

J. Technology and Education, Vol.26, No.1, pp.11–15 (2019)

研究論文

金属配位能を有する架橋型フタロシアニン合成法の検討

森田 裕貴、信田 光貴、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

Study on crosslinked phthalocyanine synthesis with metal coordination ability

Yuki Morita, Koki Shinoda and Eiki Matsui*

Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College
(Geshi, Sabae, Fukui 916-8507, Japan)

(Received January 12, 2019; Accepted February 1, 2019)

Abstract

Phthalocyanine (Pc) is one of the functional dyes that is applied primarily for use in solar cells and organic transistors. Usually, Pc has a metal-ion coordinating property that is active only at the center. However, we created external coordination sites, each of which consists of three nitrogen atoms in the heterocycle and the meso positions, in order to coordinate metal ions at the outside of Pc. In this research, we attempted to synthesize crosslinked Pcs (**Pc1**, **Pc2**). In these crosslinked Pcs, two Pc molecules are connected in a plane by crosslinking molecules (pyrazine or benzene), and new functions due to a more extended π conjugation can be expected. The formation of intermediate products of crosslinked Pcs was confirmed by a synthetic route via subphthalocyanine.

Keywords: Phthalocyanine, Binding Sites, Metal Ion Binding, Binuclear Phthalocyanine

1. 緒論

近年の技術進展に従って色素は色の印象を与える物質としてだけでなく光、熱、pH、酸化還元等の外部刺激と相互作用することにより色調、構造変化により応答性を示すような分子、つまり機能性色素が利用されることが多くなってきた。機能性色素の機能としては光導電性、蛍光性、二色性、近赤外吸収性、非線形光学性、生体染色性等が挙

げられる[1]。この機能性を利用して機能性色素は太陽電池、有機トランジスタ、情報記録材料、エネルギー変換材料、医療診断材料等へ応用されている[2]。

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、鮮やかな青から緑色に呈色し、中心部分に各種金属を取り込み錯形成することが可能な分子であり、錯形成することで安定な金属錯

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ことから分子構造は平面性が高く、化学的安定性に優れた特徴がある[3]。

フタロシアニンは通常中心にのみ金属配位能をもつが、我々の研究室では外部のヘテロ環とメソ位の 3 ヶ所の窒素原子の孤立電子対を利用した外部配位サイトを導入し、各種金属の配位特性の調査を行っている (図 1) [4]。この外部配位サイトを有するフタロシアニンは、環外部のピラジン骨格の側鎖 R に置換基を導入することにより水溶性やフォトクロミック特性等の機能を発現させ、配位した金属イオンや他の分子と相互作用することができる。

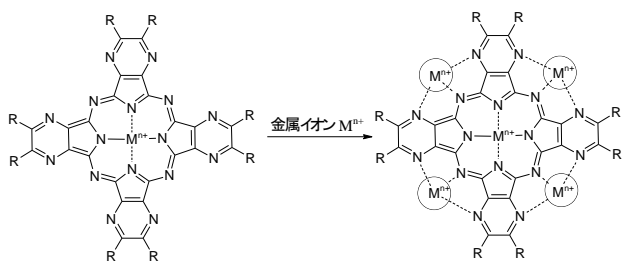


図 1 フタロシアニン外部配位サイトへの金属配位様式

これまで単量体に置換基を導入して各種特性の調査を行ってきたが、その一方でフタロシアニン二分子が架橋分子により平面的に連結したようなフタロシアニンの報告例は少ない[5][6]。

そこで、これまでの研究成果である環外にヘテロ原子を導入した外部配位サイトを有するフタロシアニン (図 1) をより発展させ、架橋分子により平面的に連結させたピラジン骨格を含む外部配位サイトを有する架橋型フタロシアニン (図 2) を合成可能であるか検討を行った。

架橋型フタロシアニンは、ピラジンを用いた架橋構造をとることで、2つのフタロシアニン骨格結合部に存在する窒素原子およびメソ位の窒素原子、環外のピラジン環の窒素原子の計 5 つの窒素原子からなる外部配位サイトが形成される (図 2)。形成された 2 つの外部配位サイトは、より多数のヘテロ原子で構成されるため強い配位能力を有すると考えられ、比較的イオン半径が大きく、また価数

