

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13762

研究課題名(和文) 複素環縮環型および環拡大型ジアザポルフィリンを母核とする n 型半導体の開発

研究課題名(英文) Development of heteroarene-fused and pi-expanded diazaporphyrins as n-type semiconductors

研究代表者

俣野 善博 (MATANO, YOSHIHIRO)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：40231592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000 円

研究成果の概要(和文)：電子受容性と光捕集能を併せ持つジアザポルフィリンの化学性を明らかにすることを目的として、電子供与性置換基をもつ新規ジアザポルフィリン誘導体の合成、構造-物性相関の解明、および有機太陽電池への応用に取り組んだ。その結果、外周部にアミノ基を有するドナー-アクセプター型ジアザポルフィリンが、系の高い電子受容性に由来する分子内電荷移動特性を発現し、光機能性材料として高い潜在力を持つことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the chemistry of diazaporphyrins that have high electron-accepting and light-harvesting properties, we have (i) synthesized new diazaporphyrin derivatives bearing various substituents at the periphery, (ii) disclosed their structure-property relationships, and (iii) applied some derivatives in organic solar cells. As a result, we have found that the amino-substituted donor-acceptor-type diazaporphyrins show the intramolecular charge-transfer character derived from the intrinsically electron-withdrawing nature of the diazaporphyrin. Furthermore, we have succeeded in fabricating dye-sensitized solar cells using some diazaporphyrin-based dyes and revealed their potential as the photofunctional materials.

研究分野：有機化学

キーワード：ジアザポルフィリン 有機太陽電池 酸化還元 ラジカル 電荷移動特性

1. 研究開始当初の背景

(1) 5,15-ジアザポルフィリン (DAP) は、ポルフィリンと 5,10,15,20-テトラアザポルフィリンが融合した構造をもち、両者の特徴を兼ね備えている点で興味深い π 電子系化合物である。メソ位に導入された窒素原子の電子効果の影響および対称性の低下により、DAP の物性は、母核のポルフィリンの物性とは大きく異なっている。すなわち、DAP は、潜在的に高い電子受容性と幅広い光捕集能を併せ持つことが知られている。

(2) 石油資源の枯渇および環境への負荷の低減という観点から、近年、有機太陽電池は大きな注目を集めている。基礎化学的立場からこの問題に取り組む上で、新しい光増感剤や有機半導体の開発は重要な課題である。ポルフィリンは、可視光を捕集し、電気・光・熱エネルギーへの変換を担う機能性色素として重要な位置を占めている。

(3) 有機太陽電池の領域では、電荷分離と光捕集能の向上を念頭に置いて設計されたドナー=アクセプター (D-A) 型の誘導体が数多く報告されている。しかしながら、D-A 型 DAP 誘導体の合成および機能性材料への展開については未開拓の状態にあった。その主な要因は、DAP 環外周部の化学修飾に関する知見が限られていた点にある。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、高い電子受容性と光捕集能を併せ持つ π 拡張型 DAP 誘導体および D-A 型 DAP 誘導体を構築するための合成法を確立し、その構造-物性相関を明らかにした上で、機能性材料として利用するための道標をつけることを目的とした。

(2) 具体的な内容は次の(i)~(iii)のとおりである。(i) 上述した分子を標的化合物として、DAP 環外周部にさまざまな官能基を位置選択的に導入するための手法を確立する。(ii) 光捕集能と酸化還元特性に焦点を当て、外周部の置換基が DAP π 系の中で醸し出す特徴を基礎化学的立場から明らかにする。(iii) 色素増感太陽電池を題材として、構築した化合物の機能性色素としての性能を評価する。

3. 研究の方法

(1) 研究期間内に主に四つの課題(i)~(iv)に取り組んだ。(i) π 拡張型 DAP 誘導体の合成、(ii) D-A 型 DAP 誘導体の合成、(iii) 課題(i)、(ii)で手にした化合物の構造-物性相関の解明。(iv) 課題(ii)で得た色素を構成要素とする色素増感太陽電池の作製とデバイス評価。

(2) まず、有機半導体への応用を意図して、 β 位での縮環により π 系が拡張された DAP 誘導体を設計し、その合成には β 位のアミノ化と酸化的縮合反応を利用した。また、色素増感太陽電池への応用を念頭に置き、*p*-アミノフェニル基と *p*-カルボキシフェニル基を併せ持つ D-A 型 DAP 誘導体を設計し、その合成には段階的なクロスカップリング反応

