

Title	Photochemical Control of Metal-Ion Complexation and Molecular Assembling by Triphenylmethane Derivatives
Author(s)	宇田, 亮子
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46840
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	宇田 (水谷) 亮 子
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 19853 号
学位授与年月日	平成 17 年 11 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Photochemical Control of Metal-Ion Complexation and Molecular Assembling by Triphenylmethane Derivatives (トリフェニルメタン誘導体による金属イオン錯形成と分子集合体の光制御に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 横山 正明 (副査) 教授 福住 俊一 教授 宮田 幹二 教授 金谷 茂則 教授 菊地 和也 教授 高井 義造 教授 伊東 一良

論文内容の要旨

光のエネルギーを化学的な機能に変換する媒体としてフォトクロミック化合物が注目され、様々な物性を光で制御するために分子設計が行われているが、その多くはフォトクロミック化合物が示す立体的な構造変化に着目した機能の光制御であった。本研究では新しく、化合物の立体構造変化ではなく電荷の発生・消失に基づく物性制御を目的として、光照射で正電荷が発生するトリフェニルメタン誘導体のフォトクロミズムに着目し、立体的な構造変化による制御では困難であった金属イオン錯形成と分子集合体形成の効果的な光制御を行った研究成果をまとめたもので、緒論、本論 4 章と総括から構成されている。

第 1 章では、効果的な金属イオン錯形成能の光制御を目的としてビスクラウン化マラカイトグリーンの分子設計を行った。クラウンエーテル内の金属イオンと光イオン化したビスクラウン化マラカイトグリーンとの間の静電反発が効果的に機能するような分子設計を行うことにより、紫外光照射による完全な金属イオンの放出を実現した。これより、それまで他のクラウン化フォトクロミック化合物では得られなかった、完全な金属イオン錯形成能の光制御に初めて成功した。

第 2 章では、第 1 章で得られたビスクラウン化マラカイトグリーンの分子設計に基づき、分子内に複数のクラウンエーテル環を有する化合物を設計した。いずれの化合物についても、紫外光照射による完全な金属イオンの放出を実現した。また、分子内のクラウンエーテル環の数と金属イオン選択性との関係を見出し、目的とする金属イオン錯形成を光制御するための分子設計の指針を示した。

第 3 章では、第 1、2 章で得られたクラウン化トリフェニルメタン誘導体の優れた金属イオン錯形成の光制御機能を膜電位応答に展開した。他のクラウン化フォトクロミック化合物では困難であった、金属イオン濃度に対する電位応答の光スイッチングに成功し、イオンセンシング技術の新たな展開を示した。

第 4 章では、分子集合体の光制御のために、正電荷を有するトリフェニルメチルカチオンに親水基としての役割を担わせた長鎖アルキル基を有するマラカイトグリーンを分子設計した。この化合物が光応答コマンド分子として機能することを見出し、汎用の界面活性剤から成る系に僅かな量の光応答コマンド分子を添加させるだけで、効果的なミセル形成や脂溶性分子の可溶化の光制御を実現した。以上、電荷の発生・消失をとまなうフォトクロミック化合物を

基本とした分子設計により、効果的な光制御システムへの応用展開の可能性を示した。これまでの光応答界面活性剤による制御に比べ、低コストや汎用性の向上を示唆し、光応答コマンド分子による様々な形状の分子集合体の光制御を提案している。

最後に、本研究で得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

光のエネルギーを化学的な機能に変換する媒体としてのフォトクロミック化合物が注目され、様々な物性を光で制御するための分子設計が行われている。本研究では、新しくフォトクロミック化合物における電荷の発生・消失に基づく物性制御を目指して、光照射で正電荷が発生するトリフェニルメタン誘導体のフォトクロミズムに着目し、立体的な構造変化による制御では困難であった金属イオン錯形成と分子集合体形成の効果的な光制御に関して行った研究をまとめたもので、本論文で得られた知見を要約すると以下の通りである。

(1) 効果的な金属イオン錯形成能の光制御を目的として新しくビスクラウン化マラカイトグリーンを設計・合成し、クラウンエーテル内の金属イオンと光イオン化したビスクラウン化マラカイトグリーンとの間の静電反発が効果的に機能するように分子設計を行うことにより、紫外光照射による完全な金属イオンの放出を実現し、これより、それまで他のクラウン化フォトクロミック化合物では得られなかった、完全な金属イオン錯形成能の光制御に初めて成功している。

(2) 得られたビスクラウン化マラカイトグリーンの分子設計に基づき、分子内に複数のクラウンエーテル環を有する化合物を設計し、いずれの化合物においても、紫外光照射による完全な金属イオンの放出を実現するとともに、分子内のクラウンエーテル環の数と金属イオン選択性との関係を明らかにし、目的とする金属イオン錯形成を光制御するための分子設計指針を提出している。

(3) 得られたクラウン化トリフェニルメタン誘導体の優れた金属イオン錯形成の光制御機能をイオンセンシングにおける膜電位応答に展開し、これまでのクラウン化フォトクロミック化合物では困難であった金属イオン濃度に対する電位応答の光スイッチングに成功し、イオンセンシング技術に新たな展開を示している。

(4) 分子集合体の光制御のために、正電荷を有するトリフェニルメチルカチオンに親水基としての役割を担わせた長鎖アルキル基を有するマラカイトグリーン分子を設計し、この化合物が光応答コマンド分子として機能すること、すなわち汎用の界面活性剤からなる系に僅かに添加するだけで効果的なミセル形成や脂溶性分子の可溶化の光制御を実現し、これまでの光応答界面活性剤による制御に比べ、その高性能化とともに光応答コマンド分子による様々な形状の分子集合体の光制御を提案している。

以上のように、本論文は電荷の発生・消失を伴うフォトクロミック化合物を基本とした分子設計により、光制御システムへの応用展開を示したもので、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。