

## 論文概要

従来の高分子には導電性はほとんどなく、絶縁材料あるいは誘電材料として利用されてきた。1970年代にはいって、 $\pi$ 共役系が発達した高分子は、特別な不純物を添加（ドーピング）することによって、金属的な導電性を示すことが初めて明らかにされた。その後、この分野の研究は目覚ましい発展を遂げ、ポリアセチレンを始め、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ(パラフェニレン)など100種にのぼる導電性高分子が開発されてきた。その中でもポリアセチレンは1977年白川らによって $10^2 \sim 10^3$  S/cmの金属的導電性が発表されて以来、導電性高分子のシンボリックな存在となっている。近年、より良好な配向性をもつポリアセチレンを指向する薄膜合成の技術開発が進んでいる。今日、ポリアセチレン薄膜にドーピングを施したものの導電率は $1.2 \times 10^5$  S/cmに達することが報告されている。この値は銅の導電率（ $5.9 \times 10^6$  S/cm）に迫るものとして多くの注目を浴びた。

ポリアセチレンの導電性は共役二重結合の $\pi$ 電子に起因する。この $\pi$ 電子が分子鎖に沿って非局在化すると大きな導電率が期待される。ドナーやアクセプターをドーピングすると、結合交替の不整部分が荷電ソリトンとなって分子鎖に沿って移動し、導電性高分子となる。分子鎖内の伝導機構は分子の末端で終了するが、分子間の伝導機構も導電率に重要な役割を果たす。また、薄膜中で分子鎖の凝集状態である結晶はフィブリル構造をとっており、フィブリル間の伝導機構も重要である。ポリアセチレンのフィブリル構造は高分子固体が示す高次構造あるいはモルフォロジーの一つである。モルフォロジーを制御することにより、分子鎖方向に特有な導電性を有効に引き出すことが期待できる。しかし、ポリアセチレンは重合中に結晶化（相分離）が起こり、他の高分子では見られない伸びきり結晶のフィ

ブリル構造をしている。この固体構造は不溶不融である。このため、ポリアセチレン薄膜のモルフォロジーを制御することは重合反応場の構築状態に強く依存している。

トルエンなどの有機溶媒を重合溶媒として、均一系 Ziegler-Natta 型で白川触媒と呼ばれる  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$  触媒溶液を調製し、等方性反応場で合成したポリアセチレン薄膜は無秩序に絡み合ったフィブリル状構造であり、ヨウ素ドーブ後の導電率は  $10^2$  S/cm であった。1987 年、Naarmann らは溶媒にシリコンオイルを用い、上述の白川触媒を高温で熱処理してアセチレンの重合を行った。合成した薄膜のモルフォロジーは従来の嵩密度の低いフィブリル構造ではなく、高い嵩密度のグロビュラー構造であった。これを機械的に延伸すると高配向性薄膜が得られた。ドーブ後の導電率は延伸方向で  $10^5$  S/cm に達した。一方、等方性反応場で合成した薄膜は膜厚が薄くなるほどフィブリルの面内配向効果が強まることが明らかにされた。すなわち、薄膜中でのフィブリルの配向は三次元的乱雑さから二次元的な面内配向に変化する。したがって、より膜厚の薄い薄膜の導電率はより増加することが期待される。そこで、本研究では、まず膜厚が  $1000\text{\AA}$  以下の超薄膜を合成し、そのモルフォロジーや物性を評価した。

上述したように、ポリアセチレンの固体構造は重合時の反応場の状態を反映する。フィブリルを重合時に直接配向するため、異方性反応場を構築する方法がこれまでにいくつか報告されている。すなわち、(1)エピタキシャル重合、(2)ネマティック相(N)液晶を重合溶媒とした高配向性薄膜の合成、(3)不斉異方性を有するキラルネマティック液晶を重合溶媒とした螺旋状ポリアセチレン薄膜の合成、などである。これら異方性反応場で合成した薄膜のモルフォロジーは共通してフィブリルが膜面に対して平行に配向していることである。一方、層構造を有するスメクティック相(S)液晶を重合溶媒とした場合、得られた高分子には水平と垂直二方向へ配向し、

