

【論文】

ピラジン環を有する新規液晶化合物の合成と物性

田鍋 大輔*, 佐野 洋一**, 永石 俊幸**, 松本 勝**

Synthesis and Properties of new liquid crystal compounds with pyrazine ring

Daisuke Tanabe*, Youichi Sano**, Toshiyuki Nagaishi** and Masaru Matsumoto**

Abstract: A compound with the phenyl-pyrazine skeleton and conjugate ene-yne structure was synthesized by the Sonogashira-coupling reaction under the palladium catalyst and copper(I) iodide. This compound shows a stable Smectic phase with the wide range of the temperature from 169°C to 62°C due to lengthening of π conjugate systems by introducing ene-yne structure. Moreover, this compound shows strong fluorescence due to decrease of the polarity of the phenyl-pyrazine skeleton by introducing the ene-yne structure.

Keywords: synthesis, phenyl-pyrazine skeleton, ene-yne structure, Sonogashira-coupling reaction

1. 緒言

液晶化合物には一般的に脂肪族、もしくは芳香族環化合物などによるコア部とコア部を繋ぐ結合部、さらにコア部の端の側鎖部などによって構成されている。現在、このコア部にはベンゼン環などの芳香族六員環が非常に多く用いられている。

近年、コア部に複素環化合物のフェニルピリミジン化合物がその応用的な面から非常に多く合成され、合成法などが特許として登録されている¹⁾。

窒素複素環式化合物には、窒素原子が一つのピラジン誘導体、窒素原子二つのピリミジン、ピリダジン、ピラジン誘導体、窒素原子が三つのトリアジン誘導体および窒素原子が四つのテトラジン誘導体などがある。最近、より実用上好ましい可能性のある2,5-2置換の2環性ピラジン誘導体の報告²⁾³⁾がある。

フェニルピラジン誘導体はベンゼン環とピラジン環による剛直な構造をしており、この構造がコア部となる。また、これらの環は極性が互いに異なるため、それぞれの環の置換基を換えることでフェニルピラジン骨格を通して極性の異なる非対称な極性物質を合成することが可能となる。さらにこの分子は

棒状の場合スメクチック相やネマチック相などの液晶性を有することが報告されている⁴⁾。

近年、菌頭氏らによりパラジウム[0]とヨウ化銅を第三級アミン溶媒の存在下室温で反応させることで、アリールアセチレン化合物とハロゲン化アリールからビアリールアセチレン化合物が得られることが報告され⁵⁾、この反応を利用し結合基に三重結合を有する液晶化合物類が合成され、トラン系液晶化合物と呼ばれている。トラン系液晶化合物は低粘性、大きな光学異方性、液晶相の相安定性を有し、現在のテレビ等の液晶ディスプレイ (STN-LCD用の7割を占める) に広く普及している。また、共役エンインと呼ばれる骨格構造はポリエチンなどと同様に不飽和結合の繋がりによって成り立ち、長い π 共役系を有している。共役エンイン構造は天然物、生理活性、非線形、電導性などの性質を示す基本骨格として重要である。

そこで、本研究では窒素複素環化合物の一つであるピラジン環を利用したフェニルピラジン誘導体に、菌頭-萩原カップリング反応を用いて不飽和結合を導入して新規エンイン系液晶化合物の合成法の確立とその物性について検討を行った。

* 大学院工学研究科

** 工学部物質生命化学科

2. 結果と考察

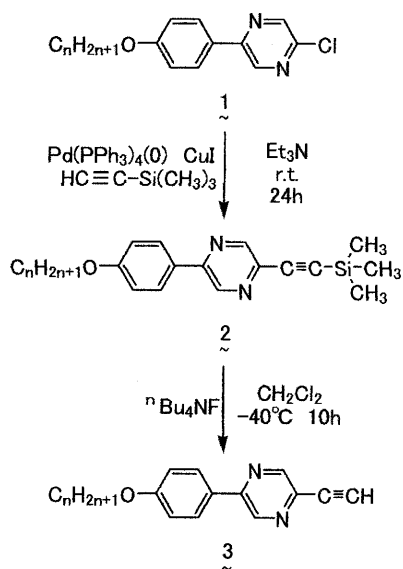
2-1 フェニルピラジン誘導体にアセチレン結合を有する化合物の合成

菌頭氏らの方法と同様にパラジウムPd(0)、ヨウ化銅(I)、第三級アミンを用いたが、Pd(0)としてはテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、また第三級アミンにはトリエチルアミンを用いて合成を行った。

