

第7章 総論

ポリアセチレンの導電性は共役二重結合の π 電子に起因する。この π 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。また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。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。

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 π 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おこなった。Ti(O-*n*-Bu)₄-Et₃Al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本研究で初めて成功した。この薄膜のシス含有率は 80%以上であった。

アセチレンの重合開始圧を 12 Torr として、重合温度をそれぞれ $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 1.84 kcal/mol (7.7 kJ/mol) と算出した。また、アセチレン重合開始時の活性化エネルギー ($E_a = 1.84\text{ kcal/mol}$) はアセチレン重合開始から終了までの活性化エネルギー ($E_a = 4.2\text{ kcal/mol}$) より小さくなることが明らかにされた。ちなみに、ポリアセチレン薄膜のシス-トランス熱異性化の活性化エネルギーは、脱溶媒法による薄膜が 28 kcal/mol (117.1 kJ/mol)、無溶媒法による薄膜が 25 kcal/mol (104.6 kJ/mol) と算出されている。これと比較すると、アセチレン重合開始時の活性化エネルギー (E_a) はポリアセチレン薄膜の熱異性化の活性化エネルギーより一桁下回る (14分の1から15分の1) ことが分かった。さらに、走査型電子顕微鏡 (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 1000 \AA 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。

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ブ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ブュラー構造であり、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。

ポリアセチレンのフィブリルを重合時に直接配向するため、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例が報告された。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。ここに、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初めて明らかにされた。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℃) 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。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。混合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。フィブリルの垂直配向を誘起させる原因としては、液晶分子の向きが基板に垂直に配列したホメオトロピック配向していることが考えられる。

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。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液晶性 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。

謝辞

本研究を進めるに当たり、非常に多くの方々に協力を頂きました。ここに深く感謝します。

白川先生には、御多忙にもかかわらず懇切丁寧な御指導を頂きました。深く感謝します。又、赤木先生には、日々の研究を通じて多岐にわたる懇切丁寧な御指導を頂きました。ここに心より感謝します。木島、後藤、朴先生には、多くの適切な助言を頂きました。深く感謝します。

白川、赤木、木島研究室で、研究生活を送るにあたり、多くの方々に協力を頂きました。特に、初めにアセチレンの重合、物性の測定等について、懇切丁寧な御指導を頂きました坂巻博士に深く感謝します。

卒業しました先輩である青木博士、豊島博士には良き相談相手になって頂きまして感謝いたします。また、同輩であり良き友人であった戴さん、小熊さんにもお世話になりました。深く感謝します。同室の樋口さん、大高さん、小松崎さん、河村さん、西さん、吉村君、名塚君、金澤君、川上君にも協力を頂きまして感謝いたします。

実験研究用として、アセチレンガスを提供頂いた高圧ガス工業株式会社、及びトリエチルアルミニウムを提供頂いた日本アルキルアルミ株式会社（大阪工場）に感謝いたします。

さらに、5年間筑波大学での生活を、様々な面で支えてくれた関さんのご一家に深く感謝します。

最後に、物心両面で大変お世話になりました姫島さんに心より感謝します。お世話になりました取手ロータリークラブの皆様に感謝いたします。経済面で支えてくれた米山奨学会に感謝いたします。