

(論文内容の要旨)

ポリアセチレンは、炭素と水素を基本構成単位とする代表的な共役系高分子である。単結合と二重結合が交互に存在するため、本来は絶縁体ないし半導体であるが、適当な電子受容体または電子供与体を微量添加 (化学ドーピング) することにより導電体へと転移する。通常のフィルムにおいて主鎖上の π 電子が強く共役した直鎖状平面構造をとり、そのポリエーレン鎖は束となって、フィブリルとよばれる繊維状微細結晶を形成する。そのため、ポリアセチレンは不溶・不融であり、重合後にその分子構造や形態を成形することは困難である。しかし、キラルネマチック液晶 (N*-LC) を溶媒とする不斉液晶反応場でアセチレンの重合を行うと、ねじれた液晶反応場を反映してポリアセチレン鎖にわずかにねじれが生じ、結果として高分子鎖およびその束であるフィブリルがらせん構造を有する高導電性ヘリカルポリアセチレン (H-PA) が合成することができる。H-PA は、らせん構造と高導電性を合わせ持つため、新規な電磁気的および光学的特性を有する材料として期待される。

本論文は、反応場となる N*-LC のねじれ強度やらせんの向きを変えることで、H-PA の一次構造から高次構造に至までの階層的らせん構造を制御した結果をまとめたものであり、序論、本編 3 編 8 章と結論からなる。

第 1 編 (第 1 章-第 3 章) では、ネマチック液晶 (N-LC) に N*-LC を誘起するために必要となるキラルドーパント (光学活性体) のらせん誘起力と、キラルドーパントの液晶性そのものが不斉液晶反応場に及ぼす影響を明らかにした。また、不斉液晶反応場のらせんピッチがフィブリルのバンドル直径より小さい場合、高度にねじれながらもシングルフィブリルとして得られることを見出した。

第 1 章では、軸不斉ビナフチルの 2,2' および 6,6' 位に液晶置換基を導入することで、液晶性を有する新規な四置換型キラルドーパントを合成した。新規キラルドーパントの母液晶に対する、高いらせん誘起力 ($\beta_M = 91 \mu\text{m}^{-1}$) とその液晶性からなる高い相溶性の効果で、らせんピッチが $2.2 \mu\text{m}$ の不斉液晶反応場を構築した。ねじれの強い不斉液晶反応場を用いることで、従来より強くねじれた H-PA を合成することができた。

第 2 章では、ビナフチル環の 6,6' 位に様々な芳香族置換基を直接結合させ、剛直性を高めることで周囲の母液晶に対するキラリティの波及効果を高めることを意図した。置換基をフェニル基からパラ-ヘキシルオキシ-ビフェニル基に変えることで、らせん誘起力 (β_M) は 183 から $757 \mu\text{m}^{-1}$ に増大した。特に、フェニルシクロヘキサン系液晶メソゲンコアを導入したキラルドーパントは高いらせん誘起力 ($\beta_M = 449 \mu\text{m}^{-1}$) を有するばかりか、キラルドーパントそのものが液晶性を示した。そのため、母液晶との相溶性が飛躍的に向上し、キラルドーパントとして添加できる濃度も増加した。結果として、調製した N*-LC のヘリカルピッチは 270 nm と、極めて強くねじれた液晶場を構築することができた。

第 3 章では、極限的にねじれた H-PA を合成するため、第 2 章で構築した高度にねじれたキラル液晶場 (helical pitch = 270 nm) でアセチレンの重合を行った。ヘリカルピッチの値は、H-PA のフィブリル束の直径 (約 $1 \mu\text{m}$) よりも小さいため、本液晶場で合成した H-PA はフィブリルの束を形成することなく、高度にねじれながらもシングルフィブリル (直径 $70 \sim 120 \text{ nm}$) として得られた。さらに、不斉液晶反応場のねじれの度合いと H-PA の高次構造との関係を解明した。

第 2 編 (第 4 章-第 5 章) では、外部磁場により配向制御した不斉液晶反応場でアセチレンの重合を行うことで、H-PA の構造制御を行った。

第 4 章では、重合用平底フラスコに対して、水平方向に磁場を印加した場合の N*-LC の配向挙動を調べた。巨視的に配向したモノドメイン構造の N*-LC を構築するために、らせんピッチと臨界磁場強度 (N*-LC が N-LC に転移する磁場強度) との関係を考察した。次に、磁場印加によりモノドメイン化した不斉液晶反応場でアセチレンの重合を行い、巨視的に配向した H-PA を合成した。

第 5 章では、重合用平底フラスコに対して垂直に磁場を印加して、垂直配向したモノドメインの N-LC および N*-LC 反応場を構築した。ここでアセチレンの重合を行い、垂直に配向した PA や H-PA を合成した。

