

金属配位部位を有するアントラキノン色素の配位状態の同定

松井 栄樹*、小林 勝也、大江 真樹

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

Identification of metal complex of anthraquinone dyes having coordination site

Eiki MATSUI*, Katsuya KOBAYASHI, Masaki OE

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

(Received March 4, 2020; Accepted March 23, 2020)

Abstract

The purpose of this study was to introduce a substituent having a metal coordination moiety into an anthraquinone dye and to identify the effect of the metal coordination on the quinone site using ESI-MS. 2-Amino dye **2** and 1-amino dye **4** were synthesized, and their structures were identified by APCI-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and DEPT45 measurements. Subsequently, ESI-MS measurement of the metal coordination of dyes **2** and **4** showed the complex formation. As a result, in the case where Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+} ions were coordinated, the signals where the amino group of dye **2** was deprotonated and the metal ion was coordinated were strongly observed. On the other hand, the signals in which the metal ion and the perchlorate ion coordinated to dye **4** were strongly observed.

These differences can be attributed to the position of the metal coordination moiety. Deprotonation of the amino group and coordination at the quinone site occur which is likely to play a part in complex formation.

Keywords: anthraquinone dye, metal coordination, ESI-MS, coordination at the quinone

1. 緒論

色素の歴史は古く、中国では紀元前 3000 年頃、ヨーロッパでは紀元前 2500~800 年頃、インドでも紀元前 2500

年には天然色素を用いた染色が行われていたことが分かっている。1856 年、Perkin により最初の合成色素であるモーベインが合成された後に企業化され、それ以降多くの化学者が色素の合成に参入した。その結果、合成色素は天然色素にとって代わり、現在では合成色素による染色が主

流となっている。これらの合成色素は、近年の先端技術の進歩により着色剤としての役割だけではなく、エレクトロニクス、オプトエレクトロニクス、フォトニクスといった分野で、その機能が応用されている。先端技術分野に用いられる色素は、酸発色性、昇華転写性、光導電性、半導体レーザー感受性、帯電性、二色性、クロミック性、非線形光学特性といった新しい機能性を持ち、情報記録用色素、情報表示用色素、エネルギー変換用色素、医療診断用色素などが開発され、これらは機能性色素と呼ばれている[1]。

本研究の対象となるキノン系色素はキノン骨格を電子吸引部としたドナーアクセプターにより発色し、最高被占有軌道 (HOMO) から最低空軌道 (LUMO) への電子遷移に基づく電荷移動型吸収帯が可視領域に現れる。キノン系色素は可逆的に酸化還元可能なキノン部位をもっており、生体内でもユビキノンやプラストキノンなどが呼吸代謝や光合成における電子伝達系として重要な役割を果たしている。また、キノン系色素の金属錯体や分子錯体形成能、可逆的な酸化還元挙動、二色性、蛍光性などの機能を活かし近赤外域カラーフォーマー、エレクトロクロミズム性色素、二色性色素および蛍光二色性色素、分子センサーなどの機能性色素が種々合成されている[2]。

本研究では、キノン系色素の酸化還元特性に注目し、可逆的に酸化還元可能なキノン部位を持つアントラキノンに金属配位部分を持つ置換基を導入し、金属配位によりキノン部位に与える影響について、ESI-MS を用いた金属錯体の測定により検討を行った。