合成物の確認にはFT-IRスペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび元素分析を用いた。

Figure1にScheme 1に示した化合物3のFT-IRスペクトルの結果を示す。図より 1473cm^{-1} にピラジン環のC=N間伸縮振動、 1608cm^{-1} にベンゼン及びその誘導体の面内骨格振動、 2854 、 2923cm^{-1} にアルキル鎖のC-H間伸縮振動および 3297cm^{-1} に末端アセチレン結合のC-H間伸縮振動の吸収が確認された。Figure2に $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの結果を示す。図より $0.8\sim 1.0\text{ppm}$ にアルキル鎖末端メチル基のプロトン、 $1.2\sim 1.5\text{ppm}$ にアルキル鎖のメチレン鎖のプロトン、 $3.3\sim 3.4\text{ppm}$ に末端アセチレンのプロトン、 $3.8\sim 4.2\text{ppm}$ にエーテル結合に隣接するメチレンのプロトン、 $6.8\sim 7.1$ 、 $7.8\sim 8.0\text{ppm}$ にベンゼン環のプロトンおよび $8.5\sim 8.9\text{ppm}$ ピラジン環のプロトンのピークが確認された。

また元素分析値はC:78.48%, H:8.83%, N:7.71%(理論値はそれぞれ79.08%, 8.85%, 7.68%)となりこれらの結果から化合物3の合成を確認した。化合物2の収率は68.5%, 3の収率は90.8%であった。



Scheme 1

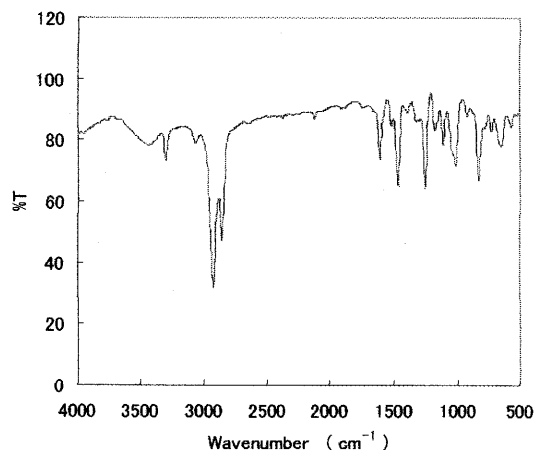


Fig.1 化合物3のFT-IRスペクトル (KBr)

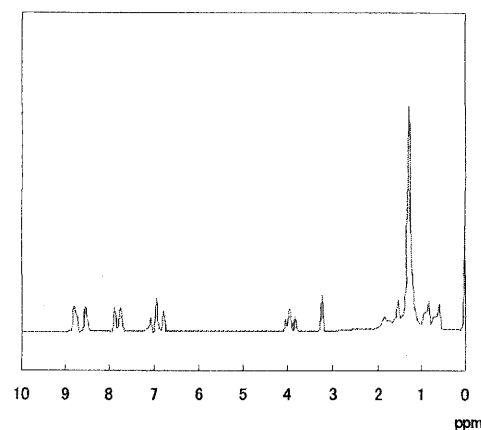
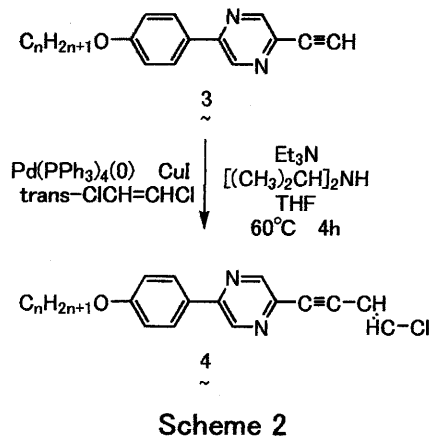


Fig.2 化合物3の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3)

