

光照射による酸化のカップリング反応を用いた フタロシアニンの合成

松井 栄樹*、石森 海嵩、桑原 渚生

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 identification of phthalocyanine compounds using oxidative coupling induced by light irradiation

Eiki MATSUI*, Kaisyu ISHIMORI, Shou KUWAHARA

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

(Received June 11, 2024; Accepted July 9, 2024)

Abstract

The synthesis and characterization of low-molecular-weight phthalocyanines using dicyano derivatives synthesized by a coupling reaction are described. Furthermore, the dicyano compounds were oxidatively coupled by photoirradiation to synthesize dicyano compounds with extended conjugations. Synthesis of Pcs was carried out continuously, and the formation of Pcs was confirmed by MALDI-MS and UV-vis measurements. MALDI-MS spectra of Pcs also indicated the formation of phthalocyanines with extended conjugations, and UV-vis measurements revealed a long wavelength shift in the Soret and Q bands.

Keywords: low-molecular-weight phthalocyanines, oxidative coupling, photoirradiation, extended conjugation, long-wavelength shift

1. 緒論

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、可視光領域に極大吸収を有する。そのため光増感剤としての利用が研究されており、例えばがんの光線力学療法 (PDT) が挙

げられる[1]。PDT は生体透過性の高い 680~800 nm のレーザー光と、光増感色素の光化学反応を利用した、がんの治療法である。レーザー光から光エネルギーを受け取った増感色素は励起一重項状態となり、励起三重項状態を経て、生体内の溶存酸素を活性酸素の一種である一重項酸素へと変換し、その強い酸化力を用いてがんを治療する[2]。PDT 用増感色素はレーザー光の波長領域に、モル吸光係数が大きい吸収を持つこと等が求められ、フタロシアニンはこの要件を満たしている。

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。このフタロシアニンは中心に金属が導入され、外部配位サイトに他の分子や金属イオンを 4 分子相互作用により取り込むことができる。また、側鎖に極性置換基等の様々な置換基を導入することで、溶解性の向上や機能性の付与が可能なことを明らかにしてきた[3]。

一方、通常はジアミノマレオニトリルというシアノ基が 2 つ付いている化合物を用いて合成してきたジシアノ体について、カップリング反応を用いてジシアノ体 **1** の合成を行い、従来とは骨格が異なり、かつ低分子量のフタロシアニン **2** をいくつか合成してきた[4]。

本研究では、従来とは骨格が異なり、かつ共役が伸張された低分子量のフタロシアニン **4** を合成することを目的とした (図 1)。前駆体となるジシアノ体 **3** については、光照射による酸化的カップリングをジシアノ体 **1** に行うことで合成し、さらに閉環反応を行うことでフタロシアニン **2** と **4** を作り分けることができる。これらの化合物については、従来のフタロシアニンとは構造が大きく異なっているため、分光特性の変化が期待できる。

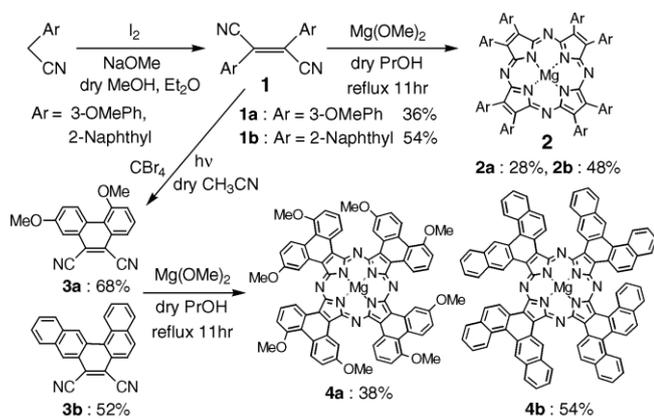


図 1 光照射カップリング反応によるフタロシアニンの合成

2. 実験と結果

2.1 カップリング反応によるジシアノ体 **1** の合成

まず、フェニル基の 3 位にメトキシ基が置換したジシアノ体 **1a** の合成を行った。3-メトキシフェニルアセトニトリル (3.85 g, 0.029 mol) を $dry MeOH$, $dry Et_2O$ (各 10 mL) に溶かし、0.95 当量の I_2 (7.5 g) を加えた後、 N_2 気流下、1 時

