

液晶中の電解重合における共役系高分子配向メカニズム
の検討および外部磁場による高次構造の制御

董 九超

2017年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

液晶中の電解重合における共役系高分子配向メカニズム
の検討および外部磁場による高次構造の制御

董 九超

物性・分子工学専攻

論文目次

第一章 序論	1
1.1 共役系高分子	1
1.1.1 概要	1
1.1.2 共役系高分子の物性異方性	4
1.2 液晶材料	6
1.2.1 概要	6
1.2.2 基礎理論	8
1.2.3 キラル液晶とキラルドーパント	10
1.3 液晶中の電解重合	13
1.3.1 一般的な電解重合	13
1.3.2 液晶中の電解重合	15
1.3.3 分子配向の評価	16
1.4 研究内容	18
参考文献	20
第二章 共役系高分子の配向メカニズムおよび薄膜の表面モルフォロジー	24
2.1 導入	24
2.2 実験	26
2.2.1 試薬	26
2.2.2 合成	27
2.2.3 電解重合	32
2.2.4 実験装置	33
2.3 実験結果	34
2.3.1 N 液晶において bis-EDOT の電解重合	34
2.3.2 SmA 液晶において 13 種類のモノマーの電解重合とその高分子配向	36
2.3.3 表面モルフォロジーの SEM 観察	45
2.4 検討	47
2.4.1 Poly(3TT-BT)の配向	47
2.4.2 分子構造と高分子配向の関連性	48
2.5 小結	56
参考文献	56
第三章 液晶中の架橋電解重合	58
3.1 導入	58

3.2	実験	60
3.2.1	材料	60
3.2.2	合成	62
3.2.3	電解重合	67
3.2.4	磁場配向	68
3.2.5	実験装置	69
3.3	実験結果および検討	69
3.3.1	POM 観察	69
3.3.2	直線偏光吸収スペクトル測定	73
3.3.3	薄膜の光学特性	77
3.3.4	小結	79
	参考文献	79
第四章	液晶中電解重合の時間変化測定	80
4.1	導入	80
4.2	実験	80
4.2.1	試薬と実験装置	80
4.2.2	電解重合	81
4.3	結果と検討	81
4.3.1	配向膜が薄膜の形成速度に対する影響	81
4.3.2	ポーラロンの生成速度	84
4.4	小結	87
	参考文献	87
第五章	セサミンの誘導によるコレステリック液晶中の電解重合および磁場を用いた共役系高分子の高次構造制御	88
5.1	導入	88
5.2	実験	90
5.2.1	電解重合	90
5.2.2	試薬および実験装置	90
5.3	結果と検討	91
5.3.1	らせん誘起力およびらせん誘起方向	91

5.3.2 Ch 液晶中の電解重合	93
5.3.3 磁場発生装置による高次構造制御	94
5.4 小結	96
参考文献	96
第六章 総論	98
謝辞	100

第一章 序論

1.1 共役系高分子

1.1.1 概要

一般的な固体材料はその電気伝導性によって絶縁体、半導体および導体に分類される。その根本的な区別はエネルギーバンドの構造である (Fig. 1-1) [1,2]。絶縁体と半導体の場合、許容帯が完全に電子に占拠されるあるいは完全に空いている。電子に満たされる最も高い許容帯は価電子帯と呼ばれ、最も低い空の許容帯を伝導帯と呼ばれる。その間で電子が存在できず領域はバンドギャップ (E_g) と呼ばれる。フェルミ準位はその中間にある。絶縁体において、価電子帯に新しく占拠できるエネルギー準位がなく、伝導帯にも電子が存在しないため、外部電場をかけても電流が流れない。シリコンやゲルマニウムなどの半導体において、バンドギャップが狭いため、価電子がある程度の外部エネルギー (約 1-3 eV) により伝導帯まで励起されると、電荷担体としての電子およびホールが生じ、電気伝導性をもつようになる。金属のような導体の場合、エネルギーバンドが材料によって相違点があり、やや複雑である。全体的に言うと、電子に部分的に占拠されているバンドが常に存在するため、電荷が注入できる。

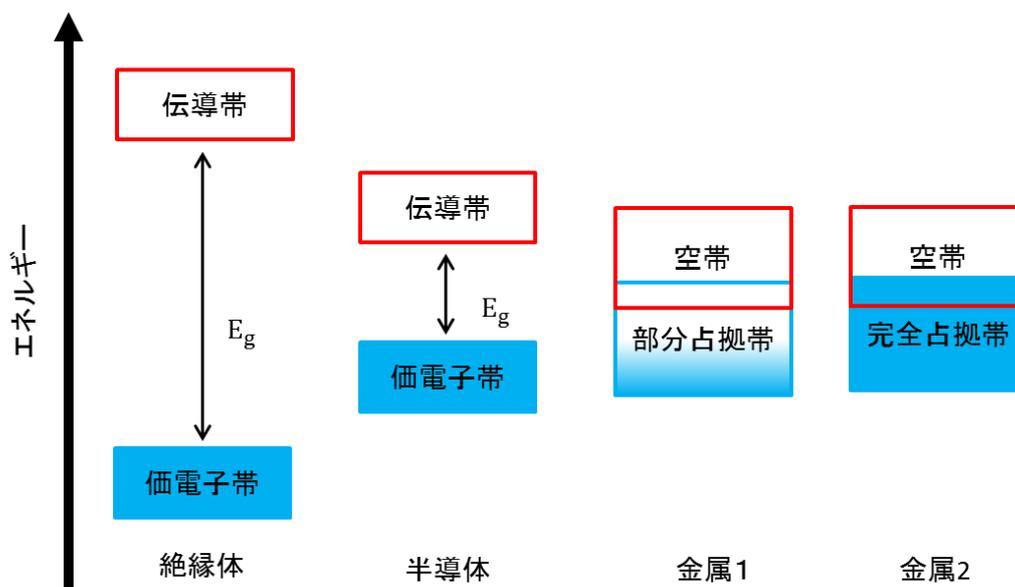


Fig. 1-1 固体のエネルギーバンドの構造モデル。

過去、プラスチックやゴムなどの高分子材料は常に絶縁体として認識されている。分子構造から見ると、ほとんどの汎用系高分子はポリエチレンのように、分子主鎖が主に σ 単結合により構成され、価電子が結合軌道中に強く縛られている。価電子を反結合軌道に励起し、 σ - σ^* 遷移が生じる場合もあるが、10 eV ほどの高エネルギーが必要になり、物質の分解も伴う。一方で、ポリアセチレンのような共役系高分子において単結合と二重結合が交替的に存在し、 π 結合を構成する P_z 軌道が互いに重なって共役系システムを形成する (Fig. 1-2)。結果として、 π 電子が共役系において非局在化し、1-3 eV ほどの低エネルギーにより励起されることができ[3]。特に、不純物でドーピングされる場合、ポーラロンおよびバイポーラロン構造が生じ (Fig. 1-3)、金属に匹敵できる電気伝導性が現れる[4]。すなわち、共役系高分子はプラスチックである同時に、半導体性質あるいは導体の

性質を示す。

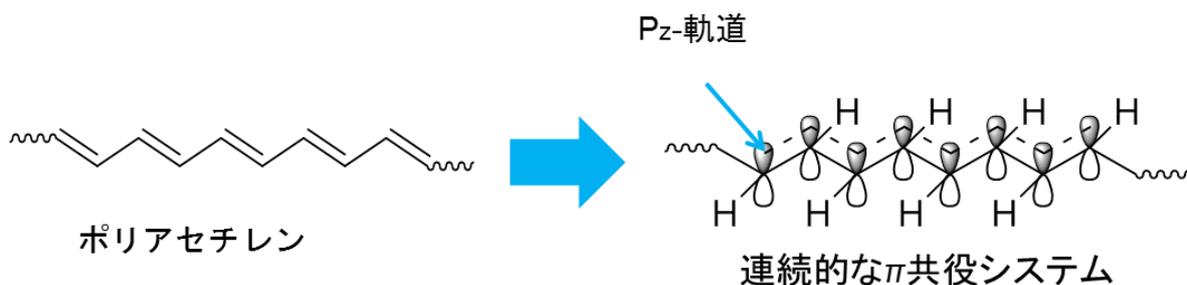


Fig. 1-2 ポリアセチレンの共役システムモデル。

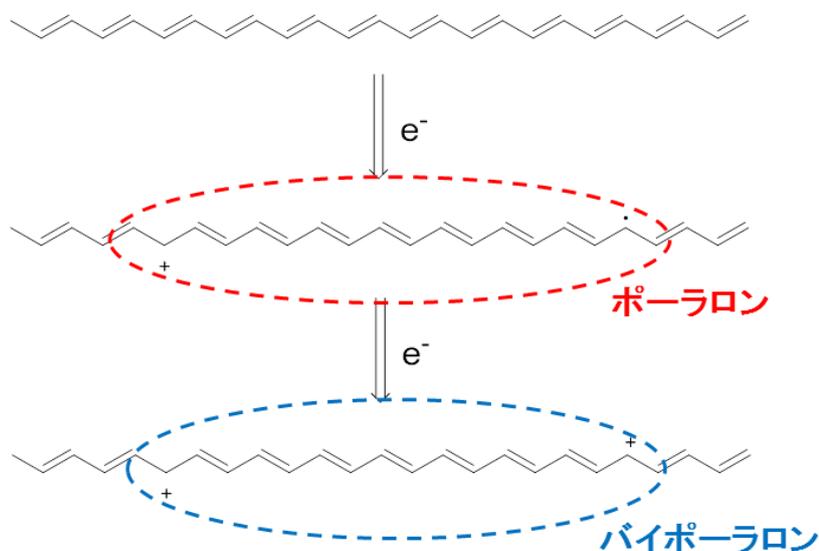


Fig. 1-3 ポリアセチレンのポーラロンおよびバイポーラロン構造。

HÜCKEL 理論により、 π 共役システムが拡張すると共に、分子軌道が分裂し続き、最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の間の E_g が徐々に狭くなる (Fig. 1-4) [5,6]。従って、ベンゼンやブタジエンのような共役構造を有する低分子は絶縁体である一方で、ポリアセチレン、ポリチオフェンやポリアニンなどのように完全に共役構造で構成された高分子は半導体性質を示す (Fig. 1-5)。ただし、共役系高分子の共役長が増加すると共に、 E_g がこれに従って無限に狭くなるというわけではない。実際の状況では分子平面のねじれが常に存在しているため、 P_z 軌道の重なりが弱くなる。結果として、電子の非局在化が一定的な領域 (有効共役長) でしか効かなく、 E_g の減少に限界がある [7,8]。

1970 年代、ポリアセチレン薄膜が作製されて以来、有機材料は必ず絶縁体であるという常識が破られた [3]。無機半導体あるいは金属導体に比較し、共役系高分子は柔軟性、軽量化および低コストなどである利点を有し、次世代の材料として期待されている。そのため、多種多様な共役系高分子が開発され、それぞれの光学・電気学特性を生じて有機太陽電池 (OSC) [9-14]、有機電界効果トランジスタ (OFET) [15-19]、有機エレクトロルミネセンスデバイス (OEL) [20-22]、有機コンデンサー [23] やエレクトロクロミックデバイス [24] などの分野で応用研究がなされている。

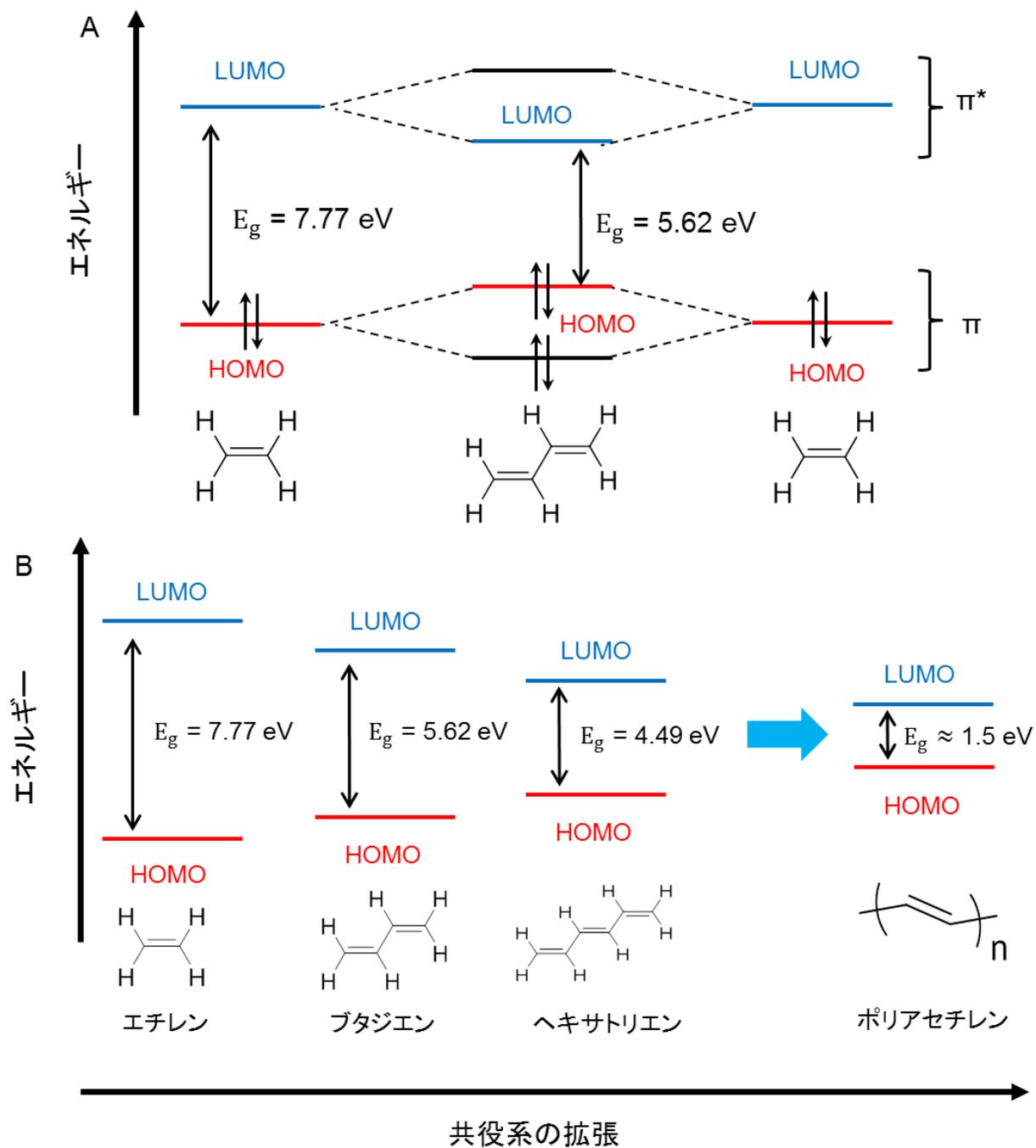


Fig. 1-4 π 共役系の拡張と共に発生する分子軌道の分裂 (A) およびバンドギャップの減少 (B)。

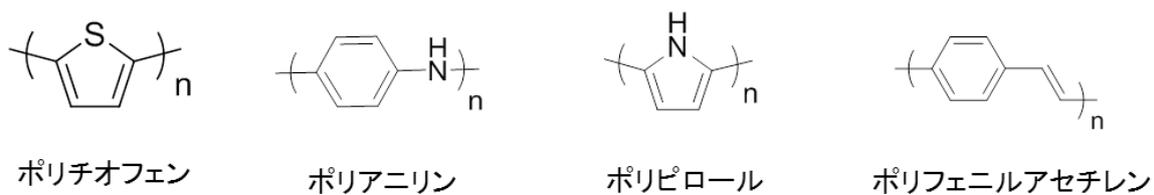


Fig. 1-5 典型的な共役系高分子。

1.1.2 共役系高分子の物性異方性

一般的に、共役系高分子は準1次元的な共役系および硬直的な分子骨格を有する。分子構造の異方性ととも、その光学・電気学性質も異方性を示す[25,26]。

共役系高分子の分子内電気伝導度 σ_1 と分子間電気伝導度 σ_2 は異なる数値を有する。その原因として、分子内に単結合が存在するため、電子波動関数の重なりが比較的強いが、分子間の電子相互作用は主に π - π スタッキングを頼り、電子波動関数の重なりが比較的弱い[3]。 σ_1 と σ_2 の関係が以下の式によって表示できる[27]：

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = L^2 / (6Fd^2) \quad (1.1-1)$$

ここで、 L は平均的な有効共役長； d は分子間の電荷ホッピングが発生する時、開始分子から終了分子までの距離； F は電界方向と共役系高分子の幾何方位関係を表すパラメーター、 $\cos^2\theta$ の平均値として計算される (θ は電界が分子主鎖軸に垂直する場合のベクトルと分子間方位ベクトルの角度である)。理想条件では、 L を分子の平均共役長として考えることができる。平行的に並び、 π - π スタッキングにより相互作用をもつ二つのポリチオフェン分子を考えると (Fig. 1-6)、電界方向が変化しない場合、分子鎖が長ければ長いほど、 σ_1 と σ_2 の差が大きくなり、分子鎖方向に依存する電気伝導異方性が強くなる。一般的に、分子間 π - π スタッキングの平均距離は約 3.5 \AA である[28]。10 ユニットにより構成されたオリゴチオフェンの場合を計算すると、分子鎖長が約 32 \AA である。例えばパラメータ F を 1 に仮定しても、 $\sigma_1 / \sigma_2 = 1024 / 74$ 、分子鎖方向の電気伝導性ははるかに高い。

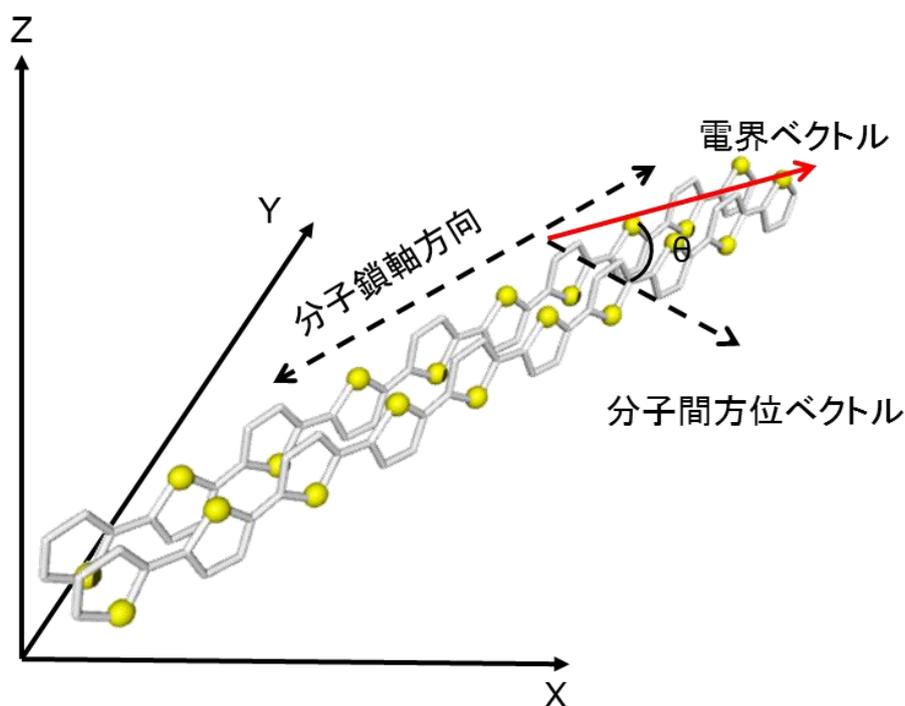


Fig. 1-6 ポリチオフェンの電気伝導異方性モデル。

光学特性の方面では、電磁波の吸収および放射に関する電子遷移の確率は分子の遷移モーメントと電磁波の電気ベクトルの関係に関わる。光吸収・放射の単位時間当たりの確率 W_{ab} と W_{em} は以

下の式により表示できる[29] :

$$W_{ab} = \left(\frac{\pi}{\hbar\epsilon_0 V}\right) \sum_{k\nu} \left(\frac{\omega_{if}^2}{\omega_k}\right) n_{k\nu} \times |e_{k\nu} \cdot \langle f | P | i \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega_k) \quad (1.1-2)$$

$$W_{em} = \left(\frac{\pi}{\hbar\epsilon_0 V}\right) \sum_{k\nu} \left(\frac{\omega_{if}^2}{\omega_k}\right) (n_{k\nu} + 1) \times |e_{k\nu} \cdot \langle f | P | i \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega_k) \quad (1.1-3)$$

ここで、 \hbar は換算プランク定数； ϵ_0 は光の真空誘電率； V は体積； ϵ_i は遷移開始前分子の誘電率； ϵ_f は遷移終了後分子の誘電率； $\omega_{if} = (\epsilon_f - \epsilon_i)/\hbar$ ； $n_{k\nu}$ は光子数； $e_{k\nu}$ は電場方向の単位ベクトル； $\langle f | P | i \rangle$ は遷移モーメント； δ は吸収断面積； ω_k は光の周波数である。遷移モーメント $\langle f | P | i \rangle$ の物理的な意味は、遷移開始状態から遷移終了状態まで指向するベクトルである[29,30]。式(2)(3)により、光を吸収する場合でも、放射する場合でも、電子遷移の確率が光の電気ベクトルと遷移モーメントの内積に正比率することが分かる。直線偏光で電子を励起する場合、もし偏光方向と遷移モーメントが平行になる場合、最大の遷移確率が観察される。逆に、偏光方向と遷移モーメントが直交する場合、遷移確率が0になる。一般的に、共役系高分子はその一次元的な共役システムのため、遷移モーメントの方向が分子主鎖軸と平行になる[31,32]。結果として、共役系高分子がその分子主鎖と平行する直線偏光に対して高い吸収度を示し、放射光も分子主鎖と平行する直線偏光である (Fig. 1-7)。

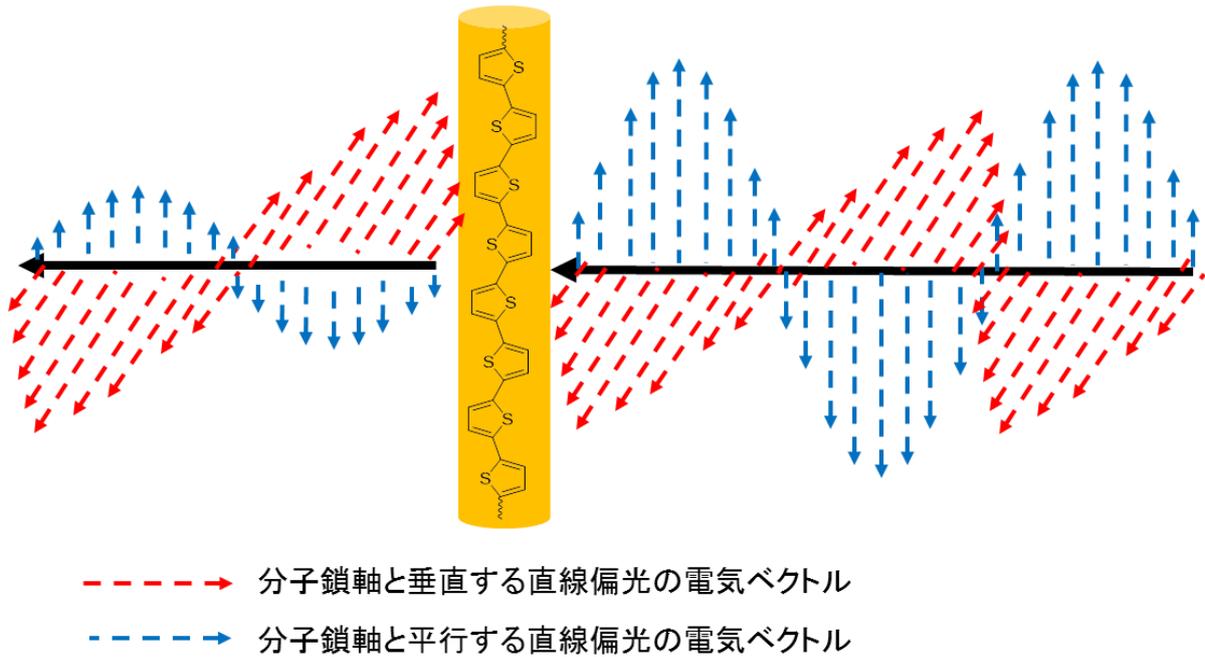


Fig. 1-7 共役系高分子の直線偏光吸収異方性モデル。

共役系高分子の光・電気学特性が分子配列に依存する異方性を示すため、分子配列に対する制御は材料の性能に重要な影響を与える[33]。この特徴を利用し、直線偏光を放射できる有機 EL および電荷移動異方性を示す OFET がすでに開発された[34,35]。高性能の有機デバイスあるいは新しい機能性の発見に目指し、多くの研究者が共役系高分子の分子配列制御について研究している。よく用いられる手法は、共役系高分子に液晶性を付与し、液晶性化合物の自己組織化特性を利用することである。具体的に、適当なアルキル側鎖を共役系高分子に導入し、主鎖型液晶性共役系高分子を

合成する方法[36,37]、および直接に液晶性側鎖を導入して側鎖型液晶性共役系高分子を合成する方法がある[38-40]。それ以外に、共役系高分子を低分子液晶中で自己組織化させる技術[41]、および機械外力のラビングによって共役系高分子を配向させる技術も開発された[42]。

1.2 液晶材料

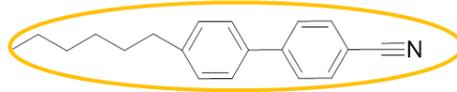
1.2.1 概要[43-46]

一般的に、物質の相は固相、液相、気相の三種類がある。更に、固相は物質を構成する基本粒子の秩序の有無によって結晶および非結晶に区別される。結晶において、基本粒子が一定的な秩序で並び、流動性がない。非結晶において、基本粒子の並び方が秩序を示さなく、流動性もない。液体において、基本粒子の並び方は秩序を示さず、流動性を有する。1888年、オーストリアの化学者Friedrich Reinitzerは流動性と秩序性の両方を有する物質を初めて発見した。このような物質は液体と結晶両方の特徴をもつため、液晶と呼ばれている。秩序を有するとは言え、液晶の秩序性と結晶の秩序性は異なる（Fig. 1-8）。結晶の場合、基本粒子の配向秩序と位置秩序が両方とも高い。液晶の場合、基本粒子の配向秩序が高いが、位置秩序が低いあるいはない。液晶の流動性はその極めて低い位置秩序に由来する。

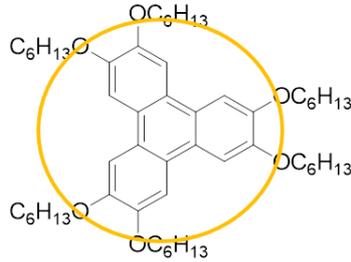


Fig. 1-8 結晶、液晶および液相の分子秩序。

物質が液晶性質を示す状態は液晶相と呼ばれる。液晶相は液相と結晶相の間状態であるため、メゾフェーズ（mesophase）とも呼ばれる。液晶相が現れる条件により、相応的な物質がサーモトロピック液晶およびライオトロピック液晶として区別される。サーモトロピック液晶材料は特定の温度範囲で液晶相を示す。ライオトロピック液晶材料は溶媒に分散され、一定的な分散濃度で液晶を示す。その中に、サーモトロピック液晶は更に分子形状によって棒状液晶と円盤状液晶に区別される（Fig. 1-9）。一般的に、棒状液晶の分子構造は一次元的な異方性を有し、硬直なユニット（例え芳香族環）および柔軟的なユニット（例えアルキル鎖）によって構成される。円盤状液晶の分子構造は二次元的な異方性を有し、分子中心にある平板状ユニットとその周りにある柔軟性ユニットによって構成される。



4'-Hexylbiphenyl-4-carbonitrile



2,3,6,7,10,11-Hexakis(hexyloxy)triphenylene

Fig. 1-9 代表的な棒状液晶分子と円盤状液晶分子。

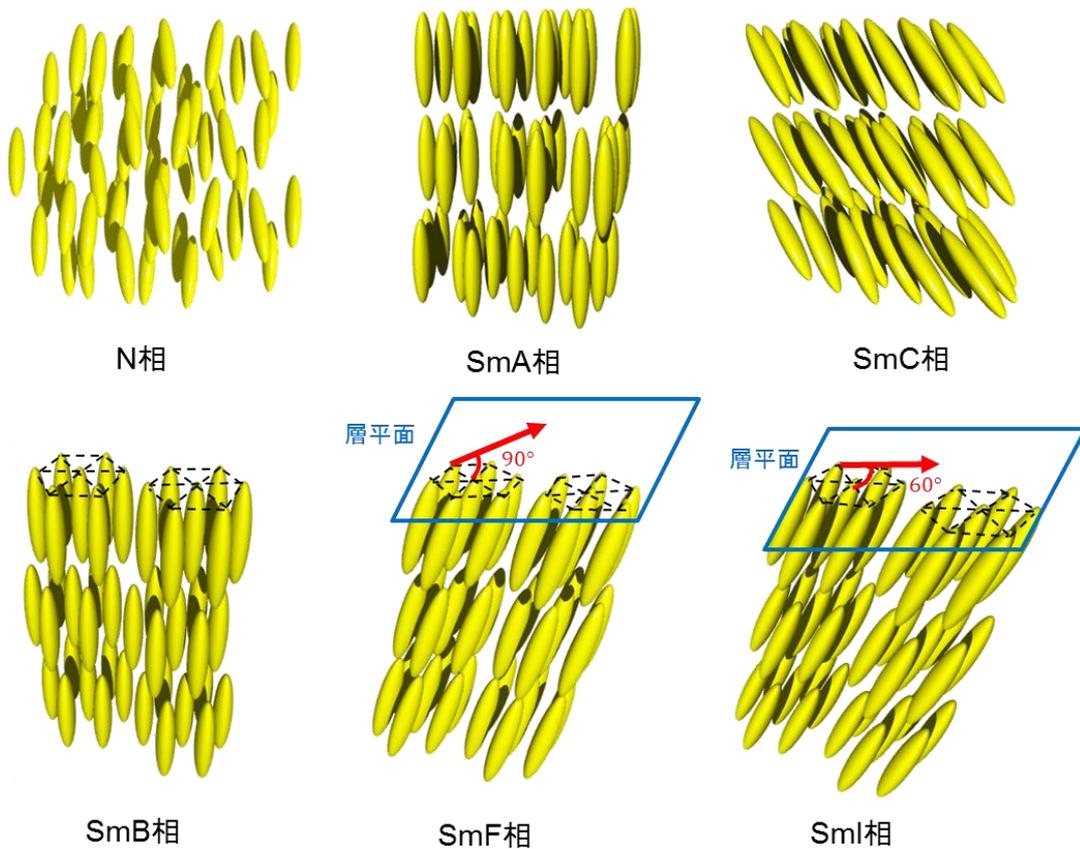


Fig. 1-10 N相、SmA相、SmC相、SmB相、SmF相およびSmI相の分子秩序モデル。赤い矢印はSmFとSmI相における分子の傾き方向を示す。

棒状液晶は多種多様な液晶相を示す可能性がある。分子秩序により、ネマチック相 (N) およびスメクチック相 (Sm) に分類される (Fig. 1-10)。すべての液晶相において、N相は最も低い分子秩序を有する。分子が短距離の配向秩序を有するが、分子重心の位置秩序は液体のように全くない。Sm相は基本的に層状構造を有し、分子の平均配向が分子層に垂直するあるいは層法線と一定の角度をもつ。分子層の間で流動性を有し、互いにスライドできる。分子層内で、分子重心が層法線

方向で秩序を有するが、層平面での秩序はいくつの種類がある。従って、分子の平均配向と層法線の関係および層平面内の分子重心秩序によって、Sm相が更にSmA、SmB、SmC、SmFとSmIに分類される。アルファベットの順番が相のSm相が発見された順番で付けられて、秩序性の順番を表すわけではない。SmA相では、分子の平均配向が層と垂直し、層平面内の分子重心秩序がない。SmC相では、分子の平均配向が層法線と一定の角度を有し、層平面内の分子重心秩序がない。SmB相では、分子の平均配向が層と垂直し、層平面内の分子重心が六方晶系配列である。SmFとSmI相では、分子がSmB相のような六方晶系秩序を示す上、分子の平均配列が層法線と一定の角度を有する。それぞれの区別がFig. 1-10に示されている。なお、D、E、G、H、J、Kなどは、その他のメゾフェーズに命名された。D相は層状構造がなく、E、G、H、J、Kは高い秩序を有し、Sm相と異方性柔粘性結晶相のどちらに定義すべきかまだ明確になっていない。これらのメゾフェーズおよびライオトロピック液晶と円盤状液晶は本論文との関連がないため、言及しない。

液晶材料は常に分子構造の異方性を有するため、その誘電率と磁化率も異方性を示し、複屈折現象および外部電場と磁場に対する応答性を有する。温度変化、圧力変化および機械力に対する応答性を加え、液晶材料はすでにその独特な物理性質のため、ディスプレイ、センサーや電子デバイスなどの分野に研究され、応用されている。

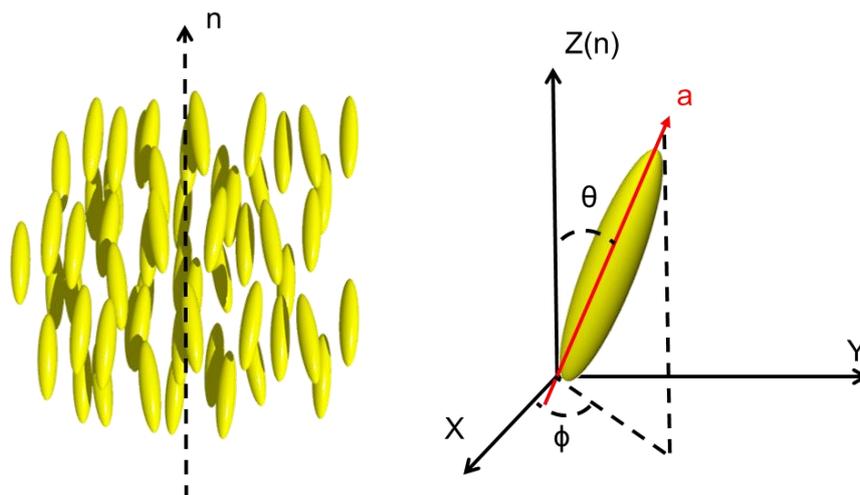


Fig. 1-11 N相の液晶ディレクター n および液晶分子の配向ベクトル a 。

1.2.2 基礎理論[44-46]

N相は最もシンプルな液晶相である。理論的にN相を扱う場合、液晶分子は硬直な棒として考えられ、分子が長軸に関して完全に対称する。N相と等方相の唯一の区別は分子の配向秩序である。その配向秩序を評価するために、秩序パラメータ (S) が導入された。システム中、全部液晶分子の平均方向は液晶ディレクター (n) と呼ばれ、座標系においてZ軸の方向として扱われる (Fig. 1-11)。一つの液晶分子が座標系における配向状態は分子軸 a と n の角度で表示され、以下の関係がある：

$$a_x = \sin \theta \cos \phi \quad (1.2-1)$$

$$a_y = \sin \theta \sin \phi \quad (1.2-2)$$

$$a_z = \cos \theta \quad (1.2-3)$$

更に、全部液晶分子の配向状態は分布関数 $f(\theta, \phi)d\Omega$ で表示される ($d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$)。ここで、(1)

システムが \mathbf{n} に関して完全に対称となるため、 $f(\theta, \phi)$ が ϕ に依存しない；(2) \mathbf{n} と $-\mathbf{n}$ が同等であるため、 $f(\theta) \equiv f(\pi - \theta)$ である。そして、秩序パラメータ S は以下の式で定義される：

$$S = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) d\Omega = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle \quad (1.2-4)$$

ここで、 $\langle () \rangle$ は統計力学的な平均を表示する。式 (1.2-4) により、全部液晶分子の長軸が \mathbf{n} と平行となる時、 S が極値をもち、1 になる； $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ である時、 $S = 0$ で、全体が等方相として考えられる。

ネマチック液晶の分子論に関して非常に重要な二つの理論は Onsager 理論および Maier-Saupe 理論である。Onsager 理論は三つの仮説に基づいて展開された：(1) 立体反発力は分子間の唯一の作用力として考えられ、分子同士が互いに浸透できない；(2) 系中液晶分子の体積分数 $\Phi = c \cdot \frac{1}{4}\pi L D^2$ (c : 棒状分子の濃度； L : 棒状分子の長さ； D : 棒状分子の直径) が全体より明らかに小さい；(3) 棒状分子が十分長い ($L \gg D$)。そして、系の自由エネルギーについて以下の式がある：

$$F = F_0 + k_B T \int f_a \log(4\pi f_a c) d\Omega + \frac{1}{2} c \iint f_a f_{a'} \beta_1(aa') d\Omega d\Omega' + O(c^2) \quad (1.2-5)$$

ここで、 F_0 は付加定数； f_a は角度分布関数； $\beta_1(aa')$ は相隣する二つの棒状分子の排除体積； $O(c^2)$ は c^2 の秩序を表す項である。排除体積 $\beta_1(aa')$ の計算式が Fig. 1-12 に示されている。式 (1.2-5) により、 $\beta_1(aa')$ が減少する場合、系の自由エネルギーが低下する。棒状分子に対し、平行配列する時の排除体積が最も小さいため、分子同士の平行配列が系の自由エネルギーの低下に有利になることが分かる。

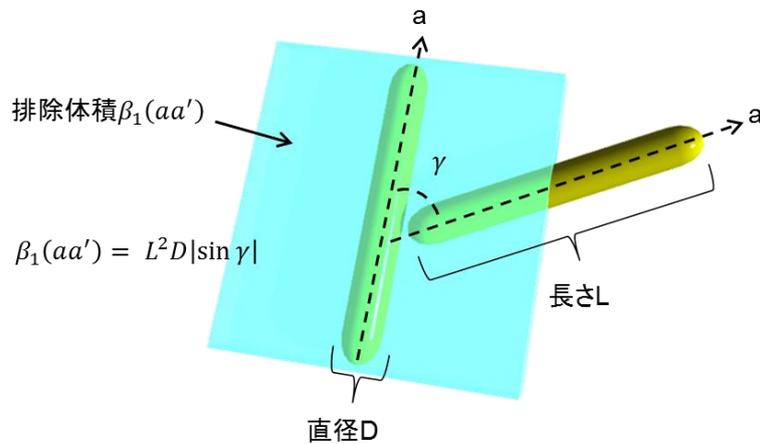


Fig. 1-12 棒状分子の排除体積に関する計算式とモデル。水色で表示されている部分は配向ベクトル \mathbf{a} と \mathbf{a}' を有する二つの棒状分子の排除体積である。

Maier-Saupe 理論では、分子間の反発力より吸引力がもっと重視される。システムのギブス自由エネルギーに関して以下の式がある：

$$G(p, T) = G_i(p, T) + k_B T \int f_a \log(4\pi f_a) d\Omega + G_1(p, T, S) \quad (1.2-6)$$

ここで、 $G_i(p, T)$ は等方相のギブス自由エネルギー； $G_1(p, T, S)$ は分子間相互作用に関わるギブス自由エネルギーであり、 $G_1(p, T, S) = -\frac{1}{2} U(p, T) S^2$ 。内部エネルギー U が正の値をとるため、秩序パラメータ S の増加と共に、 $G(p, T)$ が減少することが分かる。

Onsager 理論と Maier-Saupe 理論はそれぞれ分子間反発力と吸引力の角度から N 相の形成について解釈している。特に、両方とも分子配向とシステムの自由エネルギーの関係を検討した。近年の研究により、分子間反発力と吸引力が同等で重要な役割があることが分かった。

1.2.3 キラル液晶とキラルドーパント

液晶性化合物にキラル要素を導入すると、キラル液晶相が得られ、非キラル液晶相と異なる諸性質が得られる。N 液晶にキラル要素を導入する場合、分子のらせん秩序を有するキラル N (N^*) 相が得られる (Fig. 1-13)。最初、Friedrich Reinitzer により発見された液晶化合物はコレステロールと安息香酸のエステル化合物であり、 N^* を示したため、伝統的に N^* もコレステリック (Ch) 相と呼ばれる。

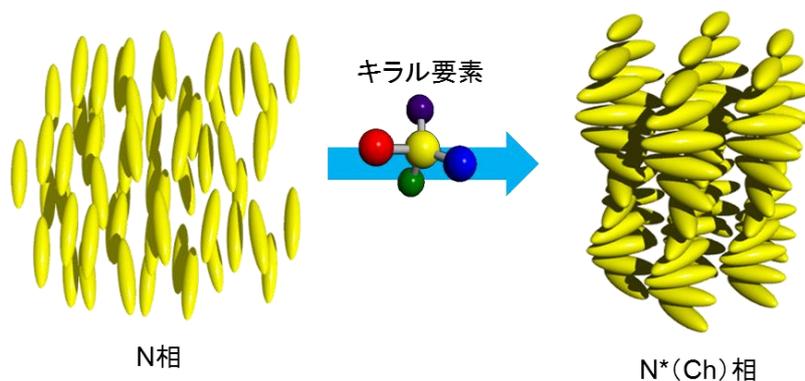


Fig. 1-13 N 相にキラル要素を添加すると、分子のらせん秩序を有する N^* が得られる。

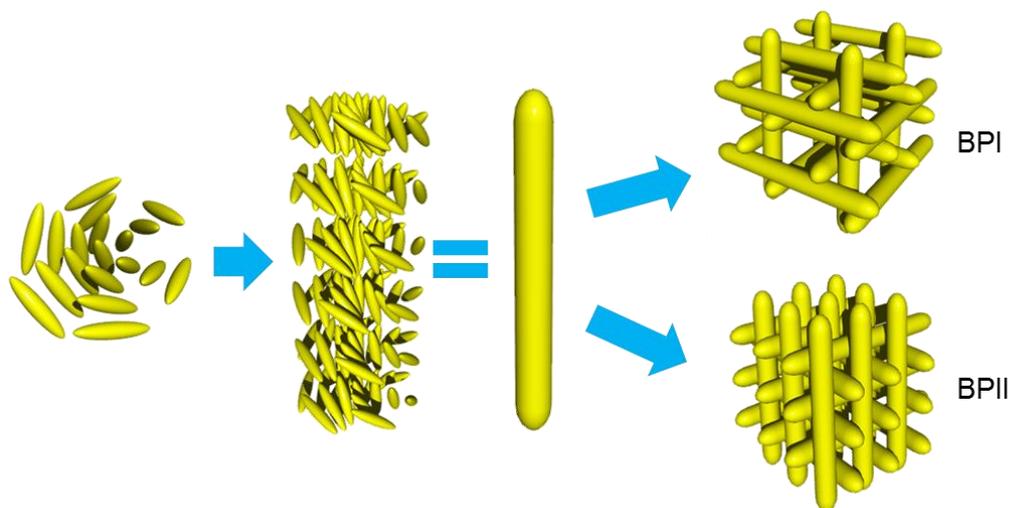


Fig. 1-14 BP の分子秩序および高次構造モデル。

分子のらせんピッチ (らせん周期) が極めて短い場合、ブルーフェース (BP) が現れる[47,48]。このフェースにおいて、分子が二重らせんのシリンダ構造を形成し、更に二種類の高次構造 (BPI、BPII) を形成する (Fig. 1-14)。BP は通常に等方相と Ch 相の狭い温度領域 (1~10 K) で現れ、非常に不安定な液晶相である。しかし、BP 材料が速い応答速度、高いコントラスト比や低い駆動電圧などの優れた性能を示すため、BP の安定化に関する研究がかなり注目されている[49-51]。

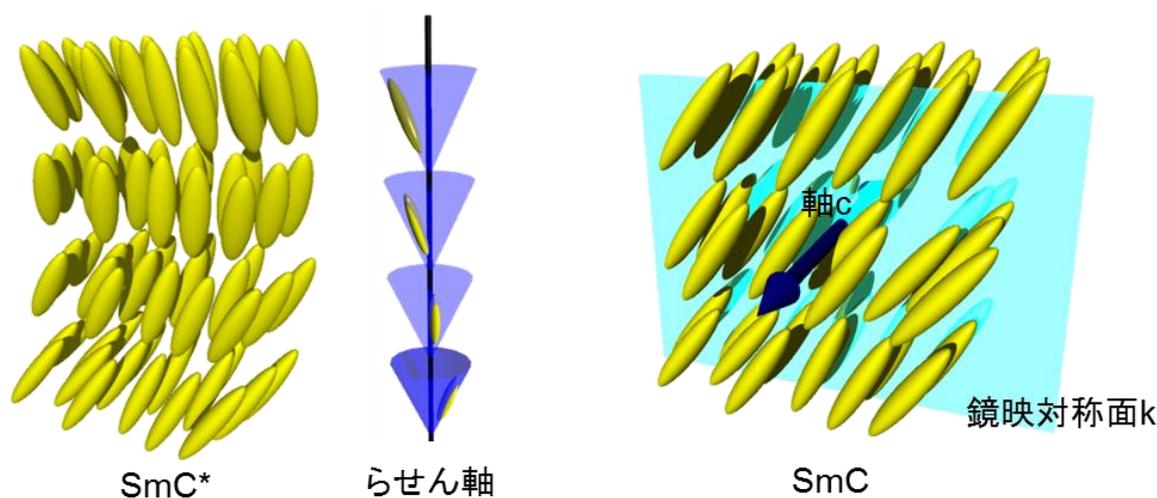


Fig. 1-15 SmC*液晶のらせん秩序と SmC*液晶の対称性モデル。

キラリティーを有する SmC 相はキラル SmC (SmC*) と呼ばれる。SmC との区別として、液晶ディレクター \mathbf{n} の方向がらせん秩序で周期的に変化し、らせん軸が分子層と垂直になり、層内分子の \mathbf{n} が一致する。(Fig. 1-15)。SmC*液晶の重要な特徴の一つは強誘電性を示す能力を有することである[52-56]。強誘電体とは外部電場がなくても電気双極子が自動的に配列し、自発分極という性質を示す材料である。外部電場の方向が変わると、自発分極の方向も応じて変わる。強誘電性を示す条件として、一つは永久電気双極子の存在、もう一つは永久電気双極子の自発分極である。液晶材料に対し、分子構造に極性置換基を導入することで永久電気双極子を実現できる。しかし、ほとんどの液晶相システムが高い対称性を有するため、双極子モーメントが互いに相殺し、自発分極が現れない。SmC 相の対称性は液晶ディレクター \mathbf{n} と分子層法線が形成する平面 k に関して鏡映対称、およびその平面の法線 c に関する C_2 対称だけである (Fig. 1-15)。更にキラリティーを導入すると、鏡映対称性がなくなり、軸 c に沿う自発分極が形成できる[57]。従って、一般的な液晶材料の電場応答性は \mathbf{n} が電場方向に従うが、SmC*の電場応答性は軸 c が電場方向に従う。なお、SmC 以外に SmF と SmI 相にキラル要素を導入する場合でも、分子のらせん秩序が現れる[48]。

液晶材料にキラリティーを導入する方法は二つある。一つは、化学合成の方法で直接にキラル中心を液晶分子の分子構造に導入することである[58]。もう一つ、キラル化合物を添加物として液晶材料に加入する[59-61]。非キラル液晶相にキラル相を誘起できる材料はキラルドーパントと呼ばれる。キラルドーパントの添加量を変えることで、分子のらせんピッチを制御することができる。更に、キラルドーパントの種類を変えることで、らせん秩序の方向を制御することができる。通常、ホスト液晶の種類を変える必要がなく、キラルドーパントの添加量も少ないため、キラル中心を直接に液晶分子に導入する方法より、キラルドーパントを用いる方法が簡便である。

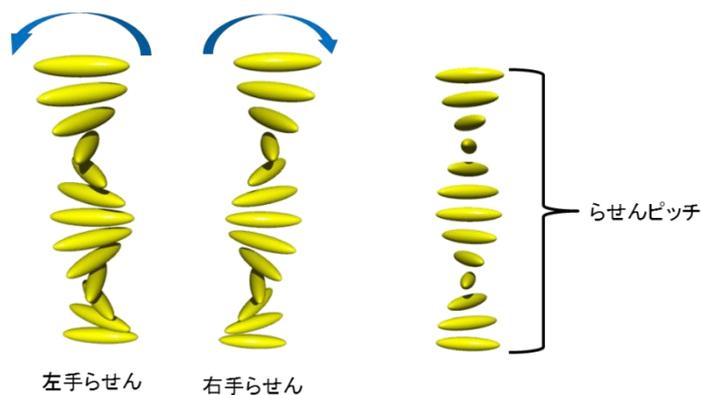


Fig. 1-16 Ch 液晶のらせん方向とらせんピッチ。

キラルドーパントの性能を評価する基準は三つである：(1) ホスト液晶との相溶性 (2) らせん誘起方向 (3) らせん誘起力 (**Fig. 1-16**)。その中に、らせん誘起力は以下の式で計算される：

$$\text{HTP} = (p \cdot c_w)^{-1} \quad (1.2-7)$$

$$\beta_m = (p \cdot c_m)^{-1} \quad (1.2-8)$$

ここで、 p はらせんピッチ； c_w はキラルドーパントが液晶中の重量濃度； c_m はキラルドーパントが液晶中のモル濃度；HTP は重量濃度で計算されたらせん誘起力； β_m はモル濃度で計算したらせん誘起力である。一定濃度のキラルドーパントを添加し、得られた液晶のらせんピッチが小さければ小さいほど、らせん誘起力が高いと定義される。小さならせんピッチを得るために、低らせん誘起力を有するキラルドーパントを大量に添加する方法もあるが、液晶の秩序が崩れ、等方相への転移が発生する可能性がある。従って、多くのグループが高いらせん誘起力を有するキラルドーパントの研究を行っている[62-69] (**Fig. 1-17**)。なお、光に対する応答性をもち、らせん誘起力を変化させることのできるキラルドーパントも開発された[70,71] (**Fig. 1-17**)。

