

令和元年度
博士論文

棒状らせん高分子混合系における
エントロピーを駆動力とした液晶構造形成に関する研究

Study on Entropy-driven LC Formation in
Mixtures of Helical Rigid-Rod-like Polymers

公立千歳科学技術大学光科学研究科

加藤 樹

目次

第 1 章 序論	1
1-1 本研究の背景	1
1-1-1 液晶の起源	1
1-1-2 理論的予測	1
1-1-3 実験的検証	5
1-2 本研究の目的	7
1-3 応用への展望	7
1-4 本論文の構成	8
1-5 参考文献	8
第 2 章 実験準備	10
2-1 合成	10
2-1-1 ポリシラン : Poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P10(S)MBS の合成	10
2-1-1-1 モノマー合成	10
2-1-1-1-1 Grignard 試薬:(S)-2-methylbutylmagnesium chloride	10
2-1-1-1-2 ジクロロシラン : <i>n</i> -decyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane	10
2-1-1-2 Wurtz 重合 : Poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane]:P10(S)MBS	13
2-1-2 Poly[n-Tridecyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P13(S)MBS の合成	18
2-1-2-1 トリクロロシランの合成	18
2-1-2-1-1 Grignard 試薬	18
2-1-2-1-2 トリクロロシラン : <i>n</i> -Tridecyltrichlorosilane の合成	18
2-1-2-2 モノマー合成	22
2-1-2-2-1 Grignard 試薬 : (S)-2-Methylbutylmagnesium chloride	22
2-1-2-2-2 ジクロロシラン: <i>n</i> -Tridecyl-(S)- 2-methylbutyldichlorosilane	22
2-1-3 光学不活性ポリシラン : Poly[n-decyl-isobutylsilane] : P10isoBS の 合成	26
2-1-3-1 モノマー合成	26
2-1-3-1-1 Grignard 試薬 : Isobutylmagnesium bromide	26
2-1-3-1-2 ジクロロシラン : <i>n</i> -Decyl-isobutyl-dichlorosilane	26
2-2 各種測定方法について	30
2-2-1 ガスクロマトグラフィー : GC	30
2-2-2 核磁気共鳴分光法 : ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR	30
2-2-3 ゲルろ過クロマトグラフィー : GPC	31

2-2-4	リサイクル液体クロマトグラフィー：Recycle Preparative HPLC	31
2-2-5	旋光度測定：Optical Rotation detector	32
2-2-6	円二色性スペクトル測定：Circular Dichroism	32
2-2-7	フーリエ変換赤外吸収スペクトル測定：FT-IR	32
2-2-8	小角・広角 X 線散乱測定：SAXS / WAXS	33
2-2-8-1	試料の調整法	33
2-2-8-1-1	キャストフィルムの作成	33
2-2-8-1-2	磁場配向処理	33
2-2-8-1-3	延伸配向フィルムの作成	34
2-2-8-2	試料の測定	34
2-2-9	原子間顕微鏡観察：Atomic Force Microscope (AFM)	35
2-2-9-1	試料の調整法	35
2-2-10	走査型電子顕微鏡：Scanning Electron Microscopy (SEM)	36
2-2-11	分子動力学シミュレーション	36
2-3	結論	36
2-4	参考文献	36
第 3 章	太さの異なる棒状高分子の二成分混合系における スメクチック相の相分離	38
3-1	緒言	38
3-2	実験準備	39
3-2-1	ポリマーの調整	39
3-2-2	混合サンプルの作成	39
3-3	結果と考察	39
3-3-1	SR-SAXS 測定	39
3-3-2	長さの差の影響について	45
3-3-3	分子長の差の依存性	50
3-3-4	AFM 観察	51
3-4	スメクチック相形成の有無の影響	54
3-4-1	スメクチック相を形成しない Polysilane 混合系	54
3-4-2	液晶相を形成しない Polysilane 混合系	57
3-5	分子動力学シミュレーション	58
3-5-1	主鎖らせん構造の評価	59
3-5-2	力場計算による最安定主鎖らせん構造の決定	64
3-5-3	分子動力学計算による平均回転半径の計算	69
3-6	理論との比較	71

3-7	結論	72
3-8	参考文献	72
第4章 長さの異なる棒状高分子の二成分混合系における スメクチック相の相分離		73
4-1	緒言	73
4-2	実験準備	74
4-2-1	ポリマーの調整	74
4-2-2	混合サンプルの作成	74
4-3	結果と考察	74
4-3-1	SR-SAXS 測定	74
4-3-2	AFM 観察	75
4-4	追加検証	76
4-5	ポリシランサンプルの作成	77
4-6	結果と考察	77
4-6-1	長い成分が Smectic 相を形成しない場合	77
4-6-2	短い成分が Smectic 相を形成しない場合	78
4-6-3	二成分が Smectic 相を形成しない場合	80
4-7	結論	82
4-8	参考文献	82
第5章 巻き性の異なる棒状高分子の二成分混合系における スメクチック相の相分離		84
5-1	諸言	84
5-2	試料の調整	85
5-3	R 体原料の合成ルートの検討	85
5-3-1	ラセミ体 Tosylate の光学分割精製	85
5-3-1-1	トシル化 : (<i>SR</i>)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate の合成	85
5-3-1-2	キラルカラムを用いた光学分割精製	86
5-3-2	不斉水素還元反応による合成法	87
5-3-2-1	不斉水素還元反応 : (<i>R</i>)-2-Methylbutyric Acid の合成	87
5-3-2-2	還元水素反応とトシル化	89
5-3-2-3	キラルカラムを用いた光学分割精製	91
5-3-3	S 体プロピオン酸誘導体からの合成法	92
5-3-3-1	アルコールの保護	92
5-3-3-2	エステル還元	93
5-3-3-3	アルコールのトシル化	95

5-3-3-4	Grignard 反応	96
5-3-3-5	脱保護とトシル化	98
5-3-3-6	ブロモ化 : (<i>R</i>)-1-Bromo-2-methylbutane の合成	100
5-3-3-7	R 体モノマー合成	101
5-3-3-7-1	Grignard 試薬の合成	101
5-3-3-7-2	n-Decyl-(<i>R</i>)-2-methylbutyldichlorosilane の合成	102
5-3-3-8	モノマーの重合 : Poly[n-decyl-(<i>R</i>)-2-methylbutylsilane]の合成	104
5-4	円 2 色性スペクトル測定	104
5-5	混合実験	105
5-5-1	配向サンプルの作成および AFM 観察	105
5-5-2	小角 X 線散乱測定	106
5-6	追加検証	107
5-6-1	膜厚・傾き角依存性	107
5-6-1-1	AFM 観察	108
5-6-2	リモネン混合による一方向巻きの主鎖らせん構造の誘起	109
5-6-2-1	AFM 観察	109
5-7	結論	113
5-8	参考文献	112
第 6 章 配向展開した棒状高分子のスメクチックレイヤーを利用した ナノパターニング		114
6-1	諸言	114
6-2	試料の調整	115
6-2-1	Tetradecylsilane の合成	115
6-3	実験および結果と考察	117
6-3-1	溶解性実験	117
6-3-2	ドライエッチングのテスト実験	117
6-3-2-1	プロセス 1 : ストライプ構造の作成	118
6-3-2-2	プロセス 2 : Tetaalkylsilane の選択的除去	119
6-3-2-3	プロセス 3 : ドライエッチング	121
6-3-2-4	プロセス 4 : Polysilane の除去	122
6-4	配向処理の検討	125
6-4-1	ポリイミド液晶配向膜による配向処理	125
6-4-2	高磁場下での溶媒アニールによる配向処理	127
6-4-3	シランカップリング剤による表面処理	128
6-5	追加検討	129
6-5-1	はじき対策	129

6-5-1-1	セミコクリーンの有無	129
6-5-1-2	表面洗浄処理の有無	131
6-5-1-3	シランカップリング剤による表面処理	133
6-5-1-4	はじき対策の結果まとめと考察	136
6-5-2	球状粒子除去方法の検討	137
6-5-2-1	減圧乾燥処理による球状粒子の選択除去	137
6-5-2-2	洗浄溶媒の変更	139
6-6	結論	140
6-7	参考文献	141
第7章	Coil-Rod-Coil ブロック共重合体が形成する液晶相	142
7-1	諸言	142
7-2	実験準備	143
7-2-1	Coil-Rod-Coil ブロック共重合体の合成	143
7-2-1-1	末端修飾用 Initiator の合成	143
7-2-1-2	Macroinitiator の合成	144
7-2-1-3	ATRP	145
7-2-1-3-1	Polystyrene- <i>b</i> -P6(S)MBS- <i>b</i> -Polystyrene の合成	145
7-2-1-3-2	Polypentafluorostyrene- <i>b</i> -P6(S)MBS- <i>b</i> -Polypentafluoro- styrene の合成	147
7-2-1-3-3	Polystyrene- <i>b</i> -P6isoBS- <i>b</i> -Polystyrene の合成	148
7-2-1-3-4	Polypentafluorostyrene- <i>b</i> -P6isoBS- <i>b</i> -Polypentafluoro- styrene の合成	149
7-3	構造解析	150
7-3-1	試料の作成	150
7-3-2	結果と考察	151
7-3-3	ホモポリマー混合実験	153
7-3-4	試料の作成	153
7-3-5	結果と考察	153
7-4	ポリビニルピリジンブロック共重合体の合成検討	155
7-4-1	tesst Initiator の合成	156
7-4-2	Poly[4-vinylpyridine]ホモポリマーの合成	157
7-5	結論	158
7-6	参考文献	158
第8章	総括	162

業績リスト	164
謝辞	167

第 1 章

序論

1-1 本研究の背景

1-1-1 液晶の起源

自然界には様々な機能を持つ化合物が存在し、我々人類はそれらを生活を豊かにするための工業的製品に利用してきた。例えば、テレビ、パソコン、スマートフォンに使われている液晶ディスプレイの開発は、1888 年、オーストラリアの植物学者 **F. Reinitzer** がコレステリルベンゾエートが高温で流動性を持ちながら光学的な異方性（複屈折性）を示すことを発見したことに端を発している。液体と結晶の中間の性質を示すことから「液晶」と名付けられたこの状態（液晶是一群の物質の名前ではなく、気体や液体と同じ物質の状態を表す言葉である）は、有機合成化学の力を借りて様々な化合物が合成されることによりその本質が明らかにされ、時を経て 1980 年代に TN（ツイストネマチック）モード形式のディスプレイが開発、製品化されるに至って、その産業応用が大きく花開くこととなった。今日では「液晶」という言葉が、本来の意味を外れて「ディスプレイ」を意味するほど、そのデバイス応用が世の中で認知されていることは周知の通りである。

ところで、我々が日常目にするディスプレイの中で蠢く合成された有機化合物（メソゲンと呼ばれる芳香族部位と脂肪鎖のテイル部位を持つ、典型的には **nCB**(**n**-アルキルシアノビフェニル)などの化合物) だけが液晶状態を取るわけではなく、液晶状態は広く自然界に存在する天然物や無機物質、生体内の構造で見られることが古くから知られている。例えば、タバコモザイクウィルスなどの棒状のウィルス¹⁾、ポリペプチド²⁻³⁾、DNA⁴⁻⁵⁾といった生体高分子、ペーマイト、マイカなどの無機物質の針状/板状結晶⁶⁻⁷⁾などが挙げられる。これらの物質（物体）に共通して見られる特徴は何であろうか。それは、剛直で棒状（板状でもよい）であるということである。これまで数多の化合物が合成され、その化学構造の多様性に由来した多彩な挙動が報告され、多くの研究者を惹きつけてきたが、液晶の起源とはつまるところこの形状の異方性に他ならない。

1-1-2 理論的予測

このような場合、形状を抽象化した剛体粒子を物理モデルとして取り扱い、現

実の系と比較することが科学研究の方向性としては正しい。このような理論家の試みを液晶科学では「分子論」と呼び、1950 年代頃より物理学者により様々な取り組みが行われ、液晶の基本的な振る舞いを記述することには一定の成功を収めている。その端緒は、1950 年前後のコンピュータシミュレーションの存在しない時代に Onsager⁸⁾と Flory⁹⁾らにより行われた、異方的な排除体積効果（剛体斥力）による等方相—液晶相相転移挙動の平均場近似を用いた研究である。1980 年代に入ると、木村ら¹⁰⁻¹¹⁾、Frenkel ら¹²⁻¹⁴⁾により、剛体斥力だけで記述される物理モデルを用いて、最も普遍的に観察される液晶相系列である、ネマチック相—スメクチック相—カラムナー相の相転移 (Figure 1-1) が起こることが示され、のちに計算機シミュレーションにより分子の長さとおさの比 (軸比) と換算密度 (最密充填密度に対する密度の比) に対する相図として相挙動の全体像が明らかにされている (Figure 1-2 : 縦軸が換算密度、横軸が軸比を表している)。

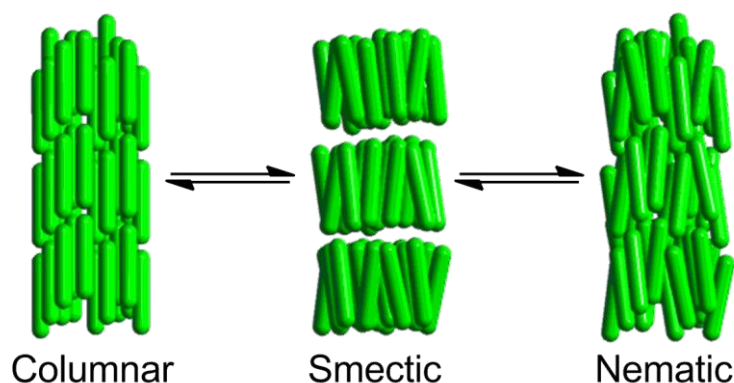


Figure 1-1 Typical liquid crystalline phase transition sequence.

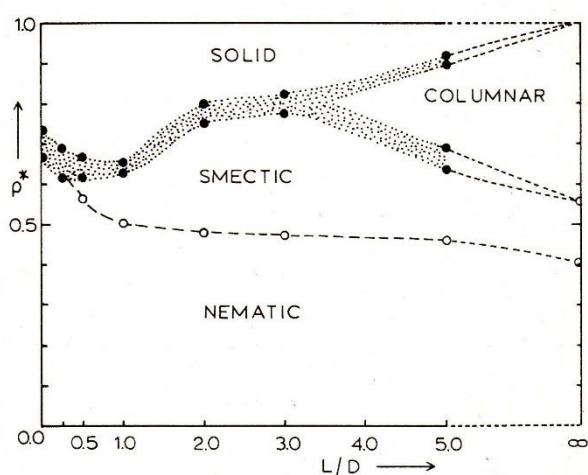


Figure 1-2 Liquid crystalline phase diagram of rod-like particles.¹²⁾

このような理論的アプローチはその後様々に発展し、やがて棒状、球状、円盤状、ラグビーボール状粒子、およびそれらの混合系等、現実の系には存在しないと思われる範囲にまで展開されている。その一部が太さの異なる棒状粒子二成分混合系、長さの異なる棒状粒子二成分混合系、棒状粒子と球状粒子の二成分混合系である。

太さの異なる棒状粒子二成分混合系においては、二成分の棒状粒子（長さは等しい）の直径比が 2.38 倍程度になると混合した二成分のスメクチックスメクチック相分離が起こり、直径比 (d) が大きくなるにつれて相図中のスメクチックスメクチック相分離領域が低密度側に広がってくることが予測されている (Figure 1-3 A: 直径比 $d=2.7$, B: 直径比 $d=2.38$ / 縦軸が換算密度、横軸が太い粒子の混合比を表している) ¹⁵⁻¹⁶⁾。

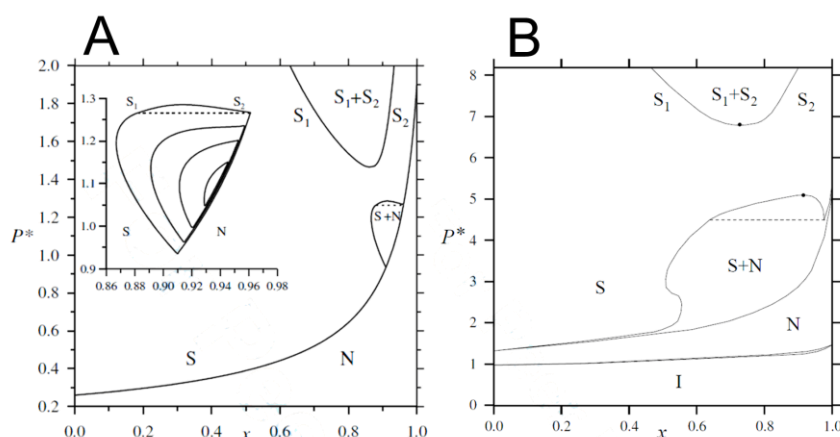


Figure 1-3 Liquid crystalline phase diagram of binary mixtures with different breadth, A: d (breadth ratio) = 2.7, B: $d = 2.38$.¹⁶⁾

