

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550161

研究課題名（和文）コレステリック液晶を用いた電解不斉重合と干渉光エレクトロクロミズム

研究課題名（英文）Asymmetric electrochemical polymerization with cholesteric liquid crystals and interference light electrochromism

研究代表者 後藤 博正（GOTO HIROMASA）

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：40292528

研究成果の概要（和文）：

キラル液晶電解液を作成し、共役系高分子の電解合成を行った。さらにキラルな液晶のみでなく層状構造をもつスメクチックA相を示す液晶を電解液とし、電解重合を行い、回折能をもつポリマーを得た。これを分光学的に評価し、「選択反射干渉光エレクトロクロミズム」確立した。次に結晶中での電解重合、相転移連続重合法を開発した。そして金属反射エレクトロクロミズム現象を確認した。

研究成果の概要（英文）：Chiral liquid crystal electrolyte solution was prepared, and electrochemical synthesis of conjugated polymers were carried out. Furthermore, polymers with diffraction properties were obtained by electrochemical polymerization in chiral liquid crystals, and smectic A. Optical properties of the polymers were examined. Through this study, "elective reflection light electrochromism" was established. Next, electrochemical polymerization in crystals, and phase transition sequential polymerization were developed. Metallic reflection electrochromism phenomenon was confirmed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能・材料デバイス

キーワード：キラル、コレステリック液晶、ポーラロン、光学活性エレクトロクロミズム、吸収スペクトル、回折、干渉、電解重合

1. 研究開始当初の背景

現在までに光学活性なコレステリック液晶を電解液として使い、光学活性をもたないモノマーからキラルな導電性高分子の合成を行っ

てきた。この方法により得られた高分子はコレステリック液晶の構造的キラルティーを写し取っているため、非常に強い円偏光二色性を示すと共に、エレクトロクロミック特性を

示す。これらの性質により、電気化学的な酸化還元に伴い、円偏光二色性および旋光性が変化することがわかった。これを仮にキラレレクトロクロミズム現象と呼んでいる

(*Phys. Rev. Lett.*, **98**, 253901 (2007))。本現象は世界に先駆けて確認してきた。

2. 研究の目的

液晶電解液を用いて、液晶の光学構造や、キラリティーを写し取った導電性高分子を電解合成する。得られた高分子は液晶のラセン構造に基づく周期的な凹凸構造を示す。これにより回折格子としての機能を示す。さらに本高分子は電気化学的酸化還元により、屈折率や反射率を変えることができる。これらの機能により電気化学的酸化還元に伴い、反射光の波長を制御することのできる薄膜材料を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

まずモノマーの合成を行う。次にこれをコレステリック液晶電解液中で電解重合を行う。この表面構造を偏光顕微鏡、電子顕微鏡、および原子間力顕微鏡で観察する。さらに電気化学的その場(*in-situ*)測定を行い、光反射、吸収スペクトル測定および電子スピン共鳴法によりスピンの状態を評価する。以上を通し電気化学的ドーブ・脱ドーブに基づく選択反射干渉光の制御可能な材料の合成、評価を行う。

4. 研究成果

干渉光エレクトロクロミズムをもつポリマーの合成を行った。円偏光二色性スペクトルや旋光度測定により光学的特性を評価した。またレーザー回折により、可視光回折特性を評価した。光によるポリマーの円偏光二色性の制御も行った。さらに、液晶秩序による多層膜干渉を示すポリマーの電解重合（液晶連続電解重合法の開発）や結晶中での電解重合、

さらに結晶-液晶の相転移を用いた「相転移連続電解重合法」による結晶-液晶構造をもつ二層系ポリマー薄膜の合成を行った。そして「金属反射エレクトロクロミズム」現象を見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- 1) H. Hayashi, A. Wang, K. Kawabata, H. Goto, Helical Twisting Power of Three-ring Chiral Molecules and Polymerization in Cholesteric Electrolyte Solution, *Materials Chemistry and Physics*, 137, 816-824 (2013). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.10.017. (査読有)
- 2) H. Goto, Liquid Crystal Stepwise Electropolymerization – An Approach to Create Insect Photonic Structure, *RSC Advances*, 3, 6347–6355 (2013). DOI: 10.1039/C3RA23409F. (査読有)
- 3) K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto, Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Chol-esteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction, *Macromolecules*, 46, 2078–2091 (2013). DOI: 10.1021/ma400302j. (査読有)
- 3) K. Kawabata, H. Goto, Dynamic Emission Controllable Polymer Nanofibers – Electrofluorescence Chromism and Polarized Emission of Polycarbazole Derivatives *Chemistry – A European Journal* 18, 15065-15072 (2012). DOI: 10.1002/chem.201201471. (査読有)
- 4) H. Goto, Electrochemical Polymerization in Crystal-Preparation of Polybithiophene with Crystal Order, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 50, 622–628 (2012). DOI:10.1002/pola.25071. (査読有)
- 5) H. Goto, K. Kawabata Preparation of Phenylenevinylene Derivatives Having Fluorescence and Chiral Induction Function, 34, 311-321 (2012). DOI:10.1080/01932691.2012.666139. (査読有)
- 6) H. Goto, K. Kawabata Light driven asymmetric polymerization: an approach for tele-control reaction *Polymer Chemistry*, 2, 1098-1106 (2011).

