

氏名（本籍） <sup>あか</sup>赤 <sup>まつ</sup>松 <sup>まさ</sup>允 <sup>あき</sup>顕（千葉県）  
学位の種類 博士（工学）  
学位記番号 甲第 869 号  
学位授与の日付 平成 27 年 3 月 20 日  
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
学位論文題目 **Development of Photo-functional systems  
based on Supramolecular Chemistry**  
(超分子化学に基づいた光機能性システムの  
開発)

論文審査委員 (主査) 教授 酒井 秀樹  
教授 郡司 天博 准教授 有光 晃二  
教授 田口 速男 准教授 上野 一郎  
独立行政法人 物質・材料研究機構 有賀 克彦

## 論文内容の要旨

有機化合物を用いる有機デバイスは、構造設計の多様性、形状制御の容易さ、軽量性などの利点から、従来の無機ベースの材料に代わる次世代の機能性デバイスとして期待されている。また、超分子化学とは、有機化合物が分子間力などの弱い相互作用で形成する分子会合体・集合体を扱う分野である。超分子化学は、構成される分子数およびその構造性により分類され、代表的な例として、数個程度の分子からなる小分子系超分子および多数の分子から構成される多分子系超分子がある。前者では、クラウンエーテル類の分子認識が有名であり、選択的センサーや触媒系へと発展している。また、後者では両親媒性物質の分子集合体があり、これにより難水溶性物質の可溶化や溶液の粘性制御が可能となる。

一方、刺激応答性分子とは、ある刺激が入力として加わると、別の情報が出力される機能を持つ物質である。入力や出力には、光、電気、温度などの物理的情報あるいは pH 変化や化学物質の様な化学的情報が用いられる。この様な情報変換システムは、有機デバイスシステムへの応用が期待できる。そこで、私は刺激応答性分子と超分子化学を組み合わせた、刺激応答性超分子システムの構築を試みた。これにより、単分子では得られない高度な機能を持つ刺激応答性システムの構築が期待できる。ここで入力および出力に光を用いる系は、微小なエリアに照射可能、クリーン、視覚的な認識可能、汎用な分光装置で分

析可能という利点から実用化に向けて大きな期待がされている。そこで、本学位論文では、超分子化学に基づく光機能性システムの開発を行った。特に、小分子系超分子として新規な光化学センサーや光メモリ、多分子系超分子として光応答性分子集合体システムなどの開発を試みた。また、小分子系では酸塩基反応などの動的平衡に着目する事で、従来のON-OFF変換に留まらない多段階の化学状態制御により、新規な機能開発にも取り組んだ。

## 第2章 フェノール誘導体の蛍光変化による光学超分子デバイスの開発

### 2-1 蛍光応答性アルコールセンサーの開発

アルコール検出は、酒気帯び運転の検査だけでなく、飲料・食品工業においても利用される欠かせない技術である。従来は、半導体機器や検出試薬を用いて、検出が行われてきた。しかし、これらの技術は、特殊な機器を要し、また一過性の化学反応を用いるため、より簡便で繰り返し可能な検出方法が必要とされている。本研究で注目するフェノール誘導体は、そのフェノール性プロトンの解離によって発色あるいは発光の色調が劇的に変化するため、酸塩基指示薬だけでなくアニオンレセプターとしても利用されている。したがって、フェノール誘導体の色調変化を活用すれば、肉眼による簡便なアルコール検出が可能となり、さらに酸塩基反応であるため可逆的なセンシングが可能になると考えられる。そこで本項では、フェノール誘導体の蛍光変化を用いて、アルコールセンサーの開発を試みた。蛍光性を有するターフェノールと塩基の混合物にエタノールを添加すると、蛍光色調および強度が増大し、アルコールを光学的に検出できた。さらに、水溶性を向上させたターフェノール誘導体を用いて、比較的高濃度のアルコール飲料中のエタノールを定性的に検出できた。さらに、吸水性ポリマーと組み合わせる事で、低濃度アルコール（ビール）の検出も可能となった。また、ターフェノールと炭酸塩をナノファイバー膜に混合する事で、アルコールガスの検出にも成功した。

### 2-2 フルオライドアニオンと溶媒を書き込みに利用する分子メモリの開発

有機分子の特性変化を用いたメモリ機能は、デバイスの小型化や2進法を超える複雑な情報処理機能の実現が可能となることから期待されている。特に、化学メモリは、例えば酸塩基反応などの動的平衡を活用すれば、可逆的な化学変化や複数の化学状態を扱えるため、不揮発性のみならず揮発性メモリの開発が可能となる。そこで、本項ではフェノール誘導体の酸塩基反応に基づいた蛍光色調の変化を利用し、塩基や溶媒（水）を化学的刺激として用いた不揮発性・揮発性分子メモリの開発について論じた。ターフェノール誘導体の蛍光色調は、塩基および水の添加により多段階で変化し、複数のメモリ情報を扱える事が分かった。この変化は、フルオライドアニオン（F<sup>-</sup>）、水そしてフェノールの水酸基部位との間の酸塩基反応により、系に複数の発光種が存在するためであることが明らかにな

