

(論文内容の要旨)

本論文は、ヘリカルポリアセチレンの形態と配向を制御するため、様々な不斉液晶反応場を調製し、そこでアセチレン重合を行うとともに、ヘリカルポリアセチレンの形成メカニズムについてまとめたものであり、序論、5章および結論から成り立っている。

序論では、液晶反応場でのアセチレン重合について、その研究背景を概観している。また、本研究の目的と位置づけを述べ、本論文の構成と内容を要約している。

第1章では、ヘリカルポリアセチレンの合成とその高次構造について考察した。また、ヘリカルポリアセチレンの合成方法、および合成に至るまでの経緯をまとめた。キラルネマチック液晶はネマチック液晶にキラル分子をキラルドーパントとして添加することで調製した。キラルネマチック液晶を不斉液晶反応場とすることで、ヘリカルポリアセチレンを合成した。走査型電子顕微鏡の観察や円偏光二色性スペクトルの測定を通じて、ヘリカルポリアセチレンは、高分子鎖のねじれから巨視的なスパイラル形態に至るまで階層的な高次構造を有することを明らかにした。高分子構造におけるらせん状階層性の形成は合成高分子では極めて稀であることが示された。

第2章では、キラルビナフチル誘導体の2,2'位を架橋したブリッジ体と、2,2'位を架橋していないオープン体を合成し、これらをキラルドーパントとしてネマチック液晶に添加し、誘起キラルネマチック液晶を調製した。これらのキラルネマチック液晶を反応場として合成したヘリカルポリアセチレンは、そのフィブリルのねじれが互いに逆であった。ビナフチル誘導体は同じキラリティであってもビナフチル環の二面角が90度を境として、cisoid型とtransoid型と二つの構造が存在する。このcisoid型とtransoid型により、同じキラリティを有するにも関わらず、互いに逆向きのらせんを誘起することが示された。つまり、ヘリカルポリアセチレンのらせん方向は反応場として用いるキラルネマチック液晶のねじれ方向により決定され、キラルドーパントの立体配置や二面角の違いを利用してヘリカルポリアセチレンのらせん方向を制御できることを明らかにした。

第3章では、不斉液晶反応場におけるヘリカルポリアセチレンの形成メカニズムを考察した。まず、反応場であるキラルネマチック液晶の高次構造を偏光顕微鏡観察により明らかにした。次に、キラルネマチック液晶とヘリカルポリアセチレンの形態上の相関について調べ、以下の知見を得た。(1) ヘリカルポリアセチレンのフィブリルの束間の距離は、キラルネマチック液晶の半ピッチに相当する。(2) ヘリカルポリアセチレンのフィブリルとキラルネマチック液晶のらせん軸は直交する。(3) ヘリカルポリアセチレンのフィブリルのらせん方向と、キラルネマチック液晶のねじれ方向は互いに逆向きである。これらの3つの知見に加えて、ポリアセチレンは液晶の配向ベクトルに沿って成長する事実を考慮することで、キラルネマチック液晶中におけるヘリカルポリアセチレンの形成メカニズムを提案した。

第4章では、キラルネマチック液晶の配向方向を調節し、ヘリカルポリアセチレンの成長方向を水平および垂直に制御した。母液晶と同様のメソゲンコアをメチレン鎖でつないだ二量体液晶を垂直配向ドーパントとして合成した。次にらせん誘起力の異なる種々のキラルドーパントを合成した。垂直配向ドーパントを用いることで、ホメオトロピックネマチック液晶を調製し、これを反応場とすることで垂直配向ポリアセチレンを合成した。さらに、ホメオトロピックネマチック液晶にキラルドーパントを添加し垂直キラルネマチック液晶を調製し、反応場とすることで垂直配向ヘリカルポリアセチレンを合成した。添加するキラルドーパントの量や種類を変化させることで、キラルネマチック液晶のらせんピッチを調節できることがわかった。一方、フィブリルの束が強くねじれた、より短いらせんピッチを有する反応場では、フィブリルが束を形成しない、いわゆるバンドルフリーな垂直配向ヘリカルポリアセチレンを合成することができた。

これらにより、垂直配向ドーパントとキラルドーパントの種類や添加量を最適化することで、水平および垂直キラルネマチック液晶を調製でき、これを反応場とすることでヘリカルポリアセチレンの成長方向を水平および垂直に自在に制御できることを見いだした。

