

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-171878

(P2012-171878A)

(43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)

| | | | | |
|--------------------|------------------|-------------|-----|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード (参考) |
| C07D 487/22 | (2006.01) | C07D 487/22 | CSP | 4C050 |
| C09B 47/12 | (2006.01) | C09B 47/12 | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-32871 (P2011-32871)
 (22) 出願日 平成23年2月18日 (2011.2.18)

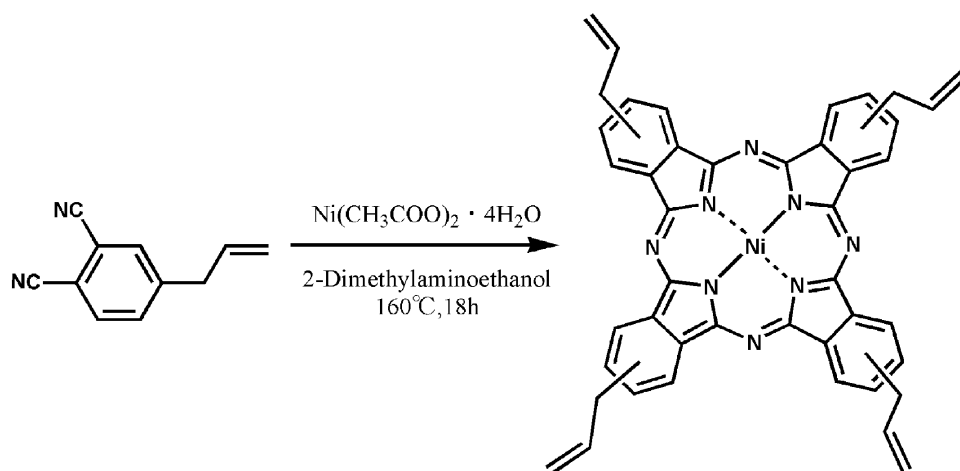
(71) 出願人 504190548
 国立大学法人埼玉大学
 埼玉県さいたま市桜区下大久保255
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 石丸 雄大
 埼玉県さいたま市桜区下大久保255 国
 立大学法人埼玉大学 工学部内
 Fターム(参考) 4C050 PA12 PA15

(54) 【発明の名称】 tetrakis-アリル置換フタロシアニンおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高分子への導入が可能であり、かつ有機溶媒に対して可溶性である新規なフタロシアニンとその製造方法を提供する。

【解決手段】例えば、下記式で表される化合物とその製造方法。



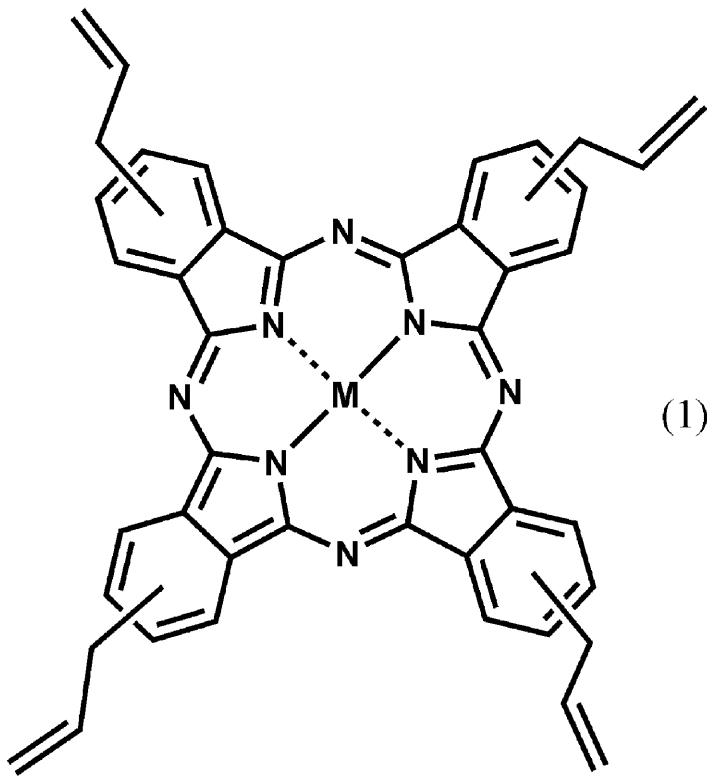
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される化合物。

【化 1】



10

20

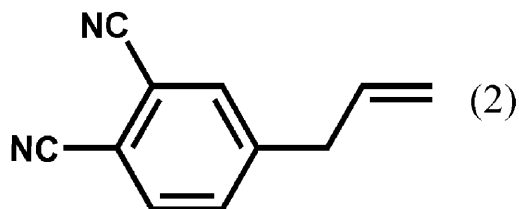
(一般式(1)中、Mは、Ni、Cu、Co、Znまたは2つのHである。)

【請求項 2】

式(2)で表される4-アリルフタロニトリルを金属塩(但し、金属はNi、Cu、CoまたはZnである)またはアンモニアの存在下、有機溶媒中で加熱して反応させることを含む、請求項1に記載の一般式(1)で表される化合物の製造方法。

30

【化 2】



40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可溶性フタロシアニンであるtetrakis-アリル置換フタロシアニンおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フタロシアニンは、古くから顔料として利用されてきたが、近年は情報記録用色素としての重要性が極めて高い化合物である。無置換のフタロシアニンは有機溶媒等への可溶性が極めて低いため、昇華法で薄膜等の作成が行われている。そこで近年塗布法等で利用

50

可能にすることを目的として、有機溶媒に可溶なフタロシアニンの合成が盛んに研究されている。特に、4-tert-ブチルフタロニトリルから合成されたtetrakis-(tert-ブチル)フタロシアニンの金属錯体は各種有機溶媒に可溶であることが明らかになり、色素増感太陽電池用色素、光学フィルター、光記録用色素としての利用法が盛んに検討されている。

