

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02728

研究課題名（和文）らせん構造をもつフタロシアニン系化合物の合成と機能開拓

研究課題名（英文）Development of helical phthalocyanine analogues

研究代表者

村中 厚哉（Muranaka, Atsuya）

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・専任研究員

研究者番号：20374902

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：フタロシアニンは平面・環状の2次元 共役構造をもつ化合物であり、様々な機能性を有するため基礎・応用の両面から精力的に研究されている。本研究では通常のフタロシアニンとは異なる非平面・非環状の3次元構造をもつ化合物をターゲットとし、新規化合物を合成してそれらの物性を評価した。合成した化合物の多くは柔軟ならせん構造をもつことが明らかとなり、その特徴を利用して円偏光発光性分子やキラリ認識分子を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

らせん構造をもつ 電子系分子はそのユニークな構造から基礎学術的に興味もたれるだけでなく、円偏光発光性分子や不斉触媒分子など機能性分子としての応用にも興味もたれている。本研究では従来研究対象として注目されていなかったフタロシアニン系らせん化合物に対して実験と理論の両面から研究を展開し、分子構造と物性との相関関係に関する知見を深め、高付加価値 電子系らせん分子の設計指針を提供することができた。

研究成果の概要（英文）：Phthalocyanines are an important class of two-dimensional planar cyclic -conjugated molecules and have attracted much interest from fundamental and practical aspects. This project focused on synthesis and properties of novel phthalocyanine analogues with three-dimensional nonplanar noncyclic structures. It was found that most of the synthesized phthalocyanine analogues adopt a flexible helical structure. Circularly polarized luminescence active molecules and chirality-sensing molecules have been developed by utilizing the unique molecular and electronic structures.

研究分野：物理有機化学

キーワード：フタロシアニン らせん 円偏光発光 キラリティー

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

π 電子系化合物は分子の中を π 電子が比較的自由に動くことができることから特別な物性や反応性を持ち、学術・応用の両分野で重要な物質である。現在 π 電子系化合物を利用する様々な新テクノロジーが持続可能な社会の実現に向けて精力的に研究されており、各テクノロジーを実用化に結びつけるために従来にはない優れた性能をもつ新物質が求められている。代表的な π 電子系化合物の1つであるフタロシアニン平面・環状の2次元分子構造を持ち、古くから染料・顔料として利用され、近年では有機半導体や光免疫療法の光感受性物質への応用にも興味もたれている。合成技術・分離技術の進歩により多種多様な分子構造・電子構造をもつフタロシアニンやその類縁体がこれまでに開発されており、通常フタロシアニンにはない物性や機能性が見出されてきた。

2. 研究の目的

本研究では、3次元らせん構造をもつフタロシアニン系化合物の合成化学・配位化学を追求し、未知の機能性を開拓することを目的とした。フタロシアニンは炭素原子、窒素原子、水素原子から構成されるイソインドリンサブユニットが4つ連結した構造をもつ π 電子系分子であり、サブユニット間を連結するメソ位の窒素原子が炭素原子に置き換えればポルフィリン構造となるためポルフィリンの誘導体とみなすこともできる。フタロシアニンは平面・環状の2次元的な構造をもっているが、本研究ではイソインドリンサブユニットと別のサブユニットからフタロシアニンと似た構造をもつらせん状分子が合成できることをこれまでに見出してきた(図1)。このような非平面・非環状構造をもつフタロシアニン類縁体は報告例がなく、シンプルな分子骨格で金属イオンを配位できる構造をもっているため、様々な物性・機能をもつ新規化合物を開発できることが期待される。実際に、このらせん構造をもつ分子の亜鉛錯体は優れた円偏光発光(CPL)特性を示すことを実験的に明らかにしている。本研究では、このようなユニークな構造と性質をもつフタロシアニン類縁体に対して、(1) CPL特性に優れた分子の開発、(2) キラル認識分子の開発、(3) 新規誘導体の開発、を中心に研究を進めた。

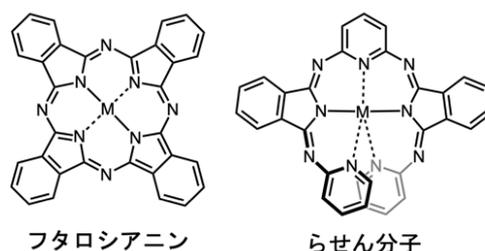


図1. フタロシアニンと本研究のターゲット分子の構造 (Mは任意の金属元素を表す)

