



Title	定常光で駆動するアゾベンゼン誘導体含有結晶の機械的自励振動の創出 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	池上, 智則
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13231号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69929
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Tomonori_Ikegami_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

総合化学専攻 博士（理学） 氏名 池上 智則

学 位 論 文 題 名

定常光で駆動するアゾベンゼン誘導体含有結晶の機械的自励振動の創出

マイクロマシンや分子ロボットの実現に向けて、分子マシンと称される機能性分子が数多く提案されてきた。これらの分子マシンを用いて、エンジンのように方向性のないエネルギーを継続して方向性のある力学的仕事へ変換する機構の構築が目指されている。しかし、この実現は次の2つの課題から容易ではない。一つは巨視スケールでは、ばらばらに動く個々の分子マシンの動きは増幅されず、仕事として取り出せない点である。もう一つは、化学反応は巨視的には、平衡に向かって進行し、平衡へ到達後には見かけ上反応が止まるため、継続しない点である。これらの課題の解決には、「分子の動きを連動させる協同的な仕組み」とともに「反応の方向を制御する仕組み」が必要である。動きに方向性を持たない分子マシンと、変化のない定常的な刺激を用いて、巨視スケールでの継続的な力学的仕事への変換はこれまでに行われておらず、これを達成すれば新たなアプローチとなる。

本論文では、機械的自励振動の創出とその機構の解明、および自励振動する分子集合体とその構成分子の設計指針の構築を目指した。

本論文は4章で構成される。第1章では分子マシンによる継続的で方向性を持った運動について、生体系の例や人工的に実現しようとするこれまでのアプローチを概説した後、本研究の目的を述べた。

第2章では、アゾベンゼン誘導体(**C4AC6**)とオレイン酸から形成される板状集合体の、定常光で駆動する機械的自励振動を実現し(図1)、その自励振動発現機構の解明を行った。本系は定常光照射下でのランダムな光化学反応を継続的に巨視的な力学的仕事へ変換する。粉末X線回折実験とHPLCによる分析から、振動する板状集合体は結晶であり、結晶中の**C4AC6**とオレイン酸の組成が6:4であることを明らかにした。自励振動の運動解析から、振動は4つの過程(Step1–Step4)からなる矩形波を描き、このうちStep1とStep3が一光子過程で

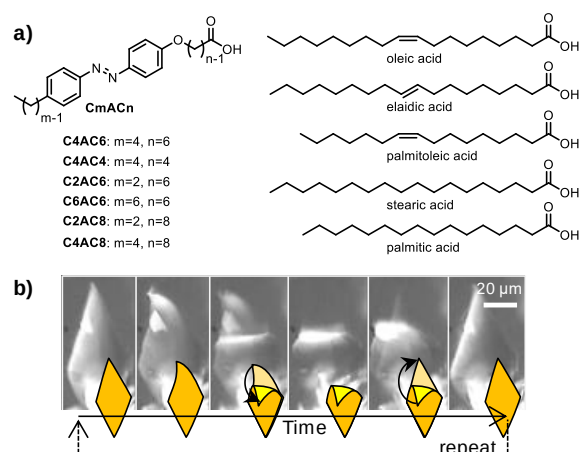


図1 a) 本研究に用いた分子。b) 波長435 nmの青色光照射下における**C4AC6**-オレイン酸混合結晶の振動運動の顕微鏡像。

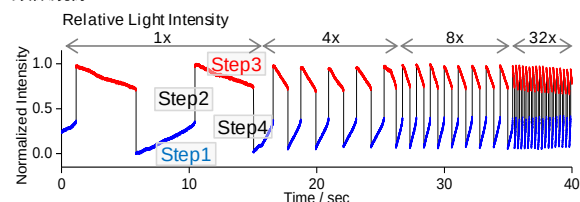


図2 動画解析により得た青色光照射下における振動の時間プロフィール。照射光は相対光量1倍、4倍、8倍、32倍で切り替えている。

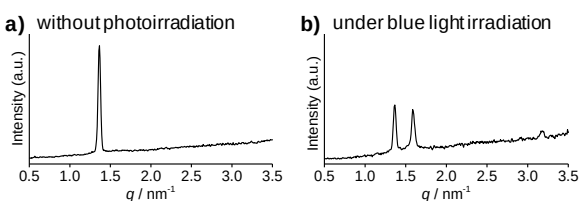


図3 **C4AC6**-オレイン酸混合結晶の小角X線回折パターン。
a) 暗所での測定結果、b) 青色光照射下での測定結果。

あることがわかった(図 2)。また Step1 と Step3 の光波長依存性から、Step1 では **C4AC6** の *cis* 体が増加し、Step3 では *cis* 体が減少するという Step1 と Step3 で反応方向が切り替わることを明らかにした。さらに、小角 X 線回折測定から、青色光照射下で結晶が相転移することが判明した(図 3)。以上から、本振動現象は「双安定な結晶相間の相転移」と「相転移と連動した光異性化方向の切り替わり」の協同によって発現すると結論された。

