

## 三重結合を導入したフタロシアニン金属錯体の合成

### Synthesis of Metallooctaalkynylphthalocyanines

佐藤 香織\*・小林 長夫\*\*・長南 幸安\*

Kaori SATO\*, Nagao KOBAYASHI\*\* and Yukiyasu CHOUNAN\*

#### 論文要旨

近年、フタロシアニン類縁体に関する研究は様々な分野で数多く報告されており、人工光合成を目指した研究以外にも、触媒作用や分子デバイスの素材としての応用と多種多様な方面へ展開している。近年、特に、アセチレン架橋ポルフィリン多量体の特性に興味をもたれ、様々な合成法が報告されている。そこで我々は、 $\pi$ 電子を拡張したMetallo octaalkynylphthalocyaninesの合成に成功し、そのUV-visスペクトルを測定した。

キーワード：フタロシアニン、 $\pi$ 電子拡張型、アセチレン

#### 序 論

近年、フタロシアニン類縁体に関する研究は様々な分野で数多く報告されており、人工光合成を目指した研究以外にも、非線形光学材料、触媒作用や分子デバイスの素材としての応用と多種多様な方面へ展開している<sup>1)</sup>。フタロシアニン類縁体はその周辺部位や中心金属などを変化させることによって多彩な機能を発現することが可能であり、新規でかつ効率的なフタロシアニンやその多量体の合成法の開発は、より優れた機能性物質の創製に大きく寄与するものと期待できる。8置換フタロシアニンは、よく知られていて、染料・顔料、化学センサー、光化学的治療などの様々な分野での応用が研究されている<sup>2-7)</sup>。また近年、hexaalkynylbenzenes<sup>8)</sup> やalkynylporophyrins<sup>9)</sup> の合成

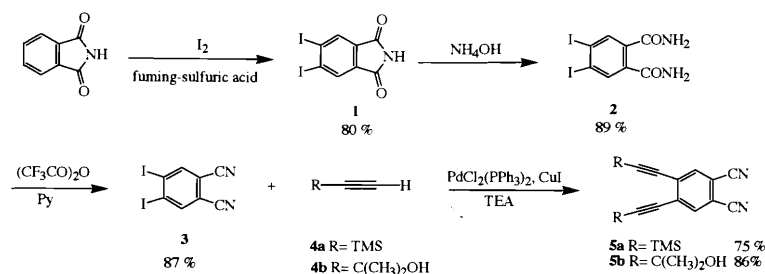
やそれぞれの機能が報告されている。

そこで我々は、三重結合を導入し、 $\pi$ 電子を拡張したMetallo octaalkynylphthalocyaninesの合成法、UV-visを報告する。これらの化合物は、フタロシアニン多量体を合成する上で重要なビルディングブロックとなるであろう。

#### 結果・考察

##### 合成

30% 発煙硫酸中、phthalimideのヨウ素化によって4,5-Diiodophthalimide(1)を80%で得た。得られた4,5-Diiodophthalimide(1)をアンモニア水中、50～60℃で加熱すると、4,5-diiodophthamide(2)が89%で得られる。2をDioxane中、Pyridine、Trifluoroacetic anhydrideで処理すると、4,5-Diiodophthalonitrile(3)を



