

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 29 日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22221

研究課題名(和文)キラル液晶性イオン液体の創成と不斉電気化学重合への応用

研究課題名(英文) Synthesis of Chiral Liquid-Crystalline Ionic Liquid and It's Application for Asymmetric Electrochemical Polymerization

研究代表者

赤木 和夫 (Akagi, Kazuo)

立命館大学・総合科学技術研究機構・教授

研究者番号：20150964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、液晶性を有するイオン液体を創成し、イオン液体のイオン導電性を利用した電気化学重合法を開発した。次に、液晶性イオン液体にキラル化合物を添加することで、あるいは、液晶性イオン液体の対アニオンに、キラルピナフチルホスフェイトを用いることで、キラル液晶性を有するイオン液体を合成した。これら二つのタイプのキラル液晶性イオン液体をそれぞれ重合溶媒として、支持電解質を用いる必要のない新規の不斉電気化学重合法を開発した。同法により、ヘリカル構造を有するポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)の不斉電気化学合成を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の電気化学重合ではイオン伝導を確保するため、支持電解質の使用が必須であった。しかし、支持電解質は、嵩高くかつ極性が高いためポリマーから完全に取り除くことは難しく、導電性や光物性を低下させる要因となっている。本重合法は、イオン液体のイオン伝導性を利用するため、電荷担体としての支持電解質を用いる必要はなく、画期的な重合法と位置づけられる。また、イオン液体に液晶性やキラル液晶性を付与することにより、イオン液体の応用範囲が格段に拡大した。特に、液晶性やキラル液晶性を有するイオン液体は、より先進的な電気化学合成に応用でき、低分子化合物の配向や不斉合成にも役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：Two types of chiral nematic liquid-crystalline ionic liquids (N*-LCILs) were developed to achieve asymmetric electrochemical polymerization without a supporting electrolyte and even a chiral dopant. N*-LCILs are prepared i) by adding an axially chiral binaphthyl derivative as an external chiral dopant to imidazolium cation-based LCILs or ii) by incorporating a chiral binaphthyl phosphate as a counter anion in LCILs. Helical poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (H-PEDOT) films were successfully synthesized through electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) monomer in an N*-LCIL, where N*-LCIL plays the role of both an asymmetric solvent and a supporting electrolyte. H-PEDOT films have helically π -stacked structures of conjugated chains and spiral morphologies consisting of one-handed screwed fibril bundles. The two present types of N*-LCILs are the first to enable supporting electrolyte-free asymmetric electrochemical polymerization.

研究分野：高分子化学、液晶化学、物質化学

キーワード：液晶性イオン液体 イオン性液晶 不斉電気化学重合 ヘリカル共役ポリマー 酸化・還元状態

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

共役ポリマーを合成する手法には化学重合と電気化学重合がある。代表的なローバンドギャップ型導電性ポリマーであるポリ(エチレンジオキシチオフェン)の合成には、そのモノマーの酸化電位が低いため電気化学重合が多用される。電気化学重合は、化学重合と違って、重合用の金属触媒を必要としない。そのため、重合後のポリマーから触媒残渣を洗い流す必要はなく、さらに電極基板上に直接フィルム状ポリマーが得られる。しかし、電気化学重合時のイオン伝導を確保するため、支持電解質の使用が必須であるが、嵩高かつ極性が高いためポリマーから完全に除去することは難しく、導電性や光物性を低下させる要因となっている。一方、液晶にキラル化合物を添加したキラル液晶を溶媒として不斉電気化学重合を行うと、らせん状共役ポリマーが合成できるが、支持電解質を用いることになり、さらに、重合後にキラルドーパントも洗浄・除去する必要がある。そのため、これらの課題を解決する革新的な重合法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、液晶性を有するイオン液体を創成し、これを重合溶媒に用いることで、支持電解質を用いることなく、イオン液体のイオン導電性を利用した電気化学重合法を開発する。液晶性イオン液体にキラル化合物を添加することで不斉電気化学重合を実施する。

次に、イオン液体の対アニオンにキラル化合物を導入することで、キラル液晶性を有するイオン液体を合成し、外部から支持電解質とキラル化合物を添加する必要のない革新的な不斉電気化学重合法を開発する。これらにより、イオン液体の潜在的有用性を高めるとともに、高純度で高性能のヘリカル共役ポリマーをもたらす不斉電気化学重合を実現する(図1)。

