

共役系高分子らせん状会合体の制御と性質

沈 皓月 (SHEN, HAOYUE)

2019年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

共役系高分子らせん状会合体の制御と性質

沈 皓月（SHEN, HAOYUE）

物性・分子工学専攻

目次

第一章 序論

1.1 本研究の経緯	1
1.2 共役系高分子：構造デザイン、配向制御	2
1.3 光延反応、鈴木カップリング反応、ポリアニリンの合成	6
1.4 光物性、光の性質を利用する分析手段	8
1.5 量子化学、DFT 計算	15
1.6 分子の会合体	23
1.7 液晶、液晶中の電解重合	24

第二章 試薬と実験装置

2.1 試薬、実験装置	28
2.2 計算用ソフト、コンピューター	30

第三章 キラル側鎖で修飾したポリ（フェニレン-*alt*-フルオレン）の合成

とらせん状会合体の性質

3.1 実験の設計	31
3.2 合成、構造の確認	33
3.3 溶液中の高分子の光物性	39
3.4 高分子のモデリング	42
3.5 高分子のモデルによる量子化学の計算	46
3.6 結論	53

第四章 TD-DFT 計算によるインデューサーのコレスティック相

らせん誘起力の計算

4.1 実験の設計	55
4.2 合成、構造確認、ポリマーの作製	56
4.3 ポリマーCD スペクトルの測定、インデューサーUV-vis、CD スペクトルの測定	69
4.4 コレスティック相の確認、らせんピーチの確認	71
4.5 インデューサー最安定構造の計算、UV-vis、ECD スペクトルの予測	78
4.6 線形回帰	92
4.7 結論	96

第五章 2-アルキル基修飾したポリアニリン/ポリアゾベンゼンの合成と構造確認

5.1 実験の設計	97
5.2 合成、構造確認	98
5.4 Poly(2-heptylaniline)が HBr 溶液によるドピング (Doping)	103
5.6 結論	105

謝辞	106
----	-----

第一章 序論

1.1 本研究の経緯

有機化合物（高分子も含む）は無機化合物と比べ、分子構造、分子間の相互作用が非常に複雑であるため、研究の価値が高い。高分子の構造解析と物性研究、分子間相互作用の計算、会合体による物性の変化は常に材料科学の重要な研究対象であり、まだ解明されていないところが多い。光物性（Optical Physics）、物質の電気・磁気特性を利用する分析方法は物質・材料を研究する際に最も重要な手段である。分析装置の発展に伴い、各種材料の機能性研究、成分研究が多く報告されてきた。量子力学（Quantum Mechanics）理論の補足および量子力学に基づくモデルシステムに対応する近似計算法は材料科学と数学、物理学、コンピューター科学、情報科学などの学問の架け橋となる。計算科学の発展に伴い、メカニズムの確立、材料性質の予測、新規材料のコンピューター支援設計（CAD）が実現できる。光物性（Optical Physics）と量子化学（Quantum Mechanics）は有機・高分子材料だけでなく、全ての材料研究に対し、重要な方法である。

高分子は原子の数が多いため、理論研究するには難しい。高分子は2次元に重複構造があるが、3次元には重複構造が存在し難い。原子1個が変わることで、物質の性質に与える影響が大きい[1]。有機化合物の会合体では、分子間の相互作用の種類が多く、発生する空間が広く、結合する位置も分散しているため、精密計算の理論立てが難しい。変数が多いシステムを研究するために情報科学の応用が必要となる。近年、情報科学の発展に伴い、ビッグデータ（Big Data）に基づくクラウド計算（Cloud Computing）、深層学習（Deep Learning）[2]に基づく人工知能（Artificial Intelligence, AI）はすでに材料の研究に応用された[3]。この方法を使用することで、高分子および会合体の物性研究はもう一層深くなると予想される。従って、高分子および会合体の物性研究について、数学的モデルの確立、モデルに相応しい物理的近似計算法の探索が重要となる。

本研究では主に、光物性（Optical Physics）と量子化学（Quantum Mechanics）の理論を使用し、共役系高分子と液晶のらせん状会合体について、計算用のモデルの提出、物性を予測する方法の確立を含め、様々な研究を行った。まずは、量子化学の観点をを用いてキラル側鎖で修飾したポリ（フルオレン-alt-フェニレン）のらせん状会合体の光物性を研究した。次に、キラル分子の光物性測定と量子化学計算により、コレステリック液晶を誘導できるインデューサー分子について、らせん誘起力の予測方法を確立した。その他、高分子の側鎖修飾法を討論するために、側鎖修飾したポリアニリンの研究も行った。共役系高分子らせん状会合体の合成、物性、制御、モデリング、計算に貢献があると考えられる。

参考文献 (1.1)

- [1] M. Talipov, A. Boddada, Q.K. Timerghazin, R. Rathore. “Key Role of End-Capping Groups in Optoelectronic Properties of Poly-p-phenylene Cation Radicals”. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* **2014**, 118, 21400–21408.
- [2] D. Silver, J. Schrittwieser, K. Simonyan, I. Antonoglou, A. Huang, A. Guez, T. Hubert, L. Baker, M. Lai, A. Bolton, Y. Chen, T. Lillicrap, F. Hui, L. Sifre, G. Driessche, T. Graepel, D. Hassabis. “Mastering the game of Go without human knowledge”. *Nature* **2017**, 550, 354-359.
- [3] J. Li, T. Chen, K. Lim, L. Chen, S. Khan, J. Xie, X. Wang. “Deep Learning Accelerated Gold Nanocluster Synthesis”. *arXiv.org, e-Print Archive, Physics* **2018**, 1-17.

1.2 共役系高分子：構造デザイン、配向制御

共役系高分子（Conjugated Polymers, CPs）は主鎖に単結合と二重結合が交互に繋がる化学構造を有する高分子である。この化学構造は高分子主鎖に導電性を与える。外部からのドーピングにより、主鎖の二重結合、芳香族、または側鎖の共役構造に過剰の電子或いはホールが形成される。伝統的な原子価結合法（Valence Bond Theory, VB 法）から解説すると、この電荷は二重結合の交互的な再形成により、他の主鎖原子に移動できるため、電流が流れると考えられる。この場合、チャージキャリアはポーラロンまたはソリトンだと考えられる。（図 1.2-1 左）[1] 現代的な分子軌道法（Molecular Orbital Method, MO 法）から解説すると、誘起された電子（又はホール）は非局在な被占分子軌道（又は空軌道）に存在している。光、熱、電気、機械的なエネルギーを分子に与えると、最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO）に存在する電子が最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO）に励起するため、分子又は分子軌道の電荷分布が変化する。この電荷密度の空間的な変化は分子内の電流だと考えられる。（図 1.2-1 右）[2] 二つの理論のどちらも共役系高分子の導電性を解説できるため、この種類の高分子は導電性高分子（Intrinsically Conducting Polymers, ICPs）とも呼ばれている[3]。

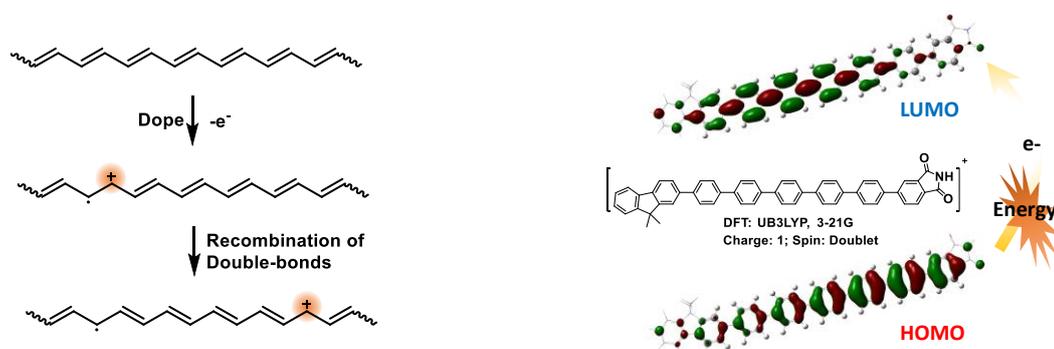


図 1.2-1 共役系高分子導電性の原理（左：原子価結合法；右：分子軌道法）

共役系高分子はドーピングによる導電性又は半導体レベルのバンドギャップを持つため、新しい半導体材料として応用することが期待されている。最近の 20 年間、共役系高分子で実現したエネルギー転換を目的した活性層、優れた正孔注入能力を持つ電極で構成された太陽電池、発光素子、トランジスタ、センサー、アクチュエータ、ハーベスターなどのデバイスが多く報告されている。（図 1.2-2）従来の無機半導体材料と比べると、成型加工性、柔軟性、生体相溶性、設計性、可修飾性、外部環境に対する敏感性などの方面により優れた性能を示すため、注目されている。近年、共役系高分子に関する研究は主にデバイス性能の向上、付加機能性の開発を目的とし、共役系高分子の設計、新規共役系高分子の合成と共役系高分子の成型加工技術に集中している[4]。

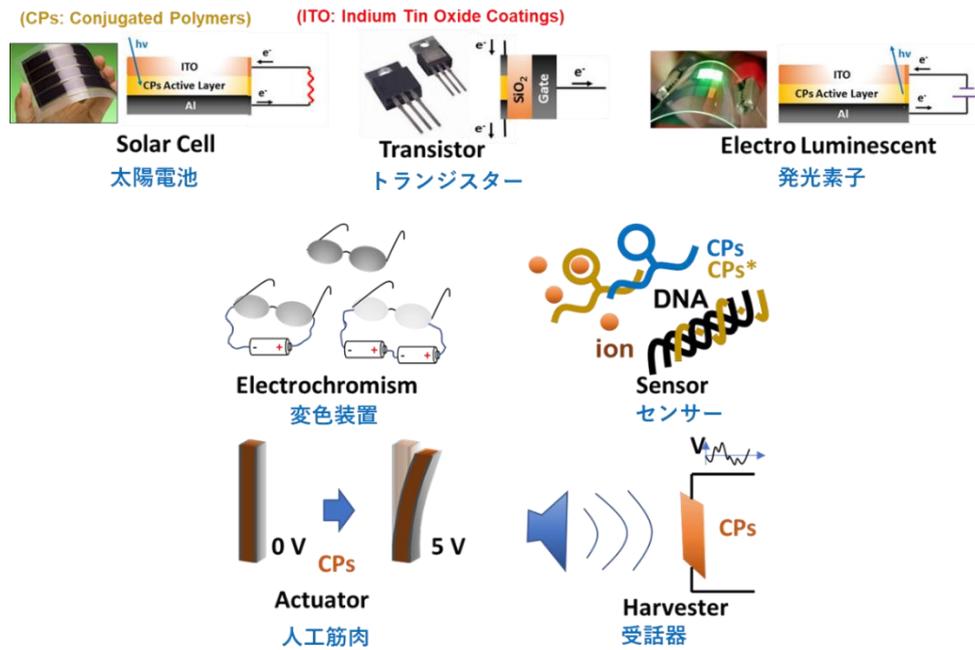


図 1.2-2 共役系高分子の応用例

高効率なカップリング反応（鈴木カップリング、Heck カップリング、Stille カップリング等）、置換反応（光延反応等）、リビング重合（熊田カップリング等）の開発に伴い、共役系高分子は主鎖設計と側鎖設計が可能になった。主鎖修飾について、異なる芳香族の組み合わせにより、材料の酸化・還元電位、量子収率等を調整できる。芳香族の重合ポジションを選択することで、高分子は折れ線、直線、コイル状になり、様々な形を実現することができる。他の物質と相互作用可能な主鎖構造を使用した場合、センサーとして応用できる[5]。側鎖修飾について、分子内レベルに、アルキル基修飾等を行うことで高分子の溶解性を向上させることができる。機能性を持つ側鎖を導入することで、機能性共役系高分子を作成できる。分子間レベルに、結晶性が高い側鎖を導入したら、共役系高分子はガラス転移温度を示し、アニーリングによる配向制御ができる。非対称なキラル側鎖を導入したら、共役系高分子はらせん状な会合体を形成し、円二色性と円偏光発光が実現できる[6]。立体障害を引き起こすかさ高い側鎖を利用し、分子間の励起子遷移を防止でき、量子収率を向上できる[7]。

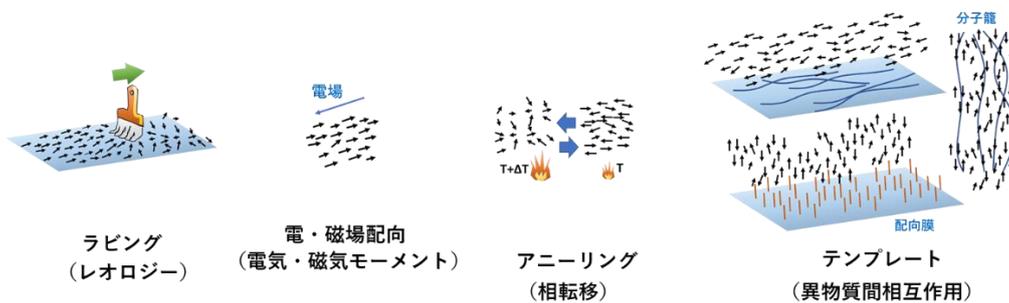


図 1.2-3 配向制御を実現する方法

共役系高分子の配向制御は高分子のレオロジーを利用する方法（ラビング法など）、電気・磁気モーメントを利用する方法(電・磁場配向法[8])、相転移を利用する方法（アニーリング法）と異物質間の相互作用を利用する方法（液晶中の電解重合[9]、配向膜を利用した配向制御等のテンプレート法）に分類できる。（図 1.2-3）高分子の配向制御はデバイス性能の向上だけでなく、付加機能性の開発にとっても重要な技術である。先行研究により、高分子は異なる方向に配向すると、デバイスのパフォーマンスに大きな違いがあることが知られている[10]。また、高分子が特定の配向を取ると、機能が付加される可能性がある。例えば、共役系高分子がらせん状の配向を取ると、円二色性（Circular Dichroism, CD）が発現する。更に、右円偏光と左円偏光に対する異なる光学的性質（光の吸収、発光、選択反射、複屈折）を利用することで、共役系高分子は 3D ディスプレイ、円偏光エレクトロクロミズム等に応用できる[11]。

(図 1.2-4)

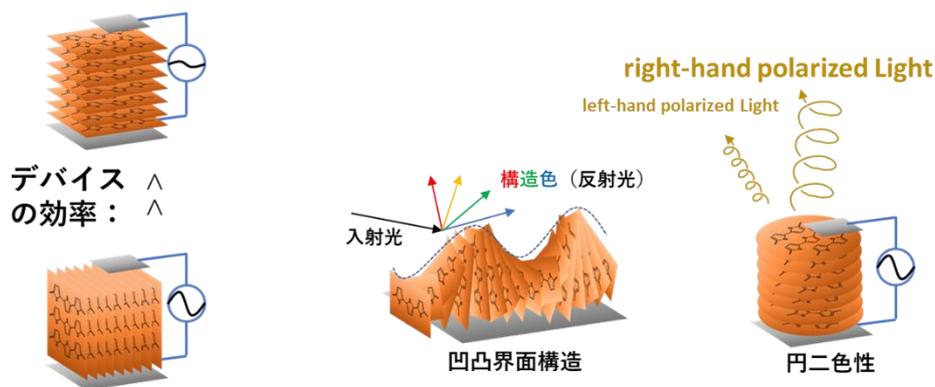


図 1.2-4 配向制御したデバイス

参考文献 (1.2)

- [1] H. Shirakawa. “The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)”. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574-2580.
- [2] D. Wang, M.R. Talipov, M.V. Ivanov, R. Rathore. “Energy Gap between the Poly-p-phenylene Bridge and Donor Groups Controls the Hole Delocalization in Donor-Bridge-Donor Wires”, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 16337-16344.
- [3] G. Inzelt. “Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry.”, *Springer*, **2008**, 1-6.
- [4] J. Freudenberg, D. Jänsch, F. Hinkel, U.H.F. Bunz. “Immobilization Strategies for Organic Semiconducting Conjugated Polymers”, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 5598-5689.
- [5] S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager. “Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers”. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1339-1386.
- [6] 飯田 洋 「液晶性共役系高分子へのキラル誘起と円偏光発光性」 筑波大学大学院博士課程数理物質科学研究科博士論文 **2006**
- [7] M.J. Frampton, H.L. Anderson. “Insulated Molecular Wires”. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1028-1064.
- [8] H. Hayashi, K. Kawabata, S. Nimori, H. Goto. “A Poly(ter(3,4-ethylenedioxythiophene)) Showing Concentric-circle Morphology Prepared by Electrochemical Synthesis in Smectic A Liquid Crystal under Vertical Strong Magnetic Field” *Chem. Lett.* **2016**, 45, 170–172.
- [9] H. Goto. “Vortex fibril structure and chiroptical electrochromic effect of optically active poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT*) prepared by chiral transcription electrochemical polymerisation in cholesteric liquid crystal” *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4914-4921.
- [10] D. Kajiya, T. Koganezawa, K. Saitow. “Enhancement of Out-of-Plane Mobilities of Three Poly(3-alkylthiophene)s and Associated Mechanism”. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 23351.
- [11] D.D. Nuzzo, C. Kulkarni, B. Zhao, E. Smolinsky, F. Tassinari, S.C.J. Meskers, R. Naaman, E.W. Meijer, R.H. Friend. “High Circular Polarization of Electroluminescence Achieved via Self-Assembly of a Light-Emitting Chiral Conjugated Polymer into Multidomain Cholesteric Films”. *ACS Nano* **2017**, 11, 12713–12722.

1.3 光延反応、鈴木カップリング反応、ポリアニリンの合成

近年、高効率な合成法が液晶分子および共役系高分子の合成に応用され、材料の多様性が実現されている。

光延反応 (Mitsunobu reaction) はエーテルを合成する方法であり、1967年に光延旺洋らによって報告された高効率な S_N2 (二分子求核置換) 反応である。(図 1.3-1) [1] この反応により、置換された炭素のほとんどがヴァルデン反転 (Walden Inversion) (図 1.3-2) になるため、ラセミ体が生成しない。光延反応はキラルアルキル基に修飾されたメソゲン構造の合成に広く応用されている。

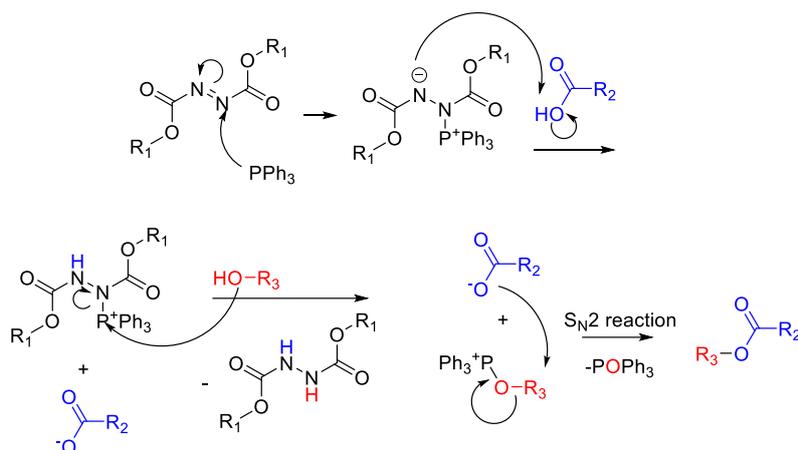


図 1.3-1 光延反応の反応機構



図 1.3-2 ヴァルデン反転

鈴木カップリング反応 (Suzuki-Miyaura coupling reaction) はパラジウム触媒を利用した芳香族の化合物を単結合で繋ぐ高効率な合成法である。(図 1.3-3) 鈴木反応はメソゲン核の合成、共役系高分子の重合に広く応用されている [2]。

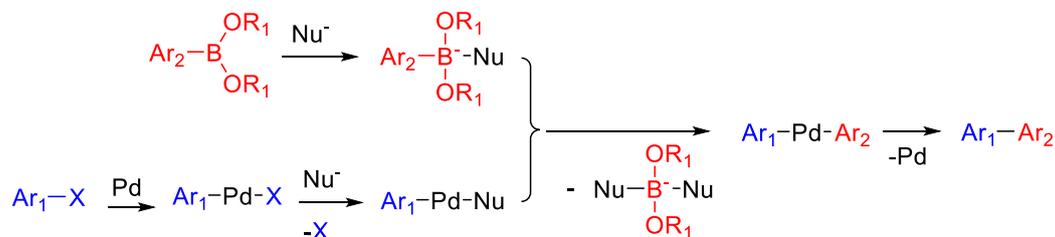


図 1.3-3 鈴木カップリング反応

1.4 光物性、光の性質を利用する分析手段

光の本質は電磁波である。真空中の波長で電磁波を分類すると、電波（3 km - 1 mm）、マイクロ波（1 m - 1 mm）、赤外線（1 mm - 780 nm）、可視光（780 nm - 400 nm）、紫外線（380 nm - 10 nm）、X線（10 nm - 0.01 nm）、ガンマ線（0.1 nm - 0.01 pm）に分けられる。以下の式を用いて波長、周波数、波数を換算できる。

$$c = \lambda\nu \quad (1)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

c : 光速

λ : 光の波長

ν : 光の周波数

$\tilde{\nu}$: 光の波数

光は粒子と波動の二重性 (Wave-Particle Duality) があり、光子のエネルギーは以下の式で計算できる[1]。

$$E = h\nu \quad (3)$$

E : 光子のエネルギー

h : プランク定数 (Planck Constant)

ν : 光の周波数

物質は過剰なエネルギーを持つ場合、光を放出できる。また、光は物質に当たると、光の吸収、反射、透過現象が発生する。電磁波と物質との相互作用について扱う学問は光物性 (Optical Physics) である。

(図 1.4-1) 光の光物性を利用し、物質の構造を同定することができる。

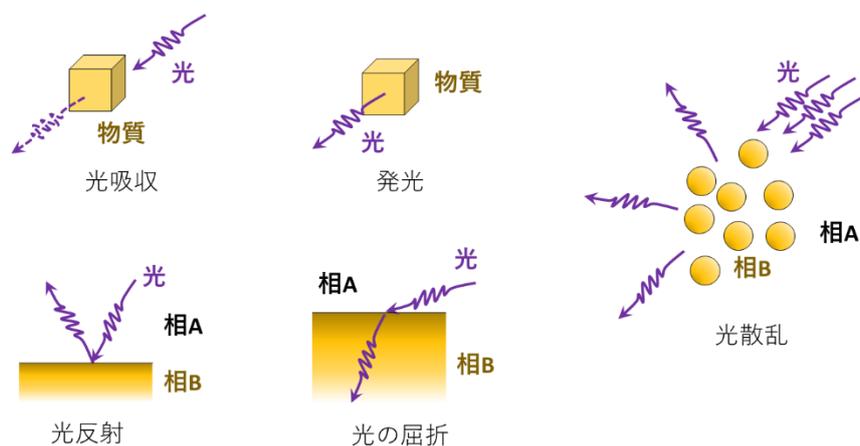


図 1.4-1 物質による基礎的な光学性質（光吸収、発光、光反射、光の屈折）と総合的な光学性質（光散乱）

分光測色法 (Spectrophotometry) は特定の構造を持つ物質が特定の波長を定量的に吸収できる性質を利用し、物質の定量分析と定性分析を実現する方法である。分光測色法は以下の式に従う。

$$A_{\lambda} = -\lg T_{\lambda} = -\lg \frac{I'}{I_0} \quad (4)$$

A_{λ} : 波長が λ である光に対する物質の吸光度 (Absorbance)

T_{λ} : 波長が λ である光が物質を通過する透過率

I_0 : 波長が λ である入射光の強度

I' : 波長が λ である検出光の強度

被検出物質の濃度が小さい場合、物質の濃度と吸光度はランベルト・ベールの法則 (Lambert-Beer law) に従う。

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l c \quad (5)$$

A_{λ} : 波長が λ である光に対する物質の吸光度

ε_{λ} : 波長が λ である光に対する物質のモル吸光係数

l : 物質を通過した光路の長さ。

c : 物質の濃度

フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) は赤外線 (波長 : 25000 nm - 2500 nm、波数 : 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) を利用した分光測色法である。赤外線の周波数が原子間の振動 (伸縮振動、面内変角振動、面外変角振動) 周波数と一致した場合、赤外線が物質に吸収される。したがって、FT-IR は化学結合の存在、化学結合の種類、置換基の位置関係 (オルト位、メタ位、パラ位など) 等を同定できる。

紫外可視近赤外分光法 (Ultraviolet-Visible-Near InfraRed Spectroscopy, UV-Vis-NIR)、紫外可視分光法 (UV-Vis) は通常、可視光を含めた波長が 1100 nm - 180 nm の光を利用した分光測色法である。この範囲の光は π 結合、遷移金属などの電子遷移を励起できるため、UV-Vis は物質の共役構造、物質の含有量、物質の色などを同定できる。

円偏光二色性分光法 (Circular Dichroism Spectroscopy, CD) は直線偏光 (等量の左、右円偏光) を利用した分光測色法である。鏡像的に非対称なキラル物質は右円偏光と左円偏光の吸収能力に差がある。希釈溶液である場合、以下の式が成立する。

$$\theta_{\lambda, mdeg} = 32982 \Delta \varepsilon_{\lambda} c l \quad (6)$$

$\theta_{\lambda, mdeg}$: 波長が λ である検出光の楕円率、mdeg。

$\Delta \varepsilon_{\lambda}$: 波長が λ である左円偏光と右円偏光のモル吸光係数の差、 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{a.u.}$ 。

l : 物質を通過した光路の長さ、cm。

c : 物質の濃度、M。

CDは物質のキラリティーを検出でき（図 1.4-2）、たんぱく質の構造研究（ α ヘリックス、 β シート構造の含有量）、不斉合成の化合物キラリティーの確認、DNAの状態研究などに広く応用されている。

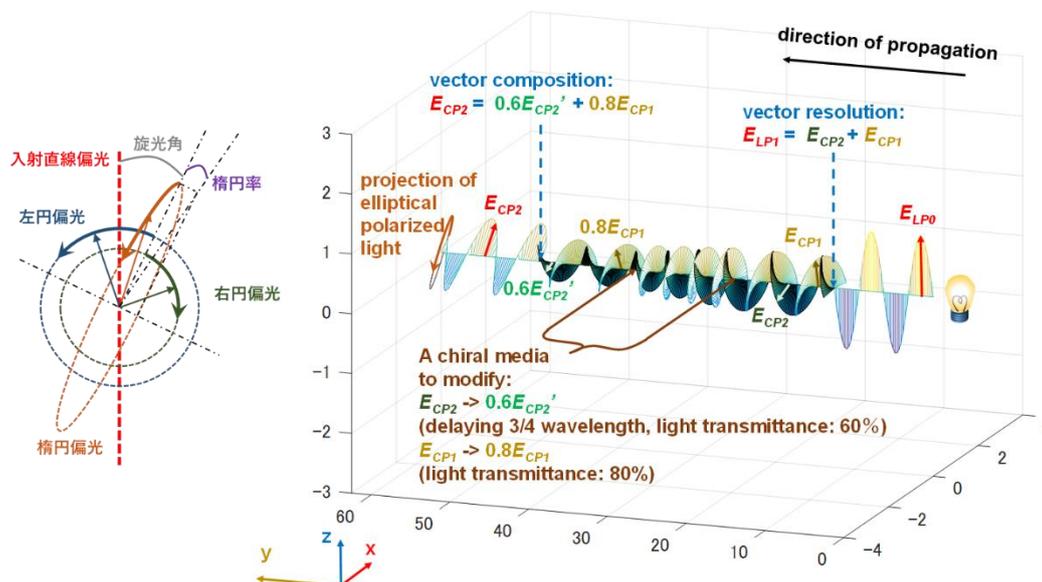


図 1.4-2 直線偏光がキラル物質を透過する過程のシミュレーション（反射が起こらないと仮定する）、楕円偏光、旋光角、楕円率の図解

核磁気共鳴分光法（Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR）は周波数が常に固定されたマイクロ波(e.g. 80 MHz, 400 MHz, 600MHz)を利用する分光測色法である。外部静磁場の磁場強度、原子核が吸収できる電磁波の周波数は以下の式に従う。

$$B = \frac{h}{2\mu} \nu \quad (7)$$

ν : 原子核が吸収できる電磁波の周波数。

μ : 原子核の磁気モーメント。

B : 原子核が受ける外部静磁場の強度。

h : プランク定数 (Planck Constant)

固定周波数の電磁波で照射しながら磁場で掃引し、縦軸を磁場強度としたスペクトルが得られる。式 (7) を使用し、横軸は周波数に変換できる。分子は磁場中に存在する場合、電磁誘導 (Electromagnetic Induction) により、分子内に電子還流が発生する。分子周辺に存在する磁場強度が外部磁場と電子還流から生成した磁場の合計になる。(図 1.4-3) 従って、原子核が分子周辺の異なる場所に存在する場合、吸収する電磁波の周波数が変わる。化学シフト (Chemical Shift) は原子が吸収する電磁波の周波数の変化を示す物理量である。

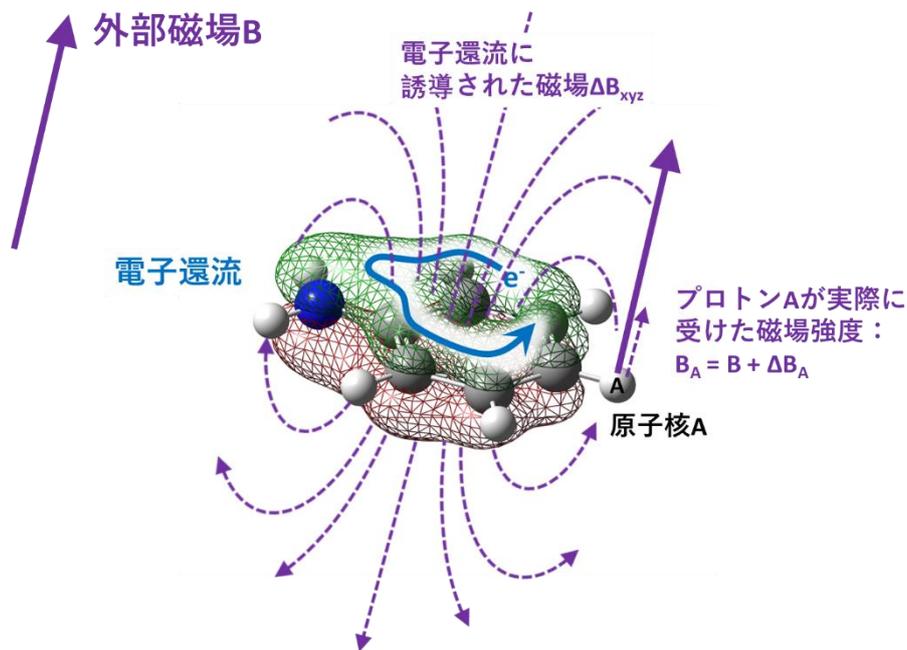


図 1.4-3 核磁気共鳴の測定時にプロトンが受ける実際の磁場強度
(モデル分子：アニリン；青色球：窒素原子；白色球：水素原子；灰色球：炭素原子)

$$\delta_A = \frac{\nu_A - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (8)$$

δ_A ：原子核 A の化学シフト (Chemical Shift)

ν_A ：測定対象物質中の、原子核 A が吸収する電磁波の周波数

ν_{ref} ：基準物質中の、原子核 A が吸収する電磁波の周波数

NMR を利用し、分子の化学構造、含有量、会合状態などを同定することが可能である。近年、一次元的な ^1H NMR、 ^{13}C NMR 以外に、二次元核磁気共鳴 (2D NMR) の COSY (Correlation spectroscopy)、HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) なども広く利用されている。2D NMR は原子間のカップリング現象から、原子の繋ぐ順番を確認できる。これらの方法は、複雑な有機化合物の構造決定に貢献している[3]。

電子スピン共鳴分光法 (Electron Paramagnetic Resonance/Electron Spin Resonance Spectroscopy, ESR/EPR) は NMR と同じくマイクロ波を利用する分光測色法である。不対電子は磁場中で電磁波を吸収する。不対電子が吸収する電磁波の周波数と外部の磁場強度は以下の関係となる。

$$h\nu_e = g_e\mu_B B_0 \quad (9)$$

- h : プランク定数 (Planck Constant)
- ν_e : 不対電子 e が吸収できる電磁波の周波数
- g_e : 不対電子 e のランデ g 因子 (Landé g-factor)
- μ_B : ボーア磁子
- B_0 : 外部の磁場強度

ESR の測定により、標準物質と比べ、 g_e から不対電子の化学的環境、含有量を判断できる。ラジカルと関係がある化学反応の反応機構研究、ラジカルが発生する電子デバイスの研究に広く応用されている。

物質が光を吸収する性質を利用する分光測色法以外に、光反射、発光などの光物性を利用した分析方法もある。

光ルミネセンス (Photoluminescence, PL) は物質の発光スペクトルを測定する方法である。物質が光を吸収した後、過剰なエネルギーを持つため、光を再放出する性質がある。(図 1.4-4) この性質を利用し、物質の検出、物質構造の研究、会合状態の研究、発光能力の評価などができる[4]。

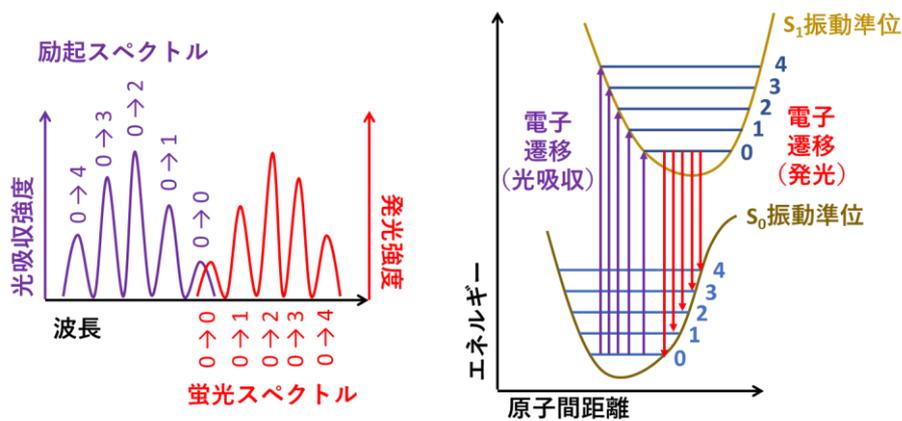


図 1.4-4 励起スペクトルと発光スペクトルの関係 (ストークスの法則)

絶対量子収率は物質の発光能力を評価する物理量である。定義は以下となる。

$$\phi = \frac{m}{n} \quad (9)$$

- ϕ : 量子収率 (Quantum Yield)
- m : 光ルミネセンスの過程で放出した光子の数
- n : 光ルミネセンスの過程で吸収された光子の数

円偏光発光分光法（Circularly Polarized Luminescence Spectroscopy, CPL）は物質の発光の左円偏光と右円偏光の割合を検出する方法であり、常に g 値で評価している。

$$g_{CPL}(\lambda) = 2 \frac{I_L(\lambda) - I_R(\lambda)}{I_L(\lambda) + I_R(\lambda)} \quad (10)$$

$g_{CPL}(\lambda)$: 波長が λ の光を発光する場合の、円偏光発光の g 値
 $I_L(\lambda)$: 波長が λ の光を発光する場合の、左円偏光の発光強度
 $I_R(\lambda)$: 波長が λ の光を発光する場合の、右円偏光の発光強度

ブラッグの法則（Bragg's Law）[5]に基づく X 線回折分析法（X-ray Diffraction, XRD）は原子格子の X 線に対するレイリー散乱（Rayleigh scattering）[6]を利用した分析方法である。各原子の散乱光による、干渉（Interference）現象が発生する。干渉した X 線を分析することで、原子間の距離が計算できる。（図 1.4-5）

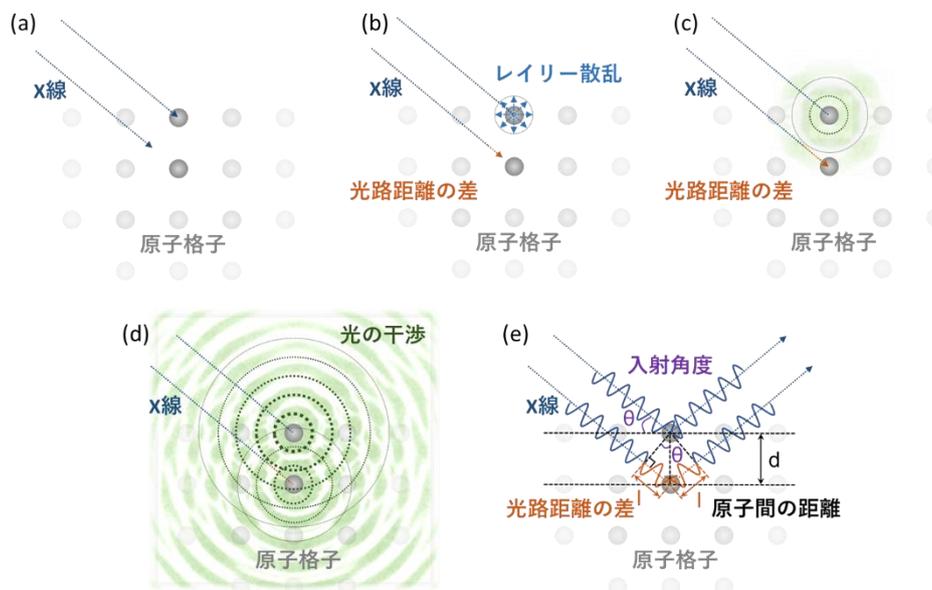


図 1.4-5 X 線回折分析法の原理。(a) X 線が原子格子に入射する。(b) レイリー散乱が発生する(c) X 線が次の原子に到達する。(d) レイリー散乱による光の干渉(e) ブラッグの法則の数学的モデル

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

d : 結晶面の間隔
 θ : 結晶面と X 線が成す角度
 λ : X 線の波長
 n : 整数

参考文献 (1.4)

- [1] A. Hobson, “There are no particles, there are only fields” *American Journal of Physics* **2013**, 81, 211-213.
- [2] A.D. McNaught, A.W. Blackwell. “Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")” XML on-line corrected version., *IUPAC* **2006**, DOI: 10.1351/goldbook.B00626.
- [3] J. Schraml, J.M. Bellama. “Two-dimensional NMR spectroscopy” *New York, Wiley*, **1988**, ISBN: 9780471601784.
- [4] 西川泰治、平木敬三、「蛍光・りん光分析法」、共立出版社、**1984**、ISBN: 4-320-04180-1.
- [5] H.P. Myers. “Introductory Solid State Physics”. *Taylor & Francis*. **2002**, ISBN 0-7484-0660-3.
- [6] J. Strutt. (1899) “On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky”, *Philosophical Magazine*, series 5 **1899**, 47, 375-394.

