

目的別テーマ：光伝導性液晶半導体の開発

17年度研究テーマ

16-4-10：光伝導性液晶半導体の高速合成と自発配向試料の開発

ABSTRACT

*Discogenic  $(C_8S)_8PcM$  ( $M=Cu, Zn, Ni$ ) semiconductors were synthesized by using our hand-made microwave apparatus in order to reveal the effect of metal salt on the yields. We found that the highest reached temperature of the organic solvent (glycerin) containing only a metal salt by microwave irradiation is very related to the yield of the discogenic  $(C_8S)_8PcM$  complex. This means that we can predict the highest yield, comparing the highest reached temperature of the organic solvent (glycerin) containing only a metal salt by microwave irradiation, even if the reaction is not carried out actually. This will become a very useful guideline to organic synthesis by microwave method.*

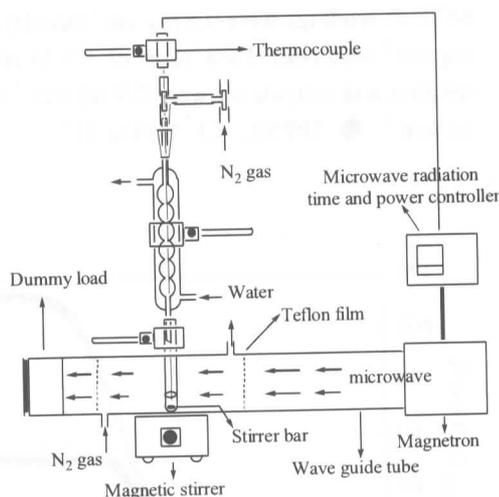
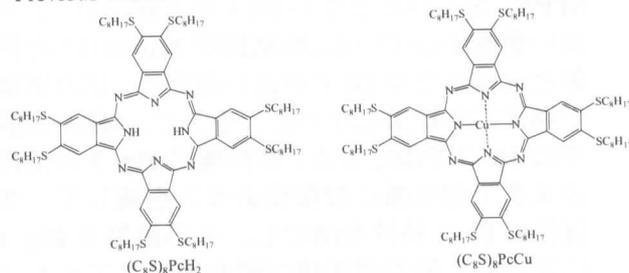


Figure 1. Our hand-made microwave organic synthesis apparatus.

Previous works



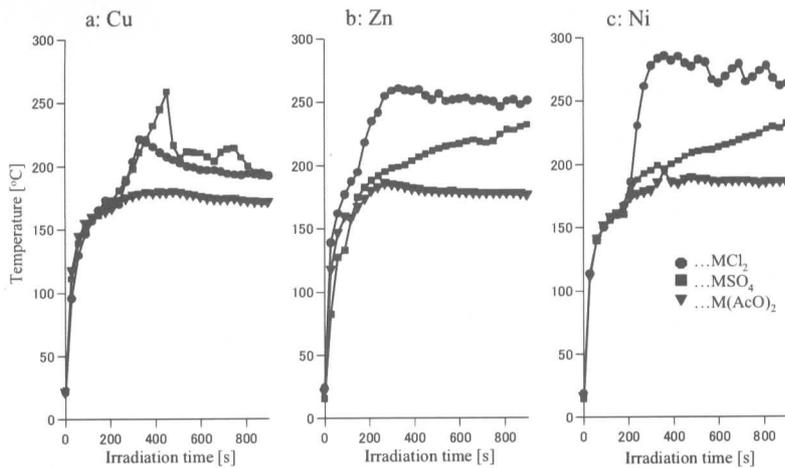
	Reaction time	$(C_8S)_8PcH_2$	$(C_8S)_8PcCu$	Template effect
Oil Bath	24h	56%	< 75%	○
Microwave	10~15min	71%	> 64%	×

Figure 2. The yields of octakis(octylthio)phthalocyanine  $(C_8S)_8PcH_2$  and octakis(octylthio)phthalocyaninato copper  $(C_8S)_8PcCu$  by microwave method and oil bath method. Ref. Ooi K, Maeda F, Ohta K, Takizawa T, Matsuse T. *J. Porph. & Phthalocyanines*. 2005; 9: 544.

