

極性色素分子と相互作用するフタロシアニンの合成と配位特性

松井 栄樹*、神崎 裕哉、山田 岳

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 and coordination properties of phthalocyanines that interact with triphenylmethane dyes

Eiki MATSUI*, Yuya KANZAKI and Gaku YAMADA

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

(Received September 21, 2022; Accepted October 21, 2022)

Abstract

The synthesis and characterization of new functionalized phthalocyanines (**Pc1**, **Pc2**) with directly appended ether moieties are described. These phthalocyanine compounds (Pcs) contain external binding sites composed of ether groups. Synthesis of Pcs was carried out in two stages, and the formation of Pcs were confirmed by ESI-MS measurement. Additionally, ESI-MS spectra of **Pc1** in the presence of a triphenylmethane dye also indicated the formation of a dye–phthalocyanine complex coordinated from the outside and the metal. The design strategy of the Pcs helps to extend the development of phthalocyanine-based light energy conversion.

Keywords: Phthalocyanine, Binding Sites, Dye-Phthalocyanine Complex, ESI-MS Spectra

1. 緒論

フタロシアニンはヘモグロビンや種々の酸化酵素にみられるポルフィリンに類似した構造を持ち、分子構造は平面性が高く、各種金属や置換基を導入することができる。そのため、目的に応じた金属化合物の合成が可能であり、電子移動を伴う酸化還元触媒としての多種多様な触媒作用が期待できるとともに[1]、これらの特徴を生かして、

触媒、吸着剤としてだけでなく癌のレーザー治療、太陽電池・燃料電池、エネルギー変換材料、半導体、表示材料、情報記録材料など様々な用途に用いられている[2]。

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きた(図1)[3]。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機能特性を変化させ、配位した金属イオンや他の分子と相互作用することが出来る。これまでフタロシアニン有機溶媒に溶けやすくするために側鎖 R に主に炭素鎖を導入して各種特性の調査を行ってきた。

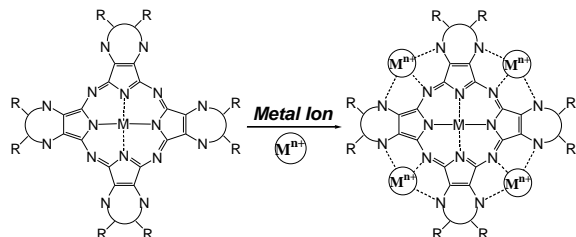


図1 フタロシアニン外部配位サイトへの金属配位様式

一方、ピラジン骨格を用いずに外部配位サイトを形成するためには、ヘテロ原子である窒素、酸素、硫黄等をフタロシアニンに導入し[4]、多点での弱い相互作用を用いた配位について設計を行う必要がある。これらの手法を導入することで、フタロシアニンの骨格構造を大きく変え、従来とは種類の異なる極性有機分子等との相互作用を可能にできると考えられる。

そこで本研究では、これまでピラジン環を用いて形成してきた外部配位サイトについて、ベンゼン環にエーテル側鎖を導入することで配位サイトを形成したフタロシアニンを合成することを目的とした(図2)。また、フタロシアニンへのエーテル側鎖導入により起こると考えられる、極性色素分子等の極性有機分子との相互作用について、ESI-MS 測定により検出できるかどうか検討することを目的として実験を行った。

2. 実験

・外部にエーテル側鎖を有するフタロシアニン (Pc1, Pc2) の合成

合成するフタロシアニンは、ハイドロキノン骨格を有するジシアノ体にてエーテル側鎖を導入した後に閉環することで、フタロシアニン骨格のメソ位の窒素原子、環外のエーテル側鎖の酸素原子からなる外部配位サイトが形成されたフタロシアニンが合成できる(図2)。

