〈特別研究課題〉 環境負荷低減を担う近赤外線吸収発電化合物の開発

助 成 研 究 者 名古屋工業大学 柴田 哲男



# 環境負荷低減を担う近赤外線吸収発電化合物の開発 柴田 哲男 (名古屋工業大学)

# Development of Near-Infrared Absorption Dyes for Sustainable Life

Norio Shibata (Nagoya Institute of Technology)

#### Abstract:

Phthalocyanines have gained special attention in recent years as potential next-generation photosensitizers in the future market due to their light-harvesting properties in the red and near-IR spectral region. Despite these desirable attributes, the poor solubility of phthalocyanines for organic solvent complicates their utility in low cost solar cells. Their poor solubility could be partially improved by the substitution at their peripheral potions. However, the thermal and chemical stability of substituted phthalocyanines would be questionable. In this context, we are interested in the development of phthalocyanines having trifluoromethyl (CF3) groups at the peripheral substitutions. Because of the high lipophilic property and relatively large size of CF3 group,  $CF_3$ -substituted phthalocyanines should be the suitable properties for our purpose. Moreover, the C-F bond is the strongest bond that carbon can form, the CF3 group of phthalocyanines should improve the original thermal and chemical stability. In this report, we disclose the efficient synthesis of a series of CF3-substituted phthalocyanines from corresponding CF<sub>3</sub>-substituted phthalonitriles. We have also accomplished the synthesis of CF<sub>3</sub>-substituted phthalocyanine dimers for the first time. As our expectation, all the CF<sub>3</sub>-substituted phalocyanines have good solvility for organic solvent. It should be mentioned that the CF3-substituted phthalocyanine dimers have absropotions in the near-infrared (near-IR) region of beyond about 800 nm. Moreover, X-ray crystallographic analysis of CF<sub>3</sub>-substituted phthalocyanie dimers has revealed the two types of distorted structures, such as *cis* form and *trans* form for the first time.

### 1. はじめに

室内環境、都市環境の革新的向上を考えた場合、共通する課題としてエネルギー問題があげられる。この解決策の一つは、太陽光発電の効率を上げることである。太陽光発電における光からエネルギーへの変換は紫外線や可視光線を吸収するものがほとんどであり、エネルギーの低い赤外光や近赤外光はあまり用いられてこなかった。このような赤外・近赤外光は、太陽光のおよそ半分を占めており、近赤外光である1000 nmの光を使用できれば、変換効率が10%程度向上すると考えられる」。このように、近赤外光を有効活用することができれば、クリーンなエネルギーである太陽光発電によってエネルギー問題の解決につながると考えられる。そのために、近赤外光を効率良く吸収する、近赤外領域700-2000 nmに吸収を有する新材料の開発が必須である。また、近赤外線吸収色素は、屋外での太陽光はもちろん、屋内における蛍光灯やLED照明によっても速やかに活性化されるため、発電だけでなくエアコンや家庭用消火器などから漏れる代替フロンを触媒的に分解すると考えられ空気清浄効果も期待出来る。ところが赤外一近赤外光を吸収する色素はこれまでに数多く開発されてはいるものの、いずれの色素も実用化には障壁が高い。その主因として、発電効率以上に、色素の酸化や熱に対する安定性が低いこと、汎用される有機溶剤への溶解性に乏しいということがあげられる。そのため、これらの欠点を克服した優れた近赤外線吸収化合物の開発が望まれている。

そこで近赤外線吸収色素の一つであるフタロシアニンが候補物質として注目を集めている。フタ ロシアニン類は、古くから染料や顔料として用いられてきた化合物であり、近年では有機半導体や 光線治療薬としての応用も報告されている²。フタロシアニン類は,広いπ共役系を持つ化合物で あり、共役系が長くなるにつれて、吸収波長も変化することが知られており、色素増感太陽電池と しての研究も行われてきた<sup>3</sup>。しかしながら、フタロシアニンの有機溶媒への溶解性の悪さは、群 を抜いており、太陽電池色素としての展開は難しい状況が続いている。もっとも、フタロシアニン 周辺に置換基を組み込むと若干溶解性は向上出来ることが知られているが,酸化に対して不安定に なる。このような背景下,フタロシアニンの溶解性と安定性を確保した近赤外線吸収色素を開発す れば、優れた近赤外線吸収色素となり、太陽電池などへの展開が可能である。さらにその吸収領域 をより赤外領域まで拡大することが出来れば、極めて魅力的な材料となることが期待出来る。これ まで我々の研究室はフッ素化学に特化した研究を開発しており、フタロシアニン類にフッ素官能基 を導入した新規材料の開発を行ってきた。これまでの研究から、フタロシアニンの周辺にフッ素官 能基を施すと,汎用有機溶剤への溶解性が格段に改良され,しかも酸化に対して安定になる知見を 得ているも。また,我々が開発したフッ素官能基化フタロシアニンは,単量体であるにも関わらず, 760 nm付近に強い吸収を持つ⁴。そこで本研究では、フッ素化によるフタロシアニンの安定性およ び溶解性の向上を狙うと共に、π共役系をさらに拡大させたフタロシアニン類の合成へ展開し、安 定性や溶解性共に優れた近赤外線吸収色素材料の開発研究を行った。