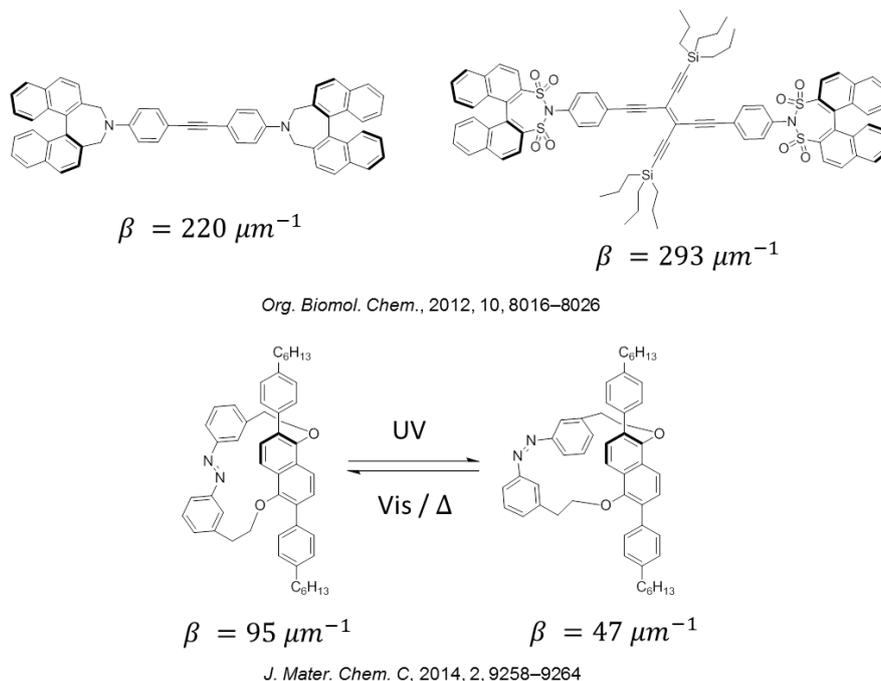


Fig. 1-17 高らせん誘起力 (上) および光応答性 (下) を有するキラルドーパント。

1.3 液晶中の電解重合

1.3.1 一般的な電解重合

近年、共役系高分子は芳香族環系を中心に発展している。その合成法は主にクロスカップリング反応あるいは酸化反応を利用する化学重合法および電気的な酸化還元反応を利用する電解重合法である。一般的に、化学重合法においては高価な有機金属触媒が必要になり、長時間の反応が必要になる。共役系高分子は硬直な芳香族骨格を有するため、柔軟性側鎖を導入しない場合は溶解性が低く、スピコートや印刷法などの溶液加工法に用いられない。柔軟性側鎖を導入する場合、合成ステップの増加は勿論、絶縁ユニットの導入と共に材料の電荷密度が低下する可能性もある。

これと対称的に、電解重合を用いる場合、モノマーが電極での酸化還元反応により重合するので、有機金属触媒が必要がない。更に、反応時間が短く、低電圧、低電流およびポテンシostatを用いる反応条件が選択できる[72-75]。一般的に、有機電子デバイスを作製する際、共役系高分子を薄膜状態で電極にコーティングする必要がある。電解重合で生成した高分子はその低い溶解性のため、電解液から析出し、電極基板に沈殿して直接に薄膜を形成するので、溶液キャストなどの加工は必要ない (Fig. 1-18)。これらの利点を有するため、電解重合法はすでに化学センサー[76,77]、バイオセンサー[78]、固相マイクロ抽出材料[79]、OLE デバイス[80,81]、エレクトロクロミック[82,83] および OSC デバイス[84]の作製において用いられている。

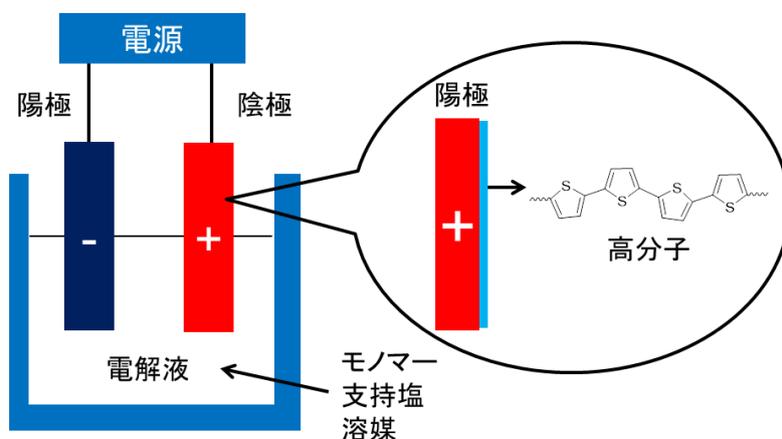


Fig. 1-18 共役系高分子の電解重合。

現在までに考えられてきた電解重合のメカニズムはラジカルカチオンカップリングメカニズムである (Fig. 1-19) [85,86]。モノマー分子が電極付近の電気二重層で酸化され、ラジカルカチオン状態になる。モノマーの電解液中での拡散速度より、電子転移の速度がはるかに速いため、電気二重層中のラジカルカチオン濃度が高く、中性状態のモノマーが存在しない。次に、ラジカルカチオン同士がカップリング反応を発生し、プロトンを二つ失い、中性状態の低分子反応中間体になる。共役系の拡張に伴い、低分子中間体の酸化電位がモノマーの酸化電位より低いため、更にラジカルカチオン状態になりやすい。同時に、モノマーが電解液の拡散層から電気二重層へ拡散し続け、ラジカルカチオンになる。そして、異なる分子量を有するラジカルカチオンが互いに反応し、重合が進む。電解重合における薄膜の形成メカニズムおよびモルフォロジーをコントロールする方法に関

して、ポリ-2-ビニルピリジンやポリピロールなどの特定材料に対する研究が行われた[87-89]。しかし、重合反応と薄膜の形成が連続的に発生し、更にモノマー種類、反応媒質、電解質支持塩、電極種類や電圧電流など薄膜形成に影響を与える要素が多いため、このメカニズムはまだ完全に解明されていない。

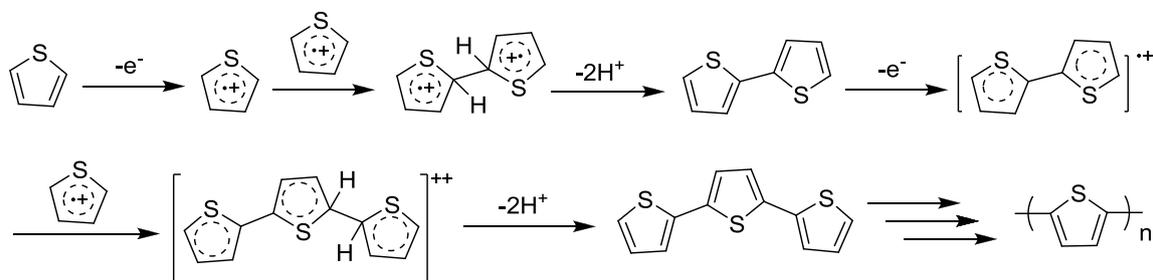


Fig. 1-19 ラジカルカチオンカップリングメカニズムによるチオフェンの重合プロセス。

芳香族複素環化合物が電解重合する時、一般的に α 位が最も高い反応活性を有し、生成した高分子も直線形になるものが多い。しかし、同時に β 位も活性を有するため、架橋反応が発生する可能性がある[6] (**Fig. 1-20**)。副反応を防止するために、よく用いられる方法は β に置換基を導入することである。そして、異なる置換基が電解重合に与える影響も研究された[90]。

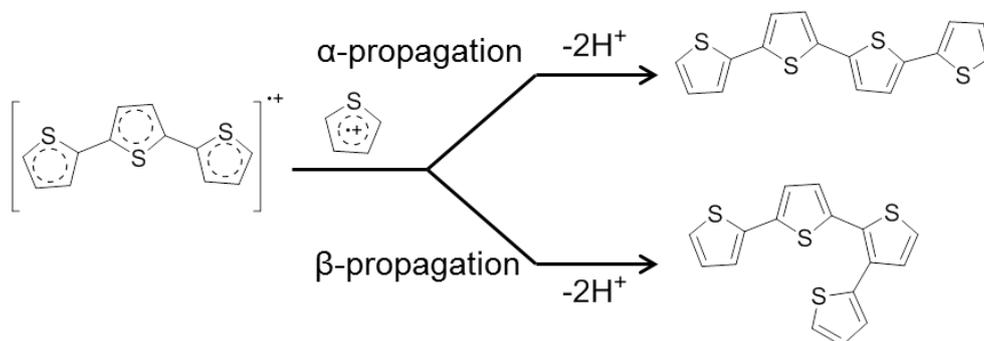


Fig. 1-20 α -Propagation および β -propagation 反応。

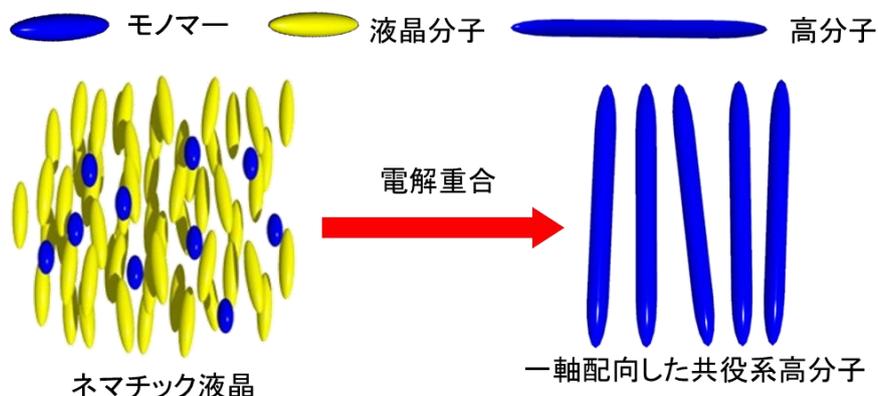


Fig. 1-21 液晶中の電解重合。

1.3.2 液晶中の電解重合

通常の電解重合法は無秩序の有機溶媒あるいは水を反応媒質として用い、得られた共役系高分子薄膜中の分子は無秩序、あるいは微細なドメインの中だけで結晶構造を形成する。従って、共役系高分子は光学および電気学的な物性異方性を有するにも関わらず、薄膜の全体は巨視的な物性異方性を示さない。もし、共役系高分子の分子配列を制御し、その異方性の特徴を利用できれば、有機電子デバイスにおける電気伝導性の向上、エネルギー転換率の向上や直線偏光吸収・発光特性などの機能性が期待できる。

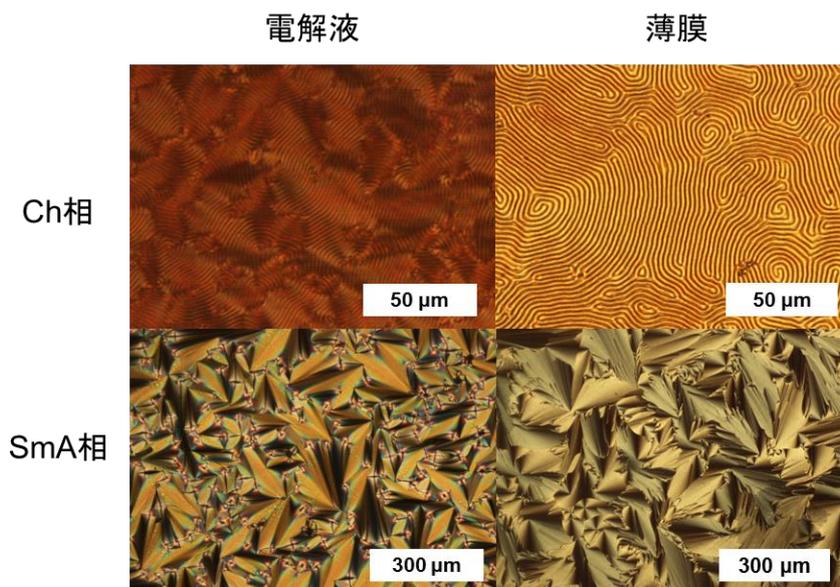
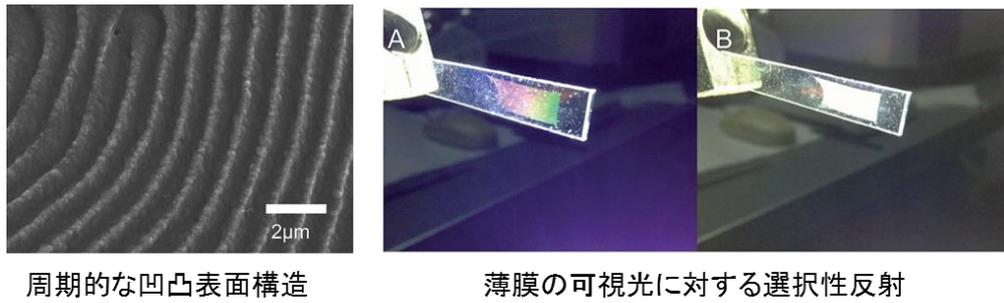


Fig. 1-22 Ch 液晶電解液と SmA 液晶電解液およびそれぞれの電解液で得られた共役系高分子薄膜の POM 写真。

これに対し、液晶中の電解重合法は共役系高分子の分子配向を制御する技術として期待されている (Fig. 1-21)。低秩序の液晶材料は分子の配向秩序だけではなく、高い流動性および低分子化合物に対する溶解性を示す。少量の低分子不純物が添加される場合、液晶の秩序性が崩れない。従って、液晶材料は電解重合の反応媒質として用いられる可能性を有する。後藤らは液晶性電解液を用いて共役系高分子の電解重合について一連の研究を行った[91-98]。偏光顕微鏡 (POM) の観察結果により、得られた共役系高分子薄膜は相応の液晶電解液と類似の光学模様を示し、液晶電解液の分子秩序を転写したことを示唆した (Fig. 1-22)。外部磁場を用いて液晶分子を一軸配向した条件で重合を行う場合、得られた薄膜中の高分子も一軸配向した。らせん秩序を有する Ch 相液晶を用いる場合、薄膜中の分子も分子間のらせん配列を示した。適切なモノマーを用いて重合した場合、薄膜の表面が周期的な凹凸構造を示し、その周期が Ch 相液晶のらせんピッチの変化に応じて変わる。このような薄膜には回折格子の性質が現れ、構造色および光の回折現象が観察された (Fig. 1-23)。なお、周期的な凹凸表面構造は特徴的な光学現象を示せるだけでなく、薄膜表面の摩擦係数や疎水撥水などの性質にも関与する[99]。従って、液晶中の電解重合で作製した共役系高分子薄膜は高性能有機電子デバイスおよび界面修飾材料の両分野で活躍することが期待できる。



J. Dong, K. Kawabata, H. Goto, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 2024–2032

Fig. 1-23 Ch 液晶中の電解重合で得られた共役系高分子薄膜の表面構造および可視光に対する選択性反射。

1.3.3 分子配向の評価

液晶中の電解重合で得られた薄膜において最も重要なのは共役系高分子の配向状態である。それを評価するために、POM 観察および二色性吸収スペクトル測定がよく用いられる。

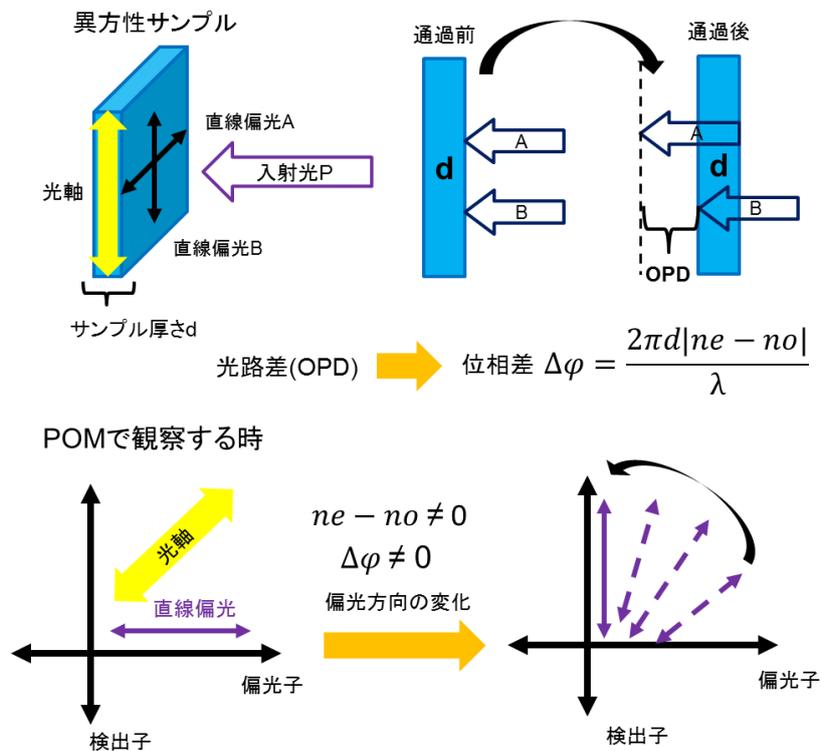


Fig. 1-24 光学異方性サンプルの複屈折現象。

分子の配向秩序を有する共役系高分子薄膜は光学的な異方性材料であり、複屈折現象を示す (**Fig. 1-24**)。一般的に、光学的な異方性材料は光軸を有する。光の入射方向が光軸方向と平行である場合、屈折率は入射光の電気ベクトル e 方向に依存しなく、 n_o である；入射方向が光軸と直交する場合、屈折率が入射光の電気ベクトル方向に依存し、 e と光軸が平行となる時は n_e 、垂直な時は n_o である。従って、もし直線偏光 P が光軸と直交する方向から入射する場合、 e が光軸に垂直となる直線偏光 A および e が光軸と平行となる直線偏光 B に分解される。この二つの直線偏光が異なる屈

折率を有するため、異方性材料から放射する時、位相差が生じる。再び一つの光 P' に合成される場合、 P' の偏光状態は P と異なる可能性がある (Fig. 1-25)。位相差に関する式は以下になる[100] :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi d|n_e - n_o|}{\lambda} \quad (1.3-1)$$

ここで、 $\Delta\varphi$ は位相差 ; d は異方性材料の厚さ ; λ は入射光の波長である。一般的に、POM において偏光子と検出子が垂直になるため、観察対象がないあるいは等方性である時、光源から出射した光が観察されることはできない。しかし、異方性物質を観察する場合、偏光子から出射した直線偏光は材料を透過した後、偏光状態が変化し、検出子で観察することができる。一般的に、異方性材料の種類により、異なる複屈折模様が観察される。逆に、複屈折光学模様の観察により、材料の光学異方性の有無、材料の種類や結晶状態などの情報を知ることができる。

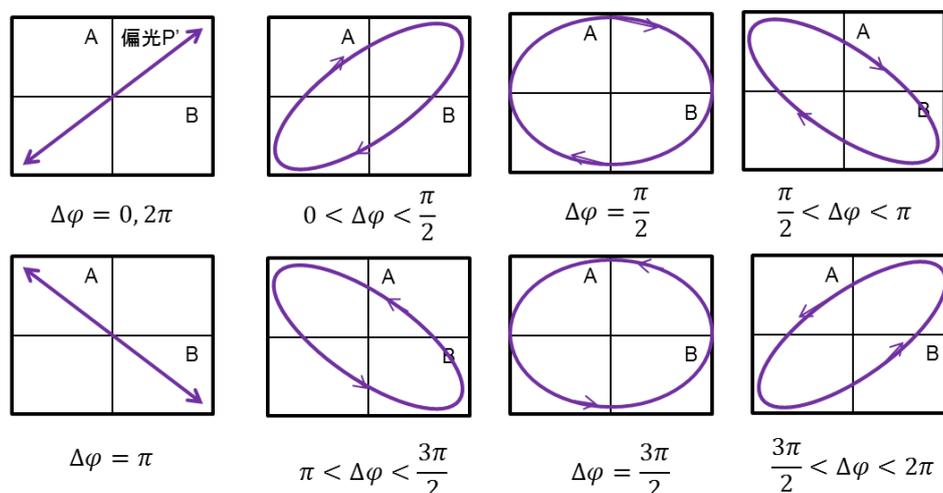


Fig. 1-25 位相差の異なりによる P' の偏光状態の変化。

配向した共役系高分子は直線偏光に対して吸収異方性を示すため、直線偏光二色性 (LD) 吸収スペクトルで、より高い吸収度を示す方向が分子主鎖の配向方向を示す。従って、LD 吸収スペクトルにより共役系高分子の主鎖配向方向を確認することができる。

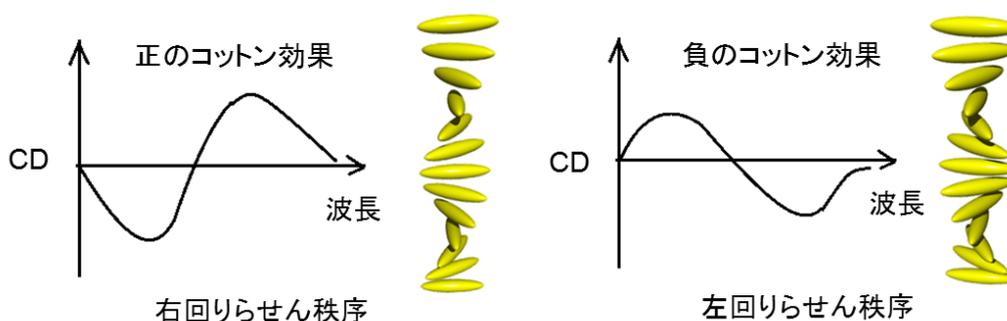


Fig. 1-26 コットン効果とらせん秩序。

円偏光二色性 (CD) スペクトルは、発色団の不斉配置を評価するために有効的な測定方法である[101]。CD スペクトルにおいて、コットン効果 (Cotton Effect) という現象がある。スペクトルの長波長側に正のシグナルが出る場合、正のコットン効果と呼ばれ、発色団の右回りあるいは時計回

りのらせん配置を示唆する；負のシグナルが出る場合、負のコットン効果と呼ばれ、発色団の左回りあるいは逆時計まわりらせん配置を示唆する（**Fig. 1-26**） [102]。共役系高分子の主鎖は発色団性質を示すため、CD スペクトル測定より分子のらせん秩序を判定することができる。

1.4 研究内容

共役系高分子をベースとして開発された有機電子デバイスの性能は分子秩序に高く依存する。OEL を作製する時、共役系高分子の一軸配向を行えば、直線偏光発光特性を付加することが可能である。理想的には、分子主鎖の配列を二枚の電極基板と垂直に配置する場合、最も高い電荷移動度が得られると予想できる。なお、OSC において、ドナーとアクセプターが相互浸透型ヘテロ接合を形成する場合、高い電荷分離率と高い電荷輸送率の両立ができる（**Fig. 1-27**） [103]。そのための周期的な凹凸表面構造の作製も Ch 相液晶中の電解重合で実現可能である。

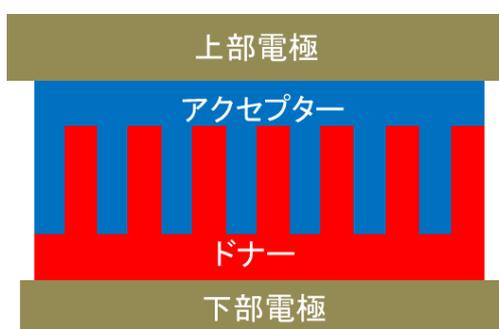


Fig. 1-27 相互浸透型ヘテロ接合を有する有機薄膜太陽電池の活性層構造。

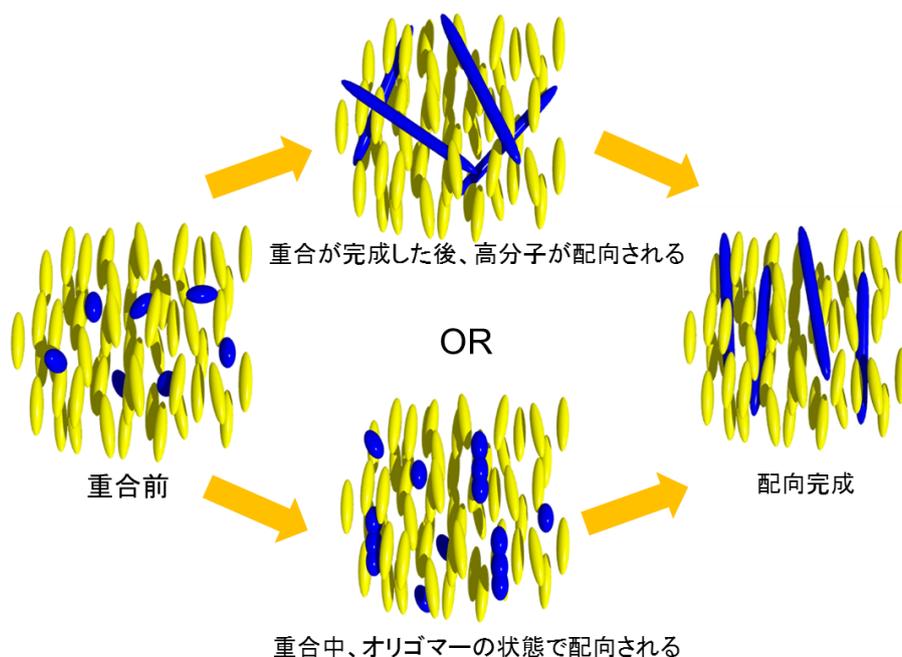


Fig. 1-28 排除効果により考えられる共役系高分子の配向プロセス：一つの可能性は、モノマーの重合が完成した後、配向が発生する；もう一つの可能性は、ある程度の分子量を有するオリゴマー状態になった後、配向が発生する。

液晶中の電解重合は共役系高分子の配向制御法としては有効であるが、配向効果が分子の種類に高い依存性を示す。また、Ch 液晶中の電解重合で得られたポリマー薄膜の凹凸表面構造もこれに大きく影響される。しかし、現在まで共役系高分子が液晶中で配向されるメカニズムはまだ解明されていないため、配向効果と分子種類の関連性も明確ではない。共役系高分子は硬直な分子構造を有し、高い幾何異方性を示す。従って、配向プロセスが液晶分子と共役系高分子の排除体積効果に由来するという可能性が考えられた (Fig. 1-28)。近年の報告により、液晶電解液を一軸配向した条件で得られた薄膜において、ほとんどの共役系高分子の配向が液晶の配向と一致する。しかし、モノマーbis-EDOT を用いて実験する時、poly(bis-EDOT)の配向が液晶の配向と垂直になった (Fig. 1-29) [96]。排除体積効果から考えると、共役系高分子の配向と液晶の配向が一致するはずであるため、poly(bis-EDOT)薄膜で観察された垂直配向の結果は非常に不思議な現象である。

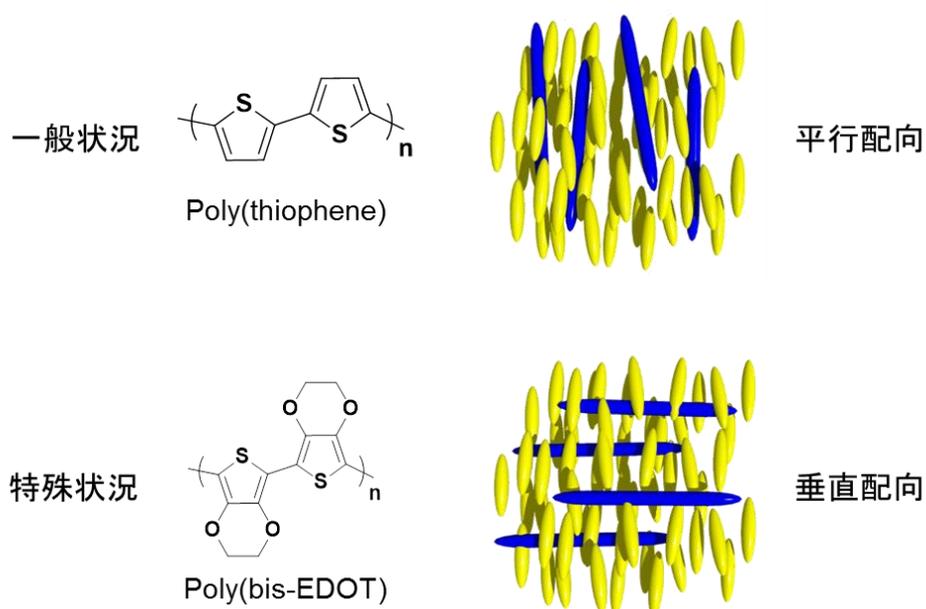


Fig. 1-29 液晶中の電解重合で得られた共役系高分子薄膜における分子配向の分子構造依存性。

配向メカニズムが解明されないと、分子種類と配向効果の対応関係が明確にならない。OEL、OFET や OSC などの有機電子デバイス作成を目指して薄膜を作製する時、沢山の種類のモノマーを用いて試すという非効率的な方法しかない。一方で、配向メカニズムが解明できれば、共役系高分子の分子構造を設計する時、発光性、エネルギー特性および電荷移動度と共に配向効果の向上を考慮することができる。

本論文の研究は主に共役系高分子の配向メカニズムを中心に行われている。第二章では、13 種類のモノマーを SmA 液晶中の電解重合に用いた。そして、分子構造、共役系高分子配向および薄膜の表面モルフォロジーの三つのパラメーターの関連性を研究した。更に、得られた実験結果を検討し、共役系高分子の配向メカニズムについてモノマーの“予備配向”メカニズムを論じた。第三章では、8 種類のモノマーを用い、磁場配向した N 液晶中の架橋電解重合を行った。有機電子デバイスを作製する際、分子配向と同様に、共役系高分子の架橋効果もデバイスの性能に重要な影響が

ある。しかし、共役系高分子は常に硬直な分子構造をもつため、分子配向の制御と架橋の両方を実現させるのは簡単ではない。一方で、第一部の研究で論じた新たなメカニズムでは、液晶中の電解重合法で分子配向制御と架橋構造を同時に実現することが可能である。そして、実験結果により、分子の一軸配向と架橋構造の両方を有する共役系高分子薄膜が作製できた。これにより、液晶中の電解重合において新たな可能性を導いたと共に、新しいメカニズムの正確さが実験的に証明された。第四章では、液晶中の電解重合における反応速度を研究し、電解重合の時間変化測定を行った。

第五章では、磁場によりらせん軸を配向した Ch 液晶を用い、電解重合法で共役系高分子薄膜を作成した。得られた薄膜中の高分子もらせん秩序をもって配列し、更にもらせん軸が配向した。Ch 液晶はセサミンをネマチック液晶中に添加して得た。この研究により、セサミンのキラルドーパントとしての可能性を証明したと共に、Ch 液晶を用いて電解重合を行う場合の共役系高分子の高次構造制御の可能性を示した。

参考文献

- [1] 作道恒太朗、固体物理（電気伝導・半導体）、東京：裳華房、1993.
- [2] 小村浩夫、石川賢司、石田興太郎、固体物理学、東京：朝倉書店、1994.
- [3] W. Barford. *Electronic and optical properties of conjugated polymer*. Oxford: Oxford university press; 2005.
- [4] D. Kumar, R. C. Sharma. *Eur. Polym. J.* 1998, 34, 1053–1060.
- [5] I. N. Levine. *Quantum chemistry*, 6E. State of New Jersey: Prentice Hall; 2009.
- [6] 川畑公輔、筑波大学大学院数理物質科学研究科博士論文 (2013).
- [7] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymer.*, 1997, 48, 379.
- [8] B. V. Averbek, D. Beljonne, *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 2677.
- [9] I. McCulloch, R. S. Ashraf, L. Biniek, H. Bronstein, C. Combe, J. E. Donaghey, D. I. James, C. B. Nielsen, B. C. Schroedre, W. Zhang, *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45, 714–722.
- [10] X. Guo, M. Zhang, L. Huo, F. Xu, Y. Wu, J. Hou, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 21024–21031.
- [11] C. Liu, Y. Tan, C. Li, F. Wu, L. Chen, Y. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 19024–19033.
- [12] J. Kesters, S. Govaerts, G. Pirotte, J. Drijkoningen, M. Chevrier, N. Van den Brande, X. Liu, M. Fahlman, B. V. Mele, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, S. Clément, E. V. Hauff, W. Maes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 6309–6314.
- [13] M. J. Cho, J. Seo, K. Luo, K. H. Kim, D. H. Choi, P. N. Prasad, *Polymer*, 2012, 53, 3835–3841.
- [14] H-J Wang, C-P Chen, R-J Jeng, *Materials*, 2014, 7, 2411–2439.
- [15] M. Horie, L. A. Majewski, M. J. Fearn, C-Y Yu, Y. Luo, A. Song, B. R. Saunders, M. L. Turner, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 4347–4355.
- [16] D. E. Yildiz, D. H. Apaydın, L. Toppare, A. Cirpan, *J. APPL. POLYM. SCI.*, 2013, 1659–1664.
- [17] H. Tanaka, S. Watanabe, H. Ito, K. Marumoto, S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 103308.
- [18] N. S. Baek, S. K. Hau, H-L. Yip, O. Acton, K-S Chen, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 5734–5736.
- [19] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M-G Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 13685–13697.

- [20] S. O. Kim, H. S. Jang, S. J. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2013, 34, 2267–2270.
- [21] I. Osken, A. S. Gundogan, E. Tekin, M. S Eroglu, T. Ozturk, *Macromolecules*, 2013, 46, 9202–9210.
- [22] Z. Sun, Y-P Xu, S. Li, T. F. George, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 869–873.
- [23] X. Feng, Y. Liang, L. Zhi, A. Thomas, D. Wu, I. Lieberwirth, U. Kolb, K. Mullen, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2125–2129.
- [24] J. A. Kerszulis, K. E. Johnson, M. Kuepfert, D. Khoshabo, A. L. Dyerac J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 3211–3218.
- [25] S. M. King, H. L. Vaughan, A. P. Monkman, *Chemical Physics Letters*, 2007, 440, 268–272.
- [26] R. J. Kline, M. D. McGehee, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, 2006, 46, 27–45.
- [27] H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth (Eds.). *Electronic properties of conjugated polymers III (Basic Models and Applications)*. Springer-Verlag; 1989.
- [28] D. Dudenko, A. Kiersnowski, J. Shu, W. Pisula, D. Sebastiani, H. W. Spiess, M. R. Hansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 11068–11072.
- [29] 堀江一之、牛木秀治、渡辺敏行、新版光機能分子の科学 (分子フォトニクス)、東京：講談、2004.
- [30] 細矢治夫、光と物質—そのミクロな世界、東京：大日本図書、1995.
- [31] K. Koynov, A. Bahtiar, T. Ahn, R. M. Cordeiro, H-H Holrhold, C. Bubeck, *Macromolecules*, 2006, 39, 8692–8698.
- [32] N. J. Hestand, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 8352–8363.
- [33] R. Wakabayashi, K. Kaneko, M. Takeuchi, S. Shinkai, *New J. Chem.*, 2007, 31, 790–799.
- [34] M. C. Gather, D. D. C. Bradley, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 479–485.
- [35] J. W. Bae, K. Song, *Org. Electron.*, 2016, 30, 143–148.
- [36] T. Muneishi, A. Ishizumi, H. Yanagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2014, 53, 01AB17.
- [37] N. Kleinhenz, C. Rosu, S. Chatterjee, M. Chang, K. Nayani, Z. Xue, E. Kim, J. Middlebrooks, P. S. Russo, J. O. Park, M. Srinivasarao, E. Reichmanis, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 2687–2694.
- [38] D. Zeng, I. Tahar-Djebbar, Y. Xiao, F. Kameche, N. Kayunkid, M. Brinkmann, D. Guillon, B. Heinrich, B. Donnio, D. A. Ivanov, E. Lacaze, D. Kreher, F. Mathevet, A-J Attias, *Macromolecules*, 2014, 47, 1715–1731.
- [39] K. Yuan, L. Chen, Y. Chen, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 3835–3845.
- [40] A. Wang, K. Kawabata, H. Goto, *Materials*, 2013, 6, 2218–2228.
- [41] X. Tong, D. Han, D. Fortin, Y. Zhao, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 204–208.
- [42] I. Moggio, J. Le Moigne, E. Arias-Marin, D. Issautier, A. Thierry, D. Comoretto, G. Dellepiane, C. Cuniberti, *Macromolecules*, 2001, 34, 7091–7099.
- [43] 董九超、筑波大学大学院数理物質科学研究科修士論文 (2014).
- [44] 液晶便覧編集会編、液晶便覧、丸善株式会社 (2000).
- [45] 岡野光治、小林駿介、液晶・基礎編、東京：培風館、1985.
- [46] P. G. de Gennes. *The physical of liquid crystals*. Oxford: Clarendon Press; 1974.
- [47] L. M. Blinov. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. New York: Springer; 2010.

- [48] H. Kelker, R. Hatz. Handbook of liquid crystals. Weinheim: Verlag Chemie; 1980.
- [49] N. Li, Z. Li, X. Zhang, R. Hua, *Int. J. Mol. Sci.*, 2013, 14, 23257–23273.
- [50] K. Kishikawa, T. Sugiyama, T. Watanabe, S. Aoyagi, M. Kohri, T. Taniguchi, M. Takahashi, S. Kohmoto, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 10319–10332.
- [51] L. Rao, J. Yan, S-T Wu, *Journal of the SID*, 2010, 18/11, 954–956.
- [52] M. P. Thompson, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 5068–5076.
- [53] J. S. Jo, M. Ozaki, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42, 526–530.
- [54] S. J. Cowling, A. W. Hall, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 9031–9042.
- [55] Y. Zhao, Y. Yang, J. Xu, W. Yang, Y. Zhou, Z. Jiang, X. Ge, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 13175–13180.
- [56] A. Petrenko, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 766–782.
- [57] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *ChemPhysChem.*, 2006, 7, 20–45.
- [58] H. Goto, *Macromolecules*, 2007, 40, 1377–1385.
- [59] J. Dong, K. Kawabata, H. Goto, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 2024–2032.
- [60] A. Wang, K. Kawabata, H. Kawashima, H. Goto, *Polymer*, 2013, 54, 3821–3827.
- [61] H. Hayashi, A. Wang, K. Kawabata, H. Goto, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, 137, 816–824.
- [62] D. R. Diehl, E. N. Montbach, 2,2'-Binaphthalene ester chiral dopants for cholesteric liquid crystal displays, US 0054498 A1, 2014.
- [63] K. Kakisaka, H. Higuchi, Y. Okumura, H. Kikuchi, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 6467–6470.
- [64] J. A. Rego, J. A.A. Harvey, A. L. MacKinnon, E. Gatdula, *Liquid Crystals*, 2010, 37, 37–43.
- [65] T. Mahmood, M. A. Gilani, S. Tabassum, A. F. Khan, F. A. Khan, *J. Chem. Soc. Pak.*, 2014, 36, 498–502.
- [66] K. Kakisaka, H. Higuchi, Y. Okumura, H. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 2014, 43, 624–625.
- [67] N. L. Babak, O. V. Shishkin, S. V. Shishkina, I. M. Gella, V. I. Musatov, N. B. Novikova, V. V. Lipson, *Struct. Chem.*, 2016, 27, 295–303.
- [68] J. Yoshida, G. Watanabe, K. Kakizawa, Y. Kawabata, and H. Yuge, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 11042–11050.
- [69] Y-L Wu, F. Ferroni, S. Pieraccini, W. B. Schweizer, B. B. Frank, G. P. Spadab, F. Diederich, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, 10, 8016–8026.
- [70] Y. Kim, N. Tamaoki, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 9258–9264.
- [71] Y. Li, Q. Li, *Org. Lett.*, 2012, 14, 4362–4365.
- [72] 淵上寿雄、跡部真人、稲木信介、有機電気化学（基礎から応用まで）、東京：コロナ社、2012.
- [73] D. Mo, W. Zhou, X. Ma, J. Xu, *Electrochim. Acta*, 2015, 155, 29–37.
- [74] K. Kawabata, H. Goto, *Synth. Met.*, 2010, 160, 2290–2298.
- [75] C. Friebe, H. Görls, M. Jäger, U. S. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 4191–4202.
- [76] T. L. Panasyuk, V. M. Mirsky, S. A. Piletsky, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 4609–4613.
- [77] P. S. Sharma, A. Pietrzyk-Le, F. D'Souza, W. Kutner, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, 402, 3177–3204.
- [78] J-C Vidal, E. Garcia-Ruiz, J-R Castillo, *Microchim. Acta*, 2003, 143, 93–111.
- [79] M. O. Aziz-Zanjani, A Mehdinia, *Anal. Chim. Acta*, 2013, 781, 1–13.
- [80] C. Gu, W. Dong, L. Yao, Y. Lv, Z. Zhang, D. Lu, Y. Ma, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 2413–2417.

- [81] Y. Lv, L. Yao, C. Gu, Y. Xu, D. Liu, D. Lu, Y. Ma, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 2896–2900.
- [82] B. B. Carbas, A. Kivrak, E. Teke, M. Zora, A. M. Önal, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, 729, 15–20.
- [83] Y-W Zhong, C-J Yao, H-J Nie, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 1357–1372.
- [84] W. Yan, Y. Li, W. Sun, H. Peng, S. Ye, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *RSC Adv.*, 2014, 4, 33039–33046.
- [85] R. J. Waltm, J. Bargon, *CAN. J. CHEM.*, 1986, 64, 76–95.
- [86] E.M. Genies, G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 149, 101–113.
- [87] X. Ling, M. D. Pritzker, C. M. Burns, J. J. Byerley, *Macromolecules*, 1998, 31, 9134–9140.
- [88] C.M. Li, C.Q. Sun, W. Chen, L. Pan, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, 198, 474–477.
- [89] J. Liao, S. Wu, Z. Yin, S. Huang, C. Ning, G. Tan, P. K. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 10946–10951.
- [90] R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 4343–4346.
- [91] H. Yoneyama, A. Tsujimoto, H. Goto, *Macromolecules*, 2007, 40, 5279–5283.
- [92] H. Goto, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4914–4921.
- [93] H. Hayashi, K. Kawabata, S. Nimori, H. Goto, *Chem. Lett.*, 2016, 45, 170–172.
- [94] H. Goto, *J. Macromol. Sci., Part B*, 2016, 55, 471–482.
- [95] K. Kawabata, S. Nimori, H. Goto, *ACS Macro Lett.*, 2013, 2, 587–591.
- [96] H. Goto, S. Nimori, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 1891–1898.
- [97] H. Goto, *RSC Adv.*, 2013, 3, 6347–6355.
- [98] K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto, *Macromolecules*, 2013, 46, 2078–2091.
- [99] 諸貫信行、微細構造から考える表面機能、東京：工業調査会、2010.
- [100] 工藤恵栄、上原富美哉、基礎光学<光線光学・電磁光学>、東京：現代工学社、1990.
- [101] A. Nie, B. Deng, X. Ye, Q. Xing, *Sci. China, Ser. B*. 1998, 41, 225–238.
- [102] 原田宣之、中西香爾著、円二色性スペクトル-有機立体化学への応用-、東京：化学同人、1982.
- [103] 大森裕、有機薄膜形成とデバイス応用展開、大阪：シーエムシー出版、2013.

