5-8

近赤外吸収フタロシアニン類の合成

日大生産工(院)　○曽我　久司　　日産化学　　加藤　拓
日大生産工　　坂本　恵一

1　緒言

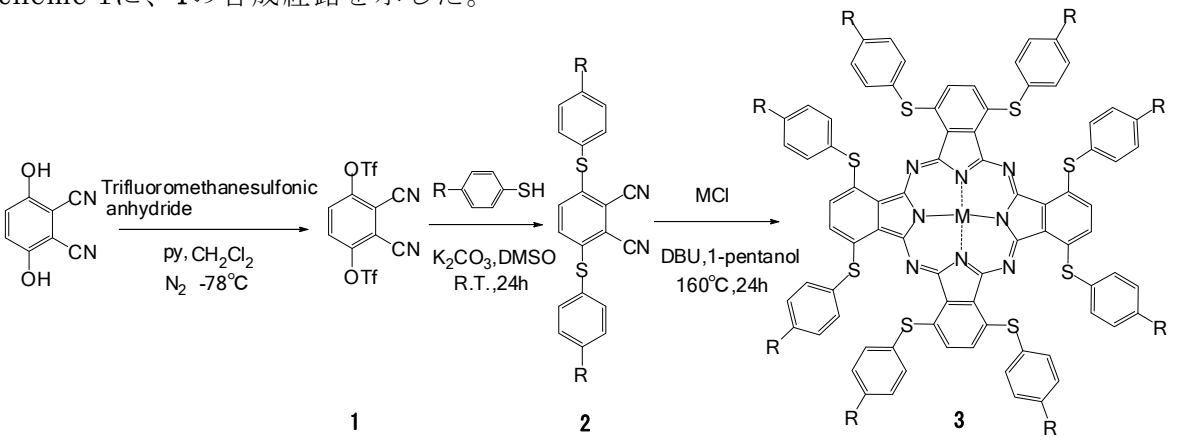
近年、太陽電池、光増感剤などの電子材料に利用可能な近赤外領域に吸収を持つ機能性色素が求められている。

このような機能性色素としてフタロシアニン類（PC）が注目されている。PCはQ帯と呼ばれるHOMO-LUMOのπ-π*遷移に基づく600~650 nm付近に極大吸収を有している。Q帯はPCのπ電子共役系を伸長することによって長波長側へ伸長することが可能であるが、さらにポルフィラジン環構造を歪ませることによって近赤外領域へシフトすることが報告された[1,2]。

そこで本研究では、新規の近赤外領域に吸収を持つPC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（**3**）の合成を行ない、その分光学的な物性を検討した[3]。

2　実験

Scheme 1に、1の合成経路を示した。



Scheme 1

目的化合物である**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、3段階にて合成した。まず、3,6-ジヒドロキシフタロニトリルをピリジン存在下ジクロロメタン溶媒中にて、-78℃でトリフルオロメタンスルホン酸と反応させてフタロニトリル-3,6-ジトリフラート(**1**)とした。次いで**1**を炭酸カリウム存在下ジメチルスルホキシド溶媒中にて、常温でチオフェノール類との置換反応を用いてフタロニトリル-3,6-ジチオフェニル誘導体(**2**)とした。**3**は**2**を金属塩化物とともに塩基性触媒存在下で1-ペンタノール溶媒中で加熱還流することによって合成した。

3　結果および考察

中間体**1**および**2**は赤外線吸収(IR)スペクトル、プロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)スペクトル、元素分析および質量分析の結果、目的構造であることがわかった。

Synthesis of near infrared phthalocyanines

Hisashi SOGA, Taku KATO and Keiichi SAKAMOTO

目的化合物の**3**は*S*-フェニル基末端や中心金属の違いによらず、収率10~30%の黒色固体として得られた。

得られた**3**は元素分析、質量分析およびIRスペクトルを用いて同定を行ったところ、目的の分子構造であることがわかった。

Fig. 1に、**3**のUV-Visスペクトルを*S*-フェニル基末端としてメチル基を有する**3a**を例として示し、Table 1に、**3**のQ帯の極大波長をまとめて示した。未置換のPCと異なり、目的化合物**3**の溶液は赤色を呈していた。

