

凝縮系光応答分子システムの設計と機能に関する研究

石場, 啓太

<https://hdl.handle.net/2324/1806981>

出版情報 : 九州大学, 2016, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 石場 啓太

論 文 名 : 凝縮系光応答分子システムの設計と機能に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

光刺激によって物理的・化学的性質を制御することができる光応答材料は、記録媒体やレジストなど様々な応用が展開されている。とりわけ、光により可逆的な構造変化(光異性化)を示すフォトクロミック分子は光応答材料のスイッチとして用いられてきた。これまでのフォトクロミック分子は溶媒中での分子分散状態や超分子ゲル、液晶等として扱われ、光異性化に基づく様々な機能が報告されてきた。更なる高次機能を創出するためには、高い規則性を活かして巨視的な応答を示す結晶性光応答材料の開拓が望まれる。

本論文では、結晶性光応答材料に特有の新しい機能の創出を目指して、① 相転移と、② 溶媒中における溶解・結晶化、の二つに着目した。いずれも、一分子では観測されない凝縮系に特有の巨視的現象である。これらの現象を利用して、光エネルギー貯蔵や固-液界面制御など新たな機能の創出を達成した。以下にその概要を記す。

第2章では、光応答分子の合成を行った。

第3章では、イオン性アゾベンゼン誘導体の結晶が *trans* → *cis* 光異性化によって融解し、*cis* → *trans* 光異性化によって再び結晶化する現象を見出した。通常、堅い結晶中においてはアゾベンゼンの異性化に必要な体積が確保されていないため、光異性化が起こりにくいことが知られているが、嵩高いオリゴエーテルアンモニウム基を導入してアゾベンゼン間の相互作用を弱める分子設計により、結晶中での光異性化が達成された。

更に、この光誘起相転移を光エネルギーの分子貯蔵に応用した。これまで、光エネルギーをフォトクロミック分子の光異性化、即ち分子の構造変化として蓄積する手法が開発されてきた。しかし、従来の研究は光異性化が容易に進行する溶液中において検討されており、溶媒希釈によるエネルギー密度の低さや、蓄熱容量がフォトクロミック分子に依存することが問題であった。凝縮系のアゾベンゼン誘導体を用いることによりエネルギー密度が向上し、相転移に伴う潜熱をアゾベンゼンの異性化による蓄熱に上乘せすることで蓄熱容量も溶媒中のアゾベンゼンの約2倍まで向上できることが明らかとなった。

また、イオン液体の特徴であるイオン伝導性に着目し、光誘起相転移によるイオン伝導性の光スイッチングを達成した。イオン液体の *trans-cis* 光異性化のみではイオン伝導性がほとんど変わらないのに対し、相転移前後でイオン伝導性が最大16,000倍も変化した。

第 4 章では、アリールアゾピラゾール誘導体の *trans* 体と *cis* 体の水に対する溶解度が大きく異なることを見出し、水中での *trans* → *cis* 光異性化による結晶の溶解と *cis* → *trans* 光異性化による再結晶化を達成した。このように溶解度に大きな差が現れたのは、アゾ化合物の *cis* 体が *trans* 体に比べて高い双極子モーメントを有するためである。アゾベンゼンにおいても *cis* 体と *trans* 体では水への溶解度に差があるが、疎水性が高すぎるため、溶解度の値は極めて低い。一方、ここで用いた化合物はベンゼン環よりも極性の高いピラゾール環を有するため、中性の分子でありながら *cis* 体は 32 mM という高い溶解度を示した。

また、この光誘起溶解・結晶化を水中における固-液界面形成現象と捉え、蛍光色素共存下で結晶化を行うことにより、アリールアゾピラゾール誘導体結晶の疎水性表面に蛍光色素が吸着することを見出した。結晶に吸着した蛍光色素は束縛条件にあるため分子の振動が抑制され、溶液中よりも強い発光を示した。このように、自己組織化の足場となる固-液界面を光によって形成させることに成功した。

第 5 章では、光応答分子としてアニオン性の金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレート (POM) を取り上げ、有機カチオンとのイオン対形成による自己組織化と、得られたナノ構造体の光還元特性について検討した。まず、POM の対カチオンとして第 3 章において両親媒性分子の親水部として用いたオリゴエチレングリコール鎖を持つ 3 級アンモニウムを導入した。このアンモニウムと POM を適切な比で混合することにより、厚さ 20 nm 程度のナノシートの形成に成功した。また、オリゴエチレングリコール鎖を持つ一級ジアンモニウムと POM を混合すると、一辺が 100 nm 程度の平行六面体ナノ結晶が得られた。POM と柔軟な構造を有するエーテルアンモニウムを水中で混合するだけという簡便な操作により、水中において POM の自己組織化によるナノ構造体を得ることに成功した。

また、POM シートに光を照射して光還元を誘起すると、POM 還元種の水溶性の高さからシートが水に溶解する現象を見出した。更に、POM シートに対して局所的に光を照射することにより、部分的なシートの溶解を誘起し、POM シートのトップダウン的な形態制御にも成功した。Ag⁺ 存在下において POM シートへの光照射を行ったところ、光還元された POM から Ag⁺ への電子移動により POM シート表面に銀ナノ粒子が析出することを見出した。このような銀ナノ粒子の析出現象を利用すると、POM シートへの局所的な光照射により自在に Ag⁰ を描画できることも明らかにした。

第 6 章では本論文を総括し、今後の展望について述べた。