

## 技術ノート

## フェロセンホルミル誘導体のソルバトクロミズム

上野博志\* 金子真理奈\*

Solvatochromism of ferrocene formyl derivatives.

Hiroshi UENO and Marina KANEKO

## 1. はじめに

外部からの刺激により変色する機能性色素化合物はセンサーの感応物質や記録媒体への応用が期待されている。変色機能は、温度によって変化する「サーモクロミズム」、光によって変化する「フォトクロミズム」が有名である。その他に溶媒の極性によって変化する「ソルバトクロミズム」がある。ソルバトクロミズムは弱い刺激での変色機能であるため、まだ顕著な発現例や応用例は少ない。

ソルバトクロミズムを発現させるためには分子内に電子供与構造と電子吸引構造の両方有することが必要とされている。一般に有機化合物の電子供与基と電子吸引基の組み合わせでは十分な効果を発現することが困難であるため、多くは分子内でイオン対を形成した化合物でソルバトクロミズムを発現させている。イオン性の有機化合物は無極性の有機溶媒に対する溶解度が低いという欠点がある。

そこで強い電子供与性をもつ有機金属化合物であるフェロセンを分子内に組み込み、ホルミル基を電子吸引基として共役で結んだ化合物を合成して、そのソルバトクロミズムを検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試薬

試薬及び溶媒は、特級またはそれに準ずる規格の市販品

をそのまま用いた。

無水トルエンは市販のトルエンを無水塩化カルシウムで予備乾燥後、金属ナトリウムで乾燥させて調製した。

## 2.2 分析装置

核磁気共鳴(NMR)には日本電子製 EX400 型核磁気共鳴分析装置を用いた。

紫外可視吸収スペクトルには島津製作所製 UV-3100 型紫外可視分光光度計を用いた。

## 2.3 実験方法

Jayaprakash<sup>1)</sup>らの方法を参考にして、フェロセンカルブアルデヒド(1)を出発物質とし、Wittig-Horner 反応、還元反応、酸化反応させることによりフェロセニル基とホルミル基の間に二重結合を挿入して共役を長くした。合成経路を図1に示す。

合成したホルミル体4及び7について有機溶媒中の紫外可視吸収スペクトルを測定し、ソルバトクロミズムを検討した。

## 3. 実験結果及び考察

## 3.1 合成

Wittig-Horner 反応による二重結合の挿入では、シス体とトランス体の異性体が考えられる。NMR スペクトルにおいて、挿入された二重結合を挟んでの結合定数が、化合物2及び化合物5でそれぞれ約16Hz, 14Hzだったので、立

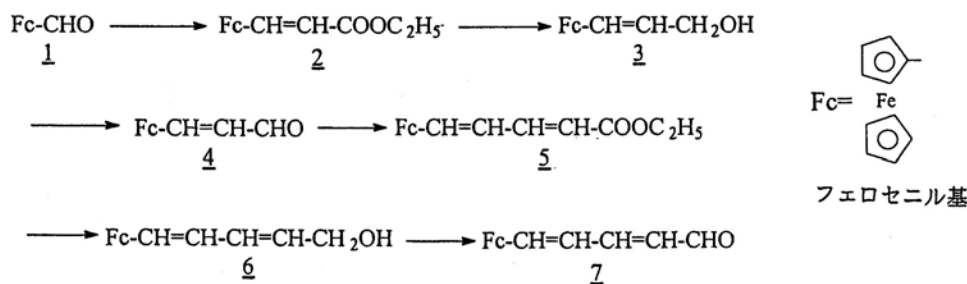


図1 合成経路

\*材料技術グループ

体配座はトランス体であった。エステル体の還元が強力な還元剤である水素化アルミニウムリチウムを用いると、反応処理時にエマルジョンが発生し、収率は低かった。出発物質の化合物1は高価な試薬であるが、安価なフェロセンの Vilsmeier 反応により容易に合成できる<sup>2)</sup>。

### 3.1.1 3-フェロセニルアクリル酸エチル(2)の合成

窒素雰囲気下で氷冷しながら無水トルエン15ml に水素化ナトリウム(60%) 0.30g を加えて攪拌した。その溶液にジエチルホスホノ酢酸エチル1.20g (5.3mmol) を含む無水トルエン溶液15ml を滴下し、その後、化合物1を1.04g (4.9mmol) 含む無水トルエン溶液15ml を滴下した。滴下後、反応溶液を室温に戻して3時間攪拌させた。水を加えて未反応の水素化ナトリウムを処理した後、飽和食塩水で洗浄し、溶媒除去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、化合物2が1.13g (収率92%) 得られた。

