トリフェニルメタン系色素エチノログ類の合成と性質

(1992 年 7 月 18 日 受 理)

中 辻 慎 一*・中 澄 博 行**・中 島 憲 一 郎***・秋 山 修 三****

本研究はトリフェニルメタン色素系にアセチレン結合の導入を試み, 合成した色素類の性質を調べたものであり, 以下の(1)~(6)に要約できる。(1) トリフェニルメタン系色素にアセチレン結合を導入した一群の色素系 [トリフェニルメタン系色素エチノログ(色素アセチレン類似体)] を系統的に合成し, それらのスペクトルの性質を調べた。(2) アセチレン結合を2個および3個導入した系(ビスおよびトリスエチノログ)の合成を試みた。その際, 新しいピリリウム環形成反応を見いだした。(3) 得られた色素の内二, 三のものについて分析試薬としての応用を試みた。(4) 分子内橋かけ型トリフェニルメタン系色素エチノログ類(キサンテニリウム, チオキサンテニリウム, セレノキサンテニリウムおよびフルオレニリウム系)の合成およびエチノログにさらに二重結合を導入して共役系を伸長した色素系(色素エチニルビノログ)の合成を行った。得られた化合物の $\lambda_{\max}$ はいずれも700 nm以上に吸収を有し, 近赤外色素類であることが示された。(5) 合成した色素類の吸収スペクトルと化学構造との相関性を調べるために, 測定結果と分子軌道計算結果との比較検討を詳細に行った。(6) モノエチノログ類の前駆体であるアセチレンアルコール体と種々の求核剤との反応によりアリール置換 push-pull プタジエン型色素類の一般合成法が新たに開発された。

1 緒 論

これまでに著者らはアセチレン結合を含む π 電子系化合物(環状アセチレン¹⁾, 芳香核を末端基にもつポリイン系列²⁾およびデヒドロヌレン類³⁾の合成と性質に関する研究を行ってきた。その過程でポリイン化合物において, 共役系の延伸とともに三重結合および単結合が, 漸次クムレン結合性を帯びてくること, また, 対称型デヒドロヌレンでは, 完全に π 電子の非局在化が起こっていることなどが確かめられた。そこで, アセチレン結合を色素系に組み込んだ場合, 三重結合の特性が色素の性質にどのように反映されるであろうかということに関心を持ち, 以下の研究を行った。

クリスタルバイオレット(CV)(1)やマラカイトグリーン(MG)(2)で代表されるトリフェニルメタン系色素類は, 19世紀以来多くの化学者の研究対象となった典型的な合成染料であり, カルベニウムイオン構造を有している⁴⁾。置換基の変換によりさまざまな色が得られるため, 現在でも染料や分析試薬をはじめとして種々の分野で利用されている。この系の化合物類の色と化学構造との相関関係については, 広範な研究がなされており, 古くは Lewis らの研究⁵⁾などがある。その後 Griffiths らはこの系の一連の吸収スペクトルがよく再現できることを PPP-MO 計算により示した⁶⁾。しかしながらこれらの色素においては, 置換ベンゼンのオルト位の水素原子同士に立体障害があるため, 共役 π 電子系全体の平面性が失われるという避けられない現実がある。このことは共役 π 電子系本来の性質を調べる上で一つの欠点と見なされる。

そこで, アセチレン結合の導入によって色素系の平面性が向上することを期待して本研究を開始した。まず共役系を伸長させて得られる色素系 π 電子化合物(たとえば, 3, 4, 6)の性質を調べることとした。これらの化合物においては, アレンキノノイド構造(5)の寄与に関して構造有機化学的に興味もたれた。

そこで上述のトリフェニルメタン系色素に, アセチレン結合を

姫路工業大学理学部物質科学科, 678-12 兵庫県赤穂郡上郡町金出地 1479-1

** 大阪府立大学工学部応用化学科, 593 堺市学園町 1-1

*** 長崎大学薬学部薬科学科, 852 長崎市文教町 1-14

1) Cf. M. Nakagawa, *Cyclic Acetylenes*, Chap. 15 in "The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond, Part II" ed. by S. Patai, John Wiley (1978).

2) Cf. M. Nakagawa, S. Akiyama, K. Nakasujii, K. Nishimoto, *Tetrahedron*, 27, 5401(1971).

3) Cf. M. Nakagawa, *Dehydroannulenes Containing Cumulenyl and Acetylenyl Linkages in the Aromatic System*, in "Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry, Vol. I," ed. by T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata, Hirokawa Publishing Co. (1973); M. Nakagawa, *Pure Appl. Chem.*, 44, 885 (1975); M. Nakagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 202(1979).

4) Cf. J. Fabian, H. Hartmann, "Light Absorption of Organic Colorants," Springer-Verlag, Berlin, Hiedelberg, New York (1980); R. Raue, *Rev. Prog. Coloration*, 14, 187(1984); H. Zollinger, "Color Chemistry," VCH, Weinheim (1987).

5) G. N. Lewis, J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2102(1943).

6) J. Griffiths, K. J. Pender, *Dyes Pigm.*, 2, 37(1981).