った。さらに、この溶液をオルガノゲルに複合化する事で、紙媒体上で機能する分子メモリを調製できた。F<sup>-</sup>および水をインプットとして使い分ける事で、不揮発性と揮発性のメモリ機能を実現できた。

### 第3章 放射性セシウムの光学検出にむけた超分子システムの開発

東日本大震災にともなう原子力発電所事故により、多量の放射性物質が環境中に放出された。中でも<sup>137</sup>Csは半減期が30.17年と比較的長く、今後も放射線源として我々の生活に影響を与え続ける。<sup>137</sup>Csによる環境の汚染は、主に土壌、海水・地下水、そして生体内の3つに代表される。しかし、現存する検出器では、検出解像度が低く、さらに水系分析に向かないため、上記の様な検出現場には十分対応できてない。そこで、我々は超分子化学的手法を用いた光学検出法に着目した。この手法では、分子認識を基盤とするため、解像度が高く、溶液ベースでの検出も可能となる。一方、プローブ開発によるバイオイメージングの分野も大きな成果をあげている。そこで、本章では、土壌、海水・地下水そして生体内で光学検出できるセシウムプローブの開発を試みた。まず、土壌(固体)表面においてマイクロメートルスケールでセシウム粒子を可視化検出できる、新規蛍光性セシウムプローブを合成した。さらに、このプローブを用いて、植物細胞中におけるセシウム蓄積箇所を初めて可視化した。次に、高分子膜へのイオン抽出に基づいた光学検出法であるオプトード膜を用い、水系のセシウムイオンを選択的に検出できた。

### 第4章 分子集合体を用いた光機能システムの開発

#### 4-1 光応答性分子集合体システムと小角中性子散乱によるその構造解析

界面活性剤水溶液中でのミセルの形成を光照射によって制御できれば、ドラッグデリバリーシステムや化粧品における放出システムなどへの応用が期待できる。当研究室では、光異性化物質であるアゾベンゼンを界面活性剤の構造中に導入する事で、光照射によるミセルやベシクルの形成制御、また溶液物性の制御に成功している。一方、小角中性子散乱(SANS)法とは、資料に中性子線を照射して得られる散乱プロファイルを解析する事で、分子集合体の形、大きさ、数などを算出できる分析手法である。本項では、光応答性界面活性剤が形成するミセルおよび光照射に伴うその構造変化をSANS法により解析し、これが溶液物性に与える影響について理解を試みた。本実験では、光応答性界面活性剤として、当研究室で開発したアゾベンゼン部位を持つカチオン界面活性剤(AZTMA)を用いた。得られたSANSプロファイルを解析すると、臨界ミセル濃度(cmc)近傍のAZTMA濃度(5, 10 mM)では、形成するミセルの体積分率(=ミセルの数)は、紫外光照射により減少した。一方、AZTMAは10 mMより高い濃度で楕円体のミセルを形成し、その長軸は紫外光照射により減少した。さらに引き続き可視光を照射すると、ミセル

の数やサイズは初期状態へほぼ回復する事が分かった。得られた結果から、**AZTMA**ミセル水溶液を利用した油溶性物質の可溶化量の光制御メカニズムに関する考察も行った。

#### 4-2 分子集合体中に可溶化されたロフィンダイマーによる高速光異性化システムの開発

従来の光応答性分子集合体システムは、その機能（構造）を制御するのに比較的長時間の光照射を行わなければならなかった。その実用化においては、任意のタイミングで機能のオン・オフができることが必要であり、そのためには光応答反応の高速化が求められる。そこで我々は、光異性化分子としてロフィンダイマーに着目した。この分子は、光照射により2分子のロフィルラジカルへと速やかに開裂し、このラジカル種は熱的に再結合して初期状態へと戻る。しかし、後者の逆戻り反応は、溶液中を拡散するラジカル種同士の分子間反応であるため、比較的遅い事が分かっている。近年、精密な分子骨格の構築によりラジカル種の拡散を抑える事で、この逆戻り反応の高速化が可能であることが報告された。この報告に基づくと、分子集合体内部のような凝集状態でこの光異性化反応を行えば、分子間の距離が短いために逆反応を高速化できると考えられる。そこで、本項では、界面活性剤が形成する分子集合体（ミセル）内部における光異性化反応の高速化を検討した。ミセル内部への溶解性を高めるため、長鎖アルキルを導入したロフィンダイマー（**C12-LPD**）を合成した。Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) が形成するミセル溶液に**C12-LPD**を可溶化させると、トルエンやオクタンといった有機溶媒中に比べて、光化学反応速度が10倍以上向上する事を明らかにした。