サブユニットを連結する原子が炭素原子であるポルフィリンの場合は、種々の非平面・非環状の分子が合成され、物性や機能性に対する知見がすでに得られている。しかしながら、本研究でターゲットとするサブユニットどうしが窒素原子で連結された非平面・非環状の π 共役系分子の開発は未開拓領域にあり、実験と理計算の両面から分子構造と物性との相関関係に関する知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

(1) CPL特性に優れた分子の開発

CPLはキラルな物質を自然光で励起したときに蛍光やりん光の左右円偏光強度に差が生じる現象であり、強いCPLを示す物質は基礎科学的な観点のみならず、応用分野からも注目されている。これまでらせん分子の亜鉛錯体が可視光領域にCPLシグナルを示し、その異方性因子(g_{lum})が ± 0.021 と同程度のサイズの分子の g_{lum} に比べて大きいことを見出していたが、室温では右巻きらせん構造と左巻きらせん構造が相互交換可能であるため、CPLシグナルは低温(-20°C)でないと観測できなかった。そこで、室温でも大きな g_{lum} をもつ分子の開発を目指した。フレキシブルならせん構造を固定するために、キラルユニットを共有結合でらせん分子に連結した分子を設計・合成して、そのCPLをはじめ各種物性を評価した。

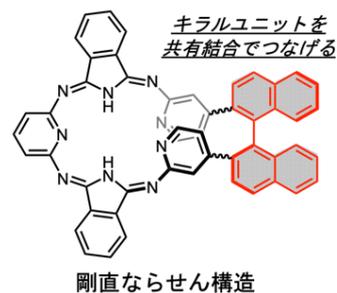


図2. CPL特性の向上を目指した分子設計.

(2) キラル認識分子の開発

キラル認識は対象ゲスト分子のキラリティーの情報をホスト分子が受け取る現象である。ホストとして色素を用いることで、ホスト-ゲスト複合体形成によりキラリティー情報が光吸収や発光の円偏光性として増幅される。色素を用いたキラル認識ではこれまで光吸収の円偏光性を利用する円二色性(CD)分光法が多用さ

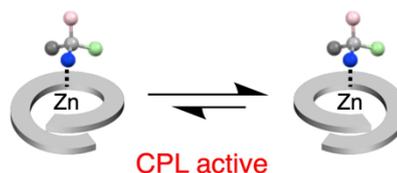


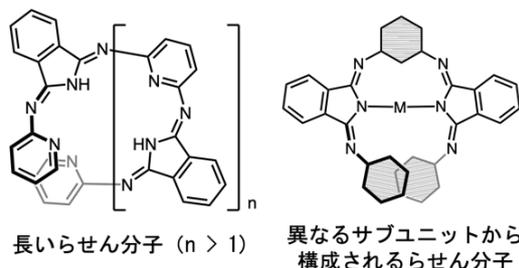
図3. らせん亜鉛錯体を利用したキラル認識.

れてきた。一方、発光の円偏光性を利用する CPL 分光法を用いたキラル認識の例はほとんどないが、高感度かつ高選択的なキラル情報の検出が期待される。本研究では室温溶液中で柔軟ならせん構造をとる亜鉛錯体をホスト分子、極性官能基を持つ化合物をキラルゲスト分子として、CPL を用いたキラル認識をおこなった (図3)。

(3) 新規誘導体の開発

(3-1) 長いらせん構造をもつ誘導体：非平面・非環状構造をもつフタロシアニン類縁体はイソインドリンサブユニットが2つとピリジン環サブユニット3つから構成されている。このらせん分子を合成する際に、3つのイソインドリンユニットと4つのピリジン環ユニットが連結した化合物が生成されていることを質量分析によって確認した。そこで、この大きなサイズの誘導体について合成・単離を行いその分子構造・電子構造を単結晶 X 線構造解析や各種分光法を用いてキャラクタライズした。

(3-2) 異なるサブユニットを用いた誘導体：ピリジン環サブユニットの代わりにベンゼン環サブユニットを用いて非平面・非環状構造をもつフタロシアニン類縁体を合成し、その分子構造・電子構造を単結晶 X 線構造解析や各種分光法を用いてキャラクタライズした。



