

京都大学	博士 (工学)	氏名	渡辺 和誉
論文題目	Self-Assembled Aromatic Conjugated Polymers with Advanced Optical Properties (自己集積化芳香族共役ポリマーとその高度光学特性)		
(論文内容の要旨)			
<p>芳香族共役ポリマー (aromatic conjugated polymer: ACP) は、主鎖が芳香環からなる高分子である。ACP は電気伝導性や光捕集性、発光特性などの半導体的な性質を示すことが知られているが、これらはその主鎖上に非局在化したπ電子に起因している。このことは、主鎖の繰り返し単位の構造や立体配置を制御することでπ電子状態を制御し、ひいては新規な光電子特性を発現させることができることを意味している。そのため、高度に高次構造が制御された共役ポリマーの合成と機能開発が盛んに行われている。</p> <p>ACP などの共役ポリマーに高次構造を付与する試みは、様々な方面から行われている。中でも有望なのは自己組織化によって自発的に高次構造を構築する方法である。自己組織化法では分子自身が寄り集まって高次構造体を形成するため、ナノメートルオーダーの極微細な構造を自在にかつ簡便に実現できる利点がある。特に ACP はπ電子リッチな主鎖同士がπ-π相互作用を介して集まりやすく、超分子構造を作りやすい。また、芳香環からなる剛直な主鎖骨格と柔軟なアルキル側鎖との対比や、イオン性 ACP に見られるような疎水性主鎖と親水性のイオン側鎖との組み合わせなど、様々な形で二面性を持たせることが可能であり、これもまたポリマーを自在に集積させる上で有利に働く。</p> <p>本論文は、以上のような観点に立って、種々の ACP の自己集積化による高次構造の形成とその高度な光学特性の開発について研究した結果をまとめたものであって、全体で 6 章から構成されている。</p> <p>第一章では、キラルなアルキル側鎖を導入した thienylene および phenylene を主鎖骨格とする ACP を合成した。これらのポリマーは剛直な主鎖をメソゲンコアとする主鎖型液晶性を示した。特に、繰り返し単位が 3 つの芳香環からなる三環型 ACP では、側鎖の立体障害の小ささと主鎖の共平面性の高さから、主鎖同士はπ-π相互作用を起こしやすく、キラル側鎖の影響でねじれた主鎖間π-stacked 構造 (主鎖間らせん構造, interchain helicity) を形成した。これらのポリマーは、主鎖間らせん構造に由来する RGB 各色の円偏光発光のみならず、ポリマー混合系を構築することで白色円偏光発光をも示した。また、液晶状態を経由することで ACP の自発配向が進み、円二色性の強さを表す非対称性因子 (dissymmetry factor: g factor) が増大することも確認された。</p> <p>第二章では、第一章の結果を受け、キラルな三環型 ACP の円二色性について考察した。ポリマーの可溶部だけを抽出した結果、それらの溶液は光吸収および発光においても円二色性を示さないことがわかった。次に、これらの THF 溶液を貧溶媒である水に滴下して ACP を会合させたところ、吸収および発光において明確な円二色性を確認した。これらの結果は、ACP の円二色性が会合状態において発現することを示唆している。さらに、アキラルな ACP を一緒に混ぜて会合させると、アキラルポリマーにもキラルポリマーと同様の円二色性が誘起されることが明らかとなった。このことから、π-π相互作用のみでも ACP 間でキラリティが伝搬することが示された。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	渡辺 和誉
<p>第三章では、側鎖にカチオン性親水基を有するイオン性 ACP を合成した。得られたポリマーは水やメタノール、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒に対して易溶であった。このポリマー溶液に、アニオン性基を持つ軸不斉 binaphthyl 誘導体を加えると、ポリマー会合体が形成された。加えた binaphthyl 誘導体のキラリティに応じてポリマーにも円二色性が誘起され、青色の円偏光発光が確認された。円二色性スペクトルや円偏光蛍光スペクトル、偏光顕微鏡観察などの結果から、主鎖間らせん構造を内包した階層的構造を持つナノ粒子状の高分子球晶 (spherulite) の形成が示唆された。さらに、キラル添加剤がアニオン性部位だけでなく芳香環をも有していることが、ポリマー会合体の形成を引き起こす重要な要素であることが示唆された。</p> <p>第四章では、側鎖にカチオン性部位とキラル部位を有する ACP を合成した。第三章のカチオン性 ACP と同様に、このポリマーもアニオン性芳香族化合物の添加によって会合体を形成した。この場合、側鎖のキラリティによって、主鎖間らせん構造の巻き方向が決まることが示唆された。また、側鎖のキラル部位の数が十分に多い場合には、ACP 主鎖を構成する芳香環に軸不斉が誘起され、共役主鎖骨格自体のねじれ、すなわち主鎖内らせん構造が誘起されることが示された。</p> <p>第五章では、側鎖に光応答性分子である dithienylethene (DE) を導入した ACP を合成した。青色から赤色までの様々な発光色を示す種々の ACP は、側鎖の DE を閉環体 (closed form) に光異性化することで発光が消光した。また、DE を開環体 (open form) に再度光異性化することで、ACP の蛍光は回復した。可視光全域にわたる ACP の蛍光を、単一構造の DE で制御できることを示した。ポリマーの状態は、クロロホルム溶液、ナノ粒子分散液、およびキャストフィルムであったが、いずれの場合でも発光と消光のスイッチングが可能であった。なお、赤色発光ポリマーとして使用した polythiophene 誘導体はフィルムやナノ粒子といった凝集状態で劇的に発光強度が低下したため、十分な発光スイッチングは観察できなかった。</p> <p>第六章では、第五章の結果を受けて、新たに polyfluorene (PF) を主骨格とする赤色発光性 ACP を合成した。このポリマーの主鎖骨格は、5 mol % 程度の 4,7-(2-dithienyl)-2,1,3-benzothiadiazole ユニットを含む。この ACP は溶液中のような孤立鎖の状態では、青～紫色の発光を示すのみであるが、キャストフィルムやナノ粒子のようなポリマー凝集状態では、高強度の赤色発光を示した。この ACP の側鎖に DE を導入すると、DE の光異性化による発光スイッチングが可能であった。この赤色発光ポリマーのナノ粒子を既存の青色・緑色発光ポリマーのナノ粒子と組み合わせることで、外部光刺激により発光の ON-OFF スwitching が可能な白色発光システムを構築した。さらに、3 つのポリマーのうち一つを通常の非光応答性 ACP に置き換えることで、DE の光異性化に伴って発光色が白色から RGB 各色に変化するシステムを構築した。</p>			