

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750031

研究課題名(和文) 典型元素の性質を利用した機能性オリゴヘテロールの開発

研究課題名(英文) Development of Functional Oligoheteroles with Main-Group Elements

研究代表者

古山 溪行 (Furuyama, Taniyuki)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30584528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：フタロシアニン等のピロール、インドールがオリゴマー化した化合物は顕著な光特性を持つことが知られている。本研究では可視・近赤外光の制御を目指し、主に15, 16族典型元素を用いた新規化合物の合成と機能評価を行った。16族元素についてはチオフェン-ピロール型オリゴマーの合成に成功し、高い蛍光量子収率を持つことや、更なるオリゴマー化により可視域の広い範囲の光を強く吸収できることを示した。また15族元素についてはある種のフタロシアニンリン錯体において、吸収極大が1000 nmを超える領域に現れることを見だし、新規近赤外色素の指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Oligoheterole derivatives, such as phthalocyanines (Pc) and aza-dipyrromethenes show unique optical properties. In this research, novel oligoheteroles with main-group elements have been synthesized to tune optical properties in the visible to near-IR region. At first, the synthesis of aza-bridged thiophene-pyrrole dyads (so-called core-modified aza-dipyrromethene) has been succeeded from a stable diaminothiophene. The dyads showed intense fluorescence and a triad, which could absorb over a wide range of the visible to near-IR region, was also synthesized. Secondly, phosphorus(V) complexes of group 16 alpha-substituted Pcs showed a single intense band peak beyond 1000 nm. The Pcs are easy to synthesize, robust, free-from transition metals, and have predictable properties. The novel strategy could be broadly useful in the design of near-IR dyes and pigments.

研究分野：物理有機化学

キーワード：有機化学 典型元素化学 機能性色素 オリゴヘテロール フタロシアニン

## 1. 研究開始当初の背景

近年、共役分子系の更なる機能化を目指し、中心骨格の変換をはじめとした様々な類縁体が報告されている。特に、可視領域の光を非常に選択的に、強く吸収することが知られているアザポルフィリン類は、工業的にも様々な応用実績がある有機色素であることから、その光特性の制御は重要な課題である。このような観点から様々な手法が提案されてきているが、多くの場合アザポルフィリン本来の利点とされる合成の簡便さ、大気下での安定性が失われるとされており、アザポルフィリン本来の利点が活用できていないのが現状である。また、近年 700 nm を超える近赤外光の活用が注目を集めているが、この領域を精密に制御した例は存在していなかった。

## 2. 研究の目的

簡便な合成手法を活用した光特性の自在制御を研究目的とし、問題解決にあたり特に高周期典型元素の活用に着目した。一般的に第3周期以降の典型元素は高い電気陰性度を持ち、化合物中においては高い酸性度や高配位数を取ることから化合物に対して大きな電子的摂動を与えることが期待でき、これらを用いた機能性分子が多数合成されている。しかしアザポルフィリンにおいて典型元素の性質を積極的に活用した報告はほとんど存在しない。そこで次の2点を合成ターゲットし、合成法の検討および光物性評価を計画した。

1. ピロール部窒素を他の元素へ置換する  
アザポルフィリンは、窒素をリンカーとしたオリゴピロールと見なすことができる。また一般的に全体で 18 芳香族性を持つことが知られているが、この電子共役においてピロール部位の窒素の寄与が大きいことから、他の元素に置換することで光特性の大きな変化が見込める。そこで異なる周期である硫黄に置換した、チオフェン含有オリゴヘテロールの合成を計画した

2. マクロサイクル中心への典型元素の導入  
アザポルフィリンは環状構造を持ち、その中心へ様々な元素が導入できることが知られている。特に遷移金属錯体については膨大な数の化合物が合成されており、その物性が明らかとされている。しかし、典型元素を導入した錯体は合成・物性解明共に報告例が少ない。そこで中でも報告例の少ないリンに注目し検討を行うこととした。リンはアザポルフィリン中心に導入できるとされる元素の中で最も高い電気陰性度を持つことから、大幅な光特性の変化を見込むことができる。