1.5 量子化学、DFT 計算

量子化学 (Quantum Chemistry) は理論化学 (Theoretical Chemistry) の一分野であり、量子力学 (Quantum Mechanics) の理論によって化学の問題を理論的に説明する学問分野である。近年、DFT (Density Functional Theory, 密度汎関数法) 計算は高い精度があり、分子の構造最適化、酸化還元電位の計算、反応機構の研究、官能基間相互作用の位置判断、電子遷移の解析、赤外線 (IR)、振動的円二色性 (VCD)、紫外可視光 (UV-vis)、電子的円二色性 (ECD)、核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの予測、キラリティーの判断、エネルギー障壁の算出、分子軌道の可視化などに広く応用されている[1,2]。

シュレーディンガー方程式は量子力学で最も基礎な理論であり、一原子のシステムの電子の状態 (運動、位置) とエネルギーの関係を表す式である。時間に依存しないシュレーディンガー方程式は以下となる[3]。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (11)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (12)$$

\hat{H} : ハミルトニアン (Hamiltonian)

ψ : 時間に依存しない波動関数 (Wave Function)、即ち原子軌道 (Atomic Orbital)

E : エネルギー

\hat{T} : 運動エネルギー演算子

\hat{V} : ポテンシャルエネルギー演算子

\hat{U} : 電子間のクーロン力から由来するポテンシャルエネルギー演算子

多原子のシステムは原子軌道による線形結合法 (Linear Combination of Atomic Orbitals Method, LCAO 法) によって分子軌道を表すことができる。(図 1.5-1) [4]

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \psi_j \quad (13)$$

Ψ_i : i 番目の分子軌道

ψ_j : j 番目の原子軌道

c_{ij} : i 番目の分子軌道に j 番目の原子軌道からの寄与

n : 分子軌道中の原子軌道の数

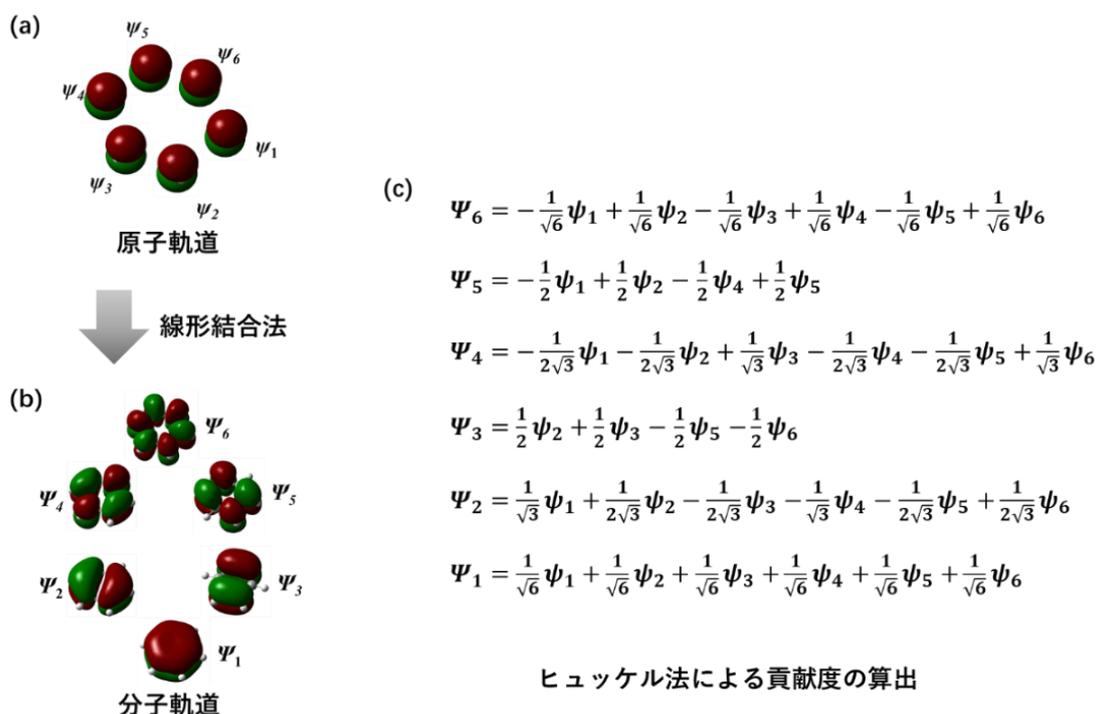


図 1.5-1 ベンゼンについて炭素原子の p 軌道（原子軌道）から Π 軌道（分子軌道）の算出。(a) 6 つの炭素原子から由来する p 軌道（原子軌道）。(b) LCAO 法による計算した 6 つの Π 軌道（分子軌道）。(c) ヒュッケル法（Hückel Method）による計算した各原子軌道の寄与。

電子が軌道内に充填する場合、構造原理（Aufbau Principle）、フントの規則（Hund's Rules）、パウリの排他原理（Pauli Exclusion Principle）に従う。電子を分子軌道に充填することにより、各電子に対応する電子雲、酸化電位（電子のエネルギー、図 1.5-2）、分子に対応する双極子モーメント、総エネルギー（電子システムの総エネルギー）が計算できる。そして、各原子の座標を調整し、最低エネルギーを有する分子構造を検索する過程が分子構造の最適化となる。（図 1.5-3）

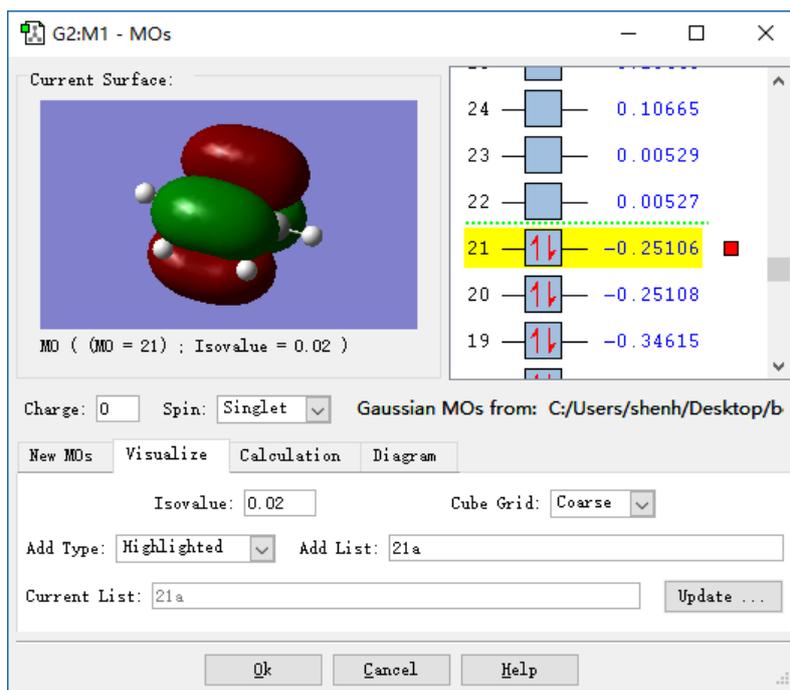


図 1.5-2 GaussView 5.0.9 で可視化した ψ_3 のエネルギーの計算結果。
 -0.25106 atomic unit = -6.8317 eV
 (DFT 計算 : B3LYP, 3-21G、分子軌道 : NO. 21)

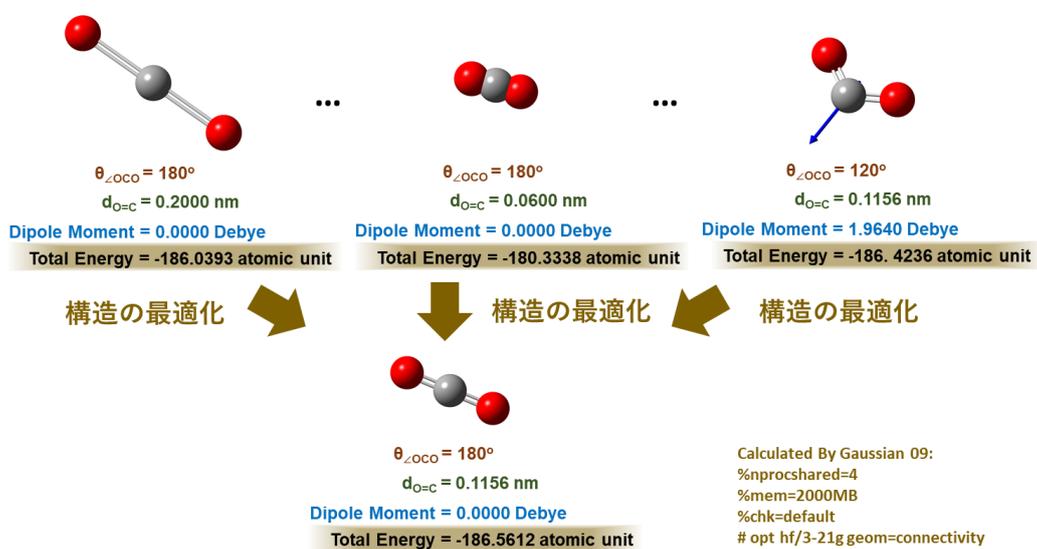


図 1.5-3 DFT 計算による二酸化炭素分子の構造の最適化

ハートリーフォック法 (Hartree-Fock Method) は量子化学計算に多く応用された近似計算法の一種類であり、ハートリー＝フォック方程式によって分子軌道とそのエネルギーを計算する方法である。この方法は、分子全体の波動関数を 1 つのスレーター (Slater) 行列式で近似的に表示する [5]。

$$\Psi_M = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(e_1) & \Psi_2(e_1) & \dots & \Psi_n(e_1) \\ \Psi_1(e_2) & \Psi_2(e_2) & \dots & \Psi_n(e_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(e_n) & \Psi_2(e_n) & \dots & \Psi_n(e_n) \end{vmatrix} = |\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_n\rangle \quad (14)$$

Ψ_M : 分子全体の波動関数

n : 電子の数

$\Psi_i(e_x)$: x 番目の電子に対応する i 番目の分子軌道

ハートリー＝フォック方程式は以下のように表される。

$$\hat{F}\Psi_M = E_M\Psi_M \quad (15)$$

$$\hat{F}(e_x) = \hat{H}(e_x) + \sum_{y=1}^n [2\hat{J}_y(e_x) - \hat{K}_y(e_x)] \quad (16)$$

$\hat{F}(e_x)$: x 番目の電子に対応するフォック演算子

Ψ_M : 分子全体の波動関数

E_M : 分子全体のエネルギー

$\hat{H}(e_x)$: x 番目の電子に対応する 1 電子ハミルトニアン

n : 電子の数

y : x 番目の電子以外の電子の番号

$\hat{J}_y(e_x)$: x 番目と y 番目の電子間の反発力を決めるクーロン演算子

$\hat{K}_y(e_x)$: x 番目と y 番目の電子を交換することの効果を決める交換演算子

ハートリー＝フォック方程式により、 Ψ_M が最低のエネルギーを持つ場合、1 電子分子軌道 (スピンも考えられる、非制限、Unrestricted) の組、即ちこのシステムが全部の分子軌道を探し出すことがハートリーフォック計算 (HF 計算) である。HF 計算は一般的につじつまの合う場の方法 (Self-Consistent Field Method, SCF 法) で進行する。SCF 法の過程は大まかに四つのステップに分けられる。1) Ψ_M を概算する。2) Ψ_M の概算値から電子密度を概算する。3) 電子密度の概算値から $\hat{F}\Psi_M$ を概算する。4) $\hat{F}\Psi_M$ の概算値から更にエネルギーが低い Ψ_M を計算する。この四段階を繰り返し、HF 計算を実現している。

DFT 計算即ち密度汎関数法 (Density Functional Theory Method) は密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) を用いてシステムの分子軌道を近似計算することである。DFT 計算はほとんどコーン-シャム方程式 (Kohn-Sham equation) で分子軌道を表す[6]。

$$(\hat{T} + \hat{V}_{eff}(e_n)) \Psi_y(e_n) = E_y \Psi_y(e_n) \quad (17)$$

$$\rho(e_n) = \sum_{y=1}^n |\Psi_y(e_n)|^2 \quad (18)$$

\hat{T} : 運動エネルギー演算子

$\hat{V}_{eff}(e_n)$: n 番目の電子に対するコーン-シャムポテンシャル (Kohn-Sham potential)

$\Psi_y(e_n)$: n 番目の電子に対する y 番目のコーン-シャム軌道 (Kohn-Sham orbital)

E_y : y 番目のコーン-シャム軌道のエネルギー

n : 電子の個数

$\rho(e_n)$: n 番目の電子の電子密度

DFT 計算は電子を電子密度だと考えて各種類のエネルギーを計算する。

$$E^{DFT} - E_N = E_T(\rho) + E_V(\rho) + E_J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (19)$$

E^{DFT} : DFT 計算の場合、シュレーディンガー方程式中のエネルギー

E_N : 原子核間のポテンシャルエネルギー

$E_T(\rho)$: 電子密度で計算した電子の運動エネルギー

$E_V(\rho)$: 電子密度で計算した原子核と電子間のポテンシャルエネルギー

$E_J(\rho)$: 電子密度で計算した電子と電子間のポテンシャルエネルギー

$E_{XC}(\rho)$: 電子密度で計算した電子ペアと相関するエネルギー

HF 計算の場合はエネルギーの計算は以下となる。

$$E^{HF} = E_T + E_N + E_V + E_J + E_X + E_C \quad (20)$$

E^{HF} : HF 計算の場合、シュレーディンガー方程式中のエネルギー

E_T : 電子の運動エネルギー

E_N : 原子核間のポテンシャルエネルギー

E_V : 原子核と電子間のポテンシャルエネルギー

E_J : 原子核と電子間のポテンシャルエネルギー

E_X : 電子と電子の交換ポエネルギー

E_C : 電子ペアのスピンの由来するエネルギー

BLYP (Becke, Lee-Yang-Parr) 法は DFT 計算でよく使用される一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 法であり、DFT 計算する時の交換エネルギーの近似計算法である[7,8]。

量子化学計算を応用する際、計算結果の誤差を減らすために、複数の近似計算の組合せを使用する例が多い。例えば近年注目された B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) 法 (DFT 計算) は電子の交換エネルギーを計算する際、BLYP 法、HF 法、局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 法の計算結果を纏め、それぞれの貢献度をパラメータで設定し、出来た計算法である。

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (21)$$

$$a_0 = 0.20 \quad (22)$$

$$a_x = 0.72 \quad (23)$$

$$a_c = 0.81 \quad (24)$$

E_{XC}^{B3LYP} : B3LYP 法で計算する場合、電子ペアと関連するエネルギー

E_X^{LDA} : LDA 法 (Kohn-Sham 方程式) で計算した電子の交換エネルギー

E_X^{HF} : HF 法で計算した電子の交換エネルギー

E_X^{GGA} : GGA 法 (BLYP 方程式) で計算した電子の交換エネルギー

E_c^{LDA} : LDA 法 (Kohn-Sham 方程式) で計算した電子ペアスピンの由来するエネルギー

E_c^{GGA} : GGA 法 (BLYP 方程式) で計算した電子ペアスピンの由来するエネルギー

a_0 、 a_x 、 a_c : 主観的に設置したパラメータ

分子の光吸収スペクトル (e.g. UV-vis) を計算する場合、分子軌道の基底状態以外に励起状態の計算も必要である。そして、計算の結果から、電子が何番目の軌道から何番目の軌道に遷移するか、複数の電子遷移が行われる場合、電子遷移の割合、キラリティー、エネルギーを計算できる。そして、電子遷移のデータを纏め、UV-vis、ECD スペクトルを予測できる。

TD-SCF (Time-dependent Self-Consistent Field) 処理は電子の遷移を時間に依存する分子軌道だと考え、HF、DFT などの計算を行う方法である。

$$\Psi(t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t}\Psi(t) \quad (25)$$

$\Psi(t)$: t 時刻の波動関数

$\Psi(t + \Delta t)$: Δt 後の波動関数

i : 虚数

\hbar : ディラック定数

\hat{H} : ハミルトニアン (Hamiltonian)

TD-SCF で処理した分子軌計算は基底状態以外に電子励起に関する結果も表す。電子遷移の情報（行列で表した電子密度の三次元的な変化）で分子の UV-vis、ECD スペクトルを予測できる。(図 1.5-4)

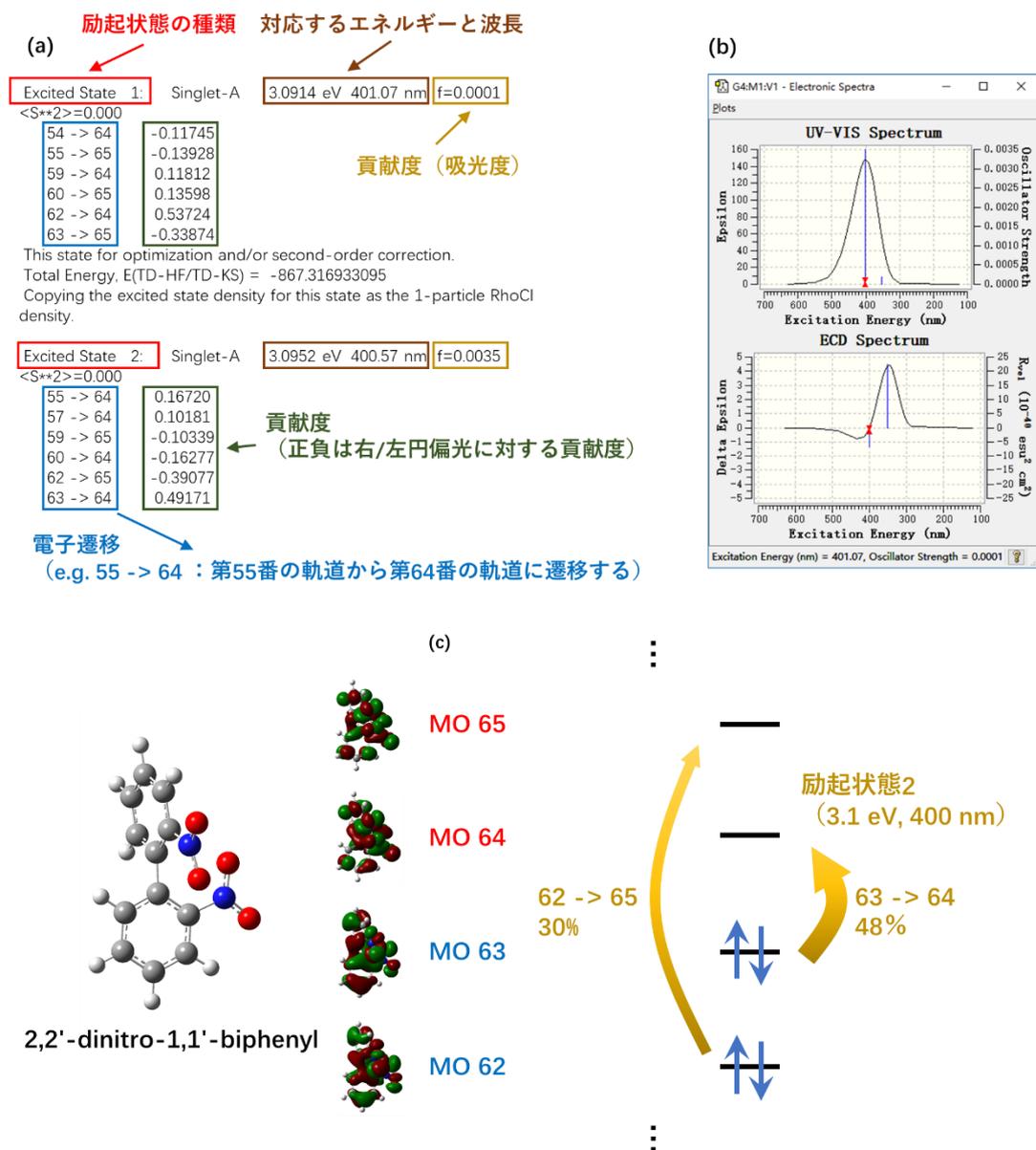


図 1.5-4 2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl に基づく TD-DFT 計算 (By Gaussian 09, B3LYP, 3-21G)。(a)出力ファイルの一部分、(b)GaussView 5.0.9 で予測された UV-vis スペクトル、(c)励起状態 2 について電子遷移の分析。

Gaussian 09 は近年注目された量子化学計算ソフトであり、多数の計算方法を実現できる。Gaussian 09 は量子化学を計算する場合、原子の原子軌道に常にガウス型軌道 (Gaussian-type orbital, GTO) で内部電子、電子殻を表す。(図 1.5-5)

$$\psi(r) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (26)$$

r, θ, φ : 極座標系 (Polar Coordinates System)

$\psi(r)$: ガウス型軌道関数

$R_l(r)$: スレーター軌道関数 (Slater-type Orbital, STO)

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$: 球面調和関数 (Spherical Harmonics)

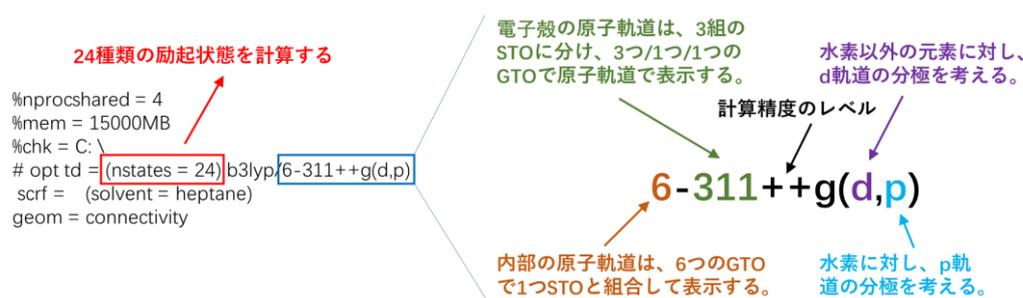


図 1.5-5 Gaussian 09 入力ファイルのフォント (キーワード)。

参考文献 (1.5)

- [1] B. Fernandez, R. Rodriguez, A. Rizzo, E. Quinoa, R. Riguera, F. Freire. "Predicting the Helical Sense of Poly(phenylacetylene)s from their Electron Circular Dichroism Spectra", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3666-3670.
- [2] Y. Ishido, N. Kanbayashi, T. Okamura, K. Onitsuka, "Synthesis of Nonnatural Helical Polypeptide via Asymmetric Polymerization and Reductive Cleavage of N-O Bond", *Macromolecules* **2017**, 50, 5301-5307
- [3] 高林武彦, 「量子論の発展史」 筑摩書房 (ちくま学芸文庫)、**2010**、ISBN: 978-4-480-09319-6.
- [4] J. Huheey. "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity". *Prentice Hall*. **1997**, ISBN 978-0060429959.
- [5] A. Szabo, N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry". *Dover Publishing*. **1996**, ISBN 0-486-69186-1.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Phys. Rev.* **1965** 140, A1133.
- [7] A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

1.6 分子の会合体

分子の会合体は2個以上の分子が弱い分子間力によって集合し、一つの単位として行動している状態である。分子間相互作用が強い、分子量が大きい、貧溶媒中に存在する場合、会合体が形成され易い。有機化合物の場合、分子間の引力は主に、水素結合、双極子—双極子力 (Dipole-Dipole Force)、 π - π スタッキング (π - π stacking)、疎水結合 (hydrophobic bond) に分類できる。

分子が会合体を形成する場合、分子間の電子遷移も発生するため、光吸収スペクトルが変化する。Jelley氏とScheibe氏はプソイドイソシアニン (Pseudoisocyanine, PIC) 塩化物の会合体を研究する際、会合体の光吸収スペクトルがレッドシフト (Red Shift) する現象を観察した。カシャの法則 (Kasha's rule) に従い[1]、PIC分子は頭-尾 (Head-to-tail) 配列で会合し、負のクーロンカップリング (Coulomb Coupling) を提供する。すなわち、会合体は単体より有効共役長 (Effective Conjugation Length) が長くなった。このように配列をした会合体は「J会合体」(JはJelley氏の意味である。)だと定義される。これと反対に、水平に並んで (Side-by-side)、サンドイッチのような配列になった会合体の光吸収スペクトルはブルーシフト (Blue Shift) している。このような会合体は「H会合体」(Hは浅色性 (Hypsochromic) の意味である。)だと定義される[2]。

高分子、特に共役系高分子が会合体を形成する場合、会合の状況が複雑になる。更に、非対称のらせん状会合体が形成する場合、単にカシャの法則で実験現象を説明することは難しい。もっと完璧な理論が望まれている。DFT計算を含む量子化学計算の分子間の相互作用についての近似計算は最近の20年間常に研究されている。特定のシステムに対し、誤差が小さい、速度が速い近似計算法を見つけることは物性の理論研究、材料のコンピュータ支援設計 (Computer-aided Design, CAD) に重要な意味がある。

参考文献 (1.6)

- [1] J. Rissler. "Effective conjugation length of π -conjugated systems". *Chemical Physics Letters* **2004**, 395, 92-96.
- [2] N.J. Hestand, F.C. Spano. "Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer". *Chem. Rev.* **2018**, 118, 7069-7163.

1.7 液晶、液晶中の電解重合

液晶 (Liquid Crystals, LCs) は結晶相 (Crystal Phase, Crystal 相) と等方相 (Isotropic Phase, Iso 相) の間に中間相 (液晶相、LC 相) があり、かつその中間相の状態が存在している物質である[1]。(図 1.7-1) この定義に従い、液晶は流動性がありながら、異方性も持つ物質である。液晶相の由来から分類することで、サーモトロピック液晶 (Thermotropic Liquid Crystals)、リオトロピック液晶 (Lyotropic Liquid Crystal) と分類できる。サーモトロピック液晶は物質が温度の変化により、Crystal 相・Iso 相から液晶に相転移した物質である。リオトロピック液晶は一般に混合物で形成した液晶であり、混合物が溶液状態・相分離した状態から圧力・温度・濃度の変化により、ミセル (Micelle) が形成し、液晶状態になった物質である。液晶の相転移 (Phase Transition) を利用し、温度計、圧力計、気体センサー[2]に応用できる。

液晶の構造を研究する際に、液晶の組成単元を確定する必要がある。液晶の組成単元は常に、楕円体状、棒状、円盤状、縄状、ネットワーク状、バナナ状になった分子の単体、会合体、高分子、ミセル、粒子である[3]。液晶の組成単元は電気・磁気モーメントを持つ場合、外部電場・磁場の付加により、分子の配向を制御できる。液晶の配向制御は液晶ディスプレイ、液晶テンプレートを用いるプロセスに応用されている。

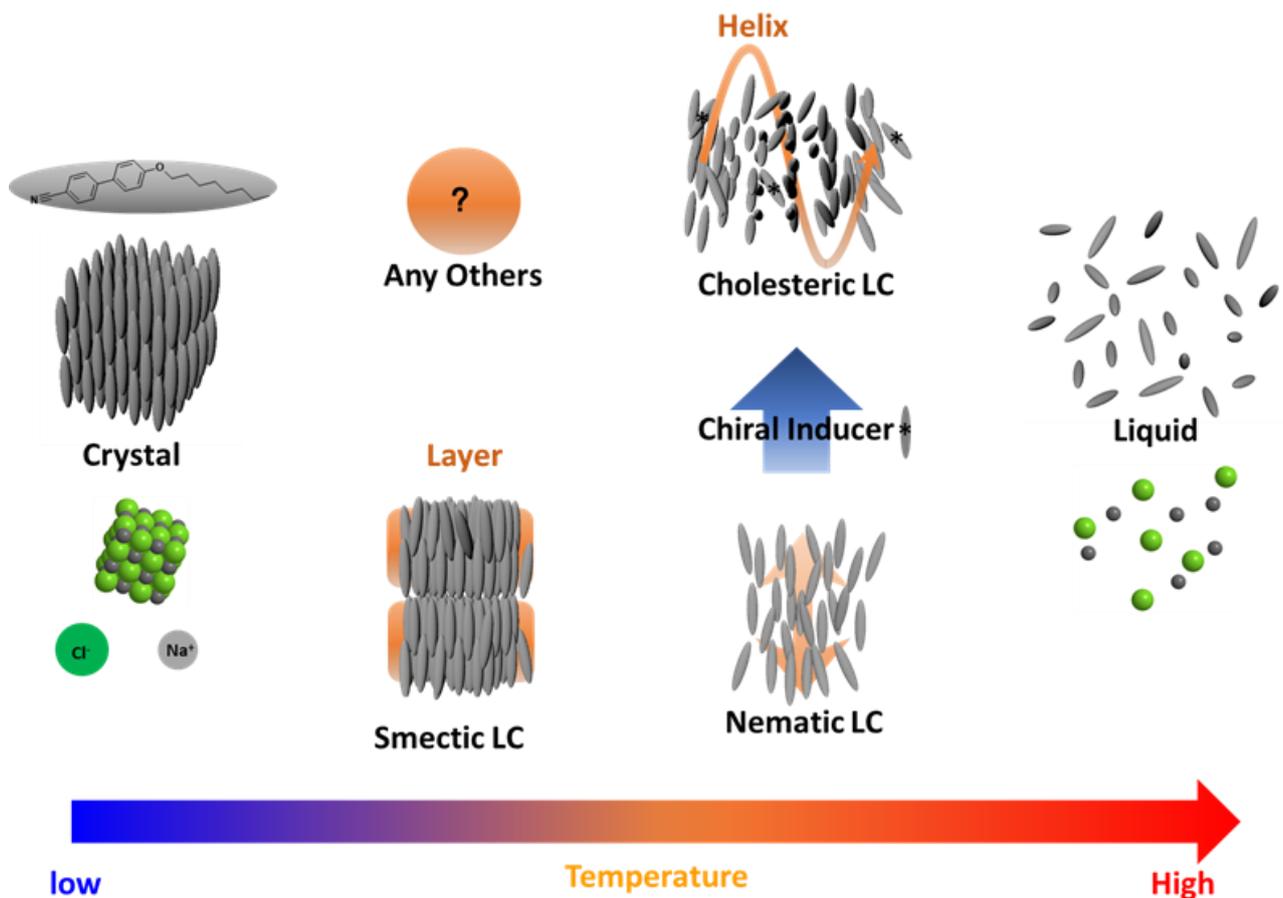


図 1.7-1 4-Octoxy-4'-cyanobiphenyl (8OCB) と NaCl の結晶相、液晶相 (NaCl は形成できない)、等方相

組成単元が棒状だと仮定できる液晶について、棒状の配列により、液晶相はネマチック相 (Nematic, N 相) とスメクチック相 (Smectic, Sm 相) に分類できる。ネマチック相は組成単元が一方向に沿って配列した液晶相である。スメクチック相は組成単元が層状構造を形成した液晶相である。コレステリック相 (Cholesteric Phase, C 相) はらせん状な配列になった N 相である。Sm 相は分子の配列の違いにより、スメクチック A 相 (SmA 相)、スメクチック C 相 (SmC 相) などに分類できる。(図 1.7-1)

コレステリック相は常に、ネマチック液晶相に微量なキラル物質を入れることで形成できる。このキラル物質はドーパント (Dopant) 或いはインデューサー (Inducer) だと定義される。インデューサーがらせんを起こす能力はらせん誘起力 (Helical Twisting Power, HTP) だと定義される。

$$HTP = 1/c_m \times 1/p \quad (27)$$

$$MHTP = HTP \times M_d \times 10^{-3} \quad (28)$$

$$\beta_M = HTP \times M_d/M_h \quad (29)$$

HTP : らせん誘起力、 μm^{-1}

$MHTP$: モルらせん誘起力、 μm^{-1}

β_M : 微視的らせん誘起力 (Microscope HTP)、 μm^{-1}

c_m : ドーパント・インデューサーの質量濃度

M_d : ドーパント・インデューサーの分子量、 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

M_h : ホスト液晶 (Host LC) 分子の分子量、 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

p : らせんピッチの距離、 μm

HTP の測定はカノ法 (Cano wedge method) および偏光顕微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM) による直接観察法で実現可能である。

示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry, DSC) はサーモトロピック液晶の液晶相を確認する測定法の一種類である。液晶は相転移する場合、分子間相の関係が再配列するため、熱の吸収・放出がある。DSC の原理は等速な温度変化でサンプルの熱量変化を測定することである。

偏光顕微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM) は液晶の複屈折 (Birefringence) 現象を利用し、液晶の異方性 (配向) を確認する方法である。POM 写真の明暗模様から液晶の種類を同定できる。e.g. シュリーレン模様 (Schlieren Texture) は N 相の代表的な模様である。ファンシェイプ模様 (Fan-shaped Texture) は Sm 相の代表的な模様である。指紋状模様 (Fingerprint Texture) は C 相の代表的な模様である。(図 1.7-2) [4]

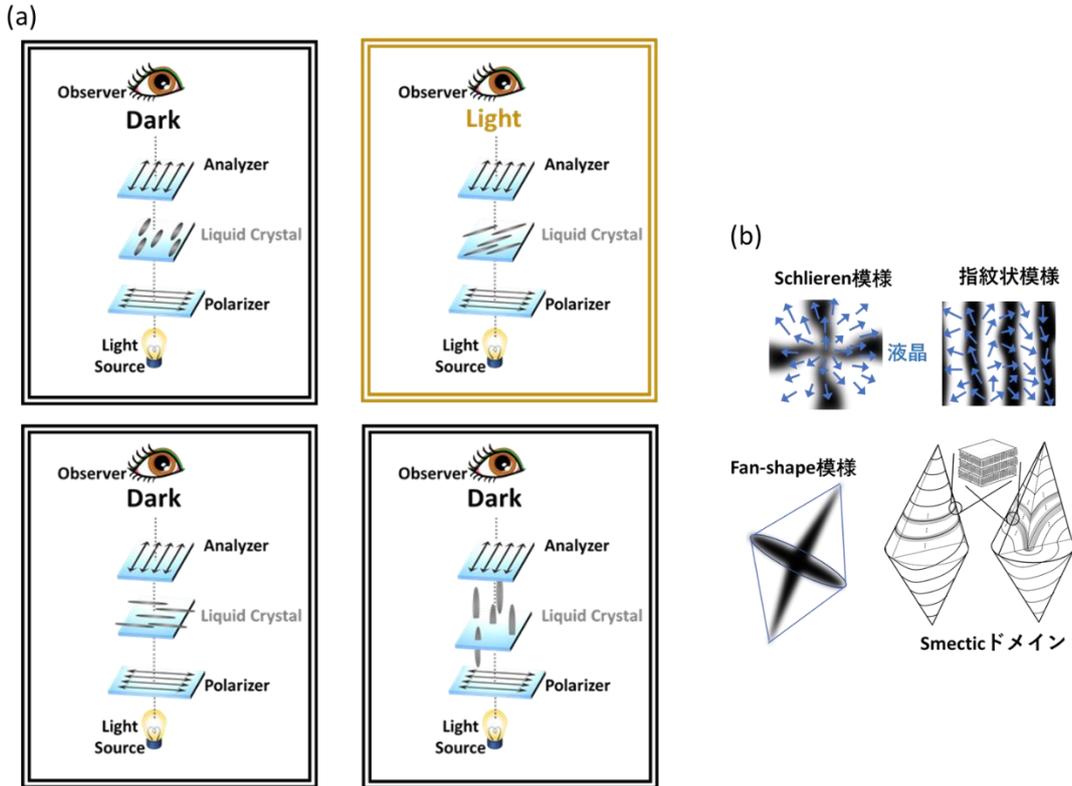


図 1.7-2 (a) 直線偏光の性質を利用し、分子の配向を判断する。(b) 液晶の POM 写真でよく観察される模様

液晶中の電解重合は液晶の秩序を利用し、液晶をテンプレートとして液晶の中で電解重合を行うプロセスである。重合したポリマーは液晶の秩序を転写し、配向された高分子膜が形成される。(図 1.7-3) [5]

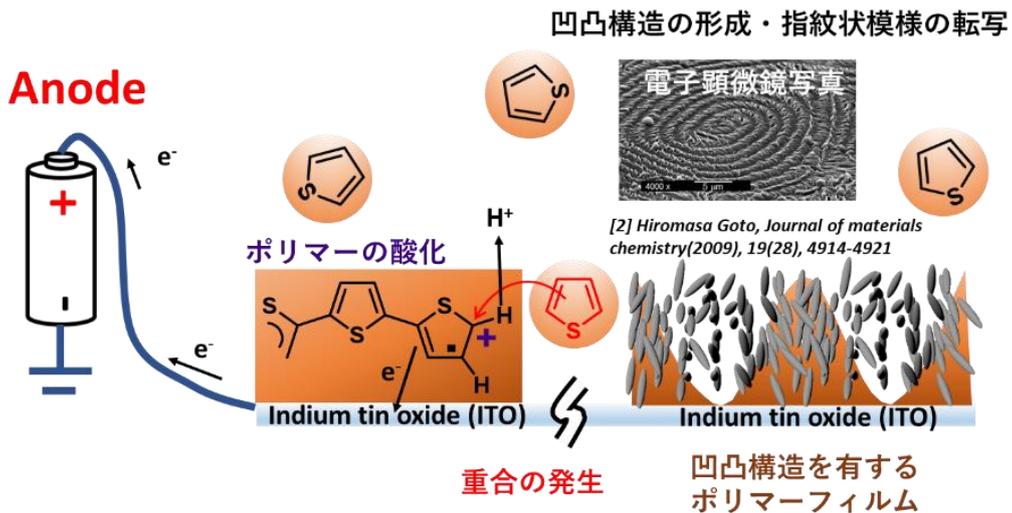


図 1.7-3 ポリチオフェンを用いたコレステリック液晶中の電解重合。指紋状模様の転写と凹凸構造の界面

参考文献 (1.7)

- [1] Y. Tyagi. “Liquid crystals: An approach to different state of matter”. *J. Pharm. Innov.* **2018**, 7, 540-545.
- [2] H. Hayashi, T. Iseki, S. Nimori, H. Goto. “Vapour-Induced Liquid Crystallinity and Self-Recovery Mechanochromism of Helical Block Copolymer”. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 1-8.
- [3] 液晶便覧編集委員会、「液晶便覧」、丸善株式会社、**2000**, ISBN: 4-621-04798-1 C3058.
- [4] I. Dierking. “Textures of Liquid Crystals”. *WILEY-VCH*, **2003**, ISBN: 3-527-30725-7.
- [5] H. Goto. “Vortex fibril structure and chiroptical electrochromic effect of optically active poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT*) prepared by chiral transcription electrochemical polymerisation in cholesteric liquid crystal” *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4914-4921.

