

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19750047  
 研究課題名 (和文) 共役したポルフィリンとフタロシアニン多量体の合成と三次元非線形材料への応用  
 研究課題名 (英文) Synthesis and preparation for third order nonlinear materials to the conjugated porphyrin-phthalocyanine oligomer.  
 研究代表者  
 池上 崇久 (IKEUE TAKAHISA)  
 島根大学・総合理工学部・助教  
 研究者番号：00379033

## 研究成果の概要：

平成 19 年度は、共役フタロシアニン二量体のそれぞれの周辺置換基を変化させることによって非線形分極を有する二量体の合成を試み、フタロシアニン環の周辺に嵩高い置換基を導入することにより、安定で有機溶媒に可溶性な共役フタロシアニンの合成に成功した。平成 20 年度は、平成 19 年度に合成が成功した安定で有機溶媒に可溶性な共役フタロシアニンを用いて、二光子吸収材料特性試験を試みた。その結果、非常に高い二光子吸収特性を持つことが分かった。現在、この錯体を水溶液に可溶性な材料の合成を試み、フォトダイナミックセラピーへの実用化を検討している。また、テトラアザポルフィリンとサブフタロシアニンとコロラジンを用いた共役二核錯体の合成を 3 種類の骨格を利用した共役ハイブリッド多量体の合成を試みた。また、平成 20 年度は、フタロシアニン骨格とポルフィリン骨格を利用した共役ハイブリッド多量体の合成を試みた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	900,000	0	900,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,500,000	180,000	1,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：フタロシアニン・ポルフィリン・ナノ材料・光物性

## 1. 研究開始当初の背景

大容量通信ネットワークの需要が増大する中で、次世代型の超高速光通信や大容量高速好記録等を実現するための新しい光機能材料の開拓が望まれている。その光機能性材

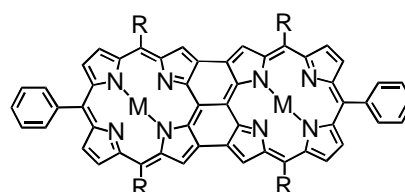
料の中心と考えられている材料が三次非線形光学材料である。三次非線形光学現象の中でも特に注目されている現象が、「光力一効果」と「二光子吸収」である。

「光カー効果」は、光の強度が増大したときに化合物の屈折が変化するという現象であり、電子遷移によるフェムト秒級の超高速応答が可能である。その結果、光の強度で光の経路を切り替える光スイッチを作ることができる。この光スイッチを用いることによって、光ファイバーのように通信中に光と電子の変換を必要としないため、より高速で安価な通信技術を構築することが可能である。また、「二光子吸収」は、通常、物質が光を吸収する場合、通常は1個の光子の消滅に対応して、光子の持つエネルギーに相当する高いエネルギーの準位に物質中の1個の電子が励起されるが、光子の密度が高い場合には2個の光子が同時に消滅して、そのエネルギーの和に相当する高い準位に1個の電子を励起する現象である。二光子吸収過程が起きると、その際の吸収は光強度の2乗に比例するようになり、吸収の起きない波長を使って、物質内部のある特定の微小空間だけで選択的に光励起を起こさせることが可能となる。この特性を利用することにより、細胞等の3次元画像が得られる顕微鏡光像イメージングや、マイクロマシン用部品等の微小光造形、3次元光導波路、3次元光メモリー、さらには光線力学療法によるガン治療にまで幅広い応用が期待されている。従来の三次非線形光学材料の開発研究は、二重結合や芳香環を組み合わせた「固い」 $\pi$ 電子共役系を持つ有機化合物群で研究が中心であったが、実用化が可能なほどの大きな成果は得られていない。そこで、大きな $\pi$ 共役を有するポルフィリンやフタロシアニン金属錯体に期待が持たれるが、それらの単量体では、三次非線形光学材料としての性質を持つが、実用化にはほど遠い結果しか得られていない。最近になって、山下らによってナノワイヤー金属錯体を用いた研究が行われ、大きな成果を上げている。これらの結果から、三次非線形光学材料は有機化合物に限定されることなく、金属錯体等をナノワイヤーとして用いることによって、有用な三次非線形光学材料が合成できることが示された。また、2000年前半に小深家らによって、金属ポルフィリンのような大環状化合物にアセチレン等の置換基で連結したナノワイヤー錯体において、巨大な $\chi^3$ や

二光子吸収断面積を有する材料の合成が報告された。この報告によって、ポルフィリン骨格をアセチレン等の置換基で連結することによって、大きな三次非線形光学特性を有する材料の合成が可能であることが示唆された。

