

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620149

研究課題名(和文)核置換アザポルフィリンの創成と有機太陽電池への応用

研究課題名(英文)Creation of core-modified azaporphyrins and their application to organic solar cells

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、有機太陽電池への応用を念頭に置き、可視～近赤外光を効率よく捕集する核置換アザポルフィリンの創成をめざした。まず、ポルフィリンのメソ位が窒素核で置換されたジアザポルフィリンの外周部に 共役置換基を導入する手法を確立し、得られた誘導体の構造と光物性・電気化学特性との相関を調べた。その結果、電子供与性の置換基を導入することにより分子内電荷移動が生じ、系全体の可視光捕集能が大幅に向上することが明らかとなった。さらに、ピロール環に 共役置換基を持つアザジピリン-ホウ素錯体および参照系化合物を合成し、近赤外光の捕集能を高める上で窒素置換が有効な手法となることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we aimed to create new core-modified azaporphyrins that absorb visible-near infrared (NIR) light for application to organic solar cells. First, we established a general method for introducing π -conjugative substituents onto the peripheral carbons of diazaporphyrins. We investigated the optical and electrochemical properties of the newly prepared diazaporphyrins. The introduction of an electron-donating substituent to the peripheral carbon causes a large enhancement of the visible-light harvesting ability of the diazaporphyrin π -system. Second, we synthesized novel dipyrin-boron and azadipyrin-boron complexes bearing π -conjugative substituents on the pyrrole rings. We have revealed that the aza-substitution of π -extended dipyrin-boron complexes is an efficient method for enhancing the NIR light-harvesting ability.

研究分野：有機化学

キーワード：ジアザポルフィリン 核置換 アザジピリン 分子内電荷移動 近赤外光

1. 研究開始当初の背景

(1) ポルフィリンやフタロシアニンは、可視光を捕集し、電気・熱・化学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。しかしながら、可視～近赤外光増感特性を持つ誘導体の例は限られており、現在も高性能ポルフィリン増感剤の探索が挑戦的課題となっている。

(2) 本研究の主役となるジアザポルフィリンは、ポルフィリン環の2つの炭素が窒素核で置換された化合物の総称であり、ポルフィリンとテトラアザポルフィリンそれぞれの特徴を兼ね備えた色素といえる。ジアザポルフィリンの物性面での特徴は、可視・近赤外光捕集材料を構築するうえで魅力的なものであり、その化学性に近年多くの関心が寄せられている。また、ポルフィリンの物性を大きく変える手段として、ピロールを他の複素環で置換する手法も有望である。しかしながら、これらの核置換アザポルフィリンについては依然として報告例が限られており、その応用研究にはほとんど手がつけられていなかった。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、 π 系が拡張された核置換アザポルフィリンの合成法を確立し、その化学性を明らかにした上で、有機太陽電池への応用が可能な可視～近赤外光増感剤として利用するための道標をつけることである。

(2) 具体的には、 π 系が拡張されたジアザポルフィリン誘導体およびその関連化合物を主な研究対象とする。物性としては、吸収・発光特性と酸化還元特性に着目し、 π 骨格に導入された元素が醸し出す特徴を基礎化学的な立場から明らかにする。その上で、有機太陽電池の増感剤としての利用を念頭に置き、可視光～近赤外光に対して高い応答性を持つ核置換ポルフィリン増感剤を新たに構築する。

(3) 本課題は、独自に確立した合成ルートによりポルフィリンやジピリンの核置換およびこれらの骨格への位置選択的な官能基の導入を計画している点で独創性を有している。