第 3 章では、第 2 章で実現した自励振動する結晶の合成的設計指針の構築に向け、振動する結晶形成における構成分子の効果の解明、および振動する結晶の構造の解明を目的とした。そこで、結晶を構成する成分分子種の種類(図 1a)・成分数・組み合わせを変え、自励振動する結晶が形成されるか否かを調査した。まず緩衝水溶液からの再結晶によって調製した **C4AC6** 単一成分結晶が振動

することを見出した。すなわち、**C4AC6**-オレイン酸混合結晶だけでなく、他の組成でも振動を発現する。さらにアゾベンゼン誘導体 **C2AC6**、**C4AC4**、**C6AC6** 含有結晶においても振動を発現することを見出した。これらの振動する結晶の形成には脂肪酸の必要・不要の差があり、脂肪酸は、混合結晶の成分となること、および、アゾベンゼン誘導体の可溶化や結晶の発生から成長という結晶の形成過程においてもその役割を果たすことが推測された。

さらに振動する結晶を、結晶の長周期(*d*)から 2 つの集団に分類した(表 1)。長周期が 4.7 nm 程度のものが Class I であり、その長さの半分以下のものが Class II である。この分類とアゾベンゼン誘導体の分子長の間には相関があり、Class I は比較的長い分子から、Class II は短い分子から形成された。また Class I である **C4AC6** 結晶の単結晶 X 線構造解析に成功し、結晶中ではアゾベンゼン分子が長軸である *c* 軸方向に配列していることがわかった(図 4a)。また、結晶はやや固い層(図 4b 緑色)と極めて柔らかい層(図 4b 赤色)が交互に繰り返した構造であった。この柔らかい層が光異性化反応の反応場になっていると推察された。一方で、Class II の結晶は、粉末 X 線回折の結果から考えて、アゾベンゼン分子が長周期方向に対して傾いて配列した構造であると推測される。Class I では矩形波的な段階型の振動運動を示し、Class II は滑らかな波打ち型の振動運動を示した。この巨視的な運動モードの違いは結晶構造の特徴の違いに由来すると考えている。

第 4 章では第 1 章から第 3 章を総括し展望を述べた。

以上のように本研究は、動きに継続的な方向性を持たない分子マシンを用いても、「可逆な反応の効率の切り替わり」と「分子集合体の双安定構造の切り替わり」が協同することによって、方向性を持たないエネルギーを継続した巨視的な力学的仕事へ変換するアプローチの一つを達成した。

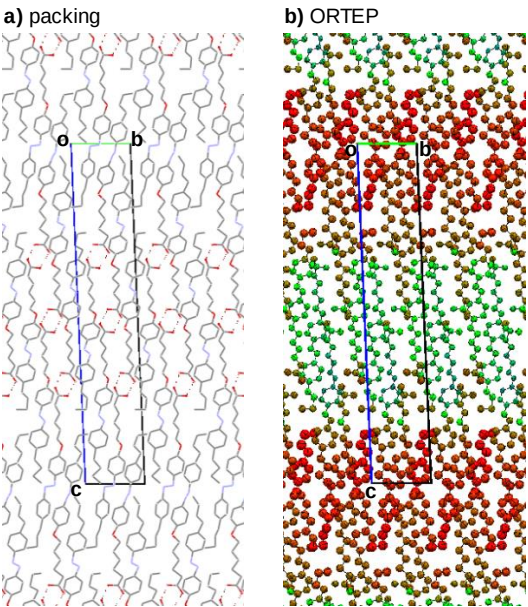


図 4 a) 緩衝水溶液から再結晶した**C4AC6**結晶の結晶構造とb) そのORTEP図 (赤：原子変位因子が大きい原子、緑：原子変位因子が小さい原子)。

表 1 自励振動する結晶の分類.

	Class I	Class II
Components	C4AC6 C4AC6-oleic-acid C4AC6-oleic acid-stearic acid C6AC6-oleic acid-stearic acid	C2AC6 C4AC4-palmitoleic acid C4AC4-palmitic acid
<i>d</i> -spacing	around 4.7 nm	less than half of that of Class I
Type of oscillation	Bending-unbending motion	Waving motion