

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19071

研究課題名（和文）材料合成に革新をもたらす「近赤外フォトレドックス反応」の開発

研究課題名（英文）Development of NIR-photoredox reactions for functionalization of organic materials

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：可視光を強く吸収する機能性材料を有機合成反応により直接改変することは、新材料の開発にあたり有力な手段である。一方、これらの材料を近年精力的に研究がなされている可視光を用いた有機合成反応へ適用することは、触媒の光吸収と競合するため困難である。本研究では、触媒のみが選択的に活性化される手段として近赤外光を用いた有機合成反応の検討を行った。結果、アザポルフィリン類を触媒としたトリフルオロメチル化反応や脱水素型カップリング反応の開発に成功した。さらに、これらの反応を可視光材料の改変に適用できることも示し、材料開発における新たな手段を提案できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

深赤色-近赤外光は可視光と比べてエネルギーが低いため、有機合成反応に用いることが本質的に困難とされている。さらに、触媒設計にあたってはこれらの光を強く吸収すると同時に、酸化還元電位や励起状態の性質を制御する必要があるため、長波長の光を用いる有機合成反応は挑戦的な課題であった。本研究では精密な物性制御が可能なアザポルフィリン類を適切に設計することでこの問題を克服し、従来不可能とされてきた可視光材料の光を用いた直接変換を実現した。本手法は新材料の開発にあたり新たな概念・手段を提供すると位置付けられる。

研究成果の概要（英文）：In developing new materials, the direct conversion of materials that absorb visible light is a powerful strategy. On the other hand, it is difficult to apply visible-light-absorbing materials to visible-light mediated organic photoredox reactions, which has attracted much attention because the absorption of catalysts competes for substrates. In this study, we investigated the NIR-light mediated organic reactions toward a selective activation of catalysts. By using fine-tuned azaporphyrin-based photocatalyst, trifluoromethylation and dehydrogenative coupling reactions could be developed. Furthermore, these reactions can be applied to the direct conversion of visible light materials. Therefore, these NIR-mediated photoreactions are new tools for the development of novel materials.

研究分野：有機合成化学

キーワード：近赤外光 アザポルフィリン フォトレドックス反応 光物理特性

1. 研究開始当初の背景

2000年代後半に入り、可視部に強い吸収を持つ光増感剤を触媒とする有機合成反応、いわゆる可視光フォトレドックス反応が多数報告されてきた。この反応は、従来熱が主であったエネルギー源に可視光という可能性を加えたと位置づけられる。

(可視光)フォトレドックス反応においては、触媒が光を吸収し励起状態となった後、基質と電子またはエネルギー移動反応が進むことが駆動力となる。つまり、触媒が可視光を吸収することが反応進行の鍵である。一方、光電変換材料・有機EL材料・生体イメージング材料など、可視光を利用する有機材料(可視光材料)も多数知られており、これらは当然ながら可視光を強く吸収する。すなわち、可視光フォトレドックス反応は本質的にこれらの材料を基質とすることができない。この問題を解決し、光反応による分子変換のメリットを可視光材料合成に適用することができれば、材料合成に革新をもたらすことができるはずである。

本研究では600 nmよりも長波長側の深赤色～近赤外光に注目した。ほとんどの可視光材料はこの領域に光吸収を持たないことが知られている。すなわち、もし近赤外光によって活性化される光触媒が実現すれば、可視光材料を光反応の基質に用いることができると考えた。本手法は、フォトレドックス反応のメリットである「環境調和性」を保持したまま、光材料合成に革新をもたらすことができる。加えて、この手法は従来の反応設計において重要視されてきた「化学選択性」「位置選択性」に加えて「光波長選択性」という新たな概念をもたらすものである。

2. 研究の目的

近赤外光(特に600~1000 nm程度の光)の照射により進行する有機合成反応の開発(近赤外フォトレドックス反応)を行う。これは最近有機合成化学の分野で注目を集めているフォトレドックス反応において、未踏とされている近赤外波長領域の利用を実現するものである。研究開始時点において近赤外光を分子変換に適用できた例はごくわずかであった。これは、そもそも近赤外光を吸収できる色素分子が限られている上に、触媒活性に大きく影響する光励起状態を適切に設計する必要があったためである。

筆者らはこれまでに有機色素の一種であるアザポルフィリン誘導体を利用して、様々な近赤外色素の開発に携わってきた。アザポルフィリン自体は可視光を強く吸収することが一般的であるが、適切な修飾を行うことで、1000 nm程度までの光を利用できることや、酸化還元電位を適切にかつ独立に制御できることを明らかとしている。特に触媒反応の観点からは後者の設計が重要と考えられる。また、アザポルフィリン骨格は中心に様々な元素を導入できる。通常の有機化合物では利用が困難である金属特有の効果を用いることにより、励起状態を簡便に設計できることが期待できる。