## 2. 研究の目的

平成18年度に本申請者はポルフィリン同士が共役結合した完全共役した三重縮環ポルフィリン二量体の合成を行い、二光子吸収断面積の測定を行った(図1)。



M = Zn, Cu, Ni    R = 3, 5-di tert butyl phenyl

図.1 三重縮環ポルフィリン二量体

その結果、この錯体は単分子としては最も大きな二光子吸収断面積を有する化合物であることを示した。以上の結果から、ポルフィリン骨格同士を共役した形で連結した多量体を合成することによって、新たな材料が創製できることが示唆された。しかしながら、これらの機能性材料の実用化を考えたとき、ポルフィリン骨格を有する化合物は、熱や光安定性が弱いため、実際に材料として利用されている例は少ない。そこで、実用化に向けてより強固な骨格を持つ化合物が必要である。

本申請者は、機能性材料として様々な分野で実用化されている化合物であるフタロシアニン骨格を有する錯体の利用を考えた。フタロシアニン骨格は、ポルフィリン骨格と同様に巨大な $\pi$ 共役を有していることから、共役したフタロシアニン多量体を用いることによって、三次非線形光学特性を有する化合物が創製できると考えた。また、共役したフタロシアニン二量体の合成は既に報告されており、本研究室においても合成することに成功している。(図2)

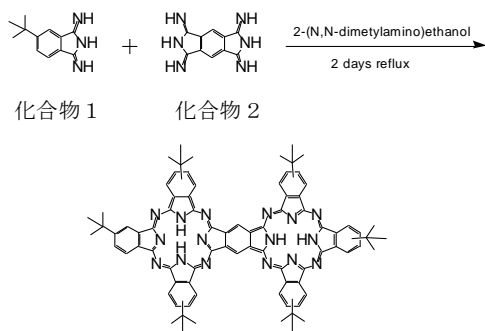
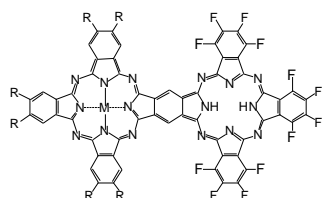
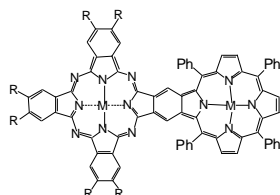


図2. 共役フタロシアニン多量体の合成

しかしながら、大きな $\chi^3$ を得るためには分子内での非線形分極が必要になる。そこで、本申請者は、完全縮環ポルフィリン二量体で得た知識を応用し、非対称な共役したフタロシアニン多量体や新規に共役したポルフィリンとフタロシアニンの多量体の合成を行う。(図3)



非対称共役フタロシアニン二量体



新規共役ポルフィリン-フタロシアニン二量体

図3. 今回合成を目的とする錯体

そして、合成された化合物に種々の金属イオンを挿入して、その物性を測定する。さらに、実用化可能な三次非線形光学材料への応用を模索する。さらに、これらの錯体への常磁性金属イオンの挿入による磁性材料やナノワイヤーとしての応用についても同時に研究を行う予定である。

### 3. 研究の方法

三次非線形光学材料には数種類の特別な物性を有するが、本研究では「光カー効果」と「二光子吸収」という2つの物性に注目し、

それらの特性を有する材料の創製を目的とする。本研究室は、フタロシアニン誘導体の研究を継続的に続けており、その合成技術を基盤にしてフタロシアニン多量体の合成を行う。この合成において、数種類のオリゴマーができる。また、大きな $\chi^3$ を得るためには分子内での非線形分極が必要になるため、本申請者はフタロシアニン二量体のそれぞれの周辺置換基を変化させることによって非線形分極を有する二量体の合成を試みるさらに、本申請者は骨格が異なる共役フタロシアニン誘導体の合成を試みた。基本骨格としては、テトラアザポルフィリンとサブフタロシアニンを試みた。

また、フタロシアニン誘導体の合成は比較的容易であるが、その溶解度は総じて低いことが多い。そして、一般にフタロシアニン誘導体は、大きな $\pi$ 共役によって会合が起きやすく、単分子物性を調べるためには困難も多い。そこで、本申請者は、高高さ、溶解性、対称性の三つの観点から最良のフタロニトリルを用いることにより、会合をせず、異性体の存在がなく、十分に有機溶媒への溶解度を有した錯体の合成を目的とする。さらに、NMR解析等の分光特性についても二光子吸収特性と同様に検討を行った。

### 4. 研究成果

平成19年度は、共役フタロシアニン二量体のそれぞれの周辺置換基を変化させることによって非線形分極を有する二量体の合成を試み、フタロシアニン環の周辺に嵩高い置換基を導入することにより、安定で有機溶媒に可溶性な共役フタロシアニンの合成に成功した。平成20年度は、この共役フタロシアニン二量体の二光子吸収特性について検討した。本年度は、昨年度から合成を試みているテトラアザポルフィリンとサブフタロシアニンとコロラジンをを用いた共役二核錯体の合成を試みる。それらは、フタロシアニン骨格に比べてテトラアザポルフィリンやサブフタロシアニンやコロラジン骨格では、Q-bandが大きくシフトすることから、新たなレーザー波長を使った二光子吸収材料の合成が可能である。また、3種類の骨格を利用した共役ハイブリッド多量体の合成を行う。これらハイブリッド多量