長さの異なる棒状粒子二成分混合系においては、二成分の棒状粒子（太さは等しい）の長さの比が異なると、スメクチック相が不安定化され、レイヤースペーシングの異なるスメクチック相を整合するために長さの比に応じた様々な構造が発現することが予測されている ¹⁷⁻²³⁾。すなわち、①混合する棒状粒子の長さの比が 1.5 程度だと、二成分が層内で混合して二成分を平均したレイヤースペーシングを持つスメクチック相が発現する (Smectic A1)、②混合する棒状粒子の長さの比が 2.0 程度で長い成分が多い場合、2 層の短い成分のスメクチックレイヤーが 1 層の長い成分のスメクチックレイヤーに入れ子になった構造が発現する (Smectic A2)、③混合する棒状粒子の長さの比が 2.0 程度で短い成分が多い場合、長い成分が 2 層の短い成分のスメクチックレイヤーにランダムにまたがっ

た構造を形成する (Smectic A3)、④混合する棒状粒子の長さの比が 3.3 程度で長い成分が多い場合、長い成分と短い成分のスメクチックレイヤー1層ずつが交互に積相した構造をとる (Smectic A4)、⑤混合する棒状粒子の長さの比が 5 程度になると、長い成分と短い成分のスメクチック相が層分離 (Phase separation) する。(Figure 1-4)

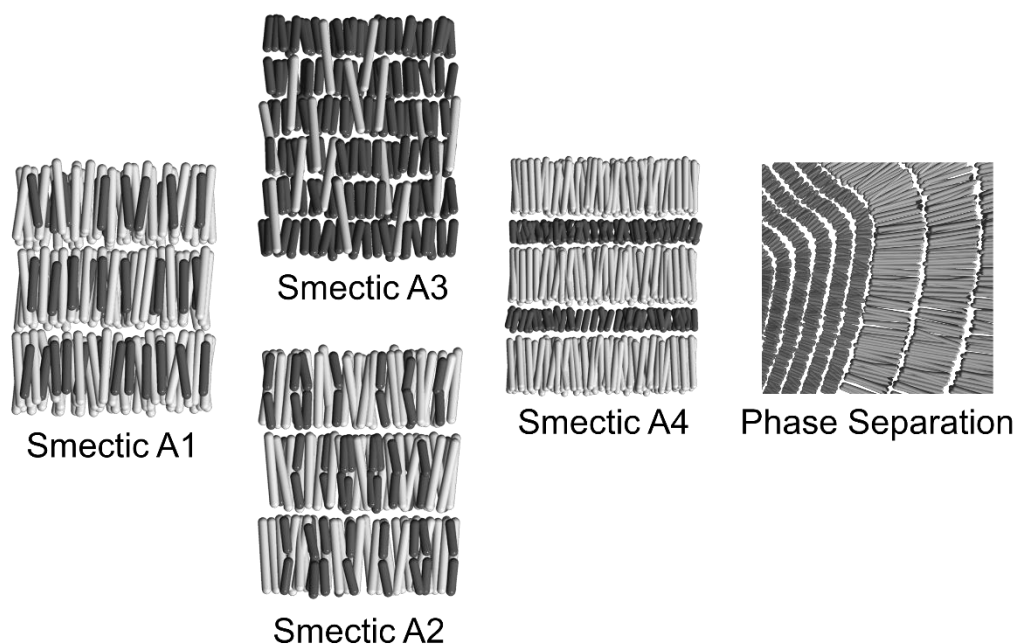


Figure 1-4 Predicted structures for binary mixtures with different length.

棒状粒子と球状粒子の二成分混合系においては、球状粒子が棒状粒子の形成するスメクチック相の層間に相分離して層間隔を広げ、スメクチック相を安定化することが予測されている (Figure 1-5)。しかし、この構造形成はマクロな相分離と競合しており、様々な計算結果が報告されているが共通しているのは、棒状粒子の径よりも球状粒子の径が十分大きいときに二成分はマクロに相分離するということである²⁴⁻²⁵⁾。

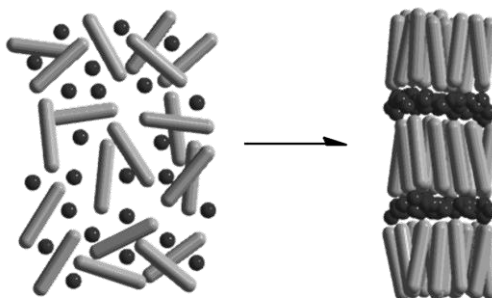


Figure 1-5 Segregation of spheres between smectic layers.

1-1-3 実験的検証

これらの理論的予測に対して、それを実証する実験的研究は、それほど多く報告されてはいない。それは、報告されている実験的研究のほとんどが棒状のウィルスを用いて行われていることから分かる通り、簡便に扱える実験系が存在しなかったからであると思われる。

いくつか例を挙げると、棒状粒子の分散系で液晶の多形を発見した最初の例は、1989年にタバコモザイクウィルスと呼ばれる棒状ウィルスの濃厚水分散液中でスメクチック相が発現することを報告した論文である²⁶⁾。この系では濃度勾配によるネマティック—スメクチック相境界も観察されている。1997年には、遺伝子組み換えによってグルタミン酸連鎖をコードした大腸菌が産生した、分子量分布を持たないポリグルタミン酸をベンジル化したポリベンジルグルタマート (PBLG) の膨潤フィルムでスメクチック相が観察されている²⁷⁻²⁸⁾。純粋な合成高分子での液晶の多形の初めての報告は、我々の研究室からなされた²⁹⁻³²⁾。我々は、ポリシランと呼ばれる非常に剛直で無極性の高分子 (Figure 1-6) の分子量分布を非常に狭く調製すると、理論的に予測されたネマチック相—スメクチック相—カラムナー相の相転移が発現することを発見し (Figure 1-7)、このポリシランの混合系を用いて様々な理論的予測の実験的検証を報告している。

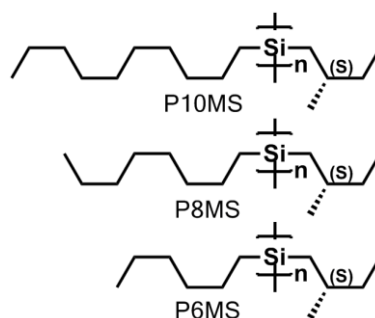


Figure 1-6 Structures of polysilanes.

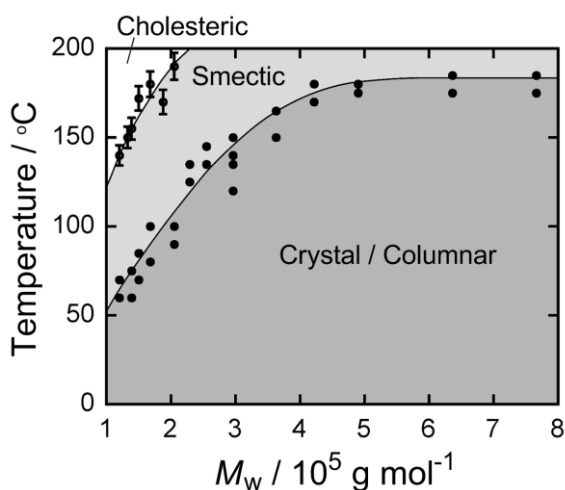


Figure 1-7 Liquid crystalline phase diagram of polysilane.³²⁾

例えば、分子量（長さ）の異なるポリシラン二成分混合系において、二成分の分子量比が 1.7 以下の場合、観察されるスメクチック相のレイヤースペーシングは二成分の混合比に対して加成性が成り立っており、二成分がスメクチックレイヤー内で混合していること示しているが（Smectic A1）、分子量比が 1.7 以上になると長いポリシランのスメクチックレイヤーが二分割され、短いポリシランのスメクチックレイヤー二つが入れ子になった構造が観察され（Smectic A3）³³⁾、分子量比が 3 以上になると、長いポリシランのスメクチックレイヤーと短いポリシランのスメクチックレイヤーが交互に積層した構造が観察された（Smectic A4）（Figure 1-8）³⁴⁾。

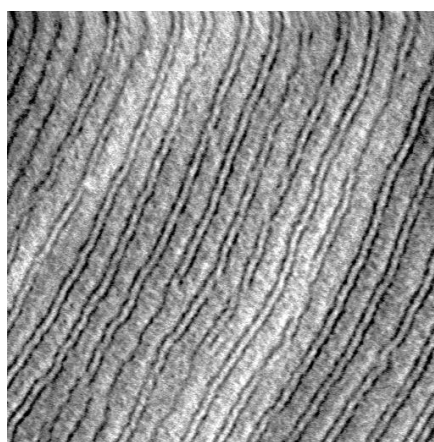


Figure 1-8 AFM image of smectic A4 phase. Scale=2000×2000 nm.³²⁾

また、ポリシラン（P8MS）のスメクチック相に、アルキル鎖長の異なるテトラアルキルシランのシリーズを合成し、混合すると、特定のアルキル鎖長のテトラアルキルシランが特異的にスメクチック相の層間に挿入され、層間隔を広げることを明らかにした（Figure 1-9）。

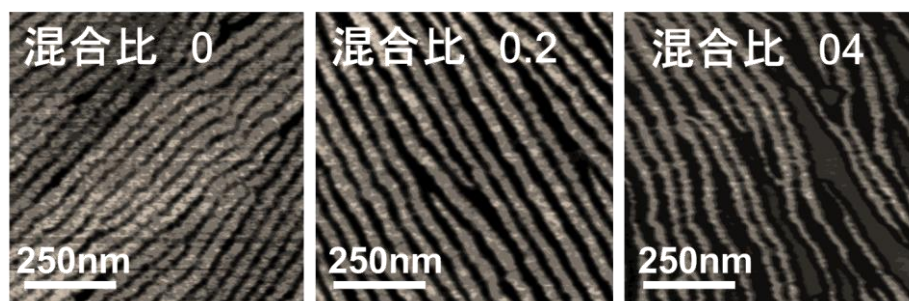


Figure 1-9 AFM images of binary mixture of polysilane and spherical molecules.

1-2 本研究の目的

これらの混合系の示すスメクチック相は、層形成による併進のエントロピーの損失を補って余りある詰め込みのエントロピーの利得を駆動力としており、混合する成分は分子量のみが異なるホモポリマー等であることから構造形成による熱的な利得は存在せず、その構造形成の本質はエントロピー駆動であるといえる。本研究の目的は、このようなポリシランの混合系における構造形成をさらに調べることで理論的予測の実験的検証を与えると同時に、エントロピーを駆動力とした液晶構造形成のメカニズムを探ることにある。

1-3 応用への展望

ポリシランはポリイミド配向膜付き基板上に展開することで、大面積に渡って配向展開することが可能であることから、これをテンプレートとして用いて、ワイヤーグリッド偏光子の製造技術に応用できる可能性がある。ワイヤーグリッド偏光子とは、細い金属線を平行に規則正しく並べたもので、金属線に平行な直線偏光を反射し、直交する直線偏光を反射する性質を持っている (Figure 1-10)。理論上、偏光子として十分な性能を得るためには、光線波長の $1/4$ 以下の間隔で金属線を並べる必要があり、リソグラフィーやナノインプリントでは大面積に渡って 100 nm 以下の間隔の金属線を大面積に配向展開することは不可能で、これを実現する技術は存在していない。ポリシランの混合系の形成するスメクチック相をマスクとして利用して、無電解めっきもしくはドライエッチングによりパターンニングを行うことができれば、安価簡便なナノ加工技術を創出することができる。

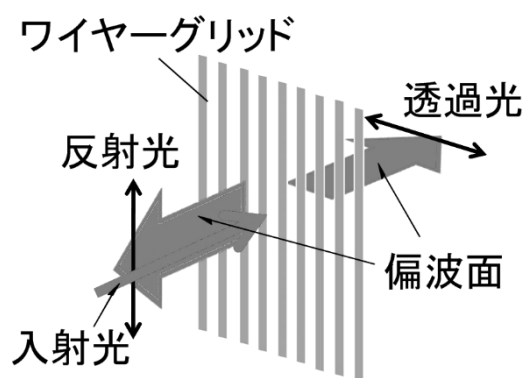


Figure 1-10 Wire grid polarizer.

1-4 本論文の構成

本論文は、以下の 7 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の背景となる棒状粒子およびその混合系の液晶相挙動の、物理モデルを用いたコンピュータシミュレーションによる理論的予測、およびそれらの予測に対してこれまで報告されている実験的検証の結果を説明し、本研究の目的とする構造形成メカニズムの解明の学術的意義、および予見される工業的応用について説明している。第 2 章では、本研究で用いる合成実験、機器分析のプロトコルを説明している。第 3 章では、太さの異なるポリシランの二成分混合系で発現する構造についての研究結果を述べている。第 4 章では、長さの異なるポリシランの二成分混合系で発現する構造についての研究結果を述べている。第 5 章では、ポリシランの光学異性体混合系で発現する構造についての研究結果を述べている。第 6 章では、ポリシラン／球状分子混合系をテンプレートに用いた基板パターンニングの研究結果について述べている。第 7 章では、ポリシラン末端から ATRP 法を用いてビニルポリマーを伸長、生成したコイルロッドーコイルブロック共重合体の形成する構造について述べている。第 8 章では得られた研究結果の総括が述べられている。

1-5 参考文献

- 1) X. Wen, R. B. Meyer and D. L. D. Casper, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 2760 (1989).
- 2) S. M. Yu, V. P. Conticello, G. Zhang, C. Kayser, M. J. Fournier, T. L. Mason and D. A. Tirrell, *Nature*, 389, 167 (1997).
- 3) S.-J. He, C. Lee, S. P. Gido, S. M. Yu and D. A. Tirrell, *Macromolecules*, 31, 9387 (1998).
- 4) F. Livolant and Y. Bouligand, *J. Phys.*, 47, 1813 (1986).
- 5) T. E. Strzelecka, M. W. Davidson and R. L. Rill, *Nature*, 331, 457 (1988).
- 6) P. A. Buining and H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem.*, 97, 11510 (1993).
- 7) F. M. van der Kooji, K. Kassapidou and H. N. W. Lekkerkerker, *Nature*, 406, 868 (2000).
- 8) L. Onsager, *N. Y. Acad. Sci.*, 51, 627 (1949).
- 9) P. J. Flory, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 243, 73 (1956).
- 10) M. Hosino, N. Nakano and H. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 46, 1709 (1979).
- 11) M. Hosino, N. Nakano and H. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 51, 741 (1982).
- 12) A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker and D. Frenkel, *Phys. Rev. A*, 36, 2929 (1987).
- 13) J. A. C. Veerman and D. Frenkel, *Phys. Rev. A*, 43, 4334 (1991).

