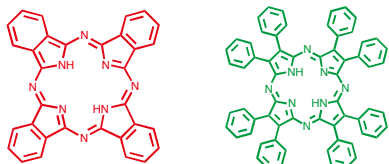


典型元素を活用するフタロシアニン類の デザイン・合成・機能評価

東北大院理 ○古山 溪行、佐藤 皓、櫛谷 知史、吉田 拓矢、小林 長夫

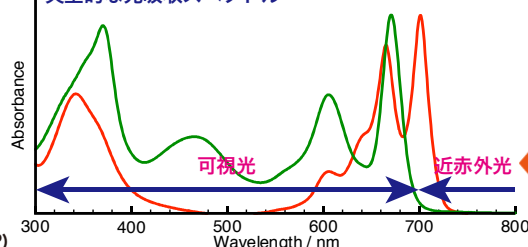
【研究背景・目的】 可視領域に特徴的な光吸収を持つ化合物は一般に鮮やかな色を有することから古くより興味が持たれており、近年では光エネルギーを効率的に利用できる特性を生かし、医薬分野をはじめとした様々な分野での応用研究が進められている。このような新しい材料を創製するにあたっては、**光吸収特性（どの波長（色）の光を、どのくらい吸収するか）を精密に制御できるような設計指針の開発が必要不可欠**である。これまで当研究室では**アザポルフィリン類（フタロシアニン（Pc）・テトラアザポルフィリン（TAP））**に特に着目し、各種誘導体化が光物性に与える影響を精査してきた。特に我々は**元素の特性をアザポルフィリンの化学に取り込むことで、新たな機能性分子が設計できる**と考え研究を行っており、希土類を用いることによる新規近赤外色素の開発¹⁾や、安価な鉄を用いる酸素還元系の構築²⁾などに成功している。本発表では、最近見いだした**高周期典型元素を利用する全く新しいデザイン指針**について、その実例を紹介する。

可視光を強く吸収するアザポルフィリン類：
機能性材料の基本骨格として応用研究が盛ん



フタロシアニン (Pc) テトラアザポルフィリン (TAP)

典型的な光吸収スペクトル



本研究：

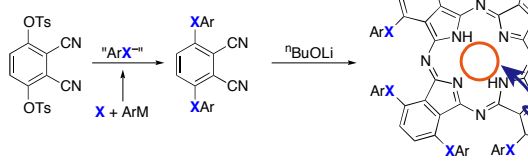
典型元素の特性を活用することで
吸収特性がコントロールできないか？

	15	16
3	P	S
4	As	Se
5	Sb	Te

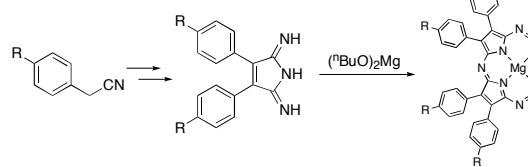
【合成】

フタロシアニンは一般に *o*-ジシアノベンゼン誘導体（フタロニトリル）の環化四量化により得られる。本研究で主に用いた 3, 6 位に 16 族元素を導入したフタロニトリルは対応するカルコゲンアニオンとの S_NAr 反応により合成した。カルコゲンアニオン自体はアリール金属種と 16 族単体元素の

フタロシアニン類の合成



テトラアザポルフィリン類の合成



フリーベース体：
有用な共通中間体

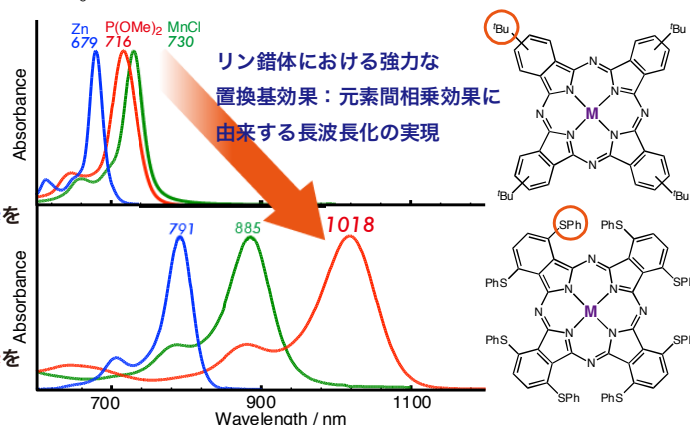
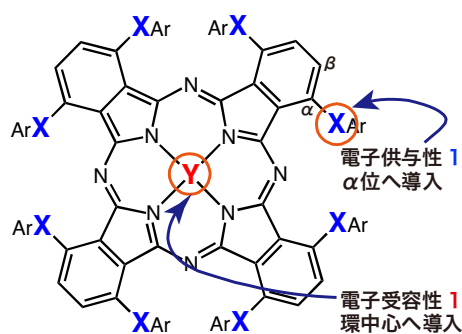
反応で調製できるため、今後例えば官能基共存可能なアリール金属種³⁾と組み合わせることで、様々な機能性を付与できると考えている。ここで得たフタロニトリルに対し、塩基を作用させることでフリーベース体を得た。これを共通の原料とし、15 族元素（P, As, Sb）錯体を合成した。一方、テトラアザポルフィリンにおいては、一般にフリーベース体を直接合成することが困難であることされている。そこで鋳型法によりマグネシウム錯体を高収率で合成した後、酸を作用させて脱金属を行いフリーベース体を得た。いずれの化合物も短工程かつ中～良好な収率で得られ、アザポルフィリン類でしばしば問題になる、低い溶解性や会合によるスペクトルの複雑化は観測されず、一般的な低分子有機化合物と同様に扱うことができた。

