

# エキシマー状態を利用した光応答性システムの構築

Development of Novel Photoresponsive Systems Using an Excimer State

(研究課題番号 09450348)

平成9～11年度 科学研究費補助金 基盤研究(B)(2)

研究成果報告書

Report for a Grant-in-Aid for Scientific Research (B)(2)

from the Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Japan



平成12年3月

(March, 2000)

静岡大学附属図書館



030850390 3

研究代表者 板垣秀幸

(ITAGAKI, Hideyuki)

(静岡大学教育学部・電子科学研究科)

Department of Chemistry, School of Education

Graduate School of Electronic Science and Technology

Shizuoka University

# エキシマー状態を利用した光応答性システムの構築

Development of Novel Photoresponsive Systems Using an Excimer State

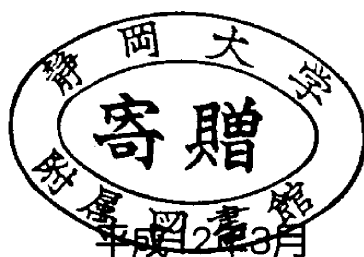
(研究課題番号 09450348)

平成9～11年度 科学研究費補助金 基盤研究(B)(2)

研究成果報告書

Report for a Grant-in-Aid for Scientific Research (B)(2)

from the Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Japan



(March, 2000)

研究代表者 板垣秀幸

(ITAGAKI, Hideyuki)

(静岡大学教育学部・電子科学研究科)

Department of Chemistry, School of Education

Graduate School of Electronic Science and Technology

Shizuoka University

# 目 次

はじめに	1
研究組織および研究経費	3
研究協力者について	4
研究発表	6
(1) 論文リスト	7
(2) 口頭発表リスト	9
(3) 出版物リスト	13
研究の概要	14
§ 0. 研究の全体像について	15
§ 1. 光誘起クラウンエーテル	16
§ 2. フェノール側鎖をもつ光機能性樹脂	33
§ 3. シトクロムを用いた光メモリー	37
§ 4. 光機能性ポリペプチド	39
§ 5. 物理ゲル I (ゼラチン・水ゲル)	43
§ 6. 物理ゲル II (立体規則性熱可逆ゲル)	46
§ 7. 物理ゲル III (ソルビトール誘導体ゲル)	51
§ 8. 相互侵入高分子網目	57
§ 9. その他	59
§ 9 -1. 芳香族ポリエステル	59
§ 9 -2. PETの放射線分解・生分解	60
§ 9 -3. インスタント食品のポリ容器中の環境汚染物質	61
§ 9 -4. 秩序場におけるモノマー分子の重合挙動	61
§ 9 -5. 化学進化	62
原著論文および総説	63
おわりに	164

## はじめに

本冊子は、平成9～11年度の科学研究費補助金基盤研究(B)「エキシマー状態を利用した光応答性システムの構築」の報告書である。

ここに掲載した研究の大半は、私の研究室の大学院生と学部生、即ち教育学研究科と教育学部の学生によってなされたものである。世間的に見て、教員養成大学や教員養成学部の自然科学を専攻する学生の研究領域や研究実績については、歪められた視野で見られている気がしてならない。教育学専攻の学生が教育関係の研究をしたり、化学教育専攻の学生が理科の教材開発の研究を行うのは、正しいあり方だが、教育系の学生が実際に先端科学の研究をするのはおかしいのではないかという見方もあるのだ。先端科学の研究は、理・工・農学部などで行えばいいという考え方である。

このような偏狭な意見に対する私の解答は、こうだ。私たちは、教員養成あるいは人材育成を目的としている。理科や化学の教育者の大きな義務のひとつは、今後の日本の科学技術を担う次代の科学者・技術者・行政者を育成することである。十分な科学観を持たず、先端科学の実情も知らないで、ただ知識を効率よく子どもたちに覚えさせるだけのテクニックを修得させて学生たちを教育現場に送り出すのでは、セールスマン・セールスウーマンの養成所である。先端科学の、あるいは少なくとも先端科学を目指した研究を個人個人が体験し、自分で考え、悩み、工夫し、自分なりの知的手法を身につける過程の中で、自然科学と対峙できる研究者や教育者が育つのだ、と私は考える。人間は、体験によって多くの能力を身につけるのだ。そのきっかけを与えるために、私は学生に研究テーマを委ねるのだ。

逆に、私は、最近の教科教育学の不自然な成熟に大きな危惧を感じる。将来の小中学校の理科教師の卵が、理科教育という名の下で説明文の研究や言葉の研究に勤しみ、現場の教師としてやっていけるのだろうか。分子の概念はおろか、10%の硫酸水溶液も満足に作れない学生を抱えて、科学は真理を追究するアプローチの一つにすぎないから、科学者は「真理」を再現できず、自分たちの一方的なフィルターを通してしか自然を語れない、などということを強調する理科教育学者もいるのである。研究者レベルでは拝聴に値するし、このこと自体を批判する気は毛頭ない。しかし、このような考え方だけで科学観を身

につけた理科教師の中には、科学の天才児を永遠の闇に葬ってしまう者も出てくるだろう。

教師に求められる能力・個性は画一的なものではないので、教員養成のあり方にも様々な手法があっただろうと思うが、実際の自然科学研究を行って自然科学観を養うよりも、こんな哲学的な理科教育学を学ぶ方がより正しいなどとは私は思わないのだ。教育学的研究と教員養成は必ずしも同じものではない。このことは、旧七帝大の教育学部が教員養成を主眼にしているのではないことや、静岡大学教育学部の学校教育学を専攻した学生の大半が教師にならないことから、よくわかると思う。初等教育における、実習・実験を中心とする教科では、「自然科学研究を通して教育者を育成する」という従来の方法が、不当に低く評価されるべきではない、という主張を、敢えてこの報告書の冒頭に記したい。

この報告書は、私の研究室に在籍した学生たちの知的戦闘の記録という側面を持っている。私は、私自身が企画した研究の概要をまとめ、この3年間の研究室の活動の一端をここに示すものである。また、この場を借りて、研究に心血を注いでくれた学生の皆さんに心からの謝意を表したい。

静岡大学教育学部・電子科学研究科

板垣秀幸

〒422-8529

静岡市大谷836 静岡大学教育学部

TEL : 054-238-4627

FAX : 054-237-3354

E-mail : itagaki@ed.shizuoka.ac.jp

## 研究課題

エキシマー状態を利用した光応答性システムの構築

## 課題番号

09450348

## 研究組織

研究代表者

板垣秀幸

(静岡大学教育学部・電子科学研究科)

## 研究経費

平成9年度 8,000,000円

平成10年度 1,500,000円

平成11年度 1,300,000円

---

合計 10,800,000円

## 研究協力者について

研究遂行にあたっては、以下の研究室スタッフの全面的な協力があつた。1997年4月から2000年3月までの研究室在籍者を研究協力者として列挙し、その博士論文・修士論文・学士論文のタイトルを明記し、さらに関連研究分野で研究協力して下さった諸先生の氏名を上げさせていただきます。

## 研究室スタッフ

### 電子科学研究科（博士課程）

Miriam Abe (1998.9 修了)

博士論文「Photophysical properties of cytochrome c-553 and c<sub>3</sub>, and their iron-free forms」

### 教育学研究科（修士課程）

増田和歌子 (1998.3 修了：1998.4～1999.3 リサーチアシスタント)

修士論文「光応答性クラウンエーテル型化合物の開発」

中谷泰臣 (1998.3 修了)

修士論文「蛍光プローブ法による熱可逆ゲル形成過程の解明」

桜井真郷 (1999.3 修了：1999.10～2000.3 技術補佐員)

修士論文「廃棄プラスチックの分解挙動」

杉浦耕士 (1999.3 修了)

修士論文「光機能性を有する合成ポリペプチドの創製」

大石公隆 (2000.3 修了)

修士論文「ポリ(p-ビニルフェノール)の特異な光特性の解明」

学士論文「ポリ(p-ビニルフェノール)の励起状態挙動」

中澤 亮 (2000.3 修了)

修士論文「光プローブ法による高分子物理ゲルの形成機構の解明」

学士論文「蛍光法によって追跡するポリエチレンテレフタレート分解挙動」

平柳有紀子 (2000.3 修了)

修士論文「光誘起クラウンエーテルの創製」

学士論文「光応答性クラウンエーテル型化合物のによるイオンの捕捉と輸送」

矢田貴宏 (1999.4 ～)

修士論文「蛍光プローブ法による相互侵入高分子網目の内部解析」

学士論文「蛍光プローブ法による相互侵入高分子網目の研究」

片桐きづき (1999.4 ～)

修士論文「有機低分子ゲル形成過程の主要因の解明」

学士論文「ソルビトール誘導体の低分子熱可逆ゲル形成過程の解明」

## 教育学部

上田美宝 (1998.3 卒業)

学士論文「イソタクチックポリスチレンゲル中におけるスチレンの重合挙動」

佐藤陽彦 (1998.3 卒業)

学士論文「蛍光プローブ法による相互侵入高分子網目の研究-網目中の分子の拡散について-

古谷織絵 (1998.3 卒業)

学士論文「ゼラチンゲル中におけるアミノ酸重合の可能性について」

荒川修一 (2000.3 卒業：修士課程進学)

学士論文「光プローブ法による芳香族ポリエステル固体物性解析」

佐藤日和 (2000.3 卒業)

学士論文「ポリ(γ-(1-ナフチルメチル)-L-グルタメート)の蛍光特性」

杉本和也 (2000.3 卒業)

学士論文「光誘起クラウンエーテルの金属イオン捕捉について」

## 共同研究者

- |                    |   |
|--------------------|---|
| 桑原 真由美             | 静岡大学教育学部技術専門官 (NMR測定)                                       |
| 八木 達彦              | 静岡大学教育学部名誉教授 (シトクロム提供)                                      |
| 澤渡 千枝              | 静岡大学教育学部助教授 (芳香族ポリエステル)                                     |
| 渡瀬 峰男              | 静岡大学農学部教授 (ゲル・DSC測定)  |
| 浅野 勉               | 静岡大学理学部教授 (ゲル・芳香族ポリエステル・X線散乱測定)                             |
| 長村 利彦              | 静岡大学電子工学研究所教授 (過渡吸収測定)                                      |
| 近藤 哲男              | 農林水産省森林総合研究所主任研究官 (セルロース試料提供)                               |
| 堀江 一之              | 東京大学大学院工学系研究科教授 (ホールバーニング測定)                                |
| 町田 真二郎             | 東京大学大学院工学系研究科助手 (ホールバーニング測定)                                |
| 川真田 由子             | 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了 (ホールバーニング測定)                            |
| 田川 精一              | 大阪大学産業科学研究所教授 (ガンマ線照射)                                      |
| 関 修平               | 大阪大学産業科学研究所助手 (ガンマ線照射)                                      |
| 牛木 秀治              | 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所教授 (DLS測定)                            |
| 勝本 之晶              | 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所博士課程 (DLS測定)                          |
| Jean-Michel Guenet | Institut Charles Sadron, CNRS Directeur (シンジオタクチックポリスチレンゲル) |



# 研究発表

(業績リスト)

## 研究発表

### (1) 論文

#### 光誘起クラウンエーテル

1. Selective transportation of metal ions by photo-induced crown ether compounds  
*Chem. Phys. Lett.* 1999, **309**, 402-406.  
Hideyuki Itagaki,\* Wakako Masuda, and Yukiko Hirayanagi.....**64**

#### 物理ゲル物性 (低分子・高分子)

2. The role of solvent molecules in the physical gelation of isotactic polystyrene in cis- and trans-decalin.  
*Macromolecules* 1997, **30**, 7793-7797.  
H. Itagaki\* and Y. Nakatani.....**69**
3. Physical gelation process of cellulose whose hydroxyl groups are regioselectively substituted by the fluorescent groups.  
*Polymer* 1997, **38**, 4201-4205.  
H. Itagaki,\* M. Tokai, and T. Kondo .....**74**
4. Thermal and rheological properties of physical gels formed from benzylidene-D-sorbitol derivatives  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998, **71**, 1457-1466.  
M. Watase and H. Itagaki\* .....**79**
5. On the origin of the formation and stability of physical gels of di- *O*-benzylidene-D-sorbitol  
*J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 2366-2373.  
M. Watase, Y. Nakatani and H. Itagaki\* .....**89**

#### 芳香族ポリエステル物性

6. Information on amorphous area and recrystallization process of poly(ethylene terephthalate) solids revealed by means of fluorescence measurements.  
*J. Luminescence* 1997, **72-74**, 435-436.  
H. Itagaki .....**97**
7. Initial process in the radiation-induced degradation of poly(ethylene terephthalate) detected by fluorescence measurements

*J. Photopolym. Sci. Tech.* 1998, **11**, 17-18.

H. Itagaki,\* M. Sakurai, and R. Nakazawa .....99

8. Dynamic process of recrystallization of poly(ethylene terephthalate) solids revealed by fluorescence spectroscopy

*Polymer* 1999, **40**, 3501-3504.

H. Itagaki\* and S. Kato .....101

9. Crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by x-ray diffraction and microhardness

*Polymer* 1999, **40**, 6475-6484.

T. Asano,\* F. J. Balta Calleja, A. Flores, M. Tanigaki, M. F. Mina, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi, and I. Hatta.....105

#### シトクロムを用いた光メモリー

10. Excited states of iron-free cytochrome c-553 extracted from *Desulfovibrio Vulgaris*, Miyazaki

*J. Photopolym. Sci. Tech.* 1997, **10**, 271-274.

M. Abe, H. Inoue, T. Nagamura,\* T. Yagi, and H. Itagaki\* .....115

11. Fluorescence properties of cytochrome c-553 and c3

*Reports Grad. Sch. Electr. Sci. Tech. Shizuoka Univ.* 1998, **10**, 9 - 14.

M. Abe, T. Yagi, H. Itagaki, and T. Nagamura\* .....119

12. Spectroscopic studies of hemes in electron carrier cytochrome c-type and its model compounds

*J. Photopolym. Sci. Tech.* 1998, **11**, 139-142.

M. Abe, T. Nagamura,\* H. Itagaki, and T. Yagi .....125

13. Photophysical properties of cytochromes c-553 and c3 extracted from *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki

*J. Photochem. Photobiol. A.*, 1999, **120**, 125-133.

M. Abe, T. Yagi, H. Itagaki, and T. Nagamura\* .....129

#### 光機能性ポリペプチド (光集中素子)

14. Intramolecular excimer formation of poly( $\gamma$ -(1-naphthylmethyl)-L-glutamate)

*Macromol. Chem. Phys.* in press.

Hideyuki Itagaki,\* Kouji Sugiura and Hiyori Sato .....138

## (2) □頭発表

### 光誘起クラウンエーテル

1. 光応答性クラウンエーテル化合物による金属イオンの固定化  
増田和歌子・鈴木朝雄・板垣秀幸  
第46回高分子学会年次大会 (1997.5.24-5.26) 東京工業大学 (東京都目黒区)
2. Development of Photo-induced Crown Ether Compounds  
Hideyuki Itagaki and Wakako Masuda  
5th Pacific Polymer Conference (1997.10.26-10.30) Kyongju (Korea) …… **150**
3. 光応答性クラウンエーテル型化合物によるイオンの捕捉と輸送  
平柳有紀子・増田和歌子・板垣秀幸  
第47回高分子学会年次大会 (1998.5.27-5.29) 国立京都国際会館 (京都市)
4. Transportation of Metal Ions by Using Photo-Induced Crown Ether Compounds  
Hideyuki Itagaki, Wakako Masuda, and Yukiko Hirayanagi  
17th IUPAC symposium on photochemistry (1998.7.19-7.24) Barcelona (Spain) …………… **151**
5. 新規の光応答性化合物による金属イオンの捕捉と輸送：光誘起クラウンエーテル化合物  
板垣秀幸・増田和歌子・平柳有紀子  
日本化学会第75回秋季年会 (1998.9.14-9.19) 愛媛大学 (松山市)
6. 光誘起クラウンエーテル化合物による金属イオンの選択的輸送  
板垣 秀幸・平柳 有紀子・増田 和歌子  
光化学討論会 (1998.9.28-9.30) 東京都立大学 (八王子市)
7. 光誘起クラウンエーテル化合物による金属イオン輸送のサイズ選択性  
平柳有紀子・増田和歌子・桑原真由美・板垣秀幸  
高分子学会年次大会 (1999.5.27-5.29) 国立京都国際会館 (京都市)
8. Photocontrol of ion transportation by means of photo-induced crown ether compounds

Hideyuki Itagaki, Wakako Masuda, Yukiko Hirayanagi, and Kazuya Sugimoto  
6th International conference on methods and applications of fluorescence  
spectroscopy (1999.9.12-9.15) Paris (France) ..... 152

9. エキシマー状態を利用した金属イオン輸送システムの構築  
板垣 秀幸・平柳 有紀子・増田 和歌子・杉本 和也・桑原 真由美  
日本化学会第77回秋季年会 (1999.9.23-9.26) 北海道大学 (札幌市)

## 物理ゲル物性 (低分子・高分子)

10. 蛍光プローブ法によるソルビトール誘導体の有機低分子ゲルの形成過程の解明  
中谷泰臣・板垣秀幸・渡瀬峰男  
第46回高分子討論会 (1997.10.1-10.3) 名古屋工業大学 (名古屋)
11. ジ-*O*-ベンジリデン-D-ソルビトール誘導体熱可逆ゲル化過程の解明  
板垣 秀幸・片桐 きづき・渡瀬 峰男  
日本化学会第77回秋季年会 (1999.9.23-9.26) 北海道大学 (札幌市)
12. 光プローブ法によるゼラチンゲルのミクロ環境解析  
中澤亮・古谷織絵・板垣秀幸・渡瀬峰男  
第48回高分子討論会 (1999.10.6-10.8) 新潟大学 (新潟市)
13. ソルビトール誘導体の熱可逆ゲル形成過程の解明  
片桐きづき・板垣秀幸・渡瀬峰男・浅野勉  
第49回高分子学会年次大会 (2000.5.29-5.31) 名古屋国際会議場 (名古屋  
市)
14. Information on Microenvironment of Gelatin-Water Gels Revealed by  
Fluorescence Probe Method  
Hideyuki Itagaki, Ryo Nakazawa, and Mineo Watase  
38th Macromolecular IUPAC Symposium (2000.7.9-7.14) Warsaw (Poland)  
..... 153

## 相互侵入高分子網目

15. 高分子網目ゲル中のモノマー分子の拡散挙動について  
矢田貴宏・佐藤陽彦・加藤寛史・板垣秀幸  
第48回高分子学会年次大会 (1999.5.27-5.29) 国立京都国際会館 (京都市)

- 16.** 光プローブ法による相互侵入高分子網目の内部構造の解析  
矢田貴宏・板垣秀幸  
第49回高分子学会年次大会（2000.5.29-5.31）名古屋国際会議場（名古屋市）

### フェノール側鎖をもつ光機能性樹脂

- 17.** 光励起による酸発生剤の開発  
大石公隆・板垣秀幸  
第29回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（1998.10.3-10.4）豊橋技術科学大学（豊橋市）
- 18.** ポリ(p-ビニルフェノール)の光凝集過程  
大石公隆・板垣秀幸  
高分子学会年次大会（1999.5.27-5.29）国立京都国際会館（京都市）
- 19.** ポリ(p-ビニルフェノール)の光特性の解明  
大石公隆・板垣秀幸  
第49回高分子学会年次大会（2000.5.29-5.31）名古屋国際会議場（名古屋市）

### 芳香族ポリエステル物性

- 20.** 蛍光法を用いたポリエチレンテレフタレーートの低温結晶化過程の動的追跡  
板垣秀幸・加藤さな美  
第46回高分子討論会（1997.10.1-10.3）名古屋工業大学（名古屋）
- 21.** 蛍光法によって追跡するポリエチレンテレフタレーートの分解挙動  
桜井真郷・板垣秀幸  
第28回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（1997.10.4-10.5）静岡大学（浜松市）
- 22.** 蛍光法を用いたポリエチレンテレフタレーートの分解挙動の追跡  
桜井真郷・中沢亮・板垣秀幸  
第47回高分子学会年次大会（1998.5.27-5.29）国立京都国際会館（京都市）
- 23.** 蛍光法で追跡するポリエチレンテレフタレーートの分解初期過程  
中澤亮・桜井真郷・板垣秀幸

第15回フォトポリマーコンファレンス (1998.6.23-6.26) 千葉大学 (千葉市)

## シトクロムを用いた光メモリー

**24. 異常型多ヘムシトクロム c の光学物性**

Miriam Abe・長村利彦・板垣秀幸

第46回高分子学会年次大会 (1997.5.24-5.26) 東京工業大学 (東京都目黒区)

## 光機能性ポリペプチド (光集中素子)

**25. 光機能性を有する人工ポリペプチドの開発**

杉浦耕士、名倉久博、板垣秀幸

第28回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1997.10.4-10.5)

静岡大学 (浜松市)

**26. (優秀賞) 側鎖にナフチル基を有する人工ポリペプチドの光物理過程**

杉浦耕士、名倉久博、板垣秀幸

第29回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1998.10.3-10.4)

豊橋技術科学大学 (豊橋市)

**27. 人工ポリペプチドによる光アンテナ効果について**

杉浦耕士・名倉久博・板垣秀幸

高分子学会年次大会 (1999.5.27-5.29) 国立京都国際会館 (京都市)

## 招待・依頼講演

**28. 光プローブ法によるポリエチレンテレフタレートの高次構造解析**

板垣秀幸

第28回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (1997.10.4-10.5)

静岡大学 (浜松市)

**29. 光プローブ法による結晶化・ゲル化過程のダイナミックスの解明**

板垣秀幸

高分子基礎物性研究会 (ミクロな秩序を持つ系の構造とダイナミックス)

(1998.3.13) 大阪大学 (豊中市) ..... **154**

**30. Thermoreversible gelation process revealed by fluorescence spectroscopy**

Hideyuki Itagaki

Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, Institut Universitaire de

Technologie de Mulhouse (1999.9.10) Mulhouse (France)

**31. 高分子の蛍光分光法**

板垣秀幸

第11回高分子基礎物性研究会講座 (1999.11.9-11.10) 工学院大学 (東京都新宿区) ..... **158**

**32. Physical gelation processes revealed by fluorescence technique**

Hideyuki Itagaki

3rd International conference on polymer-solvent complexes and intercalates  
(2000.8.28-8.30) Besancon (France)

**(3) 出版物**

1. Fluorescence spectroscopy. in "Experimental Methods in Polymer Science: Modern Methods in Polymer Research and Technology", ed. T. Tanaka, Academic Press, chapter 3, 155-260 (2000).