- 14) P. Bolhuis and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, 106, 666 (1997).
- 15) G. Cinacchi, Y. Martínez-Ratón, L. Mederos, E. Velasco. *J. Chem. Phys.*, 124, 234904 (2006).
- 16) S. Varga, A. Gábor, E. Velasco, L. Mederos, F. J. Vesely, *Mol. Phys.*, 106, 1939 (2008).
- 17) T. Koda and H. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63, 984 (1994).
- 18) S. M. Cui and Z. Y. Chen, *Phys. Rev. E*, 50, 3747 (1994).
- 19) R. P. Sear and G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 102, 2622 (1995).
- 20) R. van Roji and B. Mulder, *Phys. Rev. E*, 54, 6430 (1996).
- 21) G. Cinacchi, L. Mederos and E. Velasco, *J. Chem. Phys.*, 121, 3854 (2004).
- 22) S. Varga, E. Velasco, L. Mederos and F. J. Vesely, *Mol. Phys.*, 107, 2481 (2009).
- 23) S. Varga and E. Velasco, *Macromolecules*, 43, 3956 (2010).
- 24) T. Koda, M. Numajiri, and S. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 65, 3551 (1996).
- 25) Z. Dogic, D. Frenkel, and S. Fraden, *Phys. Rev. E*, 62, 3925 (2000).
- 26) X. Wen, R. B. Meyer and D. L. D. Casper, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 2760 (1989).
- 27) S. M. Yu, V. P. Conticello, G. Zhang, C. Kayser, M. J. Fournier, T. L. Mason and D. A. Tirrell, *Nature*, 389, 167 (1997).
- 28) S.-J. He, C. Lee, S. P. Gido, S. M. Yu, and D. A. Tirrell, *Macromolecules*, 31, 9387 (1998).
- 29) K. Okoshi, H. Kamee, G. Suzaki, M. Tokita, M. Fujiki and J. Watanabe, *Macromolecules*, 35, 4556 (2002).
- 30) K. Okoshi, A. Saxena, M. Naito, G. Suzaki, M. Tokita, J. Watanabe and M. Fujiki, *Liq. Cryst.*, 31, 279 (2004).
- 31) K. Okoshi, A. Saxena, M. Fujiki, G. Suzaki, J. Watanabe and M. Tokita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 419, 57 (2004).
- 32) K. Okoshi, Ekisho, 16, 172 (2012).
- 33) K. Okoshi, A. Suzuki, M. Tokita, M. Fujiki and J. Watanabe, *Macromolecules*, 42, 3443 (2009).
- 34) K. Okoshi and J. Watanabe, *Macromolecules*, 43, 5177 (2010).

第 2 章

実験

本研究に使用したポリシランのサンプルは、本研究室で合成し分子量分画により分子量分布を調整したものを用いた¹⁾。

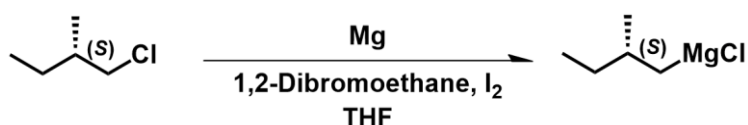
2-1 合成

2-1-1 ポリシラン : Poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P10(S)MBS の合成

2-1-1-1 モノマー合成

2-1-1-1-1 Grignard 試薬 : (S)-2-methylbutylmagnesium chloride

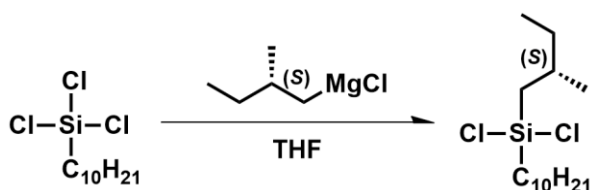
Scheme 2-1 Synthesis of Grignard reagent.



スターラーチップを入れた 200 mL の 2 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバーを取り付け、マグネシウム (Wako 社製, 2.39 g, 98.31 mmol, 1.2 eq) を加えた。真空ポンプで減圧下、マグネシウムをゆっくり攪拌しながら表面を削りだしヒートガン器具を加熱して反応容器の乾燥を行った。窒素ガス置換したのち、脱水 THF 10mL マグネシウムが浸る程度に加えた。固体ヨウ素を数粒加えて攪拌せずに加熱還流し、ヨウ素の赤褐色が消えて無色の溶液になってから脱水 THF を 40 mL 追加した。温度を 70°C に設定し、開始剤である 1,2-Dibromoethane を数滴加えてから (S)-1-Chloro-2-methylbutane (TCI 製, 9.40 g, 88.19 mmol, 1.0 eq) を攪拌しながらゆっくり滴下し少しずつ反応させていった。その後、70°C で 1 時間攪拌し、黒色の溶液を得た(Scheme 2-1)。

2-1-1-1-2 ジクロロシラン : n-decyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane.

Scheme 2-2 Synthesis of n-Decyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane.



スターラーチップを入れた 300 mL の 3 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバー、100 mL 滴下ロートを取り付け、真空ポンプで引きながらヒートガンで反応容器を真空乾燥し N₂ ガスで置換した。脱水 THF 40 mL と Decyltrichlorosilane (TCI 製, 25 mL, 23.81 g, 86.35 mmol) をセプタムラバーから加えて 60°C で攪拌した。次に先ほどの Grignard 試薬を滴下ロートに移して少しずつ滴下していき、60°C で 1.5 時間攪拌した (Scheme 2-2)。反応溶液を室温まで降温させた後、析出したマグネシウム塩を取り除くために自然濾過をした。この際、析出した塩内にジクロロシランが残っているので、濾物にあらかじめ硫酸マグネシウムで脱水した Hexane をまんべんなくかけてジクロロシランを抽出した。濾液をエバポレーターにかけてある程度濃縮したのち、生成物のジクロロシラン (0.8 mmHg、約 130°C)、ならびにトリクロロシラン (0.8 mmHg、約 100°C) の沸点差を利用して減圧蒸留により精製した。得られたサンプルはガスクロマトグラフィーにより原料のトリクロロシランが含まれていないか確認し、無色の液体を得た (Figure 2-1, 2-2)。14.83 g, 55% yield. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 1.81-1.73 (m, 1H), 1.54-1.45 (m, 2H), 1.43-1.35 (m, 2H), 1.33-1.19 (m, 14H), 1.11-1.07 (m, 2H), 1.02-0.96 (m, 5H), 0.90-0.87 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 32.53, 32.37, 31.94, 30.25, 29.63, 29.49, 29.35, 29.25, 28.11, 22.71, 22.46, 21.83, 21.34, 14.11, 11.21. ²⁹Si-NMR (80 MHz, CDCl₃, δ ppm): 33.19.

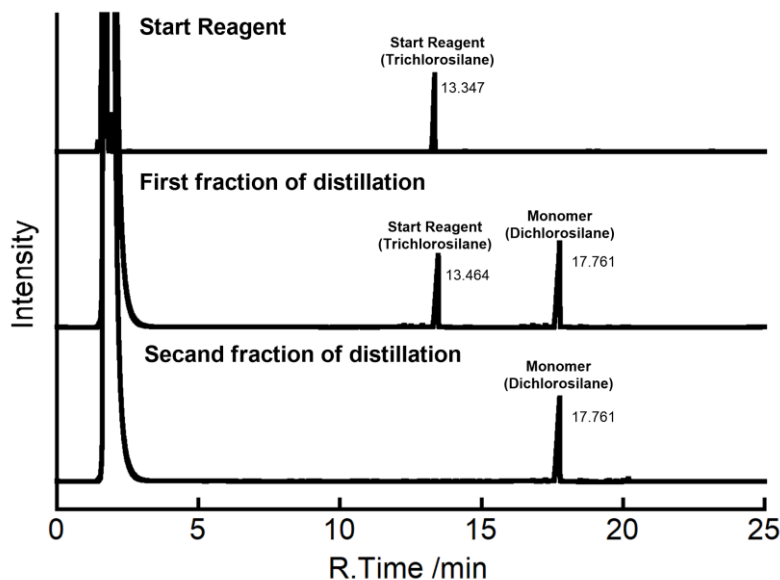


Figure 2-1 Gas chromatogram chart in distilled fraction of *n*-Decyl-(*S*)-2-methylbutyldichlorosilane.

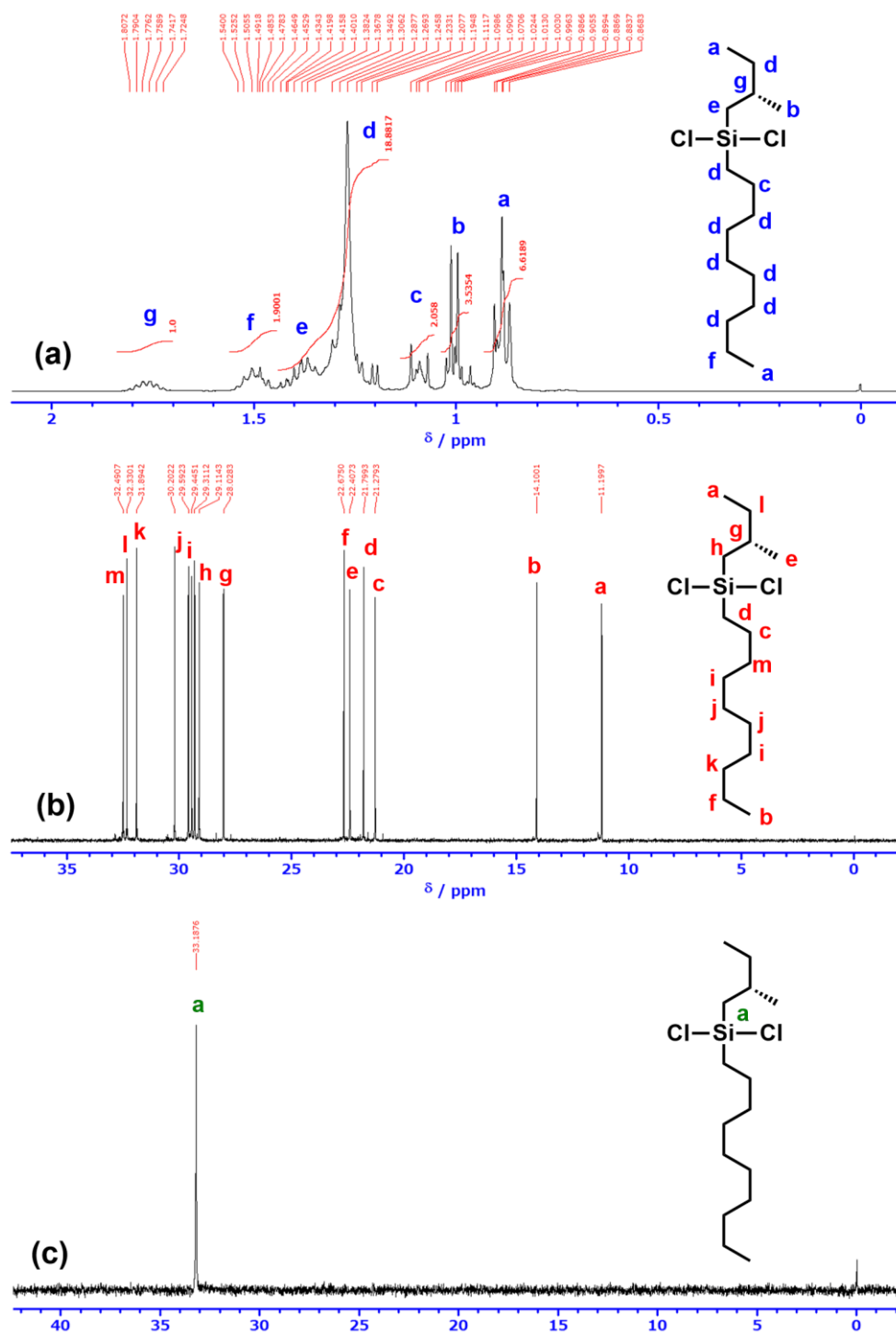
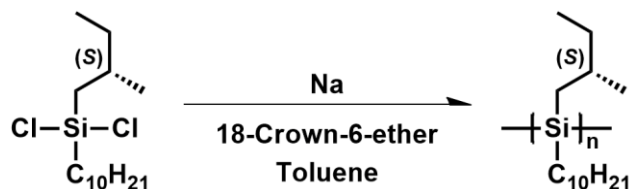


Figure 2-2 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-Decyl-(*S*)-2-methylbutyldichlorosilane.

2-1-1-2 Wurtz 重合: Poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane]

Scheme 2-3 Synthesis of Poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane].



500 mL の三口ナスフラスコに攪拌モーター、冷却管、三本コック、滴下ロートを取り付け、反応容器をよく減圧乾燥させ内部を窒素で満たした。18-Crown-6-ether (TCI 製, 2.16 mmol, 0.57 g)、脱水 Toluene (4A Molecular Sieves にて乾燥) 10mL を加え、オイルバスを 90°C に設定し攪拌モーターで攪拌した。酸化した表面を切り出したナトリウム片 (170.43 mmol, 3.95 g) を加え、120°C に加熱してナトリウム片が融解し銀色の球状になるのを確認したのち、ジクロロシランモノマー (43.11 mmol, 13.42 g) を一気に加えて 120°C で重合を開始した (Scheme 2-3)。重合が進行していくにしたがい溶液の粘度が増していくため、定期的に脱水 Toluene を追加し粘度を下げながら反応させた。2 時間攪拌した後、吸引濾過により未反応のナトリウムや塩化ナトリウムを取り除きポリマーの Toluene 溶液を得た。また、分子量分布の狭いポリマーを調製するために沈殿分画法にてポリマーを回収した。これは分子量に応じて異なるポリマーの溶解度の差を利用した方法であり、得られたポリシランの Toluene 溶液中に、貧溶媒である 2-propanol, Ethanol, Methanol を極性の低い順に添加していくと、会合体を形成せず高分子量側の成分から沈殿する。これを遠心分離機で回収し溶液と分別する過程を繰り返すことで高分子量側から低分子量側まで分子量分布の狭いポリマーを得ることができる。沈殿分画法により回収したサンプルは、サイズ排除クロマトグラフィーによって標準ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) を決定した。

同様の合成法にて、側鎖アルキル基の炭素数 6、8、12 のポリシランである Poly[n-hexyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P6(S)MBS, Poly[n-Octyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P8(S)MBS, Poly[n-dodecyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P12(S)MBS のモノマーを合成した。重合に使用したジクロロシランモノマーについては、ガスクロマトグラフィー、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR 測定により確認した (Figure 2-3, 2-4, 2-5, 2-6)。

n-Hexyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.89 (m, 3H \times 2), 1.00 (m, 3H), 1.09 (t, 2H), 1.23 (m, 2H), 1.29 (m, 2H \times

2), 1.38 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.76 (m, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 32.32, 32.13, 31.29, 30.19, 28.04, 22.44, 22.36, 21.79, 21.28, 14.02, 11.18. ^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 33.22.

n-Octyl-(*S*)-2-methylbutyldichlorosilane. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 - d_1 , δ ppm): 0.89 (*t*, $3\text{H} \times 2$), 1.00 (*m*, 3H), 1.09 (*t*, 2H), 1.27 (*m*, $2\text{H} \times 6$), 1.39 (*m*, 2H), 1.51 (*m*, 2H), 1.76 (*m*, 1H). ^{13}C -NMR (400MHz, CDCl_3 - d_1 , δ ppm): 32.46, 32.31, 31.83, 30.19, 29.08, 29.05, 28.04, 22.62, 22.40, 21.79, 21.27, 14.06, 11.18. ^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 33.22.

n-Dodecyl-(*S*)-2-methylbutyldichlorosilane. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.89 (*m*, $3\text{H} \times 2$), 1.00 (*m*, 3H), 1.09 (*t*, 2H), 1.26 (*m*, $2\text{H} \times 10$), 1.38 (*m*, 2H), 1.49 (*m*, 2H), 1.76 (*m*, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 32.49, 32.33, 31.92, 30.20, 29.65, 29.64, 29.44, 29.35, 29.11, 28.03, 22.69, 22.41, 21.80, 21.28, 14.11, 11.20. ^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 33.21.