3. 研究の方法

(1) イミダゾリウムカチオン部位の両サイドに、フェニルシクロヘキシル液晶基とシアノビフェニル液晶基を有するイオン液体(LCIL)を合成する。さらに、対アニオンとして、プロマイドアニオン(Br⁻)および軸不斉ピナフチルフォスフェイト(BNP)を導入して、液晶性イオン液体(LCIL-Br: Type 1, LCIL-BNP: Type 2)を調製する(図2)。

(2) 合成したLCILについて偏光顕微鏡、示差走査熱量計、X線回折を測定し、液晶性と相転移温度、および液晶相の帰属を行う。

(3) 液晶性を示すイオン液体(LCIL-Br)とキラリティを有するイオン液体(LCIL-BNP)を混合して、キラル液晶性イオン液体を調製する(N^{*}-LCIL)。

(4) 調製したキラルネマチック液晶性イオン液体(N^{*}-LCIL)と、らせんの巻き方向が既知の標準液晶との接触試験(相溶試験)を行い、N^{*}-LCILのらせんの巻き方向を判別する。

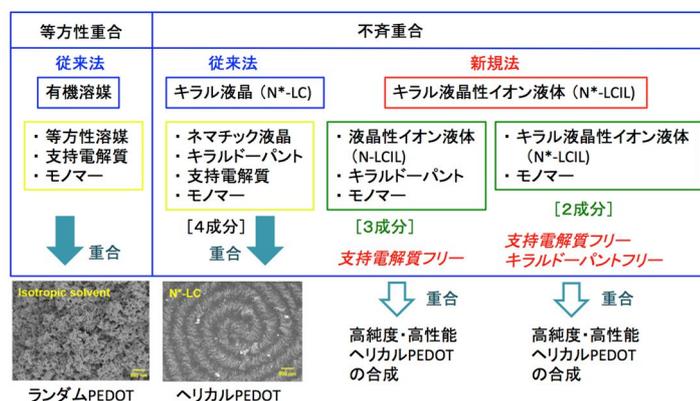


図1 有機溶剤、液晶、液晶性イオン液体を溶媒とする従来および新規(本研究)の電気化学重合法

(5) 二種類の N^+ -LCIL をそれぞれ溶媒として、3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) の不斉電気化学重合を行う。Type 1 では支持電解質を加えることなく、Type 2 では支持電解質とキラルドーパントを加えることなく、電気化学重合が進行するかどうか検証する。

(6) 走査型電子顕微鏡を用いて、PEDOT ポリマーの形態観察を行う。フィブリル束のらせん形態の有無を判別するとともに、 N^+ -LCIL のらせんの巻き方向との相関を評価する。

(7) 重合直後の PEDOT フィルムは電気化学重合の特徴である酸化状態（ドーピング状態）であるため、電気化学的に脱ドーピングを行い、中性状態の PEDOT フィルムを得る。

(8) 酸化状態および中性状態の PEDOT フィルムについて、紫外可視近赤外領域での吸収および円偏光二色性スペクトルを測定し、コットン効果の有無、および吸収における非対称性因子を評価する。

(9) PEDOT フィルムの元素分析と極微量化学分析、さらにバンドギャップと電気伝導度等の物性評価を行い、本電気化学重合法の特徴と優位性を考察する。

4. 研究成果

(1) イミダゾリウムカチオン部位の両サイドに、フェニルシクロヘキシル液晶基とシアノビフェニル液晶基を有するイオン液体 (LCIL) を合成した。さらに、対アニオンとして、プロマイドアニオン (Br^-) を導入して、液晶性イオン液体 (LCIL-Br: Type 1)

