

新規ヘテロアルキルフタロシアニンの合成とその光物性

日大生産工(院) ○坂口 雄麻

日大生産工 吉野 悟 小森谷 友絵 坂本 恵一

1 まえがき

近年増感色素を用いるガン腫瘍のみ治療可能なガン光線力学療法(PDT)が注目されている. PDT は増感色素を腫瘍に集積させた後に, 650 ~800 nm のレーザー光を照射することで生成される一重項酸素によってガン細胞を攻撃し除去する光化学反応を利用した治療法である.

PDT 用増感色素に求められる性質として, 生体との親和性があること, レーザー光の波長領域に強い吸収を有すること, 高い一重項酸素生成能を保持することが挙げられる. 現在 PDT 用の増感色素として, ポルフィリン化合物(Por)が用いられているが, その吸収極大は 450 nm 程度であり, PDT で使用されるレーザー光の波長領域における吸収が弱く, 十分な一重項酸素の生成が望めない. そのため Por に替わる増感色素の提案が求められているなか, PDT で使用されるレーザー光の波長に合致する 650 nm 付近に吸収を有している Por 類縁体のフタロシアニン(Pc)に関心がもたれている.

Pc は 650 nm に Q 帯と呼ばれる吸収帯を有する平面構造の環状化合物である. Pc は分子間の π - π スタッキングにより溶解性が極めて低い, 置換基を導入することでスタッキングを抑制し, 溶解性の付与が期待できる. そこで, 本研究では親油性 Pc を合成し, さらに, 1,3-

ジフェニルイソベンゾフラン(DPBF)を一重項酸素のクエンチャーとして各 Pc における一重項酸素の生成量子収率を検討し, 導入したアルキル基の炭素鎖長が一重項酸素の生成量や励起寿命に及ぼす影響の検討を行った.

2 実験

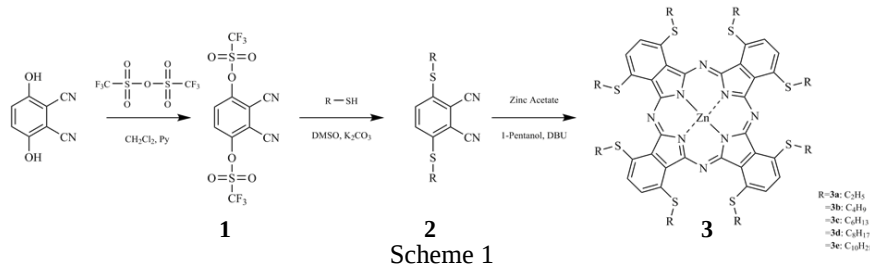
2.1 亜鉛-オクタキス(チオアルキル)フタロシアニンの合成

亜鉛-オクタキス(チオアルキル)フタロシアニン(3)の合成経路を Scheme1 に示した.

フタロニトリル-3,6-ジトリフラート(1)¹⁾は 2,3-ジシアノヒドロキノンを出発物質とし, ジクロロメタン, ピリジンおよびトリフルオロメタンスルホン酸無水物をアルゴン(Ar)流通下にて 24 h 室温で攪拌し, ジクロロメタンで再結晶することで得た.

3,6-ジチオアルキルフタロニトリル(2)は 1 を出発物質とし, チオアルカン, *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)および炭酸カリウムを Ar 流通下にて 12 h 室温で攪拌し, メタノールで再結晶することで得た.

3 はそれぞれ対応する 2 を出発物質とし, 酢酸亜鉛, 1-ペンタノールをジエザビシクロウンデセン(DBU)存在下 150°C で 6 h 還流することで得た.



Synthesis of novel heteroalkyl phthalocyanines and their optical properties.

