

第1章 序論

1.1 共役系高分子

1930年代の Staudinger による高分子説の確立、および Carothers らによる合成ゴムの合成以来、合成高分子は様々な分野にわたって急速な発展を遂げてきた。今日、衣類、電気器具、車両、住宅、包装品、玩具、塗料、合板、繊維強化板、タイヤなどの主原料は合成高分子であり、他のいかなる合成有機物質よりも、我々の日常生活に深く関係している²⁾。これは合成高分子が従来の天然高分子よりも安価に大量生産が可能であるばかりでなく、高分子の単位ユニットであるモノマーを変化させることにより、天然高分子には見られないような高機能、高性能を有する高分子を合成することが可能なためであった。合成高分子は、軽量で高強度であり、耐熱性や耐水性、耐薬品性などに優れているといった数多くの長所をそなえつつ、自由な成形が可能であるといった利点をもっている。しかしながらほとんどの有機高分子材料は電気絶縁体であるため、エレクトロニクスやオプトエレクトロニクスの分野においては、絶縁や保護材料としての受動的な役割を演じてきた。ところが、近年、電磁気的あるいは光学的性質において、従来の有機材料にはなかった性質を有する機能性材料が開発され、一躍脚光を浴びるようになった。これらの材料の出現によって、有機材料は金属に代わる導電性、あるいは光学材料となる可能性が示されたことから、研究開発が盛んに行われ、一部実用化されるまでに至っている。

共役系高分子は導電性高分子とも呼ばれ、そのような材料の一つである。共役系高分子の研究の発端となったのは、1960年頃に始まった耐熱性高分子の合成である。これらの高分子では、主鎖に剛直な共役系構造を持つことが基本的な分子設計であった。このことから導電性への期待が持たれ、様々な研究が行われたが、当初はせいぜい半導体程度の導電性しか示さなかったが、もっぱら耐熱性の電気絶縁材料としてエレクトロニクス技術の中で大きな応用展開を見せた³⁾。

共役系高分子が導電性材料として一躍注目されたのは、1977年にポリアセチレンフィルムへのヨウ素ドーピングによる、金属なみの高導電性の発現である⁴⁾。これをきっかけとして、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの様々な共役系高分子が合成され、研究されてきた⁵⁻⁹⁾。この中でもポリアセチレンは最良の導電体であり、白川法で合成されたポリアセチレンフィルムは、ヨウ素あるいは五フッ化ヒ素でドーピングすることにより、 $10^2 \sim 10^3$ S/cm という電気伝導度を示す¹⁰⁾。さらに、重合法の改良によって、室温においてドーブ後で 10^5 S/cm という金属銅に匹敵する電気伝導度が報告されている^{11,12)}。

共役系高分子は金属と比較して軽量であり、自由な成形が可能であるといった利点を持

つ。さらに、適当な分子デザインにより様々な性質を付与できることや、主鎖に沿った一次元的な導電機構を有することから、その導電性に異方性を発現させることが可能である。また近年では一部の共役系高分子において、光発光 (Photoluminescence : PL) や電界発光 (Electroluminescence : EL) 特性といった光学的性質を持つことが報告され、金属の代替としてのみならず、新規の導電性あるいは光学材料として幅広い研究がなされている。

共役系高分子はこのように様々な興味深い性質を示すが、一方ではその主鎖の剛直性のため無置換体は不溶、不融であり、自在な成形やキャラクタリゼーションが困難である。この点を克服するため、アルキル基などを側鎖に導入したポリマーが合成された。このポリマーは可溶、可融であるが、置換基の立体障害によって主鎖の共平面性は低下し、結果として電気伝導度の低下を招く。

1.2 種々の共役系高分子

共役系高分子は二重結合と単結合が交互に連なった構造をしており、 π 共役系が高度に発達した高分子である。これらは、 π 電子系が分子鎖に沿って一次元的に広がった鎖状共役系高分子と、面状に発達したものに分類することができる¹³⁾。ほとんどの共役系高分子は、一次元系特有のパイエルス転移 (結合交替) が生じるため絶縁体あるいは半導体の性質を示す。したがって、共役系高分子に導電性を持たせるためにはドーピングが必要となる。原理的にはバンドギャップが非常に小さいか0であるような共役系高分子も考えられる。この場合はケミカルドーピングを必要としないが、二次元的に共役系が発達したグラファイトに近い構造を有するパイロポリマーを除いて、このような高分子はまだ知られていない。

共役系高分子の性質はどのような主鎖骨格をしているかにより大きく影響される。したがって、共役系高分子を分類するにあたっては、分子構造に基づく分類が一般的である。種々の共役系高分子の分子構造を **Fig. 1.1** に示す。

1) 脂肪族共役系

アセチレンを重合して得られるトランス型 (1) およびシス型 (2) ポリアセチレンが代表的である。そのほかにポリ (1,6-ヘプタジイン) (3) がある。無置換のポリアセチレンは金属なみの高導電性を示すが、空気安定性に欠け、不溶、不融である。このため様々な置換基を導入した置換ポリアセチレン (4) が合成された。しかしながらかさ高い置換基による立体障害のため、主鎖の共平面性が低下することから、電気伝導度は大幅に低下する。

