

平成 29 年度

学位論文

構造敏感なポリフルオレンを蛍光プローブにした
 γ -アルミナへの自発的液相物理吸着と高次構造に関する研究

山崎一樹

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科
高分子創成科学研究室

主指導教員 藤木道也 教授

構造敏感なポリフルオレンを蛍光プローブにした γ -アルミナへの自発的液相物理吸着と高次構造に関する研究

1. 序論

1-1. 高分子物理吸着現象	
1-1-1. はじめに	1
1-1-2. 物理吸着現象の歴史	3
1-1-3. 低分子の化学吸着及び物理吸着	5
1-2. 発光性高分子	
1-2-1. π 共役高分子	7
1-2-2. ポリフルオレン	8
1.3 物理吸着の研究動向	
1-3-1. 物理吸着実験の動向	10
1-3-2. 計算化学実験の動向	12
1-4. 液相物理吸着実験に使用される吸着剤	
1-4-1. アルミナの種類及び精製法	13
1-4-2. アルミナの構造及び物性	15
1-5. 弱い相互作用	
1-5-1. CH/ π 相互作用について	17
1-5-2. ポリフルオレンの CH/ π 相互作用	18
1-6. 本研究の問題提起及び構成	
1-6-1. ポリフルオレン液相物理吸着の実験及び理論的解釈	20
1-7. 参考文献	22

2. 液相物理吸着実験によるポリフルオレンの分子量依存性

2-1. 緒言	27
2-2. 実験	
2-2-1. 分析装置	29
2-2-2. 使用試料	31
2-2-3. 使用溶媒	32
2-2-4. 分別沈殿法を用いた PF8 の分子量分画	33
2-2-5. PF8 の液相物理吸着実験	34

2-3. 結果と考察	
2-3-1. 液相物理吸着の平衡時間	37
2-3-2. 吸着量の温度・時間依存性	39
2-3-3. PF8 の重合度と β 相分率の相関	46
2-4. 本章のまとめ	54
2-5. 参考文献	56
 3. 計算化学を用いた物理吸着現象の解析	
3-1. 緒言	57
3-2. 分子動力学法を用いた物理吸着シミュレーション	
3-2-1. 物理吸着シミュレーションの力場	60
3-2-2. γ -アルミナ表面におけるオリゴフルオレンの高次構造	62
3-2-3. γ -アルミナ表面におけるオリゴフルオレンの吸着エネルギーの予測	64
3-2-4. 真空条件下における DP20 の吸着前後の 2 面角分布	69
3-2-5. γ -アルミナ表面におけるトルエン溶液中のオリゴフルオレンの 吸着挙動	70
3-2-6. トルエン条件下における DP5 の吸着前後の 2 面角分布	74
3-3. 量子化学計算を用いたシミュレーション	
3-3-1. MP2 法によるフルレオンのシミュレーション	76
3-3-2. フルオレン環のマリケン電荷	76
3-3-3. フルオレンの CH/π 相互作用による捻れ	78
3-3-4. フルオレンダイマーの内部回転ポテンシャルエネルギー	80
3-3-5. $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ のマリケン電荷	81
3-3-6. トルエンのマリケン電荷	82
3-3-7. アルミナダイマーのマリケン電荷	83
3-3-8. MD 計算及び QC 計算の考察	84
3-4. 本章のまとめ	85
3-5. 参考文献	86
 4. 総括	88
 付録	91

研究業績.....	97
謝辭.....	98

第 1 章

序論

1-1. 高分子物理吸着現象

1-1-1. はじめに

自然界には 4 つの基本的物理力が存在する。弱い相互作用、強い相互作用、電磁的相互作用、重力相互作用である。これらの力は広範囲に及び、普遍的に存在し、全ての分子間に働き、分子間相互作用の源である電磁気力により、固体、液体、気体の性質、化学反応、生物の構造組成を決定している。その中でも特に、双極子と双極子の相互作用、双極子と誘起双極子の相互作用、ロンドン分散力という 3 種類の主要な物理的起源を有する van der Waals (vdW) 力の適用範囲は非常に幅広く、その根源は、ロンドン分散力 (引力項) とパウリの排他原理 (斥力項) の和で説明されている¹。

高分子物理吸着分野では 1997 年 G. Decher と F. Caruso が報告した静電引力を利用した交互積層吸着 (layer-by-layer (LBL)) 法がすでに確立している^{2,3}。LBL 法のプロセスを Figure 1-1 に示す。LBL 法は常温常圧下において、カチオンに帯電した基板にポリアニオン溶液に浸漬後、ポリカチオン溶液に浸漬する。ポリアニオン溶液とポリカチオン溶液に浸漬する操作を交互に繰り返すことによって、膜厚を高分子一層単位で制御できる。その応用例は幅広く、医療用材料⁴や電子デバイス⁵に応用されている。LBL 法に関する Decher の総説の被引用回数はこれまでに約 10000 回以上に達し、世界で最も活発な研究分野の 1 つである^{2,3}。

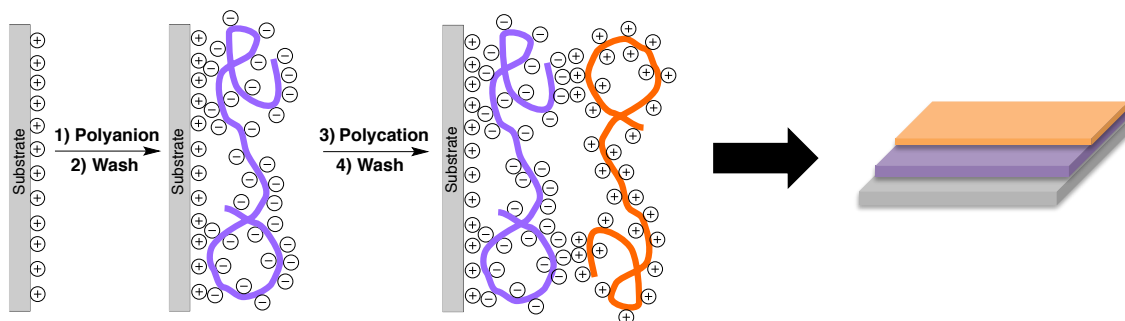


Figure 1-1. Preparation of thin layer by LBL.

2015 年 Nakao らは低分子吸着に関する vdW 理論の考えを高分子吸着に拡張した包括的な実験を報告した^{6,7}。彼らは溶液中と同様に固体中でも強発光性の π 共役高分子として知られる polyfluorene (PF) を蛍光プローブ高分子として着目し、液相中、非晶性アモルファスシリカ粒子表面上に自発的に物理吸着する現象を用いて、アモルファスシリカ表面に吸着した poly(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PF8) が β 相と呼ばれる特殊な構造を取りやすいことを分光学的な観点から同定した。自発的な物理吸着現象が、アモルファスシリカと PF8 間に作用する長距離の vdW 相互作用に起因することを提案している。

そこで本研究では、狭い分子量分布で 3 種類の異なる数平均重合度 (number average degree of polymerization (DP_n)) を有する PF8 を用いて、 γ -アルミナ表面上への液相物理吸着の分子量依存性を実験的に明らかにし、且つ計算化学的な手法を用いたシミュレーションを行った。実験面において、試料は良溶媒と貧溶媒を用いた分別沈殿法により、分子量分画した PF8 を使用した。 γ -アルミナへの液相物理吸着実験により得られた PF8 の高次構造は蛍光スペクトル (photoluminescence (PL)) 及び蛍光励起スペクトル (photoluminescence excitation (PLE)) 測定による同定後、PF8 の分子量と高次構造の相関関係を解析した。一方、計算面では、BIOVIA Materials Studio パッケージプログラム (Dassault Systèmes S.A.) を用いた分子動力学 (Molecular dynamics (MD)) 計算及び Gaussian09 パッケージプログラム (GAUSSIAN Inc.) を用いた量子化学 (Quantum chemistry (QC)) 計算から、実験に用いた溶媒であるトルエン存在下ならびに不在下、繰返し単位 3-20 のオリゴフルオレンが γ -アルミナ表面へ吸着していく動的過程を追跡することをコンピューター上ながら可視化に成功し、分子間/分子内に作用する非共有結合相互作用について考察した。ここでは、コンピューターメモリと CPU 占有時間の関係上、オリゴフルオレンをモデル分子として使用した。

以上より、実験及び計算の両面から PF8 物理吸着現象における高分子性を定性的及び定量的に研究した。

1-1-2. 物理吸着現象の歴史

吸着現象を科学的に初めて研究した例は 1773 年 Sheele であり、その後、1777 年 Fontana が脱気した木炭が一定量のガスを吸着することを報告した。1918 年 Langmuir は気体分子が固体表面へ単分子吸着することを定式化した等温吸着理論を提案し、1932 年「界面化学の研究」でノーベル化学賞を受賞した。Langmuir の吸着等温線は単分子層吸着を取り扱ったものであり、吸着サイトが特定され、吸着した分子は並進運動せず、吸着分子の相互作用はないものと仮定している。

$$\frac{1}{A_d} = \frac{1}{A_s} + \frac{1}{K_1 A_s k}$$

A_d : 吸着量

A_s : 飽和吸着量

K_1 : 定数

k : 濃度

その後、1938 年 Brunauer、Emmett、Teller は固体表面への気体分子の多分子層吸着について、Langmuir の吸着等温線の考えを拡張した BET の多層吸着等温式を発表した。BET 式は今日でも最も多用される吸着理論である。BET 式は以下に示す 4 つの仮定に基づいて構成されている⁸。

1. 表面の吸着サイト x は均一で、各吸着層は気相との間に Langmuir 型平衡が保たれている。
2. 吸着分子間の相互作用はない。
3. 無限吸着層まで吸着が起こる。
4. 2 層目以上の分子の吸着熱は分子の凝集熱に等しい。

一方、吸着剤としてゼオライトも有名である。1756 年 Cronstedt は玄武岩に新鉱物を発見し、これをゼオライトと命名した。その後、ゼオライトの分子篩効果が発見されると、ゼオライトの性質及び合成に関する研究が活発に行われ、脱水能、触媒能などの機能を有することが明らかになった。今では、これらの特性を利用して乾燥剤やイオン交換剤等に幅広く利用されている。

更に吸着を発展させた研究について、京都大学の Kitagawa らのグループは有機-金属骨格体 (Metal Organic Framework (MOF)) の開発に成功したことを報告している⁹。MOF は微多孔質で特徴的なトポロジカル構造を有する物質であり、無機物であるゼオライトと比較して、デザイン、サイズ、表面特性の付与が容易である。そのため、MOF は触媒、ガス分離、ガス貯蔵現象を応用した用途展

開が期待されている。以上のように、分子吸着/分子吸蔵現象を利用した新しい機能性の付与と応用展開は近年急速に発展している領域である。一方、太陽電池などへの応用を意図した場合、多種類の材料を適切に凝集させ、薄膜化しなければならない。その場合、高分子単分子膜だけではなく、高分子を制御して多層薄膜化するための物理吸着現象の基本的な理解が必要となる。

1-1-3. 低分子の化学吸着及び物理吸着

吸着現象は化学吸着と物理吸着の 2 種類に大別できる。化学吸着と物理吸着の違いを Figure 1-2, Table 1-1 に示す。両者の様式は大きく異なり、化学吸着は、共有結合、イオン結合、配位結合によって固定化され、その結合エネルギーは概ね 10-100 kcal/mol である。その場合、吸着サイトは特異的であり Langmuir 型の単層吸着構造を有する。一方、物理吸着は非共有結合で、水素結合、分子間力、CH/ π 、CH/F 結合があり、共有結合エネルギーより約 1 桁以上も小さい約 1-5 kcal/mol である。吸着サイトは非特異的であり Langmuir 型、BET 型、Freundlich 型などが知られている。

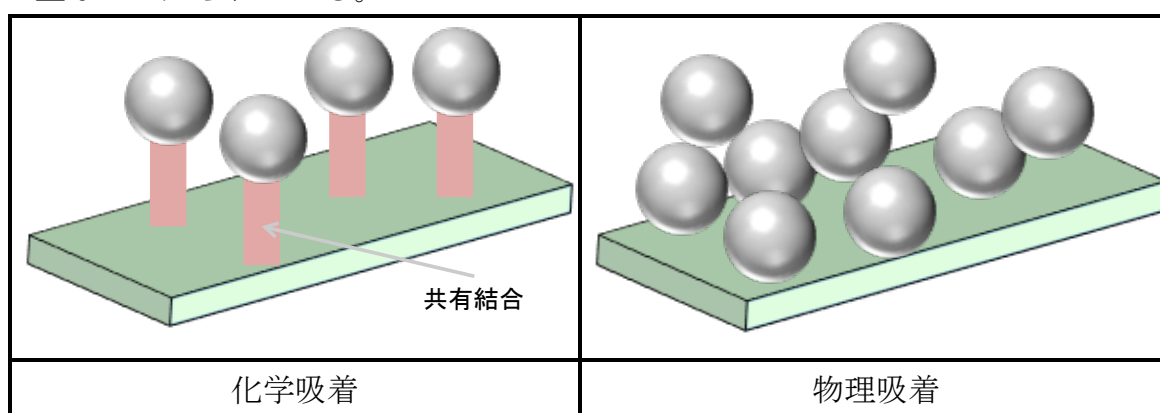


Figure 1-2. Illustrations of chemisorption and physisorption.

Table 1-1. Properties of chemisorption and physisorption

化学吸着	性質	物理吸着
共有結合、イオン結合、 配位結合	結合形式	水素結合、分子間力、 CH/ π 結合、CH/F 結合
10-100 kcal/mol	結合エネルギー	1-5 kcal/mol
特異的	吸着サイト	非特異的
Langmuir 型	吸着タイプ	Langmuir 型、BET 型、 Freundlich 型
単層	吸着層数	多層
シランカップリング剤	応用例	界面活性剤

次に化学吸着と物理吸着についてエネルギーの観点から述べる。ポテンシャルエネルギーは固体中の全ての原子間に働く相互作用であり、なかでも代表的なポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャルである。分子の物理吸着と化学吸着のポテンシャル曲線を Figure 1-3 に示す。ポテンシャル曲線 $P(X_2)$ は分子 X_2 と固体 M との相互作用ポテンシャルを示したものである。物理吸着では、このポテンシャル曲線の極小値で、分子 X_2 と固体 M の表面が vdW 力で接するように吸着する。一方、化学吸着では固体表面に近づき、自発的に吸着する場合も考えられる。例えば、 X_2 が解離して原子 X として吸着するポテンシャル曲線 $P(X)$ は X と M の相互作用に関するもので、分子と同様に、 X はさらに深い極値で化学吸着する¹⁰。このように、物理吸着の吸着エネルギーは小さいものの、特別な活性化エネルギーを特に必要としない。一方、化学吸着は吸着エネルギーが大きいものの一定以上の活性化エネルギーが必要であることが容易に理解できる。

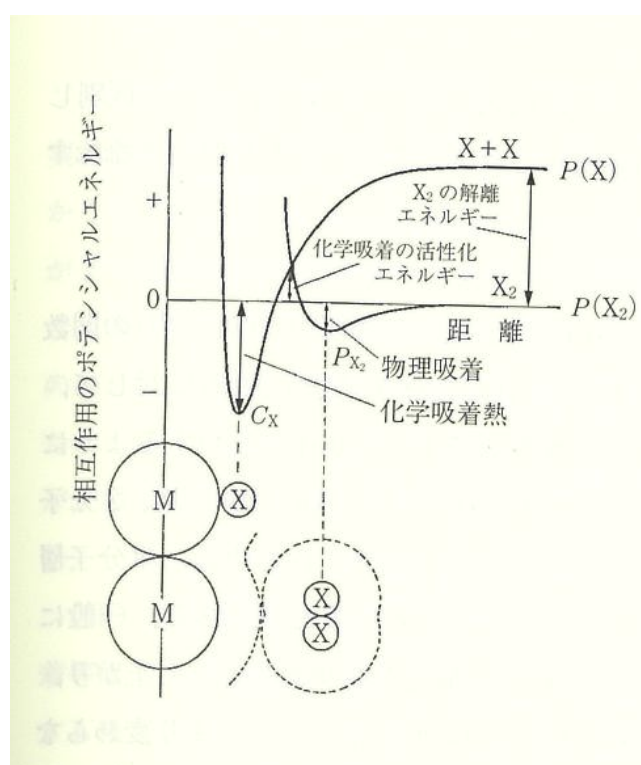


Figure 1-3. Chemisorption and physisorption activation energy. Reprinted from The Chemical Society of Japan.¹⁰

1-2. 発光性高分子

1-2-1. π 共役高分子

π 共役が拡張された高分子は物理的及び化学的特性に優れているため太陽電池、電界効果トランジスタ等への幅広い応用が期待されている¹¹。そもそも、 π 共役高分子の研究は、イーストマンコダック社が低分子系の色素含有高分子の研究を行った2年後に始まった。そして現在も π 共役高分子は有機 EL の PL 材料等として活発に研究されている。Figure 1-4 に代表的な π 共役高分子を示す。代表的な π 共役高分子はポリフルオレン (polyfluorene (PF))、ポリアルキルチオフェン (polyalkylthiophene (PAT))、ポリフェニレンビニレン (poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV))、ポリ *N*-ビニルカルバゾール (poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK)) 等がある。

神奈川大学の横澤らは鈴木-宮浦カップリング反応を利用して、Pd 触媒を用いた触媒移動型連鎖縮合重合を報告している。これはフルオレンとパラフェニレンの共重合体を得る手法である¹²。Seferos らはポリ(3-ヘキシルチオフェン) (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)) 合成の際に Ni 触媒 (*o*-tolyl)NiCl(dppp)を使用することにより、P3HT の分子量が従来の 1×10^5 g/mol から 2×10^5 g/mol になることを報告した¹³。P3HT は *p* 型半導体に応用されており分光学的にも電子的にも優れた性質を示す。神戸大学の森らはそれらを更に発展させ、Knochel-Hauser 塩基を使用したヘッド-テール型の PAT 合成を報告している¹⁴。筑波大学の神原らはフルオレンのアリール化において、Pd 触媒を使用することで、One-pot でブロモ化及び直接アリール化の重縮合を行い、フルオレンのアリール化を達成した¹⁵。このように π 共役高分子材料は高分子骨格の違い、共重合体化による発光波長制御等が可能であり学術及び産業界で幅広く研究されている。

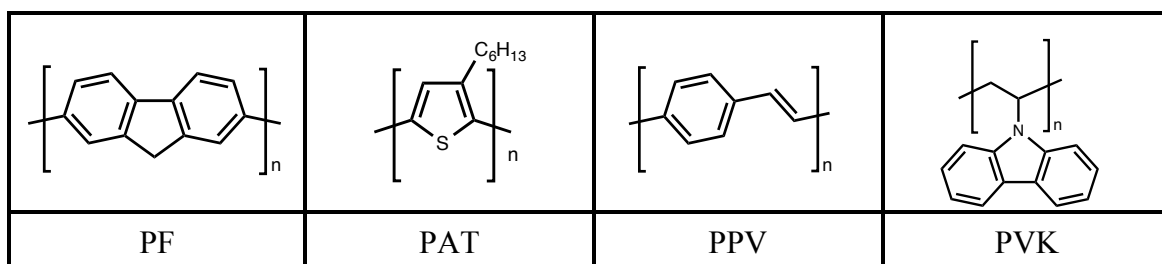


Figure 1-4. Structures of PF, PAT, PPV and PVK.

2-2-2. ポリフルオレン

PF は主鎖にフルオレン環を有する発光性 π 共役高分子である。青色発光高分子である PF は PL、エレクトロルミネッセンス (electroluminescence (EL)) を示し、熱的、化学的に安定である。応用例としてオプトエレクトロニ

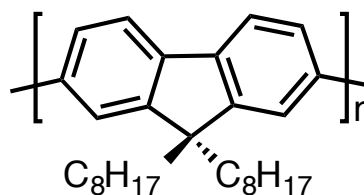


Figure 1-5. Structure of PF8.

ックデバイス、発光ダイオード (light emitting diode (LED))、有機レーザー等がある。特に、側鎖基にオクチル基を有する PF8 を材料にした高分子薄膜においては、ナノインプリント、リソグラフィ、分離膜、有機太陽電池 (ホール移動度 10^{-3} - 10^{-2} cm²/Vs) 等があり、これらは高分子溶液を基材へ直接ドロップキャストすることにより作製可能であることが報告されている¹⁶。PF8 の分子構造を Figure 1-5 に示す。新たな手法である摩擦方向技術により酸化インジウムスズ (indium Tin Oxide (ITO)) 上に配向した PF8 を直接堆積させた高分子発光ダイオードの作製が報告されている¹⁷。PF8 の分子構造と物性は密接に関係している。Table 1-2、Figure 1-6 に PF8 の高次構造体である α 相と β 相を示す。PF8 の α 相の 2 面角は 135°-150°、210°-225°、側鎖基方向は同方向、主鎖は非平面、5₁ らせんである。一方、PF8 の β 相は 1997 年に Bradley により報告され¹⁸、2 面角は 160°-165°、195°-200°、側鎖基方向は交互、主鎖は非平面、5₂ 螺旋である¹⁹。 β 相の光学特性は α 相と異なり、基底状態と最低励起一重項状態間の電子遷移は α 相と比べレッドシフトすることが報告されている^{20,21}。

Table 1-2. Characteristic of the α -phase and β -phase of PF8

	2 面角[°]	側鎖基方向	主鎖	らせん	吸収波長/nm
α 相	135-150 210-225	同方向	非平面	5 ₁	395-400
β 相	160-165 195-200	交互	非平面	5 ₂	430

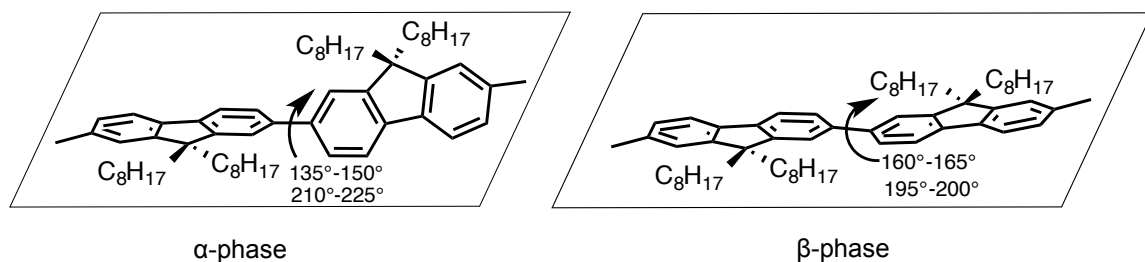


Figure 1-6. Structures of the α -phase and β -phase of PF8.

PF8 は溶液状態と相状態で異なる PL, PLE スペクトルを示す。例として PF8 トルエン溶液 (青色) 及び相状態 (緑色) の PL スペクトルを Figure 1-7 に示す。PF8 相の作製方法は PF8 トルエン溶液を石英基板上にドロップキャスト後、常温乾燥することで作製した。作製したサンプルを PL 測定、PLE 測定を行ったところ、420 nm 付近に α 相由来のスペクトルが低波長側、430-440 nm 付近に β 相由来のスペクトルが長波長側に観測された。これは PF8 の α 相は共役長が短く、 β 相の共役長は長いことを示している。実験結果より 430-440 nm 付近の β 相に由来する PL スペクトルは非常に特徴的である。PF8 の高次構造はスペクトルから予測することが可能であり、光学材料作製等に有益な情報を与える。

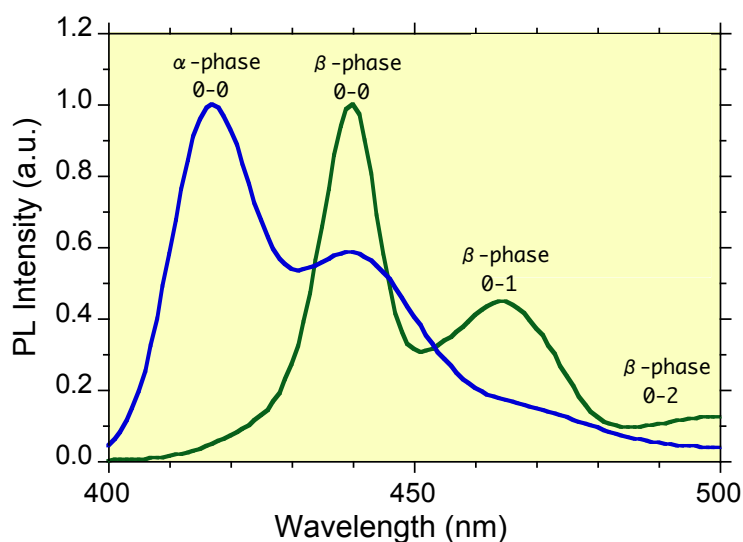


Figure 1-7. PL spectra of the α -phase and β -phase of PF8 (Excitation wavelength 360 nm).

1-3. 物理吸着の研究動向

1-3-1. 物理吸着実験の動向

物理吸着を用いた複合体は安全、簡便に機能性付与が可能であるため、現在最も活発な研究分野の内の 1 つである。物理吸着現象の基礎研究及び応用研究は次世代を担う材料として期待されておりカーボンナノチューブ (carbon nanotube (CNT))、ポリチオフェンの導電性有機材料²²、シリカとポリエチレングリコールの複合材料²³、選択的吸着能を有する多孔性配位高分子 (porous coordination polymer (PCP)) の報告が多々されている²⁴。特に、吸着質に発光性 π 共役高分子 PF を用いた物理吸着現象の基礎及び応用研究は活発である。PF は可視光領域で青色発光可能で光学的、電子的特性に優れ且つ、分光学的に高次構造決定が可能である。表面吸着した PF の配向性制御及び高次構造を観察することは材料設計及び光物性効果発現の観点から非常に重要である。配向性の研究について、2005 年 Misaki らは摩擦転写により PF8 フィルムを作製し、PF8 フィルムの輝度が 300 cd/m^2 の高偏光青色発光 PLEDs を作製したことを報告した²⁵。摩擦転写はポリマーを成膜及び配向する方法であり、屋外ディスプレイを使用する場合、バックグラウンドの輝度は最低 300 cd/m^2 (1cd はロウソク 1 本分の明るさ) 必要である。この場合、輝度の基準は満たし、実用性がある。また、PF は大別して 2 つの相を形成することが知られている。特に、オクチル側鎖基が交互になった PF の β 相の研究報告は多い。 β 相構造は π 電子が連なった構造を有するため、電子材料や有機レーザー²⁶、ナノワイヤー²⁷ への応用が期待されている。2011 年 Da Como らはスピncコート法により作製した PF 薄膜の β 相はエキシトン局在化により完全に近い π 電子系を形成したことを報告した²⁹。2015 年 Shiraki らはフルオレン数を $n=9-27$ まで変化させ UV-vis スペクトル測定を行い、主鎖長と β 相構造の関係を明らかにした²⁸。

PF8 の発光特性から相を同定する研究も行われている。2004 年 Chen らは XRD 測定の結果から PF8 フィルムを 130°C から 70°C に降温することで相変化することを報告している³⁰。2006 年 Asada らは PF8 溶液をスピncコート後 T_g でアニールすることで発光量子収率 70% の PF8 薄膜 (膜厚 100 nm) 作製に成功した³¹。2008 年 Peet らはアルキル添加剤処理より β 相形成の制御を試みた。その結果、*o*-キシレン中の PF8 に貧溶媒ジヨードオクタン (1,8-diiodooctane (DIO)) を添加した場合、50%程の β 相を得ることに成功した³²。2015 年 Perevedentsev らは分子間及び分子内構造の β 相の立体構造を研究した。PF8 及び P(F8:F1/4)ゲルを

作製後、PL、Differential scanning calorimetry (DSC)、Wide-angle X-ray diffraction (WAXD)、Scanning electron microscopy (SEM) で測定した。それぞれのゲルの側鎖基が幾何学的に β 相発生に寄与することで系が安定化することが報告された³³。

様々な特性を発現する吸着質と吸着剤が組み合わされた高分子複合体は材料のみならず薬剤やコスメ等への応用幅も広く、それ故、高分子吸着のメカニズムを知ることは重要である。2009 年 Hinestrosa らはシリカ基板上で自己組織化した Polystyrene-Polyisoprene (PS-PI) のキネティックス及びテザー形成に至るまでのプロセスを研究した。結果、PS-PI の動的緩和や再組織化のプロセスを明らかにした。PS-PI は溶液中ミセル状態を形成するが基材に吸着した際、PS がミセル中心から外部へ出現し、シリカ表面へ吸着することでアンカーの役割を示すことを報告している³⁴。2010 年 Ajiro らは LBL 法を用いて表面吸着した *it*-PMMA/*st*-PMAA ステレオコンプレックスから *st*-PMAA を抽出後、残留した *it*-PMMA は 70 °C で変化はしないが 90 °C では結晶化することを報告している³⁵。2016 年 Ostolska らは表面吸着した対称性または非対称の Lysine (LYS) と Polyethylene glycol (PEG) のイオン性ブロックコポリマーの立体構造を調べることで pH3 の酸性条件下の場合、長鎖 poly(L-lysine)フラグメントは表面活性サイトを阻害することを発見した³⁶。2016 年 Alagha らは水酸化アルミニウムとポリアクリルアミドの高分子複合体 $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Poly(acrylamide) (PAM) において、QCM を用いて吸着キネティックスを調べ、分子量が増加に伴い吸着量も増加することを示した³⁷。

以上より、物理吸着現象を利用した実験は今後ますます発展していくことが予測される。

1-3-2. 計算化学実験の動向

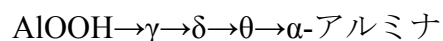
近年、計算化学の発展により理論、実験、そして計算化学が第 3 の手法として注目を集めている。計算化学によって得られる情報は非常に多く、吸着エネルギー、分子の高次構造、2 面角等がある。特に、化学結合を伴わない低分子や高分子の物理吸着の視覚化において計算化学は強力なツールとなりつつある。物理吸着の計算化学の対象は大別して吸着剤のシリカとシリカ以外に分けられる。2015 年 Pietropaolo らは真空条件下において、アモルファスシリカ上で PF8 が自発的に且つ一方向螺旋へ転移する様子を計算再現した³⁸。2016 年 Klonos らはシリカ表面のシラノール基-OH は Polydimethylsiloxane (PDMS) の主鎖と水素結合を形成することで PDMS の結晶化度と運動性の両方を抑制できることを報告している³⁹。

一方、シリカ以外の吸着シミュレーションの報告も多くされており、グラファイト、CNT、アルミナ等がある。2011 年 Lo らは密度汎関数理論 (DFT) を用いて γ -アルミナ表面への H_2S の吸着シミュレーションを行い、 γ -アルミナ表面の H_2S 吸着による表面の再構築と水素結合の形態は水酸基の伸縮振動のシフトが寄与していることを報告した⁴⁰。2016 年 Mashio らは MD 法を用いて、グラファイト表面上へのイオンモノマーの物理吸着シミュレーションを行うことにより、イオンモノマーの官能基効果について研究した。その結果、水酸基の有無によりイオンモノマーの吸着量、配向性、吸着エネルギーが変化することを報告している⁴¹。2016 年 Cai らは MD 法を用いて CNT に対する pyrene-polyethylene (Py-PE) の吸着メカニズムを研究し、極性溶媒 *N,N*-dimethylacetamide を用いることにより、CNT 上の pyrene はコンパクトな形態を有することをギブズの自由エネルギーと関連付けて定量的に説明している⁴²。また、コンピュータの高性能化により、計算量が多い高分子吸着シミュレーションの報告も近年増加傾向にある。2016 年 Yang らは動的モンテカルロ法を用いて、半屈曲性高分子と平板の吸着シミュレーションを実行し、表面吸着後の半屈曲性高分子の自己組織化は高分子と吸着表面の相互作用が大きな役割を占めていることを報告した⁴³。以上から、計算化学的手法を用いた低分子及び高分子の物理吸着シミュレーションは研究手法の主流になりつつある。

1-4. 液相物理吸着実験に使用される吸着剤

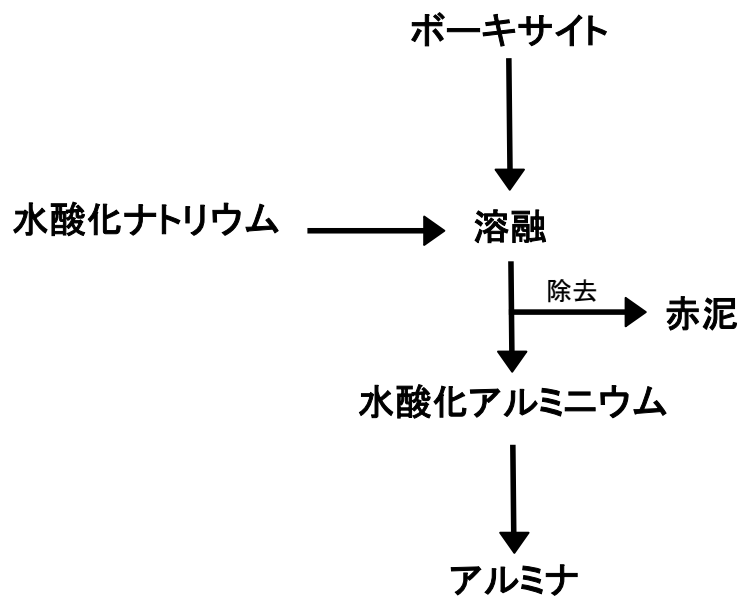
1-4-1. アルミナの種類及び製法

セラミックス系材料であるアルミナは石英と並んで最も研究されている無機材料の1つである。アルミナは α 構造及び準安定な β 、 γ 、 η 、 δ 、 θ 、 κ 、 χ 構造を有する。概略ではあるが、以下にアルミナの転移過程を示す。



アルミナはボーキサイト中の AlOOH (ベーマサイト) から生産され、ベーマサイトは γ -アルミナの前駆体であり準安定アルミナを経由して熱力学的に安定な α -アルミナに転移する。その転移過程において、 δ -アルミナや θ -アルミナはトポタクティックに進行することが報告されている⁴⁴。

アルミナの生産プロセスを Figure 1-8 に示す。ボーキサイトに水酸化ナトリウムを添加後、加圧、熔融することで、ボーキサイト中のアルミナ成分が溶け出す。その後、不純物を除去する事で水酸化アルミニウムが生産される。この中から、不溶な不純物を除去後、アルミナになる。生産されたアルミナは耐熱性、耐久性、絶縁性、腐食性、高い機械的強度に優れた材料であるため、セラミックス、ガラス、吸着剤、触媒等に使用されている。アルミナはシリカよりも誘電率が高いため、シリカとの接触において、熱力学的に安定である。そのためシリカ基板上にアルミナを数層堆積した MOS 型電界効果トランジスタ (Metal oxide semiconductor field effect transistors (MOSFET)) への応用も期待されている⁴⁵。また、アルミナの身近な応用例として、スマートフォンの強化ガラスのタッチパネルへの応用が期待されている。Rosales-Sosa らは酸素間に高い解離エネルギー $E_{\text{dis}}=131 \text{ kJ/cm}^3$ を有するアルミナと可視光で高屈折率を有するタンタル酸 Ta_2O_5 を混合することで高弾力性の強化ガラス $54\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}46\text{Ta}_2\text{O}_5$ を開発した⁴⁶。



応用例:
セラミックス、ガラス、吸着剤、触媒等

Figure 1-8. Production process of alumina.

