

ドーナツ状デンドリックフタロシアニンの核の合成

日大生産工 ○坂 本 恵 一
日大生産工（院） 金 澤 誠 子

1. 緒言

近年、機能性色素としてのフタロシアニン(PC)は、大環状共役系に基づいた巨大分子の構築が注目を集めている¹⁻⁶⁾。

前回までイオンセンサー、ガン光線力学療法、DNA ベクターなどへの応用が期待できる新規なドーナツ状ポリイミドデンドリック PC の合成に関して報告した⁷⁻⁸⁾。

ドーナツ状ポリイミドデンドリック PC の核は亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）としているが、亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）の合成は混合原料を用いること、原料の一つが多官能基を有していることから複雑であり、非対称型亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）であるため検討が必要となっている。

そこで今回は、ドーナツ状ポリイミドデンドリック PC の核である非対称の亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）の合成について検討を行った。

2. 実験

核である亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）は通称 Wyler 法と呼ばれる尿素法にて合成を行った。

亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）は大きく 2 系統の原料から、都合 8 種類を合成した。

第 1 の系統はトリメリット酸無水物と無水フタル酸とを合成原料とするもの、第 2 の系統はピロメリット酸二無水物と無水フタル酸とを合成原料とするものである。

亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）の合成は第

1 の系統、第 2 の系統ともトリメリット酸無水物あるいはピロメリット酸二無水物と、無水フタル酸との混合モル比をそれぞれ 4:0、3:1、1:1 および 3:1 とした混合原料を用いた。

これら混合原料を、塩化亜鉛、1,2,4-トリクロロベンゼン溶媒中にてジアザビスクロ [5.4.0]-7-ウンデセン触媒存在下にて所定の温度と時間反応させることによった。反応生成物は水、アセトンついで 6 mol dm⁻³ 塩酸で洗浄した。

ピロメリット酸無水物と無水フタル酸との混合原料から得た第 2 系統の亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）は末端基がイミド型になるため、さらに水酸化カリウム水溶液を用いて加水分解を行った。

3. 結果および考察

混合原料を用いた PC は、混合原料の化学量論比に応じた非対称型の PC 生成物が合成される可能性が高いことが知られている^{1,6)}。しかし、すべての混合原料において化学量論比に応じた非対称型 PC が合成されるわけではなく、先に述べた第 1 系統および第 2 系統の混合原料では非対称 PC に関する報告例はない。

第 1 系統の混合原料で合成される亜鉛 PC ポリ（カルボン酸）はトリメリット酸無水物と無水フタル酸の混合モル比に応じて、カルボン酸の数が 1 から 4 までである。一方、第 2 系統の混合原料で合成される亜鉛 PC はピロメリット酸二無水物と無水フタ

Table 1 Spectral data of synthesized phthalocyanine poly(carboxylic acid).

Comp. type	Raw materials (mole ratio)	λ_{max} / nm		$\log \varepsilon$	F_{max} / nm
1	Trimellitic anhydride	Phtalic anhydride			
	1	3	677	6.86	695
	2	2	676	6.81	710
	3	1	685	6.87	720
	4	0	673	6.78	720
2	Pyromellitic dianhydride	Phtalic anhydride			
	1	3	685	6.83	700
	2	2	688	6.93	710
	3	1	697	6.88	715
	4	0	695	6.84	715

ル酸の混合モル比に応じて、カルボン酸の数は2から8までであり、またピロメッリト酸二無水物が多官能基であるため、ポリ(亜鉛 PC)が生成する可能性がある⁹⁾。

そこで、カルボン酸は電子吸引性基であり、この数の増大によって吸収極大の赤色移動が予測できる。そこで、PCの特徴であるQ吸収帯に注目した。このQ吸収帯はPCにおいて最高被占軌道(HOMO)-最低空軌道(LUMO)間の電子遷移に基づいて極大吸収波長 λ_{max} が650 nm近辺に現れモル吸光係数の対数 $\log \varepsilon$ が4.5以上である。そこでこのQ吸収帯および蛍光極大 F_{max} の赤色移動に注目した。なお、置換基を有するPCは構成原子数が多いので、分子軌道計算によるQ吸収帯の予測は不可能である。

Q吸収帯の極大吸収波長 λ_{max} は第1系統の亜鉛 PC ポリ (カルボン酸) では差がほとんどみられないが、第2系統ではほぼカルボン酸数に応じて、赤色移動することが観察された (表1)。

第1系統の亜鉛 PC ポリ (カルボン酸) はQ吸収帯の極大吸収波長 λ_{max} がカルボン酸数に応じて移動していないが、蛍光極大 F_{max} は移動していた。一般に PC は赤色光で励起されると最低一重項状態となり、励起状態においても高い平面性のために短い Storks シフトにて蛍光を発することが知ら

れている。

第1系統の亜鉛 PC ポリ (カルボン酸) はカルボン酸数の違いが少ないために吸収スペクトルでは差が現れないが、蛍光スペクトルでは差が現れたと考えられる。また元素分析結果はそれぞれの分子構造に応じた差が現れていた。したがって第1および第2系統とも目的構造の亜鉛 PC ポリ (カルボン酸) が合成されているものと考えられる。

文献

- 1) 廣橋亮, 坂本恵一, 奥村映子, “機能性色素としてのフタロシアニン”, アイピーシー, 東京(2004).
- 2) K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, Taku Kato, *Recent Reserch Development of Inorganic Chemistry*, **5**, 1 (2003).
- 3) K. Sakamoto E. Ohno-Okumura, *Current Topics in Electrochemistry*, **9**, 117(2006).
- 4) K.Skamoto, E. Ohno-Okumura, M. J. Cook, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **10**, 850 (2006).
- 5) K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, M. Watanabe, M. J. Cook, *Dyes Pigments*, **64**, 63 (2005).
- 6) 白井汪芳, 小林長夫, “フタロシアニン - 化学と機能 -”, アイピーシー, 東京 (1997).
- 7) 坂本恵一, 金澤誠子, 特許(2006).
- 8) 金澤誠子, 坂本恵一, 日本大学生産工学部第39回学術講演会応用分子化学部会要旨集 p.77 (2006).
- 9) D.R.Boston J.C.Bailar.Jr, *Inorganic Chemistry*, **11**, 1578(1972).