

電子吸引性スルホニル側鎖を有するフタロシアニンの合成

内藤 篤哉、森田 裕貴、松井 栄樹*

福井工業高等専門学校 物質工学科 (〒916-8507 福井県鯖江市下司町)

*eiki@fukui-nct.ac.jp

Synthesis of Phthalocyanine Compound Bearing Electron-withdrawing Sulfonyl Side Chains

Atsuya Naito, Yuki Morita and Eiki Matsui*

Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College

(Geshi, Sabae, Fukui 916-8507, Japan)

(Received January 26, 2017; Accepted February 6, 2017)

Abstract

Photochromic compounds have been applied to optical memories, optical switches, electronic paper, and other electric devices. However, in general, organic photochromic compounds have low light stability and are not suitable for long-time repetitive use or use under a harsh environment. Therefore, in this study, we tried to develop a new photochromic compound by selecting phthalocyanine, which has high light stability and thermal stability, as the skeleton of the photochromic compound and synthesizing **Pc1**, which was substituted for electron-withdrawing sulfonyl side chains. Synthesis of **Pc1** was carried out in three stages, and the formation of **Pc1** was confirmed by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, a UV-vis absorption spectrum, and MALDI-MS measurement.

Keywords: phthalocyanine, binding Sites, metal ion binding, photochromic compounds

1. 緒論

最近の先端技術の進歩に伴い色素は染色剤としてだけでなく、効率の良い光吸収剤、または小さな外部エネルギーによって物性が変化する材料、つまり機能性色素材料として利用されるようになってきた。機能性色素の機能性としては酸発色性、昇華転写性、光伝導性、半導体レーザ

感受性、帯電性、二色性、クロミック性、非線形光学特性などが挙げられる[1]。この機能性を利用して機能性色素は情報記録材料、表示材料、エネルギー変換材料、医療診断材料などへ応用されている[2]。

フォトクロミック化合物は、単一の物質であるが光を照射すると別の状態に変化し、吸収する光の波長が変わる機能を持ち、照射する光の波長を変えたり、熱を加えたりす

ることで、この変化を繰り返し往復させることができる。これらの特徴を持つフォトクロミック化合物は、光メモリや光スイッチ、電子ペーパー等に応用されている。しかし、一般的に有機フォトクロミック化合物は耐光性が低く、長時間の繰り返し使用や過酷な環境下での使用には向いていない。また用途によっては光や温度に対する感度も不十分であり、今後の改良が強く望まれている[3]。

一方、機能性色素の1つに π 電子共役系構造で構成されているフタロシアニンがある。フタロシアニンは、中心部分に遷移金属を配位して錯形成することが可能であり、錯形成により安定な金属錯体を形成する。また、分子全体に π 電子共役系が広がっているため、平面構造をとり、強い色を呈するという優れた特徴がある[4]。

フタロシアニンは通常中心にのみ金属配位能をもつが、我々の研究室ではフタロシアニンの外部にヘテロ環とメソ位の3ヶ所の窒素原子からなる外部配位サイトを導入し、外部配位サイトへの金属配位について検討を行っている(図1)[5]。この外部配位サイトを有するフタロシアニンは、側鎖Rに極性置換基等の様々な置換基を導入することで機能性を付与し、他の分子や外部配位サイトへ配位した金属イオンと相互作用させることが出来る。

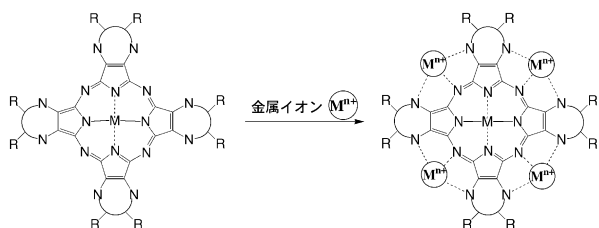


図1 フタロシアニン外部配位サイトへの金属配位様式

また、ジメチルスルホキシド等の配位子をもつ錯体では、可視光照射により、硫黄配位から酸素配位へ、酸素配位から硫黄配位へと可逆的に異性化を起し、フォトクロミック特性を示すことが報告されている(図2)[6]。