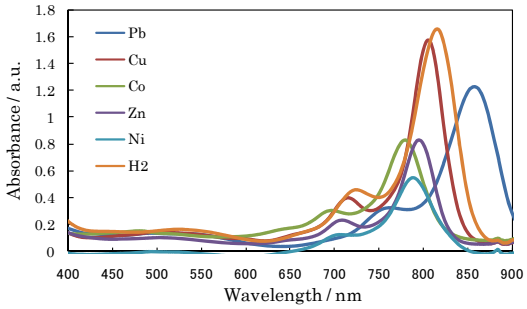


Fig. 1　UV-Vis spectra of 3a

Table 1　The Q-band wavelength in 3 / nm

	3a	3b	3c
Pb	857.0	861.5	854.5
Cu	805.0	808.0	804.5
Ni	787.5	794.5	787.0
Zn	794.5	790.0	789.0
Co	779.0	794.5	774.0
H_2	815.0	819.5	816.0

目的化合物**3a**のQ帯はどの中心金属においても、780~860 nmの近赤外領域まで達しており、とくに中心金属がPbで最も長波長となっていた。また、*S*-フェニル基末端が、それぞれメトキシ基および*t*-ブチル基である**3b**および**3c**でも、**3a**と同様にQ帯は長波長側に大きくシフトしていることがわかった。

未置換のPCに比べて目的化合物**3**のUV-Visスペクトルにおいて、Q帯が近赤外領域へシフトしているものの、可視光領域の吸収は非常に弱く現われているだけである。このため、**3**は製膜した際に透明薄膜となるということが考えられ、実際の素子化には有効であると推察される。

目的化合物**3**ではQ帯が長波長シフトしたことに付随して、NHOMO-LUMOの遷移に起因するSoret帯が未置換のPCよりも長波長の400 nm付近に現れている。そのため**3**の溶液は赤色を呈すると考えられる。

前述のように、**3**におけるQ帯は*S*-フェニル基末端の違いによる差が現われていない。このことは*S*-フェニル基末端による電子誘起効果による影響よりも、かさ高い*S*-アリル基自体をPCに導入したことによる分子構造の歪みの効果のほうが大きいと考えられる。

そこで**3**の立体構造をシミュレーションし、分子の歪みについて検討した。

Fig. 2に、**3a**の分子構造のシュミレーションを示した。

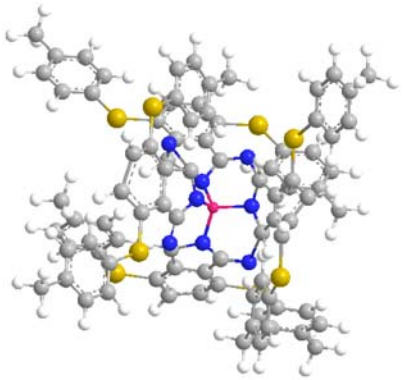


Fig. 2　Three dimensional model of 3a

構造シミュレーションの結果、**3**は未置換のPCとは異なり、大きく歪みを持つことがわかった。この構造の歪みの影響で**3**はQ帯が長波長シフトしたことが考えられる。しかし、*S*-フェニル基末端の違いによる効果はほとんど観察されなかった。一方、PC類の中心部分の空孔の半径は180 pmであり、中心に導入したPbのイオン半径が130 pmと報告されている。このことから中心金属としてPbを導入した場合、**3**は分子構造がさらに大きく歪み、Q帯の波長が大きく長波長側へシフトしたということが考えられる。

参考文献

1)T.Fukuda,T.Isiguro,N.Kobayashi, *Tetorahedron Letter*,**2005**,*46*,2902.
2)P.M.Burnham,M.J.Cook,L.A.Gerrard,M.J.Heenny,D.L.Hughes,*Chem Comm.*,**2003**,2064.
3) K.Sakamoto, E.Ohno-Okumura, T.Kato, H.Soga,*J.Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, in press.