第二章 共役系高分子の配向メカニズムおよび薄膜の表面モルフォロジー

2.1 導入

近年、共役系高分子を用いて開発された有機電子デバイスが非常に注目されている。柔軟性、軽量および低コストの利点を有する一方で、エネルギー転換率、電荷移動度や寿命などの点でまだ未解決の問題がある。共役系高分子はその一次的に拡張した共役システムのため、光学・電氣的に異方性を示す。有機電子デバイスを作製する際に、共役系高分子の分子配列を制御できれば、デバイスの性能向上が期待できる[1,2]。

電解重合法は共役系高分子の合成法の一つである。有機金属触媒を用いる化学重合法と違い、モノマーの重合プロセスが短時間で完成でき、生成した高分子が直接電極基板に沈殿して薄膜状態となる。反応の早さや操作が簡便であるなどの利点を有するため、電解重合法を用いて有機電子デバイスを作製した報告がある[3-17]。しかし、電解重合において高分子の生成と薄膜の形成が同時に発生し、共役系高分子の配列が制御できないという問題点がある。

これに対し、当研究室が開発した液晶中の電解重合はこの問題の解決策として期待されている。無秩序有機溶媒の代わりに配向秩序を有する液晶材料が反応媒質として用いられる。液晶中で得られた共役系高分子薄膜は液晶電解液の秩序を転写している[18-25]。キラルドーパントの添加あるいは外部磁場を用いることによって液晶分子の配向を制御した場合、共役系高分子の配向もこれに応じて制御できる。

しかし、共役系高分子の配向効果は分子の種類に高く依存し、配向効果を影響する要因および配向プロセス、すなわち共役系高分子の液晶における配向メカニズムはまだ完全に解明されていない。共役系高分子は硬直な棒状構造を有し、その構造異方性のために液晶中で配向されるという可能性が考えられた。二色性顔料およびホストゲスト型ディスプレイにおいて同じ原理が応用されている[26-29]。液晶の分子論で考えると、共役系高分子の主鎖配向は液晶分子の配向と一致するはずである。過去の研究により、実験された共役系高分子はほぼ液晶と同じ分子配向を示した(平行配向)。一方で、bis-EDOT をモノマーとして用いる場合、高分子の配向は液晶配向方向と垂直になった(垂直配向)[25]。この現象は前述した仮説によっては解釈できない。

液晶中の電解重合法の開発により、共役系高分子の配向を制御できる有力な手段が生まれた一方、新たな課題も生じた。液晶反応媒質の導入に伴い、電解液中電解質の運動方式と拡散速度、モノマーの運動方式と拡散速度、モノマーの重合プロセス、電気二重層の厚さ、薄膜の形成速度、共役系高分子のパッキング方式や液晶が電極におけるアンカリング作用(anchoring effect)などの諸性質を見直す必要がある。同時に、液晶中の粒子運動および配向に関する研究の報告は少ない。すなわち、液晶中の電解重合の詳細は未知な世界となっており、解明すべき問題が多い。一方、サンドイッチ構造の反応セル、モノマーの微量添加および不溶不融である薄膜のために、実際に液晶中の電解重合をモニターする測定手法が少ない。

共役系高分子の配向メカニズムは液晶中の電解重合技術の核である。メカニズムが解明されないと、配向制御技術の向上が期待できない。ここで本研究の目的は共役系高分子の構造に由来する影響から出発し、配向メカニズムを解明するための道筋を見つけることである。具体的に、13種類のモノマー(Fig. 2-1)を用いてSmA液晶中の電解重合を行い、得られた薄膜の分子配向および表面モルフォロジーを調べた。SmA液晶は二種類の液晶6CBと8OCBを混合することにより得られ、

支持塩は TBAP を用いた (Fig. 2-2)。電解重合は二種類の indium tin oxide (ITO) 電極基板を用いて行った。一つは polyvinyl alcohol (PVA) 配向剤およびラビング法で処理し、電解重合に用いた時、液晶分子がラビング方向に従って一軸配向した；もう一つは配向処理を行われなかったため、液晶分子はポリドメインを形成する (Fig. 2-3)。得られた薄膜に対して、偏光顕微鏡 (POM) 観察、直線偏光二色性 (LD) 吸収スペクトル測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。高分子とモノマーに対し、それぞれ密度汎関数理論 (DFT) 計算を行った。なお、一部のモノマーの LD 蛍光放射スペクトル測定を行った。

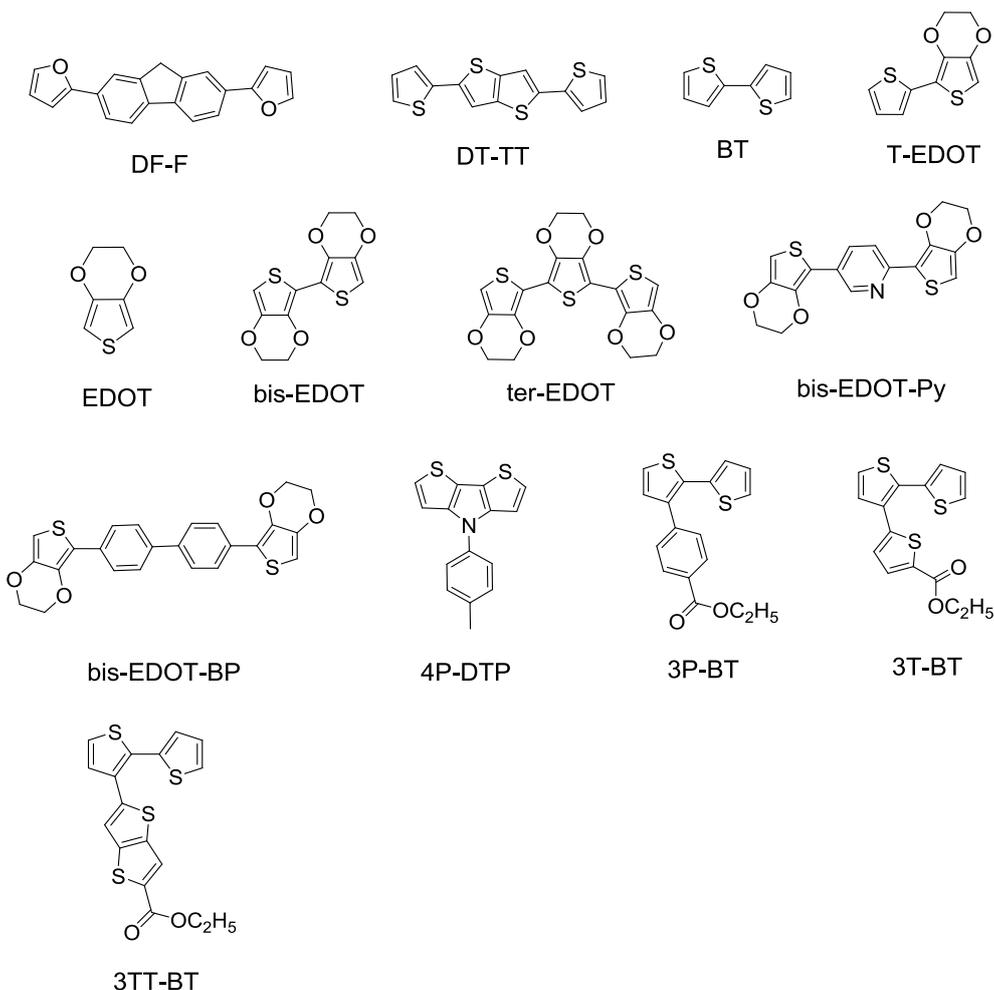


Fig. 2-1 SmA 液晶中の電解重合に用いられた 13 種類のモノマー。

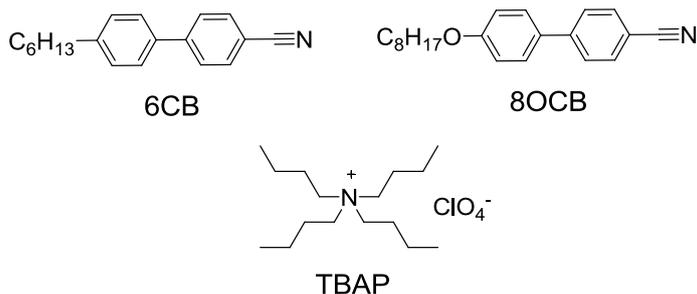


Fig. 2-2 液晶 6CB と 8OCB および支持塩 TBAP。

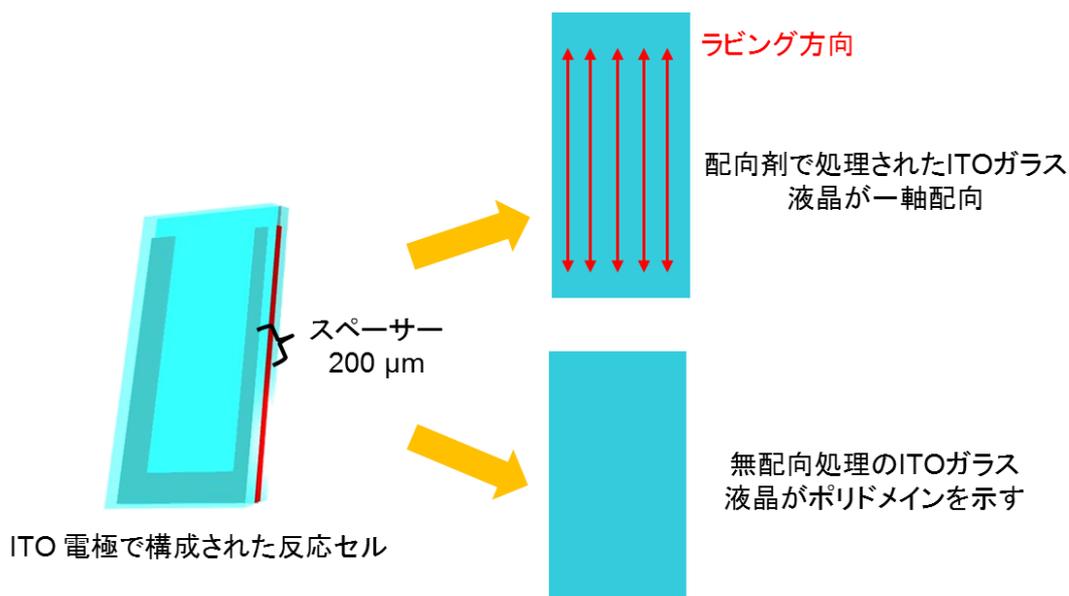


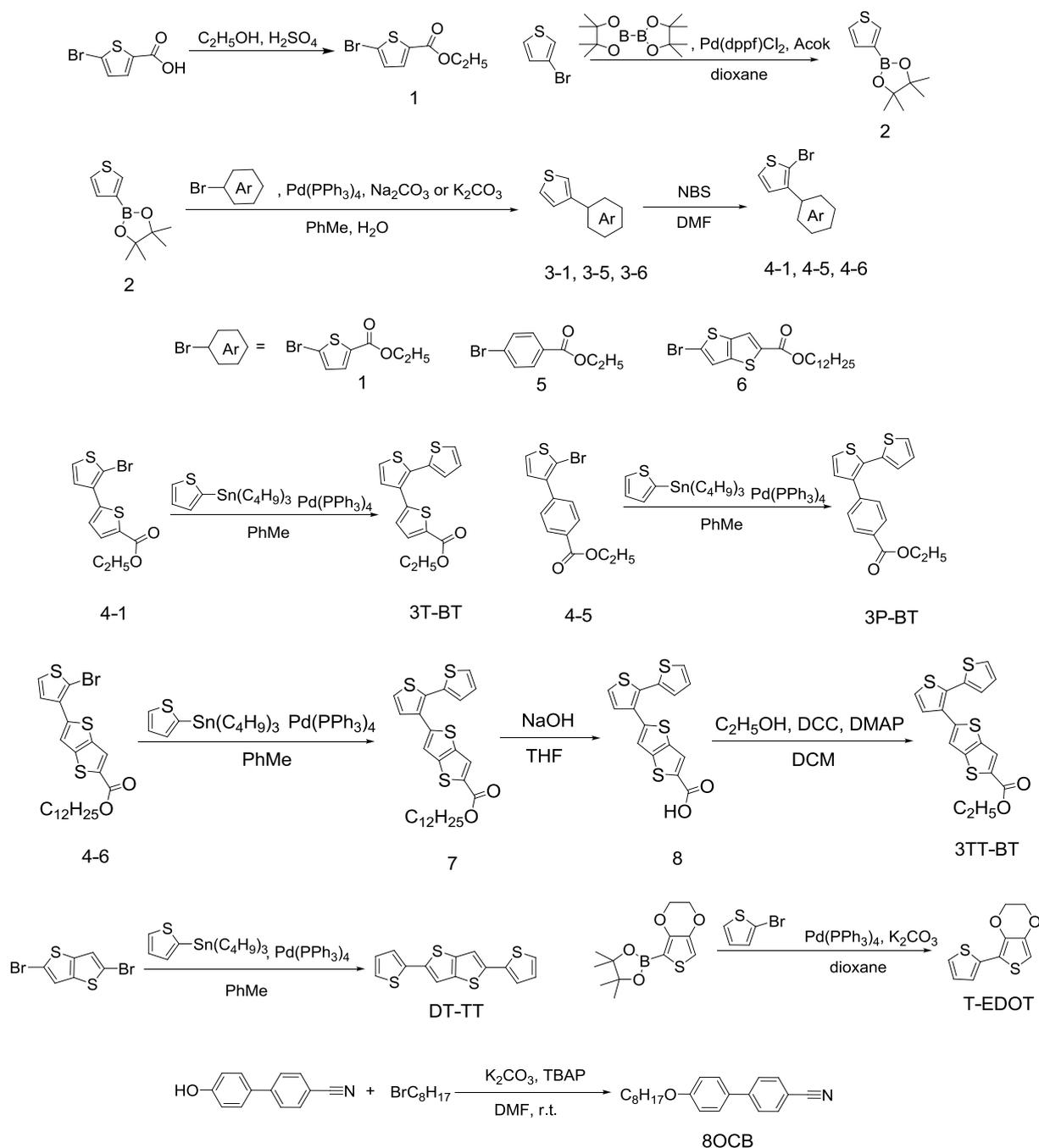
Fig. 2-3 二種類の ITO ガラスおよび ITO ガラスで構成されたサンドイッチ構造の反応セル。

2.2 実験

2.2.1 試薬

13 種類 の モ ノ マ ー 2,2'-bithiophene (BT)、3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)、bis-3,4-ethylenedioxythiophene (bis-EDOT)、ter-3,4-ethylenedioxythiophene (ter-EDOT)、2,5-di(thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (DT-TT)、2,7-di(furan-2-yl)-9H-fluorene (DF-F)、2-(thiophen-2-yl)-3,4-ethylenedioxythiophene (T-EDTO)、2,5-bis-(3,4-ethylenedioxythiophen-2-yl)pyridine (bis-EDOT-Py)、4,4'-bis(3,4-ethylenedioxythiophen-2-yl)biphenyl (bis-EDOT-BP)、4-*p*-tolyl-4*H*-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (4P-DTP)、ethyl 4-(2,2'-bithiophen-3-yl)benzoate (3P-BT)、ethyl 5-(2,2'-bithiophen-3-yl)thiophene-2-carboxylate (3T-BT) と ethyl 5-(2,2'-bithiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate (3TT-BT) の分子式を **Fig. 2-1** に示した。2 種類 の 液 晶 4'-(octyloxy)biphenyl-4-carbonitrile (8OCB) と 4-cyano-4'-hexylbiphenyl (6CB) は **Fig. 2-2** に示されている。モノマーDT-TT、T-EDOT、3T-BT、3P-BT、3TT-BP と液晶 8OCB の合成は **Scheme 2-1** に示した。モノマーbis-EDOT、ter-EDOT、DF-F、bis-EDOT-P、bis-EDOT-BP、4P-DTP、化合物 6 は当研究室で合成されたものを用いた。モノマーBT と EDOT は東京化成工業株式会社より購入した。液晶 6CB は MERCK 株式会社により購入した。それ以外の試薬は東京化成工業株式会社、和光純薬工業株式会社、ナカライテスク株式会社およびシグマ アルドリッチ ジャパンにより購入した。

化合物 7 を先に合成し、SmA 液晶中の電解重合に用いた。しかし、薄膜作製は成功しなかった。これは、化合物 7 から合成された高分子が液晶中で高い溶解性を示し、電極上に沈殿できないことが考えられた。そこで、アルキル鎖の長さを調整し、改めてモノマー3TT-BT を合成した。そして 3TT-BT を用いて共役系高分子薄膜を得ることができた。



Scheme 2-1 モノマー DT-TT, T-EDOT, 3T-BT, 3P-BT, 3TT-BP および液晶 8OCB の合成.

2.2.2 合成

Ethyl 5-bromothiophene-2-carboxylate (compound 1)

50 mL のフラスコに 5-bromothiophene-2-carboxylic acid (1.014 g, 5 mmol) を加え、乾燥した ethanol (4 mL) で溶解させた。十分に混合させた後、0 °C で濃硫酸 (0.5 mL) を滴下した。得られた反応溶液を 85 °C まで加熱し、25 時間反応させた。その後、diethyl ether で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥させ、更に濾過した。溶媒を減圧蒸留し、サンプルを真空乾燥した後、無色な液体が得られた (1.058 g, 4.5 mmol, 90%)。¹H NMR (400 MHz; CDCl₃; TMS) δ 1.345-1.386 (t, 3H, J = 8.2 Hz),

4.304-4.358 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.052 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz), 7.529 (d, 2H, $J = 4.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 14.372, 61.484, 120.023, 130.917, 133,471, 135.139, 161.158.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane (compound 2)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 3-bromothiophene (3.26 g, 20 mmol)、bis(pinacolate)diboron (5.205 g, 20.5 mmol) と potassium acetate (5.89 g, 60 mmol) を加え、1,4-dioxane (100 ml) で溶解させた。更に、30 分間脱気した後、(1,1'-bis(diphenylphosphine)ferrocene)dichloropalladium(II) (0.817 g, 1 mmol) を加えた。80 °C で 19 時間攪拌した後、サンプルを冷却し、ethyl ether で抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥した後、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 9/1) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色固体が得られた (3.314 g, 15.8 mmol, 78.8%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 1.335 (s, 12H), 7.324-7.342 (dd, 1H, $J = 2.4, 4.8$ Hz), 7.397-7.411 (dd, 1H, $J = 0.8, 4.4$ Hz), 7.910-7.921 (dd, 1H, $J = 1.6, 2.8$ Hz). ^{13}C NMR (100Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 24.828, 83.624, 125.274, 131.965.

Ethyl 2,3'-bithiophene-5-carboxylate (compound 3-1)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane (0.42 g, 2 mmol) と ethyl 5-bromothiophene-2-carboxylate (0.517 g, 2.2 mmol) を加え、toluene (3 ml) で溶解させた。更に、2 mL の potassium carbonate (0.846 g, 6.12 mmol) 水溶液を加えた。10 分間脱気した後 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.104 g, 0.09 mmol) を加え、80 °C で 21 時間攪拌した。反応が終わった後、サンプルを冷却し、chloroform で抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 8.5/1.5) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色液体が得られた (0.283 g, 1.19 mmol, 60%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 1.368-1.404 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz), 4.327-4.382 (q, 2H, $J = 7.3$ Hz), 7.160 (d, 1H, $J = 4.4$ Hz), 7.315-7.385 (m, 2H), 7.491 (dd, 1H, $J = 1.2, 2.8$ Hz), 7.708 (d, 1H, $J = 4.4$ Hz). ^{13}C NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 14.391, 61.179, 121.481, 123.578, 125.903, 126.847, 134.090, 134.824, 145.661, 162.226.

Ethyl 4-(thiophen-3-yl)benzoate (compound 3-5)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane (0.42 g, 2 mmol) と ethyl 4-bromobenzoate (0.504 g, 2.2 mmol) を加え、toluene (3 ml) で溶解させた。更に、2 mL の potassium carbonate (0.846 g, 6.12 mmol) 水溶液を加えた。10 分間脱気した後 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.104 g, 0.09 mmol) を加え、80 °C で 20 時間攪拌した。反応が終わった後、サンプルを冷却し、chloroform で抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 4/1) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、白い固体が得られた (0.422 g, 1.83 mmol, 92%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 1.392-1.427 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 4.362-4.416 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.403 (m, 2H), 7.554 (m, 1H), 7.643 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 8.054 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz). ^{13}C NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 14.429, 60.969, 121.805, 126.151, 126.170, 126.628, 128.934, 130.135, 139.895, 141.191.

Dodecyl 5-(thiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate (compound 3-6)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane (0.42 g, 2 mmol) と dodecyl 5-bromothiopheno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate (0.863 g, 2 mmol) を加え、toluene (10 ml) で溶解させた。更に、8 mL の Na₂CO₃ (0.657 g, 6.2 mmol) 水溶液を加えた。10 分間脱気した後 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.104 g, 0.09 mmol) を加え、80 °C で 20 時間攪拌した。反応が終わった後、サンプルを冷却し、ethyl acetate で抽出した。有機層を MgSO₄ で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 9/1) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色固体が得られた (0.201 g, 0.46 mmol, 23%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 0.859-0.894 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 1.262 (m, 18H), 1.723-1.793 (quint, 2H, *J* = 7.0 Hz), 4.296-4.328 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz), 7.338-7.354 (dd, 1H, *J* = 1.6, 5.2 Hz), 7.362 (s, 1H), 7.384-7.405 (dd, 1H, *J* = 2.8, 5.2 Hz), 7.478-7.487 (dd, 1H, *J* = 1.2, 2.4 Hz), 7.932 (s, 1H)。

Ethyl 2-bromo-2,3'-bithiophene-5-carboxylate (compound 4-1)

アルゴン置換したフラスコに ethyl 2,3'-bithiophene-5-carboxylate (0.283 g, 1.19 mmol) と *N*-bromosuccinimide (0.217 g, 1.22 mmol) を加え、DMF (3 ml) で溶解させた。室温で 22 時間攪拌させた後、chloroform で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した。濾過した後、溶液を減圧蒸留した、サンプルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 4/1) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、オレンジ色液体が得られた (0.372 g, 1.17 mmol, 98%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 1.374-1.411 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 4.342-4.395 (q, 2H, *J* = 7.2 Hz), 7.153 (d, 1H, *J* = 5.6 Hz), 7.296 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.417 (d, 1H, *J* = 3.6 Hz), 7.755 (d, 1H, *J* = 4.4 Hz)。¹³C NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 14.391, 61.293, 109.863, 119.880, 125.503, 126.427, 126.599, 128.086, 132.804, 133.299, 162.226。

Ethyl 4-(2-bromothiophen-3-yl)benzoate (compound 4-5)

アルゴン置換したフラスコに ethyl 4-(thiophen-3-yl)benzoate (0.422 g, 1.83 mmol) と *N*-bromosuccinimide (0.338 g, 1.9 mmol) を加え、DMF (5 ml) で溶解させた。室温で 18 時間攪拌させた後、chloroform で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した。濾過した後、溶液を減圧蒸留した、サンプルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 9/1) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色液体が得られた (0.528 g, 1.7 mmol, 93%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 1.394-1.429 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 4.373-4.428 (q, 2H, *J* = 7.2 Hz), 7.046 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz), 7.328 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz), 7.615 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.089 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz)。¹³C NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 14.410, 60.988, 126.294, 128.553, 128.858, 129.516, 129.639, 139.351, 140.171, 141.000, 166.276。

Dodecyl 5-(2-bromothiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate (compound 4-6)

アルゴン置換したフラスコに dodecyl 5-(thiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylic acid (0.201 g, 0.46 mmol) と *N*-bromosuccinimide (0.178 g, 1 mmol) を加え、DMF (5 ml) と THF (3 mL) の混合溶媒で溶解させた。室温で 17 時間攪拌させた後、大量の蒸留水で洗浄し、再結晶で精製した。

真空乾燥した後、黄色固体が得られた (0.209 g, 0.41 mmol, 88.5%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 0.859-0.894 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 1.261-1.456 (m, 18H), 1.727-1.799 (quint, 2H, *J* = 7.2 Hz), 4.304-4.337 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 7.154-7.168 (d, 1H, *J* = 5.6 Hz), 7.318-7.333 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz), 7.655 (s, 1H), 7.955 (s, 1H). ¹³C NMR (100Hz; CDCl₃; TMS) δ 14.133, 22.702, 25.971, 28.706, 29.259, 29.364, 29.535, 29.583, 29.650, 31.928, 38.075, 65.591, 109.558, 118.336, 125.484, 126.694, 128.238, 133.794, 135.015, 138.141, 142.554, 144.002, 162.616.

Ethyl 5-(2,2'-bithiophen-3-yl)thiophene-2-carboxylate (3T-BT)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2-(tributylstanny)thiophen (0.448 g, 1.2 mmol)、ethyl 2'-bromo-2,3'-bithiophene-5-carboxylate (0.372 g, 1.17 mmol) および tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.086 g, 0.074 mmol) を加え、toluene (2 mL) で溶解させた。100 °C で 18 時間攪拌した後、サンプルを冷却し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/chloroform = 3/2) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色液体が得られた (0.144 g, 0.45 mmol, 38%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 1.339-1.374 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 4.299-4.353 (q, 2H, *J* = 6.9 Hz), 6.970 (d, 1H, *J* = 3.2 Hz), 7.021-7.044 (dd, 1H, *J* = 3.6, 5.2 Hz), 7.109-7.121 (dd, 1H, *J* = 1.2, 3.6 Hz), 7.175 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz), 7.300 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz), 7.338-7.354 (dd, 1H, *J* = 1.2, 5.2 Hz), 7.637 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz). ¹³C NMR (100Hz; CDCl₃; TMS) δ 14.382, 61.198, 125.255, 126.828, 127.266, 127.447, 128.353, 129.353, 131.355, 132.985, 133.385, 134.062, 144.393, 162.226.

Ethyl 4-(2,2'-bithiophen-3-yl)benzoate (compound 3P-BT)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2-(tributylstanny)thiophen (0.672 g, 1.8 mmol)、ethyl 4-(bromothiophen-3-yl)benzoate (0.528 g, 1.7 mmol) および tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.124 g, 0.108 mmol) を加え、toluene (3 mL) で溶解させた。110 °C で 18 時間攪拌した後、サンプルを冷却し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/chloroform = 3/2) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、緑の液体が得られた (0.34 g, 1.08 mmol, 64%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 1.378-1.413 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 4.352-4.403 (q, 2H, *J* = 6.9 Hz), 6.934-6.946 (m, 2H), 7.096 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz), 7.204-7.220 (dd, 1H, *J* = 1.2, 5.2 Hz), 7.296 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz), 7.409 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.990 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz). ¹³C NMR (100Hz; CDCl₃; TMS) δ 14.382, 61.036, 124.674, 126.170, 126.294, 127.028, 127.304, 128.524, 129.134, 129.601, 130.049, 132.422, 135.282, 137.950, 140.638, 166.410.

Dodecyl 5-(2,2'-bithiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate (compound 7)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2-(tributylstanny)thiophen (0.168 g, 0.45 mmol)、dodecyl 5-(2-bromothiophen-3-yl) thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate (0.209 g, 0.41 mmol) および tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.03 g, 0.026 mmol) を加え、toluene (2 mL) で溶解させた。100 °C で 15 時間攪拌した後、サンプルを冷却し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/chloroform = 3/2) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色液体が得られた (0.136 g, 0.264 mmol, 64%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 0.858-0.892 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz), 1.257-1.430 (m,

18H), 1.707-1.778 (quint, 2H, $J = 7.0$ Hz), 4.282-4.314 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 7.033-7.053 (dd, 1H, $J = 3.2, 4.8$ Hz), 7.141-7.155 (dd, 1H, $J = 1.2, 4.0$ Hz), 7.198-7.208 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz), 7.222 (s, 1H), 7.320-7.333 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz), 7.350-7.366 (dd, 1H, $J = 1.6, 5.6$ Hz), 7.891 (s, 1H). ^{13}C NMR (100Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 14.133, 22.702, 25.971, 28.706, 29.259, 29.364, 29.535, 29.583, 29.650, 31.928, 38.075, 65.477, 118.602, 124.654, 125.264, 125.560, 126.675, 127.342, 127.399, 128.533, 129.296, 131.926, 134.481, 138.550, 143.573, 143.754.

5-(2,2'-Bithiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylic acid (compound 8)

Dodecyl 5-(2,2'-bithiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate (0.136 g, 0.264 mmol) を THF (1 mL) で溶解した後、1 mL の NaOH 水溶液 (1 N) を加え、80 °C で二日間攪拌させた。水分解反応が終わった後、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO_4 で乾燥した。濾過した後、減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去し、黄色個体が得られた (0.092 g, 0.264 mmol, 100%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 7.109-7.132 (dd, 1H, $J = 3.2, 6$ Hz), 7.234-7.247 (dd, 1H, $J = 1.6, 4$ Hz), 7.394-7.407 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz), 7.623 (s, 1H), 7.657-7.672 (dd, 1H, $J = 0.8, 6$ Hz), 7.696-7.710 (d, 1H, $J = 5.6$ Hz), 8.023 (s, 1H).

Ethyl 5-(2,2'-bithiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate (3TT-BT)

アルゴン置換した二つ口フラスコに、5-(2,2'-bithiophen-3-yl)thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylic acid (0.092 g, 0.264 mmol)、4-dimethylaminopyridine (0.043 g, 0.35 mmol)、ethanol (0.5 mL)、 N,N' -dicyclohexylcarbodiimide (0.072 g, 0.35 mmol) と dichloromethane (1 mL) を加え、室温で 24 時間攪拌させた。反応が終わった後、サンプルを濾過し、溶媒を減圧蒸留した。最後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/chloroform = 1/1) で精製し、減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去し、白い固体が得られた (0.059 g, 0.155 mmol, 59%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 1.367-1.403 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz), 4.341-4.395 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.036-7.057 (dd, 1H, $J = 3.2, 4.8$ Hz), 7.145-7.156 (dd, 1H, $J = 1.2, 4$ Hz), 7.203-7.211 (d, 1H, $J = 3.2$ Hz), 7.223 (s, 1H), 7.321-7.335 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz), 7.353-7.368 (dd, 1H, $J = 1.6, 5.6$ Hz), 7.897 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz; CCl_3 ; TMS) δ 14.391, 61.379, 99.979, 118.631, 125.265, 125.598, 127.342, 127.419, 128.524, 129.296, 131.908, 132.594, 134.109, 134.433, 138.475, 143.802, 162.569.

2-(Thiophen-2-yl)-3,4-ethylenedioxythiophene (T-EDOT)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2-(2,3-dihydrothieno[3,2-b][1,4]dioxin-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.34 g, 5 mmol)、2-bromothiophene (0.815 g, 5 mmol) と potassium carbonate (2.07 g, 15 mmol) を加え、1,4-dioxane (15 ml) で溶解させた。30 分間脱気した後 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.26 g, 0.225 mmol) を加え、100 °C で 23 時間攪拌した。反応が終わった後、サンプルを冷却し、diethyl ether で抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 4/1) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色液体が得られた (0.925 g, 4.12 mmol, 82.5%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 4.228-4.342 (m, 4H), 6.212 (s, 1H), 6.993-7.016 (m, 1H),

7.819-7.219 (m, 2H). ^{13}C NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 64.618, 65.019, 89.075, 96.909, 99.730, 112.273, 122.891, 123.768, 127.084, 134.690, 137.444.

2,5-Di(thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (DT-TT)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2-(tributylstanny)thiophen (0.372 g, 1 mmol) と 2,5-dibromothieno[3,2-b]thiophene (0.149 g, 0.5 mmol) を加え、toluene (3 mL) で溶解させた。10 分間脱気した後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.057 g, 0.05 mmol) を加え、100 °C で 20 時間攪拌した。その後、サンプルを冷却し、chloroform で抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 9/1) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色固体が得られた (0.114 g, 0.374 mmol, 75%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 7.022-7.044 (dd, 2H, $J = 5.2, 4.0$ Hz), 7.200-7.212 (dd, 2H, $J = 4.0, 1.6$ Hz), 7.233-7.251 (dd, 2H, $J = 4.4, 1.2$ Hz), 7.295 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 ; TMS) δ 115.829, 123.988, 124.788, 127.895, 137.655, 138.541, 138.923.

4'-(Octyloxy)biphenyl-4-carbonitrile (8OCB)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl (9.76 g, 50 mmol)、potassium carbonate (7.33 g, 53 mmol) と tetrabutylammonium perchlorate (1.812 g, 5.3 mmol) を加え、DMF (150 mL) で溶解させた。更に、1-bromooctane (10.04 g, 52 mmol) を滴下し、室温で攪拌した。25 時間反応した後、800 mL の蒸留水で 1 時間洗浄し、濾過した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate/hexane = 1/9) で精製し、減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、白い固体が得られた (14.69 g, 47.8 mmol, 95.5%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 0.874-0.909 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 1.295-1.382 (m, 8H), 1.435-1.511 (quint, 2H, $J = 7.6$ Hz), 1.774-1.844 (quint, 2H, $J = 7.0$ Hz), 3.985-4.019 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 6.975 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.508 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.621-7.694 (m, 4H). ^{13}C NMR (100Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 14.172, 22.705, 26.076, 29.212, 29.250, 29.355, 31.823, 68.174, 106.022, 109.996, 115.057, 119.108, 127.037, 128.286, 131.212, 132.527, 145.261, 159.767.

2.2.3 電解重合

室温で SmA 相を示す液晶材料を得るために、液晶 8OCB と 6CB を混合した。得られたブレンド液晶の相転移が示差走査熱量計 (DSC) 測定と POM 観察により評価された。その結果が Fig. 2-4 に示されている。モノマーと支持塩 TBAP をブレンド液晶に添加し、液晶電解質を得た。本研究に用いられた 2 種類の ITO 電極について、一つは配向剤 (0.1 wt% polyvinyl acetate aqueous solution) とラビングで一軸配向処理され、もう一つは配向処理が行われなかった。

反応セルは 2 枚の ITO 電極 (同種類) が一枚のテフロンスペーサー (0.20 mm) を挟むことにより構成された。予め用意された液晶電解質をこの反応セルに注入し、等方相まで加熱した。自然に室温まで冷却した後、POM で液晶相を確認したうえで、4.0 V の直流電圧を印加して電解重合反応を始めた。反応が終わった後、得られた薄膜を溶媒で洗浄し、残留した液晶、電解質塩とモノマーを除去した。反応の直後で得られた薄膜が酸化状態であるため、すべての薄膜は hydrazine を用いて中性状態まで還元された。電解重合の反応条件が Tab. 2-1 に示されている。

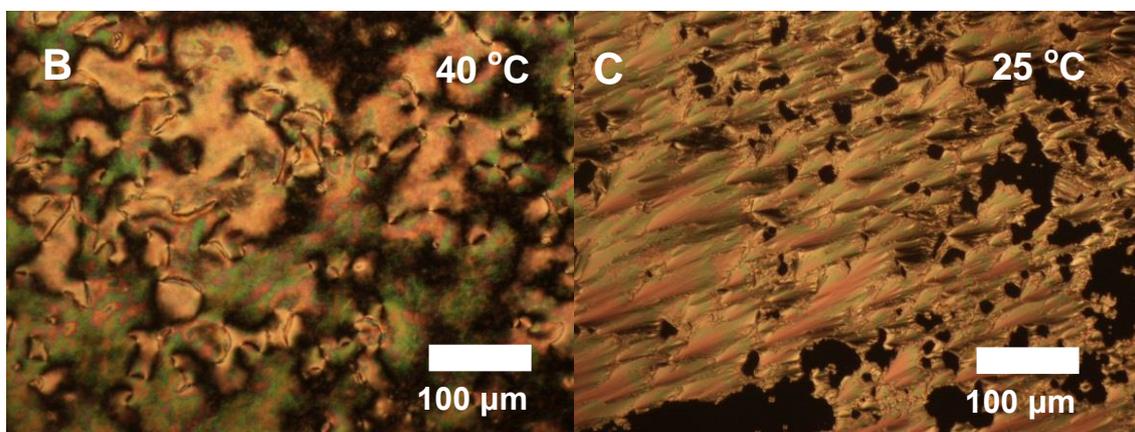
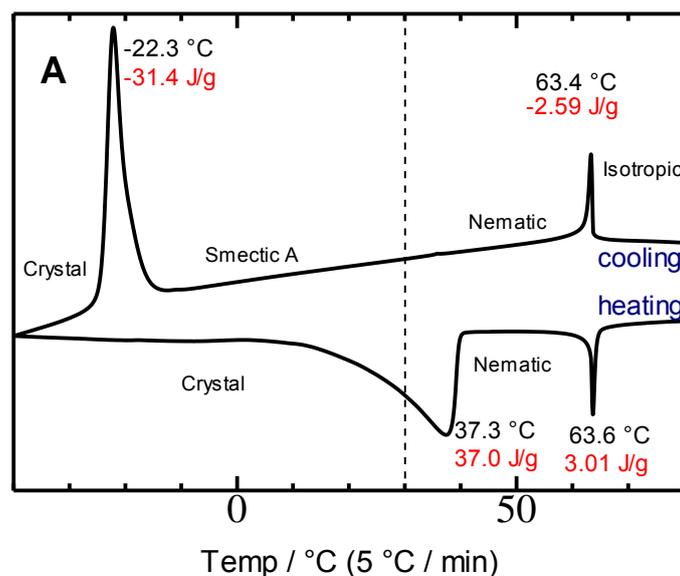


Fig. 2-4 ブレンド SmA 液晶の DSC 曲線 (A) および POM 写真 (B : N 相、C : SmA 相)。N 相—SmA 相の相転移は POM を用いて 30 °C で観察した。

Tab. 2-1 電解液の組成および電解重合の条件

組成	6CB	8OCB	TBAP	モノマー
モル濃度	40%	59.8%	0.5%	0.3%
電圧	4.0 V 直流電圧			
温度	室温			
重合時間	2 h (3T-BT,3P-BT と 3TT-BT)、20 min (他のモノマー)			

2.2.4 実験装置

^1H NMR と ^{13}C NMR スペクトルは JNM-ECS 400 NMR Spectrometer (日本電子株式会社) により測定した。液晶材料の熱分析はアルゴン環境で Exstar DSC 7000 (セイコーインスツルメンツ株式会社) により測定し、温度変化率は $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。偏光顕微鏡 (POM) 観察は JHT TH-600PM 加熱ステージおよび L-600 冷却ステージ付きの Nikon Eclipse LV100 POL 偏光顕微鏡 (Nikon

Instruments Inc.) を用いて行った。LD 吸収スペクトルと LD 蛍光スペクトルは JASCO V-630 紫外線可視分光光度計 (日本分光株式会社) および F-45000 蛍光光度計 (株式会社日立ハイテクノロジー) により測定した。薄膜の表面観察は JSM-7000F 走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL) により行った。密度汎関数理論 (DFT) 計算は Spartan '04 package を用いて行った (Becke's three-parameter set with Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) with 6-31G* basis set)。

2.3 実験結果

2.3.1 N 液晶において bis-EDOT の電解重合

モノマー bis-EDOT を用いて SmA 液晶中の電解重合を行った場合、得られた poly(bis-EDOT) 薄膜において、高分子主鎖の配向方向は液晶の配向方向と垂直になった。以前の研究で見られたこの現象は特殊な結果である [25]。N 液晶と比較し、SmA 液晶の一番重要な特徴は層状構造である。特に、液晶分子ディレクターは層平面と垂直している [30]。従って、poly(bis-EDOT) の主鎖配向は液晶分子層と平行になっている。bis-EDOT は液晶層内ではなく、液晶層間で重合したことが考えられた。従って、もし poly(bis-EDOT) の分子配向が層状構造に依存する場合、層状構造がない N 液晶において、SmA 液晶を用いる時と異なる結果が得られると予想した。

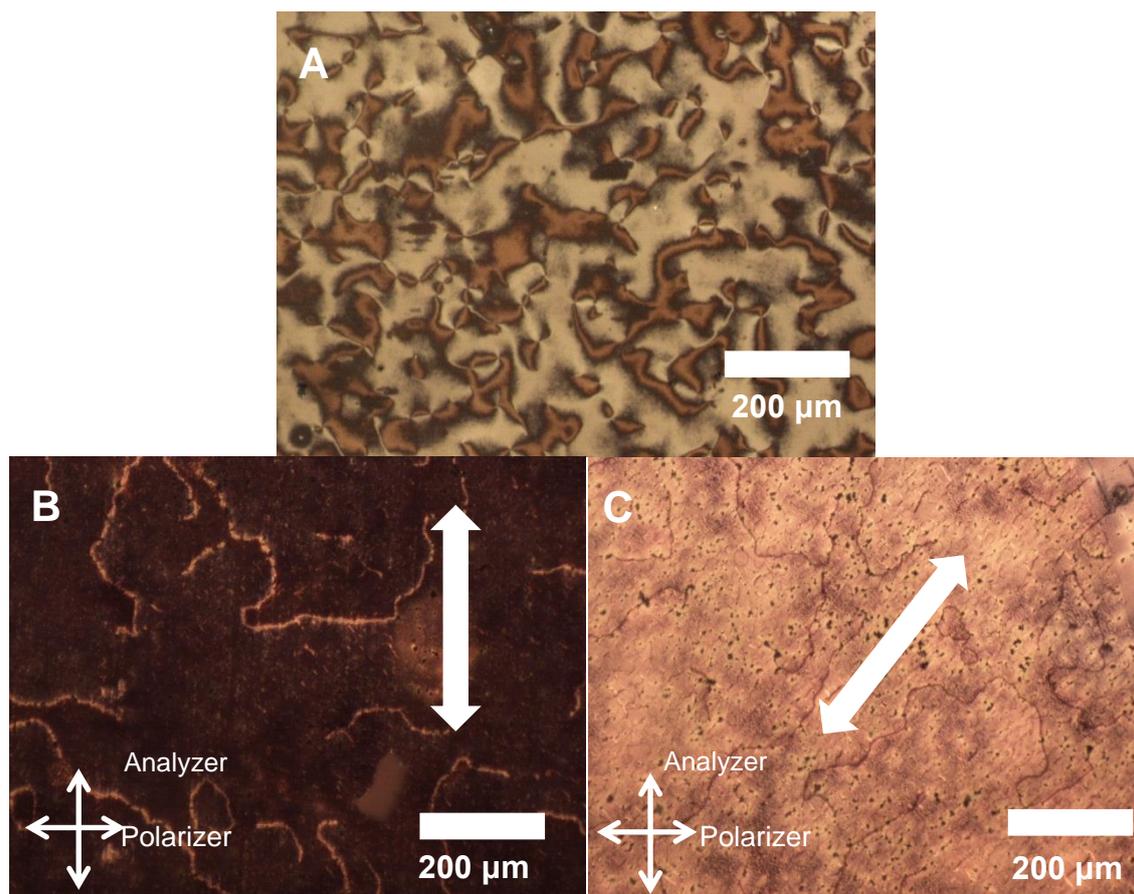


Fig. 2-5 N 液晶中の電解重合で得られた poly(bis-EDOT) 薄膜の POM 写真 (白い矢印が液晶配向を示す)。A : 液晶分子が配向しなかった ; B : 液晶分子が配向し、POM 下で配向方向は POM の検出子と平行になった ; C : 液晶分子が配向し、POM 下で配向方向が POM の検出子と 45° になった。

Poly(bis-EDOT)の分子配向と SmA 液晶の層状構造の関連性を検討するために、bis-EDOT を N 液晶 6CB 中の電解重合に用いた。得られた薄膜の POM 観察結果を Fig. 2-5 に示した。Fig. 2-5A は無配向の液晶（無配向処理の ITO 電極を用いる）が用いられた場合の薄膜写真である。典型的な N 液晶の光学模様であるシュリーレン模様が表示された。これは、poly(bis-EDOT)分子が N 液晶の秩序を転写したことに由来する。すなわち、poly(bis-EDOT)分子が N 液晶中の電解重合により配向した。更に、Fig. 2-5B と Fig. 2-5C は一軸配向した液晶（一軸配向処理を行った ITO 電極を用いた）を用いた場合の薄膜写真である。Fig. 2-5B において配向処理方向が POM の検出子と平行になり、暗い画像が観察された。一方で、Fig. 2-5C において薄膜を回転すると、配向処理方向が POM の検出子と 45° になり、明るい画像が観察された。POM の検出子と偏光子が垂直であるため、高分子薄膜の光軸方向が検出子あるいは偏光子のいずれと平行になる場合、光が検出子を通り過ぎない。サンプルを回転すると、高分子の光軸が検出子と偏光子の両方においてベクトル成分が一致するため、直線偏光が検出子を通り過ぎ、複屈折現象が観察される。サンプルを回す時、全体的な明暗変化は光軸の存在と高分子の一軸配向を示唆する。この結果により、poly(bis-EDOT)薄膜全体において高分子が一軸配向されたことが分かる。高分子の配向は液晶の配向と平行あるいは垂直になっている。

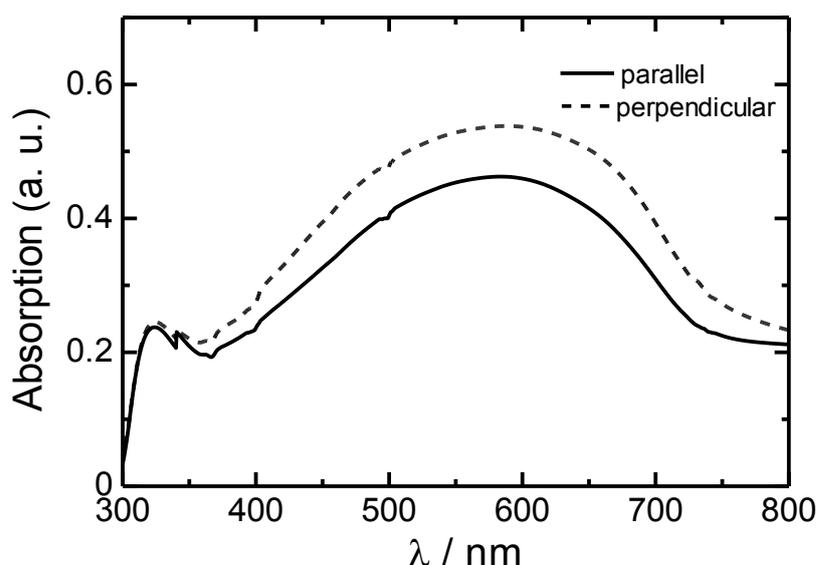


Fig. 2-6 一軸配向した N 液晶中の電解重合で得られた poly(bis-EDOT)薄膜の LD 吸収スペクトル。実線：液晶配向と平行する方向の吸収強度；点線：液晶配向と垂直する方向の吸収強度。

Poly(bis-EDOT)薄膜の分子配向を確認するために、LD 吸収スペクトルを用いた。一般的に、直線形の共役系高分子の遷移モーメントは分子主鎖の方向に従うため、スペクトル中で高い吸収強度を示す部分が分子主鎖の配向を示唆する [31,32]。一軸配向した N 液晶中の電解重合で得られた poly(bis-EDOT)薄膜の LD 吸収スペクトルを Fig. 2-6 に示した。実線は、液晶配向と平行方向の吸収である。点線は、液晶配向と垂直方向の吸収を示す。実線と点線の両方が 580 nm で最大吸収を示した。点線は実線より高い吸収強度を示すことより、poly(bis-EDOT)の主鎖方向が液晶配向方向と垂直になっていることが示唆された。

N 液晶が層状構造をもたないにも関わらず、poly(bis-EDOT)薄膜の高分子配向が液晶配向と垂直になった。この結果は SmA 液晶が用いられた場合と同じである。従って、poly(bis-EDOT)分子の垂直配向現象は SmA 液晶の層状構造に依存しないことが分かった。

2.3.2 SmA 液晶において 13 種類のモノマーの電解重合とその高分子配向

無配向処理の SmA 液晶および一軸配向した SmA 液晶の両方において、13 種類のモノマーの電解重合を行った。得られた高分子薄膜に対し、POM 観察と LD 吸収スペクトル測定を行った。得られた共役系高分子の分子構造が異なるため、液晶による配向度もそれぞれ異なる。すべての薄膜において高い分子配高度を得るのは困難である。従って、実験結果に対する分析には主に二つの問題が生ずる：1) 薄膜において高分子が配向されたかどうか；2) 高分子主鎖の配向がどのような傾向を示すか、液晶配向と平行となるか、あるいは垂直となるか。これ以降、高分子主鎖配向が液晶配向と平行になった現象を**平行配向**と呼び、高分子主鎖配向が液晶配向と垂直になった現象を**垂直配向**と呼ぶ。電解重合が終わった後、すべてのサンプルを溶媒で洗浄し、液晶分子を除去したため、ここで**液晶配向**という言葉は電解重合が行われている時の液晶分子の配向を意味する。

POM 観察

13 種類のモノマーを用いて無配向処理の SmA 液晶中で電解重合を行い、得られた高分子薄膜の POM 写真を Fig. 2-7 と Fig. 2-8 に示した。Poly(EDOT)以外に、他の高分子薄膜はすべて SmA 液晶に特徴的な fan-shaped texture を示した。複屈折模様が現れたのは、各ドメインの中に高分子の光軸が揃ったことに由来する。更に、高分子薄膜において fan-shaped texture が現れたのは、高分子の配向秩序が SmA 液晶に誘導されたことを示唆している。この結果により、poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(DF-F)、poly(DT-TT)、poly(BT)、poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)、poly(3T-BT)、poly(3P-BT)、poly(3TT-BT)および poly(4P-DTP)は SmA 液晶中の電解重合で配向できることが分かった。Poly(EDOT)の POM 写真は fan-shaped texture あるいは他の複屈折模様を示さず、ランダムな高分子配向を示唆している。従って、poly(EDOT) が SmA 液晶中の電解重合では配向できないことが分かる。

一軸配向された SmA 液晶中で電解重合を行い、得られた高分子薄膜の POM 写真は Fig. 2-9 と Fig. 2-10 に示した。各図において、左の半分は液晶配向を POM の検出子と平行させるようにサンプルを放置した時の写真である。右の半分は液晶配向を POM の検出子と 45° 挟ませるようにサンプルを放置した時の写真である。Poly(EDOT)以外に、他の薄膜において左の写真から右の写真まで、色あるいは明るさの変化が観察された。この現象は各薄膜の光軸が同じ方向に配向されたことに由来する。サンプルの中に高分子配向が均一になる場合、光軸も一方向に揃えられる。サンプルを回転しながら観察すると、光軸と POM 検出子の角度も変わり、複屈折の強度も変わるため、色あるいは明るさの変化が観察される。この結果により、poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(DF-F)、poly(DT-TT)、poly(BT)、poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)、poly(3T-BT)、poly(3P-BT)、poly(3TT-BT)および poly(4P-DTP)の分子が一軸配向されたことが分かった。

Poly(EDOT)の薄膜について、左の写真と右の写真の両方が暗く、色あるいは明るさの変化は観察できなかった。この結果は、無配向 SmA 液晶中で得られた薄膜の POM 観察結果と一致し、

poly(EDOT)の分子が液晶により配向しなかったこと示唆している。なお、他の高分子薄膜と比べ、poly(3P-BT)と poly(3TT-BT)の薄膜に色と明るさの変化はあまり鮮明ではない。これは、高分子の低い配向度に由来すると考えられる。

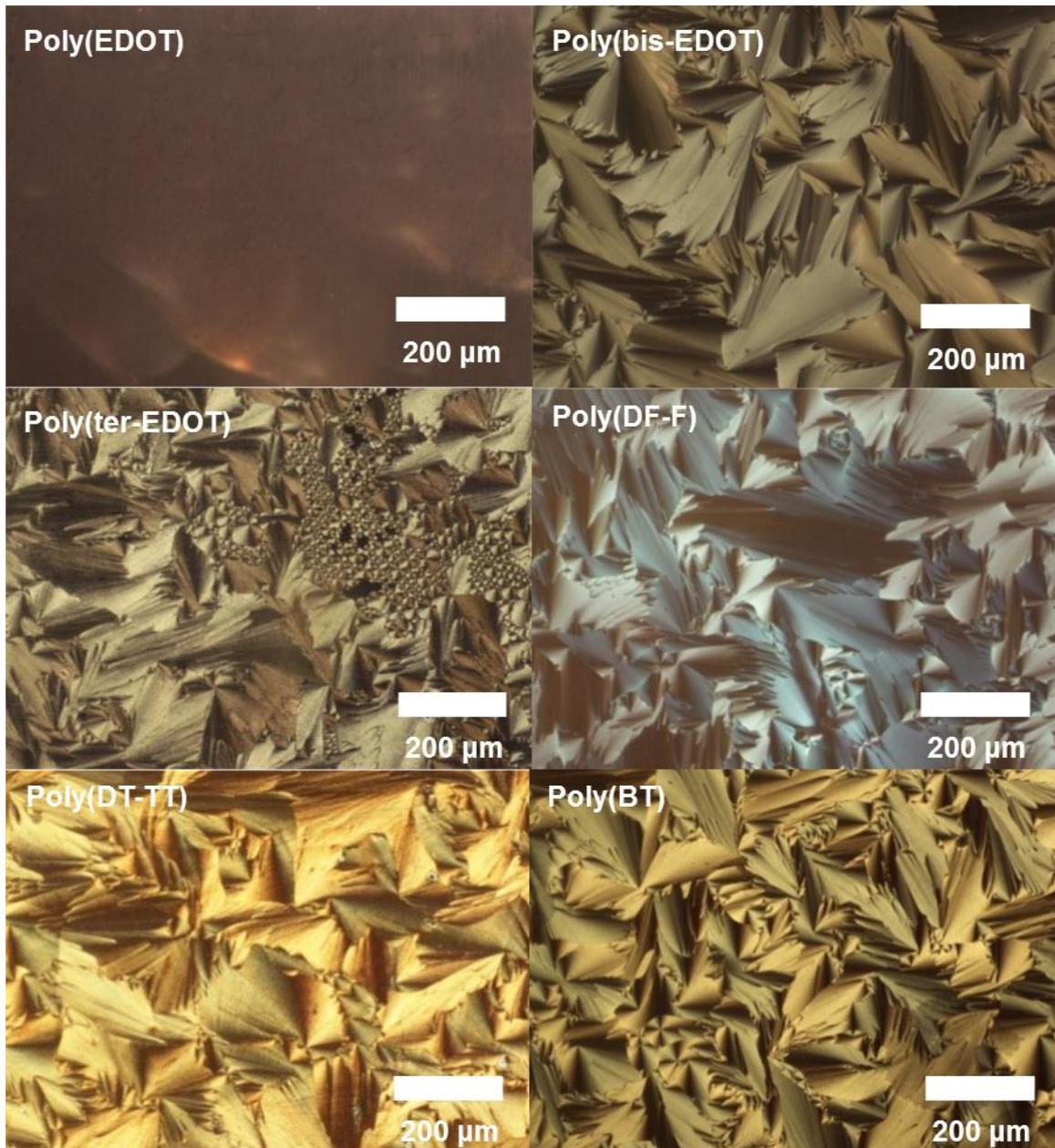


Fig. 2-7 無配向処理 SmA 液晶中の電解重合で得られた poly(EDOT)、poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(DF-F)、poly(DT-TT)および poly(BT)薄膜の POM 写真。

