

27P-am02S

BODIPY を基本骨格とした高い一光子アンケージ量子収率を示す可視光分解性保護基の開発

○河谷 稔¹, 神谷 真子^{1,3}, 浦野 泰照^{1,2,4} (¹東大院医, ²東大院薬, ³JST さきがけ, ⁴AMED CREST)

【目的】光分解性保護基(ケージ基)は解除光照射により瞬時に脱保護され、生理活性物質を放出できることから細胞機能の光操作に活用されている。しかしながら、既存の光分解性保護基の活性化にはUV光照射が必要なため、照射光による細胞毒性や組織透過性の低さが課題となっていた。当研究グループではこれまでに緑色蛍光団 BODIPY の 4 位に電子豊富なアリル部位を導入すると、このアリル部位が 500 nm 光照射依存的に脱離することを見出し、BODIPY を基本骨格とした可視光分解性保護基の開発に成功した。しかしながら、開発した BODIPY ケージ基のアンケージ量子収率は最大でも 0.1%前後と低い値に留まっており、生理応答を引き起こすのに十分な濃度の生理活性物質を瞬時に放出することが難しいという課題が存在した。本研究では、BODIPY ケージ基のアンケージ量子収率の向上を目指した。

【方法・結果】BODIPY ケージ基の光反応は、4 位アリル部位から蛍光団への光誘起電子移動過程(PeT)を初発とした電荷分離状態を経由して反応が進行するという作業仮説に則り、4 位アリル部位の酸化電位と蛍光団の還元電位を様々に変化させることで、異なる PeT の効率を持つ BODIPY 誘導體群を設計・合成した。これらの光化学特性を精査した結果、BODIPY 光分解性保護基のアンケージ量子収率は PeT の効率に依存しているだけでなく、蛍光団に導入した置換基の種類や溶媒極性によっても大きく変化することを見出した。特に、低極性溶媒中において BODIPY ケージ基のアンケージ量子収率は大きく上昇し、最大で 1.4%という 500 nm 超の波長域では極めて高いアンケージ量子収率をヘキサン中において示すことも見出した。本年会においては、細胞内低極性環境である細胞内膜から生理活性物質を放出する系への応用についても報告を行う予定である。