体を用いることによって、周辺置換基の極性だけで非線形分極を得るのではなく、骨格も変化させることによってより大きな非線形分極を得ることを目的とする。共役フタロシアニン二量体の合成を試み、それらの合成に成功した。その化合物には、800~900nmに非常に大きな吸収を持つため、フタロシアニン同士が共役していることが確認され、目的とする近赤外領域を用いたフォトダイナミックセラピーにとって非常に適切な化合物であることが判った。さらに、二核フタロシアニンに種々の金属を導入し、それぞれの錯体の物性を調べた。PDTの光増感剤としての可能性を調べるために、780~950nmの光を用いて、亜鉛錯体、パラジウム錯体を用いて、光触媒能の検討を行った。その結果、DPBFの非常にスムーズな分解が進行したことから、これらは近赤外領域の光を用いた光触媒としての能力を有することが判った。近赤外領域のみでの光触媒能を示す化合物は、非常に珍しく、共役フタロシアニン二量体としての新規特性を発見した。また、非常に大きな二光子吸収特性を有することも確かめられ、新しいメカニズムでの光触媒反応が起きている可能性が示唆される。

#### 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 3 件)

- ① Makoto Handa, Hideaki Ishida, Kayoko Ito, Toshihiro Adachi, Takahisa Ikeue, Ichiro Hiromitsu, Masahiro Mikuriya, Kuninobu Kasuga, Chemical Papers, 62, 410-416, 2008、査読有
- ② Kenichiro Nakamura, Akira Ikezaki, Yoshiki Ohgo, Takahisa Ikeue, Saburo Neya, Mikio Nakamura, Inorganic Chemistry, 47, 10229-10307, 2008、査読有
- ③ Takahisa Ikeue, Satoshi Kurahashi, Makoto Handa, Tamotu Sugimori, Mikio Nakamura, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 12, 1041-1049, 2008、査読有

[学会発表] (計 23 件)

- ① 池上崇久, 倉橋悟志, 杉森 保, 中村幹夫, 半田 真、コロシアジン金属錯体の合成と磁氣的性質、日本化学会第 89 回春季年会、2009 年 3 月、日本大学 (千葉)
- ② 木村祐子, 池上崇久, 石田英晃, 杉森保, 御厨正博, 半田 真、カルボン酸とジフェニルホルムアミジンからなるランタン型ルテニウム(II, III)二核錯体の合成と性質、日本化学会第 89 回春季年会、2009 年 3 月、日本大学 (千葉)
- ③ 広光一郎, 池上崇久, 狩野和弘, 大野太嗣, 田中仙君, 白鳥英雄, 藤田恭久, 半田 真、酸化亜鉛微粒子-ポルフィリン複合体の発行特性、代 5 6 回応用物理関係連合討論会、2009 年 3 月、筑波大学 (茨城)
- ④ Makoto Handa, Yoshiyuki Ishitobi, Daisuke Yoshioka, Masahiro Mikuriya, Ichiro Hiromitsu, Hidekazu Tanaka, and Takahisa Ikeue, Polymer Complexes Formed from Copper(II) and Rhodium(II) Benzoates and Bidentate Bridging Ligands with Nitrogen Donors, XVI th Winter School on Coordination Chemistry, 2008 December, Karpacz, Poland
- ⑤ 池上崇久, 山本健一, 中村幹夫, 杉森保, 半田 真、環周辺にニトロ基を有するポルフィリン鉄(III)錯体の合成と性質、2008 年日本化学会西日本大会、2008 年 11 月、長崎大学 (長崎)
- ⑥ 井上麻美, 吉岡大輔, 池上崇久, 杉森保, 御厨正博, 半田 真、ホルムアミジナートイオンを分子内架橋配位子に用いたランタン型ロジウム(II)二核錯体およびその四量体の合成と性質、2008 年日本化学会西日本大会、2008 年 11 月、長崎大学 (長崎)
- ⑦ 毛呂大輔, 和田秀作, 吉岡大輔, 御厨正博, 徐 強, 池上崇久, 半田 真、飽和窒素を 8 個含むマクロ環配位子を用いたフェニキソおよびヒドキソ架橋四核銅(II)錯体の合成、2008 年日本化学会西日本大会、2008 年 11 月、長崎大学 (長崎)

