



アゾベンゼン系アモルファス分子材料を含む複合材料の新機能

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 市川, 涼児 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009191

		イチカワ リョウジ	
氏 名		市川 涼児	
学 位 論 文 題 目		アゾベンゼン系アモルファス分子材料を含む複合材料の新機能	
論 文 審 査 委 員	主 査	教 授	中 野 英 之
		教 授	上 道 芳 夫
		准教授	飯 森 俊 文

論文内容の要旨

アゾベンゼン誘導体は一般に鮮やかな色彩を示すことから、古くから染料として応用されてきた。また、アゾベンゼン誘導体の多くは光照射によって **trans-cis** 光異性化反応に基づくフォトクロミズムを示すことも知られている。ごく最近では光照射下で分子レベルで動く **trans-cis** 光異性化反応がマクロな運動や変形に導かれるフォトメカニカル効果に関する研究も活発に行われている。このように、アゾベンゼン誘導体は様々な光機能性を有することから単独系での検討が進められてきたが、アゾベンゼン以外の材料と組み合わせることにより、さらに新たな機能の発現につながると期待される。本研究では、中野英之研究室でこれまでに研究が進められてきたアゾベンゼン系アモルファス分子材料を様々な材料と組み合わせた複合材料を対象として、機能の開拓とメカニズムの解明を行った。

本論文は、序論、本論三章および総括から構成されている。第一章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料に四級塩を複合したアモルファス薄膜を取り上げ、加熱処理だけでなく光照射によって相分離に基づく散逸的なパターンを形成できることを示した。また、光誘起相分離とアゾベンゼン系アモルファス分子材料が示す光誘起物質移動を組み合わせることによって、光不活性な四級アンモニウム塩の表面レリーフ回折格子を形成できることを示した。第二章では、ポリ酢酸ビニルとアゾベンゼン系アモルファス分子材料との複合膜について検討し、ドメインに光照射を行うと照射したレーザー光の偏光方向に向かってドメインが引き伸ばされるように変形する挙動を明らかにした。第三章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と **p**-トルエンスルホン酸を複合した膜を取り上げ、この膜に息を吹き掛けると、膜の色が可逆的に変化することを見出した。また、この色彩の変化が、アゾベンゼ

ン系アモルファス分子材料のプロトン化と、水分の影響による脱プロトン化に基づくことを示した。総括では、本論文で取り上げたアゾベンゼン系アモルファス分子材料の複合材料の示す機能をまとめ、アゾベンゼン系アモルファス分子材料の複合材料としての可能性を述べた。

ABSTRACT

A variety of azobenzene derivatives have been used as dyes due to their vivid colors. Azobenzene derivatives are also known to exhibit photochromism based on trans-cis isomerization reactions. Very recently, several polymeric and molecular materials based on azobenzene have been reported to exhibit photomechanical effects such as photomechanical bending and photoinduced surfaced relief grating (SRG) formation. Thus, azobenzene-based materials are attracting attention from the viewpoints of fundamental sciences and practical applications. In contrast to azobenzene-based single component system, hybrid systems of azobenzene-based materials with other functional materials are expected to provide novel functional materials with synergetic effects. Therefore, new hybrid systems of azobenzene derivatives have been prepared and their properties and functions have been investigated in the present study.

The thesis is composed of general introduction, three chapters, and general summary. In chapter 1, the hybrid systems of azobenzene based amorphous molecular materials and quaternary salts were investigated. It was found that these hybrid films underwent phase separation not only by heat treatment but also by photo irradiation. In addition, SRG formation of photochemically inert quaternary salt was achieved by combination of photoinduced phase separation and mass transport. In chapter 2, the hybrid systems of azobenzene-based amorphous molecular materials and polyvinyl acetate were investigated. It was found that domain structures of the phase separated films were deformed upon irradiation with polarized laser beam to obtain a variety of structures upon different experimented conditions. In chapter 3, the hybrid systems of azobenzene-based amorphous molecular materials and p-toluene sulfonic acid were investigated. It was found that the spin-coated film exhibited reversible color change in response to exhaled breath. This color change was suggested to be due to protonation to the azobenzene-based material and deprotonation by the effect of moisture. The present studies revealed that the

azobenzene-based amorphous molecular materials are the promising candidates to provide novel intelligent hybrid systems.

論文審査結果の要旨

アゾベンゼン誘導体は一般に鮮やかな色彩を示すことから、古くから染料として応用されてきた。また、アゾベンゼン誘導体の多くは光照射によって *trans*–*cis* 異性化反応に基づくフォトクロミズムを示すことも知られている。ごく最近では光照射下で分子レベルで動く *trans*–*cis* 光異性化反応がマクロな運動や変形に導かれるフォトメカニカル効果に関する研究も活発に行われている。このように、アゾベンゼン誘導体は様々な光機能性を有することから単独系での検討が進められてきたが、アゾベンゼン以外の材料と組み合わせることにより、さらに新たな機能の発現につながると期待される。本研究では、当研究室でこれまでに研究を進めてきたアゾベンゼン系アモルファス分子材料を様々な材料と組み合わせた複合材料を対象として、機能の開拓とメカニズムの解明を行った。

本論文は、序論、本論三章および総括から構成されている。第一章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料に四級塩を複合したアモルファス薄膜を取り上げ、加熱処理だけでなく光照射によって相分離に基づく散逸的なパターンを形成できることを示している。また、光誘起相分離とアゾベンゼン系アモルファス分子材料が示す光誘起物質移動を組み合わせることによって、光不活性な四級アンモニウム塩の表面レリーフ回折格子を形成できることを示している。第二章では、ポリ酢酸ビニルとアゾベンゼン系アモルファス分子材料との複合膜について検討し、ドメインに光照射を行うと照射したレーザー光の偏光方向へ向かってドメインが引き伸ばされるように変形する挙動を明らかにしている。第三章では、アゾベンゼン系アモルファス分子材料と *p*-トルエンスルホン酸を複合した膜を取り上げ、この膜に息を吹きかけると、膜の色が可逆的に変化することを見出している。また、この色彩の変化が、アゾベンゼン系アモルファス分子材料のプロトン化と、水分の影響による脱プロトン化に基づくことを示している。総括では、本論文で取り上げたアゾベンゼン系アモルファス分子材料の複合材料の示す機能をまとめ、アゾベンゼン系アモルファス分子材料の複合材料としての可能性を述べられている。本論文であげられた成果は、有機機能材料化学の分野の発展に大きく寄与すると期待され、工学上きわめて有益である。よって、本論文は博士論文に値すると認められる。