

ポリイミド dendritic フタロシアニンの合成

日大生産工(院) ○金澤 誠子 日大生産工 坂本 恵一

1 まえがき

近年フタロシアニン (PC) は、青色から緑色を呈する顔料としてだけでなく、機能性色素として様々な分野において研究されている。そのうちの1つに大環状共役系に基づいたナノ構造を有する巨大分子の構築が注目されており、機能の付加が関心を集めている。本研究では、核部位に dendron 部位を有する PC 誘導体として、ポリイミド dendritic フタロシアニンの合成を検討した。今回、 dendron 部位および核部位の合成と核部位として有効なフタロシアニン類の検討を行った。

本報告では、合成結果と PC 類の測定結果について報告する。

2 実験方法

dendron 部位の合成法は以下のように行った。まず、3'3'-イミノジプロピオニトリルを加水分解して、3'3'-イミノジプロピオン酸とした。次いで、3'3'-イミノジプロピオン酸のイミノ基を *t*-Boc 基により保護して *N*-(*t*-Boc)イミノジプロピオン酸とした。得られた *N*-(*t*-Boc)イミノジプロピオン酸をエチレンジアミンと反応させることで1世代 dendron (G-1.0) とした。

核部位の PC 誘導体はトリメリット酸およびピロメリット酸を出発原料として、尿素法

により、Zn-PC テトラカルボン酸および Zn-PC オクタカルボン酸合成した。

また、PC 類の比較として、H₂-PC、Mn-PC、Co-PC、Ni-PC、Cu-PC および Zn-PC において溶媒にジメチルスルホキシド (DMSO) を用いて、吸収および蛍光スペクトル測定を行った。

3 実験結果および検討

dendron 部位の G-1.0 は収率 71.89% の黄色固体であった。G-1.0 は非常に熱に弱く、合成過程において熱を効率よく取り除くことが必要である。また、G-1.0 とアクリル酸メチルおよびエチレンジアミンを交互に反応させることにより dendron の世代を増やすことが可能であると考えられる。

核部位は Zn-PC テトラカルボン酸および Zn-PC オクタカルボン酸とし、これらはどちらも濃緑色粉末固体であった。元素分析結果より、どちらの生成物にも未反応の尿素が多く残されていると考えられるため、生成物を精製する必要がある。しかし、生成物は溶解せずに尿素のみを溶解するような溶媒がほとんど無いため、精製法を検討中である。

また、表 1 に PC 類の吸収スペクトルにおける最大吸収波長 λ_{max} およびモル吸光係数 $\log \epsilon$ を示した。590 nm から 740 nm 付近に HOMO-LUMO 間の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく Q 帯

Syntheses of Polyimide-dendritic Phthalocyanines

Seiko KANAZAWA, Keiichi SAKAMOTO

吸収が現れていた。Q 帯の吸収極大は、PC の中心金属のではほとんど違いが見られなかった。

表 2 に蛍光スペクトルにおける最大蛍光波長 F_{max} を示した。H₂-PC、Mn-PC においては、蛍光強度の小さな F_{max} が現れた。Co-PC、Ni-PC および Cu-PC は蛍光は観測されなかった。しかし、Zn-PC のみ蛍光強度の大きな F_{max} が現れた。中心金属の違いにより、蛍光の発し易さが異なることが分かった。

図 1 に Zn-PC の吸収および蛍光スペクトルを示す。Q 帯の吸収と蛍光帯はほとんど重なっており、ストークスシフトが極めて小さいことが確認された。これは、励起状態になっても形態の変化を起こしにくいと考えられる。

表 1 吸収スペクトルでの λ_{max} および \log

化合物	$\lambda_{max} / \text{nm}$	\log
H ₂ -PC	736, 691, 659	6.87, 6.84, 6.82
Mn-PC	716, 643, 501	6.82, 6.78, 6.67
Co-PC	657, 596	6.82, 6.78
Ni-PC	735, 672, 624	6.88, 6.84, 6.81
Cu-PC	734, 670	6.87, 6.78
Zn-PC	661, 607	6.82, 6.79

表 2 蛍光スペクトルでの F_{max}

化合物	F_{max} / nm
H ₂ -PC	695
Mn-PC	680
Co-PC	発光しない
Ni-PC	発光しない
Cu-PC	発光しない
Zn-PC	705, 745

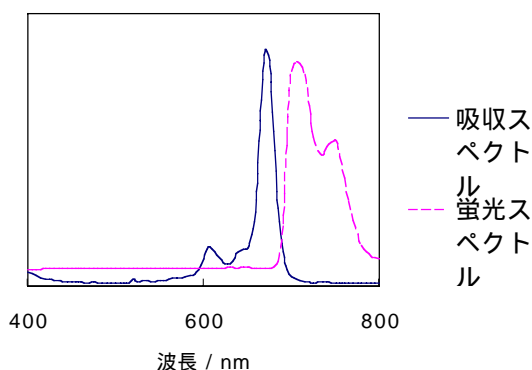


図 1 Zn-PC の吸収および蛍光スペクトル

4 まとめ

今回の測定により、強い蛍光を発する Zn を中心金属とした Zn-PC が核部位として最も有効であることが確認された。このことから、本研究で合成しているポリイミド dendritic フタロシアニンも強い蛍光を発すると推定できる。

また、 dendron 部位を有しているため、PC としての機能だけでなく、 dendrimer の機能を兼ね備えた PC として生命工学の分野においても使用可能だと考えられる。

「参考文献」

- 1) 高橋亮, 坂本恵一, 奥村映子編, 「機能性色素としてのフタロシアニン」アイピーシー (2004)
- 2) K.Sakamoto, E.Ohno-Okumura, “Current Topics in Electrochemistry”, (2003)
- 3) 白井汪芳, 小林長夫編, 「フタロシアニン 化学と機能」アイピーシー (1997)
- 4) D.R.Boston, J.C.Bailar.Jr, *Inorganic Chemistry*, (1972)