

可溶性フタロシアニンの合成と光物理化学特性

日大生産工(院) ○綿引 祥太

日大生産工

吉野 悟 小森谷 友絵 坂本 恵一

1. 緒言

フタロシアニン(PC)は 650 nm 付近に Q 帯と呼ばれる吸収を有し、熱安定性が高いことから青色の顔料として用いられており、近年では着色分野に留まらずエレクトロ分野や医療分野において光増感剤としての利用が検討されている金属錯体である。光増感剤は、太陽光およびレーザー光により励起種となった化合物が、その余剰エネルギーを他の化合物へ移動させる増感現象のドナーのことを言う。

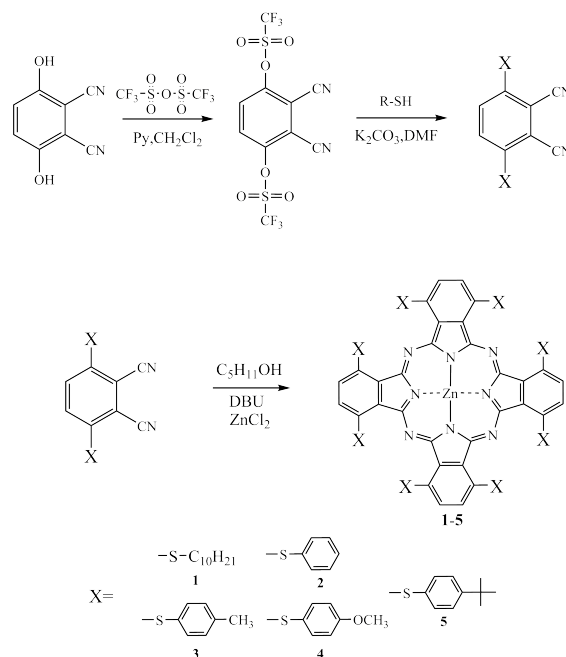
色素増感太陽電池あるいはがん光線力療法としての光増感剤は可溶性であることの他に励起種の寿命が長いことが求められてる。しかし、PC は 18π 電子を有する芳香族性の大きな環状化合物であるため、スタッキングを起こし、様々な有機溶媒および水に不溶である。そのため、光増感剤に用いるためには PC の溶解性の付与は重要であると考えられる。PC への溶解性の付与は、PC の外環の特にノン-ペリフェラル位に嵩高い置換基を導入しスタッキングを抑制¹⁾することあるいは、外環の一部をイオン性²⁾とすることが挙げられる。

そこで本研究では、可溶性 PC の合成および光増感剤として必要な励起種の寿命について検討することを目的とした。今回は PC の外環に嵩高い置換基であるチオアルキル基もしくはチオアリール基を導入した可溶性 PC の合成およびレーザーフラッシュフォトリシス法を用いた可溶性 PC の励起種の寿命について報告する。

2. 実験

Scheme 1 に可溶性 PC の合成経路を示した。可溶性 PC の前駆体であるフタロニトリル誘導体は 2,3-ジシアノヒドロキノンを出発物質としてトリフルオロメタンスルホン酸を用いてヒドロキシ基をトリフラート化することで、フタロニトリル-3,6-ジトリフラートの合成後、チオアルキル基³⁾およびチオアリール基⁴⁾は既報

に準じて導入した。得られたフタロニトリル誘導体は中心金属を亜鉛として Linstead 法に準じて可溶性 PC の合成を行った。



Scheme 1

3. 測定

得られた化合物の構造確認は赤外分光光度法(IR)およびプロトン核磁気共鳴法($^1\text{H-NMR}$)を用いた。光物理化学特性には紫外-可視分光光度計(UV-vis)およびレーザー光を 3 倍波の YAG レーザーとしたレーザーフラッシュフォトリシス法を用いて極大吸収波長および励起一重項状態の寿命の測定を行った。また溶媒はクロロホルムとして濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ とした。

4. 結果および考察

化合物 **1** は黒色の粘張性の固体として収率 20 %程度で得られた。また化合物 **2-5** は紫色の固体として収率 40 %程度で得られた。

得られた化合物 **1-5** の IR スペクトルから前駆体の有する 2225 cm^{-1} 付近のシアノ基が消失

Synthesis and Photophysical Property of Soluble Phthalocyanine

Shouta WATABIKI, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

し特徴的な芳香族由来の吸収が確認され、チオアルキル基を導入した化合物 **1** においては脂肪族由来の吸収が確認された。また化合物 **1-5** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて化合物 **1** では 7.8 ppm に芳香族由来のプロトンおよび 0.8-4.3 ppm にかけて脂肪族由来のプロトンが観測され水素比は一致した。次に化合物 **2-5** では 6.8 ppm から 8.0 ppm に芳香族由来のプロトン、化合物 **3-5** において 0.8-1.2 ppm にかけて脂肪族のプロトンが観測され、各化合物の水素比は一致した。これらの IR および $^1\text{H-NMR}$ の結果から化合物 **1-5** は合成されたと考えられる。