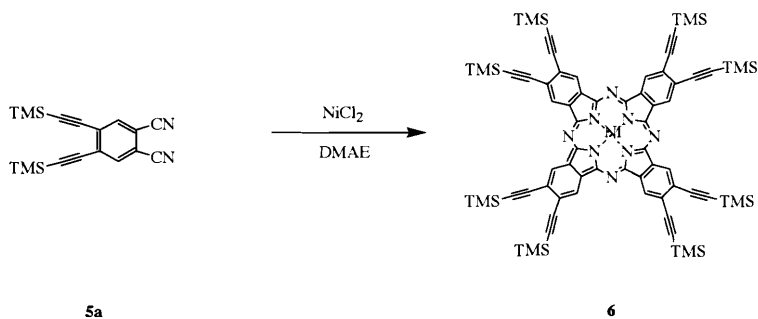
Scheme 1

\* 弘前大学大学院教育学研究科自然科学科

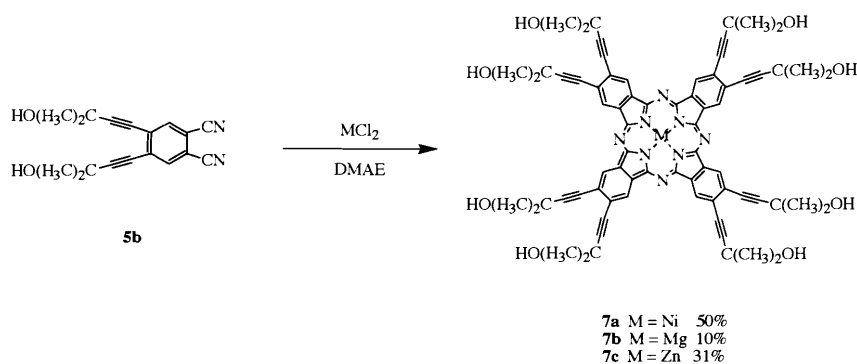
Department of Natural Science, Graduate School of Education, Hirosaki University

\*\* 東北大学大学院理学研究科化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University



Scheme 2



Scheme 3

87%で得た<sup>10-12)</sup>。

4,5-dialkynylphthalonitrile (**5a-b**)は、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{CuI}$ を触媒として用い、TEA中、4,5-Diiodophthalonitrile (**3**)と過剰のterminal acetylen (**4a-b**)とのカップリングにより、**5a**が75%、**5b**が86%で得た<sup>13-15)</sup>(スキーム1)。

4,5-Bis(trimethylsilylethynyl)phthalonitrile (**5a**)を用いて、DMAE中、過剰の $\text{NiCl}_2$ と還流させ、2,3,9,10,16,17,23,24-Octa(trimethylsilylethynyl)phthalocyaninato Nickel (II) (**6**)を得た<sup>12)</sup>(スキーム2)。

4,5-Di(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)phthalonitrile (**5b**)を用いて、DMAE中、過剰の金属塩と還流させ、2,3,9,10,16,17,23,24-Octa(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)phthalocyanine Metal (II) (**7a-c**)を10~50%で得た<sup>16)</sup>(スキーム3)。

### 吸収スペクトル

フタロシアニンやポルフィリン金属錯体の主要な分子骨格は、18個のパイ電子を乗せたピロールおよびメソ位窒素を含む16員環と考えられる(図1)。従って、最も簡単な自由電子モデルで分子軌道を書くと、HOMOとLUMOの分子軌道エネルギー準位は、図2(a)の様な電子遷移が考えられる。

つまり、 $\Delta m_l = \pm 1$ と $\Delta m_l = \pm 9$ とであり、それぞれによる電子吸収帯はSoret band, Q bandと呼ばれる。しかし実際のポルフィリンは $D_{4h}$ 対称の分子と考えられるので、 $D_{4h}$ 対称分子を用いたFour Orbitalモデルで説明されている。

図2(b)にポルフィリンの分子軌道HOMO, LUMO, 2nd HOMOのエネルギー準位のみ示した。計算の結果、自由電子モデルでは二重に縮退していた $\Delta m_l = \pm 4$ に相当するHOMOの縮退が解け、 $a_{1u}$ ,  $a_{2u}$ のどちらかが上下になるのは、置換基、金属の種類によって異なった結果が得られている。また、LUMOの縮退は解けていない。この様に、HOMOの縮退が解けた結果、 $a_{1u} \rightarrow e_g$ ,  $a_{2u} \rightarrow e_g$ のいずれの遷移も許容遷移となる。フタロシアニンは、ポルフィリンと同様な対称を有するので、ポルフィリンと同様な方法で電子スペクトルを説明できる。

しかし、フタロシアニンはポルフィリンのピロール環を架橋する炭素原子が窒素原子に代わった構造となっているので、分子軌道のエネルギー準位は異なるものとなる。すなわち、窒素原子は炭素原子に比べて大きな電気陰性度を持っているので、この部分に電子密度を持っている分子軌道は安定化する。この分子軌道に相当するのが $a_{2u}$ 軌道

