

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）

分子自己会合を利用した機能物質開発
液晶性チオフェン誘導体の合成と
シクロデキストリン集積体の炭素変換

渡辺 真里

物性・分子工学専攻

目次

第一章 序論	1
1. 1 分子自己会合を利用した機能物質開発	1
1. 2 液晶	2
1. 2. 1 液晶とその分類	2
1. 2. 2 液晶と分子間相互作用	5
1. 3 第二章の概要	6
1. 4 シクロデキストリン	8
1. 4. 1 シクロデキストリン	8
1. 4. 2 シクロデキストリンの結晶構造	11
1. 5 第三章の概要	12
第一章の参考文献	14
第二章 液晶性チオフェン誘導体の合成	17
2. 1 緒言	17
2. 2 結果と考察	24
2. 2. 1 合成	24
2. 2. 2 一般的性質	32
2. 2. 3 光学的性質	38
2. 2. 4 熱的性質	41
2. 3 結論	47
2. 4 実験	49
2. 4. 1 測定	49
2. 4. 2 試薬	49
2. 4. 3 合成法	49
第二章の参考文献	74
第三章 シクロデキストリン集積体の炭素変換	79
3. 1 緒言	79
3. 2 結果と考察	81
3. 2. 1 γ -シクロデキストリンマイクロキューブの調製と炭素化	81
3. 2. 2 ヨウ素ドーピングによる形状維持炭素化	85
3. 2. 3 isocyanate による化学的架橋処理と炭素化	87
3. 2. 4 酸クロライドによる化学的架橋処理と炭素化	93
3. 3 結論	97
3. 4 実験	97
3. 4. 1 測定	97
3. 4. 2 試薬	98
3. 4. 3 実験操作	98
第三章の参考文献	99
第四章 総論	101
謝辞	107

第一章

序論

第一章 序論

1. 1 分子自己会合を利用した機能物質開発

分子会合 (molecular association) とは、複数の分子が水素結合やファンデルワールス力などの分子間力によって集合している状態のことを示す。その分子会合により物質は、単体とは異なる性質を示し、たとえ同じ分子であっても会合状態が異なればその特性は異なることになる。機能物質の多くは単分子ではなく集合状態で機能するものが多く、その集合体はすなわち分子会合により成り立っている。それゆえ分子会合と無縁の物質を探すことのほうが困難である。すでに今までに分子会合に関する膨大な現象が発見・報告され、広範な研究分野が開拓されてきた。その中で本研究ではとくに代表的な液晶という分子会合状態を積極的に組み込んだ高分子材料設計を行い、新機能物質の開発を目指した。また、別の観点から、環状オリゴ糖の分子間水素結合により特徴的なマイクロ形状の結晶が形成されることに着目し、その選択的な物質変換による機能材料化に関する検討もおこなった。

近年分子自己会合を利用した機能物質開発が幅広く行われており、そのアプローチ方法も実に様々である。そのような機能物質開発のアプローチ方法は、分子自己会合の (1) 直接利用と (2) 間接利用とに大別することができる。前者は分子自己会合を利用して会合体・集積体・構造体などを形成し、直接新たな機能を創出するものであり、後者は自己会合により構築された物質を反応媒体や前駆体・中間体、構造化のための添加剤などとして間接的に利用することにより機能物質を創出するものであり、自己会合分子が最終生成物に含まれないこともある。

液晶性物質は、分子自己会合により分子配向に異方性が生じ、光学的異方性などの機能を発現することができるので、分子自己会合を直接利用して機能物質を実現する典型的な例である。また、半導体特性を有する高分子材料である共役系高分子は、その分子配向により半導体特性が大きく異なる。さらに π 共役系をもつ液晶分子自体が自己会合することで半導体特性を持つ液晶性分子材料となる例も報告されている。本論文では直接利用の例として、液晶性ポリチオフェン誘導体の合成を行った。代表的な共役系高分子であるポリチオフェンに対し自己配向性を有する半導体液晶性分子を組み込むことにより、自己配向性をもち、主鎖、側鎖部位の半導体特性を制御できる共役系高分子の開発が可能になると考え、検討を行った (第二章)。

一方、分子自己会合により形成されたさまざまな有機構造体を前駆体として利用し、機能物質に変換することにも興味を持たれる。たとえば炭素材料は有機物質を前駆体として、不活性雰囲気下で加熱処理を施すことによりつくられる機能物質である。ガス吸着剤、電気二重層キャパシタの電極材料、リチウムイオンバッテリーの負極材料などとして利用されており、我々の生活に欠かせない物質である。炭素材料の機能・構造化は難しいが、成功例としてフラーレン・カーボンナノチューブなどのナノカーボン、活性炭、カーボンファイバーなどが挙げられ、産業用・研究用途に利用されてきた。それらとは異なったアプローチとして、有機前駆体の構造を反映した炭素材料を調製することができれば、材料設計の上で有利になると考える。近年、 γ -シクロデキストリン筒型集積構造体から成るマイクロメートルサイズの立方体形状結晶が報告された¹。 γ -シクロデキストリンが筒型に会合し形成された立方体形状という興味深い形状を有するので、本論文では分子会合を間接利用した機能物質開発の例として、このシクロデキストリン集積体の形状を維持した炭素変換を試みた (第三章)。

1. 2 液晶

1. 2. 1 液晶とその分類

液晶 (liquid crystal) は結晶の異方性と液体の流動性の両方をあわせもつ状態であり、秩序や自由度の点で結晶と液体の間ということができる。1888年に F. Reinitzer がコレステロール誘導体において複数の融点が存在する現象を発見し、1889年に O. Lehmann がこの結晶と液体の間状態において物質が光学的異方性をもつことを見出し、液晶と命名されるに至った^{2,3}。液晶には、溶媒と混合することにより（すなわち濃度変化により）生じる液晶状態であるライオトロピック液晶 (lyotropic liquid crystal) と、温度変化により液晶状態が発現するサーモトロピック液晶 (thermotropic liquid crystal) が存在する。ともに、液晶性分子が周囲の分子と相互作用し、会合状態を形成することにより生じる状態である。

ライオトロピック液晶は濃度転移型液晶とも呼ばれ、界面活性剤のような両親媒性物質が水などの溶媒と混合したときに生じる液晶状態である。生体関連物質と関連が深く、たとえば細胞膜はリン酸からなる親水性部位と炭化水素鎖からなる疎水性部位をもつリン脂質が疎水性相互作用により分子会合し形成した脂質二重膜が主成分であり、ライオトロピック液晶状態である。

本研究で注目したのは温度変化により液晶状態が生じるサーモトロピック液晶（温度転移型液晶）である (Figure 1.1)。液晶相は結晶状態と液晶状態の中間の温度範囲で生じる。サーモトロピック液晶相を示す物質の多くは棒状または円盤状の分子形状をしており、それぞれカラミチック (calamitic) 液晶、ディスコチック (discotic) 液晶と呼ばれる。Figure 1.2 にそれぞれの物質例ととり得る液晶相の例を記した。

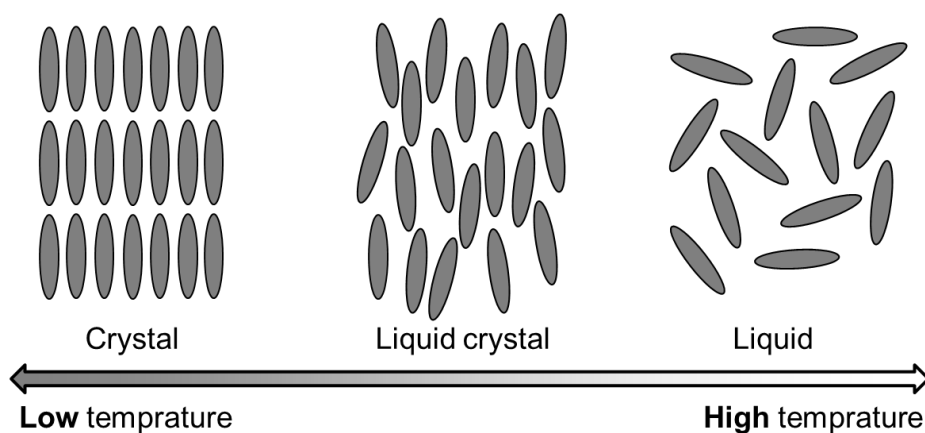


Figure 1.1. Schematic concept of thermotropic liquid crystals.

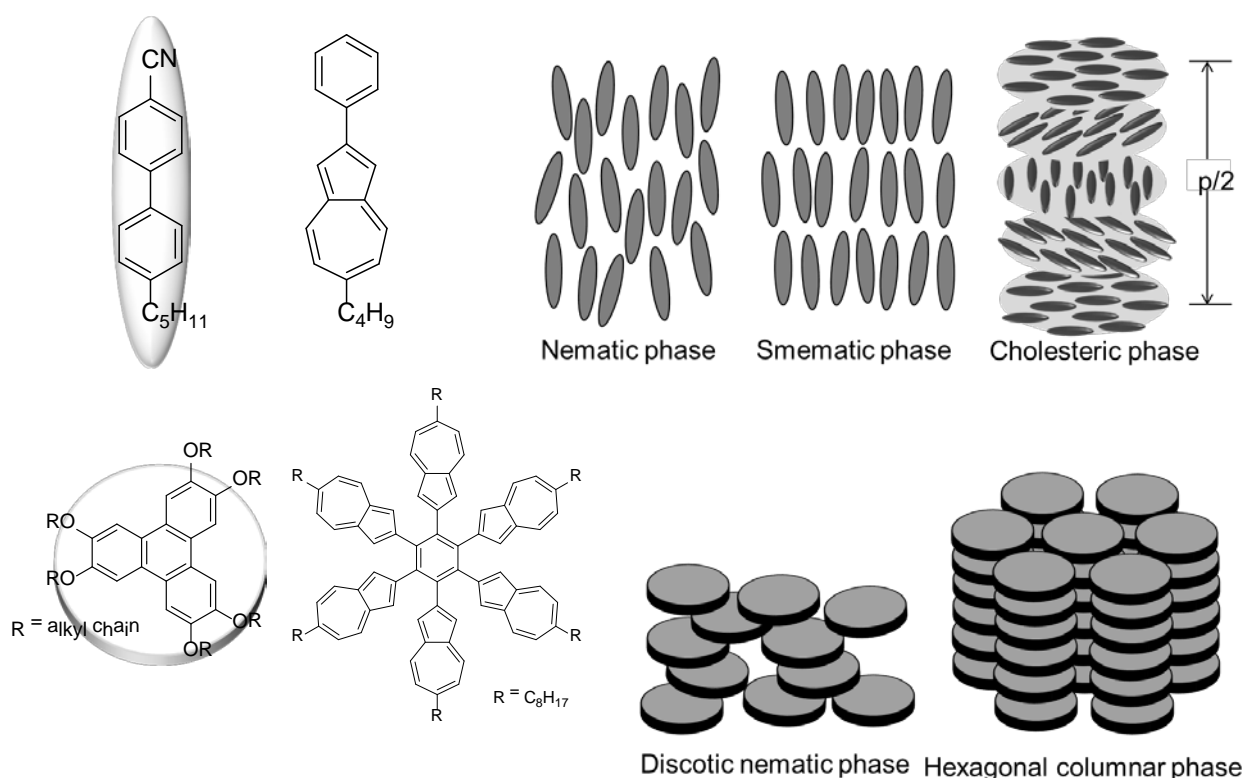


Figure 1.2. Examples of calamitic^{4,5} (upper) and discotic^{6,7} (lower) liquid crystals and their common mesophases.

本論文で扱う液晶物質は全て棒状サーモトロピック液晶であるが、棒状サーモトロピック液晶が取り得る液晶状態は、その分子配向状態により複数に分類される。まず、ネマチック相 (nematic phase)、スメクチック相 (smectic phase)、コレステリック相 (cholesteric phase) に大別される (Figure 1.2)。ネマチック相は分子の重心は液体と同じくランダムであるが、分子長軸方向が一様な方向を向いている状態であり、最も液体に近い相ということもできる。個々の分子の長軸が向いている方向は一様ではないが、巨視的に見れば一様に配向しており、この方向を表す単位ベクトルを配向ベクトルと呼ぶ。ネマチック液晶相は、物質が複数の液晶相を示す場合は最も高い温度範囲で出現する場合がほとんどであり、流動性も高い。スメクチック相は層状構造をもつ相であり、さらにいくつかの相に細かく分類される。スメクチック相のうち、より秩序性が高く、層間の長距離秩序をもつ相は近年特に柔軟性結晶 (soft crystal) 相と呼ばれることが多いので、本論文ではそれに倣った。おもなスメクチック相・柔軟性結晶相とその分子配列を Figure 1.3 に示した。スメクチック A (SmA) 相では、配向ベクトルが層法線に対して平行であり、層内では分子の重心の位置はランダムである。スメクチック C (SmC) 相では、層内での分子の重心位置はランダムであるが、配向ベクトルは層法線から傾いている。配向ベクトルが層法線に対して平行であり、層内での分子の重心位置が六方晶である相はスメクチック B (SmB) 相であるが、そのうち層間の相関があるものはクリスタル B (B) 相、ないものはヘキサチック B (HexB) 相と分類される。HexB 相が傾いたような相はスメクチック I (SmI) 相とスメクチック F (SmF) 相であり、前者は六角形の辺に平行の方向に配向ベクトルが傾いており、後者は垂直の方向に傾いている。クリスタル J (J) 相とクリスタル G (G) 相は、B 相の配向ベクトルが傾いた構造であり、SmI、SmF と同様に傾きの方向により分類される。E 相が

傾いた構造であるクリスタル K (K)、クリスタル H (H) についても同様である。これらの相のなかでもさらに細かく分類することができる。たとえば分子長軸方向の極性に対称性がない物質が形成する SmA 相にはたとえばスメクチック A1、スメクチック A2、スメクチック Ad (dimer の d である)、スメクチック \tilde{A} 相が存在し、SmA-SmA 相転移も確認されている (Figure 1.4)⁸⁻¹⁰。

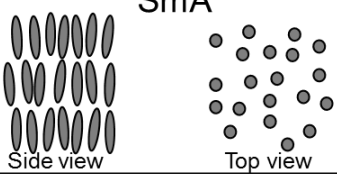
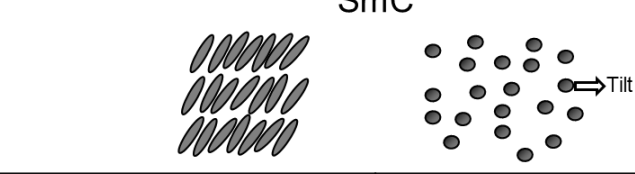
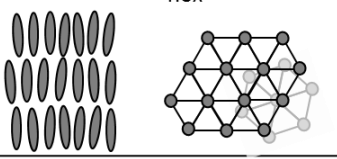
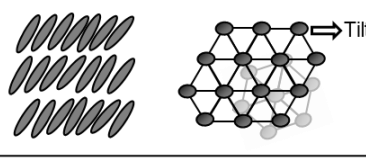
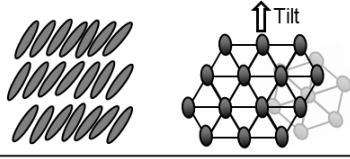
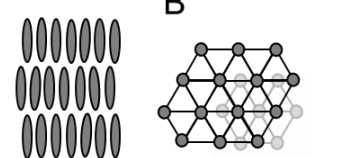
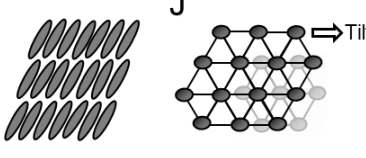
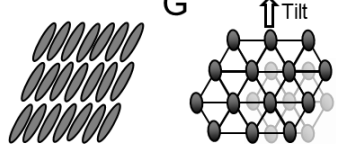
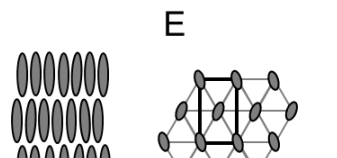
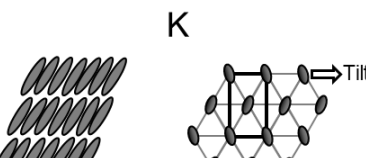
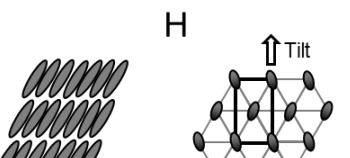
	Longer axis of molecules are not tilted	Longer axis of molecules are tilted	
Smectic phase (with no order between layers)	SmA 	SmC 	
	B_{hex} 	SmI 	SmF 
Soft crystal phase (with some order between layers)	B 	J 	G 
	E 	K 	H 

Figure 1.3. Classification and their structures of smectic phases and soft crystal phases.

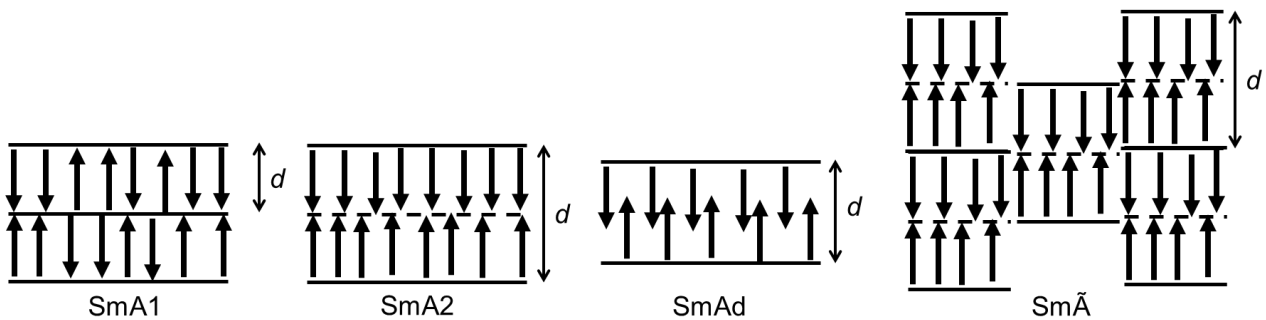


Figure 1.4. Classification and their structures of Smectic A phases.

温度変化に応じて複数の液晶相を示す物質も数多く存在する。液晶相が現れる順番は一般的に低温側から 結晶、H, K, E, G, J, SmF, B, HexB, SmI, SmC, SmA, N, 液体 であり、秩序性の高さの順と一致する^{11, 12}。ただし、昇温過程と降温過程で現れる液晶相の種類や順番が異なる場合や、より秩序性の高い相がより高温で現れる場合も存在する。コレステリック相は、キラルな液晶分子、またはアキラルなネマチック液晶にキラル物質を添加した系でみられる相であり、分子配向方向が一定周期をもってねじれた構造をしている。

1. 2. 2 液晶と分子間相互作用

液晶状態は分子間相互作用により形成される。分子間相互作用には、双極子-双極子相互作用、双極子-誘起双極子相互作用、誘起双極子-誘起双極子相互作用、斥力による短距離相互作用がある。分子が配向し、液晶状態となるために重要となるのは、誘起双極子-誘起双極子相互作用である分散力 (London 力) と、分子間の剛体斥力である。棒状分子がつくるネマチック液晶状態の場合を考えると、前者の影響は Maier-Saupe 理論¹³、後者は Onsager 理論¹⁴により記述できる。分散力によるポテンシャルエネルギーは2つの分子の重心間の距離を r_{ij} 、二つの分子の分子長軸がなす角を θ_{ij} とすると

$$-C(r_{ij}) - A(r_{ij})P_2(\cos\theta_{ij})$$

と書き表すことができる¹⁵。第二項をみると、分子が互いに平行となるときにポテンシャルエネルギーが最小となることがわかり、分散力が分子が平行に配向する要因となることがわかる。次に剛体斥力の影響を考える。ひとつの分子の周囲には、他の分子が剛体斥力により排除されて近寄れない、排除体積 (Figure 1.5) が生じる。分子形状を長さ l 、半径 r の円柱の両端に半径 r の半球を取り付けたような spherocylinder 形状と考えると、排除体積は

$$8(\pi r^2 l + 4\pi r^3/3) + 4rl^2|\sin\theta_{ij}|$$

である。この排除体積が最小となるときエネルギー的に最安定となる。それゆえ棒状分子は、分子が互いに平行である ($\theta_{ij} = 0$) 状態をとろうとする (排除体積効果) ので、結果的にネマチック配向となるといえる。

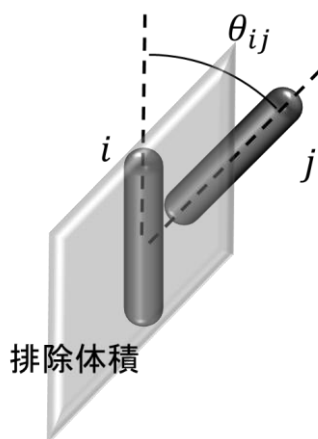


Figure 1.5. The model of the excluded volume.

実際の分子では分子間相互作用は非常に複雑であり、例えば分子構造からとり得る液晶相やその発現温度を正確に予想することは困難である。そのため、目的の物性（液晶相や相転移温度）を有する物質を設計合成するためには経験則が重要になってくる。まず、液晶性実現には棒状分子の場合二つ以上の芳香環あるいはシクロヘキサン環が必要であり、その間がエステル基やアゾ基などの結合基で結ばれていることもある。その剛直な棒状部分をメソゲン基と呼ぶ。そして、メソゲン基の片方または両末端にアルキル基、シアノ基、ニトロ基などの置換基を有する。分子構造と物性に関する経験則としては、Figure 1.6 の例¹⁶のようにメソゲン基の芳香環の数が増えると相転移温度が高くなる、ネマチック液晶の末端アルキル鎖を長くするとスメクチック相が現れ、その温度範囲が広がっていき、等方相への相転移温度は低くなる¹⁷、などがある。Figure 1.6 の相転移温度は例えば 4-cyano-4'pentylbiphenyl (5CB) の場合、24.5 °C で結晶からネマチック相に転移し、次いで 35.5 °C でネマチック相から等方性液体相に変化することを示す。また、[]内の相は降温過程でのみ見られることを表す。このような経験則は多数存在するが、そのほとんどについて例外が存在するように、液晶性分子間の相互作用は非常に複雑であるため、目的の物性を有する液晶物質の設計開発は一筋縄ではいかない。

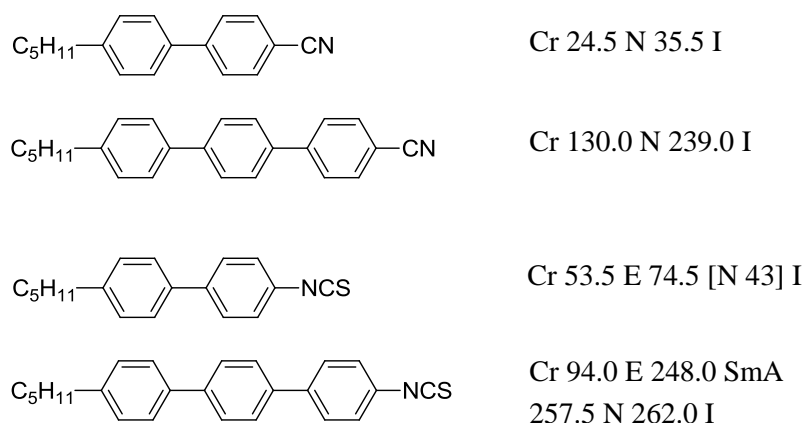


Figure 1.6. Molecular structures and phase transition temperatures.

1. 3 第二章の概要

共役系高分子は半導体特性を有する高分子材料であり、有機 EL、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池などへの応用が期待されている。低分子有機半導体材料と比較した場合の利点は、成膜性・柔軟性を有するため、塗布法による低コストな素子作製が可能であること、大面積の素子作製が容易であること、またフレキシブルな素子の作製が可能であることが挙げられる。有機半導体の半導体性能は分子配列状態に大きく影響される。共役系高分子が半導体材料として利用される際は、塗布法により作製された薄膜状態で用いられるが、この場合分子配列状態の制御は難しい。一方で分子自己会合により実現される液晶状態では、分子は自己配向性を有し、電場や磁場、力学的応力などの外力により巨視的配向を制御することも可能である。そこで、半導体特性をもつ共役系高分子に対し、自己配向性をもつ液晶分子を組み込むことで、自己配向性を有する共役系高分子の実現を目指した (Figure 1.7)。分子設計としては、側鎖構造の選択により様々な機能を付与できると考えられる、側鎖型液晶性共役系高分子とした。主鎖には、共役系高分子のなかでも比較的小さなエネルギーバンドギャップを有し、キャリア移動性にも優れるポリチオフェンを選択し、側鎖

には液晶状態で半導体特性を有すると報告され¹⁸、化学的反応性の高いエステル基などをもたない2-フェニルナフタレン構造を選択した。2-フェニルナフタレンはそれ自身が液晶性有機半導体であるので、高分子有機半導体と低分子有機半導体それぞれの特性を活かした高分子の開発にもつながると考えた。

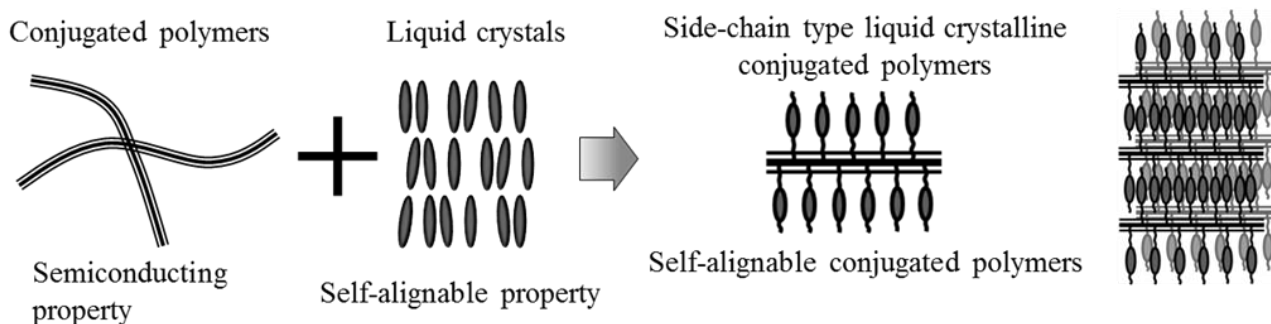


Figure 1.7. Strategy of study in Chapter 2.

このような戦略のもと、チオフェンの3位にデカメチレン基のスペーサーを介して2-フェニルナフタレン構造を有する 2,5-dibromothiophene 誘導体 M1 と、スペーサーがより短いヘキサメチレンである M2 を合成し、それらを二種類 (A 法と B 法) の方法で重合し、ポリマーを得 (Figure 1.8)、それらの基礎物性を調査してきた。しかし、これまでの研究から、regioregularity の高いポリチオフェンでは、有機溶媒への溶解性が低いポリマーとなり、半導体特性評価を含む更なる物性測定が困難であるという問題が生じた。そこで本論文の第二章では、3位に2-phenylnaphthalene 部位を有する種々のポリチオフェン誘導体の合成と評価を行い、有機溶媒への溶解性や液晶性を制御するための分子設計について検討を行った。

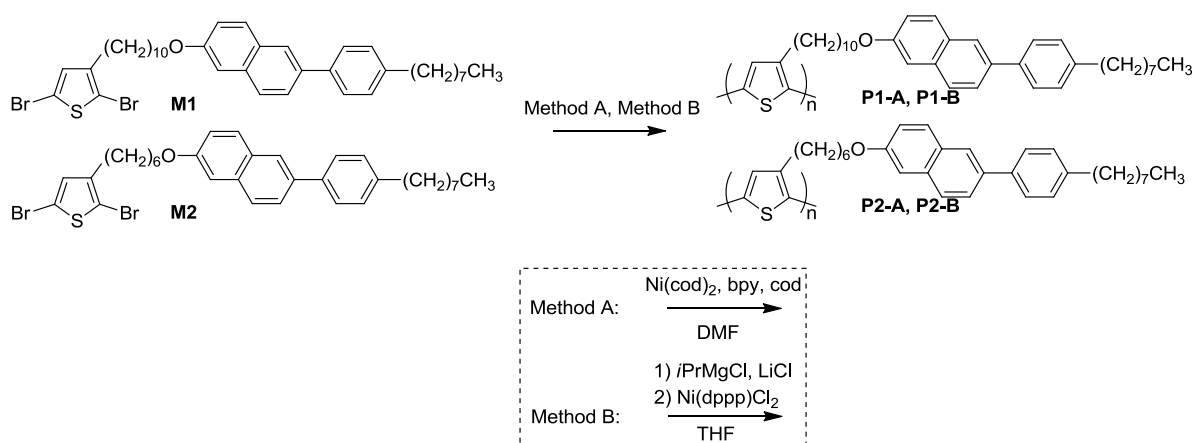


Figure 1.8. Structures and synthetic pathways of P1 and P2.

第二章の具体的内容は、材料の応用性を検証する目的で (1) 側鎖にナフタレンまたはビフェニル構造をもつ poly(3-substituted thiophene)s、(2) 3-alkoxythiophene 構造をもつポリチオフェン、

(3) 2-phenylnaphthalene 部位が逆結合したポリチオフェン、(4) 2-phenylnaphthalene 部位にフッ素を導入したポリチオフェン、(5) 枝分かれアルキル基を側鎖部末端にもつポリチオフェン、(6) 3-alkylthiophene とのランダム共重合体を合成し、比較検討して、溶解性、液晶性、光学特性、HOMO-LUMO エネルギーレベル、液晶・固体構造に関する基礎的情報を集め、考察した。

1. 4 シクロデキストリン

1. 4. 1 シクロデキストリン

糖は一般式 $C_n(H_2O)_m$ で表される炭水化物である。最も身近な糖は 6 炭糖の一種のグルコース (ブドウ糖) である (Figure 1.9)。D-グルコースには二種類のアノマーが存在し、 α -グルコースは 1 位の炭素に結合するヒドロキシ基がアキシアル位であり、 β -グルコースはエクatorial位である。糖残基どうしの結合をグリコシド結合 (glycosidic linkage)、なかでもグルコースどうしの結合をグルコシド結合 (glucosidic linkage) と呼ぶので、 α -グルコースの 1 位の炭素に結合するヒドロキシ基が別のグルコースの 4 位の炭素に結合するヒドロキシ基と脱水縮合した形状の結合は α -1,4 グルコシド結合と呼ばれる。同様に β -グルコースの 1 位の炭素に結合するヒドロキシ基が別のグルコースの 4 位の炭素に結合するヒドロキシ基と脱水縮合した形状の結合は β -1,4 グルコシド結合と呼ばれる。この用語を用いると、多数のグルコースが α -1,4 グルコシド結合によりつながった多糖はアミロース (amylose) であり、 β -1,4 グルコシド結合から成る多糖はセルロース (cellulose) である (Figure 1.10)。

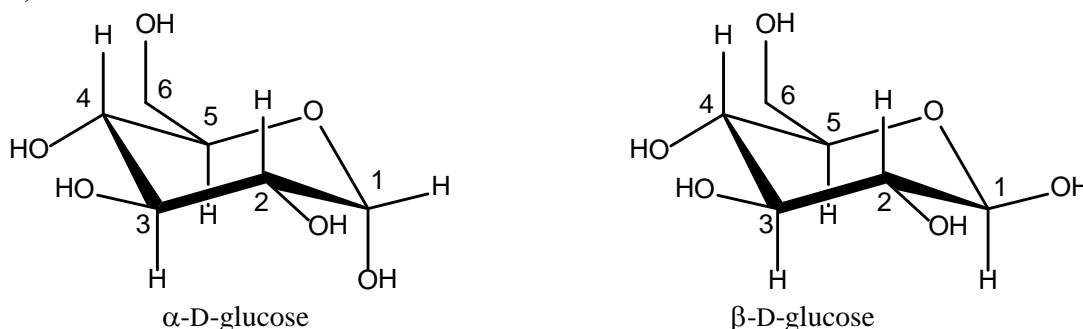


Figure 1.9. Chemical structures of glucoses anomers.

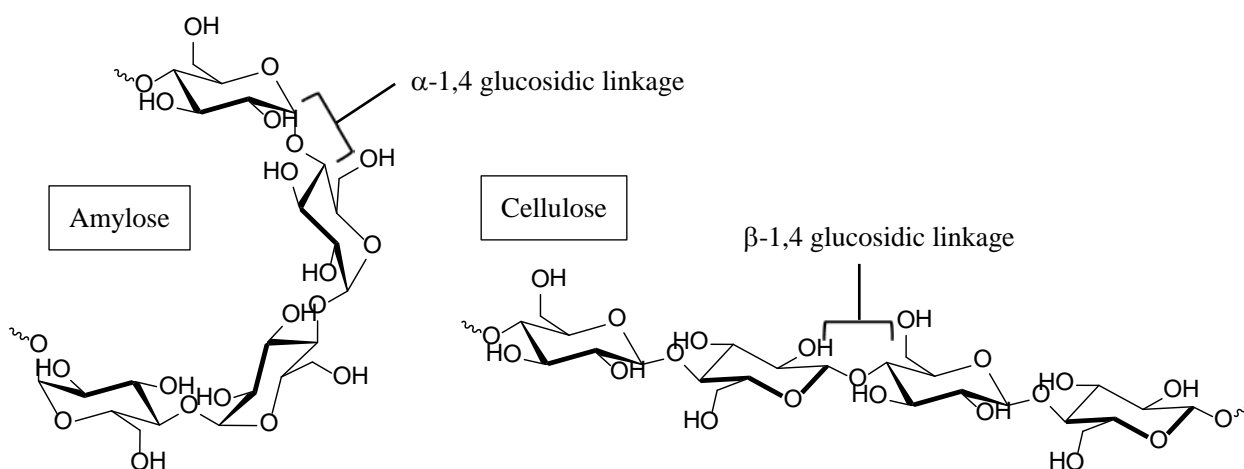


Figure 1.10. Chemical structures of amylose (left) and cellulose (right).

アミロースはらせん状の高分子であるが、6-8個のグルコースが α -1,4グルコシド結合により環状に結合した環状オリゴ糖がシクロデキストリン (cyclodextrin) である。シクロアミロース (cycloamylose) とも呼ばれ、内部に空洞を持ったバケツの底が抜けたような形状をしている。グルコース残基の数が6, 7, 8であるシクロデキストリンをそれぞれ α -、 β -、 γ -シクロデキストリンと呼ぶ (Figure 1.11)。より多くのグルコース残基から成るシクロデキストリンも報告されているが、精製の難しさや高コストであること、包接錯体の不安定性から、研究・応用例は少ない。 α -、 β -、 γ -シクロデキストリンの空洞の大きさなどの特性を Table 1 にまとめた。シクロデキストリンが初めて見出されたのは1891年であり、デンプンに *Bacillus amylobacter* という細菌を作用させると結晶が得られることが A. Villers により報告された¹⁹が、構造決定には時間を要し、1936年に環状分子であると結論付けられ²⁰、構造が決定された²¹。1970年代から1980年代にかけて、アミラーゼにシクロデキストリン合成酵素 (Cyclodextrin glucanotransferase, CGTase) を作用させて工業的にシクロデキストリンを生産する手法が大きく進歩し、研究や応用が活発に行われることとなった²²。

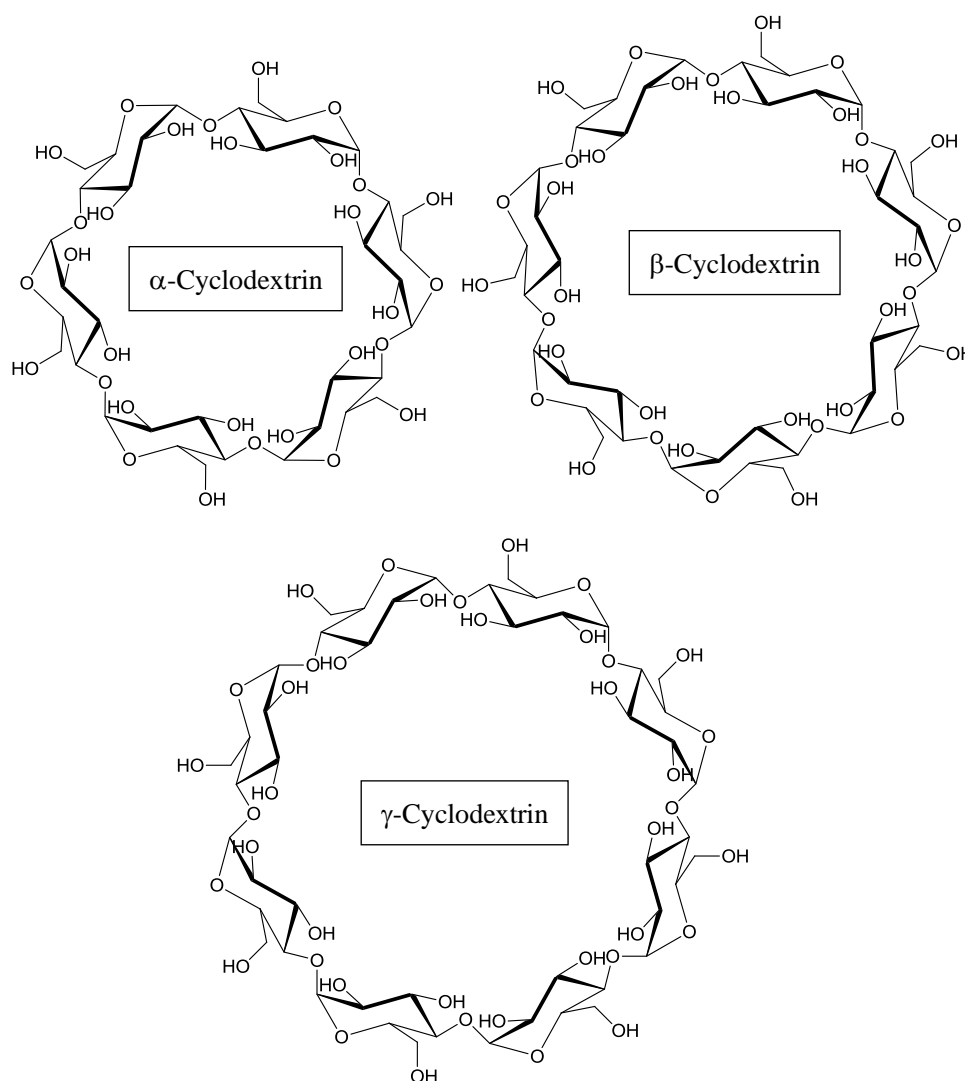
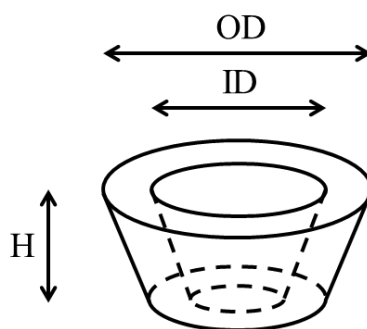


Figure 1.11. Chemical structures of cyclodextrins.

Table1 Characteristics of common cyclodextrins.²³

	α -cyclodextrin	β -cyclodextrin	γ -cyclodextrin
Number of glucopyranose units	6	7	8
Solubility in water (g/100mL) at 25 °C	14.5	1.85	23.2
Inner cavity diameter (ID) /nm	0.47-0.53	0.60-0.65	0.75-0.83
Outer cavity diameter (OD) /nm	1.46	1.54	1.75
Cavity height (H) /nm	0.79	0.79	0.79
Cavity volume /nm ³	0.174	0.262	0.472
Crystal water content (wt.%)	10.2	13.2-14.5	8.13-17.7

シクロデキストリンの狭いほうの口には一級ヒドロキシ基が、広いほうの口には二級ヒドロキシ基が位置しているため、環の外側は親水性が高くシクロデキストリンは水溶性を有するが、空洞内部は疎水性であり、やや正電荷を帯びている。そのためシクロデキストリンには疎水性相互作用によりある種の物質（主に疎水性物質）を空洞に包接することができる。包接する物質の種類、包接錯体の構造、包接錯体の安定性などは環の大きさにより異なる。例えばシクロデキストリン-フェロセン包接錯体の場合、空洞が小さな α -シクロデキストリンは α -シクロデキストリン二つでフェロセン分子を挟み込む形でフェロセンを包接し、より空洞が大きな β -シクロデキストリンはシクロペンタジエニル環平面がシクロデキストリンの回転対称軸に垂直となる方向に包接し、さらに空洞が大きな γ -シクロデキストリンはシクロペンタジエニル環平面がシクロデキストリンの回転対称軸に平行となる方向で包接する²⁴。

近年工業的な生産の発展により安価に手に入るようになったこと、水溶性を有すること、人体への安全性が高いこと、包接機能を有することなどから、現在ではシクロデキストリンは食品や日用品への応用（消臭や揮発成分の安定化など）、キラルカラム、超分子化学などの研究に広く利用されている。

1. 4. 2 シクロデキストリンの結晶構造

シクロデキストリンは結晶性が高く、グルコース残基の数や結晶化条件、包接するゲスト分子の違いにより様々な結晶構造をとる。大別すると、かご型構造 (cage type)、筒型構造 (channel type)、層状構造 (layer type)の三種類の構造がある²⁵ (Figure. 1.12)。

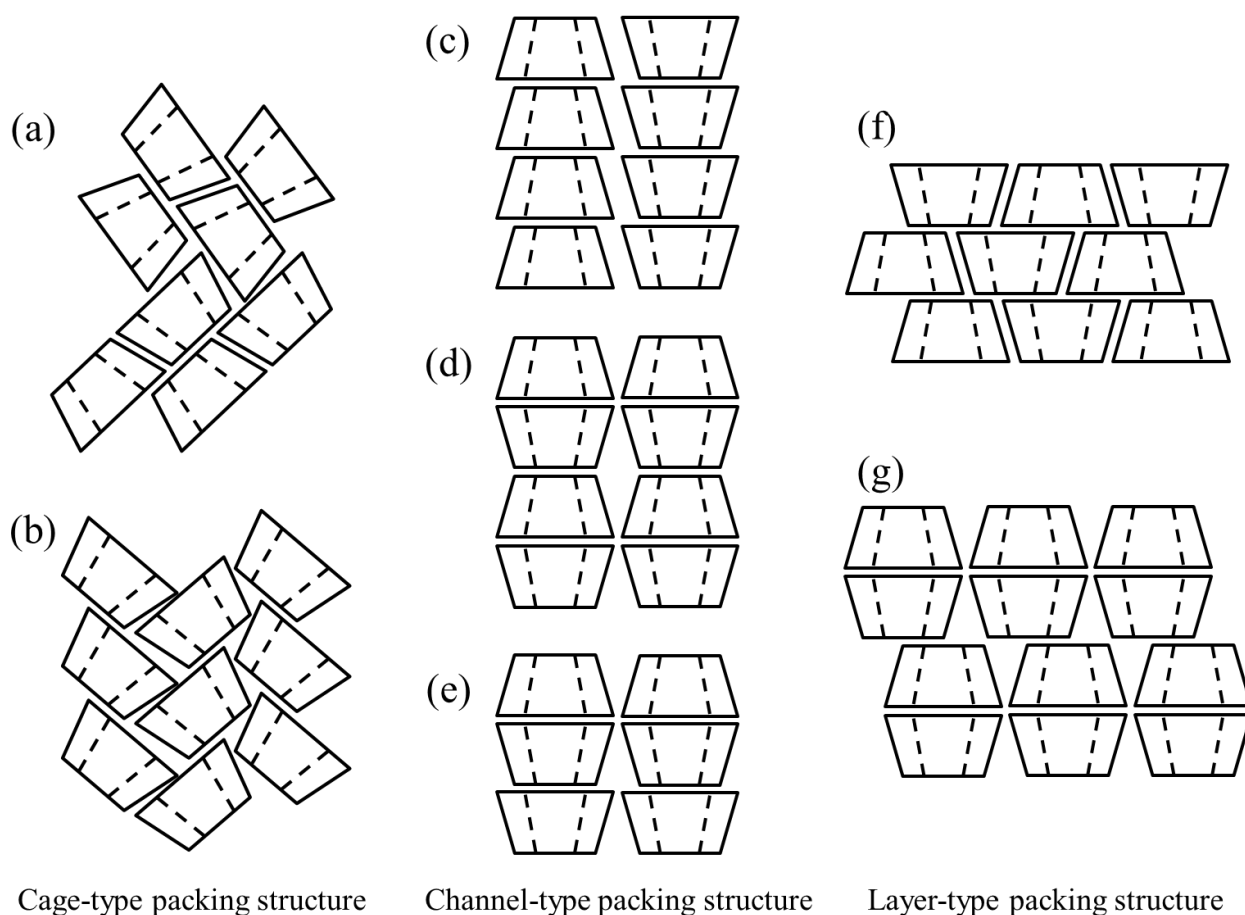


Figure 1.12. Packing structures of cyclodextrins.

かご型構造はシクロデキストリンがジグザクに並び、空洞が隣り合ったシクロデキストリンで蓋をされているような構造であり、空洞の中にすっぽりと収まるゲスト分子を包接している場合でみられる。 α -シクロデキストリンの水包接錯体結晶²⁶やメタノール包接錯体結晶²⁷は Figure 1.12 (a)の構造であり、 β -シクロデキストリンの水包接錯体²⁸や γ -シクロデキストリンの水包接錯体²⁹は Figure 1.12 (b)の構造である。 γ -シクロデキストリンのかご型構造複合体の報告例はほとんどない。隣の分子の二級ヒドロキシ基の一部が包接されていて空洞の有効体積が小さくなるためといわれている²⁵。

シクロデキストリンが筒状に積み重なった構造を筒型構造という。 α -シクロデキストリン複合体の筒型構造結晶は Figure 1.12 (c)や(d)の構造であり、 β -シクロデキストリン複合体の筒型構造結晶の多くは Figure 1.12 (d)の構造をとる。例えば α -シクロデキストリンの *m*-nitroaniline 包接錯体は

Figure 1.12 (c)の構造であると報告され²⁹、 α -シクロデキストリン・ヨウ素 - ヨウ化リチウム錯体³⁰や β -シクロデキストリンの menthol 包接錯体 (筒は少し蛇行している)³¹は Figure 1.12 (d)の構造であると報告されている。 γ -シクロデキストリン複合体の結晶構造解析例は少ないが、 $[3,3\text{-}^{13}\text{C}_2]$ polycarbonate 包接錯体³³や γ -シクロデキストリン・12-crown-4・ Li^+ 錯体³⁴は Figure 1.12 (e)の構造をとると報告されている。

層状構造はシクロデキストリンが平面状に会合集積したものが積み重なったような構造である。 α -シクロデキストリンまたは β -シクロデキストリンの場合で見出されている。

1. 5 第三章の概要

近年、炭素材料は触媒担体、ガス吸蔵材料、電気二重層キャパシタの電極活物質、リチウムイオンバッテリーの負極材料などとして利用されており、エネルギーの効率利用のためには欠かせない材料となっている。それらの性能を最大限に高めるためには、目的に応じて炭素材料の細孔の大きさや形状、分布など、ナノ構造・形状を制御することが重要である。炭素材料は通常有機材料を前駆体とし、不活性ガス雰囲気下で加熱炭素化処理を施すことにより調製される。孔構造の制御された多孔性炭素材料を得る数少ない方法のひとつは、メソポーラスシリカやゼオライトを鋳型として用い、その内部に炭素化原料を浸透させてから炭素化処理を施し、その後鋳型を取り除くという、鋳型炭素法である。鋳型の構造が逆転写されたナノ構造化炭素を得ることができるが、鋳型除去の為にフッ化水素等による処理が必要であるなど、高コスト・高環境負荷であるという難点がある。一方で熱分解法は、炭素化の段階で熱分解により細孔を形成させる方法であり、多孔性炭素を簡便に得ることができるが、孔構造の制御は一般的に困難である。そこで、炭素化原料に有機ナノ～マイクロ構造体を用い、その構造を反映・維持した熱分解炭素化を実現すれば、簡便に構造の制御された多孔性炭素を得ることができると着想した (Figure 1.13)

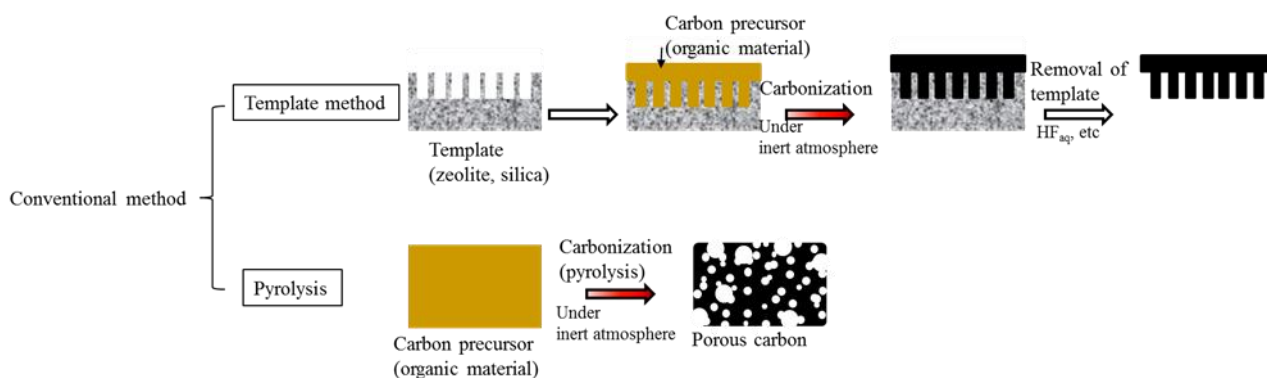


Figure. 1.13. Common strategies for porous carbon materials.

近年、 γ -シクロデキストリン水溶液をシクロデキストリンの貧溶媒であるアセトンに添加すると、シクロデキストリンが筒型に集積したキューブ状結晶が得られることが報告された¹。ナノメートルオーダーではシクロデキストリンが筒型に集積した構造をしており、マイクロメートルオーダーでは立方体形状をしているという興味深い物質であること、シクロデキストリンが反応性の高

い水酸基を有するために化学修飾が可能であること、包接能をもつので応用の幅が広がると期待できること、安全で比較的安価であることから、 γ -シクロデキストリンマイクロキューブを有機前駆体の形状や構造を熱処理後の炭素材料に反映させるための方法を探るための材料として選択した (Figure 1.14)。すなわち、ナノメートルオーダーの構造維持炭素化を実現するためにはマイクロメートルオーダーの形状維持が必要であると考え、マイクロキューブ形状の形状維持炭素化を試みた。

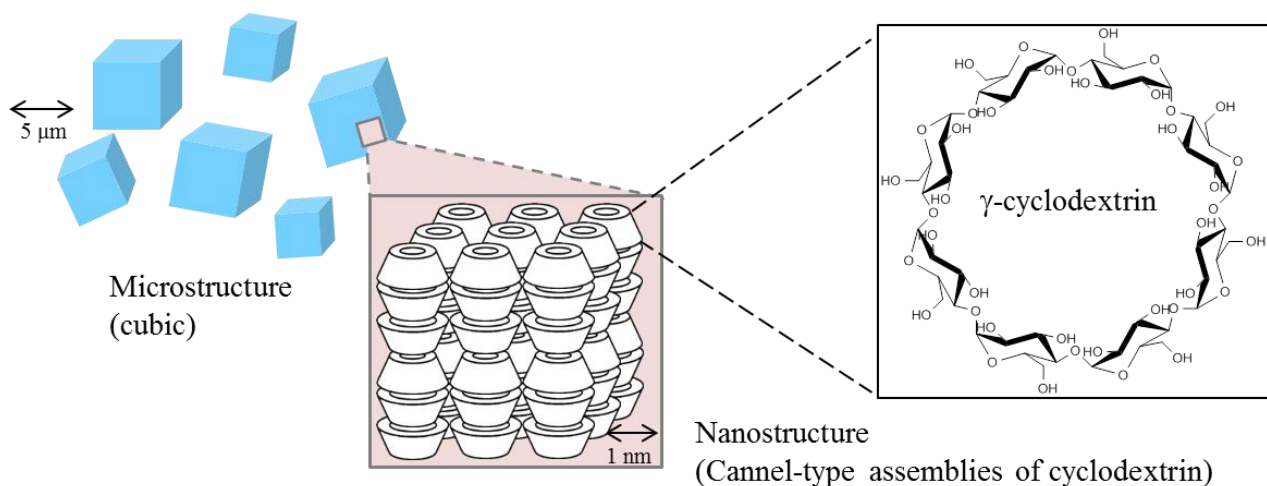


Figure 1.14. Schematic image of γ -cyclodextrin microcube.