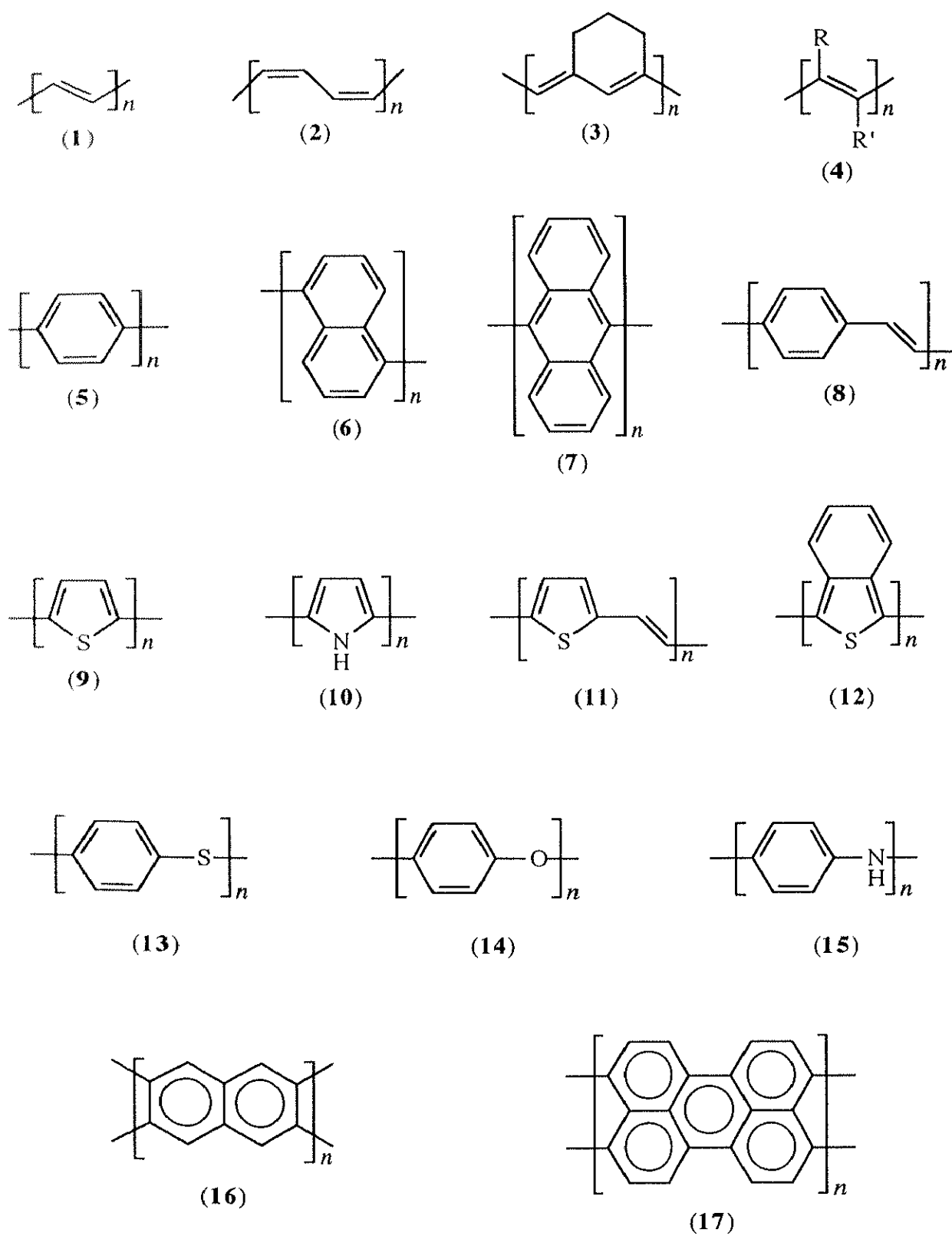


Fig. 1.1 Conjugated polymers

2) 芳香族共役系

耐熱性に優れたエンジニアリングプラスチックとして知られるポリ（パラフェニレン）（PPP）（5）が代表的である^{14,15}。このほか、ポリナフタレン（6）やポリアントラセン（7）、などがある^{16,17}。また、ポリ（パラフェニレンビニレン）（PPV）（8）はポリ（パラフェニレン）とポリアセチレンの交互共重合体であり、置換基を導入しても高い電気伝導度（ 10^2 S/cm）を示すといった特徴がある。

3) 複素環式共役系

ポリピロール（9）やポリチオフェン（10）などがある。これらのポリマーは電解重合によってフィルム状のものが得られることがよく知られており、きわめて多数の誘導体が合成されている。また、PPVと同じ混合型のポリ（チエニレンビニレン）（11）なども含まれる。ポリ（イソチアナフテン）（12）はこれまでに合成された共役系高分子の中で最もバンドギャップが小さい（0.5 eV~1.0 eV）¹⁸。

4) 含ヘテロ系共役系

ポリ（パラフェニレンスルフィド）（13）、ポリ（パラフェニレンオキシド）（14）、ポリアニリン（15）などがある。前二者はエンジニアリングプラスチックとして知られている。ポリアニリンは実用化の可能性が最も高い共役系高分子の一つとして考えられ、精力的に研究が行われている¹⁹。

5) 複鎖型共役系（梯子型共役系）²⁰

複数の共役鎖が組み合わされ、共役系が面上に広がっている場合には、一次元系に特徴的なパイエルス転移が抑制され、バンドギャップが0となるので、真に金属的な性質を示すようになる。このようなもので最も単純な構造を持つものはポリアセン（16）であるが、未だ合成されていない。3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸無水物の熱分解縮合反応により合成されたポリペリナフタレン（17）が典型的な複鎖共役系高分子である。

1.3 芳香族共役系高分子

芳香族共役系高分子とは、前節で述べたような、ベンゼン環を主鎖骨格として有する共役系高分子を指す。本稿では、この中でポリ（パラフェニレン）（PPP）とポリ（パラフェニレンビニレン）（PPV）について取り上げる。

1.3.1 ポリ（パラフェニレン）

ポリ（パラフェニレン）（PPP）はベンゼン環を主鎖とする芳香族共役系高分子であり、優れた空気安定性と耐熱性を有していることから、エンジニアリングプラスチックと

して知られている。PPPの化学重合は、1963年に初めて Kovacic らにより報告された²¹⁾。これは AlCl_3 , AlBr_3 または FeCl_3 のようなルイス酸を触媒とし、 CuCl_2 などを酸化剤とするベンゼンの酸化的縮合反応によるものである²²⁾ (Fig. 1.2)。この方法で合成した PPP は平均重合度は 15 程度と低いものであったが、 AsF_5 のようなルイス酸のドーピングで $10^2 \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の高い電気伝導度を示す。しかし、この方法では分岐や架橋が生じる可能性があり、架橋のないパラ位のみ結合を有する PPP の合成は成功していない。種々のパラジハロベンゼンの Wurtz-Wittig 反応、Ullmann 反応による縮合反応では高分子量の PPP が得られないだけでなく、部分的にベンゼン環が還元されるなどの構造欠陥が生じる。

これらに対し、ベンゼンのジハロゲン化物をニッケルなどの遷移金属錯体触媒を用いて脱ハロゲン化縮合重合する方法がある。これは先に述べた両反応の改良型であり、比較的穏和な条件で重合が進行し高分子量の PPP を得ることができる^{23~25)} (Fig. 1.3)。

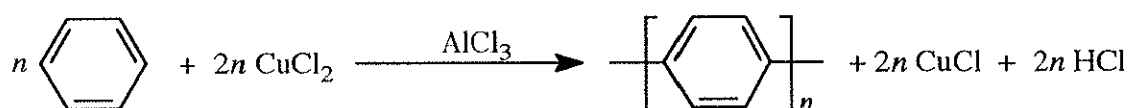


Fig. 1.2 Kovacic method

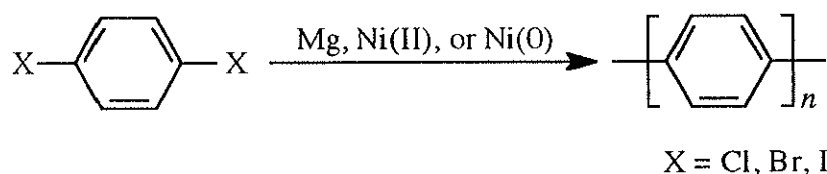


Fig. 1.3 Dehalogenative polycondensation

この他、 CuCl_2 を含む電解液を用いたベンゼンの電解重合、シクロヘキサジエンをチーグラ系触媒で重合して得たポリ(1,3-シクロヘキサジエン)の脱水素反応²⁶⁾や、生物学的手法を利用して合成した可溶性の前駆体ポリマーを熱分解する方法²⁷⁾などがある。さらに近年では、ジハロゲン化ベンゼンとベンゼンジボロン酸とを Pd(II) 錯体を用いた Suzuki クロスカップリング^{28,29)}によって重合する方法などが報告されている。