# 2. トリフルオロメチル基を有するZnフタロシアニン (CF₃-ZnPc)

### 2.1 CF<sub>3</sub>-ZnPcの合成

フッ素原子は全原子中最大の電気陰性度を示す元素であり、フッ素原子を導入した化合物の脂溶性を上げるという特徴がある。また、分子の電子状態を劇的に変化させる効果を有しており、フッ素原子やフッ素官能基を導入したフタロシアニン類はこれまでの類縁体とは異なる物性を示すことが期待される。トリフルオロメチル基  $(CF_3$ 基) やペンタフルオロスルファニル基  $(SF_5$ 基)、ペンタフルオロフェニル基  $(C_6F_5$ 基)など、これまで様々なフッ素官能基の研究が行われてきており、中でもフッ素原子 (F) やトリフルオロメチル基  $(CF_3$ 基)は医・農薬品や材料の構造によく見られる官能基である。これまで、トリフルオロメチル基が結合したフタロシアニン類は、フタロシアニンの中心金属にCu、Ge、Snや、無金属体の合成が報告されているが $^{5-7}$ 、Znが中心金属のものは報告されていない。また、これらの合成方法は、他工程を要し、危険な試薬を用いなければならないなど、実用化を考えると合成方法にも課題が残る。このような背景から、私たちは、まずトリフルオロメチル基を有するフタロシアニン類の簡便な合成法の開発と、置換位置の異なる異性体の合成を検討することとした。

フタロシアニン類は、一般的にフタロニトリルまたはフタルイミドの4量化で合成される。そのため、フタロシアニンの効率的な合成を行うためには、トリフルオロメチル基が結合したフタロニトリルを効率的に合成する手法の開発が必要である。トリフルオロメチル基を有するフタロニトリルの合成方法は、トリフルオロメチル基と、ニトリル基の導入を、どの順番で行うかが鍵となる。これまでのトリフルオロメチル基を有するフタロシアニンの合成例では、トリフルオロメチル基を有するベンゼンに対し官能基変換を行い、最後にニトリル基を構築する手法がとられている。この方法では、ニトリル基の構築に毒物である塩化ホスホリルが使用されており、工程数が多い。そこで私たちは、フタロニトリルに対して、トリフルオロメチル化を行うことで、トリフルオロメチル基を有するフタロニトリルの合成を検討することとした (Figure 1)。

Figure 1. Synthetic plan of trifluoromethylated phthalocyanines

トリフルオロメチル化反応は、フッ素官能基の中でもよく研究が行われている官能基であり、直接的トリフルオロメチル化反応は、求核的、求電子的、ラジカル的トリフルオロメチル化反応が知られている。フタロニトリル存在下でのトリフルオロメチル基の導入を考えると、反応性が高く、かつ緩和な反応条件であることが望ましい。そこで私たちは、緩和な反応条件でヨウ化アリールに対して高収率で直接トリフルオロメチル化を行うXiaoらの方法®を適用することとした。

まず、置換位置の異なる種々のヨードフタロニトリルの合成を検討した。 α位にヨウ素が置換し

たフタロニトリルは、Larockらの条件を参考に合成を行った。すなわち、原料にフタロニトリルを用い、LiTMPを作用させることでニトリルのオルト位が位置選択的に脱プロトン化し、続いてヨウ素を作用させることでヨウ素体が収率良く得られた。この時、LiTMPの当量を1.0当量または2.0当量にすることで、モノヨードフタロニトリルとジョードフタロニトリルを作り分けることに成功した。また本反応では、反応濃度を薄くするとヨウ素が3か所に導入されたトリヨード体ヨウ素の導入数が異なる生成物が得られることを見出した (Scheme 1)。

