

(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2006-182734

(P2006-182734A)

(43) 公開日 平成18年7月13日(2006.7.13)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C O 7 D 487/22 (2006.01) C O 7 D 487/22 C S P 4 C O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-380348 (P2004-380348)	(71) 出願人	504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(22) 出願日	平成16年12月28日(2004.12.28)	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区大手町二丁目3番1号
		(71) 出願人	000116024 ローム株式会社 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地
		(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
		(71) 出願人	000005016 パイオニア株式会社 東京都目黒区目黒1丁目4番1号 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベンゾヘキサフィリン誘導体

(57) 【要約】

【課題】可視光～赤外領域で発光を有する化合物を得、これをレーザー源として提供することを目的とする。

【解決手段】下記式(1)に示されるベンゾヘキサフィリン誘導体を用いる。

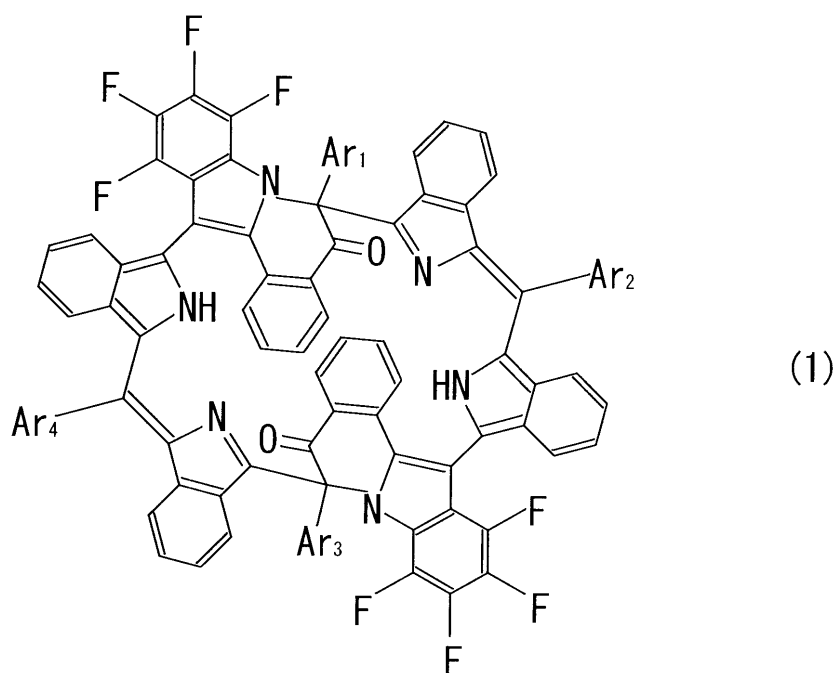
【化4】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)に示されるベンゾヘキサフィリン誘導体。

【化 1】



10

20

(式(1)中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族複素環基、又は置換基を有してもよいシクロヘキシル基を示す。また、上記 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれ互いに同じであっても、異なってもよい。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、新規なベンゾヘキサフィリン誘導体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

環状の拡張ポルフィリン類としては、ペンタフィリン、ヘキサフィリン、ヘプタフィリン類、オクタフィリン類、ノナフィリン類、デカフィリン類、ウンデカフィリン類、ドデカフィリン類等が特許文献1に記載されている。そして、これらの拡張ポルフィリン類は、大きな π -共鳴系を有し、吸収バンドが長波長側にシフトし、さらに、各種の金属と置換可能である。これらから、光学材料、触媒材料の合成用等の分野での使用が期待できる旨、記載されている。

【0003】

【特許文献1】特開2001-354674号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、上記化合物は、発光現象が確認されていない。可視光～赤外領域で発光を有すると、レーザー源としての利用が期待できる。