Fig. 1 Crystal Violet (1) and Malachite Green (2)

Fig. 2 Triphenylmethane dye ethynologs 3, 4 and 6

導入した一連のトリフェニルメタン系色素エチノログ (色素アセチレン類似体⁷⁾) の合成を行った。次にそれらのスペクトル的性質を系統的に調べ、いわゆる「色」と「化学構造」の相関関係を明らかにすることを実験と分子軌道 (MO) 計算との両面から追究を試みた。これらの研究成果に関連する研究を含めて以下に論述する。

2 色素エチノログ類の合成

2.1 *p*-置換フェニルアセチレン類の合成

色素エチノログ類合成の重要な基本原料である 4-置換フェニルアセチレン類の合成法は、著者らのケイ皮酸誘導体を経る方法⁸⁾、松本ら⁹⁾、Corey ら¹⁰⁾の方法などを用いて行った。

7) シアニン系色素にアセチレン結合を導入した色素系を Mee らが報告している。J. D. Mee, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4712 (1974); J. D. Mee, *J. Org. Chem.*, **42**, 1036 (1977); J. D. Mee, D. M. Sturmer, *J. Org. Chem.*, **42**, 1041 (1977)。

8) S. Akiyama, S. Nakatsuji, K. Yoshida, K. Nakashima, T. Hagiwara, H. Turuta, T. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 361 (1983)。

Fig. 3 Synthesis of Malachite Green monoethynologs (12)

2.2 マラカイトグリーンモノエチノログ類の合成と性質¹¹⁾¹²⁾

トリフェニルメタン系色素エチノログ類のうち、代表例としてマラカイトグリーンモノエチノログ系列の合成を図 3 に示した。これらは、Michler のケトンなどの置換ベンゾフェノン (7) と置換フェニルアセチレンの金属塩 (8) との求核付加反応で得られるアセチレンアルコール体 (11) を酸処理するか (Method A), または、置換ベンゾフェノンのエチニル化で得られるアセチレンアルコール (9) とハロベンゼン誘導体 (10) とを Pd(OAc)₂ を触媒としてカップリング反応させ、得られる 11 を酸処理する (Method B) ことによって得た。Method B によって、Method A では合成できなかったニトロ体の合成が可能となった。

Table 1 Yields and melting points of ethynyl alcohols (11)

R	Yield/%		mp/°C
	Method A	Method B	
NO ₂	—	63	103~105
Cl	63	46	106~108
H	80	36	163~164
MeO	50	33	117
NMe ₂	50	36	143~145

9) M. Matsumoto, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 4021.

10) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *ibid.*, **1972**, 3769.

11) S. Akiyama, K. Yoshida, M. Hayashida, K. Nakashima, S. Nakatsuji, M. Iyoda, *Chem. Lett.*, **1981**, 311.

12) S. Nakatsuji, N. Okamoto, K. Nakashima, S. Akiyama, *ibid.*, **1986**, 329.

両方法による **11** および MG モノエチノログ類 (**12**) の収率および融点を表 1 および表 2 に示した。

これらの色素はいずれも安定な塩として単離された。図 4 にそ

Table 2 Yields and melting points of monoethynolog (**12**)

R	Yield/%	mp/°C
NO ₂	94	ca. 225 (decomp)
Cl	38	ca. 230 (decomp)
H	68	189 (decomp)
MeO	45	232~235
NMe ₂	50	ca. 240 (decomp)

Fig. 4 Absorption spectra of Malachite Green monoethynologs (**12**)

れらの吸収スペクトルを示す。バンド (B) は電子供与性基により赤色移動し、バンド (A) は電子求引性基によって赤色移動する。最長波長吸収 $\lambda_{\max}$ の逆数 (波数: ν) と σ_p (MacDaniel-Brown の置換基定数) との間にはきわめて良好な直線性の成立が認められた (図 5)。

この結果は PPP-CI-MO 計算結果からも裏付けられた¹³⁾。表 3 に 4 種の色素の MO 計算結果を実測値とともに示す。これらの計算結果から、第一吸収帯 (バンド (A)) は HOMO から LUMO への一電子励起に対応し、バンド (B) は NHOMO (next HOMO) から LUMO への一電子励起にそれぞれ対応しており、第一励起は x 軸方向の、第二励起は y 軸方向の遷移モーメ

Fig. 5 Correlation of $\nu_{\max}$ of **12** with Hammett's σ_p

Table 3 Absorption spectra of monoethynologs (**12**)

R	Obsd		Calcd ^{a)} $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (f) ^{b)}	Transition direction (θ) ^{c)}	LUMO/eV	HOMO/eV
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$10^{-4} \epsilon / \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$				
H	688	10.1	641 (1.35)	180 (x)	-3.851	-7.808
	493	3.62	448 (1.10)	-90 (y)		
MeO	680	10.3	632 (1.33)	0 (x)	-3.743	-7.748
	530	4.26	468 (1.22)	-90 (y)		
NO ₂	713	8.18	659 (1.37)	180 (x)	-4.119	-7.918
	494	3.01	450 (1.24)	-90 (y)		
NMe ₂	663	13.1	624 (1.30) ^{d)}	0 (x)	-3.645	-7.680
			505 (1.37)	90 (y)		
			666 (1.64) ^{e)}	180 (x)	-3.437	-7.328
			611 (1.22)	90 (y)		

a) Calcd by PPP-CI method with variable β approximation. Standard parameter sets of Griffiths *et al.* were used.

b) Oscillator strength.

c) Cf. Fig. 3

d) Values of Z 2.0, I.P. 25.3 eV, and γ_{rr} 17.44 eV for nitrogen atom in the 4'-position were used.

e) Values of Z 1.66, I.P. 12.70, and γ_{rr} 17.44 eV for all nitrogen atoms were used.

Fig. 6 Resonance hybrid of (12)

Fig. 7 Synthesis of 14 and 19

ントに基づいていることがわかる。したがって、4'-位の電子供与性基の存在は、バンド (A) に浅色シフトをもたらし、バンド (B) に深色シフトをもたらすことが理解できる。

PPP-MO 計算からはまた、これらモノエチノログ類が典型的な奇交互炭化水素に属し、アレンキノノイド構造 (5) を含む、共役 π 電子系の伸長 (図 6) が有効に起こっていることが示され、母体トリフェニルメタン系色素類に対するアセチレン結合の導入による、ビレンシフト¹⁴⁾と類似の深色シフト (80~90 nm) も裏付けられた。