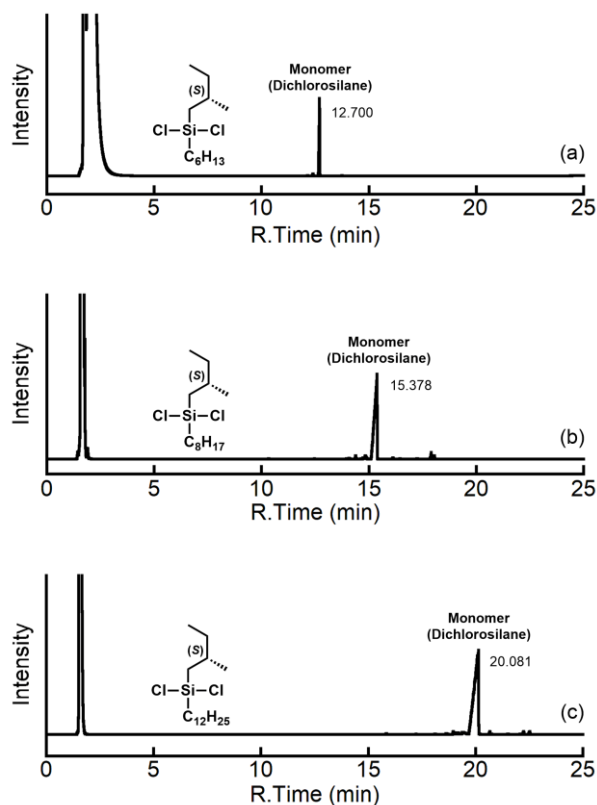


Figure 2-3 Gas chromatogram chart (a) *n*-hexyl-(*S*)-2-methylbutyldichlorosilane (b) *n*-Octyl-(*S*)-2-methylbutyldichlorosilane (c) *n*-Dodecyl-(*S*)-2-methylbutyldichlorosilane

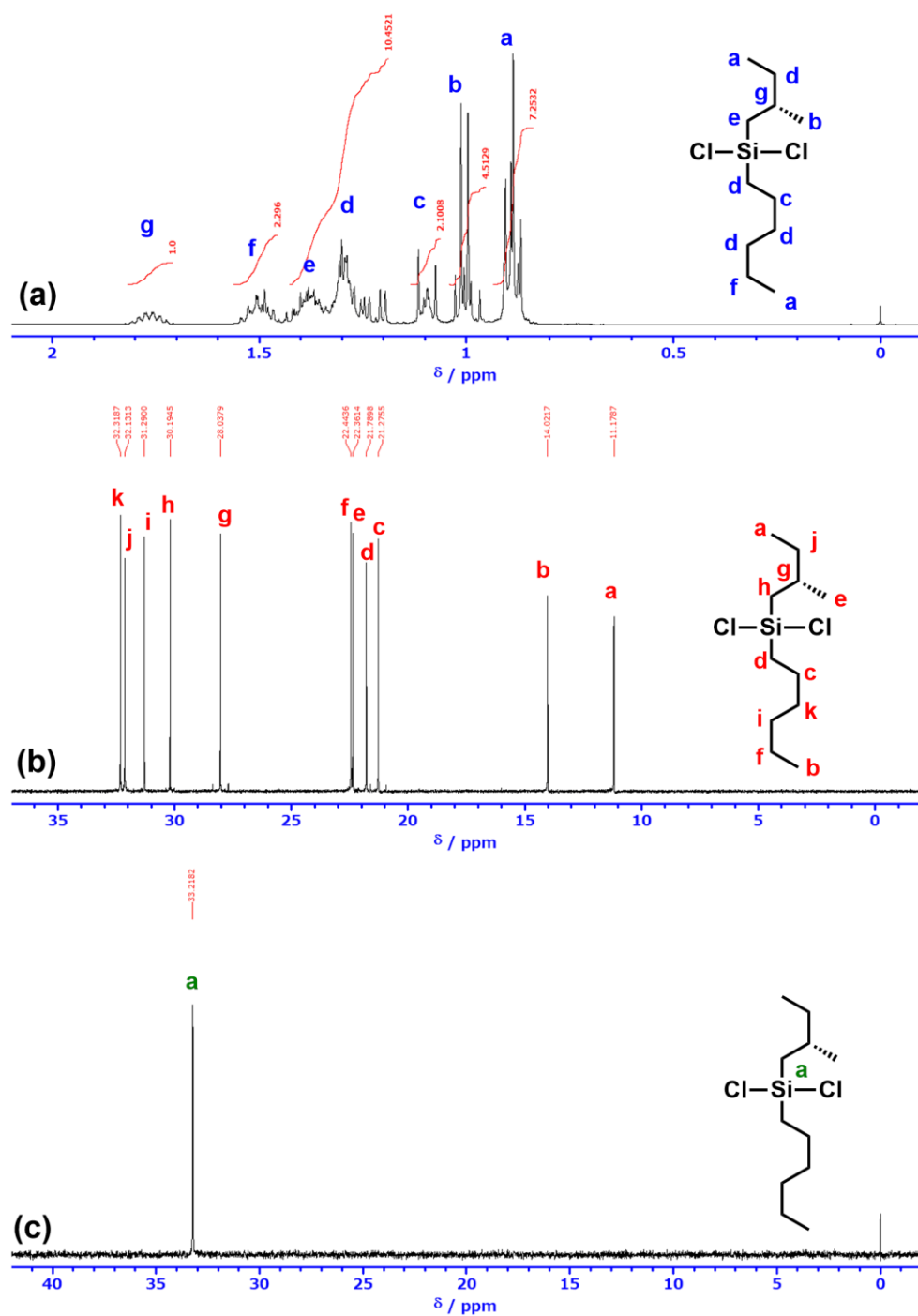


Figure 2-4 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-hexyl(S)-2-methylbutyldichlorosilane.

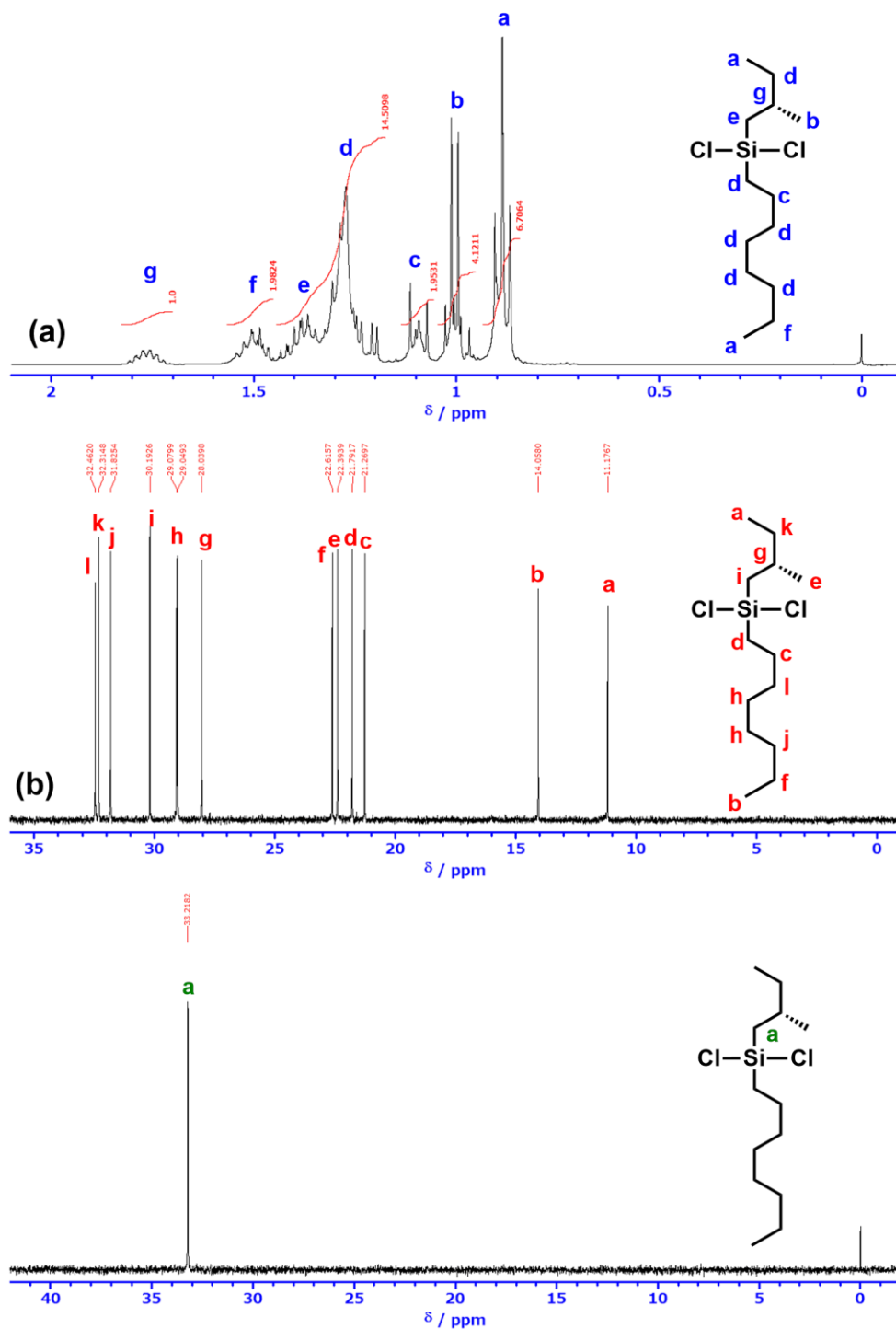


Figure 2-5 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-Octyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane.

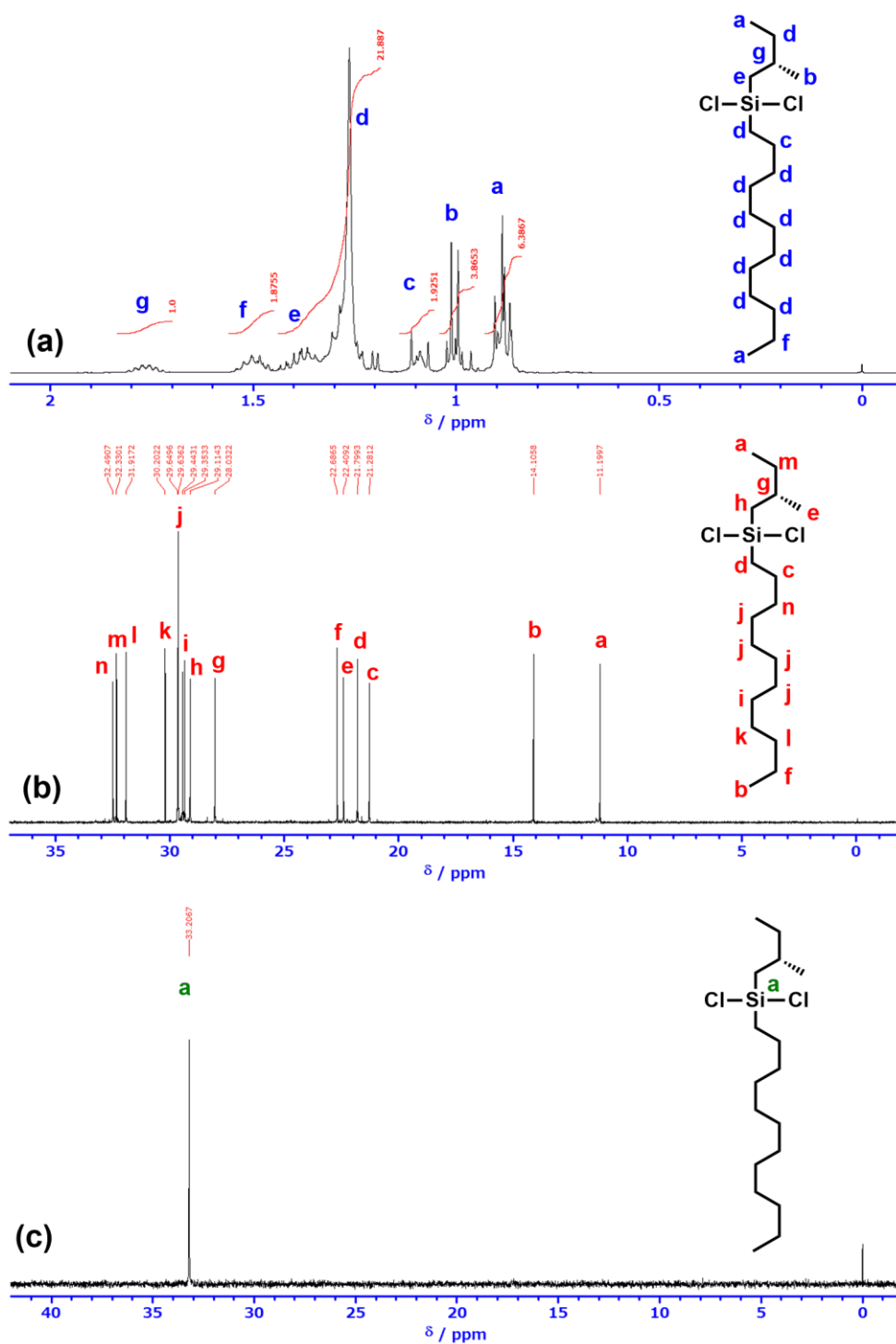


Figure 2-6 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-Dodecyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane.

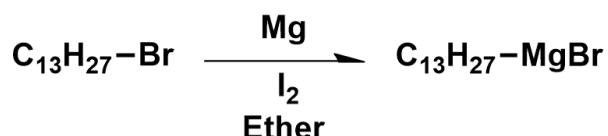
2-1-2 Poly[n-Tridecyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P13(S)MBS の合成

一部の側鎖アルキル炭素数のポリシランについては、原料であるトリクロロシランから合成した。

2-1-2-1 トリクロロシランの合成

2-1-2-1-1 Grignard 試薬

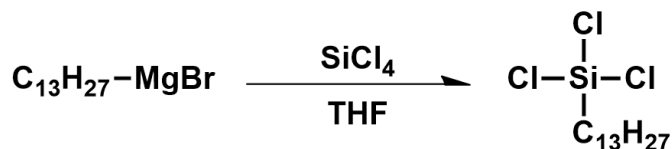
Scheme 2-4 Synthesis of Grignard reagent.



スターラーチップを入れた 200 mL の 2 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバーを取り付け、マグネシウム (Wako 社製, 2.56 g, 105.30 mmol, 1.1 eq) を加えた。真空ポンプで減圧下、マグネシウムをゆっくり攪拌しながら表面を削りだし、ヒートガン器具を加熱して反応容器の乾燥を行った。窒素ガス置換したのち、脱水 Ether をマグネシウムが浸る程度に加えた。固体ヨウ素を数粒加えて攪拌せずに加熱還流し、ヨウ素の赤褐色が消えるのを確認したのち、1-Bromotridecane (TCI 製, 24.73 g, 793.94 mmol) の脱水 Ether 溶液 48 mL を攪拌しながら、1 時間程度かけてウォーターバスで冷却し滴下していった。その後 50℃で 30 分間攪拌し、黒色の溶液を得た (Scheme 2-4)。

2-1-2-1-2 トリクロロシラン : n-Tridecyltrichlorosilane の合成

Scheme 2-5 Synthesis of n-Tridecyltrichlorosilane.



スターラーチップを入れた 200 mL の 3 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバー、100 mL 滴下ロートを取り付け、真空ポンプで引きながらヒートガンで真空乾燥して N₂ ガスで置換した。先ほどの Grignard 試薬の Ether 溶液に脱水 THF 50 mL を加えて希釈し滴下ロートに移した。シリンジで脱水 THF 20 ml と Tetrachlorosilane (TCI 製, 19.6 g, 115.50 mmol, 1.2eq)

をセブタムラバーから加えて、アイスバス下で攪拌しながら Grignard 試薬を滴下ロートからゆっくり加えていった。一晩室温で攪拌し、さらに 50℃で 1 時間攪拌して反応させた(Scheme 2-5)。溶液を室温に戻して析出したマグネシウム塩をろ過し、ろ物の塩を Dry Hexane で洗浄し生成物を濾液に押し出した。濾液を乾燥窒素ガス下で常圧蒸留にて濃縮したのち、生成物のトリクロロシランを減圧蒸留により精製した。得られたサンプルはガスクロマトグラフィーにて不純物が含まれていないか確認し、目的物を得た(Figure 2-7, 2-8)。16.17 g, 54% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.20-1.42 (m, 22H), 1.52-1.62 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 32.00, 31.85, 29.70, 29.68, 29.66, 29.63, 29.39, 29.04, 24.34, 22.73, 22.27, 14.14. ^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 13.04.

また、同様の合成法にて、側鎖アルキル基の炭素数 11 のトリクロロシランである n-Undecyltrichlorosilane を合成し、ガスクロマトグラフィー、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR 測定により確認した(Figure 2-7, 2-9)。

n-Undecyltrichlorosilane. 20.94 g, 65% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.20-1.42 (m, 18H), 1.52-1.62 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 31.94, 31.85, 29.63, 29.62, 29.39, 29.37, 29.05, 24.33, 22.72, 22.27, 14.14. ^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 13.04.

