



静水圧で有機分子の動的構造を操り、制御し、そして見る

濱地智之 Tomoyuki HAMACHI 福原 学 Gaku FUKUHARA

静水圧は、分子の構造変化や認識過程に作用し、その機能を自在に制御できる刺激として注目を集めている。本稿では、静水圧を可視化するための材料化学的アプローチに加え、分子認識（基底状態）や光応答機能（励起状態）の制御を目的とした最新の研究動向について概説する。

静水圧による分子機能の制御

近年、温度、圧力、pH、電場・磁場、化学種の添加などの外部刺激が分子や材料の構造や機能に決定的な影響を及ぼし、それを積極的に分子設計に応用する研究が進展している。中でも静水圧は、溶液中で等方的に作用する機械的刺激として、分子構造や分子間相互作用に変化を与える手段として注目されている。特に数十～数百 MPa の圧力下では、溶媒和構造の再配向や分子会合、錯形成に伴うコンフォメーション変化が顕著で、これに伴い光学特性も変化することがある。

このような圧力誘導応答は、分子プローブ・化学センサーの設計やドラッグデリバリーシステムのトリガー機構、力学的刺激を可視化するメカノバイオロジ領域への応用などに有用である。さらに、光励起

状態経路を制御することで、高効率な光デバイス設計などへの革新的展開が期待されている。

本稿では、静水圧をトリガーとして分子認識や光化学機能を動的に制御した最近の研究動向を概観する。具体的には、圧力でアニオン認識能を制御できる化学センサー、圧力を可視化するためのレシオメトリック感圧化学センサー、光励起状態の反応経路に対する圧力制御の試みを紹介する。これらを通じて、静水圧応答性を取り入れた分子設計とその応用可能性を体系的に示していく。

アニオン認識を動的に制御可能な化学センサー

はじめに、静水圧をトリガーとする構造、光学特性およびアニオン認識能の制御を実現したアニオン受容体フォルダマー (**H**) を紹介する¹⁾。**H** は折り畳み構造 (**F**) と伸展構造 (**E**) の平衡混合物である (図 1a)。この構造変化が基底状態や励起状態の光学特性、アニオン認識能に変化を及ぼし、静水圧によってその制御が可能になる。

まず、基底状態の構造変化を吸収スペクトルで調査したところ、アセトニトリル中では **E** 型と **F** 型に基づく吸収ピークが観測され、静水圧を印加すると **E** コンフォマーの増大が確認された。次に、**H** とゲストアニオン ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; 図 1b) の各圧力における結合定数 K を求め、 $\ln K$ - P プロットから反応体積 ΔV° を算出した。対カチオンがキラルなゲストに対しては ΔV° が正となり、加圧によって結合定数が減少した。一方、対カチオンがアキラルなゲストに対しては負の ΔV° を示し、加圧によって結合定数が増大した。これは、ホス

はまち・ともゆき

九州大学先端物質化学研究所 助教
〔経歴〕2025 年九州大学大学院工学府応用化学専攻博士課程修了、博士 (工学)。日本学術振興会海外特別研究員 (ノースウェスタン大学) を経て、25 年より現職。〔専門〕光化学、超分子化学、スピン化学。〔趣味〕ジャズ、ウイスキー、野球。
E-mail: tomoyuki@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp



ふくはら・がく

九州大学先端物質化学研究所 教授
〔経歴〕2007 年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了、博士 (工学)。日本学術振興会特別研究員 PD (マサチューセッツ工科大学)、大阪大学大学院工学研究科助教、東京工業大学 (現・東京科学大学) 准教授を経て、25 年より現職。〔専門〕光化学、超分子化学、高分子化学。〔趣味〕アニメ鑑賞、ソーシャルゲーム、実践空手。
E-mail: gaku@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp



