

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Two-photon Absorption Properties and Applications of  
Ethynyl-bridged Porphyrins  
エチニル基で連結したポルフィリンの二光子吸収特性と応用

氏名 Joanne Ting Dy

### (論文内容の要旨)

二光子吸収は分子が二個の光子を同時に吸収する現象である。二光子励起には集光したレーザー光のような高強度の光源が必要であるため、三次元位置選択的なターゲティングが可能となる。そのため三次元造型、三次元光記録、光線力学療法(PDT)などの様々な応用が考えられている。最近、エチニル基で連結したポルフィリンが優れた二光子吸収能を有することが報告された。本研究ではこれに着目し、PDTへの応用及び三次元光記録を可能とする優れた二光子吸収能を有する化合物の合成と機能評価、及び置換基効果と組織体の伸長効果について検討を行っている。以下に各章の概要を示す。

第一章では二光子吸収材料とその設計方針について概観している。また従来の二光子吸収色素の構造とともに特徴を述べ、本研究の背景と目的を述べている。第二章では二光子 PDT に関する研究について述べている。ブタジイン連結ビスポルフィリンの両末端に水溶性ポルフィリンを導入し水溶性二光子吸収色素の合成について述べ、優れた二光子吸収特性を有することを明らかにしている。また一重項酸素発生の確認、ヒラ細胞を用いた二光子 PDT の実証を行っている。第三章では二光子吸収断面積におよぼす伸長効果と置換基効果について述べている。ポルフィリン連鎖体におけるブタジイン連結ビスポルフィリンの個数を増加させることで二光子吸収断面積が飛躍的に増大できること、ポルフィリンの置換基としてアリール基よりもアルキル基の方が二光子吸収断面積を増大させることを明らかにしている。第四章では三次元光記録を目指したエチニルポルフィリンを二光子吸収部位、ペリナフトチオインジゴをフォトクロミック部位とした新規化合物について述べている。大きな二光子吸収断面積を有することを明らかにし、二光子励起によって光異性化させることに成功している。

従来の化合物では二光子吸収断面積が小さく三次元方向での位置選択的な光線力学療法や光記録への応用が難しかったが、本論文の結果からエチニル基で連結したポルフィリンが優れた二光子吸収能を有し上述の応用が可能であることが示され、光機能有機デバイスの構築に寄与するところが大きいと考えられる。また、二光子吸収断面積と構造との関係に関してポルフィリンの置換基効果及び伸長効果を解明し、学術的に大きな意義があると考えられる。

### (論文審査結果の要旨)

三重結合で架橋したポルフィリンは優れた二光子吸収能を持つことが知られており、光線力学療法、三次元光記録、三次元造型等の応用が期待される。エチニルポルフィリンの強い二光子吸収はアセチレン結合による高い共役構造に由来している。

本論文では、二光子吸収を利用した光線力学療法及び三次元光記録を目指し、三重結合で連結した種々のポルフィリン化合物を合成している。さらに二光子吸収特性に及ぼす伸長効果とメソ位の置換基効果を解明している。本論文で得られた成果を以下に記述した。

1. ブタジイン架橋ビスポルフィリンを光線力学療法に応用するため、水溶性のポルフィリンモノマーを亜鉛-イミダゾール間の配位結合によって連結した。その結果ポルフィリン当たり三個のカルボキシル基を導入することによって水溶化できるという知見を得ている。また水溶液中の二光子吸収特性は有機溶媒中と同等であることを明らかにしている。さらに HeLa 細胞を使った実験を行い二光子光線力学療法を実証することに成功している。

2. 二光子吸収断面積に及ぼすポルフィリンメソ位の置換基効果を検証し、アルキル基がアリール基と比べておよそ二倍大きな二光子吸収断面積を与えることを明らかにしている。置換基の電子求引性・供与性がパイ電子密度に影響を与えていることが原因であり、二光子吸収材料の分子設計に対して新しい指針を提案している。

3. 二光子吸収断面積に及ぼすポルフィリン連鎖体の伸長効果を検証し、ブタジイン連結ビスポルフィリンが一個の連鎖体に比べて二個の連鎖体ではおよそ 4 倍の増強効果があることを発見した。亜鉛とイミダゾールとの相補的配位による分子間相互作用が二光子吸収断面積の増大に寄与していることを示し、二光子吸収材料の分子設計に対するもう一つの指針を提案している。

4. ポルフィリンとペリナフトチオインジゴをエチニル基で連結した新規化合物が二光子照射によって光異性化することを証明し、三次元光記録媒体として機能することを示している。

5. エチニルポルフィリンとヘテロ色素を共役させることで大きな二光子吸収断面積とフォトクロミック特性等の機能性を有する材料を開発できることを提案している。

以上本論文ではエチニルポルフィリンで連結した種々のポルフィリン化合物を提案し、深部がんの光線治療用薬剤、三次元光記録媒体へ応用できることを示している。二光子吸収断面積の増大に対して新しい分子設計方針を提案し、学術的に大きな意義を持つ成果が得られている。光ナノサイエンスの分野で有用な方法論と機能物質を提供するものと考えられる。よって審査委員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。