

氏名(本籍)	飯田 洋 (茨城県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第3930号		
学位授与年月日	平成18年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理工学科学研究科		
学位論文題目	液晶性共役系高分子へのキラリティ誘起と円偏光発光性		
主査	筑波大学客員教授	工学博士	赤木和夫
副査	筑波大学教授	工学博士	鈴木博章
副査	筑波大学教授	工学博士	長崎幸夫
副査	筑波大学助教授	理学博士	中村潤児
副査	筑波大学助教授	工学博士	小林正美

論文の内容の要旨

単結合と二重結合の繰り返しからなる π 電子共役系高分子は導電性や発光性を示すことから、従来にない電子・光材料として期待されている。共役系高分子は、脂肪族および芳香族共役系高分子に大別され、共に、主鎖上に非局在化した π 電子をもつため、鎖間で強い π 電子による重なりが生じ、 π スタック構造の形成と剛直性の増大のため、不溶・不融の性質となる。これまで、可溶性や可融性を付与するため、長鎖置換基を側鎖に導入する分子設計が講じられてきた。さらに、近年では、長鎖置換基に代わって液晶基を側鎖に導入することで、液晶のもつ自発配向能や外部応力応答性を利用して、電気的異方性や発光二色性などの新規な機能の発現が可能となっている。しかし、無置換の共役系高分子は不溶、不融で成形加工が困難であるが、側鎖に長鎖アルキル基などを置換すると可溶、可融となる。これらの高分子に、円偏光二色性などのさらなる性質を付与できれば、新たな応用が期待できる。

一方、芳香族共役系高分子は強い発光特性を有するため、フォトルミネッセンス(PL)や、エレクトロルミネッセンス(EL)に基づくポリマー表示材料として、基礎・応用研究が活発に展開されている。既に低分子を用いた有機EL素子は実用化されているが、高分子の場合、面積化が容易なことや、折り曲げられる程柔軟なディスプレイも実現可能であるという利点がある。さらに、発光性に偏光性を付与できれば、低消費エネルギー型の新しい次世代の表示材料などが期待される。発光性ポリマーに付与する偏光性として、直線偏光性と円偏光性が挙げられる。円偏光性を有するポリマーを得るには、キラリティの導入が必要であるが、直線偏光性を有するポリマーと異なり配向処理が不要となる。

代表的な芳香族共役系高分子のひとつであるポリパラフェニレンは、比較的大きなバンドギャップをもつため、青色発光を呈する。このポリマーは、フェニレン環がパラ位で結合しており、隣り合うフェニレン環は互いにねじれている。ねじれの向きはランダムであるが、このねじれの向きを制御することができれば、主鎖に軸性キラリティが生じ、ポリパラフェニレンの青色発光に円偏光性の発現が期待できる。光学活性な物質には不斉中心や軸不斉、面不斉を有するものがあるが、右巻きおよび左巻きのらせん構造を有するポリマーも、互いに鏡像の関係にあり光学活性である。本論文では、ポリパラフェニレンにキラリティを誘

起することで円偏光蛍光性の発現を可能とした。具体的には、1) 側鎖にキラルな置換基を有するポリパラフェニレン誘導体を合成する、2) 液晶性ポリパラフェニレン誘導体にキラル物質をキラルドーパントとして添加する、3) 側鎖にイオン性置換基を有する水溶性ポリパラフェニレン誘導体にキラル物質を添加する、3つの方法を用いて、それぞれポリマーにキラリティを誘起し、円偏光蛍光性の発現とその評価を行った。

審査の結果の要旨

本論文は、液晶性共役系高分子への光学活性（キラリティ）の誘起による円偏光蛍光性の発現を次の3つのアプローチを駆使して実現している。

(1) まず、側鎖にキラル置換基を導入したホモポリマーおよびコポリマー型ポリパラフェニレン誘導体を合成している。合成したコポリマー型ポリパラフェニレンは、溶解状態から凝集状態、さらに液晶状態になるにつれ、らせん状スタッキング構造の形成が促進され、結果として、円偏光蛍光の二色性を表す非対称性因子が増大することを明らかにしている。

(2) 次に、ネマチック液晶性を有するポリパラフェニレン誘導体に、キラル物質をキラルドーパントとして少量添加することで、キラルネマチック液晶を発現し、キラリティを誘起した。

ここでは、不斉中心型フェニレンオリゴマー、および軸不斉のピナフトール誘導体を新たに合成し、キラルドーパントとして用いた。偏光顕微鏡観察により、ネマチック液晶性に特有の光学模様を確認し、キラルネマチック液晶の発現と、キラリティの誘起を明らかにした。

そこで、キャストフィルムを作成し、液晶状態で熱処理することにより、らせん構造に由来する円偏光二色性および円偏光蛍光性を確認した。キラル化合物の添加量を変化させ、円偏光蛍光スペクトルにおける非対称性因子の値を比較し、濃度依存性を明らかにした。

(3) 次に、側鎖にイオン性置換基を導入した水溶性ポリパラフェニレン誘導体を合成した。これにキラル物質を添加することで、水溶液中およびライオトロピック液晶状態でキラリティを誘起した。ここでは、側鎖末端にスルホン酸を有するアニオン型ポリパラフェニレン誘導体と、四級アミンを有するカチオン型ピナフトール誘導体を合成した。このポリマーは、水を溶媒とするライオトロピック液晶性を示すことを見出した。そこで、水溶液中で、ポリマーにキラルピナフトール誘導体を添加し、円偏光二色性スペクトルの測定を行った。主鎖の吸収領域にイオン性相互作用に基づくキラリティの誘起を確認した。次に、キラルピナフトール誘導体とポリマーからなるフィルムを作成した。このフィルムについて、円偏光蛍光スペクトルの測定を行い、円偏光蛍光性の発現を確認するとともに、ライオトロピック液晶状態を用いたキラリティの誘起に成功した。

本研究により、発光性を有するポリパラフェニレン誘導体に、液晶性とキラリティを付与することで、らせん構造に由来する円偏光蛍光性が発現することを明らかにした。また、大きな円偏光蛍光性の構築には、キラルネマチック液晶のらせん構造を用いることが有用な手法であることを指し示した。本研究の成果は機能性高分子の分野において高く評価できる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。