【0003】

上記のようにtert-ブチル基を導入したフタロシアニンは、有機溶媒に可溶ではあるが、合成上の観点から官能基の導入が困難であり、高分子化等への応用ができないという課題があった。

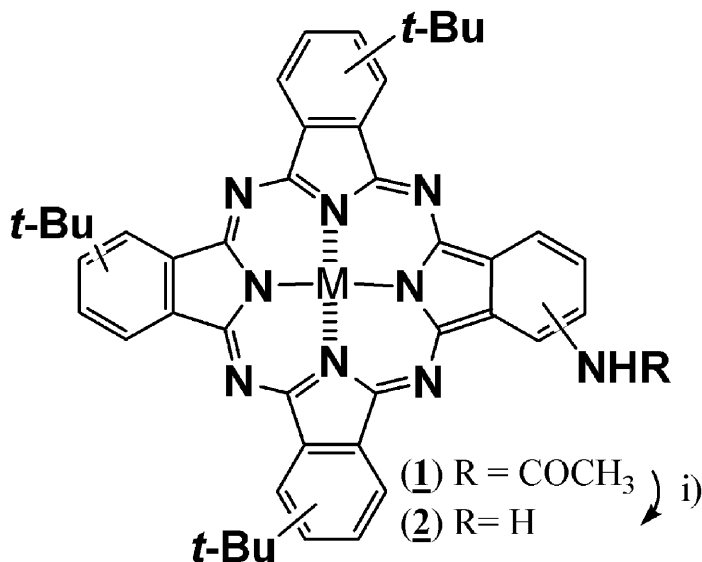
【0004】

それに対して、4-tert-ブチルフタロニトリルから合成されたtetrakis-(tert-ブチル)フタロシアニン骨格を高分子に導入する等して更に機能化するために、アミノ基を1つ持った化合物(2)を提案している。(非特許文献1)。

10

【0005】

【化1】



20

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Achar, B. N.ら; J. Polyhedron 1987, 6, 1463

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一般に、フタロニトリルからフタロシアニンの合成には高温での反応が必要である。そのため、高温の反応で安定な4-ニトロフタロニトリルを用いてニトロ基を1つ持ったフタロシアニン化合物を合成し、これを単離精製したのち還元することでアミノ基に変換する(非特許文献1)。しかしニトロ基を1つ持ったフタロシアニン化合物は単離が困難であるだけでなく、ニトロ基の還元を二相系でおこなうため再現性などの問題があった。

40

【0008】

金属フタロシアニンの更なる用途拡大のためには、高分子に導入する等して更に機能化が必要であり、かつクロロホルム等低沸点の有機溶媒に可溶性である新規なフタロシアニンの開発が求められている。

【0009】

そこで本発明は、高分子への導入や低温プラズマ等で重合が可能であり、かつ有機溶媒に対して可溶性である新規なフタロシアニンとその製造方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、tetrakis-アリル置換フタロシアニンを容易に合成する方法を見出し、かつtetrakis-アリル置換フタロシアニンが有機溶媒に可溶性であることを見出して、本発明を完成させた。

【0011】

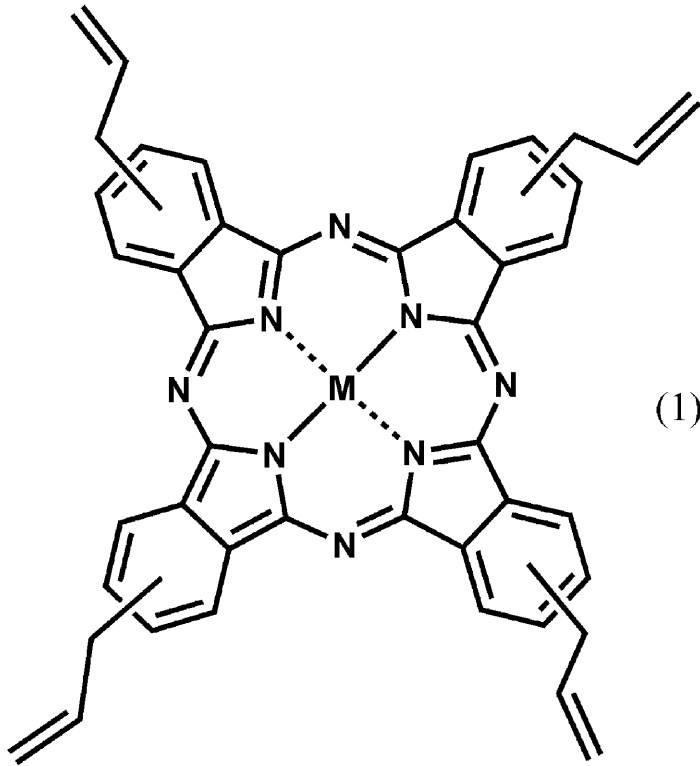
本発明の以下のとおりある。

[1]

下記一般式(1)で表される化合物。

【化2】

10



20

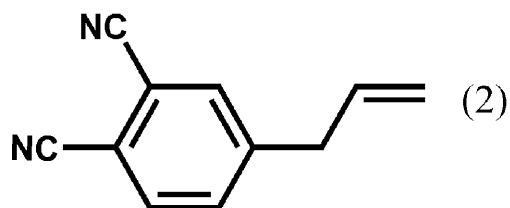
30

(一般式(1)中、Mは、Ni、Cu、Co、Znまたは2つのHである。)

[2]

式(2)で表される4-アリルフタロニトリルを金属塩(但し、金属はNi、Cu、CoまたはZnである)またはアンモニアの存在下、有機溶媒中で加熱して反応させることを含む、[1]に記載の一般式(1)で表される化合物の製造方法。

