

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | CREATION OF PHOTOACTIVE AMORPHOUS MOLECULAR MATERIALS AND REACTIONS IN THE AMORPHOUS SOLID THIN FILMS                                                                                                                                                                |
| Author(s)    | 森脇, 和之                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Citation     | 大阪大学, 2000, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/42043">https://hdl.handle.net/11094/42043</a>                                                                                                                                                                                  |
| rights       |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|               |                                                                                                                                               |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | もり 森 脇 和 之                                                                                                                                    |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                     |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 5 4 9 1 号                                                                                                                                 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成12年 3 月 24 日                                                                                                                                |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科プロセス工学専攻                                                                                                                 |
| 学 位 論 文 名     | CREATION OF PHOTOACTIVE AMORPHOUS MOLECULAR<br>MATERIALS AND REACTIONS IN THE AMORPHOUS SOLID<br>THIN FILMS<br>(アモルファス固相薄膜における有機反応と光機能材料への展開) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 城田 靖彦                                                                                                                             |
|               | (副査)<br>教 授 平尾 俊一      教 授 新原 皓一      教 授 甲斐 泰<br>教 授 大島 巧      教 授 小松 満男      教 授 野島 正明<br>教 授 足立 吟也      教 授 田川 精一                          |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新しい反応場として興味深い分子性ガラスマトリックス中における化学反応特性を解明するとともに、光化学反応活性基を有するアモルファス分子材料を創製し、それらの反応・機能を解明することを目的として行った研究結果をまとめたものであり、序論、本論三章、および総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的および意義について述べている。

第一章では、分子性ガラスマトリックスにおけるアゾベンゼン誘導体のフォトクロミック反応について検討している。その結果、分子性ガラスマトリックス中では、光異性化可能な分子の割合が溶液中に比べて少ないことおよび *cis-trans* 熱異性化反応に大きな加速効果が認められることを明らかにしている。これらの反応特性は、分子性ガラス中の局所的自由体積が小さいために歪んだ *cis*-体が生成していることに基づくと考えられている。

第二章では、複数の分子内光環化反応が可能な芳香族アミンを有する新規 $\pi$ 電子系スターバースト分子の溶液中における光化学反応過程を明らかにするとともに、分子内光環化反応がアモルファス薄膜中においては進行しないことを明らかにしている。また、光化学反応活性基としてビニル基を有する新規アモルファス分子材料を設計・合成し、溶液中ならびにアモルファス薄膜中において光環化二量化反応が進行することを明らかにしている。

第三章では、フォトクロミックアモルファス分子材料という新しい概念を提出し、その概念に基づいて、アゾベンゼン骨格を有する一連のフォトクロミックアモルファス分子材料を設計・合成し、溶液中ならびにアモルファス薄膜中におけるフォトクロミック反応について検討を行っている。その結果、アモルファス薄膜中において、*trans-cis* 光異性化可能な分子の割合がアゾ基に結合した小さいほうの置換基の大きさで決定されることを明らかにしている。また、かさ高い置換基を導入することにより、アモルファス薄膜中での *cis*-体の安定化を達成するとともに、*cis-trans* 熱異性化反応が温度によって動的に制御できることを示している。

総括では、得られた知見をまとめている。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

室温以上で安定なアモルファスガラスを形成する有機低分子化合物、すなわち、「アモルファス分子材料」あるい

は「分子性ガラス」は、高分子材料とは異なって、分子量分布のない純物質であり、明確なガラス転移現象を示す。また、機能基を有する分子性ガラスには、高分子系にみられるような機能基の希釈効果がない。このような興味深い特徴を有する分子性ガラスは、これまでにない新しいホストマトリックスとして機能すると考えられ、新しい反応場としての分子性ガラスにおける化学反応に興味をもたれる。さらに、ガラス転移現象を利用することによる反応や機能の動的制御にも興味をもたれる。

本論文は、新しい反応場として興味深い分子性ガラスマトリックス中における光化学反応特性を解明するとともに、光化学反応活性基を有するアモルファス分子材料を創製し、それらの反応・機能を解明することを目的として行なった研究結果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると以下のとおりである。

- (1) 分子性ガラスマトリックス中におけるフォトクロミック反応について検討し、分子性ガラスマトリックス中では光異性化可能な分子の割合が溶液中に比べて少ないことならびに *cis-trans* 熱異性化反応に大きな加速効果が認められることを明らかにしている。これらの結果は、分子性ガラス中の局所的自由体積が小さいために歪んだ *cis*-体が生成していることに基づくと考えしている。
- (2) アモルファス薄膜中における光化学反応挙動を溶液系と対比して明らかにすることを目的として、複数の分子内光環化反応サイトを有する新規 $\pi$ 電子系スターバースト分子の溶液中における光化学反応過程を解明するとともに、分子内光環化反応がアモルファス薄膜中においては進行しないことを見いだしている。さらに、光化学反応活性基としてビニル基を有する新規アモルファス分子材料を設計・合成し、溶液中ならびにアモルファス薄膜中においてビニル基が活性で光環化二量化反応が進行することを明らかにしている。
- (3) フォトクロミックアモルファス分子材料という新しい概念を提出し、その概念に基づいて創出したアゾベンゼン骨格を有する一連のフォトクロミックアモルファス分子材料の溶液中ならびにアモルファス薄膜中におけるフォトクロミック反応について検討している。その結果、アモルファス薄膜中において、*trans-cis* 光異性化可能な分子の割合がアゾ基に結合した小さいほうの置換基の大きさに決定されることを明らかにするとともに、*cis-trans* 熱異性化反応に加速効果が認められることを明らかにしている。さらに、かさ高い置換基を導入した新規フォトクロミックアモルファス分子材料を設計・合成し、アモルファス薄膜中での *cis*-体の安定化を達成するとともに *cis-trans* 熱異性化反応が温度によって動的に制御できることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、新しい反応場として興味深い分子性ガラスマトリックス中における光化学反応特性の解明および光化学反応活性基を有するアモルファス分子材料の創製とそれらの反応・機能の解明に関して成果を挙げており、有機反応化学・有機材料化学の発展に寄与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。