[学会発表] (計 54 件)

- 1) 川島 裕嗣、後藤博正、液晶を用いた電解不斉重合法によるグリーンカラーポリマーフィルムの合成とその性質、物構研サイエンスフェスタ、高エネルギー加速器研究機構、2013年3月14日
- 2) 深山大輔、(後藤博正) 電解重合法により作製したポリジエノピロール誘導体の表面構造、つくばサイエンスアカデミー主催、つくば国際会議場、2013年1月22日
- 3) Aohan Wang, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Preparation of a Polymer Semiconducting Grating in Liquid Crystal Template as Bottom up Technique, 1st International Workshop on Nano and Microstructure Design (IWNMD2012) in conjunction with "Capstone Design Project Seminar" University of Tsukuba, 2012.12.21.
- 4) 高分子化学部門最優秀ポスター賞) ネマチック液晶溶媒を用いた配向性共役系高分子膜の電解合成、川畑公輔、後藤博正、第2回CSJ化学フェスタ2013 2012.10.14-17.
- 5) Aohan Wang, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Synthesis of a pyrimidine based novel chiral inducer for electrochemical polymerization in liquid crystal, ElecMol '12, Grenoble, France, 2012.12.4-7.
- 6) 王傲寒, 川島裕嗣, 川畑公輔, 後藤博正、液晶中でのアキラルモノマーからキラルポリマーの電解不斉重合 I、繊維学会秋季研究発表会、福井大学、2012年9月25日
- 7) 後藤博正、液晶中における重合反応 I、繊維学会秋季研究発表会、福井大学、2012年9月25日
- 8) Aohan Wang, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Surface observation of a pi-conjugated polymer synthesized in cholesteric liquid crystal containing pyrimidine derivatives as chiral inducer (Oral, English), 第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19日
- 9) (依頼講演) 川畑公輔、後藤博正、液晶電解不斉重合法により作製した共役系高分子膜の光学活性、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月20日
- 10) (J. Mater Chem Award, Young poster award)) Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Uniaxially Ordered Conjugated Polymer Films Prepared by Electrochemical Polymerization in a Nematic Liquid Crystal, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, USA, Atlanta, 2012.7.8-13.
- 11) Takahiro Seino, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Asymmetric Electrosynthesis of Furan-based Intramolecular Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films in a Liquid Crystal Medium, International Workshop on Science and Patent 2012 (IWP2012), Tsukuba, 2012.10.23.
- 12) Kazuho Ishise, Hiromasa Goto, Synthesis of nitrogen-containing conjugated polymer in liquid crystal, International Workshop on Science and Patent 2012 (IWP2012), Tsukuba, 2012.10.23.
- 13) Yusuke Nitta, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Electrochemical Polymerization of Conjugated Polymer in a Liquid Crystal Medium, International Workshop on Science and Patent 2012 (IWP2012), Tsukuba, 2012.10.23.
- 14) Daisuke Fukayama, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Surface Morphology of Poly-Dithienopyrrole Derivatives Prepared By Electrochemical Polymerization, International Workshop on Science and Patent 2012 (IWP2012), Tsukuba, 2012.10.23,
- 15) Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Uniaxially Ordered Conjugated Polymer Films Prepared by Electrochemical Polymerization in Aligned Liquid Crystal reaction medium, International Workshop on Science and Patent 2012 (IWP2012), Tsukuba, 2012.10.23.
- 16) (Invited talk, Vice-chairman of the conference committee) Hiromasa Goto, Asymmetric Synthesis Produces Optical Rotation, Circular Dichroism, and Interference Color Controllable Polymers, XXIst International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tsukuba, 2012.8.26-31.
- 17) Hitoshi Hayashi, Aohan Wang, Hiromasa Goto, The Properties of Conducting Polymer Films Prepared by Electrolytic Polymerization in Liquid Crystal Electrolytes Containing Antiferroelectric Chiral Matters, XXIst International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tsukuba, 2012.8.26-31
- 18) Kazuho Ishise, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Pyrrole Based Asymmetric Polymers Having Finger Print Structure, XXIst International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tsukuba, 2012.8.26-31
- 19) Aohan Wang, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Asymmetric π -Conjugated Polymer with Fingerprint Texture and Fibril Structure, XXIst International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tsukuba, 2012.8.26-31

