

## 両親媒性フタロシアニン誘導体の合成

坂本恵一（応用分子化学科）

### 1. 緒言

機能性色素としてのフタロシアニン化合物は医療分野においても注目されるようになってきている。医療分野において、フタロシアニン化合物はガン光線力学療法 (PDT; photodynamic therapy of cancer)用の光増感剤としての利用が検討されている<sup>1-3)</sup>。

一般に、PDTは皮膚浸透性が高い600から850 nmの近赤外領域のレーザー光を光増感剤の存在下で体外から照射し、発生する一重項酸素にてガン細胞を攻撃する治療法として知られている<sup>4)</sup>。

現在、PDT用光増感剤は各種のポルフィリン化合物が使用されている。ポルフィリン化合物は $\pi$ - $\pi^*$ 遷移によるSoret帯に基づく450 nm付近に吸収極大を有しており、レーザー光に感応する650 nm付近には吸収が存在しない。また、ポルフィリン化合物は細胞毒性があるうえに、体内に蓄積されやすいという短所を有している<sup>5,6)</sup>。

これに対してフタロシアニン化合物はポルフィリン類縁体であるが、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移によるQ帯に基づく600から850 nmの近赤外領域に強い吸収極大を有している。また、フタロシアニン化合物はポルフィリン化合物と異なり毒性が無く、容易に代謝されるという利点を有している<sup>5,6)</sup>。このことから、フタロシアニン化合物は次世代のPDT用光増感剤として、その応用が脚光を集めはじめている<sup>1-8)</sup>。

PDTの基礎的研究として、分子内にそれぞれ二つのノンペリフェラル位置換ジデシルベンゼン環とピリジン環を有する亜鉛ビス(1,4-ジデシルベンゾ)ビス(3,4-ピリド)ポルフィラジン(3,4-PP)の三重項寿命を測定し、3,4-PPがPDT用光増感剤として有用であることを報告した<sup>9,10)</sup>。この化合物3,4-PPは有機溶媒に高い溶解性を示すことから、脂溶性と考えられる。また、この化合物を四級化した

ものは水溶性となると予想でき、その結果生体親和性が期待できる。したがって3,4-PPはカチオン性の両親媒性となると考えられる。このような両親媒性フタロシアニン類縁体は次世代のPDT用光増感剤として良好な化合物になると期待できる<sup>8,11)</sup>。

そこで3,4-PPの四級化による両親媒化を検討した。

得られた両親媒性化合物は、その電子授受能力をサイクリックボルタンメトリー(CV)によって検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

試料は3,4-PPとその異性体を用いた。

3,4-PPは既報と同様に、3,6-ジデシルフタロニトリルと3,4-ジアノピリジンより合成した<sup>7,8)</sup>。

合成した3,4-PPは、その分子中に存在するピリジン環の位置と配向方向の異なる5つの位置異性体の混合物である<sup>7,8)</sup>。3,4-PPの位置異性体はトルエン-ピリジン7:3を展開溶媒としてTLCによって4つのフラクションに分離した<sup>7,8)</sup>。

3,4-PPはプロトン核磁気共鳴(<sup>1</sup>H-NMR)スペクトル、赤外線(IR)吸収スペクトル、紫外可視吸収(UV-vis)スペクトルおよび元素分析によって確認した。

四級化剤はジメチル硫酸(DMS)、ジエチル硫酸(DES)およびモノクロロ酢酸(MCAA)を用いた。

#### 2.2 測定

<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは15 mg cm<sup>-3</sup>重水素化ジメチルスルホキシド溶液にてBruker AM-400型核磁気共鳴装置を用いて測定した。