2-2 共役エンイン骨格を側鎖に有するフェニルピラジン誘導体の合成

2-1と同様の方法によりScheme 2に示した化合物4の合成を行った。Fig.3には化合物4のFT-IRスペクトルの結果を示す。図より 1469cm^{-1} にピラジン環、 1608cm^{-1} にベンゼン環、 1735cm^{-1} にtrans型オレフィン、 2854 、 2923cm^{-1} にアルキル鎖の吸収が確認された。またFig.4には $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの結果を示す。図より $0.8\sim 0.9\text{ppm}$ にメチル基のプロトン、 $1.1\sim 1.5\text{ppm}$ にメチレンのプロトン、 $3.8\sim 4.1\text{ppm}$ にエーテル結合に隣接するメチレンのプロトン、 $5.9\sim 7.2\text{ppm}$ に二重結合のプロトン、 $6.8\sim 7.0$ 、 $7.7\sim 8.0\text{ppm}$ にベンゼン環のプロトン、 $8.4\sim 8.9\text{ppm}$ にピラジン環のプロトンの吸収が確認された。また元素分析はC:72.96%, H:7.97%, N:6.08%(理論値はそれぞれ73.48%, 7.83%, 6.59%)となりこれらの結果から化合物4の合成を確認した。化合物4の収率は10%であった。



2-3 共役エンイン構造を有する化合物の熱的性質

化合物**4**の液晶性を調べるために示差走査熱量分析装置（以下DSCと略す）を用いて各相転移温度を測定した。また、DSCで固相と液相の間相について加熱ステージ付偏光顕微鏡を用いて液晶相組織の観察を行った。

Fig.5に化合物**4**のDSCによる相転移ピークを示す。これにより化合物**4**は昇温時80°Cに融解の吸熱のピークと、降温時132, 63°Cにそれぞれ液晶化, 結晶化の相転移による発熱ピークが確認された。

加熱ステージ付き偏光顕微鏡によりDSCの相転移ピーク間の液晶相組織の確認を行ったところ、昇温時72~178°C、降温時169~62°CにかけてFig.6に示すスメクチックA相に特有の十字クロス扇状相組織が確認された。

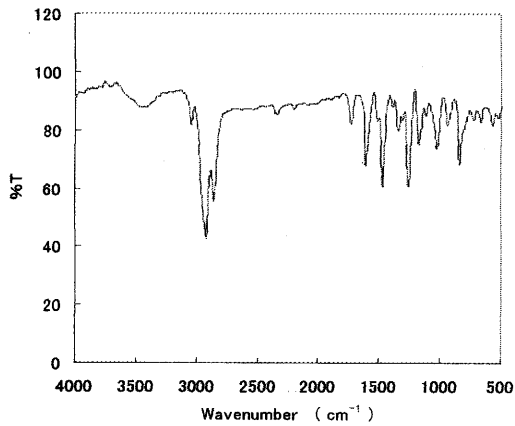


Fig.3 化合物**4**のFT-IRスペクトル(KBr)

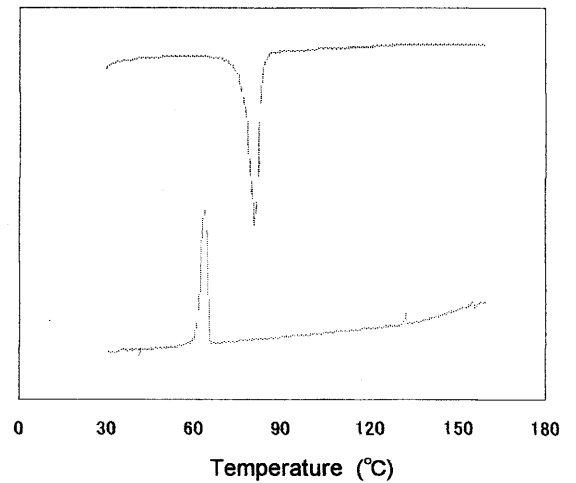


Fig.5 化合物**4**のDSC曲線

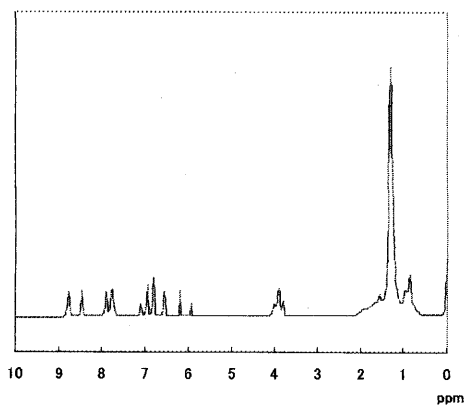


Fig.4 化合物**4**の¹H-NMRスペクトル(CDCl₃)