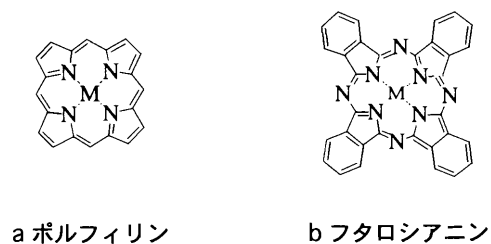


図 1

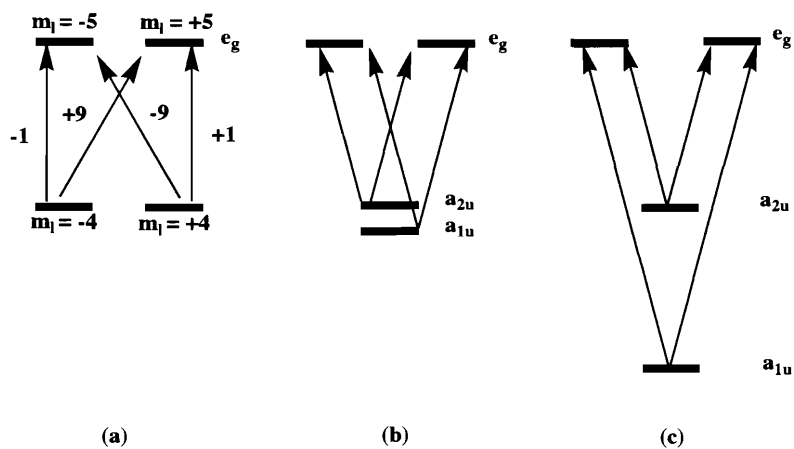


図 2 分子軌道エネルギー図 (a) 自由電子モデル  
(b) ポルフィリン錯体 (c) フタロシアニン錯体

で、この結果得られるフタロシアニンの分子軌道の準位は図 2 (c) となる<sup>17,18)</sup>。

今回合成したフタロシアニンについて吸収波長を見てみると、**7a**は $\lambda_{\max}=692, 640 \text{ nm}$  (図 3)、**7b**

は $\lambda_{\max}=702, 634 \text{ nm}$  (図 4)、**7c**は $\lambda_{\max}=701, 654 \text{ nm}$  (図 5) となっていた。以前、Mayaによって合成された図 6 中の**8a~c**<sup>19)</sup> と今回合成した**7a~c**を比較してみると、アセチレン基の数が増加した**7a~c**の方が長波長側にピークがシフトして

