

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14198

研究課題名(和文)ポルフィリンとヘテロール双方の特性をあわせ持つ新規ポルフィリノイドの創製

研究課題名(英文) Novel porphyrinoids with hybrid characters of porphyrins and heteroles

研究代表者

東野 智洋 (Higashino, Tomohiro)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90711804

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、機能性分子として注目されているポルフィリン類縁体と、硫黄やリンといった典型元素を含む共役分子であるヘテロールを組み合わせ、両方の特徴を活用した分子の創成を目指した研究を行った。実際に様々なヘテロール縮環ポルフィリン類縁体を合成し、典型元素の特徴を活用することでポルフィリンの物性を制御することに成功したほか、有機太陽電池の一種である色素増感太陽電池の材料として有望な分子の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポルフィリン類縁体やヘテロールはともに機能性材料の開発において中心的な骨格として用いられてきた。これらを組み合わせることで両方の特徴を活用できる分子の開発に成功したことは、ポルフィリン化学・ヘテロール化学双方の観点において、新たな一面を切り拓いたと言える。また、有機太陽電池の一種である色素増感太陽電池の材料として有望な分子の開発にも成功していることから、機能性材料としての分子改良が進むことで、将来的な有機デバイスの発展にも寄与できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to synthesize porphyrinoids with hybrid characters of porphyrins and heteroles possessing main group elements such as sulfur and phosphorus. We synthesized various heterole-fused porphyrinoids and investigated their properties. We found that we can modulate the properties of porphyrinoids by electronic and structural features of main group elements. In addition, we reported the thiophene-fused porphyrin as promising sensitizer for dye-sensitized solar cells.

研究分野：有機化学

キーワード：ポルフィリン リン ホスホール 硫黄 チオフェン 芳香族性 光物性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

π 共役分子は、その π 電子系に由来する光吸収・発光特性や磁性、刺激にตอบสนองして色が変化する各種クロミズムなど、多様な性質を発現しうるため、近年ますます注目を集めている。その中でもポルフィリンは、その光物性・電気化学的特性や触媒機能を活かして、様々な分野で盛んに研究が行われている。ポルフィリンの高効率合成法や修飾法が確立されるにつれ、 π 共役系の拡張・縮小やポルフィリン多量体の構築などによって、実に多彩なポルフィリノイドが報告されてきた。また近年では、ヘテロ元素を有する 5 員環化合物であるヘテロールも、様々な合成法・修飾法が開発されるにつれ、その物性に注目が集まってきた。たとえば硫黄を有するチオフェンは有機太陽電池の高分子ポリマーに広く用いられている骨格であるし、ケイ素を有するシロールは高い電子移動度を活用した電子輸送材料としての利用が検討されている。またリンを有するホスホールも、その高い電子受容性に加え高効率発光材料としての活用が期待されている。

その一方で、ポルフィリンとヘテロールはともに機能性材料の開発において中心的な骨格であるにもかかわらず、それぞれの合成法・修飾法を融合させてポルフィリンとヘテロールを組み合わせた系を構築する、という研究はほとんど検討されてこなかった。ポルフィリンのピロールをヘテロールで置き換えた核修飾ポルフィリンは国内外で研究が行われているが、ヘテロールを縮環させる、あるいは連結させる、といった報告はほとんどない。過去にチオフェン縮環ポルフィリンが 2 例報告されているのみであり (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16540; *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1515.) その合成法はチオフェンに限定されていた。加えて、ポルフィリンにチオフェン環を連結させた分子は近年のクロスカップリング反応の発展にともなって数多く報告されているが、ホスホールやシロールなどを連結させた分子は知られていない。そのような中で、我々はホスホール縮環ポルフィリンダイマーの合成に世界で初めて成功し、ポルフィリンとホスホール両方の特徴をあわせ持つ、非常に興味深い分子であることを明らかにした (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12311.)。また、ポルフィリン類縁体の一種である環拡張ポルフィリンに対し、ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]チオフェン骨格を導入した分子の合成に成功し、硫黄原子の持つ非共有電子対を活用した π 共役系の実現が可能であることも見出した (*Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5091.)。このように、ポルフィリノイドとヘテロールをうまく組み合わせることで、双方の特性を活用できる分子が得られると期待できる。しかし、実際に合成するための手法は十分に確立されているとは言えない状況にあった。すなわち、ポルフィリンとヘテロールを融合させた化学は未知の化合物・物性が多く眠っている分野であると言えるため、その合成法の開発と物性の解明を通じて新たな化学の開拓を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、ポルフィリン誘導体とヘテロールを組み合わせた、双方の特性を活用した化合物の創製とその物性の解明を目的とした。また、新規な π 共役骨格をもつ分子を開発するという基礎研究の一面に留まらず、新規に開発した分子の特性を活用することによる応用展開も目指すこととした。実際に、得られた化合物が高い電子受容性や電子移動度をもつなど有機デバイスへの応用が期待される場合には、有機太陽電池等に用いてその性能を評価することとした。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下の方法によって研究を進めていくこととした。