間室温で攪拌した。その後、2 当量の $NaOMe$ (12.1 mL) をゆっくり加え、冷蔵庫で一晩冷やし結晶を析出させた。結晶を冷 $MeOH$ でろ過、真空乾燥後、ジシアノ体 **1a** を収率 36% で得た[5]。

得られたジシアノ体 **1a** は NMR、APCI-MS、IR で同定した。APCI-MS の Negative モードで測定を行ったところ、289.9 にラジカルアニオンのシグナルが確認され、ジシアノ体 **1a** の理論質量の 290.3 と良い一致を示した。続いて、 $CDCl_3$ を測定溶媒として ^1H-NMR を測定したところ、3.91 ppm にメトキシ基の水素、7.12, 7.38, 7.44, 7.48 ppm に芳香族の 4 種類の水素が測定された (図 2 上)。

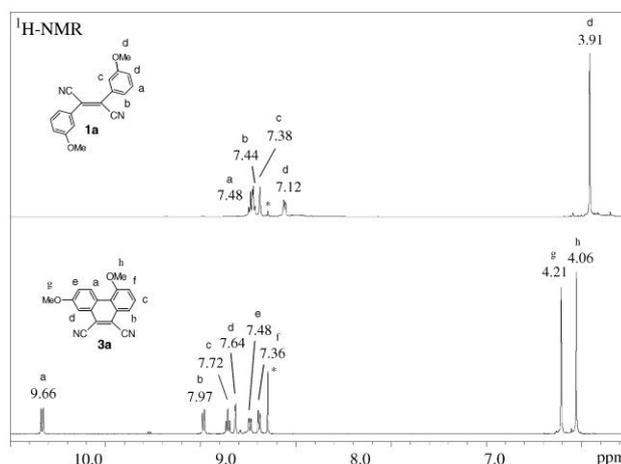
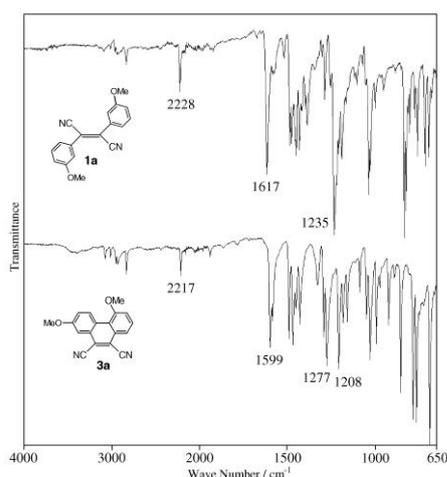
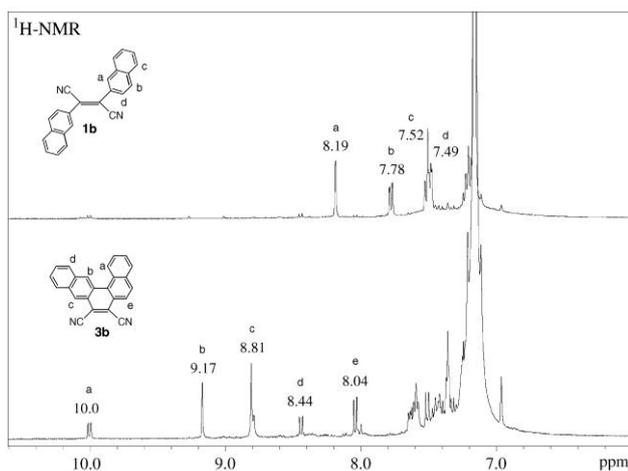


図 2 ジシアノ体 **1a**, **3a** の ^1H-NMR スペクトル測定結果

続いて $^{13}C-NMR$ 、DEPT45 を測定したところ、56.0 ppm にメトキシ基の炭素、113.6, 121.1, 130.4 ppm に三級炭素、116.7, 118.0, 125.5, 133.1, 160.0 ppm に四級炭素のシグナルが観測された。続いて IR 測定をしたところ、 $1235 cm^{-1}$ に C-O-C 結合、 $1617 cm^{-1}$ に芳香族の二重結合、 $2228 cm^{-1}$ に $C\equiv N$ 結合の伸縮振動による吸収を観測した (図 3 上)。以上の測定結果より、ジシアノ体 **1a** の生成が明らかとなった。

