

# 有機色素集合体の光触媒機能とエネルギー・バイオ応用

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻  
分子創成化学講座 分子相関化学領域 講師

重光 孟之  
教授 木田 敏之

## 【はじめに】

有機色素の集合体は、単分子状態とは大きく異なる光物性を示すことが知られている。凝集誘起消光 (Aggregation-caused quenching (ACQ)) は、集合体形成によって誘起される消光現象であり、多くの蛍光分子で見られる一般的な光物性変化である。単分子状態では発光する分子が凝集によって消光してしまうため、応用には不向きであると考えられている。実際に近年では、ACQと対をなす現象である『凝集誘起発光 (Aggregation-induced emission (AIE))』に注目が集まり、有機発光デバイス<sup>1</sup>やバイオマテリアル<sup>2</sup>への応用を志向した研究が盛んに行われている。これに対して筆者らは最近、ある種の有機色素でACQと同時に光触媒活性が発現することを見出し、『超分子 (分子集合体) 光触媒』と名付けて研究を展開している。本稿では、超分子光触媒のエネルギーおよび医療分野への応用を目指した、我々の研究を紹介する。

## 【ローダミン超分子光触媒の創出と水素発生反応への応用】<sup>3</sup>

光エネルギー利用や医療応用を志向して、水中で機能する超分子光触媒の創出を試みた。色素分子には古くから知られる水溶性色素であるローダミンBを選択した(図1)。ローダミンBは、レーザー色素や食品着色料として広く利用されている。水中での自己集合を誘起するために長鎖アルキル基 (オクタデシル基) を導入した両親媒性ローダミン (RhB-C18) を合成した。比較化合物には炭素鎖の短いエチル基をもつ、親水的なRhB-C2を用いた。RhB-C2とRhB-C18は有機溶媒中では単分子状態であり、類似した吸収および蛍光スペクトルを示し、アルキル鎖長の差異がローダミン部位の電子状態にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

水中での会合状態を評価するために各種スペクトルの測定を水中で行った結果、RhB-C2と比較してRhB-C18では吸収スペクトルのブロードニングおよび蛍光強度の大幅な低下が観測された。これらの結果はRhB-C18が水中で自己集合していることを示唆しており、実際に動的

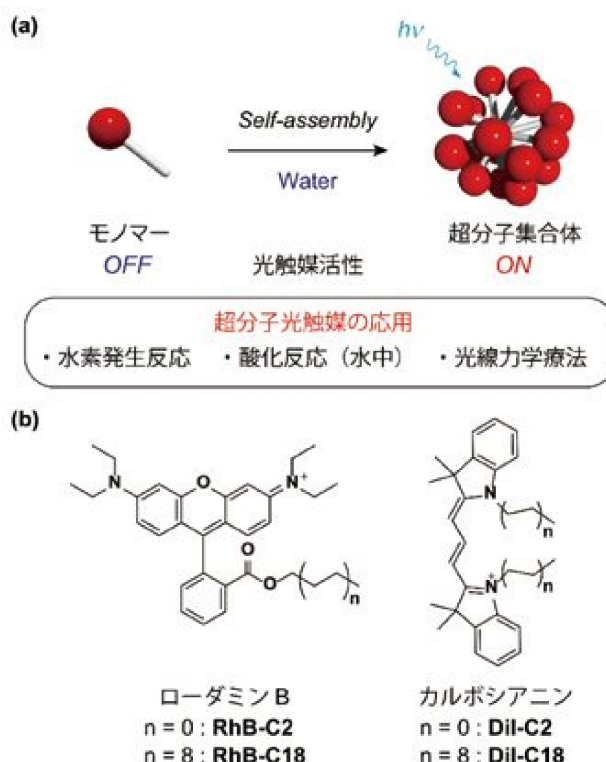


図1. (a) ローダミン誘導体の化学構造および (b) 超分子光触媒の概略図

散乱 (DLS) 測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果、100 nm程度の球状集合体が形成されていることが明らかとなった。

