

熱または光により芳香環化が可能な フタロシアニン型錯体の研究

Thermally and photochemically convertible precursors of aromatic phthalocyanine complexes

大阪大学大学院理学研究科化学専攻 講師 福田 貴光

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,
Takamitsu Fukuda

1. はじめに

フタロシアニン（以下 Pc と略する）とは図 1 に示す基本骨格を有した、大きな環状構造を有するイソインドール 4 量体型の芳香族錯体の総称であり、歴史的には 1907 年に Braun と Tcherniac により偶然発見されたものである^[1]。

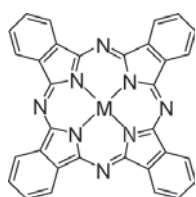


図 1 Pc の基本分子構造（M は種々の金属イオンを意味する）

Pc は非常に鮮やかな青色を呈し、化学的、物理的に極めて安定な特性を示したことから、発見直後から色材としての用途が期待され、実際、現在に至るまで、Pc は青色系の染料、顔料として確固たる地位を確立している。さらに Pc は高い平面性を有する π 電子系化合物であるため、有機半導体などの先端電子デバイス材料としての応用への期待も高まっており、各分野での応用研究も盛んに行われている。特に Pc 薄膜を用いた薄膜型太陽電池は、性能と耐久性の面では実用化に近いレベルであり、社会的な関心も高い。

一方、Pc の欠点は溶解度が極めて低いことである。即ち Pc は溶媒に溶けないため、薄膜を作製するためには、「塗布による薄膜形成」が利用できないことが難点である。薄膜型太陽

電池の実用化のためには、塗布法により大面積の Pc 薄膜を迅速かつ低価格で形成することが重要なポイントであり、如何にして溶けない Pc を基板上に塗布するのかが大きな課題である。Pc の溶解度を上げる為に、一般には Pc 周辺への置換基の導入が行われる。しかし、この手法はコストの上昇と同時に輸送特性の低下を招くため、Pc を半導体材料として用いる場合には必ずしも適当ではない。近年、Pc 骨格の周辺部に熱で脱離可能な置換基を導入しておき、基板上へ溶液を塗布した後に、基板ごと加熱して Pc 薄膜へ変換する手法が提案され注目されている^[2]。この手法を用いると既存の印刷技術の応用で大面積の Pc 半導体膜を迅速に形成することができる。しかし、現時点では、このような変換材料は合成ステップ数が多いためコストパフォーマンスが悪いことと、熱変換に必要な温度が高い問題点があげられている。このため、塗布後に Pc へと変換可能な可溶性の前駆体を低コスト、かつ迅速に合成する手法の開発は至急の課題である。

本課題では、このような Pc における溶解度の問題を克服するために、リチウムとアルコールを用いた Pc の合成法に着目し、反応中間体を効率よく単離することで、熱や光により、可溶性の Pc 前駆体から不溶性の Pc へと変換可能な化合物を簡便に合成すること、ならびにその変換特性に関する詳細な知見を得ることを目的として研究を行った。

2. 分子設計

通常、Pcを合成するには、原料となる物質と、鑄型となる金属塩を（一般的な化学反応を行うという意味で）極めて高温で加熱することで反応が促進される。この手法は簡便ではあるが、ある一定の温度以上で急激に反応が始まるため、反応過程の中間体を単離することはできず、不溶性のPcのみが得られる。一方、リチウム法と呼ばれるPcの合成法では、原料物質をリチウムアルコキシドと反応させることでPcの基本骨格が形成される。この反応を150℃以上の温度で行うと、生成物として不溶性のPcのみが得られるが、より低い温度で反応を行った場合、Pcは得られないが、何らかの化学反応が進行していることが我々の実験により明らかとなった。当初はこの化合物がどのようなものであるのかは不明であったが、反応のメカニズムを詳細に検討した結果、リチウム法を穏やかな条件で行うことで、Pcに変換可能なPc前駆体を設計、合成することが可能であるとの結論に達したため、この方針による合成研究を進めた。