第二章 試薬と実験装置

2.1 試薬、実験装置

試薬は特に示さない限り、市販品をそのまま使用した。

- トルエン、テトラヒドロフラン：金属ナトリウム、ベンゾフェノン（指示剤）を加え、アルゴンがるで還流後、蒸留
- トリフェニルホスフィン：エタノールによる再結晶
- 蒸留水：蒸留水装置による一回蒸留
- 真空ライン
- アルゴンガスライン
- 窒素ガスライン
- 偏光顕微鏡システム（POM）
 - 偏光顕微鏡 ECLIPSE LV100（NIKON）
 - デジタルカメラ COOLPIX4500（NIKON）
 - 顕微鏡用冷却加熱装置 TM-600PM（リンカム）
 - Video Text Overplay VTO-232（リンカン）
- ROTARY EVAPORATOR N-1000（東京理化学機）
- DIGITAL WATER BATH SB-1000（東京理化学機）
- ASPIRATOR A-35（東京理化学機）
- マイクロ天秤 METTLER MT5（メトラー）
- 化学天秤 PJ300（メトラー）
- 油回転真空ポンプ PVD-360（日本真空技術）
- AUTO THERMO BATH UNIT Bo-1（矢沢化学）
- 冷却水循環装置 CCA-1110（東京理化学機）
- 核磁気共鳴装置 JNM-ECS 400（東京理化学機）（ ^1H NMR, ^{13}C NMR, HMQC）

- 紫外可視分光光度計 V-630 (日本分光) (UV-vis)
- 円偏光二色性分光器 J-720 (日本分光) (CD)
- 蛍光光度計 Hitachi High-Technology F-4500 (日立) (PL)
- 円偏光蛍光分光器 CPL-300 (日本分光) (CPL)
- 示差走査熱量計 EXTRAR7000: TG/DTA7300: X-DSC7000 (Seiko Instruments Inc.)
- ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)
 - (標準物質: ポリスチレン $M_n=590, 2630, 10200, 37900, 190000, 706000$)
 - (測定波長: 254 nm)
 - インテグレーター 807-IT (日本分光)
 - ポンプ 980-PU (日本分光)
 - 紫外可視分光検出器 MD-915 (日本分光)
 - カラム Plgel 5 μm MIXED-D (Polymer Laboratory)
- 山善中圧分離精製液体クロマトグラフィー (MPLC)
 - インジェクションカラム カスタム $\Phi 2.6 \times 10 \text{ cm}$ 市販品のシリカゲル
 - 分離カラム カスタム $\Phi 2.6 \times 10 \text{ cm}$ 市販品のシリカゲル
- HAMAMATSU photonics C9920-02 absolute PL quantum yield measurement system (絶対量子収率)
- Rigaku RINT-2100V ($2\theta < 6^\circ$) X-ray diffractometer (XRD)
- PANalytical X'pert ($2\theta > 5^\circ$) X-ray diffractometer (XRD)
- DIGITAL MULTIMETER YAKOGAWA 電圧電流制御装置 (電解重合)
- ブルカーバイオスピン (EMXPlus9.5/2.7) 電子スピン共鳴装置 (ESR)

2.2 計算用ソフト、コンピューター

- Operation system: Windows 10 professional 64-bit (DirectX 12)
- Soft: Gaussian 09 revision D.01 WIN64 Version 9.5 (量子化学計算)
- Soft: GaussView 5.0.9 (可視化)
- CPU: Intel Core i5-2500K 3.30GHz (4 Threads)
- RAM: 16 G (8 G × 2) ADATA DDR3 1600 MHz
- SSD: 480 GB CT480BX200SSD1

第三章 キラル側鎖で修飾したポリ（フェニレン-*alt*-フルオレン）の合成とらせん状会合体の性質

3.1 実験の設計

本研究の目的は共役系高分子らせん状会合体について、合成したサンプルの XRD データをもとにモデリングを行い、推測された分子モデルを用いた量子化学計算によって材料の光物性を明らかにすることである。したがって、研究対象となる高分子材料は以下の点を満たすべきだと考えられる。

- 1) 一般的な分子構造をもつ共役系高分子である。
- 2) 外部環境により、会合体を形成・分解することが可能である。さらに、らせん状会合体を形成することが可能である。
(計算する時、分子間距離と分子間回転角度をパラメータに設定するためである)
- 3) 会合体の構造を解析できる。(モデリングを行うためである)
- 4) 会合体の形成・分解に由来する UV-vis、CD スペクトルの変化を実際に測定できる。
(計算の結果と比較するためである)
- 5) 量子収率が高い。(会合体の消光現象について議論するためである)

以上を満たす高分子材料として、キラル側鎖で修飾したポリ（フェニレン-*alt*-フルオレン）を合成した。合成の際には鈴木カップリング反応を用いた。(図 3.1-1)

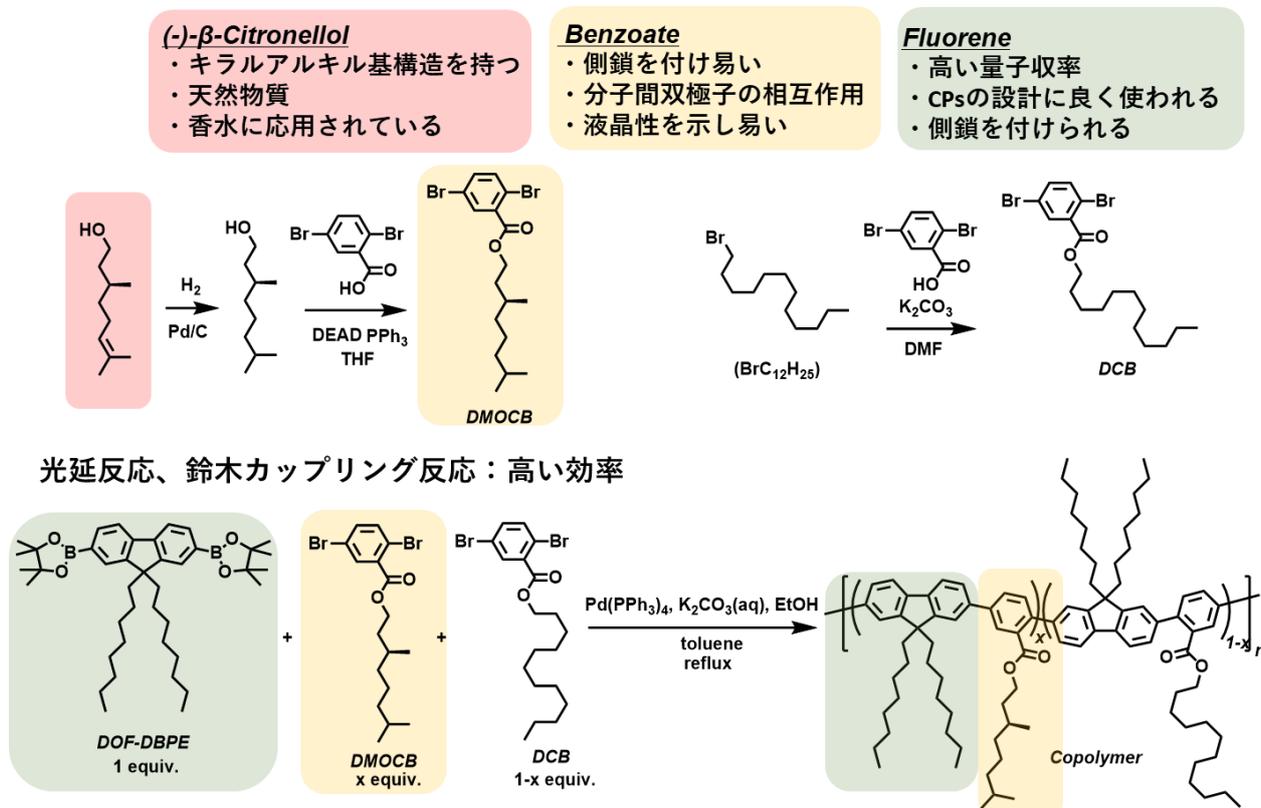


図 3.1-1 本研究で選択された共役系高分子と材料の合成

3.2 合成、構造の確認

文献に沿って合成を行った[2,4]。(図 3.2-1) 各化合物・高分子の核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H NMR}$) による構造確認、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による平均分子量測定の結果は以下の通りである。

(図 3.2-2、表 3.2-1) 核磁気共鳴スペクトルから各物質の純度が高いことが確認された。以下、モノマー(S)-3,7-Dimethyloctyl 2,5-dibromobenzoate、Dodecyl 2,5-dibromobenzoate、9,9-Dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester はそれぞれ、DMOCB、DCB、DOF と表記する。また、キラル側鎖の修飾程度が 100%、50%、0%である高分子はそれぞれ、P-DMOCB-DOF、Copolymer、P-DCB-DOF と表記する。

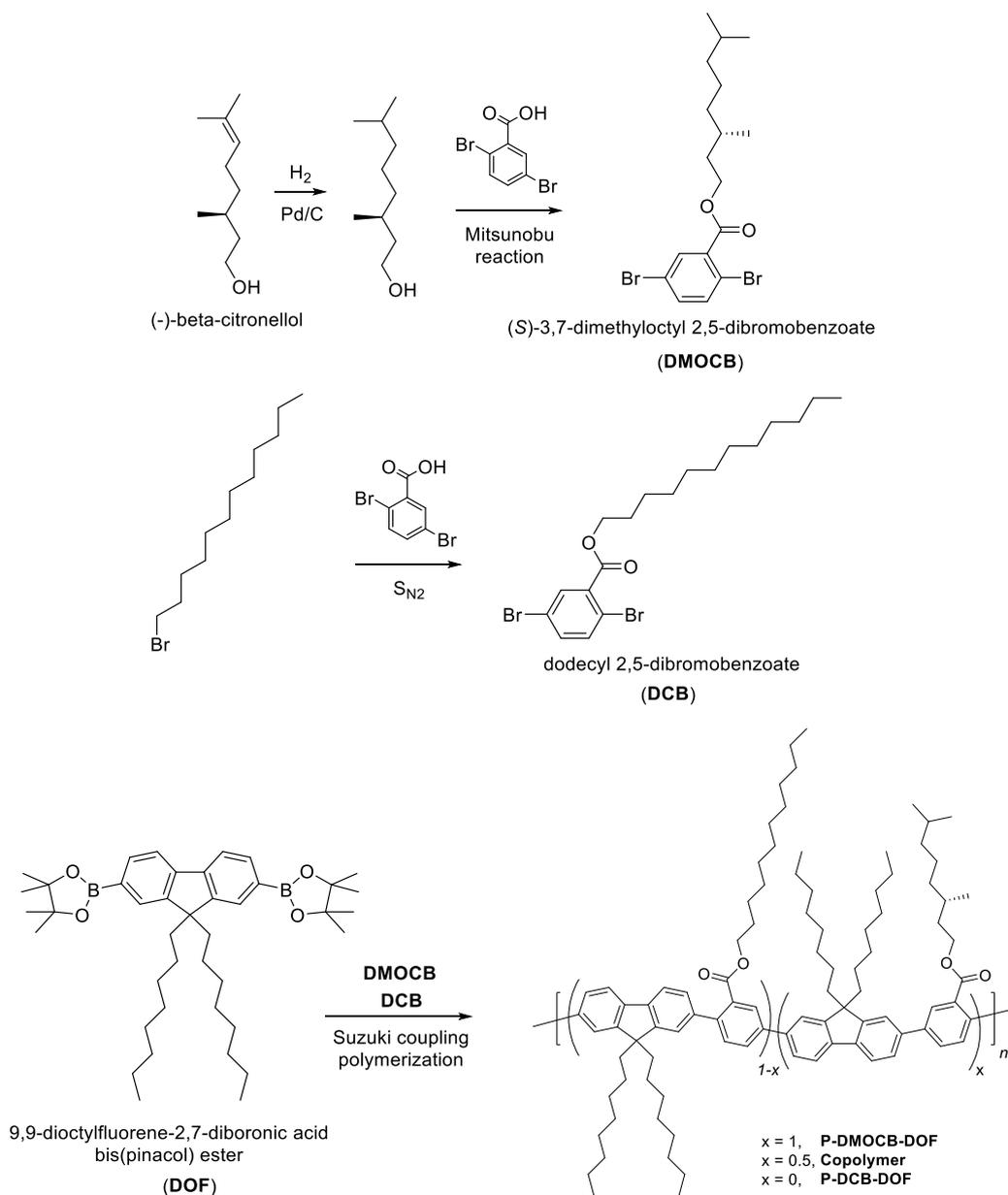


図 3.2-1 モノマー、ポリマーの合成

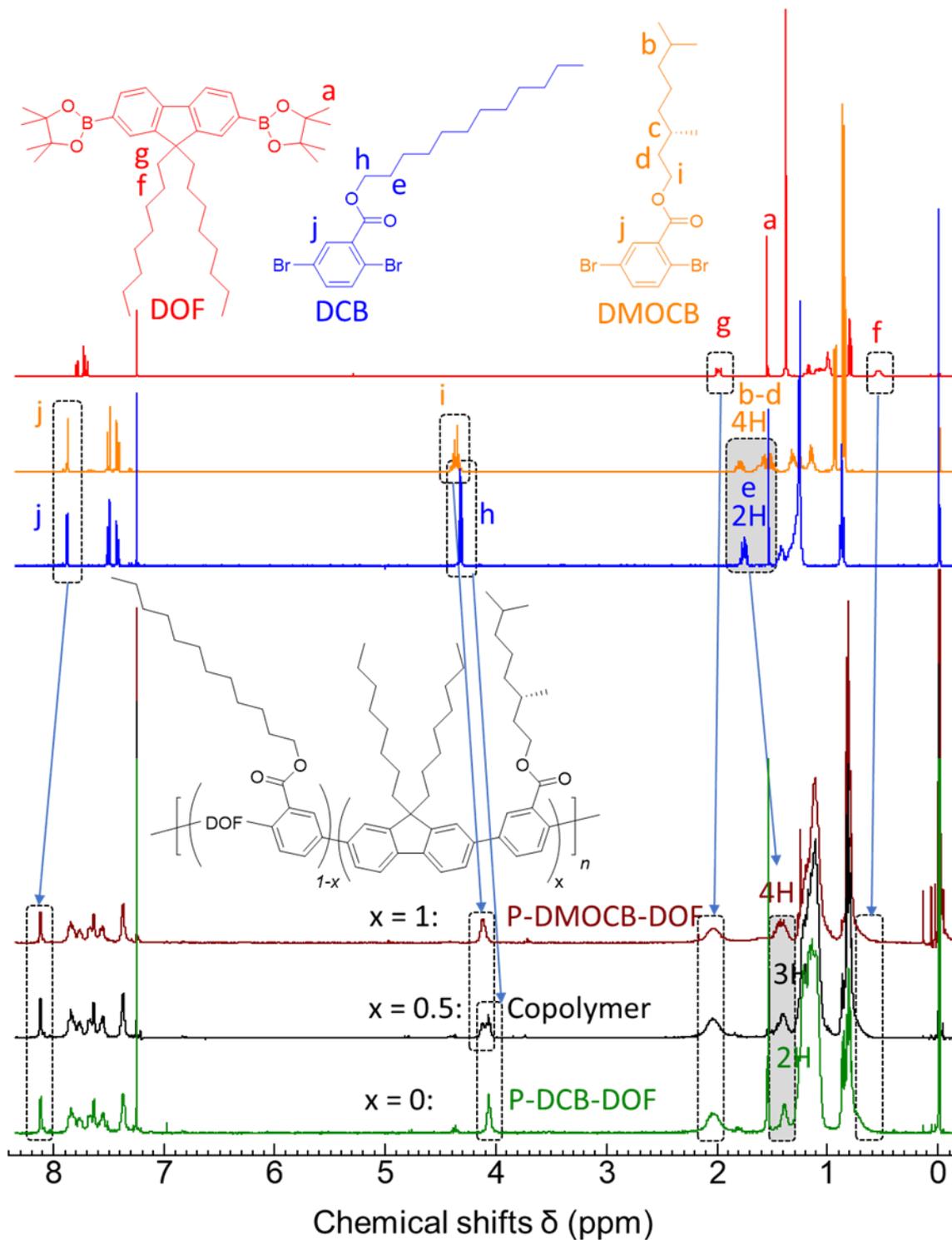


図 3.2-2 ¹H NMR (400 MHz、溶媒 CDCl₃) によるモノマー・ポリマーの構造確認

各化合物・高分子の核磁気共鳴スペクトルにより、8 ppm 付近の化学シフトのピークはカルボン酸基のオルト位の水素に由来すると考えられる。モノマーの重合に伴う化学シフトの増加によって重合が成功し、モノマーがポリマーサンプル中に残っていないことが確認された。

4 ppm 付近の化学シフトのピークは二種類に分類できる。キラル側鎖の α 水素、アキラル側鎖の α 水素に由来すると考えられる。Copolymer について、キラル・アキラル側の α 水素に由来するピークの積分値は二種類のモノマー原料のモル比と一致するため、共重合に成功したことが確認される。化学シフトが 1.5 ppm 付近のピークはキラル・アキラル側の β 水素に由来すると考えられる。ポリマーの核磁気共鳴スペクトルにより、キラル・アキラル側鎖の β 水素に由来するピークの積分値は 2 種類のモノマー原料のモル比と一致する。

2 ppm 付近の化学シフトのピークは DOF 単元アルキル基の α 水素に由来すると考えられる。0.5 ppm 付近の化学シフトのピークは DOF 単元アルキル基の β 水素に由来すると考えられる。ここで、DOF 単元アルキル基の β 水素が非常に小さい化学シフトを示す。(直鎖アルキル基末端のメチル基水素よりも小さい) この現象から、側鎖の β 水素は芳香族平面の垂直方向に存在することが示唆された。(芳香族の誘起電子還流による遮蔽作用) この結果は推測された分子モデリングにも反映されたと考えられる。

表 3.2-1 GPC による測定した P-DMOCB-DOF、Copolymer、P-DCB-DOF の平均分子量と分子量分布

Polymer	Mn	Mw	Mw/Mn	D. P.
P-DCB-DOF	12,600	27,800	2.21	17
Copolymer	12,300	12,700	1.96	18
P-DMOCB-DOF	18,700	35,400	1.89	29

(S)-3,7-Dimethyloctan-1-ol

水素ガスの雰囲気下で、(-)- β -citronellol (2.0 g, 12.80 mmol)を取り、Palladium/Carbon (0.1 g, 0.0471 mmol)と一緒に室温で攪拌した。36時間後、反応を止め、触媒は精密ろ過膜でろ過した。透明なオイルが得られた。(1.83g、収率：90%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.69-3.59 (m, 2H; O- CH_2), 1.71 (s, 1H, -OH), 1.61-1.44 (m, 3H; O-C- CH_2 -C $^*\text{H}$), 1.38-1.18 (m, 4H; C * - CH_2 - CH_2 -C), 1.16-1.05 (m, 3H; C- CH_2 - CHMe_2), 0.86 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H; C * - CH_3), 0.83 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H; C(CH_3) $_2$).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 61.23 (1C; O-C), 40.03 (1C; $\text{Me}_2\text{CH-C}$), 39.32 (1C; O- CH_2 -C), 37.44 (1C; O- C_2H_4 - $^*\text{CHMe-C}$), 29.57 (1C; C *), 28.03 (1C, Me_2C), 24.75 (Me_2CHCH_2 -C), 22.66-22.76 (2C; Me), 19.70 (1C; Me(-C *)).

(S)-3,7-Dimethyloctyl 2,5-dibromobenzoate (DMOCB)

アルゴンガスの雰囲気下で、2,5-dibromobenzoic acid (0.84 g, 3.01 mmol)、triphenylphosphine (0.79 g, 3.01 mmol)をTHF (3 mL)に溶解し、室温で攪拌した。THF (6 mL)に溶解した(S)-3,7-Dimethyloctan-1-ol (0.47 g, 2.98 mmol)を混合物に滴下し、0°Cまで冷やした。そして、THF (6 mL)に溶解したDiethyl azodicarboxylate (DEAD, 1.30 g (40% toluene solution), 2.98 mmol)を滴下し、この黄色の溶液は室温で24時間攪拌した。その後dichloromethane (25 mL)とwater (25 mL)を加え、5 minほど攪拌した。有機層が分離された後、水層は更に二回ほどdichloromethaneで抽出した。すべての有機層を合わせ、 MgSO_4 で脱水し、ろ過により MgSO_4 を取り除いたあと、エバポレーターで濃縮した。シリカカラムクロマトグラフィー (dichloromethane)で精製し、真空乾燥により、透明なオイルが得られた。(0.87g、収率：70%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.87 (m, 1H; Ph-H), 7.50 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, Ph-H), 7.42 (m, $J = 8.5, 2.4$ Hz, 1H; Ph-H), 4.41-4.31 (m, 2H; O- CH_2), 1.83-1.75 (m, 1H; -C $^*\text{H}$ -), 1.65-1.46 (m, 3H; O-C- CH_2 , - $\text{CH}(\text{Me})_2$), 1.36-1.10 (m, 6H; - CH_2 - CH_2 - CH_2 -), 0.94 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, C * - CH_3), 0.85 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, C-(CH_3) $_2$).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 165.06 (1C; COOH), 135.76 (1C; Ph), 135.41 (1C; Ph), 134.16 (1C; Ph), 134.10 (1C; Ph), 121.07 (1C; C-Br), 120.39 (1C; C-Br), 64.79 (1C; O-C), 39.26 (1C; C *), 37.18 (1C; O- C_2 -C * -C), 35.50 (1C; O- CH_2 -C), 29.93 (1C; $\text{Me}_2\text{CH-C}$), 28.03 (1C; Me_2C), 24.70 (1C; Me_2CHCH_2 -C), 22.78 (1C; Me), 22.69 (1C; Me), 19.62 (1C; Me(-C $^*\text{H}$)).

Dodecyl 2,5-dibromobenzoate (DCB)

2,5-dibromobenzoic acid (2.80 g, 10.00 mmol)、potassium carbonate (4.15 g, 30.00 mmol) は DMF (15 mL) に攪拌し、80 °C まで加熱した。もう一つの容器では、DMF (15 mL) に溶解した 1-bromododecane (2.99 g, 12.00 mmol) を 80 °C まで加熱し、攪拌した。そして、1-bromododecane の溶液は 80 °C で、2,5-dibromobenzoic acid の溶液に滴下した。80 °C に維持し、24 時間ほど反応した。その後混合物を water (80 mL) に注ぎ、dichloromethane (総 25 mL) で 3 回抽出した。有機層は、MgSO₄ で脱水し、ろ過により MgSO₄ を取り除いたあと、エバポレーターで濃縮した。シリカカラムクロマトグラフィー (dichloromethane/hexane = 1/1) で精製し、真空乾燥により、透明な柔らかい結晶が得られた。(3.01 g、収率 : 67.17%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.88 (m, 1H; Ph-H), 7.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H; Ph-H), 7.41 (m, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1H; Ph-H), 4.31 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H; O-CH₂), 1.78-1.71 (m, 1H; O-C-CH₂), 1.45-1.38 (m, 2H; O-C-C-CH₂), 1.34-1.24 (m, 16H; -CH₂-), 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 165.05 (1C; COOH), 135.76 (1C; Ph), 135.40 (1C; Ph), 134.15 (1C; Ph), 134.12 (1C; Ph), 121.07 (1C; C-Br), 120.40 (1C; C-Br), 66.34 (1C; O-C), 32.01 (1C; -CH₂-), 29.73 (2C; -CH₂-), 29.66 (1C; -CH₂-), 29.59 (1C; -CH₂-), 29.44 (1C; -CH₂-), 29.31 (1C; -CH₂-), 28.62 (1C; -CH₂-), 26.07 (1C; -CH₂-), 22.79 (1C; -CH₂-), 14.23 (1C; CH₃).

9,9-Dioctylfluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester (DOF)

参考文献に従って合成した[4]。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.80-7.69 (AB system, 6H; fluorene), 2.00-1.96 (m, 4H; fluorene-CH₂-), 1.37 (s, 24H; methyl in pinacol ester), 1.19-1.00 (m, 20H; fluorene-C-C-(CH₂)₅-), 0.79 (t, 6H; fluorene-(C)₇-CH₃), 0.53 (m, 4H; fluorene-C-CH₂-).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 150.55, 143.99, 133.72, 128.99, 119.44, 77.29, 55.25 (C in fluorene), 83.79, 25.01 (C in pinacol ester), 40.16, 31.85, 30.01, 29.27, 29.22, 23.67, 22.66, 14.14 (C in -C₈H₁₅).

P-DMOCB-DOF

アルゴンガスの雰囲気下で、DMOCB (0.84 g, 0.42 g, 1.00 mmol)、2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-n-octylfluorene (0.63 g, 0.98 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.1 mmol)、toluene (15 mL)、potassium carbonate (aq, 2 M, 5 mL)、ethanol (15 mL) を混合し、100 °C で 72 時間攪拌し、反応した。その後、混合物は室温まで冷やし、dichloromethane が加入され、5 min ほど攪拌した。有機層を分離し、水層は更に二回ほど dichloromethane で抽出した。すべての有機層を合わせ、MgSO₄ で脱水し、シリカカラムクロマトグラフィー (dichloromethane) でろ過した。そして、エバポレータで濃縮し、濃縮液は methanol (150 mL) と diethyl ether (50 mL) の混合液体に滴下し、沈殿した。沈殿物を THF (少量) で溶解し、同じ操作で二回行った。真空乾燥により、灰色の繊維固体が得られた。(0.87 g、収率：67.17%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.12-7.37 (9H; Ar-H), 4.12 (2H, O-CH₂), 2.04 (4H; fluorene-CH₂-), 1.47-1.39 (4H; -CH-, -C*-CH₂-C-O), 1.10 (28H; -CH₂-), 0.81 (19H; -CH₃, fluorene-C-CH₂-).

GPC (THF, Vs. polystyrene as reference): Mn = 19000 g/mol, Mw = 35000 g/mol, DPI = 1.9.

Copolymer

P-DMOCB-DOF の合成と同様である、ただし、「DMOCB (0.42 g, 1.00 mmol)」は DMOCB (0.21 g, 0.50 mmol)、DCB (0.45 g, 1.00 mmol) にする。得られたものは灰色のフレーク状粉末である。(0.23g、収率：34.3%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.12-7.38 (9H; Ar-H), 4.1, 4.07 (2H, O-CH₂), 2.05 (4H; fluorene-CH₂-), 1.41 (3H; -CH-, -C*-CH₂-C-O, -CH₂-), 1.21-1.11 (33H; -CH₂-), 0.87-0.81 (16H; -CH₃, fluorene-C-CH₂-).

GPC (THF, Vs. polystyrene as reference): Mn = 12000 g/mol, Mw = 13000 g/mol, DPI = 2.0.

P-DCB-DOF

P-DMOCB-DOF の合成と同様である、ただし、「DMOCB (0.42 g, 1.00 mmol)」は DCB (0.45 g, 1.00 mmol) とする。得られたものは暗灰色のフレーク状粉末である。(0.26 g、収率：37.87%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.12-7.37 (9H; Ar-H), 4.06 (2H, O-CH₂), 2.03 (4H; fluorene-CH₂-), 1.40 (2H; -CH₂-), 1.21-1.10 (38H; -CH₂-), 0.87-0.78 (13H; -CH₃, fluorene-C-CH₂-).

GPC (THF, Vs. polystyrene as reference): Mn = 13000 g/mol, Mw = 28000 g/mol, DPI = 2.2.

3.3 溶液中の高分子の光物性

P-DMOCB-DOF、Copolymer、P-DCB-DOF の UV-vis、CD、PL、CPL スペクトル測定は全て濃度 1×10^{-5} M の溶液を用いて行った。テトラヒドロフラン (THF) はこれらのポリマーに対して良溶媒である定義する。35 Vol.% の THF/メタノール (MeOH) はこれらのポリマーに対して貧溶媒であると定義する。PL、CPL の励起光波長は全て 320 nm とした。

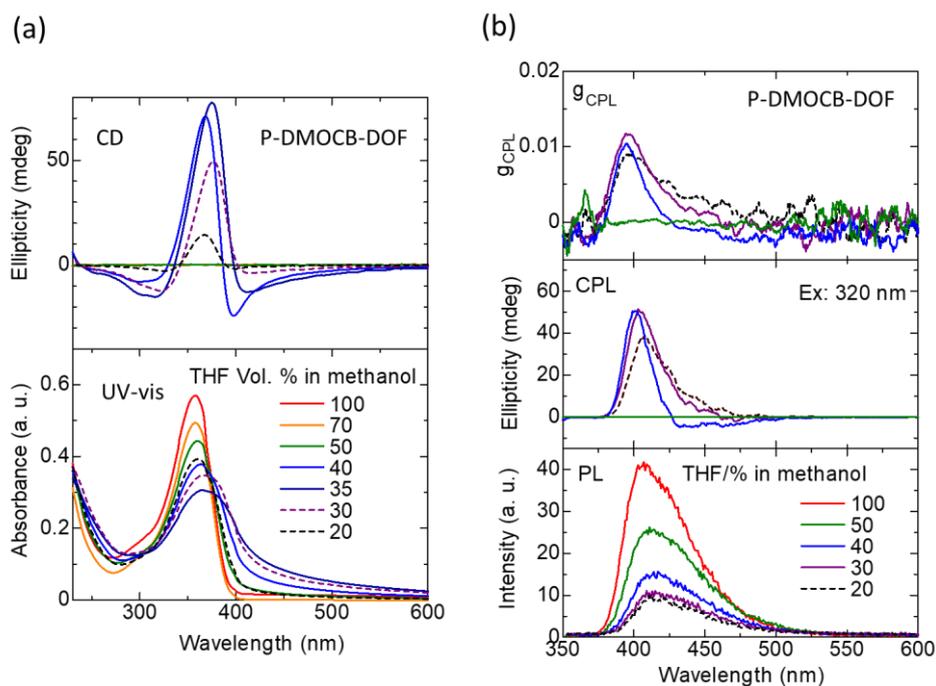


図 3.3-1 P-DMOCB-DOF 光物性の溶媒依存性 ; (a) 下 : UV-vis スペクトル、上 : CD スペクトル ; (b) 下 : PL スペクトル、中・上 : CPL スペクトル

図 3.3-1 は P-DMOCB-DOF が良溶媒・貧溶媒中に存在する場合の UV-vis、CD、PL、CPL スペクトルを示す。P-DMOCB-DOF は貧溶媒中存在する場合、吸収バンドが広がり、レッドシフトし、消光現象が発生する。これらの現象から、P-DMOCB-DOF において貧溶媒中で J 会合体が形成されたことが示唆された。J 会合体の形成に伴い、THF の濃度が 50% 以下に低下したことで、CD スペクトル、CPL スペクトルにピークが表れた。この現象から、P-DMOCB-DOF の J 会合体は分子間距離の減少によってらせん状会合体を形成したと考えられる。

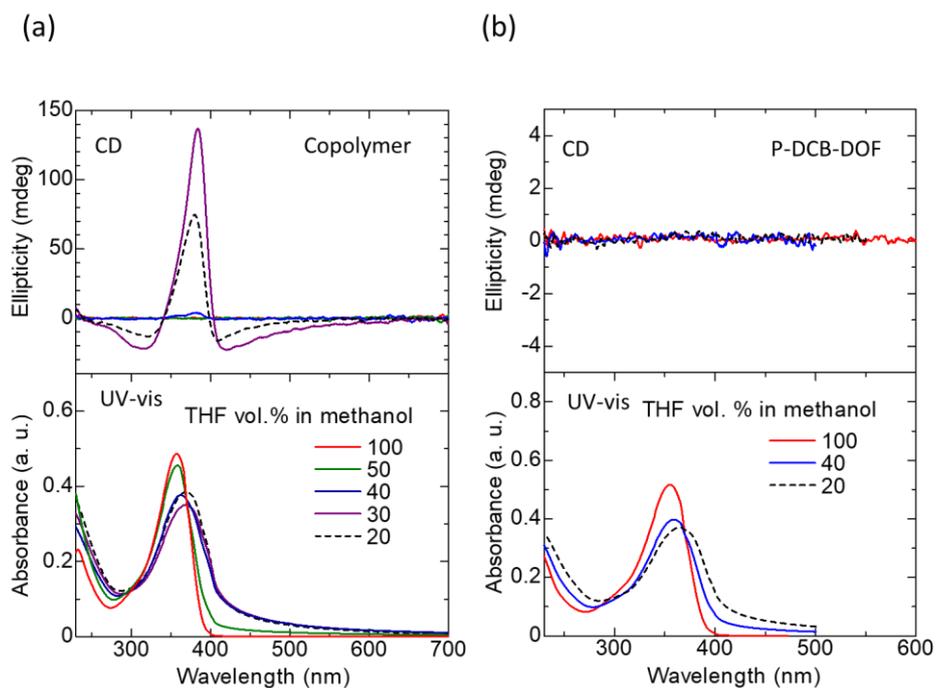


図 3.3-2 Copolymer、P-DCB-DOF 光物性の溶媒依存性；(a) 下：Copolymer の UV-vis スペクトル、上：CD スペクトル；(b) 下：P-DCB-DOF の UV-vis スペクトル、上：CD スペクトル

図 3.3-2 に Copolymer、P-DCB-DOF が良溶媒・貧溶媒中に存在する場合の UV-vis、CD スペクトルを示す。Copolymer の結果は P-DMOCB-DOF の結果と概ね一致している。ただし、P-DCB-DOF の CD スペクトルにピークが表れない。これらの現象から、CD スペクトルに存在するピークが非対称な会合体に由来すること、キラル側鎖はらせん状会合体を誘起できることが確認された。

P-DMOCB-DOF が 100% の THF (良溶媒)、35 Vol.% の THF/MeOH (貧溶媒) に存在する場合の量子収率の測定を行った。(図 3.3-3、3.3-4) J 会合体の形成によって量子収率が減少することが確認された。

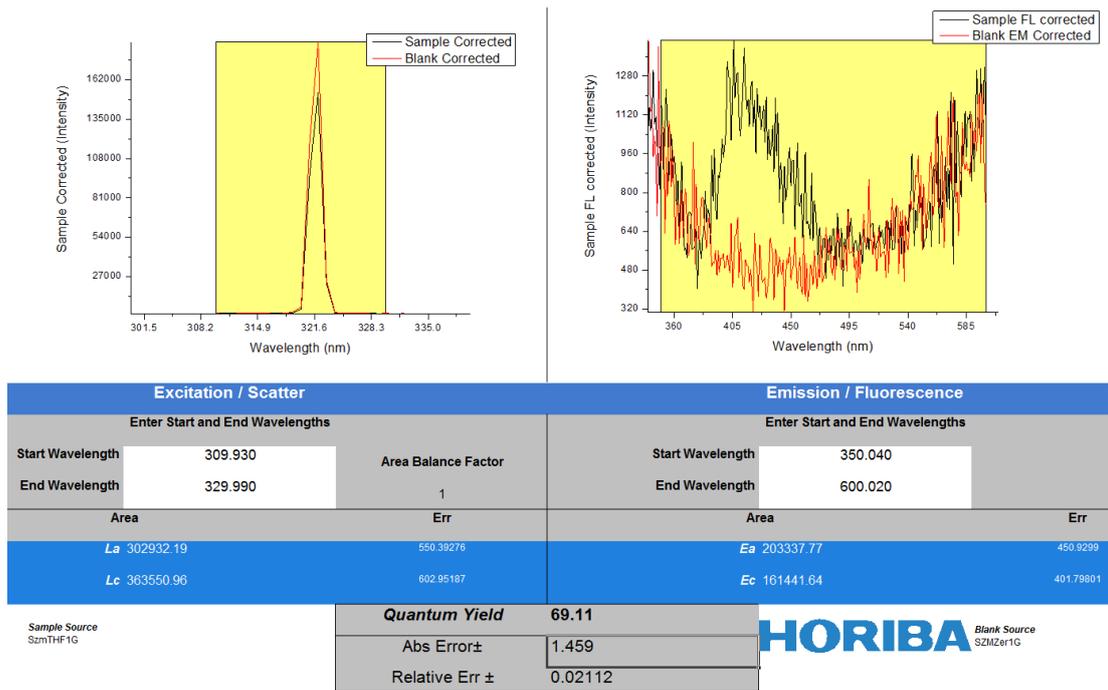


図 3.3-3 P-DMOCB-DOF が 100% の THF に存在する場合の量子収率測定

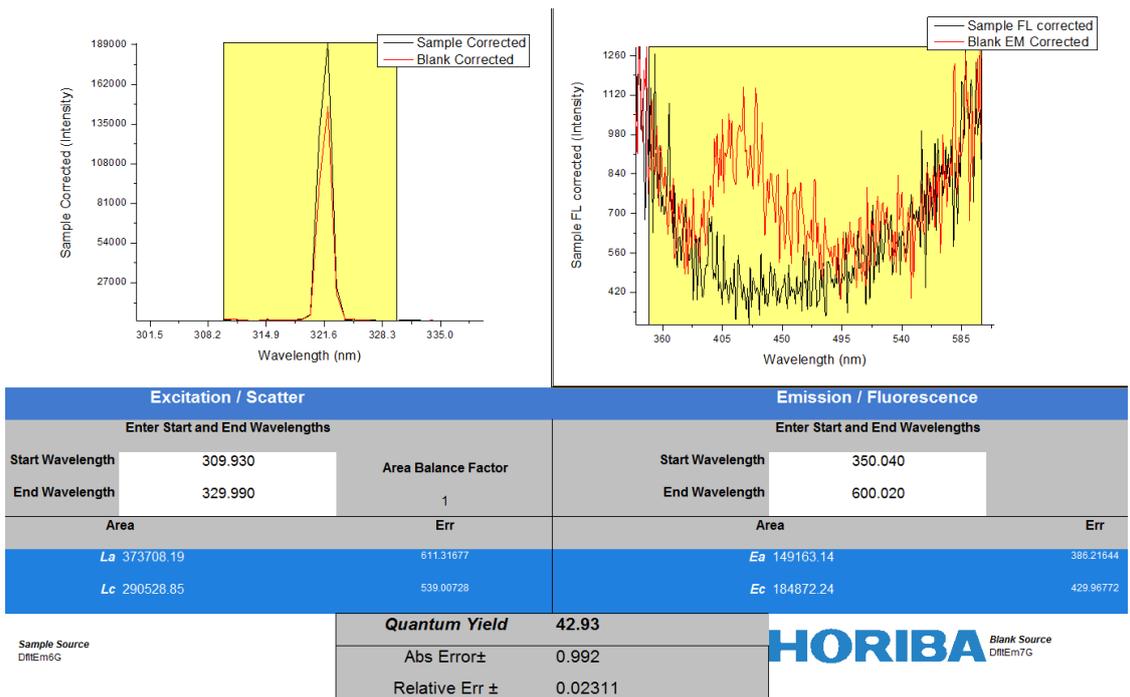


図 3.3-4 P-DMOCB-DOF が 35 Vol.% の THF/MeOH に存在する場合の量子収率測定

3.4 高分子のモデリング

高分子会合体の構造を確認するために P-DMOCB-DOF、Copolymer、P-DCB-DOF の粉末 XRD 測定を行った。XRD のデータから、各シグナルがどのような構造に由来するかを構造单元別に予測した。DFT 計算を用いて双極子モーメントを算出すること、GaussView 5.0.9 による可視化によって立体障害を判断すること、水による密度を概算することによって最も可能性の高い高分子会合体の構造を確立した。

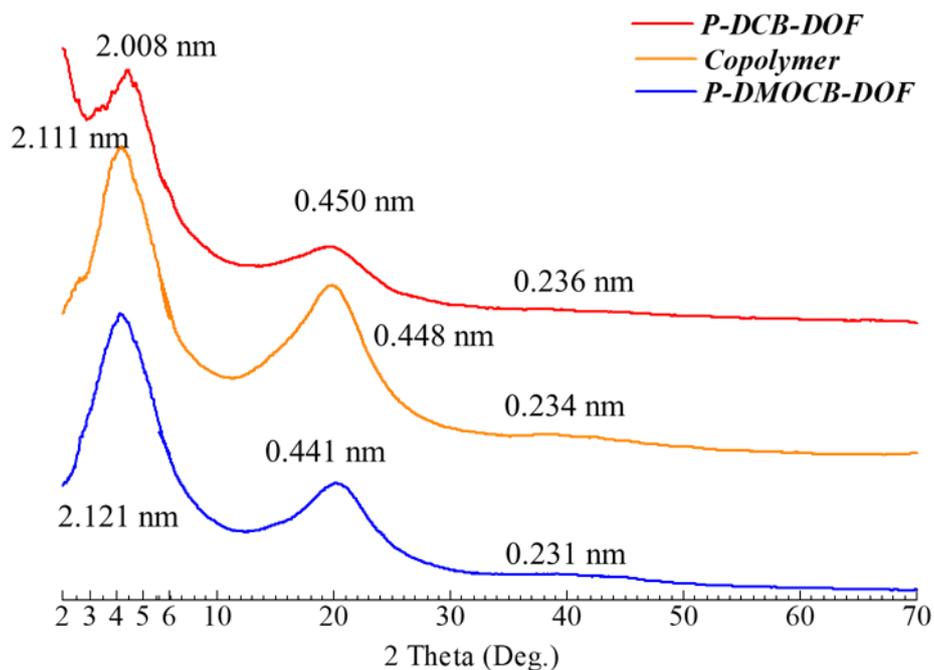


図 3.4-1 P-DCB-DOF、Copolymer、P-DMOCB-DOF の粉末 XRD 測定

図 3.4-1 は P-DCB-DOF、Copolymer、P-DMOCB-DOF の粉末 XRD 測定結果を示す。3 つのポリマーが概ね 2.1 nm、0.45 nm、0.23 nm に対応する 2θ の値のところにピークが存在している。2.1 nm に対応するピークは π スタッキングの方向と垂直する方向の分子間主鎖スタッキングに由来すると考えられる。0.45 nm に対応するピークは π スタッキングの方向の分子間主鎖スタッキングに由来すると考えられる。0.45 nm はスタッキングした側鎖間の距離にも対応している。0.23 nm に対応するピークは側鎖の重複炭素構造に由来すると考えられる。(図 3.4-2)

