

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：青木 健一

2. 養成カリキュラム名：分子間相互作用の協調的制御による新規な光記録材料の構築

3. 養成カリキュラムの達成状況

本カリキュラムは、光刺激による分子レベルの変化を巨視的な集合状態変化へと増幅させ、高感度、高密度な光記録材料を創出することを目的としている。分子集合状態を精密に制御することにより、透過、反射、干渉といった光学的性質や粘弾性、有機溶媒への溶解性といった物理的性質を制御することができ、パターンサイズや表面物性が要請どおりに規定された分子レベルの新規な光記録技術へと展開できるものと期待される。

本カリキュラムを通し具体的に達成された項目として、以下の2つが挙げられる。

(1) ジアセチレン系化合物による有機溶媒のゲル化とその安定化

ジアセチレン誘導体は、紫外光照射により重合しポリジアセチレンを形成することが知られている。そこで、さまざまな有機溶媒中で水素結合やファンデルワールス相互作用により形成したジアセチレンゲルネットワークを、その後の光重合反応により安定化させることを試みた。化学構造を系統的に変化させた約20種類のジアセチレン誘導体を合成、検討した結果、特定の要件をみたすジアセチレン誘導体が良好な有機ゲル化剤として機能することを見出した。ゲル化挙動や、その後の重合挙動が分子構造に顕著に依存するという興味深い現象も見い出されており、現在、投稿論文の準備が進んでいる。

(2) アゾ化合物を用いた光可逆的な金属イオンキレーティング

金属イオンと特異的に配位する新規なアゾ系化合物を合成し、アゾ分子と金属イオン間の配位能を光化学的に制御することに着目した。これにより、溶液中の金属イオン濃度を光により可逆的に制御することができるため、増幅プロセスを組み込んだ記録材料へと応用展開できるものと考えられる。これまでに、金属イオン濃度を光化学的に可逆的に大きく変化させうる新規なアゾ系誘導体を分子設計し、複数の合成ルートを検討することができている。また、これらの研究の中で、エレクトロスプレー質量分析、レーザーデソープション質量分析、光応答性配位子の会合定数を求める手法などを習得できている。

4. 成果 (A4版3枚程度)

4-1 概要

構成分子間に働く相互作用を精密にコントロールすることにより、集合形態や光学的性質(透過、反射、干渉)、物理的性質(粘弾性、溶解性、ゲル化)といった諸物性を任意に制御することができる。このような超分子系に光化学プロセスを導入することで、光刺激に伴う分子レベルの変化を巨視的な変化へと増幅させるシステムを構築することができるものと考えられ、これまで調査研究を行ってきた。その結果、多彩な分子間相互作用部位を持つ光反応性有機化合物を合成することに成功し、それらの光化学反応に基づく分子間相互作用様式の制御(強度、方向など)や得られた分子集合体の物性制御、構造の安定化など、興味深い内容を検討することができた。具体的な成果を、以下の4-2、4-3に示す。

4-2 ジアセチレン系化合物による有機溶媒のゲル化とその安定化

ジアセチレン誘導体は、紫外光照射により重合し高分子化することが知られている。本テーマでは、特定の有機溶媒中で水素結合やファンデルワールス相互作用により自発形成したジアセチレンゲルネットワークを、光重合反応により安定化させることを検討している。(巻末の図1参照。)その結果、以下に示す興味深い結果

を得ることができた。

- (6) ジアセチレン基の両末端にシンプルな光学活性基を有する有機ゲル化剤を分子設計し、化学構造が系統的に異なる20種類の化合物を合成した。
- (7) その結果、ジアセチレン基と光学活性基とを連結する部位として、水素結合能を有するアミド基を導入することによって、特異的に、図2に示すような繊維状ネットワーク構造が形成し、ゲル化能が発現することを見い出した。
- (8) このようなゲル化剤をラセミ化させると、ゲル化能を示さなくなることを見い出した。
- (9) アルキレン鎖長の長さを合成化学的に系統変化させたところ、奇数の炭素鎖数を持つ誘導体から得られるゲルは光重合し、赤または青の特徴的な色を呈する一方、偶数のものについては、全く光重合性を示さないという顕著な偶奇効果を見出すことができた。
- (10) 種々の分光学的測定と、計算化学的手法により、ゲル中での分子集合状態を推定したところ、ジアセチレン部位どうしの距離が、偶数の炭素数を持つ誘導体と奇数のものとは大きく異なっていることを見い出した。

