

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月13日現在

機関番号：11301

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 -conjugated 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

研究成果の概要（和文）：本研究ではフタロシアニンを基盤として、種々の摂動（非平面化・ π 拡張化）を施した π 電子系分子の創製およびこれらの π 電子系の空間的な配列制御による新規物性の発現を行った。また領域内連携により、磁気円偏光二色性スペクトル測定を用いた π 電子系分子の電子状態解明も併せて行った。

研究成果の概要（英文）：In this research, syntheses of novel phthalocyanine analogues, which were perturbed by several manners, such as distortion of planar structures of phthalocyanines and expansion of their π -conjugated systems, were investigated. Novel properties arising from control of arrangement of these π -conjugated molecules were also investigated. In addition, under the collaboration in this scientific research on innovative areas, analyses on electronic structures of π -conjugated molecules, which were synthesized by other members, were carried out using magnetic circular dichroism spectroscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2009年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2010年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2012年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
総計	21,400,000	6,420,000	27,820,000

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：構造・機能材料，超分子化学，複合材料・物性

1. 研究開始当初の背景

フタロシアニンは構造類似のポルフィリンと比べて、容易かつ安価に合成できること、剛直な平面構造を有すること、ポルフィリンでは禁制の可視近赤外領域の遷移が許容となり Q 帯と呼ばれる強い吸収を示すことなどから、CD などの光記録素子や癌の光線力学療法の増感剤など、すでにさまざまな分野で応用研究がなされている π 電子系分子であ

った。その反面利用目的に合わせた物性のファインチューニングにつながる基礎科学研究及び類縁体合成研究は、工業的に発展可能な合成法が望まれていたこの分野では、類縁体研究が百花繚乱であるポルフィリン分野と比べるとかなり遅れを取っていると言わざるを得なかった。しかしながら、フタロシアニンでは Q 帯吸収が HOMO から LUMO の 2 軌道への遷移で構成されており、フタロシ

アニン骨格に与える摂動が Q 帯吸収の変化として顕著に現れるために、類縁化による電子状態変化を解明するのに、本来はより適しているはずであった。この信念の下、申請者らは高度な合成技術を駆使して、 π 電子系として興味深い、概念的に新しいフタロシアニン及びその類縁体研究を常に展開してきた。また申請者らは、電子状態解明のツールとして磁気円偏光二色性 (MCD) 分光法に注目して、これによるフタロシアニン類の電子状態解明を行ってきた。MCD 測定では吸収スペクトルの吸収帯を各遷移に分解し、その相互作用から電子状態を明らかにすることが可能であり、理論計算のみの解析に比べて、実測を用いているため、より詳細に解析を行うことが可能であると考えた。

このような研究背景から、本領域研究の世界水準のベンチマーク研究をステップアップするという基本概念の下、申請者らの最先端フタロシアニン研究をさらに発展させるとともに、MCD 測定から領域研究を支えるべく、本研究計画の着想に至った。

2. 研究の目的

フタロシアニン及びその類縁体を用いた概念的に新しい π 電子系分子の創製を目的とした。具体的なテーマは、(1) 種々の摂動 (非平面化・ π 拡張化) を加えたフタロシアニン類縁体の合成及び物性解明、(2) 高次 π 空間創製を指向したフタロシアニン多量体の合成及び空間制御による相互作用変化の解明、(3) 磁気円偏光二色性 (MCD) 測定を用いた π 電子系分子の電子状態解明である。(3) では領域内で合成された π 電子系分子についても解析を行うことを目的とした。これはフタロシアニン以外の π 電子系分子では同様の研究がほぼ皆無であり、得られる知見から新概念の創出が期待できたからである。また (1) 及び (2) で得られた π 電子系分子の集積化、領域内の連携から高次 π 空間における機能開発も本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) では研究開始時に非平面フタロシアニンで歪みが π 電子系に及ぼす効果を明らかにしつつあったので、集積化及びフラレンなどの曲面を有した他の π 電子系分子との相互作用から高次 π 空間を構築し、機能開発へと発展させた。また得られた知見を基に新たな分子設計を行った。 π 拡張フタロシアニンでは種々の π 電子系分子をフタロシアニン骨格に組み込むこと、Push-Pull 効果の導入、あるいはフタロシアニン骨格を共役構造を維持したまま拡張し、特異な電子状態を創製することを目的とした。