1,1',3,3',3',3'-Hexamethylindotricarbocyanine iodide (HITCI) の褪色反応によって光触媒活性を確認したところ、RhB-C18はRhB-C2の39倍の反応速度定数 (RhB-C2:  $8.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , RhB-C18:  $3.1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) を示し、自己集合によって光触媒活性が発現することが示された。この超分子光触媒を用いてPtナノ粒子を助触媒、アスコルビン酸を犠牲酸化剤とした水素発生反応を検討した結果、 $3.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ と良好な効率で水素発生が起こることが明らかとなった(図2)。単分子状態であるRhB-C2では水素は発生せず、自己集合によって水素発生が可能になったことが明らかになった。

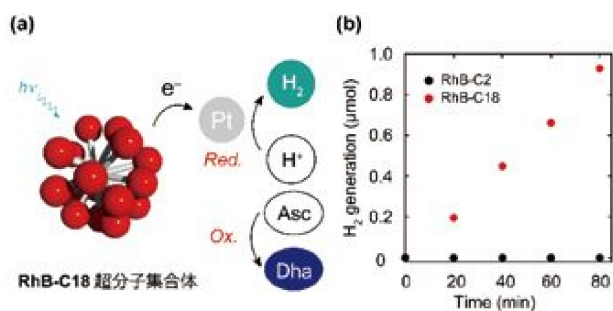


図2. RhB-C18超分子光触媒による水素発生反応(a)と水素発生量(b)  
(Pt:白金ナノ粒子、Asc:アスコルビン酸、Dha:デオキシアスコルビン酸)

### 【カルボシアニン超分子光触媒による水中における酸化反応】<sup>4</sup>

ローダミン以外の有機色素も超分子光触媒として機能するかどうか明らかにするために、カルボシアニン色素 (DiI: 1,1'-dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethylindotricarbocyanine iodide) の分子集合体の光触媒特性を評価した (図3)。その結果、ローダミンと同様に自己集合によって光触媒特性を獲得することが明らかとなった。過渡吸収 (TA) および電子共鳴 (ESR) スペクトルや電気化学的測定の結果、DiIは単分子状態ではシス-トランス光異性化によって吸収したエネルギーを失うが、集合状態では異性化反応が抑制され、電荷分離状態を形成することが分かった。この電荷分離状態の形成により生成するラジカル種が種々の化学反応を進行させると考えられる。

DiIのアルキル鎖が形成する疎水場は、難水溶性の疎水性化合物を取り込み、水中での反応を進行させることが期待される (図3)。そこで、アントラセンを基質に用いてDiI超分子光触媒による水中での酸化反応を検討した結果、アントラセンがDiI超分子光触媒内部の疎水場に取り込まれ、酸化反応が進行することが明らかとなった。極めてシンプルな両親媒性色素が水中で疎水的な化合物の酸化反応を進行させる触媒として機能することが示された。



図3. DiI-C18超分子光触媒の疎水場におけるアントラセンの光酸化反応

### 【フルオレセイン超分子集合体による光医療への応用】<sup>5</sup>

光触媒はエネルギー分野のみならず、医療分野への応用可能性を秘めている。光線力学療法 (Photodynamic therapy: PDT) は、光増感剤を疾患部に投与して、光照射することで発生する活性酸素 (ROS) 等を利用して、病巣を破壊する治療法である。ほとんどの光増感剤は、光照射後に三重項励起状態となり、近傍の酸素へのエネルギー移動によって一重項酸素を発生させるタイプ (type II) である。しかしながら、過剰に増殖した癌細胞の近傍は酸素濃度が低い状態にあるため、type II光増感剤では効果が薄いことが知られている。そのため、電子移動によって多様なラジカル種を発生させることができ、酸素濃度依存性のないtype I光増感剤が求められている。本研究では、通常type II光増感作用を示すフルオレセインが自己集合によってtype I型光増感剤に変化することを見出した (図4a)。モノマーと超分子集合体の癌細胞に対するPDT効果を比較検討した結果、超分子集合体の方が良好な効果を示すことが明らかになった (図4b,c)。FI-C2およびFI-C18を用いて、490-500 nm (120 J/cm<sup>2</sup>) の光を10分間照射した後の細胞生存率は、それぞれ63%と8%であった。

