

目的別テーマ：テキスタイルの光電気化学的機能向上の研究

16年度研究テーマ

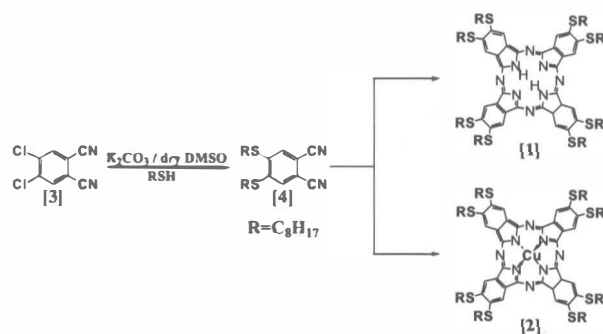
16-4-10 : 光伝導性液晶半導体の高速合成と自発配向試料の開発

ABSTRACT

It took extremely short reaction time only for 10min. to synthesize the long alkylthio-group-substituted metal-free compound, (C₈S)₈PcH₂(1), by the present microwave method giving significantly high yield(71%), although it took very long reaction time for 20~24hrs to synthesize (C₈S)₈PcH₂(1), by the conventional oil bath method, It is noteworthy that this is the first example of syntheses of metal-free Pc derivatives in an organic solvent by microwave method. When the metal complexes, (C₈S)₈PcCu(2) and (C₁₂O)₈PcCu(6), were synthesized by microwave method, the optimal condition and the best yield depended very much on the kind of copper salts. Template effect of metal could not be seen in syntheses of the alkylthio-group-substituted copper complex, (C₈S)₈PcCu(2), by microwave method. On the other hand, the template effect of metal could be seen in the cases of both (C₁₂O)₈PcCu(6) having alkoxy groups and the core complex PcCu. This difference may be attributed to difference of the intermediates. Further studies are necessary to clarify the hypothesis.

研究目的

近年、様々な分野でマイクロ波加熱を用いた有機合成の高速化が研究されている。我々は、1999年からマイクロ波加熱装置の自作と改良を重ねながら、長鎖アルキルチオ基を導入したフタロシアニン系ディスコティック液晶化合物の高速合成を行ってきた。これらの長鎖アルキルチオ基を導入したフタロシアニン無金属体、フタロシアニン金属錯体は、高速の電荷移動度を示すナノテク液晶材料である。従来、フタロシアニン系ディスコティック液晶化合物は、オイルバスを用いて長時間加熱還流することにより合成されてきた(Scheme 1)。以前、我々がオイルバス法を用いて合成した、長鎖アルキルチオ基を導入したフタロシアニン無金属体(C_nS)₈PcH₂(1)の反応時間は20時間~24時間で、収率は50~60%であった。また、フタロシアニン銅錯体(C_nS)₈PcCu(2)の反応時間は20~30時間必要で、収率は比較的高く50~80%で得られた。しかしながら、シリコンオイルバスを用いた合成には様々な問題点が存在する。まず、非常に長い反応時間を必要とすること、また急速加熱が出来ないことである。急速加熱が不可能なため目的温度よりも低温側でトリアジン系の副生成物ができることがわかっている。さらに、オイルを用いることで実験室内の汚染を引き起こす環境問題や、シリコン



Scheme 1.

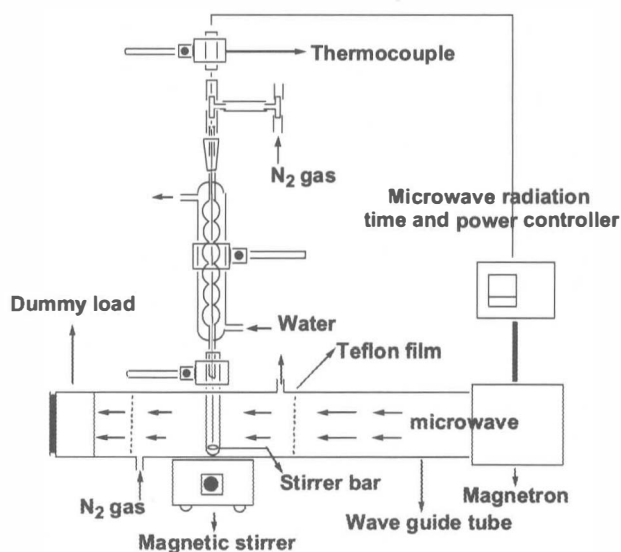


Fig.1

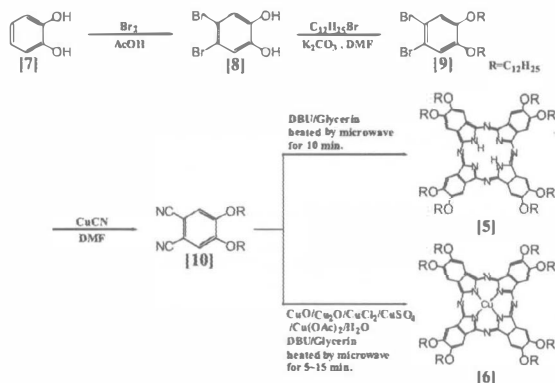
オイルが高価であるという問題もあげられる。そこで我々はこれらの問題点を解決する目的で、Figure 1に示したような導波管を用いたマイクロ波加熱装置を新たに自作し、マイクロ波高速合成を行った。

