2022 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	齊藤 尚平
研究機関名	京都大学大学院理学研究科
所属部署名	大学院理学研究科
役職名	准教授
研究課題名	分子技術による π スタック機能分子系の刷新
研究実施期間	2022 年 4 月 1 日～2023 年 3 月 31 日

研究成果の概要

本年度は、紫外光照射の ON/OFF だけで可逆的に軟化・変形するソフトマテリアルとして、①超分子接着材料 (TP-FLAP) および②シリコン高分子ゲル (FLAP-PDMS) を開発した。これらの材料の構造構築と可逆応答メカニズムには、独自に開発した V 字型分子 FLAP が自発的に集積して二重 π スタッキング構造を形成しやすいことを利用している。このような光照射中だけ一時的に軟化する材料の開発は、将来の「可逆 3D プリンター」の実現につながると期待される。

①で開発した超分子接着材料は、紫外光照射中のみ軟化して接着力が大幅に低下し、光照射を止めると自発的に接着力が戻る。そこで、光軟化のメカニズムを明らかにするべく詳細な実験を実施した。その結果、独自の V 字型分子 FLAP が S_1 励起状態で強力な芳香族性を獲得し、素早く平面化して励起分子近傍の集積構造が崩れることが光軟化に深く関係することがわかった。実際、化学構造が酷似しているが励起状態芳香族性を発現しない比較化合物を合成したところ、パッキング構造は酷似しているものの、超分子材料の光軟化挙動が消失した。他にも、サーモグラフィーを使った温度計測、レーザー科学者との共同研究 (超高速分光および超高速構造解析) などを経て、光軟化のメカニズムが励起状態芳香族性を引き金とした構造乱れであることを突き止めた。アメリカで開催された国際学会 ICESAA2 にて招待講演を受け、本成果を発表した。

②で開発した材料では、PDMS 高分子の両末端に FLAP 分子骨格を化学的に導入した。無溶媒の高分子では紫外光応答が見られなかったものの、有機溶媒を含ませると V 字型 FLAP 分子の集積が物理架橋となってゲル化が進行し、光軟化挙動が観察された。こちらの材料では、光熱効果による物理架橋の崩壊と、FLAP 分子の自発集積による物理架橋の修復が可逆応答のメカニズムであると予測される。