【化3】



40

【発明の効果】

【0012】

一般式(1)で示される本発明の化合物は、高分子への導入が可能であり、かつ有機溶媒に対して可溶性である新規なフタロシアニンである。また、可溶性基として導入したア

50

リル基は低温プラズマ条件下で重合が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1で得られた化合物のTOF-MSの測定結果である。

【図2】実施例1で得られた化合物の可視吸収スペクトルである。

【図3】実施例2で得られた化合物のTOF-MSの測定結果である。

【図4】実施例2で得られた化合物の可視吸収スペクトルを示す。

【図5】実施例3で得られた化合物のTOF-MSの測定結果である。

【図6】実施例3で得られた化合物の可視吸収スペクトルを示す。

【図7】実施例3で得られた化合物の蛍光発光スペクトル(励起光285nm)を示す。

10

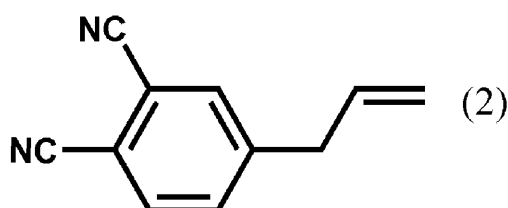
【0014】

<一般式(1)で表される化合物の製造方法>

一般式(1)で表される化合物は、式(2)で表される4-アリルフタロニトリルを反応させることで製造することができる。

【0015】

【化4】



20

【0016】

上記反応は、式(2)で示される4-アリルフタロニトリルを金属塩の存在下、有機溶媒中で加熱して行うことができる。加熱温度は、有機溶媒及び金属塩の種類を考慮して適宜決定できるが、例えば、130~170の範囲とすることができる。反応時間は、有機溶媒、加熱温度及び金属塩の種類を考慮して適宜決定できるが、例えば、3~48時間の範囲とすることができる。有機溶媒は、反応温度を考慮して適宜決定でき、例えば、ジメチルアミノエタノール、キノリン、n-ペンタン-1-オール等を用いることができる。金属塩の金属は、一般式(1)で表される化合物のMに応じて、ニッケル、銅、コバルトおよび亜鉛から適宜選択することができる。金属塩は、例えば、有機酸塩、無機酸塩等であることができ、有機酸塩を形成する有機酸としては、例えば、酢酸等を挙げることができ、無機酸塩を形成する無機酸としては塩酸および硫酸を挙げることができる。金属塩の反応への使用量は、4-アリルフタロニトリルに対して当量以上とすることが適当であり、例えば、1~50当量の範囲とすることができる。尚、式(2)で示される4-アリルフタロニトリルは、公知の方法(例えば、Barret, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P., J. Chem. Soc., 1936, 1719)で合成することができる。

30

【0017】

また、中心金属がないフタロシアニンは上記反応条件で金属塩の代わりにアンモニアを用いることで得られる。アンモニアは、例えば、ガスとして、式(2)で示される4-アリルフタロニトリルを含有する有機溶媒中に加熱下でバブリングすることにより供給できる。加熱温度は、有機溶媒の種類を考慮して適宜決定できるが、例えば、130~170の範囲とすることができる。反応時間は、有機溶媒及び加熱温度を考慮して適宜決定できるが、例えば、3~48時間の範囲とすることができる。有機溶媒は、反応温度を考慮して適宜決定でき、例えば、ジメチルエタノール、ジメチルアミノメタノール、キノリン、n-ペンタン-1-オール等を用いることができる。アンモニアを用いる反応については、以下の文献を参照できる(P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossanna, L. Weinberger, J. Heterocycl. Chem., 1970, 7, 1403)。

40

50

【 0 0 1 8 】

反応終了後、反応溶液は、例えば、水に添加する。一般式(1)で示される tetrakis-アリル置換フタロシアニン は、アリルを有するために水に不溶である。そのため、一般式(1)で示される tetrakis-アリル置換フタロシアニン は沈殿するので、これを常法により固液分離して、固体として回収することができる。回収した一般式(1)で示される tetrakis-アリル置換フタロシアニン は、さらに常法により精製することもできる。

【 0 0 1 9 】

一般式(1)で示される tetrakis-アリル置換フタロシアニン は、4つのアリル基を有することから、それ自身または他の重合性基を有する化合物と重合して高分子化合物とすることができる。特に中心金属 M が亜鉛である化合物や中心金属がない化合物 (M = 2H) は蛍光発光特性を示す。

10

【 実施例 】

【 0 0 2 0 】

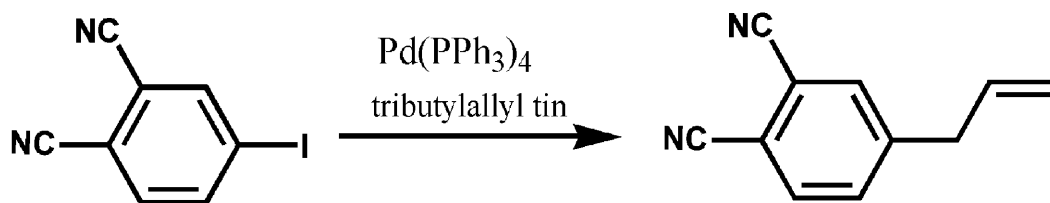
以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

