

第一章 序論

1.1 共役系高分子

従来、高分子材料は主として構造材料、保護材料、被覆材料、そして電気的には絶縁材料などの受動的な用途にのみ用いられてきた。近年、高分子でありながら電気伝導度が極めて高く、しかもその値が任意に制御できる導電性高分子と名付けられた物質が開発され始めた。この、優れた性能・機能を発揮する新材料は非常に注目されている。導電性高分子はドーピングという手段により絶縁体から金属への可逆的な転移を起こす。これに伴い光学的、磁氣的、熱的性質等も著しく変化する。この特異で優れた特性を生かした電子素子、光機能素子、電池、センサを始めとする各種の機能応用の可能性が考案され、一部実用化されるまでに至っている。さらに長期的展望から、導電性高分子の研究をはじめとする共役高分子は高分子超伝導体や分子電子デバイス材料として非常に期待されている。これらが新素材として興味を持たれるゆえんである。

共役系高分子はエレクトロニクス分野で広く利用されうる導電材料の一つである。金属に比べて軽量で、適当な分子デザインにより様々な性質を付与できるため、今日、ポリアセチレンをはじめとして、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリアニリンなど、広範な基礎研究と応用研究がなされている[1-4]。

白川法[1]で合成された金属光沢をもつポリアセチレンフィルムはヨウ素あるいは AsF_5 でドーピングすることにより、導電率は $10^2 \sim 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ を示す[5-6]。さらに、磁場の存在下で液晶を溶媒として重合することにより、 10^4 Scm^{-1} と高い導電率の配向性ポリアセチレンが得られる[7]。

しかし、ポリアセチレンなどの共役系高分子は、一般に剛直な分子構造のため不溶不融であり、分子量の測定、溶液中での分光学的測定や成形加工を施すことが困難である。

一方、剛直な共役系高分子の側鎖に長鎖アルキル基を導入した置換ポリマーは、可融、かつ有機溶媒に可溶であり、正確な分子量も測定可能である。しかし、同時に、イオン化ポテンシャルの増大、電子親和力の減少により、バンドギャップが増大し、置換基同士の立体障害による共役系高分子主鎖の平面性を崩れ、電気伝導度は著しく低下する。

1.2 代表的な共役系高分子

導電性高分子は、高分子主鎖に共役系が高度に発達した高分子であるが、大別すると、一次元性の強い鎖状導電性高分子と、 π 電子が二次元的に広がった高分子に分けられ、それぞれの性質を大きく異にする。ほとんどの導電性高分子は分子鎖間の相互作用が弱い一次元構造をしており、一次元系特有のポピュレーション転移が生じるため絶縁体あるいは半導体となる。しかし、分子鎖間の相互作用が強くなると一次元性が失われ、 π 電子系は二次元的性質が強くなるので金属的な性質を示すようになる。代表的導電性高分子の分子構造を Fig. 1 に示す。

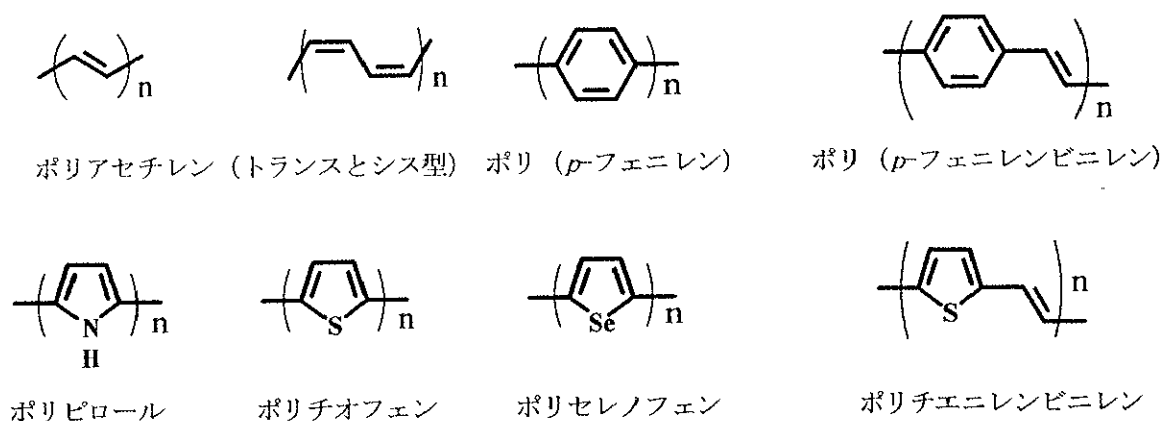


Fig. 1.1 代表的な共役系高分子の分子構造

1.2.1 ポリアセチレン (PA)

ポリアセチレンは最も単純な構造を有する共役ポリマーである。ポリアセチレンはトランス型とシス型の二種類があり、トランス型は二重結合の位置が一つ隣に移ってもまったく等価であり縮退した構造を形成する。シス型では等価ではなく非縮退の構造をとる。シス型とトランス型ではトランス型のほうが安定である。

1.2.2 複素環ポリマー

ポリピロール(PPy)、ポリチオフェン(PT)、ポリセレンフェンなどの誘導体が複素環導電性高分子として知られている。その中で、ポリピロールとポリチオフェンの性質が最も詳し

