

3+1型新規フタロシアニン合成用イソインドリン誘導体の合成

日大生産工 (研) ○武元 誠

日大生産工 吉野 悟, 坂本 恵一

1 緒言

再生可能エネルギーの研究開発が盛んに行われており、近年では安全性に難のある原子力や二酸化炭素などの温室効果ガスを排出する化石燃料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による有機材料を用いた太陽電池が注目されつつある¹⁾。しかし、既存の有機薄膜太陽電池は低変換効率であり、可視光域から近赤外域の吸収を有するルテニウム系色素は希少なレアアースを用いており非常に高価である。

そこで、次世代の色素増感太陽電池用増感色素としての新規フタロシアニン(PC)誘導体の実用化が期待されている。また、太陽電池に用いる場合は極大吸収波長であるQ帯を長波長側に有し、熱や光などに対して長時間の安定性およびセル作成時に用いるITO基盤との親和性が必要である。しかし、既往の研究で報告されているノン-ペリフェラル位にS-アリールを有するPC類はQ帯が長波長側にシフトしている^{1,2)}が、ITO基盤との親和性が低いと考えられている。

本研究では、色素増感型太陽電池用の新規PC増感色素の合成をサブフタロシアニン(SubPC)にイソインドリン誘導体を導入するSubPC開環法^{3,4)}に着目した。SubPCとはピロールがベンゼンに縮合した構造のイソインドロール3ユニットが窒素で架橋されたアンブレラ構造の物質である。

ここでは、イソインドリン誘導体の5,6位に親水基を有する新規イソインドリン誘導体の合成を行うこととした⁵⁾。また、ITO基盤との親和性がよいと思われる親水基をイソインドリン誘導体の5,6位に導入することで、S-アリールSubPCから親水基を選択的に付与した3+1型S-アリールPC類の合成を検討した。

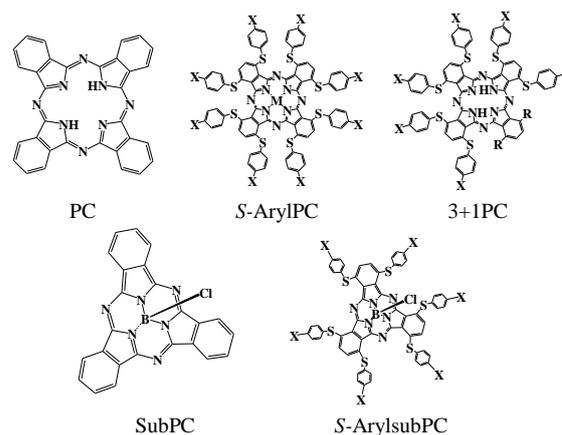
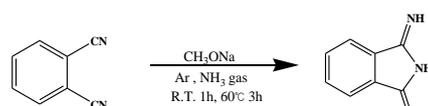
X₁=CH₃, X₂=OCH₃, X₃=C(CH₃)₃, M=Cu, Co, Ni, Zn, Pb, R=Hydrophilic group

Fig. 1 PC derivatives and SubPC derivatives

2 実験

2.1 1,3-ジイミノイソインドリン(1)の合成

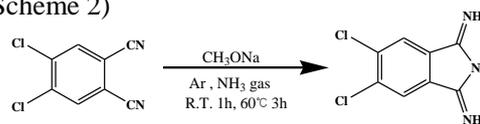
1の合成はアルゴン-アンモニア混合ガス流通下にてo-フタロニトリルとナトリウムメトキシド混合液を反応させることによる。反応後は、メタノールと酢酸エチルを用いて析出した。粗生成物は更に酢酸エチルとエタノールにて分離精製を行った。(Scheme 1)



Scheme 1 The reaction route of 1,3-Diiminoisoindoline

2.2 1,3-ジイミノ-5,6-ジクロロイソインドリン(2)の合成

2の合成は1と同条件にて出発物質を4,5-ジクロロフタロニトリルとして合成を行った。(Scheme 2)



Scheme 2 The reaction route of 1,3-Diimino-5,6-dichloroisoindoline

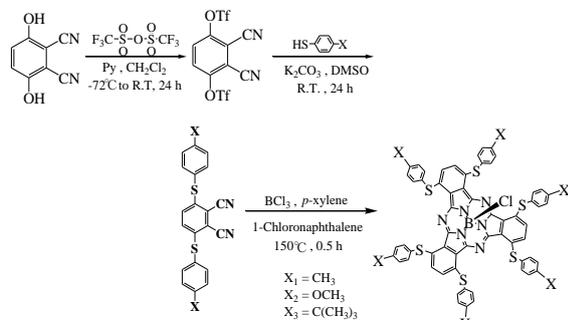
Synthesis of Isoindoline derivatives to make the new 3+1 type Phthalocyanine