第5章では、水平および垂直配向ヘリカルポリアセチレンの形成メカニズムの共通点と違いを考察した。4章で明らかになったように、垂直配向ドーパントとキラルドーパントの組成を変化させることで水平あるいは垂直キラルネマチック液晶を調製できる。水平および垂直キラルネマチック液晶の偏光顕微鏡の観察を行い、それらの界面構造の違いを明らかにした。水平キラルネマチック液晶は自由表面では指紋状組織を、液晶内部ではGrandjean組織を示した。つまり、液晶のらせん軸は自由表面では膜面に対して水平であり、液晶内部では垂直であることがわかった。

ヘリカルポリアセチレンは指紋状組織上で成長する場合、つまり、成長面が一層しかない反応場ではフィブリルが水平に成長すると考えられる。一方、垂直キラルネマチック液晶は自由表面および液晶内部で指紋状組織を有するため、らせん軸が液晶膜面に対して水平に積み重なった構造をとる。すなわち、フィブリルの成長面が液晶膜面に対して垂直に配向していることが、垂直配向ヘリカルポリアセチレンを与える理由であることを明らかにした。

水平および垂直キラルネマチック液晶の配向構造の解析、および3章で述べたキラルネマチック液晶とヘリカルポリアセチレンの形態上の相関を元に、水平配向と垂直配向ヘリカルポリアセチレンの形成メカニズムを統一的に明らかにした。

結論では、本研究で得られた知見と成果を要約した。本研究を通じて、不斉液晶反応場を用いることでヘリカルポリアセチレンの形態と配向を制御できることを明らかにするとともに、ヘリカルポリアセチレンの形成メカニズムを提示した。ここで示された形成メカニズムは、広く不斉液晶反応場での重合や汎用ポリマーの合成においても有用な指針になる得るものと期待される。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ヘリカルポリアセチレンの形態と配向の制御を目的として、様々な不斉液晶反応場を調製しそこでアセチレン重合を行い、得られた結果とヘリカルポリアセチレンの重合機構についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. キラルビナフチル誘導体の 2,2'位を架橋したブリッジ体と、2,2'位を架橋していないオープン体を合成し、これらをキラルドーパントとしてネマチック液晶に添加し、誘起キラルネマチック液晶を調製した。これらのキラルネマチック液晶を反応場として合成したヘリカルポリアセチレンは、そのフィブリルのねじれが互いに逆であることが示された。ヘリカルポリアセチレンのらせん方向は、反応場であるキラルネマチック液晶のねじれ方向により決定されること、またそのためキラルドーパントの立体配置や二面角の違いを利用してヘリカルポリアセチレンのらせん方向を制御できることが明らかになった。
2. 走査型電子顕微鏡の観察や円偏光二色性スペクトルの測定により、ヘリカルポリアセチレンは高分子鎖のねじれから巨視的なスパイラル形態に至るまで階層的な高次構造を有することが明らかにされた。次に、偏光顕微鏡観察によりキラルネマチック液晶の高次構造を考察した。キラルネマチック液晶とヘリカルポリアセチレンの形態上の相関を明らかにすることで、ヘリカルポリアセチレンの重合機構を提案した。
3. 垂直配向ドーパントを用いることで、ホメオトロピックネマチック液晶を調製し、これを反応場として垂直配向ポリアセチレンを合成した。次に、ホメオトロピックネマチック液晶にキラルドーパントを添加しキラルネマチック液晶を調製し、これを反応場とすることで垂直配向ヘリカルポリアセチレンを合成した。垂直配向ドーパントとキラルドーパントの組成比や種類を変えることで、キラルネマチック液晶の配向方向を制御できること、これにより、ヘリカルポリアセチレンの成長方向をも自在に制御することを可能とした。さらに、垂直配向ヘリカルポリアセチレンの形態について、その形成メカニズムを明らかにした。

本論文は、種々の新規キラルドーパントや垂直配向ドーパントからなる不斉液晶反応場を用いることで、ヘリカルポリアセチレンの形態と配向を制御するとともに、ヘリカルポリアセチレンの形成メカニズムを明らかにし、広く不斉液晶反応場での重合に指針となるうる説明と理解を供した。これらの成果は学術上、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 27 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。