を利用した。一方、メソ位の窒素上がアリール化された DAP 誘導体を新たに設計し、その合成には鑄型環化反応を利用した。次いで、得られた化合物の構造、光物性、電気化学特性等を系統的に調べ、置換基や中心金属が π 系全体の構造や物性に及ぼす影響を明らかにした。さらに、一連の D-A 型 DAP 誘導体を用いて色素増感太陽電池を作製し、そのデバイス性能評価を行った。

4. 研究成果

(1) β 位に置換基を持たない DAP 金属錯体 **1M** (M = Ni, Cu) のニトロ化・アミノ基への還元・酸化的縮合反応を経て、 π 拡張型 DAP 誘導体 **2M** (M = Ni, Cu; Figure 1) を合成した。X 線結晶構造解析と物性評価の結果、**2M** は高い平面性を持ち、その電子受容性は参照系となる **1M** に比べて大幅に向上することが明らかとなった¹。なお、単離できた量が少なかったこともあり、**2M** の電荷移動度の測定には至っていない。次いで、 β 位がプロモ化された DAP の鈴木-宮浦反応を利用して *p*-アミノフェニル基と *p*-カルボキシフェニル基を DAP 環の β 位に段階的に導入し、D-A 型の誘導体 **3** と **4** (Figure 1) を合成した²。また、参照系として、1 箇所の β 位に *p*-カルボキシフェニル基を持つ誘導体 **5** も合成した。**3**~**5** の構造は各種スペクトルにより同定し、酸化還元電位測定と密度汎関数理論 (DFT) 計算により、フロンティア軌道の性質を調べた。その結果、**3** および **4** の HOMO と LUMO が、それぞれアミン部位と DAP 環に局在化することや、**3** と **4** は分子内電荷移動特性に由来する分極した励起状態を取る等が明らかとなり、分子設計指針の妥当性を確認することができた。

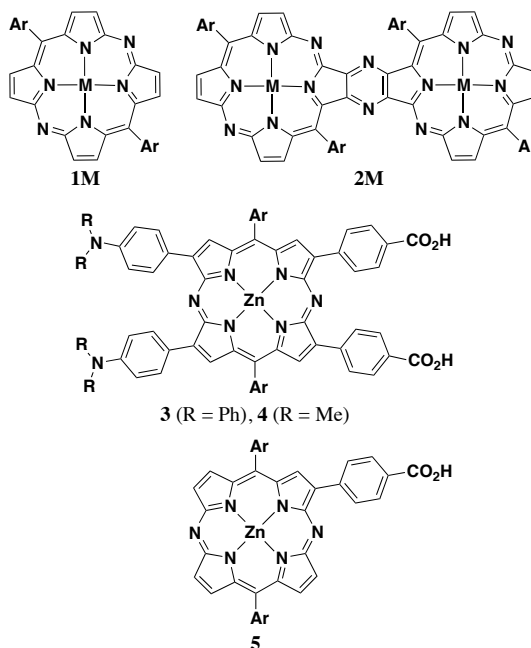


Figure 1. 新規 DAP 誘導体 2-5.

(2) 課題 (1) の合成を検討する過程で、**1M** の外周部を芳香族アミンで直接アミノ化する手法を見だし、テトラアミノ体 **6M** ($M = \text{Ni, Cu, Pd, H}_2$) (Figure 2) を合成することに成功した³。この反応は、水酸化ナトリウムとモレキュラーシーブス存在下、室温で進行するが、アミノ化が位置選択的に起こる点で反応機構的に興味深い。**6M** は、高い電荷移動特性に由来する狭い HOMO-LUMO ギャップをもち、可視光および近赤外光を効率よく捕集することが明らかとなった。

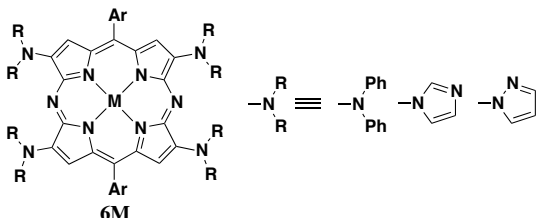


Figure 2. テトラアミノ DAP 誘導体 **6M**.

