

(報告書様式)

2020 年 3 月 23 日

金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会 御中

第4回 若手研究者奨励賞 研究実施報告書

所 属 理工研究域物質化学系
職 名 准教授

ふりがな ふるやま たにゆき
氏 名 古山 溪行

研究実施報告書

(1) 研究テーマ名

近赤外光を利用できる「加賀手まり」型材料の開発

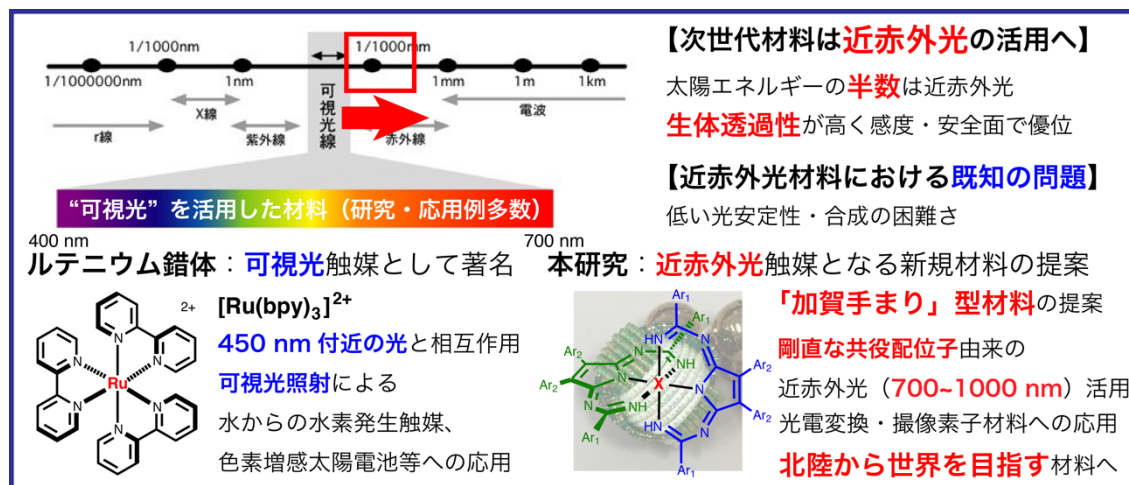
(2) 研究の目的および要旨

「研究目的」

近赤外光（700~1,000 nm 程度の光）と強く相互作用する材料は工学・理学・薬学・医学など種々の分野において期待が寄せられている。一方で、既存の材料は簡便な合成が困難であることが多く、また空気や水に対する安定性も低い問題があった。申請者は有機色素の一種であるフタロシアニンの合成研究を行う過程で、「加賀手まり」によく似た構造を取る材料が合成できることを発見し、さらにこの材料が近赤外光を非常に強く吸収できることを見出した（本結果に基づき、特許出願済：特願 2020-007251）。本研究では、中心金属の一般化、各種変換が物性に与える影響を明らかにすることで、光電変換・撮像素子等の利用可能な北陸発の近赤外色素の開発を目指す。

「研究要旨」

予備的に合成できることが明らかになった「加賀手まり」型材料について、中心元素、外部置換基の一般性の合成検討を行う。合成した化合物に対し、光物理特性および電気化学特性の測定・解析を行う。以上から、構造の違いが光吸収波長・軌道エネルギー・励起状態寿命に与える影響が明らかとなり、光電変換・撮像素子等の各種応用において求められているこれらの精密な制御を実現できる。



(3)採択されてからの研究の進捗状況

目的の材料はベンゾニトリル誘導体、ピロリンジイミン誘導体および鑄型としての金属塩の三成分により構築できる。そこで、様々な前駆体に対する合成検討を行い、20 種～のライブラリーを構築した。また、それらの化合物の光特性、電気化学測定を行い、構造と物性の相関を得た。合わせて分子軌道化学計算を行い、理論的な考察も行なった。

本材料が既存の近赤外色素と異なる特徴として、近赤外領域に強い光吸収を持つ一方で可視領域の吸収帯が比較的弱いことが挙げられる。この特性を利用すれば近赤外光選択的なフィルター材料への展開も期待できる。そこで、これまでに合成した化合物を活用して、近赤外光選択性を向上させるための試みも行なった。

