

金属フタロシアニンを含むポリウレタン樹脂の合成と性質に関する研究

1995年3月

八木貞文

①

金属フタロシアニンを含むポリウレタン樹脂の合成と性質に関する研究

1995年3月

八木貞文

目 次

緒 論	1
第一章 金属フタロシアニン誘導体を含むポリウレタンの合成と性質	4
1. 緒 言	4
2. 実 験	4
2. 1 試薬	4
2. 2 ポリウレタンの合成	4
2. 3 分析	8
3. 結果と考察	9
3. 1 ポリウレタンの合成	9
3. 2 ポリマーの熱的性質	12
3. 3 成型性	17
4. 結 言	17
5. 文 献	18
第二章 金属フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタンの合成と物性	19
1. 緒 言	19
2. 実 験	19
2. 1 試薬	19
2. 2 鉄(III)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) およびコバルト (II)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)の合成	19
2. 3 金属フタロシアニンを主鎖を含む熱可塑性ポリウレタンの合成	20
2. 4 ポリマーの分析	21
3. 結果と考察	23
3. 1 鉄(III)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) およびコバルト (II)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)の合成	23
3. 2 金属フタロシアニンを主鎖を含む熱可塑性ポリウレタンの合成	25
3. 3 ポリマーの熔融粘度	27
3. 4 動的粘弾性の測定	27

3. 5	示差走査熱量測定	27
3. 6	力学物性	35
4.	結 言	35
5.	文 献	38
第三章	コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタン樹脂を触媒としたチオールの 酸素酸化反応	39
1.	緒 言	39
2.	実 験	39
2. 1	試薬	39
2. 2	触媒活性の測定	41
2. 3	電子スペクトルの測定	41
3.	結果と考察	41
4.	結 言	46
5.	文 献	49
第四章	フタロシアニン環を含む化合物の合成と性質	50
1.	緒 言	50
2.	実 験	50
2. 1	試薬	50
2. 2	金属- [2, 9または10 (または2, 16または17)] ビス (3, 4- ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニン ジイミドの合成	51
2. 3	金属- [2, 9または10 (または2, 16または17)] ビス (3, 4- ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解	51
2. 4	分析	54
3.	結果と考察	54
3. 1	金属- [2, 9または10 (または2, 16または17)] ビス (3, 4- ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドの合成	54
3. 2	金属- [2, 9または10 (または2, 16または17)] ビス (3, 4- ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解	57
4.	結 言	63

5. 文 献

63

総 括

64

緒 論

緒 論

金属フタロシアニンは、その構造が、自然界に存在するヘム核を持ったクロロフィル、ヘモグロビン等の活性中心に非常に類似していることから、機能錯体として注目されている。従来、顔料として用いられてきた金属フタロシアニンは、1940年代から触媒、電子、光、磁気および生理機能などについてさまざまな研究が行われてきた^{1)~6)}。また、その機能の応用研究も盛んで多くの特許が提案されている。1989年には、白井教授により金属フタロシアニンの酸化触媒機能を応用した新しい消臭法、バイオミメテック消臭⁷⁾が確立し、工業化された。

一方、ポリウレタンエラストマーは、1937年独IG社（現Bayer社）によって企業化された分子中にウレタン結合を有する樹脂であり、天然ゴムの代替品として古くから使用されている⁸⁾。1958年には、B.F.Goodrich社によって、溶融成型が可能なウレタンエラストマー“ESTENE”が発表され、射出成型、押出成型による工業部品などを提供する素材として発展してきた。また、ポリウレタン樹脂は、優れた耐摩耗性、柔軟性、高い力学強度をもち、繊維、フィルム、接着剤、塗料等として、自動車部品、機械工業部品、靴、ホース、チューブ、電線、ベルト、スポーツ用品といった生活関連製品に幅広く使用されている⁹⁾。このようなポリウレタン樹脂に金属フタロシアニン環を導入することにより、消臭、抗菌機能をもつ新素材として、広い展開が期待できる。しかしながら、金属フタロシアニンを含むポリウレタン樹脂については、今まで全く報告されていない。

本研究では、金属フタロシアニンのもつさまざまな機能を成型性のよいポリウレタン樹脂に応用することを目的として、主鎖に金属フタロシアニン環を含む新しいポリウレタン樹脂を合成し、その特性、成型性、および触媒機能について研究した。

第一章では、無水トリメリット酸、無水フタル酸、塩化コバルト、尿素を用いて、コバルト(II)フタロシアニンジカルボン酸アミドおよびコバルト(II)フタロシアニントトラカルボン酸アミドを合成し、ついで末端を加水分解することによって、コバルト(II)フタロシアニンジ、およびテトラカルボン酸を合成した。さらに、塩化チオニルを反応させコバルト(II)フタロシアニンジおよびテトラカルボン酸塩化物として、エチレングリコール、ジエチレンエーテルグリコール、1,6-ヘキサジオール、p, p'-ビフェノールと各種ジオールを反応させてエステル基を含む末端にOHをもつコバルト(II)フタロシアニン誘導体を合成した。この誘導体と1,6-ヘキサジイソシアネート1,6-ヘキサジオールを溶液中で反応させ、溶媒可溶型の主鎖にコバルト(II)フタロシアニン環を含むポリウレタン樹脂を合成しその特性、成型性について検討した。

第二章では、金属 (Fe(III), Co(II)) フタロシアニンジカルボン酸を出発物質として第一章と同様の経路で金属フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) を合成し、これらとポリ (ブチレンアジペートグリコール)、1, 4-ブタンジオール、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを反応させ、加熱熔融して、射出成型、押出成型あるいは、カレンダー加工などの成型方法によって容易に加工できる主鎖に金属 (Fe(III), Co(II)) フタロシアニン環を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成と物性、加工性について検討した。

第三章では、第二章で合成した、コバルト(II)フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂の消臭素材としての実用的応用を目的として、コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタン樹脂を触媒としたチオールの酸素酸化反応を検討した。

第四章では、触媒活性のさらに高い金属フタロシアニンモノマーを開発し、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどの素原料として活用し、より高機能材料を合成するために、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、フタル酸、金属塩および尿素を用いてフタロシアニン環を有する各種金属 [Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), およびZn(II)] 錯体の合成と、その加水分解によって得られる金属フタロシアニン誘導体の合成と性質について検討した。

文 献

- 1) C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, Phthalocyanines 1-3, VCH Publishers. (1991-1993).
- 2) 白井汪芳, 平原洋和, 機能材料, **5**, (12), 5 (1985).
- 3) 白井汪芳, 英謙二, 化学工業, **38**, 332 (1987).
- 4) 白井汪芳, 英謙二, 表面, **25**, 422 (1987).
- 5) 白井汪芳, 化学工業, **40**, 74 (1989).
- 6) 白井汪芳, 平原洋和, 高分子, **38**, 4396 (1989).
- 7) 白井汪芳, 日経産業新聞, 昭和 60 年, 日本特許第 1508998 号, 1528038 号 (1989). 日化, 1994, 1.
- 8) 保田敏郎, 日本機械学会第 326 回講習講演要旨 (1970).
- 9) 伊藤七之助, 日本ゴム協会誌, 704, (11), 57 (1984).

本論文は以下の論文等をまとめたものである。

1. Functional Metalo-porphyrzine Derivatives and Their Polymers.1

Synthesis of Metal-[2,9 or 10 (or 2,16 or 17) bis (3,4-dicarboxbenzoyl)] phthalocyanine Derivatives.

H. Shirai, S. Yagi ,A. Suzuki, N. Hojo,

Makromol. Chem., **178**, 1889 (1977).

2. 金属フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成と物性

八木 貞文, 井上 之, 小山 俊樹, 英 謙二, 白井 汪芳,

高分子論文集, **51**, 345 (1994).

3. 金属フタロシアニン誘導体を含むポリウレタンの合成と性質

八木 貞文, 増田 直巳, 堤 信寿, 本宮 達也, 小山 俊樹, 英 謙二, 白井 汪芳,

日本ゴム協会誌, **68**, (3) (1995). 印刷中 (原稿 No. 268) .

4. Functinal Metallomacrocycles and Their Polymers 35.

Autoxidation of Thiol Catalyzed by Thermoelastic Polyurethane Resin Containing

Cobalt(II)phthalocyanine.

S. Yagi, M. Kimura, T. Koyama, K. Hahabusa, H. Shirai,

Polymer Journal, (1994). 投稿中 (原稿 No. PJ-6117) .

5. 熱可塑性エラストマーの可能性の追求、ウレタン系エラストマー

八木 貞文, プラスチックス エージ, **36**, 96 (1985).

6. ウレタン系エラストマー “エラストラン”

八木 貞文, プラスチック, **38**, 79 (1988).

7. ウレタン系エラストマー “ミラクトラン”

八木 貞文, 化学工業日報社編, 熱可塑性エラストマー, 化学工業日報社, (1991), 276 頁
~281 頁.

第一章

金属フタロシアニン誘導体を含むポリウレタンの合成と性質

第一章 金属フタロシアニン誘導体を含むポリウレタンの合成と性質

1. 緒 言

金属フタロシアニンは、耐熱、防炎、触媒、電子、光機能、分離機能、消臭、抗菌などを有する機能錯体であり多くの研究が行われている^{2,3,4)}。これらの機能を応用するためには、これらを含む成型性の良い高分子を合成することが必要であり、すでに金属フタロシアニンを含むポリマーについても幾つか報告されている^{5,6)}。しかし、可とう性フィルム、繊維などの実用的に使用できる成型性の良い高分子については、報告されていない。

本章では、金属フタロシアニンのもつ機能を高分子系に応用するために、すでに合成されたコバルト(II)フタロシアニンジカルボン酸およびテトラカルボン酸エステル誘導体と1,6-ヘキサンジイソシアネート(1,6HDI)、1,6-ヘキサンジオール(1,6HD)、を溶媒中で反応させ、主鎖に金属フタロシアニン環を含む新しいポリウレタン樹脂を合成し、機能性材料化を目的として、その特性、成形性について検討した。

2. 実 験

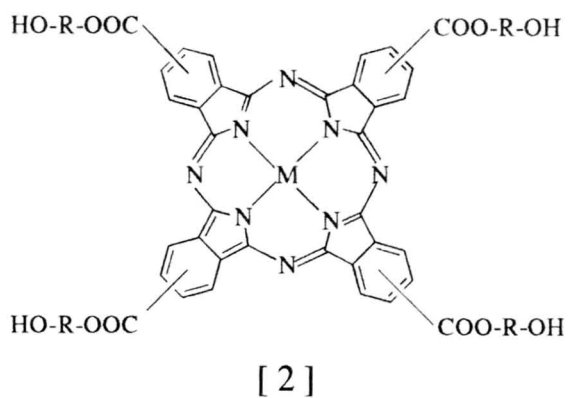
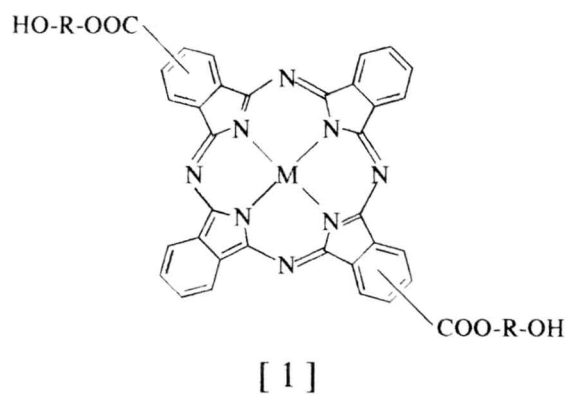
2.1 試 薬

合成に使用した金属フタロシアニンジ、およびテトラエステル誘導体は既報¹⁾により合成したものをを用いた。Fig. 1 にその原料についてまとめた。1,6-ヘキサンジイソシアネートは日本ポリウレタン工業(株)社製を使用する前にアミン当量法⁷⁾にて純度を決定して使用した。1,6-ヘキサンジオール、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、メタノールは市販試薬特級を使用した。

2.2 ポリウレタンの合成

2.2.1 コバルト(II)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) [1a] を 0.5mol-%含むポリウレタン [PU1a-1] の合成

化合物 [1a] 0.08 g (1.07×10^{-4} mol) と 1,6-ヘキサンジオール 1.25 g (1.06×10^{-2} mol) を DMF 20 ml に加え、40℃で20分間加熱攪拌し内容固形物を溶解させた。ついで、1,6-ヘキサンジイソシアネート 1.80 g (1.07×10^{-2} mol) を徐々に滴下し、窒素気



	-R-
1a, 2a	-CH ₂ CH ₂ -
1b, 2b	-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -
1c, 2c	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
1d, 2d	

Fig. 1. Co(II)-phthalocyanine di- or tetra(hydroxy carboxylate) derivatives.

流下、110℃で12時間、さらに140℃で3時間の加熱撹拌を行った。反応物は熱DMFに溶解している状態で水中に再沈させた。反応生成物は、メタノールでよく洗浄し、濾別した。120℃で24時間乾燥し、青色粉末のポリウレタン樹脂 [PU1a-1] を得た。精製は化合物を熱DMFに溶解し水中に再沈させる方法で2回行った。

収率96.0%。IR (KBr) : 3,321 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,935, 2,859 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,689 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド。)

2. 2. 2 コバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) [1a] を1.0mol-%含むポリウレタン [PU1a-2] の合成

化合物 [1a] 0.16g ($2.14 \times 10^{-4}\text{mol}$) と1,6-ヘキサジオール1.24g ($1.05 \times 10^{-2}\text{mol}$) を加え、1,6-ヘキサジイソシアネート1.80g ($1.07 \times 10^{-2}\text{mol}$) を滴下し、化合物 [PU1a-1] と同じ方法でポリウレタン樹脂 [PU1a-2] を合成した。

収率96.0%。IR (KBr) : 3,322 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,935, 2,860 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,689 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド。)

2. 2. 3 コバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) [1a] を5.0mol-%含むポリウレタン [PU1a-3] の合成

化合物 [1a] 0.80g ($1.07 \times 10^{-3}\text{mol}$) と1,6-ヘキサジオール1.14g ($9.63 \times 10^{-3}\text{mol}$) を加え、1,6-ヘキサジイソシアネート1.80g ($1.07 \times 10^{-2}\text{mol}$) を滴下し、化合物 [PU1a-1] と同じ方法でポリウレタン樹脂 [PU1a-3] を合成した。

収率97.0%。IR (KBr) : 3,322 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,935 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,689 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド。)

2. 2. 4 コバルト (II) フタロシアニンテトラ (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) [2a] を0.5mol-%含むポリウレタン [PU2a-1] の合成

化合物 [2a] 0.10g ($1.06 \times 10^{-4}\text{mol}$) と1,6-ヘキサジオール1.24g ($1.05 \times 10^{-2}\text{mol}$) を加え、1,6-ヘキサジイソシアネート1.80g ($1.07 \times 10^{-2}\text{mol}$) を滴下し、化合物 [PU1a-1] と同じ方法でポリウレタン樹脂 [PU2a-1] を合成した。

収率98.0%。IR (KBr) : 3,322 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,935, 2,859 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,688 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド。)

2. 2. 5 コバルト (II) フタロシアニンテトラ (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) [2a] を1.0mol-%含むポリウレタン [PU2a-2] の合成

化合物 [2a] 0.20g ($2.12 \times 10^{-4}\text{mol}$) と1,6-ヘキサジオール1.22g ($1.$

$0.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を加え、1,6-ヘキサンジイソシアネート 1.80 g ($1.07 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を滴下し、化合物 [PU1 a-1] と同じ方法でポリウレタン樹脂 [PU2 a-2] を合成した。収率 98.0%。IR (KBr) : $3,325 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{NH}) , $2,936$, $2,860 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH_2}) , $1,690 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド。)

2. 2. 6 コバルト (II) フタロシアニンテトラ (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) [2 a] を 5.0 mol-% 含むポリウレタン [PU2 a-3] の合成

化合物 [2 a] 0.94 g ($1.02 \times 10^{-3} \text{ mol}$) と 1,6-ヘキサンジオール 1.02 g ($8.66 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を加え、1,6-ヘキサンジイソシアネート 1.80 g ($1.07 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を滴下し、化合物 [PU1 a-1] と同じ方法でポリウレタン樹脂 [PU2 a-3] を合成した。収率 99.0%。IR (KBr) : $3,324 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{NH}) , $2,935$, $2,859 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH_2}) , $1,689 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド。)

2. 2. 7 コバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル) [1 b] を 1.0 mol-% 含むポリウレタン [PU1 b] の合成

化合物 [1 b] 0.18 g ($2.14 \times 10^{-4} \text{ mol}$) と 1,6-ヘキサンジオール 1.24 g ($1.05 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を加え、1,6-ヘキサンジイソシアネート 1.80 g ($1.07 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を滴下し、化合物 [PU1 a-1] と同じ方法でポリウレタン樹脂 [PU1 b] を合成した。収率 99.0%。IR (KBr) : $3,327 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{NH}) , $2,935$, $2,860 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH_2}) , $1,689 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド。)

2. 2. 8 コバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-6-ヒドロキシヘキシル) [1 c] を 1.0 mol-% 含むポリウレタン [PU1 c] の合成

化合物 [1 c] 0.18 g ($2.14 \times 10^{-4} \text{ mol}$) と 1,6-ヘキサンジオール 1.24 g ($1.05 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を加え、1,6-ヘキサンジイソシアネート 1.80 g ($1.07 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を滴下し、化合物 [PU1 a-1] と同じ方法でポリウレタン樹脂 [PU1 c] を合成した。収率 93.0%。IR (KBr) : $3,324 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{NH}) , $2,935$, $2,860 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH_2}) , $1,689 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド。)

2. 2. 9 コバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-p-ヒドロキシビフェニル) [1 d] を 1.0 mol-% 含むポリウレタン [PU1 d] の合成

化合物 [1 d] 0.21 g ($2.14 \times 10^{-4} \text{ mol}$) と 1,6-ヘキサンジオール 1.24 g ($1.05 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を加え、1,6-ヘキサンジイソシアネート 1.80 g ($1.07 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を滴下し、化合物 [PU1 a-1] と同じ方法でポリウレタン [PU1 d] を合成した。

収率91.0%。IR (KBr) : 3,326 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,935, 2,860 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,689 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド)。

2. 2. 10 コバルト (II) フタロシアニンテトラ (カルボン酸-2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル) [2 b] を1.0mol-%含むポリウレタン [PU 2 b] の合成

化合物 [2 b] 0.23 g (2.12×10^{-4} mol) と1,6-ヘキサジオール1.22 g (1.03×10^{-2} mol) を加え、1,6-ヘキサジイソシアネート1.80 g (1.07×10^{-2} mol) を滴下し、化合物 [PU 1 a-1] と同じ方法でポリウレタン [PU 2 b] を合成した。

収率81.0%。IR (KBr) : 3,325 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,935, 2,860 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,691 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド)。

