

平成23年 5月31日現在

機関番号： 82401

研究種目： 若手研究(B)

研究期間： 2009～2010

課題番号： 21750052

研究課題名(和文)

卍形キラルフタロシアニン色素の合成と光物理特性の解明

研究課題名(英文) Synthesis and photophysical properties of chiral phthalocyanine dyes with swastika geometry

研究代表者

村中 厚哉 (MURANAKA ATSUYA)

独立行政法人理化学研究所・先進機能元素化学研究チーム・基礎科学特別研究員

研究者番号： 20374902

研究成果の概要(和文)：

円二色性(CD)と磁気円二色性(MCD)強度が共に強い有機分子を開発するために、卍形の分子構造を持つキラルなフタロシアニン系有機色素を新規に合成し、その光物理特性について調べました。このような分子は、新しい磁気光学効果である磁気キラル二色性(MChD)が観測されることが期待されています。卍形異性体が多量に得られた化合物に関しては、光学分割を行い、CD・MCDスペクトルを測定し、量子化学計算を用いて絶対配置を帰属しました。

研究成果の概要(英文)：

Novel chiral phthalocyanine dyes with swastika geometry have been synthesized and their photophysical properties have been investigated in order to develop organic molecules having intense circular dichroism (CD) and magnetic circular dichroism (MCD) signals. Such a molecule is expected to exhibit magneto-chiral dichroism, which is regarded as a new magneto-optical effect. Some chiral isomers of the phthalocyanine derivatives were separated by using HPLC techniques, and measured CD and MCD spectra. The absolute configuration of the chiral isomers was determined by quantum chemical calculations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：磁気キラル二色性・円二色性・磁気円二色性・フタロシアニン

## 1. 研究開始当初の背景

円二色性 (CD) と磁気円二色性 (MCD) は、私たちが光の波の性質や光と物質の相互作用を理解するのにこれまで大きな貢献をしてきました。CD は光学活性物質などのキラルな媒体中での左右の円偏光間の吸収 (及び屈折) の違い、MCD は光の進行方向と平行な磁場に置かれた媒体中での円偏光間の違いに相当します。CD と MCD がどちらも観測されるような媒体中では、CD、MCD とは異なる磁気光学効果が存在しうることがこれまでに予測されてきました。この効果は磁気キラル二色性 (MChD) とよばれるもので、偏光されていない光 (自然光) に対する吸光度が、物質の磁場の向きと光の向きが同じか反対向きの場合で異なる、またはエナンチオマーどうしで異なる、という効果です。MChD 効果は、理論的に弱いために、観測が困難であると考えられてきました。これまでに観測に成功したものは、発光スペクトルでは NMR のキラルシフト試薬であるユーロピウム錯体 (Rikken & Paupach, Nature 1997, 390, 493)、吸収スペクトルでは硫酸ニッケル 6 水和物のキラル結晶でしたが (Rikken & Paupach, Phys. Rev. E 1998, 58, 5081)、これらの吸収・発光は金属原子の電子遷移に由来するために CD や MCD 強度が弱く、そのため観測された MChD 強度も弱いものでした。

## 2. 研究の目的

本研究では、強い MChD 効果が期待される CD と MCD 強度がともに強い有機色素の合成を行い、その光物理特性を明らかにすることを目的としました。具体的には、図 1 のような軸配位子 L を持つ卽形キラルフタロシアニン類縁体を選択的に合成する方法を

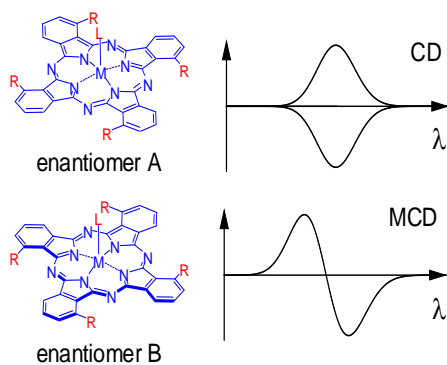


図 1. 卽形キラルフタロシアニン

開拓し、得られた化合物の CD、MCD スペクトルを測定して実験・理論計算の両方から絶対配置を決定します。フタロシアニンなどの芳香族性環状有機色素分子は、理論解析に適した対称性の高いキラル化合物を設計可能であり、また吸収帯が双極子許容遷移であるために、モル吸光係数が大きく、CD・MCD 強度が強いことが期待できます。

## 3. 研究の方法

本研究ではキラルなフタロシアニン誘導体として、図 2 の 3 種類の新規フタロシアニン誘導体 ((1) フタロシアニン-ポルフィリンサンドイッチ型錯体、(2) ヘミポルフィラジン、(3) アズレノシアニン) をターゲットとしました。通常フタロシアニンは、4 回対称性を持つ平面分子であるためにアキラルです。分子にキラルティーを付与するために、卽形に置換基が導入された色素分子を合成し、中心金属の軸配位子を利用することで分子をキラルにします。キラルな錯体は、キラル HPLC を利用して光学分割を行ない、各エナンチオマーに対して電子吸収・CD・MCD スペクトルを測定しました。TDDFT 法を用いて電子吸収・CD スペクトルを計算して、実測のスペクトルと比較し、絶対配置を帰属しました。

