

フタロシアニン骨格を用いた赤色色素の合成

日大生産工(院) ○曾我 久司 日大生産工(研究員) 奥村 映子
日産化学 加藤 拓 日大生産工 坂本 恵一

1 緒言

近年、有機EL、太陽電池、光増感材、次世代DVDなど情報記録材料をはじめとする電子材料に利用可能な機能性色素が求められている。

フタロシアニン (PC) は一般に青から緑色を呈している安定な化合物であり、大環状 18π 電子共役系による平面構造となっている。PCの吸収は $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に基づくQ帯と呼ばれる600~650 nm付近と、Soret帯と呼ばれる300 nm~400 nm付近に現れる。

そこでPCの極大吸収波長をシフトさせることによって、新規の赤色色素を合成する方法が検討されている。

PCはその極大吸収波長をシフトさせることで赤色色素となると考えられることから、その方法として、 π 電子共役系を伸長したナフタロシアニンなどの合成が検討された。

しかし、ナフタロシアニンなどの π 電子共役系を伸長させた化合物は合成が困難なうえに、その安定性がPCに劣るなどの欠点を有している。

近年、小林ら¹⁾やCookら²⁾は、PC中心部のポルフィラジン環構造を歪ませることによって赤色を呈するPCを報告している。

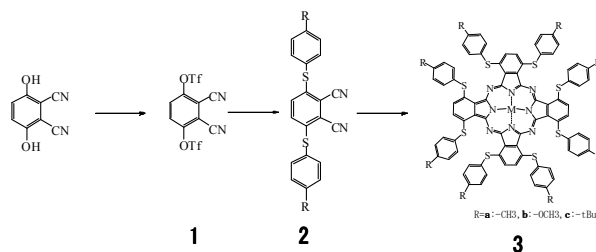
しかし、Cookら²⁾によって報告されているPCは100℃付近で相転移を起こして液晶性を示し、耐熱性が劣るため、電子材料として使用するには不適當である。

そこで本研究では、液晶性を示さず、

耐熱性に優れた新規の赤色PC誘導体として、ノン-ペリフェラル位にかさ高い*S*-フェニル基を導入したオクタチオフェニルPC誘導体 (**3**) の合成を行ない、その物性を検討した。

2 実験

Scheme 1に**3**の合成経路を示した。



Scheme 1

目的化合物の**3**は3,6-ジヒドロキシフタロニトリルを出発原料として、フタロニトリル-3,6-ジトリフラート (**1**)、フタロニトリル-3,6-ジチオフェニル誘導体 (**2**) を経る3段階で合成した。

3 結果および考察

目的化合物の**3**は置換基の違いによらず、10~30%の収率で黒色固体として得られた。

Table 1に行なった分析の一部である赤外線吸収 (IR) スペクトルおよび元素分析の結果を示した。

Synthesis of novel red colorant having phthalocyanines structure

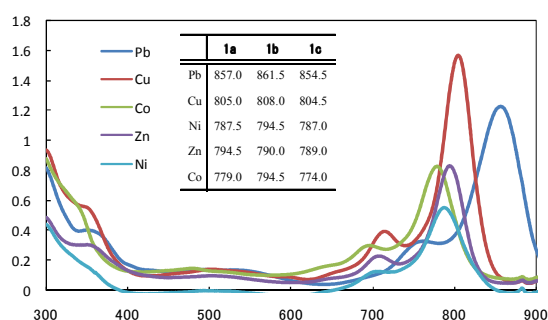
Hisashi SOGA, Eiko OKUMURA, Taku KATO and Keiichi SAKAMOTO

Table 1 Spectral data of **3**

	IR	Elemental Analysis
3a	3100(C-H), 2250(C-N), 1600, 1530, 1460(C=C), 1230, 810(C-H)	C, 71.31; H, 4.42; N, 3.62; S, 16.55
3b	2950(C-H), 2300(C-N), 1595, 1545, 1490(C=C), 1220, 800(C-H)	C, 73.86; H, 6.20; N, 2.97; S, 13.60
3c	2990(C-H), 2300(C-N), 1670(C=C), 1230, 810(C-H)	C, 65.87; H, 4.09; N, 3.34; S, 15.29

IRスペクトルから、**3**は相当するジチオフェノール誘導体の吸収が現われている。また**3**の元素分析値は、ここに示していないが計算値と一致していた。また、質量分析値は実測値と計算値が一致していた。以上の結果から、**3**は目的の構造を持っていると考えられる。

Fig. 1に**3a**のUV-Visスペクトルを示した。

Fig. 1 UV-Vis spectra of **3a**

前述したように、PCのQ帯は600～650 nm付近に現れる。

一方目的化合物の**3**は、Q帯の吸収波長が大きく長波長側へシフトし、780～860 nmの近赤外領域まで達していることがわかった。

Fig. 1内の表に示したように、置換基が異なる**3b**および**3c**でも同様にQ帯は長波長側にシフトしていることがわかった。

UV-Visスペクトルをみわたすと、**3**は可視領域内に吸収が現われていない。しかし、500 nm付近にわずかな吸収が見られていることから、この溶液は赤色を呈していた。

3の極大吸収波長が置換基の違いによる大きな差は見られなかったことから、**3**のQ帯を長波長側へ大きくシフトさせた要因は置換基の電子的な効果によるものよりも、分子構造の歪みによると考えられる。また、**3**のQ帯は中心金属のイオン半径が大きくなるにしたがって長波長側へシフトしていた。

このことから**3**の極大吸収波長は中心に導入する金属によって制御することが可能であることが示唆される。

機能性色素は電子材料として用いる場合、製膜して用いられることが多く、高寿命のために高耐熱性である必要がある。

そこで、**3**の耐熱性試験を行なった。

Table 2に合成した**3**の耐熱性試験を行なった結果を示した。

耐熱性試験は、Tg-DTAを用いて30℃～400℃を1℃/minで昇温させ、試料重量4.00 mgに対して5%重量減となった温度を確認することによって行なった。

Table 2 **3**の5%重量減少温度 (℃)

	3a	3b	3c
Pb	298	295	291
Cu	305	302	300
Ni	305	301	296
Zn	312	306	303
Co	303	301	299

3はいずれも、300℃付近の高い耐熱性を有していることがわかった。比較のためCookらの赤色PCを合成して耐熱性試験を測定したところ、80℃付近でディスコティック液晶となり、耐熱性が低いことがわかった。

以上の結果から、**3**の耐熱性は大きく優れている。

4 結論

3はそのQ帯を大きく長波長側へシフトさせることによって、溶液中で赤色を呈することができた。

また、**3**は高い耐熱性を有していることが確認できた。

これらのことから今後、**3**は電子材料としての発展が期待できると考えられる。

「参考文献」

- 1) T. Fukuda, T. Isiguro, N. Kobayashi, *Tetrahedron Letter.*, **2005**, 46, 2902
- 2) P. M. Burnham, M. J. Cook, L. A. Gerrard, M. J. Heenny, D. L. Hughes, *Chem Comm.*, **2003**, 2064