

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                      |    |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 博士（工 学）                                                                                                                                                                              | 氏名 | 鄭 龍 洙 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Poly(ethylenedioxythiophene) Derivatives Embodying Chirality and Liquid Crystallinity<br>-Synthesis and Electrochemical Properties (キラリティーと液晶性を有するポリエチレンジ<br>オキシチオフエン誘導体の合成と電気化学的特性) |    |       |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>従来にない高機能性と多機能性を有するコポリマー型ポリエチレンジオキシチオフエン (PEDOT) 誘導体を化学重合および電気化学重合法により合成するとともに、そのキラリティーと高次構造の制御を行った。本研究は、序論、本編（第 1 章～第 6 章）および結論からなる。</p> <p>序章では、導電性や発光性を有する <math>\pi</math> 共役ポリマーが、様々な置換基を導入することで高性能化、高機能化および多元機能化が発現することを概説している。例えば、共役ポリマーの側鎖に液晶基や長鎖アルキル基を導入し液晶性を付与することで、電気的または光学的異方性を有する液晶性共役ポリマーが得られること、また、共役ポリマーにキラル置換基を導入すると、主鎖にらせん構造が誘起することが期待できる。一方、ネマチック液晶 (N-LC) に光学活性化合物をキラルドーパントとして添加することでキラルネマチック液晶 (N*-LC) を発現させ、これを不斉液晶反応場としてアセチレン重合を行うと、主鎖がらせん状にねじれたヘリカルポリアセチレンを得ることができる。電解重合法では、重合と同時に電解質のアニオンがドーパントとして取り込まれるため導電性の高いポリマーが均一なフィルムとして得られる。さらに、フォトクロミック分子であるジチエニルエテンは、特定の光を照射することで、開環－閉環の異性化反応を起こすこと、また熱安定性や繰り返し耐久性に優れていることなどが特徴として挙げられる。ポリチオフエン誘導体の一つである PEDOT は、酸化（ドーピング）状態では可視光を透過しやすい透明な導電体となる。また、高い導電性と熱安定性を持つため有機電界発光 (EL)、高分子発光ダイオード (LED) および有機薄膜太陽電池におけるホール輸送材料として広く使われている。</p> <p>第 1 章では、エチレンジオキシチオフエン (EDOT) と、液晶基を有するフェニレン部位とからなる 6 種類の液晶性 PEDOT 誘導体を化学重合により合成した。ポリマーの液晶状態においてラビングにより巨視的配向化フィルムを得た。また、液晶性 PEDOT 誘導体に光学活性化合物をキラルドーパントとして添加し、キラルネマチック液晶 (N*-LC) 相を発現させ、主鎖上にらせん構造を誘起した。巨視的配向およびらせん構造の構築により、それぞれ吸収や発光において直線偏光二色性および円偏光二色性を発現させた。</p> <p>第 2 章では、光学活性な置換基を有する EDOT-フェニレン-EDOT 三環型モノマーを電解重合法し、PEDOT 誘導体を合成した。側鎖のキラリティーを主鎖へ伝えることで、主鎖上にらせん構造を誘起させた。合成した PEDOT 誘導体の円偏光二色性 (CD) スペクトルの測定により、ポリマー主鎖の吸収領域にコットン効果が観測された。電気化学的ドーピングと脱ドーピングにより、ポリマーフィルムのキラリティーを可逆的に制御した。</p> <p>第 3 章では、EDOT と、側鎖にキラル置換基を導入したフェニレン部位とをカップリングすることでモノマーを合成した。サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetric) 電解重合法によってキラル EDOT 共重合体を得た。このポリマーは電気的酸化と還元によってその色やモルフォロジーを制御できることがわかった。一方、EDOT とアキラル置換基を有するフェニレン部位</p> |                                                                                                                                                                                      |    |       |

からなるモノマーをキラルネマチック液晶 (N\*-LC) 反応場で定電圧 (Potentiostatic) 電解重合すると、ポリマー主鎖が互いにらせん状にスタックした構造をとり、キラル液晶反応場の指紋状模様を写し取ったかのようなモルフォロジーを呈することを明らかにした。

第 4 章では、モノマーとして EDOT 二量体および三量体を用い、キラルネマチック液晶反応場で電解重合を行った。SEM 観察により、PEDOT フィブリルが一方向にねじれたフィブリル束が形成されていることを確認した。液晶反応場の指紋状模様と酷似したモルフォロジーであることがわかった。さらに、この PEDOT を 800 °C で熱処理して炭素化することで、前駆体のヘリカル PEDOT のスパイラル形態を完全に保持したヘリカルカーボンを調製することに成功した。