3. 研究の方法

本研究でははじめにいくつかのモデル反応に対して近赤外光触媒のスクリーニング検討を行い、近赤外光を用いた分子変換の可能性について検証を行った後、基質の適用範囲などを行った。確立できた反応に対して可視光遮断剤存在下の反応、また実際に可視光材料の変換を検討し、可視光反応と比較することで、近赤外光反応の有用性について考察を行った。

1. フタロシアニルルテニウム錯体を触媒とするトリフルオロメチル化反応

強い電子求引基であるトリフルオロメチル基の導入は材料の電子的状態を大きく変えることができるため、これを近赤外化することができれば非常に有用な反応になると考えた。そこで、MacMillanらにより報告された芳香環の可視光トリフルオロメチル化反応(MacMillan *et al.* *Nature*, **2011**, *480*, 224.)をモデル反応として検討を行った。この反応においては可視光触媒として有機ルテニウム錯体が用いられている。ルテニウムは長寿命の三重項励起状態に関与し、基質との電子移動反応を有効に行うことに寄与していると考えられる。そこで、フタロシアニルのルテニウム錯体を触媒の候補として、これらの化合物が吸収可能な深赤色光(630 nm程度の光)を用いた検討を行った。さらに、本触媒系の有用性を調べるためにアルケンの二重官能基化反応(Han *et al.* *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1310.)への適用も検討した。

2. 800 nmを超える近赤外光を用いた脱水素型カップリング反応

光の波長とエネルギーは反比例の関係にあるため、近赤外光を有機合成反応に用いるにあたっては触媒の小さいエネルギーギャップが問題となることがある。特に、基質の酸化と還元を一つの触媒系で行うフォトレドックス型の反応においては、近赤外光を用いる反応に大きな制限があることを意味する。この問題を解決するために、犠牲試薬を用いる反応に着目し、モデル反応としてテトラヒドロイソキノリンの脱水素型カップリング反応(Stephenson *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464.)を設定した。本反応は光励起された触媒と基質間で電子移動反応が起きた後、一電子還元種となった触媒に対し酸素が犠牲試薬となることで触媒が再生するとされる。犠牲試薬を用いる問題点として等量の副生成物が生成することが挙げられるが、本反応においてはあまねく存在する酸素を用いており、副生成物も水(または過酸化水素)であるこ

とからデメリットには当たらないと考えた。

4. 研究成果

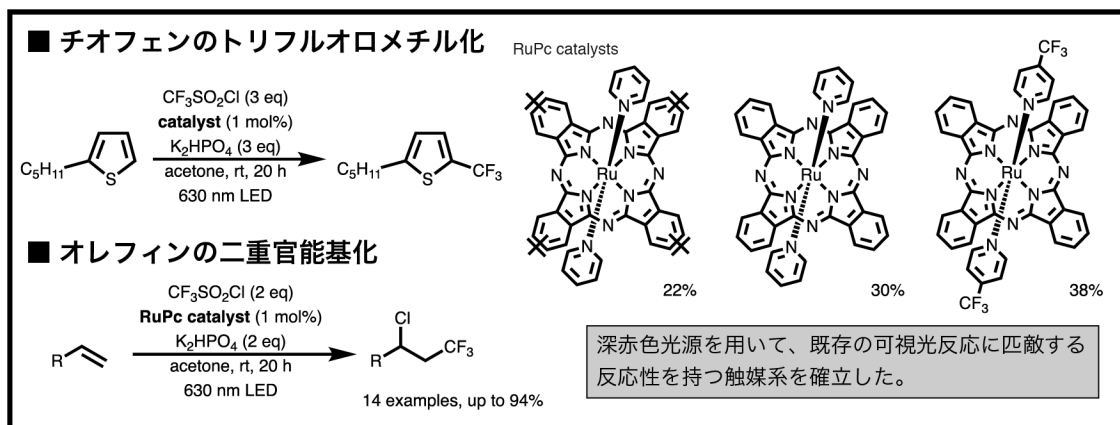
1. フタロシアニルルテニウム錯体を触媒とするトリフルオロメチル化反応

フタロシアニルルテニウム錯体 (RuPc) は対応するフタロニトリルをルテニウム塩存在化で縮合することで様々な周辺置換基を持つものが合成できる。通常 RuPc はルテニウム上に1つまたは2つの軸配位子を持つことが知られている。本研究では合成の容易さから、ピリジン誘導体を2つ軸配位子として持つ RuPc について主に検討を行った。これらの誘導体はフタロシアニン合成の際に対応するピリジン誘導体を共存させることで合成した。