Fig.6 偏光顕微鏡による化合物**4**の液晶相組織

2-4 共役エンイン構造を有する化合物の液晶性

Table1に本研究で合成した化合物1~4と、 β -プロモスチレンとアリールアセチレンによるカップリング反応により合成した化合物5の液晶温度範囲を示す⁶⁾。化合物1, 4, 5は温度範囲が広い安定な液晶相を示す物質であることがわかる。これは側鎖部に持つ電子吸引性置換基、電子供与性置換基の位置により分子内の極性が大きくなったためであると考えられる。

さらに化合物1と4を比較すると、化合物4の方がより高温域まで液晶相を示すことがわかる。これは共役エンイン構造の導入により π 共役系が長くなったためと考えられる。また化合物4と5を比較すると化合物4の方が高温域まで液晶相を示すことがわかる。これは化合物5の共役エンイン構造の位置によりコア部の直線性および平面性が失われ、分極率が減少したためと考えられる。

Table1 本研究で合成した化合物の液晶相転移温度範囲

No.	Compound	Liquid crystal phase transition temperature (°C)
1		
2		
3		
4		
5		

0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200
Temperature (°C)

2-5 スペクトル測定

Figure7に化合物1, 4の吸収スペクトルを示した。化合物4は354.5nmに最大吸収波長を持つことがわかった。原料として用いた化合物1(最大吸収波長 λ_{max} =327.5nm)と比較すると、27nm長波長側に深色移動したことが確認される。これは原料物質に比べエンイン骨格の分だけ π 共役系が長くなったためと考えられる。また吸収強度の増大に伴う濃色効果も確

認できた。

次にFig. 8, 9にはそれぞれ化合物1, 4の励起蛍光スペクトルを、Fig. 10にChem3DのMM2により算出された最安定化エネルギー状態の化合物4の分子モデルを示した。Fig. 8より化合物1は329nmの励起波長の光を照射することにより蛍光スペクトルが440nmまで110nm長波長側にシフトした。またFig. 9より化合物4は354.5nmの励起波長の光を照射することにより蛍光スペクトルが440nmまで86nm長波長側にシフトした。

これはFig. 10に示した化合物4の分子モデルよりエンイン骨格のC—C結合部分で120°折れ曲がり確認できる。この折れ曲がりによりコア部の直線性が失われたことで化合物4はフェニルピラジン骨格を通した分極率が減少することが考えられる。化合物4の分極率が小さくなったために化合物1の分極率が化合物4よりも大きくなりより長波長側へシフトすると考えられる。