Scheme 1. Synthesis of  $\alpha$ -iodo phthalonitriles

次にLeznoffらの報告<sup>10</sup>を参考にして、 $\beta$ 位にトリフルオロメチル基を有するフタロニトリルの合成を行った。まずフタルイミドに対し、発煙硫酸存在下、ヨウ素を作用させることで、4,5-ジョードフタルイミドがジカルボン酸の混合物として得られた。この混合物をホルムアミドと混合し、マイクロウェーブを照射することで、ジカルボン酸をフタルイミドへ変換した。得られた4,5-ジョードフタルイミドをアンモニア水と加熱することで4,5-ジョードフタルアミドとした後、塩化チオニルを作用させることで、目的の4,5-ジョードフタロニトリルの合成を達成した (Scheme 2)。

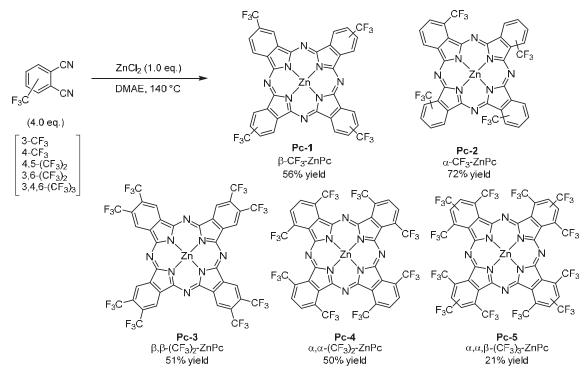
Scheme 2. Synthesis of  $\beta$ -iodo phthalonitrile

次にXiaoらの条件を参考に、得られたヨード体からトリフルオロメチル化を検討した。DMF溶媒下、Yagupol'skii試薬2当量、銅3当量を加え、60°Cで反応させることにより高収率でトリフルオロメチル化体が得られた。ジョード体が原料の場合は、当量を倍にすることでジトリフルオロメチル体を高収率で得ることに成功した (Scheme 3)。一方、トリヨード体の場合では、当量を増やしても生成物は低収率にとどまった。

reaction conditions: Yagupol'skii reagent (2.0 eq.) and Cu (3.0 eq.) were used for one iodine

#### Scheme 3. Synthesis of trifluoromethylated phthalonitriles

続いて、合成したトリフルオロメチル化フタロニトリルを用い、4量化によるフタロシアニン環の構築を検討した。定法に従い、フタロニトリルを4当量用い、N, N-ジメチルアミノエタノール (DMAE) 溶媒中、塩化亜鉛1当量と混ぜて140 °Cにて加熱撹拌を行った結果、目的物であるトリフルオロメチル置換されたフタロシアニンPc-1-Pc-5をまずまずの収率で得ることに成功した (Scheme 4)。



Scheme 4. Synthesis of trifluoromethylated phthalocyanines

## 2.2 フッ素とトリフルオロメチル基を有するフタロシアニンの合成

C-F結合の結合エネルギーは非常に高く、切断されにくいという特徴があるため、化合物の水素をフッ素原子に置き換えることで分子の安定性を高める効果が期待できる。また、Gorunらはパーフルオロイソプロピル基とフッ素原子を導入した剛直なフタロシアニンを合成し、酸化反応の触媒として用いている<sup>11</sup>。そこで、フッ素原子の導入による効果を期待して、プロトンをフッ素に置き換えたトリフルオロメチル化フタロシアニンの合成を行った。原料に4,5-ジフルオロフタロニトリルを用い、LiTMPとヨウ素を用いたヨウ素化を行うことで、収率89%で4,5-ジフルオロ-3,6-ジョードフタロニトリルが得られた。続いて、Yagupol'skii試薬を用いたトリフルオロメチル化を行い、4,5-ジフルオロ-3,6-ビス(トリフルオロメチル)フタロニトリルを収率51%で得ることに成功

した (Scheme 5)。

Scheme 5. Synthesis of 4,5-(F)<sub>2</sub>-3,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-phthalonitrile

次に得られた4,5-ジフルオロ-3,6-ビス(トリフルオロメチル)フタロニトリルを用いて、フタロシアニン  $\mathbf{Pc}$ -6の合成を試みた ( $\mathbf{Table~1}$ )。  $\mathbf{Zn}$ - $\mathbf{Pc}$ を合成する一般的な反応条件下ではフタロシアニンは得られず(entry 1)、溶媒を変えて高温条件で反応を行ったが、目的のフタロシアニン $\mathbf{Pc}$ -6は得られなかった (entries 2,3)。次に無溶媒、100 °Cの条件で反応させたところ、低収率ではあるがフタロシアニン  $\mathbf{Pc}$ -6を得ることに成功した (entry 4)。そこで反応温度を160 °Cに上げて反応を行ったところ、収率13%で目的の $\mathbf{Pc}$ -6を得ることに成功した (entry 5)。