すなわち、液晶分子の長軸方向に沿って配向するだけでなく、これに垂直な成長も起きると報告された。ここに、スメクティック相(S)液晶を重合溶媒としてアセチレンの重合を行うと、フィブリルが膜面に対して垂直に配向した薄膜を合成できることが本研究で始めて明らかにされた。

ポリアセチレンの重要な特徴の一つに、一次元導電性が上げられる。これは分子軸の方向に沿ってのみ電気伝導性を有する意味である。しかし、この剛直な分子構造のため、不溶不融であり、薄膜に加工することが困難である。したがって、まだ単結晶は得られておらず、完全な一次元性を具現化するに至っていない。近年、環状分子に高分子鎖を取り込み、会合体を合成する研究が行われ始めている。本研究では、一本のポリアセチレンを取り込む会合体の合成を最終の目標として意図した。ここでは、液晶基を有するホスト包接化合物を液晶溶媒に溶かし、アセチレン重合のための異方性包接反応場の構築を試した。

以上を要約すると、ポリアセチレンは不溶不融であるが故に、重合時に形成される固体構造はそのまま反応場の作り出す状態を反映する。本研究ではポリアセチレンに特異的な構造や機能を賦与することを目指して、等方性及び異方性反応場でのポリアセチレン薄膜の合成とそのモルフォロジーの制御を検討した。

### (1) 等方性反応場でのポリアセチレン超薄膜の合成と性質 (第3章)

等方性反応場で合成したポリアセチレン薄膜は膜厚が薄くなると、フィブリルの面内配向効果が強まり、その結果、導電率が上昇すると予測されていた。またポリアセチレンでは共役二重結合の $\pi$ 電子が分子鎖に沿って非局在化している。この非局在化は分子鎖がトランス型の方がシス型より起き易いが、実際にはドーピングしたポリアセチレンの導電率はシス型の方が高くなる。そこで、本研究では高いシス含有率の超薄膜の合成を検討した。

合成した超薄膜に対して、膜厚、シス含有率、及び導電率などの物性を測定した。また、合成した薄膜の紫外吸収スペクトルの測定も行い、シス及びトランスの組成を評価した。

Ti(O-*n*-Bu)<sub>4</sub>-Et<sub>3</sub>Al 触媒を用い、クメンを溶媒として、[Al]/[Ti]=4, [Ti]=0.1 mol/l 均一系触媒液を熱処理した後、触媒液に適量の溶媒を加えて希釈した。重合温度 -77 °C、重合時間 1 分間、アセチレン重合開始圧を 700 Torr とし脱溶媒重合法で行った。脱溶媒後に触媒液膜の厚さを約 1.5 μm にし、かつ高濃度触媒を調製し、その表面で重合を行った結果、膜厚が 500Å~1000Å のポリアセチレン超薄膜を合成することができた。この薄膜のシス含有率は 80% 以上であった。

高いアセチレン圧力下で重合を行うと高濃度触媒表面での急激な重合反応により発生する反応熱のため、ポリアセチレン骨格は熱的にシス型からトランス型へと異性化する。一方、低いアセチレン圧力で重合を行うと、反応速度が遅いため重合反応熱は小さく、シス型の薄膜が容易に合成できると考えられる。しかしながら、実験の結果では低いアセチレン重合圧(約 10 Torr) で合成した薄膜の方が高圧(約 700 Torr) の場合よりもむしろシス含有率はわずかに低下した。これは、アセチレンの重合圧が低くなると、重合速度も遅くなり、生成したシス型のポリエチレン鎖は熱的に安定なトランス型のポリエチレン鎖へと異性化するためと推察される。そのため、フィブリルにおけるポリエチレン鎖はトランス型のセグメントが多くなり、重合後の薄膜のシス含有率は低下する。

アセチレンの重合開始圧を 12 Torr とし、重合温度をそれぞれ -77 °C、0 °C 及び室温で重合を行い、重合圧力の変化を重合時間に対してプロットすることにより、アセチレン重合開始時の活性化エネルギーを 7.7 kJ/mol と算出した。

