

凝縮系光応答分子システムの設計と機能に関する研究

石場, 啓太

<https://hdl.handle.net/2324/1806981>

出版情報 : 九州大学, 2016, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

凝縮系光応答分子システムの
設計と機能に関する研究

石 場 啓 太

(2017 年 3 月)

目次

第 1 章	緒言	1
1-1	はじめに	1
1-2	フォトクロミック分子	2
1-3	フォトクロミック分子の光異性化に連動した高次機能	3
1-3-1	超分子構造体中における光異性化	3
1-3-2	液晶中における光異性化	4
1-3-3	固体中における光異性化	5
1-4	問題提起と本研究の目的	7
1-5	本論文の構成	8
	参考文献	9
第 2 章	光応答分子の合成	10
2-1	はじめに	10
2-2	両親媒性アゾベンゼン誘導体の合成	10
2-2-1	4-ブトキシアニリン	11
2-2-2	4-ヘキシルオキシアニリン	12
2-2-3	4-オクチルオキシアニリン塩酸塩	12
2-2-4	4-ブトキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン	13
2-2-5	4-ヘキシルオキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン	13
2-2-6	4-オクチルオキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン	14
2-2-7	4-ブトキシ-4'-ブロモヘキシルオキシアゾベンゼン	14
2-2-8	4-ヘキシルオキシ-4'-ブロモブチルオキシアゾベンゼン	15
2-2-9	4-オクチルオキシ-4'-ブロモエチルオキシアゾベンゼン	15
2-2-10	4-(4-((4-(ブチルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N'-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)ヘキサン-1-アンモニウムブロミド (1(4,6)-Br)	16
2-2-11	4-(4-((4-(ヘキシルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N'-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)ブタン-1-アンモニウムブロミド (1(6,4)-Br)	17
2-2-12	4-(4-((4-(オクチルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N'-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)エタン-1-アンモニウムブロミド (1(8,2)-Br)	17
2-2-13	4-(4-((4-(ヘキシルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N'-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)ブタン-1-アンモニウムビス((トリフルオロメタン)スルフォニル)イミド (1(6,4)-Tf₂N)	18
2-2-14	N,N'-ジフェニル-N-(4-(4-((4-(ヘキシルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)ブチル)ヘプタン-1-アンモニウムブロミド (2(6,4)-Br)	19

2-3	アントラセン誘導体の合成	20
2-3-1	9-アントラセンカルボン酸エチルヘキシルエステル (9-Ant)	20
2-3-2	2-アントラセンカルボン酸エチルヘキシルエステル (2-Ant)	21
2-3-3	1-アントラセンカルボン酸エチルヘキシルエステル (1-Ant)	21
2-4	アリールアゾピラゾール誘導体の合成.....	22
2-4-1	1-メチル-4-ニトロピラゾール	22
2-4-2	4-((4-ヒドロキシフェニル)ジアゼニル)-1-メチル-1H-ピラゾール	23
2-4-3	4-((4-メトキシフェニル)ジアゼニル)-1-メチル-1H-ピラゾール (AP-1).....	23
2-4-4	1,3,5-トリメチル-4-ニトロピラゾール	26
2-4-5	4-((4-ヒドロキシフェニル)ジアゼニル)-1,3,5-トリメチル-1H-ピラゾール	26
2-4-6	4-((4-ヒドロキシフェニル)ジアゼニル)-1,3,5-トリメチル-1H-ピラゾール (AP-2)	27
	参考文献.....	29
第 3 章	フォトクロミック分子の光異性化に基づくイオン結晶-イオン液体相転移と光エネルギー貯蔵システム	30
3-1	はじめに	30
3-2	アゾベンゼン誘導体の分子構造に依存した熱特性と分子配向	36
3-2-1	アゾベンゼン誘導体の分子構造に依存した熱物性.....	36
3-2-2	アルキル鎖長 (n,m) に依存した分子配向	38
3-2-3	対アニオンに依存した水の吸着挙動.....	43
3-3	アゾベンゼン誘導体の光異性化と光誘起相転移	44
3-3-1	溶液中におけるアゾベンゼン誘導体の光異性化特性	44
3-3-2	イオン液体の無溶媒状態における光異性化特性	47
3-3-3	イオン結晶の光異性化と可逆的な相転移.....	48
3-3-4	光誘起過冷却液体	50
3-4	光誘起相転移に伴うエネルギー貯蔵.....	53
3-5	光誘起相転移を利用したイオン伝導性制御.....	58
3-5-1	イオン伝導性の可逆的な ON-OFF スイッチング.....	58
3-5-2	光誘起過冷却液体によるイオン伝導性の多段階スイッチング	62
3-6	液体アントラセンの光二量化に伴う相転移.....	64
3-6-1	アントラセン誘導体の熱物性.....	64
3-6-2	液体アントラセンの光二量化に伴う結晶化.....	65
3-7	まとめ.....	67
	参考文献.....	68

第 4 章	水中における非イオン性フォトクロミック分子の溶解性制御	70
4-1	はじめに	70
4-2	有機溶媒中における <i>cis</i> 体の熱安定性.....	72
4-3	光によるアリアルアゾピラゾール誘導体の水溶性制御.....	75
4-3-1	アリアルアゾピラゾール誘導体の水に対する溶解度	75
4-3-2	水中における可逆的な溶解と結晶化	76
4-3-3	蛍光色素の吸着と発光特性	77
4-4	まとめ.....	80
	参考文献.....	80
第 5 章	ポリオキシメタレートと柔軟な対カチオンのイオン対形成に伴うナノ構造の形成と光還元特性を利用した形態制御.....	81
5-1	はじめに	81
5-2	Keggin 型 POM とオリゴエーテルアンモニウムから成るナノ構造の形成	86
5-2-1	三級オリゴエーテルアンモニウムによるナノシート形成	86
5-2-2	エーテル結合を持たないアンモニウムによるマイクロ沈殿の形成	91
5-2-3	ジアンモニウムによる六面体ナノ結晶形成.....	92
5-2-4	エージングによるナノ結晶の形態変化.....	95
5-3	ナノシートの光還元特性.....	96
5-3-1	POM の光還元に伴うナノシートの溶解	96
5-3-2	光エッチングによるナノシートの光マニピュレーション	98
5-3-3	ナノシート表面における銀イオンの光還元.....	100
5-4	まとめ.....	102
	参考文献.....	103
第 6 章	結論	105
6-1	本論文の総括	105
6-2	今後の展望.....	107
	参考文献.....	110
	謝辞	111

第 1 章 緒言

1-1 はじめに

外部から与えられた物理的・化学的刺激 (入力) をトリガーとして性質が変化する刺激応答性機能材料に関する研究は、科学的真理を確立するためだけでなく、実用的な新材料の開発へと繋がることから、基礎から応用にわたり著しい発展を遂げている。ここでの刺激 (入力) とは熱や光、磁場、電場、pH などが挙げられるが、とりわけ光は我々にとって身近な入力であり、また高速かつ遠隔操作が可能であること、極微小な領域に対して入力が可能など、多くの利点を有する。そのため、光応答性材料は近年盛んに研究展開されており、接着・接合、吸着・脱離、物質分離、分子配向制御など様々な機能が報告されている。

他方、生物に目を向けてみると、生物は天然の光応答材料を巧みに利用していることがよく知られている。例えば、視細胞に存在する光受容膜タンパク質であるロドプシンは、光によってタンパク質の構造が変化する。その結果、膜を介してイオンの能動輸送が生じ、その電位差が電気信号として視神経を通じて脳に伝わる。このように、ロドプシンが光刺激を電気信号へと変換し、脳に伝えることで視覚が生じる。この視覚メカニズムの第一ステップであるロドプシンの構造変化は、レチナールと呼ばれるフォトクロミック発色団が光を吸収することによって誘起される。ロドプシン中のレチナールの構造を図 1-1 に示した。cis レチナールが光を吸収し、trans

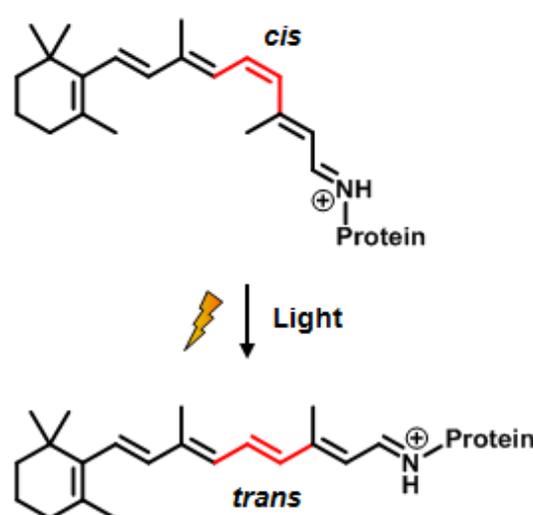


図 1-1. レチナールの cis-trans 光異性化.

レチナールへと光異性化することで、タンパク質の高次構造の変化が誘起される¹⁾。このように、生物を分子レベルで見た場合、光異性化に伴う小さな分子構造変化がタンパク質の高次構造変化を誘起し、更なる高次構造変化が視覚の発現など生命活動に関わる重要な機能に繋がっていることが分かる。光応答部位であるレチナールのみに着目すると、光刺激によって光異性化を示すのみであるが、ロドプシン全体を見ると、光刺激がトリガーとなって系全体がその影響を受けることで、大きな応答 (高次構造変化と機能発現) を示す光応答材料といえる。

本研究においては、一分子の光応答分子だけに着目するのではなく、それらが集まった分子組織体 (分子システム) に着目し、各々の光反応に伴って系全体が示す応答について検討した。分子組織体が生ずる巨視的な光応答として相転移や溶解・結晶化を取り上げ、それに連動した新規機能の創出を目指した。本章では、光による分子の構造変化をトリガーとして生じる機能について光誘起相転移や形態制御を中心にこれまでの研究を概観しながら、新しい機能へ発展させる戦略について述べる。

1-2 フォトクロミック分子

フォトクロミック分子は、外部から与えられる光刺激によって、色や発光特性など光物性の変化を可逆的に与える分子のことである。光物性の変化は、先述のレチナールに見られた化学結合の反転や分子内閉環・開環反応による分子構造変化 (π 共役長、対称性の変化) により生じる。二つの異性体は分子構造が異なることから、色や発光特性だけでなく屈折率、誘電率、酸化還元電位などの物性を同時、かつ可逆的に変化させる。そのため、光記録媒体、表示素子、アクチュエータなどの応用が開発されている。

古典的なフォトクロミック分子の例として、アゾベンゼンやスチルベン、スピロピラン、フルギド、チオインジゴなどの化合物が知られている。それらの光異性化に伴う分子構造の変化を図 1-2 に示した。いずれの化合物も光励起によって可逆的な光異性化を示す。しかしながら、図 1-2 に示したフォトクロミック分子は溶媒や高分子、液晶分子などのマトリックス中でのみ光異性化を示し、一般的にフォトクロミック分子の結晶は光異性化を示さないことが知られている。なぜならば、分子が密にパッキングした結晶中では立体障害が大きく、分子の構造変化が起こりにくいからである²⁾。

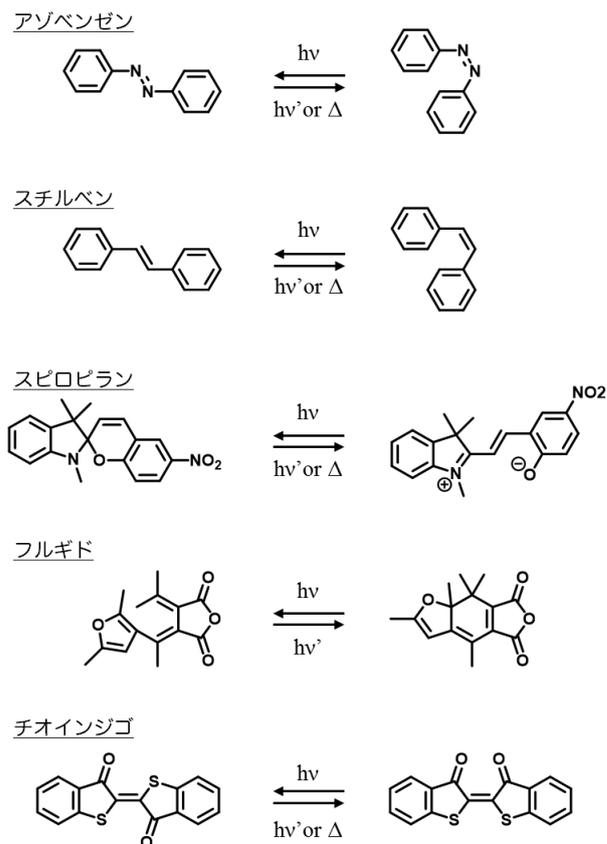


図 1-2. フォトクロミック分子の光異性化.

1-3 フォトクロミック分子の光異性化に連動した高次機能

1937 年に G. S. Hartley が溶媒中におけるアゾベンゼンの光異性化を報告³⁾して以来、フォトクロミック性機能材料が数多く報告されてきた。特に、光機能性ポリマーや液晶、単分子膜などに注目が集まっている。本節ではその中でも、分子集合系で光誘起相転移や形態制御などの機能が得られている研究の現状について述べる。

1-3-1 超分子構造体中における光異性化

フォトクロミック分子は結晶中において光異性化を示しにくい、より柔軟で光異性化に必要な自由体積が確保された超分子構造体中においては可逆的な異性化を示す。ここでは、後者の例として、光応答性ゲルにおける光異性化とそれに連動したゲル-ゾル転移について述べる。

光誘起ゲル-ゾル転移は数多く報告されているが⁴⁾⁻¹¹⁾、最初の例は Shinkai らの報告である。彼らは、コレステロールを導入したアゾベンゼン化合物が種々の有機溶媒中においてゲルを形成し、アゾベンゼンの *trans* ↔ *cis* 光異性化に伴って可逆的なゲル-ゾル転移を示すことを見出した⁴⁾。更に、このゲル-ゾル転移はコレステロールのキラリティに由来する誘起円二色性によって追跡されている。

また、Harada らは、カードラン (CUR) の側鎖にシクロデキストリン (CD) を導入した CD-CUR とアゾベンゼン基を導入したポリアクリル酸 (pAC₁₂-Azo) を混合することにより、超分子ハイドロゲルを作製している⁵⁾。ここでは *trans* アゾベンゼンが CD に包接されたホスト-ゲスト錯体がゲルの架橋点となっている。このハイドロゲルに紫外光を照射して *trans* → *cis* 光異性化を誘起すると、*cis* アゾベンゼンが CD-CUR と錯形成できないため、ゲルの架橋点が消失し、ゾルへと相転移する。彼らはこの相転移の前後でゲルの粘度が 5 分の 1 近くまで低下することを見出した。さらに、可視光の照射あるいは加熱により *trans* アゾベンゼンが生じると、架橋点である包接錯体の出現と共にゾル → ゲル転移が生じた。このように、光誘起ゲル-ゾル転移は可逆的であることも確認された。これらの結果から、光誘起相転移によって、誘起円二色性や粘度などの物性が大きく変化することが示された。

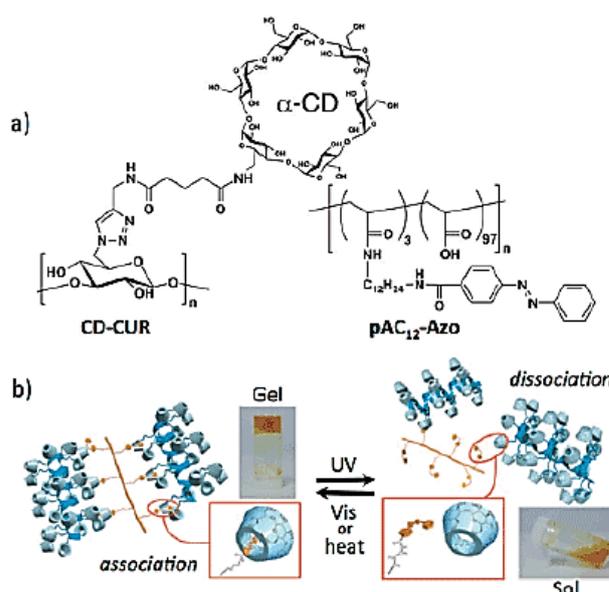


図 1-3. (a) CD-CUR と pAC₁₂-Azo の構造 (b) CD によるアゾベンゼンの包接を架橋点としたハイドロゲル形成と光ゲル-ゾル転移⁵⁾

1-3-2 液晶中における光異性化

アゾベンゼンやスチルベンの *trans* 異性体は平面性が高く剛直であることから液晶のメソゲンにもなり得るため、フォトクロミック液晶とそれらが示す光誘起相転移についても報告されている¹²⁾⁻¹⁸⁾。液晶-液体相転移に関する代表的な報告は Ikeda らの例である(図 1-4)¹²⁾。彼らは、アゾベンゼンを規則正しく配列させて組み込んだ、光応答性ポリマーを開発し、アゾベンゼンが *trans* 体の時、ある一定の温度領域 (45°C ~ 155°C) においてネマチック液晶相を形成することを見出した。また、この液晶に紫外光 (366 nm) を照射すると平面性の低い *cis* 体へ光異性化し、等方的な液体へと相転移した。更に、生じた液体を加熱して *cis* → *trans* 熱異性化を誘起し、ガラス転移点以上の温度まで加熱すると、再び、ネマチック液晶相を形成することを明らかにしている。

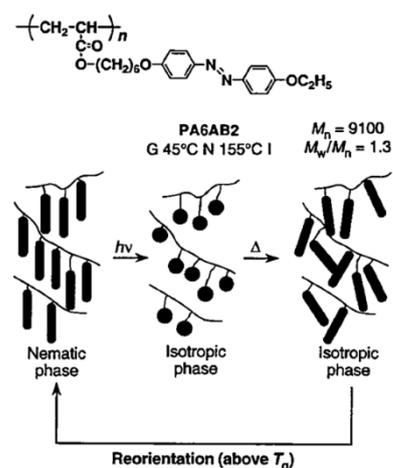


図 1-4. 光応答ポリマーと光誘起液晶-液体相転移¹²⁾

一方、P. G. Hartley らは、2014 年にアゾベンゼン基とオリゴエチレングリコール鎖を有する界面活性剤を開発し、この界面活性剤と水の混合物 (50 wt%) がヘキサゴナル液晶相を形成することを見出した¹⁸⁾。この液晶はアゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化に伴って可逆的な液晶-液体相転移を示した(図 1-5)。また、この相転移に伴って粘度が 100 倍近く変化することも報告している。先に述べた Harada らのゲル-ゾル転移における粘度の変化率 (5 倍程度) に比べても大きく、これは液晶という秩序だった構造から、無秩序な液体が生じるためである。

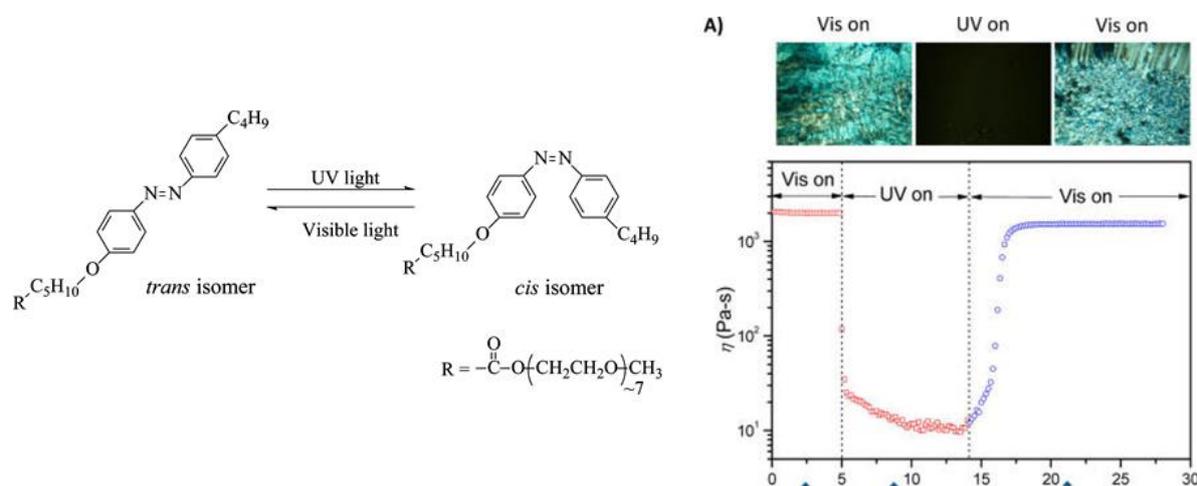


図 1-5. アゾベンゼン基を含む界面活性剤の光誘起液晶-液体相転移に基づく粘度の変化¹⁸⁾

1-3-3 固体中における光異性化

Irie らは 2007 年 ジアリールエテンの分子結晶が光異性化することを見出した (図 1-6)¹⁹⁾。これはアントラセンの光二量化反応などの分子間反応において、反応部位間の距離が短く、分子配置が適切であれば結晶中においても分子間反応が起こり得ることに着目したもので、反応部位間の距離を分子的に制御したジアリールエテン分子において、従来困難とされてきた結晶中での可逆的な光異性化を達成した。更に、彼らはジアリールエテンの光異性化に伴って結晶の形が歪むことを報告している¹⁹⁾。これは、フォトクロミック分子の単結晶が光異性化した最初の例である。その後、光異性化を示すジアリールエテンが数多く報告され、結晶の伸縮を利用した光歪素子として光アクチュエータなどへの応用が期待されている。

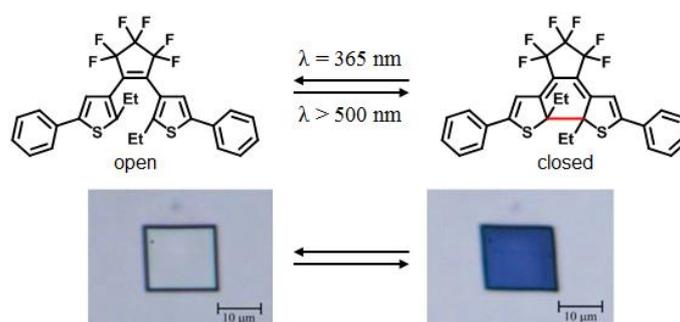


図 1-6. ジアリールエテンの光異性化による結晶の形状変化¹⁹⁾

また、ジアリールエテンだけでなくアゾベンゼン誘導体に関しても結晶中での光異性化を利用した、結晶の折れ曲がり報告されている。Koshima らはジメチルアミノアゾベンゼンの薄結晶に紫外光 (365 nm) を照射すると、*trans* → *cis* 光異性化によって結晶が折れ曲がることを見出した(図 1-7)²⁰⁾。また、光照射を止めた 30 秒後には *cis* → *trans* 熱異性化によりもとの形へと戻った。ここでは、紫外光照射により生じる *cis* 体の割合は 1% 程度であり、光異性化反応は結晶の表面においてのみ起こった。いずれの系も *cis* 体と *trans* 体の格子長の違いによるひずみを埋めるために結晶の折れ曲がりが生じている。

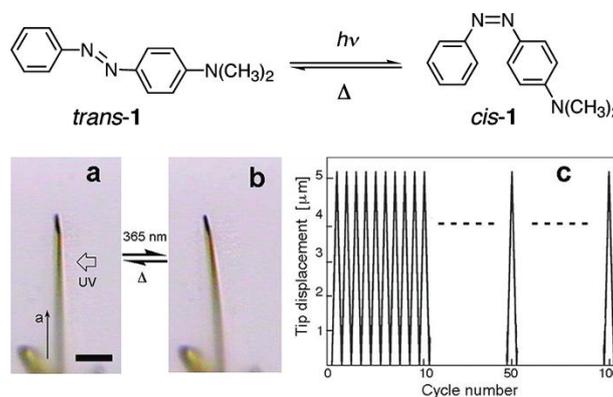


図 1-7. アゾベンゼン誘導体の光異性化に伴う結晶の折れ曲がり²⁰⁾

結晶中でのアゾベンゼンの光異性化を利用した形態変化は溶媒中においても観測されている。Ichimura は、無置換アゾベンゼン微結晶の光異性化により、結晶粒径を可逆的に制御可能であることを報告した(図 1-8)²¹⁾。紫外光 (313 nm) の照射により、粒径が 223 nm に減少し、可視光 (435 nm) の照射により、粒径が 231 nm まで増加した。先述のアゾベンゼン誘導体のマイクロ結晶よりもサイズを小さくして、表面積を増やした結果、*cis* 体の割合が約 30% 程度まで向上している。しかしながら、この場合、粒径の変化は約 8 nm と非常に小さいものであった。

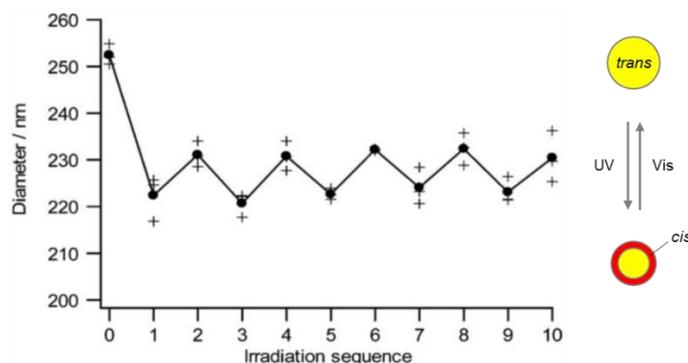


図 1-8. アゾベンゼン微結晶の光による粒径制御.²¹⁾

1-3-3 において、規則的構造を有する液晶から構造無秩序な液体状態への変化に伴い、劇的な物性の変化も観測されている。当然の成り行きとして、より硬い固体から液体への転移を光で誘起することが次の研究対象となった。Akiyama らは糖アルコールにアルキル長鎖を有するアゾベンゼン基を導入した低結晶性の固体材料を合成し、*trans-cis* 光異性化に伴う固体-液体相転移を見出している (図 1-9)²²⁾。固体状態と液体状態では分子の流動性が大きく変化するため、接着剤としての応用が検討されている²³⁾。

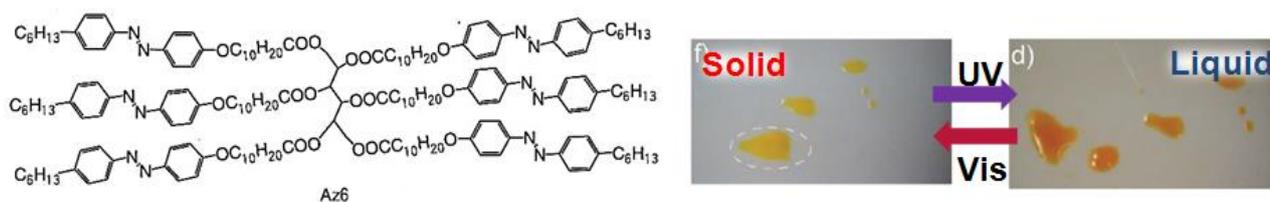


図 1-9. 糖アルコールアゾベンゼン誘導体の光誘起固体-液体相転移.²²⁾

1-4 問題提起と本研究の目的

1-3 で示したように、フォトクロミック分子を用いた光応答性機能材料に注目が注がれてきた。しかしながら、結晶のように高い秩序性を有する凝縮系光応答材料に独自の機能は未開拓である。ジアリールエテンの単結晶やアゾベンゼン誘導体の結晶が示すメカニカルな動きや、水中におけるアゾベンゼン微粒子の粒径変化などが報告されているが、光異性化に関与するのは結晶の表面近傍に存在する分子のみであり、材料全体が光に応答しているわけではない。また、アゾベンゼン誘導体が示す固-液転移と、それを用いた接着・脱離機能もあるが、光誘起相転移に特有の機能とは言えない。そこで本研究では、結晶性光応答材料を用いて、バルク材料に特有の新しい機能を創出することを目的とした。そのための戦略として、大きく分けて ① 相転移と、② 溶媒中における溶解・結晶化、の二つに着目した。いずれも、一分子では観測されない凝縮系に特有の現象である。光により融解・溶解した状態ともとの結晶状態では分子の秩序性が大きく異なるため、その違いを利用することにより初めて発現する新しい機能があると考えた。具体的には、光誘起相転移による光エネルギー貯蔵や、光誘起溶解・結晶化による固-液界面制御、材料の形態制御を目指した。

1-5 本論文の構成

本論文は全 6 章によって構成される。第 2 章以降の概要を以下に述べる。

第 2 章：

種々の光応答性分子の合成を行った。

第 3 章：

アゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化をトリガーとして、可逆的な結晶-液体相転移を示すイオン性アゾベンゼン誘導体を開発し、光エネルギー貯蔵材料として有用であることを見出した。アゾベンゼンの光異性化における反応熱と相転移における潜熱を組み合わせることで、エネルギー容量の向上に成功した。また、相転移に伴ってイオン伝導性が大きく変化することを見出した。

第 4 章：

trans 体と *cis* 体で水への溶解度が大きく異なるアリールアゾピラゾール誘導体を開発し、水中における結晶の溶解と再結晶化を光により制御した。更に、水中において析出した結晶の疎水表面に蛍光色素が吸着し、色素の発光が増強される現象を見出した。

第 5 章：

光応答性分子としてアニオン性金属酸化物であるポリオキシメタレート (POM) に着目し、適切なカチオンとのイオン対形成による自己組織化を利用してナノ構造体を形成させるための方法論を開拓した。更に、POM の光還元に関連したナノ構造体の溶解現象を見出し、構造体への局所的な光照射によるトップダウン的な形態制御ならびに金属ナノ粒子による表面修飾を達成した。

第 6 章：

本論文で得られた知見を総括し、今後の展望について述べた。

参考文献

- 1) Z. Liu, K. Yanagi, K. Suenaga, H. Kataura, S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 422–425.
- 2) J. G. Victor, J. M. Torkelson, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2241–2250.
- 3) G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *14*, 281.
- 4) K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komri, F. Ohseto, K. Ueda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6664–6676.
- 5) S. Tamesue, Y. Takashima, H. Yamaguchi, S. Shinkai and A. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7461–7464.
- 6) S. Kume, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Commun.* **2006**, 2442–2444.
- 7) J. H. Kim, M. Seo, Y. J. Kim, S. Y. Kim, *Langmuir* **2009**, *25*, 1761–1766.
- 8) C. Wang, Q. Chen, F. Sun, D. Zhang, G. Zhang, Y. Huang, R. Zhao, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3092–3096.
- 9) R. Rajaganesh, A. Gopal, T. M. Das, A. Ajayaghosh, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 748–751.
- 10) Y. Ogawa, C. Yoshiyama, T. Kitaoka, *Langmuir* **2012**, *28*, 4404–4412.
- 11) J. Zhang, J. Jin, L. Zou, H. Tian, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9926–9928.
- 12) T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873–1875.
- 13) Y. Lansac, M. A. Glaser, N. A. Clark, O. D. Lavrentovich, *Nature* **1999**, *398*, 54–57.
- 14) V. K. S. Hsiao, Y. B. Zheng, B. K. Juluri, T. J. Huang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3528–3532.
- 15) S. Zhang, S. Liu, Y. Zhang, Y. Deng, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2004–2007.
- 16) S. K. Prasad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10708–10710.
- 17) T. Kosa, L. Sukhomlinova, L. Su, B. Taheri, T. J. White, T. J. Bunning, *Nature* **2012**, *485*, 347–349.
- 18) S. Peng, Q. Guo, T. C. Hughes, P. G. Hartley, *Langmuir* **2014**, *30*, 866–872.
- 19) S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, *446*, 778–781.
- 20) H. Koshima, N. Ojima, H. Uchimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6890–6891.
- 21) K. Ichimura, *Chem. Commun.*, **2009**, 1496–1498.
- 22) H. Akiyama, M. Yoshida, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2353–2356.
- 23) H. Akiyama, S. Kanazawa, Y. Okuyama, M. Yoshida, H. Kihara, H. Nagai, Y. Norikane, R. Azumi, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 7933–7941.

第 2 章 光応答分子の合成

2-1 はじめに

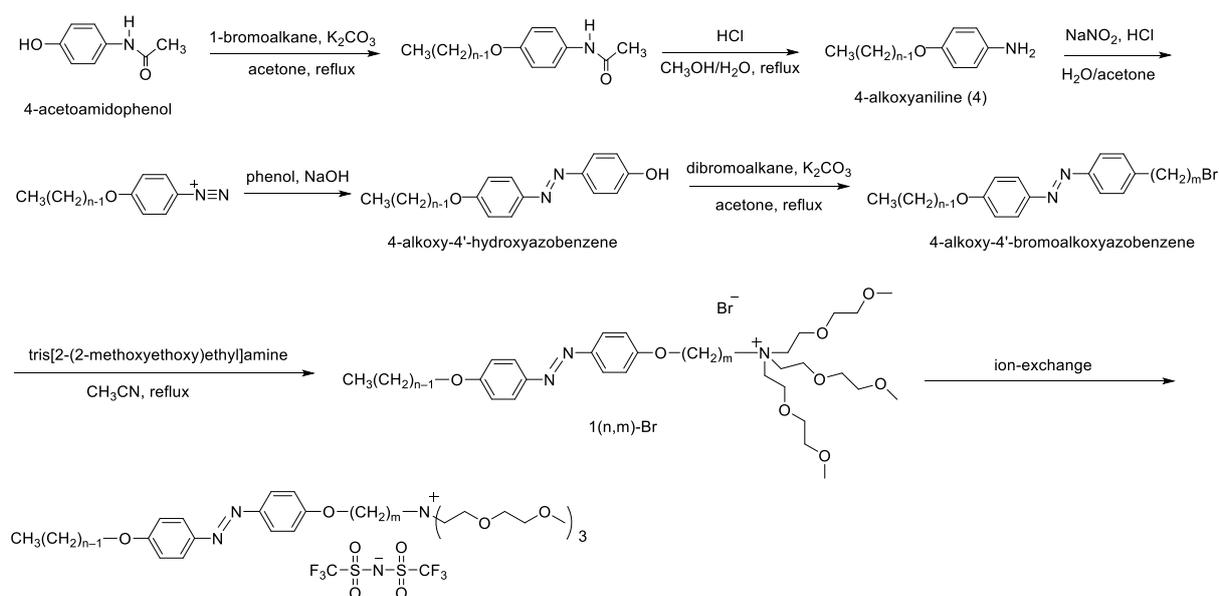
本章においては、本論文で用いた種々の光応答分子の合成について述べる。第 3 章で用いる両親媒性アゾベンゼン誘導体は、国武らにより確立された二分子膜の分子設計¹⁾に第 5 章で用いたオリゴエーテルアンモニウム基を導入することにより合成した。また、第 4 章で用いるアリアルアゾピラゾール誘導体は、Fuchter らの報告^{2),3)}に基づいて合成した。

合成に用いた試薬は特に断らない限り、購入したものをそのまま用いた。化合物の合成、精製の確認は、FT-IR, ¹H-NMR, MALDI-TOF MS, 元素分析及び単結晶 X 線構造解析により行った。以下に使用した分析、測定機器を示した。

- ・フーリエ変換赤外吸収分光 (FT-IR): Shimadzu IRPrestige-21
- ・核磁気共鳴分光 (NMR): Bruker DRX-300
- ・マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析(MALDI-TOF MS):Bruker Autoflex-III
- ・元素分析: 九州大学 中央元素分析所
- ・単結晶 X 線構造解析: Rigaku X-ray CCD Single Crystal Diffraction System

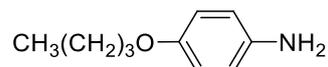
2-2 両親媒性アゾベンゼン誘導体の合成^{1), 4)}

合成スキーム



4-アルコキシアニリンの合成

2-2-1 4-ブトキシアニリン



操作

300 ml ナスフラスコに 4-アセトアミドフェノール [Mw: 151.16, AVOCADO] 10.00 g (66.2 mmol), 1-ブロモブタン [Mw: 137.02, TCI] 11.81 g (86.2 mmol), 炭酸カリウム [Mw: 138.20, キンダ化学] 18.00 g (130 mmol), アセトン 100 ml を加え、18 時間還流した。反応懸濁液を室温に戻した後、ミリ Q 水 200 ml に滴下した。析出した無色沈殿を濾別し、真空乾燥した。その後、ヘキサン 300 ml に懸濁させ 60 分間攪拌することでヘキサンに溶解する余剰の 1-ブロモブタンを除去し、減圧濾過にて回収した。

得られた固体を 300 ml ナスフラスコに入れ、メタノール : 12 N 塩酸 = 6 : 4 (v/v) の混合溶液 100 ml を加え、還流を行った。18 時間後、反応溶液を 200 ml のミリ Q 水に滴下し、NaOH aq を用いて pH を 6~7 に調節した。現れたオイルを酢酸エチル (100 ml × 4) で抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧留去し、茶色液体を得た。

収量 : 9.46 g (57.2 mmol)

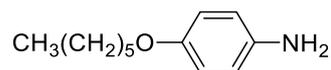
収率 : 86.4 %

分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (N-H) 3352, ν (=C-H) 2958, ν (C=C) 1508, ν (C-O-C) 1233, δ (=C-H) 822.

^1H NMR (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$); δ 1.46 (sextet, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_3-\underline{\text{CH}_2}$); δ 1.72 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}$); δ 3.37 (br, 2H, $\underline{\text{NH}_2}$); δ 3.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$); δ 6.58-6.67 (m, 2H, $\text{O}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$); δ 6.69-6.78 (m, 2H, $\text{N}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$).

2-2-2 4-ヘキシルオキシアニリン



操作

1-ブロモヘキサン [Mw: 165.07, TCI] を原料に用いて、2-2-1 の操作に準じて合成を行った。

収量 : 35.3 g (182 mmol)

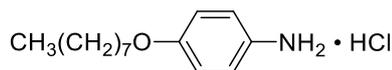
収率 : 91.3%

分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (N-H) 3399, 3318; ν (=C-H) 2932, ν (C=C) 1508, ν (C-O-C) 1225, δ (=C-H) 823.

^1H NMR (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃); δ 1.20-1.60 (m, 6H, -CH₂-); δ 2.50 (quin, $J = 6.8$ Hz, 2H, O-CH₂-CH₂); δ 3.38 (br, 2H, NH₂); δ 3.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, O-CH₂); δ 6.59-6.67 (m, 2H, O-C-CH); δ 6.70-6.78 (m, 2H, N-C-CH).

2-2-3 4-オクチルオキシアニリン塩酸塩



操作

1-ブロモオクタン [Mw: 193.12, TCI] を原料に用いて、2-2-1 の操作に準じて合成を行ったが、酸性条件下でアセトアミド基を脱保護した後、反応溶液を室温に戻すとアニリン塩酸塩である無色結晶が析出した。そのため、NaOH aq で中和する操作を省略して、析出した結晶を減圧濾過にて回収し、ミリ Q 水で洗浄した後、再び乾燥させ、4-オクチルオキシアニリン塩酸塩として単離した。

収量 : 29.1 g (113 mmol)

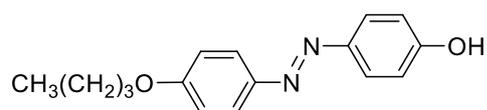
収率 : 84.8%

分析

^1H NMR (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃); δ 1.20-1.60 (m, 10H, -CH₂-); δ 1.73 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H, O-CH₂-CH₂); δ 3.82 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, O-CH₂); δ 6.68-6.78 (m, 2H, O-C-CH); δ 7.29-7.39 (m, 2H, N-C-CH); δ 10.15 (br, 3H, NH₃).

4-アルコキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼンの合成

2-2-4 4-ブトキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン



操作

1000 ml ビーカーに 4-ブトキシアニリン [Mw: 165.24, 筆者合成品] 8.80 g (53.3 mmol), ミリ Q 水 200 ml, アセトン 200 ml, 12 N 塩酸 [Mw: 36.46, キシダ化学] 13.5 ml (161 mmol) を加え、チャンパーにて 5 °C 以下に冷却した。これに、亜硝酸ナトリウム [Mw: 69.01, キシダ化学] 4.90 g (71.1 mmol) をミリ Q 水 20 ml に溶かした溶液 (5 °C 以下) を、氷浴中で攪拌しながら滴下した。また、水酸化ナトリウム [Mw: 39.9, Wako] 6.57 g (164 mmol) とフェノール [Mw: 94.11, キシダ化学] 6.76 g (71.8 mmol) をミリ Q 水 50 ml に溶かした溶液 (5 °C 以下) を先の溶液に加え (滴下後の pH 9 ~ 10)、氷浴下で 4 時間攪拌した。室温で一晩攪拌した後、4 N 塩酸を加え、pH を 4~5 に調節した。アセトンを減圧留去した後、析出した暗赤色沈殿をエタノール : 水 = 1 : 4 (v/v) 混合溶媒 150 ml から再結晶した。得られた暗赤色結晶を減圧濾過により回収した。

収量 : 12.3 g (45.5 mmol)

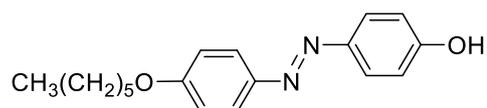
収率 : 85.4 %

分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (O-H) 3478, ν (=C-H) 2934, ν (N=N) 1597, ν (C=C) 1472, ν (C-O-C) 1238, δ (=C-H) 1040, 843.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$); δ 1.45-1.75 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{CH}_2}$); δ 1.81 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}$); δ 4.04 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{O-}\underline{\text{CH}_2}$); δ 6.95-7.03 (m, 4H, $\text{O-C-}\underline{\text{CH}}$); δ 7.78-7.91 (m, 4H, $\text{N-C-}\underline{\text{CH}}$).

2-2-5 4-ヘキシルオキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン



操作

4-ヘキシルオキシアニリン [Mw: 193.29, 筆者合成品] を原料に用いて、2-2-4 の操作に準じて合成を行った。

収量 : 9.93 g (33.3 mmol)

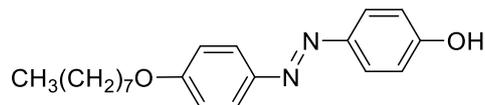
収率 : 78.4%

分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (O-H) 3468, ν (=C-H) 2936, ν (N=N) 1597, ν (C=C) 1466, ν (C-O-C) 1238, δ (=C-H) 1026, 841.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$); δ 1.20-1.56 (m, 6H, $\text{-}\underline{\text{CH}_2\text{-}}$); δ 1.82 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}$); δ 4.03 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{O-}\underline{\text{CH}_2}$); δ 5.54 (br, 1H, $\underline{\text{OH}}$); δ 6.85-7.05 (m, 4H, $\text{O-C-}\underline{\text{CH}}$); δ 7.75-7.95 (m, 4H, $\text{N-C-}\underline{\text{CH}}$).

2-2-6 4-オクチルオキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン



操作

1-オクチルオキシアニリン塩酸塩 [Mw: 257.80, 筆者合成品] を原料に用いて、2-2-4 の操作に準じて合成を行った。

収量 : 5.00 g (15.3 mmol)

収率 : 50.6%

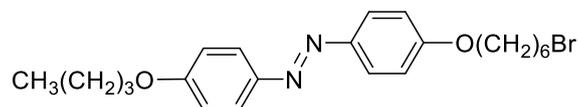
分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (O-H) 3472, ν (=C-H) 2920, ν (N=N) 1597, ν (C=C) 1474, ν (C-O-C) 1242, δ (=C-H) 1026, 841.

^1H NMR (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃); δ 1.20-1.60 (m, 10H, -CH₂-); δ 1.81 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H, O-CH₂-CH₂); δ 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, O-CH₂); δ 5.80 (br, 1H, OH); δ 6.85-7.10 (m, 4H, O-C-CH); δ 7.75-8.00 (m, 4H, N-C-CH).

4-アルコキシ-4'-ブロモアルコキシアゾベンゼンの合成

2-2-7 4-ブトキシ-4'-ブロモヘキシルオキシアゾベンゼン



操作

200 ml ナスフラスコに 4-ブトキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン [Mw: 270.33, 筆者合成品] 2.70 g (9.99 mmol), 1,6-ジブロモヘキサン [Mw: 243.97, Aldrich] 12.2 g (50.0 mmol), 炭酸カリウム [Mw: 138.21 キンダ化学] 4.14 g (30.0 mmol), アセトン 200 ml を加え、10 時間還流を行った。反応懸濁液を室温に戻した後、ミリ Q 水 450 ml に滴下し、析出した固体をろ過により回収した。得られた固体をアセトンから再結晶して黄色結晶を得た。

収量 : 1.83 g (4.22 mmol)

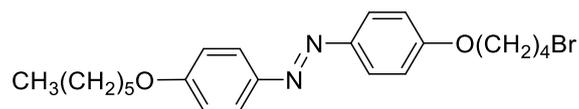
収率 : 42.2 %

分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (=C-H) 2938, ν (N=N) 1601, ν (C=C) 1495, ν (C-O-C) 1242, δ (=C-H) 1109, 843.

^1H NMR (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 1.00 (t, $J = 7.7$ Hz, 3H, CH₃); δ 1.45-1.57 (m, 6H, -CH₂-); δ 1.72-1.99 (m, 6H, -CH₂-); δ 3.44 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, Br-CH₂); δ 4.00-4.08 (m, 4H, O-CH₂); δ 6.95-7.03 (m, 4H, O-C-CH); δ 7.82-7.90 (m, 4H, N-C-CH).

2-2-8 4-ヘキシルオキシ-4'-ブロモブチルオキシアゾベンゼン



操作

4-ヘキシルオキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン [Mw: 298.38, 筆者合成品] 及び 1,4-ジブロモブタン [Mw: 215.91, Aldrich] を原料に用いて、2-2-7 の操作に準じて合成を行った。ここでは再結晶溶媒に酢酸エチル : クロロホルム = 2 : 1 (v/v) 混合溶媒を用いた。

収量 : 8.04 g (18.6 mmol)

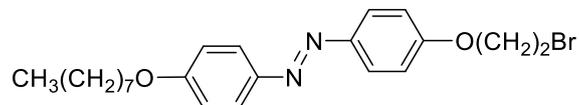
収率 : 55.7 %

分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (=C-H) 2938, ν (N=N) 1601, ν (C=C) 1474, ν (C-O-C) 1240, δ (=C-H) 1050, 843.

