

(論文内容の要旨)

本論文は、「光で光を制御する」高機能型材料の開発を目的として、光応答性共役ポリマー、および光応答性液晶の合成とその動的挙動の光制御に関する研究を行ったものであり、序章、本編2部6章、終章で構成されている。

序章では、導電性や発光性を有する π 共役ポリマーが、様々な置換基を導入することで高性能化、高機能化および多元機能化が発現することを概説している。例えば、共役ポリマーの側鎖に液晶基や長鎖アルキル基を導入し液晶性を付与することで、電気的または光学的異方性を有する液晶性共役ポリマーが得られること、また、発光性共役ポリマーにキラル置換基を導入すると、主鎖にらせん構造が誘起され円偏光発光(キラル発光)が発現することが期待できる。一方、ネマチック液晶(N-LC)に光学活性化合物をキラルドーパントとして添加することでキラルネマチック液晶(N^* -LC)を発現させ、これを不斉液晶反応場としてアセチレン重合を行うと、主鎖がらせん状にねじれたヘリカルポリアセチレンを得ることができる。さらに、フォトクロミック分子であるジチエニルエテンは、特定の光を照射することで、開環-閉環の異性化反応を起こすこと、また熱安定性や繰り返し耐久性に優れていることを述べている。

第1章から第5章を含む第1部では、「光で光を制御する」機能性共役ポリマーの創成を目指して、共役ポリマーの発光波長とジチエニルエテンの閉環体の吸収領域に着目し、共役ポリマーの蛍光強度をジチエニルエテンの光異性化で可逆的に制御することを試みている。次にポリマーの液晶性に基づく巨視的配向によって発現する直線偏光発光、およびキラル置換基の導入によって発現する円偏光発光の光制御について検討している。

第1章では、光応答性共役ポリマーの合成と光スイッチング機能について述べている。発光性を有するポリパラフェニレンビニレン誘導体の側鎖に、フォトクロミック分子であるジチエニルエテンを導入した光応答性共役ポリマーを合成し、紫外光および可視光照射時のそれぞれの蛍光強度比を測定した。ジチエニルエテンが開環体のとき、溶液中およびフィルム状態で緑色と黄色の蛍光を示した。これに紫外光を照射し、側鎖のジチエニルエテンを閉環体へと光異性化すると、蛍光が消光することが観察された。これは、励起状態のポリマー主鎖からジチエニルエテンの閉環体へと高効率のエネルギー移動が生じたためと考えられる。可視光照射で再びジチエニルエテン部位を開環体へ光異性化させると元の蛍光強度が回復することから、発光と消光の光スイッチングが可逆的に起きることを見出した。

第2章では、液晶性を有する光応答性共役ポリマーの合成と、直線偏光発光の動的挙動について述べている。緑色から黄色の蛍光を示すポリビチエニレンフェニレン誘導体の側鎖にジチエニルエテンを導入した光応答性共役ポリマーは、エナンチオトロピックな主鎖型液晶性を示し、液晶状態でラビング処理を施すと巨視的配向を示し、直線偏光蛍光を発現した。偏光蛍光スペクトルにおいて、配向方向に対して平行方向に強い直線偏光蛍光を観測した。この直線偏光蛍光の発光と消光もまた、ジチエニルエテン部位の光異性化に伴って可逆的にスイッチングすることを明らかにした。

第3章では、発光性を有する様々な芳香族共役ポリマーの側鎖にジチエニルエテンを導入した光応答性共役ポリマーの合成と光制御について述べている。合成したポリマーは、主鎖のユニットセル内の有効共役鎖長の違いにより、溶液中およびフィルム状態で青色から赤色までの様々な蛍光を示した。いずれのポリマーも、側鎖のジチエニルエテンの光異性化に伴って、蛍光の消光と発光が可逆的に繰り返されることを見出した。

