HOKKAIDO UNIVERSITY

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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　池上　智則

審査担当者

主査　教授　佐田 和己
副査　教授　武田 定
副査　教授　佐藤 敏文
副査　教授　居城 邦治
副査　助教　景山 義之

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

分子マシンを用いて、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エンジンのような機構の構築が注目を集めているが、この実現は容易ではない。理由の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。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、平衡到達後には見かけ上反応が止まるためである。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いない。

本学位論文では、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について述べられている。

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研究を概説し、研究の目的が記されている。

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の実現と、その自励振動発現機構の明確化が行われている。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。振動する板状集合体は結晶であり、C4AC6 とオレイン酸が 6:4 の組成比で混合したもの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 が一光子過程であることを解明した。また、Step1 では C4AC6 の *cis* 体が増加し、Step3 では *cis* 体が減少するという Step によって、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を説明した。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ことを解明した。

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指した考察が行われている。結晶を構成する成分分子種の種類・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。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。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。脂肪酸は、結晶の調製過程における基質の可溶化や結晶成長過程での役割とともに、混合結晶の成分となることによる振動運動の効率化に寄与していると考察した。

さらに振動する結晶を、結晶の長周期から 2 つの集団に分類した。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。Class I である C4AC6 結晶の単結晶 X 線構造解析に成功した。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を見出し、結晶はやや固い層と極めて柔らかい層が交互に繰り返した構造であることを解明した。この柔らかい層が光異性化反応の反応場になっていることを考察した。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ことを推測した。Class I では矩形波の振動運動を示し、Class II は滑らかな波打ち型の

振動運動を示すことを見出し、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察した。

第４章では第１章から第３章を総括し、当該分野における本成果の位置付けを述べている。

これを要するに、著者は、動きに継続的な方向性を持たない分子マシンを用いて、「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」を協同させることによってリミットサイクル振動を実現し、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ための新規で独創的な概念を示した。リミットサイクル振動は生命現象において見られる振動現象であり、著者の成果はこれらの学術分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。