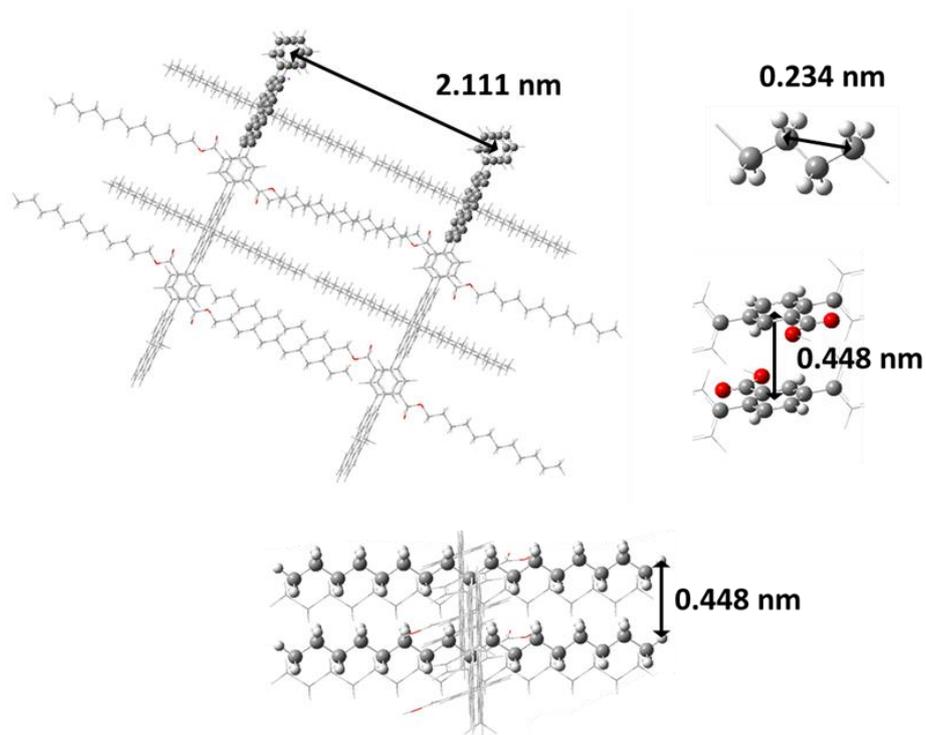


図 3.4-2 粉末 XRD 測定から推測した会合体の構造

ポリマーの主鎖は安息香酸構造とフルオレン構造に分けられる。DFT 計算 (B3LYP、6-31G) により、安息香酸構造とフルオレン構造は二面角が約 40° (カルボン酸基の反対側) と 60° (カルボン酸基の側) になった時に最も安定な構造になる。この結果により、分子間距離がの 0.448 nm (実測値) の場合、安息香酸構造とフルオレン構造の一つが π スタッキングは形成できないことが示唆された。

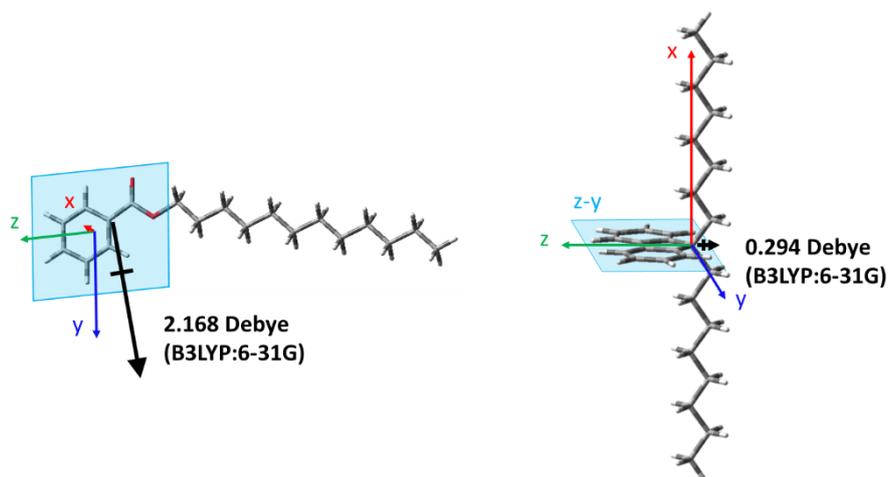


図 3.4-3 DFT 計算した安息香酸構造とフルオレン構造の双極子モーメント

図 3.4-3 に安息香酸構造とフルオレン構造の双極子モーメントの DFT 計算結果を示す。安息香酸構造の双極子モーメントはフルオレンと比べ、10 倍程大きいことが分かった。ゆえに、分子間の相互作用は安息香酸構造間の π スタッキングと双極子-双極子力に由来すると考えられる。この場合、フルオレン構造は π スタッキングと垂直な方向にしか会合できない。分子の可視化による、フルオレン構造が π スタッキングと垂直な方向で会合する場合、側鎖が芳香族平面と垂直にならなければならない。

(図 3.4-4)

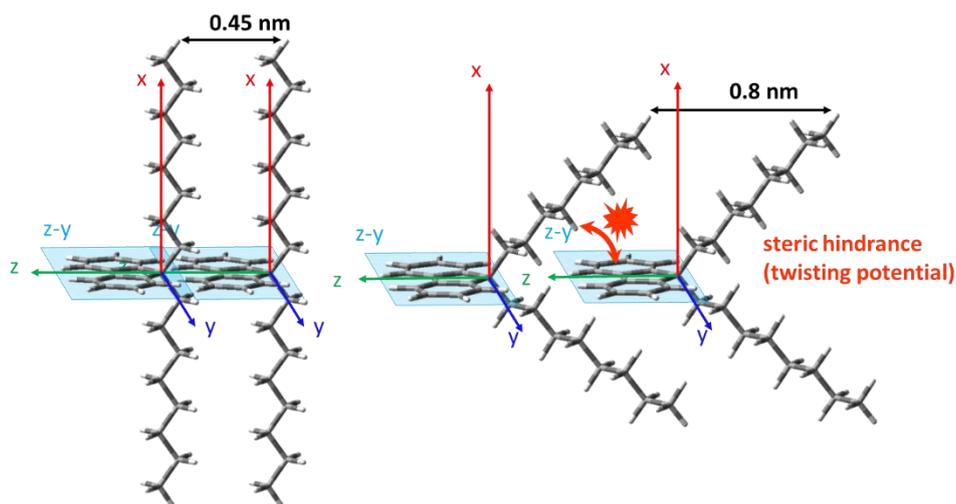


図 3.4-4 DFT 計算した安息香酸構造とフルオレン構造の双極子モーメント

以上の観点をまとめ、ポリマー会合体の 3 次元重複単元構造は以下ようになる。(図 3.4-5) 安息香酸構造が頭-尾構造を取り、双極子-双極子力で会合している。フルオレン構造は側鎖の疎水結合で会合し、安息香酸構造と 71° の二面角をとっている。 π スタッキングと垂直な方向での会合は安息香酸エステルのアルキル基間の疎水結合によって生じる。分子間の距離はアルキル鎖の長さと同程度一致している。重複単元のパラメータにより、会合体の密度が 0.974 g/mL だと計算された。サンプルは水中に静止できる（沈まない・浮かばない）ことから、サンプルの密度が 1 g/mL 前後だと確認できた。

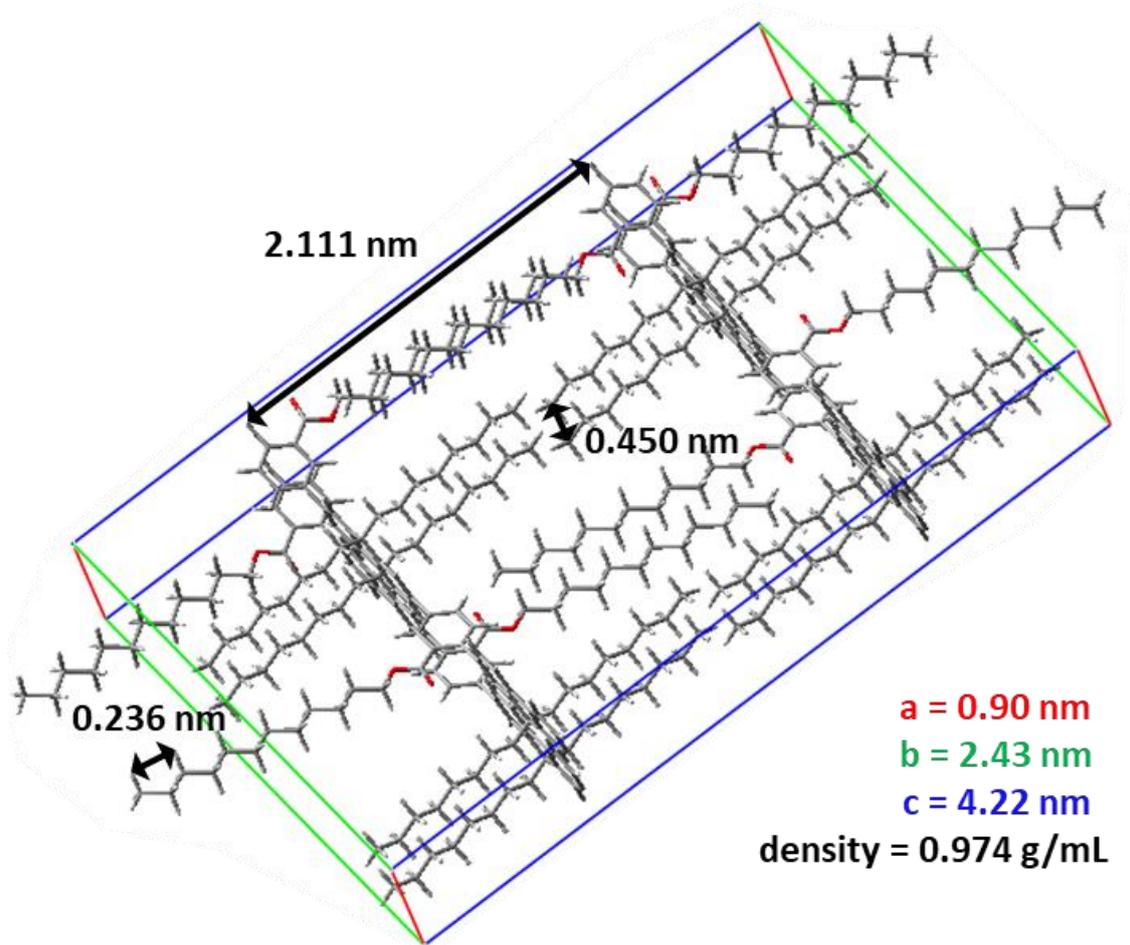


図 3.4-5 最も可能性が高い会合体の3次元重複単元構造

3.5 高分子のモデルによる量子化学の計算

推測した分子モデル使用し、分子間の距離、分子間の回転角度を変量に設定し、二分子の三量体についてTD-HF計算（時間依存のHF計算、6-31G、nstates=32（32種類の励起状態））を行った。計算の結果により、UV-vis、ECDスペクトルの予測ができ、分子間の電子遷移が発生する程度も評価できた。

図 3.5-1 は分子間距離が 0.50 nm の場合、電子遷移と関係がある分子軌道 (MO) を示す。分子軌道の分布から見ると、励起される電子は全部、フルオレン構造 (MO 971、MO 972) に分布するため、フルオレン構造は電子ドナー (Donor, D) だと考えられる。励起された電子を受け取る分子軌道 (MO 973, 974, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982) の中に、安息香酸構造に分布する分子軌道 (MO 976, 977, 978, 979, 980) が存在するため、安息香酸構造は電子アクセプター (Acceptor, A) だと考えられる。電子を受け取る分子軌道に、安息香酸構造に分布する分子軌道 (MO 977, 979, 980) だけは二つの分子に分布するため、分子間電子遷移の架け橋だと考えられる。

図 3.5-2 は分子間距離が 0.50, 0.53, 0.55, 0.75 nm となる場合の最大吸収波長に対応する各種の電子遷移の統計結果であり、データを表 3.5-1 に示す。分子間距離が 0.50 nm の場合、分子間の電子遷移は A を経由した D-D 遷移だと考えられる。30%前後の割合がある。この場合、有効共役距離が他の場合と比べて長い。ここで、A を経由した D-D 遷移は D-A--A-D 構造の自由度が高いことから、振動準位 (S_1) が低下することで、不可逆になると考えられる。このような遷移が発生する場合は励起子は蛍光を放出できないため、消光現象の原因になると考えられる。分子間距離が 0.53 nm の場合、A を経由した D-D 遷移の割合は 10%前後となる。分子間距離が 0.75 nm になると、A を経由した D-D 遷移の割合は 1%以下になる。この結果によって J 会合体は分子間の電子遷移が発生することで消光現象が発生することが示唆される。

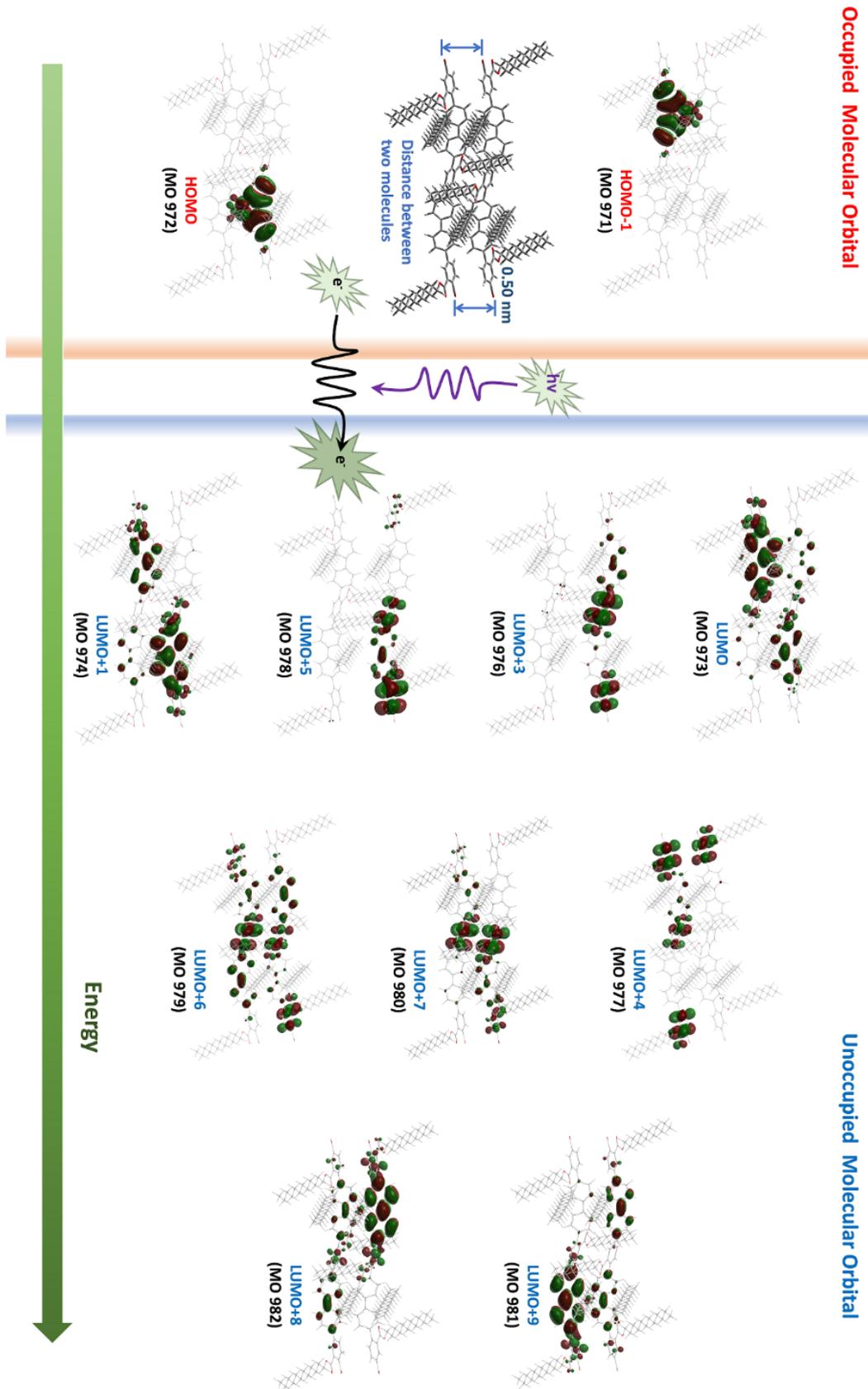


図 3.5-1 分子間距離が 0.50 nm である場合、TD-HF 計算による分子軌道の計算

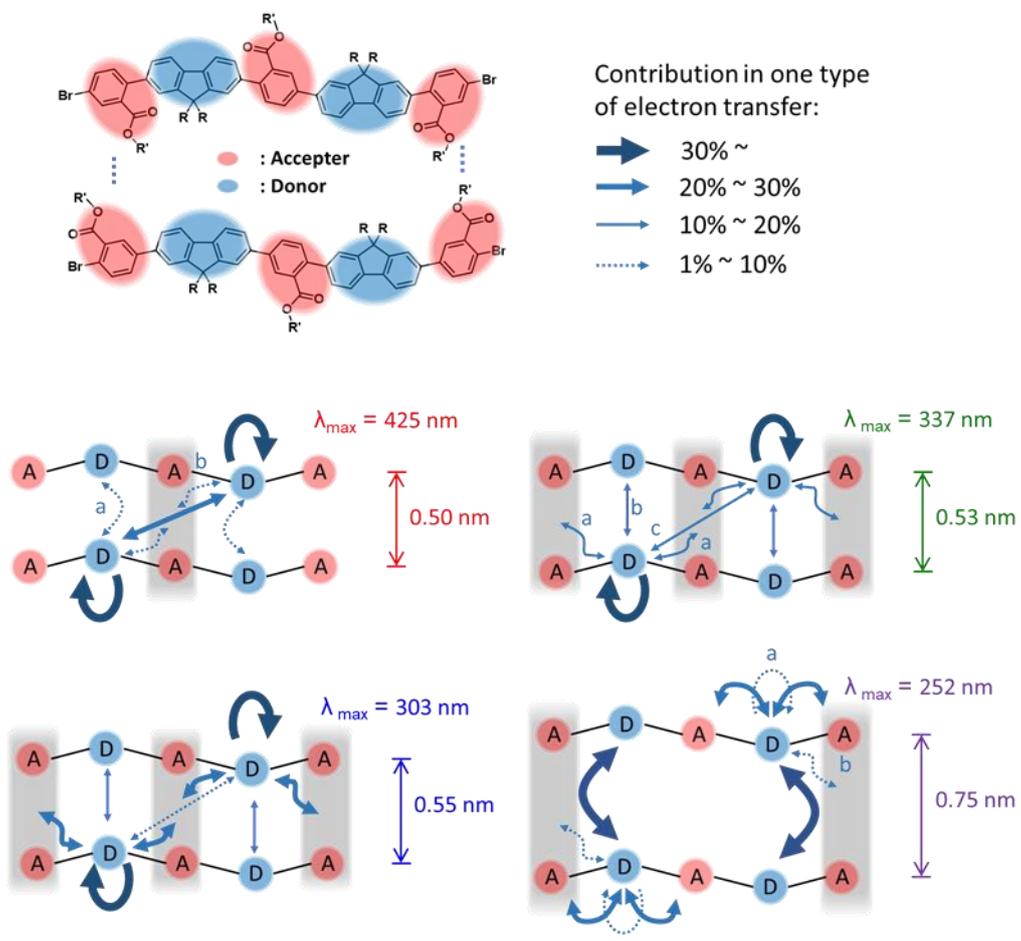


図 3.5-2 分子間距離が 0.50, 0.53, 0.55, 0.75 nm である場合の TD-HF 計算による電子遷移の分布と電子遷移に対応する最大吸収波長

表 3.5-1 分子間距離が 0.50, 0.53, 0.55, 0.75 nm である場合、TD-HF 計算による電子遷移の割合

Distance	λ_{max}	Contribution										
		Donor		Acceptor (from HOMO + from HOMO-1)								
		HOMO	HOMO-1	LUMO	LUMO+1	LUMO+3	LUMO+4	LUMO+5	LUMO+6	LUMO+7	LUMO+8	LUMO+9
0.50 nm	425 nm	50%	33%	31%+11%	16%+18%	0%+0%	0%+0%	0%+0%	0%+0%	0%+2%	3%+0%	0%+2%
0.53 nm	337 nm	51%	33%	26%+9%	11%+16%	0%+0%	3%+0%	0%+0%	4%+0%	3%+4%	6%+0%	0%+4%
0.55 nm	303 nm	53%	27%	24%+5%	5%+13%	0%+0%	6%+0%	0%+0%	7%+0%	3%+4%	9%+0%	0%+5%
0.75 nm	252 nm	26%	39%	7%+0%	0%+0%	0%+14%	4%+2%	0%+2%	0%+0%	0%+0%	15%+2%	0%+25%

図 3.5-3 は分子間距離を 0.50, 0.52, 0.53, 0.55, 0.75, 1.00 nm に設定した場合に TD-HF 計算より予測された UV-vis スペクトルである。分子間距離が減少した場合、最大吸収波長がレッドシフトすることでピークが広がる。モデル分子において安息香酸構造の頭-尾型会合構造と計算した最大吸収波長のレッドシフト現象はカシャの法則による J 会合体の理論（第一章、1.6）と一致している。TD-HF 計算から会合体による光物性の変化を予測できることが示唆された。

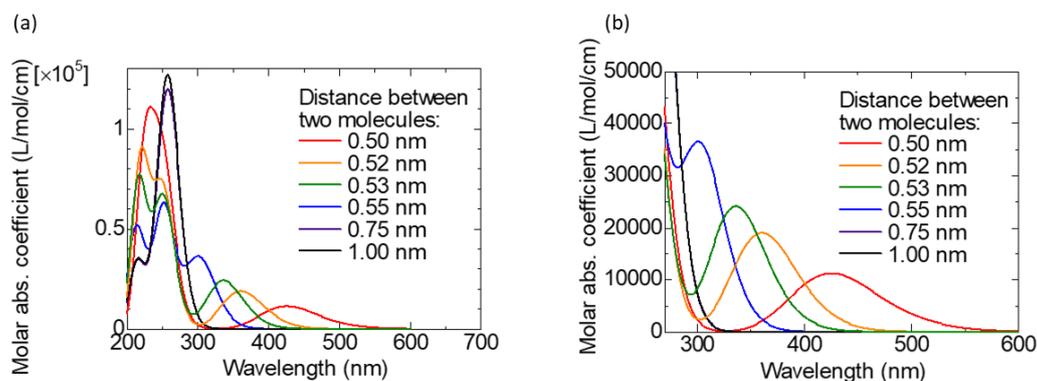


図 3.5-3 TD-HF 計算による予測した UV-vis スペクトル (a) 波長が 200 - 700 nm 範囲の UV-vis スペクトル (b) 波長が 250 - 600 nm 範囲の UV-vis スペクトル

35 Vol.%の THF/MeOH（貧溶媒）中のポリマーの実測最大吸収波長は 350 nm である。（図 3.3-1、3.3-2） TD-HF 計算から予測された UV-vis スペクトルと最も実測と合う条件は分子間距離が 0.52 nm になる場合である。この距離は実測した粉末状態での結果 0.45 nm と概ね一致する。分子間距離 0.52 nm は、もう 1 つのパラメータである分子間回転角度の検討に使用する。

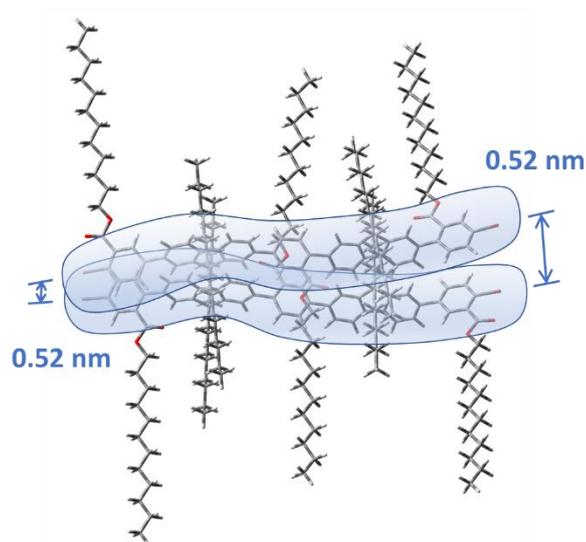
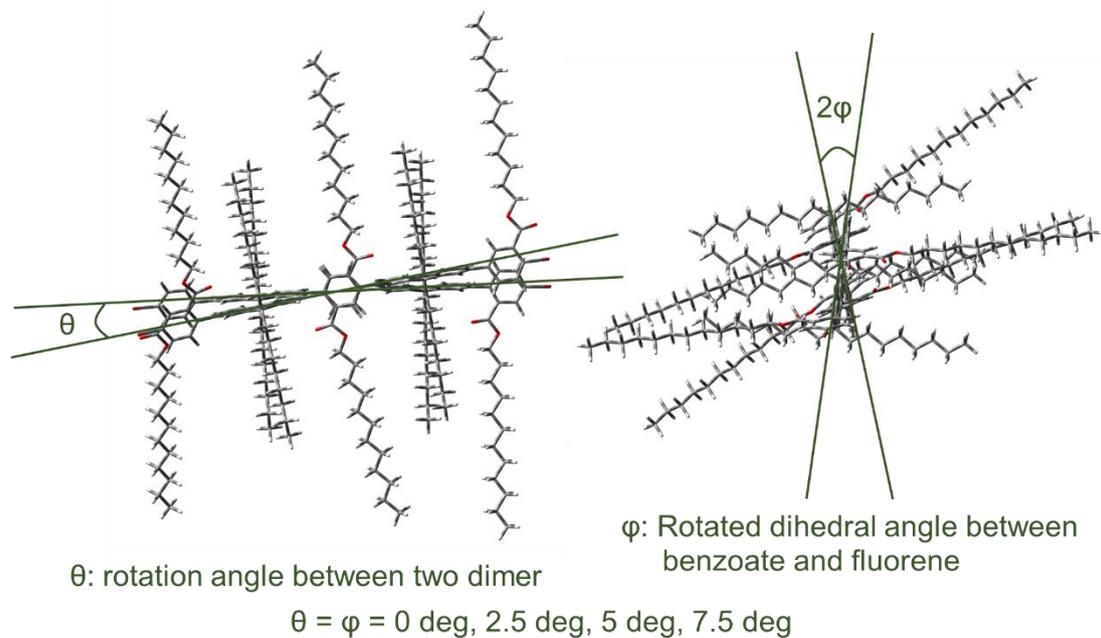


図 3.5-4 分子間距離を 0.52 nm に設定し、分子間の回転角度を変数に設定したモデル

図 3.5-4 は分子間距離が 0.52 nm に設定した二分子の三量体モデルである。分子間の回転角度は θ と定義した。分子が回転する場合、会合体各部分のスタッキング（分子間距離）を維持するために安息香酸構造とフルオレン構造の二面角も変更する必要がある。二面角の角度変化を 2ϕ と設定し、 $(2\phi = \theta)$ θ の値を $0^\circ, 2.5^\circ, 5^\circ, 7.5^\circ$ に設定した。このパラメータを用いて TD-HF 計算を行い、推測されたモデルの UV-vis、ECD スペクトルを予測した。

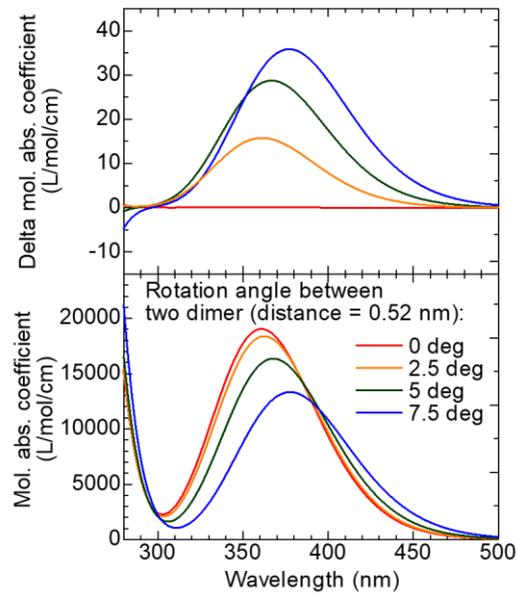


図 3.5-5 TD-HF 計算によるらせん状会合体の UV-vis、CD スペクトル予測

図 3.5-5 は TD-HF 計算から分子間の回転角度が 0°, 2.5°, 5°, 7.5° になった場合における UV-vis、ECD スペクトル予測である。会合体に分子間の非対称回転が発生した場合、ECD スペクトルにピークが出る。この現象に伴い、最大吸収波長がさらにレッドシフトする。最大吸収波長がレッドシフトする現象はおそらく、分子のねじれにより、D-A--A-D 遷移がさらに容易になり、有効共役距離が長くなったためだと考えられる。

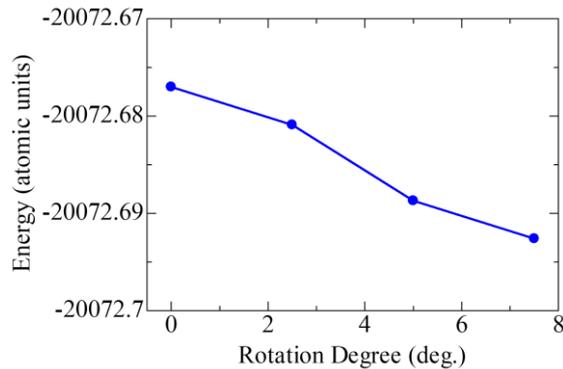


図 3.5-6 各回転角度に対応するシステムの総エネルギー

図 3.5-6 は分子間の回転角度が 0°, 2.5°, 5°, 7.5° になった場合のモデル会合体の総エネルギーを示す。回転角度が大きい場合 (7.5° 以内)、エネルギーが小さくなる。この現象はモデル会合体がらせん構造を取った場合に会合体がより安定になると示唆された。

3.6 結論

粉末 XRD 分析により、キラル側鎖で修飾したポリ（フェニレン-alt-フルオレン）の会合体について、最も可能性の高い会合体構造を提案した。この構造を参考にして光物性を研究するために二分子の三量体モデルを提案した。このモデルを用いて、分子間距離をパラメータとして、TD-HF 計算を行った。TD-HF 計算の結果により、モデル分子は分子間距離が短くなった場合は分子間の D-A--A-D 電子遷移の増加が消光現象の発生の原因だと考えられる。分子間距離が短くなった場合は、最大波長がレッドシフトして J 会合体が形成された現象と一致する。TD-HF 計算で予測したスペクトルから、実測と最も近いデータの分子間距離を用いて分子間回転角度をパラメータに設定したモデルについて、TD-HF 計算を行った。計算の結果により、会合体がらせん構造を取る状態が最も安定であることが確認できた。分子間の距離を保ったまま分子間回転角度が増加する場合、システムの有効共役距離が増加する。会合体が非対称らせん構造へと変化することで、円二色性を誘起させることができる。

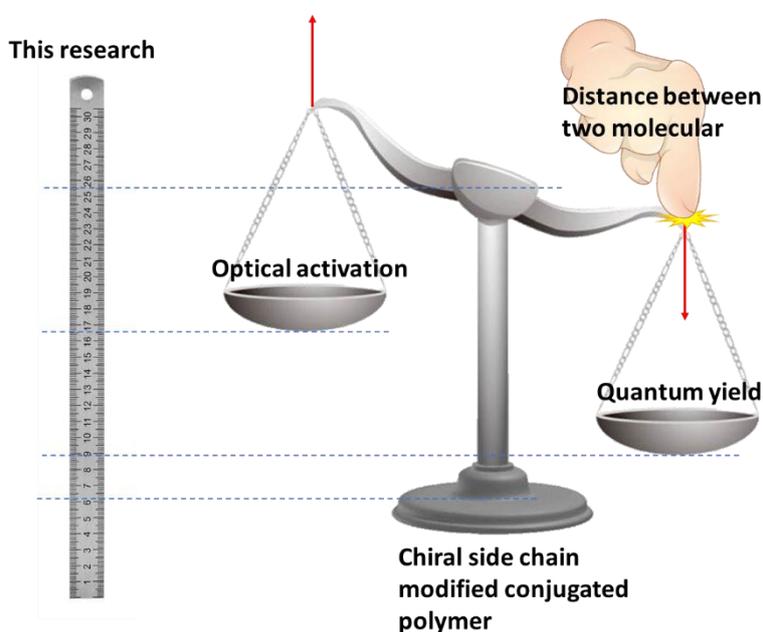


図 3.6-1 本研究の価値

TD-HF 計算によって共役系高分子会合体による光物性変化をよく説明・予測が可能であるため、共役系高分子のらせん状会合体を用いる材料の開発に重要な意味があると考えられる。特に、共役系高分子のらせん状会合体を用いた円偏光発光素子の研究[3]において、材料の量子収率と円偏光純度のバランスを制御するために、本研究における量子化学理論を用いることが可能になる。（図 3.6-1）

参考文献 (3)

- [1] H. Shen, C. Kou, M. He, H. Yang, K. Liu. "Synthesis and Surfactochromicity of 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole(DPP)-Based Anionic Conjugated Polyelectrolytes". *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, 52, 739-751.
- [2] 沈皓月 「シトロネロールで修飾したポリ（フェニレン-alt-フルオレン）の合成と光学的性質」 筑波大学大学院博士前期課程数理物質科学研究科修士論文、**2016**.
- [3] D.D. Nuzzo, C. Kulkarni, B. Zhao, E. Smolinsky, F. Tassinari, S.C.J. Meskers, R. Naaman, E.W. Meijer, R.H. Friend. "High Circular Polarization of Electroluminescence Achieved via Self-Assembly of a Light-Emitting Chiral Conjugated Polymer into Multidomain Cholesteric Films". *ACS Nano* **2017**, 11, 12713–12722.
- [4] J. A. Kerszulis, C. M. Amb, A. L. Dyer, J. R. Reynolds. "Follow the Yellow Brick Road: Structural Optimization of Vibrant Yellow-to-Transmissive Electrochromic Conjugated Polymers". *Macromolecules* **2014**, 47, 5462-5469.

