

フタロシアニン誘導体オリゴマーの合成

Synthesis of Phthalocyaninato Silicon Dihydroxide Oligomers

中島 英敏*・佐藤 香織**・長南 幸安**・小林 長夫***

Hidetoshi NAKAJIMA*, Kaori SATO**, Yukiyasu CHOUNAN** and Nagao KOBAYASHI***

論文要旨

フタロシアニン類縁体はその周辺部位や中心金属を変化させることによって多彩な機能を発現することが可能であり、これまでは主に青系顔料・染料として使用されてきたが、近年ではCD-R用色素、抗菌・消臭剤などとしても実用化され、電気化学的触媒や液晶、癌の光化学治療薬など、多種多様な方向への応用的展開がなされている機能性物質である。中心金属をケイ素としたフタロシアニン(SiPc)はモノマーから対面型の μ -oxo体のテトラマーまで種々のオリゴマーが合成され、それらの電気化学的なデータも比較的良く揃っている。1次元の層状フタロシアニンオリゴマーでは、上下のフタロシアニン環の π 軌道間に相互作用が生じるため、電子伝導性を示すなどの報告がある。1次元層状フタロシアニンオリゴマーは主に有機1次元導電性材料として研究されているが、これまでにペンタマー以上についての電気化学的性質は報告されていないため、より多くのオリゴマーに関する研究が必要とされている。そこで我々は、モノマーからテトラマーを含むフタロシアニン誘導体オリゴマーの合成を試み、成功したため、報告する。

キーワード：フタロシアニン，オリゴマー化

序論

フタロシアニン誘導体に関する研究は近年様々な分野で数多く報告されている。フタロシアニン類縁体はその周辺部位や中心金属を変化させることによって多彩な機能を発現することが可能であり、これまでは主に青系顔料・染料として使用されてきたが、近年ではCD-R用色素、抗菌・消臭剤などとしても実用化され、電気化学的触媒や液晶、癌の光化学治療薬など、多種多様な方向への応用的展開がなされている機能性物質である¹⁾。これまで、フタロシアニンの研究はモノマーもしくはフタロシアニン含有率が低いポリマーについて詳細に行われ、その結果様々な分野において実用化されている。それに比べ、フタロシアニン誘導体オリゴマーに関する研究は少なく、現在でも機能性等については未知の部分が多いため、より多くのオリゴマーに関する研究が必要とされている。

フタロシアニンの面方向に連なる対面層状型には、Si, Rh, Ir等の中心金属が酸素を介して連結した形状を持つオリゴマーがある²⁾。中でも中心金属をケイ素としたフタロシアニン(SiPc)はモノマーから対面型の μ -oxo体のテトラマーまで種々のオリゴマーが合成され、それらの電気化学的なデータも比較的良く揃っている。1次元の層状フタロシアニンオリゴマーでは、上下のフタロシアニン環の π 軌道間に相互作用が生じるため、電子伝導性を示すなどの報告がある³⁾。モノマーにおける第1酸化および第1還元はダイマー、トリマー、テトラマーになるにつれて、それぞれ2, 3, 4個のピークに分裂し、酸化還元共に構成単位数の増加と共に容易になる。また、それぞれの過程は全て1電子過程であり、中間の電位で電解する事により種々の混合原子価状態のスペクトルを記録することが可能となる。モノマーからテトラマーになるにつれ第1酸化電位が低くなり、

* 弘前大学教育学部自然科学科

Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University

** 弘前大学大学院教育学研究科自然科学科

Department of Natural Science, Graduate School of Education, Hirosaki University

*** 東北大学大学院理学研究科化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

次第にモノカチオンが安定化されるが、モノアニオンは、それ程安定化せず、結果としてHOMO-LUMOギャップが小さくなり、隣り合った環の π と π^* 準位が重なっていることを示唆している。ダイマー、トリマー、テトラマーの平均酸化電位はモノマーの第1酸化電位と同じであるが、それらの平均還元電位はどんどん負になり、電子間反発がアニオンラジカルを不安定化していく⁴⁻⁶⁾。

1次元層状フタロシアニンオリゴマーは主に有機1次元導電性材料として研究されているが、これまでにペンタマー以上についての電気化学的性質は報告されていない。

そこで我々は、モノマーからテトラマーを含むフタロシアニン誘導体オリゴマーの合成を試み、成功したため、報告する。

結果・考察

モノマーユニット合成

4-*tert*-butyl-phthalonitrile, NaOMe を無水 MeOH に溶解させ、液体アンモニア通気下攪拌し、80 °C で還流し、4-*tert*-butyl-diiminoisindoline(1) を99% の収率で得た⁷⁾。