(1) ジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]チオフェン骨格 (β -DTT 骨格) を用いた新規ポルフィリン類縁体の合成

我々はジチエノ[3,4-*b*:3',4'-*d*]チオフェン骨格 (β -DTT 骨格) を用いた環拡張ポルフィリンの合成に成功しており、硫黄原子の非共有電子対を利用した π 共役系を実現できることを見出していた。そこで、 β -DTT 骨格を活用した新規ポルフィリン類縁体の合成を行うことで、独自の π 共役系の実現や、チオフェンの電子供与性などの電子的特徴を活用した物性の発現を目指した検討を行った。

(2) 周辺部にヘテロールを導入した新規ポルフィリン分子の合成と機能発現

我々が開発したホスホール縮環ポルフィリンダイマーが魅力的な性質を有していることから、周辺部にホスホールやそれ以外のヘテロールを縮環、あるいは連結させたポルフィリンを合成することとした。導入するヘテロールの種類や、導入する手法が物性に与える影響について評価し、ヘテロールの特徴を活用した分子の実現を目指した検討を行った。さらに、縮環ポルフィリン分子は有機材料として様々な分野で注目されているため、特に有望な分子については有機太陽電池への応用可能性を調べることにした。

(3) 新規縮環ホスホール誘導体の合成と物性解明

ヘテロールを組み合わせた新規ポルフィリノイドの開発を進めていく上で、ポルフィリンと組み合わせるヘテロール誘導体を適切に選ぶことによって、ポルフィリンの性質を制御できると考えられる。特に、機能性分子として有望な新規ヘテロール誘導体を開発すれば、ポルフィリンと組み合わせることで本研究のさらなる発展に繋げることが可能になると考えた。そこで、新規縮環ホスホール誘導体の設計・合成を行い、その物性解明を行うことで、機能性分子として有望なホスホール誘導体の実現を目指した。

4. 研究成果

(1) β -DTT 骨格を有するカリックス[5]フィリンのフッ化物イオン認識挙動

ポルフィリン類縁体の中でも、ピロールユニットを sp^3 炭素で架橋したカリックス[n]ピロールは様々なアニオン認識能を持つことから注目されている。一方で、ポルフィリンとカリックス[n]ピロールを融合させたカリックス[n]フィリンは、アニオン認識能を持つことに加え、可視領域に吸収を持つため、近赤外光を用いたアニオン検出に有効であると考えられる。我々は、 β -DTT 骨格を用いた新規環拡張ポルフィリンの合成を行って行く中で、新規カリックス[5]フィリンの合成に成功したため、そのフッ化物イオン認識能について調べた。フッ化物イオン存在下における吸収スペクトル変化を調べたところ、溶液色がオレンジ色から紫色に変化しただけでなく、900–1000 nm の領域に新たな吸収が現れることも見出した。このことから、目視による色の変化だけでなく、近赤外光による検出も可能なフッ化物イオンセンサーとして利用可能であることを明らかにした。したがって、 β -DTT 骨格を用いた様々なカリックス[n]フィリンを合成することで、他のイオンについても、近赤外光を用いてイオンの検出が可能な分子の実現に繋がるのではないかと期待される。