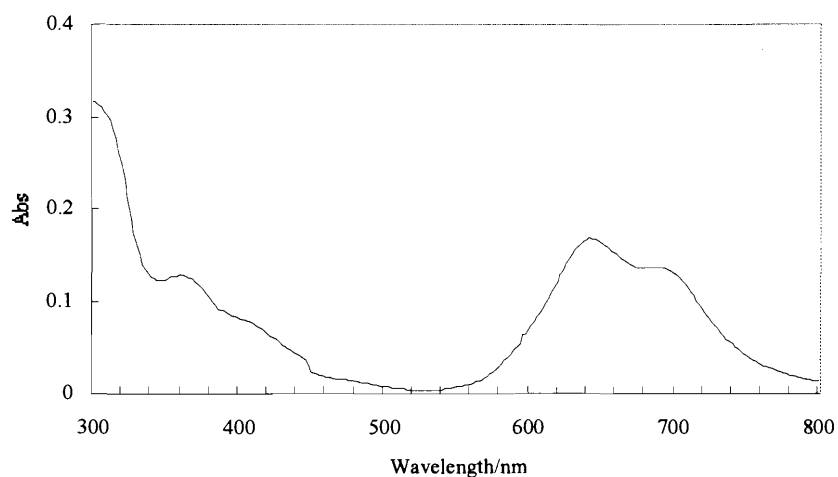
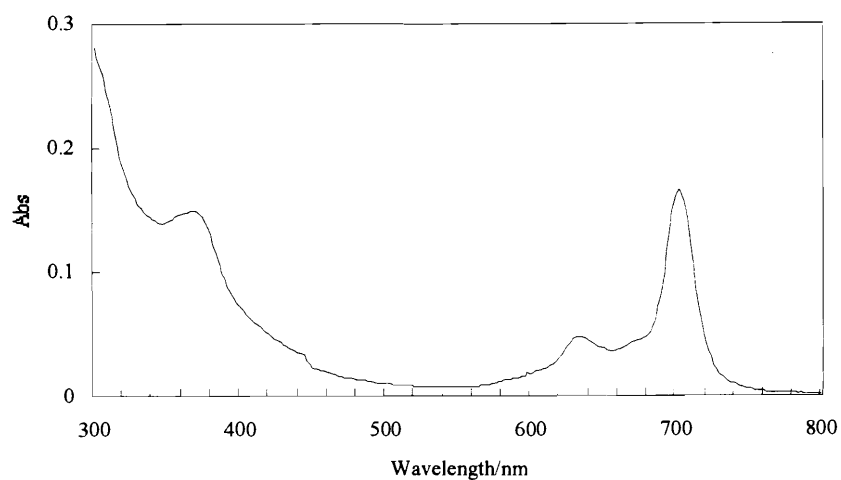
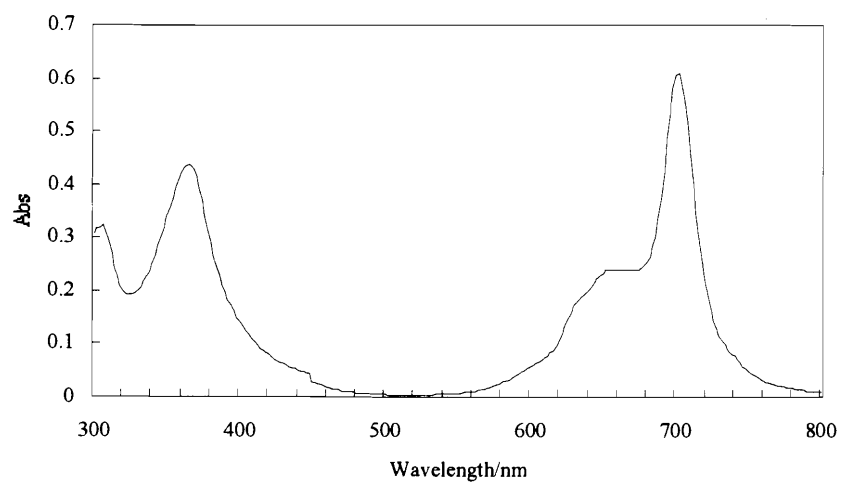
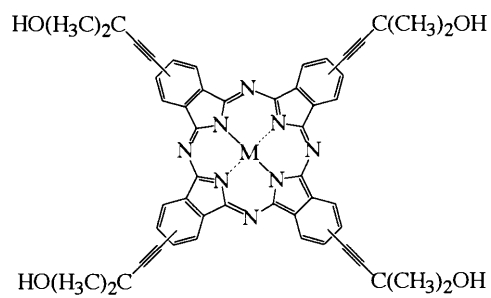


図 3 MeOH中**7a** ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) の吸収スペクトル

図4 MeOH中7b ( $1.3 \times 10^{-4}$  M) の吸収スペクトル図5 MeOH中7c ( $1.2 \times 10^{-4}$  M) の吸収スペクトル

**8a** M = H<sub>2</sub> λ<sub>max</sub> 708, 675, 350 nm

**8b** M = Ni λ<sub>max</sub> 679, 338 nm

**8c** M = Zn λ<sub>max</sub> 684, 358 nm

図6

いるのがわかる。これは、アセチレン基を導入することにより、骨格の $\pi$ 電子系が拡張されたためと考えられる。

アセチレン基を導入したフタロシアニンでは、Soret band と Q band の  $\epsilon$  の逆転の様に、濃度によって若干、吸収スペクトルの形状に違いや溶媒効果も見られるようである<sup>19)</sup>。このため、濃度による吸収スペクトルの測定、溶媒効果、金属による吸収波長の評価などが今後の課題である。

