

マイクロ波加熱を利用した金属フタロシアニン dendriマーの合成

日大生産工・日大生産工(院) ○平松秀夫, 海老原保興

1. 緒言

電子レンジは 1954 年に誕生し、日本では 1960 年に発売され、その歴史はまだ 45 年ほどである。当初はその殆どが 1000°C 以上の高温加熱を利用したものであったが、10 年前ほどから省エネや化学反応にも着目され、熱反応にない環境に優しいグリーンケミストリーを意識した反応が特長である。例えば、

(1)極めて高速で反応が進行し、高収率かつ高選択的に生成物を与え、副生成物が少ないため、反応終了後の処理も簡単である。(2)無溶媒、水、超臨界流体などのクリーンな溶媒を使用できる。(3)光、電気、触媒反応などの手法を併用できる。(4)マイクロ波の透過、吸収などを利用して反応条件を温和にすることも可能となっている、などがある。

さらに、2003 年になり市販の電子レンジを改良して利用されていたものが、合成用装置として発売され、これが契機にマイクロ波の利用も活発化し^{1,2)}、今日では環境汚染物質や廃棄プラスチックの分解、機能性食品、錯体化学への利用、ゾルーゲル法によるナノ微粒粒子化など多方面に展開している³⁾。

2. 目的

今までに、エネルギー関連の有機材料での分子構造と機能相関に基づく分子設計・精密合成に関する研究として、コア部にアクセプター性のナフタレンやペリレン、ペリフェラル部にドナー性のピレン誘導体を持つ光レドックス系 dendriマーを合成および dendron の遮蔽効果を利用し、その光寿命や効率、さらに、ナノからのボトムアップ技術に基づく自己集合化によるナノ構築薄膜作製とその分子配向性を検討してきた⁴⁾。

一方、フタロシアニン は容易に反応が進行し、化学的に安定していることから機能性色素、耐光性塗料や有機感光性材料として実用化⁵⁾、さらに色素太陽電池材料としても期待されているが⁶⁾、フタロシアニン自体は有機溶媒に難溶であり、強い分子間相互作用により加工性や材料への分散性に乏しいことが弱点となっている。

我々は光電子デバイス基礎研究ならびに色素太陽電池利用としてベンジル型フタロシア

ニンコア dendriマーを合成した。その結果 CH_2Cl_2 および DMSO などの有機溶媒に可溶となり、配向性基板上での自己集合化膜の諸物性を検討してきた⁷⁾。しかし、遮蔽性および溶解性向上のための dendron 導入は異性体の存在や収率の低下(約 10%)を伴った。

そこで、本研究ではその収率の低下を改善するために、マイクロ波加熱によるフタロシアニン dendriマー合成を行い、その反応条件を検討した。また、合成されたフタロシアニン dendriマーのメソポーラスシリカ(MPS)への取り込みおよび分離能についても検討した。

3. 実験

3.1 装置および試料

マイクロ波加熱装置は市販の電子レンジを有機合成反応用に改良した(Fig.1)²⁾。安全のために、Microwave Leakage Detector(Crossroads社製MD-2000 型番)や温度モニターにファイバーセンサ温度計(ANRITSU社製FL-2000)を用いた。IR測定装置はFTS-60A(FT-IR Bio-rad)、UV-Vis吸収スペクトルはUV-2550(Shimadzu)、蛍光スペクトル:F-4500(Hitachi)を使用した。MPSは $4.7 \mu\text{m}$ 、最頻細孔径 24.6nm を用いた。

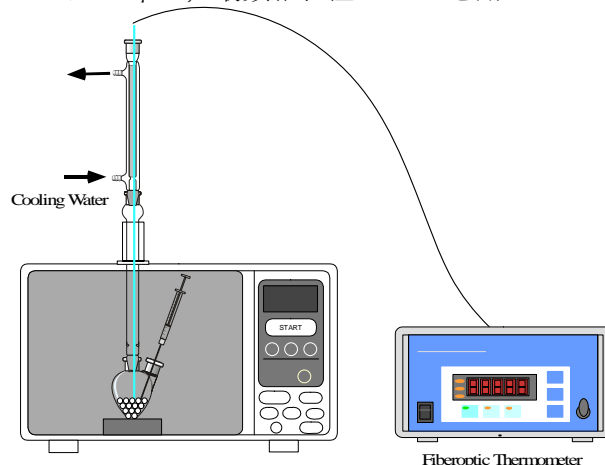


Fig.1. Microwave Apparatus for Organic Synthesis

3.2. マイクロ波照射による時間温度依存

フタロシアニン合成の最適温度は約 200°C といわれており、マイクロ波照射による所定温度に到達する時間をファイバーセンサ温度

Microwave Assisted Synthesis of Metallophthalocyanine Dendrimers

Hideo HIRAMATSU and Yasunori EBIHARA

計で測定した(Fig.2). 但し, センサの耐溶媒性の問題から, 200°C以下の使用範囲で行った. その結果, 1分間以上照射することにより, その最適な反応温度に達することがわかる. そこで, 合成反応時間を5分として実験を行った.

