

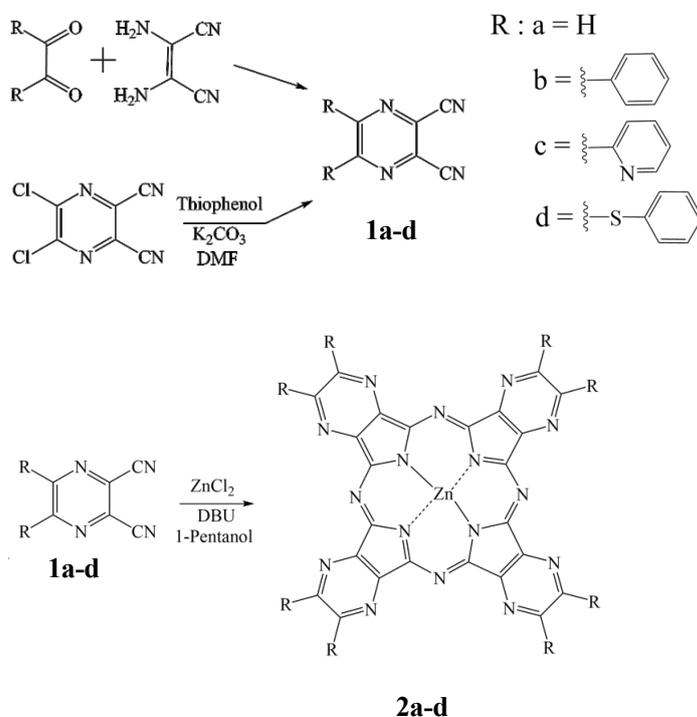
新規複素環を有するフタロシアニン類の合成とその光化学特性

日大生産工(院) ○五十嵐 祐実子

日大生産工 吉野 悟 小森谷 友絵 坂本 恵一

2. 実験¹⁻²⁾

Scheme 1 に目的化合物の合成経路を示した。化合物 **1a-c** は、ジアミノマレオニトリルとそれぞれ対応するジケトン脱水環化させることで得た。化合物 **1d** は、5,6-ジクロロ-2,3-ジシアノピラジンにチオフェノールを作用させることで得た。化合物 **2a-d** は、中心金属を亜鉛として、Linstead 法に準じて合成し、得られた固体をカラムクロマトグラフィーにて精製することで得た。



Scheme 1

1. 緒言

フタロシアニン(PC)は大環状芳香族化合物であり、豊富な π 電子を有し、可視光領域に極大吸収を有することから、さまざまな分野で光増感剤としての利用を研究されている。そのうちひとつにがん光線力学療法(PDT)が挙げられる。

PDTは生体透過性の高い680~800 nmのレーザー光と、光増感色素の光化学反応を利用した治療法である。PDTのメカニズムは、以下の通りである。まず、生体に増感色素を投与する。増感色素ががん細胞に蓄積したのちに、生体透過性の高い650~800 nm付近のレーザー光をがん細胞に照射する。レーザー光から光エネルギーを受け取った増感色素は励起一重項状態となり、項間交差を起こすことで励起三重項状態となる。励起三重項状態の増感色素は生体内の溶存酸素にエネルギー移動し、活性酸素の一種である一重項酸素が生成され、その強い酸化力を用いてがんを治療する。

PDT用増感色素は親水性、レーザー光の波長領域に強い吸収を持つこと、モル吸光係数が大きいことおよび光に対して安定なこと等が求められる。現在のPDT用増感色素であるポルフィリン類縁体の極大吸収は、500 nm付近のため、治療の効率に課題がある。そこで、650 nm付近に極大吸収を有するPCに着目した。PCはその巨大な共役系のため、スタッキング構造をとることから、溶解性が著しく低い。そこでPCに置換基を導入することで溶解性の付与および励起三重項寿命の長寿命化が期待できる。

本研究では、PC類縁体であるテトラピラジノポルフィラジンにかさ高い置換基を導入した化合物の合成を行い、それらの光化学特性の検討を行った。

3. 分光分析

得られた化合物の構造確認は赤外分光光度法(IR)、プロトン核磁気共鳴法(¹H-NMR)を用いた。分光特性は紫外-可視分光光度計(UV-Vis)および蛍光分光光度計を用いた。