そこで、このようなスルホニル基を持つ側鎖をフタロシアニンに導入し、光照射に伴う金属配位様式の変換によりフ

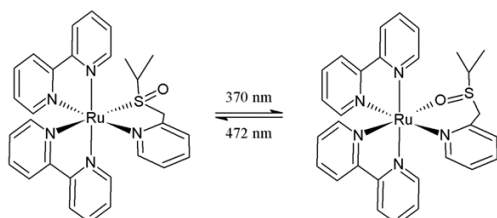


図2 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pySO})]^{2+}$ の硫黄配位から酸素配位への可逆的な異性化

ォトクロミック特性を示すフタロシアニンを合成可能で

あるか検討を行った。フタロシアニンは高耐光性、熱安定性を有することから、耐光性、熱安定性に優れたフォトクロミック化合物が得られると考えられる。

2. 電子吸引性スルホニル側鎖を有するフタロシアニン (Pc1) の合成

本研究では、スルホニル側鎖を有するフタロシアニン **Pc1** (図3左) 及びスルホニル基をスルフィドに変換したフタロシアニン **Pc2** (図7) の合成を目指した。合成した **Pc1** は Ru^{3+} 等の金属塩を添加して外部配位サイトの窒素原子及びフタロシアニン側鎖の硫黄原子、酸素原子が金属に配位することで金属錯体(図3右)を形成すると考えられる。この金属錯体は、フタロシアニン側鎖の硫黄原子又は酸素原子と金属イオンとの相互作用を光照射により変換することでフォトクロミック特性を示し、前述のフォトクロミック化合物の安定性の問題を解決できると考えられる。

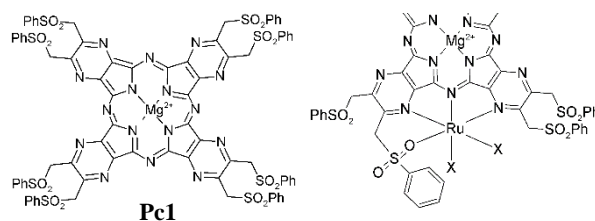


図3 目的とするフタロシアニン化合物 (**Pc1**) (左) と予想される金属錯体の概略 (右)

実験はまず、**Pc1**の合成を行った(図4)。100 mL ナスフラスコに Diaminomaleonitrile (1.00 g, 9.25 mmol) と 1,4-dibromo-2,3-butanedione (2.26 g, 9.25 mmol) を入れ、Benzene (30 mL) に溶解し、Dean-stark 装置を用いて窒素気流下で加熱還流した。24 時間後、TLC (Hexane : AcOEt=4 : 1) にて反応の進行を確認し、反応液にシリカゲルを加えて CH_2Cl_2 で洗浄ろ過を行った。ろ液を回収後、溶媒を減圧留去し、ジシアノ体 **1** (収率 88% 薄黄色結晶) を得た。生成物を真空乾燥後、 CDCl_3 を用いて $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定を行った。その結果、ジシアノ体 **1** の各炭素由来のシグナル (27.1, 112.3, 131.9, 155.4 ppm) が観測され、ジシアノ体 **1** の生成を確認した。

続いて、100 mL ナスフラスコにジシアノ体 **1** (2.00 g, 6.33 mmol) と Sodium Benzenesulfinate (3.59 g, 15.19 mmol) を入れ、 H_2O (50 mL) を加えた[7]。この時、Sodium Benzenesulfinate は溶解したがジシアノ体 **1** が溶解せずに沈殿した。そのため、Acetone を 50 mL 加え、ジシアノ体 **1** を完全に溶解してから室温で攪拌した。数分後、白色の