2. 2. 11 コバルト (II) フタロシアニンテトラ (カルボン酸-6-ヒドロキシヘキシル) [2 c] を1.0mol-%含むポリウレタン [PU 2 c] の合成

化合物 [2 c] 0.24 g (2.12×10^{-4} mol) と1,6-ヘキサジオール1.22 g (1.03×10^{-2} mol) を加え、1,6-ヘキサジイソシアネート1.80 g (1.07×10^{-2} mol) を滴下し、化合物 [PU 1 a-1] と同じ方法でポリウレタン [PU 2 c] を合成した。

収率91.0%。IR (KBr) : 3,323 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,935, 2,860 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,688 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド)。

2. 2. 12 コバルト (II) フタロシアニンテトラ (カルボン酸-p-ヒドロキシビフェニル)[2 d] を1.0mol-%含むポリウレタン [PU 2 d] の合成

化合物 [2 d] 0.30 g (2.12×10^{-4} mol) と1,6-ヘキサジオール1.22 g (1.03×10^{-2} mol) を加え、1,6-ヘキサジイソシアネート1.80 g (1.07×10^{-2} mol) を滴下し、化合物 [PU 1 a-1] と同じ方法でポリウレタン [PU 2 d] を合成した。

収率86.0%。IR (KBr) : 3,323 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,936, 2,860 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,689 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド)。

2. 2. 13 コバルト (II) フタロシアニン誘導体を含まないポリウレタン [PU 0] の合成

1,6-ヘキサジオール1.18 g (0.01mol) と1,6-ヘキサジイソシアネート1.68 g (0.01mol) を加え、化合物 [PU 1 a-1] と同じ方法でポリウレタンを合成した。精製は化合物 [PU 1 a-1] と同じ方法で行った。

収率98.0%。IR (KBr) : 3,322 cm^{-1} (ν_{NH}) , 2,936, 2,860 cm^{-1} (ν_{CH_2}) , 1,688 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ アミド)。

2. 3 分析

2. 3. 1 IRスペクトルの測定

赤外吸収スペクトルは、日本分光（株）社製 IR-A302 型を、またはパーキンエルマー社製 1750 型フーリエ変換赤外分析装置を使用して測定した。

2. 3. 2 金属分析

合成した化合物の金属含量は日立（株）社製 Zeeman 原子吸光光度計 170-70 型を用いて測定した。

2. 3. 3 示差走査熱量測定

理学電機（株）社製 TG-DSC 熱分析装置 8001 型を用いて空气中、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. で測定した。TG、DSC 曲線より、融点、分解温度を求めた。

2. 3. 4 X線回析

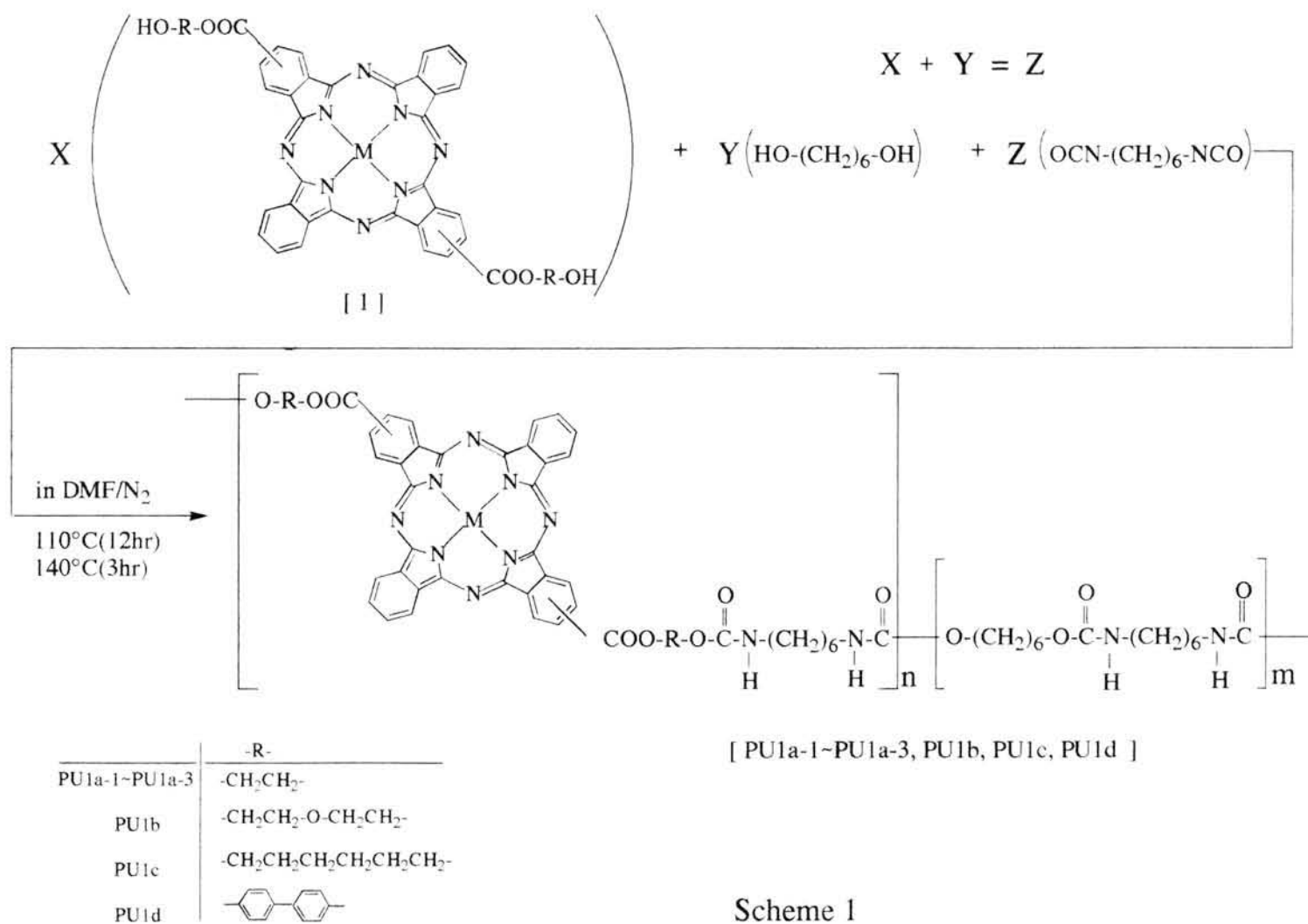
X線回析は理学電機（株）社製 CN4056A 型でカウンター法にて測定した。

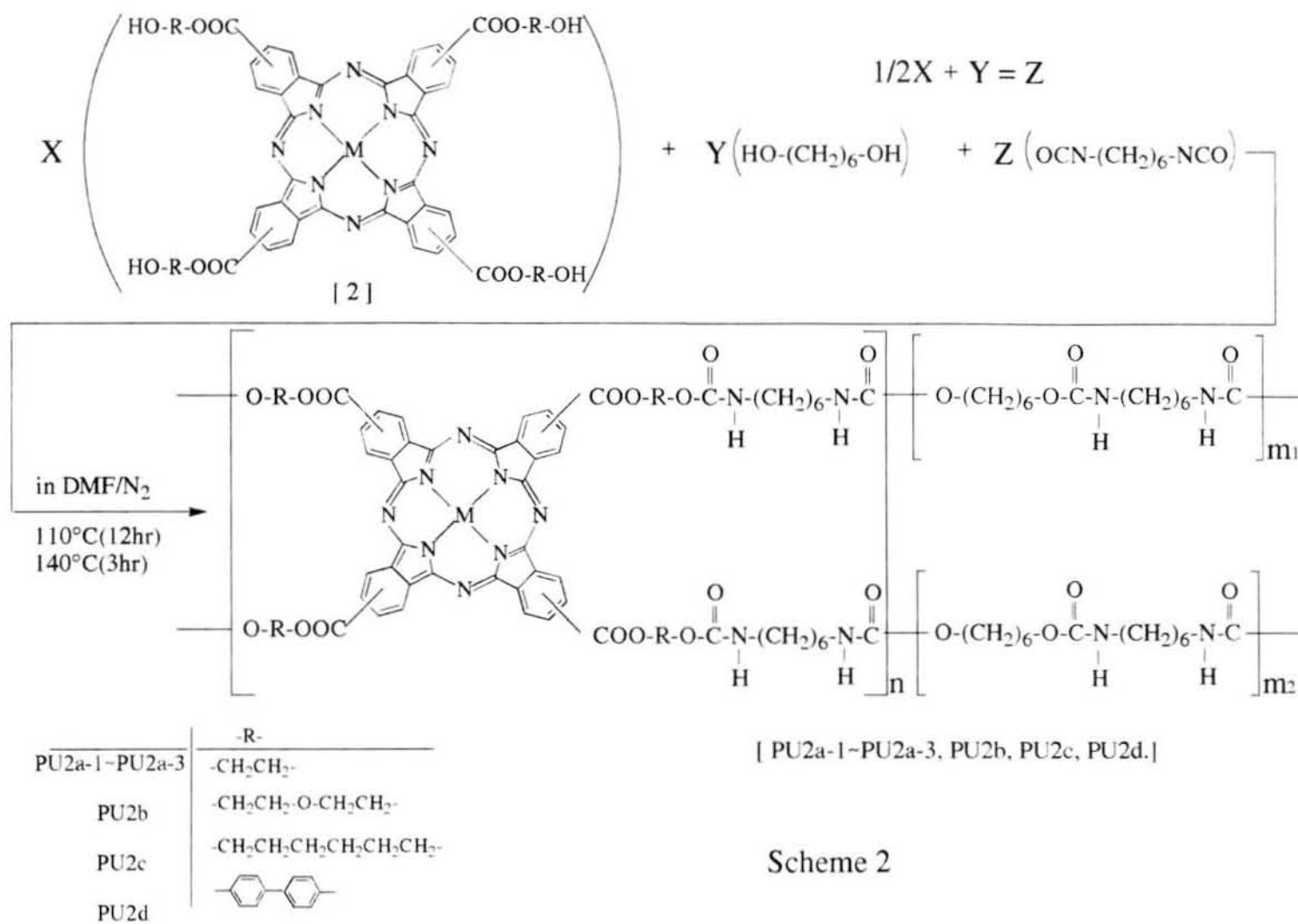
3. 結果と考察

3. 1 ポリウレタンの合成

Scheme 1、2 に従ってコバルト (II) フタロシアニンジまたはテトラカルボン酸エステル誘導体と 1,6-ヘキサジオールおよび 1,6-ヘキサジイソシアネートを所定のモル比で混合し窒素気流下、DMF 中 110°C で 12 時間、 140°C で 3 時間加熱攪拌を行いポリウレタン樹脂を合成した。反応生成物は放冷するとゲル状に固化してくるので、熱 DMF 溶液の状態水中に再沈させ青色粉末のポリウレタン樹脂 [PU1a] ~ [PU2d] を取り出した。得られたポリウレタン樹脂は熱 DMF、熱 DMSO、熱 DMAc のみに可溶で、他の汎用溶媒フェノール、ニトロベンゼン、クレゾールなどに不溶であった。IR スペクトルによる、 $3,325\text{ cm}^{-1}$ の ν_{NH} の吸収、 $2,935$ 、 $2,860\text{ cm}^{-1}$ の ν_{CH_2} 、 $1,689\text{ cm}^{-1}$ 付近のアミド。に基づき吸収が観察されることと、 $2,270\text{ cm}^{-1}$ 付近の原料であるイソシアネート基の吸収が見られないことよりポリウレタン樹脂の生成を確認した。

Table 1、2 にはコバルト (II) フタロシアニンビスおよびテトラ（カルボン酸-2-ヒドロキシエチル）の仕込み量を 0.5 mol-%、1.0 mol-%、5.0 mol-% で合成したポリウレタン樹脂の、収率および、原子吸光分光法で求めたコバルト (II) 含量から算出したコバルト (II) フタロシアニン含量 (Table 1) と 1.0 mol-% で仕込んだエステル置換基の異なるポリウレタン樹脂の収率および同様な方法で求めたコバルト (II) フタロシアニン含量についてまとめた (Table 2)。これによると、ポリウレタン樹脂中に、ほぼ仕込み比どりのコバルト (II) フタロシアニン環が導入されている。このことよりこの構造を確認した。収率については、いずれも 95% 以上であり、反応はスム





ースに進行しているものと考えられた。

3. 2 ポリマーの熱的性質

合成したそれぞれのポリマーの融点 (mp.) および分解温度 (Dec.Temp.) をDSC測定によって求めた。結果はTable 1, 2 にまとめた。Table 1のコバルト (II) フタロシアニンビスおよびテトラ(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)の仕込み量を変化させたポリウレタン樹脂の融点、分解温度をみると、融点においてはコバルト (II) フタロシアニンを含まないポリウレタン樹脂と比較しても大きな変化はみられなかった。第二章¹⁾では、ハードセグメントとソフトセグメントの明確な熱可塑性ポリウレタンに金属フタロシアニン環を導入した。この場合、金属フタロシアニン環の導入部分はハードセグメントを構成するが、大きな分子のために分子配列は乱され、ハードセグメント部分は若干減少する。しかし、導入率が低いこと、環同士の会合により少量の架橋点が形成され、融解点は多少上昇したのと考えられる。本章のポリウレタンはソフト成分とハード成分を意図的に導入したのではなく、ソフトとハードのブロック単位が明確な区別はないものと思われる。従って、ここに大きな環構造のフタロシアニン環が導入されるため、分子全体は乱され若干融点は低下する傾向にあるが、導入率が低いために、見かけ上融解点はほとんど変化しないものと思われる。一方、分解温度はコバルト (II) フタロシアニン環を含まないポリウレタン樹脂と比較してかなりの上昇が見られた。しかし導入量の違いでは、あまり大きな差は見られなかった。また、コバルト (II) フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) [1 a]とコバルト (II) フタロシアニンテトラ(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) [2 a]を含むポリウレタン樹脂で比較すると [2 a]を含むポリウレタン樹脂の分解温度が高かった。コバルト(II)フタロシアニンのジおよびテトラ誘導体をポリウレタン樹脂中に導入した場合、分子配列の乱れは当然テトラ誘導体の方が大きい。コバルト(II)フタロシアニン環がある程度以上導入されるとその脱水素触媒作用による炭化促進効果⁸⁾により分解温度は高くなるが、PU 2 a-1の分解温度が低い理由は、この場合導入率が低く、その効果が十分発揮するまでの濃度には至っていないものと思われる、むしろ分子構造の乱れを引き起こし分解温度が低下したのと考えられる。Table 2 には、コバルト (II) フタロシアニンカルボン酸エステル誘導体の種類を変えて合成したポリウレタン樹脂の融点、分解温度について示したが、その種類についての大きな変化は見られなかった。ただ、コバルト (II) フタロシアニン環を含まないポリウレタン樹脂と比較すると、分解温度は大きく上昇していた。

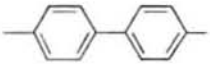
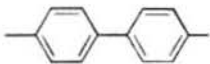
Fig. 2 には、合成したポリウレタン樹脂 [PU 2 a-1] の繰り返しのDSC測定結果を示した。DSC測定による、第1回目の昇温では、発熱ピークが観察されたが、いったん室温まで冷却し再び加熱した第2回目、第3回目の測定では、同一温度に吸熱ピークのみ観察された。コバルト (II) フ

Table 1. Preparation and properties of polyurethane containing metallophthalocyanine

Compound	Content of Co(II) Pc. ¹⁾ (mol-%)		Yield (%)	mp (°C)	Dec. Temp.(°C)
	in feed	found			
PU-0	0.0	0.00	98	157	247
PU1a-1	0.5	0.43	97	153	299
PU1a-2	1.0	1.01	96	161	272
PU1a-3	5.0	5.01	97	153	287
PU2a-1	0.5	0.49	98	148	230
PU2a-2	1.0	1.05	98	157	300
PU2a-3	5.0	4.89	99	154	301

1) Co(II)phthalocyanine

Table 2. Preparation and properties of polyurethane containing metallophthalocyanine

Compound	-R-	Content of Co(II) Pc. ¹⁾ (mol-%)		Yield (%)	mp. (°C)	Dec. Temp.(°C)
		in feed	found			
PU1a-2	-(CH ₂) ₂ -	1.0	1.01	96	161	272
PU2a-2	-(CH ₂) ₂ -	1.0	1.05	98	157	300
PU1b	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	1.0	0.62	99	158	293
PU2b	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	1.0	0.61	93	161	281
PU1c	-(CH ₂) ₆ -	1.0	0.64	91	161	295
PU2c	-(CH ₂) ₆ -	1.0	1.00	81	161	312
PU1d		1.0	1.02	91	163	296
PU2d		1.0	1.04	86	158	293

1) Co(II)phthalocyanine

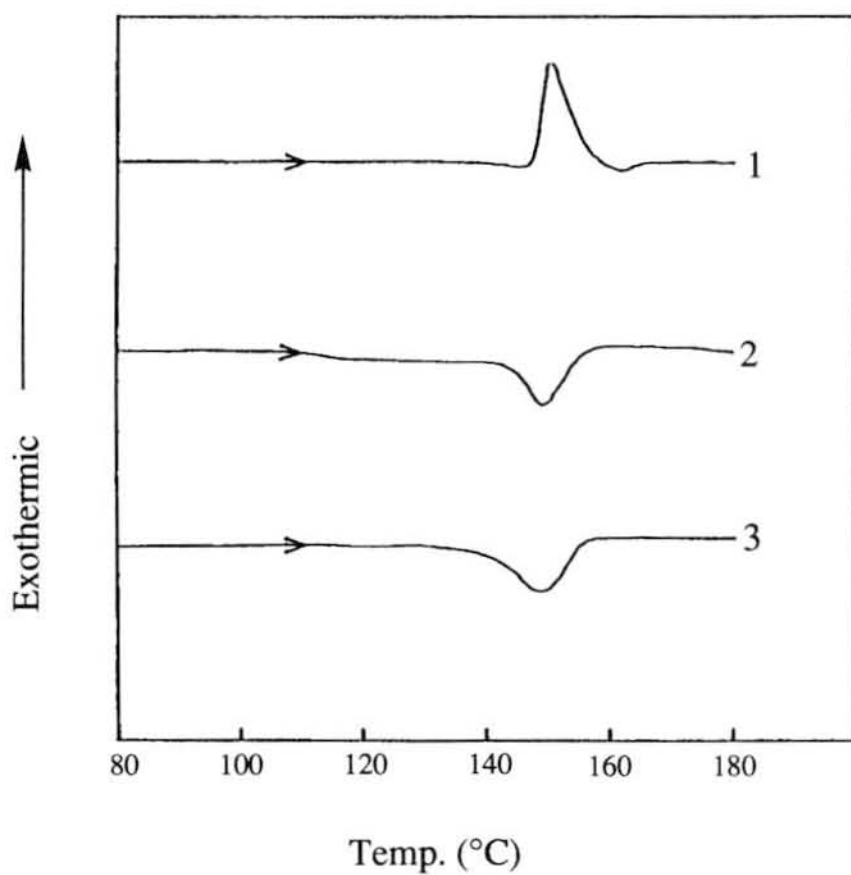


Fig.2. Differential scanning calorimetry curves for polyurethane containing Co(II)-Pc.(PU2a-1). temp.rate 10°C/min.

