

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05409

研究課題名(和文) 典型元素アザポルフィリノイドの合成および機能開発

研究課題名(英文) Development of Azaporphyrin Main-Group Element complexes

研究代表者

古山 溪行 (Furuyama, Taniyuki)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：30584528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アザポルフィリンの合成・機能開発における典型元素の可能性について、多角的な視点から検討を行った。中心に五価リンを導入したある種の錯体は容易に一電子還元を受け、空气中安定なラジカルを得ることができた。続いて、硫黄を用いた新規反応を開発し、1. 20 反芳香族性を持つ拡張フタロシアニン、および2. 近赤外光を強く吸収できるフタロシアニンへの機能性部位の導入、に成功した。また、元素特性に立脚した新規フタロシアニン合成法を適用し、電子受容性フタロシアニンの合成に始めて成功した。一部の化合物は近赤外光による高い酸素増感能を示した。

研究成果の概要(英文)：The effects of main-group elements in the synthesis and properties of azaporphyrins have been investigated. The tetraazaporphyrin phosphorus(V) complex was reduced by addition of base, and extremely air-stable neutral radical (formally 19 electrons) could be isolated. Two novel synthetic reactions mediated sulfur have been developed. 1. A diamino-beta-isoindigo skeleton was obtained directly from phthalonitriles, and a new antiaromatic expanded phthalocyanine skeleton (pentabenzotriazasmaragdyrin, PBTAS) was obtained by the condensation with such isoindigo and other phthalonitrile. 2. Three-component coupling reaction of element sulfur, organometallic reagents, and phthalonitrile was developed, and functionalized phthalocyanines that have an intense absorption band in the near-IR region have been synthesized. Electron-withdrawing phthalocyanines were synthesized by lead-mediated reactions. Some metal complexes have high efficiency of singlet oxygen generation.

研究分野：物理有機化学

キーワード：アザポルフィリン 機能性色素 典型元素化学

1. 研究開始当初の背景

フタロシアニンに代表されるアザポルフィリンは、通常可視光を強く吸収することが知られており、種々の光材料への応用に関して活発な研究がなされている。構造的な特徴として、中心に元素を導入可能な空孔を有することが挙げられ、金属錯体とした化合物の合成・物性研究が広く行われている。一方、典型元素錯体の研究例は非常に限られていたが、本研究の開始以前、筆者らはある種のフタロシアニン五価リン錯体が近赤外光と強く相互作用できることを示し、アザポルフィリン化学における典型元素の重要性を提案した。

2. 研究の目的

本研究以前において、アザポルフィリンの周辺置換基の効果と中心元素の効果を相乗的に利用することの重要性が分かっていた (Furuyama *et al.* *JACS*. 2014.)。そこで本研究では、アザポルフィリン骨格・周辺置換基・中心元素各々が物性に与える影響を明らかにすべく、系統的な合成を検討した。また、実際の材料応用にあたっては目的に応じた多彩な機能性官能基の導入が必要不可欠である。これは、理論計算を用いて適切な分子デザイン・合成設計を行うことで解決可能であると考え、並行して検討を行った。

3. 研究の方法

先に挙げたコンセプトを元に、実際には以下に示すような分子の合成・機能評価を行った。

1. テトラアザポルフィリン五価リン錯体還元種の安定ラジカルとしての性質

アザポルフィリン五価リン錯体は五価リンの効果により、非常に還元されやすくなることが知られている。特に、研究開始以前に合成に成功したテトラアザポルフィリン五価リン錯体 (Furuyama *et al.* *Chem. Sci.* 2014) が、塩基により容易に還元され、かつその還元体が空気中でも高い安定性を持つことが示唆された。そこで、当該化合物の還元特性および安定ラジカルとしての性質を各種分光法および理論計算により評価した。

2. 反芳香族性拡張フタロシアニンの合成と物性

アザポルフィリンの合成法の一つであるリチウム法は、前駆体のフタロニトリル誘導体に対して酸素求核剤を作用させる手法である。ここで、硫黄求核剤との条件を適用したところ、新規二量体が得られることが分かり、更に縮合反応により、新規環拡張骨格が得られることが分かった。この化合物の性質について、各種分光法および理論計算により評価した。

