

氏名	沈 皓月
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 甲 第 8979 号
学位授与年月日	平成 31年 3月 25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	数理物質科学研究科
学位論文題目	共役系高分子らせん状会合体の制御と性質
主査	筑波大学准教授 後藤 博正 博士(工学)
副査	筑波大学教授 木島 正志 理学博士
副査	筑波大学准教授 小林 正美 博士(工学)
副査	東北大学助教 川畑 公輔 博士(工学)

## 論 文 の 要 旨

液晶中で電解重合を行い、光学活性高分子を得る際のキラルインデューサーの誘起に関して合成と理論計算の両面から検討を行ったものである。

第1章ではキラル側鎖で修飾したポリ（フェニレン-*alt*-フルオレン）の合成とらせん状会合体の性質について述べられている。

共役系高分子について分子間距離と分子間励起子の遷移及び光学活性の関係を研究するためにモデル分子の設計・合成、光学性質の溶媒・時間依存性測定、分子会合体のモデリング、モデル分子の量子化学計算を行なっている。ここでキラル側鎖で修飾したポリ（フェニレン-*alt*-フルオレン）をモデル分子として選択している。実験的にはモデル分子のキラル部位、すなわち末端アルキル鎖は安価である天然物の(-)-*beta*-citronellol を化学修飾して得ている。コア部位は双極子-双極子相互作用ができる安息香酸エステルの構造を用いている。ここでモデル分子の蛍光を効率よく検出するために量子収率が高いフルオレン構造が用いられている。まず粉末状態の X 線回折スペクトル（XRD）を測定している。このスペクトルから、部分的な構造に着目し、DFT 計算を行い、一番可能性の高い分子会合体構造を算出している。この構造で二分子システムをモデリング（各原子の座標）し、分子軌道の形状、総エネルギー、電子遷移の種類、光の吸収スペクトル（UV-vis）、電子的円二色性（ECD）を導出している。二分子システムの量子化学計算の結果により、分子間の距離が 0.75 nm 以下に低下した時、分子間において励起子の遷移が発生し始める。分子間の距離が近づくと、有効共役距離が長くなり、最大吸収ピークが広がり、レッドシフトが発生するこ

とが計算でも確認されている。分子間距離を 0.52 nm に設定した場合、分子間のねじれ角の増加により、円二色性を示し、最大吸収ピークが更にレッドシフトしている。この現象は貧溶媒中、ポリマーの光学的性質の時間変化の現象と一致する。また共役系高分子らせん状会合体について、量子化学計算の結果で QY と CPL のバランスを説明している。本結果は将来、共役系高分子らせん状会合体に基づく円偏光発光材料を設計する際に材料性質の予測に貢献ができると考えられる。

第二章では TD-DFT 計算によるインデューサーのコレスティック相らせん誘起力の計算について述べられている。

TD-DFT 計算によるインデューサーのコレスティック相らせん誘起力の計算を行なっている。ポリマーフィルム of 円二色性、ポリマーフィルム of らせんピッチ、インデューサー of らせん誘起力、インデューサー of 円二色性、インデューサー of 円二色性の計算値の関係を考察するために 2 種のキラル置換基を使用し、5 つのインデューサーを合成して電解重合を行なっている。そして、5 種類のサンプルの物理量を測定し、線形回帰分析を行なっている。母液晶はネマチック相を示す 8OCB を選択している。インデューサーの芳香族部分はビフェニルとしている。アルキル基の炭素数が 8OCB と似た (*R*)-2-octyloxy と天然物質 (-)-beta-citronellol から修飾された (*R*)-3,7-dimethyloctyloxy を選択している。モノマーはダイマーである bisEDOT が用いられている。インデューサーの光吸収 (UV-vis)、円二色性 (CD) スペクトルを測定している。液晶電解質は支持塩、モノマー、インデューサー、母液晶から構成されている。DSC 測定と POM 観察により、液晶電解質のコレスティック液晶の形成を確認している。電解重合は ITO 電極を使い厚さが 0.2 mm であるセルで 3.0 V の電圧を印加して行っている。得られたポリマーの POM の観察と CD スペクトルの測定を行なっている。また、溶媒効果を考慮し、各インデューサー分子の最安定構造、UV-vis、ECD スペクトルを TD-DFT 法で計算している。また、インデューサー分子のらせん誘起力も計算と実験の線形関係が見られている。また、同じコンフィギュレーションをもつ分子でもエーテル結合によるものは全て左らせんの誘起力であり、エステルは右らせんの誘起力のある計算が得られている。

第三章では 2-アルキル基修飾したポリアニリン/ポリアゾベンゼンの合成と構造確認について述べられている。アルキル基で修飾したポリアニリン/ポリアゾベンゼンの合成と構造確認が行われている。まず、アニリンの 2 位をアルキル基で修飾したポリアニリンを得るために新しい合成ルートが考案されている。そして、2-heptylaniline、(*S*)-2-(4,8-dimethylnonyl)aniline の合成が行われている。次に 2-heptylaniline の重合を行い、NMR、GPC、UV-vis によりこのポリマーのキャラクタリゼーションを行っている。また、酸ドーブによりラジカルの生成を電子スピン共鳴 (ESR) で確認している。poly(2-heptylaniline)と poly(2-heptyldiazene)はアルキル側鎖により溶解性が向上したが、分子量が 4000 以上のポリマーは溶解性が低下したことが述べられている。

[批評]

キラル液晶電解液を作成する際のキラルインデューサーとこれを用いたキラル液晶電解液中で合成した高分子との光学活性の関係を実験結果と理論計算を合わせて議論した論文である。キラルインデューサーを実際に合成し、その光吸収特性、円偏光二色性を測定し、これをもとに理論計算を行っている。キラ

ルインデューサーは実験的にキャラクタリゼーションされている。この実験結果をもとに、らせん誘起能や光学活性を計算結果と対比させ、相関関係を得ている。実験結果をもとにしたキラルインデューサーの理論計算と得られた高分子の光学活性の理論的考察は世界的に今までに例がなく独創性が高い。また最終章では置換型ポリアニリンの合成を行なっている。本論文は不斉合成、高分子合成そして分子理論計算を駆使し、分子不斉と不斉誘導を議論した論文である。

〔最終試験結果〕

平成 31 年 2 月 15 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。