く調べられている。ポリピロール、ポリチオフェンはそれぞれピロール環、チオフェン環が2,5位で連結した高分子であり、環は同一平面上にあると考えられている[8-10]。

1.2.3 ポリ (*p*-フェニレン PPP)

ベンゼン環がパラ位でつながった分子構造をしているポリ(*p*-フェニレン)は最も高い耐熱性をもつポリマーの一つとして知られている。このポリ(*p*-フェニレン)はベンゼン環の立体障害効果により、隣合うベンゼン環の面が同一平面にはなく、約30度ほど傾いて結合していることが特徴である[11]。これにより、 π 共役があまり広がらず、黄色で、低い導電率を示す原因になっている[12]。

1.2.4 ポリ (*p*-フェニレンビニレン PPV)

ポリ (*p*-フェニレンビニレン) の分子構造はベンゼン環と二重結合が交互に連なった結合をして、ベンゼン環間にトランス型のビニル基 (-CH=CH-) が存在するため、ポリ(*p*-フェニレン)に比べて隣合うベンゼン環の立体障害が改善されるとともに、ここでの sp^2 混成軌道が捻れにも強くなるため、比較的安定した共役系が形成される[13]。

1.2.5 ポリ (2,5-チエニレンビニレン PTV)

ベンゼン環をチオフェン環で置き換えたポリ (2,5-チエニレンビニレン) はポリ (*p*-フェニレンビニレン) と同様にビニレン基の導入により、立体障害が軽減され、主鎖の共平面性が保持される。そのため、バントキャップが小さく、ドーピングにより高導電率が得られる。

1.3 液晶

1.3.1 液晶[14]

結晶は構造分子の重心が三次元の格子を組んだ系、すなわち、分子の重心の位置に関して三次元の並進周期性をもち有限の剛性率をもつ系である。その巨視的性質は異方性をもつ。一方、通常の液体は分子の重心の位置は時間的にも空間的にもランダムで並進の秩序ももたず剛性率はゼロで流動性をもつ。また、その巨視的性質は等方的である。しかし、ある種の

異方的な形をもつ有機分子からなる分子結晶は融解して三次元の格子が消失した後にも直ちに等方性の液体にはならず、まず結晶と液体の中間の秩序をもった相に転移し、さらに温度を上げるとその相から等方性液体へと相転移する。結晶と液体の間に現れるこの相は、結晶的な異方性と等方性液体的な流動性を示し、液晶相あるいは単に液晶と呼ばれる。液晶相はこのように結晶と等方性液体の出現する中間の温度域に現れ、しかも結晶と等方性液体の中間の秩序（あるいは対称性）をもつので中間相 (mesophase) とも呼ばれる。これは液晶の物理的研究の先駆者 G. Friedel の命名によるもので[15]、液晶を中間相と呼ぶことで彼は液晶が結晶（すなわち固体）とも、また等方性液体とも質的に異なる凝縮系の第三の相であることを強調した。すなわち結晶と液晶相、液晶相と等方性液体の間の変化は必ず相転移を通して行われ連続的に移行することはできない。

液晶相と結晶の相違は分子の重心の配置に関し、液晶は三次元の周期性を失った系であるということにある。二次元の周期性をもつ液晶相を柱状相という。また一次元の周期性をもつ液晶相をスメクティック相という。重心の位置に関し長距離の秩序を全くもたない液晶相としてはネマティック相やコレステリック相がある (Fig. 1.2, Fig. 1.3)。これらの系は分子の重心の並進秩序については等方性液体と同じであるが、分子の配向に関して長距離の秩序をもち、したがって巨視的に異方的であるという点で等方性液体と異なっている。

液晶はまたは異方性を示す流体であるところから異方性流体 (anisotropic fluid) と呼ばれたり、配向あるいは低次元の並進に関する秩序をもった流体であるところから秩序流体と呼ばれることもある。

液晶は液体と同じような流動性があり、全く不規則になっている液体に比べると、ある程度の規則性をもっている。また、光を当てたり、電界や磁界を印加したりすると、固体結晶のように、その印加した方向により異なった性質（異方性）を示す。

1.3.2 液晶の分類

液晶物質を構成する分子の形状は細長い棒状か、扁平な板状である。これらの分子は液晶相で Fig. 1.2 に示すような特徴的な配列をしている[15,16]。これらの配列構造は、偏光顕微鏡による観察や X 線回折などの手段で確かめられる。スメクティック液晶では (Fig. 1.2 (b))、棒状の分子が層状構造をしており、それぞれの分子はこの層の面に垂直であるか、またはある角度をなしている。そして、いずれの場合も、構成分子は互いに平行に配列している。層間の相互作用は比較的弱いため、互いにすべりやすく、このためスメクティック液晶は 2 次

元的流体の性質を示す。この液晶では分子層に垂直な方向の光の速度は、それに平行な光の速度よりも遅い。いわゆる、分子軸方向の光の速度が遅いという光学的にプラスの複屈折性を示す。また、通常の液体に比べて、その粘性は著しく大きいのが特徴である。