H. Itagaki

2. 「蛍光プローブ」, 『光と化学の事典』 (本多健一・飛田満彦編集), 丸善, 印刷中  
板垣秀幸



# 研究の概要

## §0. 研究の全体像について

本研究の最終目標は、光照射によって分子に仕事をさせることである。しかもその仕事は、光照射のオンオフによって制御され、可逆的であることが望ましい。その主要な研究テーマのひとつが「光誘起クラウンエーテル」であるが、この数年の私の研究室の研究方針の全体的な意図について述べてから、本申請課題に係わる個別の研究テーマの研究成果を報告したい。

私自身の、「光」に関連した仕事を大別すると、①光物理過程の解明、②光プローブ法の適用による物理・物理化学現象の解明、③光励起を利用した応用システムの開発、ということになる。これらの仕事は相補性があるため、本研究でも意図的に対象を拡大して研究を遂行した。低分子レベルでは光機能と思った現象が、極めて局所的で、巨視的な変化にまで拡張されなかったり、凝集によるゲル化過程自体が優先しておこるために、光照射の有無の差が大きくでない、などのケースがあるので、これら①～③の関連づけの高い研究が求められるわけである。

本申請計画において私の企画した③のシステムとは、基本的に、①光の照射によって分子レベルで一時的なコンフォメーションの固定や変化をおこし、②これがある特定の特殊な分子構造を生成したり、マイクロ環境の変化を促し、その結果、③巨視的な凝集・ゲル化・体積変化などを引き起こしたり、金属イオンを捕捉・輸送する、というようなものである。①の過程は極めてマイクロな分子レベルの変化を想定しており、本計画の題名にも使用した、エキシマーやエキシプレックスの生成や、あるいは光励起によるプロトンや電子の放出がこれらにあたる。従って、研究課題は、こうした既存の光現象が②に示すような仕事をこなすことができるかどうか、あるいは、どのようにすれば有効に仕事を行わせるようにできるか、を明らかにすることにあつた。この3年間のテーマに限っていえば、この試みが、「光誘起クラウンエーテル」、「シトクロムを用いた光メモリー」、「フェノール側鎖をもつ光機能性樹脂」ということになる。また、その機能を増幅させるための光集中化の素子として、「光機能性ポリペプチド」の研究を行った。

しかし、光機能というからには、中期レベル・長期レベルの研究期間では、③のように巨視的な変化にまで拡張しなければならない。「光誘起クラウンエーテル」は光照射による金属イオンの捕捉・輸送まで研究は進展したが、それでもまだ部品の段階である。そこで、こうした部品を有効に活用できるシステムの構築という観点から、②の例として上げられるような「物理ゲル（低分子・高分子）」、「相互侵入高分子網目」、「光機能性ポ

リペプチドのヘリックス-コイル転移」などの検討を行った。これらは従って、純粋な現象解明という動機だけではなく、光のオンオフによる巨視的な変化をおこしうる素材としての興味からも研究対象としたものである。

イメージだけを先行させて述べるならば、例えば、(1) 水で膨潤していた3次元網目ゲル中に導入した部品に光を照射してプロトンをマイクロレベルで放出させ、近傍のpHを下げることで体積収縮を行わせたり、(2) 規則的なファイバーを形成している低分子ゲル中に組み込んだ部品にレーザー照射することで、成形された構造体を瞬時に崩壊させたり、(3) 膜中に導入した部品に光照射した際のみ金属イオンの捕捉を効率よく行わせ、膜間に電位差を発生させたり、というようなシステムの構築が可能である。こうした観点から、ゲルの研究は、その形成・融解のメカニズムと、場としての環境を調べることを重点的に行った。とりわけ、まだまだ十分に研究されているとはいえない低分子ゲルのシステムは、光機能性を付加することで、今後、ますます重要な材料となっていくものと思われる。

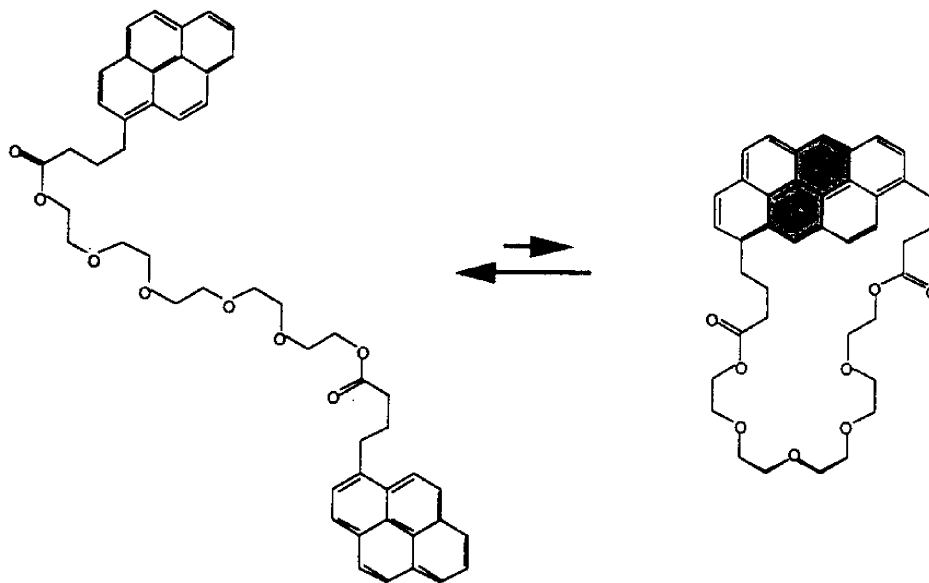
以下、科学研究費補助金が交付された平成9～11年度における研究成果を、項目別に、まとめていくことにする。

## § 1. 光誘起クラウンエーテル

### (目的)

本研究で我々が提出する「光誘起クラウンエーテル」は、芳香環同士のエキシマー (excimer: excited dimer) 状態を利用して、光照射時にのみ金属イオンの捕捉を有効に行わせるという、全く新しい概念で設計された光による分子スイッチシステムである。エキシマーとは、同じ化学種同士で、励起状態でのみ形成される励起二量体のことであり、通常の単量体の蛍光とは波長の異なる蛍光を発し、励起エネルギーを放出した後ではまた元の2つの基底状態の分子種に戻る。芳香環同士のエキシマーが形成される場合には、2つの芳香環は平行に配向しており、結果的に、エキシマー蛍光は、分子の凝集・会合・配向などの情報を得るのに有効な光プローブとして用いられてきた。

例えばポリスチレンの場合、隣接フェニル基同士でエキシマーが形成されるが、孤立したフェニル基の蛍光寿命が1 ns程度であるのに、エキシマー蛍光寿命は20 ns以上もあり、異なる蛍光特性を示すのである。特にこの場合、ポリスチレンの隣接した側鎖フェニル基同士が平行に配向する配座は励起エネルギーなしでは0.5ナノ秒程度の存在時間しか



**(I) not closed form**

**(II) closed form**

Fig. 1-1

光誘起クラウンエーテル (photo-induced crown ether: PIC) の概念図。PICは液体溶液中で様々なコンフォメーションをとるが、暗時では、(II)のような閉環構造は末端基の反発でとりにくい。しかし、光照射時にはエキシマー形成でこのコンフォメーションの存在時間は大きく増加する。(II)のオキシエチレン鎖はクラウンエーテル的な構造をとっている。

ないので、励起エネルギーの存在下では50倍以上も存在時間が長くなることを意味している。我々は初めてこのことに着目し、エキシマーをプローブではなく、あるコンフォメーションを、光照射した時のみ固定する手段に用いる、という構想を立てるに至った。エキシマー状態を特殊なコンフォメーションの一時的な固定の手段に用いた例はこれまで全くなかった。

光照射時にエキシマー形成で固定されたコンフォメーションが、有効な働きを行わなければ、光応答にはならない。そこで、固定されるコンフォメーションとしてクラウンエーテルを想定したシステムの構築を企画した。

クラウンエーテルは、環状のポリエーテルであり、電子供与性の酸素によって環全体が多座配位子となり、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 等の金属イオンや有機陽イオンを環内に取り込むという特異な性質を持つ。 $Ca^{2+}$ などの金属イオンを取り込んだときに脂溶性が増大し、有機溶媒中でも安定な金属錯体を形成する。この性質を利用して、クラウンエーテルは有機合成、金属イオンの分離・捕捉など極めて広汎な分野で応用されている。とりわけクラウンエーテルの環の大きさによって捕捉されるイオンの大きさが異なるため分子認識の役割も果たしうる。

Fig.1-1 に光誘起クラウンエーテルという概念を示す。両末端に嵩高い芳香環基を導

入したオリゴオキシエチレンは、溶液中においては様々なコンフォメーションを取りうるが、芳香環間の反発などで通常は環状構造 (II) の存在時間は極めて短く、殆どの分子が (I) を代表とするような開いたコンフォメーションを取るものと考えられる。ところが、末端芳香環を光励起すると両末端間でエキシマーが形成され、環化状態 (II) の存在時間が飛躍的に増大する。この一時的にエキシマーで固定された環化状態 (II) は、結果的にクラウンエーテル型のコンフォメーションであり、この状態において金属イオンの効果的な捕捉が期待できるというわけである。

この概念が有効であれば、光誘起クラウンエーテルは、光照射時のみにクラウンエーテル型コンフォメーションをとり、金属イオンを効率的に捕捉するので、イオン輸送を行うことが期待できる。クラウンエーテルによる金属イオン輸送実験と同様なシステムをFig.1-2に示す。Cの部分に光誘起クラウンエーテル型化合物の四塩化炭素溶液や塩化メチレン溶液を入れ、Aに濃厚な金属イオン水溶液、Bに全く金属イオンを含まない純水を入れ、低圧水銀灯・UVランプなどでAとCの部分を選択的に照射すると、金属イオンはAの部分にも溶解している光誘起クラウンエーテル化合物に捕捉され、AとCの界面を経てCに入る。C中では金属イオンの放出はできないので、一部の金属イオンを捕捉したオリゴオキシエチレン化合物がBへ移動することによって、結果的に金属イオンがAからBへ輸送されるものと予想される。実験的には、暗時には金属イオンがC部分で検出されないのに、A部分とC部分を照射した場合には、照射量に応じて金属イオンの存在をB部分で確認できるかを調べればよい。

本研究では、光誘起クラウンエーテル化合物として機能しうる化合物を8種類合成し、これらの光物理挙動を明らかにし、さらに暗時における金属イオンとの配位をNMRや蛍光測定から求め、最終的にFig. 1-2の液層セルのシステムを用いて、金属イオン輸送を調べ、最終的に、光誘起クラウンエーテルの概念を証明したものである。また、クラウンエーテルと同様に、オキシエチレン鎖のサイズと金属イオンのサイズの間に選択性があることも見出した。

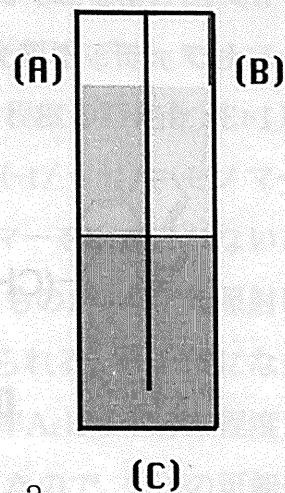
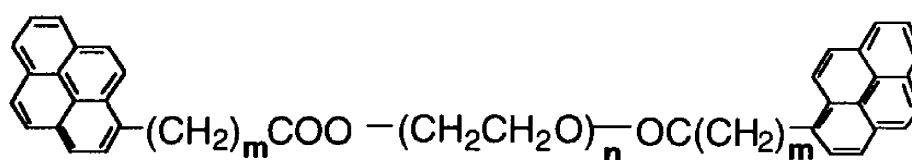


Fig. 1-2 PICによる金属イオンの輸送効率を調べるための液層セルの模式図

## (結 果)

合成 交付期間内には、8種類の光誘起クラウンエーテル化合物を合成した。これらは、両末端にピレニル基をもち、オキシエチレン単位数が3個から6個までのオリゴオキシエチレン化合物である。合成方法は、ピレン酞酸 ( $m=1$ ) またはピレン酢酸 ( $m=3$ ) のカルボキシル基をベンゼン中で塩化チオニルを添加して塩化アシル化し、トリエチレングリコール ( $n=3$ )、テトラエチレングリコール ( $n=4$ )、ペンタエチレングリコール ( $n=5$ )、ヘキサエチレングリコール ( $n=6$ ) と両末端ともにエステル化反応させて合成し、セファデックスカラムで分取・精製した。以下、この化合物をDPmnと略す (Fig. 1-3:  $m=1, 3; n=3, 4, 5, 6$ )。



### DPmn ( $m=1, 3; n=3, 4, 5, \text{ and } 6$ )

Fig. 1-3 DPmnの化学構造

光物理過程 DPmnの脱気したTHF溶液・アセトニトリル溶液・クロロホルム溶液・四塩化炭素溶液・水溶液について、蛍光スペクトル・蛍光寿命測定を行い、これら化合物の光物理挙動について調べた。室温ではどの希薄溶液中でも強いエキシマー蛍光が観測され、Fig. 1-1の環化構造(II)を容易にとることが確認できた。両末端ピレニル基間で形成される分子内エキシマーであるということは、濃度変化測定から確認された。エキシマー蛍光とモノマー蛍光の強度比 ( $I_E / I_M$ ) は環化速度に比例するため、すべてのDPmnについてこの比を求めると、 $DP13 > DP14 > DP15 > DP16 \gg DP33 > DP34 > DP35 > DP36$ の順であった。したがって、環化構造をとりやすいのは末端基がピレン酢酸型 ( $m=1$ ) で、オキシエチレン単位が小さい場合であり、末端基同士が拡散衝突しやすい場合であると結論づけることができる。これら化合物のTHF溶液の蛍光スペクトルの温度変化を測定したところ、低温にすると室温付近よりもエキシマー蛍光ピークが長波長側にシフトしてから一定化し、240 K以下では等発光点も観測され、エキシマー蛍光の減少とモノマー蛍光の増加が対応していることが確認された。等発光点の観測された温度領域で、 $I_E / I_M$  のアレニウスプロットから、環化速度の活性化エネルギーを求めたところ、いずれのDP1nも3.9 kcal/molの活性化エネルギーを示した。一方、DP3nの環化速度の活性化エネルギーもDP36以外はほぼ一致し、4.6 kcal/molとなった (DP36は繰り返し

測定したが、3.1 kcal/mol だった)。この結果は、短い鎖では、ピレニル基末端近辺のメチレン基のコンフォメーション変化が大きく影響していることを示している。

次に、これら化合物の脱気したTHF溶液とアセトニトリル溶液の295 Kにおける蛍光寿命測定をシングルフォトンカウンティング法を用いて行い、エキシマー形成の観測されない希薄溶液のピレン酢酸及びピレン酪酸の蛍光寿命と比較した。いずれのDPmnも、モノマー蛍光波長領域では、数ナノ秒の時定数 ( $\tau_1$ ) と、ピレン酢酸やピレン酪酸の蛍光寿命に相当する200ナノ秒以上の時定数 ( $\tau_2$ ) が観測され (即ち、 $I_M(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ 、ただし  $A_1 + A_2 = 1$ )、一方、エキシマー蛍光領域では、モノマー蛍光で観測される数ナノ秒の時定数 ( $\tau_1$ ) で立ち上がり、50ナノ秒程度の時定数 ( $\tau_e$ ) で減衰することが確認された (即ち、 $I_E(t) = A_3 \exp(-t/\tau_e) - A_4 \exp(-t/\tau_1)$ )。モノマー蛍光の200ナノ秒以上の時定数については、(i) 絶対に分子内エキシマーを形成されないコンフォメーションにあるピレニル基の蛍光 ( $A_2$ はその分率) によるものか、(ii) 光照射によって片末端のピレニル基が徐々に壊れたため、のどちらかと考えられる。片末端になったDPmnはエキシマー形成を行わないからである。この成分の比率  $A_2$  は4~10%程度であった。DPmnの  $m \cdot n$  と  $A_2$  の間に明確な関係を認められなかったので、(ii) の可能性が高いといえる。DPmnのTHF溶液とアセトニトリル溶液の  $\tau_1$  (モノマー寿命) と  $\tau_e$  (エキシマー寿命) をTable 1-1 にまとめる。

寿命測定の結果から、仮に光分解があるにしても、光を吸収した分子のうち90%以上がクラウンエーテル型 (環化) コンフォメーションをとること、この生成時間は3~7ナ

Table 1-1 DPmnの蛍光寿命測定結果

sample	THF 溶液		アセトニトリル溶液	
	$\tau_1$ (ns)	$\tau_e$ (ns)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_e$ (ns)
DP13	3.0	50	1.6	48
DP14	3.3	50	1.7	47
DP15	3.9	48	2.1	48
DP16	4.7	50	2.5	49
DP33	5.2	52	1.8	54
DP34	5.6	51	2.1	53
DP35	6.8	50	2.2	49
DP36	7.9	52	2.9	53

ノ秒であることがわかった。エキシマー自体が50 nsの寿命をもつので、通常ではせいぜい0.5 ns程度にすぎない環化状態の存在時間が100倍以上に増大したことが明らかとなった。また、極性溶媒中では、両末端のピレニル基は割合近くに位置していることもわかった。

**DP<sub>m</sub>nと金属イオンの相互作用** NMR測定によって、暗時におけるDP<sub>m</sub>nと金属イオンの錯形成の情報を得た。後述するように、金属イオンを添加すると、エキシマー形成効率に変化を生じるDP<sub>m</sub>nがあるが、その中から、添加によるエキシマー形成効率の減少が著しいCa<sup>2+</sup>の場合と、形成効率の増加が認められたCd<sup>2+</sup>の場合について調べた。測定は、重水素化アセトニトリルにチオシアン酸カルシウム・過塩素酸カドミウムを加え、測定した。<sup>13</sup>C-NMRシグナルの変化はどれも小さかったので、ここでは、<sup>1</sup>H-NMRの結果を述べる。

Ca<sup>2+</sup>とCd<sup>2+</sup>をトリエチレングリコール・テトラエチレングリコール・ペンタエチレングリコール・ヘキサエチレングリコールと混合したとき、どのシグナルも0.25~0.3 ppmだけ低磁場シフトをおこし、金属イオンのサイズとオキシエチレンユニット数の間に選択性は全くない。ところが、DP<sub>m</sub>nのプロトンシグナルは、mやnに依存して、Ca<sup>2+</sup>とCd<sup>2+</sup>を添加したときに特異で選択的な化学シフトをおこすことがわかった。DP<sub>m</sub>nと金属イオンの濃度比を変えて測定したが、1対1比率以上の混合でシフトの程度はあまり変わらなかったため、1対1比率で混合して測定した。Fig. 1-4と1-5にCa<sup>2+</sup>を添加したときのDP<sub>m</sub>nのシグナルのシフトの程度を示す。ピレニル基のプロトンシグナルは、殆ど変化しないが、エステル結合に隣接する2つの炭素原子に結合したプロトンシグナルは、イオンの添加で大きくシフトすることがわかる。しかもシフトの程度は、DP<sub>1</sub>n系では、DP<sub>15</sub>とDP<sub>16</sub>が、DP<sub>3</sub>n系では、DP<sub>35</sub>とDP<sub>36</sub>が著しいことがわかった。全体的に

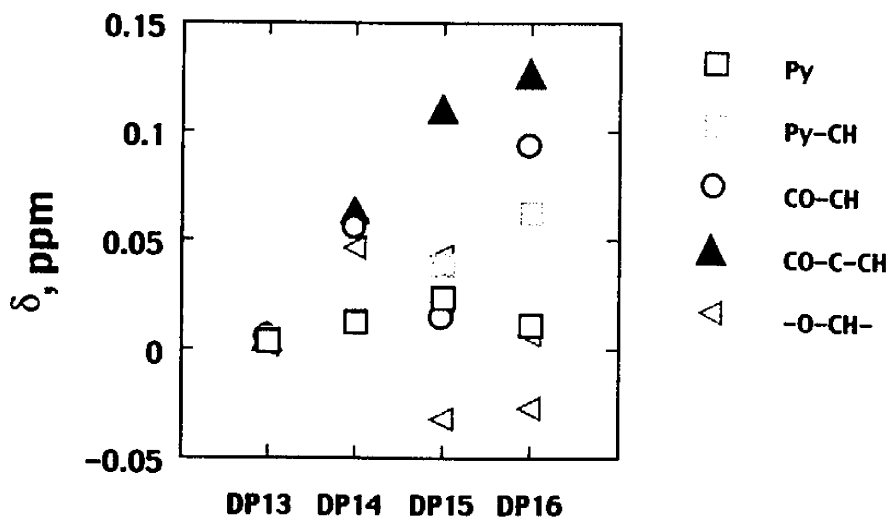


Fig. 1-4

DP<sub>1</sub>n-重アセトニトリル溶液の<sup>1</sup>H-NMRシグナルのCa<sup>2+</sup>添加にともなうシフト (低磁場シフトが正值)



見ても、DP35のシフトは大きく、中央のオキシエチレン部分もCa<sup>2+</sup>と相互作用している可能性が高い。実は、クラウンエーテルの場合にはオキシエチレン単位が5個の15C5が、Ca<sup>2+</sup>と強い錯形成をすることが知られており、末端にピレニル

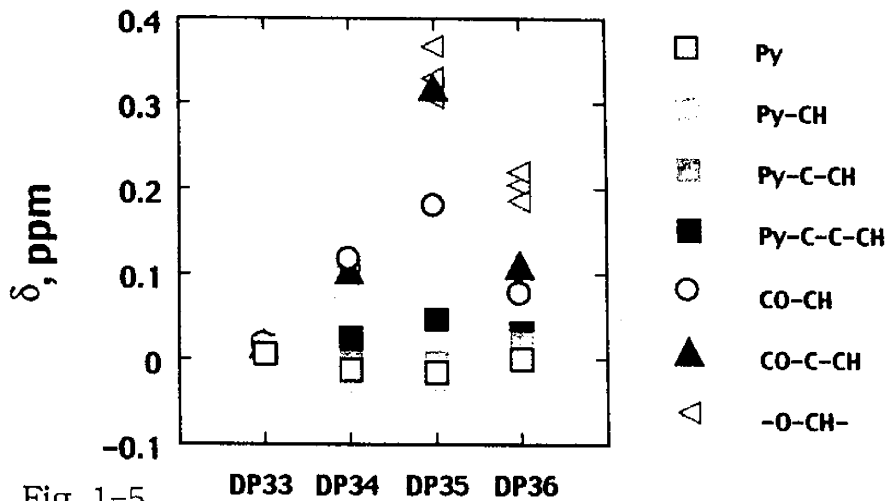


Fig. 1-5 DP3n-重アセトニトリル溶液の<sup>1</sup>H-NMRシグナルのCa<sup>2+</sup>添加にともなうシフト (低磁場シフトが正值)

基を導入した直鎖状のDPmnでも、5ないし6ユニットのオキシエチレン単位がCa<sup>2+</sup>捕捉に丁度よい大きさであることがわかった。

Cd<sup>2+</sup>の場合には、Ca<sup>2+</sup>の場合ほどイオン添加に伴うプロトンシグナルのシフトは認められなかったが、Fig. 1-6に示すように、DP34のみが高磁場シフトなどの特異な変化を示すことがわかった。こうした結果から、DPmnは、オリゴオキシエチレンとは異なり、ある程度、金属イオンの大きさに見合った形で、錯形成を行っているということが確認された。従って、あるDPmnと相互作用しやすいサイズの金属イオンを添加した時には、Fig. 1-1の「閉じていないコンフォメーション」よりは、もっと閉環的なコンフォ

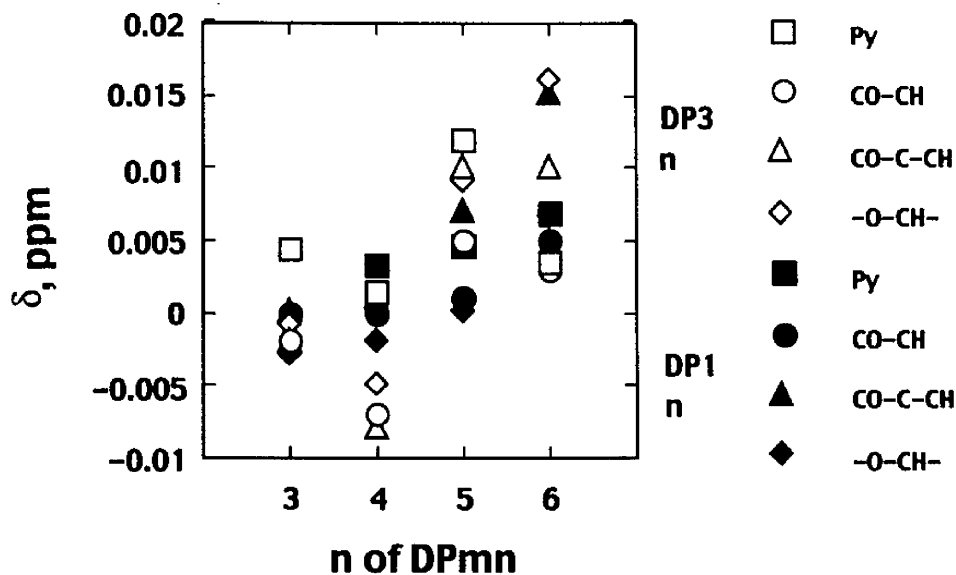


Fig. 1-6

DP3n-重アセトニトリル溶液の<sup>1</sup>H-NMRシグナルのCa<sup>2+</sup>添加にともなうシフト (低磁場シフトが正值)