- 1 : The first heating.
- 2 : The second heating.
- 3 : The third heating.

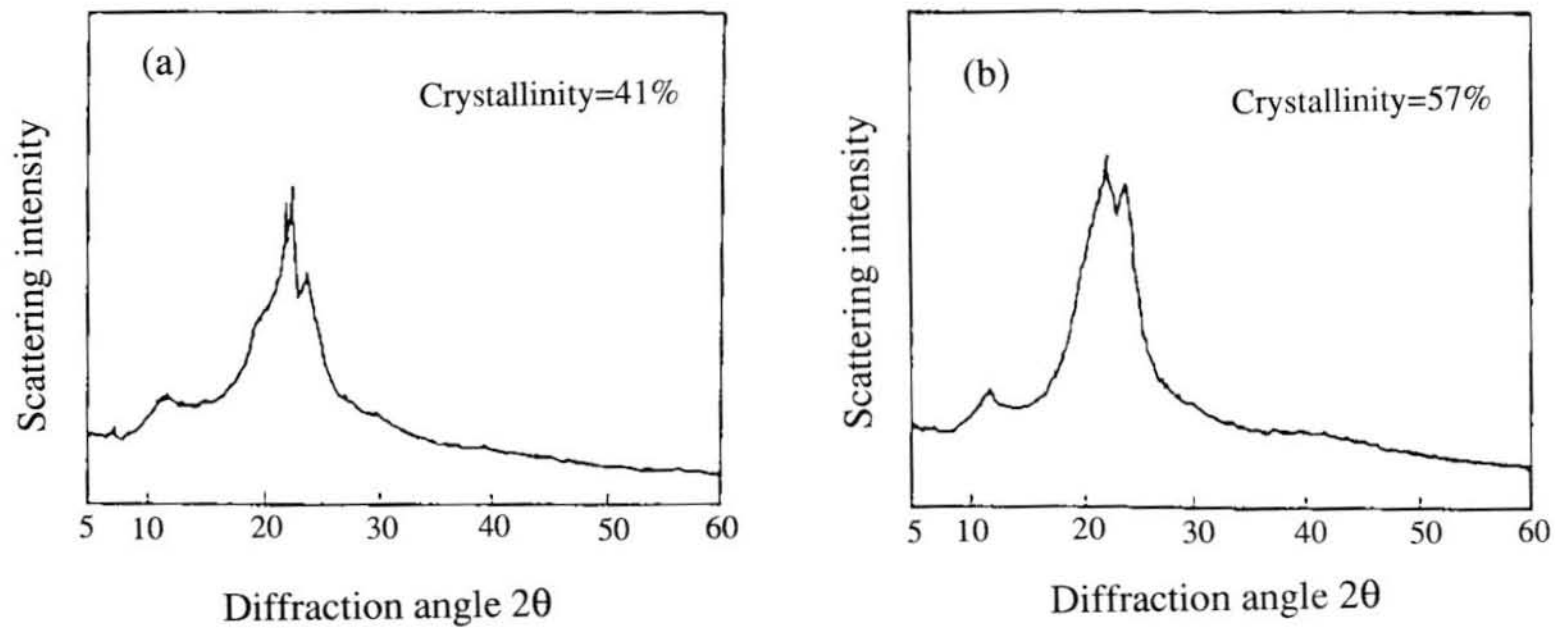


Fig.3.X-ray diffraction intensity curves for polyurethane containing Co(II)-Pc.(PU2a-1).

- (a) Untreated sample (before heating).
- (b) Treated sample (after heating to 160°C).

タロシアニンを含まないポリウレタン樹脂では、数回加熱、冷却を繰り返しても吸熱ピークしか観察されなかったことより、フタロシアニン環を含むポリウレタン樹脂 [PU 2 a-1] は、構造的にランダムな状態にあり、一度発熱ピーク以上に加熱すると構造変化し、フタロシアニン環を含まないポリウレタン樹脂と同様な秩序だった状態になると考えられる。この場合の広角X線回析の結果について Fig. 3 に示したが、これによると結晶化度は加熱前 (a) では41%、発熱ピーク160℃以上まで加熱し冷却したサンプル (b) では57%と結晶化度の上昇が観察された。これは高分子鎖がランダムに分散していたものが、加熱することによって再配列し、より安定な構造に変化したものと考えられる。

3. 3 成型性

3. 3. 1 ポリウレタンの紡糸

コバルト (II) フタロシアニンジおよびテトラカルボン酸エステル誘導体を含むポリウレタン樹脂 [PU 1 a-2]、[PU 2 a-2]、[PU 1 b]、[PU 2 b]、[PU 1 c]、[PU 2 c]、[PU 1 d]、[PU 2 d] をDMACに加熱溶解させ、Table 1 に示した組成のコバルト (II) フタロシアニンを含まないウレタン樹脂 [PU 0] のDMAC溶液を混合し、注射器を用いて水中に紡糸すると弾性のあるコバルト (II) フタロシアニンを含む20デニールのポリウレタン糸が得られた。代表的な [PU 1 a-2] から得られたポリウレタン樹脂の破断時の引張強度は73 Kg/cm²であり、伸びは250%であった。これは、コバルト(II)フタロシアニン環を含まない同じ組成のポリウレタン糸と比べ強度、伸び共に殆ど同じレベルであった。

3. 3. 2 ポリウレタンフィルムの作製

コバルト (II) フタロシアニンジあるいはテトラカルボン酸エステル誘導体を含むポリウレタン [PU 1 a-2]、[PU 1 b]、[PU 1 c]、[PU 1 d] をDMAC溶液に加熱溶解し、コバルト (II) フタロシアニンを含まないポリウレタン樹脂 [PU 0] のDMAC溶液と混合して、ポリウレタン混合溶液を作製した。この溶液をシリコーン離型紙上に流延し、加熱乾燥すると、コバルト (II) フタロシアニンを含むウレタンフィルムを得ることができた。代表的な [PU 1 a-2] から得られたフィルムの破断時引張強度は145 Kg/cm²、伸びは270%であった。これは、コバルト(II)フタロシアニン環を含まない同じ組成のポリウレタンと比べ実用的に殆ど同じレベルであり、この程度のコバルト(II)フタロシアニン環の導入では、フィルムの力学物性への影響は生じないものと思われる。

4. 結 言

主鎖中に金属フタロシアニン環を有する新しいポリウレタン樹脂を合成することを目的に金属フタロシアニンジカルボン酸塩化物およびテトラカルボン酸塩化物より種々のグリコールを反応させて置換基の異なる金属フタロシアニンジおよびテトラカルボン酸エステル誘導体を合成し、1,6-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジイソシアネートとの反応でポリウレタン樹脂を合成した。得られたポリウレタン樹脂は、繊維、フィルムなどに容易に加工できる新しいコバルト(II)フタロシアニン環を有するポリウレタン樹脂であることが確認された。

文 献

- 1) 八木貞文, 井上 之, 小山俊樹, 英 謙二, 白井汪芳, 高分子論文集, 51, 345 (1994).
- 2) 白井汪芳, 油化学, 39, 117 (1991).
- 3) 白井汪芳, 工業材料, 39, 58 (1991).
- 4) 白井汪芳, 英 謙二, 高分子, 42, 576 (1993).
- 5) 白井汪芳, 日本特許第 1508998 号, 1528038 号 (1989).
- 6) H. Shirai, K. Hanabusa, N. Hojo, *Makromol. Chem.*, 185, 2537 (1984).
- 7) 日本ポリウレタン工業(株), 日本ミラクトラン(株), 技術資料 (1990).
- 8) H. Itoh, E. Masuda, T. Koyama, K. Hanabusa, H. Shirai, A. Kurose, T. Takemoto, *J. Poly. Sci.*, *Polym. Chem. Ed.*, 27, 2531 (1989).

第二章

金属フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタンの合成と物性

第二章 金属フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタンの合成と物性

1. 諸 言

熱可塑性ポリウレタン樹脂は、主鎖中にウレタン結合を有する樹脂のなかで、一般的によく知られているポリウレタンフォームや注型のウレタンエラストマーのような3次元的な化学架橋を有する樹脂ではなく、熱によって容易に熔融し、射出成型、押出成型あるいはカレンダー加工などの方法によって容易に加工できる樹脂である^{1, 2)}。

熱可塑性ポリウレタン樹脂は、1958年 B. F. Goodrich Co. Ltd. によって“ESTANE”が発表されて以来プラスチックとゴムの中間的性質を有する素材として工業的に発展してきた³⁾。熱可塑性ポリウレタン樹脂はゴムと比較して、非常に優れた耐摩耗性、柔軟性、高い抗張力を有し、自動車部品、機械工業部品などのエンジニアリングプラスチックとしての用途、ホース、チューブ、フィルム、電線ケーブルの OUTER、スポーツ用品、生活用品などに幅広く使用されている⁴⁾。

一方、鉄、コバルト、およびマンガンフタロシアニンは、自然界に存在する金属ポルフィリンと同様に、酸化反応触媒において高い活性を示すことが知られている。白井^{5, 6, 7)}らは、金属フタロシアニンのこの性質を利用した消臭、抗菌などのさまざまな分野への応用を試みている。

本章では、鉄(III)およびコバルト(II)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)を合成し、ついで主鎖中にこれらの金属フタロシアニン環を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂を合成し、機能性材料化を目的として、その合成法、物性、加工法について検討した。

2. 実 験

2. 1 試薬

鉄(III)、コバルト(II)フタロシアニンジカルボン酸は前章と同様の方法⁸⁾により合成したものをを用いた。塩化チオニル、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールは市販試薬特級または一級品を精製せずに用いた。各種溶剤は市販試薬特級品を蒸留して用いた。ポリ(ブチレンアジペート)グリコール(PBA)は日本ポリウレタン工業(株)製を、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)は日本ポリウレタン工業(株)製を合成時にブチルアミン当量法⁹⁾により純度を確認して使用した。

2. 2 鉄(III)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)(2a)およびコバ

ルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) (2b) の合成

鉄 (III) フタロシアニンジカルボン酸 8.0 g (1.2×10^{-2} mol) に、塩化チオニル 60 g (5.0×10^{-1} mol) を加え 80 °C で 20 時間還流した。粗生成物をガラスフィルター上で石油エーテルにて十分洗浄した。減圧下 40 °C で 24 時間乾燥した後、鉄 (III) フタロシアニンジカルボン酸塩化物を取り出し、ただちにエチレングリコール 200 ml (3.2 mol) を加え 140 °C で 24 時間加熱攪拌を行った。減圧濃縮後アセトン中に再沈させ、濾別し鉄 (III) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) を合成した。精製は濾別した生成物をジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、濾過してアセトンに再沈する方法で、2 回行った。同様にしてコバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) の合成を行った。精製はテトラヒドロフラン (THF) /メタノール = 50 / 50 の混合溶媒に溶解しアセトンに再沈する方法で、2 回行った。

2 a 収率 82.5%

I. R (KBr) : 3,420 (ν_{OH}) ; 2,930, 2,850 (ν_{as, sCH_2}) ; 1,720 ($\nu_{C=O}$) ; 1,250 cm^{-1} (ν_{C-O} エステル)

UV/nm (ϵ) : 680 (9,230) ; 630 (20,100) ; 330 (28,100)

2 b 収率 75.1%

I. R (KBr) : 3,420 (ν_{OH}) ; 2,930, 2,850 (ν_{as, sCH_2}) ; 1,720 ($\nu_{C=O}$) ; 1,250 cm^{-1} (ν_{C-O} エステル)

UV/nm (ϵ) : 660 (75,400) ; 600 (29,400) ; 330 (63,500)

2.3 金属フタロシアニンを主鎖に含む熱可塑性ポリウレタンの合成

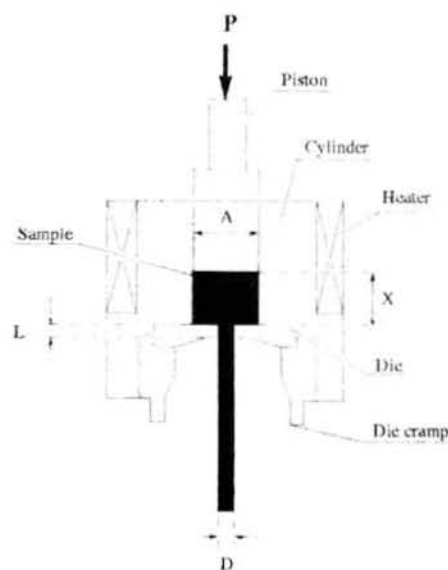
110 °C に加熱したポリ (ブチレンアジベートグリコール) (PBA) 700 g (3.4×10^{-1} mol) に 1,4-ブタンジオール (1,4BG) 82.6 g (9.2×10^{-1} mol) と所定量の鉄 (III) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) を混合し、約 90 °C の混合グリコールを調製する。その中に室温で固体の 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 325.0 g (1.3 mol) を投入し攪拌反応させる。反応混合物の温度が 90 °C になったら約 120 °C に加熱したバット中に反応混合物を流し込み、さらに反応を進めバット上で固化させる。固化した反応生成物を 80 °C の電気炉にて 16 時間加熱し反応物を熟成させた。板状の合成物を粉碎機にて粉碎しフレーク状の合成物とし、さらに押出機にて樹脂温度 190 °C にて熔融混合して所定形状のペレットを得た。分析、測定に用いたものは、熱 DMF に溶解し水中に再沈する方法で精製した。同様にしてコバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) を含む熱可塑性ポリウレタ

ン樹脂の合成をおこなった。合成した熱可塑性ポリウレタン樹脂の仕込み配合を Table 1 に示した。

2. 4 ポリマーの分析

2. 4. 1 溶融粘度の測定

直径1.5 mm、長さ3.0 mm のベレット状の試料を50℃で3時間減圧乾燥したのち、Fig. 1 に示すような機構のキャピラリーレオメーター（島津フローテスター CFT-500）で測定した。測定条件は、オリフィス径1.0 mm、長さ1.0 mm、荷重10 Kgf/cm²、昇温速度3℃/min、試料量2 gである。また、同条件で各温度における流れ値(Q)と溶融粘度(η)についても測定した。



A, Position area; L, Die Length(mm); D, Die Diameter(mm)
X, Measure space(mm); P, Pressure = $\frac{\text{Sample load}}{\text{Position area}}$

Fig.1 Capillary rheometer.

2. 4. 2 動的粘弾性の測定

射出成型機を用いて樹脂温度190℃で成型した厚み2 mm のシートより、ぬき型にて、6.0 mm×30.0 mm の試験片を作成し、レオバイブロン（オリエンテック社製 DDV-III-EP）にて11 Hz、昇温速度3℃/min で-150℃から+170℃まで測定した。

2. 4. 3 示差走査熱量測定

セイコー電子工業（株）社製 SSC 5200 熱分析装置で測定した。アルミ製パン（直径5 mm×高さ3 mm）に試料を約7 mg 秤量し、大気中、昇温速度10℃/min でDSC分析を行い各試料のガラス転移点(Tg)、および結晶融解温度を求めた。

Table 1. Reaction feed of polyurethane elastomers ¹⁾
containing metallophthalocyanines

Polymer	Fe(III)-daPcE ²⁾ (mol)	Co(II)-daPcE ³⁾ (mol)	Mol% of M-daPcE
3-0	—	—	—
3-a	1.3×10^{-3}	—	0.05
3-b	2.6×10^{-3}	—	0.10
3-c	1.3×10^{-2}	—	0.50
3-d	—	1.3×10^{-3}	0.05
3-e	—	2.6×10^{-3}	0.10
3-f	—	1.3×10^{-2}	0.50

1) Poly(butylene adipate)-glycol(PBA) 3.4×10^{-1} mol, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI) 1.3 mol, 1,4-butanediol(1,4BG) 9.2×10^{-1} mol.

2) Fe(III)phtalocyanine bis(2-hydroxyethyl carboxylate).

3) Co(II) phtalocyanine bis(2-hydroxyethyl carboxylate).

