HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Regulation of Polymer Conformation Using Light [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	王, 玥
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12316号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61992
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yue_Wang_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　王　ヤン

学 位 論 文 題 名

Regulation of Polymer Conformation Using Light
（光を用いる高分子の立体配座制御）

本研究は、高分子の励起状態におけるキラリティー制御およびキラリティー増幅に基づく立体配座の制御法開発を目的とする。らせん構造に代表されるキラルな立体配座を有する光学活性高分子は高機能性材料として重要な物質であり種々の合成法が既に開発されている。主な方法には不斉配位子をキラル源とする不斉重合法、および、溶液中での高分子鎖と外部キラル分子との超分子相互作用に基づく手法がある。これら従来の方法はすべて基底状態での化学反応あるいは相互作用に基づくものである。これに対して、本研究では光励起状態を通じたコンホメーション制御を目指して、ビニルポリマーおよび主鎖共役型高分子と光との相互作用によるコンホメーションの変化について詳細に調べた。
本論文は 5 章から構成される。
第一章は総合的な序論であり、本研究の背景、目的および基本原理について述べたものである。まず、キラル高分子の重要性と従来から知られる合成法について概説した。加えて、キラリティー（円偏光）を含む光の基本的な性質について述べ、円偏光と物質の相互作用におけるキラリティーの定量的な取扱いを解説した。さらに、本研究により明らかになった事実および原理をまとめた。
第二章では、一方向に偏ったらせん構造を有するポリスチレンと非偏光の相互作用によるらせんの反転の研究結果をまとめた。まず、ラジカル重合により得られた側鎖にテルフェニル型構造を有するポリスチレン誘導体がらせん構造を有することを原子間力顕微鏡により確認し、加えて、らせん構造が熱刺激に対しては十分に安定なものであることを見出した。次に、このらせん状高分子に溶液中で非偏光を照射すると円偏光二色性スペクトルにおけるコットン効果がほぼ消失し、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定において見かけ上の分子量が大きく減少し、同時に慣性半径と Mark-Houwink-Sakurada 係数が減少し、これらの変化が光によるらせん反転（らせんのラセミ化）によるものであると結論付けた。光照射後も、形状が変化するもののらせん構造自体は保持されていることを原子間力顕微鏡観察により見出している。これらの構造転移のきっかけは、側鎖テルフェニル基の「ねじれ〜共平面転移」であると推定し、第三章、第四章での円偏光によるらせん構造誘起研究へと繋がる礎的知見を得た。
第三章はポリ (9.9-ジ-n-オクチルフルオレン)（PDOF）への円偏光によるらせん構造誘起研究の成果である。PDOF はキラル中心を持たず一般にはアキラル高分子と認識されている。しかし、フルオレン単位をつなぐ単結合周りの軸不斉は可能であり、溶液中では速い分子運動により偏った軸不斉を保持することができなくても、固体中ではあるコンホメーションが保持されるはずであり、適切なキラル刺激により軸不斉を一方向に偏らせることができればキラル高分子を得ることができるものと考えられる。この発想と、第二章で得られた光が芳香環-芳香環単位間の単結合周りの回転を活性化できる事実とから、本章に述べる研究ではキラル光である一方向の円偏光を利用して固体薄膜中の PDOF にキラル構造を誘起することに成功した。このキラル構造誘起は可逆に起き、キラリティーのスイッチングが可能である。この系についての、Catanzaro 大学 Adriana Pietropaolo 助教授との共同研究による大規模メタダイナミクスシミュレーションを通じて、光が誘起するのは 5/1 らせん構造であり、らせん構造誘起には分子間相互作用および分子と基板との相互作用が重要であることを見出した。さらに、キラル誘起においては固体構造 (α-相、β-相) を制御することが極めて重要であることを見出した。これは、種々の分子量を有する高分子を合成することにより異なる α-相/ β-相比率を有する高分子薄膜を調製し、それぞれについてのキラル誘起効率を定量することにより明らかにしたものである。β-相においては分子鎖間に強く相互作用があると考えられ、メタダイナミクスシミュレーション

の結果と一致する。加えて、一般的には固体の一種と認識されている懸濁液中では効率の高いキラル誘起が困難であることも発見しており、この事実もシミュレーションの結果を指示する。以上の成果は、円偏光を用いて主鎖共役系高分子にらせん構造を形成させた最初の例であり、加えて、その機構についても深い知見を得たものである。
第四章は星型構造を有するフルオレンオリゴマーである「T3 分子」に対し、円偏光を用いてキラル構造を誘起した研究の成果をまとめたものである。T3 分子は強い分子間相互作用を一切示さないアモルファス性の分子として Strathclyde 大学の Peter Skabara 教授らにより開発されたものであり、高い蛍光発光性を示す分子として光電子材料分野で注目され、キラリティーを付与することにより応用の可能性を広げることができる。第三章で明らかにしたようにポリフルオレンへの円偏光によるキラル構造誘起には分子間の相互作用が重要である。本研究では T3 を分子間相互作用をもたないブランチ型ポリフルオレンのモデルととらえ、アキラルな補助分子を用いることによりキラル構造を誘起することに成功した。アキラルな補助分子としてフルオレンとフェナントレンを用い、これらを T3 と混合することにより、T3 分子の隙間にアモルファス状態で入り込んで隙間を埋めて分子間相互作用をを補う状態を作り出す効果に加え、微結晶として存在するフルオレンあるいはフェナントレンの結晶表面がキラル構造発生を助ける固体基板として作用することにより円偏光がキラル構造を誘起できたものと考えている。この手法の開発により、本質的に強い分子相互作用を持たない系に対してもキラル誘起が可能になり、円偏光法の可能性を拡張することができた。
第五章は本学位論文のまとめであり、各章で得られた結論を総合的にまとめ、円偏光法の可能性と限界について考察したものである。