

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05892

研究課題名(和文)優れた半導体特性を有する新規テトラベンゾポルフィリン類の開発

研究課題名(英文) Development of novel tetrabenzoporphyrins with excellent semiconductor properties

研究代表者

伊藤 智志 (Ito, Satoshi)

宇都宮大学・工学部・助教

研究者番号：60361359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：低分子系塗布型有機半導体として知られるテトラベンゾポルフィリン(BP)の半導体特性の向上を目指して研究を行った。具体的には、ポルフィリンへの選択的臭素化とSuzukiカップリングを組み合わせることで、各種置換基を持つBPの合成に初めて成功した。そのうちの一つは、無置換BPよりも約10倍の電子移動度を示すことがわかった。また、BP骨格への置換基導入は従来、ほとんど報告例がなかったが、臭素化と鈴木カップリングを組み合わせることにより、任意の位置にアルキル基やアリアル基を導入することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有望半導体としてベンゾポルフィリン類だが、溶媒に難溶なために高純度化や機能化のための置換基導入が非常に難しかった。今回見出した置換基導入法により、これらの問題点を一挙に解決することができた。軽量かつ高性能の有機半導体の開発が可能となり、電子機器の更なる低コスト化と高機能化に貢献できると考えている。また、今回合成に成功したBP類は、その優れた半導体特性と近赤外～可視領域に吸収を持つことから、環境に優しい焼却処分が可能な太陽電池への応用も期待できる。

研究成果の概要(英文)：We have conducted research to improve the semiconductor properties of tetrabenzoporphyrin (BP), which is known as a promising organic semiconductor. Specifically, we have succeeded in synthesizing BP with various substituents for the first time by combining selective bromination to porphyrin and Suzuki coupling. One of the synthesized BPs showed about 10 times higher electron mobility than unsubstituted BP. On the other hand, introduction of substituents to the BP skeleton was known only in reported cases. By combining bromination and Suzuki coupling, we succeeded in introducing alkyl and aryl groups at arbitrary positions.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機半導体 ポルフィリン 有機薄膜太陽電池 ハロゲン化 鈴木カップリング

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在広く使用されているケイ素半導体の製造には、クリーンルームを完備した大規模工場と大電力を必要とすることから、環境負荷の観点から改善の余地が大きい。そのため、有機半導体の開発が盛んに行われている。代表的な有機半導体の例として、低分子系ではペンタセン・フタロシアニン、高分子系ではポリチオフェンが知られているが、いずれも π 共役が拡張した分子構造を有している。低コストで耐久性に優れた有機半導体材料を見いだすことができれば、電子機器の更なる高機能化と軽量化が可能となる。また、可視領域～近赤外領域に吸収を持つ有機半導体材料は、有機薄膜太陽電池への応用も期待できる。そのため近年、新たな有機半導体材料の開発が盛んに行われてきた。

2. 研究の目的

フタロシアニンと同様の分子骨格を有するベンゾポルフィリン (BP) については、20 世紀初頭に既に合成されていたが、あらゆる溶媒に不溶なため、高純度の BP を得ることが難しくその研究は大幅に遅れていた。この状況は 20 年ほど前に、申請代表者らがビシクロポルフィリン (CP) を 200℃ で加熱することで、100% の収率で BP に変換できることを見出して以来、現在では優れた有機半導体材料の一つとして良く知られた化合物となっている。しかし、BP はあらゆる溶媒に難溶なことから置換基導入が難しく、特性向上を目指した誘導体の開発はほとんど行われてこなかった。そこで本研究は、「優れた半導体特性を有する BP 誘導体の開発」を目的とする。

3. 研究の方法

申請者が最近見出した BP 可溶前駆体 (CP) のハロゲン化・カップリング反応を経て新規 BP 誘導体を多数合成し、単結晶 X 線結晶構造解析により分子の平面性を調査する。次に、半導体特性を測定し、置換基の種類・置換基数・置換位置と特性の相関を明らかにする。続いて、特に優れた特性を示す BP 誘導体について、薄膜状態での分子配列を走査型電子顕微鏡 (STM) で詳細に検討し、機能発現のメカニズムをナノレベルで解明する。以上の流れを繰り返すことで新規 BP 誘導体を開発すると共に、置換基の数・種類・位置と半導体特性の相関関係を体系化する。

4. 研究成果

① BP の可溶前駆体である CP の meso 位への選択的臭素化と各種カップリング反応を行うことで、5 位に置換基を持つ CP を合成した。これを粉末のまま加熱することで、5 位に置換基を持つ BP の合成に初めて成功した。このとき 5 位に導入できた置換基は、アルキル基、アリール基、エチニル基等である。これらの BP 類のうち、フェニルペンチル基を持つものが特に優れた電子移動度を示した。(Tetrahedron Letters, vol.57, pp. 5079-5083, 2016)

