

——日産科学賞業績の概要——

不斉液晶場でのヘリカルポリアセチレンの発見と 液晶性共役系高分子の開拓

赤木 和夫 (筑波大学物質工学系教授)

(1951年9月4日生 49才)

1980年 京都大学大学院工学研究科
博士課程修了
1982年 福井大学工学部附属
繊維機能性材料研究施設助手

1984年 筑波大学物質工学系講師
1991年 筑波大学物質工学系助教授
1998年 筑波大学物質工学系教授
現在に至る

業績の概要

赤木和夫博士は、液晶を重合の反応場や高分子の側鎖置換基として用いることで、従来にはない分子形状や高機能性を有する新規 π 電子共役系高分子を創製した。これらの研究業績は、次に2つに要約される。

1. 不斉液晶場でのヘリカルポリアセチレンの発見

電気を通すプラスチックとして周知されているポリアセチレンは、通常、無配向のフィブリル形態をとるため、高い導電性や本来の一次元性を具現化することは困難である。そこで赤木博士は、ネマティック液晶を溶媒として重合する「液晶重合法」を考案した。外力として流動落下や磁場を用いて液晶を巨視的に配向させ、この異方性反応場でアセチレンを重合することにより、重合時に直接配向した高導電性の薄膜を合成することに成功した。導電性は従来より2桁向上して、初めて金属並の 10^4 S/cm (ジーメンズ/cm)の電気伝導度を達成した。一方、これまでポリアセチレンは直鎖状平面構造をとることが常識とされてきた。しかし赤木博士は、キラルネマティック液晶からなる不斉反応場でアセチレンを重合すると、ヘリカル構造をもつポリアセチレンが合成できることを発見した。高分子鎖とそれらの束であるフィブリルのらせんの向きは、液晶のキラリティを使い分けることで自在に制御できることも見出した。この成果は、高分子分野において画期的な成果であると同時に、大きなブレイクスルーと評価された。世界で初めて合成されたこのヘリカルポリアセチレンは、一次構造から高次構造に至るまで見事な階層的ラセン構造を有するのみならず、光学活性や金属並の高い導電性を示すことから、新規の光学的二次非線形材料や、らせん状導電性高分子からできたナノサイズの電磁石ともいふべき「分子ソレノイド」としての応用も期待されている。

2. 液晶性共役系高分子の開拓

共役系高分子は一般に剛直で溶解性や溶融性もないため、成形性に欠けるばかりか、分子配向を利用した機能制御も望めない。そこで赤木博士は、共役系高分子の側鎖に液晶基を導入するという独創的なアイデアを着想し、可溶性と可融性に加えて、液晶性を有するポリアセチレン誘導体を世界に先駆けて開発した。引き続き、芳香族共役系高分子(ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン及びポリアニリン)の各誘導体においても液晶性を付与することに成功した。液晶のもつ自律配向能と外場応答性を利用して共役系高分子の巨視的配向を実現し、導電性の向上と電氣的異方性の発現、さらに蛍光二色性を始めとする光学的異方性の発現も可能とした。次に、フッ素原子と不斉炭素を含むキラル液晶基を用いることで、電場に対して高速に応答する強誘電液晶性の共役系高分子を世界で初めて合成した。ここで創製した液晶性共役系高分子は、次代の導電性材料や発光材料になりうると有望視されている。赤木博士は、液晶と共役系高分子という異分野の材料をひとつに融合させることで、「液晶性共役系高分子」という新しい概念の機能性材料を創出し同分野を開拓した。

以上、赤木和夫博士は他に類を見ない卓越した合成手法に基づいて、先駆的かつ独創的な物質研究を開拓し発展させてきた。これらの研究業績は日産科学賞に値する。

褒賞業績に関する主要論文

1. K. Akagi, I. Higuchi, G. Piao, H. Shirakawa, M. Kyotani, "Helical Polyacetylene Synthesized under Asymmetric Reaction Field Constructed with Chiral Nematic Liquid Crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 332, 463-470 (1999).
2. K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, "Helical Polyacetylene Synthe-

- sized with a Chiral Nematic Reaction Field", *Science*, 282, No. 5394, 1683-1686 (1998).
3. K. Akagi, H. Shirakawa, "Advances in Conducting Polymers", *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*, Ed. by D. L. Wise et al., Marcel Dekker, (1998), Chap. 28, pp. 983-1010.
 4. K. Akagi, J. Oguma, H. Shirakawa, "Photoluminescent Conjugated Polymers with Liquid Crystallinities", *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 11, No. 2, 249-252 (1998).
 5. K. Akagi, M. Narita, R. Toyoshima, H. Shirakawa, "Syntheses and Properties of Polythiophene Derivatives with Phenylalkyl and Liquid Crystalline Groups", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 318, 157-177 (1998).
 6. K. Akagi, H. Goto, H. Shirakawa, "Ferroelectric Liquid Crystalline Conducting Polymers—Synthesis and Properties of Polyacetylene Derivatives with Chiroptical Liquid Crystalline Groups", *Synthetic Metals*, 84, No. 1-3, 313-316 (1997).
 7. K. Akagi, H. Shirakawa, "Morphological Alignment of Liquid Crystalline Conducting Polyacetylene Derivatives", *Macromolecular Symposia*, 104, 137-158 (1996).
 8. S.-Y. Oh, K. Akagi, H. Shirakawa, K. Araya, "Synthesis and Properties of Liquid-Crystalline Polyacetylenes with a Phenylcyclohexyl Mesogenic Moiety in the Side Group", *Macromolecules*, 26, No. 23, 6203-6206 (1993).
 9. M. Sinclair, D. Moses, K. Akagi, A. J. Heeger, "Anisotropy of the Third-Order Nonlinear-Optical Susceptibility in a Degenerate-Ground-State Conjugated Polymer: $\text{Trans}-(\text{CH})_x$ ", *Phys. Rev. B*, 38, No. 15, 10724-10733 (1988).
 10. K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, "Highly Conductive Polyacetylene Film Prepared by the Liquid Crystal Polymerization Method under Magnetic Field", *Synthetic Metals*, 17, No. 1-3, 241-246 (1987).