2. 4. 4 比重

射出成型機を用いて作成した厚み 2 mm のシートから 20 mm × 40 mm 角の試料を作成し JIS-K-7311 の方法によって大気下と水中下の重量を測定し計算で求めた。

2. 4. 5 硬度

射出成型機を用いて作成した厚み 2 mm のシートから試料を作製し、JIS-K-7311 の方法によって JIS-A 硬度計にて測定した。

2. 4. 6 引張強度、引裂強度、および伸度

射出成型機を用いて作製した厚み 2 mm のシートから JIS-K-7311 の 3 号ダンベルおよび B 型ダンベルを打抜き、引張試験機を用いて破断の引張強度、伸度、引裂強度を引張速度 500 mm/min で測定した。

2. 4. 7 IR スペクトル測定

島津 (株) 社製 FT-IR-4200 を用いて測定した。金属フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) は、KBr 錠剤法で測定し、合成した各種ポリウレタン樹脂は熱 DMF に溶解し、ガラス板上に流延し、加熱乾燥して薄いフィルムを作製し透過法で測定した。

2. 4. 8 X線回析

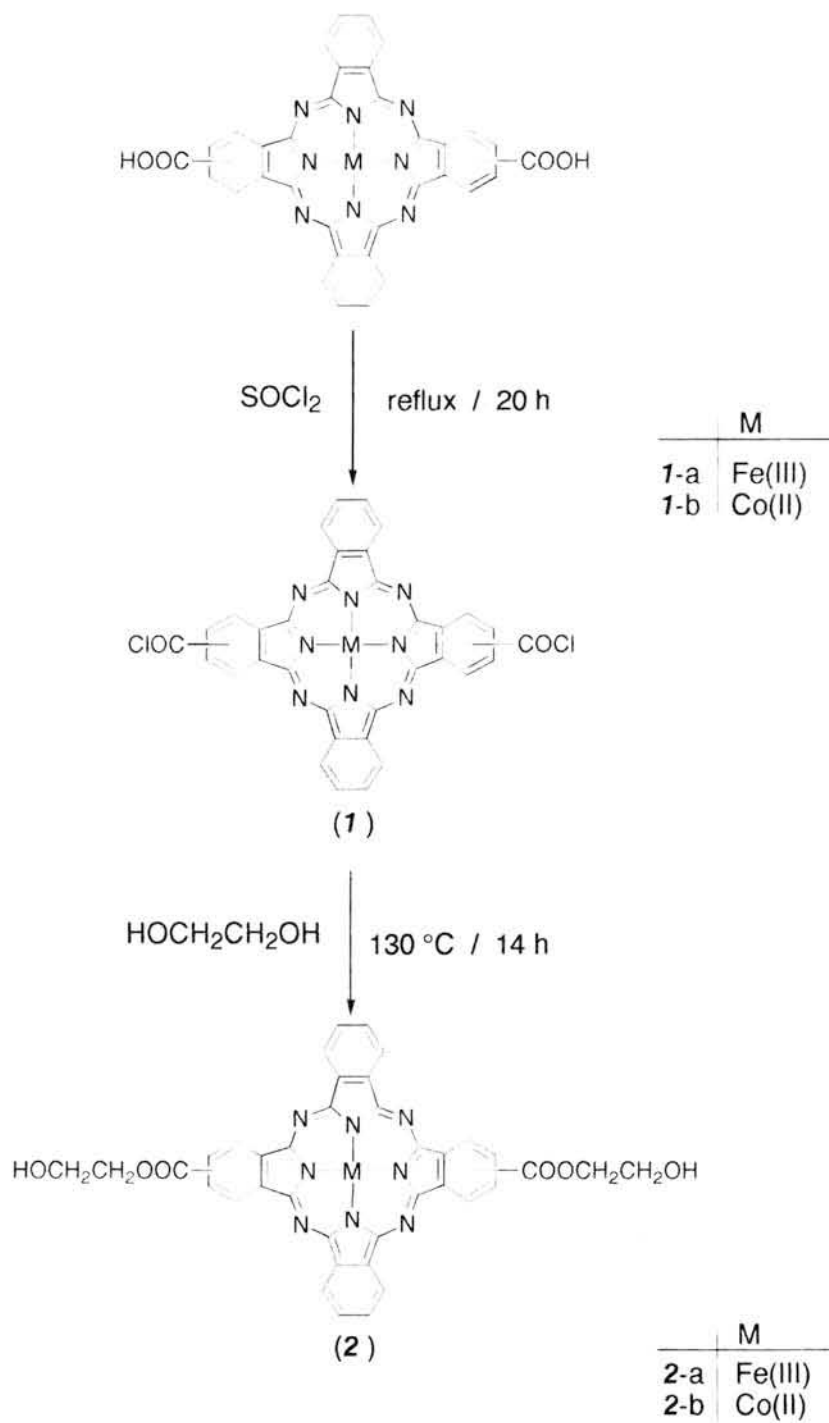
理学電機 Geigerflex, CN-4056A 型でカウンター法により測定した。

3. 結果と考察

3. 1 鉄 (III) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) およびコバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) の合成

Scheme 1 に示す経路で金属フタロシアニンジカルボン酸塩化物 (1) から溶媒を用いないで大過剰のエチレングリコールとの脱塩酸反応により金属フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) (2) を合成した。IR スペクトルにみられる、3,420 cm^{-1} 付近の ν_{OH} の吸収、2,930 と 2,850 cm^{-1} の $\nu_{\text{as, sCH}_2}$ 、1,720 $\nu_{\text{C=O}}$ と 1,250 $\nu_{\text{C-O}}$ cm^{-1} エステルによる吸収より、これらの構造を確認した。電子スペクトルによる鉄 (III) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) の 660 (非会合体 Q 帯)、600 (会合体 Q 帯)、330 (Soret 帯) nm の吸収によっても構造を確認した。得られた鉄 (III) およびコバルト (II) フタロシアニンビス (カルボン酸-2-ヒドロキシエチル) は、DMF、THF、ジメチルスルホキシド (DMSO) に室温で溶解するが、クロロホルム、アセトン、メタノール、酢酸エチルには室温で不溶で

Scheme 1

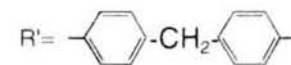
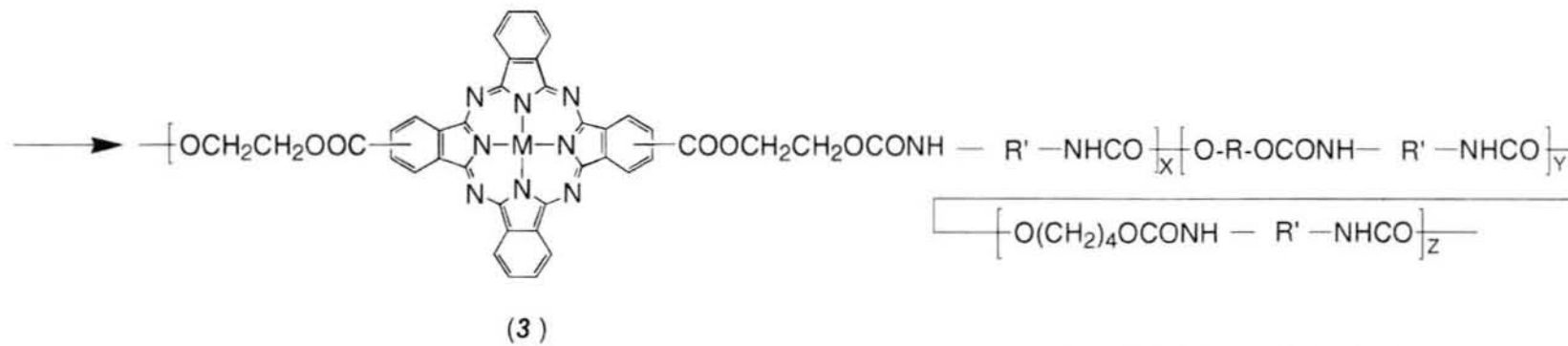
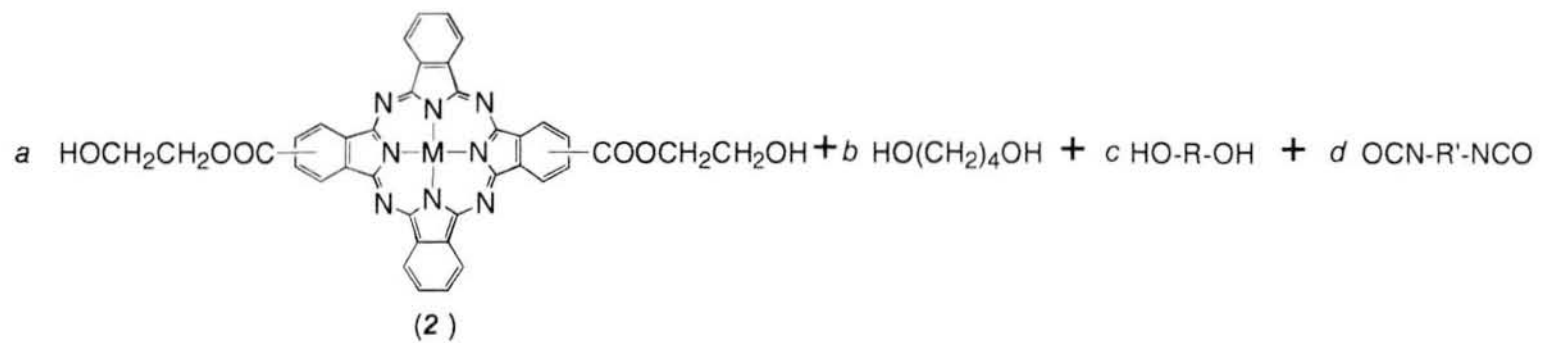


あった。また、鉄(Ⅲ)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)の収率は82.5%であり、コバルト(Ⅱ)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)のそれは75.1%であった。

3. 2 金属フタロシアニンを主鎖に含む熱可塑性ポリウレタンの合成

鉄(Ⅲ)およびコバルト(Ⅱ)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)、ポリ(ブチレンアジペート)グリコール(PBA)、1,4-ブタンジオール(1,4BG)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を、Table 1に示す所定のモル比で混合し、Scheme 2のように熱可塑性ポリウレタン樹脂を合成し、次に合成物を粉碎機にて粉碎しフレーク状の合成物としたのち押出機にて直径1.5mm、長さ3.0mmのペレット状のポリウレタン樹脂を得た。重合段階、ペレット化段階において特に金属フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)を含むポリウレタン樹脂との違いはなかった。得られた樹脂は熱DMFに溶解し水中に再沈させる方法にて精製した。鉄(Ⅲ)フタロシアニン誘導体を含むポリウレタン樹脂(3-a, b, c)は、透明緑色を呈し、コバルト(Ⅱ)フタロシアニン誘導体を含む樹脂(3-d, e, f)は、透明青色を呈していた。鉄(Ⅲ)フタロシアニン誘導体を含む3-b, 3-cの電子スペクトルによる測定では610(会合体Q帯)、675(非会合体Q帯)、745(d-d帯)nmに鉄(Ⅲ)フタロシアニン分子による典型的な吸収が、コバルト(Ⅱ)フタロシアニン誘導体を含む3-e, 3-fは、608(会合体Q帯)、672(非会合体Q帯)nmにコバルト(Ⅱ)フタロシアニン分子による吸収が観察された。3-b, 3-cと3-e, 3-fのそれぞれの金属フタロシアニン誘導体含量の異なる吸収スペクトルにおける金属フタロシアニン分子の会合体および非会合体に起因する吸収帯の強度の差によって分散状態を考察すると、合成した熱可塑性ポリウレタン樹脂中に導入した金属フタロシアニン誘導体の濃度が高くなるにつれて、金属フタロシアニン誘導体は単分子状態で分散するというよりむしろ会合した状態で分散していることが確認された。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)と金属フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)との反応過程のDSC曲線より130℃付近に付加反応による発熱ピークが現われ、また生成ポリマーを熱DMFに溶解しメタノールに注ぎ再沈殿を繰り返したがいずれも濾液に、未反応の金属フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)は認められなかった。よって300℃以上でも固体の金属フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)は、液状の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)と反応することによって、ほぼ完全にポリマー中に取り入れられることがわかる。得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂は、熱DMF、熱DMSO、熱DMACに可溶、THF、MEK、トルエンには僅かに溶解するが、メタノール、エタノール、アセトン等の貧溶媒には不溶であった。

Scheme 2



IRスペクトルに $3,325\text{ cm}^{-1}$ の ν_{NH} の吸収、 $2,935$ 、 $2,860\text{ cm}^{-1}$ の ν_{CH_2} 、 $1,689\text{ cm}^{-1}$ 付近のウレタン基に基づく吸収が観察されること、 $2,230\text{ cm}^{-1}$ の原料であるイソシアネート基の吸収がないことより、これらの構造を確認した。

3. 3 ポリマーの溶融粘度

合成した樹脂の溶融粘度を、昇温速度 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。それぞれの試料の流動開始温度(Tfb-Value)、 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ での流れ値($\text{Q cm}^2/\text{sec}$)および見かけ粘度(η poise)をTable 2、Fig. 2、Fig. 3に示した。これらから流動性は、金属フタロシアニン誘導体の含量が多くなるにつれて良好になることがわかった。これは大きな金属フタロシアニン環の導入による立体障害のため分子間相互作用が減少し、ポリマー中のハードセグメントの生成が阻害された為と考えられる。また、合成されたポリウレタン樹脂は $180\text{ }^\circ\text{C}\sim 187\text{ }^\circ\text{C}$ を流動開始温度とする熱可塑性樹脂であることが確認された。

3. 4 動的粘弾性の測定

金属フタロシアニン誘導体の含量の異なるポリマー(3-a)～(3-f)の動的貯蔵弾性率(E')の温度依存性の比較を、Fig. 4には鉄(III)フタロシアニン誘導体を含むポリウレタン樹脂、Fig. 5にはコバルト(II)フタロシアニン誘導体を含むポリウレタン樹脂について示した。またTable 3に $\tan\delta$ のピーク温度についてまとめた。両樹脂とも金属フタロシアニン誘導体の含量が少ない場合には金属フタロシアニン誘導体を含まないポリウレタン樹脂と同じ様な挙動を示すが、金属フタロシアニン誘導体の含量が多くなるとゴム領域が僅かながら広がる。これは $100\text{ }^\circ\text{C}$ 付近においては、金属フタロシアニン誘導体がジオール成分であるPBA、1,4BGと比較して嵩高く、そのため粘性が抑えられ弾性が保たれているものと考えられる。

3. 5 示差走査熱量測定

DSC曲線より求めた各試料の T_g 、ソフトセグメントの融解温度(T_{ms})およびハードセグメントの融解温度(T_{mh})をTable 4に示した。金属フタロシアニン誘導体を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂の T_g は、それを含まないものと比較して低温側に観察された。これは金属フタロシアニン環の大きさに起因するものと考えられ、低温での結晶化が起こりにくくなっているものと考えられる。 T_{ms} は、金属フタロシアニン誘導体を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂と含まない樹脂とに差は見られなかった。また T_{mh} は、金属フタロシアニン誘導体を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂では含まない樹脂より約 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 融解温度が高くなることが観察された。これは金属フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)のスペクトル分析で検出された会合体成分が架橋点として作用したためと考えられる。

Table 2. Viscosity of thermoplastic polyurethanes containing metallophthalocyanines

polymer	Tfb-Value(°C) ¹⁾	190°C		200°C	
		Q(cm ³ /sec)	η(poise)	Q(cm ³ /sec)	η(poise)
3-0	184.3	5.70×10^{-4}	4.22×10^5	4.00×10^{-3}	6.02×10^4
3-a	187.3	2.99×10^{-4}	8.05×10^5	4.55×10^{-3}	5.30×10^4
3-b	184.6	5.43×10^{-4}	4.43×10^5	1.11×10^{-2}	2.17×10^4
3-c	181.9	1.85×10^{-3}	1.30×10^5	$[1.33 \times 10^{-2}]$	1.81×10^4 ²⁾
3-d	186.0	3.48×10^{-4}	6.92×10^5	3.92×10^{-3}	6.14×10^4
3-e	186.0	5.67×10^{-4}	4.25×10^5	5.41×10^{-3}	4.45×10^4
3-f	184.6	6.45×10^{-4}	3.73×10^5	9.09×10^{-3}	2.65×10^4

1) Tfb-Value; temperature at which 2g of a polymer sample is extruded readily through a 1mm diameter orifice under a 10Kgf load at a heating rate of 3°C/min.

2) at 196°C.

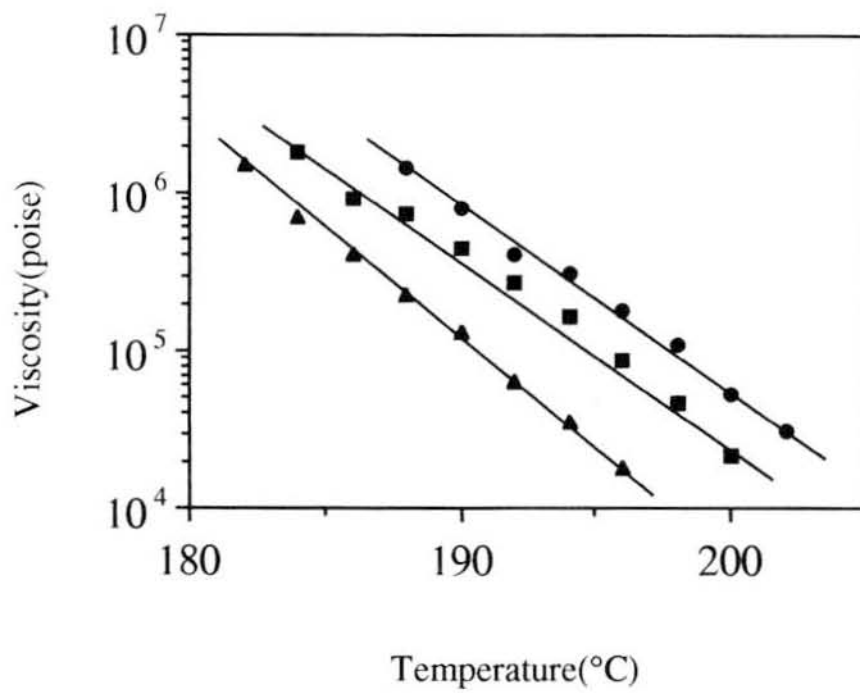


Fig.2 Relationship between viscosity and temperature
3-a(●),3-b(■),3-c(▲).

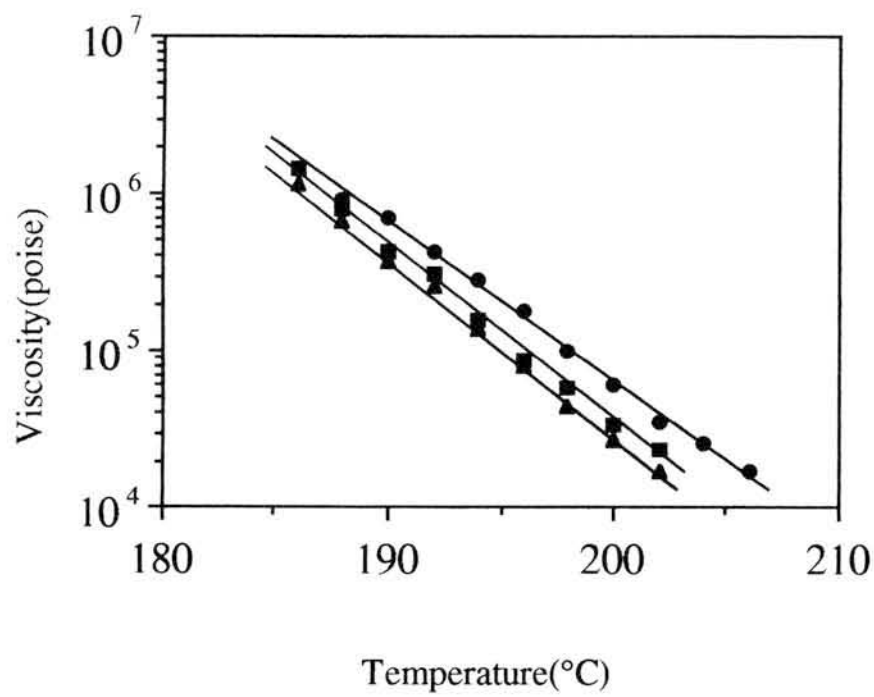


Fig.3 Relationship between viscosity and temperature
 3-d(●),3-e(■),3-f(▲).