また同様の手法を用いて、ジシアノ体 **1b** の合成を 2-ナフチルアセトニトリル 2.5 g を用いて行い、ジシアノ体 **1b** を収率 54% で得た。得られたジシアノ体 **1b** は NMR、APCI-MS、IR で同定した。 $CDCl_3$ を測定溶媒として ^1H-NMR を測定したところ、7.49, 7.52, 7.78, 8.19 ppm にナフチル基の水素が測定された (図 4 上)。

図3 ジシアノ体 **1a**, **3a** の IR スペクトル測定結果図4 ジシアノ体 **1b**, **3b** の ¹H-NMR スペクトル測定結果

2.2 光照射カップリングによるジシアノ体 **3** の合成

続いて、合成したジシアノ体 **1** を用いて、光照射による酸化的カップリング反応によるジシアノ体 **3** の合成を行った。まず、ジシアノ体 **1a** (100 mg, 3.44×10^{-4} mol) を dry CH₃CN (15 mL) に溶かした後、1 当量の CBr₄ (0.114 g) を加え、365 nm の LED ライトで光照射しながら一晩攪拌した。得られた化合物はカラムクロマトグラフィーで精製後、再結晶により精製し、ジシアノ体 **3a** を 68% の収率で得た[6]。

得られたジシアノ体 **3a** は NMR、APCI-MS、IR で同定した。APCI-MS の Negative モードで測定を行ったところ、288.2 にラジカルアニオンのシグナルが確認され、ジシアノ体 **3a** の理論質量 288.09 と良い一致を示した。ジシアノ体 **1a** は 289.9 に質量が観測されていることから、質量を

比較するとおよそ 2 減少しており、カップリング反応により水素原子が 2 つ減少する構造と良く一致した。

続いて、¹H-NMR を測定したところ、4.06, 4.21 ppm にメトキシ基の水素、7.36, 7.48, 7.64, 7.72, 7.97, 9.66 ppm に芳香族の 4 種類の水素が確認でき、構造と良く一致した (図 2 下)。また続いて ¹³C-NMR、DEPT45 を測定したところ、55.6, 56.1 ppm にメトキシ基の炭素、106.28, 112.12, 119.67, 121.41, 128.13, 130.88 ppm に三級炭素のシグナルが 6 本、115.4, 115.6, 116.6, 117.0, 122.1, 125.8, 129.0, 129.9, 158.0, 159.0 ppm に四級炭素のシグナルが 10 本観測された。続いて IR 測定をしたところ、1208, 1277 cm⁻¹ に C-O-C 結合、1599 cm⁻¹ に芳香族の二重結合、2217 cm⁻¹ に C≡N 結合の伸縮振動による吸収を観測した (図 3 下)。以上の測定結果より、ジシアノ体 **3a** の生成が明らかとなった。

また同様の手法を用いて、ジシアノ体 **1b** 100 mg を用いて反応を行い、ジシアノ体 **3b** を収率 52% で得た。得られたジシアノ体 **3b** は NMR、APCI-MS、IR で同定した。CDCl₃ を測定溶媒として ¹H-NMR を測定したところ、8.04, 8.44, 8.81, 9.17, 10.0 ppm に低磁場シフトしたナフチル基の水素が測定された (図 4 下)。

以上のことから、ジシアノ体 **1** への光照射による酸化的カップリング反応によって、目的通り共役構造が伸張したジシアノ体 **3** が得られることが明らかとなった。

