

平成24年 5月23日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20750025

研究課題名（和文） フタロシアニン化学の新展開

研究課題名（英文） Development of phthalocyanine chemistry

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：申請書に示した環内部骨格を拡張したフタロシアニン（Pc）類縁体、及び多量体の合成に成功し、Pcとは異なる光学的特性を示すことを見出した。また環外周部に配位部位を有するPc類縁体やお椀状のサブフタロシアニンを用いて、配位結合や超分子相互作用による分子の集合化を行い、新規で興味深い構造を得た。

研究成果の概要（英文）：Core-expanded phthalocyanine analogues and their oligomers which were proposed in the proposal have been successfully synthesized in this research and their unique optical properties which were different from that of phthalocyanine were revealed. Molecular assemblies of phthalocyanine and subphthalocyanine analogues were achieved by using coordination bonds and supramolecular interactions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード： $\pi$ 共役・フタロシアニン・超分子化学

## 1. 研究開始当初の背景

フタロシアニン（Pc）は  $18\pi$ 電子共役に起因して興味深い分光学的性質を示し、その $\pi$ 電子系が外部環境の変化により摂動を受けやすいために、骨格変換など種々の類縁化を行うことで新規な物性の発現が期待できる。しかしながら合成の困難さもあり、Pcの類縁体研究はほぼ未開拓の分野であった。またPc及びその類縁体の多量化も溶解性の低下や

分子の不安定化から、これまでにほとんど挑戦されていなかった。

## 2. 研究の目的

上記の研究背景から、本研究では他の芳香族分子との融合による新規Pc類縁体、 $\pi$ 共役を介したPc多量体、超分子相互作用を利用したPc集合体の合成研究に重点を置いて行い、それらの物性について精査することを目的

とした。

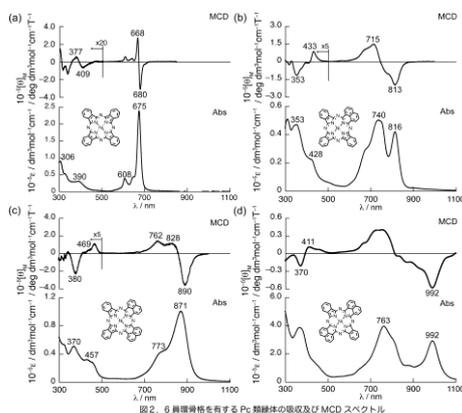
### 3. 研究の方法

合成した分子をNMRやX線結晶構造解析を用いて正確に構造決定するために、対称性の高い出発物質を用いた。また適宜嵩高い置換基を導入しながら溶解性の向上や分子の会合防止を行った。種々の摂動（構造変化・多量化・集合化）が及ぼす電子構造変化についてはまず吸収スペクトルや磁気円偏光二色性（MCD）スペクトル、電気化学測定を用いて、主にフロンティア軌道のエネルギーの変化についての知見を得た後に、理論計算により分子軌道及びそのエネルギーを見積もることで、それらの摂動が $\pi$ 共役に及ぼす効果についてより詳細に明らかにした。

