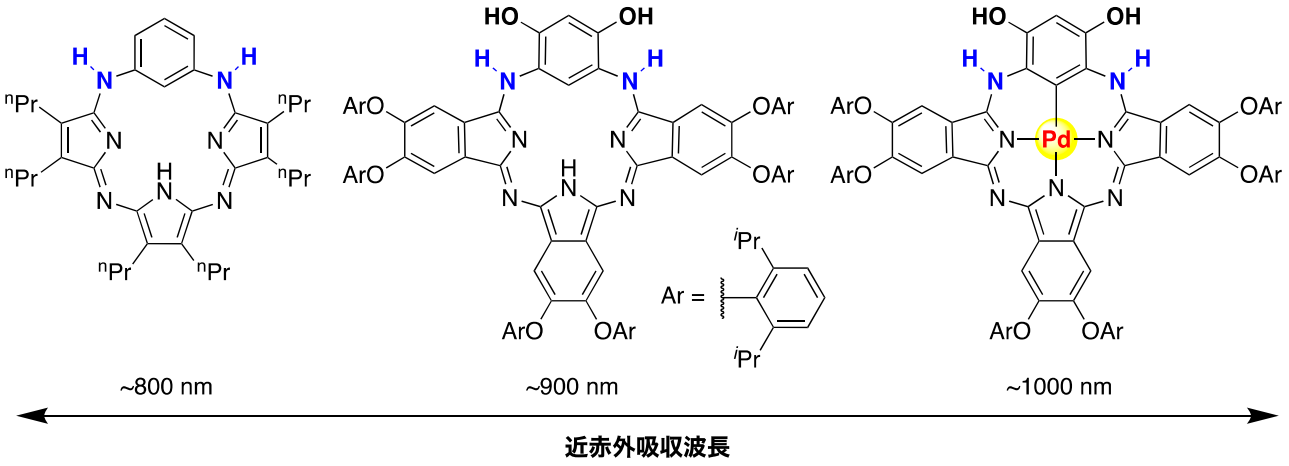
93　近赤外光に応答する金属芳香族分子の創製と応用	鳥海　尚之

【目的】紫外・可視領域と赤外領域の間に位置する 700–2000 nm の領域の光は近赤外光と呼ばれ、さまざまな分野で近年注目を集めている。その特徴として、物質・生体透過性が高いことや、紫外・可視光と比較してエネルギーが弱く、生体に低侵襲性であることが挙げられる。これらの利点から近赤外光は、癌の光線力学療法や生体イメージングといった、疾病の予防や治療に資する生命科学分野で応用されている。近赤外光を吸収・放出する有機色素の開発研究は盛んに行われているが、一般に近赤外色素は狭い HOMO-LUMO ギャップを実現しなければならないため安定性に乏しく、近赤外光を効率的に利用できる安定な有機分子は未だ少ない。とりわけ、選択的な分子イメージングなどへの応用を志向した、外部環境に応答して光特性をスイッチング可能な機能性近赤外色素の開発が必要とされている。この点、ポルフィリンやフタロシアニンに代表される 18π 電子系芳香族分子は安定性に優れた近赤外有機色素分子の有力な候補であるが、非常に安定であるため外部刺激の影響を受けにくく、生体イメージング等に望まれる近赤外スイッチング機能性を実現するのは困難である。そこで本研究では、芳香族性・π 共役系を制御することにより近赤外スイッチングを実現できる新たな金属―芳香族分子系の創出を目指した。

【方法】1. 酸化還元に活性な近赤外ベンジテトラアザポルフィリンの開発：大環状 π 共役系にベンゼンユニットを組み込んだベンジテトラアザポルフィリンを合成し、その反応性、芳香族性および近赤外光特性を詳細に解析した。2. 第二近赤外領域を利活用できるパラジウムベンジフタロシアニンの開発：近赤外光の中でも生体透過性の高い第二近赤外光（NIR-II: 1000–1500 nm）を吸収できる色素の開発を志向し、遷移金属元素であるパラジウムを導入したベンジフタロシアニンを合成し、その物性を評価した。

【結果】1,3-フェニレンジアミンと 2,5-ジイミノピロールの縮合により 20π 還元型構造を有するベンジテトラアザポルフィリンを合成した。理論・実験による解析からこのベンジテトラアザポルフィリンが弱い 20π 反芳香族性とともに 800 nm 付近の近赤外領域に比較的強い光吸収を有することを明らかにした。さらに、20π 還元型構造を酸化することにより近赤外光吸収を持たない 18π 酸化型構造に変換できたことから、ベンジテトラアザポルフィリンが 18π/20π 酸化還元スイッチングの可能な機能性近赤外色素であることを示すことができた。また、ベンジテトラアザポルフィリンと比較して π 共役系が拡張した 20π 還元型ベンジフタロシアニンを合成した。ベンゼンユニットにヒドロキシル基を導入し、さらに骨格中心をパラジウム原子で置換することで、HOMO-LUMO ギャップを狭めることができ、1000–1100 nm の NIR-II 領域まで近赤外光吸収波長を伸長させることに成功した。

近赤外光を吸収する 20π 反芳香族ベンジテトラアザポルフィリン・ベンジフタロシアニンの開発