2.3 ジシアノ体 **1**, **3** を用いたフタロシアニンの合成

まず、ジシアノ体 **1** を用いて、フタロシアニンの合成を行った。フェニル基の 3 位にメトキシ基が置換したフタロシアニン **2a** の合成は、ジシアノ体 **1a** (300 mg, 1.03×10^{-3} mol) を dry PrOH (30 mL) に溶解した後、5 当量の Mg(OMe)₂ (6.84 mL) を N₂ 気流下でゆっくり滴下し一晩加熱還流した。室温に冷却後、ナスフラスコに蒸留水を加えて結晶を沈殿させてろ過し、結晶を MeOH で洗浄した。その後、真空乾燥を行いフタロシアニン **2a** を 28% の収率で得た。得られたフタロシアニン **2a** は MALDI TOF-MS 測定で同定した。フタロシアニン **2a** (C₇₂H₅₆MgN₈O₈) の理論質量は 1184.4 であり、ラジカルカチオンのシグナルが 1184.9 に観測された (図 5 上)。

また、ジシアノ体 **1b** を用いて、同様の手順でフタロシアニン **2b** を 48% の収率で得た。得られたフタロシアニン **2b** は MALDI TOF-MS 測定、UV 測定で同定した。フタロシアニン **2b** (C₉₆H₅₆MgN₆) の理論質量は 1344.5 であり、ラジカルカチオンのシグナルが 1345.0 に観測された (図 6 上)。

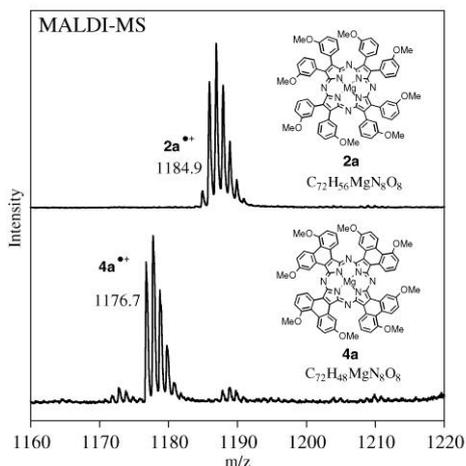


図5 フタロシアニン **2a**, **4a** の MALDI-MS 測定結果

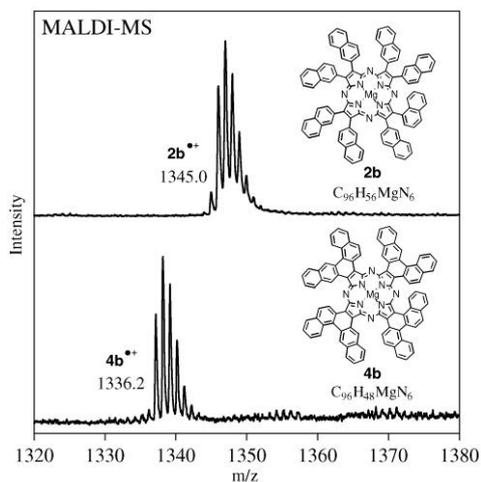


図6 フタロシアニン **2b**, **4b** の MALDI-MS 測定結果

続いて、ジシアノ体 **3** を用いて、共役が伸張したフタロシアニン **4** の合成を行った。フタロシアニン **4a**, **4b** の合成についても、ジシアノ体 **3a**, **3b** を用いて同様の手順で行い、それぞれ **4a** を 38%、**4b** を 54% の収率で得た。得られたフタロシアニン **4a**, **4b** は MALDI TOF-MS 測定で同定した。フタロシアニン **4a** ($C_{72}H_{48}MgN_8O_8$) の理論質量は 1176.8 であり、ラジカルカチオンのシグナルが 1176.7 に観測され (図 5 下)、フタロシアニン **4b** ($C_{96}H_{48}MgN_6$) の理論質量は 1336.4 であり、ラジカルカチオンのシグナルが 1336.2 に観測された (図 6 下)。