合成した RuPc 類を触媒とし、630 nm の赤色光照射下、2-ペンチルチオフェンのトリフルオロメチル化の検討を行った。結果、周辺が無置換の触媒が最も良い結果を与えた。電子状態を大きく変えない置換基の導入においても活性の低下が見られたことから、置換基の自由回転による励起状態の失活が問題になっていると考えられる。また、軸配位子においては電子求引基の導入が有効であった。なお光吸収スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリーの結果より、軸配位子の違いが基底状態の物性に与える効果はわずかであることが分かっている。つまり、軸配位子の違いは励起状態に影響していると考えられるが、現在はっきりした知見は得られていない。また、中心金属がルテニウム以外の錯体も用いたが、RuPc を超える活性は得られなかった。

本反応において、溶媒や添加剤などの検討も行なったが、収率の劇的な向上は見られなかった。そこで、同様にルテニウム錯体を触媒とした可視光トリフルオロメチル化反応として報告があったアルケンへの適用を検討した。チオフェンのトリフルオロメチル化と同様に、RuPc を触媒とし、630 nm の赤色光照射下で検討を行ったところ、目的の二重官能基化が定量的に進行することを見出した。本反応においても軸配位子の影響が見られたものの、合成が容易なピリジン系軸配位子とする触媒で高い活性が見られたことから、これを用いて基質一般性の検討を行った。

本反応はこれまでに知られている同種の可視光反応と比較して、ほぼ遜色ない反応活性と化学選択性を有し、多様な基質への展開が可能であることを明らかとした。また、従来の深赤色光を用いた反応において問題であった犠牲試薬の使用も本反応では必要でなくより簡便かつ廃棄物の少ない反応系であると言える。

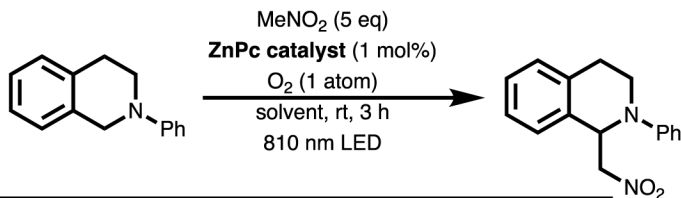


2. 800 nm を超える近赤外光を用いた脱水素型カップリング反応

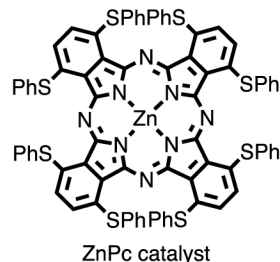
モデル反応として設定したテトラヒドロイソキノリン誘導体と求核剤の脱水素型カップリング反応において、基質の酸化電位との関係より、周辺に硫黄置換基を有するフタロシアニンが近赤外触媒として有効であると考えた。また三重項励起状態の活用を期待し、中心元素として亜鉛を導入した。実際の反応検討は光源として 810 nm の近赤外光を用いて行った。はじめに、ニトロメタンを溶媒兼求核剤として用いたところ、目的のカップリング体が中程度の収率で得られたため、溶媒の各種検討を行った。結果、反応の促進効果はあるものの副反応も促進する効果を持つ溶媒と、反応を抑制するが、選択性を高める効果を持つ溶媒が存在することが明らかとなった。最終的にこれらの溶媒を混合した共溶媒系を用いる条件において、反応の定量的な進行が確認できた。また本反応は種々の基質、求核剤に対しても適用可能であった。

本反応は暗所下では進行しないことから、近赤外光を触媒が吸収することが駆動力となっていると考えられる。続いて、電子移動反応に関する知見をえるために、基質添加時における触媒の発光変化を追跡したところ、予想に反して消光は観測されなかった。この結果は本反応が電子移動反応以外の機構で進行していることを意味する。一方、本触媒により一重項酸素が発生していることが確認できたため、本反応はモデル可視光反応と異なり、光励起された触媒と酸素間でエネルギー移動反応が進行し、生成した一重項酸素が基質を酸化することで反応が進行していると結論づけた。

