

Lecture 5 光る物質を創る —光化学の研究—

川上 淳

私の研究室では、普段、発光性の有機分子の合成と応用に関する研究をしています。つまり「光る物質」を合成しています。そこで、本レクチャーエッセイでは「光る物質」に関するお話をしたいと思います。

光る物質を創るようになったきっかけ

最初に、私がこの分野の研究を始めたきっかけからお話ししたいと思います。

化学は、「無機化学」、「有機化学」、「物理化学」、「分析化学」の4つの分野に分類することができます。私が大学生の頃に一番興味をもったのは、「有機化学」です。それは、講義で習った有機反応機構（有機分子の合成反応を、電子の動きを示す矢印を使って理解する手法）が、とても面白く美しく感じたからです。そのため、大学4年生の卒業研究を行う研究室は、有機化学の研究室に行こうと決めていました。

当時の私の通っていた大学には、有機化学第一研究室、有機化学第二研究室、有機化学第三研究室内の3つの有機化学の研究室がありましたが、有機化学第三研究室は生化学の研究をしていて、新しい有機分子を合成するような研究は行っていなかったため、有機化学第一研究室か有機化学第二研究室のどちらかにしようと思いました。両研究室を見学に行ってみると有機化学第一研究室の方が、大学院生も沢山いて活気があったため、有機化学第一研究室に所属することにしました。ただ、研究室に漂うニンニクのような不快な

かわかみ じゅん 理工学研究科 教授

1965年生まれで弘前市出身。幼少の頃と大学及び大学院（東京都と千葉県）、そして米国留学（ユタ州）の計15年間を除き、弘前市で暮らす。現在は、有機蛍光色素の合成と応用に関する研究に従事。

臭いが少し気になりました。

有機化学第一研究室は、研究室内に2つの研究グループがあり、グループ毎に大部屋と小部屋に分かれて実験をしていました。大部屋では当時セレン化合物を使った合成実験をしていて、それが臭いの原因だったようです。私は、小部屋を指導する先生から「小部屋は臭くない」と聞き、迷わず小部屋の有機光化学の研究グループを選び、「光る物質」即ち発光性の有機分子（有機蛍光色素）の合成をスタートしました。

これが、その後20年以上にわたり光る物質を創るようになったきっかけですが、現在もお飽きることなく研究が続けられていることを考えると、小部屋を選択して良かったと思っています。

分子の発光メカニズム

ここで、「光る物質」が発光するメカニズムについて説明したいと思います。

分子は、通常は基底状態という安定な状態にいますが、光 ($h\nu$) を照射すると光エネルギーを吸収して不安定な励起状態になります。励起状態になった分子は、再び安定な基底状態に戻るために、余分なエネルギーを光や熱として放出します（図1）。

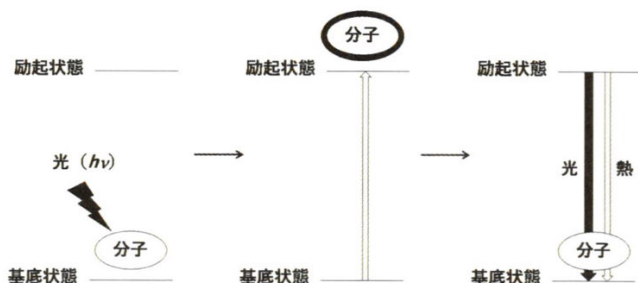


図1 発光のメカニズム

励起状態から基底状態に戻る際の光を放出する過程を輻射過程、熱を放出する過程を無輻射過程と呼び、この2つの過程が競合していて、輻射過程が

無輻射過程に勝れば発光性の光る分子となります。

また、励起状態は化学反応によっても作り出すことができます。化学反応によって作り出された励起状態からの発光は、「化学発光」と呼ばれ、コンサート会場などで見かける発光性のスティックは、化学発光によるものです。その他、ホタルやクラゲなどの発光する生物が知られていますが、「生物発光」と呼ばれる生物からの発光も、基本原理は化学発光と同じで、化学反応により作り出された励起状態からの発光です。