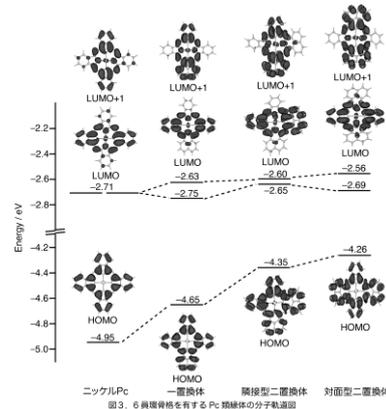
### 4. 研究成果

#### ①Azaphenalenephthalocyanine の合成及び物性解明

Pc骨格の環内部の5員環が電子構造に及ぼす効果を見積もるために、以下に示す②での研究と併せて、環内部の5員環をそれぞれ6員環、7員環へと置き換えたPc類縁体の合成を行った。合成は1,8-ナフタレンジカルボニトリルを二置換フタロニトリルと混合縮合することで行った。中心金属にニッケル及び亜鉛を用いたときに6員環に置換した類縁体が得られ（図1）、そのうち一置換体の亜鉛錯体についてはX線結晶構造解析で構造を決定した。これらの分子は6員環部位の数と場所によって特徴的な吸収を示し、PcでQ帯と呼ばれる吸収が長波長にシフトし、さらに構造の低対称化に伴って、分裂して現れた（図2）。この変化は電気化学測定とDFT法を用いた理論計算から、最高被占軌道（HOMO）の不安定化と最低空軌道（LUMO）の分裂に因ることを見出した。また6員環部分を介して外側のナフタレン環は共役系に組み込まれていることもわかった（図3）。

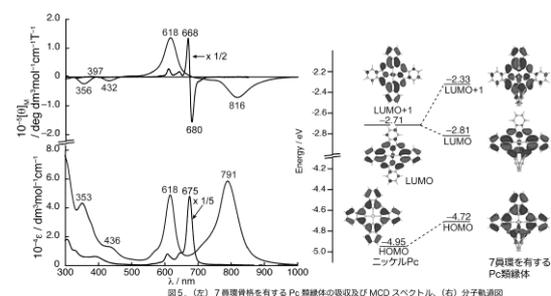
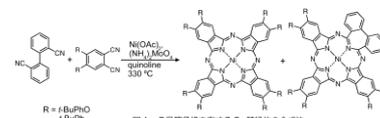


②



#### Azephenalocyanine の合成及び物性解明

①の研究に引き続き、7員環を有する分子の合成を行った。2,2'-ビフェニルジカルボニトリルや1,10-フェナントレンジカルボニトリルを用いた場合に7員環に置き換わった分子の合成に成功した（図4）。X線結晶構造解析より明らかにした結晶構造では7員環部分で大きくねじれ、ビフェニル部位が他の部分とほぼ直交していた。吸収スペクトルではQ帯吸収が、PcのQ帯吸収の長波長側と短波長側にそれぞれ大きく分裂して現れた（図5）。理論計算による分子軌道ではHOMOやLUMO+1において、7員環部分への電子の広がりがほとんど見られず、Pcに似た環状の $\pi$ 共役が7員環部分で環の内側を通っていることが示唆された（図5）。そのため6員環を有するazaphenalenephthalocyanineで見られたような分子全体への電子の広がりは見られず、電子構造としてはPc骨格が還元されたtetraazachlorineと呼ばれる分子に近いことが分かった。①②の結果を併せると環内部の5員環を徐々に大きくしていくと7員環では分子の平面性が失われることで、大きくその電子構造が変化することを見出した。



#### ③Subazaphenalenephthalocyanine の合成及び物性解明

Pcの環縮小類縁体である subphthalocyanine (SubPc) においても環内部の5員環部分を6員環に置き換えた類縁体の合成を行った(図6)。分子の低対称化と6員環への置き換えにより、PcとSubPcのQ帯吸収のちょうど中間に広がり、複雑に分裂したQ帯吸収を示すことが分かった。この吸収特性は6員環構造を有したPc類縁体と同様の電子構造変化で説明できることを理論計算等から明らかにした。

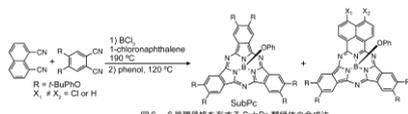


図6. 6員環骨格を有するSubPc類縁体の合成法

#### ④外部配位を用いたPc多量体の合成

②の7員環を有する分子の合成では、2,2'-ビフェニルジカルボニトリルを用いたが、このビフェニルユニットをビピリジルに置き換えることで外部配位が可能なPc類縁体の合成を行った。この分子は亜鉛やルテニウムと容易に錯体を形成し、2量体及び3量体が得られた(図7)。吸収特性としては7員環部分で外部への共役の拡張が無いために、多量化に伴う吸収特性の変化はほとんど見られなかったことから、外部配位部位が共役に組み込まれるような分子設計が今後必要である。