化合物4は化合物1の35倍の非常に強い蛍光性を有することが蛍光スペクトルのピーク強度から判断できる。

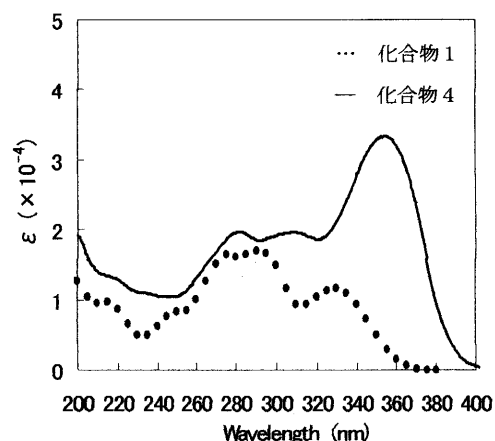


Fig. 7 化合物1, 4の紫外可視吸収スペクトル

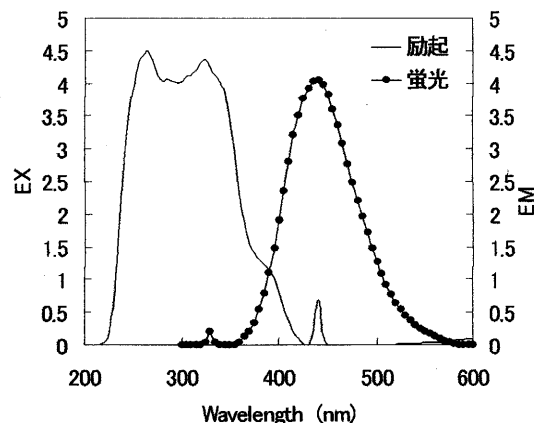


Fig. 8 化合物1の励起蛍光スペクトル

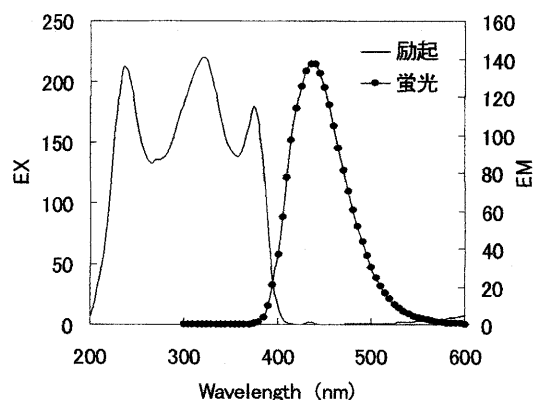


Fig.9 化合物4の励起蛍光スペクトル

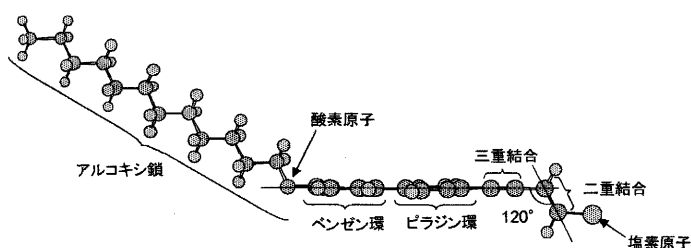


Fig.10 化合物4の分子モデル

3. 結言

- ①共役エンイン骨格を導入した化合物は、ハロゲン系の置換基を有する化合物に菌頭-萩原カップリングによってエチニル化した後、同様のカップリング方法によってハロゲン系置換基を有するアルケンを導入することで合成することができた。
- ②共役エンイン骨格を導入した化合物の液晶温度範囲は低温から高温まで広範囲にスメクチックA相を形成することがわかった。この液晶温度範囲は二つのベンゼン環コア部に共役エンイン骨格を有する化合物と比較しても、より広い温度範囲を持つ結果となった。
- ③共役エンイン骨格を導入した化合物はエンイン骨格を含まない化合物と比べておよそ30倍の非常に強い蛍光を放つことがわかった。
- ④エンイン骨格を導入することで π 共役系の拡大と、コア部の直線性を失うことでフェニルピラジン骨格を通した分極性の減少が起こることがわかった。

4. 実験

実験はスキームに1および2従って合成を行った。化合物1の合成は文献4の方法により次のように行った。

・2-ヒドロキシ-5-(4-メトキシフェニル)ピラジンの合成

グリシンアミド塩酸塩を水に溶解させメタノールを加える。 -50°C に冷却し、白濁するまで攪拌する。白濁したら12.5N-NaOH水溶液を透明になるまで加える。メタノールにNaOHを溶解させ滴下する。p-メトキシグリオキサール40gを加熱しながらメタノールに溶解させ、滴下する。5時間冷却を続けた後ゆっくりと室温に戻す。

酢酸でpHを6.5~7.0まで下げて析出してくる沈殿をろ別する。ろ過した沈殿物を蒸留水で十分に洗浄、乾燥させる。

・2-クロロ-5-(4-メトキシフェニル)ピラジンの合成

十分に乾燥させた2-ヒドロキシ-5-(4-メトキシフェニル)ピラジンにオキシ塩化りんを加え、 120°C で加熱還流を5時間行う。N,N'-ジメチルアニリンを1.5mL滴下し、さらに一昼夜加熱還流を続ける。オキシ塩化りんを常圧蒸留して取り除く。10%-KOH水溶液、蒸留水、蒸留水、飽和重曹水、飽和食塩水で有機溶媒にトルエンを用いて3回抽出を行う。抽出液は無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、ロータリーエバポレーターで溶媒除去する。フロリジルを使いカラムクロマトグラフィを行う。展開溶媒にはトルエンを用いる。ヘキサン溶媒で再結晶を行い、ろ別して乾燥させる。

・2-クロロ-5-(4-ヒドロキシフェニル)ピラジンの合成

2-クロロ-5-(4-メトキシフェニル)ピラジンに臭化水素酸を加え、 120°C で加熱還流を行う。試料が完全に溶解したら1時間で加熱還流を止め、多量の氷水に投入する。析出した沈殿をろ別し、蒸留水で十分に洗浄、乾燥させる。乾燥した沈殿を蒸留水とクロロホルム溶媒で加熱抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、ロータリーエバポレーターで溶媒除去する。トルエン溶媒で再結晶を行い、ろ別して乾燥させる。