② BP 類の縮合環への置換基導入は、BP の機能化や半導体特性の向上には必要不可欠であるが、その報告はごく僅かしか行われていない。そこで、BP の可溶前駆体である CP の出発原料

であるビスクロピロールに着目し、その縮環部位への置換基導入を行った。具体的には、ビスクロピロールの 5,6 位に臭素を導入したのちにカップリング反応を行うことで、縮環部位にアルキル基やアリアル基を持つビスクロピロールを得ることに初めて成功した。今回得られたビスクロピロールは、その多量体である BODIPY やポルフィリン、ポリピロールへの変換が可能である。(Tetrahedron Letters, vol.58, pp.4141-4144, 2017)

③ CP の meso 位の臭素化とカップリングをステップワイズに行うことで、任意の置換基を持つ 5,15 位非対称二置換 CP を得た。これを加熱することで、目的の 5,15 位非対称二置換 BP を合成することに初めて成功した。既知のポルフィリン合成法では、合成が困難な *N,N*-ジメチルアミノフェニル基と *p*-メトキシカルボニルフェニル基を併せ持つ 5,15 位非対称二置換 BP を得ることに成功した。(Tetrahedron Letters, vol.58, pp.151819, 2020)

④ イソインドールは、ベンゼン環とピロール環が縮環した単純な構造を持つ芳香族有機化合物の一種であり、強い蛍光を発することが知られている。有機半導体材料として有望な BP の構成単位でもあるが、無置換のイソインドールは室温あるいは空気中において速やかに分解するため、イソインドール誘導体の合成は困難であった。今回、ビスクロピロール誘導体に着目し、超臨界二酸化炭素中で熱分解させることで、良好な収率で対応するイソインドール誘導体に変換することができた。(Tetrahedron Letters, vol.58, pp.1338-1342, 2017)

