

氏名	米原 卓哉			
学位の種類	博士（工学）			
学位記番号	博 甲 第 10756 号			
学位授与年月日	令和5年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査学術院	理工情報生命学術院			
学位論文題目	液晶中重合によるポリフェニルイソシアニドの精密合成と磁場配向膜の作製			
主査	筑波大学准教授	博士（工学）	後藤 博正	
副査	筑波大学教授	理学博士	木島 正志	
副査	筑波大学准教授	工学博士	小林 正美	
副査	筑波大学准教授	博士（材料科学）	大石 基	

## 論 文 の 要 旨

液晶中で主鎖型らせん高分子であるポリフェニルイソシアニドを、リビング重合触媒を用いて精密合成し光学特性の測定結果かららせん構造を評価している。また、ポリフェニルイソシアニドの磁場配向膜を室温で作製し、放射光 X 線回折実験から微細構造を解析している。

第一章では事前に行った液晶電解不斉重合法において、7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) の存在下で、poly(*bis*-3,4-ethylenedioxythiophene) (poly(*bis*EDOT)) を合成している。

液晶構造を転写した共役系高分子の合成方法の一つである液晶電解不斉重合法では支持塩を加えることで重合を補助する。この支持塩は重合後の洗浄で除去されるが本論文でははじめて TCNQ を用いている。TCNQ は電荷移動 (CT) 錯体を形成するための電子受容体分子として知られている。赤外線吸収スペクトルの結果は、重合に用いた TCNQ が支持塩として作用するだけでなく、重合後の poly(*bis*EDOT) とともに存在し CT 錯体を形成することを示している。さらに重合溶媒にらせん秩序のコレステリック液晶を選択しており、この電解重合系では液晶構造を転写した光学活性な高分子膜が得られる。同様に poly(*bis*EDOT) と TCNQ の複合体である poly(*bis*EDOT)\*TCNQ も光学活性を示す。したがってコレステリック液晶中で調製した光学活性な poly(*bis*EDOT)\*TCNQ における CT 錯体の形成が説明される。これを CT 錯体液晶電解重合法とした。本結果は共役系高分子と低分子電子受容体から構成される新たな導電性材料の開発手法として利用できると考えられる。

第二章ではコレステリック液晶を溶媒とした液晶溶媒不斉重合法において、直鎖アルキル基を側鎖に導入した光学活性のないアキラルなフェニルイソシアニドのリビング重合を行っている。

コレステリック液晶中で調製されたポリフェニルイソシアニドは主鎖のらせん方向がコレステリック液晶のらせん方向によって一方向に優先的な片巻らせん構造を形成する。このため、用いたアキラルなフェニルイソシアニドから片巻らせん構造が誘起された光学活性ポリフェニルイソ

シアニドが合成できる。光学測定の結果はフェニル基の吸収波長帯における円偏光二色性スペクトルの分裂を示し、符号の反転が起こることを説明する。結果として片巻らせん構造を示唆する。合成に用いたNi触媒は報告例のある有機溶媒中での効果的なリビング重合触媒であり、合成したものを本論文で用いている。すなわち液晶溶媒中でのリビング重合を本論文で実証している。リビング重合は溶媒として用いた液晶分子の構造に類似している直鎖アルキル基を有するビフェニルイソシアニドの系で達成している。それは分子量の直線的な増加傾向と分子量の狭い分散性 ( $M_w/M_n \leq 1$ ) から説明されるものであり、一連の実験結果から比較される。また、液晶中での共重合体やブロック共重合体の調製を、リビング重合触媒を用いて達成されている。以上の結果からリビング重合触媒を用いた液晶中でののはじめてのポリフェニルイソシアニドの精密合成が実証される。

十分に長い置換基を有するポリフェニルイソシアニドは溶媒との混合状態でリオトロピック液晶性を示す。本論文ではこの性質に焦点を当て、合成後のポリフェニルイソシアニドの磁場配向を行っている。ポリフェニルイソシアニドの主鎖型らせんは剛直な棒状構造であると考え、一般に棒状の低分子液晶が電場や磁場に応答して配列するふるまいをらせん高分子に適用したものである。ポリフェニルイソシアニドの配向膜は溶媒蒸気を室温で曝露することにより調製される。溶媒蒸気がポリフェニルイソシアニドの液晶性を誘導し流動性を与えることで磁場応答が可能となる。有機高分子の反磁性的な挙動に基づき磁場印加方向に明確に応答した異方的な凝集体が確認され、この手法による高分子磁場配向膜が実証されている。放射光X線回折実験では、異方的な凝集によるらせん主鎖間の繰り返し構造が確認され、ナノスケールでのポリフェニルイソシアニドの配向膜が数値的に評価される。