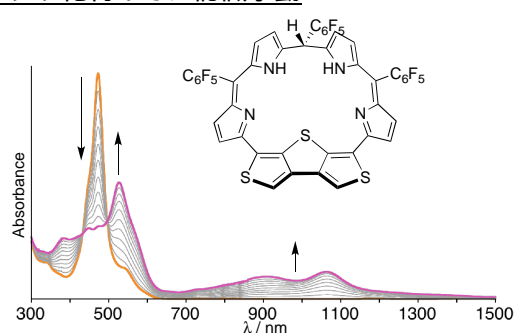


Figure 1. チオフェン縮環カリックス[5]フィリンの分子構造と TBAF 添加による吸収スペクトル変化。

(2) β -DTT 骨格を有するチオフェン縮環[28]ヘキサフィリンの合成と溶媒・酸化還元による共役系スイッチングの実現

我々は、環拡張ポルフィリンに対し β -DTT 骨格を導入することで、硫黄原子の持つ非共有電子対を活用した π 共役系の実現が可能であることに注目した。すなわち、 β -DTT 骨格では硫黄原子が持つ非共有電子対が関与する共役系と、関与しない共役系の2通りの共役系が考えられる。これを、環拡張ポルフィリンがもつ共役系の変換に利用できるのではないかと考えた。そこで、平面構造(ヒュッケルトポロジ)とねじれ構造(メビウスポロジ)の2つのトポロジーを取ることが知られている、 28π 電子系を有する[28]ヘキサフィリンに β -DTT 骨格を導入した分子を設計した。2通りの共役系と2つのトポロジーを組み合わせることで、合計4通りの状態が考えられる。このうちねじれ構造で芳香族安定化を獲得できるメビウス環状共役系 A、平面構造で反芳香族不安定化を回避できるヒュッケル交差共役系 D を優先すると予想した (Figure 2)。すなわち、平面構造とねじれ構造での構造変化による共役系変換が可能になると期待した。実際にチオフェン縮環[28]ヘキサフィリンを合成し、単結晶構造解析を行ったところメビウス型構造が得られた。また ^1H NMR 測定や吸収・発光スペクトル測定を行った結果、クロロホルム中ではメビウス型構造を取り、ほぼ芳香族性を示していない一方で、DMSO 中では構造が変化し、反芳香族性を示すことが明らかとなった。これらの結果から、驚くべきことに、メビウス交差共役系 C とヒュッケル環状共役系 B の間での共役系変換が起こっていることがわかった。ヒュッケル反芳香族性を優先するという予想外の結果ではあったが、 β -DTT 骨格を導入することで、環拡張ポルフィリンにおける新たな共役系変換が可能であることを明らかにした。このような共役系変換は[28]ヘキサフィリンに限らず、他の環拡張ポルフィリンや大環状 π 共役分子にも展開可能であると期待している。