3. 近赤外光を強く吸収するフタロシアニンに対する機能性官能基の導入

フタロシアニン骨格の適切な位置に硫黄を導入することで 800 nm 付近の近赤外光と強く吸収できることが分かっている。この化合物を各種機能性材料へ展開するにあたり、

機能性官能基の導入が必要不可欠と考えられる。理論計算を用いて近赤外光吸収能に影響しない部分を評価し、有機金属化合物を利用した合成法により目的の化合物が合成できると考え検討を行った。また、それらの物性評価も合わせて行った。

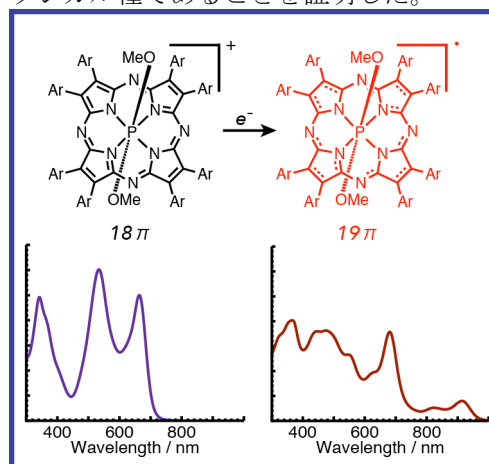
4. 電子受容性を高めたフタロシアニンの系統合成

フタロシアニン骨格に対し多数の電子求引基を導入することで、電子受容性の高い π 電子系を構築することができる。一方、既存の合成法でこのような化合物を効率・純度よく得ることは難しい。そこで、典型元素の性質を利用した新合成法を提案し、それを用いた系統合成へと展開した。

4. 研究成果

1. 安定な 19π 電子系の提案

テトラアザポルフィリン五価リン錯体は、対応するフリーベース体に対してオキシ臭化リン (POBr_3) を作用することで得られる。ここで、塩基性条件下で単離精製を行うことで、通常のアザポルフィリン錯体とは大きく異なる吸収特性を持ち、大気下で極めて安定な茶色固体が得られた。光吸収特性は過去に報告されたフタロシアニン一電子還元種 (不活性ガス雰囲気下) のものに類似しており、 $^1\text{H NMR}$ は常磁性化学種を支持するブロードかつ温度依存性のピークが観測できたことから、1電子還元種と推定した。続いて、電気化学的に1電子酸化を行いながら吸光特性を測定したところ、本来のテトラアザポルフィリン五価リン錯体が持つスペクトルが得られた。この反応は可逆的である。その他、単結晶 X 線構造解析、ESR の結果も一電子還元種を支持し、茶色固体が極めて珍しい、大気化でも安定に取り扱い可能な還元的 (19π) ラジカル種であることを証明した。

図 1: 安定な 19π 還元種2. 20π 反芳香族性骨格 PBATAS

フタロシアニン合成における求核剤の効果を比較すべく、フタロニトリルに対してチオールと単体ナトリウムから発生させた硫黄アニオンを作用させたところ、環化体は得られず、フタロニトリルが二量化したジアミノイソインドール誘導体を得られた。本化

化合物の生成機構は不明であるが、ピロールが連結した構造とみなすことができ、末端に環化の足がかりとなるアミノ基を持つことから、これをビルディングブロックとした新規骨格の構築を検討した。結果、フタロニトリルと高温で縮合させることで、5つのピロール骨格から成る新規環拡張フタロシアニン (PBTAS) が得られた。この化合物は空气中極めて安定な固体であるが、驚くべきことに¹H NMR、単結晶 X 線構造解析、吸光特性、理論計算の結果は全て 20π の反芳香族性を支持した。本研究は新規合成法の開発により得られた新規骨格が新たな物性を持つ、極めて稀な例であると位置付けられる。

