

高効率光捕集能を有するテトラベンゾポルフィリン五価リン錯体の創成

Development of tetrabenzoporphyrin phosphorus(V) complexes

金沢大学理工研究域物質化学系 准教授 古山 溪行

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, **Taniyuki Furuyama**

要旨

有機光電変換において、可視～近赤外光の効率的な利用は重要な課題である。今回、効率的な光捕集と広い π 電子系を期待して、これまでに合成例のないテトラベンゾポルフィリン五価リン錯体の合成を検討した。文献既知の手法に基づきテトラベンゾポルフィリンフリーベース体を合成し、これに対しリン挿入の検討を行った結果、オキシ塩化リンが有効であり、目的の化合物を効率よく得ることに成功し、構造の違いが光特性に与える影響について評価した。合成した化合物は可視～近赤外領域に強い光吸収を持つことから、高い光捕集能を持つことが期待できる。また、テトラベンゾポルフィリンの持つ広い内孔と五価リンの小さなイオン半径を反映し、テトラベンゾポルフィリンは非常に大きく曲がった π 電子系を持つことを単結晶X線構造解析より明らかにした。ここから、同様に大きく曲がった π 電子系を持ち、高いアクセプター性を持つことが知られるフラーレンとの高い親和性が期待できる。

1. はじめに

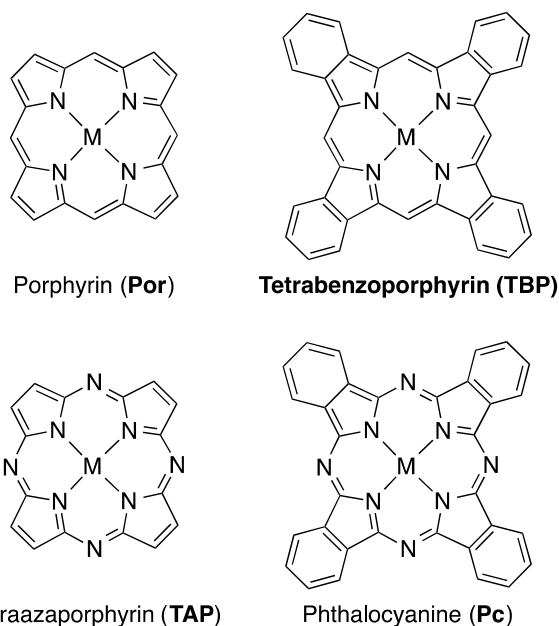
代替エネルギー開発の分野において、無尽蔵に存在する太陽光を使ったエネルギー変換が注目を集めており、既に無機材料（シリコン）を用いたものが広く使われているのは周知の事実である。一方、有機材料を用いることができれば、デバイスの軽量化や柔軟性の観点において有用であると考えられるが、ごく一部の材料を除いて光電変換の効率は既存の無機材料と比べ低く、耐久性も劣る問題がある。これを改善するにあたっては 1. 高効率な光吸収の実現、2. 光励起後の電荷移動が速やかに起きること、3. 薄膜（デバイス）状態における最適な分子集合の実現、などを満たす新材料の開発が急務である。

筆者らは最近、 π 共役系、特にフタロシアニン類に電子不足の五価リンを導入することにより、これまで困難とされてきた分光特性

の精密制御が可能となり、これが新材料開発の新たな指針となることを提案している。¹ 五価リンの効果は対象とする骨格により変化し、例えばフタロシアニンにおいては周辺置換基との組み合わせで 1000 nm を超える近赤外光の活用が可能となった。² また、テトラアザポルフィリンにおいては単分子での可視光の幅広い捕集を可能としている。³

これを踏まえ、本研究ではテトラベンゾポルフィリン五価リン錯体に注目した (Scheme 1)。テトラベンゾポルフィリンはポルフィリンの外周部にベンゼン環が縮環した化合物であり、広い π 電子系を有するため分子間の電荷移動を速やかに行えることが期待できるため、既に有機薄膜太陽電池としての有用性を示した報告がある。⁴ 一方、その後の誘導体化の検討はなされていない。ベンゾポルフィリンの分光学的特徴として、Q帯、Soret帯共に比較的強いことが挙げられるが、実用性に