PPP はベンゼン環の立体障害により隣り合うフェニレンユニットは同一平面上にはなく、約 30° ほど傾いて結合している¹⁴⁾。このため理想的な平面構造と比較して共役性は弱くなり、バンドギャップは 3.0 eV と共役系高分子としては大きめの値を示す。この結果、PPP は低い電気伝導度を示す³⁰⁾。さらに近年では、あとに述べるポリ(パラフェニレンビニレン)とともに、光学材料としても期待されている。

1.3.2 ポリ (パラフェニレンビニレン)

ポリ (パラフェニレンビニレン) (PPV) はベンゼン環とアセチレンの交互共重合体と考えることができる。ビニレン基の導入により主鎖の共平面性はPPPと比較して向上しており、このためバンドギャップは2.7eVとやや小さくなっている³¹⁾。PPVは従来から Wittig 反応で合成されている³²⁾が、この反応で得られたポリマーは不溶、不融であり、AsF₅でドーピングしてもあまり電気伝導度は向上しなかった³³⁾。一方、スルホニウム塩前駆体高分子を経由してPPV構造が生成することは従来から知られていた。村瀬らはこの方法を改良してスルホニウム前駆体高分子を真空中で加熱することによりスルホニウム塩を脱離させ、良質のPPVを合成することに成功した³⁴⁾ (**Fig. 1.4**)。この合成法では、水溶性の前駆体ポリマーが得られるため、これをフィルム状に加工したり、力学的延伸を加えることが容易であるという利点を持つ。さらに、ベンゼン環の2,5位に電子供与性のアルコキシ基を導入したポリマーは、イオン化ポテンシャルの低下により無置換体よりも高い導電性を示す。この前駆体ポリマーに力学的延伸を加え、生成したポリマーにH₂SO₄ドーピングすることにより、最大で5×10³ S/cmという高い電気伝導度を示すことが知られている。このように前駆体ポリマー法は様々な利点を有するが、一方で、高温による処理やスルホニウム塩の残留によって、生成したポリマーの構造に欠陥が生じる可能性が指摘されている。近年ではより欠陥の少ないPPVを合成するため、ジハロゲン化ベンゼンとビニル化合物をPd(0)錯体を用いて重合するHeck反応³⁵⁻³⁸⁾ (**Fig. 1.5**)や、Pd(II)錯体を用いるStilleカップリング反応^{39,40)} (**Fig. 1.6**)といった様々な重合法が開発されている。

これらさまざまな重合法の開発によって、PPVにアルキル基をはじめとする様々な置換基の導入が可能となり、可溶、可融なPPV誘導体が合成された。このことによって、PPVのより詳細な性質が研究され、それらの結果を踏まえてPPVに新たな機能性を付与させるための分子デザインが活発に行われるようになった。

これまでの主な研究を**Fig. 1.7**に示す。最も代表的なものは、先に述べた2,5位にアルコキシ基を導入したポリ(2,5-ジアルコキシ-パラフェニレンビニレン) (**18**)である。これらのポリマーは赤色で可とう性を有している。さらに炭素数9のポリマーでは、固体状態と熔融後の液体状態でのバンドギャップが異なるサーモクロミズム現象が可逆的に観察されており、またこれに伴ってネマティック液晶相が観察されている^{40,41)}。液晶状態を経て冷却した固体状態では、バンドギャップが通常の固体状態のものより小さくなっているという興味深い結果が得られている。これは、側鎖のノナロキシ基の配列により主鎖骨格の再配列が生じ、有効共役鎖長が長くなるためであると考えられる。近年では同じポリマーが溶液状態で液晶性を示す、すなわちリオトロピック液晶性を示すことも報告されて

いる。また、近年ではPPPも含めた芳香族共役系高分子が光発光（フォトルミネッセンス：PL）や電界発光（エレクトロルミネッセンス：EL）特性といった光学的性質を示すことが報告され^{43,44}、導電性材料だけでなくポリマー発光ダイオードなどの光学デバイス材料としても盛んに研究されている。この研究では、ビニレン部位にシアノ基を導入したPPV誘導体⁴⁴（19）や、側鎖にイオン移動性の置換基を導入したポリマー⁴⁵（20）が合成されている。