2.3 関連色素類の合成

モノエチノログ (14) では、プラス電荷の非局在化によりアレンキノノイド構造 (16) の寄与が十分考えられる。そこで 14 の合成を試みた (図 7)。しかし 14 はきわめて不安定であり、低温でのみの構造を ¹H-NMR および吸収スペクトルなどから推測するに止まった。一方この分解生成物から 15 に水が一分子付加したものに相当するエノン体 (18) を単離した。14 の低温での電子スペクトルは、第一吸収帯が 705 nm という長波長部に吸収を示し、この分子におけるアレンキノノイド構造の大きい寄与が示唆された。また色素 19 を合成し、その電子スペクトルを調べた

ところ、第一吸収帯は $\lambda_{\max}=727$ nm というさらに長波長部に吸収を有していることがわかった。

2.4 ビリリウム環の形成 (ビスおよびトリスエチノログ体合成の試み)¹⁵⁾

はじめにビス-およびトリスエチノログ体の前駆体であるアルコール体 (21) の合成を行った (図 8)。これら 21 のベンゼン-エタノール溶液を、過塩素酸で処理して相当するビス-あるいはトリスエチノログ体 (22) の生成を期待したところ、予期に反してビリリウム塩 (23) が得られることがわかった。その構造の確認は各種スペクトルデータ、元素分析によって行った。このようなビリリウム環の形成は、おそらくアルコール体が酸媒体中で不安定なカチオン (色素エチノログ) を生じ、急速に Meyer-Schuster 型の転位をうけ、次いで水を付加して 2-ペンテン-1,5-ジオン、2-ペンテン-4-イン-1-オン誘導体あるいはこれらのもののエノール体を生じた後、分子内縮合に続く芳香族化によって起こるものと考えられる (図 8)。興味深いことにこのビリリウム環形成反応には置換基 (R) の影響が観測された。すなわち R の電子供与性が大きいほど閉環が容易に起こり、その容易さは $\text{Me}_2\text{N} > \text{MeO} > \text{Me} > \text{H} \approx \text{Cl}$ の順であった (表 4)。

14) H. Schmidt, R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta.*, **623**, 204(1959).

15) S. Nakatsuji, K. Nakashima, K. Yamamura, S. Akiyama, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5143(1985).

一方, 小松らは最近, 低温において対応するアセチレンアルコール体に超強酸を作用させてビス-およびトリエチノログ体(25), (26)を合成し, それらの構造を ^{13}C -NMRによって検討した(図9)。これはビス-およびトリエチノログ合成の初めての例である¹⁶⁾。

3 色素エチノログ類の分析化学的応用

3.1 溶媒抽出-吸光度定量試薬として¹⁷⁾

アセチレンアルコール体(8)($\text{R}=\text{H}$)を塩化水素で処理してマラカイトグリーンモノエチノログの塩化物(27)を合成し

Fig. 8 Synthesis of pyrylium salts (21) and (23)

Fig. 9 Triphenylmethane dye ethynologs (24~26)

た。27は ClO_4^- の存在で4となり, これは有機溶媒(例, クロロベンゼン)に抽出されるので, 過塩素酸イオンの溶媒抽出-吸光度定量用分析試薬として用いることができることを明確にした(図10)。

3.2 蛍光試薬として¹⁸⁾

3.2.1 ジアセチレンアルコール(21)($\text{R}=\text{Me}$, $n=0$)を用いる過塩素酸の蛍光度定量: 2.4で述べた21のうち, 21($\text{R}=\text{Me}$, $n=0$)は特に安定で取り扱いやすい。過塩素酸により容易にピリウム塩23($\text{R}=\text{Me}$, $n=0$)を与えるが, 興味あることにこのものの溶液は黄緑色の蛍光を発する。この蛍光強度を測定することによって過塩素酸の微量定量が可能であることを示した(図11)。

3.2.2 2,6-ジ-*p*-トリル-4-フェニルピリウムクロリド(DTPP-Cl)を用いる過塩素酸イオンの抽出蛍光度定量: DTPP-Cl(28)は前駆体アルコール(21)($\text{R}=\text{Me}$, $n=0$)を塩酸処理することにより合成した(図11)。このものは溶液中で過塩素酸イオンと1:1のイオン対(連続変化法により確認)23

Table 4 Synthesis of pyrylium salts (23)

R	R ₁	n	mp/°C	Yield/%
Me ₂ N	H	0	264~266	67
MeO	H	0	ca. 275	89
Me	H	0	278~279	79
Cl	H	0	293~295	52
H	H	0	289~292	32
H	H	1	179~181	68
Me ₂ N	Me ₂ N	1	ca. 230	59

Fig. 10 Ion pair formation of 27 with perchlorate ion and its extraction

16) K. Komatsu, T. Takai, S. Aonuma, K. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5157(1988).

17) S. Akiyama, K. Nakashima, S. Nakatsuji, M. Hamada, Y. Izaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 947(1983).

18) K. Nakashima, S. Tomiyoshi, S. Nakatsuji, S. Akiyama, *Talanta*, **33**, 274(1986).

($R=Me$, $n=0$) を形成し、このイオン対 (23) ($R=Me$, $n=0$) は水層から有機層 (C_6H_5Cl , $CHCl_3$ など) に抽出されてくる。蛍光スペクトルを図に示す。クロロベンゼンを溶媒に選り、励起光として 376 nm を用いることによってブランクの影響をほとんど受けないで正確に発光スペクトルを測定できることがわかった (図 12)。定量条件を種々検討した結果、微量の過塩素酸イオンの定量法を確立できた。

Fig. 11 Extraction of perchlorate ion by 28

4 近赤外色素エチノローグ類の合成と性質

近年、光情報素材、機能性色素として、一般に λ_{max} 700 nm 以上に吸収を有する、いわゆる近赤外色素類が注目を集めてきており、種々の近赤外色素類の合成が報告されている。その中には従来から知られているポリメチン系、フタロシアニン系、メロシアニン系骨格などを有する色素類のほかに、新しい π 電子系の骨格を有する色素類の開発についての報告が見られる。例えば、push-pull アゾ色素誘導体、ナフトキノ誘導体、アントラキノ誘導体、平面固定型ポリメチン色素誘導体、分子内 CT 型色素、インドフェノール誘導体などである¹⁹⁾。