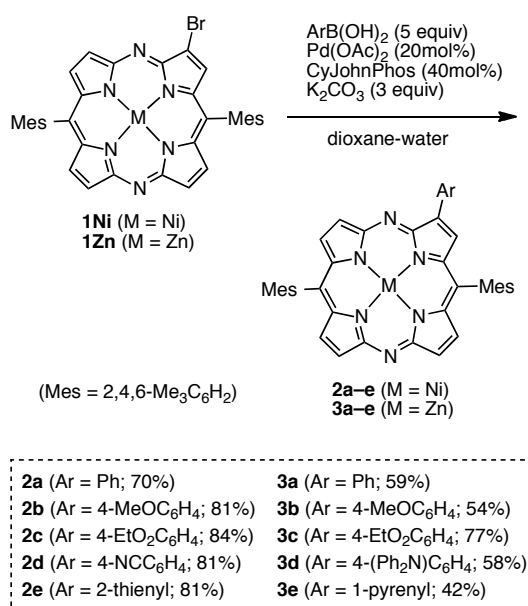
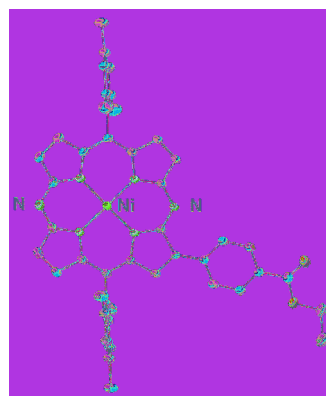
3. 研究の方法

(1) 研究期間内に以下の四つの課題(i)～(iv)を検討した。(i) クロスカップリング反応を基軸とするジアザポルフィリン化学修飾法の確立、(ii) 新規 π 拡張ジアザポルフィリン誘導体の物性の解明、(iii) 新規 π 拡張アザジピリン錯体の合成および物性の解明、(iv) チオフェン置換ジアザポルフィリンの合成。

(2) まず、5,15-ジアザポルフィリン錯体を母核に選び、プロモジアザポルフィリンのクロスカップリング反応を用いて β 位への π 共役置換基の導入を行った。次いで、得られた化合物の構造、吸収・発光特性、電気化学特性、蛍光寿命等を系統的に調べ、モデル分子に対する理論計算の結果と照らし合わせることにより、 π 系に組み込まれた置換元素の役割(構造－物性相関)を評価した。

4. 研究成果

(1) 既報¹にしたがって合成した β -プロモジアザポルフィリン(**1M**)とアリールホウ酸を、2-biphenyldicyclohexylphosphine、酢酸パラジウム、炭酸カリウム存在下、ジオキサン-水混合溶媒中で反応させることにより、対応する β -アリール体**2a-e**および**3a-e**が良好な収率で得られた(Scheme 1)。本反応は、高い官能基許容性を持ち、かつ反応時間が短いという利点を有している。得られた生成物は各種スペクトルにより同定し、**2c**についてはX線単結晶構造解析に成功した(Figure 1)。 β 位に導入されたアリール基とジアザポルフィリン π 系との二面角が比較的小さいことから、両者の間で効果的な π 共役が起こることが示唆された。

Scheme 1. Synthesis of **2** and **3**.Figure 1. Crystal structure of **2c**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

(2) π 系が拡張されたジアザポルフィリンにおいて β 位に導入された置換基の電子効果を詳しく調べる目的で、(1)で合成した誘

導体 **2a-e** および **3a-e** の紫外可視吸収・発光スペクトルおよび酸化還元電位を測定した。発光性を示す亜鉛錯体 **3a** と **3d** を例に、塩化メチレン中およびトルエン中で観測された結果を説明する。**3a** はいずれの溶媒中でもストークスシフトが小さく、シャープな蛍光スペクトルを示したのに対し、**3d** は吸収・発光ともに幅広いスペクトルを示し、ストークスシフトには明確な溶媒依存性が認められた (Figure 2)。そこで数種類の溶媒を用いて **3d** に対する溶媒効果を系統的に調べた結果、溶媒の極性が上がるにつれて発光帯が顕著に長波長シフトし、ストークスシフトが大きくなるということがわかった。Lippert-Mataga プロットによる解析を行った結果、配向分極率 (Δf) に対するストークスシフト ($\Delta\nu$) の傾きは $\Delta\nu/\Delta f = 7.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ という大きな値となり、**3d** の HOMO-LUMO 遷移において顕著な分子内電荷移動 (CT) 性が発現していることが明らかとなった。