## 3. 研究の方法

分子の合成については、以下の二点の手法を用いた。

### 1. ピロール窒素の変換

アザポルフィリンピロール部窒素を他の元

素に変換するためには、アミノ基を導入したヘテロールが良い前駆体となる。しかし、一般に電子豊富なヘテロールに対して電子供与性のアミノ基を導入した分子は非常に安定性が低く、通常の合成原料として取り扱うことができない。この問題を克服するにあたり、反応に直接関与しない部位に電子求引性置換基を導入することを計画した。検討の結果電子求引性置換基としてシアノ基およびエステル基を導入することで、目的のアミノ基置換チオフェンを安定な化合物として得ることができた。そこでこの化合物を原料として、1,3-ジイミノイソインドリン誘導体と混合縮合することで硫黄置換のオリゴヘテロール類の合成を行った。

2. マクロサイクル中心への典型元素の導入  
代表的なアザポルフィリンであるフタロシアンニンにおける、既知のリン錯体の合成法を参考とした。すなわちフタロシアニンのフリーベース体に対し、五価リン試薬を作用させることで合成できると考えた。原料となるフタロシアンニンについては、いわゆる位と呼ばれる部位に硫黄を導入したものを設定した。これは先行研究において、位への硫黄の導入がフタロシアニンの HOMO を大きく不安定化させ、吸収極大が長波長化することが示されていたことによる。この効果はフタロシアニンの分子軌道より説明することができるが、同様の考えにのっとれば、環中心への電子欠乏性リン原子の導入により大きな LUMO の安定化が予想でき、両者の効果による吸収極大の長波長化が見込めると考えた。

合成した化合物については NMR、質量分析、X 線結晶構造解析などによりその構造を明らかとした。また光特性については特に光吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定し、吸収・発光特性と分子構造との相関の確立を目指した。合わせて電気化学測定による分子軌道エネルギーの見積もりおよび理論計算による電子状態の解析を行い、典型元素の効果の本質を明らかとすることとした。

## 4. 研究成果

### 1. ピロール窒素を硫黄に置換したオリゴヘテロール

安定に取り扱い可能なジアミノチオフェン誘導体をビルディングブロックとし、ジイミノイソインドリンとの縮合反応による各種オリゴヘテロールの合成を行った。結果、最も単純な 1:1 付加体について、安定化のために導入した電子求引基の種類により生成物が変化することが分かった。具体的には電子求引基としてエステル基を用いた時には当初の想定通りの付加体を得られたが、電子求引基としてシアノ基を用いると系中でシアノ基が飯能市、最終的にチエノピリミジン誘導体を得られた。両者の構造は X 線結晶構造解析により決定した。前者ははじめての Aza-BODIPY コア置換体と見なせる化合物である。またチエノピリミジン誘導体は可視域

に比較的強い蛍光を持つことが明らかとなった。そこで末端のアミノ基に注目し、アントラセンをはじめとした発色団を Schiff 塩基の形で導入した。結果両者の相互作用により蛍光は消光したが、この部位は酸により容易に切断され元の蛍光を回復する。すなわち、蛍光センサーとしての応用例を示すことができた。

本来のアザポルフィリン硫黄置換体の合成を目指し、多重付加体の検討を行った。結果ジアミノチオフェンとイソインドリンが 1:2 で付加した鎖状化合物の単離・構造決定に成功した。この化合物の吸収特性は 1:1 付加体と大きく異なり、可視領域の広い範囲 (500-700 nm) で強い吸収帯を持つことが明らかとなった。

## 2. 近赤外光を活用するフタロシアニンリン錯体

位に硫黄を導入したフタロシアニンに対し、リン挿入反応を行ったところ、反応は円滑に進行し目的のリン錯体を良好な収率で得ることができた。構造は最終的に X 線結晶構造解析を用いて決定した。結果、吸収帯は元のフリーベース体より 200 nm 以上長波長シフトし、吸収極大が 1000 nm を超える位置に観測された。比較のために他のリン錯体も合成、評価したがこのような効果は観測されず、周辺の硫黄と中心リンの相乗効果によるものであると結論づけた。電気化学測定および理論計算の結果、リン挿入により分子のフロンティア軌道全体、特に LUMO が安定化していることが分かり、この効果が長波長化の理由と考えられる。また HOMO の大きな安定化に伴い、高い安定性も期待できたため溶液中における光安定性の評価を行った。結果は市販のシアニン系近赤外色素を超える安定性を有し、顔料として一般的なフタロシアニン銅錯体に匹敵するものであった。これらの結果は、工業応用可能な有機近赤外色素を新たに提案するものである。