1-4-2. アルミナの構造及び物性

主に吸着剤として使用されるアルミナは大別して α -アルミナと γ -アルミナの2種類である。 α -アルミナは塩基性で且つ、比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ である。一方、 γ -アルミナは中性で且つ非常に大きい比表面積 $90\text{-}120 \text{ m}^2/\text{g}$ を有するため吸着剤として適している。 γ -アルミナを選択した理由として、 γ -アルミナの結晶面のエピタキシーにより β 相分率が大きく向上することを期待した作業仮説に基づき選択した。吸着剤の性質を Table 1-3 に示す。

Table 1-3. Properties of the main adsorbents

	シリカ	塩基性 α -アルミナ	中性 γ -アルミナ
固体構造	アモルファス	コランダム	スピネル
比表面積 [m^2/g]	9.5	4.0	90-120
応用例	タイヤの充填剤	カラム充填剤	触媒
提供	東亜合成(株)	和光純薬工業(株)	Merck(株)

アモルファスシリカと γ -アルミナはそれぞれエピタキシー効果が異なる。アモルファスシリカのエピタキシーSi-O-Siは無秩序でエピタキシー効果が期待できないのに対し、 γ -アルミナ表面の規則的なAl-O-Al配列からはエピタキシー効果が期待できる。PF8の n -オクチル側鎖基CHが吸着剤に表面吸着した際に表面に存在する金属-酸素原子配列が規則的である方がより表面と相互作用しやすく高次構造も保持されることで β 相が形成し易いと予測した。Figure 1-9に γ -アルミナの構造を示す。使用した γ -アルミナは立方体欠陥スピネル型構造であり、アルミニウム原子は八面体と三角錐サイト、酸素原子は立方最密充填に配列している⁴⁷。アルミナは物理的性質、化学的性質、温度特性に優れ、化石やバイオマス資源からクリーンな手法で燃料を生産する際の助触媒として最も幅広く使用されており、炭化水素の水素化⁴⁸、酸化、水素化精製、水素化分解、石油の分別、自動車の排ガス規制⁴⁹、Fischer-Tropsch (FT) 法⁵⁰がある。

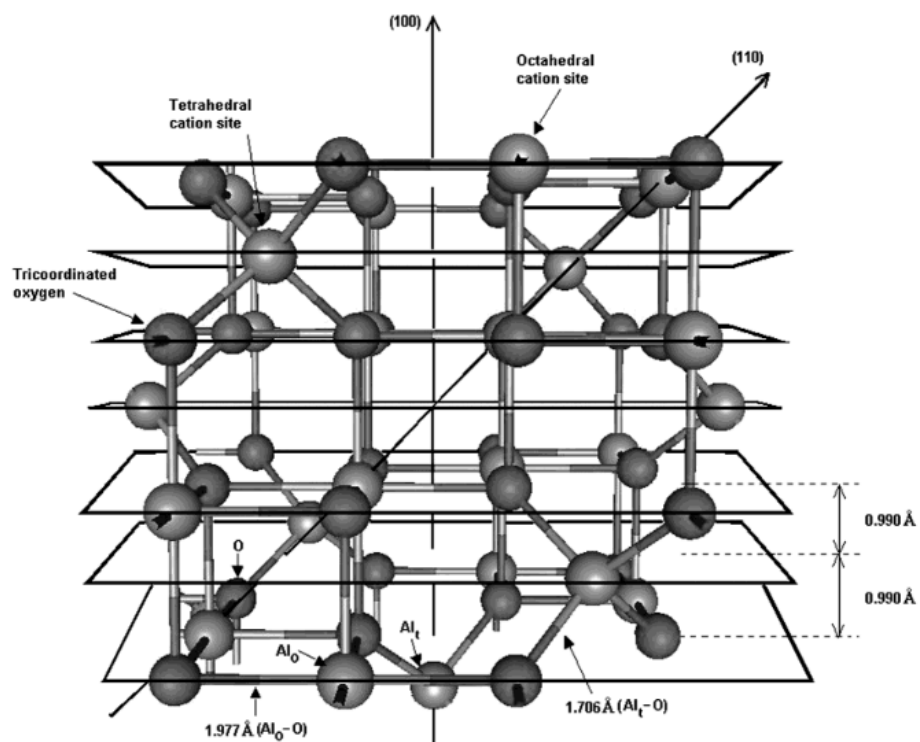


Figure 1-9. Molecular structure of γ -alumina. Reprinted from *J. Phys. Chem. B* **2002**,106, 9359–9366.⁴⁷

1-5. 弱い相互作用

1-5-1. CH/ π 相互作用について

2000 年以降、CH/ π 相互作用を始めとする弱い分子間相互作用を鍵とする分子設計と構造制御、機能発現が大きな注目を集めている⁵¹。天然のタンパクに例示されるように、高分子や超分子の構造安定化と機能発現等に種々の弱い分子間相互作用が多点で関係していることが次第に明らかになりつつある。水素結合には強い水素結合、弱い水素結合、弱い相互作用がある^{52,53,54}。強い水素結合には F-H/F、O-H/O、O-H/N 等があり、弱い水素結合は OH/ π 、CH/ π 、CH/O 等、弱い相互作用は π/π 、C=O/N 等がある。それぞれがタンパク質の構造安定化やオレフィン重合触媒活性等に関わっている。しかし、それらの相互作用は非常に弱く室温付近では熱的揺らぎ (0.6 kcal/mol) により、高分子構造が容易に破壊されるため、一般的に溶液中での検出は困難である。そこで、シミュレーションや X 線結晶構造解析、極低温下での分光解析等により弱い相互作用の存在が確認されている。非共有結合的な相互作用の種類と力を Table 1-4 に示す⁵⁵。

Table 1-4. Representative non-covalent interactions and their strengths

種類	力 (kcal/mol)
van der Waals 力	CH ₂ ... CH ₂ 1
強い水素結合	F-H ... F 7
	O-H ... O 3 - 8
	O-H ... N 7
	N-H ... F 5
	N-H ... N 2 - 4
	N-H ... O 2
弱い水素結合	O-H ... π 3
	C-H ... π 0.8-1.5
	N-H ... π 2
	C-H ... O 1-2
	C-H ... F-C 0.5
弱い相互作用	π ... π 1.7
	C=O ... N 3.2
	S ... S 0.5
	Se ... F 0.8-1.2
	C-F ... Si 0.001

1-5-2. ポリフルオレンの CH/ π 相互作用

PF はビフェニル構造のフルオレン (Fluorene (FL)) が繰り返し単位で連結した直鎖状の π 共役高分子である⁵⁶。PF の繰り返しモノマー単位である FL の分子構造は、FL 単結晶の X 線構造解析により明らかにされている。Figure 1-10 に分子構造を示す。FL は 2 つのベンゼン環に直接結合した 1 つの炭素-炭素間結合

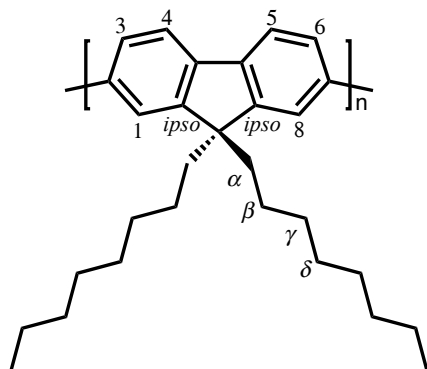


Figure 1-10. Chemical structure of a PF8 with numbered carbon atoms.

((sp^2)-(sp^2)) と 1 つのメチレン炭素ブリッジ ($C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$) により、2 つのベンゼン環と 1 つの 5 員環構造が縮合した極めて平面性の高い構造を有している。しかしながら FL 環同士の平面性や捻れ構造の起源に関する研究例は多くない。今回使用した PF8 ユニットには、FL の 9,9 位に 2 個の *n*-オクチル基が導入されている。これは *n*-オクチル基の主たる役割は、PF8 に溶解性を付与するためであり、良溶媒であるトルエンやクロロホルムには容易に溶解する。



Figure 1-11. Illustrations of gauche (left) and trans (right) primary conformation.

PF モデルを簡略化した *n*-ブチルベンゼンを Figure 1-11 に示す。*n*-オクチル基は α -位炭素に FL が置換していると思えることができ、順番に FL の β 位水素が *n*-アルキル基の γ 位に対応する。*n*-オクチル基の C_{ipso} - C_α - C_β - C_γ 間の単結合は自由回転しており、室温溶液中では trans 型と gauche 型配座が観測される。*n*-オクチル基の gauche 型配座は γ -位メチレン水素がベンゼン環上部 (または下部) に位

置している。一方、FL の $C_{\text{ipso}}-C_9$ 間の単結合は、立体化学的には固定化されており、 $C_9-C_\alpha-C_\beta$ 間の単結合のみ自由回転が可能である。そのため FL においては、立体的に FL の β -位メチレン水素が FL の上部 (または下部) に位置する folded 型配座を自発的に形成するようになる。Taguchi らは不斉アルキル側鎖基を導入した PF 用い、円偏光二色性 (Circular dichroism (CD))/円偏光発光 (Circularly polarized luminescence (CPL)) をプローブとすることで、分子内及び分子間相互作用の観点から PF 誘導体の高次構造の研究を行った。その結果、PF の主鎖-アルキル側鎖間の分子内 CH/ π 相互作用の検出に成功したことを報告している⁵⁷。

1-6. 本研究の問題提起及び構成

1-6-1. PF8 液相物理吸着の実験及び理論的解釈

本研究では典型的な半屈曲性 π 共役高分子で、溶液中、固体中、吸着表面でも強く発光することが知られる PF8 を用いて液相物理吸着実験及び MD 計算、QC 計算を行った。Nakao らは吸着剤にアモルファスシリカ、吸着質に分子量分散度が 3-5 の広い PF8 を用いて物理吸着実験を行ったが、分子量分布が広すぎたため正確な高分子性を調べることはできなかった。そこで、本研究の目的は分子量分画した狭い分子量分布の PF8 がアルミナ結晶性表面と弱い相互作用で物理吸着し、特定の高次構造を自発的に形成していることを検証し明らかにすることとした。

第 1 章では、低分子物理吸着から高分子物理吸着の背景及び Nakao らが行ったシリカ表面への高分子物理吸着等について述べた。

第 2 章では、実験的観点から PF8 の高分子性を調べるために低分子量分布を吸着試料とした高次構造の分子量依存性、即ち、高分子効果を明らかにした。分子量固有の高次構造を明らかにすることは液相物理吸着挙動の解明に繋がる。低分散度 PF8 を吸着試料として、分別沈殿法を用いて分子量分画することで、低分散度の PF8 を 3 種類得ることに成功した。分子量分画した PF8 を用いた液相物理吸着実験から、吸着量の時間依存性、濃度依存性、温度依存性、重合度と PF8 の高次構造の相関を解析した。特に、重合度と PF8 の高次構造に関して、重合度が増加するに伴い β 相由来の PLE スペクトルの相対強度が増加することが明らかになった。また、高分子の剛直性の指標である PF8 の Kuhn 長 l_k ($l_k=2q$, 持続長: persistence length (q)) との相関も含めて評価した。一方、PF8 がどのような物理吸着構造を形成しているのかを異なる方法から定性的及び定量的に分析する必要がある。

第 3 章では、計算化学的手法を用いてオリゴフルオレンをトルエン不在下および存在下における物理吸着現象を MD 計算及び QC の Møller-Plesset (MP2) 摂動法による計算をすることで物理吸着現象の初期過程を評価した。物理吸着の初期過程を調べることで、物理吸着現象全体を実験と合わせて結びつけることが可能になることを報告する。本来実験で得た PF8 を参考にした分子モデルを組み立てるべきであるが、CPU の性能上オリゴフルオレンをターゲット分子とした。表面吸着したオリゴフルオレンの高次構造形成 (Face-on, Edge-on, End-on)、オリゴフルオレンの側鎖基方向性の vdW 相互作用を考慮し、MD 法を用いてシ

ミュレーションした。これから、オリゴフルオレンの *n*-オクチル側鎖基がフルオレン環よりも優先的に表面吸着し、且つ、主鎖構造は初期でランダム、吸着後は一方向に捻れる傾向にあることが観測された。また、MP2 計算により、フルオレン、フルオレンダイマー、トルエン、アルミナ等を構成する全原子のマリケン電荷を求めた。これから、従来、フルオレン同士は分子内 C-H/H-C 立体反発により非平面構造になるとされてきたが、MP2 法により、C-H/H-C 同士立体反発のみならず、分子内 CH/ π 相互作用も自発的な捻れの一因であることが示唆された。MD 計算と MP2 計算結果を合わせることで、 γ -アルミナ表面 Al(δ^+)-O(δ^-)と FL の *n*-オクチル側鎖基 C(δ^-)-H(δ^+)間で高分子鎖特有の CH/O 相互作用を評価した。

1-7. 参考文献

1. イスラエルアチヴィリ, J, N (著), 大島広行 (訳). 分子間力と表面力 (第3版), 朝倉書店, 東京 (2013).
2. Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, 277, 1232-1237.
3. Caruso, F.; Caruso, R. A.; Mohwald, H. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating. *Science* **1998**, 282, 1111-1114.
4. Matsusaki, M.; Ajiro, H.; Kida, T.; Serizawa, T.; Akashi, M. Layer-by-Layer Assembly Through Weak Interactions and Their Biomedical Applications. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 454-474.
5. Wu, A.; Lee, J.; Rubner, M. F. Light Emitting Electrochemical Devices from Sequentially Adsorbed Multilayers of a Polymeric Ruthenium (II) Complex and Various Polyanions. *Thin Solid Films* **1998**, 329, 663-667.
6. Nakao, A.; Fujiki, M. Visualizing Spontaneous Physisorption of Non-charged π -conjugated Polymers onto Neutral Surfaces of Spherical Silica in Nonpolar Solvents. *Polym. J.* **2015**, 47, 434-442.
7. 中尾亜矢子, π 共役高分子の物理吸着挙動の解明と吸着構造の同定, NAIST 学位論文 (2015).
8. 川口正美, 高分子の界面・コロイド科学, コロナ社, 東京 (1999).
9. Li, J.-R.; Tao, Y.; Yu, Q.; Bu, X.-H.; Sakamoto, H.; Kitagawa, S. Selective Gas Adsorption and Unique Structural Topology of a Highly Stable Guest-Free Zeolite-Type MOF Material with N-rich Chiral Open Channels. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2771-2776.
10. 日本化学会編, コロイド科学II. 会合コロイドと薄膜, 丸善, 東京 (1995).
11. Yamamoto, T.; Koizumi, T. Synthesis of π -conjugated Polymers Bearing Electronic and Optical Functionalities by Organometallic Polycondensations and Their Chemical Properties. *Polymer* **2007**, 48, 5449-5472.
12. Yokozawa, T.; Kohno, H.; Ohta, Y.; Yokoyama, A. Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization for Precision Synthesis of Poly(*p*-phenylene). *Macromolecules* **2010**, 43, 7095-7100.
13. Wong, M.; Hollinger, J.; Kozycz, L. M.; McCormick, T. M.; Lu, Y.; Burns, D. C.; Seferos, D. S. An Apparent Size-Exclusion Quantification Limit Reveals a Molecular Weight Limit in the Synthesis of Externally Initiated Polythiophenes.

- ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1266-1269.
14. Tamba, S.; Fuji, K.; Meguro, H.; Okamoto, S.; Tendo, T.; Komobuchi, R.; Sugie, A.; Nishino, T.; Mori, A. Synthesis of High-Molecular-Weight Head-to-Tail-Type Poly(3-substituted-thiophene)s by Cross-coupling Polycondensation with [CpNiCl(NHC)] as a Catalyst. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 281-283.
 15. Saito, H.; Kuwabara, J.; Kanbara, T. J. Facile Synthesis of Fluorene-Based p-Conjugated Polymers via Sequential Bromination/Direct Arylation Polycondensation. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 2198-2201.
 16. Tang, H.; Fujiki, M.; Sato, T. Thermodriven Conformational Transition of Optically Active Poly[2,7-{9,9-bis[(S)-2-methyloctyl]}fluorene] in Solution. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6439-6445.
 17. Burroughs, M. J.; Napolitano, S.; Cangialosi, D.; Priestley, R. D. Direct Measurement of Glass Transition Temperature in Exposed and Buried Adsorbed Polymer Nanolayers. *Macromolecules* **2016**, *49*, 4647-4655.
 18. Tien, L. C.; Sadik, P. W.; Norton, D. P.; Voss, L. F.; Pearton, S. J.; Wang, H. T.; Kang, B. S.; Ren, F.; Jun, J.; Lin, J. Hydrogen-Sensing at Room Temperature with Pt-Coated ZnO Thin Films and Nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 222106.
 19. Dias, F. B.; Morgado, J.; Macanita, A. L.; da Costa, F. P.; Burrows, H. D.; Monkman, A. P. Kinetics and Thermodynamics of Poly(9,9-dioctylfluorene) β -Phase Formation in Dilute Solution. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5854-5864.
 20. Endo, T.; Ikame, S.; Suzuki, Y.; Kobayashi, T.; Murakami, S.; Naito, H. Morphology Control in Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene) Spherulite Particles Prepared via Dispersion Polymerization. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 2537-2540.
 21. Lakhwani, G.; Meskers, S. C. J. β phase in Chiral Polyfluorene Forms via a Precursor. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4220-4223.
 22. Alves, A. P. P.; Trigueiro, J. P. C.; Calado, H. D. R.; Silva, G. G. Poly(3-hexylthiophene)-Multi-Walled Carbon Nanotube (1:1) Hybrids: Structure and Electrochemical Properties. *Electrochim. Acta* **2016**, *209*, 111-120.
 23. Kwon, N. K.; Park, C. S.; Lee, C. H.; Kim, Y. S.; Zukoski, C. F.; Kim, S. Y. Tunable Nanoparticle Stability in Concentrated Polymer Solutions on the Basis of the Temperature Dependent Solvent Quality. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2307-2317.
 24. Foo, M. L.; Matsuda, R.; Hijikata, Y.; Krishna, R.; Sato, H.; Horike, S.; Hori, A.; Duan, J. G.; Sato, Y.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. An Adsorbate

- Discriminatory Gate Effect in a Flexible Porous Coordination Polymer for Selective Adsorption of CO₂ over C₂H₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3022-3030.
25. Misaki, M.; Ueda, Y.; Nagamatsu, S.; Chikamatsu, M.; Yoshida, Y.; Tanigaki, N.; Yase, K. Highly Polarized Polymer Light-Emitting Diodes Utilizing Friction-Transferred poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 243503.
 26. Rothe, C., Galbrecht, F., Scherf, U. Monkman, A. The β -phase of Poly(9,9-dioctylfluorene) as a Potential System for Electrically Pumped Organic Lasing. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2137-2140.
 27. O'Carroll, D.; Iacopino, D.; O'Riordan, A.; Lovera, P.; O'Connor, E.; O'Brien, G. A.; Redmond, G. Poly(9,9-dioctylfluorene) Nanowires with Pronounced β -phase Morphology: Synthesis, Characterization, and Optical Properties. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 42-48.
 28. Da Como, E. D. C. E.; Borys, N. J.; Strohriegl, P.; Walter, M. J.; Lupton, J. M. Formation of a Defect-Free π -Electron System in Single β -Phase Polyfluorene Chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3690-3692.
 29. Shiraki, T.; Shindome, S.; Toshimitsu, F.; Fujigaya, T.; Nakashima, N. Strong Main-Chain Length-Dependence for the β -phase Formation of Oligofluorenes. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5103-5109.
 30. Chen, C. T. Crystalline Forms and Emission Behavior of Poly(9,9-di-*n*-octyl-2,7-fluorene). *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4389-4400.
 31. Asada, K.; Kobayashi, T.; Naito, H. Control of Effective Conjugation Length in Polyfluorene Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L247-L249.
 32. Peet, J.; Brocker, E.; Xu, Y. H.; Bazan, G. C. Controlled β -phase Formation in Poly(9,9-di-*n*-octylfluorene) by Processing with Alkyl Additives. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1882-1885.
 33. Perevedentsev, A.; Stavrinou, P. N.; Smith, P.; Bradley, D. D. C. Solution-crystallization and related phenomena in 9,9-dialkyl-fluorene polymers. II. Influence of side-chain structure. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1492-1506.
 34. Hinestrosa, J. P.; Alonzo, J.; Mays, J. W.; Kilbey, S. M. Role of Surface Reorganization Preferential Adsorption of Macromolecular Ensembles at the Solid/Fluid Interface. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7913-7918.

35. Ajiro, H.; Maegawa, M.; Akashi, M. Thermal Stability of Porous *it*-PMMA Thin Film Obtained by the Extraction of *st*-PMAA from *it*-PMMA/*st*-PMAA Stereocomplex with Layer-by-Layer Assembly on a Substrate. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3265-3270.
36. Ostolska, I.; Wisniewska, M.; Nosal-Wiercinska, A.; Szabelska, A.; Golebiowska, B. Adsorption layer structure in the system of the ionic block polyamino acid copolymers/SiO₂ particles. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *488*, 138-144.
37. Alagha, L.; Guo, L.; Ghuzi, M.; Molatlhegi, O.; Xu, Z. Adsorption of hybrid polyacrylamides on anisotropic kaolinite surfaces: Effect of polymer characteristics and solution properties. *Colloids Surf., A* **2016**, *498*, 285-296.
38. Pietropaolo, A.; Wang, Y.; Nakano, T. Predicting the Switchable Screw Sense in Fluorene-Based Polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2688-2692.
39. Klonos, P.; Kyritsis, A.; Pissis, P. Interfacial and Confined Dynamics of PDMS Adsorbed at the Interfaces and in the Pores of Silica-Gel: Effects of Surface Modification and Thermal Annealing. *Polymer* **2016**, *84*, 38-51.
40. Lo, J. M. H.; Ziegler, T.; Clark, P. D. H₂S Adsorption on γ -Al₂O₃ Surfaces: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1899-1910.
41. Mashio, T.; Ohma, A.; Tokumasu, T. Molecular Dynamics Study of Ionomer Adsorption at a Carbon Surface in Catalyst Ink. *Electrochim. Acta* **2016**, *202*, 14-23.
42. Cai, L.; Lv, W.; Zhu, H.; Xu, Q. Molecular dynamics Simulation on Adsorption of Pyrene-Polyethylene onto Ultrathin Single-Walled Carbon Nanotube. *Phys. E* **2016**, *81*, 226-234.
43. Yang, Z.; Chai, A.; Zhou, P.; Li, P.; Yang, Y. Effect of Polymer Rigidity on the Phase Behavior of Polymer Adsorption on to Planar Surface. *Biosci. Rep.* **2016**, *36*, 1-10.
44. Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A. E.; Rebours, B.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5121-5130.
45. Sandupatla, A. S.; Alexopoulos, K.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. DFT Investigation into Alumina ALD Growth Inhibition on Hydroxylated Amorphous Silica Surface. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 18380-18388.
46. Rosales-Sosa, G. A.; Masuno, A.; Higo, Y.; Inoue, H.; Yanaba, Y.; Mizoguchi, T.;

- Umada, T.; Okamura, K.; Kato, K.; Watanabe, Y. High Elastic Moduli of a 54Al₂O₃-46Ta₂O₅ Glass Fabricated via Containerless Processing. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 15233-15241.
47. Ionescu, A.; Allouche, A.; Aycard, J. P.; Rajzmann, M.; Hutschka, F. Study of γ -Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9359-9366.
 48. Knozinger, H.; Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1978**, *17*, 31-70.
 49. Taylor, K. C. Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, *35*, 457-481.
 50. Farrauto, R. J.; Bartholomew, C. H. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes *John Wiley and Sons* New York (NY) **2003**.
 51. Brandl, M.; Weiss, M. S.; Jabs, A.; Suehnel, J.; Hilgenfeld, R. CH $\cdots$ π -interactions in proteins. *J. Mol. Biol.* **2001**, *307*, 357-377.
 52. Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. The CH/ π interaction. Evidence, nature and consequences. Wiley: New York (1998).
 53. Desiraju, G. R.; Steiner, T. The Weak Hydrogen Bond; Oxford University Press: New York (1999).
 54. 西尾元宏, 新版 有機化学のための分子間力入門, 講談社サイエンティフィク, 講談社, 東京 (2008).
 55. 川部琢磨, フッ化アルキル側鎖基を有するポリシラン共重合体に関する研究, NAIST 学位論文, (2008).
 56. Scherf, U.; Neher, D. Polyfluorenes. Springer, Verlag Berlin Heidelberg (2008).
 57. Taguchi, M.; Suzuki, N.; Fujiki, M. Intramolecular CH/ π interaction of Poly(9,9-dialkylfluorene)s in solutions: interplay of the fluorene ring and alkyl side chains revealed by 2D ¹H-¹H NOESY NMR and 1D ¹H-NMR experiments. *Polym. J.* **2013**, *45*, 1047-1057.

第 2 章

液相物理吸着実験による

ポリフルオレンの分子量依存性

2-1. 緒言

鎖状高分子は屈曲性高分子、半屈曲性高分子、剛直性高分子の 3 種類に分けられる。それぞれの特徴を Table 2-1 に示す。屈曲性高分子はポリスチレン (polystyrene (PSt)) やポリエチレン (polyethylene (PE))、半屈曲性高分子は PF¹、DNA、セルロース誘導体。剛直性高分子はらせんポリシラン²、単層 CNT 等がある。物理吸着した際、屈曲性高分子は Loop-Train-Tail 構造³を形成する。剛直性分子は End-on (垂直配向) または Face-on/Edge-on (水平配向) のどちらかが安定である⁴。一方、排除体積効果のない半屈曲性高分子はみみず鎖モデルで表現することができ⁵、その物理吸着形態は未だに明らかにされていない。

Table 2-1. Properties of polymers with different toughness

	屈曲性高分子*	半屈曲性高分子**	剛直性高分子***
高分子の種類	PSt PE	PF DNA セルロース誘導体	らせんポリシラン 単層 CNT
分子内回転	容易	やや困難	非常に困難
形態変化	容易	やや困難	非常に困難
q [nm]	≥ 1	10-30	≥ 30

物理吸着した際

*Loop-Train-Tail 構造を形成.

**不明.

*** End-on (垂直配向) または Face-on/Edge-on (水平配向) のどちらかが安定 (パッキングエントロピー).

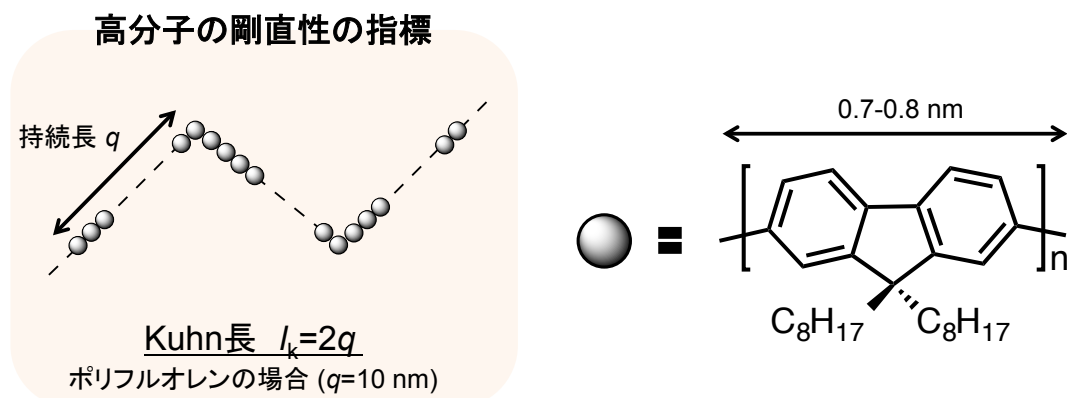


Figure 2-1. Segmental illustration of a semiflexible polymer.