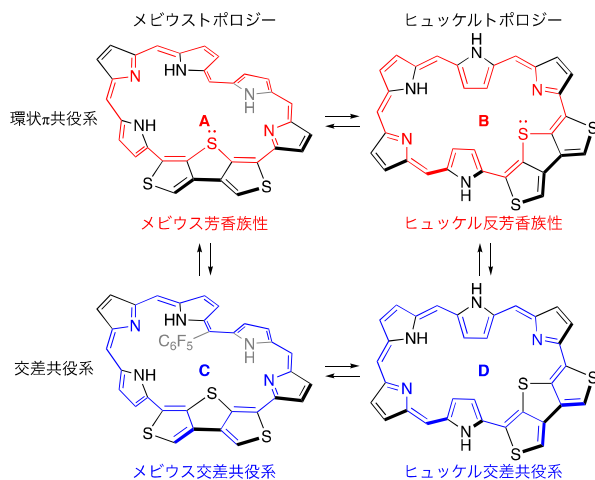


Figure 2. チオフェン縮環[28]ヘキサフィリンにおけるトポロジー変化と共役系変化。

(3) ホスホール連結ポルフィリンダイマーの合成と物性

共有結合で連結されたポルフィリン多量体は様々な分野で注目されているが、これらポルフィリン多量体の性質は、ポルフィリン同士を連結するリンカー構造によって大きく変化する。ベンゼン環やチオフェン環で連結されたポルフィリン二量体の報告例はあるものの、ホスホール環で連結されたポルフィリンの例はなかった。一方で2,5-ジアリールホスホールは2,5-ジアリールチオフェンよりも小さな HOMO-LUMO ギャップを持つことから、ホスホール連結ポルフィリンダイマーは、チオフェンを用いた場合よりも効果的な相互作用が期待できると考えた。そこでメゾ位もしくは β 位で連結したホスホール連結ポルフィリンダイマーを合成し、紫外・可視吸収スペクトル測定、および電気化学測定を行った。その結果、ホスホール連結ポルフィリンダイマーはチオフェン連結ポルフィリンダイマーよりも小さな HOMO-LUMO ギャップを持ち、ま

たホスホールの電子受容性を反映し、電子受容性が向上することがわかった。加えて、メゾ位で連結した場合に比べ、β位で連結した場合にはポルフィリンとホスホールの間のねじれが小さくなり、ホスホールを介したポルフィリン同士の相互作用が強くなることも見出した。これにより、ホスホール骨格を導入した新規ポルフィリン誘導体の開発に繋がると期待される。

(4) [2+2+1]付加環化反応を活用した新規ホスホール縮環デヒドロパープリンの合成と物性

ポルフィリンの周辺部に芳香環を縮環させた分子は広がった π 共役系を有するために、近赤外色素や非線形光学材料等への利用が期待されている。その中でも、5員環が縮環したデヒドロパープリンは通常の縮環ポルフィリンとは大きく異なる性質を示すことから注目を集めている。しかし、デヒドロパープリンに対し、さらにヘテロール構造を導入した化合物は1例に留まっており (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16540.)。ヘテロール縮環デヒドロパープリンの合成法を確立すれば、縮環ポルフィリンの化学をさらに多様化できると考えた。加えて、我々はポルフィリンとホスホールを組み合わせた分子を報告しており、それらがポルフィリンとホスホールの特徴を兼ね備えた魅力的な分子であることを見出してきた。そこで、ホスホールを縮環させた新規デヒドロパープリンを合成し、その物性を評価することとした。

ビスアルキニルポルフィリンに対し、低原子価チタン反応剤を用いた[2+2+1]付加環化反応を行うことでホスホール縮環デヒドロパープリンの合成に成功した。興味深いことに、リン原子の酸化還元状態を変化させることで、ホスホール縮環デヒドロパープリンの芳香族性や光物性が変化することを見出した。P=O や P=S といった P(V)体と比べて P(III)体ではポルフィリンの芳香族性の低下や吸収の長波長化などが見られた。これは、P(III)体ではリン原子が持つ非共有電子対が関与する 24π 共役系に由来する反芳香族性の寄与が生じている一方で、P(V)では非共有電子対が無く、 24π 共役系に由来する反芳香族性の寄与が存在しないためであると明らかにした (Figure 3)。すなわち、リン原子の酸化還元状態でデヒドロパープリンの物性を制御できることを実証した。これにより、低原子価チタン反応剤を用いた[2+2+1]付加環化反応を活用することで、新たなヘテロール縮環ポルフィリン誘導体の合成が可能になるだけでなく、ヘテロール骨格を持つリンなどの典型元素を活用することにより、ポルフィリン誘導体の物性を自在に制御することが可能になると期待される。