当たっては特に Q 帯強度が不十分である。そこで、ベンゾポルフィリンに対し五価リンを導入することで、通常は無機・有機材料では活用することが困難な 700~800 nm の近赤外領域の光を捕集し活用することが可能でないかと考えた。また、一般にポルフィリノイド五価リン錯体は大きく歪んだ構造を取るため、アクセプター分子としてよく用いられるフラーレンと混合した際、良好な分子集合が取れるのではないかと考えた。



Scheme 1. Structures of representative porphyrinoids.

2. 実験方法

化合物の合成はフタロシアニン五価リン錯体の合成法に準じ、ベンゾポルフィリンフリーベース体に対し、各種リン源を作用させることで達成できると考え、検討を行った。ベンゾポルフィリンフリーベース体の合成は、小野・宇野らにより報告された手法⁵を参考に合成したポルフィリン前駆体に対し、逆 Diels-Alder 反応を行うことで得た。これらの手法を用いて、*meso* 位に異なる置換基を持つベンゾポルフィリン五価リン錯体を合成した。

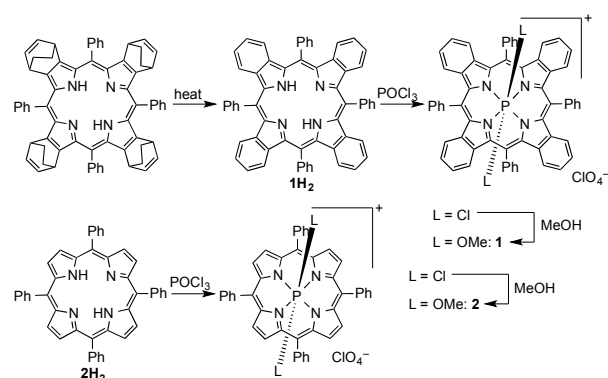
また、比較のために *meso*-テトラフェニルポルフィリンの五価リン錯体についても合成を行った。

合成した化合物は ¹H NMR、質量分析、一部の化合物に対しては単結晶 X 線構造解析により構造決定を行った。その後、紫外-可視-近赤外光吸収スペクトル、磁気円偏光二色性スペクトル、および化合物の分子軌道計算 (Gaussian 09, B3LYP/6-31G*) を用いて物性の評価を行った。

3. 実験結果

3.1. 化合物の合成

ポルフィリンは一般にピロールとアルデヒドとの縮合により合成されるが (Lindsey 法)、ベンゾポルフィリンの合成においては対応するイソインドールは一般に不安定であるため、直接合成することは困難である。そこで、小野・宇野らにより開発されたビシクロ[2.2.2]オクタジエン (BCOD) が縮環したポルフィリンを用いることとした (Scheme 2)。本法は一旦溶解性の高い BCOD 縮環ポルフィリンを合成した後、逆 Diels-Alder 反応により、ベンゾポルフィリン骨格を得る。この反応は定量的に進み、エチレンのみが副生するため精製を行うことなく純度の高いベンゾポルフィリンを得ることができる。



Scheme 2. Synthesis of phosphorus(V) complexes.

続いてフリーベース体に対しリンの挿入を検討した。フタロシアニンの五価リン錯体において、五価のオキシ臭化リン (POBr₃) または三価の三臭化リン (PBr₃) が有効であることが分かっていたため、はじめにこれらをリン源としたが、望みの化合物を純度良く得ることができなかった。一方、オキシ塩化リン (POCl₃) を用いたところ、時間はかかるものの目立った副反応は観測されず、目的の五価リン錯体を得ることができた。

この時、反応生成物はリン上に2つの塩素原子を含むものと考えられる。フタロシアニン類においては、リン上にハロゲンを持つ錯体は極めて不安定であり、単離せずにメタノール等と反応させて目的物を得ていたが、(ベンゾ)ポルフィリンにおいては極めて安定であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィー中においてもほとんど分解が見られなかった。一方、軸配位子の変換は困難であり、フタロシアニン類では室温で瞬時に進行したメタノールとの交換反応がベンゾポルフィリン類では約半日還流させる必要があった。また、反応途中においてリンの脱離も観測された。

