

平成 23 年 4 月 20 日現在

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20108007

研究課題名（和文）フタロシアニンを用いた新規 π 電子分子の創製研究課題名（英文）Creation of Novel π -Electron Molecules Based on Phthalocyanines

研究代表者

小林 長夫 (KOBAYASHI NAGAO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60124575

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード： π 電子、芳香族化合物、分光学、合成、構造

1. 研究計画の概要

(1) 新規鉄及びコバルトフタロシアニン (Pc) を用いた触媒反応の開拓

(2) ピロールの替わりに 6, 7 員環またはピレン環を導入した Pc 誘導体の合成と物性

(3) Pc 誘導体の半分の単位を有する BODIPY の合成と物性

(4) フルオロアルキル基を有するサブフタロシアニンの物性と特性の評価

2. 研究の進捗状況

(1) 一つの Pc のベンゼン環に、フェニル基を介してカルボキシル基を 16 個導入した水溶性の鉄、およびコバルト Pc を合成し、単層炭素チューブに修飾し、アミン酸化に対する触媒能の微調整を行った。また単層炭素チューブに修飾した、電子吸引期を有する鉄及びコバルト Pc を用い、酸素の電気化学的還元能を調べた。

(2) 出発原料の一つに 1,8-ジシアノナフタレンを用い、この単位が一つ、或は 2 つ導入された Pc 誘導体を合成し、導入数が増える程骨格の歪みが増し、更に吸収が長波長の近赤外領域に迄伸びる事を示した。また炭素を 3 つ介してシアノ基 2 つ有する化合物をシュッパツ原料とする事により、この単位が一つ導入された Pc 誘導体を合成した。導入されると中心金属の周りには 3 つのピロール環と一つの 7 員環が存在する事になり、7 員環部は Pc 面に対してほぼ垂直になった。また 1,8-ジシアノナフタレンを一つ導入したサブ Pc は、ドーム型をしており、吸収がやはり近赤外領域に迄達した。ピレン環を導入したサブ Pc は、ピレンによる疎水性増大のため、フラーレンと共結晶し、固体状態で包接型に結晶化した。

(3) BODIPY は Pc の半分の構造を有しており、その発色機構が Pc に似ている。そこで師範の化合物から 1 段階でアザ BODIPY を合成する方法を確立し、置換基の種類を変える事により吸収波長の調節が出きる事を示

した。

また、応用としてある種の BODIPY が水銀イオンに対してのみ高いセンサー機能を持つ事を示した。

(4) フルオロエトキシ基を有する Pc とサブ Pc を合成し、他の置換基を有するこれらの化合物との超臨界二酸化炭素中への溶解度を調べた。フルオロエトキシ基を有する化合物のみが超臨界二酸化炭素に溶解した。

またフルオロエトキシ基は電子吸引性であるため、サブ Pc の軸配位子の置換活性を増大させ、軸配位子の変換を容易にした。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。

(1) 鉄およびコバルト Pc で水溶性の物は少なく、新しい Pc 錯体を合成するにはアイデアが必要であり、2 つの新規骨格を合成できたのは予定通りである。

(2) 難しいテーマで、化合物の安定性等も考えるとモノマー錯体としてのテーマはほぼ終わったと考える。

(3) 数年前世の中で注目されている BODIPY の一段階合成法を発表して以来、このテーマをやろうと思って来た。生成物の吸収が長波長に現れる物種化合物が不安定に成る傾向があり、安定と思われる主要な構造はやり尽くした。思った通りの進展である。応用研究が発表できたのも良かった。

(4) このテーマはモノマーに関しては完結である。フッ素のついた Pc が超臨界二酸化炭素 100% 中に溶ける事を発見したが、これは錯体として初めての例である。サブ Pc の軸配位子の活性が上がる事を示せたので、これは今後の分子デザインに応用が効く。

4. 今後の研究の推進方策

テーマ毎に以下が考えられる

(1) 触媒活性がある金属としては他にマンガがあるのでそちらを試行する価値がある。

(2) モノマーに関するテーマはほぼ完了した

ので、次は編面ダイマーno 作成と性質の探求である。

(3) 電子吸引性、或はクラウン単位を導入しカチオンで2 量化するBODIPY、或はセンサー能力のあるBODIPYの開発が望まれる。

5. 代表的な研究成果

(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12件)