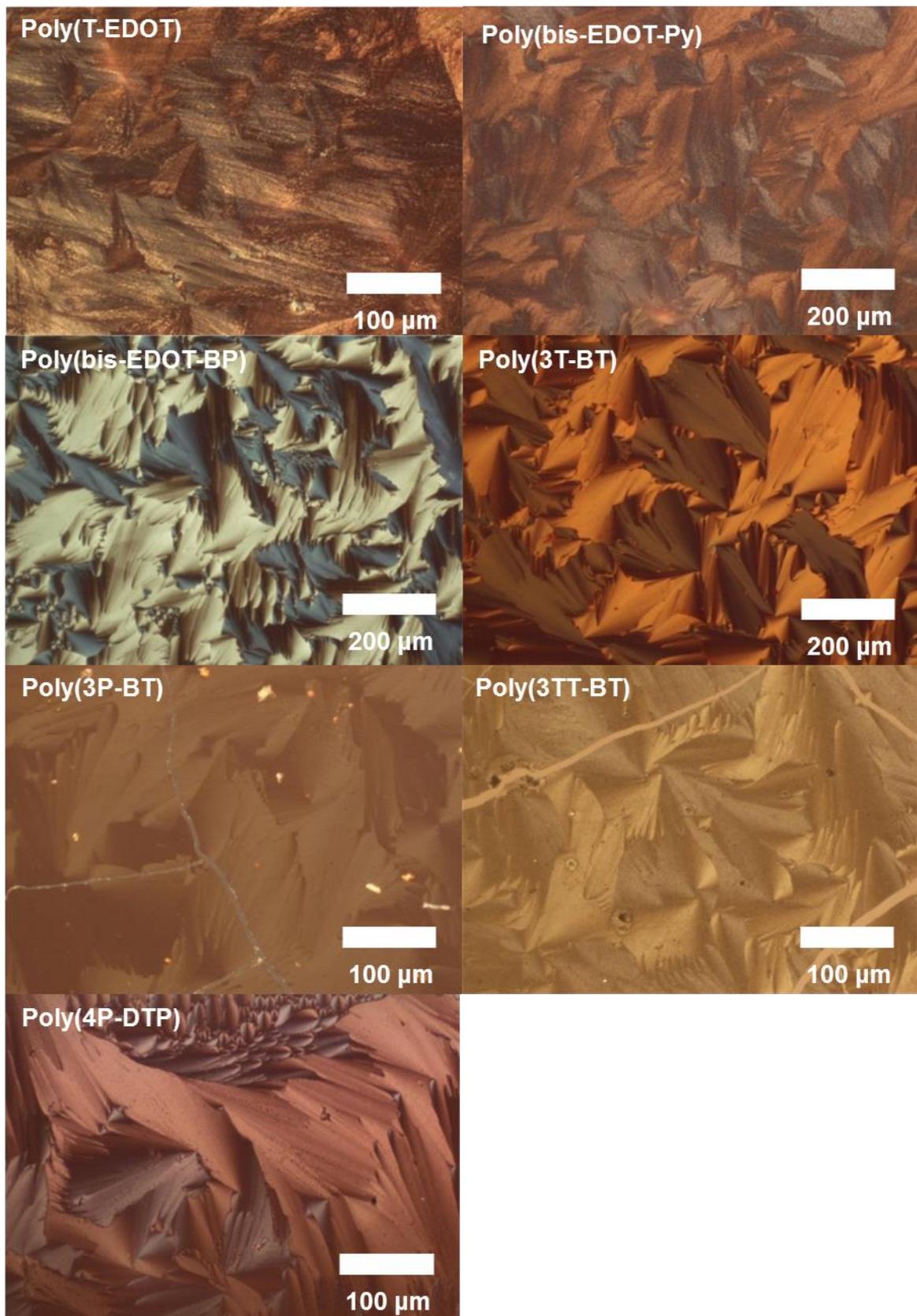


Fig. 2-8 無配向処理 SmA 液晶中の電解重合で得られた poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)、poly(3T-BT)、poly(3P-BT)、poly(3TT-BT)および poly(BT)薄膜の POM 写真。

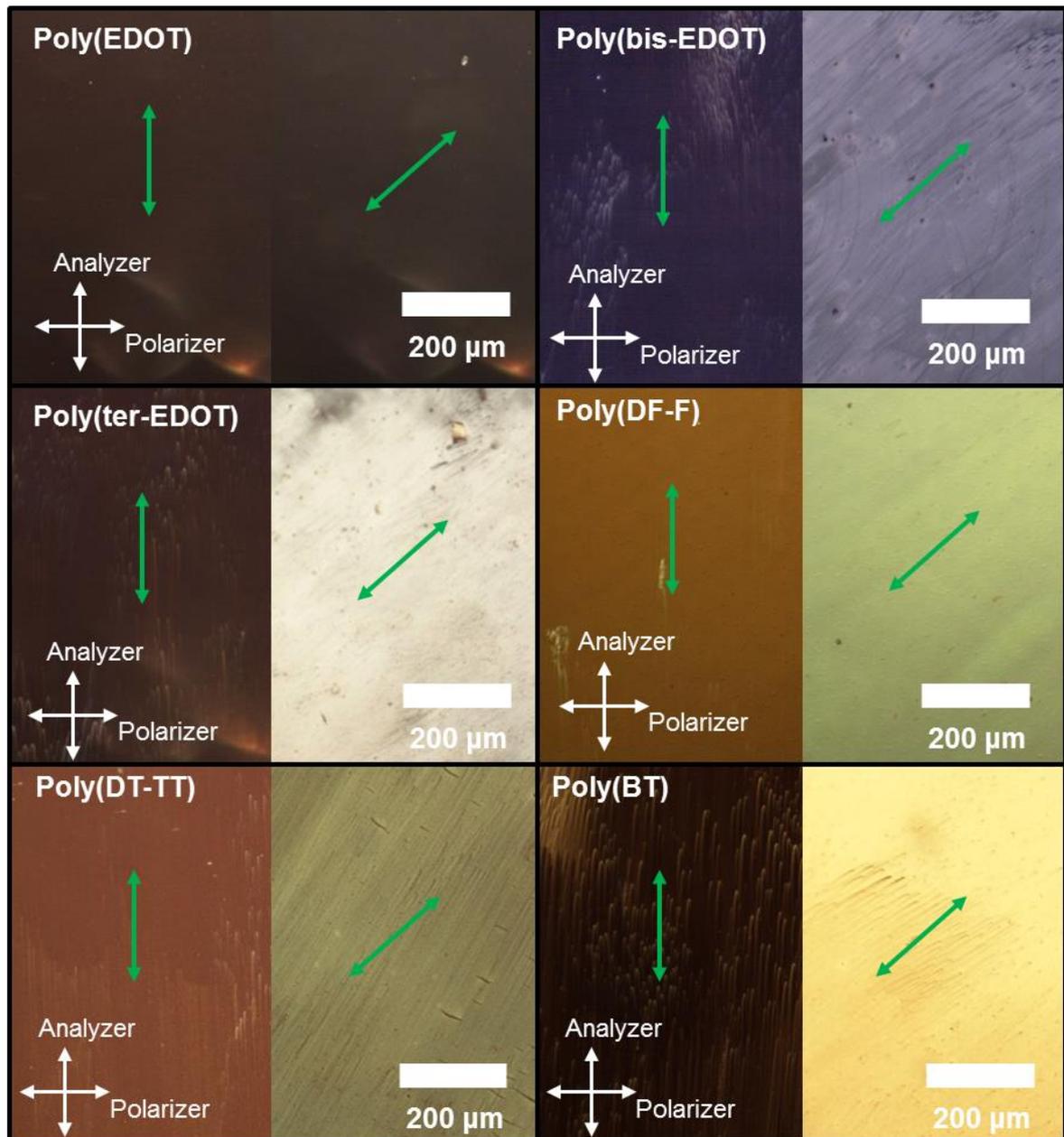


Fig. 2-9 一軸配向した SmA 液晶中の電解重合で得られた poly(EDOT)、poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(DF-F)、poly(DT-TT)および poly(BT)薄膜の POM 写真 (緑矢印が液晶配向を示す)。各図において、左の写真では液晶配向が検出子と平行;右の写真では液晶配向が検出子と 45°。

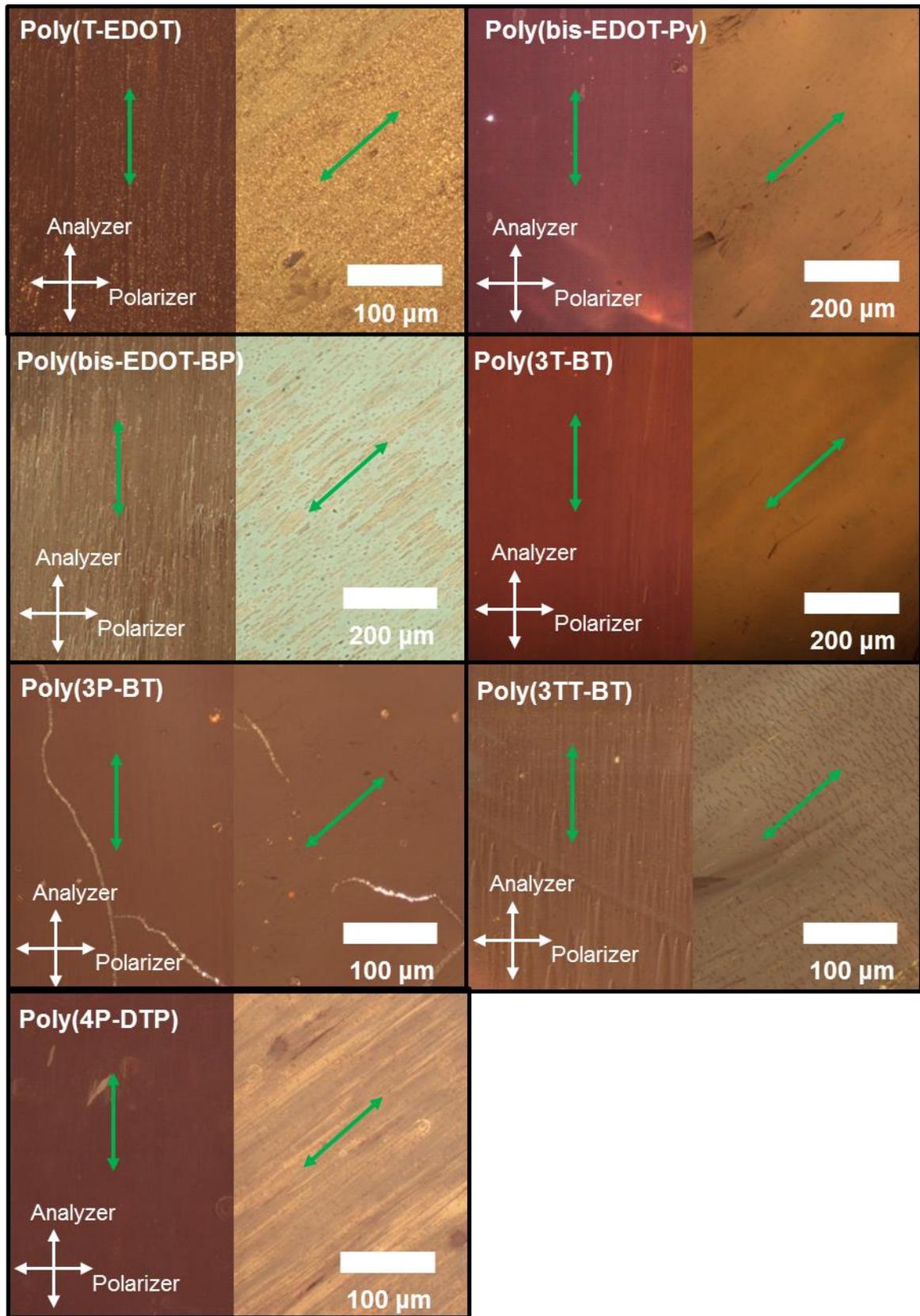


Fig. 2-10 一軸配向した SmA 液晶中の電解重合で得られた poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)、poly(3T-BT)、poly(3P-BT)、poly(3TT-BT)および poly(BT)薄膜の POM 写真（緑矢印が液晶配向を示す）。各図において、左の写真では液晶配向が検出子と平行；右の写真では液晶配向が検出子と 45°。

直線偏光 UV-vis 吸収スペクトル

配向された SmA 中の電解重合で得られた高分子薄膜を LD 吸収スペクトルで評価した。Poly(DF-F)、poly(DT-TT)、poly(BT)、poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP) と poly(3T-BT)の結果を **Fig. 2-11** に示した。実線は液晶配向と平行する方向の吸収強度を表示した。点線は液晶配向と垂直する方向の吸収強度を表示した。これらのスペクトルにおいて、実線が点線より高い吸収強度を示した。すなわち、poly(DF-F)、poly(DT-TT)、poly(BT)、poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP) と poly(3T-BT) の薄膜において高分子主鎖の配向が液晶の配向と一致し、平行配向を示すことが分かる。Poly(bis-EDOT-BP)は実線と点線で異なる最大吸収波長を示した。この現象は Poly(bis-EDOT-BP)薄膜に存在する異なる二種類の電子遷移に由来すると考えられる。一つは直線偏光に対する吸収が低い異方性で、もう一つは高い異方性を示す。特に、高い吸収異方性を示す電子遷移は低エネルギー吸収側で示される。吸収異方性が遷移モーメントの配置に由来するため、高エネルギー電子遷移の遷移モーメントは低エネルギー電子遷移の遷移モーメントよりランダムに配置している。

Poly(EDOT)、poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(3P-BT)、poly(4P-DTP)と poly(3TT-BT)の LD 吸収スペクトルを **Fig. 2-12** に示す。Poly(EDOT)の実線と点線はほぼ同じ吸収強度を示し、これは高分子のランダム配向を示唆している。この結果は POM の観察結果と一致する。Poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(3P-BT)と poly(4P-DTP)の点線は実線より高い吸収強度を示し、高分子の垂直配向を示唆している。なお、poly(bis-EDOT) と poly(4P-DTP)のスペクトルにおいて、実線と点線が異なる形を有し、より長波長側で示される吸収バンドがより高い吸収異方性を有する。この現象は poly(bis-EDOT-BP)の場合と同じで、直線偏光に対する吸収異方性が異なる 2 種類の電子遷移に由来する。Poly(3TT-BT)は実線と点線でほぼ同じ吸収強度を示し、高分子のランダム配向を示唆している。しかし、POM の観察結果により、poly(3TT-BT)分子は配向したことを視覚的に確認した。この矛盾点は後に議論する。

Poly(3T-BT)、poly(3P-BT)、poly(4P-DTP)と poly(3TT-BT)は分子主鎖に直接に繋いでいる共役系側鎖をもつ。もしこれらの側鎖が主鎖と強い共役効果をもつ場合、側鎖に従う遷移モーメントが現れ、高分子全体の光学異方性に影響する。DFT 法を用いて poly(3T-BT)、poly(3P-BT)、poly(4P-DTP) と poly(3TT-BT)のフロンティア分子軌道を計算した。分子シミュレーションを簡便に行うために、三量体で計算した。その結果を **Fig. 2-13** に示した。すべての高分子において、主鎖と側鎖の共平面性が低く、更に最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)が主鎖に局在している。すなわち、長波長側の吸収バンドは高分子主鎖だけに由来することが分かる。

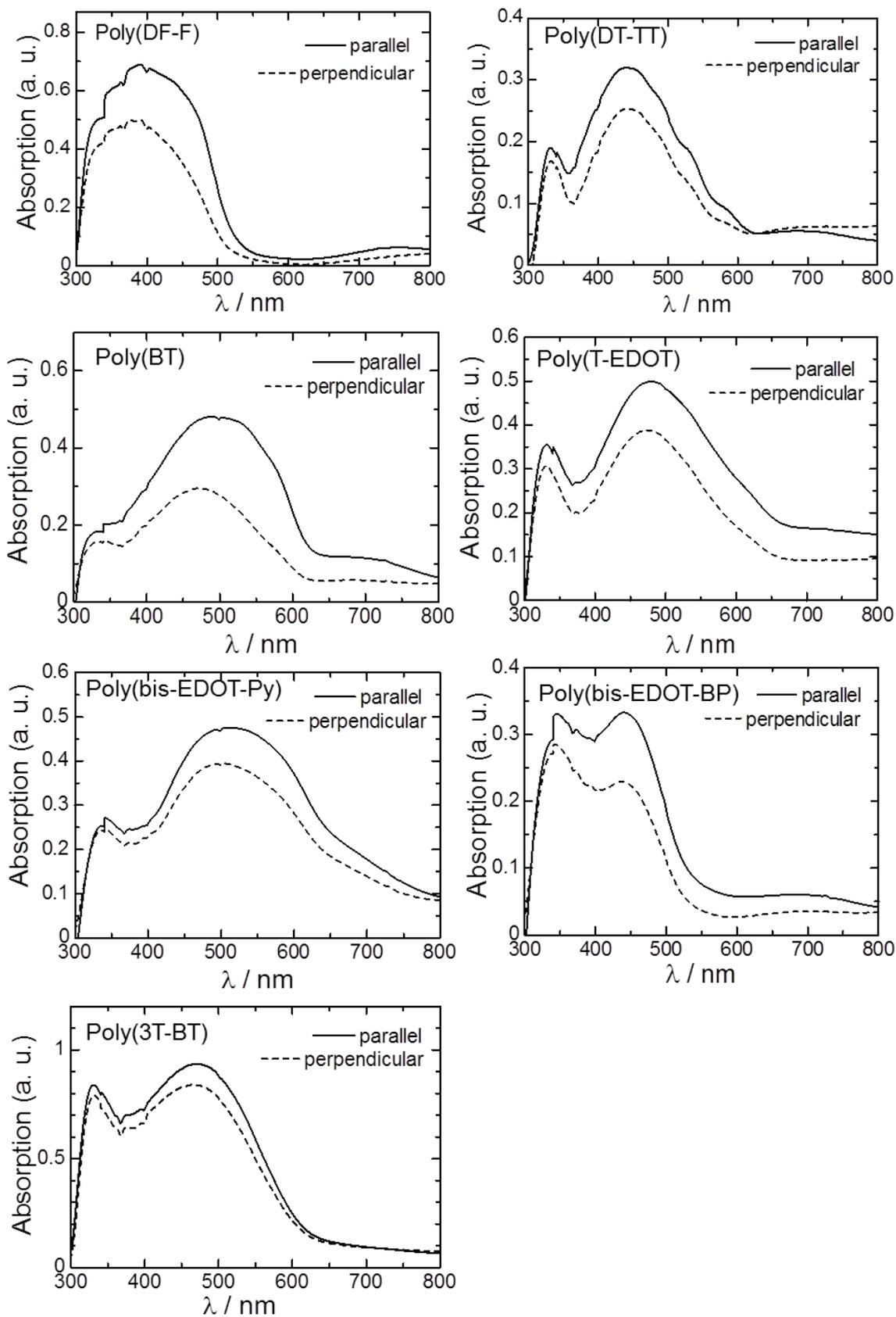


Fig. 2-11 一軸配向した SmA 液晶中の電解重合で得られた poly(DF-F)、poly(DT-TT)、poly(BT)、poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)および poly(3T-BT)薄膜の LD 吸収スペクトル。実線は液晶配向と平行方向の吸収強度を示し、点線は液晶配向と垂直方向の吸収強度を示す。

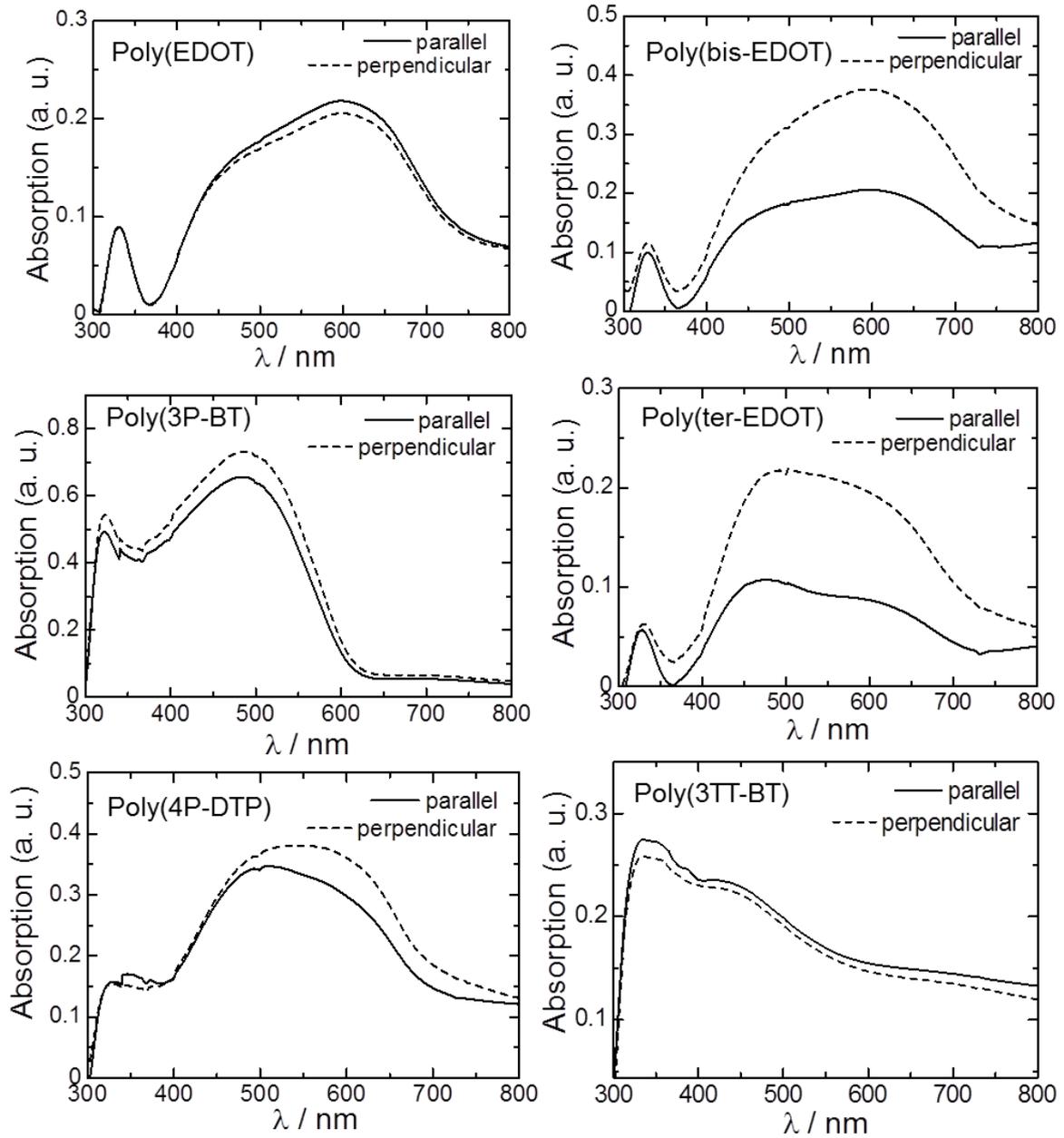


Fig. 2-12 一軸配向した SmA 液晶中の電解重合で得られた poly(EDOT)、poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(3P-BT)、poly(4P-DTP)および poly(3TT-BT)薄膜の LD 吸収スペクトル。実線は液晶配向と平行方向の吸収強度を示し、点線は液晶配向と垂直方向の吸収強度を示す。

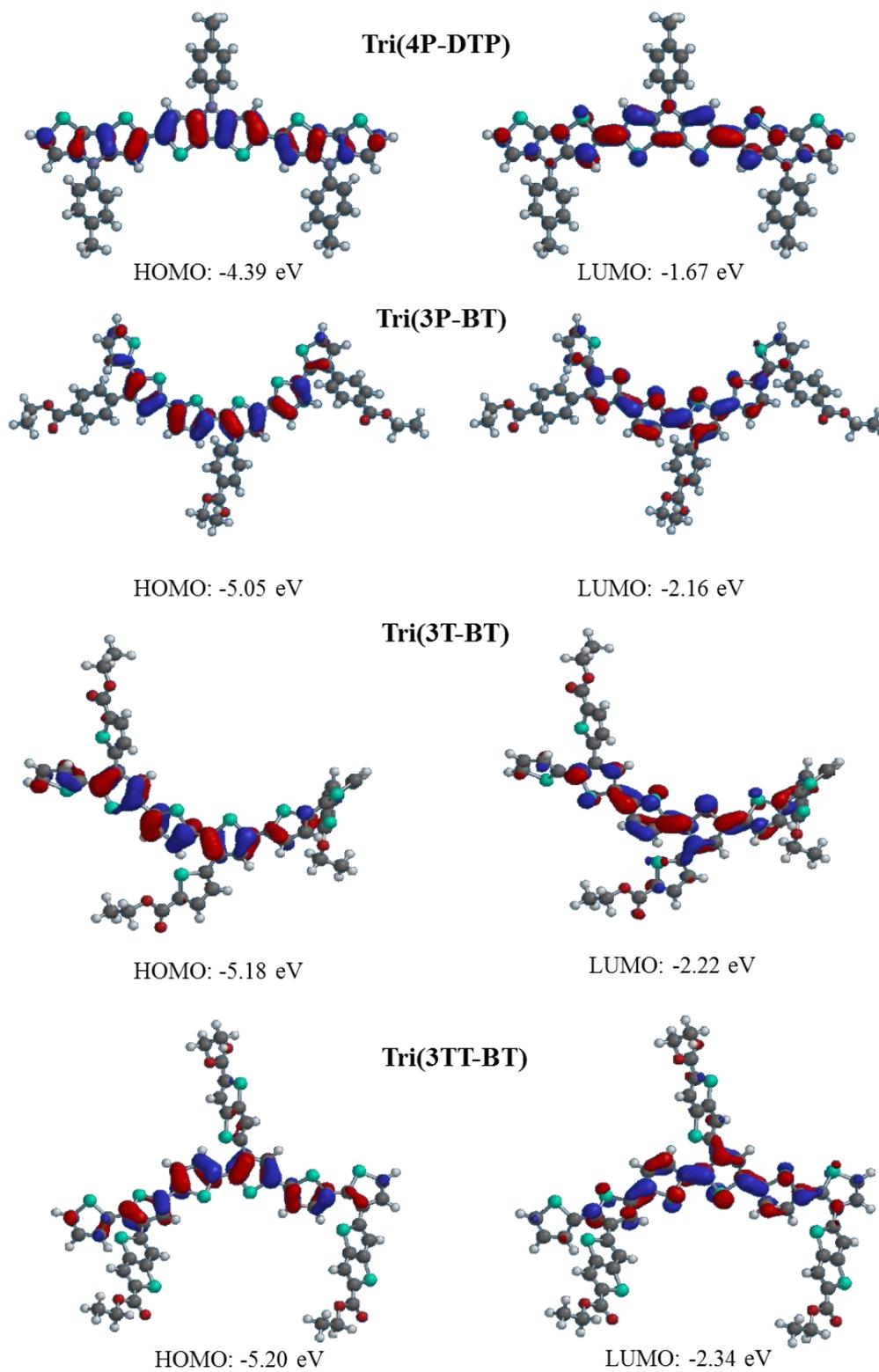


Fig. 2-13 DFT による tri(4P-DTP)、tri(3P-BT)、tri(3T-BT) および tri(3TT-BT)の分子軌道計算。

2.3.3 表面モルフォロジーの SEM 観察

有機薄膜の表面モルフォロジーは電子デバイスの性能に重要な影響を与える[33-35]。液晶中の電解重合は共役系高分子薄膜の新たな作製法であるため、この手法の実行に伴い、表面モルフォロジーに影響する新たな要素が存在する。これらの要素は主に液晶分子と電極基板の配向処理に由来すると考えられる。13 種類のモノマーを用い、配向したスメクチック A 液晶中の電解重合で得られた薄膜の SEM 写真を Fig. 2-14 と Fig. 2-15 に示した。

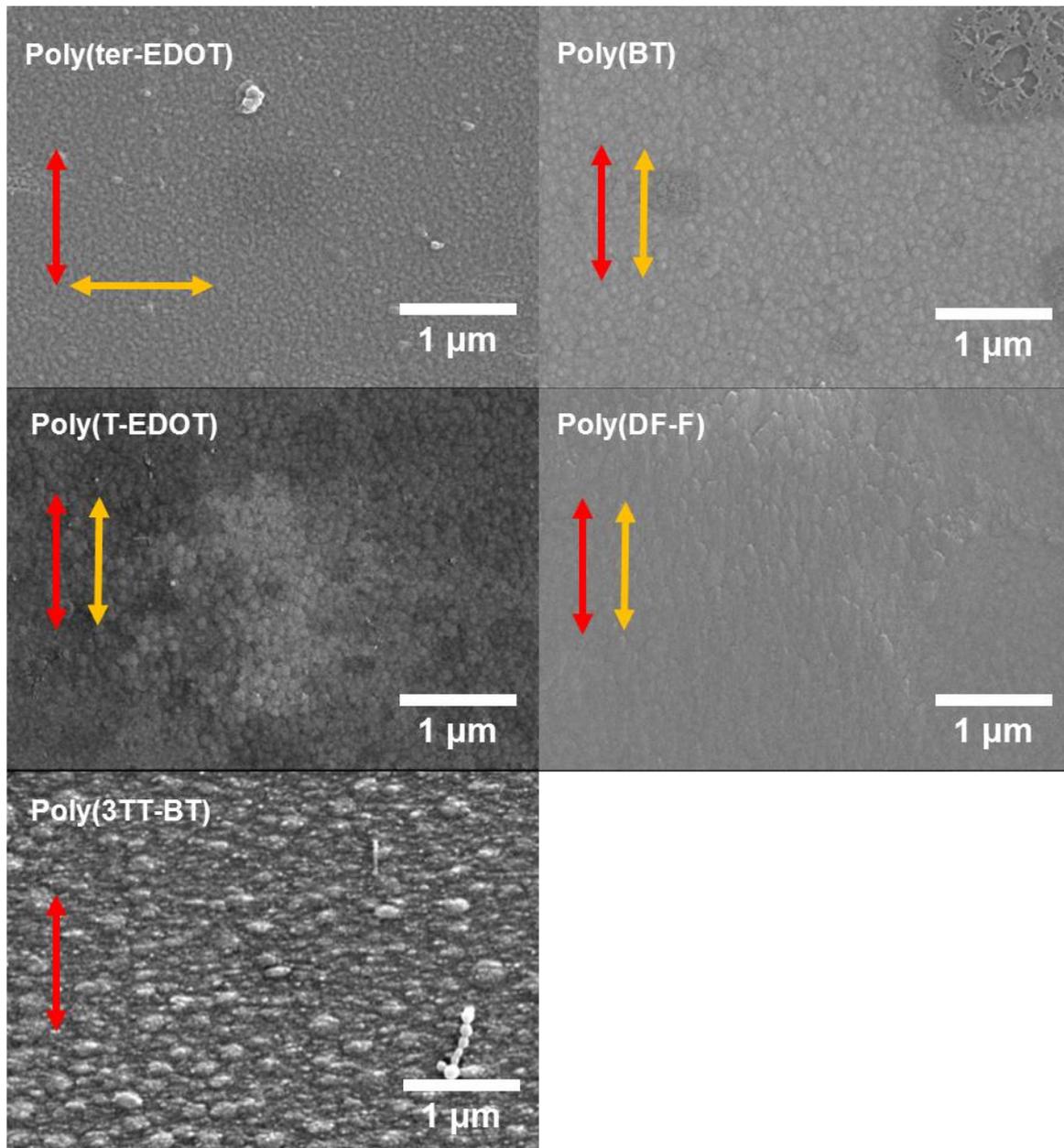


Fig. 2-14 一軸配向した SmA 液晶中の電解重合で得られた poly(ter-EDOT)、poly(BT)、poly(T-EDOT)、poly(DF-F)および poly(3TT-BT)薄膜の SEM 写真。各図において、赤い矢印は重合中の液晶配向を示し、黄色矢印は薄膜中の高分子配向を示す。

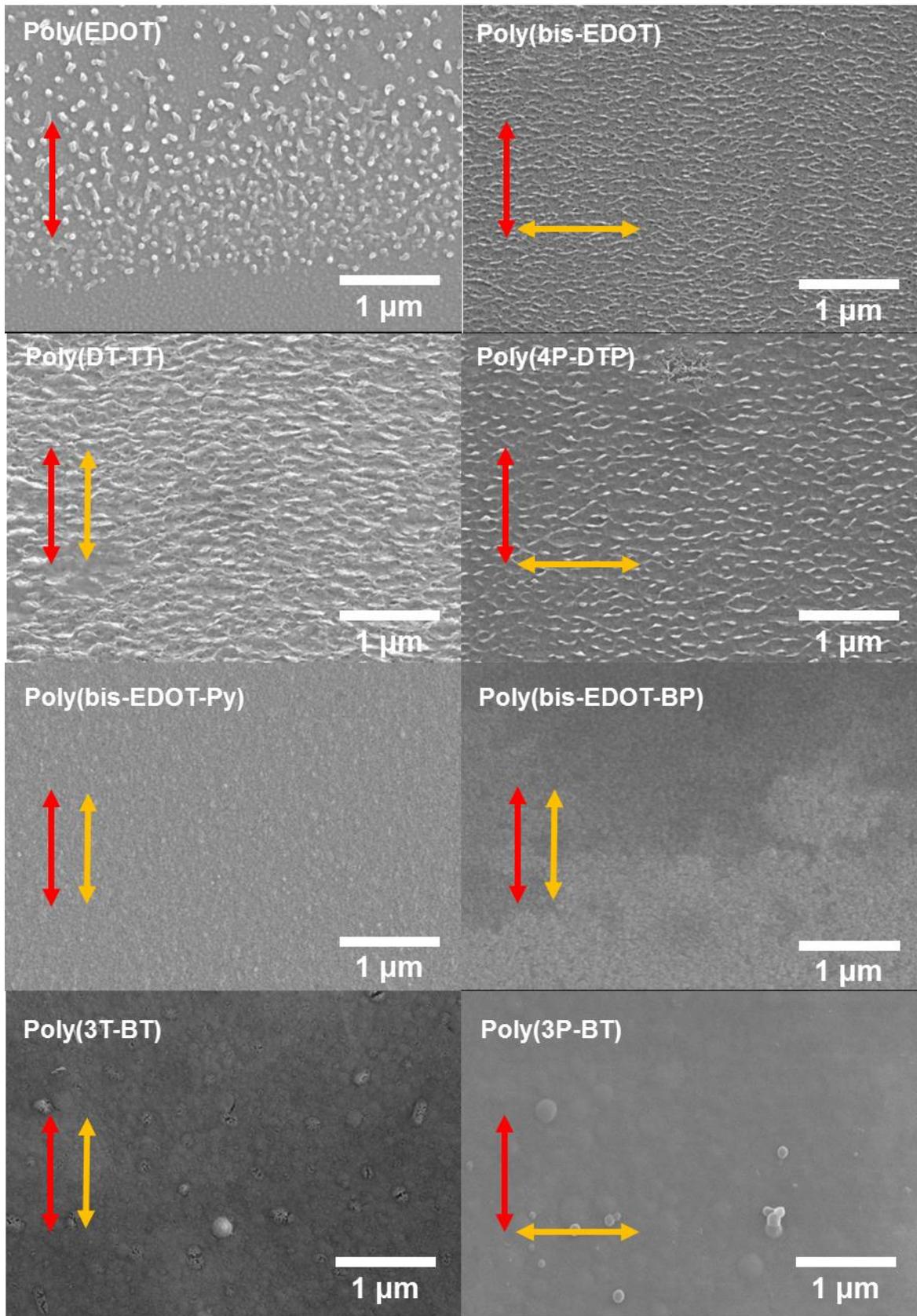


Fig. 2-15 一軸配向した SmA 液晶中の電解重合で得られた poly(EDOT)、poly(bis-EDOT)、poly(DT-TT)、poly(4P-DTP)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)、poly(3T-BT)および poly(3P-BT) 薄膜の SEM 写真。各図において、赤い矢印は重合中の液晶配向を示し、黄色矢印は薄膜中の高分子配向を示す。

液晶の配向方向と高分子主鎖の配向はそれぞれ赤い両矢印と黄色両矢印で表示した。Poly(ter-EDOT)、poly(BT)および poly(T-EDOT)は球形なバルク構造を示した。Poly(DF-F)はくさび形のバルク構造を示し、更にくさびの方向が液晶配向方向および高分子配向方向と一致した。Poly(3TT-BT)は楕円形なバルク構造を示し、更に楕円の長軸は液晶配向方向と垂直になった。Poly(EDOT)の表面はランダムな形状を有するバルク構造を示した。Poly(bis-EDOT)、poly(DT-TT) および poly(4P-DTP)は液晶配向方向と垂直のファイバー状構造を示した。Poly(bis-EDOT)と poly(4P-DTP)において、ファイバー状構造は高分子配向方向と平行になった。一方で、poly(DT-TT)においてファイバー状構造は高分子配向と垂直になった。Poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)、poly(3T-BT)および poly(3P-BT)はスムーズな表面を示した。

薄膜すべては同じ電極基盤および液晶反応場で作成した。一部のサンプルがファイバー状あるいはバルク状の表面モルフォロジーを示したにも関わらず、表面モルフォロジーは液晶配向方向および高分子配向方向と相関は見られなかった。更に、表面モルフォロジーと分子構造の関連性も見られなかった。従って、表面モルフォロジーの形成は主に各共役系高分子自身の分子間パッキング状態によるものと考えられた。

2.4 検討

2.4.1 Poly(3TT-BT)の配向

POM 観察の結果により、poly(3TT-BT)分子は SmA 液晶中の電解重合により配向した。しかし、LD 吸収スペクトルにおいて、長波長側に実線と点線の差がなく、直線偏光に対する吸収異方性はほぼなかった。一般的に、LD 吸収スペクトルの測定結果は二つの要素に影響される。一つは分子自体の直線偏光二色性である；もう一つは分子の秩序パラメーターである。Poly(3TT-BT)の LD 吸収スペクトルにおいて、最大吸収波長は約 350 nm であり、450 nm に肩がある。この結果は、poly(3TT-BT)分子は短い有効共役長を有し、これは主鎖の長さが短いことを示唆している。更に、poly(3TT-BT)は側鎖に硬直な共役構造をもち、短い主鎖に由来する影響に加えて、高分子全体的の構造異方性を弱くする。そして、分子の秩序パラメーターは低下する。LD 吸収スペクトル測定と比較し、POM 観察は異方性材料に対する感度は視覚的に高い。僅かな光学異方性でも、その違いが視覚的に観察できる。これはクロスニコル下でのレタデーションを観察しているからである。一方、LD 吸収スペクトル測定においてはある程度の吸収異方性が必要である。従って、POM 観察で光学異方性が現れたにもかかわらず、LD 吸収スペクトル測定で分子配向を判定できない場合がある。

Poly(3TT-BT)の LD 吸収スペクトルにおいて 350 nm にある吸収は 450 nm にある吸収よりやや高い異方性を示した。また、溶液状態で化合物 3-6 の吸収バンドが 350 nm で現れた (Fig. 2-16)。もし、poly(3TT-BT)薄膜の LD 吸収スペクトルにおいて 350 nm にある吸収が側鎖に由来するであると判断すると、実線が点線より高い吸収強度を示すのは側鎖の配向が液晶配向と平行になり、主鎖が近似的に垂直配向になることを意味する。しかし、poly(3TT-BT)以外の高分子も 350 nm 付近に吸収バンドを示すため、それが側鎖に由来する吸収であるかどうかは断定できない。

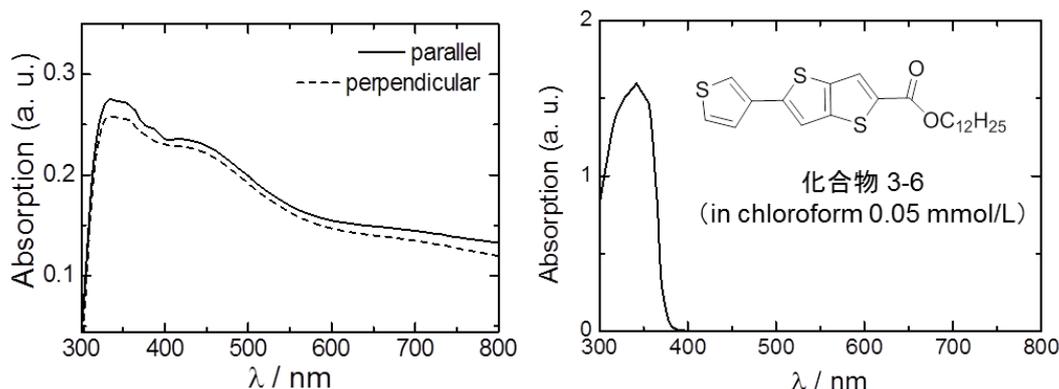


Fig. 2-16 Poly(3TT-BT)薄膜のLD吸収スペクトル(左)および化合物3-6の溶液状態での吸収スペクトル(右)。

2.4.2 分子構造と高分子配向の関連性

得られたすべての高分子薄膜の中で、poly(EDOT)は等方性を示し、poly(DT-TT)、poly(BT)、poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)とpoly(3T-BT)は平行配向を示し、poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(3P-BT)とpoly(4P-DTP)は垂直配向を示した。全部高分子の直線偏光二色率(LDR)を**Tab. 2-2**にまとめた。

Tab. 2-2 全部高分子のLDR^a

モノマー	DF-F	DT-TT	BT	T-EDOT	Bis-EDOT-Py	Bis-EDOT-BP	3T-BT
LDR	1.39	1.25	1.6	1.28	1.22	1.45	1.12
モノマー	3P-BT	Bis-EDOT	Ter-EDOT	4P-DTP	3TT-BT	EDOT	
LDR	0.89	0.55	0.5	0.83	1.03	1.06	

^aLDR = 平行最大吸収強度 / 垂直最大吸収強度

ここで、注意すべき点は二つある：1) Poly(EDOT)とpoly(bis-EDOT)は同種類である。特にUV-vis吸収スペクトルの形が似ていることにより、Poly(EDOT)とpoly(bis-EDOT)は相似の有効共役長を有し、更に相似の分子量と分子共平面性を有することが分かる。しかし、Poly(EDOT)とpoly(bis-EDOT)は完全に異なる分子配向状況を示した。この結果は、液晶中の電解重合を行う場合、モノマーの種類も高分子配向に重要な影響を与えることを示唆している。2) すべての垂直配向を示した高分子は側鎖置換基を有する。しかし、側鎖置換基を有する高分子が必ず垂直配向を示すわけではない。例えば、(poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-BP)、poly(bis-EDOT-Py)とpoly(3T-BT)は平行配向を示した。この結果により、側鎖置換基の存在が高分子の配向方向に重要な影響を与えることが分かる。高分子の垂直配向に対し、側鎖置換基の存在が必須条件である可能性があるが、決して充分条件ではない。

一番目のキーポイントとして、モノマーの種類が高分子配向に影響を与えることを考慮しなくてはならない。本結果は高分子の配向プロセスは高分子の形状異方性に由来し、重合中あるいは重合後で配向が生ずるという可能性と矛盾する(**Fig. 2-17**)。特に、モノマーEDOTが電解反応を生じ

た後、必ず二量体の bis-EDOT を経由して次の重合ステップに進む。EDOT と bis-EDOT を Sm 相で重合した場合、異なる結果が得られるのは配向プロセスが重合プロセスより早く発生する可能性を示唆している。

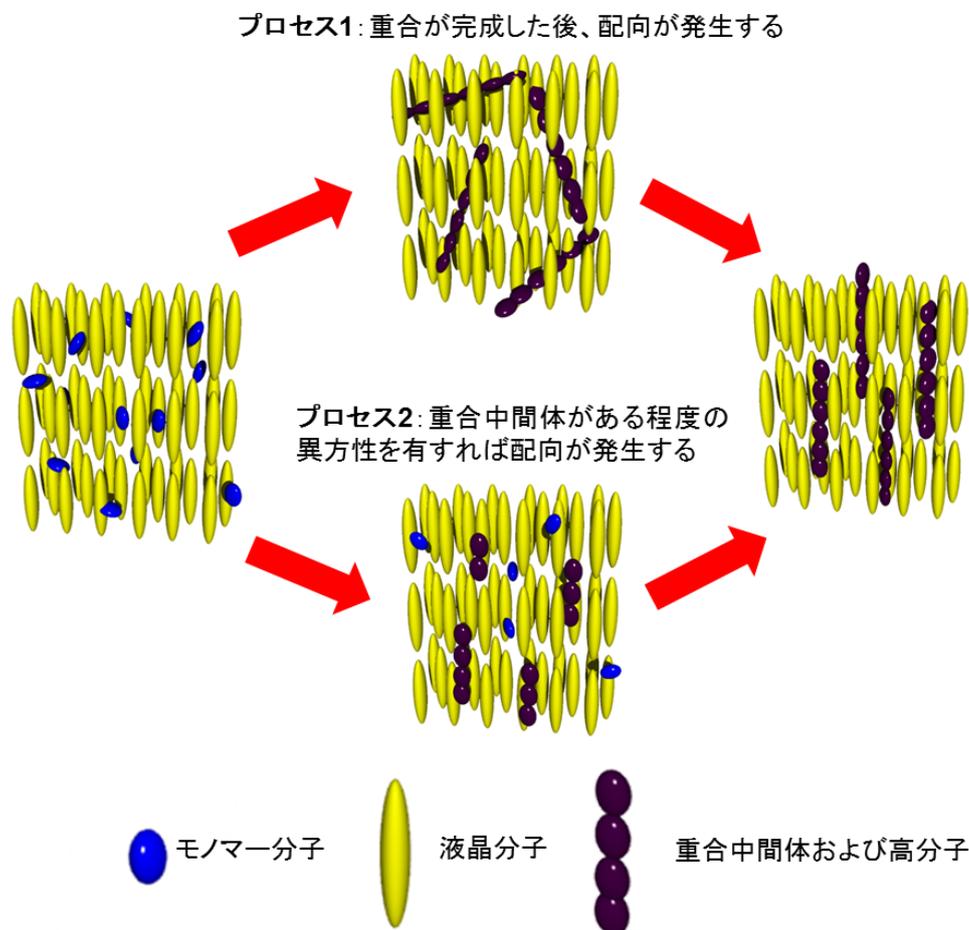


Fig. 2-17 高分子の配向プロセスに関する二つの可能性。二つのプロセスにおいても、高分子配向は高分子あるいは反応中間体の分子構造異方性に由来し、重合が開始した後で発生する。

そのために、モノマーが液晶中で配向する可能性が考えられた。これについて、各モノマーの液晶中の配向状態を LD 蛍光スペクトルにより調べた。6 種類のモノマーが蛍光スペクトルにおいて直線偏光二色性を示した (**Fig. 2-18**)。すなわち、この 6 種類のモノマーは液晶媒質において配向している。他のモノマーは低い蛍光発光性あるいは低い光学異方性のため、よく測定できなかった。更に、本研究で用いた 13 種類のモノマーの分子幾何形状を DFT 法により計算した。その結果を **Fig. 2-19** に示す。これらのモノマーを分子長軸の配向により、二つのグループに分けた。A グループでは、DF-F、DT-TT、BT、T-EDOT、bis-EDOT-BP、bis-EDOT-Py と ter-EDOT の分子長軸が高分子主鎖の成長方向と一致する。B グループでは、bis-EDOT、EDOT、3T-BT、3P-BT、4P-DTP と 3TT-BT の分子長軸がそれぞれの側鎖方向に従う。

一般的に、分子の排除体積効果により、モノマー分子の長軸は液晶分子の長軸と平行になるように配列すると予想できる。その結果として、A グループのモノマーが重合した後、高分子主鎖の成

長方向が液晶配向方向と一致する。B グループのモノマーは重合後、高分子主鎖の成長方向は液晶配向方向と近似的に垂直になると予想される。LD 蛍光スペクトルで測定した 6 種のモノマーの配向状態は分子幾何異方性によって予測した結果と一致する。

