

近赤外色素セコポルフィラジンの一段階合成

(金沢大院自然科学¹・金沢大ナノマテリアル研²) ○工藤 にな¹・古山溪行²
 One step synthesis of NIR dye *seco*-porphyrazine skeletons (¹Graduate School of Natural Science and Technology, ²Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University)
 ○Nina Kudou,¹ Taniyuki Furuyama²

Synthesis of near-infrared (NIR) dyes is generally a multi-step modification from visible light materials, and a simple synthetic method is desired. We hypothesized that a bottom-up synthesis of *seco*-porphyrazines would be possible if 1,3-diiminoisoindoline and benzonitrile derivatives could be condensed in a 3:2 ratio using an appropriate metal as a template. In fact, the desired *seco*-porphyrazine derivatives were obtained using palladium salt as a template. Strong absorption peaks appeared around 800 nm, confirming that this skeleton is a novel NIR dye. Electrochemical measurements and theoretical calculations revealed that the selective destabilization of the HOMO contributes to the NIR absorption band.

Keywords : *seco*-porphyrazine; near-infrared dye; bottom-up method; palladium complex; theoretical calculation

一般に、近赤外色素の合成は可視光材料の多段階修飾により行われており、より簡便な合成法の開発が求められている。本発表では過去に当研究室で開発した新規近赤外色素ボール型金属錯体¹の合成法に着目した新規近赤外色素の合成を報告する。すなわち、適切な金属を鋳型とし、1,3-ジイミノイソインドリンとベンゾニトリル誘導体を3対2で縮合できれば、フタロシアニンと同様の18 π 共役系をもつセコポルフィラジン²の1段階合成が可能と考えた。実際に、パラジウム塩を鋳型とすることでセコポルフィラジン誘導体を一段階で得ることができた(**Figure 1a**)。クロロホルム溶液中における吸収スペクトルを測定したところ、近赤外領域である800 nm付近に2つの強い吸収ピークが観測され、本骨格が新しい近赤外色素となることを確認した(**Figure 1b**)。また、電気化学測定と理論計算を併用したところ、ベンゾニトリル由来の部位に電子密度の寄与があるHOMOの選択的な不安定化が吸収帯の長波長化の要因であることを明らかとした。

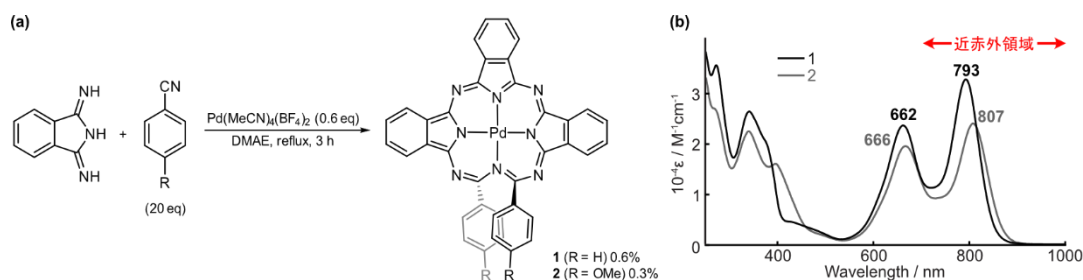


Figure 1. セコポルフィラジンの(a)合成及び(b)吸収スペクトル

1) Furuyama, T. *et al. Sci. Rep.* **2019**, 9, 16528.

2) Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 344-535.