Table 1. Synthesis of  $\beta$ ,  $\beta$ -(F)<sub>2</sub>- $\alpha$ ,  $\alpha$ -(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-phthalocyanine

 $\beta,\beta$ -(F)<sub>2</sub>- $\alpha,\alpha$ -(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ZnPc

Entry	Metal salt	Solvent	Temp. (°C)	Yield (%)
1	ZnCl <sub>2</sub>	DMAE	140	n.d.
2	Zn(OAc) <sub>2</sub>	1-CI-Naphthalene	230	n.d.
3	Zn(OAc) <sub>2</sub>	ethyleпе glycol	230	n.d.
4	Zn(OAc) <sub>2</sub>	neat	100	4.1
5	Zn(OAc) <sub>2</sub>	neat	160	13

#### 2.3 CF<sub>3</sub>-ZnPcの紫外可視吸光スペクトル測定

合成したトリフルオロメチル化フタロシアニン ( $Pc ext{-}1 ext{-}Pc ext{-}6$ ) の塩化メチレン ( $CH_2Cl_2$ ) 中での紫外可視スペクトルを、 $1 imes 10^{-4}$  M (blue)、 $1 imes 10^{-5}$  M (pink)、 $1 imes 10^{-6}$  M (green) の濃度で測定し、スペクトルの形状の変化を調べた。また、各濃度の溶液に強配位性溶媒であるピリジン (Py) の添加を行い、凝集の有無を確認した ( $1.0 imes 10^{-4}$  M + Py (purple)、 $1.0 imes 10^{-5}$  M + Py (sky blue)、 $1.0 imes 10^{-6}$  M + Py (yellow))。測定の都合上、 $1 imes 10^{-4}$  Mの濃度の場合は光路長1 mmの石英セルを用い、 $1 imes 10^{-5}$  M及び $1 imes 10^{-6}$  Mの濃度の場合は光路長10 mmの石英セルを用いて測定を行った。測定結果は横軸に波長 (nm)、縦軸にモル吸光係数  $\epsilon$  ( $M^{-1}$  cm $^{-1}$ ) を求めてプロットした (Figure 2)。

Pc-1は濃度の変化とともに吸光度が変化し、ピリジン添加によって吸光度が増大することから凝

集していることが確認できる。Pc-2は低濃度では凝集が確認できない (pink, green) が、高濃度では凝集しており、ピリジンの添加で変化が確認できる (blue, purple)。一般的に、置換フタロシアニンでは $\alpha$ 置換の化合物の方が $\beta$ 置換の化合物よりも凝集抑制に効果がある。これは、 $\alpha$ 位に嵩高い置換基が存在すると、近接する隣のイソインドール骨格の $\alpha$ 位の原子との立体反発をもたらし、フタロシアニン平面を歪ませるため凝集抑制に効果を示すものである。そのため、Pc-1とPc-2はどちらもトリフルオロメチル基が1つ置換された化合物であるが、このような差が観測されたと考えられる。

Pc-3はいずれの濃度でも吸光度が低下しブロード化しており (blue, pink, green), 低濃度でピリジンを添加した場合に吸光度が増大することから(sky blue, yellow), 凝集していることが示唆される。Pc-3はトリフルオロメチル基が2つ置換されているが、その位置は $\beta$ 位であり、対称性が良いため、Pc-1よりも溶液中で凝集したのではないかと考えられる。

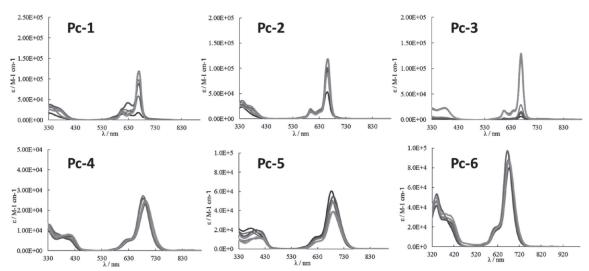


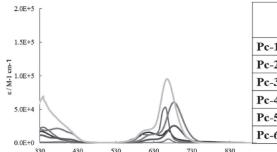
Figure 2. UV/Vis spectra of trifluoromethylated ZnPc (Pc-1–Pc-6) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0  $\times$  10<sup>-4</sup> M: blue, 1.0  $\times$  10<sup>-5</sup> M: pink), 1.0  $\times$  10<sup>-6</sup> M: green, 1.0  $\times$  10<sup>-4</sup> M + Py: purple, 1.0  $\times$  10<sup>-5</sup> M + Py: sky blue, 1.0  $\times$  10<sup>-6</sup> M + Py: yellow)