第4章では、らせん状 π スタック共役ポリマーの円偏光蛍光の動的な光制御について述べている。キラルアルキル基を有するジチエニルエテン部位を、ポリパラフェニレンおよびポリビチエニレンフェニレン誘導体の側鎖に導入した光応答性キラル共役ポリマーを合成した。このポリマーフィルムは、円偏光二色性 (CD) スペクトルにおいて、ポリマー主鎖の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく吸収領域にコットン効果を示し、主鎖間にヘリカル π スタッキング構造を形成することを確認した。さらに、円偏光蛍光 (CPF) スペクトルにおいて、らせん構造に基づくキラル発光を観測した。このキラル発光は側鎖のジチエニルエテン部位の光異性化により、可逆的にオン (発光) -オフ (消光) 制御できることを明らかにした。

第5章では、液晶性を有する光応答性キラル共役ポリマーの直線偏光および円偏光蛍光の光スイッチング制御について述べている。第4章で合成した光応答性キラルポリビチエニレンフェニレン誘導体は、フィルム状態でらせん構造に基づく円偏光蛍光性を示すだけでなく、エナンチオトロピックな主鎖型液晶性を示し、ラビング処理による配向制御で直線偏光蛍光を発現した。これらの偏光蛍光強度は、側鎖のジチエニルエテン部位の光異性化に伴って、可逆的な光スイッチング挙動を示した。

第2部では、「光で光を制御する」高機能型液晶材料の創成を目指して、ジチエニルエテン部位と軸不斉ビナフチル部位からなる光応答性軸不斉キラル化合物の設計と開発、およびこれをドーパントとして含む液晶の光スイッチング制御について検討している。

第6章では、光応答性軸不斉キラル化合物の合成と、これを含む液晶相のキラル反転制御について述べている。軸不斉ビナフチルの特異的な立体構造による N^* -LC のねじれの変化と、ジチエニルエテンの光異性化による分子構造の変化に着目し、軸不斉ビナフチル部位とジチエニルエテン部位から構成される光応答性キラル化合物を合成した。溶液中、紫外光および可視光を照射するとジチエニルエテン部位の光異性化に伴って、ビナフチル部位のナフタレン環の二面角が変化した。同キラル化合物をキラルドーパントとして N -LC に添加することで N^* -LC を調製した。光照射によるジチエニルエテン部位の光異性化に伴い、ビナフチル部位の二面角が変化し、 N^* -LC のねじれ方向を可逆的に制御できることを明らかにした。この光応答性液晶は、新規光学材料への応用だけでなく、不斉液晶反応場への応用の点からも興味深いことが示唆された。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、「光応答性共役ポリマーの合成と動的光挙動」に関する研究についてまとめたもので、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 発光性を有する共役ポリマーの側鎖にフォトクロミック分子であるジチエニルエテンを導入した光応答性共役ポリマーを合成した。このポリマーに紫外光を照射しジチエニルエテン部位を閉環体へと光異性化すると、ポリマー主鎖の蛍光が消光されること、次に、可視光照射によりジチエニルエテン部位を開環体へ光異性化させると、元の蛍光強度が回復することを見出した。また、本ポリマーはエナンチオトロピックな主鎖型液晶性を示し、ラビング処理を施すと蛍光に直線偏光性を示した。この直線偏光蛍光も、ジチエニルエテン部位の光異性化に伴って、消光と発光を可逆的に繰り返すことを明らかにした。
2. キラルアルキル部位を有するジチエニルエテン置換基を、共役ポリマーの側鎖に導入して、光応答性キラル共役ポリマーを合成した。フィルム状態での円偏光二色性スペクトルと円偏光蛍光スペクトルの測定により、ポリマー間のヘリカル π スタッキング構造に基づく円偏光発光(キラル発光)の発現を確認した。このキラル発光もジチエニルエテン部位の光異性化により、可逆的にスイッチング制御できることを明らかにした。
3. ビナフチル部位とジチエニルエテン部位からなる光応答性の軸不斉キラル化合物を合成した。同化合物をキラルドーパントとしてネマチック液晶に添加することで、キラルネマチック液晶(N^* -LC)を調製した。光照射によるジチエニルエテン部位の光異性化に伴い、ビナフチル部位の二面角が変化し、 N^* -LCのねじれ方向を光で可逆的に制御できることを見出した。

本論文は、「光で光を制御する」をテーマとして、光応答性を有する共役ポリマーやキラル化合物を合成し、光照射による発光やねじれ方向の制御を可能にしたものであり、新規光学材料への応用も期待されると同時に、学術上寄与するところも少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年2月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。