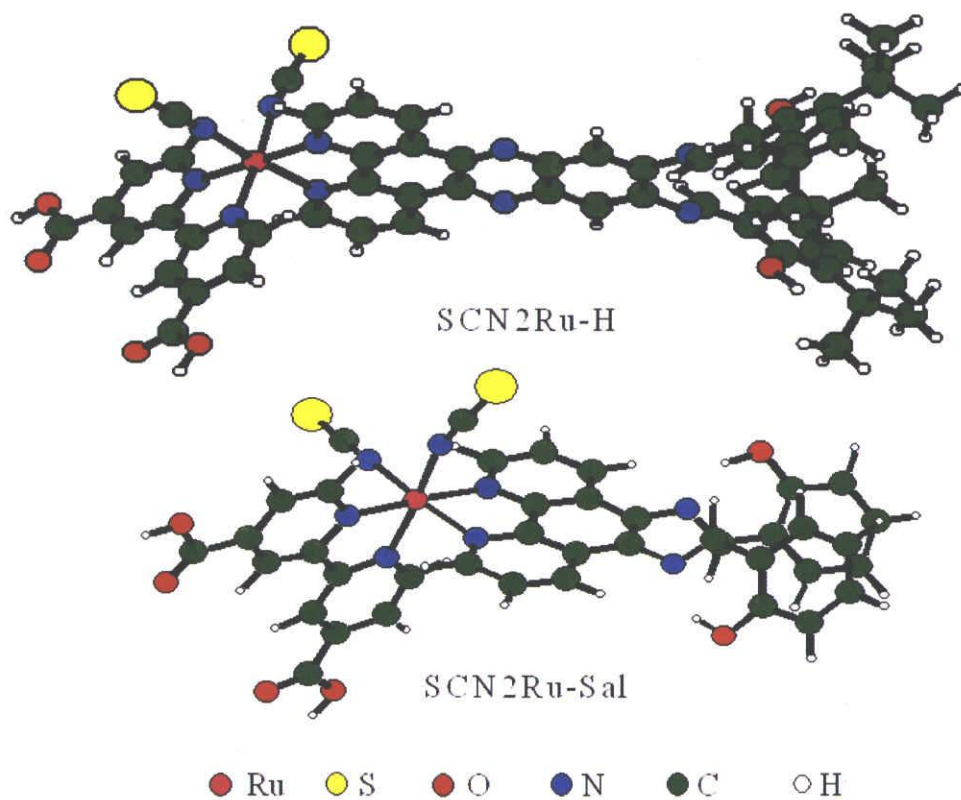


Figure 4-3. Optimized molecular structures of SCN2Ru-H and SCN2Ru-Sal.

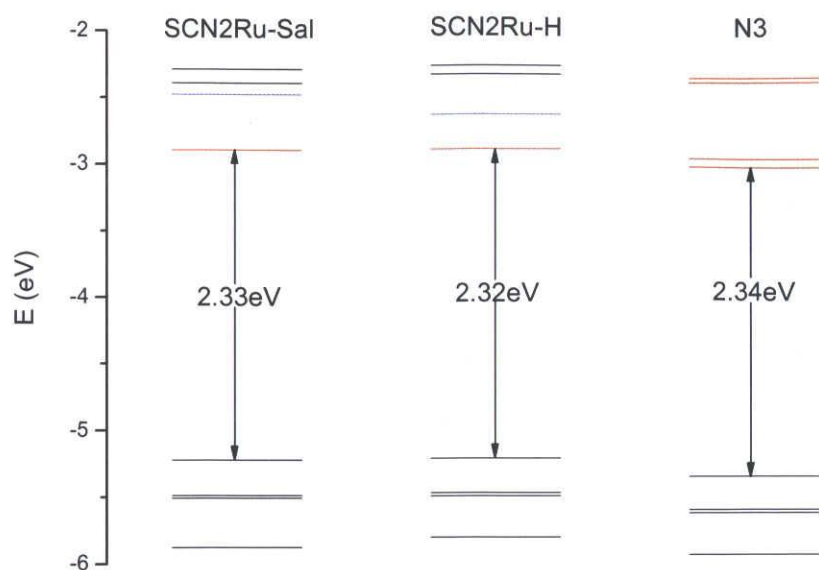


Figure 4-4. Comparison of the molecular orbital energies of the SCN2Ru-H, SCN2Ru-Sal, and N3. Results in EtOH solution evaluated using LanL2DZ basis set are reported.

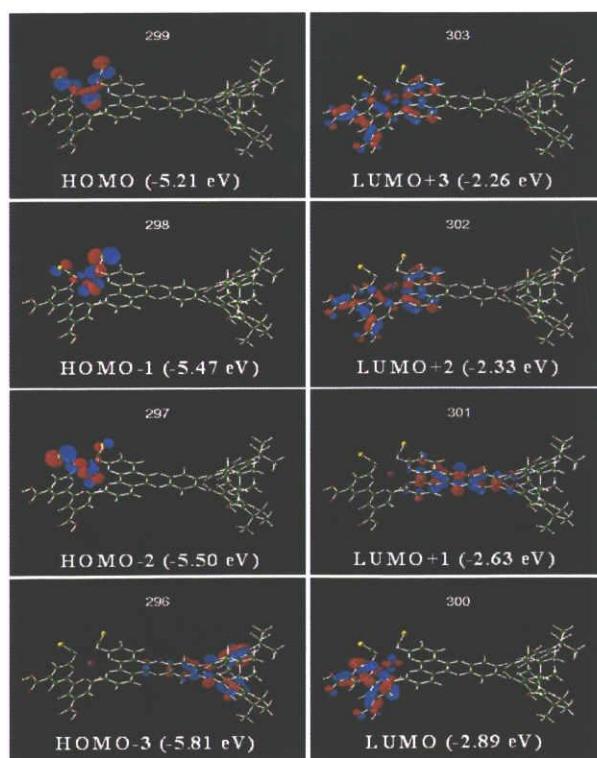


Figure 4-5. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of HOMO-n ($n = 0, 1, 2, 3$) and LUMO+m ($m = 0, 1, 2, 3$) of the SCN2Ru-H complex estimated in EtOH.

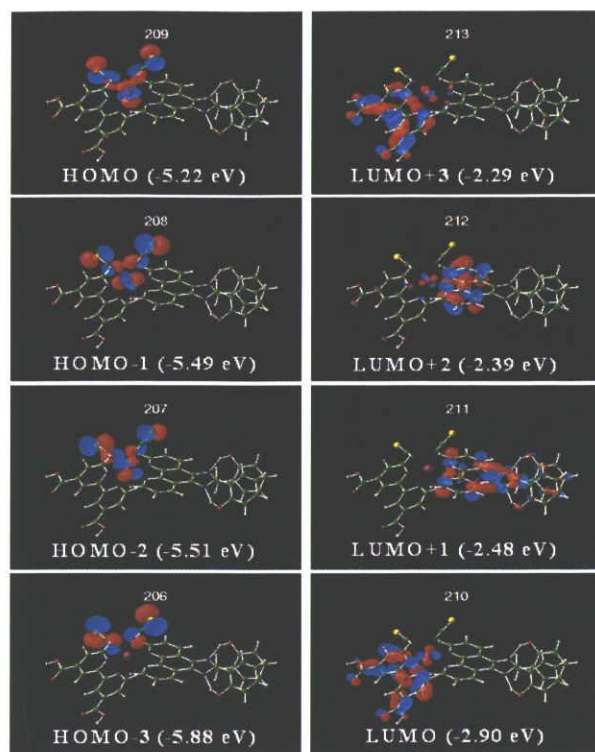


Figure 4-6. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of HOMO- n ($n = 0, 1, 2, 3$) and LUMO+ m ($m = 0, 1, 2, 3$) of the SCN2Ru-Sal complex estimated in EtOH.

Table 4-1. Excitation energies (E , eV/nm) and oscillation strengths (f) for SCN2Ru-H in EtOH. Only the excited states with calculated oscillation strengths of $f > 0.02$ and the molecular orbitals larger than 20% are included.

State	E (eV)	E (nm)	f	Composition	Character	Exp (nm)
1	1.64	757.2	0.0238	H-0->L+0(+87 %)	ML ₁ CT	
3	2.03	610.7	0.0877	H-2->L+0(+64 %)	ML ₁ CT	
6	2.35	528.1	0.0985	H-1->L+1(+60 %)	ML ₂ CT	516
9	2.48	499.7	0.0607	H-4->L+0(+78 %)	ML ₁ CT	
12	2.60	476.2	0.0554	H-0->L+4(+44 %)	ML ₂ CT	
13	2.63	472.1	0.0513	H-1->L+3(+70 %)	ML ₁ (L ₂)CT	
14	2.66	466.0	0.0209	H-2->L+3(+57 %)	ML ₁ (L ₂)CT	
16	2.69	460.5	0.0507	H-0->L+5(+77 %)	ML ₁ CT	
17	2.78	446.5	0.6179	H-3->L+1(+86 %)	L ₃ L ₂ CT	431
19	2.84	437.1	0.0263	H-5->L+1(+66 %)	L ₃ L ₂ CT	
27	3.02	410.6	0.1850	H-6->L+1(+80 %)	L ₃ L ₂ CT	

M → the mixed Ru-NCS; L₁ → dcbpy; L₂ → dppz; L₃ → SalH

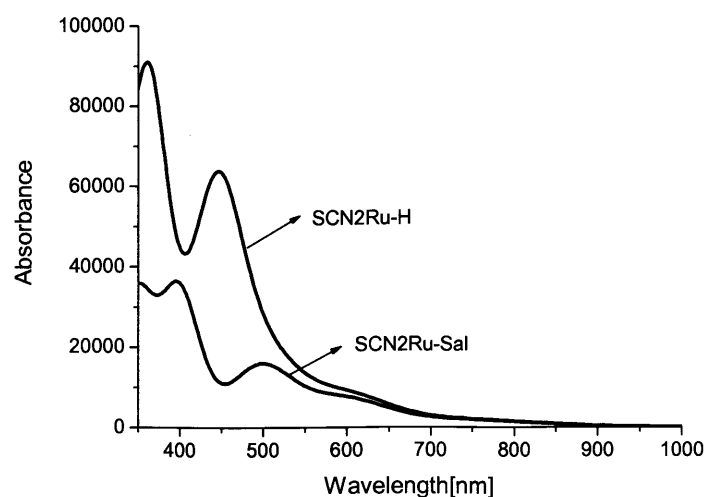


Figure 4-7. Calculated absorption spectra of SCN2Ru-H and SCN2Ru-Sal estimated in EtOH.

Table 4-2. Excitation energies (E , eV/nm) and oscillation strengths (f) for SCN2Ru-Sal in EtOH. Only the excited states with calculated oscillation strengths of $f > 0.02$ and the molecular orbitals larger than 20% are included.

State	E (eV)	E (nm)	f	Composition	Character	Exp (nm)
1	1.64	754.7	0.0230	H-0->L+0(+87 %)	ML ₁ CT	
3	2.04	608.6	0.0758	H-2->L+0(+45 %)	ML ₁ CT	
				H-1->L+0(+36 %)	ML ₁ CT	530
6	2.39	518.6	0.0713	H-0->L+3(+64 %)	ML ₁ CT	
8	2.47	502.5	0.0461	H-3->L+0(+31 %)	ML ₁ CT	
				H-1->L+2(+21 %)	ML ₂ CT	
9	2.50	496.7	0.0352	H-3->L+0(+47 %)	ML ₁ CT	
				H-1->L+1(+26 %)	ML ₂ CT	
10	2.52	491.3	0.0350	H-1->L+1(+70 %)	ML ₂ CT	
14	2.68	463.1	0.0268	H-0->L+4(+71 %)	ML ₁ CT	
22	3.04	407.4	0.0359	H-8->L+0(+53 %)	ML ₁ CT	
23	3.05	406.4	0.2148	H-4->L+1(+71 %)	L ₃ L ₂ CT	

M → the mixed Ru-NCS; L₁ → dc bpy; L₂ → DP; L₃ → Sal

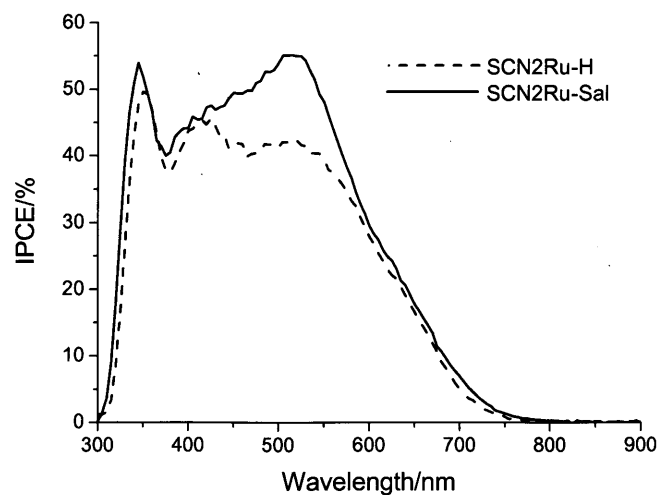


Figure 4-8. The incident photo-to-current conversion efficiency (IPCE) spectra for dye-sensitized solar cells based on SCN2Ru-H (dashed line) and SCN2Ru-Sal (solid line).

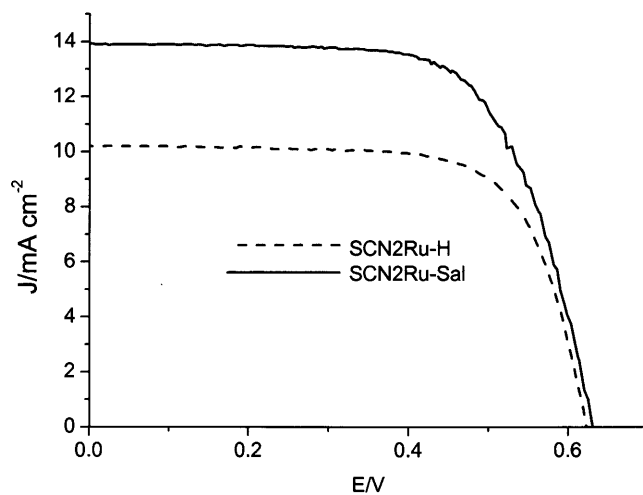


Figure 4-9. Current-voltage characteristics of SCN2Ru-H (dashed line) and SCN2Ru-Sal (solid line) under AM 1.5 G irradiation (100 mW cm^{-2}).

Table 4-3. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on SCN2Ru-H and SCN2Ru-Sal.

Dye	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	η [%]
SCN2Ru-H	0.62	10.0	0.71	4.5
SCN2Ru-Sal	0.63	13.9	0.68	5.9

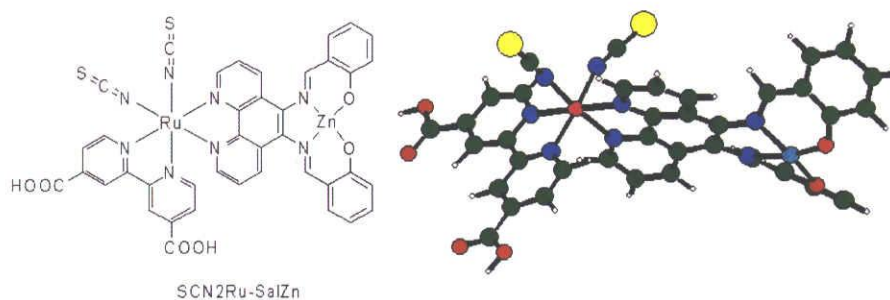


Figure 4-10. The molecular structure and optimized structure of SCN2Ru-SalZn.

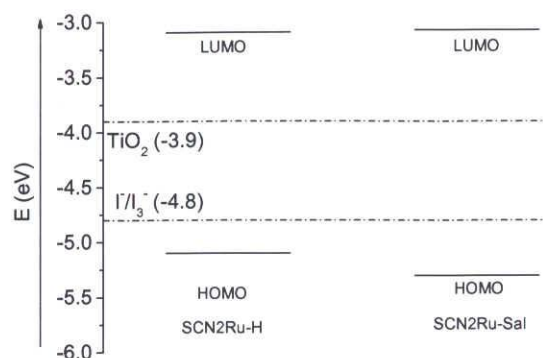


Figure 4-11. Comparison of orbital energies of HOMO and LUMO of the SCN2Ru-H and SCN2Ru-Sal with the conduction band of TiO₂ and iodide/triiodide redox couple.

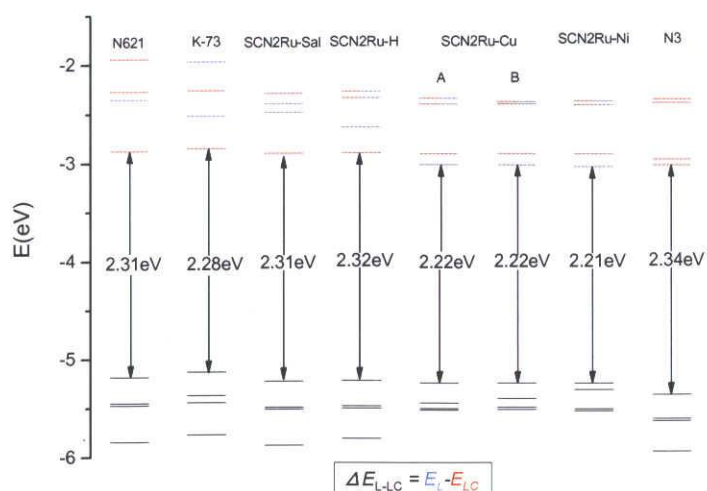


Figure 4-12. Comparison of the molecular orbital energies of the SCN2Ru-Ni, SCN2Ru-Cu, SCN2Ru-H, SCN2Ru-Sal, N3, K-73, and N621. Results in EtOH solution evaluated using LanL2DZ basis set are reported.

Table 4-4. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on SCN2Ru-H and SCN2Ru-Sal.

	N621	K-73	SCN2Ru-Sal	SCN2Ru-H	SCN2Ru-Cu	SCN2Ru-Ni
Efficiency (%)	9.57	9.0	5.9	4.5	1.5	1.6
ΔE_{L-LC} (eV)	0.52	0.33	0.42	0.26	-0.11	-0.13

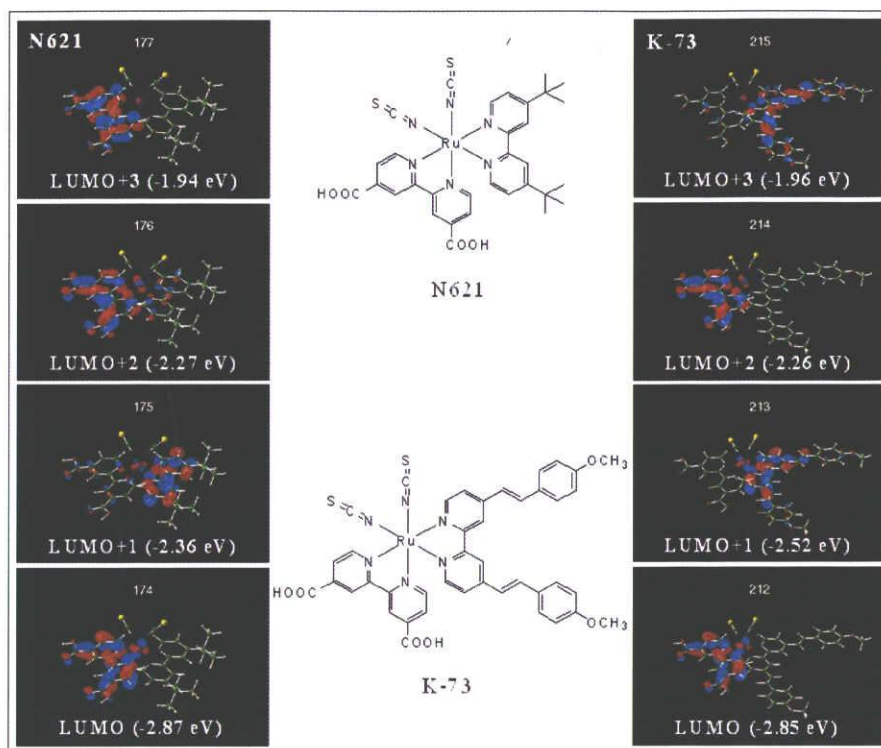


Figure 4-13. The molecular structures and isodensity plots (isodensity value = 0.04) of LUMO+m (m = 0, 1, 2, 3) of the N621 and K-73 complexes estimated in EtOH.