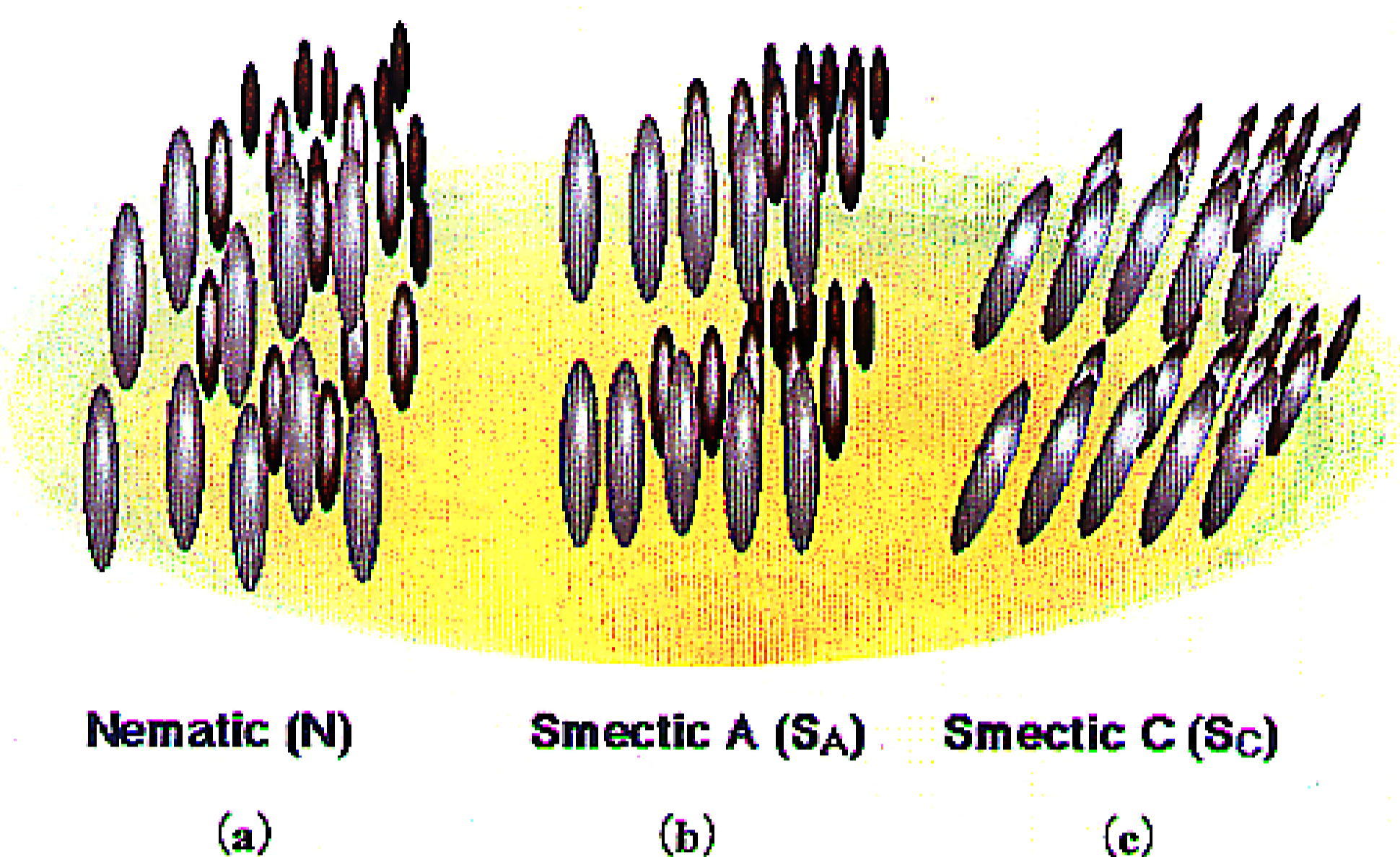


Fig. 1.2 ネマティック(N)、スメクティック A(SA)、スメクティック C(Sc) 液晶相における分子配列構造

ネマティック液晶の場合 (Fig. 1.2 (a)) も、棒状の分子が平行に配列し、分子軸方向は保持されている。しかしながら、スメクティック液晶に見出される層状構造は存在しない。光学的にはやはりプラスの複屈折性を示す。また、スメクティック液晶に比べ、粘度が小さく流動性に富んでいる。この流動性は、ネマティック液晶の場合、各々の分子が長軸方向に比較的自由に動きやすいことに基づいている。コレステリック液晶は、Fig. 1.2 (a) に示すように、スメクティック液晶と同様な層状構造を持っている。しかしながら、層内での分子配列はネマティック液晶の場合に似ており、分子長軸は層内で平行に配列している。ここで特徴的なことは、各層の分子軸方向が隣接層の分子軸の方向と少しずつずれていて、液晶全体としてはヘリカル構造を形成している。このヘリカルピッチは可視光の波長オーダーである。コレステリック液晶が示す旋光性、選択光散乱、円偏光二色性などの光学的性質は、このような特殊なヘリカル構造に基づいている。そして、スメクティックやネマティック液晶と異なり、光学的にはマイナスの複屈折性を持っている。

ところで、分子配列構造の相違に基づくスメクティック、ネマティック、コレステリック、ディスコティックなどの液晶分類のほかに、液晶は液晶相の生成手段の違いによりサーモト