参考例

4-アリルフタロニトリルの合成

【 化 5 】



20

【 0 0 2 2 】

50 ml二口ナスフラスコに4-ヨードフタロニトリル(0.1 g、0.4 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (2.1 mg、0.02 mmol) を入れ還流管とセプタムを取り付けた。還流管上部にラインを取り付け脱気、アルゴン置換を行った。トルエン(25 ml)、トリブチルアリルスズ(0.26 ml、0.8 mmol) をセプタムよりシリンジを用いて加えた。100 で12時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液をエバポレーターで濃縮した。ジクロロメタンに溶かし、水で洗浄した後有機層をエバポレーターで濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製して、4-アリルフタロニトリルを得た。

30

収量 ; 0.0672 g

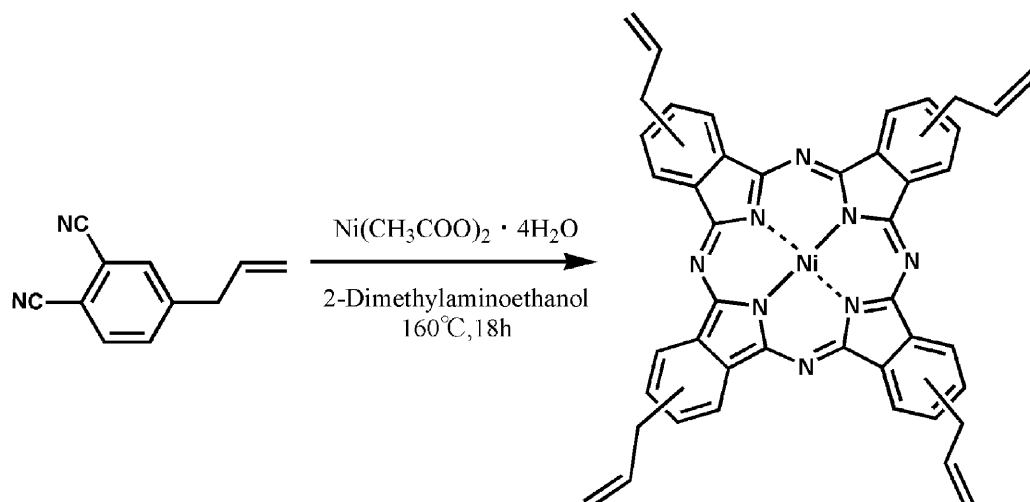
収率 ; 94 %

【 0 0 2 3 】

実施例 1

Ni(II)tetrakis-allyl-phthalocyanine の合成

【化6】



10

【0024】

30 ml二口ナスフラスコに攪拌子、4-アリルフタロニトリル (0.2500 g, 1.48 mmol, 1 eq.)、酢酸ニッケル四水和物 (0.3984 g, 1.48 mmol, 1 eq.) を入れ、還流管とセプタムを取り付けた。還流管上部にラインを取り付け脱気、アルゴン置換を行った。2-ジメチルアミノエタノール (10 ml) をセプタムよりシリンジを用いて加えた。135 で18~20時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を水に加え固体を析出させた。析出した固体を真空中で乾燥させた後、クロロホルムに溶かし再度吸引ろ過した。ろ液をエバポレーターで濃縮した。アルミナカラムクロマトグラフィー ($R_f = 0.60$; クロロホルム : ヘキサン = 8 : 2) によって第1フラクションを回収し、表題の化合物を単離した。得られた化合物のTOF-MSの測定結果を図1に示し、可視吸収スペクトルを図2に示す。

20

収量 ; 0.1629 g

収率 ; 72 %

TOF-MS ; 730.195 (E.M. = 730.21, Calc. for $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Ni}$)

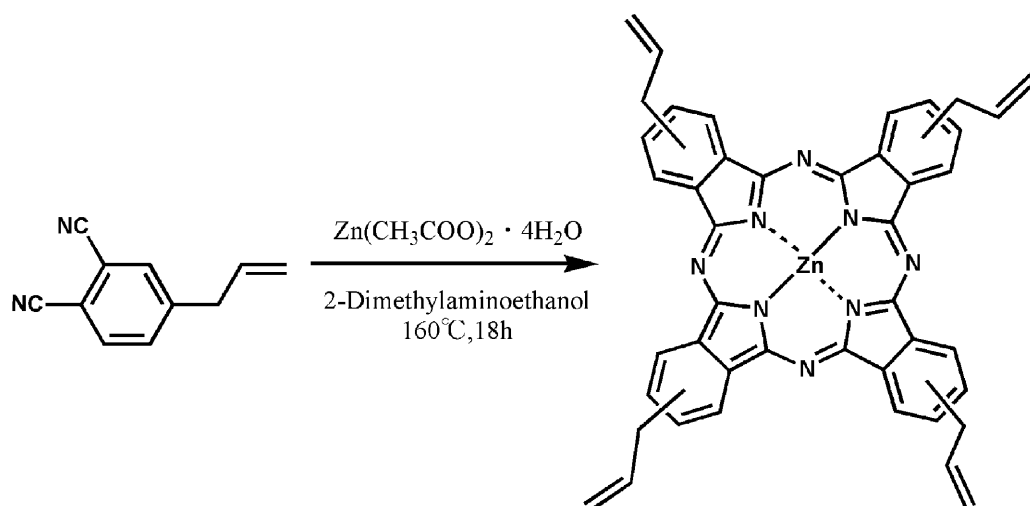
【0025】

実施例 2

Zn(II) tetrakis-allyl-phthalocyanine の合成

30

【化7】



40

【0026】

30 ml二口ナスフラスコに攪拌子、4-アリルフタロニトリル (0.2502 g, 1.48 mmol, 1 eq.)、酢酸亜鉛 (0.3259 g, 1.48 mmol, 1 eq.) を入れ、還流管とセプタムを取り付けた

