

第8回 北陸銀行若手研究者助成金 研究実績報告書

氏名	所属・職名		助成金額
古山 溪行	理工研究域物質化学系・准教授		700,000円
研究課題名	近赤外光を幅広く活用するテトラアザポルフィリンの開発		
研究の概要	<p>〔研究開始当初の背景, 研究の目的, 研究の方法等について記入〕</p> <p>波長 800~1200 nm の近赤外光は人体への高い透過性・高い集光能・ヒトの目に対する不可視性など、可視光が持たない特徴をいくつか有する。これらの特徴は医療・エネルギー材料分野において注目されている一方、近赤外光を強く吸収・発光する有機材料の系統的な合成例は限られている。この問題に対し既に見出している、15 族元素とアザポルフィリン骨格を組み合わせることに伴う光特性の制御法を土台に、強い電子供与性置換基を導入した分子が近赤外光を幅広く吸収できると期待した。本研究ではこの仮説に基づき、強い電子供与性置換基であるアリールアミノ基を持つテトラアザポルフィリン 15 族錯体の合成法を確立した上で、近赤外光特性をはじめとした物理特性を評価し、デザイン指針の妥当性を明らかとする。</p>		
研究の成果	<p>テトラアザポルフィリン 15 族錯体は、対応するテトラアザポルフィリンフリーベース体より合成することができ、テトラアザポルフィリンフリーベース体はジシアノエチレン誘導体から合成することが可能である。文献既知であるプロモ基を有するジシアノエチレン誘導体に対し、Buchwald-Hartwig アミノ化反応によりジアリールアミノ基を導入した後、一般的なテトラアザポルフィリン合成法に則り、目的のフリーベース体を良好な収率で得ることができた。この化合物に対し、オキシ臭化リンを作用させリンを導入した後、軸配位子交換を行うことで、目的のテトラアザポルフィリン 5 価リン錯体を得た。化合物の構造決定は ^1H, ^{31}P NMR および高分解能質量分析により行った。</p> <p>化合物のジクロロメタン中における光吸収スペクトルにおいて、700 nm 付近をピークトップに、ピーク端が約 1,200 nm まで達する非常に幅広いバンドが観測された。MCD スペクトルおよび理論計算を用いて解析を行った結果、このバンドは通常のテトラアザポルフィリン錯体において、長波長側に観測される骨格由来の π-π^* 遷移 (Q 帯) ではなく、周辺のアリールアミノ基から中心骨格への電荷移動遷移 (CT 遷移) であることが明らかとなり、強い電子供与性置換基の導入が広い領域の近赤外光の活用にも有効であることを示すことができた。¹⁾ なお、本研究をはじめとした一連のアザポルフィリン 15 族錯体に関する研究で、2017 年 3 月に平成 29 年度日本薬学会奨励賞をいただくことができた。²⁾</p>		
研究成果発表状況	<p>〔雑誌論文, 学会発表, 図書, 新聞掲載, 研究に関連して作成した Web ページ等について記入〕</p> <p>1) 論文投稿準備中</p> <p>2) 古山溪行「機能性 π 共役化合物の設計・合成と近赤外光利活用への挑戦」日本薬学会第 137 年会 2017 年 3 月 25 日、仙台 (平成 29 年度日本薬学会奨励賞受賞講演)</p>		
経費の執行状況	区 分	執行額 (円)	備 考
	消耗品費	639,401	
	荷物運送費	555	
	学会参加費	9,324	
	旅費	50,720	
計	700,000		