次に Fig.1 に化合物 **1-5** および無置換 ZnPC の UV-vis スペクトルを示した。また、Table 1 に今回得られた結果をまとめた。

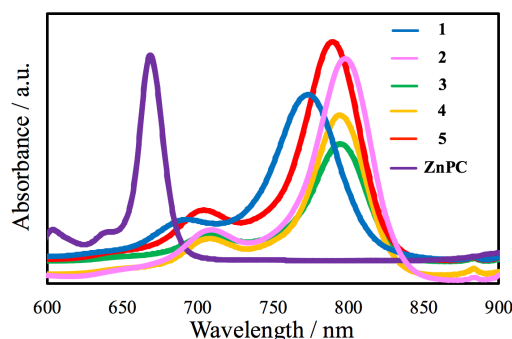


Fig.1 UV-Vis spectra of compound **1-5** and ZnPC

Fig.1 よりチオアルキル基を導入した化合物 **1** は 773 nm に、チオアリール基を導入した化合物 **2-5** は 789 nm から 794 nm の範囲にフタロシアニン由来の Q 帯が観測された。無置換の PC は 650 nm 付近に現れることが知られており、チオアルキル基もしくはチオアリール基を PC 環に導入することにより 105 nm から 126 nm の範囲で Q 帯が赤外領域に波長がシフトした。これは導入した置換基により、PC の平面性が崩れ発色団のポルフィラジン環の電子密度が変化することで HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップが小さくなったことから Q 帯が赤外領域へシフトしたと考えられる。

Table 1 Photochemical data of compound **1-5** and ZnPC

Compound	λ_{max} / nm	Emission	τ_{F} / ns
1	773	803	10.5
2	798	824	5.7
3	794	834	7.6
4	794	821	7.3
5	789	829	5.6
ZnPC	668	669	7.3

そのほか Fig.2 に化合物 **1** のレーザーフラッシュフोटリシス法を用いた励起一重項寿命のチャートを示した。

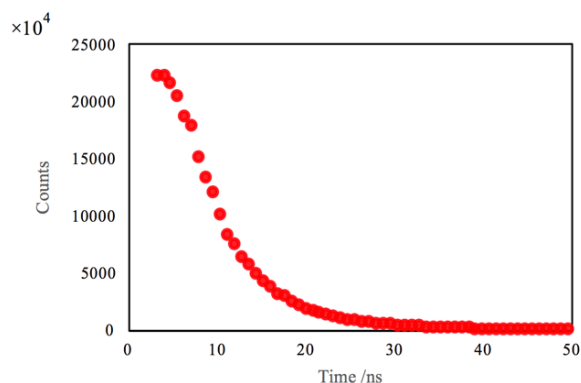


Fig.2 Singlet decay curve of compound **1**

レーザーフラッシュフोटリシスのチャートから励起寿命を求める際は縦軸の吸光強度 $1/e$ から減衰と交わる時間が励起一重項寿命とされている。その結果、化合物 **1** の励起一重項寿命は 10.1 ns であった。無置換の PC は DMF 中ではあるが 7.3 ns であるため 3.2 ns 程、励起寿命が長くなった。これは、置換基の導入により一重項状態への遷移確率が向上したことにより、励起一重項寿命が長くなったと考えられる。そのほか、化合物 **2-5** の励起一重項寿命 5.3 ns から 7.6 ns であった。

5. 結論

光増感剤に用いるためにノン-ペリフェラル位にチオアルキル基もしくはチオアリール基を導入した可溶性 PC の合成および光物理化学特性について検討した。得られた PC は UV-vis スペクトルより、773 nm から 794 nm に PC 由来の Q 帯が観測され、無置換 PC と比較して約 100 nm 程、赤外領域に吸収がシフトした。そのほか、励起一重項状態の寿命においては、化合物 **1** において 10.1 ns と無置換 PC を比べ長寿命化していることが分かった。

[参考文献]

- 1) O. Soyer, et. al., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2016**, 317, 56-67.
- 2) V. Cakir, et. al., *J. Organometallic Chemistry*, **2015**, 783, 120-129.
- 3) U.Kumru, F.Dumoulin, E.Jeanneau, et. al., *Struct. Chem.*, **2012**, 23, 175-183.
- 4) K. Sakamoto, et. al., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2013**, 17, 605-627.