50

。還流管上部にラインを取り付け脱気、アルゴン置換を行った。2-ジメチルアミノエタノール(10 ml)をセプタムよりシリンジを用いて加えた。135 で18~20時間加熱撹拌した。反応終了後、反応溶液を水に加え固体を析出させた。析出した固体を真空中で乾燥させた後、クロロホルムに溶かし再度吸引ろ過した。ろ液をエバポレーターで濃縮した。アルミナカラムクロマトグラフィー ($R_f = 0.7$; クロロホルム) によって第1フラクションを回収し、表題の化合物を単離した。得られた化合物のTOF-MSの測定結果を図3に示し、可視吸収スペクトルを図4に示す。

収量 ; 0.1893 g

収率 ; 70 %

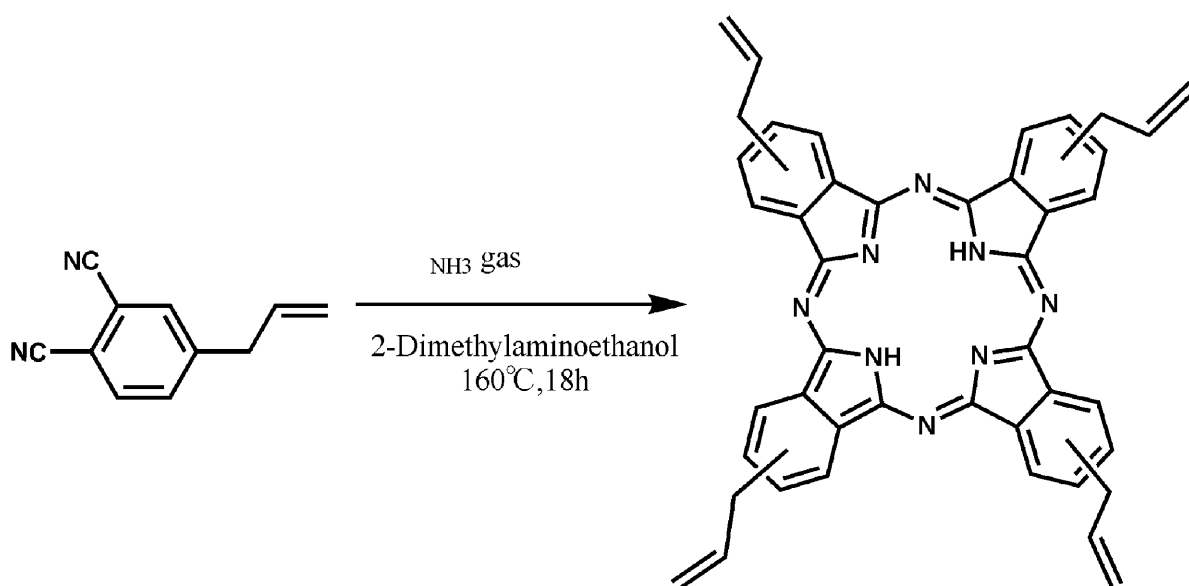
TOF-MS ; 736.212 (E.M. =736.204, Calc. for $C_{44}H_{32}N_8Zn$)

【 0 0 2 7 】

実施例 3

tetrakis-allyl-phthalocyanine free baseの合成

【 化 8 】



【 0 0 2 8 】

30ml二口ナスフラスコにリフラックスコンデンサーを取り付け、撹拌子、4-アリルフタロニトリル(40mg、0.24mmol)、2-ジメチルアミノエタノールを1ml入れた。ガラス管を用いて NH_3 ガスを通じながら、130 で8時間リフラックスさせた。氷水に入れ固体を析出させた。析出固体を吸引ろ過した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー ($R_f = 0.2$; クロロホルム) にて表題化合物を単離した。得られた化合物のTOF-MSの測定結果を図5に示し、可視吸収スペクトルを図6に示す。さらに、得られた化合物の蛍光発光スペクトル(励起光285nm)を図7に示す。

収量 27.2 mg

収率 67.5%

TOF-MS ; 674.268 (E.M. =674.290, Calc. for $C_{46}H_{32}N_8$)

【 0 0 2 9 】

実施例1および2で得られたtetrakis-(allyl)PcNiおよびtetrakis-(allyl)PcZnとt-BuPcNiまたはZnのクロロホルムに対する溶解度の比較を以下に示す。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

【表 1】

| | | クロロホルムに対する溶解度 |
|-------|--------------------------------------|---------------|
| 実施例 1 | <i>tetrakis</i> -(allyl)PcNi | 1.05 mg/ml |
| 実施例 2 | <i>tetrakis</i> -(allyl)PcZn | 3.43 mg/ml |
| 比較例 1 | <i>tetrakis</i> -(<i>t</i> -Bu)PcNi | 2.0 mg/ml |
| 比較例 2 | <i>tetrakis</i> -(<i>t</i> -Bu)PcZn | 5.4 mg/ml |