第四章 TD-DFT 計算によるインデューサーのコレスティック相らせん誘起力の計算

4.1 実験の設計

本研究の目的はコレスティック液晶中の電解重合プロセスにおける、インデューサーのらせん誘起力とインデューサーの円二色性との関係を解明することである。物質の円二色性は量子化学計算で予測できるため、この関係が解明されることで、量子化学計算を用いてインデューサーのらせん誘起力を予測することが可能になる。

先行研究により、電解重合したポリマーの円二色性 (CD) はインデューサーのらせん誘起力 (HTP) と線形的な関係がある。(実際には、らせんピッチ距離の逆数が円二色性と線形関係がある; インデューサーの濃度が一致しているため、この説明も成立している) (第一章、1.7、式 (27)) しかし、希釈溶液の円二色性は測定困難であるため、先行研究はインデューサーの円二色性と HTP の関係を議論していない[1]。

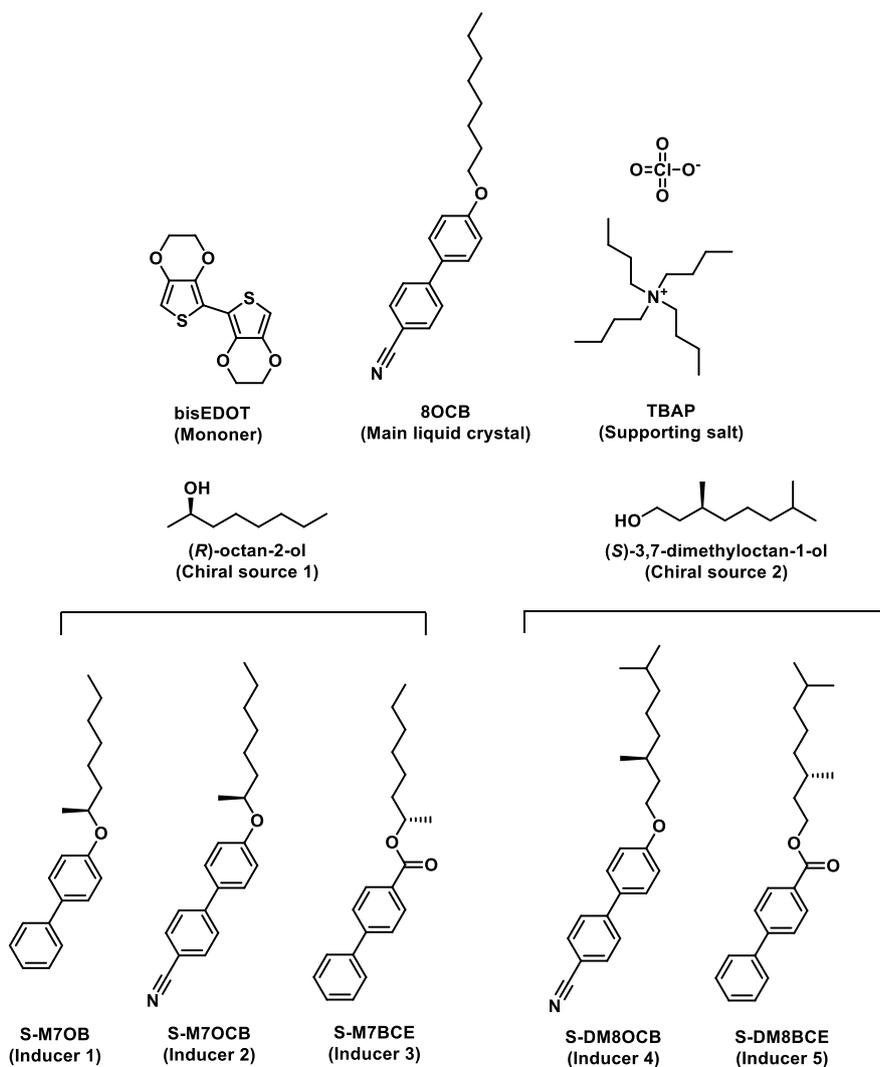


図 4.1-1 本研究に使用した物質

本研究は温度範囲（45°C から 80°C まで）でネマチック相（N 相）を示す 4-octoxy-4'-cyanobiphenyl (8OCB)をホスト液晶に選択した。8OCB の化学構造を参考し、2 種類のキラル源分子を用いた 5 種類のインデューサーを合成した。そして、5 種類のインデューサーを用いて 8OCB をコレステリック相（C 相）に誘導し、C 相中で BisEDOT の電解重合を行った。（図 4.1-1）

偏光顕微鏡（POM）の観察より、ポリマーフィルムのらせんピッチ距離を測った。ポリマーフィルムについて、らせんピッチ距離の逆数（ $1/p$ ）vs.最大吸収波長に対応する楕円率（ $\theta_{max}^{Polymer}$ ）の線形回帰を行った。インデューサーについて、微視的らせん誘起力（ β_M ）vs. 最大吸収波長に対応する楕円率（ $\theta_{max}^{Inducer}$ ）の線形回帰を行った。

TD-DFT 計算による 5 種類インデューサーの最安定構造を計算し、その構造で UV-vis、ECD スペクトルを予測した。予測した ECD スペクトルについて、最大吸収波長に対応する円二色性の計算値（ $Cal.\epsilon_{max}^{Inducer}$ ）vs.実測値（ $Exp.\theta_{max}^{Inducer}$ ）の線形回帰を行った。最後に、 $Cal.\epsilon_{max}^{Inducer}$ vs. $Exp.\beta_M$ の線形回帰を行った。（図 4.1-2）

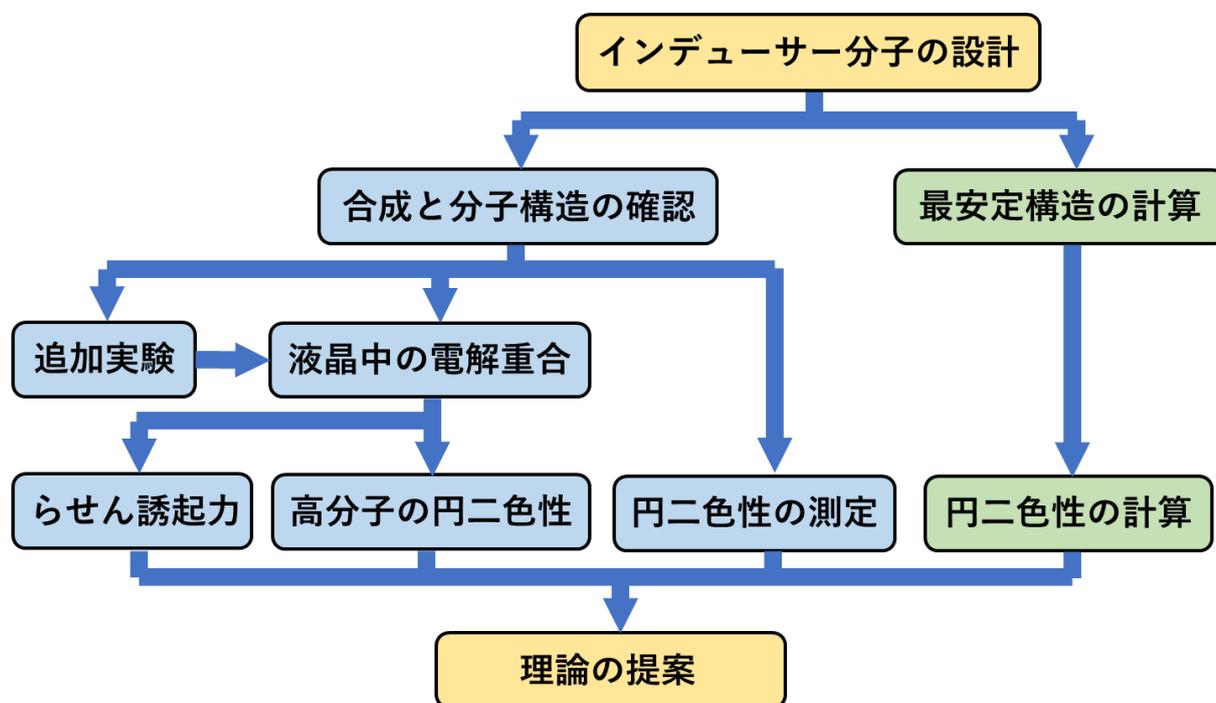


図 4.1-2 実験の設計

4.2 合成、構造確認、ポリマーの作製

8OCB、BisEDOT、(S)-3,7-dimethyloctan-1-ol は文献を参考して合成した[2]。インデューサーは光延反応で合成された。(図 4.2-1) 全ての化合物が NMR スペクトル (^1H NMR, ^{13}C NMR, HMQC) により、帰属された。(図 4.2-2 から 4.2-16 まで)

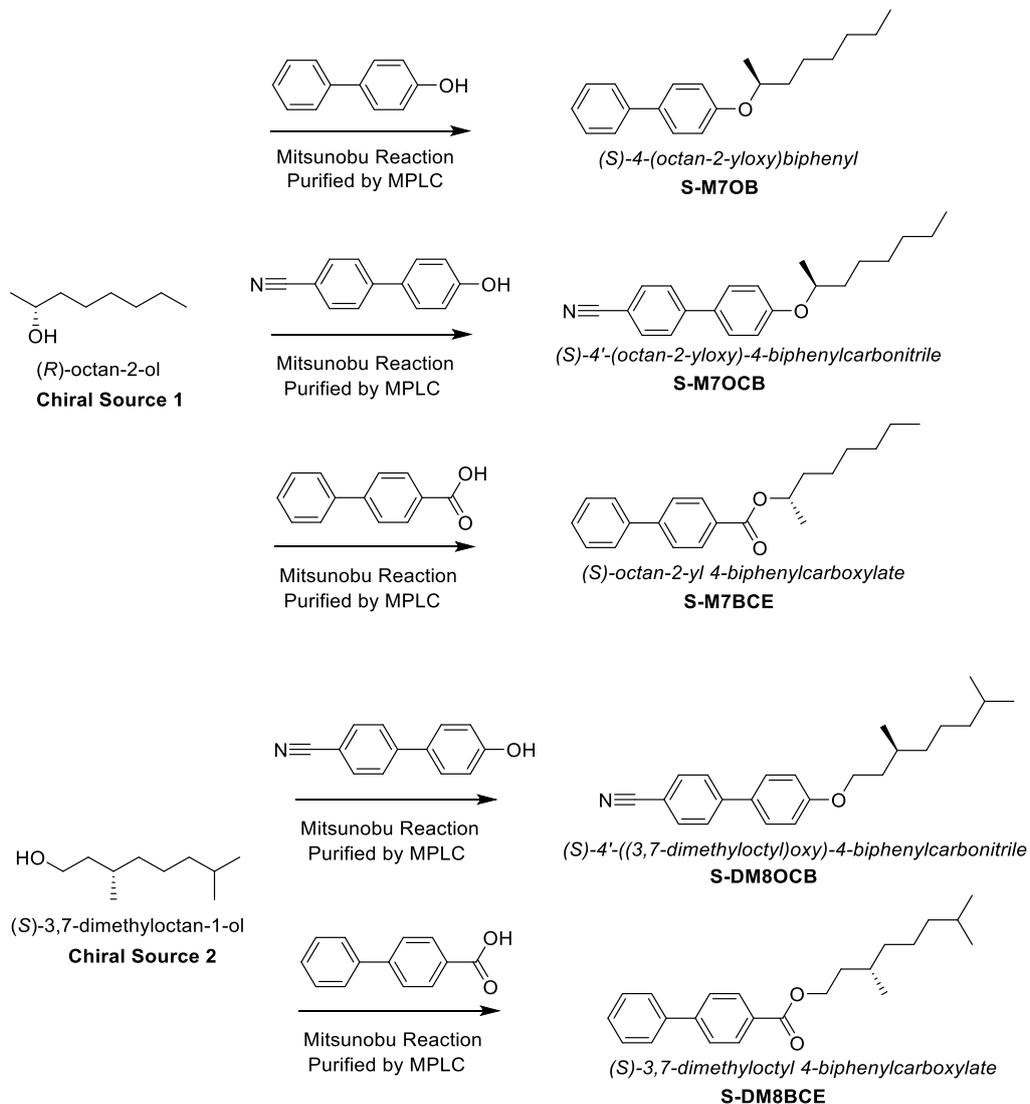


図 4.2-1 インデューサーの合成

アルゴンガスの雰囲気下で、芳香族酸・フェノール (5 mmol)、Triphenylphosphine (5 mmol) はテトラヒドロフラン (THF、溶媒、3 mL) に溶解し、室温で攪拌した。THF (6 mL) に溶解したアルコール (キラル源、5 mmol) を混合物に滴下し、0°C まで冷やした。そして、THF (6 mL) に溶解した Diethyl azodicarboxylate (DEAD, 5 mmol, 1.9 M in toluene) を滴下し、この黄色の溶液は室温で 24 時間攪拌した。その後、溶液をエバポレーターで濃縮した。濃縮された混合物はシリカゲルカラムで中圧液体クロマトグラフィー (MPLC) を用いて精製された。S-M7OB (無色液体) : Y = 45%、S-M7OCB (無色液体) : Y = 43%、S-M7BCE (無色液体) : Y = 63%、S-DM8OCB (白色結晶、メタノールで再結晶した) : Y = 55%、S-DM8BCE (無色液体) : Y = 65%。

S-M7OB:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 7.56-7.53, 7.42-7.38, 7.30-7.27 (AB₂C₂ system, 5H; Ph-H), 7.51-7.49, 6.96-6.93 (AA'BB' system, 4H; Ph-H), 4.42-4.35 (sext, 1H; C*-H), 1.80-1.72, 1.62-1.55 (m, 2H; C*-CH₂), 1.51-1.29 (m, 11H; -CH₂-, C*-CH₃), 0.89, 0.88, 0.86 (t, 3H; -CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 157.91, 141.00, 133.52, 128.77, 128.23, 127.65, 126.79, 126.65, 116.13 (12C; Ar), 74.07 (1C; C*), 36.62, 31.91, 29.39, 25.67, 22.70, 19.89, 14.19 (7C; -CH₂-, -CH₃).

S-M7OCB:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 7.68, 7.66, 7.63, 7.61 (AA'BB' system, 4H; Ph-CN), 7.52, 7.50, 6.98, 6.96 (AA'BB' system, 4H; Ph-O), 4.44-4.37 (sext, 1H; C*-H), 1.80-1.71, 1.63-1.54 (m, 2H; C*-CH₂), 1.49-1.29 (m, 11H; -CH₂-, C*-CH₃), 0.89, 0.88, 0.86 (t, 3H; -CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 159.04, 145.38, 132.64, 131.16, 128.46, 127.13, 116.32, 110.07 (12C; Ar), 119.23 (1C; -CN), 74.13 (1C; C*), 36.54, 31.90, 29.37, 25.62, 22.70, 19.82, 14.19 (7C; -CH₂-, -CH₃).

S-M7BCE:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 8.12, 8.10, 7.67, 7.64 (AA'BB' system, 4H; Ph-H), 7.63, 7.61, 7.48, 7.46, 7.45, 7.41, 7.39, 7.37 (AB₂C₂ system, 5H; Ph-H), 5.22-5.14 (sext, 1H; C*-H), 1.80-1.72, 1.67-1.58 (m, 2H; C*-CH₂), 1.45-1.29 (m, 11H; -CH₂-, C*-CH₃), 0.90, 0.88, 0.86 (t, 3H; -CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 166.21 (1C; -COO-), 145.52, 140.22, 130.13, 129.78, 129.01, 127.38, 127.08 (12C; Ar), 71.87 (1C; C*), 36.20, 31.86, 29.29, 25.54, 22.71, 20.22, 14.18 (7C; -CH₂-, -CH₃).

S-DM8OCB:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 7.69, 7.67, 7.64, 7.62 (AA'BB' system, 4H; Ph-CN), 7.53, 7.51, 7.00, 6.97 (AA'BB' system, 4H; Ph-O), 4.08-3.99 (m, 2H; -CH₂), 1.89-1.81, 1.72-1.48 (m, 4H; O-C-CH₂, CH), 1.37-1.13 (m, 6H; -CH₂-), 0.96, 0.94 (d, 3H; C*-CH₃), 0.87, 0.86 (d, 6H; -CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 159.88, 145.38, 132.65, 131.33, 128.40, 127.16, 115.18, 110.11 (12C; Ar), 119.23 (1C; -CN), 66.58 (1C; C*), 39.33, 37.37, 36.22, 29.93, 28.07, 24.76, 22.81, 22.71, 19.75 (7C; -CH(-), -CH₂-, -CH₃).

S-DM8BCE:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 8.12, 8.10, 7.67, 7.65 (AA'BB' system, 4H; Ph-H), 7.63, 7.61, 7.48, 7.46, 7.44, 7.41, 7.39, 7.37 (AB₂C₂ system, 5H; Ph-H), 4.38 (m, 2H; -CH₂), 1.87-1.79, 1.70-1.49 (m, 4H; O-C-CH₂, CH), 1.49-1.14 (m, 6H; -CH₂-), 0.98, 0.97 (d, 3H; C*-CH₃), 0.88, 0.87 (d, 6H; -CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 166.67 (1C; -COO-) 145.62, 140.16, 130.15, 129.37, 129.01, 128.20, 127.37, 127.11 (12C; Ar), 63.71 (1C; C*), 39.31, 37.27, 35.71, 30.10, 28.07, 24.76, 22.81, 22.72, 19.75 (7C; -CH(-), -CH₂-, -CH₃).

8OCB:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 7.69, 7.67, 7.64, 7.61 (AA'BB' system, 4H; Ph-CN), 7.52, 7.50, 9.66, 6.97 (AA'BB' system, 4H; Ph-O), 4.01-3.98 (m, 2H; -CH₂), 1.83-1.76, 1.50-1.43 (m, 2H; O-C-CH₂), 1.39-1.23 (m, 8H; -CH₂-), 0.90, 0.88, 0.86 (t, 3H; -CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 159.90, 145.38, 132.65, 131.32, 128.40, 127.15, 115.17, 110.11 (12C; Ar), 119.22 (1C; -CN), 68.27 (1C; -O-C), 31.91, 29.44, 29.33, 29.92, 26.13, 22.75, 14.20 (7C; -CH₂-, -CH₃).

BisEDOT:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 6.26 (s, 2H; H-Th), 4.32-4.30, 4.23-4.21 (A₂B₂ system, 8H; -CH₂-).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 141.31, 137.11, 109.99, 97.61 (8C; Ar), 65.09, 64.69 (4C; -CH₂-).

(S)-3,7-dimethyloctan-1-ol:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 3.69-3.59 (m, 2H; O-CH₂), 1.71 (s, 1H, -OH), 1.61-1.44 (m, 3H; O-C-CH₂-C*H), 1.38-1.18 (m, 4H; C*-CH₂-CH₂-C), 1.16-1.05 (m, 3H; C-CH₂-CHMe₂), 0.86 (d, J = 6.5 Hz, 3H; C*-CH₃), 0.83 (d, J = 6.6 Hz, 6H; C(CH₃)₂).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ from TMS, ppm): 61.23 (1C; O-C), 40.03 (1C; Me₂CH-C), 39.32 (1C; O-CH₂-C), 37.44 (1C; O-C₂H₄-C*HMe-C), 29.57 (1C; C*), 28.03 (1C, Me₂C), 24.75 (Me₂CHCH₂-C), 22.66-22.76 (2C; Me), 19.70 (1C; Me(-C*)).