⑤ BODIPY 類は代表的な有機蛍光材料の一つである。その π 共役の拡張により、吸収や蛍光の長波長領域にシフトさせることが可能だが、それと同時に起こる溶解性の顕著な低下が機能性色素としての応用を阻害していた。今回、BODIPY の π 共役部分に対して、剛直なビスクロ骨格を配置することで、近赤外領域に吸収と蛍光を持つ可溶性 BODIPY 類の合成に初めて成功した。(Tetrahedron Letters, vol.60, pp.707-712, 2019)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katsuya Namai, Satoshi Ito, Takafumi Ogawa, Yoshihiko Tedani, Yukinori Kobayashi, Takuya Komatsu, Makoto Roppongi, Toru Oba	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of asymmetric 5,15-disubstituted tetrabenzoporphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 151819
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040403920302549	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryo Shinotsuka, Toru Oba, Takahiro Mitome, Takuto Masuya, Satoshi Ito, Yukie Murakami, Tomoko Kagenishi, Yutaka Kodama, Masaru Matsuda, Takashi Yoshida, Minoru Wakamori, Masamichi Ohkura, Junichi Nakai	4. 巻 382
2. 論文標題 Synthesis of quinolyl-pyrrole derivatives as novel environment-sensitive fluorescent probes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry	6. 最初と最後の頁 111900
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603019300875	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuki Kawamata, Satoshi Ito, Masaru Furuya, Kai Takahashi, Katsuya Namai, Saori Hashimoto, Makoto Roppongi, Toru Oba	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis and properties of novel extended BODIPYs with rigid skeletons	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 707-712
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.01.046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kota Miyata, Satoru Yasuda, Takuto Masuya, Satoshi Ito, Yusuke Kinoshita, Hitoshi Tamiaki, Toru Oba	4. 巻 74
2. 論文標題 Facile iodination of the vinyl groups in protoporphyrin IX dimethyl ester and subsequent transformation of the iodinated moieties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 3707-3711
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.05.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoshi Ito, Marina Tobata, Minenari Asakura, Yasutaka Shinozaki, Yuuki Iwabe, Lisa Sakamoto, Shun-pei Ito, Makoto Roppongi, Toru Oba	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of bicyclopyrroles with various substituents at the bridging positions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 4141-4144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.09.056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yutaro Ishii, Satoshi Ito, Takuya Komatsu, Hideyoshi Kimura, Daiki Uno, Akira Sasaki, and Toru Oba	4. 巻 57
2. 論文標題 Synthesis of meso-substituted tetrabenzoporphyrin via selective meso-bromination of bicycloporphyrin	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 5079-5083
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.10.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroaki Horiuchi, Asumi Sakai, Shingo Akiyama, Remi Ikeda, Satoshi Ito, Masaru Furuya, Yuta Gomibuchi, Muneki Ichikawa, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Tetsuo Okutsu	4. 巻 339
2. 論文標題 Extension of pai-System of Silylated Porphyrin Derivative for Photodynamic Therapy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A	6. 最初と最後の頁 19-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.02.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoshi Ito, Masayuki Akaki, Yasutaka Shinozaki, Yuuki Iwabe, Masaru Furuya, Marina Tobata, Makoto Roppongi, Takafumi Sato, Naotsugu Itoh, Toru Oba	4. 巻 58
2. 論文標題 Efficient synthesis of isoindoles using supercritical carbon dioxide	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 1338-1342
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.02.055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計22件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 伊藤智志、朝倉峰成、小林祐輝、佐藤剛史、大庭亨
2. 発表標題 各種置換基を有するイソインドール類の合成
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 5,15-非対称テトラベンゾポルフィリンの合成
2. 発表標題 生井勝也、小川貴史、六本木誠、伊藤智志
3. 学会等名 第8回 CSJ化学フェスタ 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 各種置換基を持つイソインドール類の合成
2. 発表標題 朝倉峰成、小林祐輝、六本木誠、大庭亨、伊藤智志
3. 学会等名 第8回 CSJ化学フェスタ 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川貴史、生井勝也、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 カップリング反応を用いた非対称5,15位置換テトラベンゾポルフィリンの合成
3. 学会等名 第76回有機合成化学協会関東支部シンポジウム~新潟(長岡)シンポジウム~
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 生井勝也、小川貴史、六本木誠、伊藤智志
2. 発表標題 5,15-非対称テトラベンゾポルフィリンの合成と物性
3. 学会等名 第11回臭素化学懇話会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 生井勝也、小川貴史、大庭 亨、伊藤智志
2. 発表標題 5,15-置換非対称テトラベンゾポルフィリンの合成
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 朝倉峰成、大庭 亨、伊藤智志
2. 発表標題 置換基を持つピシクロピロールとその多量体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本紗央莉、川俣裕紀、大庭 亨、伊藤智志
2. 発表標題 優れた溶解性を持つ拡張 BODIPY 類の合成
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂本麗沙、朝倉峰成、大庭 亨、伊藤智志
2. 発表標題 各種置換基を持つイソインドール類の合成
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 朝倉峰成、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 ピシクロピロールの臭素化を経由した各種誘導体の合成
3. 学会等名 第10回臭素化学懇話会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川俣裕紀、橋本紗央莉、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 縮環型ピロールを用いた新規BODIPY類の合成
3. 学会等名 第7回 CSJ化学フェスタ 2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小川貴史、生井勝也、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 鈴木カップリング反応を用いたメソ位置換テトラベンゾポルフィリン類の合成
3. 学会等名 第7回 CSJ化学フェスタ 2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伊藤智志、戸端真理奈、朝倉峰成、坂本麗沙、大庭亨
2. 発表標題 橋架け部位に各種置換基を有するピシクロピロール類の合成
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 市川宗樹、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 置換基導入により水溶性をコントロールした新規テトラベンゾポルフィリンの合成
3. 学会等名 第73回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川俣裕紀、高橋海、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 縮環型ピロールを用いた新規BODIPY類の合成
3. 学会等名 第73回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 戸端真理奈、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 縮環部に置換基を持つピシクロピロールとその多量体の合成
3. 学会等名 第6回 CSJ化学フェスタ 2016
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 石井祐太郎、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 軸配位子を有する新規 共役拡張ポルフィリン金属錯体の合成と物性
3. 学会等名 第6回 CSJ化学フェスタ 2016
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 市川宗樹、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 置換基導入により水溶性をコントロールした新規ベンゾポルフィリンの合成
3. 学会等名 第6回 CSJ化学フェスタ 2016
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 石井祐太郎、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 各種カップリング反応を用いた新規メソー置換 共役拡張ポルフィリンの合成
3. 学会等名 第9回臭素化学懇話会年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 高橋海、川俣裕紀、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 近赤外領域に吸収を持つ新規ベンゾBODIPY誘導体の合成
3. 学会等名 第72回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 川俣裕紀、高橋海、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 近赤外領域に吸収を持つ新規ベンゾBODIPY誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小川貴史、戸端真理奈、伊東舜平、大庭亨、伊藤智志
2. 発表標題 アルケン/アルキンユニットを持つテトラベンゾポルフィリン類の合成
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>超分子化学研究室・伊藤グループ http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab/yuuki2/itoh/</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考