得られた1とSiCl₄をquinolineを用いて219 °Cで還流させ、5,10,15,20-tetra (*tert*-butyl) phthalocyaninato silicon dichloride(SiPcCl₂)(2) が得られた⁸⁻⁹⁾。

2を塩酸処理し、5,10,15,20-tetra (*tert*-butyl) phthalocyaninato silicon dihydroxide (SiPc(OH)₂)(3) を得た¹⁰⁻¹¹⁾ (スキーム1)。

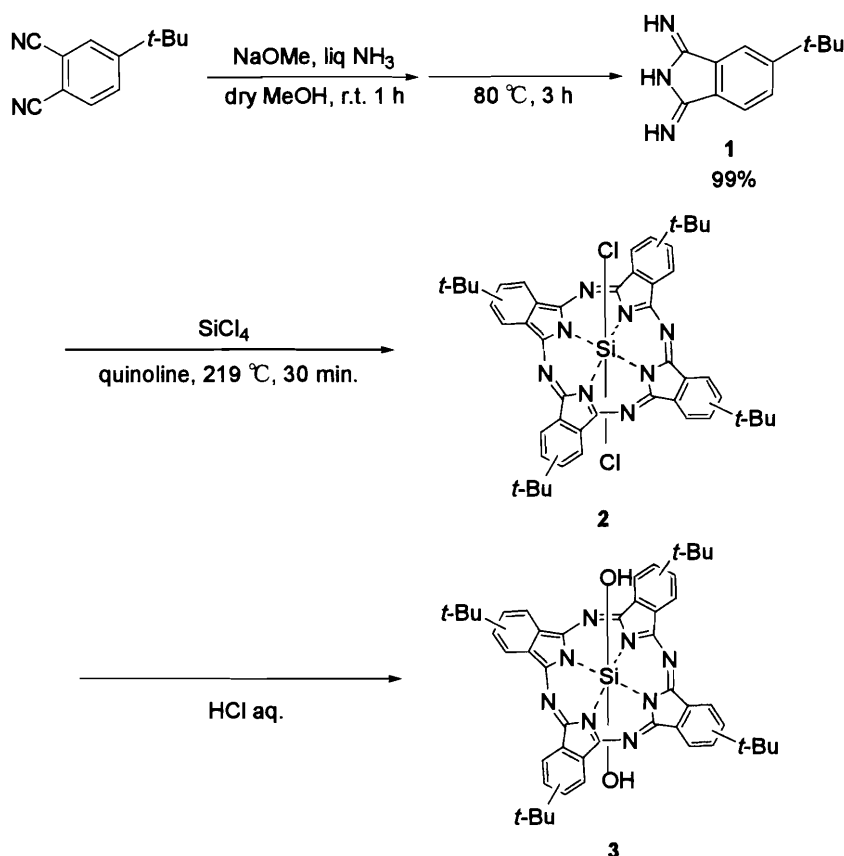
2, 3をquinoline中、240 ~ 250 °Cに加熱させphthalocyaninato silicon dihydroxide oligomers (4) を得た (スキーム2)。

オリゴマー合成

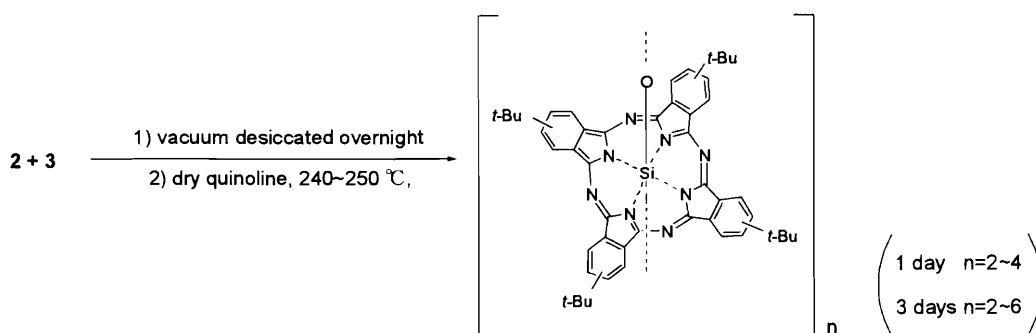
フタロシアニンの対面型二量体の合成は容易に行われる。2, 3をquinoline中で12時間還流させると主生成物として二量体が、副生成物として少量の三、四量体得られる。同様に1日還流させると二量体から四量体を、3日還流させると二量体から六量体までを合成することができた。しかし、3日以上還流させても七量体以上を得ることはできなかった。