#### 実験法

##### 4,5-Diiodophthalimide (1)

100 ml フラスコに30% 発煙硫酸60 ml を入れ攪拌した。これにヨウ素261 g (0.21 mol), phthalimide 14.9 g (0.1 mol) を加え、75~80 °C で加熱し、24時間反応させた。この反応物を400 g の水にあげ、ガラスフィルターを用いてろ過した。固体を二回水で、次に2%  $K_2CO_3$ 、飽和 $Na_2S_2O_3$ 溶液の順で洗い、乾燥させた。残った固体をSoxhlet抽出器を用いてacetone (1 L) で、48時間抽出した。溶出液をろ過後、ろ液に水100 ml を加え、液量500 ml まで減圧濃縮し、冷却後、ろ過し、淡黄色の4,5-Diiodophthalimide (1) を得た。また、ろ液を100 ml まで減圧濃縮し、冷却後、ろ過すると1と4,5-Diiodophthalic Acidの混合物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、 $CHCl_3$ :AcOEt = 4:1 で黄色固体1を溶離した。収率は、14.9 g (80%)。

##### 4,5-Diiodophthamide (2)

300 ml フラスコに4,5-Diiodophthalimide (1) 10.0 g (25 mmol) にアンモニア水110 ml を加え、攪拌し、50~60 °C で加熱し、1時間反応させた。冷却後、ろ過し、氷水で3回、MeOHで1回洗い、乾燥させ、白色固体の4,5-Diiodophthamide (2) を9.24 g (89%) 得た。

##### 4,5-Diiodophthalonitrile (3)

100 ml フラスコに4,5-Diiodophthamide (2) を4.15 g (10 mmol) 入れ、Dry Dioxane 40 ml, Dry Pyridine 9 ml を加え攪拌した。これを氷浴で冷却し、Trifluoroacetic anhydride 8 ml を加えた。加え終わったら、室温まで温め、一晚攪拌させた。反応終了後、氷にあげ、AcOEtで抽出し、有機層を水、1 M HCl、飽和 $Na_2CO_3$ 、水の順で洗い、 $MgSO_4$ で乾燥させ、減圧濃縮し、EtOHで再結晶後、淡黄

色固体4,5-Diiodophthalonitrile (3) を3.46 g (87%) 得た。

##### 4,5-Bis (trimethylsilylethynyl) phthalonitrile (5a)

10 ml 二口フラスコに4,5-Diiodophthalonitrile (3) 99 mg (0.25 mmol) 入れ、脱気し、窒素置換した。これに $PdCl_2(PPh_3)_2$  8.1 mg (0.01 mmol), CuI 81.4 mg (0.43 mmol), TEA 6 ml 加え、攪拌した。これに, trimethylsilylacetylen 0.09 ml (0.62 mmol) 加えた。1時間後原料の消失をTLCで確認後、 $PdCl_2(PPh_3)_2$  6 mg (0.01 mmol), CuI 18 mg (0.09 mmol), trimethylsilylacetylen 0.08 ml (0.55 mmol) 加え、24時間反応させた。反応終了後、ガラスフィルターを用いてろ過し、diethyl etherでろ液が透明になるまで洗った。ろ液を減圧濃縮後、Hexaneで再結晶し、薄茶色結晶4,5-Bis (trimethylsilylethynyl) phthalonitrile (5a) を63.8 g (76%) 得た。

##### 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa (trimethylsilylethynyl) phthalcyaninate Nickle (II) (6)

20 ml フラスコに4,5-Bis (trimethylsilylethynyl) phthalonitrile (5a) 67.8 mg (2 mmol),  $NiCl_2$  132 mg (1 mmol), DMAE 6 ml 加え、室温で30分攪拌した後、2時間30分還流させた。冷却し、減圧濃縮後、アルミナカラムクロマトグラフィーにかけ、 $CHCl_3$ で溶離し、減圧濃縮後、極少量の $CHCl_3$ に溶かし、結晶が析出するまでMeOHを加え、ろ過し、緑色結晶190 mg (21%) 得られた。

