

典型元素が配位したチオアルキルフタロシアニンの光化学特性

日大生産工(研究員) ○綿引 祥太 日大生産工(院) 五十嵐 祐実子
日大生産工 吉野 悟 坂本 恵一

1. 諸言

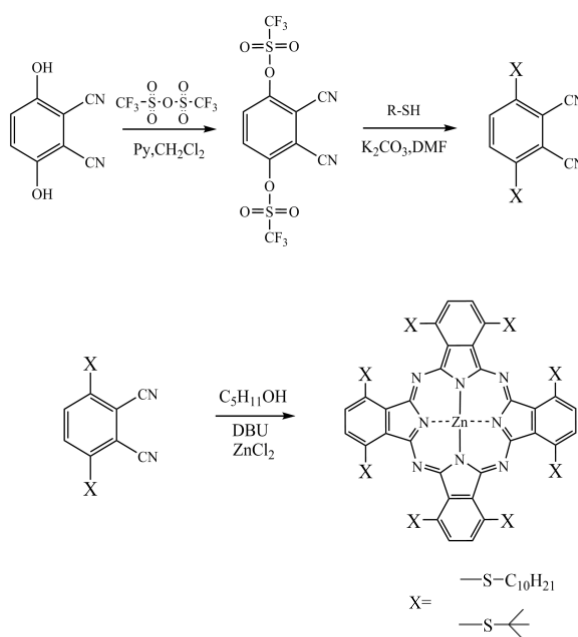
がん光線力学療法あるいは色素増感太陽電池などに使われる色素は、元来の着色としての用途ではなく、増感色素として利用されており、低侵襲性のがん治療の確立ならびにクリーンエネルギーの観点から治療効率もしくは光電変換効率の向上を目的とした近赤外領域に強い吸収を有する新規増感色素の開発および研究が盛んに行われている。

代表的な色素としてフタロシアニン(Pc)が挙げられる。Pc は各溶媒に難容性を示すことから顔料として使用され、その構造は 18 個の π 電子を有する大環状の芳香族化合物であり、 π - π^* 遷移の吸収は 650 nm 付近現れ Q 帯と呼ばれる。Pc は中心に遷移金属ならびに一部の典型元素が配位することができ、中心の配位元素によって光化学的な特性を変化させることができる。とりわけ典型元素の中でも亜鉛を配位することで、がん光線力学療法の増感色素に必要な三重項状態の励起種になることが知られており、配位元素は増感色素として用いる際に重要なファクターとなる。また、Pc を増感色素として用いたためには、溶解性を付与するさせる必要があり、これは Pc 環の末端に置換基を導入し、芳香族環の π 電子による π - π スタッキングを抑制することで溶解性を向上することができる¹⁾。そのなかでも Pc 環のノン-ペリフェラル位に硫黄を介して置換基を導入することにより、溶解性の付与ならびに吸収波長を近赤外領域に吸収をシフトすることができる²⁾。そこで本研究ではPcの外環に溶解性の向上のためにチオアルキル基を導入し、中心に亜鉛が配位したPc誘導体の合成と光化学特性の検討を行う事とした。

2. 実験

Scheme 1にPc誘導体の合成経路を示した。Pc誘導体の前駆体である3,6-ビス(チオ *tert*-ブチル)フタロニトリルもしくは3,6-ビス(チオデシル)フタロニトリルは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スルホン酸を用いてヒドロキシ基をトリフラート化した後に、対応するチオアルキル基を導入することで合成した³⁾。目的化合物は塩基性下で前駆体および1-ペンタノール、塩化亜鉛を用いるLinstead法により合成を行った。



Scheme 1

3. 測定

得られた化合物の構造確認は赤外分光光度計(IR)およびプロトン核磁気共鳴法(¹H-NMR)を用いた。光化学特性は紫外・可視分光光度計(UV-Vis)および蛍光分光高度計、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た。各測定の溶媒はクロロホルムもしくはDMFとした。

4. 結果および考察

Pc環のノン-ペリフェラル位にチオデシル基を導入したものを化合物 **1** としチオ *tert*-ブチル基を導入したものを化合物 **2** した。得られた化合物 **1** および **2** は共に茶褐色の固体であった。得られた化合物の IR スペクトル

Photochemical properties of thioalkyl phthalocyanines coordinated with typical elements