Synthesis of novel phthalocyanines having heterorings and their photochemical properties

Yumiko IGARASHI, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA, Keiichi SAKAMOTO

4. 結果および考察

化合物 **1a-c** は白色固体として、それぞれ収率 20~50%程度にて得られた。化合物 **1d** は黄色針状結晶として、収率 60%程度にて得られた。化合物 **2a-d** は青色固体として、それぞれ収率 5~20%程度にて得られた。

得られた化合物 **1a-c** は IR スペクトルにおいて、出発物質が有するアミノ基およびケトンの吸収が消失し、芳香族の吸収が確認された。**1d** は C-Cl 結合由来の吸収が消失したことが確認された。**2a-d** は前駆体の有するシアノ基由来の吸収が消失したことが確認された。また、化合物 **1a-d** は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより、芳香族化合物由来のプロトンが確認され、水素数比が一致した。これらのことから化合物 **1a-d** および **2a-d** は目的構造を有していると考えられる。

Fig. 1 に化合物 **2b** の UV-Vis スペクトルを示した。また今回得られた結果を Table 1 にまとめた。

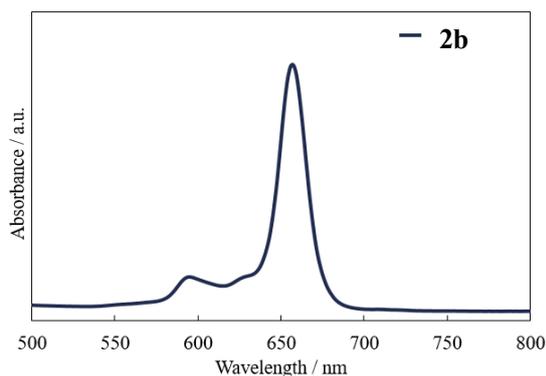


Fig. 1 UV-Vis spectrum of **2b**

Table 1 Spectral data of **2a-d** and ZnPC

| Compound | Peripheral substituent | $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ | $\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ |
|-----------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| ZnPC | - | 668 | 680 |
| 2a | - | 637 | 644 |
| 2b | Ph | 656 | 676 |
| 2c | Py | 656 | 674 |
| 2d | PhS | 657 | 672 |

置換基を導入していない ZnPC は 680 nm 付近に極大吸収を有するが、環内に窒素を導入し、ペリフェラル位に置換基を有していない **2a** は 635 nm 付近に極大吸収を有している。これは窒素の電気陰性度が炭素よりも高いこと、PC の発色団であるポルフィラジン環に、より近いノン-ペリフェラル位に窒素が導入

されているため電子密度が低下したことによると考えられる。

ペリフェラル位に置換基を有する **2b-d** はそれぞれ 660 nm 付近に極大吸収を有している。かさ高い置換基を有しているのにも関わらず、極大吸収が赤外領域にシフトしない要因としては、かさ高い置換基が PC 環構造を歪ませにくいペリフェラル位に導入されることが考えられる。

これらの化合物は中心に亜鉛が導入されているため、蛍光が確認され、UV-Vis スペクトルとミラーイメージな蛍光スペクトルが得られた。

Storks シフトは化合物 **2a** のみ ZnPC と比較して 7 nm と小さい値となったが、**2b-d** は 15-20 nm と大きい値となった。

今後の計画としてクエンチャーを 1,3-ジフェニルイソベンゾフランとした一重項酸素生成能の測定やレーザーフラッシュフォトリシスを用いた励起一重項寿命(蛍光寿命)および励起三重項寿命(りん光寿命)の測定を予定している。

5. 結論

PC 環に窒素を導入した化合物を合成し、得られた化合物は 635~660 nm に極大吸収が確認された。かさ高い置換基を有する **2b-d** は有機溶媒に可溶となった。

参考文献

- 1) Veronika Novakova et al., *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 2082-2093.
- 2) Ying Tao et al., *Crystal Growth & Design*, 2010, **10**, 564-574.