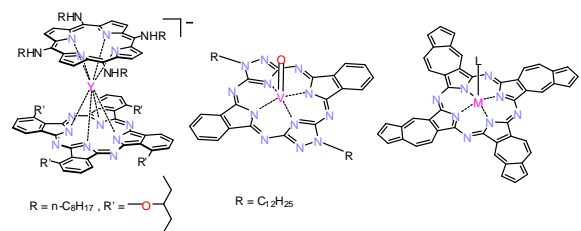


図 2. 本研究で用いた化合物

## 4. 研究成果

(1) フタロシアニン-ポルフィリンサンドイッチ型錯体

卽形のフタロシアニンに希土類元素を導入するとサンドイッチ型の  $C_4$  対称性を持つキラル錯体になります。北京科技大学の Jiang 教授らのグループでは、中心金属にイットリウムを用いた卽形フタロシアニン-ポルフィリンサンドイッチ型錯体を合成し、L-Ph-Boc を用いてジアステレオマーにすることで光学分割できることを明らかにしました。そこで本研究ではこのサンドイッチ錯体の CD・MCD スペクトルを測定し、理論計算を用いてその光物理特性を明らかにしました (図 3)。吸収スペクトルでは、サンドイッチ型錯体に特徴的な近赤外領域まで広がったスペクトルが観測されました。紫外～近赤外領域にかけて強度の強い CD・MCD シグナルが観測されました。MCD シグナルは、微分型の形状を示し、対称性の高い分

子で観測される Faraday A 項に帰属されました。TDDFT 計算による理論吸収・CD スペクトルは実測のスペクトルパターンをよく再現し、錯体の絶対配置を帰属することができました。CD シグナル強度は、フタロシアニンとポルフィリンの色素分子のねじれに由来していることが理論計算から明らかになりました。

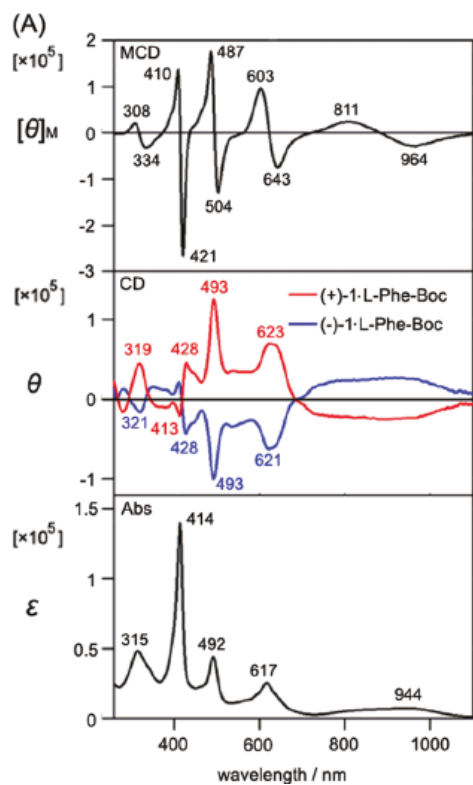


図3. フタロシアニン-ポルフィリン希土類サンドイッチ錯体の実測スペクトル (上) と理論スペクトル (下)

## (2) ヘミポルフィラジン

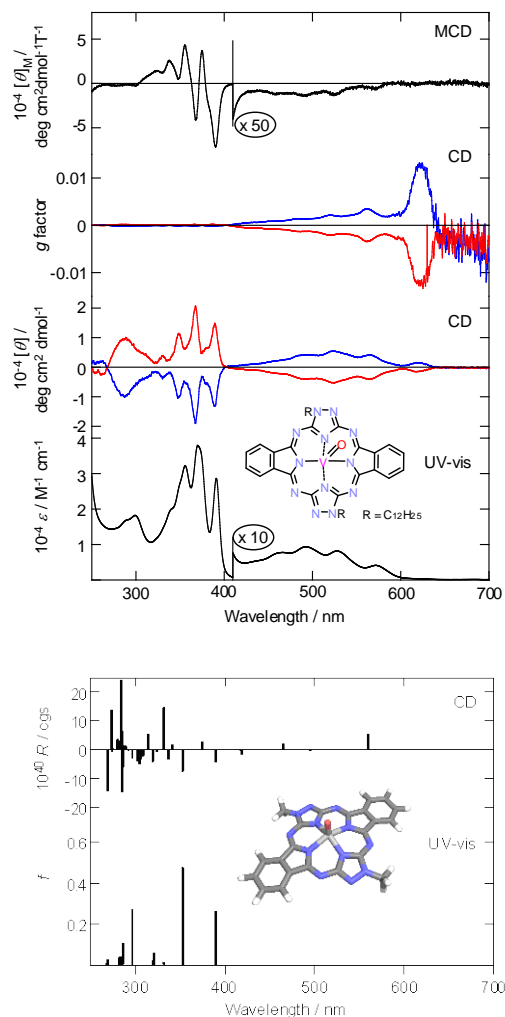


図4. ヘミポルフィラジン錯体の実測スペクトル (上) と理論スペクトル (下)

