

ピラジン骨格を有するサブフタロシアニンの合成

松井 栄樹*、森田 裕貴、信田 光貴

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 subphthalocyanine with a pyrazine skeleton

Eiki MATSUI*, Yuki MORITA, Koki SHINODA

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

(Received November 21, 2020; Accepted December 4, 2020)

Abstract

Subphthalocyanine (SubPc) is a phthalocyanine analog with the lowest molecular weight, having a molecular structure with one isoindole moiety less than that of phthalocyanine. Subphthalocyanine is an aromatic compound having a 14π -conjugated system, and because of its unique nonlinear optical characteristics and strong fluorescence, it is expected to have applications in various fields. Further, the molecule has a non-planar structure, so that it has an advantage of excellent solubility as compared to phthalocyanine. In this research, we attempted to synthesize subphthalocyanines having pyrazine rings (**SubPc**), as well as fluorine-substituted pyrazine rings (**SubPcF**). In this **SubPcF**, with the introduction of the electron-withdrawing substituent to the phenyl group, the color tone was also red and a large difference in the spectroscopic analysis could not be confirmed.

Keywords: Subphthalocyanine, Pyrazine ring, Electron-withdrawing substituent, Stokes shift

1. 緒論

色素の新しい機能性は先端技術のニーズとして、写真用色素、記録紙用色素、電子写真用色素、高密度情報記録用色素、情報表示用色素、エネルギー変換用色素、指示薬用色素、医療診断用色素として開発され、ますますその重要性を増してきている。また機能性色素は先端技術の発展に伴い、効率のよい高吸収剤、またはわずかな外部エネルギーによって物性が変化する材料として利用されている[1]。

π 電子系の有機分子では非局在 π 分子軌道が形成され、 π 電子は分子全体に広がって運動している。このため、電子遷移エネルギーが小さく、紫外部から近赤外に強い吸収を示す。また、光、電場、熱、環境などの外部エネルギーの刺激に対して分子レベルで敏感、迅速に応答する特徴を持つ。したがって、分子レベルで多彩で多様な機能の発現が可能となる[2]。

π 電子系有機分子のひとつであるフタロシアニン (Pc)

は 1928 年に鉄容器中でフタルイミドを製造する過程で偶然発見されたのち、1934 年に Linstead によって構造が解明された。フタロシアニンは 4 つのフタル酸イミドが窒素原子で架橋された 18π 共役系を持つ環状芳香族化合物であり、鮮明な青から緑色の高い着色力を持ち、化学安定性に優れ、特に高い耐光性を持つ。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、また強い色を呈するという優れた特徴がある。そのため、染料、顔料、インキ、塗料、触媒、吸着剤などとして広く用いられている。また、巨大環色素のひとつであって、ポルフィリンと類似の構造を持つポルフィリン型化合物であることから興味が持たれており、多数の研究が行われている。また、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錯体を形成する。

一方、サブフタロシアニン (SubPc) はフタロシアニンに比べてイソインドール部位が一つ少ない分子構造を有する、最も分子量が低いフタロシアニン類縁体である。サブフタロシアニンは 14π 共役系を持つ芳香族化合物で、特異な非線形光学特性や強い蛍光を示すことから、様々な分野での応用が期待されている[2]。

また、フタロシアニンとは異なり分子が非平面構造であるために溶解性に優れる利点も有している。しかし、サブフタロシアニンの合成および応用に関する報告はフタロシアニンの合成前駆体としての利用例に限られており[3]、未だ報告が少ないのが現状である。そのため、サブフタロシアニンの電気化学および分光科学的特性は十分解明されているとはいえない。そこで本研究では、サブフタロシアニンの中でも特に報告例が少なく、金属配位にも利用可能なピラジン骨格を有するサブフタロシアニンの合成法の確立を目的として研究を行った。

2. 本論

本研究では、サブフタロシアニンの前駆体としてジシアノ体 **1**, **2** をまず合成し、続いてジシアノ体に BCl_3 を用いてサブフタロシアニンへと閉環縮合する手法にて、2 種類のピラジン骨格を有するサブフタロシアニン **SubPc**, **SubPcF** の合成を試みた (図 1)。