### 3.1.2 3-フェロセニルアリルアルコール(3)の合成

窒素雰囲気下で氷冷しながら攪拌させた1mol/l 水素化ジイソブチルアルミニウムトルエン溶液40ml に化合物2 4.80g(16.9mmol)を含む無水トルエン40ml を1.5時間かけて滴下した。滴下後1時間攪拌させ、1mol/l の塩酸30ml に注いだ。有機層を飽和食塩水で2度洗浄して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、化合物3が2.79g (収率68.2%) 得られた。

### 3.1.3 3-フェロセニルアクロレイン(4)の合成

ジクロロメタン100ml に、200℃で5時間加熱した二酸化マンガン粉末27.43g と化合物3 2.70g(11.2mmol)を加えて室温で4日間攪拌させた。反応溶液をろ過して、残渣の二酸化マンガンを経口メタンで十分に洗浄し、ろ液及び洗浄液を一緒にして無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。シリカゲルクロマトグラフィーを行い、化合物4が2.67g (収率77%) 得られた。

### 3.1.4 エステル体5の合成

化合物2の合成と同様の反応で化合物4からエステル体5が得られた(収率91%)。

### 3.1.5 アルコール体6の合成

エステル体5を同様に水素化ジイソブチルアルミニウムで還元させてアルコール体6が得られた(収率66%)。

### 3.1.6 ホルミル体7の合成

アルコール体6を同様に二酸化マンガンを酸化させてホルミル体7が得られた(収率71%)。

## 3.2 紫外可視吸収スペクトル

フェロセンは可視部に ${}^1E_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$  遷移に基づく440nm に特徴的な吸収をもつ化合物である。ホルミル体4及び7のクロロホルム中、トルエン中及びヘキサン中での紫外可視吸収スペクトルをそれぞれ図2及び図3に示す(測定濃度1mmol/l)。溶媒の極性の大きさは、クロロホルム>トルエン>ヘキサンである。ホルミル体4及び7は溶媒の極性が

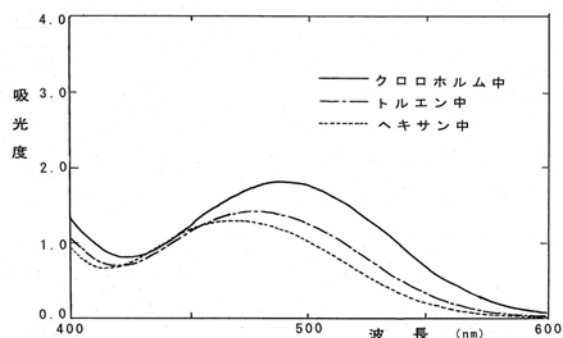


図2 ホルミル体4の紫外可視スペクトル

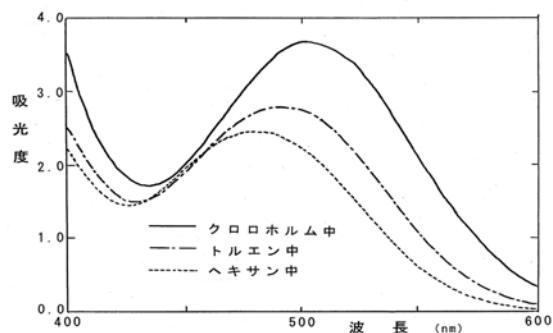


図3 ホルミル体7の紫外可視スペクトル

大きくなるにつれて、極大吸収波長が長波長側にシフトし、ソルバトクロミズムが現れ、吸光度も大きくなった。長波長シフトの大きさはホルミル体4及び7いずれも約24nm で差は認められなかった。吸光度は共役が長いホルミル体7の方が大きかった。また、アルコール体3ではソルバトクロミズムを示さなかった。アルコール体では水酸基が電子供与基であり、共役の両方から電子を押し出す形となっているため、ソルバトクロミズムを示さなかったと考えられる。ホルミル体4及び7はフェロセニル基からホルミル基へ電子が流れてソルバトクロミズムが現れたと考えられる。

共役の長さが長くなると吸光度が大きくなるので本合成方法を繰り返して共役を挿入すれば、機能性色素化合物として有用性が向上すると予想される。

## 4. まとめ

1) 電子供与性のフェロセニル基と電子吸引性のホルミル基を共役で結んだ化合物を合成した。

2) フェロセニル基とホルミル基を共役で結んだ化合物はソルバトクロミズムを示した。

3) 共役が長いと吸光度が大きく、機能性色素化合物として期待できる。

## 参考文献

- 1) K.N.Jayaprakash et al.; Organometallics, 18,3851(1999).
  - 2) Masaru Sato et al.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 252 (1968).
- (原稿受付 平成14年8月1日)