

三重項-三重項消滅型アップコンバージョン増感剤としてのアリアルセラニル置換 BOPHY

(都立大院都市環境) ○岩切 星慈・長谷川 椋平・久保 由治

Arylselanyl-BOPHYs as a sensitizer for triplet-triplet annihilation upconversion (*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Shinji Iwakiri, Ryohei Hasegawa, Yuji Kubo

π -Conjugated molecules with effective triplet state under excitation are envisaged as photosensitizers applicable to triplet-triplet annihilation upconversion (TTA-UC) and photodynamic therapy. Use of arylselanyl group (ArSe) would be promising way to increase the heavy atom effect on the chromophore because direct insertion of selenium into dye cores via C-Se bond formation is possible. With this in mind, 2,7-bis(arylselanyl)-substituted BOPHYs were synthesized as a triplet sensitizer. Setting up TTA-UC system of **1** and a triplet acceptor 9,10-diphenylanthracene allowed a UC emission with large anti-Stokes shift of 94 nm and UC quantum yield (Φ_{UC}) of 3.9% in toluene when excited with 524 nm laser (50 mW).

Keywords : Upconversion; Triplet-triplet annihilation; Selanyl group; BOPHY

三重項増感剤は光線力学療法や三重項-三重項消滅型アップコンバージョン (TTA-UC) などへの適用が見込まれる。貴金属 (Pt, Ru) やハロゲン (Br, I) などの重原子を含む色素が主に使用されるが、項間交差

(ISC) 効率の向上は励起三重項状態の短寿命化を導く。よって、高効率な ISC 過程と長寿命な三重項状態を併せ持つ増感剤の新規提案は魅力ある課題である。重原子効果を発現するアリアルセラニル (ArSe) 基は炭素-セレン結合を通じて容易に π 共役分子に導入できるため、三重項増感剤を合成するのに都合がよい¹⁾。本研究では、ヒドラジン介在型 BF₂ 色素である BOPHY に着目した。

目的物 (**1**) は、BOPHY 骨格に PhSeCl を用いて S_EAr 反応を施すことで、収率 50% で得た (Fig. 1)。その光学特性をヨウ素置

換した **2** のデータとともに、Table 1 に記す。吸収スペクトル特性に有意な違いは見出されなかったが、**1** の蛍光スペクトルは **2** のそれに比べて長波長側シフトし、蛍光量子収率は小さくなった。興味深いことに、**1** の一重項酸素量子収率と燐光寿命は、それぞれ 73% および 31.3 ms と観測され、ヨウ素体 (**2**) の物性と比較して、**1** の励起三重項状態が増感剤使用に有意であることが示唆された。9,10-diphenylanthracene を発光剤とする TTA-UC 系を調製したところ、トルエン中 524 nm の励起光 (50 mW) に対して、390~475 nm に UC 発光を観測した。発表では、それら光物性について議論する。

1) M. Nakashima, K. Iizuka, and Y. Kubo, *J. Matter. Chem. C*, **2018**, *6*, 6208.

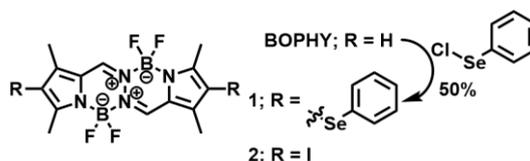


Fig. 1. Chemical structures of BOPHY dyes.

Table 1. Photophysical parameters of **1** and **2** in toluene.

Dye	λ_{max} / nm ($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ_F^a / nm	Φ_F	Φ_{Δ}^b	τ_F^c / ms
1	459 (5.36), 482 (5.93)	519/545	0.09	0.73	31.3
2	461 (5.42), 485 (6.03)	504/538	0.24	0.58	4.06

^aThe excitation wavelength **1** and **2** were 460 nm, respectively. ^bSinglet oxygen quantum yield. ^cTriplet state lifetime at 77 K, excited at 480 nm for **1** and **2**, respectively.