



Title	Phase-Separation Induced Circular Dichroism of Optically Active Polyfluorene Derivatives
Author(s)	Sanada, Yusuke
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26856
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【13】

氏 名 きな だ ゆう すけ
真 田 雄 介

博士の専攻分野の名称 博 士 (理学)

学 位 記 番 号 第 2 4 8 8 5 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 23 年 9 月 20 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項該当

理学研究科高分子科学専攻

学 位 論 文 名 Phase-Separation Induced Circular Dichroism of Optically Active
Polyfluorene Derivatives

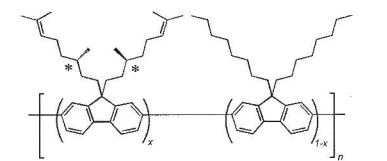
(光学活性ポリフルオレン誘導体の相分離誘起円二色性)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 佐藤 尚弘(副査)
教 授 鬼塚 清孝 教 授 井上 正志

論 文 内 容 の 要 旨

[緒言] 共役高分子は興味深い電気的、光学的特性を持っており様々な分野での応用が期待されている。ある種の共役高分子は溶液中において主鎖結合の内部回転の制限かららせん形態をとりやすい。このらせんの巻き性は、側鎖や鎖の末端に光学活性基を導入する等で制御され、旋光性や円二色性(CD)として観察される。また、共役高分子のキラル-アキラル共重合体の旋光性や円二色性は、キラルモノマー含量とともに非線形に変化することが多く、場合によっては符号の反転が観測される。

共役高分子の一種であるポリフルオレンは、側鎖に不斉炭素を導入しても、主鎖との相互作用が弱いために、良溶媒希薄溶液中では主鎖の吸収域に強いCDは誘起されない。最近著者らは、Figure 1に化学構造を示したポ



Scheme 1. Chemical structure of polyfluorene chiral-achiral random copolymer.

リフルオレン誘導体の溶液に非溶媒を加え相分離を起こすことでCDが誘起されることを発見した。そこで本研究では、Scheme 1に示すキラル単独重合体(PCF)、キラル-アキラル共重合体(PCXOY)の相分離溶液中でのCD誘起現象を詳細に調べ、円二色性誘起の機構解明を試みた。

[実験]各高分子試料は定法により合成した。得られた各高分子試料をTHFに溶かして調製した希薄溶液($c \sim 10^{-3}$ g/cm³)に、メタノールを添加し、CD/UV吸収、および光散乱測定を行なった。また、THF、メシチレンを溶媒とした濃厚溶液についてX線散乱測定を行った。

[結果・考察]キラルモノマーの単独重合体PCFを良溶媒であるTHFに溶解させた希薄溶液は、室温下でCD不活性である。このTHF溶液に非溶媒であるメタノールを50 vol%加えると相分離が起こり、CDが誘起された。この相分離誘起CDはPCFの主鎖骨格由来の吸収領域で観測され、CDとともに主鎖のUVスペクトルにも長波長シフトが見られることから、PCF主鎖の π -共役構造に何らかの変化が起こり、片方のセンスのらせん状態が過剰になったと考えられる。Figure 1にPCFの相分離溶液を40 °Cから15 °Cへ温度クエンチさせた後のCD・UVスペクトルの時間変化を示す。この温度によるCDの誘起はIsingモデルを用いて説明される。また相分離溶液について同時に光散乱測定を行い、相分離により生じた濃厚相の濃度は $c \sim 0.5$ g/cm³程度と見積もられた。CDはこの濃厚相中で誘起されたと考えられる。

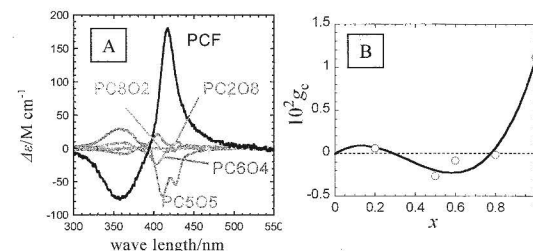


Figure 2. (A) Asymptotic CD absorption spectra for all chiral-achiral random copolymers and the chiral homopolymer PCF in methanol-added THF solutions; (B) the x dependence of the Kuhn dissymmetry factor at the CD peak in the region of 400 – 420 nm.

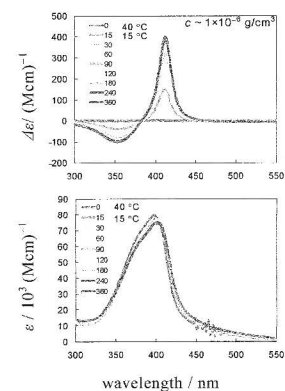


Figure 1. CD and UV spectra of PCF in a THF-methanol mixture.