第5章

トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の 設計、合成、性質及び色素増感太陽電池への応用

5.1 序論

第4章において、配位子Lと配位子LC間のエネルギーギャップ (ΔE_{L-LC}) が大きい程太陽電池としての性能が向上することが判明した。従って太陽電池の性能向上のためには、ドナー性配位子Lを導入することが重要であると考えられる。

近年報告されているRu錯体の配位子は基本的にビピリジン誘導体^[1,2,3]であり、これ等の錯体のLUMOは配位子LCに局在化しているが、LUMO+1は配位子Lに局在化している^[4,5,6]。これが錯体の変換効率がチャンピオンデータである11.18 %より低い理由の1つと考えられる。そのため新規なドナー性配位子を導入することが重要と考えられる。近年トリアリルアミン誘導体はホール輸送層材料として広く研究されており^[7,8,9]、そのドナー性により有機色素太陽電池において広く用いられている色素の1つである^[10,11,12]。本章ではトリアリルアミン誘導体を有するRu(II)錯体の合成を行った。ドナー性のトリアリルアミン誘導体を導入することで、分子軌道エネルギーを上昇させることが可能であり、励起電子が配位子LCに励起されることで高い変換効率を得ることができると期待される。

一方、メトキシ置換基をRu(II)錯体の配位子Lに導入することにより、励起された電子の方向性（色素から酸化チタンへの電子移動）を制御することができる^[13,14]。そこでメトキシ置換基をトリアリルアミン誘導体に導入したRu(II)錯体の合成も行った。比較のためメトキシ置換基の数や、アルコキシ基のアルキル基の鎖長の違う幾つかの色素を設計・合成した。また Gaussian 03 量子化学プログラムを用いて、スーパーコンピュータによる理論計算を行なった。DFT-TDDFT によりトリアリルアミン誘導体を有するRu(II)錯体の分子軌道とそのエネルギー準位、電荷分布、紫外可視吸収スペクトル及びその吸収由来などの特性について検討した。最後に錯体を用いて色素増感太陽電池を作り、その太陽電池性能について検討した。

5.2 実験

全ての試薬・溶媒は和光純薬工業、東京化成工業から購入したものをそのまま使用した。配位子及び合成の際に使用した薄層クロマトグラフ (TLC) は MERCK 社製の 25TLC aluminum sheets Silica gel 60 F254 (1.05554)、カラム操作に用いたシリカゲルは和光純薬社製の Wakogel C-200 である。各配位子と錯体は Scheme 5-1 に従って合成した。

5.2.1 配位子合成

5.2.1.1 *N*-phenyl-*N*-2-pyridinyl-2-pyridinamine の合成 (L5)

2,2'-dipyridylamine (1.00 g, 5.84 mmol)、bromobenzene (1.37 g, 8.76 mmol)、水酸化カリウム (0.50 g, 8.76 mmol) および硫酸銅 (30 mg) を混合し、Ar 雰囲気下で 180 °C、4 時間加熱した。放冷後、60 ml アセトンを加え、不溶性の固体をろ別し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。シリカゲルカラム (溶離液: ヘキサン/アセトン = 3/1) により精製し、減圧濃縮により白い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.33 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J*₁ = 8.4 Hz, *J*₂ = 7.2 Hz, 2H), 7.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.25-7.15 (m, 3H), 6.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.92 (dd, *J*₁ = 7.2 Hz, *J*₂ = 4.8 Hz, 2H) ppm.

5.2.1.2 *N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-2-pyridinyl-2-pyridinamine の合成 (L6)

2,2'-dipyridylamine (1.00 g, 5.84 mmol)、1-bromo-4-methoxybenzene (1.64 g, 8.76 mmol)、水酸化カリウム (0.50 g, 8.76 mmol) および硫酸銅 (30 mg) を混合し、Ar 雰囲気下で 180 °C、4 時間加熱した。放冷後、60 ml アセトンを加え、不溶性の固体をろ別し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。シリカゲルカラム (溶離液: ヘキサン/アセトン = 3/1) により精製し、減圧濃縮により白い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.31 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J*₁ = 8.7 Hz, *J*₂ = 7.5 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.89 (dd, *J*₁ = 7.2 Hz, *J*₂ = 5.1 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H) ppm.

5.2.1.3 *N*-(2,4-dimethoxyphenyl)-*N*-2-pyridinyl-2-pyridinamine の合成 (L7)

2,2'-dipyridylamine (1.00 g, 5.84 mmol)、1-bromo-2,4-dimethoxybenzene (1.90 g, 8.76 mmol)、水酸化カリウム (0.50 g, 8.76 mmol) および硫酸銅 (30 mg) を混合し、Ar 雰囲気下で 180 °C、4 時間加熱した。放冷後、60 ml アセトンを加え、不溶性の固体をろ別し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。シリカゲルカラム (溶離液: ヘキサン/アセトン = 3/1) により精製し、減圧濃縮により白い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.28 (d, *J*

= 4.8 Hz, 2H), 7.51 (dd, J1 = 8.4 Hz, J2 = 7.2 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.84 (dd, J1 = 7.2 Hz, J2 = 4.8 Hz, 2H), 6.6-6.5 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.62 (s, 3H) ppm.

5.2.1.4 *N*-2-pyridinyl-*N*-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-2-pyridinamine の合成 (L9)

2,2'-dipyridylamine (1.00 g, 5.84 mmol)、2-bromo-1,3,5-trimethoxybenzene (2.16 g, 8.76 mmol)、水酸化カリウム (0.50 g, 8.76 mmol)および硫酸銅 (30 mg)を混合し、Ar 雰囲気下で 180 °C、4 時間加熱した。放冷後、60 ml アセトンを加え、不溶性の固体をろ別し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。シリカゲルカラム (溶離液: ヘキサン/アセトン = 3/1) により精製し、減圧濃縮により白い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.28 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 7.49 (dd, J1 = 8.4 Hz, J2 = 7.2 Hz, 2H), 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.82 (dd, J1 = 7.2 Hz, J2 = 5.1 Hz, 2H), 6.23 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.62 (s, 6H) ppm.

5.2.1.5 *N*-(4-butoxyphenyl)-*N*-2-pyridinyl-2-pyridinamine の合成 (L13)

2,2'-dipyridylamine (1.00 g, 5.84 mmol)、*p*-bromobutoxybenzene (2.01 g, 8.76 mmol)、水酸化カリウム (0.50 g, 8.76 mmol)および硫酸銅 (30 mg)を混合し、Ar 雰囲気下で 180 °C、4 時間加熱した。放冷後、60 ml アセトンを加え、不溶性の固体をろ別し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。シリカゲルカラム (溶離液: ヘキサン/アセトン = 3/1) により精製し、減圧濃縮により白い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.32 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 7.53 (dd, J1 = 8.4 Hz, J2 = 7.5 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.97 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.88 (dd, J1 = 7.5 Hz, J2 = 5.1 Hz, 2H), 3.97 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 0.98 (t, J = 7.5 Hz, 3H) ppm.

5.2.1.6 *N*-(4-hexyloxyphenyl)-*N*-2-pyridinyl-2-pyridinamine の合成 (L15)

2,2'-dipyridylamine (1.00 g, 5.84 mmol)、*p*-bromo(hexyloxy)benzene (2.25 g, 8.76 mmol)、水酸化カリウム (0.50 g, 8.76 mmol)および硫酸銅 (30 mg)を混合し、Ar 雰囲気下で 180 °C、4 時間加熱した。放冷後、60 ml アセトンを加え、不溶性の固体をろ別し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。シリカゲルカラム (溶離液: ヘキサン/アセトン = 3/1) により精製し、減圧濃縮により白い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.32 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 7.53 (dd, J1 = 8.4 Hz, J2 = 7.2 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.97 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.89 (dd, J1 = 7.2 Hz, J2 = 5.1 Hz, 2H), 3.96 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.35 (m, 4H), 0.91 (t, J = 6.9 Hz, 3H) ppm.

5.2.1.7 *N*-(4-octyloxyphenyl)-*N*-2-pyridinyl-2-pyridinamine の合成 (L16)

2,2'-dipyridylamine (1.00 g, 5.84 mmol)、*p*-bromo(octyloxy)benzene (2.50 g, 8.76 mmol)、水酸化カリウム (0.50 g, 8.76 mmol) および硫酸銅 (30 mg) を混合し、Ar 雰囲気下で 180 °C、4 時間加熱した。放冷後、60 ml アセトンを加え、不溶性の固体をろ別し、濾液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。シリカゲルカラム (溶離液: ヘキサン/アセトン = 3/1) により精製し、減圧濃縮により白い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.31 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.52 (dd, *J*₁ = 8.4 Hz, *J*₂ = 7.5 Hz, 2H), 7.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.88 (dd, *J*₁ = 7.5 Hz, *J*₂ = 5.1 Hz, 2H), 3.95 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.50-1.25 (m, 10H), 0.98 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H) ppm.

5.2.2 錯体合成

5.2.2.1 [RuCl(L5)(*p*-cymene)]Cl の合成

L5 (207.7 mg, 0.84 mmol) を攪拌しながら [RuCl(L5)(*p*-cymene)]₂ (262.6 mg, 0.42 mmol) を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流した。放冷後、濾過により不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで濃縮後、シリカゲルカラム (溶離液: NaCl を含むメタノール) により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.80 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 7.83-7.80 (m, 4H), 7.71 (dd, *J*₁ = 8.1 Hz, *J*₂ = 7.2 Hz, 2H), 7.65 (m, 1H), 7.21 (dd, *J*₁ = 7.2 Hz, *J*₂ = 6.3 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.01 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 5.94 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.81 (m, 1H), 1.86 (s, 3H), 1.31 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm. ESI-MS: *m/z* = 517.5 [M-Cl]⁺.

5.2.2.2 Ru[(dcbpy)(L5)(NCS)₂] の合成 (J5)

[RuCl(L5)(*p*-cymene)]Cl (254.6 mg, 0.46 mmol) 錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2 mg, 0.46 mmol) を DMF 35 ml に溶解し、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。その後 NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol) を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム (溶離液: メタノール) により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥させることで目的物を得た。¹H NMR (CD₃OD+NaOD, 600 MHz): δ = 9.45 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 9.11 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.38 (d, *J* =

5.6 Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.90 (m, 1H), 7.65-7.55 (m, 3H), 7.50-7.45 (m, 4H), 7.40 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H), 7.35 (m, 1H), 7.28 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.68 (m, 1H) ppm. FT-IR: 2106 (ν_{NCS}), 1718 (ν_{COOH}) cm^{-1} . ESI-MS: $m/z = 353.7$ $[\text{M}-2\text{H}^+]^{2-}$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_4\text{RuS}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{TBA}$: C, 53.54; H, 4.91; N, 12.32. Found: C, 53.41; H, 4.61; N, 12.24.

5.2.2.3 $[\text{RuCl}(\text{L6})(p\text{-cymene})]\text{Cl}$ の合成

L6 (232.9 mg, 0.84 mmol)を攪拌しながら $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(p\text{-cymene})]_2$ (262.6 mg, 0.42 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流をした。放冷後、濾過により不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで濃縮後、シリカゲルカラム（溶離液：NaCl を含むメタノール）により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.77$ (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.69 (dd, $J_1 = 9.0$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.13 (dd, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 5.7$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.02 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 5.93 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 2.80 (m, 1H), 1.84 (s, 3H), 1.32 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H) ppm. ESI-MS: $m/z = 547.4$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

5.2.2.4 $\text{Ru}[(\text{dcbpy})(\text{L6})(\text{NCS})_2]$ の合成 (J6)

$[\text{RuCl}(\text{L6})(p\text{-cymene})]\text{Cl}$ (268.4 mg, 0.46 mmol)錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2 mg, 0.46 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。その後 NH_4NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム（溶離液：メタノール）により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥させることで目的物を得た。 ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{OD}+\text{NaOD}$, 600 MHz): $\delta = 9.40$ (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 9.03 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 8.99 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.48 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 7.85-7.80 (m, 2H), 7.63 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.42 (m, 1H), 7.28-7.23 (m, 3H), 7.15 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.71 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.55 (m, 1H), 3.93 (s, 3H) ppm. FT-IR: 2106 (ν_{NCS}), 1717 (ν_{COOH}) cm^{-1} . ESI-MS: $m/z = 368.6$ $[\text{M}-2\text{H}^+]^{2-}$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_5\text{RuS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 48.06; H, 3.51; N, 12.65. Found: C, 48.24; H, 3.28; N, 12.44.

5.2.2.5 [RuCl(L7)(*p*-cymene)]Cl の合成

L7 (258.1 mg, 0.84 mmol)を攪拌しながら[Ru(Cl)₂(*p*-cymene)]₂ (262.6 mg, 0.42 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流した。放冷後、濾過により不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで濃縮後、シリカゲルカラム（溶離液：NaCl を含むメタノール）により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.74 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.68 (dd, *J*₁ = 9.0 Hz, *J*₂ = 7.5 Hz, 2H), 7.16 (dd, *J*₁ = 7.5 Hz, *J*₂ = 6.0 Hz, 2H), 6.97 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.8-6.6 (m, 4H), 5.93 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 5.88 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 2.80 (m, 1H), 1.81 (s, 3H), 1.32 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm. ESI-MS: *m/z* = 578.4 [M-Cl]⁺.

5.2.2.6 Ru[(dcbpy)(L7)(NCS)₂](J7) の合成

[RuCl(L7)(*p*-cymene)]Cl (282.2 mg, 0.46 mmol)錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2 mg, 0.46 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。その後、NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム（溶離液：メタノール）により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥させることで目的物を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 9.40 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 9.03 (s, 1H), 8.99 (s, 1H), 8.82 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 8.58 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 8.16 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.92 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.46 (m, 1H), 7.31 (m, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.8-6.7 (m, 3H), 6.6-6.5 (m, 2H), 6.41 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.85 (s, 3H) ppm. FT-IR: 2106 (ν_{NCS}), 1718 (ν_{COOH}) cm⁻¹. ESI-MS: *m/z* = 383.2 [M-2H⁺]²⁻.

5.2.2.7 [RuCl(L9)(*p*-cymene)]Cl の合成

L9 (283.4 mg, 0.84 mmol)を攪拌しながら[Ru(Cl)₂(*p*-cymene)]₂ (262.6 mg, 0.42 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流した。放冷後、濾過をして不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで濃縮後、シリカゲルカラム（溶離液：NaCl を含むメタノール）により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.74 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.77 (dd, *J*₁ = 8.7 Hz, *J*₂ = 7.2 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J*₁ = 7.2 Hz, *J*₂ = 6.0 Hz, 2H), 6.65 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.47 (s, 1H), 6.37 (s, 1H), 5.76 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 5.60 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 4.06 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.79 (m, 1H), 1.89 (s, 3H), 1.31 (d,

$J = 6.6 \text{ Hz, 6H) ppm. ESI-MS: } m/z = 608.6 [\text{M}-\text{Cl}]^+.$

5.2.2.8 Ru[(dcbpy)(L9)(NCS)₂](J9)の合成

[RuCl(L9)(*p*-cymene)]Cl (296.1 mg, 0.46 mmol)錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2 mg, 0.46 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。その後 NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム (溶離液: メタノール) により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥させることで目的物を得た。¹H NMR (CD₃OD+NaOD, 600 MHz): $\delta = 9.64 \text{ (d, } J = 5.7 \text{ Hz, 1H), } 9.21 \text{ (d, } J = 5.8 \text{ Hz, 1H), } 8.84 \text{ (s, 1H), } 8.79 \text{ (s, 1H), } 8.30 \text{ (d, } J = 5.8 \text{ Hz, 1H), } 8.22 \text{ (d, } J = 5.8 \text{ Hz, 1H), } 7.98 \text{ (d, } J = 6.1 \text{ Hz, 1H), } 7.82 \text{ (m, 1H), } 7.77 \text{ (d, } J = 5.9 \text{ Hz, 1H), } 7.34 \text{ (m, 1H), } 7.20 \text{ (m, 1H), } 6.76 \text{ (d, } J = 8.6 \text{ Hz, 1H), } 6.60 \text{ (m, 1H), } 6.51 \text{ (d, } J = 2.4 \text{ Hz, 1H), } 6.43 \text{ (d, } J = 2.4 \text{ Hz, 1H), } 6.26 \text{ (d, } J = 8.6 \text{ Hz, 1H), } 3.96 \text{ (s, 3H), } 3.79 \text{ (s, 3H), } 3.46 \text{ (s, 3H) ppm. FT-IR: } 2106 \text{ (}\nu_{\text{NCS}}\text{), } 1717 \text{ (}\nu_{\text{COOH}}\text{) cm}^{-1}.$ ESI-MS: $m/z = 398.2 [\text{M}-2\text{H}^+]^{2-}.$ Anal. Calcd. for C₃₃H₂₇N₇O₇RuS₂·H₂O·TBA: C, 55.56; H, 6.18; N, 10.58. Found: C, 55.64; H, 6.05; N, 10.39.

