

生命と化学

2019 年度採択研究者

2020 年度 年次報告書

村田 慧

東京大学 生産技術研究所
助教

有機金属フタロシアニン錯体の光線力学的効果に関する研究

§ 1. 研究成果の概要

本研究は、赤色光による有機金属フタロシアニンの光アンケーシングを用いて、細胞内で種々の活性炭素種を放出する新しい光反応システムの構築を目的とする。本年度は、主として軸配位子にベンジルあるいは長鎖アルキル骨格を有する種々のロジウム(III)フタロシアニン錯体の合成および有機溶媒／水中における光アンケーシングに取り組んだ。

初めに、昨年度合成したベンジルロジウム錯体 (1) の水中における光反応について検討した。その結果、1 のリポソーム内包体を用いると、水中においても赤色光励起によるアンケーシングが可能となることがわかった。そこで、この原理を利用し、ベンジル骨格を有するアポトシス誘導剤の光放出を試みた。同物質の前駆体を有するロジウム錯体 (2) を合成し、有機溶媒／水中で赤色光を照射すると、期待通りアンケーシングの進行が確認された。次に、長鎖アルキルロジウム錯体 (3) の合成に取り組み、その光物性および光反応性を調べた。興味深いことに、3 は赤色定常光照射下で安定であったが、赤色ナノ秒パルスレーザー光照射下においてのみ対応するアルデヒドを与えることが明らかとなった。

種々の実験結果より、金属－炭素結合の光均等開裂が 1、2 では単光子励起により進行するのに対し、3 では段階的二光子励起により進行することが示唆された。そこで、錯体 1 および 3 のモデル錯体 (1'、3') について DFT / TD-DFT 法による電子状態解析を行ったところ、光均等開裂が誘起される高位励起三重項状態が、1' では最低励起一重項状態とエネルギー的に近接しているのに対し、3' では同状態より充分高エネルギー側に位置していると計算された。以上より、有機ロジウム(III)フタロシアニン錯体の光反応性は、軸配位子上の置換基に強く依存することが明らかとなった。