そこで、反応条件を検討した。まず反応溶媒中の原料濃度についてである。溶媒量は変更せずに2, 3の量を変えることで濃度の変更をはかった。

(Scheme 1)



〈 Scheme 2 〉



2, 3の量を2倍にし,これまでと同様の条件で反応を行った。その結果,以前には得られなかった七量体を含むオリゴマーを得ることができた。

また,以前の実験方法で六量体まで合成した後に原料である2, 3を加えて,さらに3日間還流させることとした。その結果,九量体までを得たことをMALDI-TOF MASSによって観測した。図1にオリゴマーのマススペクトル,表1にポジティブモードでのオリゴマーのマススペクトル及び推定される構造を示す。

以上の結果より,反応時原料の濃度が大きければオリゴマー化が行われやすいこと,反応時間は3日が最適であり,オリゴマーに比べて2, 3の反応性が高く,生成したオリゴマーにさらに加え,還流することでより高次のオリゴマーが得られるのではないかと考えられる。

現在までに得られているのは九量体までである

が,七量体から九量体を選択的に合成するには至っていない。今後はそれらの効率的な合成法と十量体の合成を行う予定である。また,単量体から十量体までを単離し,それぞれの酸化還元電位を測定することが今後の課題である。

実験法

マススペクトルは,PerSeptive Biosystems Voyager RP HU (matrix=dithranol)を用いて測定した。

4-tert-butyl-diiminoisindoline (1)

4-tert-butyl-phthalonitrile 1.03 g(5.4 mmol), NaOMe 80 mg(1.5 mmol)及び無水メタノール 20 mlを100 ml二口フラスコに入れ,デウォートラップを付け,水酸化ナトリウムを詰めたガラスチューブを用いてアンモニアガスを乾燥させて反応容器に送り込んだ。液体アンモニア通気下,室温で1時間攪拌