5.2.2.9 [RuCl(L13)(*p*-cymene)]Cl の合成

L13 (268.3 mg, 0.84 mmol)を攪拌しながら[Ru(Cl)₂(*p*-cymene)]₂ (262.6 mg, 0.42 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流した。放冷後、濾過をして不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで濃縮後、シリカゲルカラム (溶離液: NaCl を含むメタノール) により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.76 \text{ (d, } J = 6.0 \text{ Hz, 2H), } 7.77 \text{ (d, } J = 9.0 \text{ Hz, 2H), } 7.68 \text{ (dd, } J_1 = 9.0 \text{ Hz, } J_2 = 7.5 \text{ Hz, 2H), } 7.29 \text{ (d, } J = 9.0 \text{ Hz, 2H), } 7.17 \text{ (dd, } J_1 = 7.5 \text{ Hz, } J_2 = 6.0 \text{ Hz, 2H), } 6.90 \text{ (d, } J = 9.0 \text{ Hz, 2H), } 6.00 \text{ (d, } J = 6.3 \text{ Hz, 2H), } 5.92 \text{ (d, } J = 6.3 \text{ Hz, 2H), } 4.09 \text{ (t, } J = 6.6 \text{ Hz, 2H), } 2.80 \text{ (m, 1H), } 1.88\text{--}1.78 \text{ (m, 5H), } 1.54 \text{ (m, 2H), } 1.32 \text{ (d, } J = 6.9 \text{ Hz, 6H), } 1.02 \text{ (t, } J = 7.2 \text{ Hz, 3H) ppm. ESI-MS: } m/z = 589.8 [\text{M}-\text{Cl}]^+.$

5.2.2.10 Ru[(dcbpy)(L13)(NCS)₂](J13)の合成

[RuCl(L13)(*p*-cymene)]Cl (287.8 mg, 0.46 mmol)錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2 mg, 0.46 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。

その後NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム (溶離液: メタノール) により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥させることで目的物を得た。¹H NMR (CD₃OD+TBAOH, 600 MHz): δ = 9.35 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 9.00 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.99 (s, 1H), 8.96 (s, 1H), 8.44 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.07 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 7.78 (m, 1H), 7.63 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.37 (m, 1H), 7.23-7.19 (m, 3H), 7.06 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.68 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.51 (m, 1H), 4.07 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.02 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm. FT-IR: 2103 (ν_{NCS}), 1726 (ν_{COOH}) cm⁻¹. ESI-MS: m/z = 389.2 [M-2H]²⁻. Anal. Calcd. for C₃₄H₂₉N₇O₅RuS₂·1.5H₂O·0.1TBA: C, 52.23; H, 4.56; N, 11.66. Found: C, 52.17; H, 4.27; N, 11.43.

5.2.2.11 [RuCl(L15)(*p*-cymene)]Cl の合成

L15 (291.9 mg, 0.84 mmol)を攪拌しながら[RuCl]₂(*p*-cymene)₂ (262.6 mg, 0.42 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流した。放冷後、濾過をして不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーターで濃縮後、シリカゲルカラム (溶離液: NaCl を含むメタノール) により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.76 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.76 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.68 (dd, J₁ = 9.0 Hz, J₂ = 7.5 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.17 (dd, J₁ = 7.5 Hz, J₂ = 6.0 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.00 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 5.92 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 4.08 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.80 (m, 1H), 1.90-1.78 (m, 5H), 1.50 (m, 2H), 1.37 (m, 4H), 1.32 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm. ESI-MS: m/z = 618.1 [M-Cl]⁺.

5.2.2.12 Ru[(dcbpy)(L15)(NCS)₂] の合成 (J15)

[RuCl(L15)(*p*-cymene)]Cl (300.7 mg, 0.46 mmol)錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2 mg, 0.46 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流をした。その後 NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム (溶離液: メタノール)

により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥させることで目的物を得た。¹H NMR (CD₃OD+TBAOH, 600 MHz): δ = 9.34 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 9.00 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.99 (s, 1H), 8.96 (s, 1H), 8.44 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.78 (m, 1H), 7.64 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.38 (m, 1H), 7.22-7.19 (m, 3H), 7.07-7.02 (m, 2H), 6.69 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.51 (m, 1H), 4.08 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.45-1.33 (m, 4H), 0.93 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm. FT-IR: 2100 (ν_{NCS}), 1727 (ν_{COOH}) cm⁻¹. ESI-MS: m/z = 403.4 [M-2H⁺]²⁻. Anal. Calcd. for C₃₆H₃₃N₇O₅RuS₂·0.5H₂O·Na: C, 51.42; H, 4.08; N, 11.66. Found: C, 51.58; H, 3.93; N, 11.39.

5.2.2.13 [RuCl(L16)(*p*-cymene)]Cl の合成

L16 (315.4 mg, 0.84 mmol)を攪拌しながら[Ru(Cl)₂(*p*-cymene)]₂ (262.6 mg, 0.42 mmol)を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流した。放冷後、濾過をして不純物を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーター濃縮後、シリカゲルカラム（溶離液：NaCl を含むメタノール）により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.75 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.77 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.66 (dd, J₁ = 8.7 Hz, J₂ = 7.5 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.16 (dd, J₁ = 7.5 Hz, J₂ = 6.0 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.01 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 5.92 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 4.07 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.79 (m, 1H), 1.86-1.80 (m, 5H), 1.55-1.25 (m, 16H), 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm. ESI-MS: m/z = 646.3 [M-Cl]⁺.

5.2.2.14 Ru[(dcbpy)(L16)(NCS)₂]の合成 (J16)

[RuCl(L16)(*p*-cymene)]Cl (313.6 mg, 0.46 mmol) 錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2 mg, 0.46 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流をした。その後 NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム（溶離液：メタノール）により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを使用してプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥させることで目的物を得た。¹H NMR (CD₃OD+TBAOH, 600 MHz): δ = 9.34 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 9.00 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.99 (s, 1H), 8.96 (s, 1H), 8.44 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.78 (m,

1H), 7.63 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.37 (m, 1H), 7.23-7.19 (m, 3H), 7.06-7.03 (m, 2H), 6.51 (m, 1H), 4.09 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.59-1.31 (m, 10H), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm. FT-IR: 2099 (ν_{NCS}), 1724 (ν_{COOH}) cm^{-1} . ESI-MS: $m/z = 417.4$ $[\text{M}-2\text{H}^+]^{2-}$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_5\text{RuS}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{MeOH}$: C, 52.81; H, 4.89; N, 11.05. Found: C, 52.82; H, 4.64; N, 11.01.

5.2.2.15 色素増感太陽電池の作製

導電性ガラス（フッ素ドーパ SnO_2 , $10\ \Omega$ ）上にコロイド状 TiO_2 粒子（粒径：20～30 nm）を塗布し、450 $^\circ\text{C}$ 、30 分間焼成（膜厚：15 μm 及び 25 μm ）し、その上に光を散乱させるため TiO_2 粒子（粒径：300～400 nm）を塗布し、520 $^\circ\text{C}$ 、1 時間焼成（膜厚：6～8 μm ）した。これら 2 層の膜を、30 分間 TiCl_4 溶液に浸漬した後、450 $^\circ\text{C}$ 、30 分間加熱した。

得られた膜を、色素増感体/エタノール溶液 (3.0×10^{-4} mol/L) に 15 時間浸し、色素層（光増感剤層）を形成した。得られた基板と Pt 薄膜のついたガラスの Pt 面を合わせ、ヨウ化リチウムとヨウ素を含むアセトニトリル溶液を毛細管現象によって染み込ませ、周辺をエポキシ接着剤で封止した。なお、透明導電基板の導電層部分と対向電極にはリード線を接続した。

5.2.3 測定装置

5.2.3.1 紫外可視吸収（UV-vis）スペクトル

測定装置は、日本分光製 V-570 型紫外可視吸収分光光度計及び、日本分光製 V-550 型紫外可視吸収分光光度計を使用し、測定セルは光路長が 1 cm の石英セルを使用した。サンプルは 0.01 mM に調製した錯体溶液を使用し、波長領域 900～250 nm において測定を行った。

5.2.3.2 赤外吸収（IR）スペクトル

測定装置は日本分光社製の Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-410 を使用し、波数領域 400～4000 cm^{-1} について測定した。測定条件は、円筒型金属製のセルを使用し、サンプルはメノウ乳鉢上で KBr に対して 1.5～2.0 % になるように混合粉碎した後、プレス機によって薄膜とした。ベースライン測定には同様に準備した KBr 薄膜を用いた。

5.2.3.3 有機微量元素分析

測定装置は、Perkin Elmer 社製 2400II CHNS/O を使用した。試料測定前にガスブランク測定を行った後、スズカプセルに封入した試料 1.5～2.5 mg を 2 回測定し、それを元素分析用アセトアニリド標準試料による補正を行うことで C、H、N の各元素含有量（%）を求

めた。

5.2.3.4 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル

測定装置は、BRUKER AVANCE600 型 600 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置及び、Varian Gemini 200 XL-300 型 300 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置を使用した。ケミカルシフトの基準物質として、テトラメチルシラン (TMS) を用いた。内径 5 mm ϕ のサンプルチューブ内に濃度が 5 ~ 10 mM に調製した試料溶液について、積算回数を配位子の場合は 16、錯体の場合は 128 に設定し、 $\delta = 0 \sim 15$ ppm の領域で測定した。

5.2.3.5 ESI-mass スペクトル

測定装置は、Micromass 社製 LCT (ESI-TOF 型) 質量分析装置を使用した。錯体の濃度は約 50 μ M に調製し、マイクロシリンジを用いて毎秒 600 μ l/h の速度で溶液をシリンジポンプによって噴霧した。校正は NaI を用いて行い、データは MassLynx Ver.3.5 を用いて処理した。

5.2.3.6 大気中光電子分光法 (Photo-Electron Spectroscopy in Air: PESA)

測定装置は、理研計器株式会社製大気中光電子分光装置 AC-2 を使用した。色素を吸着した 10 μ m の酸化チタン基板を用いて、酸化チタン基板中の色素の HOMO 軌道エネルギーを測定した。

5.2.3.7 定常蛍光スペクトル測定

測定装置は、大塚電子株式会社製 PTI-5100S を使用した。セル長 1 cm の石英セルを使用し、溶媒は DMF を用い、錯体の濃度を 0.01 mM で調製した。定常蛍光スペクトルは、キセノンアークランプにより励起波長を 450 nm に固定し、600 ~ 800 nm の蛍光波長範囲での強度を測定した。データは FeliX ver. 1.42 を用いて処理した。

5.2.3.8 理論計算

Gaussian 03 量子化学のプログラム^[15]を用いて、スーパーコンピュータ HP2500 で理論計算を行った。構造最適化は真空中において DFT/B3LYP^[16]法、基底関数 LANL2DZ^[17]を用いて計算を行った。続いて最適化された構造を利用し、CPCM^[18]溶媒モデルを用いて溶媒を考慮した上で DFT/B3LYP 法、基底関数 LANL2DZ を用いて電子構造について計算を行い、TD-DFT 法を用いて吸収スペクトルの計算を行った。また計算した吸収スペクトルは SWizard プログラム^[19]を用いて表示した。

5.3 結果

5.3.1 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の吸収スペクトル及び定常蛍光スペクトル

トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体 J5、J6、J7 及び J9 の UV-vis スペクトルを Figure 5-1 に示した。J5 については、可視領域の 2 つの吸収帯 (498 nm ($\epsilon = 11100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 382 nm ($\epsilon = 14900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))は、それぞれ Ru(NCS)から配位子 dcbpy、トリアリルアミン誘導体への MLCT と帰属した。また紫外領域の強い吸収帯 (302 nm ($\epsilon = 50000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))は、2 の配位子の $\pi - \pi^*$ 遷移と帰属した。J6 については、可視領域の 2 つの吸収帯 (508 nm ($\epsilon = 10300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 379 nm ($\epsilon = 13800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))は、それぞれ Ru(NCS)から配位子 dcbpy、トリアリルアミン誘導体への MLCT と帰属した。また紫外領域の強い吸収帯 (300 nm ($\epsilon = 56400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))は、2 つの配位子の $\pi - \pi^*$ 遷移と帰属した。J7 については、可視領域の 2 つの吸収帯 (510 nm ($\epsilon = 11500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 380 nm ($\epsilon = 15900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))は、それぞれ Ru(NCS)から配位子 dcbpy、トリアリルアミン誘導体への MLCT と帰属した。また紫外領域の強い吸収帯 (299 nm ($\epsilon = 56200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))は、2 つの配位子の $\pi - \pi^*$ 遷移と帰属した。J9 については、可視領域の 2 つの吸収帯 (526 nm ($\epsilon = 9890 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 383 nm ($\epsilon = 16000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))は、それぞれ Ru(NCS)から配位子 dcbpy、トリアリルアミン誘導体への MLCT と帰属した。また紫外領域の強い吸収帯 (300 nm ($\epsilon = 58900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))は、2 つの配位子の $\pi - \pi^*$ 遷移と帰属した。

トリアリルアミン誘導体を有する Ru 錯体 J5、J6、J7 及び J9 の定常蛍光スペクトルを Figure 5-1 に示した。J5 錯体は 704 nm に蛍光ピークが観測され、J6 と J7 は 712 nm に、J9 は 716 nm にそれぞれ蛍光ピークが観測された。励起状態がエネルギー移動過程に関与するときの熱力学的な部分は、ゼロ点間エネルギー差 (zero-zero excitation energy) E_{0-0} に関係している。 E_{0-0} の値は規格化吸収と蛍光カーブの交点から見積もることができる。規格化吸収と蛍光カーブの交点を用いて算出した E_{0-0} の値は、J5 では 1.88 eV であり、J6、J7 及び J9 では 1.87 eV であった。

5.3.2 HOMO 軌道の測定及び LUMO 軌道の算出

色素を吸着した 10 μm の酸化チタン基板を用いて、酸化チタン基板中の色素の HOMO 軌道エネルギーを測定した。J5 の HOMO 軌道エネルギーは -5.2 eV であり、J6 と J7 では -5.1 eV、J9 では -5.0 eV であった。

色素の LUMO の軌道エネルギーは酸化チタンへの電子移動過程において重要な役割を果たしている。(式 5.1) を利用して、色素の HOMO 軌道エネルギーと E_{0-0} の値から LUMO 軌道エネルギーを算出することができる。

$$E(S^+ / S^*) = E(S^+ / S) - E_{0-0} \quad (5.1)$$

J5、J6、J7 及び J9 の HOMO 軌道エネルギーと E_{0-0} エネルギーの値から、J5 の LUMO 軌道エネルギーは-3.32 eV、J6 と J7 では-3.23 eV、J9 では-3.13 eV となった。

5.3.3 理論計算結果

5.3.3.1 最適化構造

J5、J6、J7 及び J9 の最適化構造を Figure 5-2、Table 5-1 に示した。これらの錯体の Ru イオンの配位構造は、2つの-NCS、1つの dcbpy、1つの配位子 L が配位した六配位八面体構造であった。メトキシ置換基を導入することで、Ru-N の結合長 (Table 5-1)、配位子 L の 2つのピリジンの二面角 (J5: 151.97°; J6: 151.94°; J7: 152.09°; J9: 162.15°) は少し変化した。

5.3.3.2 分子軌道とそのエネルギー準位

J5、J6、J7 及び J9 の計算結果は溶媒 EtOH の存在を考慮したものである。算出された分子軌道エネルギーを Figure 5-3 に、その分子軌道を Figure 5-4(J5, J6)、Figure 5-5(J7, J9)に示した。J5 の分子軌道は、-5.85 eV から-1.59 eV までのエネルギー範囲に 4つの HOMO 軌道と 4つの LUMO 軌道が集まっている。HOMO と HOMO-1 の分子軌道は主に Ru イオンと 2つ NCS 配位子に、また少しだけが配位子 L のアミン部分に局在している。HOMO-2 は Ru イオンと 2つの NCS 配位子に、HOMO-3 は 2つの NCS 配位子に電子が局在している。そして、LUMO、LUMO+1 及び LUMO+2 の分子軌道は dcbpy 配位子に、LUMO+3 は配位子 L5 の 2つのピリジンに電子が局在化している。メトキシ置換基を導入することで、J6、J7 及び J9 の分子軌道エネルギーは多少変化した、分子軌道は殆ど変化がなかった。

5.3.3.3 吸収スペクトルの計算結果

J5、J6、J7 及び J9 の TD-DFT 計算は 70 個の最低一重項 - 一重項遷移に関して行った。計算されたスペクトルを Figure 5-6 に、計算値と実験値の比較を Figure 5-7 に示した。J5、J6、J7 及び J9 の最大吸収波長がレッドシフトする現象を TD-DFT 計算により再現した。また計算されたスペクトルの吸収波長及び相対強度は実験値とよく一致した。J5、J6、J7 及び J9 はすべて同様の結果を示すため、吸収波長、振動子強度及びその吸収由来について J5 の結果のみを Table 5-2 に示した。この結果から、498 nm の吸収はドナーである Ru(NCS) からアクセプターである dcbpy 配位子への電荷移動遷移、382 nm の吸収はドナーである

Ru(NCS)からアクセプターである配位子 dcbpy と配位子 L5 の2つのピリジンへの電荷移動遷移、302 nm の吸収は2つの配位子 dcbpy と L5 の π - π^* 遷移であることが分かった。

5.3.4 光電変換特性

J5、J6、J7、J9、J13、J15、J16 及び N719 を用いて作ったセルに擬似太陽光 AM 1.5 を照射し、光電変換特性を測定した。太陽電池は、(A)酸化チタンの厚みが 15 μm のもの (電解質：0.6 M 2, 3-dimethyl-1-propyl imidazolium iodide, 20 mM iodine, 0.1 mM LiI, 0.5 M *tert*-butylpyridine in acetonitrile)と、(B)酸化チタンの厚みが 25 μm のもの (電解質：0.5 M 2, 3-dimethyl-1-propyl imidazolium iodide, 50 mM iodine, 0.1 mM LiI, 0.5 M *tert*-butylpyridine in acetonitrile)の2種類用いて作製した。J5、J6、J9 及び N719 を用いて(A)に述べた酸化チタンと電解質を使用して太陽電池を作り、測定した IPCE スペクトルを Figure 5-8、電流電圧曲線を Figure 5-9、I-V カーブの解析の結果を Table 5-3 に示した。J5 の IPCE スペクトルは、385 nm ~ 585 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、510 nm で最大値 72 %を示した。開放電圧は 0.58 V、短絡電流は 14.1 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.71、エネルギー変換効率は 5.8 %であった。J6 の IPCE スペクトルは、390 nm ~ 665 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、540 nm で最大値 86 %を示した。開放電圧は 0.63 V、短絡電流は 17.9 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.70、エネルギー変換効率は 7.9 %であった。J9 の IPCE スペクトルは、385 nm ~ 655 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、530 nm で最大値 81 %を示し、開放電圧は 0.62 V、短絡電流は 16.5 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.69、エネルギー変換効率は 7.1 %であった。

J7、J13、J15 及び J16 を用いて(B)に述べた酸化チタンと電解質を使用して太陽電池を作り、測定した IPCE スペクトルを Figure 5-10、電流電圧曲線を Figure 5-11、I-V カーブの解析の結果を Table 5-4 に示した。J7 の IPCE スペクトルは、410 nm ~ 620 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、540 nm で最大値 79 %を示した。開放電圧は 0.711 V、短絡電流は 15.33 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.716、エネルギー変換効率は 7.80 %であった。J13 の IPCE スペクトルは、415 nm ~ 615 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、540 nm で最大値 79 %を示した。開放電圧は 0.703 V、短絡電流は 15.65 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.712、エネルギー変換効率は 7.83 %であった。J15 の IPCE スペクトルは、425 nm ~ 600 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、540 nm で最大値 75 %を示した。開放電圧は 0.679 V、短絡電流は 14.56 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.727、エネルギー変換効率は 7.19 %であった。J16 の IPCE スペクトルは、410 nm ~ 630 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、530 nm で最大値 79 %を示した。開放電圧は 0.702 V、短絡電流は 15.71 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.701、エネルギー変換効率は 7.73 %であった。

5.4 考察

5.4.1 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の合成と性質

トリアリルアミン誘導体を有する Ru 錯体の合成は Scheme 5-1 で示したように 3 段階の反応で合成された。全ての錯体は可視領域に 2 つの吸収帯、紫外領域に 1 つの強い吸収帯を有していた。DFT-TDDFT 計算により、LUMO、LUMO+1 及び LUMO+2 の分子軌道はすべて dcbpy に電子が局在化しており、最大吸収帯の由来は Ru(NCS)から dcbpy 配位子への電荷移動遷移であることが分かった。当初の予想通りドナー性のトリアリルアミン誘導体を導入することで、分子軌道エネルギーが上昇し、トリアリルアミン誘導体のアクセプター性が弱まった。そのため、励起電子が配位子 LC に励起され、励起された電子を直接酸化チタンの伝導帯に注入することができると考えられる。