2.4 合成した各種 Pc の UV-vis、蛍光スペクトル

続いて、合成した各種フタロシアニンについて、UV-vis

測定、蛍光スペクトル測定を行い、それぞれ共役が伸張したフタロシアニンのスペクトルとの比較を行った。

ジメチルスルホキシドを溶媒として用いて UV-vis 測定を行ったところ、カップリングしていない **2a** は 374 nm に Pc 特有のソーレ帯と 639 nm に Q 帯が観測された (図 7)。一方、共役が伸張した **4a** はソーレ帯が 429 nm に、Q 帯が 712 nm に観測され、カップリング前と比較するとソーレ帯及び Q 帯が長波長側にシフトしていることが明らかとなった。共役を伸長した場合には、 π 電子系が長くなり、共役系全体にわたって π 電子が非局在化するため安定となる。また、HOMO エネルギー準位が上昇するとともに LUMO エネルギー準位が低下することから、HOMO-LUMO 間エネルギー差が縮まり UV-vis スペクトルの吸収波長が長波長シフトしている。

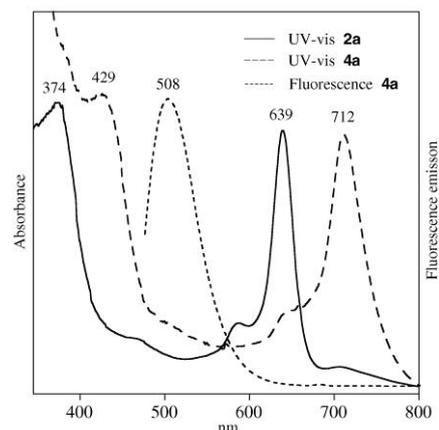


図7 Pc **2b**, **4b** の UV-vis、蛍光スペクトル測定結果

また、同じ試料に対して蛍光スペクトルを測定したところ、**2a** についてはほとんど蛍光が観測されなかったが、共役が伸張した **4a** については、342 nm で励起したところ 508 nm に強い蛍光が観測された。

また、**2b** と **4b** を同様に比較したところ、**2b** は Q 帯が 653 nm、**4b** は Q 帯が 659 nm に観測され、シフトの値は小さいが、同様に共役系の伸長により Q 帯の長波長シフトが確認できた。また、**4b** についても 472 nm で励起した場合に 530 nm に強い蛍光が観測された。

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、カップリング反応を用いてジシアノ体 **1a**, **1b** を合成し、低分子量のフタロシアニン **2a**, **2b** の合成を行っ

た。また、ジシアノ体 **1a, 1b** に対して光照射による酸化的カップリング反応を行うことで、共役が伸張したジシアノ体 **3a, 3b** を合成した結果、¹H-NMR のシグナルが明確に変化し、APCI-MS にて質量が 2 減少することを確認した。続けてジシアノ体 **3a, 3b** に対して閉環反応を行うことで、目的とする、共役が伸張したフタロシアニン **4a, 4b** の合成を達成した。

このようにして合成した 4 種類のフタロシアニンについて、UV-vis、蛍光測定を行った結果、特に共役が伸張した **4a** は、カップリングしていない **2a** と比較して、ソーレ帯で 55 nm、Q 帯で 73 nm の長波長シフトが明らかとなった。また、共役が伸張した **4a, 4b** については、強い蛍光が観測され、カップリングしていない **2a, 2b** 蛍光が観測されないため、構造の違いによる分光学的な特性の違いが明らかとなった。

今後は、様々なジシアノ体に光照射による酸化的カップリング反応を行い、共役の伸張したジシアノ体、フタロシアニンの合成を行い、さらに機能の詳細について明らかに

していく必要がある。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP24K15779 の助成を受けたものです。

引用文献

- 1) N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Functions*, Cambridge University Press, **1998**.
- 2) G. Jori, *Photochem. Photobiol.*, **1990**, 52, 439-443.
- 3) E. Matsui, I. Hirazawa and M. Kobayashi, *Journal of Ecotechnology Research*, **2009**, 15, 1-4.
- 4) E. Matsui, R. Uchida and R. Matsumura, *J. Technology and Education*, **2023**, 30, 1-4.
- 5) H.-C. Yeh, W.-C. Wu, Y.-S. Wen, D.-C. Dai, J.-K. Wang, and C.-T. Chen, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 6455-6462.
- 6) Kun Zheng , Xiaoyu Yan , Guofu Zhang , Xinhuan Yan , Xiaoqing Li* , Xiangsheng Xu, *Synlett*, **2020**, 31, 272-274.