図1 フタロシアニン誘導体オリゴマーのマススペクトル

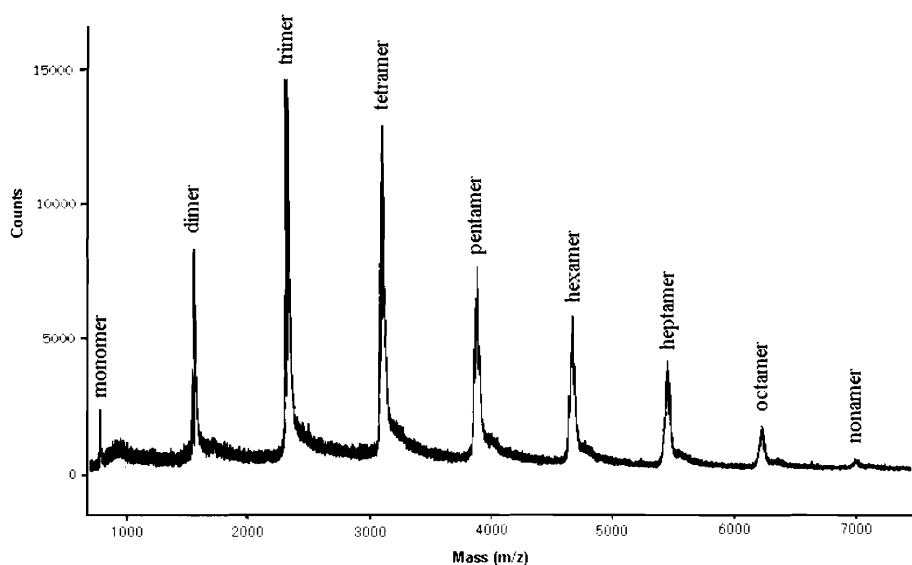


表1 ポジティブモードでのオリゴマーのマススペクトル及び推定される構造

Product (calculated)	Peak m/z	Component
Monomer (799.05)	783.32	SiPc(OH) ₂ -H ₂ O
	801.35	SiPc(OH) ₂
	819.19	SiPcClOH
Dimer (1580.08)	1547.27	Si ₂ Pc ₂ (OH) ₂
	1562.93	Dimer -H ₂ O
	1581.02	Dimer
	1592.02	Si ₂ Pc ₂ Si(OH) ₂
Trimer (2361.12)	2328.25	Si ₃ Pc ₃ (OH) ₂
	2343.52	Trimer -H ₂ O
	2360.37	Trimer
	2376.83	TrimerClOH
Tetramer (3142.15)	3094.37	Si ₄ Pc ₄ (OH) ₂
	3105.54	
	3122.13	Tetramer -H ₂ O
	3142.20	Tetramer
Pentamer (3922.58)	3888.87	
	3903.34	Pentamer -H ₂ O
	3921.71	Pentamer
Hexamer (4704.22)	4664.30	
	4688.82	Hexamer -H ₂ O
	4703.02	Hexamer
Heptamer (5485.25)	5445.89	
	5466.12	Heptamer -H ₂ O
	5485.38	Heptamer
Octamer (6266.28)	6230.05	
	6249.19	Octamer -H ₂ O
	6268.35	Octamer
Nonamer (7047.32)	6998.02	
	7023.45	Nonamer -H ₂ O
	7041.32	Nonamer
Decamer (7828.35)	7803.72	Decamer -H ₂ O
	7820.57	Decamer

した後、3時間還流した。減圧濃縮後、水で洗い、デシケーターで乾燥させると淡黄色固体として4-*tert*-butyl-diiminoisoindoline (1)を1.12 g(99%)得た。

5,10,15,20-tetra (*tert*-butyl) phthalocyaninato silicon dichloride (SiPcCl₂)(2)

4-*tert*-butyl-diiminoisoindoline(1)0.24 g(1.2 mmol), SiCl₄ 0.30 ml 及び無水キノリンを30 ml 茄子型フラスコに入れ、窒素雰囲気下30分還流した。冷却後、クロロホルムを用いてろ過し、ろ液を減圧濃縮しアルミナカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)により、分離精製した。緑色粉末として5, 10, 15, 20-tetra (*tert*-butyl) phthalocyaninato silicon dichloride(SiPcCl₂)(2)を得た。

5,10,15,20-tetra (*tert*-butyl) phthalocyaninato silicon

dihydroxide (SiPc(OH)₂)(3)

SiPcCl₂(2)をクロロホルムに溶解し、分液漏斗に入れ、水を加え2, 3分激しく振った。水層除去後、有機層を順に塩酸で2回、水で4回洗い、減圧濃縮し、青色粉末の5,10,15,20-tetra (*tert*-butyl) phthalocyaninato silicon dihydroxide (SiPc(OH)₂)(3)を得た。

phthalocyaninato silicon dihydroxide oligomers(4)

5 ml 茄子型フラスコにSiPcCl₂(2)とSiPc(OH)₂(3)のMixture10 mgを入れ、一晩真空ポンプを用いて乾燥させ、無水キノリンを1 ml 加え、窒素雰囲気下、1日還流させると二量体から四量体までが生成したことをMALDI-TOF MASSによって確認した。同様に3日還流させると二量体から六量体まで生成したことをMALDI-TOF MASSによって確認した。

参考文献

- 1) 白井汪芳・小林長夫 編・著 フタロシアニン—化学と機能— アイピーシー、1997.
- 2) “*Phthalocyanines-Properties and Applications*”, Eds, C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, Weinheim, Vol. 1-4.
- 3) T. J. Marks, *Science*, **1978**, *200*, 47.
- 4) D. W. DeWulf, J. K. Lelend, B. L. Wheeler, A. J. Bard, D. A. Batzel, D. R. Dininny, and M. E. Kenny, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 266.
- 5) A. B. Anderson, T. L. Gordon, and M. E. Kenny, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 192.
- 6) T. M. Mezza, N. R. Armstrong, G. W. Ritter, J. P. Iafalice, and M. E. Kenny, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, *137*, 227.
- 7) M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger, and M. E. Kenny, *Inorg. Chem.*, **1965**, Vol. 4, No. 1, 128.
- 8) J. F. van der Pol, J. W. Zwikker, J. M. Warman, and M. P. de Haas, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 208-215.
- 9) C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Schoch Jr., and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1539-1550.
- 10) E. Ciliberto, K. A. Doris, W. J. Pietro, G. M. Reisner, D. E. Ellis, I. Fragala, F. H. Herstein, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7748-7761.
- 11) J. B. Davison and K. J. Wynne, *Macromolecules*, **1978**, Vol. 11, No. 1, 186-191.