高分子の剛直性は q で表現でき、Kuhn 長 ($l_k=2q$) は q の 2 倍の値である。 q は高分子固有の値であり、PF8 の場合、トルエン中 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で約 10 nm である¹。Figure 2-1 に PF8 の剛直性のイラスト及び PF8 の分子構造を示す。自由度の大きさも鎖状高分子の形態変化同定を困難にしている。鎖状高分子である半屈曲性高分子は取り得る自由度が大きいいため、非常に多くのコンフォメーションを持ち、時間及び空間的に大きな揺らぎを有する。そのため、極めて自由度の高い複雑な系である。例えばフルオレンの自由度も極めて高い。2 量体のフルオレンでは回転異性体数が 4 であるのに対して、100 量体では回転異性体数は 4^{99} であることから理解できる。

本章では吸着質に半屈曲性 π 共役高分子の PF8、吸着剤に結晶性 γ -アルミナを用いて液相物理吸着実験を行い、重合度及び温度変化における、表面吸着した PF8 の高次構造を同定した。PF8 は分別沈殿法による分子量分画を行い、分子量分散度が 1.3-2.5 の比較的狭い 3 種類の試料を使用した。この研究を行うことで、PF8 の高分子性を明らかにでき、液相物理吸着挙動の後期過程における高分子鎖の多点吸着の解明が進むと考えた。

2-2. 実験

2-2-1. 分析装置

使用した分析装置

a) 紫外可視近赤外分光光度計 (UV-VIS)

分析装置: JASCO V550 (日本分光 (株))

石英セル: 2 mm×10 mm

測定条件: 溶液測定

測定モード: Abs

レスポンス: Medium

バンド幅: 5.0 nm

走査速度: 100 nm/min

開始波長: 650 nm

終了波長: 250 nm

取込間隔: 0.5 nm

積算回数: 4 回

b-1) PL スペクトル測定装置

励起バンド幅: 3 nm

蛍光バンド幅: 3 nm

レスポンス: 1 sec

感度: low

励起波長 360 nm

開始波長: 370 nm

終了波長: 710 nm

取込間隔: 1 nm

走査速度: 100 nm/min

b-2) PLE スペクトル測定装置

励起バンド幅: 3 nm

蛍光バンド幅: 3 nm

レスポンス: 1 sec

感度: low

蛍光波長 510 nm

開始波長: 290 nm

終了波長: 500 nm

取込間隔: 1 nm

走査速度: 100 nm/min

c) 小形低温恒温器 三菱電機エンジニアリング (株) 製

仕様: ペルチェ方式

制御可能な恒温槽内温度: 3 °C-65 °C

d) KUBOTA テーブルトップ遠心機 5420-久保田商事 (株) 製

仕様: マイクロプロセッサ制御

回転数: 3000 rpm

回転時間: 20 min

e) 微量高速冷却遠心機-日立工機 (株) 型式

回転数: 15000 rpm

回転時間: 20 min

f) Gel permeation chromatography (GPC) 測定器-Shimadzu GPCLC-10Avp

移動相溶媒: THF 特級 (Wako)

カラム温度: 40 °C

カラム: PLgel 10 µm MIXED-B: Polymer Laboratories 製 HPLC 用カラム

カラム長: 300 mm

標準物質: 標準 PSt (PSt 換算で分子量を算出)

g) 低真空分析走査電子顕微鏡-日立 (株) 製

加速電圧 V_{acc} : 3.0 kV

Extra voltage: 1.80 kV

Small: HR

Lens: 21.0

WD: 6.6

Focus: 6.0

2-2-2. 使用試料

本研究では吸着質として PF8 を用いた。PF8 構造式を Figure 2-2 に示す。PF8 は Sigma-Aldrich から購入後、分別沈殿したものを用いた。分別沈殿による分子量分画の方法は後述する。以下に分別

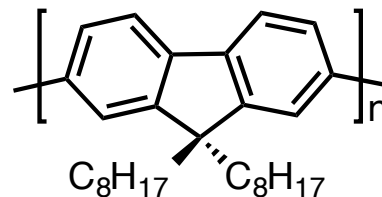


Figure 2-2. Structure of PF8.

沈殿で得た PF8 の数平均分子量 (number average molecular weight (M_n)), 重量平均分子量 (weight-average molecular weight (M_w)), 分子量分散度 (M_w/M_n), DPn、分子長 (molecular length (l_m)) を Table 2-2 に示す。吸着剤は結晶性の γ -アルミナ (Merck 社 提供) を使用した。SEM 観察及び X 線回折 (X-ray diffraction (XRD)) した γ -アルミナの物性値を Figure 2-3, 2-4 に示す。Merck 社の γ -アルミナの 1 つ 1 つの直方体構造は一定の大きさ (約 63-2000 μm) であり、比表面積 (90-120 m^2/g) が既知である。そのため、粒径の影響は比較的少ないと考えられる。また比較対象として付録 A に α -アルミナの SEM 画像と XRD スペクトルデータを記載した。

Table 2-2. Data from GPC measurement

Run		$M_n/10^{-3}$	$M_w/10^{-3}$	M_w/M_n	DPn	l_m
1	PF8-1	20.7	27.1	1.3	53	42
2	PF8-2	37.9	77.0	2.0	97	78
3	PF8-3	77.9	192	2.5	200	160

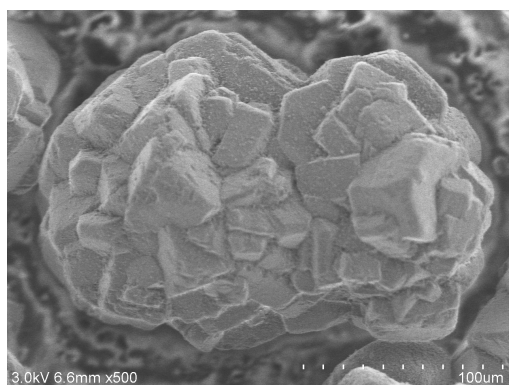


Figure 2-3. SEM image of the γ -alumina.

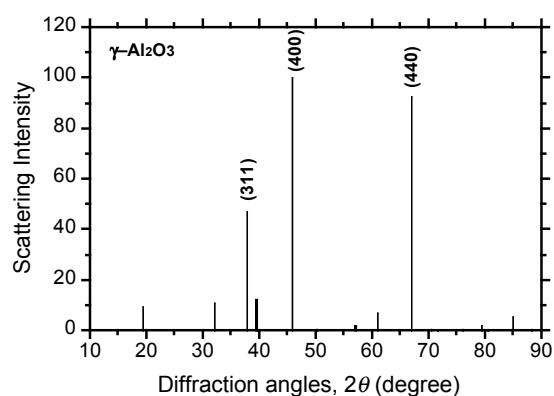


Figure 2-4. XRD spectra of the γ -alumina.

Table 2-3. Properties of the γ -alumina

	Particle diameter (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Surface structure
γ -alumina	63-2000	90-120	Cuboid

2-2-3. 使用溶媒

トルエン スペクトルゾール (DOJINDO)

クロロホルム 特級 (Wako)

イソプロパノール 特級 (Wako)

エタノール 特級 (Wako)

メタノール 特級 (Wako)

THF 特級 (Wako)

2-2-4. 分別沈殿法を用いた PF8 の分子量分画

分別沈殿法による PF8 の分子量分画の手順を Figure 2-5 に示す。分子量分画に用いた PF8 は主に市販品を使用した。室温で、PF8 を CHCl_3 に完全に溶解させた後、弱い貧溶媒であるイソプロパノール (2-propanol (IPA)) を滴下することで PF8 の堆積物を得た。PF8 溶液と堆積物を分離させるため、シリンジ及びメンブレンフィルター (LS MitexTM Membrane Filter (Merck Millipore, Ireland)) を用いて、加圧濾過を行った。フィルター上に残留した堆積物を回収後、乾燥させ GPC 測定 (標準物質は PSt 使用) を行い、 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n を算出した。濾液は再回収し、同様の操作を中程度の貧溶媒であるエタノール (ethanol (EtOH))、強い貧溶

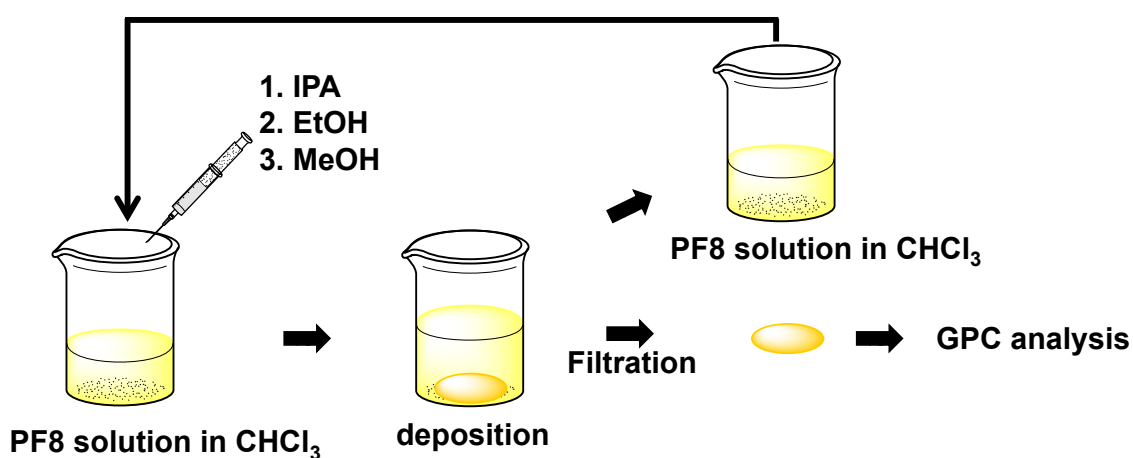


Figure 2-5. The formation of PF8 deposition.

媒であるメタノール (methanol (MeOH)) の順に行った。IPA、EtOH、MeOH の順に貧溶媒を滴下した理由は比誘電率の差を利用して、PF8 の凝集体量を抑制するためである。 CHCl_3 の比誘電率は 4.90、IPA は 19.9、EtOH は 24.6、MeOH は 32.7 である。Table 2-4 に分子量分画して得た重合度の異なる 3 種類の PF8 を示す。重合度はフルオレン 1 分子の分子量 390 g/mol を基準として算出した。

Table 2-4. Data from GPC measurement

Run		$M_n/10^{-3}$	$M_w/10^{-3}$	M_w/M_n	DPn	l_m
1	PF8-1	20.7	27.1	1.3	53	42
2	PF8-2	37.9	77.0	2.0	97	78
3	PF8-3	77.9	192	2.5	200	160

2-2-5. PF8 の液相物理吸着実験

アルミナ表面への PF8 の液相物理吸着の手順を Figure 2-6 に示す。PF8 トルエン溶液の溶液量は 3 mL、初濃度は 1.0×10^{-3} M に設定した。使用したアルミナサイズは 63-2000 μm の直方体状のものを使用した。アルミナは PF8 溶液に対して、0.25wt/v%、0.50wt/v%、1.0wt/v% で調製した。使用したアルミナの表面積は 90-120 m^2/g (Merck 社よりデータ提供) である。重量を精密に秤量したアルミナ入り PF8 溶液のバイアルにマグネチックスターラーを入れた。その後、インキュベーター中のスターラーで攪拌した。インキュベーターの温度は 5-50 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、適宜サンプリングを行った。サンプリングは其々の設定温度 5, 25, 50 $^{\circ}\text{C}$ 毎に行った。サンプリング後、アルミナに吸着した PF8 と未吸着 PF8 を分離するため、

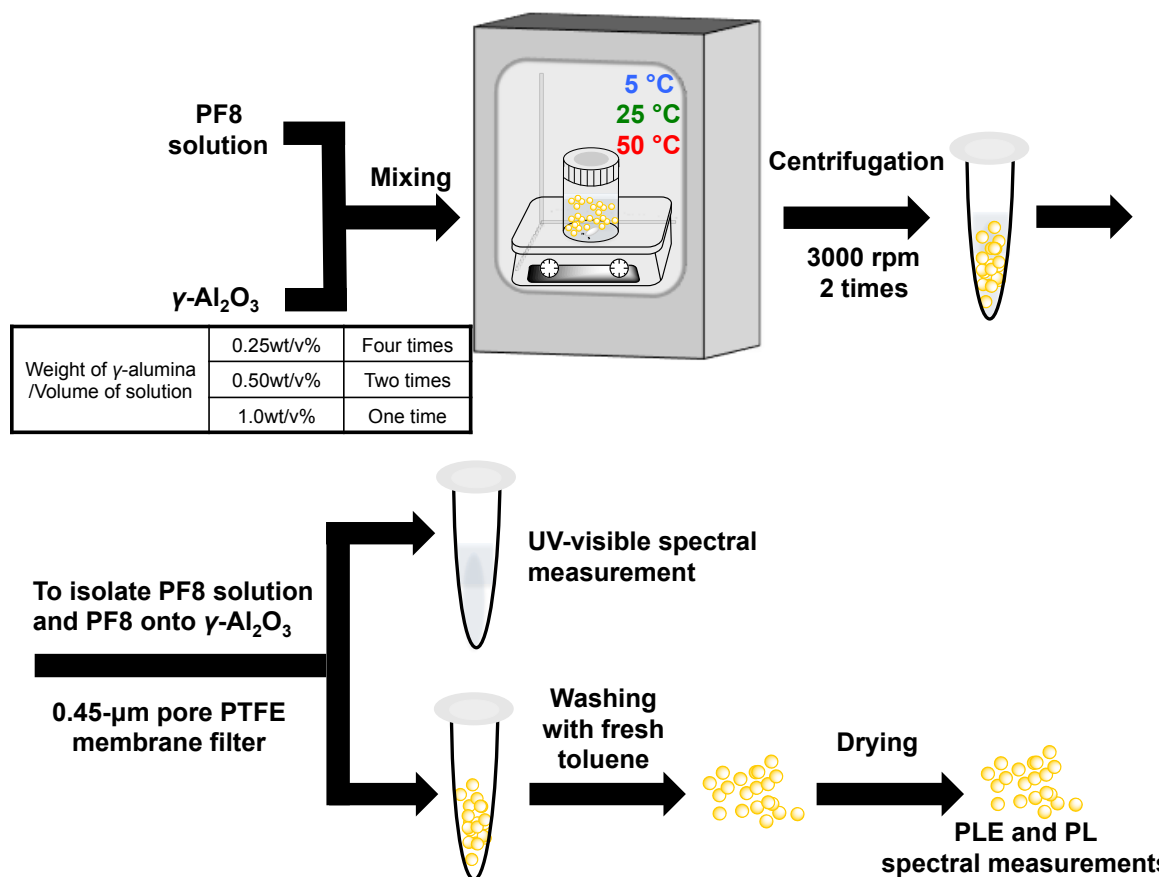


Figure 2-6. Procedure of physisorption.

遠心分離機 (3000 rpm, 20 min) で遠心分離させ、上澄み液のみを polytetrafluorethylene (PTFE) シリンジフィルター (Whatman, GE healthcare, Tokyo, Japan, 0.45 μm pore size) で濾過した。濾液を 2 mm 石英セルに入れ、紫外

可視 (UV-VIS) 分光光度計で測定した。溶液中の PF8-アルミナの高分子複合体は新鮮なトルエンを用いて、デカンテーション及び遠心分離 (15000 rpm, 20 min) を繰り返すことで洗浄した。十分乾燥させた高分子複合体を秤取し、シリコングリースと混ぜ、ガラス基板上に高分子複合体を固定させた。PL 測定装置及び PLE 測定装置 (JASCO (Hachioji, Tokyo, Japan) V-550 and V-570) を用いて、高分子複合体を測定した。なお、UV-VIS 分光光度計、PL スペクトル測定装置、PLE スペクトル測定装置の詳細な測定条件は別途記載した。

PF8 吸着量は Lambert-Beer の法則に従い、差分法を用いて算出した⁶。経時変化における PF8 吸着量の変化を Figure 2-7 に示す。

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I_{out}}{I_{in}} \right) = \alpha l = \varepsilon c l$$

A : 吸光度

α : 吸収係数

l [cm]: 光路長

ε [L/(mol · cm)]: モル吸光係数

c [mol/L]: 濃度

I_{in} : 入射光強度

I_{out} : 透過光強度

UV-VIS 測定した際の吸収強度の差分 $[Abs]_{\Delta} = [Abs]_0 - [Abs]_t$ を計算した。 $[Abs]_0$ は初濃度 $[PF8]_0$ の UV 強度、 $[Abs]_t$ は遊離した PF8 の UV 強度である。また、表面吸着した PF8 濃度を $[PF8]_t$ とし、以下の式より計算した。

$$[PF8]_t = \frac{[Abs]_{\Delta}}{[Abs]_0} \times [PF8]_0$$

$[PF8]_t$ より、PF8 のモノマー1 ユニット当たりの分子量と仕込み量の全体量から、吸着量を求めた。

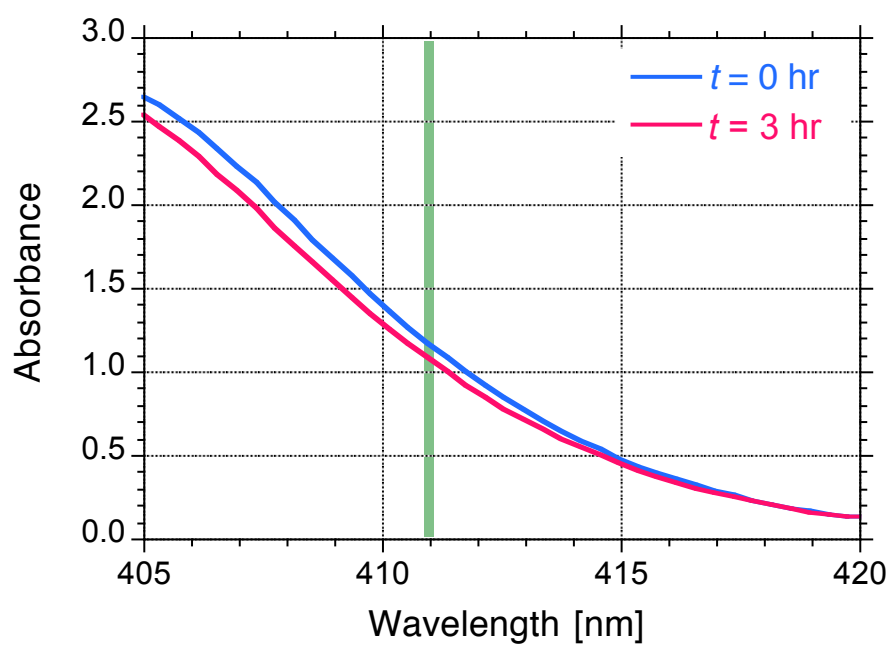


Figure 2-7. Changes in UV-VIS absorption spectra at two typical physisorption times (($t = 0$ h) (blue line) and $t = 3$ h (red line)) of PF8 (1.0×10^{-3} M) with the γ -alumina in toluene 3.0 mL.

2-3. 結果と考察

2-3-1. 液相物理吸着の平衡時間

吸着平衡に達する時間を把握するため、温度と時間による吸着量への影響を測定した。Cuboid アルミナの濃度を 0.25wt/v%、PF8 の初濃度を 1.0×10^{-3} M (PF のモノマーユニット換算で DPn53) に設定した。吸着剤として加えたアルミナ量は 0.25wt/v%, 0.50wt/v%, 1.0wt/v% とした。この濃度決定の過程を Table 2-5, Figure 2-8 に示す。

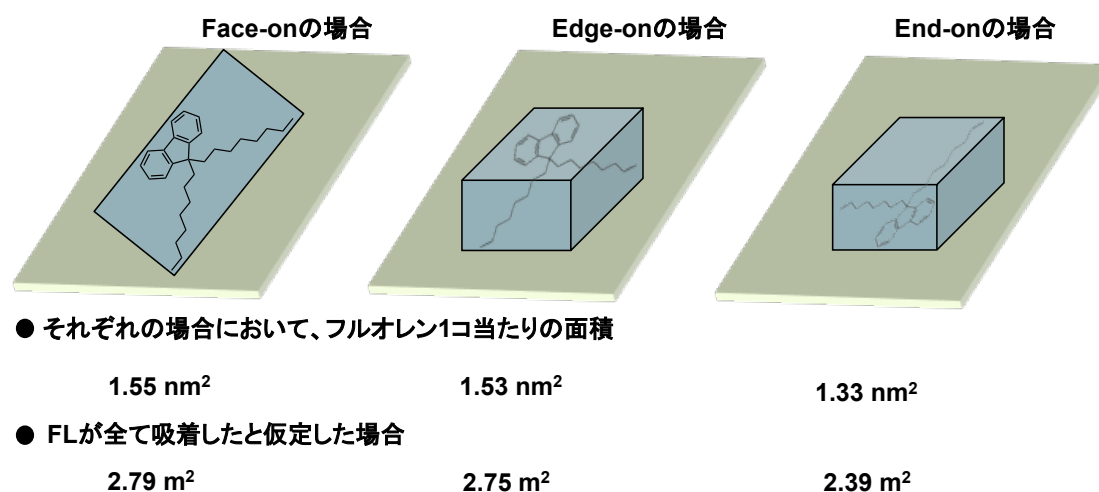
0.25wt/v% では、使用したアルミナ量は 7.5 mg である。アルミナの比表面積が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ – $120 \text{ m}^2/\text{g}$ であるため、0.25wt/v% で使用したアルミナの総表面積は $7.5 \text{ mg} \times 90 \text{ m}^2/\text{g} = 0.675 \text{ m}^2$ である。

Table 2-5. Total surface area of the γ -alumina

	0.25wt/v%	0.50wt/v%	1.0wt/v%
γ -アルミナの総表面積 [m^2]	0.675	1.35	2.70

一方、PF8 溶液の濃度は 1×10^{-3} M であり、系中の PF8 全分子は $1.0 \times 10^{-3} \text{ M} \times (3/1000) = 3 \times 10^{-6} \text{ mol} = 1.8 \times 10^{18}$ である。PF8 1 ユニット当たりの Face-on 構造の面積は 1.55 m^2 であると仮定した場合⁶、加えた PF8 量は吸着剤に対して約 4 倍量である。0.50wt/v%, 1.0wt/v% も同様に計算した結果、0.50wt/v% では 2 倍量、1.0wt/v% では等量に相等する。

アルミナの比表面積が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ の場合、総表面積は 2.7 m^2



	0.25wt/v%	0.50wt/v%	1.0wt/v%
総表面積 m^2	0.675	1.35	2.7

Figure 2-8. Cross-sections of three PF8 orientations on the surface.

Figure 2-9 に吸着平衡に達した PF8 吸着挙動のグラフを示す。アルミナ 7.5 mg、PF8 トルエン溶液を 3 mL 調製し、液相物理吸着実験を開始した。その後、PF8-アルミナトルエン溶液の溶液部分を 0.5、1、3 時間毎にサンプリングした。サンプルは遠心分離後、溶液部分と複合体部分に分離し、溶液部分のみを UV-vis 測定することで吸着量を算出した。それぞれ 5 °C, 25 °C, 50 °C の 1, 3h の吸着量に着目すると 0.5 h から吸着平衡に達していることが確認された。50 °C の吸着量は少しバラツキがあるように見える。これはトルエンが 50 °C において高い運動性を有しているため、表面吸着した PF8 は再溶解が促進されたためだと考えられる。

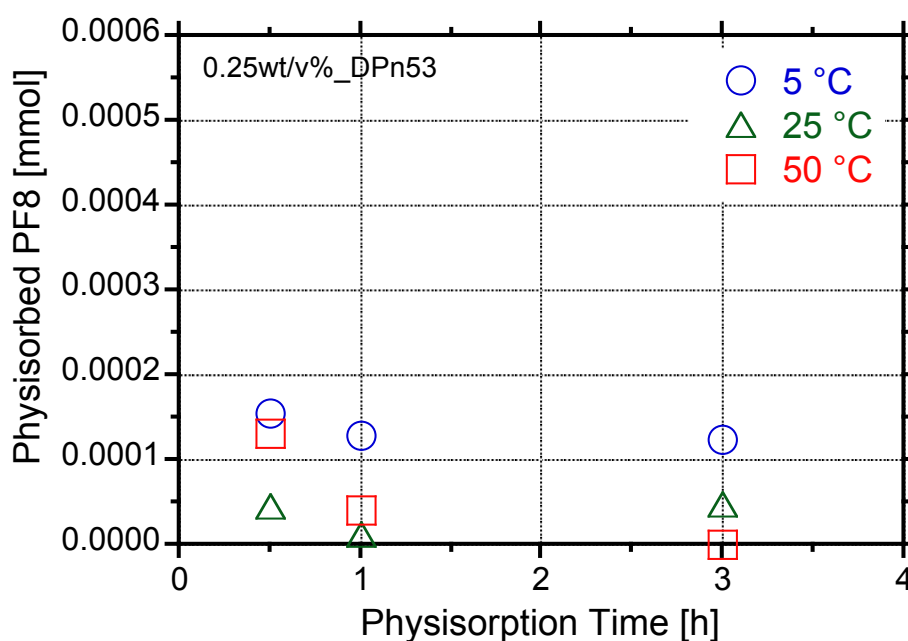


Figure 2-9. Amount of PF8 adsorbed onto the γ -alumina in toluene, $[\text{PF8}]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ M, monitored wavelength=411 nm. Data measured with the open circle ($N=1$).

以上より、これ以後の実験では特に断らない限り、吸着時間を 3 時間と設定した。

2-3-2. 吸着量の温度・時間依存性 (DPn53)

DPn53 の吸着量の温度及時間依存性を調べるため実験を行った。PF8 トルエン溶液 (1.0×10^{-3} M) の濃度を一定にし、アルミナ量を 0.25wt/v%, 0.50wt/v%, 1.0wt/v%とした。使用するアルミナは吸着前に 90 °C に設定した真空オーブンで約 2 h 乾燥させたものを使用し、吸着温度を 5 °C, 25°C, 50 °C に設定し、PF8-アルミナ複合体を作製した。0.25wt/v%, 0.50wt/v%, 1.0wt/v% DPn53 の吸着量のグラフを Figure 2-10, Figure 2-11, Figure 2-12 に示す。これは 2-3-1 で示したグラフと同じである。0.25wt/v%上澄み溶液を除去した後に残った PF8-アルミナ複合体をトルエン 3 mL で 3 回洗浄後、乾燥させた。高分子吸着は多点相互作用が働くと考え、洗浄によって遊離する PF8 は未吸着の PF8 とした。サンプリング時間は 0.5 h, 1.0 h, 3.0 h とした。

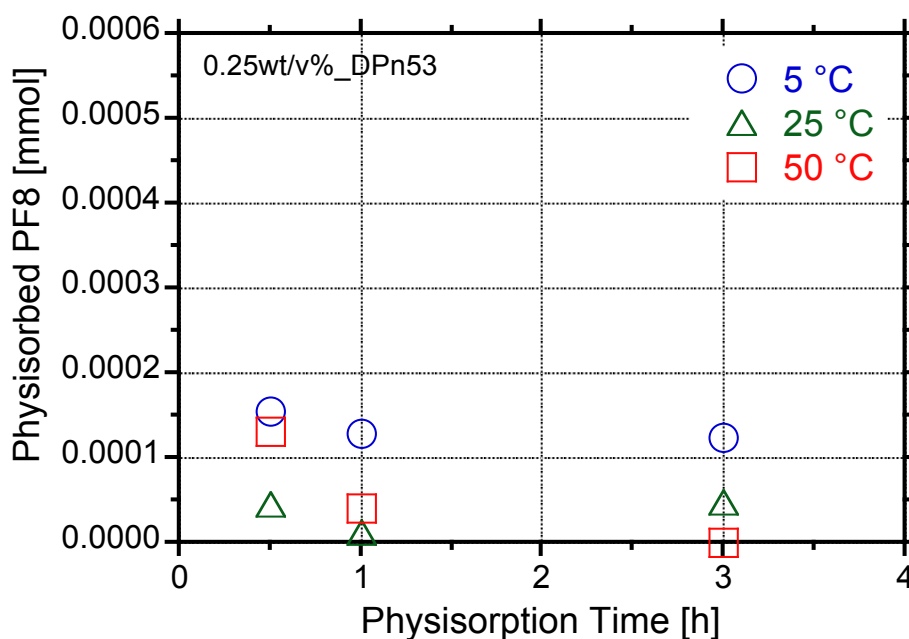


Figure 2-10. Amount of PF8 of DPn53 adsorbed onto the γ -alumina 0.25wt/v% in toluene, $[PF8]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ M, monitored wavelength=411 nm.

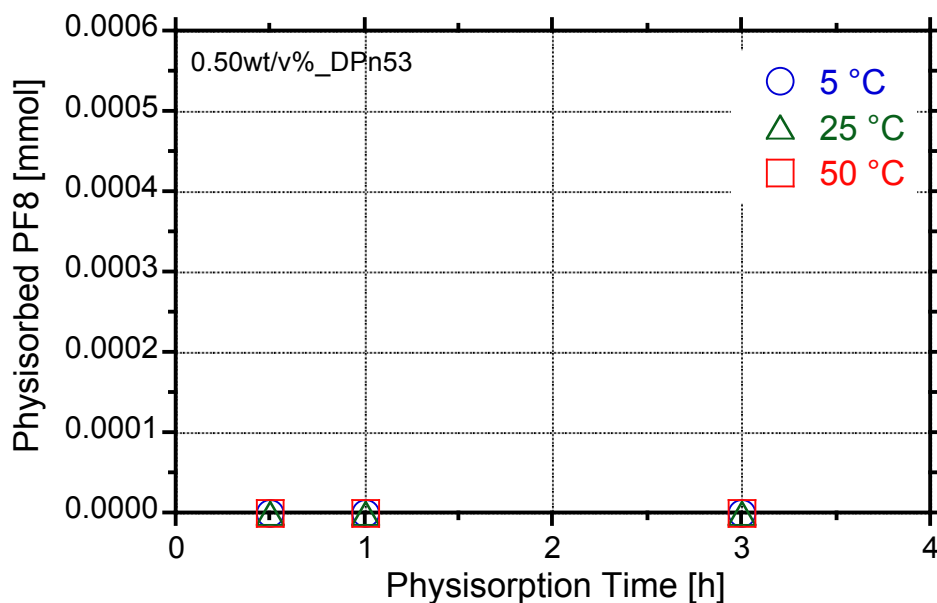


Figure 2-11. Amount of PF8 of DPn53 adsorbed onto the γ -alumina 0.50wt/v% in toluene, $[\text{PF8}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, monitored wavelength=411 nm.