ヘミポルフィラジンはフタロシアニン類縁体の一つであり、フタロシアニンの二つのピロール部位が他のヘテロ原子に置き換わった化合物になります。フタロシアニンの場合キラルな異性体を得るには、4つの異性体から分離する必要がありますが、ヘミポルフィラジンの場合は2つの異性体から分離することでキラルな分子を得ることができます。本研究では、トリアゾールヘミポルフィラジンの anti 異性体の分離をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで行ないました。得られた異性体と  $\text{VOSO}_4$  を反応させることでキラルなオキソバナジウム錯体を得ました。キラル HPLC より光学分割を行い、各種スペクトルを測定しました (図4)。350-400 nm に観測された吸収帯は CD・MCD 強度が共に強いことが明らかとなりました。理論計算から、この錯体の HOMO-LUMO 遷移は双極子禁制であることが明らかとなり、可

視領域に観測される弱い吸収帯は HOMO-LUMO 遷移と帰属できました。可視領域の CD シグナルの g 因子を調べたところ、大きな値を示しました。TDDFT 計算による理論吸収・CD スペクトルは実測のスペクトルパターンをよく再現し、錯体の絶対配置を帰属することができました。

### (3) アズレノシアニン

新規な卍形フタロシアニン誘導体を合成するために、通常のフタロシアニンのベンゼン環の代わりにアズレン環が縮合された色素を設計しました。ナフタレン環が縮合したフタロシアニン類縁体はナフタロシアニンと呼ばれることから、本研究で開発した分子はアズレノシアニンと命名しました。アズレン環を4つ縮合した場合は、フタロシアニンとは異なり、置換基を利用しなくても卍形骨格になります。本研究では、アズレノシアニンの原料となる5,6-ジシアノアズレンとその誘導体の合成法を開発し、アズレノシアニンの合成に成功しました。現在までのところ、統計論的に最も多く生成する C<sub>s</sub> 異性体の単離には成功しましたが、卍形異性体の単離条件はまだ明らかになっていません。得られた化合物の吸収スペクトルを測定したところ、1000 nm を超える近赤外領域に強い吸収を持つことが明らかとなり、この領域に比較的強い MCD シグナルが観測されました。

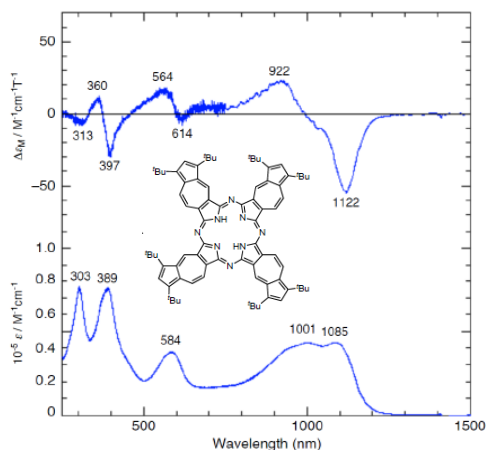


図5. アズレノシアニンの電子吸収・MCD スペクトル

## 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2件)

① Atsuya Muranaka, Mitsuhiro Yonehara, Masanobu Uchiyama, Azulenocyanine: A

New Family of Phthalocyanines with Intense Near-IR Absorption, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 7844-7845, 2010, 査読有.

② Yang, Zhou, Yuexing Zhang, Hailong Wang, Jianzhuang Jiang, Yongzhong Bian, Atsuya Muranaka, Nagao Kobayashi, Mixed (phthalocyaninato)(Porphyrinato) Rare Earth Double-Decker Complexes with C<sub>4</sub> chirality: Synthesis, Resolution, and Absolute Configuration Assignment, *Inorg. Chem.*, 48, 8925-8933, 2009, 査読有.

[学会発表] (計5件)

① 村中 厚哉 他、Azulenocyanine: A New Family of Phthalocyanines with Intense Near-IR Absorption, Pacificchem 2010、平成22年12月15-20日、ホノルル (USA)

② 村中 厚哉 他、芳香環積層型キラル分子のCDスペクトル解析、第59回高分子討論会、平成22年9月15-17日札幌 (北海道大学)

③ 村中 厚哉、磁気円二色性分光法によるπ電子系有機分子の電子構造解析、理研シンポジウム第10回分析・解析技術と化学の最先端、平成21年12月10日、和光市 (理化学研究所)

④ 村中 厚哉、π共役系有機化合物のCD・MCDスペクトル特性と電子構造、第10回大つくば物理化学セミナー、平成21年12月4日、鋸南市 (鋸南セミナーハウス)

⑤ 村中 厚哉 他、CD・MCDスペクトルを利用したπ共役系有機分子の電子構造解析、第7回次世代を担う有機化学シンポジウム、平成21年7月23日、吹田市 (大阪大学)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村中 厚哉 (MURANAKA ATSUYA)

独立行政法人理化学研究所・先進機能元素化学研究チーム・基礎科学特別研究員  
20374902

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者