

学位論文題名

Protection of Molecular Wavefunction and Supramolecular Aggregates Formation by Using Cyclodextrin Encapsulation

(シクロデキストリン包接による分子波動関数の保護および
超分子会合体形成)

学位論文内容の要旨

シクロデキストリン (CD) はグルコースが複数個環状に結合した環状オリゴ糖で、有機化合物をゲストとして包接することが出来る空洞を持った構造をしている。本研究では CD の分子包接能の新たな応用可能性として、1). 外界からゲスト分子を保護・隔離する分子シェルターの構築、2). 色素分子会合体の構造制御 の 2 つについて、主に分光学的見地から検討を行った。

近年、パルスレーザーを用いた化学反応制御に関する研究が行われているが、その実用化に向けて障害となっているのは、分子波動関数が外因により乱されてしまうデコヒーレンス過程の存在である。適切な反応座標へと進むよう設計されたレーザーパルスを用いても、分子波動関数に保存された励起パルスの情報がデコヒーレンスにより消失してしまえば、反応制御は不可能となる。したがって、何らかの方法でのデコヒーレンスの抑制が必要とされており、CD の包接現象を波動関数の保護に応用できれば、レーザーによる化学反応の量子制御技術の適用範囲を溶液系へと拡張することに貢献できるものと考えられる。

また、ポルフィリンやシアニン色素の分子集合体は、非線形光学特性などの単量体では現れない機能を有することが知られている。従来の色素会合体の調製は色素分子の自己会合を利用しているため、分子配向を制御することは困難であった。シクロデキストリンの包接現象を利用することで、自己会合のみでは形成できない系での色素会合体形成や、その分子配向の制御が可能となることが推測される。このような CD 包接現象を介した新たな色素会合体は、既存のものとは異なった特性や新たな現象を示す可能性があり興味深い。

本論文は以下の序論、結論を含む 8 章から構成されている。

1 章は、本論文の序論であり、本研究の背景と目的を示し、本研究の位置づけを行った。

2 章では、CD 包接現象を分子シェルターとして応用可能かどうかについて、電子スペクトルの形状解析と量子波束干渉実験とを組み合わせ検証を行った。水溶液中でペリレン/ γ -CD 包接錯体を生成させ、その蛍光スペクトルを測定したところ、顕著なスペクトル尖鋭化が観測された。スペクトル線幅は他の無極性溶媒中でのものよりも狭く、溶質-溶媒間の相互作用が大きく抑えられていることが示唆される。デコヒーレンスの抑制効果について時間領域で直接観測するため、位相制御ダブルパルス励起による蛍光量子波束干渉実験を行った。その結果、得られたデコヒーレンス時間は有機溶媒中のものよりも 2 倍程度に伸び、この系においては、CD 包接現象による分子波動

関数の保護効果があることを示した。

3章では、2章で述べたCDの分子シェルターとしての機能が、他の分子系においても発現するかどうかについて、ホスト-ゲストのサイズ依存性という観点から検討した。同一ホスト(β -CD)を用いてゲスト分子のサイズを変化させ、電子スペクトル形状の変化を比較したところ、ホスト-ゲストのサイズが丁度フィットしていて、水の入り込む隙間が無いと考えられる組み合わせでは尖鋭化が起こり、逆に包接錯体を形成しても空間的にゆとりがあるような系では逆に線幅が広がるという傾向が見出された。ストークスシフト値の比較結果などと総合したところ、溶媒和が電子状態のデコヒーレンスの一つの要因となっており、デコヒーレンスが抑制された系を構築するにはホスト-ゲストのサイズを考慮に入れる必要がある事が示唆された。

4章では、3章で立てられた仮説を別の観点から検証するため、ペリレン/ γ -CD包接錯体系に対して疎水部位を持つアルコール分子を添加し、電子スペクトルの尖鋭化に対してどう影響するかを調査した。アルコールの疎水部分がキャビティ内でスペーサーの役目を果たし、ゲスト分子に対する水分子の影響を軽減させることを目論んだ。各種アルコール(直鎖、分岐、環状)を添加した実験では、全くアルコールの無い環境下ではブロードであったスペクトルが、微量のアルコールを添加することで尖鋭化が起きる事が分かった。蛍光スペクトルのアルコール添加量依存変化を会合形成反応の平衡式で評価し、包接錯体中に取り込まれるアルコールの分子数、その会合定数を決定した。以上の結果より、デコヒーレンスを抑制する系を作るためには、包接錯体内にスペーサーとなる分子を入れるという方法も有効であることが確認された。