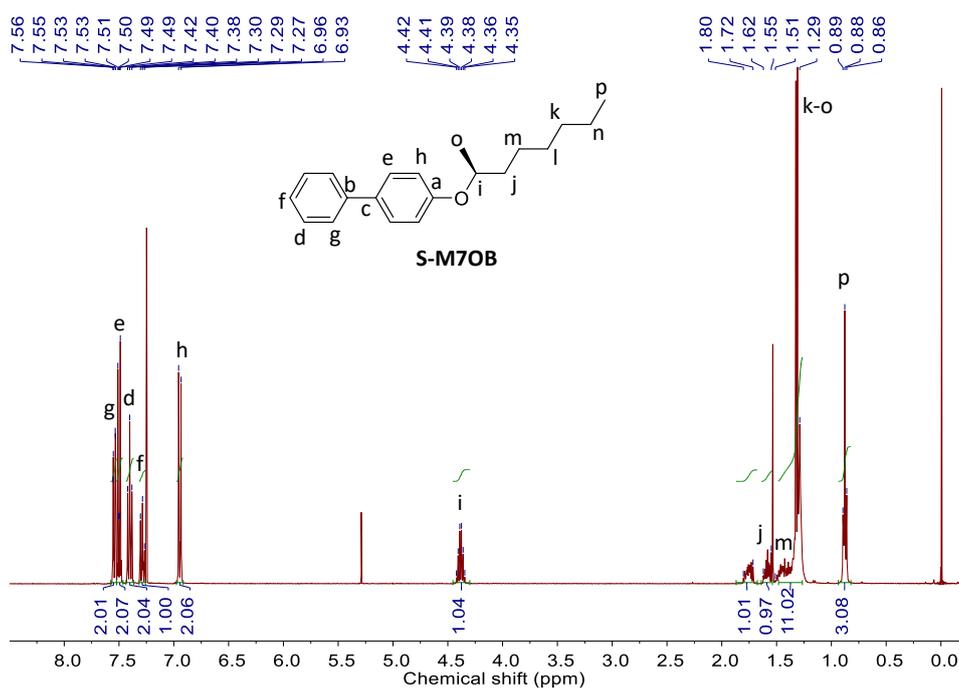


図 4.2-2 S-M7OB の ^1H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

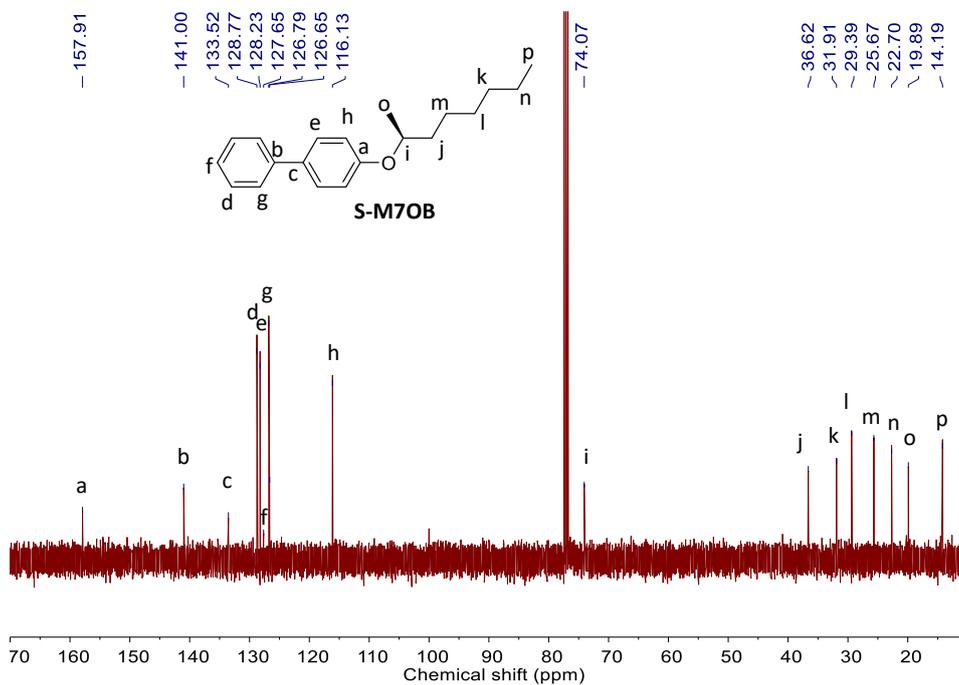


図 4.2-3 S-M7OB の ^{13}C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

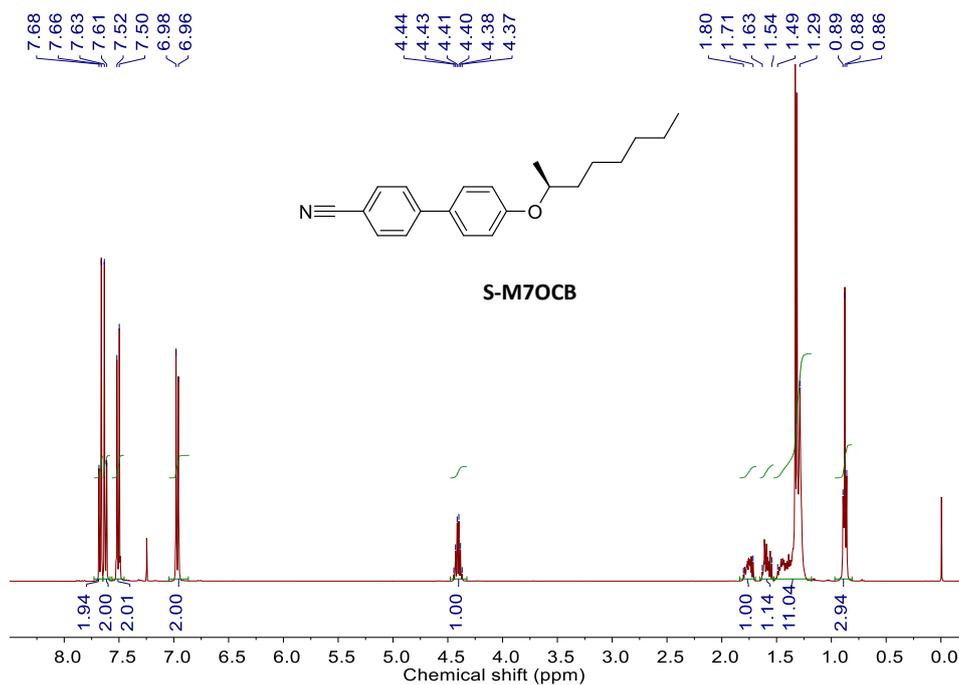


図 4.2-4 S-M7OCB の ^1H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

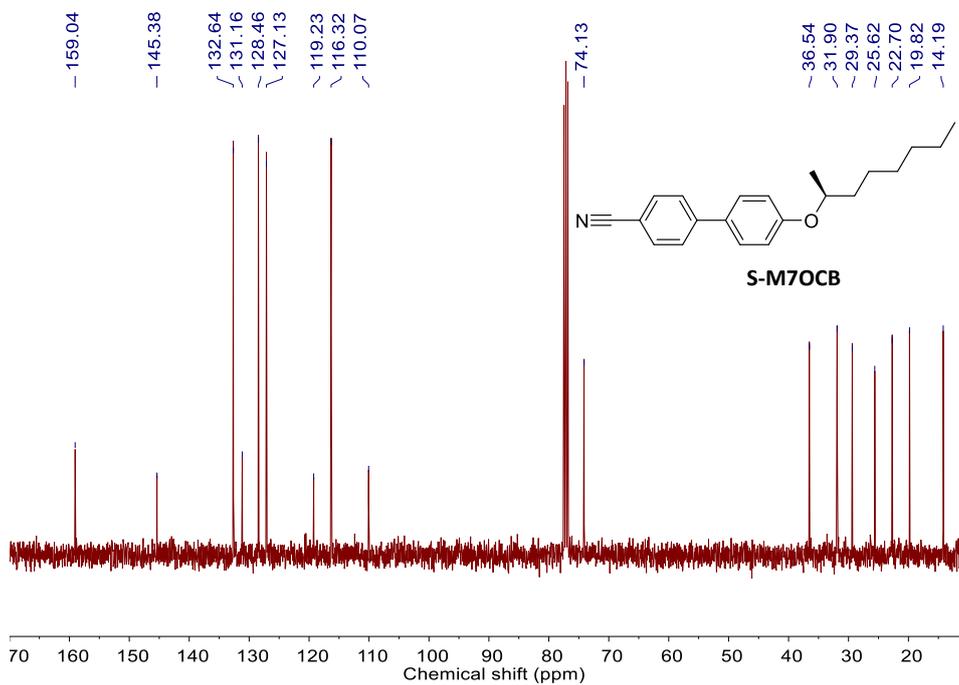


図 4.2-5 S-M7OCB の ^{13}C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

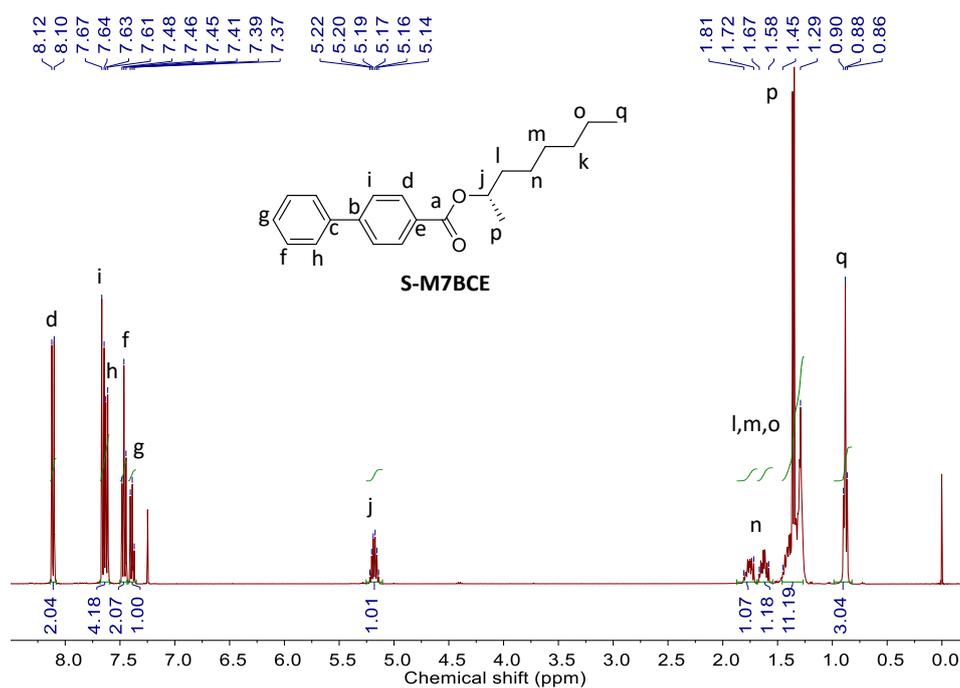


図 4.2-6 S-M7BCE の ^1H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

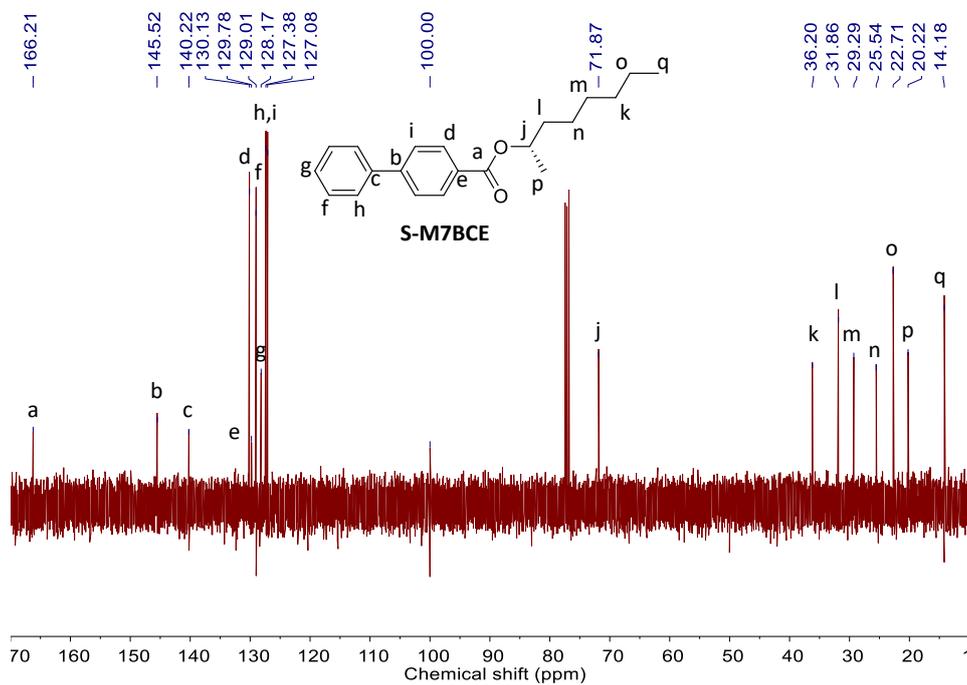


図 4.2-7 S-M7BCE の ^{13}C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

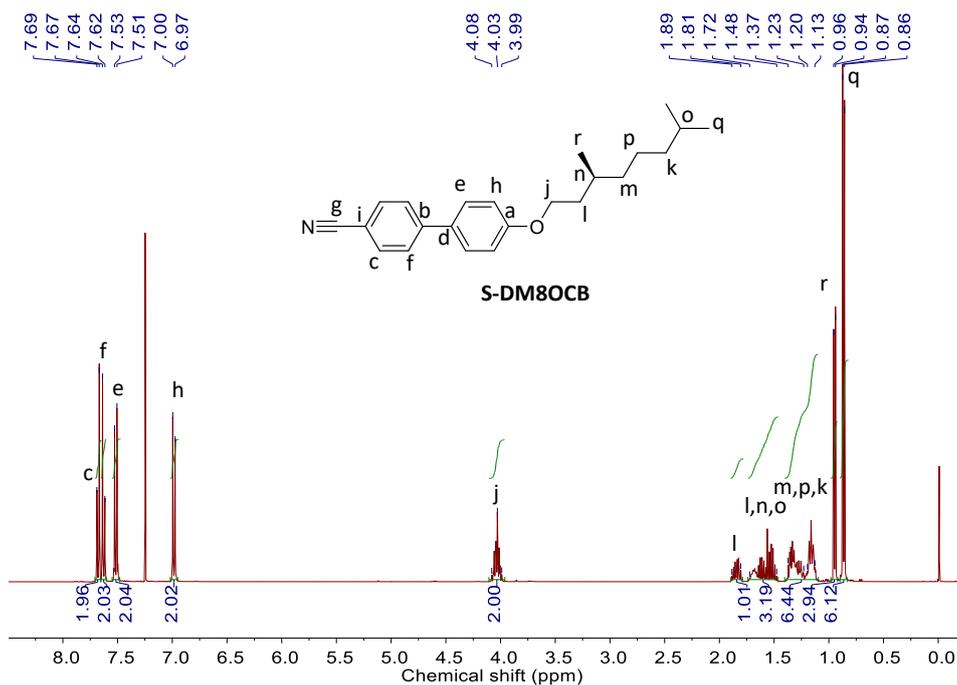


図 4.2-8 S-DM8OCB の ^1H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

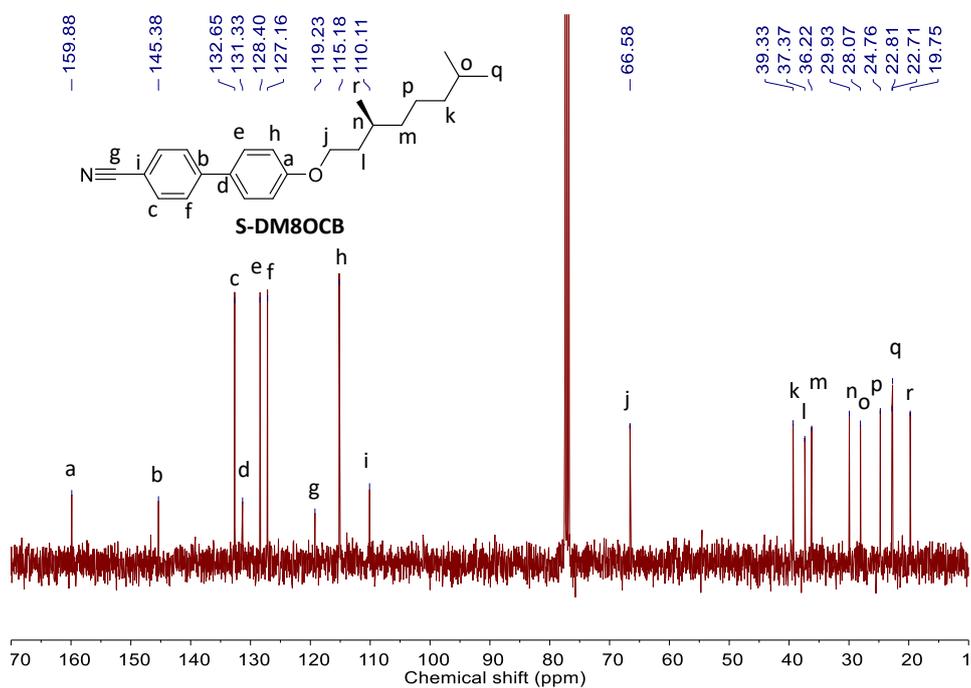


図 4.2-9 S-DM8OCB の ^{13}C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

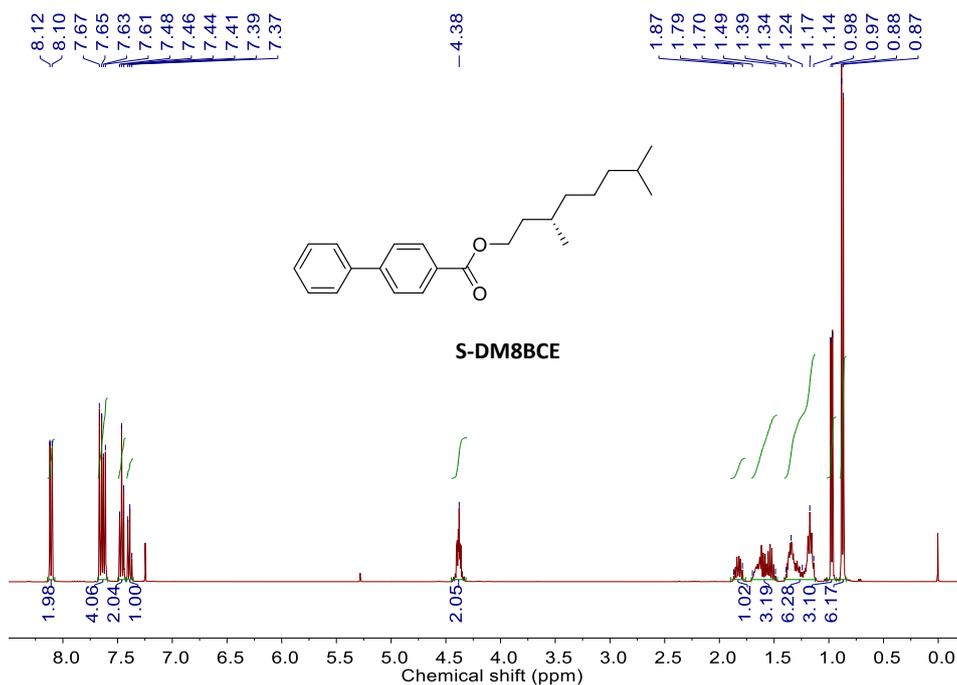


図 4.2-10 DM8BCE の ^1H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

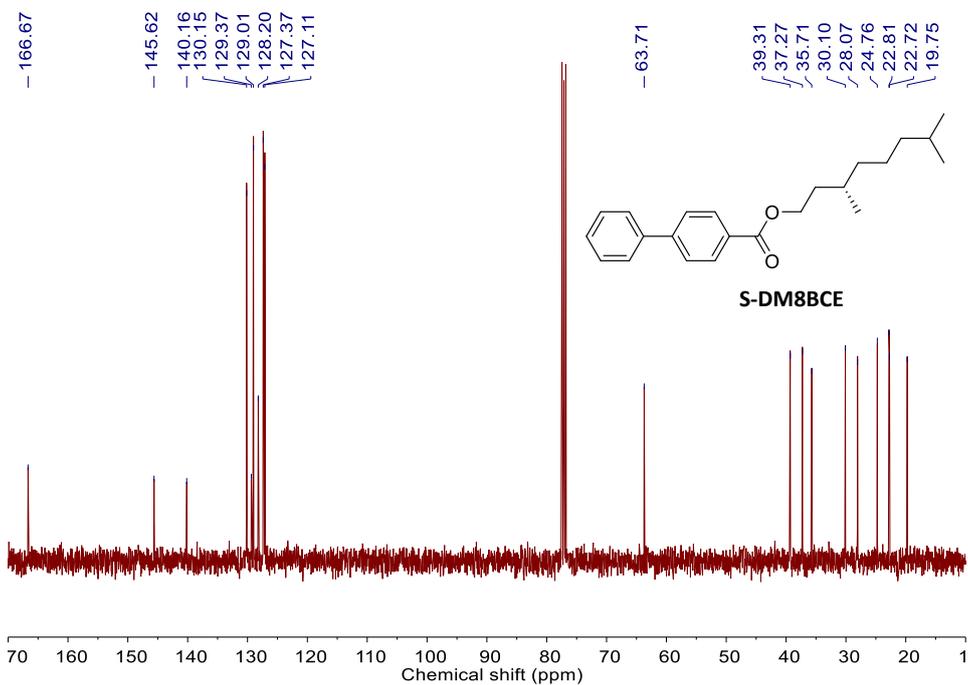


図 4.2-11 DM8BCE の ^{13}C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

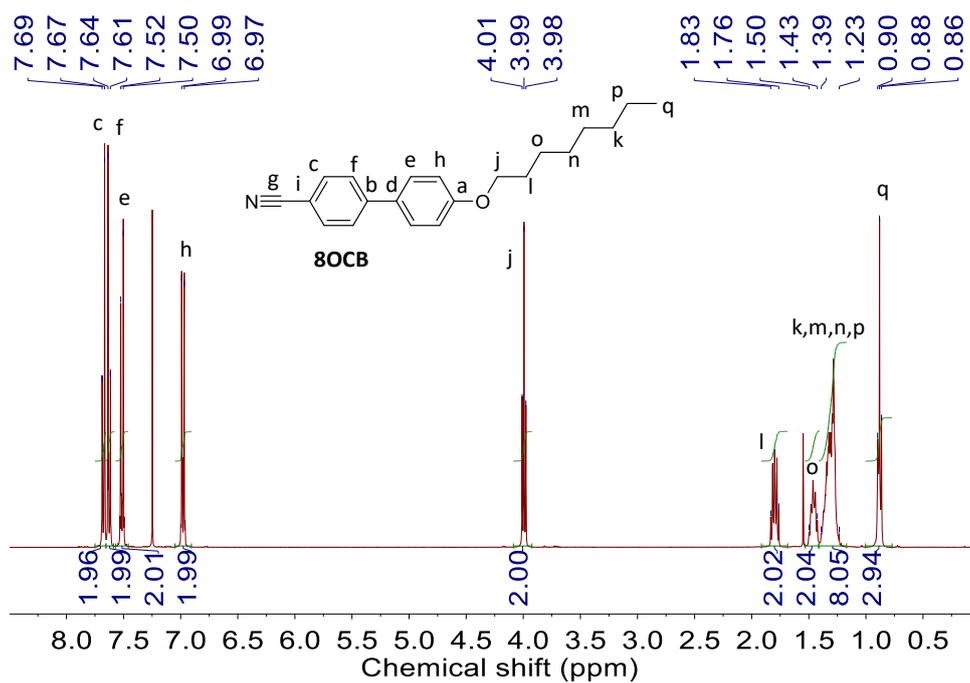


図 4.2-12 8OCB の ^1H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

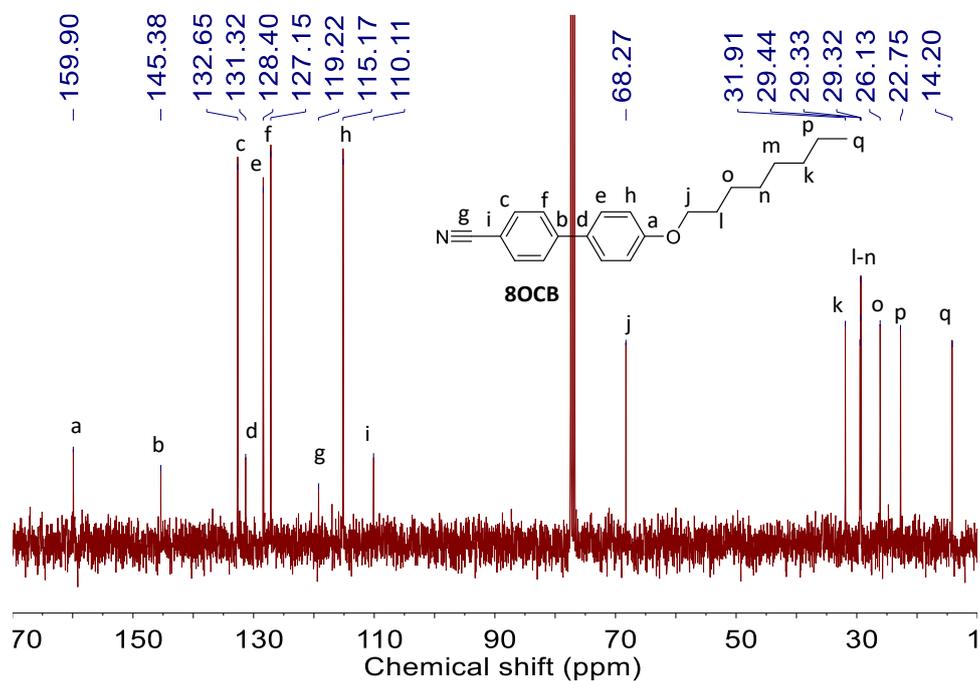


図 4.2-13 8OCB の ^{13}C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

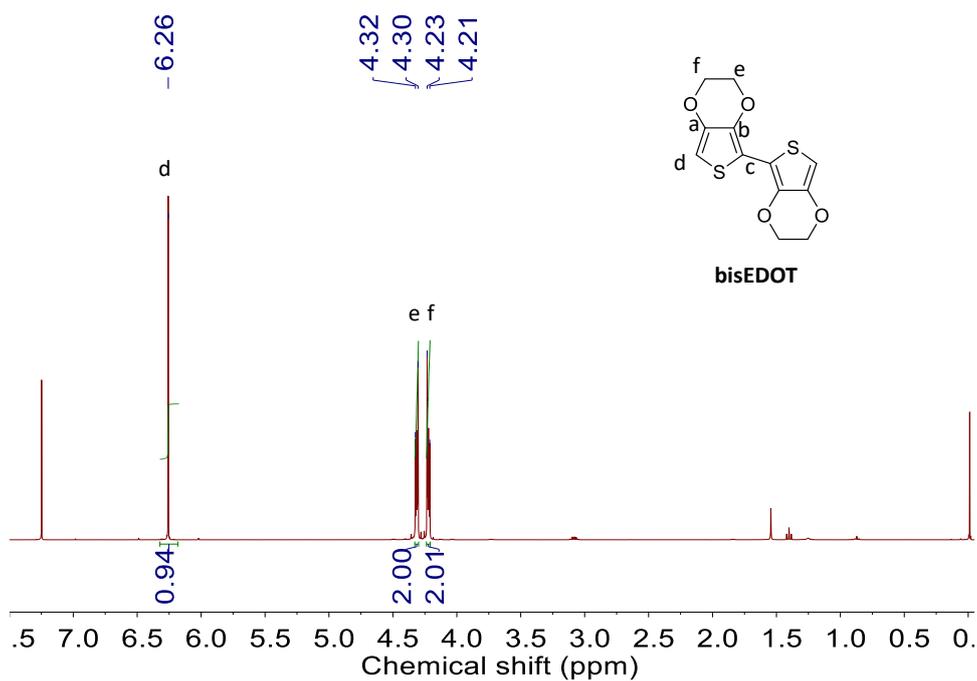


図 4.2-14 BisEDOT の ^1H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

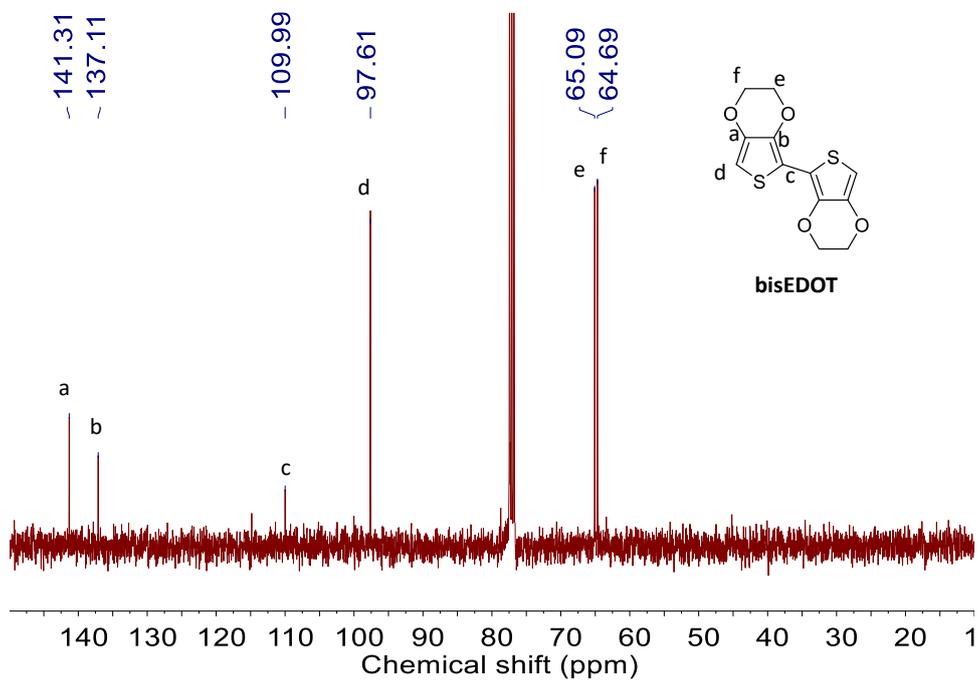


図 4.2-15 BisEDOT の ^{13}C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

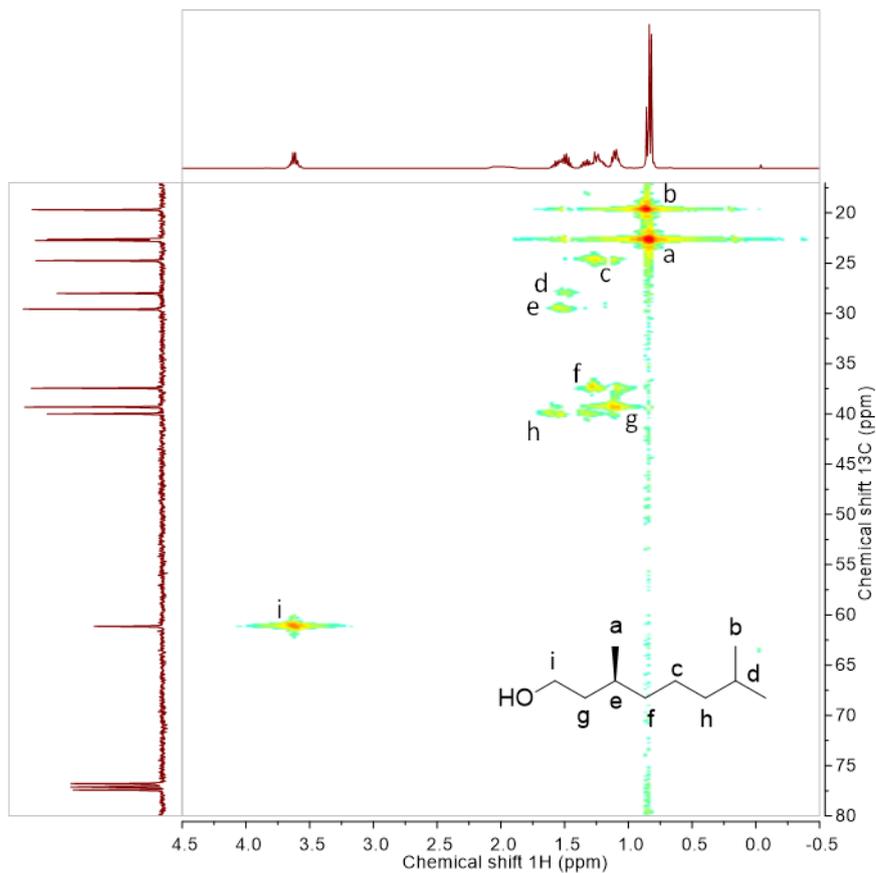


図 4.2-16 (S)-3,7-dimethyloctan-1-ol の HMQC スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl₃)

Indium-Tin Oxide (ITO) Glass:
 (10 Ω/cm², act as two electrode)
 in 0.20 mm thickness.

Direct Current (DC):
 A detected 3.0000 V, 5 min.

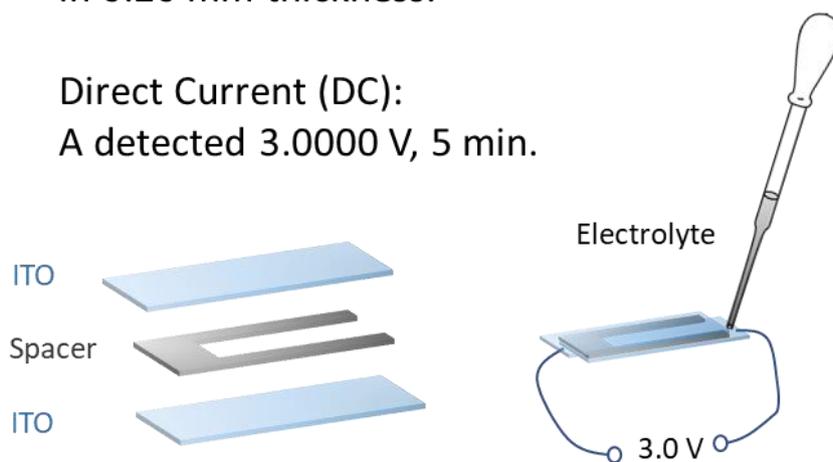


図 4.2-17 電解重合を行う装置

電解重合は図 4.2-17 に示した自作装置で行った。ITO ガラス、Tetrafluoroethylene スペーサーを用いてセルを作り、120°C で液晶の電解質を注入した。液晶の電解質の成分は表 4.2-1 に示した。重合は二つの ITO ガラスに 3.0000 V の直流電圧を加え、65°C の温度下で、5 min 放置した。最後、重合装置を分解し、陽極の ITO ガラスに残った液晶電解質はアセトンに洗浄され、綺麗なポリマーフィルムが ITO 表面に残った。

表 4.2-1 液晶電解質の成分

LC electrolyte solution	Chiral inducer (mg)	BisEDOT (mg)	TBAP (mg)	8OCB (mg)
S-M7OB- based LC	5.1 (5.96wt%, 6.42mol%)	5.0	0.5	75.0
S-M7OCB- based LC	8.3 (4.75wt%, 4.73mol%)	8.1	0.8	157.6
S-M7BC- based LC	5.0 (5.89wt%, 5.81mol%)	5.0	0.5	75.0
S-DM8OCB- based LC	5.5g (4.94wt%, 4.53mol%)	5.3	0.5	100.0
S-DM8BCE- based LC	10.1 (4.94wt%, 4.49mol%)	10.0	1.0	183.0

4.3 ポリマーCD スペクトルの測定、インデューサーUV-vis、CD スペクトルの測定

ポリマーが薄さと ITO ガラスの影響のため、吸収スペクトルの測定が難しい。CD スペクトルにおいては ITO からの影響はないと考えられる。高分子の非対称らせん状態合体と同じ、PolyEDOT は強い円二色性を示した。図 4.3-1 はポリマーフィルムの CD スペクトルを示した。500 nm 付近のピークは非対称な π - π^* 遷移から由来すると考えられる。

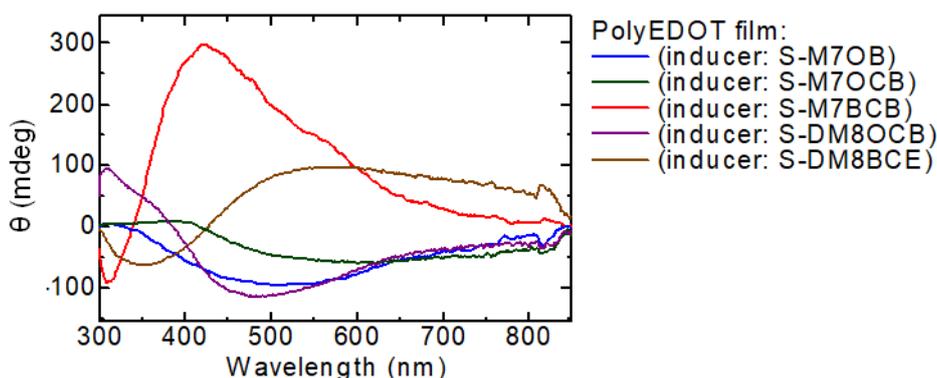


図 4.3-1 ポリマーフィルムの CD スペクトル

インデューサーの UV-vis、CD スペクトルはヘキサン溶液中のインデューサーの濃度が 3×10^{-5} M である条件で測定した。インデューサーの CD スペクトルは測定し難いため、ノイズレベルを抑えるためにパラメータは以下のように設定された。

装置の感度モード：Low (1000 mdeg)

スキャン速度：100 nm/min

レスポンス：4 s

積算回数：5

以上のパラメータを用いてインデューサーの CD スペクトルはピークの正負、位置、高さがよく判断できる。[4]

図 4.3-2 はインデューサーの UV-vis、CD スペクトルを示した。最大吸収ピークはそれぞれ 270 nm、300 nm のバンドに分布し、分子の π - π^* 遷移から由来すると考えられる。CD スペクトルのピークは最大吸収ピークの辺りに表している。このピークが分子の非対称な π - π^* 遷移から由来すると考えられる。

インデューサーの CD スペクトルにおけるピークの正負はインデューサーを用いて電解重合した PolyEDOT の CD スペクトルにおけるピークの正負と一致するため、PolyEDOT がインデューサーの円二色性を転写したと考えられる。

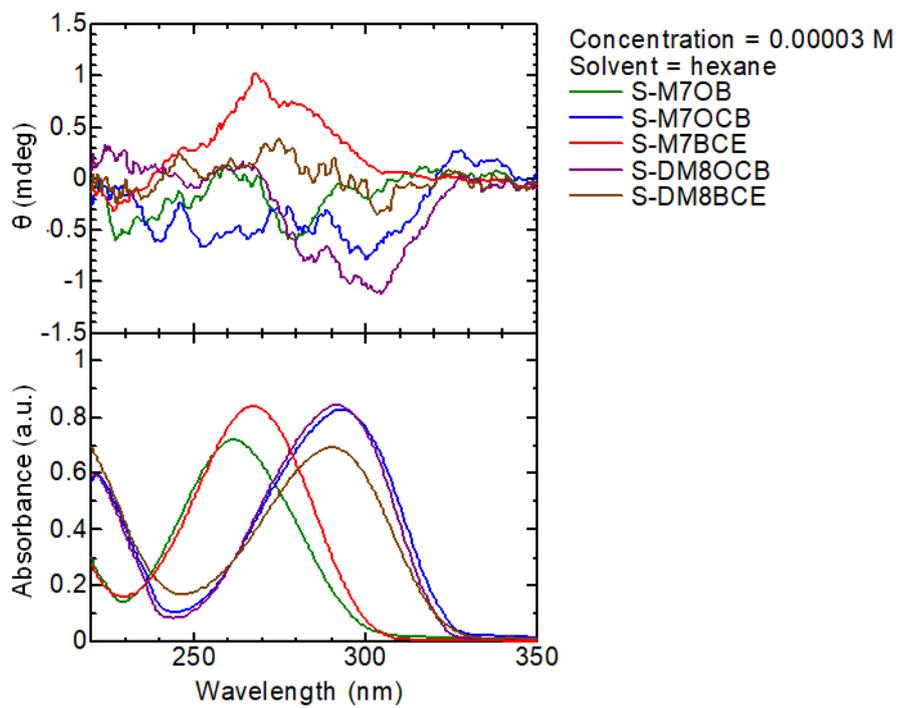


図 4.3-2 インデューサーの UV-vis (下)、CD スペクトル (上)

4.4 コレステリック相の確認、らせんピッチの確認

図 4.4-1 は 8OCB の示差走査熱量 (DSC) 分析結果を示した。8OCB の結晶相 (Crystal 相)、スメクチック相 (Sm 相)、ネマチック相 (N 相)、等方相 (Iso 相、液相、Liquid 相) の間の転移温度は表 4.4-1 に示した。

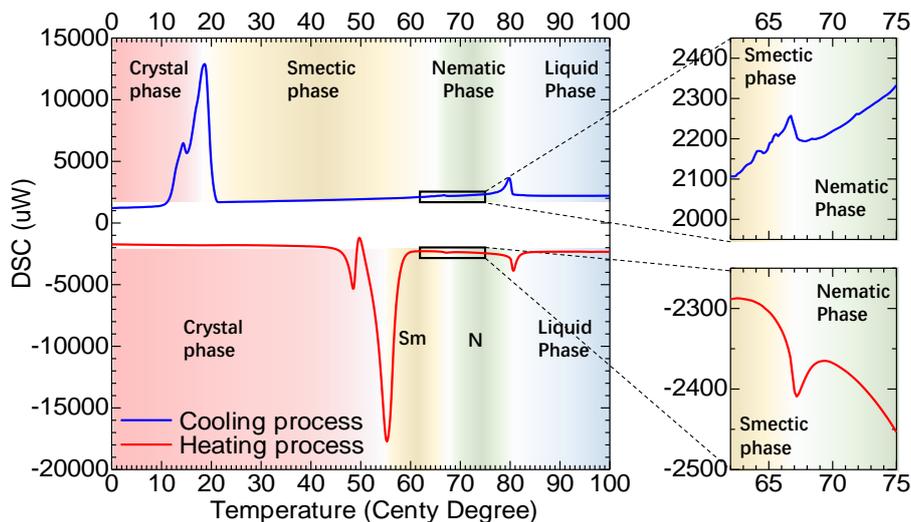


図 4.4-1 8OCB の示差走査熱量 (DSC) 分析

表 4.4-1 DSC 分析による 8OCB、液晶 (LC) 電解質の相転移温度

Sample and process	Solid-Smectic	Smectic-Nematic	Nematic-Isotropic
8COB, heating	47.01 °C	66.16 °C	79.99 °C
8COB, cooling	19.93 °C	67.84 °C	80.43 °C
LC electrolyte, heating	38.26 °C	58.05 °C	68.94 °C
LC electrolyte, cooling	9.86 °C	52.92 °C	69.43 °C

液晶電解質の相転移を検討するために S-DM8OCB が入った液晶電解質を例にした。S-DM8OCB は固体の結晶であるため、秤量が容易となる。図 4.4-2 は S-DM8OCB が入った液晶電解質の DSC 分析である。液晶電解質は冷却過程により、52.92 - 69.43 °C の温度範囲に N 相 (C 相) を示す。

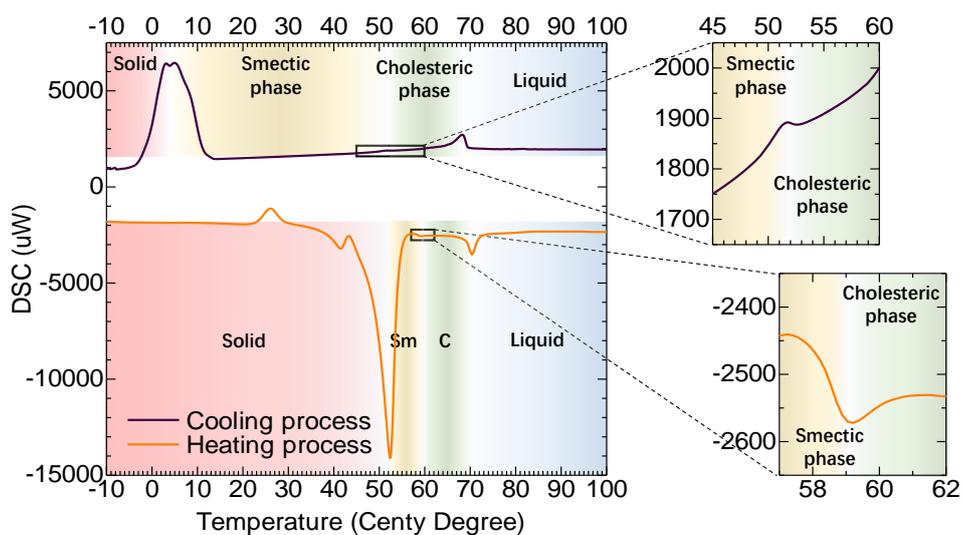


図 4.4-2 S-DM8OCB が入った液晶電解質の示差走査熱量 (DSC) 分析

図 4.4-3 は S-DM8OCB 入りの液晶電解質が Sm 相になった時の偏光顕微鏡 (POM) 写真を示した。この写真に Sm 相に対応するファンシェイプ模様が観察できる。図 4.4-4 は S-DM8OCB 入りの液晶電解質が N 相 (C 相) になった時の POM 写真を示した。この写真から指紋状模様が観察できるため、コレステリック相 (C 相) だと判断できる。

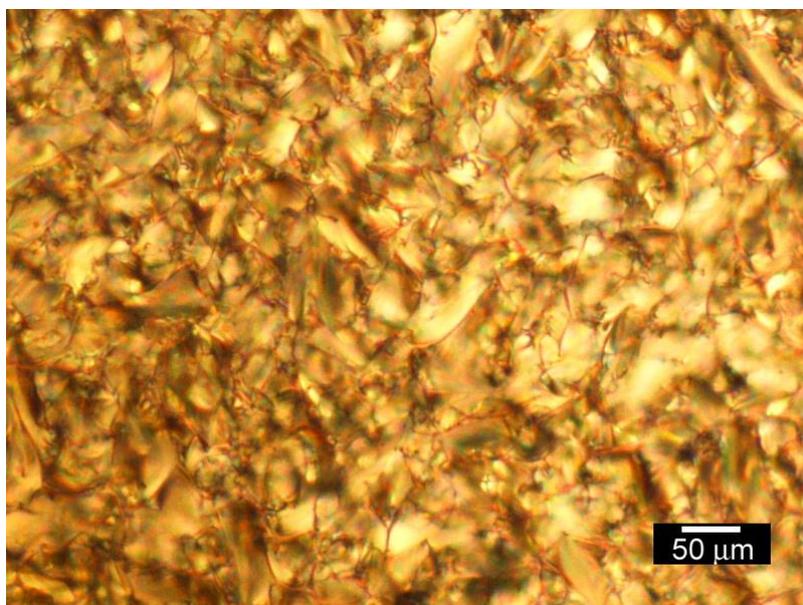


図 4.4-3 S-DM8OCB 入りの液晶電解質が Sm 相になった時の POM 写真

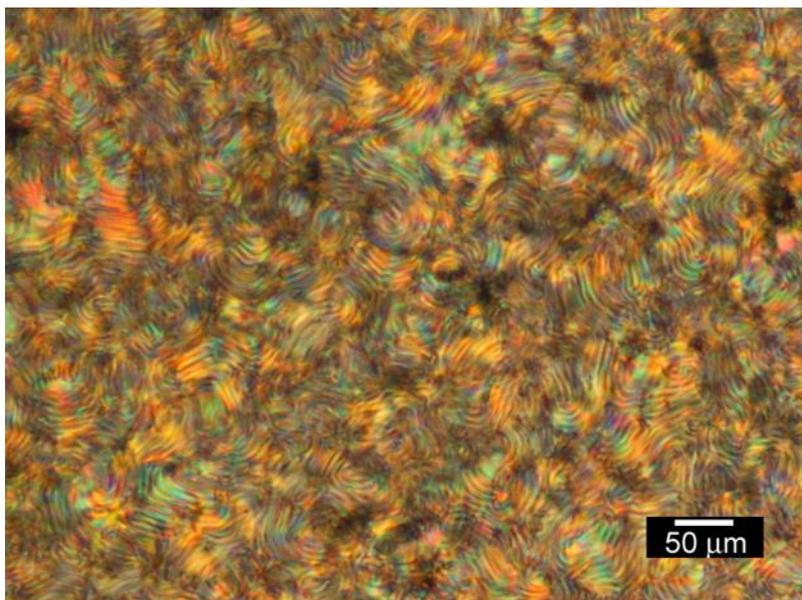


図 4.4-4 S-DM8OCB 入りの液晶電解質が N 相 (C 相) になった時の POM 写真

図 4.4-5 と図 4.4-6 は各インデューサーが入った液晶電解質で電解重合したポリマーフィルムの POM 写真を示した。これらの POM 写真は全部指紋状模様を示した。らせんピッチの距離は POM 写真により、任意の 5 つの場所で重複的な明暗明暗距離を測り、平均値を取ることで計算した。ポリマーフィルムのらせんピッチ距離が重合前の液晶電解質より一致するため、PolyEDOT はコレステリック液晶の指紋状模様を転写したことが確認できた。

図 4.4-7 と図 4.4-6 は拡大した S-M7OCB、S-DM8BCE 入りの液晶電解質で電解重合したポリマーフィルムの POM 写真を示した。これらの POM 写真にシュリーレン模様が観察できるため、Sm 相 (TGBA* 相) ではないことが確認できる[3]。

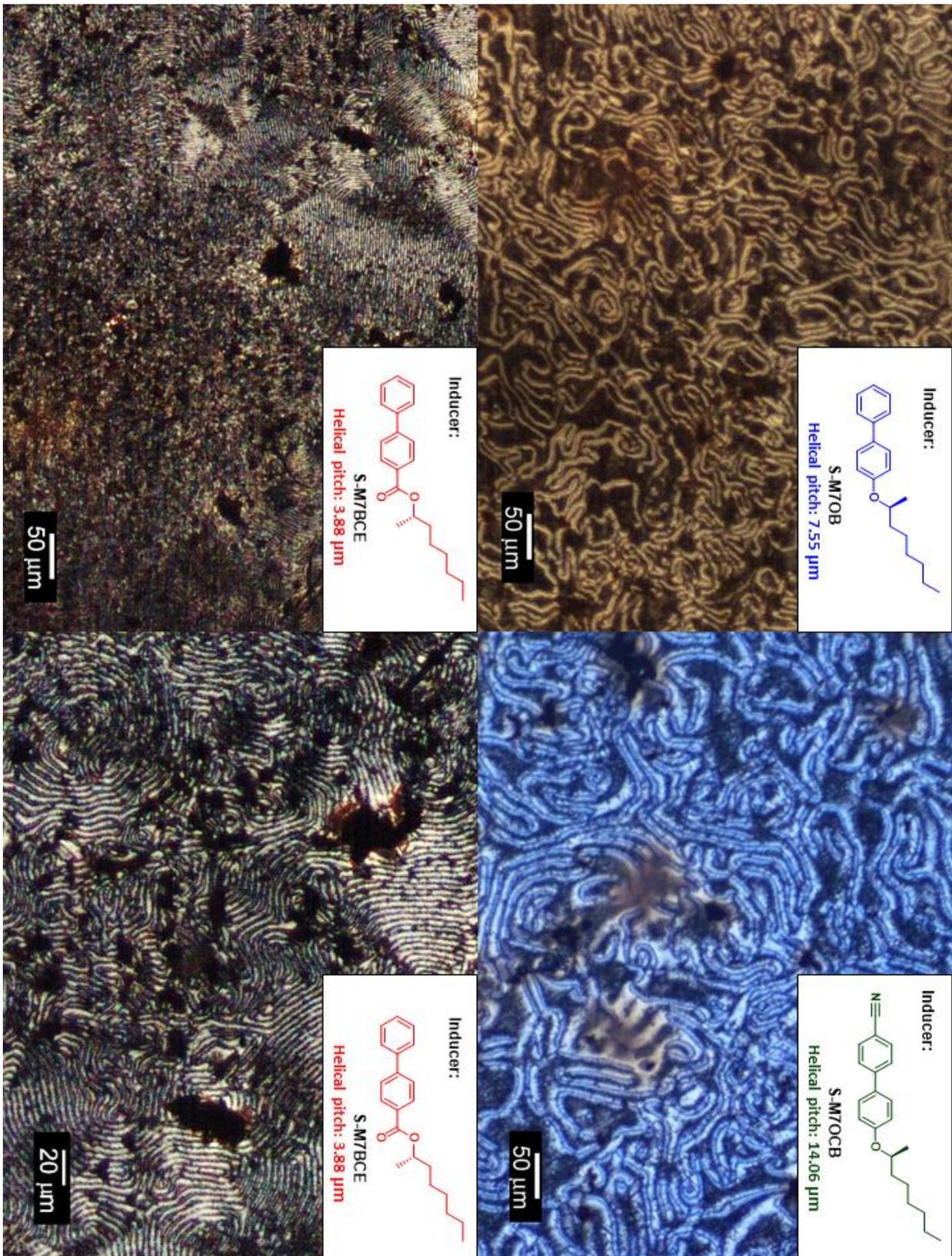


図 4.4-5 S-M7OB、S-M7OCB、S-M7BCE 入りの液晶電解質で電解重合したポリマーフィルムの POM 写真とらせんピッチ距離の測り（任意の 5 つの場所で重複的な明暗明暗距離の平均値）

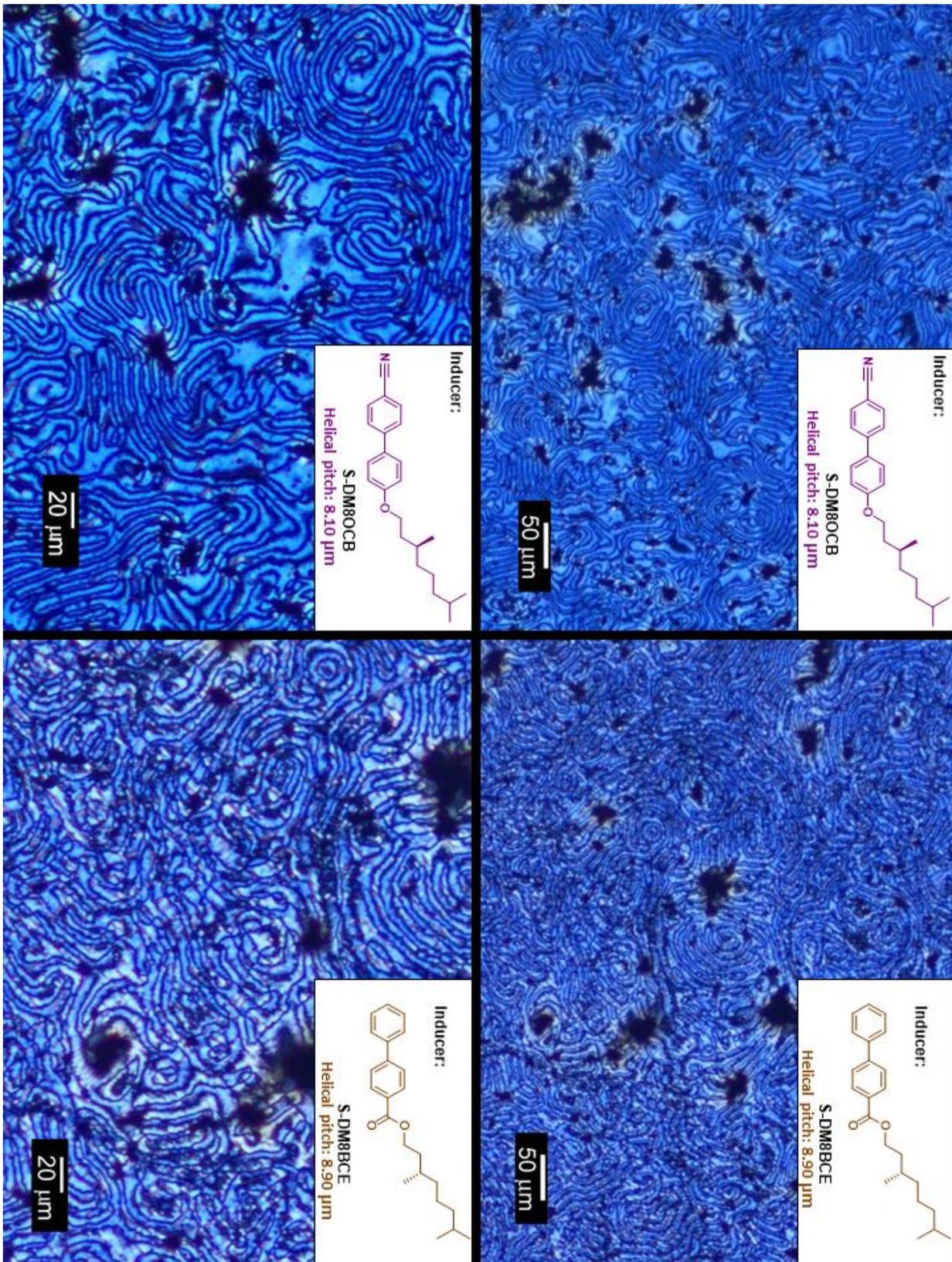


図 4.4-6 S-DM8OCB、S-DM8BCE 入りの液晶電解質で電解重合したポリマーフィルムの POM 写真とらせんピッチ距離の測り（任意の 5 つの場所で重複的な明暗明暗距離の平均値）

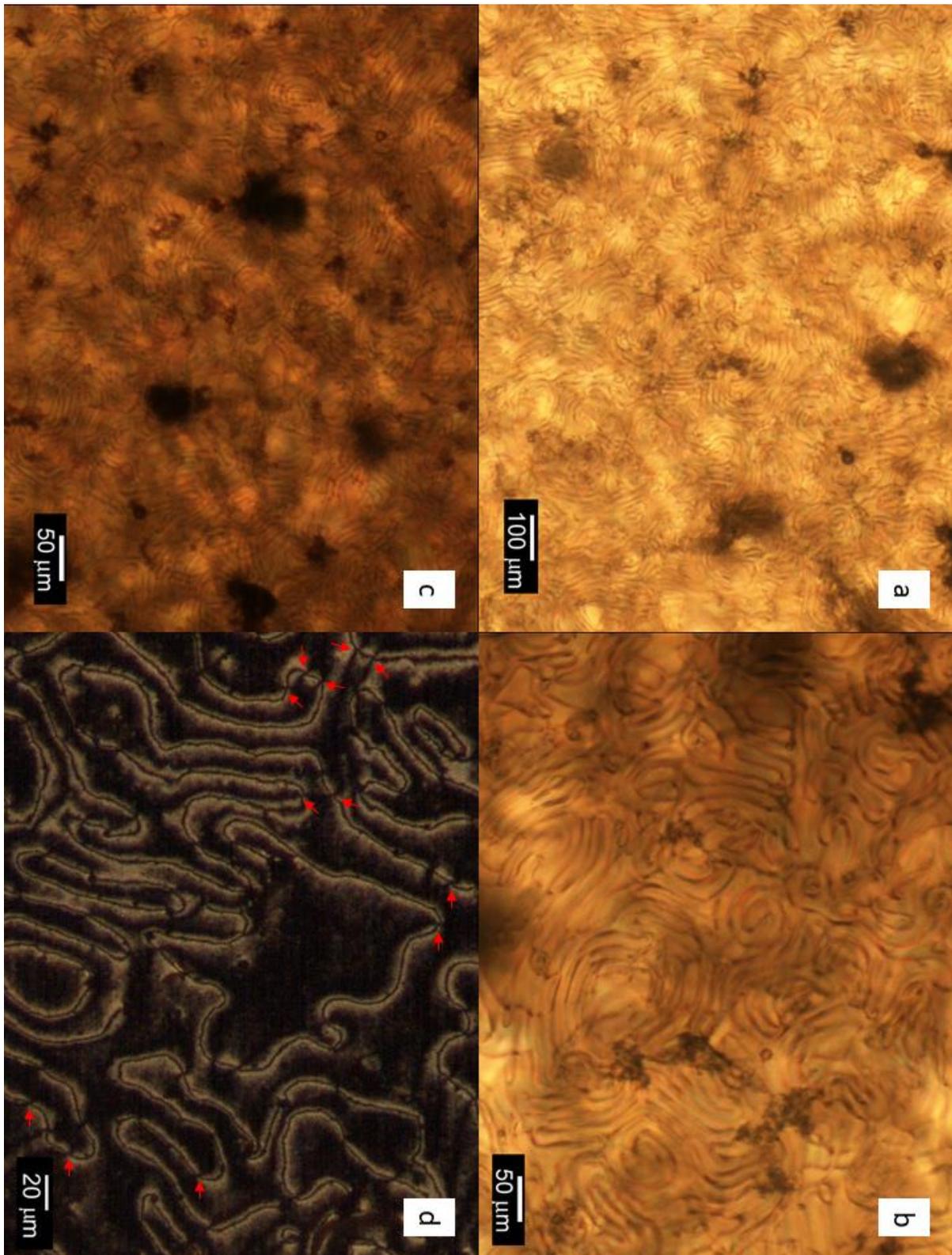


図 4.4-7 S-M7OB 入りの液晶電解質、電解重合したポリマーフィルムの POM 写真の拡大図 (a) 重合前 (b) 重合前の拡大図 (c) 重合中 (d) ポリマーフィルムの拡大図；赤の矢印はシュリーレン模様を指している。