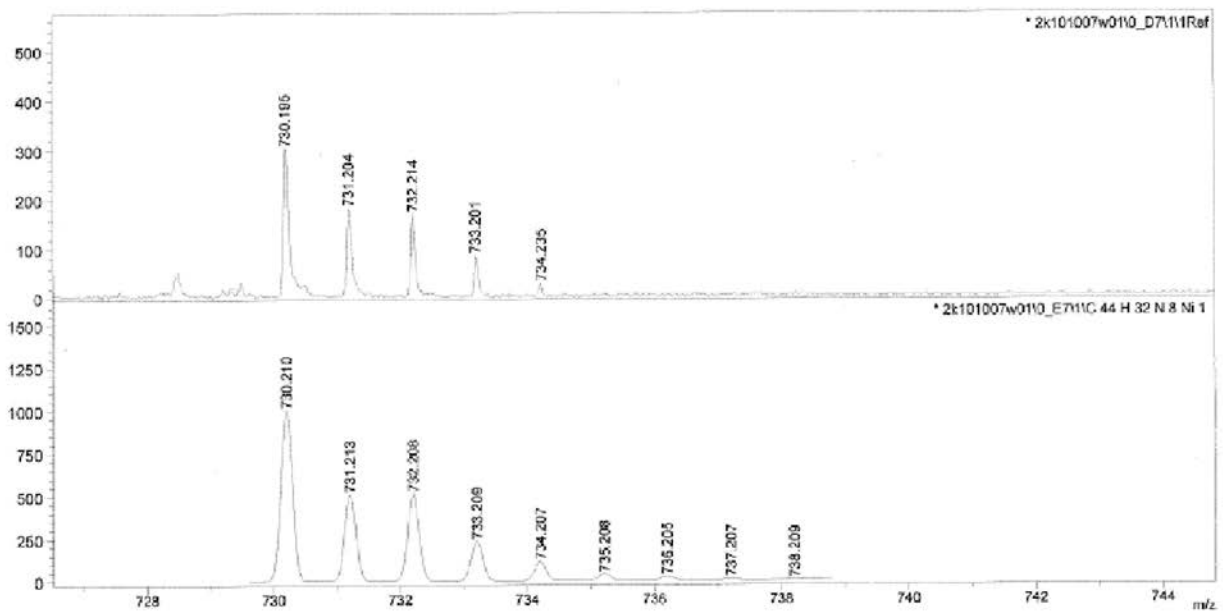
【産業上の利用可能性】

10

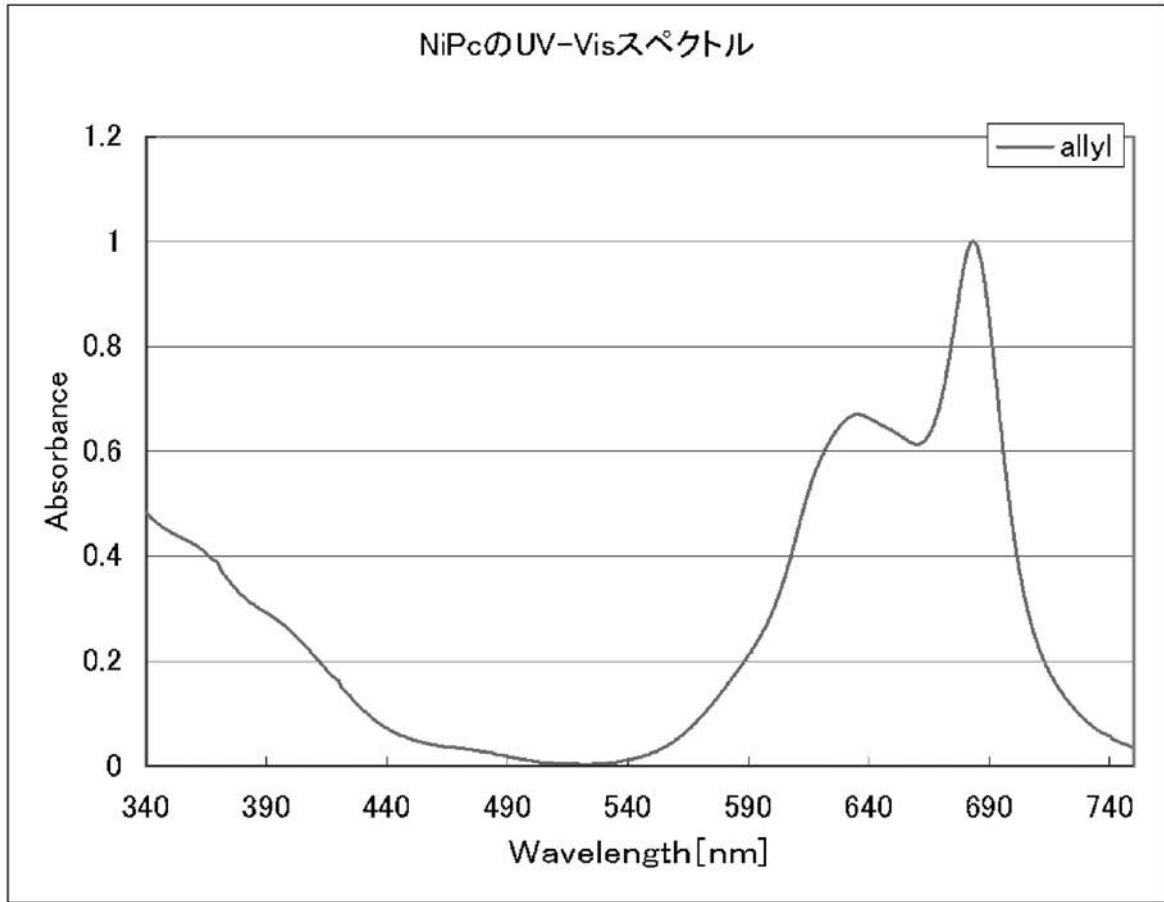
【0031】

本発明は、有機薄膜太陽電池用ドナー分子や有機半導体素子として利用可能であるとともに色素増感太陽電池用色素としても利用可能である。また、CD-R、DVD-R、BL-R等の光記録メディア用色素や光学フィルター等に関連する分野に有用である。