^1H NMR (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.92 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3); δ 1.28-1.55 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$); δ 1.82 (quin, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 1.92-2.20 (m, 4H, $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 3.51 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{Br}-\text{CH}_2$); δ 3.95-4.20 (m, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2$); δ 6.91-7.05 (m, 4H, $\text{O}-\text{C}-\text{CH}$); δ 7.80-7.93 (m, 4H, $\text{N}-\text{C}-\text{CH}$).

2-2-9 4-オクチルオキシ-4'-ブロモエチルオキシアゾベンゼン



操作

4-オクチルオキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン [Mw: 326.44, 筆者合成品] 及び 1,2-ジブromoエタン [Mw: 215.91, Wako] を原料に用いて、2-2-8 の操作に準じて合成を行った。

収量 : 1.73 g (3.98 mmol)

収率 : 64.9 %

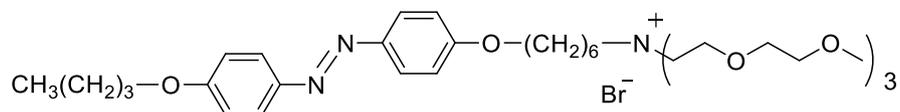
分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (=C-H) 2922, ν (N=N) 1601, ν (C=C) 1495, ν (C-O-C) 1242, δ (=C-H) 1043, 841.

^1H NMR (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3); δ 1.20-1.55 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$); δ 1.84 (quin, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 4.25 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$); δ 4.25-4.60 (m, 4H, $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); δ 6.90-7.15 (m, 4H, $\text{O}-\text{C}-\text{CH}$); δ 7.75-8.05 (m, 4H, $\text{N}-\text{C}-\text{CH}$).

4-(4-((4-(アルコキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アルカン-1-アンモニウム (1(n,m)-X) の合成

2-2-10 4-(4-((4-(ブチルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)ヘキサン-1-アンモニウムブロミド (1(4,6)-Br)



操作

50 ml ナスフラスコに 4-ブトキシ-4'-ブromoヘキシルオキシアゾベンゼン [Mw: 433.39, 筆者合成品] 1.5 g (3.46 mmol), トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン [Mw: 323.43, Aldrich] 3.36 g (10.4 mmol), アセトニトリル 20 ml とアセトン 10 ml を加え、72 時間還流した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去し、ミリ Q 水を加え、水に不溶である原料を濾別した。得られた濾液からミリ Q 水を減圧留去すると、暗赤色オイルが得られた。これを少量のトルエンに溶解させヘキサン 200 ml に滴下した後、生じた粘性固体を減圧乾燥した。次いで、得られた粘性固体を臭化ナトリウム水溶液に溶解させ、クロロホルムで抽出し、有機相を 1 M 臭化ナトリウム水溶液で洗浄した (50 ml × 5)。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥した後、クロロホルムを減圧留去した。最後に、得られた固体をトルエン : ヘキサン = 2 : 1 (v/v) 混合溶媒 150 ml から再結晶して淡黄色結晶を得た。

収量 : 0.58 g (0.77 mmol)

収率 : 22.2 %

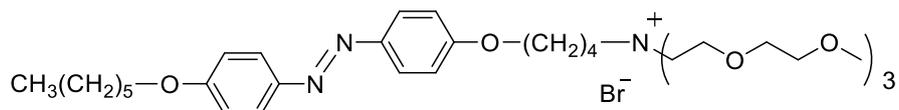
分析

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$); δ 1.35-1.65 (m, 6H, $-\underline{\text{CH}_2}-$); δ 1.70-1.94 (m, 6H, $-\underline{\text{CH}_2}-$); δ 3.35 (s, 9H, $\text{O}\underline{\text{CH}_3}$); δ 3.46-3.55 (m, 6H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{O}$); δ 3.56-3.64 (m, 2H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}$); δ 3.65-3.73 (m, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}$); δ 3.85-3.94 (m, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{OCH}_3$); δ 3.95-4.01 (m, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{OCH}_3$); δ 4.04 (m, 2H, $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$); δ 6.95-7.05 (m, 4H, $\text{O}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$); δ 7.80-7.93 (m, 4H, $\text{N}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$).

MALDI-TOF-MS (m/z): [$\mathbf{1(4,6)^+}$] Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_8$, 676.5; Found 677.5.

EA (%): Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_8\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$: C, 57.36; H, 8.33; N, 5.42. Found: C, 57.24; H, 8.41; N, 5.38.

2-2-11 4-(4-((4-(ヘキシルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)ブタン-1-アンモニウムブロミド (1(6,4)-Br)



操作

4-ヘキシルオキシ-4'-ブロモブトキシアゾベンゼン [Mw: 433.39, 筆者合成品] を原料に用いて 2-2-10 の操作に準じて合成を行った。

収量 : 6.25 g (8.26 mmol)

収率 : 61.9 %

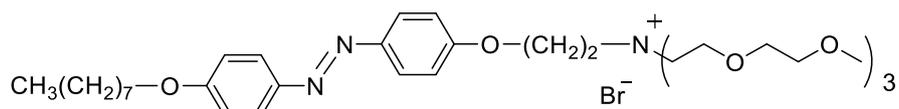
分析

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); δ 1.30-1.55 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$); δ 1.75-1.97 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); δ 1.98-2.13 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); δ 3.34 (s, 9H, OCH_3); δ 3.45-3.58 (m, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); δ 3.62-3.70 (m, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); δ 3.70-3.80 (m, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$); δ 3.85-3.97 (m, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$); δ 3.97-4.00 (m, 6H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$); δ 4.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$); δ 4.11 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$); δ 6.95-7.05 (m, 4H, $\text{O}-\text{C}-\text{CH}$); δ 7.80-7.93 (m, 4H, $\text{N}-\text{C}-\text{CH}$).

MALDI-TOF-MS (m/z): [$1(6,4)^+$] Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_8$, 676.5; Found 677.5.

EA (%): Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_8\text{Br}$: C, 58.72; H, 8.26; N, 5.55. Found: C, 58.41; H, 8.14; N, 5.51.

2-2-12 4-(4-((4-(オクチルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)エタン-1-アンモニウムブロミド (1(8,2)-Br)



操作

4-オクチルオキシ-4'-ブロモエトキシアゾベンゼン [Mw: 433.39, 筆者合成品] を原料に用いて、2-2-10 の操作に準じて合成を行った。ここでは反応溶媒としてアセトニトリルを用いた。

収量 : 0.64 g (0.85 mmol)

収率 : 24.7 %

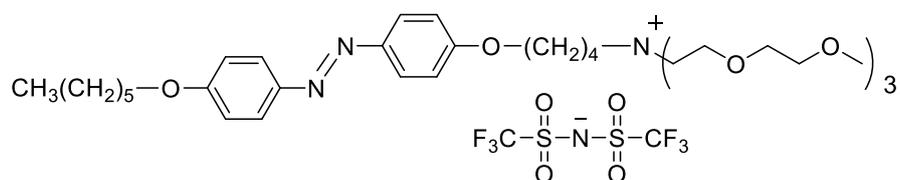
分析

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3); δ 1.20-1.55 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$); δ 1.82 (quin, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 3.36 (s, 9H, OCH_3); δ 3.45-3.57 (m, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); δ 3.66-3.78 (m, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); δ 3.95-4.20 (m, 14H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3 + \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); δ 4.20-4.40 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$); δ 4.50-4.70 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$); δ 6.90-7.15 (m, 4H, $\text{O}-\text{C}-\text{CH}$); δ 7.80-7.93 (m, 4H, $\text{N}-\text{C}-\text{CH}$).

MALDI-TOF-MS (m/z): [$1(8,2)^+$] Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_8$, 676.5; Found 677.5.

EA (%): Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_3\text{O}_8\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$: C, 57.36; H, 8.33; N, 5.42. Found: C, 57.43; H, 8.47; N, 5.47.

2-2-13 4-(4-((4-(ヘキシルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)-N,N,N-トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)ブタン-1-アンモニウム ビス((トリフルオロメタン)スルホニル)イミド (**1(6,4)-Tf₂N**)



操作

ビス(トリフルオロメタン)スルホニルイミドリチウム [Mw: 287.08, 関東化学] 0.42 g (1.4 mmol) を 5 ml のミリ Q 水に溶解させた溶液と **1(6,4)-Br** [Mw: 756.81, 筆者合成品] 0.98 g (1.3 mmol) を 10 ml のミリ Q 水に溶解させた溶液を混合し攪拌した。2 時間後、赤色のオイルが分離したため、酢酸エチルを用いて抽出し、ミリ Q 水 (20 ml×3) で洗浄した後、有機相を硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して赤色イオン液体を得た。

収量 : 1.28 g (1.33 mmol)

収率 : 91.7 %

分析

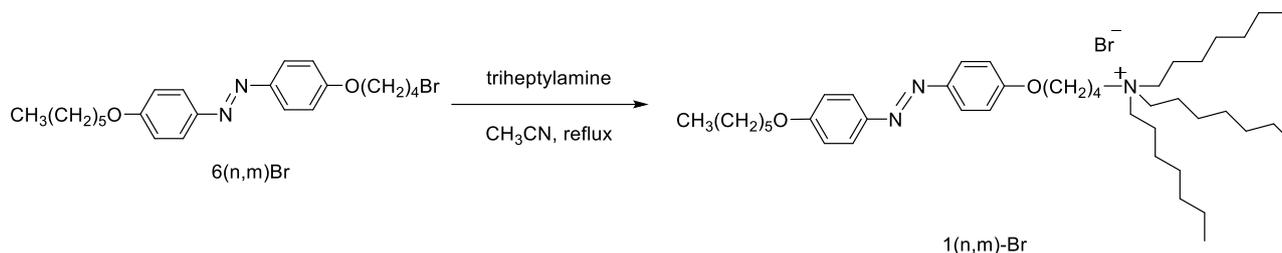
¹H NMR (CDCl₃/TMS, 300 MHz): δ 0.92 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, CH₃); δ 1.30-1.52 (m, 6H, -CH₂-); δ 1.73-1.93 (m, 4H, -CH₂-); δ 1.93-2.07 (m, 2H, O-CH₂-CH₂); δ 3.34 (s, 9H, OCH₃); δ 3.46-3.52 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-O); δ 3.53-3.59 (m, 2H, N-CH₂); δ 3.59-3.65 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-O); δ 3.66-3.76 (m, 6H, O-CH₂-CH₂-OCH₃); δ 3.85-3.95 (m, 6H, O-CH₂-CH₂-OCH₃); δ 4.01-4.15 (m, 4H, O-CH₂); δ 6.95-7.03 (m, 4H, O-C-CH); δ 7.83-7.81 (m, 4H, N-C-CH).

MALDI-TOF-MS (*m/z*): [**1(6,4)**]⁺ Calcd for C₃₇H₆₂N₃O₈, 676.5; Found 676.4.

EA (%): Calcd for C₃₉H₆₂N₄O₁₂F₆S₂: C, 48.95; H, 6.53; N, 5.85. Found: C, 48.89; H, 6.50; N, 5.81.

2-2-14 N,N-ジフェニル-N-(4-(4-((4-(ヘキシルオキシ)フェニル)ジアゼニル)フェニルオキシ)ブチル)ヘプタン-1-アンモニウムブロミド (2(6,4)-Br)

合成スキーム



操作

50 ml ナスフラスコに 4-ヘキシルオキシ-4'-ブromoブトキシアゾベンゼン [Mw: 433.39, 筆者合成品] 1.50 g (3.46 mmol), トリヘプチルアミン [Mw: 311.59, TCI] 3.23 g (10.37 mmol), アセトニトリル 50 ml を加え、72 時間還流した。反応溶液を室温に戻した後、溶媒を留去すると暗赤色オイルが得られた。次いで、このオイルをヘキサン 200 ml に滴下すると、暗赤色粘性固体が析出した。上澄みのヘキサンを取り除き、そこに少量のトルエンを加えて、再びヘキサン 200 ml に滴下した。黄色粉末が得られたため、減圧濾過にて回収した。減圧乾燥した後、再び少量のトルエンに溶解させ、ヘキサン 200 ml に滴下して再沈殿を行った。得られた黄色粉末を減圧濾過にて回収し、乾燥した。

収量 : 1.76 g (2.36 mmol)

収率 : 68.2%

分析

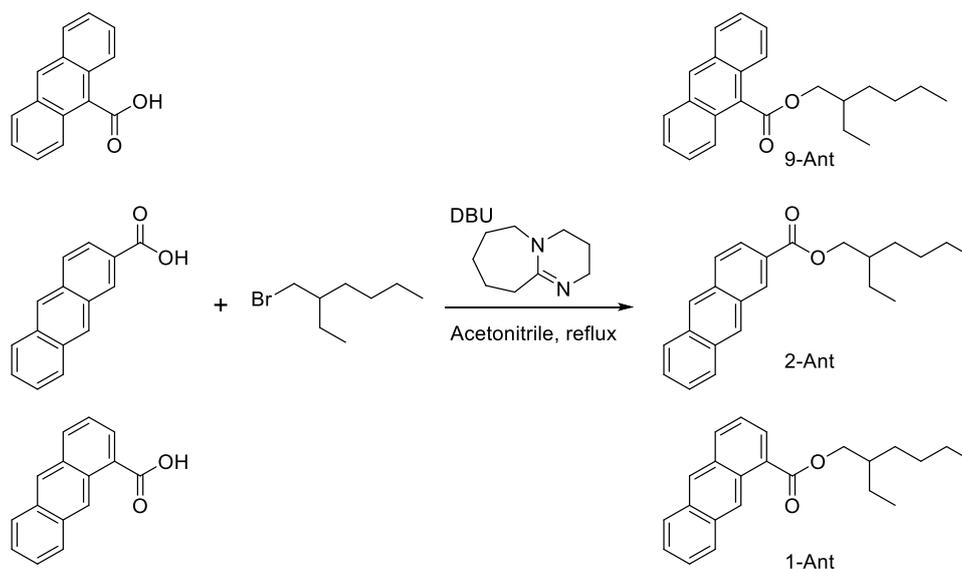
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 0.88 (m, 12H, CH_3); δ 1.20-1.55 (m, 30H, $-\text{CH}_2-$); δ 1.65-1.77 (m, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 1.77-1.90 (m, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 1.90-2.15 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 3.28-3.42 (m, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2$); δ 3.69 (m, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$); δ 4.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$); δ 4.17 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2$); δ 6.93-7.05 (m, 4H); δ 7.81-7.91 (m, 4H).

MALDI-TOF-MS (m/z): [$2(6,4)^+$] Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{74}\text{N}_3\text{O}_2$, 664.6; found 665.7.

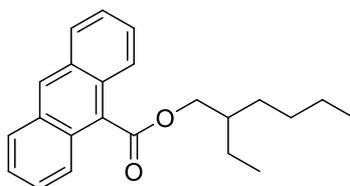
EA (%): Calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{74}\text{N}_3\text{O}_2\text{Br} + 0.5\text{H}_2\text{O}$: C, 68.50; H, 10.03; N, 5.57. Found: C, 68.88; H, 10.13; N, 5.62.

2-3 アントラセン誘導体の合成⁵⁾

合成スキーム



2-3-1 9-アントラセンカルボン酸エチルヘキシルエステル (9-Ant)



操作

100 ml ナスフラスコに、4-アントラセンカルボン酸 [Mw: 222.24, TCI] 2.00 g (9.0 mmol), 2-エチルヘキシルブロミド [Mw: 193.13, TCI] 2.64 g (13.7 mmol), 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) [Mw: 152.24, Aldrich] 2.10 g (13.8 mmol), アセトニトリル 60 ml を加え、12 時間還流した。反応懸濁液を室温に戻した後、アセトニトリルを減圧留去し、そこに酢酸エチル 200 ml を加えた。この溶液をミリ Q 水 (100 ml × 3) で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン → ヘキサン : 酢酸エチル = 25 : 1) で精製を行い、淡緑色液体を得た。

収量 : 2.70 g (8.07 mmol)

収率 : 89.7%

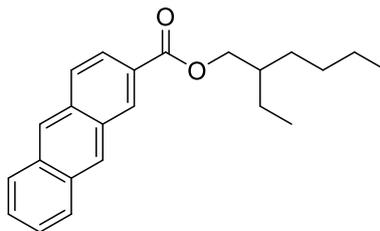
分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (=C-H) 3055, ν (CH₃) 2957, ν (CH₂) 2928, ν (C=O) 1717, ν (C=O) 1198.

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ 0.75-1.00 (m, 6H, CH₃); δ 1.18-1.50 (m, 8H, -CH₂-); δ 1.76 (m, 1H, O-CH₂-CH); δ 4.51 (d, 1H, O-CH₂); δ 7.50-7.70 (m, 4H, 2,3,6,7-position CH); δ 8.17 (m, 2H, 1,8-position CH); δ 8.20 (m, 2H, 4,5-position CH); δ 8.79 (s, 1H, 10-position CH).

MALDI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₂₃H₂₆O₂, 334.19; found 333.71.EA (%): Calcd for C₂₃H₂₆O₂: C, 82.60; H, 7.84. Found: C, 82.73; H, 7.87.

2-3-2 2-アントラセンカルボン酸エチルヘキシルエステル (2-Ant)



操作

2-アントラセンカルボン酸 [Mw: 222.24, TCI] を原料に用いて、2-3-1 の操作に準じて合成を行った。淡緑色固体が得られた。

収量 : 1.31 g (3.92 mmol)

収率 : 96.7%

分析

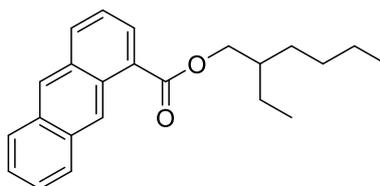
FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (=C-H) 3053, ν (CH₃) 2957, ν (CH₂) 2928, ν (C=O) 1713, ν (C=O) 1229.

¹H NMR (CDCl₃/TMS, 300 MHz): δ 0.75-1.00 (m, 6H, CH₃); δ 1.20-1.60 (m, 8H, -CH₂-); δ 1.76 (m, 1H, O-CH₂-CH); δ 4.29 (m, 1H, O-CH₂); δ 7.50-7.70 (m, 2H, 6,7-position CH); δ 7.92 (m, 1H, 3-position CH); δ 8.10-8.28 (m, 3H, 5,8,10-position CH); δ 8.60-8.90 (m, 3H, 1,4,9-position CH).

MALDI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₂₃H₂₆O₂, 334.19; found 333.73.

EA (%): Calcd for C₂₃H₂₆O₂: C, 82.60; H, 7.84. Found: C, 82.64; H, 7.83.

2-3-3 1-アントラセンカルボン酸エチルヘキシルエステル (1-Ant)



操作

1-アントラセンカルボン酸 [Mw: 222.24, TCI] を原料に用いて、2-3-1 の操作に準じて合成を行った。黄緑色液体が得られた。

収量 : 1.10 g (3.29 mmol)

収率 : 97.6%

分析

FT-IR (ATR) (cm^{-1}): ν (=C-H) 3053, ν (CH₃) 2957, ν (CH₂) 2928, ν (C=O) 1709, ν (C=O) 1219.

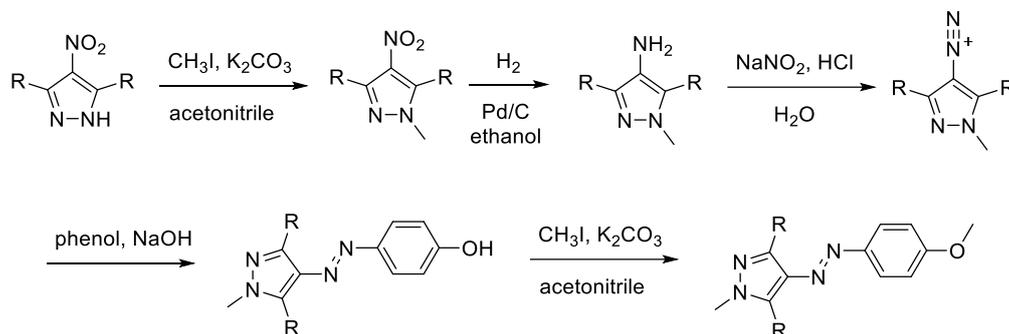
¹H NMR (CDCl₃/TMS, 300 MHz): δ 0.75-1.00 (m, 6H, CH₃); δ 1.20-1.60 (m, 8H, -CH₂-); δ 1.78 (m, 1H, O-CH₂-CH); δ 4.35 (m, 1H, O-CH₂); δ 7.50-7.70 (m, 2H, 3,6,7-position CH); δ 8.05-8.25 (m, 3H, 2,5,8-position CH); δ 8.37 (m, 1H, 4-position CH); δ 8.72 (m, 1H, 10-position CH); δ 9.43 (m, 1H, 9-position CH).

MALDI-TOF-MS (m/z): Calcd for C₂₃H₂₆O₂, 334.19; found 333.58.

EA (%): Calcd for C₂₃H₂₆O₂: C, 82.60; H, 7.84. Found: C, 82.15; H, 7.75.

2-4 アリールアゾピラゾール誘導体の合成^{2), 3)}

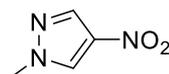
合成スキーム



AP-1 : R = H

AP-2 : R = CH₃

2-4-1 1-メチル-4-ニトロピラゾール



操作

300 ml ナスフラスコに、4-ニトロピラゾール [Mw: 113.07, Wako] 5.65 g (50.0 mmol), ヨードメタン [Mw: 141.94, キシダ] 8.52 g (60.0 mmol), 炭酸カリウム [Mw: 138.20, キシダ化学] 13.82 g (100 mmol), アセトニトリル 150 ml を加え、6 時間還流した。反応懸濁液を室温に戻した後、アセトニトリルと過剰なヨードメタンを減圧留去し、ミリ Q 水を加えて塩を溶解させ、水に不溶な成分をクロロホルム (100 ml × 3) で抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥した後、クロロホルムを減圧留去して無色固体を得た。

収量 : 5.67 g (44.6 mmol)

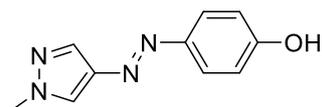
収率 : 89.2%

分析

FT-IR (ATR) (cm⁻¹): ν (=C-H) 3113, ν (C=C, C=N) 1530, ν (C-NO₂) 1504, ν (C-NO₂) 1309.

¹H NMR (CDCl₃/TMS, 300 MHz): δ 3.98 (s, 3H, N-CH₃); δ 8.06 (s, 1H, N=C-H); δ 8.13 (s, 1H, N-C-H).

2-4-2 4-((4-ヒドロキシフェニル)ジアゼニル)-1-メチル-1H-ピラゾール



操作

300 ml ナスフラスコに、1-メチル-4-ニトロピラゾール[Mw: 127.010, 筆者合成品]5.67 g (44.6mmol), 10% パラジウム炭素触媒 (水分 54.1%) [川研ファインケミカル] 2.40 g (Pd 60.0 mmol), エタノール 150 ml を加え、5 L バルーンを用いて系内を水素置換して室温で攪拌した。15 時間後、反応懸濁液をセライト濾過して、濾液を濃縮すると、茶色液体が得られた。アミノ基の酸化を考慮して速やかに次の反応に用いた。

300 ml ビーカーに、先の茶色液体と、ミリ Q 水 150 ml, 12 N 塩酸 [Mw: 36.46, キシダ化学] 12 ml (144 mmol) を加え、チャンバーにて 5 °C 以下に冷却した。そこに、亜硝酸ナトリウム [Mw: 69.01, キシダ化学] 4.05 g (58.7 mmol) をミリ Q 水 15 ml に溶かした溶液 (5 °C 以下) を、氷浴中で攪拌しながら滴下した。また、水酸化ナトリウム [Mw: 39.9, Wako] 4.65 g (116 mmol) とフェノール [Mw: 94.11, キシダ化学] 5.50 g (58.4 mmol) をミリ Q 水 50 ml に溶かした溶液 (5 °C 以下) を先の溶液に加え (滴下後の pH 9~10)、氷浴下で 4 時間攪拌した。室温で更に 2 時間攪拌した後、6 N 塩酸で pH を 4~5 に調節すると暗赤色沈殿が得られた。この沈殿をエタノール : 水 = 1 : 2 (v/v) 混合溶媒 150 ml から再結晶して暗赤色結晶を得た。

収量 : 6.58 g (32.5 mmol)

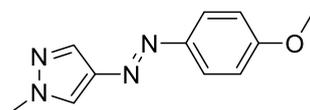
収率 : 72.9%

分析

FT-IR (ATR): ν (O-H) 3200, ν (=C-H) 3121, ν (N=N) 1591, ν (C=C, C=N) 1539

$^1\text{H NMR}$ (Methanol- d_4 /TMS, 300 MHz): δ 3.90 (s, 3H, N-CH₃); δ 6.88 (d, 2H, CH=C-OH); δ 7.64 (d, 2H, N=N-CH), δ 7.88 (s, 1H, N=C-H), δ 8.36 (s, 1H, N-C-H), δ 10.10 (s, 1H, C-OH).

2-4-3 4-((4-メトキシフェニル)ジアゼニル)-1-メチル-1H-ピラゾール (AP-1)



操作

100 ml ナスフラスコに、4-((4-ヒドロキシフェニル)ジアゼニル)-1-メチル-1H-ピラゾール [Mw: 202.22, 筆者合成品] 1.00 g (4.95 mmol), ヨードメタン [Mw: 141.94, キシダ] 0.93 g (6.55 mmol), 炭酸カリウム [Mw: 138.20, キシダ化学] 1.36 g (9.9 mmol), アセトニトリル 50 ml を加え、4 時間還流した。反応懸濁液を室温に戻した後、アセトニトリルと過剰なヨードメタンを減圧留去し、そこにジクロロメタンを加えて不溶な塩を濾過して取り除いた。ジクロロメタンを減圧留去した後、シリ

カゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : メタノール = 50 : 1) で精製すると黄色固体が得られた。また、エタノール/水混合溶媒から再結晶することで X 線構造解析に適した単結晶を得た。

収量 : 0.83 g (3.8 mmol)

収率 : 77.5%

分析

FT-IR (ATR): ν (=C-H) 3123, ν (N=N) 1599, ν (C=C, C=N) 1583~1496, ν (C-O-C) 1242

^1H NMR (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 3.88 (s, 3H, O-CH₃); δ 3.97 (s, 3H, N-CH₃); δ 6.98 (d, 2H, N=N-CH); δ 7.79 (d, 2H, CH=C-OCH₃); δ 7.92 (s, 1H, N=C-H); δ 7.98 (s, 1H, N-C-H).

EA (%): Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$: C, 61.10; H, 5.59; N, 25.91. Found: C, 61.11; H, 5.69; N, 25.73.

Single Crystal XRD (150 K):

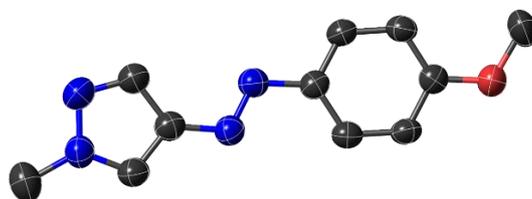


図 2-1. *trans*-AP-1 の ORTEP 図 (C: black, N: blue, O: red).

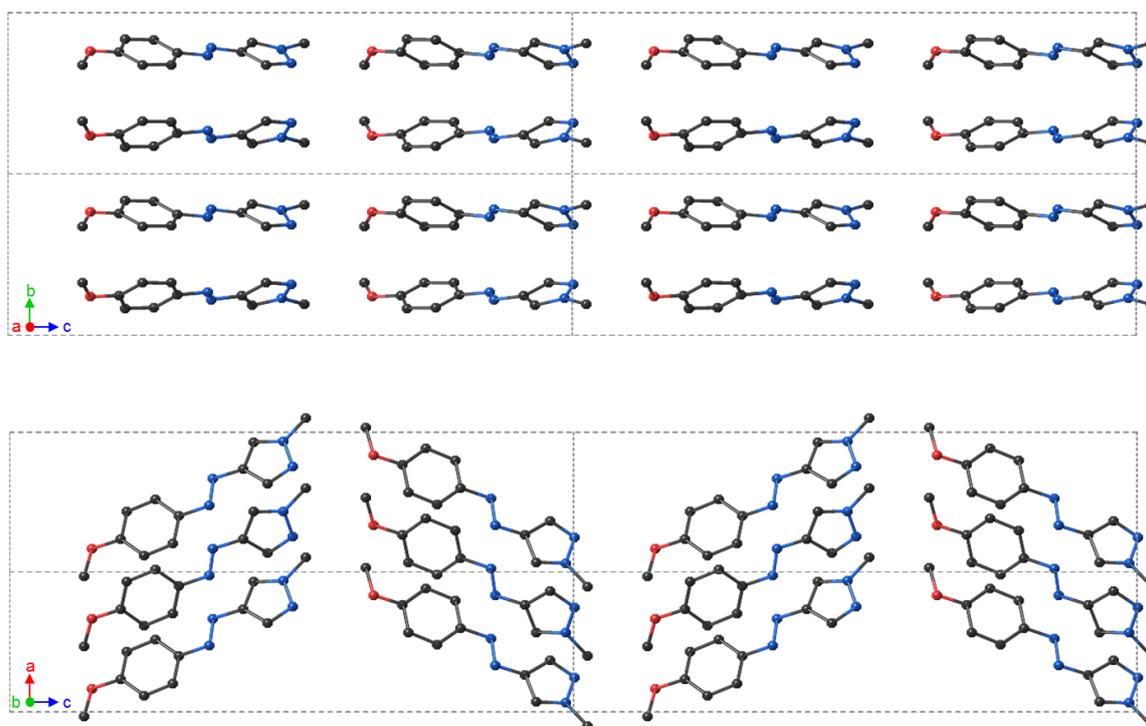
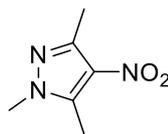


図 2-2. *trans*-AP-1 のパッキング構造.

表 2-1. *trans*-AP-1 結晶学的データ

Empirical formula	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O	
Formula weight	216.25	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Pca</i> 2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 6.223(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.194(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 24.961(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1117.6(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.285 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	456	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.26 to 27.46°	
Index ranges	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	
Reflections collected	8013	
Independent reflections	2548 [<i>R</i> _{int} = 0.0369]	
Completeness to theta = 27.46°	99.6 %	
Data / restraints / parameters	2548 / 1 / 147	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.016	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0429, <i>wR</i> ₂ = 0.0967	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0582, <i>wR</i> ₂ = 0.1037	
Largest diff. peak and hole	0.128 and -0.103 e.Å ⁻³	

2-4-4 1,3,5-トリメチル-4-ニトロピラゾール



操作

3,5-ジメチル-4-ニトロピラゾール [Mw: 141.13, TCI] を原料に用いて、2-4-1 の操作に準じて合成を行った。

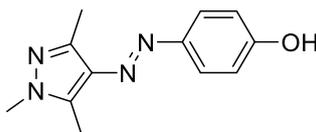
収量 : 6.54 g (42.2 mmol)

収率 : 98.7%

分析

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 2.51 (s, 3H, N=C-CH₃); δ 2.62 (s, 1H, N-C-CH₃); δ 3.78 (s, 3H, N-CH₃).

2-4-5 4-(4-ヒドロキシフェニル)ジアゼニル-1,3,5-トリメチル-1H-ピラゾール



操作

1,3,5-トリメチル-4-ニトロピラゾール [Mw: 171.16, 筆者合成品] を原料に用いて、2-4-2 の操作に準じて合成を行った。

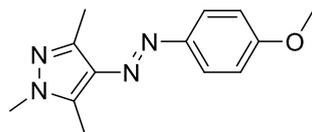
収量 : 6.58 g (28.6 mmol)

収率 : 67.8%

分析

$^1\text{H NMR}$ (Methanol- d_4 /TMS, 300 MHz): δ 2.34 (s, 3H, N=C-CH₃); δ 2.52 (s, 3H, N-C-CH₃); δ 3.72 (s, 3H, N-CH₃); δ 6.87 (d, 2H, CH=C-OH); δ 7.62 (d, 2H, N=N-CH); δ 9.94 (s, 1H, C-OH).

2-4-6 4-((4-ヒドロキシフェニル)ジアゼニル)-1,3,5-トリメチル-1H-ピラゾール (AP-2)



操作

4-((4-ヒドロキシフェニル)ジアゼニル)-1,3,5-トリメチル-1H-ピラゾール [Mw: 230.27, 筆者合成品] を原料に用いて、2-4-3 の操作に準じて合成を行った。

収量 : 1.03 g (4.22 mmol)

収率 : 83.5%

分析

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ 2.49 (s, 3H, $\text{N}=\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$); δ 2.56 (s, 3H, $\text{N}-\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$); δ 3.78 (s, 3H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$); δ 3.87 (s, 3H, $\text{O}-\underline{\text{CH}_3}$); δ 6.97 (d, 2H, $\text{N}=\text{N}-\underline{\text{CH}}$); δ 7.77 (d, 2H, $\underline{\text{CH}}=\text{C}-\text{OCH}_3$).

EA (%): Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$: C, 63.91; H, 6.60; N, 22.93. Found: C, 64.02; H, 6.66; N, 22.75.

Single Crystal XRD (150 K):

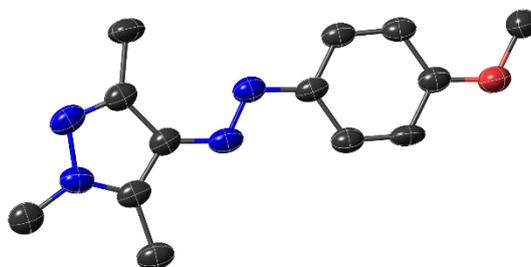


図 2-3. *trans*-AP-2 の ORTEP 図 (C: black, N: blue, O: red).

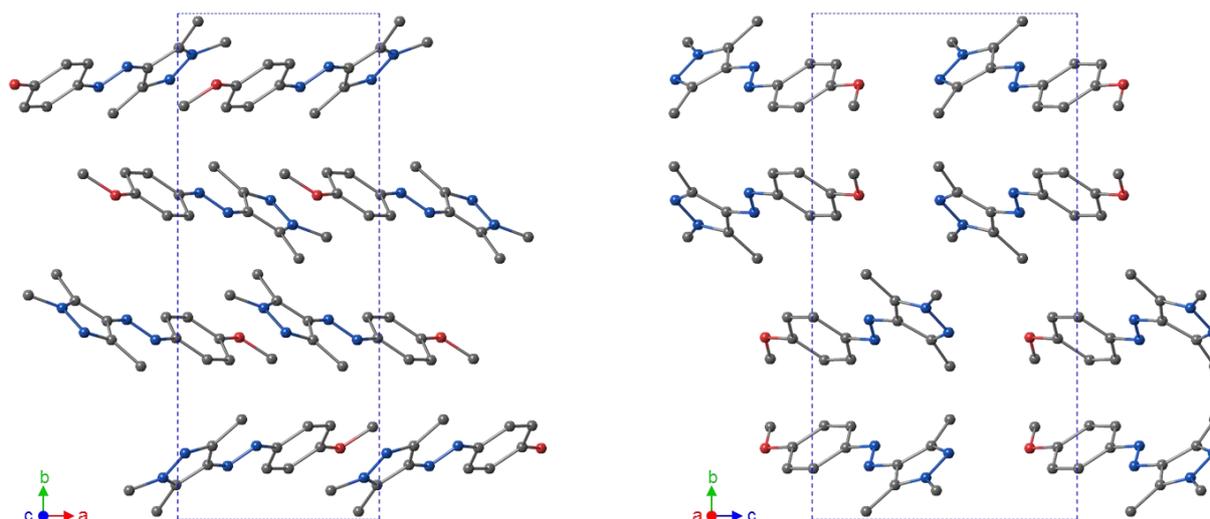


図 2-4. *trans*-AP-2 のパッキング構造.

表 2-2. *trans*-AP-2 結晶学的データ

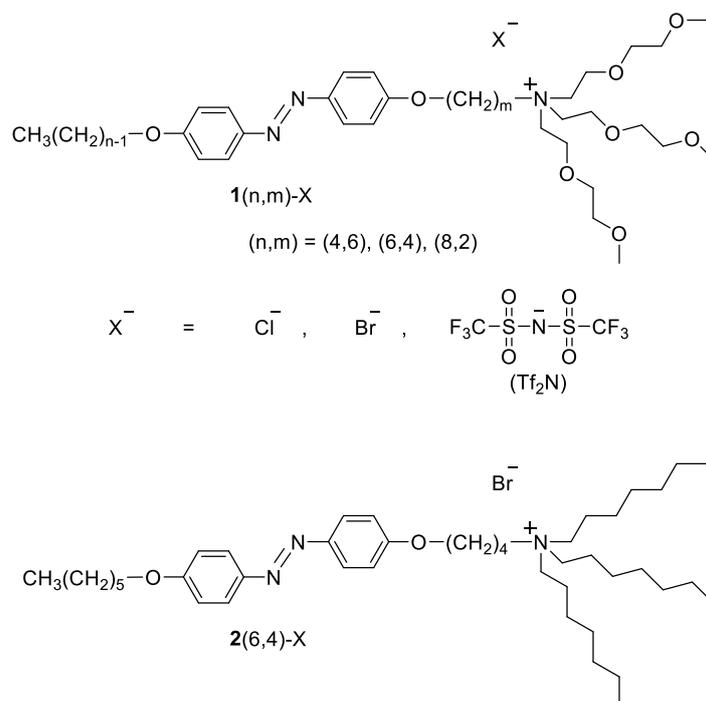
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O	
Formula weight	244.30	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /a	
Unit cell dimensions	$a = 7.452(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.424(17) \text{ \AA}$	$\beta = 101.377(13)^\circ$
	$c = 9.7890(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1317.6(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.232 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹	
<i>F</i> (000)	520	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.00 to 27.67°	
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	
Reflections collected	10299	
Independent reflections	3019 [<i>R</i> _{int} = 0.0664]	
Completeness to theta = 27.67°	98.2 %	
Data / restraints / parameters	3019 / 0 / 167	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.156	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1112, <i>wR</i> ₂ = 0.2665	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1659, <i>wR</i> ₂ = 0.3058	
Largest diff. peak and hole	0.422 and -0.239 e.Å ⁻³	

参考文献

- 1) M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1134–1143.
- 2) C. E. Weston, R. D. Richardson, P. R. Haycock, A. J. P. White, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11878–11881.
- 3) J. Calbo, C. E. Weston, A. J. P. White, H. S. Rzepa, J. Contreras-García, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1261–1274.
- 4) 主税智恵 九州大学大学院工学府修士論文 (2013)
- 5) H. Kihara, M. Yoshida, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2650–2657.

第 3 章 フォトクロミック分子の光異性化に基づくイオン結晶－イオン液体相転移と光エネルギー貯蔵システム

本章では、両親媒性アゾベンゼン誘導体の光異性化に基づく可逆的なイオン結晶－イオン液体相転移と、それに伴う光エネルギー貯蔵について述べる。更に、イオン液体の特徴であるイオン伝導性に着目し、光誘起相転移を利用したイオン伝導性のスイッチングについても議論する。また、液体アントラセンの [4+4] 光環化に伴う結晶化についても触れる。



3-1 はじめに

イオン液体とはイオンから構成される室温で液体の塩であり、高い極性や不揮発性、難燃性、低粘性、高いイオン伝導性など従来の分子性液体にはない特徴を有する^{1),2)}。そのため、有機化学反応や酵素反応の反応溶媒、分離抽出用の溶媒、キャパシタや燃料電池の電解質などをはじめとする様々な応用が展開されている^{1),2)}。イオン液体を構成するカチオンとアニオンの組み合わせは無限に近く、この多様な組み合わせが物性のファインチューニングを可能にする。また、機能性官能基を導入することにより、発光性³⁾、磁性⁴⁾、光応答性⁵⁾⁻⁹⁾などの機能性を付与することができる。とりわけ、アゾベンゼンやスチルベンを導入した光応答性イオン液体は可逆的な *trans-cis* 光異性化を示す。例えば、Kawai らは、アゾベンゼン基を有するイミダゾリウムカチオンとビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)アミド (Pf₂N) アニオンから成るフォトクロミックイオン液体を新規に合成し、光照射 (436nm) によって *trans*→*cis* 光異性化を示すことを報告している⁶⁾。このように、フォトクロミックイオン液体は、粘度や光学特性、発光特性などをはじめとするイオン液体の物性を光によって制御可能である点が興味深い。また、そのような物性を更に不連続かつ劇的に変化させるためには、イオン液体－イオン結晶相転移を自在に制御することが必要となるが、イオン液体の光誘起相転移はこれまで達成されてこなかった。

そこで本研究では、アゾベンゼン基の *trans-cis* 光異性化により可逆的に結晶-液体相転移を示すイオン性分子を創成し、その巨視的な結晶-液体相転移に連動して物性や機能を制御する新しい学術領域の開拓を目指す。そのためには、アゾベンゼン分子が密にパッキングした堅い結晶中においては光異性化を示しにくいという問題を克服しなければならない。そこで、非イオン性アゾベンゼン誘導体に目を向けると、近年、*trans*→*cis* 光異性化に伴って結晶→液体相転移を示す分子が報告された。例えば、環状アゾベンゼン化合物 (図 3-1a)¹⁰⁾⁻¹²⁾ や、オリゴエチレングリコール鎖を導入したアゾベンゼン誘導体 (図 3-1b)¹³⁾、アゾ基のメタ位にメチル基、パラ位にアルコキシ基を導入した分子 (図 3-1c)¹⁴⁾ などが挙げられる。これらの分子に共通するのは、アルキル鎖やエチレングリコール鎖などの嵩高い置換基を導入し、アゾベンゼン基のパッキングを緩める分子設計であり、これが結晶-液体相転移を可能にしている。

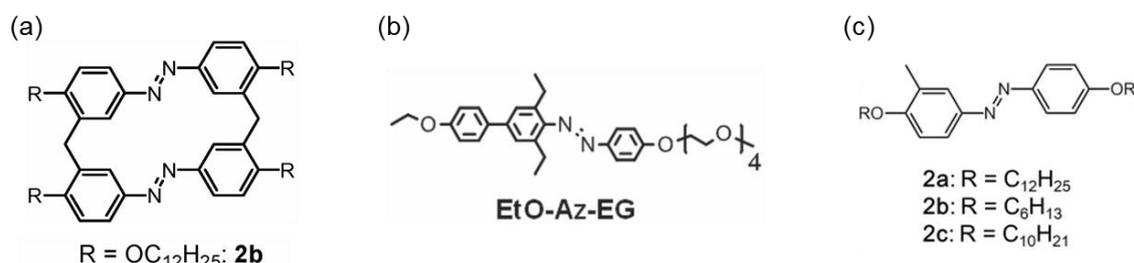


図 3-1. 光誘起結晶-液体相転移を示すアゾベンゼン誘導体の構造.