(2) では集積化による電子状態変化の解明の取りかかりとして、まず比較的分子量の

小さな 2 量体程度において、架橋基を変化させることでフタロシアニン間の距離や角度を制御して、電子状態変化及び色素間の相互作用を解明することから始めた。

(3) では、(1) 及び (2) の分子に加えて領域内で合成された新規 π 電子系分子についても測定を試み、発展研究の基礎となる物性の解明から領域研究の効率的な促進を支えた。

また合成した分子の電子状態解明及びフィードバックからの新規分子設計を次々に行い、X 線結晶構造解析などを用いて分子の構造や空間配列を明らかにした。その知見を基に他の π 電子系分子との複合化から高度な π 電子複合体、高次 π 空間の構築を目指した。創り上げる分子の構造や機能は予測不可能性を帯びており、何をどこまで明らかにすべきかは領域計画で掲げるように常に命題であったが、申請者らの本分野での経験を生かし、他の領域班員との連携により効率的に研究を進めた。

4. 研究成果

本研究ではフタロシアニン (Pc) を基盤として、種々の摂動 (非平面化・ π 拡張化) を施した π 電子系分子の創製およびこれらの π 電子系の空間的な配列制御による新規物性の発現を行った。また領域内連携により、磁気円偏光二色性 (MCD) スペクトル測定を用いた π 電子系分子の電子状態解明も併せて行った。研究期間のうちに 118 編の論文報告を行った。それぞれについては原著を参考にさせていただき、以下に代表的な研究成果をまとめる。

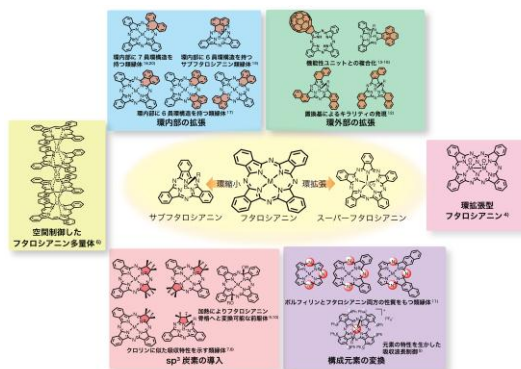


図 1. 本研究で合成したフタロシアニン骨格を基盤とした新規 π 電子分子

Pc に施す摂動としては、構成元素の変換・構成要素の構造変化を中心に行い、吸収特性に関与する分子軌道を効果的に変化させることで、可視近赤外の広い領域における光吸収の波長制御が可能であることを見出し、特に中心元素としてリン、周辺置換基としてカルコゲン元素を導入することで、1000 ナノメートル以上に吸収および蛍光を示す新規分

子の創製に成功した。これらは簡便な合成法および吸収波長制御が置換基により可能であることから、近赤外吸収色素の合成戦略として期待できる。また Pc の環縮小類縁体であるサブフタロシアニンにおいて対称性を制御することでキラルな π 共役面の創出に成功し、絶対構造と円偏光吸収の相関を解明した。以上の既存の合成法における新規分子の合成に加えて、新たな合成法の開発により環拡張類縁体の合成にも成功した。