蛍光と燐光

さて、発光のメカニズムは理解して頂けたと思いますが、実は励起された分子からの発光には「蛍光」と「^{りんこう}燐光」の2種類があります。その違いについてお話ししたいと思います。

分子には分子軌道があり、最も低いエネルギー準位の軌道から電子が入りうまっています。そして、電子に占有されている最もエネルギーの高い分子軌道をホモ (Highest occupied molecular orbital, HOMO) と呼び、更にエネルギー準位の高い電子に占有されていない空の分子軌道のうち、最もエネルギーの低い分子軌道をルモ (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) と呼びます。

基底状態から励起状態の生成は、電子遷移によるものなので、HOMOからLUMOへの電子遷移で表すことができます。電子は回転方向によって2種類のスピンをもつのですが、これは矢印を使って示します。一般的な分子の基底状態は、パウリの排他原理に従いスピンの向きの異なる電子2個がHOMOに収容されます。これを一重項基底状態と言います。ここで、電子遷移が可能な光を照射すると電子が1個HOMOからLUMOに遷移し、一重項励起状態になります。LUMOに遷移した電子1個が項間交差により電子のスピンを反転させると三重項励起状態となります。一重項励起状態から基底状態に戻る際の発光を「蛍光」、三重項励起状態から基底状態に戻る際の発光を「燐光」と言います (図2)。

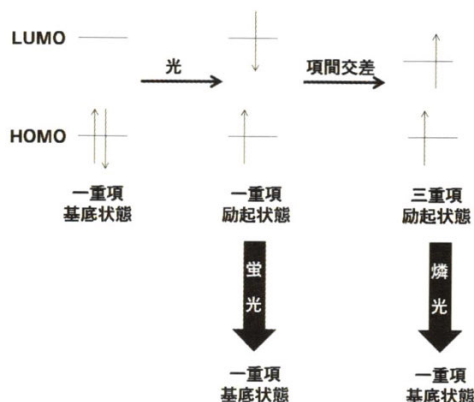


図2 蛍光と燐光

蛍光と燐光には明確な違いがあります。それは、寿命です。蛍光は一重項励起状態から一重項基底状態への遷移なので、スピン多重度が同じため許容遷移で直ぐに基底状態に戻ることができます。そのため、照射している光を消すと、蛍光は観測されなくなります。即ち、蛍光の寿命は短いのです。一方、燐光は三重項励起状態から一重項基底状態への遷移のため、スピン多重度が異なり理論的には遷移が起らない禁制遷移です。実際には、スピン軌道相互作用により遷移は可能ですが、本来は起こらない遷移のため基底状態に戻るまでに時間がかかります。よって、燐光の寿命は長くなります。

一般の社会では、蛍光も燐光も区別なく蛍光と言われる場合が多いのですが、例えば、時計の文字盤等が、部屋の電気を消して暗くなったあとも、しばらくの間発光しているのを見たことがあると思います。これは、文字盤に塗られた夜光塗料（蓄光塗料）による燐光です。是非この機会に、蛍光と燐光の違いを覚えて下さい。

それからこれは余談ですが、先程説明したHOMOとLUMOを合わせてフロンティア軌道と呼びます。このフロンティア軌道の密度や位相によって、分子の反応性が支配されるという理論（フロンティア軌道理論）を確立したのが日本人の福井謙一先生です。福井先生は、1981年にロアルド・ホフマンとともにノーベル化学賞を受賞されています。

蛍光性トリプタンスリンの発見

私の研究室では、「光る物質」として、様々な蛍光性のトリプタンスリンを合成して研究を進めています。ここでは、蛍光性のトリプタンスリンの発見についてのお話をしたいと思います。