- ⑧ 真野貴行, 池上崇久, 石田英晃, 御厨正博, 半田 真、カルボン酸架橋ランタン型ルテニウム(II, III)錯体の溶液中に於ける磁氣的挙動、2008年日本化学会西日本大会、2008年11月、長崎大学(長崎)
- ⑨ 新田展大, 東浦大二郎, 末次祐太, 池上崇久, 石田英晃, 御厨正博, 半田 真、チオオキザミド金属錯体の合成と性質、2008年日本化学会西日本大会、2008年11月、長崎大学(長崎)
- ⑩ 池上崇久, 狩野和弘, 木村祐子, 今岡剛, 杉森保, 半田 真、種々の置換基を導入したホルムアミジナートイオンを架橋配位子とするルテニウム(II, III)二核錯体の合成と性質、第58回錯体化学討論会、2008年9月、金沢大学(金沢)
- ⑪ 池上崇久, 倉橋悟志, 杉森保, 大胡恵樹, 中村幹夫, 半田 真、テトラアザポルフィリンとコロラジン鉄錯体の合成と磁氣的性質、第58回錯体化学討論会、2008年9月、金沢大学(金沢)
- ⑫ 木村祐子, 池上崇久, 石田英晃, 杉森保, 御厨正博, 半田 真、ジフェニルホルムアミジナートイオンを分子内架橋配位子に含むルテニウム(II, III)二核錯体の合成と性質、第58回錯体化学討論会、2008年9月、金沢大学(金沢)
- ⑬ 半田 真, 石田英晃, 池上崇久, 広光一郎, 御厨正博, 春日邦宣、Syntheses and Properties of Polymer Complexes of Ruthenium (II, III) Carboxylates Bridged by Cyanate Ions、Third International Symposium on Chemistry of Coordination Space、December 2007、Awaji, Japan
- ⑭ 荒木秀, 池上崇久, 半田 真, 春日邦宣, 杉森保、フタロシアニン・ポルフィリン連結体の光触媒作用、2007年日本化学会西日本大会、2007年11月、岡山大学(岡山市)
- ⑮ 竹村佳恵, 大森雅裕, 池上崇久, 杉森保, 半田 真, 春日邦宣、フタロシアニン類縁体の光触媒作用、2007年日本化学会西日本大会、2007年11月、岡山大学(岡山市)
- ⑯ 半田 真, 吉岡優子, 池上崇久, 杉森保, 広光一郎, 石田英晃, 御厨正博, 春日邦宣、フタロシアニン-salen融合型配位子を用いた二核金属錯体の合成と性質、2007年日本化学会西日本大会、2007年11月、岡山大学(岡山市)
- ⑰ 杉森保, 高橋康丈, 半田真, 池上崇久, 杉森保、酸化還元活性な置換基を有するフタロシアニン金属錯体の合成、第57回錯体化学討論会、2007年9月、名古屋工業大学(名古屋市)
- ⑱ 半田 真, 吉岡優子, 池上崇久, 杉森保, 広光一郎, 石田英晃, 御厨正博, 春日邦宣、フタロシアニン-salen融合型配位子を用いた二核金属錯体の合成と性質、第57回錯体化学討論会、2007年9月、名古屋工業大学(名古屋市)
- ⑲ 半田 真, 井上麻美, 山路智愛, 木村祐子, 池上崇久, 田中秀和, 杉森保, 吉岡大輔, 石田英晃, 御厨正博, 春日邦宣、ランタン型 Rh<sub>2</sub>, Ru<sub>2</sub>二核を基本ユニットとする二量体、四量体及びポリマー錯体の合成と性質、第57回錯体化学討論会、2007年9月、名古屋工業大学(名古屋市)
- ⑳ 半田 真, 真野貴行, 池上崇久, 田中秀和, 杉森保, 吉岡大輔, 石田英晃, 御厨正博, 春日邦宣、フェニル基を有するランタン型ルテニウム二核を架橋配位子で連結したポリマー錯体の合成と性質、第57回錯体化学討論会、2007年9月、名古屋工業大学(名古屋市)
- ㉑ 池上崇久, 山本健一, 大胡恵樹, 中村幹夫, 杉森保, 半田 真, 春日邦宣、環周辺に電子吸引基を有するポルフィリン鉄(III)錯体の合成とその性質、第57回錯体化学討論会、2007年9月、名古屋工業大学(名古屋市)
- ㉒ 荒木秀, 池上崇久, 半田 真, 春日邦宣, 杉森保、フタロシアニン・ポルフィリン連結体の光触媒作用、第57回錯体化学討論会、2007年9月、名古屋工業大学(名古屋市)
- ㉓ 竹村佳恵, 大森雅裕, 池上崇久, 杉森保, 半田 真, 春日邦宣、フタロシアニン類縁体の光触媒作用、第57回錯体化学討論会、2007年9月、名古屋工業大学(名古屋市)

[図書] (計 0 件)

①

②

[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：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池上 崇久 (IKEUE TAKAHISA)

島根大学・総合理工学部・助教

研究者番号：00379033