5.4.2 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の電子注入及び酸化色素の還元

色素が色素増感太陽電池において高い変換効率を示すための指票の 1 つは色素の HOMO 及び LUMO 軌道のエネルギー準位である。励起された電子が酸化チタン電極に移動するためには、色素の LUMO 軌道は酸化チタンの伝導帯より高いエネルギー準位である必要がある。また電子を失って酸化された色素が還元剤から電子を受け取り再生するためには、色素の HOMO 軌道が還元剤の酸化還元電位より低いエネルギー準位を有する必要がある。トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体が色素増感太陽電池に適しているかを検討するため、J5、J6、J7 および J9 の軌道エネルギーと酸化チタンの伝導帯及び酸化還元対 I^-/I_3^- の電位を比較した。その結果を Figure 5-12 に示した。錯体の LUMO 軌道 (J5: -3.32 eV; J6: -3.23 eV; J7: -3.23 eV; J9: -3.13 eV) は全て酸化チタンの伝導帯 (-3.9 eV vs. vacuum または -0.5 V vs. NHE^[20]) より高く、励起された電子が酸化チタン電極に移動することが可能であることがわかった。錯体の HOMO 軌道 (J5: -5.2 eV; J6: -5.1 eV; J7: -5.1 eV; J9: -5.0 eV) は全て酸化還元対 I^-/I_3^- の電位 (-4.8 eV vs. vacuum または +0.4 V vs. NHE^[20]) より低く、酸化された色素が I_3^- から電子を受け取り再生することが可能であることがわかった。

5.4.3 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体に導入したメトキシ置換基の色素増感太陽電池性能に及ぼす効果

メトキシ置換基が色素増感太陽電池性能に及ぼす効果を検討するため、J5、J6 及び J9 錯体の性質について比較した。J5、J6 及び J9 錯体の吸収スペクトル、蛍光スペクトル、HOMO 軌道と LUMO 軌道のエネルギー準位及びその分子軌道はあまり変化しないが、Figure 5-8、Figure 5-9 及び Table 5-3 を見ると、色素増感太陽電池の性能は比較的变化した。

色素を酸化チタンに吸着させ、その吸収スペクトルを測定したところ、色素と酸化チタンの作用で最大吸収波長が全てレッドシフトし、吸着量は J5 と J6 がほぼ同様、J9 は多少少ないという結果であった(Figure 5-13)。以上のことから、J6 及び J9 の太陽電池としての性能が J5 より向上した原因については、メトキシ置換基の効果と考えられる。メトキシ置換基を Ru 錯体の配位子 L に導入することで、励起された電子の移動する方向（色素から酸化チタン）を制御し、注入された電子が逆流するのを防ぐ作用があるため、J6 と J9 の IPCE、電流電圧及び変換効率が上昇したと考えられる。

メトキシ置換基を含むトリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体とチャンピオン色素である N719 の性能比較のため、同様の条件で N719 の太陽電池としての性能を測定した。その結果を Figure 5-8 及び Table 5-3 に示した。IPCE スペクトルでは、450 nm ~ 700 nm の範囲における J6 と J9 の IPCE 値は N719 より低いが、700 nm ~ 850 nm の範囲における J6 と J9 の IPCE 値は N719 より増加した。また J6 の短絡電流 (17.9 mA cm^{-2}) は N719 (17.5 mA cm^{-2}) より増加した。以上のことより、メトキシ置換基を含むトリアリルアミン誘導体を導入することで色素増感太陽電池の光感応範囲が広がることが明らかとなった。残念ながら、開放電圧が N719 より低いため、J6 の変換効率は N719 に及ばなかった。その理由として、酸化チタンに吸着する際の形態が違うことが挙げられる^[21]。N719 は 2 つピピリジン配位子の 2 つのカルボキシル基を利用して酸化チタンに吸着するが、J6 のような錯体では 1 つのピピリジン配位子の 2 つのカルボキシル基を利用して酸化チタンに吸着することになる。従って、開放電圧の上昇のためには、錯体の構造を改良する必要があると考えられる。

5.4.4 色素増感太陽電池における開放電圧の高い色素の設計及びその理論計算

色素増感太陽電池の開放電圧の上昇には、2 つの異なるメカニズムにより実現可能である。1 つは注入した電子と電解質中の I_3^- 間の再結合を遅延させることである。もう 1 つは酸化チタンの伝導帯と還元剤の酸化還元電位間のエネルギー差を増加させることである^[22,23,24]。N719 色素は N3 色素のカルボン酸の 2 つのプロトン TBA イオンで交換したものであり、理論計算により N719 色素の軌道エネルギー準位は N3 より高いことが明らかになっている^[25]。そこで軌道のエネルギー準位を高めるために、J6 の 1 つのプロトンを Na イオンで交換した錯体 (J6Na) について考察した。比較のため、N3、N719、J6 及び J6Na を用いて同様の方法で DFT 計算を行った。その結果を Figure 5-14、J6Na の分子式、最適化構造及び分子軌道図を Figure 5-15 に示した。論文^[25]にあるように、N719 色素の軌道エネルギー準位は N3 のものよりも高くなった。J6 及び N719 の分子軌道エネルギーを見ると、J6 の LUMO 軌道エネルギー (-2.88 eV) は N719 (-2.76 eV) より低いことが明らかになっ

た。軌道エネルギーを高めるために設計した J6Na では、予想通り分子軌道エネルギーが全て上昇し、LUMO 軌道エネルギー (-2.62 eV) も N719 より高くなることがわかった。またその分子軌道から LUMO と LUMO+1 軌道は吸着部位を含む配位子に局在化していることがわかった。以上のことから、J6Na 錯体を用いることで高変換効率を得ることが期待される。

5.4.5 アルコキシル基のアルキル基の長さを色素増感太陽電池性能に及ぼす効果

長期的な光の照射及び高温条件下においても安定したデバイス性能を得るためには、電解液により色素が酸化チタン表面から脱離するのを防ぐ必要がある。過去の報告ではアルキル基を色素に導入することで、色素の疎水性を増加させ、デバイス性能を安定化させることに成功している^[1]。そこで本研究においてもアルキル基を導入した色素を設計した。またアルキル基の長さも色素の吸着量に影響するため、その太陽電池の性能にも影響があると考え、J7、J13、J15 及び J16 を用いた太陽電池の性能について検討した。測定結果を Figure 5-10、Figure 5-11 及び Table 5-4 に示した。アルキル基の長さの変化によって、吸着量 (J13: $1.27 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$, J15: $1.17 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$, J16: $1.55 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) には大きな変化が見られず、それぞれ J7 と同様の吸着量 ($1.33 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$) であった。また変換効率 (J7: 7.80 %, J13: 7.83 %, J15: 7.19 %, J16: 7.73 %) にも大きな差は見られなかったため、アルキル基を有する色素 J13、J15 及び J16 を用いることで安定性の高い高効率太陽電池の開発が期待できる。

5.5 総括

第4章では、太陽電池としての性能を高めるために Ru 色素にドナー性配位子 L を導入することが重要であることを明らかにした。そこで本章ではドナーとして有機色素太陽電池によく利用されているトリアリルアミン誘導体を導入した Ru(II)錯体を設計した。更にメトキシ基やアルコキシル基をトリアリルアミン誘導体に導入した Ru(II)錯体の合成を行い、その色素増感太陽電池としての性能及び理論計算について検討した。

メトキシ置換基を有する色素増感体 J5、J6、J7 及び J9 を設計・合成し、吸収スペクトルを測定した。メトキシ置換基の数の増加により、最大吸収波長がレッドシフトした。つまりメトキシ置換基の導入により色素の HOMO 及び LUMO 軌道エネルギーを調整できると考えられる。DFT-TDDFT 計算により、LUMO、LUMO+1 及び LUMO+2 の分子軌道は dcbpy 配位子に局在化しており、最大吸収波長の由来はドナーである Ru(NCS)からアクセプターである dcbpy 配位子への電荷移動遷移であることが明らかとなった。以上のことから、トリアリルアミン誘導体の導入は成功であったと考えられる。これ等の色素を用いて太陽電池を作製し、その色素増感太陽電池としての性能を測定したところ、J6、J7 及び J9 の性能は J5 より高いことが判明した。その原因はメトキシ置換基の効果によるものと考えられ、メトキシ置換基を Ru 錯体の配位子 L に導入することで、励起された電子の移動方向（色素から酸化チタン）が規制され、電子が逆流するのを防ぐ作用があるため、J6、J7 及び J9 の IPCE、電流電圧及び変換効率が上昇したものと考えられる。こうした点を踏まえ J6 のようなチャンピオン色素である N719 に匹敵する色素の開発に成功した。

長期的な光照射と高温条件下でもデバイスの性能を安定化させるため、水による色素の脱離を防ぐ必要があると考え、メトキシ基部分からアルキル基を導入した色素 J13、J15 及び J16 設計・合成した。アルキル基の長さが色素の吸着量に影響するため、その太陽電池としての性能にも影響があると考え、J7、J13、J15 及び J16 の変換効率について検討した。測定結果より、アルキル基の長さを変化させても吸着量と変換効率には大きな変化が見られず、アルキル基を有する色素 J13、J15 及び J16 用いた安定性の高い高効率太陽電池の開発が可能であることが示唆された。

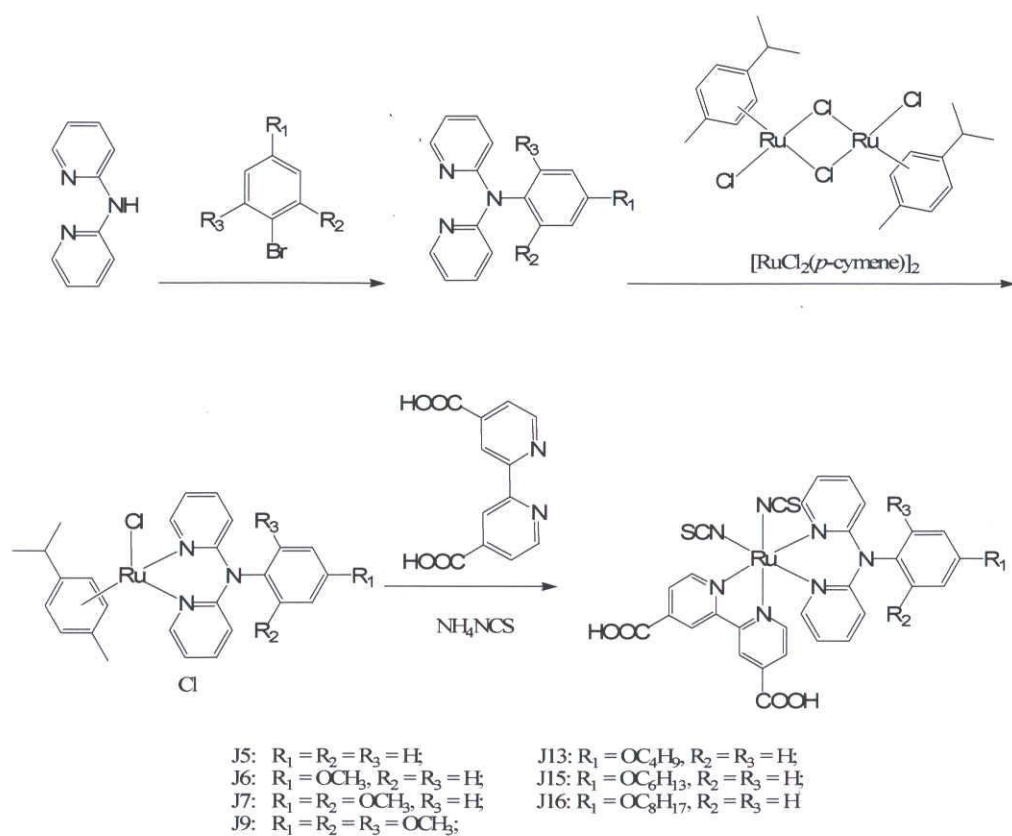
更に理論計算により色素 J6 の LUMO 軌道エネルギーが N719 より低いことが判明した。その開放電圧を上昇させるためには、酸化チタンへの吸着様式及び LUMO 軌道エネルギーのレベルを変える必要があると考えられる。軌道エネルギーを上昇させるために設計した J6Na の LUMO 軌道エネルギーは N719 より高くなることが判明し、その分子軌道から LUMO 及び LUMO+1 軌道は吸着部位を含む配位子に局在化することが明らかとなった。以上のことより、J6Na のような錯体を用いることで高変換効率を有する太陽電池の開発が

可能になると期待される。

參考論文

- [1] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146-4154.
- [2] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, K.-C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822-5825.
- [3] K.-J. Jiang, N. Masaki, J.-B. Xia, S. Noda, S. Yanagida, *Chem. Commun.* **2006**, 2460-2462.
- [4] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 808-809.
- [5] N. Onozawa-Komatsuzaki, O. Kitao, M. Yanagida, Y. Himeda, H. Sugihara, K. Kasuga, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 689-697.
- [6] M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, L. Cevey, S. Ito, C. Klein, F. De Angelis, S. Fantacci, P. Comte, P. Liska, H. Imai, M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *185*, 331-337.
- [7] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25.
- [8] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75-93.
- [9] Z. J. Ning, Z. Chen, Q. Zhang, Y. L. Yan, S. X. Qian, H. Tian, Y. Cao, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3799-3807.
- [10] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2006**, 2245-2247.
- [11] S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J.-H. Yum, S. Fantacci, F. De Angelis, D. Di Censo, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16701-16707.
- [12] S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park, C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 4887-4889.
- [13] M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, L. Cevey, V. Aranyos, P. Liska, E. Figgemeier, C. Klein, N. Hirata, S. Koops, S. A. Haque, J. R. Durrant, A. Hagfeldt, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 787-797.
- [14] C. Lee, J.-H. Yum, H. Choi, S. O. Kang, J. Ko, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2267-2273.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K.

- Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [17] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [18] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001. b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [19] S. I. Gorelsky, SWizard program, <http://www.sg-chem.net/>.
- [20] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597-606.
- [21] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sellon, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3189-3195.
- [22] G. Schlichthörl, S. Y. Huang, J. Sprague, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141-8155.
- [23] Z. Zhang, N. Evans, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 398-403.
- [24] D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259-6266.
- [25] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835-16847.



Scheme 5-1. Synthetic route for the preparation of J5, J6, J7, J9, J13, J15, and J16.

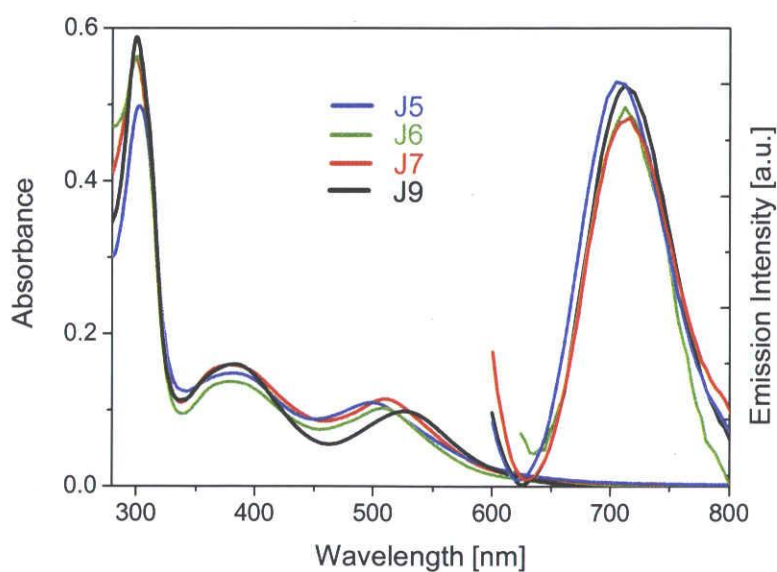


Figure 5-1. Absorption and emission spectra ($\lambda_{ex} = 450$ nm) of J5, J6, J7, and J9 complexes in DMF solution.

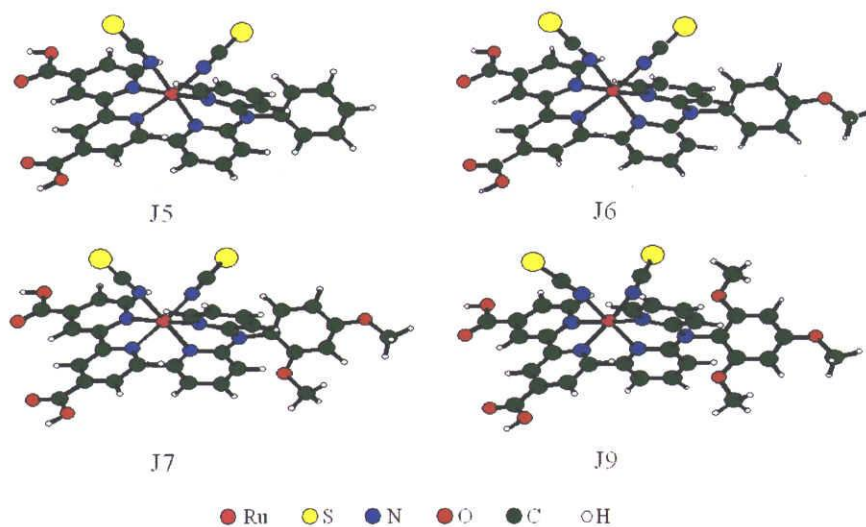


Figure 5-2. Optimized molecular structures of J5, J6, J7, and J9.

Table 5-1. Selected bond lengths (Å) for J5, J6, J7, and J9.

dye	Ru-N(dcbpy)		Ru-N(NCS)		Ru-N(L)	
J5	2.0625	2.0705	2.0745	2.0675	2.1225	2.1225
J6	2.0635	2.0705	2.0745	2.0665	2.1215	2.1225
J7	2.0635	2.0705	2.0745	2.0675	2.1225	2.1205
J9	2.0695	2.0705	2.0825	2.0645	2.1245	2.1205

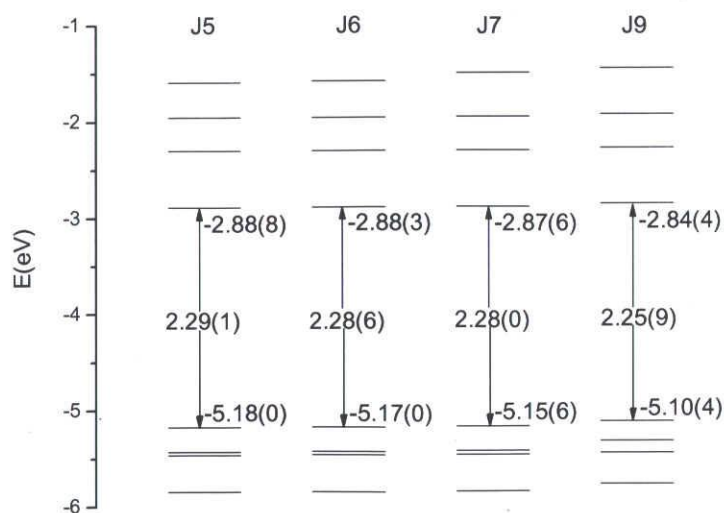


Figure 5-3. Comparison of the molecular orbital energies of J5, J6, J7, and J9. Results in EtOH solution evaluated using LanL2DZ basis set are reported.

