

論文内容の要旨

博士論文題目：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

氏 名：山崎 一樹

鎖状高分子の物理吸着に関する研究は、1953年 Simha, Frish, Eirich らの、溶液中では糸鞠状の形態をとる屈曲性高分子が表面では大きく形態が変化するとの理論研究が契機となっている。しかしながら分子論的観点に基づいた検証実験は極めて困難で、未解明の課題が数多く残されている。2015年中尾-藤木は、吸着剤に直径 $0.5 \mu\text{m}$ の球状アモルファスシリカを、吸着質には、溶液中、固体中、吸着表面でも強発光性を示す半屈曲性 π 共役高分子であるポリ(*n*-ジオクチルフルオレン)(PF8)を用いて、PF8 の分子量効果や溶媒効果を含む鎖状高分子の物理吸着現象の全体像を実験的に明らかにすることに成功した。しかしながら、用いた PF8 の分子量分布が3ないし5とかなり大きいため、物理吸着現象に対する高分子性や、結晶性表面に対する吸着挙動を解明することが課題として残されていた。そこで本学位論文では、狭分子量分布の PF8 を分子量分画法により単離し、結晶性アルミナ表面に対する物理吸着現象を実験と計算の両面から明らかにすることを目的とし、以下の知見を得た。

1. 液相物理吸着実験

PF8 の高分子性を調べるために狭分子量分布を吸着試料とした高次構造の分子量依存性、物理吸着現象の後期過程の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。分別沈殿法を用いて分子量分画し、3種類の狭分散度 PF8 を得ることに成功した。高秩

序構造をとる β 相の分光学的分率は、重合度の増加に伴って増加傾向にあった。その原因として、*n*-オクチル側鎖と PF8 のループアウト部分の 2 つの構造的要因が働いていることが明らかになった。

2. 液相物理吸着シミュレーション

分子動力学 (MD) 計算及び量子化学(QM)計算を用いて、PF8 の物理吸着シミュレーションならびに表面吸着した PF8 の高次構造及びマリケン電荷を計算した。MD 計算から、PF8 がアルミナ表面に物理吸着する前は PF8 とトルエン分子とは CH/ π 相互作用や π/π 相互作用により溶媒和しているが、吸着後はトルエンが *n*-オクチル基から脱溶媒和し、*n*-オクチル基がフルオレン環よりも優先的に表面吸着した。さらに MP2 法による PF8 とアルミナ等のマリケン部分電荷から、オクチル基は C(δ^-)-H(δ^+)、アルミナは Al(δ^+)-O(δ^-)であり、オクチル基とアルミナは多点で CH/O 相互作用することが、自発的な物理吸着現象として実験的に観測されていることが示唆された。またフルオレン環同士は CH/CH の立体反発により非平面構造になると考えられてきたが、引力的な分子内 CH/ π 相互作用も PF8 主鎖の自発的な捻れの一因であることが示唆された。

本知見から、アルミナのみならずシリカやチタニアなどの金属酸化物などの吸着材に対して、PF8 のみならず他の π 共役高分子や屈曲性高分子、剛直高分子などの吸着質との物理吸着挙動にも適用できる可能性があり、高分子化学、材料科学、表面化学などの工学関連分野で学術的に大きな意義を持つとともに、高分子と金属酸化物の複合材料の設計指針として大きな波及効果が期待できる。

氏名	山崎 一樹
----	-------

(論文審査結果の要旨)

半屈曲性 π 共役高分子で、溶液中、固体中、吸着表面でも強発光するポリ(*n*-ジオクチルフルオレン)(PF8)を用いて液相物理吸着実験及び分子動力学計算、量子化学計算を行った。2015年に中尾-藤木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 を用いて物理吸着挙動を報告したが、分子量分布が大きく正確な高分子性を明らかにできなかった。本論文では、分子量分画した狭分子量分布の PF8 と結晶性アルミナ表面との弱い分子間相互作用によって自発的に物理吸着することを実験及び計算から明らかにした。

1. 液相物理吸着実験

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、物理吸着現象の後期過程の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。分別沈殿法を用いて分子量分画し、狭分散度の PF8 を 3 種類得た。高秩序 β 相分率は重合度の増加に伴って増加傾向にあった。その原因として、*n*-オクチル側鎖と PF8 のループアウト部分の 2 つの要因が働いていることが明らかになった。

2. 液相物理吸着実験

分子動力学計算(MD)及び量子化学(QM)計算を用いて、PF8 の物理吸着シミュレーションならびに表面吸着した PF8 の高次構造及びマリケン電荷をシミュレーションした。MD 計算から、PF8 はアルミナに物理吸着する際、オクチル基がフルオレン環よりも優先的に表面吸着した。また、吸着前は PF8 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した。よってオクチル基とアルミナが分子間で相互作用していることを明らかにした。MP2 法による、PF8 とアルミナ等の全マリケン電荷計算から、オクチル基は C(δ^-)-H(δ^+)、アルミナは Al(δ^+)-O(δ^-)であり、オクチル基とアルミナは多点で CH/O 相互作用することにより物理吸着することが示唆された。またフルオレン環同士は CH/CH 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 本論文では半屈曲性 π 共役高分子の液相物理吸着において、アルミナ表面とオクチル側鎖基の間に、弱い反対部分電荷どうしの C(δ^-)-H(δ^+)/Al(δ^+)-O(δ^-)分子間相互作用の関与を実験及び MD/QM 計算より明らかにしたものである。よって本研究で得られた知見は、高分子の物理吸着の分野において、工学的に大きく貢献するものである。よって審査委員一同は 本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものとして認めた。