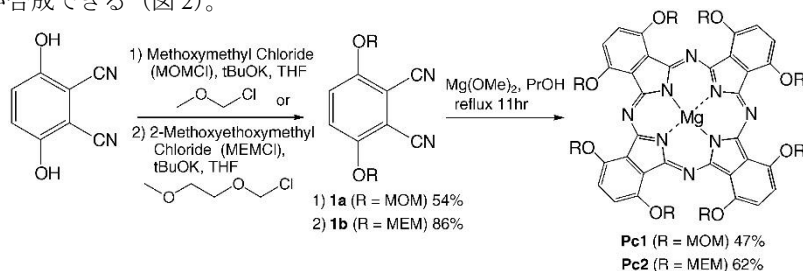


図2 エーテル側鎖を有するフタロシアニンの合成

エーテル側鎖としてMOM基(CH₃OCH₂-)またはMEM基(CH₃OCH₂CH₂OCH₂-)を有することにより、多くの極性有機分子、金属イオンと相互作用が可能になると考えられ[5]、配位能力についても相違が見られると考えられる。

フタロシアニンの前駆体であるジシアノ体**1a**の合成は、2,3-Dicyanohydroquinone 1 gをdry THF 50 mLに溶かし、t-BuOK 3.5 gを加えて11時間室温で攪拌させた後、MOMCl 2.35 mLを加えて、さらに11時間室温で攪拌して行った[6]。反応液を酢酸エチルでろ過、エバポレート後に得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒はHexane : AcOEt = 2 : 1)により精製し、ジシアノ体**1a**を54%で得た。また、MEMClを用いて同様の条件にて反応を行った後に精製し、ジシアノ体**1b**を86%で得た。

得られた生成物はAPCI-MS測定、重クロロホルムを溶媒に用いた¹H-NMR測定、¹³C-NMR測定により同定を行った。以下に各測定結果を示す。

APCI-MS 測定の結果より、ジシアノ体 **1a** の理論質量 248.0 に H⁺ が付加した質量が 248.8 に観測され、ジシアノ体 **1b** の理論質量 336.1 に H⁺ が付加した質量が 337.0 に観測された。また ¹H-NMR 測定の結果より、ジシアノ体 **1a** の MOM 基水素の 3H 分のシグナルが 3.55 ppm, 2H 分が 5.29 ppm に観測され、芳香環のシグナルが 7.48 ppm に観測された。ジシアノ体 **1b** の MEM 基水素の 3H 分のシグナルが 3.38 ppm, 2H 分が 3.57, 3.90, 5.37 ppm にそれぞれ観測され、芳香環のシグナルが 7.51 ppm に観測された。

一方、図3に示す¹³C-NMR 測定の結果より、ジシアノ体 **1a** では芳香族炭素、第4級炭素のシグナルが 106.1, 112.9, 121.6, 154.4 に4本とアルキル基炭素のシグナルが 56.9, 95.6 ppm に観測され、ジシアノ体 **1b** では、芳香族炭素、第4級炭素のシグナルが 106.1, 112.9, 121.4, 154.4 に4本とアルキル基炭素のシグナルが 59.0, 68.6, 71.3, 94.6 ppm に観測され、これらの測定結果より、目的のジシアノ体 **1a**, **1b** の生成が確認された。

続いて、得られたジシアノ体を用いてフタロシアニンの合成を行った。100 mL ナスフラスコにジシアノ体 **1a** を 150 mg を入れ、dry PrOH 20 mL で溶解し、Mg(OMe)₂ 1.25 mL を加えて窒素気流下で 11 時間加熱還流した。

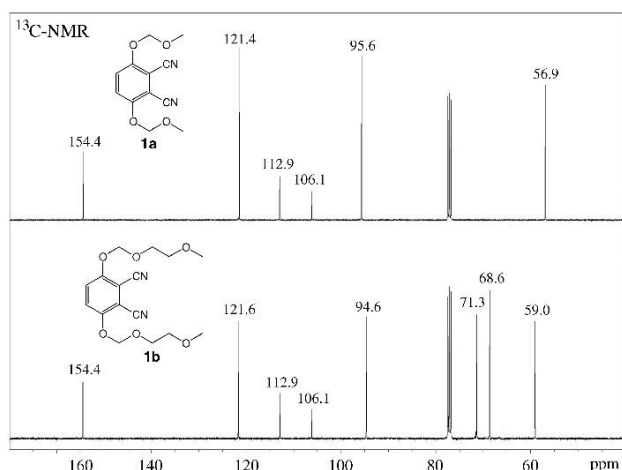


図3 ジシアノ体 **1a** と **1b** の ^{13}C -NMR 測定結果

室温に冷却後、青紫色の反応溶液に蒸留水を加えて沈殿を生成させ、ろ過、蒸留水で洗浄後に真空乾燥をして **Pc1** を 47% で得た。また、ジシアノ体 **1b** を用いて同様の条件にて反応を行い、**Pc2** を 62% で得た。

