

研究論文

電子供与性置換基と典型元素を導入した金属フタロシアニンの合成

松井 栄樹*、富原 颯太

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 of metal phthalocyanine complexes combining electron-donating substituents and main group elements

Eiki MATSUI* and Sota TOMIHARA

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

(Received April 4, 2026; Accepted May 12, 2026)

Abstract

Phthalocyanine (Pc) is an organic dye with strong absorption in the visible to ultraviolet region, precise control of optical absorption is essential for developing new functional dyes. A widely used strategy involves introducing main group elements, such as phosphorus or silicon, into the Pc core while incorporating electron-donating substituents to fine-tune visible-to-near-infrared (Vis-NIR) absorption properties. This study focused on synthesizing **P(V)Pc1** and **P(V)Pc2**, in which phosphorus reagents (POBr₃, PBr₃) were employed to modify the optical properties. The new visible absorption band is attributed to intramolecular charge-transfer (ICT) transitions between the central phosphorus atom and the electron-donating substituents. Meanwhile, the redshift of the Soret band indicates that skeletal rearrangement led to symmetry loss, thereby altering the electronic structure of the Pc core.

Keywords: Phthalocyanine, Electron-donating Substituents, Central metal, Tetrabenzotriazacorrole

1. 緒論

π 電子共役系を基盤とする機能性色素は、外部刺激に対し分子レベルで鋭敏に応答し、光捕集材料や光線力学療法など次世代のエレクトロニクス・医療分野を支える基幹材料として期待されている[1]。中でもフタロシアニン (Pc) は、特異な光吸収特性 (Q 帯・Soret 帯) と高い化学的・熱

的安定性を有し、中心金属の導入や周辺骨格の修飾により容易に機能を制御できる利点を持つ。近年では、周辺部への電子供与性置換基の導入や、中心への第 15 族・16 族典型元素の挿入が、吸収帯の長波長シフトや近赤外光吸収特性の発現に有効であると報告されている[2]。

しかし、一般的な Pc は強固な平面構造に起因する π - π スタッキングにより溶解性が低く、プロセス適性に課題を

残している。また、三価リン試薬を用いた反応では、メソ位の脱窒素化を伴うテトラベンゾトリアザコロール (TBC) への骨格変換が起こることが知られており、低対称化による新たな光学特性の創出が可能である一方、周辺置換基と中心元素の相互作用を詳細に制御した例は限定的である[3]。

我々の研究室では、フタロシアニン環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TPyzPz骨格を有する外部配位サイトを導入し、外部配位による分子認識や機能性の付与を可能にする分子の開発を進めている(図1)。この構造では、中心金属が導入済みであるにもかかわらず、外部配位サイトに他の分子や金属イオンを4分子相互作用によって取り込むことができる。また、側鎖Rに極性置換基などの多様な官能基を導入することで、溶解性の向上や新たな機能性の付与が可能であることを明らかにしてきた[4]。

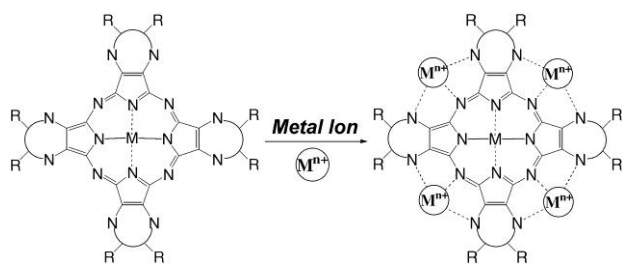


図1 フタロシアニン外部配位サイトへの金属配位様式

本研究では、電子求引性の高いピラジン環を導入したテトラピラジノボルフィラジン (TPyzPz) 骨格に着目し、実験を行った。すなわち、ピラジン環周辺に硫黄 (S) や窒素 (N) を含む電子供与性置換基 (3,4-ジクロロベンゼンチオール、ピペリジン) を導入し、中心に典型元素 (P, Bi) を組み合わせた新規錯体を設計した。これらの構造により、中心元素と周辺ドナー部位間の分子内電荷移動 (ICT) や、ビスマスの強いスピン軌道相互作用・相対論的効果が起こると考えられ、特異な光学特性の創出と金属イオン認識材料等への応用展開を目的として研究を行った。