ロピック (thermotropic) と、リオトロピック (lyotropic) 液晶に分類される。

また、高分子で液晶を示す物質も存在する。この種の液晶は高分子液晶と呼ばれ、これに対して、通常の液晶は低分子液晶と呼ばれる。

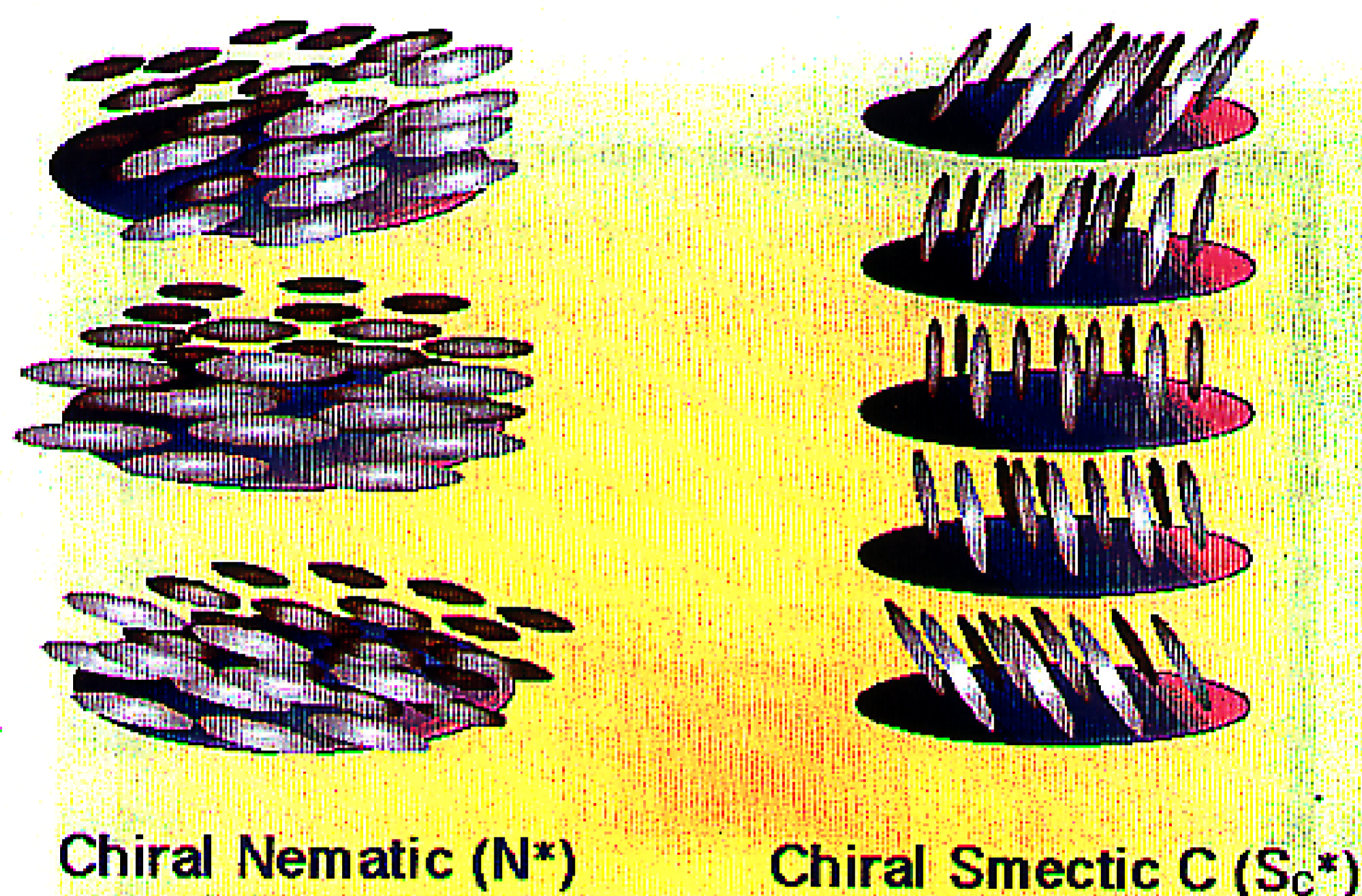


Fig. 13 キラルネマティック(N^*)及びキラルスメクティック C(Sc^*)
液晶相における分子配列構造

1.3.3 強誘電性液晶[17-19]

通常の液晶以外に、電場に高速に応答する強誘電性液晶がある。強誘電体は自発分極をもち、その向きが電界により反転可能なものと定義されている。自発分極を有するためには、その物質が特有の対称性、すなわち反転中心を欠くなどの条件を満たす必要があり、従来は固体結晶にのみ限られ、自由に分子が動き回れる液体などの流動体では自発分極は発生しないものと考えられてきた。ところが液晶の研究が活発になって以来、液晶での強誘電性が探索され、ついに、ある種のスメクチック液晶で強誘電性が出現することが見いだされた[20]。これが流動体として初めての強誘電体であり、強誘電性液晶と称される。すなわち、次の3つの条件を満たすものが強誘電性液晶となることが明らかとなっている。

つの条件を満たすものが強誘電性液晶となることが明らかとなっている。

- (1) 分子が不斉炭素を含み光学活性であること。
- (2) 分子が分子長軸に垂直方向の双極子モーメント、またはその成分を有していること。
- (3) 分子長軸のスメクチック層垂線に対する角度（チルト角）が0でないスメクチック相を示すこと。