IRスペクトルは島津FTIR-8100A型フーリエ変換赤外分光光度計を用い、臭化カリウム錠剤法により測定した。

UV-vis スペクトルは島津 UV-2400PC 型紫外可視分光光度計を用いて測定した。測定用媒はピリジン、トルエンおよび水を使用した。

蛍光スペクトルの測定は日立 F-4500 型分光蛍光光度計を使用した。測定溶媒はピリジンおよび水を用いた。

元素分析は Perkin-Elmer 2400CHN 型元素分析装置を用いて測定した。

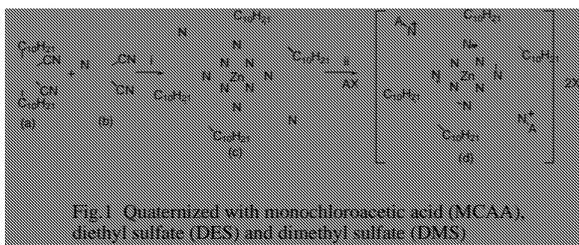
CV は BAS CV-50W 型ボルタンメトリーアナライザーを使用した。電極は作用電極および対電極として白金電極を、参照電極として銀/塩化銀電極を使用した。支持電解質はテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩(TBAP)を用いた。CV の測定方法は既報<sup>12-15</sup>と同様に行った。なお CV の測定は、すべて試料を  $7.86 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  0.1 M-TBAP 溶液として行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 3,4-PP の両親媒化

図-1 に、3,4-PP の四級化反応を示した。

3,4-PP の DMS、DES および MCAA による四級化生成物はそれぞれ、3,4-PP-DMS、3,4-PP-DES、3,4-PP-MCAA と略記する。



3,4-PP の四級化生成物はすべて、暗青色粘張性固体として得られた。四級化生成物の収率はそれぞれにおいて 17 から 28% であり、平均 23% で合成できる。

四級化生成物は <sup>1</sup>H-NMR、IR スペクトルおよび元素分析により同定した。

3,4-PP-DMS は <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいて、0.88 ppm にメチル基による多重線、1.14-2.62 ppm にメチレン基による多重線、4.06 ppm に *N*-メチルに起因する一重線、4.27-4.51 ppm にデシル基の  $\alpha$ -メチレンに起因する多重線、7.34-7.71 ppm にベンゼン環のプロトンによる多重線、

7.96-8.47 ppm にピリジン環のプロトンに起因する多重線が現れた。また IR スペクトルにおいて、3060  $\text{cm}^{-1}$  にピリジン環の C-H 伸縮振動、2980  $\text{cm}^{-1}$  に脂肪族 C-H 伸縮振動、1500、1450 および 1400  $\text{cm}^{-1}$  に芳香環骨格振動、1250、1100 および 950  $\text{cm}^{-1}$  にピロールに起因する C-H 面外変角振動、830 と 660  $\text{cm}^{-1}$  に、それぞれピリジン環と芳香環の面外変角振動が観察された。元素分析値、<sup>1</sup>H-NMR および IR スペクトルから、3,4-PP-DMS は目的構造であることが確認できた。

3,4-PP-DES は <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいて、0.86 ppm にメチル基による多重線、1.02-2.68 ppm にメチレン基による多重線、4.11-4.25 ppm にデシル基の  $\alpha$ -メチレンに起因する多重線、7.34-7.69 ppm にベンゼン環のプロトンによる多重線、8.06-8.45 ppm にピリジン環のプロトンに起因する多重線が現れた。また 3,4-PP-DES は IR スペクトルにおいて、3480  $\text{cm}^{-1}$  に O-H 伸縮振動、3050  $\text{cm}^{-1}$  にピリジン環の C-H 伸縮振動、2960  $\text{cm}^{-1}$  に脂肪族 C-H 伸縮振動、1500、1450 および 1400  $\text{cm}^{-1}$  に芳香環骨格振動、1340 および 1180  $\text{cm}^{-1}$  に S=O 伸縮振動、1250 および 920  $\text{cm}^{-1}$  にピロールに起因する C-H 面外変角振動、760  $\text{cm}^{-1}$  にピリジン環の面外変角振動が観察された。

3,4-PP と DES との反応生成物である 3,4-PP-DES は、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいて *N*-エチル基が見られず、IR スペクトルにおいて S=O 伸縮振動が観察されたことから、四級化による *N*-エチル化が生じていないと考えられる。この DES は銅ジベンゾ 2,3-ジピリドポルフィラジンとの反応と同様に<sup>16</sup>、芳香族求核置換によって進行するスルホン化と考えられる。したがって 3,4-PP-DES は <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおけるピリジンプロトンの水素数比から 3,4-PP におけるピリジン環のいずれかの位置にスルホ基を有した構造と考えられる。