皆さんは、植物の藍（タデアイ）を知っているでしょうか。藍は、日本における藍染め染料の原料植物としてよく知られていますが、古くから「藍は肌荒れに効く」として民間伝承の薬としても用いられてきました。この民間伝承に着目して、弘前大学では2002年から教育学部の北原晴男教授が中心となり、藍に関する研究がスタートしました。その結果、藍から抽出されたトリプタンスリン（図3 a）という物質が、アトピー性皮膚炎の原因菌であるマラセチア・フルフル菌に対して高い抗菌性を示すことがわかりました。それは、アトピー性皮膚炎の治療薬としても用いられる硝酸ミコナゾールの6倍もの高い抗菌性でした。その後、2003年に医学研究科の花田勝美教授らが、マラセチア菌が関与する皮膚疾患のある患者に対し臨床試験を行ったところ、マラセチア毛包炎が消え、皮膚に対する刺激反応やアレルギー反応についても問題ないことがわかりました。更に、医学研究科の中根明夫教授らの研究により、接触性皮膚炎に対して抑止効果があることもわかりました。

私の研究室では、2006年から北原教授らとの共同研究を開始し、天然からは得ることのできない種々のトリプタンスリン誘導体を化学合成して、抗菌性に対する構造活性相関を調べていました。その過程で、トリプタンスリンの2-位の水素をアミノ基（ $-NH_2$ ）に置換した2-アミノトリプタンスリン（図3 b）が他のトリプタンスリン誘導体に比べて物凄くよく光ることを偶然見つけました。そこで、更に調べてみると、2-位の電子供与性のアミノ基と6-位の電子求引性のカルボニル基（ $C=O$ ）とが共役した構造（単結合と不飽和結合とが交互に連なった構造）をしており、励起状態での強い分子内電荷移動（Intramolecular charge transfer, ICT）により、溶液中では周りの環境（溶媒極性）に応じて蛍光の色が変化する正の蛍光ソルバトクロミズムという面白い性質を示すこともわかりました。

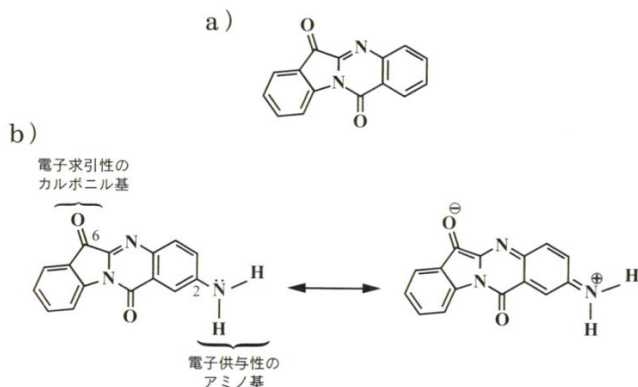


図3 a)トリプタンスリンとb)2-アミノトリプタンスリンの共鳴構造式

蛍光性のトリプタンスリンに関する報告はそれまでになく、2009年に特許を出願して、2014年1月に特許を取得しました（トリプタンスリン誘導体、特許第5448046号）。

この原稿はモノクロ印刷のため、「光る物質」の美しい蛍光を皆さんにお見せすることができないのがとても残念なのですが、川上研究室のホームページ（<http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~jun/jklab/jklab001.html>）にアクセスして、蛍光性トリプタンスリンの蛍光発光の様子を是非ご覧下さい。

蛍光センシング材料

「光る物質」の用途としては、皆さんは何を思い浮かべるでしょうか。これまでは発光性着色材料（染料、顔料、インク）として多く利用されてきましたが、近年では有機EL発光体、色素増感太陽電池、色素レーザー、蛍光イメージングプローブ等、多様な用途が拓かれています（図4）。

私の研究室ではその中で、環境中の有害金属イオンを検出する蛍光性化学センサーや、生体物質が「いつ」、「どこで」、「どのように」作用しているかを明らかにするために用いられる蛍光イメージングプローブなど、蛍光センシング材料に関する研究を進めています。