この強誘電性液晶は全く新しいタイプの強誘電体として興味をもたれたが、高速の電場応答性が可能であることが見いだされ、実用的にも注目されることとなった。大きな自発分極をもち、室温近傍で強誘電性を示し、かつ安定であることを求めて、新しい強誘電注液晶が分子設計され、合成されてきた。また、これらの強誘電性液晶は、不斉炭素を含んでいることから、無攪動下では、チルト角を一定として、分子の傾き方向（チルト方向）が層ごとに少しずつ回転したヘリカル構造をとっており、電界印加によりこのヘリカル構造をとるとき、一様な分子配向とすることが可能となる。自発分極を大きくするためには：

- a) 双極子と不斉炭素を近づける[21, 22]。
- b) 複数の不斉炭素を導入する[23]。
- c) 結合モーメントの大きなC—ClやC—CFなどを導入する[24, 25, 26]。
- d) 複数の双極子をもたせる[27]。
- e) 分子間、あるいは分子内に水素結合を導入する。

など方法を用いることができるが[28]、実用的観点からは、室温近傍の広い温度範囲で強誘電性を示し、かつ安定であることが必要であり、そのためにはメソゲンコア構造の選択、液晶末端基の長さなどが重要な因子となる。とくにメソゲンコア構造についてはビフェニル、ターフェニルなどの二環系のものや三環系のものが多用されている。一般的には、自発分極に寄与する双極子は不斉炭素とメソゲンコアの間であり、かつ不斉炭素—メソゲンコア間が比較的短いものが望ましい。

1.3.4 液晶の観察と識別

液晶状態の簡単な観察やネマティック相、スメクティック相、コレステリック相などの液晶相の簡便な判別には、液晶をガラス製毛細管中で加熱、熔融し、その粘度や濁度を見る方法がある。しかし、正確で精密な液晶の観察や識別を行うには、偏光顕微鏡(POM)による液晶状態の特徴的な複屈折性の光学模様 (optical texture) の観察や、2種の液晶を加熱、混融し、その混じり具合で液晶の同種、異種を識別する液晶混融試験が併用される[29]。後者の

混融試験では、どんな割合にでも互いに混融し、均一相を形成しうる 2 成分は、同一の液晶相とみなすことができる。以上の観察手法の他に、示差走査熱量計 (DSC) の測定、X 線回折測定 (XRD)、さらには、誘電異方性や磁気異方性などの電氣的及び磁氣的測定、複屈折測定などがある[30]。

1.3.5 液晶の性質

液晶は、前述したように、いずれも棒状分子か板状分子の集団からなる。そして、各タイプの液晶はそれぞれ特有な規則的分子配列を形成し、分子長軸が互いに平行に配列している点が共通している。このような特徴的な分子配列のため、液晶が持つ屈折率、誘電率、磁化率、などの物性値は、分子長軸に平行な方向と垂直な方向とでは相違し、異方性を有する。このような異方性の存在により、液晶ディスプレイに代表される様々な液晶デバイスの工学的応用や異方性溶媒などとしての化学的応用が展開されている。

1.3.5.1 誘電率異方性と分子配向：

電場印加の際、磁場印加のフレデリックス転移と同様に液晶分子配列の転移とそれに伴う光学的性質の変化が生じる。これは、液晶の分子軸方向の誘電率 $\epsilon_{//}$ とこれに直交方向の誘電率 ϵ_{\perp} が異なるからである。この誘電率異方性 $\Delta\epsilon (= \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp})$ は各種の電気光学効果にとって重要な役割を担っている。液晶の $\Delta\epsilon$ は正、または負であり、それは液晶の分子構造に依存する。そして、正負のどちらであるかは、液晶分子の分極率 α と永久双極子モーメント μ の分子長軸に対する方向と大きさで決まる。誘電率異方性 $\Delta\epsilon > 0$ を持つ液晶に直流電場を印加すると、その分子長軸が電場方向に平行に配列する。一方、 $\Delta\epsilon < 0$ の液晶の場合は、その分子長軸は電場方向に直交に配向する。

通常の場合、電場での配向力は次の式で表される[31]：

$$F_{LC} = F(\Delta\epsilon) = -\Delta\epsilon E^2/2; (\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}) \quad (1. 1)$$

すなわち、電場での液晶の配向力は、液晶分子の誘電率の異方性に比例する

1.3.5.2 自発分極と分子配向：

S_C^* 液晶では、それぞれの分子長軸 (ディレクタ) がスメクティック液晶層の法線方向か

ら一定の角度だけ傾斜し、しかもその傾斜方位が層の法線を軸として層から層へと一定角度ずつ回転したヘリカル構造を形成している。これにより、これらのキラルスメクティック液晶は、分子長軸と直交方向に適当な永久双極子が付加されると、自発分極を示す強誘電性液晶となりうる。