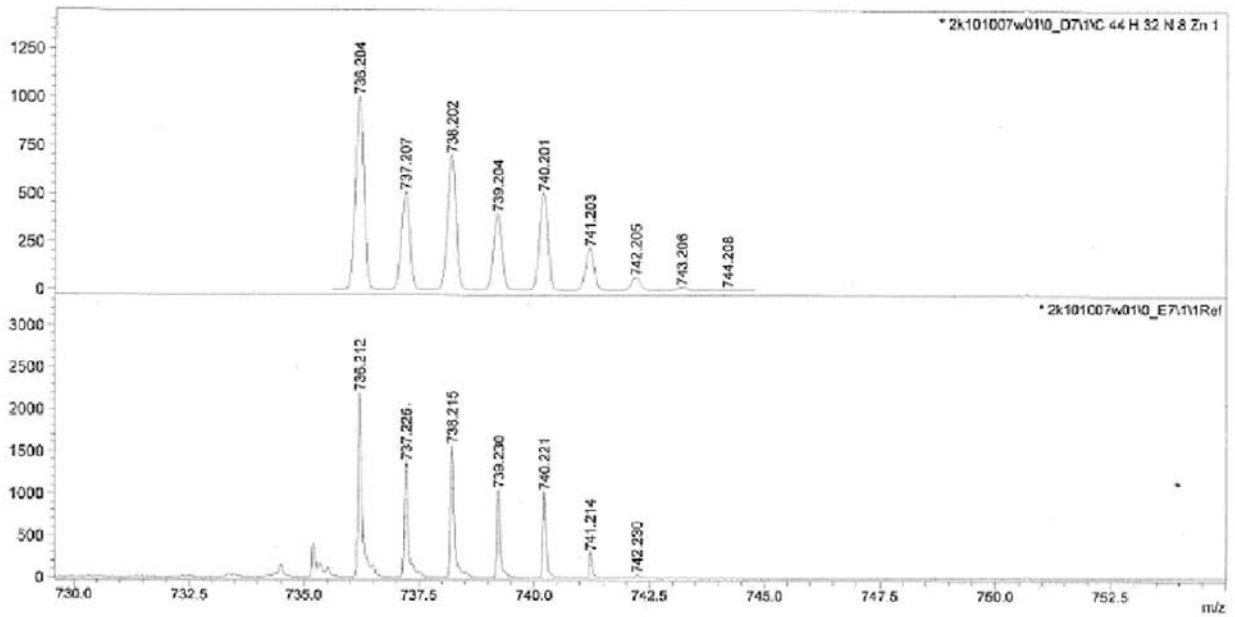
【図 1】



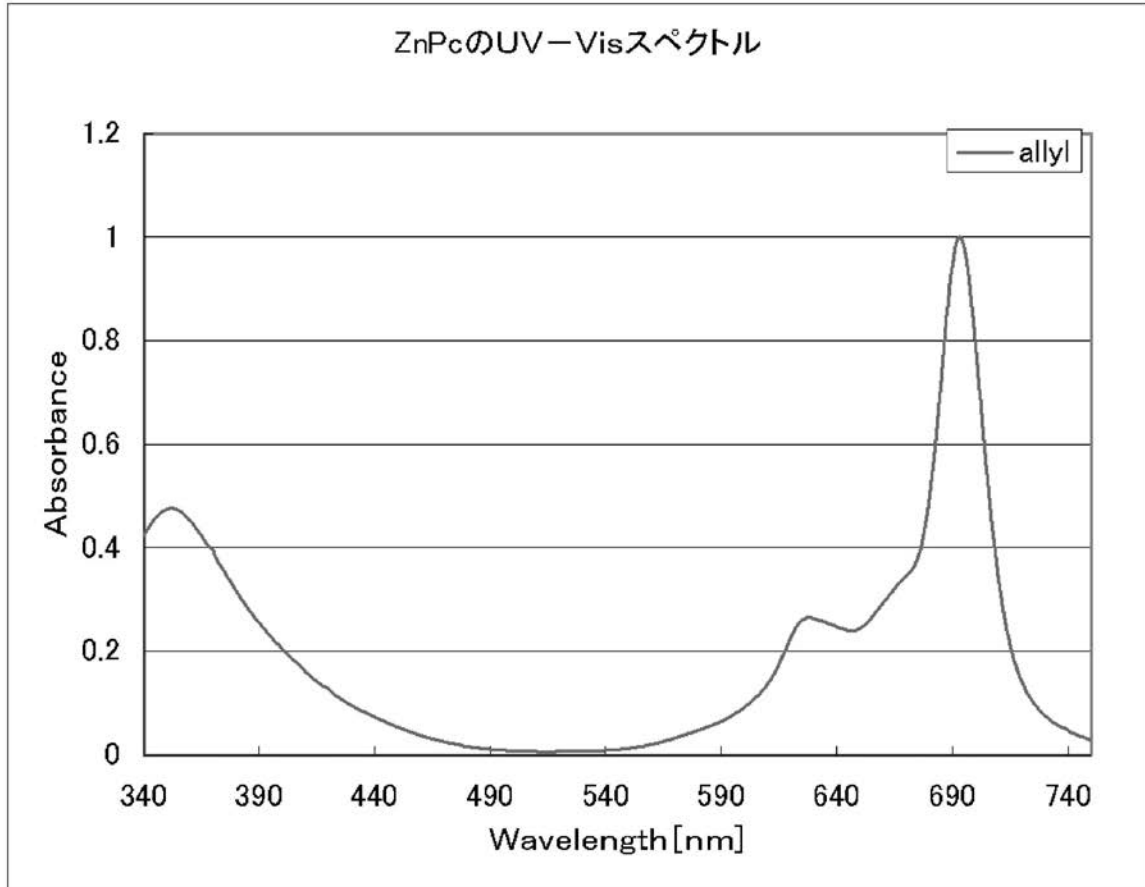
【 図 2 】



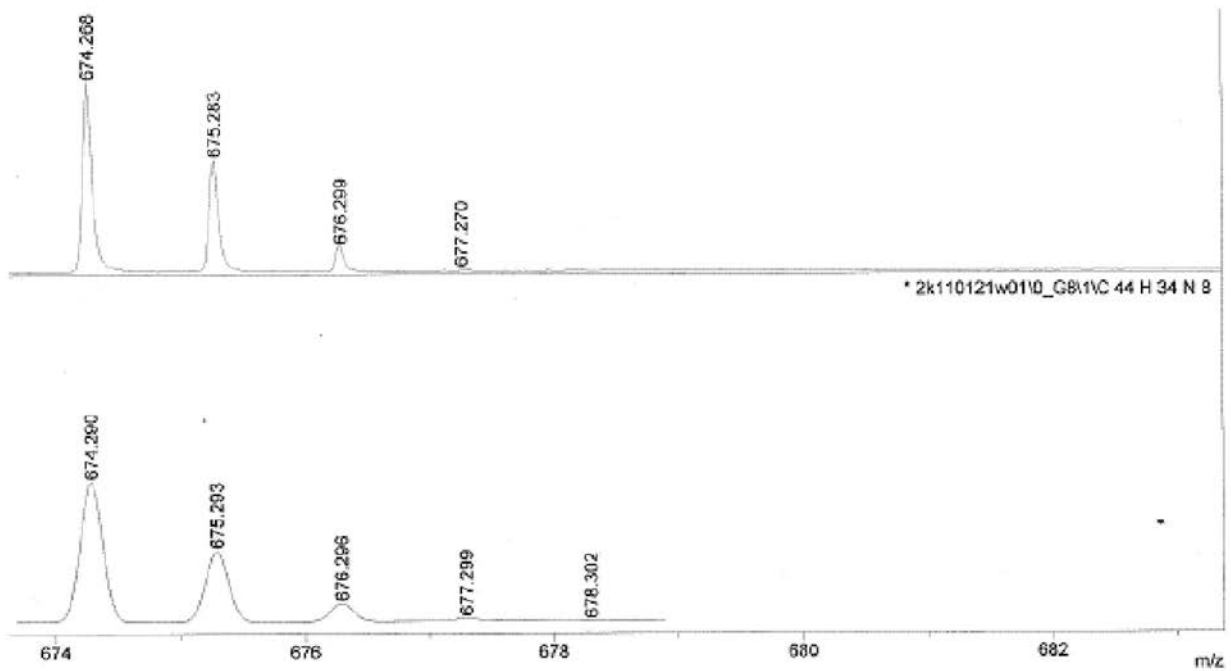
