

令和2年度有機合成化学奨励賞

九州大学大学院工学研究院 助教 石田 真敏 氏

Masatoshi Ishida

(業績) 「N-混乱修飾による NIR-II 光機能性ポルフィリン色素分子の創製」



ポルフィリン化合物は生体模倣金属触媒に留まらず、その特異な大環状 π 共役構造に由来する特徴的な光学特性を示すことから、電子デバイス素子や光薬剤等の材料・医療応用展開が期待されている。石田氏は、ポルフィリン基盤骨格の修飾を中心に、環を構成するピロール環の連結様式 (α - α' 結合 \rightarrow α - β' 結合) を切り替える設計戦略、「N-混乱修飾法」により変異部位を導入し、その混乱ピロールの数や位置、環サイズを系統的に変化させた N-混乱ポルフィリン類縁体の合成研究を展開した。これらの異種ポルフィリン分子を適切な金属イオンと錯形成することによって、特徴のある光物性を示す色素分子群の創出に成功した。以下に代表的な業績の概要を示す。

1. 光音響イメージング造影剤に資する第二および第三近赤外光吸収色素分子の合成

近年、生体イメージング応用において、細胞内光透過性および自家蛍光抑制の観点から、これまで標的とされてきた近赤外領域 (NIR-I: 700~1000 nm) よりも更に低エネルギーの第二近赤外光 (NIR-II: 1000~1400 nm) を吸収・発光応答する色素開発の要望が高まっている。しかし、上記のような狭小な HOMO-LUMO エネルギーギャップをもつ有機色素は、安定性や波長チューニングの問題点を抱えており、新たな NIR-II 光応答性基盤色素が希求されていた。同氏は巨大 π 共役構造を有する拡張ポルフィリン分子の核骨格に着目し、N-混乱修飾を施すことで、環内に複数の金属イオンの配位可能な NIR-II 色素群の合成に成功した。具体的には、6個のピロール環から構成されるヘキサフィリン分子の修飾誘導体を合成し、種々の金属錯化を行ったところ、配位金属イオン固有の d_{π} 軌道と相互作用することで、ヘキサフィリンのフロンティア π 軌道エネルギー準位が自在に変調できることを見出した。そこで、これらの特異な NIR-II 光吸収特性を活用し、光誘導熱膨張を介した光音響分光特性を評価したところ、配位した金属イオンの種類 (銅(II)および亜鉛(II)イオン) に応じて、強度の異なる音響信号が観測された。この結果は、金属イオンに依存した色素励起ダイナミクスの違いに起因していると推測され、この設計戦略により光音響造影剤の応答挙動を制御できることを実証した。

さらに、同氏は内環配位環境が異なる修飾ヘキサフィリンのパラジウム(II)および白金(II)錯体を合成し、特異な d_{π} - p_{π} 軌道相互作用が HOMO-LUMO エネルギーギャ

ップの異常な狭小化を引き起こすことを見出した。26 π 電子系骨格でありながら、パラジウム(II)錯体の最低エネルギー吸収帯は、波長 1400 nm を越え、より重原子の白金(II)錯体では、吸収帯が第三近赤外領域 (NIR-III: 1500-1850 nm) まで長波長化することを明らかにし、また、後者が NIR-III 光励起による光音響造影剤として機能することも実験的に示した。

この d - π 複合電子構造に基づく分子設計により、同氏は非対称ヘキサフィリン金(III)パラジウム(II)錯体が、近赤外から可視領域まで広帯域化した吸収帯をもつ"黒色素"として振る舞うことを見出した。光捕集能の優れたこの色素は、優れた光熱変換特性を示し、この色素を含有する超分子ミセルナノ粒子が、生体内において光音響造影剤および光熱治療剤として機能する可能性を示した。

また NIR-II 光を吸収する色素の設計戦略の一つとして、SOMO 軌道周りのエネルギー遷移を活用する安定開殻 π ラジカル錯体色素の合成にも成功した。同氏は非対称配位子場をもつヘキサフィリン分子に対して、2個のパラジウム(II)イオンを作用させると安定ラジカル錯体が得られ、NIR-II 光吸収だけでなく、大きな二光子吸収断面積値を示すことを見出した。これは非線形光学特性を活用する二光子励起光音響造影剤としての応用の可能性を示唆する結果である。

以上のように、石田氏は、「N-混乱修飾法」を鍵として、窒素ドナー位置の異なる種々のポルフィリン系色素類を系統的に合成し、 d/π 電子複合構造に基づく機能化戦略により、金属イオンの配位をトリガーとする特異な近赤外光機能を示す分子群の創出に成功した。この分子設計アプローチによる、新たな医用光技術等への応用展開は、関連分野の発展に大きく貢献するものであり、国内外からも高い評価を受けている。したがって、同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴] 平成 22 年 九州大学大学院理学府
博士後期課程修了

現在 九州大学大学院工学研究院 助教