・ピラジン環を有するジシアノ体 **1** の合成

まず、サブフタロシアニンの前駆体であるジシアノ体 **1** 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、酢酸 (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、ジシアノ体 **1** (収率 90%、淡黄色) を得た。続いて、APCI-MS 測定、Acetone- d_6 を用いた $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定により構造解析を行った。

APCI-MS 測定の結果より、ジシアノ体 **1** ($\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4$) の理論質量 282.1 に H^+ が付加した質量 283.0 と H_3O^+ が付加した質量 301.0 が観測された。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果より、7.58, 7.50, 7.41 ppm に積分比約 2:1:2 のシグナルが得られた。また $^{13}\text{C-NMR}$ 測定の結果より、第 3 級炭素シグナルが 130.6, 129.9, 128.6 ppm に 3 本と第 4 級炭素シグナルが 155.6, 136.1, 129.9, 113.8 ppm に 4 本観測された。以上の結果より、目的のジシアノ体 **1** の生成が確認された。

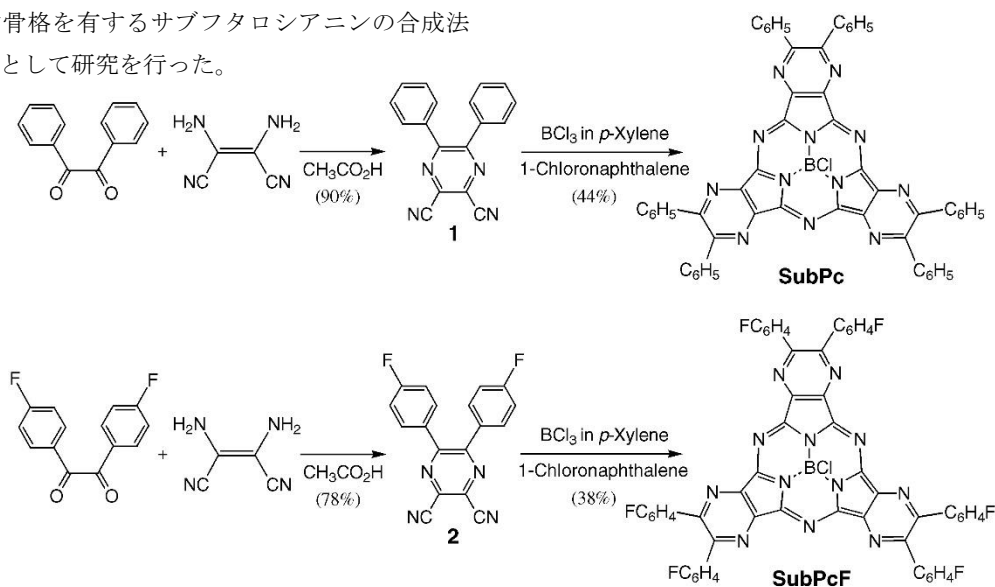


図 1 ピラジン骨格を有するサブフタロシアニン **SubPc**, **SubPcF** の合成経路

・サブフタロシアニン SubPc の合成

続いて、得られたジシアノ体 **1** を用いてサブフタロシアニン **SubPc** の合成を行った。50 mL ナスフラスコにジシアノ体 **1** (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。続いて TLC 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で精製後に真空乾燥し、**SubPc** (収率 44%、赤色) を得た。

続いて MALDI-MS 測定、Chloroform-*d* を用いた $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定により構造解析を行った。MALDI-MS 測定の結果では **SubPc** ($\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{BCl}$) の理論質量 892.3 に H^+ が付加した質量が 893.5 に観測された。また、棒グラフで表す理論マスパターンとも良い一致を示した (図 2)。

