

氏 名 (本 籍)	中里 聡			
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)			
学 位 記 番 号	博 甲 第 7229 号			
学位授与年月日	平成 27 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	数理解物質科学研究科			
学 位 論 文 題 目	Studies on photochemical properties of stilbene derivatives and related dendrimers (スチルベン誘導体と関連するデンドリマーの光化学的挙動に関する研究)			
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	守橋健二	
副 査	筑波大学教授	博士(理学)	石橋孝章	
副 査	筑波大学教授	工学博士	中谷清治	

論 文 の 要 旨

デンドリマーは、分子形状、分子量の制御が可能な高分子であり、段階的に合成することにより機能性分子を末端、分岐鎖、中心部位へと任意に導入することが可能である。その構造の多様性から、性質や機能を自在にデザインする事が出来るため、化学や生物学など様々な分野で注目されている。また、光応答性分子をデンドリマー化する事は、光応答部位に巨大な置換基(デンドロン)が導入されていると考えられるとともに、中心の光応答部位をデンドロンが取り囲んでいることにより、特殊な環境を作り出しているとも言える。このような観点から光応答性部位を導入したデンドリマーは、一光子で巨大分子の構造変化を駆動及び制御する事が可能と考えられ、また、デンドリマー構造を活用した反応場の構築や光応答性タンパク質を模倣した新たな光機能性分子の創出が期待された。本博士論文では、デンドリマーの中心に配した $C=C$ 二重結合周囲の環境が二重結合系の光反応に及ぼす影響について研究した。第一章、第二章、第三章では、デンドリマー内の環境場が分子内エネルギー移動や分子構造と蛍光の関係などに及ぼす効果について検討した。第四章では、スチルベンに導入したフェノール性水酸基の数が光化学的挙動に及ぼす影響について検討した。

第一章では、デンドリマーの光捕集と高効率なエネルギー移動、さらにそれに引き続き起こる高効率な光異性化に関する基礎的な研究として、ベンジルエーテル型のデンドロンの末端に蛍光性のナフタレンを置換したスチルベンデンドリマー *mNpGn* を新規に合成し、その光化学的挙動について検討した。特に、「デンドリマー内のエネルギー移動の高効率化」と「高効率なエネルギー移動が起こる反応場での光異性化反応」について検討した。その結果、デンドリマー周辺に置換したベンジルエーテルやナフタレンからコアであるスチルベンへのエネルギー移動が高効率で起こること、および、中心のスチルベンの二重結合がシス体とトランス体でこれらのエネルギー移動効率が制御可能であること、エネルギー移動後に、

中心のスチルベンの特ランス-シス異性化が起こることなどを明らかにした。さらに周辺のデンドロン部位から中心のスチルベンコアへのエネルギー移動がデンドリマーの世代によって変化し、それは、エネルギー供与部位とエネルギー受容部位の距離を反映したものであることも明らかにした。以上のように、ナフタレンを置換したスチルベンデンドリマー **mNpGn** ではデンドロン部位からスチルベンへの高効率なエネルギー移動および、エネルギー移動を経由した光異性化を観測した。また、*cis-trans* 光異性化によりエネルギー移動効率を変化させる事が出来た。

第二章では、デンドリマー内部の環境場は特異な反応場になる可能性があるため、ベンジルエーテル型のデンドロンをスチルベンメタ位に置換したスチルベンデンドリマー (**trans-BzG4**) の光化学的特性を様々な溶媒中で測定し、デンドリマーのコア周辺の環境場について検討した。その結果、スチルベン部位の吸収極大波長は溶媒による大きなシフトは観測されなかったが、スチルベン部位の蛍光極大波長は溶媒極性に伴い、長波長にシフトする事が明らかになった。これらの結果から、**trans-BzG4** のコア周辺まで溶媒分子が侵入して溶媒和している事を明らかにした。更に、デンドリマーのコア周辺の環境場は溶媒単独の環境場とは異なり、周辺のデンドロン及び用いた溶媒の両方の性質を反映して形成されていることを提案した。