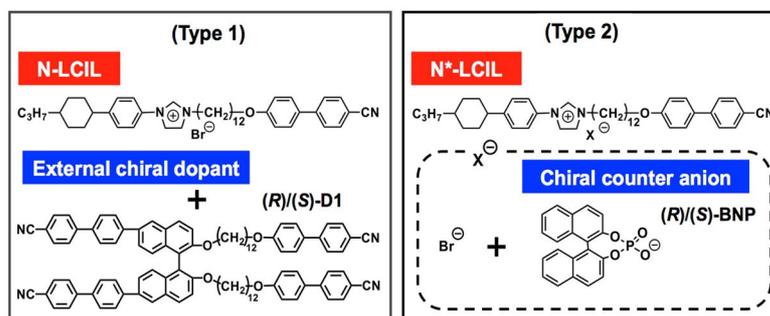


図2 液晶性イオン液体とキラルドーパント (Type 1) およびキラル液晶性イオン液体 (Type 2) の分子構造

を調製した (図2:左図)。 (2) 合成した LCIL について偏光顕微鏡、示差走査熱量計、X 線回折を測定し、液晶性と相転移温度、および液晶相の帰属を行った。 (3) 液晶性を示すイオン液体 (LCIL-Br) とキラリティを有するイオン液体 (LCIL-BNP) を混合して、キラル液晶性イオン液体 (N^+ -LCIL) を調製した。 (4) N^+ -LCIL と、らせんの巻き方向が既知の標準液晶との接触試験 (相溶試験) を行い、 N^+ -LCIL のらせんの巻き方向を判別した。 (5) この N^+ -LCIL を溶媒として、3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) の電気化学重合を行った。 (6) 走査型電子顕微鏡を用いて、PEDOT ポリマーの形態観察を行い、フィブリル束のらせん形態の形成を確認した。 (7) 重合直後の PEDOT フィルムは電気化学重合の特徴である酸化状態 (ドーピング状態) をとるため、電気化学的に脱ドーピングを行い、中性状態の PEDOT フィルムを得た。 (8) 酸化状態および中性状態の PEDOT フィルムについて、紫外可視近領域での吸収および円偏光二色性スペクトルを測定し、コットン効果の発現と、吸収における非対称性因子を評価した。

(2) 液晶性イオン液体の対アニオンに、臭素アニオンに代わって、キラルピナフチルホスフェイトを用いて、キラル液晶性を有するイオン液体を合成した (図2:右図)。これにより、外部から支持電解質とキラル化合物を添加する必要のない革新的な不斉電気化学重合法を構築した。同手法により、イオン液体の潜在的有用性を高めるとともに、高純度で高性能のヘリカル共役ポリマー、ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン (H-PEDOT) の不斉電気化学重合を実現した。 Type 1 および Type 2 で合成した H-PEDOT の吸収における非対称性因子は、それぞれ 1.1×10^{-3} および 4.5×10^{-3} であった。右巻きおよび左巻きキラル液晶場で合成した H-PEDOT は、