第三章の具体的内容は、(1) γ -シクロデキストリンマイクロキューブの調製とその炭素化を行い、形状維持炭素化するため熱重量・示差熱分析や、任意の温度に加熱したマイクロキューブを光学顕微鏡観察結果などの基礎的な情報を集め、次に、 γ -シクロデキストリンマイクロキューブの形状維持炭素化を実現するためには融解を防ぐことが必須であったため (2) シクロデキストリンキューブをヨウ素ドーピング処理および化学的架橋 (ウレタンやエステル化) 処理したのちに形状維持炭素化を種々の条件で検討した。

第一章の参考文献

- 1) Marui, Y.; Kida, T.; Akashi, M. “Facile morphological control of cyclodextrin nano- and microstructures and their unique organogelation ability”, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 282-284.
- 2) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 『岩波 理化学辞典 第4版』, 1987, 岩波書店, ISBN 4-00-080015-9
- 3) Reinitzer, F. “Contributions to the knowledge of cholesterol”, *Liquid Crystals* **1989**, 5, 7-18.
- 4) Harrison, K. J.; Gray, G. W.; Nash, J. A. “New family of nematic liquid crystals for displays”, *Electron. Lett.* **1973**, 9, 543-548.
- 5) Adachi, T.; Saitoh, H.; Yamamura, Y.; Hishida, M.; Ueda, M.; Ito, S.; Saito, K. “Universality of molten state of alkyl chain in liquid-crystalline mesophases: Smectic E phase of 6-alkyl-2-phenylazulene”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 86, 1022-1027.
- 6) Destraea, C.; Tinha, N. H.; Gasparouxa, H.; Maltheteb, J.; Levelut, A. M. “Disc-like mesogens: a classification”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 71, 111-135.
- 7) Ito, S.; Ando, M.; Nomura, A.; Morita, N.; Kabuto, C.; Mukai, H.; Ohta, K.; Kawakami, J.; Yoshizawa, A.; Tajiri, A. “Synthesis and properties of hexakis(6-octyl-2-azulenyl)benzene as a multielectron redox system with liquid crystalline behavior”, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3939-3949.
- 8) Sigaud, G.; Hardouin, F.; Achard, M. F. “A possible polar Smectic A-non-polar Smectic A transition line in a binary system?”, *Phys. Lett.* **1979**, 72A, 24-26.
- 9) Hardouin, F.; Levelut, A. M.; Benattar, J. J.; Sigaud, G. “X-rays investigations of the Smectic A1 - Smectic A2 transition”, *Solid State Commun.* **1980**, 33, 337-340.
- 10) Levelut, A. M.; Tarento, R. J.; Hardouin, F.; Achard, M. F.; Sigaud, G. “Number of S_A phases”, *Phys. Rev. A* **1981**, 24, 2180-2186.
- 11) 液晶便覧編集委員会, 『液晶便覧』, 2000, 丸善, ISBN 4-621-04798-1 C3058
- 12) 社団法人日本化学会, 『液晶の化学 季刊 化学総説 No. 22』, 1994, 学会出版センター, ISBN 4-7622-7761-4
- 13) Maier, W.; Saupe, A. “Eine einfache molecular-statistische theorie der Nematischen kristallinflüssigen phase .1.”, *Z. Naturforsch., A: Astrophys. Phys. Physik. Chem.* **1959**, 14, 882-889.
- 14) Onsager, L.; “The effects of shape on the interaction of colloidal particles” *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, 51, 627-659.
- 15) 岡野光治, 小林駿介, 『液晶 基礎編』, 1985, 培風館, ISBN 4-563-03414-2
- 16) Hird, M.; Toyne, K. J.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Minter, V.; Tuffinb, R. P.; McDonnell, D. G. “Synthesis, mesomorphic behaviour and optical anisotropy of some novel materials for nematic mixtures of high birefringence”, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1731-1743.
- 17) Luckhurst, G. R.; Gray, G. W. “The molecular physics of liquid crystals”, 1979, Academic press, ISBN 0-12-458950-2.
- 18) Funahashi, M.; Hanna, J. “Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenyl-naphthalene liquid crystal.”, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 602-604.
- 19) Villiers, A. *Compt. Rend. Fr. Acad. Sci.* **1891**, 112, 536-538.
- 20) Freudenberg, K.; Blomquist, G.; Ewald, L.; Soff, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, 69, 1258.
- 21) Freudenberg, K.; Cramer, F. *Z. Natureforsch.* **1948**, 3b, 464.
- 22) 寺尾啓二, 小宮山真, 『シクロデキストリンの応用技術』, 2008, シーエムシー出版, ISBN 978-4-7813-0725-1 C3043.
- 23) Mura, P. “Analytical techniques for characterization of cyclodextrin complexes in aqueous solution: A

- review”, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2014**, 101, 238-250.
- 24) Harada, A.; Takahashi, S. “Preparation and properties of cyclodextrin inclusion compounds of organometallic complexes. Ferrocene inclusion compounds.”, *J. Inclusion Phenom.* **1984**, 2, 791-798.
- 25) 原田一明, 『シクロデキストリン超分子の構造化学』, 2000, アイピーシー
- 26) Manor, P. C.; Saenger, W. “Topography of cyclodextrin inclusion complexes. III. Crystal and molecular structure of cyclohexaamylose hexahydrate, the (H₂O)₂ inclusion complex.”, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3630-3639.
- 27) Hingerty, B.; Saenger, W. “Topography of cyclodextrin inclusion complexes. 8. Crystal and molecular structure of the α -cyclodextrin-methanol-pentahydrate complex. Disorder in hydrophobic cage.”, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3357-3365.
- 28) Lindner, K.; Saenger, W. “Crystal and molecular structure of cyclohepta-amylose dodecahydrate”, *Carbohydr. Res.* **1982**, 103-115.
- 29) Harata, K. “The structure of the cyclodextrin complex. XX. Crystal structure of uncomplexed hydrated γ -cyclodextrin”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 2763-2767.
- 30) Harata, K. “The structure of the cyclodextrin complex. IX. The crystal structure of α -cyclodextrin-*m*-nitroaniline (1:1) hexahydrate complex.”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2782-2786.
- 31) Noltemeyer, M.; Saenger, W. “X-ray studies of linear polyiodide chains in α -cyclodextrin channels and a model for the starch-iodine complex.”, *Nature* **1976**, 259, 629-632.
- 32) Ceborska, M.; Asztemborska, M.; Lipkowski, J. “Rare ‘head-to-tail’ arrangement of guest molecules in the inclusion complexes of (+)- and (-)-menthol with β -cyclodextrin.”, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 553, 64-47.
- 33) Paik, Y.; Poliks, B.; Rusa, C. C.; Tonelli, A. E.; Schaefer, J. “Molecular motion of polycarbonate included in γ -cyclodextrin.”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 1271-1282.
- 34) Kamitori, S.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. “Crystal and molecular structures of double macrocyclic inclusion complexes composed of cyclodextrins, crown ethers, and cations.”, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2409-2414.

第二章

液晶性チオフェン誘導体の合成

第二章 液晶性チオフェン誘導体の合成

2. 1 緒言

1977年の白川、Macdiarmid、Heeger らによる化学ドーピングポリアセチレンの電気伝導性の発見¹以来、導電性高分子や共役系高分子に関する研究が広く行われてきた。それらの研究のなかには、物性の異方性や電気伝導度・キャリア移動度の向上を目的に、ポリマーの配向制御を目指した研究がある。1984年、荒谷らはネマチック液晶溶媒を含む触媒溶液を流動させながらアセチレンガスを導入するという方法でポリアセチレンフィルムを合成した²。これにより、ポリアセチレンフィルムの特徴であるフィブリング構造が流動方向に配向したフィルムが得られ、赤外吸収 (IR) スペクトルや電気伝導度の異方性も見出された³。磁場配向させたネマチック液晶中でも同様の合成が行われ、ヨウ素ドーピングにより配向方向と平行の方向に $1.2 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ という、無配向フィルムよりも 20 倍高い電気伝導度が実現された⁴。また、コレステリック液晶中でポリアセチレンを合成することにより、溶媒の配向性を反映して階層的ならせん構造が発達したヘリカルポリアセチレンが 1998 年に赤木らにより発表されている⁵。

以上の例は、不溶・不融のポリアセチレンフィルムの配向を重合時に制御しようとするものである。共役系高分子は剛直な主鎖骨格からなるため、通常は不溶・不融だが、側鎖にアルキル基などの溶解性を高める置換基を導入することにより、有機溶媒への溶解性や熱溶解性を高めることができる。一方で置換基の導入により Highest occupied molecular orbital (HOMO) の準位と Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) の準位間のエネルギーギャップの増大や電気伝導度の著しい低下が起こってしまう⁶。そこで、側鎖に液晶基を有する液晶性共役系高分子は、側鎖置換基の導入により、主鎖も配向させられるといった新たな機能を付与できると期待できることから、研究が行われた。Figure 2.1 に液晶性共役系高分子の概念図を示した。液晶温度での熱処理を施すことにより、主鎖が配向して微視的配向を形成できるだけでなく (Figure 2.1 (b))、電場、磁場、せん断応力などの外力を加えることや配向処理基板を用いることにより、巨視的配向をも実現できる⁷⁻¹¹ (Figure 2.1. (c))。

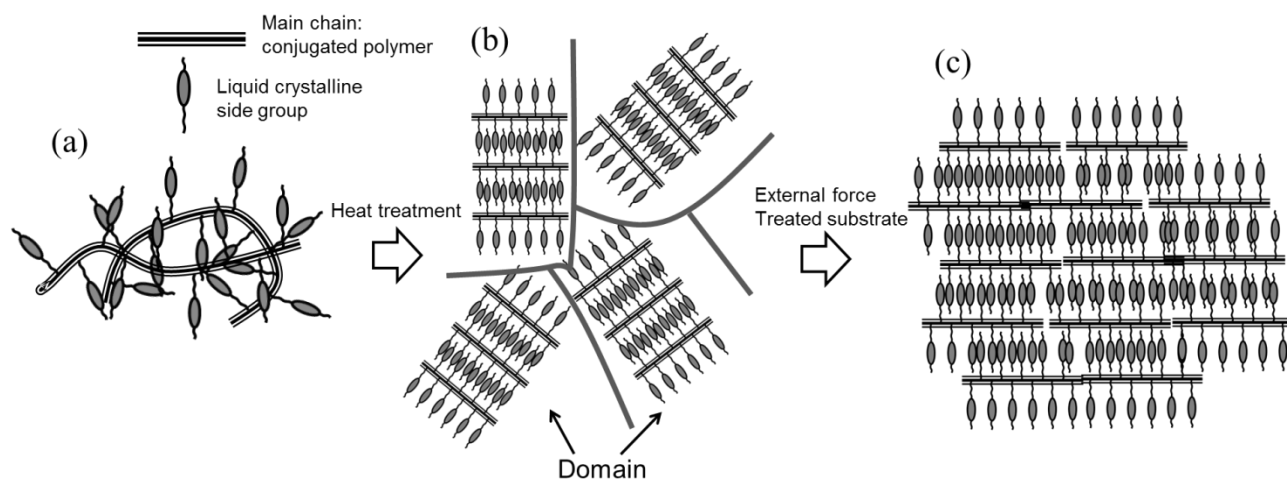


Figure 2.1 Concept of liquid crystalline conjugated polymers.

液晶性共役系高分子に関する研究は 1990 年頃から行われたが、主鎖型液晶性共役系高分子では早くから L. Ruiz ら¹²や L. Yu ら^{13,14}による実現例があるものの、共役系高分子は剛直な主鎖骨格

をもつのでシロキサンなどの柔軟な骨格のポリマーとは異なり側鎖型液晶性の実現は困難であった¹⁵。側鎖型液晶性共役系高分子開発において先行したのはポリアセチレンであり¹⁶、磁場による巨視的配向処理を行った結果、配向方向のヨウ素ドーパ後の電気伝導度が無配向試料のそれより2桁程度向上し、 $1.5 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ を実現したという報告もある¹⁷。しかしながら、無置換ポリアセチレンの電気伝導度と比較すると大きく低下してしまった。かさ高い液晶基の立体障害の影響のために主鎖の共平面性が低下して鎖内での電気伝導性が低下したことや、主鎖間の距離が広がることにより鎖間の電気伝導度も低下したことが原因として考えられる⁶。ポリアセチレンに続き、側鎖型液晶性ポリピロール^{9,18}やポリ(*p*-フェニレンビニレン)^{19,20}などが1995年頃から報告されている(Figure 2.2)。

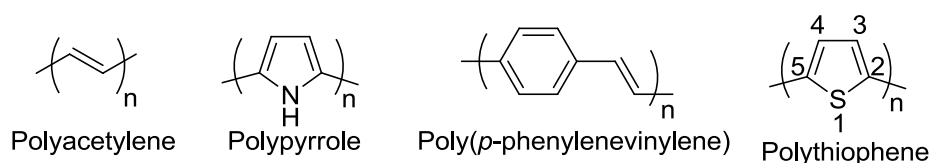


Figure 2.2 Structures of common conjugated polymers.

なかでも期待されたのがポリチオフェン誘導体である(Figure 2.2)。主鎖の共平面性に優れること、安定性が高いことや、発光性を有するため発光素子などへの応用も期待できるためである。側鎖型液晶性ポリチオフェンの開発は、筑波大の白川・赤木・後藤ら^{21,22}や東京理科大の小出ら^{23,24}により牽引された。それらの研究では、電界重合や酸化重合での合成では望ましい2,5位での反応のみではなく、置換基のない4位での反応も起こってしまうために、液晶性の実現が難しいことが示された^{23,25}。一方で2,5位にハロゲンを導入したモノマーを用い、脱ハロゲン縮合重合により2,5位で選択的に重合を行うことが液晶性発現の為に効果的であった。Figure 2.3にこの頃開発された側鎖型液晶性ポリチオフェンの例を示す。チオフェン環の3位に、シアノビフェニルやシクロヘキシルフェニルから成るメソゲンを適当な長さのアルキル・エーテル・エステル基などを有するスペーサーを介して導入した系で液晶性が実現された。2000年代以降にも複数の側鎖型液晶性ポリチオフェンが合成されている。例えば後藤らによる強誘電性液晶基を有するポリチオフェン²⁶、J. W. Brownらによる水素結合により液晶性を発現する液晶基を有するポリチオフェン²⁷、X. Zhaoらによる光異性化機能を有するアゾベンゼン部位をもつポリチオフェン²⁸などの報告がある。

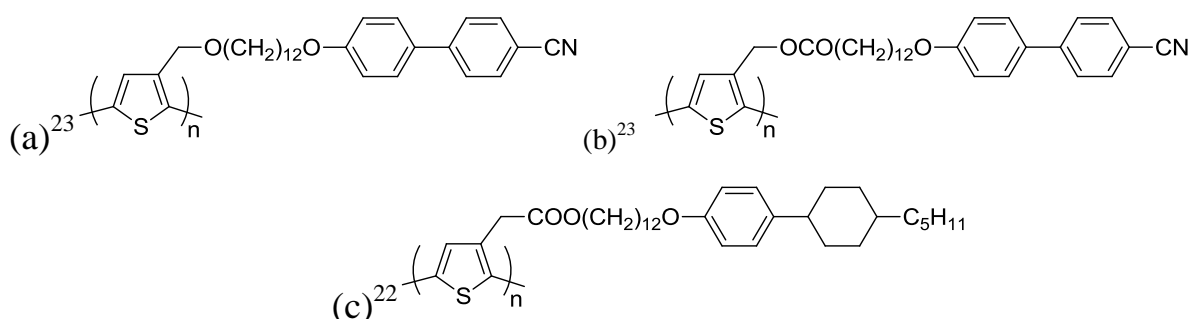


Figure 2.3 Examples of side chain type liquid crystalline polythiophenes reported in 1990s.

共役系高分子の研究が導電性高分子としての応用を目指したものから半導体物質としての応用を目指したものへと移り変わるとともに、側鎖型液晶性ポリチオフェンに関する研究は 2000 年代にはあまり大きな展開を見せず、熱アニールによる Field Effect Transistor (FET) 特性の向上を実現した主鎖型液晶性ポリチオフェン誘導体²⁹⁻³¹に後れをとっている感があった。ところが最近では、3-alkythiophene と液晶基を有するポリチオフェンとのブロックコポリマーを有機薄膜太陽電池素子に応用した例³²やディスコチック液晶である triphenylene 部位を側鎖に持つポリチオフェンで層構造とカラムナー構造を同時に有する配向状態を実現した例³³が報告されるなど、新たな視点から広がりを見せ始めている。

このように、側鎖型液晶性ポリチオフェンの側鎖液晶基にはシアノビフェニルやシクロヘキシルフェニルといった汎用性液晶基が多く用いられてきた。その後強誘電性や光異性化機能といった機能性液晶基をもつ側鎖型液晶性ポリチオフェンも報告されたが、その例は多くない。一方で、近年種々の液晶性有機半導体が報告されており、その特性も向上しつつある³⁴⁻³⁸。液晶性有機半導体は、液晶性を有する有機半導体物質であり、芳香族環からなるメソゲン基の両末端または片末端にアルキル基などの柔軟性部位が結合した構造をしている (Figure 2.4)。その構造から有機溶媒への溶解性をもつものが多いので、真空蒸着よりも低コストなインクジェット法などの wet process での素子作製が可能になることや、結晶性物質よりも柔軟性を有すること、外力や特殊基板による配向が可能であることなどの優位性があることから、研究が行われてきた。そこで本研究では、液晶性有機半導体構造をポリチオフェンの側鎖に導入し、側鎖液晶基自身も有機半導体である新しい側鎖型液晶性ポリチオフェンの開発を目指した (Figure 2.5)。このようなポリマーは、主鎖だけでなく側鎖部位も半導体特性を有するという、従来にない機能をもつと期待できる。そのため将来的には主鎖と側鎖で異なる荷電キャリアが移動するポリマー (Figure 2.6(a)) や、通常異なる半導体層を積層することでしか実現できないエネルギーレベル構造が単一ポリマーで実現できる (Figure 2.6(b)) など、従来にはない全く新しい有機半導体材料への展開が可能になると期待する。

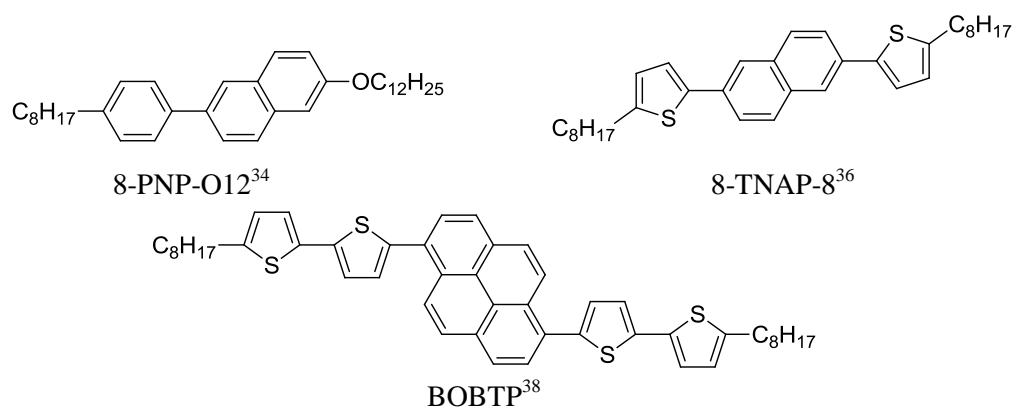


Figure 2.4 Examples of liquid crystalline semiconductors.

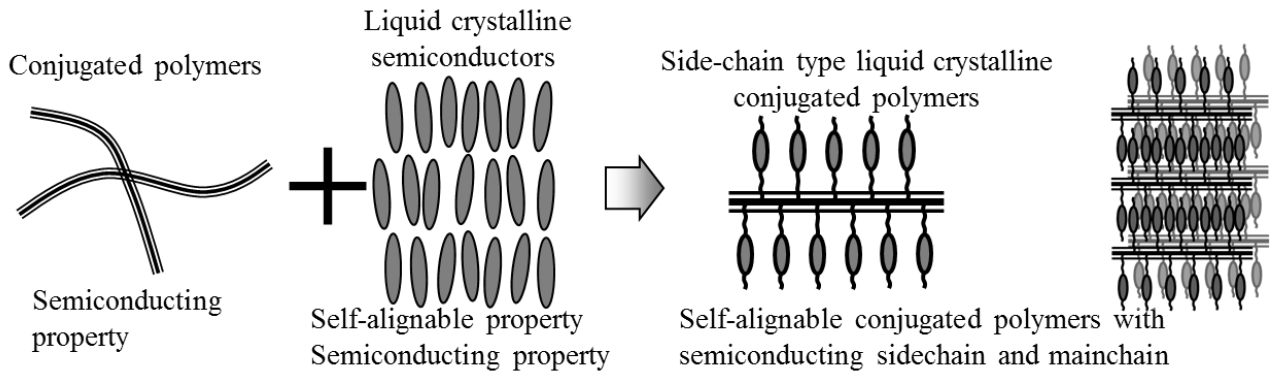


Figure 2.5 Strategy of this study.

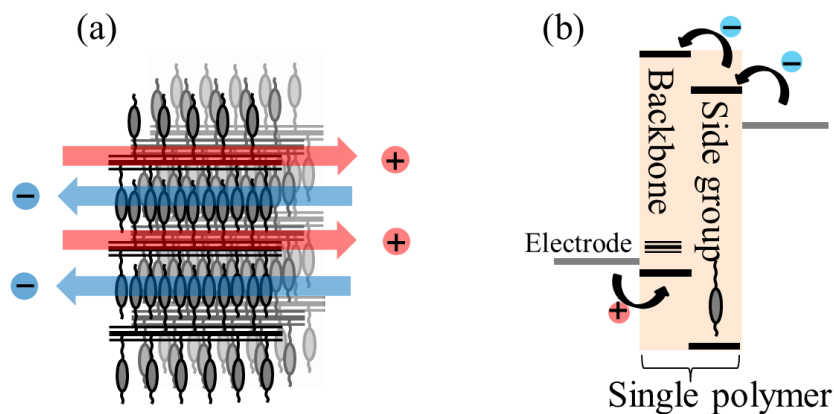


Figure 2.6 Possible advanced functions of liquid crystalline conjugated polymers with semiconducting side chain.

本研究のような側鎖型液晶性共役系高分子の開発では、主鎖と側鎖がともに剛直な構造をもつために分子構造と物性の制御には困難が予想される。そのため側鎖に導入する液晶性有機半導体構造および主鎖の共役系高分子構造は一種類に限定し、分子構造の一部のみが異なる誘導体を合成しそれらの性質を比較することで、理想的な特性を有するポリマーを実現するための分子設計指針を探ることを考えた。本研究では、側鎖に導入する液晶性有機半導体として 2-phenylnaphthalene 構造を選択した。Figure 2.4 に示した 8-PNP-O12 に代表される 2-phenylnaphthalene 誘導体は、バイポーラ性をもつ液晶性有機半導体材料として、舟橋・半那らにより報告されている³⁴。アルキル基の長さにより熱挙動は異なるが、複数のスメクチック液晶相・柔軟性結晶相を示し、様々な温度でキャリア移動度を測定した結果、より秩序性の高い Crystal E (E) などの相でキャリア移動性が高くなることが報告された^{39,40}。Figure 2.6(a)のような秩序だった分子配列状態を実現するために有利だと考えられるスメクチック液晶相・柔軟性結晶相を示すことや、より反応性の高い官能基（シアノ基やエステル基）を含まないこと、比較的収率よく合成が可能であると期待できることから、2-phenylnaphthalene 誘導体を選択した。

また、主鎖の共役系高分子にはポリチオフェンを選択した。ポリチオフェン誘導体は比較的小さな HOMO-LUMO 間エネルギーギャップや優れたキャリア移動性などの特性を有する。近年 FET などへの応用を志向した、様々な構造の共役系高分子が多数開発されているが、それらの大部分にチオフェン部位が含まれている^{41,42} (Figure 2.8)。応用展開への観点から、ポリチオフェンを用いた研究は特に意義深いと考える。

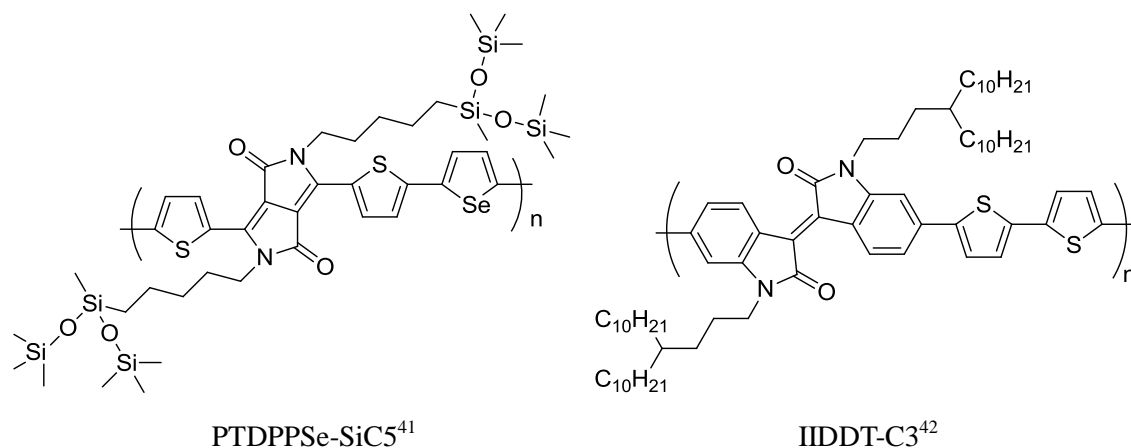


Figure 2.8 Examples of conjugated polymers reported as high performance organic semiconductors.

著者らはこれまでの研究で、2-phenylnaphthalene 部位を有するいくつかのポリチオフェン誘導体を合成・検討した^{43,44}。具体的には、チオフェン環と 2-phenylnaphthalene 部位との間のスペーサーの長さや重合法の違いがポリマー物性に与える影響を調べるために、**P1-A**, **P1-B**, **P2-A**, **P2-B** を合成し、それらの基礎物性を調べた (Figure 2.9)。まず、スペーサーがより長いデカメチレンである 2,5-dibromothiophene 誘導体 **M1** と、スペーサーがより短いヘキサメチレンである 2,5-dibromothiophene 誘導体 **M2** をそれぞれ合成した。3-置換チオフェンの分子構造は非対称形なので、2,5 位での位置選択的重合を行った場合、ポリマー中でのチオフェン環どうしの結合様式は、head-to-tail (H-T), head-to-head (H-H), tail-to-tail (T-T) の三種類ある (Figure 2.10)。Figure 2.11 に示したように、poly(3-alkylthiophene) の場合、head-to-tail 結合の割合 (regioregularity, 立体規則性) がポリマーの物性に大きく影響を与えることが知られているが⁴⁵⁻⁴⁷、これは 3 位の置換基の立体障害の影響が regioregularity の低いポリマーでは大きいので、チオフェン環とチオフェン環とのあいだの結合がねじれ、共役系が広がりにくくなるためと考えられている。そこで、regioregularity の異なるポリマーが得られると期待できる A 法と B 法の二種類の方法で重合を行った。A 法は 0 価の Ni 触媒を用いた山本法⁴⁸ と呼ばれる脱ハロゲン縮合重合であり、2,5 位での位置選択的重合が可能のため、ポリチオフェンや他の共役系高分子の合成に広く用いられる方法である。A 法で合成した poly(3-alkylthiophene) の regioregularity はあまり高くない。一方 B 法は近年確立された Ni 触媒を用いた脱ハロゲン連鎖縮合重合であり、ほぼ head-to-tail のみからなる regioregularity の高い poly(3-alkylthiophene) を得ることができる方法である^{49,50}。**M1** および **M2** をそれぞれ A 法と B 法の二種類の方法で重合した。得られた 4 種類のポリマーはモノマーと重合法の違いにより、**P1-A**, **P1-B**, **P2-A**, **P2-B** とする。A 法により得られたポリマーの regioregularity はともに 30% 程度であり、常温の chloroform によく溶解した。一方 B 法により得られたポリマーの regioregularity は 90% 程度と高かったが、高温の chlorobenzene や *o*-dichlorobenzene にのみ溶解する難溶性ポリマーであった。紫外

可視 (UV-vis) 吸収スペクトルを測定した結果、**P1-A**, **P1-B**, **P2-A**, **P2-B** の主鎖由来の吸収極大波長はそれぞれ 387, 444, 381, 439 nm であり、A 法により得られたポリマーと比較して 57 nm 程度長波長であった。示差走査熱量測定 (Differential Scanning calorimetry, DSC) および偏光顕微鏡観察

(Polarized optical microscopy, POM) により、**P1-A** は昇温・冷却過程共に明瞭なスメクチック液晶相を示すポリマーであることが確かめられたが、**P2-A** は液晶ドメインが部分的にのみ広がり、**P1-B** や **P2-B** は明瞭な液晶相を示さなかった。

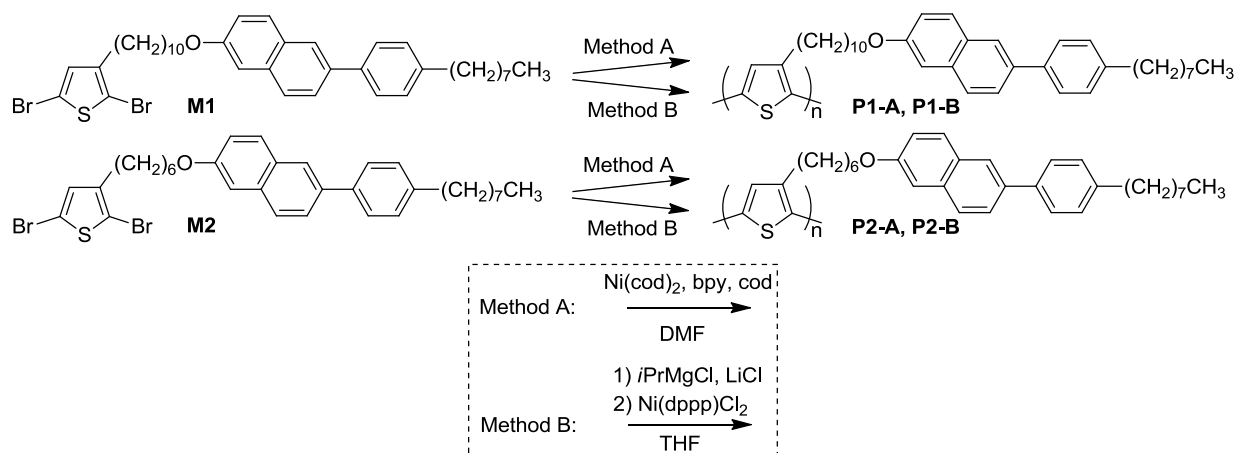


Figure 2.9 Synthetic pathways and structures of **P1-A**, **P1-B**, **P2-A**, and **P2-B**.

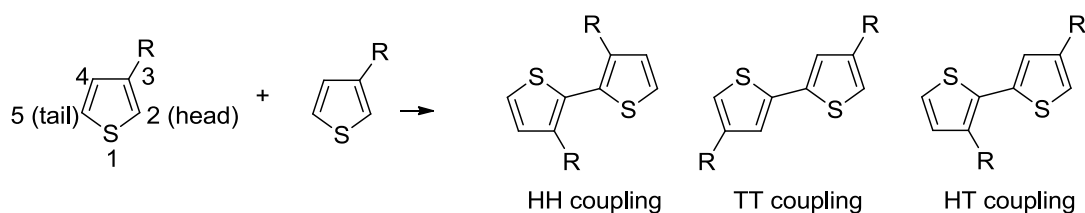


Figure 2.10 Conformations of 3-substituted thiophene dimer.

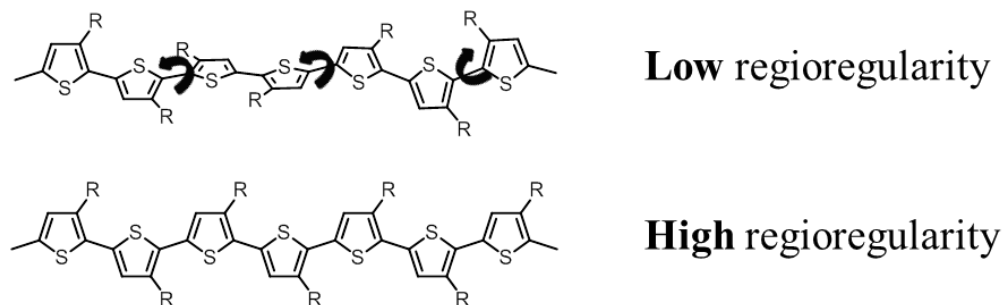


Figure 2.11 Models of poly(3-substituted thiophene) with high and low regioregularity.

以上、これまでの研究では、regioregularity の高いポリマーは regioregularity の低いポリマーと比較して有機溶媒への溶解性が低く、主鎖由来の吸収波長が長波長であり、液晶相を発現しづらいことがわかった。また、スペーサー長で比較すると、スペーサーがより長いものが液晶性発現に有利であることがわかった。regioregularity の高い poly(3-alkylthiophene) は低いポリマーと比較して半導体特性に優れることが知られており^{45,46}、有機半導体としての応用を考えた場合は regioregularity の高いポリマーのほうが有利であると予想できる。ところがこれまでは溶解性が低く（溶解性が低いことは素子評価を含む物性評価に著しく不利である）液晶性にも劣るポリマーのみが得られているので、本研究では分子構造と物性との相関をより詳しく調べて側鎖型液晶性ポリチオフェンの物性制御のための指針を探るとともに regioregularity が高くかつ溶解性も優れるポリマーの開発を試みた。

本研究で合成したポリマーを Figure 2.12 に示した。また、P1-A および P1-B を比較対象として、これらのポリマーと物性を比較した。以上で述べたように、P1-A は優れた液晶性を示したので、2-phenylnaphthalene 構造の部分構造である naphthalene や biphenyl を側鎖に有し、2-phenylnaphthalene 部位以外は P1 と同一構造であるポリマー、poly{3-[10-(6-octylnaphthalene-2-yloxy)-decyl]-thiophene-2,5-diyl} (P3-A, P3-B) と poly{3-[10-(4'-octylbiphenyl-4-yloxy)-decyl]-thiophene-2,5-diyl} (P4-A, P4-B) を合成した。また一方でチオフェン環と 2-phenylnaphthalene 部位との間のスペーサー構造の違いが物性に与える影響を調べるために、スペーサー長は同一であるがチオフェン環に最も近い-CH₂-が-O-に替わったような構造である poly(3-{9-[6-(4-octylphenyl)-naphthalene-2-yloxy]-nonoxy}thiophene-2,5-diyl) (P5-A, P5-B) を合成した。P1-A の 2-phenylnaphthalene 部位の naphthalene と benzene の向きが変わると液晶性にどのような影響があるのかを調べるために、P1 の naphthalene と benzene が入れ替わった構造の poly(3-{10-[4-(6-octyl-2-naphthyl)phenyloxy]-decyl}thiophene-2,5-diyl) (P6-A, P6-B) を合成した。また、ポリマーの溶解性の向上や相転移温度の低下を目的に、2-phenylnaphthalene 部位にフッ素基を有するポリマー poly(3-{10-[2-fluoro-4-(6-octyl-2-naphthyl)-phenyloxy]-decyl}thiophene-2,5-diyl) (P7-A, P7-B) と側鎖の末端部位に枝分かれアルキル基を有する二種類のポリマー Poly[3-(10-{6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]-naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene-2,5-diyl] (P8-A, P8-B) と Poly[3-(10-{6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]-naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene-2,5-diyl] (P9-A, P9-B) を合成した。また、3 位に 2-phenylnaphthalene 部位を有するチオフェン誘導体と 3-alkylthiophene との共重合体を B 法により合成し、3-alkylthiophene の効果で溶解性を向上できるかどうかを調べた。さらに、3 位の置換基がポリマーの物性に与える影響をより詳しく調べるためには側鎖部分のみの場合にどのような挙動を示すのかを知る必要があると考え、モデル化合物 2-(4-octylphenyl)-6-decyloxynaphthalene (Model1)、2-decyloxy-6-octylnaphthalene (Model3)、4-dodecyloxy-4'-octylbiphenyl (Model4)、2-(4-decyloxyphenyl)-6-octylnaphthalene (Model6)、2-(4-decyloxy-3-fluorophenyl)-6-octylnaphthalene (Model7)、2-decyloxy-6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]-naphthalene (Model8)、2-decyloxy-6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]naphthalene (Model9) を合成し、その熱挙動を調査した。

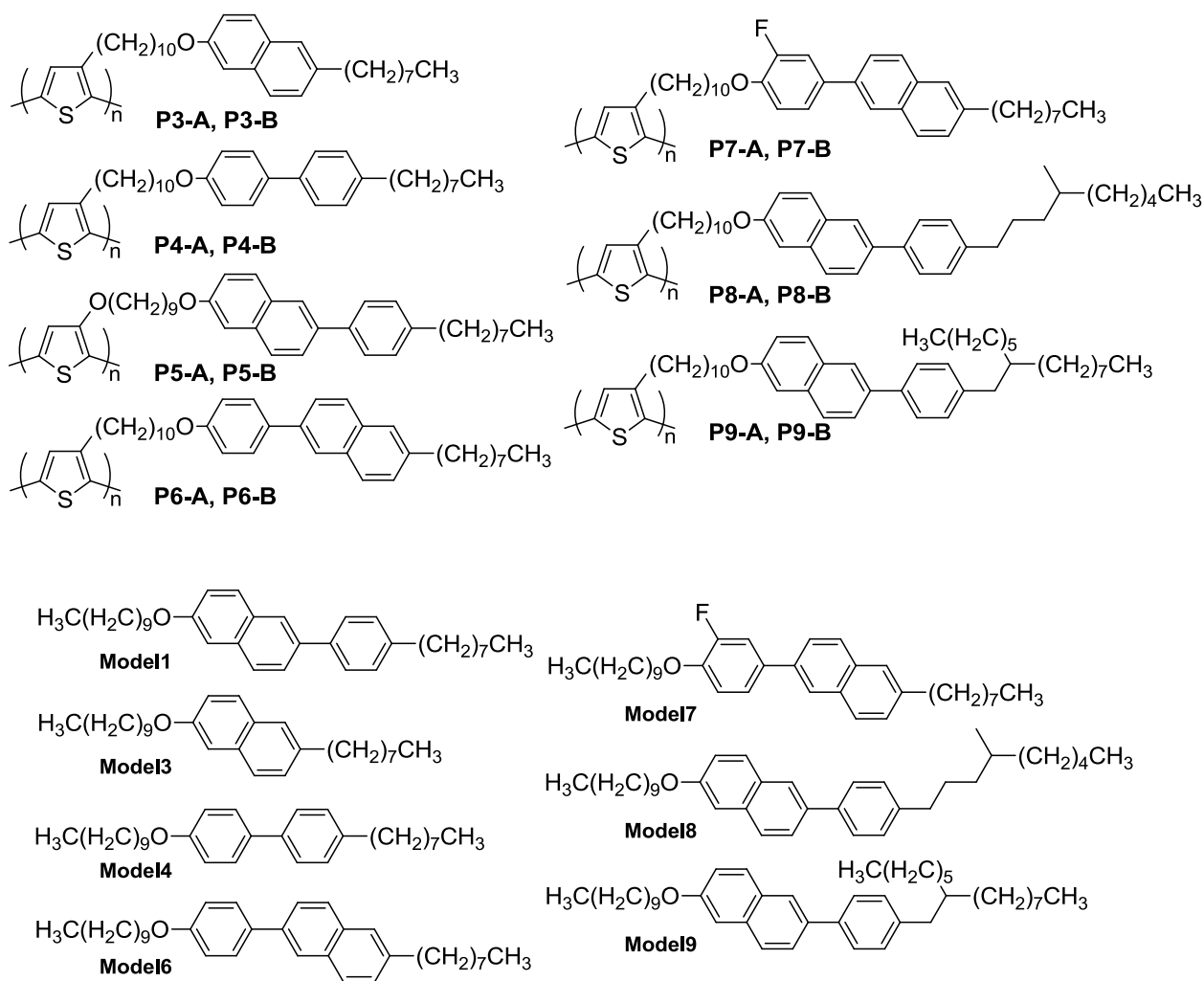


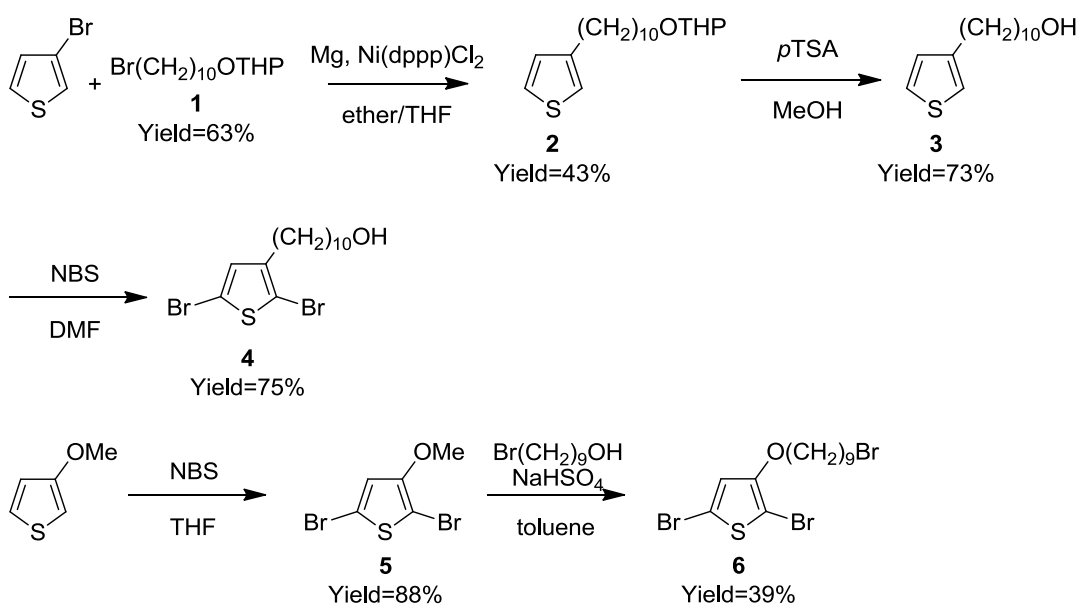
Figure 2.12 Polymers and model compounds synthesized in this study.

2. 2 結果と考察

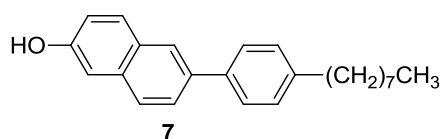
2. 2. 1 合成

Scheme 1~Scheme 8 に中間体の合成経路を、Scheme 9 にモノマーの構造と合成経路を、Scheme 10 に合成したポリマーの構造と合成法を、Scheme 11 に合成したモデル化合物の構造と合成法を示した。poly(3-{10-[6-(4-octylphenyl)naphthalene-2-yloxy]decyl}thiophene-2,5-diyl) (**P1-A, P1-B**) は既報^{43,44}に記したものと同一ポリマーであり、これらと今回合成したポリマーの物性とを比較する。モノマー-2,5-dibromo-3-{10-[6-(4-octylphenyl)naphthalene-2-yloxy]decyl}thiophene (**M1**), 2,5-dibromo-3-[10-(6-octylnaphthalene-2-yloxy)decyl]thiophene (**M3**), 2,5-dibromo-3-[10-(4-octylbiphenyl-4'-yloxy)decyl]thiophene (**M4**), 2,5-dibromo-3-{10-[4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl}-thiophene (**M6**), 2,5-dibromo-3-{10-[2-fluoro-4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl}thiophene (**M7**), 2,5-dibromo-3-(10-{6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene (**M8**), 2,5-dibromo-3-(10-{6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene (**M9**) は、2,5-dibromo-3-thiophenedecanol (**3**) とヒドロキシ基を有する 2-phenylnaphthalene, naphthalene や

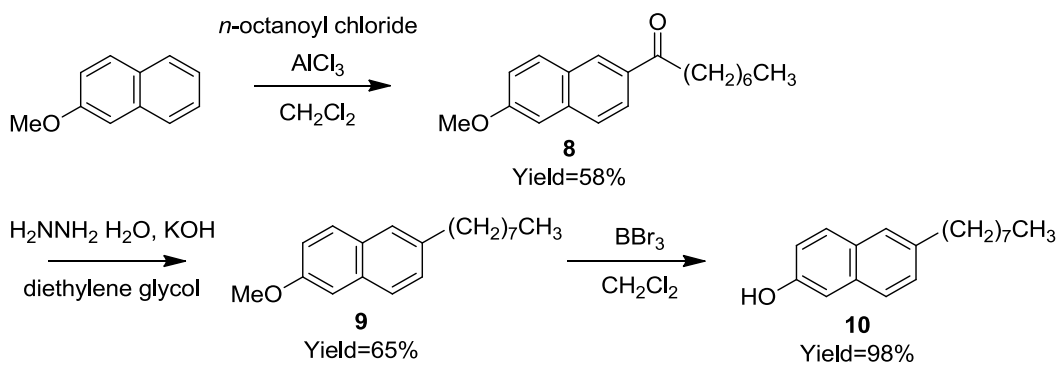
biphenyl 誘導体 2-hydroxy-6-(4-octylphenyl)naphthalene (**7**), 2-hydroxy-6-octylnaphthalene (**10**), 4-hydroxy-4'-octylbiphenyl (**13**), 2-(4-hydroxyphenyl)-6-octylnaphthalene (**17**), 2-(3-fluoro-4-hydroxyphenyl)-6-actylnaphthalene (**19**), 2-[4-(4-methylnonyl)phenyl]-6-hydroxynaphthalene (**26**), 2-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]-6-hydroxynaphthalene (**33**) とを光延反応⁵¹により結合して得た。**3**は Kumada-Tamao-Corriu cross coupling⁵²や *N*-bromosuccinimide (NBS) を用いた臭素化により合成した。**7**、**10**、**13**、**17**、**19**、**26**、**33**は Friedel-Crafts acylation や Wolff-Kishner reduction または triethylsilane を用いた還元反応⁵³、Suzuki-Miyaura cross coupling⁵⁴などにより合成した。Williamson 法により 2,5-dibromo-3-(9-bromononyloxy)thiophene (**6**) と **7** を結合して **M5** を得た。重合はそれぞれ二種類の方法、*N,N*-dimethylformamide (DMF)中 bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (Ni(cod)₂)と 2,2'-bipyridyl を用いた山本法 (A 法) と tetrahydrofuran (THF) 中 Grignard 試薬と [1,3-bis(diphenylphosphino)propane]-nickel(II) dichloride (Ni(dppp)Cl₂)を用いた連鎖縮合重合 (B 法) により行った。ポリマー略称の末尾の A, B は重合方法を表す。B 法は regioregularity の高い poly(3-alkylthiophene)を得ることのできる方法である。モデル化合物 **Model1**, **Model3**, **Model4**, **Model6**, **Model7**, **Model8**, **Model9** はそれぞれ **7**, **10**, **13**, **17**, **19**, **26**, **33** のヒドロキシ基に 1-bromodecane を用いて Williamson 法により decyloxy 基を導入することにより得た。



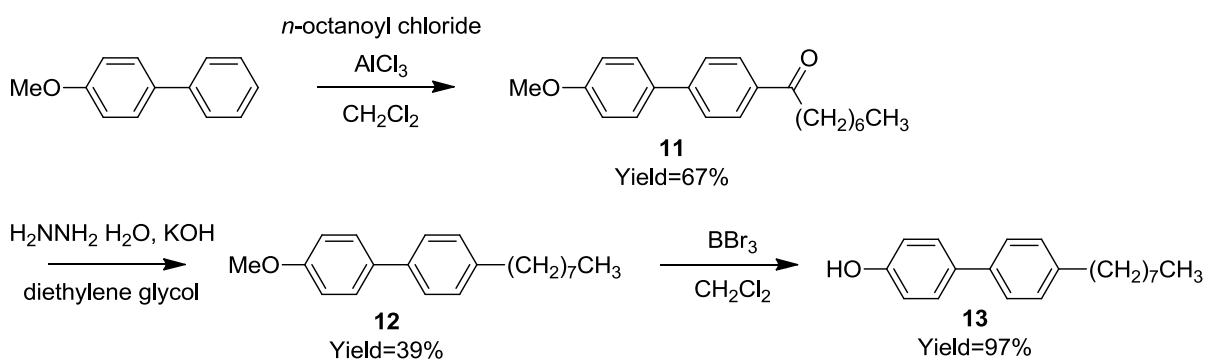
Scheme 1 Pathways for syntheses of thiophene derivatives **4** and **6**.



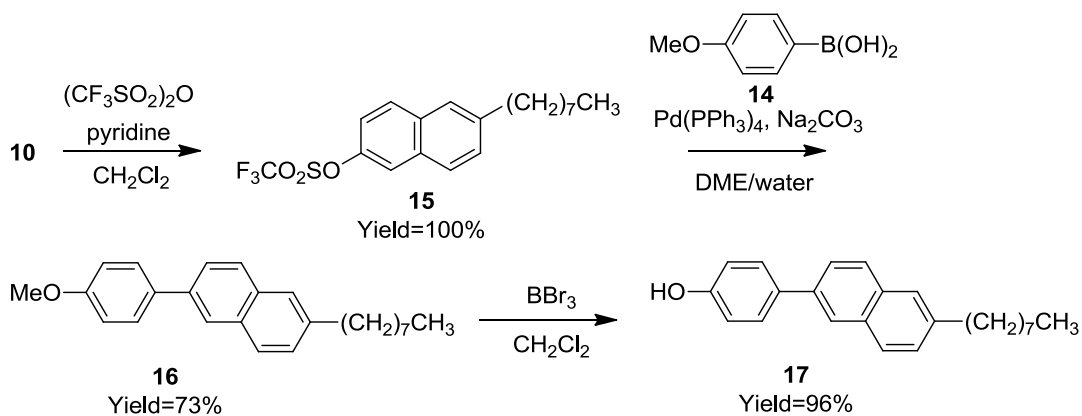
Scheme 2 Structure of a 2-phenylnaphthalene derivative **7**.



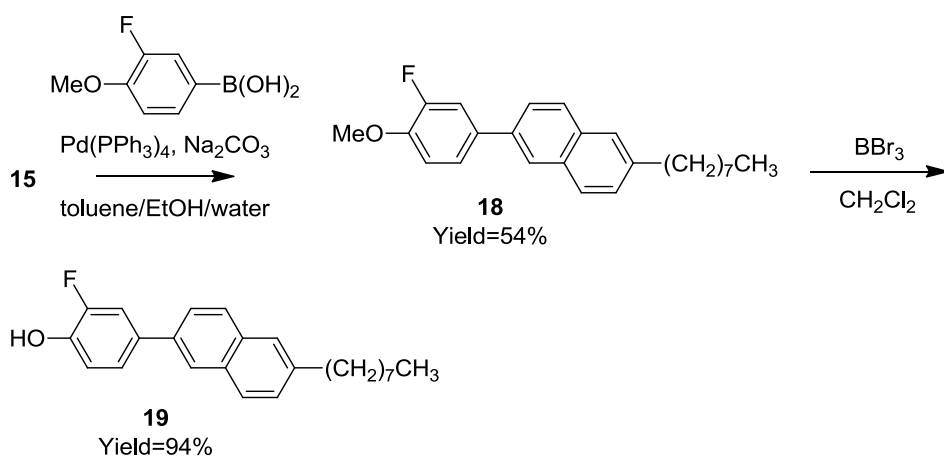
Scheme 3 Pathways for syntheses of a naphthalene derivative **10**.



