

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 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）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・工学研究科・教授

研究者番号：20150964

研究成果の概要（和文）： 温度や光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、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した。これを化学重合や電解重合の反応場を用いて、ヘリカルポリアセチレンやヘリカルポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）などの共役ポリマーの高次らせん構造を制御した。本研究を通じて、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に成功した。

研究成果の概要（英文）： We created chiral LC fields with thermally or optically controlled helicity. We dynamically controlled helical sense of helical polyacetylene and helical polyethylenedioxythiophene (PEDOT) that were synthesized through chemical and electrochemical polymerizations in the chiral LC fields, respectively. We achieved the control of helicity and circularly polarized luminescence of helical conjugated polymers using external forces.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	60,200,000	18,060,000	78,260,000
2009年度	34,400,000	10,320,000	44,720,000
2010年度	23,200,000	6,960,000	30,160,000
2011年度	16,800,000	5,040,000	21,840,000
2012年度	16,800,000	5,040,000	21,840,000
総計	151,400,000	45,420,000	196,820,000

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：機能性高分子、らせん制御、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、従来にない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

ル化合物を微量添加することで調製する。不斉液晶場を用いた合成では、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、自在に制御できる。本合成法は、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。

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、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) 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。次に、このキラル化合物をネマチック液晶に添加し、温度制御型キラルネマチック液晶を調製する。
- (2) キラルネマチック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。
- (3) 走査型電子顕微鏡により、H-PAのスパイラル形態を観察する。またH-PAの導電率や電磁氣的性質を評価する。
- (4) 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。
- (5) 光応答性部位をもつ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。
- (6) 光応答性キラル液晶場でらせん状共役ポリマーを合成して、光によりポリマーの可逆的らせん反転制御を実現する。

4. 研究成果

- (1) 温度により可逆的に左右らせん反転するキラル液晶場を創成した (図1)。

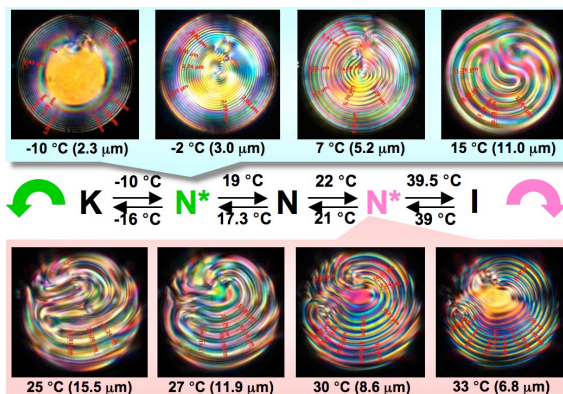


図1 温度によりキラル反転するN*-LCの偏光顕微鏡写真

- (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、そのらせん構造とスパイラル形態を制御した (図2)。

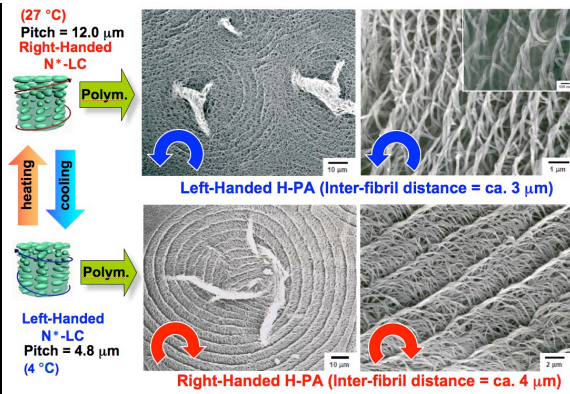


図2 重合温度によりらせんの巻きが反転したH-PAの走査型電子顕微鏡写真

- (3) キラル液晶場でのH-PAのらせん構造と形成メカニズムを解明した。不斉液晶場のらせんの巻きは重合生成物であるH-PAに対して逆巻きに転写されることを明らかにした (図3)。

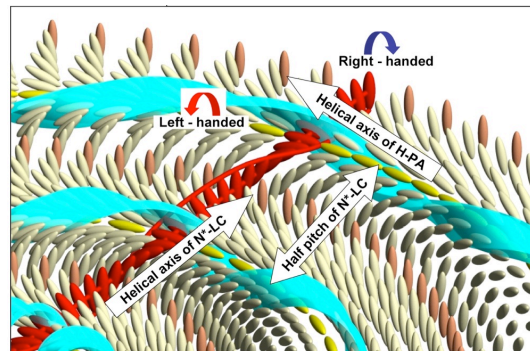


図3 キラル液晶場での界面重合によるH-PAのらせん構造形成メカニズム

- (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、そのらせん構造と円偏光発光を制御した (図4)。