- 1) B. O. Agboola, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, T. Fukuda, and N. Kobayashi, Tuning the Physico-Electrochemical Properties of Novel Cobalt(II) Octa[(3,5-biscarboxylate)phenyl] Phthalocyanine Complex Using Phenylamine-Functionalized SWCNTs. *Carbon* **48**, 763-773 (2010). 査読有り
- 2) J. Mack, N. Kobayashi, and M. J. Stillman, Re-examination of the Emission Properties of Alkoxy- and Thioalkyl-Substituted Phthalocyanines. *J. InorgBio. Chem.* **104**, 310-317 (2010). 査読有り
- 3) S. A. Mamuru, K. I. Ozoemena, T. Fukuda, N. Kobayashi, and T. Nyokong, Studies on the Heterogeneous Electron Transport and Oxygen Reduction Reaction at Metal (Co, Fe) Octabutylsulphony- lphthalocyanines Supported on Multi-walled Carbon Nanotube Modified Graphite Electrode. *Electrochim. Acta* **55**, 6367-6375 (2010). 査読有り
- 4) B. Das, E. Tokunaga, N. Shibata and N. Kobayashi, Solubility of Trifluoroethoxyphthalocyanines and -Subphthalocyanines in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. *J. Fluor. Chem.* **131**, 652-654 (2010). 査読有り
- 5) T. Fukuda, T. Biyajima, and N. Kobayashi, A Discrete Quadruple-Decker Phthalocyanine. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6278-6279 (2010). 査読有り
- 6) H. Lu, Z. Xue, J. Mack, Z. Shen, X. You and N. Kobayashi, Specific Cu²⁺-induced J-aggregation and Hg²⁺-induced fluorescence enhancement based on BODIPY. *Chem. Commun.* **46**, 3565-3567 (2010). 査読有り
- 7) N. Shibata, B. Das, E. Tokunaga, M. Shiro, and N. Kobayashi, Trifluoro-Coating Improves the Axial Ligand Substitution of Subphthalocyanines. *Chem. Eur. J.* **16**, 7554-7562 (2010) 査読有り
- 8) Z. Odabas, F. Dumludag, A. R. Ozkaya, S. Yamaguchi, N. Kobayashi, and O. Bekaroglu. Novel Homo and Heterobinuclear Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Electrochemical, Electrical, EPR and MCD Spectral Properties. *Dalton Trans.* **39**, 8143-8152 (2010). 査読有り
- 9) S. Shimizu, H. Zhu, and N. Kobayashi, Azaphthalene Phthalocyanines-Phthalocyanine Analogues Bearing Six-Membered Ring Units Instead of Five-Membered Ring Units. S. Shimizu, H. Zhu, and N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **16**, 11151-11159 (2010). 査読有り
- 10) Y. Yamamoto, Y. Hirata, M. Kodama, T. Yamaguchi, S. Matsukawa, K. Akiba, D. Hashizume, F. Iwasaki, A. Muranaka, M. Uchiyama, P. Chen, K. M. Kadish, and N. Kobayashi, Synthesis, Reactions, and Electronic Properties of 16 π -electron Octaisobutyltetra-

phenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12627-12638 (2010). 査読有り

- 11) S. A. Mamuru, K. I. Ozoemena, T. Fukuda, and N. Kobayashi, Iron (II) Tetrakis(diaqua platinum)octa- carboxyphthalocyanine Supported on Multi-walled Carbon Nanotube Platform: An Efficient Functional Material for Enhancing Electron Transfer Kinetics and Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid. *J. Mater. Chem.* **20**, 10705-10715 (2010). 査読有り
- 12) Hua. Zhu, S. Shimizu and N. Kobayashi, Sub-Aza- Phenalene-phthalocyanine: A Subphthalocyanine Analogue Bearing a Six-Membered Ring Unit. *Angew. Chem.* **49**, 8000-8003 (2010). 査読有り

[学会発表] (計6件)

- 1) N. Kobayashi, Relationship between the Molecular Structures and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Giant Aromatic Molecules. Pacificchem, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010 (招待講演).
- 2) N. Kobayashi, Relationship between the Symmetry of π -Systems and Excited State and the Electrochemical Properties of Tetraazaporphyrins. Pacificchem, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010 (招待講演).
- 3) S. Shimizu and N. Kobayashi, Synthesis and Properties of meso-oxoporphyrins. Pacificchem, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010.
- 4) A. Muranaka, M. Yonehara, N. Kobayashi, and M. Uchiyama, Azulenocyanine: A New Family of Phthalocyanines with Intense Near-IR Absorption. Pacificchem, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010.
- 5) S. Sugawara, Y. Hirata, S. Kojima, S. Matsukawa, D. Hashizume, J. Mack, N. Kobayashi and Y. Yamamoto. Evaluation of the Structure and Antiaromaticity of 16 π benzofused porphyrin zinc complex. Pacificchem, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2010.
- 6) N. Kobayashi, Novel Subporphyrins and Subphthalocyanines. 11th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Dead Sea, Jordan, Oct. 6-10, 2010 (招待講演).

[図書] (計3件)

- 1) S. Yoshimoto and N. Kobayashi, Supramolecular Nanostructures of Phthalocyanines and Porphyrins at Surfaces Based on the "Bottom-up Assembly". *Structure and Bonding* **135**, 137-168 (2010). 査読有り
- 2) N. Kobayashi, Optically Active Porphyrin Systems Analyzed by Circular Dichroism. Handbook of Porphyrin Science, K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard Eds., World Scientific, Singapore, Vol. 7, (2010). 査読無し
- 3) T. Fukuda and N. Kobayashi, Electronic Absorption Spectra - Phthalocyanines. Handbook of Porphyrin Science, K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard Eds., World Scientific, Singapore, Vol. 9, (2010). 査読無し

[その他]

2010年4月 文部科学大臣表彰 科学技術賞受賞