メーションをとって緩い錯形成をしているものと推定される。

**金属イオン添加時のDPmnの蛍光スペクトル** DPmnと金属イオンの相互作用が蛍光スペクトルに与える影響を調べた。測定は全てDPmnの希薄アセトニトリル溶液中に金属の過塩素酸塩やチオシアン酸塩を溶解させて測定したものである。アセトニトリル中において金属イオン添加による蛍光スペクトルの再現性は極めて高かった。現在までのところ、 $\text{Ca}^{2+}$ （イオン直径 198~212 pm（文献値））、 $\text{Cd}^{2+}$ （同 194~202 pm）、 $\text{Mg}^{2+}$ （同 130~132 pm）、 $\text{Li}^+$ （同 120~136 pm）、 $\text{Na}^+$ （同 190~196 pm）、 $\text{Ag}^+$ （同 194~262 pm）、 $\text{K}^+$ （同 260~270 pm）について濃度を変化させては、DPmnのエキシマー形成効率の変化を求めた。変化の程度に関しては、金属イオンを添加した時の $I_E/I_M$ と、無添加の場合の $I_E/I_M$ の比を比較した。この値が1以上であれば、金属イオン添加によってエキシマー形成は促進され、この値が小さければ小さいほど、エキシマー形成は阻害されることになる。

代表的なイオン添加の例として、DP1nとDP3nに $\text{Ca}^{2+}$ を添加した際の $I_E/I_M$ の変化をFig. 1-7と1-8に示す。DP1n系では、 $\text{Ca}^{2+}$ の添加によるエキシマー形成効率の低下が顕著であり、特にDP15とDP16は変化が著しく、場合によっては、 $\text{Ca}^{2+}$ の検出用蛍光プローブとして使用可能かもしれない。一方、DP3n系では、DP36のみエキシマー形成効率の低下が認められたが、DP15・DP16に比べても変化量は小さく、ピレニル基とオキシエチレン鎖を結合するメチレン鎖がスペーサーとして機能していることがわかる。

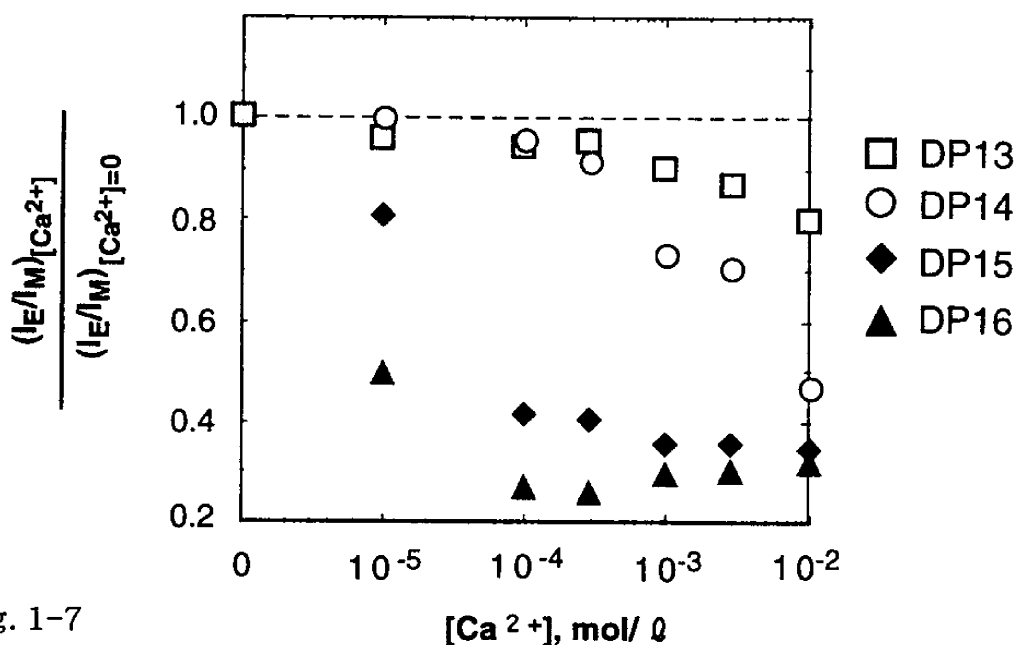


Fig. 1-7

DP1nのアセトニトリル溶液にカルシウムイオンを添加した際のエキシマー形成効率の変化

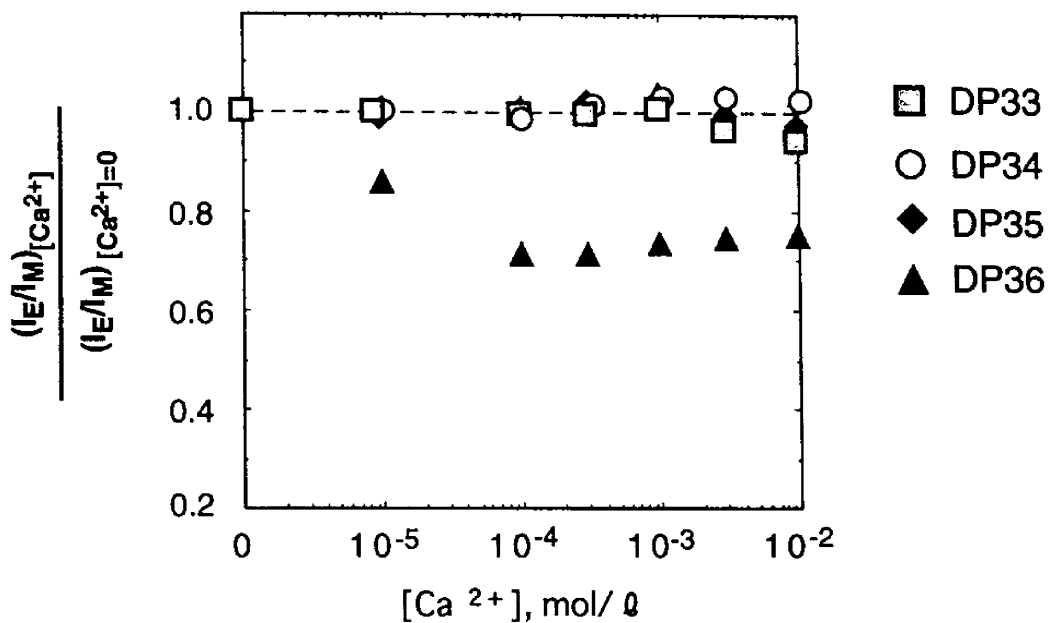


Fig. 1-8

DP3nのアセトニトリル溶液にカルシウムイオンを添加した際のエキシマー形成効率の変化

このカルシウムイオン添加の実験結果をまとめると、(i) クラウンエーテルの空孔の直径は、オキシエチレン単位が4, 5, 6で各々120~150 pm (12C4)、170~220 pm (15C5)、260~320 pm (18C6) となっており、198~212 pmのイオン直径を有する  $Ca^{2+}$  が、DP15・DP16・DP36と強い相関性があるのは、理にかなっている。(ii)  $^1H$ -NMR測定では、 $Ca^{2+}$  と最も強い相関を示すのは、DP35であり、次に強い相関を示すの

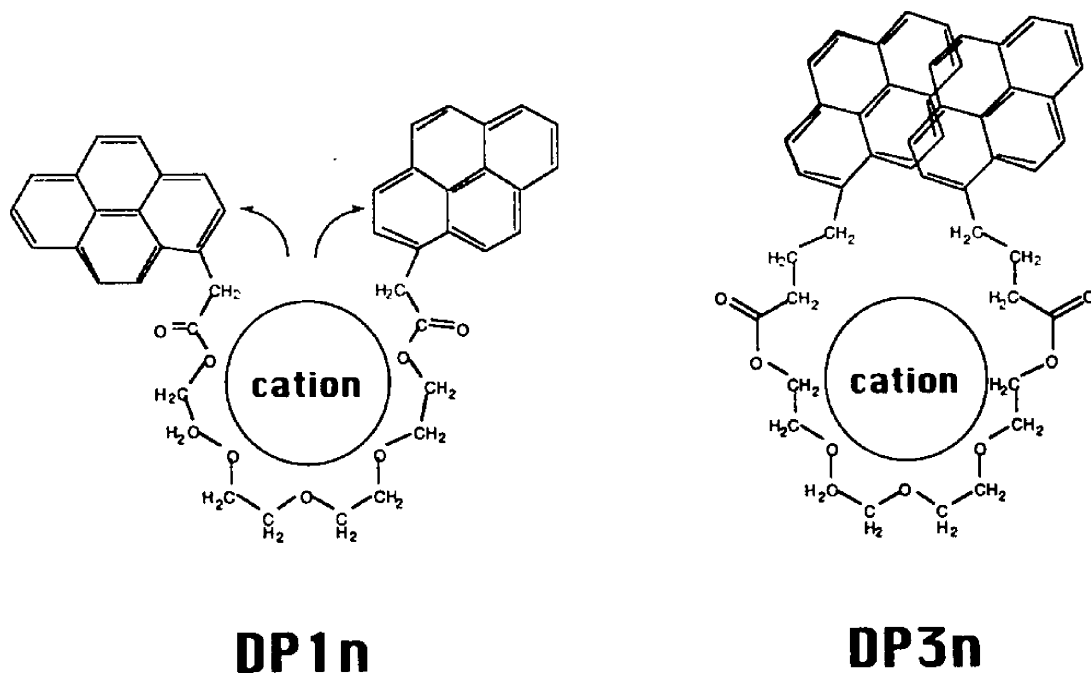


Fig. 1-9

DP1nとDP3nのオキシエチレン鎖が金属イオンを捕捉した際のエキシマー形成

はDP36であったが、エキシマー形成の場合には、こうしたイオンとの錯形成がダイレクトには反映しておらず、むしろメチレン基の長いDP 3 nは、エキシマー形成をそれほど阻害しないことがわかる。(iii) とりわけ、光誘起クラウンエーテルという観点では、Ca<sup>2+</sup>との錯形成はしやすいのに、錯形成をしてもCa<sup>2+</sup>がない場合と同様のエキシマー形成効率を示すDP35が、光輸送には有利であると考えられる。

DPmnが金属イオンを捕捉した際に、エキシマー形成が阻害されたり、促進されたりする理由は、Fig. 1-9のように考えることができる。DP 1 n系の場合には、オキシエチレン鎖部分と金属イオンが錯形成ないしは緩い相互作用をおこすと、ピレニル基とオキシエチレン鎖を繋ぐメチレン単位が1個しかないために、金属イオンと無極性で嵩高いピレニル基が接触しやすく、そのために反発し、結果的に2つの両末端ピレニル基同士の拡散衝突は起こりにくくなり、エキシマー形成効率 (I<sub>E</sub>/I<sub>M</sub>) は低下する。しかし、DP 3 n系の場合には、オキシエチレン鎖部分と金属イオンが錯形成ないしは緩い相互作用をおこしても、ピレニル基とオキシエチレン鎖を繋ぐメチレン鎖が長いために、2つの両末端ピレニル基同士の拡散衝突は阻害されず、場合によっては、イオンを捕捉することで両末端の平均距離が短くなりエキシマー形成が促進されることもあり得る、というわけである。

Cd<sup>2+</sup> の場合には、Fig. 1-10と1-11に示すように、オキシエチレン単位数4の場合に、大きな選択性があり、DP14とDP34の場合だけ、エキシマー形成の促進が認められる。この特異性は、<sup>1</sup>H-NMRの結果とよく対応している。

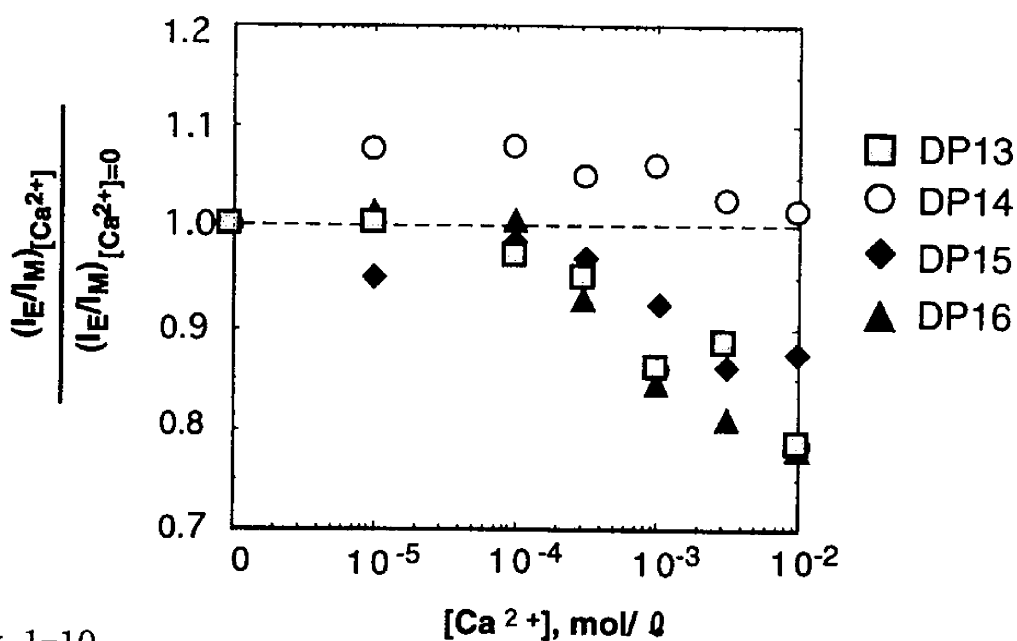


Fig. 1-10

DP1nのアセトニトリル溶液にカドミウムイオンを添加した際のエキシマー形成効率の変化

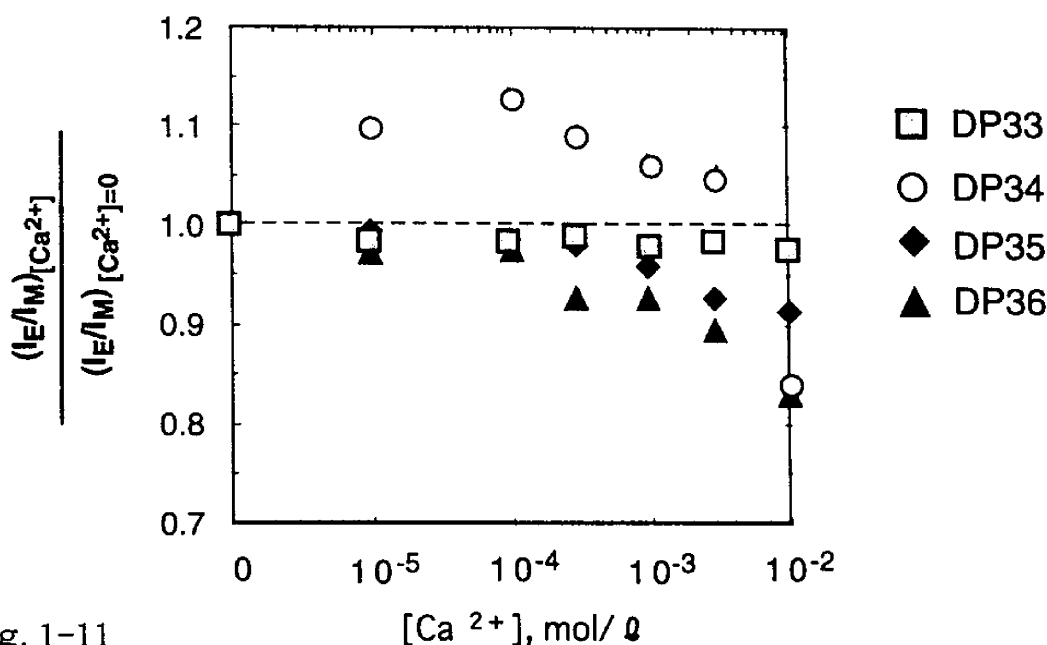


Fig. 1-11

DP3nのアセトニトリル溶液にカドミウムイオンを添加した際のエキシマー形成効率の変化

同様に、 $Mg^{2+}$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ag^+$ 、 $K^+$  各々を添加してDPmnの蛍光スペクトルの変化を見たが、 $I_E/I_M$ はあまり大きな変化をしなかった。これらのイオン添加の結果をまとめると以下のようなになる。(i) DP3nは、これらの金属イオン添加の影響を全く受けない。例外としては、 $Ag^+$ を10 mM以上添加したときに、全てのDP3nのエキシマー形成が低下したことを上げられるが、オキシエチレン単位依存性もなく、また、1 mM以下で何の変化も認められないので、選択的な錯形成ではなく、高濃度における何らかの凝集効果によるものと考えられる。(ii) これらの中で明らかに金属イオンサイズがオキシエチレン鎖部分よりも大きい $Ag^+$ と $K^+$ の添加による変化はDP1n・DP3nともにおこらなかった。(iii) DP1n系でオキシエチレンサイズ依存性が認められたのは、 $Mg^{2+}$ と $Na^+$ がDP16のエキシマー形成を阻害したケースと、 $Li^+$ がDP13のエキシマー形成を阻害したケースの2つのみである。これらは、DPmnの強い選択的捕捉を示すものではないが、DPmnと金属イオンは緩い会合関係にあると考えられる。

ここまでの結果によって、DPmnは、金属イオンが存在しない条件下では、両末端ピレニル基を繋いでいる鎖長が短いほど両末端基の衝突頻度が高く、エキシマーを形成し易いが、金属イオンとの共存系では、ある程度の錯形成を行うために、金属イオンのサイズに適合した長さのオキシエチレン鎖をもつDPmnが、エキシマー形成効率を大きく変化させることがわかった。このようなユニット数選択性は、クラウンエーテルの金属イオン捕捉の選択性と概ね一致しており、直鎖状オキシエチレン鎖であっても、クラウンエーテ

ル的な挙動を誘引できることを示唆するものである。実際に、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cd}^{2+}$  を添加したときに DPmn の  $^1\text{H-NMR}$  シグナルがシフトする程度を調べると、 $\text{Ca}^{2+}$  の場合には、5 ユニット・6 ユニットのオキシエチレン単位のもので大きく低磁場シフトしており、 $\text{DP35} > \text{DP36} > \text{DP16} > \text{DP15}$  の順番で強く相互作用していることがわかった。また、 $\text{Cd}^{2+}$  の場合には、4 ユニットのオキシエチレン単位の DP34 と DP14 が特異な相互作用をしていることがわかった。このように暗時に、ある金属イオンと錯形成あるいは緩い会合をしている DPmn でも、DP3n の場合には、この金属イオンとの相互作用がエキシマー形成には大した影響を及ぼさないことがわかった。このことは、「光誘起クラウンエーテル」という観点からは、大変有利である。なぜならば、クラウンエーテルに比べれば金属イオンの捕捉が十分ではない直鎖状の DPmn に光を照射しても、DP1n の場合にはエキシマー形成自体が多少阻害され、光照射の効果が半減するのに対して、DP3n の場合には、光照射によってエキシマー状態を取らせることが可能であり、このことは、捕捉している金属イオンの位置を微調整してクラウンエーテルと同様のベストな錯形成状態にさせることを促進しうると考えられるからである。特に  $^1\text{H-NMR}$  測定で相互作用が認められた DP35 と  $\text{Ca}^{2+}$  および DP34 と  $\text{Cd}^{2+}$  の組み合わせは重要と推測される。従って以上から、光照射時の DP3n による  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cd}^{2+}$  の捕捉・輸送を重点的に調べることにした。

**イオン輸送実験**  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Cd}^{2+}$  について Fig. 1-2 の液層セルを用いてイオン輸送測定を行った。光照射に用いた UV ランプは、290~370 nm の光を出し、297、313、365 nm に特に強い光を発している。この UV ランプの光量子数は、測定位置のセル内で、 $6.4 \times 10^{18}$  quanta/s であった。セルについては、底面積が広い、1 cm × 2.5 cm × 7 cm (間仕切りは Fig. 1-2 の (A) 部が 1 cm で (B) 部が 1.5 cm) のタイプ I のセルと、1 cm × 1 cm × 7 cm のタイプ II のセルの 2 種類を使用した。セルからのイオン溶出が無いことは確認した。攪拌子を Fig. 1-2 のセル (B) 層に入れて攪拌すると、時折、飛沫のためと思われる高濃度のイオンが検出されたので、攪拌せずに静置して実験を行った。また、照射による温度上昇はこの条件下では無視できることも確認した。

はじめに、タイプ I のセルによる  $\text{Cd}^{2+}$  の輸送結果について述べる。Fig. 1-2 の (C) 層に四塩化炭素 4.5 ml をおいて、その上に (B) 層として超純水 1.5 ml、(A) 層として 10 mM の硝酸カドミウム水溶液 1.5 ml をおき、(A) 層をマウントしてから一定時間後に、(B) 層の水を取り、偏光ゼーマン原子吸光光度計でその  $\text{Cd}^{2+}$  濃度を測定した結果を Fig. 1-12 に示す。この条件下では、9 分以内の静置では全く移動は認められなかったが、水と四塩化炭

素の相溶性は殆どないにもかかわらず、10分以上の静置ではイオン輸送がおりうるということがわかった。そこで、時間を3分間に限定して、DP3nによるイオン輸送測定を行うことにした。DP3nを含まない四塩化炭素のみの時には、3分間照射しても全く(B)層ではカドミウムイオンは検出されなかった。

DP3nが、光照射の有無によって、カドミウムイオンを捕捉・輸送する能力が異なることを示すための実験条件としては、(C)層に0.1 mMのDP3nの四塩化炭素溶液 4.5 mlをおき、(A)層に10  $\mu$ MのDP3nを含む10 mMの硝酸カドミウム水溶液 1.5 mlをマウントして3分間の暗所放置ないしは、(A)層への3分間の光照射後に(B)層中のカドミウムイオン濃度を測定する、というものである。こうして行ったDP34の実験結果をFig. 1-13に示す。光照射した10回の

測定データと暗所放置の8回の測定データ全てをここに示した。この結果から明らかなのは、(1) 光照射時・暗所放置時ともにFig. 1-12の四塩化炭素のみの時とは異なり、ある程度のカドミウムイオン輸送をしていること、(2) 輸送量自体は、かなりのばらつきを認めすこと、しかし、(3) 光照射時のイオン輸送量は、明らかに暗所放置時よりも高いことがわかった。実際、DP34の場合の平均値をとれば、光照射時に、0.355  $\mu$ M、暗所放置

