

平成22年 4月22日現在

研究種目： 特定領域研究
研究期間： 2007～2010
課題番号： 19050001
研究課題名（和文）巨大構造変化を伴うフォトクロミック系の創出
研究課題名（英文）Creation and development of photochromic system with large structural change
研究代表者
新井達郎（ARAI TATSUO）
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号： 50151139

研究分野：有機物理化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：巨大構造変化，巨大分子，光異性化，励起状態，蛍光， dendroliマー， スチルベン， フォトクロミズム

1. 研究計画の概要

現在存在しないが、創出すれば科学としても応用の面からもインパクトのあるフォトクロミック化合物を機能面から捉え、そのために必要な構造を設計し、さらに最新の合成化学的手法を駆使して目的分子を作り上げることを目的とした。このような視点から本研究では、巨大構造変化を伴うフォトクロミック系の創出を行うことを計画した。

特に、C=C 二重結合、水素結合、 dendroliマー構造など新しい指針で巨大な構造変化を伴うフォトクロミック分子系の創出である。 dendroliマー型巨大分子では中心の光応答部位と周辺の dendroliロン部位の適切な選択により分子の構造変化による体積変化の制御なども可能である。巨大な構造変化を誘起できれば、フォトクロミズムに伴う大きな物性変化や形態変化にもつながりうるため、これらの観点から今までにない新しいフォトクロミック系の創出を行うことを計画した。

2. 研究の進捗状況

光により構造変化を起こしうる dendroliマーや集合体を形成する dendroliマーをいくつか合成し、発光特性、溶媒との相互作用、溶液中の構造、光捕集、構造変化のダイナミクス、励起状態の性質などについて研究し、成果を得た。

(1) ポリグルタミン酸型 dendroliロンと、光応答性部位としてスチルベンを用いた dendroliマーを合成した。その結果、この場合、 dendroliロンは光応答性分子であるコアの吸収・蛍光・光反応特性を変化させる環境を提供しうる。本研究によりスチルベンは光構

造変化のトリガーとしてだけではなく、水中での dendroliマーの内部環境変化の指示薬としても働きうることが分った。

(2) 両親媒性のエンジイン dendroliマーを合成した。各種実験の結果から、世代によりコア周辺の dendroliロンの効果が異なり、コアの光反応性に溶媒が与える影響をコントロールできた。また、今回合成したエンジイン dendroliマーは大きな構造変化を有する新しい発光性、光反応性巨大分子としての応用が期待できる分子である。

(3) 分子内水素結合部位を有するピリジン環とピロール環を連結した化合物の結晶を作成し照射すると黄緑色に発光した。この分子は紫外光励起により生じた励起状態で分子内水素原子移動により生じた互変異性体から、可視領域に蛍光が放射される。そのため、吸収帯と発光帯の重なりが殆ど無く、結晶中のように分子が密になっても蛍光が再吸収されない利点を持つことがわかった。

このように、疎水部として蛍光性かつ光応答性の部位を導入し、外側に親水基を導入して水溶性となった巨大分子では、内部の疎水部の特異な光機能性がいくつか観測された。さらに、関連する dendroliマー型巨大分子や水素結合系分子で水素移動に伴う特異なフォトクロミック特性を示す結果を得た。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。

(理由)

分子量の確定した巨大分子である dendroliマー型構造を有し、光による構造変化を起

こす一連の化合物を合成し、それらに特徴的な超高速かつ大きな構造変化を検討することに成功しつつあり、また、水中に一分子として存在しうる分子としても光応答特性を明らかにしつつある。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 光照射による巨大分子の構造変化とそれに伴う色変化の検討：申請者らは、すでに、巨大分子は水溶性の置換基の導入により水溶液中で、光応答部位の高速構造変化と周辺のゆっくりとした構造変化を観測している。これらの多段階の構造変化を色変化を伴う過程に導くための合成・反応過程の検討を行う。

(2) 溶液中の巨大分子の光構造変化のダイナミクスの解明：脂溶性部位と水溶性部位を有する巨大分子に水素結合部位を導入し、水溶液中の多段階反応過程に対する分子内水素結合の効果について検討し、新たな光応答分子系を設計する。

(3) 巨大分子のゲル化と液晶化およびそれらの光構造変化と周辺環境による増幅：非対称にデンドロンを置換した水溶性デンドリマーがゲル化し、それによる発光挙動の変化を予備的に観測している。光可逆機能をもつ二重結合を有する同様な巨大分子系を合成に、デンドリマー型巨大分子ゲルの光応答性についてさらに検討する。

(4) 巨大分子の結晶化と光化学的構造変化：蛋白質の結晶化はいろいろな手法で達成されるようになってきた。特に、光を用いた結晶化はホットな話題である。巨大分子デンドリマーの結晶化については、未だに明確なレポートはされていないのが現状である。申請者らが行ってきた化合物群やそれに類した化合物で光を用いたデンドリマー型巨大分子の結晶化を行い、さらに、得られた結晶を用いて、結晶中の巨大分子を用いた巨大構造変化に関する研究に発展させる。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 23 件)

① T. Teshima, M. Takeishi and T. Arai, Red fluorescence from tatomers of 2-hydroxychalcones induced by intramolecular hydrogen atom transfer, *New J. Chem.*, **33**, 1393-1401 (2009). 査読有

② C. Mitsuno, A. Momotake, Y. Shinohara, K. Takahashi, R. Nagahata, Y. Nishimura, T. Arai, Stilbene-cored Poly(glutamate) Dendrimers, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 7073-7078 (2009). 査読有

③ T. Iijima, A. Momotake, Y. Shinohara, T. Sato, Y. Nishimura, T. Arai, Excited State Intramolecular Proton Transfer of

Naphthalene-fused 2-(2'-Hydroxyaryl)benzazole Family, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 1603-1609 (2010). 査読有

④ H. Tamura, Y. Shinohara, and T. Arai, Synthesis and Photochemistry of Stilbene Ionic Liquids, *Chem. Lett.* **39**, 240-241 (2010) 査読有

[学会発表] (計 71 件)

① T. Arai, Photochemical Behavior of Eneidyne-Cored Dendrimers and Related Compounds, 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2008.9.25-28 (Ramada Plaza Hotel, Jeju, Korea)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：細胞透過型新規蛍光色素

発明者：新井達郎、三輪佳宏、千田直子

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：特願 2009-058645

出願年月日：平成 21 年 3 月 11 日

国内外の別：国際特許

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/arai/>