【0005】

そこで、この発明は、可視光～赤外領域で発光を有する化合物を得、これをレーザー源として提供することを目的とする。

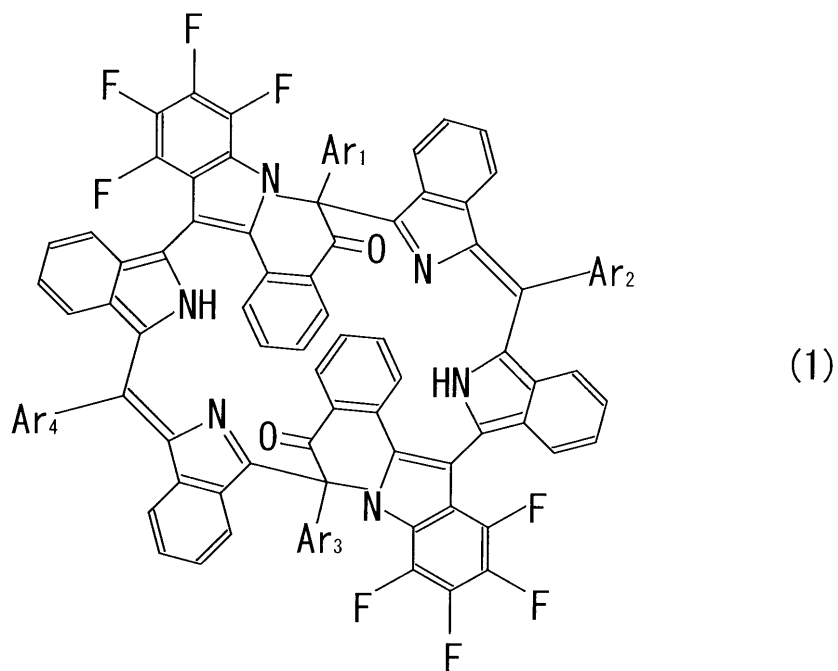
【課題を解決するための手段】

【0006】

50

この発明は、下記式(1)に示されるベンゾヘキサフィリン誘導体を用いることにより、上記課題を解決したのである。

【化2】



10

20

(式(1)中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族複素環基、又は置換基を有してもよいシクロヘキシル基を示す。また、上記 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれ互いに同じであっても、異なってもよい。)

【発明の効果】

【0007】

この発明によると、特定のベンゾヘキサフィリン誘導体を用いるので、近赤外領域で発光し、これをレーザー源として使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

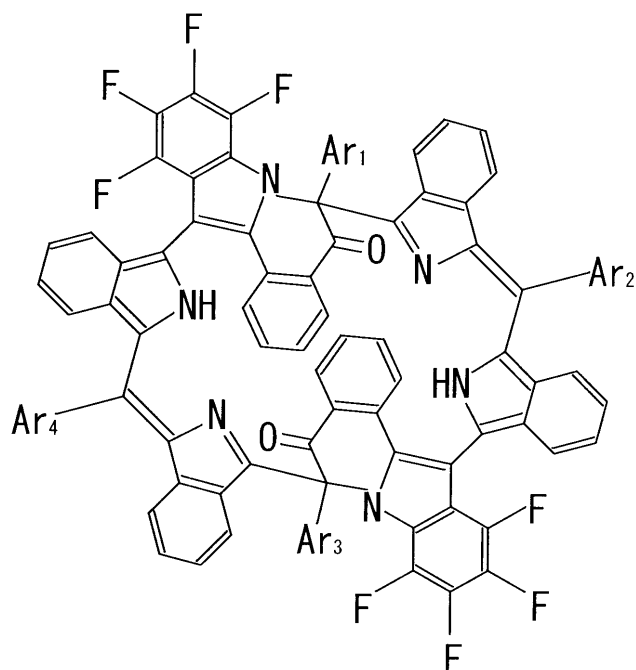
30

【0008】

この発明は、下記式(1)に示されるベンゾヘキサフィリン誘導体にかかる発明である。

。

【化3】



(1)

10

20

【0009】

上記の式(1)中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族複素環基、又は置換基を有してもよいシクロヘキシル基を示す。また、上記 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれ互いに同じであっても、異なってもよい。

【0010】

上記芳香族炭化水素基や芳香族複素環基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラニル基等があげられる。