反応場と逆向きの左巻きおよび右巻きのヘリカル 積層構造を有することが明らかになった。

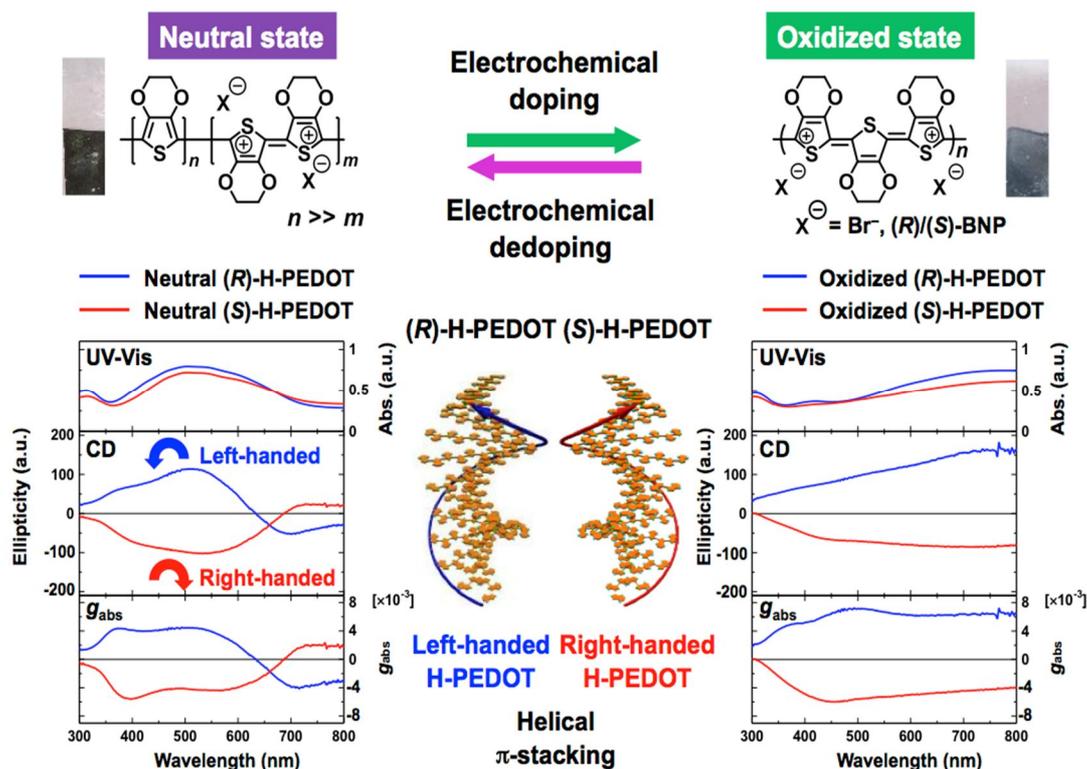


図3 中性(脱ドーブ)状態および酸化(ドーブ)状態でのH-PEDOTの紫外可視吸収、円二色性、および非対称性因子スペクトル。右巻きおよび左巻きキラル液晶場で合成したH-PEDOTは、それぞれ左巻きおよび右巻きの積層構造を有する。

研究成果の位置づけとインパクト

従来の電気化学重合ではイオン伝導を確保するため、支持電解質の使用が必須であった。しかし、支持電解質は、高々かつ極性が高いためポリマーから完全に取り除くことは難しく、導電性や光物性を低下させる要因となっている。本重合では、イオン液体のイオン伝導性を利用するため、電荷担体としての支持電解質を用いる必要はなく、画期的な重合法と位置づけられる。イオン液体に液晶性やキラル液晶性を付与することにより、イオン液体の応用範囲が格段に拡大する。特に、液晶性やキラル液晶性を有するイオン液体は、より高次の電気化学合成に応用でき、低分子化合物の配向や不斉合成に役立つ。今後、イオン液体、液晶、およびポリマーの各分野を包含する新しい学際分野の誕生と進展が期待される。

本研究成果の一部は物質科学の学術誌である *Adv. Mater.*, 2020, **32**, No. 12, 1906665 (1-8)、および *Adv. Opt. Mater.*, 2020, **8**, No. 20, 2000936 (1-10)に掲載された。