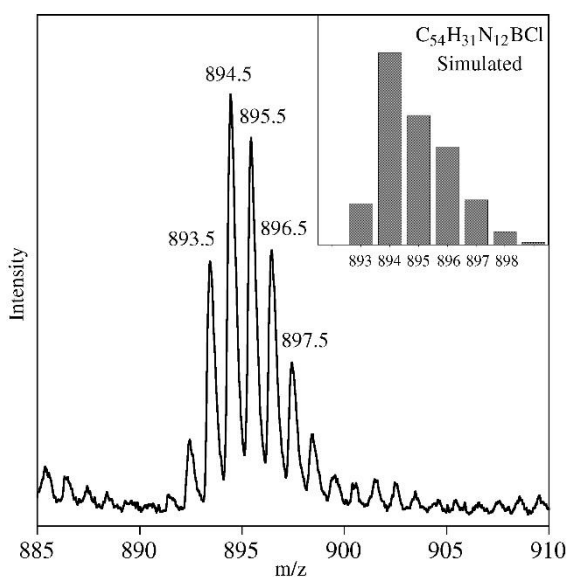


図 2 **SubPc** の MALDI-MS スペクトル

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果より、7.79, 7.45 ppm に積分比約 2:3 のシグナルが得られた。サブフタロシアニンの $^{13}\text{C-NMR}$ 測定と DEPT45 測定の結果より、第 3 級炭素シグナルが 130.5, 130.0, 128.6 ppm に 3 本と第 4 級炭素シグナルが 155.9, 147.7, 140.8, 138.3 ppm に 4 本観測されており、**SubPc** の構造と良い一致を示した (図 3)。

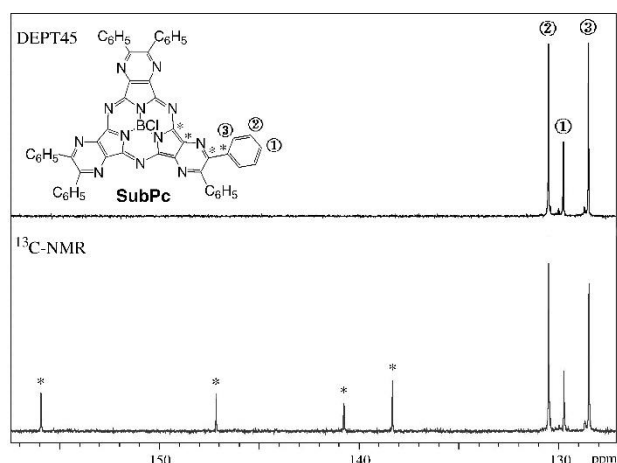


図 3 **SubPc** の $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT45 スペクトル

次に、合成した **SubPc** について測定溶媒にクロロホルムを用い、UV-vis 測定、蛍光スペクトル測定を行った。UV-vis 測定の結果より、307, 389 nm にソーレ帯、551 nm に Q 帯が観測され、ピラジン環を有するサブフタロシアニン **SubPc** の生成が確認された[4]。蛍光スペクトル測定の結果、励起波長 392 nm で励起したところ 563 nm に蛍光が観測され、ストークスシフトは 387 cm^{-1} であった (図 4)。

ストークスシフトとは、分子の吸収および蛍光スペクトルのバンド極大の波数の差のことであり、分子が励起状態から基底状態になる際の光子エネルギーの差を表している。すなわちストークスシフトが小さい方が、蛍光を発する際に失う光子エネルギーが小さいことを示している。

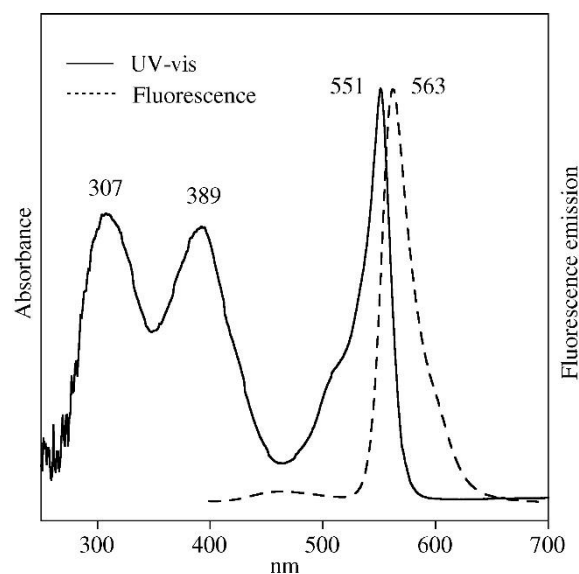


図 4 **SubPc** の UV-vis, Fluorescence スペクトル

・フェニル基にフッ素が置換したサブフタロシアニン SubPcF の合成

ピラジン骨格を有するサブフタロシアニン **SubPc** が合成できることが明らかとなったので、続いてフェニル基にフッ素が置換したベンジルを出発原料として用い、同様の手順にてサブフタロシアニン **SubPcF** の合成を行った。