Pc-4は、いずれの濃度でも同様の吸光度を示し、ピリジン添加でも吸光度に変化が見られないことから、全く凝集をしていないことが示唆される。また、吸収波長は同じ2置換のPc-3と比べると長波長側へ15 nmシフトする結果が得られた。一般的にフタロシアニンの平面性が崩れると、吸光波長を長波長側へシフトさせることが知られている。これらの結果から、Pc-4は全ての $\alpha$ 位にトリフルオロメチル基が導入されているため立体反発が強く働き、フタロシアニン平面が歪められた結果、凝集の抑制とスペクトルのレッドシフトが起きたと考えられる12。

トリフルオロメチル基がさらに置換したPc-5の紫外可視吸光スペクトルはPc-4とほとんど同じ変化を示した。これは、Pc-5がPc-4と同様に $\alpha$ 位のトリフルオロメチル基のために歪んだ構造を取っていることが示唆される。また、 $\alpha$ 位2置換から、さらに $\beta$ 位へトリフルオロメチル基を1つ増やしても、吸光スペクトルに影響を与えないことが明らかになった。

Pc-6は、いずれの溶媒でもスペクトルの形状も同じであることから、凝集は抑制されていることが確認できる。しかし、興味深いことに、Pc-6のQ帯は $\alpha$ 位2置換型のPc-4とPc-5とは異なり、レッドシフトを起こしていないことが明らかになった。

次に、Pc-1からPc-6までの、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中、1.0×10<sup>-4</sup> Mの吸収スペクトルを比較した (Figure 3)。



	Q-band/nm (log ε)	Q-band/nm (log ε)
Pc-1: β-CF <sub>3</sub> -ZnPc (blue)	333 (4.24)	668 (4.27)
Pc-2: α-CF <sub>3</sub> -ZnPc (pink)	339 (4.37)	661 (4.73)
Pc-3: $\beta$ ,β-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ZnPc (green)	384 (3.21)	669 (3.80)
Pc-4: α,α-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ZnPc (purple)	332 (4.08)	684 (4.41)
<b>Pc-5</b> : $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ -(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ZnPc (sky blue)	328 (4.32)	683 (4.78)
<b>Pc-6:</b> $\beta$ , $\beta$ -F-α, $\alpha$ -(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -ZnPc (yellow)	339 (4.84)	665 (4.98)

Figure 3. UV/Vis spectra of trifluoromethylated ZnPc (Pc-1-Pc-6) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0  $\times$  10<sup>-4</sup> M)

Pc-1 ( $\beta$ -CF $_3$ ) とPc-3 ( $\beta$ ,  $\beta$ -(CF $_3$ ) $_2$ ) は強い凝集性を示し、Q帯におけるモル吸光係数が低い。Pc-2 ( $\alpha$ -CF $_3$ ) は凝集がやや抑えられ、Q帯におけるモル吸光係数が上昇している。一方、 $\alpha$ にCF $_3$  基を2つ有するPc-4 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -(CF $_3$ ) $_2$ )、Pc-5 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -(CF $_3$ ) $_3$ ) は、隣り合うCF $_3$ 基の立体反発で平面が歪んだためにQ帯の波長が15 nmほどレッドシフトしている。しかし、Pc-4にさらにフルオロ基が2つ結合したPc-6 ( $\beta$ ,  $\beta$ -(F) $_2$ - $\alpha$ ,  $\alpha$ -(CF $_3$ ) $_2$ ) のQ帯のレッドシフトは観測されておらず、凝集することなく高い吸光係数を示している。このことから、Pc-6は二つのフッ素原子が立体構造に影響を与え、平面性が高くなったためにレッドシフトを示さないのではないかと考えられる。以上のことから、これらのX線結晶構造解析を検討することとした。

### 2.4 CF<sub>3</sub>-ZnPcの蛍光スペクトル測定

蛍光スペクトルの測定はサンプルの650 nmの吸光度が約0.04になるようにそれぞれの溶液を調整し10 mmの4面透明石英セルを用いて測定した。蛍光量収率はZinc(II)phthalocyaninate( $\Phi_f = 0.30$  in chloronaphthalene)を標準蛍光物質として文献<sup>13</sup>に従い分光感度補正法により求めた。