そこで筆者は、結晶中において光異性化を示すために必要な柔軟性を付与し、結晶の融点を下げることが目的として、嵩高いアンモニウム基を導入した化合物 **1(n,m)-X** ならびに **2(n,m)-X** を設計・合成した (第 2 章)。**1(n,m)-X** はオリゴエーテルアンモニウム基を有しており、**2(n,m)-X** はエーテル結合のないアルキルアンモニウムを有している。オリゴエチレンオキシド鎖はアルキル鎖よりも柔軟性が高く¹⁵⁾、芳香族系化合物に導入すると、アルキル鎖を導入した場合に比べて π - π スタッキングの距離が小さくなることが報告されている^{16), 17)}。このようなオリゴエチレンオキシド鎖とアルキル鎖の性質の違いや、アルキル鎖長 (n,m) 及び対アニオン X により結晶中の充填状態や相転移挙動を制御した。

これらの分子が示すイオン結晶-イオン液体相転移に連動する機能として Solar Thermal Fuels としての蓄熱機能に着目した。Solar Thermal Fuel は太陽の光エネルギーをフォトクロミック分子の光異性化、即ち分子の構造変化として蓄え、必要な時に熱として放出することで、太陽光エネルギーを有効利用するための方法の一つである (図 3-2)¹⁸⁾⁻²⁰⁾。この概念は古くから存在し、ノルボルナジエンを用いる系 (蓄熱量 96 kJmol^{-1})²¹⁾ などが報告されてきたが、その光安定性の低さから、繰り返しの使用に問題があった。一方、光安定性が高く繰り返し利用可能なアゾベンゼンは、Solar Thermal Fuels への応用が期待されているが、蓄熱量 (*trans, cis* 異性体間のエネルギー差 $\Delta H_{cis-trans}$) が約 50 kJmol^{-1} と小さいこと、溶媒やマトリックスを用いて希釈することによるエネルギー密度の低下が問題であった。

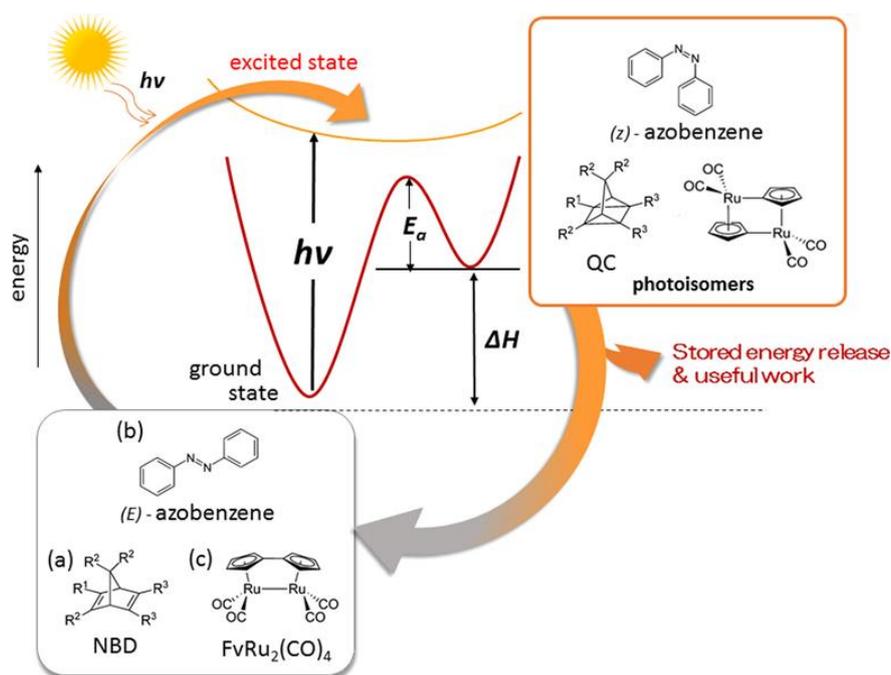


図 3-2. 光エネルギーの分子貯蔵の模式図.²⁰⁾

先述の、化合物の安定性と蓄熱量に関するトレード・オフを克服するため、Grossman らはカーボンナノチューブに共有結的にアゾベンゼンを導入した材料を開発し、これがアゾベンゼン単体での蓄熱容量 (57 kJmol^{-1}) を大きく上回る蓄熱容量 (98 kJmol^{-1}) を有することを報告した^{22), 23)}。これは、カーボンナノチューブ同士が集合することで、アゾベンゼンの *cis* 体が不安定化し、より高エネルギー状態になることに起因している (図 3-3)。しかしながら、アゾベンゼン被覆カーボンナノチューブ誘導体の合成はステップ・時間を要し、また複合体を有機溶媒に分散して光異性化させる必要があること、さらに、カーボンナノチューブが紫外光を吸収するために、アゾベンゼン基の効率良い光異性化が行なわれないなどの多くの問題を有する。また、カーボンナノチューブの代わりにグラフェンを用いた材料も開発されているが²⁴⁾、依然としてアゾベンゼン基の密度の低さや、炭素材料による光の吸収などの問題点は克服されておらず、蓄熱容量を向上するための新たなアプローチの開発が求められている。

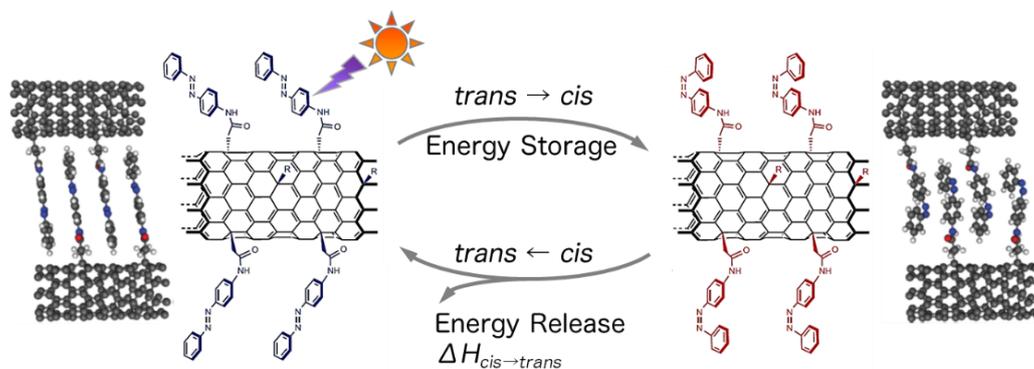


図 3-3. カーボンナノチューブ/アゾベンゼン複合材料による蓄熱.²³⁾

そこで、本研究ではこの ΔH を向上するため、相転移における潜熱に着目した。 $trans \rightarrow cis$ 光異性化と結晶 \rightarrow 液体相転移を同時に示すアゾベンゼン誘導体を用いることで、異性化に伴う $\Delta H_{cis-trans}$ に、相転移に伴う $\Delta H_{Crystal-Liquid}$ が加えられ、蓄熱容量が向上すると考えた (図 3-4)。これまで、太陽光を熱に変換し、その熱でポリマーなどの相転移材料の相転移を誘起することで潜熱を蓄える研究^{25),26)} は報告されているが、Solar Thermal Fuel に相転移を組み合わせる例は無く、全く新しい発想と言える。また、この系においては溶媒を必要としないため、溶媒希釈によるエネルギー密度の低下も防ぐことができる。

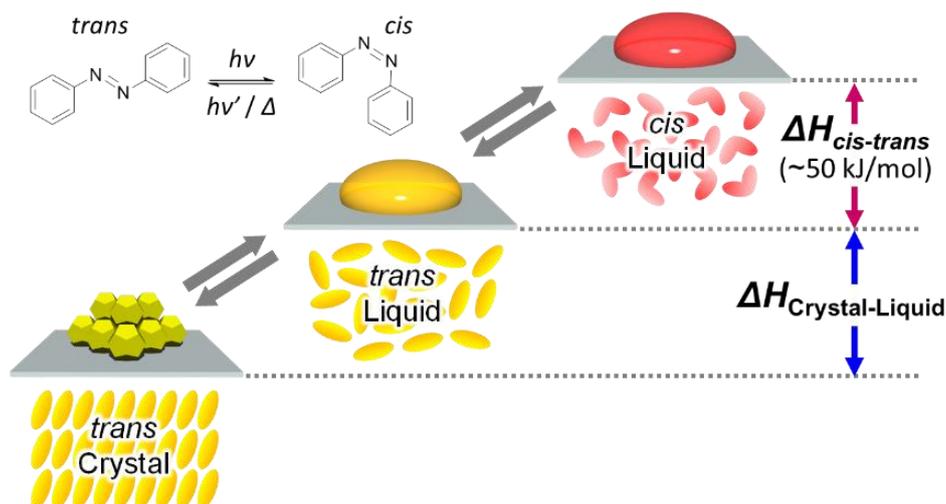


図 3-4. 光異性化と相転移を利用した蓄熱の模式図.

このように、本章においては、アゾベンゼン誘導体のイオン結晶 \rightarrow イオン液体相転移に着目し、アゾベンゼン \rightarrow 分子レベルのみならず、分子集合体レベルでエネルギーランドスケープを制御することによって初めて見出される機能の創出を目指した。

以下に使用した分析、測定機器を示した。

- ・ 示差走査熱量測定 (DSC): METTLER TOLEDO Excellence DSC 1 (付属カメラ: Olympus SC30)
- ・ 紫外可視 (UV-Vis) 吸収分光: JASCO V-670
- ・ 粉末 X 線回折 (Powder XRD): Rigaku SmartLab (Cu K α radiation $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)
- ・ 小角 X 線散乱 (SAXS): Rigaku NANO-Viewer small-angle X-ray scattering system (Cu K α radiation $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 検出器: PILATUS 100K pixel)
カプトンフィルム上にサンプルを固定化し、透過法により測定した。
- ・ 単結晶 X 線回折: Rigaku X-ray CCD Single Crystal Diffraction System (Mo-K α radiation $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)
構造解析ソフトウェア YADOKARI-XG 2009 用い、結晶構造は直接法 (SIR 2002) により解析し、SHELXL-97 を用いて精密化した。
- ・ 吸着等温線測定: BEL JAPAN BELSORPmax
- ・ キセノン光源: Asahi Spectra MAX-150
- ・ 超高圧水銀灯: USHIO USH-500D
- ・ 光学顕微鏡, 偏光顕微鏡: Nikon Eclipse 80i (付属水銀灯: Nikon C-SHG1)
- ・ 交流インピーダンス測定: Solartron SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer (誘電率測定インターフェース: 1296 Dielectric Interface, 液晶セル: INSTEC LC2-20.0, LC4-6.8)
- ・ 核磁気共鳴分光 (NMR): Bruker DRX-300

3-2 アゾベンゼン誘導体の分子構造に依存した熱特性と分子配向

合成したアゾベンゼン誘導体の熱特性を示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) により評価した。また、吸収スペクトル測定や X 線回折測定から分子の配向など構造に関する情報を得た。

3-2-1 アゾベンゼン誘導体の分子構造に依存した熱物性

アンモニウム基が熱特性に及ぼす効果について検討するため、**1**(n,m)-X 及び **2**(6,4)-Br の DSC 測定を行い、サーモグラムを比較した。

実験

1(6,4)-Cl, **1**(6,4)-Br, **1**(4,6)-Br, **1**(8,2)-Br 及び **2**(6,4)-Br の DSC 測定を行った。

測定温度範囲: $-20 \sim 120$ °C, 走査速度: 1 °Cmin⁻¹

結果及び考察

1(n,m)-X 及び **2**(6,4)-Br の DSC サーモグラムを図 3-5 と図 3-6 にそれぞれ示した。**1**(n,m)-X はいずれも昇温過程で結晶が融解し、降温過程で結晶化した。

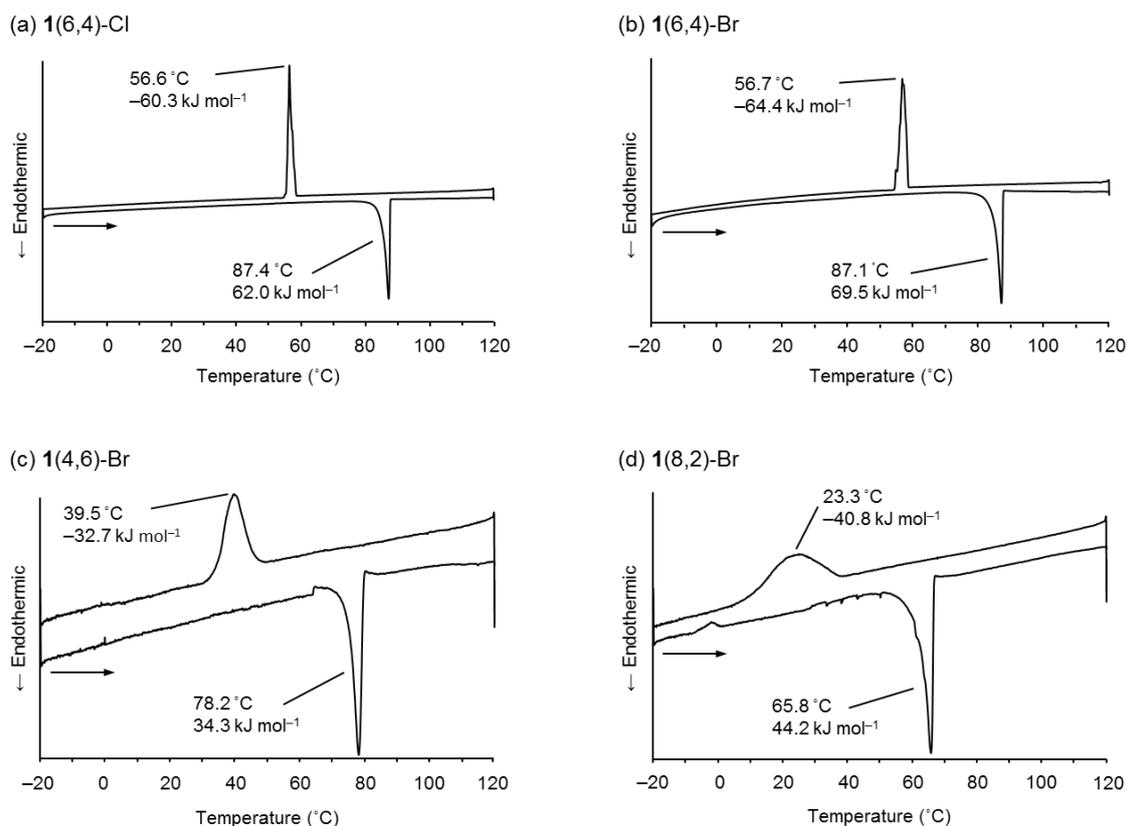


図 3-5. (a) **1**(6,4)-Cl, (b) **1**(6,4)-Br, (c) **1**(4,6)-Br, (d) **1**(8,2)-Br の DSC サーモグラム (Scan rate: 1 °Cmin⁻¹).

一方、**2(6,4)-Br** は、昇温過程で融解するが (86.6°C)、降温過程では結晶化せず、過冷却液体としてイオン液体状態を維持した。この過冷却液体は、第二昇温過程において結晶に相転移 (38.8°C) した。**2(6,4)-Br** のヘプチル鎖は **1(n,m)-X** のオリゴエチレンオキシド鎖に比べて柔軟性が低く、嵩高いヘプチル鎖の立体障害が分子の規則的なパッキングを阻害するため、安定な過冷却液体を与えたものと考えられる。

それぞれの化合物の融点 (m.p.), 融解エンタルピー (ΔH), 融解エントロピー (ΔS) を表 3-1 に示した。アンモニウム基の構造のみが異なる **1(6,4)-Br** と **2(6,4)-Br** において、融点はほぼ等しい値であるにもかかわらず、**1(6,4)-Br** は **2(6,4)-Br** よりもはるかに大きな融解エンタルピーを示した。これは、オリゴエチレンオキシド鎖の柔軟性によって、**1(6,4)-Br** の結晶中におけるアゾベンゼンユニット間の距離が縮まり、 π - π 相互作用が強く働いたためと考えられる。また、対アニオン (Br) 及びアルキル鎖長の和 $n + m (= 10)$ が等しい **1(4,6)-Br**, **1(6,4)-Br**, **1(8,2)-Br** は分子量が等しいにもかかわらず、その融点と融解エンタルピーはアルキル鎖長 (n,m) に大きく依存した。これら 3 種類の化合物の中では、融点、融解エンタルピーの絶対値共に **1(6,4)-Br** が最大であった。この熱特性の違いは、分子配向ならびに充填状態 (パッキング) の違いに由来すると考えられる。そこで、3-2-2 においては分子のパッキングについて議論する。

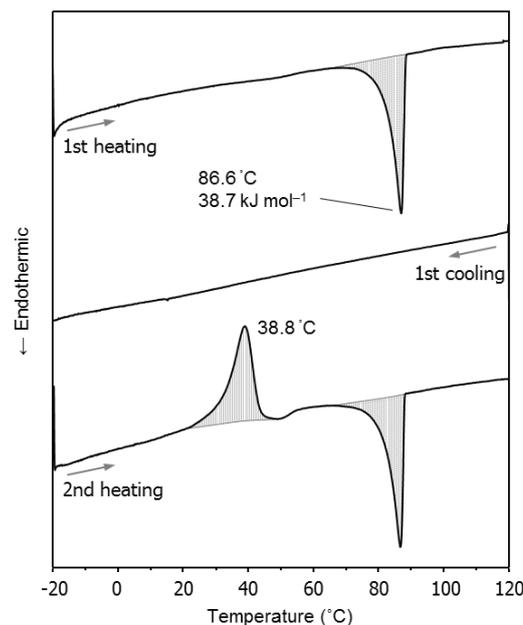


図 3-6. **2(6,4)-Br** の DSC サーモグラム (Scan rate: 1 °Cmin⁻¹).

表 3-1. **1(n,m)-X** 及び **2(6,4)-Br** の融点 (m.p.), 融解エンタルピー (ΔH) 及び融解エントロピー (ΔS).

Ionic Liquid	mp (°C)	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
1(6,4)-Tf₂N	< -60°C	—	—
Ionic Crystals	mp (°C)	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
1(4,6)-Br	78.2	34.3	197.6
1(6,4)-Cl	87.4	62.0	172.0
1(6,4)-Br	87.1	69.5	193.0
1(8,2)-Br	65.8	44.2	130.0
2(6,4)-Br	86.6	38.7	107.6

3-2-2 アルキル鎖長 (n,m) に依存した分子配向

分子凝縮系・組織系におけるアゾベンゼン基において発色団間に励起子相互作用が働く場合、その配向は吸収スペクトルにおける極大波長と相関をなす。図 3-7 に Kasha の励起子相互作用に基づくダビドフ分裂の模式図を示した^{27),28)}。ここでは、励起状態のエネルギー準位が遷移双極子モーメントの向き (並行, 反並行) によって分裂する。この時、光の波長よりも十分小さい発色団に対しては電磁場が一様にかかるため、遷移双極子モーメントの向きは隣り合う二分子で等しくなることから、遷移双極子モーメントが反並行に並んだエネルギー準位への遷移は禁制遷移となる。そこで、分子が平行に並んだ H 会合体について考えると、並行な遷移双極子モーメントを有する高いエネルギー準位への遷移が許容遷移となる (図 3-7a)。そのため、H 会合体の極大吸収波長 (λ_{\max}) は高エネルギー側、即ち短波長側へシフトする。一方、J 会合体の場合の許容遷移は、遷移双極子モーメントを打ち消し合ったより安定な準位への遷移である (図 3-7b)。そのため、J 会合体の極大吸収波長 (λ_{\max}) は長波長側へシフトする。

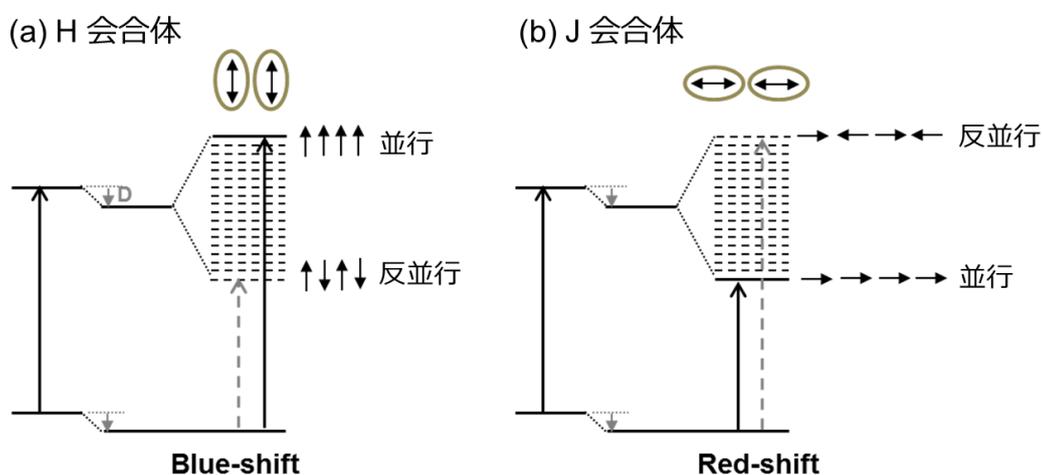


図 3-7. Kasha の励起子相互作用に基づく色素のエネルギー準位.

ここでは、室温で固体状態をとるアゾベンゼン誘導体について、結晶状態での吸収スペクトル及び X 線回折からアゾベンゼン基の会合状態を推定した。

実験

合成した化合物の粉末を石英基板上で加熱融解させ、石英セルの側面に挟んで冷却し、薄膜結晶を作製した。このサンプルについて紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルを測定した。

また、粉末をシリコンウェーハ上で加熱融解させ、冷却することで薄膜結晶を作製し、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。同様に、カプトンフィルム (ニラコ) 上で結晶を融解・結晶化させたサンプルを用いて小角 X 線散乱 (Small Angle X-ray Scattering; SAXS) 測定を行った。SAXS 測定は透過法により行った。

更に、1(4,6)-Br をヘキサン/トルエン混合溶媒から再結晶することにより単結晶を作製し、X 線構造解析を行った。

結果及び考察

各薄膜結晶の UV-vis 吸収スペクトルを図 3-8 に示した。ここで、250nm 付近、320~380nm 付近の吸収は、それぞれアゾベンゼン発色団の短軸、長軸方向の遷移モーメントに対応している。吸収スペクトルから、アゾベンゼン基の極大吸収波長はアルキル鎖長 (n,m) に依存して異なることが分かる。このことは、各イオン結晶によって、アゾベンゼン基の分子配向が異なることを意味している。**1(6,4)-Cl**, **1(6,4)-Br**, **1(8,2)-Br** の極大吸収波長 (λ_{\max}) は、溶液中で分子分散したモノマーの極大吸収波長 ($\lambda_{\max} = 357 \text{ nm}$) に比べて短波長側にシフトしている。最も短波長側に極大吸収波長 ($\lambda_{\max} = 324 \text{ nm}$) を示した **1(6,4)-Cl** 及び **1(6,4)-Br** では、アゾベンゼン発色団の長軸が平行に配向した H 会合体を形成していると考えられる。H 会合体中における π - π 相互作用は、イオン結晶の高い融点と融解熱に寄与しているものと考えられる。一方、**1(4,6)-Br** の吸収は長波長シフトしていることから、結晶中においてアゾベンゼン発色団の長軸が J 会合体を形成していると考えられる。この分子配向状態において、低い融解エンタルピーが観測されたことから、分子間相互作用が H 会合体の場合に比べて小さいものと考えられる。

次に、対アニオンのみが異なる **1(6,4)-Cl** と **1(6,4)-Br** のスペクトルを比較すると、極大吸収波長はほぼ等しかった。このことから、アゾベンゼン基の配向はハロゲンアニオンの違いによる影響を受けにくく、アルキル鎖長 (n,m) によって規定されることが判った。

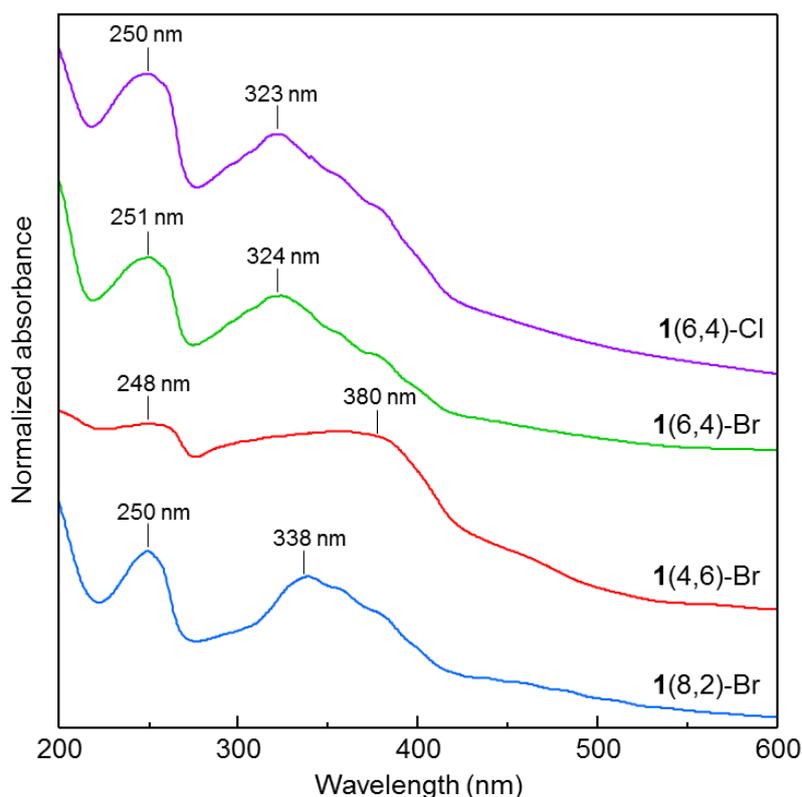


図 3-8. **1(n,m)-X** 結晶の UV-vis 吸収スペクトル。

次に、アゾベンゼンユニットの配向だけでなく、分子全体のパッキング構造を知るため、X 線回折測定を行った。それぞれの粉末 XRD パターンを図 3-9 に示した。いずれの回折パターンにも高次のラメラ構造に由来するピークが観測されたが、**1(4,6)-Br** 以外の化合物においては、一次の回折ピークが低角側 ($2\theta < 3^\circ$) に現れるために観測することができなかった。

長距離秩序に関する情報を得るため、SAXS 測定を行った。二次元 X 線散乱プロファイル及びそれを一次元化

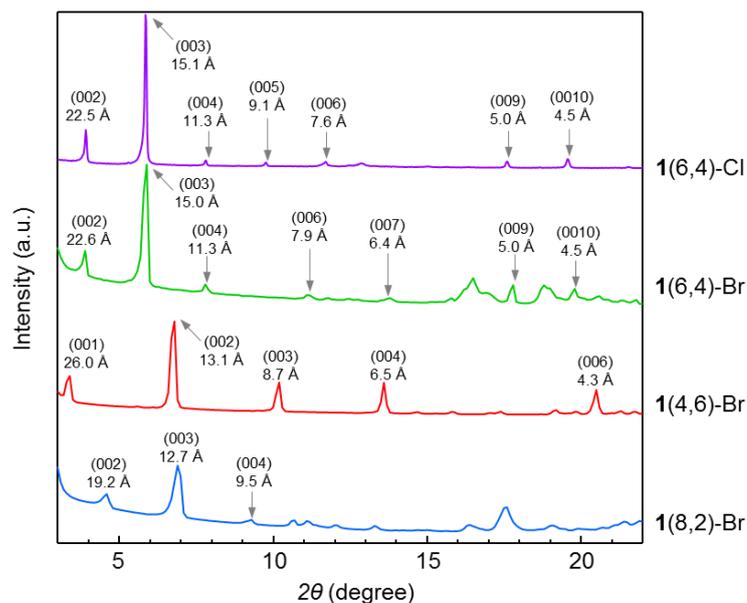


図 3-9. **1(6,4)-Cl**, **1(6,4)-Br**, **1(4,6)-Br**, **1(8,2)-Br** の X 線回折パターン。

して得られる散乱パターンを図 3-10, 3-11 に示した。これまでの X 線回折測定では観測できなかった **1(6,4)-Cl**, **1(6,4)-Br**, **1(8,2)-Br** の一次ピークが 1.95° (45.3 Å), 1.98° (44.5 Å), 2.33° (38.0 Å) にそれぞれ観測された。また、 3° 以上の回折については、図 3-9 と対応するピークが確認された。

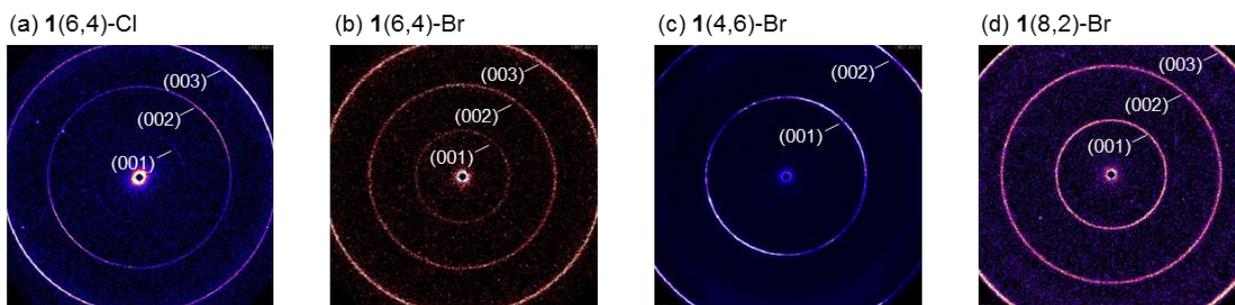


図 3-10. (a) **1(6,4)-Cl**, (b) **1(6,4)-Br**, (c) **1(4,6)-Br**, (d) **1(8,2)-Br** の二次元 X 線散乱プロファイル。

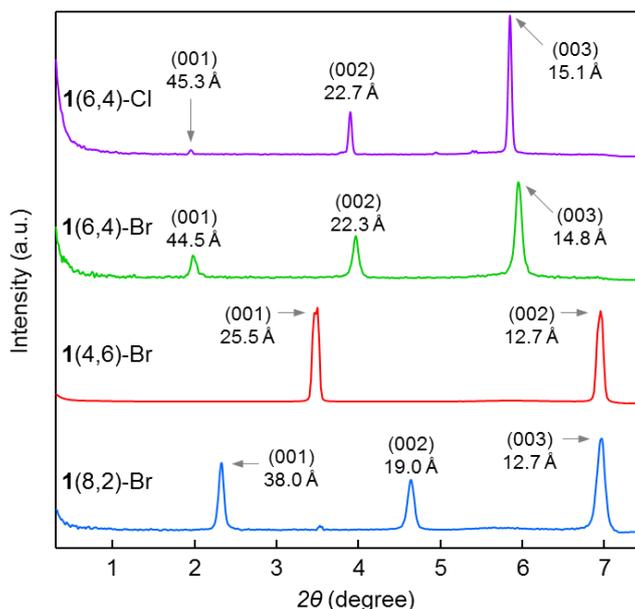


図 3-11. **1(6,4)-Cl**, **1(6,4)-Br**, **1(4,6)-Br**, **1(8,2)-Br** の一次元 X 線散乱パターン。

吸収スペクトル測定ならびに X 線回折測定から予想される分子の配向を図 3-12 に示した。**1(6,4)-Br** はアゾベンゼンユニットが H 会合した長周期 44.5 Å の二分子膜構造をとり、**1(8,2)-Br** は **1(6,4)-Br** よりも傾いた H 会合を形成し、長周期 38.0 Å の二分子膜構造をとっているものと考えられる。一方、**1(4,6)-Br** は他の化合物と異なり、アゾベンゼンユニットが J 会合していることから、分子が入れ子状に配列したインターディジテイト構造 (長周期 25.5 Å) をとっているものと考えられる。

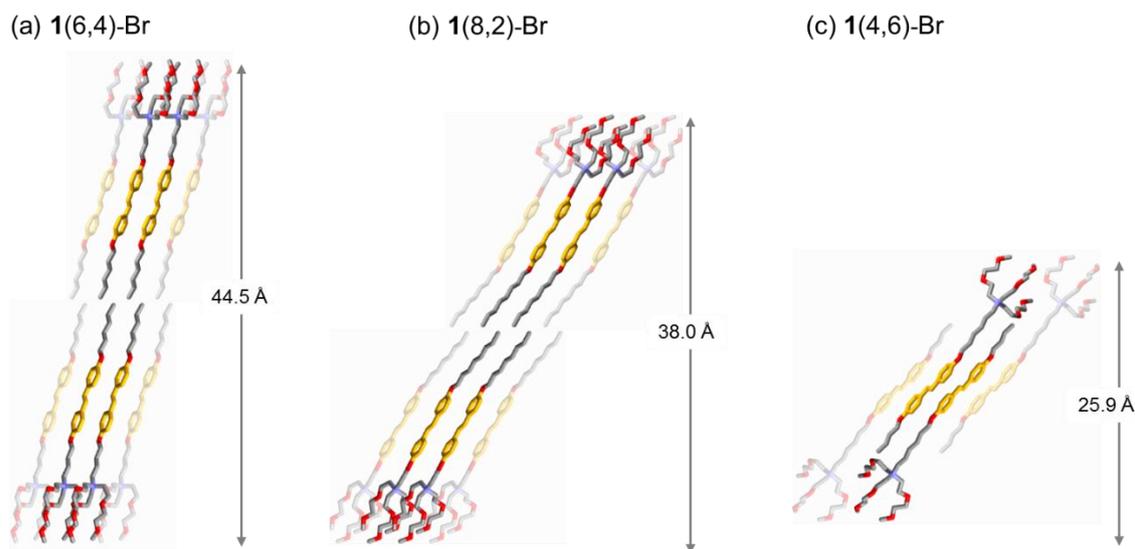


図 3-12. (a) **1(6,4)-Br**, (b) **1(8,2)-Br**, (c) **1(4,6)-Br** の予想される分子配向.

1(4,6)-Br の単結晶 X 線構造解析の結果を図 3-13 に示した。アンモニウム基が有する 3 本のオリゴエチレングリコール鎖のうち、2 本は *cis* 型のコンフォメーションをとり、1 本はジグザグ型のコンフォメーションをとることが判った (図 3-13a)。このように、オリゴエテルアンモニウム基が分子全体の充填様式に合わせて様々なコンフォメーションをとりながら結晶化していることが明らかとなった。また、パッキング構造を見ると、SAXS 測定から予測された通り、インターディジテイト構造も確認された (図 3-13b)。

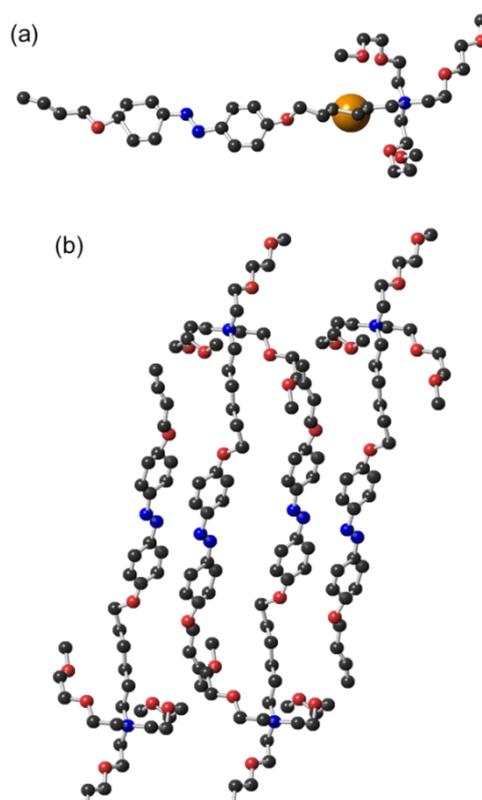


図 3-13. **1(4,6)-Br** の (a) 結晶構造, (b) パッキング構造.

表 3-2. 1(4,6)-Br の結晶学的データ

Empirical formula	$C_{37}H_{62}BrN_3O_8$	
Formula weight	756.81	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P-1$	
Unit cell dimensions	$a = 8.844(11)$ Å	$\alpha = 86.04(5)^\circ$.
	$b = 9.369(12)$ Å	$\beta = 85.96(3)^\circ$.
	$c = 25.72(3)$ Å	$\gamma = 83.35(3)^\circ$
Volume	2108(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.192 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.023 mm ⁻¹	
$F(000)$	808	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	3.01 to 27.53°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 12, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	11998	
Independent reflections	7675 [$R_{int} = 0.0631$]	
Completeness to theta = 27.53°	78.9 %	
Data / restraints / parameters	7675 / 0 / 598	
Goodness-of-fit on F^2	1.016	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1042$, $wR_2 = 0.2811$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1765$, $wR_2 = 0.3245$	
Largest diff. peak and hole	0.662 and -0.531 e.Å ⁻³	

3-2-3 対アニオンに依存した水の吸着挙動

これまで、熱特性や分子の構造に関して **1(6,4)-Br** と **1(6,4)-Cl** 【主税氏合成品】 でほとんど違いが見られなかった。しかし、大気中の湿度に応じて **1(6,4)-Cl** が潮解性をしめしたため、**1(6,4)-Cl** と **1(6,4)-Br** の水蒸気の吸着等温線を比較した。

実験

アルキル鎖長 (n,m) は等しく、対アニオン X の異なる **1(6,4)-Br** と **1(6,4)-Cl** について 25 °C における水蒸気の吸着等温線を測定し、吸湿性を比較した。

結果及び考察

25 °C における水蒸気の吸着等温線を図 3-14 に示した。**1(6,4)-Cl** は湿度 50% の時に水 1 分子を吸着し、湿度 60% を超えると水 5 分子を吸着した。一方、**1(6,4)-Br** は湿度 70% の時に水 1 分子を吸着し、湿度 80% を超えると水 10 分子を吸着した。このように、**1(6,4)-Br** の吸湿性が低いことが判った。同じ 1 価のアニオンであっても、よりイオン半径の大きな Br^- は Cl^- イオンに比べて水和されにくいため、**1(6,4)-Br** はより低い吸湿性を示したものと考えられる。

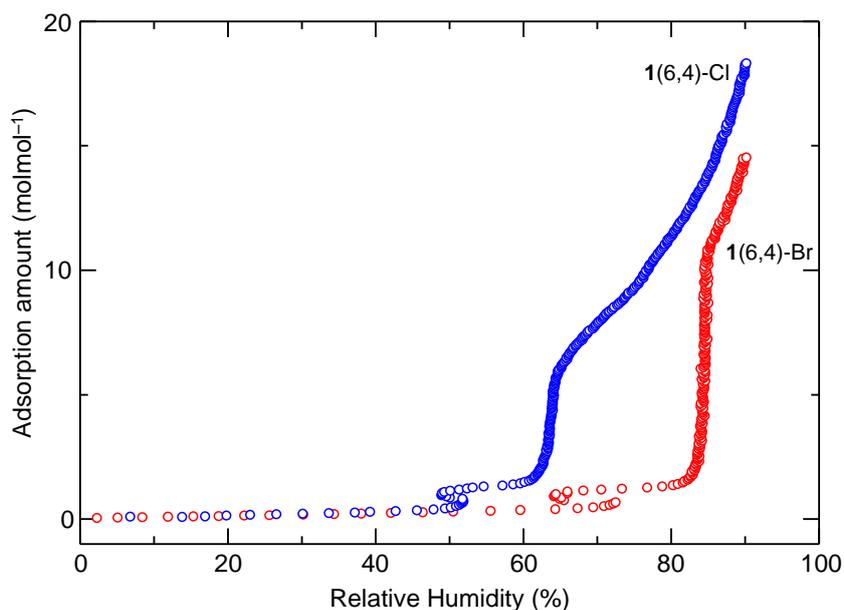


図 3-14. **1(6,4)-Cl** 及び **1(6,4)-Br** の水の吸着等温線 (25 °C).

3-3 アゾベンゼン誘導体の光異性化と光誘起相転移

溶液中及び無溶媒条件下におけるアゾベンゼン誘導体の光異性化特性について検討した。また、光異性化に伴う可逆的なイオン結晶-イオン液体相転移についても検討した。

3-3-1 溶液中におけるアゾベンゼン誘導体の光異性化特性

アゾベンゼンは溶液中において速やかに *trans-cis* 光異性化することが知られている。ここでは、同一の発色団 (ジアルコキシアゾベンゼン) を持ち、アルキル鎖長 (n,m) や対アニオン (X) などが異なるアゾベンゼン誘導体が溶液中において可逆的な *trans-cis* 光異性化を示すか検討した。

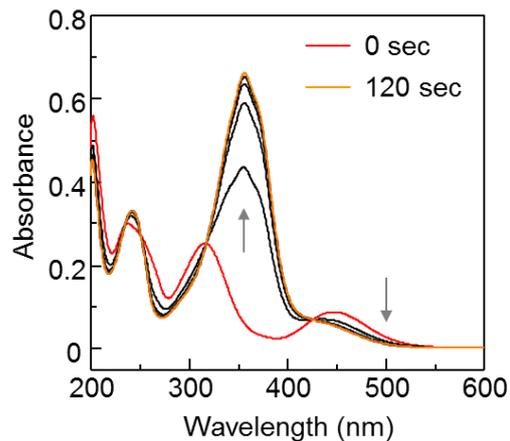
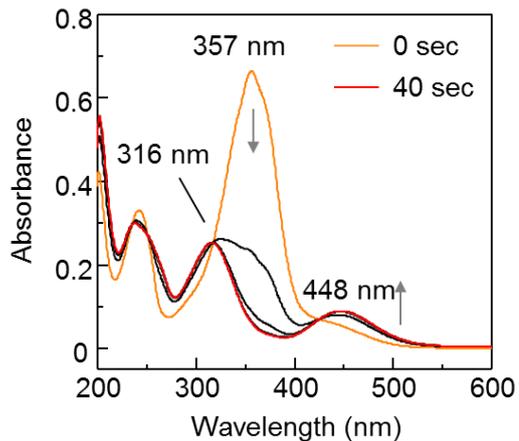
実験

合成した化合物の 25 μM メタノール溶液を調製し、光路長 1 cm の石英セルに 3 ml 加えた。キセノン光源 (Asahi Spectra MAX-150) とバンドパスフィルターを用いて紫外光 (365 nm) 及び可視光 (480 nm) を照射し、光照射に伴う吸収スペクトル変化を追跡した。

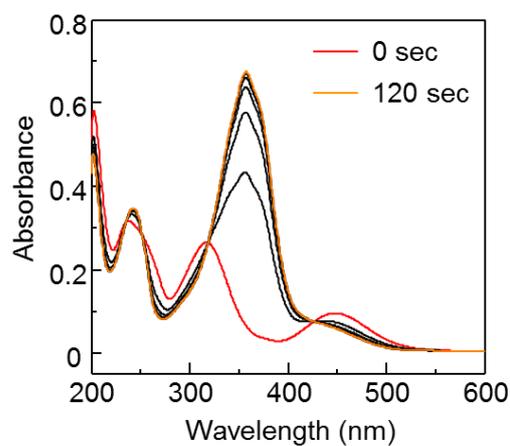
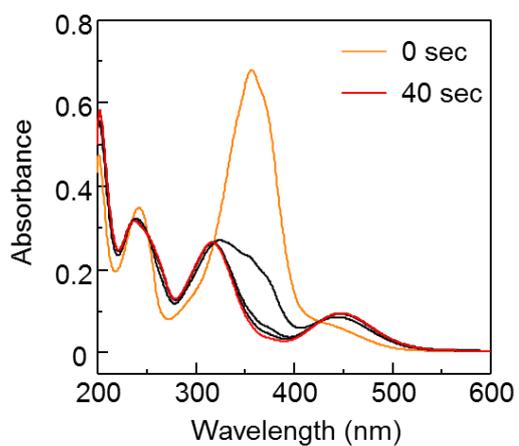
結果及び考察

光照射に伴う **1**(6,4)-Br の吸収スペクトル変化を図 3-15a に示した。紫外光 (365 nm) の照射に伴って *trans* 異性体の $\pi\text{-}\pi^*$ 吸収 (357 nm) の減少と *cis* 異性体の $\text{n-}\pi^*$ 吸収 (448 nm) の増加が観測された。紫外光照射 30 秒程度で光定常状態となり、*trans* \rightarrow *cis* 光異性化が見かけ上終了した。このように、紫外光照射による速やかな *trans* \rightarrow *cis* 光異性化が確認された。次に、その溶液に対して可視光 (480 nm) を照射すると、*trans* 異性体の $\pi\text{-}\pi^*$ 吸収の増加と *cis* 異性体 $\text{n-}\pi^*$ 吸収の減少が認められ、90 秒程度で光照射前のスペクトルに戻った。即ち、可視光照射による *cis* \rightarrow *trans* 光異性化が確認できた。このように、溶液中においては、光照射に伴う可逆的な *trans-cis* 光異性化が確認された。また、アルキル鎖長 (n,m) の異なる **1**(4,6)-Br, **1**(8,2)-Br (図 3-15b, c) や対アニオンの異なる **1**(6,4)-Cl, **1**(6,4)-Tf₂N (図 3-16a,b)、更に、アンモニウム基の構造の異なる **2**(6,4)-Br (図 3-16c) についても同様の光異性化挙動が認められた。これらの結果から、溶液中においてはアルキル鎖長 (n,m) や対アニオン種 (Cl, Br, Tf₂N)、アンモニウム基の構造に依存することなく、可逆的な *trans-cis* 光異性化を示すことが判った。

(a) 1(6,4)-Br



(b) 1(4,6)-Br



(c) 1(8,2)-Br

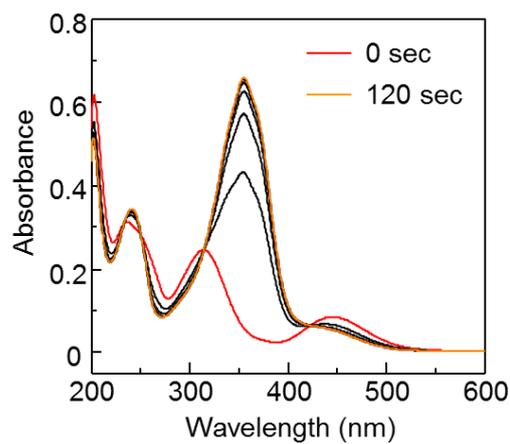
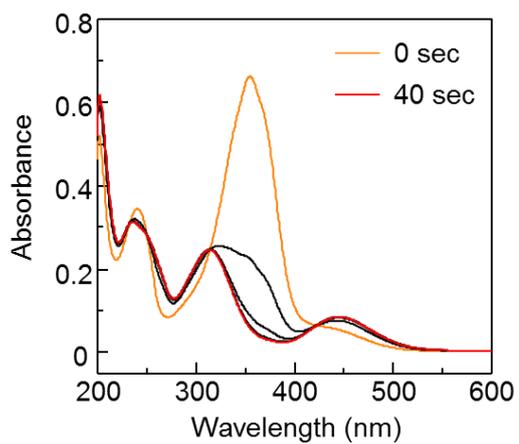
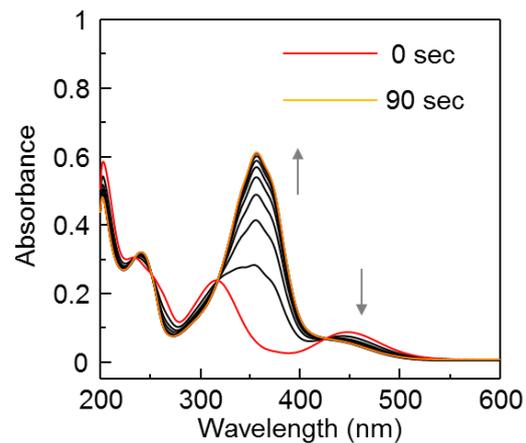
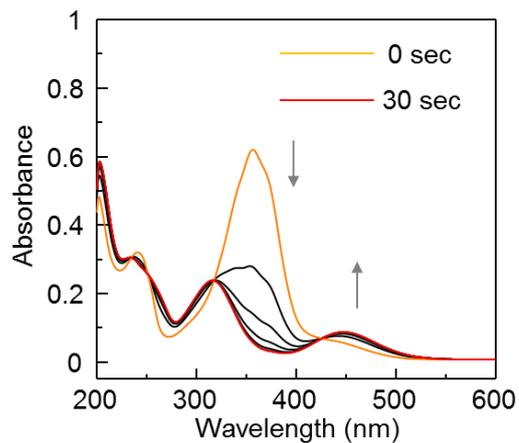
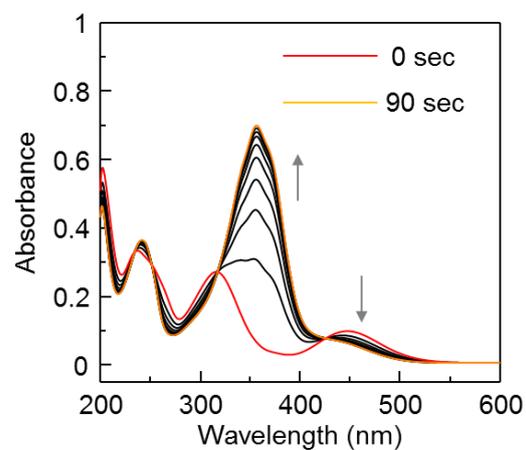
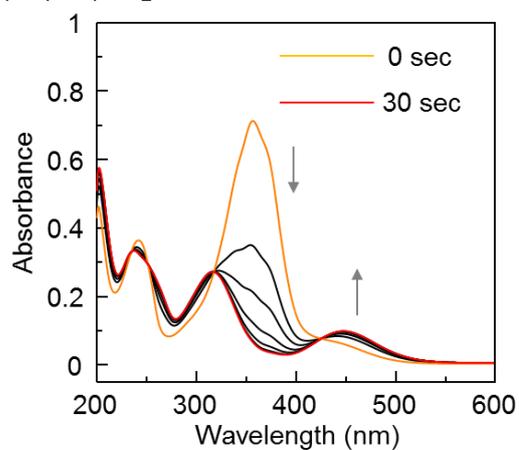
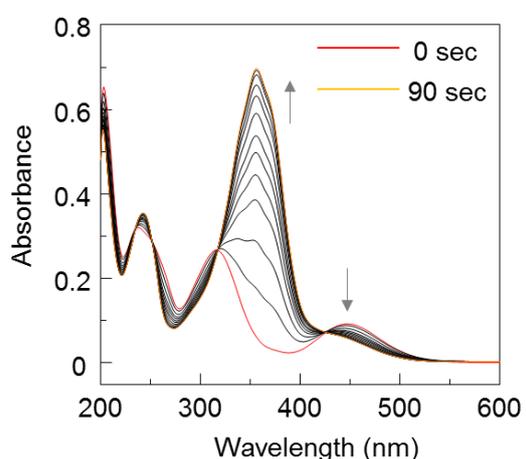
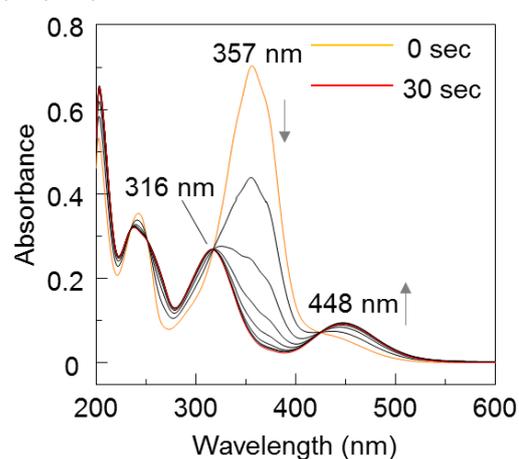


図 3-15. (a) 1(6,4)-Br, (b) 1(4,6)-Br, (c) 1(8,2)-Br の UV-vis 吸収スペクトル変化 (光路長: 1cm).