まず、ジシアノ体 **1** の場合と同様の条件にて 4,4'-Difluorobenzil を原料として 2 g 用いることでフッ素が置換したジシアノ体 **2** を合成した (収率 78%、無色)。

APCI-MS 測定の結果より、ジシアノ体 **2** ($C_{18}H_8F_2N_4$) の理論質量 318.1 に H^+ が付加した質量 319.1 および H_3O^+ が付加した質量 337.1 が観測された。また、 1H -NMR 測定の結果より、7.79, 7.16 ppm に積分比約 1:1 のシグナルが得られた。ジシアノ体 **2** の ^{13}C -NMR 測定の結果より、第 3 級炭素シグナルが 132.1, 116.4 ppm に 2 本と第 4 級炭素シグナルが 164.5, 154.0, 131.2, 129.9, 112.6 ppm に 5 本観測された。また、フッ素が置換している付近の炭素原子では ^{19}F - ^{13}C でカップリングが起こり、一つのシグナルが二つに開裂していた。フッ素により近い 3 級の 132.1 ppm では 268 Hz、隣の 3 級の 116.4 ppm では 186.8 Hz、また 4 級の 164.5 ppm では 1032 Hz のスピン-スピン結合定数が観測された。また、 ^{19}F -NMR 測定の結果より -107.1 ppm に F 原子の存在が確認できた。以上の結果より、目的のジシアノ体 **2** の生成が確認された。

次に **SubPc** の場合と同様の条件にて、ジシアノ体 **2** を原料として 0.87 g 用いて **SubPcF** を合成した (収率 38%、赤色)。続いて、MALDI-MS 測定、Chloroform-*d* を用いた 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 測定により構造解析を行った。

その結果、MALDI-MS 測定の結果では **SubPcF** ($C_{54}H_{24}BClF_6N_{12}$) の理論質量 1000.2 に H^+ が付加した質量が 1001.5 に観測され、棒グラフで表す理論マスパターンとも良い一致を示した (図 5)。

1H -NMR 測定の結果より、7.78, 7.17 ppm に積分比約 1:1 のシグナルが観測された。また、サブフタロシアニンの ^{13}C -NMR 測定と DEPT45 測定の結果より、第 3 級炭素シグナルが 132.5, 115.9 ppm に 2 本と第 4 級炭素シグナルが 163.9, 154.7, 147.1, 140.7, 134.2 ppm に 5 本観測されており、**SubPcF** の構造と良い一致を示した。また、フッ素が置換している付近の炭素原子では一つのシグナルが二つに開裂し、3 級の 132.5 ppm の①では 36 Hz、115.9 ppm の②では 88 Hz、また 4 級の 163.9 ppm では 1000 Hz のスピン-スピン結合定数が観測された (図 6)。また、 ^{19}F -NMR 測定の結果より -109.9 ppm に F の存在が確認できた。