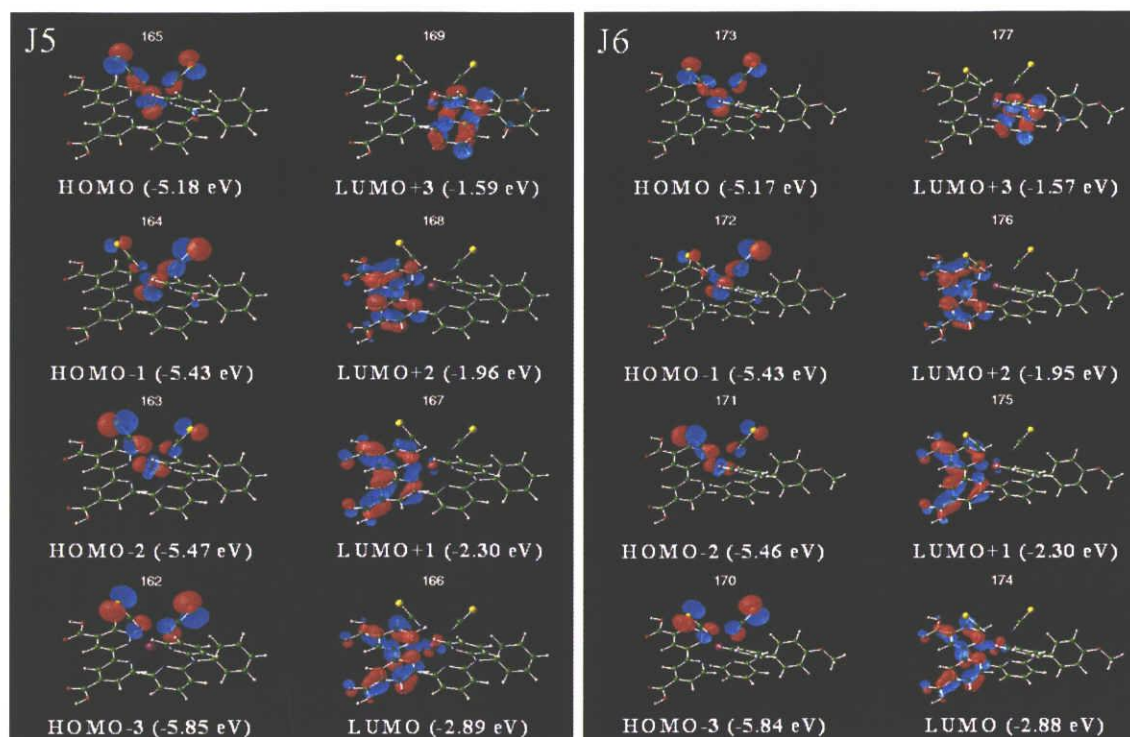


Figure 5-4. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of HOMO- n ($n = 0, 1, 2, 3$) and LUMO+ m ($m = 0, 1, 2, 3$) of J5 and J6 estimated in EtOH.

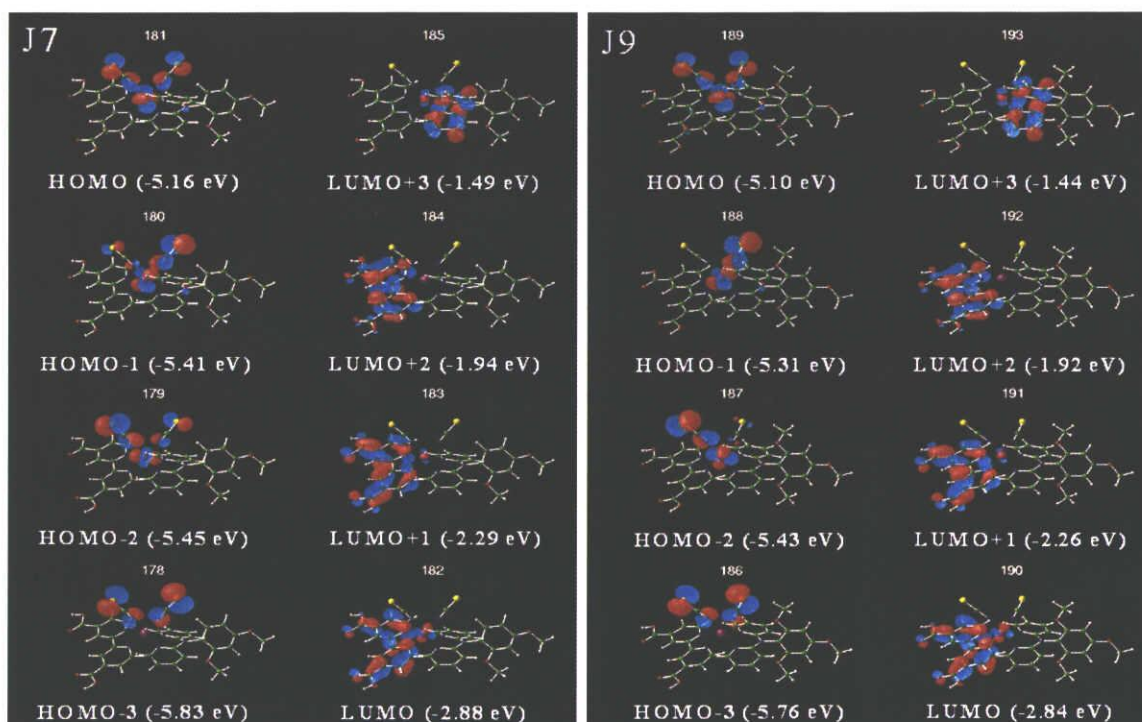


Figure 5-5. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of HOMO- n ($n = 0, 1, 2, 3$) and LUMO+ m ($m = 0, 1, 2, 3$) of J7 and J9 estimated in EtOH.

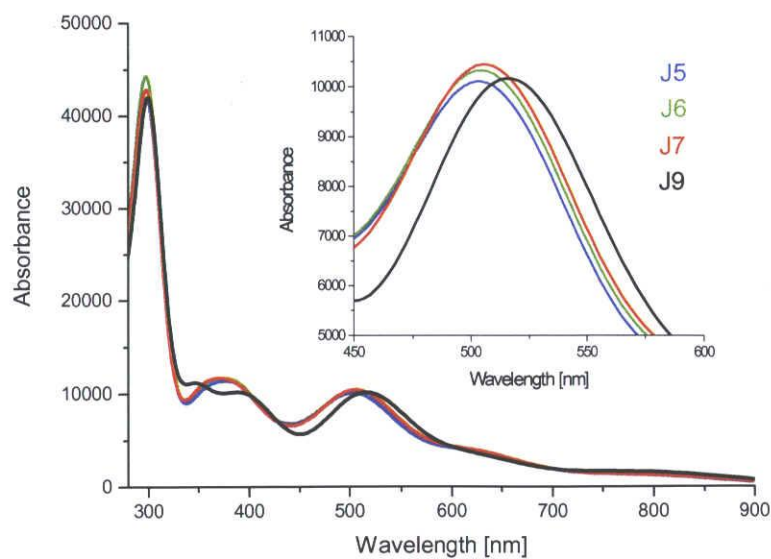


Figure 5-6. Calculated absorption spectra of J5, J6, J7, and J9 estimated in EtOH. The inset shows the detail of the calculated spectra in the 450-600 nm region.

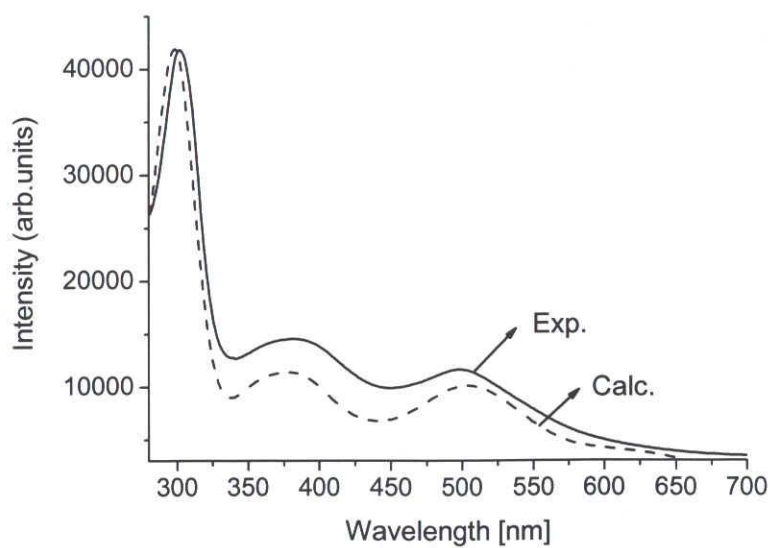


Figure 5-7. A comparison between calculated and experimental spectra of J5. Similar results are also obtained for J6, J7, and J9.

Table 5-2. Excitation energies (E , eV/nm) and oscillation strengths (f) for J5 in EtOH. Only the excited states with calculated oscillation strengths of $f > 0.01$ and the molecular orbitals larger than 20% are included. Similar results are also obtained for J6, J7, and J9.

State	E (eV)	E (nm)	f	Composition	Character
1	1.57	788.0	0.0165	H-0->L+0(+88 %)	MLCT
3	2.00	620.4	0.0463	H-2->L+0(+56 %)	MLCT
				H-1->L+0(+25 %)	MLCT
4	2.35	527.4	0.0622	H-0->L+1(+77 %)	MLCT
5	2.45	505.2	0.0472	H-3->L+0(+88 %)	MLCT
6	2.54	488.8	0.0168	H-1->L+1(+92 %)	MLCT
8	2.62	473.7	0.0282	H-0->L+2(+70 %)	MLCT
				H-2->L+1(+23 %)	MLCT
9	2.82	439.2	0.0377	H-4->L+0(+80 %)	
14	3.08	402.4	0.0180	H-3->L+1(+95 %)	MLCT
15	3.10	399.6	0.0357	H-5->L+0(+46 %)	
				H-6->L+0(+34 %)	

M → the mixed Ru-NCS; L → dc bpy

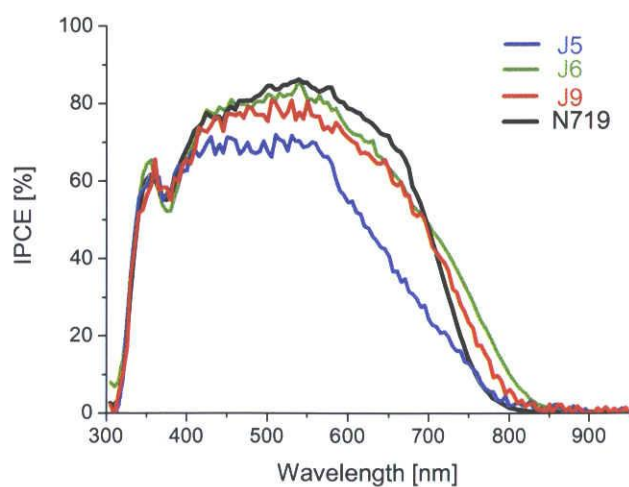


Figure 5-8. Incident photo-to-current conversion efficiency spectra for dye-sensitized solar cells based on J5, J6, J9, and N719.

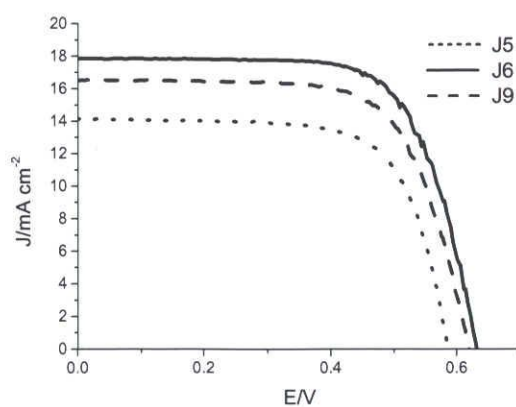


Figure 5-9. Current-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells based on J5, J6, and J9 under AM 1.5 G irradiation (100 mW cm^{-2}).

Table 5-3. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on J5, J6, J9, and N719.

Dye	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	η [%]
J5	0.58	14.1	0.71	5.8
J6	0.63	17.9	0.70	7.9
J9	0.62	16.5	0.69	7.1
N719	0.66	17.5	0.70	8.0

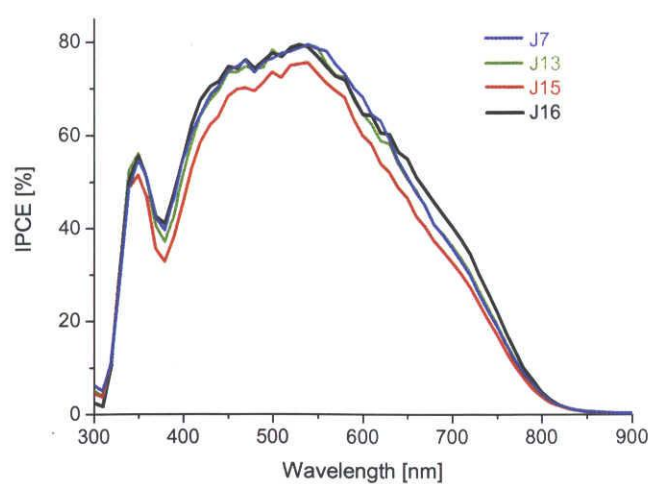


Figure 5-10. Incident photo-to-current conversion efficiency spectra for dye-sensitized solar cells based on J7, J13, J15, and J16.

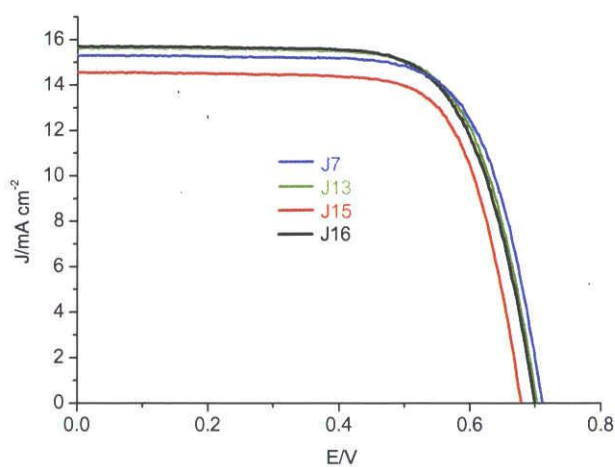


Figure 5-11. Current-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells based on J7, J13, J15 and J16 under AM 1.5 Gradation (100 mW cm^{-2}).

Table 5-4. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on J7, J13, J15, and J16.

Dye	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	η [%]
J7	0.711	15.33	0.716	7.80
J13	0.703	15.65	0.712	7.83
J15	0.679	14.56	0.727	7.19
J16	0.702	15.71	0.701	7.73

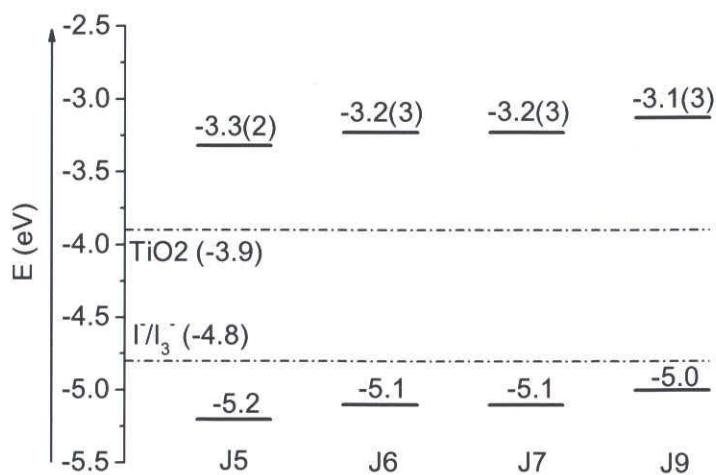


Figure 5-12. Comparison of orbital energies of HOMO and LUMO of J5, J6, J7, and J9 with the conduction band of TiO_2 and iodide/triiodide redox couple.

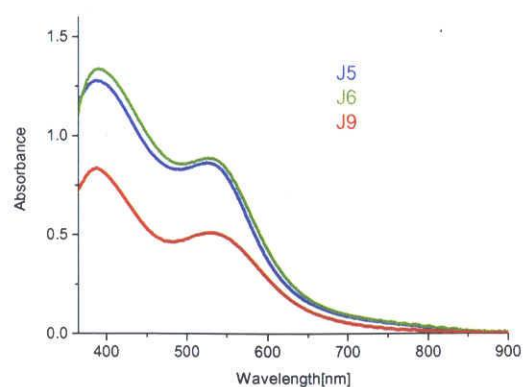


Figure 5-13. Absorption spectra of TiO₂ film coated with J5, J6, and J9.

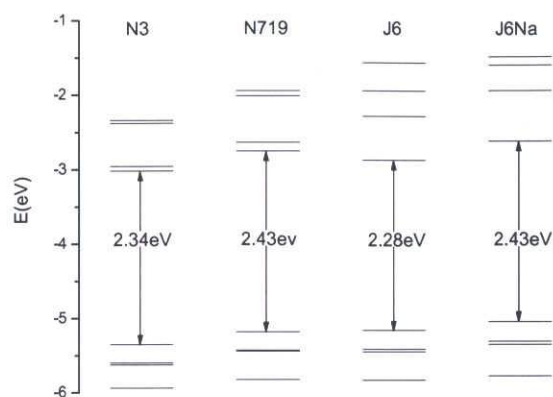


Figure 5-14. Comparison of the molecular orbital energies of N3, N719, J6, and J6Na. Results in EtOH solution evaluated using LanL2DZ basis set are reported.

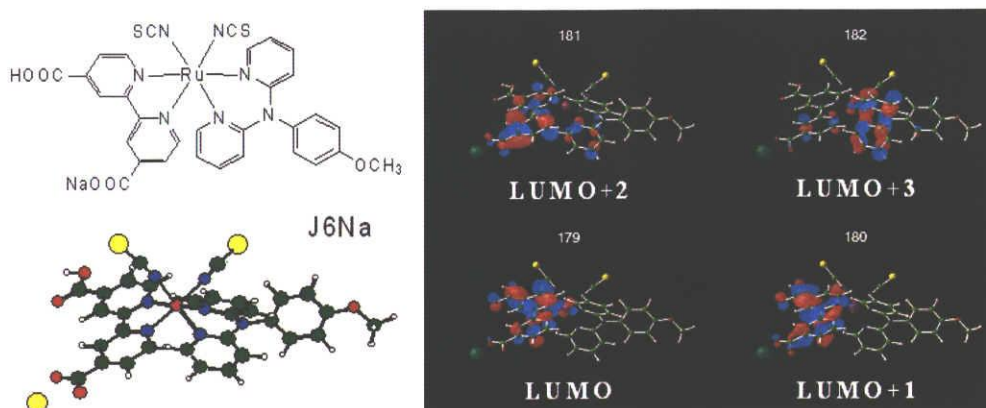


Figure 5-15. Molecular structure, optimized molecular structure of J6Na, and Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of LUMO+m (m = 0, 1, 2, 3) of J6Na estimated in EtOH.

