

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550052

研究課題名（和文） コア修飾型フタロシアニン化学の創製

研究課題名（英文） Development of Core-Modified Phthalocyanines

研究代表者

福田 貴光 (TAKAMITSU FUKUDA)

大阪大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：40344741

研究成果の概要（和文）：フタロシアニン錯体の芳香族配位子内部（コア）の修飾を行うために、リチウムアルコキシドの求核性に着目した新しい合成手法を提案し、コア修飾型フタロシアニン誘導体の合成に成功した。また、これらの物理化学特性の詳細な検討から、有機太陽電池材料などの有機エレクトロニクス素材としての応用が期待される、熱変換型フタロシアニンや、赤外光を吸収して電子励起状態となる多層積層型フタロシアニン誘導体の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：Based on the newly developed lithium-assisted synthetic methods, core-modified phthalocyanine derivatives have been successfully obtained. The chemical and physical properties of these have been investigated in detail, leading to thermally-convertible phthalocyanine precursors and multi-layered phthalocyanine analogues showing exceptionally low-energy electronic excited states, which are potentially useful for developing novel organic electronic materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：フタロシアニン、芳香族色素、芳香族錯体、熱変換

## 1. 研究開始当初の背景

フタロシアニン（Pc, 図1, Mは各種金属原子）は、 $18\pi$ 系骨格を基本とする巨大芳香環化合物である。可視領域 600–700 nm の吸光係数が大きく、耐熱性、耐光性、耐薬品性などの物理的性質が優れているため、青、緑色の色素として工業的に生産されている。また Pc は機能性色素としても知られ、情報記録材料、有機半導体、光線力学療法など、付加価値を与えた Pc 誘導体の研究が行われ

ており、一部は実用化されているなど、高い社会的ニーズを有した物質である。Pc 合成の最も一般的な方法は金属塩を鑄型として4つのフタロニトリルを高温で縮合する鑄型反応であり、Pc 発見以来 100 年以上にわたり、その基本的合成方法はほとんど変わっていない（図2）。しかし、この方法では図2の Pc の中央（赤色ボールド部分）で示した骨格中心部はシアノ基の連鎖的な反応により、一段階で一気に形成されてしまうため、

この部分の化学修飾が極めて難しいという問題がある。故に、Pcのコア部分を化学的に修飾した誘導体を効率よく得ることは合成化学的に極めてチャレンジングな課題である。また、得られた化合物の分光特性や錯形成に関する知見を得ることは、Pc化学の根幹をなす極めて重要な研究課題である。

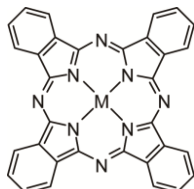


図1 フタロシアニンの構造

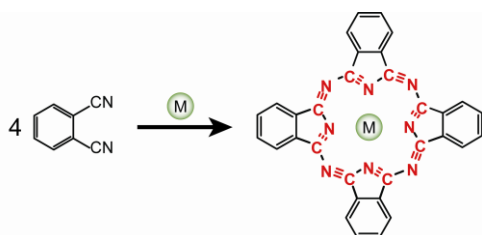


図2 鑄型反応によるフタロニトリルからのPc合成

さらに最近では、Pcの多様で優れた物理特性、化学特性を利用し、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタなどの有機デバイスの作製を目的とした、Pc薄膜の需要が高い。しかし、Pcは一般的な溶媒に対する溶解度が極めて低く、一部の特殊な溶媒を除き、アルコールや炭化水素系の溶媒には全く溶けないため、Pcが含まれる溶液を基板に塗布して薄膜を作ることは非常に困難である。従って、一般にPc薄膜を作製する際には、耐熱性が高く昇華性があることを利用し、真空蒸着法を用いるか、或いはPcを化学修飾して置換基を導入することで溶解度を向上させたものを用いることが多い。前者では、無置換型のPcを用いることができるが、原理上、大面積の薄膜を簡便に得ることは技術的な困難が伴う。一方、化学修飾したPcは、溶解度の問題をクリアする一方で、このような材料を用いて作製したデバイスは、置換基の影響でキャリアの移動度が無置換型Pcのものに比べて遥かに及ばない。従って、理想的には、何らかの形でPcを溶ける形態にしておき、基板へ塗布した後に、溶けない無置換型のPcに変換することが望ましいがそのような分子系は合成が複雑であり、時間的、金銭的なコストが高くなる問題点がある。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、このような背景をふまえ、Pc合成の反応メカニズムに改めて着目し、Pc骨格中心部へダイレクトに高い溶解度を

