

フタロシアニン用イソインドリン誘導体の合成

日大生産工(院) ○武元 誠

日大生産工 吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一

1. 緒言

低炭素社会の昨今、再生可能エネルギーの研究開発が盛んに行われており、とりわけ太陽電池に関する関心は大きい。だが、現在主流のシリコン系太陽電池に対して色素増感型太陽電池は光電変換効率が低い。また、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の光電変換効率は良い¹⁾が、希土類元素を用いるため非常に高価である。このような理由から、安価で高機能な新規色素増感型太陽電池用の増感色素の開発が求められている。しかし、太陽電池に用いる増感色素には制限が多く、熱や光に安定であること、近赤外領域吸収に極大吸収を持つこと、基板との親和性を有するなどがあり、それらを満たす報告は少ない。そこで、本研究では新規色素増感型太陽電池用の増感色素をフタロシアニン(PC)の類縁体であるサブフタロシアニン(SubPC)を用いた非対称PCの合成を検討した。

まず、新規非対称PCを合成するにあたり、類似構造を有するオクタキス(チオアリール)PC誘導体²⁾の合成を試みたところ、HOMO-LUMO 間の π - π^* 遷移に基づく極大吸

収波長であるQ帯のレッドシフトとモル吸光係数の増加が確認できた。だが、すべての末端基がアルキル基であるためセル化時に基板との親和性が低いと考えられる。そこで、小林らの SubPC 開環法³⁾を応用することで制限を克服できると考え、当研究室で合成した S-アリール SubPC にイソインドリン誘導体を導入した。

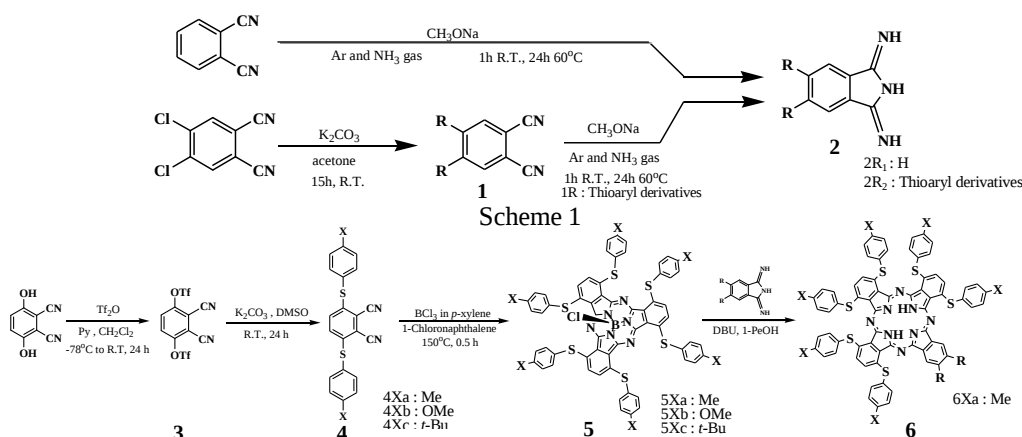
本研究ではイソインドリン誘導体の合成およびイソインドリン誘導体を用いた非対称PCの合成に主眼を置いた。イソインドリン誘導体の合成は小林らが報告したイソインドリン誘導体を応用することで、非対称PCと基板の間の親和性を獲得できると推察される。

2. 実験

2.1 イソインドリン誘導体の合成

イソインドリン誘導体(2)の合成方法は小林らの合成方法⁴⁾を、原料であるフタロニトリル誘導体(1)の合成法は Cosimelli らの合成法⁵⁾をそれぞれ参考とした。(Scheme 1)

まず、4,5-ジクロロフタロニトリルを出発



Scheme 2

Synthesis of Isoindoline derivatives for Phthalocyanine

Makoto TAKEMOTO, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

物質として、置換基に対応するチオアリアル誘導体と共に室温にて攪拌することで合成した。反応後はメタノールにて再結晶した。

イソインドリン誘導体(**2**)はフタロニトリル誘導体を出発物質として合成した。

2.2 S-アリアル PC の合成

目的物質であるオクタキス(チオアリアル)PC 誘導体(**6**)の出発物質である S-アリアル SubPC (**5**)は3段階で合成した。2,3-ジシアノヒドロキノンを出発物質としてフタロニトリル-3,6-ジトリフラート(**3**)、3,6-ビスチオアリアルフタロニトリル誘導体(**4**)を経て生成物 **5**を得た。