一方、著者らがすでに合成したトリフェニルメタン系色素誘導体の中にも、可視領域より長波長の近赤外領域にまで吸収を有するものが得られていた。たとえば、MG エチノローグの *p*-ニトロ体は、720 nm に最長波長の吸収を有している。そこでさらに長波長領域にまで吸収を移動させるための簡単な分子設計を行い、それらの合成を試みた。以下にそれらの開発研究について述べる。吸収スペクトルの深色シフトを計るためには、1) 分子の平面性の向上 2) 共役系の延長などがまず考えられたので、図 13 に示すような化合物類の合成を目指した。

4.1 キサンテニリウム、チオおよびセレンキサンテニリウム色素エチノローグ類の合成と性質²⁰⁾

分子内橋かけによる分子の平面性の向上が電子スペクトルに及ぼす効果に加え、カルコゲン原子類の効果をも検討する目的で、

Fig. 12 Fluorescence spectra of 28

Fig. 13 Near infrared absorbing triphenylmethane dye ethynologs (31, 34 and 41)

Fig. 14 Synthesis of xanthenylium, thioxanthenylium and selenoxanthenylium dye ethynologs (31)

Table 5 Yields and properties of 31

Y	X	R	Yield/%	mp/°C	Color of cryst	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) CH_2Cl_2
O	ClO_4	H	70	184~185	Deep green	737 (4.86)
S	ClO_4	H	57	>195	Brownish green	775 (4.94)
S	BF_4	H	74	195	Deep green	775 (4.92)
S	PF_6	H	60	>225	Green	
S	$\text{PtCl}_6/2$	H	66	>300	Deep violet	775 (5.02) ^{a)}
S	Pc	H	55	148~150	Deep violet	775 (4.82)
S	Ts	H	89	131	Deep blue	775 (4.35)
S	ClO_4	3-MeO	29	>230	Deep violet	745 (4.74)
S	ClO_4	2,4-Et ₂	25	170	Deep violet	762 (4.91)
S	ClO_4	2-Cl	43	183~185	Deep violet	802 (4.89)
Se	ClO_4	H	53	>178	Brownish green	802 (4.93)
Se	ClO_4	3-MeO	53	208~210	Green	755 (4.85)

a) solv: 2% DMSO- CH_2Cl_2 ; Pc: Picrate; Ts: Tosylate.

この系の色素類の研究を行った。図 14 にキサントニリウム、チオおよびセレンキサントニリウム色素エチノログ類 (31) の合成の一般経路を示した。 β -クロロまたはブロモステレン誘導体に $n\text{-BuLi}$ または $t\text{-BuOK}$ を作用させて得られる金属アセチリド

(8) に、キサントン、チオあるいはセレンキサントン類 (29) を反応させると、それぞれ対応するアセチレンアルコール体 (30) が得られた。これを種々の酸で処理することによって目的とする色素エチノログ類 (31) を合成した。

表 5 にこれらキサントニリウム色素エチノログ類 ($\text{R} = \text{NMe}_2$) の物理的データおよび電子スペクトルデータを示した (溶媒: ジクロロメタン)。各化合物はいずれも高い分解点を有する紫~緑色の結晶であり、最長波長吸収帯の λ_{max} は 737~802 nm という長波長領域に吸収を有している。また、図 15 の電子スペクトルに示すように、 $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ とカルコゲン原子の電気陰性度が小さくなるほど λ_{max} が、約 30~40 nm 深色シフトしていることがわかった。このように、この系は共役系が比較的短い

- 19) M. Umehara, M. Abe, H. Oba, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **43**, 334(1985); 小田良平, 化学, **42**, 498 (1987); M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, M. Matsuoka, "Organic Colorants, A Handbook of Data of Selected Dyes for Electro-Optical Applications," Kodansha-Elsevier, Tokyo (1988); J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 677 (1989); M. Matsuoka, "Infrared Absorbing Dyes," Plenum, New York (1990); M. Matsuoka, "Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers," Bunshin Publishing Co. Tokyo (1990); S. Akiyama, "Near-Infrared Luminescence Spectroscopy," in "Molecular Luminescence Spectroscopy; Methods and Applications: Part III," ed by S.G. Schulman, Wiley-Interscience, New York (1992) 印刷中。

- 20) S. Akiyama, S. Nakatsuji, K. Nakashima, M. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 710; S. Akiyama, S. Nakatsuji, K. Nakashima, M. Watanabe, H. Nakazumi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1988**, 3155.

にもかかわらず、近赤外領域に吸収を有することは、極めて特徴的であるといえよう。

表6に4種のキサンテニリウム、チオキサンテニリウム色素エチノログ類(31)の電子スペクトル実測値と、PPP-MO計算値を比較して示した。MO計算は、Griffithsらの標準的パラメーターセットを用いて行った。これから、第一吸収帯は、いずれも γ 軸方向の遷移(HOMO-LUMOの一電子励起)に基づいたものであることがわかり、実測値をよく再現したデータが得られた。OをSに置き換えたときの深色シフトも計算結果によく反映されている。

この第一励起にともなう電子密度の変化を図16に示した(●は電子密度の減少を、○は増加を表している)。

比較としてCVエチノログの図を左端に示したが、この分子においては前述したように第一吸収帯は x 軸方向の遷移に基づいている。これと反対に、キサンテニリウム、チオキサンテニリウムいずれも第一吸収帯は γ 軸方向の遷移に基づいており、NMe₂基上での著しい π 電子密度の減少と中心炭素原子およびO、S原子上での電子密度の増加が認められ、これらが分子内CT型の発

色に基づく吸収であることが明らかとなった。また、O原子がS原子に置換されると、HOMOの上昇、LUMOの低下が起こり(S原子上の電子密度の変化がO原子に比べて大きい)、したがっ