付与できるような置換基を導入する「コア修飾型Pc誘導体」を開発することにより、熱により無置換Pcへの変換が可能な可溶性のPc前駆体を簡便に合成すること、さらに、これから派生する新しいPc誘導体の合成と物理化学的性質の解明を目的とした。ここでは本研究の主たる研究成果である、コア修飾型Pcのアプローチを用いた、熱変換型可溶性Pc前駆体開発についての報告を行う。

## 3. 研究の方法

合成を行うに当たり、1級アルコールに金属リチウムを溶解させて調製した、リチウムアルコキシドがフタロニトリルのシアノ基炭素に対する高い求核性を有することに着目し、温和な条件下でフタロニトリルとアルコキシドを反応させる反応（低温リチウム法）を新たに開発し、実際の合成にあたった。

## 4. 研究成果

本研究で開発した反応スキームの例を図3に示す。

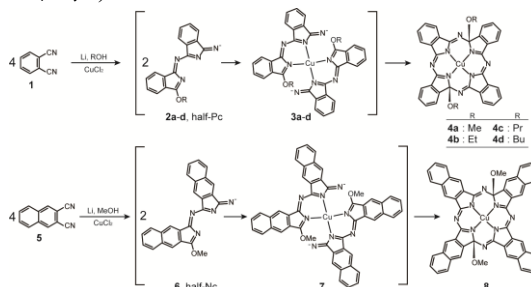


図3 アルコキシ付加型PcおよびNc前駆体の合成スキーム

この反応では、フタロニトリル(1)を、リチウムを溶解したメタノール中、70°Cで10分間程度反応させると、系中でhalf-Pc(2a)が生成する。これは不安定で単離することができないが、この反応系にそのまま塩化銅(II)を加えて、さらに30分間反応を続けると、2つの2aがカップリングした3aを経て、メトキシ基が付加したPc前駆体(CuPc(OMe)<sub>2</sub>, 4a)が収率33%で得られた。

この反応温度ではメトキシ基の脱離によるCuPcの生成は抑制される。同様の反応を溶媒のアルコールを変えて行うことで、収率は落ちるもののアルコキシ基の長さを変えた4b-4dも合成可能である。また、原料としてジシアノナフタレンを用いることで共役系を拡張したナフタロシアニン(Nc)前駆体8の合成にも成功している。

これらの前駆体化合物は、アセトン、トルエン、ジクロロメタンなどの有機溶媒に対し、高い溶解度を示し、特に、ブトキシ基が付加した4dは、ヘキサンに対してもある程度の溶解性を示すことが明らかとなった。この反応の利点は、安価な出発原料から、短時間の

反応を1段階行うだけで目的物が得られること、および、原理的には各種の Pc 類縁体化合物の前駆体を用いて、同様の反応を行うことで多様な Pc 関連化合物の熱変換型前駆体が合成できることである。

得られた前駆体の構造は結晶構造解析により決定した。図4に示す ORTEP 図から、窒素原子に挟まれた炭素原子に、金属に対して対角線上に2つのアルコキシ基が骨格の同じ面側に付加していることが分かる。Pc では全ての炭素原子は平面型の  $sp^2$  混成を取るが、前駆体ではアルコキシ基が付加した炭素原子は  $sp^3$  混成となり、正四面体型の構造が Pc 骨格に導入される。その結果、Pc の平面性は失われ、Pc 骨格が大きく2つに折れ曲がった構造となる (図4下)。ただし、この場合でもイソインドール環の平面性と、銅まわりの平面型の4配位構造はほぼ保たれている。