2. 金属配位可能な 2-アミノ配位色素 2 の合成

2-Aminoanthraquinone に金属配位部分である 2,2'-Dipicolyl amine を導入するために図 1 に示す経路にて合成を行った。

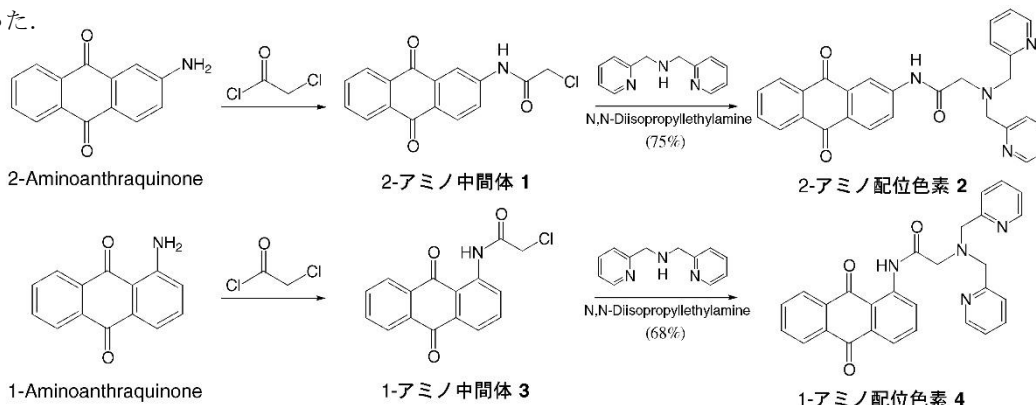


図 1 Aminoanthraquinone からアミノ配位色素 2, 4 への変換

また、導入した金属配位部分の位置によるキノン部位に与える影響について調べるため、アミノ基が 2 位ではなく 1 位に置換した 1-Aminoanthraquinone を用いて、同様に合成を行った。

まず目的の 2-アミノ配位色素 2 の前駆体となる 2-アミノ中間体 1 の合成を行った。2-Aminoanthraquinone 1.02 g を Ethyl Acetate 20 mL に溶解し、Chloroacetyl Chloride 0.80 mL を加えて 11 時間加熱還流させた後に反応液を一部とり APCI-MS 測定を行った[3]。反応終了を確認した後、溶媒を減圧留去、真空乾燥し、次の反応に続けて使用した。

反応液の APCI-MS 測定の結果より、2-アミノ配位中間体 1 の質量の理論値 299.0 に対して 2-アミノ配位中間体 1 に H⁺ が付加した (C₁₆H₁₀NO₃Cl+H⁺) 300.0 が得られ、2-アミノ中間体 1 の生成が明らかとなった。

続いて 2-アミノ中間体 1 から、金属配位部分を持つ 2-アミノ配位色素 2 の合成を行った。2-アミノ中間体 1 を dry CH₃CN 50 mL に溶解し、KI 0.96 g, 2,2'-Dipicolylamine 1.25 mL, N,N-Diisopropylethylamine 4.63 mL を加えて N₂ 気流下で 11 時間加熱還流を行った。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-アミノ配位色素 2 を 75% の収率で得た。得られた化合物について、APCI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹³C-DEPT45 測定により構造解析を行った。

APCI-MS 測定の結果より、2-アミノ配位色素 2 の質量の理論値 462.2 に対して 2-アミノ配位色素 2 に H⁺ が付加した (C₂₈H₂₂N₄O₃+H⁺) 463.1 が得られた。

¹H-NMR の測定結果より、8.79, 8.60, 8.57, 8.33, 8.31, 7.81, 7.77, 7.42, 7.35, 4.11 ppm にピコリルアミン部分、アントラキノン部分の水素シグナルが観測された。また NH が 11.8 ppm にアミド α 位の水素シグナルが 3.67 ppm に観測され、積分比も良い一致を示した (図 2)。

DEPT45 測定では4級炭素がシグナルとして現れないため、 ^{13}C -NMR 測定結果との比較により4級炭素とそのほかの炭素を見分けることができる。目的の2-アミノ配位色素 **2** には等価なシグナルとして現れる、59.5 ppm のピコリルアミン部分の2級炭素と 59.2 ppm のアミド α 位の2級炭素のほかには9個の4級炭素と11個の3級炭素が存在している。 ^{13}C -NMR, DEPT45 測定結果より4級炭素のシグナルが 183.2, 182.1, 170.1, 156.9, 144.3, 134.5, 133.8, 133.7, 128.9 ppm に9本と3級炭素のシグナルが 148.3, 138.2, 134.1, 133.7, 129.0, 127.2, 127.1, 124.5, 124.1, 123.3, 117.2 ppm に11本確認され、化学シフトも構造と良い一致を示し、目的生成物である2-アミノ配位色素 **2** の生成が確認できた(図3)。