2. 実験と結果

2.1 外部に電子供与性置換基を導入した Pc 前駆体 1, 2 およびフリーベース Pc H₂Pc1, H₂Pc2 の合成

まず、Pc の前駆体であるピラジン骨格を有するジシアノ体へチオール部位および窒素部位を有する分子を導入

したジシアノ体 **1, 2** を合成した。チオール部位を有するジシアノ体 **1** では 5,6-Dichloro-2,3-dicyanopyrazine に対して 3,4-dichlorobenzene thiol を導入し、窒素部位を有するジシアノ体 **2** では同様に piperidine を導入した (図2)。

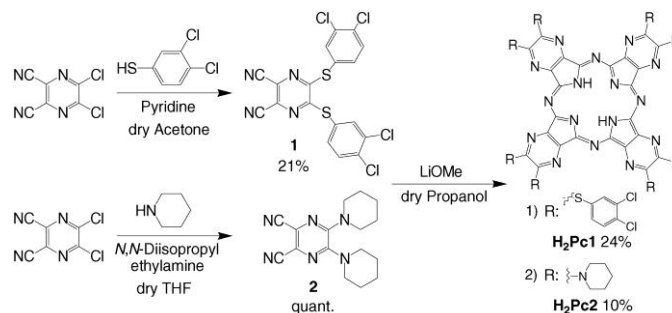


図2 電子供与性置換基を導入した H₂Pc1, H₂Pc2 の合成

ジシアノ体 **1** の合成は、真空乾燥した 100 mL ナスフラスコに 5,6-Dichloro-2,3-dicyanopyrazine を 1.00 g 加え、40 mL の dry Acetone を加えて溶解し、2.5 当量の 3,4-Dichlorobenzene thiol を加えた後、4.6 当量の Pyridine をゆっくりと滴下し、窒素気流下で一晩攪拌した。反応後、反応液をひだ付きろ紙でろ過し、得られた結晶を Acetone で洗浄後にカラムクロマトグラフィーで精製し、Pc 前駆体 **1** を収率 21% で得た。

合成した Pc 前駆体 **1** の同定は、ESI-MS 測定、CDCl₃ を用いた ¹H-NMR, ¹³C-NMR 測定により行った。ESI-MS 測定の結果では、ネガティブモードにて測定したところ、Pc 前駆体 **1** (Exact Mass: 481.9) に Cl が付加した質量 (m/z: 519.0) が観測され、理論 MS パターンのピーク形状と一致した (図3)。

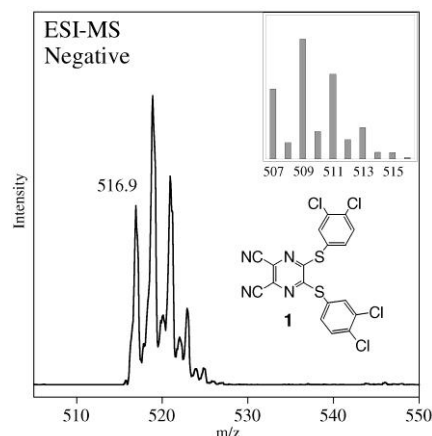


図3 Pc 前駆体 **1** のネガティブモード ESI-MS 測定結果

$^1\text{H-NMR}$ 測定の結果、7.73, 7.64, 7.42 ppm にシグナルが積分比 1:1:1 で観測された。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定の結果、158.2, 136.8, 136.2, 134.7, 134.1, 131.9, 128.0, 124.1, 112.9 ppm にシグナルが観測され (図 4)、いずれも前駆体 **1** の構造と良い一致を示し、目的物の生成が明らかとなった。

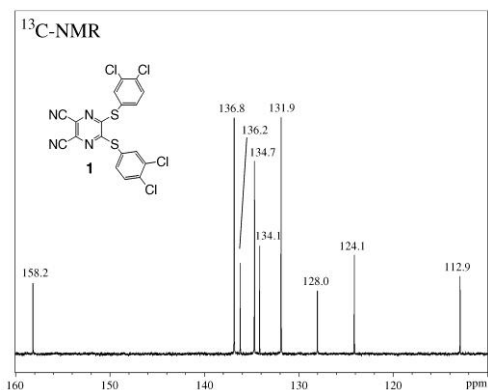


図 4 Pc 前駆体 **1** の $^{13}\text{C-NMR}$ 測定結果

続いて、前駆体 **2** の合成を同様の手順により、5,6-Dichloro-2,3-dicyanopyrazine を 2.00 g、dry THF を 80 mL、3 当量の Piperidine、塩基として *N,N*-Diisopropylethylamine を 3.75 当量用いて行い、前駆体 **2** を定量的に得た。