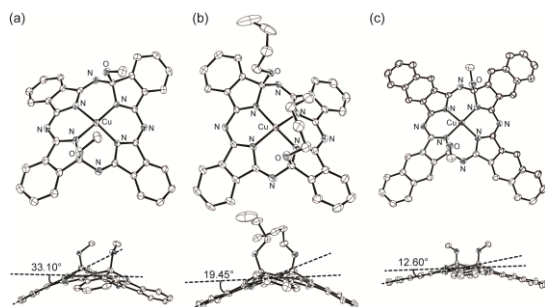


図4 前駆体(a) 4a, (b) 4d および(c) 8 の ORTEP 図. 下段は横方向から見た分子構造. 数値は平均平面からのイソインドール環の折れ二面角

図5 (a)は前駆体 4a をトリクロロベンゼンに溶解した溶液の紫外可視吸収スペクトルである。500 nm 以上の領域には目立った吸収帯が存在せず、溶液の色はほぼ無色となる。これは Pc 骨格内に存在する  $sp^3$  炭素により、環状の共役構造が成立しないためである。この溶液を加熱すると、溶液の色は鮮やかな青色に変化し、その吸収スペクトルには 550–750 nm の領域に極めて強度の強い吸収帯が現れる (図5 (b))。変化後の吸収スペクトルの形状は、典型的な CuPc のものであり、4a が CuPc に変換されたことが確認できる。また、同様の実験で前駆体 8 は CuNc に変換された。

図6は前駆体 4a–4d を窒素気流下 5.0 K  $\text{min}^{-1}$  で加熱した時の重量変化 (TG) と示差熱分析 (DTA) の結果をまとめたものである。いずれのサンプルでも 50°C までの昇温では目立った重量減少は観測されなかったが、4b のみ 100°C 付近から1段階目の重量減少が見られた。これに伴う DTA 曲線は、この変化が吸熱的に起こることを示しており、この重量減少は残留結晶溶媒の脱離によるものと

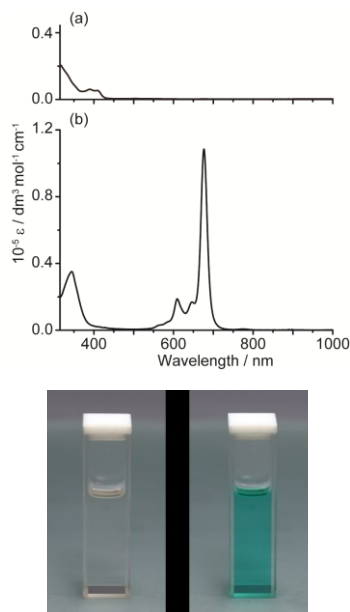


図5 (上) 4a のトリクロロベンゼン中の紫外可視吸収スペクトル(a), およびと加熱後により生成した CuPc のスペクトル(b). (下) 熱変換前後の溶液色.

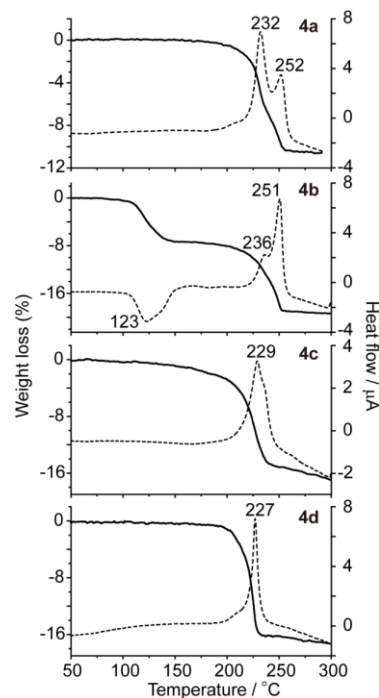


図6 前駆体 4a–4d の熱重量 (実線) および示差熱分析 (破線)。

考えられる。一方、全ての前駆体において、200–250°C の範囲で顕著な重量減少が観測され、250°C を超えると再び TG 曲線はフラットとなる。この温度範囲で観測される重量の減少率は、前駆体から2つのアルコキシ基が脱離した場合に想定される値とよく一致し、前駆体がほぼ定量的に CuPc へと変換さ