第 3 編 (第 6 章-第 8 章) では、温度によりらせんピッチの変化やキラリティ反転が可能な不斉液晶場を構築し、そこでアセチレンを重合することで、重合温度の変化のみにより、H-PA のねじれの度合いや巻き方向を制御した。

H-PA 鎖のらせんの向きは、反応場である N*-LC のらせんの向きにより決定されるため、N*-LC のねじれの強さやらせんの向きを外部摂動により制御することにより、複数の N*-LC を調製する必要もなく、不斉液晶場の構築において利便性の向上も実現した。

第 6 章では、軸不斉型ビナフチルの 2,2' 位に、不斉中心型キラル部位をメチレンスパーサーを介して導入し、両キラル部位が同じ立体配置 (S) を有していても、母液晶分子に対するねじれの向きは互いに逆となることを明らかにした。温度の上昇とともに、相殺の度合いが増加し、当該ビナフチル誘導体を含む N*-LC のねじれが著しく減少する、特異な温度依存性を示すことを見出した。この N*-LC 下で温度を変化させながらアセチレンを重合することで、H-PA のねじれ度合いを示すフィブリル束間の距離が変化することを示した。さらに、上記のダブルキラル型ビナフチル誘導体と、不斉中心型キラル化合物の二種類のキラルドーパントからなる N*-LC は、温度変化に対してキラリティが反転することを明らかにした。

第 7 章では、広い温度範囲で N*-LC 相を保つ新規不斉液晶反応場を構築し、重合温度変化による H-PA のらせん制御を行った。広い液晶温度範囲を持つ N*-LC を調製するため、第 6 章で用いた N*-LC へ新たに二種類の高温 N-LC を加えることで、液晶温度範囲が広く (− 59.4 ~ 58.6 °C) かつ 20 °C 付近でキラリティ反転可能な N*-LC を調製した。この N*-LC に Ziegler-Natta 触媒を加え、低温 (4 °C) と高温 (27 °C) でアセチレン重合を行った。得られたフィルムの SEM 観察から、それぞれ右巻きと左巻きの H-PA の生成が確認された。この結果から、キラル制御可能な不斉液晶反応場を用いることで、H-PA のらせんの向きを重合温度を変えるだけで制御できることを明らかにした。

第 8 章では、軸不斉型ビナフチルの 2,2' 位に、不斉中心型キラル部位として (S)-2-octanol を導入することで、当該ビナフチル誘導体と 2 成分の N-LC を含む 3 成分系 N*-LC が温度変化により、キラリティ反転することを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

近年、共役系高分子の一次構造から高次構造へ至る超階層構造の自在制御により、従前にはない斬新な機能性を創成しようとする学術的な動きが活発になっている。特に、ヘリカルポリアセチレン (H-PA) は本来の高導電性と特異な高次らせん構造を併せ持つため、新規な材料として注目を浴びている。本論文は、H-PA の階層構造を制御するべく、不斉液晶反応場の高度化を達成し、種々の条件下で H-PA の合成を行った結果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. H-PA はらせん状構造と高導電性を併せ持つため、そのフィブリル一本の電磁氣的性質の解明が待たれている。しかし、通常の H-PA ではフィブリルが束になったフィブリルバンドルを構成していることとフィブリル自体のねじれが弱いため、物性測定が困難である。本論文では、高いらせん誘起力 ($\beta_M = 449 \mu\text{m}^{-1}$) と液晶性を併せ持つ新規ビナフチル誘導体を合成し、らせんピッチが 270 nm である極限的なねじれ構造を有する不斉液晶反応場を構築した。さらに、不斉液晶反応場のらせんピッチがフィブリルのバンドルの直径 (約 $1 \mu\text{m}$) より小さい場合、高度にねじれながらもシングルフィブリルとして得られることを見出した。
2. 液晶分子が持つ外力 (磁場) に対する配向応答性を利用し、モノドメイン構造の不斉液晶反応場を構築した。この不斉液晶場でアセチレン重合を行うことで、従来のスパイラル形態ではなく、フィブリルの束が巨視的に一方向に配向した H-PA を合成することができた。さらに、外部磁場を水平や垂直方向に印加することで、H-PA の成長方向とモルポロジーを自在に制御した。
3. H-PA のらせんの向きを制御するには巻き方向の異なる 2 種類の不斉液晶反応場が必要であるとされてきた。本論文では、温度により、らせんピッチの変化やキラリティ反転が可能な不斉液晶反応場を構築し、一種類のキラルネマチック液晶系のみで重合温度を変えるだけで H-PA のねじれの度合いや巻き方向を制御することに成功した。

以上、本論文は、高度不斉液晶反応場を用いることで H-PA の階層的ならせん構造を制御するとともに、その反応場は広く高分子合成や化学反応におけるキラリティ制御にも利用可能であることを示したものであり、学術上および実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 26 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。