・2-クロロ-5-(4-ドデシルオキシフェニル)ピラジンの合成

ジエチルケトンに2-クロロ-5-(4-ヒドロキシフェニル)ピラジン、炭酸カリウムを加え、100℃で加熱還流を3時間行う。3時間後にハロゲン化アルキル(本研究で炭素数12の臭化ラウリルを用いた)を滴下する。蒸留水、蒸留水、飽和重曹水、飽和食塩水で有機溶媒にトルエンを用いて3回抽出を行う。抽出液は無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、ロータリーエバポレーターで溶媒除去する。シリカゲルを使いカラムクロマトグラフィを行う。展開溶媒にはトルエンを用い、ブラックライト($\lambda=365\text{nm}$)を照射しながら分取する。エタノール溶媒で再結晶を行い、ろ別して乾燥させる。

・2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-トリメチルシリルエチニルピラジンの合成

窒素ガス大気圧下でトリエチルアミン20mLに2-クロロ-5-(4-ドデシルオキシフェニル)ピラジン0.1gを溶解し、テトラキスートリフェニルホスフィンパラジウム(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), CuI を少量加える。

30分~1時間ほど攪拌し、トリメチルシリルアセチレン1mLを滴下する。このままおよそ1日室温で攪拌を続ける。

ジクロロメタン溶媒を用い水、水、飽和食塩水の順に3回抽出を行う。抽出したジクロロメタンに無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させ、ロータリーエバポレーターによって溶媒を取り除く。

得られた合成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィにより分離する。まずカラムに石油エーテルで浸し、クロロホルム溶媒に溶解させた合成物を流し入れる。石油エーテルで十分に流し、その後石油エーテル/エーテル=4/1によって溶出分離した液をロータリーエバポレーターによって溶媒を除去する。真空デシケーター内で溶媒を十分に取り除く。

・2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-エチニルピラジンの合成

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-トリメチルシリルエチニルピラジン0.1gをジクロロメタン溶媒50mLに溶解させる。

-40℃の冷却下でテトラ n -ブチルアンモニウムフルオライド (${}^n\text{Bu}_4\text{NF}$) を等mol加え12時間攪拌する。

ジクロロメタン溶媒で水、水、飽和食塩水の順に3回抽出を行う。抽出したジクロロメタンは無水硫酸ナトリウムにより乾燥させ、ロータリーエバポレーターによって溶媒を取り除く。その後真空デシケーター内で溶媒を完全に取り除く。

・2-(4-クロロ-プト-3-エン-1-イニル)-5-(4-ドデシルオキシフェニル)ピラジンの合成

窒素吹き込み中のトリエチルアミン/ジイソプロピルアミン(1/1)溶媒2mL中にテトラキスートリフェニルホスフィンパラジウム(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), CuI を加え、*trans*-1,2-ジクロロエチレンを0.5mL加える。このまま1時間ほど室温で攪拌した後、THF溶媒1mLに2-エチニル-5-(4-ドデシルオキシフェニル)ピラジンを0.05g溶解し、ゆっくりと滴下する。滴下後、加熱還流を4時間行い徐冷する。その後、ジクロロメタン溶媒で水、水、飽和食塩水の順に三回抽出する。

抽出したジクロロメタンは無水硫酸ナトリウムにより乾燥させ、ロータリーエバポレーターによって溶媒を取り除いた。得られた合成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィにより分離する。まずカラムを石油エーテルで浸し、クロロホルム溶媒に溶解させた合成物を流し入れる。石油エーテルを十分に流し抽出時に取り除けなかったアミン類を溶出させる。その後石油エーテル/エーテル=4/1を流し、溶出させる。溶出液をロータリーエバポレーターによって溶媒を除去する。真空デシケーター内で溶媒を十分に取り除く。

5. 参考文献

- 1) 液晶材料 舛林成和編 講談社 1991
- 2) 液晶・基礎編 岡野光治・小林駿介 共著 培風館 1985
- 3) 特開昭 58-43961(宇部興産)
- 4) 松本 勝 1998年度九州大学博士論文
- 5) Thomas Hundertmark, Adam F. Littke, Stephen L. Buchwald, and Gregory C. Fu *Org.Let.*2000 vol.2, No12 1729-1731
- 6) 青柳 育孝 1999年度九州大学修士論文