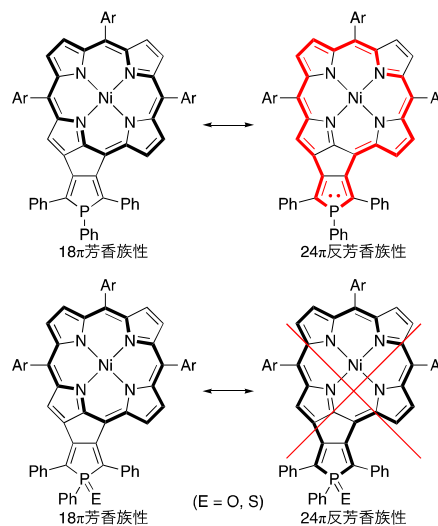


Figure 3. ホスホール縮環デヒドロパープリンにおける 18π 共役系と 24π 共役系。

(5) チオフェン縮環ポルフィリンを用いた増感色素の合成と色素増感太陽電池性能評価

縮環ポルフィリン誘導体は広がった π 共役系に由来して可視・近赤外領域に良好な吸収を持つため、色素増感太陽電池の増感色素として注目されてきた。しかしそのエネルギー変換効率は中程度に留まっており、縮環ポルフィリンを用いた増感色素の研究はあまり行われてこなかった。その理由として、縮環ポルフィリンの大きな π 共役平面に由来する分子同士の会合や、HOMO および LUMO レベルが電子移動にとって適切でないこと、また励起状態寿命の単寿命化といった要因が挙げられる。一方で、近年では炭素原子を1つ挟み込んで芳香環を縮環させた π 共役分子が色素増感太陽電池の高効率増感色素として利用されるようになってきた。そこで、炭素原子を1つ挟み込んで芳香環を縮環させることで、縮環ポルフィリン誘導体においても高効率増感色素が実現できるのではないかと考えた。我々は、導入する芳香環をチオフェン環とすることによって、チオフェンの持つ電子供与性、および立体障害の低減を活用し、新たなヘテロール縮環ポルフィリンの応用可能性を探ることとした。

実際にドナー・アクセプター型の新規チオフェン縮環ポルフィリン分子 **DfZnP-iPr** を合成し、色素増感太陽電池性能の評価を行った (Figure 4)。その結果、**DfZnP-iPr** を用いて色素増感太陽電池性能を評価したところ、10.1%のエネルギー変換効率を達成した。同条件下において、ポルフィリン色素で最も高いエネルギー変換効率を達成している色素 **GY50** は 10.0%のエネルギー変換効率を示したことから、**DfZnP-iPr** は **GY50** とほぼ同等の性能を持つことがわかった (Figure 4)。さらに、共吸着色素として **LEG4** を用いて太陽電池性能を評価したところ、エネルギー変換効率は 10.7%に向上し、**GY50** を上回ることを見出した。縮環ポルフィリン色素で 10%を超えるエネルギー変換効率を達成したのは世界初であり、炭素原子を1つ挟み込んでチオフェンを縮環させるという手法が、高性能色素増感太陽電池を実現する、新たな

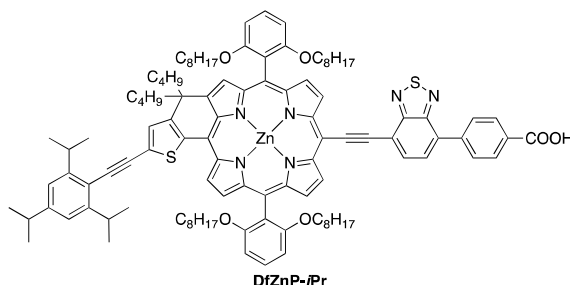


Figure 4. 新規チオフェン縮環ポルフィリンを用いた増感色素。

な分子設計指針となることを明らかにしたと言える。したがって、ヘテロール縮環ポルフィリンを適切に設計することにより、色素増感太陽電池における高効率色素の実現が可能であると期待される。