(a) 1(6,4)-Cl

(b) 1(6,4)-Tf₂N

(c) 2(6,4)-Br

図 3-16. (a) 1(6,4)-Cl, (b) 1(6,4)-Tf₂N, (c) 2(6,4)-Br の UV-vis 吸収スペクトル変化 (光路長: 1cm).

3-3-2 イオン液体の無溶媒状態における光異性化特性

前節では溶液中におけるアゾベンゼン誘導体の可逆的な光異性化について述べた。本節では、無溶媒条件でのアゾベンゼンイオン液体が示す光異性化特性について検討した。

実験

室温でイオン液体となる **1(6,4)-Tf₂N** を石英基板と石英セルの間に挟み、イオン液体薄膜を作製した。これに対して、キセノン光源 (Asahi Spectra MAX-150) とバンドパスフィルターを用いて紫外光 (365 nm) 及び可視光 (480 nm) を照射し、光照射に伴う吸収スペクトル変化を追跡した。

結果と考察

紫外可視吸収スペクトルの変化を図 3-17 に示した。イオン液体中ではアゾベンゼン基が秩序性の会合体を形成しないことから、その極大吸収波長 ($\lambda_{\max} = 362$ nm) は溶液中に分子分散したモノマー種の極大吸収波長 ($\lambda_{\max} = 357$ nm) とほぼ等しかった。また、紫外光 (365 nm) の照射に伴って *trans* 体の π - π^* 吸収強度 (362 nm) の減少と *cis* 体の n - π^* 吸収強度 (449 nm) の増加が観測された。このことから、紫外光照射による *trans* \rightarrow *cis* 光異性化の進行が確認できた。更に、このイオン液体に対して可視光を照射すると、*trans* 体の π - π^* 吸収の増加と *cis* 体の n - π^* 吸収の減少が認められ、光照射 90 秒程度で元のスペクトルに戻った。このように、アゾベンゼン基を有するイオン液体が無溶媒条件下においても溶液中と同じように可逆的な *trans-cis* 光異性化を示すことが明らかとなった。

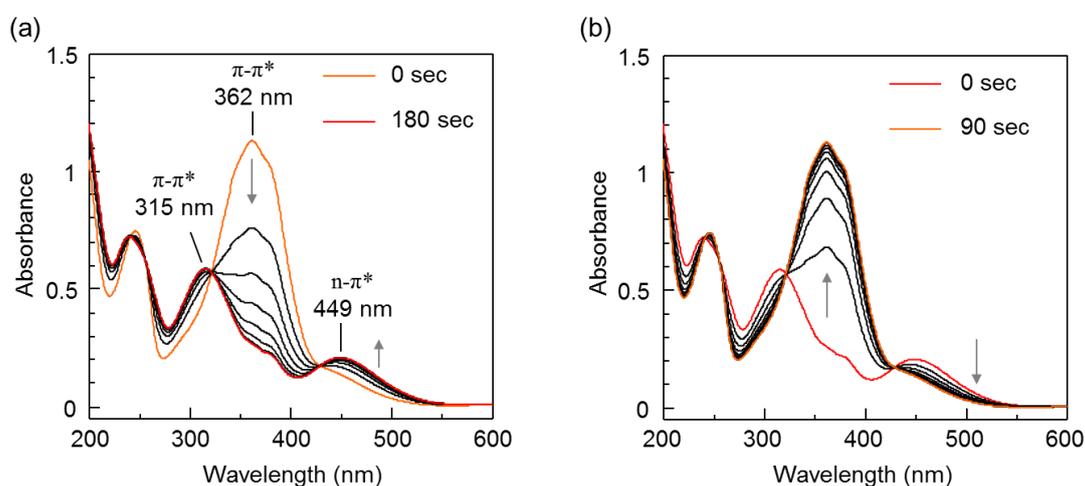


図 3-17. (a) 紫外光 (365 nm) 照射下 (b) 可視光 (480 nm) 照射下における **1(6,4)-Tf₂N** の UV-vis 吸収スペクトル変化.

3-3-3 イオン結晶の光異性化と可逆的な相転移

従来、結晶中では分子が構造変化するために必要な自由体積が確保されないため、アゾベンゼンの光異性化は起こりにくいとされてきた。ここでは、嵩高いアンモニウム基を導入してアゾベンゼン基の強い相互作用を抑制したイオン性結晶 **1(6,4)-Br**, **1(4,6)-Br**, **1(8,2)-Br** について、結晶中における光異性化特性を検討した。更に、光異性化に伴う相転移挙動について評価した。

実験

結晶性試料粉末をスライドガラス上で加熱融解させた後、自然放冷することにより薄膜結晶を作製した。この試料に対して、光学顕微鏡の高圧水銀灯を用いて紫外光 ($365 \pm 10 \text{ nm}$) と可視光 ($470 \pm 20 \text{ nm}$) を照射し、試料の状態変化を光学顕微鏡観察した。

また、同様の薄膜結晶をシリコンウェーハ上に作製し、キセノン光源 (Asahi Spectra MAX-150) とバンドパスフィルターを用いて紫外光 (365 nm) と可視光 (480 nm) を照射し、光照射前後における粉末 X 線回折を測定した。

更に、紫外可視吸収スペクトル測定のための薄膜結晶は、アゾベンゼン誘導体の粉末を石英基板上で加熱融解させ、石英セルの側面に挟んで冷却し、一晚静置することにより作製した。

結果と考察

図 3-18 には、**1(6,4)-Br** の明視野像と偏光顕微鏡像の変化を示す。*trans* 体のイオン結晶薄膜に対して、室温で紫外光を 5 分間照射すると、明視野像における光照射領域の色が黄色から橙色を呈したことから *trans* → *cis* 光異性化が示唆された。また、偏光顕微鏡像において複屈折の消失が観測されたため、等方性液体への光相転移が確認された。つまり、紫外光の照射による *trans* → *cis* 光異性化によって、イオン結晶がイオン液体へと融解した。また、得られたイオン液体に対して可視光を 1 分間照射すると、明視野像における光照射領域の色調変化ならびに偏光顕微鏡像における複屈折の出現が認められた。即ち、*cis* → *trans* 光異性化による等方性液体の結晶化が観測された。これらの結果から、光誘起相転移が可逆的であることが判った。このような紫外光による融解と可視光による結晶化は、**1(4,6)-Br**, **1(8,2)-Br** についても同様に確認された (図 3-19)。

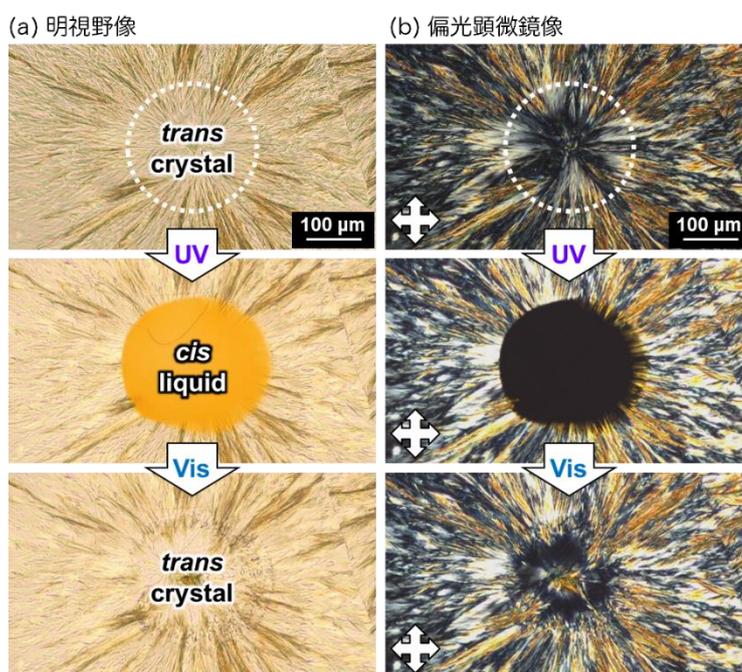


図 3-18. 紫外光 ($365 \pm 10 \text{ nm}$) 及び可視光 ($470 \pm 20 \text{ nm}$) の照射に伴う **1(6,4)-Br** の光学顕微鏡像 ((a) 明視野, (b) 偏光像) の変化。

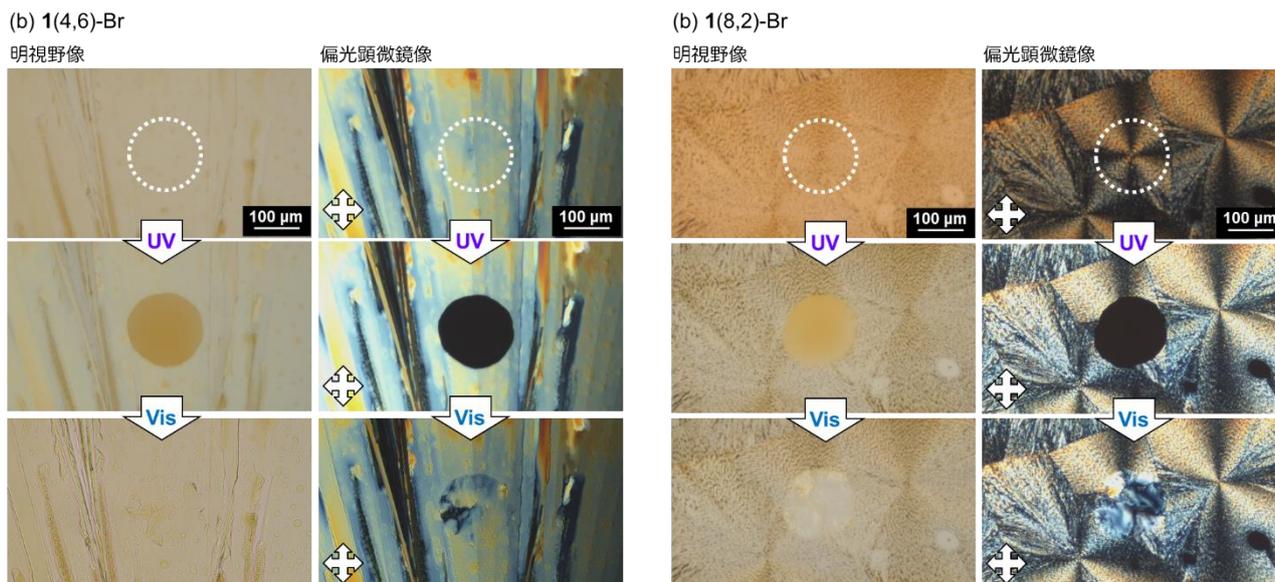


図 3-19. 紫外光 (365 ± 10 nm) 及び 可視光 (470 ± 20 nm) の照射に伴う (a) 1(4,6)-Br (b) 1(8,2)-Br の光学顕微鏡像 (明視野, 偏光像) の変化.

また、1(6,4)-Br の紫外光照射前後の試料について粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行ったところ、紫外光照射前は見られた回折ピークが紫外光照射後に消失した (図 3-20b)。可視光照射後は回折ピークが現れたことから、光照射によって融解と結晶化が可逆的に起こることが確認された (図 3-20c)。更に、結晶化後の回折パターンは、紫外光照射前の回折パターンと等しいため、可視光照射後は元の結晶構造へと戻ることが明らかとなった。

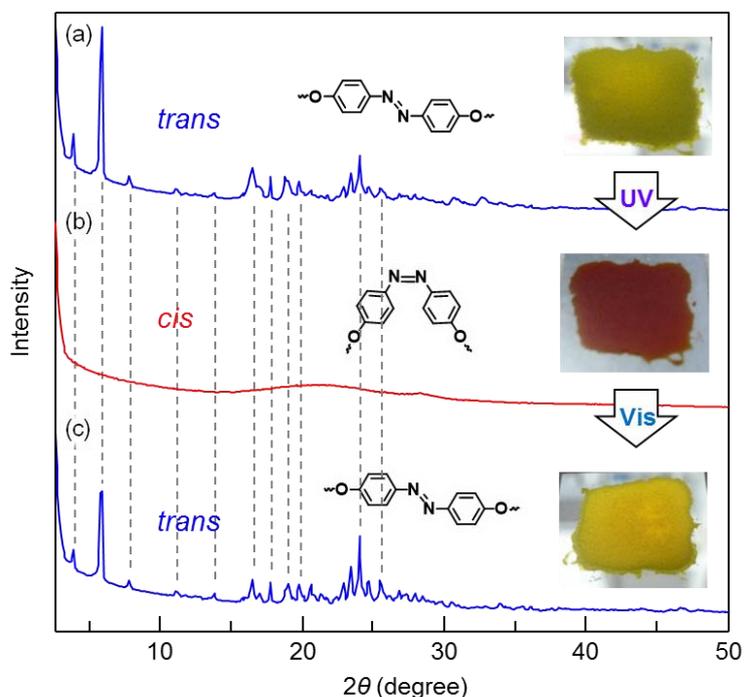


図 3-20. 紫外光 (365 ± 10 nm) 及び 可視光 (480 ± 10 nm) の照射に伴う 1(6,4)-Br の X 線回折パターンの変化.

更に、光異性化挙動を紫外可視吸収スペクトルにより評価した。紫外光 (365 nm) 照射に伴う紫外可視吸収スペクトルの変化を図 3-21 に示した。紫外光照射後における *cis* 体 (イオン液体) のスペクトルは、結晶の融解に伴うベースラインの低下が認められた。また、アルキル鎖長に関係なくほぼ等しい吸収極大波長 ($\lambda_{\max}=450$ nm) を与えた。この λ_{\max} はメタノール溶液中と同じであり、*cis* 体が等方的な液体であることを示している。

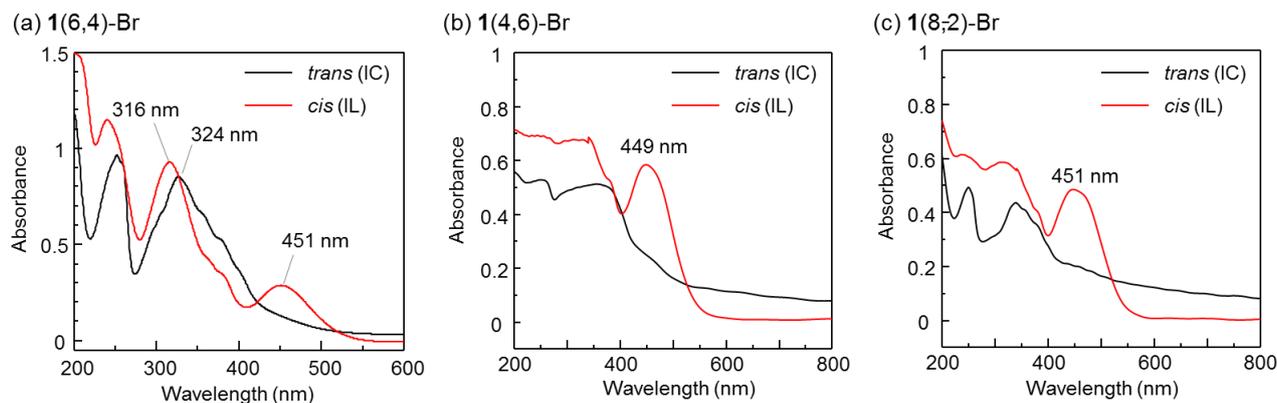


図 3-21. 紫外光 (365±10 nm) の照射前後における (a) 1(6,4)-Br, (b) 1(4,6)-Br, (c) 1(8,2)-Br の UV-vis 吸収スペクトル変化。

3-3-4 光誘起過冷却液体

これまで、オリゴエーテルアンモニウムを有する **1(n,m)-Br** の光誘起相転移について検討してきた。次に、アルキルアンモニウム基を有する **2(6,4)-Br** に着目し、同様の光誘起相転移挙動が見られるか検討した。

実験

2(6,4)-Br の結晶性試料粉末をスライドガラス上に載せ、加熱融解させた後、自然放冷し一晩静置することにより結晶性フィルムを作製した。この試料に対して、顕微鏡付属高圧水銀灯により紫外光 (365 ± 10 nm) と可視光 (470 ± 20 nm) を所定時間照射し、試料の状態変化を光学顕微鏡により評価した。

また、同様の薄膜結晶をシリコンウェーハ上に作製し、超高圧水銀灯 (USHIO, USH-500D) により紫外光 (365 nm) を照射し、キセノン光源 (ASAHI SPECTRA, MAX-150) により可視光 (480 nm) を照射して、光照射前後における粉末 X 線回折を測定した。

また、**2(6,4)-Br** の粉末を石英基板上で加熱融解させ、石英セルの側面に挟んで冷却し一晩静置することにより、薄膜結晶を得た。これに対して、超高圧水銀灯 (USHIO, USH-500D) により紫外光 (365 nm) を約 30 min 照射し、キセノン光源 (ASAHI SPECTRA, MAX-150) により可視光 (480 nm) を約 10 min 照射した。このサンプルについて光照射前後における UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。

結果と考察

図 3-22 には、**2(6,4)-Br** の結晶性フィルムに光照射を行った際の明視野像と偏光顕微鏡像の変化を示す。アルキルアンモニウム基を有する **2(6,4)-Br** においても、紫外光 ($365 \pm 10 \text{ nm}$) 照射により、光照射領域の色が橙色へと変化したことから、*trans* \rightarrow *cis* 光異性化が示唆された (図 3-22b)。それと同時に偏光顕微鏡像において複屈折の消失が観測されたため、等方性液体への光相転移であることが確認された (図 3-22f)。この光異性化に伴う相転移は、エーテル結合を有する **1(6,4)-Br** においても見られた現象である。更に、紫外光を照射して得られたイオン液体に対して可視光を照射すると、光照射領域の橙色が淡くなり、*cis* \rightarrow *trans* 光異性化が認められた (図 3-22c)。しかしながら、偏光顕微鏡像において複屈折は観察されず、等方性液体のままであることが判った。*trans*-**2(6,4)-Br** を融解させた後冷却した際も、安定な過冷却液体をとる (図 3-6) ことから、光誘起相転移後も過冷却液体として安定に存在しているものと判断される。次いで、この過冷却液体を更に観察したところ、1 時間程度で完全に結晶化した (図 3-22d, h)。

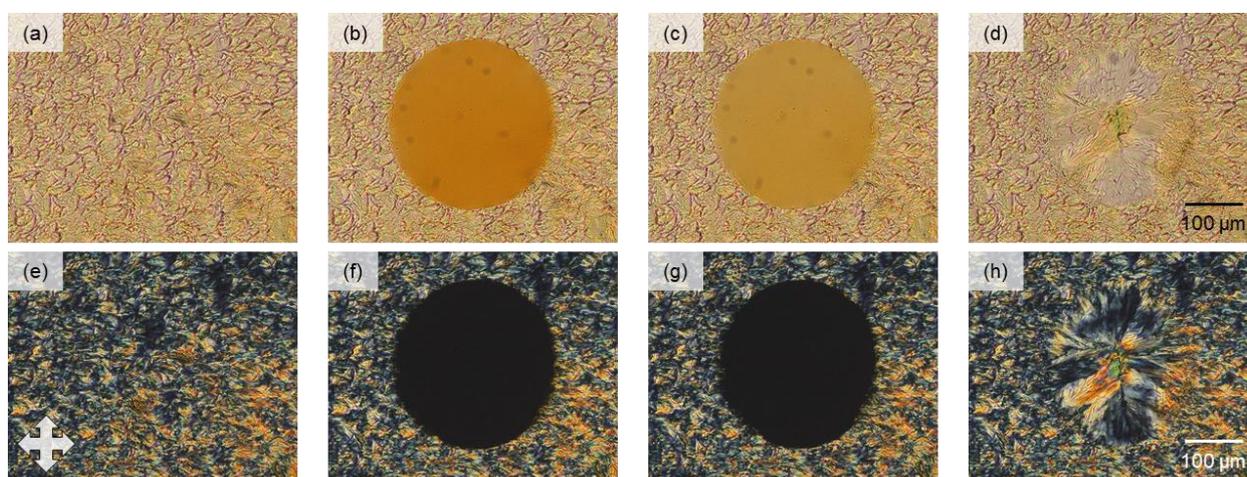


図 3-22. (a, e) 紫外光照射前, (b, f) 紫外光 ($365 \pm 10 \text{ nm}$) 照射後, (c, g) 可視光 ($470 \pm 20 \text{ nm}$) 照射後, (d, h) 1 時間静置後における **2(6,4)-Br** の明視野像と偏光顕微鏡像。

また、**2(6,4)-Br** の光照射前後の試料について粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行ったところ、紫外光照射前は見られた回折ピークが紫外光照射後に消失した (図 3-23b)。可視光照射後も回折ピークが現れなかったことから、過冷却液体にあることが確認された (図 3-23c)。更に、一晩静置すると結晶化が起こり、元の結晶構造へと戻ることが明らかとなった (図 3-23d)。

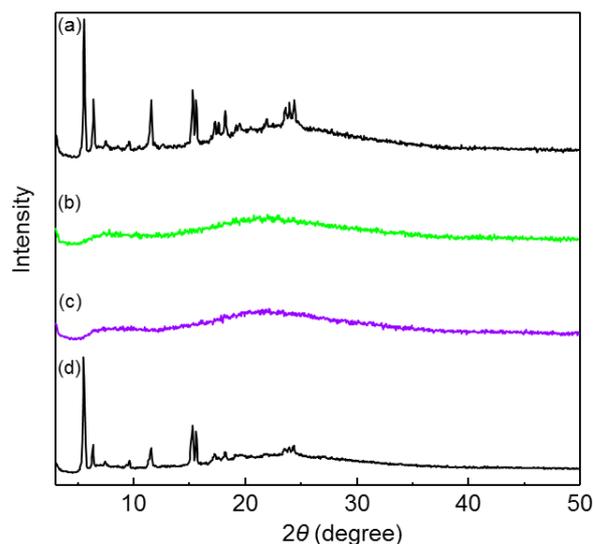


図 3-23. (a) 紫外光照射前, (b) 紫外光 (365 nm) 照射後, (c) 可視光 (480 nm) 照射後, (d) 1 晩静置後における **2(6,4)-Br** の X 線回折パターンの変化。

次に、2(6,4)-Br の光誘起結晶化が遅い理由を調べるため、光照射前後のサンプルに関して紫外可視吸収スペクトルを測定して光異性化挙動を追跡した (図 3-24)。紫外光照射前における薄膜結晶の吸収スペクトルを黒線で示した。メタノール溶液中における極大吸収波長 ($\lambda_{\max} = 357 \text{ nm}$) と比較すると、*trans* 体の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく吸収が短波長シフト ($\lambda_{\max} = 335 \text{ nm}$) していることから、結晶中においてアゾベンゼンが H 会合体を形成していることが示唆された。この *trans* 異性体の結晶に紫外光を照射すると、*trans* \rightarrow *cis* 光異性化が起こり、 $\pi-\pi^*$ 吸収の減少と、*cis* 異性体の $n-\pi^*$ 吸収の増加が観測された。

cis 異性体は等方的なイオン液体であることから、その吸収スペクトルはメタノール中のスペクトルとほぼ重なった。次に、*cis* 異性体に対して可視光を照射しても、結晶への状態変化は起こらなかった。吸収スペクトルより、*cis* 体に由来する吸収が減少し、*trans* 体のモノマーに由来する吸収 ($\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$) が出現したことから、*cis* \rightarrow *trans* 光異性化が確認された。このことは、得られた液体が *trans* 体の過冷却液体であることを意味する。更に、この過冷却液体は、長時間の静置又は加熱や衝撃などの物理刺激を加えることによって、最安定な *trans* 体のイオン結晶 ($\lambda_{\max} = 335 \text{ nm}$) へ相転移することが判った。これらの結果から、*trans*-2(6,4)-Br は熱だけでなく光によっても過冷却液体を形成することを意味する。2(6,4)-Br のアルキルアンモニウムが効果的にパッキングを阻害することによって、光誘起結晶化が非常に遅くなることが明らかとなった。

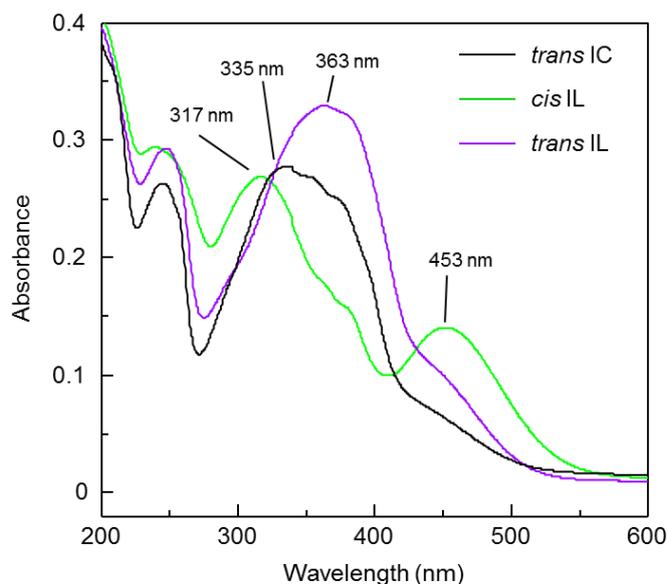


図 3-24. 2(6,4)-Br の吸収スペクトル変化.

3-4 光誘起相転移に伴うエネルギー貯蔵

これまで、アゾベンゼン誘導体の光誘起相転移について議論してきた。次に、この現象の SolarThermal Fuels への応用を検討した。光で融解する化合物のうち、最も大きい融解エンタルピーを示す **1(6,4)-Br** を取り上げ、光異性化と相転移によってどれだけの光エネルギーが蓄えられたか DSC 測定から検討した。また、参照化合物として室温でイオン液体である **1(6,4)-Tf₂N** を取り上げ、光異性化のみによるエネルギー貯蔵量 $\Delta H_{cis-trans}$ を求めた。

実験

まず、**1(6,4)-Br** の *cis* 体を調製した (図 3-25)。*trans-1(6,4)-Br* の粉末をジクロロメタンに溶かし、超高压水銀灯 (USHIO, USH-500D) とバンドパスフィルターを用いて 365 nm の紫外光を照射した。約 30 分間の光照射で十分に光定常状態へと達した。光照射を止めた後、遮光下でジクロロメタンを減圧留去することにより、*cis-1(6,4)-Br* のイオン液体を得た。また、*cis-1(6,4)-Tf₂N* も同様の方法で調製した。更に、得られたイオン液体における *cis* 体と *trans* 体の比を ¹H NMR (溶媒: CDCl₃) から求めると、**1(6,4)-Br**, **1(6,4)-Tf₂N** いずれも *cis* 89% (*trans* 11%) であった。

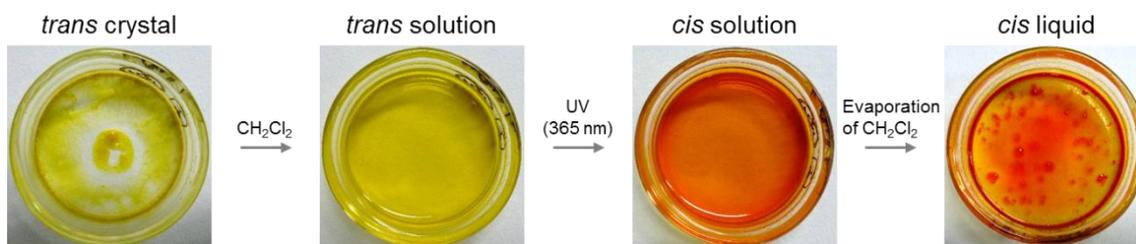


図 3-25. *cis-1(6,4)-Br* のサンプル調製.

次に、得られた *cis* 体のイオン液体を DSC 用のアルミニウム製サンプルパンに入れ、アルミニウム製の蓋で密閉して DSC 測定を行った。また、カメラを用いて DSC 測定中のサンプルを観察した (図 3-26a)。DSC 測定における *cis* 体の熱異性化に伴う発熱量から光エネルギーの貯蔵量 ΔH を求めた (図 3-26b)

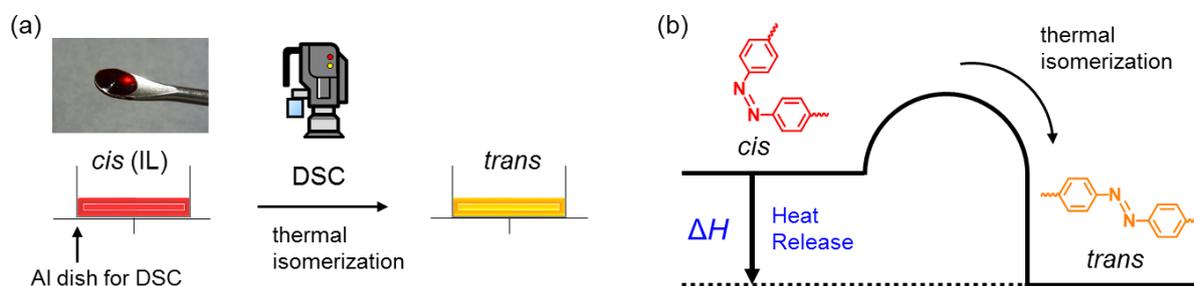


図 3-26. (a) *cis-1(6,4)-X* ($X = \text{Br}, \text{Tf}_2\text{N}$) の DSC 測定, (b) *cis* → *trans* 熱異性化の模式図.

また、*cis-1(6,4)-Br* のイオン液体を室温で保存し、*trans* → *cis* 熱異性化を X 線回折ならびに ¹H NMR 測定により追跡した。

結果及び考察

イオン液体である *cis*-1(6,4)-Br と *cis*-1(6,4)-Tf₂N の DSC サーモグラムを図 3-27 に示した。加熱過程において、*cis*-1(6,4)-Tf₂N は 49 °C 周辺でブロードな発熱ピークを与えた (図 3-27a)。このブロードな発熱ピークは、アゾベンゼンユニットの *cis* → *trans* 熱異性化と帰属でき、その発熱量の絶対値 ($|\Delta H|$) は 46.1 kJmol⁻¹ であった。このサンプルにおける *cis* 体の割合は 89% であるため、*cis* 体が 100% の割合で存在すると仮定すると、 $|\Delta H| = 51.8$ kJmol⁻¹ と見積もられる。この値は、これまで報告された *cis*-アゾベンゼンに蓄えられるエネルギー量に等しい²⁾。

一方、*cis*-1(6,4)-Br を加熱すると、46 °C に鋭い発熱ピークと 34 ~ 65 °C 周辺にブロードな発熱ピークが観測された (図 3-27b)。このブロードな発熱ピークはアゾベンゼンの *cis* → *trans* 熱異性化と考えられる。また、シャープな発熱ピークは、熱異性化によって生じた *trans* 体の結晶化に由来すると考えられる。これらのピークのトータルの発熱量を求

めると、 $|\Delta H| = 97.1$ kJmol⁻¹ であった。この値は、*cis* 体に蓄えられるエネルギーの約 2 倍である。このことから、光異性化と相転移を組み合わせることにより、Solar Thermal Fuels におけるエネルギー容量 ΔH の向上が可能であることを実証した。発熱ピークが観測された後、更にサンプルを加熱していくと、87 °C においてイオン結晶の融解による吸熱ピーク ($\Delta H = 63.7$ kJmol⁻¹) が観測された。

次に、DSC 測定における昇温速度依存性について検討した。その結果、*trans*-1(6,4)-Br の結晶化は昇温速度 0.2 °Cmin⁻¹ の時のみ観測されることが判った (図 3-28, 表 3-3)。昇温速度が大きい場合 (10, 5, 1 °Cmin⁻¹)、*cis* → *trans* 熱異性化が終了する前に *trans*-1(6,4)-Br の融点である 87 °C に達してしまうためである。

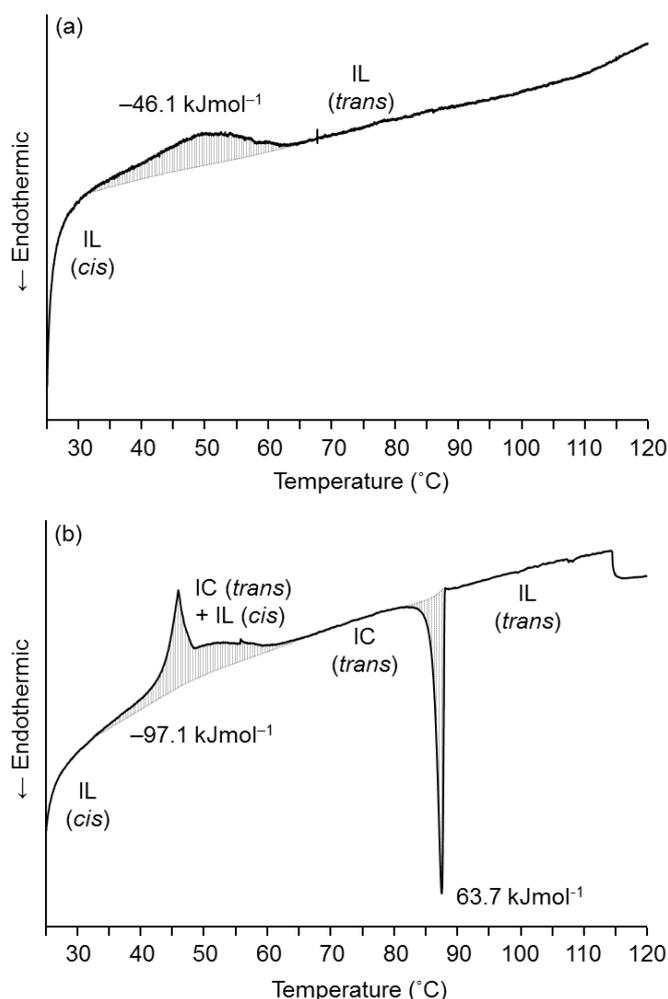


図 3-27. (a) *cis*-1(6,4)-Tf₂N (*cis* 89%), (b) *cis*-1(6,4)-Br (*cis* 89%) の DSC サーモグラム (Heating rate : 0.2 °Cmin⁻¹).

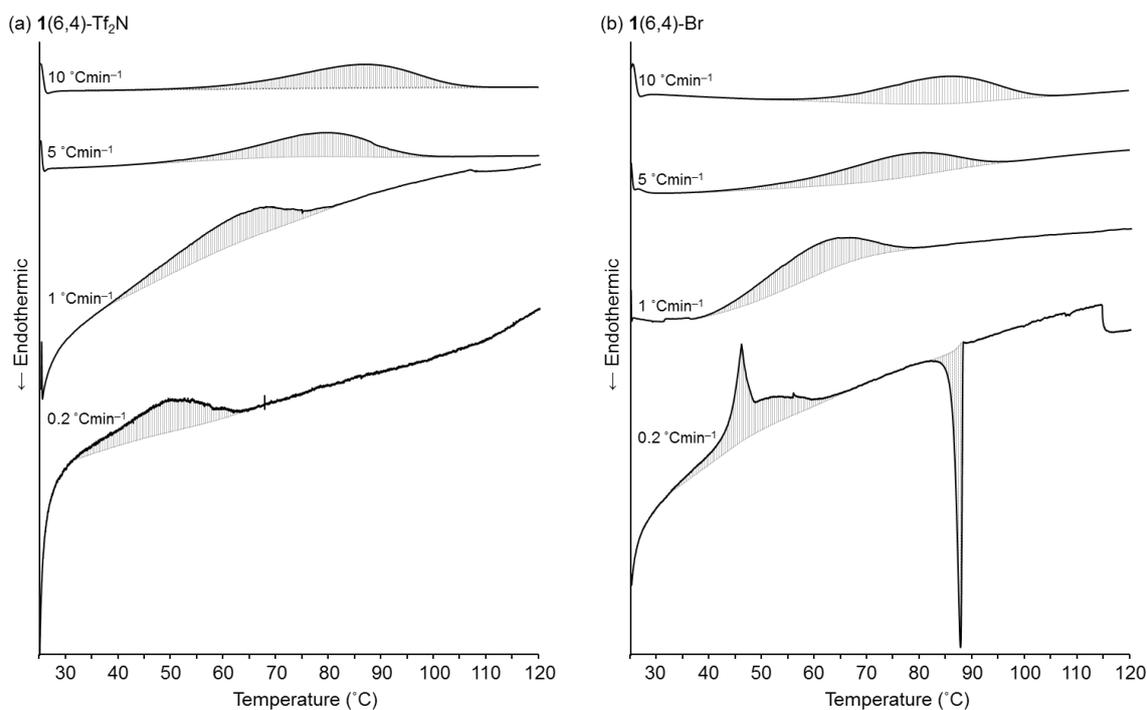


図 3-28. (a) *cis*-1(6,4)-Tf₂N (b) *cis*-1(6,4)-Br の DSC サーモグラムにおける昇温速度依存性.

表 3-3. 1(6,4)-Tf₂N 及び 1(6,4)-Br の *cis* → *trans* 熱異性化における発熱量 (ΔH).

Compounds	Heating rate (°C/min)	ΔH (kJmol ⁻¹)
1(6,4)-Tf ₂ N	10	-48.0
	5	-47.3
	1	-44.0
	0.2	-46.1
1(6,4)-Br	10	-44.9
	5	-46.7
	1	-46.0
	0.2	-97.1

先述の DSC 測定では、アゾベンゼン誘導体に蓄えられたエネルギーが熱異性化と結晶化によって放出された。実際にその熱異性化と結晶化を確認するため、光学カメラを用いて DSC 測定中のサンプルの状態を観察した (図 3-29)。*cis*-1(6,4)-Tf₂N は赤色を呈していたが、加熱により橙色を経て 60 °C で黄色へと変化した (図 3-29a)。この色の変化はアゾベンゼンの *cis* → *trans* 熱異性化によるものであり、色調変化が起こった温度域と DSC においてブロードな発熱ピークが生じた温度

域も対応する。一方、*cis*-1(6,4)-Br においては、35 °C からイオン液体の結晶化が観測され始め、色も暗赤色へと変化した (図 3-29b)。ここでは、熱異性化により生じた *trans*-1(6,4)-Br が *cis*-1(6,4)-Br のイオン液体中で結晶化したものと考えられる。さらに加熱することで、イオン結晶である *trans*-1(6,4)-Br とイオン液体である *cis*-1(6,4)-Br の混合物の暗赤色が薄くなり始め、60 °C で黄色へと変化した。これは、熱異性化が終了したことを示している。そして、87 °C を超えたところで、イオン結晶が融解した。このように、DSC 測定中のサンプルを直接観察することで、DSC サーモグラムに対応した熱異性化ならびに相転移を確認した。この時の DSC サーモグラムは、カメラ観察のためサンプルパンを密閉していないことから、図 3-27 のサーモグラムに比べてノイズが多いが、同様の熱挙動を示した (図 3-30)。

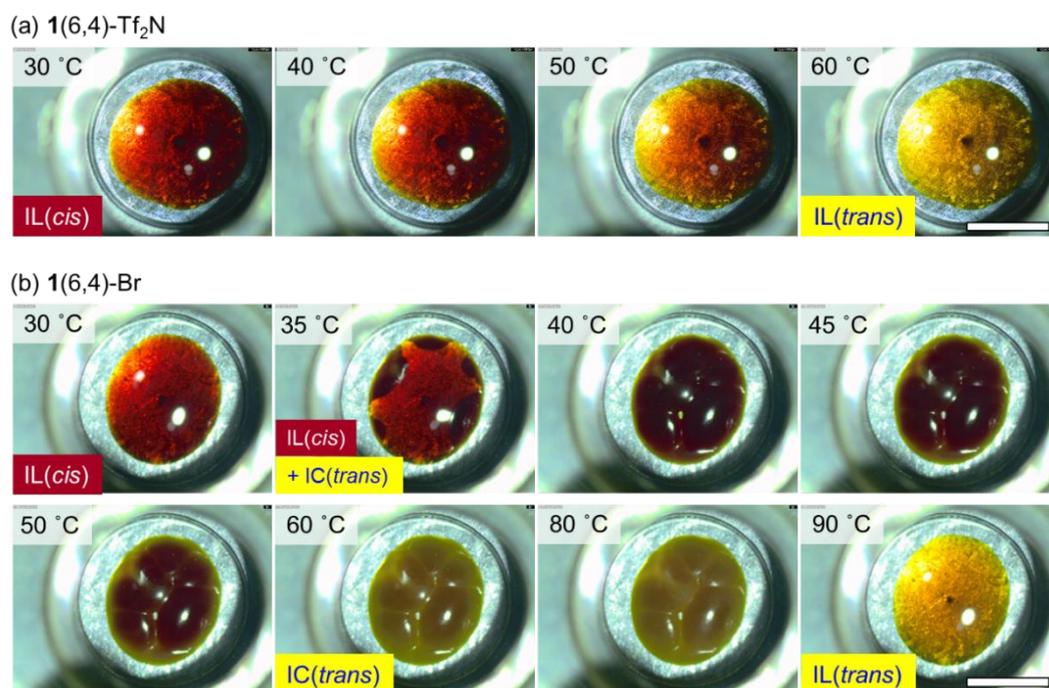


図 3-29. DSC 測定中における (a) 1(6,4)-Br, (b) 1(6,4)-Tf₂N の写真 (Heating rate: 0.2 °Cmin⁻¹, Scale bar: 3mm).

