

(論文内容の要旨)

芳香族共役系高分子は導電性や発光性を有することで知られており、近年、有機ポリマー発光ダイオード (LED)、有機薄膜トランジスタ (TFT)、有機太陽電池や電解質膜など、新規の電子・光機能材料として実用化が期待されている。共役系高分子は主鎖に沿って一次元的に広がった π 電子系をもつため、異方的な導電性や光学特性を発現することが期待される。共役系高分子用いたデバイスの機能はその構造に大きく依存するため、それらの一次構造および高次構造を制御することは主鎖のもつ本来の一次元性を発現する上でもきわめて重要である。

液晶は結晶の秩序と液体の流動性を併せ持つ機能性材料であり、さまざまな分子間相互作用を制御することによって多種多様な自己集合構造を構築することが可能である。また、これらの配向状態では、外力のオン・オフによる分子配向に伴う電気的および光学的性質における異方性の制御も期待できる。これまでに数多くの液晶性共役系高分子が合成されており、ラビング・電場・磁場などの外場応力を用いてそれらを巨視的に配向することで、電気的および光学的物性における異方性や直線偏光性が得られている。

らせん構造を有する共役系高分子は、分子ソレノイド、二次非線形光学 (SHG) 材料あるいは円偏光材料などへの利用が期待される。しかしながら、らせん状芳香族共役系高分子の合成に関する報告は数少ない。本研究では共役系高分子の超階層構造制御を目的として、ポリメタフェニレン誘導体に着目し、その自己組織化におけるらせん形態の構築およびその不斉反応場への応用について検討した。

本研究では、ポリメタフェニレン誘導体が主鎖のらせん構造に基づくディスコチック液晶性を発現することを明らかにするとともに、その自己組織化におけるらせん状高次形態の構築およびその不斉反応場への応用について検討した。本論文は五章から成り立っている。

緒論では、研究の背景と目的について述べている。ポリアセチレンをはじめとする共役系高分子の歴史とその導電性や発光性についてふれ、近年の分子エレクトロニクスの発展に伴う共役系高分子の位置づけや重要性について述べている。次に、共役主鎖の配向制御を目的とした液晶性共役系高分子の合成やその巨視的配向に伴う電気・光物性における異方性の発現とその研究状況を述べている。

第一章では、共役系高分子に強誘電液晶性を付与することを目的として、側鎖に含フッ素不斉中心型のキラル液晶基を有するポリパラフェニレンおよびポリメタフェニレン誘導体を合成した。合成したポリマーは強誘電液晶相に特有なキラルスメクチック C 相を示し、自発分極の値はそれぞれ 120 および 200 C/cm²であった。さらに、電場を印加することで通常の液晶基をもつ当該ポリマーに比べて 100 倍近く高速な応答挙動を示した。また、これらのポリマーは電場を切った後でも残留分極によって液晶相を保持することがわかり、メモリー特性を有することが示された。

第二章では、側鎖にキラルアルキル基を有するポリメタフェニレン誘導体を合成した。合成したポリマーは等方相まで加熱後、ゆっくりと冷却することでウィスカー状の自己組織化集合体を示した。偏光顕微鏡観察および X 線回折測定の結果より、これらは主鎖のらせん構造からなるヘキサゴナルカラムナール液晶相であり、ウィスカーはらせん状の主鎖が互いに平行に自己組織化することで形成することが分かった。また、円偏光スペクトル測定の結果、主鎖のらせん方向は一樣であることを確認した。このウィスカーは偏光蛍光性を示すとともに、キラルアルキル基が R 体と S 体とではコットン効果の符号が異なり、互いに逆の円偏光