第6章

ビニルカルボン酸誘導体とトリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の設計、合成、性質及び色素増感太陽電池への応用

6.1 序論

第4章では配位子Lと配位子LC間のエネルギーギャップ (ΔE_{L-LC}) が大きい程太陽電池の性能が高いことが判明した。また第5章では太陽電池の性能を高めるためにドナー性配位子トリアリルアミン誘導体を有するRu(II)錯体を設計し、チャンピオン色素であるN719に匹敵する色素の開発に成功した。

高い変換効率をもつ太陽電池作製のための指票の一つとして可視光域に幅広い吸収帯を持つことが挙げられる。このような色素は太陽光を効率よく吸収し電流を向上させることが可能である。吸光係数が高いほど少量の色素でも十分な光を吸収できるため、結果的に膜厚を低減することで電荷の捕集効率を向上させることが可能である^[1]。このような考えに基づき、吸光係数が高いRu増感色素の設計とその太陽電池としての性能が検討されている。その中で成功した配位子の一つとしてC. KleinとM. K. Nazeeruddinらが設計した4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine配位子（ビニルカルボン酸誘導体）が挙げられる^[2,3]。この配位子を含む錯体は高い吸光係数を示し、約8.7%の変換効率に達したと報告されている。

本章ではトリアリルアミン誘導体を有するRu(II)錯体の吸光係数向上のために、ビニルカルボン酸誘導体を導入したRu(II)錯体J10及びJ12を設計した。またジメチルアミノ置換基の作用を検討するために、トリアリルアミン誘導体を有するRu(II)錯体J11も併せて設計した。更にGaussian 03量子化学プログラムを用い、スーパーコンピュータによる理論計算を行なった。DFT-TDDFT法により、J10、J11及びJ12錯体の分子軌道とそのエネルギー準位、電荷分布、紫外可視吸収スペクトル及びその吸収由来などの特性について検討した。最後にこれらの錯体を用いて色素増感太陽電池を作り、錯体の太陽電池としての性能について検討した。

6.2 実験

全ての試薬・溶媒は和光純薬工業、東京化成工業から購入したものをそのまま使用した。配位子及び合成の際に使用した薄層クロマトグラフ (TLC) は MERCK 社製の 25TLC aluminum sheets Silica gel 60 F254 (1.05554)、カラム操作に用いたシリカゲルは和光純薬社製の Wakogel C-200 である。4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine 配位子は論文^[2]で述べたように合成され、各配位子と錯体は Scheme 6-1 及び Scheme 6-2 に従って合成した。

6.2.1 配位子合成

6.2.1.1 *N,N*-dimethyl-*N',N'*-di-2-pyridinyl-1,4-benzenediamine の合成 (L11)

2,2'-dipyridylamine (1.00 g, 5.84 mmol)、4-bromo-*N,N*-dimethylbenzenzamine (1.75 g, 8.76 mmol)、水酸化カリウム (0.50 g, 8.76 mmol) および硫酸銅 (30 mg) を混合し、Ar 雰囲気下で 180 °C、4 時間加熱した。放冷後、60 ml アセトンを加え、不溶性の固体をろ別し、濾液をロータリーエバポレーターで濃縮後、シリカゲルカラム (溶離液: ヘキサン/アセトン = 3/1) により精製し、減圧濃縮により白い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.30 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 7.51 (dd, J_1 = 8.7 Hz, J_2 = 7.2 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.97 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.85 (dd, J_1 = 7.2 Hz, J_2 = 5.1 Hz, 2H), 6.75 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 2.97 (s, 6H) ppm.

6.2.2 錯体合成

6.2.2.1 [RuCl(L11)(*p*-cymene)]Cl の合成

L11 (243.9 mg, 0.84 mmol) を攪拌しながら [Ru(Cl)₂(*p*-cymene)]₂ (262.6 mg, 0.42 mmol) を溶解した EtOH 30 ml にゆっくり加え、4 時間加熱還流をした。放冷後、濾過により不純物を取り除いた。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮後、シリカゲルカラム (溶離液: NaCl を含むメタノール) により精製し、減圧濃縮により赤黒い生成物を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.76 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 7.68 (d, J_1 = 8.7 Hz, J_2 = 7.2 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.16 (dd, J_1 = 7.2 Hz, J_2 = 5.7 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 5.93 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 5.87 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 3.10 (s, 6H), 2.82 (m, 1H), 1.88 (s, 3H), 1.31 (d, J = 6.9 Hz, 6H) ppm. ESI-MS: m/z = 561.1 [M-Cl]⁺.

6.2.2.2 Ru[(dcbpy)(L11)(NCS)₂] の合成 (J11)

[RuCl(L11)(*p*-cymene)]Cl (274.4 mg, 0.46 mmol) 錯体と 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine (112.2

mg, 0.46 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。その後、NH₄NCS (524.4 mg, 6.90 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム（溶離液：メタノール）により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにて濾取し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。¹H NMR (CD₃OD+NaOD, 600 MHz): δ = 9.37 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 8.99 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.95 (s, 1H), 8.45 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.07 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.76 (m, 1H), 7.47 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.34 (m, 1H), 7.18 (m, 1H), 7.10-7.05 (m, 2H), 6.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.69 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.49 (m, 1H), 3.06 (s, 6H) ppm. FT-IR: 2103 (ν_{NCS}), 1717 (ν_{COOH}) cm⁻¹. ESI-MS: m/z = 375.0 [M-2H⁺]²⁻. Anal. Calcd. for C₃₂H₂₆N₈O₄RuS₂·2MeOH: C, 50.05; H, 4.20; N, 13.73. Found: C, 49.81; H, 4.02; N, 13.47.

6.2.2.3 Ru[(4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine)(L6)(NCS)₂]の合成 (J10)

[RuCl(L6)(*p*-cymene)]Cl (196.9 mg, 0.34 mmol)錯体と 4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine (100.0 mg, 0.34 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。その後 NH₄NCS (384.7 mg, 5.06 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム（溶離液：メタノール）により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物が析出した。これをメンブランフィルタにより濾取し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ = 9.14-9.13 (m, 2H), 9.10 (s, 1H), 8.77 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.39 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 8.08 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.78-7.74 (m, 2H), 7.70-7.67 (m, 3H), 7.49 (m, 1H), 7.33 (m, 1H), 7.24 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 6.99-6.95 (m, 2H), 6.65-6.61 (m, 2H), 6.65-6.61 (m, 2H), 3.89 (s, 3H) ppm. FT-IR: 2106 (ν_{NCS}), 1706 (ν_{COOH}) cm⁻¹. ESI-MS: m/z = 394.1 [M-2H⁺]²⁻.

6.2.2.4 Ru[(4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine)(L11)(NCS)₂]の合成 (J12)

[RuCl(L11)(*p*-cymene)]Cl (201.3 mg, 0.34 mmol)錯体と 4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine

(100.0 mg, 0.34 mmol)を DMF 35 ml に溶解して、Ar 雰囲気下暗所で 140 °C、4 時間加熱還流した。その後 NH₄NCS (384.7 mg, 5.06 mmol)を反応溶液に加え、4 時間加熱還流を続けた。放冷後、DMF 溶媒をロータリーエバポレーターで取り除き、水を加えた後、30 分間放置した。析出した赤黒い沈殿物を濾過し、水で濾液が無色になるまで洗浄した。その固体を TBAOH を含むメタノール溶媒中に溶解し、Sephadex LH 20 カラム (溶離液: メタノール) により精製し、脱プロトン化した目的物の溶液を得た。その溶液に HCl を含むメタノールを加えてプロトン化することにより、赤黒い沈殿物を析出した。これをメンブランフィルタにより濾取し、デシケーター中で乾燥することで目的物を得た。¹H NMR (CD₃OD+NaOD, 600 MHz): δ = 9.25 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 8.96 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.80 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.36 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 7.76 (m, 1H), 7.58 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.54-7.49 (m, 3H), 7.46 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.37 (m, 1H), 7.19 (m, 1H), 7.08 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 5.9 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.51 (m, 1H), 3.06 (s, 6H) ppm. FT-IR: 2101 (ν_{NCS}), 1705 (ν_{COOH}) cm⁻¹. ESI-MS: m/z = 401.0 [M-2H]²⁻. Anal. Calcd. for C₃₆H₃₀N₈O₄RuS₂·H₂O: C, 52.61; H, 3.92; N, 13.63. Found: C, 52.38; H, 3.64; N, 13.37.

6.2.2.5 色素増感太陽電池の作製

導電性ガラス (フッ素ドープ SnO₂, 10 Ω) 上にコロイド状 TiO₂ 粒子 (粒径: 20 ~ 30 nm) を塗布し、450 °C、30 分間焼成 (膜厚: 25 μ m) し、その上に光を散乱させるため TiO₂ 粒子 (粒径: 300 ~ 400 nm) を塗布し、520 °C、1 時間焼成 (膜厚: 6 ~ 8 μ m) した。これら 2 層の膜を、30 分間 TiCl₄ 溶液に浸漬した後、450 °C、30 分間加熱した。

得られた膜を、色素増感体/エタノール溶液 (3.0 $\times 10^{-4}$ mol/L) に 15 時間浸し、色素層 (光増感剤層) を形成した。得られた基板と Pt 薄膜のついたガラスの Pt 面を合わせ、ヨウ化リチウムとヨウ素を含むアセトニトリル溶液を毛細管現象によって染み込ませ、周辺をエポキシ接着剤で封止した。なお、透明導電基板の導電層部分と対向電極にはリード線を接続した。

6.2.3 測定装置

6.2.3.1 紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル

測定装置は、日本分光製 V-570 型紫外可視吸収分光光度計及び、日本分光製 V-550 型紫外可視吸収分光光度計を使用し、測定セルは光路長が 1 cm の石英セルを使用した。サンプルは 0.01 mM に調製した錯体溶液を使用し、波長領域 900 ~ 250 nm において測定を行った。

6.2.3.2 赤外吸収 (IR) スペクトル

測定装置は日本分光社製の Jasco フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-410 を使用し、波数領域は $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ について測定した。測定条件は、円筒型金属製のセルを使用し、サンプルはメノウ乳鉢上で KBr に対して 1.5 ~ 2.0 % になるように混合粉碎した後、プレス機によって薄膜とした。ベースライン測定には同様に準備した KBr 薄膜を用いた。

6.2.3.3 有機微量元素分析

測定装置は、Perkin Elmer 社製 2400II CHNS/O を使用した。試料測定前にガスブランク測定を行った後、スズカプセルに封入した試料 1.5 ~ 2.5 mg を 2 回測定し、それを元素分析用アセトアニリド標準試料による補正を行うことで C、H、N の各元素含有量 (%) を求めた。

6.2.3.4 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル

測定装置は、BRUKER AVANCE600 型 600 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置及び、Varian Gemini 200 XL-300 型 300 MHz フーリエ変換核磁気共鳴装置を使用した。ケミカルシフトの基準物質として、テトラメチルシラン (TMS) を用いた。内径 5 mmφ のサンプルチューブ内に濃度が 5 ~ 10 mM に調製した試料溶液について、積算回数を配位子の場合は 16、錯体の場合は 128 に設定し、 $\delta = 0 \sim 15 \text{ ppm}$ の領域で測定した。

6.2.3.5 ESI-mass スペクトル

測定装置は、Micromass 社製 LCT (ESI-TOF 型) 質量分析装置を使用した。錯体の濃度は約 50 μM に調製し、マイクロシリンジを用いて毎秒 600 $\mu\text{l/h}$ の速度で溶液をシリンジポンプによって噴霧した。校正は NaI を用いて行い、データは MassLynx Ver.3.5 を用いて処理した。

6.2.3.6 定常蛍光スペクトル測定

測定装置は、大塚電子株式会社製 PTI-5100S を使用した。セル長 1 cm の石英セルを使用し、溶媒は DMF を用い、錯体の濃度は 0.05 mM に調製した。定常蛍光スペクトルは、キセノンアークランプにより励起波長を 450 nm に固定し、600 ~ 900 nm の蛍光波長範囲での蛍光強度を測定した。データは FeliX ver. 1.42 を用いて処理した。

6.2.3.7 理論計算

Gaussian 03 量子化学プログラム^[4]を用いて、スーパーコンピュータ HP2500 で理論計算

を行った。構造最適化は真空中で DFT/B3LYP^[5]法、基底関数 LANL2DZ^[6]を用いて計算を行った。その後、最適化構造を利用し、CPCM^[7]溶媒モデルを用いて溶媒を考慮した上で DFT/B3LYP 法、基底関数 LANL2DZ を用いて電子構造について計算を行い、TD-DFT 法を用いて吸収スペクトルについて計算した。また計算された吸収スペクトルは SWizard プログラム^[8]を用いて表示した。

6.3 結果

6.3.1 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体 J10, J11 及び J12 の吸収スペクトル及び定常蛍光スペクトル

トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体 J10, J11 及び J12 の UV-vis スペクトルを Figure 6-1 に示した。J11 の UV-vis スペクトルは、J6 と類似していた。可視領域の 2 つの吸収帯 (509 nm ($\epsilon = 10100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 376 nm ($\epsilon = 14100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) が観測され、それぞれ Ru(NCS) から配位子 dcbpy、トリアリルアミン誘導体への MLCT と帰属した。また紫外領域に強い吸収帯 (300 nm ($\epsilon = 54200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) が観測され、2 つの配位子の $\pi - \pi^*$ 遷移吸収帯と帰属した。J10 の UV-vis スペクトルについては、可視領域の 2 つの吸収帯 (540 nm ($\epsilon = 13000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 461 nm ($\epsilon = 14900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) をそれぞれ Ru(NCS) からビニルカルボン酸誘導体、トリアリルアミン誘導体への MLCT と帰属した。また紫外領域に観測された複数の強い吸収帯はビニルカルボン酸誘導体、トリアリルアミン誘導体及びビニルカルボン酸誘導体のピピリジン部位の $\pi - \pi^*$ 遷移吸収帯と帰属した。J12 の UV-vis スペクトルについては可視領域の 2 つの吸収帯 (544 nm ($\epsilon = 12500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 460 nm, $\epsilon = 14100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) をそれぞれ Ru(NCS) からビニルカルボン酸誘導体、トリアリルアミン誘導体への MLCT と帰属した。また紫外領域に観測された複数の強い吸収帯をビニルカルボン酸誘導体、トリアリルアミン誘導体及びビニルカルボン酸誘導体のピピリジン部分の $\pi - \pi^*$ 遷移吸収帯と帰属した。

J6, J10, J11 及び J12 の定常蛍光スペクトルを Figure 6-1 に示した。J11 の蛍光スペクトルは、J6 と類似しており、720 nm に蛍光ピークが観測された。ビニルカルボン酸誘導体を導入することで、蛍光波長はレッドシフトし、J10 は 794 nm に 1 つのブロード化した蛍光ピークが観測され、J12 は 766 nm と 802 nm に 2 つの蛍光ピークが観測された。

6.3.2 理論計算結果

6.3.2.1 最適化構造

J6, J10, J11 及び J12 の最適化構造を Figure 6-2 に示した。J11 錯体の Ru イオンの配位構造は、2 つの -NCS、1 つの dcbpy、1 つの配位子 L が配位した六配位八面体構造であった。Ru-N の結合長は、Ru-N(dcbpy) で 2.0665 と 2.0745 Å、Ru-N(NCS) で 2.0635 と 2.0715 Å、Ru-N(L) で 2.1215 と 2.1225 Å であった。J10 と J12 錯体の Ru イオンの配位構造は、2 つの -NCS、1 つのビニルカルボン酸誘導体 LC、1 つの配位子 L が配位した六配位八面体構造であった。J10 の Ru-N の結合長は、Ru-N(LC) で 2.0705 と 2.0775 Å、Ru-N(NCS) で 2.0635 と

2.0675 Å, Ru-N(L)で2.1155 と 2.1275 Å であった。J12 の Ru-N の結合長は、Ru-N(LC)で2.0695 と 2.0785 Å, Ru-N(NCS)で2.0635 と 2.0675 Å, Ru-N(L)で2.1155 と 2.1275 Å であった。

6.3.2.2 分子軌道とそのエネルギー準位

J6、J10、J11 及び J12 の計算では溶媒 EtOH の存在を考慮した。計算された分子軌道のエネルギーを Figure 6-3 に、その分子軌道を Figure 6-4(J10)、Figure 6-5(J11, J12)に示した。J10 の分子軌道は、-5.84 eV から-1.52 eV までのエネルギー範囲に 4 つの HOMO 軌道と 4 つの LUMO 軌道が集まっている。HOMO、HOMO-1 及び HOMO-2 の分子軌道は Ru イオンと 2 つ NCS 配位子に、HOMO-3 は 2 つの NCS 配位子に局在化している。そして、LUMO と LUMO+1 の分子軌道はビニルカルボン酸誘導体 LC 配位子に、LUMO+2 は LC 配位子のビピルジン部位に、LUMO+3 は配位子 L6 の 2 つのピリジン部位に電子が局在化している。J11 の分子軌道は、-5.44 eV から-1.51 eV までのエネルギー範囲に 4 つの HOMO 軌道と 4 つの LUMO 軌道が集まっている。HOMO と HOMO-1 の分子軌道は Ru イオンと 2 つ NCS 配位子に、HOMO-2 は Ru イオンと L11 配位子の *p*-ジメチルアミノベンゼン部位に、HOMO-3 は Ru イオン、2 つの NCS 配位子及び L11 配位子の 2 つのアミノ部位に局在化している。そして、LUMO、LUMO+1 及び LUMO+2 の分子軌道は dcbpy 配位子に、LUMO+3 は配位子 L5 の 2 つのピリジン部位に局在化している。J12 の分子軌道は、-5.53 eV から-1.47 eV までのエネルギー範囲に 4 つの HOMO 軌道と 4 つの LUMO 軌道が集まっている。HOMO、HOMO-1 及び HOMO-2 の分子軌道は Ru イオンと 2 つ NCS 配位子に、HOMO-3 は L11 配位子の *p*-ジメチルアミノベンゼン部位に局在化している。そして、LUMO と LUMO+1 の分子軌道はビニルカルボン酸誘導体 LC 配位子に、LUMO+2 は LC 配位子のビピルジン部位に、LUMO+3 は配位子 L11 の 2 つのピリジン部位に局在化している。

6.3.2.3 吸収スペクトルの計算

J6、J10、J11 及び J12 の TD-DFT 計算は 70 個の最低一重項 - 一重項遷移に関して行った。計算したスペクトルを Figure 6-6 に示した。最大吸収波長のレッドシフト、吸光係数の増加は TD-DFT により再現された。また J11 の計算されたスペクトルの吸収波長及び相対強度は実験値とよく一致した。吸収波長、振動子強度及び吸収由来について J10、J11 及び J12 の結果を Table 6-1、Table 6-2 及び Table 6-3 に示した。この結果より、J11 の最大吸収波長はドナーである Ru(NCS)からアクセプターである dcbpy 配位子への電荷移動遷移であり、J10 と J12 の最大吸収波長はドナーである Ru(NCS)からアクセプターであるビニルカルボン酸誘導体への電荷移動遷移であることが分かった。