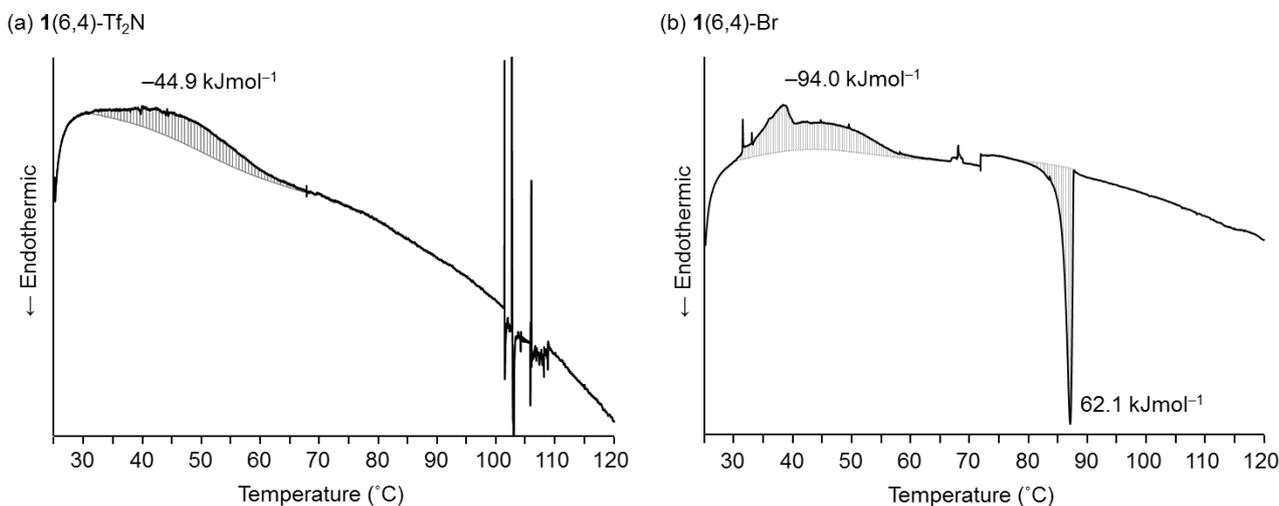


図 3-30. 観察下における (a) 1(6,4)-Tf₂N, (b) 1(6,4)-Br のサーモグラム (Heating rate: 0.2 °Cmin⁻¹, Scale bar: 3mm).

cis-1(6,4)-Br のイオン液体を室温保存した時の X 線回折パターンの変化とサンプルの写真を図 3-31 に示した。時間の経過とともに *cis* 体の割合が減り、2 時間後から生じた *trans* 体の結晶化が観測され、24 時間後には *cis* 体の割合が 13% まで低下した。

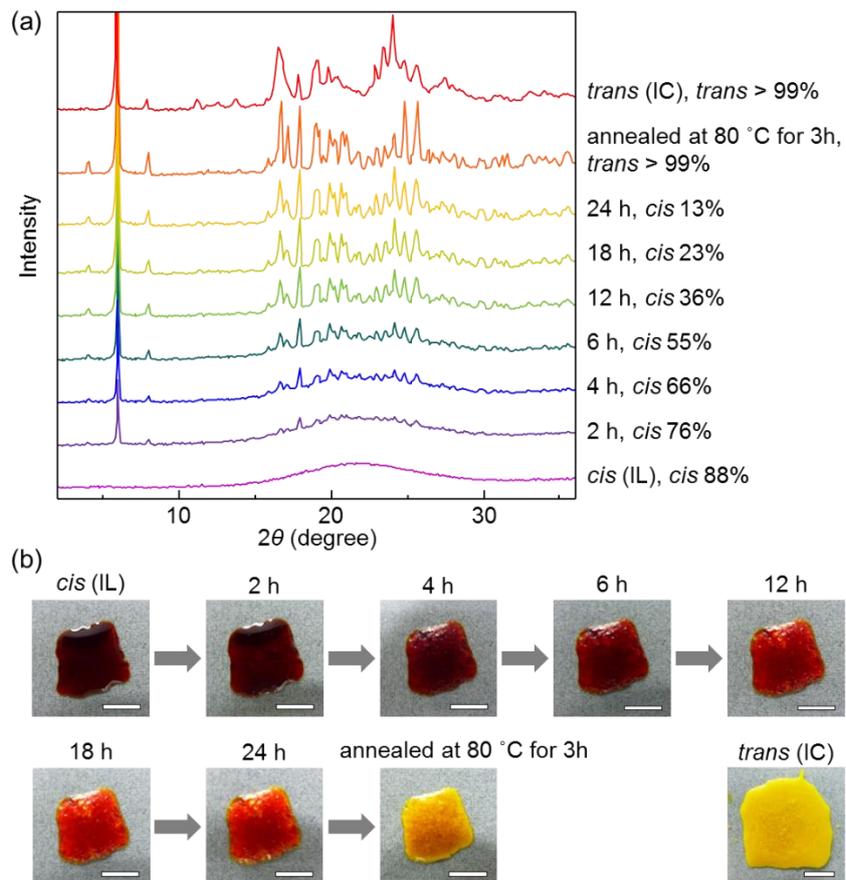


図 3-31. *cis*-1(6,4)-Br を室温で静置した際の (a) XRD パターンの変化, (b) サンプルの写真.

3-5 光誘起相転移を利用したイオン伝導性制御

本節では、イオン液体の大きな特徴の一つであるイオン伝導性に着目した。イオン結晶に対して紫外光を照射して得られるイオン液体は、もとのイオン結晶に比べて高い伝導度を示すと考えられるため、イオン伝導度を光によって可逆的に制御できるものと期待した。

3-5-1 イオン伝導性の可逆的な ON-OFF スwitching

室温においてイオン液体である **1(6,4)-Tf₂N** とイオン結晶ーイオン液体相転移を伴って光異性化する **1(6,4)-Br** を取り上げ、光誘起相転移がイオン伝導特性に及ぼす効果について検討した。

実験

1(6,4)-Tf₂N を 100 °C に加熱して、液晶セル (INTEC LC2-20.0, 電極面積: 0.25 cm², 電極間隔: 20 μm) に充填した。そこに、キセノン光源 (ASAHI SPECTRA, MAX-303) を用いて紫外光 (365 nm, 60 min) 及び可視光 (480 nm, 60 min) を照射し、*trans* 体 (液体) 及び *cis* 体 (液体) の交流インピーダンス測定を行った。また、この測定サイクルを 5 回繰り返した。液晶セルと電気化学測定システムとの接続はカーボンペーストならびに金ワイヤー (50 μmφ) を用い、測定は疑似 4 端子法を用いて行った (測定周波数: 10 kHz ~ 10 MHz)。また、温度及び湿度は恒温恒湿器によって 25 °C, 40 % を保った。

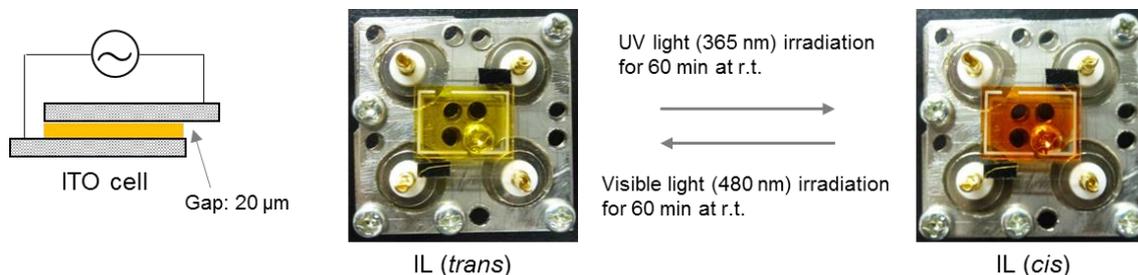


図 3-32. 交流インピーダンス測定に用いた **1(6,4)-Tf₂N** の写真.

1(6,4)-Br を 100 °C に加熱して融解させ、液晶セル (INSTECH LC4-6.8, 電極面積: 0.25 cm², 電極間隔: 6.8 μm) に充填した。それを室温まで自然冷却することで、*trans* 異性体の結晶サンプルを作製し、交流インピーダンス測定を行った。また、このサンプルを 100 °C に加熱した状態で超高圧水銀灯 (USHIO USH-500D) を用いて紫外光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 24 Wcm⁻²) を照射した。紫外光照射開始から 10 分程で加熱を止め、サンプルを室温まで自然冷却した。その間も紫外光照射は続け、計 1 時間紫外光を当てたところで、得られたイオン液体 (*trans* : *cis* = 82 : 18, ¹H NMR in CDCl₃) のインピーダンス測定を行った。更に、このイオン液体に対してキセノンランプ (ASAHI SPECTRA MAX-150) を用いて可視光 ($\lambda = 480 \text{ nm}$) を 30 分間照射することで *trans* 異性体の結晶を作製し、そのインピーダンス測定を行った。また、この測定サイクルを 5 回繰り返した。ここでも、液晶セルと電気化学測定システムとの接続はカーボンペーストならびに金ワイヤー (50 μmφ) を用い、測定は疑似 4 端子法を用いて行った (測定周波数: 1 Hz ~ 1MHz)。また、温度及び湿度は恒温恒湿器によって 25 °C, 40 % を保った。

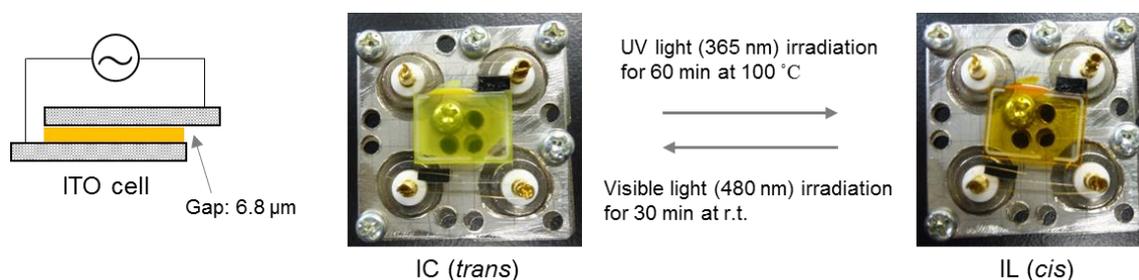


図 3-33. 交流インピーダンス測定に用いた 1(6,4)-Br の写真.

結果及び考察

光異性化に伴う **1(6,4)-Tf₂N** の Nyquist 図と伝導度の変化を図 3-34 に示した。横軸には *trans-cis* 光異性化の繰り返し回数 (Cycle Number) をとり、縦軸はイオン伝導度を対数表示している。*trans* 体の伝導度は $2.01 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ であり、紫外光の照射によって $2.08 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ へとわずかに上昇した。これは、分子構造がよりコンパクトな *cis* 体の増加によって、液体の粘度が低下したためと考えられる。**1(6,4)-Tf₂N** は粘度が高いため、代表的なイオン液体であるイミダゾリウム Tf₂N の 25 °C におけるイオン伝導度 (10^{-3} Scm^{-1} オーダー)²⁹⁾ よりも低い値を示した。また、可視光照射による可逆的な伝導度の低下も確認された。しかし、**1(6,4)-Tf₂N** の光異性化は相転移を伴わないため、イオン伝導度の変化率はごくわずかであった。

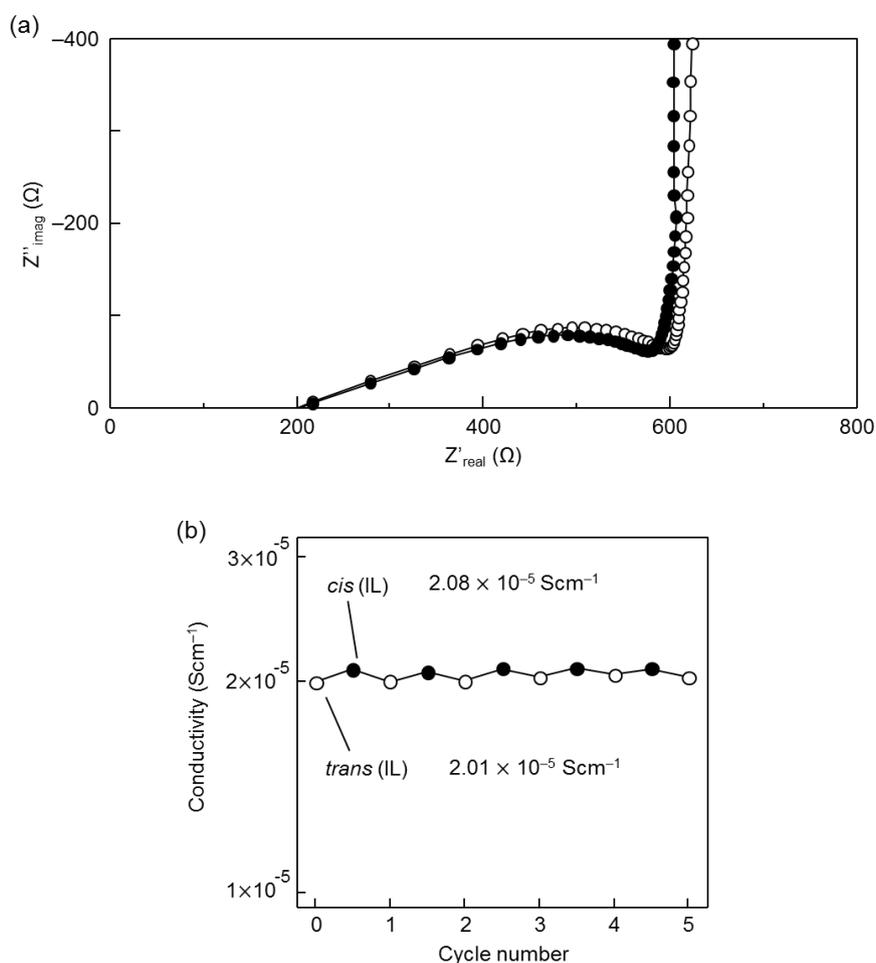


図 3-34. **1(6,4)-Tf₂N** の (a) Nyquist 図 (電極面積: 0.25 cm², 電極間距離: 20 μm), (b) イオン伝導度の変化 (○: UV 光照射前の *trans* 体, UV 照射後の *cis* 体, *cis* 83%).

光異性化に伴う **1(6,4)-Br** の Nyquist 図と伝導度の変化を図 3-35 に示した。*trans* 体のイオン伝導度は $4.24 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ であった。このイオン結晶に対して紫外光を照射し、*trans*→*cis* 光異性化ならびに結晶 → 液体相転移を誘起すると、そのイオン伝導度は約 280 倍上昇し $1.19 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ となった。このように、結晶が融解することでイオンが動き易くなり、伝導度が飛躍的に上昇することを見出した。また、得られたイオン液体に対して可視光を照射し、再びイオン結晶への相転移を誘起すると、イオン伝導度の減少が見られた。このことから、光誘起相転移に伴うイオン伝導度の変化は可逆的であることが判った。室温でイオン液体である **1(6,4)-Tf₂N** の光異性化は相転移を伴わないため、イオン伝導度の変化率はごくわずかであったが、**1(6,4)-Br** の光異性化は結晶—液体相転移を伴うため、イオン伝導度が劇的に変化することが判った。

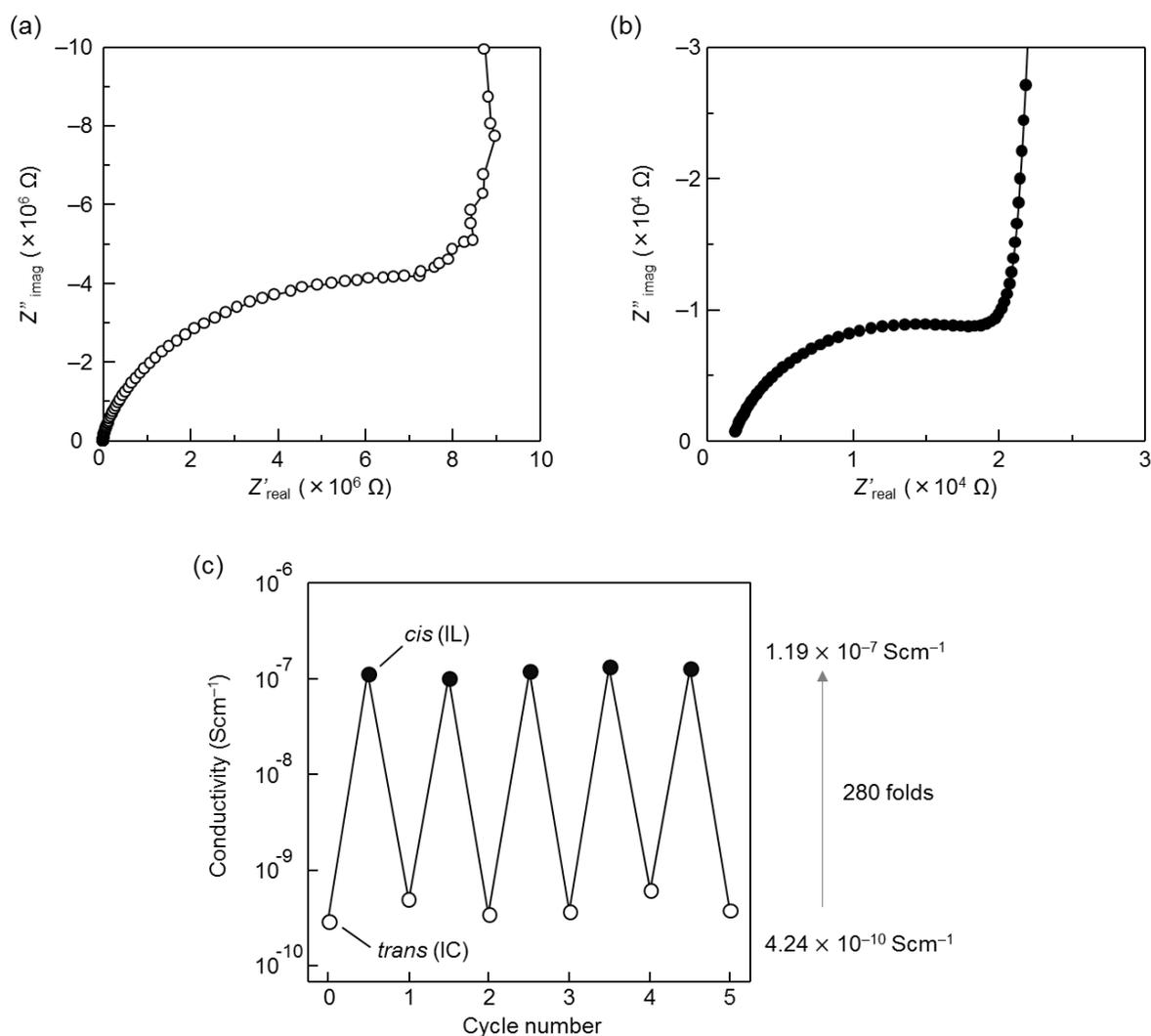


図 3-35. (a) *trans*-1(6,4)-Br (IC), (b) *cis*-1(6,4)-Br (IL) の Nyquist 図(電極面積: 0.25 cm^2 , 電極間距離: $6.8 \mu\text{m}$), (c) イオン伝導度の変化 (○: UV 照射前の *trans* 体, UV 照射後の *cis* 体, *cis* 78%).

3-5-2 光誘起過冷却液体によるイオン伝導性の多段階スイッチング

アルキルアンモニウム基を有し、光誘起過冷却液体を形成する **2(6,4)-Br** についても、光誘起相転移に基づくイオン伝導度の劇的な変化が見られるか検討した。

実験

2(6,4)-Br を $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱して融解させ、液晶セル (電極面積: 0.25 cm^2 , 電極間隔: $6.8\text{ }\mu\text{m}$) に充填した。それを室温まで自然冷却し、一晚静置することで、*trans* 異性体の結晶サンプルを作製し、交流インピーダンス測定を行った。また、このサンプルを室温で超高圧水銀灯 (USHIO USH-500D) を用いて紫外光 ($\lambda = 365\text{ nm}$, 24 W cm^{-2}) を照射した。30 min 程で光照射を止め、得られたイオン液体 (*trans* : *cis* = 80 : 20, $^1\text{H NMR}$ により定量) のインピーダンス測定を行った。更に、このイオン液体に対してキセノン光源 (ASAHI SPECTRA MAX-150) を用いて可視光 ($\lambda = 480\text{ nm}$) を 30 分間照射すると *trans* 体の過冷却液体が得られ、インピーダンス測定を行った。また、この過冷却液体を長時間静置又は超音波照射により結晶化させ、インピーダンス測定を行った。この測定サイクルを 5 回繰り返した。ここでも、液晶セルと電気化学測定システムとの接続はカーボンペーストならびに金ワイヤー ($50\text{ }\mu\text{m}\phi$) を用いた。*trans* 体の結晶を測定する際は 2 端子法を用いて測定を行った (測定周波数: $1\text{ Hz} \sim 1\text{ MHz}$)。また、*cis* 体の液体ならびに *trans* 体の過冷却液体を測定する際は疑似 4 端子法を用いて測定を行った (測定周波数: $1\text{ Hz} \sim 1\text{ MHz}$)。温度及び湿度は恒温恒湿器によって $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 40 % を保った。

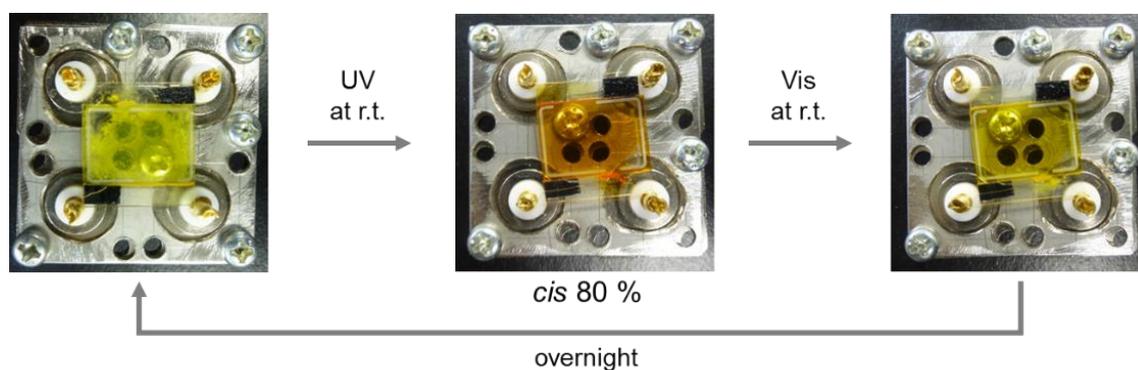


図 3-36. 交流インピーダンス測定に用いた **2(6,4)-Br** の写真.

結果及び考察

光異性化に伴う **2(6,4)-Br** の伝導度の変化を図 3-37 に示した。*trans* 体の結晶のイオン伝導度は $7.22 \times 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ であった。このイオン結晶に対して紫外光を照射し、*trans*→*cis* 光異性化ならびに結晶→液体相転移を誘起すると、そのイオン伝導度は約 16,000 倍上昇し $1.19 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ となった。また、得られたイオン液体に対して可視光を照射し、*trans* 体の過冷却液体への光異性化を誘起すると、イオン伝導度の減少が見られた ($8.49 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$)。この過冷却液体に超音波を照射して結晶化を促すと再びイオン伝導度の大幅な減少が見られた。このように、光誘起相転移に基づいて可逆的なイオン伝導度の変化が観測された。**1(6,4)-Tf₂N** と同様、液体の伝導度は分子構造がコンパクトな *cis* 体の方が高いことが確認された。また、アルキルアンモニウム基の極性の低さのため、オリゴエーテルアンモニウム基を有する **1(6,4)-Br** よりも **2(6,4)-Br** のイオン伝導度が低くなったものと考えられる。

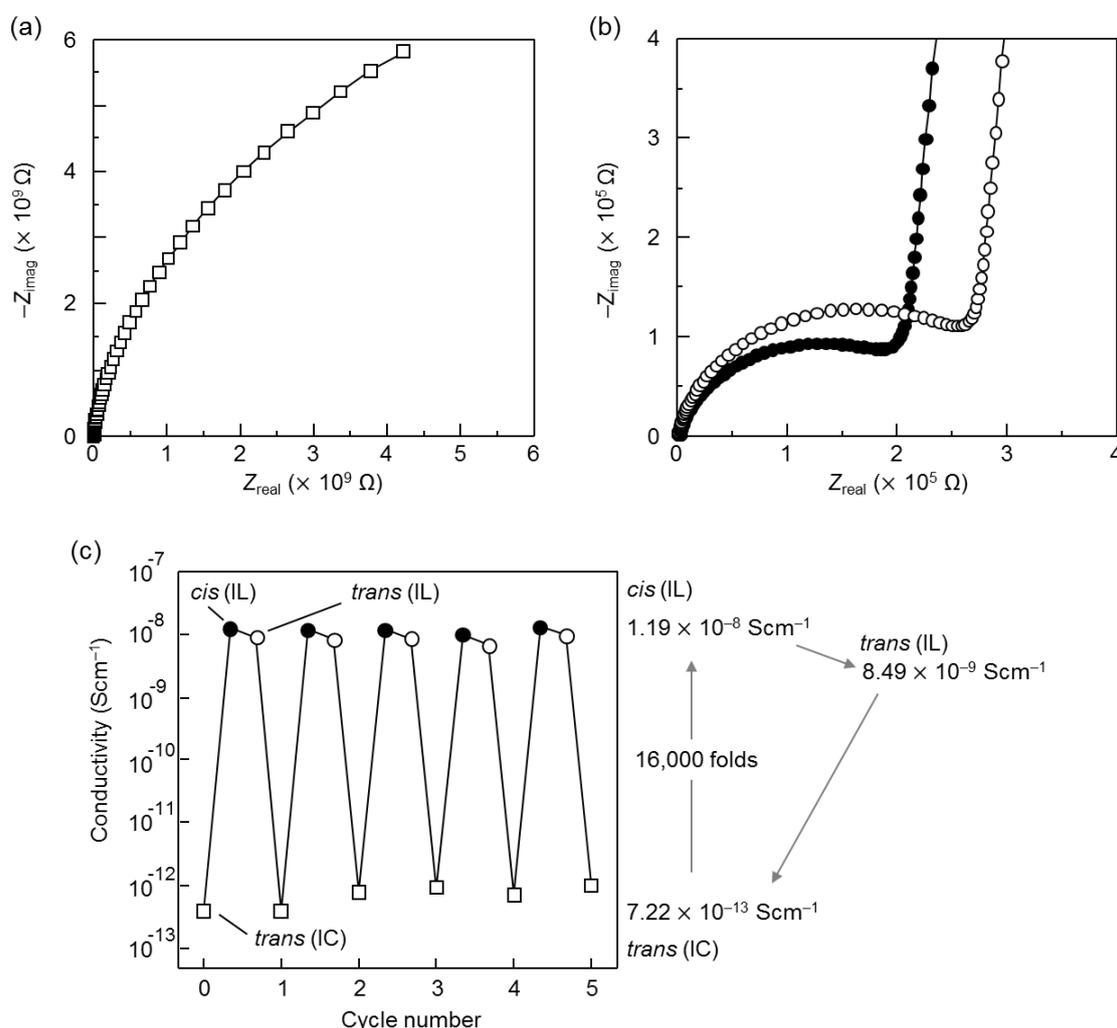


図 3-37. (a) *trans*-**2(6,4)-Br** (IC), (b) *cis*-**2(6,4)-Br**, 過冷却液体 **2(6,4)-Br** (IL) の Nyquist 図(電極面積: 0.25 cm^2 , 電極間距離: $6.8 \mu\text{m}$), (b) イオン伝導度の変化 (□: UV 光照射前の *trans* 体結晶, ●: UV 照射後の *cis* 液体, ○: vis 照射後の *trans* 過冷却液体, *cis* 80%).

3-6 液体アントラセンの光二量化に伴う相転移

これまではアゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化に伴う可逆的なイオン結晶-イオン液体相転移について述べたが、ここでは、アントラセンの [4+4] 光二量化に伴う相転移について述べる。

3-6-1 アントラセン誘導体の熱物性

実験

合成した 3 種類のアントラセン誘導体の熱物性を DSC により評価した。昇温速度: $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

結果及び考察

DSC 測定より、室温で液体の 9-Ant 及び 1-Ant は -60°C 付近でガラス転移を示し、2-Ant は 82.7°C において融解した (図 3-38)。

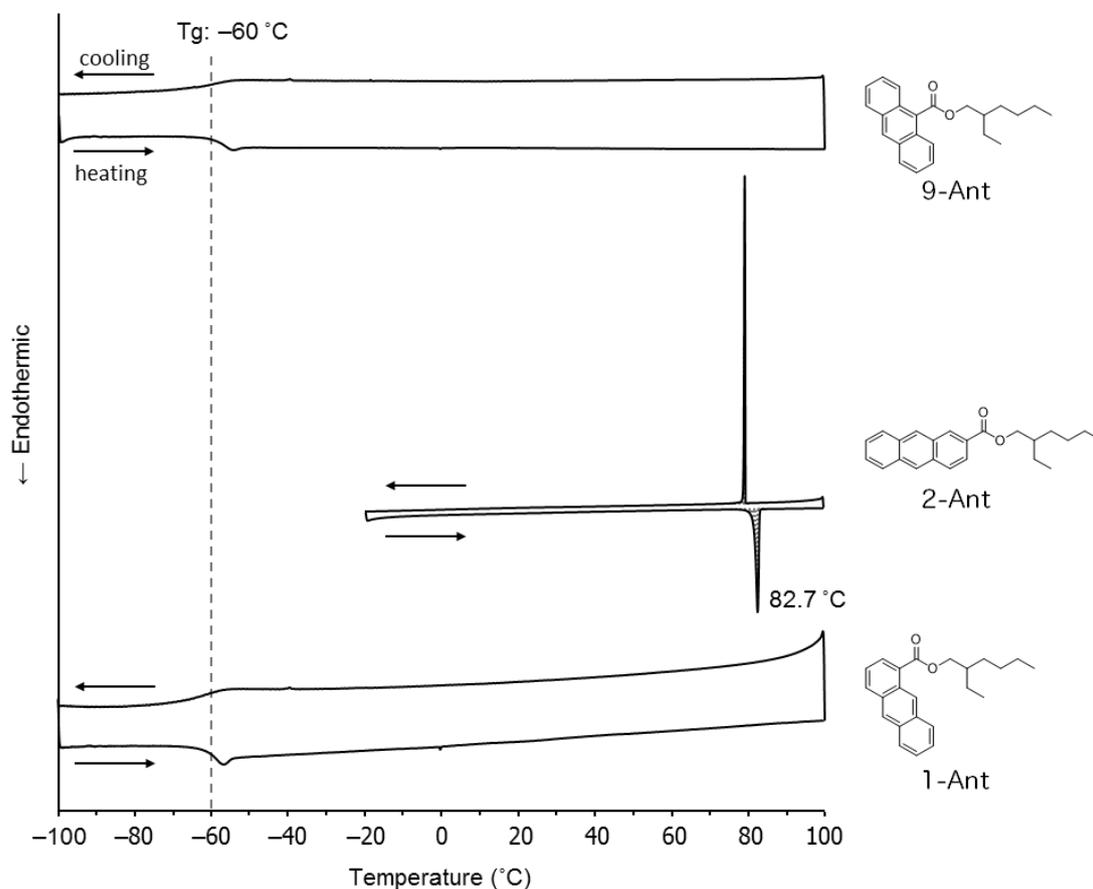


図 3-38. アントラセン誘導体の DSC サーモグラム (Scan rate: $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)

3-6-2 液体アントラセンの光二量化に伴う結晶化

実験

室温において液体である 9-Ant に対してキセノン光源を用いて 365 nm の光を照射し、光二量化を誘起した。5 時間後、34% の 9-Ant が反応したことを $^1\text{H NMR}$ により確認した。光二量化により液体サンプルが結晶化したため、メタノールから再結晶することで二量体を単離し、単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにした。次に、再結晶により精製した二量体の DSC 測定を行い、熱による単量体の生成を追跡した。

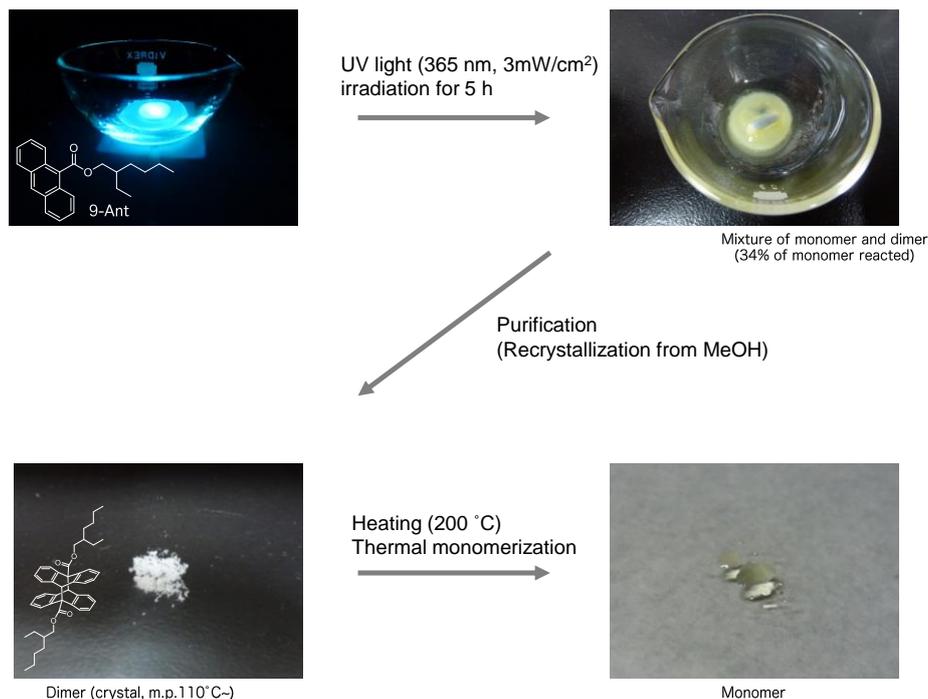


図 3-39. アントラセン誘導体 9-Ant の光二量化と熱による単量体化の実験手順.

結果と考察

9-Ant 二量体の単結晶 X 線構造解析 (図 3-40) から、二量体の生成を確認した。結晶中においてエチルヘキシル基は、直線的なコンフォメーションをとることが明らかとなった。

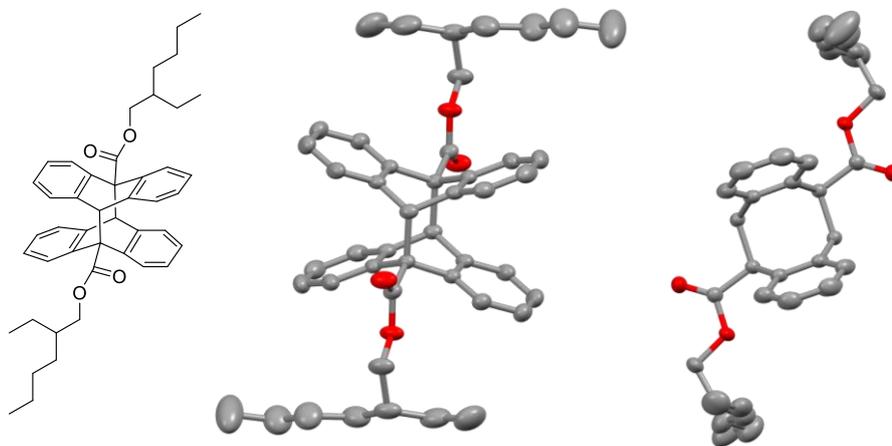


図 3-40. 9-Ant 二量体の結晶構造.

9-Ant 二量体の DSC 測定を行った結果、二量体結晶の溶解が 120 °C 付近に観測され、130~170 °C において二量体が解離して単量体が生じる際の発熱が観測された。その発熱量は 11.2 kJ/mol となり、アゾベンゼンのそれ (~50 kJ/mol) よりも低いことが判った。

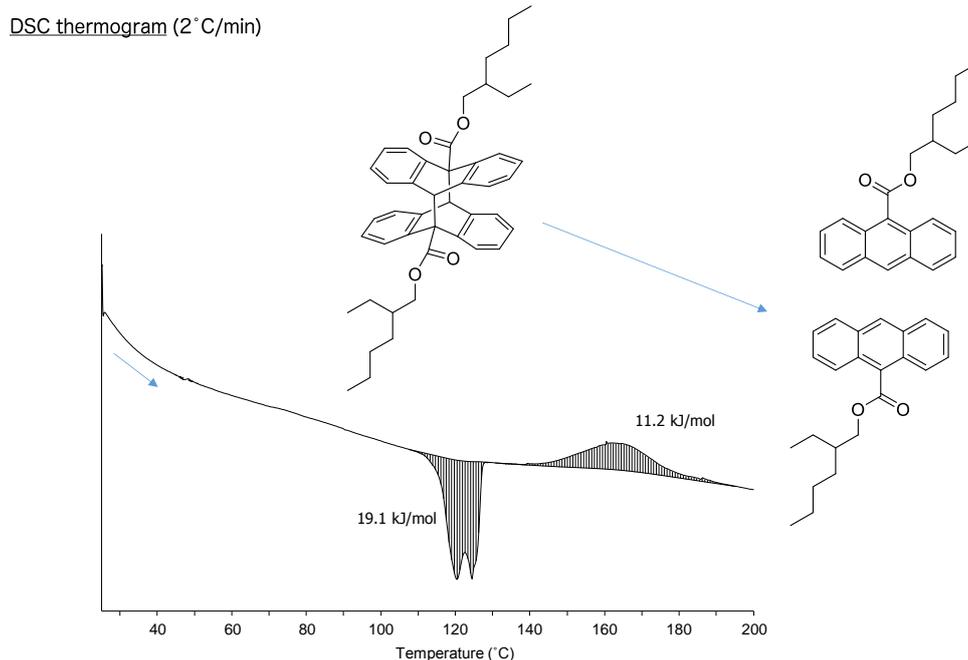


図 3-41. 9-Ant 二量体の DSC サーモグラム (Scan rate: 2 °Cmin⁻¹).

単離した 9-Ant 二量体の DSC 測定を行った後、¹H NMR を測定すると、光照射前のモノマーと同じスペクトルが得られたことから、可逆的な光二量化が確認された。

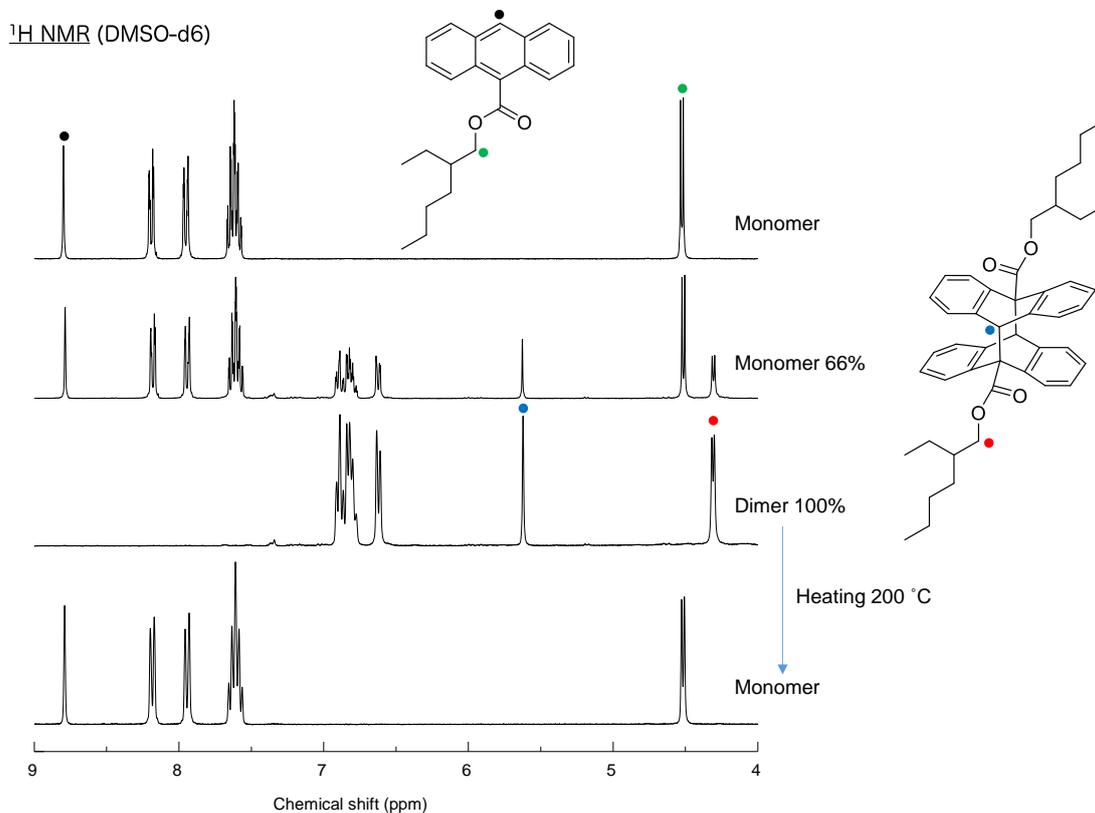


図 3-42. ¹H NMR による 9-Ant が示す光反応の追跡 (溶媒: DMSO-d₆).

3-7 まとめ

本章では、結晶中における光異性化に伴ってイオン結晶ーイオン液体相転移を示す両親媒性アゾベンゼン誘導体を初めて開発し、光エネルギーの分子貯蔵に応用した。また、この光誘起相転移を利用してイオン伝導性の光制御も行った。

第 2 章で合成した両親媒性アゾベンゼン誘導体のうち、室温において結晶として得られる化合物に対して紫外光 (365 nm) を照射したところ、結晶中での *trans* → *cis* 光異性化に伴ってイオン液体への相転移が観測された。嵩高いアンモニウム基によりアゾベンゼンの強いパッキングが抑制されたことで、結晶中では起こりにくいとされてきた光異性化が達成された。また、平面性の高い *trans* 体から平面性の低い *cis* 体へと光異性化することにより、アゾベンゼン誘導体間の相互作用が弱まり、結晶が融解したと考えられる。また、得られたイオン液体に対して可視光 (480 nm) を照射して *cis* → *trans* 光異性化を誘起すると、イオン結晶へと相転移した。これは、アゾベンゼン誘導体の可逆的なイオン結晶ーイオン液体相転移を観測した初めての例と言える。

更に、光誘起相転移を示す分子を用いて光エネルギーの貯蔵を行った。最も融解熱の大きい **1(6,4)-Br** に関して、光異性化と相転移による蓄熱量 (ΔH) を DSC 測定から求めたところ、 $\Delta H = 97.1 \text{ kJmol}^{-1}$ であった。この値は、アゾベンゼンの光異性化だけで蓄えられるエネルギー ($\Delta H \sim 50 \text{ kJmol}^{-1}$) の約 2 倍の大きさである。このように光誘起相転移に伴う潜熱をアゾベンゼンの異性化による蓄熱に上乘せする手法が光エネルギー貯蔵に有効であることが実証された。また、この系では溶媒による希釈が無いいためエネルギーの密度が高く、体積および重量当たりのエネルギー密度はそれぞれ 150 MJ m^{-3} , 0.13 MJ kg^{-1} であった (**1(4,6)-Br** の単結晶構造解析から得られた密度の値を用いて算出)。この値は最新のリチウムイオン電池のエネルギー密度 5000 MJ m^{-3} , 1.3 MJ kg^{-1} に比べると低い、トップクラスの潜熱・顕熱蓄熱材と比べても遜色ないエネルギー密度であった (図 3-43)³⁰⁾。

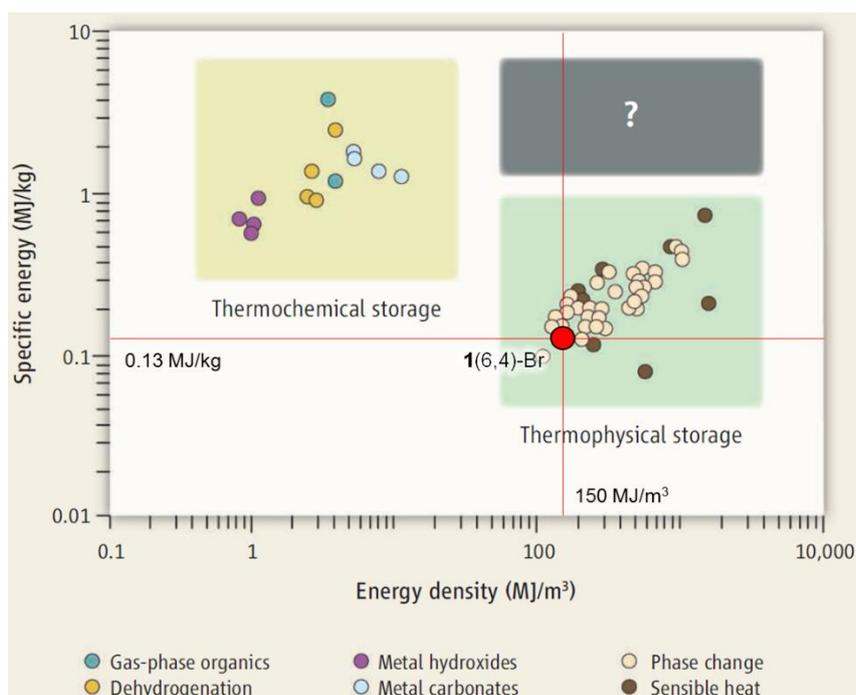


図 3-43. 種々の蓄熱材量のエネルギー密度.³⁰⁾

また、光誘起相転移によるイオン伝導性の光制御も達成した。室温イオン液体であり光誘起相転移を示さない **1**(6,4)-Tf₂N は光異性化の前後でイオン伝導性がほとんど変わらなかった。一方、イオン結晶である *trans*-**1**(6,4)-Br の伝導度は $4.24 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ であったのに対し、紫外光を照射して得られるイオン液体 *cis*-**1**(6,4)-Br の伝導度は $1.19 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ となり、光誘起相転移の前後でイオン伝導度が約 280 倍も異なることを見出した。また、アンモニウムにエーテル結合を持たない **2**(6,4)-Br の場合、極性の低さからイオン結晶の絶縁性が増すため、光誘起相転移の前後でイオン伝導度が約 16,000 倍も変化した。これまで、アゾベンゼン誘導体から成る液晶³¹⁾ やアゾベンゼン誘導体を液晶に混合した系^{32), 33)} において、イオン伝導性の光制御が報告されているが、イオン伝導度が 4 桁も変化する例は少ない。結晶–液体相転移という秩序性の変化が最も大きい相転移によってイオン伝導性の劇的なスイッチングが達成された。

このように、アゾベンゼン誘導体の光異性化に基づく巨視的な相変化に連動して、エネルギーランドスケープやイオン伝導性など複数の機能や物性を制御することに成功した。

参考文献

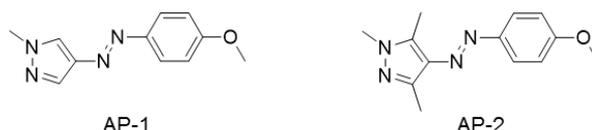
- 1) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- 2) H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, T. Welton, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780–7802.
- 3) K. Y. Yung, A. J. S.-Hewitt, N. P. Hunter, F. V. Bright, G. A. Baker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4775–4777.
- 4) S. Hayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1590–1591.
- 5) L. C. Branco, F. Pina, *Chem. Commun.* **2009**, 6204–6206.
- 6) A. Kawai, D. Kawamori, T. Monji, T. Asaka, N. Akai, K. Shibuya, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 230–231.
- 7) H. Tamura, Y. Shinohara, T. Arai, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 240–241.
- 8) S. Zhang, S. Liu, Q. Zhang, Y. Deng, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6641–6643.
- 9) T. Yoshida, T. Monji, D. Kawamori, N. Akai, K. Shibuya, A. Kawai, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1490–1492.
- 10) Y. Norikane, Y. Hiraib, M. Yoshida, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1770–1772.
- 11) E. Uchida, K. Sakaki, Y. Nakamura, R. Azumi, Y. Hirai, H. Akiyama, M. Yoshida, Y. Norikane, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17391–17397.
- 12) M. Hoshino, E. Uchida, Y. Norikane, R. Azumi, S. Nozawa, A. Tomita, T. Sato, S. Adachi, S. Koshihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9158–9164.
- 13) Y. Okui, M. Han, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11763–11765.
- 14) Y. Norikane, E. Uchida, S. Tanaka, K. Fujiwara, E. Koyama, R. Azumi, H. Akiyama, H. Kihara, M.