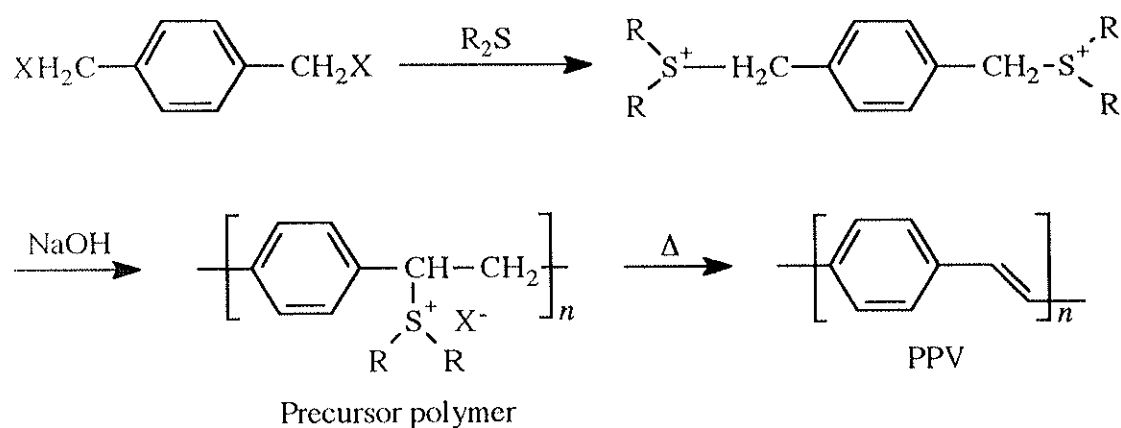


Fig. 1.4 Murase method

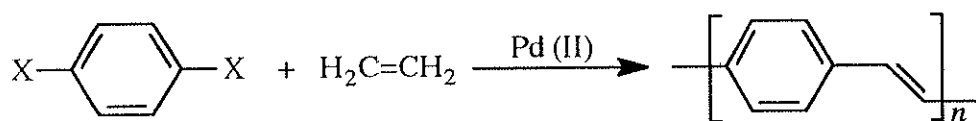


Fig. 1.5 Heck reaction

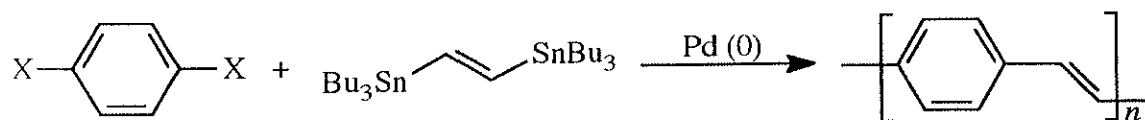


Fig. 1.6 Stille reaction

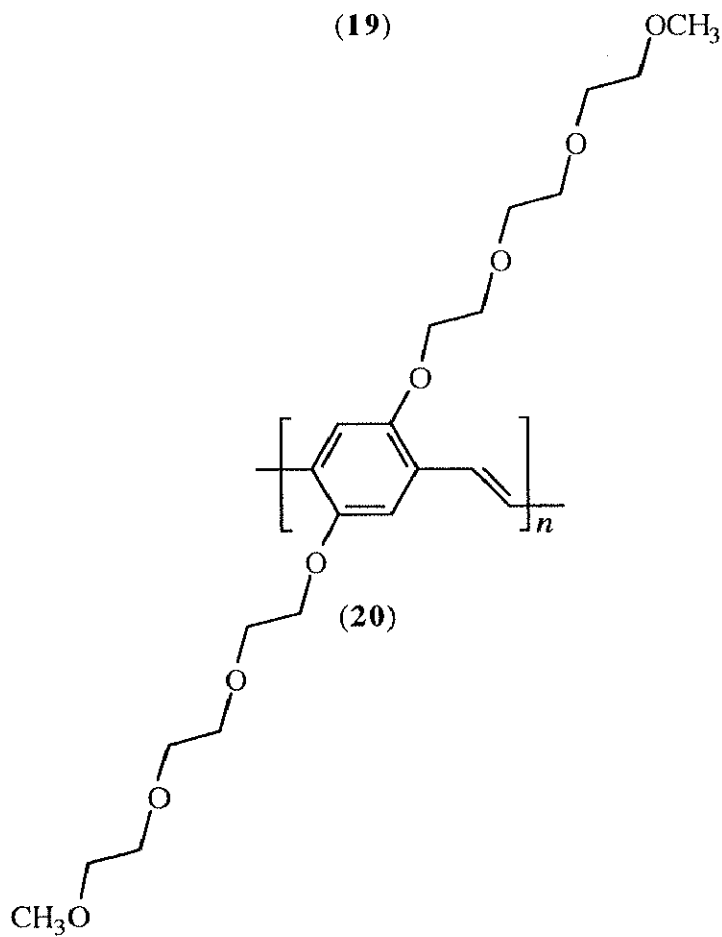
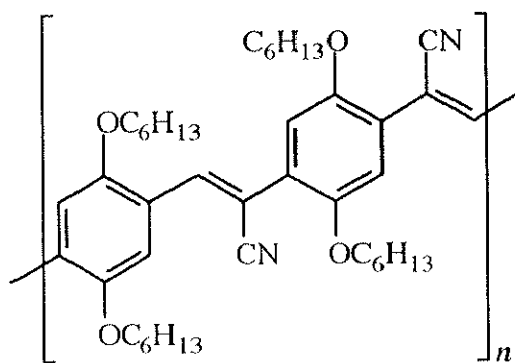
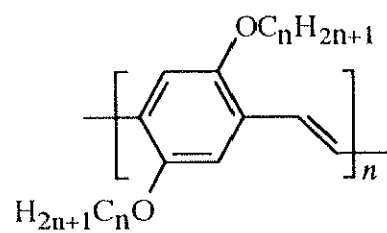


Fig. 1.7 PPV derivatives

1.4 液晶

1.4.1 液晶

液晶の発見は19世紀末にさかのぼる。すなわち、1888年にオーストリアのReinitzerはコレステリルベンゾエートを加熱すると、まず結晶から白濁した粘性のある液体になり、さらに加熱すると全く透明な液体になることを報告した⁴⁶⁾。この相転移の研究を依頼されたドイツのLehmannは、この物質が流動性を持ちながら偏光顕微鏡下で複屈折を示すことから、液体の流動性と結晶の光学的性質を併せ持つという意味で、「液晶」という言葉を用いた。その後、1960年代後半までは、液晶の研究には盛衰があったが、1968年のHeilmeyerらによる液晶表示の発表を経て、表示用素子としての液晶の研究は急速に発達した。

液晶は液晶を示す物質と、液晶状態の両方を指すが、これについては、どちらのことについてかの判断は容易であるので、通常は区別せずに用いられている。また、液晶状態は真の結晶でも液体でもない中間の相であることを強調するため、「中間相」という言葉もしばしば用いられる。

液晶を示す分子構造はこれまで様々なものが報告されているが、大きく二つに分けることができる。一つは2~3個の環状分子とそれをつなぐ結合基から成るメソゲンコアを持ち、そのパラ位に柔軟なアルキル基などの末端基を持つ棒状分子であり、もう一つは円盤状分子である。本研究では棒状分子を用いた。

1.4.2 液晶の性質

結晶はその分子配列において三次元の周期性を持つことからいわゆる長距離秩序が存在し、物理的性質には固さや異方性などがある。一方、液体は分子の重心位置はランダムであるため、流動性を示し等方性である。しかし異方的な形の分子では、融点で直ちに等方性液体にはならず、分子の位置の秩序は完全にあるいはいくつかの方向のみが消失するが、配向の秩序は残っている中間的な状態が生じる。これが液晶相であり、巨視的な性質としては液体の流動性と結晶の異方性を併せ持っている⁴⁷⁾。

液晶状態において、微視的に見ると液晶分子はある一定の方向を向いており、分子の長軸方向がそろっている。このような領域をドメインと呼ぶ。しかしながら巨視的に見ると、ドメインの方向ベクトルはランダムであり、マルチドメイン状態になっている。これに電場、磁場、剪断応力などの外力を加えることにより、全てのドメインの方向ベクトルが一方向にそろったモノドメイン状態を構築することができる。モノドメイン状態では様々な性質に固体結晶と同様の異方性が発現する。

1.4.3 液晶の分類

液晶はその発現様式、相構造などによって様々な分類が行われている。発現様式としては、結晶を加熱したり、等方相液体を冷却したりする過程の中で、ある一定の温度範囲で液晶を示すものをサーモトロピック液晶と呼ぶ。この液晶には昇温、降温過程でともに液晶性を示すものと、降温過程のみで液晶性を示すものがあり、それぞれエナンチオトロピック、モノトロピック液晶と呼ばれる。一方、等方相液体中である一定の濃度で液晶相を示すものがあり、これはリオトロピック液晶と呼ばれる。

液晶の相構造による分類はその分子形状とも関連して、非常に多岐にわたっている。Friedelは光学的観察から、液晶をネマティック (N)、スメクティック (S)、およびコレステリック (Ch) の三種類に分類した⁴⁸⁾ (Fig. 1.8)。ネマティック液晶は分子の重心位置については短距離の秩序しか持たないが、配向に関しては長距離秩序が保たれている状態である。そのため粘性が小さく流動性に富み、また常に熱的ゆらぎを伴うため光を強く散乱し、白濁して見える。スメクティック液晶は層構造を持ち、層内での分子の傾きや重心の秩序などによって、 S_A 、 S_C 、 S_B 、 S_F ・・・などに細かく分類される。