Pc 前駆体 **2** の同定は、 CDCl_3 を用いた $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 測定により行い、 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果、3.48, 1.69, 1.51 ppm にシグナルが積分比 2:2:1 で観測された。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定の結果、146.9, 120.6, 114.9, 47.3, 25.6, 24.3 ppm にシグナルが観測され (図 5)、いずれも前駆体 **2** の構造と良い一致を示し、目的物の生成が明らかとなった。

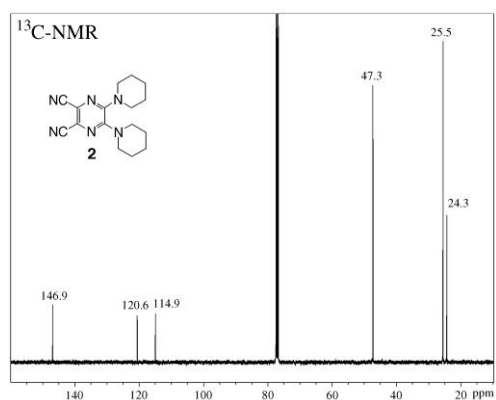


図 5 Pc 前駆体 **2** の $^{13}\text{C-NMR}$ 測定結果

続いて、合成した Pc 前駆体 **1,2** をジシアノ体として、塩基に LiOMe を用いてフタロシアニンの閉環反応を行った (図 2)。

フリーベース体 $\text{H}_2\text{Pc1}$ の合成は、乾燥した 100 mL ナスフラスコにジムロート冷却器を接続して真空引きをし、装置を完全に乾燥させた。Pc 前駆体 **1** を 166 mg 加えて 15 mL の dry Propanol で溶解し、4 当量の LiOMe を加えて窒素気流下で加熱還流させながら一晩攪拌した。室温に冷却後、Hexane を加えて結晶を析出させ、ろ過後、結晶を Hexane で洗浄、真空乾燥させ青色結晶の $\text{H}_2\text{Pc1}$ を収率 24% で得た。

続いて、合成した $\text{H}_2\text{Pc1}$ の同定を行うために MALDI-TOF-MS 測定、UV-Vis 測定を行った。溶媒に CH_2Cl_2 を用いた UV-vis 測定の結果より、フタロシアニン骨格に特徴的な吸収ピークである、Q 帯の吸収ピークが 584, 645 nm に、Soret 帯の吸収ピークが 340 nm に観測された。一方、MALDI-TOF-MS による質量分析では、目的とする分子イオンピークに対応する明確なシグナルが観測されなかったが、紫外可視分光法による分光学的特徴から、目的とするフタロシアニン骨格は形成されていると判断した。

続いて、フリーベース体 $\text{H}_2\text{Pc2}$ の合成について、Pc 前駆体 **2** を 500 mg、30 mL の dry Propanol、2 当量の LiOMe を用いて同様の手順で行い、深緑色結晶の $\text{H}_2\text{Pc2}$ を収率 10% で得た。

得られた $\text{H}_2\text{Pc2}$ について、MALDI-TOF-MS 測定を行った結果、中心に金属を含まないフリーベースの Pc 単量体 $\text{H}_2\text{Pc2}$ (Exact Mass: 1186.72) の H^+ 付加体のシグナルが 1187.4、 Li^+ 付加体のシグナルが 1193.2 に確認された (図 6)。また、溶媒に CH_2Cl_2 を用いた UV-vis 測定の結果より、Q 帯の吸収ピークが 655 nm に、ソーレ帯の吸収ピークが 380 nm に観測され、 $\text{H}_2\text{Pc2}$ の合成が確認できた。