第三章ではコレステリック液晶を自己誘導した液晶溶媒不斉重合法において、分鎖アルキル基を側鎖に導入した光学活性フェニルイソシアニドのリビング重合を行っている。

分鎖アルキル基として(*R*)-(-)-2-octanol または(*S*)-(+)-2-octanol を挿入することで調製した光学活性フェニルイソシアニドを重合に用いている。本論文ではこのモノマーをネマチック液晶に添加することでコレステリック液晶が誘起されることを見出し、モノマー自身で調製したコレステリック液晶中でリビング重合を行っている。反応中の高分子の析出によりリビング性に課題は残るものの重合は進行し、光学活性ポリフェニルイソシアニドを合成している。光学測定の結果はポリフェニルイソシアニドの片巻らせん構造を説明する。らせんの巻き方向は光学活性モノマー自身と自己誘導されたコレステリック液晶により提供される。

分鎖アルキル基を有するポリフェニルイソシアニドも液晶性を有することから磁場配向実験を行っている。高分子配向膜を同様の過程を経て得られることが確認されている。放射光X線回折実験は配向膜内のポリフェニルイソシアニドらせん主鎖の異方性凝集を説明する。

第四章ではポリフェニルイソシアニドの材料応用を見据えた新たな試みとして液晶溶媒不斉重合法で調製したポリフェニルイソシアニドを液晶電解不斉重合法により電解重合薄膜として得る課題に取り組んでいる。

はじめに電解重合のために共役構造を有するフェニルイソシアニドモノマーを設計している。ポリフェニルイソシアニドの主鎖は共役構造を含まないため、共役構造を側鎖に有する分子構造

が必要である。そのためにフェニル基にチオフェン間を連結させることで末端にチオフェンを有するモノマーを合成している。リビング重合触媒を用いて重合を行い、重合溶媒はコレステリック液晶を選択した。そのため第一の液晶溶媒不斉重合法ではアキラルなモノマーから光学活性ポリフェニルイソシアニドが合成される。しかし、十分に長い置換基を導入していないため、溶解性の低下が確認されておりリビング性は実証されていない。そして第二の液晶電解不斉重合法では低分子液晶溶媒に不溶であったため、有機溶媒としてテトラヒドロフランを選択している。この変更により電解重合が進行し、はじめてポリフェニルイソシアニドの電解重合膜が調製できることが実証されている。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

液晶電解不斉重合法と液晶溶媒不斉重合法に基づく新規重合に取り組み、合成された高分子の光学特性を議論した論文である。また液晶性と磁場印加を組み合わせた、高分子配向膜を調製するための手法の報告と放射光 X 線を用いた微細構造について論じている。

液晶電解不斉重合法における支持塩の非存在下で電子受容体分子を用いた重合法が確立された。電子受容体は重合後も残存し、高分子と電荷移動錯体を形成することが確認されている。本論文ではこれまでにない CT 錯体液晶電解重合法としてこの手法を報告している。

液晶溶媒不斉重合法では液晶溶媒での重合では、リビング重合触媒を用いて一連のポリフェニルイソシアニドを合成している。それらの光学活性を調べることでコレステリック液晶のらせん秩序から転写された片巻らせんをもつアトロプアイソマー型高分子である光学活性ポリフェニルイソシアニドが合成されたことを示した。さらに得られた高分子の液晶性を調査するとともに、磁場配向により巨視的異方性をもつサンプルを得ている。特に有機溶媒に溶解したサンプルを強磁場下で処理することにより、ライオトロピック液晶の発現と同時に磁場配向を行い、最終的に溶媒を蒸発させ、液晶秩序と配向性をもつ安定な個体高分子薄膜を得ている。これは新しいタイプの電子デバイスである液晶性磁気メモリーに応用できる。

### 〔最終試験結果〕

2023年2月9日、理工情報生命学術院学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。