

太田和親・松瀬丈浩

目的別テーマ：マイクロ波による高速合成

15年度研究テーマ

15-1 -13 : マイクロ波加熱によるナノスペース機能物質の高速合成とその物性

ABSTRACT

So far as we know, metal-free phthalocyanine (PcH₂) derivatives have never been synthesized by microwave heating. Recently, we have succeeded in synthesis of the metal-free derivative ((C₈S)₈PcH₂: 3) in high yield (71%) for 10 min irradiation of microwave, by using glycerin as the reaction solvent. Furthermore, the corresponding copper (II) complex ((C₈S)₈PcH₂: 4) could be also synthesized in 64% yield for 10 min. In comparison with the conventional solvent-free syntheses, it was much easier to separate and purify these Pc derivatives from the resulted crude products.

研究目的

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(3)やフタロシアニン金属錯体(4)は、高速電荷移動度を示し、有機 EL 素子の電荷移動層や太陽電池として応用できるナノテク液晶材料である。これらの物質は従来の油浴を用いた合成方法ではこれまで、24~48時間という長い反応時間を要した。そこで、マイクロ波加熱を用いて高速合成を試みた。今までにフタロシアニン無金属体のマイクロ波(MW)有機合成は、我々の知る限りまだない。また、フタロシアニン金属錯体の MW 有機合成も溶媒を用いてはまだほとんど行われていない。溶媒を用いない方法では、ガチガチの岩石のような不純なものしか出来ず、精製も不可能であった。しかし、溶媒にグリセリンを用いると、僅か 10 分程度で合成ができ、精製が極めて容易で純粋なものが得られることが本研究でわかった。本研究の実験に用いた MW 有機合成装置 (Fig.1) は、導波管を改良して試験管を設置できるように自作し、熱電対を取り付け、マイクロ波照射時間分割法によって照射時間を制御し、安全かつ急速に所望の温度まで加熱、保持できるようにしたものである。この装置を用いてナノテク液晶材料の超高速合成を行うのが、本研究の目的である。

一年間の研究内容と成果

合成 Fig.1 に示した MW 有機合成装置を用い、大気下または窒素気流下、反応溶媒としてトリオールグリセリンを、触媒として DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene) を、用いて octakis(octylthio)phthalocyanine (3) と octakis(octylthio)phthalocyaninato copper(II) (4) の合成を行った (Scheme)。

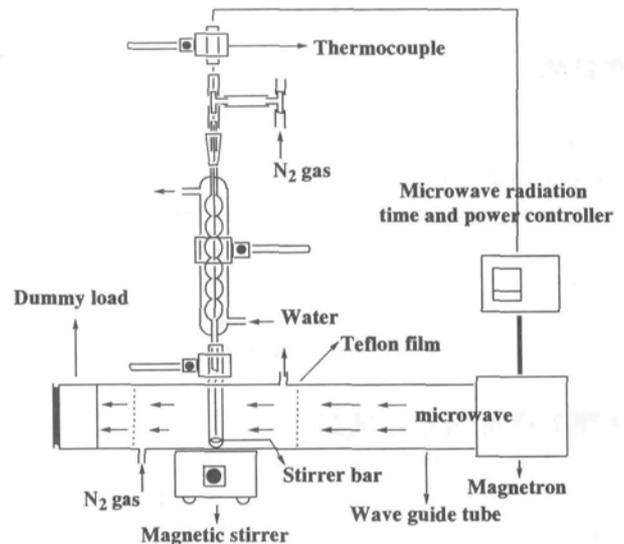
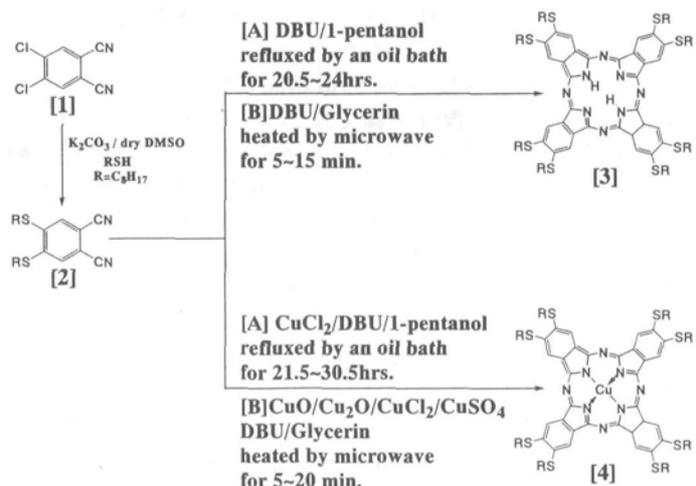


Fig.1



Scheme. Synthetic route of (C₈H₁₇S)₈PcH₂(3) and (C₈H₁₇S)₈PcCu(4).