れていることを強く示唆する結果が得られた。この過程に対応した DTA 曲線は強い発熱ピークを示し、前駆体が熱変換により芳香族化して熱力学的に大きく安定化していることが分かる。発熱ピーク温度は化合物ごとに少しずつ異なり、アルコキシ基が長くなるにつれて低温側にシフトする傾向が見られた。また、最終的な生成物の同定は粉末 X 線回折により行った (図 7)。熱変換前の前駆体はそれぞれ異なる回折パターンを示している。一方、これらを加熱処理した後は、線幅は異なるものの、いずれの化合物の場合でも、似通った回折パターンを示すことが分かる。CuPc の結晶構造はいくつかの型が知られているが、図 7 で観測されたパターンは、いわゆる  $\alpha$  型と呼ばれる CuPc に帰属されるものである。従って、アルコキシ基付加型の CuPc 前駆体は、熱処理により全て  $\alpha$  型の CuPc に変換されることが確認された。

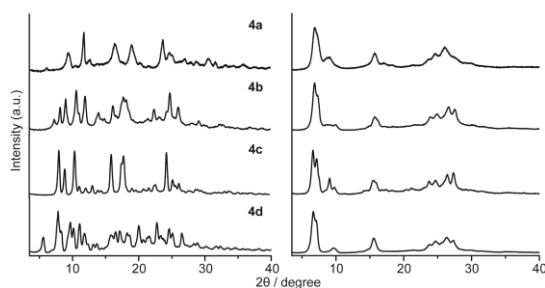


図 7 前駆体 4a-4d の粉末 X 線回折パターン (左) および、これらを熱処理した後の回折パターン (右)。

Pc 前駆体を ITO ガラス基板に塗布し、それを CuPc に熱変換した結果を図 8 に示す。4a のアセトン溶液で ITO 基板上に描いた図形 (大阪大学の校章) は、熱変換前 (図 8 左) はほぼ無色であるが、85°C で 1 分ほど加熱すると右のように CuPc の濃青色で描かれた校章が現れる。興味深いことに、この熱変換は 85°C という低温で起こる。図 6 の TG-DTA データを見る限りでは、この温度では時間をかけても熱変換しないはずである。これは基板表面上の 4a が、粉末結晶と比べて分子間力が弱い結晶構造 (あるいはアモルファス構造) をとるためであると考えられる。



図 8 ITO 基板上における 4a (左) から CuPc (右) への熱変換。加熱条件は 85°C で 1 分間。

本研究では、コア修飾型の Pc という新しい概念に基づいて、不溶性の機能性材料に溶解度という新機能を付与することを実現した。実際のデバイスを作製するには変換後の薄膜の結晶状態、純度、膜厚など、解決しなくてはならない課題がたくさんあり、更なる研究展開が必要である。今後、コア修飾型 Pc の基礎化学、および機能性材料を指向した材料化学としての側面からの更なる発展が必要と言える。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

① Ippei Sugita, Soji Shimizu, Takamitsu Fukuda, Nagao Kobayashi, Nickel and palladium complexes of seco-tribenzoporphyrazines derived from one-pot condensation of 1,3-diiminoisindoline, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 1599-1601., 査読有

② 福田貴光, 可溶性フタロシアニン前駆体の簡便合成と熱変換特性, 日本結晶学会誌, 第 54 巻第 6 号, **2012**, 345-351., 査読有

③ Takamitsu Fukuda, Kentaro Hata, Naoto Ishikawa, Observation of Exceptionally Low-Lying  $\pi$ - $\pi^*$  Excited States in Oxidized Forms of Quadruple-Decker Phthalocyanine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 14698-14701., 査読有

④ Shohei Sakaue, Akira Fuyuhiko, Takamitsu Fukuda, Naoto Ishikawa, Dinuclear single-molecule magnet with porphyrin-phthalocyanine mixed triple-decker ligand system giving SAP and SP coordination polyhedra, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5337-5339., 査読有

