

論文内容の要旨

博士論文題目：光学活性共役高分子凝集体の創成に関する研究

氏名：中野 陽子

らせん高分子とその集積構造は高度な機能発現の基本要素と言える。近年、非共有分子内・分子間相互作用が人工高分子、超分子、DNA やタンパクの構造形成に深く関わり、種々の物性や高度機能を発現していることが明らかになりつつある。

本研究では紫外・可視域に主鎖吸収・発光を示す共役高分子を用い、 π - π スタック力、CH/ π 相互作用、ファンデルワールス (vdW) などの非共有相互作用を駆動力として共役高分子を凝集させ、凝集構造由来の円偏光発光性を有する光機能性光学活性高分子を創成することを目的とした。

第一に、溶媒分子キラリティー転写による円偏光発光性共役高分子凝集体の簡便創成に成功した。すなわち、可溶性の鎖状パイ共役高分子ジアルキルポリフルオレンや鎖状シグマ共役ケイ素骨格高分子ジアルキルポリシラン (いずれも光学不活性・アキラル高分子) を、蒸留により再使用可能なリモネン、ピネンなどのテルペンに溶解させ、貧溶媒の添加により、紫外・可視域に非常に大きなコットン効果の発生・増幅・反転に成功した。高分子の置換基と分子量・溶媒の種類・混合溶媒組成比・溶液温度・キラリ純度が、テルペンキラリティー転写に強く影響を与えることを明らかにした。

第二に、キラリ側鎖ポリシラン凝集体からの巨大な円偏光発光 (CPL) 特性発現に成功した。リモネンキラリティーに関わらず、一定の強いコットン CD および CPL 信号を与えた (励起状態の非対称性因子 (g_{CPL}): -0.22 (円偏光度: 11 %))。キラリ側鎖基による光学活性誘起力が、リモネンキラリティーによる光学活性誘起力を上回っているためと考え、キラリ側鎖ジアルキルポリシランを用いて、リモネン不在下、貧溶媒のみで光学活性ポリシラン凝集体を調製した。その結果、蛍光量子収率 53 %、 g_{CPL} : -0.70 (円偏光度: 35 %) という、従来にはない優れた円偏光発光特性を示した。非対称性因子 (g) の絶対値は、混合溶媒の誘電率や使用したポリシランの分子量に大きく依存することを明らかにした。

以上の結果は、有機合成法を用いずに、バイオ由来のキラリソースを溶媒として用い、 π - π 、CH/ π 、vdW などの非共有相互作用を駆動力とし貧溶媒の助けによりシグマ共役高分子やパイ共役高分子を凝集体とし、紫外・可視域に凝集構造由来の円偏光発光性を有する光学活性高分子を簡便創成する新しい手法を提示した。

(論文審査結果の要旨)

らせん構造は、高分子特有の高次構造であり、コンホメーション由来のキラリティーを有する。らせん高分子の歴史は古く、 α -アミロース (1930 年代)、タンパクの α -らせん (Pauling, 1951 年)、DNA の二重らせん (Watson and Crick, 1953 年)、イソタクチックポリプロピレンの 3/1 らせん (Natta, 1955 年) である。近年、非共有分子内・分子間相互作用が人工高分子、超分子、DNA やタンパクの構造形成ならび物性や機能発現に参与していることが明らかになりつつある。そこで本研究では紫外・可視域に主鎖吸収・発光を示す共役高分子を用い、 π - π スタック力、CH/ π 相互作用、ファンデルワールス力 (vdW) などの非共有相互作用を駆動力として共役高分子を凝集させ、凝集構造由来の円偏光発光性を有する光学活性高分子の創成を目的とした。得られた結果は以下のとおりである。

1. 溶媒分子キラリティー転写による円偏光発光性共役高分子凝集体の創成

従来報告されていた水素結合性光学不活性シグマ共役高分子に対するキラルアルコール溶媒によるキラリティー転写の概念を、非極性キラル溶媒による非極性シグマ共役・パイ共役高分子系へと展開した。すなわち、光学不活性な非極性共役高分子と非極性キラル溶媒との間に作用するキラル誘起力を貧溶媒の助けにより、高分子鎖を集合させて光学活性高分子凝集体を創成する手法を提示した。具体的には、可溶性の鎖状パイ共役高分子であるジアルキルポリフルオレンや鎖状シグマ共役ケイ素骨格高分子であるジアルキルポリシラン (いずれも光学不活性・アキラル高分子) を、蒸留により再使用可能なリモネン、ピネンなどのテルペンに溶解させ、メタノール添加により、紫外・可視部に非常に大きなコットン効果の発生・増幅・反転を示す光学活性高分子凝集体の創成に成功した。直径数 μm の液滴の高分子構造は、バルク中のテルペン濃度やキラル純度に応じて、液滴・バルク溶液間のテルペン分子の物質移動により、液滴中の共役高分子由来の光学活性の発生・増幅・反転現象を示した。さらに、高分子の置換基と分子量・溶媒の種類・混合溶媒組成比・溶液温度・キラル純度が、テルペンキラリティー転写に強く影響を与えることを明らかにした。

2. キラル側鎖ポリシラン凝集体の円偏光発光特性

キラル側鎖ジアルキルポリシランを用いて、リモネン不在下、貧溶媒のみで光学活性ポリシラン凝集体を調製した。その結果、蛍光量子収率 53 %、 g_{CPL} : -0.70 (円偏光度: 35 %) という、これまでにない優れた円偏光発光特性を示した。非対称性因子 (g) は、混合溶媒の誘電率や使用したポリシランの分子量に大きく依存した。

以上のように本論文では 有機合成手法を用いずに、バイオ由来のキラルソースを溶媒として用い、 π - π 、CH/ π 、vdW などの非共有相互作用を駆動力として共役高分子を凝集させ、凝集構造由来の円偏光発光性を有する光学活性高分子を簡便創成する新手法を提示し、学術的価値は高い。よって審査委員一同は、本論文は博士 (理学) 論文として価値あるものと認めた。