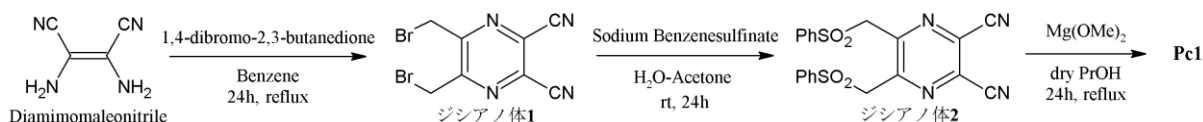


図 4 Pc1 の合成経路

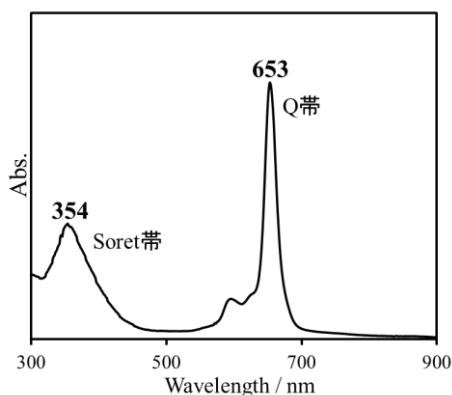


図 5 Pc1 の UV-vis 吸収スペクトル

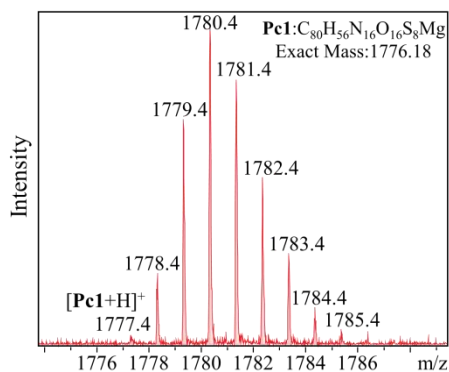


図 6 Pc1 の MALDI-MS スペクトル

靄状の沈殿物が析出し始めた。24 時間後、TLC (Hexane : AcOEt = 4 : 1) で反応の進行を確認し、沈殿物を H₂O で洗浄ろ過した。ろ過物を真空乾燥後、ジシアノ体 2 (収率 90 %、無色結晶) を得た。この生成物について DMSO-*d*₆ (DMSO 中の 6 個の水素原子を重水素に置換したもの) を用いて ¹H-NMR、¹³C-NMR 測定を行った。その結果、ジシアノ体 2 の各炭素由来のシグナル (61.0, 113.9, 129.7, 130.4, 133.1, 135.7, 139.0, 150.9 ppm) が観測され、ジシアノ体 2 の生成を確認した。

最後に、100 mL ナスフラスコにジシアノ体 2 (200 mg, 4.56 × 10⁻⁴ mol) を入れ、dry PrOH (20 mL) で溶解し、Mg(OMe)₂ (0.60 mL, 4.56 × 10⁻⁴ mol) を加えて窒素気流下で加熱還流した。24 時間後、赤茶色から深緑色に変色した反応溶液に Hexane を加えてデカンテーションし、沈殿した深緑色結晶をろ過した後、カラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂ : EtOH = 50 : 1) で精製した。溶媒を減圧留去後、生成物 (収率 1%、深緑色結晶) を得た。生成物を真空乾燥後、Acetone-*d*₆ (Acetone 中の 6 個の水素原子を重水素に置換したもの) を用いて ¹H-NMR、¹³C-NMR、UV-vis 吸収スペクトル、MALDI-MS 測定により構造解析を行った。

UV-vis 吸収スペクトル測定の結果、フタロシアニン特有の π-π* 遷移に基づく Q 帯が 657 nm、Soret 帯が 355 nm に観測された (図 5)。さらに、MALDI-MS 測定の結果、Pc1 (Exact Mass: 1776.18) のプロトン付加体が 1777.4 に観測され、質量が一致するとともに、C₈₀H₅₇N₁₆O₁₆S₈Mg の理論的な同位体パターンと一致した (図 6)。