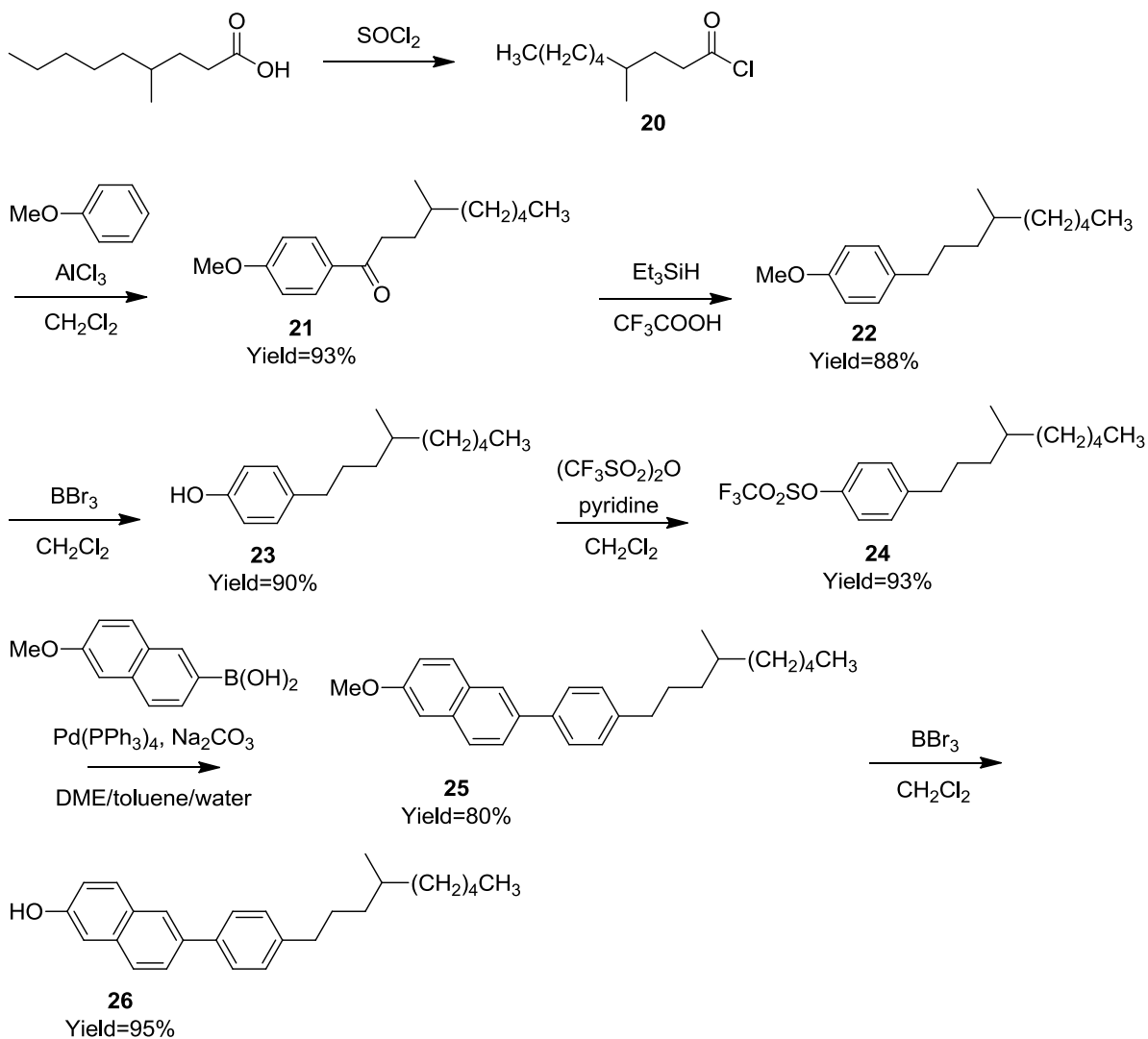
Scheme 4 Pathways for syntheses of a biphenyl derivative **13**.



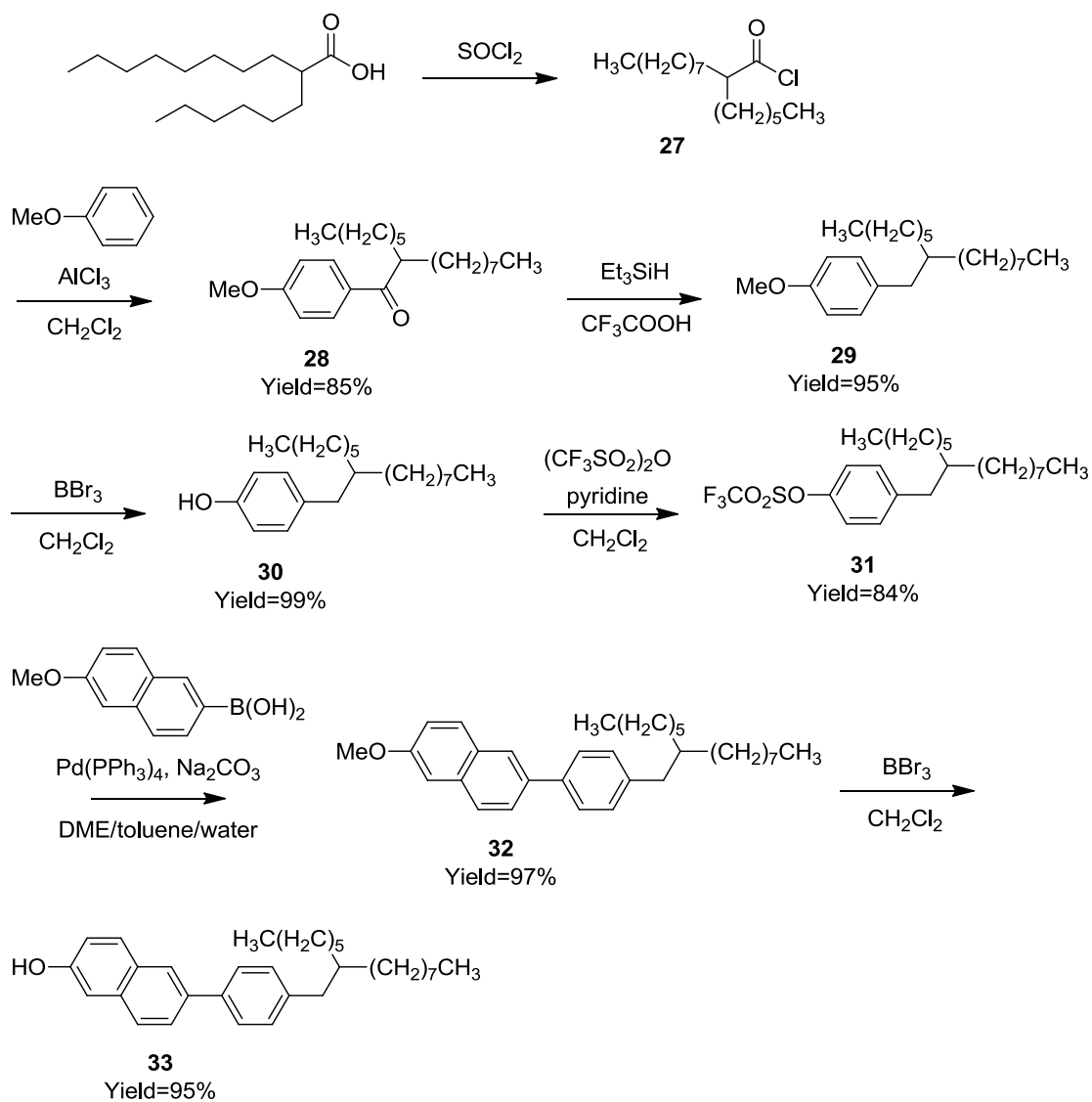
Scheme 5 Pathways for syntheses of a 2-phenylnaphthalene derivative **17**.



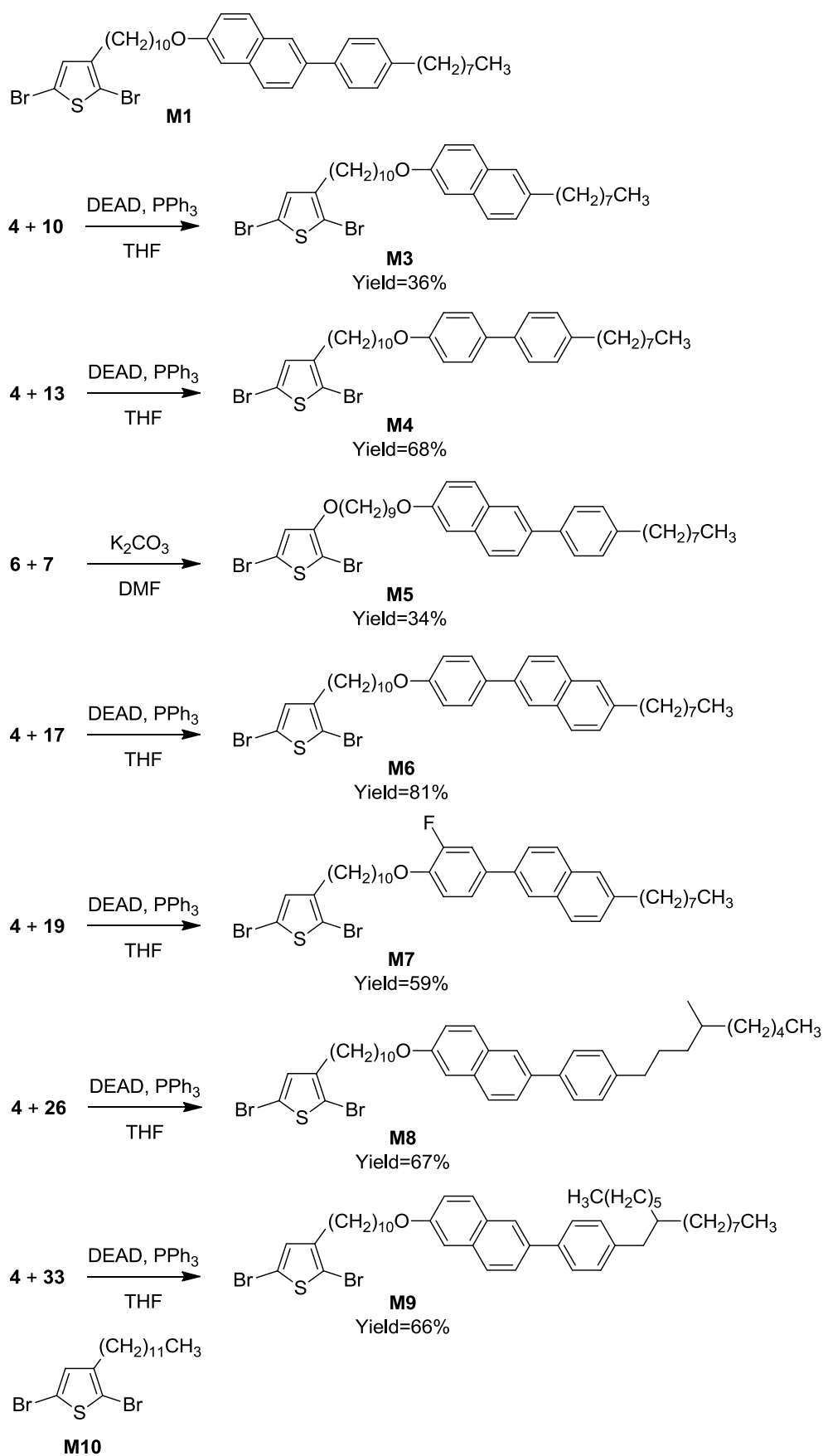
Scheme 6 Pathways for syntheses of a 2-phenylnaphthalene derivative **19**.



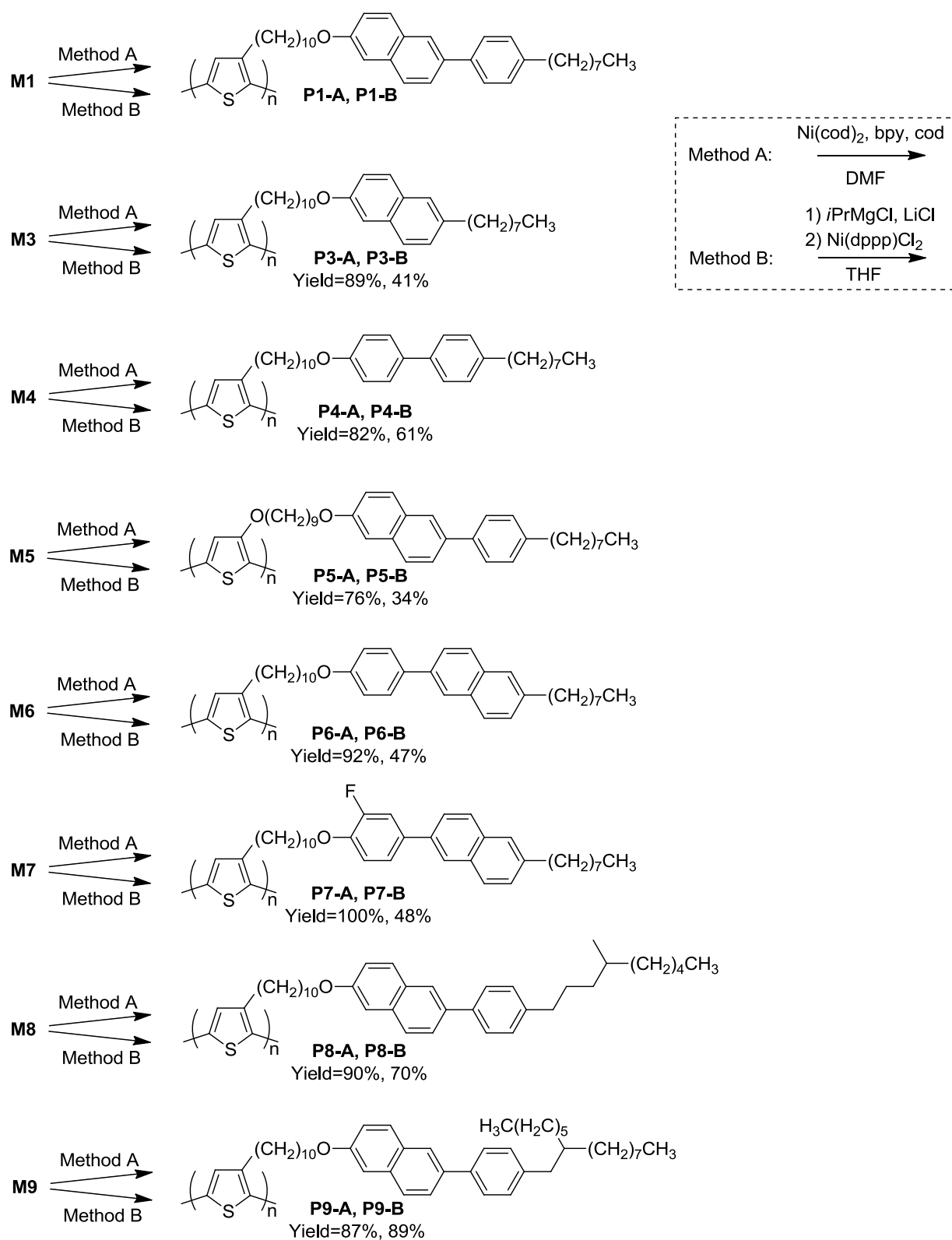
Scheme 7 Pathways for syntheses of a 2-phenylnaphthalene derivative **26**.



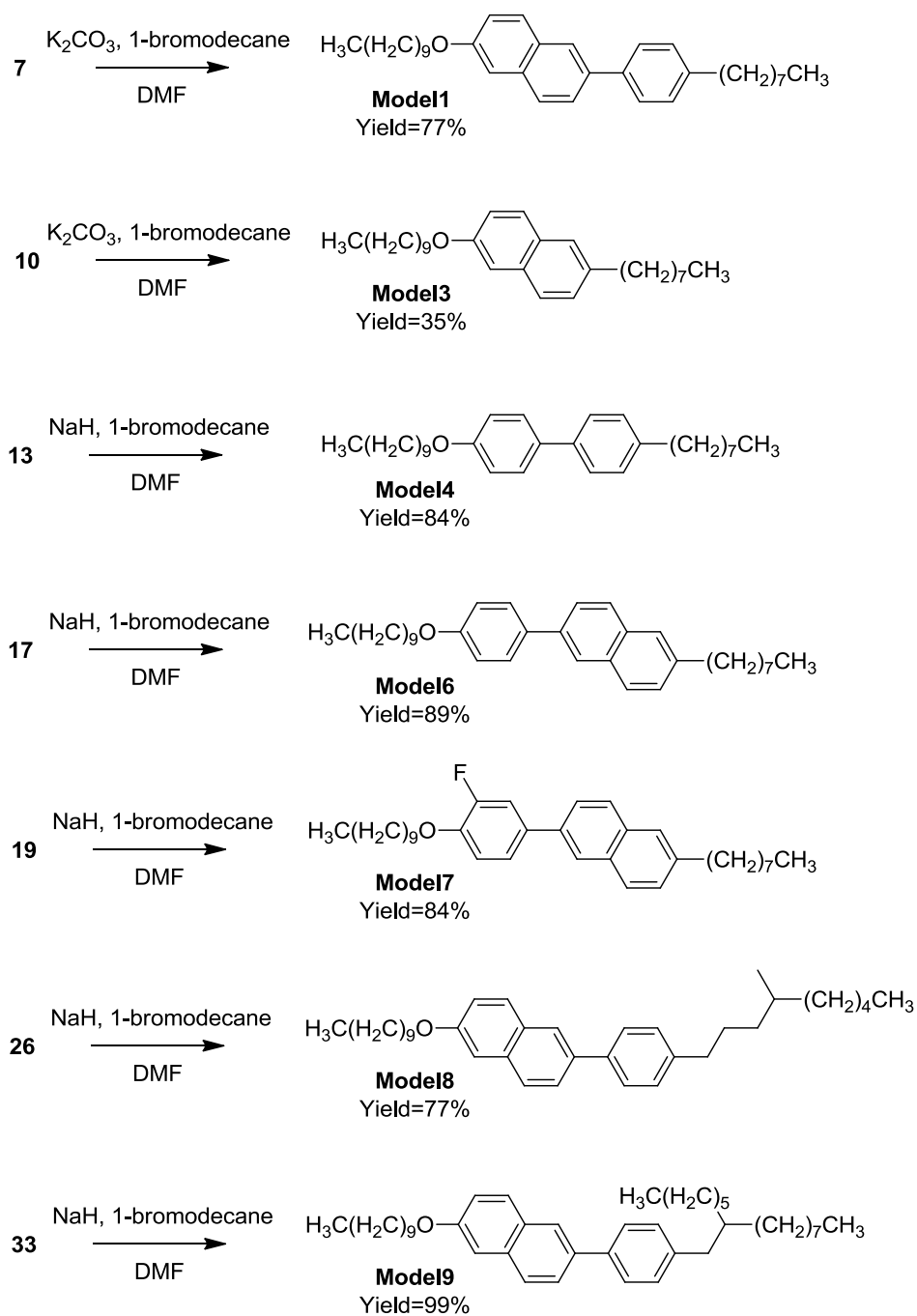
Scheme 8 Pathways for syntheses of a 2-phenylnaphthalene derivative **33**.



Scheme 9 Pathways for syntheses of monomers.

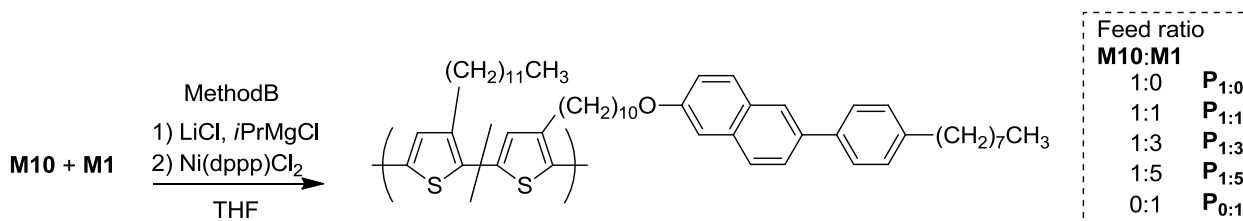


Scheme 10 Pathways for syntheses of polythiophene derivatives.



Scheme 11 Pathways for syntheses of model compounds.

また、B 法により合成した **regioregularity** の高いポリチオフェンの特徴を保ったまま 3 位に 2-phenylnaphthalene 部位を有するポリチオフェンの溶解性を向上させる目的で、2,5-dibromo-3-dodecylthiophene (**M10**) と **M1** のランダムコポリマーを B 法により合成した。反応仕込みモル比は 1:0, 1:1, 1:3, 1:5 で行った。得られたポリマーを反応仕込みモル比により **P1:0**, **P1:1**, **P1:3**, **P1:5** とする。**M1** のホモポリマーである **P0:1** は **P1-B** と同一であるが、これらと比較する際は便宜上 **P0:1** とする。



Scheme 12 Pathways for syntheses of polythiophene random copolymers.

2. 2. 2 一般的性質

・ホモポリマーの溶解性

A 法により得られたポリマーは全て chloroform や THF によく溶解した。B 法により得られたポリマーは溶解性の悪いものが多く、特に **P1-B**, **P4-B**, **P5-B**, **P6-B** は 100 °C 以上に加熱した高沸点溶媒 (chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene (ODB)) にのみ溶解した。**P3-B** や **P7-B**, **P8-B** は沸点 (61 °C) まで加熱した chloroform に溶解した。**P9-B** は常温で chloroform によく溶解した。B 法により重合したポリマーは A 法により重合したポリマーより **regioregularity** が高いので側鎖置換基の立体障害の影響が小さく、主鎖の共平面性が高いと予想される。そのため B 法により重合したポリマーでは A 法のものと比較して主鎖の剛直性や主鎖間や側鎖間の相互作用が格段に大きく、有機溶媒への溶解性が低下したものと考えられる。側鎖がアルキル基のみである poly(3-alkylthiophene) の場合は、側鎖の長さが hexyl 以上であれば **regioregularity** の高いポリマーであっても溶解する⁵⁵。今回側鎖の末端部位は octyl 以上のアルキル基であることと考へ併せると、側鎖の液晶基どうしの相互作用が溶解性低下の大きな要因となっていると考えられる。側鎖のメソゲン基が 2-phenylnaphthalene よりも小さい naphthalene や biphenyl である **P3-B**, **P4-B** でも溶解性が低下したので、 π 共役系部位は小さくても溶解性低下につながってしまうと考えられる。一方、2-phenylnaphthalene 部位にフッ素基を有する **P7-B** はフッ素基のない **P6-B** よりも溶解性が向上し、沸点に加熱した chloroform にある程度溶解した。相互作用の強い 2-phenylnaphthalene 部位に立体障害のある置換基を導入することは溶解性向上に有効であると示唆される。枝分かれのあるアルキル基を側鎖に導入することは、共役系高分子の溶解性を高めるために非常によく用いられる手段であり、枝分かれのあるアルキル基をもつ **P8-B** と **P9-B** は **P1-B** よりも溶解性が向上した。特に、長い枝分かれをもつ側鎖を導入した **P9-B** は常温の chloroform に対しても優れた溶解性を発揮した。枝分かれが小さい **P8-B** は **P9-B** よりも溶解性が低いものの、加熱した chloroform に溶解させることができた。

・ランダムコポリマーの溶解性

Figure 2.13はランダムコポリマー1.0 mgを1.0 mlのchloroformに溶解させた様子の写真である。**P_{1:0}**, **P_{1:1}**, **P_{1:3}**, **P_{1:5}**, **P_{0:1}**は溶解すると橙黄色の溶液となる。3-dodecylthiophene のホモポリマーである**P_{1:0}**は室温でよく溶解するが、**P_{0:1}**は60 °Cに加熱しても完全には溶解しない。**P_{1:1}**, **P_{1:3}**, **P_{1:5}**は3-alkylthiopheneの割合が高くなるほど溶解性が向上し、**P_{1:5}**と**P_{1:3}**はそれぞれ60 °C、40 °Cで溶解した。3-alkylthiopheneと2-phenylnaphthalene部位を有するチオフェンの比が1:1である**P_{1:1}**は室温で溶解させることができた。2-phenylnaphthalene部位を有するチオフェン誘導体を3-alkylthiopheneと共重合化させることはregioregularityが高く、2-phenylnaphthalene部位を有するポリチオフェン誘導体の有機溶媒への溶解性を向上させるために効果的であることが示された。

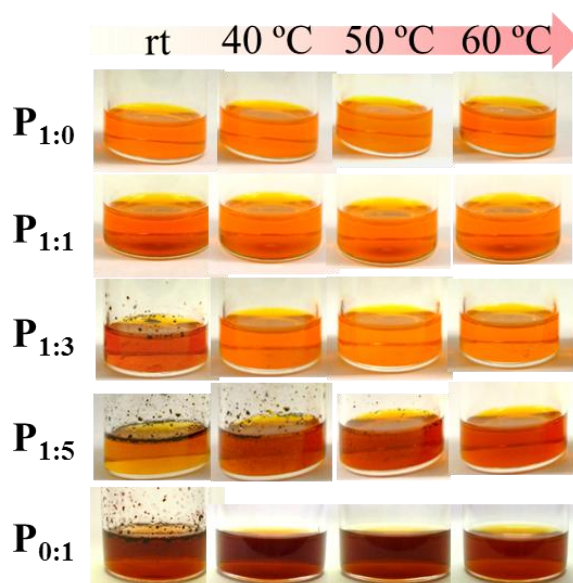


Figure 2.13 Pictures of polymer solutions 1.0 mg/ 1.0 ml in chloroform.

・ホモポリマーの regioregularity

合成したホモポリマーの regioregularity を ¹H NMR スペクトルから算出した。Figure 2.14 に拡大した ¹H NMR スペクトルと、**P3** を例としたポリマーの化学構造を示す。Poly(3-alkylthiophene)の regioregularity は、チオフェン環に隣接しているメチレン基 (Figure 2.14 の A) の ¹H NMR スペクトルから算出できる。このメチレン基のケミカルシフトが H-T (2.8 ppm, Figure 2.14 では赤色で示した) と H-H (2.58 ppm, 青色で示した) で異なる⁵⁵ことから、それらのピーク面積から算出する。**P3-A**, **P3-B**, **P4-B**, **P7-A**, **P7-B**, **P8-A**, **P8-B**, **P9-A**, **P9-B**は CDCl₃ 中 600MHz でのスペクトルから、**P6-A**は CDCl₃ 中 400MHz でのスペクトルから、**P5-B**は chlorobenzene-d₅ 中 600MHz でのスペクトルから求めた。本研究で合成したポリマーはこの領域に Figure 2.14 で B と示した位置のメチレン由来のピーク (Figure 2.14 では矢印で示した) が重なってしまっているため、メチレン B の寄与分を差し引くことにより算出した。ポリマーや溶媒により多少異なるが、おおむね 2.65-2.90 ppm を H-T 結合由来と考えて計算した。A の位置が酸素である **P5-B** についても同様に、チオフェン環に最も近いメチレン基由来のスペクトルから計算した。その結果を Table 2.1 に示す。なお、**P4-A** の regioregularity は B の位置由来の成分との分離が困難であったため算出できなかった。

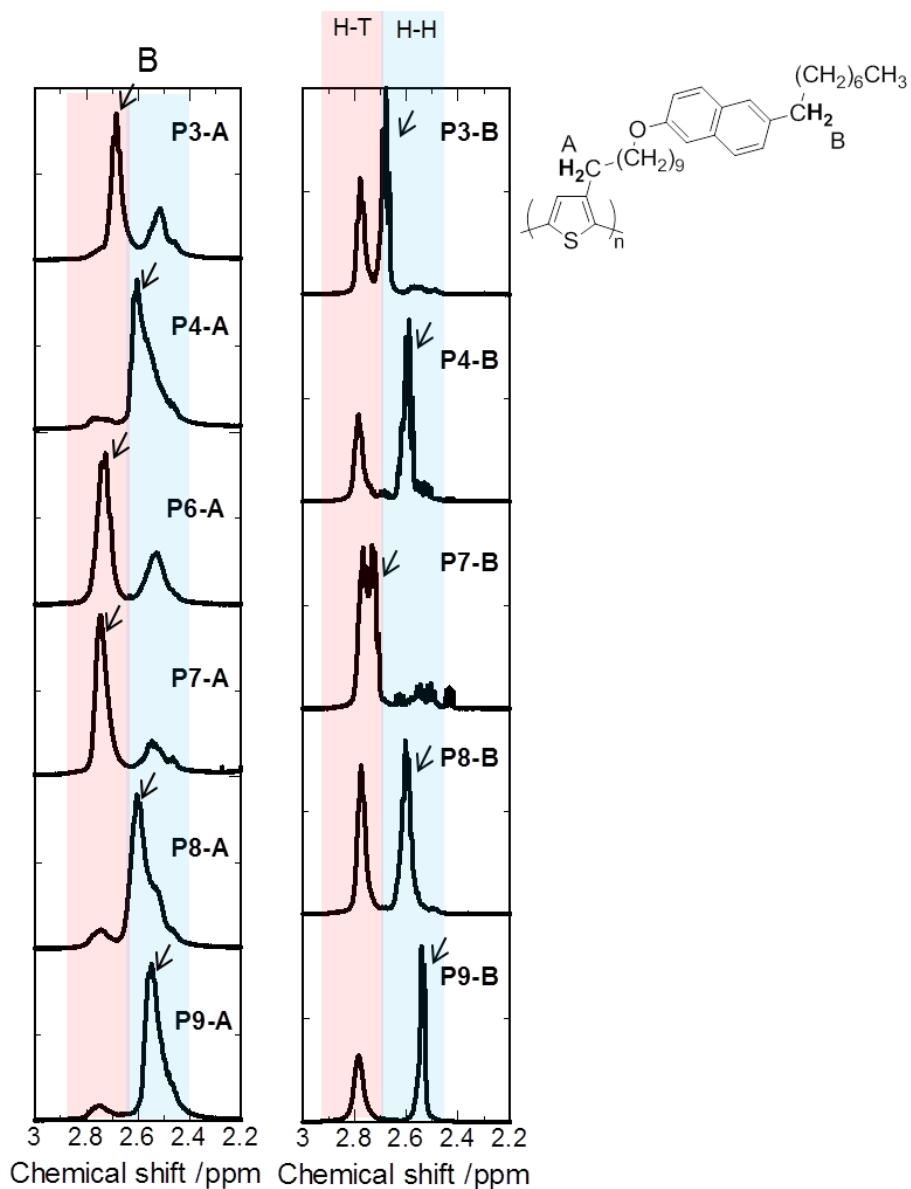


Figure 2.14 ^1H NMR spectra of polymers in the range of 2.2-3.0 ppm. Signals from methylene B were indicated by arrows.

Table 2.1 Regioregularities of polymers estimated by ^1H NMR spectra.

Polymer	Regioregularity (%)	Polymer	Regioregularity (%)
P1-A	30 ^a	P1-B	88
P3-A	29 ^a	P3-B	98
P4-A		P4-B	90 ^a
P5-A	23	P5-B	86 ^a
P6-A	28 ^a	P6-B	
P7-A	32 ^a	P7-B	91
P8-A	32 ^a	P8-B	98
P9-A	27 ^a	P9-B	92 ^a

^a Contributions of terminal groups were not considered.

A 法により重合したポリマーは全て regioregularity が 30%前後であり、B 法により重合したポリマーの regioregularity は 86%以上と高かった。ポリマー末端部位のメチレン A は H-H 由来のものより高磁場側にピークをもつ⁵⁶ので、それを除外して regioregularity を計算すると、より正確な値を算出することができる。しかし、A 法により重合したポリマーと、**P4-B, P5-B, P9-B** では分離が困難であったために末端由来を H-H 由来に含めた積分値から regioregularity を算出した。そのためそれらのポリマーでは実際よりもやや低く計算されていると考えられる。また、溶解性が低く、THF 中での重合の過程でポリマーが析出してしまったもの（たとえば **P1-B, P4-B, P5-B, P7-B**）では regioregularity が期待される値（95%以上）よりも低い傾向がある。B 法による重合では、重合初期に生ずる dimer は必ず TT 結合である^{49,50}ので相対的に末端部位の寄与が大きくなり、regioregularity があまり高くならなかったものと考えられる。

・ホモポリマーの分子量

THF を移動相とし、ポリスチレンを基準とした Gel Permeation Chromatography (GPC)により測定したホモポリマーの数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 分散度 (M_w/M_n)、 M_n から求めた重合度 (dp)、ポリマーの溶解性を Table 2.2 にまとめた。溶解性の悪いポリマーは可溶部のみ測定した。A 法により重合したポリマーの分子量は 6~12 kg mol⁻¹であった。B 法により重合したポリマーは 7.5~27 kg mol⁻¹であり、溶解性の高い **P9-B** は分子量・重合度共に最も高かった。重合は THF を溶媒とし、室温で行っており、**P9-B** 以外の多くのポリマーでは重合過程で析出する様子が観察された。ポリマーの溶解性を高め、析出を防げれば十分にモノマーが消費され、高分子量のポリマーが得られることが示された。

Table 2.2 Polymerization results.

Polymer	M_n^a /kg mol ⁻¹	M_w^a /kg mol ⁻¹	M_w/M_n^a	dp ^b	Solubility ^c
P1-A	8.43	13.2	1.62	15.3	○
P1-B					×
P3-A	10.2	19.3	1.90	21.3	○
P3-B	13.6	17.4	1.28	28.5	△
P4-A	6.37	12.0	1.89	12.7	○
P4-B	12.4	15.9	1.28	24.7	×
P5-A	6.50	8.60	1.32	11.7	○
P5-B	7.50	8.40	1.12	13.5	×
P6-A	9.98	15.6	1.57	18.1	○
P6-B					×
P7-A	5.94	7.29	1.23	10.4	○
P7-B	13.3	16.5	1.24	23.4	△
P8-A	11.5	19.5	1.70	19.8	○
P8-B	18.5	26.0	1.41	31.9	△
P9-A	11.2	71.9	6.42	16.8	○
P9-B	27.4	35.2	1.28	41.2	○

^a Determined by GPC calibrated with polystyrene standards using THF as an eluent. ^b Number-average degree of polymerization. ^c ○: Soluble in chloroform at room temperature. △: Soluble in hot chloroform. ×: Soluble in hot solvent (≥100 °C)

・コポリマーの構成比、分子量、regioregularity

ランダムコポリマー **P**_{1:1}, **P**_{1:3}, **P**_{1:5} の **M10:M1** の構成比を ¹H NMR スペクトルにより求めた。

Figure 2.15 にポリマーの ¹H NMR スペクトルと分子構造を示した。図の **B** と **F** のメチル基由来のピークは両方のモノマーに共通する部位であり、**D** は 2-phenylnaphthalene 部位を有する **M1** にのみ存在するピークである。そのためポリマー全体に占める **M1** の割合は、**B** と **F** 由来、**D** 由来のピークの積分値をそれぞれ I_{B+F} 、 I_D とすると

$$\frac{M1}{M1 + M10} = \frac{I_D/2}{I_{B+F}/3}$$

で求められる。この方法を用いてコポリマー中のモノマーの構成比を求めた。その結果と、regioregularity、GPC により求めた M_n 、 M_w 、 M_w/M_n 、 dp を Table 2.3 にまとめた。Regioregularity はホモポリマーと同様の方法で、Figure 2.15 の **A** と **C** のメチレン由来のピークに注目することにより求めた。また、重合度 dp は数平均分子量から、求めたポリマー中のモノマーの構成比から計算した平均ユニット分子量を除することにより求めた（つまり、側鎖の種類にかかわらずチオフェン環の数を表す）。難溶性の **P**_{0:1} 以外はいずれのポリマーも、10 kg mol⁻¹ 以上の高分子量ポリマーであった。Regioregularity も難溶性の **P**_{0:1} を除いて 92% 以上であり、3-alkylthiophene と 3 位に 2-phenylnaphthalene 部位を有するチオフェンを共重合化しても regioregularity の高いポリマーを得ることができた。ポリマーの実際の構成比は **P**_{1:1}, **P**_{1:3}, **P**_{1:5} でそれぞれ 1:1.1, 1:3.4, 1:4.9 であり、重合仕込み比と誤差範囲でよく一致した。これは、**M1** の置換基が **M10** と比較して立体障害が大きいにもかかわらず、**M1** と **M10** の重合時の反応性がほぼ同一であることを示唆する。いずれも 3 位の置換基が alkyl であるためと考えられる。

Table 2.3 Molecular weights, composition ratios, and regioregularities of the polymers.

Polymer	M_n^a /kg mol ⁻¹	M_w^a /kg mol ⁻¹	M_w/M_n^a	dp^b	Composition ratio ^c M10:M1	Regioregularity (%)
P _{1:0}	11.0	14.8	1.34	43.9	1:0	97
P _{1:1}	17.9	21.8	1.22	42.1	1:1.1	97
P _{1:3}	15.9	21.0	1.32	33.0	1:3.4	96
P _{1:5}	16.5	23.4	1.26	37.0	1:4.9	92
P _{0:1}					0:1	88

^a Determined by GPC calibrated with polystyrene standards using THF as an eluent. ^b Number-average degree of polymerization. ^c Estimated by ¹H NMR spectra.

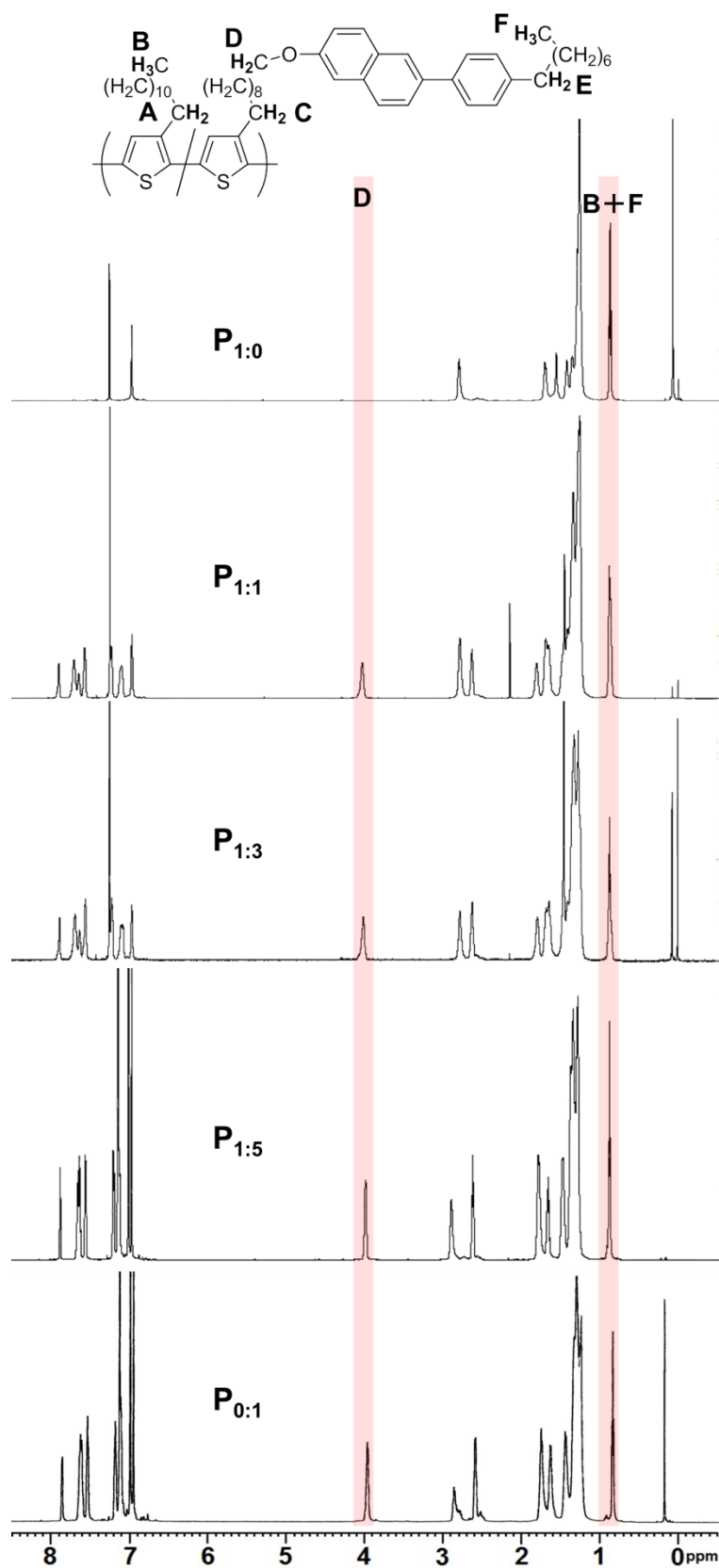


Figure 2.15 ^1H NMR spectra of $\text{P}_{1:0}$ in CDCl_3 at rt, $\text{P}_{1:1}$ in CDCl_3 at 323K, $\text{P}_{1:3}$ in CDCl_3 at 323K, $\text{P}_{1:5}$ in chlorobenzene- d_5 at 373K, and $\text{P}_{0:1}$ in chlorobenzene- d_5 at 393K at a resonance frequency of 600 MHz.

2. 2. 3 光学的性質

・モデル化合物とホモポリマーの光学的性質

モデル化合物とポリマーの光学的性質を紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルと蛍光 (PL) スペクトルにより調べた。Table 2.4 に各ポリマーの溶液状態と固体状態でのポリチオフェン主鎖部位の π - π^* 遷移由来の吸収と蛍光ピーク波長を記した。蛍光スペクトルは原則的に吸収ピーク波長で励起して測定し、その他数種類の波長で励起して蛍光ピーク波長やスペクトルの形状が変化しないことを確かめた。Figure 2.16 にモデル化合物の chloroform 溶液中と固体状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示した。モデル化合物の吸収スペクトルとポリマーの吸収スペクトルを比較することにより、紫外領域の大きな吸収は側鎖部位由来の吸収であり、それぞれの側鎖部位の特徴を示していることがわかった。可視領域の吸収はポリチオフェン由来の吸収であり、重合法により大きく異なっていた。例として Figure 2.17 に **P9-A** および **P9-B** の溶液状態と薄膜状態での吸収スペクトルを示した。、Figure 2.18 に **P9-A** および **P9-B** の溶液状態と薄膜状態での蛍光スペクトルを示した。溶液状態で比較すると、**P9-A** は 394 nm に吸収ピークをもっているのに対し、**P9-B** は 456 nm であった。**P9-A** は薄膜でも 399 nm と、溶液状態と比較してわずか 5 nm しか深色移動しなかったのに対し、**P9-B** は 554 nm と、98 nm 深色移動した。これは regioregularity の差によるものと考えられ、poly(3-alkylthiophene)と同様 regioregularity の高いポリマーは主鎖の共平面性がより高く、有効共役長を広げることができるためと考えた。Figure 2.18 に **P9-A** と **P9-B** の溶液状態及び薄膜状態での蛍光スペクトルを示した。蛍光スペクトルも吸収スペクトル同様、A 法により合成したポリマーと B 法により合成したポリマーでは大きく異なっていた。

Table 2.4 Optical properties of the polymers.

Polymer	UV-vis λ_{\max} /nm ^a		PL λ_{\max} /nm ^a		E_g /eV ^b
	Solution	Film ^e	Solution	Film ^e	
P1-A	387 ^c	387	541 ^c	559	2.64
P1-B	444 ^d	509	585 ^d	720	1.92
P3-A	387 ^c	393	543 ^c	554	2.62
P3-B	448 ^c	522	578 ^c	716	1.94
P4-A	348 ^c	348	518 ^c	534	2.78
P4-B	450 ^c	515	578 ^c	718	2.33
P5-A	418 ^c	458	540 ^c	-	1.92
P5-B	552 ^d	595	708 ^d	-	1.60
P6-A	394 ^c	394	546 ^c	556	2.59
P6-B	439 ^d	495	584 ^d	717	1.97
P7-A	363 ^c	364	533 ^c	547	2.66
P7-B	449 ^c	527	580 ^c	714	1.96
P8-A	396 ^c	399	552 ^c	565	2.57
P8-B	452 ^c	519	580 ^c	724	1.93
P9-A	394 ^c	399	545 ^c	568	2.56
P9-B	456 ^c	554	580 ^c	714	1.95

^aUV-vis λ_{\max} and PL λ_{\max} due to π - π^* transition of thiophene backbone. ^bCalculated from absorption edge of the films. ^cIn chloroform. ^dIn *o*-dichlorobenzene. ^eDrop-casted films on a quartz plate.

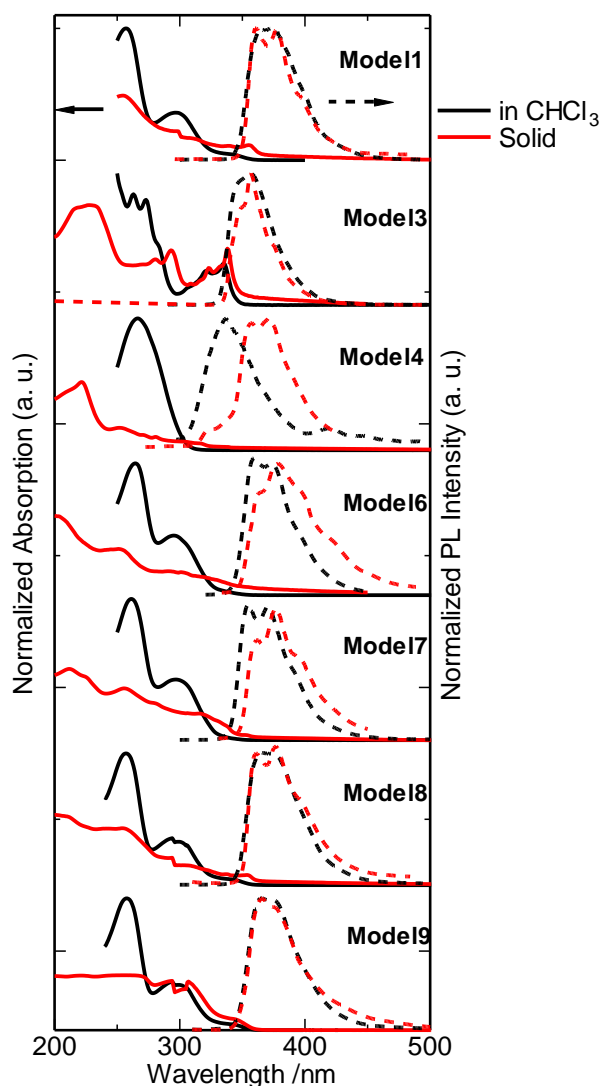


Figure 2.16 Absorption (solid line) and emission (dashed line) spectra of model compounds in chloroform (black) and solid state (red).

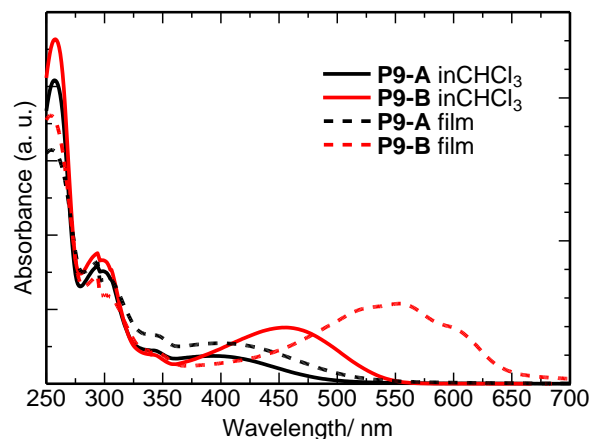


Figure 2.17 UV-vis absorption spectra of **P9-A** (black) and **P9-B** (red) in chloroform (solid line) and films (dashed line).

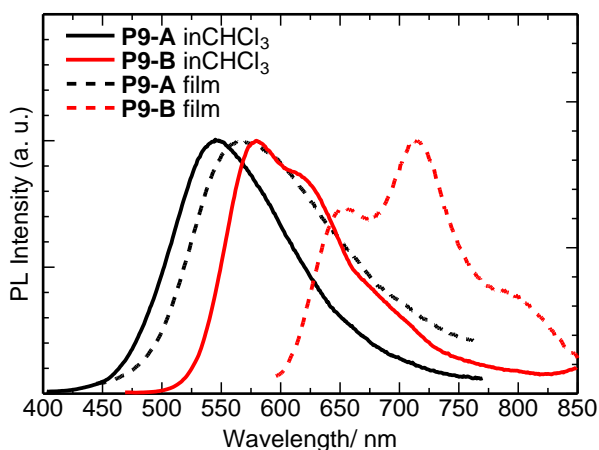


Figure 2.18 PL emission spectra of **P9-A** in chloroform excited at 394 nm (black solid line), **P9-A** in film state excited at 399 nm (black dashed line), **P9-B** in chloroform excited at 456 nm (red solid line), and **P9-B** in film state excited at 580 nm (red dashed line).

また、チオフェン環の3位に直接酸素が結合した構造の **P5** は他のポリマーとは異なった吸収・蛍光挙動を示した。Figure 2.19 に **P1-B** と **P5-B** の薄膜状態での吸収スペクトルを示した。**P5-B** のポリチオフェン主鎖由来の吸収極大波長は 595 nm と、**P1-B** の 509 nm より大きく長波長シフトした。poly(3-alkoxythiophene)の場合⁵⁷と同様の特徴を示した。

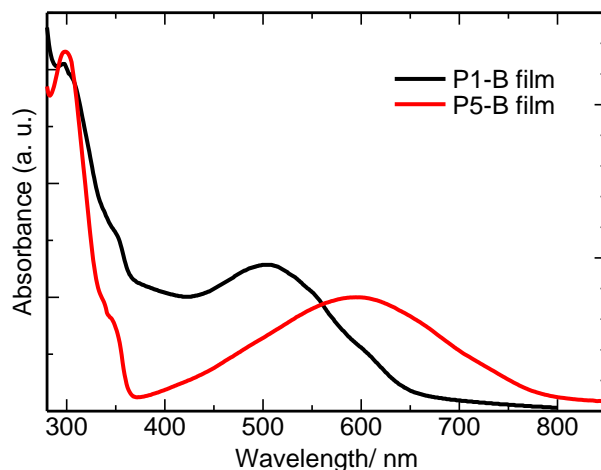


Figure 2.19 UV-vis absorption spectra of **P1-B** (black) and **P5-B** (red) films.

・コポリマーの光学的性質

Figure 2.20 および Figure 2.21 にランダムコポリマー **P_{1:0}**, **P_{1:1}**, **P_{1:3}**, **P_{1:5}**, **P_{0:1}** の溶液状態および薄膜状態の吸収スペクトルを示した。溶液状態ではすべてのポリマーが regioregularity の高い poly(3-alkylthiophene) の特徴である 450 nm 付近の吸収ピークを示した。薄膜状態でも全て regioregularity の高い poly(3-alkylthiophene) の特徴を示したが、側鎖に 2-phenylnaphthalene 構造を有する **P_{1:1}**, **P_{1:3}**, **P_{1:5}**, **P_{0:1}** は **M10** のホモポリマーである **P_{1:0}** よりも吸収ピーク波長は短波長であった。薄膜状態では立体障害の大きな 2-phenylnaphthalene 部位が主鎖の共平面性の向上や主鎖どうしの効率的なパッキングを阻害していると考えられる。それらの詳しい吸収・蛍光ピーク波長は Table 2.5 にまとめた。

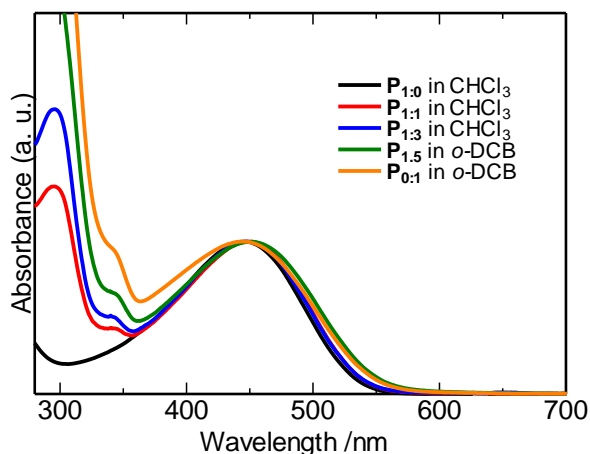


Figure 2.20 UV-vis absorption spectra of **P_{1:0}** (black), **P_{1:1}** (red), and **P_{1:3}** (blue) in chloroform, and **P_{1:5}** (green), and **P_{0:1}** (orange) in *o*-dichlorobenzene.

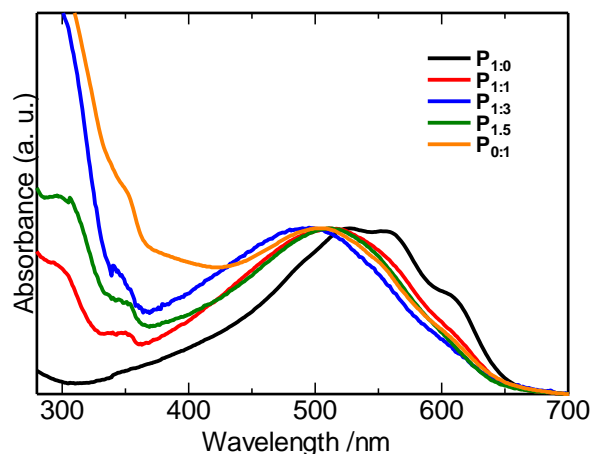


Figure 2.21 UV-vis absorption spectra of drop-cast films of **P_{1:0}** (black), **P_{1:1}** (red), **P_{1:3}** (blue), **P_{1:5}** (green), and **P_{0:1}** (orange).

Table 2.5 Optical properties of the copolymers.