13 種類のモノマーにおいて、DF-F、DT-TT、BT、T-EDOT、bis-EDOT-BP、bis-EDOT-P、bis-EDOT、3P-BT と 4P-DTP は予測した高分子主鎖成長方向と実際の高分子配向が一致する。もし poly(3TT-BT) の分子配向を垂直配向と判断した場合、モノマー 3TT-BT の予測した高分子の主鎖成長方向と実際の高分子配向は一致する。これはモノマー配向と高分子配向が重要な関連性を有することを示唆している。一方で、EDOT、ter-EDOT および 3T-BT の場合、予測した高分子主鎖成長方向と測定された高分子配向が異なった。これは分子幾何以外の要素もモノマーの分子配向に影響する可能性があると考えられた。

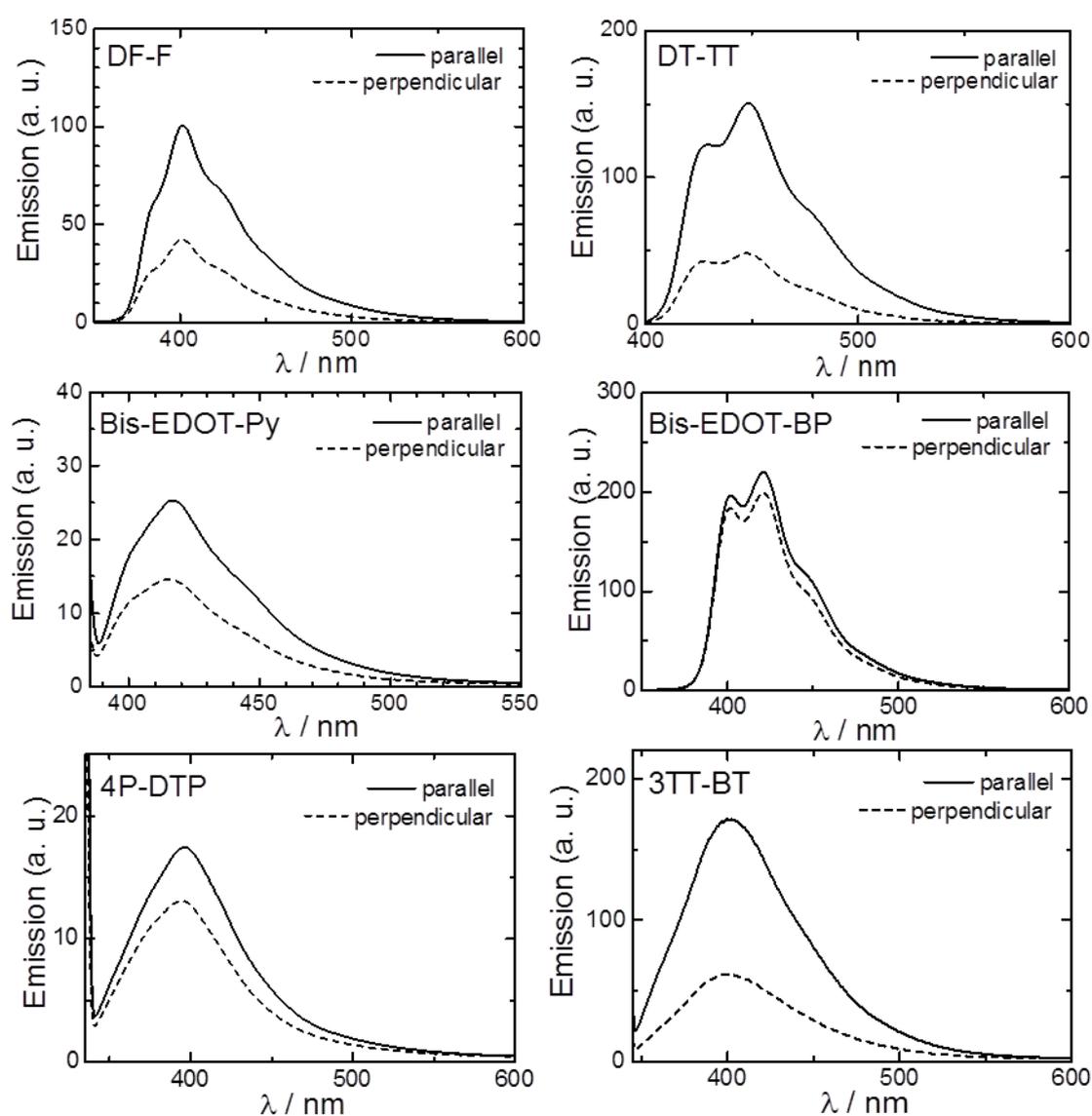


Fig. 2-18 モノマーDF-F、DT-TT、bis-EDOT-Py、bis-EDOT-BP、4P-DTP および 3TT-BT が一軸配向した SmA 液晶に溶解した状態の LD 蛍光スペクトル。実線は液晶配向と平行する方向の蛍光強度を示し、点線は液晶配向と垂直する方向の蛍光強度を示す。

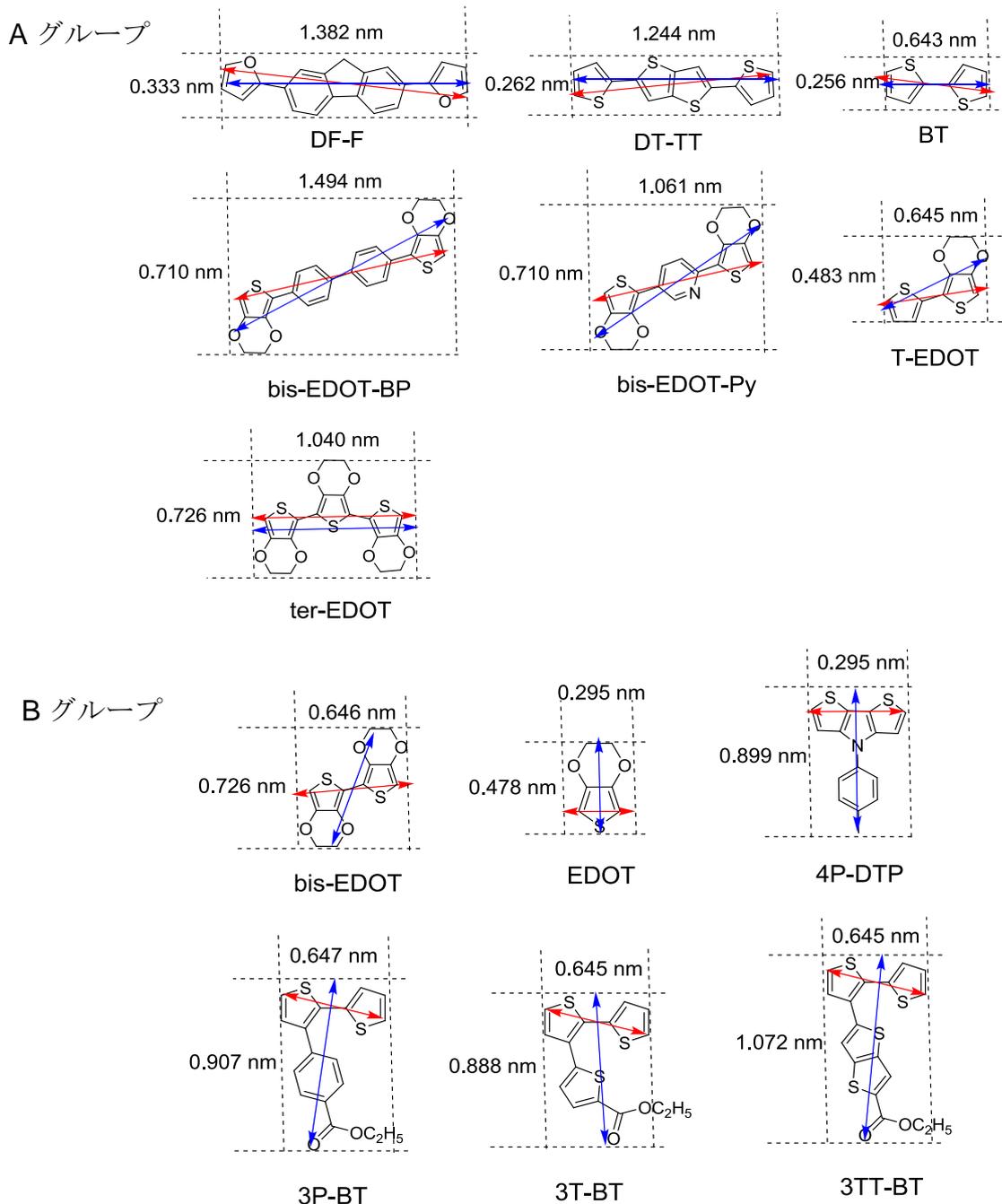


Fig. 2-19 DFT 法により計算した 13 種類モノマーの分子幾何。各モノマーにおいて、赤い矢印は近似的な高分子成長方向を示し、青い矢印は近似的な分子長軸を示す。

Pizzirusso のグループはコンピューターシミュレーションを用いて 2000 種類の低分子の N 液晶 (4-n-pentyl,4-cyanobiphenyl)での配向状態を研究した[36]。彼らの研究により、計算された低分子の配向状態は主に分子間の反発力およびファンデルワールス相互作用に影響されるという結果が得られた。すなわち、分子幾何に由来する排除体積効果は重要な役割を有するが、分子配向を決定する唯一の要素ではない。モノマー分子の配向状態は排除体積や双極子モーメントなど、様々な要素の総合的な効果に影響されると考えられる。参考として、各モノマーの電子ポテンシャル密度 (**Fig.**

2-20)、双極子モーメント (Fig. 2-21) および前線軌道 (Fig. 2-22) の DFT 計算を行った。しかし、この三つの要素と高分子配向の関連性は見られなかった。

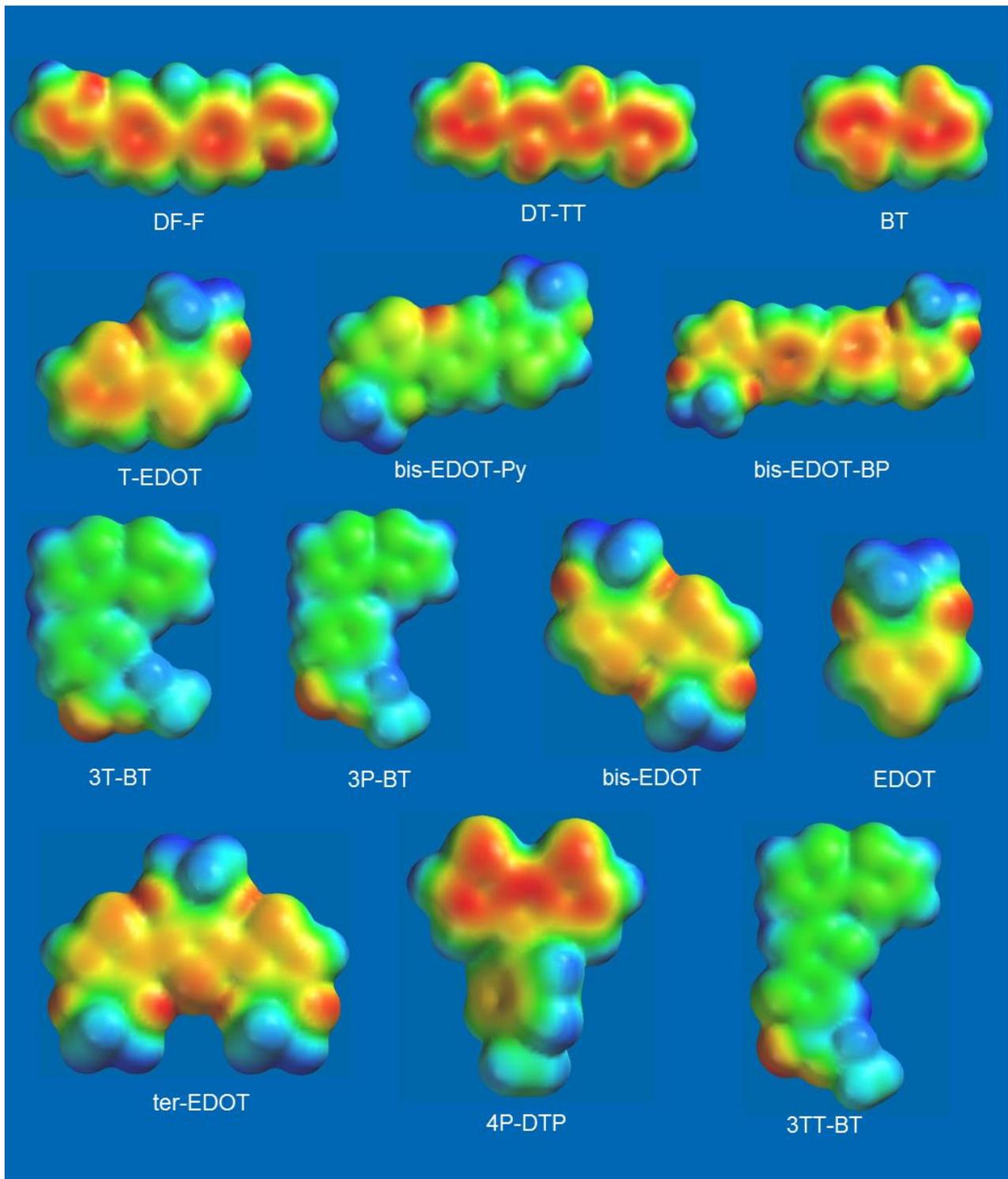


Fig. 2-20 DFT 法により計算された 13 種類モノマーの電子ポテンシャル密度。表示色のレッドシフトに従い、電子ポテンシャル密度が高くなる。

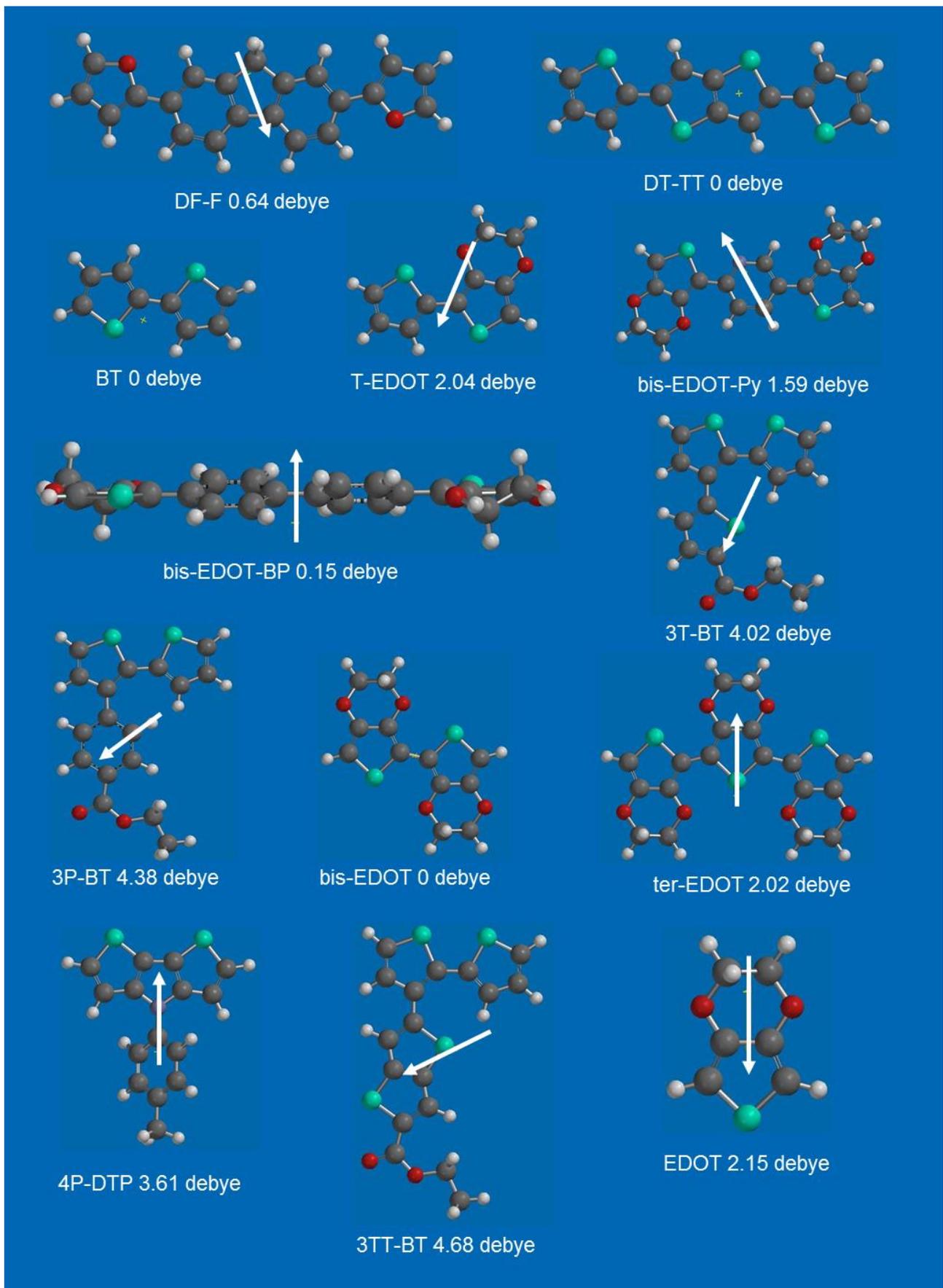


Fig. 2-21 DFT 法により計算された 13 種類モノマーの双極子モーメント。各モノマーにおいて、白い矢印は双極子モーメントの方向を示す。

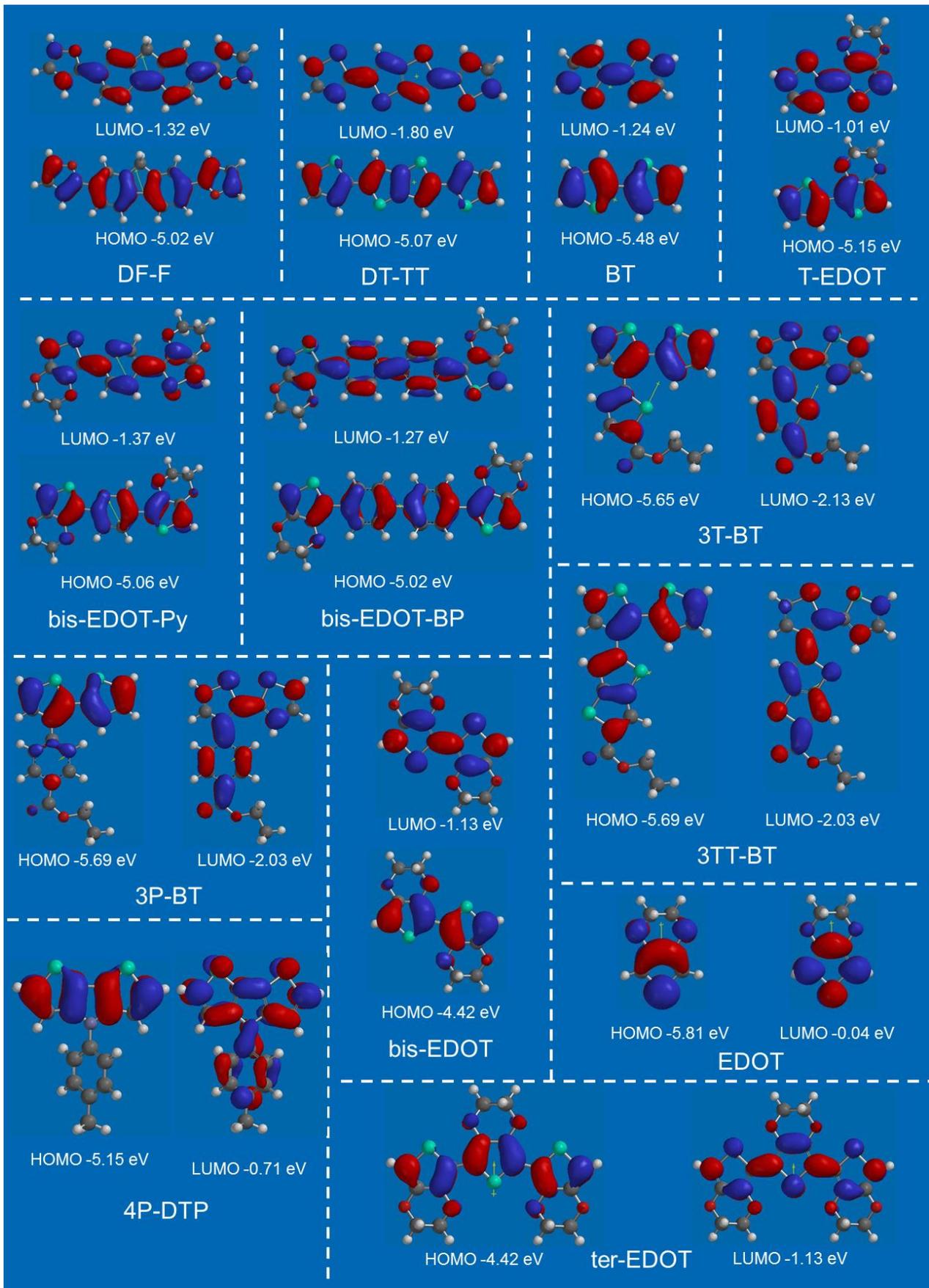


Fig. 2-22 DFT 法により計算した 13 種類モノマーの前線軌道。

これより、モノマーの“予備配向”が液晶中の電解重合で高分子配向を決めると考えられる。具体的に、液晶中の電解重合では、まず、モノマー分子が液晶中で配向する。そして、モノマー分子は配向状態のままで配向重合する (Fig. 2-22)。モノマーの予備配向方向と高分子主鎖の成長方向が平行になる場合、得られた高分子は平行配向を示す；モノマーの予備配向方向と高分子主鎖の成長方向が垂直になる場合、得られた高分子は垂直配向を示す；モノマーが配向できない場合、高分子がランダム配列を示す。すなわち、モノマーの予備配向と高分子主鎖の成長方向が最終の高分子配向を決めることである。

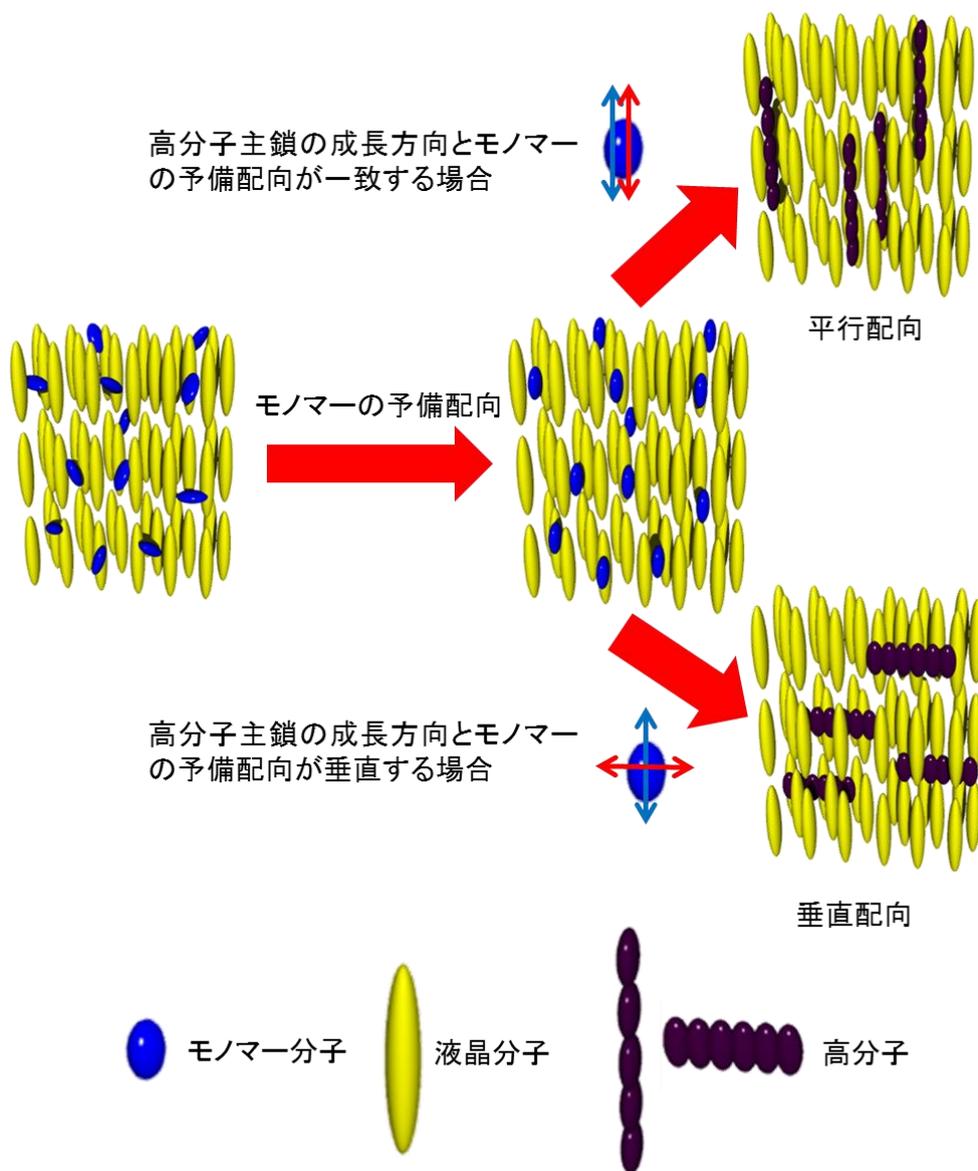


Fig. 2-23 予備配向のモデル。赤い矢印は高分子主鎖の成長方向を表示し、青い矢印はモノマーの予備配向方向を示す。

2.5 小結

本研究では13種類のモノマーをSmA液晶中の電解重合に用い、得られた薄膜における共役系高分子の配向状態および薄膜の表面モルフォロジーをPOM観察、LD吸収スペクトルおよびSEM観察によって考察した。更に、高分子とモノマー分子に対するDFT計算およびLD蛍光スペクトル測定を行った。その結果、poly(EDOT)は等方性を示し、poly(DT-TT)、poly(BT)、poly(T-EDOT)、poly(bis-EDOT-Py)、poly(bis-EDOT-BP)とpoly(3T-BT)は平行配向を示し、poly(bis-EDOT)、poly(ter-EDOT)、poly(3P-BT)とpoly(4P-DTP)は垂直配向を示した。Poly(3TT-BT)分子配向は明確に判定できなかった。SmA液晶の層状構造とpoly(bis-EDOT)の垂直配向の関連性を検討するために、bis-EDOTを用いてN液晶中の電解重合を行った。しかし、垂直配向の層状構造依存性は見られなかった。なお、表面モルフォロジーの分子配向および分子構造との関連性も見られなかった。

“予備配向”メカニズムにより、重合が始まる前にモノマー分子は液晶中で配向する。そして、電解重合が始まった後、モノマー分子は配向状態のまま重合が進む。モノマーの予備配向方向と高分子主鎖の成長方向が平行になる場合、高分子は平行配向を示す；モノマーの予備配向方向と高分子主鎖の成長方向が垂直になる場合、高分子は垂直配向を示す；モノマーが配向できない場合、高分子がランダム配列を示す。すなわち、モノマーの予備配向と高分子主鎖の成長方向が最終の高分子配向を決めることである。このメカニズムにより、各高分子薄膜における平行配向、垂直配向および無配向現象が解釈できる。

参考文献

- [1] D. Dudenko, A. Kiersnowski, J. Shu, W. Pisula, D. Sebastiani, H. W. Spiess, M. R. Hansen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 11068–11072.
- [2] K. C. Dickey, J. E. Anthony, Y-L. Loo. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1721–1726.
- [3] J-C Vidal, E. G. Ruiz, J-R Castillo. *Microchim. Acta.* 2003, 143, 93–111.
- [4] T. L. Panasyuk, V. M. Mirsky, S. A. Piletsky, O. S. Wolfbeis. *Anal. Chem.* 1999, 71, 4609–4613.
- [5] P. S. Sharma, A. Pietrzyk-Le, F. D'Souza, W. Kutner. *Anal Bioanal Chem.* 2012, 402, 3177–3204.
- [6] B. B. Carbas, A. Kivrak, E. Teke, M. Zora, A. M. Önal. *J. Electroanal. Chem.* 2014, 729, 15–20.
- [7] Y-W Zhong, C-J Yao, H-J Nie. *Coord. Chem. Rev.* 2013, 257, 1357–1372.
- [8] D. Mo, W. Zhou, X. Ma, J. Xu. *Electrochim. Acta.* 2015, 155, 29–37.
- [9] W. Yan, Y. Li, W. Sun, H. Peng, S. Ye, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang. *RSC Adv.* 2014, 4, 33039–33046.
- [10] Y. Kunugi, I. Tabakovic, A. Canavesi, L. L. Miller. *Synth. Met.* 1997, 89, 227.
- [11] Y. Kunugi, K. R. Mann, L. L. Miller, C. L. Exstrom. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 589.
- [12] A. Tsumua, H. Koezuka, T. Ando. *Appl. Phys. Lett.* 1986, 49, 1210.
- [13] Y. Lv, L. Yao, C. Gu, Y. Xu, D. Liu, D. Lu, Y. Ma. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 2896–2900.
- [14] X. Ling, M. D. Pritzker, C. M. Burns, J. J. Byerley. *Macromolecules* 1998, 31, 9134–9140.
- [15] C.M. Li, C.Q. Sun, W. Chen, L. Pan. *Surf. Coat. Technol.* 2005, 198, 474–477.
- [16] J. Liao, S. Wu, Z. Yin, S. Huang, C. Ning, G. Tan, P. K. Chu. *Appl. Mater. Interfaces.* 2014, 6, 10946–10951.
- [17] R. J. Waltman, J. Bargon. *CAN. J. CHEM.* 1986, 64, 76–95.

- [18] H. Goto. *RSC Adv.* 2013, 3, 6347–6355.
- [19] H. Yoneyama, A. Tsujimoto, H. Goto. *Macromolecules* 2007, 40, 5279–5283.
- [20] H. Goto. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 4914–4921.
- [21] A. Wang, K. Kawabata, H. Kawashima, H. Goto. *Polymer* 2013, 54, 382–13827.
- [22] J. Dong, K. Kawabata, H. Goto. *J. Mater. Chem. C.* 2015, 3, 2024.
- [23] H. Hayashi, A. Wang, K. Kawabata, H. Goto. *Mater. Chem. Phys.* 2013, 137, 816–824.
- [24] K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto. *Macromolecules* 2013, 46, 2078–2091.
- [25] K. Kawabata, S. Nimori, H. Goto. *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 587–591.
- [26] X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-I, T. Thiemanna, S. Mataka. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 1901–1904.
- [27] Jr. Cole, N. Y. Scotia, N. Y. Schenectady. U. S. patent US 4,122,027, Oct 24, 1978.
- [28] S. Nersisyan, N. Tabiryan, D. M. Steeves, B. R. Kimball. *J. Appl. Phys.* 2010, 108, 033101.
- [29] R.R. Deshmukh, M. K. Malik. *J. Phys. Chem. Solids.* 2013, 74, 215–224.
- [30] A. M. Somoza, P. Tarazona. *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61, 2566–2569.
- [31] M. C. Gather, D. D. C. Bradley. *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 479–485.
- [32] S. M. King, H. L. Vaughan, A. P. Monkman. *Chem. Phys. Lett.* 2007, 440, 268–272.
- [33] Y–H Tak, K–B Kim, H–G Park, K–H Lee, J–R Le. *Thin Solid Films* 2002, 411, 12–16.
- [34] S. Y. Yang, K. Shin, C, E, Park. *Adv. Dunct. Mater.* 2005, 15, 1806–1814.
- [35] P. Fenter, F. Schreiber, L. Zhou, P. Eisenberger, S. R. Forrest. *Phys. Rev. B.* 1997, 56, 3046–3053.
- [36] A. Pizzirusso, M. B. D. Cicco, G. Tiberio, L. Muccioli, R. Berardi, C. Zannoni. *J. Phys. Chem. B.* 2012, 116, 3760–3771.

第三章 液晶中の架橋電解重合

3.1 導入

第二章において、液晶中の電解重合における共役系高分子の配向メカニズムを予備配向で説明した。これにより、得られた薄膜中の高分子配向は重合前のモノマーの配向状態およびモノマーが重合する時の主鎖成長方向で決定される。モノマーの配向と主鎖成長方向が一致する場合、高分子は平行配向を示す。モノマーの配向と主鎖成長方向が垂直になる場合、高分子は垂直配向を示す。モノマーが液晶中において配向できない場合、高分子がランダム配列を示す。このメカニズムを支持する証拠として：1) モノマーEDOT と bis-EDOT を実験に用いる場合、高分子は同じ分子構造を有するにもかかわらず、完全に異なる分子配向を示した；2) LD 蛍光スペクトルにより、一部のモノマーが液晶中で配向状態で存在することが明らかになった。しかし、二つの証拠とも一部のモノマーで得られたため、予備配向メカニズムの証明にはまだ足りないところがある。

予備配向メカニズムの証明に関して最も重要なところは、モノマー分子が液晶中で配向された後、配向状態を維持しながら重合するかどうかということである。これに対し、架橋効果を利用して証明する方法を考えた (Fig. 3-1)。モノマーの重合反応に伴って架橋反応を発生させれば、共役系高分子は柔軟性をもたらずネットワーク構造を形成し、分子配向が固定される。すなわち、重合反応を開始した後、共役系高分子は液晶分子との相互作用を頼って配向されることができない。配向制御の機会を重合前にモノマーの予備配向しかない。もし、架橋効果を利用して配向した共役系高分子薄膜が得られたら、配向プロセスは必ず重合前で発生し、モノマー分子が配向したままで重合する。もし、配向した高分子薄膜が得られなかったら、モノマー分子の配向状態が重合中で変わることがあるあるいは用いられたモノマーがそもそも液晶中で配向できない。この考えに基づき、本章では液晶中の架橋電解重合実験を予備配向の証明に用いた。

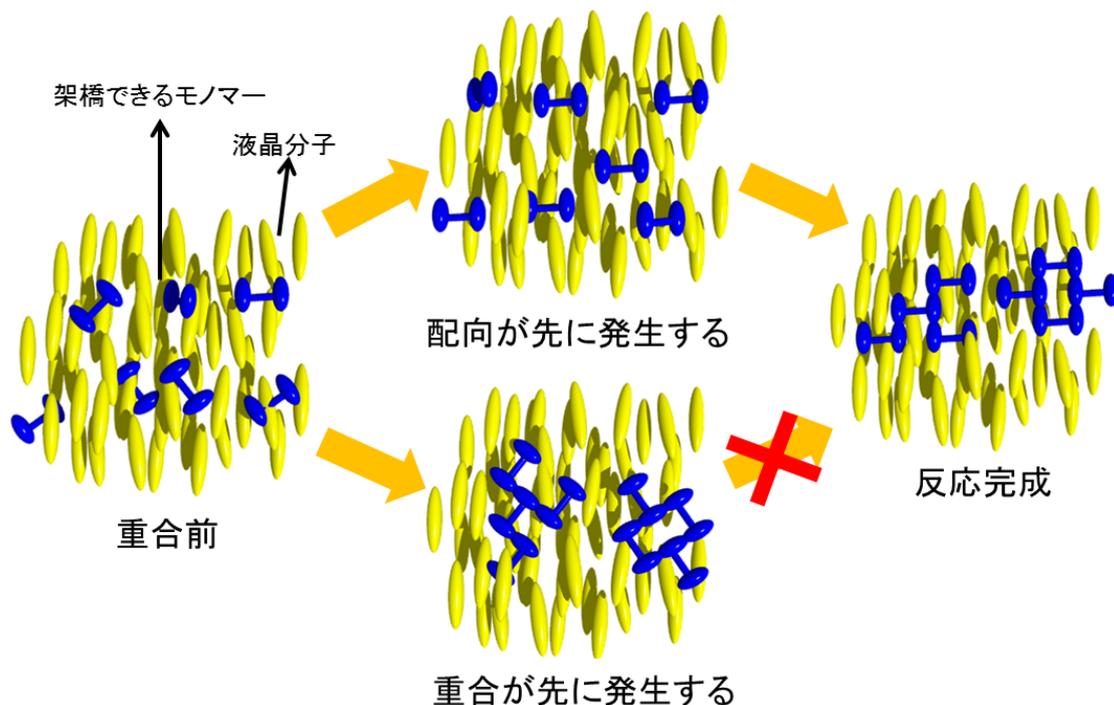


Fig. 3-1 液晶中の架橋電解重合に対する予想。

有機電子デバイスにおいて、共役系高分子の分子配列以外に薄膜の表面モルフォロジーもデバイス性能に重要な影響を与える[1,2]。チャージとディスチャージの繰り返し、熱的アニーリングおよび機械力の作用によってデバイス性能が劣化する可能性がある。解決案の一つとして、架橋反応によって共役系高分子のネットワーク構造を構築する方法は薄膜モルフォロジーの安定化には有効である[3,4]。しかし、架橋効果と分子配向の制御を同時に達成するのは簡単ではない。一部の研究グループが光化学反応あるいは配位反応を利用して分子配向を有する共役系高分子のネットワーク構造を実現したが[5,6]、これらの手法は特定の分子構造に制限されている。もし、本論文の第二章で提出された予備配向メカニズムが正しならば、モノマーが配向したままの状態でも重合し、更に架橋する。分子配向の制御とネットワーク構造を同時に実現することが可能である。

本研究では予備配向の証明および新たな共役系高分子薄膜作製法の開発に目指し、N 液晶中の架橋電解重合を行った。架橋効果に由来する影響を検討するために、8 種類のモノマー分子を架橋あるいは非架橋高分子薄膜の作製に用いた。各反応セル中の液晶電解液を一軸かつ均一に配向させるため、電解重合反応を 12 T の強磁場中で行われた (Fig. 3-2)。得られた薄膜の POM 観察、LD 吸収スペクトル測定が行った。更に、架橋の共役系高分子の配向および光学特性への影響を検討した。

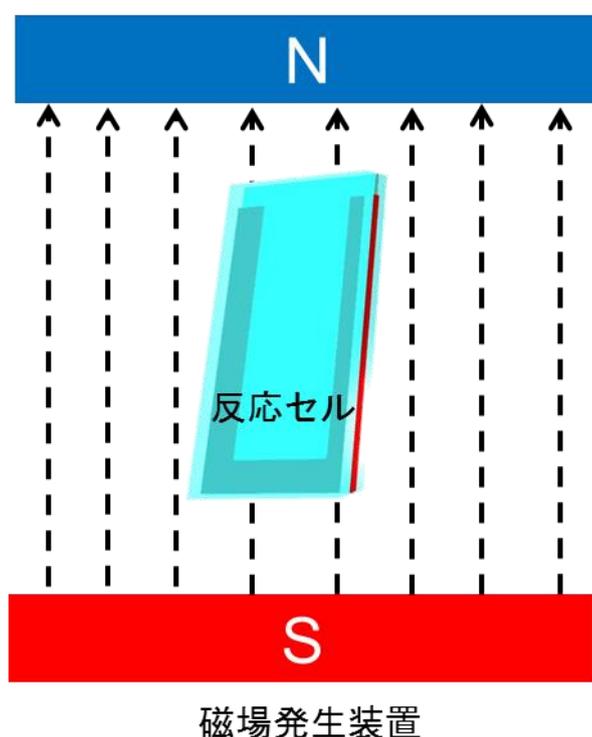


Fig. 3-2 反応セルを磁場発生装置に設置している状態で電解重合を行う。

3.2 実験

3.2.1 材料

8 種類 の モ ノ マ ー 2,2'-bithiophene (BT)、1,6-di(2,2'-bithiophen-3-yl)hexane (d(BT))、9-butyl-2,7-di(thiophen-2-yl)-9*H*-carbazole (DTC)、1,6-bis(2,7-di(thiophen-2-yl)-9*H*-carbazol-9-yl)hexane (bis(DTC))、1,4-dimethoxy-2,5-di(thiophen-2-yl)benzene (DTB)、1,6-bis(4-methoxy-2,5-di(thiophen-2-yl)phenoxy)hexane (bis(DTB))、1-ethoxy-4-methoxy-2,5-di(thiophen-2-yl)benzene (DTB2) と 1-butoxy-4-methoxy-2,5-di(thiophen-2-yl)benzene (DTB4) は **Fig. 3-3** に示されている。N 液晶 4-cyano-4'-hexylbiphenyl (6CB) と電解質塩 tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) が **Fig. 3-4** に示されている。モノマーd(BT)、bis(DTC)、DTB、bis(DTB)、DTB2 と DTB4 の合成は **Scheme 3-1** に示されている。モノマーDTCは当研究室に所蔵である。モノマーBT と電解質塩は東京化成工業株式会社より購入した。液晶 6CB は MERCK 株式会社により購入した。それら以外に、すべての試薬は東京化成工業株式会社、和光純薬工業株式会社、ナカライテスク株式会社およびシグマ アルドリッチ ジャパンにより購入した。

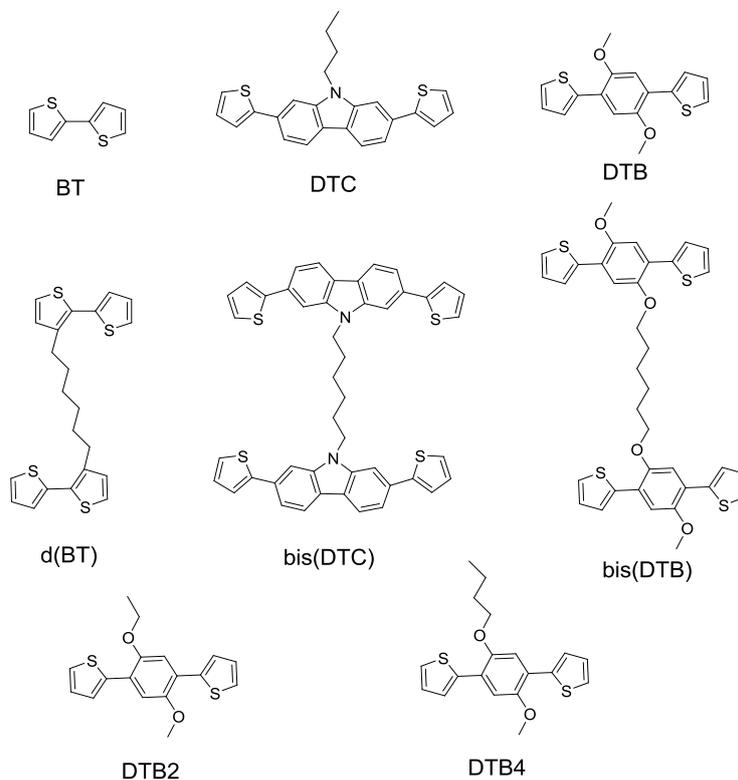


Fig. 3-3 液晶中の架橋電解重合に用いられた 8 種類のモノマー。

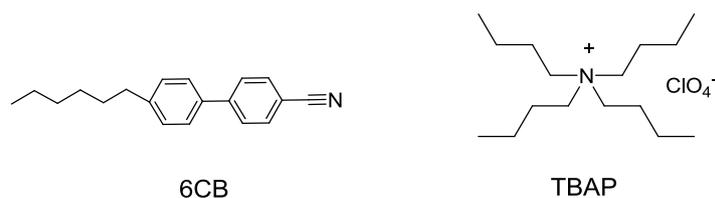
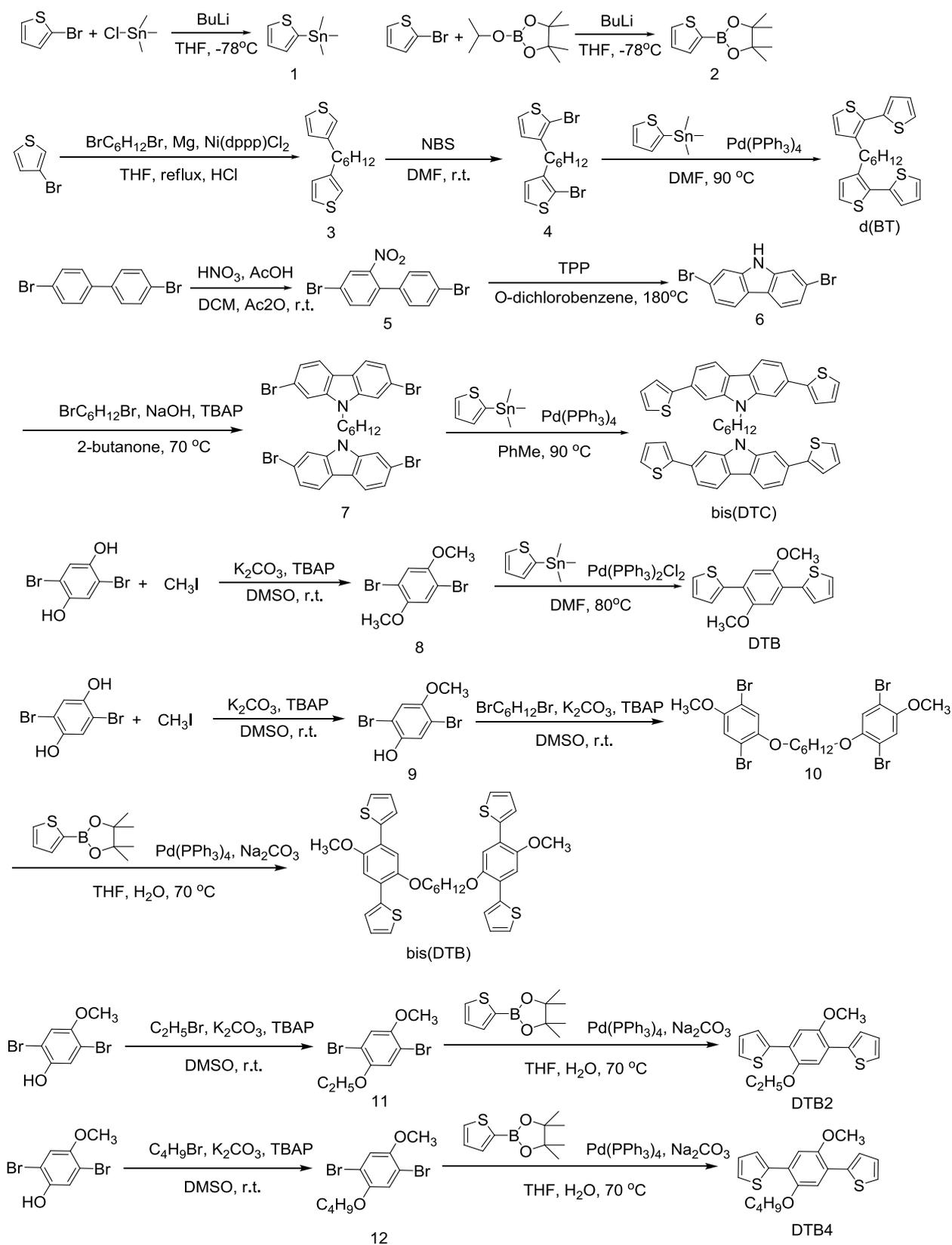


Fig. 3-4 液晶 6CB および支持塩 TBAP。



Scheme 3-1 8種類モノマーの合成ルート。

3.2.2 合成

Trimethyl(thiophen-2-yl)stannane (compound 1)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2-bromothiophene (1.63 g, 10 mmol) を加え、乾燥した THF (35 mL) で溶解させた。反応容器を -78°C まで冷却させた後、n-butyllithium 溶液 (in hexanes, 6.88 mL, 11 mmol) を滴下し、更に -78°C で 1.5 時間反応させた。その後、trimethyltinchloride (2.39 g, 12 mmol) を -78°C で滴下した。反応溶液を自然に室温まで昇温させ、24 時間攪拌させ続けた。反応が終わった後、dichloromethane で抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、黄色液体が得られた (2.16 g, 8.75 mmol, 87.5%)。 ^1H NMR (400 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 0.376 (s, 9H), 7.223-7.273 (m, 2H), 7.649 (d, 1H, $J = 5.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 127.895, 130.716, 134.948 137.064.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane (compound 2)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2-bromothiophene (1.63 g, 10 mmol) を加え、乾燥した THF (35 mL) で溶解させた。反応容器を -78°C まで冷却させた後、n-butyllithium 溶液 (in hexanes, 6.56 mL, 10.5 mmol) を滴下し、更に -78°C で 2 時間反応させた。その後、2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (2.05 g, 11 mmol) を -78°C で滴下した。反応溶液を自然に室温まで昇温させ、22 時間攪拌させ続けた。反応が終わった後、dichloromethane で抽出し、 MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane / ethyl acetate = 9 / 1) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色液体が得られた (1.04 g, 4.96 mmol, 49.6%)。 ^1H NMR (400 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 1.278 (s, 12H), 7.108-7.128 (dd, 1H, $J = 3.2, 4.4$ Hz), 7.552-7.576 (dd, 1H, $J = 1.2, 8.8$ Hz), 7.566-7.581 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 24.828, 84.081, 115.905, 128.210, 132.356, 137.140.