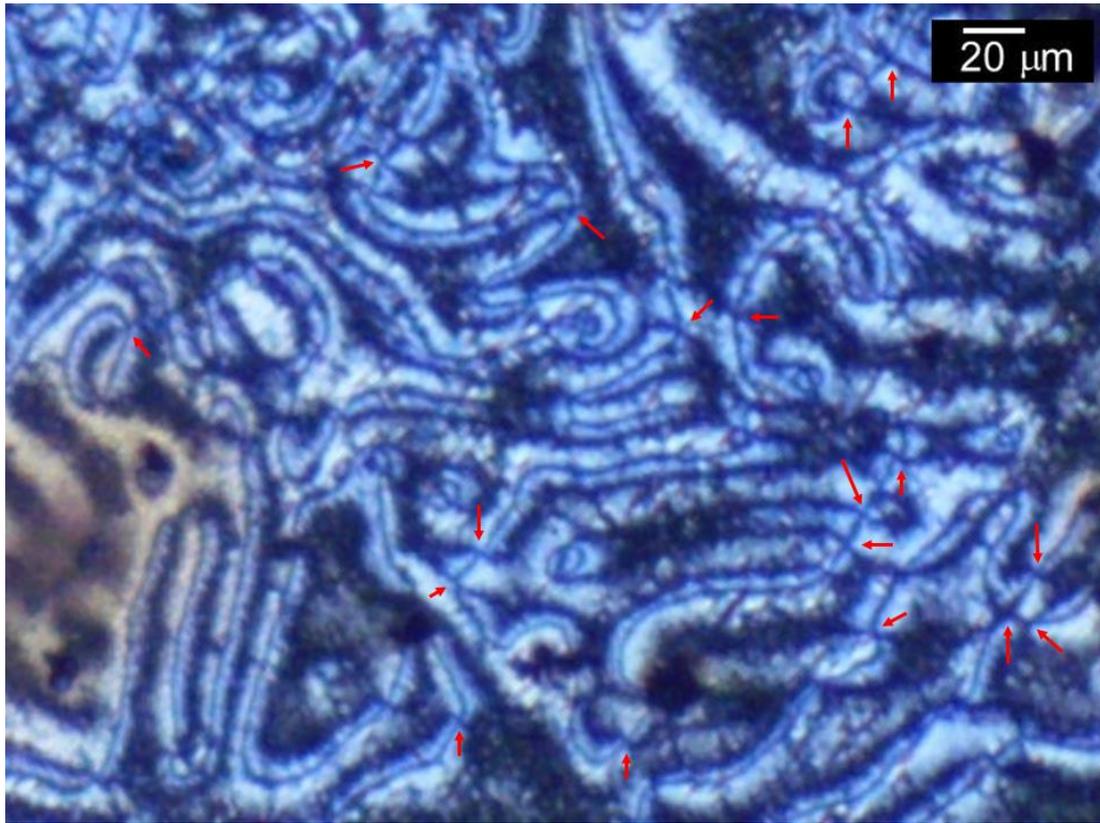


図 4.4-8 拡大した S-DM8BCE 入りの液晶電解質で電解重合したポリマーフィルムの POM 写真；赤の矢印はシュリーレン模様を指している。

4.5 インデューサー最安定構造の計算、UV-vis、ECD スペクトルの予測

5種類のインデューサーの最安定構造 (Conformation) はTD-DFT 計算により決定された。計算は高い精度 (++) で行い、6-311G (第一章、1.5、図 1.5-5) で原子の軌道を表示し、p 軌道、d 軌道の分極を考え、Heptane の溶媒効果 (Gaussian 09 にヘキサンの選択肢がない。) を含め、B3LYP 関数で行った。S-M7OB、S-M7OCB、S-M7BCE について、二番目安定な構造 (Conformation 2) が最安定構造 (Conformation 1) と比べ、エネルギーの差が小さいため、二番目安定な構造も計算された。S-M7OCB の最安定構造を計算する場合、エラーが出現したため、最も最安定構造に近づく構造 (Conformation 0) を最安定構造だと考えた。図 4.5-1 から図 4.5-5 までは各分子の最安定構造を示した。

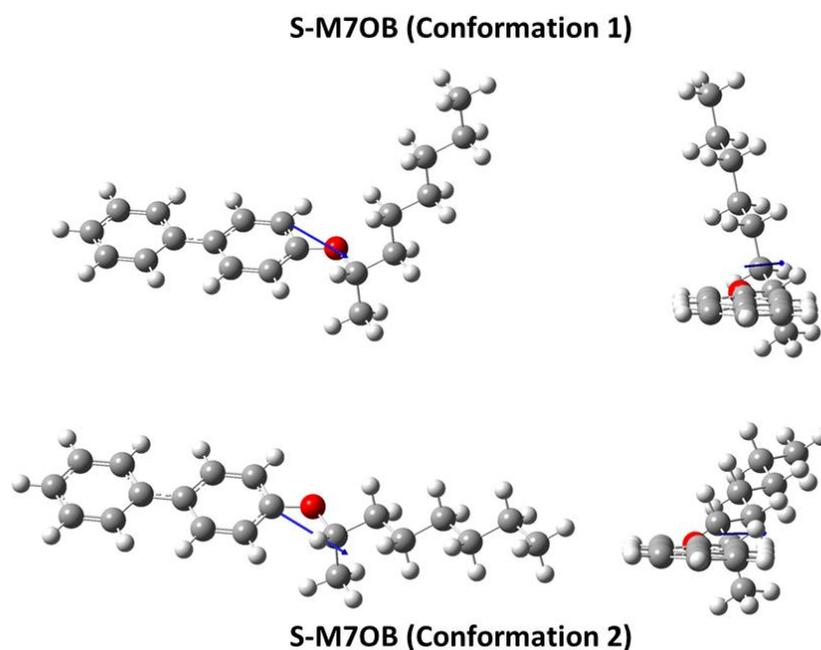


図 4.4-1 S-M7OB の分子モデル；青色矢印：双極子モーメント

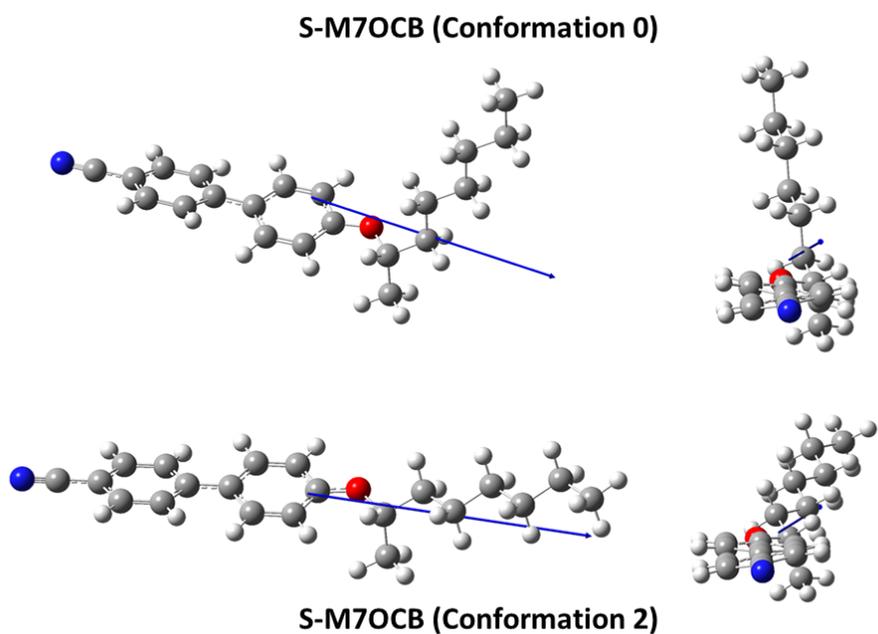


図 4.4-2 S-M7OCB の分子モデル；青色矢印：双極子モーメント

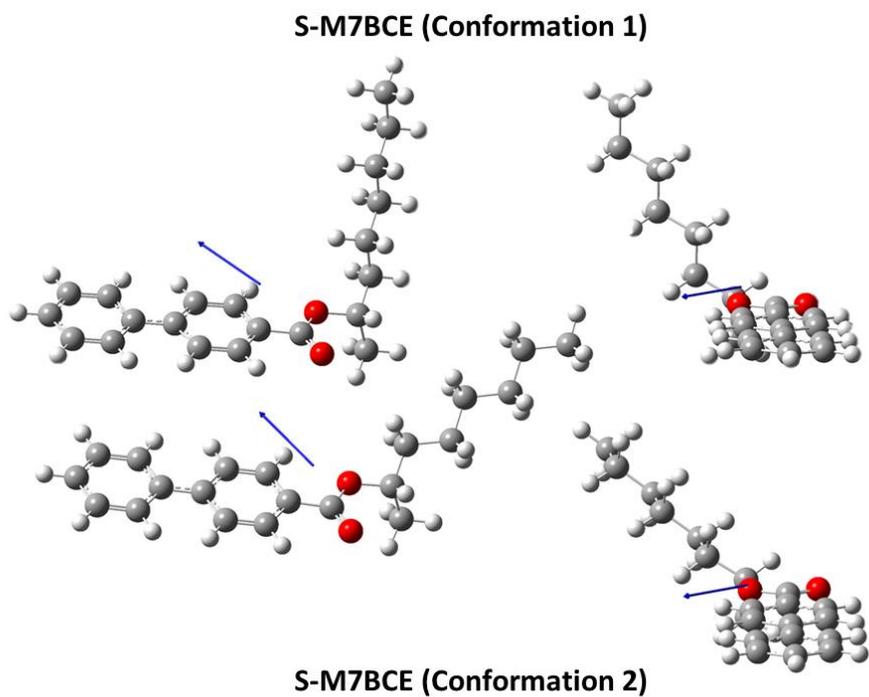


図 4.4-3 S-M7BCE の分子モデル；青色矢印：双極子モーメント

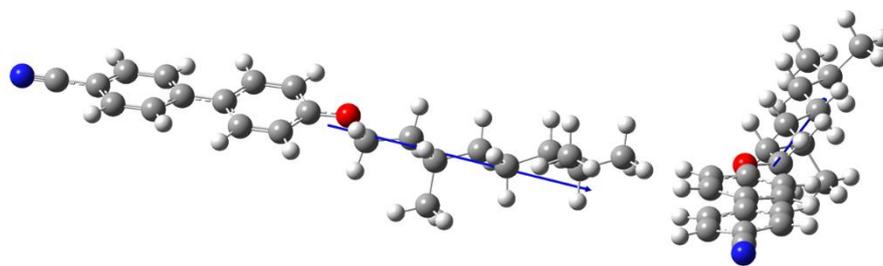


図 4.4-4 S-DM8OCB の分子モデル；青色矢印：双極子モーメント

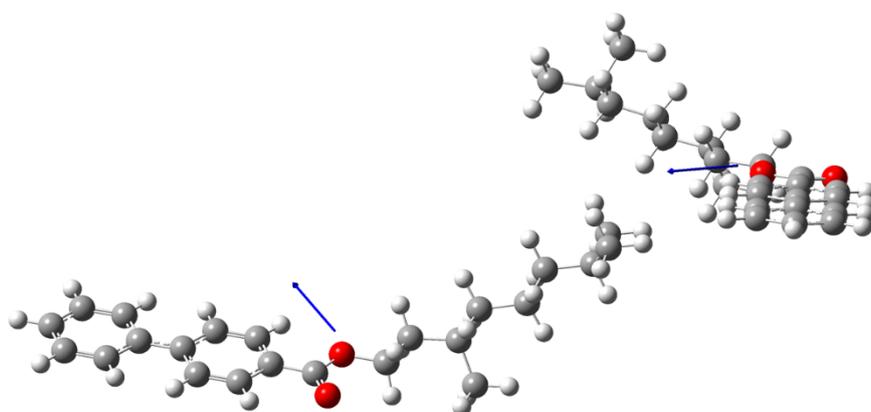


図 4.4-5 S-DM8BCE の分子モデル；青色矢印：双極子モーメント

原子座標、総エネルギー、計算時間、双極子モーメントの結果は以下のように示した。

S-M7OB (conformation 1):

Job cpu time: 3 days 23 hours 24 minutes 4.0 seconds.

Total energy: -853.1119 a. u. (Lower)

Dipole moment: 5.3363 Debye (4.8371, 2.2033, -0.4739)

C	-2.7494	-2.39084	0.36541
C	-3.81929	-1.31867	0.55069
H	-2.84486	-2.85968	-0.61683
H	-4.78282	-1.83044	0.6612
H	-3.63383	-0.79814	1.49835
C	-3.90889	-0.30623	-0.59628
H	-4.11413	-0.84044	-1.53277
H	-2.9366	0.18081	-0.72603
C	-4.98811	0.75886	-0.37287
H	-4.77374	1.30015	0.55793
H	-5.95821	0.26728	-0.22147
C	-5.10807	1.76361	-1.5244
H	-5.33054	1.22379	-2.45412
H	-4.13754	2.25189	-1.68216
C	-6.17986	2.83515	-1.29583
H	-5.95456	3.37841	-0.36988
H	-7.14861	2.34687	-1.13353
C	-6.299	3.83038	-2.45405
H	-6.55909	3.32122	-3.38761
H	-7.07046	4.58084	-2.25937
H	-5.35494	4.35951	-2.61921
C	-2.78034	-3.46406	1.44979
H	-1.98441	-4.19415	1.2937
H	-2.65957	-3.01505	2.43979
H	-3.73722	-3.99305	1.42453
O	-1.48568	-1.72243	0.3993
C	-0.53584	-2.45766	-0.37668
C	0.81943	-2.04762	-0.53901
C	-0.95939	-3.6606	-1.01304
C	1.69425	-2.78976	-1.28986
H	1.15373	-1.13844	-0.05814
C	-0.09027	-4.40811	-1.76268
H	-1.98936	-3.96961	-0.8886
C	1.29006	-4.01479	-1.94531
H	2.71325	-2.43987	-1.38152
H	-0.46044	-5.3115	-2.22728
C	2.19865	-4.78864	-2.72458
C	1.80274	-6.02745	-3.35799
C	3.5721	-4.3823	-2.92842

C	2.68912	-6.76764	-4.10658
H	0.79107	-6.38958	-3.24333
C	4.44119	-5.13791	-3.68205
H	3.93174	-3.46451	-2.48575
C	4.01885	-6.33921	-4.28243
H	2.35887	-7.69232	-4.56601
H	5.46357	-4.80288	-3.81541
H	4.70988	-6.92792	-4.87414

S-M7OB (conformation 2):

Job cpu time: 2 days 11 hours 6 minutes 8.0 seconds.

Total energy: -853.1108 a. u. (Higher)

Dipole moment: 5.5616 Debye (5.4886, 0.2912, 0.8496)

C	1.78193	2.09723	-0.16743
C	3.24954	1.77489	0.10415
H	1.30392	1.22685	-0.62969
H	3.75693	2.71782	0.33825
H	3.30548	1.15545	1.00684
C	3.96237	1.07995	-1.06031
H	3.90548	1.71964	-1.95057
H	3.43005	0.1559	-1.30898
C	5.43139	0.75755	-0.76334
H	5.48786	0.11094	0.12178
H	5.96226	1.68182	-0.50007
C	6.15145	0.0775	-1.93285
H	6.09881	0.72671	-2.81664
H	5.61682	-0.84317	-2.20024
C	7.61864	-0.25849	-1.64193
H	7.67148	-0.91129	-0.76209
H	8.1526	0.66067	-1.37121
C	8.32881	-0.93221	-2.81972
H	8.3231	-0.28846	-3.7051
H	9.37157	-1.15924	-2.58085
H	7.83786	-1.872	-3.09174
C	1.58969	3.33514	-1.03997
H	0.53203	3.57474	-1.16596
H	2.08766	4.19815	-0.59101
H	2.02107	3.16175	-2.02942
O	1.16962	2.31466	1.13126
C	-0.15418	2.14476	1.33444
C	-0.60581	2.44798	2.64977
C	-1.08862	1.70088	0.3734
C	-1.92034	2.29299	2.99439
H	0.12289	2.8026	3.36913

C	-2.41589	1.54314	0.71011
H	-0.77779	1.48245	-0.63962
C	-2.90902	1.81449	2.05211
H	-2.21681	2.53474	4.00542
H	-3.10044	1.2119	-0.05707
C	-4.27039	1.62083	2.408
C	-5.24376	1.12636	1.44951
C	-4.77148	1.90677	3.73367
C	-6.56504	0.94851	1.80183
H	-4.93837	0.88342	0.44116
C	-6.09562	1.72219	4.05899
H	-4.09972	2.27709	4.497
C	-7.01908	1.24027	3.10149
H	-7.26602	0.57582	1.06205
H	-6.43448	1.94923	5.06409
H	-8.06039	1.09807	3.36556

S-M7OCB (conformation 0, Checkpoint file before error):

Error termination in NtrErr: NtrErr Called from FileIO

Total energy: -945.3955 a. u. (Lower)

Dipole moment: 9.1866 Debye (8.6454, 3.0848, -0.3678)

C	1.78193	2.09723	-0.16743
C	3.24954	1.77489	0.10415
H	1.53484	1.8034	-1.19327
H	3.85542	2.48531	-0.46993
H	3.45551	1.97011	1.16299
C	3.65186	0.34181	-0.25842
H	3.44892	0.16938	-1.32336
H	3.01981	-0.36091	0.29455
C	5.12623	0.03691	0.03039
H	5.32722	0.20107	1.09687
H	5.75998	0.75028	-0.51264
C	5.5355	-1.39092	-0.34715
H	5.3387	-1.55313	-1.41499
H	4.89743	-2.10395	0.19083
C	7.00592	-1.70902	-0.05245
H	7.20184	-1.55208	1.01529
H	7.64393	-0.99456	-0.58699
C	7.40419	-3.13633	-0.43921
H	7.25245	-3.31271	-1.50889
H	8.45683	-3.33187	-0.21638
H	6.80649	-3.87439	0.10507
C	1.43647	3.56641	0.06252
H	0.37037	3.75322	-0.08053

H	1.70581	3.86612	1.07836
H	1.99066	4.19211	-0.64215
O	1.0116	1.26602	0.74057
C	-0.26578	0.91599	0.47905
C	-0.89813	0.14208	1.49257
C	-0.99246	1.24643	-0.68565
C	-2.1836	-0.29955	1.33994
H	-0.33011	-0.08801	2.38624
C	-2.28901	0.80781	-0.84831
H	-0.54451	1.85042	-1.46353
C	-2.95819	-0.01	0.15229
H	-2.62198	-0.88515	2.13583
H	-2.81383	1.09145	-1.74886
C	-4.28279	-0.48938	-0.02965
C	-5.03765	-0.19806	-1.23628
C	-4.96097	-1.28586	0.96832
C	-6.32594	-0.6614	-1.40107
H	-4.5906	0.38537	-2.02927
C	-6.24801	-1.73446	0.77979
H	-4.45599	-1.54073	1.89088
C	-6.9568	-1.43197	-0.40679
H	-6.8613	-0.42712	-2.31543
H	-6.72421	-2.32862	1.55232
C	-8.39718	-1.93891	-0.60656
N	-9.48215	-2.32075	-0.75704

S-M7OCB (conformation 2):

Job cpu time: 3 days 1 hours 14 minutes 22.0 seconds

Total energy: -945.3944 a. u. (Higher)

Dipole moment: 16.5913 Debye (-16.4446, 1.4262, 1.6773)

C	-2.44798	0.2939	0.7393
C	-3.7271	0.6955	0.00676
H	-2.18967	-0.73523	0.47205
H	-3.9607	1.73654	0.25562
H	-3.5206	0.66526	-1.06809
C	-4.92869	-0.20477	0.31988
H	-5.18196	-0.13931	1.38386
H	-4.66076	-1.25188	0.12916
C	-6.16706	0.15709	-0.50983
H	-5.92012	0.08797	-1.5766
H	-6.43183	1.20591	-0.32493
C	-7.37938	-0.73159	-0.21179
H	-7.62655	-0.66285	0.85562
H	-7.11341	-1.78071	-0.39575

C	-8.61908	-0.37449	-1.03995
H	-8.37148	-0.44112	-2.10627
H	-8.88662	0.6729	-0.85467
C	-9.82473	-1.26965	-0.73943
H	-10.11853	-1.19743	0.31258
H	-10.69055	-0.98971	-1.34578
H	-9.59886	-2.32022	-0.94813
C	-2.5124	0.45534	2.25507
H	-1.54978	0.23526	2.7207
H	-2.79779	1.47744	2.51583
H	-3.25339	-0.22901	2.67413
O	-1.40941	1.17163	0.20691
C	-0.11683	0.81698	0.18337
C	0.76806	1.77787	-0.37277
C	0.41056	-0.4092	0.65012
C	2.11321	1.52517	-0.46447
H	0.34772	2.70981	-0.73118
C	1.76331	-0.65726	0.56072
H	-0.23314	-1.15798	1.09067
C	2.68537	0.29124	-0.00374
H	2.74819	2.27502	-0.91531
H	2.13451	-1.59501	0.94965
C	4.10047	0.01784	-0.10098
C	4.63332	-1.29146	0.15755
C	5.04523	1.03898	-0.45165
C	5.97696	-1.55851	0.06434
H	3.96966	-2.1094	0.40662
C	6.39215	0.7858	-0.53328
H	4.70746	2.05095	-0.63501
C	6.90194	-0.5268	-0.28107
H	6.3469	-2.55967	0.24968
H	7.08161	1.58141	-0.78771
C	8.2799	-0.79522	-0.37094
N	9.42307	-1.01751	-0.44648

S-M7BCE (conformation 1):

Job cpu time: 3 days 22 hours 16 minutes 48.0 seconds

Total energy: -966.5088 a. u. (Lower)

Dipole moment: 5.7819 Debye (3.9548, 3.6777, 2.0651)

C	4.44563	3.78927	4.95825
C	3.94764	3.18405	3.83343
C	2.6046	3.41155	3.41381
C	1.79234	4.28812	4.19053
C	2.28326	4.89585	5.31564

C	3.64104	4.67989	5.76646
H	5.46992	3.58485	5.23776
H	4.57398	2.52212	3.25107
H	0.7735	4.46144	3.86843
H	1.6282	5.55237	5.87134
C	2.02561	2.78822	2.22507
O	0.87517	2.96844	1.83671
O	2.9082	1.96748	1.58582
C	2.45379	1.28599	0.38225
C	3.3571	0.06245	0.23396
H	1.42085	0.97421	0.55361
H	3.09602	-0.46328	-0.69243
H	4.38521	0.42058	0.1127
C	4.15567	5.30562	6.93907
C	3.35101	6.19269	7.7505
C	5.51382	5.09099	7.38887
C	3.85846	6.79138	8.88094
H	2.32713	6.39528	7.47054
C	6.00048	5.70071	8.52267
H	6.16786	4.43845	6.82851
C	5.18644	6.55832	9.28684
H	3.22745	7.45084	9.46582
H	7.02352	5.51746	8.83102
H	5.57788	7.034	10.17831
C	3.29743	-0.90912	1.41964
H	2.29145	-1.33461	1.50711
H	3.4813	-0.35925	2.3516
C	4.31342	-2.05177	1.30059
H	5.32409	-1.62953	1.23243
H	4.14399	-2.58938	0.35864
C	4.258	-3.04525	2.46623
H	3.25011	-3.47605	2.52845
H	4.41704	-2.50672	3.40966
C	5.28399	-4.17901	2.35536
H	6.29089	-3.74831	2.29557
H	5.1267	-4.71641	1.41215
C	5.22112	-5.16854	3.52262
H	4.2355	-5.6405	3.5878
H	5.96362	-5.96407	3.41341
H	5.41004	-4.66625	4.4768
C	2.50579	2.25864	-0.79175
H	1.83835	3.10391	-0.61653
H	3.52346	2.63387	-0.93455
H	2.1866	1.76422	-1.71262

S-M7BCE (conformation 2):

Job cpu time: 8 days 12 hours 36 minutes 19.0 seconds

Total energy: -966.5078 a. u. (Higher)

Dipole moment: 5.6875 Debye (-4.1204, -3.7971, 0.9760)

C	-1.16247	-0.12605	0.
C	0.2327	-0.12605	0.
C	0.93023	1.0817	0.
C	0.23258	2.29021	-0.0012
C	-1.16225	2.29013	-0.00168
C	-1.85985	1.08193	-0.00068
H	-1.71222	-1.07837	0.00045
H	0.7822	-1.07856	0.00132
H	0.78278	3.24235	-0.00126
H	-1.71237	3.24241	-0.00263
C	2.47023	1.08181	0.00089
O	3.26217	2.0233	0.00103
O	2.98512	-0.17369	0.00153
C	4.4145	-0.1315	0.00234
C	4.98629	-1.5185	0.00592
H	4.74733	0.43105	-0.90363
H	4.65318	-2.08077	0.91199
H	4.65425	-2.08502	-0.8979
C	-3.39985	1.08218	-0.00093
C	-4.09717	2.29058	-0.00162
C	-4.09755	-0.12561	-0.00059
C	-5.49188	2.29109	-0.00127
H	-3.54682	3.2426	-0.00111
C	-5.49269	-0.12527	-0.00125
H	-3.54811	-1.0781	-0.00023
C	-6.18991	1.08279	-0.00145
H	-6.04158	3.24352	-0.00118
H	-6.04253	-1.07771	-0.00139
H	-7.28959	1.08345	-0.00124
C	6.52564	-1.47368	0.0067
H	6.86698	-0.95736	0.87951
H	6.86797	-0.96087	-0.86779
C	7.08101	-2.91005	0.0099
H	6.73971	-3.42636	-0.86293
H	6.73865	-3.42288	0.88437
C	8.62036	-2.86523	0.01074
H	8.96167	-2.34895	0.8836
H	8.96272	-2.35236	-0.8637
C	9.17573	-4.30159	0.01389

H	8.83443	-4.81787	-0.85896
H	8.83337	-4.81445	0.88834
C	10.71508	-4.25677	0.01473
H	11.05639	-3.7405	0.88759
H	11.10096	-5.25477	0.01691
H	11.05744	-3.7439	-0.85971
C	4.87172	0.64967	1.24826
H	5.29517	1.58507	0.94724
H	4.0312	0.82745	1.88609
H	5.60645	0.07926	1.77713

S-DM8OCB:

Job cpu time: 6 days 2 hours 2 minutes 30.0 seconds

Total energy: -1024.0378 a. u.

Dipole moment: 15.9858 Debye (-15.9408, 0.7552, 0.9311)

C	0.64655	-0.10051	-0.01744
C	1.45942	0.63037	-0.92349
C	1.23954	-1.11621	0.76785
C	2.79805	0.35718	-1.04482
H	0.98835	1.40096	-1.52179
C	2.58567	-1.38495	0.64594
H	0.65224	-1.6829	1.47722
C	3.43516	-0.66813	-0.26695
H	3.37589	0.91991	-1.7647
H	3.01217	-2.1486	1.28113
C	4.84322	-0.96349	-0.39277
C	5.41588	-2.15117	0.17877
C	5.74064	-0.08485	-1.08629
C	6.75281	-2.44112	0.05774
H	4.78524	-2.86442	0.69391
C	7.08213	-0.35671	-1.19698
H	5.37229	0.83933	-1.5131
C	7.6306	-1.55047	-0.63131
H	7.15212	-3.3536	0.48336
H	7.73721	0.33472	-1.71239
C	9.00256	-1.84031	-0.7499
N	10.14018	-2.08085	-0.84908
O	-0.61018	0.23673	-0.00051
C	-1.31713	-0.58885	0.94927
C	-2.70373	0.00889	1.1316
H	-1.36808	-1.61114	0.56205
H	-0.7451	-0.61487	1.87919
H	-2.60704	1.02589	1.53068
H	-3.1657	0.10076	0.14283

C	-3.63074	-0.81769	2.04556
H	-3.66907	-1.84054	1.64418
C	-5.06102	-0.24434	1.98744
C	-3.0994	-0.8908	3.4861
H	-5.33843	-0.11227	0.93418
H	-5.0592	0.76182	2.42866
C	-6.14049	-1.09626	2.66854
H	-3.02668	0.1127	3.92082
H	-3.75532	-1.4846	4.12646
H	-2.10769	-1.34692	3.53362
H	-5.92999	-1.18616	3.74034
H	-6.09913	-2.11236	2.25955
C	-7.54974	-0.5154	2.49097
H	-7.7962	-0.47559	1.42079
H	-7.54397	0.5255	2.83872
C	-8.67127	-1.26822	3.23163
H	-8.38505	-1.33017	4.29079
C	-8.8629	-2.70013	2.71066
C	-9.99051	-0.48708	3.14949
H	-7.96185	-3.30699	2.82857
H	-9.67166	-3.20569	3.24692
H	-9.12476	-2.6929	1.6463
H	-10.78569	-0.99127	3.70683
H	-9.88235	0.52234	3.55766
H	-10.32331	-0.3923	2.1097

S-DM8BCE:

Job cpu time: 6 days 2 hours 16 minutes 49.0 seconds

Total energy: -1045.15080845 a. u.

Dipole moment: 2.8911 Debye (0.7862, 2.7346, 0.5122)

C	0.96155	0.71885	0.07758
C	1.85217	1.80339	-0.1321
C	1.48481	-0.58555	0.22085
C	3.20597	1.59442	-0.19291
H	1.43197	2.79522	-0.24769
C	2.84611	-0.79224	0.1606
H	0.82648	-1.42838	0.38293
C	3.77921	0.28447	-0.04775
H	3.85001	2.44346	-0.37405
H	3.2151	-1.79915	0.29551
C	5.20256	0.06021	-0.10897
C	5.75254	-1.26634	-0.19315
C	6.14224	1.14544	-0.0842
C	7.10631	-1.48654	-0.25611

H	5.0957	-2.1251	-0.23967
C	7.49786	0.93394	-0.13082
H	5.79054	2.16548	0.00176
C	8.02339	-0.39331	-0.22214
H	7.48975	-2.4965	-0.33487
H	8.1817	1.77294	-0.09522
C	-0.53413	1.08239	0.12657
O	-1.51888	0.36368	0.29175
O	-0.75809	2.48328	-0.05298
C	-2.15208	2.76647	0.09361
C	-2.33313	4.26543	-0.08022
H	-2.7069	2.21014	-0.67047
H	-2.47108	2.42216	1.08131
H	-1.77742	4.7854	0.70822
H	-1.8758	4.55008	-1.03301
C	-3.80606	4.72315	-0.06677
H	-4.34124	4.15125	-0.8383
C	-3.8812	6.21214	-0.46106
C	-4.48128	4.44902	1.28651
H	-3.30094	6.355	-1.38097
H	-3.37814	6.8102	0.3108
C	-5.29491	6.76278	-0.68982
H	-3.96817	4.98778	2.09085
H	-5.52489	4.76956	1.28387
H	-4.47675	3.386	1.54168
H	-5.87282	6.71774	0.2402
H	-5.81491	6.11914	-1.40876
C	-5.28414	8.21223	-1.19391
H	-4.76651	8.25728	-2.16207
H	-4.6848	8.81726	-0.50182
C	-6.6689	8.8711	-1.33959
H	-7.17951	8.78716	-0.37014
C	-7.54342	8.17742	-2.39439
C	-6.52192	10.36484	-1.66217
H	-7.73391	7.1295	-2.14958
H	-8.51368	8.67483	-2.48445
H	-7.06237	8.2094	-3.37877
H	-7.49806	10.8546	-1.72689
H	-5.9368	10.88253	-0.89618
H	-6.01461	10.50818	-2.62277
H	9.07902	-0.56327	-0.26285

以上のモデルを用いて、エネルギーが最も低い 24 種類の励起状態により、インデューサーの UV-vis、ECD スペクトルを予測した。図 4.4-6 は 5 つのインデューサーの 8 種類のモデル (Conformation) による予測した UV-vis、ECD スペクトルである。最安定構造 Conformation 1 のスペクトルは次安定構造 Conformation 2 より、もっと実測値と合うため、3 つの分子は全部 Conformation 1・Conformation 0 の予測スペクトルを使用する。計算したスペクトルは測定したスペクトルと比べ、ピークの形と強さが大体同じだが、波長には大きい誤差が存在している。この誤差は計算法から由来すると考えられる。また、計算モデルは単分子の一種類の空間構造であり、実際には多種類の空間構造と会合体が存在すると考えられる。本研究はピークの波長データを使用しなく、ピークの強さだけを使用するため、この誤差が本研究に影響が少ないと考えられる。

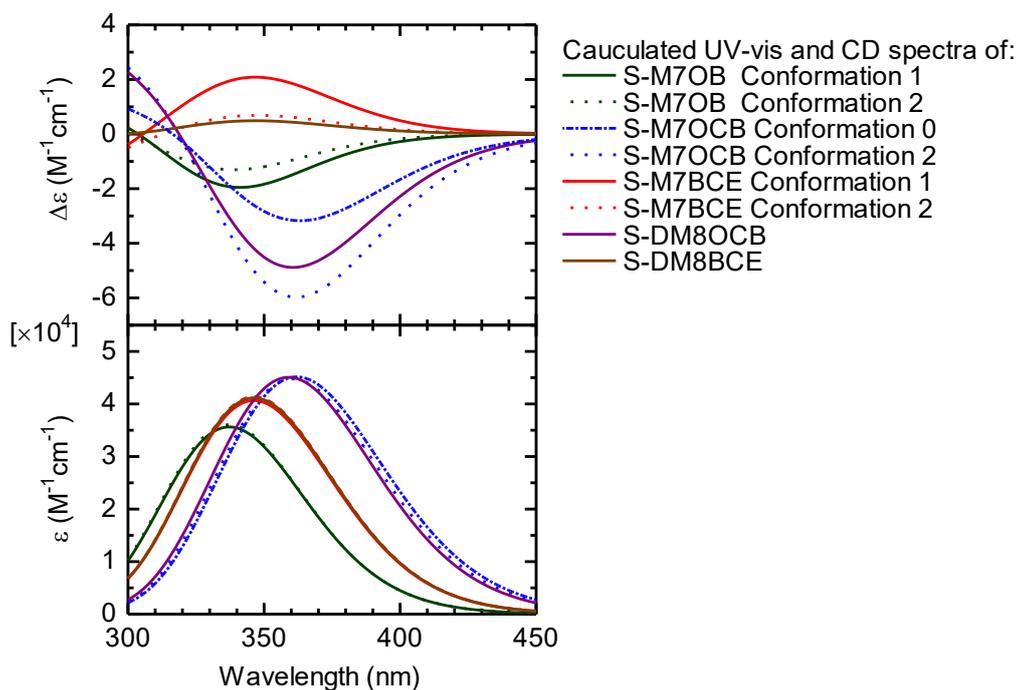


図 4.4-6 8 種類のモデル (Conformation) で計算した UV-vis、ECD スペクトル

4.6 線形回帰

らせんピッチ距離の逆数 ($1/p$) vs. 最大吸収波長に対応する楕円率 ($\theta_{max}^{Polymer}$) ; 微視的らせん誘起力 (β_M) vs. 最大吸収波長に対応する楕円率 ($\theta_{max}^{Inducer}$) ; 円二色性の計算値 ($Cal.\epsilon_{max}^{Inducer}$) vs. 実測値 ($Exp.\theta_{max}^{Inducer}$) ; $Cal.\epsilon_{max}^{Inducer}$ vs. $Exp.\beta_M$ の 4 つの線形回帰が一次関数による線形回帰となった。らせんピッチ距離の正負はらせん方向による定義する。正は右らせんの場合である[1]。

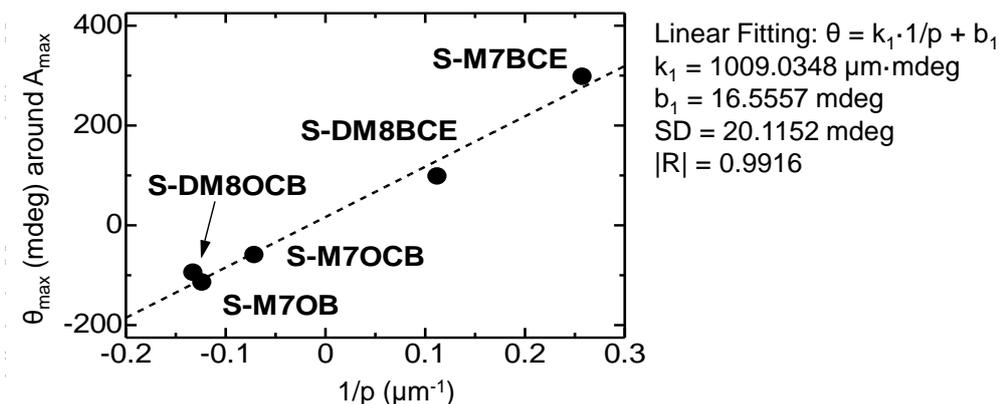


図 4.6-1 PolyEDOT について、らせんピッチ距離の逆数 ($1/p$) vs. 最大吸収波長に対応する楕円率 ($\theta_{max}^{Polymer}$) の線形回帰 ; SD = 標準偏差 (Standard Deviation) ; |R| = 相関係数 (Correlation Coefficient)

図 4.6-1 は PolyEDOT のらせんピッチ距離の逆数 ($1/p$) が最大吸収波長に対応する楕円率 ($\theta_{max}^{Polymer}$) との線形回帰である。具体的なデータは表 4.6-1 に示した。線形回帰は $|R| = 0.9916$ の相関係数を示した。

表 4.6-1 五種類のポリマーについて最大吸収波長に対応する楕円率、らせんピッチ距離とその逆数

Inducer	Ellipticity max. of polymer (mdeg, at around 500 nm)	helical pitch length (p) (μm)	$1/p$ (μm^{-1})
S-M7OB	-94.94	-7.55	-0.1324
S-M7OCB	-59.58	-14.06	-0.0711
S-M7BCE	297.58	3.88	0.2577
S-DM8OCB	-114.54	-8.1	-0.1234
S-DM8BCE	97.86	8.9	0.1124

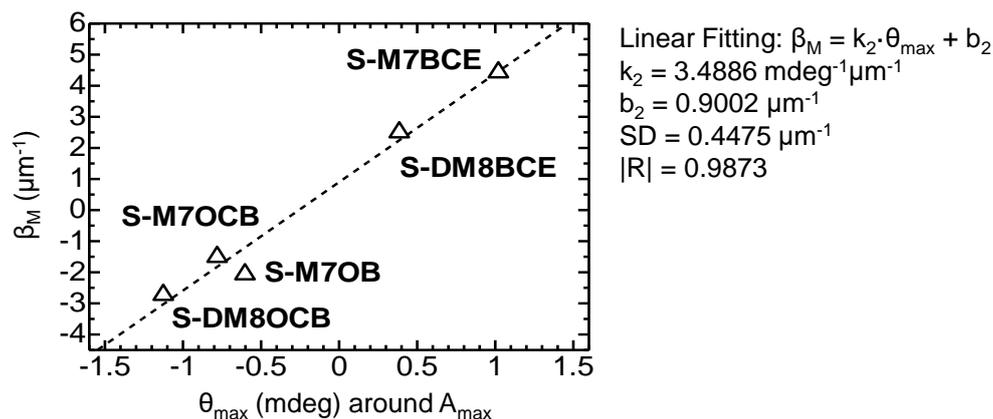


図 4.6-2 インデューサーについて、微視的らせん誘起力 (β_M) vs. 最大吸収波長に対応する楕円率 ($\theta_{max}^{Inducer}$) の線形回帰 ; SD = 標準偏差 ; |R| = 相関係数

インデューサーの微視的らせん誘起力 (β_M) はインデューサーの濃度、コレステリック液晶らせんピッチ距離 (即ち電解重合した PolyEDOT のらせんピッチ距離) から計算した。(表 4.6-2) (第一章、1.7、式 (29)) 図 4.6-2 はインデューサーについて、微視的らせん誘起力 (β_M) vs. 最大吸収波長に対応する楕円率 ($\theta_{max}^{Inducer}$) の線形回帰でことを示した。具体的なデータは表 4.6-2 に示した。

表 4.6-2 各インデューサーについて、最大吸収波長に対応する楕円率 ($\theta_{max}^{Inducer}$)、液晶電解質中に存在する濃度、電解重合したポリマーのらせんピッチの逆数、微視的らせん誘起力

Inducer	Ellipticity max. of inducer (mdeg, at around λ_{max} in absorption, A_{max})	Concentration (mol.% in LC)	1/p (μm^{-1} , Polymer)	β_M (μm^{-1})
S-M7OB	-0.6031	6.42%	-0.1324	-2.06
S-M7OCB	-0.7813	4.73%	-0.0711	-1.50
S-M7BCE	1.0199	5.81%	0.2577	4.43
S-DM8OCB	-1.1262	4.53%	-0.1234	-2.72
S-DM8BCE	0.3855	4.49%	0.1124	2.50