図7. 外部配位を用いたPc類縁体の多量体

#### ⑤ピレン縮環型 subphthalocyanine の合成とフラレンとの共結晶化

お椀状の構造を有するSubPcはその湾曲した凹凸の $\pi$ 平面による相互作用が期待されていたが、SubPcのみではその相互作用が弱いために、フラレンなどの球状の $\pi$ 共役分子との超分子的な相互作用はほとんど知られていなかった。そこで環外周部に高い $\pi$ -donor性を有するピレンを縮環したSubPc類縁体を合成したところ、 $C_{60}$ 分子と容易に共結晶化することを見いだした。結晶内では $C_{60}$ 分子は2分子のSubPc分子に包摂され、さらに結晶のa, b軸に沿って一次元に配列した構造を取ることがわかった(図8)。

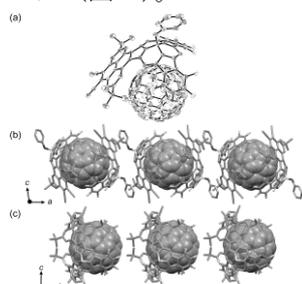


図8. ピレン縮環型 subphthalocyanine と  $C_{60}$  の共結晶。 (a) Ortep 図、 (b, c) パッキング図

上記のように3年間の研究期間において、当初計画で挙げた3つの研究指針に基づいた種々のPcあるいはSubPcの新規類縁体の合成に成功し、それぞれの構造変化がもたらす電子構造変化を解明した。さらにこれまではほとんど挑戦されていない配位結合や超分子相互作用を用いた多量化や分子集合体の構築を行った。またこの研究期間において、周辺研究の報告も併せて、論文発表を10件、学会発表を29件行った。その結果、それぞれの研究指針及び今回得られた研究成果がPc及びその類縁体に基づいた新規機能性 $\pi$ 共役分子の創製を考える上で重要性が高いということを確認するに至った。現在もいくつかの研究を継続して行っており、それぞれの応用目的に合わせたPc類縁体研究に発展させていきたい。

#### 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10件)

1. “Azepiphthalocyanine—an unprecedented large twist of a  $\pi$ -conjugation system upon core-modification with a seven-membered ring unit”, S. Shimizu, H. Zhu, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* 2011, Vol. 47, pp. 3072-3074. (査読有)
2. “Pyrene-fused Subphthalocyanine”, S. Shimizu, S. Nakano, T. Hosoya, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* 2011, Vol. 47, pp. 316-318. (査読有)
3. “Synthesis and Spectroscopic Properties of Fused-Ring-Expanded Aza-Boradiaza indacenes”, H. Lu, S. Shimizu, J. Mack, X. You, Z. Shen, N. Kobayashi, *Chem. Asian. J.* 2011, Vol. 6, pp. 1026-1037. (査読有)
4. “meso-Trifluoromethyl-Substituted Subporphyrin from Ring-Splitting Reaction of meso-Trifluoromethyl-Substituted [32] Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1)”, R. Sakamoto, S. Saito, S. Shimizu, Y. Inokuma, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Lett.* 2010, Vol. 39, pp. 439-441. (査読有)
5. “Azaphenylene Phthalocyanines: Phthalocyanine Analogues with Six-Membered Ring Units Instead of Five-Membered Ring Units”, S. Shimizu, H. Zhu, N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* 2010, Vol. 16, pp. 11151-11159. (査読有)
6. “Subazaphenylene phthalocyanine: A Subphthalocyanine Analogue Bearing a

Six-Membered Ring Unit”, H. Zhu, S. Shimizu, N. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, Vol. 49, pp. 8000–8003. (査読有)

7. “Conformational Changes of *meso*-Aryl Substituted Expanded Porphyrins upon Protonation: Effects on Photophysical Properties and Aromaticity”, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Z. S. Yoon, K. S. Kim, M.-C. Yoon, S. Hiroto, H. Shinokubo, S. Shimizu, A. Osuka, D. Kim, *J. Phys. Chem. B*, 2009, Vol. 113, pp. 5794–5802. (査読有)

8. “Effect of peripheral fused ring substitution on the optical spectroscopy and electronic structure of metal phthalocyanine complexes”, C. Wadzanai, J. Mack, S. Shimizu, N. Kobayashi, T. Nyokong, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2009, Vol. 13, pp. 1053–1062. (査読有)