【0011】

また、上記置換基としては、炭素数1~6の置換又は非置換アルキル基、低級アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、置換又は非置換アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルシアノ基、アリールシアノ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、カルバルコキシ基、若しくはそれらのエステルやアミド、塩等、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン等があげられる。これらのなかでも、アルキルシアノ基、アリールシアノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン等の電子吸引性基が特に好ましい。

30

【0012】

次に、上記の $Ar_1 \sim Ar_4$ や Ar が所定の1つの基、ペンタフルオロフェニル基である場合における、環状ポルフィリン類の製造法について説明する。

【0013】

まず、図1に示す反応式<1>にしたがい、各種ポルフィリン類を製造する。なお、反応式<1>において、 n は整数を示す。まず、4,7-ジヒドロ-4,7-エタノ-2H-イソインドール(以下、「化合物(2)」と称する。)とペンタフルオロベンズアルデヒド反応させ、反応式<1>の右辺に示すポルフィリン類を得る。得られる化合物は、ポルフィリン($n=1$ 、以下、「化合物(3)」と称する。)、ペンタフィリン($n=2$ 、以下、「化合物(4)」と称する。)、ヘキサフィリン($n=3$ 、以下、「化合物(5)」と称する。)、ヘプタフィリン($n=4$ 、以下、「化合物(6)」と称する。)、オクタフィリン($n=5$ 、以下、「化合物(7)」と称する。)等である。

40

【0014】

次いで、上記のうち、化合物(5)をretro-Diels-Alder反応を行う。これにより、図1の(8)で示される、doubly N-fused - benn

50

zo[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)(以下、「化合物(8)」と称する。)が得られる。

【0015】

この化合物(8)を酸化する。この反応の詳細は不明であるが、図1の反応式<2>の反応が進行すると推定され、この発明にかかるベンゾヘキサフィリン誘導体である化合物(1)が製造される。

【0016】

得られたベンゾヘキサフィリン誘導体は、近赤外に強い発光を有する。このため、近赤外レーザー用に使用することが可能となる。

また、近赤外～可視全体にわたって吸収を有するものがあり、太陽電池、光メモリ、トランジスタ材料等として使用することも期待できる。

【実施例】

【0017】

次に、この発明について、より具体的に実施例を用いて説明する。

(化合物(1)の製造)

まず、図1に示す反応式<1>にしたがい、各種ポルフィリン類を製造する。

4,7-ジヒドロ-4,7-エタノ-2H-イソインドール(既に報告されている製法に従い別途調整)3.44mmolとペンタフルオロベンザルアルデヒド(アルドリッチ社製)3.44mmolを塩化メチレン50mlに溶解させた。これに、2.5M BF₃・OEt₂の塩化メチレン溶液0.136mlを加え、攪拌した。空気存在下、暗所で、終夜、攪拌した後、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(以下、「DDQ」と略する。)8.6mmolを加えて、終夜、攪拌した。その後、反応混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥し、溶媒を除去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/ヘキサン=1/2)にかけた。

その結果、化合物(3)が18%、化合物(4)が11%、化合物(5)が9.4%の収率で得られた。

【0018】

次いで、上記のうち、化合物(5)53.9μmolを0.1mmHgで30分間、170℃に加熱した。反応物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/ヘキサン=1/2)にかけたところ、化合物(8)が46.5%の収率で得られた。得られた化合物(8)の¹H-NMR等の結果は次の通りである。

【0019】

・¹H NMR(600MHz, CDCl₃) = 17.87(br s, 2H, NH), 8.69(d, J=7.6Hz, 2H, benzo), 7.40(br t, J=10.3Hz, 2H, benzo), 7.09-7.04(m, 10H, benzo), 7.00(t, J=8.2Hz, 2H, benzo), 6.45(d, J=8.2Hz, 2H, benzo), 6.33(d, J=8.3Hz, 2H, benzo), 6.29(d, J=8.9Hz, 2H, benzo), and 6.16ppm(d, J=6.2Hz, 2H, benzo)