長いらせん分子 ($n > 1$) 異なるサブユニットから構成されるらせん分子

図4. 新規誘導体の開発。

4. 研究成果

(1) CPL 特性に優れた分子の開発

軸性キラリティーをもつピナフチルユニットによってらせん構造を固定したフタロシアニン系化合物を新規に合成した2つのヒドロキシ基をもつらせん分子と 2,2'-ビス(ブロモメチル)-1,1'-ピナフタレンを反応させることによって合成した。核磁気共鳴 (NMR) スペクトルと CD スペクトルを解析することによって、*S*の軸性キラリティーをもつピナフチルユニットから合成した化合物は室温・溶液中で左巻きらせん構造をもつ1種類のジアステレオマーとして存在することが明らかとなった。CPL スペクトルを測定したところ、*S*の軸性キラリティーをもつ化合物は 500-600 nm に負の CPL シグナルが観測され、この CPL シグナルの g_{lum} の絶対値は以前開発したらせん分子亜鉛錯体よりも 1.3 倍大きくなり、CPL 特性の向上が確認された (図5)。この特性の変化は遷移磁気モーメントと電気双極子モーメントの大きさの違いに関係することが密度汎関数理論 (DFT) 計算から示唆され、ピナフチルユニットを連結したことで生じるわずかならせん構造の違いが CPL 特性に影響すると考えられた。

このらせん化合物の銅錯体が酢酸銅を用いて室温で容易に合成されることを明らかにした。得られた銅錯体は無金属体と比べて長波長領域に吸収帯をもち、350-600 nm の領域に強い CD シグナルを示した。また、650-900 nm の赤-近赤外領域において弱い吸収を示し、左巻きらせん構造をもつ銅錯体ではこの領域に正の大きな異方性因子をもつ CD シグナルを示すことが確認された。DFT 計算を用いて銅錯体の光学特性を計算したところ、長波長側の吸収帯は配位子から金属への電荷移動吸収に起因することが考察された。

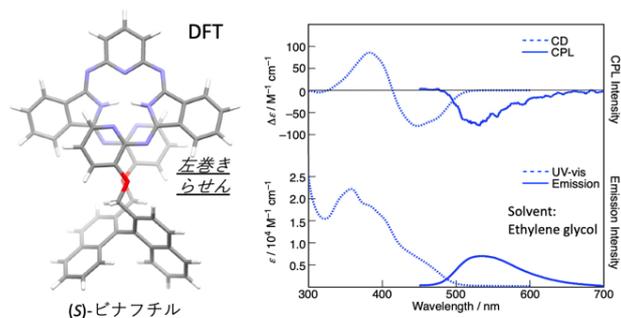
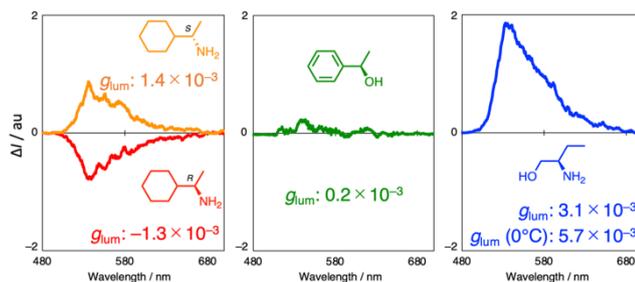


図5. 開発した CPL 活性分子の最適化構造と各種スペクトル。

(2) キラル認識分子の開発

ホスト分子であるらせん分子亜鉛錯体の溶液に、キラルゲスト分子となる低分子アミン、アルコール、またはアミノアルコールを加えて各種スペクトルを測定した。紫外可視吸収スペクトルでは、ゲスト分子の種類にかかわらず 410 nm 付近の吸光度に減少が見られた。CD スペクトルにおいては、ホスト分子の吸収帯に対応して 350-415 nm と 415-550 nm の領域で正負が逆のシグナルが観測され、ゲストの種類によってシグナルの符号と強度が変化した。らせん分子の無金属体を用いて同様に実験をおこなったところ CD シグナルは検出



Host: 6.0×10^{-5} M; Guest: 5000 eq.; Solvent: CH_2Cl_2 .