以上の結果より、目的のサブフタロシアニン **SubPcF** の生成が確認された。

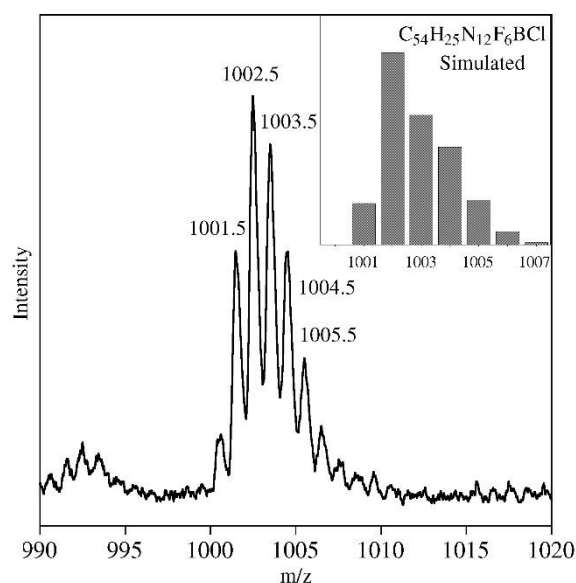


図 5 **SubPcF** の MALDI-MS スペクトル

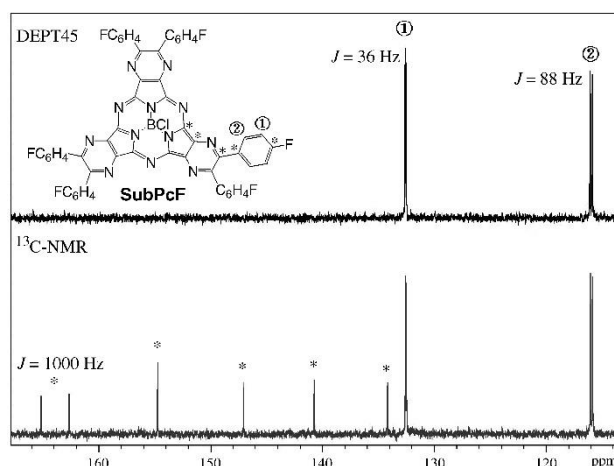


図 6 **SubPcF** の ^{13}C -NMR, DEPT45 スペクトル

次に、UV-vis 測定、蛍光スペクトル測定を行った。UV-vis 測定の結果では、ソーレ帯が 312, 396 nm に観測され、フタロシアニン類縁体に特有の π - π^* 遷移に基づく Q 帯が 552 nm に観測された。蛍光スペクトル測定の結果では、励起波長 395 nm で励起したところ 568 nm に蛍光が観測され、極大吸収波長 552 nm と極大蛍光波長 568 nm から算出したストークスシフトは 510 cm^{-1} であった (図 7) [5]。

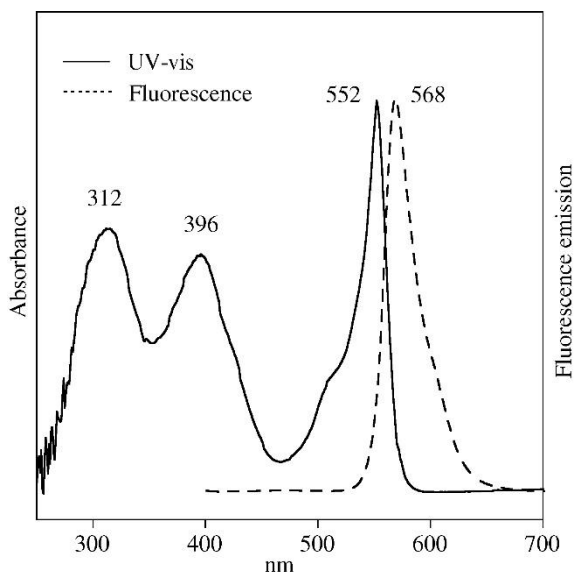


図7 **SubPcF** のUV-vis, Fluorescence スペクトル

3. 結論

ピラジン環を導入したサブフタロシアニンの合成を目的として研究を行った結果、サブフタロシアニンの前駆体となるピラジン骨格を有するジシアノ体 **1**, **2** が合成できた。その後ジシアノ体 **1**, **2** を用いて閉環反応を行うことで、目的であるピラジン骨格を有するサブフタロシアニン **SubPc**、フッ素が置換したサブフタロシアニン **SubPcF** の二種類が合成できた。

また、フェニル基に電子吸引性置換基であるフッ素を導入した **SubPcF** と無置換の **SubPc** について、UV-vis 測定や蛍光スペクトル測定の結果を比較したところ、いずれも **SubPcF** の方が若干長波長側にピークが観測される結果となった。また、ストークスシフトについても **SubPc** の場合は 387 cm^{-1} 、**SubPcF** の場合は 510 cm^{-1} でいずれも極めて小さく、励起状態でも構造上の形態変化がほとんどなく安定であることがわかった。このようにフェニル基への電子吸引性置換基の導入では、分光学的な大きな違いは確認できず、目視による色調もいずれも赤色であった。

今後、特徴的な **SubPc** を得るためには、 π 共役系が拡張する等の構造が大きく異なる **SubPc** 類縁体を合成し、分光学的特性、電気化学的特性、金属配位特性について検討していく必要がある。

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) G. Claessens, D. González-Rodríguez and T. Torres, *Chem. Rev.*, **102**, 835-854 (2002).
- 4) P. A. Stuzhin, I. A. Skvortsov, Y. A. Zhabanov, N. V. Somov, O. V. Razgonyayev, I. A. Nikitin, O. I. Koifman, *Dyes and Pigments*, **162**, 888-897 (2019).
- 5) 大野(奥村)映子, 坂本恵一, 浦野年由, *色材*, **75**, 255-260 (2002).