【0020】

・¹⁹F NMR(565MHz, CDCl₃, C₆F₆ as an external reference) = -135.0(d, J=24Hz, 2F), -138.5(t, J=32Hz, 2F), -138.7(d, J=24Hz, 2F), -139.5(br d, 2F), -139.7(br d, 2F), -148.6(br, 2F), -148.9(t, J=20Hz, 2F), -150.4(t, J=21Hz, 2F), -158.4, -158.7(m, 6F), -158.9(br, 2F), -159.5(br t, J=19, 2F), and -161.3ppm(br t, J=19Hz, 2F)

【0021】

・¹³C NMR(150MHz, CDCl₃) = 152.2, 143.6, 141.

8, 137.6, 136.0, 134.4, 133.6, 132.3, 132.0, 130.5, 130.0, 129.9, 129.8, 129.7, 128.8, 127.1, 126.2, 125.6, 123.5, 121.9, 121.0, 119.9, 119.7, 119.6, 114.7, 104.6, and 101.0 ppm.

【0022】

• Due to C-F multiple coupling, the carbon atom signals at the pentafluorophenyl groups could not be clearly observed.

• HR ESI-TOF Mass (positive mode); $m/z = 1722.1767$ (calc. for $C_{90}H_{26}N_6F_{28} = 1722.1766$ [M]⁺)

• UV/Vis (CH_2Cl_2): max [nm] ($[M^{-1}cm^{-1}]$) = 367 (41000), 524 (41900), and 677 (27700).

【0023】

次に、化合物(1)を製造する反応について説明する。この反応において、クロロホルムとDDQは、以下の方法で精製して使用した。まず、市販のクロロホルムは、蒸留水で3度洗浄し安定化剤であるエタノールを除去した。その後、炭酸カリウムで乾燥させ、硫酸ナトリウムを用いて蒸留した。得られた蒸留クロロホルムを以下の反応に使用した。また、DDQは、蒸留クロロホルムを用いて再結晶させて、精製DDQを得、以下の反応に使用した。

【0024】

得られた化合物(8) 7.66 μmol をクロロホルム 8 ml に溶解させ、アルゴン存在下で、常温で、3日間攪拌した。この溶液は、赤茶色からネービーブルーに変色した。得られた溶液に短いアルミナカラムに通し、DDQの残渣を除いたのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/ヘキサン = 1/2)にかけ、青色のフラクションとして、化合物(1)が回収された(収率 47.6%)。

【0025】

(¹H NMR、¹⁹F NMR、¹³C NMR、FAB-Massの測定)

得られた化合物の¹H NMR、¹⁹F NMR、¹³C NMR、FAB-Massを測定した。その結果を下記に示す。

【0026】

• ¹H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) 13.95 (brs, 2H, NH), 7.77 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, benzo), 7.73 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, benzo), 7.30 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, benzo), 7.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, benzo), 7.21 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H, benzo), 7.16 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, benzo), 7.01 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, benzo), 6.93 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H, benzo), 6.81-6.79 (d and t, 4H, benzo), 6.35 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, benzo), and 6.17 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, benzo)

【0027】

• ¹⁹F NMR (565 MHz, $CDCl_3$) -127.7 (d, $J = 24$ Hz, 2F), -137.6 (d, $J = 21$ Hz, 2F), -138.0 (d, $J = 16$ Hz, 2F), -148.8 (t, $J = 21$ Hz, 2F), -149.0 (t, $J = 19$ Hz, 1F), -149.1 (t, $J = 20$ Hz, 1F), -149.7 (t, $J = 20$ Hz, 2F), -151.2 (t, $J = 22$ Hz, 2F), -159.1 (d, $J = 19$ Hz, 2F), -159.3 (t, $J = 22$ Hz, 2F), -160.1 (t, $J = 19$ Hz, 2F), -160.6 (t, $J = 20$ Hz, 2F), -160.9 (t, $J = 24$ Hz, 2F), and -162.5 (d, $J = 19$ Hz, 2F)