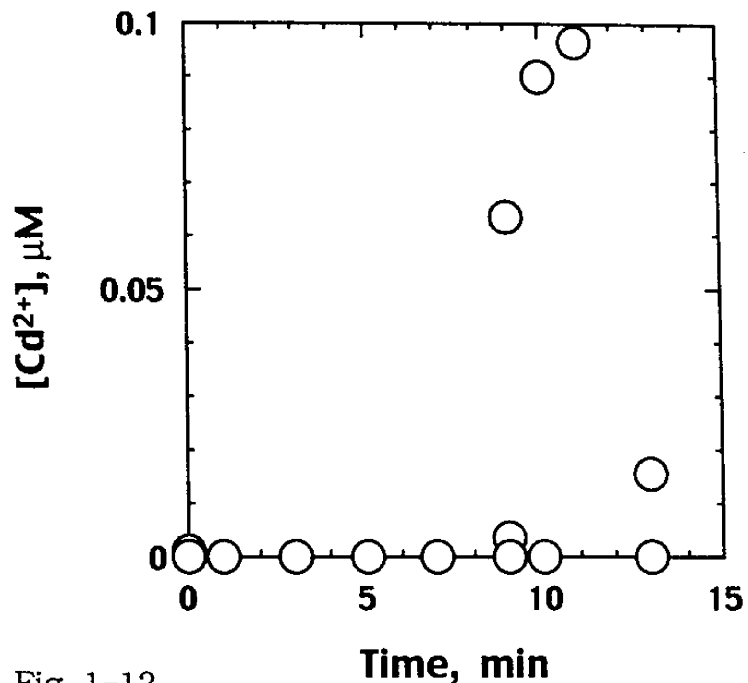


Fig. 1-12

タイプIの液層セル (Fig. 1-2) の(C)層が四塩化炭素のみの場合の暗時のカドミウムイオン輸送量

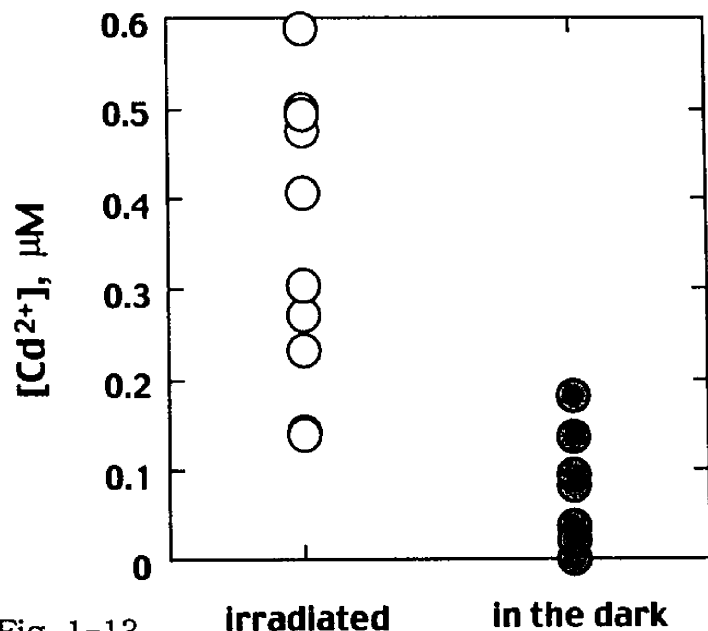


Fig. 1-13

タイプIの液層セル (Fig. 1-2) で3分間光照射した場合と暗所で静置した場合のDP34によるカドミウムイオン輸送量

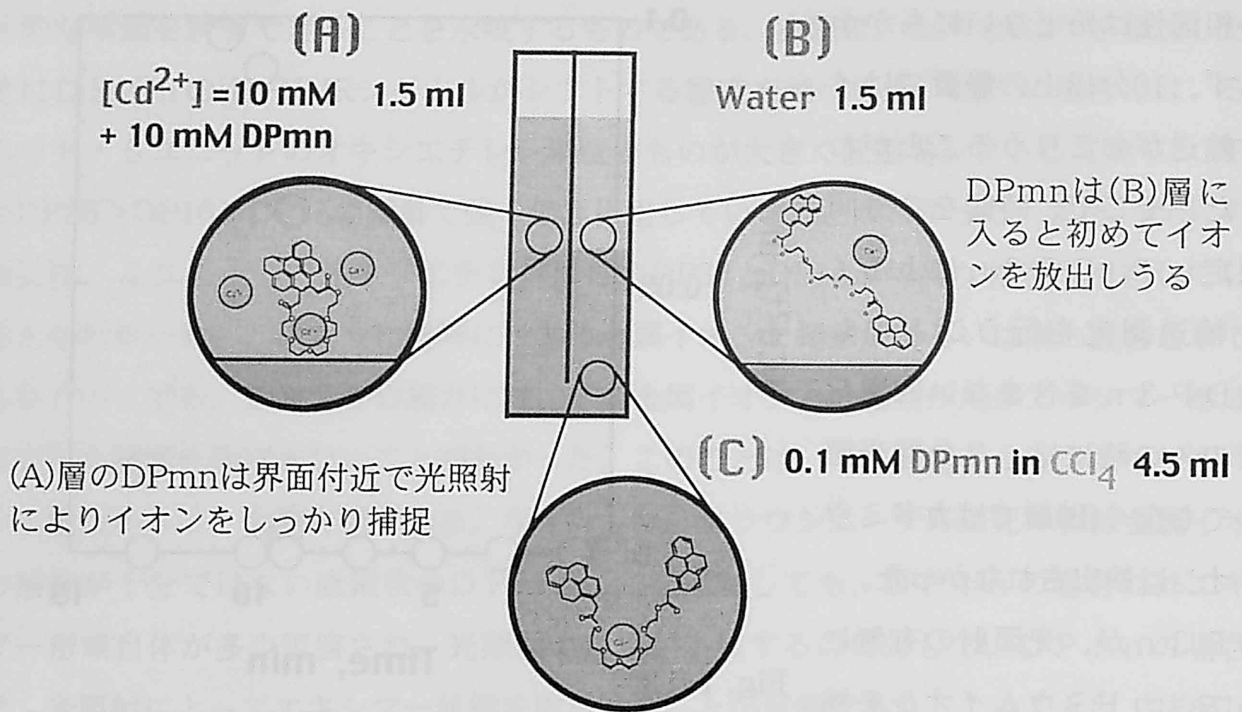


Fig. 1-14

液層セルにおいて(A)層のDPmnを光照射した際におこっていると推定されるDPmnの挙動

時に、 $0.0699 \mu\text{M}$ となり、このまま比をとっても5倍以上の高効率でカドミウムイオンの捕捉・輸送を行ったことになる。クラウンエーテルと同様の液層セルを用いて行ったこの実験においては、Fig. 1-14のような過程でカドミウムイオンが(B)層に移動しているものと考えられる。即ち、(A)層では、DP34はカドミウムイオンとゆるい錯形成をしており、暗所放置されているだけでも、一部が(C)層に移動する。四塩化炭素溶液である(C)層中では金属イオンは独立して溶解できないので、DP34との錯状態は解離せず、DP34と $Cd^{2+}$ の錯状態は(C)層中を拡散し、一部は(A)層に戻り、一部は(B)層まで拡散移動する。(B)の水層中では、DP34は $Cd^{2+}$ を放出できるので、マウントして3分後には、(B)層中からカドミウムイオンが検出されるというわけである。この場合、DP34と $Cd^{2+}$ の錯状態がクラウンエーテルのようにより安定なものであれば、多くのカドミウムイオンがDP34に捕捉された形で四塩化炭素層に溶け込むはずだが、錯形成が緩ければ、この(A)から(C)への移動量は上がらないものと思われる。一方、光照射をすると、ある程度緩い錯形成を $Cd^{2+}$ としていたDP34は、両末端ピレニル基間の分子内エキシマー形成によって、オキシエチレン鎖部分と $Cd^{2+}$ との相互作用が大きくなるような配置に再配向し、より安定な錯を形成して(C)層に溶け込むため、最終的なカドミウムイオンの輸送量が高くなるものと考



えられる。ただし、(A)層と(C)層の界面から遠い位置でエキシマー形成をしたDP34がCd<sup>2+</sup>との安定な錯状態をいつまでも保つことは考えられないので、この影響があるのはあくまでも界面付近といえるかもしれない。

いずれにしても、Fig. 1-13によって、DP34が私の主張する「光誘起クラウンエーテル」や「光照射によって分子に仕事をさせる」という概念を証明する化合物であることは間違いない。

ここで問題点となるばらつきの原因であるが、(a) 輸送自体が、(A)層から(C)層を經由して(B)層へ移動するという拡散運動に強く依存していること、(b) (A)層中のDP34が凝集する可能性があること、(c) (C)層から(B)層に移動する際にオキシエチレン鎖の界面活性剤としての性質が災いして界面移動に障害が生じる可能性があること、などが考えられる。(a)に関しては、(B)層中の液分を取り出す時間も影響があるので、誤差が大きくなる要因といえる。(b)に関しては、(A)層の水溶液を作製する際に、濃厚なDP3nのアセトニトリル溶液を10 mMの硝酸カドミウム水溶液で希釈する操作をする際に、多少の凝集がおこり、実際にこの状態でのDP34の蛍光スペクトルを測定すると、I<sub>E</sub>/I<sub>M</sub>値自体は、作製溶液ごとにばらつきが生じることがわかった。また、光照射でクラウンエーテル型の環状構造をとってCd<sup>2+</sup>を捕捉すると、結果的に、DP34の表面は疎水的になって、凝集する可能性を指摘することができる。(c)については、(B)層中の全ての水溶液を集めること

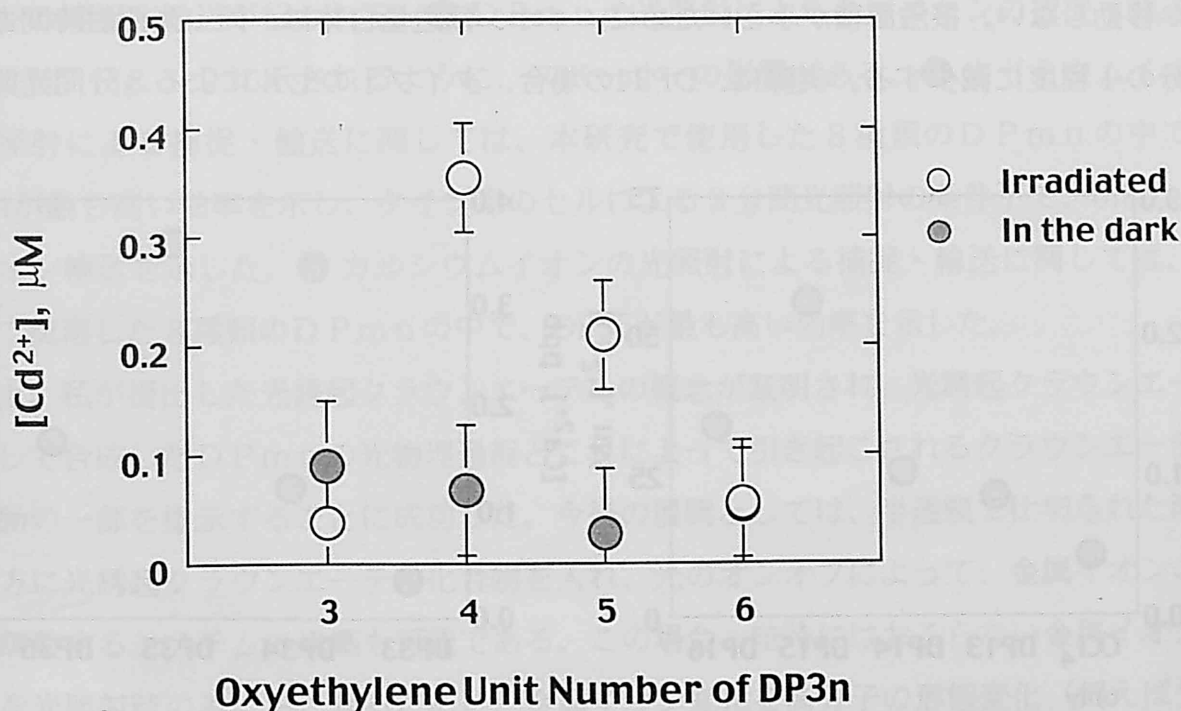


Fig. 1-15 DP3nによるカドミウムイオン輸送量の光照射の有無による変化

でなるべく条件を一定化するように試みた。

このようにイオン移動量のばらつきという問題はあるものの、実験データ数を増やして平均値をとる方法で、光照射の有無によるDP 3 nのCd<sup>2+</sup>輸送量を決定し、Fig. 1-15にまとめた。結論からいえば、オキシエチレン鎖のユニット数の依存性が確かに存在し、DP34が最も高い選択性で、Cd<sup>2+</sup>を捕捉・輸送することがわかった。逆に、DP33やDP36では、オキシエチレン部分とCd<sup>2+</sup>のサイズに相同性がないために、光照射の有無によるイオン輸送量の違いは全く認められない。

次に、輸送効率の低い、各層の接触表面積の小さなタイプIIの液層セルを用いて、同様に金属イオンのDP m nによるイオン輸送実験をおこなった。タイプIIのセルにおいては、Fig. 1-2の(C)層に1 mMのDP m nの四塩化炭素溶液 3 mlをおいて、その上に(B)層として超純水 1 ml、(A)層として10 μMのDP m nを含む10 mMの硝酸カドミウムまたは硝酸カルシウム水溶液 1 mlをおき、(A)層をマウントしてから10分間光照射し、10分間暗所放置した後に、(B)層の水を取り、金属移動量を測定した。セルが小さいので、タイプIのセルの場合のように(B)層の全ての水を取ると(A)層の水溶液が(B)層に流入する可能性があるので、取り出し量を抑える代わりに、拡散移動のための10分間暗所放置という操作を加えた。この場合、DP m nを含まない四塩化炭素溶液では、20分間の暗所放置でも移動量はほぼ0であり、DP m nと同様の光照射条件でも、Fig. 1-16に示す程度しか移動しない。接触面積が小さいために、イオン輸送量自体は、同一光照射時間あたり8分の1程度に減少する。実際に、DP34の場合、タイプIのセルによる3分間光照射に

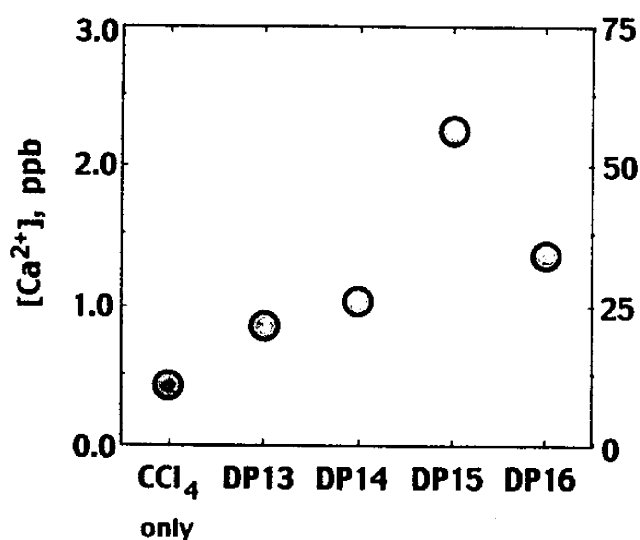


Fig. 1-16 光照射時におけるDP 1 nによるカルシウムイオン輸送量

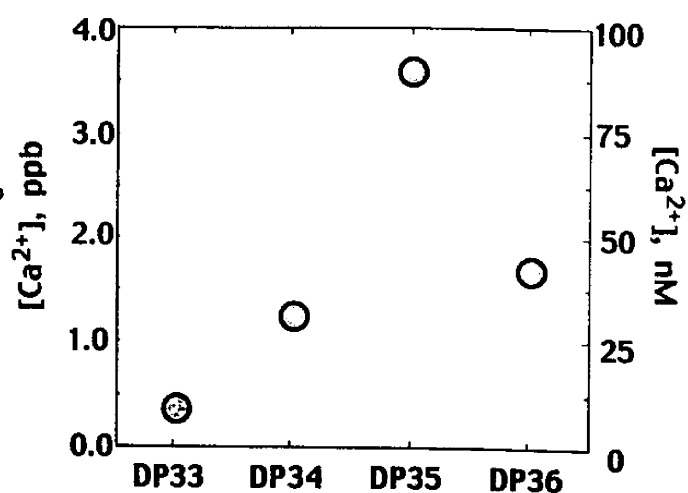


Fig. 1-17 光照射時におけるDP 3 nによるカルシウムイオン輸送量

よるCd<sup>2+</sup>輸送の実験条件では、平均値が0.35 μMの移動だったのに対して、タイプⅡのセルで上記の10分間光照射・10分間暗所放置という実験条件では、平均値が0.15 μMの移動だった。

このタイプⅡのセルの実験条件で、カルシウムイオンの輸送実験を行った結果をFigs. 1-16と1-17に示す。光を照射しないで20分間暗所放置しても、いずれもFig. 1-16の四塩化炭素のみの時と同程度の輸送量しか認められなかった。これらの結果をまとめると：  
● ① 金属イオンのサイズに対して選択性のあるDPmnは、光照射時に、暗時よりも高効率でそのイオン輸送を行う。● ② カルシウムイオンの場合には、クラウンエーテルと同様に5ユニットのDP35・DP15が、選択的に高効率で捕捉・輸送を行う。● ③ これまでに述べてきたとおり、スパーサー効果をもつDP3n (DP35・DP36)の方が、DP1n (DP15・DP16)よりも光照射によるイオン輸送効率が高い。

#### (まとめ)

以上の結果を総括すると、● ① クラウンエーテルよりもはるかに効率は低いが、DPmnはそのオキシエチレン鎖のサイズに応じた金属イオンと選択的な錯形成をする。● ② 特定の金属イオンと緩い錯形成関係にあるDPmnは、光照射により両末端ピレニル基間で分子内エキシマーを形成することによって、イオンを捕捉した状態が微調整され、クラウンエーテルのような、より安定な捕捉状態となり、結果的に、光照射による効率よい金属イオンの捕捉・輸送が行われる。● ③ DPmnの光照射による金属イオンの捕捉・輸送の効率には、Fig. 1-9に示されるように、スパーサーの影響がある。● ④ カドミウムイオンの光照射による捕捉・輸送に関しては、本研究でを使用した8種類のDPmnの中で、DP34が最も高い効率を示し、タイプⅠのセルによる3分間光照射の条件下で、0.35 μMのイオン輸送を示した。● ⑤ カルシウムイオンの光照射による捕捉・輸送に関しては、本研究でを使用した8種類のDPmnの中で、DP35が最も高い効率を示した。

以上、私が提出した光誘起クラウンエーテルの概念が証明され、光誘起クラウンエーテルとして合成したDPmnの光物理過程とこれによって引き起こされるクラウンエーテル的挙動の一部を提示することに成功した。今後の展開としては、半透膜で仕切られた溶液の一方に光誘起クラウンエーテル化合物を入れ、光のオンオフによって、金属イオンの濃度を調整するシステムの構築も可能である。この場合、暗時にはおこらない金属イオンの輸送を光照射時のみにおこせるために、金属イオン変化を高分子の形態変化（例えばゲル化）に連動させ、有効な光応答性スイッチの構築が可能となるかもしれない。

## §2. フェノール側鎖をもつ光機能性樹脂

### (目的)

フェノールは基底状態と励起状態で酸解離指数 (pKa) が大きく異なるという性質がある。基底状態でのpKaは10程度であるが、励起状態のpKaは4程度である。このことは光照射によってプロトンを放出し、水溶液のpHを変化させうることを意味している。従って、フェノール基を側鎖に導入したポリマーでは、光照射の有無で周囲のpH変化やフェノール側鎖基間の水素結合による会合の変化が生じうるので、光機能性樹脂としての利用が期待できる。具体的には、金属イオンの捕捉・放出、凝集・溶解による濁度の増加・減少、あるいは屈折率の光制御、ゲル化とゾル化の光制御による巨視的な形状変化（体積増加と収縮など）などである。こうした光のオンオフで機能の発現・消滅を制御するシステムの構築を最終的な目標として、ポリ(p-ビニルフェノール) (PVP) の系について、光物理過程と光照射に伴う諸現象を調べた。

### (結果)

PVPとその単量体モデルであるイソプロピルフェノール (IPP) 水溶液のpHを調整し、側鎖フェノール基のフェノール (Ph) 型 (-OH) とアニオン (An) 型 (-O<sup>-</sup>) の割合を変化させ、それに伴う紫外可視吸収スペクトル・蛍光スペクトル変化を調べた。Ph型の吸収および蛍光ピークは279 nmと305 nm、An型の吸収および蛍光ピークは295 nmと405 nmであり、両成分の蛍光強度比のpH依存性から、基底状態のpKaは10.9であることがわかった。

PVPの水溶液に低圧水銀灯で光照射したときのpH変化の例をFig. 2-1に示す。背景が白の部分が光照射時であり、斜線部分が暗所放置を示す。この例では、PVP水溶液への20分間の光照射を行うことにより、PVP水溶液のpHは、0.3ほど低下したことを示している。しかし、暗所放置によるpHの回

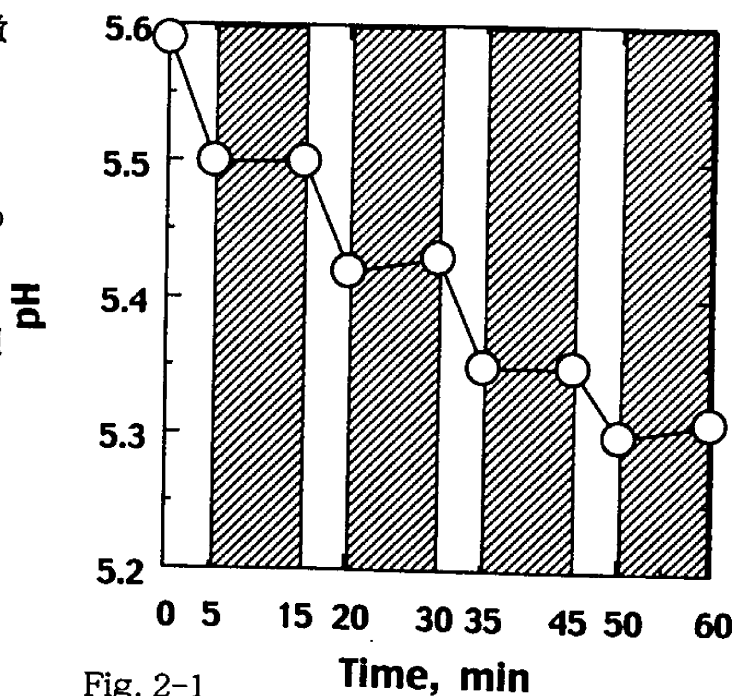


Fig. 2-1

PVP水溶液を低圧水銀灯で光照射 (5分) と暗所放置 (10分) を繰り返した際の pH 変化

復は確認ができず、光のオンオフによって酸性を制御できるわけではなかった。さらに、光照射したPVP水溶液の蛍光スペクトルをとると、Fig. 2-2に示すように、照射前に比べフェノール型の蛍光ピークが低下し、350nm付近の新たな蛍光成分の強度が増加していた。

このような光照射によるスペクトル変化は、蛍光計の光源光をスリット幅10 nmに開いて照射しただけでも観測された。この要因については次の3つの可能性が考えられる。

- ① 光照射によりPVPが光分解した分解生成物が350nm付近に蛍光ピークを持ち、さらに溶液を酸性化させている可能性。
- ② 光照射によりアニオン化したフェノール側鎖が積極的にPVP分子間との凝集を促し、それにより分子間エキシマーが形成される可能性。
- ③ 光照射によってアニオン化したAn型フェノール基が、隣接もしくは、きわめて近傍のPh型のフェノール基と相互作用して蛍光種を形成する可能性。