3,4-PP-MCAA は <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいて、0.85 ppm にメチル基による多重線、1.19-2.68 ppm にメチレン基による多重線、4.15-4.39 ppm にデシル基の  $\alpha$ -メチレンに起因する多重線、6.19 ppm に *N*-メチレンに起因する一重線、7.37 ppm にベンゼン環のプロトンによる多重線、8.32 ppm にピリジン環のプロトンに起因する多重線が現れた。また 3,4-PP-MCAA は 3480  $\text{cm}^{-1}$  に O-H 伸縮振動、

3050  $\text{cm}^{-1}$  にピリジン環の C-H 伸縮振動、2980  $\text{cm}^{-1}$  に脂肪族 C-H 伸縮振動、1730  $\text{cm}^{-1}$  に C=O 伸縮振動、1620 および 1400  $\text{cm}^{-1}$  に芳香環骨格振動、1210 および 1080  $\text{cm}^{-1}$  にピロールに起因する C-H 面外変角振動、790  $\text{cm}^{-1}$  と 690  $\text{cm}^{-1}$  に、それぞれピリジン環と芳香環の面外変角振動が観察された。元素分析値、 $^1\text{H-NMR}$  および IR スペクトルから、3,4-PP-MCAA は目的構造であることが確認できた。

図-2 に、3,4-PP-DMS、3,4-PP-DES および 3,4-PP-MCAA の構造を示した。前述したように、それぞれの化合物は元素分析値、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおける吸収の帰属とプロトン数比および IR スペクトルにおける吸収から、ここに示した構造であると考えられる。当然、3,4-PP と同様に 3,4-PP-DMS、3,4-PP-DES および 3,4-PP-MCAA は、それらの分子中に存在するピリジン環の位置と配向方向の異なる5つの位置異性体の混合物である。

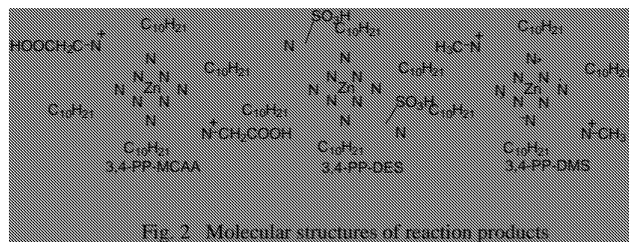


Fig. 2 Molecular structures of reaction products

3,4-PP はデシル基を有するため、トルエン、クロロホルム、ピリジン、メタノールなどの有機溶媒に可溶であるが、水には不溶であった。

3,4-PP-DMS、3,4-PP-DES および 3,4-PP-MCAA はトルエン、クロロホルム、ピリジン、メタノールなどの有機溶媒ばかりではなく、水にも溶解することが確かめられ、両親媒性を示すことが裏付けられた。なお、溶解性は各々の試料 5 mg をそれぞれの溶媒 0.5  $\text{cm}^3$  へ加え、完全に溶解したか否かで判定した。

### 3.2 両親媒化生成物の分光特性と酸化還元特性

表-1 に、3,4-PP-DMS、3,4-PP-DES、3,4-PP-MCAA の UV-Vis および蛍光スペクトルデータを示した。

Table 2 Uv-vis and fluorescence spectral data of amphiphilic zinc alkylbenzopyridoporphyrazine derivatives .