Polymer	UV-vis λ_{\max} /nm ^a		PL λ_{\max} /nm ^a		E_g /eV ^e
	Solution	Film ^d	Solution	Film ^d	
P_{1:0}	445 ^b	527,553	579 ^b	727	1.94
P_{1:1}	451 ^b	512	580 ^b	692	1.95
P_{1:3}	447 ^b	494	580 ^b	628	1.95
P_{1:5}	451 ^c	511	588 ^c	714	1.96
P_{0:1}	444 ^c	509	585 ^c	720	1.95

^aUV-vis λ_{\max} and PL λ_{\max} due to π - π^* transition of thiophene backbone. ^bIn chloroform. ^cIn *o*-dichlorobenzene. ^dDrop-casted films on a quartz plate. ^eCalculated from absorption edge of the films.

2. 2. 4 熱的性質

・モデル化合物の熱的性質

まず、モデル化合物の熱挙動を調べた。Figure 2.22 はモデル化合物のアルゴン気流下 10 °C min⁻¹での示差走査熱量 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 測定結果である。物質の融解などの相変化は吸熱や発熱を伴うので、物質の相転移挙動を調べる場合に DSC 測定は有効である。**Model3**を除くモデル化合物は複数の吸発熱ピークを示したので、何らかの中間相が存在することが示唆される。ホットプレート付属の偏光顕微鏡観察を用いて相転移挙動の観察を行った結果、**Model3**を除くすべてのモデル化合物で液晶相に特有の光学模様がみられたので、それらは液晶性を示す化合物であると確認された。

互いに benzene と naphthalene が入れ替わったような構造であるの **Model1** と **Model6** について、フィルムヒーターを用いてサンプル温度を下降させながら X 線回折 (XRD) 測定を行うことにより、より詳しく相転移挙動を調べた (Figure 2.23, Figure 2.24)。図中の温度はヒーターの設定温度であり、実際のサンプル温度より高温である。また、Figure 2.23 の 2 θ =8.9° の回折ピークは試料由来のものである。Figure 2.23 の 150 °C は等方性液体相に相当し、25 °C は結晶相に相当する。その中間温度はそれぞれ DSC での 4 つの発熱ピークの間の中間相に相当する (もっとも温度範囲の狭い相は温度調節が難しく、結晶との中間状態であると考えられる)。130 °C, 105 °C, 86 °C は全てスメクチック相の特徴である層間隔に相当する鋭い回折ピークが小角側にみられるのでスメクチック相または柔軟性結晶相であるとわかった。2 θ =20° 付近をみると、130 °C はブロードなので SmA 相であり、105 °C は 2 θ =19.5° (d=4.8 Å) に鋭いピークが一本現れているので、また分子長と考えあわせて SmB 相であると帰属した。最も低温側の中間相は XRD でははっきりと帰属できなかったが、偏光顕微鏡観察と併せて、E 相であると帰属した (Figure 2.25)。同様に、**Model6** の降温過程も SmA, SmB, E と帰属した。**Model1** と **Model6** は現れる中間相は同一であるが、**Model1** は昇温過程と降温過程の相転移挙動が似通っているのに対し、**Model6** は降温過程では 3 種類の中間相が現れるが昇温過程では 3 種類の相転移が同時に起こる点で異なっていた。また、Figure 2.23 と Figure 2.24 の X 線回折測定結果と、DSC 測定結果で **Model6** は **Model1** と比較して降温過程の E 相から結晶相への相転移エンタルピーが大きいことから、**Model6** のほうが **Model1** よりも低温側の E 相から結晶相への相転移の際の分子配列構造の変化が大きいことが示唆される。

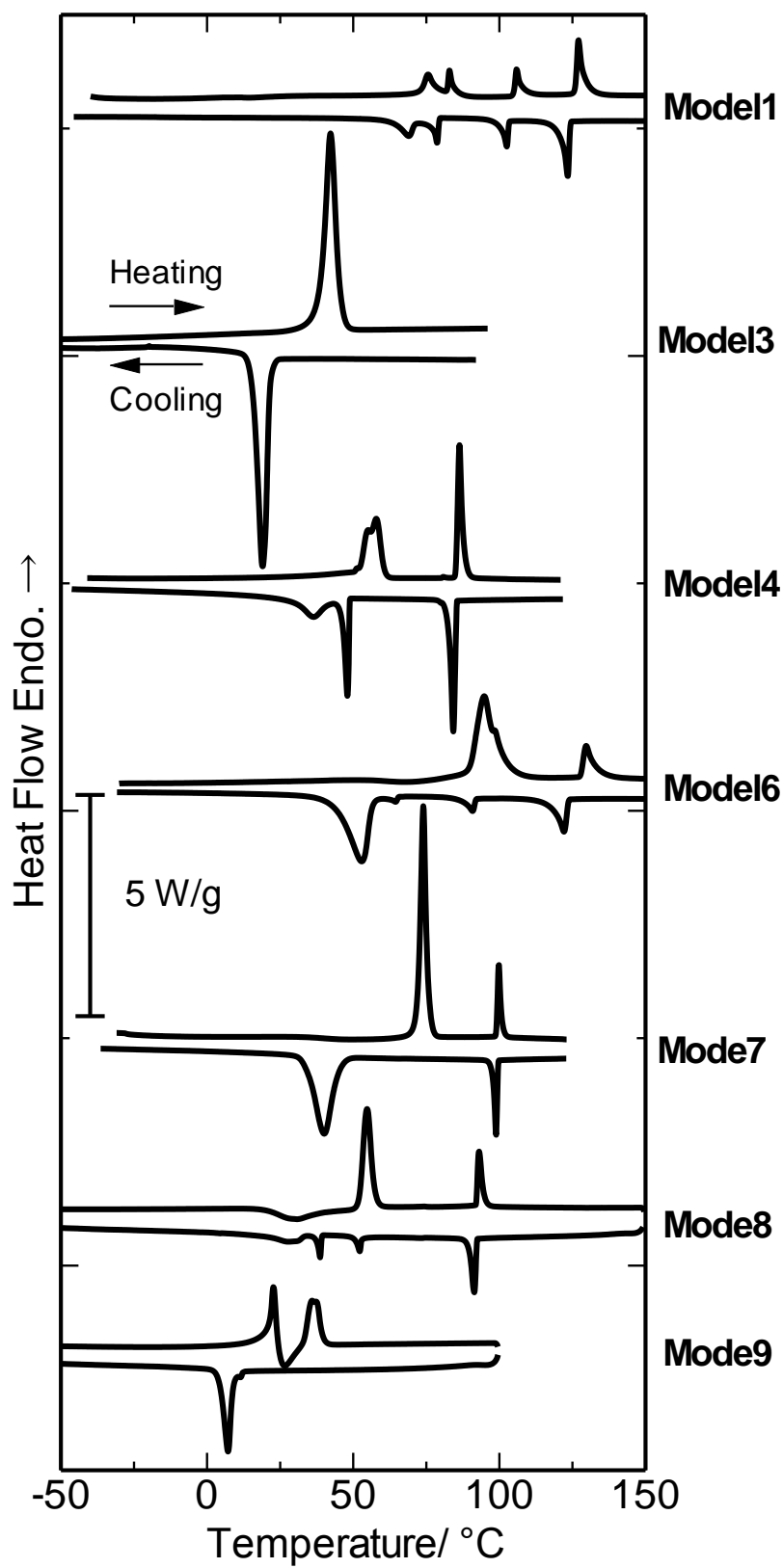


Figure 2.22 DSC thermograms of model liquid crystals in the second sweeps with a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

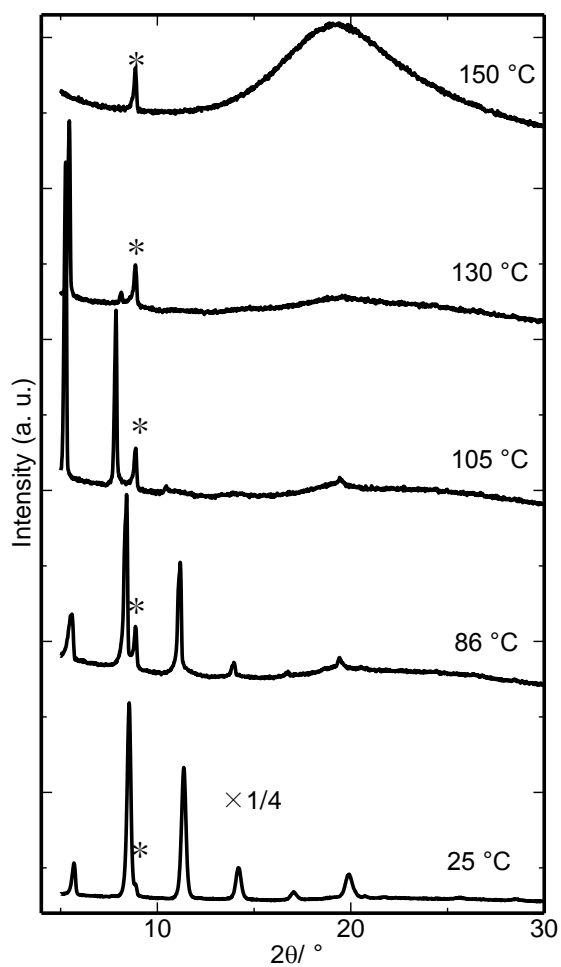


Figure 2.23 Temperature-dependent XRD patterns of **Model1** at several preset temperatures of heater in the cooling step; these spectra correspond to I, SmA, SmB, E, and Cr

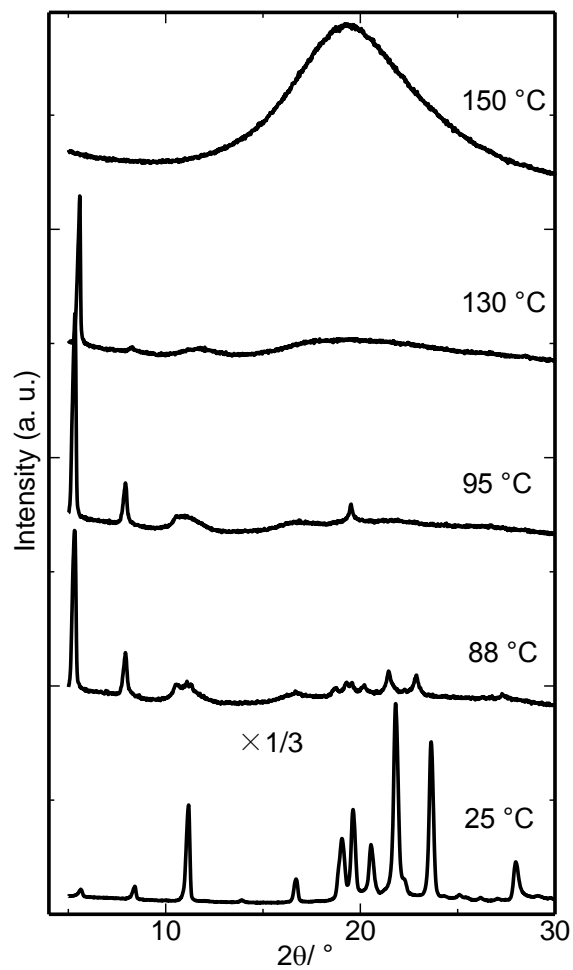


Figure 2.24 Temperature-dependent XRD patterns of **Model6** at several preset temperatures of heater in the cooling step; these spectra correspond to I, SmA, SmB, E, and Cr

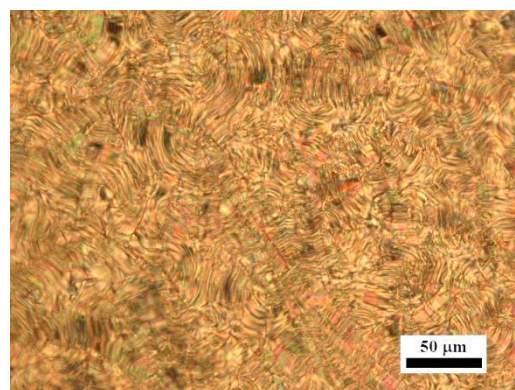
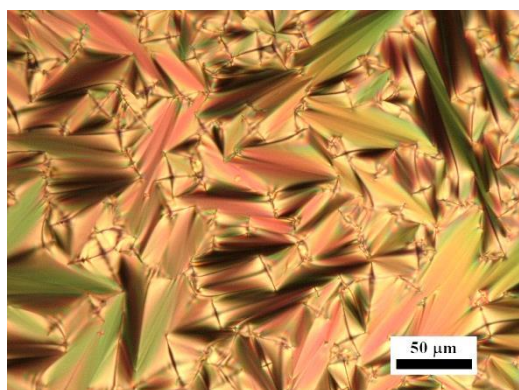


Figure 2.25 POM images of **Model1** at 125 °C (left) and 72 °C (right) in the cooling process.

フッ素基のある **Model7** とない **Model6** とを比較すると、昇温過程での等方相への相転移温度がそれぞれ 130 °C と 100 °C であるなど、フッ素基のある **Model7** は相転移温度が全体的に低かった。また、XRD 測定や偏光顕微鏡観察によると、**Model6** で見られたようなより結晶相に近い中間相はみられなかった (Figure 2.26)。

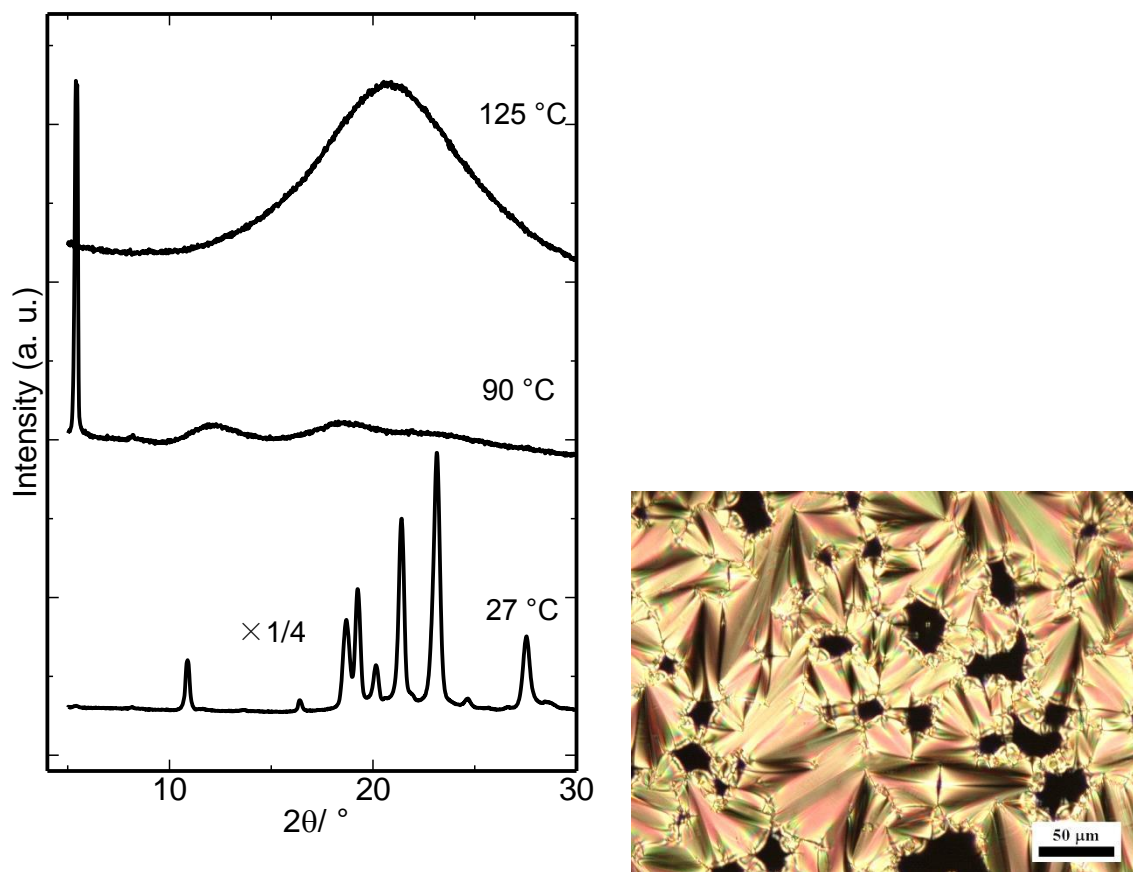


Figure 2.26 Temperature-dependent XRD patterns of **Model7** at several preset temperatures of heater in the cooling step (left) and POM image of **Model 7** at 71 °C under cooling process (right).

・ポリマーの熱的性質

ポリマーの熱挙動も DSC や偏光顕微鏡観察により調べた。偏光顕微鏡観察によると、**P6-A** では **P1-A** と同様に最大数十 μm にまで広がる大きな液晶ドメインが見られた (Figure 2.27)。DSC 測定結果もまた非常に似通ったものであり、ともに昇温過程・降温過程で 2 つの吸発熱ピークがみられた。**P1-A** および **P6-A** の相転移挙動を Table 2.6 にまとめた。モルあたりの相転移エンタルピーにもあまり大きな差がなかった。対応するモデル化合物 **Model1** と **Model6** の相転移挙動は互いに異なっていたにもかかわらず、**P1-A** と **P6-A** の相転移挙動は非常によく似ていた。それは、ポリマーでは 2-phenylnaphthalene 部位はチオフェンに結びついていて向きが固定されているが、隣り合うポリマーの液晶基と互いに入れ子状になることにより SmA 状態が形成されると、ポリチオフェンに対する結合の向きが逆であっても、同じ SmA1 状態が形成されるためと考えた (Figure 2.28)。X 線回折試料板上に塗布したポリマーを等方相まで加熱し、冷却することでガラス転移させたポリマー薄

膜を室温で XRD 測定を行って解析することにより、それが支持される結果が得られた (Figure 2.29)。P1-A と P6-A は、SmA からガラス転移する際に E 相を経由してガラス転移するので、熱アニール後のポリマー薄膜は E 相の配列状態であった。

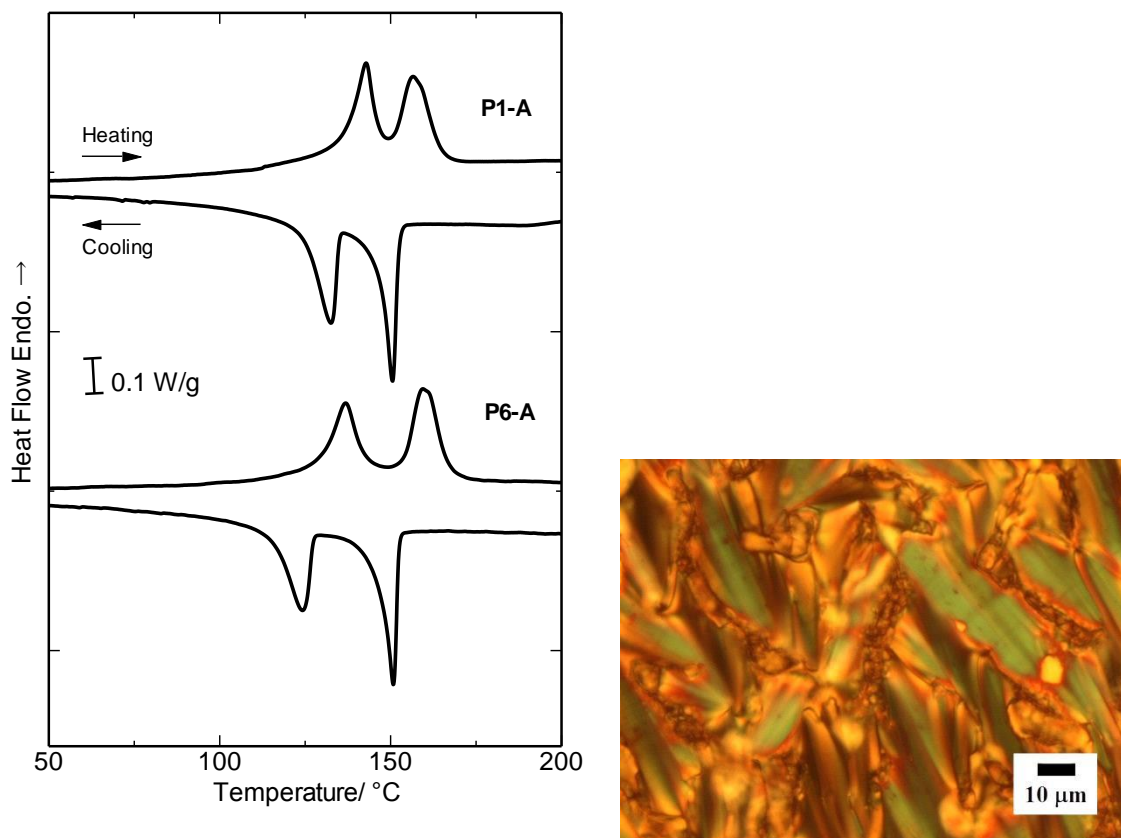


Figure 2.27 DSC thermograms of P1-A and P6-A in the second sweeps with a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (left) and POM image of P6-A at $139\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the cooling process.

Table 2.6 Phase identification, transition temperatures, and enthalpies of phase transitions of the polymers^{a,b}.

Polymer	Transition temperature ($^{\circ}\text{C}$) (ΔH (kJ mol^{-1}) [J g^{-1}]) ^c	
	Heating process	Cooling process
P1-A	G E 143 (11.0[19.9]) SmA 157 (9.23[16.7]) I	I 151 (-9.62 [-17.4]) SmA 132 (-9.01 [-16.3]) E G
P6-A	G E 134 (9.56[17.3]) SmA 161 (9.51[17.2]) I	I 151 (-9.95 [-18.0]) SmA 124 (-7.52 [-13.6]) E G

^aAbbreviations: Cr: crystal, G: glass state, SmA, SmB: smectic A, smectic B, E: crystal E, I: isotropic liquid.

^bLiquid crystalline phases were determined by DSC, POM, and XRD. ^cDetermined from second DSC traces at a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. The ΔH (kJ mol^{-1}) for the polymers were determined from molecular weight ($\text{g (molar unit)}^{-1}$) $\times \Delta H$ (J g^{-1}).

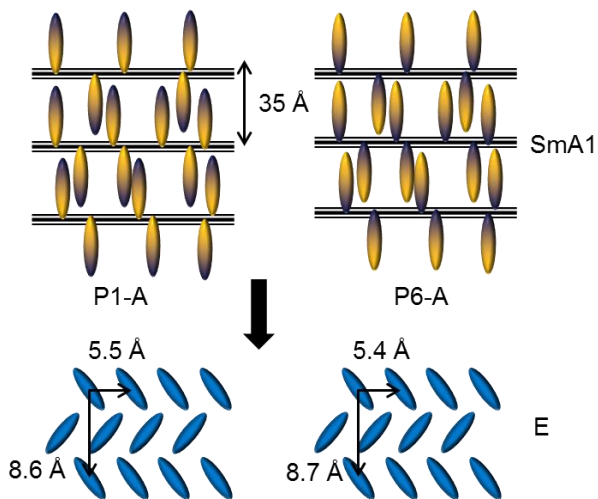


Figure 2.28 Models of polymers in SmA1 and E phases.

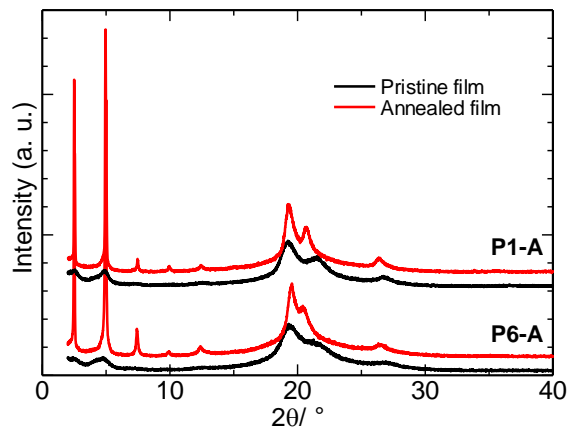


Figure 2.29 XRD patterns of pristine and annealed films of **P1-A** and **P6-A** measured at room temperature.

P6-A のほかに、**P7-A** も液晶ドメインの広がりやすい液晶相を示した (Figure 2.30)。ところが、そのほかのポリマーは明瞭な液晶相は示さず、偏光顕微鏡観察でも砂嵐状の光学模様のみが観察された。**P3** および **P9** では光学組織は全く観察されなかった。

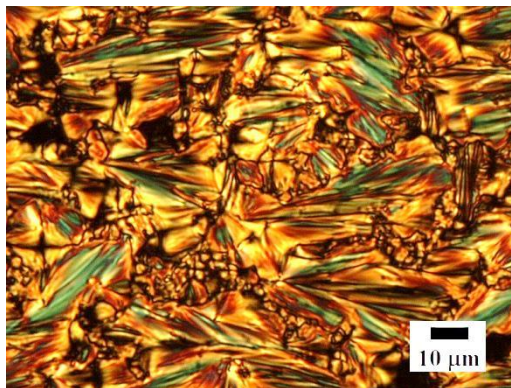


Figure 2.30 POM image of **P7-A** annealed film.

・側鎖型液晶性ポリチオフェンの実現と分子間相互作用

これらの結果から、液晶性ポリチオフェンを実現するための条件を検討した。液晶性を実現するためには、主鎖間や側鎖間の分子間相互作用の微妙な調整が必要である。今回、**A** 法により、主鎖が **regioregularity** が 30% 程度のポリチオフェンであり、デカメチレンのスペーサーを介して側鎖に種々の液晶基を有する側鎖型液晶性ポリチオフェンをいくつか合成した。主鎖とスペーサーの構造が同一であり、またモデル化合物の多くが **SmA** から等方性液体への相転移をみせたので、**DSC**

測定により得られた SmA-Iso 相転移エンタルピーから分子間相互作用の大きさを予想することができると考えた。SmA-Iso 転移を有する各モデル化合物の相転移エンタルピーを計算した結果を Table 2.7 にまとめた。A 法により重合を行ったポリマーが良い液晶性を示した **Model1**, **Model6**, **Model7** は、相転移エンタルピーの値が 6.8~10 kJ mol⁻¹ であったのに対し、明瞭な液晶相を示さなかった **Model4** は、16.1 kJ mol⁻¹ とやや高かった。側鎖液晶基どうしの相互作用が強すぎたためにより液晶性を示さなかったと考えられる。

Table 2.7 Phase transition enthalpies of the model compounds.

Compounds	MW ^a /g mol ⁻¹	T _{SmA-Iso} ^b /°C	ΔH ^c /mJ mg ⁻¹	ΔH ^d /kJ mol ⁻¹
Model1	472.74	127	21.4	10.1
Model4	422.69	86	38.1	16.1
Model6	472.74	128	19.0	9.00
Model7	490.73	100	13.8	6.77

^a Molecular weight. ^b Transition temperatures from SmA to Isotropic phase. ^c Determined from DSC thermograms. ^d Calculated from ΔH /mJ mg⁻¹ and MW.

2. 3 結論

以上、側鎖に 2-phenylnaphthalene 誘導体や biphenyl, naphthalene 誘導体を有するポリチオフェンを種々合成し、その性質を調べた。重合法には山本法 (A 法) と regioregularity の高い poly(3-alkylthiophene) が合成できる Ni 触媒を用いた連鎖縮合重合 (B 法) の二種類を用いた。B 法により重合したポリマーは A 法により重合したポリマーよりも主鎖由来の吸収は長波長であり、有機溶媒への溶解性が低い傾向があった。

側鎖部位が biphenyl や naphthalene の **P2-A**, **P3-A** と 2-phenylnaphthalene のポリマーとを比較すると、側鎖部位が 2-phenylnaphthalene である **P1-A** や **P6-A** が最も明瞭な液晶相を発現した。2-phenylnaphthalene 構造は側鎖型液晶性ポリチオフェンの実現に有効であるといえる。

側鎖の置換様式が alkyl である **P1** と alkoxy である **P5** を比較すると、A 法により合成されたポリマー、B 法により合成されたポリマー共に **P5** のほうが主鎖由来の吸収波長が長波長であった。**P5** の熱挙動は **P1** と比較して不明瞭であり、明瞭な液晶相は示さなかった。

2-phenylnaphthalene 部位にフッ素基を導入した **P7** は、対応する **P6** と比較して相転移温度が低下した。フッ素基の立体障害によるものと考えられる。この傾向はモデル化合物の場合でも同様であった。**Model7** も **Model6** と同様スメクチック液晶相を示し、**P7-A** はドメインの広がる液晶相を示した。**P7-B** の溶解性は **P6-B** と比較してやや向上し、沸点まで加熱した chloroform にある程度溶解させることができた。フッ素基の立体障害が 2-phenylnaphthalene 部位どうしの相互作用を弱めたためと考えられる。

溶解性向上には枝分かれアルキル基を導入することが最も効果的であった。より短い枝分かれを有する **P8-B** は沸点まで加熱した chloroform にある程度溶解し、より長い 2-hexyldecanoyl 基を有

する **P9-B** は、側鎖にメソゲン基を有する regioregularity の高いポリマー中で唯一、常温の chloroform によく溶解した。枝分かれアルキル基は液晶性実現に対しては不利に働き、**Model8**, **Model9** は液晶相を示したが、**P9** は液晶相を示さなかった。より枝分かれの短い **P8-A**, **P8-B** は不明瞭な液晶相を示した。

また、長い alkyl 基を有する 3-alkylthiophene と 2-phenylnaphthalene 構造を有するチオフェン誘導体とを **B** 法でランダム共重合化することも、溶解性の向上に効果的であった。

液晶性という観点で考えると、**A** 法のほうが液晶性発現に有利であり、**P1-A**, **P6-A**, **P7-A** が明瞭な液晶相を発現した。**DSC** から求めた相転移エンタルピーを用いて考察すると、分子間相互作用が適度であったことが影響したと示唆される。また、側鎖液晶基自身が液晶性であっても、ポリチオフェンの側鎖に導入した場合に液晶相を示すとは限らなかった。**P1-A** や **P6-A** で安定な液晶相がみられたことや、枝分かれアルキル基を有する **P8-A** や **P9-A** で明瞭な液晶相がみられなかったことから、**Figure 2.31** のように、液晶基が隣り合う高分子の液晶基と入れ子のような構造をとることができることが、液晶性実現に必要なであると示唆される。**B** 法により重合したポリマーはいずれも不明瞭な相転移挙動を示し、相転移温度が高い傾向があった。

分子間相互作用からポリマーでの液晶性実現可能性が予想できると考えられるが、主鎖やスペーサーが異なるポリマーや全く構造の異なる液晶基を用いる場合は、今回とは異なる分子間相互作用が理想的な値となると予想される。現に、**B** 法により重合した regioregularity の高いポリチオフェンから成るポリマーは、いずれも明瞭な液晶相を示さなかった。主鎖の共平面性がより高く主鎖どうしの相互作用が強いので、**A** 法により重合したポリマーとは異なる分子間相互作用の大きさが必要であると示唆される。

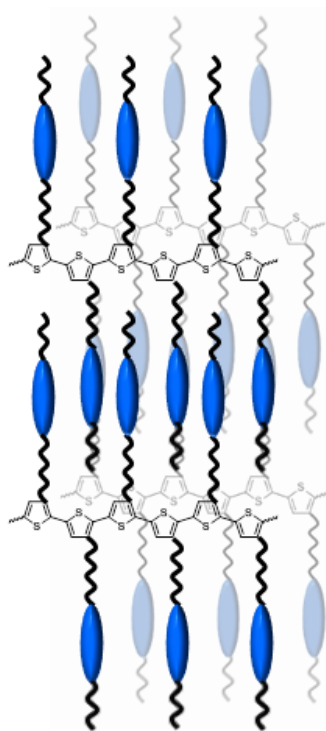


Figure 2.31 Schematic image of side-chain type liquid crystalline polythiophene in mesophases.

2. 4 実験

2. 4. 1 測定

GPCによる平均分子量測定は、ポリスチレンを基準とし THF を移動相として行った。NMR 測定は JNM-ECS 400 (JEOL) を用いて $^1\text{H-NMR}$ は 400 MHz、 $^{13}\text{C-NMR}$ は 100 MHz の共鳴周波数で CDCl_3 中、室温で行った。ただし、ポリマーの NMR 測定は ADVANCE 600 (Bruker) を用いて行い、必要に応じて高温条件や chlorobenzene- d_5 中での測定も行った。IR スペクトルは FT/IR 500 (JASCO)、Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific)、FT/IR-680Plus (JASCO) を用いて測定した。紫外可視吸収スペクトルは U-3500 (Hitachi)、UV-3100 PC (Shimadzu)、UV-1800 (Shimadzu) を用いて、蛍光スペクトルは F-4500 (Hitachi) を用いて測定した。DSC 測定は EXSTAR DSC 6000 (SII) または EXSTAR X-DSC 7000 (SII) を用いて、 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ の掃引速度で行った。POM 観察は TH-600PM ホットステージ (Linkam) と ECLIPSE E 600 POL (Nikon) または ECLIPSE LV 100 (Nikon) を用いて行った。XRD 測定には RINT 2100 (Rigaku) と X'pert (PANalytical) を使用し、Cu- K_α 線 ($\lambda=1.5414 \text{ \AA}$) を用いた。CV は HB-305 ファンクションジェネレータ (Hokuto Denko) と HAL3001 ポテンシオスタット (Hokuto Denko) を使用し、白金動作電極上にキャストしたフィルムについて測定した。白金対極と飽和カロメル参照電極を用い、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$ を含む acetonitrile 中、 50 mV s^{-1} の掃引速度で測定した。 E_{HOMO} は酸化波の立ち上がりを用い、ferrocene/ferrocenium の酸化還元電位 (-4.8 eV) を基準にして算出した。

2. 4. 2 試薬

Tetrahydrofuran (THF) は水酸化ナトリウムを用いて予備乾燥したのちナトリウムとともに還流、蒸留することにより精製した。*N,N*-dimethylformamide (DMF) はモレキュラーシーブ 4A または無水 MgSO_4 で予備乾燥したのち減圧蒸留することにより精製した。**2** の合成に用いる Et_2O は CaCl_2 で予備乾燥したのちナトリウムとともに還流、蒸留することにより精製した。Dry CH_2Cl_2 は購入した CH_2Cl_2 を CaH_2 とともに還流したのち蒸留することにより得た。ただし、**21**, **23**, **24**, **26**, **28**, **30**, **31**, **33** の合成に用いた dry CH_2Cl_2 は和光純薬工業製の脱水 CH_2Cl_2 をそのまま使用した。 NaHSO_4 は $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を減圧下 100°C で乾燥することにより得た。その他の試薬やカラムクロマトグラフィー用シリカゲル等は全て東京化成工業、関東化学、ナカライテスク、Aldrich、和光純薬工業、Merck、Acros Organics の製品をそのまま使用した。

2. 4. 3 合成法

2-(10-bromodecyloxy)tetrahydro-2H-pyran (1)

10-Bromodecanol (14.80 g, 62.4 mmol)、3,4-dihydro-2H-pyran (5.86 g, 69.7 mmol)、*p*-toluenesulfonic acid monohydrate (13 mg, 0.07 mmol) を CH_2Cl_2 (50 ml) 中に加え、 0°C で 2.5 h 攪拌した。反応溶液を NaHCO_3aq で洗浄し、有機層を無水 Na_2SO_4 で乾燥した。溶液を濃縮後、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、無色液体 **1** を得た (12.58 g, 62.7% yield)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.29-1.43 (m, 12H), 1.50-1.61 (m, 6H), 1.69-1.75 (m, 1H), 1.80-1.89 (m, 3H), 3.53-3.42 (m, 3H), 3.47-3.53 (m, 1H), 3.73 (m, 1H), 3.87 (m, 1H), 4.57 (dd, 1H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 19.69, 25.48, 26.19, 28.14, 28.72, 29.34, 29.39, 29.42, 29.71, 30.77, 32.80, 34.03, 62.34, 67.65, 98.83。

3-(10-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxydecyl)thiophene (2)

Mg (409 mg, 16.8 mmol)に **1** (5.13 g, 15.97 mmol) の dry Et₂O (5 ml) /dry THF (8 ml) 溶液を滴下した。一晚還流したのち反応容器を氷浴に浸し、dry Et₂O (14 ml) と [1,3-bis(diphenylphosphino)propane]nickel(II)chloride (Ni(dppp)Cl₂, 38 mg, 0.07 mmol) を反応溶液に加え、さらに 3-Bromothiophene (1.5 ml, 16.0 mmol) をゆっくりと加えた。24 h 還流したのち HCl_{aq} を 0 °C で加えた。反応溶液は Et₂O で抽出し、有機層を無水 Na₂SO₄ を用いて乾燥した。ろ過、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 3:1)で精製した。液体状の生成物 (2.22 g) を得た (42.8% yield)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.28-1.84 (m, 23H), 2.62 (t, 1H), 3.38 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 3.73 (m, 1H), 3.87 (m, 1H), 4.58 (t, 1H), 6.91 (d, 1H), 6.93 (d, 1H), 7.28 (dd, 1H)。

3-thiophenedecanol (**3**)

2 (2.21 g, 6.8 mmol) の MeOH (20 ml) 溶液に、*p*-toluenesulfonic acid (*p*TSA) monohydrate (90 mg, 0.47 mmol) を加えた。一晚攪拌したのち NaHCO₃aq を加えて攪拌し、溶液は CH₂Cl₂ で抽出した。有機層は無水 Na₂SO₄ で乾燥し、CH₂Cl₂ を溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、無色固体 **3** (1.19 g, 73.0% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.29 (br, 12H), 1.58 (m, 4H), 2.62 (t, 2H), 3.64 (t, 2H), 6.91-6.95(m, 2H), 7.23 (dd, 1H)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.66, 25.70, 29.30, 29.41, 29.48, 29.56, 30.53, 63.08, 119.73, 125.02, 128.27。

2, 5-dibromo-3-thiophenedecanol (**4**)

3 (0.85 g, 3.62 mmol) の DMF (17 ml) 溶液に N-bromosuccinimide (NBS) (1.50 g, 8.43 mmol) を加えた。22 h 攪拌したのち Na₂S₂O₃aq を反応溶液に加え、CH₂Cl₂ で抽出した。有機層はさらに NaHCO₃aq と水で洗浄し、無水 Na₂SO₄ を用いて乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂) で精製し、**4** (1.08 g, 75.0% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.29 (br, 12H), 1.50-1.60 (m, 4H), 2.50 (t, 2H), 3.64 (t, 2H), 6.77 (s, 1H)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 25.69, 29.03, 29.29, 29.37, 29.40, 29.42, 29.52, 32.76, 63.04, 107.89, 110.27, 130.92, 142.93。

2, 5-dibromo-3-methoxythiophene (**5**)

3-methoxythiophene (2.34 g, 20.5 mmol) を THF (40 ml) に溶解させ、反応容器を氷浴に浸した。10 min 後、NBS (7.66 g, 43.0 mmol) を加え、さらに 1 h 攪拌した。Na₂S₂O₃aq を反応溶液に加え、CH₂Cl₂ で抽出した。有機層はさらに NaHCO₃aq と水で洗浄し、無水 Na₂SO₄ を用いて乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:2) で精製し、**5** (4.89 g, 87.6% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.86 (s, 3H), 6.79 (s, 1H)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 59.35, 89.51, 109.75, 119.75, 154.39。

2,5-dibromo-3-(9-bromonyloxy)thiophene (**6**)

6 (2.17 g, 7.98 mmol)、9-bromononanol (2.99 g, 13.4 mmol)、NaHSO₄ (0.41 g, 3.4 mmol)を toluene (30 ml) に溶解させ、Dean-Stark 装置と CaCl₂ 管を接続して 13 h 攪拌した。水、CH₂Cl₂ を加えて分液し、有機層は二度水で洗浄したのち無水 Na₂SO₄ を用いて乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane) で精製した結果、5-bromo-3-(9-bromonyloxy)thiophene が混入していたため THF (3 ml) 、NBS (0.30 g)とともに 3 h 攪拌した。反応溶液は NaHCO₃aq と水で洗浄し、無水 Na₂SO₄ を用いて乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:2) で精製し、**6** (1.45 g, 39.2% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.23 (br, 6H), 1.44 (m, 4H), 1.73 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 3.41 (t, 2H), 3.99 (t, 2H), 6.76 (s, 1H)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 25.69, 28.11, 28.64, 29.12, 29.28, 29.33, 32.78, 34.00, 72.52, 90.55, 109.61, 120.85, 153.80。

2-hydroxy-6-(4-octylphenyl)naphthalene (7)

既報⁴⁴と同様の方法で bromobenzene から 5 段階で合成した。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.89 (t, 3H), 1.28 (br, 10H), 1.66 (m, 2H), 2.66 (t, 2H), 5.04 (s, 1H), 7.12 (dd, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.28 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.68-7.75 (m, 2H), 7.80 (d, 1H), 7.96 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.11, 22.67, 29.27, 29.38, 29.50, 31.53, 31.89, 35.63, 109.29, 118.09, 125.36, 126.25, 126.77, 127.02, 128.89, 129.18, 130.09, 133.61, 136.40, 138.42, 141.99, 153.39.

2-methoxy-6-octanoylnaphthalene (8)

AlCl₃ (13.32 g, 99.90 mmol) を dry CH₂Cl₂ (300 ml) 中で攪拌し、次いで反応溶液に *n*-octanoyl chloride (10.0 ml, 58.4 mmol) を添加してさらに 1 h 攪拌した。反応容器を -10 °C に冷却し、2-methoxynaphthalene (9.26 g, 58.5 mmol) を反応混合物に加えた。反応溶液は徐々に室温に戻しながら、1 h 攪拌した。溶液に水を加えて攪拌し、有機層を分液した。有機層は HCl aq と water で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥した。粗生成物は hexane からの再結晶により精製を行い、9.54 g の無色固体を得た (57.7% yield)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.89 (t, 3H), 1.30-1.44 (m, 8H), 1.79 (m, 2H), 3.07 (t, 2H), 3.95 (s, 3H), 7.16 (d, 1H), 7.20 (dd, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 8.01 (dd, 1H), 8.40 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.09, 22.63, 24.65, 29.18, 29.41, 31.73, 38.54, 55.40, 105.68, 119.64, 124.71, 127.05, 127.85, 129.49, 131.09, 132.50, 137.15, 159.62.

2-methoxy-6-octyl naphthalene (9)

8 (11.59 g, 40.75 mmol)、hydrazine monohydrate (30 ml)、diethylene glycol (50 ml) を 180 °C で 2 h 攪拌したのち、反応溶液に KOH (12.56 g) を加えて 220 °C でさらに 24h 攪拌した。反応溶液に water と CH₂Cl₂ を加えて分液した。有機層は水で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥した。粗生成物はシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) と EtOH からの再結晶により精製した (colorless solid 7.15 g, 64.9% yield)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.87 (t, 3H), 1.26-1.34 (m, 10H), 1.68 (m, 2H), 2.72 (t, 2H), 3.90 (s, 3H), 7.10 (s, 1H), 7.12 (d, 1H), 7.29 (dd, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.64-7.68 (m, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.66, 29.27, 29.34, 29.51, 31.48, 31.88, 35.90, 55.25, 105.59, 118.52, 126.11, 126.56, 127.92, 128.85, 129.08, 132.83, 138.13, 157.01.

2-hydroxy-6-octyl naphthalene (10)

窒素置換した反応容器に dry CH₂Cl₂ (250 ml) と **9** (6.77 g, 25.0 mmol) を加え、氷浴に浸した。BBr₃ 溶液 (1.0 M in CH₂Cl₂, 51 ml) を滴下し、滴下完了後反 CaCl₂ 管を装着して反応溶液を徐々に室温に戻した。注水、分液し、有機層を二度水で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥した。Hexane からの再結晶により精製し、無色結晶 (6.27 g, 97.7% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.27 (br, 10H), 1.67 (m, 2H), 2.72 (t, 2H), 4.94 (s, 1H), 7.06 (dd, 1H), 7.11 (d, 1H), 7.28 (dd, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.68 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.65, 29.26, 29.35, 29.50, 31.44, 31.88, 35.91, 109.29, 117.58, 126.16, 126.18, 128.14, 129.08, 129.25, 132.87, 138.16, 152.71.

4-methoxy-4'-octanoylbiphenyl (11)

AlCl₃ (2.29 g, 17.2 mmol) を dry CH₂Cl₂ (60 ml) 中で 30 min 攪拌し、次いで反応溶液に *n*-octanoyl chloride (1.90 ml, 1.81 mmol) を添加してさらに 45 min 攪拌した。反応容器を -20 °C に冷却し、4-methoxybiphenyl (2.05 g, 11.1 mmol) を反応混合物に加えた。反応溶液は徐々に室温に戻し、14 h 攪拌した。溶液に水を加えて攪拌し、有機層を分液した。有機層は HCl aq と water で洗浄し、無水

Na₂SO₄で乾燥した。粗生成物は hexane/ethyl acetate からの再結晶により精製を行い、2.30 g の無色固体を得た (66.7% yield)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.89 (t, 3H), 1.25-1.44 (m, 8H), 1.75 (m, 2H), 2.98 (t, 2H), 3.86 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.64 (d, 2H), 8.01 (d, 2H)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.07, 22.62, 24.51, 29.16, 29.38, 31.71, 38.63, 55.37, 114.38, 126.59, 128.33, 128.68, 132.33, 135.21, 145.11, 159.85, 200.20。

4-methoxy-4'-octylbiphenyl (12)

11 (4.30 g, 13.8 mmol)、hydrazine monohydrate (10 ml)、diethylene glycol (20 ml) を 180 °C で 1.5 h 攪拌したのち、反応溶液に KOH (4.98 g) を加えて 220 °C でさらに 4h 攪拌した。反応溶液に water と CH₂Cl₂を加えて分液した。有機層は水で洗浄し、無水 Na₂SO₄で乾燥した。粗生成物はシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1)により精製した (colorless solid 1.59 g, 38.9% yield)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.15-1.38 (m, 10H), 1.64 (m, 2H), 2.63 (t, 2H), 3.83 (s, 3H), 6.96 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.51 (d, 2H)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.11, 22.67, 29.27, 29.38, 29.49, 31.54, 31.89, 35.57, 55.31, 114.11, 126.54, 127.95, 128.76, 133.76, 138.11, 141.46, 158.87。

4-hydroxy-4'-octylbiphenyl (13)

窒素置換した反応容器に dry CH₂Cl₂ (50 ml)と **12** (1.51 g, 5.09 mmol) を加え、氷浴に浸した。BBr₃ 溶液 (1.0 M in CH₂Cl₂, 10.5 ml) を滴下し、滴下完了後 CaCl₂ 管を装着して反応溶液を徐々に室温に戻した。注水、分液し、有機層を二度水で洗浄し、無水 Na₂SO₄で乾燥した。Hexane/acetone からの再結晶により精製し、無色結晶 (1.39 g, 96.7% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.27 (br, 10H), 1.63 (m, 2H), 2.62 (t, 2H), 4.84 (s, 1H), 6.89 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.46 (d, 2H)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.11, 22.67, 29.26, 29.38, 29.49, 31.53, 31.89, 35.57, 115.55, 126.52, 128.18, 128.76, 134.01, 138.04, 141.52, 154.80。

4-methoxyphenylboronic acid (14)

窒素雰囲気下、Mg (1.01g, 41.6 mmol) に 4-bromoanisole (5.0 ml, 40mmol) の dry THF (15 ml) 溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後 THF 30 ml を追加し、3 h 還流した。反応溶液を -50 °C 以下に保ちながら trimethyl borate (5.4 ml, 48 mmol) の THF (15 ml) 溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温に戻した。室温で一晩攪拌したのち 12 N 塩酸を 5 ml 添加し、さらに残存 Mg が消失するまで攪拌した。CH₂Cl₂と水を加えて分液し、有機層を水で二度洗浄した。無水 Na₂SO₄で乾燥し、ethyl acetate/hexane から再結晶して **14** を得た (3.09 g, 51% yield)。

6-octyl-2-naphthyl trifluoromethanesulfonate (15)

0 °C で trifluoromethanesulfonic anhydride (2.34 ml, 14.28 mmol) を **10** (3.05 g, 11.90 mmol) と pyridine (1.92ml) の dry CH₂Cl₂ (34 ml) 溶液に加え、室温で 3 h 攪拌した。反応溶液に HCl_{aq} を加えて攪拌したのち分液し、有機層は NaHCO₃aq で洗浄し、無水 Na₂SO₄で乾燥した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) によって精製した (colorless oil 4.65 g, 100%)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.28 (br, 10H), 1.66 (m, 2H), 2.78(t, 2H), 7.33 (dd, 1H), 7.43 (dd, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.84 (d, 1H)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.09, 22.65, 29.23, 29.28, 29.45, 31.24, 31.86, 36.04, 118.94, 119.45, 126.26, 127.84, 129.23, 129.98, 131.69, 132.60, 142.17, 146.56。

2-(4-methoxyphenyl)-6-octylnaphthalene (16)

シュレンク型フラスコに **14** (0.89 g, 5.9 mmol), **15** (2.27 g, 5.84 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.38 g, 0.34 mmol), Na₂CO₃aq (2.0 M, 3.5 mL) 1,2-dimethoxyethane (DME) (18 mL) を入れ、80°C で一晩攪拌した。水と CH₂Cl₂ を反応溶液に加えて分液し、無水 Na₂SO₄ で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) と acetone からの再結晶により精製し、無色結晶 (1.47 g, 73% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.27 (br, 10H), 1.71 (m, 2H), 2.77 (t, 2H), 3.87 (s, 3H), 7.01 (d, 2H), 7.34 (dd, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.68 (dd, 1H), 7.78-7.83 (m, 2H), 7.94 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.66, 29.27, 29.34, 29.51, 31.38, 31.88, 36.12, 55.37, 114.25, 124.78, 125.37, 126.01, 127.82, 127.86, 128.33, 132.18, 132.47, 133.81, 137.28, 140.38, 159.08.

2-(4-hydroxyphenyl)-6-octylnaphthalene (**17**)

窒素置換した反応容器に dry CH₂Cl₂ (70 ml) と **16** (1.43 g, 4.13 mmol) を加え、氷浴に浸した。BBr₃ 溶液 (1.0 M in CH₂Cl₂, 8.5 ml) を滴下し、滴下完了後 CaCl₂ 管を装着して反応溶液を徐々に室温に戻した。4.5 h 攪拌したのち注水、分液し、有機層を二度水で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥した。Toluene/hexane からの再結晶により精製し、無色結晶 (1.31 g, 95.6% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.27 (br, 10H), 1.71 (m, 2H), 2.77 (t, 2H), 4.88 (s, 1H), 6.96 (d, 2H), 7.34 (dd, 1H), 7.58-7.62 (m, 3H), 7.66 (dd, 2H), 7.79 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.93 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.66, 29.27, 29.34, 29.50, 31.38, 31.88, 36.12, 115.69, 124.79, 125.33, 126.01, 127.84, 127.86, 127.88, 128.56, 132.15, 132.49, 134.06, 137.22, 140.40, 155.02. Anal. calcd. for C₂₄H₂₈O (%): C 86.70, H 8.49, N 0.00. Found (%): C 86.56, H 8.39, N 0.17.

2-(3-fluoro-4-methoxyphenyl)-6-actylnaphthalene (**18**)

シュレンク型フラスコに 3-fluoro-4-methoxyphenylboronic acid (0.353 g, 2.08 mmol), **15** (0.794 g, 2.04 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.115 g, 0.10 mmol), Na₂CO₃aq (2.0 M, 2 mL), toluene (6 mL), EtOH (2 mL) を入れ、80°C で 2 h 攪拌した。水と CH₂Cl₂ を反応溶液に加えて分液し、有機層を水で洗浄したのち無水 Na₂SO₄ で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:3) と hexane からの再結晶により精製し、無色結晶 (0.400 g, 53.8% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.27 (br, 10H), 1.71 (m, 2H), 2.77 (t, 2H), 3.95 (s, 3H), 7.06 (m, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.41-7.48 (m, 2H), 7.61 (s, 1H), 7.64 (dd, 1H), 7.78-7.84 (m, 2H), 7.93 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.66, 29.27, 29.33, 29.50, 31.35, 31.88, 36.12, 56.38, 113.66, 114.83, 115.02, 122.77, 122.81, 125.00, 125.02, 126.03, 127.92, 128.01, 128.04, 132.07, 132.7, 134.49, 136.13, 140.73, 146.91, 147.02, 151.41, 153.85.