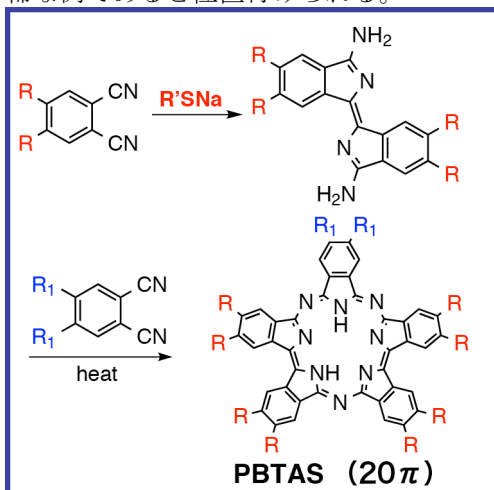


図2：反芳香族性骨格の合成

3. 3成分カップリング反応による近赤外光吸収フタロシアニンへの官能基の導入

フタロシアニンのα位炭素に硫黄を導入することで、800 nm 付近の近赤外光と効率よく相互作用できることが知られている。ここで、硫黄上にアリアル基を導入した場合、アリアル基とフタロシアニン骨格が直交すると考えられる。そこで、この部位への機能性官能基の導入が分光特性に与える影響を理論計算から見積もったところ、近赤外光との相互作用は少ないことが分かった。そこで、実際の導入を検討した。官能基化されたチオールが必要になるが、これは有機金属試薬と原子状硫黄との反応で発生させ、単離することなくフタロニトリル前駆体と反応させる3成分反応を計画した。結果、種々の電子供与・求引基、複素環などの導入に成功した。また、化学選択的な手法を用いてエステル基も導入できた。得られたフタロニトリルの環化は良好に進行し、いずれの化合物も近赤外光を強く吸収できることを確認した。また中心元素を選ぶことで、近赤外光照射により一重項酸素を効率よく発生できることも観測した。

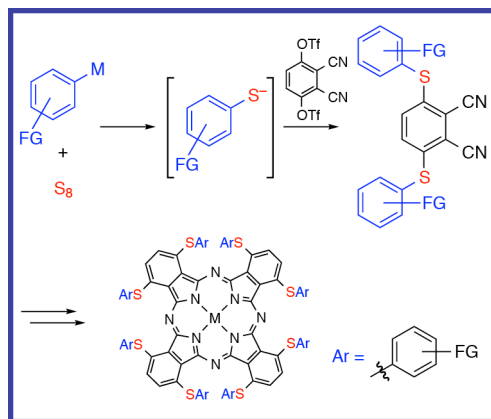


図3：近赤外フタロシアニンに対する機能性官能基の導入

4. 鉛の性質を利用した電子受容性フタロシアニンの合成

電子求引基は良い脱離基となるため、強い求核剤を用いる条件では共存が困難である。一方、金属塩と高温で縮合させる鑄型法ならば求核剤の使用を回避できるが、対応する金属錯体として得られてしまい、その後の脱金属は困難である。これを解決するために、比較的イオン半径が大きい鉛に着目した。検討の結果、固相で反応させることで求核剤なく反応が進行し、かつその後の脱金属も良好に進行した。化合物の純度は¹H NMR、高分解能質量分析により評価した。化合物の酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリーにより見積もったところ、予想通り高い電子受容能を持つことが確認できた。

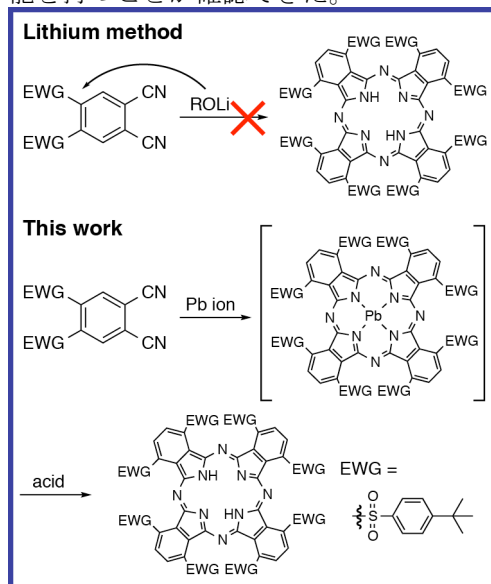


図4：電子受容性フタロシアニンの効率的合成法の開発

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 18 件)