この自発分極により、強誘電性液晶は通常の液晶より大きな配向力をもつ。強誘電性液晶の電場での配向力は次の式で表される[31]：

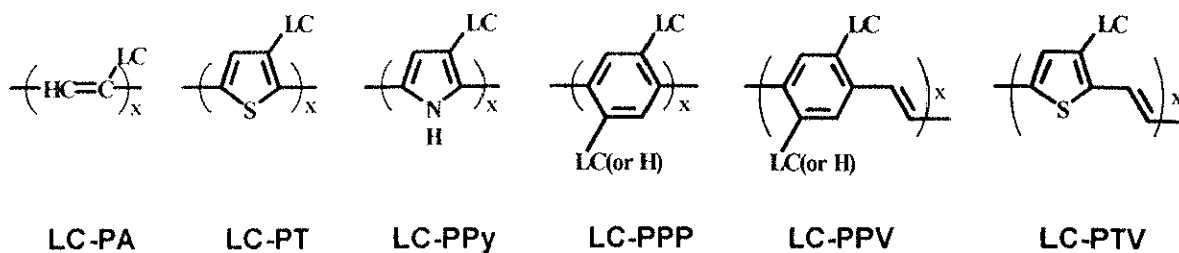
$$F_{\text{FLC}} = F(\Delta\epsilon) + F(P_s \cdot E) \quad (1.2)$$

応答速度は配向力に逆比例することを考慮すると、電場における応答速度は通常の液晶より数千倍速くなることが期待される。

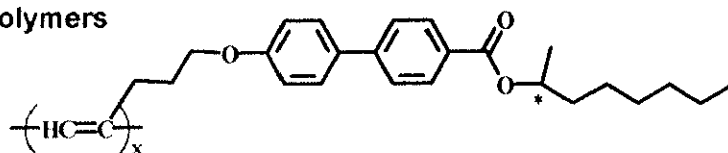
1.4 液晶性共役系高分子

導電性高分子の側鎖に適当な置換基、とくに液晶性を示す分子に類似の構造をもつ置換基を導入することにより、サーモトロピックあるいはリオトロピック液晶性を示す導電性高分子、いわゆる導電性高分子液晶が得られる。側鎖に導入した液晶基の自発配向性を利用して、主鎖も配向し、これに伴う導電性の向上、異方性の発現など、電場、磁場などの外力で制御できる多機能高分子材料を開発することができる。当研究室では液晶基を導入したポリアセチレン誘導体の合成に成功しており、その電気伝導度は配向方向に対して平行および垂直方向で最大 2 桁の異方性を示した。しかしながら、その絶対値は無置換のポリアセチレンより低い値であった。しかも、一般に高分子液晶の場合、光スイッチ素子など各種の機能素子として利用する場合、とくに外部から電界で制御しようとするとき、応答速度がきわめて遅いという問題を有している。これは、高分子液晶では低分子液晶に比べて粘度が高いこと、電界による駆動力が誘電率の異方性に由来するもので、それがかなり小さいことが原因である〔式 1.1〕。電場応答速度については、低分子液晶でも同様の問題をかかえており、これを解決し高速度を実現するものとして強誘電性液晶が開発されてきた[32]。導電性高分子において、この強誘電性を導入したものが、強誘電液晶性有する導電性高分子である。従来の導電性高分子液晶に比べて、はるかに高速の応答を実現できるのみならず、種々の新しい機能性を発現するものとして期待される。

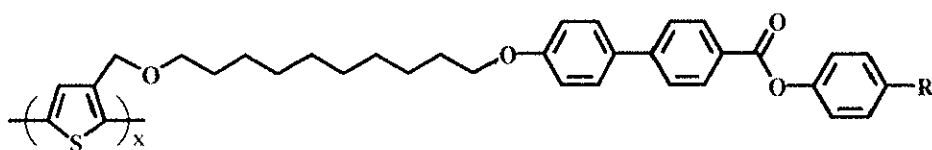
LC-Polymers



FLC-Polymers



K. Akagi, H. Goto, H. Shirakawa, *synth. Met.*, **84** (1997)



N. Koide, *et. al.*, *Polym. Prepr. Jap.*, **47**, 1963 (1998)

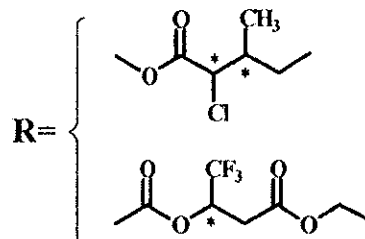


Fig. 1.4 液晶性及び強誘電液晶性導電性高分子

1.5 強誘電液晶性共役系高分子

一般に液晶分子は、フェニルシクロヘキシル基やビフェニル基などのメソゲンコアと呼ばれる硬直な分子骨格と、その両端に位置するアルキル鎖などの柔軟な鎖状骨格から成り立っている。導電性高分子の側鎖に前項で述べた強誘電性液晶となる分子骨格を置換基として持つものは強誘電液晶性導電性高分子となることが容易に想像される。強誘電液晶性の発現には、主鎖、スペーサー、不斉分子団の分子構造に加えて、コンフォメーション、高次構

造、重合度等種々の因子が大きく影響をする。また分子設計とともに高次構造の制御も重要である。

1.6 本研究の目的

液晶性共役系ポリマーの研究開発は近年にわかに活発になってきた。しかし、強誘電液晶性共役系高分子の研究は非常に少ない。1997年当研究室は強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体を初めて合成した[33]。しかし、 S_C^* 相の温度範囲は狭かったため、さらに安定な S_C^* 相を発現する系を開発する必要があるがあった。