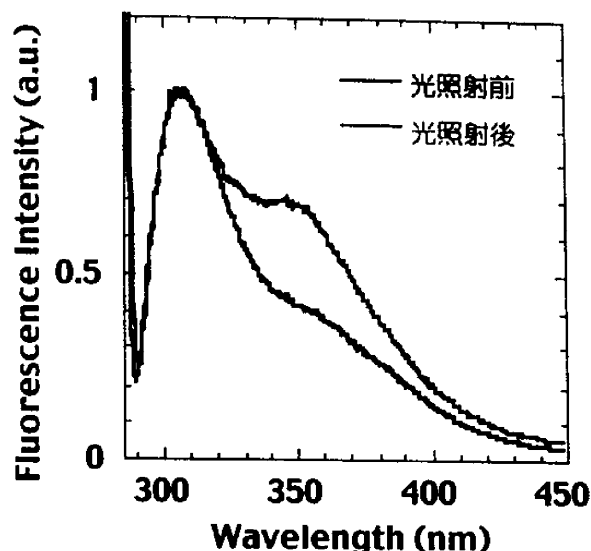


Fig. 2-2 PVP水溶液を蛍光計光源で照射30分の蛍光スペクトル変化

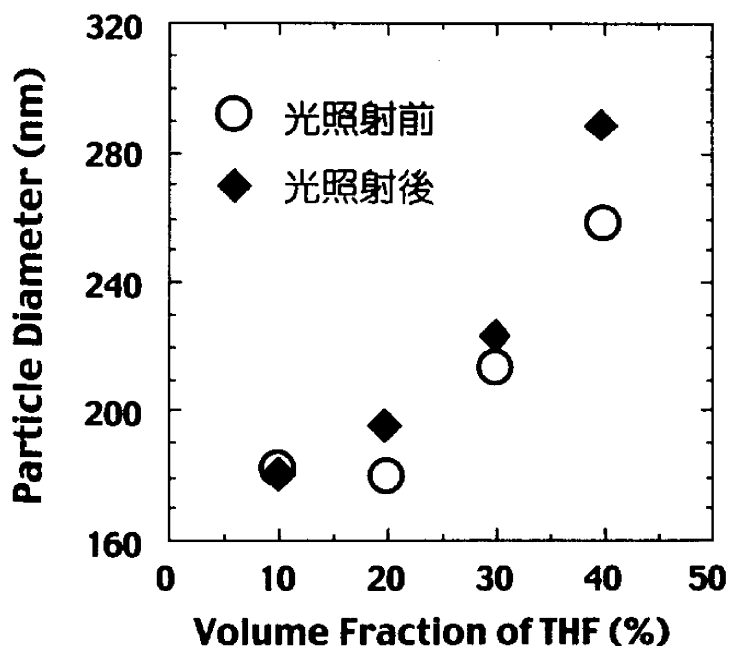


Fig. 2-3 THF-水混合溶媒中のPVPを光照射した際の粒径変化

まず、①の光分解による可能性について調べたところ、光照射前後で励起スペクトルに変化は見られず、さらに低圧水銀灯により30分間の光照射を行ったPVPフィルムを溶解した溶液に関しても蛍光スペクトルの変化は見られなかったことから、①は否定された。次に②の可能性について検討するために、光照射前後のPVP粒径を、動的光散乱法(DLS)で測定した。THF・水混合溶媒中のTHF分率が10~40%の場合、P

V Pの粒径は200 nmもあり、ミセル状態であることがわかった。T H F分率を増加させるほど、T H Fによる膨潤がおこるものの、光照射をしてもP V P粒径の変化は殆ど認められないので②は否定される。さらに、P V P濃厚溶液の濃度を変化させて光照射を行い、Fig. 2-2のような蛍光スペクトルの変化の程度を調べることによって、この現象はP V Pの分子間の相互作用によるものではないことは完全に明らかとなった。最後に③の可能性を調べるために、フェノール側鎖の隣り合う比率が低いスチレンとビニルフェノールの共重合高分子を複数合成し、P V P溶液と同様の実験を行った。光照射前のエキシマー蛍光強度はP V Pに比べ遙かに弱く、さらに光照射後の蛍光スペクトル変化もP V Pに比べ遙かに小さく、しかも2つのフェノール基が隣接する確率の低い共重合体では殆どスペクトル変化が認められなかった。従って、光照射によるP V Pの蛍光スペクトル変化は、P V P側鎖フェノール基が隣接フェノール基と相互作用して形成される蛍光種のためと結論づけられる。

さらに、蛍光寿命測定を行うことにより光照射によって生じる新たな蛍光種の帰属を調べたところ、T H F中では蛍光成分がモノマー蛍光（2ナノ秒以下）とエキシマー蛍光（5ナノ秒）の二種類だったのに対して、水を含む溶媒中では、エキシマー蛍光よりさらに長寿命（9.3ナノ秒）の新しい蛍光減衰成分を検出することができた。

新たな蛍光成分生成の原因については、以下のように考えられる。水を含む混合溶媒中のP V Pに光照射を行うと、側鎖フェノール基はプロトンを放出してアニオン化し、A n型となる。これは、隣接したP h型のフェノール基と水素結合を形成しやすいため、A n型は安定化する。一方、光物理過程としては、A n型の励起状態が隣接基と水素結合し、結果的に、フェノール側鎖のA n型とP h型が励起状態で会合することになる。これはP h型同士のエキシマー（励起二量体）とは異なり、エキシプレックス（励起錯体）となるので、蛍光スペクトル、蛍光寿命ともにエキシマーとは別の挙動をすることになるのである。

このことは、P V Pやモノマーモデル低分子の濃厚溶液のpH変化測定からも確認された。pHの高い塩基性水溶液や混合溶液中では、多くのフェノール側鎖がA n型なのでP h型のフェノール濃度が低い。従って、このような状態でP h型を励起すると、A n型にならなかったフェノール側鎖は隣接のA n型フェノール側鎖と会合し、殆どが350 nm付近に蛍光ピークをもつエキシプレックス蛍光となる。一方、pHの低い水溶液や混合溶液中では、殆どのフェノール側鎖はP h型なので、P h型を励起して隣接基と相互作用させ

るとエキシプレックス蛍光が観測されるのはもちろんのこと、少ないAn型を励起すると、殆どが350 nm付近に蛍光ピークをもつエキシプレックス蛍光となるのである。さらに、pH12以上では、エキシプレックス型の蛍光は現れない。これは、殆ど全てのフェノール側鎖がAn型になっているためで、隣接基同士がフェノール型とアニオン型のペアになっているものが消失するためと考えられる。

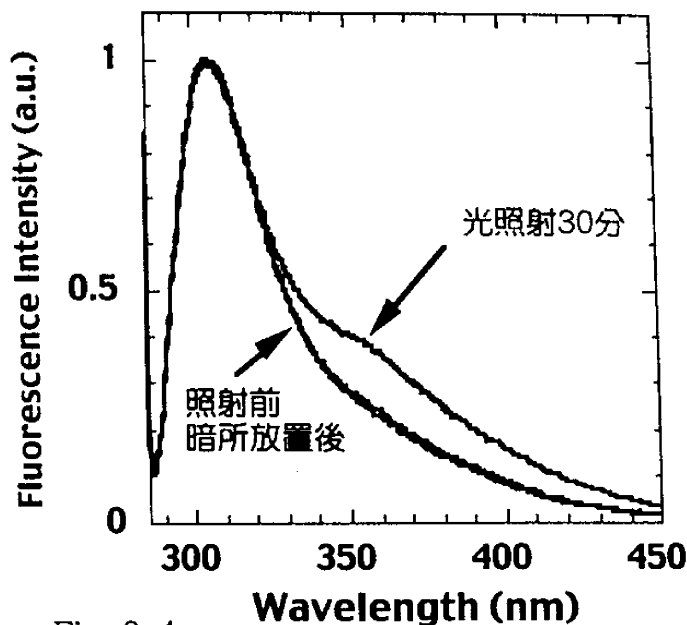


Fig. 2-4  
PVPメタノール溶液の照射前後と照射後暗所放置の蛍光スペクトル

このように微弱光で蛍光スペクトル形

をPVPが大きく変化させる理由が、Ph型のフェノール側鎖と、照射によってAn型になったフェノール側鎖のエキシプレックス形成によることを解明したわけだが、ここで示したように、アニオン化したフェノール側鎖は隣接のPh型フェノール側鎖と水素結合してアニオン状態を安定化させるために、放出したプロトンは戻りにくく、結果的に、Fig. 2-1のように水溶液を酸性化していくものと結論づけられる。従って、フェノール側鎖を照射によるプロトン放出剤と見るならば、フェノール基同士が隣接し合わない程度にフェノール側鎖を導入するのも一つの方法といえる。

一方、PVPはメタノール中ではミセルなどは形成せず、よく溶解する。そこで、0.05 MのPVPのメタノール溶液を照射して蛍光スペクトル変化を観察したところ、350 nm付近のエキシプレックス蛍光強度は、Fig. 2-4に示すように、水溶液や水・THF混合溶液と同様に増加した。さらに、120分間の暗所放置により蛍光スペクトルは照射前のスペクトルと完全に一致するようになった。メタノールも極性溶媒ではあるが、プロトンの対アニオンをもてないために、アニオン化したフェノール側鎖にプロトンが戻るためと考えられる。この結果は、照射によって、(1) PVPはミクロ環境にプロトンを提供して酸性化するのに有用であること、(2) この変化はPVPの溶解度の良い溶媒中では可逆的に起こること、を示しており、新しい光機能性素材としてPVPを利用できる可能性を示すものといえる。

以上の結果から、例えば、フェノール側鎖をもつ3次元網目樹脂は、照射によってミ

クロな内部環境だけが酸性化し、部分的な構造変化をおこす可能性があり、このような素材を有効に使うことによって、光で見かけの形態を制御するようなシステムの構築が可能になったといえる。例えば、pH変化によって膨潤したり収縮したりするポリアミドの3次元網目樹脂にフェノール側鎖を導入した系では、水などで膨潤した後で、光照射によってマイクロな内部環境だけを酸性化すると、構造変化をおこして収縮し、水を追い出すことも可能かもしれない。即ち、吸水性の素材が、光にあてることで水分を放出することになる。このような素材を有効に使うことによって、光で見かけの形態を制御するようなシステムの構築も可能であるといえよう。

### § 3. シトクロムを用いた光メモリー

#### (目 的)

通常のシトクロム  $c$  は1個のヘムを持つ電子キャリアタンパクであるが、硫酸還元菌から抽出されるシトクロム  $c_3$  および八木のシトクロムと呼ばれる高分子量シトクロム  $c_3$  は、タンパクサイズがそれほど大きくないのに、それぞれマイクロ環境の異なる4個と16個のヘムをもつ異常型である。これらは空間的な情報も明確で、ナノメートルレベルで規則性をもち極めて高密度な分子素子として理想的な素材である。全ての鉄原子を完全に除去したり、特定の鉄原子だけを除去あるいは亜鉛・スズなどの原子に置換した試料を用いて、金属ポルフィリンあるいはポルフィリン環間の光エネルギー移動を厳密に測定し、距離・配向性の関数として表現することで光励起エネルギー移動過程を解明し、超高密度で高秩序を特徴とする効率の良い光集中機能を持つ素子の開発が期待できる。また、ポルフィリンの互変異性に基づくホールバーニング挙動の解明を行い、超高密度で高秩序性を特徴とする分子素子の開発を目的とする。ポルフィリン環がタンパク分子に強固に保持されることによって、書き込み記憶の高温での長時間安定性や、高温にして記憶を解除して再び低温で書き込むという反復実験における回復再現性などが期待でき、記録素子として大きな可能性を秘めている。

#### (結 果)

ヘムが4個のシトクロム  $c_3$  とヘムが1個のシトクロム  $c_{553}$  は、硫酸還元菌 *Desulfovibrio vulgaris*, Miyazaki を培養し分離抽出し精製した。さらにHFガスを用いてこれらの鉄原子を除去した。鉄原子を完全に抜いたシトクロムの略称をP3とP553とする。



シトクロム c<sub>3</sub>とシトクロム c 553の酸化型 (Fe(III)) および還元型 (Fe(II)) の励起状態をフェムト秒過渡吸収測定システムで測定を試みたが、寿命はピコ秒以下と異常に短く、寿命を決定できなかった。これらのシトクロムは中性のトリス緩衝水溶液中では、無発光性であるが、この励起寿命の異常な短さが、ヘムが無蛍光である理由の1つになっているものと思われる。ところが、その酸化型の水溶液を酸性にすると、弱い蛍光が現れることがわかった。この蛍光の理由を調べるために、低分子のヘミンやシトクロム c の14番目から22番目までの9個のアミノ酸とヘムからなるmicroperoxidase (MP-9) にも同様の測定をしたところ、これらは完全に無発光性だった。この発光については、2つの要因が考えられる。1つは、酸性化にともなう鉄原子の自発的除去であり、もう1つは、タンパクのコンフォメーション変化にともなう無輻射遷移確率の低下である。

シトクロムでは、ヘムの鉄原子は、ポルフィリン環の4個の窒素原子と平面上で配位している他に、その垂直方向の上下で、5番目と6番目の配位子としてメチオニンやヒスチジンと強く配位して低スピン錯体を形成しており、Soret 吸収ピークも400 nmより長波長側に現れるが、これらのアミノ酸との錯形成を水酸基などに置換すると、390~395 nmにSoret 吸収ピークをもつ高スピン錯体となる。MP-9は1個のヒスチジンと配位したヘム (6番目の配位子はアンモニウム塩) をもっており、中性のトリス緩衝水溶液中では、395 nmにSoret 吸収ピークをもつが、これにヒスチジンを添加すると404 nmにシフトし、このように低分子アミノ酸を添加しても配位することがわかった。こうした結果は、ポルフィリン環と配位している鉄の5番目と6番目の配位子が、光物理過程に大きな影響を与えることを示す。しかし、1個の配位子がイオンであるために、鉄原子の固定度がシトクロム類よりも低いはずのMP-9を酸性にしても無発光性であることから、酸性化にともなう鉄原子の自発的除去という可能性は否定された。

シトクロムの場合、通常状態以外に、unfolded状態とmolten globule状態の3つのコンフォメーションの存在が提案されており、例えば、メチオニンの除去によって通常状態からmolten globule状態への転移がおこる。酸性化での鉄原子の部分除去がおこっていない以上、こうしたコンフォメーションの変化によって、ヘムの鉄原子の配位に影響が生じ、弱発光性になるものと結論づけられる。

一方、P3・P553ともにポルフィリンの比較的強い蛍光が600~700nm付近に観測された。ポルフィリン環を1つしかもたないP553のtris溶液の蛍光寿命を測定すると、3 nsと13 nsの2つの時定数のあることが認められ、鉄原子を除去したポルフィリン環の環境

が単一ではないことがわかった。さらにポルフィリン環を分子内に4個有するP3の蛍光および蛍光偏光解消の温度変化を測定し、4個のポルフィリン環のマイクロ環境について調べた。hydrophathyで見積もられるヘムの周辺極性は、シトクロムc、シトクロムc 553、MP-9が、いずれも類似の疎水的な環境であるのに対して、シトクロムc<sub>3</sub>の4つのヘムのうち3つは極性環境にあり、むしろ水と強い相互作用をおこしうることが予想される。こうした状況を勘案すると、ポルフィリン環にプロトン化したものと、プロトン化しないものが存在し、このために蛍光スペクトル・蛍光寿命が2成分化することがわかった。また、その比率に極性環境と無極性環境のポルフィリン環比率が対応している。こうしたことは、鉄原子を除去したMP-9を含めて、 $\alpha$ -ピコリンのような非プロトン性溶媒中ではきれいに1種類の蛍光成分しか示さないことから確認された。

以上のような内部環境についての情報を得た後、ポルフィリン型シトクロムであるP3とP553のポルフィリンの互変異性に基づくホールバーニング実験を、4~150 Kの温度範囲で水-グリセリン混合溶液で行った。ホール形成とホールスペクトルの変化を観察し、現在までのところ、低分子のポルフィリン環をドーブしたフィルムよりも高温で安定し、高い反復再現性をもつことが明らかになりつつある。擬フォノンサイドホールのゼロフォノン線からのシフト周波数やデバイーワラー因子を詳細に議論することで各ポルフィリン環のマイクロ環境の違いとホールバーニング挙動を明確にし、高秩序場における光反応ホールバーニングのダイナミックスを明らかにしたいと考えている。

## § 4. 光機能性ポリペプチド

### (目的)

様々な生体機能を果たすタンパクは、主に20種類のアミノ酸だけの組み合わせで構成されているが、これらの構成アミノ酸を人工的に変化させることができれば、新たな高機能性を有する人工ポリペプチドを創製できる可能性がある。今回、新たな機能として光エネルギーの利用に着目し、アンテナのように張りめぐらされた置換基が吸収した光エネルギーを1カ所に集中化させるという、いわゆるアンテナ効果を有する人工ポリペプチドの開発を行った。ここでいう「アンテナ」とは、励起状態にさせたい目的色素の光吸収帯とは異なるエネルギーの吸収域を持った第二の色素を数多く配置しておき、それぞれの色素で吸収したエネルギーが、目的色素に集中化するような機構である。このようなシステムをとることで、目的色素を励起状態にする可能性を著しく高めることができる。この際、

光吸収率が高く比較的コンパクトな色素としてナフチル基とカルバゾリル基を選び、ポリグルタミン酸誘導体であるポリ(γ-(1-ナフチルメチル)-L-グルタメート) (PNLG) とその片末端にカルバゾリル基を有するPNLG-Czを合成した。PNLG-Czは、側鎖ナフチル基の吸収したエネルギーが、末端カルバゾリル基に集中化するモデルである。このような分子のヘリックス構造は既知なので、側鎖間の距離や角度などの空間情報が明確なため、energy transferやenergy migrationを定量的に取り扱うことができる。さらに、こうしたヘリックス構造は、トリフルオロ酢酸 (TFA) やジクロロ酢酸 (DCA) などの添加によって解け、ランダムコイル状態となるために、「§0. 全体の指針」でも述べたように、構造体部品としての有用性を秘めている。また、PNLGは濃厚なTHF溶液にして冷却するとゲル化することも確認された。現時点では、PNLGおよびPNLG-Czの励起エネルギー移動を中心とする光物理過程を明確にし、その分子量依存性を調べ、ヘリックスコイル転移に基づく変化について検討した。

### (結果)

NCA重合法によりγ-(1-ナフチルメチル)-L-グルタメート (NLG) を重合する際に開始剤をブチルアミンかカルバゾールのアミン誘導体にする事でPNLGと片末端にカルバゾリル基をもつPNLG-Czを合成した (化学構造をFig. 4-1に示す)。合成したPNLG-Cz・PNLGはGPCによって分子量分布の狭い成分に細かく分取し、各々についてTOF-MSで分子量を決定した。PNLG-Czでは70量体程度まで合成することができたが、PNLGは22量体までの重合体しか得られなかった。PNLGは、重合中にヘリックス構造の剛直性のために溶解度が落ちるのか、あるいは末端部の関与する会合凝集を起こすためかもしれない。

THF溶液中でPNLGの濃度をある程度変化させてもエキシマー形成効率は変化しなかったため、THF中での凝集は無視でき、観測されるエキシマー蛍光は分子内で形成されることがわかった。エキシマー形成効率自体は分子量の増加とともに増加し、円二色性スペクトルからは、重合度10以上では同程度の右巻きヘリックス含量を示すこと

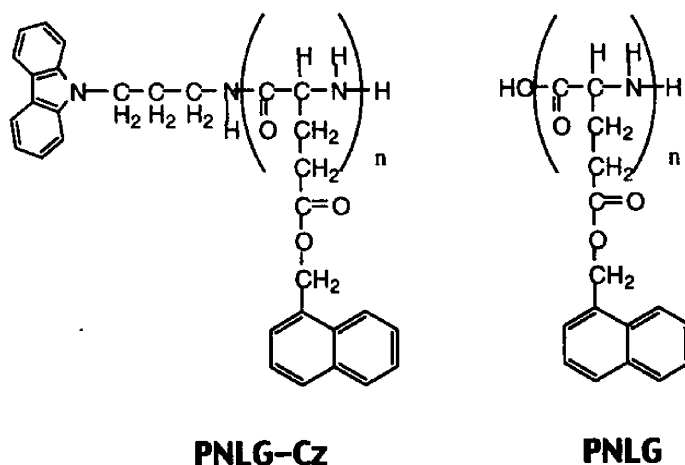


Fig. 4-1 PNLG・PNLG-Czの分子構造

から、PNLGのナフチル側鎖基で吸収したエネルギーは側鎖基間で energy migrationし、少なくとも励起寿命中に22個の側鎖ナフチル基間を移動していることになる。分子構造がわかっていることから、このエネルギー移動係数はTHF中で  $1.6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  と決定できた。また、ナフチル基の蛍光異方性比が0であり、PNLGのTHF溶液からキャストしたPNLGフィルムが極めて強いエキシマー蛍光を示すことなどから、PNLGの場合、主鎖ペプチド鎖は $\alpha$ -ヘリックス構造を取っていても、長い側鎖基は、比較的自由に運動できる状況にあることが明らかとなった。

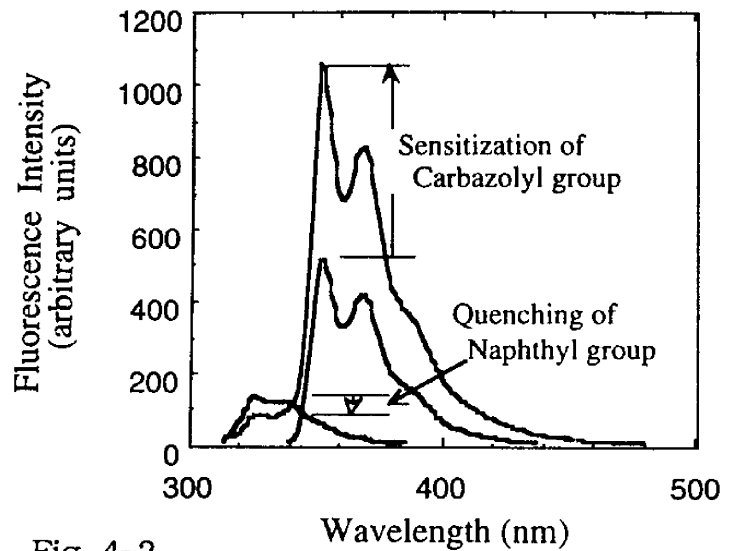


Fig. 4-2  
PNLG-Cz・THF溶液のナフチル基の消光とカルバゾリル基の増感を示す蛍光スペクトル

この結果から、PNLGの場合、主鎖ペプチド鎖は $\alpha$ -ヘリックス構造を取っていても、長い側鎖基は、比較的自由に運動できる状況にあることが明らかとなった。

PNLGのTHF溶液にTFAやDCAを加えて、室温におけるヘリックス構造からランダムコイル状態への転移について調べた。円二色性スペクトルからは、10体積%のTFAを含むTHF中で、ヘリックス構造の解けが観測されるが、蛍光スペクトル自体は、この程度のTFA含量では変化がなく、エキシマー形成効率が低くなるのは、30体積%以上のTFA濃度であった。これはPNLG-Czのナフチル側鎖からカルバゾリル末端へのエネルギー移動効率の大幅な減少が観測されるTFA含量とも一致しており、本当の意味でランダムコイル状態にするためには30体積%のTFAが必要といえる。

次に、THF溶液中におけるPNLG-Czのenergy transferについて調べた。ヘリックス構造を取ることが明らかな24量体から75量体までの11種類のPNLG-Czについて、ナフチル側鎖を励起したときの、末端カルバゾリル基の増感蛍光量を決定した。Fig. 4-2に示すように、ナフチル基蛍光は327 nm付近に、また、カルバゾリル基蛍光は352、368 nmの2つの大きな微細構造を持つバンドとして観測される。PNLG-Czのナフチル基とカルバゾリル基の各々の濃度は求められるので、直接励起されて本来示すべき蛍光強度は計算可能である。Fig. 4-2は、ナフチル基蛍光は消光され、カルバゾリル基蛍光は増感されたことを示している。この励起エネルギー移動は、カルバゾリル基蛍光に対する励起スペクトルが、ナフチル基の吸収を強く反映していることから確認された。