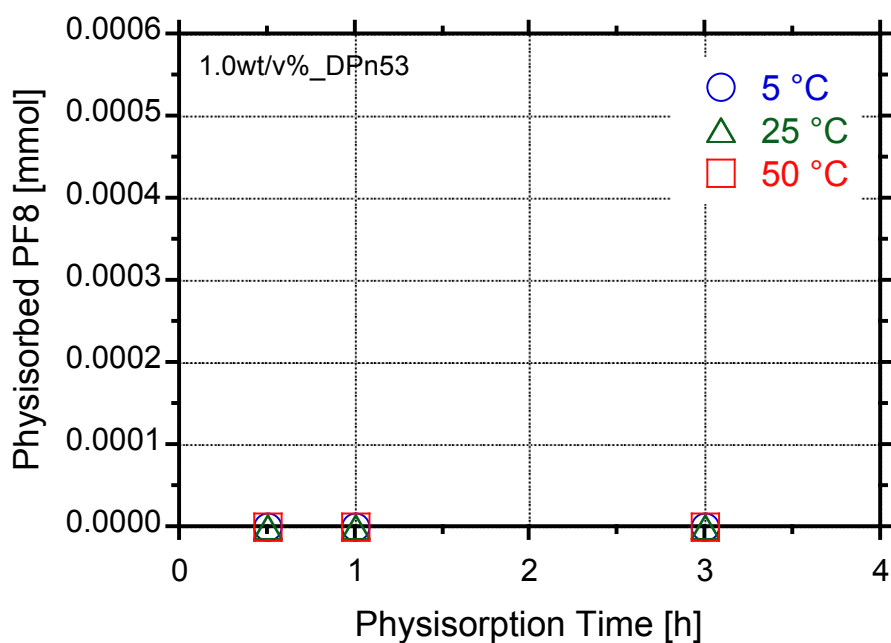


Figure 2-12. Amount of PF8 of DPn53 adsorbed onto the γ -alumina 1.0wt/v% in toluene, $[\text{PF8}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, monitored wavelength=411 nm.

0.25wt/v% DPn53 系では、他の 0.50wt/v%、1.0wt/v%と比較して、吸着量が 1 桁程上昇した。吸着剤の総表面積の約 4 倍の PF8 が系中に存在することで吸着量が増加したと考えた。5 °C、25 °C、50 °C における温度変化は DPn53 の吸着量に影響を与えないことが示唆された。

吸着量の温度・時間依存性 (DPn97)

次に分別沈殿法により分子量分画した DPn97 の吸着量の温度及時間依存性を調べるため液相物理吸着実験を行った。DPn97 は Kuhn 長の約 4 倍に相当する。液相物理吸着実験条件は前項と同様に 0.25wt/v%、0.50wt/v%、1.0wt/v%、温度は 5 °C、25 °C、50 °C で行った。DPn97 の吸着結果を Figure 2-13, Figure 2-14, Figure 2-15 に示す。

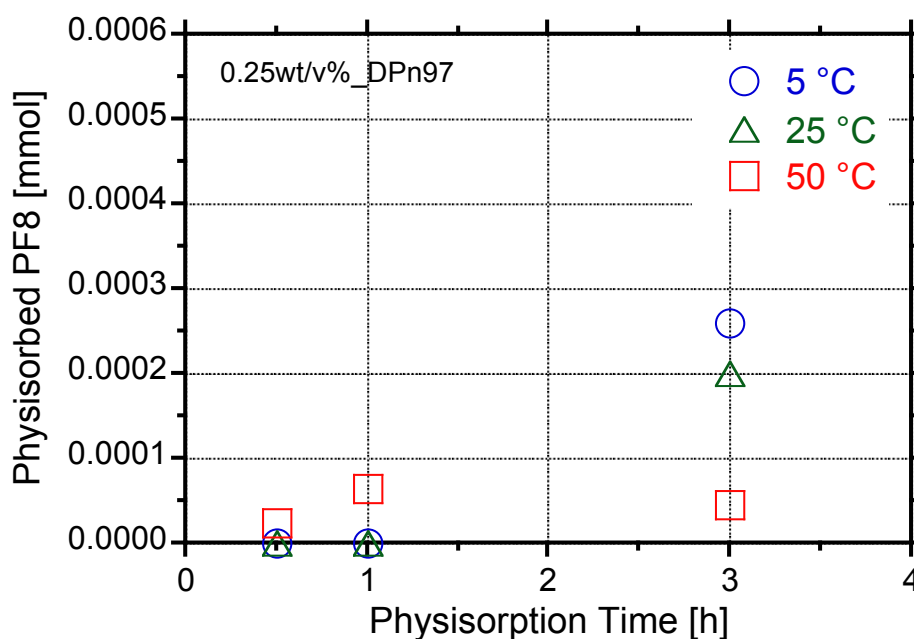


Figure 2-13. Amount of PF8 of DPn97 adsorbed onto the γ -alumina 0.25 wt/v% in toluene, $[PF8]_0=1.0\times 10^{-3}$ M, monitored wavelength=411 nm.

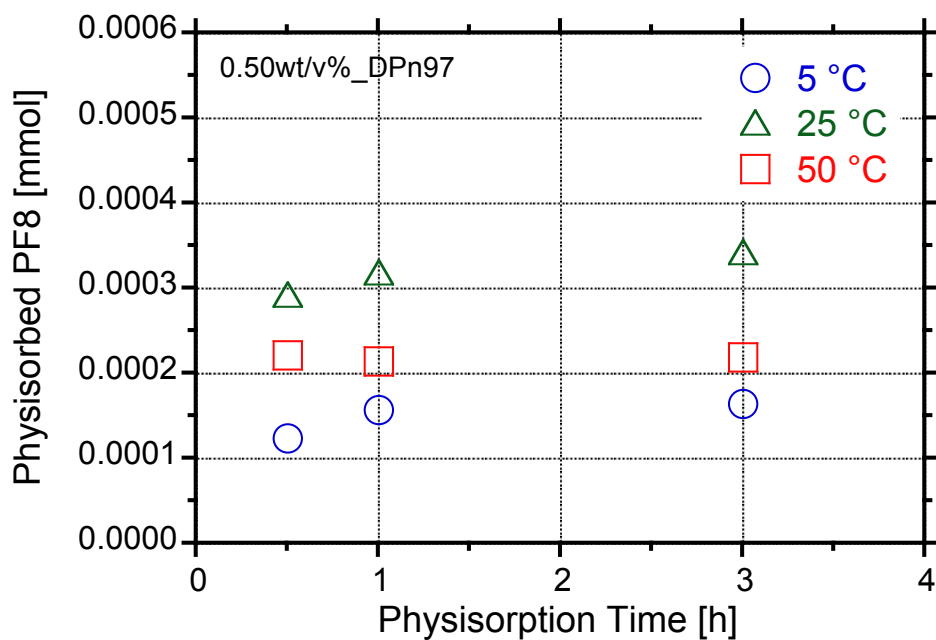


Figure 2-14. Amount of PF8 of DPn97 adsorbed onto the γ -alumina 0.50wt/v% in toluene, $[PF8]_0=1.0\times 10^{-3}$ M, monitored wavelength=411 nm.

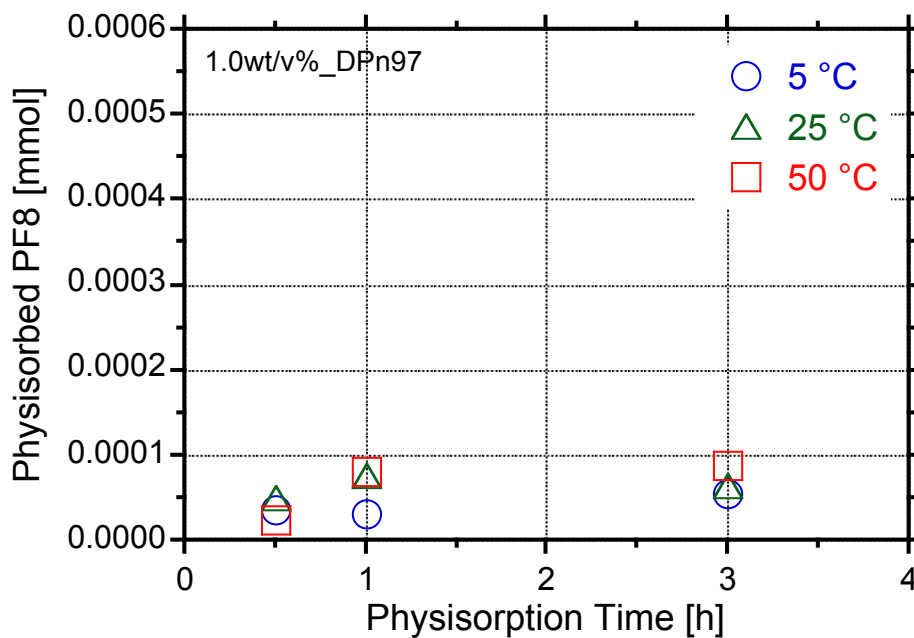


Figure 2-15. Amount of PF8 of DPn97 adsorbed onto the γ -alumina 1.0wt/v% in toluene, $[PF8]_0=1.0\times 10^{-3}$ M, monitored wavelength=411 nm.

全体的に吸着量が増加したことが観察された。1.0wt/v%でも非常に僅かではあるが吸着量の増加が観測された。これは高分子鎖特有の多点吸着によるものだと考えられる。重合度が増加するに伴い、高分子鎖同士の vdW 力が増加し、表面吸着後の PF8 のフルオレン環同士が π - π スタッキングすることで吸着サイトに空きができ、吸着量の増加に繋がったと考えられる。

吸着量の温度・時間依存性 (DPn200)

次に分別沈殿法により分子量分画した DPn200 の吸着量の温度及時間依存性を調べるため液相物理吸着実験を行った。前項と同様、PF8 の分子量が増加すると、吸着量も増加することが予測される。そのため更に重合度が大きい DPn200 の PF8 を用いることで PF8 吸着量の変化を観察した。PF8 の分子量が増加すると、吸着量も増加することが予測される。そのため、吸着質として分子量分画した DPn200 の PF8 を用いて吸着挙動を観察した。吸着結果を Figure 2-16, Figure 2-17, Figure 2-18 に示す。

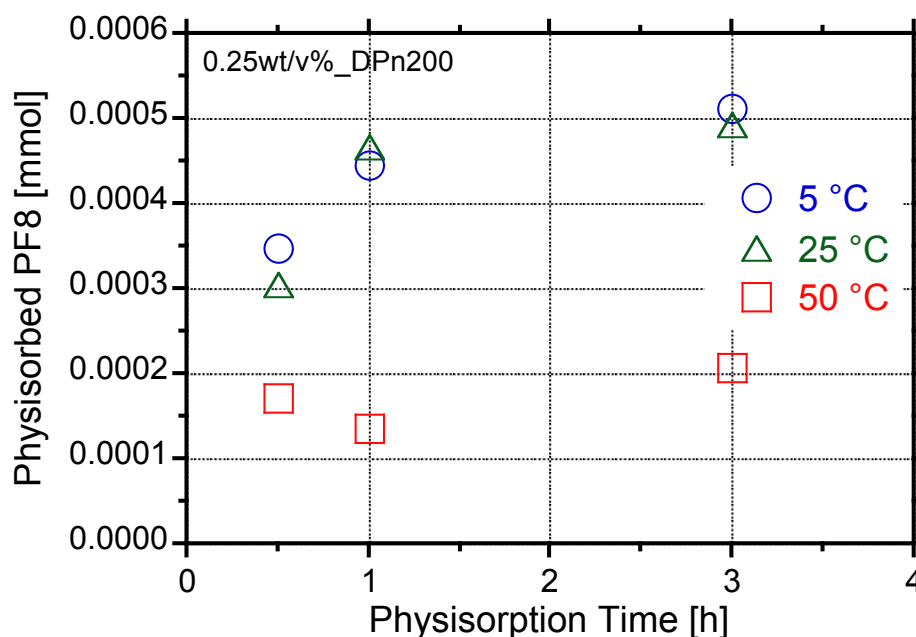


Figure 2-16. Amount of PF8 of DPn200 adsorbed onto the γ -alumina 0.25wt/v% in toluene, $[PF8]_0=1.0 \times 10^{-3}$ M, monitored wavelength=411 nm.

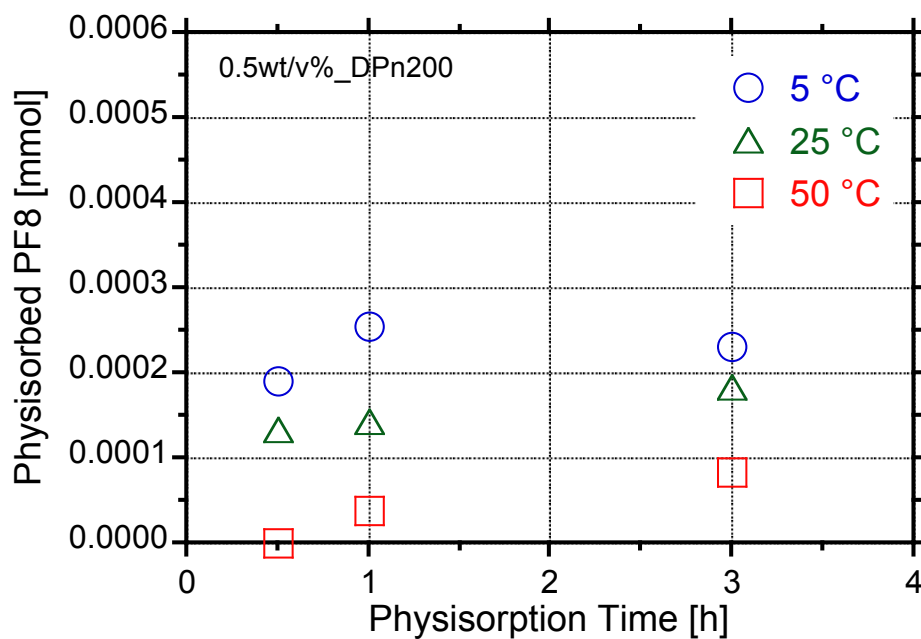


Figure 2-17. Amount of PF8 of DPn200 adsorbed onto the γ -alumina 0.50wt/v% in toluene, $[\text{PF8}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, monitored wavelength=411 nm.

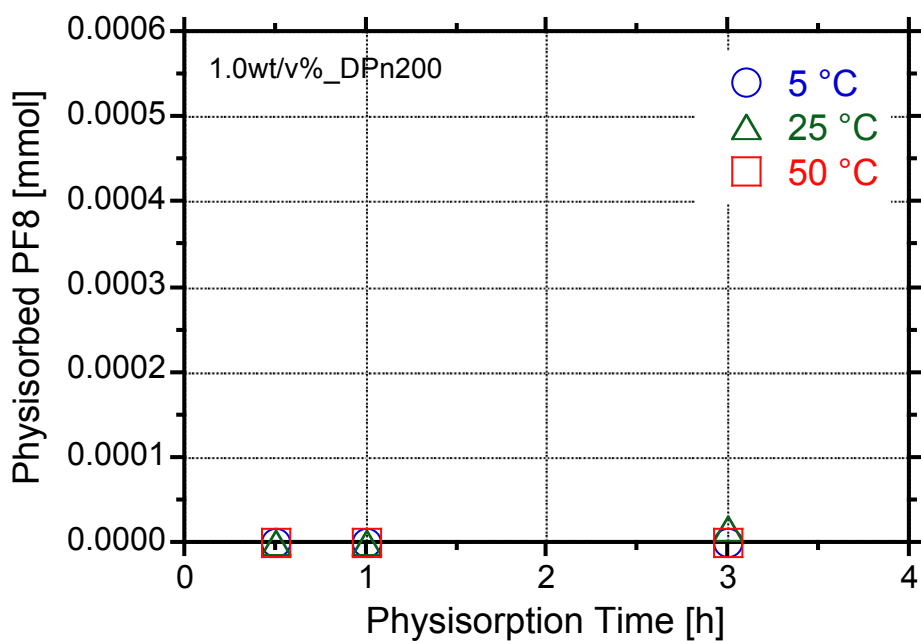


Figure 2-18. Amount of PF8 of DPn200 adsorbed onto the γ -alumina 1.0wt/v% in toluene, $[\text{PF8}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, monitored wavelength=411 nm.

0.25wt/v% DPn200 の場合、5 °C 及び 25 °C が最も吸着量が増加した。これは PF8 の分子量が大きいと多点吸着し易く、表面吸着後も PF8 同士パッキングすることで、高次構造が保持され再溶解しにくくなるためだと考えられる。また、定量的に考察すると、温度低下により重合度が大きい DPn200 の PF8 は運動性が抑制されることで、エントロピーが減少し、ギブズの自由エネルギーが負となるため吸着量が増加した。そして、重合度が大きい程、これらの吸着挙動は顕著になる傾向があると考えられる。一方、50 °C の PF8 吸着量は他と比較して少なかった。これは溶媒の運動性増加により、表面吸着した PF8 の再溶解が促進されたためだと考えられる。

PF8 の q はトルエン中 25 °C の場合、約 10 nm、即ち、Kuhn 長 $l_k = 2q = 20$ nm (q 値はフルオレンユニット 12-14 に相当する) である。半屈曲性高分子 PF8 の折れ曲がり棒は l_m 及び l_k で表現でき、DPn53 は $l_m/l_k = 2$ 、DPn97 は $l_m/l_k = 4$ 、DPn200 は $l_m/l_k = 8$ である。vdW 力や静電気力で吸着する際はギブズの自由エネルギー $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で記述される。一般的に吸着質が表面に物理吸着した場合、エントロピー $\Delta S < 0$ は低下する。一方、自発的に進行するためには $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 即ち、エンタルピーが大きく低下 ($\Delta H < 0$ は発熱過程) する必要がある。この場合、物理吸着が自発的に進行するためには l_m/l_k 値が 4 以上の時にエンタルピーが大きく低下することで吸着量が増加したと推察される。また、1.0wt/v% のような相対的にアルミナ量が多い系において、アルミナは凝集し、アルミナ凝集体が接触することにより表面吸着した PF8 が剥離したため吸着量が非常に少なかったと考えられる。また、PF8 の分子量が小さい場合、トルエン分子による PF8 への溶媒和が側鎖基よりも支配的となり、 γ -アルミナ表面に吸着していた PF8 がトルエン溶媒中への再溶解が促進された結果、殆ど吸着しなかったと考えられる。

2-3-3. PF8 の重合度と β 相分率の相関

0.25wt/v%系

重合度と β 相分率は密接な関係がある。特に、狭い分子量分布の PF8 を使用した液相物理吸着の高分子性、即ち、分子量依存性を解析し考察することは材料科学的に非常に重要である。そこで、分別沈殿法により分子量分画した狭分子量分散度の PF8 ($M_w/M_n=1.3-2.5$) を使用して希薄溶液で高分子複合体を作製し、表面吸着した PF8 の高次構造を PLE 及び PL 測定及び解析を行った。

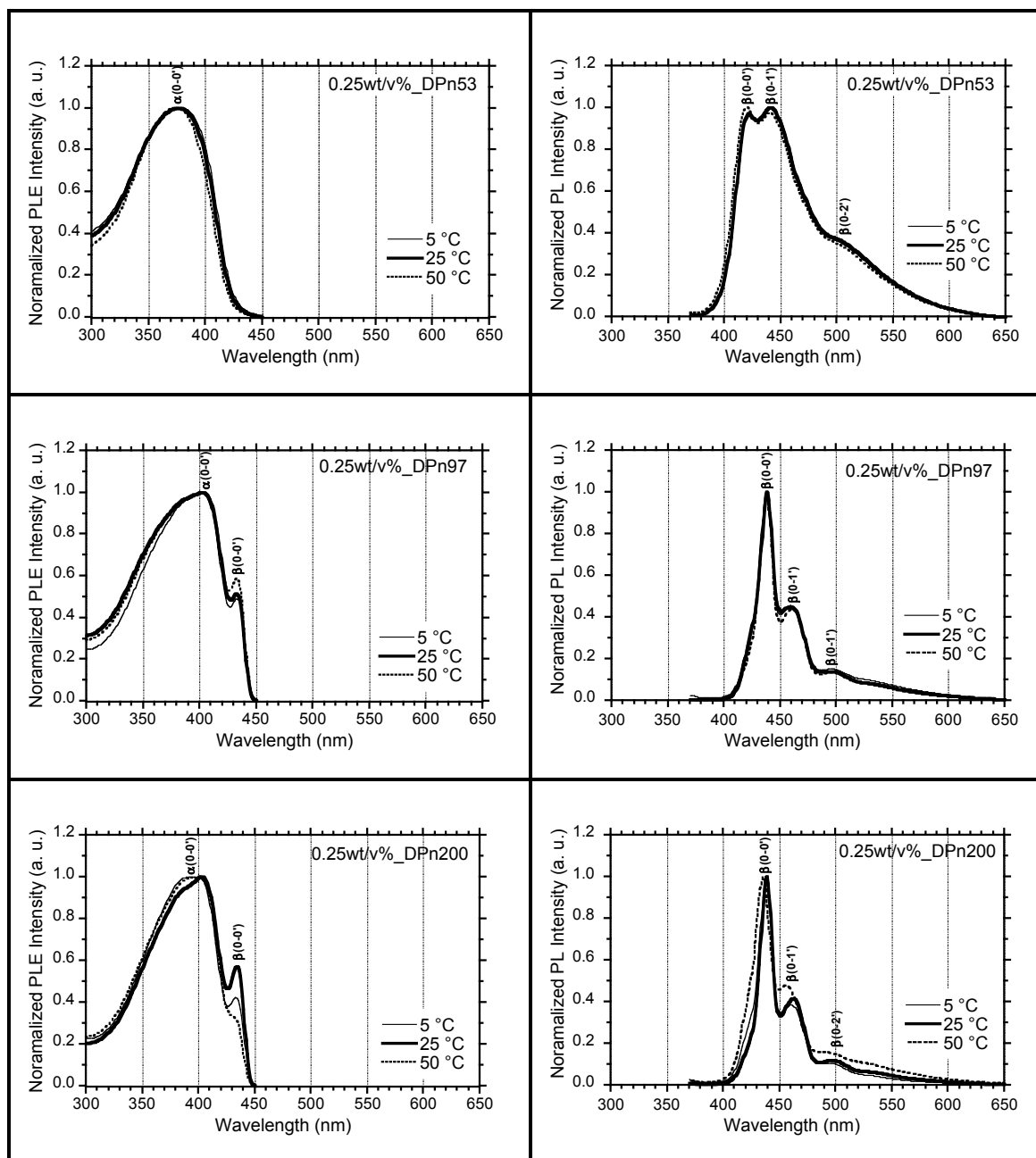


Figure 2-19. PLE (left) and PL (right) spectra of PF8 on the γ -alumina (0.25wt/v%).

分子量分画した PF8 を使用し、秤量したアルミナの総表面積の 4 倍量に値する PF8 を設定した (PF8 が Face-on の場合を基に計算)。0.25wt/v% で吸着実験後、作製した PF8-アルミナの高分子複合体を PLE スペクトル測定 (蛍光波長 510 nm)、PL スペクトル測定 (励起波長 360 nm) を行った。PLE スペクトル及び PL スペクトルの結果を Figure 2-19 に示す。

PLE スペクトルの 380 nm-400 nm 付近に $\alpha(0-0)$ band、430 nm 付近に $\beta(0-0)$ band を確認した。相対分率は PLE スペクトルの α 相由来 (400 nm) のピークを規格化しピーク強度を計算することで β 相の相対分率を算出した。 β 相分率の値を Table 2-6、Figure 2-20 に示す。

$$\beta \text{ 相分率} = \frac{430 \text{ nm PLE int. } (\beta \text{ 相})}{400 \text{ nm int. } (\alpha \text{ 相}) + 430 \text{ nm PLE int. } (\beta \text{ 相})}$$

Table 2-6. Relationship between DPn and the β -phase fraction (0.25wt/v%)

	DPn53	DPn97	DPn200
5 °C	≒0	32.9	29.8
25 °C	≒0	34.0	36.4
50 °C	≒0	36.8	24.5

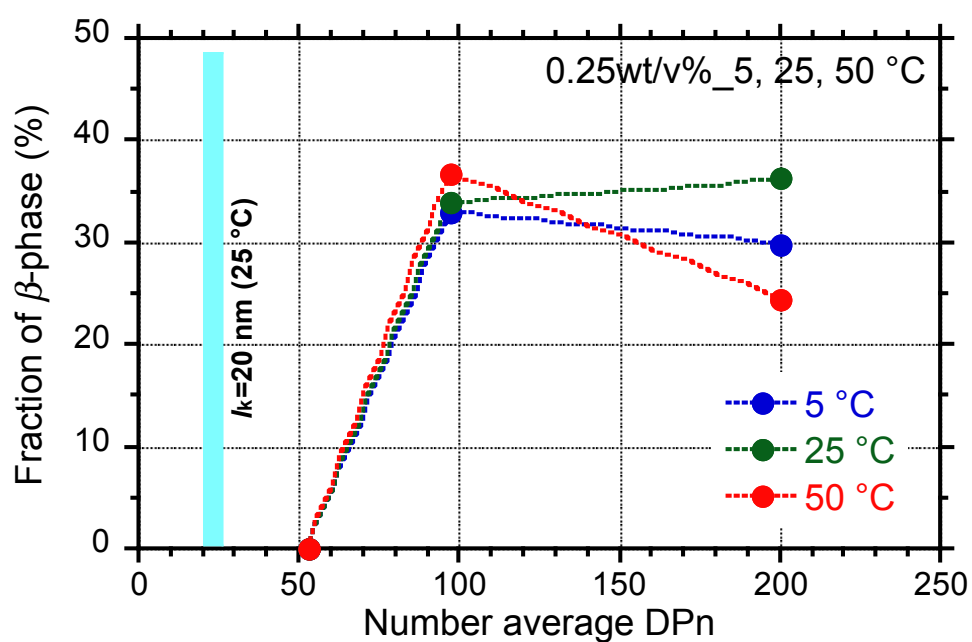


Figure 2-20. Fraction β -phase of PF8 on the γ -alumina (0.25wt/v%).

DPn53 系の PLE スペクトルより、形成された相は殆ど α 相であることを確認した。DPn53 の PF8 は吸着後、パッキングすることで大きな割合の β 相を形成すると予測した。しかし、PF8 は加えたアルミナの総表面積の 4 倍にも関わらず、 β 相を殆ど形成しなかった。DPn53 は $l_m/l_k=2$ であるため、PF8 側鎖同士がパッキングしにくく、パッキングしても直ちに表面から遊離したからだと考えた。別の観点では、低重合度の PF8 では吸着剤表面との分子間力が弱く、結果的に吸着量が少量になったため、 β 相が殆ど形成させず、 α 相が形成したとも考えられる。

温度依存性に関して、PF8 溶液の温度を其々 5°C 、 25°C 、 50°C に設定し、作製した高分子複合体の PLE 及び PL スペクトル測定を行った。DPn53 では温度による顕著なスペクトル変化が見られなかったが、DPn97 と DPn200 ではスペクトル変化が見られた。DPn97 では温度変化により 30%程の β 相を得た。DPn200 では多少のバラツキはあるが、30%程の β 相を得た。これから、 $0.25\text{wt}/\text{v}\%$ において、DPn53 では温度に関係なく β 相が形成しないことが示された。DPn97 と DPn200 では其々の l_m/l_k が 4 または 8 であるから、 β 相形成には閾値が存在し、その閾値は l_m/l_k が 2 と 4 の間に存在することが示唆された。

本系はアルミナ総表面積に対して、PF8 が 4 倍過剰で吸着実験を行った。一方、系が 2 倍過剰及び等量ではどのような吸着挙動を示すかを観察するため、それらの物理吸着実験も行った。

0.50wt/v%系

分子量分画した PF8 を使用して、0.50wt/v%で吸着実験後、作製した高分子複合体を PLE スペクトル測定 (蛍光波長 510 nm)、PL スペクトル測定 (励起波長 360 nm)を行った。吸着条件は秤量したアルミナの総表面積の2倍量に値する PF8 を設定した (PF8 が Face-on の場合を基に計算)。PL、PLE スペクトル測定の結果を Figure 2-21 に示す。

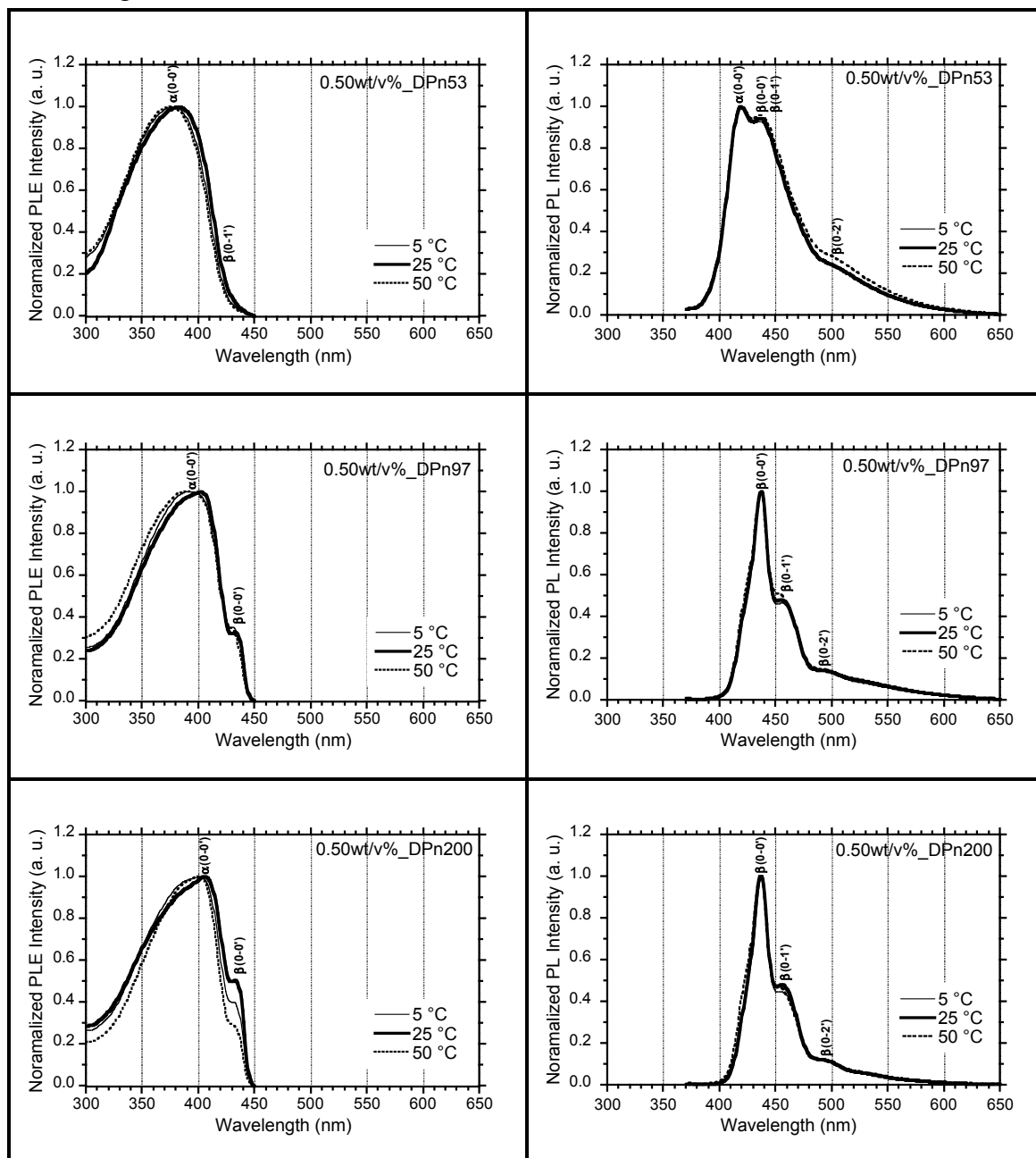


Figure 2-21. PLE (left) and PL (right) spectra of PF8 on the γ -alumina (0.50wt/v%).