Yoshida, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5012–5015.

- 15) S. Torabi, F. Jahani, I. V. Severen, C. Kanimozhi, S. Patil, R. W. A. Havenith, R. C. Chiechi, L. Lutsen, D. J. M. Vanderzande, T. J. Cleij, J. C. Hummelen, L. J. A. Koster, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 150–157.
- 16) B. Meng, H. Song, X. Chen, Z. Xie, J. Liu, L. Wang, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4357–4363.
- 17) X. Chen, Z. Zhang, Z. Ding, J. Liu, L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10376–10380.
- 18) T. J. Kucharski, Y. Tian, S. Akbulatov, R. Boulatov, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4449 – 4472.
- 19) K. Börjesson, A. Lennartson, K. Moth-Poulsen, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 585–590.
- 20) N. Kimizuka, N. Yanai, M-a. Morikawa, *Langmuir* **2016**, *32*, 12304–12322.
- 21) C. D. Smith, *Org. Synth.*, **1971**, *51*, 133.
- 22) A. M. Kolpak, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3156–3162.
- 23) T. J. Kucharski, N. Ferralis, A. M. Kolpak, J. O. Zheng, D. G. Nocera, J. C. Grossman, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 441–447.
- 24) W. Feng, S. Li, M. Li, C. Qin, Y. Feng, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 8020–8028.
- 25) Y. Wang, B. Tang, S. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 18145–18150.
- 26) Y. Wang, B. Tang, S. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4354–4360.
- 27) M. Kasha, "Molecular Excitons in Small Aggregates", in "Spectroscopy of the Excited State", Ed. B.D. Bartolo, Plenum Press, New York, 1976.
- 28) R. M. Hochstrasser, M. Kasha, *Photochem. Photobiol.* **1964**, *3*, 317–331.
- 29) M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnik, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- 30) I. Gur, K. Sawyer, R. Prasher, *Science* **2012**, *335*, 1454–1455.
- 31) B. Soberats, E. Uchida, M. Yoshio, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9552–9555.
- 32) K. Kimura, T. Suzuki, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1989**, 227–230.
- 33) K. Kimura, T. Suzuki, M. Yokoyama, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6090–6093.

第 4 章 水中における非イオン性フォトクロミック分子の溶解性制御

第 3 章において、イオン性のアゾベンゼン誘導体に着目し、光異性化によるイオン結晶-イオン液体相転移を見出した。これは、異性化による分子構造の変化をトリガーとして分子間相互作用を制御することで、巨視的な相転移挙動を制御できることを示している。本章では、フォトクロミック分子と溶媒分子の相互作用を光により制御し、光による溶解性制御について検討した。具体的には、非イオン性のアリールアゾピラゾール誘導体 (AP-1, AP-2) を取り上げ、光異性化による水への溶解と結晶化について検討した。



4-1 はじめに

二つのベンゼン環が $-N=N-$ 結合を介して繋がった構造を持つアゾベンゼンは、最安定状態の *trans* 体と準安定状態である *cis* 体という 2 種類の異性体を有する。これらの異性体間における構造変化 (異性化) は光によって誘起されるが、この光異性化に伴って分子の形状や対称性をはじめ様々な性質が変化することが知られている。第 3 章では、これら異性体間のエネルギー差に着

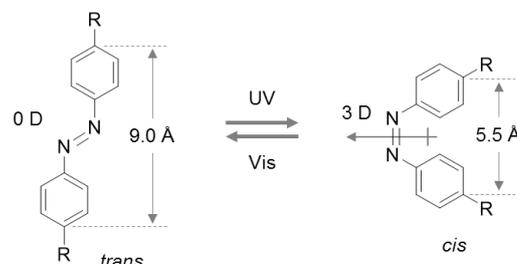


図 4-1. アゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化とそれに伴う分子長ならびに分極の変化。

目し、光エネルギーの分子貯蔵について検討した。本章では、*trans* 体と *cis* 体の構造の違い由来する性質に着目する。*trans*-アゾベンゼンにおいて、アゾ基のパラ位に存在する炭素原子間の距離は約 9.0 \AA であるが、*cis* 体へと光異性化すると、その距離は 5.5 \AA に縮まる^{1),2)}。また、*trans* 体は双極子モーメントを持たないが、*cis* 体に異性化すると双極子モーメントは 3 D まで増加する^{1),2)}。このように、アゾベンゼンは光によってその性質を制御できることから、材料の高次機能を光制御するためのスイッチとして用いられてきた。

例えば、アゾベンゼンとその他の分子との間に働く相互作用を光異性化により変化させるアプローチにより、シクロデキストリン (CD) へのアゾベンゼンの包接及び CD からの放出を光制御する系³⁾や、アゾベンゼン基を有する薄膜 (単分子膜⁴⁾、Langmuir Blodgett 膜⁵⁾、交互積層膜⁶⁾、スピコート膜⁷⁾ の濡れ性を光制御する系などが報告されている。また、Wu らは、疎水部にアゾベンゼン基を有する界面活性剤とポリオキシメタレート (POM) から成るイオン対がアゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化に伴って、極性溶媒 (水/DMF) と非極

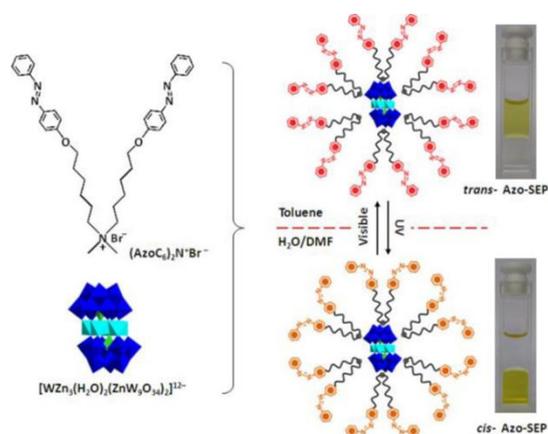


図 4-2. アゾベンゼン界面活性剤/POM 複合体が示す光誘起相間移動。⁸⁾

性溶媒（トルエン）の二相間を移動することを見出し、均一触媒の分離に応用している⁸⁾。

先述の光異性化を利用した他分子との親和性制御は、分子分散状態や薄膜状態においてのみ観測され、バルク材料のフォトクロミック分子が示す機能は未開拓である。本研究では、バルクのフォトクロミック分子と溶媒分子が示す光機能として、結晶の溶解性制御に着目した。先に述べた通り、アゾベンゼンの光異性化の前後では双極子モーメントが大きく変化するため、*trans* 体と *cis* 体で水への溶解性が大きく異なると考えられる。この溶解性の差を利用して、水中におけるフォトクロミック分子の溶解と結晶化を光で誘起できれば、光による結晶-水界面の出現・消失に繋がる。

一方、有機溶媒中におけるフォトクロミック分子の光誘起溶解ならびに結晶化は Kuang らによって報告されている。彼らはフェロセン基を有するアゾベンゼン誘導体の結晶がアセトニトリル中における紫外光の照射 (*trans* → *cis* 光異性化) により溶解することを見出した⁹⁾。ここでは、*cis* 体の分子間相互作用が *trans* 体のそれに比べて弱いことと、*cis* 体の極性が大きいことが溶解性に差が生じた要因と述べられている。しかし、水中におけるアゾ化合物の光溶解は未開拓であり、また光による固-液界面制御に連動した機能は未だ報告されていない。

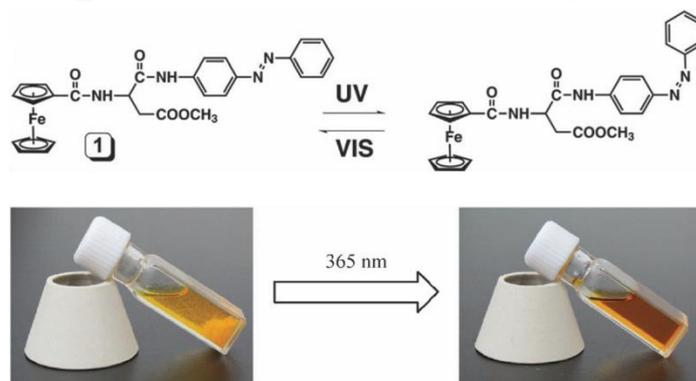


図 4-3. アセトニトリル中におけるアゾベンゼン誘導体の光誘起溶解 (濃度: 10 mg/ml).⁹⁾

そこで本研究では、水中におけるアゾ化合物の溶解度の光制御を目指した。また、光によって生じる結晶-水界面への色素の吸着による発光制御も行った。水への親和性を高めるため、アゾベンゼンの一つのベンゼン環を親水的なピラゾール環で置換した化合物 (AP-1, AP-2) を用いることにより水溶性が向上すると考えた。

以下に使用した分析、測定機器を示した。

- ・紫外可視 (UV-Vis) 吸収分光・透過率測定: JASCO V-670, V-770
- ・キセノン光源: Asahi Spectra MAX-303
- ・超高圧水銀灯: USHIO USH-500D
- ・光学顕微鏡, 偏光顕微鏡: Nikon Eclipse 80i (付属水銀灯: Nikon C-SHG1)
- ・共焦点レーザー走査型顕微鏡: Carl Zeiss LSM510 META

4-2 有機溶媒中における *cis* 体の熱安定性

アリールアゾピラゾールは *cis* 体の半減期が長いことが報告されているが、今回合成した AP-1 と AP-2 の *cis* 体の半減期を求めた。

実験

AP-1 及び AP-2 の 50 μM アセトニトリル溶液 4 ml を石英セル (光路長: 1 cm) にそれぞれ加え、キセノンランプ (Asahi Spectra MAX303) を用いて UV 光 (365 nm) を照射した。

cis 体の半減期を調べるため、*cis* \rightarrow *trans* 熱異性化を UV-vis 吸収スペクトルにより追跡した。*trans* 体の π - π^* 吸収のピークトップ (AP-1: 343 nm, AP-2: 345 nm) の吸光度が回復する過程を 45, 55, 65, 75 $^{\circ}\text{C}$ それぞれの温度で測定し、25 $^{\circ}\text{C}$ における *cis* 体の半減期を見積もった。吸光度の時間変化測定は水冷ペルチェ付属の分光器 (Jasco V-770) を用いて測定した。

結果及び考察

アセトニトリル溶液に UV 光を照射した際の吸収スペクトルの変化を図 4-4 に示した。UV 光の照射により *trans*-AP-1 の π - π^* 遷移に基づく吸収 (343 nm) が減少したことから、*trans* \rightarrow *cis* 光異性化が確認された。*cis*-AP-1 のベンゼン環とピラゾール環が成す角度が 90° に近づき、軌道の重なりが小さくなるため、*cis* 体の n - π^* 遷移に基づく吸収が小さかったと考えられる。また、AP-2 の場合も紫外光の照射により π - π^* 吸収 (345 nm) が減少し、*trans* \rightarrow *cis* 光異性化が確認された。AP-2 のピラゾール環に存在するメチル基の立体障害により、ベンゼン環とピラゾール環が垂直関係に無いため、*cis* 体の n - π^* 遷移が 450 nm 付近に強く現れた。いずれも 30 分間光照射すると UV-vis 吸収スペクトルに変化が見られなくなり、光定常状態に達した。

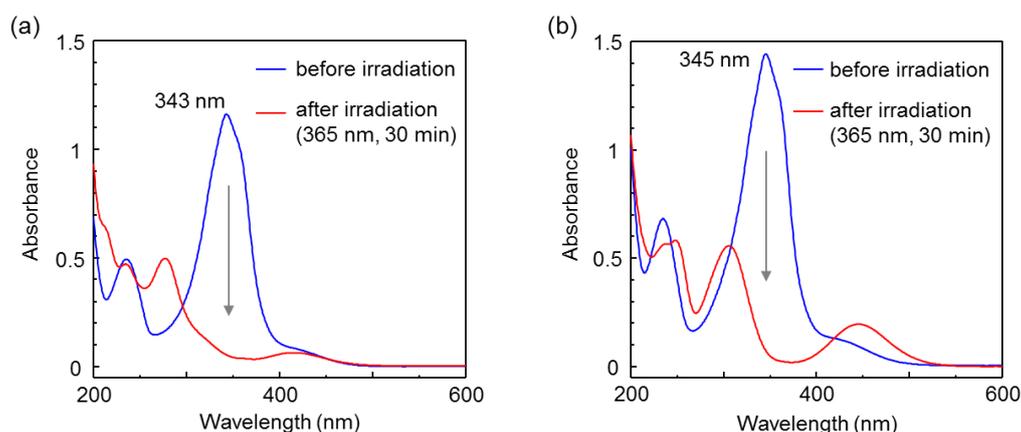


図 4-4. UV 光 (365 nm) 照射に伴う (a) AP-1, (b) AP-2 の吸収スペクトル変化 (溶媒: アセトニトリル, 濃度: 50 μM , 光路長: 1 cm).

45, 55, 65, 75 °C において、*cis* → *trans* 熱異性化により *trans* 体の π - π^* 吸収が回復する時の吸光度変化を図 4-5 に示す。AP-1 の方が AP-2 よりも *cis* → *trans* 熱異性化が起こりにくいことから、*cis*-AP-1 の熱安定性が高いことが判った。

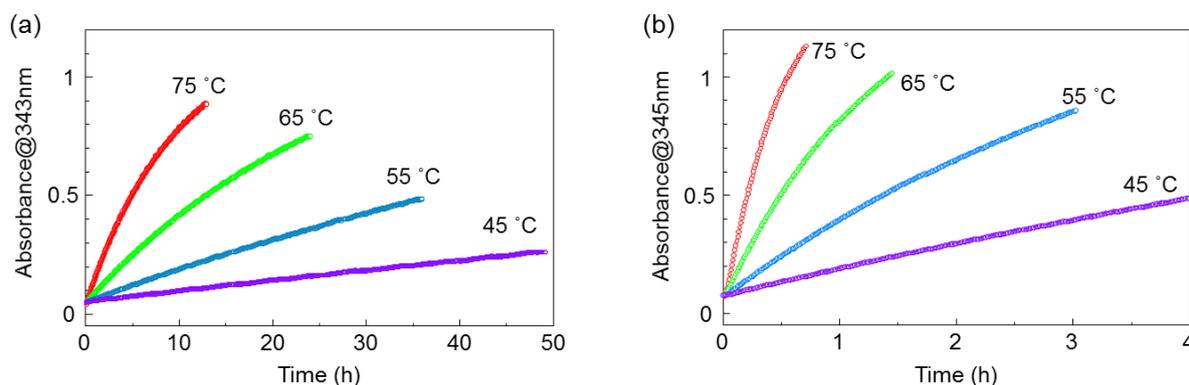


図 4-5. (a) *cis*-AP-1, (b) *cis*-AP-2 の吸光度変化 (温度: 45, 55, 65, 75 °C, 溶媒: アセトニトリル, 濃度: 50 μ M, 光路長: 1 cm).

また、各温度における熱異性化の速度定数は式 4-1 により表されるため、横軸に時間、縦軸に $\ln\{(A_{\infty}-A_t)/(A_{\infty}-A_0)\}$ をとり (図 4-6)、その傾きからそれぞれの温度での k の値を求めた (表 4-1)。

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = -kt \quad \text{式 4-1}$$

(t : 反応時間, k : 速度定数, A_{∞} : *trans* 体の吸光度, A_0 : *cis* 体の吸光度, A_t : 任意の反応時間における吸光度)

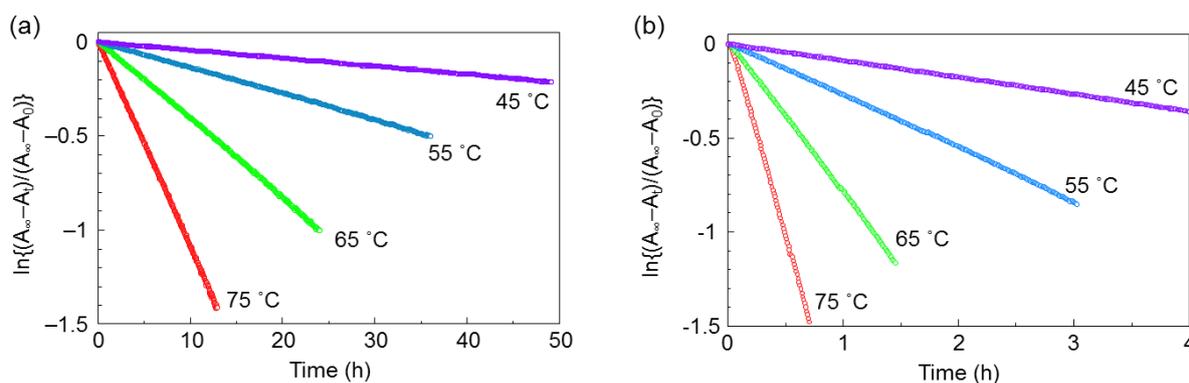


図 4-6. (a) *cis*-AP-1, (b) *cis*-AP-2 の $\ln\{(A_{\infty}-A_t)/(A_{\infty}-A_0)\}$ の時間変化 (温度: 45, 55, 65, 75 °C, 溶媒: アセトニトリル, 濃度: 50 μ M, 光路長: 1 cm).

表 4-1. 各温度における *cis* → *trans* 熱異性化の速度定数.

	75 °C	65 °C	55 °C	45 °C
k_{AP-1} (h^{-1})	0.1088	0.0412	0.014	0.0043
k_{AP-2} (h^{-1})	2.0199	0.7863	0.2759	0.092

更に、Eyring の式 (式 4-2) に沿って各温度における $\ln(kh/k_B T)$ をプロットした (図 4-7)。これより、25 °C における速度定数を求めると、 $k_{AP-1} = 0.0003551 \text{ h}^{-1}$, $k_{AP-2} = 0.0083455 \text{ h}^{-1}$ であった。

$$\ln \frac{kh}{k_B T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{式 4-2}$$

(h : プランク定数, k_B : ボルツマン定数, T : 反応温度, R : 気体定数, ΔH^\ddagger : 遷移状態のエンタルピー, ΔS^\ddagger : 遷移状態のエントロピー)

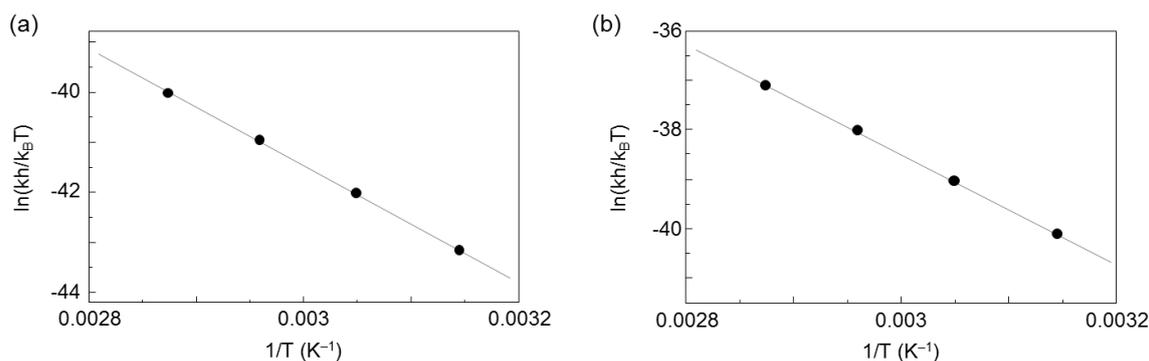


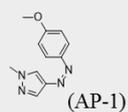
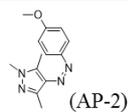
図 4-7. (a) *cis*-AP-1, (b) *cis*-AP-2 の Eyring プロット (温度: 45, 55, 65, 75 °C, 溶媒: アセトニトリル, 濃度: 50 μM , 光路長: 1 cm).

半減期において、式 4-1 は次のように書き換えられるため、ここに先述の $k_{AP-1} (= 0.0003551)$ 及び $k_{AP-2} (= 0.0083455)$ を導入することで 25 °C における半減期 $t_{1/2}$ を求めた。求めた半減期を Fuchter らによる類似化合物の半減期¹⁰⁾と共に表 4-2 に示した。

$$\ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

cis-AP-1 及び *cis*-AP-2 の 25 °C における半減期はそれぞれ 1950 時間 (約 81 日)、83 時間 (約 3 日) と導かれた。いずれの化合物もメトキシ基を持たない Fuchter らの化合物の半減期より短かった。電子供与基であるメトキシ基が *cis* \rightarrow *trans* 熱異性化における遷移状態を安定化することで速度定数 k が大きくなり、結果として半減期が短くなった。

表 4-2. 25 °C における *cis*-アリアルアゾピラゾール誘導体の半減期。

	$t_{1/2}$ at 25°C
 (AP-1)	1950 h (81 days)
 (AP-2)	83 h (3 days)
	~1,000 days
	10 days

4-3 光によるアリールアゾピラゾール誘導体の水溶性制御

4-3-1 アリールアゾピラゾール誘導体の水に対する溶解度

AP-1 の *trans* 体と *cis* 体の水に対する溶解性を調べた。また、参照化合物として下記の無置換アゾベンゼンと 4-メトキシアゾベンゼンについても *trans* 体と *cis* 体の水溶性を調べた。



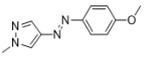
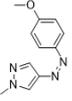
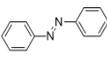
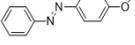
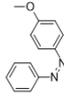
実験

trans-AP-1 の粉末をミリ Q 水に懸濁させ、遮光下でバス型ソニケーターを用いて 10 分間超音波を照射した。超音波照射により得られた懸濁液をシリンジフィルター (Advantec DISMIC®-13JP, Pore size: 0.2 μm) に通し、得られた濾液を *trans*-AP-1 の飽和溶液とした。濾液の吸収スペクトル測定を行い、あらかじめメタノール/水混合溶液 (メタノール : 水 = 9 : 1 v/v) で測定した検量線から *trans* 体の飽和濃度を見積もった。一方、*cis*-AP-1 は *trans* 体のジクロロメタン溶液 (10 mg/ml) に超高压水銀灯 (USHIO) を用いて 365 nm の紫外光 (40 mW/cm²) を 1 時間照射して準備した。ジクロロメタンを減圧留去した後、¹HNMR から *cis* 体の割合を求めると 96% であった。これをミリ Q 水に分散させ、室温で 10 分攪拌した後、シリンジフィルターを通して得られた濾液を *cis*-AP-1 の飽和溶液とした。これをメタノールで 10 倍希釈して吸収スペクトル測定を行い、あらかじめ用意した検量線から飽和濃度を求めた。アゾベンゼン及び 4-メトキシアゾベンゼンについても同様の操作で飽和濃度を見積もった。

結果及び考察

それぞれの化合物の室温における水への溶解度を表 4-3 に示した。いずれの化合物も *trans* 体よりも *cis* 体の方が 100 倍近く高い溶解度を示した。これは、*cis* 体の双極子モーメントが *trans* 体のそれよりも大きく (図 4-1)、溶媒和されやすいためと考えられる。また、ピラゾール環の親水性のため、*trans*-AP-1 及び *cis*-AP-1 の溶解度はアゾベンゼン誘導体の溶解度よりも高いことが判った。特に、*cis*-AP-1 は非イオン性の分子にもかかわらず 32 mM という高い溶解度を示した。

表 4-3. アゾピラゾール及びアゾベンゼン誘導体の室温における水への溶解度.

Compounds	AP-1		Azobenzene		4-Methoxyazobenzene	
						
Saturated Concentration (mM)	0.34	32	0.01	0.79	0.01	0.95

4-3-2 水中における可逆的な溶解と結晶化

trans 体と *cis* 体の溶解度の差を利用して、水中における AP-1 の溶解と結晶化の光制御を行った。

実験

先述の方法で調製した *cis*-AP-1 の飽和水溶液をミリ Q 水で 2 倍希釈して、16 mM *cis*-AP-1 水溶液を 2ml 調製した。その溶液を石英セルに入れ、溶液を攪拌しながらキセノンランプ (朝日分光 MAX303) を用いて 480 nm の光を照射して、*cis* → *trans* 光異性化を誘起した。次に、超高圧水銀灯 (USHIO) を用いて 365 nm の紫外光 (40 mW/cm²) を照射し、*trans* → *cis* 光異性化を誘起した。これらの操作を 5 サイクル繰り返し、光の透過率 (600 nm) を測定して、濁度の変化を追跡した。また、*trans*-AP-1 の結晶に水中で紫外光を照射した際の形態変化を光学顕微鏡により観察した。

結果及び考察

cis-AP-1 水溶液 (16 mM) を出発溶液として、そこに可視光 (480 nm) を照射すると、照射直後から溶液が濁り始め、数分後には目視でも観察できる結晶が析出し、光沢のある水懸濁液へと変化した。結晶の析出に伴い光の透過率は 86.5% から 1.9% へと大きく減少した。そこに紫外光 (365 nm) を照射すると、析出した結晶が溶解し、10 分程で透明溶液となった (図 4-8a)。また、結晶の溶解に伴い光の透過率も向上した (図 4-8b)。

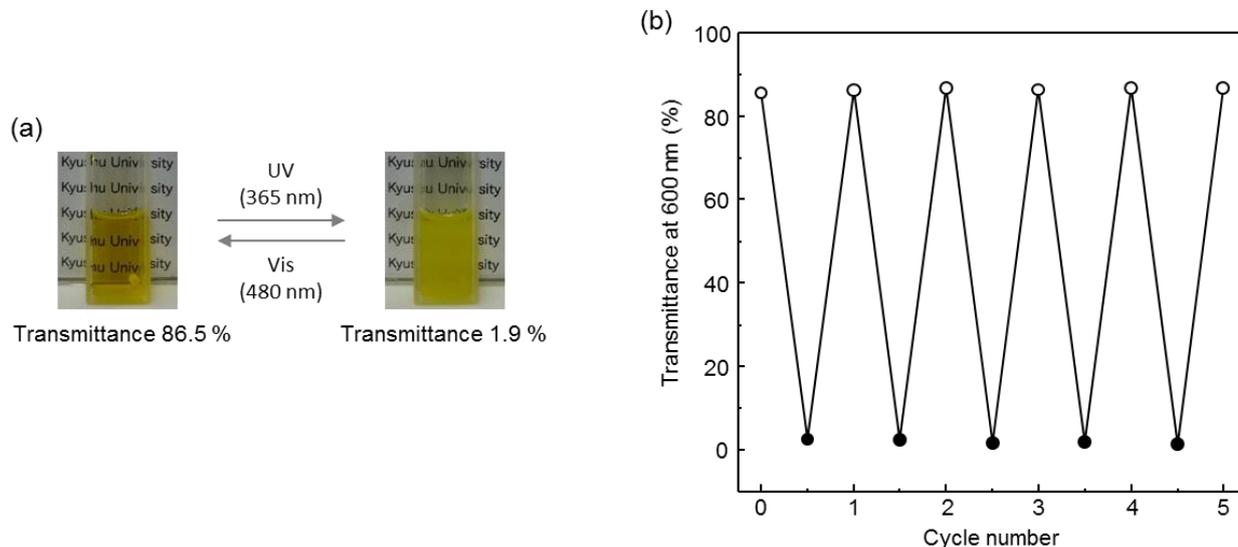


図 4-8. AP-1 の光異性化に基づく (a) 結晶の溶解と再結晶化, (b) 光の透過率変化 (溶媒: 水, 濃度: 16 mM, 光路長: 1 cm).

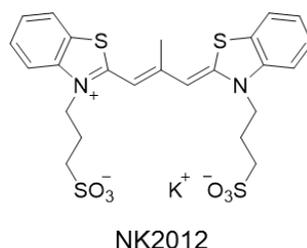
また、紫外光照射により結晶が溶解する様子を光学顕微鏡で観察すると、UV 照射 5 秒後に *trans* → *cis* 光異性化に伴う結晶の黄色着色が認められ。更にそこから 10 秒後には *cis* 体の溶解が観測された (図 4-9)。



図 4-9. (a) UV 光 (365 nm) 照射前, (b) 5 秒照射後, (c) 15 秒照射後における *trans*-AP-1 結晶の光学顕微鏡像。

4-3-3 蛍光色素の吸着と発光特性

AP-1 の光異性化に伴う溶解・結晶化を光による固-液界面形成現象と捉え、光照射により生じた結晶表面への蛍光色素の吸着と蛍光特性評価を行った。蛍光色素として下記の色素を取り上げ、疎水性相互作用や π - π 相互作用により *trans*-AP-1 結晶表面に吸着するか調べた。色素は日本感光色素研究所から購入したものをそのまま用いた。



実験

4-3-1 と同様の方法で調製した *cis*-AP-1 の水溶液と蛍光色素 (NK0212) 水溶液を混合し、最終濃度が AP-1 10 mM, 蛍光色素 0.1 mM となるよう溶液を調製した。この溶液をスライドガラスに滴下し、カバーガラスを被せて顕微鏡観察を行いながら可視光 (470 nm) を照射した。可視光照射による *cis* → *trans* 光異性化と *trans* 体の結晶化によって色素の発光挙動が変化するか蛍光顕微鏡観察を行った。また、マルチチャンネル分光計を顕微鏡に接続して蛍光スペクトル測定も行った。

更に、蛍光色素が吸着した *trans*-AP-1 結晶の共焦点レーザー走査型顕微鏡 (CLSM) 観察も行った。

結果及び考察

cis-AP-1 と NK2012 の水溶液に可視光 (470 nm) を照射すると、結晶の析出が明視野像から観察された (図 4-10a, b)。また、偏光顕微鏡像においても、結晶の析出による複屈折の出現が認められた (図 4-10c, d)。更に、蛍光顕微鏡像において、NK2012 の発光が析出した結晶から観察された (図 4-10e, f)。蛍光スペクトルを測定すると、可視光照射前の *cis*-AP-1 水溶液中における蛍光強度よりも 12 倍高い強度の発光が認められた (図 4-11)。水溶液中では蛍光を発しにくい NK2012 が *trans*-AP-1 結晶表面に吸着し、分子の振動が抑えられ無輻射失活が抑制されたため、蛍光強度が増大したと考えられる。

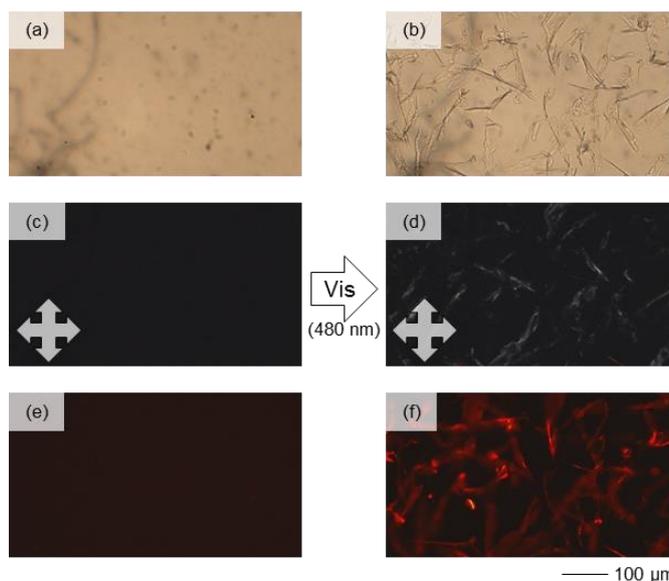


図 4-10. *cis*-AP-1 の *cis*→*trans* 光異性化における (a, b) 光学顕微鏡像, (c, d) 偏光顕微鏡像, (e, f) 蛍光顕微鏡像. ($\lambda_{\text{ex}} = 470$ nm, $[\text{AP-1}] = 10$ mM, $[\text{NK2012}] = 0.1$ mM)

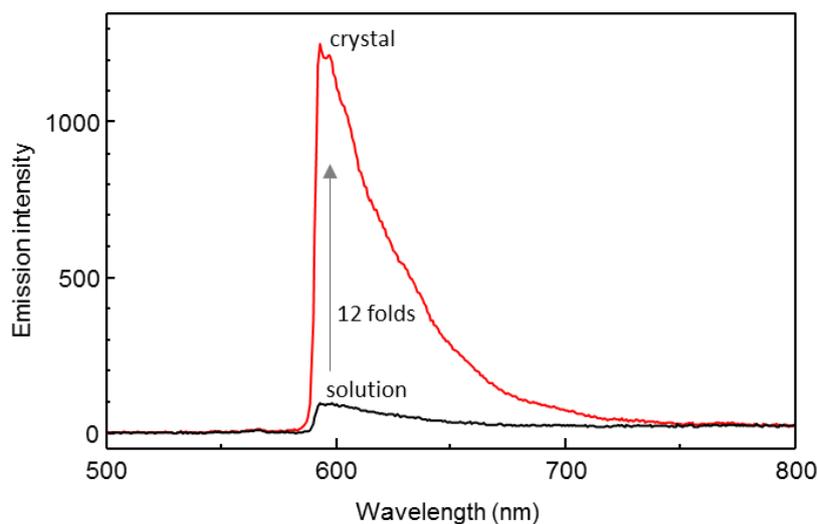


図 4-11. AP-1 の結晶化による蛍光色素 NK2012 の発光スペクトル変化. (励起光 λ_{ex} : 510 ~ 560 nm, ダイクロイックミラー: 575 nm, ロングパスフィルター: 590 nm)

先述の蛍光顕微鏡観察と蛍光スペクトル測定では、励起光のバンドパスフィルターやダイクロイックミラー (DM)、ロングパスフィルターの兼ね合いから、590 nm 以上の波長域しか観測できなかった。そこで、同様のサンプルに関して CLSM 観察を行ったところ、*trans*-AzoPyz 結晶のみから蛍光が観測され (図 4-12b)、そのピークトップは 577 nm 付近に存在することが判った (図 4-12c)。NK2012 のモノマー発光は 600 nm 付近に観測されるため、NK2012 は結晶表面に分子分散状態で吸着していると考えられる。

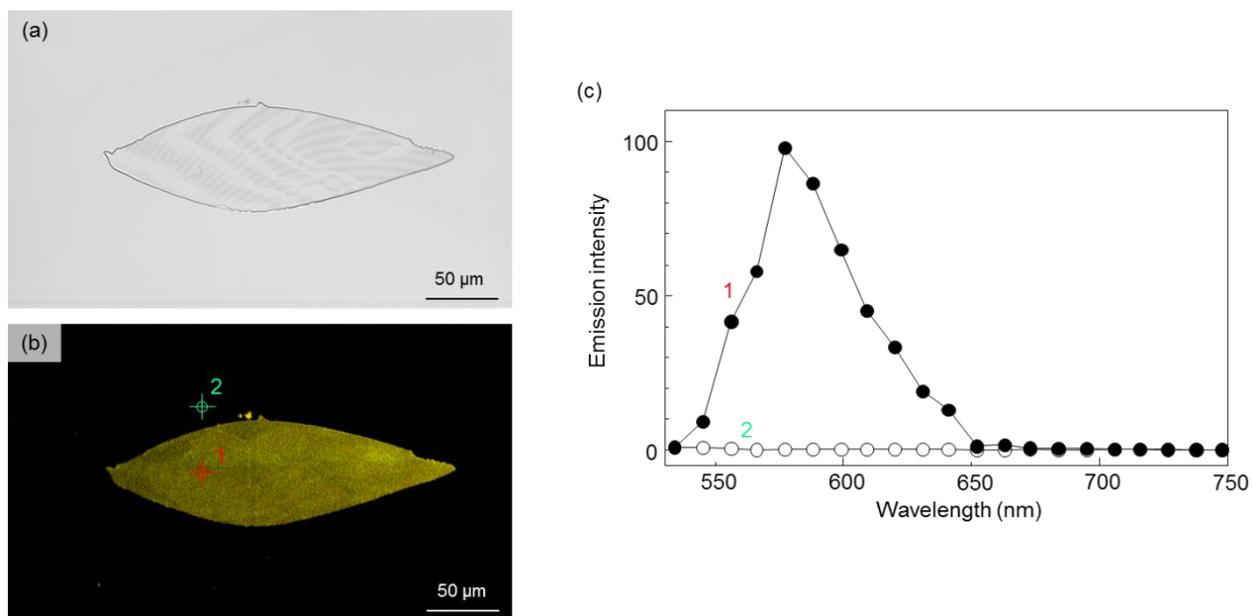


図 4-12. *trans*-AP-1 結晶の (a) LSM 像 ($\lambda_{\text{obs}} = 543 \text{ nm}$), (b) CLSM 像, (c) 蛍光プロファイル ($\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$). $[\text{AP-1}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{NK2012}] = 0.1 \text{ mM}$.

4-4 まとめ

本章では、アリールアゾピラゾール誘導体 AP-1 の水への溶解度が *trans* 体と *cis* 体で大きく異なることを見出し、それを利用して水中での光異性化による結晶の溶解と再結晶を達成した。従来のアゾベンゼン誘導体も *trans* 体と *cis* 体で溶解度が異なったが、親水的なピラゾール環を有する AP-1 の方が高い水溶性を示した。この光誘起溶解と結晶化に関して、蛍光色素存在下で結晶を析出させることで、AP-1 の結晶表面にシアニン色素が吸着することを明らかにした。更に、結晶上においてはシアニン色素の分子振動が抑制されるため、溶液中よりも強い蛍光を示した (図 4-13)。

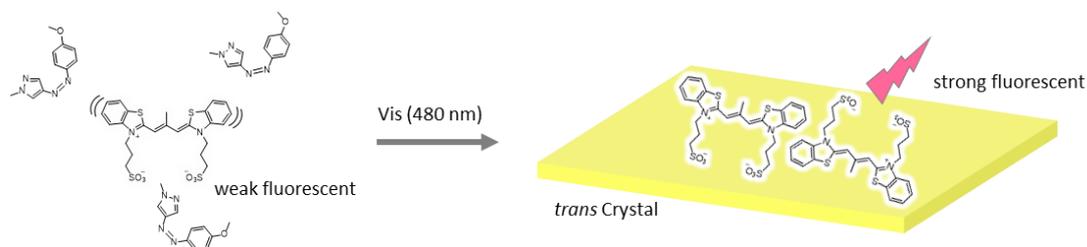


図 4-13. AP-1 の結晶への蛍光色素 NK2012 の吸着と発光増強の模式図。

参考文献

- 1) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem.Rev.* **1989**, 89, 1915–1925.
- 2) M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3348–3360.
- 3) P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5046–5050.
- 4) W. Jiang, G. Wang, Y. He, X. Wang, Y. An, Y. Songa, L. Jiang, *Chem. Commun.* **2005**, 3550–3552.
- 5) C. L. Feng, Y. J. Zhang, J. Jin, Y. L. Song, L. Y. Xie, G. R. Qu, L. Jiang, D. B. Zhu, *Langmuir* **2001**, 17, 4593–4597.
- 6) H. S. Lim, J. T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14458–14459.
- 7) S. Abrakhi, S. Peralta, O. Fichet, D. Teyssié, S. Cantin, *Langmuir* **2013**, 29, 9499–9509.
- 8) Y. Yang, B. Zhang, Y. Wang, L. Yue, W. Li, L. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14500–14503.
- 9) R. Zhang, Y. Ji, L. Yang, Y. Zhang, G. Kuang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 9914–9917.
- 10) C. E. Weston, R. D. Richardson, P. R. Haycock, A. J. P. White, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11878–11881.