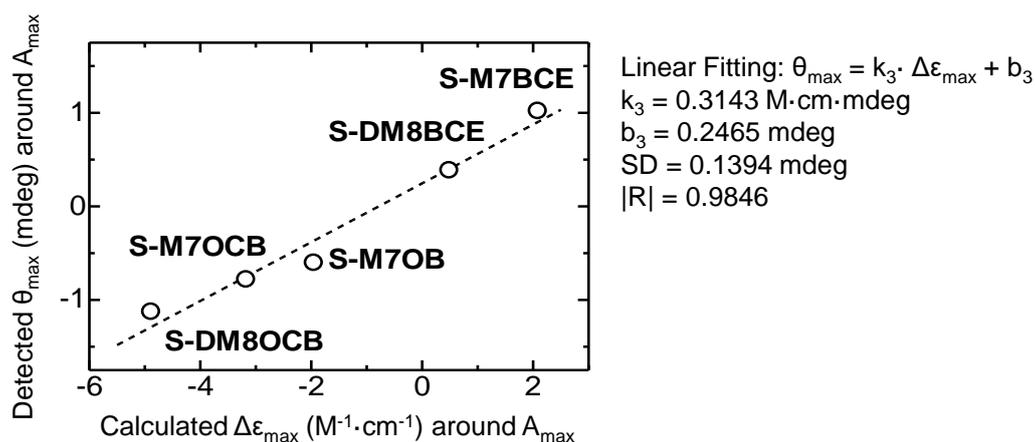


図 4.6-3 インデューサーについて、TD-DFT 計算による円二色性の計算値 ($Cal.\epsilon_{max}^{Inducer}$) vs. 実測値 ($Exp.\theta_{max}^{Inducer}$) の線形回帰 ; SD = 標準偏差 ; |R| = 相関係数

図 4.6-3 はインデューサーについて、TD-DFT 計算による円二色性の計算値 ($Cal.\epsilon_{max}^{Inducer}$) vs. 実測値 ($Exp.\theta_{max}^{Inducer}$) の線形回帰を示した。具体的なデータは表 4.6-3 に示した。計算した結果は実測値とよい線形相関性を示した。TD-DFT 計算を用いて、インデューサー円二色性の評価が実現できると考えられる。

表 4.6-3 各インデューサーについて、実測した最大吸収波長に対応する楕円率、計算した最大吸収波長に対応する $\Delta\epsilon$ (楕円率に換算できる)

Inducer	Ellipticity Max. at around λ_{max} (mdeg, A_{max} . experimental)	Delta Epsilon ($\Delta\epsilon$) Max around λ_{max} ($M^{-1}cm^{-1}$, calculated)
S-M7OB	-0.6031	-1.9528
S-M7OCB	-0.7813	-3.1725
S-M7BCE	1.0199	2.0846
S-DM8OCB	-1.1262	-4.8846
S-DM8BCE	0.3855	0.4896

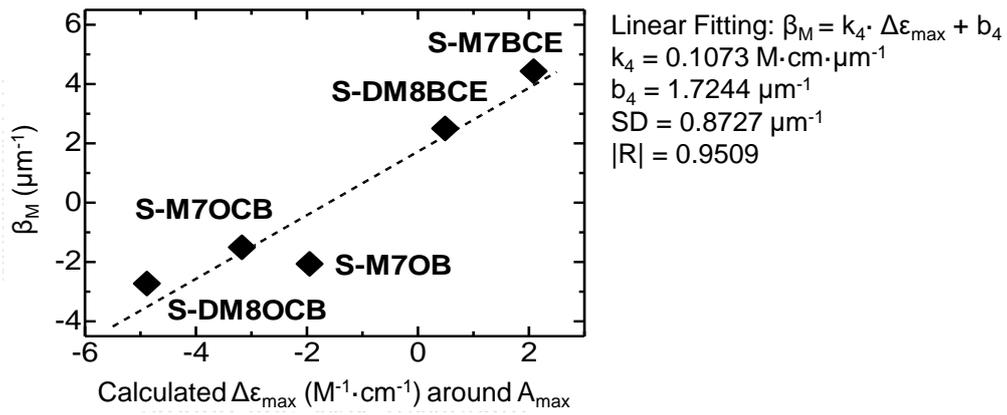


図 4.6-4 インデューサーについて、TD-DFT 計算による円二色性の計算値 ($\text{Cal.}\epsilon_{\max}^{\text{Inducer}}$) vs.実測した微視的らせん誘起力 (β_M) の線形回帰; SD = 標準偏差; |R| = 相関係数

図 4.6-4 は TD-DFT 計算による円二色性の計算値 ($\text{Cal.}\epsilon_{\max}^{\text{Inducer}}$) vs.実測した微視的らせん誘起力 (β_M) の線形回帰を示した。線形回帰は $|R| = 0.9509$ の相関係数を示した。TD-DFT 計算を用いて、インデューサーの微視的らせん誘起力は予測できると示唆された。

4.7 結論

本研究はコレステリック液晶中の電解重合プロセスにおいて、インデューサーのらせん誘起力はインデューサーの円二色性と線形関係があると確認した。TD-DFT 計算はインデューサーの円二色性を予測でき、以上の線形関係を用いてインデューサーの微視的らせん誘起力 (β_M) を予測できる。

本研究の結果から、インデューサーのらせん誘起力の大小、方向（右らせん/左らせん）はキラル構造だけに決定されるわけではなく、キラル構造以外の分子構造にも左右されることが確認できた。同じキラル構造（キラル源）を持つ場合でも、エステル構造を持つ分子が全部右らせんのらせん誘起力を示した。エーテル構造を持つ分子が全部左らせんのらせん誘起力を示した。

本研究はコレステリック液晶中の電解重合にインデューサーの設計に重要な意味を提示する。

参考文献 (4)

- [1] A. Matsumura, Y. Fan, H. Goto. “Asymmetric electrochemical polymerization in cholesteric liquid crystalline media: Effect of isomeric structures of chiral inducers containing bornyl group”. *Synthetic Met.* **2015**, 202, 157-164.
- [2] K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto, “Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction”. *Macromolecules* **2013**, 46, 2078–2091.
- [3] I. Dierking. “A review of textures of the TGBA phase under different anchoring geometries”. *Liquid Crystals* 1999, 26, 83-95.
- [4] M. Kobayashi, et. al. “Structural determination of the novel Zn-containing bacteriochlorophyll in *Acidiphilium rubrum*” *Photomedicine and Photobiology* **1998**, 20, 75-80.

第五章 2-アルキル基修飾したポリアニリン/ポリアゾベンゼンの合成と構造確認

5.1 実験の設計

本研究の目的はアニリンのアルキル基修飾法を探索することである。アルキル基に修飾されたポリアニリンは、溶解性が大幅に増加すると予想される。溶解性の増加に伴い、核磁気共鳴分析 (NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) などを用いた分析が可能になると考えられる。これらの分析方法を用いることで、アニリンの重合反応の反応機構研究、ポリアニリンの構造研究に重要な知見を提供できると考えられる。

アニリンのアルキル基修飾法は-NH₂の修飾とベンゼン環の修飾に分けられる。その中でも、ベンゼン環上への修飾は非常に難しい。フリーデル・クラフツ反応 (Friedel-Crafts reaction) などの修飾法はアニリンに応用することが難しい[1]。本研究ではウィッティヒ反応 (Wittig Reaction) を利用した合成法を採用し[2]、2-アルキル基修飾したポリアニリンの合成を行った。

アニリンが酸化される場合の反応システムは非常に複雑である。代表的な生成物はポリアニリン (Polyaniline) とアゾベンゼン (Azobenzene) である。生成物を同定する場合、ポリアニリン (Polyaniline) とアゾベンゼン (Azobenzene) の標準物質が必要である。しかし、ポリアニリン (Polyaniline) とアゾベンゼン (Azobenzene) は不溶・不融な特性があるため、核磁気共鳴分析 (NMR) を行うことが難しい。

本研究では2-アルキル基修飾したポリアニリン/ポリアゾベンゼンの合成を行った。(図 5.1-1) 合成した高分子について、NMR、GPC、ESR 分析を行った。

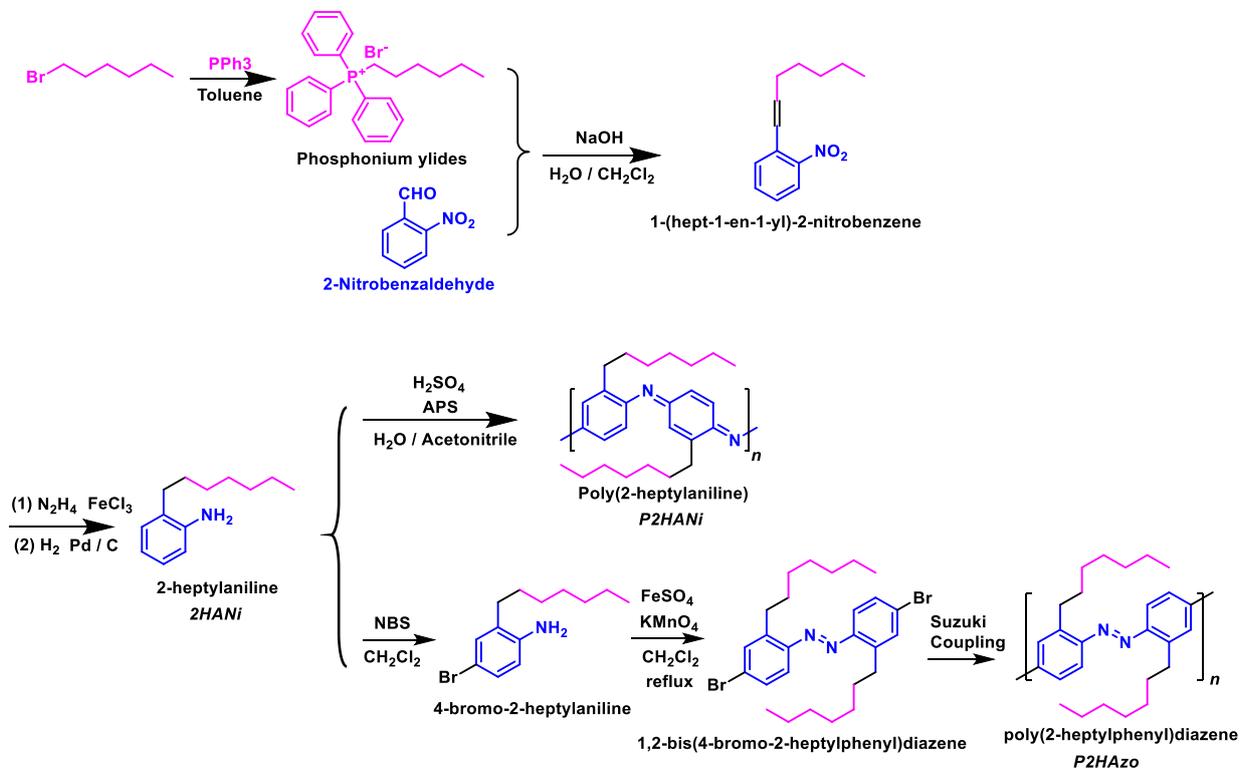


図 5.1-1 2-アルキル基修飾したポリアニリン/ポリアゾベンゼンの合成ルート

5.2 合成、構造確認

2-heptylaniline [2]、1,2-bis(4-bromo-2-heptylphenyl)diazene [3]の合成は参考文献に従う。2-heptylaniline の ^1H NMR、 ^{13}C NMR、スペクトルは図 5.2-1、5.2-2 に示した。1,2-bis(4-bromo-2-heptylphenyl)diazene の ^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトルは図 5.2-3、5.2-4 に示した。Poly(2-heptylaniline)、Poly(2,2'-diheptylazobenzene) の ^1H NMR は図 5.2-5、5.2-6 に示した。NMR スペクトルから、目的化合物の合成に成功したこと、および不純物が存在しないことを確認した。表 5.2-1 は Poly(2-heptylaniline)、Poly(2,2'-diheptylazobenzene)の GPC による分子量分布結果を示す。(THF に溶解したものだけ)

Poly(2-heptylaniline)

2-heptylaniline (1.1479 g, 6 mmol)、硫酸 (2.3537 g, 24 mmol)、蒸留水 (30 mL)、アセトニトリル (10 mL) を室温で攪拌した。Ammonium Peroxydisulfate (APS, 2.0537 g, 9 mmol) を混合物に添加した。1 時間後、水酸化ナトリウム水溶液(3.024 g, 75.6 mmol in 50 mL water)で反応を停止させた。ポリマーはジクロロメタンで 3 回抽出した。有機層を水で 3 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。この混合物をシリカゲルでろ過し、エバポレーターで濃縮した。濃縮した溶液は大量のメタノールで沈殿を行った。この沈殿をろ過し、真空乾燥を行った。暗い紫色の粉末が得られた。Y = 0.3214 g, 28%.

Poly(2,2'-diheptylazobenzene)

アルゴンガス雰囲気下で、1,2-bis(4-bromo-2-heptylphenyl)diazene (1 equiv.)、bis(boric acid ester) (1 equiv.)、Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.1 equiv.) をテトラヒドロフラン (THF、溶媒) に溶解させ、過剰量の炭酸カリウムを添加し、3 日間還流した。その後、少量の EDTA を混合物に添加し、混合物を攪拌した。最後に、この混合物をシリカゲルでろ過し、エバポレーターで濃縮した。濃縮した溶液は大量のメタノールで沈殿を行った。この沈殿をろ過し、真空乾燥を行った。暗いオレンジ色の粉末が得られた。Y=40%

表 5.2-1 GPC 測定による、Poly(2-heptylaniline)、Poly(2,2'-diheptylazobenzene)の分子量分布

Polymer	Mn	Mw/Mn	D. P.
Poly(2-heptylaniline)	4,200	2.21	22
Poly(2,2'-diheptylazobenzene)	5,100	1.89	13.5(of dimer)

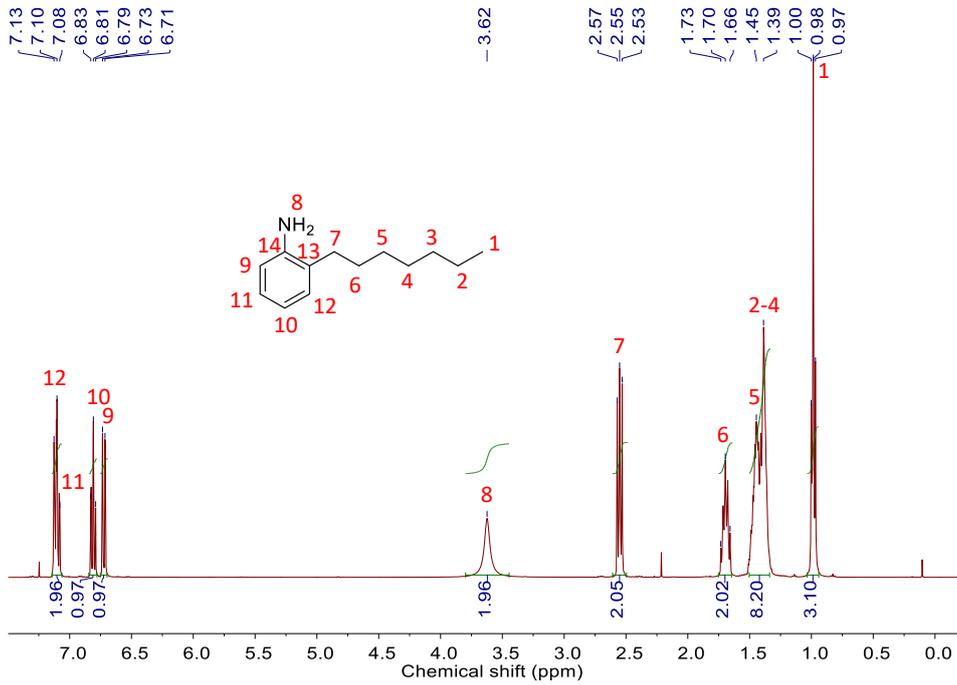


図 5.2-1 2-heptylaniline の ^1H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

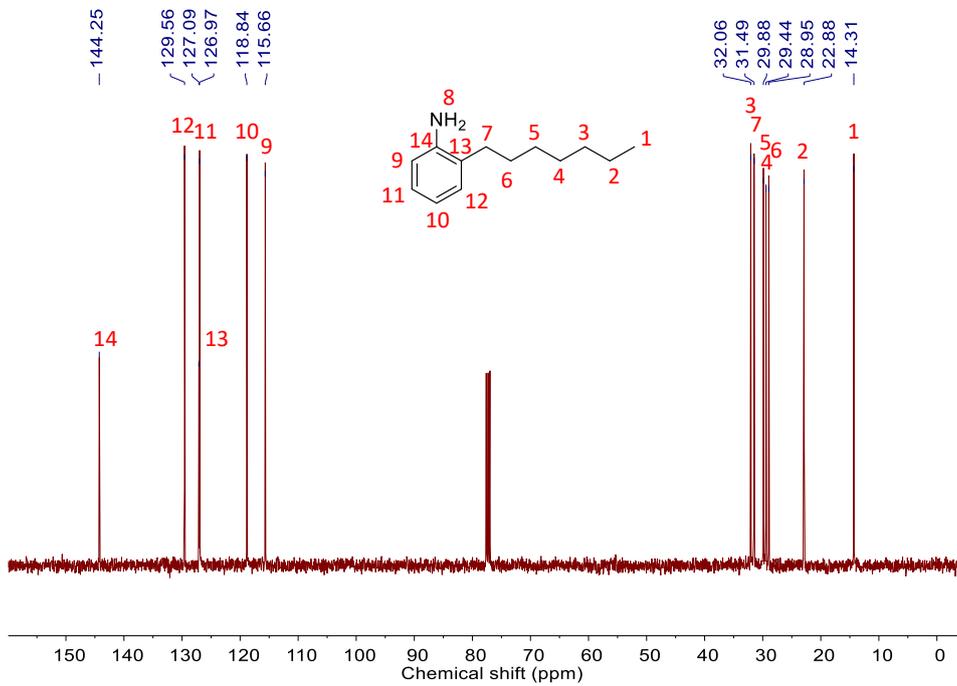


図 5.2-2 2-heptylaniline の ^{13}C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl_3)

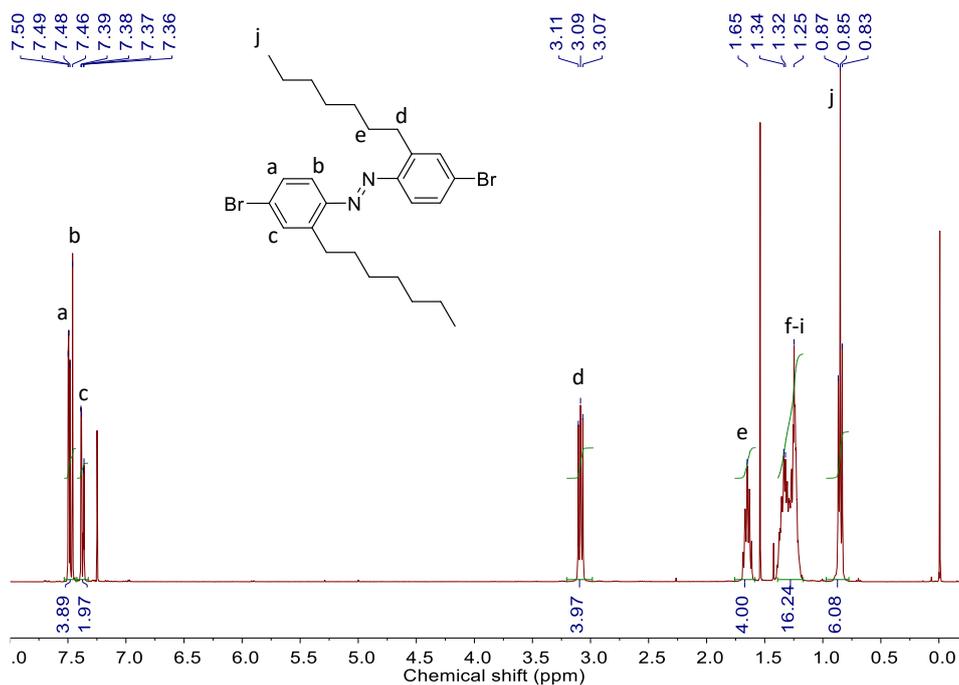


図 5.2-3 1,2-bis(4-bromo-2-heptylphenyl)diazene の ¹H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl₃)

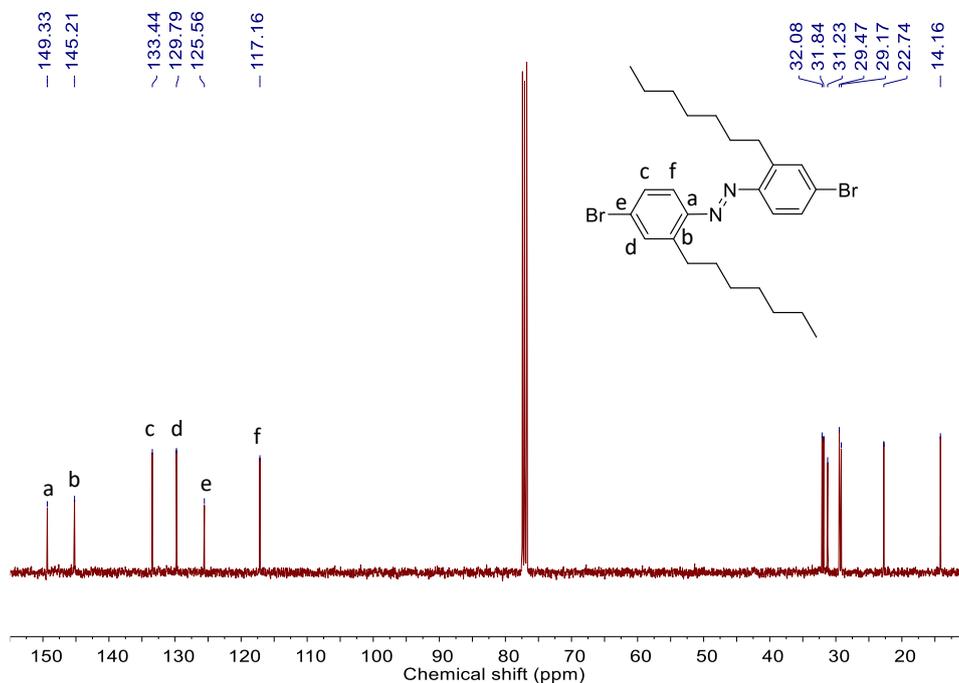


図 5.2-4 1,2-bis(4-bromo-2-heptylphenyl)diazene の ¹³C NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl₃)

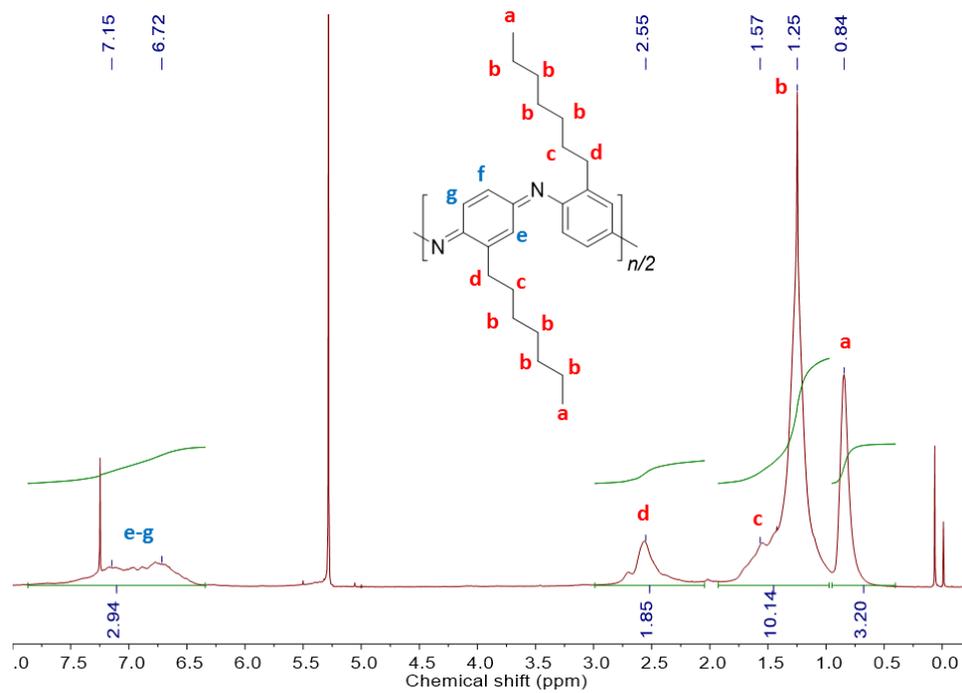


図 5.2-5 Poly(2-heptylaniline)の ¹H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl₃)

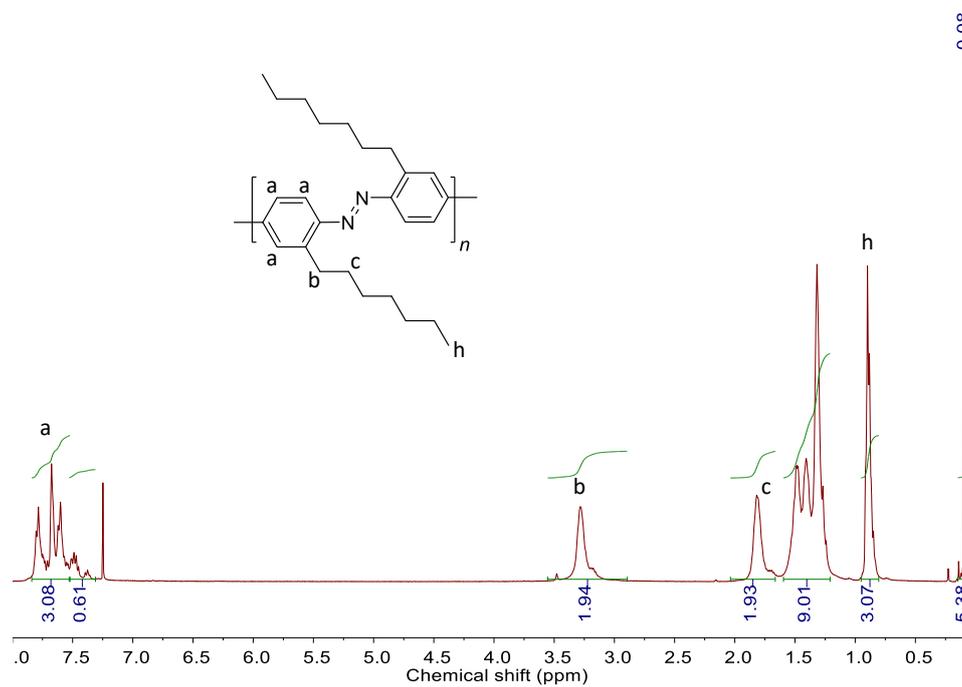


図 5.2-6 Poly(2,2'-diheptylazobenzene)の ¹H NMR スペクトル (400 MHz、溶媒 : CDCl₃)

2-Heptylaniline

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.13-7.08 (m, 2H; Ph-H), 6.83-6.79 (t, 1H; Ph-H), 6.73-6.71 (d, 1H; Ph-H), 3.62 (s, 2H; Ph-NH₂), 2.57, 2.55, 2.53 (t, 2H; Ph-CH₂), 1.73-1.66 (m, 2H; Ph-C-CH₂), 1.54-1.39 (m, 8H, -CH₂-), 1.00, 0.98, 0.97 (t, 3H, -CH₃).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 144.25 (C-N), 129.56, 127.09, 126.97, 118.84, 115.66 (aromatic C), 32.06 (C-CH₂-CH₃), 31.49 (Ph-C), 29.88 (Ph-CH₂-CH₂-C), 29.44 (Ph-CH₂-CH₂-CH₂-C), 28.95 (Ph-CH₂-C), 22.88 (C-CH₃), 14.31 (-CH₃).

1,2-Bis(4-bromo-2-heptylphenyl)diazene

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.50-7.46 (m, 4H; Ph-H), 7.39-7.36 (m, 2H; Ph-H), 3.11, 3.09, 3.07 (t, 4H; Ph-CH₂), 1.65 (m, 4H; Ph-C-CH₂), 1.34-1.25 (m, 16H; -CH₂-), 0.87, 0.85, 0.83 (t, 6H; -CH₃).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 149.33 (C-N), 145.21, 133.44, 129.79, 125.56, 117.16 (aromatic C), 32.08, 31.84, 31.23, 29.47, 29.17, 22.74 (-CH₂-), 14.16 (-CH₃).

Poly(2-heptylaniline)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.15-6.72 (m, 6H; Ph-H), 2.55 (m, 4H; Ph-CH₂-), 1.57-1.25 (m, 20H; -CH₂-), 0.84 (m, 6H; -CH₃).

GPC (THF, Vs. polystyrene as reference): Mn = 4200 g/mol, DPI = 2.2.

Poly(2,2'-diheptylazobenzene)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.79, 7.68, 7.60 (m, 6H; Ph-H), 3.28 (m, 4H; Ph-CH₂), 1.82 (m, 4H; Ph-C-CH₂), 1.48-1.32 (m, 16H; -CH₂-), 0.90 (m, 6H; -CH₃).

GPC (THF, Vs. polystyrene as reference): Mn = 5100 g/mol, DPI = 1.9.

5.4 Poly(2-heptylaniline)は HBr 溶液によるドーピング (Doping)

図 5.4-1 は 2-heptylaniline の電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを示す。2-heptylaniline に少量のラジカルが存在することが確認された。g 値が 1.9970 付近のピークは窒素上のラジカルに由来すると考えられる。g 値が 2.2776、2.1320 付近のピークは金属の不純物に由来すると考えられる。CuSO₄ 標準物質を参照にして算出したスピン濃度を表 5.4-1 に示す。

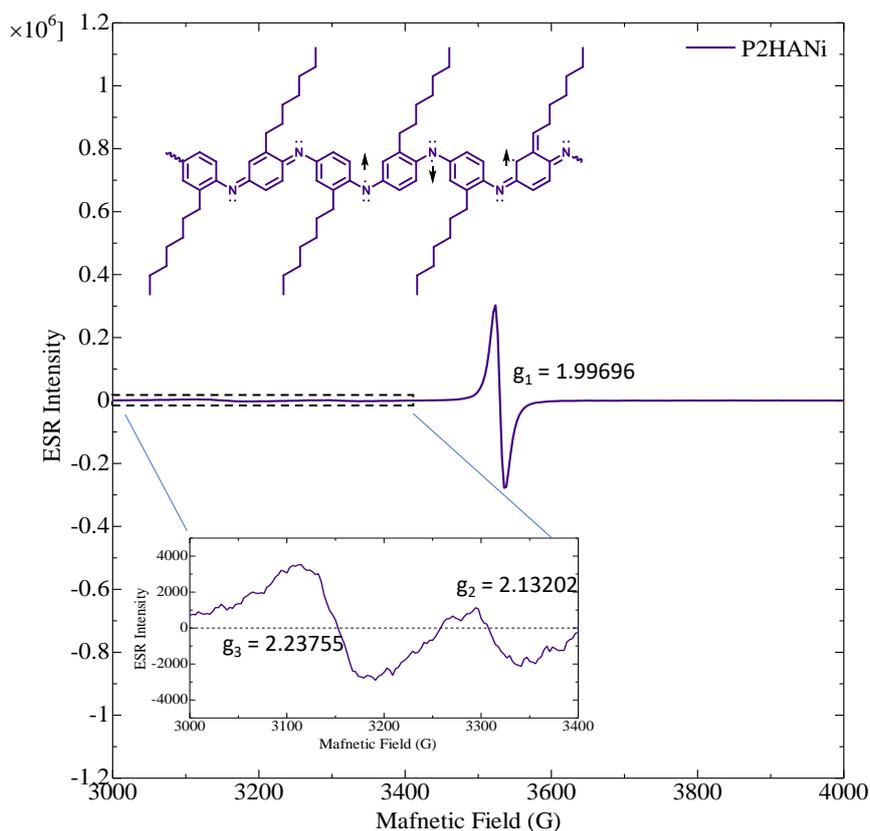


図 5.4-1 2-heptylaniline の電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル

表 5.4-1 CuSO₄ 標準物質を用いて算出したスピン濃度

Sample	Value of g-factor	Spin concentration	Distribution range of one spin (/repeat unit)
P2HANi (g ₁)	1.99696	$2.99 \times 10^{19}/g$	33.2
P2HANi(g ₂ , g ₃)	2.13202, 2.23755	$2.20 \times 10^{19}/g$	107
P2HANi + HBr	1.99807	$9.63 \times 10^{19}/g$	145

図 5.4-2 は HBr 水溶液を用いてドーピングした 2-heptylaniline の ESR スペクトルを示す。2-heptylaniline はドーピングにより、ラジカル濃度が大幅に増加した。g 値が 1.9970 付近のピークは 1.9981 にシフトした。この現象は、ラジカル分布が部分的に芳香族に移動した為と考えられる。スピン濃度の計算により、平均で 33.2 個の繰り返し単元に 1 個のスピンをもっていることが確認された。2-heptylaniline の平均重合度は 22 であるため、概ね 1 分子に 1 個のスピンをもっていることが確認された。サンプルはドーピングにより紫色から緑色になった。

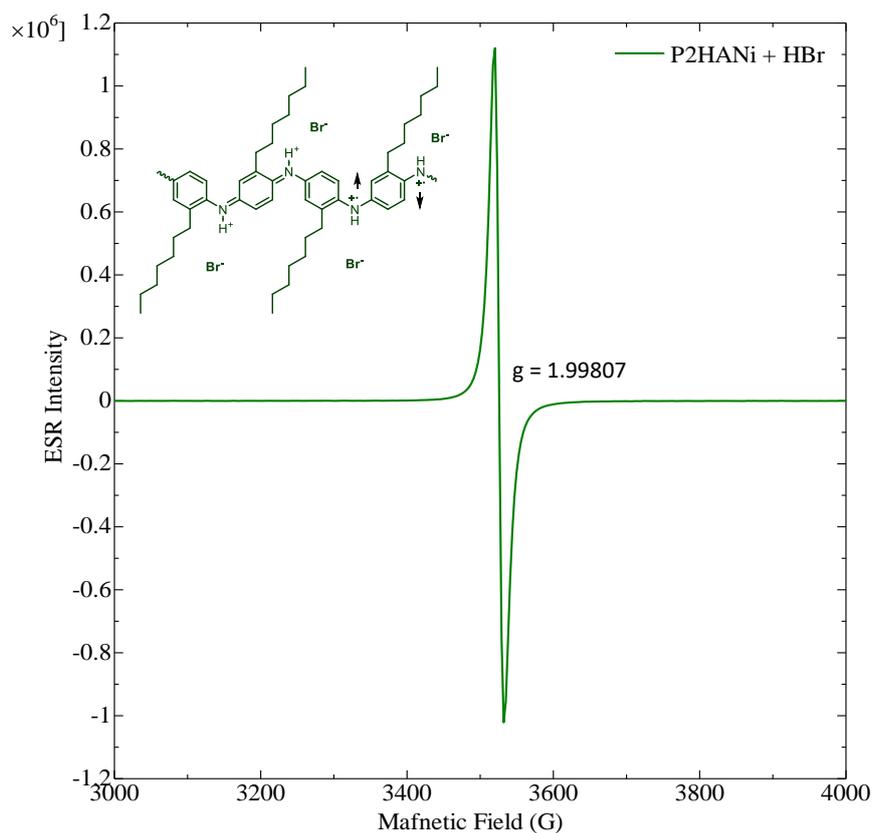


図 5.4-2 HBr 水溶液を用いてドーピングした 2-heptylaniline の ESR スペクトル

5.6 結論

Poly(2-heptylaniline)、Poly(2,2'-diheptylazobenzene)の合成に成功した。Poly(2-heptylaniline)、Poly(2,2'-diheptylazobenzene)はそれぞれ、4,200 g/mol、5,100 g/mol の平均分子量を持つ。この分子量より大きい分子は有機溶媒 (THF、ジクロロメタン) に溶解することが難しいと考えられる。Poly(2-heptylaniline)、Poly(2,2'-diheptylazobenzene)の重クロロホルム中の ^1H NMR スペクトルが測定された。Poly(2-heptylaniline)の HBr 水溶液によるドーピングは ESR で確認された。

Poly(2-heptylaniline)、Poly(2,2'-diheptylazobenzene)の ^1H NMR スペクトルはアニリンの酸化反応の反応機構を研究する場合に、生成物の ^1H ピークを同定するという重要な意味がある。

参考文献 (5)

- [1] K. Prasad, G.T. Lee, A. Chaudhary, M.J. Girgis, J.W. Stremke, O. Repic. “Design of New Reaction Conditions for the Sugasawa Reaction Based on Mechanistic Insights”. *Organic Process Research & Development* **2003**, 7, 723-732.
- [2] R. Bodalia, R. Stern, C. Batich, R. Duran, “Synthesis and Polymerization of 2-Alkylanilines”, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1993**, 31, 2123-2127.
- [3] J. Sivamani. “Synthesis, characterization and photophysical studies of self-assembled azo biphenyl urea derivatives”. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2016**, 15, 211-218.

謝辞

本研究を進めるにあたって、多くの方からのご指導、ご協力を頂きました。ここにその感謝の意を表します。

指導教員である後藤博正先生にはご多忙にも関わらず、液晶の理論、実験方法、論文の修正、研究の進め方のご指導を頂きました。さらに、研究のことのみならず、社会性の向上に様々な活動の参加をさせて頂きました。社会人に相応しい価値観を育成するために仕事に対する態度について客観的な指摘をして頂きました。まだ、生活や健康へのお気遣いを頂きました。誠にありがとうございました。

木島正志先生には、実験装置の借用、専攻懇親会の開設、液体窒素の汲みでお世話になりました。

小林正美先生には、光物性に関する理論の指導を頂きました。誠にありがとうございます。

川畑公輔先生には、IWP 2018 で学術の討論、科学研究の考え方の指導を頂きました。心より感謝しております。

Dr. Rafael H. L. Kiebooms には、研究の進め方、管理学の考え方の指導、情報の交流を頂きました。誠にありがとうございました。

董九超さん、王傲寒さん、秦志勇さん、席特日格樂さん、袁澤さんには、研究だけでなく、日本の生活の面倒を見て頂きました。心から感謝しております。

工藤友紀さんには、有機化学の知識の指導、日本の生活情報の交流をして頂きました。ありがとうございました。

林宏紀さんには、実験室の管理、様々な情報の交換、実験方法の指導をして頂きました。心より感謝しております。

江口直人くんには、日本語の指導、研究の交流をして頂きました。誠にありがとうございました。

大瀧雅士君には、合成の交流、実験方法の指導をして頂きました。心より感謝しております。

米原卓哉君には、計算用コンピューターの立ち上げに手伝って頂きました。心から感謝いたします。

駒場京花さんには日本語のチェックをして頂きました。特別に感謝致します。他の後藤研メンバー、木島研メンバー、小林研メンバー、専攻セミナーでアドバイスを提出した方にも感謝しております。

最後に、留学の機会を与えて頂き、この五年間留学生生活を支えてくれた父親の沈偉、母親の梁皖蓉、私の心を支えていただいた婚約者の肖萃さん、前研究室の劉寛先生、私を助けていただいた友人の陳捷然さん、QIAGERDEER AIRONG さん、彭文麗さん、王雲帆君、陳凌峰さん、趙哲立君、王月竹さんに心から感謝致します。

2019年1月16日 沈皓月