

## 審査の結果の要旨

氏名 郭素芳

光応答性材料は幅広い応用の可能性から注目を集めている。アゾベンゼンは代表的なフォトクロミック分子であり、紫外/可視光照射によって可逆的にトランス-シス異性化し、分子形状や分子長の大きな変化を示す。固体材料中においてこのような光異性化を起こすことで、マクロな形態やサイズの変化によるアクチュエータなどへの応用が期待できる。従来、有機高分子系を中心に盛んに研究が行われ、アゾベンゼン基の空間配置や配向制御の重要性が示されてきたが、得られる材料の化学的・熱的安定性の向上が課題として挙げられる。一方、無機高分子の一つである有機シロキサンは、無機骨格に由来する高い安定性を有し、Si-C 結合を介して様々な有機成分を導入可能なことから有望な物質系であるが、構造制御が困難であるという問題があった。

本博士論文では、明確な構造を有するアゾベンゼン修飾型の有機シロキサンの新規合成法を開発し、構造と光応答性の相関について検討を行っている。特に、シリル基を有するアゾベンゼン分子の自己集合プロセスによりナノスケールの周期構造を構築し、さらにアゾベンゼンの固定化・配列状態や周囲の自由体積を変化させることで、光応答性材料の設計指針を得ることを目指している。

本博士論文は「Synthesis of Photo-responsive Organosiloxane Materials Containing Azobenzene Groups (アゾベンゼン基を有する光応答性有機シロキサン材料の創製)」と題し、Chapters 1~5 から構成されている。

Chapter 1 では、フォトクロミック分子を用いた光応答性材料の特徴やその合成と性質に関する従来の研究例など本研究の背景について述べている。特にアゾベンゼンがシロキサン骨格中に導入された無機有機ハイブリッド材料に関する従来の取り組みと課題を示し、本研究の位置づけを明確にしている。

Chapter 2 では、アルコキシシリル基(-Si(OEt)<sub>n</sub>Me<sub>3-n</sub>)やケージ状のオリゴシロキサン(-Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>H<sub>7</sub>)で修飾された新しいアゾベンゼン分子の合成と、それらの光応答挙動について検討を行っている。アリロキシ(-OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)基でパラ位が置換されたアゾベンゼンを用い、Si-H 基との反応によってアゾベンゼンの片側あるいは両側に柔軟なアルキレン鎖を介してシリル基が結合した分子が高収率で得られており、溶液中で紫外/可視光照射によって可逆的に異性化することを紫外

可視分光法によって確認している。また、アゾベンゼンの両側にシリル基を有する分子は常温で分子結晶を形成し、融点が比較的低い場合は光照射によって融解が起こることを見いだしている。

Chapter 3 では、Chapter 2 で得られた分子のシリル基の加水分解・縮重合反応によりシロキサン骨格を形成し、得られた試料の構造評価を X 線回折や固体 NMR などを用いて行うと同時に、光応答性について調べている。アゾベンゼンの片側にアルコキシシリル基を有する分子は自己集合によって多層（ラメラ）構造の薄膜を形成することを示し、さらにアルコキシ基の数 ( $n$ ) の違いによって、シロキサン層の構造だけでなく層間におけるアゾベンゼンの配列状態が異なることを報告している。また、これらの薄膜に光照射を行うことにより部分的ではあるが可逆的なトランス-シス異性化が進行し、それに伴って層間隔の変化が起こることが示されている。紫外光照射にともなって層間隔が減少する場合 ( $n = 3$ ) と逆に増加する場合 ( $n = 2$ ) が確認されており、これは層間におけるアゾベンゼンの配向角の違いによって説明されている。一方、アゾベンゼンの両端にアルコキシシリル基を有する分子からも、加水分解・縮重合反応条件を制御することによってラメラ構造の薄膜が得られている。これらの試料においては光照射によるトランス体からシス体への異性化がほとんど進行せず、両端がシロキサン骨格に固定化されることでアゾベンゼンの自由度が著しく低下することを明らかとしている。これに対して、アゾベンゼンの両端にケージ状のオリゴシロキサンを結合させた分子では、光照射によるラメラ構造からアモルファスへの可逆的な構造変化が確認されており、これはかさ高いシリル基に挟まれることでアゾベンゼン周囲の自由体積が増加したことによると考察されている。

Chapter 4 では、ケージ状のオリゴシロキサン同士をアゾベンゼンで架橋した 3 次元網目状構造体の合成について報告している。Chapters 2, 3 で述べた合成法と異なり、アリロキシ基置換アゾベンゼンとケージ状オリゴシロキサンの 1 段階の反応によって合成されている。得られた試料はトルエン中で膨潤することから、疎水性分子を取り込むホストとして機能することを示している。

Chapter 5 では本研究で得られた成果が総括されている。また、得られた結果をふまえ、特に応用面での今後の展望について述べている。

以上、本論文ではアゾベンゼンを導入した有機シロキサン材料の合成と光応答性に関して詳細な検討が行われ、構造制御を可能とする新規な合成法が開発されると同時に、構造と光応答性の相関について重要な知見が得られている。これらの成果は、新しい光応答性材料の創出に貢献するものであり、化学システム工学の発展に寄与するところが多い。

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。