標準蛍光物質の蛍光量子収率をΦstとすると、未知試料の蛍光量子収率Φxは次式で得られる。

$$\Phi_{X} = \Phi_{st} \cdot \left(\frac{FA_{X}}{FA_{st}}\right) \cdot \left(\frac{A_{st}}{A_{X}}\right) \cdot \left(\frac{I_{ex,st}}{I_{ex,X}}\right) \cdot \left(\frac{n_{X}^{2}}{n_{st}^{2}}\right)$$

FAはスペクトルの積分面積、Aは励起波長での試料の吸光度、 $I_{ex}$ は励起波長での励起光の強度、nは溶媒の屈折率であり、添え字のXとxはそれぞれ未知試料、標準試料を意味する。

Pc-1-Pc-6の蛍光スペクトル測定結果を示す (Figure 4)。

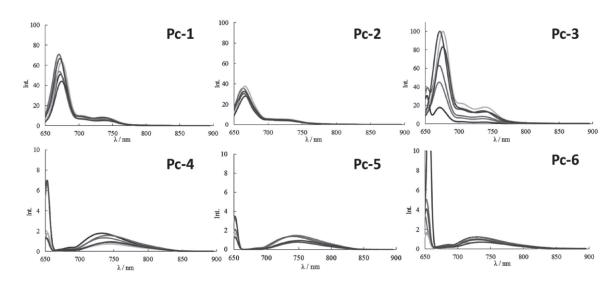


Figure 4. Fluorescence spectra of trifluoromethylated ZnPc (Pc-1-Pc-6). (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: blue, CF<sub>3</sub>Ph: pink, dioxane: green), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Py: sky blue), CF<sub>3</sub>Ph+Py: purple), dioxane+Py: red)

Pc-1-Pc-4 の傾向として, $\beta$ 置換体より  $\alpha$ 置換体の方が,蛍光量子収率が低いという結果が得られた。特に  $\alpha$ 位2置換のPc-4では蛍光がほとんど観測されなかった。これは分子が歪み,吸光しづらくなっているため蛍光が観測されなかったからであると考えられる。また, $\beta$ 位2置換のPc-3では,ピリジンを添加した時に蛍光量子収率が1を超えるという結果であった。溶媒の種類とピリジン添加の有無における蛍光量子収率の変化から,凝集を解消するような条件ほど蛍光量子収率が高い事が示唆される。

Pc-5, Pc-6の測定でもPc-4と同様に、蛍光量子収率が低い結果となった。これは、紫外可視吸光スペクトル同様に、凝集が抑制されているためであると考えられる。

# 2.4 Pc-4, Pc-6の X 線結晶構造解析

次に、立体構造の様子を観察するため、フタロシアニン Pc-4とPc-6の単結晶を作り、X線結晶構造解析を行った (Figure 5)。

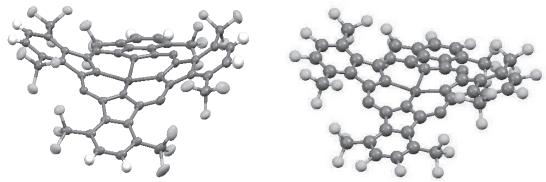


Figure 5. X-ray crystallographic structure of Pc-4 (left) and Pc-6 (right)

紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの結果から予想した通り、Pc-4 は歪んだ構造をしていた。また、Pc-6は歪んだ構造ではあるが、Pc-4に比べると平面に近い構造である。これは、

 $\beta$ 位のフッ素の効果により、 $CF_3$ 基の反発が抑えられており、このわずかな構造の違いが、紫外可 視吸光スペクトルでレッドシフトを起こすかどうかに関わっているのだと推定される。

### 3. トリフルオロメチル基を有するZnフタロシアニンダイマー (CF₃-ZnPc-dimer)

#### 3.1 CF₃-ZnPc-dimerの合成

前章において、 $CF_3$ -フタロニトリルの効率的な合成方法と、種々の置換様式の $CF_3$ -ZnPcの開発を達成した。しかし、モノマーのフタロシアニンでは、トリフルオロメチル基が結合しても吸収波長は望む赤外領域には達しなかった。そこで、 $\pi$ 共役系の拡張を目指し、ベンゼン縮環型の $CF_3$ -Znフタロシアニンダイマー ( $CF_3$ -ZnPc-dimer) の開発に取り掛かった。

一般に共役系化合物の共役が拡張されると $\pi$ - $\pi$ スタッキングの強度が増し、凝集作用も強くなる $^{14}$ 。一方、私たちの設計した $\mathrm{CF}_3$ -フタロシアニンは、トリフルオロメチル基に強い凝集抑制効果があり、 $\alpha$ 位に2つ置換させることで効果が増大することが明らかになった。これらの結果から、 $\alpha$ 位に2つトリフルオロメチル基を持つフタロシアニンのダイマー ( $\mathrm{Pc}$ - $7:\alpha$ ,  $\alpha$ -( $\mathrm{CF}_3$ ) $_2$ - $\mathrm{ZnPc}$ -dimer) は、ダイマー化で生じる強い凝集を抑制して、有用な光吸収化合物の特性を示すのではないかと考えた。