3.2. 固体中における構造

メゾ位にフェニル基を持つテトラベンゾポルフィリン (**1**) およびポルフィリン (**2**) について、単結晶 X 線構造解析に成功した。それぞれの ORTEP 図を Figure 1 に、中心の四つの窒素が作る平面からの環ゆがみを評価したものを Figure 2 に示す。

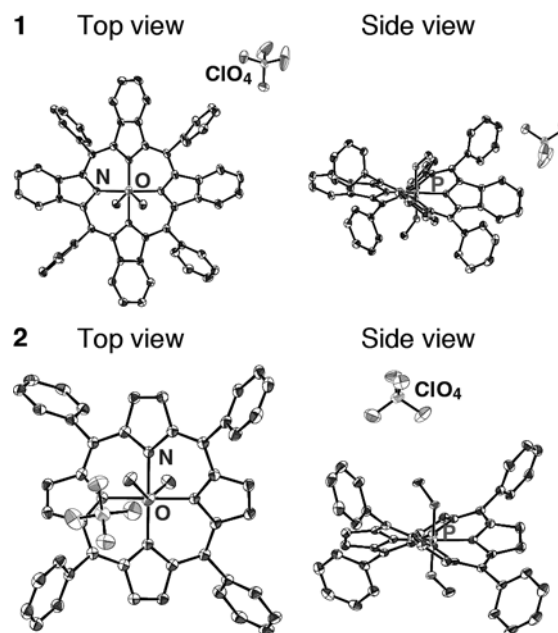


Figure 1. Single crystal structures of **1** and **2**.

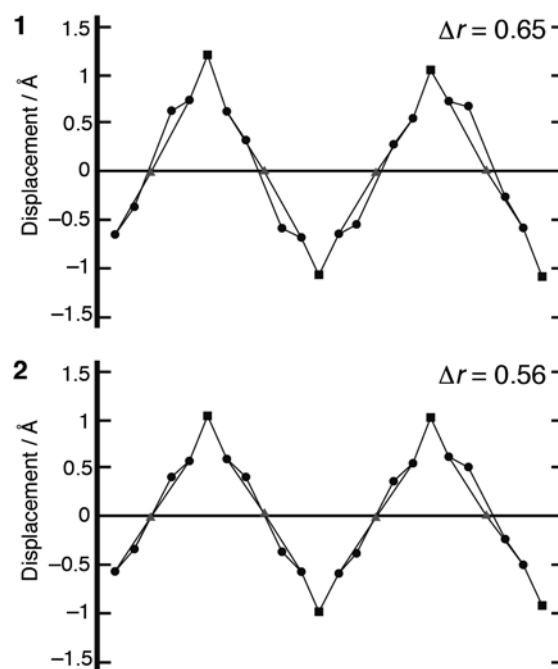


Figure 2. Views of the skeletal deviation of the atoms from the 4N mean plane for **1** and **2**. The black circles indicate carbon atoms. The black squares and gray triangles indicate nitrogen atoms at the *meso*-position and coordinating nitrogen atoms, respectively.

いずれも通常のポルフィリン系では見られない、Ruffle 型に歪んだ構造が観測された。この挙動はフタロシアニン五価リン錯体にお

いても観測されており、五価リンの比較的小さなイオン半径 (98 pm) に対し、(ベンゾ)ポルフィリン内孔が小さいためと考えられる。実際、内部窒素-リン間距離は 1.83 Å と通常の範囲であったため、リン周りの環境に合わせて環が歪んだと考えるのが自然である。また、環ゆがみを中心の四つの窒素が作る平面から、環を構成する 24 個の原子 (ピロール部位+meso 位炭素) の距離の二乗平均平方根 (RMS, Δr) により定量化したところ、**1** では 0.65、**2** では 0.56 という比較的大きな値となった。特にベンゾポルフィリン **1** は筆者らが知る限り最も歪んだフタロシアニン ($\Delta r = 0.61^2$) を超える値である。有機光電変換材料のアクセプターとしてよく用いられるフラレン類は曲がった π 共役系を持つため、このような曲がった π 共役系はフラレン類と混合した際、高い親和性を持つことが期待できる。

