



## 効率の良い光捕集とは

奈良先端科学技術大学院大学 荒谷直樹

初めて見たときは嘘だと思いました。あまりにも美しすぎる——ここでは妻の話ではありません。光合成光捕集アンテナのX線構造です。自然界にあることが不自然と思えるほど、完璧なまでに人工的な美しさで配列しているように見え、生き物にはここまでできるかと畏怖の念を覚えました。

ニュースレター9号で佐山先生は「人工光合成という言葉の放つ魅力」と書かれています。私もその魅力にとりつかれた一人です。人工光合成としてはすでに古典的な、ポルフィリンの電子移動から有機化学の研究に入りました。光捕集アンテナのモデル化合物としてポルフィリン多量体をひたすら合成していましたが、天然ではたくさんの色素を使って吸収した太陽光エネルギーをほぼ100%の効率で反応中心に届けます。それでは別の視点で、ひとつの分子で効率よく太陽光を吸収するにはどうしたらよいのでしょうか。このような観点から、可視光全域を吸収する、あるいは長波長吸収を達成するために、本質的に必要な最小の分子構造は何かを追い求め、その合成に挑戦しています。

フルオレセインは蛍光性小分子として良く研究されている化合物の一つです。キサンテン系色素とも呼ばれる一連の色素を改変してより高機能な化合物を得ようとする研究も盛んです。分子のデザインとしては、メソ位のアリール基を変換する、アリール基上の置換基や分子周辺の置換基を修飾する、あるいは分子中央の酸素原子を四級炭素や他のヘテロ元素に置き換えるなどで様々な機能が導出できます。一方で、分子全体の $\pi$ 共役系を拡張しようという試みは、実はそれほど多くはありませんでした。

フルオレセインからカルボン酸部分を除いたフルオロンは、アントラセンと同程度の分子サイズにもかかわらず、脱プロトン化したアニオンの状態では電荷が $\pi$ 共役系を

非局在化し結合交替がなくなるため、約500 nmの可視光領域に吸収を示します。フルオロンの $\pi$ 共役系を単純に拡張することによって、当然、吸収・蛍光波長の長波長化が期待できます。そこで、求核攻撃を受けやすい中央の炭素をアリール基の両オルト位にフッ素を導入することで立体的に保護して化学的な安定性を確保し、同時に溶解性の向上も期待した**FBX**を設計しました<sup>[1]</sup>。

DMSO中、塩基により脱プロトン化し、吸収・発光スペクトル測定を行った結果、ペンタセン型フルオロン**FBX**はたかだか六員環5つが直線状に縮環しているだけにもかかわらず、近赤外領域の817 nmを極大とする吸収および853 nmを極大とする蛍光を示しました(Fig. 1)。さらにその蛍光波長端は1200 nmまで達し、量子収率は6%とこの領域としては非常に高い値でした。近赤外領域に蛍光をもつ分子の開発は、生体組織からの自家蛍光との干渉が少なく散乱も抑えられ、より深い組織透過性が得られるなどのメリットがあるため、新しい生体プローブとしても大変重要な研究課題です。

我々はこれからも化学的安定性を十分に有し、かつ可能な限りシンプルな分子で、吸収帯の広域化や長波長化を達成する分子の設計指針を探索していきたいと考えています。

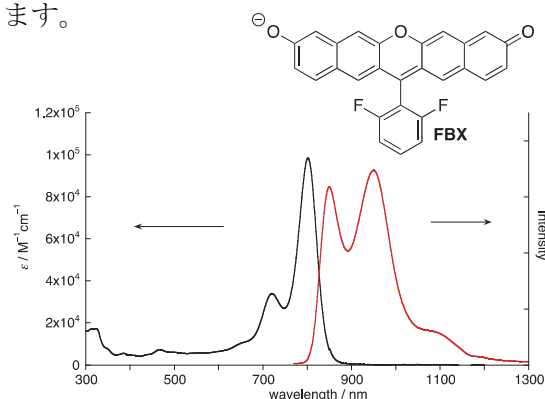


Fig. 1. **FBX**の吸収(black)および蛍光(red)スペクトル(DMSO 溶媒)

[1] K. Sezukuri, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4872.