最近、FLC ポリチオフェン誘導体においても FLC 性が観察されたとの報告があったが、詳細は不明である[34]。

一方、この二十数年の間、有機化学の分野では、フッ素化合物の研究が盛んに行われている[35-37]。フッ素化合物は大きな極性を有し[38]、さらに、相対的に小さな van der Waals 半径を有するため[39]、結晶または液晶中の分子最密充填に効果的に影響を与え[40-42]、相の熱安定性を変化させたり、分子中に大きな双極子モーメントを生じさせることができる[37, 43]。これらの特性は強誘電性液晶の合成においても欠くことのできない構成要素となっている。本研究では、高速電場応答性を有する強誘電液晶性共役系高分子の開発を目的として、フッ素原子を含む光学活性な液晶基を、種々のポリマー（ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレンおよびポリパラフェエニレンビニレン）の側鎖に導入した。

1.7 試薬及び器具

[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。

- ・ 3-thiopheneacetic acid $C_4H_3S-CH_2COOH$ (Aldrich 社)
- ・ 3-thiophenemethanol $C_4H_3S-CH_2OH$ (Aldrich 社)
- ・ 1,4-dibromobutane $Br(CH_2)_4Br$ (東京化成社)
- ・ 1,10-dibromodecane $Br(CH_2)_{10}Br$ (Aldrich 社)
- ・ 3-bromo-1-propanol $Br(CH_2)_3OH$ (Aldrich 社)

- 6-chloro-1-hexanol $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ (Aldrich 社)
- 10-bromo-1-decanol $\text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ (Aldrich 社)
- 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$ (東京化成社)
- 5-chloro-1-pentyne $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (Aldrich 社)
- (DEAD) diethyl azodiformate $(:\text{NCOOC}_2\text{H}_5)_2$ (和光純薬社)
- (*S*)-(+)-2-octanol $\text{CH}_3(\text{OH})\text{C}_7\text{H}_{15}$ 和光純薬社
- (bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene)-chlororhodium dimer (Aldrich 社)
- (*R*)-1,2-epoxyoctane $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHOCH}_2$ (ジャパンエナジー社)
- hydrogenfluoride-pyridine $\text{HF}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Aldrich 社)
- palladium carbon $\text{Pd}-\text{C}$ (和光純薬社)
- *N,N*-dimethylformamide $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (和光純薬社)
- NBS, *N*-bromosuccinimide $\text{C}_4\text{H}_4\text{BrNO}_2$ (和光純薬社)
- DCC, dicyclohexylcarbodiimide $(\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}=\text{N})_2\text{C}$ (和光純薬社)
- DMAP, dimethylaminopyridine $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (和光純薬社)
- EDTA, ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid
 $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (同人化学社)
- tributyl(vinyl)tin $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$ (Aldrich 社)
- nickel(II)bis(1,3-diphenylphosphinopropane) dichloride $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (関東化学社)
- bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) $\text{Ni}(\text{COD})_2$
 文献の合成法に従って合成した。[40]
- bpy, 2,2'-bipyridine $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (和光純薬社)
- cyclooctadiene C_8H_{14} (和光純薬社)
- tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (Aldrich 社)
- *n*-butyllithium, 1.6 M hexane solution $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (関東化学社)
- palladium(II)acetate $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (和光純薬社)
- tri(2-furyl)phosphine $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3\text{P}$ (Aldrich 社)
- $\text{P}(\text{Me}-\text{Ph})_3$, tri(*o*-tolyl)phosphine $(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ (関東化学社)
- PPh_3 , triphenylphosphine $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (和光純薬社)
- potassium carbonate K_2CO_3 (和光純薬社)
- potassium hydroxide KOH (和光純薬社)

- sodium hydroxide NaOH (和光純薬社)
- magnesium Mg (ナカライテスク社)
- 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)
- sodium sulfonate Na₂SO₄ (和光純薬社)
- magnesium sulfonate MgSO₄ (和光純薬社)
- calcium chloride CaCl₂ (和光純薬社)
- calcium hydride CaH₂ (和光純薬社)
- potassium bromide KBr (和光純薬社)
- potassium iodide KI (和光純薬社)
- sodium chloride NaCl (和光純薬社)

[溶媒]

- DMF, N,N-dimethylformamide (CH₃)₂NCOH (和光純薬社)
塩化カルシウム、又は硫酸マグネシウムで脱水後、減圧蒸留
- triethylamine (C₂H₅)₃N (和光純薬社)
アルゴンガス下で環流した後蒸留
- acetonitrile CH₃CN (関東化学社)
アルゴンガス下で環流した後蒸留
- water H₂O
蒸留した後イオン交換カラムに通す
- acetone CH₃COCH₃ (和光純薬社)
アルゴンガスでバブリング
- ethanol C₂H₅OH (和光純薬社)
- methanol CH₃OH (和光純薬社)
- hexane C₆H₁₄ (和光純薬社)
- toluene CH₃C₆H₅ (和光純薬社)
金属ナトリウムを入れアルゴンガス下で環流した後蒸留
- THF, tetrahydrofuran C₄H₈O (和光純薬社)
水素化カルシウムを入れアルゴンガス下で環流した後蒸留

- ・ dichloromethane CH_2Cl_2 (和光純薬社)
環流した後蒸留
- ・ chloroform CHCl_3 (和光純薬社)
- ・ benzene C_6H_6 (和光純薬社)
- ・ chloroform-d CDCl_3 (和光純薬社)
- ・ hydrochloric acid HCl (和光純薬社)
- ・ diethylether $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (和光純薬社)
- ・ ethylacetate $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ (和光純薬社)

[ガス]