第 5 章 ポリオキソメタレートと柔軟な対カチオンのイオン対形成に伴うナノ構造の形成と光還元特性を利用した形態制御

5-1 はじめに

ポリオキソメタレート (POM) は遷移金属酸化物から成るアニオン性クラスターであり、多電子酸化還元特性・固体酸性などの多彩な機能を有する¹⁾⁴⁾。一般的な金属酸化物と異なり、分子として扱うことができる酸化物であるため、水及び極性溶媒に対して高い溶解性を示すことも特徴である。また、POM の基本骨格は正八面体構造を有する MO_6 ($\text{M} = \text{W}^{6+}, \text{Mo}^{6+}$ 等) であり、その金属種や結合様式、内包するヘテロ原子によって、分子構造やサイズ、負電荷量を制御することが可能である。分子レベルのデザインにより、電気化学特性や物理化学的な性質を制御できるため、POM は触媒⁵⁾ や電池材料⁶⁾、光学材料^{7,8)}、磁性材料⁹⁾ など多岐にわたる応用がなされ、機能性分子として高い潜在能力を有する。

POM の内在する機能を活かした次世代材料を構築する上で、自己組織化は有効な手段として期待される (図 5-2)。これまで、様々な自己組織化手法が提案されてきたが、その中でも最も単純な系が、Liu らのホイール型 POM (図 5-1e, f) が水中において形成する球状ナノ構造体 (Blackberry) である¹⁰⁻¹⁴⁾。ここでは、POM 間のファンデルワールス相互作用や水素結合を自己組織化の駆動力とし、また小さな対カチオンが POM 間のクーロン反発を遮蔽することで、無機分子のみでの自己集合能が発現している。しかし、この現象は巨大な POM に限られ、分子量が小さい一般的な POM (図 5-1a~d) では起こらない。そこで、POM と適切な有機分子を組み合わせ、有機-無機ハイブリッド分子とすることで自己組織性を付与する研究が発展してきた。

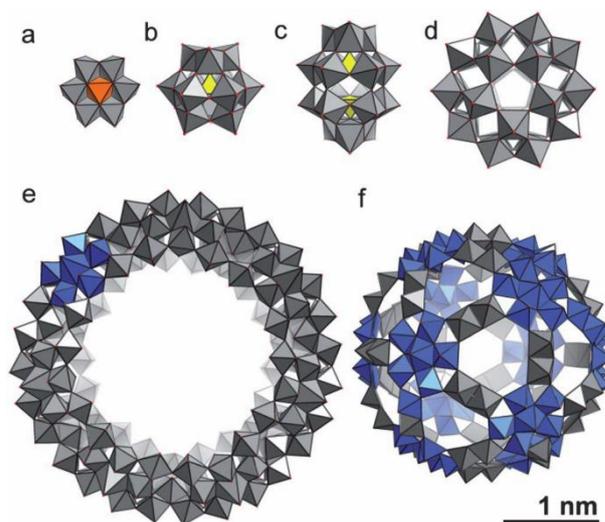


図 5-1. 代表的な POM の構造: (a) Anderson 型 $[\text{MnMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$, (b) Keggin 型 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, (c) Wells-Dawson 型 $[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, (d) Preyssler 型 $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$, (e) Big Wheel $\{\text{Mo}_{154}\}$, (f) Keplerate 型 $\{\text{Mo}_{132}\}$. Gray polyhedra: $[\text{MO}_6]$, blue: $[\text{MO}_5]$, yellow: $[\text{PO}_4]$, orange: $[\text{MnO}_6]$.⁴⁾

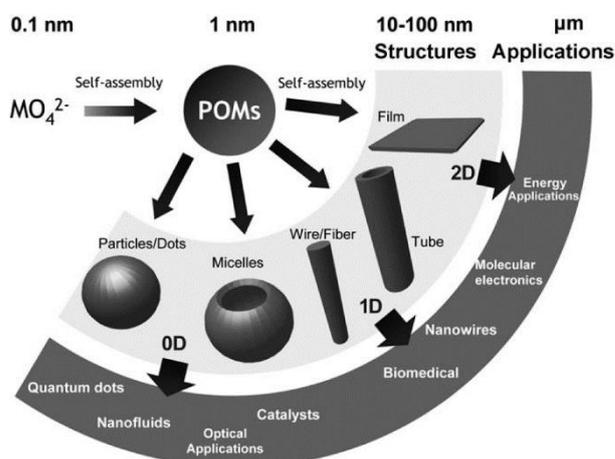


図 5-2. POM が形成する種々の自己組織化ナノ材料の構造とその応用例。³⁾

POM と有機分子との複合化手法には、共有結合を用いるものと、静電相互作用を利用する系の二種類が存在する。共有結合を用いる手法においては、アルキル鎖や芳香族発色団などの有機官能基がアミド基やシロキシ基を介して POM に導入される。この有機-無機ハイブリッド分子は、親水部である POM と疎水部である有機官能基を分

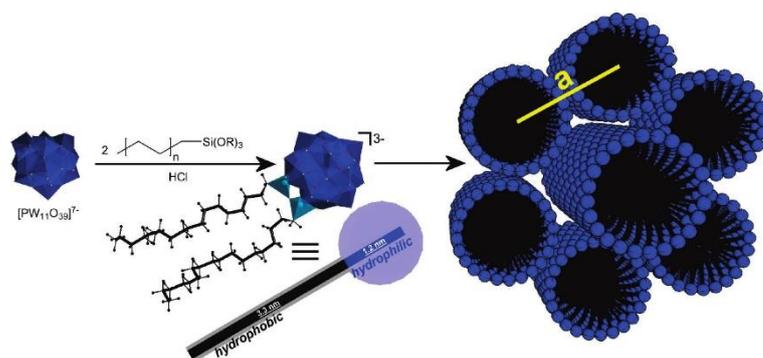


図 5-3. POM を親水基として用いた界面活性剤の構造とその自己組織化による液晶形成.¹⁵⁾

子内に併せ持つ両親媒性分子であるため、極性溶媒ならびに非極性溶媒中において、疎水性相互作用や水素結合を駆動力として自己集合し、様々な構造体を形成することが報告されている。代表的な例として、Polarz らは Keggin 型の POM にシロキシ基を介してアルキル長鎖を導入した分子が液晶を形成し、また水中においては自己集合してミセルを形成することを見出し、無機官能基を親水部に持つ新しい界面活性剤として報告している (図 5-3)¹⁵⁾。同様に、POM にアルキル長鎖¹⁶⁾や、ピレンなどの蛍光色素¹⁷⁾、金属イオンを認識する配位子¹⁸⁾をアミド基を介して導入した分子は有機溶媒中においてベンクルを形成する。このように、共有結合を用いて POM と有機化合物を複合化することで、POM 単独では発現しない自己組織性が付与されている。しかしながら、いずれの系も煩雑な合成を要すること、更に、POM を欠損させる必要があることが問題点として挙げられる。

一方、静電相互作用を用いて POM の対カチオンに有機イオンを導入する手法においては、広範なカチオンを用いることができ、カチオンの分子構造に依存したナノ構造体を得られる。これまで、POM とカチオン性界面活性剤を組み合わせた系が報告されており、有機溶媒中において様々な形の構造体を形成することが知られている。代表的な例として、Wang らによるアンモニウム系界面活性剤を用いる系がある¹⁹⁾⁻²¹⁾。彼らは、市販の POM とドデシルトリメチルアンモニウム (DDA) やジメチルジオクタデシルアンモニウム (DODA) を有機溶媒中でイオン対形成させることで、コーンやチューブ、ワイヤー型のナノ構造体を得られることを見出し、更に、その構造体がスルフィド基質の酸化触媒として働くことを報告している (図 5-4)^{19),20)}。同様に、POM とカチオン性脂質の組み合わせによるナノファイバー形成も報告されている^{22),23)} が、いずれの系も有機溶媒を用いており、水中での自己組織化は達成されていない。

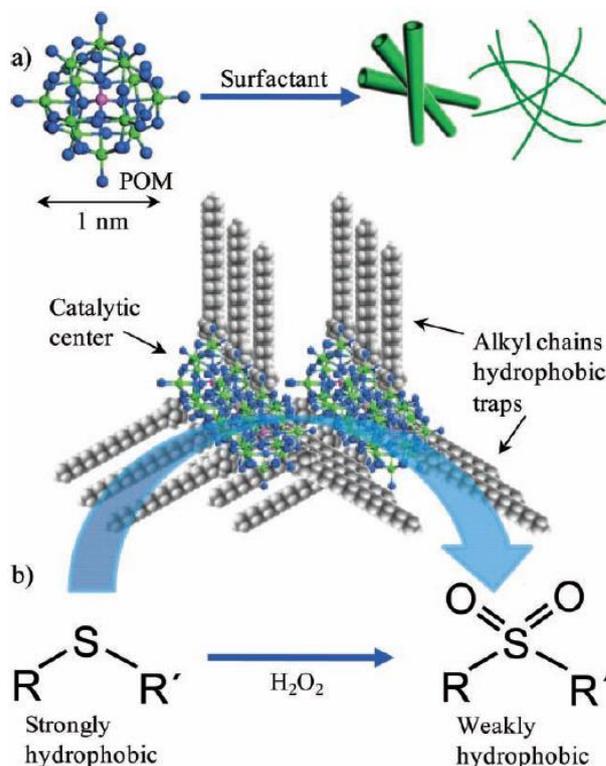


図 5-4. POM が形成するチューブ及びワイヤー型構造体とそれを用いた触媒反応.¹⁹⁾

水中におけるイオン対形成を利用した POM の自己組織化は、親水性基質の触媒反応における不均一触媒などに応用できることから重要な研究課題となっている。しかし、従来のアルキルアンモニウムイオンと複合化する手法では、カチオンの疎水性のために水中でナノ構造を得ることは困難であった。そこで POM 以外の有機分子に目を向けてみると、イオン対形成が自己組織化を導く例が存在している。例えば、アデノシン三リン酸 (ATP) やアミノ酸は、シアニン色素とイオン対を形成することで、発達したナノファイバーを与える (図 5-5)^{24), 25)}。ここでは、静電相互作用だけでなくファンデルワールス相互作用や疎水性相互作用、 π - π 相互作用がナノ構造形成に寄与している。このように単独では自己組織性を持たない分子同士がイオン対を形成して種々の相互作用により分子集合体を形成する手法は「分子ペアリング法」と呼ばれている。更に、この手法を DNA の構成要素であるヌクレオチドと希土類金属イオンの自己組織化に適用することで、水中においてナノ粒子を与えることも報告されている²⁶⁾⁻²⁸⁾。ここでは、先述の弱い相互作用に加えて、金属イオンとヌクレオチドが有するリン酸基及び核酸塩基の間に働く配位結合がネットワーク構造の形成に寄与する。このように、分子ペアリング法の適用範囲は有機-無機ハイブリット材料にまで適用され、一般化されつつある。

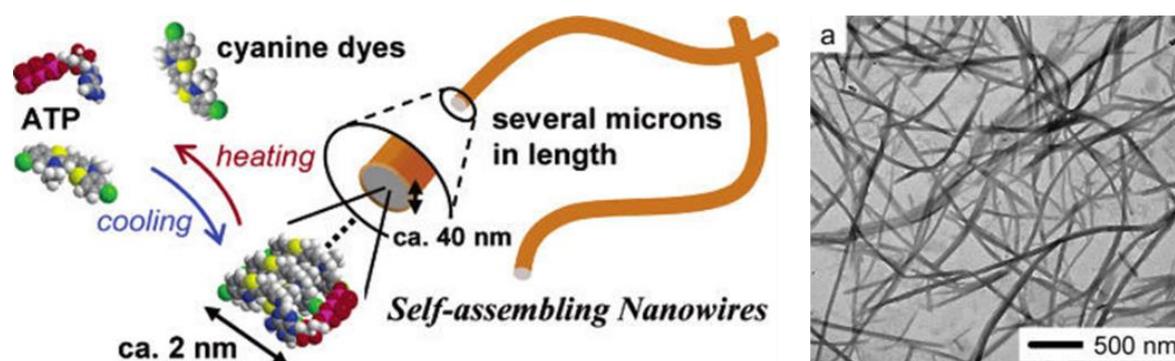


図 5-5. シアニン色素と ATP の分子ペアリングによるナノファイバー形成。²⁴⁾

そこで本研究では、分子ペアリング法を無機クラスターの自己組織化にまで拡張する。分子ペアリング法により、水中における POM と有機カチオンの自己組織化に基本設計指針をもたらすことができれば、POM の材料開発に新たな展開が期待される。また、本研究では POM が有する光化学特性に着目した。特に分子ペアリングにより形成したナノ構造体の光還元特性に着目した。POM はオキソ基から金属イオンへの配位子-金属電荷移動 (LMCT) に基づく吸収を紫外域に持ち、犠牲的電子供与試薬の存在下で光励起されると、犠牲試薬から電子を奪い還元される。Papaconstantinou らは還元された POM と Ag^+ や Au^+ , Pd^+ 等の貴金属イオンを水中で混合すると、POM の還元種から金属イオンへの電子移動が起こり、均一なサイズの金属ナノ粒子へと還元されることを見出した^{29), 30)}。ここでは、POM の還元種が金属イオンの還元剤として働くだけでなく、分散剤として生じた金属ナノ粒子の凝集を防ぐ役割も果たしている。同様の手法により、酸化グラフェン (GO) をグラフェンに近い性質を示す還元型酸化グラフェン (rGO) へと還元し、安定に水に分散させた例もある³¹⁾。このように、近年 POM が示す光還元特性に注目が集まっている。

一方、POM から成る分子組織体の光還元を利用した研究も進められてきた。Bubeck らは負電荷を有する POM と酸化グラフェン (GO) をカチオン性のポリマーであるポリエチレンジアミンと共に交互積層法により集積させた膜を作製し、紫外光を照射した (図 5-6)⁸⁾。その結果、POM が光触媒として働くこ

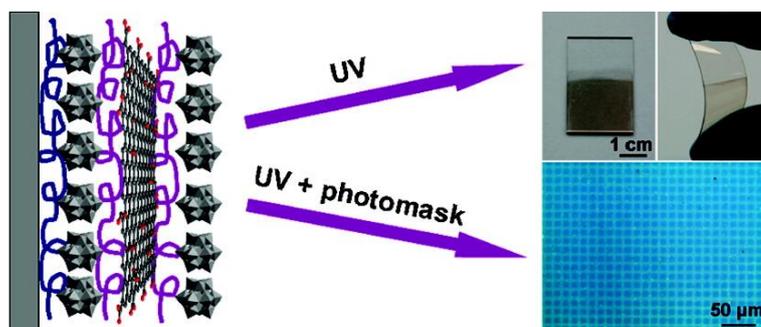


図 5-6. POM と GO の交互積層膜への光照射による rGO への還元。⁸⁾

とで、GO が還元型酸化グラフェン (rGO) へと還元された。しかし、このような分子組織体の光還元を利用した研究例は少なく、この未踏領域を開拓できれば、POM の研究分野のみならず、POM を光触媒に用いた材料開発の発展につながる。

以上の背景のもと、本章では水中における POM の分子ペアリングに基づく自己組織化と、それによって得られるナノ構造体の光還元特性について述べる。まず、POM の分子ペアリングにおいて、適切なカチオンを選択する必要がある。従来のアルキルアンモニウムは疎水性が強すぎるため、より親水的で POM 間の静電反発を遮蔽する有機カチオンが理想的である。そこで本研究では、エーテル結合を有するアンモニウム **1**, **3** に着目した (図 5-7)。オリゴエチレングリコール鎖を有するアミンは、水だけでなく有機溶媒にも溶解するため、これまで相間移動触媒³²⁾や金属イオンの抽出³³⁾に用いられてきた。また、エーテル鎖の柔軟性を活かして、イオン液体の構成要素としても用いられてきた³⁴⁾。**1** は本論文の第 3 章において両親媒性アゾベンゼン化合物の親水部として用いられ、*cis* 型やジグザグ型など結晶の充填様式に対応して多彩なコンフォメーションをとることが明らかとなっている。このように、高い水溶性を持ち、対イオンに応じて柔軟にコンフォメーションを変えることができるカチオンを用いることで、POM の自己組織化を目指す。これまで、エーテル鎖とアルキル鎖の両方を有するアンモニウムを対カチオンに導入した報告^{35), 36)}があるが、オリゴエチレングリコール鎖のみから成るアンモニウムを用いた例は未だ報告されていない。また、第 4 章で述べた結晶の光誘起溶解を更に発展させ、ナノ構造体のフォトレドックスを利用したトップダウン的形態制御や金属ナノ粒子による表面修飾についても述べる。

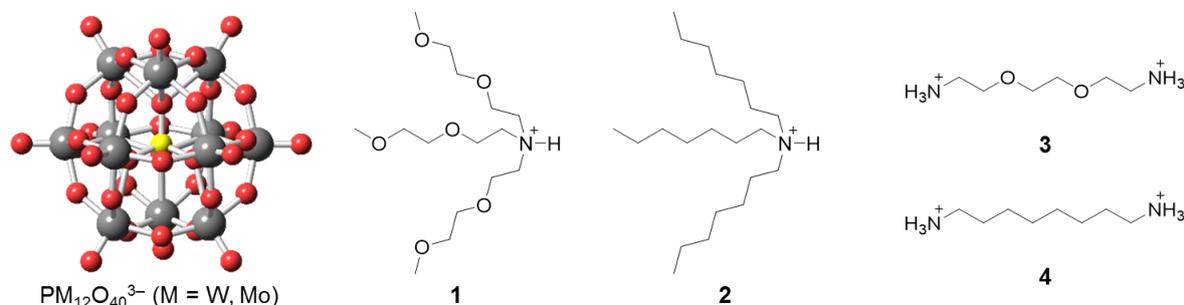


図 5-7. 本研究で用いる Keggin 型 POM ならびにアンモニウムイオンの構造。

以下には、本章において使用した分析・測定機器を記した。

- ・ フーリエ変換赤外吸収分光 (FT-IR): Shimadzu IRPrestige-21
- ・ 元素分析: 九州大学 中央元素分析所に依頼
- ・ 紫外可視近赤外 (UV-VIS-NIR) 吸収分光: JASCO V-670 (懸濁液の透過スペクトルは JASCO ISN-470 積分球ユニットを接続して測定)
- ・ 光透過率測定: JASCO V-670, V-770
- ・ 走査型電子顕微鏡 (SEM): Hitachi S-5000 (試料に白金蒸着 (厚さ約 2 nm) を施して観察)
- ・ 透過型電子顕微鏡 (TEM): JEOL JEM-2010 (無染色で観察)
- ・ 原子間力顕微鏡 (AFM): Agilent PicoPlus 5500 (ノンコンタクトモードにより観察)
- ・ pH メーター: HORIBA twin pH meter B-212
- ・ 単結晶 X 線回折: Rigaku X-ray CCD Single Crystal Diffraction System (Mo-K α radiation $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)
構造解析ソフトウェア YADOKARI-XG 2009 用い、結晶構造は直接法 (SIR 2002) により解析し、SHELXL-97 を用いて精密化した。
- ・ 粉末 X 線回折: Rigaku SmartLab (Cu K α radiation $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)
- ・ 光学顕微鏡, 偏光顕微鏡: Nikon Eclipse 80i
- ・ レーザ走査型顕微鏡: Carl Zeiss LSM510 META
- ・ キセノン光源: Asahi Spectra MAX-150

5-2 Keggin 型 POM とオリゴエーテルアンモニウムから成るナノ構造の形成

ここでは、POM の対カチオンとしてオリゴエチレングリコール鎖を有するアンモニウム **1, 3** と、その参照化合物であるアルキルアンモニウム **2, 4** を導入した。得られたナノ構造体に関して走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて形態観察を行い、元素分析からその組成を求めた。また、単結晶 X 線回折から結晶構造を明らかにした。

5-2-1 三級オリゴエーテルアンモニウムによるナノシート形成

実験

トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン [Mw: 323.43, Aldrich] をミリ Q 水に溶解させ 5 mM 水溶液を調製し、6N 塩酸を用いて pH を 1.5 に調節した。また、りんタングステン酸 ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) [Mw: 2880.04, Wako] と、りんモリブデン酸 ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$) [Mw: 1825.48, Wako] をミリ Q 水に溶解させ 5 mM ならびに 15 mM 水溶液をそれぞれ調製した。次に、調製した **1** の水溶液と POM の水溶液を 3 °C または 25 °C で等量ずつ混合し、2 時間攪拌した。そして、遠心分離、デカンテーションすることで析出物を回収し、FT-IR 測定ならびに元素分析を行った。

攪拌開始後 120 分における反応懸濁液をメンブレンフィルター (孔径 200 nm) でろ過し、白金蒸着 (厚さ約 2 nm) した後、SEM 観察を行った。また同様の懸濁液を TEM グリッドに滴下し、濾紙で水滴を吸い取って乾燥させたサンプルに関して、無染色で TEM 観察した。更に、反応懸濁液をスライドガラスに滴下し、濾紙で水滴を吸い取って乾燥させたサンプルの AFM 観察を行った。

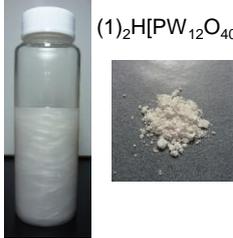
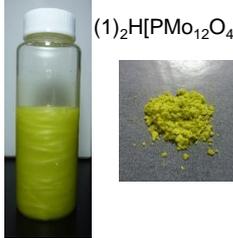
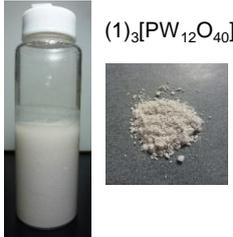
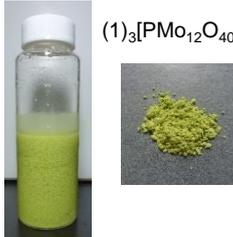
また、直管に POM 水溶液を加え、その上から **1** 水溶液を静かに注ぎ、液-液拡散により POM と **1** を徐々に複合化させることで単結晶を作製し、X 線構造解析を行った。

結果と考察

(1) 混合比に依存した複合体の組成

表 5-1 には 3 °C で混合した場合の POM と **1** の混合比ならびに元素分析から求めた沈殿の組成をその写真及び元素分析結果と共に示した。POM と **1** を等モル量混合した際は、初め溶液が濁り、次第に光沢のある懸濁液が得られた。得られた沈殿の組成は、POM の金属種にかかわらず $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} : \mathbf{1}^+ = 1 : 2$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) であった (表 5-1 上段)。即ち、3 価のアニオンである POM がモノプロトン化され、対カチオンとして 2 分子の **1** が複合化していることを意味する。等モルで混合された POM と **1** は、水中において組成比が 1 : 1 の複合体を形成するが、その高い水溶性のため析出できず、POM : **1** = 1 : 2 の組成で析出したと考えられる。このように、得られたイオン対の組成が単純な静電相互作用から予想される比と異なることは、従来の分子ペアリングでも見られた^[24]。これは、静電相互作用だけでなく水素結合やファンデルワールス相互作用など複数の相互作用の組み合わせによるイオン対形成を意味すると考えられる。一方、POM と **1** を電荷が釣り合う比 (POM : **1** = 1 : 3) で混合した場合は、水分散性の低い大きな沈殿が得られ、その組成は混合比と同じ $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} : \mathbf{1}^+ = 1 : 3$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) であった (表 5-1 下段)。

表 5-1. POM と **1** の混合比と得られた沈殿の組成.

		Composition	
		M = W	M = Mo
Mixing ratio	$\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-} : \mathbf{1}$ 1 : 1	 $(\mathbf{1})_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	 $(\mathbf{1})_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$
	$\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-} : \mathbf{1}$ 1 : 3	 $(\mathbf{1})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	 $(\mathbf{1})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

EA (%)

$(\mathbf{1})_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$: Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_{52}\text{PW}_{12}$; C, 10.22, H, 1.97, N, 0.79. Found: C, 10.08, H, 2.05, N, 0.75.

$(\mathbf{1})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$: Calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{102}\text{N}_3\text{O}_{58}\text{PW}_{12}$; C, 14.04, H, 2.67, N, 1.09. Found: C, 14.05, H, 2.69, N, 1.08.

$(\mathbf{1})_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$: Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_{52}\text{PMo}_{12}$; C, 14.57, H, 2.81, N, 1.13. Found: C, 14.26, H, 2.93, N, 1.10.

$(\mathbf{1})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$: Calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{102}\text{N}_3\text{O}_{58}\text{PMo}_{12}$; C, 19.33, H, 3.68, N, 1.50. Found: C, 19.32, H, 3.76, N, 1.50.

(2) 複合体の形態観察

POM と **1** を 3°C で等モル量混合して得られる $(\mathbf{1})_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ の電子顕微鏡像を 図 5-8 に示した。POM の金属種にかかわらず、極薄の長方形ナノシートが得られた。 25°C で混合した場合も長方形のナノシートが得られたが、そのサイズは大きく均一性も低かった。低温で混合した場合には、ナノシートの核生成が速いため、一枚のシートの成長が抑制されたためと考えられる。

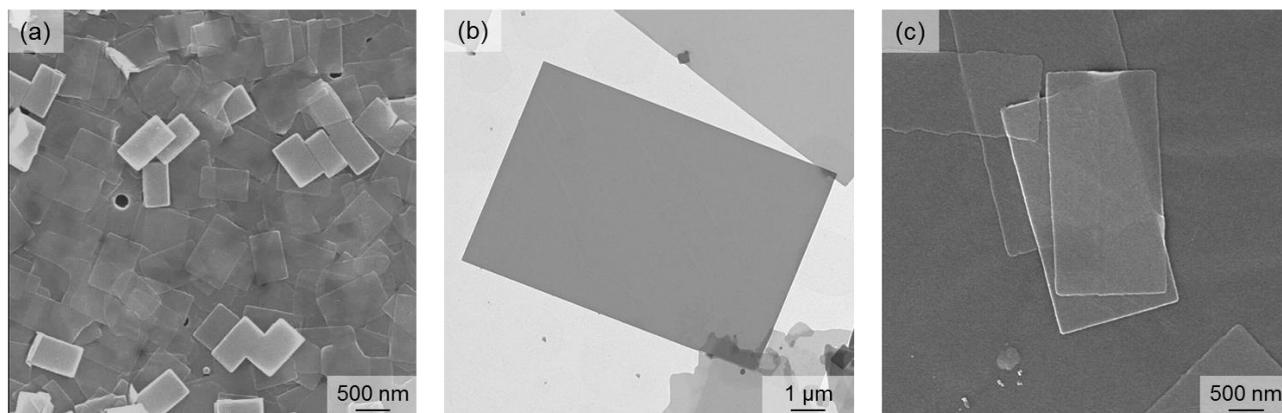


図 5-8. (a), (b) $(\mathbf{1})_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートの SEM 像と TEM 像,
 (c) $(\mathbf{1})_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシート SEM 像.

また、3°C で作製した $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートの AFM 測定から、ナノシートの厚みは約 20 nm であることが明らかとなった (図 5-9)。 $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートも同程度の厚さであった。

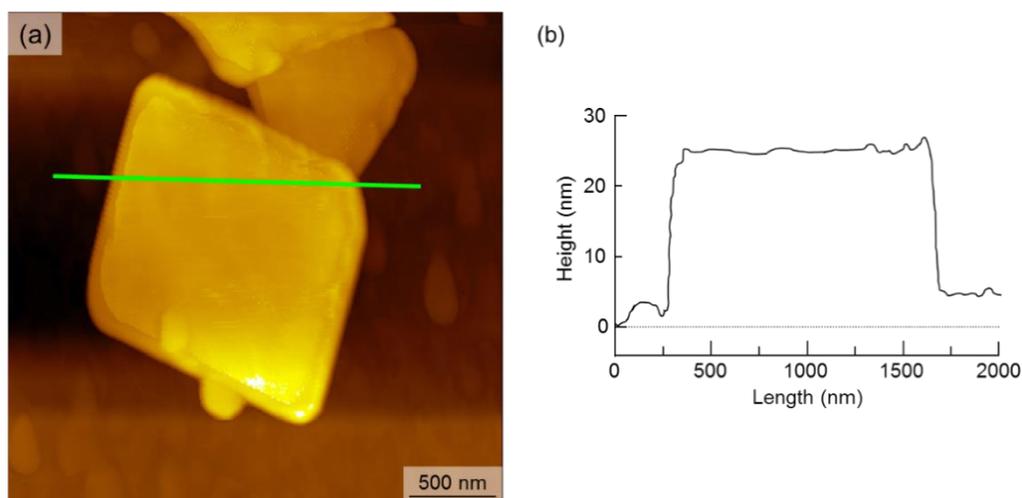


図 5-9. (a) $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートの AFM 像, (b) 緑線部分のラインプロファイル。

一方、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ と **1** を 1 : 3 の比で混合して得られる $(1)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の電子顕微鏡像を 図 5-10 に示した。不定形でマイクロオーダーの凝集体が得られた。同様に $(1)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ も不定形の沈殿を生じた。ここでは POM がプロトン化されず、3 分子の **1** と複合化することで疎水性が高まったために水中で凝集体を与えた。また、 $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 及び $(1)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の FT-IR スペクトル (図 5-11) を比較すると、一般的に 800 cm^{-1} 付近に観測される W-O-W 伸縮振動由来のピークが $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートにおいて 777 cm^{-1} と低波数側に観測されたことから、 $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ のプロトンによる水素結合の形成が示唆された。 $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートにおいても同様のピークが $(1)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ のそれよりも低波数側に観測された。

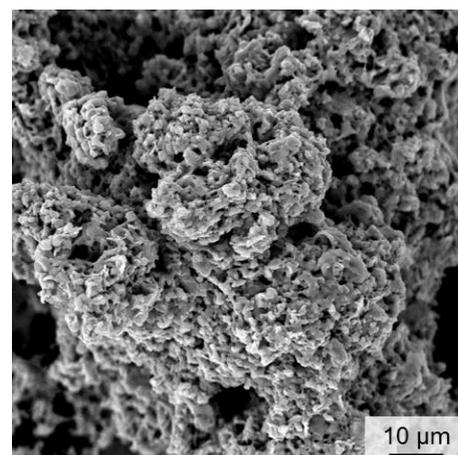


図 5-10. $(1)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の SEM 像。

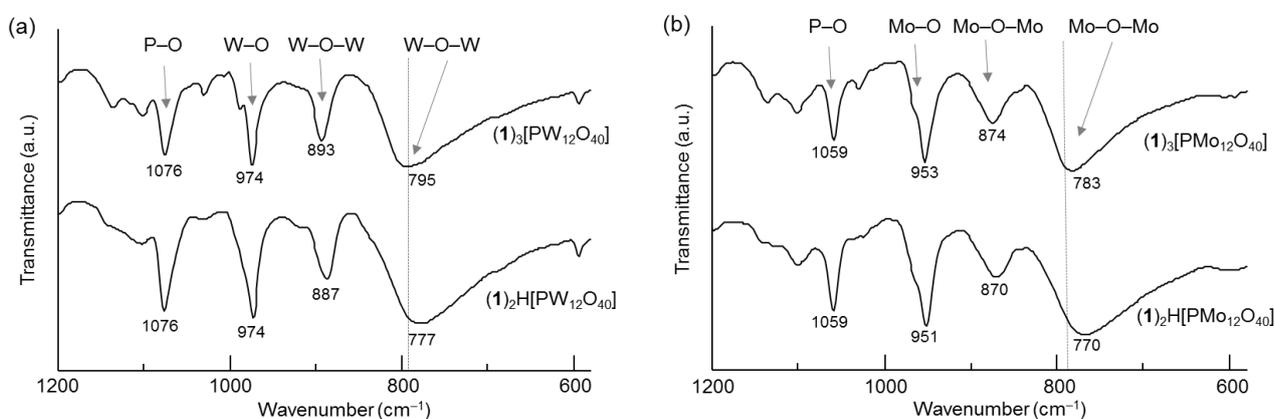


図 5-11. $(1)_2\text{H}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシート及び $(1)_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ の IR スペクトル (a) M = W, (b) = Mo.

(3) $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の単結晶 X 線構造解析

パッキング構造と結晶学的データを (a) アンモニウム 1 分子が 2 分子の水を水素結合により内包していることが判った。また、結晶の面決めを行ったところ、ナノシートの最も比表面積が大きい面 (a, b 軸が成す面) が (001) であるため、結晶の厚さ方向は (001) 面に垂直な方向であることが判った。図 5-12a, b から、(001) 平面方向には **1** のカチオン部と POM が静電相互作用により交互に配列していることが確認できる。また、(001) 平面方向の隣接する POM の末端酸素間の距離は 3.29 ~ 3.52 Å と近いこと、プロトンが酸素原子間に存在して POM 同士を水素結合により架橋していると考えられる。このように POM が近接して存在できるのも、**1** のエーテル鎖の柔軟性を活かしたコンフォメーション (図 5-12) の寄与が大きいことは明らかである。一方、(001) 面間 (c 軸方向) には **1** のカチオン部と POM の交互配列は見られなかった。即ち、POM 間に働く静電反発を遮蔽しづらい状況にある。そのため、(001) 面間の最も近い POM の末端酸素間の距離は 6.26 Å と離れていた。このように、(001) 平面内での静電相互作用と水素結合により二次元方向への成長が促され、また、(001) 面間での静電反発により

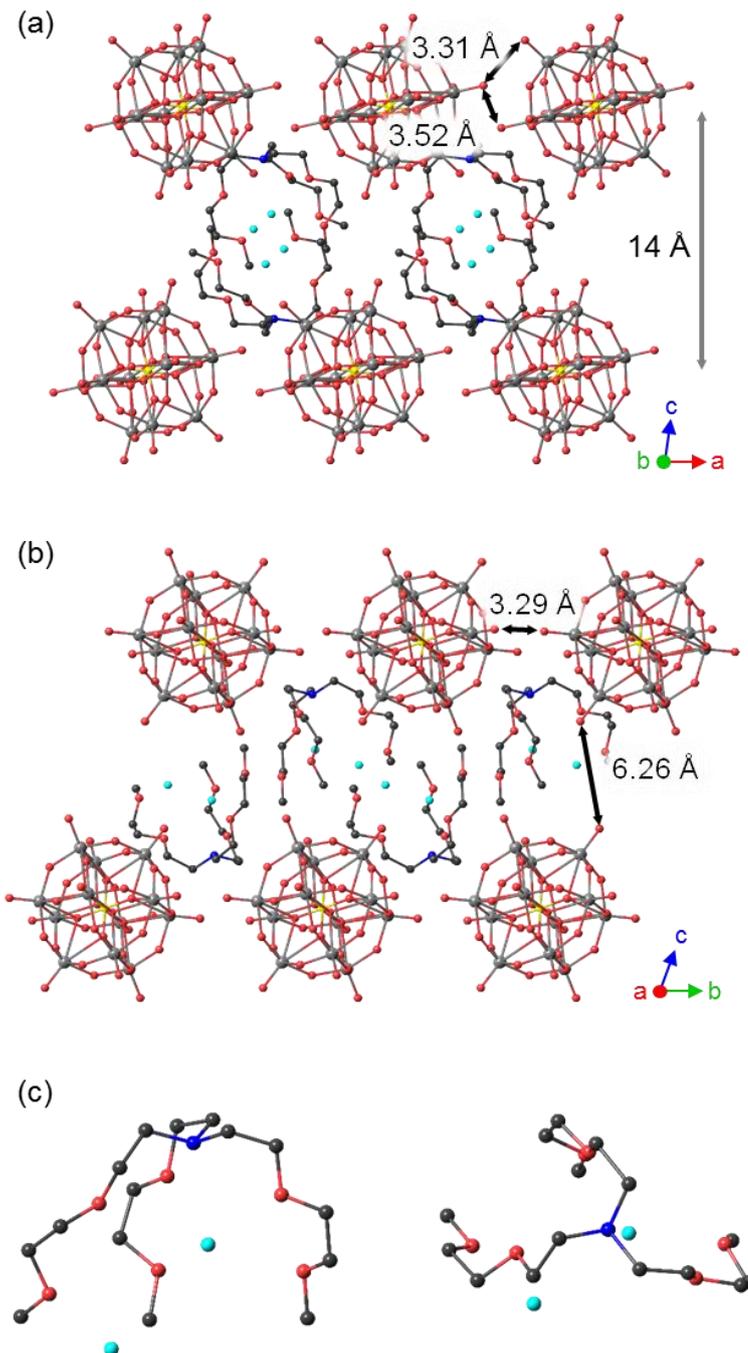


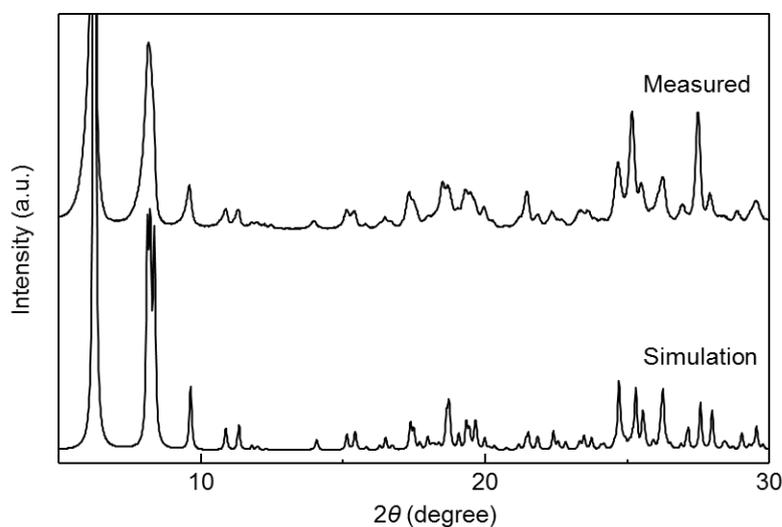
図 5-12. (a), (b) $(1)_2\text{H}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造, (c) 結晶中での **1** のコンフォメーション (W: gray, O: red, P: yellow, C: black, N: blue, O(water): Cyan).

シートの厚さ方向の成長が抑制されたため、アスペクト比の高いナノシートが得られたことが結晶構造から推察できる。また、c 軸方向の POM の間隔は約 14 Å であり、AFM で観測された 20 nm のナノシートは POM が 14 層程度重なったものと判った。

また、液-液拡散でなく水中で攪拌して得られたナノシートの粉末 X 線回折のパターンと、単結晶構造解析で得られた格子定数から予測される粉末 X 線回折パターン (図 5-13) が一致したことから、ナノシートも同様のパッキング構造を有することを確認した。

表 5-2. (1)₂H[PW₁₂O₄₀] · 4H₂O の結晶学的データ.

Empirical formula	C ₃₀ H ₆₉ N ₂ O ₅₂ PW ₁₂	
Formula weight	3527.04	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 10.896(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 69.660(9)^\circ$
	$b = 11.427(4) \text{ \AA}$	$\beta = 82.683(11)^\circ$
	$c = 15.155(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 89.129(11)^\circ$
Volume	1754.1(10) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	3.339 g/cm ³	
Absorption coefficient	19.710 mm ⁻¹	
F(000)	1582	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.20 to 27.51°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	14061	
Independent reflections	7719 [$R_{\text{int}} = 0.0418$]	
Completeness to theta = 27.51°	95.7 %	
Data / restraints / parameters	7719 / 0 / 478	
Goodness-of-fit on F^2	0.910	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0376$, $wR_2 = 0.0698$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0675$, $wR_2 = 0.0773$	
Largest diff. peak and hole	2.436 and -1.809 e.Å ⁻³	

図 5-13. (1)₂H[PW₁₂O₄₀] ナノシートの粉末 X 線回折パターン.

5-2-2 エーテル結合を持たないアンモニウムによるマイクロ沈殿の形成

ナノシート形成における **1** のエーテル鎖の効果を調べるため、**1** と同じ鎖長を有しエーテル結合を持たないトリヘプチルアンモニウム **2** を参照化合物として取り上げ、POM の対カチオンに導入し、その形態観察を行った。

実験

トリヘプチルアミン **2** [Mw: 269.52, TCI] をミリ Q 水 : エタノール = 95 : 5 (v/v) 混合溶媒に溶解させ 5 mM 溶液を調製し、6N 塩酸を用いて pH を 1.5 に調節した。また、りんタングステン酸 ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) [Mw: 2880.04, Wako] と、りんモリブデン酸 ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$) [Mw: 1825.48, Wako] をミリ Q 水に溶解させ 5 mM 水溶液を調製した。次に、調製した **2** の溶液と POM の水溶液を 3 °C または 25 °C で等量ずつ混合し、その温度を保ったまま 2 時間攪拌した。そして、反応懸濁液を遠心分離、デカンテーションすることで析出物を回収し、元素分析、SEM 観察を行った。

結果と考察

POM : **2** = 1 : 1 という混合比で混ぜたが、得られた沈殿の組成は $(\mathbf{2})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ であることが元素分析から明らかとなった。また、 $(\mathbf{2})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の SEM 観察では、マイクロサイズの球状構造体が観測された。このように、アンモニウム基におけるエーテル結合の有無で POM との複合体の組成や形態が大きく異なることがわかり、ナノシートの形成にはエーテル結合の存在が必要であることが明らかとなった。

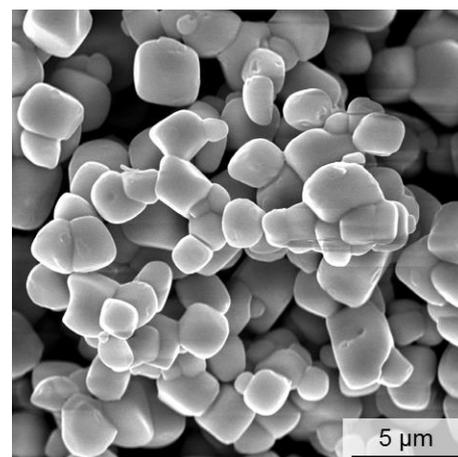


図 5-14. $(\mathbf{2})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の SEM 像.

EA (%)

$(\mathbf{2})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$: Calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{138}\text{N}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$; C, 19.84, H, 3.65, N, 1.10. Found: C, 19.94, H, 3.65, N, 1.10.

$(\mathbf{2})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$: Calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{138}\text{N}_3\text{O}_{40}\text{PMo}_{12}$; C, 27.41, H, 5.04, N, 1.52. Found: C, 27.45, H, 5.00, N, 1.56.

5-2-3 ジアンモニウムによる六面体ナノ結晶形成

5-2-2 において、ナノ構造の形成にはエーテル結合が必要であるとわかったため、次はエーテル結合を有するジカチオン **3** を POM の対カチオンに導入した。これまでモノカチオンを用いることで、二次元構造体を得たため、ジカチオンを用いることで三次元ナノ構造体を得られることを期待した。また、参照化合物としてエーテル結合を持たない **4** を用いて POM との複合化を行った。



実験

溶液温度を 3°C に調節した 5 mM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液と 5 mM の **3** または **4** の水溶液 (pH 1.5) を等量混合し、3°C を維持したまま 2 時間攪拌 (500 rpm) した。生じた懸濁液をメンブレンフィルター (孔径 200 nm) でろ過し、そのフィルターの SEM 観察を行った。また、反応懸濁液を遠心分離 (10000 rpm), デカンテーションして析出物を回収し、水に再分散させて動的光散乱 (DLS) 測定及びゼータ電位測定を行った。元素分析により得られた粉末の組成を確認した。

ナノシートの時と同様、直管を用いて下層に POM 水溶液、上層に **3** の水溶液を注ぎ、液-液拡散によって X 線構造解析に適した単結晶を作製した。

結果と考察

元素分析から、得られた複合体はいずれも単純な静電相互作用から予想される組成 (POM: アンモニウム = 2 : 3) であることが判った。また、ナノ構造の SEM 像を図 5-15、DLS 測定により得られたサイズ分布を図 5-16 に示した。SEM 像から、 $(\mathbf{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ は、一辺が 100 nm 程度の菱面六面体構造として得られた。DLS 測定から、SEM 像と対応する平均粒径 171 ± 10 nm の粒子が認められた。ジカチオンによってアニオン性の POM が架橋され、三次元構造を形成したと考えられる。

$(\mathbf{4})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ の DLS による平均粒径は 99 ± 4 nm であり、SEM から不定形の微結晶であることが観察された。 $(\mathbf{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ 及び $(\mathbf{4})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ のゼータ電位はいずれも -33 mV であり、粒子の表面にはアニオン性である POM が存在することが示唆された。

EA (%)

$(\mathbf{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$: Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_{86}\text{P}_2\text{W}_{24}$; C, 3.48, H, 0.88, N, 1.35. Found: C, 3.51, H, 1.04, N, 1.34.

$(\mathbf{4})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$: Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{80}\text{P}_2\text{W}_{24}$; C, 4.65, H, 1.07, N, 1.36%. Found: C, 4.65, H, 1.16, N, 1.21%.

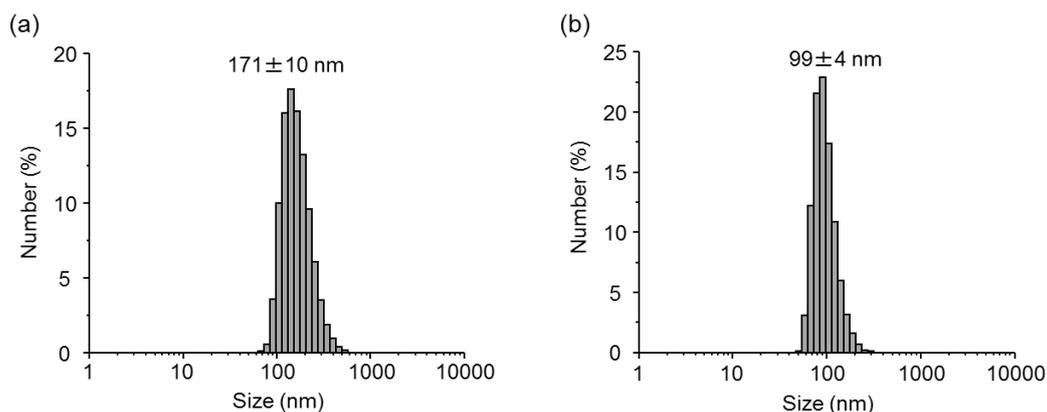


図 5-16. (a) $(\mathbf{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$, (b) $(\mathbf{4})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ のサイズヒストグラム.

単結晶の構造と結晶学的データを 図 5-17 及び表 5-3 にそれぞれ示した。結晶中において $\mathbf{3}$ が有するエチレングリコールの部分がディスオーダーを起こしていた。図 5-17 にはディスオーダーしたコンフォメーションの一つを示した。図 5-17a, b には $\mathbf{3}$ によって架橋された POM の側面図と上面図を示した。2 分子の POM を 3 分子の $\mathbf{3}$ が架橋してパッキングしていることが判った (POM の中心間距離: 13.7 Å)。ここでも、 $\mathbf{3}$ がその柔軟性を活かして、曲がったコンフォメーションをとった。c 軸方向から見ると、このユニットが六方最密充填するかたちでパッキングしていた。

また、液-液拡散でなく水中で攪拌して得られた微結晶の粉末 X 線回折のパターンと、単結晶構造解析で得られた格子定数から予測される粉末 X 線回折パターン (図 5-18) が一致したことから、 $(\mathbf{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ 菱面六面体も同様のパッキング構造を有することを確認した。

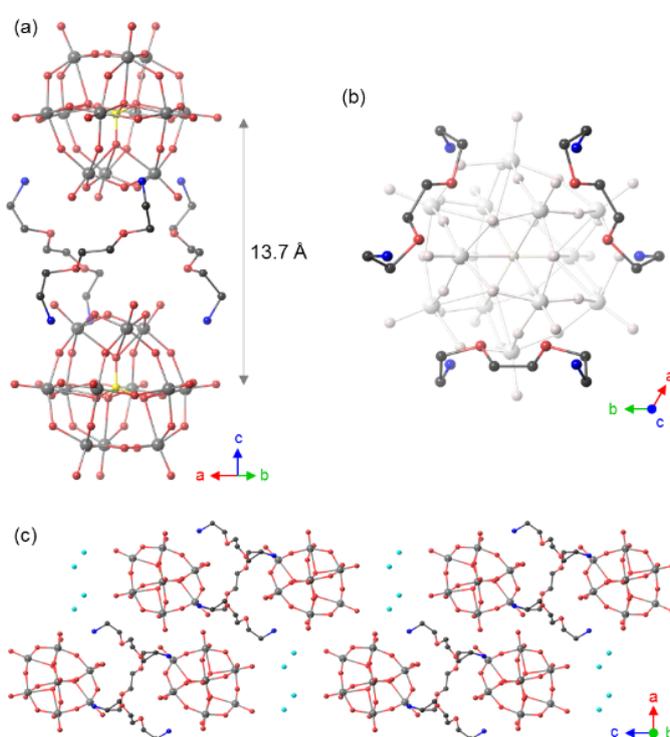
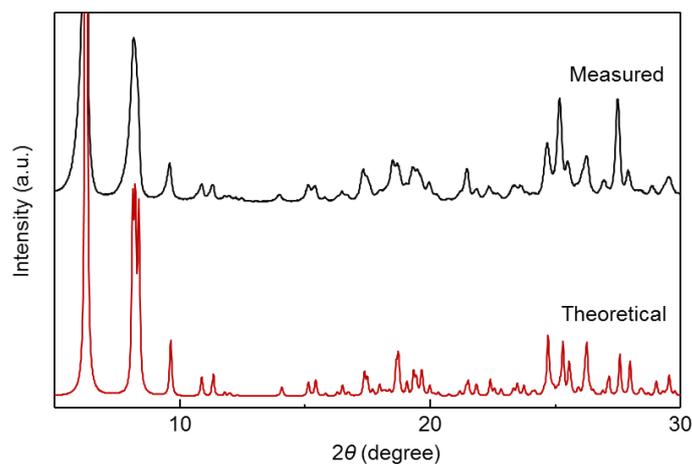


図 5-17. (a) $\mathbf{3}$ により架橋された $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ の側面図, (b) 上面図, (c) $(\mathbf{3})_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]_2$ のパッキング構造 (W: gray, O: red, P: yellow, C: black, N: blue).

表 5-3. $(\text{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶学的データ.

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{92}\text{P}_2\text{W}_{24}$	
Formula weight	6205.01	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	trigonal	
Space group	$R\bar{3}m$	
Unit cell dimensions	$a = 16.34(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.34(16)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 29.5(3)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	6811(120) Å ³	
Z	3	
Density (calculated)	4.538 g/cm ³	
Absorption coefficient	30.409 mm ⁻¹	
$F(000)$	8094	
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	3.12 to 27.50°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -37 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	18302	
Independent reflections	1913 [$R_{\text{int}} = 0.0536$]	
Completeness to theta = 27.50°	98.8 %	
Data / restraints / parameters	1913 / 0 / 149	
Goodness-of-fit on F^2	1.130	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0271$, $wR_2 = 0.0542$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0344$, $wR_2 = 0.0567$	
Largest diff. peak and hole	2.513 and -1.152 e.Å ⁻³	

図 5-18. $(\text{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ の粉末 X 線回折パターンと単結晶 X 線構造解析から予測される回折パターンの比較.