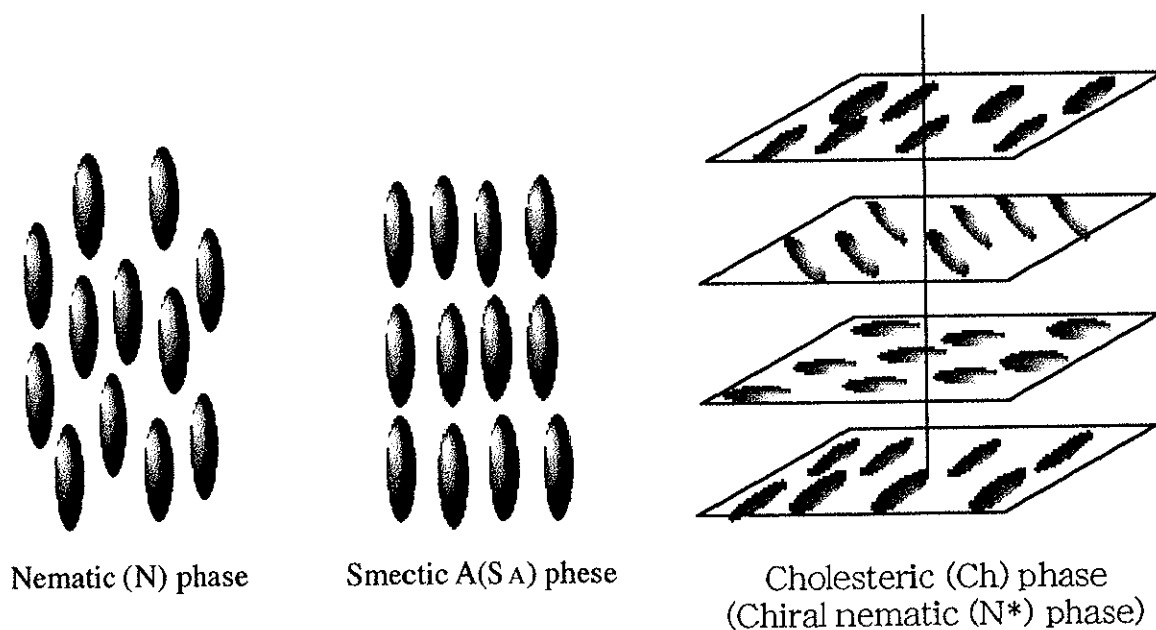


Fig. 1.8 液晶の分類

スメクティック相は2次元流体の性質を示し、N相と比較して粘性が高いのが特徴である。コレステリック液晶はS相と同じく層構造を持っているが、層内では分子は層面と平行に配向し、ネマティック相の場合と似ている。ここで特徴的なのは、層内の分子の配向ベクトルが隣接層のそれと少しずつずれており、結果としてヘリカル構造をとっていることである。コレステリック相は通常のネマティック液晶に少量の光学活性な分子をドーパ

ントとして加えても発現することから、キラルネマティック (N*) 液晶と呼ばれることもある。また、円盤状分子はディスコティック液晶と呼ばれる特徴的な液晶相を示す。

1.4.4 液晶の観察と識別

液晶状態を観察したり、その液晶相の構造を簡単に知る方法としては、ガラス毛細管中に試料を封入し、それを加熱して熔融状態での色や粘度を見る方法がある。しかし、精密な液晶の温度範囲や相構造を知るためには、偏光顕微鏡 (POM) による各液晶相に特有な光学模様を観察や、示差走査熱量計 (DSC) による相転移温度および転移エンタルピーの測定、さらにX線回折測定などを併用して行う⁴⁶⁾。この他に、液晶相が同定されている物質との混和性試験や、誘電異方性や磁気異方性などの電気的および光学的測定、複屈折測定などがある⁴⁹⁾。

1.4.5 強誘電性液晶⁵⁰⁾

強誘電性液晶は通常の液晶と異なり、高速な電場応答性を持っている。この特徴を利用して、液晶ディスプレイなど表示用素子として注目され、研究が精力的に行われている。液晶が強誘電性を示すためには、分子が不斉中心を持ち、自発分極を示すことが必要となる。双極子モーメントの方向が集合状態でそろったことにより実現する自発分極を発現させるためには、液晶基が光学活性であり、分子軸に直交する双極子モーメントがゼロでないことが必要となる。強誘電性液晶は特徴的な光学模様であるキラルスメクティックC (Sc*) 相を示す (Fig. 1.9)。

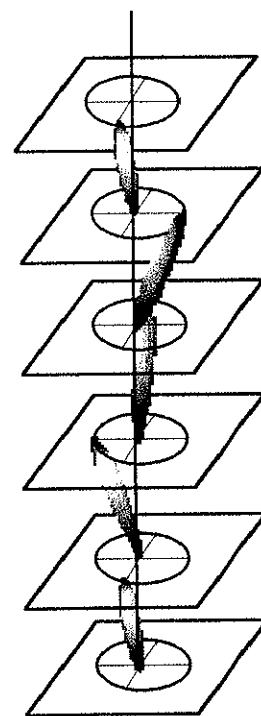


Fig. 1.9 Chiral smectic C (Sc*) phase

1.4.6 液晶の配向

1.4.6.1 磁場による配向⁵¹⁾

フェニレン基を含む液晶分子の磁場による配向挙動を Fig. 1.10 に示す。一般に有機化合物は反磁性であり、負の磁化率 ($\chi < 0$) を持つ。さらに、ベンゼン環を含む化合物の磁化率は異方性を有する。ベンゼン環に垂直あるいは平行方向に磁場を印加したとき、誘起される磁化率を χ_2 , χ_1 とすると、 $|\chi_2| > |\chi_1|$ という関係が成り立ち、磁気異方性 $\Delta\chi = \chi_1 - \chi_2 > 0$ となる。このことからベンゼン環に垂直方向に磁場を印加した場合、この磁

場に反発する方向に回転トルクが働き、結果として液晶分子は磁場に対して平行に配向することになる。

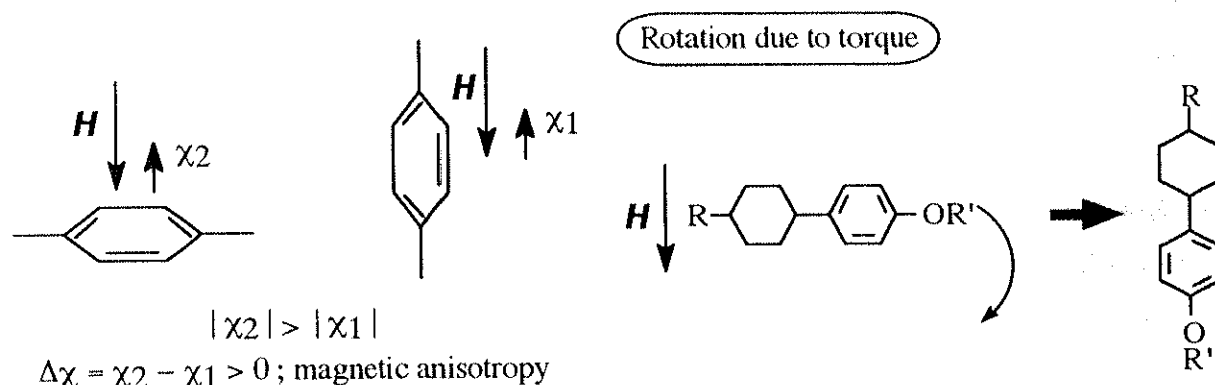


Fig. 1.10 磁場による液晶の配向挙動

1.4.6.2 電場による配向

電場の場合も磁場と同様に、液晶の分子長軸方向の誘電率 $\epsilon_{//}$ とこれに直交する誘電率 ϵ_{\perp} が異なり、結果として誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ が生じる。 $\Delta\epsilon$ が正の液晶分子に直流電場を印加すると、分子長軸が電場と平行に配向し、 $\Delta\epsilon$ が負の場合は、分子長軸は電場に垂直に配向する。通常の液晶の場合、電場での配向力は次の式で表され、 $\Delta\epsilon$ に比例する⁵²⁾。

$$F_{LC} = F(\Delta\epsilon) = -\Delta\epsilon E^2 / 2 ; (\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp})$$