以上より、本学位論文では、超分子化学的に基づいて、新規光機能性システムの開発を試みた。特に、2章および3章では、物質（アルコール、セシウム）および情報を可視化できる光機能システムの構築を行った。今後この様に、可視化により視覚認識しやすい機能性システムの開発が進む事を望む。また、4章では、分子集合体を用いた光機能システムとして、光によるミセル構造の制御やミセルを反応場に用いた光異性化反応の高速化について述べた。今後、これらの知見が、新たな光応答性システムの分子設計や実用化の一助となる事を望む。

### 論文審査の結果の要旨

超分子化学は、分子間力などの弱い相互作用で形成する分子集合体を扱う分野である。超分子化学は、構成される分子数および構造的により、小分子系超分子、多分子系超分子などに分類される。一方、刺激応答性分子とは、ある刺激が入力として加わると、別の情報が

出力される機能を持つ物質である。入出力には光、電気、温度などの物理的情報や、PH変化などの化学的情報が用いられる。さらに、刺激応答性分子と超分子化学を組み合わせることで、刺激応答性超分子システムが開発できれば、単分子では得られない高度な機能を持つ刺激応答性システムの構築が期待できる。そこで、本学位論文では、超分子化学に基づく新規な光機能性システムを開発することを目的として研究を行った。特に、小分子系超分子として新規な光化学センサーや光メモリ、多分子系超分子として光応答性分子集合体システムなどの開発を試みた。

## 第2章 フェノール誘導体の蛍光変化による光学超分子デバイスの開発

### 2-1 蛍光応答性アルコールセンサーの開発

アルコール検出は、酒気帯び運転の検査だけでなく、飲料・食品工業においても利用される欠かせない技術であるが、従来の技術は特殊な機器を要するため、簡便で繰り返し可能な検出方法が必要とされている。そこで本項では、フェノール誘導体の蛍光色調変化を用いた新規アルコールセンサーの開発を試みた。新規に合成した蛍光性ターフェノール誘導体と塩基の混合物にエタノールを添加することにより、超分子的相互作用により蛍光色調および強度が変化し、アルコールを光学的に検出することができた。

### 2-2 フルオライドアニオンと溶媒を書き込みに利用する分子メモリの開発

有機分子の特性変化を用いたメモリ機能は、複雑な情報処理機能の実現が可能となることから期待されている。そこで、本項ではフェノール誘導体の酸塩基反応による蛍光色調の変化を利用した分子メモリの開発について論じた。ターフェノール誘導体の蛍光色調は、塩基および水の添加により多段階で変化し、系に複数の発光種が存在することが分かった。さらに、オルガノゲルに複合化する事で、紙媒体上で機能する分子メモリが得られた。

## 第3章 放射性セシウムの光学検出にむけた超分子システムの開発

原子力発電所事故により環境中に放出された放射性物質の中でも、 $^{137}\text{Cs}$  は半減期が長く、今後も我々の生活に影響を与え続けることが懸念されている。そこで、本章では分子認識を基盤とした新規蛍光性セシウムプローブの開発を試みた。開発したセシウムプローブは、土壌表面においてマイクロスケールでセシウムを検出可能であった。次に、このプローブを用いて、植物細胞中におけるセシウム蓄積箇所を初めて可視化した。さらに、高分子膜へのイオン抽出に基づくオプトード膜を用い、水中のセシウムイオンを選択的に検出することに成功した。

## 第4章 分子集合体を用いた光機能システムの開発

### 4-1 光応答性分子集合体システムと小角中性子散乱によるその構造解析

多分子系超分子である界面活性剤ミセルの形成を光照射によって制御できれば、ドラッグデリバリーシステムにおける薬剤放出制御システムへ等への応用が期待できる。本章では、光応答性界面活性剤が形成するミセルおよび光照射に伴う構造変化を、小角中性子散乱(SANS)法を用いて解析し、スイッチング分子の光化学反応に伴う分子集合体の形態の変化について詳細な解析を行った。

### 4-2 分子集合体中に可溶化されたロフィンダイマーによる高速光異性化システムの開発

従来の光応答性分子集合体システムは、制御のために比較的長時間の光照射を要し、実用

化に向けては光応答反応の高速化が求められていた。そこで、反応場としてミセルが形成する疎水性環境に注目した。光応答分子としてロフィンダイマーに着目したところ、ミセル中に可溶化された状態では、光化学反応速度が約10倍に向上する事を明らかにした。

以上より、本学位論文では、超分子化学に基づいた新規光機能性システムの開発を試みた。これらの成果は、今後、光応答性超分子システムの実用化に向けての端緒となるものと確信する。以上のように、本研究で得られた知見は工学的な貢献度が極めて高いと判断される。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。