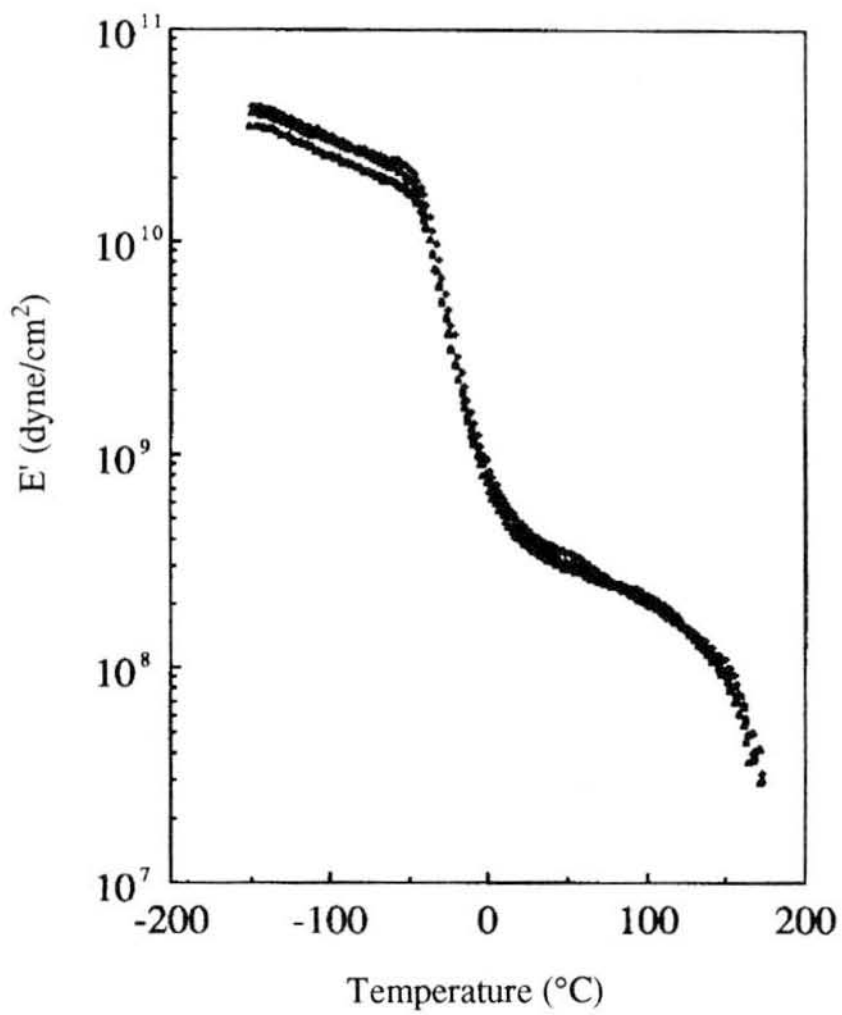


Fig.4 Relationship between dynamic elastic modulus and temperature 3-a(+),3-b(■),3-c(▲).

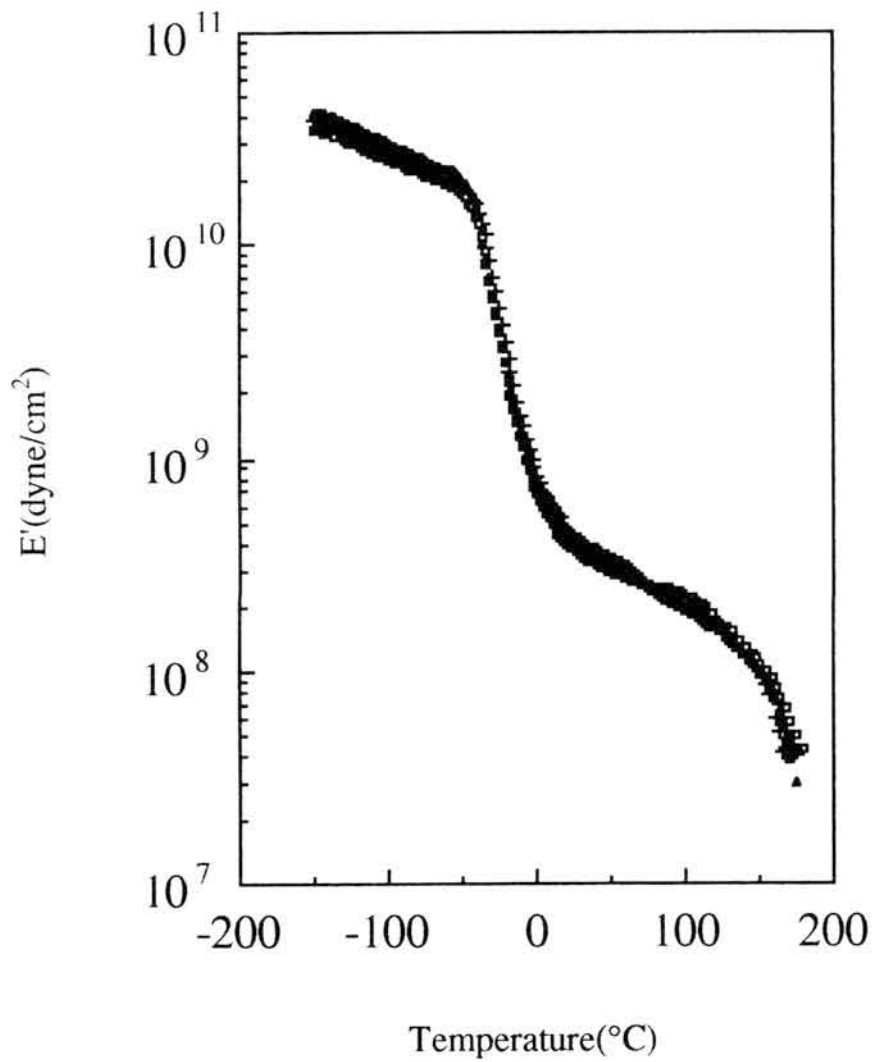


Fig.5 Relationship between dynamic elastic modulus and temperature 3-d(+),3-e(■),3-f(▲).

Table 3. Peaks of $\tan\delta$ in dynamic mechanical properties of polyurethanes containing metallophthalocyanines

polymer	3-0	3-a	3-b	3-c	3-d	3-e	3-f
Temp.(°C)	-15.3	-17.2	-19.2	-19.2	-13.2	-15.2	-17.2

Table 4. Differential thermal analysis of thermoplastic copolyurethanes with metallophthalocyanine units^{a)}

Polymer	T _g (°C)	T _{ms} (°C)	T _{mh} (°C)
3-0	-43.6	122.8	181.0
3-a	-45.4	118.5	194.9
3-b	-48.2	120.1	189.4
3-c	-48.9	122.4	189.2
3-d	-45.6	122.1	191.6
3-e	-45.8	118.4	193.3
3-f	-45.5	120.6	190.9

- a) T_g; glass transition temperature.
T_{ms}; melting point of soft segments.
T_{mh}; melting point of hard segments.

3. 6 力学物性

合成した各サンプルの比重、硬度、引張強度 (T s)、伸度 (E) および引裂強度 (T r) を Table 5 に示した。比重は金属フタロシアニン誘導体の濃度が低い場合にはほとんど変化しないが、濃度が、0. 5 mol-% 程度になると僅かながら影響を受け、鉄 (III) およびコバルト (II) フタロシアニン誘導体を含むポリウレタン樹脂の双方に上昇がみられた。硬度については、金属フタロシアニン誘導体を含まない熱可塑性ポリウレタン樹脂では、ハードセグメントを構成する 1, 4 BG-MDI の結合が主な支配因子であって、仕込み時の 1, 4 BG の量によって決定される。この場合、金属フタロシアニン誘導体を主鎖に導入しても大きな変化は認められなかった。各金属フタロシアニン誘導体を導入した場合、その濃度が大きくなるにつれて、引張強度の若干の低下がみられた。また、伸度は金属フタロシアニン環含有率が高くなるほど増大した。これは化学架橋結合をもたない熱可塑性樹脂の物性を左右する因子の一つであるハードセグメントの結晶の強さ、大きさに起因しているものと考えられ、金属フタロシアニン誘導体を導入することによって、そのハードセグメントの結晶部分が減少しソフトセグメントの非晶部分が増大したことによるものと考えられる。それにもかかわらず、実用上問題にならない程度に十分な強度を有している。したがって、この金属フタロシアニン誘導体と MDI から構成されるブロックはハードセグメント部分を構成するものではなく、分子の大きさ、嵩高さからしてむしろソフトセグメント部分を構成しているものと考えられる。また、引裂強度にはいずれも大きな変化はなされなかった。いずれにしても熱可塑性ポリウレタン樹脂の特徴である高伸度、高強度の特性を有するポリマーであることがわかった。

結晶構造を検討するために金属フタロシアニン誘導体含量の異なる試料について X 線回析を行った。その結果 Fig. 6 に示すようにいずれの試料も $2\theta \approx 20^\circ$ ($d \approx 4.39 \text{ \AA}$) 付近に無定形に基づくブロードなピークが観察された。これらはどの試料も変化なかった。したがって、これらのポリウレタン樹脂では X 線回析で検出できるほどの金属フタロシアニン誘導体含量の違いによる構造変化はないものと思われた。ここで合成した一連の熱可塑性ポリウレタン樹脂は、押出成型、射出成型が容易でフィルム、繊維、その他の成型品に自在に加工できることがわかった。

4. 結 言

主鎖中に金属フタロシアニン誘導体を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂を合成することを目的に、鎖延長剤を含む混合ポリオールにジイソシアネートを一段で反応させ熱可塑性ポリウレタンを合成する方法、すなわちワンショット法にて新しい含金属フタロシアニン熱可塑性ポリウレタン樹脂を合成

Table 5. Physical and mechanical properties of thermoplastic copolyurethanes with metallophthalocyanine units^{a)}

Polymer	Density	Hardness (JIS A) ^{b)}	100%Mo (MPa/cm ²)	Ts (MPa/cm ²)	E (%)	Tr (MPa/cm)
3-0	1.20	87	6.83	45.14	510	10.19
3-a	1.20	88	6.63	44.26	550	9.80
3-b	1.20	88	7.13	37.92	530	10.89
3-c	1.21	88	6.93	31.09	620	11.29
3-d	1.20	87	6.44	42.67	480	9.60
3-e	1.20	87	7.82	39.80	450	10.50
3-f	1.21	87	7.23	39.31	530	11.09

a) 100%Mo; 100% tensile modulus.

Ts; tensile strength at break.

E; elongation at break.

Tr; tear resistance.

b) JIS-K-7311

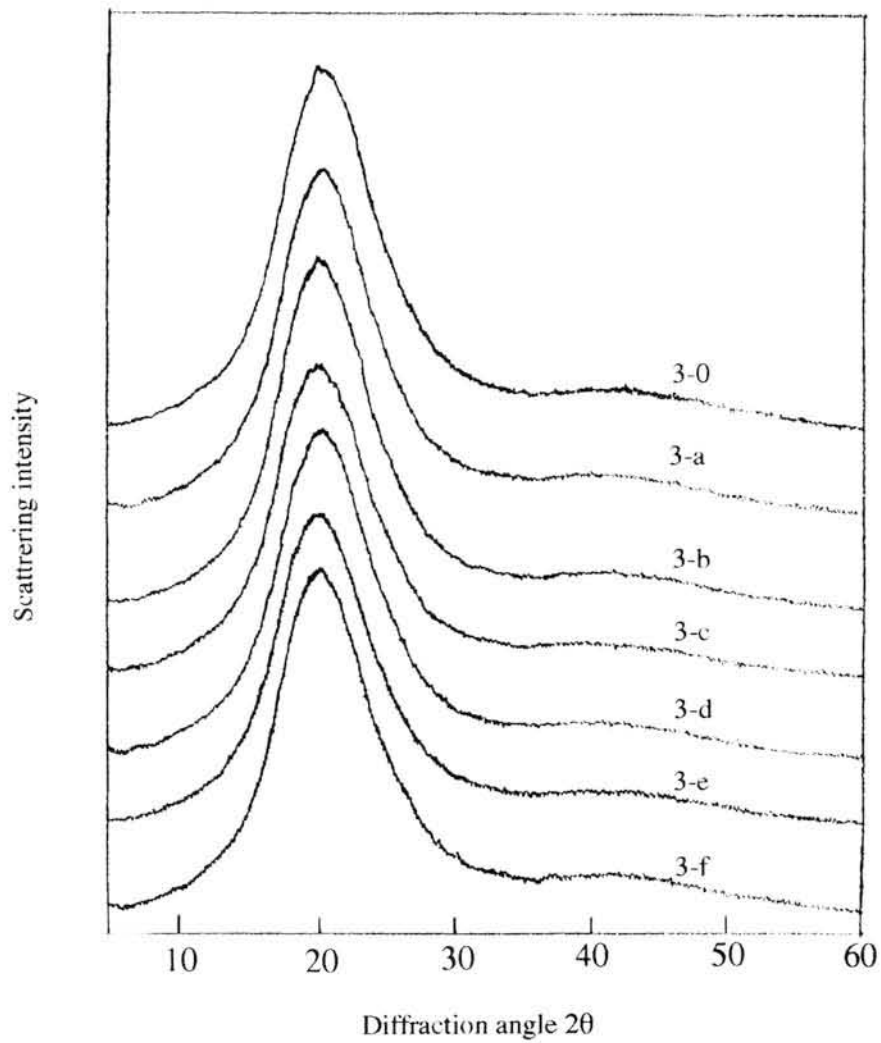


Fig.6 X - ray diffraction intensity curves for 3-0, 3-a, 3-b, 3-c,3-d, 3-e and 3-f.

した。IRスペクトル、溶融粘度挙動から合成されたポリウレタン樹脂は、熱可塑的な性質を有する樹脂であることが確認された。

文 献

- 1) 岩田敬治, 船越皎司, 工業材料, 24, (12), 33 (1976).
- 2) 伊藤七之助, 日本ゴム協会誌, 704, (11), 57 (1976).
- 3) 保田敏郎, 日本機会学会第326回講習講演要旨 (1970).
- 4) 八木貞文, プラスチックエージ, 31, (5), 96 (1985).
- 5) 白井汪芳, 日本特許第 1508998 号, 1528038 号 (1989).
- 6) 白井汪芳, 油化学, 39, 825 (1991).
- 7) 白井汪芳, 工業材料, 39, (13), 58 (1991).
- 8) H. Shirai, K. Hanabusa, M. Kitamura, E. Masuda, O. Hirabaru, N. Hojo, *Makromol. Chem.* 185, 2537 (1984).
- 9) 日本ポリウレタン, 日本ミラクトラン, 技術資料 (1990).

第 三 章

コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性
ポリウレタン樹脂を触媒としたチオール酸素酸化反応

第三章 コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタン樹脂を触媒としたチオールの酸素酸化反応

1. 緒 言

金属フタロシアニンは、その構造が、自然界に存在するヘム核をもった酸化酵素の反応中心のヘム金属に類似していることにより人工酵素として非常に興味深い物質である。

白井らは、カタラーゼ、ペルオキシダーゼ、オキシダーゼなどの酸素酸化酵素のモデルとして金属フタロシアニンとそれを含む高分子について一連の研究を行ってきた¹⁻⁵⁾。

悪臭は、いろいろな場所で発生する。とくに腐敗した廃棄物、下水などから空気中に拡散された悪臭（メルカプタンや硫化水素など）はごく少量でも不快感を感じるものである。最近、白井らは、レーヨンに吸着させた鉄(III)、やコバルト(II)フタロシアニンが空気中の悪臭を効果的に減少させることを、見出し、それらの事実を応用して、人工酵素による新しい消臭繊維を開発した^{6, 7)}。

第一章⁸⁾、第二章⁹⁾において、金属(M-pc, M=Fe(III), Co(II))フタロシアニン環を主鎖に含むポリウレタン樹脂(M-pc-TPU)の合成について述べた。第二章で合成された金属フタロシアニンを主鎖に含む熱可塑性ポリウレタン樹脂は、押出成型、射出成型が可能でフィルム、繊維、その他の成型品に自在に加工できることがわかった。この樹脂を、消臭フィルムや消臭繊維として応用することは、非常に有用と考えられる。

本章では、消臭素材への応用を目的として、コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタン樹脂(Co(II)-pc-TPU)を触媒としたチオールの酸素酸化反応について検討した。

2. 実 験

2. 1 試薬

Fig. 1 に示した、主鎖にコバルト(II)フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂は、第二章の方法⁹⁾に従って、ポリ(ブチレンアジペートグリコール)(PBA)、1,4ブタンジオール(1,4BG)、コバルト(II)フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)の混合グリコールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の重付加反応によって合成した。合成した樹脂は、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し水中に再沈させる方法で精製し、

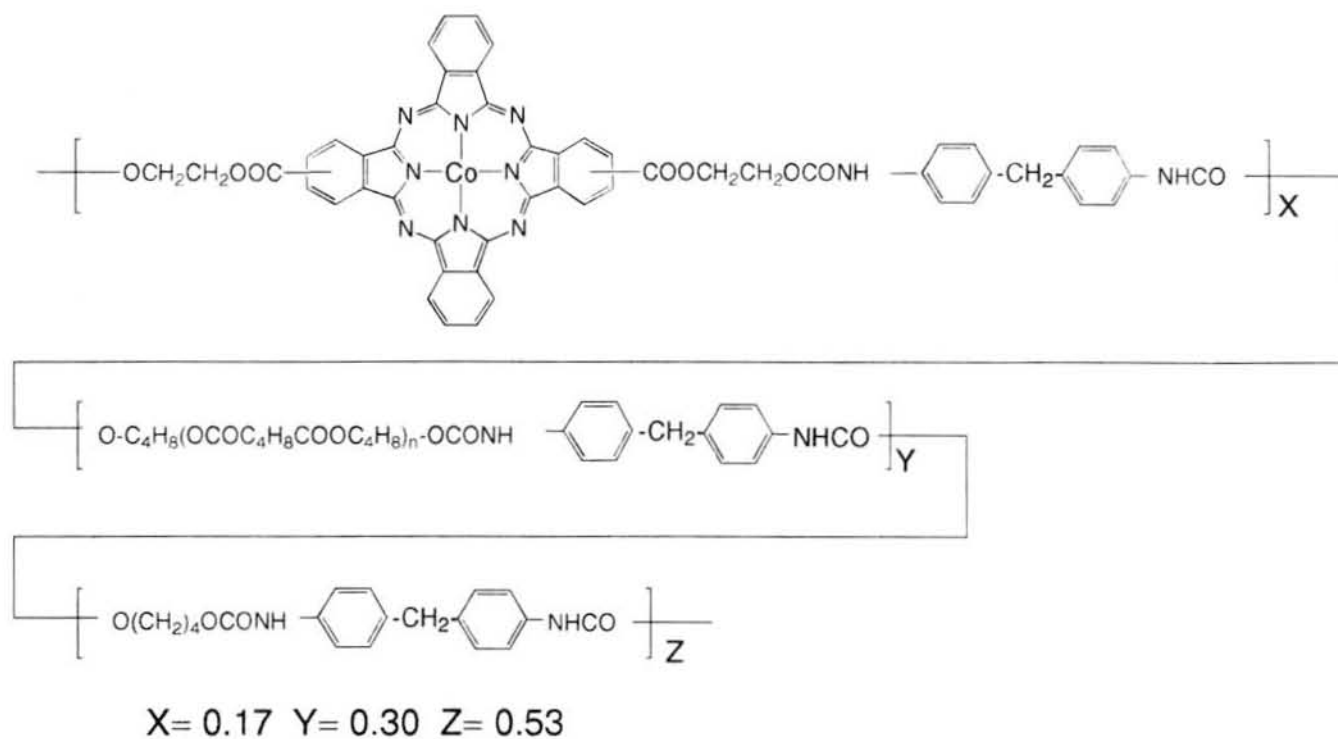


Fig. 1. Structure of thermoelastic polyurethane resin containing a cobalt(II)phthalocyanine ring in the chain.