3. 実験結果

3.1 合成と構造

本研究で行った化学反応式を図2に示す。図中、ROHは各種アルコールを意味し、R = Me, Et, Pr, Buの場合を検討した。

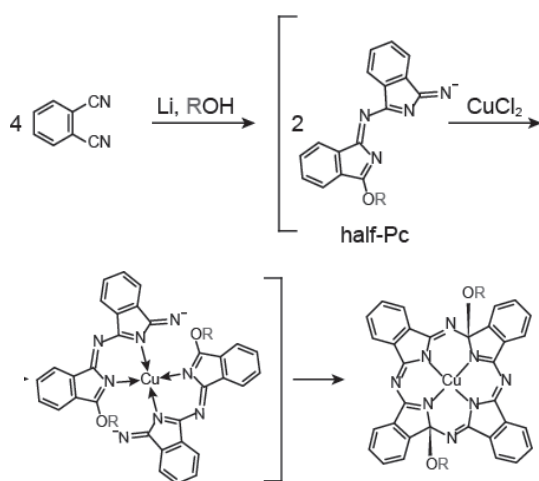


図2 可溶性Pc前駆体の合成スキーム

予め、各種アルコール（ROH）に金属リチウムを溶解したリチウムアルコキシド溶液を調製しておき、そこにPc原料であるフタロニトリル（1,2-ジシアノベンゼン）を加え、約70℃で1時間反応させた。この溶液に塩化銅（II）を加え、一定時間反応を続けた後、カラムクロマトグラフィーと再結晶による後処理を行うことで、目的の化合物を単離した。図2中で「half-Pc」と記した化合物は想定される反応中間体であり、不安定であるため単離はできなかったが、種々の反応条件を用いた際の反応過程の観察結果より、この中間体を系中で効率よく発生させることにより、最終生成物の収率を30%程度以上にまで高めることができた。また、最終生成物は単結晶化に成功し、X線構造解析により分子構造を決定することができた。図3にRがメトキシ基の場合の結晶構造を示す。

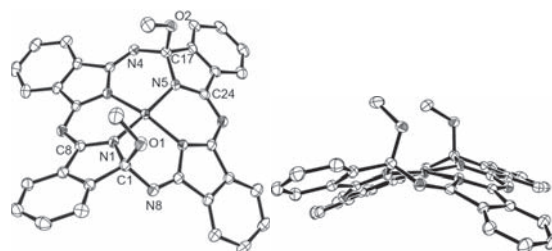


図3 Pc前駆体の結晶構造（R = Me）

この分子はPc骨格の2か所に、反応に用いたリチウムメトキシド由来のメトキシ基が結合しており、分子全体の芳香族性は失われている。また、メトキシ基が付加した部分の炭素原子はPcが本来持つ sp^2 混成とは異なり、四面体構造の sp^3 混成をとるため、図3（右）に示すように分子全体が大きく折れ曲がった構造となっている。このような折れ曲がり構造と、付加したアルコキシ基の柔軟性により、得られたPc前駆体はアセトン、トルエンなどの一般的な有機溶媒に対して高い溶解度を示すことが明らかとなった。また、アルコキシ基の鎖長を延ばすことで溶解度はさらに改善され、例えば、R = Buのような長い鎖を持つ誘導体では、ヘキサンのような飽和炭化水素溶媒であっても一定の

溶解度を示すことが明らかとなった。

3.2 熱変換特性

前節で得られた化合物は Pc に 2 つのアルコキシ基が付加したものであり、加熱等によりこのアルコキシ基が脱離すれば Pc へと変化する。前駆体から Pc への熱変換は、当初、溶液中において明確に観測された。図 4 に熱変換前後の前駆体の紫外可視吸収スペクトルを示す。