【元素間の相乗効果により 1000 nm を超える領域に強い吸収・発光を持つフタロシアニン誘導体】⁴⁾

5 価状態の 15 族元素（P, As, Sb）は非常に電子不足であることから、そのような元素を Pc 中心に導入すれば、遷移金属錯体と比較してより大きな電子状態の変化が期待できる。そこで、周辺の置換基が異なる Pc について、その 15 族錯体を合成し光吸収特性を比較したところ、16 族元素（S, Se）を特定の位置に導入した Pc について、その 15 族錯体が 1000 nm を超える領域に強い吸収を持つことを見いだした。近赤外でも特に

この領域に強い吸収を持つ有機化合物は極めて例が限られており、その多くが合成において複雑な誘導体化を経る必要がある。一方で本化合物群は純粋な置換基効果によって吸収特性を変化させているため、合成法および基礎的な物性は単純な Pc と同様であることを各種検討により示した。更に、周期表第三周期までで構成された化合物においては 1000 nm を超える領域に強い発光を有することも明らかとなった。一般に、蛍光波長が長波長になるほど発光効率は低下するため、この領域に発光を有する分子を用いた応用研究は始まったばかり⁵⁾である。今回、比較的誘導体化が容易な有機分子で近赤外発光が実現できたことは、これを用いた応用研究を加速させる端緒となることが期待できる。

近赤外強吸収フタロシアニンの分子デザイン

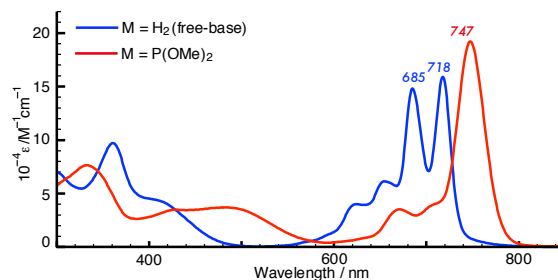
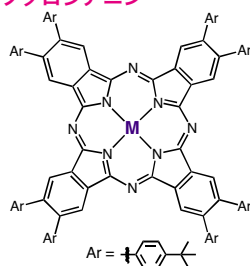


【典型元素を用いた吸収特性の増幅：可視域全域の光を強く吸収するテトラアザポルフィリン誘導体】

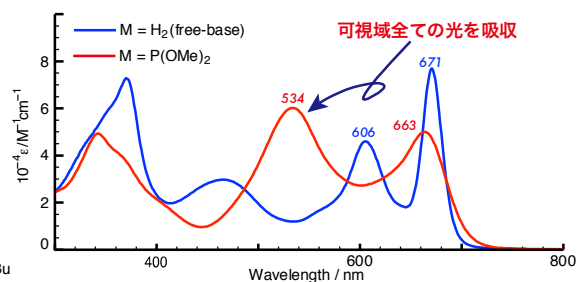
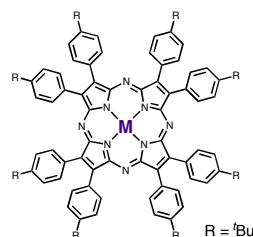
一方、TAP 類は Pc 類と比較して π 共役系が縮小した類縁体と見なすことができるため、その分光特性は Pc 類と同様に説明されることが多く、遷移金属と錯体を形成した場合も Pc と TAP では同様の物性を示すことが知られている。しかし、今回 TAP の五価リン錯体を合成したところその分光特性は Pc とは大きく異なり、可視域のほぼ全域に強い吸収を持つことが明らかとなった。そこでこの現象についてより詳細に解析した結果、TAP において約 20 年前に存在が示されていた禁制性の高い弱い吸収帯⁶⁾が、リンの挿入により増幅した結果であることが示唆された。更に実験

環の構造の違いによりリン挿入の効果は大きく変化する

フタロシアニン



テトラアザポルフィリン



的にこの効果を見積もるべく、周辺のアリール基上の置換基が異なる化合物を数種類合成し、比較を行なった。その結果は本現象を強く支持するものであり、また置換基の種類と吸収帯の位置および強度には相関があったことから、新規類縁体をデザインする際の明確な指針となることが示された。

【まとめ】 以上、元素特性を活用した色素分子のデザイン法について、最近の進展を示した。これらの結果を元に、**望みの光吸収特性を得るには 1. 母体となる骨格の選択、2. 導入する置換基とその位置、3. 中心への元素の導入、の 3 点を相乗的に利用する重要性**が明らかとなった。また、今回示した**全ての分子が典型元素のみからなる化合物であり、かつ合成および誘導体化も比較的容易である**と考えられる。今後これらの分子を実際に応用分野（光線力学的療法の増感剤、色素増感太陽電池および有機薄膜太陽電池の構成単位）へ適用することで、その有用性を具体的に示していきたい。

【文献】 1) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11110. 2) *Inorg. Chem. in press*. 3) 例えば、*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8404; *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10348. 4) *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19642. 5) Dai et al. *Nature Nanotech.* **2009**, 4, 773. 6) Kobayashi et al. *Chem. Lett.* **1992**, 21, 2415; Nakatsuji et al. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250, 437.