

らせん制御可能な液晶場での高次ヘリカル構造をもつ 共役ポリマーの合成とその機能物性

A Synthesis of Conjugated Polymers with Higher-Ordered Helical Structures in Helicity-Controllable Liquid Crystal Field and Their Functional Properties

赤木 和夫 (AKAGI KAZUO)

京都大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

温度によりらせんピッチとキラルセンスが変化するキラル化合物を合成し、これを母液晶に添加して、温度によってらせん方向を可逆的に制御できるキラル液晶反応場を構築する。(2) らせん制御されたキラル液晶反応場により、ヘリカルポリアセチレンをはじめとする共役ポリマーの高次らせん構造を制御する。(3) 次に、光応答性部位をもつキラル化合物を適用して、光スイッチング機能をもつキラル液晶反応場を構築する。これにより、温度や光による共役ポリマーのらせん構造の制御と、円偏光発光などの新機能の発現を目指す。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：らせん制御、不斉液晶場、ヘリカル構造、共役ポリマー、機能発現

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者はこれまでにネマチック液晶を異方性反応場として用いることで、重合時に直接配向した高配向・高導電性ポリアセチレンを合成してきた。近年、キラルネマチック液晶を不斉反応場として、従来にならせん構造をもつヘリカルポリアセチレン (H-PA) を合成することに成功した。キラルネマチック液晶は、ネマチック母液晶にキラル化合物をキラルドーパントとして微量添加することで調製する。この不斉液晶場を用いた合成法では、生成物であるポリマーのらせんの向きは、キラル化合物のキラリティーを選択することで、自在に制御することも明らかになった。不斉液晶場を用いた合成は、H-PAにとどまらず、その他の化学重合や電気化学重合にも適用でき、種々の共役ポリマーにらせん構造を付与できる、他に類をみない独創的かつ汎用性の高い手法であることが示された。

2. 研究の目的

[1] 温度によりらせんの向きが変わるキラル化合物を合成し、これを母液晶に添加して、温度によってらせん方向を可逆的に制御できるキラル液晶場を構築する。[2] らせん制御された反応場により、H-PAをはじめとする共役ポリマーのらせん構造を制御する。[3] 光応答性部位をもつキラル化合物を合成して、光スイッチ

ング機能をもつキラル液晶場を構築する。これにより、温度や光によるらせん構造の制御と、円偏光発光や特異な電磁氣的性質などの新機能の発現を目指す。

3. 研究の方法

(1) 不斉中心型キラル化合物および軸不斉部位と不斉中心部位を併せ持つキラル化合物を合成する。(2) フェニルシクロヘキシル系ネマチック液晶に、キラル化合物を添加し、キラルネマチック液晶を調製する。(3) この液晶に触媒を加えて重合活性な不斉反応場を構築し、所定の重合温度に設定してH-PAの合成を行う。(4) 走査型電子顕微鏡により、H-PAのスパイラル形態を観察し、不斉液晶場との相関を検証する。(5) H-PAの導電率や電磁氣的性質を評価する。(6) キラル液晶場で種々の共役ポリマーを合成し、重合温度によるポリマーのらせん反転の有無を検証する。(7) 軸不斉キラル部位とジチエニルエテンなどの光応答性部位を結合させたキラル化合物を合成する。これをドーパントとして母液晶に加え、光照射によって可逆的にキラル反転するキラル液晶場を開発する。(8) 光応答性キラル液晶場でH-PAやらせん状共役ポリマーを合成して、光照射によりポリマーの可逆的らせん反転制御を実現する。

4. これまでの成果

- (1) 温度により可逆的にらせん反転するキラル液晶場を創成した。
- (2) 温度によりらせん反転するキラル液晶場で H-PA を合成し、そのらせん構造と形態を制御した。
- (3) キラル液晶場でのらせん構造の形成メカニズムを解明した。
- (4) 温度応答キラル液晶場での Stille クロスカップリングにより、ヘリカルポリビチオフェンフェニレン (PBTP) を合成し、そのらせん構造を制御した。
- (5) 光により可逆的にらせん反転するキラル液晶場を構築した。
- (6) 光によりらせん反転するキラル液晶場で電気化学重合を行い、ヘリカルポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) を合成し、そのらせん形態を制御した。
- (7) 形態保持炭素化法を開発し、ヨウ素ドーブした H-PA を前駆体とするヘリカル炭素化物およびヘリカルグラファイトを創成した。

