サブフタロシアニン開環法による非対称S-アリールフタロシアニンの合成

日大生産工 (研) 〇武元 誠

日大生産工 坂本 恵一,吉野 悟

## 1 緒言

近年、代替エネルギーの研究が盛んに行われて おり、二酸化炭素などの温室効果ガスを排出する 化石燃料などに頼らない発電方法として、太陽発 電が注目されている。とりわけ従来の太陽電池よ り簡便な製法で、柔軟性に富んでいる有機材料を 用いた太陽電池が注目されている。

しかし、有機薄膜太陽電池は低変換効率である。 一方、色素増感太陽電池に用いられているルテチ ウム系色素は可視光全域から900 nmまでの近赤 外域の光を持つが<sup>1)</sup>、ルテチウムは非常に高価で ある。そこで、色素増感太陽電池用の次世代の増 感色素として熱や光に対する長時間の安定性を 有する新規フタロシアニン(PC)の実用化が期待さ れている。

通常の無置換PCは650 nm付近に、SubPCは550nm付近に極大吸収波長であるQ帯をそれぞれ確認できる。

PCでは1,4,8,11,15,18,22,25位、SubPCでは 1,4,8,11,15,18位のノン-ペリフェラル位に嵩高い 置換基を導入したPCおよびSubPCは無置換PCお よびSubPCと比べQ帯を長波長側へシフトさせる ことが可能であると報告されている<sup>1)</sup>。そこで、 可視領域から近赤外領域に吸収を有するPC類が 次世代太陽電池に有効であると考えられる。しか し、可視領域から近赤外領域に吸収を有するPC類 は基盤との親和性が低い。そこで、基盤との親和 性が良いと思われる非対称*S*-アリールPCおよび *S*-アリールSubPC類の検討および合成を行うため、 ノン-ペリフェラル位に*S*-アリール基を導入した オクタ (チオアリール) PC誘導体<sup>2,3)</sup>、ヘキサ (チ オアリール) SubPC誘導体を合成し、紫外可視分 光(UV-Vis)スペクトルによりQ帯を比較した。

- 2 実験
- 2.1 中間体の合成

目的化合物の中間体はScheme 1のように2,3-ジ シアノヒドロキノンから3,6-ビス(チオアリール) フタロニトリルを経る2段階で行った。

2.1.1 フタロニトリル-3,6-ジトリフラートの合成 フタロニトリル-3,6-ジトリフラート(1)の合成 は、窒素流通下にて2,3-ジシアノヒドロキノン、 ジクロロメタン、ピリジンをメタノール-ドライア イス寒剤の冷却下にてトリフルオロメタンスル ホン酸無水物を反応系内に滴下し、常温で24時間 撹拌した。撹拌後は再結晶にて分離精製した。

2.1.2 3,6-ビス(チオアリール)フタロニトリル 誘導体の合成

3,6-ビス(チオアリール)フタロニトリル(2)誘導 体の合成は窒素流通下にて1、炭酸カリウム、ジ メチルスルホキシド(DMSO)、置換基に対応した 4-メトキシベンゼンチオール、*p*-トルエンチオー ルを加え、常温で24時間撹拌した。撹拌後はデ カンテーションと再結晶にて分離精製した。 2.2 PC及びSubPC誘導体の合成

1,4,8,11,15,18,22,25-オクタ(チオアリール)PC(3.1)

Synthesis of asymmetric S-aryl phthalocyanine by ring-opening method via subphthalocyanines

Makoto TAKEMOTO, Keiichi SAKAMOTO and Satoru YOSHINO

誘導体の合成は窒素流通下にて2の誘導体、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-セン、1-ペンタ ノール、金属塩化物(亜鉛のみ酢酸亜鉛)を7時間 150℃で乾留し、粗生成物はクロロホルムを溶媒 とするシリカゲルクロマトグラフィーにて分離 精製した。(Scheme 2)

1,4,8,11,15,18-ヘキサ(チオアリール) SubPC (3.2)誘導体の合成はアルゴン流通下にて2の誘導 体、1-クロロナフタレン、*p*-キシレン-トリクロロ ボロンを0.5時間150℃で乾留し、粗生成物はクロ ロホルムを溶媒とするシリカゲルクロマトグラ フィーにて分離精製した。(Scheme 3)



3 結果および考察

1は収率70%程度の無色針状結晶として得られた。赤外線吸収(IR)スペクトルとプロトン核磁気 共鳴(<sup>1</sup>H-NMR)スペクトルの結果から目的構造を 有していると考えられる。

2の誘導体は、メトキシ(OMe)基置換では収率 50%程度の黄色粉末で、メチル(Me)基置換では収 率60%程度の薄黄色粉末で得られた。IRスペクト ルと<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの結果から目的構造を有 していると考えられる。

3.1はOMe基を置換したPCのUV-Visスペクト

ルをFig.1に、Me基を置換したPCのUV-Visスペク トルをFig.2に示した。

Fig.1およびFig.2より780~860 nm付近にQ帯を 有していることが確認できた。通常、無置換PCは 650 nm付近にQ帯を持つが、本実験での合成物は 780~860 nm付近にQ帯を持つことから、レッドシ フトしていることが確認できた。

3.1よりもイソインドールユニットが一つ少な い3.2誘導体のUV-VisスペクトルをFig.3に示した。 3.2誘導体はOMe基置換では収率10%程度の緑色 固体として得られ、Me基置換では収率60%程度の 濃青色固体で得られた。Fig.3のUV-Visスペクトル より、OMe基とMe基を置換したいずれもQ帯が 650nmの近赤外領域にレッドシフトしていること が確認できた。







Fig.3 UV-Vis spectra of 1,4,8,11,15,18-hexa(thioaryl)subphthalocyanines

## 参考文献

1)廣橋亮,坂本恵一,奥村映子:"機能性色素としての フタロシアニン"、アイピーシー 2004.

2) Sakamoto K , Ohono-Okumura E , Kato T , Soga

H., Porphyrins Phthalocyanines, 2010;14: 48-54.

3) 坂本恵一, 古谷直樹, 曽我久司, 色材2012,85,2-8.