3.3. 分光特性

リン錯体 **1**、**2** およびこれらのフリーベース (**1H₂**, **2H₂**) 体のクロロホルム中における光吸収スペクトルを Figure 3 に示す。ポルフィリンの Q 帯は禁制遷移であるため、一般にその強度は弱いですが、ベンゾ縮環によってその強度は増強する。五価リンの導入により、特に **1** では Q 帯強度の顕著な増加と長波長化が観測され、可視～近赤外領域の幅広い領域を強く吸収できることが明らかとなった。

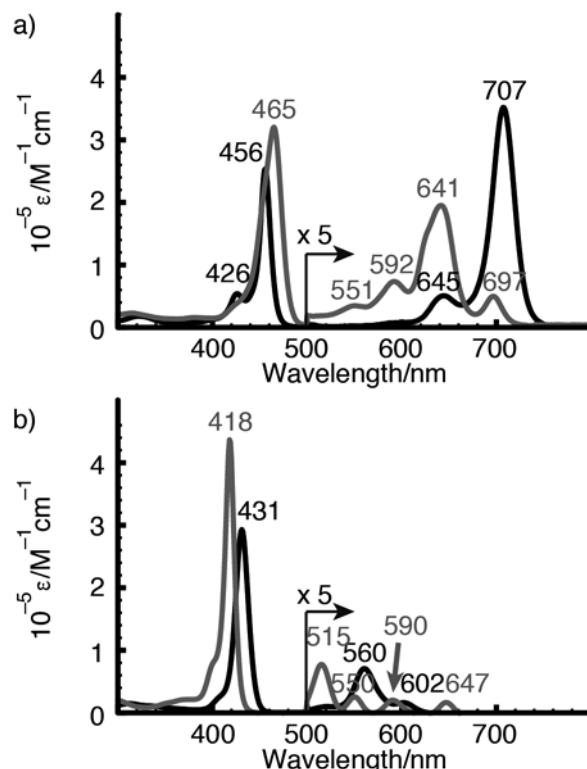


Figure 3. UV-vis absorption spectra of (a) **1** (black line) and **1H₂** and (b) **2** (black line) and **2H₂** (gray line) in CHCl₃.

また興味深いことに、リンの導入によりベンゾポルフィリン環では Q 帯の長波長化、Soret 帯の短波長化が見られた一方、ポルフィリン環では Q 帯の短波長化と Soret 帯の長波長化が見られるという、環に依存して逆の効果が観測された。この現象を明らかにすべく、