強誘電液晶の場合は、これに自発分極 P_s による配向力が加わる。すなわち、強誘電液晶の電場での配向力は、次の式で表される⁵²⁾。

$$F_{FLC} = F(\Delta\epsilon) + F(P_s \cdot E)$$

自発分極による配向力は非常に大きいため、強誘電液晶の電場における応答速度は通常の液晶より最大で数千倍速くなる。

1.5 液晶性共役系高分子

共役系高分子の大きな特徴は主鎖に沿った一次元的導電機構を有することである。このことから、高分子主鎖を一方向に巨視的に配向させることができれば、配向方向の電気的、光学的性質の向上と、それらの性質に異方性を発現させることが可能となる。その結果、新規の導電材料あるいは光学材料としての応用が期待できることから、様々な試みが行われてきた。

高分子主鎖の配向手段としてはポリマーの自立フィルムの力学的延伸^{11,34,53,54)}、液晶溶媒を用いた異方性反応場でのポリアセチレンの重合⁵⁵⁻⁵⁷⁾、ラビングによる配向⁵⁸⁾などが挙げられる。しかしながらこれらの方法は延伸に耐えうる自立フィルムの作成や液晶溶媒の選定が困難であったり、再現性に乏しいなどの問題点がある。さらに、これらの変化は不可逆的なものである。

これらに対して、液晶置換基を側鎖に導入することにより共役系高分子に液晶性を付与し、液晶状態で、外力によって側鎖並びに主鎖を巨視的に配向させるという目的で開発されたものが、いわゆる液晶性共役系高分子である。液晶状態での配向は可逆的であり、電場や磁場といった非接触型の外力を利用するため、均一で再現性の高い配向が期待できるだけでなく、外力によって高分子の配向を巨視的に制御可能であるといった利点を持つ。当研究室ではこのようなポリマーとして、液晶性を有するポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン誘導体を合成し、研究を行ってきた⁵⁹⁻⁶¹⁾ (Fig. 1.11)。液晶性ポリアセチレンについては、液晶状態で磁場による配向処理をおこなうことにより、配向方向の電気伝導度は未配向状態と比較して2桁の上昇が確認された。しかしながらかさ高い液晶置換基同士の立体障害により、配向後の電気伝導度は 10^{-6} S/cm とかなり低いものであった。また、液晶性ポリチオフェン誘導体では液晶状態で剪断応力をかけることにより配向処理を行った結果、約 400 倍の電導度異方性を示した。また光学的性質においても異方性を示すことが確認されている。しかしながら液晶性芳香族共役系高分子を磁場によって巨視的配向させた例はこれまでにない。

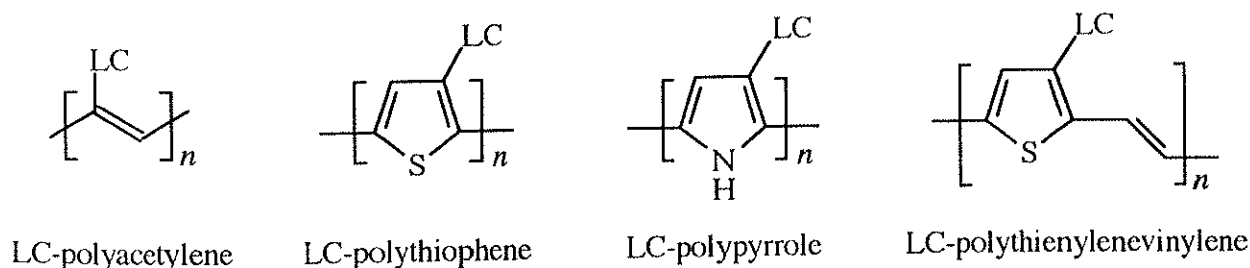


Fig. 1.11 Liquid crystalline (LC) conjugated polymers

1.6 強誘電液晶性共役系高分子

強誘電液晶性を示す液晶置換基を側鎖として導入したポリマーは、強誘電液晶性共役系高分子となることが期待される。これにより、通常の液晶性共役系高分子と比較して、電場に対する高速応答性を生かした新しい機能性材料の開発が可能となる。このような目的を意図して、当研究室を初めとして強誘電液晶性を有するポリアセチレン誘導体^{62,63)}や、ポリチオフェン誘導体^{64,65)}が合成されている (Fig. 1.12)。



Fig. 1.12 Ferroelectric liquid crystalline (FLC) conjugated polymers

1.7 本研究の目的

先に述べたとおり、液晶性共役系高分子は共役系高分子の電気的、光学的性質を液晶の配向能によって巨視的に配向制御できるという利点を持つことから、次世代の機能性材料としての期待が持たれている。しかし当研究室で合成された液晶性ポリアセチレンは、磁場配向処理による電気伝導度の向上は達成されたものの、その値は非常に低いものであった。

この事実をふまえ、液晶性共役系高分子において高い電気伝導度を達成するためには、かさ高い液晶置換基同士の立体障害が、主鎖に及ぼす影響を低減させること、すなわち

- 1) 剛直性の高い共役系高分子を主鎖とする
- 2) 液晶置換基間の間隔を広くとる

ことが必要である。本研究ではこのような観点から、高導電性を有する液晶性共役系高分子の開発を目的として、PPP および PPV の側鎖に液晶基を導入した。さらに、異方性を有する導電材料および光学材料への応用を意図して、液晶状態で磁場による配向処理をおこなった。そして、巨視的に配向したポリマーについて、配向挙動や電気的、光学的異方性を評価した。最後に、電場によって高速に配向制御可能な共役系高分子の開発を目的として、強誘電液晶性を示す PPV 誘導体を合成した。

1.8 試薬および器具

[試薬]

