

# 産業科学研究所・機能分子科学研究部門 ・励起分子化学研究分野



研究室紹介

真嶋 哲朗\*

Department of Molecular Excitation Chemistry,  
Division of Organic Molecular Science,  
The Institute of Scientific and Industrial Research

**Key Words** : Laser photochemistry, Radiation chemistry, Reactive intermediate,  
Artificial DNA, Artificial protein

## 1. はじめに

産研の6研究部門の一つである機能分子科学研究部門は5研究分野で構成され、その一つが励起分子化学研究分野である。当研究分野では、光および放射線により誘起される励起分子化学と機能分子化学を基盤として、ビーム制御化学や分子・反応場制御化学の手法を用いた新しい「ビーム機能化学」の研究を行っている。特に、ビーム制御化学と分子・反応場制御化学の手法を用いる。ビーム制御化学の手法とは空間的・時間的に制御した多種多様なビームの複合照射によって、求める反応活性種・中間体を逐次的、局所的、選択的に発生させ、かつそれらのエネルギーを制御する方法である。分子・反応場制御化学の手法とは、分子設計された反応基質(DNA, タンパク), 超分子, メソスコピック分子などの分子場や、気体・液体・固体, 表面, 薄膜, 液晶などからなる複合系, 多成分系, 液体希ガス, 極低温などの反応場の立体的・電子的・構造的・化学的性質を利用する方法である。「ビーム機能化学」の目指す方向は、高次元反応制御, 新合成化学, 新機能性分子・高機能性材料への展開である。

これまで当研究分野では、レーザー光分解やパル

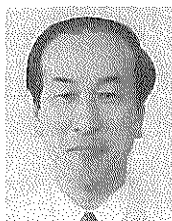
スラジオリシスによって、有機分子の光化学および放射線化学反応における反応活性種(光励起分子, エキシマー, エキシプレックス, ビラジカル, ラジカルイオンなど)および反応中間体の生成過程, 電子状態, 構造, 動的挙動, 反応性について研究を行ってきた。これらの研究成果を基盤にして, 数年前に開始し今後の当研究分野の主要な研究課題である, マルチビーム化学, レーザー多光子化学, 人工生体分子デバイスについてここに紹介する。

## 2. 研究の概要

### (1) マルチビーム化学

従来の光化学反応は安定な分子を出発原料としてきたが, レーザー光源の持つ特長を活用すれば, 短寿命活性種といえどもその寿命内に光励起させることが可能となり, 短寿命活性種の光化学という新研究分野が展開できるとの着想に基づき, 複数のレーザーパルスと同期発振させるマルチレーザー励起法や, 電子線パルスとレーザーパルスとを同期発振させるマルチビーム励起法を開発した。すなわち, 安定分子への第一のビーム照射によって生成させた短寿命活性種(三重項, ラジカル, ビラジカル, イオン, ラジカルイオン, イオン対など)を出発分子とする光化学(2段階励起法), さらに, 第2のレーザー反応で生成した短寿命活性種に第3のレーザー励起をすることで短寿命活性種の光化学を調べることができる(3段階励起法)。このような, 同期発振多段階励起法によって反応中間体・短寿命活性種を原料とする光化学, 短寿命活性種の光励起状態や高励起状態の動的挙動などのマルチビーム化学について研究を行っている。一例として, 3波長3レーザー3段階励起法による塩化ジ(*p*-アニシル)メチルの光化

\* Tetsuro MAJIMA  
1952年7月25日生  
1980年大阪大学大学院工学研究科・  
石油化学専攻後期課程修了  
現在, 大阪大学産業科学研究所, 教授,  
附属材料解析センター長(併任),  
工学博士, 光化学, 放射線化学  
TEL 06-6879-8495  
FAX 06-6879-8499  
E-Mail majima@sanken.osaka-u.  
ac.jp