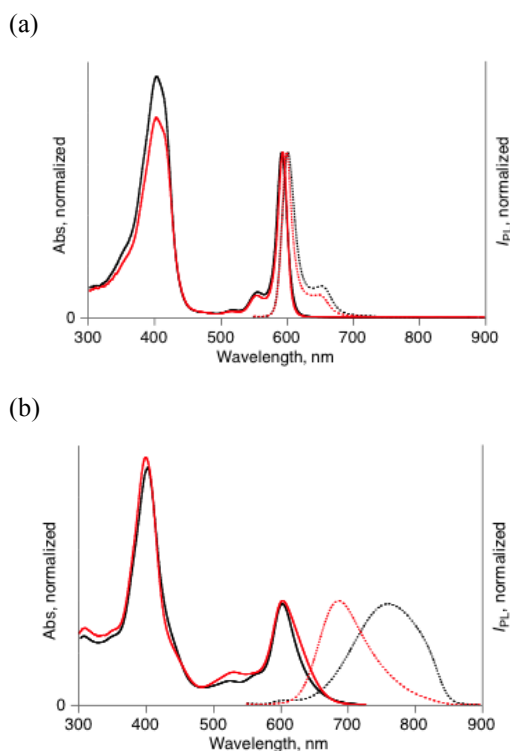
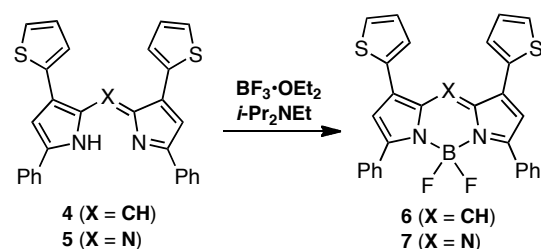


Figure 2. UV-vis absorption (solid line) and emission (dotted line) spectra of **3a** (a) and **3d** (b) in toluene (red) and CH_2Cl_2 (black).

さらに、**3d** の酸化還元電位測定およびモデル分子に対する密度汎関数理論計算の結果から、**3d** の HOMO はトリフェニルアミン部位に分布し、LUMO はジアザポルフィリン環に分布することが示され、HOMO-LUMO 遷移が高い CT 性を持つことが明らかとなった。この結果は、幅広い可視光を捕集するジアザポルフィリン増感剤を構築する上で、電子豊富な置換基を β 位へ導入する手法が有効であることを示している。

(3) π 拡張ジアザポルフィリンの合成を検討する過程で、参照系となる π 拡張アザジピリンの合成にも取り組んだ (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of **4-7**.

まず、二置換ピロールの脱水縮合反応と引き続き錯形成により、参照系となる新規ジピリン誘導体 **4** およびホウ素錯体 **6** を合成した。次いで、既報²に従い二置換ピロールからアザジピリン **5** を合成し、ホウ素錯体 **7** へと変換した。**6** と **7** を手にしたことで、 π 系が拡張されたジピリン-ホウ素錯体に対する窒素置換の効果を比較することが可能となった。塩化メチレン中における **6** と **7** の吸収・発光スペクトルを Figure 3 に示す。メチン炭素を窒素核で置換することにより、 π 系の LUMO が安定化され、結果として HOMO-LUMO 差が狭くなるため、吸収極大・発光極大は約 100 nm 長波長化シフトして近赤外領域に達する。この結果は、近赤外光を利用する増感剤や発光材料を開発する上で、ジピリンの窒素置換という手法が極めて有効であることを示している。さらに、他の置換ピロールからアザジピリンを合成する過程で π 系が高度に拡張された誘導体が一段階で生成するという知見も得られた (未発表データ)。