得られたフタロシアニン **Pc1**, **Pc2** は Positive モードの ESI-MS 測定により同定を行った (図 4)。

ESI-MS 測定の結果、**Pc1** $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{MgN}_8\text{O}_{16}$ (Exact Mass: 1016.30) がプロトン化したシグナルが 1016.8 に観測され、また **Pc2** $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{MgN}_8\text{O}_{24}$ (Exact Mass: 1368.54) がプロトン化したシグナルが 1368.6 に観測され、目的のフタロシアニンの生成が確認された。

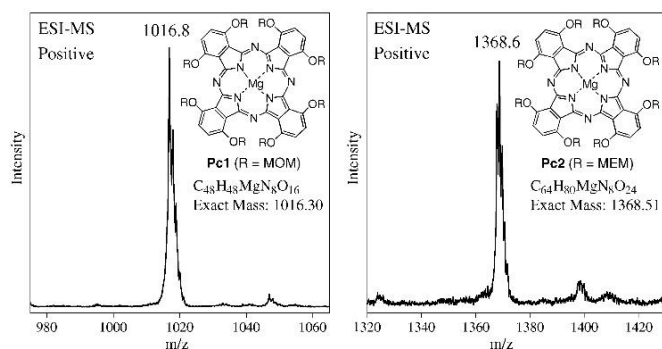


図4 フタロシアニン **Pc1** と **Pc2** の ESI-MS 測定結果

・ ESI-MS 測定によるフタロシアニン (**Pc1**, **Pc2**) と極性色素分子との相互作用の確認

続いて、得られた相互作用可能なフタロシアニン **Pc1** および **Pc2** を用いて、トリフェニルメタン系色素の一種である Pyrocatechol Violet (**PV**) を添加して相互作用の様子を ESI-MS により確認を行った (図 5)。トリフェニルメタン系色素はフェニル基の 1 つにカルボキシル基やスルホ基が置換しており、残りの 2 つのフェニル基にもヒドロキシル基などが置換することから極性が高く、合成したフ

タロシアニンとの相互作用が期待できる。

実験は 2.5% の $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ を添加した、 CH_2Cl_2 と CH_3OH が 1:1 の測定溶媒にフタロシアニン、色素をそれぞれ 5×10^{-4} M の濃度で混合したものを用いて行った。**Pc1** との混合溶液の測定では **Pc1** にプロトンが付加したイオン [**Pc1**+H] $^+$ が 1017.0 に観測され、また **Pc1** と **PV** が相互作用したイオン [**Pc1**+**PV**+H] $^+$ が 1402.8 に観測され、理論質量とも一致した。この結果から、目的通り **Pc1** と色素の相互作用が起こっていることが明らかとなった。一方、同様に **Pc2** との相互作用について測定を行ったところ、**Pc2** にプロトンが付加したイオン [**Pc2**+H] $^+$ は 1368.5 に観測されたものの、**Pc2** と **PV** が相互作用したイオン [**Pc2**+**PV**+H] $^+$ の質量については観測できず、**Pc2** と色素の間には相互作用が起こっていないことが明らかとなった。この違いは、**Pc2** の側鎖の MEM 基は、MOM 基と比較して酸素原子を多く含んでおり極性は高いものの、置換基がかさ高くなってしまいうために配位サイトがブロックされ、色素分子との相互作用が起こりにくくなっていると考えられる。