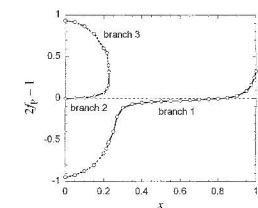


Figure 3. Theoretical prediction of the enantiomer excess $2f_P - 1$ as a function of x .

キラルモノマー含量 $x=0.2, 0.5, 0.6, 0.8$ のキラル-アキラル共重合体各試料についても同様に相分離溶液を調製し、CD・UV測定を行ったFigure 2に溶液中での主鎖骨格のキラリティをKuhnの非対称性因子 g_c ($=\Delta\epsilon/\epsilon$)で表し、各試料の15 °Cでの x 依存性を示す。400 nm付近でキラルモノマー含量 $x=1.0$ では非常に大きな正の g_c を示すが、 x が小さくなるに従い g_c は負の値となり、その後再び正の値をとる。これは主鎖の安定ならせんのセンスの反転を示している。キラルモノマー含有量によるCDの2度の符号の反転はこれまでに報告例のないものである。この現象は、濃厚溶液中でキラル-アキラル共重合体鎖間の相互作用により片方のセンスのらせん構造が過剰に誘起されるというモデルを用いて説明された (Figure 3 参照)。

メシチレンを溶媒として用いた高濃度溶液のX線散乱測定からは、鎖同士的主鎖が非常に接近している様子が示唆された。

[結論]側鎖に光学活性基を有するポリフルオレン誘導体について、相分離溶液中で CD が誘起することを発見した。この相分離溶液について、光散乱測定から高濃度の濃厚相の存在が明らかになった。また、この CD 誘起は温度により変化しこれは Ising モデルで説明される。また、キラル-アキラル共重合体について CD 誘起のキラルモノマー含量依存性を調べた結果、キラルモノマー含量により CD の符号が 2 度反転することを見出した。これはキラル-アキラルのセグメントと周囲のキラル環境を考慮した Ising モデルで説明される。

論文審査の結果の要旨

共役高分子は興味深い電氣的・光学的特性を持っており、様々な分野での応用が期待されている。ある種の共役高分子は、溶液中において主鎖結合の内部回転の制限かららせん形態をとりやすい。このらせんの巻き性は、側鎖や鎖の末端に光学活性基を導入する等で制御され、旋光性や円二色性 (CD) として観察される。また、共役高分子のキラル-アキラル共重合体の旋光性や円二色性は、キラルモノマー含量とともに非線形に変化することが多く、場合によっては符号の反転が観測される。

共役高分子の一種であるポリフルオレンは、側鎖に不斉炭素を導入しても、主鎖との相互作用が弱いために、良溶媒希薄溶液中では主鎖の吸収域に強い CD は誘起されないが、最近ある光学活性ポリフルオレン誘導体の溶液に非溶媒を加え相分離を起こすと CD が誘起されることを発見した。本論文では、この光学活性ポリフルオレン誘導体の単独重合体 (PCF) とキラル-アキラル共重合体の相分離溶液中での CD 誘起現象を詳細に調べ、その分子機構の解明を行った。

まず、PCF 試料をテトラヒドロフラン (THF) に溶かして調製した希薄溶液 (高分子濃度: 約 10^{-7} g/cm³) にメタノールを添加すると、相分離が起こり、濃度が 0.5 g/cm³ 程度のサブミクロンサイズの球状濃厚相が出現した。この相分離溶液の温度を 20℃ ほど下げると、CD が主鎖吸収帯に誘起された。この誘起 CD は球状濃厚相から生じており、濃厚相中での高分子間のキラル相互作用がその起源であると結論した。すなわち、高分子間にキラル相互作用が働くらせん高分子に対する Ising モデルを用いて、この CD 誘起現象を説明した。

キラルモノマー含量 (モル分率) が 0.2、0.5、0.6、0.8 のキラル-アキラル共重合体各試料についても同様に相分離溶液を調製し、主鎖の吸収帯である 400 nm 付近で、キラルモノマー含量が 100% の単独重合体では強い正の CD を示すが、キラルモノマー含量が小さくなるに従い CD は負の値となり、その後再び正の値をとることを見出した。これは主鎖の安定ならせんのセンスの二重反転を示しており、これまでに報告例のない新しい発見である。この現象も、濃厚溶液中でキラル-アキラル共重合体鎖間の相互作用により片方のセンスのらせん構造が過剰に誘起されるという Ising モデルを用いて説明できた。

共役らせん高分子の相分離誘起円二色性現象はこれまでに報告例があるが、その分子機構が解明されたのは本研究が初めてである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。