【0028】

・ ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 186.2 (C=O), 152.2, 138.7, 138.6, 135.7, 135.6, 132.6, 131.5 (2C), 130.5, 130.1, 129.2, 128.4, 127.9, 127.7, 126.2, 126.2, 125.8, 125.6, 124.8, 124.5 (2C), 121.7, 121.5, 120.2, 119.2, 118.4, 102.7, 37.3 (sp³ carbon)

【0029】

・ FAB - Mass (NBA) m/z = 1754 (calc. for $\text{C}_{90}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{F}_{28}\text{O}_2 = 1754$)

【0030】

(X線構造回折)

得られた化合物の単結晶を成長させ、X線構造回折にかけたところ、図2に示すような立体構造を有していることが明らかとなった。

【0031】

(吸収スペクトル、発光スペクトルの測定)

得られた化合物をジクロロメタンに溶解させて、 $10\ \mu\text{mol/l}$ の溶液を調整し、SHIMADZU UV-3100PCを用いて、吸収スペクトルを測定し、また、SHIMADZU RF-5300PCを用いて、発光スペクトルを測定した。その結果を図3に示す。なお、図2において、Aが吸収スペクトルを、Bが発光スペクトルを示す。

【0032】

また、溶媒をかえて、発光スペクトルを測定した。その結果を図4に示す。なお、図4において、a~mは、下記に示す溶媒を用いた場合の測定結果を示す。

- ・ a ... トルエン
- ・ b ... クロロベンゼン
- ・ c ... ベンゼン
- ・ d ... 酢酸エチル
- ・ e ... ジクロロメタン
- ・ f ... THF
- ・ g ... ピリジン
- ・ h ... ベンゾニトリル
- ・ i ... アセトン
- ・ j ... メタノール
- ・ k ... ニトロメタン
- ・ l ... DMF
- ・ m ... アセトニトリル