Table 6 Absorption spectra of dyes 31

X	R	Expt $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\epsilon \times 10^{-4}$)	Calcd $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (f) ^{a)}	Transition direction(θ) ^{b)}
O	H	737 (7.21)	705 (1.64)	90° (y)
		371 (2.51)	415 (0.11)	180° (x)
			382 (0.13)	-90° (y)
S	H	775 (8.65)	731 (2.05)	-90° (y)
		378 (2.30)	448 (0.15)	180° (x)
			463 (0.006)	90° (y)
S	3-MeO	745 (5.44)	730 (2.05)	-91° (y)
		427 (2.46)	434 (0.16)	-169° (x)
			463 (0.03)	115° (y)
S	2,4-Et ₂	762 (462)	729 (2.04)	-90° (y)
		390 (1.15)	447 (0.15)	179° (x)
			464 (0.007)	-87° (y)

a) Oscillator strength.

b) Cf. Fig. 13.

Fig. 15 Absorption spectra of xanthenylium, thioxanthenylium and solenoxanthenylium perchlorates

Fig. 17 Comparison of calculated and observed $\lambda_{\max}$ -values of 12 and 31

Fig. 16 π -Electron density changes for the first electron transitions of 12 and 31

(○), Positive charge; (●), Negative charge

て深色シフトしている結果と一致する。図 17 にトリフェニルメタン系色素エチノログ類 (○) とキサンテニリウム色素エチノログ類 (●) の第一吸収帯のそれぞれの実測値と MO 計算値の相関性を示した。このように両者には比較的良好な相関性が見られた ($r=0.95$)。

またキサンテニリウム色素エチノログ (31a) およびチオキサンテニリウム色素エチノログ (31b) の X 線光電子分光分析 (XPS) を行ったところ, 以下のような結果が得られた (表 7)。

キサンテニリウム系色素の N (1s) の結合エネルギー (B. E.) は, そのロイコ体 (30a) に比べて 2.6 eV も高い値を示している。さらに 31a の C (1s) はほぼ単一ピーク (半値幅: 2.6 eV) となっていることから, 31a では N 原子上で正電荷が局在化した極限構造の寄与が大きいものと考えられる。一方, チオキサンテニリウム系色素では, N (1s) の B. E. は 402.0 eV で小さなビ

Table 7 XPS spectra of dyes 31 and leuco dye 30

Compd	X	B. E./eV (half line width)		
		C (1s) ^{a)}	N (1s)	S (2p)
31a	O	(285.7)	402.4 (2.0)	—
31b	S	286.9	400.2 (1.9)	164.4 (3.1)
			402.0	
30a	O	—	399.8 (1.9)	—
30b	S	—	399.9 (2.0)	164.4 (2.2)

a) Largest peak (285.0) was taken as a standard value.

ークが認められるが, ほぼ 30b と同じ値となっている。また S (2p) の B. E. は半値幅が大きくなっており, C (1s) では高エネルギー側に強度の強い新たなピークが認められることから, 31b では分子軸方向に正電荷が非局在化した極限構造の方が寄与が大きいものと考えられる。このように XPS データから 31a, 31b の電荷分布には相違が見られることが示された²¹⁾。

4.2 MG エチニルビニログ類の合成と性質²²⁾

次に共役系の伸長による深色シフトを見る目的で, MG エチニルビニログ類 (34) の合成を行った。合成の一般経路を図 18 に示した。

まず対応するカルコン誘導体 (32) を合成し, これに対してフェニルアセチレン類 (9) を作用させアセチレンアルコール類 (33) を得た。これを酸処理することによって目的とするエチニルビニログ類 (34) を合成した。表 8 にこの系の色素過塩素酸塩の物理的データと電子スペクトルデータを示した。特に, 34a ($R=NMe_2$, $R_1=Ph$) は近赤外部 (814 nm) に吸収を示した。

前駆体であるアセチレンアルコール体 (33a) ($R=NMe_2$, $R_1=Ph$) には興味あるハロクロミズムが観測された。ジクロロメタン中で, 33a と CF_3COOH との間で生成する塩の組成を連続変化法で調べたところ, 1:1 のイオン対であること, すなわちモノカチオン種として色素が生成していることが確認された。ところが大過剰の酸の存在下ではジカチオン種が生成し, スペクトルが変化した。図 19 に加えた酸の量に応じて 34a のスペクトルが変化して行く様子を示した。その結果等吸収点の存在が示さ

Fig. 18 Synthesis of ethynylvinyls (34)

Table 8 Properties of dyes 34

R	R ₁	X	mp/°C	Color of cryst	λ_{max} nm (log ϵ) CH ₂ Cl ₂
<i>t</i> -Bu	H	ClO ₄	190	Violet	530 (4.68)
Ph	H	ClO ₄	120 (decomp)	Dark violet	568 (4.47)
<i>t</i> -Bu	NMe ₂	ClO ₄	120 (decomp)	Dark violet	760 (4.42)
Ph	NMe ₂	ClO ₄	175 (decomp)	Dark violet	814 (4.67)

21) 中澄博行, 夏川一輝, 中辻慎一, 秋山修三, 日本化学会第 58 春季年会予稿集 (京都) 4Ⅲ H 27 (1989).

22) S. Akiyama, S. Nakatsuji, K. Nakashima, S. Yamasaki, *Dyes Pigm.*, 9, 459(1988).

Fig. 19 Effect of trifluoroacetic acid concentration on absorption spectra of **34 a** ($R=NMe_2$, $R_1=Ph$) in CH_2Cl_2 . A, **34 a** (1 cm path length, $5.08 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$); B, monocation derived **34 a**; C, dication

The numbers on the peaks denote molar excess ratios of the acid to **34 a**.

