

自己評価報告書

平成23年4月26日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2008～2012

課題番号：20225007

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文) A Synthesis of Conjugated Polymers with Higher-Ordered Helical Structures in Helicity-Controllable Liquid Crystal Field and Their Functional Properties

研究代表者

赤木 和夫 (AKAGI KAZUO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20150964

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. 研究計画の概要

(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。

2. 研究の進捗状況

(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した。これらをキラルドーパントとしてフェニルシクロヘキシル系ネマチック液晶に添加し、キラルネマチック液晶を調製した。これにより、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。重合温度のみにより、共役ポリマーのらせんの巻き方向を自在に制御できたことは、キラル液晶場による不斉重合という新しい手法を進展させる上で革新的な成果といえる。

(3) キラル液晶場でのアセチレンの界面重合について、H-PA のらせん構造の形成メカニズムを明らかにするとともに、化学的描像図を示した。

(4) 温度応答キラル液晶場での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) 光応答性キラルドーパントとして、軸不斉化合物のみならず、不斉中心型化合物も開発し、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) 不斉中心型化合物をドーパントとする光応答性キラル液晶を電気化学重合の溶媒に用いて、ローバンドギャップポリマーであるポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) へのらせん構造の付与と、スパイラル形態の巻き方向の制御にも成功した。

(7) ヨウ素ドープした H-PA を熱処理し炭素化することで、前駆体ポリマーのスパイラル形態を完全に保持したまま炭素化できることを見出し、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。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

前半の目標である、[1]温度により可逆的にらせん反転するキラル液晶場の創成、および[2]キラル液晶場での H-PA の合成とらせん制御は、予定どおり達成した。[3]キラル液晶場でのらせん構造のメカニズムを解明するとともに、キラル液晶場は[4]Stille クロスカップリング重合にも適用できることがわかり、ヘリカル芳香族共役コポリマー (PBTP) の合成とらせん制御も可能となった。後半の目標である[5]光により可逆的にらせん反転するキラル液晶場の創成も達成した。[6]光応答性キラル液晶場で電気化学重合を行い、ヘリカル PEDOT を合成し、らせん形態を制御した。らせん反転可能な不斉液晶場は、化学重合のみならず電気化学重合にも使用可能となり、汎用性がさらに深化・拡大した。

また、[7]形態保持炭素化法を開発し、ヨウ素ドーブした共役ポリマー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することに成功した。

4. 今後の研究の推進方策

二種類の外部摂動応答性キラル液晶場を新たな重合反応に適用して、不斉反応場を用いたキラル制御の多面的な展開を推進する。同時に、ヘリカル構造や形態に由来する特異な光学および電磁氣的機能の発現と評価・検討を行う。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件)

- 1) Y. S. Jeong, K. Akagi, "Control of Chirality and Electrochromism in Copolymer-type Chiral PEDOT Derivatives by means of Electrochemical Oxidation and Reduction", 査読有, *Macromolecules*, **44**, No. 8, 2418 - 2426 (2011).
- 2) T. Mori, M. Kyotani, K. Akagi, "Formation Mechanism of Helical Polyacetylene with Spiral Morphology in Asymmetric Reaction Field consisting of Chiral Nematic Liquid Crystal", 査読有, *Macromolecules*, **43**, No. 20, 8363 - 8372 (2010).
- 3) M. Goh, T. Matsushita, H. Satake, M. Kyotani, K. Akagi, "Macroscopically Oriented Helical Polyacetylene Synthesized in Magnetically Aligned Chiral Nematic Liquid Crystal Field", *Macromolecules*, 査読有, **43**, No. 14, 5943 - 5948 (2010) (**Front Cover**).
- 4) 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.*, 査読有, **39**, 2466 - 2476 (2010).
- 5) 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. Mat.*, 査読有, **20**, 1243 - 1250 (2010).
- 6) K. Akagi, "Helical Polyacetylene - Asymmetric Polymerization in a Chiral Liquid Crystal Field", *Chem. Rev.*, 査読有, **109**, No. 11, 5354 - 5401 (2009).
- 7) K. Akagi, "Advances in Liquid Crystalline Conjugated Polymers", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 査読有, **47**, No.10, 2463 -

2485 (2009) (**Highlight Review**).

- 8) T. Mori, T. Sato, M. Kyotani, K. Akagi, "Macroscopically Aligned Helical Conjugated Polymers in Orientation-Controllable Chiral Nematic Liquid Crystal Field", *Macromolecules*, 査読有, **42**, No. 6, 1817 - 1823 (2009).
- 9) 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.*, 査読有, **130**, No. 33, 10880 - 10881 (2008). (**Research Highlight in Nature Mat.**, **7**, 689, (2008). その他 23 件.

[学会発表] (計 116 件)

- ① 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 115 件 (招待講演 19 件、国際会議発表 43 件、国内学会等発表 53 件)

[図書] (計 5 件)

- 赤木和夫、須田清、"液晶性電子共役高分子の創製"、電子共役系有機材料の創製と機能開発、応用編第 8 章、シーエムシー出版、224 - 244 (2008). その他 4 件.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 2 件)
 - 取得状況 (計 1 件)
- 名称: らせん状液晶性共役高分子と発光材料
発明者: 赤木和夫
権利者: 赤木和夫
種類: 特許
番号: 4063624 号
取得年月日: 平成 20 年 1 月 11 日
国内外の別: 国内

[その他]

- ・新聞発表: (計 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 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