

氏 名 (本籍)	三 ^み 浦 ^{うら} 陽 ^{よう} 介 ^{すけ} (岩手県)			
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)			
学 位 記 番 号	博 甲 第 5633 号			
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科			
学 位 論 文 題 目	Studies on Photoisomerization and Energy Transfer of Stilbene Dendrimers and Related Compounds (スチルベン dendrimer とその類縁化合物の光異性化とエネルギー移動に関する研究)			
主	査	筑波大学教授	理学博士	新 井 達 郎
副	査	筑波大学教授	理学博士	齋 藤 一 弥
副	査	筑波大学教授	博士 (工学)	寺 西 利 治
副	査	筑波大学教授	理学博士	守 橋 健 二

論 文 の 内 容 の 要 旨

デンドリマーは、分子量が一定で、分子形状の制御が可能な高分子である。段階的な合成により機能性分子を中心部位、分岐鎖、末端部位へと任意に導入することができ、その構造の多様性から性質、物性も変化させることができる。特にデンドリマー内における色素分子による光捕集、デンドリマー全体の光誘起構造変化などを活用した反応場の構築や、光応答性タンパク質の模倣など新たな光機能分子の提案が期待されている。中心部位に C=C 二重結合系分子を導入したデンドリマーの光励起状態ダイナミクスの解明は、これら機能分子の構築へ向けた基礎的な知見を与えるものである。また、C=C 二重結合の *cis-trans* 光異性化反応は、光応答性タンパク質の励起状態ダイナミクスやフォトクロミック材料を代表とする光機能材料にも深く関係しており、デンドリマー内での光反応の解明は重要な研究課題である。

本論文では、デンドリマーを光反応場として、C=C 二重結合系分子の光異性化反応に及ぼす影響を研究した。研究の焦点として、i) 光エネルギー移動を活用した系 (1、2 章)、ii) 水溶性デンドリマー構造を反応場とした系 (4 章) 及びその比較化合物に関する研究 (3 章)、の 2 つに関して、それぞれのデンドリマーを設計・合成し、それらの光化学的特性等を研究した。その結果、スチルベン dendrimer 内で高効率なエネルギー移動と励起三重項状態からの効率的な異性化反応が起こること (1、2 章)、及び、複数の C=C 二重結合部位を有する水溶性デンドリマーにおける特異的な光反応性 (4 章) とその誘導体の特性 (3 章) を明らかにした。

スチルベンやその誘導体はスピン多重度によって、光反応性が変化するが、一般にスチルベンは励起一重項状態から反応が進行し、項間交差をほとんど起こさない。スチルベンの励起三重項状態を研究するためには、通常、三重項増感反応が行われているが、この場合、高濃度のスチルベンを加える必要がある。本研究では、デンドリマー構造を利用して分子内に増感剤を導入することにより、低濃度でも三重項エネルギー移動を達成することを可能にし、その反応過程を解明した。すなわち、各種分光学的測定から、デンドリマー分子内のエネルギー移動ダイナミクスと、エネルギー移動後に起こる励起三重項状態からの異性化挙動につ

いて検討した。その結果、スチルベン部位を光励起すると、スチルベンからベンゾフェノン部位へ高効率な一重項エネルギー移動が見られ、また、生成した励起一重項ベンゾフェノンは項間交差により速やかに三重項状態を与え、さらに、スチルベンへの三重項エネルギー移動が観測された。室温下での全体のエネルギー移動効率は、高世代でも95%と高い効率であった。また、生成した励起三重項状態からの *trans* 体から *cis* 体への光異性化の量子収率は0.38～0.47となった。この値を励起一重項状態から反応するスチルベン dendrimer と比較すると異性化量子収率が約1.5倍となり、ベンゾフェノンを dendrimer 周辺に配置することにより、異性化の効率を増加させることができた。以上のように、dendrimer 分子内の励起一重項、励起三重項エネルギー移動と、これに引き続いて起こる励起三重項状態からの効率的な異性化反応の過程を明らかにした。

さらに、これらベンゾフェノン置換型スチルベン dendrimer の末端にアルキル鎖を導入した化合物を合成し、そのメチルシクロヘキサン中での集合体形成と光反応性について研究した。第1世代の dendrimer では約1 μm の比較的規則正しい集合体を形成しているにもかかわらず異性化量子収率は0.3と大きな値を示した。第2世代では分子間反応と異性化反応が起こった。以上の結果から、dendrimer 末端部位へアルキル鎖を置換することで集合体の形成に成功し、その集合体の形成挙動と光反応性が世代間で大きく異なる興味深い結果を見出した。

ジフェニルブタジエンは結晶中や凍結溶媒中など束縛環境下でのみ起こる興味深い光異性化反応が報告されている。水溶性 dendrimer という束縛環境下で特異な光反応を起こすことを期待して、水溶性 (DB) および脂溶性ジフェニルブタジエン dendrimer (wDB) を設計・合成した。合わせて、テトラメトキシ置換ジフェニルブタジエン (TMDB) を合成してその光反応性とも比較した。コアである TMDB と脂溶性の DB は光照射によって、*trans,trans* 体から *cis,trans* 体への光異性化反応を起こした。異性化量子収率 (Φ_{iso}) は、TMDB で0.26、DB の第2世代、第3世代でそれぞれ0.14、0.10であった。水溶性 dendrimer においても光異性化反応が進行し、wDB の第2世代、第3世代でそれぞれ0.64、0.82と非常に高い値を示した。さらに、*trans,trans* 体はほとんど消失し、*cis,trans* 体もしくは *cis,cis* 体への選択的な異性化反応の進行が示唆された。有機溶媒中の異性化反応は *trans,trans* 体と *cis,trans* 体間での可逆的な異性化反応が進行したことから、wDB の高選択的かつ高効率な反応は、水溶性 dendrimer でのみ起こる特異な異性化挙動であることが明らかとなった。また *trans,trans* 体からの選択的な異性化反応は、他の束縛環境下においてもほとんど報告例がなく興味深い結果となった。以上のように、水溶性 dendrimer では吸収・蛍光・光異性化などで特異な挙動が観測され、これらは dendron や水分子との相互作用によりコアの構造が大きな影響を受けることにより光化学的特性が変化するためであることを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

デンドリマー構造を活用した一重項および三重項のエネルギー移動を高効率で起こすことにより、通常では生成が困難なスチルベン三重項状態を効率良く生成し、その後、二重結合の異性化反応を高効率で起こす反応系を1分子内で完結できる分子を合成し、その電子励起状態のダイナミクスを明らかにした。このように、1光子の吸収により、1分子内でスピン多重度の異なるエネルギー移動を2回経由して、反応を起こすスピン多重度の励起状態を高効率で生成し、しかもそれが非常に低濃度の条件で達成されたのは、極めて重要な研究成果である。さらに、水溶性のジフェニルブタジエンデンドリマーで通常では起こらない高選択的な方向への光異性化を起こすことを可能にし、水溶性の有機化合物や高分子が特異的な光反応を起こしうることを示す重要な結果を得た。このように、デンドリマー型巨大分子を活用した、高効率なエネルギー移動と高効率な光異性化および高選択的な反応を見だし、その反応機構と要因について明らかにした本研究の成果は、今後のこの分野の研究の発展に寄与するものとして評価された。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。