Table 9 Absorption spectra of dyes **19**, **34** and **34'**^{a)}

Compd	Expt $\lambda_{\max}$ nm ($\epsilon \times 10^{-4}$)	Calcd ^{b)} $\lambda_{\max}$ nm (f)	Transition direction (θ°)	LUMO HOMO (eV)
19	727 (9.28)	707 (1.85)	69°	-3.985
	482 (1.90)	437 (0.62)	-30°	-7.707
34		795 (1.84)	56°	-4.144
		478 (0.771)	147°	-7.634
	814 (4.70)			
34'	548 (2.30)	788 (2.30)	66°	-4.175
		467 (0.506)	147°	-7.611

a) Indicates a geometrical isomer having an *s-cis* configuration between the acetylenic part and the double bond of **34**.

b) $N: I_p=12.7 \text{ eV}$, $\gamma_{rr}=6.08 \text{ eV}$, $Z=1.5$.

c) Cf. Fig. 13.

Fig. 20 Attempted synthesis of bridged ethynylvinyls (**37**)

れた。

次に **34** およびその低次の同族体に相当する非対称型 MG **19** の吸収スペクトルの実測値を MO 計算値と比較した (表 9)。MO 計算は三重結合と二重結合とが単結合に関して *s-cis* 配置の **34** および *s-trans* 配置の **34'** について行った結果, 前者が実測値とのよい対応を示した。

さらにこのエチニルビニログの系を平面固定型にすれば, より一層の深色シフトが期待できるものと考えられるところから,

インダノンあるいはテトラロンから誘導されるカルコン誘導体を出発物質として対応するエチニルビニログ体 (**37**) の合成を試みた (図 20)。R=H 体においては予想通り約 40~50 nm の深色シフトが観測された (表 10)。引き続き, R=NMe₂, NEt₂ のエチニルビニログ体の合成を検討中である²³⁾。

23) N. Miyazaki, S. Nakatsuji, K. Nakashima, S. Akiyama, 未発表。

Table 10 Properties of dyes 37

<i>n</i>	R	R'	mp/°C	Color of cryst	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$) CH_2Cl_2
0	H	NEt ₂	118 (decomp)	Dark blue	615 (4.10)
1	H	NEt ₂	96 (decomp)	Dark violet	603 (4.32)
1	H	NMe ₂	145 (decomp)	Dark violet	605 (4.62)

Fig. 21 Synthesis of fluorenylium dye ethynologs (41)

Table 11 Yields and properties of dyes 41

R	X	Yield ^a /%	mp/°C	Color of cryst
NMe ₂	ClO ₄	54	>270 (Decomp)	Greenish black
NMe ₂	BF ₄	54	>265 (Decomp)	Greenish violet
MeO	BF ₄	35	>270 (Decomp)	Dark violet
Me	BF ₄	52	>300	Dark violet
H	BF ₄	30	>300	Dark violet
Br	BF ₄	31	>300 (Decomp)	Dark violet

^a) Based on fluorenone derivative 38.

4.3 フルオレニリウム系色素エチノログ類の合成と性質²⁴⁾

この系の色素類は、分子内橋かけによる平面性の増大とともに、フルオレニリウム π 電子系の反芳香族的な性質を利用することによって大幅な深色シフトが期待できる。目的とするフルオレニリウム色素エチノログ類の合成経路を図 21 に示す。Barker らの方法²⁵⁾によって合成した 3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレノン (38) に、各種のフェニルアセチリド類 (8) を作用させて対応するアセチレンアルコール体 (40) を得た。ただし、R = NO₂ 体については、上記のフルオレノンをエチニル化して合成したアセチレンアルコール体 (39) と *p*-ヨードニトロベンゼン (10) との Pd(0) 触媒を用いるカップリング反応によって前駆体のアセチレンアルコール体 (40) を得た。これらを酸処理することによって目的の色素類 (41) を合成したが、NO₂ 体はこの方

法では単離することができず、対応するアセチレンアルコール体から *in situ* で酸処理することによって生成させた。

合成した色素類の収率、分解点および結晶の色については表 11 にまとめたが、いずれも緑-紫色に着色した高い分解点を有する色素類であった。

表 12 に近赤外吸収スペクトルデータを示したが、それぞれの第一吸収帯は、900 nm 以上 1100 nm (CH₂Cl₂) という著しい長波長領域にあり、第二吸収帯も 700 nm 以上の長波長領域にある。特にニトロ体の最長波長吸収帯 (1096 nm) は、トリフェニルメタン系色素の誘導体としては最大の長波長である。また置換基に電子求引性が増大するにつれて第一、第二吸収帯は深色シフトし、第三吸収帯は浅色シフトしていることがわかった。

この系の色素 (4 種) の吸収スペクトルを図 22 に示した。これらの第一および第二吸収帯は (ジメチルアミノ体では融合している)、 ϵ 値は小さいもののいずれも 1000~1100 nm にまで達する近赤領域にブロードな吸収を示しており、第三吸収帯は 500~700 nm に比較的強い吸収を有する。

次に 3 種の関連する色素の吸収スペクトル実測値と計算値との

24) S. Nakatsuji, H. Nakazumi, J. Fukuma, T. Yahiro, K. Nakashima, M. Iyoda, S. Akiyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 489; idem, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1991, 1881.

25) A. Barker, C. C. Barker, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1307.