3,6-ジトリフルオロメチルフタロニトリル20当量と1,2,4,5-テトラシアノベンゼンを1当量用い,塩化亜鉛5当量存在下,DMAE溶媒中,140 °Cで加熱攪拌を行った結果, $\alpha$ 位にトリフルオロメチル基を有する $CF_3$ -フタロシアニンダイマー Pc-7を低収率ではあるが得ることに成功した (Scheme 6)。なお,得られたPc-7は $^1$ H NMR解析の結果,単一の異性体であることを確認している。

Scheme 6. Synthesi of  $\beta$ -trifluoromethylated phthalocyanine dimer (Pc-7)

#### 3.1 CF<sub>3</sub>-ZnPc-dimerの紫外可視吸光スペクトルおよび蛍光スペクトル

合成した $CF_3$ -ZnPc-dimer (Pc-7) の塩化メチレン中での紫外可視吸光スペクトル及び、蛍光スペクトルを測定した。Pc-7は、ピリジン非添加ではモル吸光係数は非常に弱く、ピリジン添加の場合でもモル吸光係数は小さい値であり、非常に強い凝集をしていることが示唆された (Figure 6)。

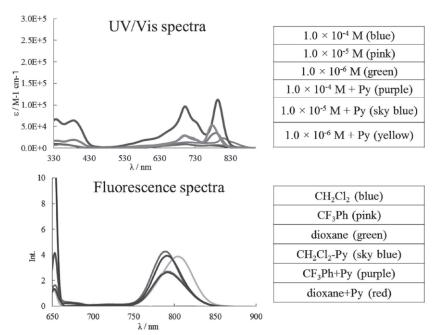


Figure 6. UV-vis spectra and fluorescent spectra of  $\beta$ -trifluoromethylated phthalocyanine dimer

Pc-7の蛍光スペクトルでは、溶媒にトリフルオロトルエン及び1,4-ジオキサンを用いた場合に蛍光が観測されたが、塩化メチレン中では蛍光が観測されなかった。これはトリフルオロトルエン及び1,4-ジオキサン中の場合にトリフルオロメチル基の凝集抑制効果が働いたためであると考えられる。

### 3.1 CF₃-ZnPc-dimer (Pc-7) の X 線結晶構造解析

次に、Pc-7の結晶化を行い、X線結晶構造解析によって3次元構造を明らかにすることとした。得られた結晶を詳細に解析した結果、 $CF_3$ -ZnPc-dimerはcis型とtrans型の2種の結晶構造があることを見出した (Figure 7, 8)。前節で示したように、 $\alpha$ 位に $CF_3$ 基が2つ置換した $\alpha$ - $\alpha$ -( $CF_3$ ) $_2$ -ZnPc (Pc-4) は湾曲した構造を取っていたことから、ベンゼン環で縮環したダイマー体はフタロシアニン環が同一方向に湾曲したcis型と、逆方向に湾曲したtrans型の2種の構造を形作ることができているのだと考えられる。

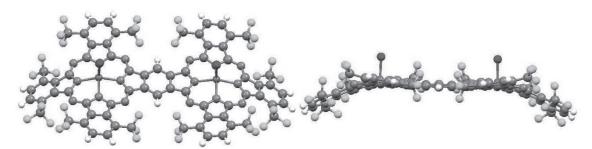


Figure 7. Cis form crystal: upper view (left) and side view (right)

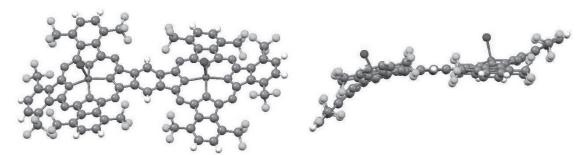


Figure 8. Trans form crystal: upper view (left) and side view (right)

また、Pc-7は単一の結晶ではなく2量体として結晶化しており、cis-cis またはcis-transとして存在していることが明らかになった (Figure 9, 10)。