(6) 様々な用途に利用可能なチオフェン縮環ベンゾジホスホールの開発

ラダー型 π 共役分子はその剛直な平面構造や効果的な共役系の拡張、分子間の π - π 相互作用に由来して高い発光特性・高い電荷移動度を有するといった特徴を持つため、様々な応用を目指した分子の開発が精力的に進められている。さらに、ラダー型 π 共役分子に硫黄やリン等の典型元素を導入することによって、典型元素に由来する電子的特徴・構造的特徴を活用した機能性分子の実現が可能である。例えばチオフェン誘導体は、その合成・修飾のしやすさや、固体中で π - π 相互作用や硫黄原子同士の分子間相互作用によって電荷輸送に有利な構造をとっていることから、有機半導体材料として注目されている。また、ホスホール誘導体は高い発光性を有するほか、高い電子受容性・電子移動度を持つものも知られているなど、機能性分子として有望である。その中で、ホスホール骨格を2つもつベンゾジホスホールはラダー型ホスホール誘導体として魅力的であるが、その合成報告は限られており、また機能化を目指した検討は行われていなかった。そこで我々は、チオフェンを縮環させたベンゾジホスホールを合成することによって、チオフェンの α 位の反応性の高さを活かして様々な誘導体の合成が可能になると考えた。さらに、チオフェンの電子供与性や硫黄原子同士の分子間相互作用を活用した電荷輸送・発光材料を実現できると期待した。

実際にチオフェン縮環ベンゾジホスホール分子を合成し、系統的な置換基導入を行ってその物性を評価した (Figure 5)。無置換の BDP は青色蛍光と高い蛍光量子収率 (92%) を示し、新規な発光材料として期待できるだけでなく、電子供与性置換基を導入した BDP-NMe は、1100 nm にまで達する近赤外蛍光 (蛍光量子収率 51%) と大きなストークスシフトを示し、近赤外蛍光色素として有望であることを見出した。また、BDP は結晶中で一次元的な π 積層構造を取るために電荷輸送に不利であったが、末端にフェニル基を導入した BDP-Ph は電荷輸送に有利なヘリコン構造を取っていることを明らかにした。同時に、分子間での硫黄原子の相互作用も発現するため、BDP-Ph は BDP に比べて約 10 倍の伝導度を示した。加えて、電子供与性置換基を導入し π 共役系を拡張した BDP2-NMe は近赤外領域である 855 nm で 1000 GM とホスホール誘導体の中では最高レベルの二光子吸収断面積を示した。2 個の光子を吸収する二光子吸収は近赤外光の利用を容易にするため、生体イメージング分野などで有望な分子と成り得る。このように、導入する置換基によって様々な機能発現が可能であることから、多様な分野での応用展開を目指した誘導体の開発・利用に繋がると期待している。

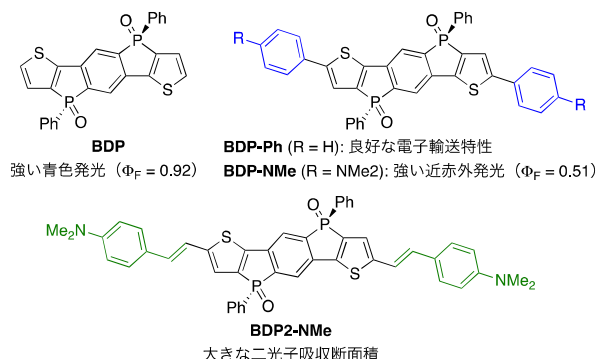


Figure 6. チオフェン縮環ベンゾジホスホール誘導体.