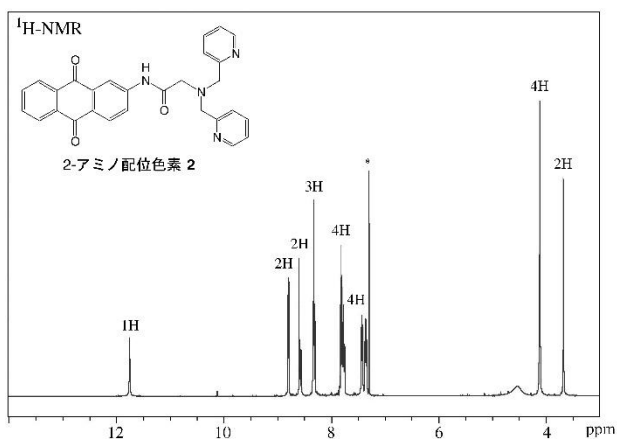


図2 2-アミノ配位色素 **2** の ^1H -NMR スペクトル

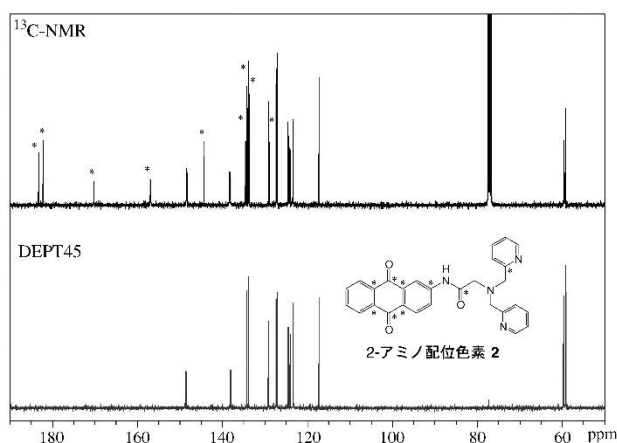


図3 2-アミノ配位色素 **2** の ^{13}C -NMR スペクトル

3. 金属配位可能な1-アミノ配位色素 **4** の合成

続いて、アミノ基が2位ではなく1位に置換した1-Aminoanthraquinoneを用いて、同様の手順にて合成を行った。

まず1-アミノ中間体 **3** の合成を行い、反応液のAPCI-MS 測定の結果より、1-アミノ配位中間体 **3** の質量の理論値 299.0 に対して1-アミノ配位中間体 **3** に H^+ が付加した ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Cl}+\text{H}^+$) 300.0 が得られ、1-アミノ中間体 **3** の生成が明らかとなった。

続いて1-アミノ中間体 **3** から、金属配位部分を持つ1-アミノ配位色素 **4** の合成を行った。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、1-アミノ配位色素 **4** を68%の収率で得た。生成物は、APCI-MS, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{13}C -DEPT45 測定により構造解析を行った。

APCI-MS 測定の結果より、1-アミノ配位色素 **4** の質量の理論値 462.2 に対して1-アミノ配位色素 **4** に H^+ が付加した ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3+\text{H}^+$) 463.1 が得られた。

^1H -NMR の測定結果より、9.12, 8.53, 8.35, 8.24, 8.01, 7.98, 7.82, 7.70, 7.18, 4.08 ppm にピコリルアミン部分、アントラキノン部分の水素シグナルが観測された。またNHが13.0 ppm にアミド α 位の水素シグナルが3.55 ppm に観測され、積分比も良い一致を示した。

^{13}C -NMR, DEPT45 測定結果より、ピコリルアミン部分の2級炭素が61.0 ppm, アミド α 位の2級炭素が59.5 ppm に確認でき、4級炭素のシグナルが186.4, 182.6, 171.4, 157.8, 141.3, 134.2, 134.0, 132.8, 118.2 ppm に9本と3級炭素のシグナルが148.8, 136.9, 135.4, 134.3, 134.2, 127.1, 127.0, 126.3, 123.8, 122.6, 122.5 ppm に11本確認され、化学シフトも構造と良い一致を示し、目的生成物である1-アミノ配位色素 **4** の生成が確認できた。

4. アミノ配位色素 **2, 4** に対する金属配位の検討

続いて、得られた金属配位可能なアミノ配位色素 **2, 4** を用いて、金属配位部位に各種過塩素酸金属塩 (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) を配位させた。

実験は2-アミノ配位色素 **2** を2 mL サンプル管に3 mg とって CH_2Cl_2 と CH_3OH の1:1の混合溶媒2 mL に溶解し、その後各種過塩素酸金属塩3 mg を添加してマイクロスペーテルで攪拌した。続いて、2-アミノ配位色素 **2** に各種過塩素酸金属塩を添加した溶液についてESI-MS測定を行った。同様の実験を1-アミノ配位色素 **4** についても行った。

