

論文内容の要旨

博士論文題目：ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)の分子内 CH/ π 相互作用に関する研究

氏名：田口 誠

ジアルキルポリフルオレン(PF)は、持続長 $q \sim 9\text{nm}$ の半屈曲性 π 共役高分子である。薄膜においても希薄溶液と同じく高い蛍光量子収率 ($\Phi_F \geq 0.9$) を与える。また不斉アルキル PF は薄膜状態で大きな円偏光度 (> 0.1) を与えるものの、不斉分岐位置 (β -/ γ -) によって円偏光特性が大きく変化する。高 Φ_F や不斉分岐位置効果の原因については未解明であった。1977年 HSAB 理論の延長として提唱された CH/ π 相互作用説はその後の理論と実験により 1.5-2.3 kcal/mol⁻¹ 程度の弱い水素結合であることが証明され、定説となった。X 線構造解析が可能な低分子と違い、希薄溶液中、熱的擾乱のために動的な回転異性体状態(RIS)にある π 共役高分子の分子内 CH/ π 相互作用を証明する積極的な証拠や有効な研究手段はこれまでに知られていなかった。

そこで本研究では、(1) PF における高 Φ_F や不斉分岐位置効果が、(不斉な) 分子内 CH/ π 相互作用に起因するとの仮説にたち、PF (アキラル 1 種、キラル 3 種) ならびにモデル分子としてフルオレン分子 (2 種) や *n*-ブチルベンゼン(BB)などを用い、主鎖-側鎖間に存在する分子内 CH/ π 相互作用の検証、(2) CH/ π 相互作用よりもさらに強い OH/ π 相互作用(約 3.0 kcal/mol)である種々のアキラルアルコール添加により生じるキラルアルキル PF 凝集状態における光学活性(強度/符号/波長)に与える要因の解明を目的とした。その結果、以下の知見を得た。

第一に、¹H-¹H NOESY, ¹H-NMR、配座構造探索と量子化学計算(MP2/6-311G(d)基底)、円偏光吸収(CD)/UV-vis/円偏光発光(CPL)/PL 分光測定などにより、室温溶液中 PF とフルオレン系低分子に、分子内 CH/ π 相互作用の存在を強く示唆する結果を得た。それに対して BB の分子内 CH/ π 相互作用は観測されなかった。CH/ π 相互作用の程度は、アルキル側鎖の不斉位置 (β -/ γ -) と良溶媒構造(芳香族と非芳香族)で大きく異なることが明らかになった。不斉誘起機構として 1) 溶媒分子を介した不斉側鎖基間の立体反発による間接的な不斉伝搬説と、2) 不斉側鎖基-主鎖間の CH/ π 相互作用による直接的な不斉伝搬説を提案し、それらの仮説を検証する実験を提案した。

第二に、貧溶媒として直鎖、環状、分岐構造のアルコールを系統的に変化させたところ、(a)室温クエンチと高温からの徐冷モード、(b)キラル側鎖の不斉中心位置 (β -/ γ -)、(c)アルコールの屈折率により、光学活性 PF 凝集体におけるクロモフォアの励起子相互作用にもとづく CD/CPL 符号の保持と反転の簡便な制御を可能にする新たな材料設計指針を得た。

以上の結果より、主鎖/側鎖間の分子内 CH/ π 相互作用を駆動力とし、良溶媒/貧溶媒の構造、冷却モード、不斉中心位置の選択により、強発光性の光学活性 PF の発生と CD/CPL 符号の保持と反転制御に関する設計指針を得た。

(論文審査結果の要旨)

ジアルキルポリフルオレン(PF)は、持続長 $q \sim 9\text{nm}$ の半屈曲性 π 共役高分子である。薄膜においても希薄溶液と同じく高い蛍光量子収率($\Phi_F \geq 0.9$)を与える。また不斉アルキル PF は薄膜状態で大きな円偏光度(> 0.1)を与えるものの、不斉分岐位置(β -/ γ -)によって大きく円偏光特性が変化する。高い Φ_F 値や不斉分岐位置効果に対する機構については未解明であった。1977年に提唱された弱いCH/ π 相互作用説はその後の理論と実験により実証され、今や定説となった。しかしながら、X線構造解析が可能な低分子と違い、希薄溶液中、動的な回転異性体状態(RIS)にある π 共役高分子の分子内CH/ π 相互作用を証明する積極的な証拠は知られていなかった。本研究では、(1) PFにおける高 Φ_F 効果や不斉分岐位置効果が、分子内CH/ π 相互作用に起因するとの仮説にたち、PF(アキラル1種、キラル3種)とフルオレン分子(2種)などを用い、PFの主鎖-側鎖間の分子内CH/ π 相互作用を検証すること、(2) CH/ π 相互作用(約1.5 kcal/mol)よりも強いOH/ π 相互作用(約3.0 kcal/mol)のアキラルアルコール添加により生じるキラルアルキルPF凝集状態における光学活性(強度/符号/波長)に与える要因の解明を目的とし、以下の知見を得た。

第一に、 ^1H - ^1H NOESY, ^1H -NMR、配座構造探索と量子化学計算(MP2/6-311G(d)基底)、円偏光吸収(CD)/UV-vis/円偏光発光(CPL)/PL分光測定などにより、室温溶液中PFとフルオレン系低分子に、分子内CH/ π 相互作用の存在を強く示唆する結果を得た。CH/ π 相互作用の程度は、アルキル側鎖の不斉位置(β -/ γ -)と良溶媒構造(芳香族と非芳香族)で大きく異なることが明らかになった。不斉誘起機構として1)溶媒分子を介した不斉側鎖基間の立体反発による間接的な不斉伝搬説と、2)不斉側鎖基-主鎖間のCH/ π 相互作用による直接的な不斉伝搬説を提案し、それらの仮説を検証する実験を提案した。

第二に、貧溶媒として直鎖、環状、分岐構造のアルコールを系統的に変化させたところ、(a)室温クエンチと高温からの徐冷モード、(b)キラル側鎖の不斉中心(β -/ γ -)、(c)アルコールの屈折率により、光学活性PF凝集体におけるクロモフォアの励起子相互作用にもとづくCD/CPL符号の保持と反転制御を可能にする新たな材料設計指針を得た。

本知見は、光学活性PFのみならず種々の π 共役高分子にも適用できる可能性があり、高分子化学、不斉化学などの工学関連分野で学術的に大きな意義を持つとともに、高効率発光性高分子や光学活性高分子の設計指針への波及効果が期待できる。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。