PLE スペクトルの 380 nm-400 nm 付近に $\alpha(0-0)$ band、430 nm 付近に $\beta(0-0)$ band を確認した。 β 相相対分率を Table 2-7、Figure 2-22 に示す。

Table 2-7. Relationship between DPn and the β -phase fraction (0.50wt/v%)

	DPn53	DPn97	DPn200
5 °C	≈ 0	26.1	28.6
25 °C	≈ 0	25.3	33.5
50 °C	≈ 0	24.7	22.5

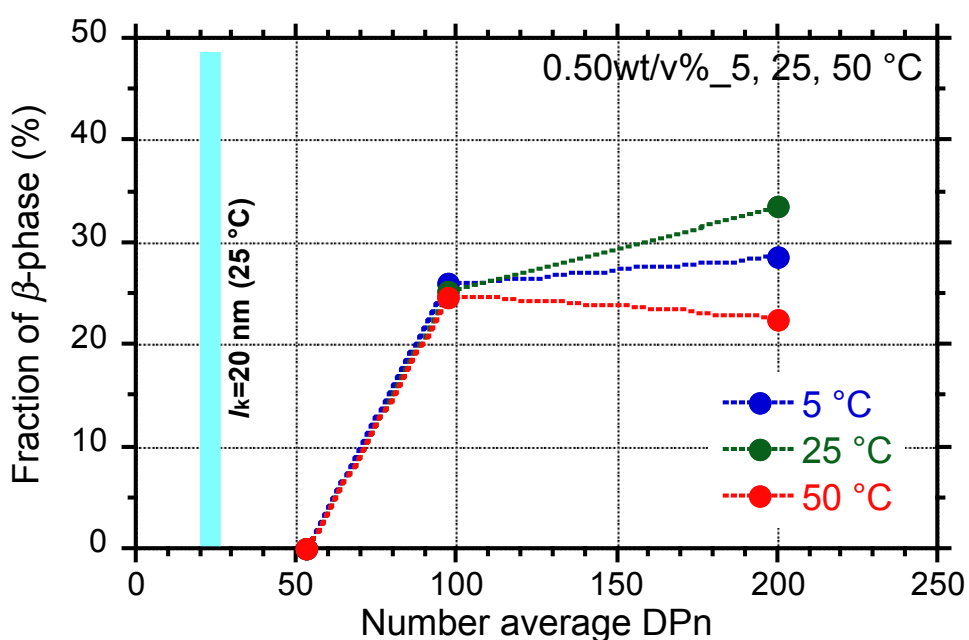


Figure 2-22. The β -phase fraction of PF8 on the γ -alumina (0.50wt/v%).

DPn53 の PLE スペクトルから、形成された殆どの相は α 相であることを確認した。この理由として低重合度の PF8 は吸着剤表面と分子間力が弱く、再溶解が促進された結果、 β 相が殆ど形成されなかったと考えている。しかし、DPn53 50 °C の PLE スペクトルにおいて、僅かではあるが β 相由来のピークが観察された。これは仮に 0.1% の β 相が α 相に埋め込まれている場合、PL スペクトルには、バンドギャップの大きな α 相からバンドギャップの小さな β 相へのエネルギー移動により、 α 相と β 相からの発光の重ね合わせとなるため僅かに発光が観察された。DPn97 と DPn200 の β 相分率は 0.25wt/v% と比較して低下していることが示唆された。これについて仮説ではあるが、PF8 は表面吸着後、vdW 力が働く範囲において、隣り合う PF8 はパッキングする。しかし、隣り合う PF8 同士ではあるが、互いの距離が遠く、vdW 力が作用しないため、パッキングすることな

く乱雑な高次構造を形成した。これが β 相分率の増減に効いていると考えられる。言い換えると、吸着サイトに対して PF8 が 2 倍過剰であると、表面吸着後の PF8 同士の凝集力が弱いために β 相分率が低下するとも考えられる。

1.0wt/v%系

分子量分画した PF8 を使用して 1.0wt/v%で吸着実験後、作製した高分子複合体を蛍光励起スペクトル測定 (PLE、蛍光波長 510 nm) 及び蛍光スペクトル測定 (PL、励起波長 360 nm) をした結果を Figure 2-26、Figure 2-27、Table 2-8 に示す。

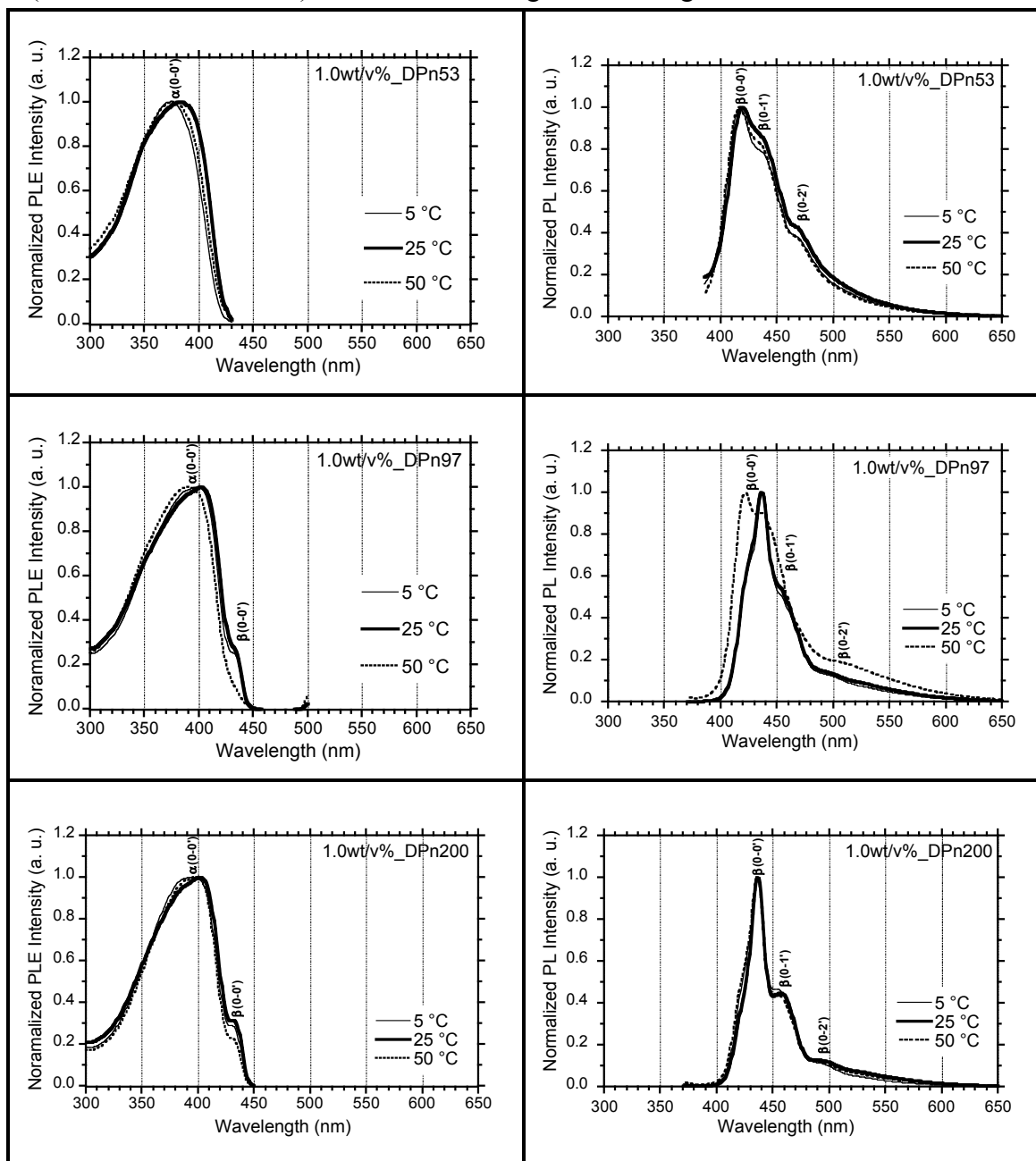
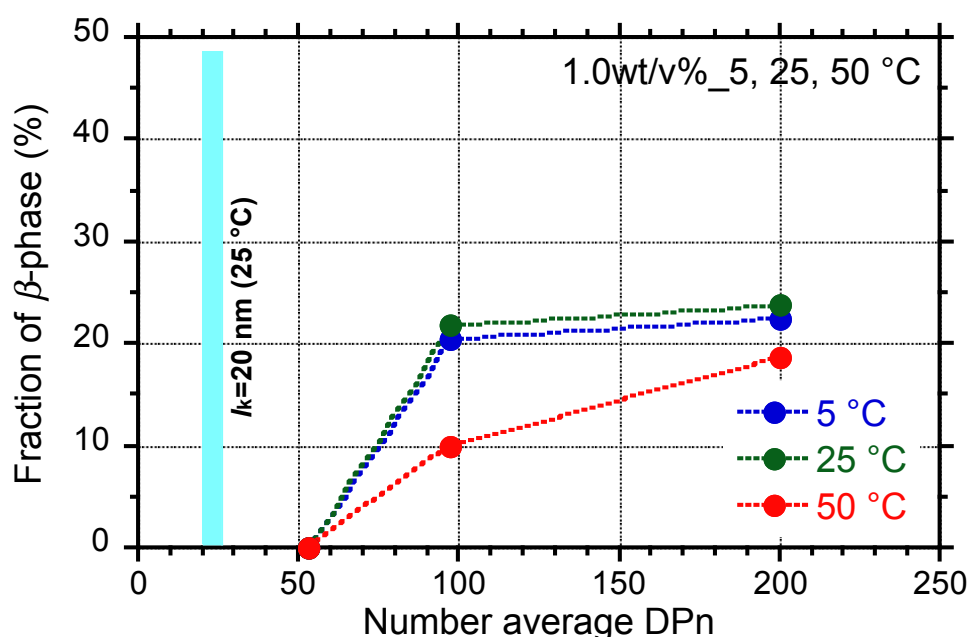


Figure 2-23. PLE (left) and PL (right) spectra of PF8 on the γ -alumina (1.0wt/v%).

Table 2-8. Relationship between DPn and the β -phase fraction (1.0wt/v%)

	DPn53	DPn97	DPn200
5 °C	≈ 0	20.5	22.5
25 °C	≈ 0	21.9	23.9
50 °C	≈ 0	9.91	18.6

Figure 2-24. Fraction β -phase of PF8 on the γ -alumina (1.0wt/v%).

秤量したアルミナの総表面積の等量に値する PF8 を加えた。PLE スペクトルの結果より、400 nm 付近に $\alpha(0-0)$ band、430 nm 付近に $\beta(0-0)$ band を確認した。PL スペクトルの結果より、発光波長が約 430-440 nm 間にあることから、 β 相由来の発光であることを確認した。

DPn53 の PLE スペクトルより、0.25wt/v%と同様、形成された殆どは α 相であることを確認した。DPn53 の PF8 はアルミナ総表面の等量にも関わらず、殆どパッキングせず α 相を形成したと考えられる。また、0.50wt/v%系と比較して、本系の β 相分率は全体的に低下していることが計算により確認された。PF8 吸着量が少ないとアルミナ表面においての PF8 同士のパッキングが小さいことも β 相分率低下の一因であることが示された。温度依存性について、5 °C と 50 °C の β 相に着目すると、DPn97 では β 相分率が約 10%低下しているのに対して、DPn200 では 4%低下している。これから、1.0wt/v%において DPn97 では熱によ

る影響を受け易いことが示唆された。DPn97 において、温度上昇により、隣り合うフルオレン環同士の運動性が増加することで、エンタルピーが上昇し、 β 相が低下したと考えられる。一方、DPn200 では、DPn97 と比較して主鎖が剛直であるため、熱による影響はあまり受けず、隣り合うフルオレン環同士の運動性は DPn97 と比べて高くない。そのため、同じ 50 °C でも、 β 相分率差が約 2 倍違ったと考えられる。また Gennes により報告された最大ループアウト数の計算式を参考にして実験で得た β 相と最大ループアウト数の相関を付録 B に記載した。

2-4. 本章のまとめ

本章では結晶性 γ -アルミナを吸着剤として、高分子吸着の高分子性を実験面から研究した。PF8 を分別沈殿法により分子量分画することで、分子量分散度の狭い PF8 を 3 種類得た。PF8 は DPn53 ($M_w/M_n=1.3$)、DPn97 ($M_w/M_n=2.0$)、DPn200 ($M_w/M_n=2.5$) であった。これらの PF8 を用いて吸着量と温度の関係、重合度と β 相分率の関係を明らかにした。

PF8 の初濃度を固定し、 γ -アルミナ量は 0.25wt/v%、0.50wt/v%、1.0wt/v% に設定した。PF8 1 ユニット当たりの面積に対して、アルミナの総量は 0.25wt/v% は 4 倍、0.50wt/v% は 2 倍、1.0wt/v% は等量に設定した。

DPn53 ($l_m/l_k=2$) において、PF8 は殆ど吸着しなかった。DPn53 の PF8 は Kuhn 長が約 2 であることから、PF8 とアルミナ間に吸着可能な vdW 力が働かなかったため殆ど吸着しなかったことが考えられる。

DPn97 ($l_m/l_k=4$) において、DPn53 と比較して吸着量の増加が見られた。これは高分子鎖特有の多点吸着によるものだと考えられる。重合度が増加するに伴い、高分子鎖同士の vdW 力も増加し、表面吸着後の PF8 の FL 環同士が π - π スタッキングすることで吸着サイトに空きができ、吸着量増加及び β 相増加に繋がったと考えられる。また、温度上昇により吸着量及び β 相分率が低下する傾向があることも示唆された。これは FL ユニットの運動性が増加することで、パッキング力が弱まり、 β 相構造を形成するよりも α 相構造を形成する方がエンタルピー的に有利であると解釈した。更に、DPn53 と DPn97 間に β 相の閾値が存在することが明らかになった。高分子鎖は Kuhn 長で表現することで折れ曲がり棒として系を単純化でき、自由連結鎖と見なす事ができる。それぞれの閾値のイラストを Figure 2-25 に示す。黒色ブロック 1 コ分が PF8 の大きさ $l_k=20$ を表現している。DPn53 と DPn97 を broken rod と見なすことで 2 つ又は 4 つの l_k が連結したロッドと見なすことができる。ロッドが 2 つならば互いにパッキングしにくい、ロッドが 4 つでは剛直性が増すため互いにパッキングしやすいため β 相が形成したと考えられる。そのため、Kuhn 長が 2 と 4 の間に β 相形成の閾値が存在することが示唆された。

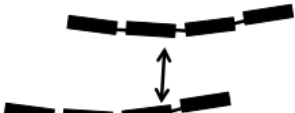
	パッキング前	パッキング後	吸収波長/nm
DPn53 ($l_m/l_k=2$)	 パッキング力: 小	 α相	395
DPn97 ($l_m/l_k=4$)	 パッキング力: 大	 β相	430

Figure 2-25. Relationship between Kuhn length and packing tendency of PF8.

DPn200 ($l_m/l_k=8$) において、DPn200 の PF8 は主鎖が剛直なため、熱による揺らぎを受けにくく、且つ、PF8 同士がパッキングすることで大きな vdW 力になり、アルミナ表面上の空きサイトを生成するため、吸着量増加及び β 相増加に繋がると考えられる。DPn200 の基本的な振舞は DPn97 と同様であることが類推される。

重合度が DPn53、DPn97、DPn200 と増加するに従って、アルミナ表面に吸着した PF8 の β 相分率が増加することが PLE スペクトルから観測された。DPn53 では PF8 同士パッキングしにくい DPn97、DPn200 ではパッキングし易い。この原因は β 相形成の一因であることも明らかになった。また、側鎖基の長さや構造を変えた場合 (例えば側鎖基が *n*-ドデシル基や分岐側鎖基)、高分子同士のパッキングは悪くなることが報告されている^{7,8}。

2-5. 参考文献

1. Chen, J. H.; Chang, C. S.; Chang, Y. X.; Chen, C. Y.; Chen, H. L.; Chen, S. A. Gelation and Its Effect on the Photophysical Behavior of Poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl) in Toluene. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1306-1314.
2. Naito, M., Saeki, N., Fujiki, M., Ohira, A. Switching in Orientation of Macromolecular Helical Rod Silicon on the Solid Surfaces. *Macromolecules* **2007**, *40*, 648-652.
3. Simha, R.; Frish, H. L.; Eirich, R. R. The Adsorption of Flexible Macromolecules. *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 584-589.
4. 佐伯奈保, 導電性高分子の垂直配向固定化, NAIST 修論 (2002).
5. 高分子学会編, 基礎高分子科学, 東京化学同人, 東京 (2006).
6. Nakao, A.; Fujiki, M. Visualizing Spontaneous Physisorption of Non-charged π -conjugated Polymers onto Neutral Surfaces of Spherical Silica in Nonpolar Solvents. *Polym. J.* **2015**, *47*, 434-442.
7. Teetsov, J.; Fox, M. A. Photophysical Characterization of Dilute Solutions and Ordered Thin Films of Alkyl-Substituted Polyfluorenes. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117-2122.
8. Teetsov, J.; VandenBout, D. A. Near-Field Scanning Optical Microscopy (NSOM) Studies of Nanoscale Order in Thermally Annealed Films of Poly(9,9-dialkylfluorene). *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 9378-9387.

第 3 章

計算化学を用いた物理吸着現象の解析

3-1. 緒言

近年、コンピュータシミュレーションの対象は低分子だけでなく、分子量が 1 万以下のオリゴマーや分子量が 1 万以上のポリマーにも波及している。当研究室の Fujiki らはポリフルオレンのモデルオリゴマーである 9,9-dimethylfluorene trimer の H-H 間の相互作用の計算及び Poly(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-vinylene) (PFV) や Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-diyl)-*alt*-yleneethynylene] (PFE) のモデルのオリゴマーの立体配座異性体の回転障壁の計算を行い、凝集状態における最安定構造を考察した。そのオリゴフルオレン構造を Figure 3-1 に示す。

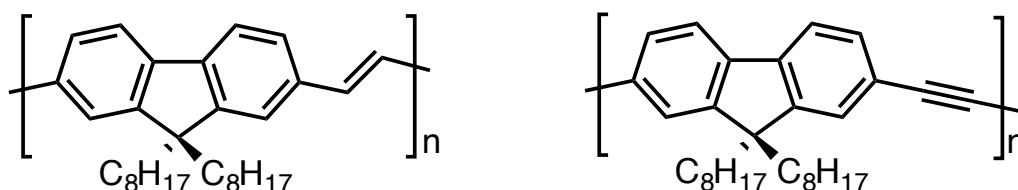


Figure 3-1. Structures of PFV (left) and PFE (right).

このように計算化学が第 3 の手法として注目されるようになってきており、計算的手法を用いた分子間相互作用や安定性の評価をした報告がされてきている¹。

前章では吸着実験から表面吸着した PF8 の吸着構造を解析した。吸着実験のメリットは多点吸着、吸着現象の後期過程を観察できることである。しかし、物理吸着現象の追跡は現実的に困難である。一方、扱う高分子鎖に制限はあるものの計算化学のメリットは高分子鎖 1 本 1 本が物理吸着する過程を追跡し、観察することが可能である。

本章では上記の利点を活かし、MD、QC の MP2 計算を用いたシミュレーションを行い表面吸着したオリゴフルオレンの相互作用エネルギー、吸着前後の分子の高次構造及び 2 面角変化を計算、観察することで吸着初期過程の吸着挙動を観察した。MD 法とは分子を構成する原子核と電子状態を Born-Oppenheimer 近似することで原子核と電子を分離し、原子核間同士のポテンシャルエネルギーの和の関数で表現する方法である。これは原子核の質量が電子の質量に比べ

で非常に大きいため、原子核の運動性のみでポテンシャルエネルギーを議論することができる。特に、本章で取り上げるオリゴフルオレンと γ -アルミナは非常に多くの原子で構成されており、エネルギー極小付近が平坦なポテンシャルになり構造最適化が困難になることがある。この場合、各原子に働く力から求めたエネルギーの時間的、空間的変位過程を統計力学的に扱う必要がある。そのため、MD 法を用いて分子シミュレーションを行った^{2,3}。シミュレーションソフトは BIOVIA Materials Studio の Visualizer と Forcite Plus を使用した。MD 法は大きく 5 つのステップからなる。MD 法のステップを Figure 3-2 に示す。MD 法はモデリングした分子を 1-5 のプロセスに従い最安定構造の探索やエネルギー計算を行うことができる。

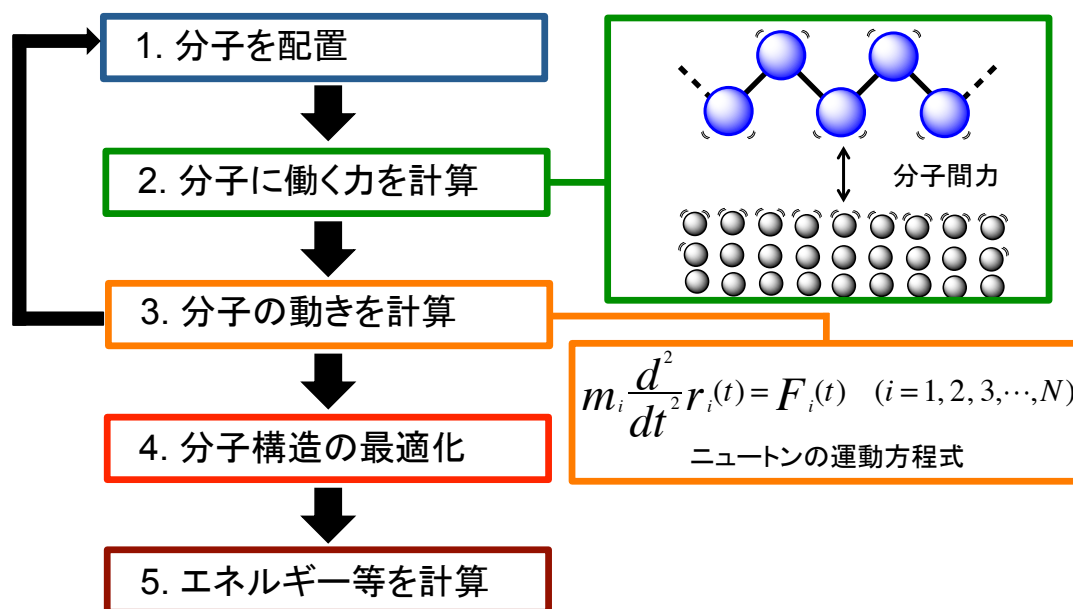


Figure 3-2. Steps of molecular dynamics simulation.

本章では MD 法及び MP2 法の観点から、オリゴフルオレンと γ -アルミナ⁴の物理吸着シミュレーションを行った。厳密には表面吸着したオリゴフルオレンの Face-on, Edge-on, End-on を定量的及び定性的に分析した。Face-on, Edge-on, End-on を形成したそれぞれのオリゴフルオレン構造体を Figure 3-3 に示す。FL 環が表面方向を向いて吸着している状態が Face-on、FL 環のエッジ部分が表面を向いて吸着している状態が Edge-on、FL 環の末端部分が表面を向いて吸着している状態が End-on である。

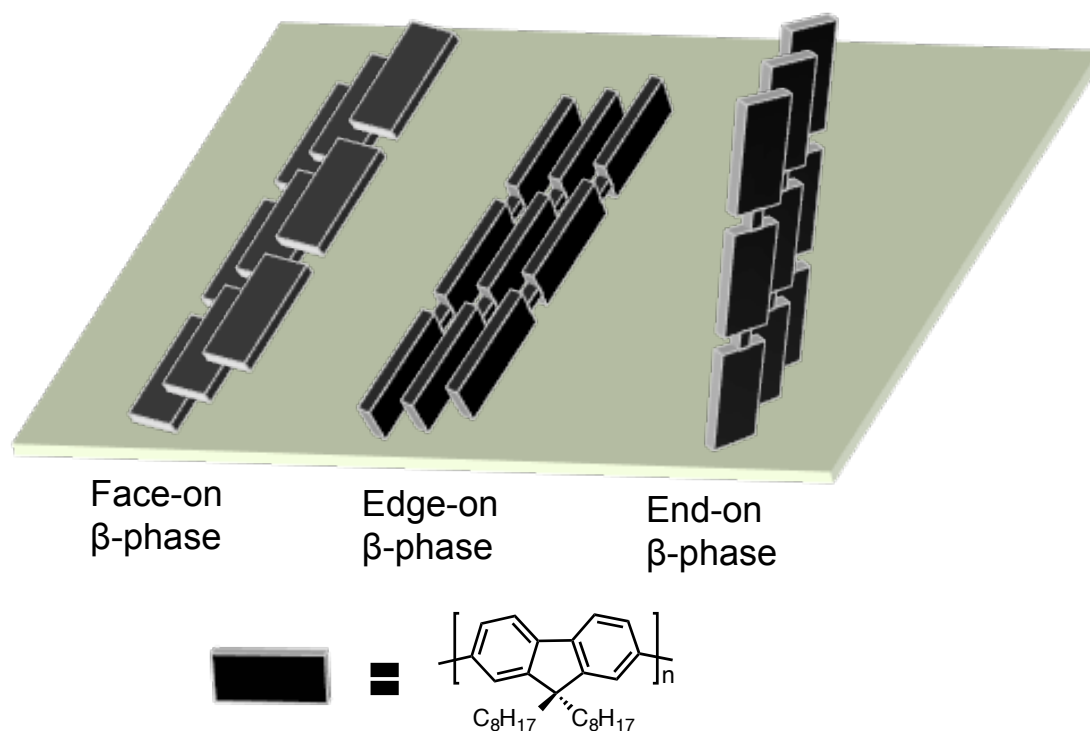


Figure 3-3. Schematic views of three typical orientations of PF8 on the γ -Alumina surface.

モデリング分子は1ユニット当たりの分子量が約 390 g/mol の FL を用いて、DP を設定した。マテリアルスタジオがユーザーに与えられる計算リソース量の関係上、真空中、トルエン不在下ではオリゴフルオレンは DP20 を上限とし、トルエン存在下では DP5 に固定して、オリゴフルオレンとトルエン、オリゴフルオレンと γ -アルミナの分子内/分子間相互作用を考察した。MD 法及び MP2 法を用いて吸着前後の分子の相互作用エネルギー、分子の高次構造、物理吸着前後の 2 面角変化を観察及び計算することで物理吸着過程を明らかにすることができる。物理吸着過程を明らかにすることは実験と計算の両方を繋げ、物理吸着挙動の全体像を知る手がかりになる。

3-2. 分子動力学法を用いた物理吸着シミュレーション

3-2-1. 物理吸着シミュレーションの力場

MD 法は各原子に対するニュートンの運動方程式を数値積分、個々の運動を追従することにより、系の時間変化を計算する手法である。分子を構成する全原子に並進の自由度を与えることで、各原子はニュートンの運動方程式に従うことが分かっているからである。本項ではシミュレーションの手法としての力場である無撞着原子価力場 (Consistent Valence Force Field (CVFF)) を用いた^{5,7}。CVFF は多くの系で利用できる物質パラメータを有しており、高分子の構造予測にも適応できると報告されている⁶。高分子鎖を構成する原子間の相互作用のポテンシャル関数は以下の式で表現される。

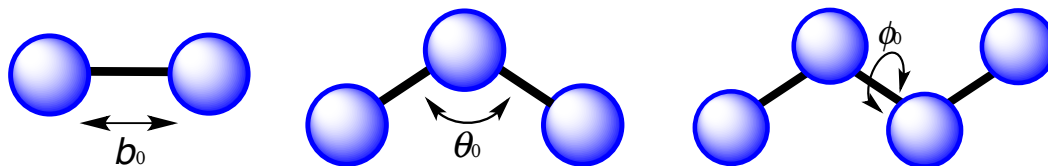
$$\begin{aligned} V = & \sum \left\{ D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}]^2 - D_b \right\} + \frac{1}{2} \sum H_0 (\theta - \theta_0)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum H_\phi (1 - s \cos n\phi) + \frac{1}{2} \sum H_\chi \chi^2 \\ & + \sum \sum F_{bb'} (b - b_0) (b' - b_0') \\ & + \sum \sum F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0') + \sum \sum F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) \\ & + \sum \sum F_{\phi_{\theta\theta'}} \cos \phi (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0') + \sum \sum F_{\chi\chi'} \chi\chi' \\ & + \sum \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} + \sum \frac{q_i q_j}{r} \end{aligned}$$

V: ポテンシャルエネルギー表面

$D_b, H_0, H_\phi, H_\chi, F_{ij}$: 分子内変化に対応する力の定数である

A および B: 非結合の反発と分散相互作用パラメータ

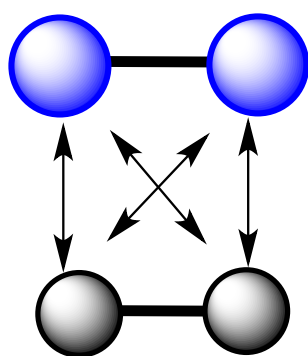
q_i, q_j : 部分的電荷



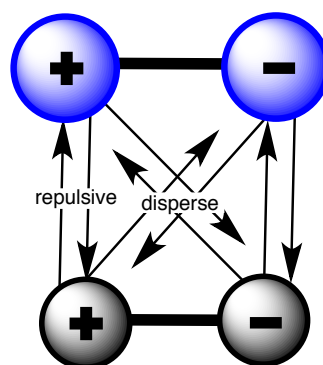
Distance of covalent
bond section

Angle of covalent bond
section

Torsion angle section



Lennard-Jones potential



Repulsive and Disperse

V はポテンシャルエネルギー表面であり、内部自由度と非結合距離の関数で表現される。結合伸縮または圧縮 b, b_0, b' 、屈曲角、捻れ角、面外変形、結合変形間のカップリングは $\theta, \theta_0, \theta'$ 、面外変形のカップリングは ϕ_0 、 s は-1 または+1 であり A および B は非結合原子間の分散相互作用、非結合原子間のクーロン分子内相互作用である。パラメータ $D_b, H_0, H_\phi, H_\phi, F_{ij}$ は分子内変化に対応する力の定数である。 q_i, q_j は部分的な電荷である⁷。

原子間相互作用ポテンシャル決定後、ニュートンの運動方程式より原子間に働く力を計算した。

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N)$$

m_i : i 番目の原子の質量

$\mathbf{r}_i$: i 番目の原子の位置ベクトル

$\mathbf{F}_i(t)$: i 番目の原子に作用する力

N : 全原子数

3-2-2. γ -アルミナ表面におけるオリゴフルオレンの高次構造

9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl (F8) を用いて20量体のオリゴフルオレンをモデリング後、構造最適化を実行した。構造最適化したオリゴフルオレンを γ -アルミナ上にセットし、真空下でシミュレーションを実行した。計算時間は8コアで53時間を要した。計算結果のスナップショット (0 ns, 0.12 ns, 0.25 ns, 0.50 ns) を Figure 3-4, Figure 3-5 に示す。

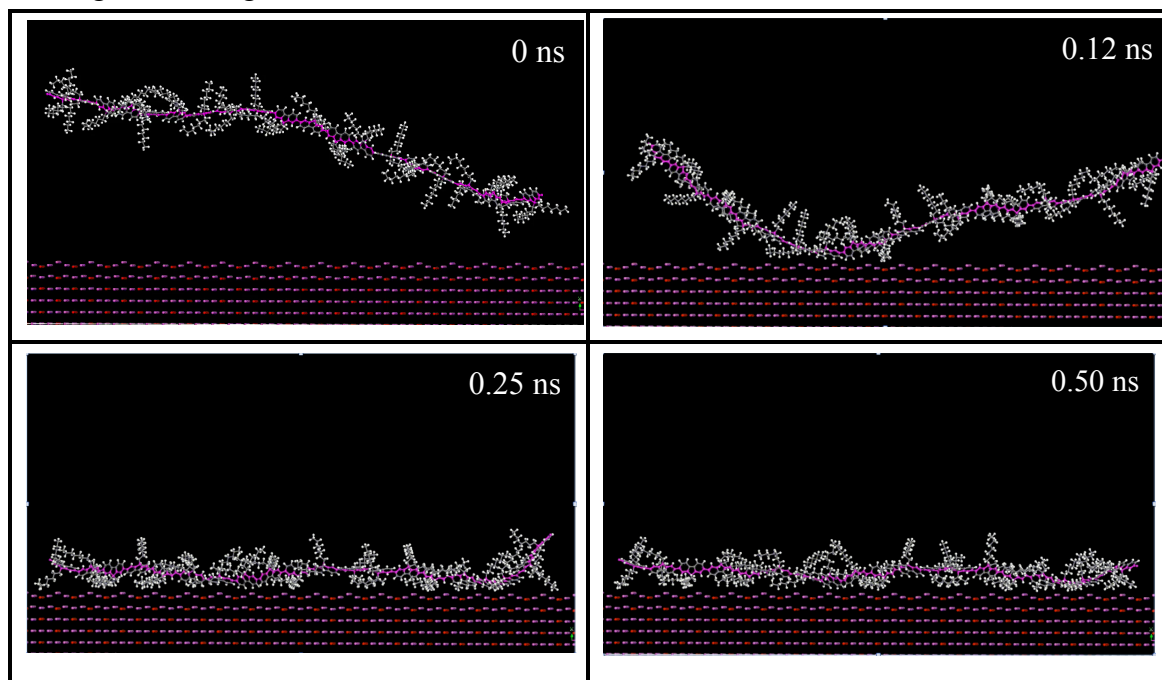


Figure 3-4. Simulation of fluorene 20-mer on γ -alumina during adsorption.