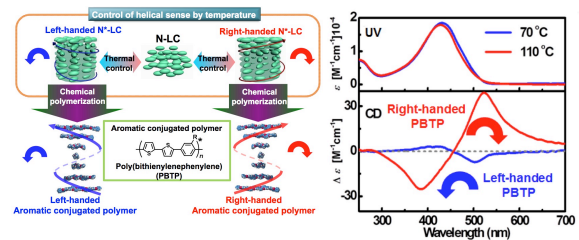


図4 高温N*-LCからなる不斉液晶場で合成したヘリカル芳香族共役コポリマー(左図)とその吸収および円偏光スペクトル(右図)

- (5) 軸不斉キラル部位とジチエニルエテンからなる光応答性部位を結合させたキラル化合物を合成した。これを母液晶に加えることで、光により可逆的に左右にらせん反転する光応答性キラル液晶場を構築した (図5)。

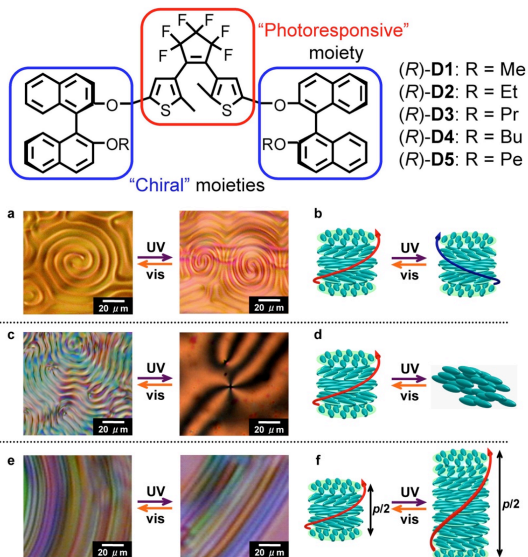


図5 種々の光応答性キラル化合物（上図）をドーパントするN*-LCの光照射挙動（下図）

(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（図6）。

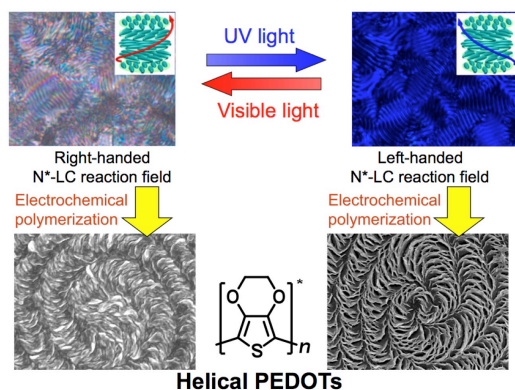


図6 光応答性N*-LCを用いた電気化学重合により合成したヘリカルPEDOTのスパイラル形態

5. 主な発表論文等

（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51件）

- 1) B. A. San Jose, K. Akagi, “Liquid Crystalline Polyacetylene Derivatives with Advanced Electrical and Optical Properties”, *Polym. Chem.*, 査読有, (2013), in press.
DOI: 10.1039/C3PY00063J
- 2) K. Watanabe, K. Suda, K. Akagi, “Hierarchically Self-Assembled Helical Conjugated Polymers”, *J. Mater. Chem. C.*, 査読有, 1, No.16, 2797–2805 (2013).
DOI: 10.1039/C3TC00045A