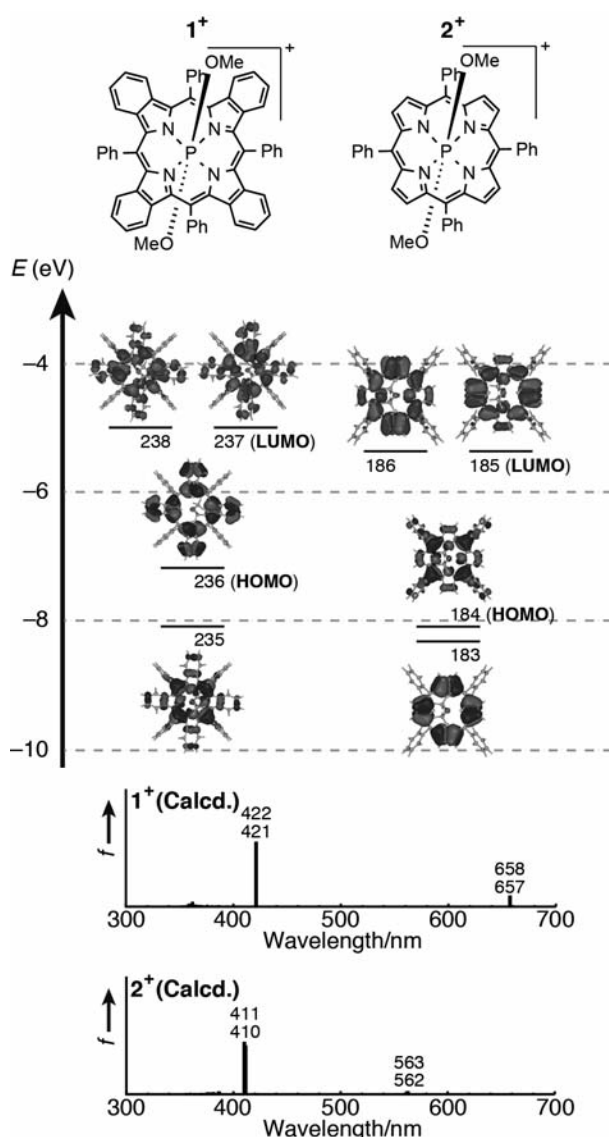


Figure 4. Partial molecular energy diagram and orbitals of 1^+ and 2^+ (top) and their calculated absorption spectra (bottom). Calculations were performed at the B3LYP/6-31G* level.

分子軌道計算を行った。**1**および**2**において、それぞれのカチオン部 (1^+ 、 2^+) に対し分子軌道計算を行った結果を Figure 4 に示す。いずれも、理論計算の結果は実測値を良く再現した。特に Q 帯および Soret 帯の遷移においては HOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1 の 4 軌道が重要 (Four orbital model) である。これらに着目すると、ポルフィリンとベンゾポルフィリンでは、HOMO-1 と HOMO の軌

道対称性が逆転していることがわかった。ここで、中心の窒素に偏りがある軌道においては五価リンの軌道と大きく重なるため、より大きな影響を受ける。すなわち、環の種類により大きく影響を受ける軌道が変化し、そのことが五価リンの効果の違いに影響したと考えることができる。

4. まとめ

BCOD 縮環ポルフィリンを経由し、フリーベース体から五価リンを導入することで、テトラベンゾポルフィリン五価リン錯体のはじめての合成に成功した。最終的な構造は単結晶 X 線構造解析により成功し、特にテトラベンゾポルフィリン五価リン錯体は 18π ポルフィリノイドとしては世界最高クラスの歪みを持つことが明らかとなった。光吸収特性においては、五価リン導入により Q 帯の顕著な増大が見られ、可視～近赤外領域を幅広く吸収することがわかった。また、環の種類の違いがリン挿入後の分光特性に与える影響について、分子軌道計算を用いて詳細を明らかとした。

今回合成した一連の化合物は有機光電変換材料において必須である高い光捕集能を有する。また、高度にひずんだ構造は同様に歪んだ共役系を持つフラレーンとの親和性が高くなると期待でき、バルクヘテロジャンクション素子において効率的な電荷移動が実現できると考えられる。今後は開発した化合物の薄膜化を検討し、実際に素子とした際の物性評価を進める。

謝辞

本研究をご支援くださいました公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。また、本研究を行う環境のきっかけを

作っていただきました小林長夫先生（東北大学名誉教授・現 信州大学）、実際に実験を行いました高橋友一氏に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Furuyama, N. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 15596–15612 (2017).
- 2) T. Furuyama, K. Satoh, T. Kushiya, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 765–776 (2014).
- 3) T. Furuyama, T. Yoshida, D. Hashizume, N. Kobayashi, *Chem. Sci.*, **5**, 2466–2474 (2014).
- 4) Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16048–16050 (2009).
- 5) T. Okujima, G. Jin, Y. Hashimoto, H. Yamada, H. Uno, N. Ono, *Heterocycles*, **70**, 619–626 (2006).

研究成果発表

- 1) T. Furuyama *et al.* *Manuscript in preparation.*
- 2) T. Furuyama, S. Uchiyama, T. Iwamoto, H. Maeda, M. Segi, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **22**, 88–94 (2018).