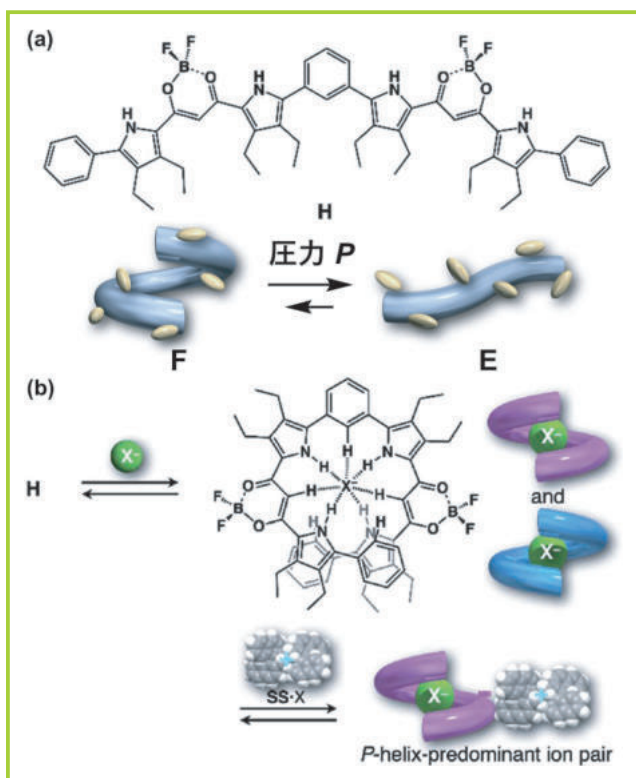


図1 アニオン受容体 (H) の構造式とアニオン認識

ト-ゲスト相互作用が単なる静電的なものにとどまらず、より高度な立体化学的要因にも影響されることを示している。

このように、H は基底状態および励起状態の両方において静水圧による可逆的な構造変化が可能であり、さらにその構造変化が分光特性やアニオン認識挙動に直接結び付くというユニークな特性を有する。静水圧という物理的刺激に分子レベルで応答するフォルダマーは、今後のスマート材料やドラッグデリバリーシステムといった材料開発に向けて重要な設計指針を提示する。

水系で機能する感圧ポリマーセンサー

機能性マテリアルや生体環境における微小圧力を検出するためには、バックグラウンドノイズや信号干渉を抑える必要がある。このためには、2種類の蛍光シグナルの強度比によるレシオ測定が有効である。ここでは、生体応用を見据え、緩衝溶液であるPBS溶液中でもレシオメトリックな圧力計測が可能なポリマー材料を紹介する²⁾。

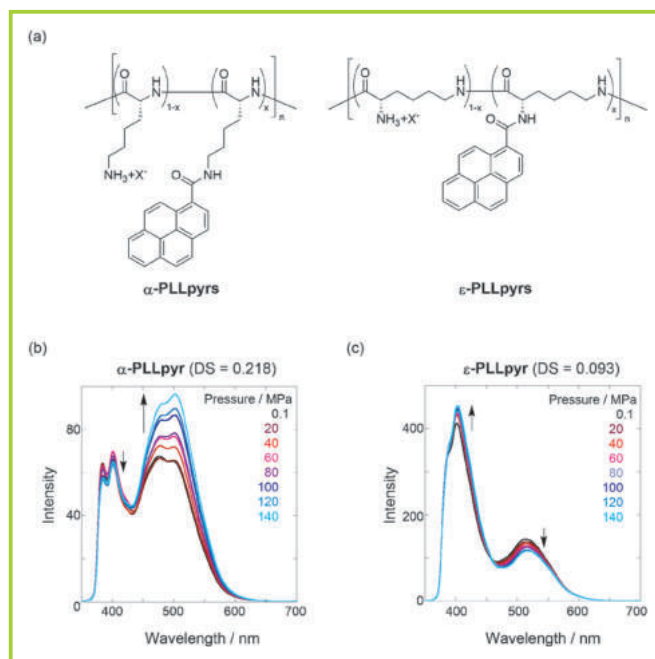


図2 ポリマーの分子構造と高圧蛍光スペクトル

静水圧応答性ポリマーとして、水溶性かつ生体適合性を有する α -ポリリシン (α -PLL) および ϵ -ポリリシン (ϵ -PLL) を母骨格とし、蛍光色素としてピレンを導入した α -PLLpyrsと ϵ -PLLpyrsを開発した(図2a)。ピレンの導入量 (Degree of substitution; DS) は多様に設定されており、 α と ϵ 骨格とともに静水圧下における蛍光特性が制御可能な設計となっている。

まず、高DSの α -PLLpyr (DS=0.218) を用いて、生物学的応用を見据えた166 mM PBS溶液中における静水圧依存性の蛍光スペクトルを測定した。その結果、圧力の増加に伴い約400 nmに現れるモノマー発光強度が減少する一方で、約500 nmに特徴的なエキシマー発光強度が増加し、圧力に対するレシオメトリックな応答が確認された(図2b)。

一方、中DSの ϵ -PLLpyr (DS=0.093) では逆の挙動が観測され、静水圧によってモノマー発光強度は増加し、エキシマー発光の減少が観測された(図2c)。