- 3) S. Matsushita, Y.- S. Jeong, K. Akagi, “Electrochromism-Driven Linearly and Circularly Polarised Dichroism of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivatives with Chirality and Liquid Crystallinity”, *Chem. Commun.*, 査読有, 49, No. 19, 1883–1890 (2013). DOI: 10.1039/c2cc37116b
- 4) B. A. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, “Lyotropic Chiral Nematic Liquid Crystalline Aliphatic Conjugated Polymers Based on Di-Substituted Polyacetylene Derivatives that Exhibit High Dissymmetry Factors in Circularly Polarized Luminescence”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, No. 48, 19795–19807 (2012). DOI: 10.1021/ja3086565
- 5) K. Watanabe, H. Iida, K. Akagi, “Circularly Polarized Blue Luminescent Spherulites Consisting of Hierarchically Assembled Ionic Conjugated Polymers with a Helically π -Stacked Structure”, *Adv. Mater.*, 査読有, 24, No. 48 6451–6456 (2012). (Back Cover).
DOI: 10.1002/adma.201203155
- 6) M. Goh, J. Park, Y. Han, S. Ahn, K. Akagi, “Chirality Transfer from Atropisomeric Chiral Inducers to Nematic and Smectic Liquid Crystals - Synthesis and Characterization of Di- and Tetra-Substituted Axially Chiral Binaphthyl Derivatives”, *J. Mater. Chem.*, 査読有, 22, No. 48, 25011–25018, (2012) (Back Cover).
DOI: 10.1039/C2JM35282F
- 7) A. Choi, K. H. Kim, S.J. Hong, M. Goh, K. Akagi, R.B. Kaner, N.N. Kirova, S.A. Brazovskii, A.T. Johnson, D.A. Bonnell, E.J. Mele, Y.W. Park, “Probing Spin-Charge Separation by Magnetoconductance in One Dimensional Polymer Nanofibers”, *Phys. Rev. B.*, 査読有, 86, No. 15, 155423–155428, (2012).
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.155423
- 8) H. Hayasaka, T. Miyashita, M. Nakayama, K. Kuwada, K. Akagi, “Dynamic Photoswitching of Helical Inversion in Liquid Crystals Containing Photoresponsive Axially Chiral Dopants”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134, No. 8, 3758–3765 (2012). DOI: 10.1021/ja2088053
- 9) K. Watanabe, I. Osaka, S. Yorozyua, K. Akagi, “Helically π -Stacked Thiophene-Based Copolymers with Circularly Polarized Fluorescence: High Dissymmetry Factors Enhanced by Self-Ordering in Chiral Nematic Liquid

- Crystal Phase”, *Chem. Mater.*, 査読有, **24**, No. 6, 1011–1024 (2012).
DOI: 10.1021/cm2028788
- 10) S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, “Hierarchically Controlled Helical Graphite Films Prepared from Iodine-Doped Helical Polyacetylene Films Using Morphology-Retaining Carbonization”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **133**, No. 44, 17977–17992 (2011).
DOI: 10.1021/ja2082922
- 11) S. Matsushita, K. Akagi, “Synthesis of Conjugated Polymers in Chiral Nematic Liquid Crystal Fields”, *Isr. J. Chem.*, 査読有, **51**, No. 10, 1075–1095 (2011) (**Cover Picture**). DOI: 10.1002/ijch.201100029
- 12) K. Suda, K. Akagi, “Self-assembled Helical Conjugated Poly(meta-phenylene) Derivatives that Afford Whiskers with Discotic Hexagonal Columnar Packed Structure”, *Macromolecules*, 査読有, **44**, No. 24, 9473–9488 (2011).
DOI: 10.1021/ma201846m
- 13) Y. S. Jeong, K. Akagi, “Liquid Crystalline PEDOT Derivatives Exhibiting Reversible Anisotropic Electrochromism and Linearly and Circularly Polarized Dichroism”, *J. Mater. Chem.*, 査読有, **21**, No. 28, 10472–10481 (2011).
DOI: 10.1039/C0JM04183A
- 14) 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.*, 査読有, **2**, No. 7, 1389–1395 (2011).
DOI: 10.1039/C1SC00007A
- 15) Y. S. Jeong, K. Akagi, “Control of Chirality and Electrochromism in Copolymer-type Chiral PEDOT Derivatives by means of Electrochemical Oxidation and Reduction”, *Macromolecules*, 査読有, **44**, No. 8, 2418–2426 (2011).
DOI: 10.1021/ma102861t
- 16) 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*, 査読有, **43**, No. 20, 8363–8372 (2010).
DOI: 10.1021/ma101189y
- 17) 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**).
DOI: 10.1021/ma1009726
- 18) 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).
DOI: 10.1039/B907990B
- 19) 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.*, 査読有, **20**, 1243–1250 (2010). DOI: 10.1002/adfm.200902059
- 20) M. Kyotani, S. Matsushita, M. Goh, T. Nagai, Y. Matsui, K. Akagi, “Entanglement-Free Fibrils of Aligned Polyacetylene Films That Produce Single Nanofibers”, *Nanoscale*, 査読有, **2**, No. 4, 509–514 (2010). DOI: 10.1039/b9nr00254e
- 21) K. Akagi, “Helical Polyacetylene – Asymmetric Polymerization in a Chiral Liquid Crystal Field”, *Chem. Rev.*, 査読有, **109**, No. 11, 5354–5401 (2009).
DOI: 10.1021/cr900198k
- 22) 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**).
DOI: 10.1002/pola.23277
- 23) 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).
DOI: 10.1021/ma9000034
- 24) 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 Nat. Mat.**, **7**, 689, (2008).
DOI: 10.1021/ja803865e