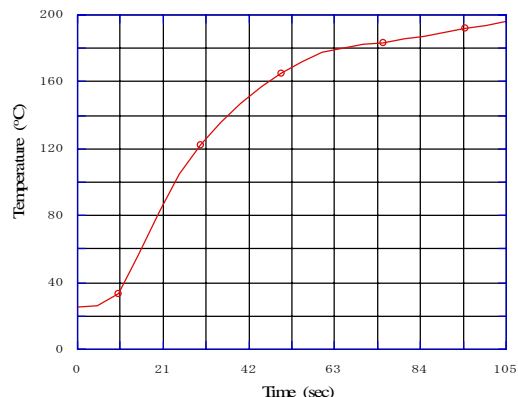


Fig.2. Temperature Changes of Cu-Phthalocyanine Dendrimer Bulk Containing Ethyleneglycol under Microwave Irradiation.

3.3. 銅フタロシアニンデンドリマーの合成

常法に従って, Methyl-3,5-dihydroxy benzene を出発原料として, 得られた(MeO)₂-[G1/Bn]-OHを 4-nitrophthalonitrileと反応させ, デンドロンを含むフタロニトリル(MeO)₂-[G1/Bn]-OPnを合成した. そのフタロニトリル (1.00g) にCuSO₄·5H₂O (0.21g), エチレングリコール (10cm³)²⁾, DBU (0.55g)を加え攪拌し, マイクロ波を5分間照射し濃緑色を呈した粘性液体を得た. これをエタノールで洗浄, ろ過後, 真空乾燥させ, 生成物固体を得た(0.72g, 収率 68.7%).

3.4. MPS を用いた銅フタロシアニンデンドリマーの分離

生成物のCH₂Cl₂溶液(濃緑色)にMPSを添加すると, 濃緑色の沈殿物と透明な上澄み液に分離した. 上澄み液のUV-Vis吸収スペクトルおよび沈殿物の赤外吸収スペクトル(拡散法, KBr法)を測定した.

4. 結果および考察

TLCから原料のデンドロンのスポット(R_f=0.78)が消失したことから, 生成物のみが得られた. IR吸収スペクトルから, デンドロンに見られたシアノ基の吸収(2250cm⁻¹)が消失したことから確認できた. また, UV-Vis吸収スペクトル(Fig.3)から 600-700nmにフタロシアニンのQ-band, 330-350nmにsoret-band, 280nmにデンドロンの吸収が見られたことにより, 銅フタロシアニンデンドリマーが合成できたと考えられる. 特に, エチレングリコール無添加の場合は, 極端に収率が悪いことから, 反応初期段階での分散が大きく影響さ

れたと考える.

また, 得られたデンドリマー-CH₂Cl₂溶液にMPSを添加後, 上澄み液のUV-Vis吸収スペクトルからは溶媒以外の吸収スペクトルが検出されなかった. 一方, 沈殿物のIR吸収スペクトルでは, MPS以外に 1400-1700cm⁻¹, 700cm⁻¹付近に現れた. このことからMPSに全てのフタロシアニンデンドリマーが吸着したと考えられる. 現在, MPSの表面処理および蛍光スペクトルから細孔内部への吸着の有無を検討中である. それに伴い, ナノ空間中に包摂された光電子材料の寿命⁸⁾などの展開の検討ができると考えている.

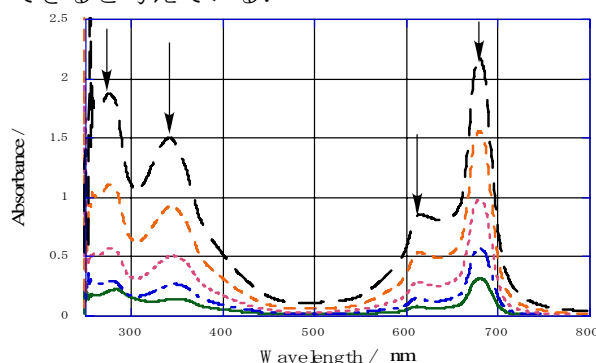


Fig.3. UV-Vis Spectra of Cu-Phthalocyanine Dendrimer in DMSO Solutions.: — 3.75mol/dm³; -- : 7.50mol/dm³; : 15mol/dm³; - - - : 30mol/dm³; - · - : 60mol/dm³

参考文献

- 1) *Microwaves in Organic Synthesis*, ed., A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, 2002; マイクロ波の新しい工業利用技術, グリーンケミストリーシリーズ, Vol.1, NTS, 2003; 初歩から学ぶマイクロ波応用技術, 工業調査会 2004; 和田雄二ら, マイクロ波化学—原理と特長を活用した応用まで, 触媒, 46, 212-217, 2004; 新技術を拓くマイクロ波, ケミカルエンジニアリング, vol.8, 2005.
- 2) 柳田祥三, 松村竹子, 化学を変えるマイクロ波熱触媒, ケイ・ディー・ネオブック, 2004.
- 3) T. Iwamura, *et al.*, *Polym. Preprint*, 54, 3Pa019, 2005.
- 4) 例えば, 勝山ら, *Polym. Preprint*, 52, 2672, 2003; 日化第83回春季年会, 659, 2003.
- 5) 機能性色素としてのフタロシアニン, アイピーシー出版, 2004.
- 6) 実用化に向けた色素増感太陽電池, NTS, 2003.
- 7) 海老原ら, 第37回日大生産工学部学術講演会, 85, 2004; 日化第85回春季年会, 2PA100, 2005; *Polym. Preprint*, 54, 2pd082, 2005; 第38回日大生産工学部学術講演会, 2005.
- 8) 小川誠, 色素を固定したメソポーラスシリカの光機能, vol6, 化学工業, 2005.

謝辞

この発表結果は威能正隆および浦口正樹の協力のもとに行われたものである.