

## 審査の結果の要旨

氏名 細野暢彦

光や熱などの外部刺激により可逆的に構造を変えるアゾベンゼンやジアリールエテンといった機能分子群が知られている。しかし、それら個々の分子の変形を材料の巨視的動きに直接結びつけるための方法論の開拓は未だ残されたままであり、現在に至るまで有機・高分子化学者が意識し続けてきた問題である。一方、生体の筋肉の動きは、ナノメートルスケールの微少なタンパク質の運動が、巨視的サイズまで三次元的に発達した階層構造を経由することで効率的に伝搬・増幅され達成されている。これに倣い、本論文では分子レベルの事象を素材の巨視的変形に結びつけるための方法論の開拓を目的として、階層構造に着目したコンセプトを提案している。合成化学的に階層構造を構築するための戦略として、ポリマーブラシと呼ばれるシリンダー形状を有する分岐型高分子を用いた系を独自に考案し、研究を展開している。

序論では、まず過去に報告された主な刺激応答性材料と生体の筋肉組織を、動作原理および内部構造の違いから比較している。そして、分子レベルの事象を巨視的レベルにまで増幅するためには、階層構造を経由した段階的伝搬が重要であるというコンセプトを打ち出している。そのコンセプトに則し、ポリマーブラシをモチーフとした分子設計を提示している。具体的に、そのポリマーブラシは、ポリメタクリレートを主鎖とし、側鎖には光応答性分子であるアゾベンゼンを3個直列に連結した分子デザインとなっている。この設計により、分子内に共有結合的に二段階の階層構造を構築できる。申請者は、ここで合成したポリマーブラシが「ホットプレス法」という極めて簡単な手法により大面積かつ三次元的に配向し、多段階階層構造を有する自立フィルムを形成するという、他に類を見ない新奇な現象を発見し、これについて次章以降に報告している。さらに、そのホットプレス法で加工したポリマーブラシフィルムは、光照射に反応して大きく変形応答することを見いだしており、本論文中でそのメカニズム解明に至るまでの詳細な検討がなされている。

第1章では、デザインしたポリマーブラシの合成および、光応答挙動について述べている。紫外可視吸収スペクトル測定により、このポリマーブラシに高密度に組み込まれたアゾベンゼンは、紫外・可視光照射に応じて溶液状態、固体状態に関わらずシス・トランス光異性化を起こすことを示している。

第2章では、このポリマーブラシの自己組織化的秩序構造形成について述べている。示差走査熱量測定から、このポリマーブラシは加熱冷却過程で中間相を発現することを見いだしており、この中間相温度領域における放射光X線を用いた詳細な構造解析により、ポリマーブラシが加熱冷却過程で自己組織的に二次元矩形格子構造を形成することを示している。すなわち、このブラシの秩序構造形成を利用することで、三段階目の階層構造の構築に成功している。

第3章では、ホットプレス法を用いたポリマーブラシのフィルム化および得られたフィルムの詳細な構造解析について述べている。このポリマーブラシを、市販の延伸テフロンシートで挟んでホットプレスし加工するだけで、光照射に応答して可逆的に湾曲変形するフィルムが得られる。このポリマーブラシフィルムについて放射光X線を用いた詳細な構造解析を行っており、その二次元散乱像から、フィルム内でポリマーブラシは、大面積で側鎖が表面に対して平行に、主鎖が表面に対して垂直になるように配向していることを明らかにしている。これにより、四段階目の階層構造を実現できたと述べている。さらに、ホットプレスで得られたフィルムの二次元X線散乱像を定量的に解析することでフィルム内の矩形格子の配向度を見積もっており、厚さ5マイクロメートルのフィルムでは配向度90%、厚さ10マイクロメートルのフィルムでは40%という結果を得ている。これに従い、ホットプレスを用いて得たポリマーブラシフィルムは、表裏で別々の配向構造を持った「バイモルフ構造」となっていることを示している。このポリマーブラシの特異な大面積配向は、ホットプレス時において、延伸テフロンシートに刻まれたポリテトラフルオロエチレンの一次元分子配向を、ポリマーブラシ側鎖が認識し、表面に対して水平かつ延伸方向に対して平行に配向し、その結果、大面積で主鎖が表面に垂直に配列するためであると考察している。すなわち、ポリマーブラシ特有のシリンダー構造によって、延伸テフロンシートに存在する一次元の分子配向情報が転写・翻訳された結果、フィルム内部の三次元的配向が達成されたと結論している。

第4章では、フィルムの光応答のメカニズムについて調査しており、ホットプレス時にバイモルフ・フィルムの表裏で別々に発生する残留応力のバランスが応答の鍵であることを突き止めている。ポリマーブラシの二次元格子は、ホットプレス時の冷却過程で異方的に変形し、フィルム表裏に残留応力を発生させる。光照射によって起こる微少なアゾベンゼンユニットの構造変化は、側鎖を伝わり、ブラシの変形を引き起こす。さらに、その変化は二次元格子の変形、フィルム表面の伸縮へと階層的に伝搬され、結果としてフィルム表裏の応力バランスを崩すことによってフィルム全体の変形へと大きく増幅される。実際に、光を照射し湾曲したフィルムのアゾベンゼンの異性化率を $^1\text{H}$  NMRを用いて見積もり、わずか1.5%であることを示している。このように、材料に作り込まれた一連の三次元的階層構造を経由させることで、分子レベルの運動を材料全体の運動へと伝搬・増幅させることに成功した例は過去にない。

以上、本論文では、機能分子の足場としてブラシ状高分子「ポリマーブラシ」を用いた系を考案し、大面積かつ階層的分子配列を一挙に達成させる手法の開拓に成功している。さらに、本手法によって達成された分子の大面積階層構造により、分子レベルで起こる事象の効率的な伝達・増幅が可能となり、結果としてマクロスケールの機能発現に通じることを実証している。この発見は、刺激応答性材料開発の発展に寄与するばかりでなく、あらゆる有機デバイスの性能を飛躍的に向上させる新技術につながる可能性が顕著である。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。