非対称 PC の一つであるヘキサ(チオアリアルメチル)PC(**6Xa**)の合成は、ジメチルスルホキシドと1-クロロナフタレン溶媒中で1,3-ジイミノイソインドリン(**2R₁**)とヘキサキスチオアリアルメチル SubPC(**5Xa**)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 2)

3.結果および考察

生成物 **1** は収率 74% の無色針状結晶で得られた。赤外分光(IR)スペクトルの測定結果から、3068、3030 cm^{-1} にベンゼン環の C-H 伸縮振動、2228 cm^{-1} にシアノ基 $\text{C}\equiv\text{N}$ の伸縮振動、1563、1528 cm^{-1} にベンゼン環の伸縮振動、1219、1000 cm^{-1} にチオアリアル基の S-H 変角振動が確認できた。また、プロトン核磁気共鳴(^1H -NMR)スペクトルの測定結果から 7.54 ppm に二つのベンゼン環のプロトン、7.00 ppm にチオアリアル基のプロトンを確認した。よって、目的構造を有していることを確認した。(Table 1)

Table 1 IR and ^1H -NMR spectral data of **1**

Compound	$V_{\text{max ATR}} / \text{cm}^{-1}$	δ / ppm (ppm $\text{CHCl}_3\text{-}d$)	Yield (%)
1	3068 (v C-H), 3030 (v C-H)	7.54 ppm(m, 10H) 7.00 ppm(s, 2H)	74
	2228(v $\text{C}\equiv\text{N}$), 1563 (v C=C)		
	1528 (v C=C), 1219 (δ S-H)		
	1000 (δ S-H)		

2R₁ は収率 80% の薄緑色固体として得られた。IR スペクトルの測定結果

から、3266 cm^{-1} にアミノ基の N-H 伸縮振動、1649 cm^{-1} にアミノ基の N-H 変角振動、1562 cm^{-1} にベンゼン環の C-H 伸縮振動が確認でき、2250 cm^{-1} 付近に原料のシアノ基の吸収が確認されなかった。また、 ^1H -NMR スペクトルの測定結果から、8.52 ppm にアミノ基のプロトン、7.82、7.56 ppm にベンゼン環のプロトンを確認した。よって、目的構造を有していることを確認した。(Table 2)

Table 2 IR and ^1H -NMR spectral data of **2R₁**

Compound	$V_{\text{max ATR}} / \text{cm}^{-1}$	δ / ppm DMSO- d_6	Yield (%)
2R₁	3266 (v N-H)	8.52 ppm(s, 3H)	80
	1649 (v N-H)	7.82 ppm(t, 2H)	
	1562 (v C=C)	7.56 ppm(t, 2H)	

また、無置換 SubPC、**5Xa** と **6Xa** はそれぞれ、Q 帯がレッドシフトしていることを確認した。(Fig. 1)

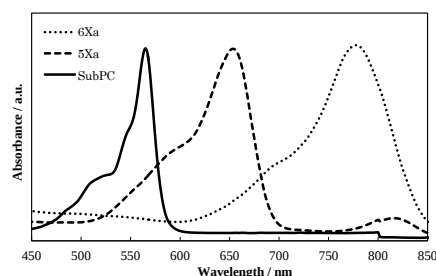


Fig.1 UV-Vis spectral data of **5Xa**, **6Xa** and SubPC

新規非対称 PC を合成するべく、チオアリアル基の末端にカルボキシル基、アミノ基やヒドロキシル基などの親水基を導入したイソインドリン誘導体の合成を行う。

参考文献

- 1) F.Gao, S.M.Zakeeruddin, M.Gratzel et al. :*J. Am. Chem. Soc* **2008**; *130*, 10720-10728
- 2) Sakamoto K, Ohono-Okumura E, Kato T, Soga H J. ,*Porphyrins Phthalocyanines*,**2010**;*14*: 48-54.
- 3) Nonomura T, Kobayashi N and Tomura T.J. *Porphyrins and Phthalocyanines* **2000**; *4*: 538-543.
- 4) Kobayashi N, Kondo R, Nakajima S, and Osa T J. *Am. Chem. Soc.* **1990**; *112*, 9640-9641.
- 5) Cosimelli B et al. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10025-10030.