2-(3-fluoro-4-hydroxyphenyl)-6-actylnaphthalene (**19**)

窒素置換した反応容器に dry CH₂Cl₂ (20 ml) と **18** (0.952 g, 2.61 mmol) を加え、氷浴に浸した。BBr₃ 溶液 (1.0 M in CH₂Cl₂, 5.2 ml) を滴下し、滴下完了後 CaCl₂ 管を装着して反応溶液を徐々に室温に戻した。室温で一晩攪拌したのち注水、分液し、有機層を水で洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥した。Hexane と MeOH からの再結晶により精製し、無色結晶 (0.856 g, 93.6% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.27 (br, 10H), 1.70 (m, 2H), 2.76 (t, 2H), 5.16 (d, 1H), 7.09 (m, 1H), 7.34 (dd, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.43 (dd, 1H), 7.59-7.63 (m, 2H), 7.76-7.82 (m, 2H), 7.91 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.66, 29.27, 29.34, 29.50, 31.34, 31.88, 36.12, 114.16, 114.35, 117.48, 117.5, 123.51, 123.54, 125.01, 126.02, 127.91, 128.01, 128.04, 132.07, 132.7, 134.58, 134.64, 136.16, 140.73, 142.71, 142.85, 150.05, 152.41. Anal. calcd. for C₂₄H₂₇OF (%): C 82.25, H 7.77, N 0.00. Found (%): C 82.14, H 7.88, N 0.20.

4-methylnonanoyl chloride (20)

4-methylnonanoic acid (5.0 ml, 26 mmol) に SOCl_2 (20 ml) を滴下し、溶液を 5 h 還流した。減圧下で SOCl_2 を留去し、そのまま次の反応に用いた。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.86-0.91 (m, 6H), 1.08-1.36 (m, 8H), 1.40-1.57 (m, 2H), 1.69-1.80 (m, 1H), 2.81-2.96 (m, 2H).

4-(4-methylnonanoyl)-anisole (21)

AlCl_3 (2.29 g, 17.2 mmol) を dry CH_2Cl_2 (60 ml) 中で 30 min 攪拌した。反応溶液に **20** の dry CH_2Cl_2 (20 ml) 溶液を滴下してさらに 2 h 攪拌した。反応容器を氷浴に浸漬し、anisole (2.85 ml, 26.1 mmol) の dry CH_2Cl_2 (10 ml) 溶液を反応混合物に滴下した。反応溶液を 2.5 h 還流したのち、氷に注ぎ、有機層を分液した。有機層は HCl aq と water で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。ろ過、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 /hexane, 1:1) で精製し、**21** (oily product 6.37 g, 93.0% yield) を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.85-0.95 (m, 6H), 1.11-1.38 (m, 8H), 1.44-1.58 (m, 2H), 1.69-1.80 (m, 1H), 2.83-2.97 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 6.92 (d, 2H), 7.94 (d, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.10, 19.55, 22.69, 26.66, 31.67, 32.17, 32.66, 36.05, 36.81, 55.42, 113.63, 130.15, 130.27, 163.23, 199.45.

4-(4-methylnonyl)-anisole (22)

氷浴に浸漬したフラスコ中で **21** (10.24 g, 39.03 mmol) を trifluoroacetic acid (30.0 ml, 392 mmol), triethylsilane (13.7 ml, 86.0 mmol) とともに 30 min 攪拌した。次いで反応溶液を 60 °C で 2 h 攪拌した。反応溶液に水を加え、さらに Et_2O を加えて分液し、有機層を水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。減圧蒸留により精製し、無色液体 (8.57 g, 88.4% yield) を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.85-0.91 (m, 6H), 1.05-1.45 (m, 11H), 1.48-1.65 (m, 2H), 2.52 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 6.82 (d, 2H), 7.09 (d, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.11, 19.66, 22.7, 26.72, 29.28, 32.23, 32.66, 35.38, 36.70, 36.96, 55.24, 113.64, 129.21, 135.1, 157.58.

4-(4-methylnonyl)phenol (23)

窒素置換した反応容器に dry CH_2Cl_2 (250 ml) と **22** (9.12 g, 37.0 mmol) を加え、-40 °C に冷却した。そこに BBr_3 溶液 (1.0 M in CH_2Cl_2 , 75.0 ml) を滴下し、滴下完了後 CaCl_2 管を装着して反応溶液を徐々に室温に戻した。3 h 攪拌したのち氷に注ぎ、分液し、有機層を水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2) により精製し、無色液体 (7.85 g, 90.4% yield) を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.83-0.91 (m, 6H), 1.02-1.46 (m, 11H), 1.48-1.65 (m, 2H), 2.51 (m, 2H), 4.56 (s, 1H), 6.74 (d, 2H), 7.04 (d, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.10, 19.65, 22.69, 26.7, 29.24, 32.21, 32.64, 35.37, 36.66, 36.94, 115.02, 129.40, 135.25, 153.35.

4-(4-methylnonyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (24)

trifluoromethanesulfonic anhydride (6.15 ml, 37.5 mmol) を 0 °C で **23** (7.24 g, 30.9 mmol) と pyridine (5.0 ml) の dry CH_2Cl_2 (72 ml) 溶液に加えた。反応溶液を徐々に室温に戻し、室温で 4 h 攪拌した。反応溶液に 2N HCl aq を加えて攪拌したのち分液し、有機層を NaHCO_3 aq と水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (hexane) によって精製し、無色液体を得た (10.57 g, 93.4%)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.83-0.91 (m, 6H), 1.01-1.46 (m, 11H), 1.45-1.68 (m, 2H), 2.60 (m, 2H), 7.17 (d, 2H), 7.24 (d, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.08, 19.60, 22.68, 26.69, 28.80, 32.19, 32.61, 35.62, 36.58, 36.89, 120.98, 130.00, 143.51, 147.64.

2-[4-(4-methylnonyl)phenyl]-6-methoxynaphthalene (25)

反応容器に 6-methoxy-2-naphthaleneboronic acid (3.16 g, 15.6 mmol), **24** (5.51 g, 15.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.933 g, 0.807 mmol), Na₂CO₃aq (2.0 M, 10 mL), DME (30 ml), toluene (10 mL) を入れ、85 °C で 4 h 攪拌した。水と CH₂Cl₂ を反応溶液に加えて分液し、有機層を飽和 NH₄Cl aq と水で洗浄したのち無水 MgSO₄ で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) と hexane/acetone からの再結晶により精製し、無色固体 (4.53 g, 80.4% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.84-0.92 (m, 6H), 1.03-1.49 (m, 11H), 1.56-1.75 (m, 2H), 2.64 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 7.14-7.18 (m, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.71 (dd, 1H), 7.75-7.83 (m, 2H), 7.95 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 19.67, 22.71, 26.73, 29.06, 32.23, 32.68, 35.96, 36.8, 36.96, 55.32, 105.57, 119.04, 125.28, 126.02, 127.02, 127.15, 128.86, 129.21, 129.63, 133.6, 136.37, 138.49, 141.95, 157.63.

2-[4-(4-methylnonyl)phenyl]6-hydroxynaphthalene (**26**)

反応容器に dry CH₂Cl₂ (125 ml) と **25** (4.48 g, 12.0 mmol) を加え、-40 °C に冷却した。そこに BBr₃ 溶液 (1.0 M in CH₂Cl₂, 24 ml) を滴下し、滴下完了後反応溶液を徐々に室温に戻した。3 h 攪拌したのち氷に注ぎ、分液し、有機層を水で二度洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。Hexane からの再結晶により精製し、無色結晶 (4.07 g, 94.6% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.85-0.91 (m, 6H), 1.03-1.49 (m, 11H), 1.56-1.75 (m, 2H), 2.64 (m, 2H), 4.96 (m, 1H), 7.11 (dd, 1H), 7.16 (d, 1H), 7.28 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.68-7.75 (m, 2H), 7.79 (d, 1H), 7.95 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 19.67, 22.71, 26.73, 29.06, 32.23, 32.68, 35.96, 36.8, 36.96, 109.31, 118.06, 125.36, 126.26, 126.78, 127.03, 128.87, 129.21, 130.10, 133.60, 136.43, 138.43, 142.01, 153.33. Anal. calcd. for C₂₆H₃₂O (%): C 86.62, H 8.95, N 0.00. Found (%): C 86.37, H 8.92, N 0.02.

2-hexyldecanoyl chloride (**27**)

2-hexyldecanoic acid (10.0 ml, 33.2 mmol) に SOCl₂ (30 ml) を滴下し、溶液を 4.5 h 還流した。減圧下で SOCl₂ を留去し、そのまま次の反応に用いた。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (m, 6H), 1.27 (br, 20H), 1.53 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 2.75 (m, 1H).

4-(2-hexyldecanoyl)-anisole (**28**)

AlCl₃ (5.38 g, 40.3 mmol) を dry CH₂Cl₂ (100 ml) 中で攪拌した。次に反応溶液に **27** の dry CH₂Cl₂ (40 ml) 溶液を滴下してさらに 2 h 攪拌した。反応容器を氷浴に浸漬し、anisole (3.69 ml, 33.8 mmol) の dry CH₂Cl₂ (20 ml) 溶液を反応混合物に滴下した。反応溶液を 2.5 h 還流したのち、氷に注ぎ、有機層を分液した。有機層は HCl aq と water で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。ろ過、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) で精製し、**28** (oily product 9.73 g, 84.6% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.81-0.88 (m, 6H), 1.27 (br, 20H), 1.48 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 3.35 (m, 1H), 3.87 (s, 3H), 6.93 (d, 2H), 7.94 (d, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.03, 14.07, 22.57, 22.62, 27.62, 27.65, 29.22, 29.40, 29.51, 29.85, 31.66, 31.82, 32.73, 45.76, 55.43, 113.71, 130.42, 130.87, 163.29, 203.37.

4-(2-hexyldecyl)-anisole (**29**)

28 (8.98 g, 25.9 mmol) を trifluoroacetic acid (20.0 ml, 261 mmol), triethylsilane (9.20 ml, 57.8 mmol) とともに室温で 10 min 攪拌した。次いで反応溶液を 60 °C で 3 days 攪拌した。反応溶液に水を加え、さらに hexane を加えて分液し、有機層を水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、無色液体 (8.20 g, 95.2% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.85-0.90 (m, 6H), 1.27 (br, 24H), 1.54 (m, 1H), 2.46 (d, 2H), 3.79 (s, 3H), 6.81 (d, 2H), 7.05 (d, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.11, 22.67, 26.54, 29.33, 29.62, 29.69, 30.01, 31.90, 33.09, 39.57, 39.76, 55.20, 113.44, 130.01, 133.90, 157.52.

4-(2-hexyldecyl)-phenol (30)

29 (8.23 g, 24.7 mmol) の dry CH_2Cl_2 (240 ml) 溶液を -40°C に冷却した。そこに BBr_3 溶液 (1.0 M in CH_2Cl_2 , 50ml) を滴下し、滴下完了後反応溶液を徐々に室温に戻した。1.5 h 攪拌したのち氷に注ぎ、分液した。有機層を水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2) により精製し、液体状の生成物 (7.80 g, 99.1% yield) を得た。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.87-0.92 (m, 6H), 1.24 (br, 24H), 1.53 (m, 1H), 2.44 (d, 2H), 5.18 (m, 1H), 6.73 (d, 2H), 6.98 (d, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.09, 22.67, 26.52, 26.54, 29.33, 29.62, 29.68, 30.01, 31.90, 33.06, 39.59, 39.76, 114.94, 130.19, 134.09, 153.21.

4-(2-hexyldecyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (31)

trifluoromethanesulfonic anhydride (4.40 ml, 26.8 mmol) を 0°C で **30** (7.10 g, 22.3 mmol) と pyridine (3.6 ml) の dry CH_2Cl_2 (45 ml) 溶液に加えた。反応溶液を徐々に室温に戻し、室温で 4 h 攪拌した。反応溶液に 2N HCl aq を加えて攪拌したのち分液し、有機層を NaHCO_3 aq と水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (hexane) によって精製し、無色液体を得た (8.48 g, 84.4%)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.84-0.90 (m, 6H), 1.23 (br, 24H), 1.59 (m, 1H), 2.34 (d, 2H), 7.14-7.21 (m, 4H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.07, 14.09, 22.64, 22.66, 26.47, 26.5, 29.3, 29.57, 29.59, 29.92, 31.84, 31.88, 33.07, 39.62, 39.93, 117.16, 120.82, 130.73, 142.53, 147.64.

2-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]-6-methoxynaphthalene (32)

反応容器に 6-methoxy-2-naphthaleneboronic acid (3.38 g, 16.7 mmol), **31** (6.73 g, 14.9 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.955 g, 0.826 mmol), Na_2CO_3 aq (2.0 M, 10 mL), DME (20 ml), toluene (25 mL) を入れ、 85°C で 6 h 攪拌した。水と CH_2Cl_2 を反応溶液に加えて分液し、有機層を飽和 NH_4Cl aq と水で洗浄したのち無水 MgSO_4 で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 /hexane, 1:2) により精製し、無色固体 (6.64 g, 97.0% yield) を得た。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.85-0.91 (m, 6H), 1.26 (br, 24H), 1.66 (m, 1H), 2.58 (d, 2H), 3.94 (s, 3H), 7.14-7.18 (m, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.72 (dd, 1H), 7.76-7.83 (m, 2H), 7.97 (d, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.12, 22.68, 26.56, 29.34, 29.64, 29.7, 30.02, 31.92, 33.2, 39.69, 40.20, 55.33, 105.58, 119.03, 125.25, 126.01, 126.82, 127.14, 129.22, 129.63, 129.67, 133.60, 136.37, 138.33, 140.87, 157.62.

2-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]-6-hydroxynaphthalene (33)

反応容器に dry CH_2Cl_2 (90 ml) と **32** (4.70 g, 10.3 mmol) を加え、 -40°C に冷却した。そこに BBr_3 溶液 (1.0 M in CH_2Cl_2 , 21 ml) を滴下し、滴下完了後反応溶液を徐々に室温に戻した。4 h 攪拌したのち氷に注ぎ、分液し、有機層を水で二度洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 /hexane, 4:1) により精製し、無色固体 (4.07 g, 95.4% yield) を得た。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.85-0.91 (m, 6H), 1.26 (br, 24H), 1.66 (m, 1H), 2.56 (d, 2H), 4.95 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 7.16 (d, 1H), 7.24 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.68-7.75 (m, 2H), 7.79 (d, 1H), 7.96 (s, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.11, 22.68, 26.56, 29.34, 29.63, 29.69, 30.01, 31.92, 33.17, 39.68, 40.19, 109.31, 118.05, 125.32, 126.25, 126.76, 126.82, 129.22, 129.68, 130.10, 133.59, 136.44, 138.27, 140.92, 153.31. Anal. calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}$ (%): C 86.43, H 9.97, N 0.00. Found (%): C 86.32, H 10.05, N 0.28.

2,5-dibromo-3-{10-[6-(4-octylphenyl)naphthalene-2-yloxy]decyl}thiophene (M1)

合成法の詳細は既報^{43,44}に記した。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.31 (br, 20H), 1.46-1.57 (m, 4H), 1.66 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.65 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 6.77 (s, 1H), 7.13-7.17 (m, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.69 (dd, 1H), 7.75-7.78 (m, 2H), 7.94 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.67, 26.09, 29.06, 29.24, 29.27, 29.32, 29.37, 29.43, 29.45, 29.50, 29.52, 29.54, 31.53, 31.89, 35.63, 68.05, 106.39, 107.92, 110.29, 119.36, 125.25, 125.93, 127.00, 127.09, 128.87, 129.12, 129.55, 130.95, 133.65, 136.22, 138.51, 141.88, 142.97, 157.14. Anal. calcd. for C₃₈H₄₈OSBr₂ (%): C 64.04, H 6.79, N 0.00. Found (%): C 63.89, H 6.52, N 0.06.

モノマー**2,5-dibromo-3-[10-(6-octylnaphthalene-2-yloxy)decyl]thiophene (M3)**,

2,5-dibromo-3-[10-(4-octylbiphenyl-4'-yloxy)decyl]thiophene (M4),

2,5-dibromo-3-[10-[4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl]thiophene (M6),

2,5-dibromo-3-[10-[2-fluoro-4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl]thiophene (M7),

2,5-dibromo-3-(10-[6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]-naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene (M8),

2,5-dibromo-3-(10-[6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]-naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene (M9) の合成法

THF に **4** (0.1~0.3 M), phenol または naphthol 誘導体 (**10**, **13**, **17**, **19**, **26**, **33** のいずれか, 1.0 eq), triphenylphosphine (1.2 eq) を溶解させ、反応容器を氷浴に浸漬した。そこに diethyl azodicarboxylate (DEAD) (40% in toluene, 1.2 eq) を添加し、氷浴を取り除いて 1~3 日間攪拌した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーと、可能であれば再結晶により精製した。

2,5-dibromo-3-[10-(6-octylnaphthalene-2-yloxy)decyl]thiophene (M3)

THF (5 ml) に **4** (0.58 g, 1.5 mmol)、**10** (0.36 g, 1.4 mmol)、triphenylphosphine (0.46 g, 1.8 mmol) を溶解させ、反応容器を氷浴に浸漬した。そこに diethyl azodicarboxylate (DEAD) (0.80 ml, 40% in toluene) を加え、氷浴を取り除いて 39 h 攪拌した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) と acetone からの再結晶により精製し、無色固体 (0.32 g, 36% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.87 (t, 3H), 1.31 (br, 20H), 1.45-1.58 (m, 4H), 1.68 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.72 (t, 2H), 4.04 (t, 2H), 6.77 (s, 1H), 7.08-7.13 (m, 2H), 7.28 (dd, 2H), 7.52 (s, 1H), 7.62-7.68 (m, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.11, 22.66, 26.09, 29.06, 29.27, 29.31, 29.35, 29.37, 29.43, 29.51, 29.54, 31.5, 31.89, 35.91, 67.97, 106.45, 107.91, 110.27, 118.87, 126.09, 126.51, 127.84, 128.76, 129.00, 130.95, 132.88, 137.99, 142.96, 156.51. Anal. calcd. for C₃₂H₄₄OSBr₂ (%): C 60.38, H 6.97, N 0.00. Found (%): C 60.68, H 6.91, N 0.22.

2,5-dibromo-3-[10-(4-octylbiphenyl-4'-yloxy)decyl]thiophene (M4)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) により精製し、無色固体 (0.53 g, 68% yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.31 (br, 20H), 1.47 (m, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.62 (t, 2H), 3.99 (t, 2H), 6.77 (s, 1H), 6.95 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.50 (d, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.11, 22.67, 26.04, 29.06, 29.27, 29.31, 29.36, 29.39, 29.43, 29.45, 29.50, 29.51, 29.54, 31.54, 31.89, 35.58, 68.04, 107.92, 110.29, 114.69, 126.51, 127.9, 128.74, 130.95, 133.53, 138.18, 141.39, 142.96, 158.46. Anal. calcd. for C₃₄H₄₆OSBr₂ (%): C 61.63, H 7.00, N 0.00. Found (%): C 61.83, H 6.91, N 0.24.

2,5-dibromo-3-[9-[6-(4-octylphenyl)naphthalene-2-yloxy]nonyloxy]thiophene (M5)

Dry DMF (8 ml) に **6** (0.79 g, 1.7 mmol), **7** (0.59 g, 1.7 mmol), K₂CO₃ (0.28 g, 2.0 mmol) を添加し、100 °C で 16 h 攪拌した。反応溶液に CH₂Cl₂ と水を加え、分液した。有機層は水で 2 回洗浄し、無水

Na₂SO₄で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:4)により精製し、無色固体 (0.41 g, 34%yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.37 (br, 26H), 1.66 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.65 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 6.75 (s, 1H), 7.13-7.18 (m, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.69 (dd, 1H), 7.74-7.78 (m, 2H), 7.94 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.11, 22.67, 25.72, 26.07, 29.19, 29.22, 29.27, 29.35, 29.39, 29.42, 29.50, 31.54, 31.89, 35.62, 67.99, 72.53, 90.51, 106.34, 109.59, 119.35, 120.84, 125.24, 125.92, 126.99, 127.08, 128.86, 129.11, 29.55, 133.63, 136.20, 138.48, 141.87, 153.81, 157.11. Anal. calcd. for C₃₈H₄₈OSBr₂ (%): C 62.19, H 6.49, N 0.00. Found (%): C 62.18, H 6.56, N 0.02.

2,5-dibromo-3-{10-[4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl}thiophene (M6)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) と acetone からの再結晶により精製し、無色固体 (0.92 g, 81%yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.31 (br, 20H), 1.48 (m, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.77 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 6.78 (s, 1H), 7.00 (d, 2H), 7.34 (dd, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.63 (d, 2H), 7.67 (dd, 1H), 7.77-7.83 (m, 2H), 7.94 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 22.66, 26.04, 29.06, 29.27, 29.29, 29.32, 29.34, 29.36, 29.43, 29.45, 29.51, 29.55, 31.38, 31.88, 36.12, 68.09, 107.91, 110.29, 114.83, 124.73, 125.36, 126.01, 127.80, 127.84, 127.85, 128.27, 130.95, 132.18, 132.45, 133.56, 137.34, 140.32, 142.97, 158.66. Anal. calcd. for C₃₈H₄₈OSBr₂ (%): C 64.04, H 6.79, N 0.00. Found (%): C 64.04, H 6.79, N 0.09.

2,5-dibromo-3-{10-[2-fluoro-4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl}thiophene (M7)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:2) により精製し、無色固体 (0.92 g, 81%yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.31 (br, 20H), 1.44-1.58 (m, 4H), 1.71 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.77 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 6.77 (s, 1H), 7.05 (m, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.40 (m, 1H), 7.44 (dd, 1H), 7.58-7.61 (m, 2H), 7.76-7.83 (m, 2H), 7.92 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.09, 22.66, 25.91, 29.06, 29.23, 29.26, 29.34, 29.41, 29.45, 29.5, 29.54, 31.35, 31.88, 36.13, 69.6, 107.92, 110.28, 114.86, 115.05, 115.15, 122.71, 122.74, 124.96, 125.03, 126.03, 127.92, 127.99, 128.02, 130.96, 132.10, 132.70, 134.37, 134.44, 136.21, 140.69, 142.97, 146.54, 151.72, 154.16. Anal. calcd. for C₃₈H₄₇OSBr₂F (%): C 62.47, H 6.48, N 0.00. Found (%): C 62.73, H 6.52, N 0.27.

2,5-dibromo-3-(10-{6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene (M8)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:2) により精製し、無色固体 (0.50 g, 67%yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.86-0.91 (m, 9H), 1.31 (br, 21H), 1.46-1.58 (m, 4H), 1.66 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.64 (m, 2H), 4.09 (t, 2H), 6.77 (s, 1H), 7.13-7.18 (m, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.70 (dd, 1H), 7.75-7.79 (m, 2H), 7.95 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 19.67, 22.71, 26.10, 26.73, 29.07, 29.25, 29.32, 29.38, 29.43, 29.46, 29.52, 29.54, 32.23, 32.68, 35.96, 36.80, 36.96, 68.05, 106.38, 110.30, 119.37, 125.26, 125.93, 127.01, 127.09, 128.85, 129.11, 129.55, 130.95, 133.66, 136.22, 138.53, 141.90, 142.97, 157.14.

2,5-dibromo-3-(10-{6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene (M9)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:3) により精製し、無色固体 (0.57 g, 66%yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.85-0.90 (m, 9H), 1.26 (br, 34H), 1.46-1.58 (m, 4H), 1.66 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.58 (d, 2H), 4.09 (t, 2H), 6.77 (s, 1H), 7.13-7.18 (m, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.71 (dd, 1H), 7.75-7.79 (m, 2H), 7.96 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 22.68, 26.10, 26.56, 29.07, 29.25, 29.34, 29.38, 29.43, 29.46, 29.52, 29.55, 29.64, 29.70, 30.02,

31.92, 33.18, 39.69, 40.19, 68.05, 106.38, 107.92, 110.29, 119.35, 125.23, 125.92, 126.80, 127.08, 129.13, 129.55, 129.66, 130.95, 133.65, 136.23, 138.37, 140.82, 142.97, 157.13. Anal. calcd. for C₄₆H₆₄OSBr₂ (%): C 66.98, H 7.82, N 0.00. Found (%): C 67.07, H 7.92, N 0.25.

2,5-dibromo-3-dodecylthiophene (M10)

3-bromothiophene を出発原料とし、2段階の確立された一般的な方法で合成した。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.26 (br, 18H), 1.53 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 6.77 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 22.69, 29.09, 29.35, 29.46, 29.52, 29.56, 29.62, 29.65, 31.91, 107.9, 110.27, 130.95, 143.

2-(4-octylphenyl)-6-decyloxynaphthalene (Model1), 2-decyloxy-6-octylnaphthalene (Model3) の合成法
Dry DMF に **7** または **10** (0.1M) 、K₂CO₃ (1.2 eq)、1-bromodecane (1.2-1.3 eq) を加え、110 °C または 90 °C で 2 日間以上撹拌した。その後反応溶液に CH₂Cl₂ と水を加え、分液した。有機層は水で 2 回洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane) と **Model1** は hexane からの再結晶により精製した。

2-(4-octylphenyl)-6-decyloxynaphthalene (Model1)

無色固体 (0.37 g, 77%yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.86-0.91 (m, 6H), 1.28 (br, 22H), 1.51 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 2.66 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 7.13-7.18 (m, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.70 (dd, 1H), 7.75-7.79 (m, 2H), 7.94 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 22.68, 26.12, 29.25, 29.28, 29.33, 29.39, 29.43, 29.50, 29.57, 29.60, 31.55, 31.90, 35.63, 68.06, 106.33, 119.38, 125.25, 125.92, 127.00, 127.09, 128.87, 129.09, 129.54, 133.64, 136.19, 138.51, 141.88, 157.14.

2-decyloxy-6-octylnaphthalene (Model3)

無色固体 (0.11 g, 35%yield) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.85-0.91 (m, 6H), 1.28 (br, 22H), 1.49 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 2.72 (t, 2H), 4.05 (t, 2H), 7.08-7.13 (m, 2H), 7.28 (dd, 2H), 7.52 (s, 1H), 7.61-7.68 (m, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 22.67, 22.68, 26.11, 29.27, 29.32, 29.35, 29.43, 29.51, 29.57, 29.60, 31.50, 31.89, 35.91, 68.00, 106.45, 118.88, 126.09, 126.51, 127.82, 128.75, 128.99, 132.89, 137.97, 156.53.

4-dodecyloxy-4'-octylbiphenyl (Model4), 2-(4-decyloxyphenyl)-6-octylnaphthalene (Model6),

2-(4-decyloxy-3-fluorophenyl)-6-octylnaphthalene (Model7), 2-decyloxy-6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]-naphthalene (Model8), 2-decyloxy-6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]naphthalene (Model9)の合成法

Dry DMF に、対応する中間体 **13**, **17**, **19**, **26**, **33** のいずれかを 0.1 M の濃度で溶解させ、NaH (1.4~1.9 eq) を加えて撹拌した。気体発生が終了したのち、反応溶液に 1-bromodecane (1.3 eq) を加え、80 °C で 3 h または一晩撹拌した。水と CH₂Cl₂ を加え分液し、有機層は水で 2 回洗浄し、無水 Na₂SO₄ で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane) や再結晶により精製した。

4-dodecyloxy-4'-octylbiphenyl (Model4)

Hexane からの再結晶により精製し、無色結晶 (0.18 g, 86%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.85-0.91 (m, 6H), 1.28 (br, 22H), 1.47 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.62 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 6.95 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.50 (d, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.11, 22.67, 26.06, 29.27, 29.32, 29.39, 29.41, 29.5, 29.56, 29.59, 31.54, 31.89, 35.58, 68.06, 114.69, 126.51, 127.89, 128.73, 133.51, 138.20, 141.37, 158.48.

2-(4-decyloxyphenyl)-6-octylnaphthalene (Model6)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:2) と hexane からの再結晶により精製し、無色結晶 (0.170g, 89.2%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.85-0.92 (m, 6H), 1.28 (br, 22H), 1.48 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 2.77 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.34 (dd, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.68 (dd, 1H), 7.77-7.83 (m, 2H), 7.94 (s, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14, 11, 14.12, 22.66, 22.68, 26.06, 29.27, 29.30, 29.32, 29.33, 29.41, 29.51, 29.567, 29.59, 31.38, 31.89, 36.12, 68.11, 114.83, 124.72, 125.37, 126.00, 127.79, 127.83, 127.85, 128.27, 132.18, 132.44, 133.54, 137.36, 140.31, 158.68.

2-(4-decyloxy-3-fluorophenyl)-6-octylnaphthalene (Model7)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:1) と hexane からの再結晶により精製し、無色結晶 (0.237g, 83.6%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.86-0.91 (m, 6H), 1.28 (br, 22H), 1.49 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.77 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 7.04 (m, 1H), 7.34 (dd, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.44 (dd, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.64 (dd, 1H), 7.77-7.83 (m, 2H), 7.92 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.10, 14.12, 22.67, 22.68, 25.93, 29.25, 29.27, 29.32, 29.34, 29.38, 29.50, 29.56, 31.35, 31.89, 36.13, 69.60, 114.85, 115.04, 115.08, 115.10, 122.70, 122.73, 124.95, 125.03, 126.03, 127.92, 127.98, 128.01, 132.09, 132.69, 134.33, 134.39, 136.23, 140.68, 146.44, 146.55, 151.71, 154.15. Anal. calcd. for C₃₄H₄₇OF (%): C 83.21, H 9.65, N 0.00. Found (%): C 83.25, H 9.53, N 0.03.

2-decyloxy-6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]-naphthalene (Model8)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:2) と hexane からの再結晶により精製し、無色結晶 (0.199g, 76.7%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.86-0.91 (m, 9H), 1.18-1.55 (br, 25H), 1.66 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 2.64 (m, 2H), 4.08 (t, 2H), 7.13-7.18 (m, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.70 (dd, 1H), 7.75-7.79 (m, 2H), 7.95 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 19.67, 22.68, 22.71, 26.12, 26.73, 29.07, 29.26, 29.33, 29.43, 29.57, 29.60, 31.90, 32.23, 32.68, 35.96, 36.80, 36.96, 68.08, 106.37, 119.38, 125.26, 125.93, 127.01, 127.09, 128.85, 129.11, 129.54, 133.66, 136.2, 138.53, 141.90, 157.15. Anal. calcd. for C₃₆H₅₂O (%): C 86.34, H 10.47, N 0.00. Found (%): C 86.39, H 10.57, N 0.13.

2-decyloxy-6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]naphthalene (Model9)

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/hexane, 1:3)により精製し、無色固体 (0.286g, 93.5%) を得た。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.85-0.91 (m, 9H), 1.26 (br, 36H), 1.51 (m, 2H), 1.66 (m, 1H), 1.86 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 2.58 (d, 2H), 4.08 (t, 2H), 7.13-7.18 (m, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.70 (dd, 1H), 7.75-7.79 (m, 2H), 7.96 (d, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 14.12, 22.69, 26.12, 26.57, 29.27, 29.34, 29.44, 29.58, 29.60, 29.64, 29.70, 30.02, 31.92, 33.19, 39.69, 40.19, 68.07, 106.36, 119.37, 125.23, 125.91, 126.80, 127.08, 129.11, 129.54, 129.66, 133.65, 136.20, 138.37, 140.81, 157.14. Anal. calcd. for C₄₂H₆₄O (%): C 86.24, H 11.03, N 0.00. Found (%): C 85.99, H 10.97, N 0.28.

A 法による重合

モノマー (0.1 M (mol dm⁻³)), Ni(cod)₂ (3-3.5 eq), 2,2'-bipyridyl (bpy, 3.2-3.7 eq), 1,5-cyclooctadiene (cod, 2-2.5 eq) を用い、DMF 中で反応を行った。

まず Ni(cod)₂、bpy、cod を DMF 中室温で 30 min 攪拌した。次に触媒溶液にモノマーを加え、80 °C で 3 days 以上攪拌した。HCl(aq) + MeOH 再沈殿、NH₃(aq) + MeOH 再沈殿、MeOH 再沈殿、acetone 再

沈殿により精製した。

B 法による重合

モノマー (0.1 M)、isopropylmagnesium chloride (*i*PrMgCl) 2.0 M solution in THF (1.05 eq)、Ni(dppp)Cl₂ (0.02 eq)、LiCl (1-2 eq)、を用い、THF 溶媒中で行った。

まずモノマーと LiCl を THF に溶解させ、そこに 0 °C で *i*PrMgCl を加えた。反応溶液を 0 °C で 1 h 攪拌したのち、Ni(dppp)Cl₂ を加えた。反応溶液をゆっくりと室温に戻し、1~12 h 攪拌した。5 M HCl aq を加えて反応を停止させ、MeOH 再沈殿と acetone 再沈殿により精製した。

poly{3-[10-(6-octylnaphthalene-2-yloxy)decyl]thiophene-2,5-diyl} (P3-A)

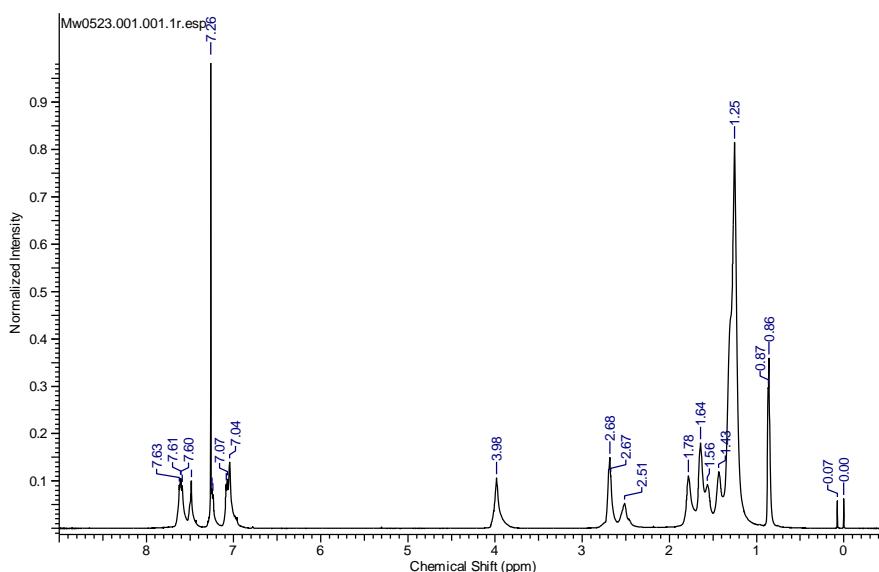


Figure 2.32 600 MHz ¹H NMR spectrum of **P3-A** measured in CDCl₃ at rt.

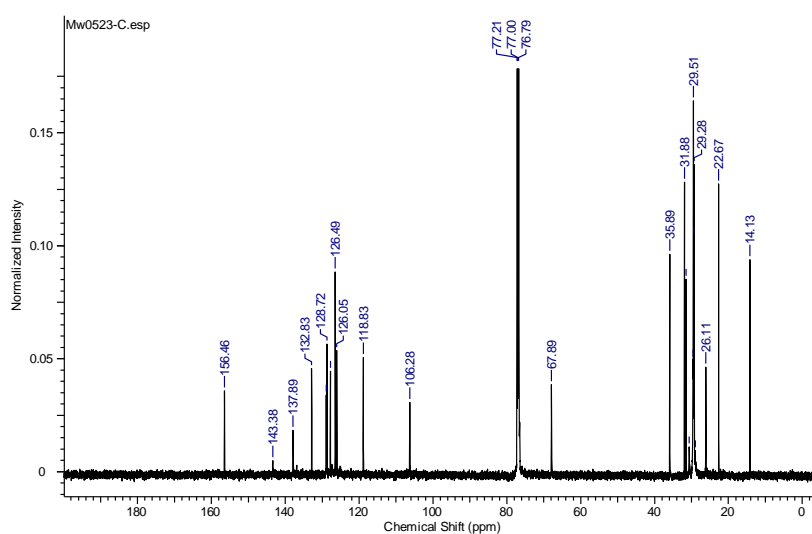


Figure 2.33 150 MHz ¹³C NMR spectrum of **P3-A** measured in CDCl₃ at rt.

poly{3-[10-(6-octylnaphthalene-2-yloxy)decyl]thiophene-2,5-diyl (P3-B)}

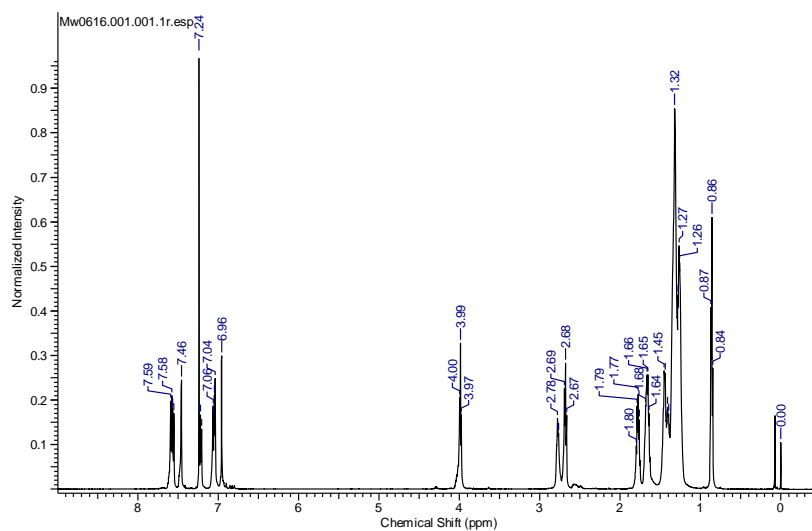


Figure 2.34 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P3-B** measured in CDCl_3 at 53 °C.

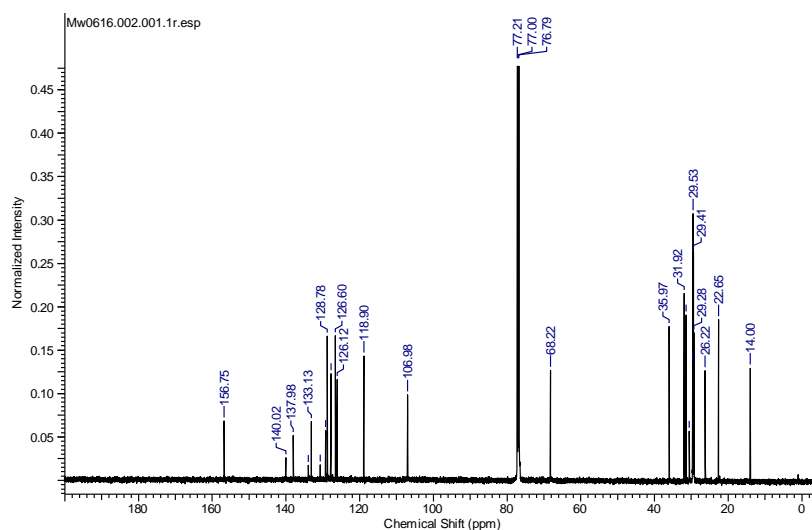


Figure 2.35 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P3-B** measured in CDCl_3 at 53 °C.

poly{3-[10-(4'-octylbiphenyl-4-yloxy)decyl]thiophene-2,5-diyl} (P4-A)

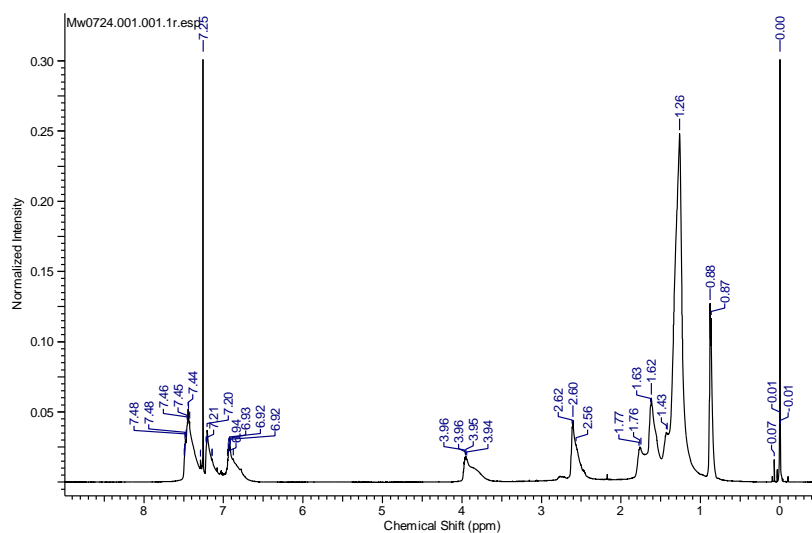


Figure 2.36 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P4-A** measured in CDCl_3 at rt.

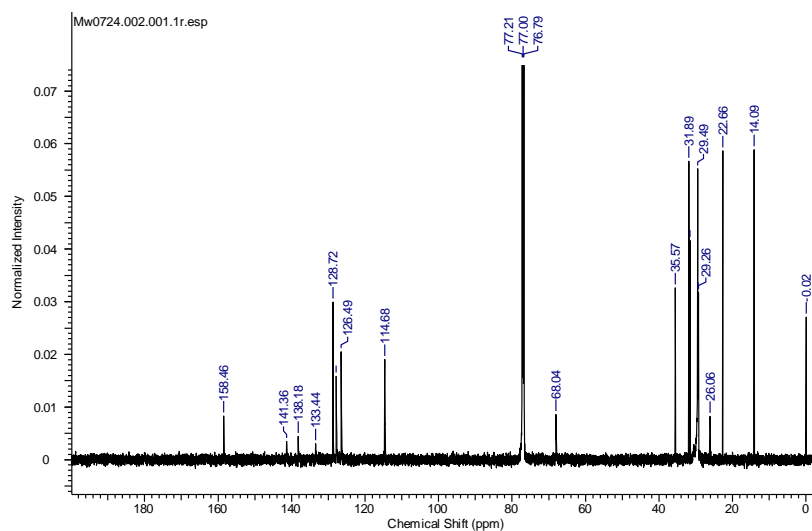


Figure 2.37 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P4-A** measured in CDCl_3 at rt. **poly{3-[10-(4'-octylbiphenyl-4-yloxy)decyl]thiophene-2,5-diyl} (P4-B)**

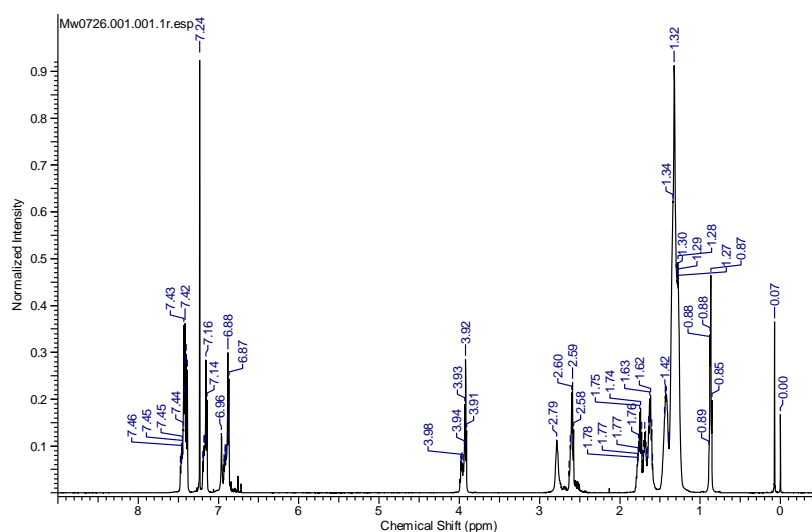


Figure 2.38 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P4-B** measured in CDCl_3 at 61 °C.

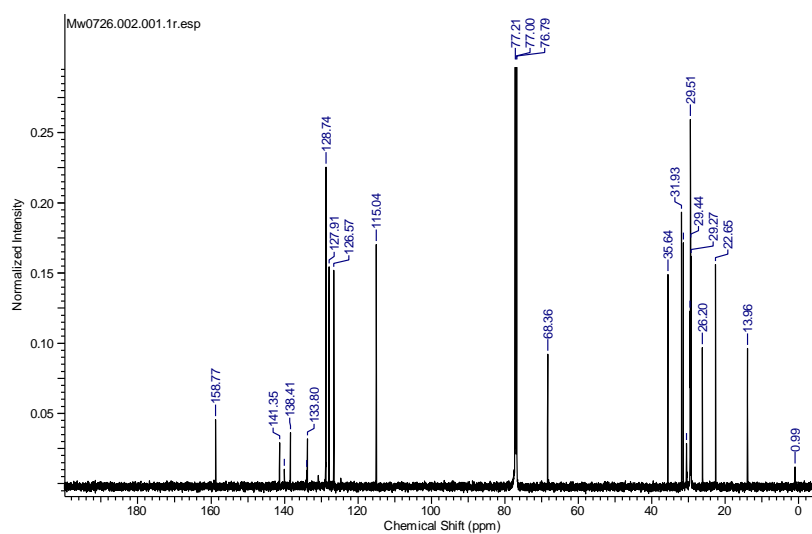


Figure 2.39 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P4-B** measured in CDCl_3 at 61 °C.

poly(3-{9-[6-(4-octylphenyl)-naphthalene-2-yloxy]nonyloxy}thiophene-2,5-diyl) (P5-A)

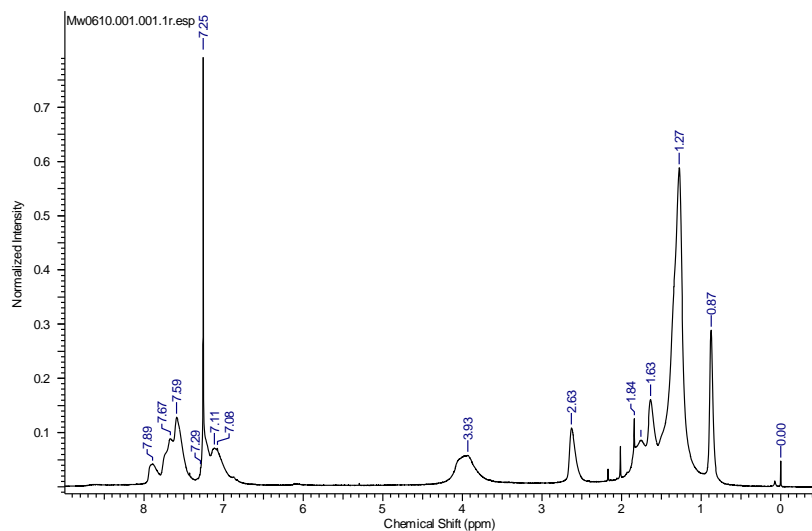


Figure 2.40 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P5-A** measured in CDCl_3 at rt.

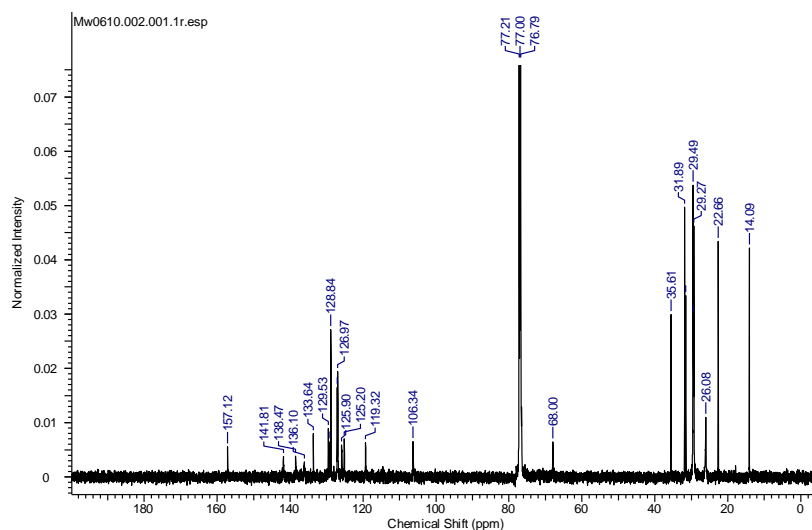


Figure 2.41 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P5-A** measured in CDCl_3 at rt.

poly(3-{9-[6-(4-octylphenyl)-naphthalene-2-yloxy]nonyloxy}thiophene-2,5-diyl) (P5-B)

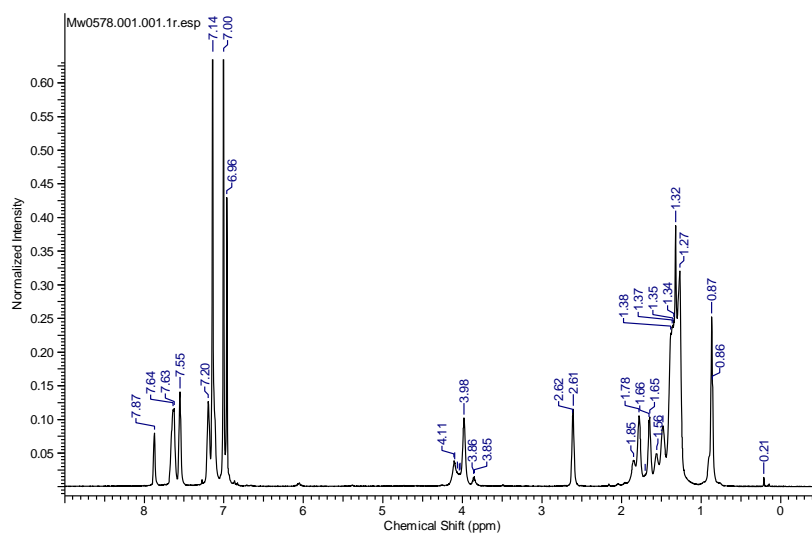


Figure 2.42 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P5-B** measured in chlorobenzene- d_5 at 100 $^\circ\text{C}$.

poly(3-{10-[4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl}thiophene- 2,5-diyl) (P6-A)

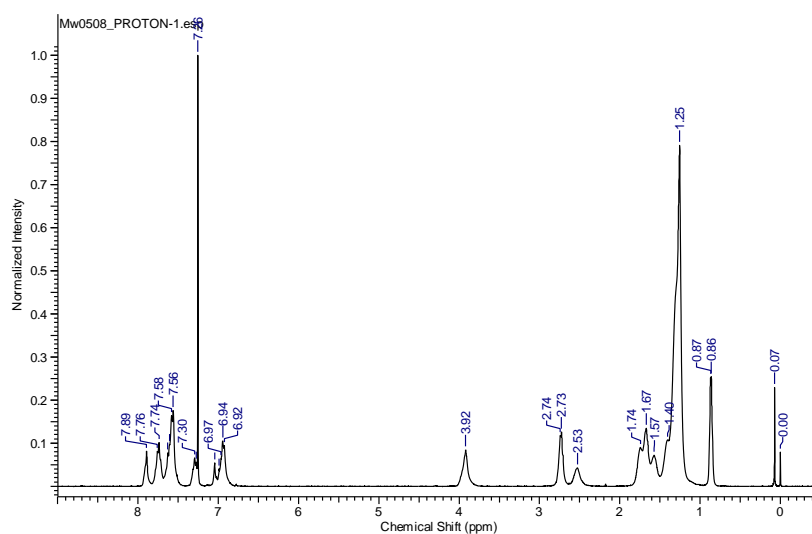


Figure 2.43 400 MHz ^1H NMR spectrum of **P6-A** measured in CDCl_3 at rt.

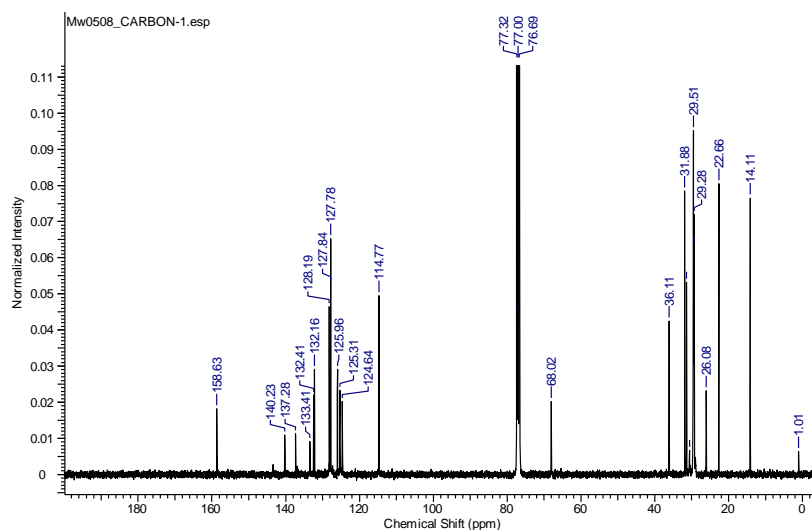


Figure 2.44 100 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P6-A** measured in CDCl_3 at rt.

poly(3-{10-[4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl}thiophene- 2,5-diyl) (P6-B)

M6 (215 mg, 0.302 mmol) を用いて B 法により重合を行った (68.2 g, 47.1% yield)。有機溶媒への溶解性が低いため、NMR 測定は行っていない。

poly(3-{10-[2-fluoro-4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl}thiophene-2,5-diyl) (P7-A)

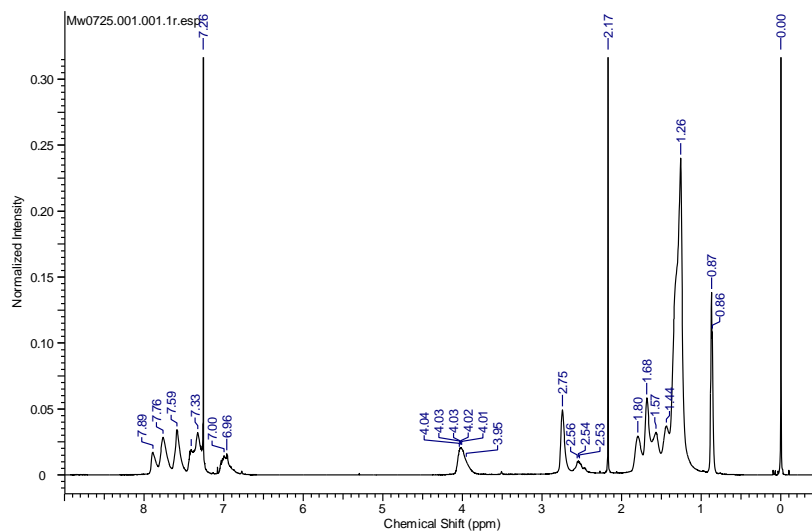


Figure 2.45 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P7-A** measured in CDCl_3 at rt.