Yuma SAKAGUCHI,

Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

2.2 一重項酸素の生成量子収率²⁾

Pc における一重項酸素の生成量子収率は DPBF をクエンチャーとする DPBF 法によって測定した。

3 結果および考察

1 は IR スペクトルにおいて、3118, 1602, 839 および 812 cm^{-1} に芳香族, 2255 cm^{-1} にシアノ基, 1208 cm^{-1} にフルオロ基, 1127 cm^{-1} にスルホン基由来の吸収が確認された。また $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて水素比が一致したことから目的構造であると考えられる。

2 は IR スペクトルにおいて、3000, 830 cm^{-1} に芳香族, 3000~2800 および 1400 cm^{-1} 付近に脂肪族, 2200 cm^{-1} 付近にシアノ基, 700 cm^{-1} 付近にチオエーテル由来の吸収が確認された。また $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて水素比が全て一致したことから、目的構造であると考えられる。

3 は IR スペクトルにおいて、3000, 830 cm^{-1} 付近に芳香族, 3000~2800 cm^{-1} 付近に脂肪族, 1300~1200 cm^{-1} 付近にアミン, 700~600 cm^{-1} 付近にチオエーテル由来の吸収が確認された。また UV-Vis スペクトルにおいて、Pc 環に起因する Q 帯に吸収極大が確認された。このことから、目的構造であると考えられる。

3 の UV-Vis スペクトルを Fig. 1 に示した。**3** の吸収極大は Zn-Pc と比較して 120 nm 程レッドシフトした。これは Pc の末端に導入した官能基によって、分子全体としての構造が歪み、エネルギー的に不安定になった為だと考えられる。また、**3** はそれぞれの吸収極大が 794 nm と変わらないことから HOMO-LUMO のエネルギーギャップは炭素鎖長に依存しないと言える。

一重項酸素の生成量子収率は、光励起によって生成した **3** が三重項酸素と反応して一重項酸素になることから測定している。これは DPBF をクエンチャーとしているので、DPBF

の極大吸収である 410 nm の変化に注目した。DPBF の極大吸収である 410 nm 付近の吸光度がレーザー光照射時間とともに減少していることが確認されたことから、**3** は一重項酸素生成能を有していると考えられる。Pc の末端に導入した官能基の炭素鎖長による一重項酸素の生成量の検討を行ったが、今回導入した官能基、炭素鎖長では相関は見られなかった。このことから、一重項酸素生成の要因は反応場と考えられている Pc コアもしくは硫黄を含む Pc 環自体に依存性があることが示唆された。

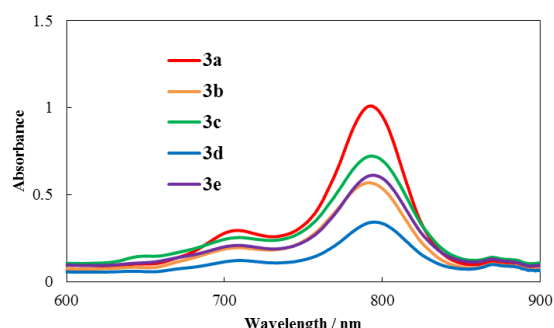


Fig. 1 UV-Vis spectra of **3s**.

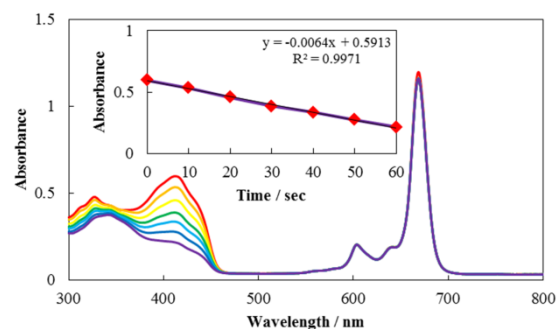


Fig. 2 DPBF method with Zn-Pc.

「参考文献」

- 1) U. Kumru, F. Dumoulin, E. Jeanneau, F. Yuksel, et. al., *Struct. Chem.*, **2012**, 23, 175-183.
- 2) A. Ogunsipe, J. Y. Chen, T. Nyokong, *New. J. Chem.*, **2004**, 28, 822-827.