【 図 3 】



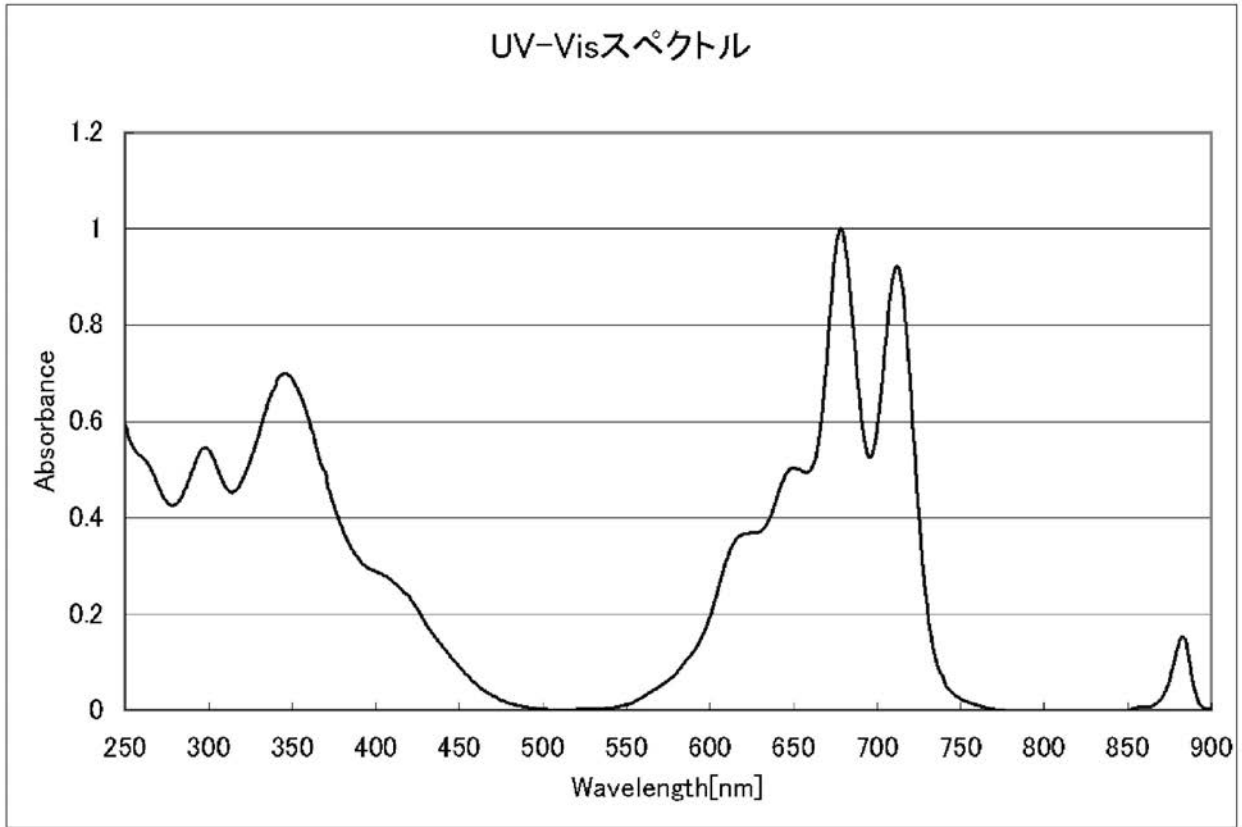
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