Compound	Q-band		Fluorescence	
	$\lambda_{\text{max}}$ pyridine/nm	$\lambda_{\text{max}}$ water/nm	$F_{\text{max}}$ pyridine/nm	$F_{\text{max}}$ water/nm
3,4-PP-DMS	<u>743</u> , 706, 686, <u>739</u> , 701, *647	654747, <u>684</u> , 663	708	686
3,4-PP-DES	731, <u>679</u> , <u>652</u> , *723, *687, *650	732, <u>679</u>	701	681
3,4-PP-MCAA	<u>690</u> , 619, *686, *644, *621	715, <u>681</u> , 647	696	683

underline; main peak  
\*in toluene

UV-vis スペクトルにおいて、両親媒化生成物はすべて、ポルフィラジン環の HOMO-LUMO 間に相当する  $\pi-\pi^*$  遷移による Q 帯に基づく 700 nm 付近に吸収極大が観察され、3,4-PP における Q 帯吸収の 686 nm よりも長波長側にシフトしていた。水溶媒における両親媒化生成物の UV-vis スペクトルは、有機溶媒を用いたときよりも短波長側にシフトしており、幅広となっていることが見出された。両親媒化生成物は水溶液中において、分子会合しやすいことが推測される。

図-3 に四級化生成物の CV を示した。

CV の形状は四級化の前後で大きく変化していることが観察された。酸化還元電位は、3,4-PP では2つのアノード波と4つのカソード波の6種類が、2,3-PP では3つのアノード波と4つのカソード波の7種類の不可逆ピークとして現れていた。また、3,4-PP の四級化生成物の酸化還元電位は四級化剤の違いによってそれぞれ互いに異なっているが、同じ四級化剤を用いた生成物どうしはもとのフタロシアニン類縁体が異なっても、同じような酸化還元電位が現れていた。CV は 3,4-PP-DMS では4つのアノード波と3つのカソード波が、3,4-PP-DES ではそれぞれ4つのアノード波とカソード波が、3,4-PP-MCAA では2つのアノード波と4つのカソード波が、3,4-PP-DMS、3,4-PP-DES では可逆波が還元電位側で現れていた。

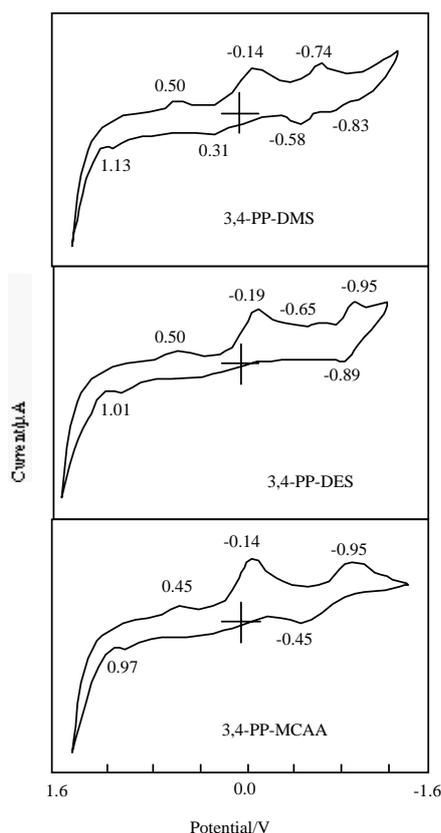


Fig. 3 Cyclic voltammograms of quaternized zinc bis(1,4-didecylbenzo)-bis(3,4-pirido)porphyrazine

フタロシアニン化合物の酸化還元は中心金属とフタロシアニン環の相互作用でおこなうことが知られている<sup>16)</sup>。しかし亜鉛を中心金属とするフタロシアニン化合物では、酸化還元は中心金属の亜鉛が不活性であり、フタロシアニン環のみで生じている<sup>16)</sup>。このことは 3,4-PP でも同様であり、それらの酸化還元はフタロシアニン環によるものと考えられる。すなわち、3,4-PP で観察された CV 形状の違いは分子中のピリジン窒素の影響と推定できる。

一般に、フタロシアニン化合物の酸化還元はポルフィラジン環の 18 $\pi$ 電子に起因する環電流および環電流の電気的環境に影響を及ぼす側鎖の置換基効果に依存している<sup>10, 17-20)</sup>。すなわち四級化によって両親媒性となったことで、3,4-PP-DMS、3,4-PP-DES は還元側にて電子移動が起こることを示している。また、すべての四級化生成物の酸化還元電位は四級化前の化合物に見られるピークが観察される。したがって、3,4-PP の電子授受能力は四級化によって変化しないと考えられる。