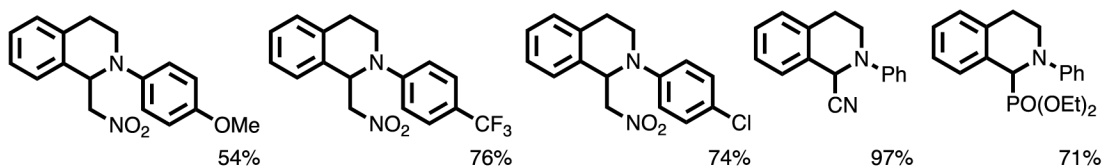
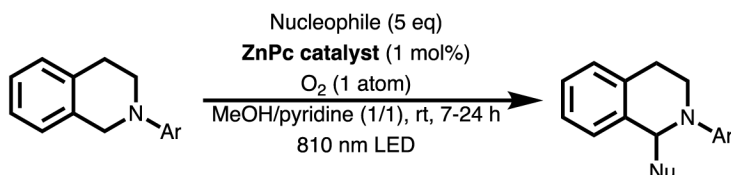
■ 800 nmを超える近赤外光を用いた反応



Solvent	yield (%)	Solvent	yield (%)
MeNO ₂	48	MeOH/pyridine (1/1)	54
MeOH	15	MeOH/pyridine (1/1), 7 h	82
pyridine	39		



触媒の構造および溶媒組成を適切に制御することで、近赤外光を直接用いた分子変換が実現できた。



3. 近赤外光の透過性を利用した波長選択的反応の検討

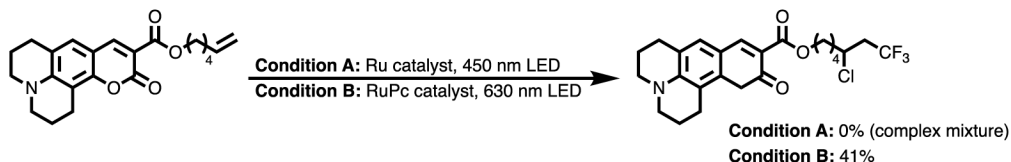
これまでの検討で、深赤色～近赤外光により駆動する光反応が従来の可視光反応と遜色ない反応性や選択性を示すことを明らかとした。そこで、これらの反応を利用して当初のコンセプトである波長選択的反応の検証を行った。

はじめにアルケンの二重官能基化反応において、著名な蛍光発光団であるクマリンを基質とした検討を行った。用いた基質は 450 nm 周辺に強い吸収を持ち、これは既存の可視光触媒であるルテニウム錯体が主に用いる光の波長と近い。一方で 600 nm より長波長側には光吸収を持たないため、今回開発した RuPc を触媒とする系では触媒のみの活性化が実現できるはずである。実際に電子求引基を有する RuPc を触媒とした条件により目的の二重官能基化が進行した。一方、従来の可視光反応の条件においては光吸収が原因と思われる基質の分解が進行し複雑な生成物が得られるのみであった。

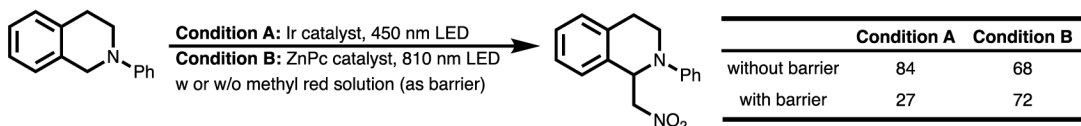
また、亜鉛錯体を触媒とする近赤外脱水素型カップリング反応において、同様に 450 nm 周辺に強い吸収を持つメチルレッドを遮断材とした検討を行った。具体的には、メチルレッドのメタノール飽和溶液に反応容器を浸け、外側から光照射を行った。この条件でも近赤外光反応は問題なく進行した一方、可視光反応においては活性の顕著な低下が見られ、これは遮断材が光吸収をした結果と結論した。

以上のように、可視光反応が本質的に困難な条件においても今回開発した反応は問題なく進行することが分かった。特に前者においては、可視光材料の直接変換が可能となった。これらの結果は長波長の光を用いた波長選択的反応が材料合成において有用であることを示すものである。