Makoto TAKEMOTO, Satoru YOSHINO and Keiichi SAKAMOTO

2.3 3+1型PCの合成

2.3.1 前駆体の合成

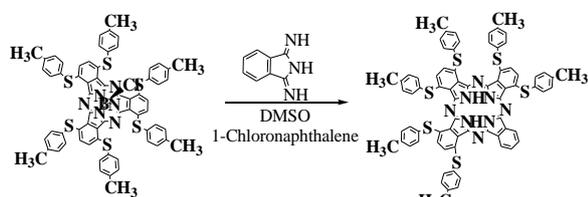
3+1型PCの前駆体は、2,3-ジシアノヒドロキノンからフタロニトリル-3,6-ジトリフラート、3,6-ビス(チオアリアル)フタロニトリル誘導体を経て、*S*-アリアルSubPC誘導体(HTASubPC)を3段階で合成した。(Scheme 3)



Scheme 3 The reaction route of HTASubPC

2.3.2 3+1型PCの合成

3+1型PCの一つである1,4,8,11,15,18-ヘキサ(チオアリアルメチル)PC(HTA(Me)PC)の合成は、ジメチルスルホキシド(DMSO)と1-クロロナフタレン溶媒中で生成物1とHTASubPCのメチル基(Me)置換のHTA(Me)SubPCを還流にて合成した。また、クロロホルムを溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製した。(Scheme 4)



Scheme 4 The reaction route of HTA(Me)PC

3 結果考察

3.1 イソインドリン誘導体

生成物1は白色粉末にて収率32%程度で得られた。赤外分光(IR)スペクトルでは、 3280cm^{-1} にN-H伸縮振動、 1668cm^{-1} に -NH_2 変角振動、 1565cm^{-1} にベンゼン環C=C伸縮振動が確認できたことから、N-H基、 -NH_2 基、ベンゼン環を確認でき、原料である*o*-フタロニトリル由来の $\text{C}\equiv\text{N}$ 基が確認できなかった。また、プロトン核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)スペクトルにて確認を行った。

生成物2は淡黄色粉末状にて得られた。IRスペクトルでは、 3268cm^{-1} にN-H伸縮振動、 1666cm^{-1} に -NH_2 変角振動、 1565cm^{-1} にベンゼン環C=C伸縮振動が確認できたことから、N-H基、 -NH_2 基、ベンゼン環を確認でき、原

料である4,5-ジクロロフタロニトリル由来の $\text{C}\equiv\text{N}$ 基が確認できなかった。また、 $^1\text{H-NMR}$ にて確認を行った。

3.2 HTA(Me)PC

フタロニトリル-3,6-ジトリフラートと3,6-ビス(チオアリアル)フタロニトリル誘導体はIRスペクトルと $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにて、目的構造を有していることを確認した。

HTA(Me)PC、HTA(Me)SubPCそして*o*-フタロニトリルを出発物質とした比較用SubPCを紫外可視(UV-Vis)スペクトルにてQ帯を測定。

Table 1とFig. 2より生成物はそれぞれQ帯が100nm程度レッドシフトしていることが確認できた。

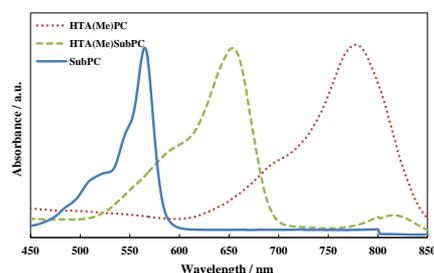


Fig. 2 The UV-Vis spectra of SubPC, HTA(Me)SubPC and HTA(Me)PC

Table 1 The Q band of SubPC, HTA(Me)SubPC and HTA(Me)PC

Solvent	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$		
	SubPC	HTA(Me)SubPC	HTA(Me)PC
Chloroform	565	654	773

参考文献

- 1) 坂本恵一, 古谷直樹, 曾我久司, 色材 2012,85,2-8.
- 2) Keiichi Sakamoto, Satoru Yoshino, Makoto Takemoto and Naoki Furuya *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 2013; 17: 605–627
- 3) 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.
- 4) A. Weitemeyer, H. Liesch, and D. Wöhrle *J. Org. Chem.* 1995, 60, 4900-4904
- 5) Taro Nonomura, Nagao Kobayashi and Tatsuya Tomura *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 2000; 4: 538–543