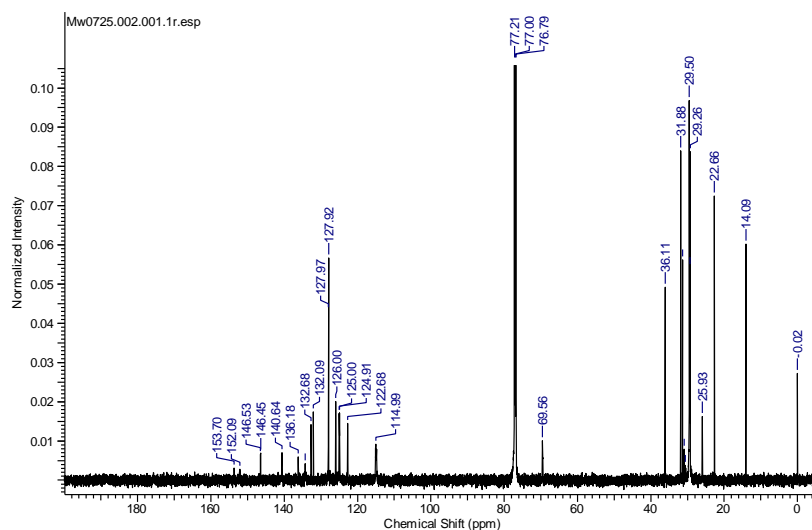


Figure 2.46 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P7-A** measured in CDCl_3 at rt.

poly(3-{10-[2-fluoro-4-(6-octyl-2-naphthyl)phenoxy]decyl}thiophene-2,5-diyl) (P7-B)

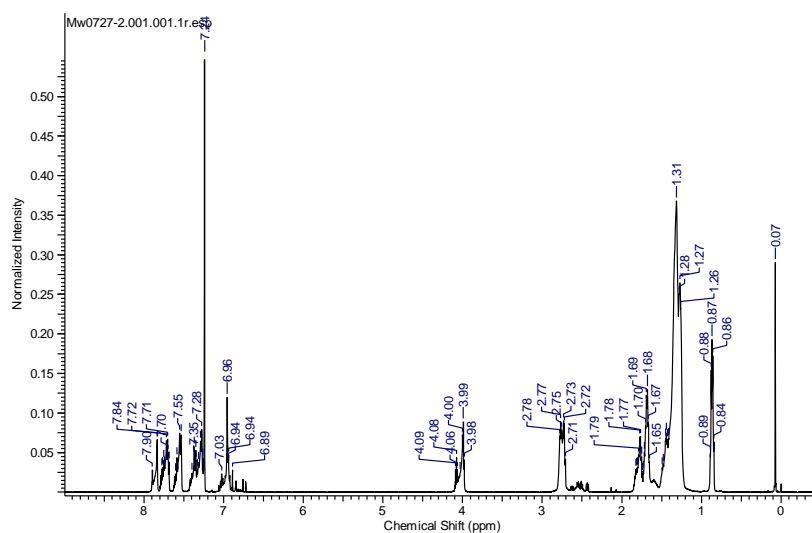


Figure 2.47 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P7-B** measured in CDCl_3 at 60 $^\circ\text{C}$.

Poly[3-(10-{6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene- 2,5-diyl] (P8-A)

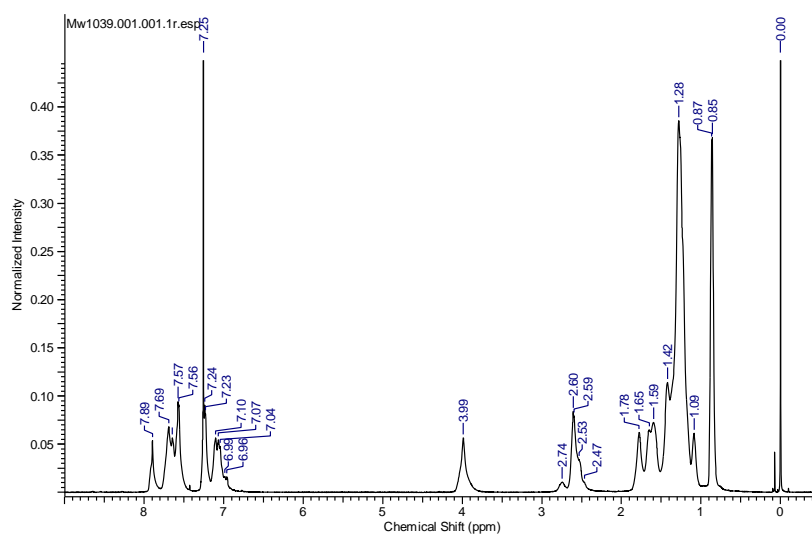


Figure 2.48 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P8-A** measured in CDCl_3 at rt.

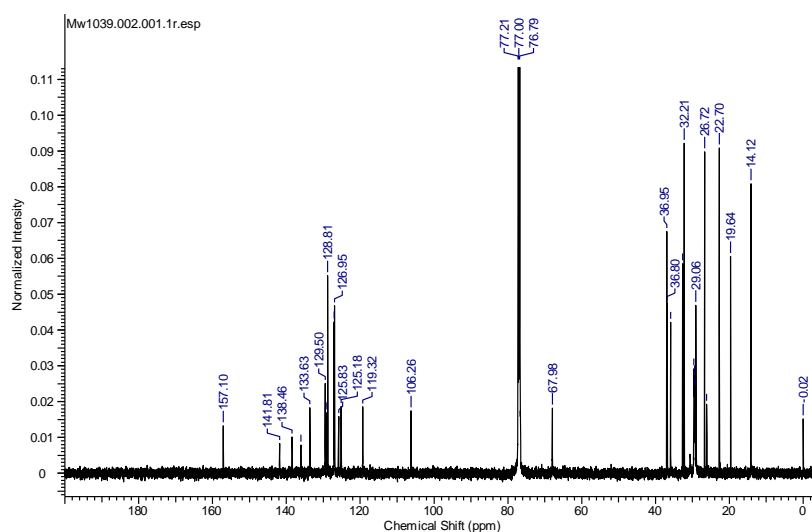


Figure 2.49 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P8-A** measured in CDCl_3 at rt.

Poly[3-(10-{6-[4-(4-methylnonyl)phenyl]naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene- 2,5-diyl] (P8-B)

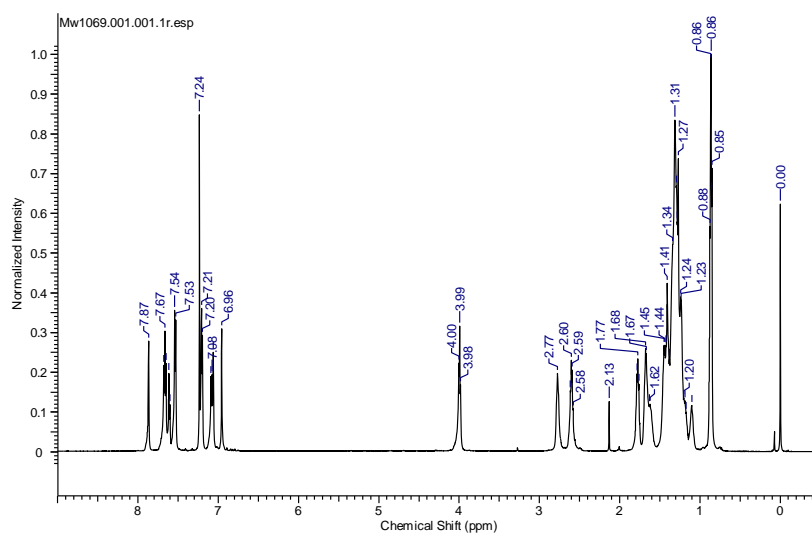


Figure 2.50 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P8-B** measured in CDCl_3 at 60 $^\circ\text{C}$.

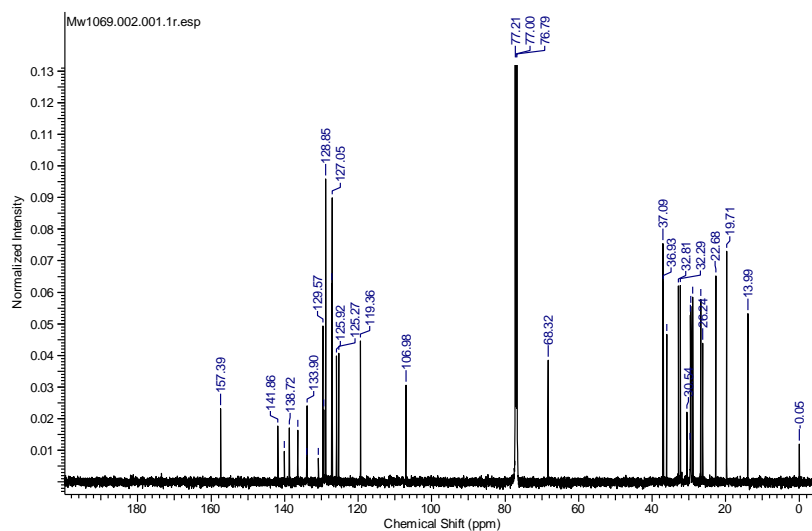


Figure 2.51 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P8-B** measured in CDCl_3 at 60 °C.
Poly[3-(10-{6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene- 2,5-diyl] (P9-A)

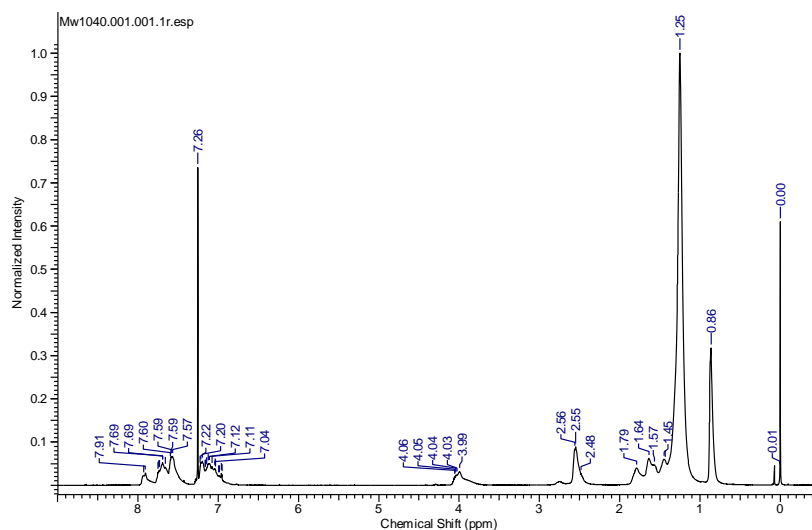


Figure 2.52 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P9-A** measured in CDCl_3 at rt.

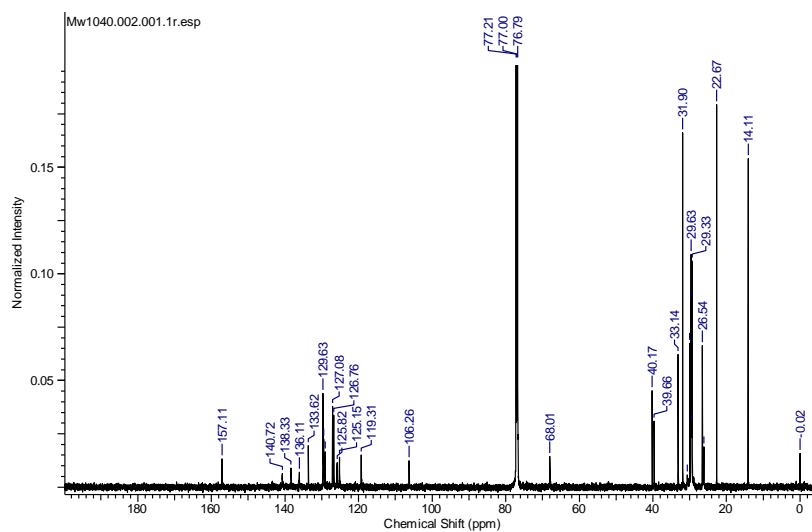


Figure 2.53 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P9-A** measured in CDCl_3 at rt.

Poly[3-(10-{6-[4-(2-hexyldecyl)phenyl]naphthalene-2-yloxy}decyl)thiophene- 2,5-diyl] (P9-B)

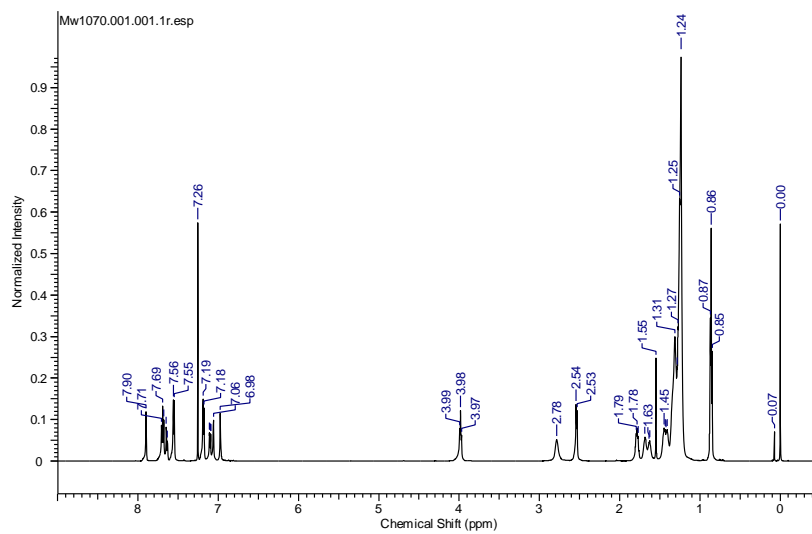


Figure 2.54 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P9-B** measured in CDCl_3 at rt.

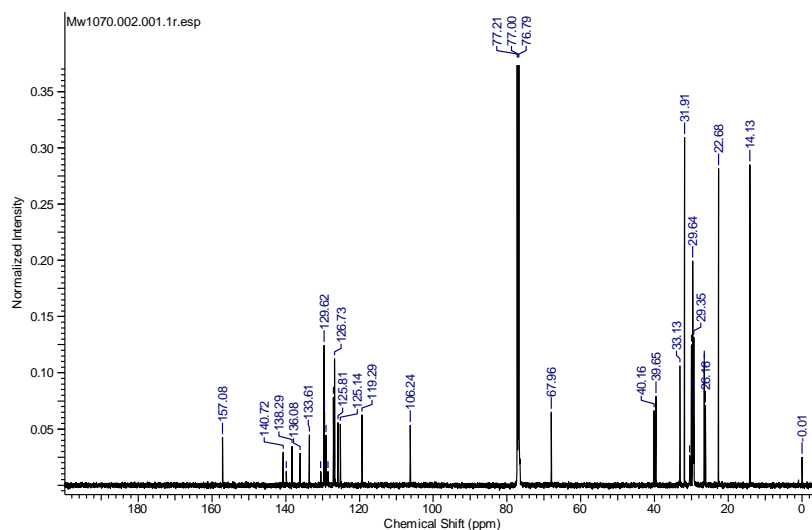


Figure 2.55 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P9-B** measured in CDCl_3 at rt.

Poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl) ($P_{1:0}$)

M10 (62.2 μ l, 0.200 mmol) を用いて B 法により重合を行った (22.2 mg, 44% yield)。

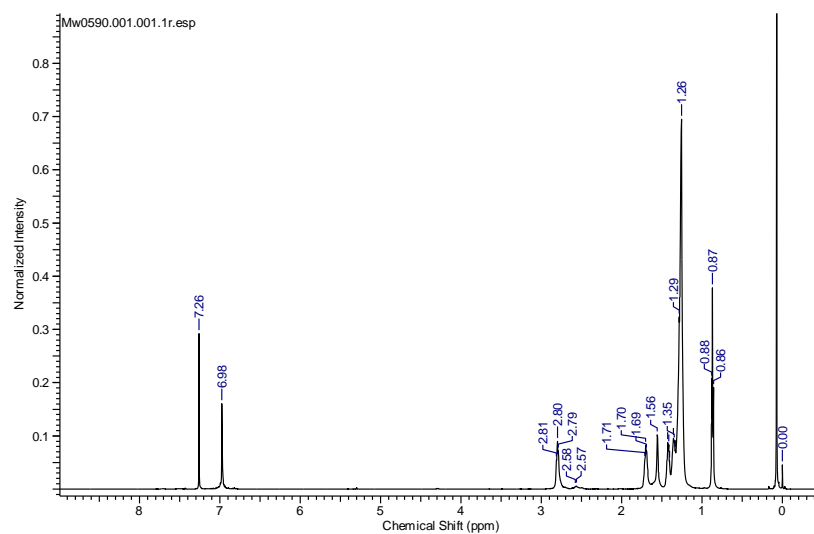


Figure 2.56 600 MHz ^1H NMR spectrum of $P_{1:0}$ measured in CDCl_3 at rt.

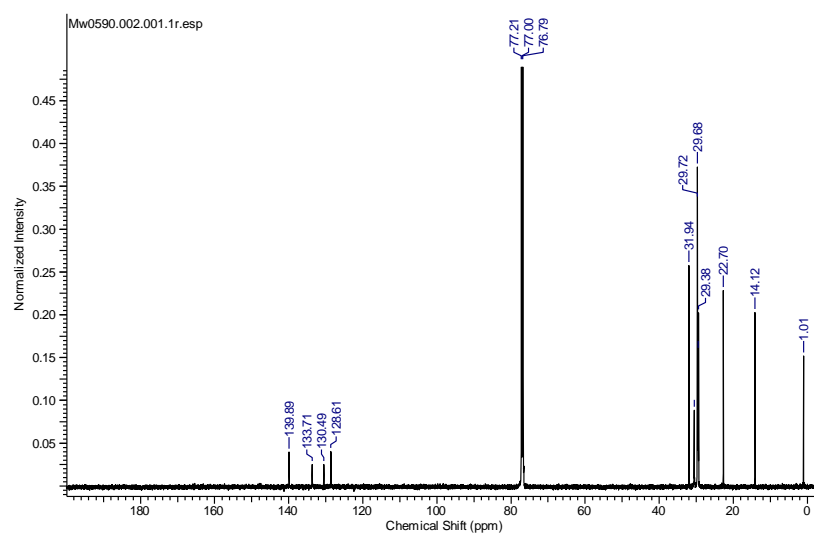


Figure 2.57 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of $P_{1:0}$ measured in CDCl_3 at rt.

Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl-*ran*-3-[10-[6-(4-octylphenyl)naphthalene-2-yloxy]decyl]thiophene-2,5-diyl) (P_{1:1})

M10 (31.6 μ l, 0.102 mmol)と M1 (72.5 mg, 0.102 mmol) を用いて、B 法で重合を行った (42.8 mg, 49.5% yield)。

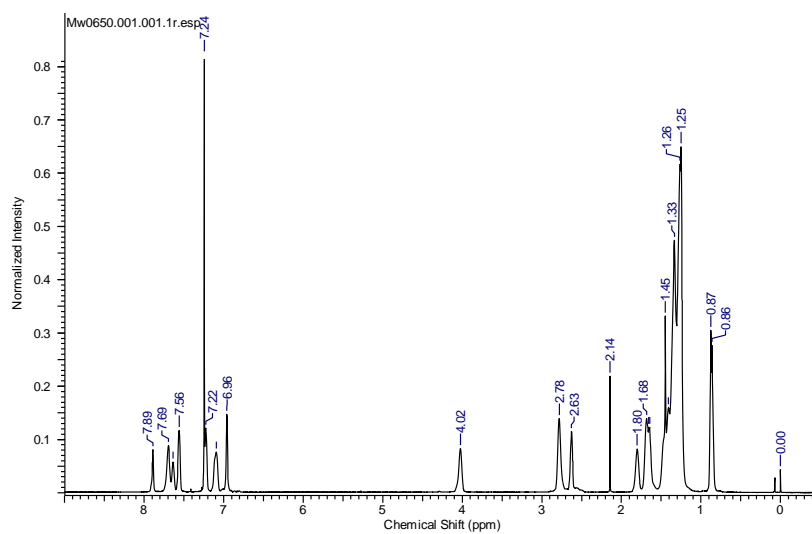


Figure 2.58 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P_{1:1}** measured in CDCl_3 at 50 °C.

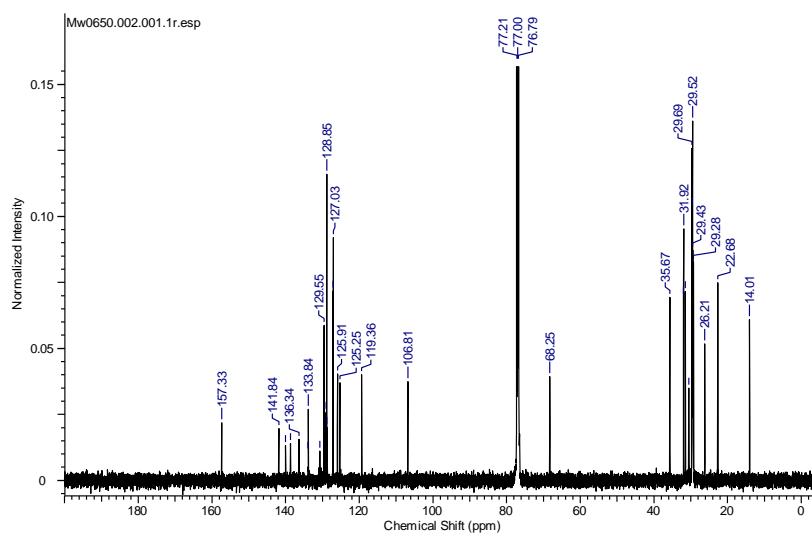


Figure 2.59 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P_{1:1}** measured in CDCl_3 at 50 °C.

Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl-*ran*-3-{10-[6-(4-octylphenyl)naphthalene-2-yloxy]decyl}thiophene-2,5-diyl) (P_{1:3})

M10 (12.0 μ l, 0.0386 mmol)と M1 (82.5 mg, 0.116 mmol) を用いて、B 法で重合を行った (29.7 mg, 39.7% yield)。

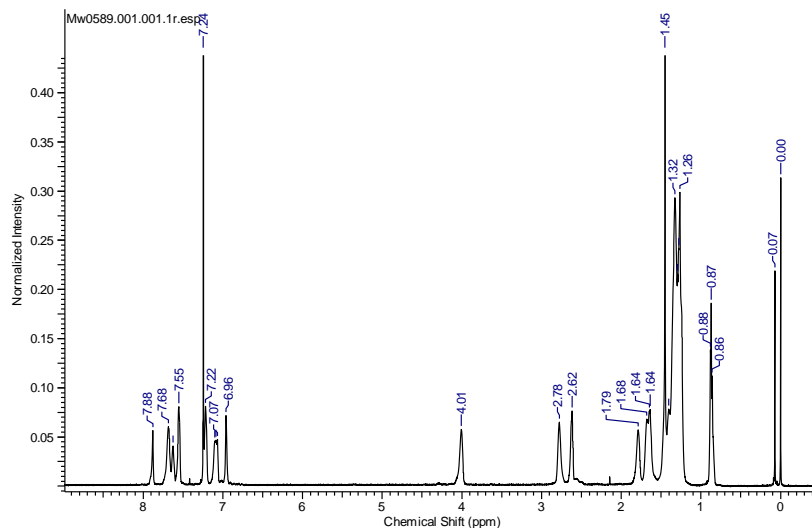


Figure 2.60 600 MHz ^1H NMR spectrum of **P_{1:3}** measured in CDCl_3 at 50 $^\circ\text{C}$.

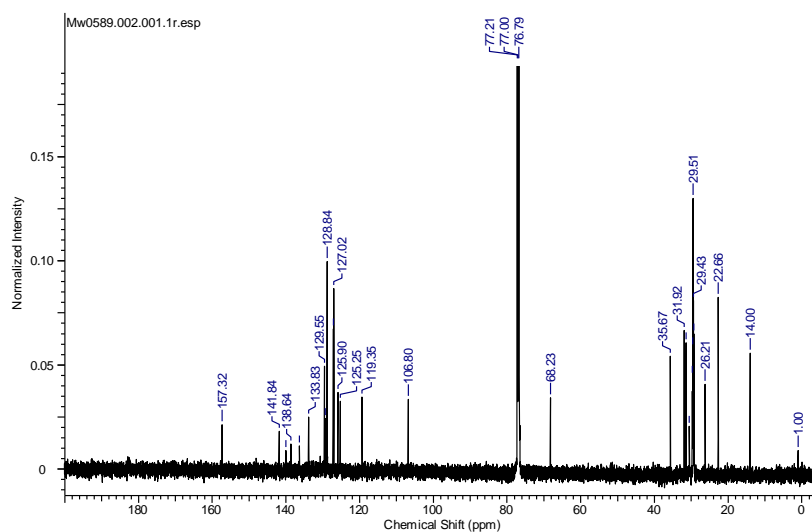


Figure 2.61 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of **P_{1:3}** measured in CDCl_3 at 50 $^\circ\text{C}$.

Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl-*ran*-3-{10-[6-(4-octylphenyl)naphthalene-2-yloxy]decyl}thiophene-2,5-diyl) (P_{1:5})

M10 (7.9 μ l, 0.025 mmol)と M1 (90.2 mg, 0.127 mmol) を用いて、B 法で重合を行った (46.8 mg, 61.3% yield)。

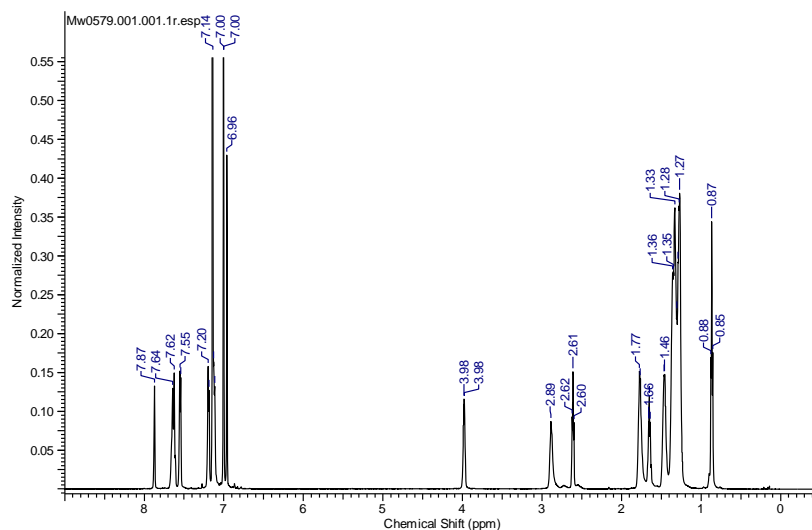


Figure 2.62 600 MHz ^1H NMR spectrum of P_{1:5} measured in chlorobenzene- d_5 at 100 °C.

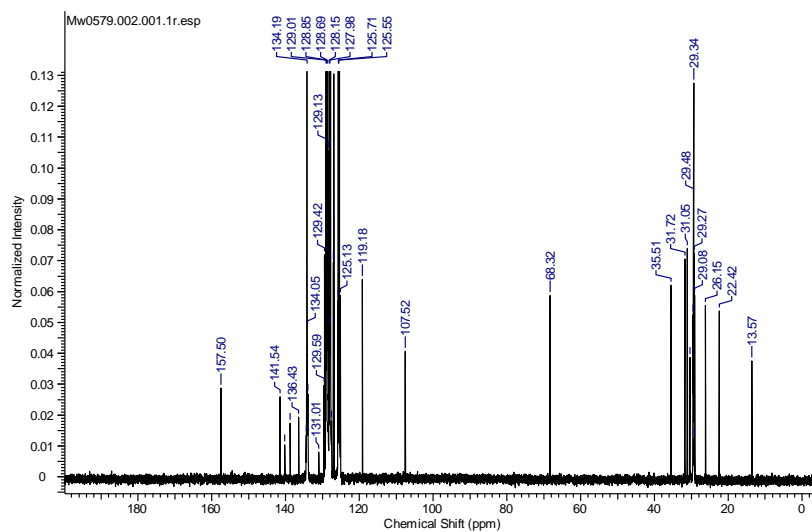


Figure 2.63 150 MHz ^{13}C NMR spectrum of P_{1:5} measured in chlorobenzene- d_5 at 100 °C.

第二章の参考文献

- 1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. "Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ ", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 16, 578-580.
- 2) Araya, K.; Mukoh, A.; Narahara, T.; Shirakawa, H. "Polymerization of acetylene in liquid crystal solvent.", *Chem. Lett.* **1984**, 1141-1142.
- 3) Akagi, K.; Shirakawa, H.; Araya, K.; Mukoh, A.; Narahara, T. "Highly conducting polyacetylene films prepared in a liquid crystal solvent.", *Polym. J.* **1987**, 19, 189-189.
- 4) Akagi, K.; Katayama, S.; Shirakawa, H.; Araya, K.; Mukoh, A.; Narahara, T. "Highly conductive polyacetylene film prepared by the liquid-crystal polymerization method under magnetic-field." *Synth. Met.* **1987**, 17, 241-246.
- 5) Akagi, K.; Piao, G.; Kaneko, S.; Sakamaki, K.; Shirakawa, H.; Kyotani, M. "Helical polyacetylene synthesized with a chiral nematic reaction field", *Science* **1998**, 282, 1683-1686.
- 6) 赤木和夫, 田中一義, 『別冊化学 白川英樹博士と導電性高分子』, 2001, 化学同人
- 7) Akagi, K. "Advances in liquid crystalline conjugated polymers.", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 2463-2585.
- 8) Goto, H.; Akagi, K.; Shirakawa, H.; Oh, S.; Araya, K., "Thermotropic liquid crystalline conjugated polymers, poly(cyclohexylphenoxyacetylenes)-synthesis and properties.", *Synth. Met.* **1995**, 71, 1899-1900.
- 9) Abe, S.; Kijima, M.; Shirakawa, H. "Friction-induced uniaxial orientation of a liquid crystalline *N*-substituted polypyrrole.", *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1509-1510.
- 10) Osaka, I.; Goto, H.; Itoh, K.; Akagi, K. "Dichroic fluorescence of liquid crystalline polythiophene and polythienylenevinylene derivatives.", *Synth. Met.* **2001**, 119, 541-542.
- 11) Geng, J.; Zhou, E.; Li, G.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., J. "Electric-field-induced molecular alignment of side-chain liquid-crystalline polyacetylenes containing biphenyl mesogens.", *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 1333-1341.
- 12) Ruiz, J. P.; Dharia, J. R.; Reynolds, J. R.; Buckley, L. J. "Repeat unit symmetry effects on the physical and electronic properties of processable, electrically conducting, substituted poly(1,4-bis(2-thienyl)phenylenes).", *Macromolecules*, **1992**, 25, 849-860.
- 13) Yu, L.; Bao, Z.; Cai, R. "Conjugated liquid crystalline polymers", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1345-1347.
- 14) Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L. "Conjugated liquid crystalline polymers-soluble and fusible poly(phenylenevinylene) by the Heck coupling reaction.", *Macromolecules* **1993**, 26, 5281-5286.
- 15) Lemoigne, J.; Soldera, A.; Guillon, D.; Skoulios, A. "Acetylenic and diacetylenic liquid-crystalline monomers – towards ordered conjugated polymers.", *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 627-639.
- 16) Oh, S.; Ezaki, R.; Akagi, K.; Shirakawa, H. "Polymerization of mono-substituted acetylenes with a liquid crystalline moiety by Ziegler–Natta and metathesis catalysts.", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2977-2985.
- 17) Akagi, K.; Goto, H.; Kadokura, Y.; Shirakawa, H.; Oh, S.; Araya, K. "Synthesis and properties of liquid crystalline polyacetylene derivatives", *Synth. Met.* **1995**, 69, 13-16.
- 18) Ibrison, P.; Foot, P. J. S.; Brown J. W. "Preparation and characterization of polypyrrole, *N*-substituted with liquid crystalline moieties.", *Synth. Met.* **1996**, 76, 297-300.
- 19) Chan W.; Yu, L. "Studies of functionalized poly(phenylenevinylene)s." *Macromolecules*, **1995**, 28, 6410-6415.

- 20) Oguma, J.; Akagi, K.; Shirakawa, H. "Synthesis and properties of liquid crystalline poly(*p*-phenylene) and poly(*p*-phenylenevinylene) derivatives.", *Synth. Met.* **1999**, 101, 86-87.
- 21) Toyoshima, R.; Narita, M.; Akagi, K.; Shirakawa, H. "Synthesis and properties of polythiophene derivatives with liquid crystalline substituents.", *Synth. Met.* **1995**, 69, 289-290.
- 22) Osaka, I.; Shibata, R.; Toyoshima, K.; Akagi, K.; Shirakawa, H. (Synthesis and properties of liquid crystalline polythiophene derivatives.", *Synth. Met.* **1999**, 102, 1437-1438.
- 23) Koide, N.; Iida, H. "Synthesis and properties of polythiophene containing mesogenic group at 3-position of thiophene ring.", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 261, 427-436.
- 24) Koide, H.; Hirai, Y. "Synthesis and physical properties of side-chain type liquid crystalline polythiophene derivatives.", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 332, 363-375.
- 25) Kijima, M.; Akagi, K.; Shirakawa, H. "Synthesis and characterization of poly(3-substituted thiophene)s having liquid crystalline moiety.", *Synth. Met.* **1997**, 69, 237-238.
- 26) Goto, H.; Dai, X.; Narihiro, H.; Akagi, K. "Synthesis of polythiophene derivatives bearing ferroelectric liquid crystalline substituents", *Macromolecules* **2004**, 37, 2353-2362.
- 27) Brown, J. W.; Lambe, G. J.; Foot, P. J. S.; Clipson, J. A. "Synthesis and properties of a novel thiophene-based conducting copolymer with mesogenic groups attached parallel to the polymer backbone.", *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1000-1003.
- 28) Zhao, X.; Hu, X.; Zheng, P. J.; Gan, L. H.; Lee, C. K. P. "Synthesis and characterization of polythiophenes with liquid crystalline azobenzene as side chains." *Thin Solid Films* **2005**, 477, 88-94.
- 29) Wu, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Srikumar, T.; Zhao, N.; Botton, G.; Zhu, S. "Controlled orientation of liquid-crystalline polythiophene semiconductors for highperformance organic thin-film transistors." *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 142102-1-142102-3.
- 30) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Macdonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. "Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility", *Nat. Mater.* **2006**, 5, 328-333.
- 31) Kim, D. H.; Lee, B.; Moon, H.; Kang, H.; Jeong, E.; Park, J.; Han, K.; Lee, S.; Yoo, B.; Koo, B.; Kim, J.; Lee, W.; Cho, K.; Becerril, H. A.; and Bao, Z. "Liquid-crystalline semiconducting copolymers with intramolecular Donor-Acceptor building blocks for high-stability polymer transistors.", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6124-6132.
- 32) Chen, X.; Chen, L.; Yao, K.; Chen, Y. "Self-assembly of diblock polythiophenes with discotic liquid crystals on side chains for the formation of a highly ordered nanowire morphology", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 8321-8328.
- 33) Zeng, D.; Tahar-Djebbar, I.; Xiao, Y.; Kameche, F.; Kayunkid, N.; Brinkmann, M.; Guillon, D.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Ivanov, D. A.; Lacaze, E.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Attias, A. "Intertwined Lamello-Columnar Coassemblies in Liquid-Crystalline Side-Chain Pi-Conjugated Polymers: Toward a New Class of Nanostructured Supramolecular Organic Semiconductors", *Macromolecules* **2014**, 47, 1715-1731.
- 34) Funahashi, M.; Hanna, J. "Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenylanthracene liquid crystal.", *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 602-604.
- 35) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R. "Liquid crystalline perylene diimides: Architecture and charge carrier mobilities", *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11057-11066.
- 36) Oikawa, K.; Monobe, H.; Nakayama, K.; Kimoto, T.; Tsuchiya, K.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Shimizu,

- Y.; Yokoyama, A. "High carrier mobility of Organic Field-Effect Transistors with a thiophene–naphthalene mesomorphic semiconductor." *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1864-1868.
- 37) He, B.; Tian, H.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. "Novel liquid crystalline conjugated oligomers based on phenanthrene for organic thin film transistors", *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14793-14799.
- 38) Cho, H.; Lee, S.; Cho, N.; Jabbour, G. E.; Kwak, J.; Hwang, D.; Lee, C. "High-mobility pyrene-based semiconductor for Organic Thin-Film Transistors.", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 3855–3860.
- 39) Funahashi, M.; Hanna, J. "Anomalous high carrier mobility in smectic E phase of a 2-phenylnaphthalene derivative." *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 3733-3735.
- 40) Maeda, H.; Funahashi, M.; Hanna, J. "Effect of domain boundary on carrier transport of calamitic liquid crystalline photoconductive materials", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 346, 183-192.
- 41) Lee, J.; Han, A.; Yu, H.; Shin, T.; Yang, C.; Oh, J. "Boosting the ambipolar performance of solution-processable polymer semiconductors via hybrid side-chain engineering.", *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9540-9547.
- 42) Lei, T.; Dou, J.; Pei, J. "Influence of alkyl chain branching positions on the hole mobilities of polymer Thin-Film Transistors.", *Adv. Mater.* **2012**, 24, 6457-6461.
- 43) Watanabe, M.; Tsuchiya, K.; Shinnai, T.; Kijima, M. "Liquid crystalline polythiophene bearing phenylnaphthalene side-chain, *Macromolecules* **2012**, 45, 1825-1832.
- 44) 渡辺真里、筑波大学修士論文 **2012**
- 45) Osaka, I; McCullough, R. D., "Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes.", *Acc. Chem. Res.* **2008**, 42, 1202-1214.
- 46) Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spriering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; Leeuw, D. M. "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers.", *Nature* **1999**, 401, 685-688.
- 47) Chen, P.; Rassamesard, A.; Chen, H.; Chen, S. "Conformation and fluorescence property of poly(3-hexylthiophene) isolated chains studied by single molecule spectroscopy: effects of solvent quality and regioregularity.", *Macromolecules* **2013**, 46, 5657-5663.
- 48) Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K." Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(*p*-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers." *Macromolecules* **1992**, 25, 1214-1223.
- 49) Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. "Experimental evidence for the quasi-“living” nature of the Grignard metathesis method for the synthesis of regioregular poly(3-alkylthiophenes).", *Macromolecules* **2005**, 38, 8649-8656.
- 50) Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., "Catalyst-Transfer Polycondensation. Mechanism of Ni-catalyzed chain-growth polymerization leading to well-defined poly(3-hexylthiophene).", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17542-17547.
- 51) Mitsunobu, O.; Yamada, M. "Preparation of esters of carboxylic and phosphoric acid via quaternary phosphonium salts.", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 2380-2382.
- 52) Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M., "Nickel-phosphine complex-catalyzed Grignard coupling-II¹.", *Tetrahedron* **1982**, 38, 3347-3354.
- 53) West, C. T.; Donnelly, S. J.; Kooistra, D. A.; Doyle, M. P. "Silane reductions in acidic media. II. reductions of aryl aldehydes and ketones by trialkylsilanes in trifluoroacetic acid. A selective method for converting the carbonyl group to methylene.", *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2675-2681.
- 54) Miyaura, N.; Suzuki, A. "Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds.",

Chem. Rev. **1995**, *95*, 2457-2483.

55) Chen, TA.; Wu, X.; Rieke, R. D. "Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc: Their characterization and solid-state properties.", *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233-244.

56) Beryozkina, T.; Senkovskyy, V.; Kaul, K.; Kiriy, A. "Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation of thiophene-based oligomers: robustness of a chain-growth mechanism.", *Macromolecules* **2008**, *41*, 7817-7823.

57) Angiolini, L; Brazzi, A; Salatelli, E; Van den Bergh, K; Koeckelberghs, G. "Polythiophene diblock copolymer with different solvent affinities of the side-chain substituents: Solvatochromism and effect on the electronic conjugation.", *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 934-942.

第三章

シクロデキストリン集積体の炭素変換

第三章 シクロデキストリン集積体の炭素変換

3. 1 緒言

近年、炭素材料は触媒担体、ガス吸蔵材料、電気二重層キャパシタの電極活物質、リチウムイオンバッテリーの負極材料などとして利用されており、エネルギーの効率利用のためには欠かせない材料となっている。それらの性能を最大限に高めるためには、目的に応じて炭素材料の細孔の大きさや分布といったナノ構造や、粉末状・塊状、粉末の形状といった形状を制御することが重要である。通常炭素材料は有機原料を不活性雰囲気下で加熱炭素化処理を施すことにより調製される。そのため熔融・軟化・熱分解などにより原料の形態は変わってしまい、構造の制御は難しい。孔構造の制御された多孔性炭素材料を得る数少ない方法のひとつは、メソポーラスシリカやゼオライトを鋳型として用い、その内部に炭素化原料を浸透させてから炭素化処理を施し、その後鋳型を取り除くという、鋳型法 (template method) である¹。鋳型の構造が逆転写されたナノ構造化炭素を得ることができるが、鋳型除去の為にフッ化水素酸等による処理が必要であるなど、高コスト・高環境負荷であるという難点がある。一方で熱分解法 (pyrolysis) は、原料を加熱炭素化し、その過程で熱分解により細孔を形成させる方法であり、多孔性炭素を簡便に得ることができる (Figure 3.1)。そこで本研究では、熱分解による多孔性炭素の調製を試みた。

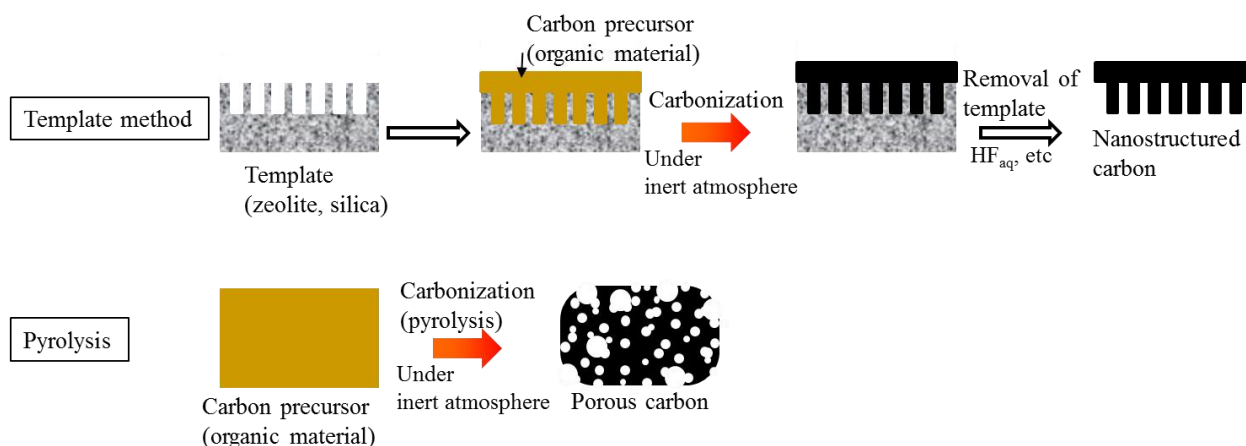


Figure 3.1 Methodology for preparing porous carbons.

シクロデキストリンはグルコースが α -1,4結合で環状に結合した形状のオリゴ糖であり、それぞれ6, 7, 8個のグルコース残基から成る α -、 β -、 γ -シクロデキストリンが有名である。シクロデキストリン包接機能や水溶性を有することから、様々な研究に利用されているが、カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボンとの複合体の報告例^{2,3,4}はあるものの、シクロデキストリンを原料とした炭素材料の報告例はあまり多くない。例えば水溶性の高さを利用した水熱法

(hydrothermal syntheses) による炭素化例⁵や α -シクロデキストリンの熱分解炭素化物の電気化学キャパシタ性能の測定例⁶がある。シクロデキストリンを原料とした特異形状を持つ炭素材料の調製という点に注目すると、J. E. S. Dennis らによる α -シクロデキストリンを特定の条件下で熱分解炭素化することによるロッド状炭素の調製の報告⁷が興味深い。球状炭素粒子の報告例もあり、W. Zhu らは β -シクロデキストリン低温炭素化物を硝酸とともにマイクロ波処理することにより蛍光性炭素粒子を実現し⁸、M. Hu らはシクロデキストリンを塩酸中で加熱することにより脱水炭素化し、銀イオンに応答して蛍光強度が変化する蛍光性炭素粒子を実現した⁹。

近年、明石らにより、シクロデキストリンのキューブ状結晶の調製が報告された¹⁰。γ-シクロデキストリン水溶液をアセトンなどの貧溶媒に滴下して結晶を析出させ、ろ過により回収するという簡便な方法で、一辺が数μm～十数μmのキューブ状結晶が得られ、結晶はシクロデキストリンの筒型構造集積体から成ると報告された。本研究では、このシクロデキストリンマイクロキューブを炭素化原料として用い、多孔性炭素の調製を行うことを考えた。シクロデキストリン分子は酸素や水素の割合が多く、加熱過程で脱離する成分が多いと予想される。そのため炭素化過程で結晶形状を保ったまま炭素化させることができれば、必然的に内部に多数の空隙ができると考えた。キューブ状の形状は球と異なり均一に収縮することが困難なので、内部に空隙を保持するために有利であると考えた (Figure 3.2)。さらに、キューブ形状の炭素材料そのものが非常に珍しく、レーザーアブレーションによる調製¹¹など非常に限られた例しかない。



Figure 3.2 Images of structured precursors and their carbonized materials.

多くの有機物は加熱炭素化される際、溶融や軟化過程を経るため原料形状・構造を維持することは非常に困難である。シクロデキストリンマイクロキューブもまた強固な化学結合ではなく分子間相互作用から成る集積体のため溶融してしまうと予想される。しかし、シクロデキストリンは多数のヒドロキシ基を有するために架橋反応による骨格強化が可能である。また将来的には包接機能を有するという特異な性質を利用して、内部からの骨格強化を行うことや、機能物質を包接させることにより新たな機能を持たせることが可能であると期待できる。このような理由から、本研究ではγ-シクロデキストリンマイクロキューブの炭素変換を行った (Figure 3.3)。まずγ-シクロデキストリンマイクロキューブを前処理なしで炭素化し、次にヨウ素ドーピングや、isocyanate や酸クロライドを用いた化学的架橋を炭素化前に行い、形状維持炭素化を試みた。

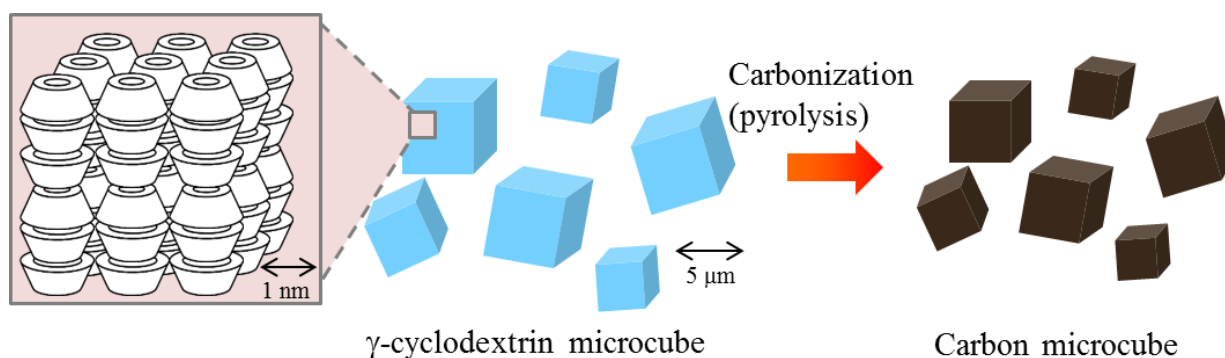


Figure 3.3 Carbonization of γ-cyclodextrin microcube.

3. 2 結果と考察

3. 2. 1 γ -シクロデキストリンマイクロキューブの調製と炭素化

まず、 γ -シクロデキストリンマイクロキューブを既報¹⁰を参考に、 γ -シクロデキストリン水溶液をアセトンに滴下し、生じた結晶をろ過することにより得た (CD_{cube})。市販の γ -シクロデキストリン (関東化学) と CD_{cube} の走査型顕微鏡 (SEM) 写真を Figure 3.4 に示す。市販の γ -シクロデキストリンは特定形状を持たない数 μm から百 μm の粉末であったのに対し、 CD_{cube} は一辺が数 μm から 10 μm 程度の立方体形状であった。また、Figure 3.5 に市販の γ -シクロデキストリン、 CD_{cube} 、 CD_{cube} を真空乾燥したものの X 線回折測定結果を示した。 CD_{cube} は、筒型構造体の特徴である $2\theta=7.5^\circ$ の回折ピークを示したが、真空乾燥を行うと、それらのピークは消失した。水や acetone が結晶構造の維持に必要であることが示唆される。また、文献^{12,13}を参考に X 線回折測定結果を解析したところ、 CD_{cube} は Figure 3.6 のように、筒型構造体が正方晶に集積した構造であることがわかった。正方晶構造が立方体形状を形作る要因となっていると示唆される。

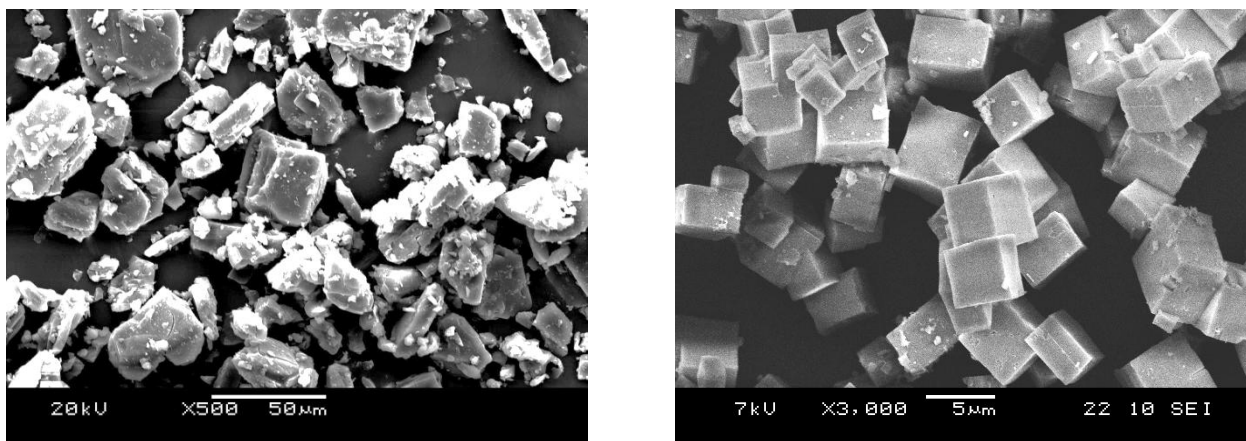


Figure 3.4 SEM images of native γ -cyclodextrin (left) and CD_{cube} (right).