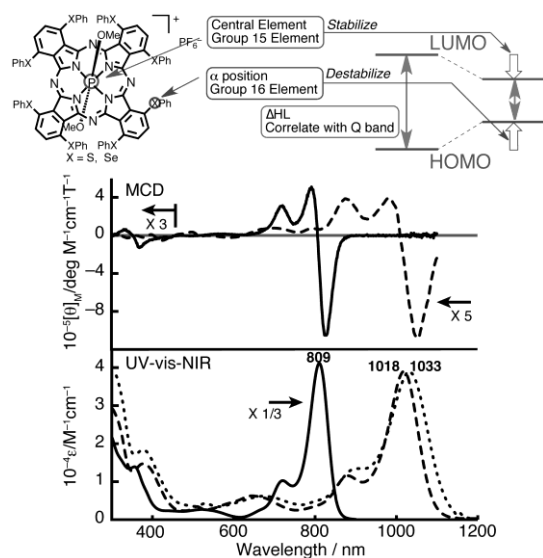


図 2. さまざまな摂動を用いた吸収特性の制御

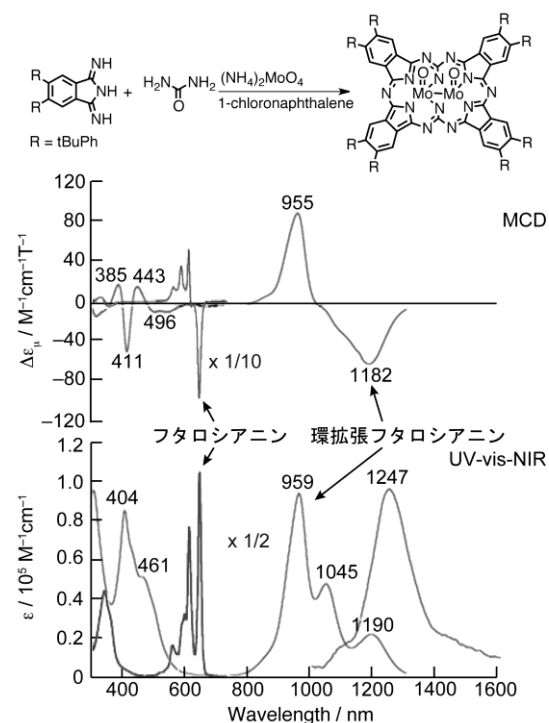


図 3. 新規フタロシアニン環拡張類縁体の合成と吸収特性
空間的な配列制御として、Pc のランタノイ

ド錯体が積層型二量体構造をとり、1 価のアニオン種として主に存在することを利用して、2 価のカドミウムにより二量化することで、世界で初めて Pc 四量体の合成に成功した。吸収スペクトルおよび電気化学測定から積層構造に特異な電子構造を示すことを見出した。

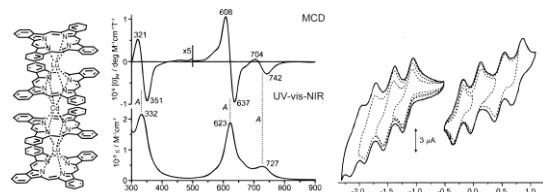


図 4. 空間制御したフタロシアニン多量体の吸収及び電気化学特性

MCD スペクトルを用いた新規 π 電子系の電子構造解明としては Pc だけでなく、領域内共同研究により反芳香族性を有するポルフィリン類縁体や金属内包フラーレン、スマネンなどのナノカーボン類の測定を行い、フロンティア軌道のエネルギーの相関関係など電子構造解明を行った。

以上、本研究において、Pc の新規類縁体の合成に成功し、これまでにない分子ライブラリーを構築したことで、新たな物性として近赤外吸収やキラルな π 共役面の創出、積層構造による電子の蓄積など、新概念の創出に至った。また MCD スペクトル測定が Pc のみならず、他の π 共役系分子の電子構造解明に非常に強力なツールとして利用可能であることを示した。