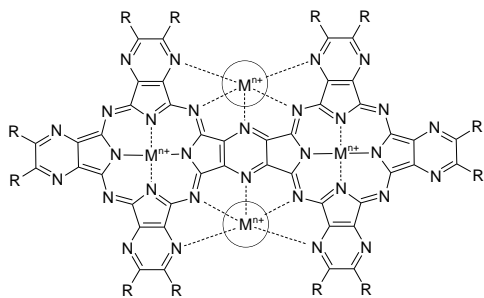


図 2 架橋型フタロシアニンの金属配位予想

が大きい重金属の金属配位や他の有機分子を取り込むホスト-ゲスト化合物として機能すると考えられる[7]。

また、単量体と比較して π 電子共役系が伸びることからフタロシアニンの特徴的な Q 帯が長波長側にシフトし、近赤外領域に吸収帯が現れる可能性があり、新たな材料としても期待できる。

2. テトラシアノ体 1 を用いた架橋型フタロシアニン (Pc1) の合成

本研究では、架橋分子としてテトラシアノ体 **1** または 1,2,4,5-tetracyanobenzene を使い、ジシアノ体 **2** からサブフタロシアニン **SubPc** を合成した後、架橋分子と **SubPc** 二分子との環拡大反応により **Pc1**, **Pc2** の合成を試みた (図 3)。架橋分子とジシアノ体との直接閉環反応を行うと、主生成物はジシアノ体のみによる閉環反応が進行した単量体のみが生成する確率が高いが、この手法では架橋分子に対して 2 等量の **SubPc** が反応することにより架橋型フタロシアニンをより効率よく合成できると推測した。

実験はまず、テトラシアノ体 **1** の合成を行った。50 mL ナスフラスコに 5,6-dichloro-2,3-dicyanopyrazine (0.50 g, 2.51 mmol) と Sodium cyanide (0.271 g, 5.02 mmol) を加えて、THF (10 mL) に溶解し、室温で 12 時間攪拌した。12 時間後、TLC (Hexane : AcOEt = 4 : 1) にて反応の進行を確認し、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane : AcOEt = 4 : 1) で精製した。溶媒を減圧留去後、真空乾燥してテトラシアノ体 **1** (収率 56%、無色結晶) を得た。得られたテトラシアノ体 **1** は Acetone-*d*₆ (Acetone 中の 6 個の水素原子を重水素に置換したもの) を用いた ¹³C-NMR 測定、Toluene をドーパントとして用いた APPI-MS 測定により構造解析を行った。その結果、¹³C-NMR ではテトラシアノ体 **1** の各炭素由来のシグナル (112.0, 132.0 ppm) が観測され、APPI-MS ではテトラシアノ体 **1** (C₈N₆, Exact Mass: 180.0) の H₃O⁺付加体が 199.1 に観測され、テトラシアノ体 **1** の生成が明らかとなった。

次にジシアノ体 **2** の合成を行った。200 mL ナスフラスコに Benzil (5.00 g, 23.8 mmol) と Diaminomaleonitrile (2.57 g, 23.8 mmol) を加え、CH₃CO₂H (70 mL) に溶解した後、12 時間加熱還流した。12 時間後、反応溶液に蒸留水を加えて結晶を析出させ、ろ過した後、蒸留水でよく洗浄した。洗浄後 50°C にて真空乾燥して溶媒を留去し、ジシアノ体 **2** (収率 90%、淡黄色) を得た。続いて、Acetone-*d*₆ を用いて ¹H-NMR、¹³C-NMR 測定により構造解析を行った。その結果、¹³C-NMR ではジシアノ体 **2** の各炭素由来のシグ