##### 4,5-Di (3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl) phthalonitrile (5b)

100 ml 二口フラスコに4,5-Diiodophthalonitrile (3) 379.6 mg (1 mmol) 入れ、脱気し、窒素置換した。これに $PdCl_2(PPh_3)_2$  70.2 mg (0.1 mmol), CuI 19 mg (0.1 mmol), TEA 23 ml 加え、攪拌した。これに, 2-methyl but-3-yn-2-ol 2.9 ml (3 mmol) 加えた。1時間後原料の消失をTLCで確認後、 $PdCl_2(PPh_3)_2$  69.1 mg (0.1 mmol), CuI 22 mg (0.12 mmol), 2-methyl but-3-yn-2-ol 2.9 ml (3 mmol) 加え、24時間反応させた。反応終了後、ガラスフィルターを用いてろ過し、AcOEtでろ液が透明になるまで洗った。ろ液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに2回かけ、AcOEt:Hexane = 1:2 で淡黄色結晶4,5-Di (3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl) phthalonitrile (5b) を溶離した。得られた5bは248 mg (85%) であ

った。

2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octa (3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl) phthalcyaninate Metal (II) (**7 a-c**)

20 ml フラスコに 4, 5-Di (3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl) phthalonitrile (**5 b**) 0.59 g (2 mmol), 金属塩 1 mmol, DMAE 6 ml 加え, 室温で 30 分攪拌した後, 2 時間 30 分還流させた。冷却し, 減圧濃縮後, アルミナカラムクロマトグラフィーにかけ,  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH} = 1:1$  で溶離し, 減圧濃縮後, 極少量の EtOH に溶かし, 結晶が析出するまで Hexane を加え, ろ過した。

**7 a:**  $\text{NiCl}_2$  を用いて, 50% で緑色結晶が得られた。

**7 b:**  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  を用いて, 10% で深緑色結晶が得られた。

**7 c:**  $\text{Zn}(\text{AcO})_2$  を用いて, 31% で緑色結晶が得られた。

#### 参考文献

- 1) 大川原 信, 松岡 賢, 平嶋 恒亮, 北尾 悌次郎 共著 講談社出版 機能性色素
- 2) C. C. Leznoff, in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol 1 (eds C. C. Leznoff and A. B. P. Lever), VCH Publishers, New York, pp. 1-54 (1989)
- 3) F. H. Moser and A. L. Thomas, *The Phthalocyanines*, Vols 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, FL (1983)
- 4) A. W. Snow and W. R. Barger, in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol 1 (eds C. C. Leznoff and A. B. P. Lever), VCH Publishers, New York, pp. 341-392 (1989)

- 5) H. S. Nalwa and J. S. Shirk, in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol 4 (eds C. C. Leznoff and A. B. P. Lever), VCH Publishers, New York, pp. 79-181 (1989)
- 6) J. J. Dougherty, *Photochem. Photobiol.* **58**, 895 (1993)
- 7) R. Boyle and D. Dolphin, *Photochem. Photobiol.* 469 (1996)
- 8) K. Kondo, S. Yasuda, T. Sakaguchi and M. Miya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **55** (1995)
- 9) O. Mongin, C. Papamica òl, N. Hoyler and A. Gossauer, *J. Org. Chem.* **63**, 3034 (1998)
- 10) Campagna, F.; Carotti, A.; Casini, G. *Tetrahedron Lett.* 1813 (1977)
- 11) Hall, T. W.; Greenberg, S.; McArthur, C. R. Khouw, B.; Leznoff, C. C. *Nouv. J. Chem.* **6**, 653 (1982)  
Drew, D. M. Ph.D. Thesis, York University, (1995)
- 12) Dmitri S. Terekhov, Kieran J. M. Nolan, Colan R. McArthur, and Clifford C. Leznoff, *J. Org. Chem.* **61**, 3034 (1996)
- 13) Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **93**, 259 (1975)
- 14) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* 4467 (1975)
- 15) Nguyen, B. V.; Yang, Z. Y.; Burton, D. J. *J. Org. Chem.* **58**, 7368 (1993)
- 16) Eva María Maya, Purificación Vázquez, and Tomás Torres *Chem. Eur. J.* **7**, 2003 (1999)
- 17) M. Gouterman, "The Porphyrins, Vol III, Part A, Physical Chemistry" ed by D. Dolphin, Academic Press, New York (1978)
- 18) L.-K. Lee, N. H. Sabell, and P. R. LeBreton, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3926 (1982)
- 19) Eva María Maya, Purificación Vázquez, and Tomás Torres *Tetrahedron* **54**, 4397 (1998)