- ・ argon Ar (日本酸素社)
- ・ hydrogen H_2 (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)
- ・ 高速液体クロマトグラフィ (HPLC) :
(ポンプ) 880-PU (日本分光)
(カラム) Finepak SIL C18S (日本分光)
(検出器) MULTI-340 (日本分光)
- ・ 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：FP-750 Spectrofluorometer (日本分光)
- ・ 核磁気共鳴スペクトル：
(100MHz, 270MHz) JEOL FT-NMR (日本電子)

- (500MHz) 500MHz FT-NMR (BRUKER)
- ・ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) :
 - (ポンプ) PU-980 (日本分光)
 - (カラム) KF-806M (昭和電工)
 - (検出器) MD-915 (日本分光)
 - (インテグレーター) 807-IT (日本分光)
 - ・示差熱走査熱量計 (DSC) : DSC-7 (Perkin-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)
 - ・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)

参考文献

1. T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974)
2. 白川英樹・山邊時雄共編, 化学増刊 87; 合成金属, 化学同人 (1980)
3. 白川英樹, 高分子, **37**, 518 (1988)
4. 高分子学編, 吉村進 著, 高分子素材 One Point; 導電性ポリマー, 共立出版 (1995)
5. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Commun.*, 578 (1977)
6. 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)
7. K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, and T. Nawahara, *Synth. Met.*, **17**, 241 (1987)
8. M. Onoda, Y. Manda, T. Iwasa, H. Nakayama, K. Amakawa and K. Yoshino: *Appl. Phys.*, **B24**, 1658 (1991)
9. A. Andreata, S. Tokito, P. Smith and A. J. Heeger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **173**, 269 (1990)
10. J. Y. Mevellec, J. P. Buisson, S. Lefrant and H. Echhardt, *Synth. Met.*, **41-43**, 283 (1991)
11. L. Bredas, R. R. Chance and R. Silbey, *Phys. Rev.*, **B26**, 5843 (1982)
12. M. Tabata, M. Satoh, K. Kaneto and K. Yoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 1305 (1986)
13. M. Onoda, Y. Manda, T. Iwasa, H. Nakayama, K. Amakawa and K. Yoshino, *Phys. Rev.*, **B42**, 11826 (1990)
14. 日本学術振興会、情報科学用有機材料第 142 委員会、液晶部会編、液晶辞典 培風館 (1989)
15. G. Ffriedel, *Ann. Physique*, **18**, 239 (1922)
16. J. L. Fergason, *Sci. American*, **211**, 77 (1964)
17. 福田敦夫、竹添秀男編, 強誘電性液晶の構造と物性、コロナ社 (1990)

18. J. W. Goodby, *et al.*, *Ferroelectric Liquid Crystals*, Gordon and Breach Science Publishers, (1991)
19. 吉野勝美編、電子・光機能性高分子、講談社サイエンティフィック (1989)
20. R. B. Meyer, L. Strzelechi and P. Keller, *J. Phys.*, **36**, L269 (1975)
21. K. Yoshino, M. Ozaki, T. Sakurai, M. Honma and K. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L175 (1984)
22. 吉野勝美, 固体物理, **26**, 661 (1988)
23. K. Yoshino, M. Ozaki, T. Sakurai, N. Mikami and R. Higuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L416 (1986)
24. 吉野勝美, 上本勉, 岩崎泰郎, 柳田祥三, 岡原光男, 応用物理, **48**, 867 (1980)
25. K. Yoshino, M. Ozaki, T. Sakurai, M. Ito, K. Satoh, N. Yamasaki and T. Kitazumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 477 (1987)
26. K. Yoshino, *et al.*, *Chemistry Express*, **2**, 53 (1987)
27. H. Taniguchi, M. Ozaki, K. Yoshino, N. Yamasaki and K. Satoh, *Ferroelectrics*, **67**, 51 (1987)
28. 吉野勝美、現代化学, **203**, 14 (1988)
29. G. W. Grey, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic, New York, 1962
30. G. H. Brown and W. G. Shaw, *Chem. Rev.*, **57**, 1049 (1957)
31. K. Akagi, H. Goto and H. Shirakawa, *ACS, Polymer Preprints*, **37**, 62 (1996)
32. 吉野勝美、高速液晶技術—強誘電性液晶、シーエムシー (1986)
33. K. Akagi, H. Goto, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **84**, 313 (1997)
34. N. Koide, *et al.*, *Polym. Prepr. Jap.*, **47**, 1963 (1998)
35. J. Mann, *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 381 (1987)
36. M. R. C. Gerstenberger and A. Haas, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 647 (1981)
37. C. J. Booth, J. W. Goodby, J. P. Hardy, O. C. Lettington, and K. J. Toyne, *J. Mat. Chem*, **3**, 935 (1993)
38. V. Reiffenrath, J. Krause, H. J. Plach and G. Weber, *Liq. Cryst.*, **5**, 159 (1989)
39. P. Balkwill, D. Bishop, A. Pearson and G. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **123**, 1 (1985)
40. C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russell and L. E. Depero, *Liq. Cryst.*, **5**, 1793 (1989)

41. C. Viney, T. P. Russell, L. E. Depero and R. J. Twieg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **168**, 63 (1989)
42. J. F. Rabolt, T. P. Russell and R. J. Twieg, *Macromolecules*, **17**, 2786 (1984)
43. M. A. Osman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **128**, 45 (1985)