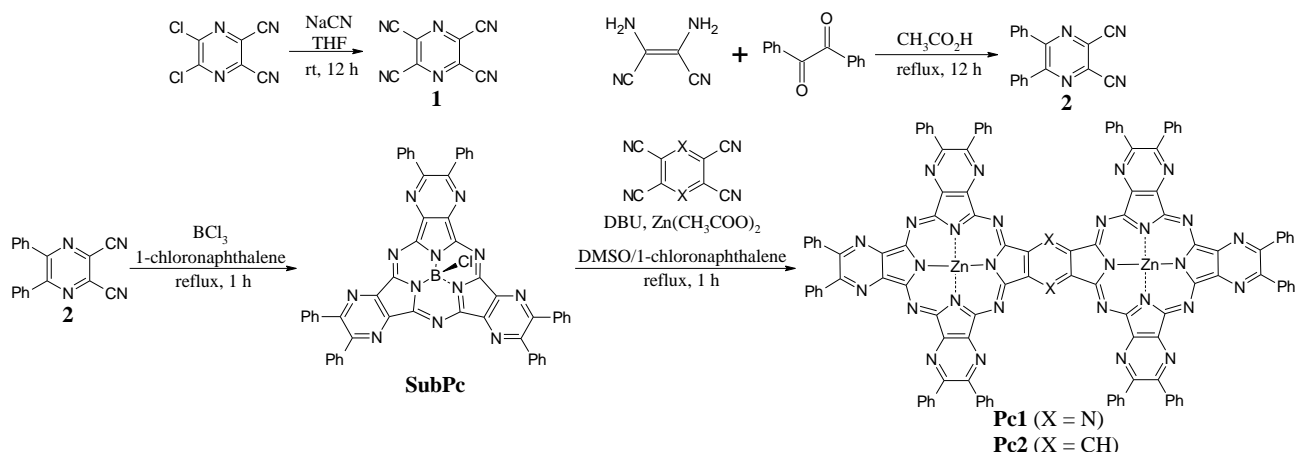


図3 架橋型フタロシアニン **Pc1**, **Pc2** の合成経路

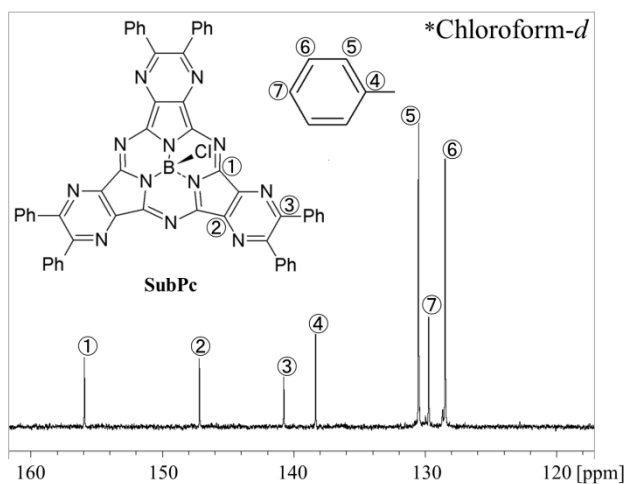


図4 **SubPc** の ^{13}C -NMR スペクトル

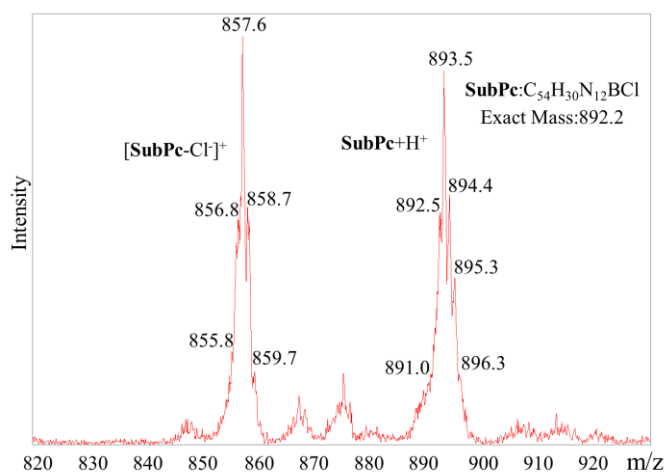


図5 **SubPc** の ESI-MS スペクトル

ナル (113.8, 128.6, 129.9, 130.2, 130.6, 136.1, 155.6 ppm) が観測され、ジシアノ体 **2** の生成が明らかとなった。

続いて、ジシアノ体 **2** を用いて架橋型フタロシアニンの前駆体となる **SubPc** の合成を行った[8]。50 mL ナスフラスコにジシアノ体 **2** (1.00 g, 3.54 mmol) を加え、1-chloronaphthalene (5 mL) に溶解し、1M の BCl_3 in *p*-xylene 溶液 (3.54 mL, 3.54 mmol) を加えて窒素気流下で1時間加熱還流した。1時間後、TLC (CH_2Cl_2) で反応の進行を確認し、反応溶液に Hexane を加えて結晶を析出させてろ過し、Hexane で洗浄した。その後、残渣を CH_2Cl_2 を用いて抽出し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2) で精製した。溶媒を減圧留去後、真空乾燥し **SubPc** (収率 44%、赤色) を得た。続いて、Chloroform-*d* を用いた ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 測定および ESI-MS 測定により構造解析を行った。その結果、 ^{13}C -NMR では **SubPc** の各炭素由来のシグナル (128.6, 130.0, 130.5, 138.3, 140.8, 147.7, 155.9 ppm) が観測された(図4)。ESI-MS では **SubPc**

($\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{BCl}$, Exact Mass: 892.2) の Cl 脱離体が 857.6 と H^+ 付加体が 893.5 に観測された(図5)。以上のことから、**SubPc** の生成が明らかとなった。