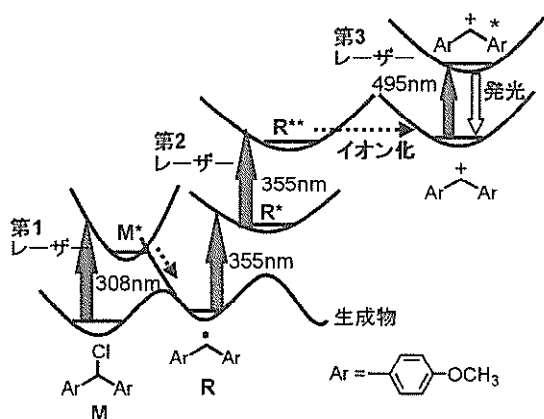


図1 3波長3レーザー励起法による塩化ジ(p-アニシル)メチルの光化学

学を示す(図1). 第1レーザー(308nm)によって生成したジ(p-アニシル)メチルラジカルを第2レーザー(355nm)によって二光子イオン化させてジ(p-アニシル)メチルカチオンを生成し, さらに第3レーザー(495nm)によってジ(p-アニシル)メチルカチオン光励起状態を生成させ, その発光を観測することができることを見出した.

通常は反応中間体から生成物への反応経路を変化させることはできないが, マルチビーム化学では反応中間体を光励起することで, 反応効率の格段の向上や別の生成物への反応経路に移すことにより, 新しい反応活性種, 新しい反応・プロセスや複合反応, 高次反応制御へ発展する可能性がある.

(2) レーザー多光子化学

短パルスレーザー光で分子を高密度励起すると, 分子の2光子励起や2光子イオン化が起こることが知られている. このレーザー多光子化学ではレーザー光強度の依存性が強く通常閾値を示すため, レーザー光強度による多光子反応や多光子発光のスイッチングが可能であり, レーザー光強度による制御が本質的にできない一光子化学と対照的である. そのため, 工業的光化学プロセスやレーザー医療などでレーザー多光子化学の応用が待望されている. これらを視野に入れ, 当研究分野では, 紫外・可視レーザー2光子励起による励起状態, 短寿命活性種, 反応中間体, 生成物などの生成と反応性について, 特に, DNAやタンパクに共有結合で連結させた修飾分子, シクロデキストリンに包接された分子や固体表面などに吸着させた分子などのレーザー多光子化学に着目し, 周辺環境のプロブ分子としての機能の観点から調

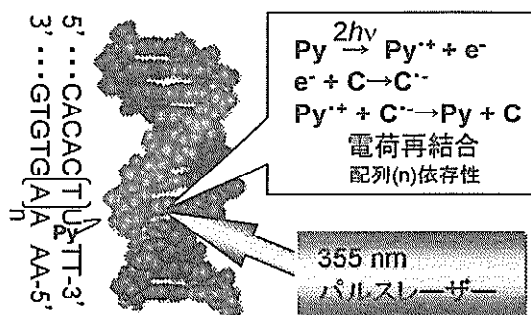


図2 ピレン修飾DNAのレーザー2光子イオン化の配列依存性

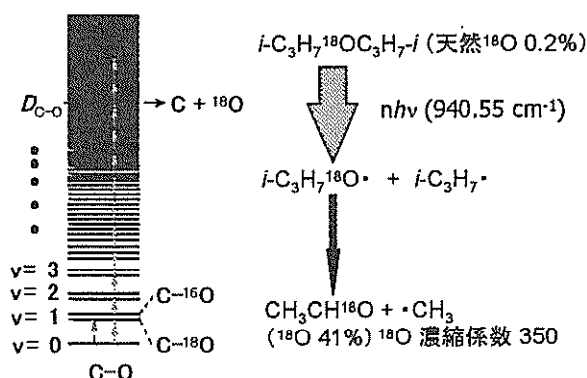


図3 ジイソプロピルエーテルのCO<sub>2</sub>パルスレーザー<sup>18</sup>O選択的赤外多光子解離による<sup>18</sup>Oの濃縮

べている. 図2にピレン修飾DNAのレーザー2光子イオン化によるDNA2本鎖内へのホールの発生と配列依存性を示す.