### 3.3 亜鉛ビス(1,4-ジデシルベンゾ)ビス(3,4-

### ピリド)ポルフィラジンの位置異性体

3,4-PP は5種類の位置異性体を有しており、この位置異性体を4つのフラクションとして分離したことはすでに報告した<sup>10)</sup>。また、3,4-PP およびその位置異性体が PDT 増感剤として高い効果を持つことも報告した<sup>10, 21, 22)</sup>。そこで、3,4-PP の4つのフラクションについて、反応しやすい四級化剤である DMS を用いて四級化を行った。各フラクションの分子構造は群論記号であらわされており、フラクション1から4はそれぞれ、 $D_{2h}$ 、 $C_{2h}$ 、 $C_s$  および  $C_{2v}$  である<sup>10)</sup>。位置異性体の構造は群論記号とともに、3,4-PP( $D_{2h}$ )、3,4-PP( $C_{2h}$ )、3,4-PP( $C_s$ ) および 3,4-PP( $C_{2v}$ ) と表記する。これらフラクションは四級化後も群論記号は変化しない。なお、フラクション4は四級化前後とも、2つの  $C_{2v}$  の混合物である。

四級化した位置異性体の構造は 3,4-PP( $D_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_s$ )-DMS および 3,4-PP( $C_{2v}$ )-DMS と表記する。

各々の位置異性体を四級化した生成物における状態と収率は 3,4-PP( $D_{2h}$ )-DMS では暗緑色粘張性固体として得られ 13.1%、3,4-PP( $C_{2h}$ )-DMS では青色粘張性固体であり 15.3%、3,4-PP( $C_s$ )-DMS では暗緑色粘張性固体として 10.9%、3,4-PP( $C_{2v}$ )-DMS は暗青色粘張性固体として 18.8%であった。

IR スペクトルにおいて、3,4-PP( $D_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_s$ )-DMS および 3,4-PP( $C_{2v}$ )-DMS は、3070  $\text{cm}^{-1}$  付近にピリジン環の C-H 伸縮振動、2980  $\text{cm}^{-1}$  付近に脂肪族 C-H 伸縮振動、1500 および 1400  $\text{cm}^{-1}$  付近に芳香環骨格振動、1250、1100 から 950  $\text{cm}^{-1}$  付近にピロールに起因する C-H 面外変角振動、830  $\text{cm}^{-1}$  付近と 660  $\text{cm}^{-1}$  付近に、それぞれピリジン環と芳香環の面外変角振動が観察された。

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいて、3,4-PP( $D_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_s$ )-DMS は、0.86 ppm 付近にデシル基末端のメチル基による三重線、1.15 から 2.50 ppm 付近にメチレン基による多重線、3.8 ppm 付近に *N*-メチルに起因する一重線、3.95 ppm 付近にデシル基の  $\alpha$ -メチレンに起因する多重線、7.37 ppm 付近にベンゼン環のプロトンによる多重線、8.20 ppm 付近にピリジン環の

プロトンに起因する多重線が現れた。元素分析値、IR および  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルから、位置異性体の四級化生成物は目的構造であることが確認できた。

なお、位置異性体の四級化生成物はジクロロメタン、DMF、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ヘキサン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エタノール、アセトンおよび水に溶解した。

四級化する前の位置異性体 3,4-PP( $D_{2h}$ )、3,4-PP( $C_{2h}$ )、3,4-PP( $C_s$ )および 3,4-PP( $C_{2v}$ )では UV-vis スペクトルにおける Q 帯はピリジン溶液にて、3,4-PP( $D_{2h}$ ) が 705 nm と 690 nm ( $\delta_{Q1-Q2}$ , 15 nm)、3,4-PP( $C_{2h}$ ) が 708 nm と 673 nm ( $\delta_{Q1-Q2}$ , 35 nm)、3,4-PP( $C_s$ ) が 689 nm、3,4-PP( $C_s$ ) が 688 nm と 671 nm ( $\delta_{Q1-Q2}$ , 17 nm) に現れていた<sup>10</sup>。