走査顕微鏡 (SEM) 観察により、得られた超薄膜のフィブリル直径は通常の薄膜のそれより小さく、2分の1から3分の1であることが分かった。そのため、膜厚が 1000Åオーダーの超薄膜においてもフィブリルのモルフォロジーは乱雑に絡みあっており、その結果、面内配向も実現されないことが分かった。

## (2) 等方性反応場での薄膜のモルフォロジーの制御 (第4章)

SEM の観察によると、等方性反応場で合成した薄膜のモルフォロジーは重合溶媒、触媒の調製条件などの合成条件に大きく依存する。

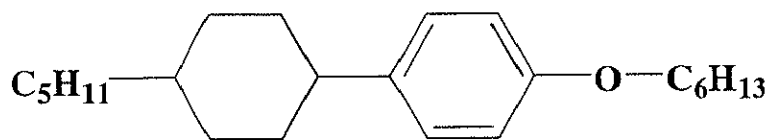
薄膜のモルフォロジーは、触媒の熟成温度が高くなるにつれ、また触媒濃度の増加に伴い、フィブリル構造からグロビュラー構造に変化することが明らかになった。これは触媒の熟成温度または触媒の濃度が高くなるに伴い、触媒溶液の粘性も高くなる。そのため、アセチレンモノマーの触媒溶液への拡散が抑制されるのみならずポリエーテル鎖の結晶化も阻害されると考えられる。

熱処理した触媒溶液で合成した薄膜のモルフォロジーを調べたところ、溶媒にクメン、デカリンを用いた場合にはグロビュラー構造であり、テトラリン、フェニルシクロヘキサンを用いた場合にはフィブリル構造と、溶媒に大きく依存することが明らかになった。

## (3) 異方性反応場での垂直配向ポリアセチレン薄膜の合成 (第5章)

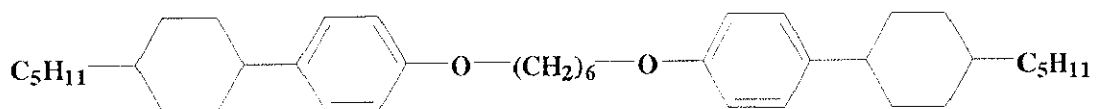
これまで、ネマティック液晶を重合溶媒として異方性反応場で合成した薄膜中ではフィブリルが膜面に対して平行に配向していた。

本研究では、スメクティック相を有する 4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-hexyloxybenzene (PCH506) を用い、そのスメクティック相を示す温度 (30°C) で重合を行った。その結果、膜面に対してフィブリルが垂直に配向したポリアセチレン薄膜を合成することができた。



PCH506

さらに、PCH506 誘導体であるダイマー型液晶を PCH506 に 10 重量%を添加した。液晶を重合溶媒してネマティック相を示す温度 (40℃) で薄膜を合成した。得られた薄膜ではフィブリルの垂直配向性が一層強まっていることを観察した。