6.3.3 光電変換特性

J10、J11、J12 及び J13 を用いて作ったセルに擬似太陽光 AM 1.5 を照射し、光電変換特性を測定した。使用した酸化チタンの厚みは 25 μm であり、電解質は 0.5 M 2,3-dimethyl-1-propyl imidazolium iodide, 50 mM iodine, 0.1 mM LiI, 0.5 M *tert*-butylpyridine in acetonitrile であった。測定した IPCE スペクトルを Figure 6-7、電流電圧曲線を Figure 6-8、I-V カーブの解析結果を Table 6-4 に示した。J10 の IPCE スペクトルは、425 nm ~ 585 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、490 nm で最大値 77 %を示した。開放電圧は 0.626 V、短絡電流は 12.45 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.683、エネルギー変換効率は 5.32 %であった。J11 の IPCE スペクトルは、420 nm ~ 605 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、540 nm で最大値 84 %を示した。開放電圧は 0.715 V、短絡電流は 12.77 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.694、エネルギー変換効率は 6.34 %であった。J12 の IPCE スペクトルは、425 nm ~ 575 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、490 nm で最大値 75 %を示した。開放電圧は 0.627 V、短絡電流は 12.37 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.673、エネルギー変換効率は 5.22 %であった。J13 の IPCE スペクトルは、415 nm ~ 615 nm の範囲に 60 %以上の IPCE 値を示し、540 nm で最大値 79 %を示した。開放電圧は 0.703 V、短絡電流は 15.65 mA cm^{-2} 、曲線因子は 0.712、エネルギー変換効率は 7.83 %であった。

6.4 考察

6.4.1 ビニルカルボン酸誘導体とトリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体の合成と性質

トリアリルアミン誘導体を有するルテニウム錯体 J11 の合成は Scheme 6-1 で示したように 3 段階の反応で合成された。J10 と J12 の合成は Scheme 6-2 で示したように J6 と J11 の中間体をビニルカルボン酸誘導体と反応させることで合成した。ビニルカルボン酸誘導体を導入した J10 と J12 錯体及びビニルカルボン酸誘導体の無い J6 と J11 錯体の吸収スペクトルの比較により、J10 と J12 錯体の吸収波長が J6 と J11 錯体よりレッドシフトし、吸光係数も上昇ことが明らかになった。そして DFT-TDDFT 計算により、LUMO 及び LUMO+1 分子軌道は全てビニルカルボン酸誘導体に局在化しており、最大吸収帯は Ru(NCS)からビニルカルボン酸誘導体への電荷移動遷移であることが分かった。

6.4.2 トリアリルアミン誘導体を有する Ru(II)錯体に導入したジメチルアミノ置換基の色素増感太陽電池性能に及ぼす効果

ジメチルアミノ置換基を導入した J11 色素の吸収波長と蛍光波長はメトキシ置換基を導入した J6 色素より長波長にシフトする現象が観測された。その理由として、ジメチルアミノ置換基のドナー性がメトキシ置換基より強いと考えられる。Figure 6-3 に示した J6 と J11 分子軌道エネルギーも同様の結果を示し、ジメチルアミノ置換基部分は HOMO-2 軌道となった。メトキシからジメチルアミノ置換基に変更したことで、HOMO と LUMO の軌道エネルギーが全て不安定化した。また HOMO 軌道は LUMO 軌道よりも不安定化し、HOMO-LUMO 間のエネルギー差が 2.29 eV から 2.28 eV に変化した。J10 と J12 色素の吸収スペクトル、蛍光スペクトル及び分子軌道エネルギーを比較したところ、同様の現象が観測された。

第 5 章で、メトキシ置換基を Ru 錯体の配位子 L に導入することで、励起された電子が酸化チタンへ移動した後に、逆流するのを防ぐ作用があることを明らかにした。そこでジメチルアミノ置換基の色素増感太陽電池の性能に於ける効果を考察するため、同様の条件で測定した J10、J11、J12 及び J13 錯体の性質について比較した。測定結果を Figure 6-7、Figure 6-8 及び Table 6-4 に示した。J11 と J13 の太陽電池の性能を比較すると、電流電圧及び変換効率が低く、ジメチルアミノ置換基は電子の逆流（再結合）を防ぐ効果がメトキシ置換基より弱いことが分かった。J11 の開放電圧が J13 より少し高いのは、J11 の LUMO 軌道が J13 より高いためと考えられる。J10 と J12 の太陽電池の性能を比較したところ、類似した結果となったが、ビニルカルボン酸誘導体を導入することで色素と酸化チタン間の

距離が長くなり、メトキシ及びジメチルアミノ置換基の酸化チタンへの電子移動の方向を制御する性質が弱くなることが明らかになった。

6.4.3 ビニルカルボン酸誘導体の導入による色素増感太陽電池の性能に及ぼす効果

吸収スペクトルの比較より、ビニルカルボン酸誘導体を導入した J10 及び J12 錯体の吸収波長が J6 と J11 錯体よりレッドシフトし、吸光係数も増大することが明らかになった。ビニルカルボン酸誘導体導入することによる色素増感太陽電池の性能に及ぼす効果を考察するため、4 つの錯体の太陽電池としての性能を比較した。J11 と J12 の性能を比較したところ、高い光増感能を有する J12 が J11 より電流電圧及び変換効率が低下することが明らかになった。変換効率が低下する原因を解明するため、J11 及び J12 の分子軌道エネルギー及びその分子軌道を比較した。J11 では LUMO (-2.87 eV)、LUMO+1 (-2.29 eV) 及び LUMO+2 (-1.94 eV) はカルボン酸部位を含む dc bpy 配位子に局在化したが、J12 では LUMO (-2.88 eV) と LUMO+1 (-2.60 eV) はカルボン酸部位を含むビニルカルボン酸誘導体に局在化し、LUMO+2 (-2.07 eV) はビニルカルボン酸誘導体のビピリジン部位のみに局在化した。そのためビニルカルボン酸誘導体のビピリジン部位に励起された電子が酸化チタンへ移動し難くなり、変換効率が低くなったと考えられる。J10 及び J13 の性能を比較したところ同様の現象が観測された。以上のことよりビニルカルボン酸誘導体の導入により吸収波長がレッドシフトし、吸光係数も増加したが、色素と酸化チタンの距離が長くなったため励起電子が酸化チタンに移動し難くなり、変換効率が低下することが判明した。

6.5 総括

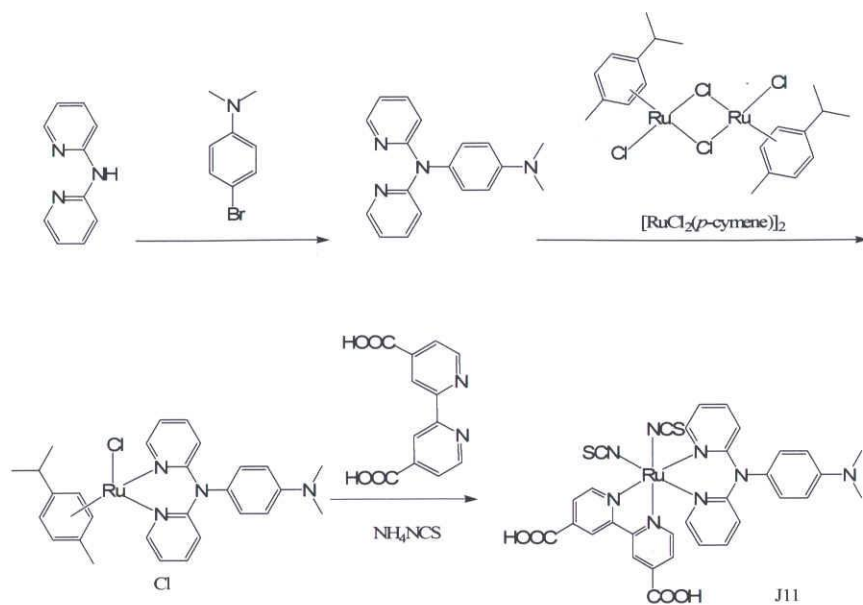
第4章ではRu色素の配位子Lと配位子LC間のエネルギーギャップ (ΔE_{L-LC}) が大きい程、その色素を用いた太陽電池の性能が上昇することを見出した。第5章では太陽電池性能を高めるためにドナー性配位子トリアリルアミン誘導体を有するRu(II)錯体を設計し、チャンピオン色素N719に匹敵する色素の開発に成功した。そこで本章ではトリアリルアミン誘導体を有するRu(II)錯体の吸光係数増加のために、ビニルカルボン酸誘導体を導入したRu錯体J10及びJ12を設計した。またジメチルアミノ置換基の効果を検討するため、トリアリルアミン誘導体を有するRu(II)錯体J11も設計した。更にJ10、J11及びJ12色素を合成し、色素増感太陽電池としての性能及び理論計算について検討した。

ジメチルアミノ置換基を導入したJ11色素、ビニルカルボン酸誘導体を導入したJ10及びJ12色素を設計・合成し、吸収スペクトルを測定した。予想通り、ビニルカルボン酸誘導体を導入することにより、最大吸収波長がレッドシフトし、吸光係数も増加した。DFT-TDDFT計算により、J10とJ12色素のLUMO及びLUMO+1の分子軌道はビニルカルボン酸誘導体に電子が局在し、最大吸収由来はドナーであるRu(NCS)からアクセプターであるビニルカルボン酸誘導体への電荷移動遷移であることを明らかとした。これ等の色素を用いて太陽電池を作り、色素増感太陽電池の性能測定を行ったところ、J10とJ12の性能がJ11とJ13のそれより低いことが判明した。その原因はビニルカルボン酸誘導体を導入することにより、色素と酸化チタンの距離が長くなったため、励起された電子が酸化チタンに移動し難くなり、変換効率が低下したためと考えられる。J11とJ13の太陽電池としての性能を比較により、ジメチルアミノ置換基の酸化チタンへの電子移動を制御する性質がメトキシ置換基より弱いことが分かった。またビニルカルボン酸誘導体を導入することにより更に酸化チタンへの電子移動を制御する性質が弱くなり、メトキシ及びジメチルアミノ置換基を有するJ10及びJ12共に同様の変換効率を得た。従って色素と酸化チタン間の距離と電子移動の制御が太陽電池の性能に重要であると考えられる。

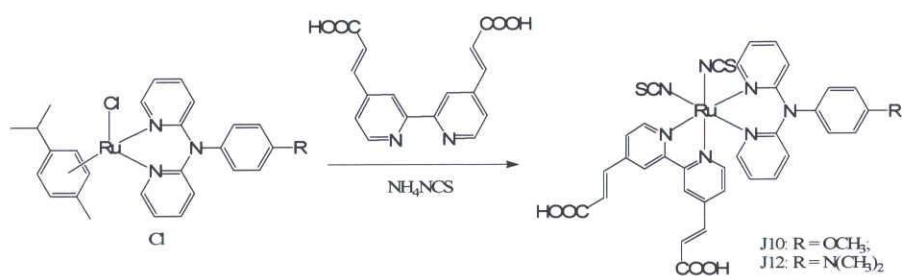
以上のことより、色素増感太陽電池に適した色素を設計するには、色素の吸収波長と吸光係数を注目するとともに、色素と酸化チタン間の距離及び電子移動の制御を考える必要がある。本章と第5章の結果を併せて考えると、新たなカルボン酸含有配位子の構築と高効率な色素の開発は依然重要な研究課題である。

參考論文

- [1] N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338-2345.
- [2] C. Klein, Md. K. Nazeeruddin, P. Liska, D.D. Censo, N. Hirata, E. Palomares, J. R. Durrant, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 178-180.
- [3] Md. K. Nazeeruddin, C. Klein, P. Liska, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *248*, 1460-1467.
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [5] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [6] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [7] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995-2001. b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 669-681.
- [8] S. I. Gorelsky, SWizard program, <http://www.sg-chem.net/>.



Scheme 6-1. Synthetic route for the preparation of J11.



Scheme 6-2. Synthetic route for the preparation of J10 and J12.

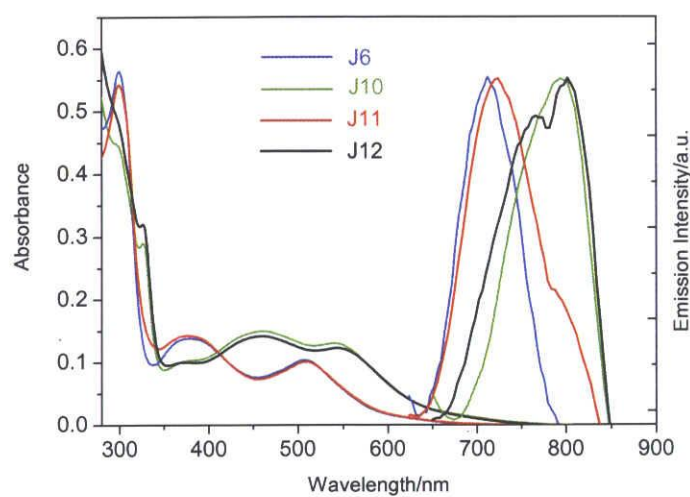


Figure 6-1. Absorption and emission spectra of J6, J10, J11, and J12 complexes in DMF solution.

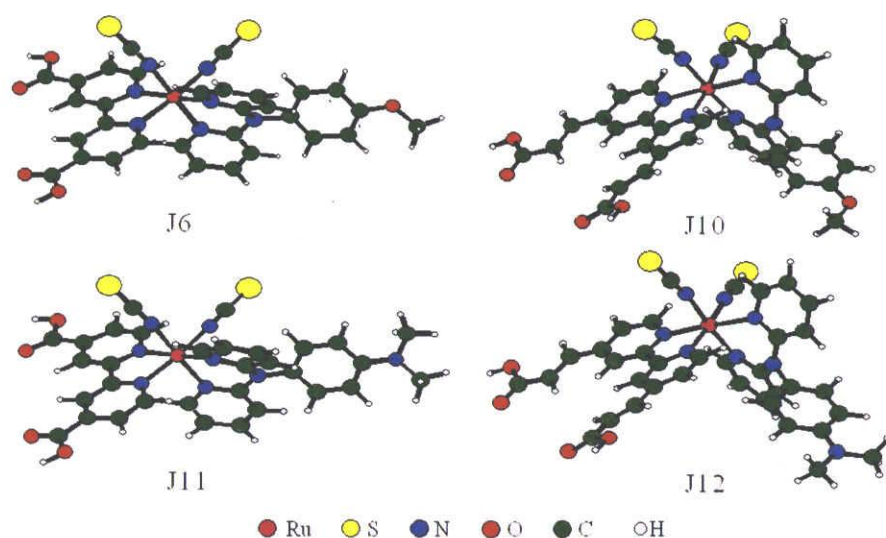


Figure 6-2. Optimized molecular structures of J6, J10, J11, and J12.

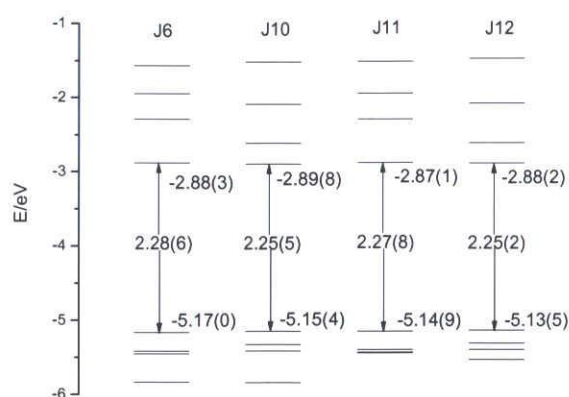


Figure 6-3. Comparison of the molecular orbital energies of J6, J10, J11, and J12. Results in EtOH solution evaluated using LanL2DZ basis set are reported.

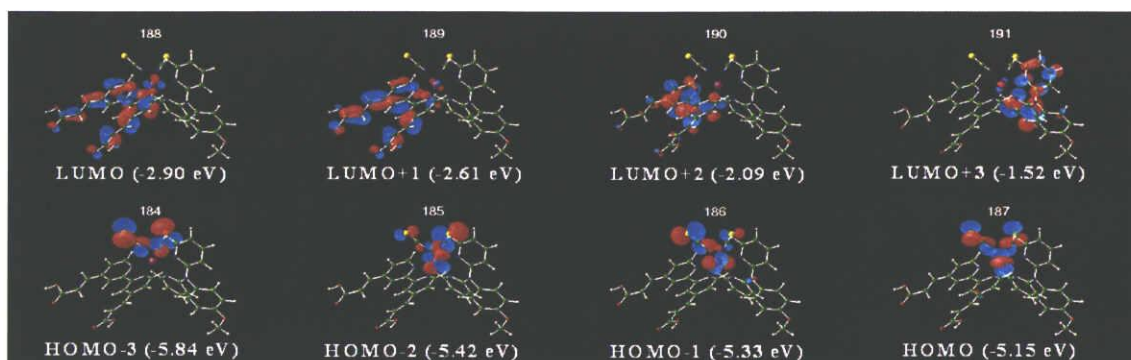


Figure 6-4. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of HOMO-n ($n = 0, 1, 2, 3$) and LUMO+m ($m = 0, 1, 2, 3$) of J10 estimated in EtOH.

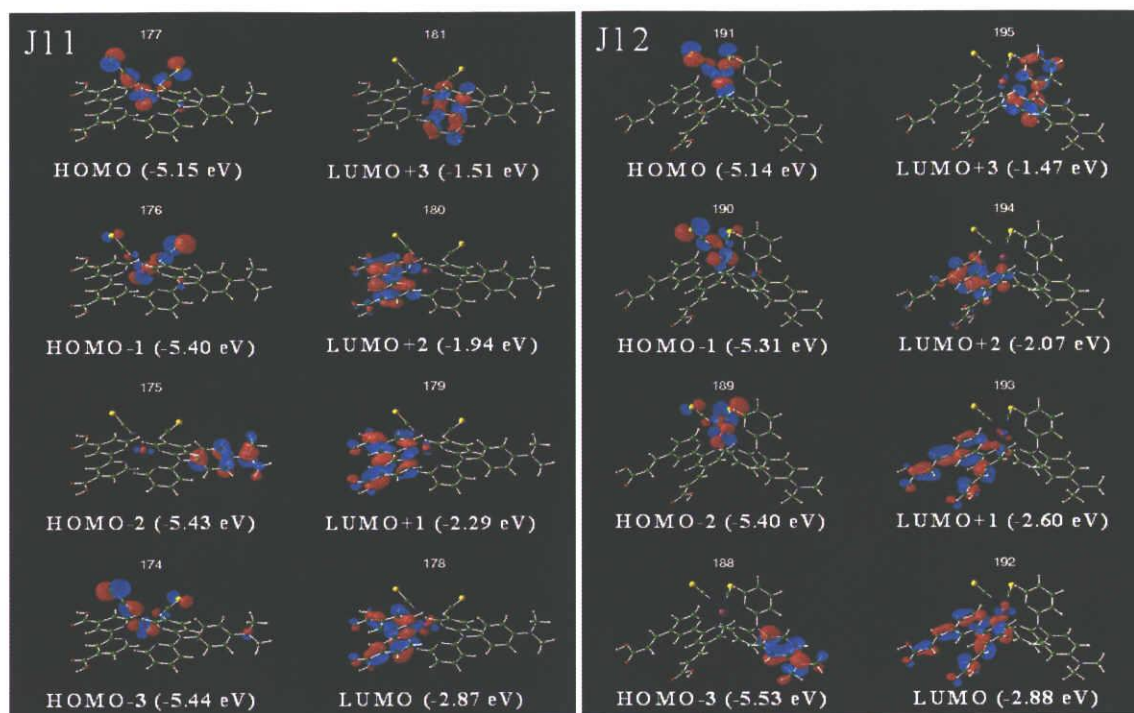


Figure 6-5. Isodensity plots (isodensity value = 0.04) of HOMO- n ($n = 0, 1, 2, 3$) and LUMO+ m ($m = 0, 1, 2, 3$) of J11 and J12 estimated in EtOH.