■ 可視光吸収材料の直接変換



■ 可視光遮断剤存在下の近赤外反応



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Furuyama Taniyuki, Uchiyama Shiori, Chikamatsu Tatsuki, Horikawa Takafumi, Maeda Hajime, Segi Masahito, Takahashi Hiromi, Taima Tetsuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Temperature-dependent changes in the molecular orientation and visible color of phthalocyanine films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 31348 ~ 31354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra06273a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ishikawa Sari, Shimasaki Fumika, Maeda Hajime, Segi Masahito, Furuyama Taniyuki	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis of Low-symmetry Ball-shaped Ruthenium Complexes and Fine-tuning of Their Optical Properties in the Visible and NIR Region	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1394 ~ 1398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 石井孝知, 古山溪行	4. 巻 2020
2. 論文標題 近赤外ケイ素フタロシアンンの近赤外光線力学療法への応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 80〜84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Furuyama Taniyuki, Uchiyama Shiori, Chikamatsu Tatsuki, Horikawa Takafumi, Maeda Hajime, Segi Masahito, Takahashi Hiromi, Taima Tetsuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Temperature-dependent changes in the molecular orientation and visible color of phthalocyanine films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 31348 ~ 31354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra06273a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishikawa Sari, Shimasaki Fumika, Maeda Hajime, Segi Masahito, Furuyama Taniyuki	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis of Low-symmetry Ball-shaped Ruthenium Complexes and Fine-tuning of Their Optical Properties in the Visible and NIR Region	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1394 ~ 1398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 石井孝知, 古山溪行	4. 巻 2020
2. 論文標題 近赤外ケイ素フタロシアニンの近赤外光線力学療法への応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 マテリアルステージ	6. 最初と最後の頁 80-84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furuyama Taniyuki, Ishii Takashi, Ieda Naoya, Maeda Hajime, Segi Masahito, Uchiyama Masanobu, Nakagawa Hidehiko	4. 巻 55
2. 論文標題 Cationic axial ligands on sulfur substituted silicon(iv) phthalocyanines: improved hydrophilicity and exceptionally red-shifted absorption into the NIR region	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7311 ~ 7314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc03022k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furuyama Taniyuki, Maeda Kazuya, Maeda Hajime, Segi Masahito	4. 巻 84
2. 論文標題 Chemoselective Synthesis of Aryloxy-Substituted Phthalocyanines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14306 ~ 14312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02126	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furuyama Taniyuki, Shimasaki Fumika, Saikawa Natsumi, Maeda Hajime, Segi Masahito	4. 巻 9
2. 論文標題 One-step synthesis of ball-shaped metal complexes with a main absorption band in the near-IR region	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-53014-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 古山 溪行	4. 巻 485
2. 論文標題 近赤外光を活用できる有機金属錯体の合成技術	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 オプトロニクス	6. 最初と最後の頁 134 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Furuyama Taniyuki, Miyaji Yusuke, Maeda Kazuya, Maeda Hajime, Segi Masahito	4. 巻 25
2. 論文標題 Extremely Photostable Electron Deficient Phthalocyanines that Generate High Levels of Singlet Oxygen	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 1678-1682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古山 溪行	4. 巻 70
2. 論文標題 典型元素を活用するフタロシアニン光材料の合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 169-174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 古山溪行
2. 発表標題 精密有機合成技術に基づく近赤外色素材料の開発と応用
3. 学会等名 金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会 第16回金沢大学研究室見学会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古山溪行
2. 発表標題 精密有機合成技術に基づく近赤外色素材料の開発と応用
3. 学会等名 金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会 第16回金沢大学研究室見学会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taniyuki Furuyama, Fumika Shimasaki, Hajime Maeda, Masahito Segi
2. 発表標題 Synthesis of ball-shaped metal complexes with a main absorption band in the near-IR region
3. 学会等名 7th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ishii, Naoya Ieda, Hajime Maeda, Masahito Segi, Hidehiko Nakagawa and Taniyuki Furuyama
2. 発表標題 Development of Near-Infrared Light Absorbing Hydrophilic Silicon(IV) Phthalocyanines
3. 学会等名 7th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古山 湊行
2. 発表標題 電気・光特性を自在に活用できる有機材料の開発
3. 学会等名 2019年度電気化学会北陸支部春季(石川)大会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古山 湊行
2. 発表標題 近赤外光を活用できる機能性色素の精密有機合成技術
3. 学会等名 岡山大学次世代研究育成グループ講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taniyuki Furuyama, Yusuke Miyaji, Hajime Maeda and Masahito Segi
2. 発表標題 A Light-stable Phthalocyanine with High Ability to Generate Singlet Oxygen
3. 学会等名 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Iwamoto, Hajime Maeda, Masahito Segi and Taniyuki Furuyama
2. 発表標題 Versatile Synthesis of Functionalized Near-infrared Light-absorbing Phthalocyanines
3. 学会等名 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古山 溪行・篠崎潤一・藤原亮一・前多 肇・千木昌人
2. 発表標題 ジシアノ部位をアクセプターとする固体発光材料の開発
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古山 溪行
2. 発表標題 元素の特性を利用した有機近赤外光材料の開発
3. 学会等名 第3回有機若手ワークショップ(招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

金沢大学研究者情報 http://ridb.kanazawa-u.ac.jp/public/detail.php?id=4466&page=3&org2_cd=340400
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------