単分子状態でフルオレセイン (FI-C2) は、一重項-三重項エネルギーギャップ ( $\Delta E_{st}$ ) が小さく、一部が三重項励起状態となり、一重項酸素を発生させる。一方で、自己集合したFI-C18はRhB-C18やDiI-C18と同様に、電荷

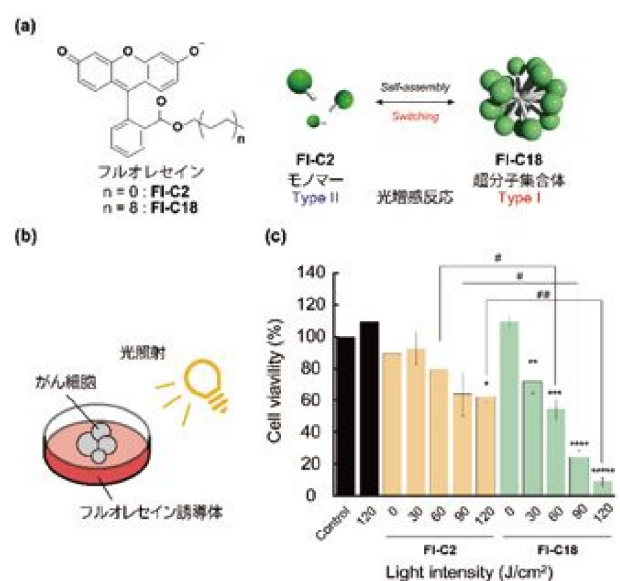


図4. フルオレセイン超分子集合体によるPDT評価 (a) 分子構造と光増感反応スイッチング、(b) PDT実験方法概要、(c) 癌細胞への光照射後の細胞生存率

分離状態を形成し、細胞内で近傍の様々な化学種と反応して多様なラジカル種を生じさせる。その結果、**FI-C18**が優れたPDT効果を示したと考えられる。これらの結果は、自己集合がtype I光増感剤開発の一つの戦略になることを示唆している。

#### 【おわりに】

様々な水溶性有機色素が自己集合することで、分子間電荷分離状態を形成して、光触媒活性を獲得することを見出した。凝集によって消光してしまう厄介なACQも、場合によっては光触媒活性を示し、水素発生、酸化反応および光線力学療法に応用できることを明らかにした。超分子光触媒は、分子レベルで精密な設計が可能である。それに加えて、超分子（集合体）レベルで様々な機能性分子を複合化することもできるため、多様な超分子光触媒が創製され、エネルギーや医療分野への貢献が期待される。

#### 【参考文献】

- [1] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 9888–9907.
- [2] Jun Qian, Ben Zhong Tang, *Chem.*, **2017**, 3, 56–91.
- [3] Hajime Shigemitsu, Youhei Tani, Tomoe Tamemoto, Tadashi Mori, Xinxi. Li, Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Toshiyuki Kida, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 11843–11848.
- [4] Hajime Shigemitsu, Tomoe Tamemoto, Kei Ohkubo, Tadashi Mori, Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Toshiyuki Kida, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 11217–11220.
- [5] Hajime Shigemitsu, Kei Ohkubo, Kazuhide Sato, Asuka Bunno, Tadashi Mori, Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Toshiyuki Kida, *JACS Au* **2022**, 2, 1472–1478.

重光 孟（応用自然 平成19年卒  
生命先端 21年前期 25年後期）  
木田敏之（応化 平成1年卒 3年前期）