## 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 15 件)

1. Yoshida, T.; Furuyama, T.; Asai, M.; Kobayashi, N. "Fluorescence Enhancement of Tetraazaporphyrins by Use of Bulky Substituent Effects" *Chem. Lett.* **2015**, DOI: 10.1246/cl.150304. (査読有)
2. Tasso, T. T.; Furuyama, T.; Kobayashi, N. "Dinitriles Having AIE-Active Moieties: Synthesis, E/Z Isomerization and Fluorescence Properties" *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4817-4824. DOI: 10.1002/chem.201406128. (査読有)
3. Yoshida, T.; Furuyama, T.; Kobayashi, N. "Synthesis and Optical Properties of Tetraazaporphyrin Phosphorus(V)

Complexes with Electron-Rich Heteroatoms" *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1671-1674. DOI:

10.1016/j.tetlet.2015.02.033. (査読有)

4. Furuyama, T.; Harako, R.; Kobayashi, N. "Structural Changes in Non-Planar Octaaryl Substituted Phthalocyanine Phosphorus Complexes" *J. Porphyrin Phthalocyanines* **2015**, *19*, 500-509. DOI: 10.1142/S1088424615500364. (査読有)

5. Furuyama, T.; Satoh, K.; Kushiya, T.; Kobayashi, N. "Design, Synthesis and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence beyond 1000 nm" *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 765-776. DOI: 10.1021/ja411016f. (査読有)

6. Tasso, T. T.; Yamasaki, Y.; Furuyama, T.; Kobayashi, N. "An Exemplary Relationship between the Extent of Cofacial Aggregation and Fluorescence Quantum Yield as Exhibited by Quaternized Amphiphilic Phthalocyanines" *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5886-5892. DOI: 10.1039/c4dt00195h. (査読有)

7. Furuyama, T.; Sugiya, Y.; Kobayashi, N. "Synthesis of Tetrabenzotriazacorrole  $\mu$ -Oxo Dimer and Investigation of Its Stacking Effect" *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4312-4314. DOI: 10.1039/c4cc01115e. (査読有)

8. Furuyama, T.; Yoshida, T.; Hashizume, D.; Kobayashi, N. "Phosphorus(V) Tetraazaporphyrins: Porphyrinoids Showing an Exceptionally Strong CT Band between the Soret and Q Bands" *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2466-2474. DOI: 10.1039/c4sc00569d. (査読有)

9. Furuyama, T.; Noguchi, D.; Suzuki, Y.; Kobayashi, N. "Synthesis and Characterization of Aza-Bridged Thiophene-Pyrrole Dyads and Their Isomers" *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 765-770. DOI: 10.1139/cjc-2014-0039. (査読有)

10. Zhao, L.; Wang, K.; Furuyama, T.; Jiang, J.; Kobayashi, N. "Synthesis and Spectroscopic Properties of Chiral Binaphthyl-Linked Subphthalocyanines" *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7663-7665. DOI: 10.1039/c4cc03426k. (査読有)

11. Furuyama, T.; Sugiya, Y.; Kobayashi, N. "Synthesis of Tetrabenzotriazacorrole-Subphthalocyanine  $\mu$ -Oxo Triad" *Macroheterocycles* **2014**, *7*, 139-144. DOI: 10.6060/mhc140488k. (査読有)

12. Furuyama, T. (13人中9番); Cavaleiro, J. A. S. *et al.* "Synthesis of New Chlorin  $e_6$  Trimethyl and Protoporphyrin IX Dimethyl Ester Derivatives and Their

Photophysical and Electrochemical Characterizations" *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13644-13655. DOI: 10.1002/chem.201403214. (査読有)

13. Furuyama, T.; Asai, M.; Kobayashi, N. "Control of Absorption Properties of Tetraazaporphyrin Group 15 Complexes by Modification of their Axial Ligands" *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15101-15104. DOI: 10.1039/c4cc07408d. (査読有)

14. Tasso, T. T.; Furuyama, T.; Kobayashi, N. "Absorption and Electrochemical Properties of Cobalt and Iron Phthalocyanines and Their Quaternized Derivatives: Aggregation Equilibrium and Oxygen Reduction Electrocatalysis" *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9206-9215. DOI: 10.1021/ic4002048. (査読有)

15. Furuyama, T.; Ogura, Y.; Yoza, K.; Kobayashi, N. "Superazaporphyrins: Meso-Pentaazapentaphyrins and One of Their Low-Symmetry Derivatives" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11110-11114. DOI: 10.1002/anie.201203191. (査読有)

[学会発表](計 16 件)

1. 古山溪行, "元素の特性を活用したアザポルフィリン類の合成・光物性制御", 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)(口頭, 招待講演)