さらに機械的方法にて直径50–70 μm の粉末状にして使用した。実験に用いた樹脂は0.5 mol-%のコバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタン樹脂である。2-メルカプトエタノール(RSH)、その他の試薬は、市販試薬特級品を用いた。また、使用した精製水は、特に、2回蒸留したものを使用した。

2.2 触媒活性の測定

触媒存在下での、チオールの酸素酸化の反応速度は、微量溶存酸素計を用いて反応系の酸素消費量を測定することによって決定した。測定は、系中の温度20–30 $^{\circ}\text{C}$ 、攪拌速度150 rpmにて行った。2-メルカプトエタノール(RSH)のpHの異なる水溶液は0.2 Mの炭酸ナトリウム水溶液、0.2 Mの炭酸水素ナトリウム水溶液を所定量混合し調整し、pHメーターにてpHを確認して使用した。またRSHの濃度は、ヨウ素滴定法にて濃度を決定した。

反応速度(V_0)は、 $V_0 = -d[\text{O}_2] / dt$ [$\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$] の関係式より求めた。実際には、反応溶液中の反応による酸素消費量を測定することによって行った。

2.3 電子スペクトルの測定

コバルト(II)フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂フィルムの反射スペクトルおよびコバルト(II)フタロシアニンジカルボン酸のpH 10.3の水溶液に溶解した溶液の透過スペクトルを島津 UV-200 型自記分光光度計にて測定した。

3. 結果と考察

Fig. 2に、温度30 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 10.3の不均一溶液での、コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタンを触媒とした2-メルカプトエタノール(RSH)の酸素消費量の経時変化を示した。図より、RSHの酸化反応が進行することがわかる。また、同じ図に示したコバルト(II)フタロシアニンを含まない熱可塑性ポリウレタンでは、酸化反応は起こらないことが確認できる。Fig. 3には、コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタン樹脂の酸素酸化反応における酸素濃度(V_0)のpH依存性について示した。 V_0 は、pH濃度が増加するにつれて増大しpH = 10.3で最大となり、さらに、pHを増加すると減少する。これは式(1)に示す様にRSH、すなわち $\text{HRC}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の解離に関係するものと考えられる。式(1)に示した $K^{\#}_{\text{RSH}}$ はRSHの解離定数である。この結果をふまえて、pH 10.5、温度30 $^{\circ}\text{C}$ での不均一系におけるコバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタンを触媒とする2-メルカプトエタノールの酸素酸化反応について検討を行った。Fig. 4は、コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタンを触媒とした、pH 10.

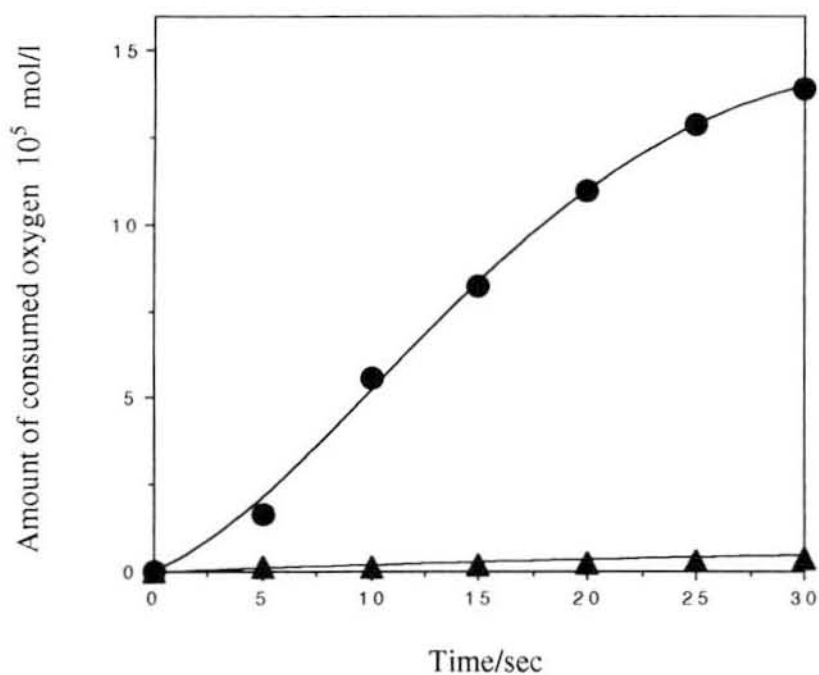


Fig. 2 Autoxidation of 2-mercaptoethanol catalyzed by Co(II)-pc-TPU and TPU in heterogeneous aqueous solution. $[\text{Co(II)-pc-TPU}]$, $[\text{TPU}] = 1 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$ ($1.1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$), $[\text{RSH}]_0 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH} = 10.3$, at 30°C . (●) Co(II)-pc-TPU; (▲) TPU.

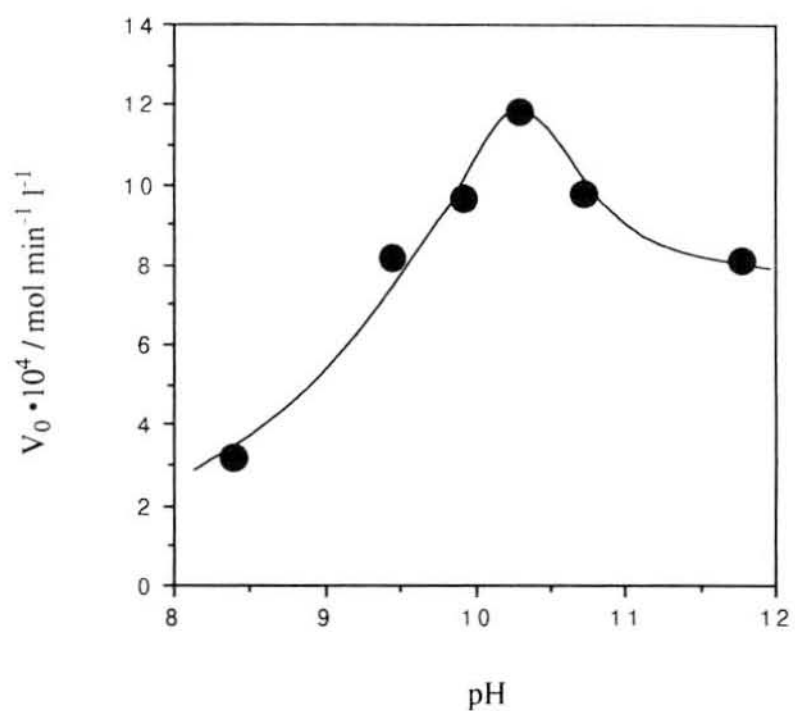


Fig. 3 The pH dependence on initial autoxidation rate (V_0) of 2-mercaptoethanol catalyzed by Co(II)-pc-TPU in heterogeneous aqueous solution. $[\text{Co(II)-pc-TPU}] = 1 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1} (1.1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1})$, $[\text{RSH}]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{O}_2]^0 = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ at 25°C .

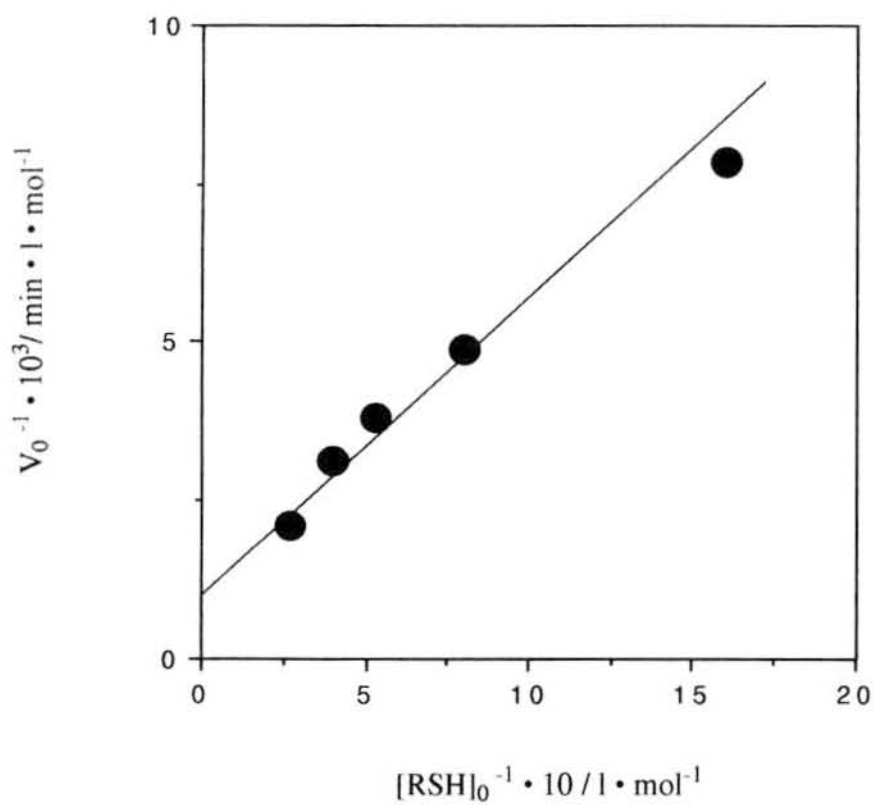
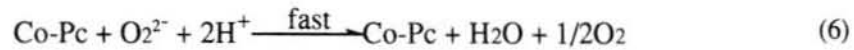
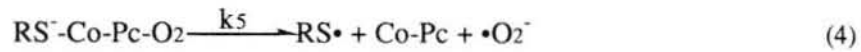
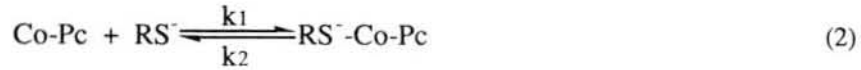


Fig. 4 $[RSH]_0^{-1}$ vs V_0^{-1} for the oxidation of 2-mercaptoethanol by Co(II)-pc-TPU. $[Co(II)\text{-pc-TPU}] = 1 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$ ($1.1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$), $[RSH]_0 = 6.25 \sim 3.75 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $[O_2] = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $pH = 10.3$ at 30°C .

3、温度 30℃での速度定数 V_0 の逆数と基質 (RSH) 濃度の逆数プロットである。これによると、図より、良い直線関係が得られ、チオールの酸素酸化反応は次の様な反応機構で進むことが、支持された⁴⁾。



ここで、式 (2)、(3) に定常状態法を適用すれば、律速段階は式 (4) となる。従って、チオールの酸素酸化反応の速度は、次の式 (8) で与えられる。

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{V_{\text{max}}} + \frac{K_{\text{m}}^{\text{app}}}{V_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{[\text{RSH}]} \quad (8)$$

ここで、 V_0 は、RSH の酸素酸化反応における律速段階の速度であり、 $K_{\text{m}}^{\text{app}}$ は式 (9) で与えられる、見かけの Michaelis 定数である。

$$K_{\text{m}}^{\text{app}} = (k_5/k_1)([\text{H}^+]/K_{\text{RSH}}^{\text{H}}) \quad (9)$$

また、反応の最大速度は、式 (10) であたえられる。

$$V_{\text{max}} = k_5 \cdot [\text{Co-Pc}]_t \quad (10)$$

式 (8) の $[RSH]$ は、 RSH の濃度であり、 $[Co-pc]_t$ はコバルト(II)フタロシアニンを
含む熱可塑性ポリウレタンの濃度である。従って、式 (8) より反応の最大速度、および反応速度定
数が求められる。また、図4に示した直線関係より、式 (2) から式 (8) が、速度論的に支持され
る。反応のターンオーバー数 k_5 は、式 (10) を用いて反応の最大速度 V_{max} とコバルト(II)フタロ
シアニンの濃度より算出でき、見かけの Michaelis 定数は、その傾きと V_{max} より算出できる。これ
らの関係式より計算したコバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタンを触媒とするチオ
ールの酸素酸化反応の V_{max} 、 k_5 、 K^H_{RSH} について Table 1 にまとめて示した。

反応のターンオーバー数 k_5 は、pH 10.3、温度 30℃で 9.6 min^{-1} であり、また、活性化パラ
メーターは、 $\Delta H^\ddagger = 3.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -1.46 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となった。

Fig. 5 には、コバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタンフィルムの電子スペクトル
とコバルト(II)フタロシアニンジカルボン酸の pH 10.3 水溶液の電子スペクトルを示した。620
nm の吸収より、コバルト(II)フタロシアニンの構造が考察されるが、これによると、熱可塑性ポリウ
レタン中に分散させたコバルト(II)フタロシアニンの Q 帯は、コバルト(II)フタロシアニン単体のそれ
よりも低い値を示している。このことは、ポリマー主鎖中にコバルト(II)フタロシアニンを導入する
ことによりは、会合体の濃度が減少していることが示唆される。一般に、会合したコバルト(II)フタ
ロシアニンによる RSH の酸素酸化反応は、会合していないそれと比較して低いことが知られている
が、このコバルト(II)フタロシアニンを含む熱可塑性ポリウレタンを触媒とする RSH の酸素酸化反
応の式 (4) から得られた k_5 の値は、単体の値と比較して約 25 分の 1 となった。これは、酸化反
応が、ポリマーの表面に存在するコバルト(II)フタロシアニンでのみ触媒されポリマー内部のそれは
反応に関与していない為と考えられる。それ故、不均一系でのコバルト(II)フタロシアニンを含む熱
可塑性ポリウレタンによる RSH の酸素酸化反応の k_5 および活性化エネルギーはそれぞれ、 9.6
 min^{-1} 、 $4.1 \text{ kcal}^{-1} \text{ K}^{-1}$ になったものと思われる。

4. 結 言

熱可塑性ポリウレタンのポリマー主鎖中に導入したコバルト(II)フタロシアニンは非常に安定であ
り、チオールの酸素酸化反応を触媒することがわかった。また、熱可塑性であることから繊維、フィ
ルム、その他の形態に容易に加工でき、ガスや油などへの消臭機能も期待できることから有用な新し
い消臭機能樹脂となるものと思われる。

Table 1. Kinetic parameters for the autoxidation of 2-mercaptoethanol catalyzed by heterogeneous Co(II)-pc-TPU and homogeneous Co(II)-dapc at 30°C in aqueous solution at pH 10.3.

	V_{\max} mol l ⁻¹ min ⁻¹	K_B mol l ⁻¹	k_5 min ⁻¹	E_a kcal mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔH^\ddagger kcal mol ⁻¹	ΔS^\ddagger cal mol ⁻¹ K ⁻¹
Co(II)-pc-TPU	1.05×10^{-3}	5.51×10^{-2}	96	4.10	3.50	-1.46
Co(II)-dapc	2.34×10^{-4}	6.75×10^{-3}	2563	0.67	5.48×10^{-2}	-5.89

$[\text{Co(II)-pc-TPU}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1} (1.1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1})$, $[\text{Co(II)-dapc}] = 9.12 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$,
 $[\text{RSH}]_0 = 6.25 \times 10^{-3} \sim 3.75 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

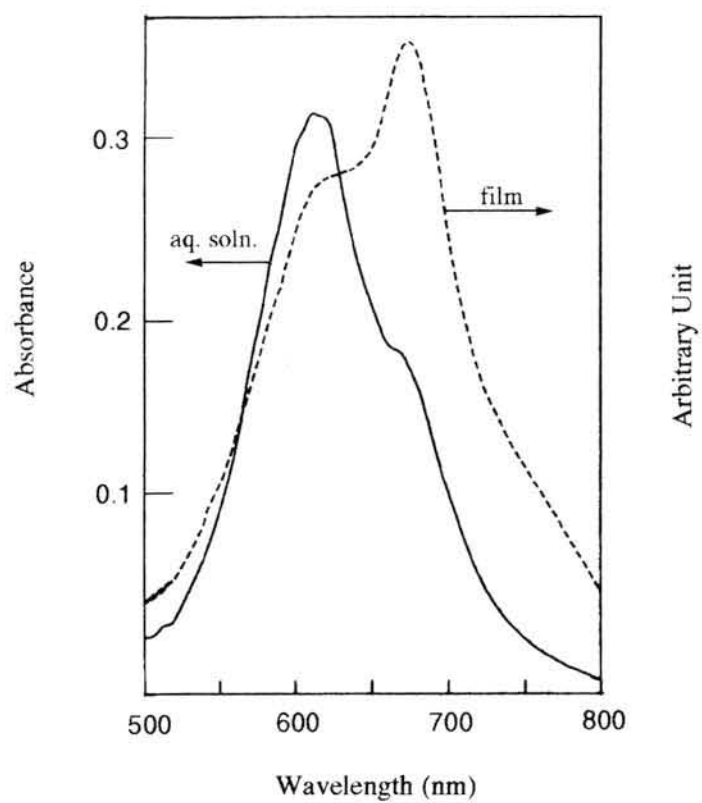


Fig. 5 Electronic spectra of Co(II)-pc-TPU(---) in film and Co(II)-dapc (—) in aqueous solution at pH 10.3.

文 献

- 1) H. Shirai, A. Maruyama, J. Takao, K. Kobayashi, N. Hojo, *Makromol. Chem.*, 181, 565 (1980).
- 2) H. Shirai, S. Higaki, K. Hanabusa, Y. Kondo, N. Hojo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 22, 1390 (1984).
- 3) K. Hanabusa, X. Ye, T. Koyama, A. Kurose, H. Shirai, *J. Mol. Catal.*, 60, 127 (1990).
- 4) H. Shirai, H. Tsuiki, E. Masuda, T. Koyama, K. Hanabusa, *J. Phys. Chem.*, 95, 417 (1991).
- 5) M. Kimura, T. Dakeno, E. Adachi, T. Koyama, K. Hanabusa, H. Shirai, *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 2423 (1994).
- 6) 築城寿長, 増田悦子, 小山俊樹, 英謙二, 白井汪芳, 南出直樹, 小松好人, 横関徳二, 繊維学会誌総説.
- 7) 白井汪芳, 日本化学会誌, 1994, 1.
- 8) 八木貞文, 増田直巳, 堤信寿, 本宮達也, 小山俊樹, 英謙二, 白井汪芳, 日本ゴム協会誌, 68, (3) (1995). (印刷中)
- 9) 八木貞文, 井上之, 小山俊樹, 英謙二, 白井汪芳, 高分子論文集, 51, 345 (1994).