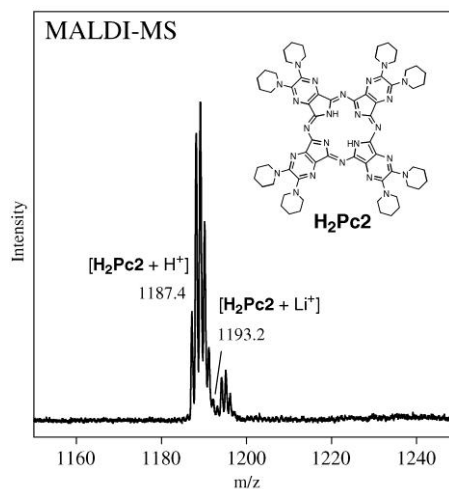


図 6 フリーベース Pc $\text{H}_2\text{Pc2}$ の MALDI-MS 測定結果

2.2 中心にリン原子を導入した金属フタロシアニン $P(V)Pc1$, $P(V)Pc2$ の合成と同定、UV-vis 特性評価

続いて、合成したフリーベース体 H_2Pc1 , H_2Pc2 について、各種リン試薬を用いて、中心にリン原子を導入したフタロシアニン錯体の合成を行った。三価リン試薬として PBr_3 、五価リン試薬として $POBr_3$ を用いて実験を行った[5]。

まず、フリーベース体として H_2Pc1 、三価リン試薬として PBr_3 を用いて実験を行った。実験は、乾燥した 100 mL ナスフラスコにジムロート冷却器を接続、真空引きをし、装置を完全に乾燥させた。続いて H_2Pc1 を 23 mg 入れ、15 mL の Pyridine で溶解し、90 当量の PBr_3 を加えて窒素気流下で加熱還流し、1.5 時間反応した。室温に冷却後、Pyridine を減圧留去し、 $CH_2Cl_2:MeOH=1:1$ 溶液を 15 mL 加えて室温で 30 分間攪拌した。蒸留水を加えて結晶をデカンテーションにより洗浄後、真空乾燥、深紫色結晶の $P(V)Pc1$ を収率 30 % で得た。

合成した $P(V)Pc1$ の同定を行うため、 CH_2Cl_2 を溶媒として UV-Vis 測定を行った結果、Q 帯の吸収ピークが 615 nm に、Soret 帯の吸収ピークが 433 nm に観測された (図 7)。 H_2Pc1 (実線) と $P(V)Pc1$ (破線) の UV-vis 測定結果を比較すると、Q 帯のピーク形状が変化し、Soret 帯が 340 nm から 433 nm に約 100 nm 長波長シフトすることが明らかとなった[6]。得られた結果は、単に典型元素であるリンが構造中心に置換されたのではなく、脱窒素化によって、TBC 骨格への骨格変化により、吸収波長の変化が起きたことが示唆された[3]。

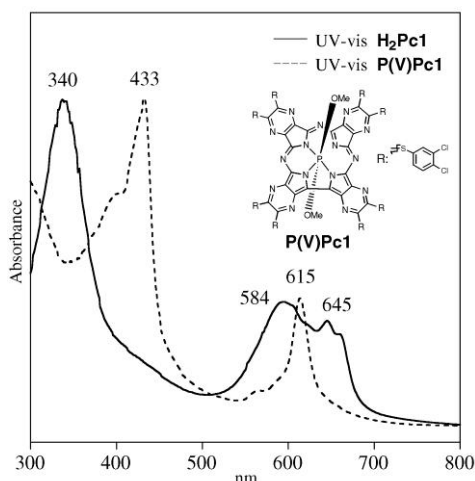


図 7 H_2Pc1 , $P(V)Pc1$ の UV-Vis 測定結果

また ^{31}P -NMR の測定を行ったところ、観測シグナルが 109.14 ppm に観測された。このシグナルは ^{31}P -NMR にお

ける $P(V)$ 化合物のシグナル範囲であることが知られており[7]、目的の $P(V)Pc$ 錯体が生成していることが示された。この結果から、三価リン試薬 (PBr_3) を用いた $P(V)Pc$ 錯体の合成では、TBC 骨格への骨格変化に伴う吸収波長の変化が確認され、明確な周辺の電子供与性置換基と中心元素との相互作用は見られなかった。

続いて、フリーベース体として H_2Pc2 、五価リン試薬として $POBr_3$ を用いて実験を行った。

H_2Pc2 を 100 mg、 $POBr_3$ を 30 当量、15 mL の Pyridine を用いて同様に実験を行い、深紫色結晶の $P(V)Pc2$ を収率 46 % で得た。