第三章では、デンドリマー内部の環境場を、回転異性体の構造制御に結びつける事を検討した。そこで、基底状態において回転異性体が存在する 1,2-ジ(2-ナフチル)エテン (以下 **DNE**) に注目した。**DNE** をコアに有する脂溶性 (**trans-G3**) および水溶性 (**trans-wG3**) の第三世代のデンドリマーを新規に合成し、その光化学的挙動の解明や、水中での回転異性体の構造制御について検討した。その結果、動的散乱の実験及び時間分解蛍光スペクトルの測定を行った結果から、**trans-wG3** は水溶液中で会合体を形成しており、単量体の蛍光の他に、長波長側に会合体由来の蛍光が観測された。**trans-wG3** に 330 nm 光照射を行うと、350 nm 付近のコア部位の吸収強度の減少が観測され、*trans-cis* 光異性化反応が進行している事が示された。また、光照射に伴い **trans-wG3** の蛍光スペクトルの蛍光強度の減少と短波長シフトが観測された。以上の結果から、**wG3** では *trans-cis* 光異性化反応により周辺に *cis* 体が生成される事で長波長部の *trans* 体同士の会合体由来の蛍光が減少し、短波長部の単分子由来の蛍光が顕著になったと考えられる。さらに、光照射後の蛍光種は、主に **trans-wG3** モノマー由来の蛍光であり、*s-cis*, *s-cis* 体のみが存在している事を示している。すなわち、水溶性デンドリマーの環境下において、回転異性体の分子構造制御が可能である事を見いだした。

第四章では、C=C 二重結合系分子の新たな光機能創出を目指し研究を行い、水酸基を導入した C=C 二重結合系分子の光化学的挙動についても検討した。すなわち、溶媒の水分子との水素結合数が及ぼす光反応への影響について検討するため、スチルベンメタ位にヒドロキシ基を 1 箇所置換した **trans-1StOH**、3 箇所置換した **trans-3StOH**、4 箇所置換した **trans-4StOH** を合成し、水-アセトニトリル混合溶媒中やアセトニトリル中での光化学的挙動を研究した。**trans-4StOH** に水-アセトニトリル混合溶媒中で 310 nm 光を照射した結果、*cis* 体の生成と共にオレフィン部位に水が付加した化合物の生成が確認された。また、同様な実験を **1StOH** 及び **3StOH** で行うと水の付加体が確認された。オレフィン部位への水付加の量子収率は、**1StOH** で 0.073、**3StOH** で 0.21、**4StOH** で 0.21 であった。従って、水酸基の数が増加する事で水の付加反応が効率的に進行した。このように、ヒドロキシル基の数が増える事で溶媒中の水との水素結合数が増加し、効率的に水の付加反応が進行することを示す結果を得た。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

低分子量から比較的高分子量のスチルベン誘導体を合成し、光誘起エネルギー移動ダイナミクスや反応性に関する研究を行った。すなわち、多数のナフタレンを周辺に導入したスチルベンデンドリマーにおいてその構造を活用した一重項のエネルギー移動を高効率で起こす化合物を合成し、これらの化合物が直接励起または周辺のデンドロン励起により、二重結合の異性化反応を高効率で起こす反応系であることを明らかにした。この研究は、エネルギー捕集系を分子に導入し、分子内エネルギー移動の高効率化と反応の高効率化を達成したものであり、極めて重要な研究成果である。さらに、有機溶媒に溶解させた時のデンドリマー内部の溶媒和について溶媒と周辺のデンドロンの両方の効果により光応答性スチルベンコアの挙動が決定されることを明らかにした。また、1,2-ジ(2-ナフチル)エテンをコアとした水溶性のデンドリマーを合成し、水中で会合しており、その結果、特異な構造で存在することを示す重要な結果を得た。また、水酸基を複数置換したスチルベン誘導体で、蛍光挙動や水の付加及び、置換した水酸基の数の効果などを見いだした。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特異的な構造で会合体を形成すること、および、スチルベン光反応性に対する水酸基の効果などを見だし、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。

〔最終試験結果〕

平成 27 年 2 月 12 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。