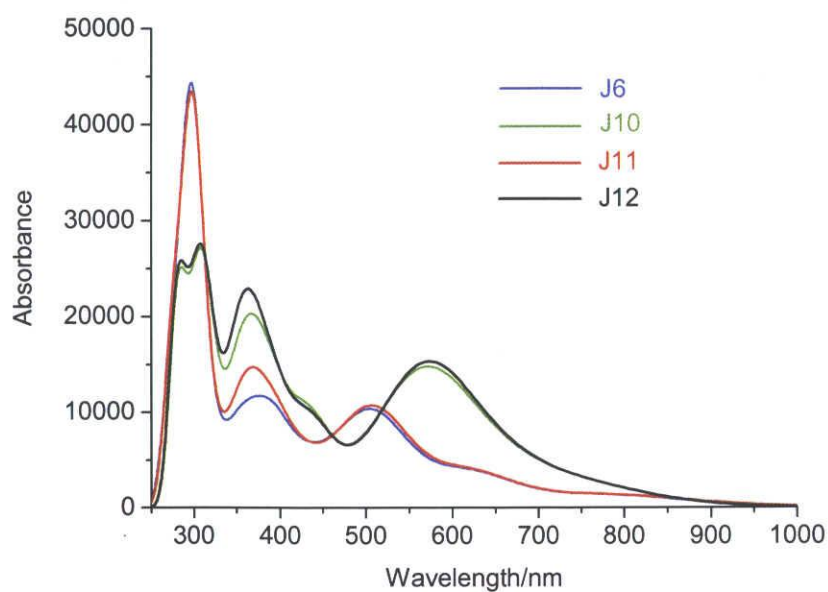


Figure 6-6. Calculated absorption spectra of J6, J10, J11, and J12 estimated in EtOH.

Table 6-1. Excitation energies (E , eV/nm) and oscillation strengths (f) for J10 in EtOH. Only the excited states with calculated oscillation strengths of $f > 0.01$ and the molecular orbitals larger than 20% are included.

State	E (eV)	E (nm)	f	Composition	Character
1	1.64	757.6	0.0273	H-0->L+0(+79 %)	MLCT
3	1.90	652.0	0.0403	H-1->L+0(+50 %)	MLCT
				H-2->L+0(+21 %)	MLCT
4	2.10	591.7	0.1105	H-0->L+1(+74 %)	MLCT
5	2.24	553.9	0.0619	H-1->L+1(+84 %)	MLCT
6	2.30	538.3	0.0429	H-2->L+1(+86 %)	MLCT
8	2.48	499.4	0.0437	H-3->L+0(+93 %)	MLCT
11	2.81	440.7	0.0108	H-3->L+0(+87 %)	MLCT
12	2.83	437.5	0.0963	H-4->L+0(+78 %)	MLCT

M \rightarrow the mixed Ru-NCS; L \rightarrow 4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine

Table 6-2. Excitation energies (E , eV/nm) and oscillation strengths (f) for J11 in EtOH. Only the excited states with calculated oscillation strengths of $f > 0.01$ and the molecular orbitals larger than 20% are included.

State	E (eV)	E (nm)	f	Composition	Character
1	1.56	796.0	0.0164	H-0->L+0(+88 %)	MLCT
3	1.99	622.4	0.0471	H-3->L+0(+56 %)	MLCT
				H-1->L+0(+20 %)	MLCT
5	2.34	529.8	0.0703	H-0->L+1(+77 %)	MLCT
6	2.45	506.8	0.0448	H-4->L+0(+88 %)	MLCT
7	2.52	492.8	0.0176	H-1->L+1(+91 %)	MLCT
8	2.57	481.8	0.0103	H-3->L+1(+61 %)	MLCT
				H-0->L+2(+30 %)	MLCT
9	2.61	475.8	0.0314	H-0->L+2(+65 %)	MLCT
				H-3->L+1(+27 %)	MLCT
10	2.79	443.9	0.0321	H-5->L+0(+88 %)	MLCT

M \rightarrow the mixed Ru-NCS; L \rightarrow dc bpy

Table 6-3. Excitation energies (E , eV/nm) and oscillation strengths (f) for J12 in EtOH. Only the excited states with calculated oscillation strengths of $f > 0.01$ and the molecular orbitals larger than 20% are included.

State	E (eV)	E (nm)	f	Composition	Character
1	1.63	759.5	0.0268	H-0->L+0(+78 %)	MLCT
3	1.90	653.6	0.0403	H-1->L+0(+50 %)	MLCT
				H-2->L+0(+20 %)	MLCT
4	2.09	593.4	0.1128	H-0->L+1(+73 %)	MLCT
5	2.23	556.8	0.0611	H-1->L+1(+82 %)	MLCT
7	2.29	540.8	0.0499	H-2->L+1(+84 %)	MLCT
9	2.48	499.8	0.0416	H-4->L+0(+94 %)	MLCT
13	2.81	442.0	0.0115	H-4->L+1(+82 %)	MLCT
14	2.82	439.4	0.0887	H-5->L+0(+76 %)	MLCT

M \rightarrow the mixed Ru-NCS; L \rightarrow 4,4'-bis(carboxyvinyl)-2,2'-bipyridine

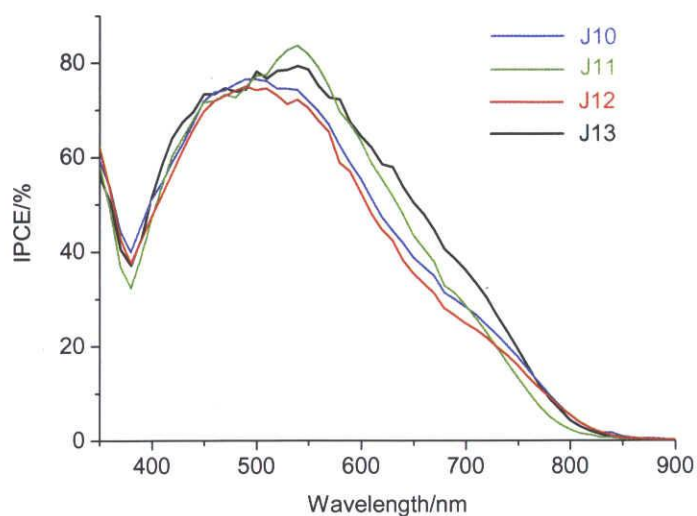


Figure 6-7. Incident photo-to-current conversion efficiency spectra for dye-sensitized solar cells based on J10, J11, J12, and J13.

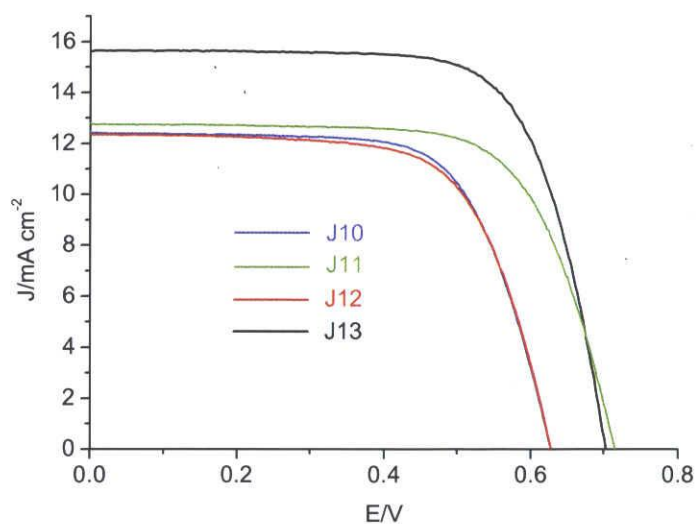


Figure 6-8. Current-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells based on J10, J11, J12 and J13 under AM 1.5 G irradiation (100 mW cm^{-2}).

Table 6-4. Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on J10, J11, J12, and J13.

Dye	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm^{-2}]	FF	η [%]
J10	0.626	12.45	0.683	5.32
J11	0.715	12.77	0.694	6.34
J12	0.627	12.37	0.673	5.22
J13	0.703	15.65	0.712	7.83

第7章

結言

地球温暖化やオゾン層破壊、資源の枯渇などの問題から、地球環境保全の重要性が高まり、化石燃料に替わるクリーンなエネルギー源として、二酸化炭素を排出せず、半永久的に枯渇の心配がない太陽光を利用する太陽電池が大きな注目を集めているのは既に述べた通りである。中でも、環境負荷を低減する次世代型太陽電池の一つとして、色素増感太陽電池の実用化に向けた研究開発は近年活発に行われているが、Ru 色素 N3 が開発されて以来 16 年近く経つ現在も変換効率 11 %を超える新規増感色素は開発されていない。それは効率的な色素開発のための設計指針が十分に解明されていないためである。例えば、設計された増感色素の吸光係数が N3 や N719 より大きいにも関わらず、それらの最大変換効率は N3 と N719 よりも低い。また一般に吸光係数が高いほど変換効率も向上すると報告されているが、変換効率は用いた電極の種類や構造にも依存するため必ずしも吸光係数と対応していないのが実状である。そのため変換効率を支配する要因を解明することは極めて重要である。

ところで、昨今の計算機の性能の飛躍的向上、また計算プログラムのレベルアップにより計算による理論的考察が実験と同レベルで解釈できるようになってきた。そこで、本研究では優れた計算法として知られる密度汎関数法 (DFT) を積極的に取り入れることによって、より優れた色素増感分子の設計を行い、HOMO 及び LUMO の評価、各電子密度の解析、吸収スペクトルの解釈などにより、高効率な太陽電池の設計に挑戦した。以下に各章で取り扱った内容の概要を記した。

第 1 章では、色素増感太陽電池の概略及び Ru 増感色素の研究現状について述べ、本研究の意義・目的を明確にした。その上で色素増感太陽電池を高機能化するため、理論計算の利用による Ru 錯体の各配位子の役割を明らかにしながら、色素設計－合成・性能評価－理論計算－色素設計というサイクルに基づいた研究戦略について述べた。

第 2 章では、トリスビピリジン Ru 錯体部位を有する異種二核金属錯体を設計・構築し、その性質及び理論計算について検討した。異種二核金属錯体ではトリスビピリジン Ru 錯体より吸光係数が著しく増加することがわかった。また色素増感太陽電池への応用にはこれらの錯体に電子供与基及び酸化チタンへ吸着する部位を導入する必要があることを明らかにした。

第 3 章では、NCS 配位子を有する異種二核 Ru 増感色素を設計・構築し、その性質、理論計算及び太陽電池としての性能について検討した。これらの錯体吸収スペクトルでは、可視領域に強い吸収帯が観測されたが、非常に低い変換効率しか得られなかった。吸収ス

ベクトル、TD-DFT 計算の結果及び IPCE スペクトルから判断すると、吸着部位のない配位子 (L) に励起された電子が酸化チタンの伝導帯に移動できなかったためと考えられる。また吸着部位を有する配位子 (LC) が LUMO 軌道になることが色素増感太陽電池の性能において非常に重要であり、優れた色素の開発には高い光増感能を有するだけでなく、酸化チタンに電子を注入することが可能な色素の開発も重要であることが明らかになった。

第 4 章では、サリチリデンアミン誘導体を有する Ru 増感色素を設計・構築し、配位子 L の共役性の違いにより LUMOs 軌道になった配位子 L と配位子 LC 間のエネルギーギャップ (ΔE_{L-LC}) が太陽電池性能に及ぼす影響を検討した。測定した太陽電池性能と理論計算により算出した ΔE_{L-LC} の値を比較したところ、 ΔE_{L-LC} の値が大きい程太陽電池としての性能が高いことが分かった。この結果と第 3 章の結果から、配位子 LC が LUMO になるかどうかに関わらず、配位子 L に励起された電子は酸化チタンの伝導帯に注入されにくいことを明らかにした。

第 5 章では、トリアリルアミン誘導体を有する Ru 増感色素を設計・構築し、その性質、理論計算及び太陽電池としての性能について検討した。DFT-TDDFT 計算から、LUMO、LUMO+1 及び LUMO+2 の分子軌道は配位子 LC に局在化しており、この色素を用いた太陽電池はチャンピオン色素である N719 に匹敵する性質を示した。またメトキシ置換基を Ru 錯体の配位子 L に導入することで、励起された電子の酸化チタンへの移動を制御し、移動した電子が逆流するのを防ぐ作用があるため、色素の IPCE、電流電圧及び変換効率が高くなったと考えられる。

第 6 章では、ビニルカルボン酸誘導体とトリアリルアミン誘導体を有する Ru 増感色素を設計・構築し、その性質、理論計算及び太陽電池としての性能について検討した。ビニルカルボン酸誘導体を導入することによって、最大吸収波長がレッドシフトし、吸光係数も高くなったが、太陽電池としての性能は低下した。ビニルカルボン酸誘導体を導入することで色素と酸化チタンの距離が長くなり励起された電子が酸化チタンに移動し難くなり、変換効率が低下したと考えられる。従って色素と酸化チタン間の距離及び電子の注入効率が太陽電池の性能に重要であると考えられる。

以上をまとめると、色素設計－合成・太陽電池性能評価－理論計算－色素設計という過程で、配位子 LC が LUMO になるかどうかに関わらず、配位子 L に励起された電子は酸化チタンの伝導帯に移動しにくいことが見出された。この知見を元に本研究ではチャンピオン色素に匹敵する色素の開発に成功した。今後本研究の進展により、15 %の理想的な光電変換効率の実現も夢ではないと考えている。

著者発表の論文

- (1) “Synthesis, Characterization, and DFT-TDDFT Computational Study of Hetero-dinuclear Photo-sensitizers Composed of Ruthenium Polypyridine and Metal-Schiff Base Moieties (M = Ni, Cu, Zn)”
Zhengzhe Jin, Takaaki Tanaka, Tomohiro Ozawa, Yasuhiro Funahashi, and Hideki Masuda
Inorg. Chem., in submission
- (2) “Synthesis and Characterization of Hetero-Dinuclear Ru(II) Complexes with a High Molar Extinction Coefficient and Their Application for DSSC”
Zhengzhe Jin, Yasuhiro Funahashi, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda, Noriyo Yamanaka, Masaki Minami, and Yoshinori Nishikitani
Inorg. Chem., in submission
- (3) “Triarylamine-Functionalized Ruthenium Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”
Zhengzhe Jin, Hideki Masuda, Noriyo Yamanaka, Masaki Minami, Tsutomu Nakamura, and Yoshinori Nishikitani
ChemSusChem, **1**, 901-904 (2008)
- (4) “A Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cell Based on a Triarylamine-functionalized Ruthenium Dye”
Zhengzhe Jin, Hideki Masuda, Noriyo Yamanaka, Masaki Minami, Tsutomu Nakamura, and Yoshinori Nishikitani
Chem. Lett., **38**, 44-45 (2009)
- (5) “Triarylamine-functionalized Ruthenium Dyes for Efficient Dye-sensitized Solar Cells”
Zhengzhe Jin, Hideki Masuda, Noriyo Yamanaka, Masaki Minami, Tsutomu Nakamura, and Yoshinori Nishikitani
ECS Transactions, **16**, XXX-XXX (2008)
- (6) “Efficient Electron Transfer Ruthenium Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells”
Zhengzhe Jin, Hideki Masuda, Noriyo Yamanaka, Masaki Minami, Tsutomu Nakamura, and Yoshinori Nishikitani
J. Phys. Chem. C, **113**, 2618-2623 (2009)

参考論文

- (1) “Theoretical Investigation of Proton-transfer Reactions of 3-Hydropyridazine and Its Derivatives Bearing Methyl, Nitro or Chloro Groups”

Zi-Yan Zhou, Yu-Zhong Xie, Zhong-Min Su, Ji-Yang, Zhao, Zheng-Zhe Jin, and Xue Wu

Acta Chim. Sinica, **64**, 1228-1236 (2006)

- (2) “Design and synthesis of 1,4-bis[4-(1,1-dicyanovinyl)styryl]-2,5-bis(alkoxy)benzenes as red organic electroluminescent PPV analogs”

Jing-Yi Jin, Zheng-Zhe Jin, Yan Xia, Zi-Yan Zhou, Xue Wu, Dong-Xia Zhu, Zhong-Min Su

Polymer, **48**, 4028-4033 (2007)

特許

- (1) “Synthesis of intramolecular-charge-transfer red organic electroluminescent materials”

Xue Wu, Jun Hou, Yan Xia, Zhengzhe Jin, Xiuhua Li

Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2007), CN 100999661 A.

- (2) 新規光増感剤および光起電子素子

増田秀樹、金正哲、南昌樹、山中紀代、中村勉、特願-2008-080977 (2008).

- (3) 新規光増感剤および光起電子素子

増田秀樹、金正哲、山中紀代、南昌樹、中村勉、特願-2008-115831 (2008).

- (4) 新規光増感剤および光起電子素子

増田秀樹、金正哲、南昌樹、山中紀代、中村勉、特願-2008-259364 (2008).

- (5) 新規光増感剤および光起電子素子

増田秀樹、金正哲、山中紀代、南昌樹、中村勉、特願-2008-290990 (2008).

謝辞

本研究は、名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻増田研究室において、増田秀樹教授の適切な御指導のもとで、大学院工学研究科博士後期課程の研究として行ったものであります。ここに増田秀樹教授に対し深く感謝の意を表すとともに謹んで御礼申し上げます。

本研究を行うにあたって、日頃より叱咤・激励して頂いた小澤智宏准教授、研究に対するご助言を頂いた船橋靖博准教授ならびに猪股智彦博士に厚く御礼申し上げます。研究を遂行するための研究費や国際会議に参加する際の渡航費等を御支援下さいました名古屋工業大学 21 世紀 COE プログラム及び知的クラスター創成事業の方々に心より感謝申し上げます。また研究室の円滑な運営に御尽力して下さいました谷山八千代技官、大畑奈弓博士、天野浩子氏に御礼申し上げます。

共同研究として共に研究をして頂いた中村勉氏、南昌樹氏、山中紀代氏をはじめとする新日本石油（株）中央技術研究所の皆様深く御礼申し上げます。また理論計算の方法でお世話になりました名古屋市立大学の和佐田祐子博士に厚く御礼申し上げます。

日頃よりの的確な御助言をして頂いた梶田裕二博士、陳金喜博士、加藤貴志博士、藤井達也博士、奥村健志博士、高橋勇雄博士、矢野卓真博士をはじめとする諸先輩方深く感謝申し上げます。研究室の同期であり苦楽を共にしてきた比嘉匠氏、市枝直子氏に深く感謝申し上げます。また研究及び日々の生活を共にした河戸春樹氏、加藤万紀氏、山田一輝氏、宇井伸栄氏、稲積孝哲氏、張子正氏、李元氏をはじめとする増田研究室の皆様深く感謝致します。

最後になりましたが、長きにわたる学生生活を精神的・金銭的に支えてくださった両親、家族に深く感謝の意を表し、これをもって謝辞とさせていただきます。

2009 年 3 月

金 正 哲