1,6-Di(thiophen-3-yl)hexane (compound 3)

アルゴン置換した三つ口フラスコに magnesium turnings (0.583 g, 24 mmol)、乾燥した THF (25 mL) と少量のヨウ素を加えた。1,6-bromohexane (2.44 g, 10 mmol) をゆっくり滴下した後、3 時間還流し、グリニャール試薬が得られた。もう一つのアルゴン置換した三つ口フラスコに 3-bromothiophene (3.42 g, 21 mmol) と dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propane]nickel (0.054 g, 0.1 mmol) を加え、20 mL の THF で溶解させた。その後、 0°C で用意したグリニャール試薬をゆっくり滴下した。室温で 15 時間攪拌させた後、1 M の HCl (14 mL) で中和し、更に dichloromethane で抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent: hexane) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、無色液体が得られた (2.5 g, 10 mmol, 100%)。 ^1H NMR (400 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 1.342 (quint, 4H, $J = 3.8$ Hz), 1.583 (quint, 4H, $J = 7.5$ Hz), 2.595 (t, 4H, $J = 7.6$), 6.927-6.896 (m, 4H), 7.215-7.236 (dd, 2H, $J = 3.2, 5.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 29.069, 30.241, 30.479, 119.784, 125.017, 128.229, 143.088.

1,6-Bis(2-bromothiophen-3-yl)hexane (compound 4)

二つ口フラスコに 1,6-di(thiophen-3-yl)hexane (2.50 g, 10 mmol) と N-bromosuccinimide (4.9 g, 23 mmol)を加え、DMF (20 mL) で溶解させた。室温で二日間攪拌させた後、ether で抽出した。有機層

を MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent: hexane) で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、黄色液体が得られた (1.274 g, 3.12 mmol, 31.2%)。 ^1H NMR (400 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 1.341 (quint, 4H, $J = 3.7$ Hz), 1.538 (quint, 4H, $J = 7.3$ Hz), 2.536 (t, 4H, $J = 7.6$ Hz), 6.768 (d, 2H, $J = 5.2$ Hz), 7.166 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 28.907, 29.345, 29.641, 108.862, 125.179, 128.191, 141.782.

1,6-Di(2,2'-bithiophen-3-yl)hexane (d(BT))

アルゴン置換した二つ口フラスコに 1,6-bis(2-bromothiophen-3-yl)hexane (0.163 g, 0.4 mmol)、trimethyl(thiophen-2-yl)stannane (0.247, 1 mmol)を加え、DMF (2 mL)で溶解し、10 分間脱気した。その後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.034 g, 0.03 mmol) を加え、90 °C で 22 時間反応させた。反応が終わった後、サンプルを冷却し、chloroform で抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶液を減圧蒸留した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane / ethyl acetate = 47 / 3)で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、緑の液体が得られた (0.122 g, 0.29 mmol, 73%)。 ^1H NMR (400Hz; DMSO; TMS) δ 1.345 (quint, 4H, $J = 3.5$ Hz), 1.576 (quint, 4H, $J = 7.3$ Hz), 2.701 (t, 4H, $J = 8.0$ Hz), 6.897 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz), 7.030 (m, 2H), 7.080 (d, 2H, $J = 3.6$ Hz), 7.149 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz), 7.272 (d, 2H, $J = 5.2$ Hz). ^{13}C NMR (100Hz; DMSO; TMS) δ 29.021, 30.327, 34.235, 123.730, 125.274, 125.493, 125.999, 127.285, 129.840, 136.140, 139.504.

4,4'-Dibromo-2-nitro-biphenyl (compound 5)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4,4'-dibromobiphenyl (3.12 g, 10 mmol) を加え 10 mL の dichloromethane で溶解させた後、30 mL の acetic anhydride を加えた。その後、0 °C で acetic acid (5 mL) と nitric acid (9.3 mL)を滴下した。室温で 3 時間攪拌させた後、dichloromethane で抽出し、 MgSO_4 で有機層を乾燥した。濾過した後、溶液を減圧蒸留し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 4/1)で精製した。その後、減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した、黄色液体が得られた (1.84 g, 5.15 mmol, 51%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 7.142-7.160 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.272-7.293 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.547-7.568 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.736-7.763 (dd, 1H, $J = 8.0, 2.8$ Hz), 8.022-8.027 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz). ^{13}C NMR (100Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 100.179, 121.862, 123.006, 127.323, 129.439, 131.994, 132.966, 134.205, 135.434, 163.817, 172.624.

2,7-Dibromo-9H-carbazole (compound 6)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4,4'-dibromo-2-nitro-biphenyl (1.84 g, 5.15 mmol) と triphenylphosphane (4.05 g, 15.5 mmol) を加え、O-dichlorobenzene (15 mL)で溶解させた。180 °C で 19 時間反応させた後、溶液を減圧蒸留し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/chloroform = 3/1)で精製した。減圧蒸留と真空乾燥で溶媒を除去した後、茶色個体が得られた (1.29 g, 3.97 mmol, 77%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 7.336-7.360 (dd, 2H, $J = 8.0, 1.2$ Hz), 7.563-7.568 (d, 2H, $J = 2.0$ Hz), 7.856-7.877 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.056 (s, 1H). ^{13}C NMR (100Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 113.789, 119.708, 121.443, 121.738, 123.263, 140.228.

1,6-Bis(2,7-dibromo-9H-carbazol-9-yl)hexane (compound 7)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2,7-dibromo-9H-carbazole (0.325 g, 1 mmol)、1,6-dibromohexane (0.122 g, 0.5 mmol)、sodium hydroxide (0.08 g, 2 mmol) と tetrabutylammonium perchlorate (0.014 g, 0.04 mmol) を加え、3 mL の 2-butanone で溶解させた。70 °C で 39 時間反応させた後、chloroform で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した。濾過した後、溶液を減圧蒸留した後、chloroform 中の再結晶で精製した。茶色個体が得られた (0.292 g, 0.4 mmol, 80%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 1.429 (m, 4H), 1.825 (m, 4H), 4.144-4.179 (t, 4H, *J* = 7.0 Hz), 7.304-7.325 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz), 7.468 (s, 4H), 7.841-7.863 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz).

1,6-Bis(2,7-di(thiophen-2-yl)-9H-carbazol-9-yl)hexane (bis(DTC))

アルゴン置換した二つ口フラスコに 1,6-bis(2,7-dibromo-9H-carbazol-9-yl)hexane (0.146 g, 0.2 mmol) と trimethyl(thiophen-2-yl)stannane (0.247, 1 mmol) を加え、2 mL の toluene と 2 mL の THF で溶解し、10 分間脱気した。その後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.034 g, 0.03 mmol) を加えた。90 °C で四日間攪拌させた後、サンプルを冷却し、chloroform で抽出した。有機層を MgSO₄ で乾燥し、濾過した後、chloroform / methanol 中の再結晶とシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane / chloroform = 2 / 1) で精製した。その後、緑の個体が得られた (0.032 g, 0.045 mmol, 22.5%)。¹H NMR (400Hz; DMSO; TMS) δ 1.514 (m, 4H), 1.904 (m, 4H), 4.367-4.401 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 7.078-7.098 (m, 4H), 7.306-7.319 (d, 4H, *J* = 5.2 Hz), 7.420-7.458 (m, 8H), 7.607 (s, 4H), 8.001-8.022 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz).

1,4-Dibromo-2,5-bis-methoxybenzene (compound 8)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2,5-dibromohydroquinone (2.679 g, 10 mmol)、tetrabutylammonium perchlorate (0.171 g, 0.5 mmol) と potassium carbonate (4.15 g, 30 mmol) を加え、acetone (30 ml) で溶解させた後、iodomethane (4.26 g, 30 mmol) を滴下した。室温で 24 時間攪拌させた後、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥し、濾過した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent: chloroform) で精製し、溶液を減圧蒸留した後、白い個体が得られた (0.949 g, 3.4 mmol, 34%)。¹H NMR (600 MHz; CDCl₃; TMS) δ 3.851 (s, 6H), 7.105 (s, 2H).

1,4-Dimethoxy-2,5-di(thiophen-2-yl)benzene (DTB)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene (0.296 g, 1 mmol) と trimethyl(thiophen-2-yl)stannane (0.519, 2 mmol) を加え、5 ml の dimethyl formamide (DMF) で溶解した後、10 分間脱気した。その後、bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichloride (0.048 g, 0.12 mmol) を加え、80 °C で 24 時間反応させた。冷却した後、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した。濾過した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/chloroform = 2.5/1) で精製した。溶液を減圧蒸留し、緑の個体が得られた (0.121 g, 0.4 mmol, 40%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃; TMS) δ 3.941 (s, 6H), 7.089-7.111 (dd, 2H, *J* = 5.2, 3.2 Hz), 7.247 (s, 2H), 7.333-7.348 (dd, 2H, *J* = 5.2, 1.6 Hz), 7.520-7.532 (dd, 2H, *J* = 3.6, 2.4 Hz)。¹³C NMR (100Hz; CDCl₃; TMS) δ 56.442, 112.331, 122.987, 125.474, 125.694, 126.904, 139.037, 149.831.

2,5-Dibromo-4-methoxyphenol (compound 9)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2,5-dibromohydroquinone (2.14 g, 8 mmol)、tetrabutylammonium perchlorate (0.034 g, 0.1 mmol) と potassium carbonate (1.38 g, 10 mmol) を加え、DMSO (15 ml) で溶解させた。Iodomethane (1.135 g, 8 mmol) を滴下した後、室温で 16 時間攪拌させた。その後、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した。濾過した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane / ethyl acetate = 4 / 1) で精製した。溶液を減圧蒸留し、白い個体が得られた (0.784 g, 2.78 mmol, 35%)。¹H NMR (400 MHz; CDCl₃; TMS) δ 3.836 (s, 3H), 5.146 (s, 1H), 6.979 (s, 1H), 7.247 (s, 1H)。¹³C NMR (100 MHz; CDCl₃; TMS) δ 57.128, 108.376, 111.817, 115.181, 120.413, 146.824, 150.341.

1,6-Bis(2,5-dibromo-4-methoxyphenoxy)hexane (compound 10)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2,5-dibromo-4-methoxyphenol (0.564 g, 2 mmol)、tetrabutylammonium perchlorate (0.0085 g, 0.025 mmol) と potassium carbonate (0.345 g, 2.5 mmol) を加え、DMSO (8 ml) で溶解させた。1,6-Dibromohexane (0.232 g, 0.95 mmol) を滴下した後、室温で三日間攪拌させた。その後、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した。濾過した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane / ethyl acetate = 9 / 1) で精製した。溶液を減圧蒸留し、ピンクの個体が得られた (0.414 g, 0.637 mmol, 64%)。¹H NMR (400 MHz; CDCl₃; TMS) δ 1.570 (quint, 4H, J = 3.6 Hz), 1.817 (quint, 4H, J = 6.5 Hz), 3.840 (s, 6H), 3.956 (t, 4H, J = 6.2 Hz), 7.076 (s, 2H), 7.088 (s, 2H)。¹³C NMR (100 MHz; CDCl₃; TMS) δ 25.475, 28.964, 57.023, 69.976, 110.349, 111.187, 116.925, 118.517, 150.017, 150.426.

1,6-Bis(4-methoxy-2,5-di(thiophen-2-yl)phenoxy)hexane (bis(DTB))

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)1,3,2-dioxaborolane (0.21 g, 1 mmol) と 1,6-bis(2,5-dibromo-4-methoxyphenoxy)hexane (0.155 g, 0.24 mmol) を加え、THF (3 mL) で溶解し、脱気を 10 分間行った。その後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.069 g, 0.06 mmol) と 2 mL の Na₂CO₃ (0.318 g, 3 mmol) 水溶液を加えた。70 °C で 24 時間反応させた後、冷却し、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した。濾過した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate/chloroform = 4/1/1.5)。溶液を減圧蒸留と真空乾燥で除去した後、黄色個体が得られた (0.111 g, 0.169 mmol, 70%)。¹H NMR (400Hz; CDCl₃ TMS) δ 1.624 (quint, 4H, J = 3.8 Hz), 1.916 (quint, 4H, J = 6.6 Hz), 3.935 (s, 6H), 4.081 (t, 4H, J = 6.4 Hz), 7.054 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 7.063 (dd, 2H, J = 1.2, 8.8 Hz), 7.222 (s, 2H), 7.248 (s, 2H), 7.286-7.335 (m, 4H), 7.498-7.528 (m, 4H)。¹³C NMR (100Hz; CDCl₃; TMS) δ 25.990, 29.288, 56.423, 69.442, 112.064, 112.941, 122.901, 122.987, 125.150, 125.417, 125.636, 125.770, 126.685, 126.856, 139.085, 149.283, 149.788.

1,4-Dibromo-2-ethoxy-5-methoxybenzene (compound 11)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2,5-dibromo-4-methoxyphenol (0.226 g, 0.8 mmol)、tetrabutylammonium perchlorate (0.01 g, 0.03 mmol) と potassium carbonate (0.138 g, 1 mmol) を加え、DMSO (3 ml) で溶解させた。Bromoethane (0.075 mL, 1 mmol) を滴下した後、室温で一日攪拌させた。

その後、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO_4 で乾燥した。濾過した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane / ethyl acetate = 4 / 1)で精製した。溶液を減圧蒸留し、白い個体が得られた (0.25 g, 0.8 mmol, 100%)。 ^1H NMR (400 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 1.425-1.460 (t, 3H, $J = 8.2$ Hz), 3.844 (s, 3H), 4.010-4.062 (q, 2H, $J = 6.9$ Hz), 7.092 (s, 1H), 7.102 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 14.763, 57.004, 66.011, 110.387, 111.321, 116.982, 118.812, 149.950, 150.541.

2,2'-(2-Ethoxy-5-methoxy-1,4-phenylene)dithiophene (DTB2)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)1,3,2-dioxaborolane (0.146 g, 0.7 mmol)と 1,4-dibromo-2-ethoxy-5-methoxybenzene (0.093 g, 0.3 mmol)を加え、THF (3 mL)で溶解し、脱気を 10 分間行った。その後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.048 g, 0.042 mmol)と 2 mL の Na_2CO_3 (0.223 g, 2.1 mmol)水溶液を加えた。70 °C で 24 時間反応させた後、冷却し、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO_4 で乾燥した。濾過した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 4/1)。溶液を減圧蒸留と真空乾燥で除去した後、黄色個体が得られた(0.082 g, 0.26 mmol, 88%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 TMS) δ 1.504-1.539 (t, 3H, $J = 7.0$ Hz), 3.939 (s, 3H), 4.133-4.185 (q, 2H, $J = 6.9$ Hz), 7.085-7.106 (m, 2H), 7.241-7.261 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.326-7.340 (dd, 2H, $J = 4.0, 5.6$ Hz), 7.504-7.515 (dd, 1H, $J = 3.6, 4.4$ Hz), 7.549-7.558 (d, 1H, $J = 3.6$ Hz). ^{13}C NMR (100Hz; CDCl_3 TMS) δ 15.020, 56.413, 65.420, 86.903, 112.017, 113.427, 122.920, 123.187, 125.198, 125.408, 125.627, 125.722, 126.742, 126.875, 139.066, 139.199, 149.178, 149.921.

1,4-Dibromo-2-butoxy-5-methoxybenzene (compound 12)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 2,5-dibromo-4-methoxyphenol (0.226 g, 0.8 mmol)、tetrabutylammonium perchlorate (0.01 g, 0.03 mmol)と potassium carbonate (0.138 g, 1 mmol)を加え、DMSO (3 ml)で溶解させた。Bromobutane (0.108 mL, 1 mmol)を滴下した後、室温で一日攪拌させた。その後、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO_4 で乾燥した。濾過した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane / ethyl acetate = 4 / 1)で精製した。溶液を減圧蒸留し、黄色液体が得られた(0.27 g, 0.8 mmol, 100%)。 ^1H NMR (400 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 0.964-1.001 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz), 1.474-1.568 (sext, 2H, $J = 7.5$ Hz), 1.755-1.826 (quint, 2H, $J = 7.1$ Hz), 3.840 (s, 3H), 3.942-3.974 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 7.087 (s, 1H), 7.094 (s, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3 ; TMS) δ 13.829, 19.233, 31.204, 57.023, 70.023, 110.368, 11.235, 118.603, 150.131, 150.436.

1-Butoxy-4-methoxy-2,5-di(thiophen-2-yl)benzene (DTB4)

アルゴン置換した二つ口フラスコに 4,4,5,5-tetramethyl-2-(thiophen-2-yl)1,3,2-dioxaborolane (0.210 g, 1 mmol)と 1,4-dibromo-2-butoxy-5-methoxybenzene (0.169 g, 0.5 mmol)を加え、THF (3 mL)で溶解し、脱気を 10 分間行った。その後、tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.069 g, 0.06 mmol)と 2 mL の Na_2CO_3 (0.318 g, 3 mmol)水溶液を加えた。70 °C で 24 時間反応させた後、冷却し、dichloromethane で抽出し、有機層を MgSO_4 で乾燥した。濾過した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/ethyl acetate = 4/1)。溶液を減圧蒸留と真空乾燥で除去した後、黄色個体が得られた(0.129 g, 0.37 mmol, 75%)。 ^1H NMR (400Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 0.981-1.018 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz), 1.519-1.612 (sext, 2H,

$J = 7.4$ Hz), 1.855-1.926 (quint, 2H, $J = 7.1$ Hz), 3.935 (s, 3H), 4.073-4.106 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 7.081-7.103 (dd, 2H, $J = 3.6, 5.2$ Hz), 7.232-7.263 (d, 2H, $J = 12.4$ Hz), 7.328-7.341 (m, 2H), 7.506-7.517 (dd, 1H, $J = 3.6, 4.4$ Hz), 7.532-7.545 (d, 1H, $J = 1.6, 3.6$ Hz). ^{13}C NMR (100Hz; CDCl_3 ; TMS) δ 13.943, 19.500, 31.480, 56.480, 69.385, 112.112, 112.989, 122.920, 123.006, 125.160, 125.389, 125.617, 125.722, 126.704, 126.866, 139.123, 139.189, 149.340, 149.778.

3.2.3 電解重合

モノマーと電解質塩 TBAP を液晶 6CB と混合し、液晶電解質を得た。反応セルは 2 枚の indium tin oxide (ITO) 電極で 1 枚のテフロンスペーサー(0.20 mm thickness)を挟むことにより構成した。予め用意した液晶電解質を反応セルに注入し、等方相まで加熱した後、自然に室温まで冷却させた。更に、反応セルを磁場発生装置中に設置し、20 分間放置した。その後、4.0 V の直流電圧を印加して重合反応を開始した。15 分間の後、印加電源を止め、反応セルを磁場発生装置から移し出した。得られた共役系高分子薄膜を溶媒で洗浄し、残留した液晶、電解質塩とモノマーを除去した。反応の直後で得られたすべての薄膜は酸化状態であるため、hydrazine を用いて中性状態まで還元させた。具体的な電解重合条件を Tab. 3-1 に示した。

本研究において、モノマーBT、d(BT)、DTC、bis(DTC)、DTB と bis(DTB)を三つの共重合セットとして分けた：BT/d(BT)セット、DTC/bis(DTC)セットおよびDTB/bis(DTB)セット (Fig. 3-5)。非架橋モノマー (BT、DTC と DTB) はそれぞれ一つの反応ユニットである一方、架橋モノマー (d(BT)、bis(DTC)と bis(DTB)) はそれぞれ二つの反応ユニットである。従って、モノマー濃度の代わりに反応ユニット濃度を電解重合を行う時の計算基準として用いた。全実験において、反応ユニット濃度は 0.5 mol% に一定化し、非架橋ユニットと架橋ユニットの割合を 10:0、7:3、5:5、3:7、0:10 の順番で変化させた。ここで“理論架橋度”という概念を導入し、非架橋ユニットと架橋ユニットの比率変化を表すために用いた。比率 10:0、7:3、5:5、3:7、0:10 のそれぞれ対応する理論架橋度は 0%、30%、50%、70% と 100% である。注意すべきところは、理論架橋度は非架橋ユニットと架橋ユニットの比率を簡便的に表示するために使用され、薄膜中の実際的な架橋度を表しているわけではない。

Tab. 3-1 電解液の組成および反応条件

組成	液晶 6CB	支持塩 TBAP	反応ユニット
モール濃度	99%	0.5%	0.5%
時間		15 min	
電圧		4 V 直流電圧	
磁場強度		12 T	
温度		室温	
電極基盤		ITO ガラス	

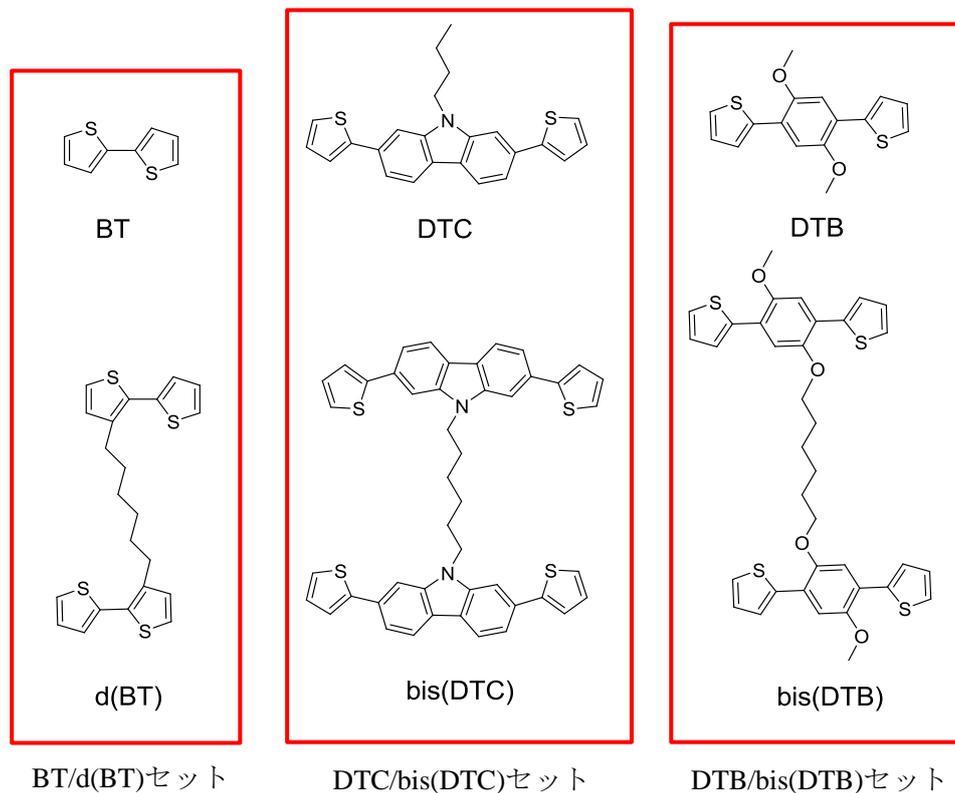


Fig. 3-5 6種類のモノマーを三つのセットに分類し、各セットを用いて電解重合を行う時、反応ユニットの濃度を計算基準として用いた。非架橋モノマーは一つのユニットとして計算し、架橋モノマーを二つのユニットとして計算した。

3.2.4 磁場配向

液晶電解液の配向を制御する方法として、強磁場発生装置を用いた。液晶分子の磁場中の配向原理は以下の式により示される[7,8]：

$$0 > \chi_{\parallel} > \chi_{\perp} \quad (3-1)$$

$$\Delta\chi \equiv \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (3-2)$$

$$f_{mag} = -\frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi(n \cdot H) \quad (3-3)$$

ここで、 χ_{\parallel} は液晶分子長軸方向の磁化率； χ_{\perp} は液晶分子短軸方向の磁化率； μ_0 は光の真空誘電率； n は液晶のディレクター； H は磁場強度； f_{mag} は液晶材料が磁場中における自由エネルギーである。式(3-1)(3-2)(3-3)により、液晶分子は反磁性の磁気異方性を有するため、液晶ディレクターが磁場方向と平行になる時、システムの自由エネルギーが最も小さいことが分かる (**Fig. 3-6**)。

強磁場発生装置を用いる場合、各サンプル中の液晶配向度は均一になる。従って、共役骨格が同じである場合、薄膜の共役系高分子の配向度を定める要素は完全に理論架橋度に依存する。そして、直線偏光吸収スペクトルの測定により、理論架橋度が高分子の配向度に対する影響を考察することができる。

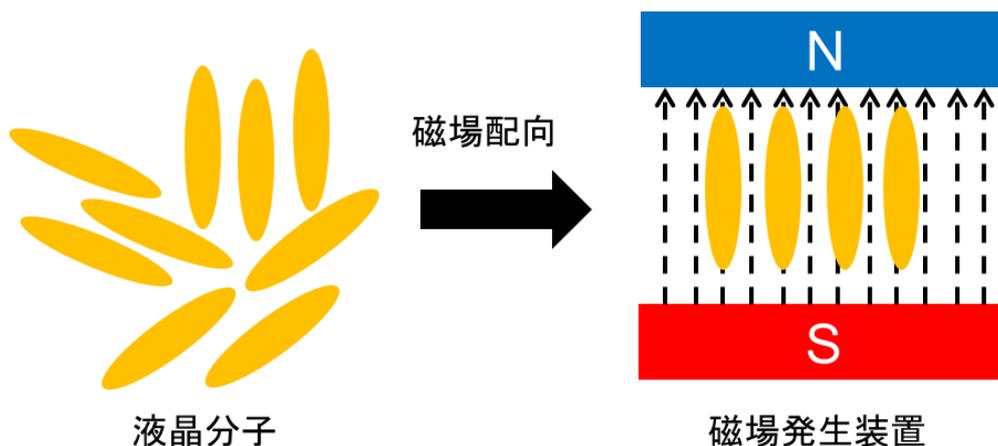


Fig. 3-6 液晶材料が外部磁場による配向するモデル。

3.2.5 実験装置

^1H NMR と ^{13}C NMR スペクトルは JNM-ECS 400 NMR Spectrometer (日本電子株式会社) により測定した。偏光顕微鏡 (POM) 観察は JHT TH-600PM 加熱ステージおよび L-600 冷却ステージ付きの Nikon Eclipse LV100 POL 偏光顕微鏡 (Nikon Instruments Inc.) を用いて行った。LD 吸収スペクトルは JASCO V-630 紫外線可視分光光度計 (日本分光株式会社) により測定した。液晶の磁場配向実験は 12 T 磁場発生装置 (物質・材料研究機構) を用いて行った。

3.3 実験結果および検討

3.3.1 POM 観察

POMによる複屈折現象の観察は光学異方性を有する材料を評価するための有効な方法である。その原理はすでに第一章で論じた。BT/d(BT)セット、DTC/bis(DTC)セットおよび DTB/bis(DTB)セットを用いて得られた共役系高分子薄膜の POM 写真を Fig. 3-7、Fig. 3-8 と Fig. 3-9 に示した。いずれの写真も左と右二つの部分に分けた。左の部分では、電解重合を行った時の液晶配向が POM の検出子と平行になり、暗い画像が観察された。右の部分では、液晶配向が検出子と 45° になり、明るい画像が観察された。この左と右の異なりにより、薄膜全体が統一な光軸を有し、共役系高分子の配向が一軸に揃えられていることが分かる。共役系高分子の配向が液晶の配向と平行あるいは垂直になる。特に、理論架橋度が 100%になる時でも、左と右の明暗変化は明確である。この結果は 100%の架橋モノマーを用いても共役系高分子が配向できることを示唆している。

第一章の式 (1.3-1) により、薄膜の異方性が低い時、位相差 $\Delta\phi$ が小さくなり、各 POM 写真の左部分と右部分の区別も小さくなる。しかし、薄膜の異方性以外に、薄膜の厚さ d も $\Delta\phi$ を影響するため、薄膜中に共役系高分子の配向度を単純に POM の観察結果により判断することはできない。

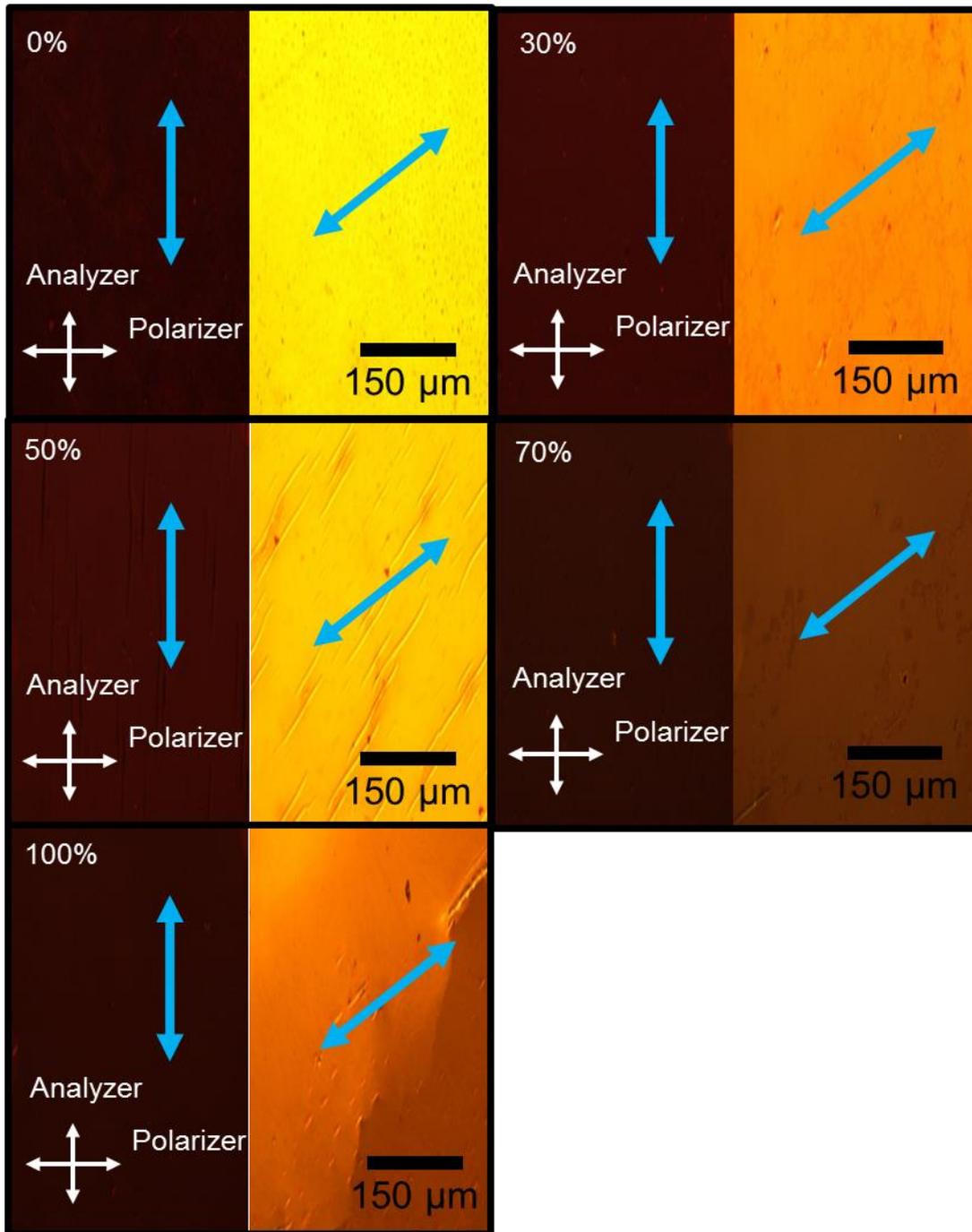


Fig. 3-7 BT/d(BT)セットを用いて各理論架橋度で得られた高分子薄膜の POM 写真（青い矢印が電解重合中の液晶配向を示す）。各図において、左の写真で液晶配向が検出子と平行；右の写真で液晶配向が検出子と 45°。

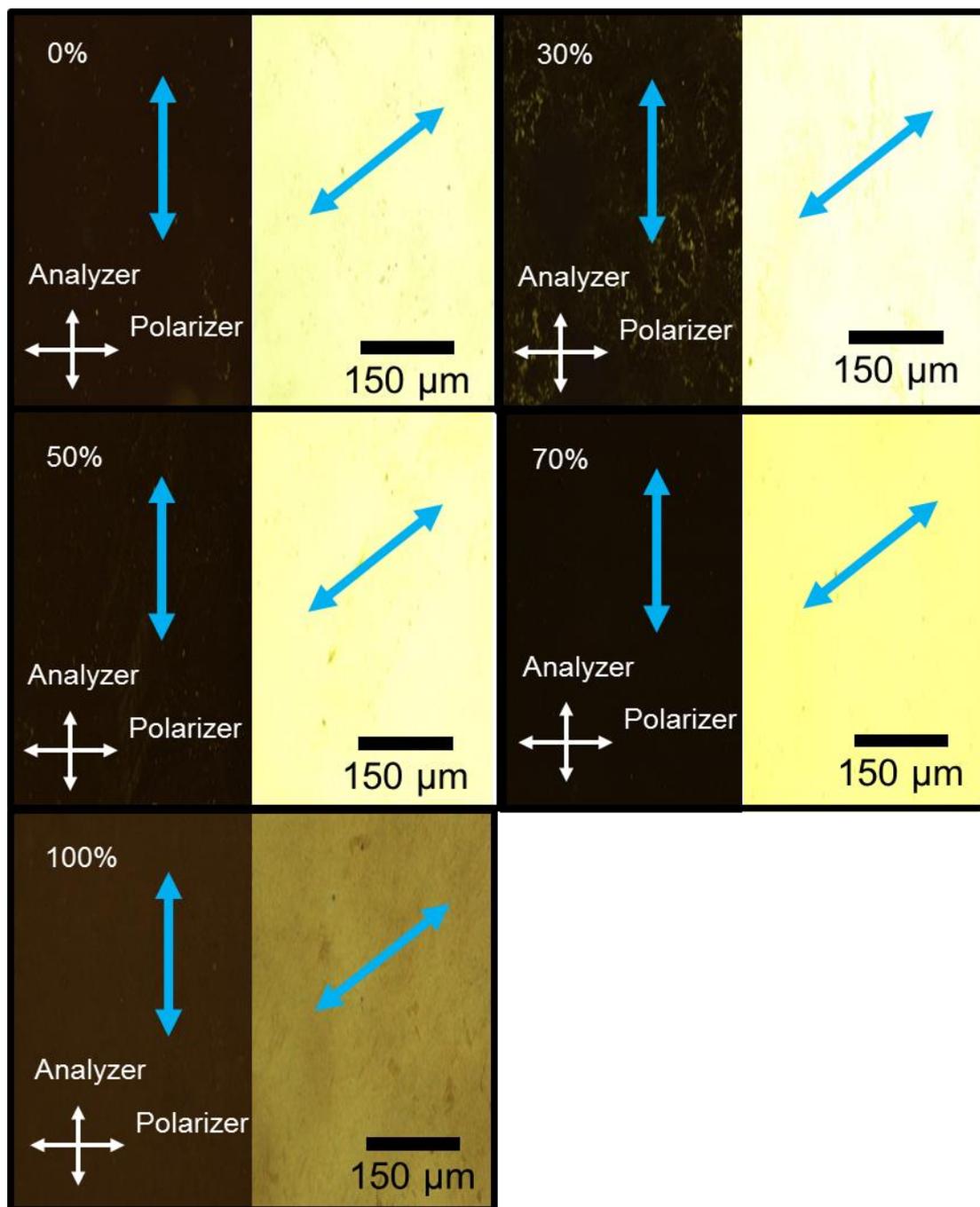


Fig. 3-8 DTC/bis(DTC)セットを用いて各理論架橋度で得られた高分子薄膜の POM 写真（青い矢印が電解重合中の液晶配向を示す）。各図において、左の写真で液晶配向が検出子と平行になる；右の写真で液晶配向が検出子と 45°。

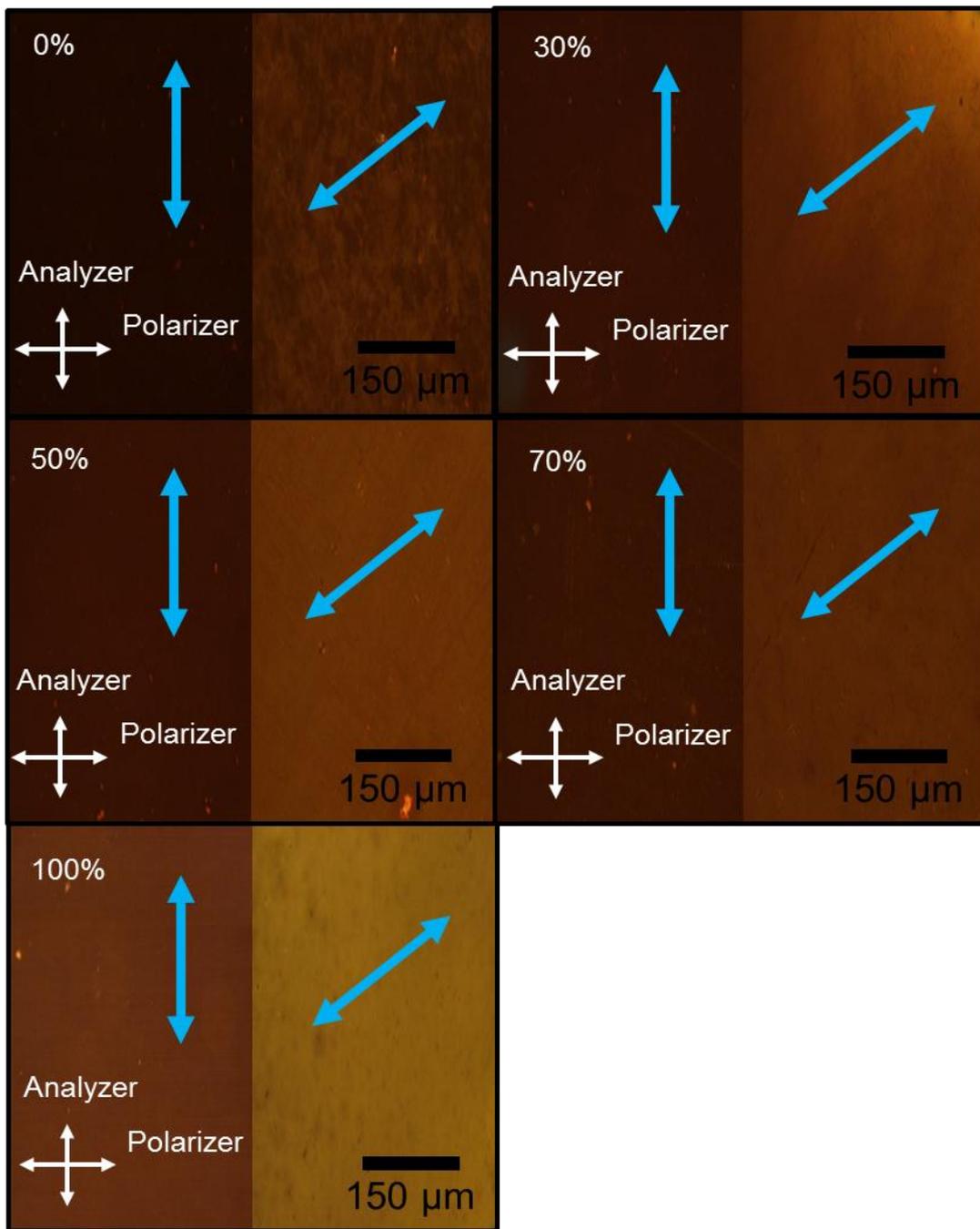


Fig. 3-9 DTB/bis(DTB)セットを用いて各理論架橋度で得られた高分子薄膜の POM 写真（青い矢印が電解重合中の液晶配向を示す）。各図において、左の写真で液晶配向が検出子と平行になる；右の写真で液晶配向が検出子と 45°。

3.3.2 直線偏光吸収スペクトル測定

直線型共役系高分子において、遷移モーメントは高分子主鎖軸に沿う[9,10]。従って、薄膜に対して直線偏光吸収スペクトルを測定する時、最も高い吸収強度を有する方向は薄膜中共役系高分子主鎖の配向を示す。全サンプルに対し、液晶配向と平行するおよび垂直する二つの方向で直線偏光吸収スペクトルを測定した。その結果を Fig. 3-10、Fig. 3-11 と Fig. 3-12 で示した。

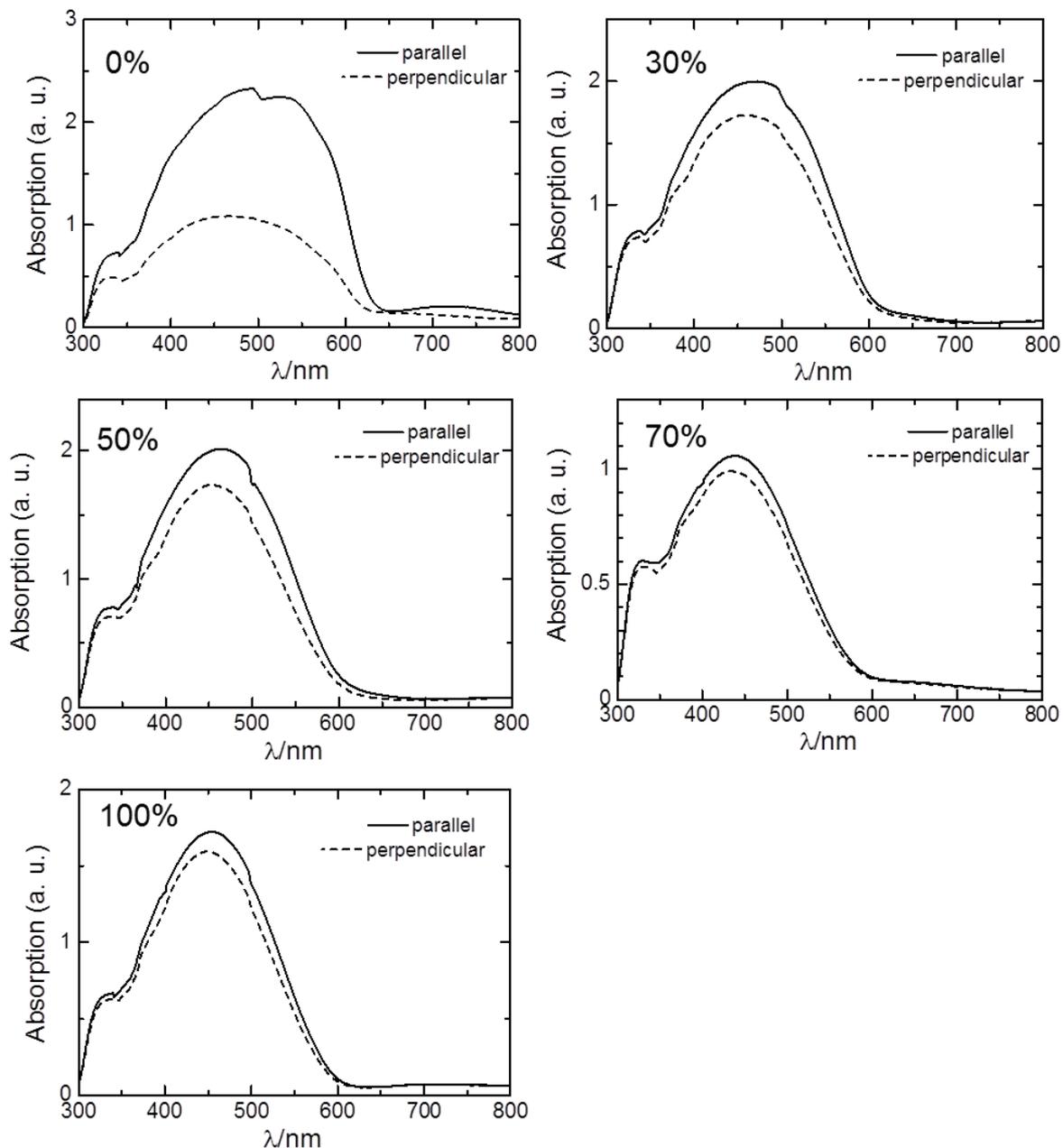


Fig. 3-10 BT/d(BT)セットを用いて各理論架橋度で得られた高分子薄膜の直線偏光吸収スペクトル。実線は液晶配向と平行する方向の吸収強度を示し、点線は液晶配向と垂直する方向の吸収強度を示す。

各スペクトルの中で、実線で表示しているのは液晶配向と平行方向の吸光度であり、点線で表示しているのは液晶配向と垂直方向の吸光度である。BT/d(BT)セットと DTC/bis(DTC)セットで得られた薄膜のスペクトルにおいて、実線は点線より高い吸収強度を示し、共役系高分子の主鎖配向は

液晶の配向と平行であることを示す。この場合、平行配向となる。更に、理論架橋度の増加に伴い、実線と点線の強度差が徐々に減少し、架橋モノマー量の増加に由来する高分子配向度の低下を示唆している。DTB/bis(DTB)セットで得られた薄膜のスペクトルにおいて、理論架橋度が 0% である時、点線がより高い強度を示し、高分子の主鎖配向が液晶の配向と垂直になることを示唆する。すなわち、垂直配向である。理論架橋度が 30%~70% である時、実線と点線がほぼ同じ吸収強度を示し、高分子の極めて低い配向度を示唆している。理論架橋度が 100% である時、実線がより高い吸収強度を示し、高分子主鎖が平行配向であることを示唆する。

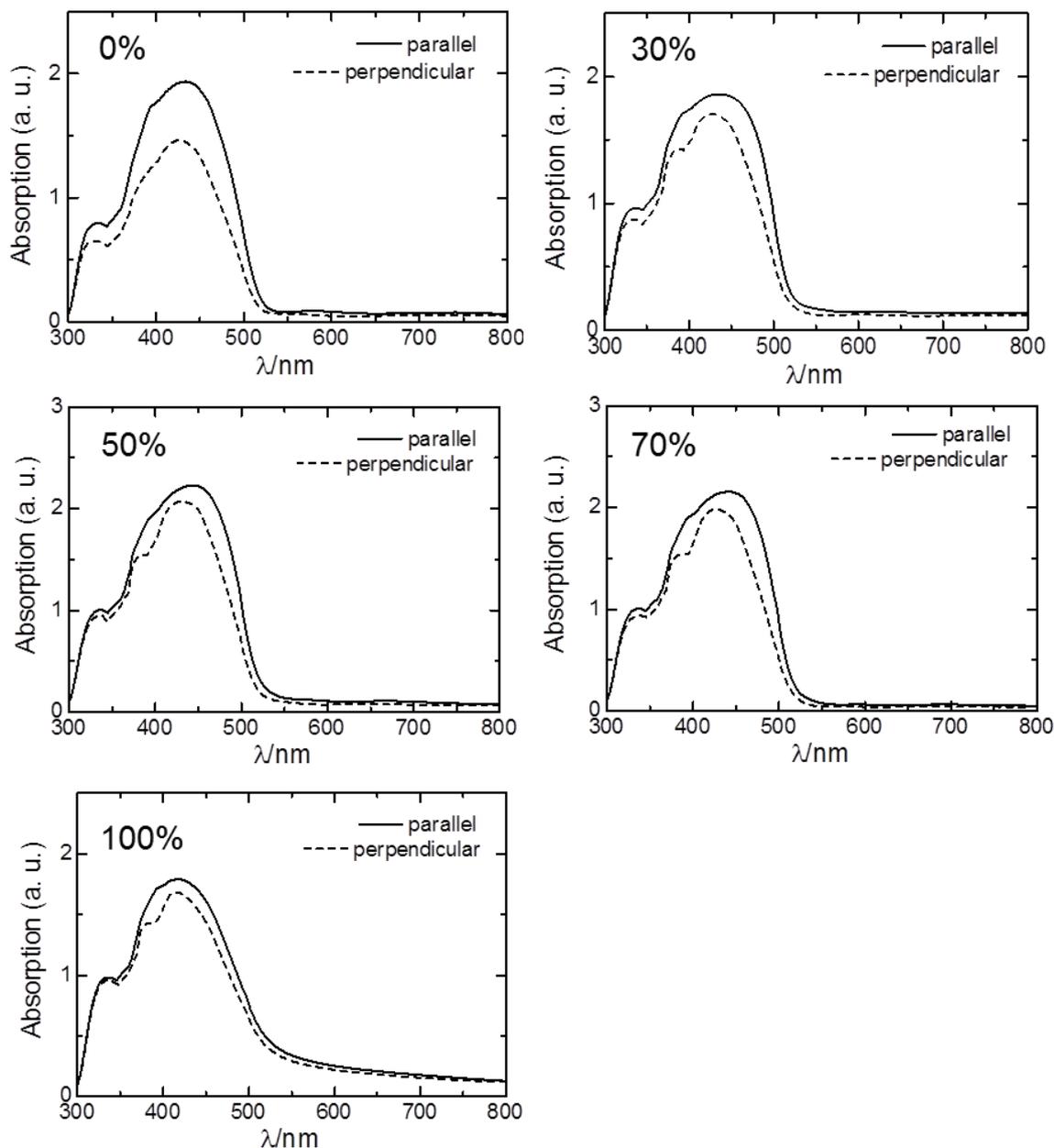


Fig. 3-11 DTC/bis(DTC)セットを用いて各理論架橋度で得られた高分子薄膜の直線偏光吸収スペクトル。実線は液晶配向と平行する方向の吸収強度を示し、点線は液晶配向と垂直する方向の吸収強度を示す。