このような発光挙動の相違は、主鎖構造やDSの差異により、ピレン分子間の相互作用やポリマー運動の静水圧応答性が変化したことを反映している。

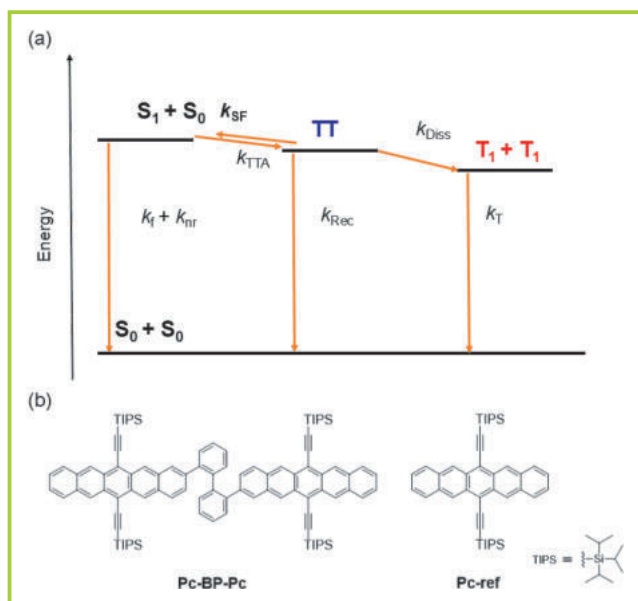


図3 SF過程とペンタセンドイマー・モノマーの構造

分子内シングレットフィッションの制御

シングレットフィッション (SF) は、1つの光励起一重項状態 (S_1) からスピン相関三重項対 ($^1(TT)$ および $^5(TT)$) を生成し、2つの三重項励起子 ($T_1 + T_1$) へ分裂する現象であり、エネルギー変換への応用が期待されている (図 3a)。ここでは、ピフェニル架橋ペンタセンドイマー (**Pc-BP-Pc**, 図 3b) の分子内 SF (iSF) が静水圧によって制御できる例を紹介する³⁾。

Pc-BP-Pc と **Pc-ref** のトルエンおよびメチルシクロヘキサン (MCH) 中における蛍光寿命を測定したところ、**Pc-ref** はモノマーの発光成分のみであったのに対し、**Pc-BP-Pc** は (TT) に由来する成分も観測された。各圧力における $S_1 \rightarrow TT$ 過程の速度定数 k_{SF} を算出すると、トルエン溶液では圧力増加に伴って k_{SF} が増加したが、MCH 中では k_{SF} はほとんど変化しないことがわかった。活性化体積変化 ΔV^\ddagger は、トルエン中では $-2.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、MCH 中では $-0.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となった。これは、極性の高いトルエン中では、 $S_1 \rightarrow TT$ 過程において脱溶媒和により遷移状態の体積が減少していることを示す。

次に、 $TT \rightarrow T_1 + T_1$ の解離過程の圧力依存性を調査した。ナノ秒過渡吸収測定の結果から、トルエンと

MCH の両溶媒中で圧力増加に伴い三重項量子収率が減少した。また、両溶媒中において反応体積変化 ΔV° は約 $+5.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となった。これは、スピン相互作用によって空間的に分離された TT 解離過程が溶媒和に鈍感なことを意味する。また、量子収率の減少は加圧による溶媒粘度の上昇により、 T_1 周辺の溶媒分子によって失活されやすくなったためだと考えられる。

本研究により、iSF において圧力誘起の溶媒和が重要な役割を果たしていることが明らかにされた。このような静水圧による iSF の動的制御は、今後の SF 分子設計や機能性材料開発における新たな戦略となるであろう。

結論・展望

本稿では、静水圧という物理的刺激を用いて分子の構造や分子間相互作用、さらには光学物性を変化させることにより、分子認識、センシング、光物理過程を動的に制御する研究の進展を概観した。今後は、圧力応答性を高める分子設計の深化により、より高度な選択性と感度を備えた分子センサーや微小な外力に即応するスマート材料の創出が進むと考えられる。また、iSF のような励起状態過程の圧力制御に関する知見は、光エネルギー変換や高性能光デバイスの設計にも新たな展望をもたらす。このように、静水圧は分子の基底状態から励起状態に至る構造・機能変化を誘導しうる外部刺激として、分子機能制御や機能性材料開発における新たなパラダイムを切り開く鍵となる。

本稿で紹介した研究成果は、立命館大学生命科学部応用化学科・前田大光教授、大阪大学環境安全研究管理センター・森直教授、東京大学大学院工学系研究科・中川桂一准教授、近畿大学理工学部応用化学科・今井喜胤教授、慶應義塾大学理工学部化学科・羽曾部卓教授との共同の下に行われたものであり、ここに厚く御礼申し上げる。

- 1) T. Kinoshita, Y. Haketa, H. Maeda, G. Fukuhara, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 6691.
- 2) S. Wakako, Y. Imai, T. Mori, K. Nakagawa, G. Fukuhara et al., *ACS Macro Lett.* **2023**, 12, 1389.
- 3) T. Kinoshita, S. Nakamura, M. Harada, T. Hasobe, G. Fukuhara, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 3293.