カルバゾリル基の蛍光から、カルバゾリル基が直接励起されて生ずる蛍光量を差し引いて求めた増感蛍光が、全てナフチル基の吸収したエネルギーから生じたとして、ナフチル基からカルバゾリル基への励起エネルギー移動量子収率 ( $\Phi_t$ ) を算出し、重合度に対してプロットしたグラフがFig. 4-3である。側鎖ナフチル基で吸収したエネルギーのうち20~30%程度が末端カルバゾリル基に移動集中していることを表している。末端カルバゾリル基から最も近い距離にあるナフチル基までの距離

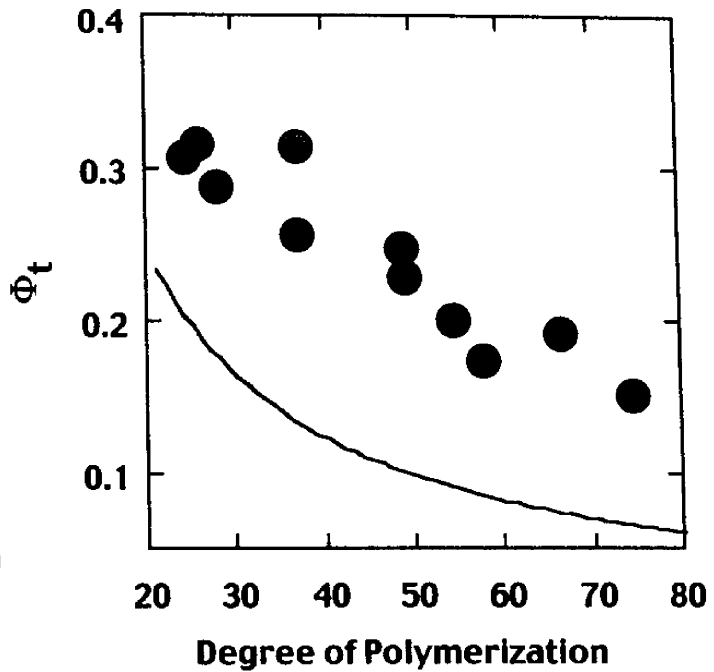


Fig. 4-3 PNLG-Czのエネルギー移動収量のPNLG-Cz重合度依存性 (実線はフェルスター式から見積もられるエネルギー移動収量)

を5.6Å、ポリアミノ酸の側鎖基間の平均距離は3.615Åとして、フェルスター式から算出した理論値と比べてみると、若干高い値を示していることが確認された。この要因として、主鎖結合からカルバゾリル基、ナフチル基までが比較的長いために起こる「揺らぎ運動」、側鎖ナフチル基間でのenergy migrationなどが考えられる。Fig. 4-3に示したフェルスター式による理論値は、側鎖基からone stepで末端基にenergy transferすることを想定しているが、本来ならば、末端基まであまりにも遠くて移動しにくい筈の励起エネルギーが、側鎖基間でenergy migrationをおこし、末端基の近くにあるナフチル基まで移動できるとすれば、結果的にこのエネルギーは末端基に到達することになる。PNLGのエキシマー形成量の分子量依存性について議論したように、少なくとも20個の側鎖ナフチル基は、励起寿命内にmigrationできるので、この効果はかなり大きいのではないかと推測される。

以上のような本研究の結果から、各側鎖基のみではなく、片末端に第2の芳香環を導入し、2成分系の光制御ポリペプチドを設計・実現し、実験データの詳細な分子量依存性を示し、アンテナ効果を有するポリペプチドを創製することができた。実際にPNLG-Czの24量体では、ナフチル基が吸収した光エネルギーの3分の1が末端カルバゾリル基に移動集中することが示された。

## § 5. 物理ゲル I (ゼラチン・水ゲル)

### (目的)

素材としてのゲルは、生活に欠くことのできない存在となっている。寒天、増粘剤など食感の多様な食材、運動靴などの衝撃吸収剤、おむつなどの高分子吸収体、凝固剤によって天ぷら油を凝固した状態もゲルである。しかし、ゲルのマイクロ構造や形成の動的機構を明確にする実験手法が完全に確立されているわけではない。本研究は、蛍光プローブ法をゲル研究に適用し、詳細な情報を得ることを大きな目的としている。そこで、代表的なゲルとして知られるゼラチン水溶液のゲル形成機構について、蛍光プローブ法を用いて実験、解析を行った。ゼラチンはコラーゲンを加水分解して得られるタンパクであり、ゼラチン水溶液のゲル化過程は、天然コラーゲンの結晶形態に戻っていく過程とも考えられている。この際、水分子がゼラチン-水ゲルの物理的結合の分子構造に加わっている可能性のあることが示唆され、<sup>1</sup>H-NMRなどで傍証が得られている。本研究では、マイクロ環境の極性変化に敏感な8-anilino-1-naphthalene sulfonic acid (ANS) を外部蛍光プローブとしてゼラチン-水ゲルに添加し、その蛍光および蛍光偏光解消測定から、物理ゲル状態におけるゼラチン分子の会合・凝集についての知見を得た。

### (結果)

ゼラチンは、牛皮のコラーゲンを原料とした市販のもの (GL100,  $M_w$ : 137,000) と、抽出した低分子量のゼラチン (GL5,  $M_w$ : 4,900; GL10,  $M_w$ : 11,200) を用いた。様々な濃度のゼラチンゲルは、ゼラチンを1 mmセルに量り取り、ANSが $3 \times 10^{-4} M$ になるように純水を用いて調節し、50℃の湯浴で加熱・溶解した後、 $4.0 \pm 0.1^\circ C$ で48時間以上放置して作製した。蛍光測定は21℃で行った。この温度では、GL100は16%ではゲルだが、GL10・GL5ともにゾルだった (測定限度: GL10 32%、GL5 63%)。

ANSの紫外可視吸収スペクトル

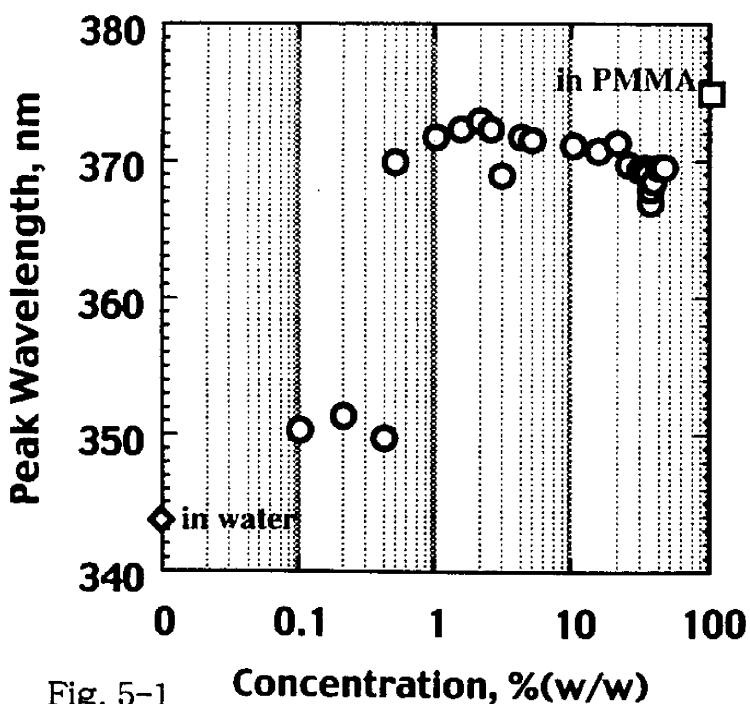


Fig. 5-1 GL100水溶液中のANS蛍光に対する励起スペクトルのピーク波長のゼラチン濃度依存性

と蛍光スペクトルは、ANSの周りの環境が水の時には吸収スペクトルのピークは350 nm、蛍光スペクトルのピークは550 nmに位置するが、周りの環境を無極性になると吸収スペクトルのピークは370 nm、蛍光スペクトルのピークは465 nmにシフトする。このように、ANS蛍光のピーク波長は極性から無極性になるに従って、90 nmも短波長側にシフトすることがわかった。

実際にゼラチン水溶液に導入したANS蛍光の励起スペクトルのピーク波長は、ゼラチン水溶液の濃度変化に伴ってシフトすることがわかった。Fig. 5-1に示すとおり、低濃度では、水中のANSに近い350 nm付近にピークをもつが、高濃度ではピーク波長は370 nm付近に変化した。これは、ANSの平均的なマイクロ環境が、ある濃度で大きく変化することを示している。この劇的な波長変化を示す濃度は、GL100が0.4 - 0.5%、GL10が0.5 - 0.6%、GL5では1.2 - 1.4%と、ゼラチンの分子量が小さいほどより高濃度で起きている。この結果は、ゲル化に先立ってゼラチン分子のヘリックス鎖の会合がおこっており、ヘリックス構造比率の高い高分子量ゼラチンほど、低濃度でヘリックス同士の会合がおこっていることを示している。言い換えれば、このような低濃度域からゲル化初期過程が起きていることを示している。実際に円二色性スペクトル測定から、低濃度でもゼラチン分子がヘリックス構造をとっていること、ヘリックス含量は、分子量の小さいゼラチンほど少ないこと、が確認された。

ゼラチン自体には、完全除去の難しい発光性の不純物があるが、蛍光成分解析によって、ANSのみの蛍光挙動を追跡することができた。不純物の影響を取り除いたANS蛍光は、ゼラチンの濃度増加に伴い、Fig. 5-2で示すとおり、徐々に短波長側にシフトしていくことが分かった。ゼラチンの全く入っていないANS水溶液では、吸収は344 nm、蛍光は552 nmにあるのに、ゼラチンの0.1%水溶液中では、励起スペクトルのピークが350 nm付近で、

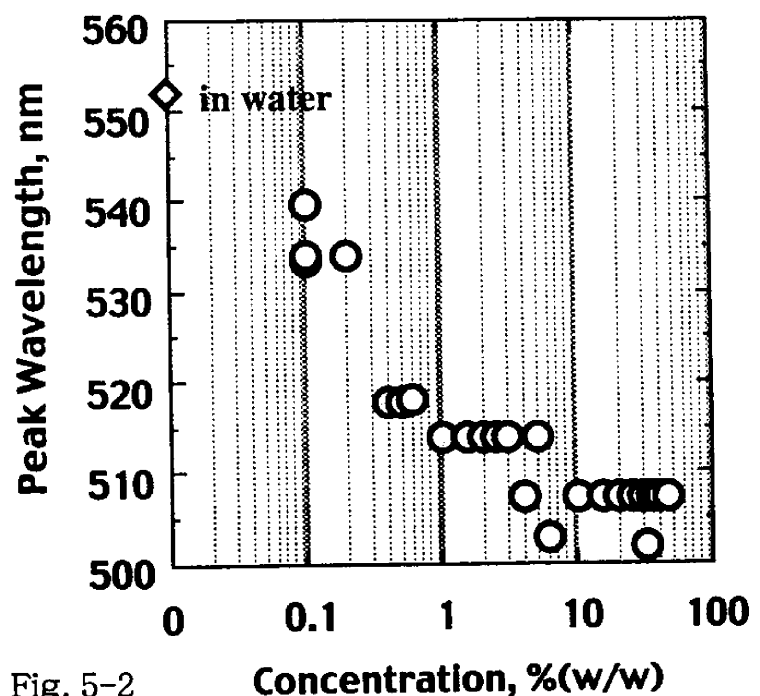


Fig. 5-2  
GL100水溶液に添加したANS蛍光のピーク波長とゼラチン濃度の関係

蛍光ピーク波長は、533 nm (GL100) や538 nm (GL10) にシフトしており、GL5濃度0.2%水溶液中では、蛍光ピーク波長は532 nmと、99%以上が水であるような環境でもANSは水中よりはるかに極性の低い環境にあることがわかる。また、濃度の増加に伴い無極性を示す短波長側にシフトすることから、ANSはゼラチン分子に吸着しやすいだけではなく、むしろ、ゼラチン分子同士の凝集部位に優先的に取り込まれていることが推察される。さらに、ゼラチン濃度が極限状態に到ると、ANSの蛍光ピーク波長はどのゼラチンにおいても500 nm付近で収束してしまう。この値はPMMA中の波長460 nmよりもはるかに極性環境にあることを示しており、実際に、水・エタノールの混合溶媒でいえば、水が半分程度を占めるほどの極性環境にあることを表している。この結果から、ゼラチン分子の凝集部は一定量の水分子を含むと結論づけられる。

このANSの蛍光偏光解消測定を行ったところ、ANSの蛍光異方性比は、水溶液中では0を示し、自由に回転運動しているのに対し、ゼラチンゲル中では、GL100・GL10ともにゼラチン濃度が1%を超えたあたりから、次第に-0.16に近づいていく。この値は、ANSが完全に固定されているPMMA中の異方性比に相当する値であり、ANSが1%のような低濃度でもゼラチン分子間の凝集部位に存在して運動を束縛されていることがわかる。尚、1%という濃度は、食品化学的には、老病人が嚥下可能なゼラチン濃度であり、この濃度以下では却って強度がないために嚥下ができず、喉を詰まらせることになる。また、今回の実験に用いたゼラチンのうち最も分子量の小さいGL5の蛍光異方性比は、GL5濃度4%をこえても0に近い値を示し、完全固定状態である-0.16の値を示すのは15%以上だった。これは、GL5のヘリックス構造の割合が少ないことによく対応している。

次にゲル中のANSの温度変化を調べた。ANS水溶液は温度変化をしても、蛍光スペクトルも励起スペクトルも形は変わらない。しかし、室温でゲル状態である、濃度16%のGL100-水ゲルの温度を上昇させると、ANSの蛍光励起スペクトルは、短波長側にシフトすることがわかった。そのピーク波長は、300 Kを境に、濃度変化と同様に大きく変化をした。300 Kより低温部では、無極性状態に近い368 nmにピーク波長があるのに対し、300 Kより高温部では、極性領域に近い357 nmに励起スペクトルのピーク波長を持つのである。ただし、全体的に見れば、370 nm成分が徐々に減少し、350 nm成分が徐々に増加し、結果的にピーク波長が370 nmから350 nmへ乗り移るのが300 K付近ということが出来る。また、蛍光スペクトルのピーク波長も同じく300 K付近を境に4 nm程の変化がみられ、低温部ではピーク波長が503 nm付近だったのが、高温部では508 nm付



近にピーク波長がシフトする。チルト法によって巨視的にゲルの融解挙動を調べると、16%のGL100-水ゲルは、295.0Kで融解がはじまり、298.5Kで完全にゾルになるが、上記のANS蛍光挙動は、このマクロな変化に対応したものであることがわかる。ただし、巨視的には4 Kほどの間におこる変化ではあるが、蛍光プローブ分子で観察される、よりミクロな領域の変化は、基本的な乗り移りが300 Kでおこるものの、変化自体はこの温度域だけではなく、室温から徐々におこり、300 K以上でもさらに続いていることがわかった。

従って、ゼラチンゲルの融解し始めの温度295.0 Kよりも下の温度で、ヘリックス分子間の凝集の解離は既におこっているし、ゲル融解温度298.5K付近で、プローブ分子環境に水の存在が高まるものの、この温度で全てのゼラチン分子間の凝集部が消滅するわけではないことは明らかである。実際に、325KまでANSの分子環境は変化している。さらに、添加したANSの偏光解消度測定からも室温付近では、ゼラチン分子間の凝集部付近にあるANS分子は固定を意味する異方性比の値を示すのに対し、温度上昇とともに、異方性比は徐々に絶対値を減少させ、305 K以上では、ANS分子は完全に自由に動き回っているといえる。このように、徐々にANS分子の固定が開放されるという結果から、ヘリックス分子の凝集のゆるみとヘリックス構造の解けは、同時におこっているものと推測される。

以上のように、温度変化に伴うゼラチンの構造変化をまとめると、温度の上昇に伴い、ゼラチン分子間の凝集部分は、ヘリックス構造の部分的な解けとともに、壊れ始め、水分子の影響が高まり、徐々にこの部分での極性が増大する。そしてこの凝集部位の解離が、ある限界を超え始めると全体的な構造も乱れはじめ、巨視的にもゲルが融解する。しかし、巨視的にゾルになっても、ヘリックス鎖はまだ存在し、昇温とともに、ヘリックス鎖間の解離とヘリックス構造の解けが、さらに連続的に進行していく、というわけである。

このように、蛍光プローブ法の適用によって、ゲル化に先立つ凝集挙動、ゲル融解に先立つ凝集部位のミクロ環境変化などの新しい知見を得ることができた。

## § 6. 物理ゲル II (立体規則性熱可逆ゲル)

### (目的)

熱可逆ゲルについては、ゲル構造の決定をしたり、ゲルネットワークを構成している分子と溶媒分子との相互作用に関する情報を得たりするための絶対的な測定手段がないのが現状である。例えば、イソタクチックポリスチレン (iPS) は、ほんの1重量%で、99重

量%のデカリン分子をゲル構造として保持し、その巨視的な流動性を止めてしまうが、1重量%のiPS分子のヘリックス構造やその凝集部分からのX線散乱を構造決定の情報と利用するのは不可能に近い。また、99重量%もあるデカリン分子のうち、どの程度のデカリン分子がゲルネットワークと接しているのかを斟酌すれば、iPSとデカリンの相互作用を議論するのが大変であることがよくわかる。

本研究室では既に、iPSのtrans-デカリンとcis-デカリンゲルについて、隣接した側鎖フェニル基間で形成されるエキシマー蛍光からの情報を基にして、①iPS分子のヘリックス構造は、多くの研究グループが主張していた12<sub>r</sub>-ヘリックス構造ではなく、3<sub>r</sub>-ヘリックスもしくはそれに近い構造であること、②希薄溶液でもiPS自体は、温度によってヘリックス構造を形成し、これらが凝集して微結晶のようになり、ネットワークが構築されていくこと、③ゲル形成温度では、巨視的にゲル状態になっても、その内部では、時定数100時間程度で、さらにヘリックス構造の成長と凝集が進行していること、④ヒステリシスを示す温度変化の反復図を蛍光情報から容易に得られること、⑤trans-デカリンとcis-デカリンでは、ゲル形成時の時間変化の関数型が異なり、前者は時間に対して、1指数型の関数、後者は、2指数和型の関数になることが初めてわかり、このことは、iPS分子と溶媒デカリン分子との間で一種のpolymer-solvent compoundを生成している可能性を強く示唆するものといえた（これらの説明と文献については、本報告書 p. 155を参照されたい）。

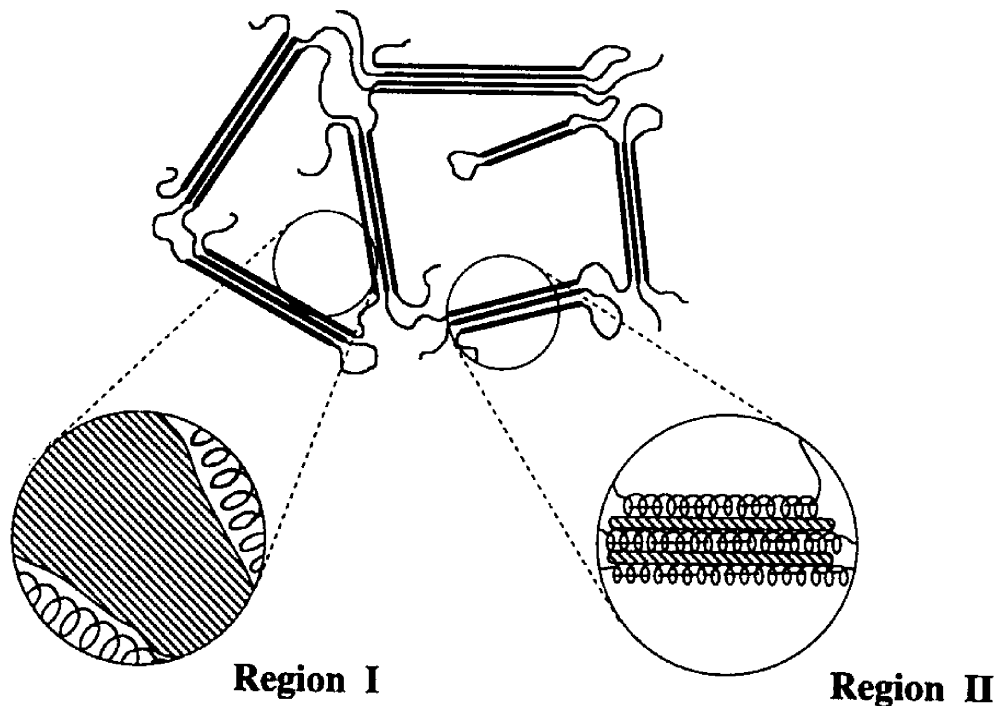


Fig. 6-1 ゲル構造の模式図

交付期間内に、私たちは、①ゲル形成時に polymer-solvent compound を形成する可能性を調べるための方法を考案し、② iPS および シンジオタクチックポリスチレン (sPS) の物理ゲルの溶媒の存在している空間とその運動性についての知見を得た。

### (結果)

Fig. 6-1 に iPS・デカリンゲル中に存在する溶媒分子の領域を示す。溶媒分子の存在領域としては、溶媒分子が凝集している部分 (Region I) と iPS 分子が凝集している部分 (Region II) および、両者の界面を考えることができる。このうち、界面については、私たちの方法では、明確な情報を得ることは難しい。また、Region II では、polymer-solvent compound が形成されている可能性があり、その 1 つのモデルとして Guenet に よって提唱された ladder-like model を Fig. 6-2 に示す。ヘリックス構造をとる iPS 分子 同士の間 にデカリン分子が配位する構造である。

方法としては、分子サイズの異なる蛍光性分子を添加し、その蛍光異方性比を求めよう というものである。ここで用いた蛍光性分子は、naphthalene (NP)、1-methylnaphthalene (MN)、1,5-dimethylnaphthalene (DMN)、anthracene (AT) であり、それぞれの蛍光異方性比は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリスチレン (PS) フィルムにドープして求めた。分子サイズの大きな蛍光性分子を添加した場合には、Fig. 6-1 の Region II あるいは Fig. 6-2 の黒丸の位置に入ることにはできないので、殆どの分子は Fig. 6-1 の Region I に存在することになる。即ち、分子サイズの大きな蛍光性分子の挙動は Region I の溶媒分子の挙動に準じていると考えることができる。逆に、Fig. 6-2 の黒丸の体積と同程度かそれ以下の体積をもつ蛍光性分子の場合には、このような位置に入りうるので、分子サイズの小さな蛍光性分子を添加したときに、もしその分子運動が束縛されていれば、Fig. 6-2 の黒丸のような自由体積の存在を間接的に明らかにできるというわけである。さらに、添加する分子のサイズを変化させて、どの大きさの分子を添加したときに固定されるのかを調べれば、この Fig. 6-2 の黒丸のような自由空間についての知見が得られるだろう、というわけである。Region II あるいは Fig. 6-2 の黒丸の部分の存在確率は、iPS 濃度が高いほど増加するはずなので、iPS 濃度の異なるゲルごと