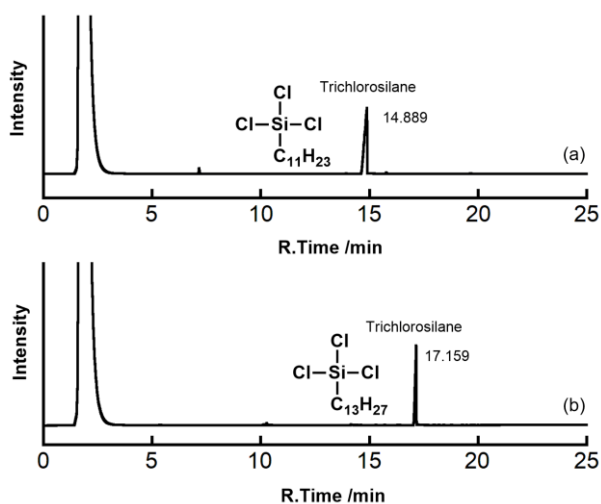


Figure 2-7 Gas chromatogram chart (a) n-Undecyltrichlorosilane (b) n-Tridecyltrichlorosilane

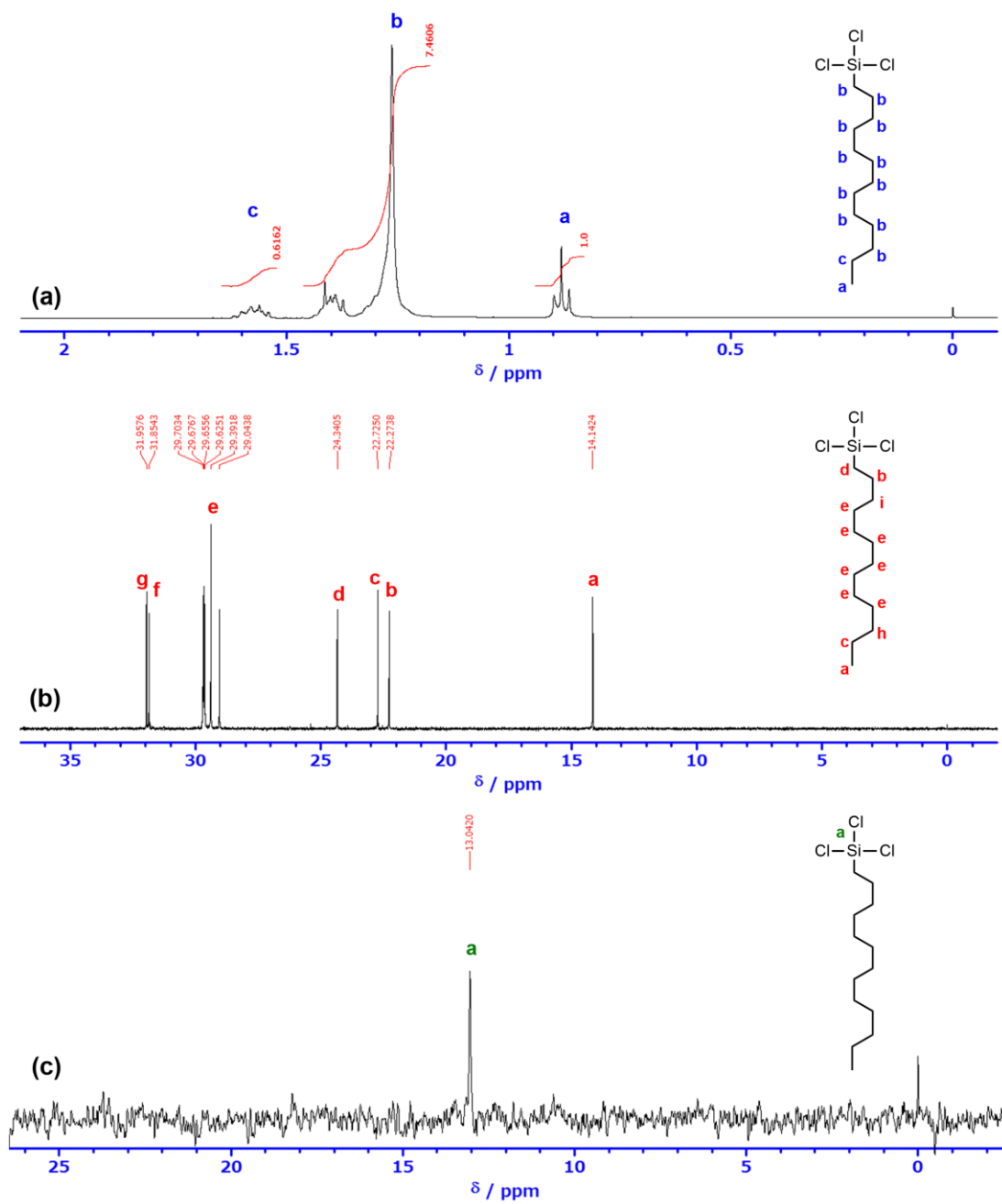


Figure 2-8 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-Tridecyltrichlorosilane.

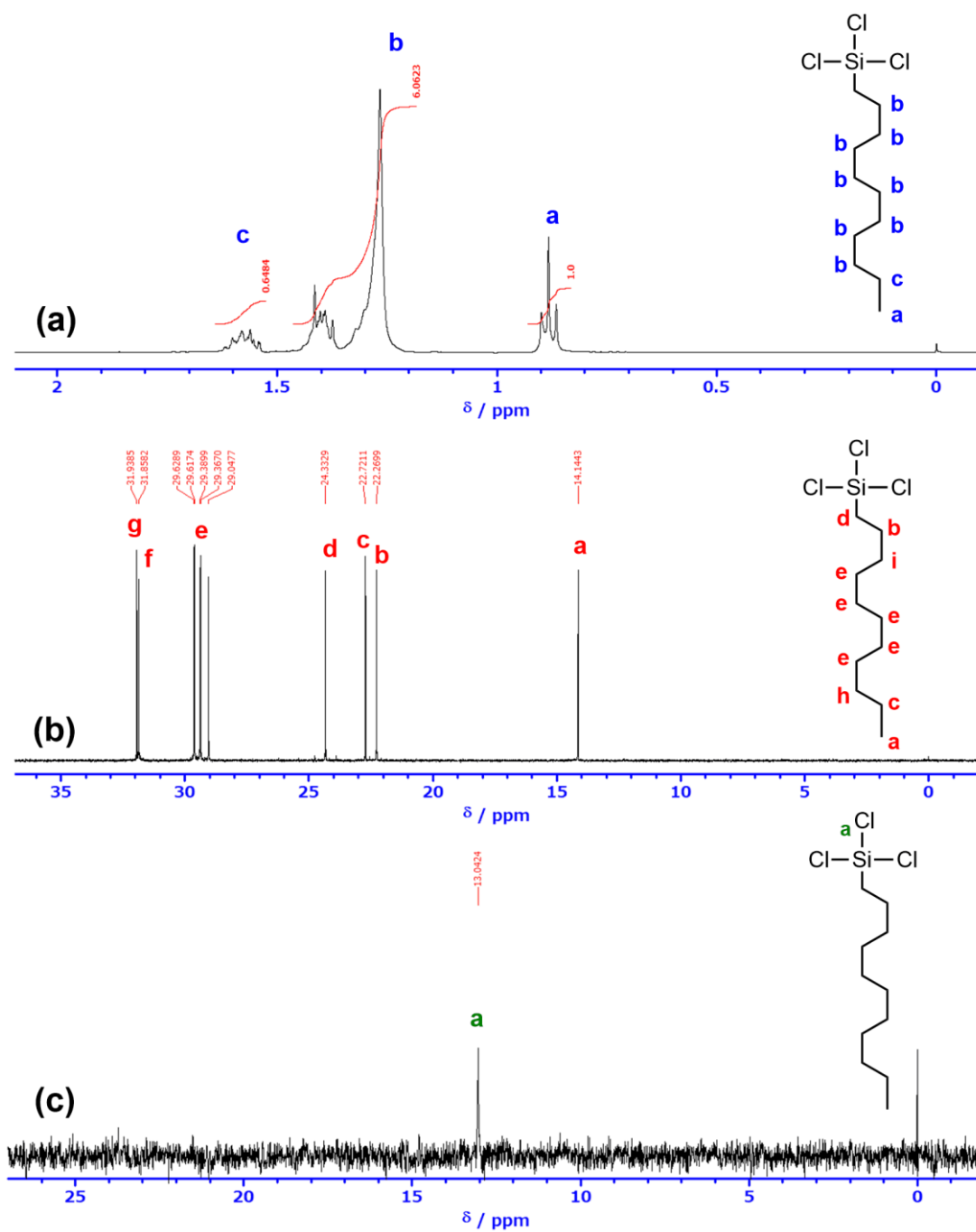
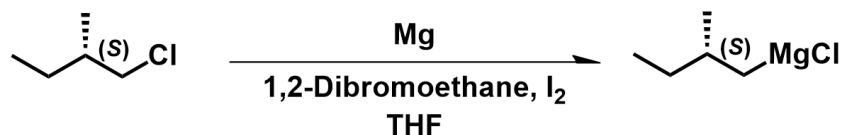


Figure 2-9. (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-Undecyltrichlorosilane.

2-1-2-2 モノマー合成

2-1-2-2-1 Grignard 試薬 : (S)-2-Methylbutylmagnesium chloride

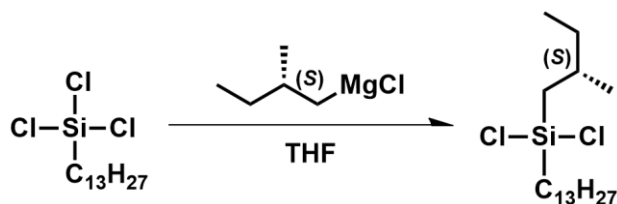
Scheme 2-6 Synthesis of the Grignard reagent.



スターラーチップを入れた 200 mL の 2 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバーを取り付け、マグネシウム (Wako 社製, 1.93 g, 79.39 mmol, 1. eq) を加えた。真空ポンプで減圧下、マグネシウムをゆっくり攪拌しながら表面を削りだし、ヒートガン器具を加熱して反応容器の乾燥を行った。窒素ガス置換したのち、脱水 THF 10mL マグネシウムが浸る程度に加えた。固体ヨウ素を数粒加えて攪拌せずに加熱還流し、ヨウ素の赤褐色が消えて無色の溶液になってから脱水 THF を 40 mL 追加した。温度を 70℃に設定し、開始剤である 1,2-Dibromoethane を数滴加えてから (S)-1-Chloro-2-methylbutane (7.85 g, 73.65 mmol, 1.0 eq) を攪拌しながらゆっくり滴下し少しずつ反応させていった。その後、70℃で 1 時間攪拌し、黒色の溶液を得た (Scheme 2-6)。

2-1-2-2-2 ジクロロシラン : n-Tridecyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane

Scheme 2-7 Synthesis of n-Tridecyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane.



スターラーチップを入れた 300 mL の 3 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバー、100 mL 滴下ロートを取り付け、真空ポンプで引きながらヒートガンで反応容器を真空乾燥し N₂ ガスで置換した。脱水 THF 30 mL と Tridecyltrichlorosilane (22.67 g, 71.33.mmol) をセプタムラバーから加えて 60℃で攪拌した。次に、先ほどの Grignard 試薬を滴下ロートに移し、少しずつ滴下していき、60℃で 1.5 時間攪拌した (Scheme 2-7)。反応溶液を室温まで降温させた後、析出したマグネシウム塩を取り除くために自然濾過をした。この際、析出した塩内にジクロロシランが残っているので、濾物にあらかじめ硫酸マグネシウムで脱水した Hexane をまんべんなくかけてジクロロシランを抽出した。

濾液をエバポレーターにかけてある程度濃縮したのち、生成物のジクロロシランとトリクロロシランの沸点差を利用して減圧蒸留により精製した。得られたサンプルはガスクロマトグラフィーにて原料のトリクロロシランが含まれていないか確認し、目的物を得た(Figure 2-9, 2-10)。15.84 g, 63% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 1.81-1.73 (m, 1H), 1.54-1.45 (m, 2H), 1.43-1.35 (m, 2H), 1.33-1.19 (m, 22H), 1.11-1.07 (m, 2H), 1.02-0.96 (m, 5H), 0.90-0.87 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 32.52, 32.37, 31.95, 30.24, 29.71, 29.68, 29.67, 29.47, 29.39, 29.15, 28.07, 22.72, 22.45, 21.84, 21.32, 14.14, 11.24. ^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 33.18.

同様の合成法にて、側鎖アルキル基の炭素数 11 のポリシランである Poly[n-undecyl-(S)-2-methylbutylsilane]のモノマーを合成した。重合に使用したジクロロシランモノマーについてはガスクロマトグラフィー、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR 測定により確認した(Figure 2-10, 2-12)。

n-Undecyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane. 14.36 g, 67% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 1.81-1.73 (m, 1H), 1.54-1.45 (m, 2H), 1.43-1.35 (m, 2H), 1.33-1.19 (m, 16H), 1.11-1.07 (m, 2H), 1.02-0.96 (m, 5H), 0.90-0.87 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 32.53, 32.37, 31.95, 30.25, 29.67, 29.64, 29.48, 29.38, 29.15, 28.10, 22.72, 22.46, 21.85, 21.33, 14.14, 11.24. ^{29}Si NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 33.22.

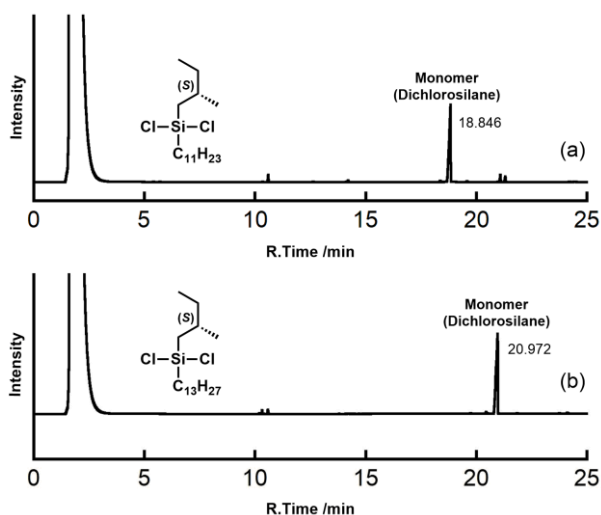


Figure 2-10 Gas chromatogram chart (a) n-undecyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane (b) n-Tridecyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane.

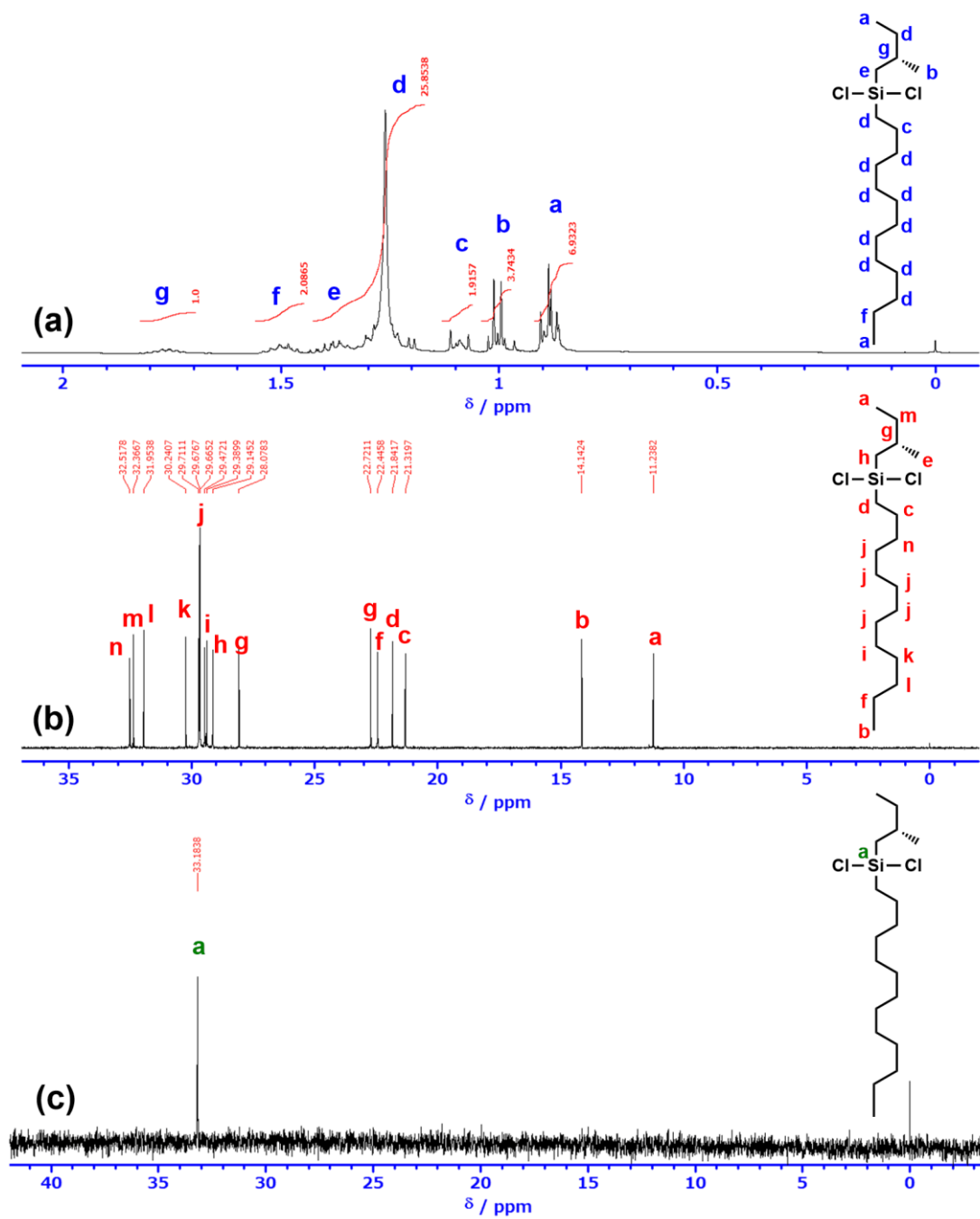


Figure 2-11 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-Tridecyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane.