第 四 章

フタロシアニン環を含む化合物の合成と性質

第四章 フタロシアニン環を含む化合物の合成と性質

1. 緒 言

金属フタロシアニン化合物は、クロロフィル、ヘモグロビンのような自然界に存在する化合物に分子形態および構造が、非常に類似しているために、注目されている。くわえて高分子金属フタロシアニンは、その触媒作用、電気的特性などの応用を目的に多くの研究がされている^{1, 2, 3)}。

種々の高分子金属フタロシアニンは、強酸、強アルカリ以外の全ての溶剤に溶解しないために、その構造研究は非常に困難であった。したがって金属フタロシアニン誘導体の末端に官能基を付加することによって、溶解性の良好な金属フタロシアニン誘導体を合成し、その性質、およびその高分子体についての特性について検討することは、非常に興味深いものである。

Bailar と Boston は、ピロメリット酸-2-無水物、尿素、金属塩化物より合成したフタロシアニンオクタカルボキシイミドを加水分解することによって、金属フタロシアニンの末端に8個のカルボキシル基を有する水に可溶な金属フタロシアニンの合成について報告している⁴⁾。

本章では、触媒活性のさらに高い金属フタロシアニンモノマーを開発し、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどの素原料として応用し、より高機能材料を合成することを目的として、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 (BTDA) [1]、フタル酸無水物 (PA)、金属塩および尿素を用いて合成した金属- [2, 9 または 10 (または 2, 16 または 17) ビス (3, 4-ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドの末端を加水分解することによって、4つのカルボキシル基を有する新しい金属フタロシアニン誘導体、すなわち金属- [2, 9 または 10 (または 2, 16 または 17) ビス (3, 4-ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニン (daPc) の合成について検討した。

2. 実 験

2. 1 試薬

3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 (BDTA, mp 228°C [1]) は、Gulf Oil 社で製造されたものを用いた。フタル酸無水物 (PA)、金属塩、尿素、モリブデン酸アンモニウム、エーテル、濃硫酸は市販試薬特級を用いた。また、メタノール、N、N-ジメチルホルムアミドは市販試薬一級品を蒸留して用いた。

2. 2 金属- [2, 9または10 (または2, 16または17) ビス (3, 4-ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドの合成

2. 2. 1 銅 (II) - [2, 9または10 (または2, 16または17) ビス (3, 4-ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドモノマーの合成

BTDA 0.06 mol、PA 0.06 mol、塩化第二銅 0.08 mol、尿素 1.8 molと0.003 mol のモリブデン酸アンモニウムを乳鉢で良く混合し、冷却装置を付けた200 ml の丸底フラスコに入れ油浴中160~170°Cで1時間反応させた。生成した深緑~黒色の個体を100 ml の熱湯で洗いガラスフィルターで濾過し集めた。この生成物を6 N塩酸で洗浄しさらに水、メタノールにて濾液に色がつかなくなるまで5、6回洗浄した。精製はこの化合物を50 ml の濃硫酸に室温にて5時間かけて溶解しガラスフィルターにて濾過したのち約10倍量の氷を入れた水中に注ぎ生成物を析出させた。さらに析出させた生成物を静置しデカンテーションを繰り返してガラスフィルターにて集め濾液が中性になるまで洗浄した。その後メタノール、エーテルにて洗浄し無水リン酸の入ったデシケーター中で減圧下24時間乾燥した。合成経路は Scheme 1 に示した。

2. 2. 2 銅 (II) - [2, 9または10 (または2, 16または17) ビス (3, 4-ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドダイマーの合成

BTDA、0.06 mol PA、0.24 mol 塩化第二銅、0.08 mol 尿素、1.8 mol と0.003 mol のモリブデン酸アンモニウムを取り2.2.1と同じ方法で合成した。合成経路は、Scheme 2 に示した。

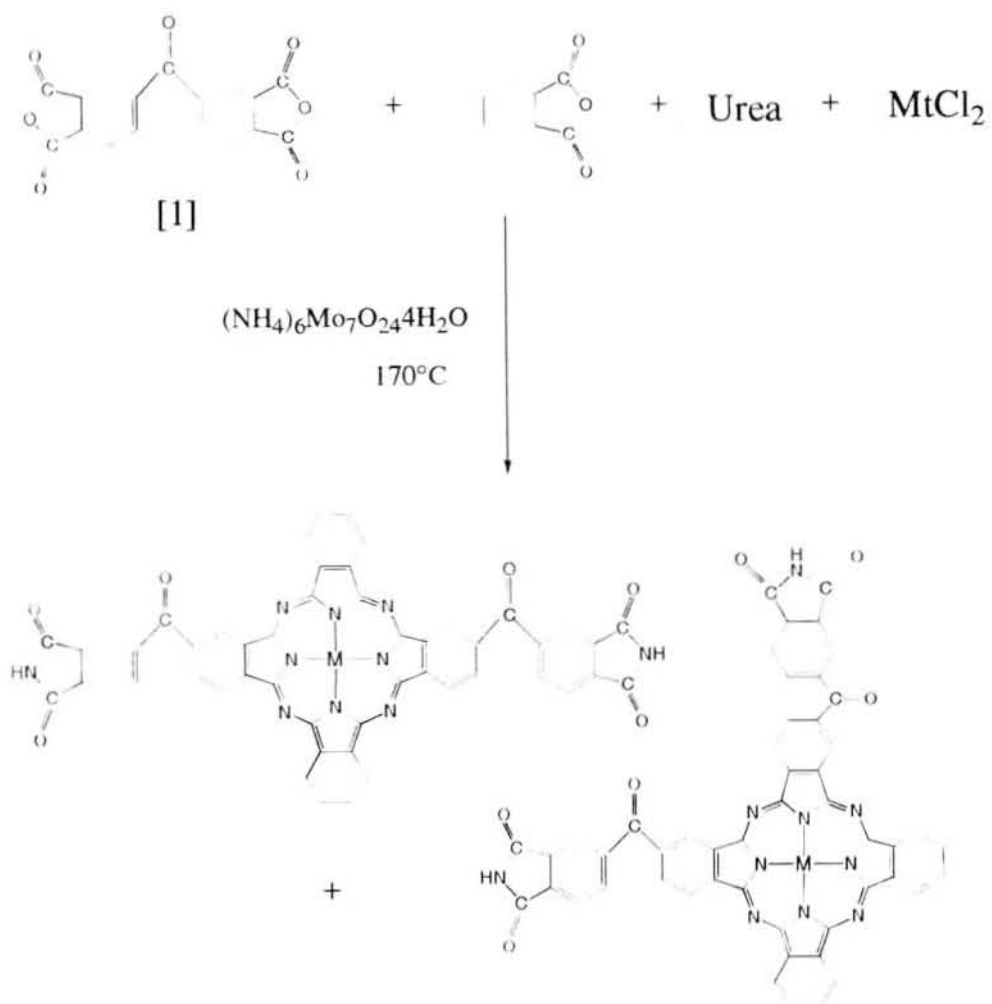
2. 2. 3 その他の金属- [2, 9または10 (または2, 16または17) ビス (3, 4-ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドモノマーの合成

BTDA、0.06 mol PA、0.06 mol 尿素、1.8 mol モリブデン酸アンモニウム、0.003 mol 金属塩化物 (金属=コバルト (II)、ニッケル (II)、亜鉛 (II)、鉄 (III)) 0.08 mol を取り2.2.1と同じ方法で合成した。

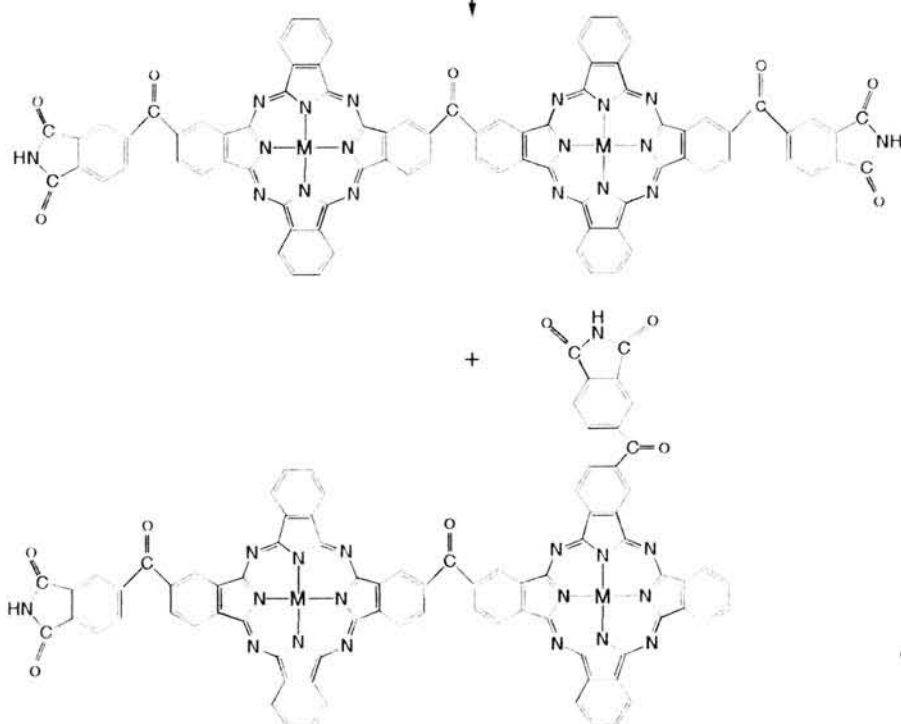
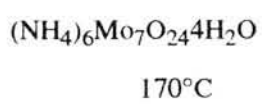
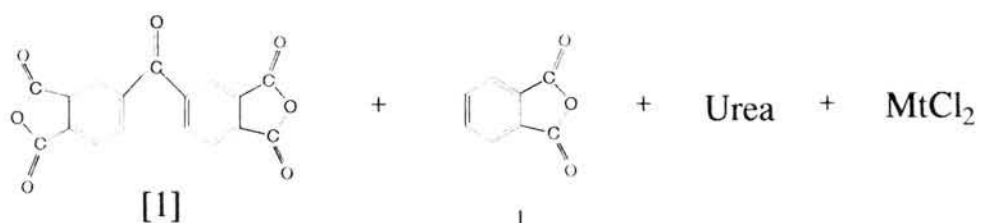
2. 3 金属- [2, 9または10 (または2, 16または17) ビス (3, 4-ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解

冷却器を付けた200 ml の三口フラスコに水酸化カリウム50 mg、純水50 ml と金属フタロシアニンジイミドモノマーを入れ100°Cで24時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を濾過し残留物を100 ml の純水に溶解した、これを再び濾過し濾液に6 N塩酸を pH 約2になるまで加え、青色の微粉状個体を得た。さらに、この固体を0.1 N塩酸および水、アセトン、エーテルにて洗浄し赤銅色をもった青色の粗生成物を得た。この粗生成物を500 ml の純水に懸濁させ pH 約10に

Scheme 1



Scheme 2



M=Fe(III),Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II)

なるまで 0.1 N 水酸化カリウム水溶液をゆっくり加えて溶解した。溶液をガラスフィルターにて濾過した後、濾液に 0.1 N 塩酸水溶液を pH 約 2 になるまで加え上記と同様な微粉状の固体を得た。この操作を 3 回繰り返した。その後、溶液をデカンテーションし pH 7 になるまで純水で洗浄した後エタノール、エーテルにて洗浄し無水リン酸の入ったアシケーター中で減圧下 24 時間乾燥した。合成経路は、Scheme 3 に示した。

2. 4 分析

2. 4. 1 元素分析

錯体中の炭素、水素、窒素分析は柳本 C, H, N コーダー MT-2 型で、金属分析は硫酸と発煙硝酸で錯体を加熱分解後、発煙硝酸が完全になくなるまで加熱して、日立 207 型原子吸光分光光度計にて分析した。

2. 4. 2 カルボキシル基の同定

錯体を 0.01 N 水酸化カリウムに溶解し、0.05 N 塩酸で逆滴定しながら系の pH を東亜電波（株）製 HM-5A 型 pH メーターで測定した滴定曲線によりカルボキシル基の濃度を決定した。

2. 4. 3 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは、KBr 円板法とヌジュールミル法で日本分光 301 型、および日立 EPI-L 型自記赤外分光光度計にて測定した。

2. 4. 4 電子スペクトルの測定

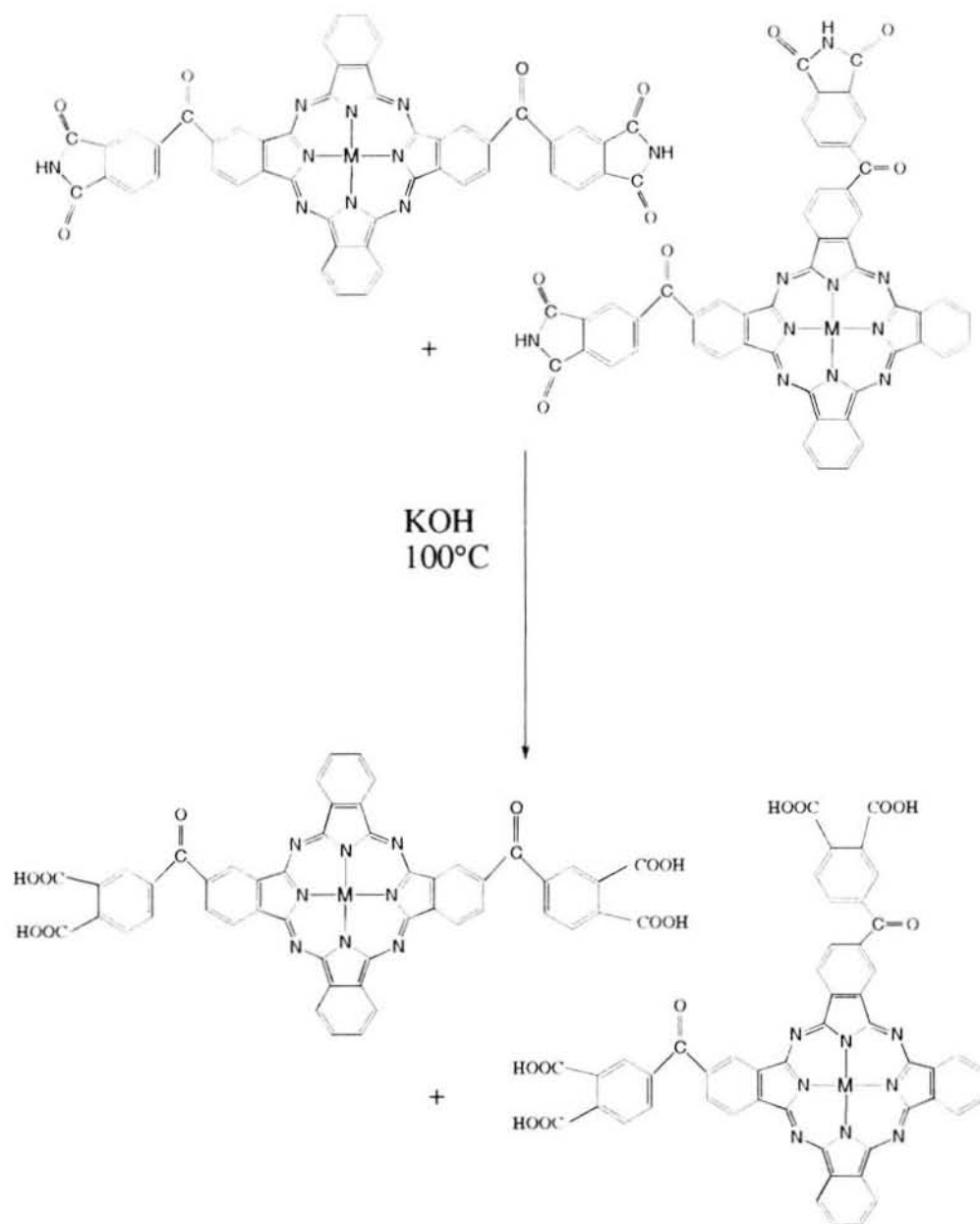
錯体を N, N'-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、島津 UV-200 型自記分光光度計にて測定した。

3. 結果と考察

3. 1 金属-[2, 9 または 10 (または 2, 16 または 17) ビス(3, 4-ジカルボキシベンゾイル)] フタロシアニンジイミドの合成

2. 2. 1、2. 2. 2、および 2. 2. 3 で合成した金属フタロシアニン誘導体の元素分析の結果を、Table 1 に示した。この結果より、銅フタロシアニン誘導体は、Scheme 1、Scheme 2 に示した様な構造を有する銅フタロシアニン誘導体モノマーとダイマーであると同定した。銅以外の金属フタロシアニン誘導体の元素分析の結果より、金属フタロシアニン誘導体の中心金属含量は計算値より低い値を示している。これは、中心金属が、精製段階での酸の影響で脱離し、流出したものと考えられ、元素分析の結果をふまえて Table 1 に示した様な構造を同定した。これによると中心金属の脱離は、

Scheme 3



M=Fe(III),Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II)

Table 1. Analytical Data of Cu(II)-di Pc monomer, dimer and Other metal-di Pc monomer

Sample	Yield(%)		C	H	N	Mt
Cu(II)-di Pc monomer $\text{CuC}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6(922.3)$	96.2	Calc. Found	65.11 64.45	2.40 2.33	15.19 16.62	Cu 6.89 Cu 6.79
Cu(II)-di Pc dimer $\text{Cu}_2\text{C}_{83}\text{H}_{38}\text{N}_{16}\text{O}_{11}(1562.4)$	95.2	Calc. Found	63.80 63.02	2.45 2.73	14.35 17.51	Cu 8.13 Cu 8.54
Fe(III)-di Pc monomer $[\text{FeC}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6]_{40}[\text{C}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6]_{60}(881.1)$	65.6	Calc. Found	68.15 65.74	2.52 3.01	15.90 14.00	Fe 2.54 Fe 3.49
Co(II)-di Pc monomer $[\text{CoC}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6]_{94}[\text{C}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6]_6(914.2)$	61.4	Calc. Found	65.69 60.39	2.43 3.87	15.32 14.49	Co 6.06 Co 5.62
Ni(II)-di Pc monomer $[\text{NiC}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6]_{75}[\text{C}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6]_{25}(902.8)$	72.3	Calc. Found	66.52 66.15	2.43 2.53	15.53 15.53	Ni 4.87 Ni 4.67
Zn(II)-di Pc monomer $[\text{ZnC}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6]_{40}[\text{C}_{50}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6]_{60}(884.9)$	42.3	Calc. Found	67.86 64.47	2.51 3.08	15.83 14.87	Zn 2.96 Zn 2.61

Zn(II) > Fe(III) > Ni(II), Co(II) ≫ Cu(II)の順に少なく銅フタロシアニン誘導体が、最も安定していた。従って、この序列は、フタロシアニン環の中心金属とN原子との配位の強さを示しているものと考えられる。Table 2に金属フタロシアニン誘導体の赤外吸収スペクトルを示した。これによると、Elvidge⁵⁾らの示した1669 ± 10、1420 ± 10、1333 ± 6、1287 ± 4、1164 ± 6、1120 ± 4、1085 ± 6、903 ± 13、779 ± 4、775 ± 2、726 ± 9 cm⁻¹に吸収が認められることより、合成された金属フタロシアニン誘導体は目的とする構造を有する化合物であると考えられた。

末端の官能基を同定する為に、赤外吸収スペクトルの1600 ~ 1800 cm⁻¹の吸収より考察した、Fig. 1にCu(II)-diPc (a)、フタルイミド (b)、フタルアミド (c) のこの領域でのスペクトルを示した。これによると合成されたCu(II)-diPcの末端の官能基はイミド基であると考えられ、元素分析の結果からとも一致する。