(3) 特徴的な酸化還元特性を持つ新規 DAP 誘導体の創成を目指して、メソ位の窒素上にアリール基を持つ 5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリン **7** を考案し、前駆体となる金属ジピリン錯体の鑄型環化反応を利用して合成した (Figure 3)⁴。**7** の構造は各種スペクトルにより同定し、酸化還元電位測定と DFT 計算を用いてフロンティア軌道の性質を調べた。その結果、化合物 **7** は、 19π 中性ラジカルと 18π カチオンとの間の可逆的な相互変換が可能な分子であり、等電子構造をもつポルフィリン類縁体に比べて、HOMO と LUMO が大幅に安定化されること、すなわち、耐酸化性と電子受容性が増すことが明らかとなった。また、**7** の光物性は酸化状態と密接に関連し、 19π ラジカルの吸収帯は 900 nm に達することが明らかとなった⁴。これらの知見は、**7** を母核とする増感剤が近赤外光に応答するレドックス触媒やイメージング色素として利用できる可能性を示唆するものである。

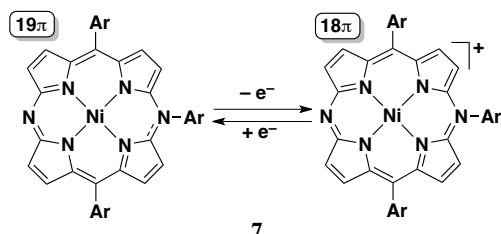


Figure 3. メソ窒素に置換基をもつ DAP **7**.

(4) D-A 型 DAP 色素 **3** と **4**、および参照系色素 **5** を増感剤とする色素増感太陽電池を作製し、疑似太陽照射装置を用いて、その光電変換特性を評価した²。酸化チタンへの浸漬の際に用いる溶媒や添加物等を最適化したうえで測定した電流-電圧曲線を Figure 4 に示す。ドナー部位を持たない参照系 **5** で

作製したセルは、光捕集能が低く、励起状態の酸化力が十分高くないため、光電変換効率 (η 値) は 0.1% という低い値であった。これに対し、D-A 型色素 **3** と **4** で作製したセルの η 値は 1.7~2.0% であり、ドナー部位を導入することで性能が大幅に向上することが明らかとなった。さらに、作用スペクトルや基板上の吸収スペクトルの測定を行い、光捕集能と電荷注入効率の向上が光電変換効率の上昇につながる因子となることが示唆された。**3** と **4** のセルで得られた変換効率は、既存のポルフィリン系材料に関して報告されている値より低く、絶対値としては満足のものではなかったが、DAP を構成要素とする D-A 型色素が色素増感太陽電池の増感剤として利用できる可能性を初めて示すことができた。

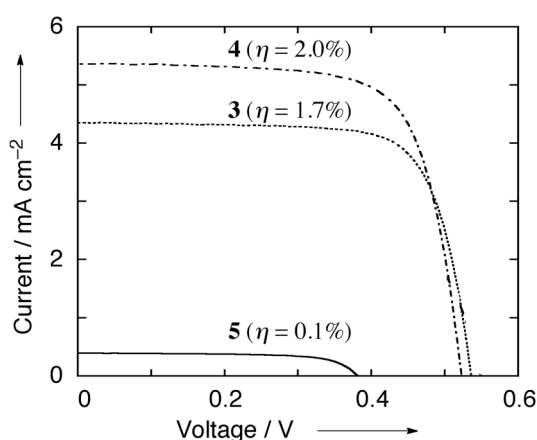


Figure 4. 色素増感太陽電池の光電変換特性。

以上、 π 拡張型 DAP 誘導体、D-A 型 DAP 誘導体、およびメソ置換非対称 DAP 誘導体を研究対象として、基礎と応用の両面からその化学性を解明した。また、合成を検討する過程で幾つかの新しい反応を発見することもできた。n 型半導体特性の評価は今後の課題として残されているが、本研究の成果は、ジアザポルフィリンを基盤とする機能性材料を開発するうえで重要な知見になると考えている。