5. 今後の計画

- (1) 光応答性キラル液晶場を用いて H-PA の合成とキラル制御を行う。
- (2) 光応答性キラル液晶場をクロスカップリング反応に適用してヘリカル PBTP の合成とキラル制御を行う。
- (3) 温度応答性キラル液晶場を電気化学重合に適用してヘリカル PEDOT の合成を行う。
- (4) 種々のヘリカルポリマーを前駆体として、形態炭素化法によりヘリカル炭素化物とヘリカルグラファイトを調製し、その物性評価を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) ・論文、著書: (37 件)

- 1) T. Mori, M. Kyotani, K. Akagi, "Horizontally and Vertically Aligned Helical Conjugated Polymers: Comprehensive Formation Mechanisms of Helical Fibrillar Morphologies in Orientation-Controlled Asymmetric Reaction Fields Consisting of Chiral Nematic Liquid Crystals", *Chem. Sci.*, in press.
- 2) Y. S. Jeong, K. Akagi, "Control of Chirality and Electrochromism in Copolymer-type Chiral PEDOT Derivatives by means of Electrochemical Oxidation and Reduction", *Macromolecules*, **44**, No. 8, 2418 - 2426 (2011).
- 3) T. Mori, M. Kyotani, K. Akagi, "Formation Mechanism of Helical Polyacetylene with Spiral Morphology in Asymmetric Reaction Field consisting of Chiral Nematic Liquid Crystal", *Macromolecules*, **43**, No. 20, 8363 - 8372 (2010).
- 4) M. Goh, T. Matsushita, H. Satake, M. Kyotani, K. Akagi, "Macroscopically Oriented Helical Polyacetylene Synthesized in Magnetically Aligned Chiral Nematic Liquid Crystal Field", *Macromolecules*, **43**, No. 14, 5943 - 5948 (2010) (Front Cover).
- 5) M. Goh, S. Matsushita, K. Akagi, "From Helical

Polyacetylene to Helical Graphite - Synthesis in Chiral Nematic Liquid Crystal Field and Morphology-Retaining Carbonization", *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2466 - 2476 (2010).

6) H. Hayasaka, T. Miyashita, K. Tamura, K. Akagi, "Helically π -Stacked Conjugated Polymers Bearing Photoresponsive and Chiral Moieties in Side Chains: Reversible Photoisomerization-Enforced Switching between Emission and Quenching of Circularly Polarized Fluorescence", *Adv. Func. Mater.*, **20**, 1243 - 1250 (2010).

7) K. Akagi, "Helical Polyacetylene - Asymmetric Polymerization in a Chiral Liquid Crystal Field", *Chem. Rev.*, **109**, No. 11, 5354 - 5401 (2009).

8) K. Akagi, "Advances in Liquid Crystalline Conjugated Polymers", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, No.10, 2463 - 2485 (2009) (Highlight Review).

9) T. Mori, T. Sato, M. Kyotani, K. Akagi, "Macroscopically Aligned Helical Conjugated Polymers in Orientation-Controllable Chiral Nematic Liquid Crystal Field", *Macromolecules*, **42**, No. 6, 1817 - 1823 (2009).

10) M. Kyotani, S. Matsushita, T. Nagai, Y. Matsui, M. Shimomura, A. Kaito, K. Akagi, "Helical Carbon and Graphitic Films Prepared from Iodine-Doped Helical Polyacetylene Film using Morphology-Retaining Carbonization", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, No. 33, 10880 - 10881 (2008). (Research Highlight in *Nature Mat.*, **7**, 689, (2008).

その他 27 件

- ・産業財産権等: 特許 (3 件)
- ・招待講演: K. Akagi, "From Helical Polyacetylene to Helical Graphite: Synthesis in Helical Sense-Controllable Liquid Crystal Field and Morphology-Retaining Carbonization" (Plenary Lecture), US-Japan POLYMAT 2008 Summit, Ventura, USA, August 10-13, 2008. その他 19 件
- ・国際会議発表: (43 件)
- ・国内学会等発表: (53 件)
- ・新聞発表: (3 件) 京都新聞 平成 22 年 6 月 22 日付、京都新聞 平成 22 年 7 月 5 日付、京都新聞 平成 22 年 7 月 29 日付
- ・受賞: 2010 年度日本液晶学会賞 (業績賞)

ホームページ等

和文:

<http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/research/research.html>

英文:

http://www.fps.polym.kyoto-u.ac.jp/Akagi_HP-English/research/research.html