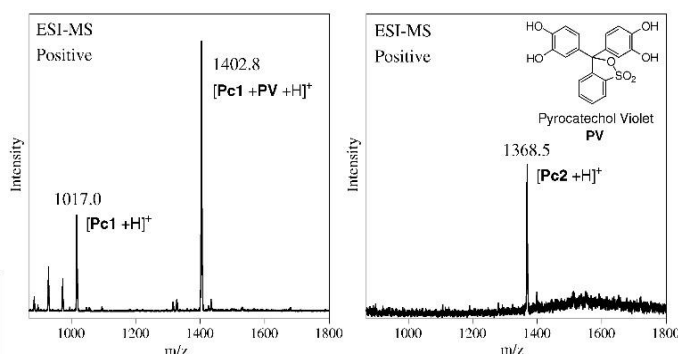


図5 **Pc1**, **Pc2** と極性色素分子 **PV** との ESI-MS 測定結果

続いて Pyrocatechol Violet (**PV**) に構造が類似したトリフェニルメタン系色素との相互作用について、同様に ESI-MS を用いて測定を行った (図 6)。これらの色素はいずれもスルホ基およびヒドロキシル基を複数有するもので、構造は異なるが **PV** との類似性の高い色素である。選択した色素は、フェノール部位を 2 つ有する Phenol Red (**PH**)、2-メチルフェノール部位を 2 つ有する Cresol Red (**CR**)、キサンテン部位を有する Pyrogallol Red (**PY**) である。測定した結果、色素とは相互作用していない [**Pc1**+H] $^+$ が観測されるが、いずれも色素と相互作用したシグナルが観測され、シグナルの強度比から **Pc1** は色素と強く相互作用していることが明らかとなった。測定結果より、Phenol Red (**PH**) と相互作用したイオン [**Pc1**+**PH**+H] $^+$ は 1371.0、Cresol Red (**CR**) と相互作用したイオン [**Pc1**+**CR**+H] $^+$ は 1398.2、Pyrogallol Red (**PY**) と相互作用したイオン [**Pc1**+**PY**+H] $^+$ は 1410.9 に強い強度で観測され、