(7) ジチエノ[3,4-b:3',4'-d]ホスホールにおける置換基導入位置が物性に与える影響の解明

ホスホールにチオフェンを縮環させた構造をもつチエノホスホール誘導体は様々な分子が合成されてきたが、我々は過去に新規な分子骨格であるジチエノ[3,4-b:3',4'-d]ホスホールの合成に世界で初めて成功している (*J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3397.)。このとき、電子供与性置換基を導入した場合だけでなく、電子求引性置換基を導入した場合でも分子内電荷移動相互作用が見られることを見出した。すなわち、ジチエノ[3,4-b:3',4'-d]ホスホールはチオフェンとしての性質とホスホールとしての性質を兼ね備えており、導入する置換基に応じてホスホールに由来する電子受容性、チオフェンに由来する電子供与性を発現することが可能である。我々はさらに、ジチエノ[3,4-b:3',4'-d]ホスホールに対して適切な位置に適切な置換基を導入することにより、ホスホールあるいはチオフェンとしての性質を制御できるのではないかと考えた。そこで、電子供与性置換基と電子求引性置換基を異なる位置に導入した分子を合成し、その物性を比較した。その結果、置換基の導入位置によって、ホスホールとしての性質を制御できることを明らかにした。これにより、適切な分子設計を行うことで、ホスホールの性質とチオフェンの性質を制御して組み合わせた、新規機能性分子の開発が可能になると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Higashino Tomohiro, Kumagai Atsushi, Imahori Hiroshi | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Calix[5]phyrin for Fluoride Ion Sensing with Visible and Near Infrared Optical Responses | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal | 6. 最初と最後の頁 2019 ~ 2022 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201800856 | 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 Higashino Tomohiro, Kumagai Atsushi, Sakaki Shigeyoshi, Imahori Hiroshi | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Reversible -system switching of thiophene-fused thiahexaphyrins by solvent and oxidation/reduction | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 7528 ~ 7539 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc02448k | 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 Higashino Tomohiro, Kurumisawa Yuma, Iiyama Hitomi, Imahori Hiroshi | 4. 巻 25 |
| 2. 論文標題 ABC-ABC-Type Directly meso-meso Linked Porphyrin Dimers | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal | 6. 最初と最後の頁 538 ~ 547 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805405 | 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 Higashino Tomohiro, Nishimura Issei, Imahori Hiroshi | 4. 巻 48 |
| 2. 論文標題 Synthesis of Phosphole-bridged Porphyrin Dimers | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 257 ~ 259 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180943 | 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 Higashino Tomohiro, Ishida Keiichi, Sakurai Tsuneaki, Seki Shu, Konishi Tatsuki, Kamada Kenji, Imahori Hiroshi | 4. 巻 25 |
| 2. 論文標題 Pluripotent Features of Doubly Thiophene Fused Benzodiphospholes as Organic Functional Materials | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal | 6. 最初と最後の頁 6425 ~ 6438 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900661 | 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 Kurumisawa Yuma, Higashino Tomohiro, Nimura Shimpei, Tsuji Yukihiro, Iiyama Hitomi, Imahori Hiroshi | 4. 巻 141 |
| 2. 論文標題 Renaissance of Fused Porphyrins: Substituted Methylene-Bridged Thiophene-Fused Strategy for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 9910 ~ 9919 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b03302 | 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 Liu Xiaojing, Kozłowska Mariana, Okkali Timur, Wagner Danny, Higashino Tomohiro, Brenner Wei? Gerald, Marschner Stefan M., Fu Zhihua, Zhang Qiang, Imahori Hiroshi, Br?se Stefan, Wenzel Wolfgang, W?ll Christof, Heinke Lars | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Photoconductivity in Metal-Organic Framework (MOF) Thin Films | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 9590 ~ 9595 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201904475 | 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 該当する |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Higashino Tomohiro, Nishimura Issei, Imahori Hiroshi | 4. 巻 25 |
| 2. 論文標題 Phosphole Fused Dehydropurpurins via Titanium Mediated [2+2+1] Cyclization Strategy | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal | 6. 最初と最後の頁 13816 ~ 13823 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903269 | 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 Higashino Tomohiro, Iiyama Hitomi, Kurumisawa Yuma, Imahori Hiroshi | 4. 巻 20 |