これらの結果より、目的とするスルホン側鎖を有するフタロシアニン Pc1 の生成を確認した。

3. スルフィド側鎖を有するフタロシアニン化合物 (Pc2) の合成

Pc1 のスルホン側鎖の金属配位への影響を確認するため、比較としてスルフィド側鎖を有するフタロシアニン

Pc2 を合成した (図 7)。まず、100 mL ナスフラスコにジシアノ体 1 (500 mg, 1.58 mmol) を入れ、CH₂Cl₂ (15 mL) で溶解し、PhSH (0.36 mL, 3.48 mmol) を加えた。そこに、Pyridine (0.39 mL, 4.74 mmol) をゆっくり滴下し、室温で攪拌した。2 時間後、TLC (Hexane : AcOEt = 4 : 1) で反応の進行を確認し、反応溶液を 15 %チオ硫酸ナトリウム水溶液と AcOEt で抽出した。有機層に Na₂SO₄ を加えて脱水後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane : AcOEt = 10 : 1) で精製後、溶媒を減圧留去し、生成物 (収率 72 %、薄黄色結晶) を得た。生成物を真空乾燥後、DMSO-*d*₆ を用いて ¹H-NMR、¹³C-NMR 測定を行った。その結果、ジシアノ体 3 の各炭素由来のシグナル (36.7, 113.7, 127.3, 129.1, 130.6, 133.7, 135.8, 155.8 ppm) が観測され、ジシアノ体 3 の生成を確認した。

続いて、100 mL ナスフラスコにジシアノ体 3 (337 mg, 9.00 × 10⁻⁴ mol) を入れ、dry EtOH (15 mL) で溶解し、Mg(OMe)₂ (1.19 mL, 9.00 × 10⁻⁴ mol) を加えて窒素気流下で加熱還流した。24 時間後、赤茶色から深緑色に変色した反応溶液に AcOEt を加えてデカンテーションし、溶媒を減圧留去後、生成物 (収率 1%、深緑色結晶) を得た。生成物を真空乾燥後、DMSO-*d*₆ を用いて ¹H-NMR、¹³C-NMR、UV-vis 吸収スペクトル、MALDI-MS 測定により構造解析を行った。