高強度短パルスの赤外レーザー光を照射すると, 分子は赤外光を数十個も吸収して高振動励起状態になり分解する(赤外多光子分解). 当研究分野では, パルス発振CO<sub>2</sub>レーザーによる同位体分離について研究を行っている. 特に, ジイソプロピルエーテルのCO<sub>2</sub>パルスレーザー赤外多光子解離によってC-O結合が初期的に解離することを利用して, 濃縮係数350という極めて高い選択性で<sup>18</sup>Oを濃縮する方法を見出した(図3). このことは, 天然存在比0.2%の<sup>18</sup>Oを1段階のレーザー照射によって生成物中の<sup>18</sup>O存在比を41%にまで濃縮するという画期的な成果であり, <sup>18</sup>Oのレーザー同位体分離では世界最高の濃縮法として認知されている. 現在, この真鳴法による<sup>18</sup>O濃縮の実用化研究が進展中である.

(3) 光機能性人工生体分子デバイス

光合成システム, レチナル分子に基づいたロド

プシンあるいはバクテリオロドプシンなどの光機能性生体デバイスでは、光機能性発現のために構成分子の巧妙な組織化のみならず、光吸収によって生成する励起状態分子の挙動や活性中間体の反応までもが完全に制御されている。当研究分野では、このような光機能性生体分子デバイスの機能や動作原理を基本にして、基底状態分子だけでなく励起状態分子や、活性中間体までを時間・空間的に制御し、それを基にした緻密な分子設計によって光で機能を発現・制御する人工生体分子デバイスの創製を目指して研究を行っている。具体的には、DNAやタンパクの特定の位置に種々の光応答性(機能性)分子を共有結合によって導入した修飾DNA(人工DNA)や修飾タンパク(人工タンパク)において、修飾した光応答性分子独自の光機能性を基にDNAやタンパクの構造を変化させることによる機能の発現・制御、人工タンパクの光応答性分子を光解離させて天然タンパクに変換することによるタンパク機能の発現・制御、あるいは、複数の修飾分子の機能性によるDNAやタンパクの新たな機能の発現・制御が目標である。図4に光機能性人工タンパクの概念図を示す。光機能性人工生体分子デバイスの実現には光機能性分子の設計、その組織化、デバイス構築、光による人工生体分子の機能の発現・制御が必要である。これらの困難な課題を解決することによって、生体内で使用できる光機能性人工生体分子デバイスが可能となり、遺伝子発現の光制御、DNA色素、DNAナノマシン、タンパクナノマシンなどの夢が現実のものとなる。

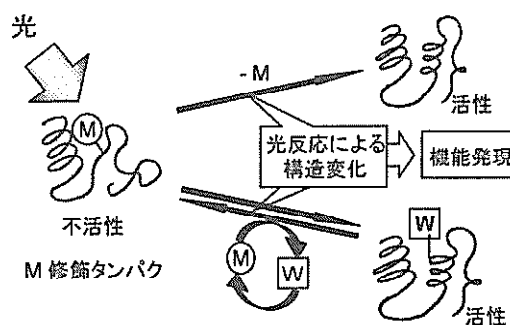


図4 光機能性人工タンパクの概念図

### 3. おわりに

ここ数年行っている研究について紹介した。成果はこれからであるがいずれの研究課題も確実に進展させたい。なお、当研究分野では平成13年度から、TiO<sub>2</sub>半導体光触媒などの光機能界面での有機化合物の分解挙動を解明することを目的として、光機能界面における電荷分離、酸素活性種や有機物ラジカルイオンの生成、活性酸素と有機物の反応、有機物ラジカルイオンの反応性、DNAの一電子酸化などについても研究を進めている。

現在当研究分野の研究スタッフは藤乗幸子(助手)、川井清彦(助手)、遠藤政幸(助手)、杉本晃(研究支援推進員)、蔡喜臣(非常勤博士研究員)で、工学研究科分子化学専攻博士課程の学生(後期3名、前期4名)および学部生2名と一緒に研究を行っている。