25-43) その他英文専門雑誌(査読有) 19 件

和文専門雑誌

44) 松下哲士, 京谷陸征, 赤木和夫, “ヘリカルグラファイト”, 炭素, 査読有, No. 258, (2013), 印刷中.

45) 松下哲士, 赤木和夫, “ヘリカルグラファイト誕生 - 花炭に学ぶヘリカルポリアセチレンからの構築”, 化学, 査読有, **67**, No. 8, 29-33 (2012). (**Front Cover**).

46) 赤木和夫, “液晶を用いた不斉反応場の開発と共役系高分子の階層性らせん構造の制御”, 液晶, 査読有, **15**, No. 2, 77-91 (2011). (**Front Cover**)

47) 高文柱, 赤木和夫, “不斉液晶反応場での重合とその展開”, 高分子, **50**, No. 10, 785-788 (2010).

48) 赤木和夫, “キラル液晶反応場での不斉重合”, Material Matters, **5**, No. 1, 27-29 (2010).

49) 赤木和夫, 渡辺和誉, “共役系高分子の次世代光材料への期待 - イオン性共役ポリマーの合成と光学的性質”, 化学工業, 査読有, **60**, No. 10, 28-37 (2009).

50) Kazuo Akagi, “Fibril Bundle-Free Helical Polyacetylene Synthesized in Ultimately Twisted Chiral Nematic Liquid Crystal Field”, 高分子, 査読有, **57**, No. 2, (2008). (Hot Topics).

51) 赤木和夫, 鄭龍洙, “共役系高分子の次世代光材料への期待 - 共重合型ポリ(エチレンジオキシチオフェン) 誘導体の合成と光学的性質”, 化学工業, 査読有, **59**, No. 1, 34-42 (2008).

[学会発表] (計 173 件)

・ 招待講演(44 件):

① K. Akagi, “From Helical Polyacetylene to Helical Graphite: Synthesis of Helical Conjugated Polymers in Asymmetric Liquid Crystal Reaction Field and Morphology-Retaining Carbonization using Doped Conjugated Polymers”, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Sep. 23-28.

② K. Akagi, “Synthesis of Helical Conjugated Polymers in Asymmetric Liquid Crystal Reaction Field and Control of Spiral Morphology - From Helical Polyacetylene to Helical Graphite”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 20102), Atlanta, USA, July 8-13, 2012.

③ K. Akagi, “Asymmetric Polymerizations for Helical Conjugated Polymers in Chiral Liquid Crystal Reaction Field”,

Fundamental Science Congress 2011, Putra, Malaysia, July 5-6, 2011.

④ K. Akagi, “Asymmetric Polymerizations for Helical Conjugated Polymers in Chiral Liquid Crystal Reaction Field”, The First Akron-Kyoto-Peking Trilateral Symposium on Polymer Science and Technology, Beijing, China, May 5-11, 2011.

⑤ K. Akagi, “Polymerization in Chiral Liquid Crystal Reaction Field”, International Symposium on Carbon Electronics (ISCE 2011), Seoul, Korea, May. 9-11, 2011.

⑥ K. Akagi, “From Helical Polyacetylene to Helical Graphite: Synthesis in Helical Sense-Controllable Liquid Crystal Field and Morphology-Retaining Carbonization”, International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organization (ISEM2008 Returns), Tokyo, Dec. 8-10, 2008.

⑦ 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, Aug. 10-13, 2008.

⑧ K. Akagi, “Fibril Bundle-Free Helical Polyacetylene Synthesized in Ultimately Twisted Chiral Nematic Liquid Crystal Field”, International Conference on Synthetic Metals (ICSM2008), Recife, Brazil, July 6-11, 2008. その他の招待講演 36 件

・ 国際会議および国内学会等発表: (129 件)

[図書] (計 12 件)

① 赤木和夫, 渡辺和誉, “不斉液晶反応場を用いたらせん状共役ポリマーの創出”, CSJ カレントレビュー キラリティ (キラル化学): - その起源から最新のキラル材料研究まで-日本化学会編 (2013), 印刷中.