合成した $P(V)Pc2$ の同定を行うため、 CH_2Cl_2 を溶媒として UV-Vis 測定を行った結果、Q 帯の吸収ピークが 682 nm に、Soret 帯の吸収ピークが 371 nm に観測され、526 nm に新たな吸収帯が出現した (図 8)。 H_2Pc2 (実線) と $P(V)Pc2$ (破線) の UV-vis 測定結果を比較すると、Q 帯のピークトップが 27nm 長波長シフトし、Soret 帯はごくわずかに短波長シフトした。また、リン挿入後は 526 nm に新たな吸収帯が出現した。この結果は、五価状態のリンは非常に高い電子不足状態のため、 π 電子共役系構造の周辺に導入した電子供与性置換基がドナー状態となる。そのため、リン原子に電子が直接遷移する、分子内電荷移動遷移 (ICT) が起こり、500 nm 付近に吸収帯が出現したと考えられる [8]。

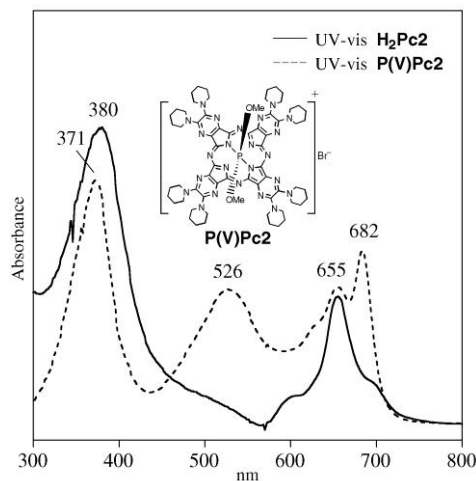


図 8 H_2Pc2 , $P(V)Pc2$ の UV-Vis 測定結果

3. 結論

本研究では、ピラジン骨格を有する Pc 類縁体を基本骨格とし、構造周辺への電子供与性置換基の導入と、中心元素として典型元素である P を組み合わせることにより、

新規機能性色素の合成および光学特性評価を行った。芳香族求核置換反応を用いて硫黄原子または窒素原子を含む電子供与性置換基を導入した Pc 前駆体 **1**, **2** を合成し、質量分析および NMR 測定により同定した。これら前駆体から得られたフリーベース体 **H₂Pc1**, **H₂Pc2** は、UV-Vis 測定において Q 帯および Soret 帯に由来する特徴的な吸収を示し、フタロシアニン骨格の形成が明らかとなった。

一方、フリーベース体および一部のリン錯体においては、MALDI-TOF-MS 測定で明確な分子イオンピークが観測されない場合があった。これは Pc が平面 π 共役骨格を有し、強い π - π 相互作用による会合や多量体形成を起こしやすく、イオン化効率が低下したためであると考えられる。この結果は、Pc の構造同定において、単一の分析手法に依存することの難しさを示しており、測定条件やマトリックスの最適化、ならびに IR や NMR 測定などの分光分析も含め相補的評価を行うことが今後の課題である。

三価リン試薬を用いた反応では、中心へのリン導入と同時に Pc 骨格の脱窒素化が進行し、テトラベンゾトリアザコロール骨格への変換が起こったことが **P(V)Pc1** の吸収スペクトルの変化から示唆された。この結果より、三価リン試薬を用いた反応では、中心元素導入による光学特性制御よりも、骨格変換に起因する影響が光学特性の変化が大きく現れる。

一方、五価リン試薬を用いて合成した **P(V)Pc2** では、電子不足な中心リン原子と構造周辺の電子供与性置換基と

の間での分子内電荷移動遷移に由来する新たな吸収帯が観測され、構造全体での電子状態が光学特性に大きく影響することが示された。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP24K15779、高橋産業経済研究財団 課題番号 233 の助成を受けて実施したものである。

引用文献

- 1) N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Functions*, Cambridge University Press, **1998**.
- 2) J. W. Jang, B. Gopal, S. J. Park, S. G. Lee, J. S. Park, *Dyes and Pigments*, **2023**, 212, 111132.
- 3) J. Liu, Y. Zhao, F. Zhao, F. Zhang, X. Song, F.-T. Chau, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1996**, 99, 115-119.
- 4) E. Matsui, I. Hirazawa and M. Kobayashi, *Journal of Ecotechnology Research*, **2009**, 15, 1-4.
- 5) T. Furuyama, Y. Sugiya, N. Kobayashi, *Macroheterocycles*, **2014**, 7, 139-144.
- 6) J. P. Fox, D. P. Goldberg, *Inorganic Chemistry*, **2004**, 42, 8181-8191.
- 7) 北川 進, 水野 元博, 前川 雅彦, 「多核種の溶液および固体 NMR」, 三共出版, **2008**.
- 8) T. Furuyama, K. Satoh, K. Tomofumi, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 765-776.