(4) 研究の成果

ベンゾニトリル誘導体として臭素などの官能基を持つもの、複素環が連結したものなどを適用した。また、ピロリンジイミン誘導体として電子供与基を持つものや、ベンゼン環が縮環したジイミノイソインドリン誘導体などが適用できた。これらを適宜組み合わせ、鑄型として三塩化ルテニウムまたは三塩化鉄を用い、塩基存在下ジメチルアミノエタノール中で加熱混合することで目的の錯体を得た(図1)。構造は ^1H NMR、高分解能質量分析、単結晶 X 線構造解析によって決定し、中心金属は六配位八面体型、全体で S_4 対称性を持つことを明らかとした。

代表的なルテニウム錯体における光吸収および MCD スペクトルを図2に示す。なお、比較としてテトラアザポルフィリンルテニウム錯体のスペクトルも載せる。ここから分かるように、本錯体は一般的なフタロシアニン誘導体よりも長波長側に鋭く強い吸収帯を持つ。一方、MCD スペクトルからはこの吸収帯が通常のフタロシアニン誘導体の Q 帯とは異なる性質を持つことが示唆された。

いくつかの誘導体の吸収スペクトルを図3に示し、ここから修飾に伴う光特性の変化を示す。いずれの誘導体においても大幅なピークシフトは観測されなかったが、特に Ar_1 部分においてより大きな変化が見られた。ここから近赤外吸収能を保持したまま様々な機能を付与できることが分かった。一方配位子が π 拡張されたものについては、通常の有機色素で見られる傾向とは逆である短波

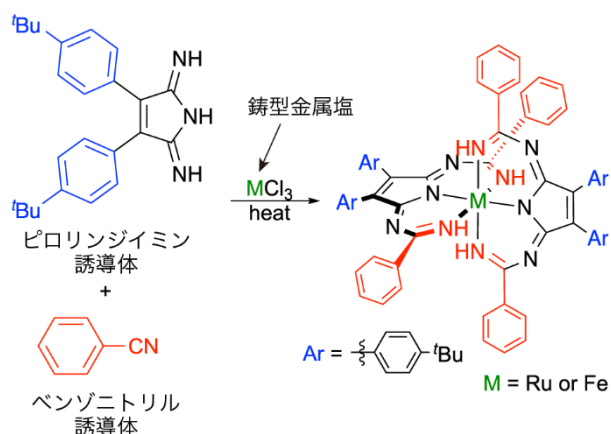


図1：化合物の一般的合成スキーム

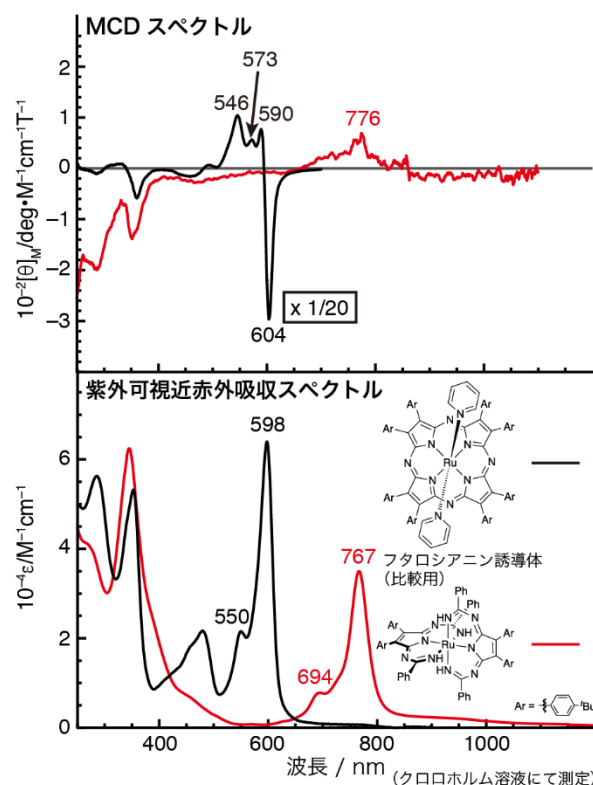


図2：化合物の分光特性

長化が観測された。詳細は省略するが、この性質は分子軌道計算の結果を考察することで、合理的に説明できた。また、中心金属をルテニウムから鉄に変えると大幅な長波長シフトが観測され、これまでに合成した化合物の中では吸収端が 900 nm を超えるようなものも得られている。