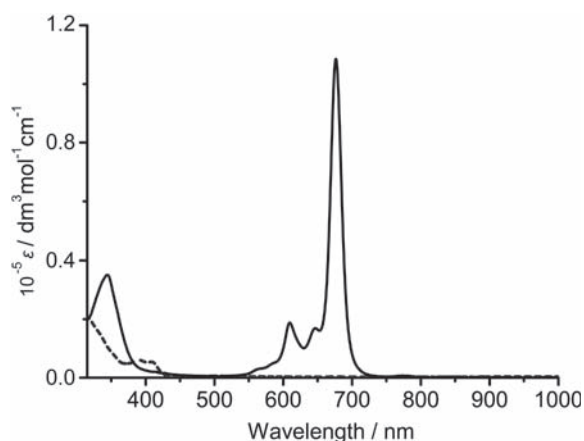


図 4 Pc 前駆体 (破線) および熱変換後の Pc (実線) の紫外可視吸収スペクトル (溶媒: トリクロロベンゼン)。

前駆体の状態では Pc 骨格に付加したアルコキシ基により共役構造が寸断されるため、Pc の特徴ともいえる $\pi - \pi^*$ 遷移に由来する可視領域 (600 – 700 nm) の強い吸収帯は観測されない (破線)。この溶液を加熱処理した後、再びスペクトルを測定すると、極めて典型的な Pc の吸収スペクトルが明確に観測された (実線)。この際の溶液の色は、薄い褐色から鮮やかな青色へと変化した。溶液中におけるこの結果は、前駆体を加熱することにより Pc が生成していることの証明であり、意図したようなアルコキシ基の脱離反応が加熱により引き起こされることを示している。

アルコキシ基の鎖長を変えた各種前駆体化合物について、粉末結晶状態での Pc への熱変換特性を調べたものを図 5 に示す。

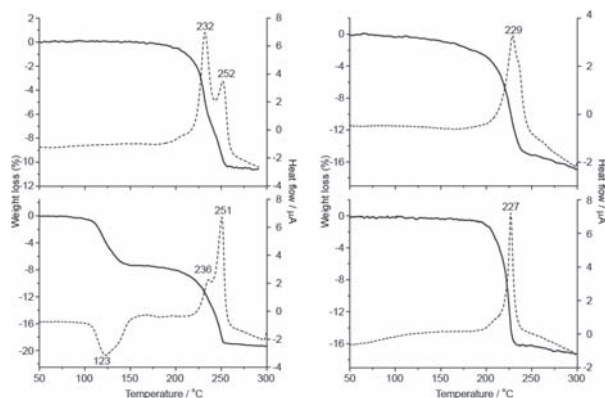


図 5 各種前駆体化合物の粉末結晶状態における熱変換特性。実線は熱重量測定 (TG)、破線は示差熱分析 (DTA) の結果を示す。DTA は山のピークが発熱反応、谷のピークが吸熱反応を意味する。R = Me (左上)、Et (左下)、Pr (右上)、Bu (右下)。

TG の結果から、いずれの前駆体の場合も 200°C 付近から昇温に伴って急激な重量減少が見られ、250°C 付近で変化が収束する。変化前後の質量減少率は各前駆体から 2 つのアルコキシ基が脱離したと仮定した際の分子量の減少率とほぼ一致し、この温度領域においてアルコキシ基の脱離による Pc への熱変換が進行していることが示された。DTA の結果から、これらの変化はいずれも発熱反応であり、熱変換により Pc 骨格の芳香環化が起こり、芳香化安定エネルギー分の過剰エネルギーが熱として外部に放出されたものと考えられる。実験では R = Et の場合のみ 100°C 付近より重量減少を伴う吸熱反応が観測されたが、これは粉末結晶中に残された結晶溶媒 (エタノール) の脱離によるものと結論された。