9. “Axial Ligand Exchange Reactions of *meso*-Aryl Subporphyrins; Axially Fluoro-Substituted Subporphyrin and a  $\mu$ -Oxo Dimer and Trimer of Subporphyrins”, S. Shimizu, A. Matsuda, N. Kobayashi, *Inorg. Chem.* 2009, Vol. 48, pp. 7885–7890. (査読有)

10. “Synthesis of *N,N*-difluoroboryl complexes of 3,3'-diarylazadiisoidolylmethenes”, V. F. Donyagina, S. Shimizu, N. Kobayashi, E. A. Lukyanets, *Tetrahedron Lett.* 2008, Vol. 49, pp. 6152–6154. (査読有)

[学会発表] (計 30 件)

1. 日本化学会第 91 春季年会, “ピレンユニットを有したサブフタロシアニンの合成と物性”, 中野 翔太、清水 宗治、小林 長夫 2011 年 3 月 27 日、神奈川県 (神奈川県)

2. 日本化学会第 91 春季年会, “新規骨格を有する  $\pi$  拡張型フタロシアニン類縁体の合成と物性”, 松下 修、Derkacheva Valentina M.、村中 厚哉、清水 宗治、内山 真伸、Lukyanets Evgeny A.、小林 長夫 2011 年 3 月 26 日、神奈川県 (神奈川県)

3. 日本化学会第 91 春季年会, “金フタロシアニンの合成と物性”, 三浦 瑛貴、清水 宗治、Wong Edwin、Leznoff Daniel、小林 長夫 2011 年 3 月 26 日、神奈川県 (神奈川県)

4. Pacifichem 2010, “Synthesis and properties of dioxaporphyrin”, S. Shimizu, R. Hiramatsu, N. Kobayashi 2010 年 12 月 17 日、Honolulu, アメリカ合衆国

5. 第 40 回複素環化学討論会, “六員環を有する新規なサブフタロシアニン類縁体の合成と物性”, 朱 華、清水 宗治、小林 長夫

2010 年 10 月 14 日、仙台市民会館 (宮城県) 6. 第 40 回複素環化学討論会, “キラルなサブフタロシアニンの構造と物性”, 三浦 瑛貴、清水 宗治、Samson Khene、Tebello Nyokong、小林 長夫

2010 年 10 月 14 日、仙台市民会館 (宮城県) 7. 第 40 回複素環化学討論会, “ピレンユニットを有したサブフタロシアニンの合成と物性”, 中野 翔太、清水 宗治、小林 長夫

2010 年 10 月 14 日、仙台市民会館 (宮城県) 8. 第 21 回基礎有機化学討論会, “六員環を有する新規なサブフタロシアニン類縁体の合成と物性”, 朱 華、清水 宗治、小林 長夫

2010 年 9 月 9 日、名古屋大学 (愛知県) 9. 第 21 回基礎有機化学討論会, “ピレンユニットを有したサブフタロシアニンの合成と物性”, 中野 翔太、清水 宗治、小林 長夫

2010 年 9 月 10 日、名古屋大学 (愛知県) 10. 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), “Synthesis and Properties of a Novel Phthalocyanine Analogue Bearing a Seven-Membered Ring in the Core”, H. Zhu, S. Shimizu, N. Kobayashi

2010 年 7 月 7 日、New Mexico, アメリカ合衆国

11. Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), “Syntheses and Properties of Novel Subnaphthalocyanines”, S. Shimizu, H. Zhu, A. Miura, K. Samson, T. Nyokong, N. Kobayashi

2010 年 7 月 5 日、New Mexico, アメリカ合衆国

12. 第 27 回無機・分析化学コロキウム, “中心骨格を変換した新規フタロシアニン類縁体の合成及びその物性解明”, 清水 宗治 2010 年 5 月 29 日、東北大学川渡共同セミナーセンター (宮城県)