以上の化合物の多くは強い吸収帯が 700 nm を超える位置および 400 nm より少し短い位置に現れ、ちょうど可視光の主領域である 400~700 nm における光吸収が比較的小さいという特徴がある。この性質を活用して、近赤外光を選択的に吸収できる材料を合成できないか、検討を行った。そのためには、まずそれぞれの吸収帯の機嫌を明らかにする必要がある。分子軌道計算を行い、これまでの実験結果と比較考察した結果、長波長側の吸収帯と短波長側の吸収帯では化合物の異なる部位が主に寄与していることが明らかになった。この知見を利用していくつかの化合物を新たに設計・合成し、近赤外光選択性を評価した。結果、残念ながら現時点では既存の物質を超える高い選択性を得るには至っていないが、この材料群は前駆体を適切に選ぶことで各部位を独立に修飾することは可能であるため、今後の改善が期待できる結果と言える。

(5) 今後の研究の推進方策

様々なベンゾニトリル誘導体、ピロリンジイミン誘導体を利用できることが明らかとなり、機能性材料に求められる官能基化と、それに伴う物性変化に関する知見を得ることには成功した。これらの内容については既に国際学術誌に掲載済みである。一方で、中心金属についてはルテニウム・鉄の導入が可能であることが明らかになったものの、それ以外の金属については明確な結果が得られていない。いくつかの金属においてはこれまでの材料と異なる構造・分光特性を持つことが示唆されており、これらがどのような分子構造を持つのかについて明らかとすることが急務である。

また、近赤外選択性の向上についても、まだまだ改善の余地がある。理論計算の結果から向上のためのある程度の指針が得られたことを踏まえ、実際に合成しその妥当性を検証する段階に来ていると言える。

本研究で開発できた近赤外色素は従来の有機色素と異なるコンセプトであり、幅広いニーズに応えるものである。産業応用における性能向上にあたっては多方面からの考察が必要不可欠であるため、産業側からのサポートも重要であると感じている。既に複数社へのサンプル提供等は開始しているところであるが、さらなる共同研究等の提案について期待している。