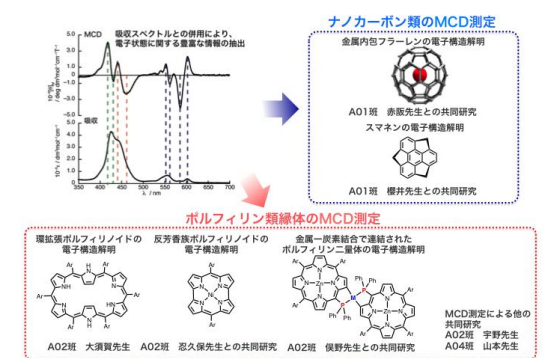


図 5. MCD 測定による共同研究

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 118 件)

- (1) Matano, Y.; Matsumoto, K.; Hayashi, H.; Nakao, Y.; Kumpulainen, T.; Chukharev, V.; Tkachenko, N. V.;

Lemetyinen, H.; Shimizu, S.; Kobayashi, N.; Sakamaki, D.; Ito, A.; Tanaka, K.; Imahori, H., "Effects of Carbon-Metal-Carbon Linkages on the Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Phosphametallacycle-Linked Coplanar Porphyrin Dimers", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 134, 2012, pp.1825-1839
DOI : 10.1021/ja210205v

(2) Ito, T.; Hayashi, Y.; Shimizu, S.; Shin, J.; Kobayashi, N.; Shinokubo, H., "Gram-Scale Synthesis of Nickel(II) Norcorrole: The Smallest Antiaromatic Porphyrinoid", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol. 51, 2012, pp.8542-8545.
DOI : 10.1002/anie.201204395

(3) Saito, K.; Tai, H.; Hemmi, H.; Kobayashi, N.; Yamamoto, Y., "Interaction between the Heme and a G-Quartet in a Heme-DNA Complex", *Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 51, 2012, pp.8168-8176.
DOI : 10.1021/ic3005739

(4) Konno, M.; Mack, J.; Kobayashi, N.; Suenaga, M.; Yoza, K.; Shinmyozu, T., "Synthesis, Optical Properties, and Electronic Structures of Fully Core-Modified Porphyrin Dications and Isophlorins" *Chem. Eur. J.*, 査読有, Vol. 18, 2012, pp.13361-13371.
DOI : 10.1002/chem.201200776

(5) Y Wong, E. W.; Miura, A.; Wright, M. D.; Walsby, C. J.; Shimizu, S.; Kobayashi, N.; Leznoff, D. B., "Gold(II) Phthalocyanine Revisited: Synthesis and Spectroscopic Properties of Gold(III) Phthalocyanines and an Unprecedented Ring-Contracted Phthalocyanine Analogue", *Chem. Eur. J.*, 査読有, Vol. 18, 2012, pp.12404-12410.
DOI : 10.1002/chem.201201701

(6) Vancoillie, S.; Hendrickx, M.; Holz, T.; Nguyen, M. T.; Pierloot, K.; Ceulemans, A.; Mack, J.; Kobayashi, N., "Fourteen-Electron Ring Model and the Anomalous Magnetic Circular Dichroism of meso-Triarylsubporphyrins", *J. Phys. Chem. A.*, 査読有, Vol. 116, 2012, pp.3960-3967.
DOI : 10.1021/jp302623q

(7) Shimizu, S.; Sato, Y.; Kobayashi, N., "*para*-Benzihemiporphyrazine and Its expanded [3+3]-Type Analogue", *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 41, 2012, pp.702-704.
DOI : 10.1246/cl.2012.702

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

(9) Shimizu, S.; Uemura, K.; Zhu, H.; Kobayashi, N., "Core-Modified Phthalocyanine Analogues with a Seven-Membered Ring Unit in Place of a Five-Membered Ring Unit", *Tetrahedron Lett.*, 査読有, Vol. 53, 2012, pp.579-581.
DOI : 10.1016/j.tetlet.2011.11.092

(10) Matsushita, O.; Derkacheva, V. M.; Muranaka, A.; Shimizu, S.; Uchiyama, M.; Lukyanets, E. A.; Kobayashi, N., "Rectangular-Shaped Expanded Phthalocyanines with Two Central Metal Atoms", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 134, 2012, pp.3411-3418.
DOI : 10.1021/ja209589x