5章では、2-4章で主な研究対象として用いたペリレン分子に関して、溶液中での振動緩和過程における溶媒効果について調査した結果について述べる。各種溶媒中において、ペリレンのS1状態の高振動準位を励起し余剰振動エネルギーを与え、フェムト秒蛍光アップコンバージョン法を用いて蛍光減衰曲線の測定を行った。測定により得られたSolvent-assisted IVR(SA-IVR)に対応する時定数の溶媒依存変化は、IVR速度を評価するのに従来用いられるFermiの黄金則を単純に適用するだけでは説明できなかった。そこでFermiの黄金則を拡張したモデルを用いて実験結果を解釈したところ、溶質-溶媒間の振動準位間の共鳴的なカップリングがSA-IVRの原因となっており、統計的では無い階層的な緩和機構が存在していることが示唆された。

6章では、CD包接現象を利用した超分子ポルフィリンJ会合体形成について論じた。当研究室で新たに合成された β -CD連結亜鉛ポルフィリンが、水/エタノール混合溶媒中において、自己会合によりJ会合体を形成することが吸収スペクトル、円二色性スペクトル、共鳴光散乱スペクトル等の分光学的測定により明らかになった。1-アダマンタノールの添加実験から、この超分子ポルフィリンJ会合体はCD包接現象を介して形成したものである事が確認された。さらに原子間力顕微鏡を用いた直接観察により、会合体はチューブ状の構造をしており、分光学的データと組み合わせることにより会合構造の推定を行った。

7章ではCD包接現象による分子会合体形成のさらなる例として、CD中における種々のカルボシアニン色素の分子二量体形成について論じた。6種のカルボシアニン色素と β -, γ -CDとのそれぞれ組み合わせについて、吸収スペクトルの形状比較からCD包接による分子二量体形成の促進効果について検討を行った。二量体形成の促進度合いを定量的に比較するため、吸収スペクトルのCD濃度依存性から、包接錯体形成反応の平衡定数を算出し、色素の分子構造やホスト-ゲスト間のサイズの違いなどの観点から議論した。さらに励起子分裂エネルギーの解析から、包接錯体中での二量体の配向を決定した。

8章は結論で、本研究で得られた成果の総括を示した。

学位論文審査の要旨

主 査	准教授	佐 藤 信一郎
副 査	教 授	上 館 民 夫
副 査	教 授	中 野 環
副 査	教 授	安 住 和 久
副 査	准教授	谷 博 文

学 位 論 文 題 名

Protection of Molecular Wavefunction and Supramolecular Aggregates Formation by Using Cyclodextrin Encapsulation

(シクロデキストリン包接による分子波動関数の保護および
超分子会合体形成)

シクロデキストリン (CD) はグルコースが複数個環状に結合した環状オリゴ糖で、有機化合物等をゲスト分子として包接することが出来る空洞を持つ。本研究では CD の新たな応用として、(1) 外界からゲスト分子の波動関数の量子位相を保護・隔離するための分子シェルター、(2) 色素分子会合体の構造制御の二つのテーマについて、主に分光学的見地から検討を行っている。

近年、パルスレーザーを用いた化学反応制御に関する研究が行われているが、その実用化に向けて障害となっているのは、分子波動関数が外場により乱されてしまうデコヒーレンス (位相緩和) 過程の存在であり、何らかの方法でのデコヒーレンスの抑制が必要とされている。気相や極低温で実験をおこなえばデコヒーレンスの抑制は可能であるが、化学反応制御を実用化するためには、室温溶液中でのデコヒーレンス抑制が不可欠である。CD の包接現象をデコヒーレンス抑制に応用できれば、レーザーによる化学反応の量子制御技術を溶液系へ適用することに貢献できるものと考えられる。

また、ポルフィリンやシアニン色素の分子集合体は、単量体では現れない非線形光学特性などを有することが知られている。従来の色素会合体の調製は色素分子の単純な自己会合を利用しているため、分子配向を制御することは困難であった。シクロデキストリンの包接現象を利用することで、自己会合のみでは不可能な特異な色素会合体形成や、その分子配向の制御が可能となることが期待される。

