

論文審査の結果の要旨

氏名 豊田 誠治

本論文は7章から成る。

第1章は序論であり、本論文の目的が述べられている。ポリシリレンはシリコン原子が一次元に連鎖した σ 共役系高分子として近年注目されている。このポリシリレンは側鎖の化学的修飾によって主鎖構造の制御、ひいては光物性の制御が可能となる。本論文の目的は、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にある。

第2章では、側鎖を変えて主鎖骨格構造を変化させたポリシリレン二光子吸収スペクトル、および電場変調吸収法により励起子準位およびバンドギャップを求めた。そして、励起子の束縛エネルギーおよびバンドギャップが σ 共役結合が弱くなるにつれて大きくなることを実験的に確かめた。

第3章では、ポリアルキルアリアルシリレンの可視ブロード発光の原因解明について述べられている。そして、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。そして、このようなシリレンは歪んだ構造は持たず、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。

第4章では、螺旋構造を持つポリアルキルアリアルシリレンのコポリマーにキラルな側鎖を導入することによって、右巻き、あるいは、左巻き螺旋の分率の変化を円二色(CD)分光法によって調べた結果について述べられている。そして、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現象を見出している。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。

第5章では、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固い棒状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結果が述べられている。60°C から -104°C

まで温度を変化させると、このポリシリレンのセグメント長さが増加し、CD信号が増加した。一方、 -104°C で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、水/エタノール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が観測された。これはキंक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と解釈した。

第6章は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の結果が述べられている。リチウム添加によって顕著なイオノクロミズムを吸収、蛍光スペクトルで確認し、いずれのスペクトルもスペクトル半値幅が狭くなることを見出した。このポリシリレンは溶液中で顕著なサーモクロミズムも示し、イオンに対する側鎖の親和性ととともに、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。

第7章は結論で、要約が述べられている。

以上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ともに 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ものとして、基礎化学だけでなく、応用面でも重要な価値を持ち、今後の発展に寄与するところ大である。

なお、本論文に述べられている研究成果は共著論文の形で公表済みであり、共著者は研究の指導者、研究協力者であるが、論文提出者の寄与が最も大きいと判断される。また、共著論文の内容を学位論文にすることについては、全ての共著者の承諾を得ている。したがって、豊田誠治氏は博士（理学）の学位を授与できるものと認める。