以上のように、ジアセチレン誘導体の光重合性に顕著なパリティ効果が発現した例は、ゲル状態においては初めて見いだされた現象であり、本成果を論文投稿するため、現在準備が進行している。

4-3 アゾ化合物を用いた光可逆的な金属キレーティング

アゾ化合物は、照射する光の波長に応じて、棒状のトランス体と屈曲状のシス体という2種類の異性体を可逆的に生成するという典型的なフォトクロミック化合物である。このようなアゾ化合物のフォトクロミズムは、光刺激により分子の幾何学構造や電子状態を大きく変化させるため、これを超分子系へと展開することにより、光化学的手段による分子集合状態制御が可能になると考えられる。本テーマでは、特定金属イオンとのみ強い配位結合能を示すように分子設計されたアゾ系化合物を合成し、アゾ分子-金属イオン間の相互作用様式(強度、方向性など)を光異性化反応により可逆的に制御することを目指している。これまでに、金属イオン濃度を光化学的に可逆的に大きく変化させうる新規なアゾ系誘導体を分子設計し、複数の合成ルートを検討することができた。また、これらの研究の中で、エレクトロスプレー質量分析、レーザーデソープション質量分析、光応答性配位子の会合定数を求める手法などを習得できている。

5. 成果の対外的発表等

- (1) 論文発表(論文掲載済、または査読済を対象。)

なし。(現在、執筆中。)

- (2) 口頭発表(発表済を対象。)

なし。

- (3) 特許等(出願番号を記載)