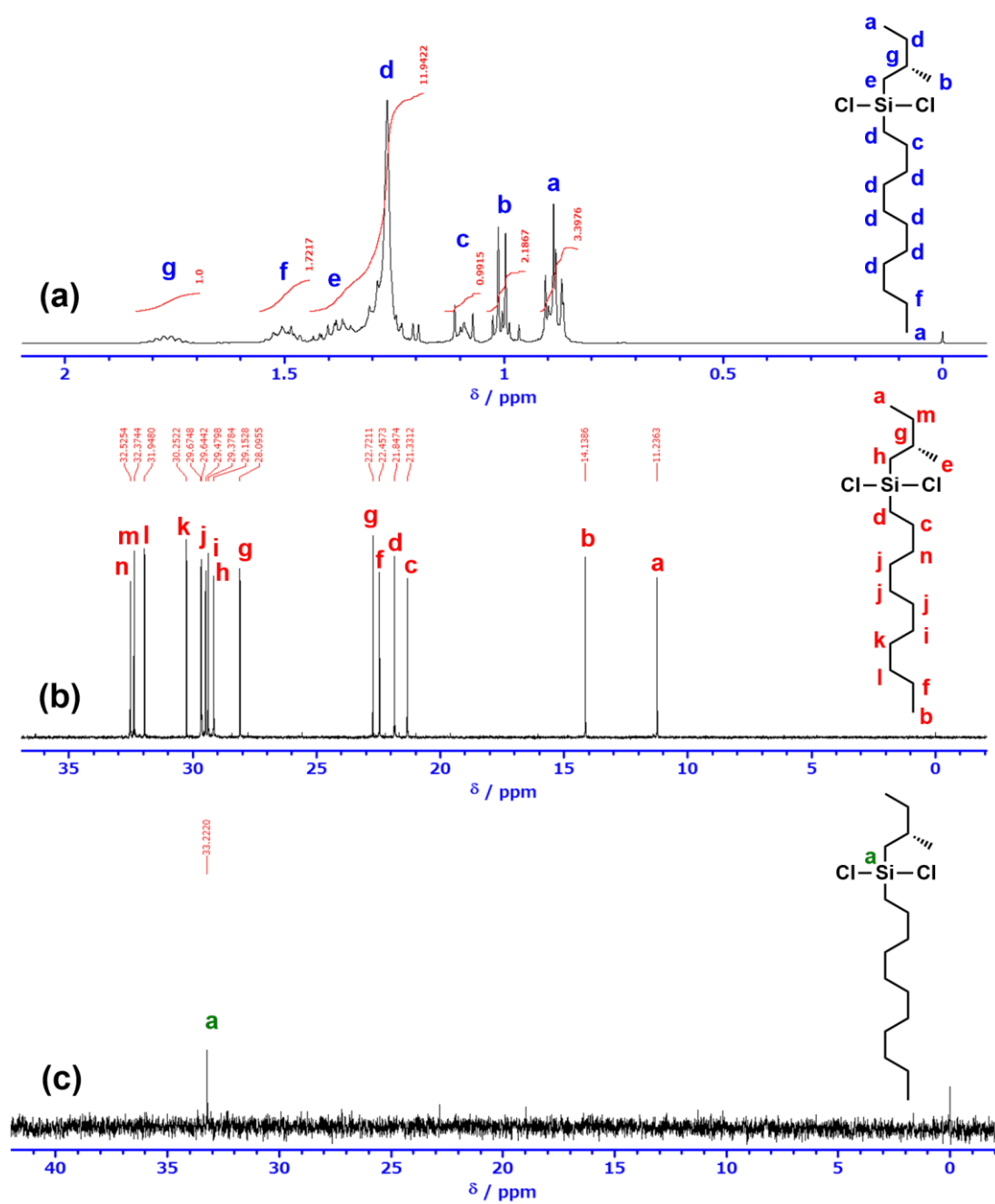


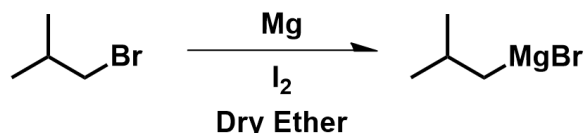
Figure 2-12 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-Undecyl-(S)-2-methylbutyldichlorosilane.

2-1-3, 光学不活性ポリシラン : Poly[n-decyl-isobutylsilane] : P10isoBS の合成

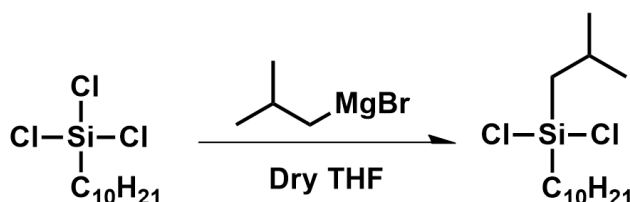
2-1-3-1 モノマー合成

2-1-3-1-1 Grignard 試薬 : Isobutylmagnesium bromide

Scheme 2-8 Synthesis of Grignard reagent.



スターラーチップを入れた 200 mL の 2 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバーを取り付け、マグネシウム (Wako 社製, 2.65 g, 108.97 mmol, 1.2 eq) を加えた。真空ポンプで減圧下、マグネシウムをゆっくり攪拌しながら表面を削りだし、ヒートガン器具を加熱して反応容器の乾燥を行った。窒素ガス置換したのち、脱水 Ether をマグネシウムが浸る程度に加えた。固体ヨウ素を数粒加えて攪拌せずに加熱還流し、ヨウ素の赤褐色が消えるのを確認したのち、1-Bromo-2-methylpropane (TCI 製 13.69 g, 99.89 mmol, 1.1eq) の脱水 Ether 溶液 50 mL をウォーターバス中で冷却しながら 1 時間程度かけて滴下・攪拌していった。その後 50°C で 30 分間攪拌し、黒色の溶液を得た (Scheme 2-8)。

2-1-3-1-2 ジクロロシラン : *n*-Decyl-isobutyl-dichlorosilaneScheme 2-9 Synthesis of the *n*-Decyl-isobutyl-dichlorosilane.

スターラーチップを入れた 200 mL の 3 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバー、100 mL 滴下ロートを取り付け、真空ポンプで引きながらヒートガンで真空乾燥して N₂ ガスで置換した。先ほどの Grignard 試薬の Ether 溶液に脱水 THF 30 mL を加えて希釈し滴下ロートに移した。Decyltrichlorosilane (TCI 製, 25.93 g, 94.05 mmol)、脱水 THF 30 mL をセプタムラバーから加えて、室温下で攪拌しながら Grignard 試薬を滴下ロートから加えていった。しだいに発熱し反応してくるので、一晩室温で攪拌し、さらに 60°C で 1 時間攪拌して反応させた (Scheme 2-9)。溶液を室温に戻して析出したマグネシウム塩をろ過し、ろ物の塩を Dry Hexane で洗浄し生成物を濾液に押し出した。濾液をエバポレーターにかけてある程度濃縮したのち、減圧蒸留に

より精製した。得られたサンプルはガスクロマトグラフィーにて原料のトリクロロシランが含まれていないか確認し、無色の液体を得た(Figure 2-)。13.24 g, 47% yield. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.02 (d, $3\text{H} \times 2$), 1.11 (m, $2\text{H} \times 2$), 1.27-1.37 (m, 16H), 1.51 (m, 2H), 2.02 (m, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 32.47, 31.88, 30.36, 29.57, 29.42, 29.29, 29.09, 25.55, 24.15, 22.66, 22.38, 21.25, 14.08. ^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 32.69.

同様の合成法にて、側鎖アルキル基の炭素数 6 のポリシランである Poly[n-hexyl-isobutylsilane] : P6isoBS のモノマーを合成した。重合に使用したジクロロシランモノマーについてはガスクロマトグラフィー、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR 測定により確認した(Figure 2-, 2-)。

n-Hexyl-isobutyldichlorosilane. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.88 (t, 3H), 1.02 (d, $3\text{H} \times 2$), 1.11 (m, $2\text{H} \times 2$), 1.27-1.37 (m, 8H), 1.51 (m, 2H), 2.02 (m, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 32.22, 31.39, 30.52, 25.67, 24.26, 22.55, 22.46, 21.38, 14.12. ^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 33.17

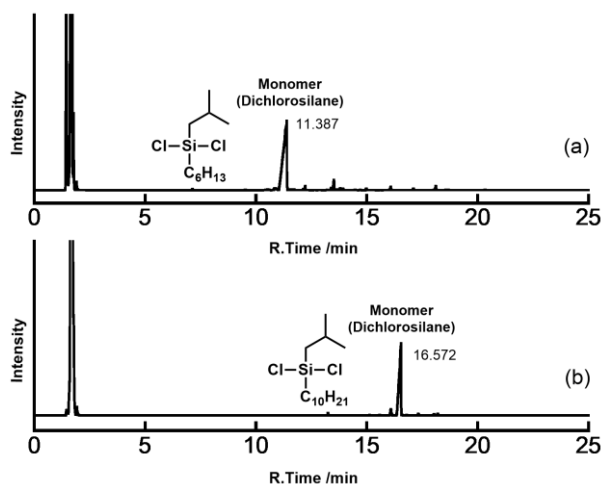


Figure 2-13 Gas chromatogram chart (a) n-hexyl-isobutyl-dichlorosilane (b) n-Decyl-isobutyldichlorosilane.

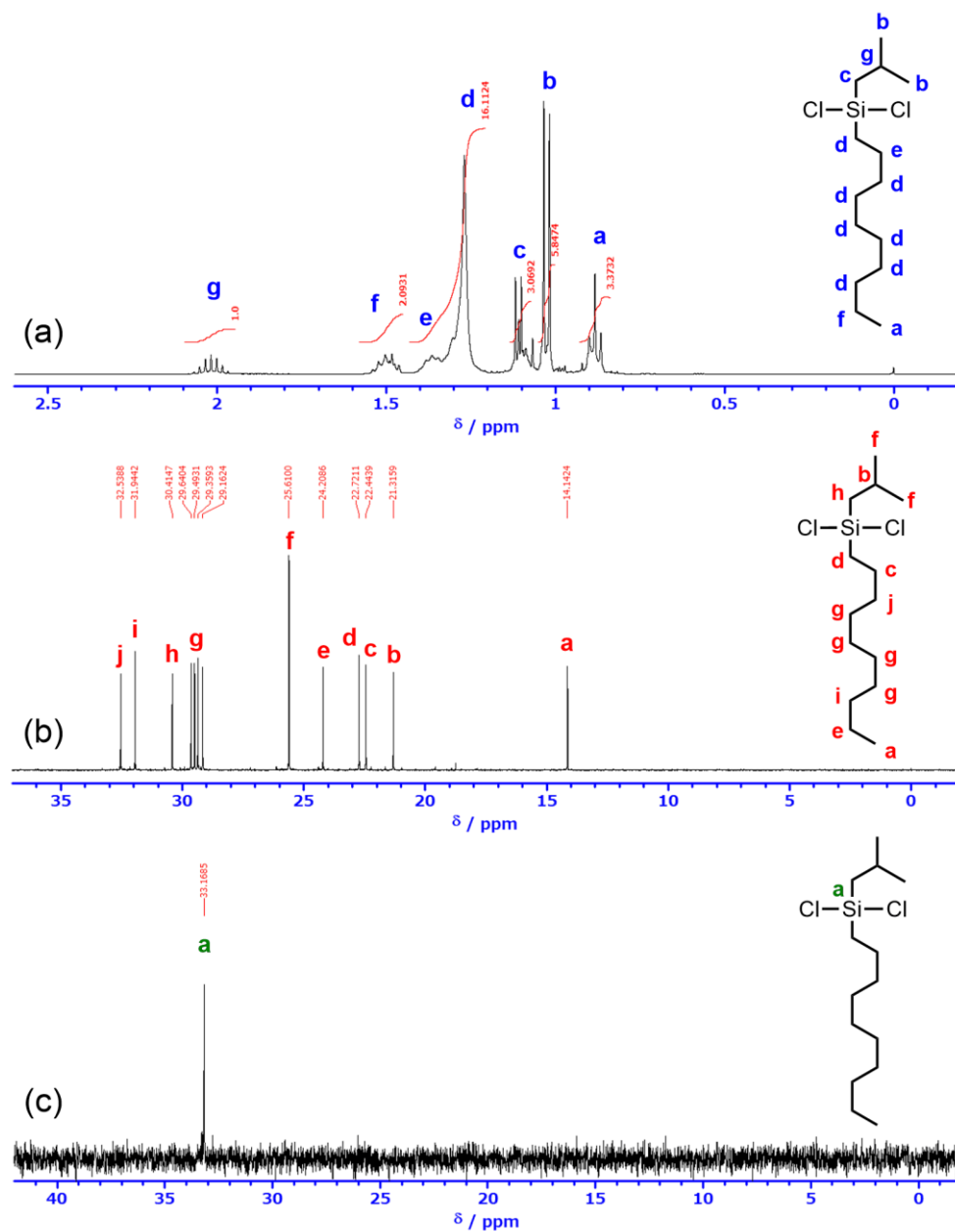


Figure 2-14 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-decyl-isobutyl-dichlorosilane.