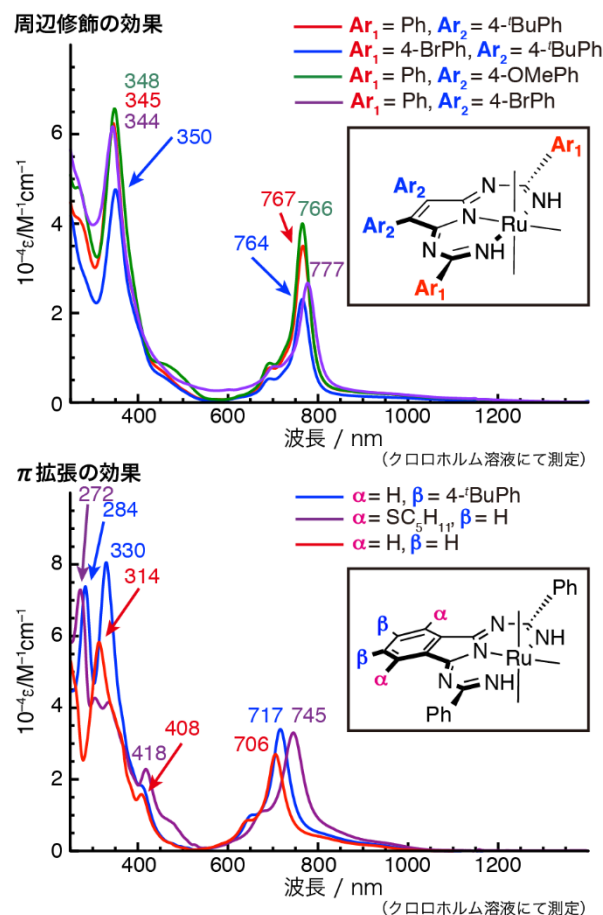


図3：修飾にともなう光特性の変化

(6) 研究発表（平成 30 年度、令和元年度）

「雑誌論文」

- [1] “One-step synthesis of ball-shaped metal complexes with a main absorption band in the near-IR region” Furuyama, T.*; Shimasaki, F.; Saikawa, N.; Maeda, H.; Segi, M. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 16528. DOI: 10.1038/s41598-019-53014-7.
- [2] “Synthesis and electronic properties of meso-tetra(3,4,5-trimethoxy)phenyl-porphyrin and -tetrabenzoporphyrin and their phosphorus complexes” Furuyama, T.*; Takahashi, Y.; Fukumura, T.; Bacilla, A. C. C.; Kobayashi, N. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2020**, *24*, 105-111. DOI: 10.1142/S1088424619500871.
- [3] “Effects of substituents on absorption and fluorescence properties of trimethylsilylethynyl- and *tert*-butylethynyl-pyrenes” Maeda, H.; Ueno, R.; Furuyama, T.; Segi, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2020**, *392*, 112428. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112428.
- [4] “Chemoselective synthesis of aryloxy-substituted phthalocyanines” Furuyama, T.*; Maeda, K.; Maeda, H.; Segi, M. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14306-14312. DOI: 10.1021/acs.joc.9b02126.
- [5] “Synthesis, fluorescence properties, and conformational analysis of ether-linked (1,8)pyrenophanes” Maeda, H.; Geshi, M.; Hirose, K.; Furuyama, T.; Segi, M. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130512. DOI: 10.1016/j.tet.2019.130512.
- [6] “(1,3)Pyrenophanes containing crown ether moieties as fluorescence sensors for metal and ammonium ions” Maeda, H.; Nakamura, K.; Furuyama, T.; Segi, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 2397-2410. DOI: 10.1039/c9pp00239a.
- [7] “Cationic axial ligands on sulfur substituted silicon(IV) phthalocyanines: Improved hydrophilicity and exceptionally red-shifted absorption into the NIR region” Furuyama, T.*; Ishii, T.; Ieda, N.; Maeda, H.; Segi, M.; Uchiyama, M.; Nakagawa, H. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7311-7314. DOI: 10.1039/c9cc03022k.
- [8] “Phototriggered active alkyne generation from cyclopropanones with visible light-responsive photocatalysts” Mishiro, K.; Kimura, T.; Furuyama, T.; Kunishima, M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4101-4105. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b01280.
- [9] “Synthesis, structural and optical properties of tetrabenzoporphyrin complexes bearing four or eight peripheral phenyl groups” Furuyama, T.*; Okujima, T.; Muramatsu, K.; Takahashi, Y.; Mikami, A.; Fukumura, T.; Mori, S.; Nakae, T.; Takase, M.; Uno, H.; Kobayashi, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3224-3235. DOI: 10.1002/ejoc.201900528.

「書籍（解説記事）」

- [1] 「近赤外光を活用できる有機金属錯体の合成技術」 古山溪行、オプトロニクス、**2020**, *458*, 134-139.

「学会発表（招待講演および主要なものを抜粋）」

- [1] 岡山大学次世代研究育成グループ「精密有機合成に基づく高機能性有機色素の開発」講演会（岡山県岡山市）「近赤外光を活用できる機能性色素の精密有機合成技術」古山 溪行、2020 年 2 月 7 日（招待講演）

- [2] 化学系企業社内セミナー「近赤外域に強い吸収を持ち、光波長特性を制御可能な有機色素材料の開発」古山 溪行、2020 年 1 月 30 日（招待講演）
- [3] 2019 年度北陸地区講演会と研究発表会「新規イミン三座配位子を有する有機金属錯体の構造と近赤外吸収特性」○島崎史佳、前多 肇、千木昌人、古山溪行、2019 年 11 月 29 日（優秀ポスター賞受賞）
- [4] 2019 金沢大学新技術説明会（東京都千代田区）「近赤外光を活用できる有機ルテニウム錯体の合成技術」古山 溪行、2019 年 8 月 22 日（招待講演）
- [5] 2019 年度電気化学会北陸支部春季（石川）大会（石川県金沢市）「電気・光特性を自在に活用できる有機材料の開発」古山 溪行、2019 年 6 月 14 日（招待講演）
- [6] 7th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry (CanBIC-7) (Parry Sound, Canada) "Synthesis of ball-shaped metal complexes with a main absorption band in the near-IR region", ○Taniyuki Furuyama, Fumika Shimasaki, Hajime Maeda, Masahito Segi、2019 年 5 月 22 日（Invited Oral）

(7) その他顕著な成果

本研究の成果物に関して、企業 3 社と研究成果有体物提供契約（MTA）を締結した。