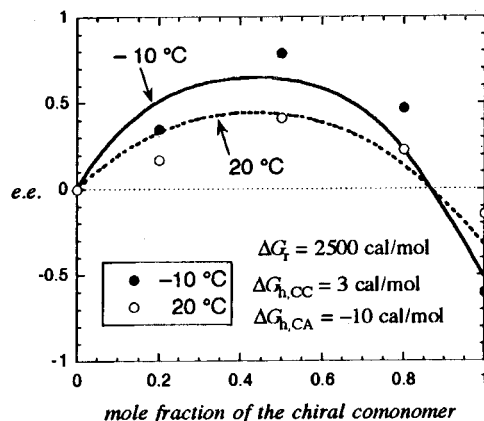


大阪大○佐藤尚弘、立命館大 寺尾 憲・寺本明夫、NTT 藤木道也・中島 寛、
国際基督教大 Jurian R. Koe、名古屋大 森野一英・前田勝浩・八島栄次・岡本佳男

らせん高分子は、一般に僅かな不斉な摂動によって敏感にそのらせん構造を変化させる。その鋭敏さは、化学結合で繋がった隣接モノマー単位間の協同的な相互作用に起因しており、僅かな外部条件の変化に呼応してその旋光性が変化するため、らせん高分子は光学メモリー・スイッチとしての利用が期待されている。

側鎖に不斉中心を有するキラルなモノマーと光学不活性な側鎖を持つアキラルなモノマーをランダムに共重合させたらせん高分子は、その協同性によりしばしばキラルモノマーの僅かな導入によって急激に旋光性・円二色性が増加する。ポリイソシアナートがその代表例で、その挙動は(強磁性体系に対して提案された)イジングモデルに基づく理論によって議論されている。これに対して、最近ポリシランやポリアセチレン誘導体のキラル・アキラルランダム共重合体において、モノマー組成の変化によってらせんのセンスが反転する例がいくつか報告された。このらせん反転挙動は、従来の理論では説明できない。そこで、本報告では従来のイジングモデルに基づく理論の改良を行い、種々のらせん高分子のキラル・アキラルランダム共重合体における旋光性・円二色性を統一的に議論する。

らせん高分子中の各モノマー単位は、左あるいは右らせん状態のどちらかをとる。その2状態の出現確率は光学活性側鎖と主鎖間、あるいは隣接モノマー単位に結合している側鎖間のキラル相互作用によって決定される。共重合体の隣接側鎖間の相互作用には、キラル-キラルモノマー (CC)、キラル-アキラルモノマー (CA)、およびアキラル-アキラルモノマー (AA) 間の3種類の相互作用が存在し、このうち前者2種類の相互作用が、各モノマー単位の左右らせん状態を差別化する。従来の理論では、左右らせん状態の自由エネルギー差($2\Delta G_h$)は1種類しか考慮しておらず、したがって組成によるらせん反転は予言できなかった。今回の理論では、CCおよびCA間の2種類の自由エネルギー差を考慮して、実験との比較を行った。上図には、例としてあるポリ(ジアリルシラン)ランダム共重合体の enantiomer excess (e.e.)量の組成依存性の実験と今回の理論の比較を示す。



ポリ(ジアリルシラン)共重合体の e. e. の組成依存性

202 Color-tunable Circularly Polarized Photoluminescent Polyfluorenes by Modifying the Stereo-center in the Side Chains

Hong-Zhi Tang^a, Michiya Fujiki^{a,b}, Masao Motonaga^a, Keiichi Torimitsu^b,
and Zhong-Biao Zhang^{a,b}

^aCREST-JST and ^bNTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation

Spin-coated thin solid films of polyfluorenes (PFs **2S**, **3S**, and **3R**) bearing chiral alkyl side chains on quartz substrates have been characterized using UV-visible, circular dichroism (CD), photoluminescence (PL) and circularly polarized photoluminescence (CPPL) spectroscopies. Significant changes were observed when the films were treated with thermal annealing in spectroscopies. The PFs give high dissymmetry factors in absorption and emission, and especially, the stereo-center in the side chains on helical PFs was demonstrated to tune the emissive color (blue from **2S** or almost pure green from **3S** and **3R**) of the CPPL.

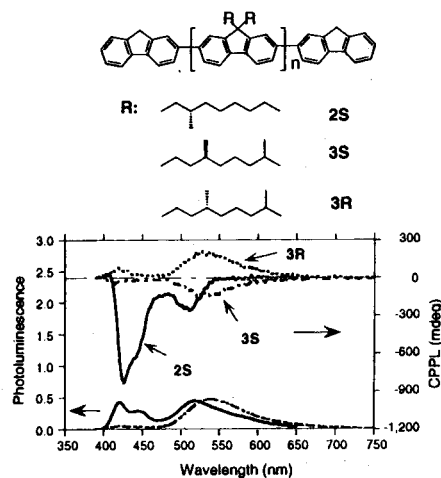


Fig. 1. CPPL and PL spectra of the annealed thin solid films.