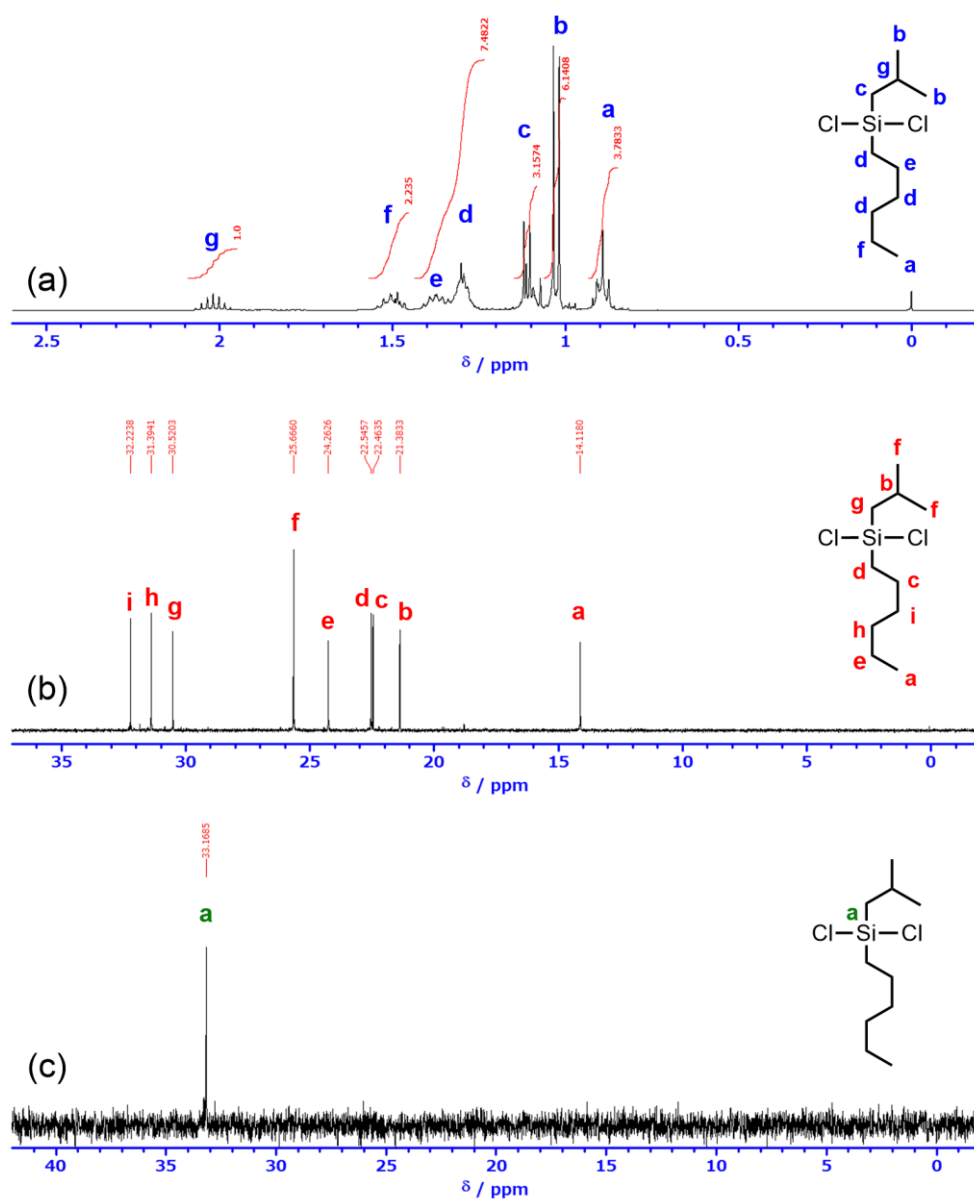


Figure 2-15 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectrum of n-hexyl-isobutyl-dichlorosilane.

2-2 各種測定方法について

合成段階において精製した化合物の純度および構造確認、ならびにポリマーのキャラクタリゼーションおよび構造確認を以下に示す測定法により評価した。

2-2-1 ガスクロマトグラフィー：GC

生成物の純度および光学異性体過剰率の測定に用いた。トリクロロシラン、ジクロロシランモノマーの純度測定サンプルの調整としては、減圧蒸留時にサンプルを回収したナスフラスコに脱水 Hexane を加えて希釈したものを使用し、脱水 Hexane に希釈した原料の測定結果と比較して、生成物を単離できていることを確認した。測定に用いた装置、条件は以下に示す。

装置：ガスクロマトグラフシリーズ GC-14B, CBM-102, Labsolution
Shimadzu 製

カラム：DB-5 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) Agilent J&W 製

検出器：水素炎イオン化検出器 FID キャリアガス：He 流量：100 kPa

注入法：スプリットレス

温度設定：試料気化室：200 °C カラムオーブン：60 °C 検出器：200 °C

昇温レート：60 °C (1 min 保持) – 10 °C /min – 250 °C (5 min 保持)

2-2-2 核磁気共鳴分光法：¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR

合成した化合物の構造ならびに反応の確認として用いた。試料の調整として、¹H および ¹³C NMR では、測定サンプル 100 mg を所定の重溶媒に 0.6 mL 溶解させて測定した。また ²⁹Si NMR 測定では、サンプル 50 mg に緩和促進剤として TCI 製 Tris(2,4-pentanedionato)chromium(III) を 5 mg 加え、MERCK 製 1.00 vol.% TMS 含有 CDCl₃ 0.5 mL に溶解させ測定した。測定に用いた装置、条件は以下に示す。

装置：JNM-ECP400 超電導核磁気共鳴装置(400 MHz, 11 T) JEOL 製

¹H NMR...400 MHz, ¹³C NMR...100 MHz, ²⁹Si NMR...40 MHz

重溶媒：CDCl₃ (99.8% D) with 0.03% TMS 関東化学製

CDCl₃ (99.5% D) with 1.0 vol.% TMS MERCK 製

測定温度：室温 サンプル管径：5 mm φ

積算回数：¹H：8 回 (ポリマーは 512 回) ¹³C：1000 回 ²⁹Si：1000 回

2-2-3 ゲルろ過クロマトグラフィー：GPC

遠心分画にて精製したポリシランの分子量、分子量分布を測定するために用いた。測定サンプルは 0.06 mg/mL の分光測定用の濃度になるように、移動相である溶媒に溶かして調整した。サンプルの重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)は、標準ポリスチレンを用いた溶出曲線から算出した。ただし、柔軟鎖であるポリスチレンに対し、ポリシランは希薄溶液下でも剛直な棒状として振舞うため、算出される分子量は高分子量側では過大評価される傾向にあるが、相対的な分子量・分子量分布を比較するためにこの値を用いた。測定装置の構成は以下のとおりである。

装置：高速液体クロマトグラフィーシリーズ Shimadzu 製
 ポンプ：LC10ADvp デガッサ：DGU12A
 カラムオーブン：CTO10ACvp オートインジェクター：SIL10ADvp
 UV 検出器：SPD10Avp RI 検出器：RID10Avp ソフト：Lab Solutions
 カラム：Shodex GPC K-805L 2 本 昭和電工製
 移動相：クロロホルム 関東化学製
 流速：1.0 mL/min カラム温度：40℃ 検出波長：323 nm
 標準試料：ポリスチレンスタンダード SM-105 昭和電工製

2-2-4 リサイクル液体クロマトグラフィー：Recycle Preparative HPLC

ポリシランの分子量・分子量分布の調整、合成した化合物の分取精製および光学分割およびエナンチオマー過剰率測定に用いた。サイズ排除カラムでは、分子ふるい効果によって分子量別に分離されるため、アルキルシランのような無極性化合物であっても、分子量が異なっていれば単離することができる。また、キラルカラムを用いる事によって、光学異性体化合物を完全に光学分割し、それらの過剰率測定を行うことができる。用いた装置を以下に示す。

装置：リサイクル分取高速液体クロマトグラフィーシリーズ LC-9204,
 日本分析工業製
 UV 検出器：UV-3740 RI[検出器：RI-50s
 カラム：JAIGEL-5H, 4H, 2H, 1H (20 mmφ × 600 mmL)
 移動相：クロロホルム 関東化学製 流速：3.5 mL/min
 光学異性体過剰率測定時
 カラム：CHIRALPAK-AY-H (20 mmφ × 250 mmL) DAICEL 製
 移動相：n-Hexane / Ethanol = 98 / 2 [V/V] 関東化学製
 流速：8 mL/min

2-2-5 旋光度測定 : Optical Rotation detector

合成にて得られた光学異性体化合物の旋光度 α および比旋光度 $[\alpha]^D$ の測定に用いた。各種条件は以下のとおりである

装置 : 旋光計 P-2200 日本分光製

光源 : Na 波長 : 589 nm 温度 : 室温 積分時間 : 5 sec

セル : 円筒型ガラスセル (50 mm × 10.5 mm ϕ)

2-2-6 円二色性スペクトル測定 : Circular Dichroism

重合したポリシランの Si 主鎖らせんの巻き性を調べるために用いた。ポリシランは主鎖のコンホメーションが 7_3 らせん構造の場合 320 nm 付近に Si-Si 結合間における σ - σ^* 遷移吸収バンドに由来した吸収が観測され、CD スペクトルでは、らせん構造のキラリティーに由来したピークが観測できるため、Si 主鎖らせんの巻き性について確認することができる。

装置 : 円二色性分散計 J-820 日本分光製

温度 : 室温 測定波長 : 400~200 nm

セル : 円筒型 CD 石英セル (10 mm × 19mm ϕ)

溶媒 : イソオクタン 和光純薬製

濃度 : 4.0×10^{-5} mol/L (Si モノマーユニット数/ solvent)

2-2-7 フーリエ変換赤外吸収スペクトル測定 : FT-IR

Wurtz 重合法にて得られたポリシランの両末端はヒドロシリル結合 SI-H であることが確認されており、IR スペクトルでは 2100 cm^{-1} 付近に SI-H 結合の特性吸収バンドが観測される。したがって、ヒドロシリル化反応にて異種の化合物を化学修飾した際、IR スペクトル測定から、Si-H 結合の有無を確認することによって反応を定量的に評価することができる。サンプルの調整としては、 ^1H NMR 測定用に作成したポリマーの CDCl_3 溶液を CaF_2 板にキャストし、ロータリポンプを用いて、室温下で十分に減圧乾燥したものをを用いた。各種条件は以下のとおりである。

装置 : フーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR 8700 Shimadzu 製

検出器 : TGS 温度 : 室温 測定環境 : 大気圧

測定波数 1000~4000 cm^{-1} 分解能 : 2 cm^{-1} 積算回数 : 8 回

2-2-8 小角・広角 X 線散乱測定 : SAXS / WAXS

ポリシランが形成するスメクチック相の構造と混合した二成分の分離形態の評価に用いた。小角ではスメクチック相の層構造に由来するレイヤーリフレクションを観測し、層間隔の算出には散乱ベクトル $q(\text{nm}^{-1})$ と層間隔 $d(\text{nm})$ との関係式 $d = 2\pi/q$ に従った。広角ではスメクチック相の層内における分子間秩序に由来した反射と、ポリシランの主鎖らせん構造に由来した反射を観測し、分離形態ならび構造の評価を行った。

2-2-8-1 試料の調整

2-2-8-1-1 キャストフィルムの作成

スメクチック相の構造と混合した二成分の分離形態の評価の際には溶媒キャスト法にてサンプルを作製した。2種類のポリシランをそれぞれ一定の混合比になるように良溶媒であるクロロホルムに溶解させて調整し、その後、溶媒のクロロホルムを非常にゆっくり自然気化させた。このように徐々に溶媒を揮発させていくと、Isotropic 相から Smectic 相へと濃度相転移し、Smectic 相のまま固化した状態でキャストが完了する。このキャストフィルムの凝集構造を解析することによって、濃厚相において発現する分離構造を評価することができる。こうして得られたキャストフィルムを単結晶X線結晶造解用ソーダガラスキャピラリー ($\phi=1.5 \text{ mm}$, 80 mmL , 厚み : 0.01 mm) に詰め、液晶点温度で熱アニールし欠陥構造の解消と Smectic 相の成長を促進させた。

2-2-8-1-2 磁場配向処理

一般的な低分子液晶は、一方向に外部電場または磁場をかけた状態で相転移させることによって配向処理を行い、X線回折パターンから Smectic 相の層構造を決定することができる。光学活性基をもたない光学不活性ポリシランにおいては、高磁場中にて Isotropic 相からゆっくり相転移させていくと、ポリシランの主鎖方向が磁場方向に沿って配向することを見出している。このポリマーは完全に無極性でありながら高磁場で配向できる理由は定かではないが、Smectic 相の層構造の解析には有力な情報を得ることができる。

試料の調整については、サンプルの温度相系列にてポリマーの熱分解温度である 200°C 付近以下で Iso 相に相転移する場合は、昇温・降温過程で磁場配向処理を行った。サンプルを詰めたガラスキャピラリーを、NMR 測定用サンプルチューブ ($\phi=5 \text{ mm}$ または 10 mm) 内で検出器コイル中心位置にサンプルが来るようにチューブに沿ってまっすぐ固定した。JEOL 製 JNM-ECP400 超電導核磁気共鳴装置の超電導マグネット (11 T 程度) のプローブ

内に無回転状態でセットし、温度調整機能を利用してサンプルの等方相転移温度まで5°C/minで昇温させ30分保持した。その後、30°Cまで1°C/minでゆっくり降温させることによって磁場配向を行った。

また、Iso相に相転移できない場合は溶媒キャスト法で行った。ガスバーナーで長さ40 mm程度に調整したガラスキャピラリー($\phi=1.5$ mm, 厚み:0.01 mm) にサンプルを詰めたのち、ごく少量のクロロホルムを加えて等方性液体に相転移させた。この状態で超電導マグネットのプロープ内にセットしてプロープ内温度を30°Cで固定し、一晩かけてゆっくりクロロホルムを気化させて磁場配向を行った。

2-2-8-1-3, 延伸配向フィルムの作成

ポリシランの主鎖らせんの構造評価の際には、溶媒キャスト法による薄膜延伸配向フィルムを作製した。ポリシランに良溶媒であるクロロホルムを少量加えてある程度粘性のある液体を作成した。これをガラス基板上に展開し、乾燥する前に素早く一方向に薄く引き延ばして延伸配向させたキャストフィルムを作成した。貧溶媒である純水に沈めてキャストフィルムを丁寧にはがしてテフロンシート上で十分に乾燥させた。その後は延伸方向（配向方向）が分かるように長方形に切り出し、延伸方向が揃うように十分積み重ねた配向フィルムを作成した²⁾。

2-2-8-2 試料の測定

これらの作成したサンプルの測定は以下の装置および、シンクロトロン放射光実験施設のビームラインを利用した。

- X線回折計 NANO-Viewer Ultax18 Rigaku 製
 ターゲット：Cu X線波長：0.15418 nm (CuK α 線)
 検出器：R-AXIS DS3CL イメージングプレート (IP)
 カメラ長：90 mm(WAXD) 1000 mm (SAXS)
 照射時間：45 min (WAXD) 24hr (SAXS)
 標準試料：ベヘン酸銀 (d = 5.838 nm) 長良サイエンス製
 シリコン粉末 (d = 0.314 nm) ALDRICH 製
- 高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-6A
 X線波長：0.15 nm カメラ長：2500 mm(SAXS), 500 mm(WAXS)
 検出器：PILATUS 1M Dectris 製
 照射時間：120 sec(SAXS), 30sec(WAXS) 温度：室温

標準試料：ベヘン酸銀 ($d = 5.838 \text{ nm}$) 長良サイエンス製

● SPring-8 BL40B2

X線波長：0.15 nm (SAXS), 0.1 nm (WAXD)

カメラ長：4000 mm(SAXS), 500 mm(WAXS)

検出器：PILATUS3 2M Dectris 製

照射時間：60 sec(SAXS), 10sec(WAXS) 温度：室温

標準試料：ベヘン酸銀 ($d = 5.838 \text{ nm}$) 長良サイエンス製

2-2-9 原子間顕微鏡観察：Atomic Force Microscope (AFM)

カンチレバー先端に取り付けられた探針を用いて、探針と表面間に作用した原子間力をカンチレバーの変位として光学検出器で検知し、一定の変位を保つようにZ圧電素子ステージの高さを調整するようフィードバックしながら表面を走査することにより、Z方向の変位を高さなどの情報に変換した二次元画像を得ることができる。表面観察には、試料と探針が殆ど触れないため、試料へのダメージの心配が少ない AC-AFM モードで行った。表面形状像ではスメクチックレイヤーの層間の深さおよび膜厚を評価し、位相像ではスメクチックレイヤーの明瞭な直接観察、二成分混合系における相分離ドメインの分布観察に用いた⁴⁾。

装置：JSPM-5200 WinSPM System Version.5.21 JEOL 製

カンチレバー：HQ:NSC36 / Al BS MikroMasch 製

測定モード：AC-AFM (タッピングモード)

測定画像：表面形状像、位相像

温度：室温 測定環境：大気圧

2-2-9-1 試料の調整法

測定するサンプルにはキャストフィルム方を用いて作成した。スメクチック相の構造および混合した二成分の分離形態の評価用サンプルの作成法は、スピコート法と溶媒アニール法および熱アニール法を用いた(Fig.4-7)。単体または2種類のポリシランをそれぞれ一定の混合比になるように良溶媒であるクロロホルムに溶解させ、所定の濃度になるように溶液を作成した。また、展開する基板については洗浄処理を行った。10mm×10 mm にカットした基板を、アルカリ洗浄液（セミコクリーン56 古内化学製）で20分、純水で5分を三回、2-Propanol で20分の超音波洗浄を行い、オーブンを100℃に設定し、30分乾燥させたものを使用した³⁾。クロロホルム溶液を、スピスコ