DMFに溶解した、それぞれの金属フタロシアニン誘導体の電子スペクトルの測定結果は、Fe(II): 720、645、390、290 nm; Co(II): 664、325、292 nm; Ni(II): 663、616、325 nm; Cu(II): 670、636、606 nm; Zn(II): 725、685、637、340 nmでありGouterman⁶⁾らの結果と一致していることから、目的とする化合物が合成されているものと考えられる。得られた金属フタロシアニンジイミドは、DMFと濃硫酸にのみ溶解する化合物であった。

3. 2 金属-[2, 9または10 (または2, 16または17)ビス(3, 4ジカルボキシベンゾイル)]フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解

合成した金属フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解生成物は、青から赤褐色の色を呈していた。収率は、Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Fe(III) > Zn(II)の順に減少し、中心金属の安定度と一致した。収率はおよそ金属フタロシアニンジイミドモノマー中の中心金属の含量に比例していた。元素分析の結果をTable 3に示した。これによると、すべての化合物は構造式 $MtC_{50}H_{24}N_8O_{10}$ に良く一致した。また、カルボキシル基の含量は、フタロシアニン環一個あたり四個配位しているものと考えられる。したがって、Scheme 3に示した構造の化合物が合成されたものと考えられる。

合成した金属-フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解生成物の、赤外吸収スペクトルの測定結果をTable 4にまとめた。この吸収の1600 ~ 1650、1410 ~ 1450、1325 ~ 1330、1128 ~ 1278、1155 ~ 1160、1110 ~ 1120、1028 ~ 1090、900 ~ 912、772 ~ 790、718 ~ 730 cm⁻¹にフタロシアニン化合物の吸収⁵⁾が確認された。

Fig. 2にCu(II)-diPc (a)、その加水分解生成物Cu(II)-daPc (b)、およびフタル酸 (c) の1

Table 2. Vibrational spectra(wave numbers in cm^{-1}) of metal-diPc ^{a)}

Fe(III)-diPc	Co(II)-diPc	Ni(II)-diPc	Cu(II)-diPC	Zn(II)-diPc
3440 w	3425 w	3440 m	3440 m	3460 w
3240 w	3220 w	3240 m		3220 m
		3060 w		3060 w
1777 m	1774 m	1776 s	1772 m	1784 m
1739 sh			1740 sh	
1720 s	1721 s	1720 s	1724 s	1720 s
1710 sh	1705 sh	1705 sh	1700 sh	
1670 s	1662 s	1670 s	1665 m	1673 m
			1650 m	1655 w
1620 m	1610 m	1610 m	1606 m	1600 sh
1596 sh		1599 sh		
1570 w	1575 s	1550 w	1570 sh	1565 w
	1532 m	1530 m	1530 sh	
1516 w	1510 sh			1516 w
1500 sh		1490 w	1500 m	1496 w
1465 m	1470 m	1466 w	1470 sh	1465 w
1440 m	1426 w	1428 m	1410 m	1430 w
1400 m	1400 m		1400 m	1400 w
1364 s	1364 m	1360 s	1355 sh	1368 s
1327 w	1326 m	1330 s	1328 s	1335 w
		1300 sh		1305 m
1288 m	1280 s	1285 s	1280 s	1280 m
1243 s	1243 s	1242 s	1238 s	1244 s
1186 w	1190 w			
1160 sh	1160 m	1160 m	1155 s	1160 m
		1133 w		1134 m
	1115 sh	1118 m	1115 s	
1095 w	1093 m	1090 s	1085 s	1110 sh
1064 w	1075 sh		1061 m	
1040 w	1040 m	1040 m	1040 sh	1040 m
974 m	1000 sh	1000 w	1000 sh	
	980 sh	970 w	980 w	975 m
910 w	950 w	950 sh	945 w	
	910 w	911 m		915 w
			894 m	877 w
840 sh			860 w	
800 w	850 w	865 w	835 w	804 w
770 sh	800 w	800 w	793 w	792 m
749 sh	761 w	760 w	747 w	745 m
717 s	750 m	752 m	718 s	716 s
645 w	722 s	716 s	643 w	648 s
625 sh	647 w	649 s		627 sh
596 w		642 w	600 w	607 w
	610 sh	605 sh	574 s	583 s
	583 sh	579 s		567 w
		572 sh		550 s
548 m	550 s	550 s	550 m	
531 m	520 w	520 m	508 s	
	495 sh	485 sh	495 sh	481 w
434 w	436 w	434 m	433 s	
420 w	421 w	421 s	424 sh	419 s
412 w	412 w	412 m		411 sh
400 sh	400 w	399 s	400 w	398 s
380 sh	380 sh	380 sh	388 sh	380 sh
354 sh	345 sh	350 sh	349 s	351 sh
		330 m		331 s
		318 s		318 m

a) Recorded as Nujol mulls or KBr disks;s=strong,m=medium,w=weak,sh=shoulder

Table 3. Analytical Data of Metal-da Pc monomer

Sample	Yield(%)		C	H	N	Mt	COOH
Fe(III)-da Pc monomer FeC ₅₀ H ₂₄ N ₈ O ₁₀ (952.6)	23.2	Calc.	63.04	2.54	11.76	Fe 5.86	COOH 18.83
		Found	60.96	2.87	11.56	Fe 7.00	COOH 18.76
Co(II)-da Pc monomer CoC ₅₀ H ₂₄ N ₈ O ₁₀ (955.7)	47.9	Calc.	62.84	2.53	11.13	Co 6.17	COOH 18.83
		Found	62.12	2.79	13.44	Co 6.19	COOH 18.84
Ni(II)-da Pc monomer NiC ₅₀ H ₂₄ N ₈ O ₁₀ (955.5)	49.9	Calc.	62.85	2.53	11.73	Ni 6.14	COOH 18.84
		Found	62.06	2.66	12.41	Ni 6.70	COOH 18.58
Cu(II)-da Pc monomer CuC ₅₀ H ₂₄ N ₈ O ₁₀ (960.3)	95.2	Calc.	62.51	2.52	11.67	Cu 6.62	COOH 18.74
		Found	62.23	2.94	13.66	Cu 7.14	COOH 18.12
Zn(II)-da Pc monomer ZnC ₅₀ H ₂₄ N ₈ O ₁₀ (962.2)	16.2	Calc.	62.24	2.51	11.65	Zn 6.79	COOH 18.71
		Found	62.20	2.99	11.24	Zn 6.38	COOH 18.06

Table 4. Vibrational spectra(wave numbers in cm^{-1}) of metal-daPc ^{a)}

Fe(III)-daPc	Co(II)-daPc	Ni(II)-daPc	Cu(II)-daPc	Zn(II)-daPc
3400 w	3440 w	3248 w	3460 w	3420 w
1715 sh	1720 sh	1725 sh	1728 sh	1720 sh
1705 s	1710 s	1705 s	1710 s	1700 s
			1690 sh	
1660 s	1655 s	1660 s	1661 m	1650 s
			1645 sh	
1600 s	1606 s	1605 s	1608 m	1600 s
1574 s	1577 s	1585 sh	1574 w	1575 sh
	1560 sh	1560 sh		
	1519 s	1527 m	1501 s	
1485 w	1467 m	1499 sh	1490 sh	1480 s
	1450 sh	1471 sh	1475 sh	1450 sh
1415 w	1402 m	1410 sh	1415 sh	1410 s
1395 w				
1365 w	1370 m		1375 sh	1365 w
1325 m	1330 s	1329 s	1329 s	1325 s
1280 s	1286 s	1285 s	1282 s	1278 s
1236 s	1242 s	1233 s	1239 s	1239 s
		1205 sh	1185 sh	
1155 m	1160 s	1159 m	1158 s	1158 s
1125 w	1125 sh			
1110 w	1120 s	1119 s	1119 s	1110 s
1084 m	1090 s	1086 s	1087 s	1082 s
1064 m	1070 s	1070 s	1064 s	1055 s
1030 sh				1000 sh
983 m	986 sh	995 sh	981 w	
946 sh	955 w	960 sh	948 w	945 w
903 m	912 w	910 s	906 sh	900 sh
			896 m	880 m
			864 m	
836 m	837 w	833 m	835 w	830 w
792 sh	800 w	800 w	795 w	790 sh
768 m	773 m	773 m	772 s	765 m
747 m	754 s	754 m	750 s	746 s
721 s	730 s	722 s	725 s	718 s
649 w	645 w	652 w	649 w	651 w
	610 sh	601 sh		
	575 w	573 m	573 m	572 m
546 m	544 w	544 sh	541 w	
	516 m	519 s	508 s	504 m
	490 sh	491 sh	493 sh	
496 w	464 sh	464 w	464 sh	
431 m	433 s	434 s	432 s	432 s
		418 sh	418 sh	418 sh
		394 sh	348 s	399 w

a) Recorded as Nujol mulls or KBr disks;s=strong,m=medium
w=weak,sh=shoulder.

600~1800 cm⁻¹ 付近の吸収スペクトルを示した。それによると、Cu(II)-daPc は、フタル酸の吸収と一致していることより末端はカルボン酸であると推定できる。その他の金属-フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解生成物も同様の吸収を示した。

Table 5 にDMFで溶解した金属-フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解生成物の可視領域での電子スペクトルを示した。λ max の値は周知のフタロシアニン化合物と良く一致した。

合成した化合物は、水、濃硫酸、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシドに溶解し、わずかではあるが、アセトン、メタノールにも溶解した。

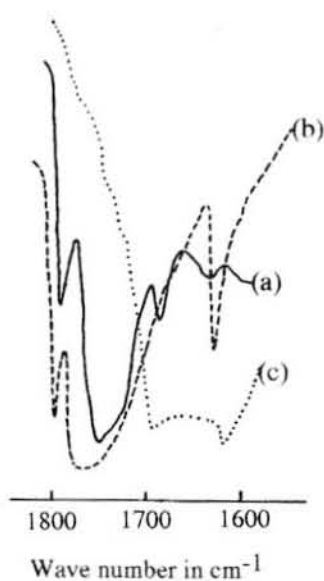


Fig.1 IR spectra of Cu(II)-daPc(a), phthalimide(b),and phthalamide(c).

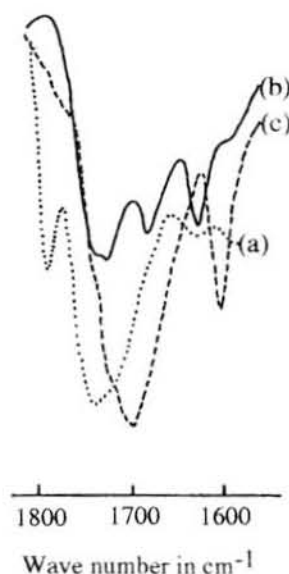


Fig.2 IR spectra of Cu(II)-daPc(a), the hydrolysis product of Cu(II)-daPc(b), and phthalic acid(c).

Table 5. Electronic spectra of metal-daPc^{a)}

Metal-daPc	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\log \epsilon)^{\text{b)}}$
Fe(III)	645(4.10), 320(4.45), 270(4.68)
Co(II)	662(4.71), 615(4.44), 325(4.77)
Ni(II)	660(4.36), 615(4.60), 330(4.62), 298(4.78)
Cu(II)	670(4.59), 615(4.60), 340(4.76), 290(4.61)
Zn(II)	658(4.27), 640(3.79), 644(3.77), 345(4.69)

a) Recorded in N N'-dimethylformamide solution

b) ϵ : molar absorption coefficient

4. 結 言

BTDA、PAおよび金属塩を用いて金属-フタロシアニンジイミド誘導体を重縮合反応で合成した。銅(II)-フタロシアニンジイミド誘導体の場合BTDA、PA、銅塩の仕込み量によってフタロシアニン環を一個有するモノマーと二個有するダイマーが生成することが明らかになった。この化合物は末端にイミド基を持つ化合物であり熱的に安定でわずかな溶媒にしか溶解しなかった。その他の金属-フタロシアニンジイミド誘導体は、精製段階でフタロシアニン環からの金属の脱離がおこるものと考えられ分析結果から無金属-フタロシアニンとの混合物が生成した。つづいておこなった、金属-フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解では、末端にカルボキシル基四個を有する金属-フタロシアニン誘導体を得られることが明らかになった。この化合物は、水、濃硫酸、N, N'-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) などの有機溶剤に溶解し、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどのモノマーとして活用し、それらの樹脂の高機能材料化が可能になると考えられる。

文 献

- 1) F. H. Moser, A. L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", 1st edition, Reinhold, New York 1963.
- 2) K. Jaeckel, U. Majer, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 77, 843 (1973).
- 3) C. S. Marvel, J. H. Rassweiler, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1197 (1958).
- 4) D. R. Boston, J. C. Bailar, *Inorg. Chem.*, 11, 1578 (1972).
- 5) J. A. Elvidage, A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1257 (1959).
- 6) M. Gouterman, *J. Chem. Phys.*, 30, 1139 (1959).

総 括

総 括

本研究では、金属フタロシアニンのもつさまざまな機能を高度化するために、これらを含む成型性の良い高分子を合成することを目的として、主鎖に金属フタロシアニン環を含む新しいポリウレタン樹脂を合成し、その特性、成型性、機能性について研究した。

第一章では、主鎖中にコバルト(II)フタロシアニン環を有する溶媒可溶型のポリウレタン樹脂を合成した。まずコバルト(II)フタロシアニンジおよびテトラカルボン酸塩化物にエチレングリコール、ジエチレンエーテルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、p, p'-ビフェノールのような各種ジオールを反応させ、エステル基を含む末端OHのコバルト(II)フタロシアニン誘導体を合成した。この誘導体と1, 6-ヘキサンジイソシアネート(1, 6 HDI)、1, 6-ヘキサンジオール(1, 6 HD)をN, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液中で反応させポリウレタン樹脂を合成した。得られたポリウレタン樹脂の熱的特質、成型性について検討した。その結果、コバルト(II)フタロシアニンの導入により、ポリウレタン樹脂の分解温度は50℃以上上昇し、融点以上で熱処理した樹脂は安定な構造に変化することが明らかになった。また、得られたポリウレタン樹脂は、繊維、フィルムなどに容易に加工できることも明らかとなり、力学的特性も実用上問題にならないことが確認された。

第二章では、金属フタロシアニンジカルボン酸を出発物質として、第一章と同様な経路で金属フタロシアニンビス(カルボン酸-2-ヒドロキシエチル)を合成し、ポリ(ブチレンアジペート)グリコール、1, 4-ブタンジオール(1, 4 BG)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を反応させて熱によって容易に融解し射出成型、押出成型あるいはカレンダー加工などの成型方法によって容易に加工できる主鎖に金属フタロシアニン環を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂を合成した。得られた熱可塑性樹脂の合成と物性、加工性について検討した。その結果、ポリマーの溶融粘度は金属フタロシアニン環を含まないそれと比較して低くなり、流動性が良くなることが明らかになった。また合成されたポリウレタン樹脂は180~187℃を流動開始温度とする熱可塑性樹脂であることが確認された。示差走査熱量測定の結果からは、金属フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂のT_gが下がり、ハードセグメントの融解温度が高くなることが明らかになった。力学的物性では、金属フタロシアニン環を含まないそれと比較して差はなく高伸度、高強度の物性を有する熱可塑性ポリウレタン樹脂であることが明らかになった。また、ここで合成された樹脂は、射出成型、押出成型が容易でフィルム、繊維、その他の成型品に熱間成型できることがわかった。

第三章では、コバルト(II)フタロシアニン環を含む熱可塑性ポリウレタン樹脂の消臭素材としての実用的応用を目的として、これを触媒としたチオールの酸素酸化反応について検討した。その結果、熱可塑性ポリウレタン樹脂中に導入したコバルト(II)フタロシアニンは非常に安定で、チオールの酸素酸化反応を触媒することが明らかになった。この酸素酸化反応のターンオーバー数は pH 10.3、温度 30℃で 9.6 min⁻¹であり、また、活性化パラメーターは、 $\Delta H^\ddagger = 3.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -1.46 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。また、熱可塑性のため繊維、フィルムその他の形態に容易に加工でき、消臭機能をもつ有用な樹脂となるものと思われる。

第四章では、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 (BTDA)、フタル酸 (PA)、金属塩および尿素を用いて金属フタロシアニンジイミド誘導体を重縮合反応で合成した。銅(II)フタロシアニンジイミド誘導体の場合、BTDA、PA、銅塩の仕込み量によって、フタロシアニン環を一個有するモノマーと、二個有するダイマーが生成することがわかった。この化合物は、末端にイミドを有する化合物であり、熱的に非常に安定で強酸のようなわずかな溶媒にしか溶解しなかった。その他の金属 [Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II)] フタロシアニンジイミド誘導体は、精製段階でフタロシアニン環からの金属の脱離がおこるものと思われ分析結果から無金属フタロシアニンとの混合物が生成した。つづいて行った金属フタロシアニンジイミドモノマーの加水分解では、末端にカルボキシル基四個を有する金属フタロシアニン誘導体であることが明らかになった。この化合物は、水、濃硫酸、N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) などの有機溶剤に溶解し、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどのモノマーとして活用し、これらの樹脂の高機能材料化に応用できるものと思われる。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、多くの方々のご指導、ご支援、ご鞭撻をいただきました。ここに心中より御礼申し上げます。

信州大学繊維学部 白井汪芳教授には、金属フタロシアニンに関する長年の研究成果とご経験をふまえ、終始ご懇篤なご指導とご鞭撻を賜りました。

また、信州大学繊維学部 山田瑛教授、同大学同学部 山本巖教授、同大学同学部 早川忠男教授、同大学同学部 近藤慶之教授、同大学同学部 八森章教授には各章の内容に関して、詳細なるご検討とご懇篤なご指導をいただきました。

さらに、信州大学繊維学部助教授 英謙二先生、同大学同学部助手 小山俊樹先生、同大学同学部大学院生 木村睦氏ならびに白井研究室の皆様には、実験のご指導から本論文にたいするご親切なご意見ご指導をいただきました。

日本ミラクトラン株式会社 井川乙彦会長、福田博光社長には、本論文をまとめるにあたっての、大学通学から、研究発表のご許可まで多大なご鞭撻をいただきました。さらに同社元技術顧問 工学博士 井本達也先生、同社 福久田孝一元取締役技術部長、山梨ミラクトラン株式会社 平本克己社長には、終始暖かい励ましと、ご指導をいただきました。また日本ミラクトラン株式会社 取締役各位、社員各位には、暖かいご助力とご意見をいただきました。ここに合わせて深甚なる感謝の意を表します。最後に、入社以来熱可塑性ポリウレタンにつきご指導、ご教授いただきました日本ミラクトラン株式会社 工学博士 故保田敏郎元社長に深甚なる感謝の意を捧げます。

正 誤 表

誤	正
25頁11行 含む	含まない