Shouta WATABIKI, Yumiko IGARASHI, Satoru YOSHINO and
Keiichi SAKAMOTO

において前駆体の有する 2225 cm^{-1} 付近のシアノ基が消失しており、特徴的な芳香族および脂肪族由来の吸収、ならびにチオアルキル基の C-S 由来の吸収が確認された。また、 $^1\text{H-NMR}$ においても 6.8 ppm から 8.0 ppm および 0.8 ppm から 1.2 ppm にかけて芳香族ならびに脂肪族由来のプロトンが観測され、各化合物の水素比は一致した。これらの結果から各化合物は合成されたと考えられる。

次に Fig.1 に化合物 **1**、**2** および比較対象として無置換の亜鉛 $\text{Pc}(\text{ZnPc})$ 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。

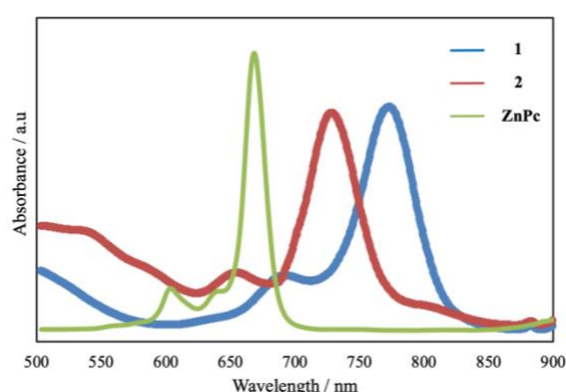


Fig.1 UV-Vis spectra of compounds **1,2** and ZnPc

Fig. 1のUV-Visスペクトルにおいて化合物**1**、**2**は 773 nm および 729 nm に Pc に由来するQ帯が観測された。 ZnPc では 670 nm 付近にQ帯が観測され、 100 nm 程度長波長側に吸収がシフトした。これはノン-ペリフェラル位に電子供与することのできる硫黄を介して置換基を導入したことにより、HOMOのエネルギー順位があがることに伴いHOMO-LUMO間のギャップが小さくなったことで吸収波長が 100 nm と大幅にシフトしたと考えられる。また、各化合物の蛍光スペクトルでは化合物**1**および**2**で 803 nm および 772 nm に蛍光が観測された。 ZnPc では極大吸収波長と蛍光波長の差であるストークシフトが 1 nm と非常に差がないのに対し化合物**1,2**では 30 nm および 43 nm とストークシフトが大きかった。ストークシフトは基底状態と励起状態での立体的構造の変化が大きければストークシフトが大きくなること知られている。 Pc 環は剛直な平面構造であるために今回導入したチオアルキル基が励起状態の際に立体的構造が大きく変化したため、化合物**1**および**2**は ZnPc と比較してストークシフトが大きくなったと考えられる。

Fig. 2にレーザーフラッシュフォトリシス法を用いた蛍光寿命の減衰を示した。

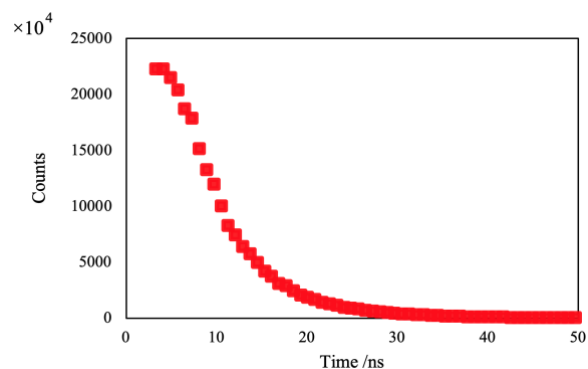


Fig.2 Singlet decay curve of compound **1**

レーザーフラッシュフォト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の $1/e$ から減衰と交わる時間が励起一重項状態の寿命とされている。化合物**1**の励起一重項寿命は 10.1 ns であった。 ZnPc は 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。

Table 1 Photochemical data of compounds **1,2** and ZnPc

Compound	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	Emission	τ_F / ns
1	773	803	10.5
2	729	772	-
ZnPc	668	669	7.3

5. 結論

Pc 環のノン-ペリフェラル位にチオアルキル基導入した Pc 誘導体の合成および光化学特性について検討した。得られた Pc はチオアルキル基導入することで、 729 nm および 773 nm と近赤外領域にQ帯をシフトすることができた。そのほか、励起一重項状態の寿命では、化合物**1**において 10.1 ns と ZnPc 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) T. Furuyama, K. Satoh, T. kushiya, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 765-776.
- 3) U. Kumru, F. Dumoulin, E. Jeanneau, et. al., *Struct Chem*, **2012**, 23, 175-183.