第 5 章では、キラル置換基を有する光応答性ジチエニルエテン誘導体をキラルドーパントとしてネマチック液晶 (N-LC) に添加し、光応答性 N\*-LC を調製した。これを不斉反応場として、EDOT 三量体の定電圧電解重合を行った。まず、光応答性 N\*-LC に紫外光を照射すると液晶の巻きが右から左に反転することを確認した。ジチエニルエテンの開環および閉環状態において、PEDOT ポリマーの円偏光二色性 (CD) スペクトルにはそれぞれ正と負および負と正のコットン効果が観測された。また、SEM 観察により開環状態でのポリマーは右巻き、閉環状態では左巻きのモルフォロジーがみられ、紫外光および可視光の照射により、らせんの巻きが反転することを見い出した。

第 6 章では、光応答性ジチエニルエテン部位を置換基として有するフェニルユニットと、EDOT ユニットとの化学重合により共役系コポリマーを合成した。合成したポリマーのキャストフィルムについて、その光学および電気化学的特性を評価した。ポリマーフィルムを電気化学的ドーピングおよび脱ドーピングすることにより酸化および中性状態を構築した。さらに可視光および紫外光の照射により、開環および閉環状態を制御することで四種類の電子構造状態を可逆的に変化させることに成功し、新規電子・光材料として有用な多機能性を実現した。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、「キラリティーと液晶性を有するポリエチレンジオキシチオフエン誘導体の合成と電気化学的特性」に関する研究についてまとめたもので、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. エチレンジオキシチオフエン (EDOT)と液晶基を有するフェニレン部位とからなる 6 種類の液晶性ポリエチレンジオキシチオフエン (PEDOT) 誘導体を化学重合により合成した。このポリマーをラビングすることにより、巨視的配向化フィルムを得た。また、液晶性 PEDOT 誘導体に光学活性化化合物をキラルドーパントとして添加し、キラルネマチック液晶 (N\*-LC) 相を発現させ、主鎖上にらせん構造を誘起した。巨視的配向およびらせん構造の構築により、それぞれ吸収や発光において直線偏光二色性および円偏光二色性を発現させた。
2. 光学活性な置換基を有する EDOT-フェニレン-EDOT 三環型モノマーを電解重合し、PEDOT 誘導体を合成した。側鎖のキラリティーを主鎖へ伝えることで、主鎖上にらせん構造を誘起させた。合成した PEDOT 誘導体を電気化学的ドーピングおよび脱ドーピングすることにより、ポリマーの色、キラリティーおよびモルフォロジーを可逆的に制御した。
3. モノマーとして EDOT 二量体および三量体を用い、キラルネマチック液晶反応場で電解重合を行った。走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により、PEDOT フィブрилが一方方向にねじれたフィブрил束が形成されていることを確認した。この PEDOT を 800 °C で熱処理して炭素化することで、前駆体のヘリカル PEDOT のスパイラル形態を完全に保持したヘリカルカーボンを調製することに成功した。
4. ジチエニルエテン部位からなる光応答性キラル化合物を合成した。同化合物をキラルドーパントとしてネマチック液晶に添加することで、キラルネマチック液晶 (N\*-LC) を調製した。光照射により、N\*-LC のねじれ方向を光で可逆的に制御できることが可能となった。これを反応場として、EDOT 三量体を定電圧電解重合により合成した。CD スペクトルおよび SEM 観察により、開環状態でのポリマーは右巻き、閉環状態では左巻きのモルフォロジーを有すること、さらに、紫外光および可視光の照射により、らせんの巻きが反転することを見い出した。
5. 光応答性ジチエニルエテン部位を有するフェニルユニットと、EDOT ユニットとの共役系コポリマーを合成した。ポリマーフィルムの電気化学的ドーピングおよび脱ドーピングにより酸化および中性状態を構築し、さらに可視光および紫外光の照射により、開環および閉環状態を制御することで、四種類の電子構造状態を可逆的に変化させることに成功した。

本論文は、「キラリティーと液晶性を有するポリエチレンジオキシチオフエン誘導体の合成と電気化学的特性」をテーマとして、電場印加および光照射により PEDOT 誘導体のキラリティーやモルフォロジーを制御したものであり、新規電子・光材料への応用も期待されるとともに、学術上寄与するところも少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 9 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。