| 2. 論文標題 Thiazolocatechol: Electron Withdrawing Catechol Anchoring Group for Dye Sensitized Solar Cells | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ChemPhysChem | 6. 最初と最後の頁 2689 ~ 2695 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.201900342 | 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 Higashino Tomohiro, Iiyama Hitomi, Nimura Shimpei, Kurumisawa Yuma, Imahori Hiroshi | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Effect of Ligand Structures of Copper Redox Shuttles on Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 452 ~ 459 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02740 | 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 Higashino Tomohiro, Ishida Keiichi, Imahori Hiroshi | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Modulation of Frontier Molecular Orbitals on Dithieno[3,4-b:3',4'-d]phosphole Derivatives by Donor-Acceptor Interaction | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 272 ~ 275 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190879 | 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 Higashino Tomohiro, Fujimori Yamato, Nishimura Issei, Imahori Hiroshi | 4. 巻 24 |
| 2. 論文標題 Effects of meso-diarylamino group of porphyrins on optical and electrochemical properties | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines | 6. 最初と最後の頁 67 ~ 74 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500652 | 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19件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 6件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tomohiro Higashino, Hiroshi Imahori |
| 2. 発表標題 Development of Robust Anchoring Groups for Durable Porphyrin-Sensitized Solar Cells |
| 3. 学会等名 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 糊澤佑真、東野智洋、今堀博 |
| 2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾール基を導入した新規D- <i>-</i> A型ポルフィリン色素の合成と物性 |
| 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 石田圭一、東野智洋、今堀博 |
| 2. 発表標題 ジチエノベンゾジホスホールの合成と物性 |
| 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 東野智洋、熊谷篤、今堀博 |
| 2. 発表標題 チオフェン縮環カリックス[5]フィリンの合成とそのフッ化物イオン認識能 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 石田圭一、東野智洋、小西龍生、鎌田賢司、今堀博 |
| 2. 発表標題 拡張ベンゾジホスホールの合成とその機能化 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 西村一晟、東野智洋、今堀博 |
| 2. 発表標題 ホスホール縮環ポルフィリンの合成と物性 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 飯山瞳、東野智洋、今堀博 |
| 2. 発表標題 チアゾロカテコール基を有するプッシュ-プル型ポルフィリン色素の合成と色素増感太陽電池性能 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomohiro Higashino, Hiroshi Imahori |
| 2. 発表標題 Thiophene-fused Expanded Porphyrins with π -System Switching |
| 3. 学会等名 The 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tomohiro Higashino, Hiroshi Imahori |
| 2. 発表標題 Thiophene-fused Expanded Porphyrins with π -System Switching |
| 3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Keiichi Ishida, Tomohiro Higashino, Hiroshi Imahori |
| 2. 発表標題 Synthesis and Functionalization of Doubly Thiophene-fused Benzodiphospholes |
| 3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 東野智洋、糊澤佑真、二村晋平、辻幸大、飯山瞳、今堀博 |
| 2. 発表標題 高効率色素増感太陽電池を指向したメチレン架橋チオフェン縮環ポルフィリン色素 |
| 3. 学会等名 2019年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 飯山瞳、東野智洋、今堀博 |
| 2. 発表標題 チアゾロカテコール基を吸着基とするポルフィリン色素を用いた色素増感太陽電池 |
| 3. 学会等名 2019年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 東野智洋、糊澤佑真、飯山瞳、今堀博 |
| 2. 発表標題 ABC-ABC型メゾ-メゾ結合ポルフィリンダイマーの合成 |
| 3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 西村一晟、東野智洋、今堀博 |
| 2. 発表標題 ホスホール縮環ポルフィリンの合成と物性 |
| 3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tomohiro Higashino, Keiichi Ishida, Hiroshi Imahori |
| 2. 発表標題 Thiophene-fused Phosphole Derivatives as Phosphole-Thiophene Hybrid Molecules |
| 3. 学会等名 The 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS9) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Issei Nishimura, Tomohiro Higashino, Hiroshi Imahori |
| 2. 発表標題 Synthesis and Properties of Phosphole-fused Porphyrins |
| 3. 学会等名 The 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS9) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 東野智洋、西村一晟、今堀博 |
| 2. 発表標題 [2+2+1]付加環化反応を用いたヘテロール縮環ポルフィリンの合成 |
| 3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 東野智洋、飯山瞳、今堀博 |
| 2. 発表標題 色素増感太陽電池における銅レドックス錯体の配位子構造の効果 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 西村一晟、東野智洋、藤森大和、今堀博 |
| 2. 発表標題 高い電子供与性を有するメゾアミノポルフィリンの合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室Webサイト内の研究内容紹介ページ
http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_05/higashino_research.html

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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|