

論文の内容の要旨

論文題目：Study on the relation between conformation and optical properties of silicon-based polymers

シリコン高分子の構造と光物性の相関に関する研究

氏名：豊田誠治

ポリシリレンは、シリコン原子が一次元に連鎖した高分子であり、従来より知られている π 共役系高分子と異なる性質を有する σ 共役系高分子として近年注目されている。ポリシリレンは主鎖骨格構造に基づいて紫外領域に強い吸収および発光を示し、これは一次元方向に十分広がった波動関数がバンド構造を形成していることを意味している。また、側鎖に有機側鎖を有しており、側鎖の化学的修飾による主鎖構造の制御ひいては光物性の制御が可能となる。さらに、同様な概念に基づき温度、溶媒、電場などの外部刺激に応答する側鎖を導入して外部刺激によるポリシリレンの光物性制御が行われている。また、物理的観点からポリシリレンは、一次元光半導体のモデル物質としても大変注目されている。

本論文では、主鎖骨格構造と光物性の相関を探り、 σ 共役系高分子特異な性質を見出すことを目的として研究を行った。本論文では、主に1)バンドギャップと主鎖骨格構造の相関、2)可視ブロード発光と主鎖骨格構造の相関、3)キラル側鎖導入による主鎖骨格螺旋構造の制御、4)溶媒、イオンに応答する側鎖を導入したときの主鎖骨格構造と光物性の相関に関する知見を見だした。得られた結論は主に以下の5つである。

- (1) 一次元半導体のモデル材料として考えられているポリシリレンの励起子準位およびバン

ドギャップを求めた。第二励起子準位は二光子吸収スペクトル、第三励起子準位は、電場変調分光法によりそれぞれ求めた。ポリシリレンの側鎖を変えて主鎖骨格構造を変化させたポリシリレンの励起子構造を比較したところ、励起子の束縛エネルギーおよびバンドギャップは、 σ 共役結合が弱くなるにつれて大きくなることがわかった。これらの結果は従来の量子化学的計算より得られていた結果を支持した。

(2) ポリアルキルアリルシリレンの可視ブロード発光の原因について調べた。薄膜中では従来ポリアルキルアリルシリレンは紫外領域での主鎖発光以外に、必ず 400-600nm 付近におよぶ可視ブロード発光を示すと考えられていた。ペンチル基以上の長鎖のアルキル基を用いると、可視ブロード発光が消失することを見出した。 ^{29}Si NMR を用いた分析より、可視ブロード発光を示すポリアルキルアリルシリレンは、局所的にシリコン結合が歪んだ構造を有することがわかった。一方、可視ブロード発光を示さないポリアルキルアリルシリレンは、このような歪んだ構造は有さないことがわかった。また、ポリアルキルアリルシリレンの吸収スペクトルと発光スペクトルは鏡像関係にあり、巨視的構造が均一で欠陥の少ない主鎖構造であることを確認した。耐熱性に優れたポリアルキルアリルシリレンは紫外領域発光材料や電界発光材料としても注目されているため、純粋な紫外発光デバイスを開発する方法として長鎖のアルキル基を用いる上記の方法は有用である。

(3) ポリメチルフェニルシリレンおよびポリヘキシル *m*-トリルシリレンおよびそれぞれの側鎖に微量(5%)の(*S*)-2-メチルブチル基を導入したコポリマーを合成した。このコポリマーは円二色(CD)スペクトルで正の信号を示し、スペクトルプロファイルは、吸収スペクトルと一致した。従って、このコポリマーは螺旋構造を有し、右巻きあるいは左巻きいずれかの螺旋構造の分率が多い主鎖骨格構造であることを確認した。また、ホモポリマーと(*S*)-2-メチルブチル基を導入したコポリマーの吸収および蛍光スペクトルプロファイルは一致したので、ホモポリマーも螺旋構造を有していることがわかった。キラル側鎖導入していないホモポリマーは、螺旋構造を有して右巻き螺旋および左巻き螺旋が等量存在した主鎖骨格構造をとっていることを意味する。このよう

に、微量のキラル側鎖を導入することにより、ポリシリレンの主鎖骨格構造を分光的手法のみにより推察する方法を提案した。また、CD信号の(S)-2-メチルブチル基の分率依存性を両ホモポリマーについて測定したところ非線形な関係を確認し、キラル側鎖導入時の主鎖骨格構造が一方向螺旋の構造をとる協奏現象を確認した。ポリメチルフェニルシリレンについては、30%のキラル側鎖導入で約80%の一方向螺旋構造の協奏的な分率の増加を確認した。

(4) 側鎖に酸素を含有する6,9,12-トリオキサテトラデシルおよび(S)-2-メチルブチル基を有する光学活性でリジットロッドなポリシリレンを新規に合成し、温度および溶媒の外部刺激に対する応答を調べた。60 °C から -104 °Cまで温度を変化させたところこのポリシリレンのセグメント長さの増加およびCD信号の増加を確認した。一方、-104 °C で右巻きおよび左巻き螺旋構造の分率を求める重要なパラメータである非対称性因子の減少を確認し、逆方向の螺旋分率が増加する螺旋反転現象を確認した。また、このポリシリレンは側鎖に酸素を有するため水に対して親和性が大きいと、水/エタノールの分率を変化させたときのCDスペクトルの変化を考察した。水の分率を増加させたところCDスペクトルの正負に別れた分裂を確認した。これは、キンクで分けられた2種類のキラルセグメントによるエキシトンカップリングのためであると考えられた。

(5) アルカリ金属イオンに対して親和性を有する酸素を両側鎖に有する Poly[bis(6,9-dioxaundecyl)silylene] のイオノクロミズムを調べた。ジブチルエーテル中にて Trifluoromethanesulfonate を Poly[bis(6,9-dioxaundecyl)silylene] に添加していったところ吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの長波長シフトを確認した。また、添加量の増加に伴い蛍光量子収率が増加し、その最大値は約 0.93 におよびポリシリレンの蛍光量子収率としては最大であった。このポリシリレンは溶液中で顕著なサーモクロミズムを示し、イオンに対する側鎖の親和性ととも、主鎖の柔軟性がイオノクロミズム発現のために重要であることがわかった。量子蛍光収率は電界発光デバイスの特性向上のために重要なパラメータの一つであり、イオン添加が発光特性向上のためのひとつの方策である可能性を示した。

このようにポリシリレンは、 π 共役系高分子とは異なる特異な化学的、物理的性質を示す。側鎖の修飾により直接主鎖骨格構造を制御したり、外部刺激に応答する側鎖を導入し外部刺激により主鎖骨格構造を制御することによりポリシリレンの光学的特性を制御できること示した。本研究は、光学特性を利用したデバイス応用上重要な指針を与えるとともにも π 共役系高分子とは異なる特異な σ 共役系高分子の光学特性を示した。