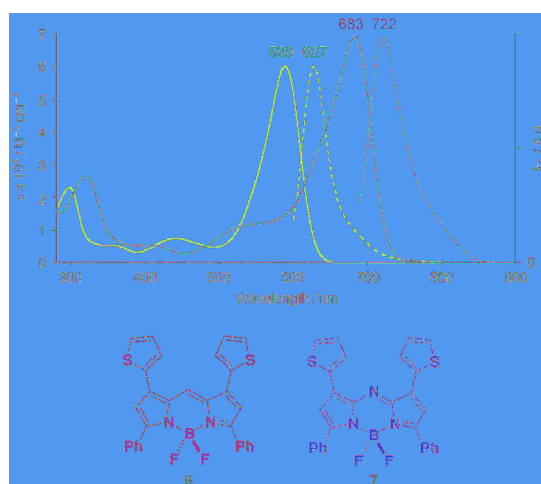
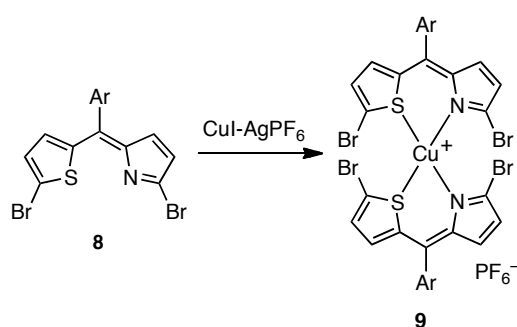


Figure 3. UV-vis absorption (solid line) and emission (dotted line) spectra of **6** (red) and **7** (blue) in CH_2Cl_2 .

(4) ピロール環がチオフェン環で置換されたジアザポルフィリンの合成を検討する目的で、核置換ジピリン **8** を合成し、カチオン性銅塩との錯形成により銅錯体 **9** へと変換した (Scheme 3; 未発表データ)。



Scheme 3. Synthesis of **8** and **9**.

引き続き、アジ化ナトリウムとの反応を含め、様々な条件下で **9** の環化を検討したが、目的とするチオフェン置換ジアザポルフィリンの生成は確認できなかった。反応条件下で配位子の解離が起こったために鑄型効果が薄れたと考えている。

参考文献

- 1) Y. Matano, D. Fujii, T. Shibano, K. Furukawa, T. Higashino, H. Nakano, H. Imahori, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3342.
- 2) R. Gresser, H. Hartmann, M. Wrackmeyer, K. Leo, M. Riede, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7148.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Satoshi Omomo, Ko Furukawa, Haruyuki Nakano, Yoshihiro Matano, Comparison of Electronic Effects of β -Aryl Substituents on Optical and Electrochemical Properties of 5,15-Diazaporphyrin π -Systems, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 印刷中. 査読有.
http://jpp.systalium.eu/base_article/index.php
- ② 俣野善博, ジアザポルフィリン誘導体の合成と光化学, *光化学*, 印刷中. 査読有
http://photochemistry.jp/journal_j/index.htm

[学会発表] (計 5 件)

- ① 大桃理志・中野晴之・俣野善博, 5,15-ジアザポルフィリンの光物性に対する β -アリアル基の置換基効果, 日本化学会第 95 春季年会, 日大船橋キャンパス, 船橋市, 2015 年 3 月 26-29 日.
- ② Yoshihiro Matano, Satoshi Omomo, Heterole-Bridged Diazaporphyrin Dimers: Effects of Heterole Spacers on the Optical and Electrochemical Properties of Twisted π -Systems, *International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules and Materials*, Uji, 2014 年 10 月 19-21 日 (Japan).
- ③ 大桃理志・中野晴之・俣野善博, ヘテロール架橋ジアザポルフィリン二量体の合成と物性, 第 25 回基礎有機化学討論会, 仙台

市, 2014 年 9 月 7-9 日

- ④ 大桃理志・中野晴之・俣野善博, ピロール架橋ジアザポルフィリン二量体の合成と物性, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋市, 2014 年 3 月 27-30 日
- ⑤ 俣野善博, ジアザポルフィリンの化学修飾と物性, 先端有機化学シンポジウム 2013, 福山市, 2013 年 9 月 14-15 日.

[図書] (計 1 件)

- ① 俣野善博, ヘテロ元素を含む新奇ポルフィリン π 空間の創発と機能化, シーエムシー「高次 π 空間の創発と機能開発」第 2 章 第 10 節, **2013**, 123-127. 査読無

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[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

俣野 善博 (MATANO YOSHIHIRO)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：40231592

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

中野 晴之 (NAKANO HARUYUKI)
九州大学・理学研究院・教授
研究者番号：90251363