蛍光極大は 3,4-PP( $D_{2h}$ )、3,4-PP( $C_{2h}$ )、3,4-PP( $C_s$ )および 3,4-PP( $C_{2v}$ )にて、それぞれ 704、706、695 および 701 nm に現れ、ほとんどストークスシフトが観察されないことが報告されている<sup>10</sup>。

これに対して、位置異性体の四級化生成物では Q 帯 (ピリジン溶液) はブロード化しており、分裂の様子が異なっていた。Q 帯の分裂は 3,4-PP( $D_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_s$ )-DMS および 3,4-PP( $C_{2v}$ )-DMS ではそれぞれ、14、21、26 および 49 nm であった。しかし、位置異性体の四級化生成物における蛍光極大から、ストークスシフトは四級化前と同様に小さいことがわかった。

一般に、蛍光スペクトルは励起スペクトルのミラーイメージとして測定され、吸収あるいは励起スペクトルよりも長波長側に現れる。

四級化生成物において、その蛍光スペクトルと UV-vis スペクトルに重なりが観察された。この現象は蛍光の再吸収あるいは再発光によると考えられる<sup>23</sup>。このことから、四級化生成物における蛍光スペクトルの  $F_{\max}$  が、見かけ上、対応する UV-vis スペクトルの  $\lambda_{\max}$  よりも短波長側に現れたものである。

位置異性体の CV を図-4に、酸化還元電位に示した。

四級化する前の位置異性体の酸化還元電位において、可逆な対をなすアノード波およびカソード波の中間電位

$E_{\text{mid}}$  とアノード波およびカソード波の電位差  $\Delta E$  は、それぞれ 3,4-PP( $D_{2h}$ ) が 0.44 V ( $\Delta E = 0.17$  V)、3,4-PP( $C_{2h}$ ) が 0.37 V ( $\Delta E = 0.10$  V)、3,4-PP( $C_s$ ) が 0.37 V ( $\Delta E = 0.13$  V)、3,4-PP( $C_{2v}$ ) が 0.34 V ( $\Delta E = 0.01$  V) であった<sup>10</sup>。

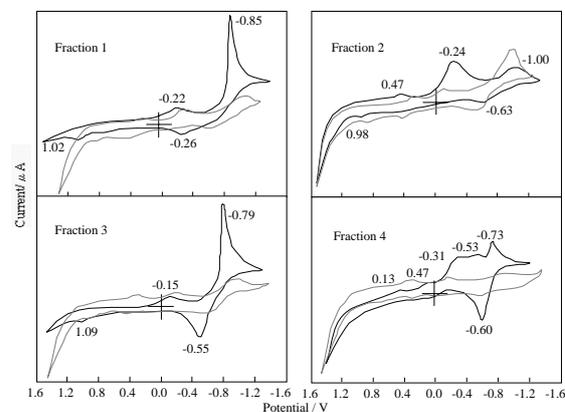


Fig. 4 Cyclic voltammograms of each regioisomer in zinc bis(1,4-didecylbenzo)-bis(3,4-pyridyl)porphyrazine quaternized with dimethyl sulfate (DMS). Black line; After quaternation with DMS, Gray line; before quaternation.

四級化生成物の CV の形状は同一の測定条件であるにもかかわらず、四級化前と比較して明瞭となっていた。このことは位置異性体の四級化生成物の移動電子数が増えたことによる。すなわち四級化することによって、位置異性体は電子移動能力が高くなったと考えられる。

位置異性体の四級化生成物は、四級化の前に観察されたアノード波およびカソード波が現れていた。すなわち、位置異性体の四級化生成物における酸化還元電位は 3,4-PP( $D_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_s$ )-DMS および 3,4-PP( $C_{2v}$ )-DMS ではそれぞれ、2つのアノード波と2つのカソード波、2つのアノード波と3つのカソード波、2つのアノード波と2つのカソード波および1つのアノード波と5つのカソード波からなっていた。また、3,4-PP( $D_{2h}$ )-DMS と PP( $C_{2v}$ )-DMS は還元電位側に可逆波がそれぞれ、-0.24 V ( $\Delta E = 0.04$  V) と -0.57 V ( $\Delta E = 0.07$  V) に現れた。このことから、3,4-PP( $D_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_{2h}$ )-DMS、3,4-PP( $C_s$ )-DMS および 3,4-PP( $C_{2v}$ )-DMS は四級化によって電子授受能力が増すことがわかった。