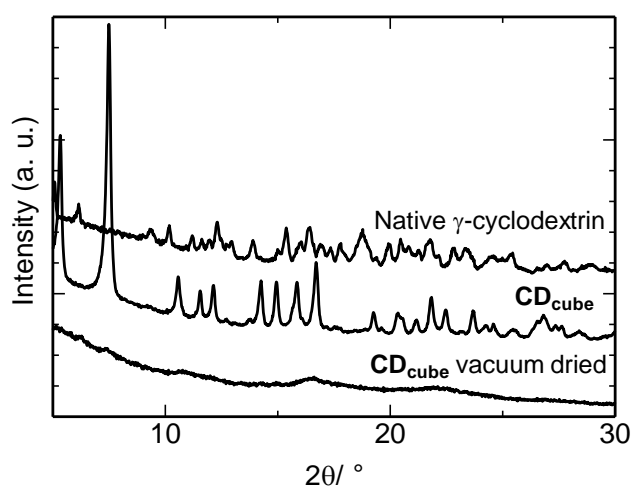


Figure 3.5 XRD patterns of native γ -cyclodextrin, CD_{cube} , and dried CD_{cube} .

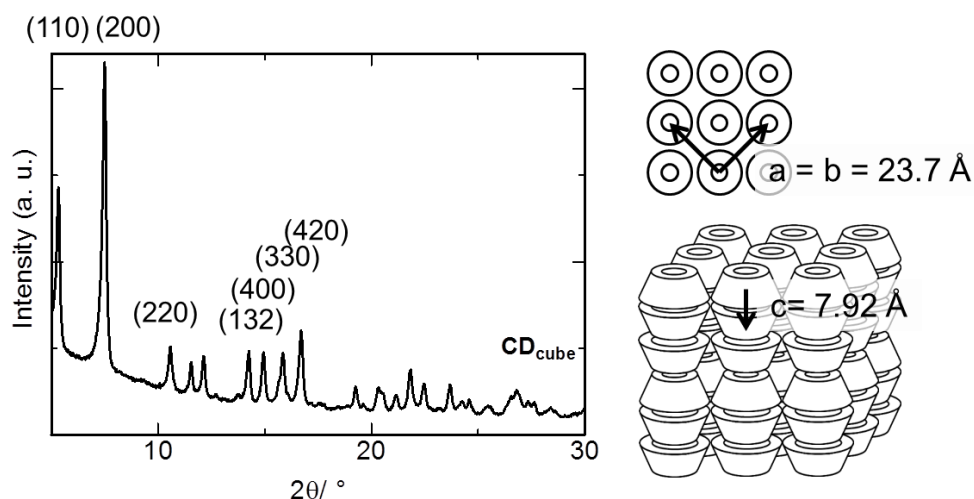


Figure 3.6 XRD analysis and suggested structure of CD_{cube} .

次に、 CD_{cube} の炭素化を行った。アルゴン雰囲気下、 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ または $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の速度で $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで電气管状炉を用いて炭素化を行った ($\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube}})$)。その結果、原料の粉末形状とは全く異なる塊状の炭素化物が得られた (Figure 3.7(c))。SEM を用いて詳しく観察すると、 $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube}})$ とともに加熱過程で CD_{cube} が融解し、その後気体発生とともに骨格強化が進行していったと考えられる、海綿状の炭素化物であり、原料形状は全く維持していなかった (Figure 3.7 (a), (b))。より速い昇温速度で加熱した $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube}})$ はより孔が大きかった。分解反応が急激に起こったためにより激しく気体発生したためと考えられる。

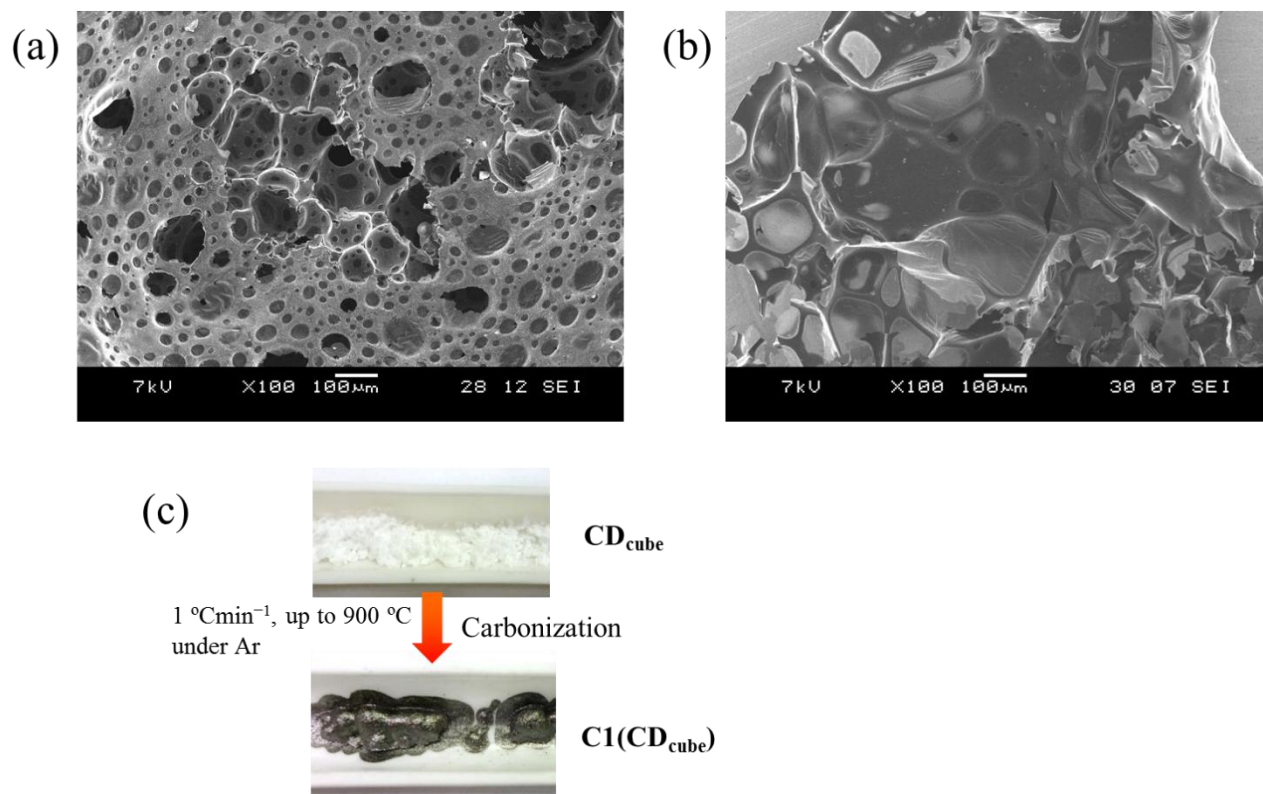


Figure 3.7 SEM images of $C1(CD_{cube})$ (a) and $C5(CD_{cube})$ (b), and pictures before and after carbonization of (CD_{cube}) (c).

このように、 CD_{cube} を前処理なしで炭素化すると炭素化過程で融解してしまい、形状を全く維持しないことがわかったので、アルゴン雰囲気下の CD_{cube} の熱重量/示差熱 (TG/DTA) 測定を $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ の昇温速度で測定してその原因を考察した (Figure 3.8 (a))。その結果、 $306\text{ }^{\circ}\text{C}$ をピークとする吸熱反応があり、同時に $270\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間で 75% の大きな重量減少がみられることがわかったが、融点を判断することはできなかった。そこで、ホットプレートである温度まで加熱した CD_{cube} を目視と光学顕微鏡で観察したところ、 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ではわずかに黄色く変色をはじめたものの形状には変化がなかったが、 $278.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱したところ完全に融解し、褐色に変色していた (Figure 3.8 (b))。その結果から CD_{cube} は $270\sim 279\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間で融解を開始し、同時に分解反応が進行することがわかった。

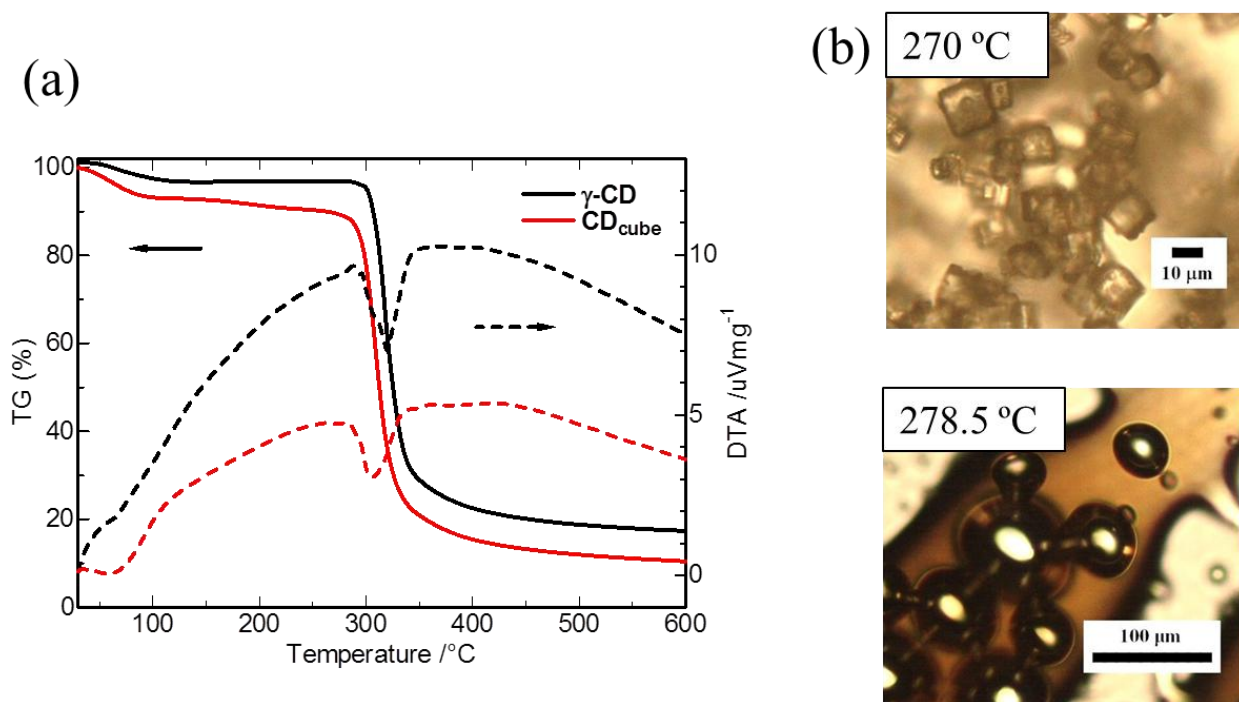


Figure 3.8 TG/DTA curves of γ -cyclodextrin and CD_{cube} at a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ under Ar (a), and pictures of CD_{cube} heated up to $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (upper) and $278.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (below) (b).

海綿状炭素材料 $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube}})$ の性質をより詳しく調べるために、定容法で 77 K の窒素吸脱着測定を行った。Figure 3.9 (a) に $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube}})$, 市販の γ -シクロデキストリンの 77 K の窒素吸脱着等温線を、Figure 3.9 (b) に Non Localized Density Functional Theory (NLDFT) 法により算出した $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube}})$ の細孔径分布を示し、Table1 に $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube}})$ の炭素化収率 ((得られた炭素化物の重量/炭素化前の重量) $\times 100$ (%)) と窒素吸脱着等温線から Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法¹⁴により算出した比表面積 (S_{BET})、Langmuir 法¹⁵により算出した比表面積 (S_{Lang})、 α_s 法¹⁶により算出した比表面積 (S_{total})、外表面積 (S_{ext})、ミクロ孔比表面積 (S_{micro})、ミクロ孔容量 (V_{micro})、相対圧 0.98 での吸着量から算出した全孔容量 (V_{total})、NLDFT 法により求めたピーク細孔直径 (w) をまとめた。市販の γ -シクロデキストリンはほとんど細孔を持たないが、炭素化物はともに多孔性物質であることがわかった。炭素化物はともに低相対圧で大きな吸着を示すという典型的な IUPAC による分類の I 型の等温線を示したので、ミクロ孔 (直径がおおむね 2 nm 以下の細孔) 性炭素であることがわかった (Figure 3.9 (a))。NLDFT 法による解析でも細孔径のピークは 0.59 nm であるとわかった (Figure 3.9 (b))。BET 法、Langmuir 法、 α_s 法により求めた比表面積はそれぞれ異なっていたが、BET 法は多層吸着を前提としているため小さな細孔径を持つ今回の炭素化物では正確な値が求められないので、 α_s 法または Langmuir 法により求めた値がより実際の値に近いと予想される。 α_s 比表面積は $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube}})$ でそれぞれ $1226, 980\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と、より遅い昇温速度で加熱した炭素化物のほうが 25% 大きかった。細孔直径はほぼ同一であり、また SEM 観察結果から $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$ のほうが小さな (マイクロメートルサイズの) 孔を有していたので窒素吸着できる細孔にアクセスするための表面積が大きく、形成された細孔を有効に利用できていると示唆される。また、過去の文献⁶でもより速い昇温速度で加熱した場合よりも遅い昇温速度で加熱した α -シクロデキストリン炭素化物のほうが比表面積が大きいことが報告されている。

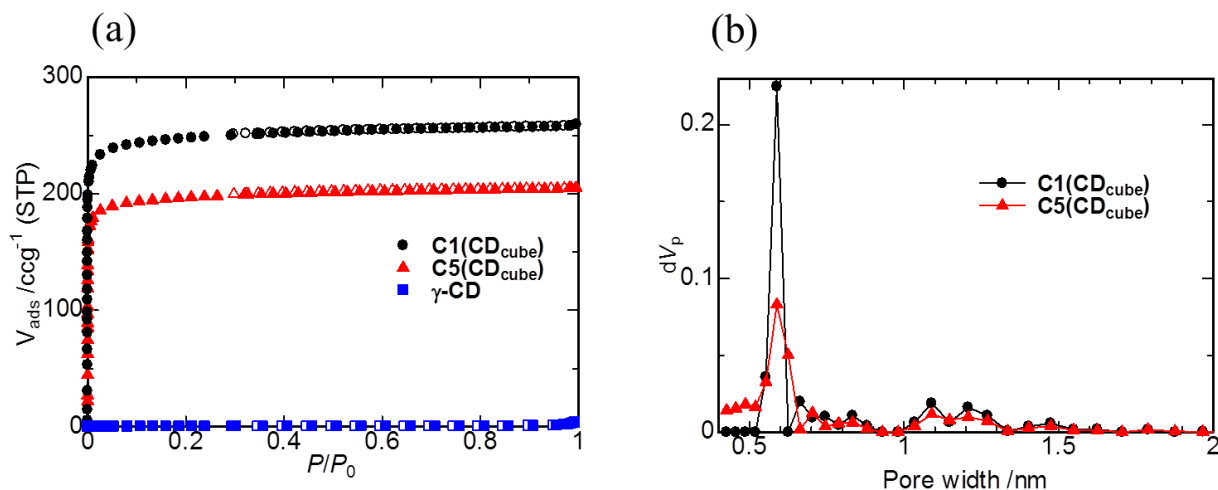


Figure 3.9 N₂ adsorption/desorption isotherms of **C1(CD_{cube})** (black), **C5(CD_{cube})** (red), and γ -cyclodextrin (blue) (a) and pore size distributions of **C1(CD_{cube})** (black) and **C5(CD_{cube})** (red) from NLDFT calculations based on N₂ adsorptions at 77K (b).

Table 1 Carbonization yields, specific surface areas, pore volumes, and pore widths of samples.

Sample	Yield (%) ^a	BET	Langmuir	α_s				V_{total} / cm ³ g ⁻¹	NLDFT
		S_{BET} / m ² g ⁻¹	S_{Lang} / m ² g ⁻¹	S_{total} / m ² g ⁻¹	S_{ext} / m ² g ⁻¹	S_{micro} / m ² g ⁻¹	V_{micro} / cm ³ g ⁻¹		w / nm
C1(CD_{cube})	12.6	975	1107	1226	34	1192	0.370	0.399	0.59
C5(CD_{cube})	12.0	774	890	980	25	955	0.296	0.317	0.59
γ -CD		0.909						0.00334	

^a Carbonization yield (at 900 °C) = (weight of carbonized product) / (weight of starting substance) × 100 (%)

3. 2. 2 ヨウ素ドーピングによる形状維持炭素化

3. 2. 1の結果から、**CD_{cube}**を前処理なしで熱分解炭素化するともとの形状を維持しない海綿状炭素となることがわかった。そこで、ポリアセチレン¹⁷や多糖類¹⁸の形状維持炭素化に効果的であると報告されているヨウ素ドーピング処理を炭素化前に行った。ヨウ素ドーピングは試料を0.01Torr以下に減圧したのちヨウ素の飽和蒸気に半日以上晒すことにより行った(**CD_{cube}-I₂**)。ヨウ素ドープ後にアルゴン雰囲気下、1 °C min⁻¹の速度で900 °Cまで炭素化を行った(**C(CD_{cube}-I₂)**)。Figure 3.10 (a)に**C(CD_{cube}-I₂)**の炭素化直後の写真を示した。**C1(CD_{cube})**や**C5(CD_{cube})**は塊状の炭素化物であったが、**C(CD_{cube}-I₂)**は粉末状となった。SEM観察を行ったところ、一辺の長さは半分程度になっていたものの、四角い形状を維持した粉末状の炭素化物であることが確かめられた(Figure 3.10 (b))。また、Figure 3.11に**C(CD_{cube}-I₂)**の透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)観察結果を示した。900 °Cという比較的低温での炭素化物なので、特に特異構造をもたないアモルファス炭素であった。TG/DTA測定を行った結果、**CD_{cube}**の場合の270~280 °Cよりも低い250 °Cから、吸熱を伴う急激な重量減少が起きていることがわかった(Figure 3.12)。溶融が開始する270~280 °Cよりも低温の250 °Cから分解反応に伴って熱架橋などの骨格強化が起こったことにより、溶融が防がれ、その結果形状維持炭素化が実現されたと考えた。

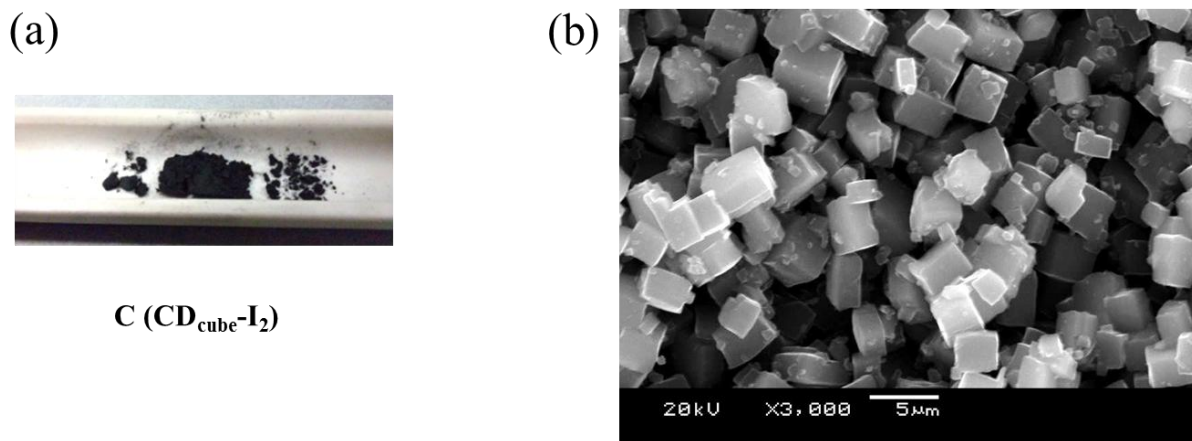


Figure 3.10 Picture (a) and SEM image (b) of $C(CD_{\text{cube}}-I_2)$.

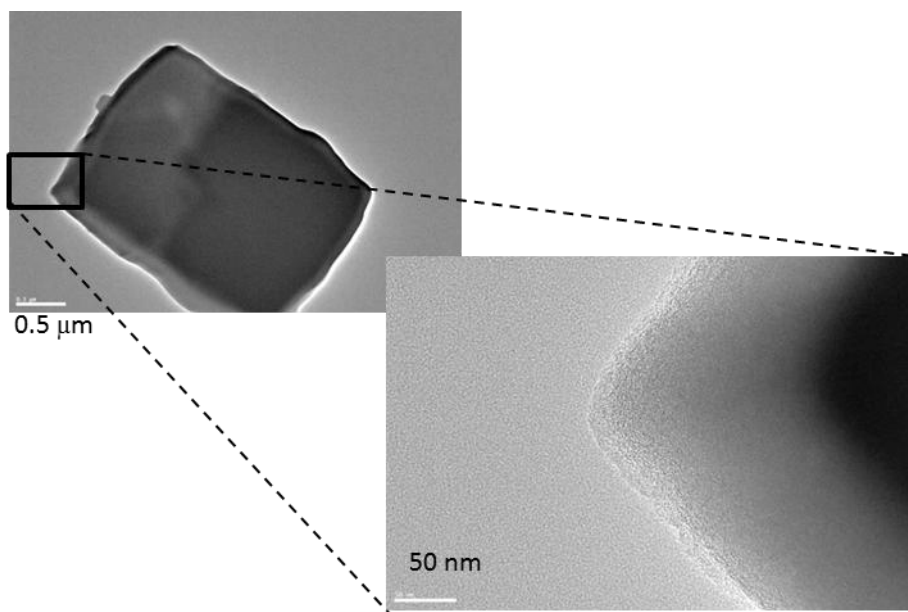


Figure 3.11 TEM images of $C(CD_{\text{cube}}-I_2)$.

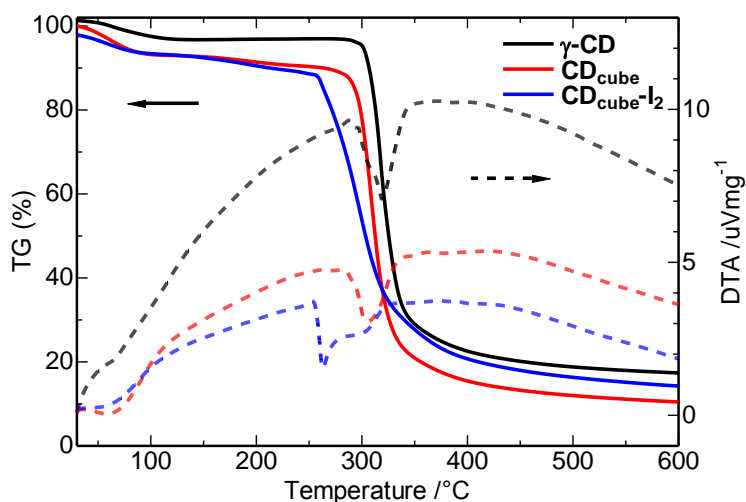


Figure 3.12 TG/DTA curves of γ -cyclodextrin (black), CD_{cube} (red), and $CD_{\text{cube}}-I_2$ (blue) at a scan rate of $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ under Ar.

Figure 3.13 (a) に $C(\text{CD}_{\text{cube}}\text{-I}_2)$ の窒素吸脱着等温線を、Figure 3.13 (b) に窒素吸脱着等温線から NLDFT 法により算出した $C(\text{CD}_{\text{cube}}\text{-I}_2)$ の細孔分布を示し、Table 2 に比表面積などの解析結果をまとめた。 $C(\text{CD}_{\text{cube}}\text{-I}_2)$ は $C1(\text{CD}_{\text{cube}})$ と同様ほぼマイクロ孔のみを有する多孔性物質であったが、 α_s 法により求めた比表面積は $861 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であり、 $C1(\text{CD}_{\text{cube}})$ より小さかった。細孔分布は $C1(\text{CD}_{\text{cube}})$ よりやや小さかったが、大きな差はなかった。

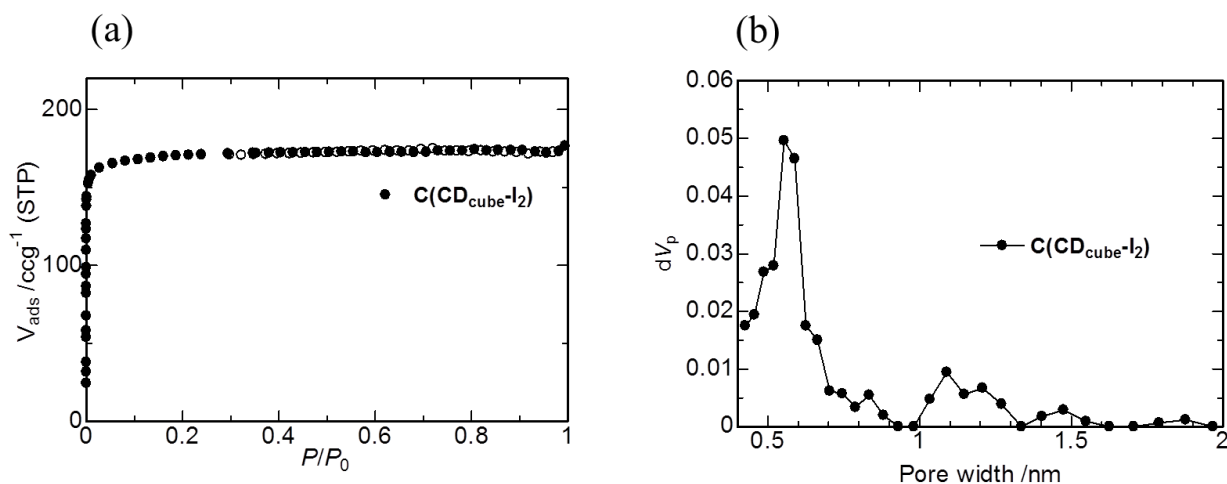


Figure 3.13 N_2 adsorption/desorption isotherm of $C(\text{CD}_{\text{cube}}\text{-I}_2)$ (a) and pore size distribution of $C(\text{CD}_{\text{cube}}\text{-I}_2)$ from NLDFT calculations based on N_2 adsorptions at 77K (b).

Table 2 Carbonization yields, specific surface areas, pore volumes, and pore widths of $C(\text{CD}_{\text{cube}}\text{-I}_2)$.

Sample	Yield (%) ^a	BET	Langmuir	α_s				V_{total} / cm^3g^{-1}	NLDFT
		S_{BET} / m^2g^{-1}	S_{Lang} / m^2g^{-1}	S_{total} / m^2g^{-1}	S_{ext} / m^2g^{-1}	S_{micro} / m^2g^{-1}	V_{micro} / cm^3g^{-1}		w / nm
$C(\text{CD}_{\text{cube}}\text{-I}_2)$	20.0	686	754	861	10	851	0.260	0.268	0.55

^a Carbonization yield (at 900 °C) = (weight of carbonized product) / (weight of starting substance) × 100 (%)

このように、炭素化前に CD_{cube} に対しヨウ素ドープ処理を行うことによりキューブ形状を維持したまま炭素化することに成功した。しかし、同じ実験を何度も行ったところヨウ素ドープ率 (1wt%程度~2.5wt%) や形状維持効果にばらつきがあった。ヨウ素ドープ時の試料管の連結部位からの漏れなどが原因として考えられるが、再現性の高い実験を行うために、化学的架橋による溶融防止を考えた。

3. 2. 3 isocyanate による化学的架橋処理と炭素化

ヨウ素ドープと同様に分解過程での融解を防げばキューブ形状を保ったまま炭素化することが可能になると考え、シクロデキストリンのヒドロキシ基と反応してウレタン結合を形成する

hexamethylene diisocyanate および *m*-xylylenediisocyanate を用いた架橋処理を行った (Figure 3.14)。Figure 3.14 (b) にシクロデキストリンと hexamethylene diisocyanate との反応の模式図を示した。図中では簡略化のため一級ヒドロキシ基のうち一つのみを示した。

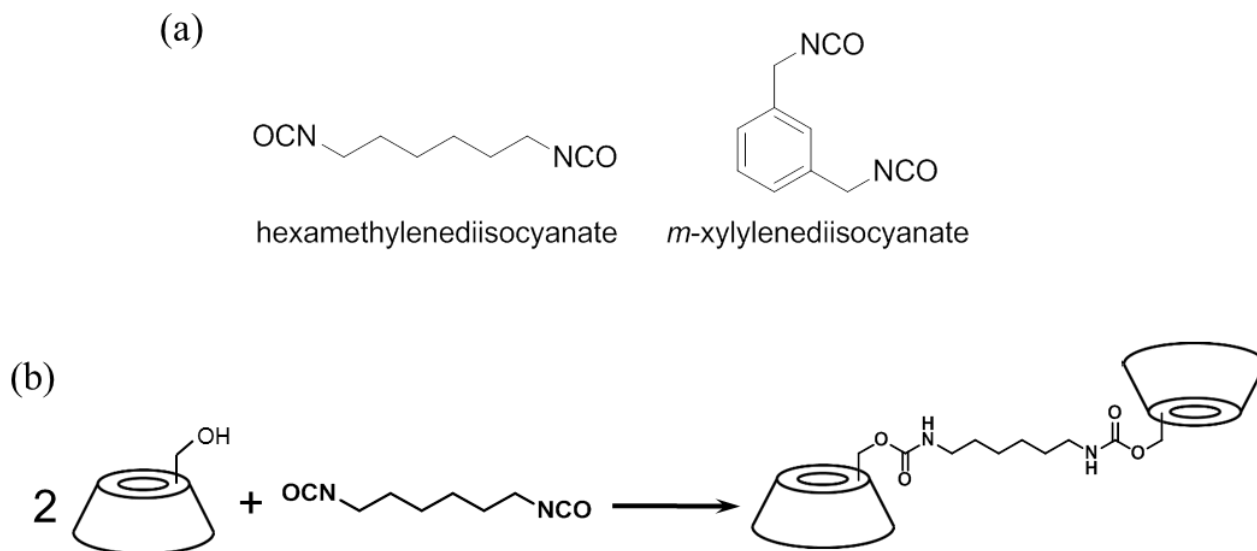


Figure 3.14 Chemical structures of isocyanate cross-linkers used in this work (a) and a schematic illustration of cross-linking reaction between γ -cyclodextrin and hexamethylenediisocyanate.

まず、キューブ形状を崩さず架橋できる条件を探るために、予備実験を行った。Figure 3.15 は CD_{cube} を THF に浸漬させる前後の SEM 像である。THF 中に CD_{cube} を加え、24 h 攪拌した結果、 CD_{cube} は砕けてしまった。一方 CD_{cube} を THF 中に加え、攪拌せずに 24 h 放置した場合は THF への浸漬前とキューブ形状に変化はなかった。攪拌はキューブ形状を崩してしまうことがわかったので、架橋反応は攪拌をせずに行った。

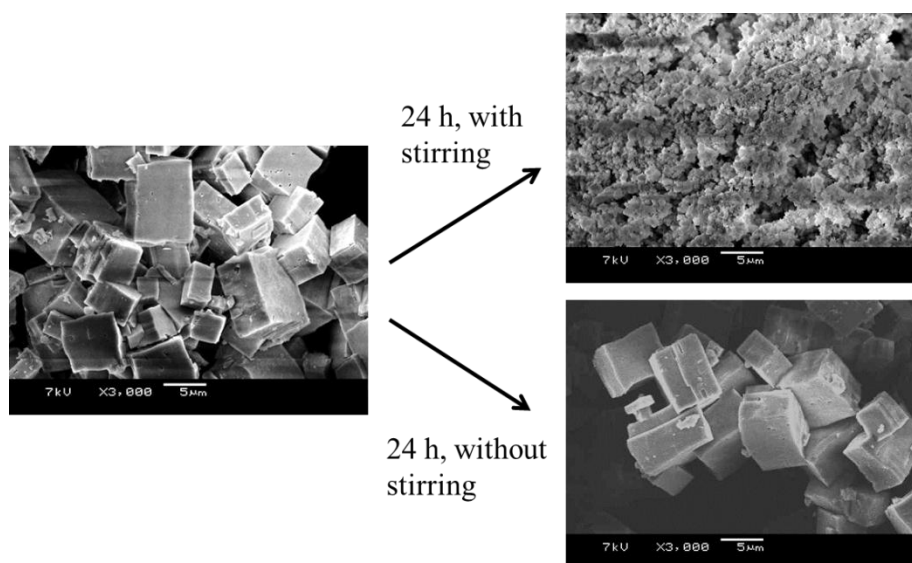


Figure 3.15 Pictures of CD_{cube} before and after soaking in THF.

架橋反応は hexamethylenediisocyanate または *m*-xylylene diisocyanate の THF 溶液中に CD_{cube} を分散させて行った。架橋後の CD_{cube} は架橋剤の種類により、 $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-hex}$, $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-xyl}$ とする。架橋反応の進行は、赤外吸収 (IR) スペクトルにおいて、ウレタン結合に由来するカルボニル基のピーク (1700 cm^{-1}) がみられたことから確かめた (Figure 3.16)。また、架橋前の CD_{cube} は水によく溶解するのに対し、架橋後の $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-hex}$, $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-xyl}$ は水に溶解せず膨潤し、分散した。C, H, N 元素分析結果を用い、窒素は全て架橋剤由来であることから架橋率 (シクロデキストリン 1 分子に対する架橋分子の数) を求めたところ、 $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-hex}$ の架橋率は 0.69 であり、 $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-xyl}$ は 0.47 であった。Figure 3.17 に架橋後の CD_{cube} の SEM 観察結果を示す。 $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-hex}$ は原料と変化が見られなかったが、 $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-xyl}$ は表面に凹凸が生じた。架橋率は $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-hex}$ のほうが大きいので、表面の凹凸の発生は架橋率とは無関係であると示唆される。

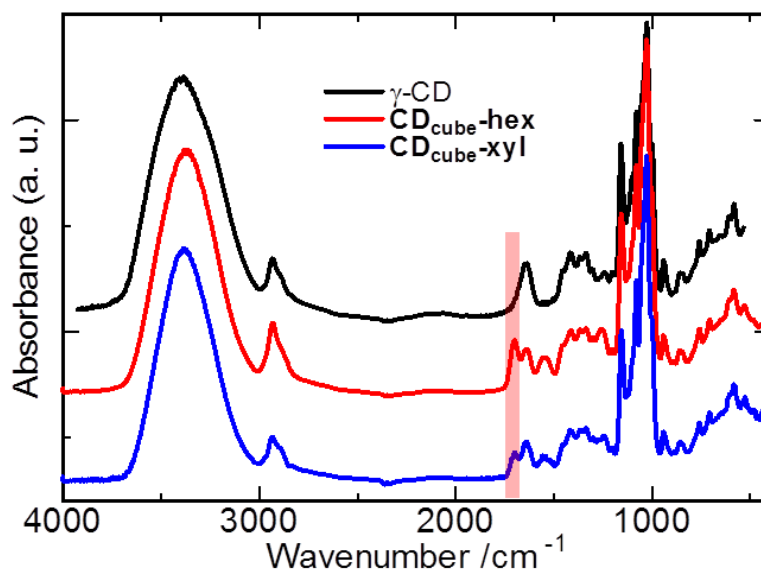


Figure 3.16 IR spectra of γ -cyclodextrin (black), $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-hex}$ (red), and $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-xyl}$ (blue).

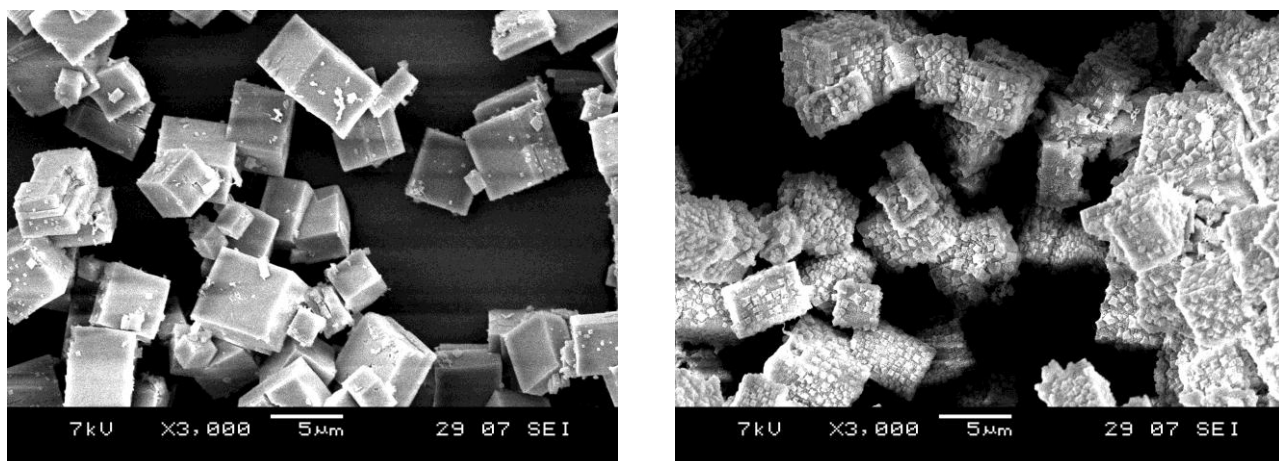


Figure 3.17 SEM images of $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-hex}$ (left) and $\text{CD}_{\text{cube}}\text{-xyl}$ (right).

$\text{CD}_{\text{cube-hex}}$ および $\text{CD}_{\text{cube-xyz}}$ を、それぞれ $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ と $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ でアルゴン雰囲気下、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで炭素化を行った ($\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube-hex}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube-hex}})$, $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube-xyz}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube-xyz}})$)。Figure 3.18 に $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube-hex}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube-hex}})$ の SEM 写真を、Figure 3.19 に $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube-xyz}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube-xyz}})$ の SEM 写真を示す。いずれの架橋剤の場合も、より遅い $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で加熱したほうが原料形状を維持していた。ゆっくりとした昇温速度では急激な融解や熱分解反応を抑えられるとともに、骨格の強化が進行しやすいためと考える。また、 $\text{CD}_{\text{cube-hex}}$ のほうが $\text{CD}_{\text{cube-xyz}}$ よりも形状維持効果が高かった。 $\text{CD}_{\text{cube-hex}}$ のほうが架橋率が高かったため、融解をより効率的に防ぐことができたと示唆される。

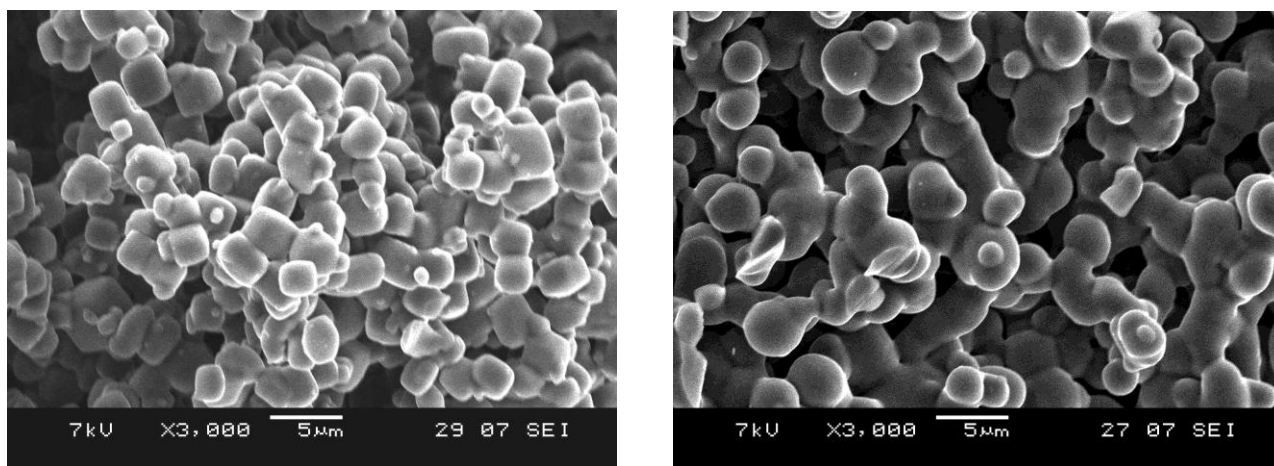


Fig. 3.18 SEM images of $\text{CD}_{\text{cube-hex}}$ carbonized by heating rate of $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (left) and $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (right).

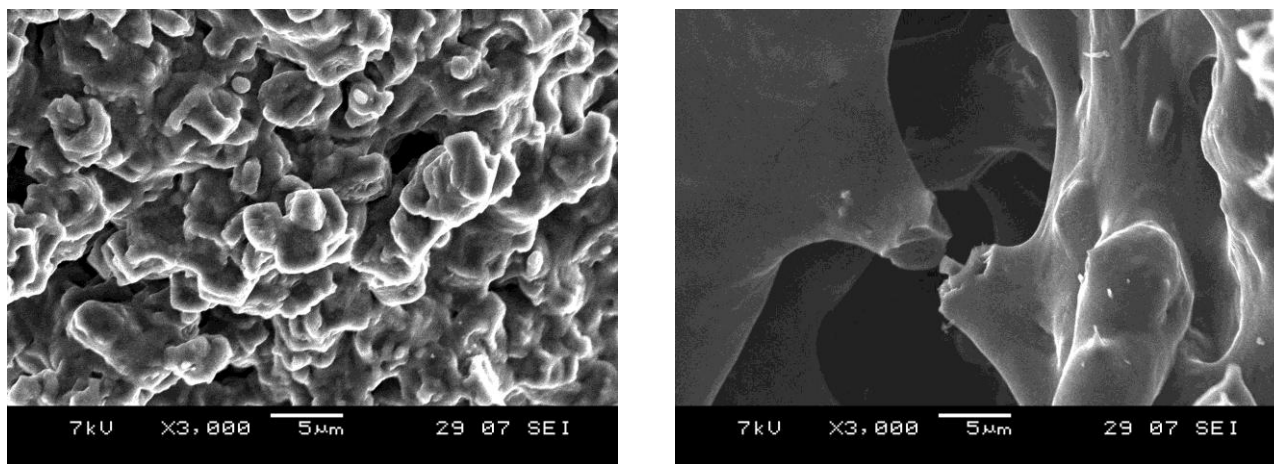


Fig. 3.19 SEM images of $\text{CD}_{\text{cube-xyz}}$ carbonized by heating rate of $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (left) and $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (right).

Figure 3.20 (a)に、 $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube-xyz}})$, $\text{C5}(\text{CD}_{\text{cube-xyz}})$ の窒素吸脱着等温線を、Figure 3.20 (b) に細孔径分布を示し、Table 3 に比表面積などの解析結果をまとめた。測定を行った結果、ともにマイクロ孔

性の物質であったが、 α_s 法により求めた比表面積は $916 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $833 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と、**C1(CD_{cube}-xyl)**のほうがやや大きかった。細孔径分布は非常に似通っていた。より形状維持されている **C1(CD_{cube}-xyl)**のほうが比表面積がやや大きかったが、生じた細孔はとてよく似ていることが示唆される。昇温速度に関わらず熱処理により同様のマイクロ孔が生じるが、マイクロ孔にアクセスするための表面積がより形状維持された **C1(CD_{cube}-xyl)**のほうが大きいためであると考ええる。**C1(CD_{cube}-hex)** と **C5(CD_{cube}-hex)** は窒素吸脱着測定を試みたものの、吸着平衡に達するまでに莫大な時間を要したために測定が困難であった。窒素がスムーズに吸脱着できないような非常に小さな細孔が存在するためと考えられる。

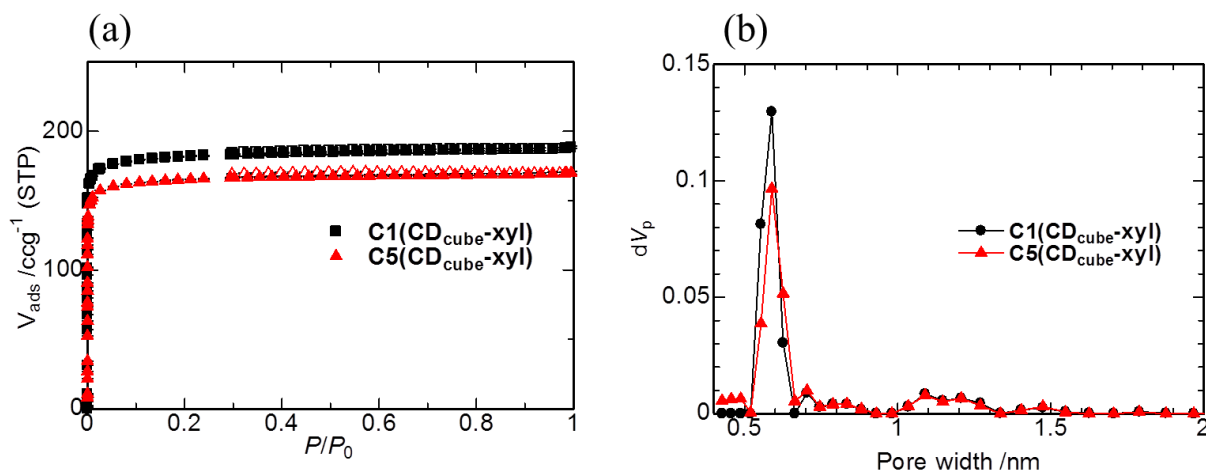


Figure 3.20 N₂ adsorption/desorption isotherms of **C1(CD_{cube}-xyl)** (black) and **C5(CD_{cube}-xyl)** (red) (a) and pore size distributions of **C1(CD_{cube}-xyl)** (black) and **C5(CD_{cube}-xyl)** (red) from NLDFT calculations based on N₂ adsorptions at 77K (b).

Table 3 Carbonization yields, pecific surface areas, pore volumes, and pore widths of samples.

Sample	Yield (%) ^a	BET	Langmuir	α_s				V_{total} / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	NLDFT
		S_{BET} / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	S_{Lang} / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	S_{total} / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	S_{ext} / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	S_{micro} / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	V_{micro} / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$		w / nm
C1(CD_{cube}-xyl)	20.3	734	810	916	20	896	0.273	0.290	0.59
C5(CD_{cube}-xyl)	19.2	665	735	833	11	822	0.253	0.262	0.59

^a Carbonization yield (at 900 °C) = (weight of carbonized product) / (weight of starting substance) × 100 (%)

Figure 3.21 に **CD_{cube}**, **CD_{cube}-hex**, **CD_{cube}-xyl** の TG/DTA 測定結果を示した。300 °C 前後で急激な重量減少が起こるといふ点は共通しているが、**CD_{cube}-hex**, **CD_{cube}-xyl** は **CD_{cube}** のような大きな吸熱を示さず、DTA 曲線は吸発熱がほぼ同時に起こっているとみられる複雑な形状であった。また、重量減少のピークは **CD_{cube}**, **CD_{cube}-hex**, **CD_{cube}-xyl** でそれぞれ 300, 326, 322 °C であり、架橋処理によって分解温度が高くなった。

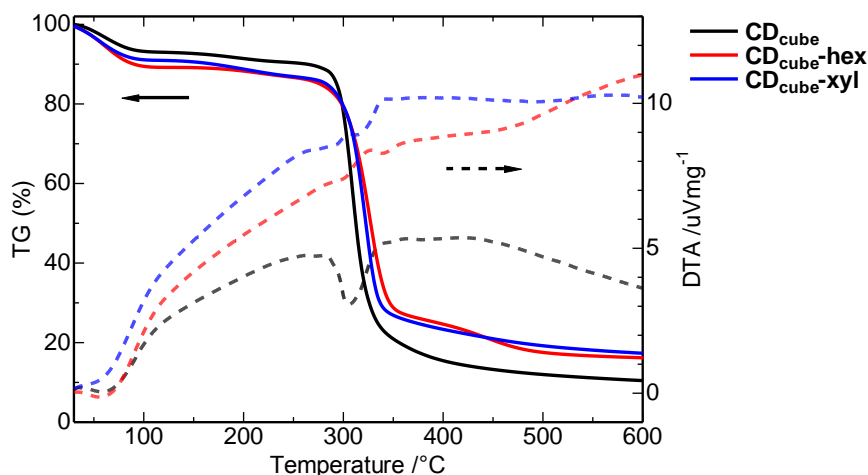


Figure 3.21 TG/DTA curves of CD_{cube} (black), $CD_{\text{cube-hex}}$ (red), and $CD_{\text{cube-xyl}}$ (blue) at a scan rate of $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ under Ar.

$CD_{\text{cube-hex}}$ を原料とし、TG/DTA によって急激な重量減少が起こることがわかった $270\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ を $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で、その他の温度を $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で炭素化したサンプルはより炭素化前の形状が保持されており (Figure 3.22)、比表面積も α_s 法で $1322\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ と大きかった。しかし、 $270\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ をよりゆっくりとした $0.1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温したサンプルの比表面積は α_s 法で $772\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。

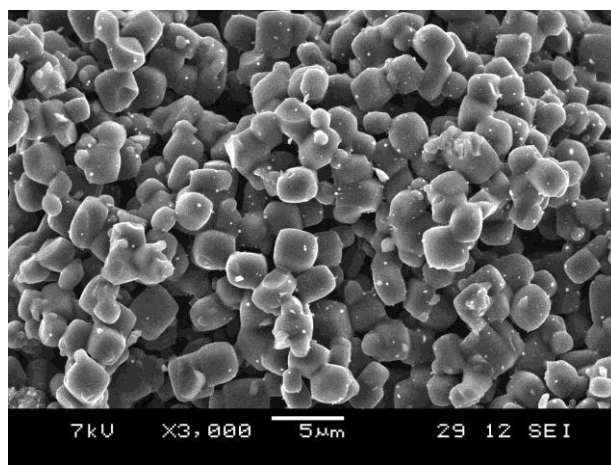


Figure 3.22 SEM image of carbonized $CD_{\text{cube-hex}}$ heat-treated from rt to $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ except the rate of $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ during $270\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

また、 $CD_{\text{cube-xyl}}$ を原料とし、 $270\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ を $0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で、その他の温度を $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で炭素化したサンプルも $C1(CD_{\text{cube-xyl}})$ よりやや形状維持されており、 α_s 法による比表面積は $1264\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ と $C1(CD_{\text{cube-xyl}})$ より大きかった。 $CD_{\text{cube-xyl}}$ をヨウ素ドーブしたのち $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で熱処理したサンプルは原料形状をよく維持しており (Figure 3.23)、 α_s 法による比表面積は $1244\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。ヨウ素ドーブは架橋処理を施した試料についても形状維持に効果的であった。

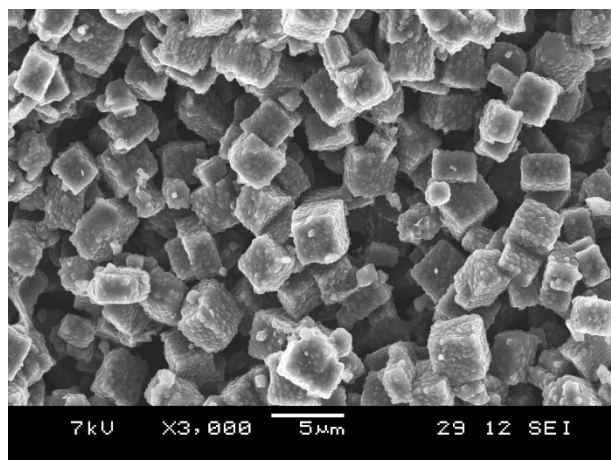


Figure 3.23 SEM image of carbonized $CD_{\text{cube-xyl}}$ heat-treated from rt to $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ after iodine doping.

3. 2. 4 酸クロライドによる化学的架橋処理と炭素化

シクロデキストリンのヒドロキシ基と反応してエステル結合を形成する酸クロライドを用いた架橋反応も行った。用いた架橋剤は malonyl chloride, adipoyl chloride, isophthaloyl chloride である (Figure 3.24)。反応は塩化カルシウム管を接続したフラスコ中で THF を溶媒として行い、室温で反応させたのち還流することで発生した塩化水素ガスを系外に放出した。それぞれの架橋剤を用いて架橋反応を行った CD_{cube} は、 $CD_{cube-mal}$, $CD_{cube-adi}$, $CD_{cube-pht}$ とする。Figure 3.25 に malonyl chloride を用いた場合の架橋反応の模式図を示した。架橋反応の進行は IR スペクトルで 1730 cm^{-1} のピークがみられたことにより確認した (Figure 3.26)。また、全て水に不溶であり、膨潤せず水に浮いた。ウレタン結合よりもエステル結合のほうが疎水性が高いためと考えられる。架橋後の試料は全て isocyanate を用いた架橋体よりもサラサラとしていた。それらの SEM 観察結果を Figure 3.27 に示す。全てキューブ形状を維持していたが、 $CD_{cube-adi}$, $CD_{cube-pht}$ は表面に凹凸が生じた。興味深いことに、凹凸もキューブ形状であった。

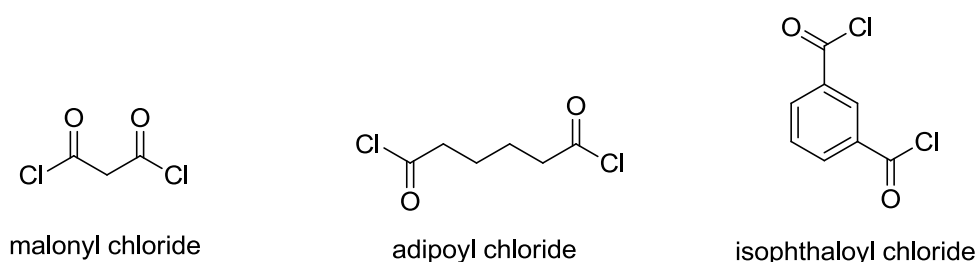


Figure 3.24 Structures of acyl chloride derivatives used as cross-linkers

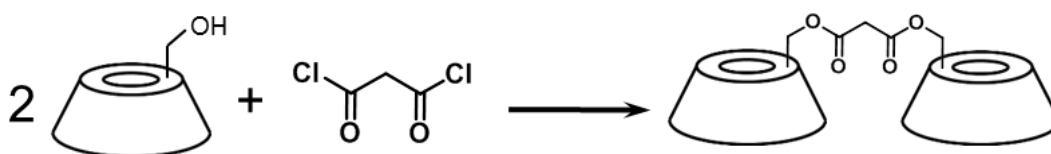


Figure 3.25 Schematic illustration of cross-linking reaction using malonyl chloride.