興味深いことに、R = Me の場合、熱変換に伴う発熱反応は 232°C と 252°C の 2 つの明確に分離した発熱ピークを持つことが示された。この傾向は R が長くなることにより緩和され、R = Bu の場合は 227°C に 1 つの発熱ピークしか観測されていない。発熱ピークが複数観測される理由については主として 2 つの可能性が考えられる。1 つ目は、2 つのアルコキシ基が 2 段階で脱離することに由来するものであり、2 つ目の可能性は粉末結晶中に複数の結晶形態が存

在するというものである。前者であれば、TG-DTA 分析において、昇温を2つの発熱ピークの間で止めることで、アルコキシ基が1つだけ脱離した中間体が単離できると考えられるが、実験の結果、そのような中間体は得られなかった。後者の可能性を検討するため、熱変換前の粉末結晶を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した (図6)。

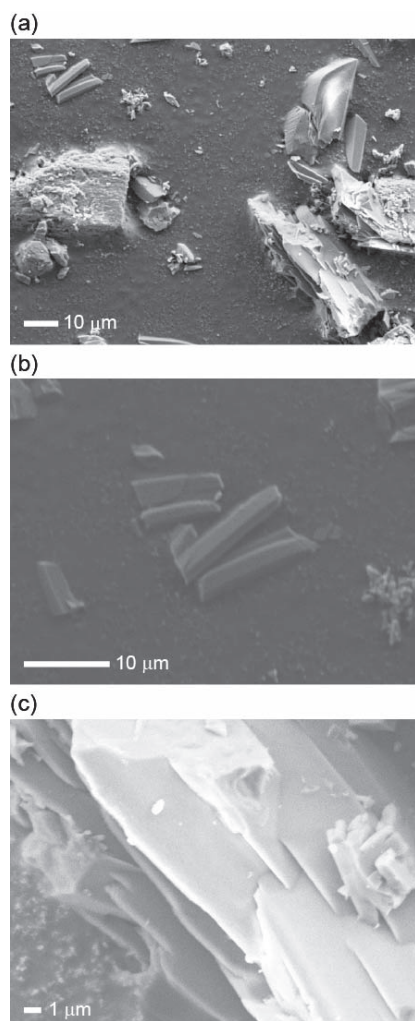


図6 前駆体粉末結晶 (R = Me) の SEM 画像。広域図 (a) および、その左上 (b)、右下 (c) 部分の拡大図。

SEM の結果、使用したサンプルには主として柱状結晶 (図6 (b)) と板状結晶 (c) の明らかに異なる2種類の形態を持つ結晶が含まれていることが明らかとなった。これらの存在比率はサンプルの再結晶に用いる溶媒によって変化することが分かり、この比率の変化と TG 分

析での重量減少比率の変化に相関がみられたことから、特に R = Me の場合において、熱変換温度は結晶形態に依存するということが明らかとなった。また、R が長くなることによりこの傾向が緩和される点については、各前駆体の結晶のパッキング構造を比較したところ、R が長くなると結晶中における空隙 (ボイド) が大きくなり、前駆体同士があまり密にパッキングされていないため、結晶構造の違いが結合を切断する温度に大きな影響を与えないためであるという結論が得られた。

固体状態での熱変換により、Pc が生成しているという確証を得るため、熱変換前後の粉末 X 線回折測定 (図7)、および熱変換後のサンプルの元素分析 (表1) を行った。

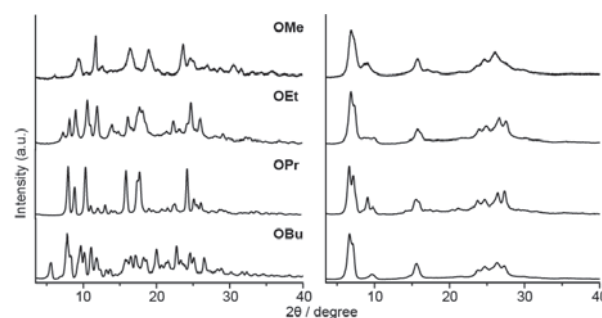


図7 熱変換前 (左) と後 (右) の粉末 X 線回折パターン。

表1 熱変換後のサンプルの元素分析値

前駆体	C (%)	H (%)	N (%)
R = Me	66.51	2.83	19.22
Et	64.33	2.85	18.37
Pr	66.81	2.94	19.23
Bu	66.38	2.92	18.82
理論値	66.72	2.80	19.45