CV で観察される電位は HOMO-LUMO 間の電子移動に関係している<sup>24</sup>。光化学反応も HOMO-LUMO 間の電

子移動に基づいており、互いに関係づけられる現象である。したがって、四級化した位置異性体は HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップに変化が無いことが考えられる。四級化生成物の電子移動度が増えたことを考え合わせると、両親媒化によって 3,4-PP の位置異性体は PDT 増感剤としての機能が増したものと推測できる。

## 文献

- 1) B. Paquette, H. Ali, R. Langlis, J. E. van Lier: *Photochem. Photobiol.*, **47**, 214 (1998).
- 2) D. Wohrle, N. Iskander, G. Grasczew, H. Sinn, E. A. Fridrich, W. Maier-Borst, P. Schlag: *Photochem. Photobiol.*, **51**, 351 (1990).
- 3) K. Fukushima, K. Tabata, I. Okura: *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2**, 219 (1998).
- 4) G. Jori: *J. Photochem. Photobiol., B: Biol.*, **36**, 87 (1996).
- 5) K. Tabata, K. Fukushima, K. Oda, I. Okura: *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 278 (2000).
- 6) T. J. Dougherty: *J. Photochem. Photobiol.*, **58**, 895 (1993).
- 7) M. J. Cook, I. Chambrier, S. J. Cracknell, D. A. Mayes, D. A. Russel: *Photochem. Photobiol.*, **62**, 542 (1995).
- 8) M. P. De Dilippis, D. Dei, L. Fantetti, G. Roncucci: *Tetrahedron Lett.*, **41**, 9149 (2002).
- 9) K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, T. Kato: *J. Jpn. Soc., Colour Mater.*, **76**, 342 (2003).
- 10) 加藤拓, 坂本恵一: 色材, **75**, 214 (2002).
- 11) I. Seotsanyana-Mokhosi, N. Kuznetsova, T. Nyokong: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **140**, 215 (2001).
- 12) K. Sakamoto, E. Ohno: *J. Soc. Dyers Colourist.*, **112**, 368 (1996).
- 13) K. Sakamoto, E. Ohno: *Prog. Org. Coat.*, **31**, 139 (1997).
- 14) 大野映子, 坂本恵一: 日化, **1995**, 730.
- 15) 大野映子, 坂本恵一: 日化, **1997**, 58.
- 16) C. C. Lezonoff, A. B. P. Lever: "Phthalocyanines Properties and Application, Vol. 3", p.23, VCH, New York (1993).
- 17) 坂本恵一, 芝宮福松: 色材, **59**, 517 (1986).
- 18) 大野(奥村)映子, 坂本恵一: 色材, **72**, 345 (1999).
- 19) K. Sakamoto, E. Ohno: *Dye Pig.*, **35**, 375 (1997).
- 20) K. Sakamoto, E. Ohno: *Dye Pig.*, **37**, 291 (1998).
- 21) K. Sakamoto, T. Kato, T. Kawaguchi, E. Ohno-Okumura, T. Urano, T. Yamaoka, S. Suzuki, M. J. Cook: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **153**, 245 (2002).
- 22) K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, T. Kato, T. Kawaguchi, M. J. Cook: *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 83 (2003).
- 23) H. H. Willard, L. L. Merritt Jr., J. A. Dean, F. A. Settle Jr., "Instrumental Methods of Analysis, 7th ed.", p.197-222, Wadsworth, Belmont (1988).
- 24) K. Kadish, G. Moninot, Y. Hu, D. Dubois, A. Ibmlfassi, J.-M. Barbe, R. Gailard: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8153 (1993).