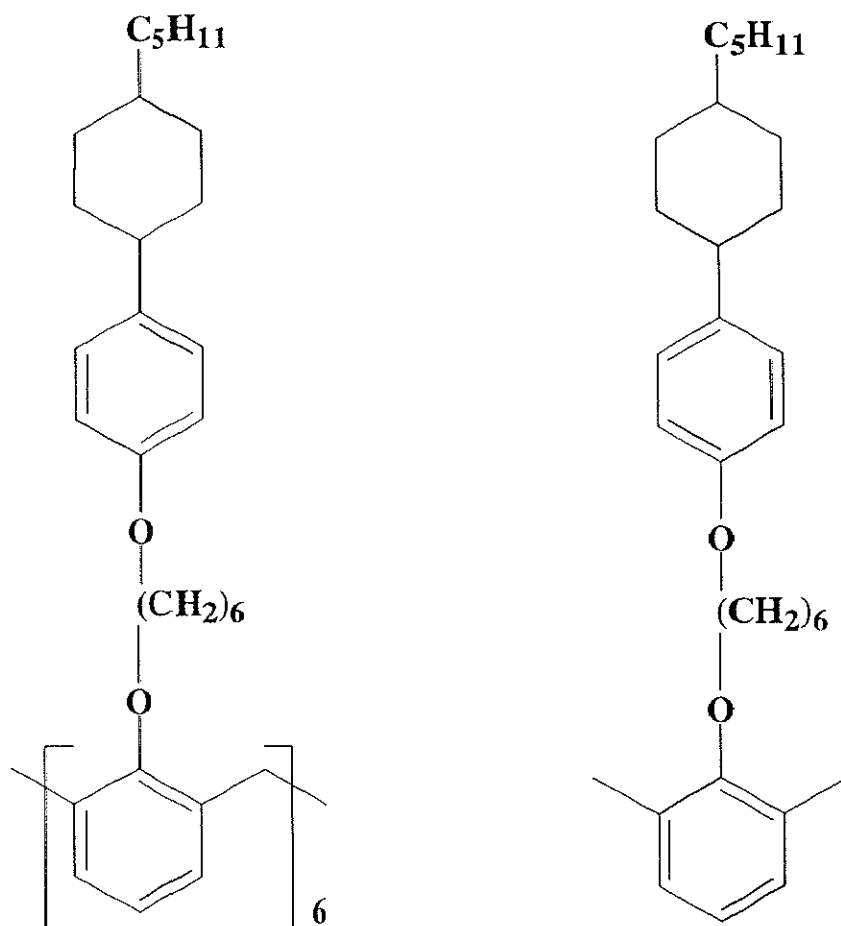
ダイマー型液晶 ( PCH506 誘導体 )

一般に液晶の分子配列には分子の長軸の向きが基板に平行に配列したホモジニアス配向 (homogeneous alignment) と、分子の長軸の向きが基板に垂直に配列したホメオトロピック配向 (homeotropic alignment) がある。フィブリルの垂直配向を誘起させる原因としては、液晶がホメオトロピック配向していることが考えられる。

#### (4) アセチレンの異方性包接反応場の構築 (第 6 章)

近年、 $\alpha$ -シクロデキストリン ( $\alpha$ -CD) 環状分子はポリエチレングリコール (PEG) のような鎖状ポリマーを取り込み包接錯体を形成することが報告されている。本研究では、一本のポリアセチレンを取り込む会合体の合成を最終の目標としてアセチレンの異方性包接反応場の構築を試みた。ここに、環状オリゴマーであるカリックス[6]アレンは  $\alpha$ -シクロデキストリンのように分子の中に空孔が存在し、ホスト分子として期待される。また、ポリアセチレン上の  $\pi$  電子とカリックス[6]アレンの六つのベンゼン環の  $\pi$  電子雲との間で電子雲の重なりが生じることが考えられる。したがって

本研究はまず、カリックス[6]アレンに液晶基を導入し、これを液晶溶媒に溶かし、アセチレンの異方性包接反応場の構築を試した。



包接化合物

PCH506-calix[6]arene

液晶溶媒

PCH506-DMP

ここでは、カリックス[6]アレンに六つのフェノール基の水素原子を上述した PCH506 で置換して、カリックス[6]アレン誘導体である PCH506-calix[6]arene を合成した。しかし、これは液晶性を示さなかった。そこで、PCH506 のヘキシル基の末端に 2,6-dimethylphenol を置換し、PCH506 誘導体である PCH506-DMP を合成した。これは、降温過程において室温領域でネマティック相を示した。また、この分子は先の PCH506-calix[6]arene の一部の分子骨格と類似する。PCH506-calix[6]arene と PCH506-DMP を 1 対

10 の重量比で混合した混合液は PCH506-DMP のような液晶相を示した。しかし、これまで合成された包接化合物である PCH506-calix[6]arene の量は微量であり、異方性包接反応場を構築されることが困難になっている。現時点では、この包接化合物およびその液晶溶媒を効率的に合成、分離及び精製することを目標に研究を進行中である。