- 20) Aohan Wang, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Electrochemical Polymerization in Chiral Liquid Crystal with Rigid-formed Pyrimidine Type Chiral Inducer, and Surface Observation of the Resultant Polymer Film, (Oral, English), 第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30
- 21) 井関 友和、王 傲寒、川畑 公輔、後藤 博正、新規カイラルインデューサーを用いた電解不斉重合、第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2012 年 5 月 30 日
- 22) 王傲寒、川畑公輔、後藤博正、ピリミジンベースとする EDOT 多環型モノマーの電解不斉重合とその光学的性質、平成 24 年度繊維学会年次大会 2012 年 6 月 7 日タワーホール船堀
- 23) (ポスター賞) 井関友和、王傲寒、川畑公輔、後藤博正、新規カイラルインデューサーを用いた電解不斉重合、平成 24 年度繊維学会年次大会 2012 年 6 月 6 日タワーホール船堀、東京
- 24) 新田佑介、(後藤博正)、液晶中での電解重合により作成したポリマーフィルム、TX テクノロジーショーケースつくば 2012 年 1 月 13 日
- 25) 王 傲寒、(後藤博正)、新型キラルインデューサーを用いた液晶電解不斉重合とポリマーの光学的性質、TX テクノロジーショーケースつくば 2012 年 1 月 13 日
- 26) 石瀬一帆、(後藤博正)、新規ピロール誘導体の合成とその液晶中電解重合、TX テクノロジーショーケースつくば 2012 年 1 月 13 日
- 27) 情野孝洋、(後藤博正)、ドナーアクセプター型共役系高分子薄膜の液晶中での作成、TX テクノロジーショーケースつくば 2012 年 1 月 13 日 (ポスター)
- 28) 石瀬 一帆、川畑 公輔、後藤 博正、ピロールをベースとしたモノマーの合成とその液晶中電解重合、第 60 回高分子討論会、岡山大学、2011 年 9 月 28 日
- 29) (Poster award) Hirotsugu Kawashima, Yusuke Nitta, Hiromasa Goto, Preparation of a Green Colored Chiral Polymer Film: Electrochemical Polymerization in a Cholesteric Liquid Crystalline Medium, 14th International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Conference on Polymers and Organic Chemistry (POC 2012), Renaissance Doha City Center Hotel (Doha, Qatar), 2012. 1. 9.
- 30) 情野 孝洋、川畑 公輔、後藤 博正、フランをベースとした分子内ドナーアクセプター型共役系高分子薄膜の液晶中での電解不斉合成 2011 年 9 月 28 日、第 60 回高分子討論会、岡山大学
- 31) Kazuho Ishise, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Synthesis and Electrochemical Polymerization of Pyrrole Based Monomer In Liquid Crystal, Tsukuba International Workshop on Science and Patents 2011, Tsukuba, 2011.10.20.
- 32) Aohan Wang, Kohsuke Kawabata, Hirotsugu Kawashima, Hiromasa Goto, Synthesis of New Chiral-Inducers and Asymmetric Electrochemical, Polymerization, Tsukuba International Workshop on Science and Patents 2011, Tsukuba, 2011.10.20.
- 33) (Poster Award) Takahiro Seino, Yusuke Nitta, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Asymmetric Electrosynthesis of Furan-based Intramolecular Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films in a Liquid Crystal Medium, Tsukuba International Workshop on Science and Patents 2011, Tsukuba, 2011.10.20.
- 34) Yusuke Nitta, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Properties Of PEDOT-Based Polymer Prepared By The Electrochemical Polymerization In a Cholesteric Liquid Crystal, Tsukuba International Workshop on Science and Patents 2011, Tsukuba, 2011.10.20.
- 35) (Poster Award) Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Electrosynthesis and Properties of Poly(2,7-carbazole) Derivatives, Tsukuba International Workshop on Science and Patents 2011, Tsukuba, 2011.10.20.
- 36) 新田 佑介、川畑 公輔、後藤 博正、液晶反応場での電解不斉重合により作製した PEDOT をベースとしたポリマーフィルムの光学的性質 2011 年 9 月 28 日、第 60 回高分子討論会、岡山大学
- 37) Hirotsugu Kawashima, Yusuke Nitta, Hiromasa Goto, A Green Colored Polymer Film Prepared by Electrochemical Polymerization in a Cholesteric Liquid Crystalline Medium (English Oral), 第 60 回高分子討論会岡山大学、2011 年 9 月 28 日、
- 38) Aohan Wang, Hirotsugu Kawashima, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, Electrochemical Polymerization of Thiophene Based Monomers in a Liquid Crystal and Optical Properties of the Polymer Films,平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会 徳島文理大学 香川キャンパス、2011 年 9 月 8 日
- 39) 後藤博正、光制御型電解不斉重合、平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会 徳島文理大学 香川キャンパス 2011 年 9 月 8 日
- 40) 新田佑介、川畑公輔、後藤博正、EDOT をベースとした三環型モノマーの合成 お