その結果、2-アミノ配位色素 **2** に Zn^{2+} を添加した場合には、2-アミノ配位色素 **2** に H^+ が付加した ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3+\text{H}^+$) 463.1 のシグナルが消失し、より質量の大きなシグナルが観測され、配位部分への金属イオン配位が明らかとなった。一番強度の強い624.9のシグナルは色素 **2** に亜鉛イオン

と過塩素酸イオンが配位した($C_{28}H_{22}N_4O_3+Zn^{2+}+ClO_4^-$)のシグナルであり、理論マスパターンとも良い一致を示した(図4)。また強度は弱いですが561.0に色素2に亜鉛イオンと塩素イオンが配位した($C_{28}H_{22}N_4O_3+Zn^{2+}+Cl^-$)のシグナルが観測され、525.1には色素2が脱プロトン化し亜鉛イオンが配位した($C_{28}H_{22}N_4O_3-H^++Zn^{2+}$)のシグナルが観測された[4]。一方、1-アミノ配位色素4に Zn^{2+} を添加した場合には、色素2が脱プロトン化し亜鉛イオンが配位したシグナルが524.9に強く観測され、色素2に亜鉛イオンと陰イオンが配位したシグナルが560.8と624.6に弱く観測された。

この傾向は他の金属イオン(Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+})を配位させた場合についても観測され、 Ni^{2+} を配位させた場合に最も顕著に現れた(図5)。

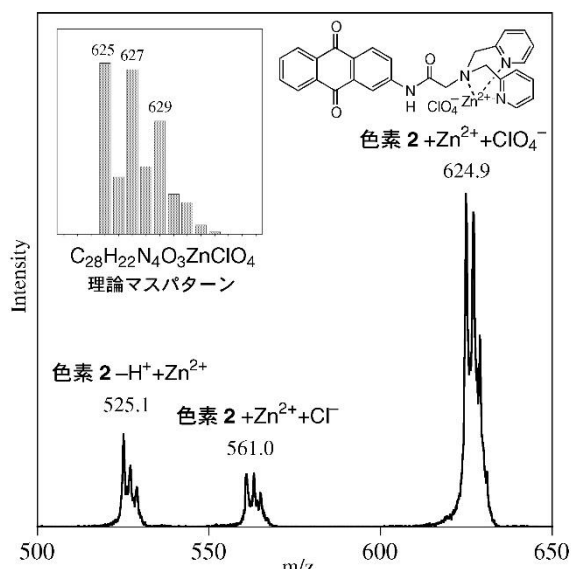


図4 2-アミノ配位色素2へ $Zn(ClO_4)_2$ を添加したESI-MS

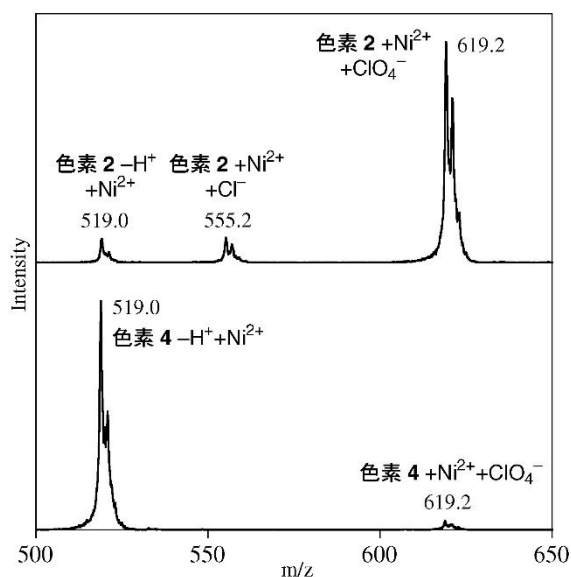


図5 アミノ配位色素2,4へ $Ni(ClO_4)_2$ を添加したESI-MS

この理由について、2-アミノ配位色素2の場合にはキノン部位とアミノ基が離れているため脱プロトン化せず、金属配位にキノン部位が関与していない619.2に観測される色素4-NH, Ni^{2+} が優先して形成される(図6上)。一方、1-アミノ配位色素4の場合はキノン部位とアミノ基が水素結合しており、この部位が金属配位する際にアミノ基のプロトン脱離が促進されるため、519.0に観測される色素4-N $^-$, Ni^{2+} が優先して形成される(図6下)[5]。