一年間の研究内容と成果

反応装置として Fig.1 に示した MW 有機合成装置を用い、大気中または窒素気流下で、反応溶媒としてグリセリンを、触媒として DBU を用いて $(C_8H_{17}S)_8PcCu$ (1)、 $(C_8H_{17}S)_8PcH_2$ (2)、 PcH_2 、 $PcCu$ 、5、6 の合成を行なった (Schemes 1 & 2)。Fig.2 を見てわかるように 2 のマイクロ波法による収率は、オイルバス法の最高収率 (図中 - - -) よりも向上した。一般的に、フタロシアニンの収率は金属の鑄型効果によって金属錯体 $PcCu$ の方が無金属体 PcH_2 よりも収率が向上する事が知られている。そこで、銅錯体の場合はさらに収率が向上するのではないかと考え、銅塩として $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 、 Cu_2O 、 CuO 、 $CuCl_2$ 、 $CuSO_4$ を用い $(C_8S)_8PcCu$ (3) の合成を行なったが、最高収率は $CuSO_4$ の場合に反応温度 $240^\circ C$ 、反応時間 15 分における 64% であり、鑄型効果が認められなかった。これは、非極性な長鎖アルキルチオ基が存在するために、金属イオンが、マイクロ波照射下では、長鎖アルキルチオ基置換ジシアノベンゼン 4 からより離されてしまうのではないかと考え、長鎖の無いフタロシアニン銅錯体 $PcCu$ とそのフタロシアニン無金属体 PcH_2 の合成を、マイクロ波を用いて行なった。 PcH_2 のマイクロ波合成における最高収率が 反応時間 15 分の 15% であった。これに対し、銅錯体の最高収率は、 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ を用いた場合の反応時間 10 分における 84% となった。従って、予想通り無置換金属錯体のマイクロ波合成において著しい鑄型効果が認められた。そこで、アルコキシ基を導入したフタロシアニン銅錯体 $(C_nO)_8PcCu$ でもアルキルチオ基と同じような鑄型効果の抑制が起こるのではないかと考え、先ず $(C_{12}O)_8PcH_2$ (5) と $(C_{12}O)_8PcCu$ (6) のマイクロ波合成を行なった。しかし、 $(C_{12}O)_8PcCu$ (6) は、 $(C_{12}O)_8PcH_2$ (5) よりも収率が向上し、アルキルチオ基置換した場合とは違って、鑄型効果が認められた。

展望

以上のように $(C_8S)_8PcCu$ (3) のマイクロ波合成の場合だけ鑄型効果が認められなかった。フタロシアニンは、Fig.3 に示したように、中間体 11、13 を経て無金属体 12 と銅錯体 14 の合成にそれぞれ至ると推論されるので、置換基 X がアルコキシ基の $(C_{12}O)_8PcCu$ 、6 と無置換の $PcCu$ のマイクロ波合成においては中間体 11 よりも中間体 13 が安定なために鑄型効果が認められるのに対し、置換基 X がアルキルチオ基の $(C_8S)_8PcCu$ 、2 のマイクロ波合成においては中間体 13 よりも中間体 11 が安定であり鑄型効果が認められないものと考えられる。今後、マイクロ波有機合成における鑄型効果を解明していく予定である。



Scheme 2. Synthetic route of $(C_{12}O)_8PcH_2$ (5) and $(C_{12}O)_8PcCu$ (6).

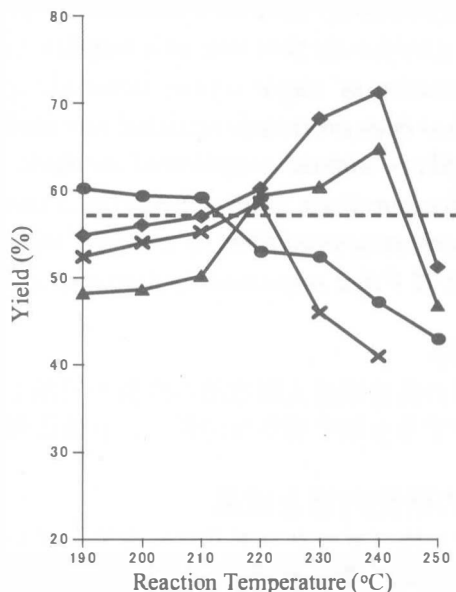


Fig. 2. Reaction temperature and time dependency of the yields for $(C_8S)_8PcH_2$ (1) using our MW apparatus and DBU/glycerin. Under N_2 for 5min (▲), 10min (◆) and 15 min (●). Under the atmosphere for 10min (×). ······: The best yield for the conventional oil bath method (1-pentanol, for 20.5hrs).

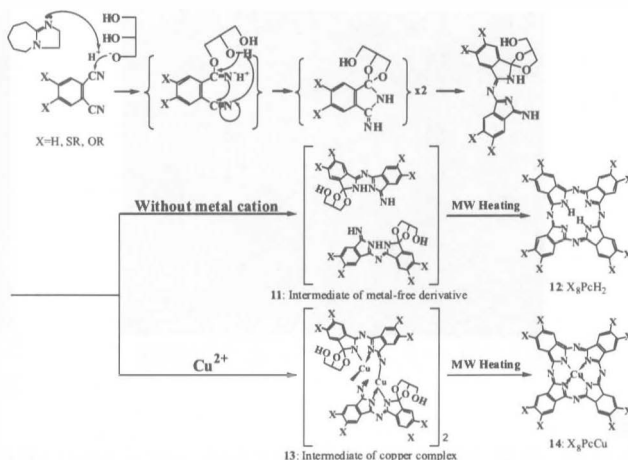


Fig. 3. Proposed reaction mechanism on "Template Effect" for the Pc-based derivatives.