試薬は特に記載のないものを除き、市販品をそのまま使用した。

- ・ 2,5-dichlorophenol $C_6H_4Cl_2OH$ (和光純薬社)
- ・ 1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene $C_6H_2Br_2-(OCH_3)_2$ (Lancaster社)
- ・ 1,4-benzenediboronic acid $C_6H_4Br_2-(B(OH)_2)_2$ (Lancaster社)
- ・ 2,5-dibromobenzonic acid $C_6H_3Br_2-COOH$ (Lancaster社)
- ・ hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$ (和光純薬社)
- ・ PCH500 (4-*trans*-4-*n*-pentylcyclohexylphenol) $C_5H_{11}-C_6H_{10}-C_6H_4-OH$ (関東化学社)
- ・ 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl $CN-C_6H_4-C_6H_4-OH$ (Aldrich社)
- ・ 3-chloro-1-propanol $Cl(CH_2)_3OH$ (Aldrich社)
- ・ 5-chloro-1-pentanol $Cl(CH_2)_5OH$ (Aldrich社)
- ・ 6-chloro-1-hexanol $Cl(CH_2)_6OH$ (Aldrich社)
- ・ 8-bromo-1-octanol $Br(CH_2)_8OH$ (Aldrich社)
- ・ 10-bromo-1-decanol $Br(CH_2)_{10}OH$ (Aldrich社)
- ・ benzyltrimethylammonium tribromide (BTMA Br_3) $[(CH_3)_3NCH_2C_6H_5]Br_3$ (東京化成社)
- ・ boron tribromide BBr_3 (和光純薬社)
- ・ azodicarboxylic acid diethyl ester (DEAD) (40% toluene solution) $(:NCOOC_2H_5)_2$ (東京化成社)
- ・ triphenylphosphine (PPh_3) $(C_6H_5)_3P$ (和光純薬社)
- ・ Nickel(II)bis(1,3-diphenylphosphinopropane)dichloride ($Ni(dppp)_2Cl_2$) (関東化学社)
- ・ bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) ($Ni(COD)_2$) 文献⁶⁶⁾の方法に従って合成した。
- ・ 2,2'-bipyridine (bpy) $C_5H_4N-C_5H_4N$ (和光純薬社)
- ・ dicyclohexylcarbodiimide (DCC) $(C_6H_{11}-N=)_2C$ (和光純薬社)
- ・ dimethylaminopyridine (DMAP) $(CH_3)_2N-C_5H_4N$ (和光純薬社)
- ・ tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ($Pd(PPh_3)_4$) $[(C_6H_5)_3P]_4Pd$ (Aldrich社)
- ・ tributyl(vinyl)tin $(C_4H_9)_3SnCH=CH_2$ (Aldrich社)
- ・ vinylmagnesium bromide $MgBrCH=CH_2$ (東京化成社)
- ・ palladium(II)acetate $Pd(OAc)_2$ (和光純薬社)

- tri-*o*-tolylphosphine ((*o*-tol)₃P) (CH₃-C₆H₄)₃P (東京化成社)
- triethylamine (Et₃N) (C₂H₅)₃N (和光純薬社)
- tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) Pd₂(dba)₃ (Aldrich社)
- triphenylarsine (AsPh₃) (C₆H₅)₃As (和光純薬社)
- iodine I₂ (ナカライテスク社、和光純薬社、フルウチ化学社)
- sodium Na (ナカライテスク社、和光純薬社)
- magnesium Mg (ナカライテスク社)
- sodium hydrogen carbonate NaHCO₃ (和光純薬社)
- potassium carbonate K₂CO₃ (和光純薬社)
- sodium sulfonate Na₂SO₄ (和光純薬社)
- calcium chloride CaCl₂ (和光純薬社)
- sodium hydrogen sulfite NaHSO₃ (和光純薬社)
- potassium iodide KI (和光純薬社)
- potassium bromide KBr (和光純薬社)
- lithium aluminium hydride LiAlH₄ (和光純薬社)

[溶媒]

- methanol CH₃OH (和光純薬社)
- ethanol C₂H₅OH (和光純薬社)
- acetone CH₃COCH₃ (和光純薬社)
- hexane C₆H₁₄ (和光純薬社)
- tetrahydrofuran (THF) C₄H₈O (和光純薬社)

水素化リチウムアルミニウムを入れアルゴンガス下で環流した後蒸留

- *N,N*-dimethylformamide (DMF) (CH₃)₂NCOH (和光純薬社)

塩化カルシウム、または硫酸マグネシウムで脱水後、減圧蒸留

- dichloromethane CH₂Cl₂ (和光純薬社)
- chloroform CHCl₃ (和光純薬社)
- diethylether (C₂H₅)₂O (和光純薬社)
- water H₂O

蒸留した後イオン交換カラムに通す

- acetic acid CH₃COOH (和光純薬社)

- hydrochloric acid HCl (和光純薬社)
- sulfuric acid H₂SO₄ (和光純薬社)

[ガス]

- argon Ar (日本酸素社)

[実験器具]

- 真空ライン
- アルゴンガスライン
- ロータリーポンプ：PVD-360 (日本真空技術)
- ピラニーゲージ：GP-2P (日本真空技術)
- デジタル圧力計：Setra System
- デジタル温度計：TR-1145A (ADVANTEST)
- 赤外分光光度計：FT/IR 8000、FT/IR 550 (日本分光社)
- 高速液体クロマトグラフィ (HPLC)
 - ポンプ：880-PU (日本分光社)
 - カラム：Finepak SIL C18S (日本分光社)
 - 検出器：Multi-340 (日本分光社)
- 移動式ポンプ：PVD-180K (ULVAC)
- 紫外可視分光光度計：U-3500 Spectrophotometer (日立製作所)
- 蛍光光度計：FP750 Spectrofluoremeter (日本分光社)
- 核磁気共鳴スペクトル：
 - (100MHz, 270MHz) JOEL FT-NMR (日本電子)
 - (500MHz) 500MHz FT-NMR (BRUCKER)
- ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC)
 - ポンプ：PU-980 (日本分光社)
 - カラム：KF806M (昭和電工)
 - 検出器：MD915 (日本分光社)
 - インテグレータ：807-IT (日本分光社)
- 示差走査熱量計 (DSC)：DSC-7 (Parkin-Elmer)
- マイクロ天秤：MT-5 (Mettler)
- 化学天秤：PJ300 (Mettler)

・ドーピングライン

定電流源：Programmable DC Voltage/Current Generator TR-6142 (ADVANTEST)

電流計：Digital Electrometer TR-8652, Digital Nanometer TR-8642 (ADVANTEST)

電圧計：Digital Multimeter TR-6855, Digital Multimeter TR-6871, Computing Digital Multimeter TR-6871 (ADVANTEST)

GP-IBアダプター：TR-1161 (ADVANTEST)

・膜厚測定計

デジタルマイクロスタンド：MS-5C (日本光学工業)

デジタルマイクロヘッド：MH-15M (日本光学工業)

カウンタ：UC-101 (日本光学工業)

・偏光顕微鏡

システム：SZH-PT (OLYMPUS)

光学カメラ：PM-10AK (OLYMPUS)

CCDカメラ：IK-1580N (中村理科工業)

ビデオテキストオーバープレイ：VTO-232 (リンカム)

ホットステージ：TM-600PM (リンカム)

・紫外光発生装置：MINERALIGHT UVGL-15 (ULTRA-VIOLET PRODUCT)

・ロータリーエバポレーター：EYELA (TOKYO RIKAKIKAI)