それぞれ理論質量とも一致した。

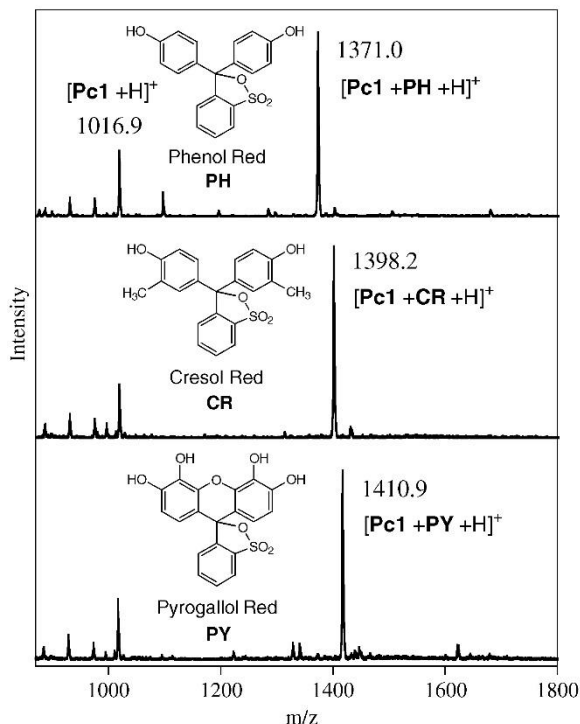


図6 Pc1 とスルホ基を有する色素との ESI-MS 測定結果

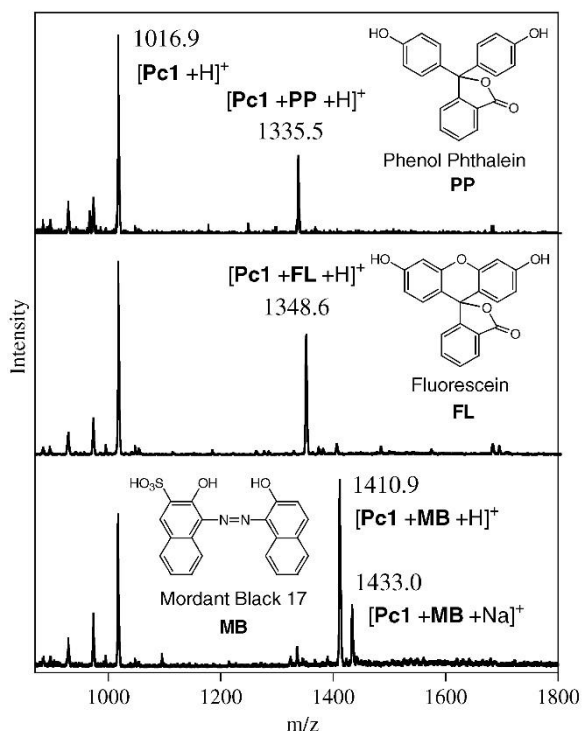


図7 Pc1 と他の種類の色素との ESI-MS 測定結果

続いて、Pc1 と他の極性色素分子との相互作用を確認するため、同様の実験をカルボキシル基とヒドロキシ基を有するトリフェニルメタン系色素である Phenol Phthalein (PP) と Fluorescein (FL)、スルホ基とヒドロキシ基を有するアゾ系色素である Mordant Black 17 (MB) を用いて行った

(図7)。その結果、いずれの場合も色素とは相互作用していない [Pc1 + H]⁺ が強く観測されると同時に、Phenol Phthalein (PP) が相互作用したイオン [Pc1 + PP + H]⁺ は 1335.5 に観測され、また Fluorescein (FL) と相互作用したイオン [Pc1 + FL + H]⁺ は 1348.6 に観測されたが、スルホ基が置換している場合と比較して相互作用の割合が減少した。Pc1 と Mordant Black 17 (MB) が相互作用したイオンである [Pc1 + MB + H]⁺ は 1410.9、[Pc1 + MB + Na]⁺ は 1433.0 に観測され、いずれも理論質量と良い一致を示した。

3. 結論

従来、ピラジン環を用いて形成してきた外部配位サイトについて、ベンゼン環にエーテル側鎖を導入することで配位サイトを形成した Pc を合成し、極性色素分子との相互作用について、ESI-MS 測定により検討を行った。

ハイドロキノン骨格を有するジシアノ体にも MOM および MEM 基を導入した後に閉環させ、エーテル側鎖の構造が異なる Pc1 および Pc2 を合成した。それぞれの Pc に対してトリフェニルメタン系色素である PV を相互作用させたところ、MOM 基を有する、外部配位サイトがかさ高くない Pc1 との相互作用が強いことが明らかとなった。

ESI-MS 測定により、種々の極性色素分子との相互作用を確認したところ、スルホ基を有する色素との相互作用が強く、効率良く Pc1 の MOM 基部分とスルホ基部分の相互作用が起こっている様子が確認できた。

今後は Pc1 を用いて、さらに相互作用の詳細や機能について明らかにしていく必要がある。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP21K12741 の助成を受けたものです。

引用文献

- 1) S. V. Kudrevich, J. E. van Lier, *Coord. Chem. Rev.*, **156**, 163-182 (1996).
- 2) 詫摩啓輔, 藤井志朗 「わかりやすい機能性色素材料」工業調査会 (1999).
- 3) E. Matsui, T. Kato, K. Watanabe, and R. Yanagida, *J. Technology and Education*, **28**, 59-63 (2021).
- 4) E. Hamuryudan, *Dyes and Pigments*, **68**, 151-157 (2006).
- 5) C. T. T. Wong, J. C. H. Chu, S. Y. Y. Ha, R. C. H. Wong, G. Dai, T-T. Kwong, C-H. Wong, D. K. P. Ng, *Organic Lett.*, **22**, 7098-7102 (2020).
- 6) M. Kucinska, P. S.-Mrugalska, W. Szczolko, L. Sobotta, M. Sciepora, E. Tykarska, M. Wierchowski, A. Teubert, A. F.-Wyszomirska, E. Wyszko, M. Gdaniec, M. Kaczmarek, T. Goslinski, J. Mielcarek, M. Murias, *J. Med. Chem.*, **58**, 2240-2255 (2015).