なし。

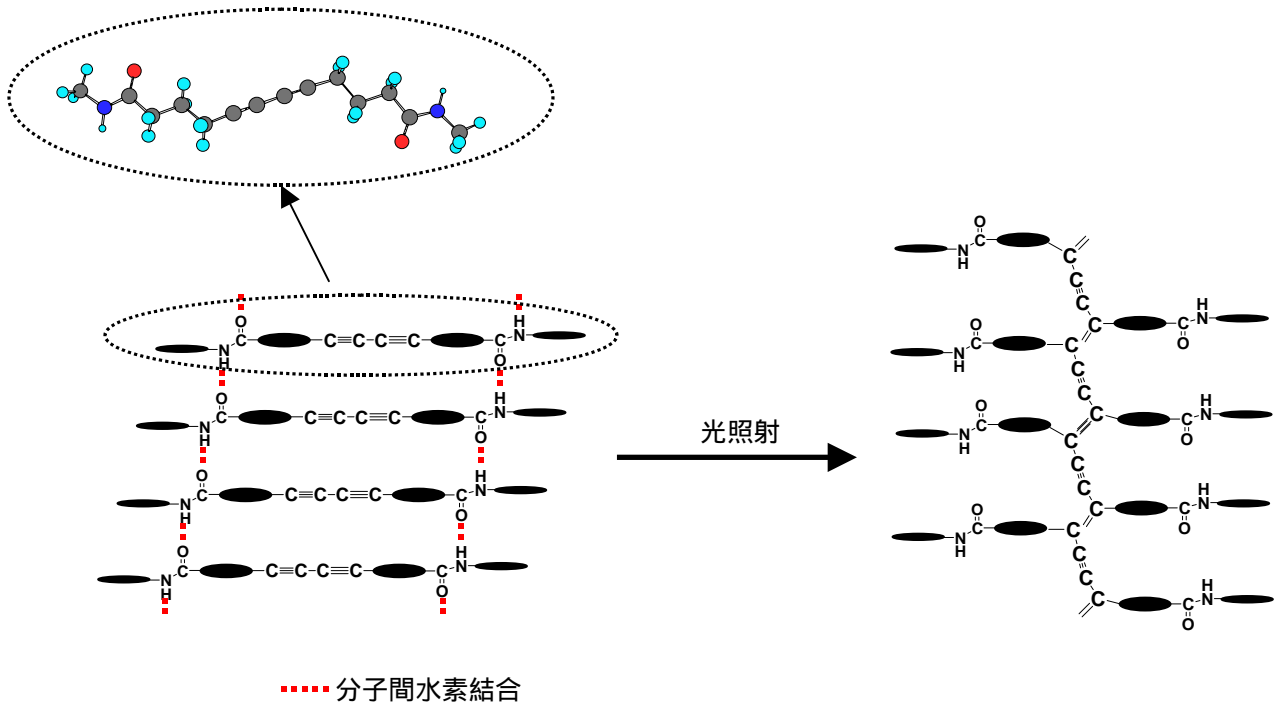


図1 ジアセチレン誘導体の光重合反応によるゲルネットワークの固定(概念図)

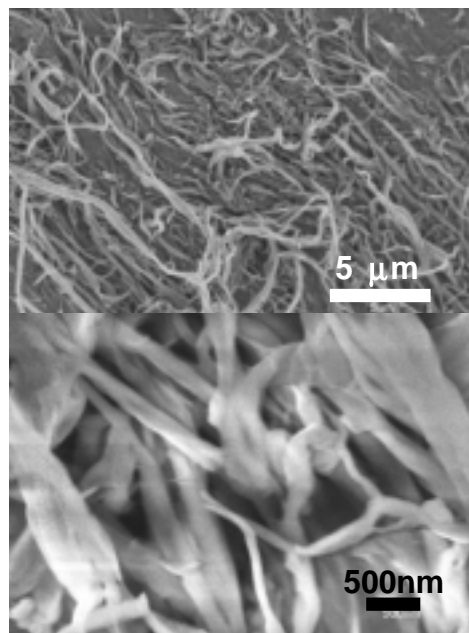


図2 ジアセチレン誘導体から形成される繊維状のゲルネットワーク
(SEM写真、シクロヘキサゲルを凍結乾燥させて観察したもの)

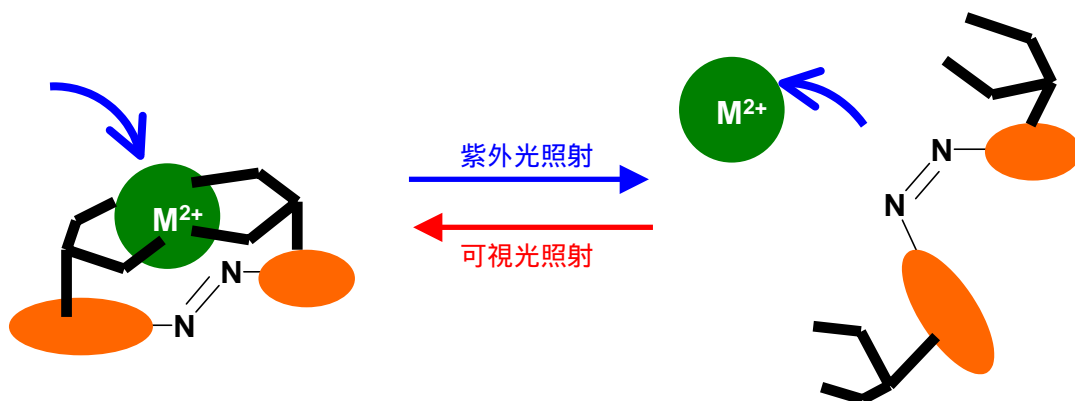


図3 アゾ系化合物の光異性化反応による可逆的な金属イオンキレートリング(概念図)