⑤ Takamitsu Fukuda, Yuu Kikukawa, Shiori Takaishi, Nagao Kobayashi, Synthesis and Spectroscopic Properties of Phthalocyanine-[60]Fullerene Conjugates Connected Directly by Means of a Four-Membered Ring, *Chem. Asian. J.*, **2012**, *7*, 751-758., 査読有

⑥ Soichiro Yoshimoto, Satoshi Masuda, Takamitsu Fukuda, and Nagao Kobayashi, Molecular assembly of fullerene-conjugated phthalocyanine derivative on Au(111) at single molecular level, *J. Inorg.*



*Biochem.*, **2012**, *108*, 178-181., 査読有

⑦ Takamitsu Fukuda, Yuu Kikukawa, Ryota Tsuruya, Akira Fuyuhiko, Naoto Ishikawa, Nagao Kobayashi, Effect of Chain Length on Thermal Conversion of Alkoxy-Substituted Copper Phthalocyanine Precursors, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11832-11837., 査読有

⑧ Takamitsu Fukuda, Wakako Kuroda, Naoto Ishikawa, Observation of long-range f-f interactions between two f-Electronic systems in quadruple-decker phthalocyanines, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11686-11688., 査読有

⑨ Yuu Kikukawa, Takamitsu Fukuda, Akira Fuyuhiko, Naoto Ishikawa, Nagao Kobayashi, Facile one-pot preparation of thermally and photochemically convertible soluble precursors of copper phthalocyanine and naphthalocyanine, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8518-8520., 査読有

⑩ Semyon V. Dudkin, Elena A. Makarova, Takamitsu Fukuda, E. A. Lukyanets, Nagao Kobayashi, Synthesis and spectroscopic properties of nickel complexes of benzo-, 1,2-naphtho-, or 2,3-naphthoannulated  $\beta$ -oxatetraazachlorins, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 2994-2996., 査読有

⑪ Takamitsu Fukuda, Tsuneaki Biyajima, Nagao Kobayashi, A Discrete Quadruple-Decker Phthalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6278-6279., 査読有

[学会発表] (計38件)

① 重吉奈都子, 菊川悠, 冬広明, 福田貴光, 石川直人, ハーフフタロシアニン骨格を有する新規錯体の合成と性質, 日本化学会第93回春季年会, 2013.3.23, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

② 菊川悠, 福田貴光, 冬広明, 石川直人, 小林長夫, 低温リチウム法を用いたフタロシアニン部分骨格を有する錯体の構造と物性, 第61回錯体化学討論会, 2012.9.18, 岡山理科大学

③ Takamitsu Fukuda, Preparation of Thermally Convertible Precursors of Copper Phthalocyanine, IUPAC 8th International Symposium on Novel

Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), 2012.10.16, 西安 (中国)

④ Takamitsu Fukuda, Facile Preparation of Thermally and Photochemically Convertible Soluble Precursors of Copper Phthalocyanine, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), 2011.10.17, ニューデリー (インド)

⑤ Takamitsu Fukuda, Synthesis and Properties of Quadruple-Decker Phthalocyanines, IUPAC 6th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-VI) & 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XX), 2010.10.12, 武漢 (中国)

⑥ 菊川悠, 鶴谷亮太, 福田貴光, 小林長夫, 石川直人, 低温リチウム法を用いた溶解性無置換フタロシアニン前駆体の合成と物性, 第60回錯体化学討論会, 2010.9.30, 大阪国際交流センター

[図書] (計2件)

① Takamitsu Fukuda, Nagao Kobayashi, UV-Visible Absorption Spectroscopic Properties of Phthalocyanines and Related Macrocycles, Vol. 9, Chap. 42 in *HANDBOOK OF PORPHYRIN SCIENCE* (edited by K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard), **2010**, 1-644.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/ishikawa/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福田 貴光 (TAKAMITSU FUKUDA)

大阪大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：40344741