結果と考察 Fig.2 (A)に見てわかるように、無金属体 3 の MW 有機合成は、大気下(□)では、反応温度 220°C において最高収率 58%を与えた。しかしながら、230°C 以上において急激な収率の低下が起こった。これは、空気中の酸素により、DBU とグリセリンの分解が起こることによると考えられる。そこで、窒素気流下(◆▲●)にて再度、無金属体 3 の合成を試みたところ、反応時間 5,10 分の時(◆▲)、240°C まで収率が上昇したが、250°C では著しい収率の低下が起こった。これは、高温になると DBU などのもたないためと考えられる。また、240°C で反応時間 10 分の時が、最高収率 71%を与えた。

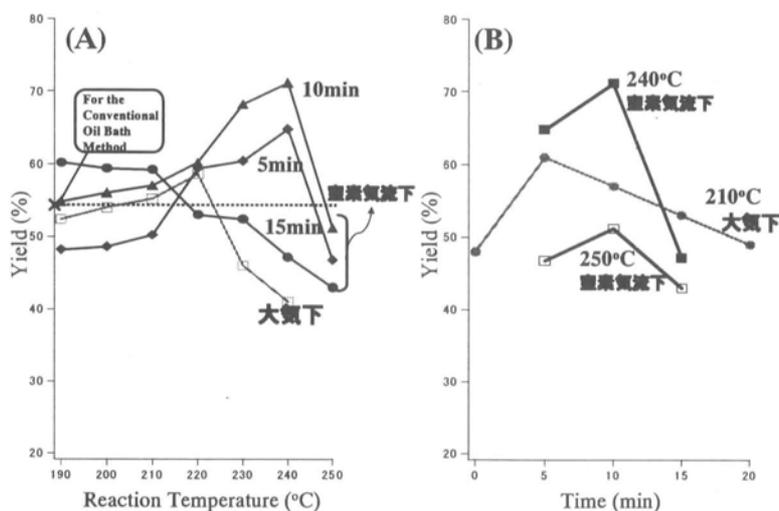


Fig.2 Syntheses of the metal-free derivative, 3.

では徐々に収率が低下した。しかし、窒素気流下 240°C(■)では、反応時間 10 分で最高収率 71%を与え、著しく収率が向上することがわかった。また、窒素気流下 250°C(□)では、反応時間 10 分で最高収率 50%を与えるが、240°C(■)に比べて、全体的に著しい収率の低下が見られた。従って、無金属体 3 の合成における最適条件は、240°C、10 分(収率 71%)であった。現在までにマイクロ波を用いたフタロシアニン系

無金属体の合成の例はない。

一般的に、フタロシアニン系化合物の合成は、金属の鑄型効果により、無金属体よりも金属錯体の方が、高収率で得られる。そこで、次に、銅錯体 4 の合成をマイクロ波を用いて行った。Fig.3 に示したように、窒素気流下、反応時間を 5 分、10 分、15 分(▲◆●)にそれぞれ固定し、反応温度を 210°C から 250°C まで変化させた。Fig.3 を見て分かるように、240°C、15 分(●)で最高収率 64%を与えた。しかしながら、無金属体 3 の収率 71%を下回っており、鑄型効果による収率の向上は、期待に反して起こらなかった。以上のように、マイクロ波加熱による合成は従来の油浴加熱による合成との著しい違いが、鑄型効果の点で見られた。鑄型効果は、対流による分子の衝突により促進されることが考えられるが、マイクロ波ではその衝突が外部加熱(油浴)の場合に比べて少ないのではないかと現在のところ推察している。

展望

マイクロ波加熱装置を用いると有機合成が極めて短時間に行えるようになる。このことは省エネにもつながり、また研究スピードも圧倒的に速くなり、競争力が圧倒的優位になると考えられる。このようなマイクロ波加熱有機合成装置を用いて、自発的ホメオトロピック配向性やホモジニアス配向性のディスコティック

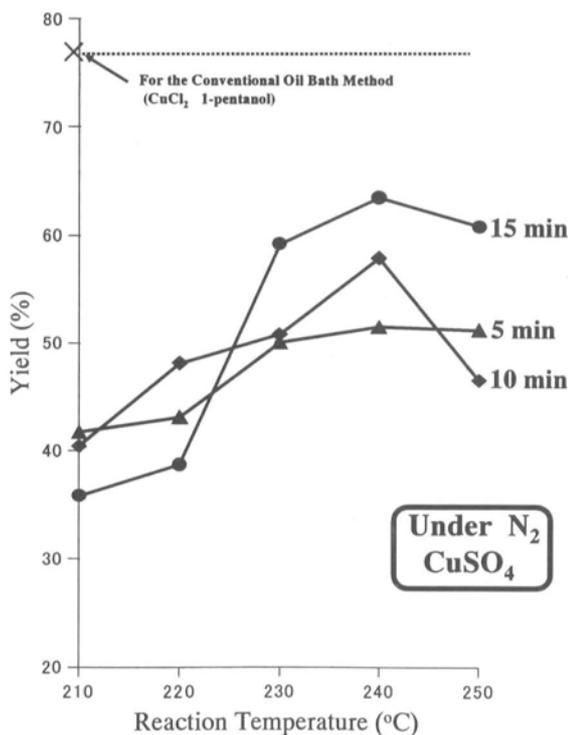


Fig.3 Syntheses of the copper complex, 4.

液晶が極短時間に量産できるようになれば、有機 EL やコピー機の電荷輸送材料、太陽電池用の薄膜材料を、これらのディスコティック液晶半導体材料で実用化できるようになり、社会に大いに貢献できるものと考えられる。