

論文内容の要旨

博士論文題目

Side Chain Length Dependent Chiroptical Switching in Si-Si Bond Polymer Aggregates
(シリコン原子を主鎖に有する高分子の凝集状態における側鎖長依存的な光学活性反転)

氏名

鈴木 望

(論文内容の要旨)

Cholesteric hard-core model provides the structural design of the switching material in solid state by controlling the pitch (p) and/or diameter of the helix (D). In spite of the applicability, the model has been neglected due to the lack of ideal polymer to test it. In this work, poly[alkyl-(*S*)-2-methylbutylsilane](alkyl group= ethyl (**PSi1**), *n*-propyl (**PSi2**), *n*-butyl (**PSi3**), *n*-pentyl (**PSi4**), and *n*-hexyl (**PSi5**)) were prepared to vary D value define in cholesteric hard-core model. To obtain the structural information of the dialkylpolysilanes samples in solution, CD measurements of all **PSi1–5** in dilute toluene (a good solvent) were carried out. MMFF94 force field parameters for silicon, carbon, and hydrogen system were optimized to carry out conformation search based on the CD data and estimate p and D . Two approaches were taken (1) estimation by the computational model taking conformational stability in account, and (2) estimation of the diameter by wide angle X-ray diffraction (WAXD) of similar poly[*n*-alkyl-(*S*)-2-methylbutylsilane]s (*n*-alkyl =*n*-decyl, *n*-undecyl, *n*-dodecyl, *n*-tridecyl, *n*-tetradecyl, and *n*-pentadecyl). For the MMFF and extrapolation of the WAXD result, the p/D values had the tendency of **PSi1** > **PSi3** > **PSi4** > **PSi5**. In the cases of **PSi3–PSi5**, their side chains are sufficiently long and have a large D to induce negative bisigned Cotton effects, while for **PSi1**, with a short side chain and small D , a positive bisigned Cotton effect is evident. Thus the dependence of the sign of Cotton effect on p/D ratio was consistent with the experimental results. The p/D values of the **PSi2**, were 3.1 and 3.2 for MMFF94 and WAXD, respectively, which are close to π . Therefore, the experimental result matched with the cholesteric hard-core theory.

(論文審査結果の要旨)

コレステリックハードコアモデルは、らせん構造の周期(p)と直径(D)を定義し、 $p/D=\pi$ で高次キラル構造の左右が逆転することを示すモデルであり、メモリー性材料・センシング材料の設計指針となり得る。しかしながら、このモデルの妥当性を検証できる①静電相互作用が小さく、②剛直で、③分子の巻き性と向きの情報が得られる適切な高分子系は知られていなかった。そこで本論文ではこれらの条件を満足する剛直らせんジアルキルポリシランを用い、モデルの妥当性を検証した。

(1)種々の側鎖長を有するジアルキルポリシランにおける実験による検証

本研究では種々の D を持つ poly [alkyl-(S)-2-methylbutylsilane] (alkyl group= ethyl, n -propyl, n -butyl, n -pentyl, n -hexyl) について、①一本鎖でトルエン溶液に分散した状態、②メタノールとトルエンの混合溶液中で凝集した状態の二状態でそれぞれ円二色性スペクトルを測定することにより、一本鎖の高分子のキラル構造と高分子集合体のキラル構造を示唆する情報を得た。

(2)高分子集合体の構造とその光学活性を関連づけるモデルの構築

CD スペクトルをキラル構造と関連づけるため、コレステリックハードコアモデルとエキシトンキラリティー法を組み合わせたモデルを構築した。

(3) p と D を見積もるための分子力場の構築

p と D を見積もるために分子の配座探索を可能にするポリシランの MMFF 分子力場を確立した。

(4)コレステリックハードコアモデルの検証

p と D を見積もるため、(3)で得られた力場を用い、上記のジアルキルポリシランの配座探索を行った。また、類似した [n -alkyl-(S)-2-methylbutylsilane] (alkyl group= n -decyl 等の長鎖系)の広角 X 線散乱から得られた p と D から、短鎖アルキル系の p/D の値を外挿した。その結果、高次キラル構造の左右が反転するものについてはそれぞれ 3.1 と 3.2 となり、モデルから予測される反転臨界値 π (~ 3.14)と極めてよい一致をみた。

本知見は光に応答して p と D が変化する分子(例えば *cis-trans* 異性化を引き起こすクロミック分子)において高次らせん配列構造と光学活性符号を制御する重要な設計指針となり得るモデルであり、他の高分子系への波及効果が期待される。よって審査員一同は本研究が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認め、審査結果を合格と判定した。