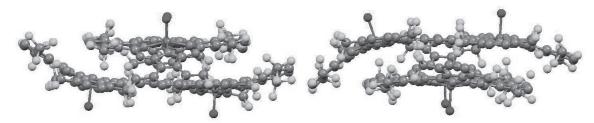


Figure 9. Crystal structure of cis-cis dimer

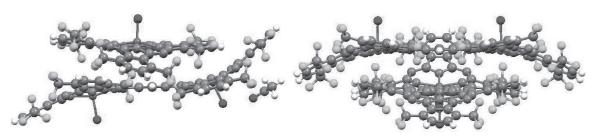


Figure 10. Crystal structure of cis-trans dimer

## 4. まとめ

近赤外線を吸収する化合物としてトリフルオロメチル化フタロシアニンの開発を行い,穏和な条件かつ短工程である,効果的な合成ルートを開発した。本合成法を用い,置換様式の異なる種々のトリフルオロメチル化フタロシアニンの合成とトリフルオロメチル化フタロシアニンダイマーの合成を行い,紫外可視光の800 nmを超える長波長領域に最大吸収波長を有するフタロシアニンを開発した。また,X線結晶構造解析の結果から,今回合成した $\alpha$ 位に2つトリフルオロメチル基を有するフタロシアニンとは異なり,歪んだ構造であることが判明した。さらに,ダイマー体は歪んだフタロシアニン環の組み合わせにより,cis,trans 2種の構造を有することが明らかになり,これらはそれぞれcis体と2量化して強い凝集を示していることが明らかになった。今後,これらトリフルオロメチル化フタロシアニン類を色素に用いる発電などエネルギー変換反応へと展開していきたい。

# 参考文献

1. 太陽光のスペクトルについて米国エネルギー省の再利用可能エネルギー研究所(National

- Renewable Energy Laboratory, NREL)のサイトを参照, http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/
- a) C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, Phthalocyanines: Properties and Applications, Vols. 1-4, ed. VCH, Weinheim, 1989, 1993, 1996; b) K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, The Porphyrin Handbook, Vol. 17, ed. Academic Press, New York, 2003; c) R. K. Pandey, J. Porphyrins Phthalocyanines 2000, 4, 368; d) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló -López, T. Torres, Chem. Rev. 2004, 104, 3723; e) O. A. Melville, B. H. Lessard, T. P. Bender, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 13105; f) S. Singh, A. Aggarwal, N. V. S. D. K. Bhupathiraju, G. Arianna, K. Tiwari, C. M. Drain, Chem. Rev. 2015, 115, 10261.
- a) M.-E. Ragoussi, M. Ince, T. Torres, Eur. J. Org. Chem. 2013, 6475;
  b) L. Martin-Gomis, F. Fernández-Lázaro, Á. Sastre-Santos, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 15672;
  c) G. de la Torre, G. Bottari, T. Torres, Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1601700.
- a) M. R. Reddy, N. Shibata, Y. Kondo, S. Nakamura, T. Toru, Angew. Chem., Int. Ed., 2006, 45, 8163;
  b) H. Yoshiyama, N. Shibata, T. Sato, S. Nakamura, T. Toru, Chem. Commun. 2008, 1977;
  c) B. Das, M. Umeda, E. Tokunaga, T. Toru, N. Shibata, Chem. Lett. 2010, 39, 337;
  d) I. Yamada, N. Iida, Y. Hayashi, T. Soga, N. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys. 2013, 52, 05DA07.
- I. G. Oksengendler, N. V. Kondratenko, E.A. Luk'yanets, L. M. Yagupol'skii, Zh. Odganich. Khim. 1976, 13, 1554.
- 6. G. Pawlowski, M. Hanack, Synthetic commun. 1981, 11, 351.
- 7. Ł. Łapok, A. Gut, M. Nowakowska, Tetrahedron Lett. 2013, 54, 4388.
- 8. C. Zhang, Z. Wang, Q. Chen, C. Zhang, Y. Gu, J. Xiao, Angew. Chem., Int. Ed. 2011, 50, 1896.
- 9. A. A. Pletnev, Q. Tian, R. C. Larock, J. Org. Chem. 2002, 67, 9276.
- 10. D. S. Terekhov, K. J. M. Nolan, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, J. Org. Chem. 1996, 61, 3034.
- 11. R. Gerdes, L. Lapok, O. Tsaryova, D. Wöhrleb, S. M. Gorun, Dalton Trans. 2009, 1098.
- a) N. Kobayashi, T. Furuyama, K. Satoh, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 19642; b) J. Mack, Y. Asano, N. Kobayashi, M. J. Stillman, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 17697; c) T. Fukuda, S. Homma, N. Kobayashi, Chem. Eur. J. 2005, 11, 5205.
- 13. J. Fu, X.-Y. Li, D. K. P. Ng, C. Wu, Langnmuir 2002, 18, 3843.