最後に、環拡大反応による架橋型フタロシアニン **Pc1** の合成を行った[9]。50 mL ナスフラスコに **SubPc** (100 mg, 1.12×10^{-4} mol) とテトラシアノ体 **1** (20 mg, 1.12×10^{-4} mol) を加え、1-chloronaphthalene (1 mL) と DMSO (5 mL) で溶解し、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (41 mg, 2.24×10^{-4} mol) と DBU (0.018 mL, 1.12×10^{-4} mol) を加えて窒素気流下で1時間加熱還流した。1時間後、TLC (CH_2Cl_2) で反応の進行を確認し、反応溶液に蒸留水を加えて沈殿をろ過し、AcOEt で洗浄した。その後、残渣を CH_2Cl_2 で抽出し溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 : EtOH = 20 : 1) で精製した。溶媒を減圧留去し真空乾燥後、生成物(緑色)を得た。得られた生成物について、MALDI-MS 測定により構造解析を行った。

MALDI-MS 測定の結果より、**Pc1** ($\text{C}_{116}\text{H}_{60}\text{N}_{30}\text{Zn}_2$, Exact

Mass: 2000.4) の分子イオンピークは観測されず、フタロシアニン単量体である **Pc3** ($C_{62}H_{30}N_{16}O_4Zn_2$, Exact Mass: 1190.1) の H^+ 付加体および Na^+ 付加体の分子イオンピークが 1191.3 と 1214.3 に確認された (図 6)。この **Pc3** は、反応溶媒として吸湿性の高い DMSO を用いているために、**SubPc** とテトラシアノ体 **1** が反応した後、わずかな系内の水によって 2 つのニトリル基がカルボン酸に加水分解され、亜鉛が配位して生成したと考えられる (図 7)。

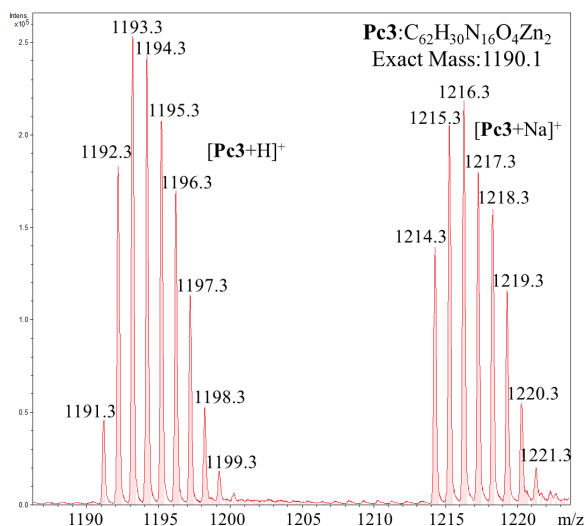


図 6 **Pc3** の MALDI-MS スペクトル

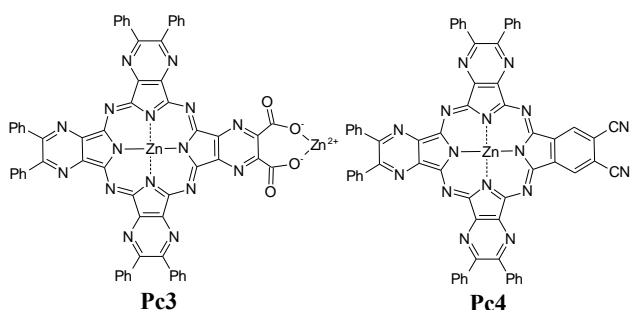


図 7 **Pc3** および **Pc4** の構造

3. 1,2,4,5-tetracyanobenzene を用いた架橋型フタロシアニン (**Pc2**) の合成

続いて、1,2,4,5-tetracyanobenzene を架橋分子としたフタロシアニン **Pc2** の合成を行った[8]。50 mL ナスフラスコに **SubPc** (324 mg, 3.63×10^{-4} mol) と 1,2,4,5-tetracyanobenzene (32 mg, 1.82×10^{-4} mol) を加え、1-chloronaphthalene (1 mL) と DMSO (5 mL) で溶解し、 $Zn(OAc)_2$ (133 mg, 7.26×10^{-4} mol) と DBU (0.054 mL, 3.63×10^{-4} mol) を加えて窒素気流下で 1 時間加熱還流した。1 時間後、TLC (CH_2Cl_2) で反応の進行を確認し、反応溶液に蒸留水を加えて沈殿をろ過し、AcOEt でよく洗浄した後、真空乾燥し、