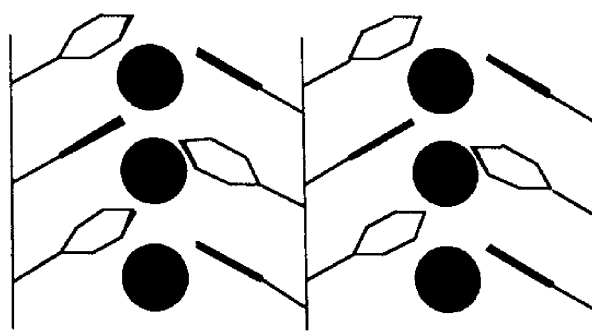


Fig. 6-2  
Ladder-like モデルで示される polymer-solvent compound : 黒丸は溶媒分子を示す

に、分子サイズの異なる蛍光性分子を一定濃度ずつ添加し、その蛍光異方性比を測定した。

MN、DMN、ATをiPSのtrans-およびcis-デカリングルに添加して、蛍光スペクトルを測定したところ、エキシマーなどの蛍光は認められず、添加分子は基本的に均一に分布していることがわかった。この3種類の蛍光性分子の蛍光異方性比は、iPS濃度が20%のゲルにおいても、いずれもデカリン溶液中と同様に0の値を示し、添加し

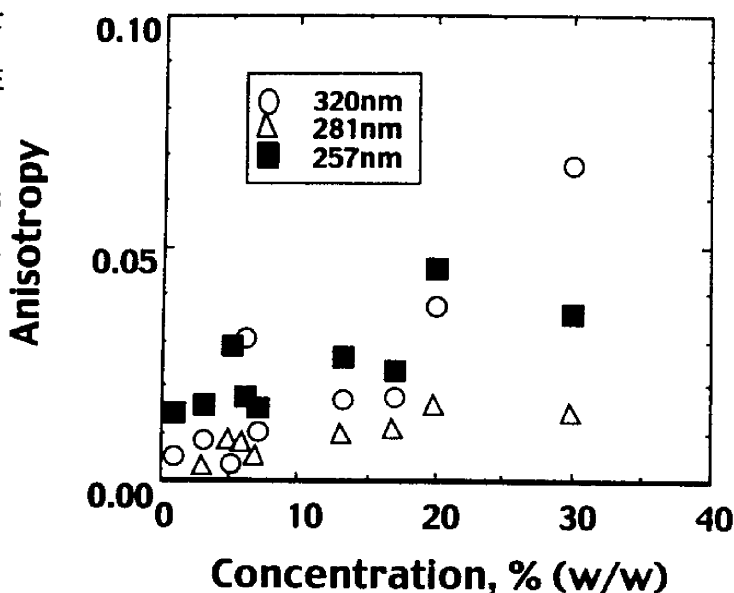


Fig. 6-3  
iPSのcis-デカリン溶液に添加したNPの蛍光異方性比のiPS濃度依存性

た分子の運動が全て自由であることがわかった。これは、この程度の分子サイズでもFig. 6-2の黒丸部分の体積よりも大きくて、こうした位置に固定されることはなく、(1)全ての添加分子はRegion Iに存在すること、(2)添加分子が自由に運動していることから、Region Iの溶媒分子の運動は束縛されておらず、運動可能であることを意味している。

一方、分子サイズの小さなNPをiPSのcis-デカリン溶液に添加した際の蛍光異方性比の変化をFig. 6-3に示す。iPS濃度が増加し、ヘリックス構造同士の会合部分が増えるのに従って、一定量添加したNPの蛍光異方性比の値がどんどん増加していることがわかる。NPは、MN・DMN・ATよりも小さいので、Region Iに分布した場合に蛍光異方性比が0になるのは当然のことと思われる。故に、NPが分子運動をある程度制限されたような蛍光異方性比の値を示すのは、これらを固定できるような領域、即ち、Region IIあるいはFig. 6-2の黒丸のような領域にNPが存在できるためと考えられる。このような自由空間が存在する以上、ナフタレンと分子サイズの似通っているデカリン分子がFig. 6-2の黒丸領域に存在できることは間違いない。

本研究では、iPS-デカリングルがladderlike modelを形成していることを強く示唆する結果となったが、この点に関してはさらに以下の傍証も得ることができた。ポリスチレンの吸収スペクトルのピーク波長である257 nmで励起した場合のNPの蛍光異方性比がポリスチレンフィルム中では0であった。これは、ポリスチレンのフェニル基間のenergy

migrationやフェニル基からNPへのenergy transferがおこるためである。しかし、iPS-デカリングル中における257 nm励起では、energy migrationやiPSのフェニル基からNPへのenergy transferが存在していると思われるにも関わらず、NPの蛍光は偏光解消されていない。

このことは次のように解釈することができる。iPS-デカリングル中では257 nmの励起光を吸収するのは主としてiPS中のフェニル基である。iPSのフェニル基とヘリックス間に取り込まれたNPとの平均距離が非常に短いため、フェニル基間でのenergy migrationの繰り返しが起こる前に、1ステップでフェニル基からNPへのenergy transferが起こる。そのためにNPから発せられる蛍光は十分に偏光解消されておらず、異方性比は大きな値を示すというわけである。このiPS-デカリングル中におけるNPの蛍光挙動は、一部のNP分子がRegion IIに存在し、拘束されていることを強く示唆している。

GuenetはiPS-デカリングル中ではiPSモノマーユニットあたりcis-デカリンでは1.89、trans-デカリンでは1.15の分子がとらわれていることをDSC測定によって決定した。さらに、これまでに行ってきたiPSのゲル化過程におけるiPSのエキシマー蛍光の追跡により、iPS/trans-デカリンのゲル化の時定数（35h at 290K for 1.4%(w/w)）はiPS/cis-デカリンのゲル化の時定数（92h at 290K for 1.4%(w/w)）と比較してはるかに短いことがわかっている。NP分子、trans-およびcis-デカリン分子の最も離れた水素原子間距離は、7.2、7.3、6.1 Åである。平面型に近いtrans-デカリンはNPとほぼ同様のサイズと占有体積をもち、一方、cis-デカリンは若干小さい。iPSヘリックス間に存在するRegion IIはNPが存在できる程度の大きさを持つ。この空間に小さなcis-デカリン分子が取り込まれる場合、いくらRegion IIが非常に狭い限られた空間であるとはいえ、trans-デカリンの場合よりも比較的分子運動が可能であると考えられる。そのために、iPS/cis-デカリングルの安定化にはiPS/trans-デカリングル以上の時間を要し、また取り込まれる分子数が全体としてtrans-デカリンよりも多くなるものと考えられる。

次に、シンジオタクチックポリスチレン（sPS）においても、熱可逆ゲルを形成するとは認定できない、trans-およびcis-デカリンと、熱可逆ゲルを形成すると認定できるクロロホルムの3種類の溶媒について、sPS濃度を変化させて、添加したNPの蛍光異方性比を調べた。この実験の結果は、いずれの場合にも、NPの蛍光異方性比が明らかにsPSの濃度増加とともに増加した。従って、sPSヘリックス間の会合部位の増加にともない、その分子運動を抑制されるNP分子が増えていることを示唆するものといえる。sPSにおい

でも、sPSヘリックス分子間にFig. 6-2のような自由空間が存在し、sPSと溶媒の分子化合物が存在しうることを示している。

ただし、同濃度で、sPS-デカリン中（異方性比 = -0.013）よりもsPS-クロロホルム中（異方性比 = -0.061）のNPの蛍光異方性比が大きいことから、ヘリックス構造をもつsPS分子間には、デカリン分子が入り込めるような自由体積が十分でないために、polymer-solvent compoundをそれほど作りやすくないために、結局、ゲルネットワーク生成よりも、結晶沈殿化が優先して、ゲルを形成しにくいのだと推測できる。その点、クロロホルムは分子サイズも小さく、安定なpolymer-solvent compoundを形成するものと思われる。

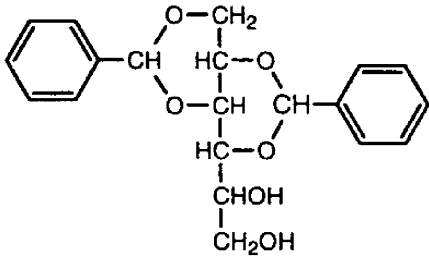
iPSゲルとsPSゲルでは、ヘリックス構造が異なるが、こうした結晶性の高い立体規則性高分子では、結晶化がおこるか、溶媒分子と分子化合物をつくるかが、ゲル化の分かれ目といえる。本研究は、光プローブ法が、こうしたゲル化機構とゲルネットワーク構造の解明に極めて有効であることを証明し、ゲル構造制御のための基本情報を実際に得ることができた。

## § 7. 物理ゲル III (ソルビトール誘導体ゲル)

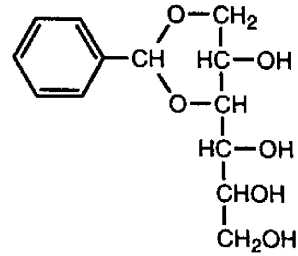
### (目的)

ソルビトールは糖アルコールとして非常に用途の広い6価アルコールである。この水酸基にベンジリデン基を導入したジ-O-ベンジリデン-D-ソルビトール (DBS) は水に不溶であるが、有機溶媒にはアルコールから脂肪族炭化水素まで加熱溶解し、特にポリオールに対しては有機低分子の熱可逆ゲルを形成する。これらソルビトール誘導体のエチレングリコール溶液のゲル化については、水素結合やベンゼン環同士の相互作用よりもむしろ分子構造のバランスが影響しているものと考えられるが、動的粘弾性やDSC測定によるマクロ情報だけではこうした影響を明確には捉えられない。本研究では、8種類のDBS誘導体を合成し、ゲルの巨視的な情報を与えるDSC・動的粘弾性・X線散乱の測定と、ゲル内部のベンゼン環の挙動やミクロ環境についての情報を与える蛍光測定から、ゲル安定性と化学構造の関係を明らかにし、また、溶媒の役割について考察し、低分子熱可逆ゲルの形成要因についてその根本要因の解明を試みた。

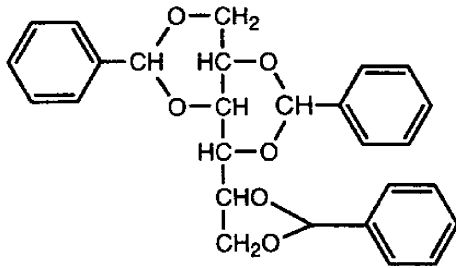
光機能性を示す素材としての低分子有機ゲルは、今後極めて重要な分野となることが期待され、光照射などのオンオフで構造体の生成・消滅を制御することを将来的な目標としている。



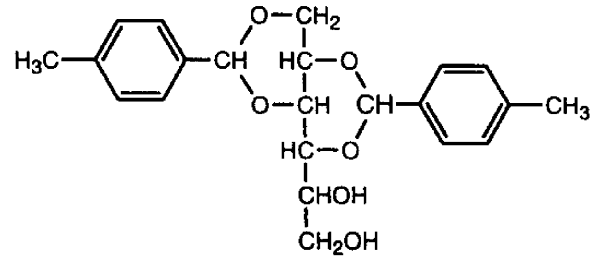
**DBS**



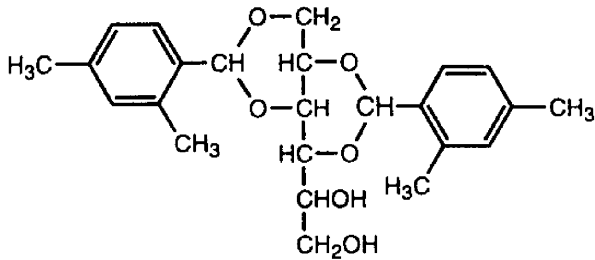
**MBS**



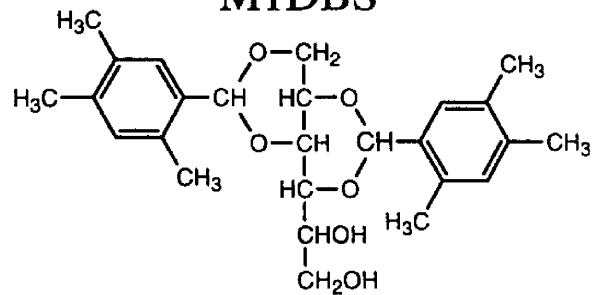
**TBS**



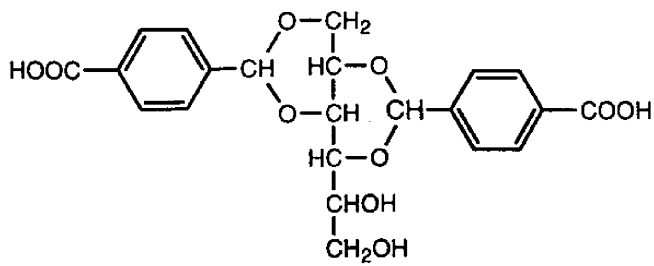
**MIDBS**



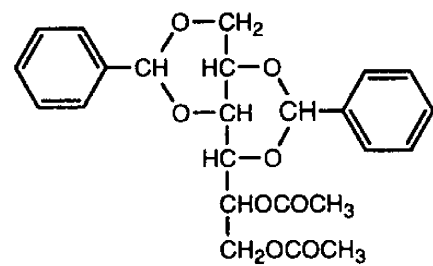
**M2DBS**



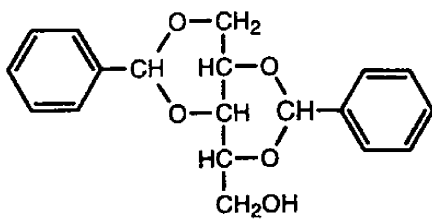
**M3DBS**



**CDBS**



**DBDAS**



**DBX**

Fig. 7-1 DBS誘導体の化学構造

## (結 果)

本研究の目標は、① 蛍光プローブ法を凝集・配向の指標として適用できることを明らかにする、② 溶媒分子がゲル化に及ぼす影響を明確にする、③ 分子構造がゲル化に及ぼす影響を明確にする、ということである。そこで、DBSのベンジリデン基の蛍光挙動を、DSC・粘弾性・X線散乱などの測定結果と比較するために、濃度と温度を変化させて比較検討した。溶媒については、エチレングリコールを主要溶媒とし、比較するためにジエチレングリコール (DG)、トリエチレングリコール (TRG)、テトラエチレングリコール (TRG)、グリセロール (GL) を使用した。化学構造の変化を調べるためには、(1) ベンジリデン基の導入数の違いの影響、(2) DBSのベンゼン環部分への置換基導入の影響、(3) DBSの側鎖水酸基部分の化学修飾の影響を調べた。Fig. 7-1 に本研究で扱ったD-ソルビトール誘導体の化学構造式を示す。(1)に関しては、1モルのD-ソルビトールに対して、酸触媒下で脱水縮合させるベンズアルデヒドの量を1、2、3モルとしてベンジリデン基の導入を1個、2個、3個としたMBS、DBS、TBSを合成した。(2)については、ベンズアルデヒドの代わりにベンゼン環が置換されたベンズアルデヒド置換体を用いて、M1DBS・M2DBS・M3DBS・CDBSを合成した。(3)については、ソルビトールの代わりに、炭素数の1個少ないキシリトールから合成したDBXと、DBSの5位と6位の水酸基をアセチル化したDBDASを合成した。

DBS-EGにおいては、DBSを150℃前後でEGに溶解させた後、-20℃で急冷したところ、0.5%以上の濃度でゲル化が起こった。1 mmセル中にゲルを作製し、DBS濃度の変化に伴うベンジリデン基の蛍光スペクトル変化を追跡したところ、DBS濃度の増加に伴い蛍光スペクトルのピークが長波長側にシフトしていた (Fig. 7-2)。ゲル化が起こらない濃度においても蛍光ピークのシフトが確認されたが、ゲル化点での変化が特に大きかった。長波長側への蛍光スペクトルのシフトは、あるDBS分子のベンジリデン基が別のDBS分子のベンジリデン基と3.5Å以内

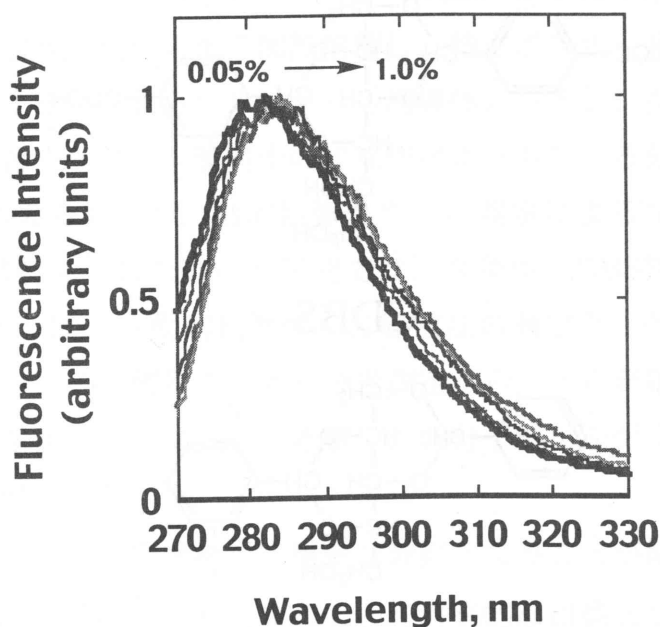


Fig. 7-2 DBS-EG蛍光スペクトルのDBS濃度変化 (0.05、0.1、0.3、0.5、1%)



で平行に配向し $\pi$ 電子をオーバーラップさせて共鳴安定化するという基底状態での変化によるものであると結論づけられる。従って、この蛍光シフトが観察されることから、DBS分子は0.1%の低濃度においても凝集し、分子間のベンジリデン基が接触し得る位置に存在していることがわかる。

一方、MBSおよびTBS-EGゲルについて蛍光スペクトルの濃度依存性を調べたところ、TBS-EGゲルは0.1%でも蛍光ピークのシフトが確認されたが、MBS-EGゲルは高濃度溶液においても非常に小さなシフトしか起こらず、むしろ長波長側にエキシマー蛍光と帰属される蛍光成分が増加していることがわかった。このことは、DSCの測定結果からゲル形成エンタルピー ( $\Delta H_s$ ) やゲル融解エンタルピー ( $\Delta H_m$ ) がDBSやTBSに比べてはるかに低く、ゲルの安定性が劣っていることによく対応している。これと同様のことはFig. 7-1に示した全てのDBS誘導体で成り立った。即ち、少なくともこのシステムにおいては、① DBS誘導体が凝集してファイバーを形成する際に、安定なファイバー形成時には、ベンジリデン基同士が平行配向し、蛍光スペクトルが長波長側にシフトする、② DBS誘導体が安定なゲルネットワークを生成しない系では、分子のゆらぎ運動が可能で、エキシマー蛍光が観察される、ことがわかった。

次に、DBS-EGゲルの蛍光スペクトルの温度変化測定を、温度制御のよいクライオスタット中で行った。室温から5 KおきにDBS-EGゲルを昇温し、各温度で蛍光スペクトル形が一定になるまで (2 ~ 20 時間) 待っては昇温するという方法で測定した。このとき、DBS濃度が、1%・5%・10%のいずれの場合も、365から370 K付近において、セル中で針状結晶が成長することが確認された。このことは、溶媒EGとDBSファイバーの水素結合の切断がこの程度の温度領域でおこることを示している。そこで、DBSファイバーと溶媒との水素結合能について明らかにするために、EG以外に、DG、TRG、TRG、GL中でのゲル形成およびゲル融解エンタルピーを求めた。方法は、いずれの場合にも5種類以上の濃度で、各々2℃/minで5℃から昇温し、吸熱ピークが現れてからさらに10~15℃以上昇温し、この

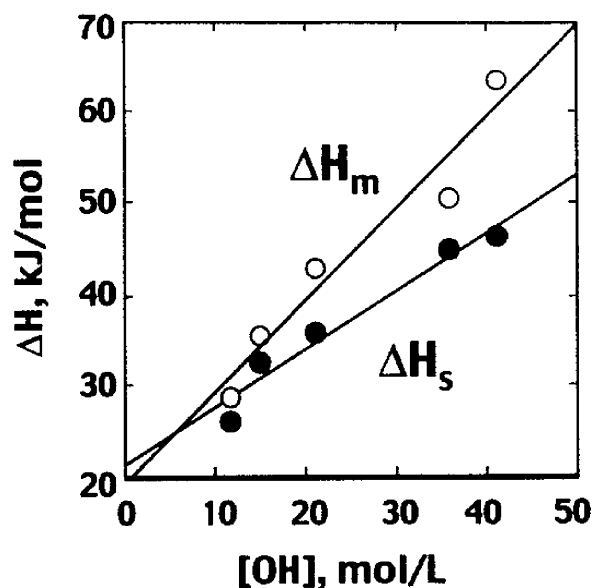


Fig. 7-3  $\Delta H_m$ ・ $\Delta H_s$ と溶媒中のOH基の密度との関係

高温状態で15分アニールしてから2℃/minで冷却してDSC曲線を得、これらのエンタルピー値を平均した。この結果、● エンタルピーは各溶媒固有の物性パラメーターには特に依存しない、●  $\Delta H_s$ と溶媒中のOH基の密度(=1000dn/M:d、密度:n、溶媒分子の化学式中の水酸基数:M、溶媒分子の分子量)は直線関係(Fig. 7-3)にあり、 $\Delta H_m$ と溶媒中の水素結合に関与できる官能基の密度

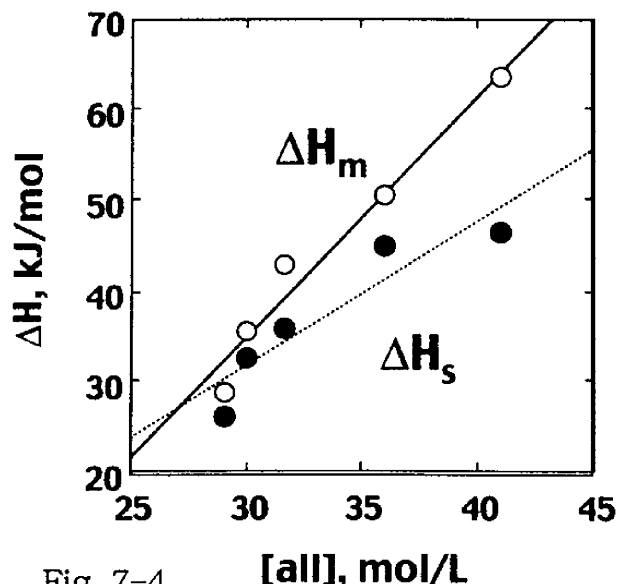


Fig. 7-4  $\Delta H_m \cdot \Delta H_s$ と溶媒中の水素結合に関与できる官能基の密度との関係

(=1000dm/M:m、溶媒分子の化学式中の水素結合に関与できる官能基(水酸基・エーテル基)の数)は直線関係(Fig. 7-4)にある、ことがわかった。このことは、DBSファイバーが主にDBS分子から形成され、ファイバー表面に溶媒分子が水素結合して、これを支えている、ということを示唆するものである。また、ゲル形成( $\Delta H_s$ )については水素結合能力の高い水酸基の影響が強いものの、一旦、低温状態でゲルが熟成されると、室温付近では分子運動の激しさから殆ど水素結合がなされなかったような部位でも、低温化および成長するネットワークによる束縛のために分子運動が低下して、水素結合を安定化させ、全体としては、より強い分子間相互作用をもつようになると思われる。このような理由のために、 $\Delta H_s$ よりもゲル融解エンタルピー( $\Delta H_m$ )が大きく、しかもその大きさが、溶媒中の水素結合に関与できる官能基の密度に相関すると結論づけられる。

次に、DBSファイバー自体の形成要因について検討した。Fig. 7-1の全ての誘導体についてEG中での吸熱エンタルピーを求め、Table 7-1にまとめた。方法自体は、上記の