本論文は以下の序論、結論を含む 8 章から構成されている。

1 章は、本論文の序論であり、本研究の背景と目的を示し、本研究の位置づけを行っている。

2 章では、CD 包接現象を分子シェルターとして応用可能かどうかについて、電子スペクトルの線幅解析と量子波束干渉実験とを組み合わせ検証を行っている。水溶液中でペリレン/ γ -CD 包

接錯体を生成させ、その蛍光スペクトルを測定したところ、顕著なスペクトル尖鋭化現象を発見した。スペクトル線幅は無極性溶媒中よりも狭く、溶質-溶媒間の相互作用が大きく抑えられていることが示唆された。デコヒーレンスの抑制効果について時間領域で直接観測するため、蛍光量子波束干渉実験を行った結果、得られたデコヒーレンス時間は有機溶媒中と比較して約2倍であった。

3章では、2章で述べたCDの分子シェルターとしての機能が、他の分子系においても発現するかどうかについて、ホスト-ゲストのサイズ依存性という観点から検討している。同一ホスト(β -CD)を用いてゲスト分子のサイズを変化させ、電子スペクトル形状の変化を比較したところ、水の入り込む隙間が小さいと考えられる組み合わせでは尖鋭化が起こり、逆に空間的にゆとりがあるような系では線幅が広がる傾向が見出された。ストークスシフト値の比較結果などと総合して、CD内の水分子の溶媒和が電子状態のデコヒーレンスの一つの要因となっており、デコヒーレンスが抑制された系を構築するにはホスト-ゲストのサイズを考慮に入れる必要がある事が示唆された。

4章では、3章で立てられた仮説を別の観点から検証するため、ペリレン/ γ -CD包接錯体系に対して疎水部位を持つアルコール分子を添加し、電子スペクトルの尖鋭化に対してどう影響するかを調べている。アルコールの非極性な疎水部分がキャビティ内でスペーサーの役目を果たし、ゲスト分子に対する水分子の影響を軽減させることが狙いである。その結果、デコヒーレンスを抑制する超分子系を作るためには、包接錯体内にスペーサーとなる分子を入れるという方法も有効であることが確認された。

5章では、2-4章で主な研究対象として用いたペリレン分子に関して、溶液中での振動緩和過程における溶媒効果について調査した結果について述べている。各種溶媒中において、ペリレンのS1状態の高振動準位を励起し余剰振動エネルギーを与え、蛍光減衰曲線の測定を行った。測定により得られたSolvent-assisted IVR(SA-IVR)に対応する時定数の溶媒依存変化はFermiの黄金則を単純に適用するだけでは説明できなかった。そこでFermiの黄金則を拡張したモデルを用いて実験結果を解釈したところ、溶質-溶媒間の振動準位間の共鳴的なカップリングがSA-IVRの原因となっており、統計的では無い階層的な緩和機構が存在していることが示唆された。

6章では、CD包接現象を利用した超分子ポルフィリンJ会合体形成について述べている。当研究室で新たに合成された β -CD連結亜鉛ポルフィリンが、水/エタノール混合溶媒中において、自己会合によりJ会合体を形成することが吸収スペクトル、円二色性スペクトル、共鳴光散乱スペクトル等の分光学的測定により明らかになった。1-アダマンタノールの添加実験から、この超分子ポルフィリンJ会合体はCD包接現象を介して形成したものである事が確認された。さらに原子間力顕微鏡を用いた直接観察により、会合体はチューブ状の構造をしており、分光学的データと組み合わせることにより会合構造の推定を行った。

7章ではCD包接現象による分子会合体形成のさらなる例として、CD中における種々のカルボシアニン色素の分子二量体形成について論じている。6種のカルボシアニン色素と β -, γ -CDとのそれぞれ組み合わせについて、吸収スペクトルの形状比較からCD包接による分子二量体形成の促進効果について検討を行った。さらに励起子分裂エネルギーの解析から、包接錯体中での二量体の配向を決定した。

これを要するに、著者はシクロデキストリンの包接現象を用いて、室温溶液中での分子波動関数の位相緩和時間を延長することに成功し、さらには構造制御された新奇な超分子会合体を創製することにも成功した。以上、本論文は光化学、光エネルギー工学、量子分子デバイス工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。