・アスピレーター：A-3S (TOKYO RIKAKIKAI)

・X線回折装置

計測装置：RINT Ultra X18HB (RIGAKU)

ワークステーション：Model 712/60 (日本ヒューレット・パッカー)

・分子モデリングシミュレーション

ワークステーション：Indigo XZ (Silicon Graphics)

・マントルヒータ：P3-5 (矢沢科学)

・温度調節器：TCM-B1 (東京技術研究所)

・磁場発生装置 (金属材料研究所強磁場センター)

室温空間超伝導マグネット 無冷媒 10T (JAPAN MAGNET TECHNOLOGY)

ヘリウムフリー超伝導マグネット 10T (住友重機械工業)

参考文献

- 1) 東海敏延著、新高分子化学序論、化学同人 (1995)
- 2) H. Hart著、秋葉欣哉・奥彬共訳、基礎有機化学、培風館 (1996)
- 3) 緒方直哉編、導電性高分子、講談社サイエンティフィク (1990)
- 4) C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, and A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977)
- 5) T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974)
- 6) 白川英樹・山邊時雄共編、化学増刊 87; 合成金属、化学同人 (1980)
- 7) 白川英樹、高分子、**37**, 518 (1988)
- 8) 高分子学会編、吉村進著、高分子素材One Point; 導電性ポリマー、共立出版 (1995)
- 9) 吉野勝美、「導電性高分子の基礎と応用」, アイピーシー (1988)
- 10) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger, *J.C.S. Chem. Commun.*, 578 (1977)
- 11) J. Tsukamoto, A. Takahashi, and K. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 125 (1990)
- 12) J. Tsukamoto and A. Takahashi, *Synth. Met.*, **41-43**, 7 (1991)
- 13) 吉野勝美編著、電子・光機能性高分子、講談社サイエンティフィク (1991)
- 14) L. Bredas, R.R. Chance, and R. Silbey, *Phys. Rev.*, **B26** 5843 (1982)
- 15) K. Yoshino, H. Ueno, F. Uesugi, and M. Satoh, *J. Appl. Phys.*, **61**, 1493 (1987)
- 16) M. Satoh, F. Uesugi, M. Tabata, K. Kaneto, and K. Yoshino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 550 (1986)
- 17) M. Satoh, F. Uesugi, M. Tabata, K. Kaneto, and K. Yoshino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 979 (1986)
- 18) K. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, and A.J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5717 (1985)
- 19) 吉野勝美・小野田光宣共著、高分子エレクトロニクス、コロナ社 (1996)
- 20) K. Tanaka, K. Ohzeki, T. Yamabe, and S. Yata, *Synth. Met.* **9**, 41 (1984)
- 21) P. Kovacic and J. Oziomek, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454 (1963)
- 22) J.A. Moore, ed., M. Mihailov, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 613 (1982)
- 23) T. Yamamoto, Y. Hayashi, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
- 24) T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497 (1983)
- 25) T. Yamamoto, T. Ito, and K. Kubota, *Chem. Lett.*, 153 (1988)
- 26) C.S. Marvel and G.E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 448 (1959)

- 27) D.G.H. Ballard, A. Courtis, I.M. Shirley, and S.C. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 954 (1983)
- 28) N. Miyama, K. Yamada, and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 3437 (1979)
- 29) M. Rehahn, A.D. Schuluter, G. Wegner, and W.J. Feast, *Polymer*, **30**, 1054 (1989)
- 30) M. Tabata, M. Satoh, K. Kaneto, and K. Yoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 1305 (1986)
- 31) M. Onoda, Y. Manda, T. Iwasa, H. Nakayama, K. Amakawa, and K. Yoshino, *Phys. Rev.*, **B42**, 11826 (1990)
- 32) D.N. MacDonald and T.W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4669, (1960)
- 33) G.E. Wnek, J.C-W. Chien, F.E. Karasz, and C.P. Lillya, *Polymer*, **20**, 1441 (1979)
- 34) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, and M. Hirooka, *Polym. Commun.*, **25**, 327, (1984)
- 35) A.Greiner and W.Heitz, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **32**, 333 (1991)
- 36) H.Martelock, A.Greiner, and W.Heitz, *Makromol. Chem.*, **192**, 967 (1991)
- 37) H.P.Weitzel and K.Mullen, *Makromol. Chem.*, **191**, 2837 (1990)
- 38) R.F.Heck, *Org. React.*, **27**, 345 (1982)
- 39) Z.Bao, W.K.Chan, and L.Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12426 (1995)
- 40) J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 508 (1986)
- 41) M. Hamaguchi and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **33**, L1478 (1994)
- 42) M. Hamaguchi and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **33**, L1689 (1994)
- 43) H.S. Nalwa (ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1997.
- 44) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990)
- 45) B.S. Chuah, D-H. Hwang, S.T. Kim, S.C. Moratti, A.B. Holmes, J.C. De Mello, and R.H. Friend, *Synth. Met.* **91**, 279 (1997)
- 46) 日本化学会編、季刊化学総説No.22 ; 液晶の化学、学会出版センター (1994)
- 47) 舛林成和編、液晶材料、講談社サイエンティフィク (1991)
- 48) G. Friedel, *Ann. Physique*, **18**, 239 (1922)
- 49) G.H. Brown and W.G. Shaw, *Chem. Rev.*, **57**, 1049 (1957)
- 50) 福田敦夫・竹添秀夫編、強誘電性液晶の構造と物性、コロナ社 (1990)
- 51) 赤木和夫・後藤博正・白川英樹、高分子論文集、Vol.56, No. 4, 217 (1999)
- 52) K. Akagi, H. Goto, and H. Shirakawa, *ACS, Polymer Preprints*, **37**, 62 (1996)
- 53) R. Sugimoto, S. Takeda, H.B. Gu, and K. Yoshino, *Chem. Express.*, **1**, 635 (1986)
- 54) H. Naarmann, *Synth. Met.*, **17**, 223 (1987)

- 55) K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mutoh, and T. Narahara, *Synth. Met.*, **17**, 241 (1987)
- 56) N. Coustel, N. Foxonet, J.L. Ribet, P. Bernier, and J.E. Fischer, *Macromol.*, **24**, 5867 (1991)
- 57) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, and M. Kyotani, *Science*, **282**, 1683 (1998)
- 58) M. Hamaguchi and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L712 (1995)
- 59) S.-Y. Oh, K. Akagi, H. Shirakawa, and K. Araya, *Macromol.*, **26**, 6203 (1993)
- 60) H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, S.-Y. Oh, and K. Araya, *Synth. Met.*, **71**, 1899 (1995)
- 61) R. Toyoshima, M. Narita, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **69**, 289 (1995)
- 62) K. Akagi, H. Goto, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **84**, 313 (1997)
- 63) X.M. Dai, H. Goto, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **102**, 1289 (1999)
- 64) N. Koide, *et. al.*, *Polym. Prepr. Jpn.*, **47**, 1963 (1998)
- 65) X.M. Dai, H. Goto, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **102**, 1291 (1999)
- 66) 日本化学会編、新実験化学講座-12、227、丸善 (1976)