二色性を示すことが分かった。これらのポリマーは、分子ナノワイヤーとして分子エレクトロニクスやシグナル増幅などへの応用が期待される。

第三章では、側鎖置換基の違いによるさまざまな自己組織化構造および高次形態の構築を目的として、側鎖にアルキル鎖長の異なる直鎖または分岐アルキル基を導入したポリメタフェニレン誘導体を合成した。ポリマーは主鎖のらせん構造に基づくエナンチオトロピックなディスコチック液晶性を示した。偏光顕微鏡観察において、直鎖アルキル基を置換したポリマーではヘキサゴナルカラムナー相やディスコチックラメラ相からなるモザイク組織、分岐アルキル基を置換したポリマーではヘキサゴナルカラムナー相からなるウィスカー組織、またはスメクチック相からなるバトネット組織が観察された。本研究により、ポリメタフェニレン誘導体の自己組織化によって、さまざまな液晶相と形態を有するらせん状自己組織体が形成することを明らかにした。

第四章では、側鎖にフェニルシクロヘキシル (PCH) 系もしくはシアノビフェニル (CB) 系液晶基を置換したポリメタフェニレン誘導体を合成した。合成したポリマーはいずれも主鎖のらせん構造に基づくエナンチオトロピックなディスコチック液晶性を示し、PCH 系液晶基を置換したポリマーはディスコチックネマチック相およびディスコチックラメラ相を、また CB 系液晶基を置換したポリマーはディスコチックネマチック相およびヘキサゴナルカラムナー相を示した。また、液晶状態で 12 テスラの磁場を印加することによって、ポリマーの巨視的配向を行った。磁場配向後、ガラス転移させたサンプルについて X 線回折測定を行った結果、いずれのポリマーも主鎖のらせん構造のカラムが磁場に垂直に配向していることが確認され、外部磁場により液晶性らせん状芳香族共役系高分子の巨視的配向が制御できることが示された。

第五章では、側鎖にキラル置換基を有するポリメタフェニレン誘導体を合成し、そのポリマー薄膜をキラルテンプレートとして用いることで、低分子ネマチック液晶へのらせん誘起を試みた。偏光顕微鏡観察下、ポリマーテンプレート上に展開したネマチック液晶に指紋状模様が現れ、ポリマー表面のアンカリング効果によりキラルネマチック相へと転移する様子が確認された。さらに、ここで誘起されたキラル液晶を不斉反応場としてアセチレンを重合することで、液晶のらせん構造を写し取ったヘリカルポリアセチレンを合成することに成功した。これらにより、らせん状高分子をテンプレートとして用いることで、液晶相へのキラル誘起と、異なる共役系高分子へのらせん構造の付与が可能となることを明らかにした。

最後に、結論として本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ポリメタフェニレンを主鎖骨格とするらせん状共役系高分子の合成とその高次構造制御、および不斉反応場への応用を目指して行った研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 含フッ素不斉中心型のキラル液晶基を側鎖に有するポリフェニレン誘導体を合成した。当該ポリマーは強誘電液晶性を示すとともに、液晶相の配向において高速電場応答性と、残留分極に基づくメモリ特性を有することを明らかにした。
2. キラルアルキル基を側鎖に有するポリメタフェニレン誘導体は、主鎖のらせん構造からなるディスコチック液晶性を示し、さらに自己組織化することで特異なウィスカー形態を発現することを見出した。
3. アルキル鎖長の異なる直鎖状および分岐状アルキル基を側鎖に導入したポリメタフェニレン誘導体を合成した。ポリマーはいずれも主鎖のらせん構造に基づく種々の液晶相と形態を有するらせん状自己組織体を形成することを明らかにした。
4. 液晶基を側鎖にもつポリメタフェニレン誘導体は、主鎖のらせん構造に基づくディスコチック液晶性を示した。液晶状態で 12 テスラの磁場を印加して、巨視的配向を達成した。
5. キラルアルキル基を側鎖にもつポリメタフェニレン誘導体の薄膜をキラルテンプレートとして、低分子ネマチック液晶へのらせん誘起を実現した。誘起したキラル液晶を不斉反応場として、新たにヘリカルポリアセチレンを合成することを可能とした。

本論文は、ポリメタフェニレン誘導体が主鎖のらせん構造に基づくディスコチック液晶性を発現することを見出すとともに、その自己組織化による高次構造体の構築と、外部磁場による巨視的配向を実現している。さらに、らせん状共役ポリマーをキラルテンプレートとして、液晶へのキラル誘起および不斉液晶場への応用を明らかにしており、これらの成果は学術上および實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 2 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。