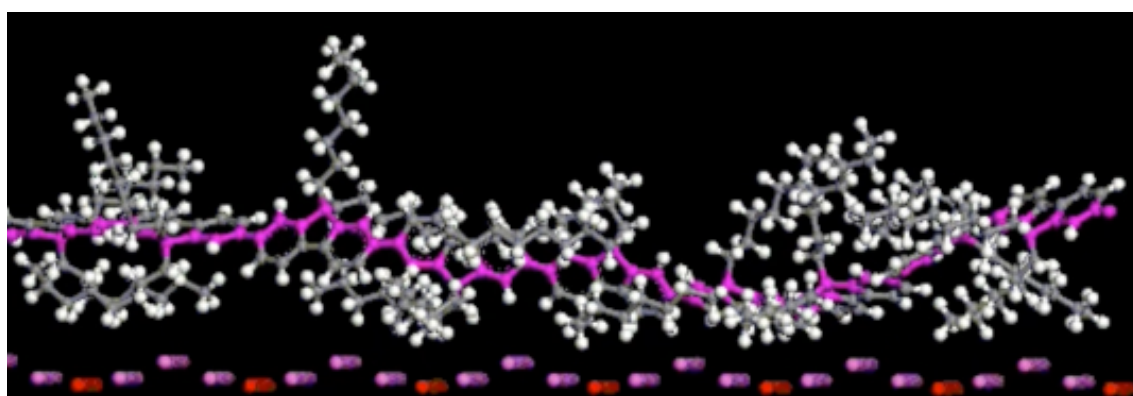


Figure 3-5. Simulation of fluorene 20-mer on γ -alumina adsorption
(zoomed up image at 0.50 nsec).

真空中の CVFF 力場において、1 本鎖のオリゴフルオレンの γ -アルミナ表面への物理吸着挙動をシミュレーションした。シミュレーション結果より、オリゴフルオレンが表面吸着する際に以下の 2 つの現象が起きている事が新たに認められた。

- (i) 側鎖基のオクチル基が FL 環よりも優先的に吸着
- (ii) 表面吸着後、オリゴフルオレンの吸着構造が保持

この原因として(i) フルオレン環上の π 電子とアルミナ間の静電相互作用よりも、FL 環の側鎖基の n -オクチル基 CH_2 部位がアルミナ表面の Al-O に対して、多点で CH/O 相互作用することでオクチル基が優先的に吸着していると考えられる。(ii) オクチル基がアルミナ表面に多点吸着することで、オリゴフルオレンの左右どちらかに、且つ、ランダムに捻れた主鎖構造が安定的に固定化されたと考えられる。オリゴフルオレンの吸着パターンには Face-on、Edge-on、End-on の 3 種類が考えられる。上記のシミュレーション結果から、FL 環そのものが Al-O 部位と直接的に相互作用していないことが認められるため、吸着パターンは、End-on 構造は考えにくく、Face-on 構造と Edge-on 構造の 2 種類の構造に絞られた。

現実的に系中に極めて多数の PF8 鎖が存在する。この PF8 鎖がアルミナ表面に物理吸着することで高分子鎖の自由度は低下し、エントロピーは低下する。更に、互いに吸着した PF8 鎖は相互に最密パッキングするため、エントロピーはさらに低下する方向に振る舞う。現時点ではメモリや CPU の制約があるため、この仮説の検証は困難ではあるが、可能な範囲で、データを収集し、類推することにより結果の予測は可能である。

一方、この物理吸着シミュレーションは真空条件下で行っているため、実際の系とは大きくかけ離れた、いわば理想系である。そこで本章では、さらにトルエンを充填した系もシミュレーション計算を行い、オリゴフルオレンとトルエン、トルエンとアルミナ、アルミナとオリゴフルオレンの vdW 力や静電相互作用を勘定することでより定量的に物理吸着挙動をコンピュータ上で再現し、可視化を試みた。

3-2-3. γ -アルミナ表面におけるオリゴフルオレンの吸着エネルギーの予測

最初に、CVFF 力場を用いて、真空場における PF8 の 1 本鎖のモデルとして、DPn20 のオリゴフルオレンの物理吸着挙動のシミュレーションを行った。吸着エネルギーの予測値としては粗いデータではあるが、ローカルミニマムでの数値を予測に使用し、オリゴフルオレンと γ -アルミナ表面の相互作用エネルギーを求めた。下記に相互作用エネルギー計算式を示す。

$$E_{interaction} = E_{total} - (E_{surface} + E_{polymer})$$

$E_{interaction} [\text{kcal/mol}]$: ポリマーと表面の相互作用エネルギー

$E_{total} [\text{kcal/mol}]$: ポリマーと表面の全エネルギー

$E_{surface} [\text{kcal/mol}]$: 表面のみの全エネルギー

$E_{polymer} [\text{kcal/mol}]$: ポリマーのみの全エネルギー

このシミュレーションでは γ -アルミナとオリゴフルオレンの 1 点計算を行い、空間的な平均値を得ることを目的とした。最初に Visualizer を使用して 3, 5, 7 量体のオリゴフルオレンをモデリングし、構造最適化を実行した。構造最適化したオリゴフルオレンを γ -アルミナ上にセットし、真空下でシミュレーションを実行した。

Table 3-1. Calculated energies of $n=3, 5, 7$

DP	E_{total}^*	E_{surface}^*	E_{polymer}^*	$E_{\text{interaction}}^*$	$E_{\text{interaction}}/\text{DP}^*$
3	-1413	-1799	399.2	-13.01	-4.34
5	-806.4	-1799	1010	-17.60	-3.52
7	-864.2	-1799	965.7	-30.82	-4.40

*) 単位: kcal/mol

FL 環数と吸着エネルギーの関係を Table 3-1 に示す。FL 分子が増加するに伴い、相互作用エネルギー ($E_{\text{interaction}}$) も増加した。この原因として、オリゴフルオレンの側鎖基であるオクチル基が γ -アルミナ表面に多点吸着することで、 $E_{\text{interaction}}$ が増加したことが原因であると考えられる。

Table 3-2. Calculated energies of $n=10, 20$

DP	E_{total}^*	E_{surface}^*	E_{polymer}^*	$E_{\text{interaction}}^*$	$E_{\text{interaction}}/\text{DP}^*$
10	-462.6	-1799	1378	-41.60	-4.16
20	-3635	-7175	3596	-56.00	-2.80

*) 単位: kcal/mol

更に重合度を増加させた場合、 $E_{\text{interaction}}$ が増加すると予測し、DP10, 20 のシミュレーション結果を Table 3-2 に示す。重合度が増加するに伴い、 γ -アルミナ表面に吸着したオリゴフルオレンは吸着後も高分子構造を保持し続けることが定性的に観察できた。FL のオクチル基が γ -アルミナ表面に -56.0 kcal/mol のエネルギーで吸着しており、この $E_{\text{interaction}}/\text{DP}$ が隣り合うフルオレン環の内部回転ポテンシャルエネルギー障壁を上昇させることにより、高分子構造を保持していると考えられる。

次にプロット点を対数曲線近似したグラフを Figure 3-6 に示す。算出した近似式に実験でしようした PF8 の重合度 DP53, 97, 200 を代入した場合、 $-E_{\text{interaction}}$ は 80 [kcal/mol]、94 [kcal/mol]、112 [kcal/mol]である。Figure 3-6 を拡大したグラフを Figure 3-7, 重合度と相互作用エネルギーの相関を Table 3-3 に示す。これから、FL の重合度が増加するに伴い、 $-E_{\text{interaction}}$ も増加傾向にあることが示唆された。これは Lennard-Jones ポテンシャル及び Coulombic ポテンシャルの和で表現され、引力項が斥力項よりも支配的であることを示している。しかし、表面吸着したモノマー単位で考察した場合、全てのモノマーユニットが表面吸着している訳でなく、吸着していない部分 (ループアウト部分) もあることが予測される。このことは PF が半屈曲性高分子であることから自明である。

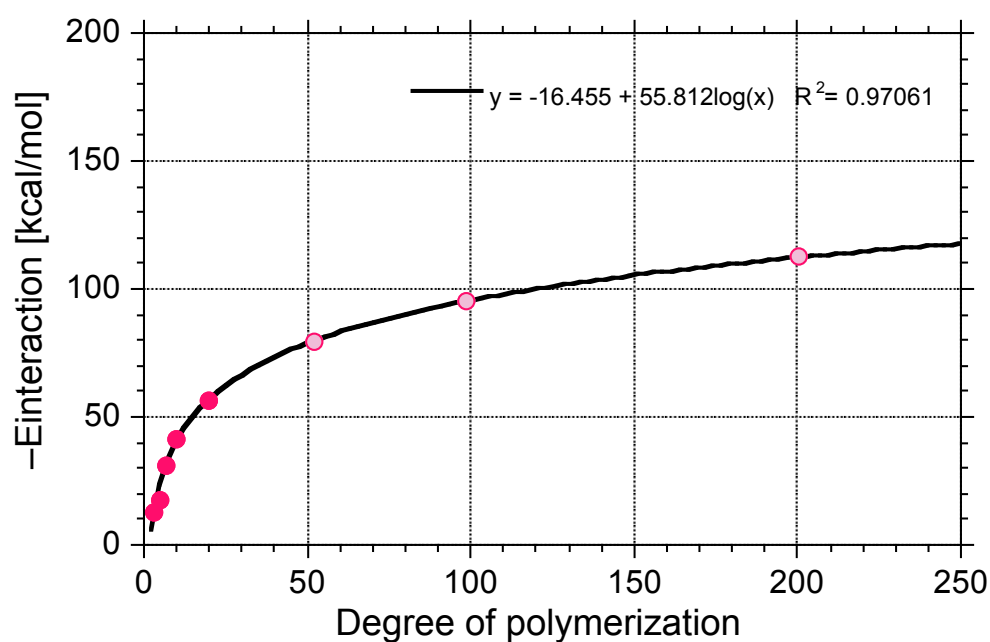


Figure 3-6. Relationship of the degree of polymerization and the adsorption energies, ($-E_{\text{interaction}}$).

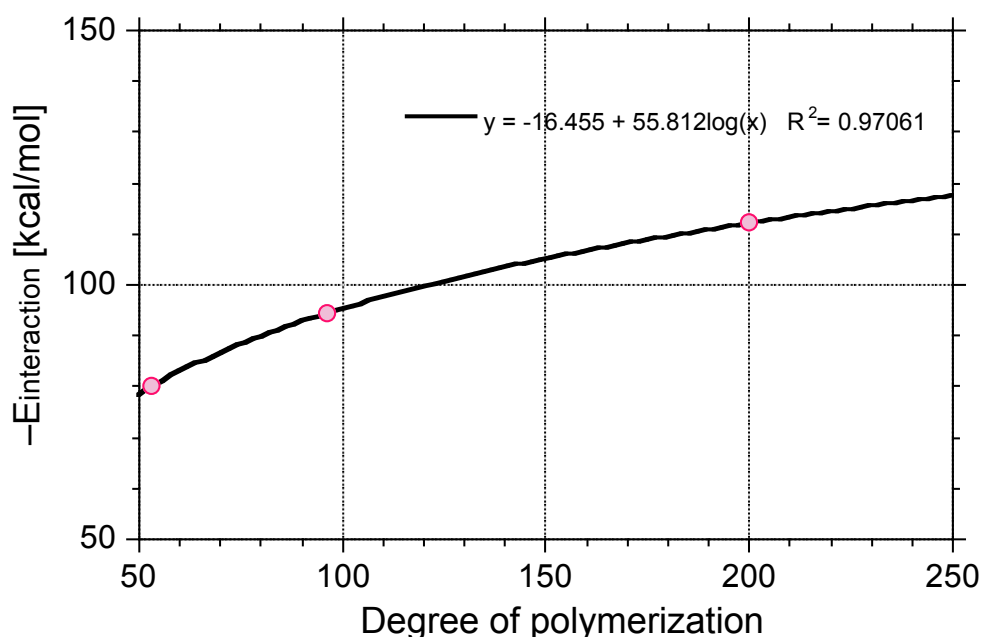


Figure 3-7. Relationship of the degree of polymerization and the adsorption energies, ($-E_{\text{interaction}}$) (zoomed up).

Table 3-3. Adsorption energies, ($E_{\text{interaction}}$) of $n=53, 97, 200$

DP	$-E_{\text{interaction}}$ [kcal/mol]
53	80
97	94
200	112

上記より、 $E_{\text{interaction}}$ が線形的増加を示さないことから、FL ユニットが増加するに伴い、高分子鎖は糸鞠状になることが予測される。糸鞠状の高分子鎖が表面吸着した場合、全ての n -オクチル側鎖基が表面吸着するとは考えにくく一部の F8 はループアウト構造を形成することが考えられる¹²。F8 のループアウト形成過程を Figure3-8 に示す。DP20 の $E_{\text{interaction}}$ は他と比較して 1 [kcal/mol] 程度小さい。これはループアウト構造が形成されつつあることを示唆している。以上の考察を高分子鎖に拡張した場合、重合度が増加するに伴い比較的自由度の高いループアウト構造の割合が大きくなる。このループアウト鎖は隣り合うルー

プアウト鎖とパッキングすることにより β 相を形成すると同時に主鎖同士のパッキングも起こっていると考えられる。重合度が小さい PF では β 相が確認されず、重合度が増加するに伴いループアウト分率及び側鎖基効果による多点吸着の 2 つにより β 相が形成していることが明らかになった。ただし、本系は CPU の性能上、閾値以下でのシミュレーション結果である。

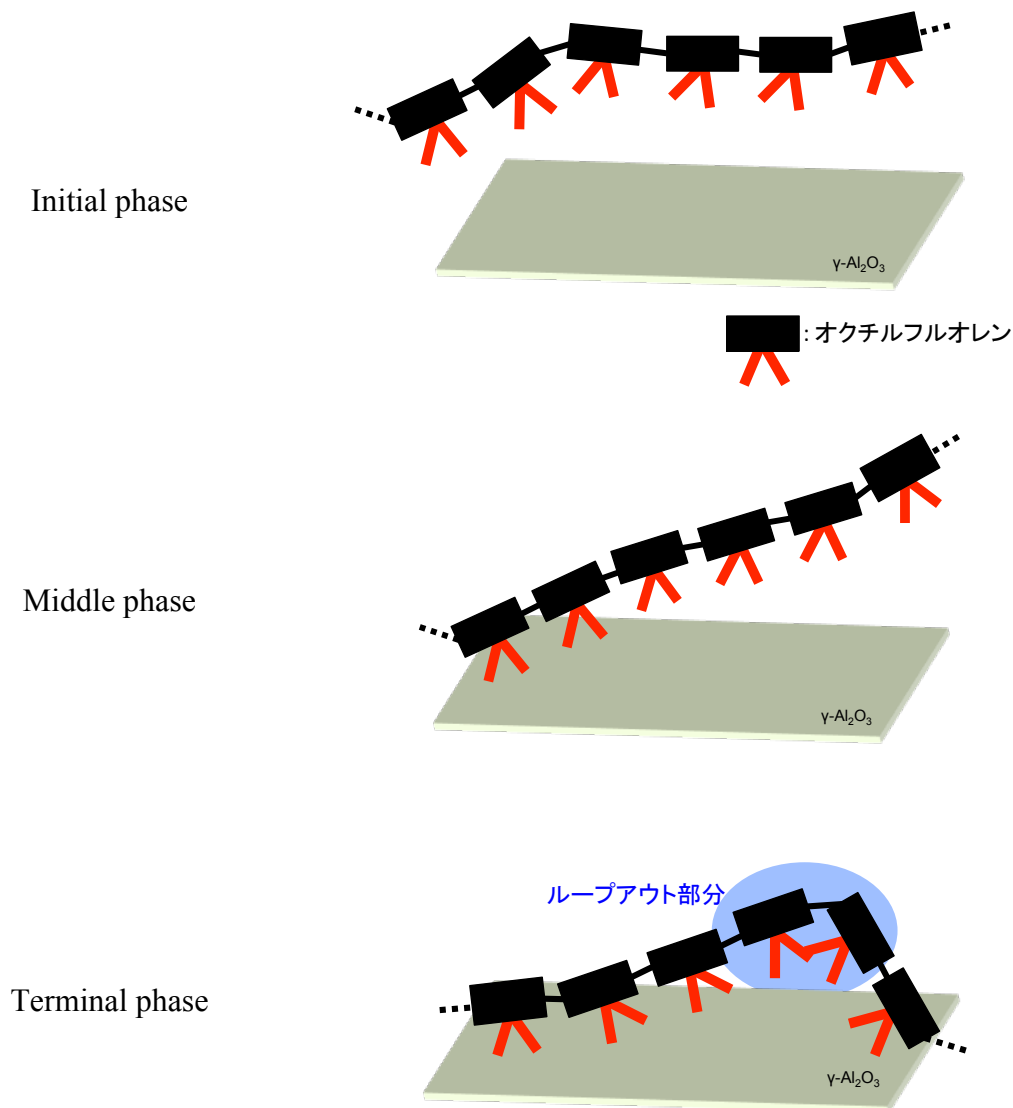


Figure 3-8. Illustration of the loop out formation of PF8 adsorption onto γ -alumina surface.

3-2-4. 真空条件下における DP20 の吸着前後の 2 面角分布

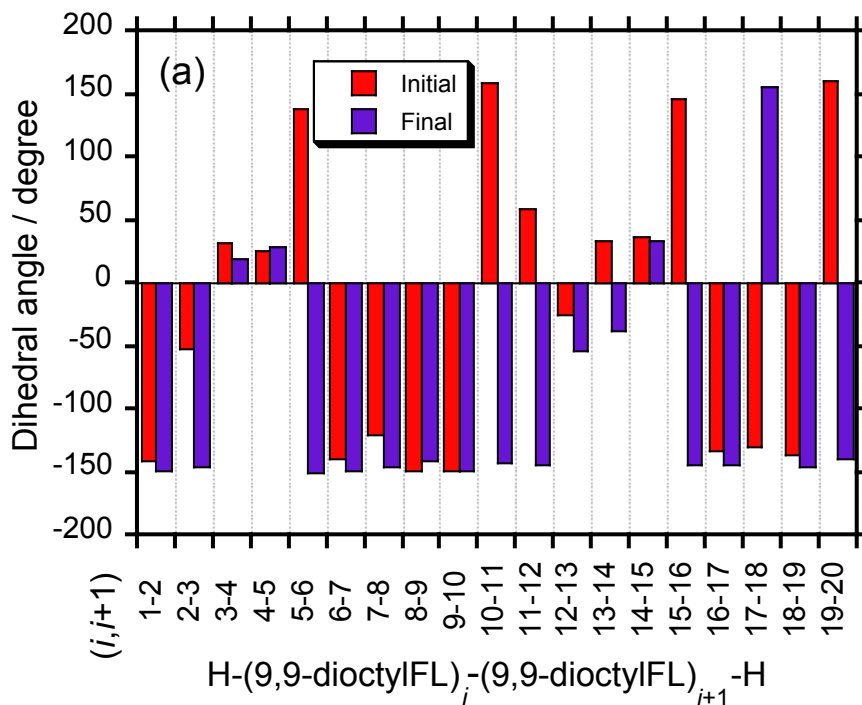


Figure 3-9. Dihedral angles of fluorene 20-mer in vacuum.

Figure 3-9 に真空中で計算した DP20 の物理吸着前後の 2 面角の結果を示す。隣り合う FL 環の n -オクチル側鎖基同士が同方向ならば 0° 、反対方向ならば 180° 、右回り+、左回り-とした。赤色が始状態、紫色が終状態である。

DP20 では共平面に近い高次構造を形成していることが示唆され、2 面角の左右性が反転している箇所も多々見られた。 n -オクチル基 C-H 部位は Al-O 表面吸着後、 β 相を形成した方が、状態数が減るためエントロピー的に不利になるものの、それを上回る高度に秩序だった CH/O 相互作用によりエンタルピー的に安定になるため符号が逆転したと考察した。

3-2-5. γ -アルミナ表面におけるトルエン溶液中のオリゴフルオレンの吸着挙動

F8 を用いて 5 量体のオリゴフルオレン (ペンタマー) をモデリングし、構造最適化を実行した。構造最適化済みペンタマーと最適化済みのトルエンをセルに入れ、アモルファスセル計算を実行した。Table 3-4, Table 3-5 にアモルファスセル計算条件を示す。

Table 3-4. Amorphous calculation task of 5-mer

Task	Confined Layer
Quality	Medium
Density	0.1 g/cm ³
Output	1 frame

Table 3-5. Amorphous calculation ratio of 5-mer and toluene

Molecule	Loading	Weight %
Pentamer	1	7.8
Toluene	200	92.2

アモルファスセル計算終了後、MD シミュレーションを実行した。MD シミュレーション条件を Table 3-6, 3-7 に示す。

Table 3-6. Enegies condition of MD simulation of 5-mer

Energies	
Forcefield	CVFF
Charge	Forcefield assigned
Quality	Medium
Electrostatic	Ewald
Van der Waals	Atom based

Table 3-7.Step-up conditions of MD simulation of 5-mer

Step up	
Times step	1.0 fs
Total simulation time	1000 ps (1 ns)
Total simulation run time	48 hr
Core	8
Condition	NVT

γ -アルミナ表面上において、トルエン (灰色) が充填した状態でのペンタマー (赤色) のシミュレーションのスナップ写真 (0 nsec, 0.05 nsec, 0.20 nsec, 0.50 nsec, 0.75 sec, 1 nsec) を Figure 3-10 に示す。付録 C にこの系の収束エネルギーとフレーム数のグラフを記載した。

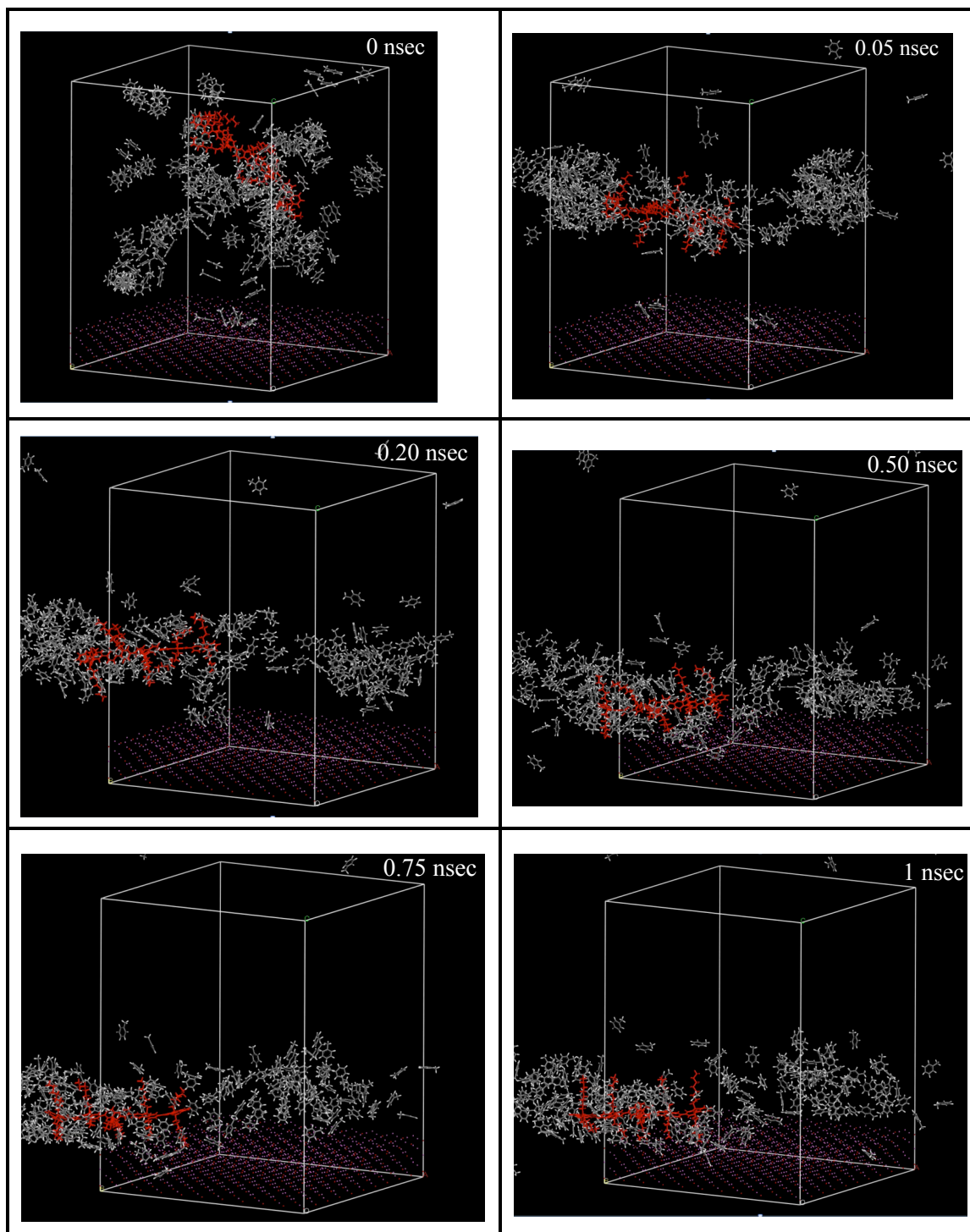


Figure 3-10. Adsorption behavior of fluorene 5-mer in toluene on γ -alumina.

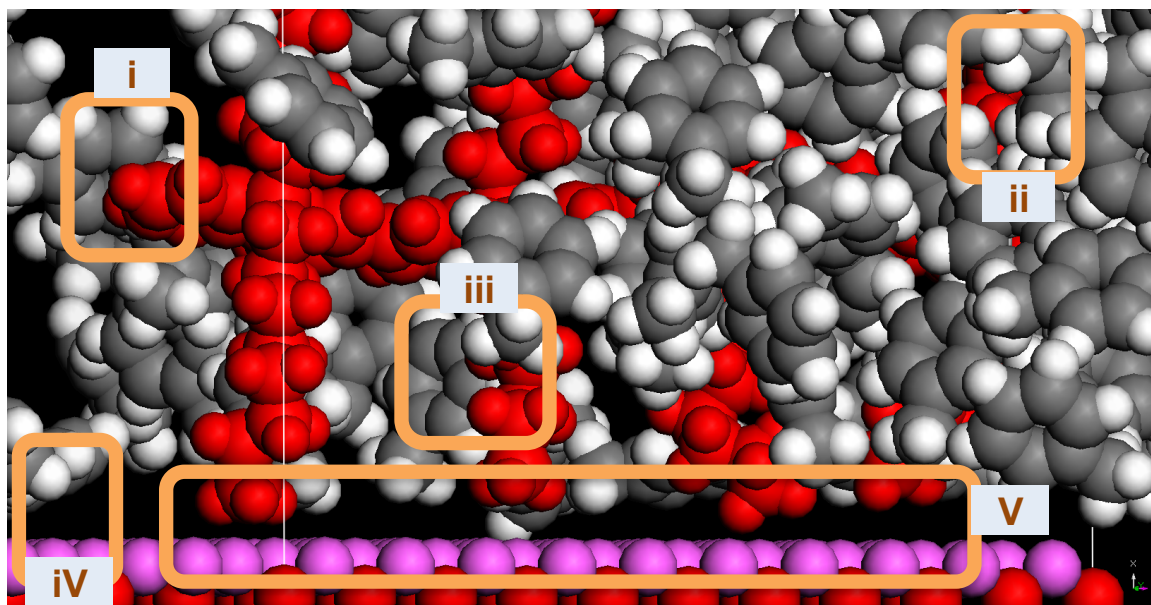


Figure 3-11. Oligofluorene of 5-mer and aluminum surface by CPK (1 nsec).