13. 第 90 回春季年会, “アザフェナレン骨格を有する新規サブフタロシアニン類縁体の合成と物性”, 朱 華、清水 宗治、小林 長夫

2010 年 3 月 27 日、日本大学 (千葉県) 14. 第 90 回春季年会, “7 員環構造を有する新規フタロシアニンの合成と物性”, 植村 薫、朱 華、清水 宗治、小林 長夫

2010 年 3 月 27 日、日本大学 (千葉県) 15. 第 90 回春季年会, “キラルなサブフタロシアニンの構造と物性”, 三浦 瑛貴、Samson Khene、清水 宗治、Nyokong Tebello、小林 長夫

2010 年 3 月 27 日、日本大学 (千葉県) 16. The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC2),

“Synthesis and Properties of Novel Phthalocyanine Analogues Bearing Six and Seven Membered Rings In the Core”, S. Shimizu, H. Zhu, K. Uemura, N. Kobayashi  
2009年11月3日、南京、中国

17. 第20回基礎有機化学討論会，“多環芳香族構造を有した新規フタロシアニン類縁体の合成と物性”，清水宗治、朱華、植村薫、小林長夫

2009年9月29日、群馬大学（群馬県）

18. 第59回錯体化学討論会，“環中心に七員環構造を有した新規フタロシアニンの合成と物性”，朱華、清水宗治、小林長夫  
2009年9月25日、長崎大学（長崎県）

19. 13th International Conference on Novel Aromatic Molecules (ISNA-13), “Chiral Subnaphthalocyanines”, S. Shimizu, S. Khene, T. Nyokong, N. Kobayashi  
2009年7月20日、Luxemburg, ルクセンブルグ

20. 13th International Conference on Novel Aromatic Molecules (ISNA-13), “Azaphenylene Phthalocyanines - their synthesis and properties -”, H. Zhu, S. Shimizu, N. Kobayashi

2009年7月20日、Luxemburg, ルクセンブルグ

21. 第89回春季年会，“アザフェナレン骨格を有した新規フタロシアニン類縁体の合成と物性”，朱華、清水宗治、小林長夫  
2009年3月30日、日本大学（千葉県）

22. 第89回春季年会，“キラルな構造を有したサブナフタロシアニンの合成と物性”，清水宗治、Khene Samson、小林長夫  
2009年3月30日、日本大学（千葉県）

23. 平成20年度化学系学協会東北大会，“Push-pull 置換基を有するテトラザポルフィリンの合成と物性”，長谷場友、清水宗治、小林長夫

2008年10月13日、八戸工業大学（青森県）

24. 平成20年度化学系学協会東北大会，“ベンゼン縮合型フタロシアニン多量体の合成”，嶋建也、清水宗治、小林長夫  
2008年10月12日、八戸工業大学（青森県）

25. 平成20年度化学系学協会東北大会，“ピレン導入フタロシアニンの合成と物性”，細谷卓央、清水宗治、小林長夫  
2008年10月12日、八戸工業大学（青森県）

26. 第19回基礎有機化学討論会，“アザフェナレン骨格を有した新規フタロシアニンの合成と物性”，朱華、清水宗治、小林長夫

2008年10月5日、大阪大学コンベンションセンター（大阪府）

27. 第19回基礎有機化学討論会，“push-pull 置換基を有するテトラアザポルフィリンの合成と物性”，長谷場友、清水宗治、小林長夫

2008年10月4日、大阪大学コンベンションセンター（大阪府）

28. 第19回基礎有機化学討論会，“meso-アリアルサブポルフィリンの軸配位子交換反応と $\mu$ -oxo 多量体形成”，松田淳史、清水宗治、小林長夫

2008年10月4日、大阪大学コンベンションセンター（大阪府）

29. 第58回錯体化学討論会，“多環芳香族を有したフタロシアニン類縁体の合成と物性”，清水宗治、朱華、小林長夫

2008年9月21日、金沢大学（石川県）

30. 5th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5), “Synthesis and Properties of Phthalocyanine Analogues Bearing 1,8-Naphthalene Units”, S. Shimizu, H. Zhu, N. Kobayashi

2008年7月10日、Moscow, ロシア

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
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

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：