

含フッ素ボレートアニオンを有する 芳香環フッ素化トリメチンシアニン色素の優れた耐光性

上橋裕輝*・斎藤優生*・窪田裕大*・犬塚俊康**・船曳一正*†

*岐阜大学工学部化学・生命工学科 岐阜県岐阜市柳戸1-1 (〒501-1193)

**岐阜大学科学研究基盤センター機器分析分野 岐阜県岐阜市柳戸1-1 (〒501-1193)

† Corresponding Author, E-mail: funabiki@gifu-u.ac.jp

(2020年6月15日受付, 2020年8月5日受理)

要 旨

トリフラート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラフェニルボレートを対アニオンにもつ芳香環フッ素化トリメチンシアニン色素を合成した。遮光された恒温槽中で、各種色素の脱水ジクロロメタン溶液に白色LEDを照射し、色素の耐光性を測定した。その結果、対アニオンとしてテトラフェニルボレートを有する色素が著しく低い耐光性を示すのに対して、対アニオンにフッ素置換基を導入したトリフラートやテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートをもつ色素は、高い耐光性を示した。さらに、光分解の詳細なメカニズムを確認するため、LED照射により色素が分解したジクロロメタン溶液の高分解能マスマスペクトル（HRMS）を測定した。その結果、色素励起により発生した一重項酸素が色素の二重結合に付加し、ジオキセタン生成、分解を経て、アルデヒド類やラクタムに変換されたことを確認した。

キーワード：シアニン色素、ペンタフルオロフェニル基、芳香環フッ素化インドレニン、蛍光、耐光性

1. はじめに

シアニン色素は、可視光から近赤外領域までの幅広い領域で、半値幅の狭い強い吸収を設定できるため、光記録媒体用色素、光学フィルター用色素、LB膜用色素、有機太陽電池用色素、DNAチップ用色素、医療診断薬などさまざまな分野で利用されている¹⁾。シアニン色素は、窒素原子を含む2個の複素環が奇数個のメチン基で結合している色素群のことで、一方の窒素原子は4級アンモニウム構造をとり、電子受容体としての役割を果たし、もう一方の窒素原子は3級アミン構造をとり、電子供与体としての役割を果たす (Fig. 1)。

このように窒素原子上の電荷が共鳴に寄与する共役系である電荷共鳴体であり、等価な共鳴構造をとることが可能であって、共役系のすべての結合が等しい二重結合性をもつ。したがって、シアニン色素の長所としては、メチン基の数や含窒素複素環の種類を変えることによって、容易に最大吸収波長を変化させることがあげられる。とくにインドレニンやベンゾインドレニンの場合は、sp³炭素を含むため、sp³炭素上の置換基を変化させることで、シアニン色素の会合体形成を抑制できる。また、シアニン色素はカチオン性のものが多く、対アニオンとの塩として存在する。この対アニオンの種類も数多く存在し、その種類によって、色素の溶解性、耐熱性などの性質を変化させることもできる。

最近、われわれは、ジメチルホルムアミド (DMF) 中、芳香環がフッ素化されたベンゾインドレニンとトリフルオロメタンスルホン酸メチルとの反応により、芳香環フッ素化トリメチンシアニン色素の新規合成法とその優れた蛍光特性について報

告した²⁾。本研究では、その芳香環フッ素化トリメチンシアニン色素の対アニオンにテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートやテトラフェニルボレートをもつ芳香環フッ素化トリメチンシアニン色素を合成し、その光学特性や耐光性を評価した (Fig. 2)。

その結果、光学特性にほとんど違いが見られないもののフッ素原子を含み、かさ高い対アニオンであるテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートをもつ芳香環フッ素化トリメチンシアニン色素の耐光性が著しく高いという興味深い結果が得られたので、ここに報告する。

2. 結果と考察

2.1 トリメチンシアニン色素の合成

2.1.1 トリフラートを対アニオンにもつ芳香環フッ素化トリメチンシアニン色素の合成

以前に報告したように²⁾、4,5,6,7,8,9-ヘキサフルオロ-2-((1*E*,3*E*)-3-(4,5,6,7,8,9-ヘキサフルオロ-1,1,3-トリメチル-1,3-ジヒドロ-2*H*-ベンゾ[e]インドール-2-イリデン)プロパン-1-エン-1-イル)-1,1,3-トリメチル-1*H*-ベンゾ[e]インドール-3-イウムトリフラート (4a) の合成は、著者らが報告した論文に従って合成した (Scheme 1)²⁾。すなわち、オクタフルオロナフタレンと3当量のヒドラジン-水和物をエタノール中、50℃で1日反応させ、ヘプタフルオロナフチルヒドラジン1を69%の収率で合成し、得られたヘプタフルオロナフチルヒドラジン1と3当量の3-メチル-2-ブタノンエタノール中、80℃で3時間反応させ、ヘプタフルオロナフチルヒドラジン2を65%の収率で得た。さらに、ヘプタフルオロナフチルヒドラ