Table 7-1 DBS誘導体-EGのゲル融解エンタルピー

サンプル名	$\Delta H_m$ (kJ/mol)	サンプル名	$\Delta H_m$ (kJ/mol)
DBS	47.8	MBS	21.1
TBS	42.7	CDBS	20.6
M1DBS	20.7	DBDAS	34.2
M2DBS	20.8	DBX	35.7
M3DBS	18.6		

溶媒効果を調べたDSC実験と同様で、5種類以上の濃度の異なる溶液ごとの測定を平均したものである。濃度によってはゲルとは定義できない場合があるが、この吸熱エンタルピー自体はほぼ一定だったので、こうした場合も $\Delta H_m$ として扱った。

これらの結果は、DBSのベンゼン環部分を置換すると、ゲルの安定性が明らかに落ちることを意味している。逆に、DBDASやDBXの $\Delta H_m$ は大きいので、単に水素結合をしやすいということはゲルの形成に大した影響を与えないことを示している。このことは、また、上記の溶媒分子との相互作用がこの場合のゲル化の主要因ではないこととよく一致している。基本的にTable 7-1の結果は、DBS誘導体分子の分子バランスがいかにファイバー生成に適しているかという観点で議論すべきかを示唆している。実際に、蛍光スペクトルでも、ベンゼン環が置換されたものは、エキシマー形成をおこし、置換度の高いM3DBSに至っては、ベンゼン環同士の相互作用も認められず、極めて不安定な状態といえる。

以上のことから、① DBS誘導体のベンゼン環の置換基効果、即ちその配向がゲル化に

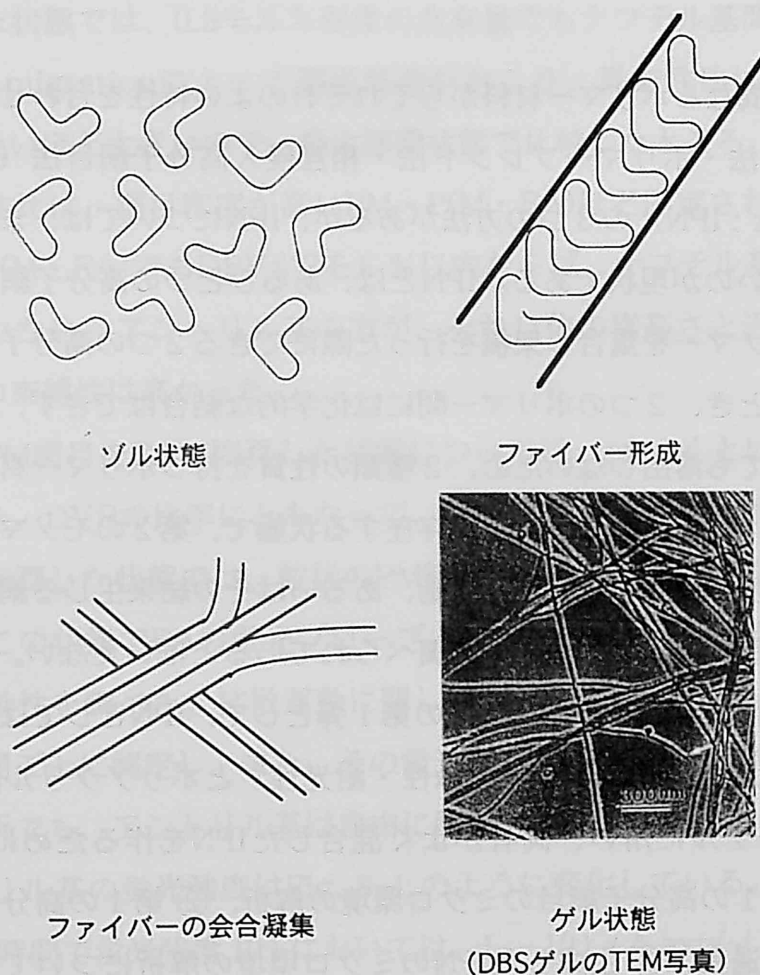


Fig. 7-5 DBS誘導体の物理ゲル形成過程

重要であること（ベンゼン環が未置換であれば十員環部分は積み重ね方向に配向しやすい）、②水酸基の存在は溶媒との相互作用に必要なはずであるが、ゲル化の安定化にはあまり影響を与えないこと、を結論としてあげることができる。従って、DBSおよびDBS誘導体のゲル化の要因については、Fig. 7-5の模式図のように考えることができる。これらの分子は分子サイズも大きく、3次的に完全に規則的な配向をとるのは容易ではない。しかし、立体規則的な十員環部分のために、この部分の積み重ね方向には配列しやすい。従って、結晶化を考えた場合に、十員環部分の積み重ね方向には成長しやすいが、これに比べて、その垂直方向への結晶成長が悪いために、結果的にファイバーの成長が優先され、これらファイバー表面に溶媒分子が水素結合していくために、ゲルネットワークが構成されていく。このような要因は低分子有機ゲル生成にある程度共通したものではないかと私は推測している。

## § 8. 相互侵入高分子網目

### （目的）

2種類の特性の異なるポリマー材料からそれぞれのよい特性を合わせ持つ材料を得る方法として、共重合法・ポリマーブレンド法・相互侵入高分子網目法（Interpenetrating Polymer Network : IPN）の3つの方法があるが、IPNについては、まだまだ十分に研究が展開されていないのが現状である。IPNとは、あるひとつの高分子網目が存在する状態で、新たに別のモノマーを重合し架橋を行った際にできる2つの高分子網目が絡み合った状態をいう。このとき、2つのポリマー間には化学的な結合はできず、しかも2種のポリマーは溶媒によっても溶出しないため、2種類の性質を持つポリマー材料として使うことができる。しかし、第1の高分子網目が存在する状態で、第2のモノマーを重合・架橋させる際のマイクロ環境や網目中での重合挙動、あるいはその結果生じる網目同士の絡み合ったIPNのマイクロ構造の内部解析は十分に調べられているとはいえない。本研究では、IPNの形成過程と内部情報を調べるシリーズの第1弾として、IPNとしては相溶性のよいポリメタクリル酸メチル（PMMA：電気絶縁性・耐光性）とポリアクリル酸エチル（PEA：耐熱性）の系をモデルに用い、両者がよく混合したIPNを作るために、①第2のモノマーで膨潤した第1の高分子網目のマイクロ環境の解析、②第1の高分子網目中での第2のモノマーの拡散過程、③生成したIPNのマイクロ環境の解析について、蛍光プローブ法を適用して検討した。尚、ともに網目密度は混入したジビニルベンゼン（DVB）のモル

%で制御した。測定方法としては、メタクリル酸メチル (MMA) 及びアクリル酸エチル (EA) 中に各々微量のメタクリル酸 (1-ナフチルメチル) (NMMA)とアクリル酸 (9-アントリルメチル) (AMA)を蛍光プローブ基として結合導入し、各々の蛍光異方性比と、両者の間のenergy transfer収量を求めることによって内部解析を試みた。

(結果)

PMMA網目 (PM) の粉末状態、PMを EAで膨潤した状態、PMMA網目とPEA網目の IPN (P(M・EA)) の粉末状態、P(M・

EA)をTHFで膨潤した状態において、ナフチル基の蛍光異方性比を測定し、分子運動について調べた。粉末状態では、0.8モル%程度の含有量でもナフチル基間の平均距離が短いため、energy migrationによって偏光解消がおり、異方性比は0だった。膨潤量は、網目密度の低いほど大きいので、最大膨潤状態で比較したところ、ナフチル基・アントリル基の異方性比は、網目密度が高いPM・P(M・EA)ほど固定されていることがわかった。ただし、P(M・EA)でもDBVが3モル%以内ならば、ナフチル基はほぼ0で、運動を制限されてはいない。アントリル基の方が、それ自体の高さと近傍のPEA網目側鎖のために、運動の束縛性は高かった。

一方、第1のPM網目をEAで膨潤した状態については、pregel というような環境にあることがわかった。DVBの比率にともなって、網目密度の高いPM網目ほど膨潤しにくいわけだが、この膨潤した状態では、粒状のPM網目が、全体で均一に分布し、ゲルのような形状を示す。この状態でEAの蛍光プローブとしてAMAのEA溶液を上部から一定量滴下して、その運動性を調べた。拡散運動に関しては、pregel 面から一定距離のスポットの蛍光を一定時間ごとに測定し、また、その蛍光異方性比を調べた。蛍光異方性比は、どの時間、どの場所でも、アントリル基は自由に動き回っていることがわかった。連続測定におけるアントリル基の蛍光強度はFig. 8-1 のように変化している。この最終的に一定化する値  $I_{\infty}$  と各時間で蛍光強度  $I(t)$  においては、 $I_{\infty} - I(t) = A \exp(-t/\tau_d)$  の関係が成り立つ。この緩和の時定数  $\tau_d$  を上層からの距離と網目密度を変化させて比較検討した。さ

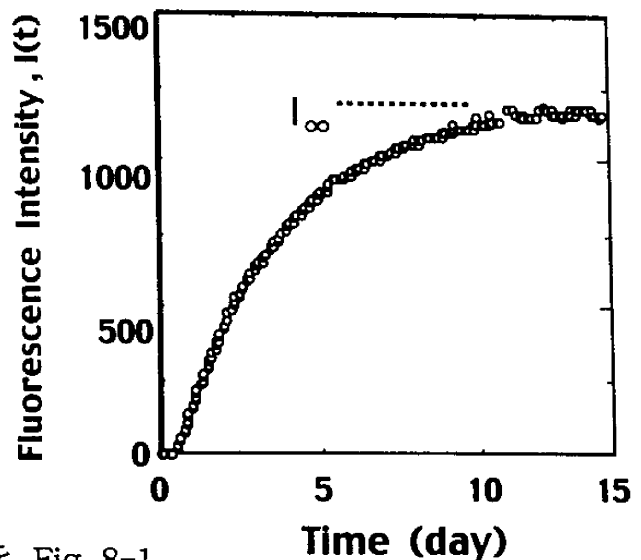


Fig. 8-1 1 mmセル中で、DVB2.8%のPM網目をEAで最大に膨潤させ、上層から4.1 cmの部分のAMA蛍光強度を1時間ごとに測定したときのピーク強度変化

らに、ナフチル基の吸収波長で励起したときのアントリル基の増感蛍光量を測定し、フェルスター機構から見積もられるアントリル基 (AMA) とナフチル基 (PM) の平均距離を、場所と時間ごとに調べた。その結果、① DVBが10%以上で網目密度が高い場合には、PM網目の中にAMAは侵入できないが、それ以下では、網目密度が低いほど侵入可能であること、② このpregel 状態は、膨潤したPM網目のマイクロ粒子同士が接触して繋がりを、ネットワークを形成していること、③ 添加されたAMAは、各々のマイクロ粒子に入っては出て、段々、上部から下部へと拡散していくこと、④ 一定体積中の平均AMA濃度よりもマイクロ粒子中のAMA濃度は高くなっていることから、網目密度の大きさに依存して、マイクロ粒子に一旦入ったAMAは外へ出にくくなっていること、⑤ このため下部に拡散できるAMA量は、移動距離が長くなるほど少なくなること、⑥ 網目密度が小さいほどAMAは出入りを繰り返すので上部から下部への拡散運動は遅くなり、逆に平均網目密度の高いPM網目ほど、AMAが侵入できないマイクロ粒子が多く、下部への拡散運動は速くなることがわかった。AMAより分子サイズの小さなアントラセンを用いた実験でこのことは確認できた。

また、相互侵入高分子網目P(M・EA)の粉末状態では、ナフチル基からアントリル基へのenergy transferによって20~80%の増感がおこっており、網目間の入り組み方の度合いを細かく見積もる尺度となることがわかった。網目密度の小さなP(M/EA)ほどその効率が大きいものの、網目密度の大きなPMから作製したP(M/EA)では、アントリル基の導入に制限があるため、増感量は低く抑えられていた。

## § 9. その他 (芳香族ポリエステル・ガンマ線分解・生分解・化学進化)

ここでは、「エキシマー状態を利用した光応答性システムの構築」とは直接の関連性はないが、研究室の1997年4月から2000年3月までの研究成果の一端と、現在進行中の研究テーマについて簡単に紹介させていただく。

### § 9-1. 芳香族ポリエステル

私たちの研究室では既に、poly(ethylene terephthalate) (PET) のフェニレン基の蛍光が、結晶部分と非晶部分で異なることを明らかにした。これは、結晶中では、どのフェニレン基の $\pi$ 電子も他のフェニレン基やカルボニル基の $\pi$ 電子と3.5Å以内に位置することができないために、必ずオーバーラップできず、孤立したフェニレン基の蛍光を示すのに対して、非晶領域では、配列が乱れて、 $\pi$ 電子同士が3.5Å以内の距離で接触して、 $\pi$ 共

鳴をおこし、その結果、孤立したフェニレン基よりも長波長側へシフトした蛍光を示すためである。この2つの蛍光強度比が密度法などで決定した結晶化度と比例するため、「蛍光測定によって結晶化度を簡便に測定しうる」わけである。この方法を利用して、PETの結晶化過程のダイナミックスを測定することができた。

この蛍光法が芳香族ポリエステル全般にある程度有効であることを示すために、poly(butylene terephthalate) (PBT) についても同様の測定を行い、PETと共通の挙動をすることを既に確認し、さらにpoly(ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) (PEN) の研究を展開していく予定である。

## § 9-2. PETの放射線分解・生分解

廃棄プラスチックの処理という観点で、PETの分解挙動について調べた。もともとのプランは、PETを生分解する試みの一環である。1つの方策として、PETのフェニレン基などに水酸基を導入して、これを炭素源とする微生物・菌がないかを調査したものである。芳香環のみよりも酵素反応を受けやすくなることを期待しての処置だった。部分的に水酸基を簡便に導入できないか、ということで、PETに $\gamma$ 線照射し、さらに照射フィルムをいくつかの菌の培養液中に浸したり、土壌中に放置して分解挙動を調べた。

残念ながら、生分解に対しては、有用な実験結果を得るに至っていない。しかし、PETの $\gamma$ 線照射分解については、重要な知見を得ることができた。

PETフィルムは6 MGyの照射量でもマクロな意味でのダメージは殆どない。赤外線吸収スペクトルでかろうじてフェニレン基への水酸基の導入を確認できる程度である。しかし、蛍光スペクトルは大きく変化することがわかった。340-400 nm付近に吸収のピーク波長を持ち、450 nm付近に発光のピーク波長を持つ、分解生成物の発光成分が現れるのである。この分解生成物は、他の吸収成分よりかなり長波長側に存在するために、直接励起することによって、定量的にその生成量を知ることができる。そこで、見かけ上は何の変化も生じない低い線量の $\gamma$ 線照射をおこない、蛍光スペクトルの変化を追跡した。その結果、この分解生成物が $\gamma$ 線線量と酸素量に比例して増加していることを確認した。基本的に、この蛍光測定は、初期分解過程の解明には極めて有効なものといえる。この蛍光成分は、2,5-dihydroxyterephthalic acid (DHT) かその誘導体で、少なくともフェニレン基にさらに2個の水酸基が導入された構造をもつことを明らかにした。PETの $\gamma$ 線分解過程については、以下のような結論を得ることができた：(1) 分解生成物はフェニレン基

に1,4あるいは2,5位に水酸基が導入されること、(2) モデル化合物との比較からPET主鎖の切断は殆ど起こっていないこと、(3) 水酸基の導入過程として、ヒドロペルオキシドを経てヒドロキシルラジカルが生成し、これがベンゼン環と反応すること、(4) 線量の極めて低い分解の初期過程も(1)~(3)の過程を経るものであり、この変化は蛍光スペクトルで追跡可能である。

尚、DHTは、ベンゼン環から形成される小さな分子にもかかわらず、溶媒の極性を変化させると、460 nmから550 nmまで波長シフトすることがわかった。これは、ANSに匹敵する変化であり、サイズも小さいことから、新しい極性プローブとしてきわめて有効であるといえる。現在、この大幅シフトの要因を究明中である。

### § 9-3. インスタント食品のポリ容器中の環境汚染物質

カップ麺の容器からは、ベンゼン環をもつと思われる汚染物質が抽出されることが、私たちの蛍光測定で初めて明らかになった。Fig. 9-1に示すように、カップ麺の容器に熱湯を入れて30分おいてからこの水の蛍光を測定すると、308 nm付近に蛍光が生ずる。無蛍光水自体の蛍光スペクトルは、散乱光しか現れないので、これは容器から抽出されたことは間違いない。必ず類似

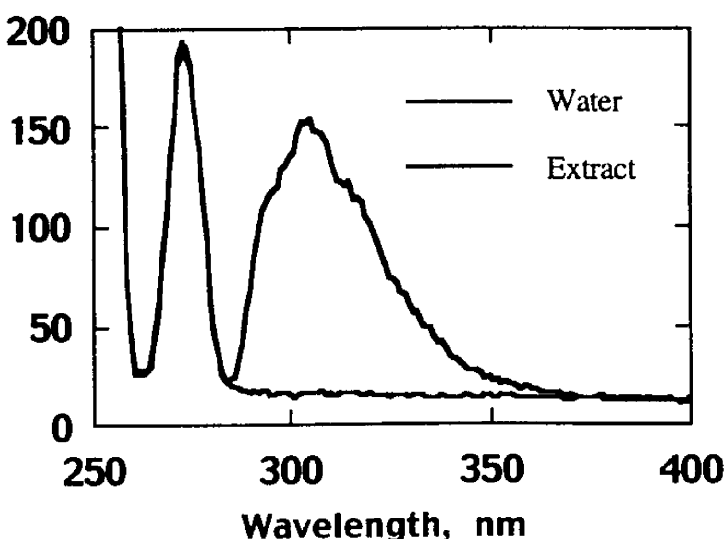


Fig. 9-1 カップ麺容器からの抽出物蛍光

の蛍光がでるので、水溶性であることとスペクトル形から、おそらくフェノールの誘導体ではないかと思われるが、現時点では、この蛍光成分の構造を決定するに至っていない。容器によって、この個体差があるのかどうかを確認し、さらに、最近のコーティングした紙製カップなど、より多様なインスタント食品容器について、その実体を明確にし、2000年度中に報告する予定である。

### § 9-4. 秩序場におけるモノマー分子の重合挙動

イソタクチックポリスチレン (iPS) のデカリン (Dec) 溶液は代表的な熱可逆ゲルであり、ゲル状態では3次元網目を形成し、会合凝集部位は複数のiPSヘリックス鎖からな



ることが知られている。本研究ではiPS鎖によって区切られた溶媒層の大きさの分布を、混入させたスチレン (St) の重合挙動から追跡し、さらにこうした重合反応が秩序場の影響をどのように受けるかを検討したものである。ゲル中に均一に分布させたスチレンを $\gamma$ 線照射や熱で重合させ、ポリスチレンとして回収し、このポリスチレンの性質からスチレンがゲル中でどのような体積空間に区切られて存在しているかを見るわけである。このとき、iPSの濃度が高いほど空き空間はより小さく、ばらばらになり、その中で重合できるスチレン量も減少するはずである。また、生成したポリスチレンにイソタクチック型の立体規則性が現れている可能性も期待できる。しかし、現在のところ、この試みは、ゲル作製時に加熱しなければならないために、熱重合が副反応としておこり、成功したとはいえない。ただし、ゲル鑄型のために、脱気しなくても重合率が高い、という点が評価できるので、鑄型ゲルの部分を工夫していく予定である。

## § 9-5. 化学進化

生命の起源に先立つ化学進化（単純な分子からタンパク・核酸が生じ、これらが有機的なシステムをもつことで生命が誕生した）において、低分子生体物質であるアミノ酸、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチドの自発的生成については、ある程度、実験室実験での再現が可能である。また、タンパクやRNAなどが存在すれば、これらの多分子系では、触媒作用をもつ代謝システムの構築が可能で、自己組織化がおこりうる。しかし、アミノ酸の重合やヌクレオチドの重合自体は水の存在下では起こりにくい反応であり、化学進化において「重合反応」がいかに自発的に行われたかを証明することは重要なテーマである。特に、アミノ酸はそのままでは極めて重合しにくいモノマーである。2分子のアミノ酸がアミド（ペプチド）結合し、二量体と水になる反応は可逆反応であり、室温で二量体になる分率はたった千分の一にすぎない。従って、生命の起源に先立つ化学進化の問題で、タンパクの生成は大きな謎の一つとなっている。私たちは、§ 9-4に関連して、秩序場でのアミノ酸重合について現在研究を進行中である。現段階では、人工的で規則性の高い hidroタルサイト粘土鉱物を秩序場として利用している。この層状複水酸化物は層表面が正に帯電しているために層間にアニオンが取り込まれ、配列しやすい。この粘土鉱物によって形成される秩序場にアミノ酸を配位させ、ここで脱水加熱を起こすことで起こりにくいタンパク生成を可能にすべく実験中である。

P63～P163「原著論文および総説」は、学会ポリシーにより未掲載

## おわりに

この交付期間は、静岡大学教育学部にとって試練の期間であった。平成9年度は、全国の国立大学の教員養成学部の定員を一学年五千人減少させるという閣議決定を受けて、大規模な改組計画で揺れた年である。幸い本教育学部は、全国トップ10に入る規模と実績を背景に、初年度で、改組計画を認められ、平成10年4月から新体制をスタートさせることができた。私自身も、新しい科学・情報技術教育のあり方を目指して新設した総合科学教育課程の総合科学専攻（30名）の教室メンバーとして、改組計画の一端に携わることができた。この専攻名・課程名で、私たちの原案である「先端科学」という言葉が、文部省の意向で認められなかったのは残念であったが。

この専攻では、基礎からスタートして段々に高度な内容へと積み上げて教育するという通常の自然科学の教育方法を敢えて破棄し、むしろ最先端の研究内容を入学時からシャワーのように浴びせ、到達目標を学生に知らせてから基礎教育も固めていこうという教育理念を掲げたものである。総合という曖昧さを払拭するために、1・2年生時から学生を研究室に配属し、卒業研究のミニ版を行うというのも新しい試みと自負している。職人の徒弟制と同様に、最初は訳が分からなくても、現場で先輩たちの背中を見ながら体を動かすことで、何かを体得していく筈と考えたからだ。発案者としては、こうした理想からはかけ離れていたとしか言えないものの、実際に、1期生のミニ卒論の口頭とポスターによる発表会が盛大に行われ、それなりの成果は上がったと思っている。

しかし、新課程立ち上げの付けは確実に回ってきており、今年、部分的にも私が担当した授業科目は、大学院の博士課程まで含めて、17種類にも及んだ。内容も、有機化学・物理化学・分析化学など化学全般を対象にし、その負担は馬鹿にならない。2000年度に担当する学部・全学の委員会は6種類にのぼる。言い訳にしたくはない

が、本報告書においても、いくつかのfull paper が審理中のまま期限を迎えることになったのは、心残りである。一方、こうしている間にも、文部省の指導要領の改正に伴って絶えず繰り返されるカリキュラムの見直し、学部の意向を反映しない教養教育カリキュラムの強制化に伴う実験演習時間の縮小化、と問題は山積し、さらに追い打ちをかけるように独立行政法人化問題も現実化している。研究時間・研究予算の減少による研究環境の悪化をボディブローのように受け、今後の見通しは限りなく暗いしかないようなところだが、唯一の救いは、化学系・物質系の卒業研究室を選択してくれる学生たちの中に、まじめでやる気のある学生が多いことである。

最後に、改めて、私の研究室の卒業生・院生・学部生、さらにご協力をいただいた諸先生方に心からの謝意を表して、この報告書を締めくくりたい。

2000年 3月27日

静岡大学教育学部・電子科学研究科

板垣 秀幸