1) “D-A-D type dinitriles with vapor-dependent luminescence in the solid state” Furuyama, T.*; Shinozaki, J.;

- Tasso, T. T.; Maeda, H.; Segi, M.; Kobayashi, N. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4243-4247. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.09.068. (査読有)
- 2) "Azaporphyrin phosphorus(V) complexes: synthesis, structure, and modification of optical properties" Furuyama, T.*; Kobayashi, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 15596-15612. DOI: 10.1039/c7cp02155k. (査読有)
- 3) "Structural, photophysical, and magnetic circular dichroism studies of three rigidified *meso*-pentafluorophenyl-substituted hexaphyrin analogues" Furuyama, T. (11人中2番); Sessler, J. L. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6682-6692. DOI: 10.1002/chem.201700759. (査読有)
- 4) "Synthesis of *meta*-methoxyphenyl substituted tetraazaporphyrin and corrolazine phosphorus(V) complexes" Furuyama, T.; Sugiya, Y.; Yoshida, T.; Kobayashi, N. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2016**, *20*, 1075-1081. DOI: 10.1142/S1088424616500619. (査読有)
- 5) "Simple primary β -amino alcohol catalyzed enantioselective Diels-Alder reaction of 3-hydroxy-2-pyridones" Furuyama, T. (12人中5番); Nakano H. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5771-5776. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.11.030. (査読有)
- 6) "Formation of a trithia[5]helicene in an unexpected photoreaction of a methyl-substituted bis(dithienylethenyl)thiophene through a double sequence of 6π -electrocyclization/aromatization (dehydrogenation/demethylation)" Furuyama, T. (9人中6番); Ikeda, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, *331*, 48-55. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.012. (査読有)
- 7) "Double-decker Bis(tetradiazepinoporphyrazinato) Rare Earth Complexes: Crucial Role of Intramolecular Hydrogen Bonding" Furuyama, T. (11人中4番); Tomilova, L. B. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12041-12052. DOI: 10.1039/c6dt01779g. (査読有)
- 8) "Synthesis, Optical Properties, and Electronic Structures of Tetrakis(pentafluorophenyl)tetrathiaiso-phlorin Dioxide" Mishra, V. L.; Furuyama, T.; Kobayashi, N.; Goto, K.; Miyazaki, T.; Yang, J.-S.; Shinmyozu, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9190-9197. DOI: 10.1002/chem.201505079. (査読有)
- 9) "Preparation, optical and electrochemical properties, and molecular orbital calculations of tetraazaporphyrinato ruthenium (II) bis(4-methylpyridine) fused with one to four diphenylthiophene units" Kimura, T.; Murakami, N.; Suzuki, E.; Furuyama, T.; Nakahodo, T.; Fujihara, H.; Kobayashi, N. *J. Inorg. Biochem.* **2016**, *158*, 35-44. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2016.01.010. (査読有)
- 10) "Synthesis and Photophysical Investigation of Tetraazaporphyrin Substituted with Aggregation-Induced Emission (AIE) Active Moieties" Tasso, T. T.; Furuyama, T.; Mack, J.; Nyokong, T.; Kobayashi, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5516-5522. DOI: 10.1002/ejic.201500726. (査読有)
- 11) "A Bottom-up Synthesis of Antiaromatic Expanded Phthalocyanines: Pentabenzotriazasamaragdyrins, i.e. Norcorroles of Superphthalocyanines" Furuyama, T.; Sato, T.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13788-13791. DOI: 10.1021/jacs.5b09853. (査読有)
- 12) "Solution-Cast Monolayers of Cobalt Crown Ether Phthalocyanine on Highly Ordered Pyrolytic Graphite" Furuyama, T. (9人中5番); Fullerton-Shirey, S. K. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21992-22000. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05233. (査読有)
- 13) "An Extremely Air-Stable 19π Porphyrinoid" Yoshida, T.; Zhou, W.; Furuyama, T.*; Leznoff, D. B.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9258-9261. DOI: 10.1021/jacs.5b05781. (査読有)
- 14) "Reducing Zirconium(IV) Phthalocyanines and the Structure of a Pc^4Zr Complex" Zhou, W.; Platel, R. H.; Tasso, T. T.; Furuyama, T.; Kobayashi, N.; Leznoff, D. B. *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 13955-13961. DOI: 10.1039/c5dt01778e. (査読有)
- 15) "A Stable *iso*-Bacteriochlorin Mimics from Porpholactone: Effect of β -oxazolone Moiety on the Frontier π -Molecular Orbitals" Yu, Y.; Furuyama, T.; Tang, J.; Wu, Z.-Y.; Chen, J.-Z.; Kobayashi, N.; Zhang, J.-L. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 671-677. DOI: 10.1039/c5qi00054h. (査読有)
- 16) "Synthesis and Spectral Properties of Nonclassical Binuclear Thienoporphyrazines" Dubinina, T. V.; Borisova, N. E.; Sedova, M. V.; Tomilova, L. B.; Furuyama, T.; Kobayashi, N. *Dyes Pigments* **2015**, *117*, 1-6. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.01.023. (査読有)
- 17) "Metallophthalocyanine-ocenes: Scandium Phthalocyanines with an η^5 -bound Cp Ring" Platel, R. H.; Tasso, T. T.; Zhou,

