

— 一小特集 東北からはじまる色材研究のフロンティア —

藍からはじまる蛍光性トリプタンスリン研究

川上 淳*†

*弘前大学大学院理工学研究科 青森県弘前市文京町3番地 (〒036-8561)

† Corresponding Author, E-mail: jun@hirosaki-u.ac.jp

(2023年11月15日受付, 2023年11月27日受理)

要 旨

本州最北端の青森県にある国立大学の弘前大学では、2000年から植物の藍から抽出されるトリプタンスリンに関する研究がスタートし、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や、接触性皮膚炎に対して抑止効果があることなどを報告してきた。その研究の過程で、いくつかのトリプタンスリン誘導体を合成し、抗菌性に対する構造活性相関を調べていたところ、トリプタンスリンの2-位にアミノ基を導入した2-アミノトリプタンスリンが強い蛍光を示すことを偶然見つけ、蛍光色素としての研究が新たにスタートした。本稿では、これまで弘前大学で行われてきた、蛍光性トリプタンスリンの研究について紹介する。

キーワード：蛍光性トリプタンスリン, 蛍光共鳴エネルギー移動, 励起状態分子内プロトン移動, 凝集誘起発光, メカノクロミック発光

1. 緒 言

植物の藍(タデアイ)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るが、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た。弘前大学では2000年から天然物有機化学を専門とする教育学部北原晴男教授(当時)らが中心となり、この民間伝承に着目して、藍に関する研究がスタートした¹⁾。その結果、藍から抽出されたトリプタンスリン(**T**, 図-1a)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った²⁾。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倍もの高い抗菌性だった。

その後、2003年に皮膚科学が専門の医学研究科花田勝美教授(当時)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った³⁾。さらに、細菌学が専門の医学研究科中根明夫教授(当時)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った⁴⁾。著者の主宰する研究室では、2006年からトリプタンスリンの研究に加わり、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、抗菌性に対する構造活性相関を調べていた。その過程で、トリプタンスリンの2-位の水素をアミノ基(-NH₂)に置換した2-アミノトリプタンスリン(**T2NH₂**, 図-1b)がほかのトリプタンスリン誘導体に比べてきわめて強い蛍光を示すことを偶然見つけた。そこから、新たに蛍光色素としてのトリプタンスリンの研究がスタートした。まずは、最初の蛍光性トリプタンスリンである**T2NH₂**の吸収・発光特性から紹介することにする。

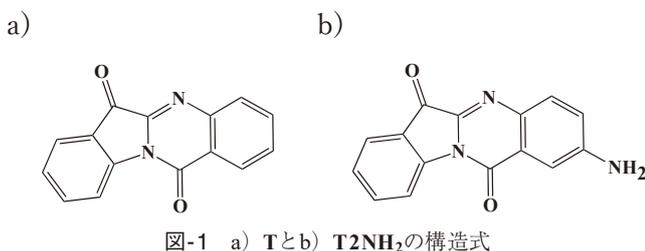
2. **T2NH₂**の吸収・発光特性

図-2にアセトニトリル(MeCN)中での**T2NH₂**と**T**の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。**T**のS₀→S₁遷移に対応する吸収帯の吸収極大波長(λ_{a,max})は紫外領域の394 nmであるが、**T2NH₂**のλ_{a,max}はより長波長側の可視領域の451 nmにあり、モル吸光係数(ε_a)の値も大きいことがわかる。一方、**T**の蛍光極大波長(λ_{f,max})は521 nm、**T2NH₂**は588 nmで、λ_{a,max}に対応して**T2NH₂**のほうがより波長側で観測された。蛍光量子収率(Φ_f)の値は、**T**の0.008⁵⁾に対し、**T2NH₂**は0.56⁶⁾で、効率良く発光する。次に、極性の異なる溶媒中での**T2NH₂**の蛍光スペクトルを図-3に示す。用いた溶媒は、トルエン(PhMe, ε=2.43)、クロロホルム(CF, ε=4.89)、酢酸エチル(EtOAc, ε=6.03)、



【氏名】 かわかみ じゅん
 【現職】 弘前大学大学院理工学研究科 教授
 【趣味】 YouTube鑑賞, ガジェット, 万年筆
 【経歴】 1994年3月東邦大学大学院理学研究科博士課程化学専攻修了(博士(理学))。1995年5月弘前大学理学部助手。2001年6月文科省在外研究員(米国)。助教, 准教授を経て、2021年10月弘前大学大学院理工学研究科教授。現在に至る。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/