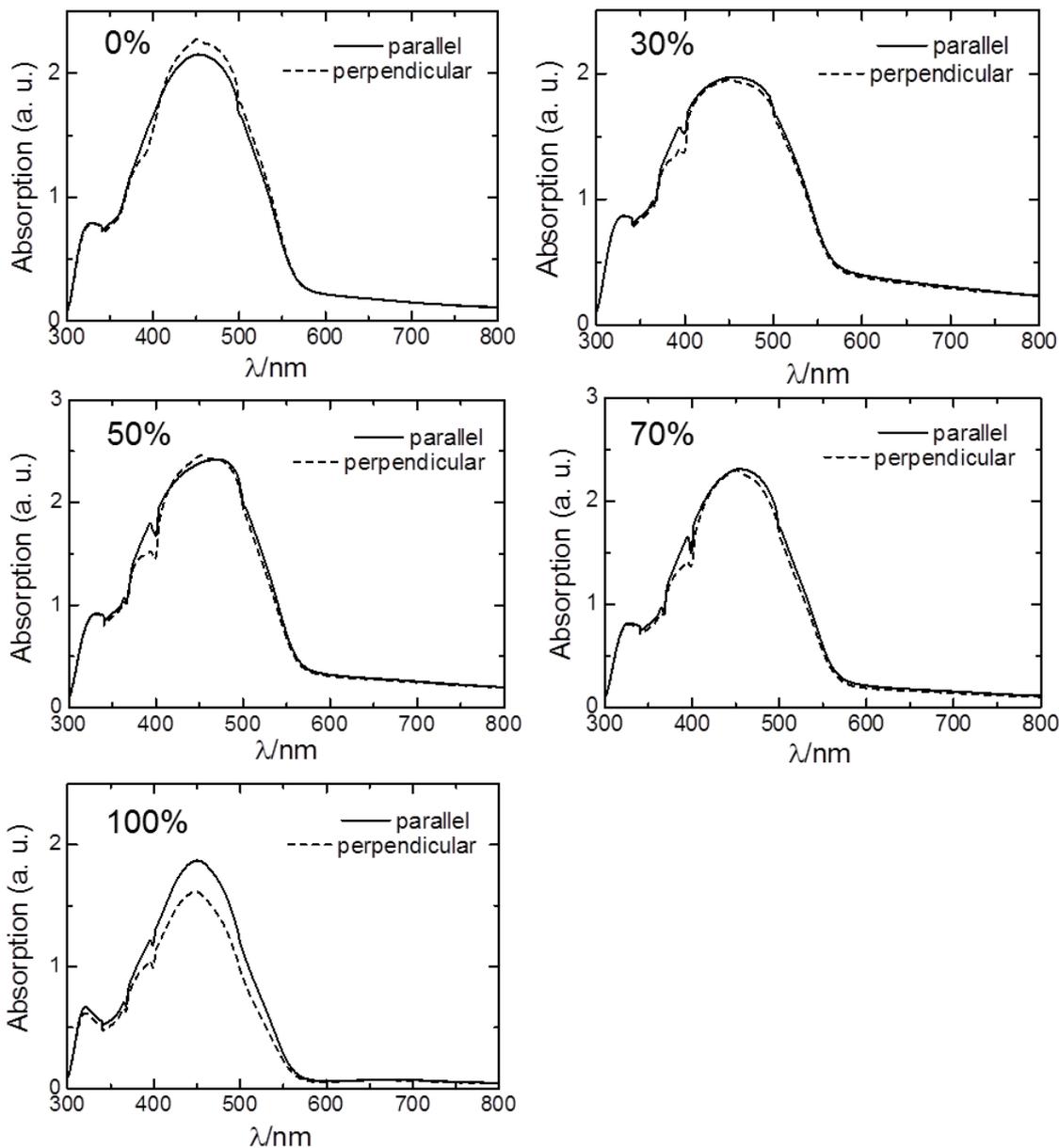


Fig. 3-12 DTB/bis(DTB)セットを用いて各理論架橋度で得られた高分子薄膜の直線偏光吸収スペクトル。実線は液晶配向と平行する方向の吸収強度を示し、点線は液晶配向と垂直する方向の吸収強度を示す。

架橋効果の共役系高分子の配向に対する影響を定量的に検討するために、各サンプルの配向度を二色性率（LDR）で評価した。LDR の計算式は以下になる：

$$\text{LDR} = A_{\parallel} / A_{\perp} \quad (3-4)$$

ここで、 A_{\parallel} は実線の最大吸収強度； A_{\perp} は点線の最大吸収強度である。LDR が 1 より大きい場合、共役系高分子は平行配向である；LDR が 1 より小さい場合、共役系高分子が垂直配向である；LDR が 1 に近づく場合、高分子の配向度が減少することを意味する。薄膜の LDR が共役系高分子の配向度だけではなく、高分子自体の光学異方性にも関わる。従って、LDR を用いて配向度を評価する方法が適用できる条件としては、発色団が同じであること、すなわち高分子の共役骨格が同じになることである。

各共重合セットを用いる時の理論架橋度と高分子配向度の対応関係が **Fig. 3-13** に示されている。架橋モノマーの添加が配向度に対して明確な影響がある。BT/d(BT)セットと DTC/bis(DTC)セットを用いる場合、架橋モノマーを 30%まで添加する時の高分子配向度は急激に低下している。その後、30%から 100%まで増加する時、配向度がゆっくり低下する。DTB/bis(DTB)セットを用いる場合、架橋モノマーが 0%である時の高分子配向は垂直配向であり、100%である時の高分子配向は平行配向である。30%から 70%までの間で、配向度が極めて低いため、配向方向が区別できない。

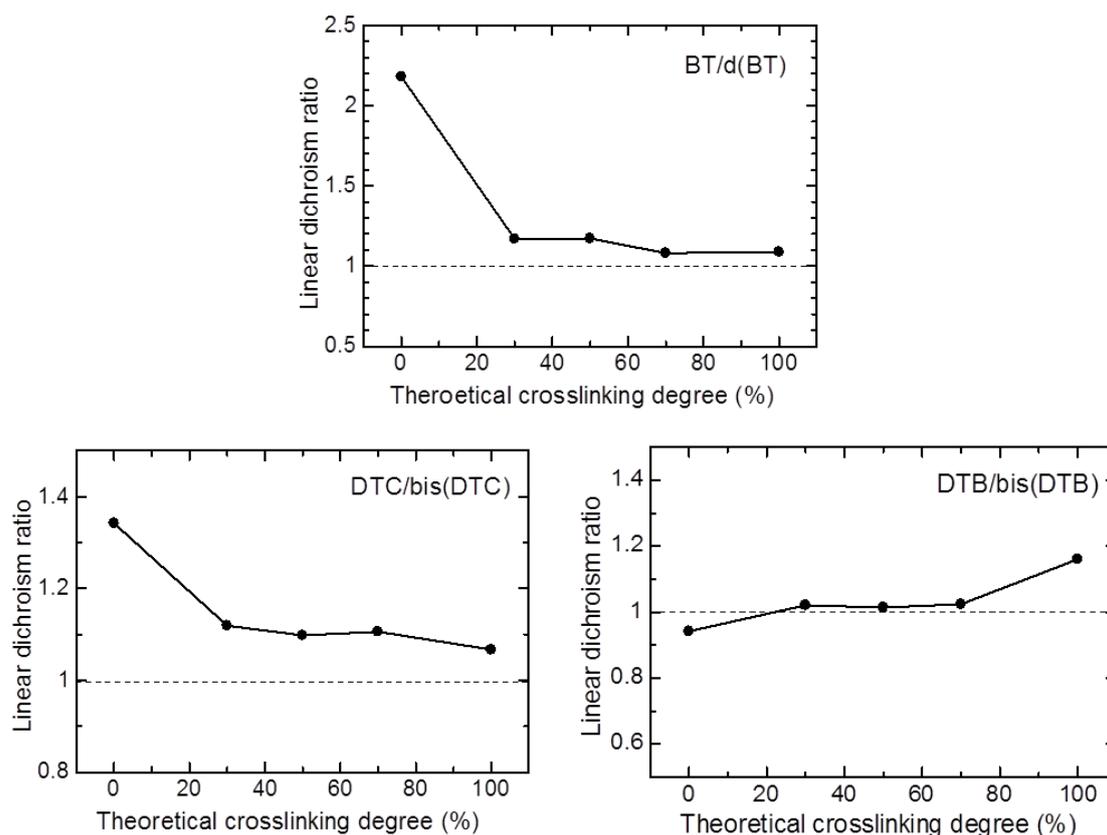


Fig. 3-13 各共重合セットを用いて得られた高分子薄膜の理論架橋度と二色率の対応関係。

ここで、注見すべきところは架橋モノマーの添加が共役系高分子の配向度だけではなく、配向方向にも影響していることである。DTB/bis(DTB)セットで得られた薄膜中、非架橋モノマーDTB を 100%使用した場合、垂直配向になる。架橋モノマーbis(DTB)を 100%使用した場合、平行配向になる。従って、二種類のモノマーを混合して使用する場合、配向方向が区別できないこともあり得る結果である。しかし、DTB と bis(DTB)を用いて異なる配向方向が得られる原因はまだ不明確である。分子構造から見ると、DTB と bis(DTB)の相違点は二つである：(1) 架橋構造 (2) 側鎖の炭素数。架橋構造の変化が必ず側鎖の変化と共に発生するため、単独に検討することができない。側鎖の炭素数に由来する影響を単独に検討するために、モノマーDTB2 と DTB4 を実験に用いられた。得られた共役系高分子薄膜の直線偏光吸収スペクトルは **Fig. 3-14** に示されている。実験結果により、DTB2 を用いる場合は垂直配向、DTB4 を用いる場合は平行配向になる。従って、側鎖炭素数の微小変化だけでも共役系高分子の配向方向に重要な影響を与える。

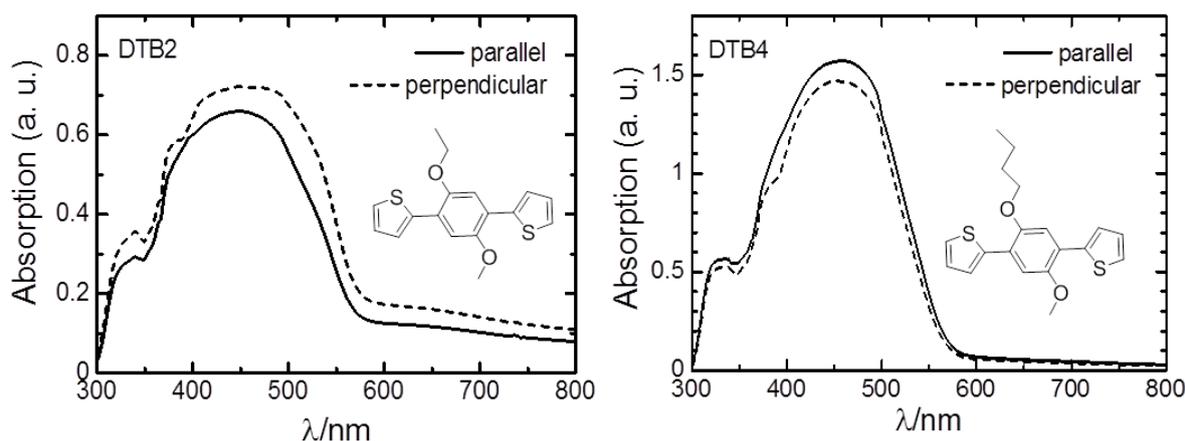


Fig. 3-14 モノマーDTB2 と DTB4 を用いて得られた高分子薄膜の直線偏光吸収スペクトル。実線は液晶配向と平行する方向の吸収強度を示し、点線は液晶配向と垂直する方向の吸収強度を示す。

3.3.3 薄膜の光学特性

架橋効果は共役系高分子の配向度だけではなく、光学特性までも影響した。吸収スペクトルにおいて最大吸収波長（maximum absorption wavelength）と吸収開始波長（onset wavelength）は材料の光学特性を評価するための重要なパラメーターである。各共重合セットで得られた薄膜の最大吸収波長および吸収開始波長と理論架橋度の対応関係を **Fig. 3-15** にまとめた。なお、最大吸収波長と吸収開始波長間の差も計算し、表示した。フランク・コンドンの原理より、吸収スペクトルは電子の基底状態と励起状態の振動準位間における遷移状況を反映する (**Fig. 3-16**) [11]。垂直励起だけを考える場合、吸収開始波長は 0-0 遷移に対応し、最大吸収波長が遷移確率が最も高い振動準位間の遷移 (0-x 遷移) に対応する。更に、最大吸収波長と吸収開始波長の差は励起状態の原子核座標におけるねじれ程度を示す。

理論架橋度の増加と共に、BT/d(BT) セット、DTC/bis(DTC) セットおよび DTB/bis(DTB) セットで得られたサンプルはそれぞれ異なる変化傾向を示した。この結果は架橋効果に由来する影響の複雑性を示唆している。BT/d(BT) セットを用いる場合、理論架橋度の増加に伴い、最大吸収波長と吸収開始波長の数値が小さくなった。DTC/bis(DTC)を用いる場合、吸収開始波長はほぼ変わっていないが、最大吸収波長の数値がまず増加し、そして減少した。DTB/bis(DTB) セットを用いる場合、最大吸収波長と吸収開始波長が完全に反対的な変化を示した。

同じ共重合セットで得られた高分子は同じ共役骨格を有するため、直接、吸収スペクトルに影響を与える原因は主に三つある：(1) 分子共平面性の変化に由来する有効共役長の変化 (2) 重合度の変化に由来する有効共役長の変化 (3) 分子間相互作用に由来する吸収バンドの全体的なシフト、例えば *H* 会合体あるいは *J* 会合体を形成する場合である [12,13]。架橋モノマーの添加量が増加すると、架橋度が上がり、分子運動能力の低下に伴う重合度の減少が予測されている。しかし、架橋効果が分子の共平面性に対する影響は予測できない。共平面性が向上する可能性と低下する可能性の両方がある [2]。そして、共平面性の変化とともに発生する分子間相互作用の変化も予測不能になる。更に、架橋効果自体も直接に分子間相互作用に影響する。従って、架橋モノマーの添加と共に発生する光学特性の変化は重合度、分子共平面性および分子間相互作用、この三者の複雑な総合影響に由来すると考えられた。

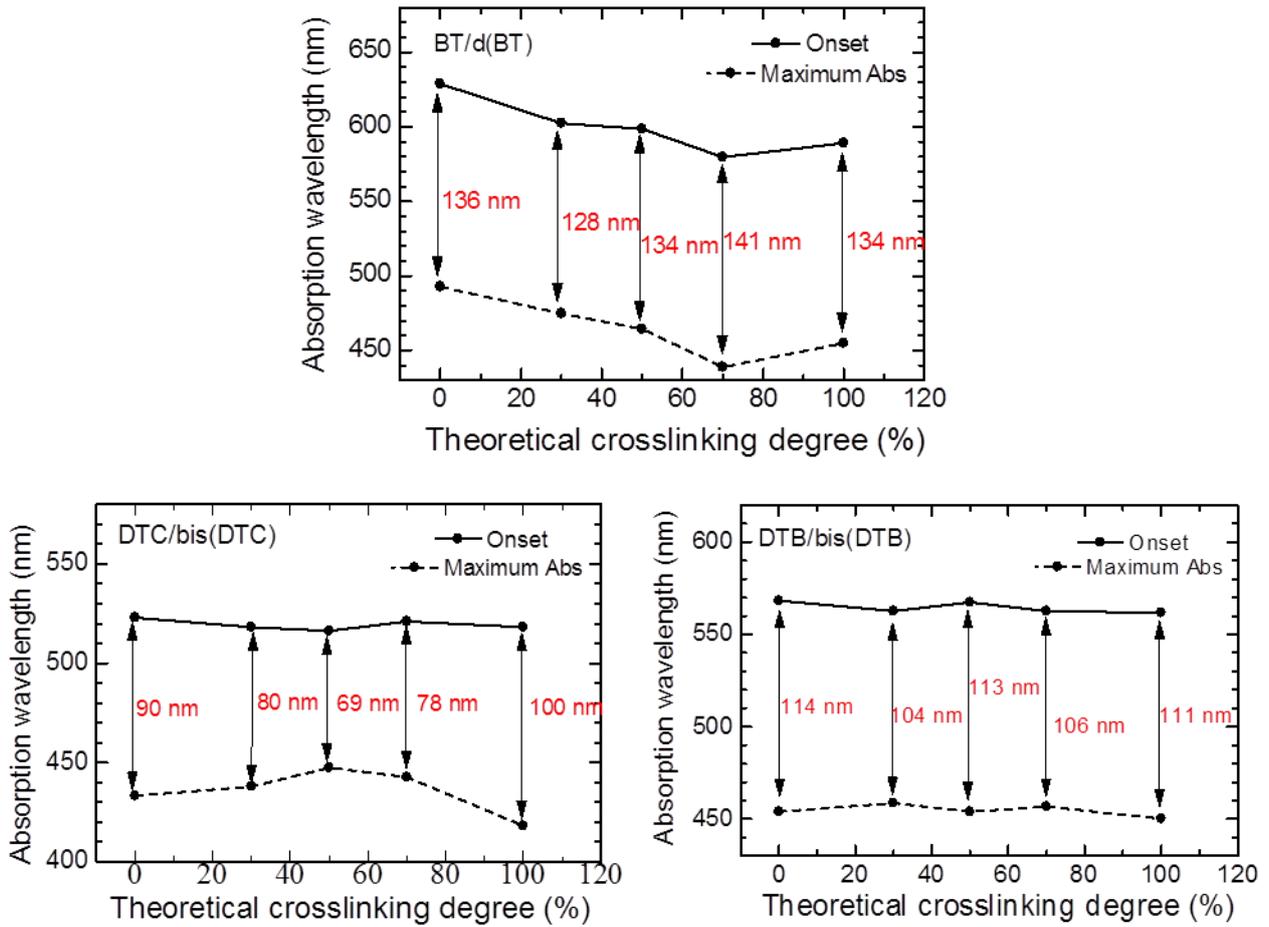


Fig. 3-15 各共重合セットで得られた高分子薄膜の最大吸収波長 (Maximum Abs) および吸収開始波長 (Onset Abs) と理論架橋度の対応関係。

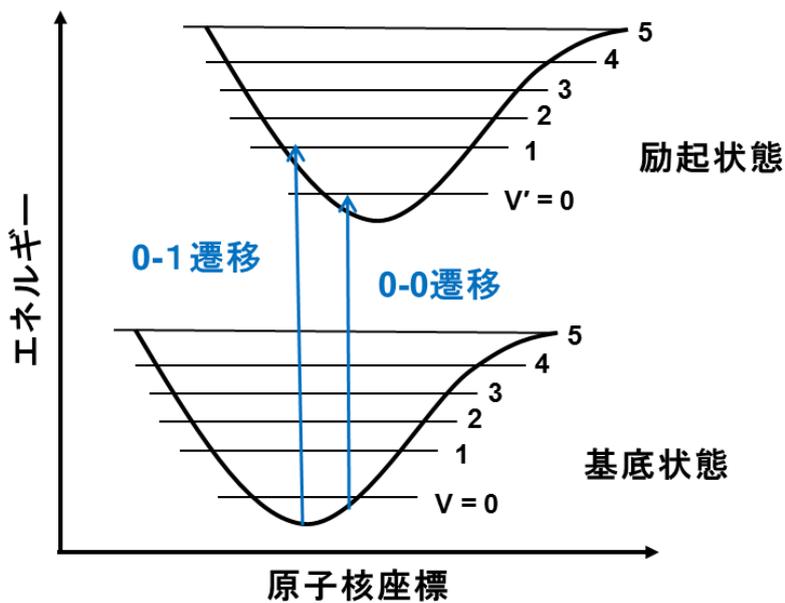


Fig. 3-16 垂直励起電子遷移のモデル。

3.4 小結

本研究において6種類のモノマーを一軸配向した液晶中の架橋電解重合に用いられた。実験結果により、理論架橋度が100%であっても得られた薄膜が光学異方性を示し、共役系高分子が一軸に配向される。この結果は第二章で提出された予備配向メカニズムを支持できる証拠として考えられる。同時に、架橋効果は高分子の配向度および薄膜の光学特性に大きく影響した。架橋性モノマー用量の増加と共に、BT/d(BT) セットおよび DTC/bis(DTC) セットで得られた薄膜中の高分子配向度が減少し、DTB/bis(DTB)セットで得られた薄膜中の高分子配向が垂直配向から平行配向まで変化した。更に、理論架橋度が各共重合セットで得られた薄膜の光学特性に対する影響はそれぞれ異なり、複雑性を示した。なお、モノマーDTB2 および DTB4 を一軸配向した液晶中の非架橋電解重合に用い、アルキル側鎖の炭素数の微小変化でも高分子配向を大きく影響するということを証明した。モノマー分子構造と高分子配向の複雑な関連性は見られた。

参考文献

- [1] S. Y. Yang, K. Shin, C. E. Park. *Adv. Funt. Mater.*, 2005, 15, 1806–1814.
- [2] R. J. Kline, M. D. McGehee. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 2006, 46, 27–45.
- [3] A. R. Davis, K. R. Carter. *Macromolecules*, 2015, 48, 1711–1722.
- [4] Q-D Yang, Y Cheng, H-W Li, J Liu, S-H Cheung, S-K So, K-W Wong, W-M Lau, S-W Tsang. *Org. Electron.*, 2016, 28, 53–58.
- [5] S. Clement, F. Meyer, J. D. Winter, O. Coulembier, C. M. L. V. Velde, M. Zeller, P. Gerbaux, J-Y Balandier, S. Sergeev, R. Lazzaroni, Y. Geerts, P. Dubois. *J. Org. Chem.*, 2010, 75, 1561–1568.
- [6] R. Wakabayashi, K. Kaneko, M. Takeuchi, S. Shinkai. *New J. Chem.*, 2007, 31, 790–799.
- [7] 岡野光治、小林駿介、液晶・基礎編、東京：培風館、1985.
- [8] P. G. de Gennes. *The physical of liquid crystals*. Oxford: Clarendon Press; 1974.
- [9] K. Koynov, A. Bahtiar, T. Ahn, R. M. Cordeiro, H-H Ho1rhold, C. Bubeck, *Macromolecules*, 2006, 39, 8692–8698.
- [10] N. J. Hestand, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 8352–8363.
- [11] 細矢治夫、光と物質—そのミクロな世界、東京：大日本図書、1995.
- [12] J. R. Lenhard, B. R. Hein. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 17287–17296.
- [13] J. M. Kuiper, J. B. F. N. Engberts. *Langmuir*, 2004, 20, 1152–1160.

第四章 液晶中電解重合の時間変化測定

4.1 導入

液晶中の電解重合法は共役系高分子の配向制御技術である。液晶材料を反応媒質として用いる場合、電解重合で得られた高分子薄膜が液晶材料と同じ分子配列を示す。従って、異なる液晶材料を用いるあるいは液晶分子を一軸配向させることで、共役系高分子の分子秩序を制御することができる[1-10]。反応快速、操作簡便および直接に共役系高分子薄膜を得るという利点を有するため、高機能性有機電子デバイスの作製法として期待されている。

しかし、液晶中の電解重合法における精密制御はまだ問題点がある。一つは、配向制御の効果は高分子の種類に対する高い依存性を示すことである。高分子の種類が変わると、分子配向の配向度および配向方向が異なる。もう一つは、薄膜の厚さが制御できないことである。液晶材料は分子の配列異方性を有する。このような環境がどのように粒子の運動速度に影響するかまだ未知である。そして、モノマーとオリゴマーの拡散速度、各次反応の反応速度、電解液中の電荷移動度や高分子の沈殿速度などのパラメータもまだわからない。従って、液晶中電解重合のメカニズム：配向メカニズムおよび反応速度に対する研究を行う必要がある。

共役系高分子の配向メカニズムに関する研究は本論文の中心内容として第二章および第三章で論じられた。反応速度に関する研究を本章で論じる。

本研究では、液晶中の電解重合における薄膜形成速度および反応システム中のポーラロン生成速度を検討した。用いられたモノマーは第三章の研究で合成した DTB4 である (Fig. 4-1)。反応媒質は化合物 6CB で得られた N 液晶および 6CB と 8OCB の混合物で得られた SmA 液晶である。得られた薄膜の偏光顕微鏡 (POM) 観察および UV-vis 吸収スペクトル測定を行った。重合中のサンプルの UV-vis 吸収スペクトル測定および時間変化測定を行った。

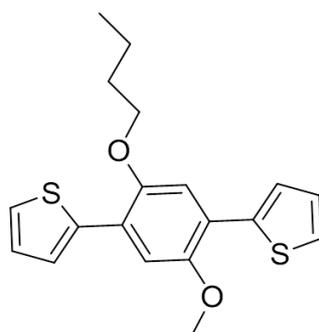


Fig. 4-1 モノマー-DTB4 の分子構造。

4.2 実験

4.2.1 試薬と実験装置

液晶 8OCB およびモノマー-DTB4 の合成はすでに第二章と第三章で記した。液晶 6CB は MERCK 株式会社により購入した。支持塩 TBAP は東京化成工業株式会社により購入した。

POM 観察は JHT TH-600PM 加熱ステージおよび L-600 冷却ステージ付きの Nikon Eclipse LV100 POL 偏光顕微鏡 (Nikon Instruments Inc.) を用いて行った。UV-vis 吸収スペクトル測定および時間変化は JASCO V-630 紫外線可視分光光度計 (日本分光株式会社) を用いて行った。

4.2.2 電解重合

液晶電解液は支持塩 TBAP (0.5 mol%) およびモノマー (0.5 mol%) を液晶に溶解し、十分に混合することで得られた。N 液晶は 6CB (100%) で得られ、SmA 液晶は 6CB (40 mol%) と 8OCB (60 mol%) で得られた。反応セルは 2 枚の indium tin oxide (ITO) 電極で一枚のテフロンスペーサー (0.20 mm) を挟むことにより構成した。予め用意した液晶電解質をこの反応セルに注入し、等方相まで加熱した。自然に室温まで冷却させた後、3.5 V の直流電圧を印加して電解重合反応を始めた。一定の重合時間後、反応を停止した。得られた共役系高分子薄膜を溶媒 dichloromethane (DCM) で洗浄し、残留した液晶、電解質塩とモノマーを除去した。反応の直後で得られた薄膜が酸化状態であるため、すべての薄膜は hydrazine を用いて中性状態まで還元された。

4.3 結果と検討

4.3.1 配向膜が薄膜の形成速度に対する影響

本論文の第二章で、一軸配向された液晶を得るために、PVA 配向剤 (0.1 wt% polyvinyl acetate aqueous solution) を ITO 電極にコーティングした。PVA が絶縁体であるため、ITO の表面にコーティングすると、電気伝導性に影響することを予想した。従って、PVA に由来する影響を調べるため、PVA のコーティングを有する ITO で構成された反応セルおよびコーティングのない ITO で構成された反応セルを用いて対照実験を行った。ITO ガラスのサイズは 10 mm × 25 mm である。コーティングは 2 滴の PVA 配向剤を用いてスピコート法で行われた。実験が SmA 液晶中で行われ、反応時間がそれぞれ 3 min、5 min、7 min、10 min、15 min である。各時間範囲で得られた薄膜の UV-vis 吸収スペクトルは Fig. 4-2 に示されている。

図の中に、実線で表示しているのはコーティングがない反応セルを用いて得られた薄膜の光吸収であり、点線で表示しているのは PVA コーティングを有する反応セルを用いて得られた薄膜の吸収である。5 min 以外のスペクトルにおいて、点線が実線より高い吸収強度を示した。すなわち、PVA コーティングを有する場合で得られた薄膜はより高い吸収強度を示した。一般的に、絶縁体である PVA をコーティングした場合、電極表面の電気伝導性が減少するため、反応速度が低下し、薄膜の厚さが減少すると予想される。結果として、薄膜の吸収強度も減少するはずである。しかし、四つのスペクトルにおいて、これを反対の結果が得られた。この現象を理解するために、薄膜に対する POM 観察が行われた。Fig. 4-3 に示されているように、PVA をコーティングした場合、薄膜において SmA 液晶の fan-shaped texture が現れ、共役系高分子が電極基盤に対して平行配向を示す傾向が強い。一方で、PVA をコーティングしなかった場合、薄膜が光学模様を示さず、共役系高分子が電極基盤に対して垂直配向を示す。共役系高分子は光に対する吸収異方性を示すため、分子配列が吸収強度に影響する。高分子が ITO ガラスと平行に配列すると、入射光の電気ベクトルが高分子主鎖と平行になり、吸光度は高くなる。逆に、高分子が ITO ガラスと垂直に配列すると、入射光の電気ベクトルが高分子主鎖と垂直になり、吸光度は低くなる。従って、分子配列が一致しない状況では、吸収強度の異なりによって PVA 配向剤の影響を検討することができない。

次に、吸収強度と重合時間の関係を Fig. 4-4 にまとめた。コーティングした場合およびコーティングしなかった場合の両方で、薄膜の吸収強度は不規則な変化を示した。コーティングした場合、重合時間が 3 min と 5 min である時の吸収強度はほぼ同じである。重合時間が 10 min である時の吸

収強度は7 min である時の吸収強度より低い。コーティングされた場合、重合時間が7 min と10 min である時の吸収強度はほぼ同じである。この結果は薄膜の吸収強度は重合時間以外の要素にも影響されることを示唆する。

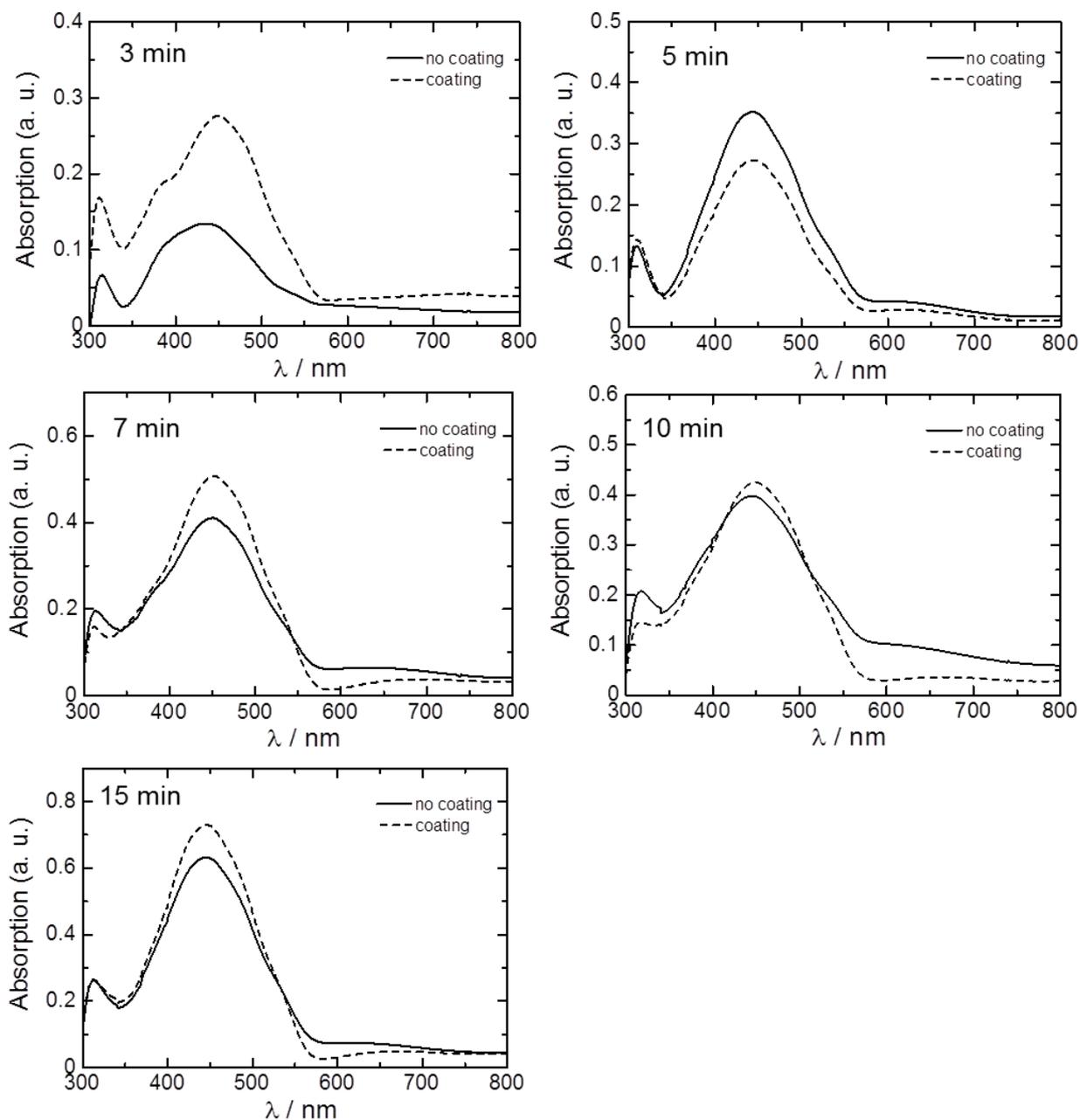


Fig. 4-2 各時間範囲で得られた薄膜の UV-vis 吸収スペクトル。実線：PVA 配向剤でコーティングした反応セルで得られた薄膜の吸収強度；点線：コーティングしなかった反応セルで得られた薄膜の吸収強度。

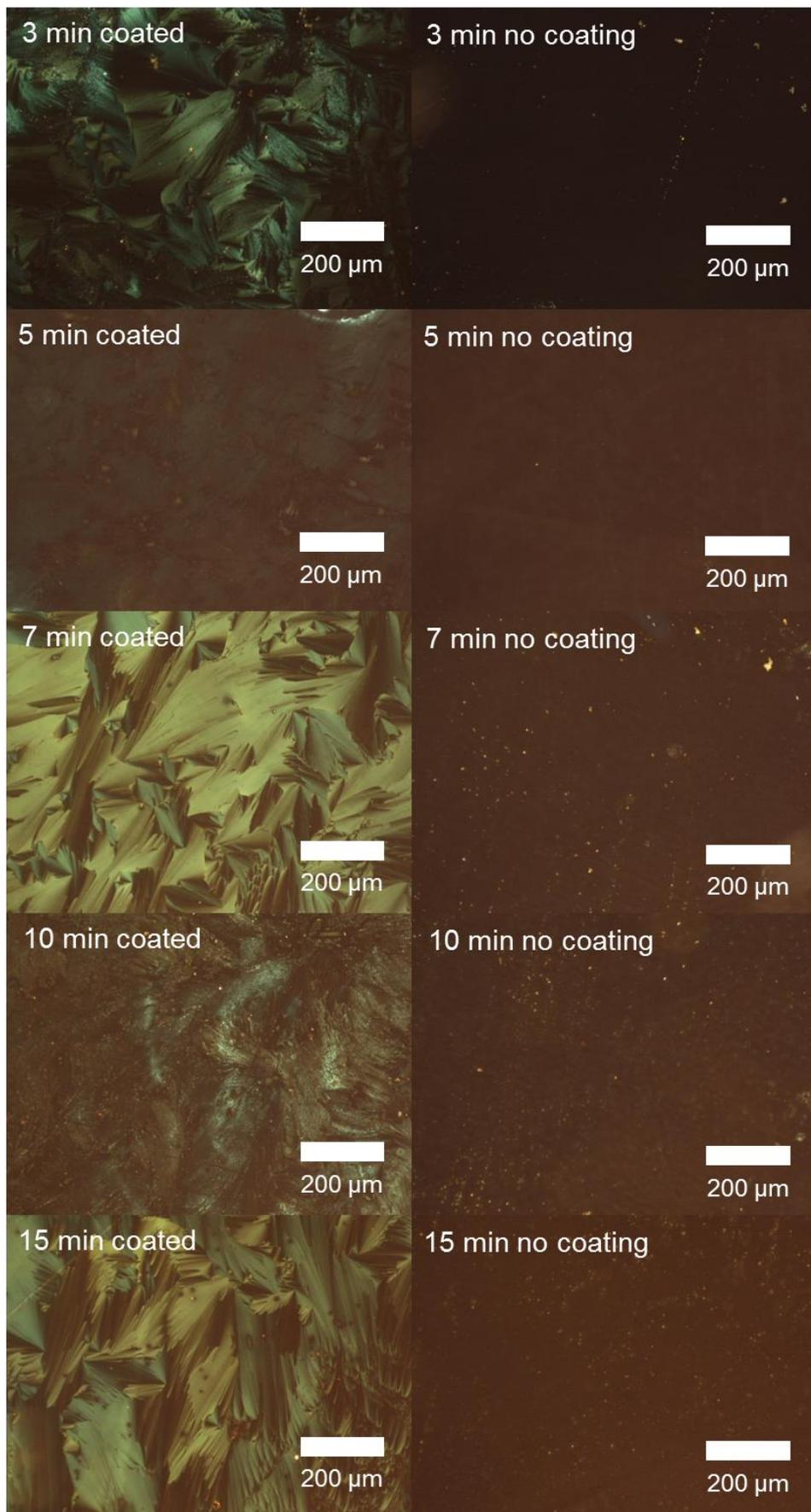


Fig. 4-3 各時間範囲で得られた薄膜の POM 写真。

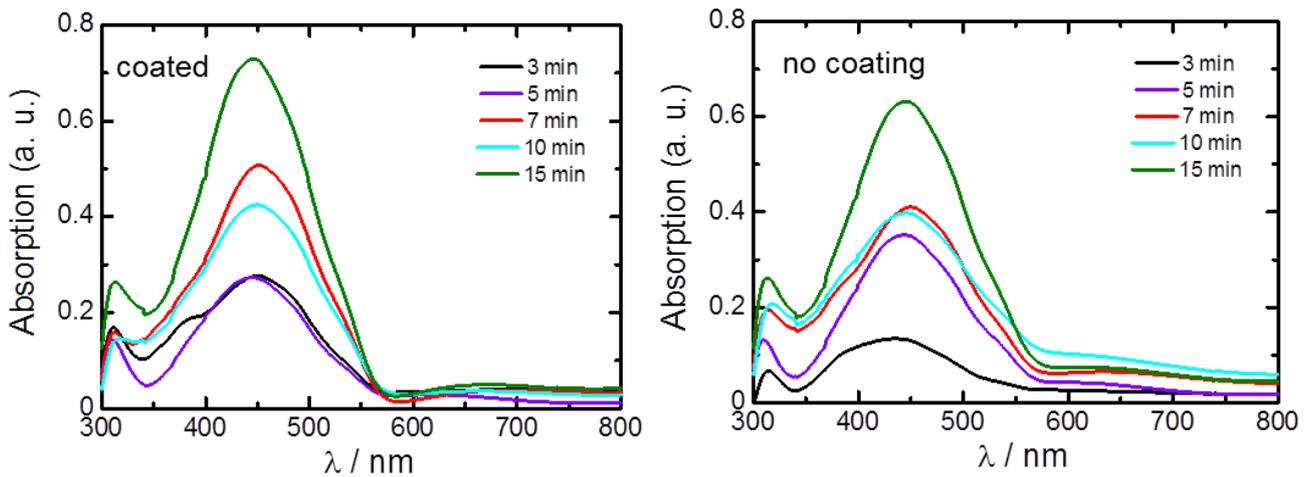


Fig. 4-4 PVA でコーティングしたおよびコーティングしなかった反応セルを用いて得られた薄膜の吸収強度と時間の対応関係。

4.3.2 ポーラロンの生成速度

反応システム中のポーラロン生成速度を二つの方法で測定した。方法 1：反応セルに電圧を印加し続け、毎 2 分間で一度サンプルの UV-vis 吸収スペクトルを測定する。方法 2：特定波長における吸収強度の時間変化を測定する。

N 液晶中の電解重合を行う時の結果を **Fig. 4-5** に示した。**Fig. 4-5A** は方法 1 で得た吸収スペクトルである。測定は 2 min から 62 min まで行った。光吸収スペクトルにおいて、ポーラロンに由来する吸収バンドは 600 nm 付近に現れる。そして、ポーラロンの吸収強度と時間の対応関係を **Fig. 4-5B** にまとめた。この結果から、モノマー DTB4 を用いて N 液晶中の電解重合を行う時、ポーラロンの生成速度は反応開始から大体 10 分間のところで段々下がることが分かった。反応開始から 1 時間以降、ポーラロンに由来する吸収強度の変化は完全に停止したので、これで反応が終了したと考えられる。方法 2 で得られた 600 nm における吸収強度の時間変化を **Fig. 4-5C** に示した。測定時間は 70 分間である。**Fig. 4-5B** と **Fig. 4-5C** の結果はほぼ一致し、実験の再現性を確認した。

SmA 液晶中の電解重合を行う時の結果を **Fig. 4-6** に示した。**Fig. 4-6A** は方法 1 で得られた吸収スペクトルである。測定は 2 min から 80 min まで行った。光吸収スペクトルにおいて、ポーラロンに由来する吸収バンドは 650 nm 付近で現れる。そして、ポーラロンの吸収強度と時間の対応関係を **Fig. 4-6B** にまとめた。この結果により、モノマー DTB4 を用いて SmA 液晶中の電解重合を行う時、30 分間以内でポーラロンの生成速度はほぼ一定となり、30 分間以後の生成速度は少しずつ上がる。反応開始から 65 分間以降、ポーラロンに由来する吸収強度の変化は完全に停止し、これで反応が終了したと考えられる。方法 2 で得られた 650 nm における吸収強度の時間変化を **Fig. 4-6C** に示す。測定時間は 100 分間である。N 液晶を用いた場合と違い、**Fig. 4-6B** と **Fig. 4-6C** の結果は一致しない。反応開始 3 分後、ポーラロンの生成速度が下がり、一定な値になる。45 分後、いったん生成速度が上がり、85 分間で再び下がる。90 分以後、反応が終了する。全体的に、二つの測定方法で得られた曲線の傾向は一致するが、速度変化の時間点は異なる。この結果は SmA 液晶を用いて電解重合を行う場合、ポーラロン生成速度は一定ではないことを示す。

N 液晶を用いる場合と SmA 液晶を用いる場合、ポーラロンの生成速度は異なる変化を示した。

SmA 液晶を用いる場合の生成速度が遅い。これは SmA 液晶の粘性が N 液晶より高く、電解液中の粒子の運動速度が低いと考えられる。

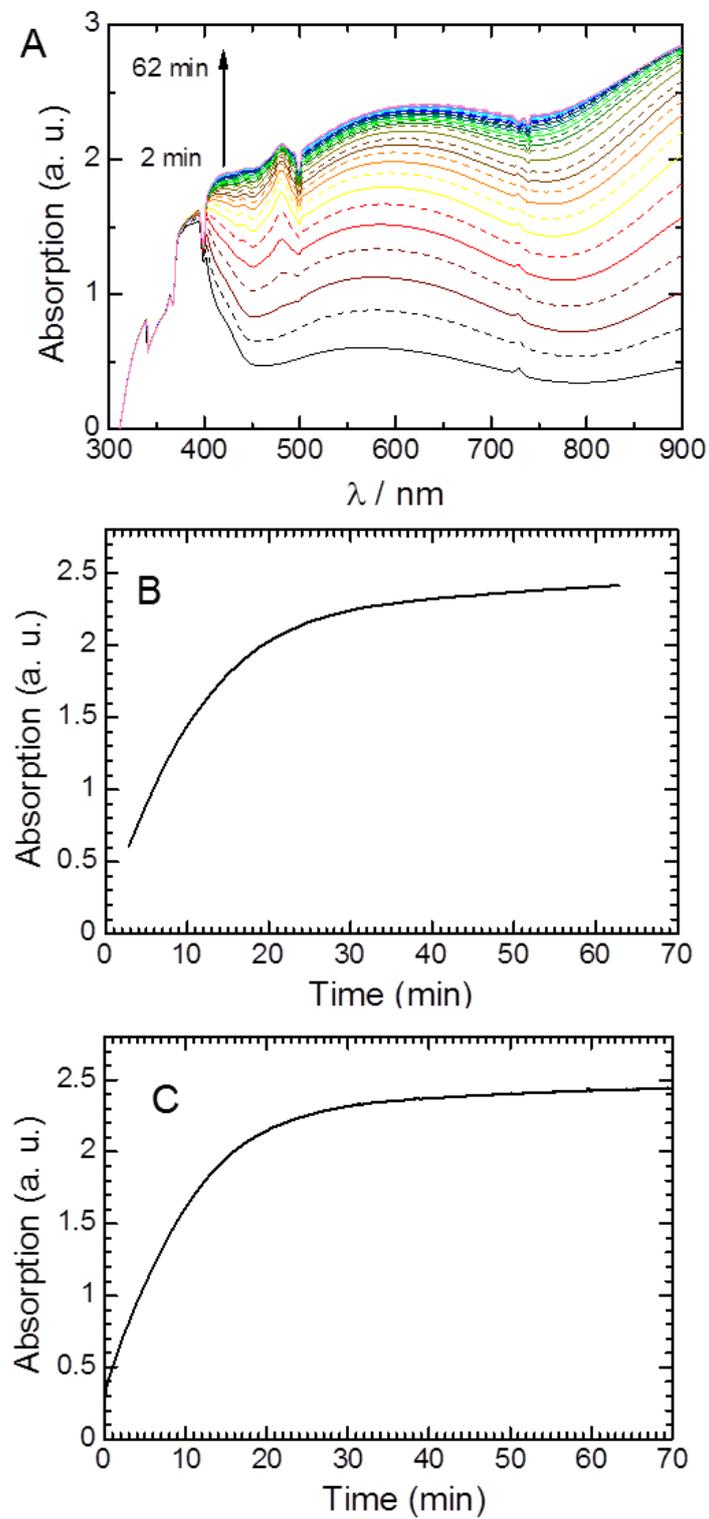


Fig. 4-5 N 液晶電解液を用いた場合のポーラロン生成速度の測定結果。A：方法1で得られた光吸収スペクトル；B：方法1で得られたデータのまとめ；C：方法2で得られた時間変化の測定結果。

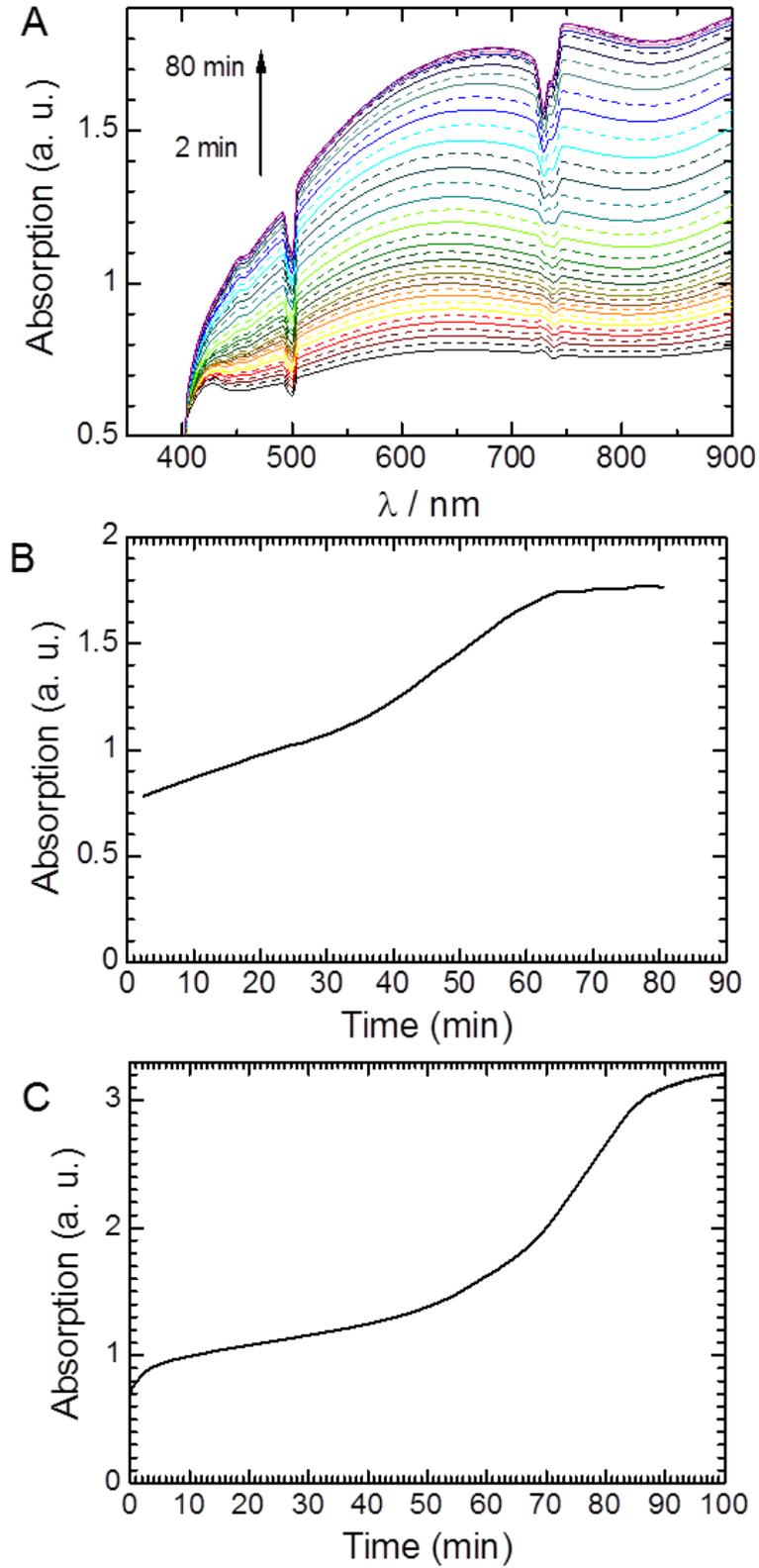


Fig. 4-6 SmA 液晶電解液を用いた場合のポーラロン生成速度の測定結果。A：方法 1 で得られた光吸収スペクトル；B：方法 1 で得られたデータのまとめ；C：方法 2 で得られた時間変化の測定結果。

4.4 小結

本章では、液晶中の電解重合における反応速度を研究した。PVA 配向剤の高分子薄膜の形成速度に対する影響を検討したが、共役系高分子の基板上での配向による光学異方性のため、光学吸収強度による薄膜の形成速度の評価は失敗した。反応システム中のポーラロン生成速度は時間変化測定により評価した。N 液晶と SmA 液晶はポーラロンの生成速度に対して異なる影響を示した。その原因は液晶粘性の差異に由来する重合速度の差であると考えられた。なお、異なるサンプルを測定する時、N 液晶を用いた場合の結果は良い再現性を示したが、SmA 液晶を用いた場合は明確な再現性を示さなかった。N 液晶中の電解重合を行う場合、反応開始後の 10 分間はポーラロン生成速度が最大であり、1 時間後に反応停止する。

参考文献

- [1] H. Yoneyama, A. Tsujimoto, H. Goto, *Macromolecules*, 2007, 40, 5279–5283.
- [2] H. Goto, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4914–4921.
- [3] H. Hayashi, K. Kawabata, S. Nimori, H. Goto, *Chem. Lett.*, 2016, 45, 170–172.
- [4] H. Goto, *J. Macromol. Sci., Part B*, 2016, 55, 471–482.
- [5] K. Kawabata, S. Nimori, H. Goto, *ACS Macro Lett.*, 2013, 2, 587–591.
- [6] H. Goto, S. Nimori, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 1891–1898.
- [7] H. Goto, *RSC Adv.*, 2013, 3, 6347–6355.
- [8] K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto, *Macromolecules*, 2013, 46, 2078–2091.
- [9] A. Wang, K. Kawabata, H. Kawashima, H. Goto, *Polymer*, 2013, 54, 3821–3827.
- [10] H. Hayashi, A. Wang, K. Kawabata, H. Goto, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, 137, 816–824.

