

Title	Design of Liquid-Crystalline Crowned Azobenzene Derivatives and Application to Photoresponsive Ion-Conducting Materials
Author(s)	徳久, 英雄
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/281
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	とく 徳 久 英 雄
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 2 5 0 8 号
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科プロセス工学専攻
学位論文名	Design of Liquid-Crystalline Crowned Azobenzene Derivatives and Application to Photoresponsive Ion-Conducting Materials (液晶性クラウン化アゾベンゼン誘導体の設計と光応答性イオン伝導材料への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 横山 正明 教授 城田 靖彦 教授 柳田 祥三 教授 井上 佳久 教授 平尾 俊一 教授 高椋 節夫 教授 新原 皓一 教授 田中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機イオン伝導材料に光応答機能を賦与して、その応用範囲を広げることを目的として行ったものである。光に応答して化学構造変化を示すアゾベンゼンと選択的なイオン伝導を行うクラウンエーテルに着目し、両者を組み合わせた新しい液晶性クラウン化アゾベンゼン誘導体を設計、合成し、そのイオン伝導度光応答を検討したもので、緒言、本論 5 章および総括から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的およびその内容について述べている。

第一章では、一連の低分子クラウン化アゾベンゼン誘導体における光刺激による相転移挙動とそれに基づくイオン伝導応答を検討し、クラウン化アゾベンゼンを含むイオン伝導性複合膜において照射によりイオン伝導度の光応答が生じることを見出し、それが照射によるフォトクロミック部位の構造変化で誘起される固体から液体への相変化に起因することを明らかにしている。

第二章では、さらに会合性、液晶性が大きい高分子系をとりあげ、側鎖にクラウン化アゾベンゼンを有するシロキサン型ポリマーを合成し、そのイオン伝導光応答挙動が低分子系と全く異なることを見出すとともにそれが照射によるクラウンエーテル部位の配列変化に基づくことを明らかにしている。

第三章では、2種のクラウン環結合部位の異なるビニル重合型クラウン化アゾベンゼンポリマーの光誘起構造変化とイオン伝導挙動について検討し、フォトクロミック部位であるアゾベンゼン近傍にクラウンエーテル環を配置することによって、クラウンエーテル配列をより効果的に変化させ、大きなイオン伝導度の変化を得ることを明らかにしている。

第四章では、さらに上記のポリマーに光応答性のないビフェニル部位をメソゲンとするビニルモノマーを共重合によって系統的に導入し、アゾベンゼン部位を多く含むポリマーにおいて、大きなイオン伝導度光応答とより速い応答が得られることを示し、イオン伝導光制御に高濃度アゾベンゼン部位が有効であることを示している。

第五章では、より高度な分子配列という観点から、らせん構造を有するコレステリック液晶に着目し、クラウン化アゾベンゼンを導入したコレステリック液晶におけるイオン伝導光応答挙動を検討し、照射によるアゾベンゼンの構造変化にともなう液晶層間のねじれ角の変化を確認するとともにイオンホッピングサイトを提供するクラウン環の距離変動にもとづくイオン伝導度光応答を見出ししている。

最後に、本研究で得られた成果を総括し、アゾベンゼンをフォトクロミック部位とするクラウン化アゾベンゼン誘

導体の光応答性イオン伝導材料としての可能性に関して考察している。

論文審査の結果の要旨

成形、加工性に富む有機イオン伝導材料は、これまで主に高イオン伝導度を目指して研究が展開されてきたが、その応用においては極く限られた範囲にとどまっている。このような背景のもとで、本論文は、あまり例のない光応答機能をイオン伝導系に賦与するという観点から、フォトクロミック化合物である液晶性クラウン化アゾベンゼン誘導体に着目し、それらの設計、合成とともにイオン伝導度光応答及びその機構の解明を目的とした研究をまとめたものであり、その成果を要約すると次の通りである。

- (1)分子内にクラウンエーテル環を有する一連の低分子クラウン化アゾベンゼン誘導体を設計、合成し、それらの光異性化に伴う固体から液体への相転移を利用することにより、イオン伝導度の光スイッチング性を有するイオン伝導材料の開発に成功している。さらに、分子内のクラウンエーテル環は、光誘起相転移を示すアゾベンゼン部位近傍にイオン伝導キャリアを集中分散させるのに有効であることを明らかにしている。
- (2)会合性をさらに高めた高分子系を用いることにより、低分子系とは異なるイオン伝導光応答挙動を見出し、それがイオンのホッピングサイトであるクラウンエーテル環の光照射による配列変化に起因することを明らかにしている。
- (3)光誘起構造変化を司るアゾベンゼン部位の近傍と遠隔にクラウンエーテル環を配置させた2種のビニル重合型ポリマーを用い、クラウンエーテル環の配列変化とイオン伝導度光応答を構造変化の観点から考察している。その結果、イオン伝導度光応答は、クラウンエーテル環の配列の変化に起因することを明らかにするとともに、アゾベンゼン近傍にクラウン環を配置させたポリマーにおいて効果的にクラウン環の配列を変化させることにより大きなイオン伝導度光変化が得られることを明らかにしている。
- (4)アゾベンゼンポリマーに、液晶形成に必要なメソゲンとして、アゾベンゼンを光応答しないビフェニルに系統的に置換した共重合体を合成し、アゾベンゼン部位のイオン伝導光応答に及ぼす効果を検討し、アゾベンゼン部位のみからなるポリマーは、光異性化に伴う構造変化が、大きく、高速であり、イオン伝導度がそれに追従して変化することを明らかにしている。
- (5)より高度な分子配列という観点から、らせん構造を有するコレステリック液晶系におけるアゾベンゼンの効果について考察し、アゾベンゼンの光異性化に伴い、コレステリック液晶層間のねじれ角が変化し、クラウン環の距離変動に基づくイオン伝導度光応答が発現することを明らかにしている。

以上のように本論文は、液晶性クラウン化アゾベンゼンは光応答性イオン伝導材料として有望であることを示すとともに、有機イオン伝導材料の新しい展開の方向を示したもので、材料化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。