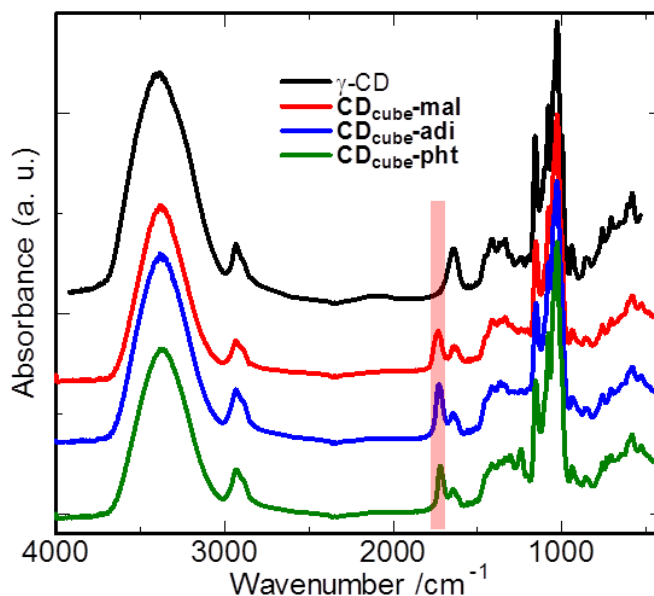


Figure 3.26 IR spectra of γ -cyclodextrin (black), $CD_{cube-mal}$ (red), $CD_{cube-adi}$ (blue), and $CD_{cube-pht}$ (green).

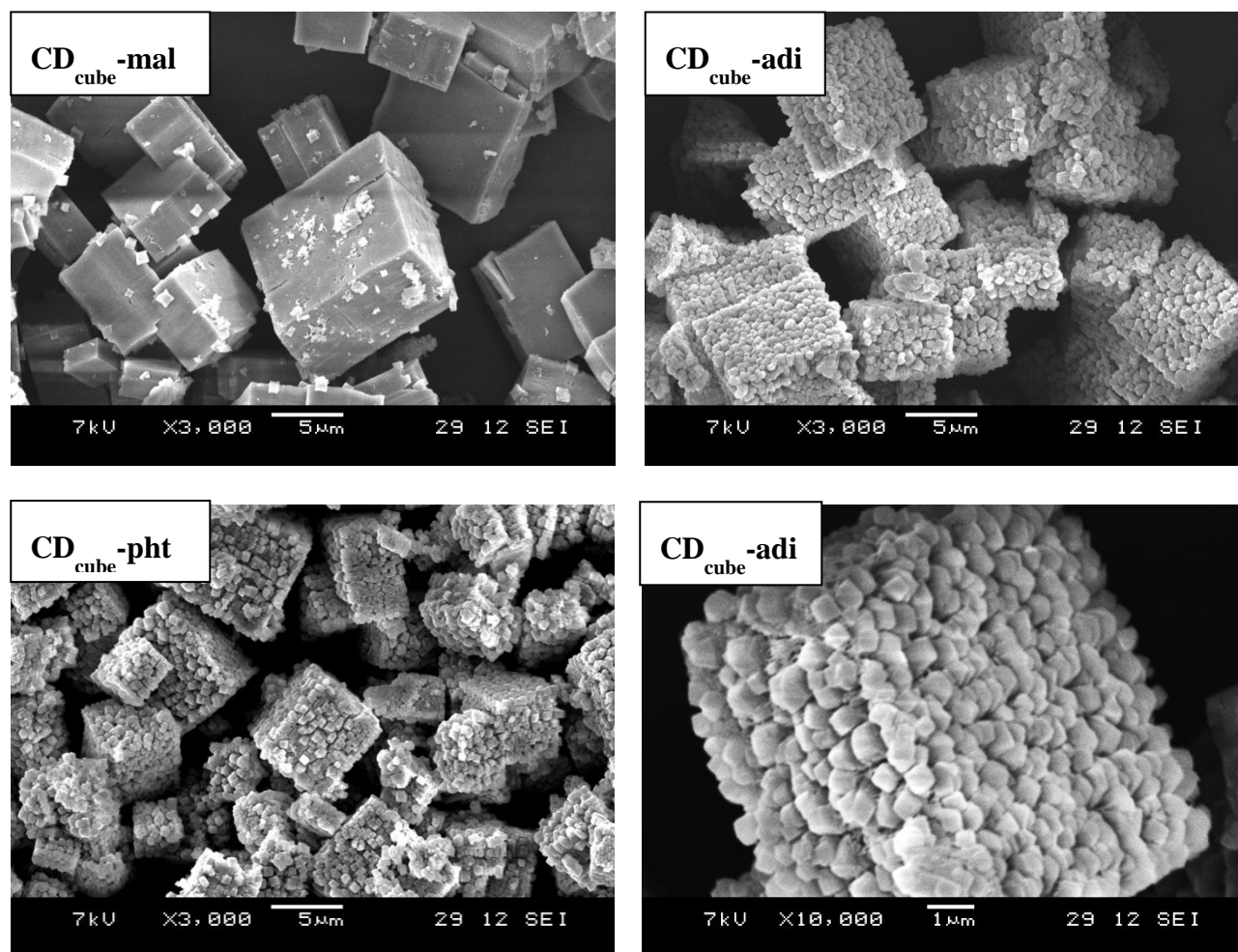


Figure 3.27 SEM images of $CD_{\text{cube-mal}}$, $CD_{\text{cube-adi}}$, and $CD_{\text{cube-pht}}$.

それらをアルゴン雰囲気下、 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで処理した炭素化物を $C1(CD_{\text{cube-mal}})$, $C1(CD_{\text{cube-adi}})$, $C1(CD_{\text{cube-pht}})$ とし、Figure 3.28 に SEM 写真を示した。 $C1(CD_{\text{cube-pht}})$ は角が丸くなったもののある程度もとの形状を留めており、 $C1(CD_{\text{cube-mal}})$, $C1(CD_{\text{cube-adi}})$ は炭素化前の形状を特によく反映していた。 $C1(CD_{\text{cube-mal}})$ はキューブ形状の角が丸くならず炭素化されており、さらさらとした粉末状であった。架橋反応により表面が疎水的になり、熱処理中に粒子が互いに結合してしまうことが防がれたことが影響していると考えた。 $C1(CD_{\text{cube-adi}})$ は架橋により表面に生じた凹凸によるものと思われる凹凸が観察できた。この小さな凹凸選択的に形成させ、それを保持したまま炭素化すればメソ・マクロ領域のより大きな孔を形成することも可能になると予想される。Figure 3.29 は高解像度の電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による $C1(CD_{\text{cube-mal}})$ の観察結果である。原料形状をよく維持していることが確かめられた。

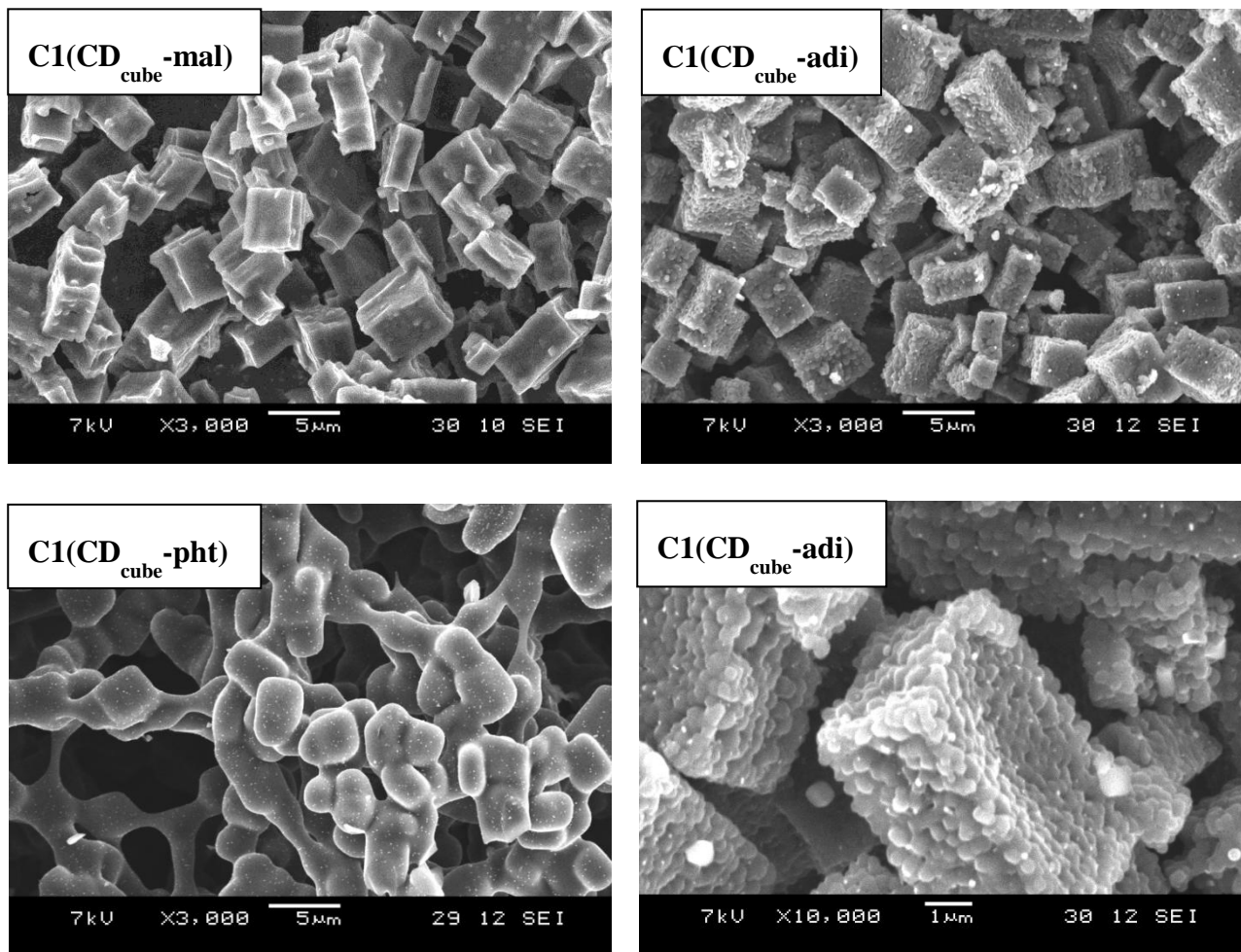


Figure 3.28 SEM images of C1(CD_{cube}-mal), C1(CD_{cube}-adi), and C1(CD_{cube}-pht).

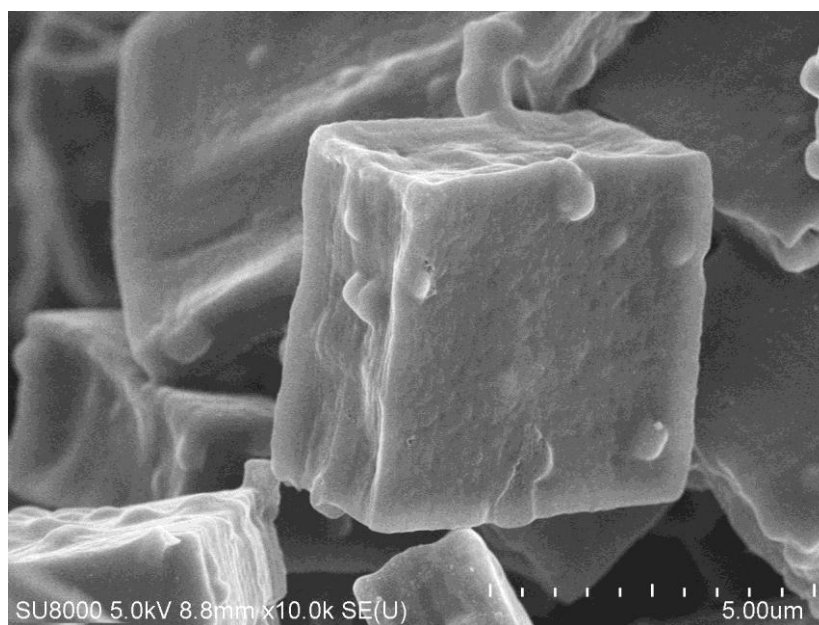


Figure 3.29 FE-SEM image of C1(CD_{cube}-mal).

Figure 3.30 (a) に $C1(CD_{\text{cube-mal}})$, $C1(CD_{\text{cube-adi}})$, $C1(CD_{\text{cube-pht}})$ の窒素吸脱着等温線を、Figure 3.30 (b) に NLDFT 法により算出した細孔径分布を示し、Table 4 に比表面積等の算出結果をまとめた。吸着量は $C1(CD_{\text{cube-mal}})$, $C1(CD_{\text{cube-adi}})$, $C1(CD_{\text{cube-pht}})$ の順に大きく、 α_s 比表面積はそれぞれ 1346, 1140, 1087 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であった。キューブ形状を維持しているほど比表面積が大きくなり、 $C1(CD_{\text{cube-mal}})$ は本研究において調製した炭素化物のなかで最も高い比表面積を示したが、細孔径分布は互いに良く似ていた。 CD_{cube} を前処理なしで熱処理した $C1(CD_{\text{cube}})$ は大きな空洞をもつ海绵状であるため、高比表面積を実現するために有利な薄膜状炭素の集合体のような形状であり、一方 $C1(CD_{\text{cube-mal}})$ は表面積が大きくなりづらい（窒素が吸脱着できない閉気孔が多くなりやすい）キューブ形状である。それにもかかわらず $C1(CD_{\text{cube-mal}})$ は $C1(CD_{\text{cube}})$ よりも高比表面積だったので、形状を維持することは細孔を増加するために有効であると考えられる。

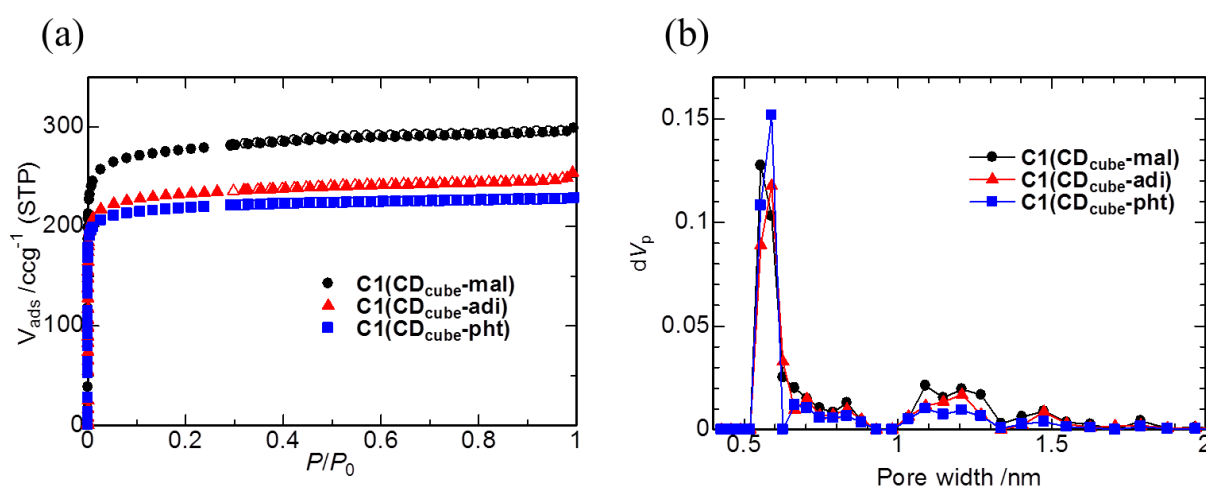


Figure 3.30 N_2 adsorption/desorption isotherms of $C1(CD_{\text{cube-mal}})$ (black), $C1(CD_{\text{cube-adi}})$ (red), and $C1(CD_{\text{cube-pht}})$ (blue) (a) and pore size distributions of $C1(CD_{\text{cube-mal}})$ (black), $C1(CD_{\text{cube-adi}})$ (red), and $C1(CD_{\text{cube-pht}})$ (blue) from NLDFT calculations based on N_2 adsorptions at 77K (b).

Table 4 Carbonization yields, pecific surface areas, pore volumes, and pore widths of samples.

Sample	Yield (%) ^a	BET	Langmuir	α_s				$V_{\text{total}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	NLDFT
		$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{Lang}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{total}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ext}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$		w / nm
$C1(CD_{\text{cube-mal}})$	11.8	1090	1288	1342	59	1283	0.407	0.457	0.55
$C1(CD_{\text{cube-adi}})$	12.6	917	1054	1140	37	1104	0.348	0.385	0.59
$C1(CD_{\text{cube-pht}})$	16.2	870	987	1087	24	1063	0.331	0.353	0.59

^a Carbonization yield (at 900 °C) = (weight of carbonized product) / (weight of starting substance) × 100 (%)

3. 3 結論

特異形状・構造を有し、簡便に調製できる γ -シクロデキストリンマイクロキューブを炭素化原料として用い、構造化炭素の調製を目指した。 γ -シクロデキストリンマイクロキューブを前処理なしで炭素化を行うと、炭素化過程で熔融し、ガス脱離とともに炭素化・骨格強化が進行したと思われる、多数の大きな孔を有する海綿状の炭素が得られた。 γ -シクロデキストリンマイクロキューブは270~280 °C以上から融解と分解が同時に起こってしまうので、原料の構造を活かした炭素を調製するためには、熔融を防ぎながら炭素化することが肝要であると考えた。まず、多糖類の形状維持炭素化などに有効であるヨウ素ドーブを行った。ヨウ素ドーブはサンプルを一度減圧にし、その後ヨウ素の飽和蒸気に半日以上晒すことにより行った。その結果、四角い形状を維持した粉末状の炭素を得ることに成功した。もうひとつの方法として、キューブに化学的架橋処理を施すことにより炭素化過程での熔融を防ぐことを考えた。架橋剤としては、シクロデキストリンのヒドロキシ基と反応してウレタン結合を形成するイソシアネート類 (hexamethylene diisocyanate, *m*-xylylenediisocyanate) と、エステル基を形成する酸クロライド類 (malonyl chloride, adipoyl chloride, isophthaloyl chloride) を用いた。熔融を防ぐ効果は malonyl chloride と adipoyl chloride が特に高かった。Hexamethylene diisocyanate と *m*-xylylenediisocyanate では前者のほうが形状維持効果が高かったが、これは得られた架橋体の架橋率がより高いためと考えられる。また、昇温方法に関しては、よりゆっくりと昇温を行ったほうが形状維持されやすいことがわかった。これは急激な融解を避け、より効率的に炭素骨格強化が行われたためと考えた。窒素吸脱着測定を行った結果、炭素化時にゆっくりと昇温をおこなったサンプルがより高比表面積であるとわかった。そこで急激な熱分解が起こる初期温度を非常にゆっくりとした ($0.2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) 昇温スピードで加熱した結果、比表面積が増大するサンプルがあった ($\text{CD}_{\text{cube-xyl}}$) が、却って減少するサンプルもあった ($\text{CD}_{\text{cube-mal}}$) ので、昇温速度には最適速度があることが示唆される。最も高比表面積を実現したのは、最も形状維持効果が高かった malonyl chloride 炭素化物であり、900 °C まで炭素化を行っただけで、 α_s 法で $1342\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 以上という高い比表面積を実現した。窒素吸脱着測定により求めた細孔径や分布は前処理なしで炭素化を行った海綿状炭素も含め、大きな差異はなく、細孔径のピークは $0.5\sim 0.9\text{ nm}$ であった。キューブ形状を維持したまま炭素化された試料についても、ナノレベルではシクロデキストリン分子の配置は大きな差異がなく、その結果熱処理過程で似通った細孔が形成されたと考えた。特によくキューブ形状を維持した炭素化物 $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube-mal}})$ は、マイクロ孔にアクセスするための表面積が海綿状の $\text{C1}(\text{CD}_{\text{cube}})$ よりも小さく、高比表面積実現には不利であると予想されるにも関わらず、全ての試料中で最高の比表面積を実現した。このことから、原料のキューブ形状を維持したまま炭素化することは、高比表面積の実現に有効であると示唆される。また、キューブ形状をもつ炭素材料はとても珍しいので、面と辺を有することを活かした応用展開や、面により性質が異なる材料の実現など、今後の展開が期待できる。

3. 4 実験

3. 4. 1 測定

IR スペクトルは Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific) を用いて測定した。示差熱/熱重量 (TG/DTA) 測定は EXSTAR TG/DTA 7300 (SII) または EXSTAR TG/DTA 6300 (SII) を用いて、 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の掃引速度で行った。炭素化処理は必ず製作所製の電气管状炉を用いて行った。XRD 測定には X'pert (PANalytical) を使用し、Cu-K α 線 ($\lambda=1.5414\text{ \AA}$) を用いた。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察は SE-SEM (JEOL) で行った。窒素吸脱着測定は BELSORP-max (BEL Japan) または SA3100

(COLTER)を用いて行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は JEM-2100F (JEOL)を、電界放射型走査顕微鏡 (FE-SEM) 観察は SU8020 (Hitachi) を用いて行った。

3. 4. 2 試薬

Tetrahydrofuran (THF) は水酸化ナトリウムを用いて予備乾燥したのちナトリウムとともに還流、蒸留することにより精製した。その他の試薬は全て関東化学、片山化学工業、ナカライテスク、東京化成工業、Aldrich の製品をそのまま使用した。

3. 4. 3 実験操作

γ -シクロデキストリンマイクロキューブ (CD_{cube}) の調製

γ -cyclodextrin (8.97 g)を水 (40 ml) に溶解させ、50 °C で 3.5 h 攪拌した。その水溶液をマグネチックスターラーと磁気攪拌子を用いてやや速い速度で攪拌している 30 °C の acetone (250 ml) にピペットを使用して加えた。溶液をさらに 3 h 攪拌したのち、吸引ろ過により無色粉末を回収した。室温で一週間大気下に放置し、乾燥した。

$CD_{cube-hex}$ の調製

THF (10 ml) と hexamethylene diisocyanate (10.0 ml) の混合溶液に CD_{cube} 2.00 g を分散させ、攪拌せず室温で一晩放置した。次に、40 °C で 4 h 反応させ、吸引ろ過によって粉末を回収した。真空乾燥を行った (2.23 g)。Found (%): C 41.78, H 7.11, N 1.25.

$CD_{cube-xy}$ の調製

THF (10 ml) と *m*-xylylene diisocyanate (11.2 ml) の混合溶液に CD_{cube} 2.02 g を分散させ、攪拌せず室温で一晩放置した。次に、40 °C で 4 h 反応させ、吸引ろ過によって粉末を回収した。真空乾燥を行った (2.13 g) Found (%): C 42.14, H 7.01, N 0.88.

$CD_{cube-mal}$ の調製

THF (45 ml) と malonyl chloride (1.6 ml) の混合溶液に CD_{cube} 2.05 g を分散させ、攪拌せず室温で一晩放置した。次に、1.5 h 還流させ、吸引ろ過によって粉末を回収した。真空乾燥を行った (2.02 g)。Found (%): C 43.62, H 6.54, N 0.02.

$CD_{cube-adi}$ の調製

THF (45 ml) と adipoyl chloride (2.0 ml) の混合溶液に CD_{cube} 2.11 g を分散させ、攪拌せず室温で一晩放置した。次に、ゆっくりと反応温度を上昇させ、一日間還流した。吸引ろ過によって粉末を回収し、真空乾燥を行った (2.33 g)。Found (%): C 44.63, H 6.58, N 0.10.

$CD_{cube-pht}$ の調製

THF (45 ml) と isophthaloyl chloride (2.0 ml) の混合溶液に CD_{cube} 2.11 g を分散させ、攪拌せず室温で一晩放置した。次に、ゆっくりと反応温度を上昇させ、一日間還流した。吸引ろ過によって粉末を回収し、真空乾燥を行った (2.36g)。Found (%): C 44.43, H 6.38, N 0.06.

第三章の参考文献

- 1) 京谷隆、折笠広典、西原洋知、「鑄型法によるナノカーボンの合成法」、炭素、2008、235、307-315.
- 2) Yang, C.; Jeong, H. K. "Electronic structure of cyclodextrin decorated carbon nanotube films.", *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 610-611, 95-97.
- 3) Chen, M.; Meng, Y.; Zhou, J.; Diao, G. "Platinum nanoworms self-assemble on β -cyclodextrin polymer inclusion complexes functionalized reduced graphene oxide as enhanced catalyst for direct methanol fuel cells." *J. Power Sources* **2014**, 265, 110-117.
- 4) Liu, J.; Liu, G.; Liu, W. "Preparation of water-soluble β -cyclodextrin/poly(acrylic acid)/graphene oxide nanocomposites as new adsorbents to remove cationic dyes from aqueous solutions.", *Chem. Eng. J.* **2014**, 257, 299-308.
- 5) Shin, Y.; Wang, L.; Bae, I.; Arey, B. W.; Exarhos, G. J. "Hydrothermal syntheses of colloidal carbon spheres from cyclodextrins", *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14236-14240.
- 6) Tokita, M.; Egashira, M.; Yashimoto, N.; Morita, M. "Capacitor properties of carbon electrodes derived from α -Cyclodextrin.", *Electrochemistry* **2013**, 81, 804-807.
- 7) Dennis, J. E. S.; Venkataraman, P.; He, J.; John, V.; Obrey, S. J.; Currier, R. P.; Lebrón-Colón, M.; Sola, F. J.; Meador, M. A. "Rod-like carbon nanostructures produced by the direct pyrolysis of α -cyclodextrin", *Carbon* **2011**, 49, 718-736.
- 8) Zhu, W. Liu, T. Chen, W. Liu, X. "Fast preparation of fluorescent carbon nanoparticles from β -cyclodextrin via precursor design treatment.", *Mater. Lett.* **2015**, 139, 122-125.
- 9) Hu, M.; Yang, Y.; Gu, X.; Hu, Y.; Huang, J.; Wang, C. "One-pot synthesis of photoluminescent carbon nanodots by carbonization of cyclodextrin and their application in Ag^+ detection.", *RSC Adv.* **2014**, 4, 62446.
- 10) Marui, Y.; Kida, T.; Akashi, M. "Facile morphological control of cyclodextrin nano- and microstructures and their unique organogelation ability", *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 282-284.
- 11) Liu, P.; Cao, Y. L.; Wang, C. X.; Chen, X. Y.; Yang, G. W. "Micro- and nanocubes of carbon with C_8 -like and blue luminescence.", *Nano Lett.* **2008**, 8, 2579-2575.
- 12) Takeo, K.; Kuge, T. "Complexes of starchy materials with organic compounds part IV X-ray diffraction of γ -cyclodextrin complexes.", *Agr. Biol. Chem.* **1970**, 34, 568-574.
- 13) Uyar, T.; Hunt, M. A.; Gracz, H. S., Tonelli, A. E. "Crystalline cyclodextrin inclusion compounds formed with aromatic guests: Guest-dependent stoichiometries and hydration-sensitive crystal structures", *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1113-1119.
- 14) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- 15) Langmuir, I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids.", *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 60, 2221-2295.
- 16) Sing, K. S. W. "The use of physisorption for the characterization of microporous carbons", *Carbon* **1989**, 27, 5-11.
- 17) Kyotani, M.; Matsushita, S.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Shimomura, M.; Kaito, A.; Akagi, K. "Helical carbon and graphitic films prepared from iodine-doped helical polyacetylene film using morphology-retaining carbonization", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10880-10881.
- 18) Miyajima, N.; Ishikawa, N.; Sakane, H.; Tanaike, O.; Hatori, H.; Akatsu, T.; Yasuda, E. "Effect of iodine treatment on morphological control in carbonization of polysaccharides", *Thermochimica Acta* **2010**, 498, 33-38.

第四章

総論

第四章 総論

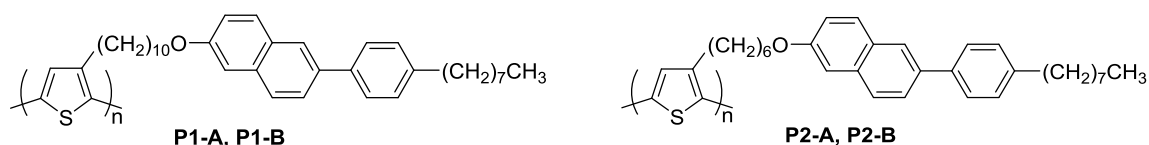
本博士論文は、「分子自己会合を利用した機能物質開発 液晶性チオフェン誘導体の合成とシクロデキストリン集積体の炭素変換」と題し、分子自己会合を一つの共通するキーワードとして二つの物質開発に関する研究を行った結果をまとめたものである。分子会合とは、複数の分子が水素結合やファンデルワールス力などの分子間力によって集合している状態のことを示す。その分子会合により物質は、単体とは異なる性質を示し、たとえ同じ分子であっても会合状態が異なればその特性は異なることになる。その特異な状態をつくりだし、新規物質開発に利用する目的で、まず代表的な液晶という分子会合状態を積極的に組み込んだ高分子材料設計を行い、新機能物質の開発を目指した。また、別の観点から、シクロデキストリンの分子間水素結合により特徴的なマイクロ形状の結晶が形成されることに着目し、その選択的な物質変換による機能材料化に関する検討をおこなった。すなわち、機能物質開発のアプローチ方法は、分子自己会合の(1)直接利用と(2)間接利用とに大別できる。前者は分子自己会合を利用して会合体・集積体・構造体などを形成し、直接新たな機能を創出するものである。一方、後者は自己会合により構築された物質を反応媒体や前駆体・中間体、構造化のための添加剤などとして間接的に利用することにより機能物質を創出するものである。

第一章「序論」では、本論文の分子会合に関する機能物質開発研究の主テーマとなった「液晶」と「シクロデキストリン」に関する物質研究の歴史的背景と基礎的な知見をまとめ、第二、三章の研究概要を加え、序論とした。

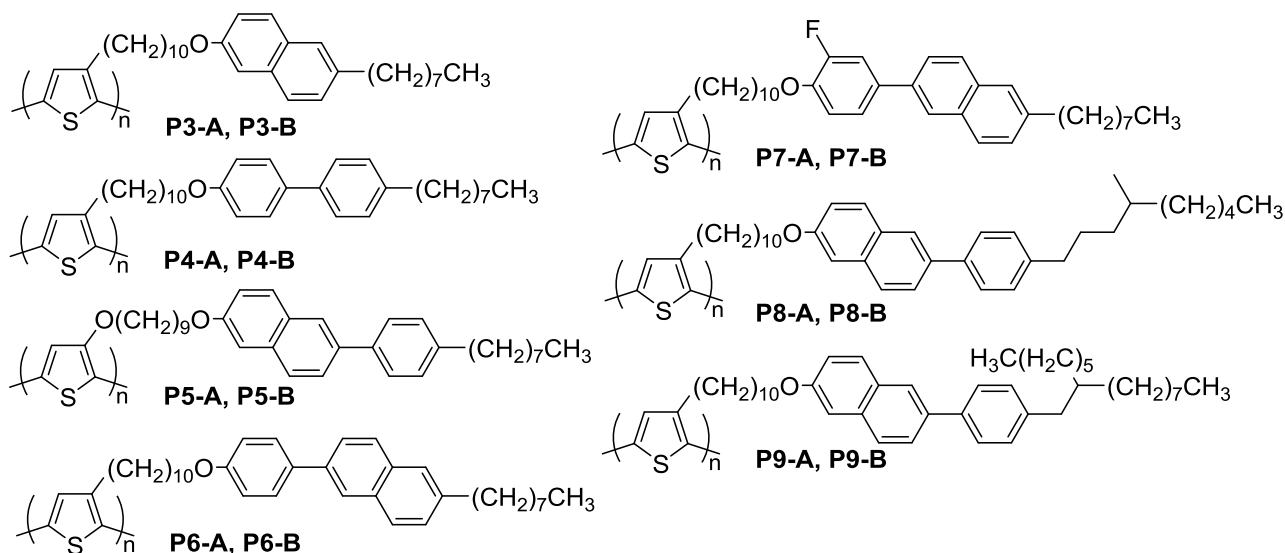
第二章「液晶性チオフェン誘導体の合成」では、代表的な共役系高分子であるポリチオフェンに対し自己配向性を有する半導体液晶性分子を組み込むことにより、自己配向性をもち、主鎖、側鎖部位の半導体特性を制御できる共役系高分子の開発が可能になると考え、検討を行った。

本研究の意義は、分子配向により半導体特性が大きく異なるポリチオフェンの性質を側鎖液晶基の作用により制御できる材料を開発できるかどうかを検討し、さらに側鎖液晶基には有機半導体特性を持つフェニルナフタレンを用いることで、主鎖と側鎖の集積状態と配向状態で半導体特性の異なる材料を開発できるかどうか検討することで、半導体特性を有する新しい機能性高分子材料の合成開発の方向性を見極めることにある。

これまでの先行初期研究¹で、チオフェンの3位にデカメチレン基のスペーサーを介して2-フェニルナフタレン構造を有する2,5-dibromothiophene モノマーと、スペーサーがヘキサメチレンであるモノマーを合成し、それらを二種類(Yamamoto法(A法)と連鎖縮合重合法(B法))の方法で重合し、ポリマー**P1-A,B**と**P2-A,B**を得た。A法により得られたポリマーはhead-to-tail結合の割合(regioregularity)が低く、有機溶媒への溶解性が高く、主鎖のポリチオフェン由来の吸収波長がB法のものより短波長であった。B法により得られたポリマーのregioregularityは90%程度と高く、有機溶媒への溶解性は低く、主鎖由来の吸収波長がA法のものより長波長であることがわかった。DSCとPOM観察の結果、**P1-A**は冷却過程で明瞭なスメクチック液晶相を示すポリマーであることが確かめられたが、**P1-B, P2**では明瞭な液晶相はみられなかった。

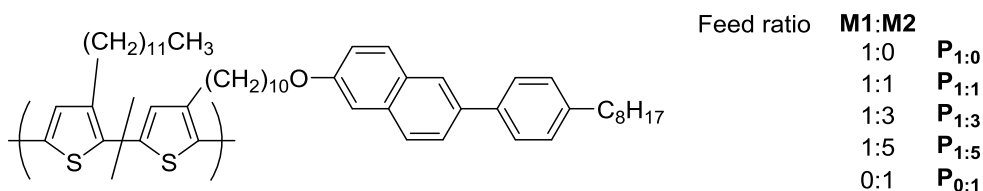


これまでの研究から、regioregularity の高いポリチオフェンでは、有機溶媒への溶解性が低いポリマーのみが得られ、半導体特性評価を含む更なる物性測定が困難であるという問題があった。そこで本研究では 3 位に 2-phenylnaphthalene 部位を有する種々のポリチオフェン誘導体の合成と評価を行い、有機溶媒への溶解性や液晶性を制御するための分子設計について検討を行った。それらの結果を以下にまとめる。



- (1) Naphthalene 側鎖をもつ **P3-A** は液晶相を示さず、biphenyl 側鎖をもつ **P4-A** は液晶相を示したが、POM により **P1-A** のような大きな液晶ドメインを持つテクスチャは観察できなかった。このことから、2-phenylnaphthalene 構造はポリチオフェンに液晶性を付与するための側鎖構造として適していることがわかった。
- (2) チオフェンと 2-phenylnaphthalene 間のスペーサーにエーテル結合を含むポリマー **P5** の合成を試みた。**P5-A** は他の A 法により重合したポリマーと同様常温で chloroform に溶解したが、**P5-B** は難溶性であった。液晶性に関しては、**P5-B** は **P1-B** と同様に明瞭な液晶相は示さず、**P5-A** も同様であった。このことから、スペーサーにエーテル結合を導入することは溶解性や液晶性の向上に寄与しないと示唆された。その一方 alkoxy タイプである **P5** は、**P1** 等の alkyl タイプの置換様式をもつポリマーよりも主鎖由来の吸収ピークが長波長である（バンドギャップが狭い）特徴を持っていることがわかった。
- (3) **P1-A** が大きな液晶ドメインを形成するなど優れた相転移挙動と明確な分子配向状態を形成することから、その要因を明確にするため 2-Phenylnaphthalene 部位が **P1** と反対の向きで結合しているポリマー **P6** を合成し、評価を行った²。**P1-A** と **P6-A** の熱挙動は相転移エンタルピーや昇温・降温過程での可逆性の点で非常に似通っており、**P1-A**、**P6-A** とともに明瞭なスメクチック液晶相を示すことがわかった。それぞれのポリマーの側鎖に相当するモデル低分子では異なる相転移挙動を示すのに対しポリマーにすることで同じ挙動になったということは大変興味深い結果であった。DSC、XRD、POM による解析の結果、ポリマーの液晶状態では、ともに隣り合ったポリマー鎖の側鎖が互いに入れ子状になったような、安定な Smectic A1 配向状態をとるために、互いに良く似た挙動を示すと考えた。

- (4) 液晶基どうしの相互作用を弱め、相転移温度の低下が期待できるフッ素基を **P6** の 2-phenylnaphthalene のフェニル部位に導入したポリマー**P7** を合成した。**P7-A** は **P1-A**、**P6-A** と同様に偏光顕微鏡観察によりスメクチック液晶相に特有の扇状模様が観察された。**P7-A** の昇温過程での等方性液体への相転移温度は同形の **P6-A** よりも低く、同様に B 法で重合して得られた **P7-B** の昇温過程での等方性液体への相転移温度も相当する **P6-B** の相転移温度よりも低い傾向が観察された。**P7-B** の溶媒に対する溶解性も **P6-B** と比較してやや向上した。すなわち、フッ素基は側鎖間の dipole moment を増大させ極性相互作用を強める可能性があったが、むしろ 2-phenylnaphthalene 部位の凝集状態において立体障害として働き、相互作用を弱めたためと解釈した。
- (5) B 法により合成される regioregularity の高いポリマーの溶解性の向上を目的に、側鎖末端部に枝分かれアルキル基を持つポリマー**P8**、**P9** を合成した。**P8-B** と **P9-B** は **P1-B** よりも溶解性が向上した。特に、長い枝分かれをもつ側鎖を導入した **P9-B** は常温の chloroform に対しても優れた溶解性を示した。短い枝分かれ側鎖をもつ **P8-B** は **P9-B** よりも溶解性が低いものの、加熱した chloroform に溶解させることができた。一方で液晶性は **P1** と比較して低下した。
- (6) 最後に、アルキル基が hexyl 以上の長さの poly(3-alkylthiophene) は、regioregularity の高いポリマーであっても溶解することが知られていることから、2,5-dibromo-3-dodecylthiophene と **P1** のモノマーを B 法によりランダム共重合を行い、**P1-B** よりも溶解性の高いポリマーの合成を検討した³。¹H-NMR から見積もった **P**_{1:0}、**P**_{1:1}、**P**_{1:3}、**P**_{1:5}、**P**_{0:1} の regioregularity は 88 ~ 97% と高く、UV-Vis 吸収スペクトルはいずれも regioregularity の高い poly(3-alkylthiophene) の特徴を示した。薄膜状態でのコポリマーの吸収極大波長は、ホモポリマーに比べやや短波長であり側鎖の立体障害の影響が考えられた。溶解性に関しては、3-dodecylthiophene の割合が大きくなるにつれ向上し、**P**_{1:1}、**P**_{1:3}、**P**_{1:5} は chloroform に対しそれぞれ室温、40 °C、60 °C で 1 mg/mL 以上の溶解度を示すことが分かった。



以上をまとめると、ポリチオフェンと液晶性半導体側鎖からなる分子自己会合能を有するポリマー材料の物性を制御するための材料設計合成を行い、それら合成物の物性を明らかにし、物性制御するための状態・条件を検証した。第一目標であった側鎖に液晶性半導体をもつ共役系高分子を合成して、サーモトロピック液晶状態を実現することに成功した (**P-A** 類)。さらに共役系高分子であるポリチオフェン本来の半導体特性を発揮させるため、重合法を変えて **P-B** 類を合成した。しかし **P-B** 類は主鎖、側鎖間での相互作用が強くなり、その結果として有機溶媒への溶解性は著しく低下し、サーモトロピック液晶性 (相転移挙動) もあいまいなものになってしまった。主鎖、側鎖の半導体特性を最大限に発揮できる高分子液晶を実現するため分子間相互作用を考慮しながら各機能 (液晶性、溶解性、半導体特性) を改善するべく合成実験と物性検証実験を繰り返し、多くの基本情報を得ることができた。このポリマーに関して理想的な状態の実現には至っていないが、新たな高機能性高分子材料を開発するうえでの基礎知見を提供できるものとする。

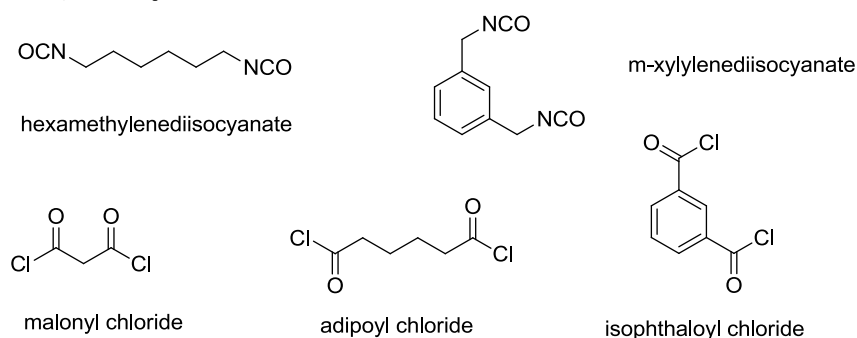
第三章「シクロデキストリン集積体の炭素変換」では、分子自己会合により形成される γ -シクロデキストリン筒型集積構造体から成るマイクロメートルサイズの立方体形状結晶の形状を維持した炭素変換を試みた。

本研究の意義は、ナノ構造の制御された多孔性炭素材料を得る唯一の手法は高コスト・高環境負荷な鋳型炭素法であるが、これに対し、有機原料自体の熱分解による炭素化手法で簡便で、高収率にナノ構造化炭素の大量合成を可能にする手法を開発する点である。一般的に、炭素材料の孔構造やナノ構造の形成制御にはさまざまな条件設定等の工夫が必須で通常的手法では実現できない。そこで本論では有機原料のナノ～マイクロ構造体を形状・構造維持炭素化することは、最も可能性の高いナノ構造化炭素材料調製法であると考え、これに関連する基礎結果を蓄積し、ナノ・マイクロ構造化炭素材料開発の新しい手法・可能性を追求した⁴。

まず出発原料となる γ -シクロデキストリンマイクロキューブを既報に従い、 γ -シクロデキストリン水溶液をアセトンに添加し、析出した固体をろ過することにより得た。それらはSEMにより、一辺が数 μm ～10 μm 程度の立方体形状物質であることを確認した。X線回折測定により γ -シクロデキストリンマイクロキューブは沈殿化処理前のシクロデキストリンとは異なり、筒型集積体から成ることが確かめられた。真空乾燥により乾燥する（水を除く）と結晶性は低下し、筒型集積構造に特異な回折ピークがみられなくなった。しかし、真空乾燥後もミクロンレベルでの立方体形状には変化はなかった。

この γ -シクロデキストリンマイクロキューブを（前処理なしで）アルゴン雰囲気下で900 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温加熱し、炭素化を行うと、原料のキューブ形状を全く反映しない海綿状の炭素となる。それは γ -シクロデキストリンは270～280 $^{\circ}\text{C}$ 以上で急激な分解を伴って融解するためである。そのため γ -シクロデキストリンマイクロキューブの形状維持炭素化を実現するためには、融解を防ぐ対策を施すことが必須であることがわかり以下の方針で炭素化を行い炭素化物の解析を行った。

- (1) ヨウ素ドーピング処理による形状維持炭素化⁵：ヨウ素ドーピング処理を行った γ -シクロデキストリンマイクロキューブを1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ にて、アルゴン雰囲気下室温から900 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温させ炭素化した。その結果、前処理なしと比較して、ある程度原料形状を維持した炭素が得られることがわかった。
- (2) 化学的架橋処理による形状維持炭素化：シクロデキストリンはヒドロキシ基を有するので γ -シクロデキストリンマイクロキューブをその形状を維持して表面から架橋剤処理することで熱硬化性を付与し、原料の構造形態を安定化することができると考えた。架橋剤の種類は水酸基と容易に反応しウレタン結合を形成するisocyanateとエステル結合を形成する酸ハロゲン化物を選択した。isocyanateを有するhexamethylenediisocyanateおよび*m*-xylylene diisocyanate、acyl chlorideであるmalonyl chloride, adipoyl chloride, isophthaloyl chlorideを架橋剤として用いた。



化学的架橋処理は架橋剤の乾燥 THF 溶液中にマイクロキューブを分散させ半日以上反応させた。興味深いことに反応後取り出して乾燥させた架橋キューブはマイクロメートルサイズのキューブ形態を保持しているが、架橋剤の種類によりさらに反応した表面がより小さなキューブで覆われたモルフォロジーをもつものとそうでないものに大別された。表面がより小さなキューブで覆われるモルフォロジーは、そのまま形状維持炭素化されれば外部表面積の増大につながり、また表面の新たに形成された空隙の有効利用の可能性もが考えられる。

架橋キューブは $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ および $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ にてアルゴン雰囲気下、室温から $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温させ炭素化した。炭素化後の形状は架橋剤の種類により形状維持の程度が異なる。また低速昇温 ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) の方がより形状維持炭素化効果が大きかった。その理由として、遅い昇温速度では急激な融解や熱分解反応を抑えられ、昇温過程での物質の急激な変形を抑えられると考える。さらにゆっくり炭素化が進行することは炭素化物質の骨格の強化に有効で、特に $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上でおこる炭素化に伴う組織構造変化 (ナノグラファイト化) における形態変形を最小限に抑えることができると考える。

本研究において、 γ -シクロデキストリンマイクロキューブの形状維持炭素化により、マイクロ孔主体の多孔性炭素を形成することに成功した。一般的に、有機物の炭素化では炭素化時の分解ガス脱離痕の保存や材料の炭素化過程での面形態 (薄膜や板、球面など) を維持した均一な収縮で細孔を形成することができる。また、分子自体が孔となる空間を保持している場合や、微細構造体の集積によりその集積空隙が孔空間になる場合もある。本研究で目指した形状維持炭素化で形成される可能性のあるナノ構造化炭素 (=多孔性炭素) のナノ構造には主に以下の種類の孔が考えられた。1) マイクロキューブの炭素化で、各面が形状を維持しながら収縮する過程で発生するマイクロ孔 (外枠の収縮率と面内網目構造の収縮率が異なることにより生じるギャップ)、2) シクロデキストリン自体炭素化収率が低いことから、各キューブ面をとおして抜け出す分解ガスの脱離痕に相当するマイクロ孔、3) キューブ収縮と炭素化収率のアンバランスで生じる亀裂に相当するマイクロ孔より大きな孔空間、4) 表面により微細な構造が発生した場合の微細組織間やマイクロキューブ間の空隙によるマイクロ孔以上の大きな孔空間。

実際、窒素吸脱着等温線の解析より、不活性ガス下の単純な焼成炭素化反応により BET 比表面積が $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 程度のマイクロ孔性炭素が形成された。その表面には、主に直径 0.6 nm 程度のマイクロ孔が存在していた。試料の選択と前処理条件、焼成条件の違いにより、炭素化物の比表面積は変動し、 $2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上の比表面積をもつ炭素が調製された場合もあった。この単純な炭素化反応過程だけで $2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上の BET 比表面積をもつ炭素が形成されたという報告例はなく、この結果を再現できれば多孔性炭素の新しい調製手法として画期的であると考えられる。今後、炭素化原料の前処理条件、焼成炭素化条件を精緻に検討することにより再現性高く、高比表面積をもち、かつナノ構造が制御された多孔性炭素を有機炭素化原料の選択と炭素化条件の選択のみで実現できるようになると考える。

第四章の参考文献

- 1) Watanabe, M; Tsuchiya, K; Shinnai, T; Kijima, M. “Liquid crystalline polythiophene bearing phenyl naphthalene side-chain,” *Macromolecules* **2012**, 45, 1825-1832.
- 2) Watanabe, M; Kijima, M. “Smectic-phase-induced interdigitated orientation of polythiophenes bearing phenyl naphthalene mesogen,” *Liquid Crystals* **2014**, 41, 897-907.
- 3) Watanabe, M; Kijima, M. “Solubility control of regioregular 3-substituted polythiophene bearing 2-phenyl naphthalene side chain by copolymerization.” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **2014**, 54, 012023 (1-6).
- 4) 木島正志、渡辺真里「有機・高分子物質を用いるナノ構造化炭素材料の創製」日本画像協会誌、**2014**, 53 (1), 61-70.
- 5) 渡辺真里、木島正志「 γ -シクロデキストリンマイクロキューブの形状維持炭素化」炭素、**2012**, (251), 15-17.

謝辞

指導教員である木島正志先生には、大学4年の研究室配属以来、長らくご指導いただきました。実験方法、学会や論文での研究発表に関する指導、実験環境の提供、外部の共同研究者とのコンタクトなど、研究環境の全てをサポートしていただきました。

本論文の第二章に関連する研究は関東化学株式会社の土屋和彦氏の先行研究からスタートしています。先行研究の結果を提供して下さったことに感謝いたします。

後藤博正先生にはGPCや偏光顕微鏡、マイクロ天秤など、本研究で重要となる測定機器を使わせて頂きました。特に偏光顕微鏡観察については、多数のご助言を頂きました。また社会貢献活動への参加やIWPでの発表の機会をいただき、貴重な経験をすることができました。

産業技術総合研究所の木原秀元先生には、産総研で実験をする機会を与えていただきました。機器や試薬などの実験環境、測定機器に関してサポートしていただきました。突然のお願いにも関わらず、技術研修員として受け入れて下さったことに感謝いたします。

炭素材料のTEM観察および顕微ラマン測定は、京都大学生存圏研究所扇新素材開発解析システム共同利用研究および京都大学生存圏研究所木質材料実験棟共同利用研究経費を利用して、京都大学生存圏研究所の畑俊充先生にご協力いただきました。

NMR、DSC、TG/DTA、蛍光スペクトルの測定、また吸収スペクトルおよび窒素吸脱着測定の一部は筑波大学研究基盤総合センター分析部門の共同利用機器を利用して行いました。分析部門の方々には、装置の使用に関して大変お世話になりました。また、元素分析は鈴木秀登氏に行っていただき、NMR測定の一部は中菌広行氏に行っていただきました。特定温度でのX線回折測定用の試料板やガラス器具の一部は筑波大学研究基盤総合センター工作部門へ依頼して作成して頂きました。FE-SEM観察は筑波大学ナノテクノロジープラットフォームの枠組みを利用して行いました。

産業技術総合研究所の秋山陽久博士、松澤洋子博士、山本貴広博士、テクニカルスタッフや博士研究員、学生の皆さんには、装置等を使用させていただいたり操作法を教えていただき、普段とは異なる環境で実験するという貴重な体験をさせていただきました。

卒業生の森岳志博士をはじめとした研究室の先輩方には、実験操作や解析方法を教えていただきました。また、日頃協力してくれた研究室の同輩や後輩の皆さん、特に γ -シクロデキストリンマイクロキューブのX線構造解析とisocyanateによる架橋反応に関する予備実験を手伝ってくれた加藤寿一君、isocyanateによる架橋反応に関する予備実験を手伝ってくれた渡辺貴文君に感謝いたします。

G416室を共同で利用している小林正美先生と小林研究室の方々には、実験に関する私の我儘にご協力いただきました。

最後に、同年代の多くの方が経済的に自立しているにも関わらず、学費と生活費の多くを負担し、生活を支えて下さった両親に感謝いたします。