生成物 (緑色) を得た。得られた生成物について、MALDI-MS 測定により構造解析を行った。

MALDI-MS 測定の結果より、**Pc2** ($C_{118}H_{62}N_{28}Zn_2$, Exact Mass: 1998.4) の分子イオンピークは観測されず、フタロシアニン単量体である **Pc4** ($C_{64}H_{32}N_{16}Zn$, Exact Mass: 1088.2) の H^+ 付加体および Na^+ 付加体の分子イオンピークが 1089.3 と 1110.2 に確認できた (図 8)。

Pc4 は環拡大反応において、1,2,4,5-tetracyanobenzene と **SubPc** が反応して、生成したものと考えられる (図 7)。今後、1,2,4,5-tetracyanopyrazine に対して **SubPc** の量を増やすことで目的の **Pc2** が得られると考えられる。また、テトラシアノ体 **1** と比較して 1,2,4,5-tetracyanopyrazine の方が構造的に安定であり、加水分解が起こらずニトリル基が残り **Pc4** が生成したと考えられる。

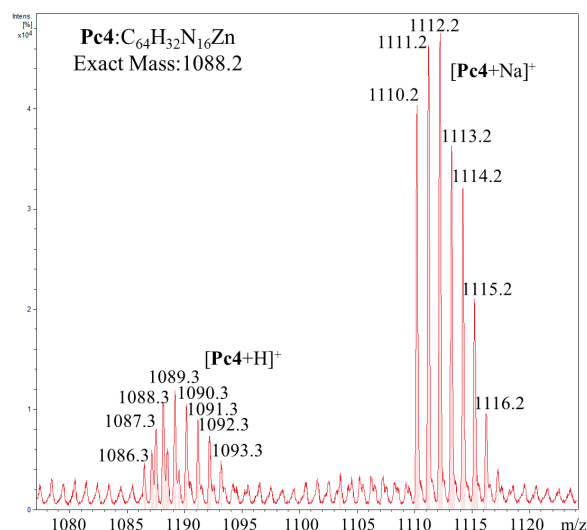


図 8 **Pc4** の MALDI-MS スペクトル

4. 結論

これまでにベンゼン骨格を有した架橋型フタロシアニンの合成は報告されているが[5][6]、環外部に金属を取り込むことが可能な外部配位サイトを持ったフタロシアニンの例は報告されていない。そのため、架橋分子としてヘテロ原子を含むピラジンを有した架橋型フタロシアニンの合成について、**SubPc** を用いた環拡大反応により試みた。

実験の結果、前駆体であるテトラシアノ体 **1** とジシアノ体 **2** の合成に成功した。また、ジシアノ体 **2** の 3 量化により **SubPc** の合成に成功した。架橋分子を用いた環拡大反応では、目的通りサブフタロシアニン骨格からフタロシアニン骨格に変換されていることが明らかとなったが、目的とする **Pc1** および **Pc2** は残念ながら得られなかった。

しかし、生成したフタロシアニン単量体である **Pc4** につ

いては環拡大反応に利用できるニトリル基が残っている。そのため、架橋分子と **SubPc** との環拡大反応と同様な条件で、**Pc4** と **SubPc** を用いて再度環拡大反応を行うことにより、架橋型フタロシアニンが得られると期待できる。

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」シーエムシー出版 (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) C.C. Leznoff, A. B. P. Lever, Eds. “*Phthalocyanine. Properties and Applications*”; VCH Publications: New York, Vol. 1 (1989), Vols. 2 and 3 (1993), Vol. 4 (1996).
- 4) E. Matsui, I. Hirazawa and M. Kobayashi, *Journal of Ecotechnology Research*, **15**, 1-4 (2009).
- 5) T. Ikeue, M. Sonoda, S. Kurahashi, H. Tachibana, D. Teraoka, T. Sygimori, K. Kasuga, M. Hanada, *Inorganic Chem. Commun.*, **13**, 1170-1172 (2010).
- 6) Y. Tolbin, E. Pushkarev, G. Tomilova, and S. Zefirov, *Macroheterocycles*, **3**, 30-32 (2010).
- 7) Y. Tolbin, E. Pushkarev, G. Tomilova, and S. Zefirov, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **12**, 1187-1193 (2008).
- 8) G. Claessens, D. González-Rodríguez, and T. Torres, *Chem. Rev.*, **102**, 835-854 (2002).
- 9) T. Cempesti, M. Gabri. T. Alvarez, E. N. Durantini, *Dyes and Pigments*, **91**, 6-12 (2011).