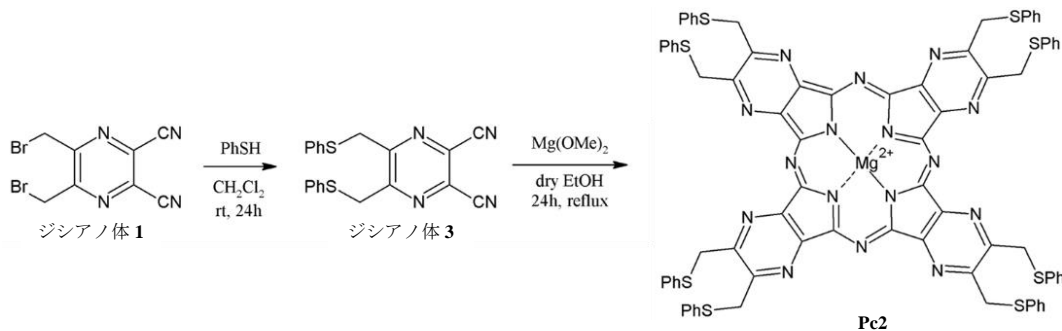


図 7 **Pc2** の合成経路

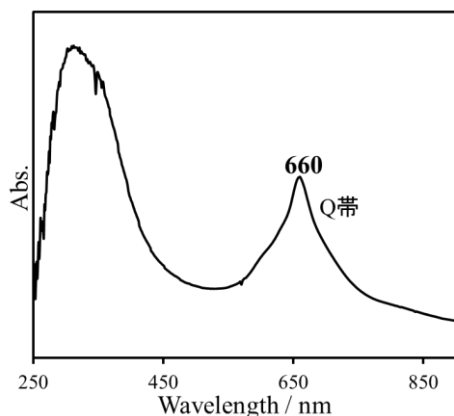


図 8 **Pc2** の UV-vis 吸収スペクトル

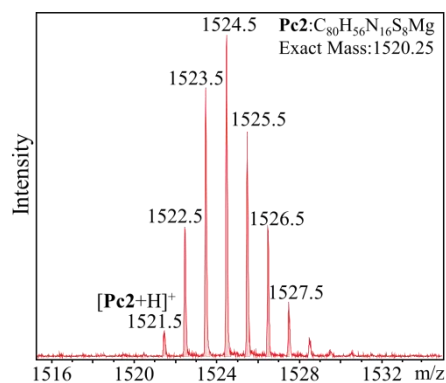


図 9 **Pc2** の MALDI-MS スペクトル

UV-vis 吸収スペクトル測定の結果、Q 帯が 660 nm に観測された (図 8)。さらに、MALDI-MS 測定の結果、**Pc2** (Exact Mass:1520.25) のプロトン付加体が 1521.5 に観測され、質量が一致するとともに、 $C_{80}H_{56}N_{16}S_8Mg$ の理論的な同位体パターンと一致した (図 9)。

これらの結果より、目的とするスルフィド側鎖を有するフタロシアニン **Pc2** の生成を確認した。

4. 結論

これまでに側鎖にスルホニル基を有するフタロシアニンの合成は報告されているが[8, 9]、いずれも芳香環に直接スルホニル基が結合しており、原子間距離の関係上、外部配位サイトに配位した金属イオンとスルホニル基とが相互作用しにくい。そのため、スルホニル基とヘテロ環の間にメチレン基を導入し、容易に相互作用するようにスルホニル基と金属イオンの距離を近づけた **Pc1** の合成を試みた。

実験の結果、ジシアノ体 **2** の 4 量化によりフォトクロミック特性を示す可能性をもつ **Pc1** の合成に成功した。さらに、ジシアノ体 **3** を合成し、ジシアノ体 **3** の 4 量化によりスルフィド側鎖を有する **Pc2** の合成に成功した。しかし、これまで我々の研究室で合成してきたフタロシアニンの収率は 50 % 程度であるが[5]、**Pc1**、**Pc2** は共に収率が 1 % と低いことが問題であり反応条件の検討により収率の改

善が必要である。

謝辞

本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (分子・物質合成) の支援により北陸先端科学技術大学院大学で実施した。

引用文献

- 1) 入江正浩, 機能性色素の応用, CMC 出版 (2002).
- 2) 荒木浩二、明石満、高原淳、工藤一秋, 有機機能材料, 東京化学同人 (2006).
- 3) 市村國宏, クロミック材料の開発, CMC 出版(2000).
- 4) *Phthalocyanine. Properties and Applications*; Leznoff, C.C., Lever, A. B. P., Eds.; VCH Publications: New York, 1989; Vol. 1, 1993; Vols. 2 and 3, 1996; Vol. 4.
- 5) E. Matsui, I. Hirazawa and M. Kobayashi, *Journal of Ecotechnology Research*, **2009**, *15*, 1-4.
- 6) A. W. King, B. A. McClure, Y. Jin, and J. J. Rack., *J. Phys. Chem.*, **2014**, *118*, 10425-10432.
- 7) J. ZuO, Z-J. Wu, J-Q. Zhou, et al, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 634-640.
- 8) B. Tylleman, G. Gbabode, C. Amato, et al, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 2789-2797.
- 9) M-E. Ragoussi, G. Katsukis, A. Roth, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4593-4598.