2. 古山溪行・小林長夫, "アザポルフィリン五価リン錯体の設計に基づく機能性色素の開発", 第 40 回反応と合成の進歩シンポジウム, 2014 年 11 月 11 日, 東北大学川内萩ホール(宮城県仙台市)(ポスター)

3. 古山溪行・櫛谷知史・野口大樹・小林長夫, "アザポルフィリン類の新規合成法を鍵とする光材料の開発", 第 44 回複素環化学討論会, 2014 年 9 月 12 日, 札幌市民ホール(北海道札幌市)(口頭)

4. Furuyama, T.; Satoh, K.; Kushiya, T.; Kobayashi, N. "Design, Synthesis, and Properties of Near-IR-Absorbing Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements", International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8), 27th. June, 2014, Istanbul (Turkey) (Oral presentation)

5. 古山溪行・吉田拓矢・鎌田賢司・小林長夫, "置換基効果を活用した可視-近赤外強吸収テトラアザポルフィリン五価リン錯体の開発", 感応性化学種が拓く新物質科学第 3 回公開シンポジウム, 2014 年 6 月 16 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)(ポスター)

6. 古山溪行・杉谷祐輔・小林長夫, "Synthesis of Phosphorus(V) Tetrabenzotriazacorrole  $\mu$ -oxo Dimer", 感応性化学種が拓く新物質科学 第 1 回若手国際シンポジウム, 2013 年 12 月 2 日, TOKO

ホテル(東京都品川区)(ポスター)

7. 古山溪行・吉田拓矢・浅井光夫・小林長夫, "可視光を広く吸収するテトラアザポルフィリン典型元素錯体の開発", 第 24 回基礎有機化学討論会, 2013 年 9 月 7 日, 学習院大学目白キャンパス(東京都豊島区)(口頭)

8. Furuyama, T.; Kushiya, T.; Satoh, K.; Kobayashi, N. "Design and Synthesis of Phthalocyanines with Group 15 Elements Absorbing in the Near-IR Region", 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15), 1st. August, 2013, Taipei (Taiwan) (Poster presentation)

9. 古山溪行・吉田拓矢・小林長夫, "リン挿入により誘発されるテトラアザポルフィリンの吸光特性変化", 感応性化学種が拓く新物質科学 第 2 回公開シンポジウム, 2013 年 6 月 10 日, 九州大学医学部百年記念講堂(福岡県福岡市)(ポスター)

10. 古山溪行, "フタロシアニン典型元素錯体の開発と性質", 第 30 回無機・分析化学コロキウム, 2013 年 6 月 1 日, 東北大学川渡共同セミナーセンター(宮城県大崎市)(口頭, 招待講演)

11. 古山溪行・佐藤皓・櫛谷知史・吉田拓矢・小林長夫, "典型元素を活用するフタロシアニン類のデザイン・合成・機能評価", 第 11 回次世代を担う有機化学シンポジウム, 2013 年 5 月 24 日, 日本薬学会会長井記念ホール(東京都渋谷区)(口頭)

12. Furuyama, T. "Synthesis and Absorption Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements", 東北大学卓越大学院講演会, 東北大学薬学部大講義室(宮城県仙台市)(口頭, 招待講演)

13. 古山溪行・佐藤皓・小林長夫, "典型元素の性質を活用した近赤外吸収フタロシアニン類の開発", 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 24 日, 立命館びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市)(口頭, 優秀講演賞(学術)受賞)

14. 古山溪行・佐藤皓・櫛谷知史・小林長夫, "15, 16 族高周期典型元素を活用した近赤外吸収フタロシアニン類の開発", 高次空間の創発と機能開発 第 9 回公開シンポジウム, 2013 年 3 月 13 日, シーサイドホテル舞子ピラ神戸(兵庫県舞子市)(ポスター)

15. 古山溪行・櫛谷知史・佐藤皓・小林長夫, "中心にヒ素を含むフタロシアニンの合成とその近赤外吸収特性" 第 39 回有機典型元素化学討論会, 2012 年 12 月 8 日, いわて県民情報交流センター(岩手県盛岡市)(口頭)

16. Furuyama, T.; Noguchi, D.; Emura, N.; Kobayashi, N. "Synthesis of aza-Bridged Conjugated Oligoheteroles", International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), 4th. July, 2012, Jeju (Korea) (Poster presentation)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kinou.chem.tohoku.ac.jp/KobayashiLabHP/Home.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

古山 溪行 (FURUYAMA, Taniyuki)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30584528