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】化合物(1)を製造する反応式等を示す図

【図2】X線構造回折で得られたデータから組み立てた3次元構造図

【図3】吸収スペクトル及び発光スペクトルを示すグラフ

【図4】溶媒による吸収スペクトルの変化を示すグラフ

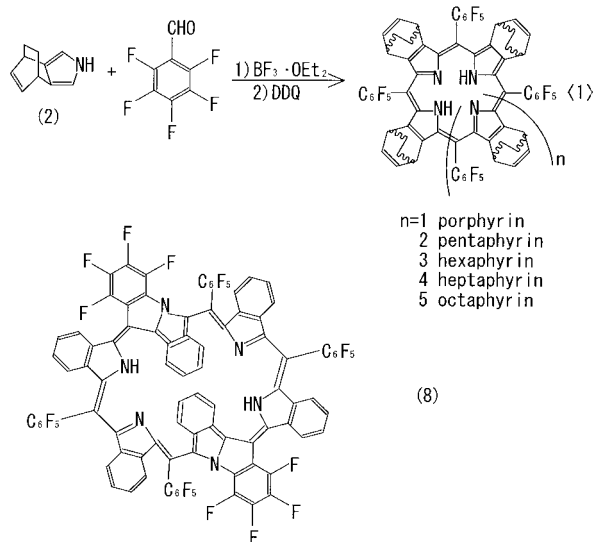
10

20

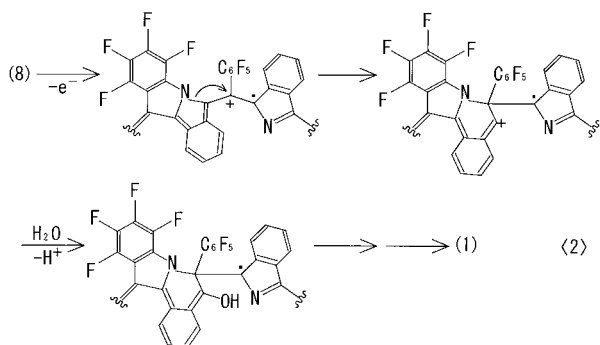
30

40

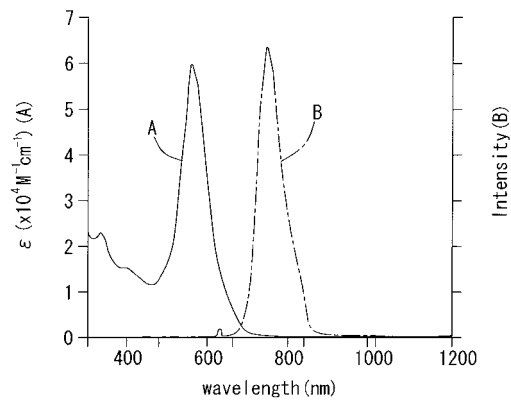
【 図 1 】



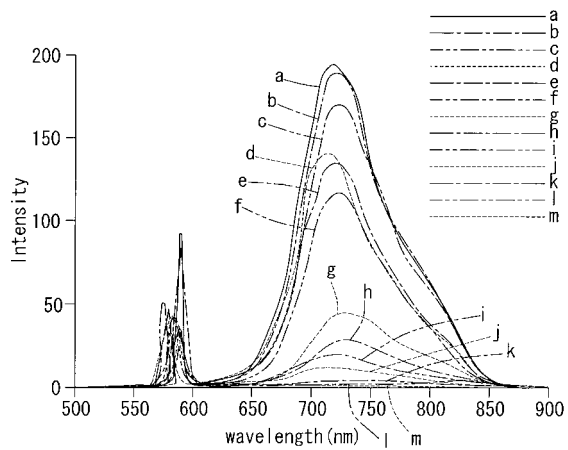
(8)