(11) Shimizu, S.; Miura, A.; Khene, S.; Nyokong, T.; Kobayashi, N., "Chiral 1,2-Subnaphthalocyanines", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 133, 2011, pp.17322-17328.
DOI : 10.1021/ja2052667

(12) Kobayashi, N.; Furuyama, T.; Sato, K., "Rationally Designed Phthalocyanines Having Their Main Absorption Band beyond 1000 nm", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 133, 2011, pp.19642-19645.
DOI : 10.1021/ja208481q

[学会発表] (計 117 件)

(1) Kobayashi, N.; Shimizu, S.; Miura, A.; Otaki, T.; Khene, S.; Nyokong, T., "Chiral and/or Low-Symmetry Subphthalocyanine Analogues", 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2012年7月2日, 韓国、済州

(2) Shimizu, S.; Nakano, S.; Yamazaki, Y.; Kojima, A.; Kobayashi, N., "Syntheses and Properties of Core-Modified and

Periphery-Expanded Subphthalocyanines”, 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2012年7月2日, 韓国、済州

(3) Kobayashi, N., “Relationship between the Molecular Structures and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Azaporphyrinoids”, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, 2011年10月16日, インド、ニューデリー

(4) Shimizu, S.; Zhu, H.; Miura, A.; Samson, K.; Nyokong, T.; Kobayashi, N., “Synthesis and Properties of Gold Phthalocyanine and its Analogues”, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, 2011年10月16日, インド、ニューデリー

(5) Kobayashi, N., “Relationship between the Molecular Structures and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Porphyrinoids”, 19th Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 2011年9月25日, ロシア、ボルゴグラード

(6) Kobayashi, N., “Relationship between the Symmetry of π -Systems and Excited State and the Electrochemical Properties of Tetraazaporphyrins”, Pacificchem, 2010年12月19日, アメリカ、ハワイ

(7) Kobayashi, N., “Relationship between the Molecular Structures and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Giant Aromatic Molecules.”, Pacificchem, 2010年12月16日, アメリカ、ハワイ

(8) Kobayashi, N., “anti-Phthalocyaninophane and Some Cofacial Phthalocyanine Dimers”, 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2010年7月8日, アメリカ、ニューメキシコ

(9) Shimizu, S.; Zhu, H.; Miura, A.; Samson, K.; Nyokong, T.; Kobayashi, N., “Syntheses and Properties of Novel Subnaphthalocyanines”, 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, 2010年7月5日, アメリカ、ニューメキシコ

(10) Shimizu, S.; Zhu, H.; Uemura, K.; Kobayashi, N., “Synthesis and Properties of Novel Phthalocyanine Analogues Bearing Six and Seven Membered Rings In the Core”, 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry, 2009年11月3日, 中国、南京

〔図書〕(計3件)

(1) Kobayashi, N., “Synthesis and Characterization of Chiral Phthalocyanines,” In “*Handbook of Porphyrin Science*”, Ed. by Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Vol. 23, Chapter 110 (pp. 373-440), World Scientific, Singapore, 2012.

(2) Kobayashi, N.; Muranaka, A.; Mack, J., “Circular Dichroism and Magnetic Circular Dichroism for Organic Chemists,” Royal Society of Chemistry, London, 2012.

(3) 清水宗治, 小林長夫, “フタロシアニンを用いた新規 π 電子分子の創製”, “高次 π 空間の創発と機能開発”(赤阪健, 大須賀篤弘, 福住俊一, 神取秀樹 監修) 第3章, pp. 85-89

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

清水 宗治 (SHIMIZU SOJI)
東北大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号: 70431492
福田 貴光 (FUKUDA TAKAMITSU)
大阪大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号: 40344741
(H20年度~H21年度)

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