5-2-4 エージングによるナノ結晶の形態変化

5-2-3 で得られた $(\mathbf{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ 菱面六面体の形成における反応温度と反応時間依存性について検討した。

実験

溶液温度を 25°C に調節した 5 mM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液と 5 mM の $\mathbf{3}$ の水溶液 (pH 1.5) を等量混合し、25°C を維持したまま 10 時間攪拌 (500 rpm) し、反応時間 10 分、2、5、10 時間における結晶の形態を SEM 観察した。

結果と考察

SEM 像の時間変化を図 5-19 に示した。反応時間 10 分 (図 5-19a) では、3°C で混合した際と同様に一辺が 100 ~ 200 nm 程度の菱面六面体ナノ結晶が観察された。反応時間 2 時間では、ナノ結晶に加えて一辺が 1 ~ 2 μm 程度のマイクロ結晶が見られ始めた (図 5-19b)。さらに、反応時間が 5 時間を超えると、ナノ結晶の割合が減り、マイクロ結晶が多くみられるようになった (図 5-19c, d)。これは、エネルギー的に不安定なナノ結晶の表面積を減らすため、ナノ結晶の構成成分が原料となりマイクロ結晶が成長するオストワルド熟成によるものと考えられる。また、3°C で 2 時間混合した際にこの現象が起らなかった (図 5-15 a,b) のは、低温のためナノ結晶の溶解が抑制されたためと考えられる。

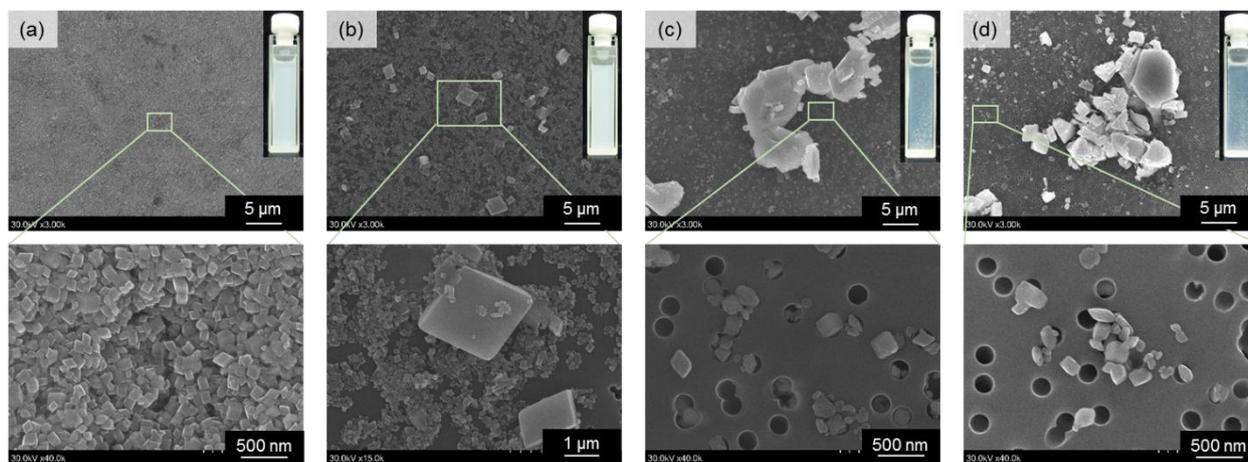


図 5-19. $(\mathbf{3})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$ の SEM 像。5 mM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液 1 ml と 5 mM $\mathbf{3}$ 水溶液 (pH 1.5) 1 ml の混合後 (a) 10 分, (b) 2 時間, (c) 5 時間, (d) 10 時間 (反応温度: 25°C)。

5-3 ナノシートの光還元特性

POM とアンモニウム の 自己組織化によって得られるナノ構造体の光還元特性に着目し、 $(1)_2\text{H}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートの光還元に伴う溶解とそれを利用したシートの形態制御、ならびに銀ナノ粒子の析出について述べる。

5-3-1 POM の光還元に伴うナノシートの溶解

ここでは、 $(1)_2\text{H}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートの水懸濁液に対して紫外光を照射し、光還元による水溶性の変化を調べた。

実験

溶液温度を $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ に調節した $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液 (5 mM) 1 ml に、同じく $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ の **1** 水溶液 (5 mM, pH=1.5) 1 ml を加え、30 分間攪拌した。生じた沈殿をミリ Q 水で 3 回洗浄し、遠心分離にて回収した。このシートを乾燥させることなく、ミリ Q 水に懸濁させ、吸収スペクトル測定を行った。また、 $(1)_2\text{H}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ の懸濁液に対して、キセノン光源 (ASAHI SPECTRA MAX-150) を用いて紫外光 (280~380 nm) を 30 min 照射した。光照射前後における、懸濁液の吸収スペクトルの変化を測定した。

結果と考察

UV-vis 吸収スペクトル測定 (図 5-20) から、 $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ は 270 nm 付近を中心に LMCT に由来する吸収を持ち、 $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ の場合は紫外域だけでなく可視域まで吸収帯を有することが判った。

そこで、 $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシートの懸濁液に対して、紫外光 (280~380 nm) を照射して LMCT を励起した。光照射前後におけるナノシート懸濁液の写真を図 5-21a に示した。紫外光の照射により、ナノシート懸濁液が透明な溶液へと変化した。これは、

$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ が一電子還元されて $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ となり、水溶性が増したためと考えられる。一般的に POM を光還元する際は、アルコールなどの犠牲的電子供与試薬を加えるが、今回は犠牲試薬を加えていないため、対カチオンである **1** が電子供与試薬の役割を果たしたと考えられる。

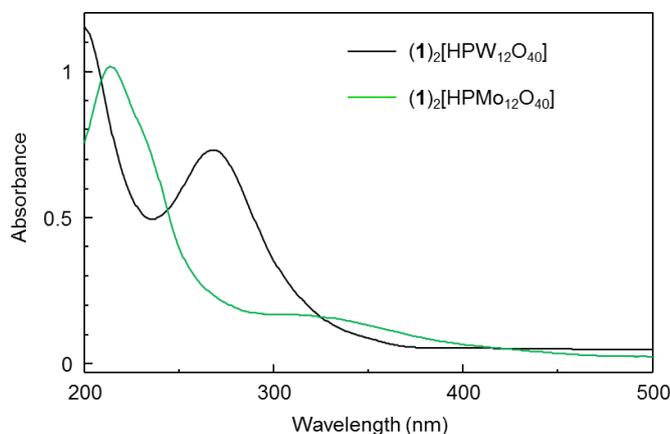


図 5-20. $(1)_2\text{H}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシート水懸濁液の吸収スペクトル (濃度 $(1)_2\text{H}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$: 0.04 mM, 光路長: 1 cm).

次に、紫外光照射前後における吸収スペクトル変化を測定したところ、紫外光照射後は可視～近赤外域に新たな吸収が観測された。これは、 W^V-W^{VI} 原子価間電荷移動 (IVCT) に特徴的な吸収であり、紫外光照射による POM の光還元を裏付けるものである。

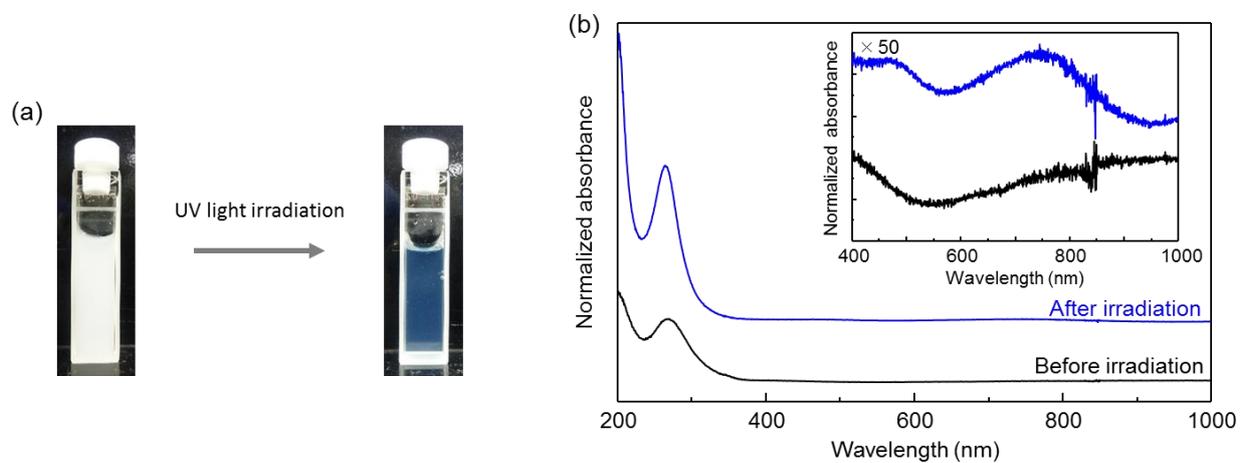


図 5-21. UV 照射前後における (1) $2H[PW_{12}O_{40}]$ ナノシート水懸濁液の (a) 写真, (b) 吸収スペクトル変化 (濃度 (1) $2H[PW_{12}O_{40}]$: 1.2 mg/ml, 光路長: 1 mm).

5-3-2 光エッチングによるナノシートの光マニピュレーション

5-3-1 では、バルクのナノシートの光還元挙動を追跡したが、ここでは、一枚のナノシートについて光還元挙動を観察した。

実験

ここでは、光学顕微鏡ならびに LSM を用いるため、レンズやフィルターの都合上波長の短い光は照射できないことから、可視域まで吸収を持つ $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ シートを用いて実験を行った。また、上記の顕微鏡で観察可能なサイズのシートを得るため、5-2-1 で単結晶を作製した時と同様に液-液拡散を用いて $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ シートを作製し、遠心分離・デカンテーションにより洗浄した。次に、作製したシートの水分散液をガラスボトムディッシュに滴下し、紫外光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) をシート全体に照射した。その際の光還元挙動を光学顕微鏡で観察した。

次に、同様のサンプルについて、LSM を用いて局所的にレーザー光 ($\lambda = 405 \text{ nm}$) を照射した。その際のシートの形態変化を LSM で観察した。

結果と考察

シート全体に紫外光を照射した際の光学顕微鏡像を図 5-22 に示した。紫外光の照射による POM の光還元に伴い、IVCT 吸収に基づく青色着色が認められた。また、POM の光還元が進むにつれて、シートの溶解が観察できた。懸濁液を攪拌していなかったため、紫外光を 4 分照射してもシートが完全に溶解しなかった。このように、POM の光還元に伴うシートの溶解を光学顕微鏡により直接観察することができた。

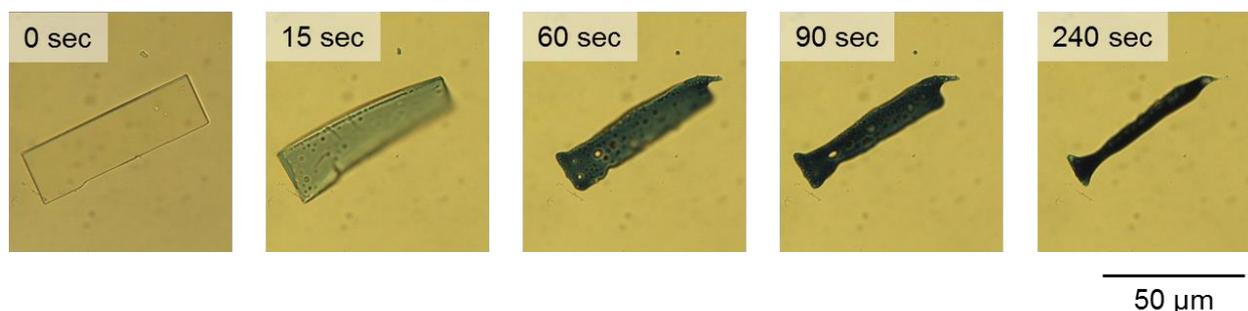


図 5-22. 水中での紫外光照射過程における $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ シートの光学顕微鏡像。

次に、LSM のレーザー光を用いて、シートの赤枠内 (図 5-23a) に対して局所的にレーザー光 ($\lambda = 405 \text{ nm}$) を照射した。その結果、光照射直後にはレーザー光を照射した部分においてのみ POM が還元され、IVCT 吸収に基づく着色が認められた (図 5-23b)。そして、光還元された POM はシートから溶け出していく、10 分後には光照射領域の完全な光溶解が観察された (図 5-23c)。即ち、CLSM を駆使したシートの光加工に成功した。ここでは、用いた装置が照射可能な光に制限がある ($405 \text{ nm} \sim$) ため、可視域に吸収を有する $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ シートを用いた。



図 5-23. 水中でのレーザー照射過程における $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ シートの LSM 像.
(a) レーザー照射前, (b) 照射直後, (c) 10 分後.

また、 $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ シートにも同様の光照射を行ったところ、 405 nm の光を吸収しないため (図 5-20)、シートのエッチングは観測されなかった (図 5-24)。

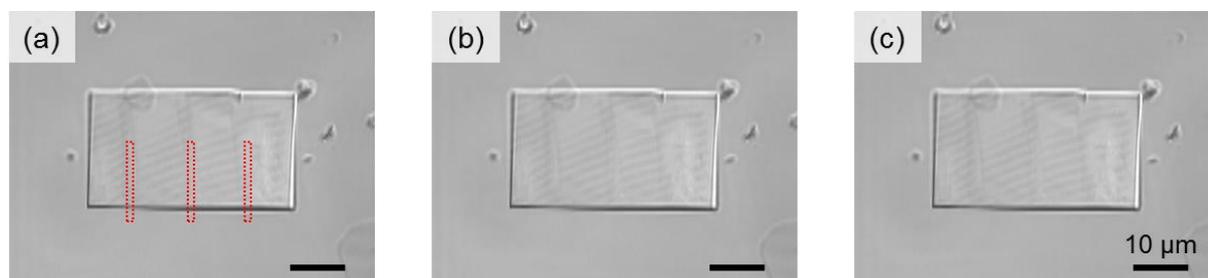


図 5-24. 水中でのレーザー照射過程における $(1)_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ シートの LSM 像.
(a) レーザー照射前, (b) 照射直後, (c) 10 分後.

5-3-3 ナノシート表面における銀イオンの光還元

これまで、POM ナノシートの水懸濁液に光照射を行ってきたが、ここでは、 Ag^+ イオン存在下で光照射を行った。

実験

溶液温度を 3°C に調節した $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液 (5 mM) 1 ml に、同じく 3°C の **1** 水溶液 (5 mM, pH=1.5) 1 ml を加え、30 分間攪拌した。生じた沈殿をミリ Q 水で 3 回洗浄し、遠心分離にて回収した。このシートを乾燥させることなく 10 mM 及び 1 mM 硝酸銀水溶液に懸濁させた。それぞれの懸濁液に対して、キセノン光源を用いて紫外光 (280~380 nm) を 30 分間照射した。光照射後のナノシートに関して、積分球を用いた吸収スペクトル測定ならびに TEM 観察を行った。

また、5-3-2 で行った LSM による局所的照射実験を 10 mM 硝酸銀水溶液中で行い、形態観察を行った。

結果と考察

Ag^+ イオン存在下で $(\text{1})_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシート懸濁液に紫外光を 30 分間照射した。 $[\text{Ag}^+] = 0$ の場合はナノシートが水に溶解したが、 Ag^+ イオン存在下ではナノシートの溶解は抑制され、懸濁液の色が黄土色に着色した (図 5-25a)。

色が黄土色へと変化した $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ mM}$ の懸濁液に関して吸収スペクトルを測定したところ、415 nm を中心に還元型 POM とは異なる新しい吸収が出現した (図 5-25b)。この吸収は、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に典型的な吸収であり、紫外光照射に伴う銀ナノ粒子の析出が示唆された。

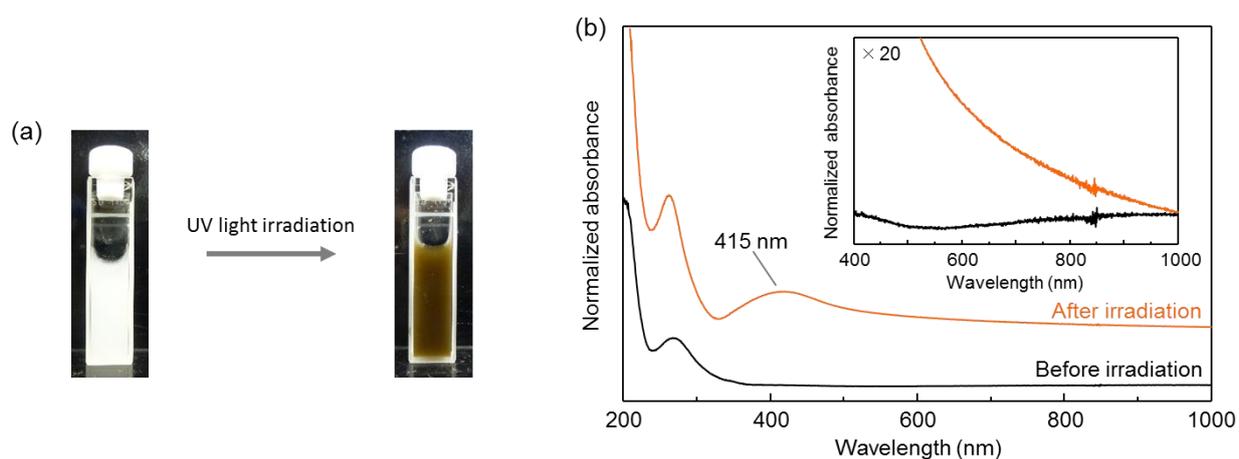


図 5-25. UV 照射前後における $(\text{1})_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ナノシート懸濁液の (a) 写真, (b) 吸収スペクトル変化 (濃度 $(\text{1})_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$: 1.2 mg/ml, $[\text{AgNO}_3] = 1 \text{ mM}$, 光路長: 1 mm).

そこで、このナノシートの TEM 観察を行った。その結果、ナノシート表面に直径約 10 nm の均一な銀ナノ粒子が確認された (図 5-26)。これは、光還元された POM ナノシートからその表面に吸着した Ag^+ イオンへの電子移動により、 Ag^+ イオンが還元されたためと考えられる (図 5-27)。このように、POM の自己組織化により得られるナノシートの光還元特性を利用して、銀ナノ粒子のワンポット表面合成・固定化に成功した。

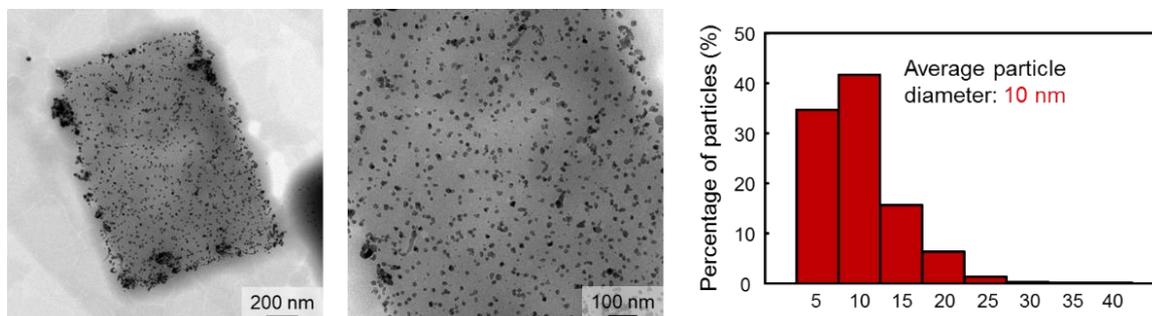


図 5-26. Ag^+ 存在下紫外光照射後における POM ナノシートの TEM 像 (無染色) 及び銀ナノ粒子のヒストグラム (カウント数: 2,000 個). $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ mM}$.

ここでは、紫外光の照射によって還元された POM がシートから溶け出る前に、還元電子を Ag^+ へと渡すことで、ナノシートの溶解が抑制され、ナノシート表面に銀ナノ粒子が析出したと考えられる。

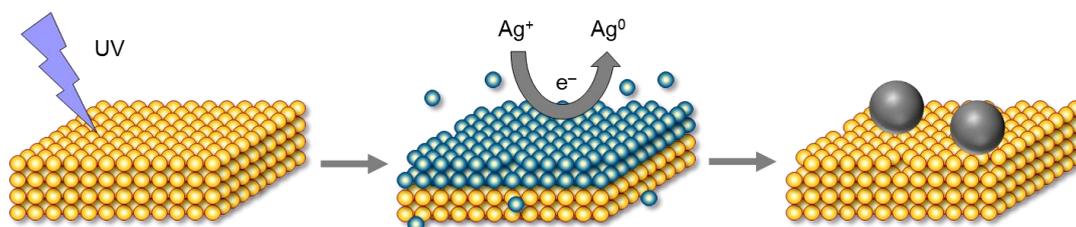


図 5-27. 銀ナノ粒子析出メカニズムの模式図

また、LSM を用いて、銀イオン存在下 ($[\text{Ag}^+] = 10 \text{ mM}$) で $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ シートに対して局所的にレーザー光を照射したところ、5-3-2 の結果と異なりシートの溶解が抑制され、 Ag^0 の析出が認められた。このように、POM シートの表面に Ag^0 の配線を描画できることを明らかにした。

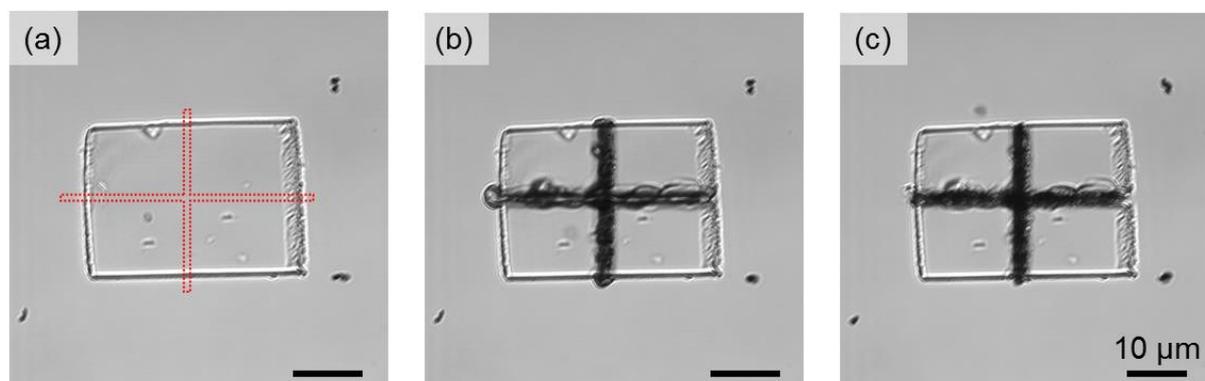


図 5-28. 硝酸銀水溶液中でのレーザー光 ($\lambda = 405 \text{ nm}$) 照射過程における $(1)_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ シートの CLSM 像. (a) レーザー光照射前, (b) 照射直後, (c) 10 分後. $[\text{AgNO}_3] = 10 \text{ mM}$.

5-4 まとめ

本章では、POM とオリゴエチレングリコール鎖を有するアンモニウムのイオン対形成による自己組織化により、均一性の高い POM ナノ構造体を得られることを見出し、得られたナノ構造体の光還元特性を利用したトップダウン的形態制御ならびに金属ナノ粒子による表面修飾を行った。

まず、POM としてりんタングステン酸及びりんモリブデン酸を取り上げ、その対カチオンとして三級アンモニウム **1** を導入した。得られる沈殿の組成と形態は POM と **1** を混合する際の混合比に大きく依存し、POM と **1** を 1:1 のモル比で混合した時、POM : **1** = 1:2 の組成の極薄シートが得られた。POM : **1** = 1:1 の組成では水溶性が高いため析出できず、平衡の過程で POM : **1** = 1:2 となった時に析出するため、均一なナノシートが得られた (図 5-29)。一方、POM と **1** を 1:3 のモル比で混合したところ、POM : **1** = 1:3 の組成の凝集体が速やかに得られ、ナノ構造体は形成されなかった。このように、イオン対を形成する際の初期状態を適切に設定することで、最終的に得られるイオン対の組成や形態を制御できることを見出した。これは、水溶性が高く柔軟なアンモニウムを用いることで初めて達成されるもので、従来の疎水性界面活性剤を用いて POM を沈殿させる手法とは一線を画すナノ構造形成手法である³⁷⁾。

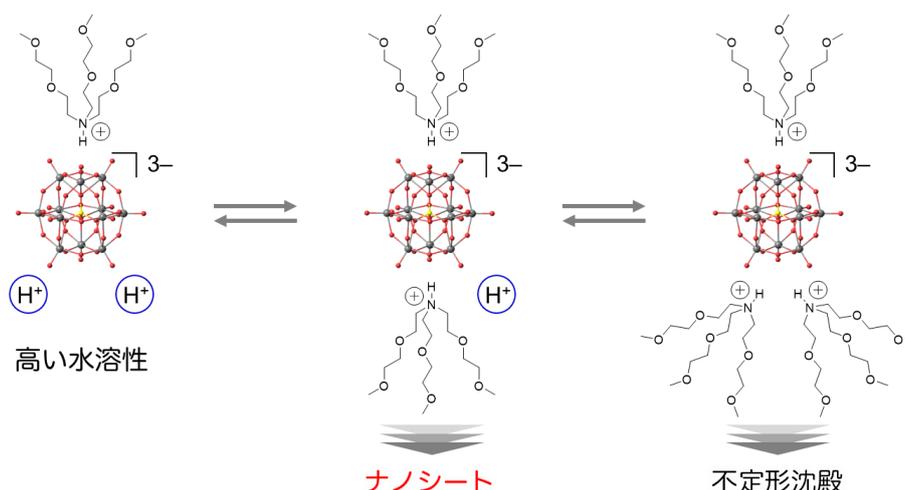


図 5-29. $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ と **1** のイオン対形成における混合比の効果。

また、りんタングステン酸の対カチオンにジアンモニウム **3** を導入すると平行六面体ナノ結晶が得られ、エーテル結合を有するアンモニウムが水中における POM のナノ構造形成において有用であることが示された。ここでは、**3** が POM を架橋してパッキングすることで三次元のナノ構造体を得られていた³⁸⁾。

更に、第 4 章において述べた光異性化による結晶の溶解及び再結晶化を進展させ、光レドックスに伴う POM 結晶の溶解に成功した。POM と **1** から成るシートに光を照射して POM の光還元を誘起すると、還元型の POM が水に溶け出し、シートが溶解する現象を見出した。また、レーザー顕微鏡を用いて局所的な光還元を誘起することで、部位特異的な結晶の溶解、即ち、POM 結晶の光加工に結び付けた。

参考文献

- 1) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 34–48.
- 2) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009–48.
- 3) D. L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- 4) S. G. Mitchell, J. M. de la Fuente, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18091–18100.
- 5) N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1944–1956.
- 6) N. Kawasaki, H. Wang, R. Nakanishi, S. Hamanaka, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3471–3474.
- 7) Y. Yang, L. Xu, F. Li, X. Du, Z. Sun, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10835–10840.
- 8) H. Li, S. Pang, S. Wu, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9423–9429.
- 9) J. M. Poblet, X. López, C. Bo, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 297–308.
- 10) A. Müller, E. Diemann, C. Kuhlmann, W. Eimer, C. Serain, T. Tak, A. Knöchel, P. K. Pranzas, *Chem. Commun.* **2001**, *1*, 1928–1929.
- 11) T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10942–10943.
- 12) T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. W. M. Dress, A. Müller, *Nature* **2003**, *426*, 59–62.
- 13) G. Liu, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6942–6943.
- 14) G. Liu, T. Liu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2713–2720.
- 15) S. Landsmann, C. Lizandara-Pueyo, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5315–5321.
- 16) J. Zhang, Y. F. Song, L. Cronin, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14408–14409.
- 17) D. Li, J. Song, P. Yin, S. Simotwo, A. J. Bassler, Y. Aung, J. E. Roberts, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14010–14016.
- 18) P. Yin, T. Li, R. S. Forgan, C. Lydon, X. Zuo, Z. N. Zheng, B. Lee, D. Long, L. Cronin, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13425–13432.
- 19) A. Nisar, J. Zhuang, X. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1130–1135.
- 20) A. Nisar, Y. Lu, J. Zhuang, X. Wang, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3187–3192.
- 21) A. Nisar, J. Zhuang, X. Wang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3745–3751.
- 22) T. Noguchi, C. Chikara, K. Kuroiwa, K. Kaneko, N. Kimizuka, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6455–6457.
- 23) T. Noguchi, N. Kimizuka, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 599–601.
- 24) M. A. Morikawa, M. Yoshihara, T. Endo, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1358–1359.
- 25) T. Shiraki, M. A. Morikawa, N. Kimizuka, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2008**, *47*, 106–108.
- 26) R. Nishiyabu, C. Aimé, R. Gondo, T. Noguchi, N. Kimizuka, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9465–9468.
- 27) R. Nishiyabu, N. Hashimoto, T. Cho, K. Watanabe, T. Yasunaga, A. Endo, K. Kaneko, T. Niidome, M. Murata, C. Adachi, Y. Katayama, M. Hashizume, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2151–2158.
- 28) C. Aimé, R. Nishiyabu, R. Gondo, N. Kimizuka, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3604–3607.
- 29) A. Troupis, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5579–5586.

- 30) A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1911–1914.
- 31) H. Li, S. Pang, X. Feng, K. Müllen, C. Bubeck, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6243–6245.
- 32) P. Catalysts, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3717–3721.
- 33) H. Tsukube, T. K. Iwachido, T. N. Liberal, H. Arts, **1986**, 1079–1080.
- 34) S.-W. Wang, W. Liu, R. H. Colby, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1862–1873.
- 35) X. Lin, W. Li, J. Zhang, H. Sun, Y. Yan, L. Wu, *Langmuir* **2010**, *26*, 13201–13209.
- 36) X. Lin, Y. Wang, L. Wu, *Langmuir* **2009**, *25*, 6081–6087.
- 37) K. Ishiba, T. Noguchi, H. Iguchi, M-a. Morikawa, K. Kaneko, N. Kimizuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017** (DOI: 10.1002/anie.201612473).
- 38) K. Ishiba, D. Kichise, H. Iguchi, M-a. Morikawa, N. Kimizuka, *Chem. Lett.* **2017**, *46* (DOI: 10.1246/cl.161124).

第 6 章 結論

本論文の総括と今後の展望について述べる。

6-1 本論文の総括

本論文では、結晶やイオン液体、分子性液体のような凝縮系光応答分子が示す光異性化や光還元現象に連動した機能を開拓することを軸として以下の 3 点を中心に研究を行った。溶液中に分散した分子では見られない、凝縮系に特有の現象として相転移や溶媒中での溶解・析出現象に着目した。

- (i) フォトクロミック分子の光異性化に基づく相転移
- (ii) 水中における非イオン性フォトクロミック分子の溶解性制御
- (iii) アニオン性金属酸化物クラスターと有機カチオンによる光応答性ナノ構造の形成とフォトドックスを利用した形態制御

以下、それぞれの章で得られた結果を要約する。

第 2 章では、両親媒性アゾベンゼン誘導体と液体アントラセン誘導体、アリールアゾピラゾール誘導体の合成を行った。

第 3 章では、イオン性アゾベンゼン誘導体の結晶が紫外光の照射による *trans* → *cis* 光異性化によって融解し、可視光照射による *cis* → *trans* 光異性化によって再び結晶化する現象を見出した。通常、堅い結晶中においてはアゾベンゼンの異性化に必要な体積が確保されていないため、光異性化が起こりにくいことが知られているが、嵩高いオリゴエーテルアンモニウム基を導入してアゾベンゼン間の相互作用を弱める分子設計により、結晶中での光異性化が達成された。また、アゾベンゼンの *cis* 体は平面性が低いため、分子間相互作用が弱まることで液体へと相転移した。この光誘起相転移はアゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化に呼応して可逆的に見られた。

更に、この光誘起相転移を光エネルギーの分子貯蔵に応用した。これまで、光エネルギーをフォトクロミック分子の光異性化、即ち分子の構造変化として蓄積する手法が開発されてきた。しかし、従来の研究は光異性化が容易に進行する溶液中において検討されており、溶媒希釈によるエネルギー密度の低下や、蓄熱容量がフォトクロミック分子に依存することが問題であった。凝縮系のアゾベンゼン誘導体を用いることによりエネルギー密度が向上し、相転移に伴う潜熱をアゾベンゼンの異性化による蓄熱に上乗せすることで蓄熱容量も溶媒中のアゾベンゼンの約 2 倍まで向上できることが明らかとなった。このように、凝縮系光応答材料を用いるアプローチが光エネルギー貯蔵に有効であることが判った。

また、イオン液体の特徴であるイオン伝導性に着目し、光誘起相転移によるイオン伝導性の光スイッチングを達成した。イオン液体の *trans-cis* 光異性化のみではイオン伝導性がほとんど変わらないのに対し、相転移前後でイオン伝導性が最大 16,000 倍も変化した。

第 4 章では、アリアルアゾピラゾール誘導体の *trans* 体と *cis* 体の水に対する溶解度が大きく異なることを見出し、水中での *trans* → *cis* 光異性化による結晶の溶解と *cis* → *trans* 光異性化による再結晶化を達成した。第 3 章では凝縮系光応答分子間の相互作用に着目して分子の相変化に結び付けたのに対し、第 4 章では光応答分子と溶媒の親和性を光制御することに着目した。このように溶解度に大きな差が現れたのは、アゾ化合物の *cis* 体が *trans* 体に比べて高い双極子モーメントを有するためである。アゾベンゼンにおいても *cis* 体と *trans* 体では水への溶解度に差があるが、疎水性が高すぎるため、溶解度の値は極めて低い。一方、ここで用いた化合物はベンゼン環より親水的なピラゾール環を有するため、中性の分子でありながら *cis* 体は 32 mM という高い溶解度を示した。

また、この光誘起溶解・結晶化を水中における固-液界面形成現象と捉え、蛍光色素共存下で結晶化を行うことにより、アリアルアゾピラゾール誘導体結晶の疎水性表面に蛍光色素が吸着することを見出した。結晶に吸着した蛍光色素は束縛条件にあるため分子の振動が抑制され、溶液中よりも強い発光を示した。このように、自己組織化の足場となる固-液界面を光によって形成させることに成功した。

第 5 章では、光応答分子としてアニオン性の金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレート (POM) を取り上げ、有機カチオンとのイオン対形成による自己組織化と得られたナノ構造体の光還元特性について述べた。まず、POM の対カチオンとして第 3 章において両親媒性分子の親水部として用いたオリゴエチレングリコール鎖を持つ 3 級アンモニウムを導入した。このアンモニウムと POM を適切な比で混合することにより、厚さ 20 nm 程度のナノシートの形成に成功した。また、オリゴエチレングリコール鎖を持つ一級ジアンモニウムと POM を混合すると、一辺が 100 nm 程度の平行六面体ナノ結晶が得られた。以上のように、POM と柔軟な構造を有するエーテルアンモニウムを水中で混合するだけという簡便な操作により水中において POM の自己組織化によるナノ構造体を得ることに成功した。

また、POM シートに光を照射して光還元を誘起すると、還元された POM の水溶性の高さからシートが水に溶解する現象を見出した。更に、POM シートに対して局所的に光を照射することにより、部分的なシートの溶解を誘起し、POM シートのトップダウン的な形態制御にも成功した。また、銀イオン存在下において POM シートへの光照射を行ったところ、POM シート表面に銀ナノ粒子が析出することを見出した。ここでは、POM が電子メディエータとして振る舞うことにより、POM シート表面に銀ナノ粒子の成長が見られた。このような銀ナノ粒子の析出現象を利用すると、POM シートへの局所的な光照射により自在に Ag^0 を描画できることも明らかにした。

6-2 今後の展望

本研究で得られたアゾベンゼン誘導体の光誘起相転移による光エネルギー貯蔵やイオン伝導性制御に関する知見は、巨視的な結晶-液体相転移に連動して複数の機能や物性を制御する「フェーズクロスオーバー化学」という概念の創出に繋がることが期待される。実際、近年光誘起相転移の化学が勃興しつつある。例えば、金属錯体から成るイオン液体の相転移¹⁾や、光異性化によるガラス転移点制御²⁾などがある。また、細孔を有するアゾベンゼン誘導体結晶の光相転移に基づくガス吸着特性制御³⁾も報告されており、ここでは結晶の高秩序と液体の無秩序性をうまく利用している(図 6-1)。このような秩序性の差を大きくすることで、更なる機能の発現が期待される。例えば、光誘起相転移により単結晶のようなモノドメインの結晶を作製することができれば、異方的なイオン伝導性などの高次機能を付与できる可能性がある。また、本論文では固-液相転移に着目したが、固-気相転移や気-液相転移など他の状態変化を光により誘起できれば、光エネルギー貯蔵における蓄熱容量の向上など更なる展開が可能になると考えられる。

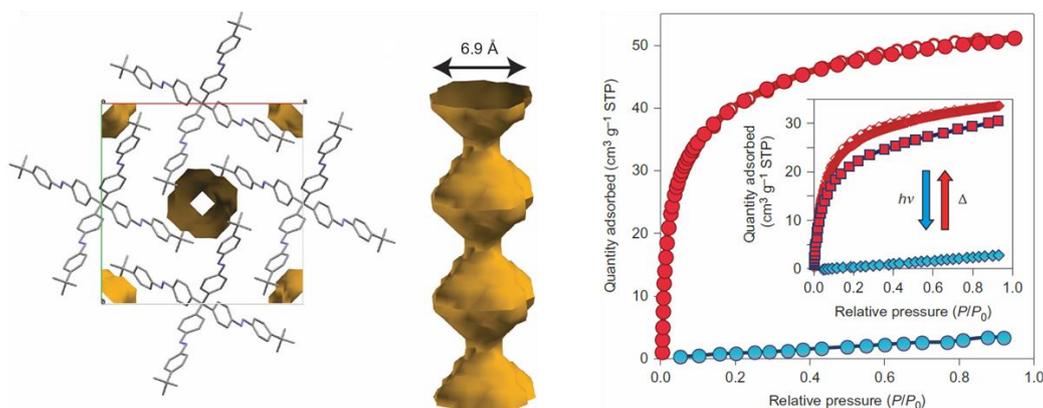


図 6-1. 光誘起相転移を示すアゾベンゼン誘導体の多孔性結晶構造と CO₂ 吸着の光制御.³⁾

第 3 章においては光エネルギー貯蔵における蓄熱容量に着目したが、それ以外にも改善すべき新たな問題が浮き彫りになってきた。第一にエネルギーの貯蔵時間に関する問題が挙げられる。アゾベンゼンの *cis* 体は室温で保管していると *trans* 体へ熱異性化してしまう(図 3-31)。即ち、蓄えたエネルギーの漏れ出しが生じる。それを防ぐためには、*cis* → *trans* 熱異性化における活性化エネルギーを高めて *cis* 体の熱安定性を向上させる必要があるだろう。このためには、*cis* 体の高密度集積化により *trans* 体への構造変化を抑制するなど、新しい超分子化学的アプローチも必要となるであろう。また、アゾベンゼン以外の準安定状態が安定なフォトクロミック分子(スチルベン、アリールアゾピラゾール、アントラセン等)を用いることも必要になると考えられる。そして、エネルギーを長期間蓄えることができた場合、それを取り出す手法の開発も必須となる。本論文では加熱により *cis* → *trans* 熱異性化を誘起しており、熱エネルギーを取り出すために熱を利用している。そこで、*cis* → *trans* 異性化を誘起する触媒について種々検討したが、有効な結果は得られなかった。理想的には、力学的な刺激などにより、準安定状態にある異性体を最安定状態の異性体に戻すことができれば、オンデマンドなエネルギーの取り出しが可能になると考えられる。

また、アゾベンゼンを用いる **Solar Thermal Fuels** における第二の問題として、光異性化に紫外光を必要とし、紫外光以外の光を有効利用できていない点が挙げられる。太陽光に含まれる紫外光の割合はエネルギーベースで 5~6 % であり、大部分は可視光や赤外光といえる。これらの光によりフォトクロミック分子の光異性化を誘起できれば、**Solar Thermal Fuels** の更なる発展が期待できる。そのための戦略として、筆者はアップコンバージョンという手法に注目している。

アップコンバージョンとは低いエネルギーの光をより高いエネルギー状態に変換する技術であり、特に近赤外光や可視光を変換して、より波長の短い可視・紫外域の発光として取り出すアップコンバージョン発光に関する研究が盛んに展開されている^{4),5)}。とりわけ三重項-三重項消滅 (**Triplet-Triplet Annihilation; TTA**) を経るアップコンバージョンは、太陽光程度の低強度の光でも変換可能であるため、**Solar Thermal Fuels** と組み合わせるにあたり好都合である。**TTA** 機構によるアップコンバージョン発光においては、三重項増感剤であるエネルギードナーと発光体であるアクセプターを用いる。長波長域に吸収を有するドナーを励起し、**TTA** を経て短波長域に吸収を有するアクセプターの励起状態が生成することにより励起光よりも波長の短い発光が得られる。これまで、アップコンバージョンとフォトクロミック分子の光異性化を組み合わせた研究が報告されているが、いずれもアップコンバージョン発光を示すドナーとアクセプターのペア (**Pt** オクタエチルポルフィリン・ジフェニルアントラセンなど) からの発光によりフォトクロミック分子を励起する系である(図 6-2)^{6),7)}。

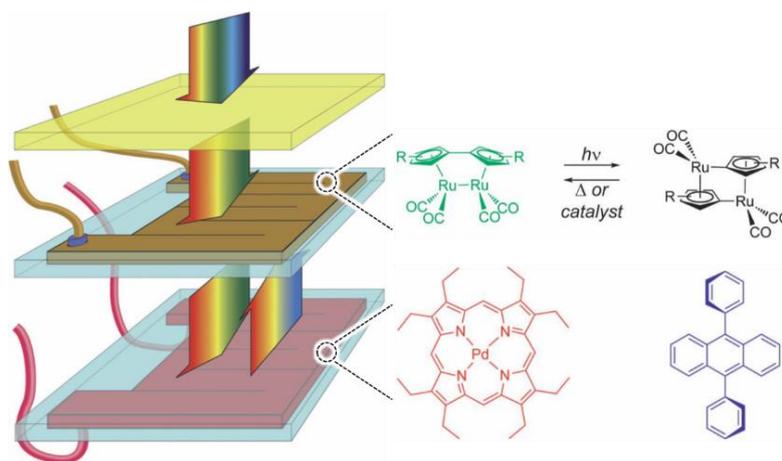


図 6-2. アップコンバージョン発光によるルテニウム錯体のフォトクロミズムの模式図。⁶⁾
ルテニウム錯体とアップコンバージョン色素の溶液をそれぞれマイクロ流路に流し、白色光を照射すると、ルテニウム錯体が吸収できない長波長の光をアップコンバージョン色素が短波長の光に変換しルテニウム錯体を励起する仕組み。

このようなアップコンバージョン発光を光源としたフォトクロミック分子の光異性化では、複数のステップを経ることによる異性化量子収率の低さが問題であった。もしフォトクロミック分子を TTA におけるアクセプターとして用いることで直接フォトクロミック分子の励起状態を作ることができれば、より高い効率での光異性化が達成されることが考えられる (図 6-3)。

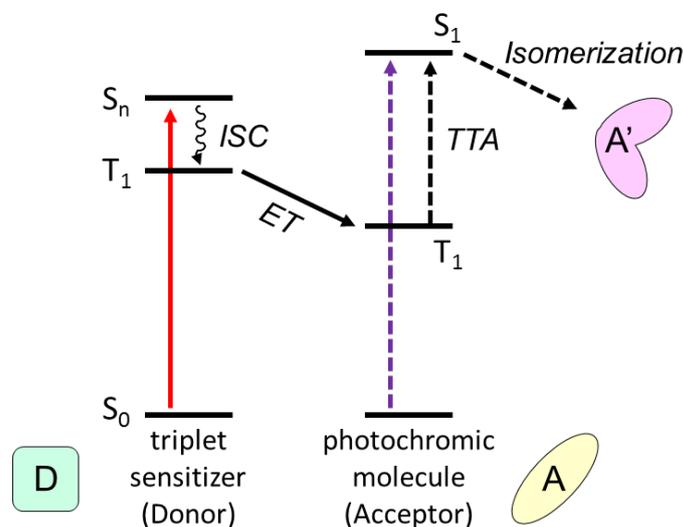


図 6-3. TTA 機構に基づくフォトクロミック分子の光異性化の模式図.

実際に、Hecht さんも総説において TTA によるフォトクロミック分子の異性化が理論上は可能であることについて言及しているが、未だ報告例がないと述べている⁸⁾。筆者もアゾベンゼンをアクセプターに用いたアップコンバージョンについて検討したが、三重項エネルギー準位の兼ね合いからアゾベンゼンの可視光による異性化を観測することはできなかった。そこで、スチルベン誘導体やチオインジゴなどエネルギー準位の制約を満たすフォトクロミック分子についても検討した。しかし、光反応により生じる異性体が三重項エネルギーのトラップとなり、可視光による光異性化を達成することは容易ではなかった⁹⁾。これらの課題を解決して、可視光や近赤外光によるフォトクロミック分子の異性化を達成できれば、全波長対応の Solar Thermal Fuels の開発が可能となり、エネルギー問題の解決に繋がると期待される。

本論文では、光応答分子の相転移や結晶の溶解・析出現象に伴って、光エネルギー貯蔵や材料の形態制御を行えることが明らかとなった。このように、これまで希薄溶液中で扱われることが多かった光応答分子を凝縮系という新たな視点で眺めることにより、新しい高次機能を創出することができた。これらは、分子組織化学をはじめ多くの分野にわたって有用な技術となるであろう。

参考文献

- 1) Y. Funasako, S. Moria, T. Mochida, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6277–6279.
- 2) H. Zhou, C. Xue, P. Weis, Y. Suzuki, S. Huang, K. Koyonov, G. K. Auernhammer, R. Berger, H. Butt, S. Wu, *Nat. Chem.* **2016**, doi:10.1038/nchem.2625
- 3) M. Baroncini, S. Agostino¹, G. Bergamini¹, P. Ceroni¹, A. Comotti, P. Sozzani, I. Bassanetti, F. Grepioni, T. M. Hernandez¹, S. Silvi¹, M. Venturi, A. Credi, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 634–640.
- 4) T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2560–2573.
- 5) N. Kimizuka, N. Yanai, M-a. Morikawa, *Langmuir* **2016**, 32, 12304–12322.
- 6) K. Björjesson, D. Dzebo, B. Albinsson, K. M. Poulsen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 8521–8524.
- 7) Z. Jiang, M. Xu, F. Li, Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16446–16453.
- 8) D. Bléger, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11338–11349.
- 9) 石場啓太 未発表資料

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧なるご指導を賜りました九州大学大学院工学研究院の君塚信夫主幹教授に心より御礼申し上げます。

本論文執筆にあたりまして、副査をお引き受けいただき、多くのご教示、ご助言を賜りました山田淳教授、神谷典穂教授に厚く御礼申し上げます。

共同研究において多くのご教示、ご助言を賜りました(株)デンソー 伊藤みほ様、岩瀬勝則様、川北美香様、外山泰弘様に厚く御礼申し上げます。

研究室において、本研究について終始ご指導を賜りました森川全章助教に心から感謝いたします。本研究ならびに論文の作成に多くのご便宜を与えて下さった藤川茂則准教授、山田鉄兵准教授、楊井伸浩准教授、井口弘章東北大学助教、松野和美テクニカルスタッフ、末松あずさテクニカルスタッフに心から感謝いたします。また、研究室において共に研究した博士研究員、先輩、後輩諸氏に深く感謝いたします。

最後に、9年間にわたる長い学生生活において経済的・精神的に支援してくれた両親に感謝します。

石場啓太