- よび液晶反応場における電解不斉重合
日本化学会第5回関東支部大会(2011)東京
農工大学小金井キャンパス2011年8月30
日
- 41) (ポスター賞受賞)川畑公輔、後藤博正、
配向液晶場を用いた一軸異方性を有する
共役系高分子薄膜の合成 (ポスター) 平
成23 年度繊維学会年次大会 タワーホ
ール船堀(東京), 2011年6月8日
 - 42) 新田佑介、川島裕嗣、川畑公輔、後藤博
正、ピリダジンをベースとしたポリマー
の液晶場における電解不斉重合とその性
質, 平成 23 年度繊維学会年次大会 タ
ワーホール船堀(東京), 2011 年 6 月 8 日
 - 43) 川島裕嗣、新田佑介、後藤博正、液晶を
溶媒とした電解重合により作製した共役
系ポリマーフィルムの電気化学的・光学
的性質 (口頭) 第60回高分子学会年次大
会、大阪国際会議場、2011年5月25日
 - 44) 川畑公輔、後藤博正、ネマチック液晶中
での電解重合による配向性共役系高分子
の合成 (ポスター) , 第60回高分子学会
年次大会、大阪国際会議場、2011年5月25
日
 - 45) 後藤博正、回折光変調型エレクトロクロ
ミック材料、第10回TXテクノロジー・シ
ョーケース、つくばカピオ2010年12月24
日
 - 46) 後藤 博正、電解不斉重合法の開発II (口
頭) 第49回高分子学会討論会、北海道大
学高等教育機能開発総合センター、2010
年9月29日
 - 47) (依頼講演)後藤 博正、光学活性共役系
高分子の合成と光学回転制御、光学活性
エレクトロクロミズム、第49回高分子学
会討論会、北海道大学高等教育機能開発
総合センター、2010年9月28日
 - 48) 川畑 公輔、後藤 博正、電解重合による
ポリ (2,7-カルバゾール) 誘導体の合成と
性質 (ポスター)、第49回高分子学会討論
会、北海道大学高等教育機能開発総合セ
ンター2010年9月28日
 - 49) 後藤博正、干渉光変調エレクトロクロミ
ズム、平成22年度繊維学会秋季研究発表
会 山形大学工学部、米沢、2010年9月8
日
 - 50) 川畑公輔、後藤博正、ネマチック液晶中
での電解重合による一軸配向性共役系高
分子の合成、第57回高分子研究発表会
兵庫県民会館、2010年7月13日
 - 51) (招待講演) 後藤博正、液晶磁場電解重
合、日本磁気科学会 高分子・材料プロセ
ス分科会 研究会「磁場を利用した材料

- 開発の最前線、キャンパス・イノベーション
センター、2010年5月25日
- 52) Hiromasa Goto, Interference color tunable
conjugated polymers prepared by field
effective polymerization (FEP) in liquid
crystals, The 6th International Conference on
Molecular Materials, Le Corum des Congrès
in Montpellier, France, 2010. 7. 7-8.
 - 53) 後藤博正、構造色変調クロミズムをもつ
導電性高分子、平成22年度繊維学会年次
大会 (タワーホール船堀) 2010年 6月18
日
 - 54) 川畑公輔、後藤博正、コレステリック液
晶電解液を用いた周期構造をもつ共役系
高分子薄膜の合成と性質平成22年度繊維
学会年次大会 (タワーホール船堀) (ポス
ター) 2010年 6月16日

[図書] (計1件)

後藤博正、二森茂樹 (共著)、PEDOT の材料
物性とデバイス S&T 出版、2012 年 3 月 5 日
pp. 43-57

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 博正 (GOTO HIROMASA)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：40292528