研究目的

我々はこれまでに、Figure 1に示した自作のマイクロ波照射による加熱装置を用いて、光伝導性液晶半導体の高速合成を目指して研究を行ってきた。最初に、オクチルチオ基を導入したフタロシアニン  $(C_8S)_8PcH_2$  とその銅錯体  $(C_8S)_8PcCu$  の高速合成を検討した。その結果 Figure 2 に示したように、無金属体の合成では、既存のオイルバス法に比べて反応時間は 24h から 10~15min 程度と大幅に短縮され、収率も向上した。一方、銅の金属塩を添加した場合は、大幅な反応時間の短縮は認められたものの、収率の向上は認められなかった。そこで次に、我々はこの金属塩の添加による収率への大きな影響に着目し、その原因を明らかにすることを本研究の目的とした。

一年間の研究内容と成果



**Figure 3.** Temperature of the solvent glycerin versus irradiation time of microwave after the metal salt addition.

マイクロ波照射による加熱は、反応種の誘電率に大きな影響を受ける。しかし反応時の高温の状態での、溶液中の金属塩の誘電率を測定するのは困難である。そこで金属塩と反応溶液であるグリセリンの混合物へマイクロ波照射による加熱を行い、温度の推移から金属塩とマイクロ波の相互作用の強さについて調査し

た。また、それらの金属塩を用いてフタロシアニン金属錯体の合成を行い、マイクロ波と金属塩の相互作用の強さと収率の関係について調べた。

まずマイクロ波照射による加熱での、各金属塩とグリセリンの混合物の時間による温度推移を Figure 3 に示す。これをみると、金属塩ごとに温度の上がり方が異なる。詳細にみていくと、銅塩では硫酸銅の最高到達温度が一番高くなっており、ついで塩化銅、酢酸銅一水和物の順番で並んでいる。亜鉛塩とニッケル塩の場合は、塩化物塩の最高到達温度が一番高く、ついで硫酸塩、酢酸塩と並んでいる。カウンターアニオンが同じ金属塩同士で比べてみると、ニッケルの金属塩がどのカウンターアニオンでも一番高い。Table 1 では、各金属塩を用いた時の  $(C_8S)_8PcM$  のオイルバス法とマイクロ波法を用いた時の最高収率を示している。このうち、マイクロ波での加熱では温度の上がりが一番よかったニッケル塩は、フタロシアニンの合成時に無金属体と金属錯体の混合物を与えるという特徴的な結果を示した。また、銅と亜鉛の金属塩の場合は、Figure 3 で示した実験結果で、より高い最高到達温度を示したもののほど高い収率を示すことがわかった。これらの結果より、マイクロ波との相互作用が強いものほど、高い収率を示すことが明らかになった。

**Table 1.** The highest yield of  $(C_8S)_8PcM$  by the microwave method and the conventional oil bath method.

Metal salt	Cu	Zn	Ni
$MCl_2$	54% (74%)	83% (42%)	— (49%)
$MSO_4$	64% (62%)	58% (51%)	27% (63%)
$M(AcO)_2$	47% (63%)	54% (52%)	— (72%)

— : The yield could not be calculated because the mixture products of  $(C_8S)_8PcNi$  and  $(C_8S)_8PcH_2$  could not be separated

## 展望

以上の研究より、金属塩とジシアノ体の種類により、マイクロ照射による反応溶媒のグリセリンの最高到達温度に違いがあり、この最高到達温度が高いほど、反応の収率が高くなっていることを初めて明らかにした。したがって、マイクロ波法での収率の優劣は、実際に反応を行わなくても反応溶媒の最高到達温度を比較するによって予想できる。これは

有機合成へマイクロ波法を導入する上で、非常に有用な指針になるだろう。