Table 12 Absorption of dye 41

R	X	Expt $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\epsilon \times 10^{-4}$)	Calcd ^{a)} $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (f) ^{c)}	Calcd ^{b)} $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (f) ^{c)}	Transition direction ^{d)}
NMe ₂	ClO ₄	956 (1.53)	841 (0.90)	975 (0.26)	0 (x) H→L
		718 (8.02)	585 (1.24)	674 (1.55)	90 (y) NH→L
NMe ₂	BF ₄	956 (1.70)	—	—	
		718 (9.37)	—	—	
MeO	BF ₄	1025 (1.40)	848 (0.93)	985 (0.27)	0 (x) H→L
		910 (0.99)	—	—	
		579 (5.41)	531 (1.12)	615 (1.39)	-90 (y) NH→L
Me	BF ₄	1040 (0.88)	—	—	
		920 (0.61)	—	—	
		559 (3.39)	—	—	
H	BF ₄	1052 (1.94)	856 (0.99)	996 (0.28)	0 (x) H→L
		927 (1.29)	—	—	
		551 (5.38)	501 (1.01)	570 (1.23)	90 (y) NH→L
Br	BF ₄	1056 (1.19)	—	—	
		931 (0.89)	—	—	
		558 (3.42)	—	—	
NO ₂	CF ₃ CO ₂	1090 —	868 (0.97)	1002 (0.29)	0 (x) H→L
		961 —	—	—	
		560 —	492 (1.04)	544 (1.18)	90 (y) NH→L

a) IP=12.7 eV, rr=6.08 eV, Z=2.0 eV for N atoms. Cf. J. Griffiths, Dyes Pigm., 1982, 3, 211.

b) IP=25.3 eV, rr=17.44 eV, Z=2.0 eV for N atoms. Central C: 0.6~0.8 eV.

c) f: Oscillator strength.

d) H: HOMO, L: LUMO, NH: Next HOMO.

Fig. 22 Absorption spectra of fluorenylium dye ethynologs (41)

比較を表 13 に示した。中央の計算値は Griffiths らのパラメーターセット a を使って得た値であり、右の計算値はパラメーターセット b を使って得た値である。このようにパラメーターセット b の方がより良い結果を与えている。41 と Barker らの色素 42 はよく類似したスペクトルパターンを示しているが、12 はこれら二つの系とは異なったスペクトルパターンを示し、橋かけによって平面性だけでなく電子状態も変化していることが推察された。

実測の第一および第二吸収帯はビプロニック成分であり、平均値が計算値と対応していると考えられる。最長波長吸収帯は x 軸方向の遷移に基づいており、一方、第三吸収帯は y 軸方向の遷移

Fig. 23 π -Electron density changes for the first electron transitions of 41

(○), Positive charge; (●), Negative charge

に基づいている。このように置換基の電子求引性が大きいほど最長波長吸収帯は深色シフトし、第三吸収帯は浅色シフトしている傾向が計算値によく再現されている。図 23 には、R=H 体と R=NMe₂ 体の第一励起に基づく電子密度の変化を示した。このようにジアーリルメタン単位の変化が大きいたことがわかった。同じく橋かけ系でも、キサンテニウム系とは逆に最長波長吸収帯は x 軸方向の遷移に基づいていることが示された。

次にこれら色素類の相対的安定性を見るために pK_{R^+} 値の測定を行った。吸収スペクトル滴定法によって得られた値を表 14 に示したが、これらフルオレニウム色素エチノログ類は、橋かけのない系と比べて約 1 pK_a 単位程度不安定化していることが示された。置換基としては、R=NMe₂ が最も大きい値を示した。なお CV, MG と比べて CV エチノログ、MG エチノログは不安定化していることも明らかとなった。

Table 13 Comparison of absorption spectra of dye **41** with the relating dyes (**12** and **42**)

Dye	R	X	Expt $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\epsilon \times 10^{-4}$)	Calcd ^{a)} $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (f) ^{c)}	Calcd ^{b)} $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (f) ^{c)}	Transition direction ^{d)}
41	NMe ₂	ClO ₄	956 (1.53)	841 (0.90)	975 (0.26)	0 (x) H→L
			718 (8.02)	585 (1.24)	674 (1.55)	90 (y) NH→L
	MeO	BF ₄	1025 (1.40)	848 (0.93)	985 (0.27)	0 (x) H→L
			910 (0.99)	—	—	—
			579 (5.41)	531 (1.12)	615 (1.39)	−90 (y) NH→L
42	NMe ₂	AcO	1052 (1.94)	856 (0.99)	996 (0.28)	0 (x) H→L
			927 (1.29)	—	—	—
	H	BF ₄	551 (5.38)	501 (1.01)	570 (1.23)	90 (y) HN→L
			850 (1.70)	780 (0.74)	848 (0.25)	0 (x) H→L
			646 (7.50)	678 (1.37)	574 (1.27)	90 (y) NH→L
12	NMe ₂	ClO ₄	663 (13.1)	657 (1.52)	624 (1.30)	0 (x) H→L
			—	538 (1.43)	505 (1.37)	90 (y) NH→L
	MeO	ClO ₄	680 (10.3)	665 (1.53)	632 (1.33)	0 (x) H→L
			530 (4.26)	484 (1.26)	468 (1.22)	−90 (y) NH→L
	H	ClO ₄	688 (10.1)	673 (1.55)	641 (1.35)	180 (x) H→L
			493 (3.62)	457 (1.14)	448 (1.10)	−90 (y) NH→L

a) IP=12.7 eV, rr=6.08 eV, Z=2.0 eV for N atoms. Cf. J. Griffiths, *Dyes Pigm.*, 1982, 3, 221.

b) IP=25.3 eV, rr=17.44 eV, Z=2.0 eV for N atoms. Central C: 0.6~0.8 eV.

c) f: Oscillator strength.

d) H: HOMO, L: LUMO, NH: Next HOMO.

Table 14 pK_{R^+} Data of dyes in 10% MeCN-water

Dye	R	pK_{R^+}	Dye	R	pK_{R^+}
41	NMe ₂	8.8	12	NMe ₂	9.5
	MeO	8.4		H	8.9
	Me	7.8		CV	12.0
	H	8.1		MG	9.4
	Br	7.8			

Table 15 Antiaromaticity of dyes **41** and **42**

Dye	R	Antiaromaticity $Q^a)$
41	NMe ₂	+0.090
	MeO	+0.102
	H	+0.109
	NO ₂	+0.113
42	NMe ₂	+0.111 (+0.098 ^{b)})

a) Total net π -electronic charge of cyclopentadienyl moiety: $Q = \sum(1 - q_i)$, $q_i = \pi$ -electron density (Ref. 26).

b) Ref. 26.