W.; Furuyama, T.; Kobayashi, N.; Leznoff, D. B. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5986-5989. DOI: 10.1039/c5cc00237k. (査読有)

18) "Optical, Electrochemical, and Magnetic Properties of Pyrrole- and Thiophene-Bridged 5,15-Diazaporphyrin Dimers" Omomo, S.; Maruyama, Y.; Furukawa, K.; Furuyama, T., Nakano, H.; Kobayashi, N.; Matano, Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2003-2010. DOI: 10.1002/chem.201405482. (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

1) 古山溪行 “アザポルフィリンを活用する近赤外光材料の開発”, 第 38 回光化学若手の会, 2017 年 6 月 17 日, 休暇村志賀島(福岡県福岡市) (依頼講演)

2) Takayuki Iwamoto, Mashiro Hata, Maria Sugimori, Daichi Tamura, Ryo Yanagisawa, Taniyuki Furuyama “Optical properties of Near-IR Absorbing Phthalocyanine Sensitizers”, 第 3 回超分子による革新的マテリアル開発の拠点形成国際シンポジウム (石川県金沢市) (ポスター発表)

3) 古山溪行・吉田拓矢・佐藤岳仁・小林長夫 “異常 π 電子価化合物の設計・機能”, 第 14 回次世代を担う有機化学シンポジウム, 2016 年 5 月 28 日, 日本薬学会長井記念ホール (東京都渋谷区) (口頭発表)

4) Taniyuki Furuyama, Koh Satoh, Nagao Kobayashi, “Chalcogenide-Substituted Phthalocyanines: The Most Distorted Phthalocyanines”, 13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-13), May, 24th, 2016, Gifu, Japan (Oral)

5) Taniyuki Furuyama, Takuya Yoshida, Wen Zhou, Daniel B. Leznoff, Nagao Kobayashi, “An Air-stable 19π Azaporphyrinoid Radical”, 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), July, 4th, 2016, Nanjing, China (Invited Oral)

6) 古山溪行 “機能性 π 共役化合物の設計・合成と近赤外光利活用への挑戦”, 日本薬学会第 137 年会, 2016 年 3 月 25 日, 仙台国際センター (宮城県仙台市) (平成 29 年度日本薬学会奨励賞受賞講演)

7) 古山溪行・小倉陽佑・佐藤岳仁・小林長夫 “環拡張フタロシアニン類の開発および物性制御”, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 26 日, 愛媛大学 (愛媛県松山市) (口頭発表)

8) 古山溪行・吉田拓矢・浅井光夫・下岡千尋・小林長夫 “中心元素・周辺置換基効果を活用したテトラアザポルフィリンの機能創出”. 第 42 回有機典型元素化学討論会, 2015 年 12 月 5 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市) (口頭発表)

[その他]

ホームページ等

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab4/TFProfile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古山 溪行 (FURUYAMA, Taniyuki)

金沢大学・理工研究域物質化学系・准教授
研究者番号: 30584528