トルエンを充填したペンタマーの MD シミュレーションの 1 nsec スナップ写真を Figure 3-11 に示す。これから 2 つの高次構造に関係することが認められた。オクチル基がトルエンよりも優先的に吸着すること、トルエン存在下にも関わらず、物理吸着後はペンタマーの高次構造が殆ど変化しないことである。

また、0 nsec から 1 nsec のシミュレーション時間において、トルエンがペンタマーに溶媒和していることから弱い相互作用は明確に認められ、以下のことが示唆された。

- (i) ペンタマーの FL 環とトルエン間の π - π 相互作用
- (ii) ペンタマーの FL 環とトルエンのメチル基間の CH/ π 相互作用
- (iii) ペンタマーのオクチル基 CH とトルエン間の CH/ π 相互作用
- (iv) ペンタマーとアルミナ間の CH/O 相互作用
- (v) トルエンとアルミナ間の CH/O 相互作用

以上、5 つのことが視認範囲で観測された。相互作用の根本的な原因は分子内及び分子外の電荷状態に起因することも改めて示唆された。

3-2-6. トルエン条件下における DP5 の吸着前後の 2 面角分布

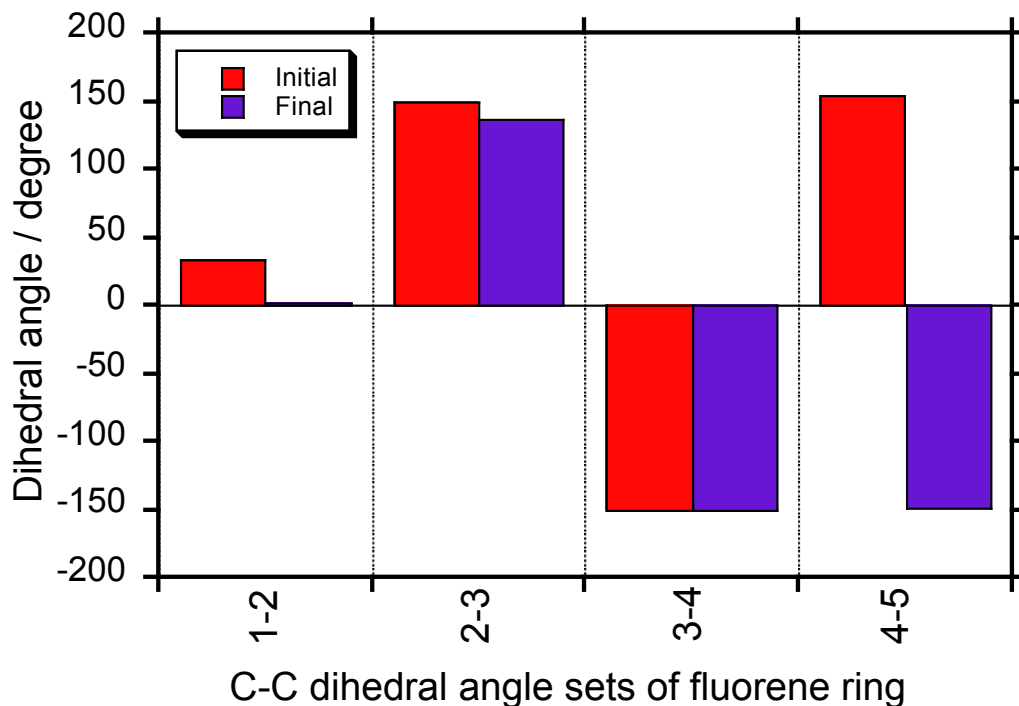


Figure 3-12. Dihedral angles of fluorene 5-mer in toluene.

DP5 は DP20 と同様に符号の反転や共平面に近い高次構造が観察された。Figure 3-12 にトルエン中でシミュレーションした DP5 の 2 面角の結果を示す。隣り合う FL 環の *n*-オクチル側鎖基同士が同方向ならば 0°、反対方向ならば 180°、右回り+、左回り-とした。赤色が始状態、紫色が終状態である。トルエン溶液中のペンタマーの末端部分が始状態と終状態で反転間近 (1-2) 及び大きく反転 (4-5) していることが観測された。末端部分は中央部分と比較して、自由度が大きく溶媒運動を直接受けたため、反転傾向になることが考えられる。一方、中央部分の 2 面角は殆ど変化しなかった。これはトルエンが FL 環に溶媒和することで反転が妨げられたためであると解釈した。

以上より、MD 計算により物理吸着現象は分子内及び分子外の電荷状態に起因することが示唆された。そこで、定量的に電荷を計算し、その結果を用いて議論するため異なる計算方法を試した。弱い相互作用等、電荷を詳細に計算するためには MD 計算よりも QC 計算の方が優れていることが分かっている。次項では、使用したそれぞれの有機化合物を QC 計算することにより、分子のマリケン電荷を算出したことを報告する。Taguchi らは QC 計算と ^1H NMR, ^{13}C NMR 測定を行い、フルオレン環とオクチル基が CH/π 相互作用していることを明らかにした¹¹。この考えを高分子物理吸着挙動に拡張することで新たな知見が得られる可能性がある。ここでいう電荷はマリケン電荷である。マリケン電荷は物質に固有の電荷の偏りの程度を表す指標である。ペンタマーの側鎖基 CH 基とトルエンの π 電子による CH/π 相互作用からペンタマーの側鎖基 CH 基とアルミナの Al-O への CH/O 相互作用に変化することが予測される。

3-3. 量子化学計算を用いたシミュレーション

3-3-1. MP2 法によるフルレオンのシミュレーション

QC 計算は最も一般的に使われている計算手法の内の 1 つである⁸。QC 計算条件は弱い分子間相互作用を計算可能な MP2 を使用した。MP2 法は Hartree-Fock 方程式に摂動論を用いて電子相関を考慮した計算手法である。摂動レベルは 2 次の MP2 法を用いて、基底状態のためスピン状態に制限をかけた。基底関数は最初に 6-31G で計算を行い、最終的に炭素原子上に d 軌道及び p 軌道の分極を考慮した 6-31G(d,p)関数を使用した。この関数を用いて、F8、フルオレンダイマー、*n*-C₁₇H₃₆、トルエン、アルミナの MP2 計算を行い、マリケン電荷を算出した。また、フルオレンダイマーの 2 面角を 0°から 180°まで 10°毎に回転させて 2 面角依存性をシミュレーションした。

3-3-2. フルオレン環のマリケン電荷

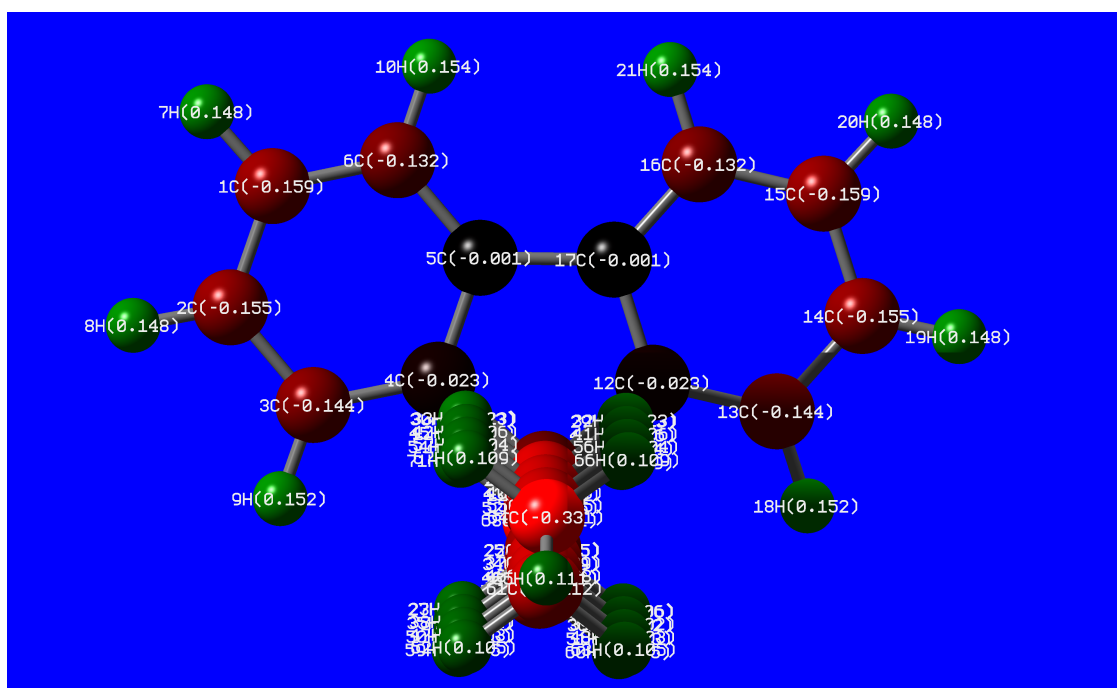


Figure 3-13. Mulliken charge distribution of 9,9-di-*n*-octylfluorene ring.

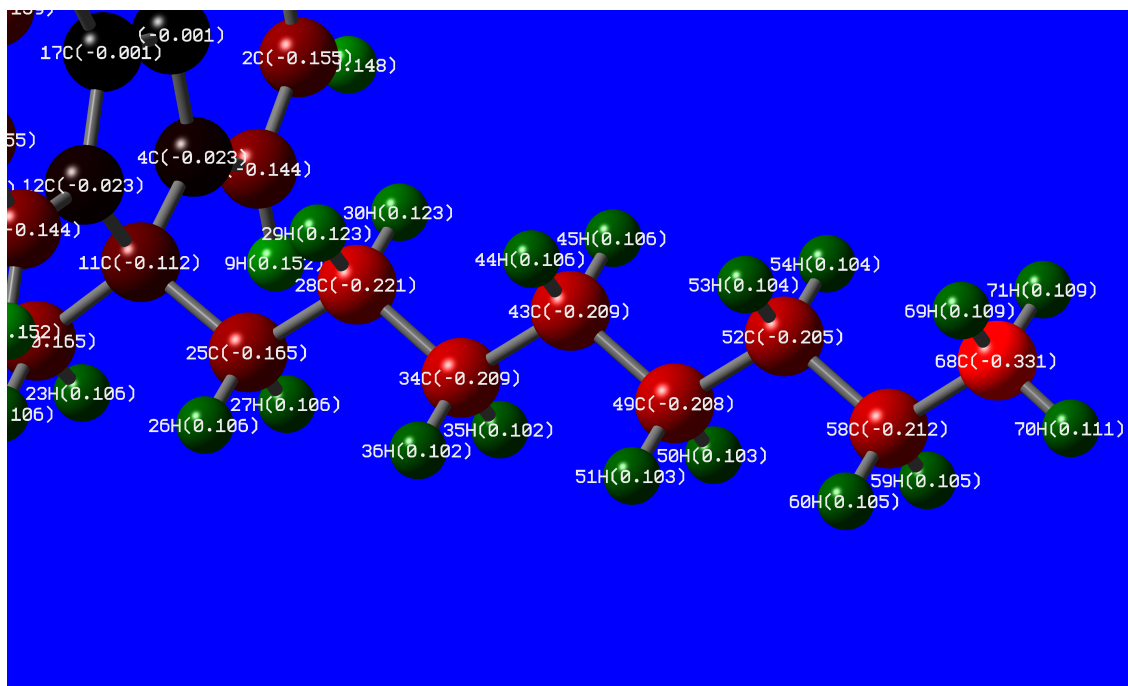


Figure 3-14. Mulliken charge distribution of 9,9-di-*n*-octylfluorene ring (zoomed up).

MP2 計算により算出した F8 のマリケン電荷を Figure 3-13、Figure 3-14 に示す。FL の炭素原子のマリケン電荷はマイナスまたは中性になる一方で、FL に結合している水素原子はプラス電荷を帯びていることが観察された。FL の側鎖基であるオクチル基のマリケン電荷も同時に調べた。結果、*n*-オクチル基の炭素原子のマリケン電荷は-0.331 から-0.165、水素原子のマリケン電荷は+0.102 から+0.123 を帯びていることが分かった。FL のほぼ全ての炭素はマイナス電荷、全ての水素原子はプラス電荷を帯びていることが計算された。

3-3-3. フルオレンの CH/ π 相互作用による捻れ

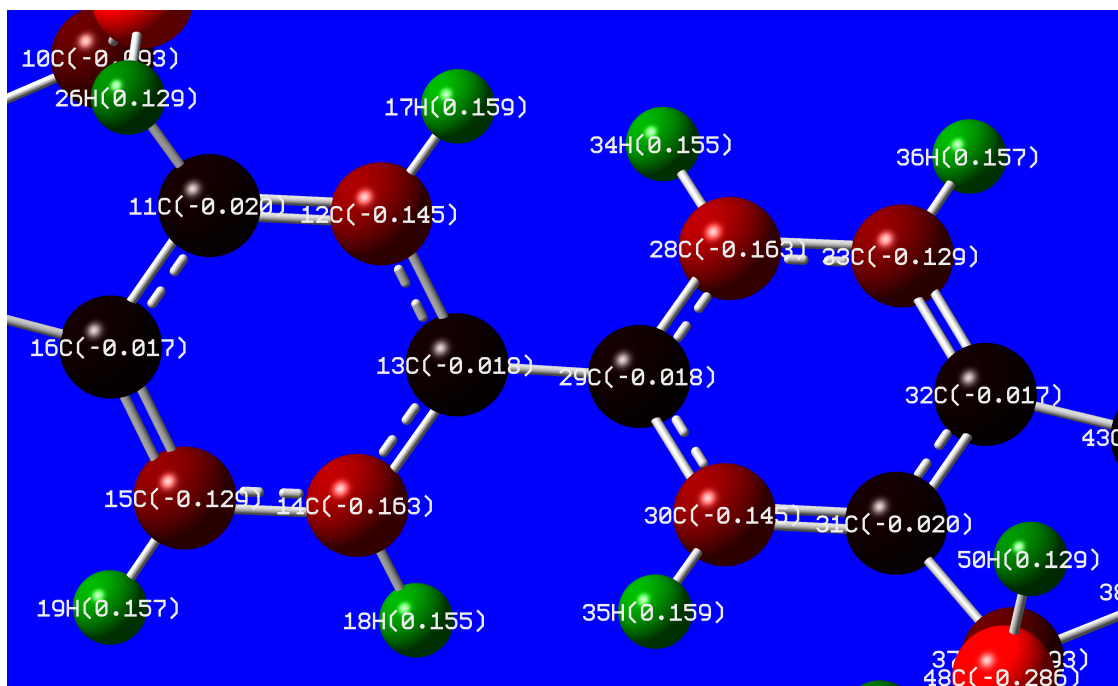


Figure 3-15. Mulliken charge distribution of 9,9-dimethylfluorene dimer.

MP2 計算により算出した 9,9-ジメチルフルオレンダイマーのマリケン電荷を Figure 3-15 に示す。これから 2 つのことが分かった。(i) C-H/H-C による vdW 反発で捻れが発生したこと (ii) 17H、18H、34H、35H はフルオレン環の 13C と 29C と CH/ π 相互作用していることが示唆された。

(i) 17H と 34H 及び 18H と 35H は C-H/H-C による立体反発で捻れていることが観察された。水素原子の vdW 半径は約 1.2 Å であり、互いの水素原子の vdW コンタクト距離は 2.4 Å になるべきである。実際、vdW コンタクト距離の 2.4 Å で最安定構造が決定していることが認められたため、FL 同士には C-H/H-C による立体反発で捻れが発生していることが示唆された。

(ii) 17H、18H、34H、35H は異なる FL 上の 13C 及び 29C と分子内 CH/ π 相互作用していることが示唆された。なぜならば、C-H 間の vdW コンタクト距離は 2.9 Å であるが、CH/ π 相互作用することで C-H 間距離が 2.7 Å と短くなる。これから分子内 CH/ π 相互作用は存在していることが示唆された。

(i)、(ii)より、従来は分子内 C-H/H-C の立体反発で FL 間に捻れ構造が発生すると考えられてきたが、それだけではなく、2 つの FL にまたがった分子内 CH/ π

相互作用もあることが新知見として示された。そして、その CH/ π 相互作用が捻れの原因となり β 相構造形成の一因にもなることが示唆された。また、付録 D に ^{13}C と ^{17}H のマリケン電荷と距離の相関を記載した。

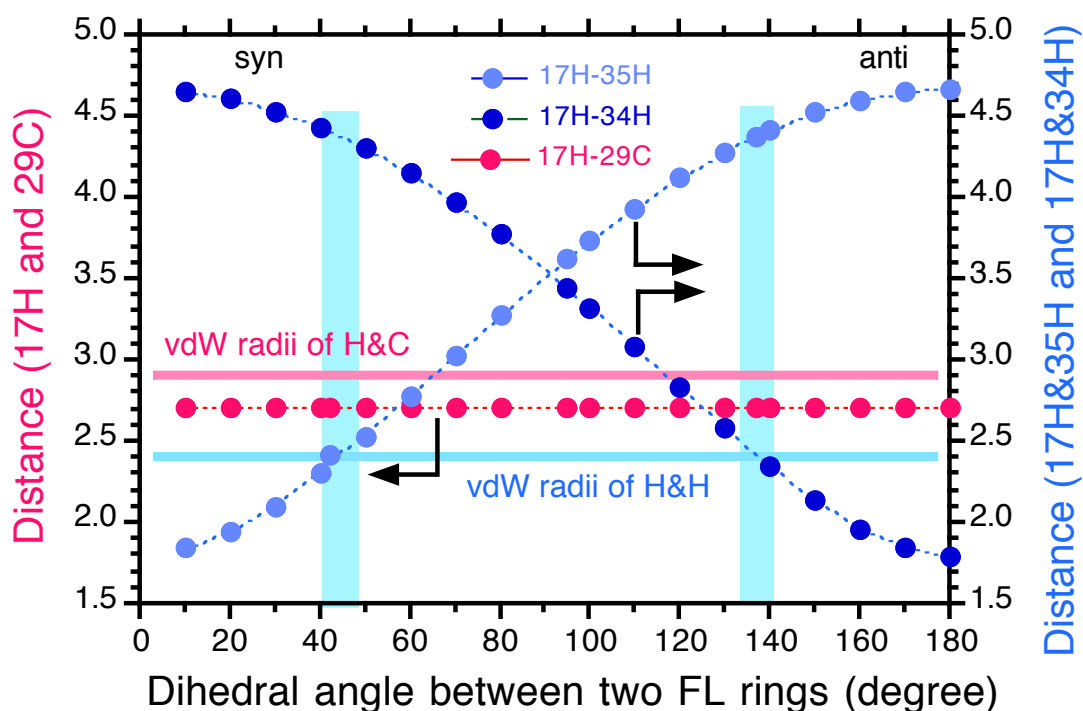


Figure 3-16. 9,9-dimethylfluorene dimer distance with change of dihedral angles between two fluorene rings.

次に MP2 計算することにより 2 面角と距離の関係を算出した。その結果を Figure 3-16 に示す。FL の 2 面角を anti または syn 方向から変化させることで、17H-35H, 17H-34H, 17H-29C 間の CH/ π 相互作用を調べた。17H-35H は FL 環を anti 方向に回転させ、17H-34H は FL を syn 方向に回転させた。anti 及び syn 方向の結合距離は鏡像関係となり、1.8 Å から 4.7 Å までの範囲に収まった。一方、FL の 2 面角を変化させているにも関わらず、17H-29C の距離は殆ど変化せず 2.7 Å であった。C-H 間の vdW コンタクト距離の 2.9 Å より短く、これは分子内 CH/ π 相互作用のため 17H-29C 距離が約 2.7 Å に短くなったためと考えられる。

3-3-4. フルオレンダイマーの内部回転ポテンシャルエネルギー

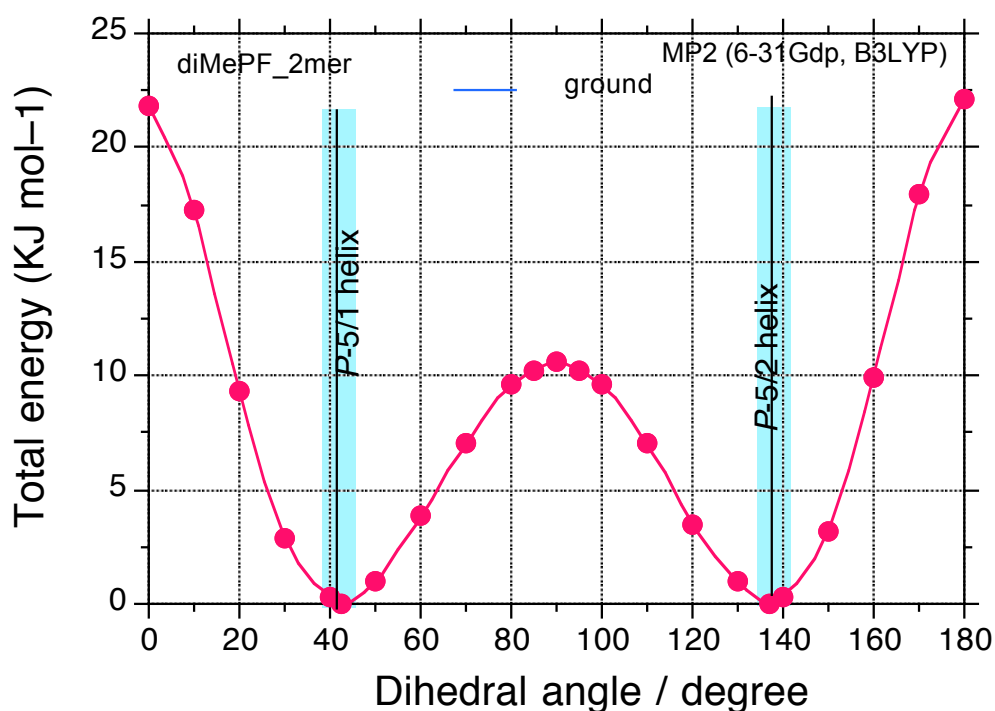


Figure 3-17. Internal rotation potential energy of fluorene dimer as a function of dihedral angle.

MP2 計算 (6-31Gdp, B3LYP) により、フルオレンダイマーの 2 面角ポテンシャルエネルギーのシミュレーション結果を Figure 3-17 に示す。44°は 5_1 らせん、137°は 5_2 らせんにポテンシャルエネルギーの極値があることが示された。 5_1 らせんは α 相、 5_2 らせんは β 相と報告されている。そのため、重合度の増加に伴い β 相分率が増加する原因は FL 同士が約 137°で極値 (5_2 らせん) を有し自発的に捻れていることが示唆された。

3-3-5. $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ のマリケン電荷

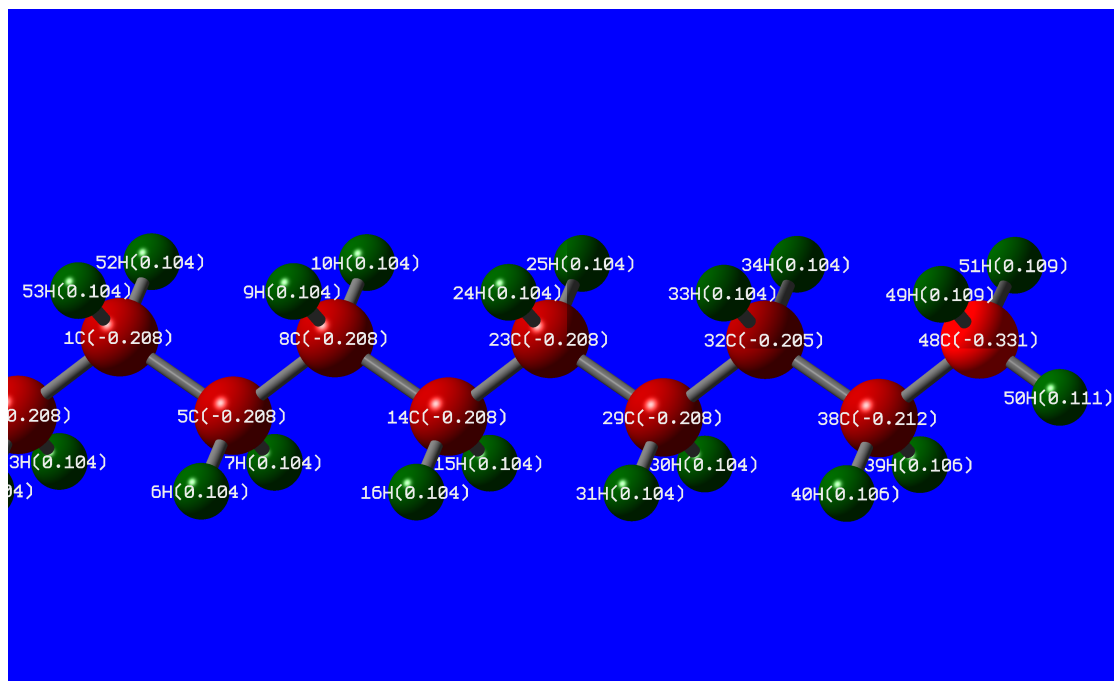


Figure 3-18. Mulliken charge distribution of $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ (zoomed up).

F8 に付随する 2 つの n -オクチル基を構成する $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ 単体のマリケン電荷を Figure 3-18 に示す。炭素原子 (赤色) のマリケン電荷は-0.331 から-0.205、水素原子 (緑色) のマリケン電荷は全て+0.104 であった。それぞれ、炭素原子はマイナスのマリケン電荷、水素原子はプラスのマリケン電荷を帯びていることが計算結果から明らかになった。

3-3-6. トルエンのマリケン電荷

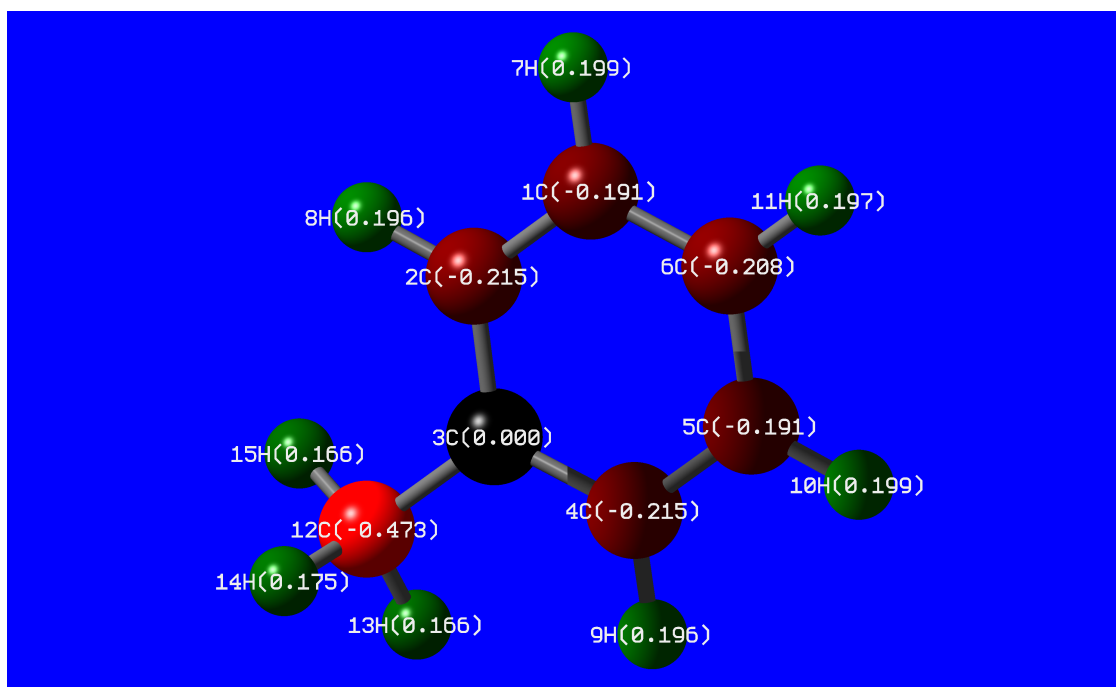


Figure 3-19. Mulliken charge distribution of toluene.

MP2 計算 (6-31Gdp, B3LYP) によりシミュレーションしたトルエンのマリケン電荷を Figure 3-19 に示す。炭素原子のマリケン電荷は-0.473 から 0.000 で殆どマイナスであった。水素原子のマリケン電荷は+0.166 から+0.199 でプラスであることが計算された。

MD 計算からオリゴフルオレンのオクチル基CHとトルエンが溶媒和していること及び上記のマリケン電荷の結果総合した場合、FL のオクチル基 CH の水素原子とトルエンの 2C-6C, 1C-5C, 4C-6C, 2C-4C が多点で分子間 CH/ π 相互作用している可能性が示唆された。

3-3-7. アルミナダイマーのマリケン電荷

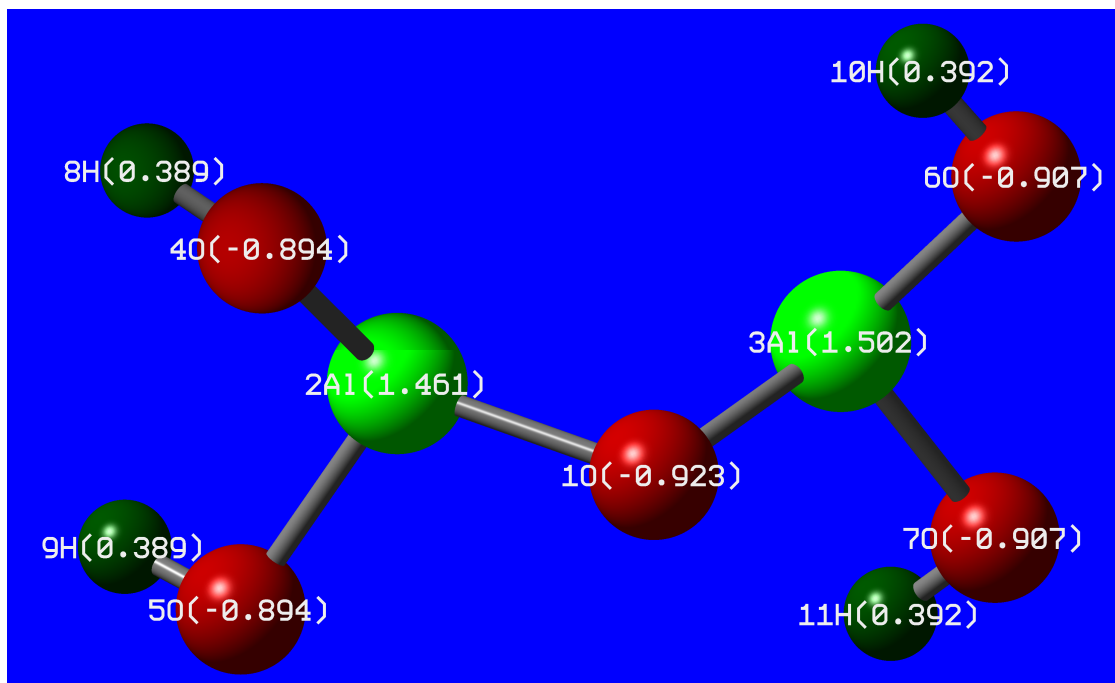


Figure 3-20. Mulliken charge distribution of $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4$.