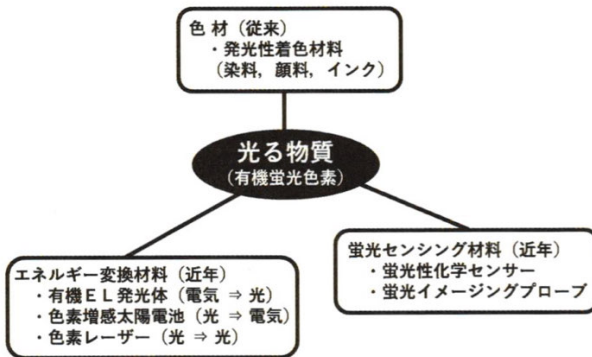


図4 光る物質（有機蛍光色素）の用途

例えば、先程紹介した2-アミノトリプタンスリンとベンゼン環が4つ縮環したピレンという物質をポリエーテル鎖でつないだ系では、蛍光共鳴エネルギー移動 (Fluorescence resonance energy transfer, FRET) という現象により、通常は溶液中でピレンに光を照射して励起するとFRET-onにより2-アミノトリプタンスリン由来の赤色の蛍光が観測されますが、鉄イオン、銅イオン、水銀イオンが存在するとFRET-offとなることでピレン由来の青色の蛍光に変わります。すなわち、金属イオンを検出する蛍光性化学センサーとしての性質を示します (図5 a)。また、2-アミノトリプタンスリンの2-位のアミノ基を、同じ電子供与性のヒドロキシ基 (-OH) に換えた2-ヒドロキシトリプタンスリンでは、基底状態ではpHに応答したヒドロキシ基のプロトンの解離・会合が起りますが、励起状態ではpHに依存することなくプロトン解離し、水やヘモグロビンの吸収のない「生体の窓」(650 nm ~ 900 nm) と呼ばれる波長領域で発光することから、生体内での蛍光イメージングプローブとしての応用が期待されています (図5 b)。

私の研究室の研究成果の一部を紹介しましたが、光る物質を用いた研究の重要性は多様な用途とともに増していて、世界中で活発に研究が行われています。

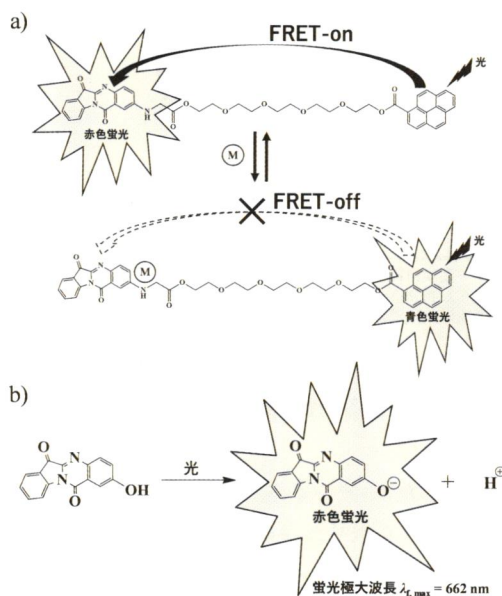


図5 a) 金属イオンの蛍光センシング (Mは金属イオン) と
b) 2-ヒドロキシトリブタンスリンの「生体の窓」での発光

おわりに—「光る物質」を創りたい人達へ—

「光る物質」のお話は如何でしたか。弘前大学理工学部物質創成化学科では、授業科目に私の担当する「光化学」という講義があります。また、大学院に進学すると「有機光化学特論」という更に高度な内容の講義もあります。特に、このレクチャーエッセイを読まれて、「光る物質」や「光化学」に興味を持たれた高校生の皆さんは、是非弘前大学に進学して下さい。そして、一緒に「光る物質」を創りましょう！ 皆さんと弘前大学でお会いできる日を楽しみにしています。

参考文献

- 1) 杉森彰、時田澄夫『光化学』裳華房、2012年。
- 2) 光化学協会光化学の事典編集委員会『光化学の事典』朝倉書店、2014年。