このフロオレニウム系に観測された大きな深色シフトは平面性の増大だけでは理解できず、フルオレニウムイオンあるいは中央のシクロペンタジエニルカチオン部の反芳香族性の影響もあるのではないかと考えられた。そこで Tyutyulkov らによって提案された反芳香族性指数 Q (母体のシクロペンタジエニルカチオンの値を1とした総 π 電荷量より計算される値)²⁶⁾ を計算してみたところ、橋かけによって LUMO の減少 (および NHOMO の増加) が認められ、 Q 値が増大していることがわかった (表 15)。したがって反芳香族性のある程度の寄与が示唆されたが、HOMO-LUMO の軌道係数を詳細に検討したところ、橋かけ部

の結合形成による LUMO の低下がこの系の深色シフトの原因となっていることがわかった。すなわち橋かけ前のトリフェニルメタン系色素エチノログにおいて、橋かけの起こる *o, o'*-位の高い軌道係数を有する (0.223~0.225) 対称性 LUMO が、閉環によってエネルギー的に著しく低下すること、そしてフルオレニウム系色素エチノログの橋かけ部の結合次数が第一励起によって増加すること、それらがこの著しい深色シフトの主な原因であることなどが推察された。

5 アリール置換 push-pull ブタジエン誘導体の生成^{27) 28)}

アセチレンアルコール体 (**30 b**) に対してバルビツル酸あるいはチオバルビツル酸を作用させたとき、赤-赤紫色の色素が得られた。このものは各種スペクトルデータおよび元素分析データなどから、目的とするカチオン系色素ではなく、転位して生成したアリール置換 push-pull ブタジエン型の色素 (**43**, **44**) であることがわかった (図 24)。この場合には、バルビツル酸 (チオバルビツル酸) が求核剤として作用しており、以下のような反応機構で進んでいることが考えられた (図 25)。

そこで種々のアセチレンアルコール体を合成し、この反応を利用して求核剤 (活性メチレン) との反応により、一連の対応する

27) S. Nakatsuji, K. Nakashima, M. Iyoda, S. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2253(1988); Cf. S. Akiyama, K. Nakashima, M. Suzuki, C. Umekawa, *Dyes Pigm.*, **8**, 459(1987).

28) S. Nakatsuji, T. Yahiro, K. Nakashima, S. Akiyama, H. Nakazumi, *Chem. Express*, **4**, 601(1989); S. Nakatsuji, T. Yahiro, K. Nakashima, S. Akiyama, "Chemistry of Functional Dyes," ed by Z. Yoshida and T. Kitao, Mita Press, Tokyo (1989), p. 63; S. Nakatsuji, T. Yahiro, K. Nakashima, S. Akiyama, H. Nakazumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1641(1991).

26) N. N. Tyutyulkov, M. Y. Tasseva, *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **38**, 871(1985).

Fig. 24 Reaction of **30b** with nucleophiles

Fig. 25 A plausible mechanism for the formation of push-pull butadiene derivatives

Fig. 26 Synthesis of merocyanine dyes

色素類（メロシアン系色素類）を合成した。以下にアセチレンアルコール誘導体と種々の求核剤との反応を示した。

6 結 語

色素系へのアセチレン結合の導入による効果をトリフェニルメタン系色素について調べた。一連のトリフェニルメタン系色素の

アセチレン類似体を系統的に合成し、基礎的な諸性質、特に吸収スペクトルに関する性質を MO 計算結果と比較対照させた。対象とした色素エチノログ類は、近年注目されている新しい機能性色素類（特に近赤外色素）と関連があり興味深い化合物である。一方、分析試薬としての実用的利用も試みた。またこれらの研究の過程で、新しいピリリウム環形成反応や実用化が期待される push-pull ブタジエン合成反応等を見いだした。

以上の研究を遂行するにあたって、ご教示頂いた中川正澄大阪大学名誉教授、故北尾悌次郎大阪府大教授に厚く御礼申し上げます。本研究に側面からご助力下さった伊与田正彦教授（都立大理）、山村公明教授（神戸大教養）、夏川一輝博士（大阪府産業技術総研）、渡辺三明助教授（長崎大計測・分析センター）に感謝申し上げます。文部省科学研究費の援助（一般研究(B)56470022 および 62470035）をいただいたことに対して謝意を表します。

Synthesis and Properties of Triphenylmethane Dye Ethynologs

Shin'ichi NAKATSUJI*, Hiroyuki NAKAZUMI**, Kenichiro NAKASHIMA
and Shuzo AKIYAMA

*Department of Material Science, Faculty of Science, Institute of Himeji ;
Kamigori, Hyogo 678-12 Japan*

*** Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of
Osaka Prefecture ; Gakuencho, Sakai-shi 593 Japan
School of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki University ; Bunkyo-machi,
Nagasaki-shi 852 Japan*

A Series of dye systems which contain acetylenic bonds in triphenylmethane dyes (triphenylmethane dye ethynologs) were systematically prepared and their spectroscopic properties were investigated. In attempts to synthesize the bis- and trisethynologs of triphenylmethane dyes, a new preparative method was found, which gives the derivatives of pyrylium salts. The reaction of acetylenic alcohols (i.e., the precursors of triphenylmethane dye monoethynologs) with several nucleophiles afforded merocyanine dye systems having aryl-substituted push-pull butadiene moiety. Novel near infrared absorbing derivatives of triphenylmethane dye ethynologs were obtained by intramolecular bridging or extension of conjugation on triphenylmethane dye ethynologs. The results of the investigations on their color (visible spectra), correlation between the structure and the electronic states calculated by PPP-MO method, and a few applications of some dyes obtained to spectrophotometric analysis are briefly summarized.

~~~~~