本研究成果を含めたこれまでの研究活動により、2020年度高分子科学功績賞、および2020年度日本液晶学会論文賞(A)部門を受賞した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 S. Yamakawa, K. Wada, M. Hidaka, T. Hanasaki, K. Akagi	4. 巻 29
2. 論文標題 Chiral Liquid-Crystalline Ionic Liquid Systems Useful for Electrochemical Polymerization that Affords Helical Conjugated Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Adv. Funct. Mater.	6. 最初と最後の頁 1806592 (1~16)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.201806592	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 K. Akagi	4. 巻 92
2. 論文標題 Interdisciplinary Chemistry Based on Integration of Liquid Crystals and Conjugated Polymers: Development and Progress	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1509-1655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 K. Akagi, T. Yamashita, K. Horie, M. Goh, M. Yamamoto	4. 巻 32
2. 論文標題 Chiral Reaction Field with Thermally Invertible Helical Sense that Controls the Helicities of Conjugated Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Adv. Mater.	6. 最初と最後の頁 1906665 (1~8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201906665	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yoshida Satoru, Morikawa Santa, Ueda Kenta, Hidaka Masatomo, Kaneko Kosuke, Kaneko Kimiyoshi, Hanasaki Tomonori, Akagi Kazuo	4. 巻 8
2. 論文標題 Photoinvertible Chiral Liquid Crystal that Affords Helicity Controlled Aromatic Conjugated Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Adv. Opt. Mater.	6. 最初と最後の頁 2000936 ~ 2000936
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202000936	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 9件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 K. Akagi
2. 発表標題 Chiral Liquid-Crystalline Ionic Liquid Systems Useful for Electrochemical Polymerization that Affords Helical Conjugated Polymers
3. 学会等名 The 7th Annual Conference of AnalytiX-2019 (Europe) (Keynote 基調講演) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Akagi
2. 発表標題 Hierarchical Structures and Chiroptical Properties of Helical Conjugated Polymers
3. 学会等名 1st International Symposium on Circularly Polarized Luminescence and Related Phenomena (Plenary 本会議講演) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Akagi
2. 発表標題 Synthesis and Chiroptical Properties of Helical Conjugated Polymers
3. 学会等名 International Symposium on Circularly Polarized Luminescence and the Related Phenomena (Plenary 本会議講演) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤木和夫
2. 発表標題 液晶を用いた電子・光機能性ポリマー材料の開拓
3. 学会等名 広島大学デジタルものづくり教育研究センター特別講演 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤木和夫
2. 発表標題 液晶と共役ポリマーとの融合化学
3. 学会等名 同志社大学医工館特別講演（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤木和夫
2. 発表標題 外部摂動応答性キラル液晶場でのヘリカル共役ポリマーの合成と円偏光発光特性
3. 学会等名 日本化学会・第100春季年会 特別企画講演（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Akagi
2. 発表標題 Helical Conjugated Polymers: Synthesis and Optoelectronic Propertie
3. 学会等名 The 5th International Symposium of Quantum Beam Science (ISQBS) - Chirality in Material Science: Current Status and Future Prospects- (Plenary Lecture 基調講演) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Akagi
2. 発表標題 Synthesis of Helical Conjugated Polymers in External Perturbation-Responsive Chiral Liquid Crystal Field and Their Circularly Polarized Luminescence
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会・特別企画シンポジウム (Invited Lecture 招待講演) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田悟, 森川陽太, 植田健太, 日高将智, 金子光佑, 金子喜三好, 花崎知則, 赤木和夫
2. 発表標題 光刺激によるらせん反転液晶場での共役ポリマーの合成とキラル光学特性の制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本大誠, 稲垣拓也, 楠賢, パクジンウ, 金子光佑, 花崎知則, 赤木和夫
2. 発表標題 キラルスメクチック液晶反応場での光架橋重合によるヘリカルネットワークポリマーの合成とその性質
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤木和夫
2. 発表標題 共役ポリマーと化学ドーピングが奏でるクラシック
3. 学会等名 立命館大学大学院「有機機能材料化学特論」 特別セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計5件

1. 著者名 K. Akagi (分担執筆), Ed. by John R. Reynolds, Barry C. Thompson, and Terje A. Skotheim	4. 発行年 2019年
2. 出版社 CRC Press	5. 総ページ数 672
3. 書名 Handbook of Conducting Polymers, Fourth Edition, Two-Volume Set (Conjugated Polymers: Perspective, Theory, and New Materials)	

1. 著者名 赤木和夫 (分担執筆), 監修権田俊一, その他の執筆者 (近藤高志、田畑仁、池上和志、阿部竜、桑田直明、西村靖雄、松方正彦、酒井求、堤直人、奥崎秀典、勝山直哉、岡本敏宏、中村雅一、森川響二郎、北森武彦、一木隆範、山下一郎、内田勇気、吾郷浩樹、佐藤信太郎, 外)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 1570
3. 書名 2020版 薄膜作製応用ハンドブック	

1. 著者名 K. Akagi (分担執筆)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 12000
3. 書名 Polymers and Polymeric Composites: A References Series, Ed. Kamal K. Kar	

1. 著者名 赤木和夫 (分担執筆)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 496
3. 書名 「基礎高分子科学 第2版」, 1章 高分子 歴史と展望	

1. 著者名 赤木和夫 (分担執筆)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 -
3. 書名 高分子学会 (編) 基礎編 (機能) 電気・電子機能、「導電性高分子」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室紹介:
http://www.ritsumei.ac.jp/~akagi/akagi_hp_2014_ritsumei/

受賞:
2020年度 高分子科学功績賞、
2020年度 日本液晶学会論文賞(A)部門

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------