第五章 セサミンの誘導によるコレステリック液晶中の電解重合 および磁場を用いた共役系高分子の高次構造制御

5.1 導入

液晶中の電解重合法は新たな共役系高分子薄膜の作製法である。その特徴は液晶電解液の配向あるいは秩序性を制御することで、薄膜中の高分子配向あるいは秩序性を制御できることである。特に、らせん秩序を有する Ch 液晶を用いた場合、得られた共役系高分子もらせん秩序を形成する[1-3]。Ch 液晶電解液のらせん周期とらせん方向を変えることで、高分子のらせん周期とらせん方向を調整することができる。更に、共役系高分子主鎖の異方的成長のため、得られた薄膜の表面は周期的な凹凸微細構造を有し、回折格子の性質を示す。一般的に、材料の表面に周期性を有する微細構造を変化させることで、材料表面の摩擦定数、接触角および光に対する反射率を変えることができる[4]。すなわち、Ch 液晶中の電解重合は新たな表面加工法として期待できる。

一般的な Ch 液晶は、指紋状光学模様を示す。これは Ch 液晶の分子がらせん秩序で配列し、更にらせん軸の配向が少しずつ変化していることに由来する。そのために、Ch 液晶中の電解重合で得られた共役系高分子のらせん軸も一方向に配列せず、ランダムな指紋状模様が観察される (Fig. 5-1)。もし Ch 液晶のらせん軸配列が制御できれば、共役系高分子のらせん軸配列、すなわち薄膜の高次構造も制御できる。これに伴い、円偏光吸収特性、選択性反射や摩擦定数などの薄膜の諸性質も制御できる。

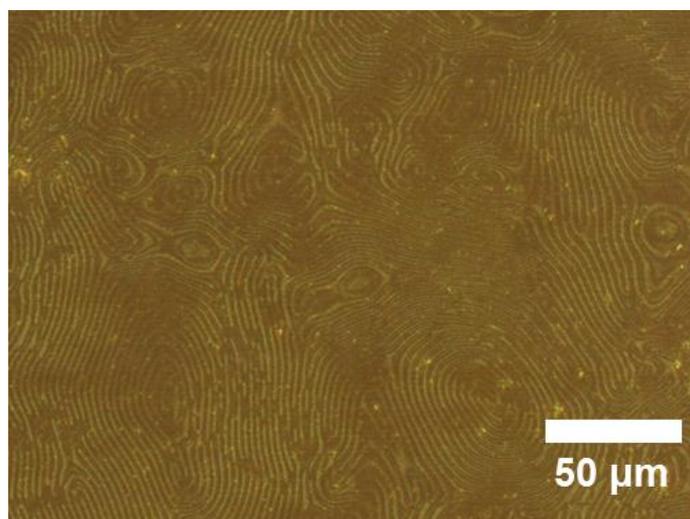


Fig. 5-1 Ch 液晶中の電解重合で得られた共役系高分子薄膜の POM 写真。

これを行うためには磁場を利用することが考えられた (Fig. 5-2)。液晶分子は常に反磁性異方性を有する。結果として、液晶材料を磁場中に置くと、分子が磁場方向に沿って配列する。Ch 液晶を用いる場合でも、強磁場を印加すると、液晶分子が配向し、らせん秩序が消失する。しかし、適切な強度の磁場を印加すると、らせん秩序が失われないことと同時に液晶分子の配向が制御できる。更に、このような液晶反応場で共役系高分子薄膜を作製すれば、高分子のらせん軸配向が制御できる。具体的にどのような磁場強度が“適切”であるか、実験により見出す必要がある。

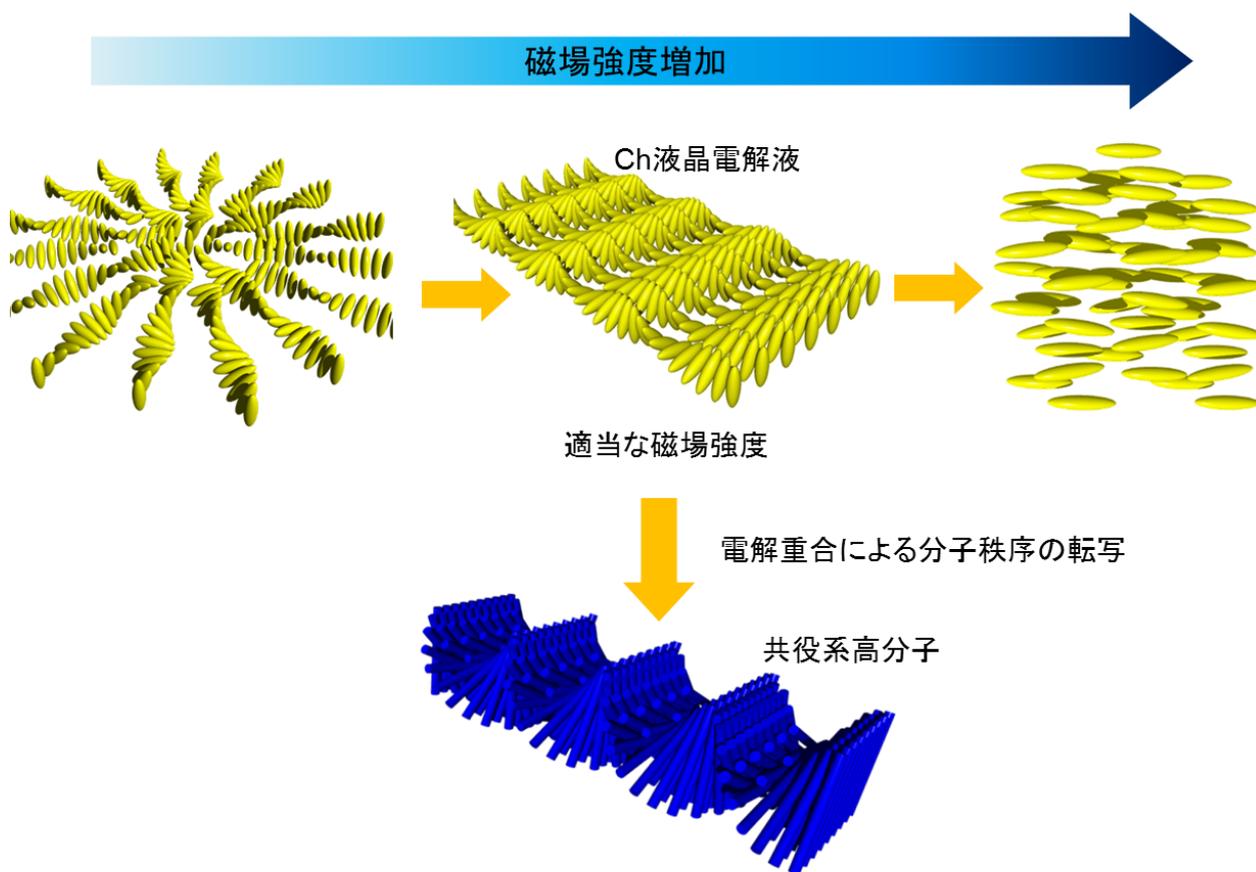


Fig. 5-2 外部磁場を用いる共役系高分子高次構造の制御。

Ch 液晶を得るために、キラルドーパントが必要になる。現在まで、多くの種類のキラルドーパントが開発されてきた。一部のキラルドーパントは高いらせん誘起力および優れた溶解性を示した [5-9]。しかし、これらの材料を得るために、複雑な有機合成手段あるいは高いコストが必要である。一方で、豊富に存在する天然化合物は同一分子内に多くのキラル中心を有するため、キラルドーパントとして用いられる可能性を示した報告もある [10]。近年、ゴマから得られるセサミンはメディカル領域および健康食品領域で注目されている。その理由として、セサミンは制癌効果、抗高血圧効果を有し、コレステロール吸収の減少、脂質の降下および肝臓機能の向上にも効果を示す [11-13]。一般的な天然化合物のように、セサミンもキラル性を有し、キラルドーパントとして用いることができると思われる。

本研究において、天然化合物セサミンをキラルドーパントとして用い、そのらせん誘起力およびらせん誘起方向を測定した。そして、セサミンが誘起した Ch 液晶を液晶中の電解重合に用いた。得られた共役系高分子薄膜の UV-vis 吸収スペクトル測定および円偏光二色性 (CD) スペクトル測定を行った。更に、共役系高分子の高次構造制御を目指し、Ch 液晶中の電解重合を異なる強度の外部磁場中で行った。磁場強度が高分子のらせん秩序に対する影響を偏光顕微鏡 (POM) 観察により評価された。

5.2 実験

5.2.1 電解重合

Ch 相電解液はキラルドーパントとしてセサミン (3 mol%)、支持塩 tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) (0.5 mol%) およびモノマー 2,7-di(2-thienyl)dibenzothiophene (DTbt) (0.3 mol%) を N 液晶 4-cyano-4'-hexylbiphenyl (6CB) に溶解し、十分に混合することで得た。反応セルは 2 枚の indium tin oxide (ITO) 電極で一枚のテフロンスペーサー (0.20 mm) を挟むことにより構成した。予め用意した液晶電解質をこの反応セルに注入し、等方相まで加熱した。そして、磁場発生装置に設置して 20 min 放置し、自然に室温まで冷却させると同時に液晶分子を配向させた。その後、4.0 V の直流電圧を印加して電解重合反応を行った。20 分後、サンプルを磁場から取り出し、反応セルを分解した。得られた共役系高分子薄膜 (P-DTbt) を溶媒 dichloromethane (DCM) で洗浄し、残留した液晶、電解質塩とモノマーを除去した。反応の直後で得られた薄膜は酸化状態であるため、すべての薄膜は hydrazine を用いて中性状態に還元した。各電解液組成の化学式を Fig. 5-3 に示した。

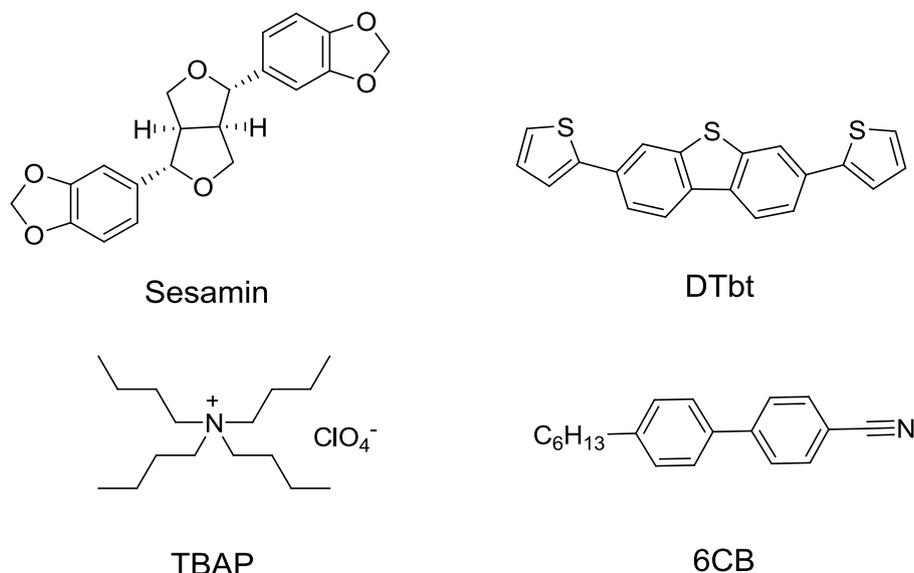


Fig. 5-3 セサミン、モノマー-DTbt、支持塩 TBAP および液晶 6CB の化学構造。

5.2.2 試薬および実験装置

セサミンと TBAP は東京化成工業株式会社により購入した。液晶 6CB は Merck により購入した。モノマー-DTbt は先行研究により合成されたものを用いた[2]。POM 観察は JHT TH-600PM 加熱ステージおよび L-600 冷却ステージ付きの Nikon Eclipse LV100 POL 偏光顕微鏡 (Nikon Instruments Inc.) を用いて行った。UV-vis 吸収スペクトル測定は JASCO V-630 紫外線可視分光光度計 (日本分光株式会社) を用いて行った。CD スペクトル測定は ORDE-307W ORD ユニット付きの JASCO J-720 円偏光二色性分光装置 (日本分光株式会社) を用いて行った。液晶の磁場配向実験は 12 T 磁場発生装置 (物質・材料研究機構) を用いて行った。

5.3 結果と検討

5.3.1 らせん誘起力およびらせん誘起方向

らせん誘起力とらせん誘起方向はキラルドーパントの重要な性能パラメーターである。通常、らせん誘起力はグランジャン-カノくさび法 (Grandjean-Cano wedge method)によって測定し、らせん誘起方向は接触法によって測定する[14]。セサミンを 3 mol%の濃度で液晶 6CB に溶解した。得られた液晶は室温で fan-like texture を示した (Fig. 5-4)。これは短ピッチ Ch 液晶の典型的な光学模様である。この結果はセサミンが 6CB において Ch 相を誘起し、キラルドーパントとして用いることが可能であることを示唆する。

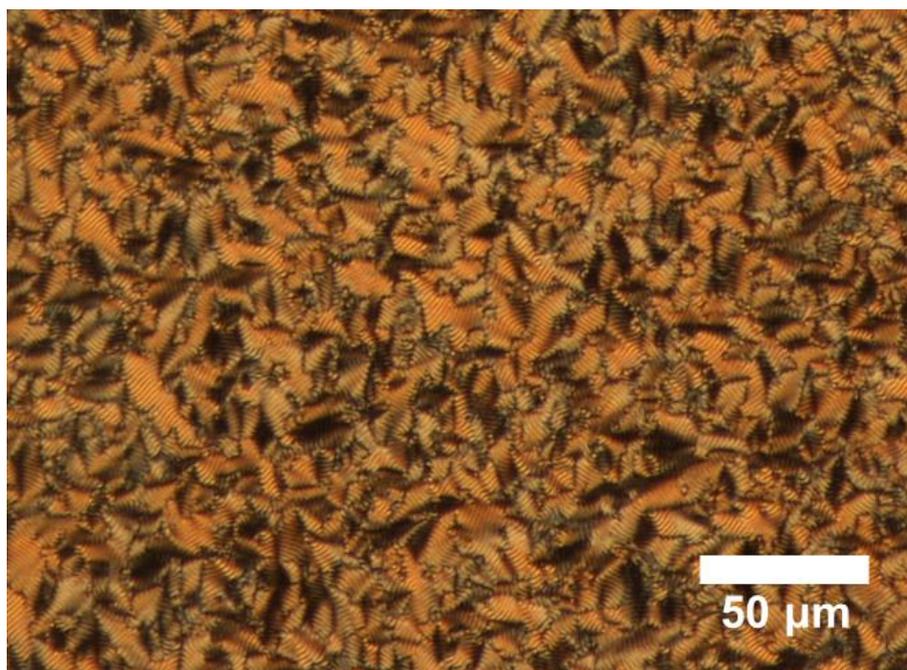


Fig. 5-4 セサミンが 6CB における誘起した Ch 相の POM 写真。

得られた Ch 液晶をグランジャン-カノセルに注入し、POM 観察を行った (Fig. 5-5)。観察された境界線の平均距離 d および用いられたグランジャン-カノセルの角度定数 $\tan\theta$ (0.0083)により、以下の式で液晶のらせんピッチ (p) を計算した：

$$p = 2d \cdot \tan\theta \quad (5-1)$$

更に、セサミンのらせん誘起力は以下の式で計算した：

$$\beta = (p \cdot c)^{-1} \quad (5-2)$$

ここで、 β はらせん誘起力； c はセサミンのモル濃度である。この結果、Ch 液晶のらせんピッチは $2.49 \mu\text{m}$ であり、セサミンの 6CB 中のらせん誘起力は $13.4 \mu\text{m}^{-1}$ であった。

セサミンの液晶接触法測定において、化合物 cholesteryl oleyl carbonate (COC)を標準物として用いた。この化合物は液晶 6CB において左手らせん秩序を誘起する。測定する前に、COC を 6CB に添加して標準液晶を用意した。その中に COC の濃度を調整し、標準液晶とセサミンで誘起した液晶が同じらせんピッチを有するようにした。接触法の POM 写真を Fig. 5-6 に示した。セサミンで誘起した液晶は左側にあり、標準液晶は右側にある。左と右それぞれのエリアで Ch 液晶の指紋状模

様が観察されたが、二種類の液晶の境界線でN液晶のシュリーレン模様が現れた。この現象はこれら二種類の液晶のらせん方向が反対であるため、接触する領域でらせん秩序が解けたことに由来する。すなわち、セサミンが6CBにおいて誘起したのは右手らせん秩序コレステリック液晶である。

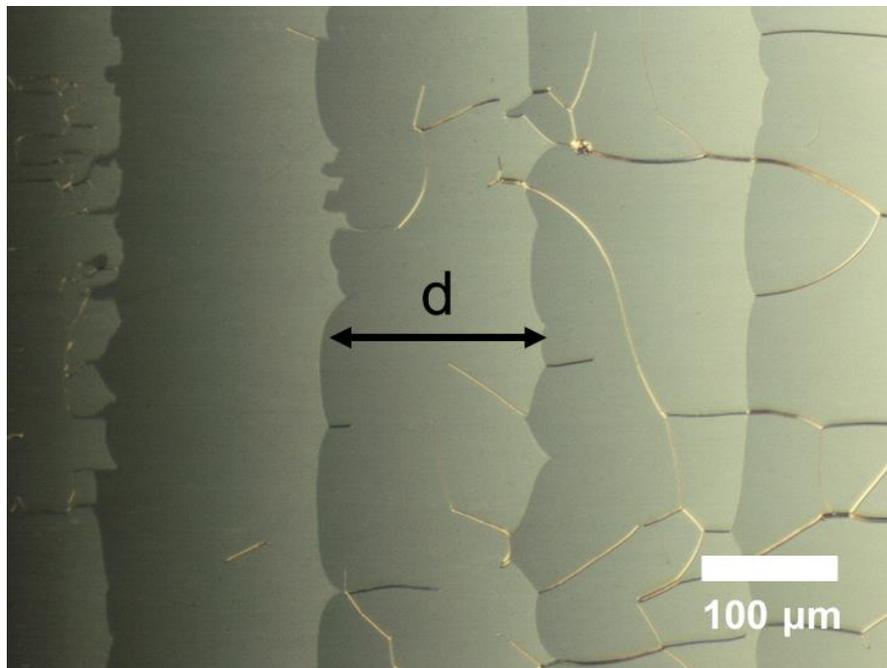


Fig. 5-5 グランジャン-カノセル中に注入された Ch 液晶の POM 写真。

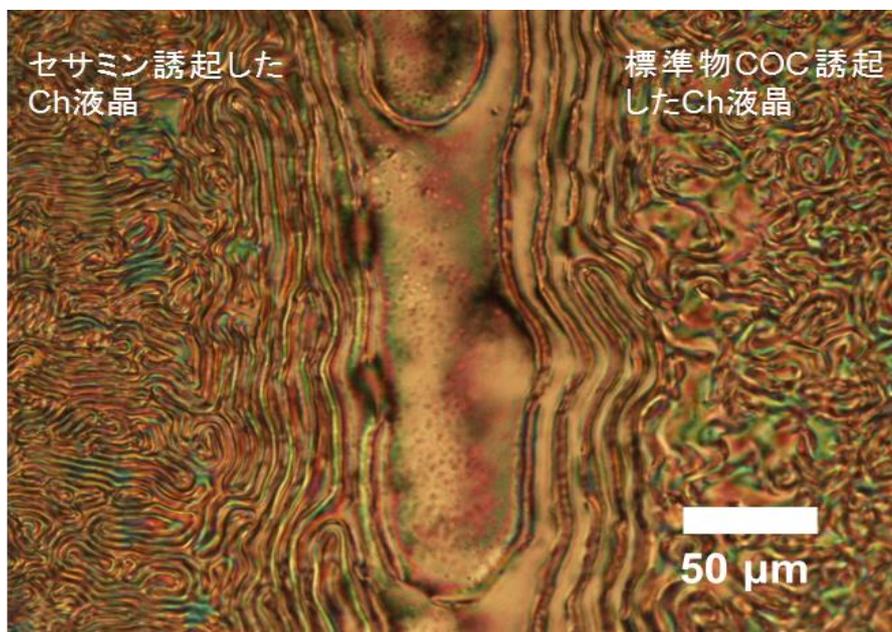


Fig. 5-6 接触法測定のパOM 写真。

5.3.2 Ch 液晶中の電解重合

モノマー-DTbt の電解重合はセサミンで誘起した Ch 液晶中で行われた。得られた P-DTbt 薄膜を POM で観察し、Ch 液晶状の指紋状模様を確認した (Fig. 5-7)。薄膜の UV-vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトルを Fig. 5-8 に示した。P-DTbt の π - π^* 遷移に由来する吸収バンドは 300 nm から 550 nm までの領域で現れ、その最大吸収波長が 400 nm である。同時に、CD スペクトルにおいて 420 nm から 580 nm までの領域で正のシグナルが現れ、300 nm から 420 nm までの領域で負のシグナルが現れた。

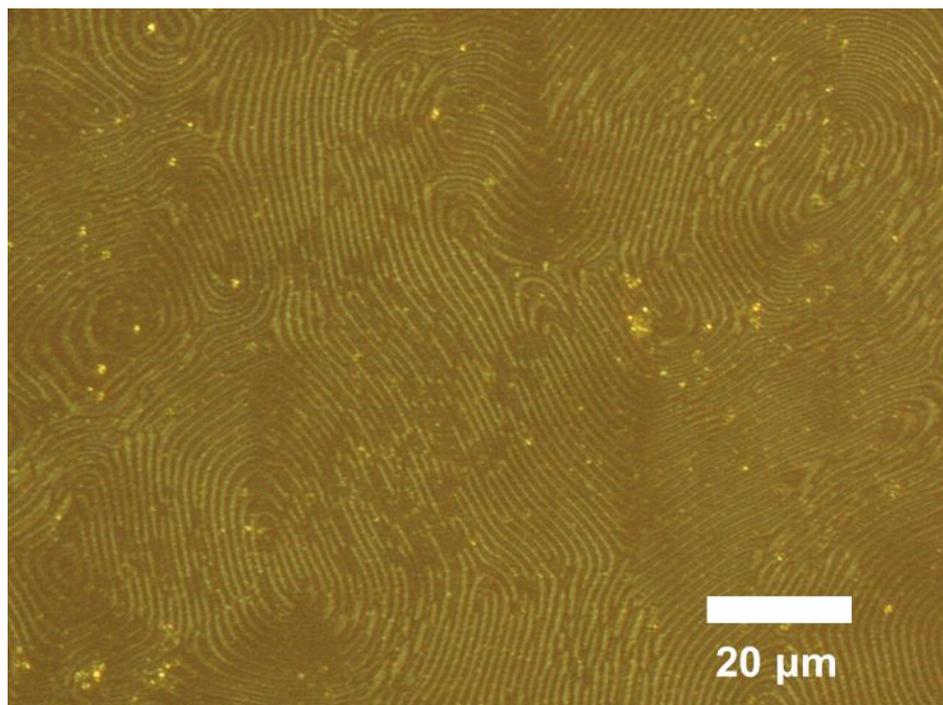


Fig. 5-7 セサミン誘起した Ch 液晶中の電解重合で得られた P-DTbt 薄膜の POM 写真。

正の CD シグナルが負のシグナルより長波長側で現れる現象は正のコットン効果と呼ばれる [15-17]。コットン効果は発色団の不斉な構造に由来し、共役系高分子のらせん秩序の判定に用いられることができる。ここで、正のコットン効果が右手らせん秩序を示唆する。なお、CD スペクトルに正のシグナルと負のシグナルが交代する位置は UV-vis 吸収スペクトルの最大吸収波長に対応する。この現象はダビドフ分裂に由来し、発色団同士が十分に近づいたため、それぞれのエネルギー準位が更に分裂したことを示唆する。一般的に、このエネルギー準位の分裂により生じた二つの吸収バンドは UV-vis 吸収スペクトルに存在するが、ほぼ互いに重なっているため観察できない。

CD スペクトルの測定結果により、P-DTbt 分子は薄膜中で右手らせん秩序会合状態を形成したことが分かる。この結果はセサミンが 6CB において誘起したらせん秩序と一致する。POM 観察の結果と共に考察し、P-DTbt 薄膜において高分子が液晶電解液のらせん秩序を転写したことが分かる。

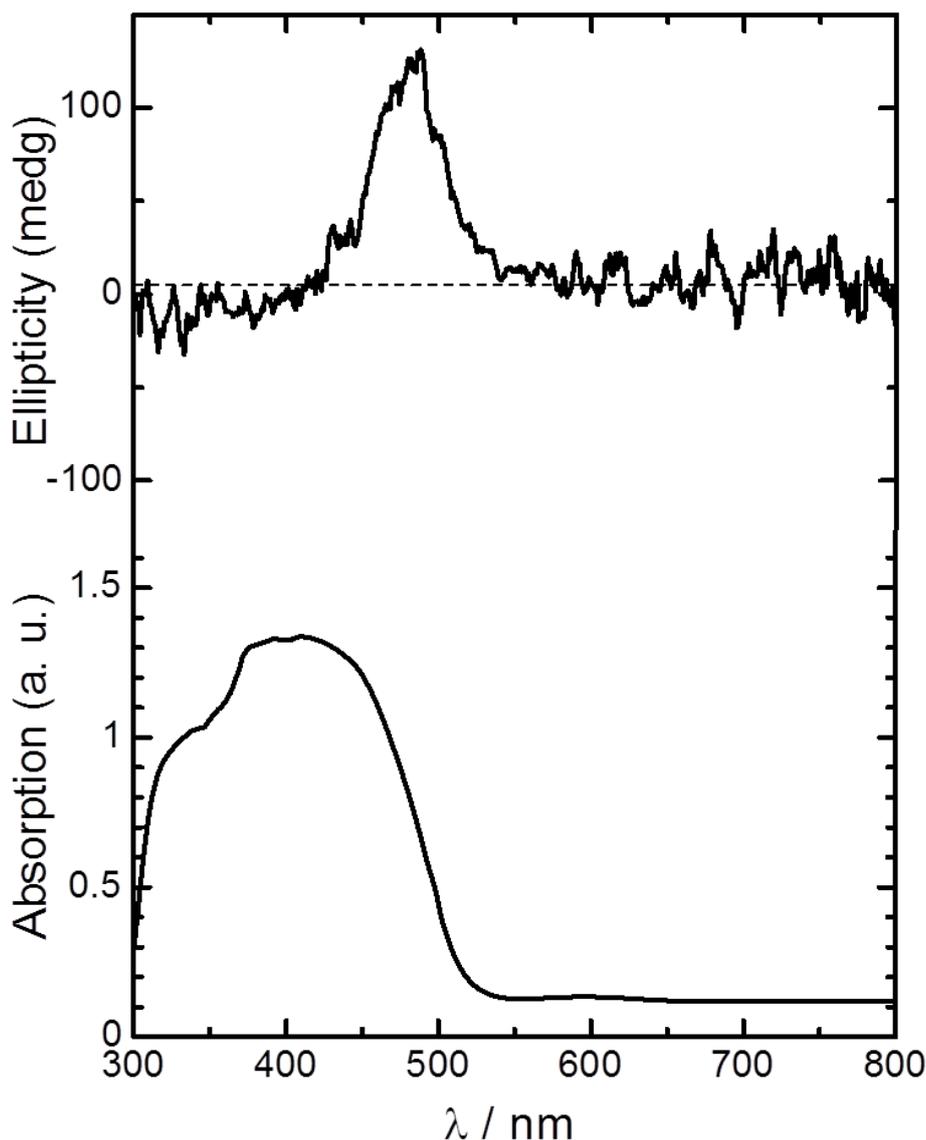


Fig. 5-8 P-DTbt 薄膜の UV-vis 吸収スペクトルおよび CD スペクトル。

5.3.3 磁場発生装置による高次構造制御

Ch 液晶中の電解重合を用いることにより、らせん秩序高次構造を有する共役系高分子薄膜を作成した。しかし、共役系高分子のらせん軸配列は巨視的に無秩序である。ここで、磁場発生装置をらせん軸の配列制御に用いた。P-DTbt 分子のらせん秩序は Ch 液晶のらせん秩序を転写することによって由来するため、液晶分子の磁場配向効果により共役系高分子の高次構造を間接的にコントロールすることができる。磁場強度が高い場合、液晶分子は完全に磁場方向に従って配向し、らせん秩序が消失する可能性がある[18]。逆に、低い磁場強度を用いた場合、らせん軸配列は達成できない。従って、適当な磁場強度を見つけることが本研究の目的である。

電解重合で用いた磁場強度は 0.6 T から 4.5 T まで変化させた。それぞれの磁場強度で得られた P-DTbt 薄膜の POM 写真を Fig. 5-9 と Fig. 5-10 に示す。磁場強度の増加と共に、光学模様の段階的な変化が観察された。磁場強度が 0.6 T である時、明暗交代の筋状模様が環状を形成する。磁場装置を用いない条件で得た薄膜の光学模様 (Fig. 5-7) との区別はほぼない。磁場強度が 1.0 T まで上

昇した時、筋状模様の曲率は磁場方向に沿って低下し、環状が楕円状に変化した。磁場強度がさらに上昇した後、その楕円もさらに伸びた。4.0 T の時、筋状模様はほぼ直線に変化して磁場方向にそって並んだ。明暗交代の筋状模様は高分子配列の周期的な変化に由来するため、高分子らせん軸が直線の筋と垂直し、すなわち磁場方向とも垂直になったことを示す。磁場強度が 4.5 T になった時、直線の筋は一様に並び、そこで重合して得られた P-DTbt 分子のらせん軸配列が完全に制御されたと考えられる。

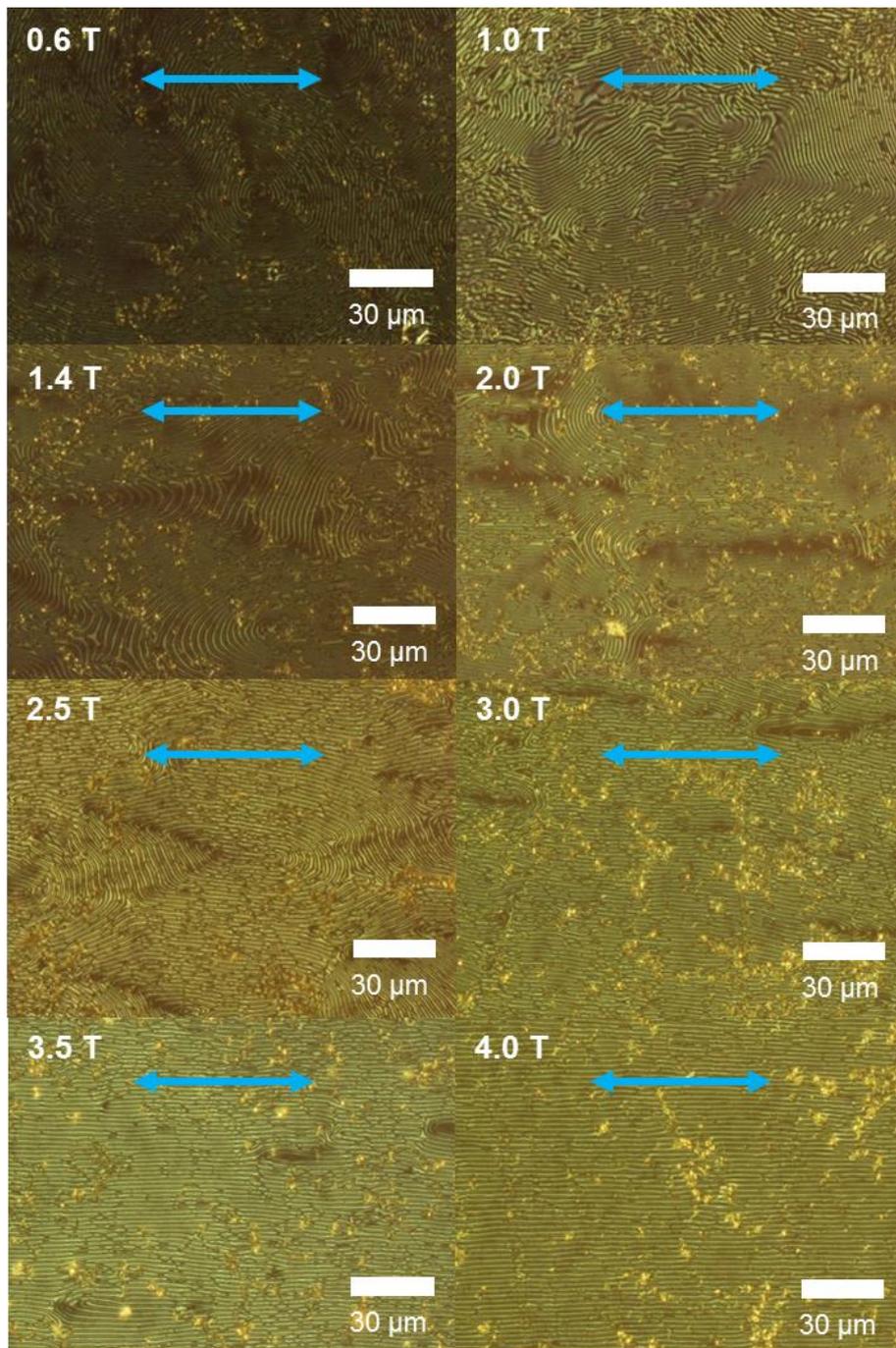


Fig. 5-9 0.6 T~4.0 T の磁場強度で得られた P-DTbt 薄膜の POM 写真(青い矢印は磁場方向を示す)。

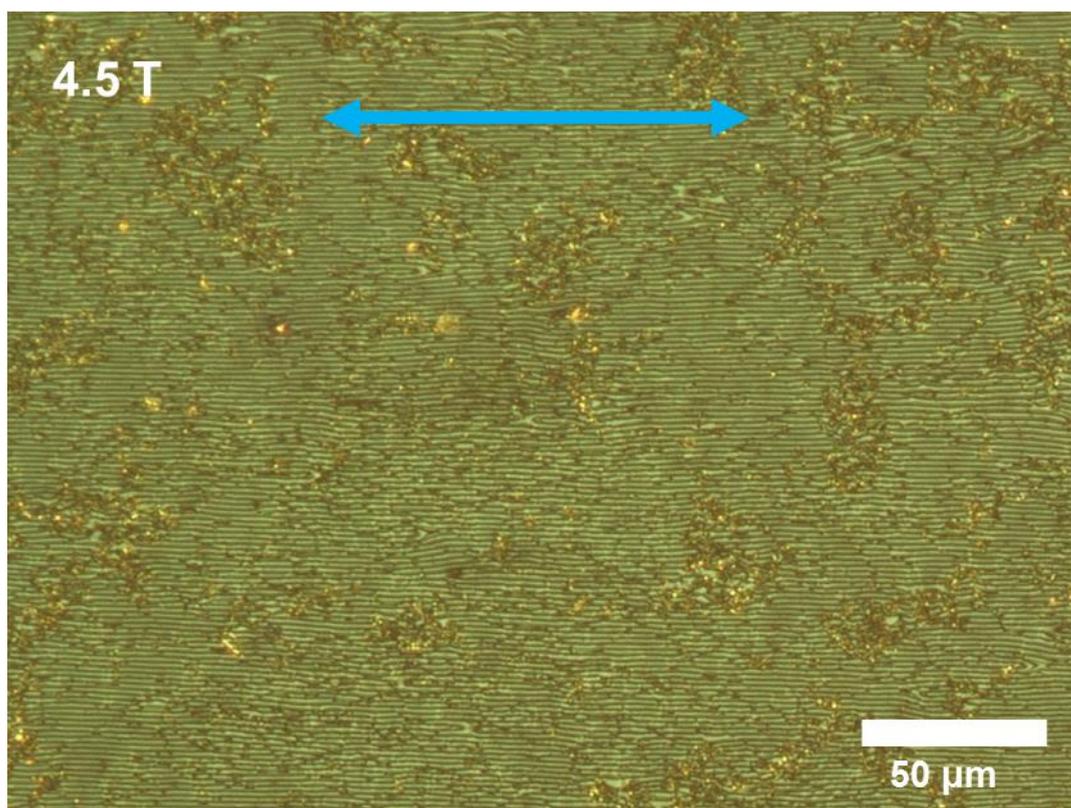


Fig. 5-10 4.5 T の磁場強度で得られた P-DTbt 薄膜の POM 写真（青い矢印は磁場方向を示す）。

5.4 小結

本研究ではゴマに由来の天然化合物セサミンをキラルドーパントとして用い、N 液晶 6CB を Ch 相に誘起した。そのらせん誘起力 β は $13.4 \mu\text{m}^{-1}$ であり、らせん誘起方向は右手である。そして、セサミンで誘起した Ch 液晶を電解重合に用いた。得られた共役系高分子 P-DTbt 薄膜は Ch 液晶の秩序を転写し、右手らせん秩序を示した。更に、共役系高分子の高次構造制御を目指し、液晶の磁場配向効果を電解重合に用いた。磁場強度が 4.5 T である時、共役系高分子のらせん軸は完全に配向し、磁場方向と垂直になった。これにより、セサミンを用いて行った液晶磁場電解重合の最適磁場条件を定義した。

参考文献

- [1] J. Dong, K. Kawabata and H. Goto, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 2024–2032.
- [2] K. Kawabata, M. Takeguchi, and H. Goto, *Macromolecules*, 2013, 46, 2078 – 2091.
- [3] H. Goto, *Macromolecules*, 2007, 40, 1377 – 1385.
- [4] 諸貫信行、微細構造から考える表面機能、東京：工業調査会、2010.
- [5] K.Kishikawa, T. Sugiyama, T. Watanabe, S. Aoyagi, M. Kohri, T. Taniguchi, M. Takahashi, and S.Kohmoto, *J. Phys. Chem., B* 2014, 118, 10319 – 10332.
- [6] Y-L. Wu, F.Ferroni, S. Pieraccini, W. B. Schweizer, B. B. Frank, G. P. Spadab and F.Diederich, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, 10, 8016 - 8026.

- [7] Y. Li and Q. Li, *Org. Lett.*, 2012, 14, 4362 – 4365.
- [8] J. Yoshida, G. Watanabe, K. Kakizawa, Y. Kawabata, and H. Yuge, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 11042 – 11050.
- [9] Y. Kim and N. Tamaoki, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 9258–9264.
- [10] P. Budowski, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1964, 41, 280 – 285.
- [11] A. Matsumura, Y. Fan and H. Goto, *Synth. Me.*, 2015, 202, 157–164.
- [12] D. Nakano, C.-J. Kwak, K. Fujii, K. Ikemura, A. Satake, M. Ohkita, M. Takaoka, Y. Ono, M. Nakai, N. Tomimori, Y. Kiso, and Y. Matsumura, *J PHARMACOL EXP THER*, 2006, 318, 328 – 335.
- [13] T. Ide, M. Kushiro, Y. Takahashi, K. Shinohara, N. Fukuda and S. S-Yasumoto, *JARQ*, 2003, 37, 151 – 158.
- [14] H. Hayashi, A. Wang, K. Kawabata, H. Goto, *Mater. Chem. Phys.*, 2013, 127, 816 – 824.
- [15] T. Yamamoto, T. Adachi and M. Suginome, *ACS Macro Lett.*, 2013, 2, 790 – 793.
- [16] K. Kishikawa, T. Sugiyama, T. Watanabe, S. Aoyagi, M. Kohri, T. Taniguchi, M. Takahashi and S. Kohmoto, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 10319–10332.
- [17] Y. Nagata, T. Nishikawa and M. Suginome, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 11193 – 11195.
- [18] K. Kawabata, S. Nimori, and H. Goto, *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 587–591.

第六章 総論

液晶中の電解重合法は共役系高分子薄膜の作製と高分子配向の制御を同時に実現させる技術である。液晶電解液の分子配向および秩序性を変えることで、薄膜中共役系高分子の分子配向および秩序性を制御することが可能である。共役系高分子は常に光学・電気学的な異方性を有するため、それに基づいて開発された有機電子デバイスの性能は分子配向に高く依存する。そのため、液晶中の電解重合は有機電子デバイスの新たな作製法として期待できる。しかし、デバイス作製への実用に関してまだ問題点がある。一つは、分子配向の効果が共役系高分子種類に高く依存し、どのような分子でも高い配向度は一様に得られない。有機電子デバイスを作製する際に、デバイスの種類によって用いられる材料も異なる。もう一つは、液晶中の電解重合で得られた薄膜の諸性質と時間変化の相関は明確ではない。そのため、重合時間の調整による薄膜性質の精密制御はまだ困難である。無秩序な等方性溶媒と比較し、液晶性電解液がどのように重合反応の速度に影響を与えるか不明である。従って、液晶中の電解重合技術を発展させるために、共役系高分子の配向メカニズムおよび反応速度に対する研究は必要である。

本論文で記述された研究は主に共役系高分子の配向メカニズムを中心に行われた。第二章では、13種類のモノマーがSmA液晶中の電解重合に用いられ、分子構造、共役系高分子配向および薄膜の表面モルフォロジーの三者間の関連性が研究された。そして、モノマーの分子構造が共役系高分子の配向状態に重要な影響があるという実験結果に基づき、高分子の配向メカニズムについて“モノマーの予備配向”を考察した。液晶中電解重合では、モノマー分子が先に液晶中で配向させる。反応開始以降、モノマーが配向状態を維持しながら重合反応に参加する。主鎖の成長方向は異方性を示すため、得られた高分子も特定な分子配向を示す。モノマーの予備配向と主鎖成長方向が一致する場合、高分子の配向は液晶ディレクターと一致する。モノマーの予備配向と主鎖成長方向が垂直になる場合、高分子の配向は液晶ディレクターと垂直になる。モノマーが配向できない場合、高分子も配向性を示さない。すなわち、モノマーの予備配向状態と主鎖成長方向は共役系高分子の最終配向に影響する。モノマーの分子構造と高分子配向の対応関係は複雑性を示すために、この関係は明確ではない。DFT計算の結果により、双極子モーメント、電子ポテンシャル密度および分子軌道より、モノマー分子の幾何的な異方性は高分子配向との強い関連を示した。

“モノマーの予備配向”を更に証明するため、第三章では8種類のモノマーを磁場配向したN液晶中の架橋電解重合に用いた。この章で利用した架橋性モノマーを用いると、重合反応の進行とともに架橋反応が発生し、ネットワーク構造が形成する。共役系高分子は硬直な分子構造を有するため、架橋したネットワーク構造を形成すると、分子配向が固定される。実験結果により、100%の架橋度でも得られた薄膜が一軸配向した分子配列を示し、配向プロセスが重合前に発生することが示された。なお、一般的な共役系高分子薄膜の作製法では分子配向制御と架橋反応は同時に実現できない一方で、液晶中の電解重合法ではこれが実現できることが示された。同時に、架橋効果が高分子の配向度および薄膜の光学特性に影響を示した。

第四章では、液晶中の電解重合における反応速度を研究し、電解重合の時間変化測定を行った。PVA配向剤を用いて電極の表面コーティングが薄膜の形成速度に対する影響を検討する実験において、吸収強度と時間変化の対応関係で不規則性を示した。原因の一つとして、配向方向による共役系高分子の光学異方性に由来する影響が考えられた。反応システム中のポーラロン生成速度を検

討する実験において時間変化測定を用いた。N 液晶と SmA 液晶はポーラロンの生成速度において異なる影響を示した。その結果は液晶粘性の差異に由来すると考えられた。なお、異なるサンプルを測定する時、N 液晶を用いた場合の結果は良い再現性を示したが、SmA 液晶を用いた場合の結果は明確ではなかった。本研究で用いた反応条件で、N 液晶中の電解重合を行う場合、反応開始した 10 分間以内のポーロン生成速度が最大であり、1 時間後に生成反応が停止する。

第五章では、磁場配向制御を用いた Ch 液晶中の電解重合を行った。ここで、天然化合物セサミンを初めてキラルドーパントとして用い、N 液晶から Ch 相を誘起した。そのらせん誘起力 β は $13.4 \mu\text{m}^{-1}$ であり、らせん誘起方向は右手である。そして、セサミン誘起した Ch 液晶を電解重合に用いた。得られた共役系高分子薄膜は Ch 液晶の秩序を転写し、右手らせん秩序を示した。さらに、共役系高分子の高次構造制御を目指し、液晶の磁場配向効果を電解重合に利用した。磁場強度が 4.5 T である時、液晶電解液のらせん軸が完全に配向し、磁場方向と垂直となることから、4.5 T でらせん構造が一様に並んだ高分子薄膜を得た。

“モノマーの予備配向”により、高い配向度を目指して分子構造を設計する時、考慮すべきであるのは高分子の構造ではなく、モノマーの構造である。有機電子デバイスへの応用のために分子配向度を向上させる必要がある場合、高分子構造を設計することより、モノマー構造を設計する方が容易である。モノマーの分子構造と高分子配向状態の対応関係はまだ完全に明確ではないが、共役系高分子の配向制御技術として、液晶中電解重合の新しい発展方向および可能性が示された。

謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方々の助言やご協力を賜りました。ここにその感謝の意を表します。

指導教官後藤博正先生にはご多忙の身であるにも関わらず、研究に関して様々なご指導と助言をいただきました。また、科学全般に関する幅広い知識、厳密な研究態度、開放的な学術考え方は深く勉強になりました。特に、筑波大学で留学できる機会をいただき、心より深く感謝いたします。

木島正志先生、木原秀元先生、桑原純平先生には博士研究および論文の作成についてたくさん重要なご助言をいただき、心より感謝いたします。

林仁志先生には共同研究に参加させていただきありがとうございました。いつもやさしく接していただき、また研究について様々なアドバイスをいただき、深く感謝いたします。

I would like to express my gratitude to Dr. Rafael Kiebooms MBA for giving me the chance to learn about patent and practice English conversation, as well as for the advice about life and research.

川島裕嗣さんには実験方法および理論に関する多くの助言を賜りました。また、日本文化と日本語に対しても心置きなく教えていただき、深く感謝いたします。

王傲寒さん、秦志勇さん、沈皓月君には、中国人同士として様々なお世話をいただきました。研究方面の討論に限らず、いつも生活方面の悩みを相談させていただきました。心より感謝いたします。

工藤友紀さん、松村篤さんには修士課程から一緒に研究室に入り、研究室方面の仕事のみならず、様々な面でお世話になりました。心より感謝いたします。

林宏紀君、貝塚勇氣君、城智晃君、伊藤智徳君、江口直人君、上野直子さん、菊池亮介君、山辺康平君、大瀧雅士君、廣川翔太君には様々な面でご協力をいただき、深く感謝いたします。

筑波大学分析センターおよび独立行政法人物質・材料研究機構には測定実験のご協力をいただき、感謝いたします。

最後、五年間の留学生生活を支えてくれた家族には心より感謝します。

2017年2月

董 九超