図6. ホスト-ゲスト複合体の CPL スペクトル。

されなかった。これらの結果から、極性置換基を持つゲスト分子が亜鉛錯体の Zn^{2+} イオンに配位することによって、ホスト分子の右巻きらせん構造と左巻きらせん構造の平衡に偏りが生じたと判断された。

各ゲスト分子を添加したホスト分子の溶液について CPL スペクトルを室温で測定した (図 6)。ホストである亜鉛錯体の蛍光に相当する 540 nm 付近をピークとする CPL シグナルが観測され、ホスト分子のらせん構造由来のシグナルと帰属された。CPL 強度と符号はゲスト分子の種類によって変化し、ゲスト分子のキラリティーの情報をホスト分子の CPL シグナルとして検出できることが明らかとなった。今回の系では CPL の異方性因子の方が CD の異方性因子よりも大きく、らせん構造をもつフタロシアニン系化合物の亜鉛錯体は CPL を用いたキラル認識におけるホスト分子として適しており、本研究成果は CP 分光法のバイオイメージングやキラルセンサー等への応用につながるものと期待される。

(3) 新規誘導体の開発

(3-1) 長いらせん構造をもつ誘導体：2つのヒドロキシ基をもつらせん分子を合成する反応条件において、イソインドリンユニットが3つとピリジン環ユニットが4つから構成される新規誘導体を6%の収率で単離することができた。単結晶 X線構造解析をおこなったところ、合成した化合物は結晶中でらせん構造をとることが明らかとなった (図 7)。ジメチルスルホキシド-d₆ 溶液の ¹H NMR スペクトルを測定したところ、比較的シンプルなスペクトルが得られた。測定されたケミカルシフト値は DFT 計算による理論ケミカルシフト値とよく一致し、合成した化合物が溶液中においてもらせん構造を維持していることを明らかにした。

この長いらせん構造をもつ化合物と酢酸亜鉛または酢酸銅を反応させると亜鉛二核錯体または銅二核錯体が形成されることが質量分析から確認された。亜鉛二核錯体は精製の途中に金属イオンが外れ無金属体が生成されたのに対して、銅二核錯体は溶液中安定であった。長いらせん構造をもつ無金属体が 540 nm に蛍光を示すのに対して亜鉛二核錯体は 570 nm をピークにもつ蛍光を示した。銅二核錯体は無金属体に比べて吸収スペクトルが長波長シフトした。金属の配位によるらせん化合物の光学特性の変化は DFT 計算によって再現された。

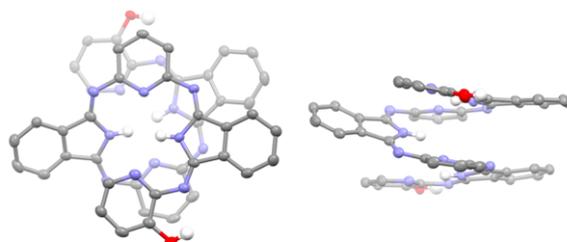


図 7. 長いらせん分子の X 線構造。

(3-2) 異なるサブユニットを用いた誘導体：これまでに開発していたらせん化合物の末端のピリジン環ユニットをベンゼン環ユニットに置き換えた化合物を2つのイソインドリンサブユニットと1つのピリジン環サブユニットが連結した前駆体とアニリンから合成した。単結晶 X線構造解析と NMR スペクトル解析から、合成した化合物の無金属体は固体状態でも溶液中でもらせん構造をとることを明らかにした (図 8)。

このベンゼン環ユニットに置き換えた誘導体に対して酢酸亜鉛を反応させたところ、らせん構造をもつ亜鉛錯体は得られず、配位子と金属イオンが2:2で構成される金属二核錯体が得られた。単結晶 X線構造解析により、配位子は平面構造をとり2つの末端ベンゼン環がイソインドリンのベンゼン環側を向いていること、亜鉛イオンは1つの配位子の3つの窒素原子ともう一方の配位子の1つの2つの窒素原子による5配位構造をとること、が判明した。金属二核錯体は溶液中でも安定であり、無金属体から金属二核錯体になることで最長波長の吸収帯が 380-480 nm から 450-550 nm へと長波長シフトした。この長波長シフトは、配位子間の相互作用による HOMO エネルギーの不安定化に主に由来することが DFT 計算から示唆された。