引用文献

- 1) M. Kawamata, T. Sugai, M. Minoura, Y. Maruyama, K. Furukawa, C. Holstrom, V. N. Nemykin, H. Nakano, Y. Matano, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 816–821.
- 2) S. Omomo, Y. Tsuji, K. Sugiura, T. Higashino, H. Nakano, H. Imahori, Y. Matano, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 695–704.
- 3) S. Omomo, T. Sugai, M. Minoura, H. Nakano, Y. Matano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3797–3800.
- 4) K. Sudoh, T. Hatakeyama, K. Furukawa, H. Nakano, Y. Matano, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, in press.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Keisuke Sudoh, Takuroh Hatakeyama, Ko Furukawa, Haruyuki Nakano, Yoshihiro Matano, Redox Switchable 19π and 18π 5,10,20-Triaryl-5,15-diazaporphyrinoid-Nickel (II) Complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanines* in press. DOI: 10.1142/S1088424618500529 査読有
- ② Takaharu Satoh, Kaori Fujii, Yoshifumi Kimura, Yoshihiro Matano, Synthesis of 3,5-Disubstituted BODIPYs Bearing N-Containing Five-membered Heteroaryl Groups via Nucleophilic C–N Bond Formation, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5274–5281. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00087 査読有
- ③ Satoshi Omomo, Takuma Sugai, Mao Minoura, Haruyuki Nakano, Yoshihiro Matano, Direct and Regioselective Amination of β -Unsubstituted 5,15-Diazaporphyrins with Amines: A Convenient Route to Near-Infrared-Responsive Diazaporphyrin Sensitizers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3797–3800. DOI: 10.1002/anie.201800471 査読有
- ④ Yoshihiro Matano, Synthesis of Aza-, Oxa-, and Thiaporphyrins and Related Compounds, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3138–3191. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00460 査読有
- ⑤ Masahiro Kawamata, Takuma Sugai, Mao Minoura, Yasuhisa Maruyama, Ko Furukawa, Cole Holstrom, Victor N. Nemykin, Haruyuki Nakano, Yoshihiro Matano, Nitrogen-Bridged Metallodiaza- porphyrin Dimers: Synergistic Effects of Nitrogen Bridges and *meso*-Nitrogen Atoms on Structure and Properties, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 816–821. DOI: 10.1002/asia.201700204 査読有
- ⑥ Satoshi Omomo, Yukihiko Tsuji, Kenichi Sugiura, Tomohiro Higashino, Haruyuki Nakano, Hiroshi Imahori, Yoshihiro Matano, Unsymmetrically Substituted D– π –A Type 5,15-Diazaporphyrin Sensitizers: Synthesis and Optical and Photovoltaic Properties, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 695–704. DOI: 10.1002/cplu.201700051 査読有

[学会発表] (計 30 件)

- ① Yoshihiro Matano, New Methods for Peripheral Functionalization of 5,15-Diazaporphyrins, *Itoshima International Mini-Symposium on Porphyrin and Related Compounds*, Fukuoka (Japan), 2018 年 2 月 20 日.
- ② 須藤啓佑・畠山琢朗・佐藤隆治・古川貢・侯野善博, 新規メソ位ヘテロ原子置換擬ポルフィリン誘導体の合成および物性, 第 27 回基礎有機化学討論会, 福岡市, 2017 年 9 月 7–9 日

- ③ アミンによる直接アミノ化を利用した 3,7,13,17-テトラアミノ-5,15-ジアザポルフィリンの合成, 大桃理志・須貝拓馬・中野晴之・侯野善博, 第 27 回基礎有機化学討論会, 福岡市, 2017 年 9 月 7–9 日
- ④ 大桃理志・杉浦顕一・東野智洋・今堀博・侯野善博, 3,7,10,13,17,20-ヘキサアリアル-5,15-ジアザポルフィリン誘導体の合成と応用, 第 72 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 新潟市, 2016 年 11 月 26–27 日
- ⑤ 大桃理志・杉浦顕一・東野智洋・今堀博・中野晴之・侯野善博, 高い CT 性を持つドナー=アクセプター型ジアザポルフィリン誘導体の合成と応用, 第 26 回基礎有機化学討論会, 広島市, 2016 年 9 月 1–3 日
- ⑥ Satoshi Omomo, Kenichi Sugiura, Tomohiro Higashino, Hiroshi Imahori, Yoshihiro Matano, Synthesis and Properties of β -Aryl-5,15-diazaporphyrin Derivatives with Large Charge Transfer Character, *9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines*, Nanjing (China), 2016 年 7 月 3–8 日
- ⑦ 侯野善博, 新規ジアザポルフィリン誘導体の酸化還元挙動, 第 40 回有機電子移動化学討論会, 新潟市, 2016 年 6 月 23-24 日
- ⑧ Yoshihiro Matano, Structures and Properties of Chemically Modified 5,15-Diazaporphyrins, *Frontiers of Macrocyclic Chemistry*, Ueda (Japan), 2015 年 11 月 13 日

[図書] (計 1 件)

- ① Yoshihiro Matano, *Main Group Strategies towards Functional Organic Materials*, Ed. by T. Baumgartner, F. Jaekle, Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 11, **2018**, pp. 265–294.

[その他]

ホームページ等

<http://chem.sc.niigata-u.ac.jp/~matano/Welcome.html>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
侯野 善博 (MATANO Yoshihiro)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：40231592
- (3) 連携研究者
今堀 博 (IMAHORI Hiroshi)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90243261
- (4) 研究協力者
中野 晴之 (NAKANO Haruyuki)
九州大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：90251363