

物質科学と生命科学を切り拓く近赤外光利活用分子の創製と応用

Development and Application of Near-IR Molecules Opening a New Frontier of Material and Life Science

東京大学/理化学研究所 内山 真伸

近赤外光 (Near-IR) は、一般に 700~2000 nm の電磁波領域の光であり、その特徴の一つとしてほとんどの物質と相互作用せず、大抵の物質を透過することが上げられる。例えば生体組織の光吸収は、主に水分子由来 (1200 nm より長波長)、タンパク質や色素由来 (600 nm より短波長) に由来するが、それらの吸収帯と重ならない、一般に「生体の窓」と呼ばれる近赤外光領域の光は、光線力学療法などの医薬化学、3D イメージングなどの診断技術への応用が期待されている。また、太陽は様々な光を放射しているが、近赤外光は大気中の物質による吸収も少ないため、この領域の光を利活用する高効率な有機系太陽電池の研究も注目されている。しかしながら、有機化合物は紫外・可視光 (UV/Vis) の利用は得意であるのに対し、近赤外光の利用となると、化合物の不安定化などのため非常に難しいことでも知られている。本研究では、大環状 π 共役分子で可視光を操れる安定分子であるフタロシアニン骨格を基盤として、「置換基効果」「環拡大反応」「分子をどう並べるか」「芳香属性の起源」などに着目しながら、「理論化学・分光学・合成化学」を結集した新たな近赤外光利活用分子の創製に挑んだ。

置換基効果 ~アズレノシアニン¹~

色素の吸収スペクトルを長波長化する手段として、ベンゼン環などの π 共役分子を縮環させる方法がよく用いられるが、一般にこの手法では HOMO レベルが上昇してしまうため、化合物の不安定化が問題となる。ここでナフタレンの構造異性体であるアズレンに着目した。アズレンは 5 員環、7 員環が縮環した構造を持ち、それぞれが負、正に分極している。この分極を利用することで LUMO レベルを安定化することができないかと考えた。アズレン環を有するフタロシアニン類縁体“アズレノシアニン”を設計し分子軌道計算を行ったところ、予想通りに HOMO を上昇させず LUMO のみを安定化できることがわかった。精密有機合成により前駆体となるジシアノアズレンを合成し、続く環化反応により目的のアズレノシアニンを得た。得られた化合物の吸収スペクトルを測定したところ、約 1200 nm から光吸収をもつ有機近赤外色素であることを見いだした。

芳香属性の制御 ~ヘミポルフィラジン²、ベンジフタロシアニン³~

ヘミポルフィラジンは、フタロシアニンの二つの対面するピロールユニットが他の芳香族部位によって置き換わったフタロシアニン誘導体である。古くより芳香属性を示さないことが知られていたが、量子化学計算により 20π 電子構造をもつことを突き止めた。この知見をもとに、2 電子酸化させることで 18π 芳香族性を有するヘミポルフィラジンが得られると考え、レゾルシノールユニットを持つヘミポルフィラジンを合成した。この化合物を酸化剤により酸化すると、クロロホルム溶液中約 850 nm に主吸収帯を観測した。酸化体は還元剤を加えることで元のヘミポルフィラジンに戻り、外部刺激 (酸化還元) によって芳香属性を制御し、近赤外吸収特性がスイッチする分子であることが判明した。

さらに、フタロシアニンのピロールユニットのうち 1 つをレゾルシノールユニットに置き換えたベンジフタロシアニンを設計、合成した。この分子はフェノール-キノイド互変異性によって芳香族性の制御が可能であった。また、この互変異性はわずかな環境の変化を認識し、溶媒により近赤外領域の吸収が変化するソルバトクロミズム現象も確認された。

1) Uchiyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7844.

2) Uchiyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 190.

3) Uchiyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7814.