② 渡辺和誉, 松下哲士, 赤木和夫, “導電性高分子を活用した研究開発テーマの発掘”, 技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘, 第 8 章第 3 節, 技術情報協会 (2013), 印刷中.

③ 赤木和夫, “キラル液晶場における高分子合成”, 液晶の過去・現在・未来, 第 2 部第 1 章, 日本学術振興会 142 委員会 (2013), 印刷中.

④ K. Akagi, “Polyacetylene”, Conjugated Polymers: A Practical Guide To Synthesis. Ed., Klaus Müllen, John R. Reynolds, and Toshio Masuda, Royal Society of Chemistry

(2013), in press.

⑤ 松下哲士, サンホセ・ベネディクトアルセナ, 赤木和夫, “導電性高分子の特性と多元機能化: 液晶性を有する二置換ポリアセチレン誘導体の合成と性質”, 有機電子デバイスのための導電性高分子の物性と評価 (小野田光宣監修), シーエムシー出版, 第5章, 32-44 (2012).

⑥ 松下哲士, 鄭龍洙, 赤木和夫, “キラリテイと液晶性を有する PEDOT 誘導体の合成とエレクトロクロミック特性”, PEDOT の材料物性とデバイス応用 (奥崎秀典監修), 第6章, 第5節, サイエンス&テクノロジー, 267-285 (2012).

⑦ 赤木和夫, 鄭龍洙, “導電性高分子の導電性向上と可溶化のポイント”, 透明導電膜・フィルムの高透明・低抵抗化と耐久性向上, 第2章第2節, 技術情報協会, 167-183 (2010).

⑧ 赤木和夫, “ π 共役系高分子液晶—光応答性を有する共役系高分子液晶”, 液晶—構造制御と機能化の最前線, 第4章, シーエムシー出版, 34-42 (2010).

⑨ K. Akagi, “Helical Polyacetylene Prepared in Liquid Crystal Field”, *Conjugated Polymer Synthesis - Method and Reactions*, Ed. by Y. Chujo, WILEY-VCH, 289-301 (2010).

⑩ 赤木和夫, “次世代共役ポリマーの超階層性らせん構造の制御と革新機能の創出”, 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能 (赤木和夫監修), 第2編第1章, シーエムシー出版, 115-121 (2009).

⑪ K. Akagi, “Liquid Crystalline and Electroresponsive Polythiophenes”, *Handbook of Thiophene-Based Material: Applications in Organic Electronics and Photonics*, Ed., I.F. Perepichka and D.F. Perepichka, John Wiley & Sons, Vol. 2, 498-515, (2009).

⑫ 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).

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

① 名称: 有機半導体

発明者: 劉承訓, 朝野剛, 赤木和夫

権利者: 京都大学, JX 日鉱日石エネルギー(株)

種類: 特許

番号: PCT/JP2012/002989, 101116320

出願年月日: 平成24年5月7日, 5月8日

国内外の別: 国際, 台湾

② 名称: 光学活性縮合系ポリマー、及びその製造方法

発明者: 赤木和夫、廣井良一

権利者: 京都大学、大塚化学(株)

種類: 特許

番号: 特願 2012-098838

出願年月日: 平成24年4月24日

国内外の別: 国内

③ 名称: 燃料電池用ガス拡散層

発明者: 赤木和夫、木村伸一、岡田達弘、京谷陸征

権利者: 赤木和夫、鳥取県産業技術センター、筑波大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-268159

出願年月日: 平成21年11月25日

国内外の別: 国内

④ 名称: 炭素材料の製造方法と炭素材料

発明者: 赤木和夫、京谷陸征

権利者: 京都大学

種類: 特許

番号: 特願 2008-147313

出願年月日: 平成20年6月4日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

名称: フィルム状炭素材料を製造する方法およびフィルム状炭素材料

発明者: 赤木和夫、京谷陸征、松井良夫、長井拓郎

権利者: 筑波大学、物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特許第5252617号

取得年月日: 平成25年4月26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)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤木 和夫 (AKAGI KAZUO)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号: 20150964

(2) 研究分担者

高 文柱 (GOH MUNJU) (H22-H23)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号: 80553966

(3) 連携研究者

京谷 陸征 (KYOTANI MUTSUMASA) (H22-H24)

筑波大学・学際物質科学研究センター・客員研究員

研究者番号: 30570080