

刺激応答性発光プローブの創製

Development of Stimuli-Responsive Photoluminescent Probes

京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 三木 康嗣

研究成果概要

フタロシアニン(MPc)は近赤外領域に強い吸収帯を持ち、高い光熱変換特性を示す。この性質は、光音響撮像法の造影剤として、また光熱療法の光増感剤として適している。しかし、患部以外に集積した薬剤に起因する擬陽性判定や副作用が懸念されている。患部に高発現するバイオマーカーによりMPcへと変換される前駆体はこれらの問題点を解決できる薬剤と考えられる。当研究室では、MPcのπ共役骨格にアルコキシ基が2つ化学修飾された*opp-oxMPc*ががん細胞で高発現しているグルタチオンにより還元され、MPcへと変換されることを見出した。また、turn-on型光音響造影剤として機能することを確認した。本研究では、分子軌道計算を用いて前駆体分子 *oxNiPc* 合成経路を精査することで、これまで報告例のなかった *oxNiPc* 異性体 *adj-oxNiPc* が生成する可能性を見出し、実際に合成、単離に成功した(Figure 1a)。4つあるピロール環のうち隣接する2つのピロール環にそれぞれメキシ基が結合した *adj-oxNiPc* の構造はX線結晶構造解析で明らかにした(Figure 1b)。分子軌道計算の結果、対向する2つのピロール環にそれぞれメキシ基が結合した異性体 *opp-oxNiPc* より安定であることが示された。また、*adj-oxNiPc* は塩化スズ(II)を還元剤とする変換反応により速やかに対応する *NiPc* へと変換されることを明らかにした。その他の手法として、電解還元による *NiPc* への変換も可能であり、塗布型材料への展開の可能性を示した。

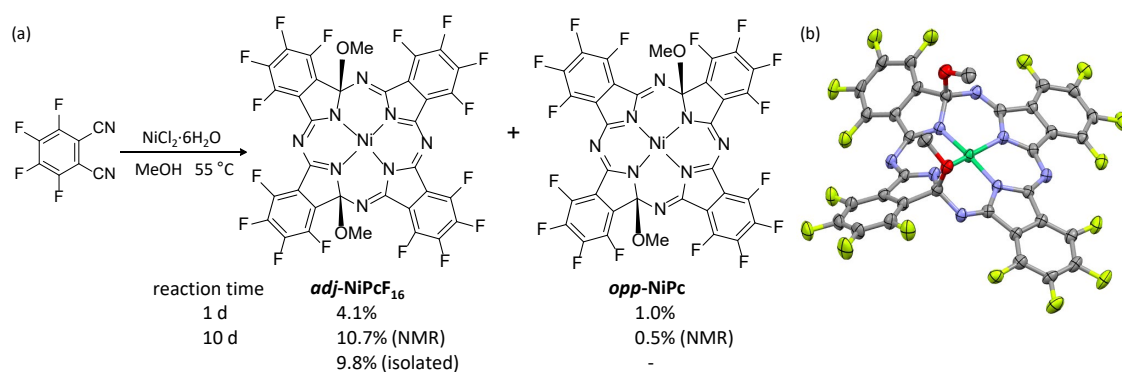


Figure 1. (a) Synthesis of *adj-NiPc* and *opp-NiPc*. (b) ORTEP drawings of *adj-NiPc* (50% ellipsoids). Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

発表論文(謝辞あり)

K. Nogita, K. Miki, H. Mu, K. Ohe, *Asian J. Org. Chem.* **2025**, *14*, e202500293.