また Pb^{2+} を配位させた場合には他の金属の場合と傾向が異なり、いずれのアミノ配位色素においても、金属配位する際にアミノ基のプロトン脱離が促進されて金属配位にキノン部位が関与した種(色素4-N $^-$, Pb^{2+} 、色素4-N $^-$, Pb^{2+})が強く観測された。この理由として、 Pb^{2+} は他の金属に比べてイオン半径が大きいため[6]、錯形成する際にキノン部位が関与すること、またピリジン環同士の立体反発が抑えられ安定に錯体を形成することが挙げられる。

5. 結論

アントラキノン色素に金属配位部分を持つ置換基を導入し、金属配位によりキノン部位に与える影響についてESI-MSを用いた同定を目的として研究を行った。

まず2-アミノ配位色素2および1-アミノ配位色素4の合成を行い、APCI-MS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, DEPT45測定により構造を同定した。続いてアミノ配位色素を用いた金属配位について、ESI-MS測定を行ったところ目的通り錯形成状態が観測できた。その結果 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の金属イオンを配位させた場合については、2-アミノ配位色素2では、アミノ基が脱プロトン化して金属イオンが配位したシグナルが強く観測された。一方、1-アミノ配位色素4では、金属イオンと過塩素酸イオンが配位したシグナルが強く観測された。これらの違いは金属配位部分の位置によるものであり、キノン部位が錯形成に関与しやすい位置にある場合に、アミノ基の脱プロトン化とキノン部位での配位が起こると考えられる。

これらの結果より、アントラキノンの金属配位部分の導入位置により錯形成状態が制御できることが明らかとなった。これにより錯形成によるキノン部位の酸化還元電位の制御が可能となると考えられる。

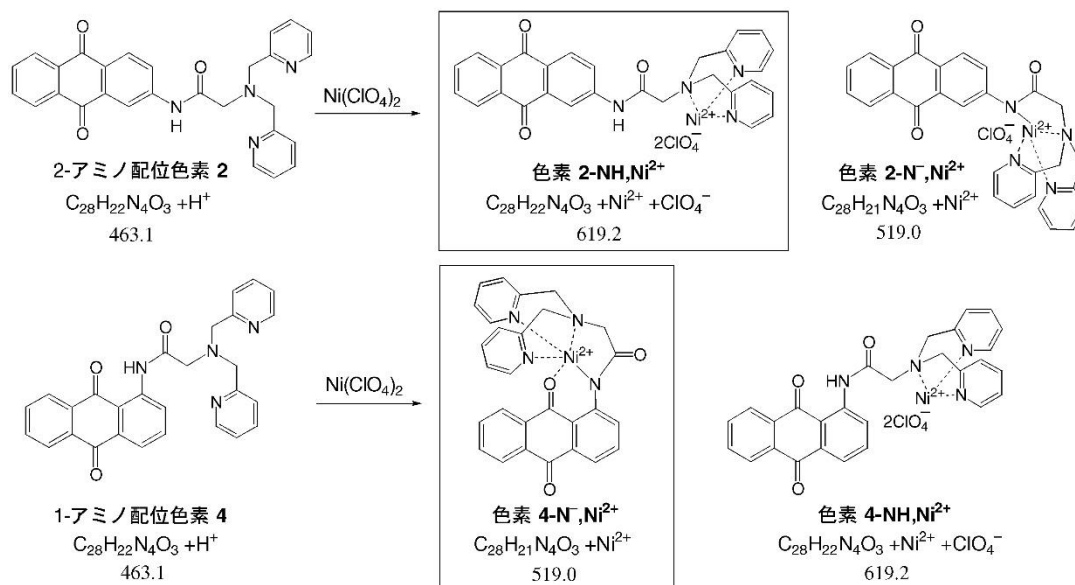


図6 アミノ配位色素 2, 4 へ Ni(ClO₄)₂ を添加した場合に生成する色素—金属錯体

引用文献

- 1) 松居正樹 「機能性色素の合成と応用技術」シーエムシー出版 (2007).
- 2) 中澄博行 「機能性色素の科学」化学同人 (2013).
- 3) E. Matsui and M. Yamakoshi, *J. Technology and Education*, **2019**, 26, 27-30.
- 4) J. H. R. Tucker, M. Shionaya, T. Koike, E. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 2465-2469.
- 5) S. Kumar, J. J. Naidu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, 378, 123-128.
- 6) A. M. Garcia, F. J. R.-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1803-1808.