MP2 計算 (6-31Gdp, B3LYP) によりアルミナダイマーのマリケン電荷を Figure 3-20 に示す。Al 原子のマリケン電荷は+1.461 から+1.502 でプラス電荷、O 原子のマリケン電荷は-0.907 から-0.894 でマイナス電荷、水素原子のマリケン電荷は+0.392 から+0.389 でプラス電荷であることが計算された。

MD 計算と上記のマリケン電荷の結果を総合して考えると、 $\text{Al}(\delta^+)-\text{O}(\delta^-)$ とオリゴフルオレンのオクチル基の $\text{C}(\delta^-)-\text{H}(\delta^+)$ との間に多点 CH/O 相互作用が存在することにより、互いが物理吸着していることが考えられる。

3-3-8. MD 計算及び QC 計算の考察

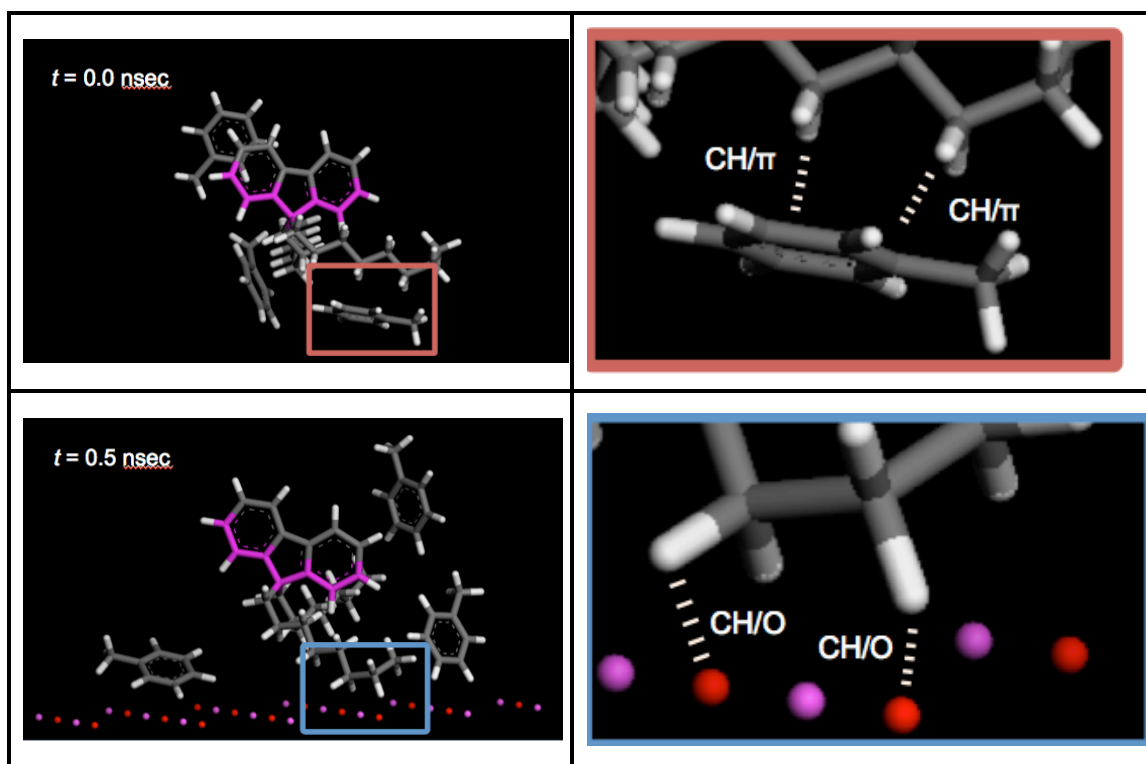


Figure 3-21. Illustration of fluorene on γ -alumina in toluene.

γ -アルミナ表面上では $\text{Al}(\delta^+)-\text{O}(\delta^-)$ とオリゴフルオレンの n -オクチル基の $\text{C}(\delta^-)-\text{H}(\delta^+)$ との間に働く多点 CH/O 相互作用により物理吸着していることが示唆された。オリゴフルオレン γ -アルミナの多点吸着イラストを Figure 3-21 に示す。オリゴフルオレンの n -オクチル基 CH 部位と溶媒のトルエンの π 電子雲が CH/π 相互作用により溶媒和していると仮定した場合、オリゴフルオレンがアルミナ表面に吸着する際、トルエンが脱溶媒和し、トルエンとの CH/π 相互作用から、より強い CH/O 相互作用へ変化していると考えられる。以上より、オリゴフルオレンの高分子構造が保持される一因としてマリケン電荷によるものと推察される。そして、この結果を高分子吸着に拡張することで、多点吸着により n -オクチル側鎖基の CH 基の吸着面積が増加するに伴い、 $\text{CH}-\text{O}$ 相互作用も増加することにより、PF8 の β 相は n -オクチル基と γ -アルミナの相互作用に起因することを明らかにした。

3-4. 本章のまとめ

本章では MD 計算、QC の MP2 計算手法を用いて、物理吸着シミュレーションを実行することでオリゴフルオレンの相互作用エネルギー、吸着前後の分子の高次構造及び 2 面角変化を計算、観察することで物理吸着挙動の吸着過程を明らかにした。

i) 真空中において DP20 のオリゴフルオレンの MD 計算を行った。オリゴフルオレンはフルオレン環よりもオクチル基から優先してアルミナ表面に物理吸着することが観察された。

ii) トルエン溶液中のオリゴフルオレンの MD 計算を行った。オリゴフルオレンの FL 環とトルエンが π - π スタッキング、オリゴフルオレンの側鎖基 CH とトルエンが CH/ π 相互作用、オリゴフルオレンの側鎖基 CH とアルミナの Al-O が分子間で CH/O 相互作用していることが明らかになった。

iii) i) ii)の結果が分子内外の電荷に起因することを調べるため、QC の MP2 計算手法を用いて、*n*-オクチルフルオレン、9,9-ジメチルフルオレンダイマー、*n*-C₁₇H₃₆、トルエン、アルミナダイマーのマリケン電荷を計算した。その結果、オリゴフルオレンのオクチル基と C(δ^-)-H(δ^+)及びアルミナの Al(δ^+)-O(δ^-)のマリケン電荷が算出され、電荷的に立てた仮説は妥当であることが明らかになった。

iv) 従来、FL にらせん構造が発生する原因として、分子内 C-H/H-C 間の立体反発のみだと考えられてきたが分子内 CH/ π 相互作用もらせん形成の原因の 1 つであることが、MP2 計算より新たな知見として得られた。

以上より、 γ -アルミナ表面上では Al(δ^+)-O(δ^-)とオリゴフルオレンのオクチル基 C(δ^-)-H(δ^+)間に多点 CH/O 相互作用が働いていることが示唆された。オリゴフルオレンの *n*-オクチル基の CH 部位と溶媒のトルエン π 電子雲が CH/ π 相互作用により溶媒和していると仮定した場合、オリゴフルオレンはアルミナ表面に吸着する際、トルエンが脱溶媒和し、トルエンとの CH/ π 相互作用から、より強い CH/O 相互作用へ変化していることが推察された。

3-5. 参考文献

1. Fujiki, M.; Jalilah, A. J.; Suzuki, N.; Taguchi, M.; Zhang, W.; Abdellatif, M. M.; Nomura, N. Chiral Optofluidics: Gigantic Circularly Polarized Light Enhancement of all-Trans-Poly(9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-vinylene) during Mirror-Symmetry-Breaking Aggregation by Optically Tuning Fluidic Media. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6663-6671.
2. 大澤映二, 平野恒夫, 本多一彦. 計算化学シリーズ 計算化学入門, 講談社サイエンティフィク, 東京 (1994).
3. 日本化学会, 実験化学講座 12 計算化学, 丸善, 東京 (2004).
4. Lo, J. M. H.; Ziegler, T.; Clark, P. D. H₂S Adsorption on γ -Al₂O₃ Surface: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1899-1910.
5. Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, T.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. Soliman, M. Chain Geometry, Solution Aggregation and Enhanced Dichroism in the Liquidcrystalline Conjugated Polymer poly(9,9-dioctylfluorene). *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439-444.
6. Dauber-Osguthorpe, P.; Roberts, V. A.; Osguthorpe, D. J.; Wolff, J.; Genest, M.; Hagler, A. T. Structure and energetics of ligand binding to proteins: *Escherichia coli* dihydrofolate reductasetrimethoprim, a drug-receptor system. *Proteins: Struct. Funct., Genet.* **1988**, *4*, 31-47.
7. Bhowmik, R.; Katti, K. S.; Katti, D. Molecular Dynamics Simulation of Hydroxyapatite-Polyacrylic acid interfaces. *Polymer* **2007**, *48*, 664-674.
8. Tsuzuki, S.; Fujii, A. Nature and Physical Origin of CH/ π Interaction: Significant Difference from Conventional Hydrogen Bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2584-2594.
9. 西尾元宏, 有機化学のための分子間力入門, 講談社サイエンティフィク, 東京 (2008).
10. Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y.; The CH/ π interaction, Wiley-VCH, Canada (1998).
11. Taguchi, M.; Suzuki, N.; Fujiki, M. Intramolecular CH/ π Interaction of Poly(9,9-dialkylfluorene)s in Solutions: Interplay of the Fluorene Ring and Alkyl Side Chains Revealed by 2D ¹H-¹H NOESY NMR and 1D ¹H-NMR Experiments *Polym. J.* **2013**, *45*, 1047-1057.

12. De Gennes, P. G. Polymers at an Interface. 2. Interaction Between Two Plates Carrying Adsorbed Polymer Layers. *Macromolecules* **1982**, *15*, 492-500.

第 4 章

総括

第 1 章では、物理吸着現象の歴史的背景と課題を概観した。高分子物理吸着現象の解明は新規機能性材料を創成する上で非常に重要である。物理吸着の歴史的背景は 1918 年 Langmuir が最初の吸着等温式の論文を発表したことで、物理吸着現象を定性的且つ定量的に議論することが可能になった。1953 年 Frish, Simha, Eirich が鎖状統計高分子の物理吸着理論を発展させ、糸まり状のランダムコイル鎖は表面近傍で、ループ-トレイン-テイル構造へ大きく形態が変化することを予測した。その後、2015 年 Nakao らは PF8 を蛍光プローブとして、アモルファスで真球状の SiO_2 表面への吸着挙動の全体像を明らかにする実験を行い、PF8 の高密度充填構造の β 相分率が 56%にも達することを報告した。しかし、吸着剤表面が結晶性アルミナで且つ、狭い分子量分布の PF8 を用いた物理吸着挙動については明らかではなかった。そこで本研究では分別沈殿法により作製した狭い分子量分布の PF8 を使用した液相物理吸着実験、MD 計算、QC 計算を行い、実験及び計算の両面から物理吸着挙動を定性的及び定量的に解釈することを目的とした。実験面では、高分子多点吸着及び物理吸着挙動の後期過程を明らかにした。計算化学面では MD 計算、QC 計算を用いて物理吸着過程における相互作用エネルギー、吸着前後の分子の高次構造、2 面角変化を明らかにすることで物理吸着現象の全体像理解に一石を投じた。

第 2 章では、PF8 の液相物理吸着実験を行い、結晶性 γ -アルミナにおける PF8 の高分子性を同定した。最初に、分別沈殿法を用いて PF8 を分子量分画し、3 種類の狭い分子量分散度の PF8 を得た (DPn=53, $M_w/M_n=1.3$ 、DPn=97, $M_w/M_n=2.0$ 、DPn=200, $M_w/M_n=2.5$)。次に、分子量分画した PF8 を使用して、液相物理吸着実験を行い、分子量依存性を測定した。吸着条件はアルミナを使用して 0.25 wt/v%、0.50wt/v%、1.0 wt/v%の 3 つの条件下行い、且つ、温度を 5 °C、25 °C、50 °C に設定した。吸着量について、DPn=200 の 5 °C 及び 25 °C の吸着量は 50 °C と比較して増加した。これは、重合度が大きい DPn=200 の PF8 とトルエン溶媒は温度低下により運動性が抑制されることで、エントロピーが減少し、ギブズの自由エネルギーが負となるため、吸着量が増加した。これらの挙動は重合度が増

加するに伴い、顕著になると結論づけた。 β 相と重合度の関係について、重合度が増加するに伴い、 β 相分率も増加する傾向にあることが明らかになった。重合度が大きい PF8 同士は vdW 力が大きく、パッキングしやすい傾向にあることが示唆された。これから、 β 相分率増加の原因として、*n*-オクチル基の側鎖基効果及び PF8 のループアウト部分の 2 つの因子が働いていることが明らかになった。

第 3 章では、MD 計算及び QC 計算を用いて、オリゴフルオレンの物理吸着シミュレーションを行い、表面吸着したオリゴフルオレンの高次構造及びマリケン電荷を調べた。MD 計算について、オリゴフルオレンはアルミナに物理吸着する際、オクチル基が FL よりも優先的に表面吸着することが観察された。また、吸着前はオリゴフルオレンとトルエンは溶媒和しているが、吸着後はトルエンがオクチル基から脱溶媒和することを確認した。これから、オクチル基とアルミナが相互作用していることを明らかにした。

QC 計算では MP2 法を用いて、オリゴフルオレンやアルミナダイマー等の全マリケン電荷を計算した。オクチル基は $C(\delta^-)-H(\delta^+)$ 、オリゴフルオレンは $Al(\delta^+)-O(\delta^-)$ であったことから、オリゴフルオレンのオクチル基とアルミナは多点 CH/O 相互作用することにより物理吸着していることが示唆された。また新発見として、FL 環同士は C-H/H-C の立体反発により非平面になると考えられてきたが、分子内 CH/ π 相互作用も自発的な捻れの一因であることが示唆された。

以上、本学位論文では、PF8 (またはオリゴフルオレン) と γ -アルミナ等を用いて物理吸着挙動を実験及び計算の両面から解析し、PF8 の分子量依存性と β 相分率の関係、そして、そこに働く弱い相互作用を明らかにした。分子量は増加するに伴い、PF8 の側鎖基 CH がアルミナ表面の Al-O と多点相互作用することで吸着量が増加し、PF8 同士の vdW 力も増加しパッキングすることで β 相が増加した。オリゴフルオレンの MD 計算結果より、*n*-オクチル基は FL より優先的に γ -アルミナ表面に吸着することが観察された。重合度の増加に伴い *n*-オクチル基の吸着点も増加するため、DPn200 では吸着量及び β 分が増加したと考えた。表面吸着後、FL 環はより平面性を保持しようとするため二面角が β 相を形成しやすいことも明らかになった。オクチル基 $C(\delta^-)-H(\delta^+)$ とアルミナ $Al(\delta^+)-O(\delta^-)$ 間に働く多点 CH/O 相互作用について、物理吸着初期過程では CH/ π 相互作用が支配的であるが、吸着後期過程ではより強い CH/O 相互作用へシフト

することで、高分子構造体がある程度保持されることが PF8 の β 相増加の一因であると結論づけた。高分子物理吸着は安全・簡便に機能性が付与された複合体を作製することが可能であるため、高分子と無機材料とのパイブリッド化、無機材料の表面コーティング、機能表面等へ応用展開することができ、環境負荷の低減やコスト削減が期待できる。環境問題やコスト削減が進められている現在において、高分子物理吸着の必要性は更に高まることが予測され、本研究成果は高分子物理吸着の理解に一石を投じることができた。

付録

A. α -アルミナの SEM 画像と XRD スペクトル

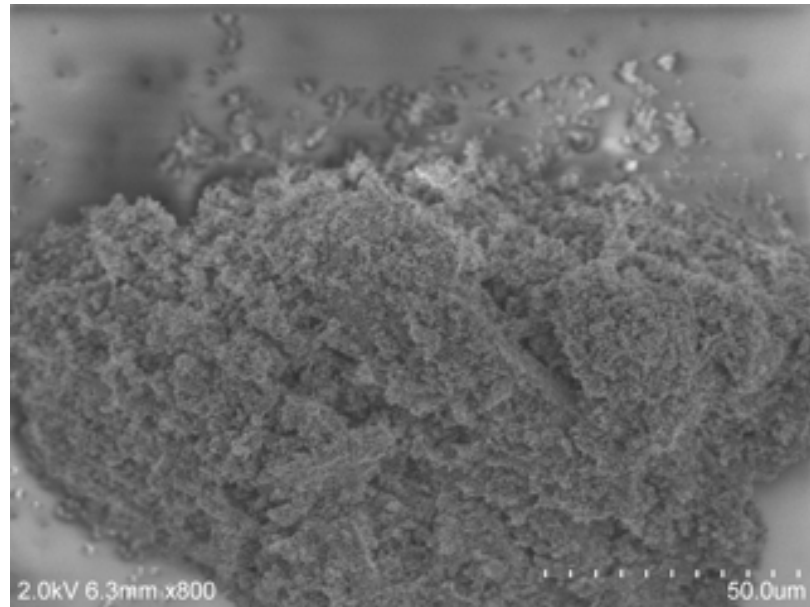


Figure A-1. SEM image of α -alumina.

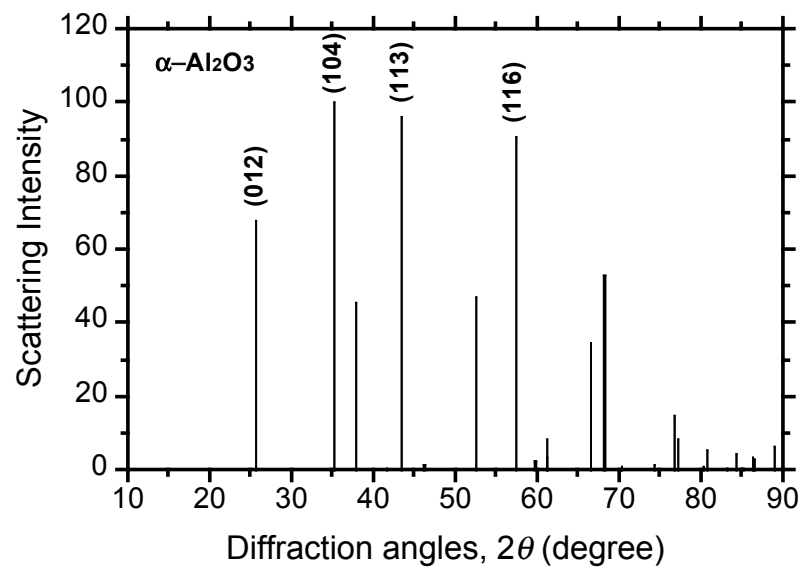


Figure A-2. XRD spectra of α -alumina.

B. フルオレンのループアウト部分と Kuhn 長の相関

PF8 表面吸着後、ループアウト構造は重合度の増加に伴い増加傾向にあることが分かり、ループアウト構造の自由度が β 相形成に重要であることが示唆された。そこで、1 本の高分子鎖の最大ループアウト部分は FL 分子何個分に当たるのかを調べる。これを調べることでループアウト部分の自由度と Kuhn 長を関連付けることができ、 β 相構造形成の因子を定性的及び定量的示すことが可能になる。

算出方法

分別沈殿法により分子量分画した PF8 (DPn53, 97, 200) の最大ループアウト構造を算出した。1982 年 Gennes により最大ループアウト数は $R_F=N^{3/5}$ で表現されることが報告された (N はモノマー数/鎖である)^{1,2}。

結果及び考察

0.25wt% 25 °C の β 相分率を参考にして、Table B-1 に重合度に対するループアウト構造の最大値及び β 相分率、Figure B-1, B-2 にそれぞれのプロットを示す。

Table B-1. Maximum of loop out structure.

DPn	$R_F=N^{3/5}$	β -phase
53	11	≈ 0
97	16	34
200	24	36

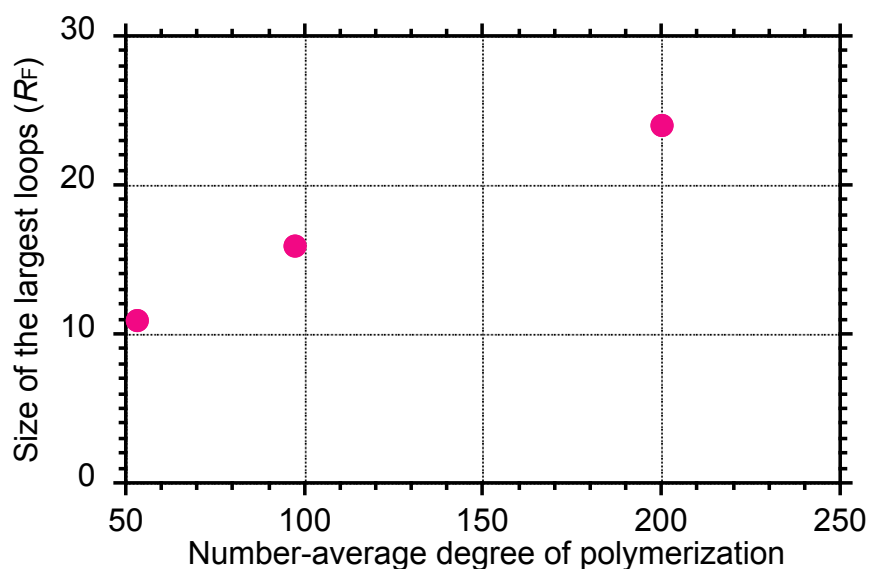


Figure B-1. Relationship of the DPn and R_F .

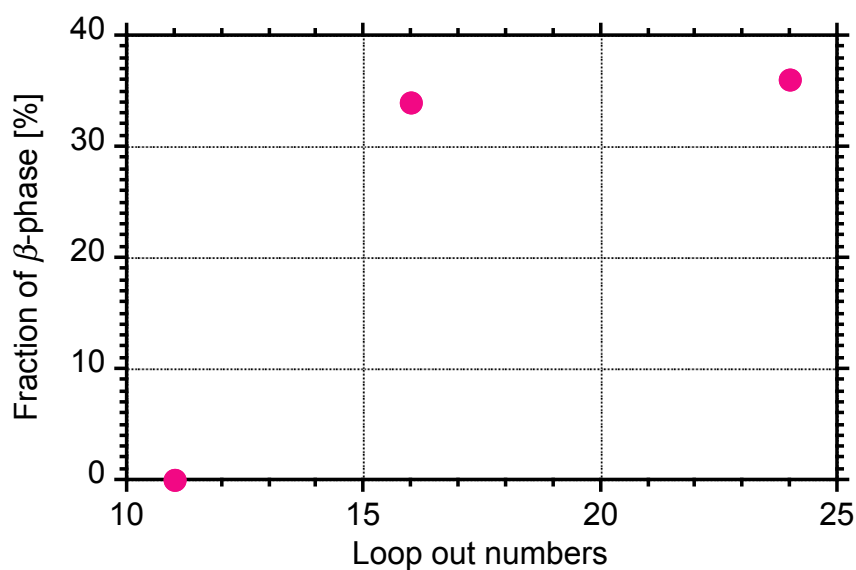


Figure B-2. Relationship of loop out numbers and fractions of the β -phase.

最大ループアウト数 R_F はそれぞれの重合度に対して DPn53 で 11、DPn97 で 16、DPn200 で 24 である。PF8 の持続長 q はトルエン中で 10 nm であるので、モノマー換算すると FL 約 13 個分である。これから、 q を超えた場合はループアウト構造の自由度が著しく増加することで、隣り合うループアウト部分同士が vdW 力によりパッキングする。結果、 β 相分率が増加したと考えられる。一方、DPn53 は q 値以下であることからループアウト構造は殆ど形成しない、ま

たは一時的に形成するが高分子固有の剛直性によりほぼ棒状になる。そのためループアウト構造形成が困難であり自由度が小さいため、 β 相を殆ど形成しなかったと考えられる。

参考文献

1. de Gennes, P. G. Polymers at an interface. 2. Interaction between two plates carrying adsorbed polymer layers. *Macromolecules* **1982**, *15*, 492-500.
2. Chervanyov, I. A.; Egorov, A. S. Interaction between irreversibly adsorbed polymer layers: Is the mean field picture really inadequate?. *Phys. Rev. E* **2004**, *69*, 041801-1-041801-5.

C. γ -アルミナ表面におけるペンタマーの収束

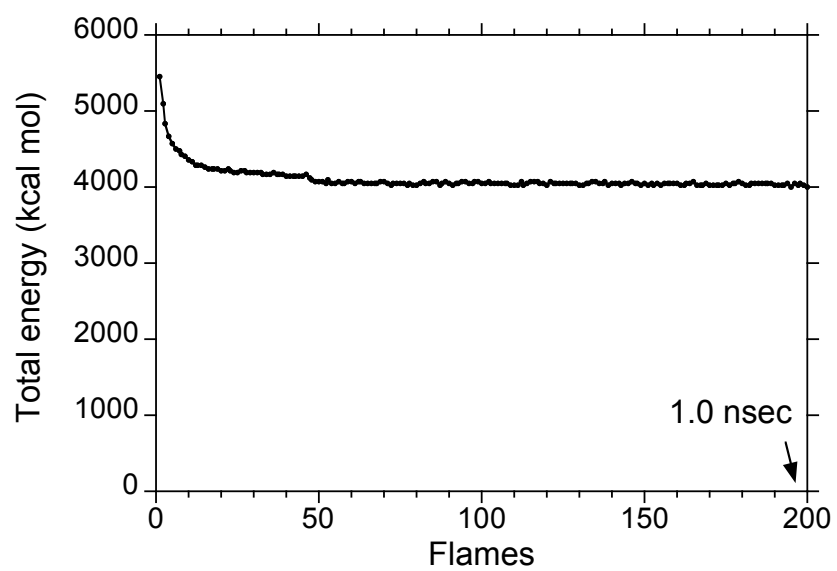


Figure C1. Convergence of 5-mer of fluorene on γ -alumina.

D. フルオレンダイマーの 2 面角依存性

MP2 計算を用いてフルオレンダイマーの 2 面角とマリケン電荷の相関を計算したグラフを Figure D1, D2 に示す。

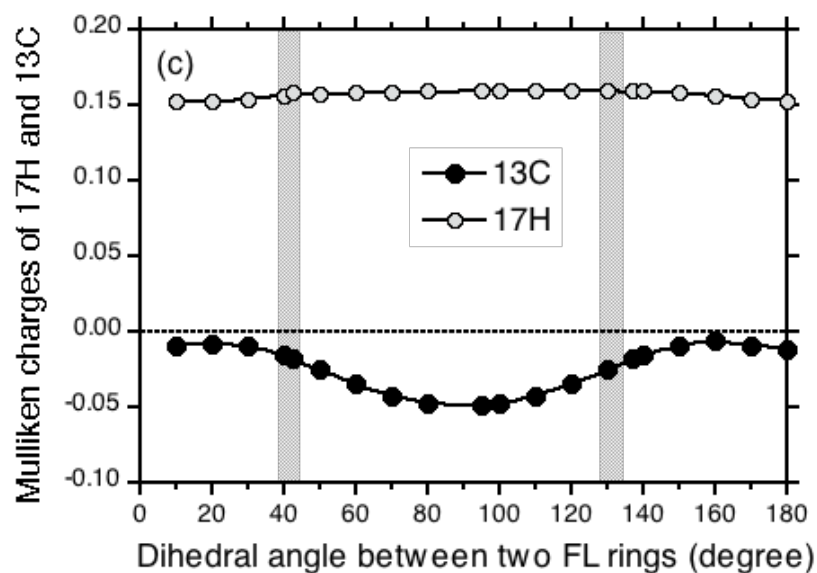


Figure D1. Relationship of dihedral angles between two FL rings and Mulliken charges of 17H and 13C.

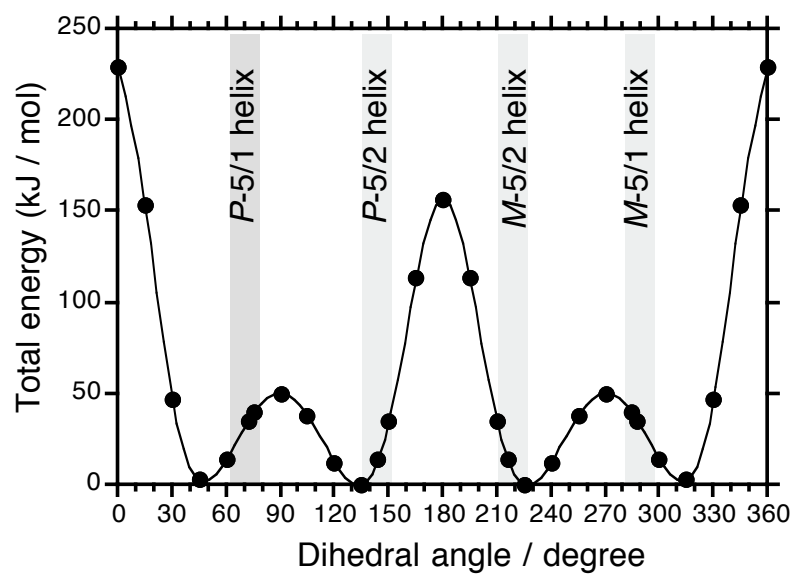


Figure D2. Relationship of dihedral angles and total energy (kJ/mol).

研究業績

【投稿論文】

1. Molecular Weight Dependent Physisorption of Non-Charged Poly(di-octylfluorene) onto the Neutral Surface of Cuboidal γ -Alumina in Toluene: Experimental and Simulation Study.

全著者名: Kazuki Yamazaki, Ayako Nakao, Nozomu Suzuki, and Michiya Fujiki.

雑誌名: *Polymer Journal*, in press.

DOI : 10.1038/s41428-018-0046-6.

【共著論文】

1. Suzuki, N.; Matsuda, T.; Nagai, T.; Yamazaki, K.; Fujiki, M. Investigation of the Intra-CH/ π Interaction in Dibromo-9,9'- dialkylfluorenes. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6593-6599.

【外部発表】

1. ポスター発表

○山崎一樹、中尾亜矢子、藤木道也

P-32 狭分子量ポリフルオレンを用いた金属酸化物への液相物理吸着:紫外可視吸収/蛍光分光法による吸着挙動の実時間追跡

2015 年 11 月 19 日 第 29 回日本吸着学会研究発表会

徳島大学 常三島キャンパス

2. ポスター発表

○山崎一樹、藤木道也

2Pf036 セラミックス表面に液相物理吸着したポリ(9,9-ジアルキルフルオレン): 高次構造のアルキル側鎖依存性

2016 年 9 月 15 日 第 65 回高分子討論会

神奈川大学 横浜キャンパス

謝辞

本論文は、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 高分子創成科学研究室における、2015 年 4 月から 2018 年 3 月までの研究成果をまとめたものである。

本研究を行うにあたり、博士後期課程において、常に親切丁寧なる御指導、御鞭撻、未知の領域に挑戦することの大切さを教育して頂きました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 高分子創成科学研究室 藤木道也教授に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

論文審査にあたられ、界面科学、産業応用の観点、厳密な言葉の使い方等多くの有益な御指導、御助言を頂きました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 先進機能材料研究室 藤原裕 教授に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

論文審査にあたられ、研究に対するモチベーションの維持、物理吸着シミュレーションの学識等、多くの有益な御指導、御助言を頂きました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 分子複合系科学研究室 上久保裕生教授に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

論文審査にあたられ、高分子合成及び高分子物性、プレゼンテーションの方法、モノの観察の仕方等、多くの有益な御指導、御助言を頂きました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 ナノ高分子材料研究室 網代広治特任准教授に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、結果を予測して行動することの大切さ、何事にも諦めないこと等、学問の礎を教育し、多岐に渡り御指導して下さいました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 生体適合性物質科学研究室 谷原正夫 元教授に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、言葉及び説明の大切さ、基礎基本の重要性、熟慮した研究計画等、多くの時間を学生教育に注ぎ込んで下さいました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 高分子設計化学研究室 安藤剛准教授に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

研究生活において、懇切丁寧な指導、御助言、進路相談、ラボステイのお世話をして頂きました日本ミシュランタイヤ株式会社 中尾亜矢子 博士に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

計算化学実験において、懇切丁寧な指導、御助言、計算化学実験の面白さ、学生教育に対する熱意を教えてくださいました立教大学 鈴木望 助教に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

親切な御指導、測定に御協力して頂いた小池徳貴技官、河端俊介技官、西川嘉子技官、浅野間文夫技官、片尾昇平技官、藤原正裕技官に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

マテリアルスタジオの分子動力学シミュレーションソフト使用において、非常に親切な御指導、御提案、ディスカッションをして頂いたダッソー・システムズ 弘瀬大地 様に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます

本研究室の研究生活において、有益な御助言や激励を頂きました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 高分子創成科学研究室 王来兵博士、NOR AZURA BINTI ABDUL RAHIM 博士、郭思博博士、JALILAH ABD JALIL 修士、加藤友香修士、桂田陽太修士、吉田圭佑修士、長井俊樹修士、吉本翔成修士、DUONG THI SANG 修士、上手大暉学士、横倉亜唯学士、大久保明日香学士、岡崎峻学士、緒方七海学士、谷本早苗秘書に深く感謝致しますと共に厚く御礼申し上げます。

最後に私の進路を常に支援し、暖かく見守ってくれた父 康樹、母 智恵、姉 碧、弟 宏樹に心から感謝します。