熱変換前 (図7 (左)) は R の違いにより、X 線回折データは化合物ごとに違ったパターンを示しているが、熱変換後のサンプル (右) では、いずれの場合もほぼ同じ解説パターンを与えた。このパターンは、いわゆる a 型と呼ばれる Pc 結晶の回折パターンと一致したため、いずれの前駆体の場合も、加熱により a 型 Pc が生成していることが確認できた^[3, 4]。また、

元素分析の結果も、 $R = Et$ の場合に理論値からの若干のずれが見られたものの、Pc が生成していると考えて問題ない分析値が得られた。

4. まとめ

本研究では、リチウムを用いた Pc の合成条件を見直し、穏やかな条件下で反応を行うことで、Pc へと変換可能な前駆体の合成に成功し、その熱変換特性について詳細な検討を行った。実験で得られた熱変換温度は 200°C 以上と比較的高温であったが、変換温度は結晶形態に依存することが示され、結晶形態をコントロールすることでより低温で熱変換が可能になるものと思われる。実際、前駆体を ITO ガラス基板に塗布した後、熱変換を試みたところ (図 8)、85°C の加熱で Pc を生成することに成功した。また、溶液中に限ってはあなが、前駆体に紫外線照射をすることにより Pc が生成することも確認できた。

本研究により、有機薄膜太陽電池を含む、有機半導体デバイスにおいて Pc を利用する手法を新たに確立することができた。本研究成果を礎とした、今後の応用研究への展開が期待される。

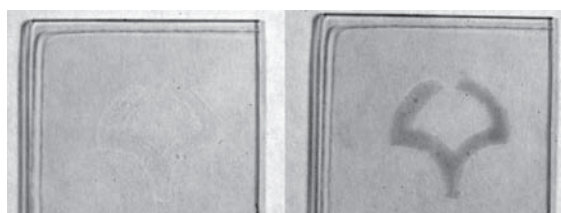


図 8 ITO 基板上に塗布した前駆体 (左) と 85°C で熱処理した後の基板 (右)。

謝辞

本研究は大阪大学大学院理学研究科化学専攻の石川直人教授、冬広 明助教、東北大学大学院理学研究科化学専攻の小林長夫教授、菊川 悠博士、鶴谷亮太氏との共同研究であり、貴重

なアドバイス、研究のサポートに対し、この場を借りて感謝申し上げたい。また、本研究を援助していただいた財団法人 近畿地方発明センターに心より御礼申し上げる。

参考文献

- [1] Braun, A.; Tcherniac, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2709.
- [2] Yamada, H.; Okujima, T.; Ono, N. *Chem. Commun.* **2008**, 2957. など
- [3] Assour, J. M. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2295.
- [4] Sharp, J. H.; Abkowitz, M. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 477.

研究成果発表

論文発表

- 1) Effect of Chain Length on Thermal Conversion of Alkoxy-Substituted Copper Phthalocyanine Precursors, T. Fukuda, Y. Kikukawa, R. Tsuruya, A. Fuyuhiko, N. Ishikawa, and N. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11832-11837.
- 2) Facile one-pot preparation of thermally and photochemically convertible soluble precursors of copper phthalocyanine and naphthalocyanine Y. Kikukawa, T. Fukuda, A. Fuyuhiko, N. Ishikawa, and N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8518-8520.

学会発表

- 1) T. Fukuda, 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), New Delhi, India, 2011. (招待講演)
- 2) 菊川 悠、福田貴光、冬広 明、石川直人、小林長夫、第 61 回錯体化学討論会、岡山理科大学、2011。(口頭発表)