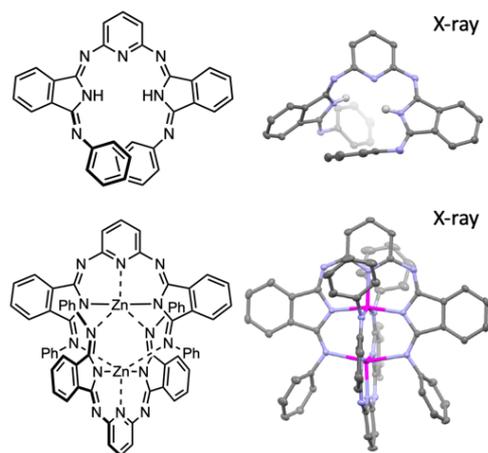


図 8. 末端ベンゼン環ユニットをもつ新規誘導体。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Imada Hiroshi, Imai-Imada Miyabi, Miwa Kuniyuki, Yamane Hidemasa, Iwasa Takeshi, Tanaka Yusuke, Toriumi Naoyuki, Kimura Kensuke, Yokoshi Nobuhiko, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Taketsugu Tetsuya, Kato Yuichiro K., Ishihara Hajime, Kim Yousoo	4. 巻 373
2. 論文標題 Single-molecule laser nanospectroscopy with micro-electron volt energy resolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 95 ~ 98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.abg8790	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 Zhang Chi, Jaculbia Rafael B., Tanaka Yusuke, Kazuma Emiko, Imada Hiroshi, Hayazawa Norihiko, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Kim Yousoo	4. 巻 143
2. 論文標題 Chemical Identification and Bond Control of π -Skeletons in a Coupling Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9461 ~ 9467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c02624	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 Tajima Shinya, Muranaka Atsuya, Naito Masaya, Taniguch Noriho, Harada Mei, Miyagawa Shinobu, Ueda Masahiro, Takaya Hikaru, Kobayashi Nagao, Uchiyama Masanobu, Tokunaga Yuji	4. 巻 23
2. 論文標題 Synthesis of a Mechanically Planar Chiral and Axially Chiral [2]Rotaxane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 8678 ~ 8682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c02983	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 Miyoshi Hirokazu, Sugiura Ryosuke, Kishi Ryohei, Spisak Sarah N., Wei Zheng, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Kobayashi Nagao, Chatterjee Shreyam, Ie Yutaka, Hisaki Ichiro, Petrukhina Marina A., Nishinaga Tohru, Nakano Masayoshi, Tobe Yoshito	4. 巻 61
2. 論文標題 Dianion and Dication of Tetracyclopentatetraphenylene as Decoupled Annulene within an Annulene Models	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202115316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202115316	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 Imai-Imada Miyabi, Imada Hiroshi, Miwa Kuniyuki, Tanaka Yusuke, Kimura Kensuke, Zoh Inhae, Jaculbia Rafael B., Yoshino Hiroko, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Kim Yousoo	4. 巻 603
2. 論文標題 Orbital-resolved visualization of single-molecule photocurrent channels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 829 ~ 834
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-022-04401-0	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 Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu	4. 巻 94
2. 論文標題 Development of Phthalocyanine-Based Functional Molecules with Tunable Optical and Chiroptical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 872 ~ 878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200336	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 Tajima Shinya, Muranaka Atsuya, Naito Masaya, Taniguchi Noriho, Harada Mei, Miyagawa Shinobu, Ueda Masahiro, Takaya Hikaru, Kobayashi Nagao, Uchiyama Masanobu, Tokunaga Yuji	4. 巻 23
2. 論文標題 Synthesis of a Mechanically Planar Chiral and Axially Chiral [2]Rotaxane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 8678 ~ 8682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c02983	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 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 村中厚哉
2. 発表標題 有機色素を扱うための基礎知識と研究紹介
3. 学会等名 ケムステVシンポ「未来を拓く多彩な色素材料」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Muranaka, Y. Tanaka, T. Murayama, E. Imai, M. Uchiyama
2. 発表標題 Ring-Opened Hemiporphyrazines: Helical Molecules Exhibiting Circularly Polarized Luminescence
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Muranaka
2. 発表標題 Development of Phthalocyanine-based Functional Molecules
3. 学会等名 2021 RIKEN-NCHU Symposium (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村中厚哉
2. 発表標題 フタロシアニン系機能性色素の開発
3. 学会等名 2020年度次世代育成研究グループ「高機能性有機色素の開発」講演会(岡山大学)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田芽生、谷岡卓、村中厚哉、神野伸一郎、内山 真伸
2. 発表標題 安定キノジメタン系ラジカルカチオンの 光学特性と電気的特性
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本化学会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 212
3. 書名 未来を拓く多彩な色素材料	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------