

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		物質科学と生命科学を切り拓く近赤外利活用分子の創製と応用			
研究テーマ (欧文) AZ		Creation and Application of NIR Molecules Opening a New Frontier of Material and Life Science			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓) ウチャマ	名) マサノブ	研究期間 B	2012 ~ 2013 年
	漢字 CB	内山	真伸	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ	Uchiyama	Masanobu	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京大学大学院薬学系研究科・教授			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめて下さい。)</p> <p>近赤外光とは、可視光線の赤色と遠赤外線との領域の光で、おおよそ 750-2000 nm の電磁波である。近赤外光の大きな特徴は、ほとんどの物質と相互作用せず、たいていの物質を透過できることである。透過性の高い光として物質科学・生命科学分野において注目される一方で、この領域の光を利活用できる分子の開発が急務である。有機分子は、元来、紫外・可視光との相性が良いことが知られるが、近赤外光を利活用するのは大変難しいことで知られる。本研究では、大環状 π 共役分子で可視光を操れる安定分子であるフタロシアニン骨格を基盤として、「置換基効果」「環拡大反応」「分子をどう並べるか」「芳香属性の起源」などに着目しながら、「理論化学・分光学・合成化学」を結集した新たな近赤外有機色素の開発を行った。以下には、外部刺激により芳香属性の調節を可能としたベンジフタロシアニン(ACIE 2014)について報告する。</p> <p>フタロシアニン(Pc)は四つのイソインドリンユニットから構成される 18π 芳香族分子である。当研究室ではこれまでに、Pcのイソインドリンユニット2つをレゾルシノールユニットとしたヘミポルフィラジンを合成し、酸化還元によりその芳香族性、吸収波長をスイッチング可能な機能性近赤外色素として報告している(JACS 2012)。本研究では、一つのイソインドリンユニットをベンゼン環(レゾルシノールユニット)に置換したベンジフタロシアニンについてその合成と詳細な解析を行った。X線構造解析、NMR 解析、理論計算などから、合成したベンジフタロシアニンは、レゾルシノールユニットが酸化型となった 18π 芳香族性の強いキノイド構造と、還元型となった芳香属性の弱いフェノール構造の互変異生体の混合物として存在することを明らかとした。また、本化合物はソルバトクロミズム現象を示し、クロロホルム中においては 800 nm を超える近赤外領域に吸収を示した。ベンジフタロシアニン骨格は“互変異性によるスイッチング”という新たな外部制御法に基づく機能性近赤外色素として有用であると考えられる。</p>					
キーワード FA		近赤外光	分光学	理論計算	

(以下は記入しないで下さい。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい。）										
雑誌	論文標題 ^{GB}	18 π Tautomeric Benzipthalocyanine: A Functional Near-IR Dye with Tunable Aromaticity								
	著者名 ^{GA}	Masanobu Uchiyama <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	Angew. Chem. Int. Ed.						
	ページ ^{GF}	7814~7818	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	53	
雑誌	論文標題 ^{GB}	Unraveling the Electronic Structure of Azolehemiporphyrazines: Direct Spectroscopic Observation of Magnetic Dipole Allowed Nature of the Lowest $\pi-\pi^*$ Transition of 20 π -Electron Porphyrinoids								
	著者名 ^{GA}	Masanobu Uchiyama <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	J. Phys. Chem. A						
	ページ ^{GF}	4415~4424	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	118	
雑誌	論文標題 ^{GB}	Trans-Diborylation of Alkynes: Pseudo-Intramolecular Strategy Utilizing Propargylic Alcohol Unit								
	著者名 ^{GA}	Masanobu Uchiyama <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	J. Am. Chem. Soc.						
	ページ ^{GF}	8532~8535	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	136	
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		

欧文概要^{EZ}

Sophisticated aromatic compounds that interact with light are required for various advanced technologies, including storage media, organic semiconductors, laser printers, photodynamic therapy of cancer, nonlinear optics, deodorants, and molecular imaging. This project aims to develop new synthetic methods, to extend theoretical principles, and to obtain aromatic molecules with unique functionalities suitable for next-generation technological applications.

A potential application for the unusual light-capturing ability of next-generation aromatic compounds could be in tandem solar cells. Such compounds could also be useful for cancer treatment by photodynamic therapy with light-absorbing compounds. By illuminating the tumor specifically, only cancerous cells are heated and consequently killed. As infrared light penetrates well through human tissue, photodynamic compounds that absorb strongly in this wavelength region are particularly desirable for this purpose.

Dihydroxybenzophthalocyanine with bulky aryloxy groups has been synthesized and characterized by X-ray analysis, NMR and UV-vis-NIR spectroscopy, and theoretical calculations. It is demonstrated that the dihydroxybenzophthalocyanine is the first example of an aromatic benzophthalocyanine with an 18 π -electron structure. The compound **1** was found to exist as an equilibrium mixture of weakly aromatic and strongly aromatic tautomers. The aromaticity and near-IR absorption can be controlled through chemical modifications at the reactive resorcinol moiety and by varying the solvent.