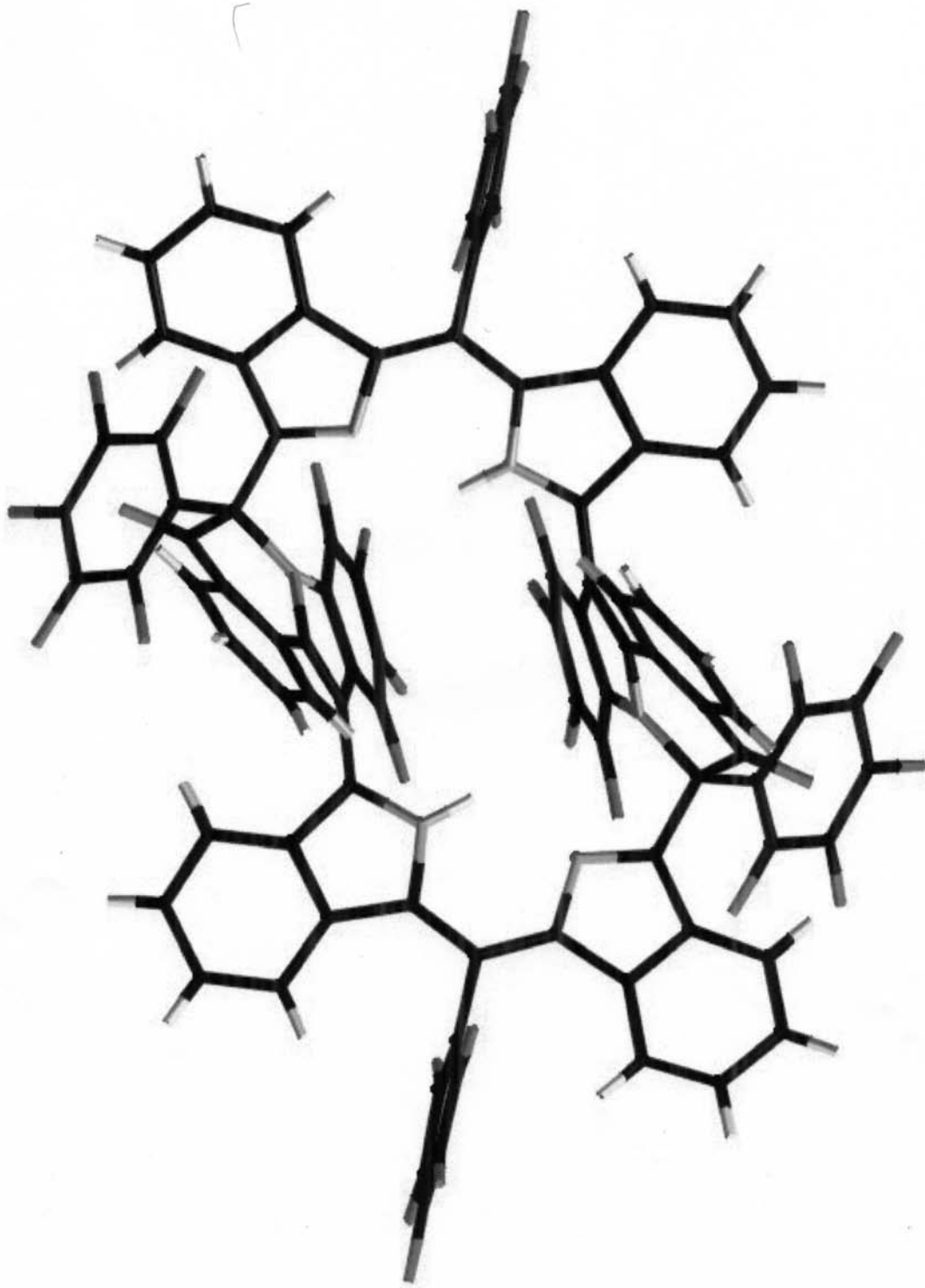
【 図 3 】



【 図 4 】



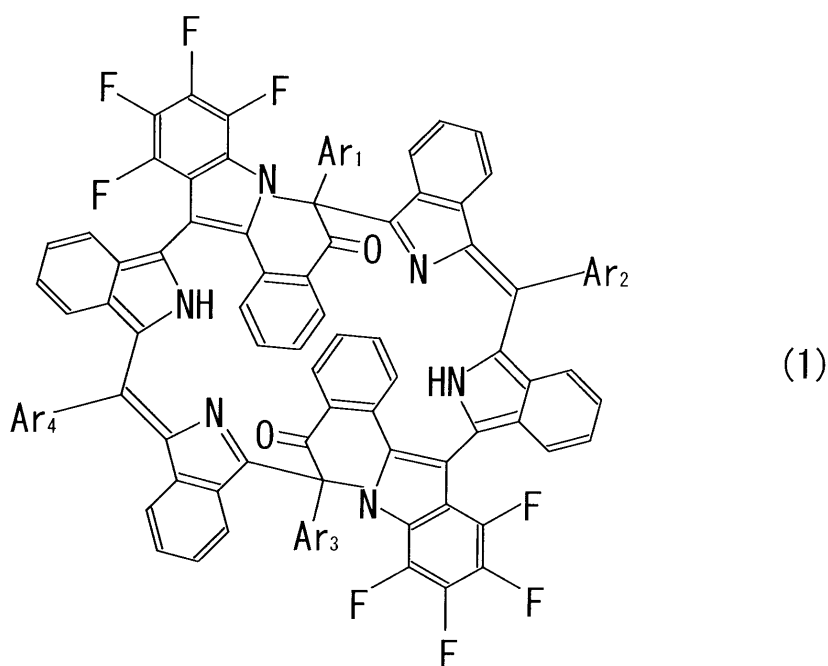
【 図 2 】



フロントページの続き

- (71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目3番8号
- (74)代理人 100074206
弁理士 鎌田 文二
- (74)代理人 100084858
弁理士 東尾 正博
- (74)代理人 100087538
弁理士 鳥居 和久
- (72)発明者 大須賀 篤弘
京都市左京区北白川追分町 京都大学大学院理学研究科内
Fターム(参考) 4C050 PA20

【要約の続き】



(式(1)中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族複素環基、又は置換基を有してもよいシクロヘキシル基を示す。また、上記 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、それぞれ互いに同じであっても、異なってもよい。)

【選択図】なし