ーター装置にてSTEP1を400rpm/30s、STEP2を1000rpm/60s の条件で基板上にスピコートし薄膜を作製した。その後、溶媒または熱アニール処理を行ったのち、AFM観察を行った。熱アニールについては、加熱冷却ステージにセットし、液晶相転移温度で5時間加熱したのち、常温まで0.5°C/minでゆっくり徐冷した。溶媒アニールについては、クロロホルム蒸気を飽和させたシャーレ内に基板を静置し、一晩かけてゆっくり揮発させていった。

2-2-10 走査型電子顕微鏡：Scanning Electron Microscopy (SEM)

レンズで収束することでビーム径を絞った加速電子線を試料に照射し、表面から放出された二次電子、反射電子などをマッピングしながら検出することで、ナノスケールの表面像の情報を得ることができる。ポリシランのスメクチック相は、照射された加速電子線の影響で相転移および分解が起こるため、ポリマーの表面観察は不可能であるが、スメクチック相をテンプレートとして作成した基板上的ナノパターンニング構造であれば観察できるため、AFMとの比較観察として用いた。

装置：電界放出型走査電子顕微鏡 JSM-7800F JEOL 製

加速電圧：50 kV

検出器：LED

2-2-11 分子動力学シミュレーション

富士通社製の計算機シミュレーションソフト SCIGRESS Ver2.7 を使用してポリシランの直径を見積もった。ここではポリシランの Si 主鎖らせんの最安定構造の決定に分子力学計算によるポテンシャル計算を、一定期間の熱運動時における二乗平均回転半径の時間平均の算出には分子動力学シミュレーションを行った⁵⁾。

2-3 結論

本章では、本研究の実験に用いたポリシランの合成法と、キャラクターゼーションおよび液晶相の構造解析に用いた手法について述べた。

2-4 参考文献

- 1) M. Fujiki *et al*, *Chem. Soc. Jpn. Lett.*, **12**, 1218 (2001).
- 2) 散乱実験と形態観察 高分子学会編 (共立出版)
- 3) 液晶科学実験入門 日本液晶学会編 (シグマ出版)
- 4) S.Takashi, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **85**, 11, 471 (2012)

- 5) 泉聡志、前田裕寿著 機械・材料設計に生かす実践 分子動力学シミュレーション (森北出版)

第 3 章

太さの異なる棒状高分子の二成分混合系における

スメクチック相の相分離

3-1 緒言

序章では、単純な棒状粒子が体積密度の増加によって、段階的に Columnar – Smectic – Nematic 相へと相転移することが理論的に予測され、このような斥力のみの系である Onsager モデルを今度は二成分混合系へと拡張された。例えば、太さの異なる棒状の剛体粒子の混合系において、枯渇作用とよばれるエントロピー的な駆動力により、混合した二成分の相分離が起こることが同様の力学モデルを用いた理論的研究によって予測され、特に二成分の棒状粒子の直径比が 2.38 倍程度になると Smectic-Smectic 相分離が起こることが予測されている¹⁻²⁾。近年まで、これらの理論的予測に対する系統的な実験的報告は棒状ウィルスを用いた実験的検証が報告されているが、天然物であるウィルスの自由性がないため、その詳細な検証結果は進展してこなかった。

本章では、系統的に太さを変化させることができるアルキル側鎖の炭素数が異なる分子量分布が非常に狭い棒状ポリシラン（P13MBS, P12MBS, P11MBS, P10MBS）を合成し、その二成分混合系において発現する液晶相の構造を調べるとともに理論的予測との対比を行った(Figure 3-1)。

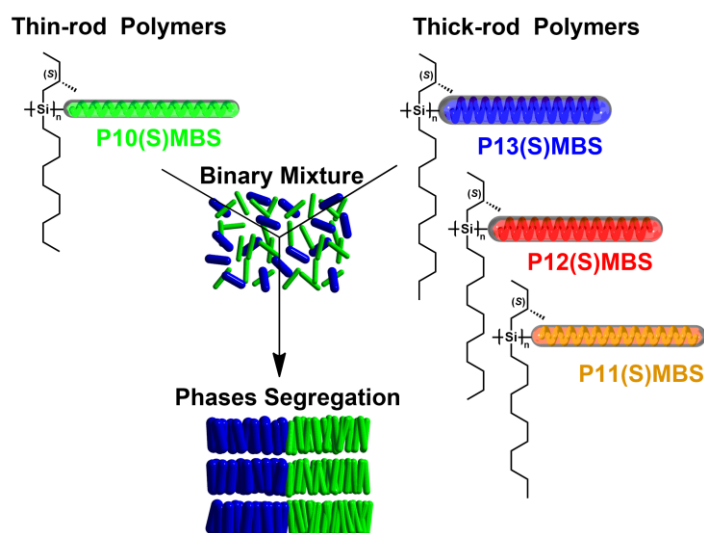


Figure 3-1 Schematic illustration of smectic-smectic phase segregation in binary mixture of rigid-rod helical polysilanes with different diameters.

3-2 実験準備

3-2-1 ポリマーの調整

実験に使用するポリシランについては、見かけ上平均回転が異なった側鎖アルキル炭素数が異なるポリシランである Poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P10(S)MBS、Poly[n-Undecyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P11(S)MBS、Poly[n-Dodecyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P12(S)MBS、Poly[n-Tridecyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P13(S)MBS を使用した。本実験に使用する各サンプルは、モノマーの合成・重合を行い、分子量分画にて十分に分子量の狭いポリマーを回収し、Smectic 相を形成することを SAXS および AFM にて確認したものをを用いた。また、必要に応じて、リサイクルサイズ排除クロマトグラフィーによる分取または、同程度の分子量のサンプルをトルエンに再溶解させて分子量分画を繰り返し、分子量分布を再調整した。

3-2-2 混合サンプルの作成

P10(S)MBS を細い棒状高分子として基準とし、側鎖アルキル炭素数が異なる P11(S)MBS、P12(S)MBS、P13(S)MBS をそれぞれ混合したクロロホルム溶液を作成した。SAXS 用サンプルは、容器の蓋を開けてこのまま非常にゆっくりクロロホルムを気化させ、キャストフィルムを作成したのちガラスキャピラリーに詰めて液晶相転移温度で熱アニール処理を 12 時間行い評価した。AFM 観察用サンプルは、溶液をガラス基板上にスピコートしてキャストフィルムを作成し、クロロホルムの飽和蒸気で満たしたシャーレ内に静置させ、一晩かけて非常にゆっくり揮発させて溶媒アニール処理を行ったのち観察を行った。

3-3 結果と考察

3-3-1 SR-SAXS 測定

P10(S)MBS ($M_w=20,800$, $M_w/M_n=1.24$)、P11(S)MBS ($M_w=27,300$, $M_w/M_n=1.21$)、P12(S)MBS ($M_w=30,100$, $M_w/M_n=1.27$)、P13(S)MBS ($M_w=28,700$, $M_w/M_n=1.28$) の太さの異なる各二成分をそれぞれ混合させたときに形成する Smectic 相について SR-SAXS/WAXS 測定から評価した。混合サンプルの SR-SAXS/WAXS 測定の散乱プロファイルを混合比ごとに並べた結果を示す(Figure 3-2 ~ 3-8)。なお、本来であれば長さの影響を避けるために、分子長をほぼ同じ系で実験すべきであるが、SR-SAXS プロファイルから観測されるレイヤーリフレクションの区別をできるようにするため、今回は太いポリシランサンプルの分子量を細いポリシランよりも大きくしている。また、分子量の影響を評価する際にはポリスチレン換算分子量である分子量比ではなく SR-SAXS から計算されたレイヤースペーシング比: $d_{\text{ratio}} = d_{\text{Thick}} / d_{\text{thin}}$ で評価した。

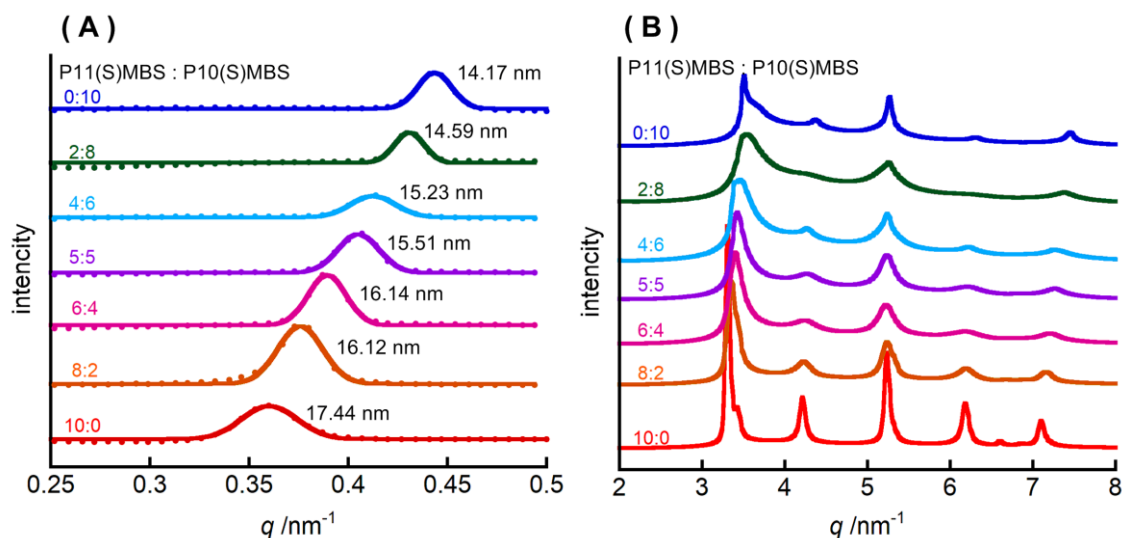


Figure3-2 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P11(S)MBS ($M_w=27,300$, $M_w/M_n=1.21$) and P10(S)MBS ($M_w=20,800$, $M_w/M_n=1.24$) in layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.23$.

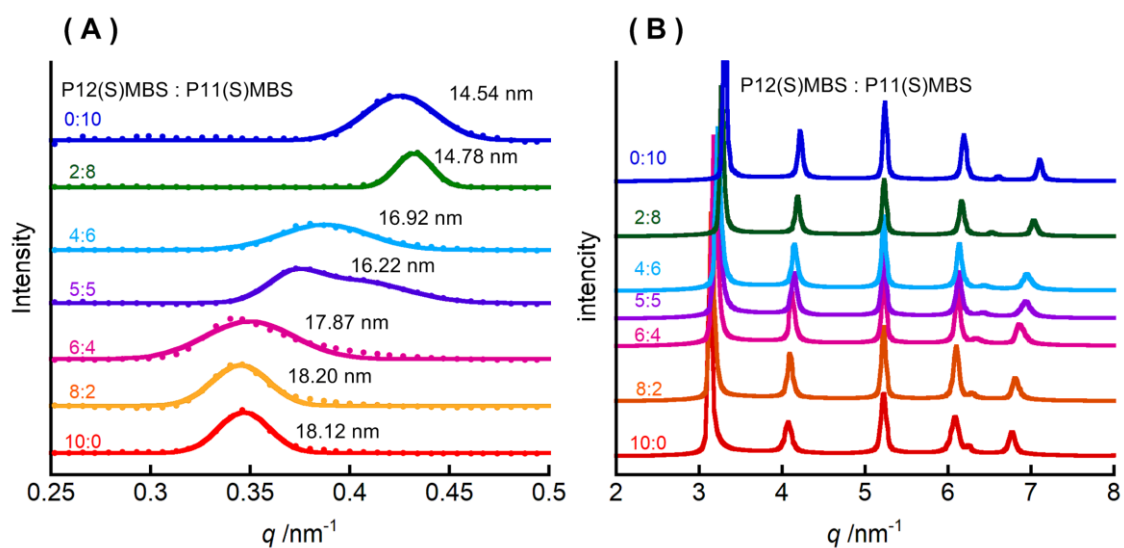


Figure3-3 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P12(S)MBS ($M_w=30,100$, $M_w/M_n=1.27$) and P11(S)MBS ($M_w=21,300$, $M_w/M_n=1.20$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.25$.

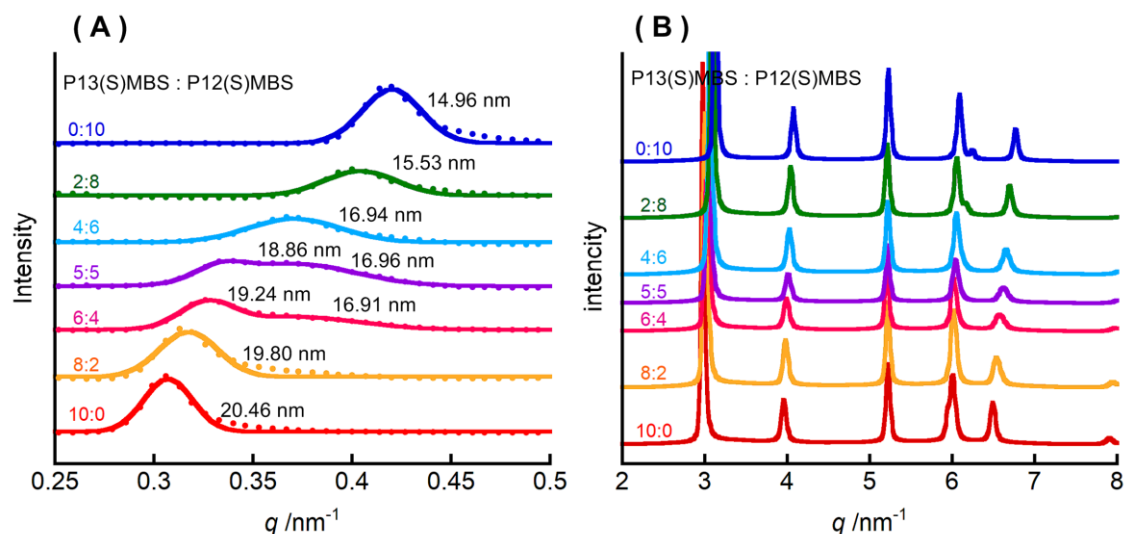


Figure3-4 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P13(S)MBS ($M_w=28,700$, $M_w/M_n=1.28$) and P12(S)MBS ($M_w=20,400$, $M_w/M_n=1.19$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.37$.

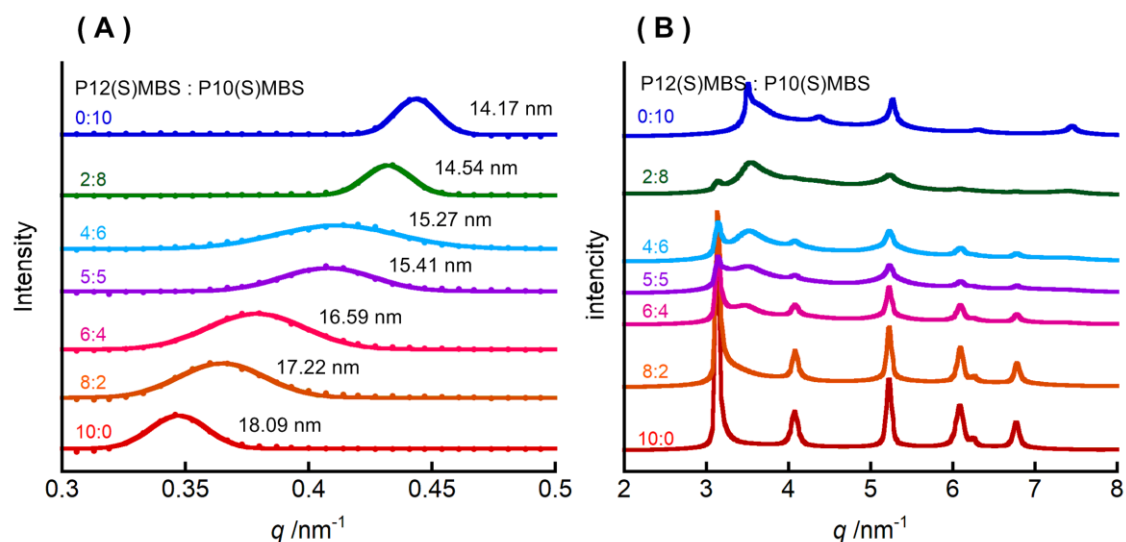


Figure3-5 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P12(S)MBS ($M_w=30,100$, $M_w/M_n=1.27$) and P10(S)MBS ($M_w=20,800$, $M_w/M_n=1.24$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.28$.

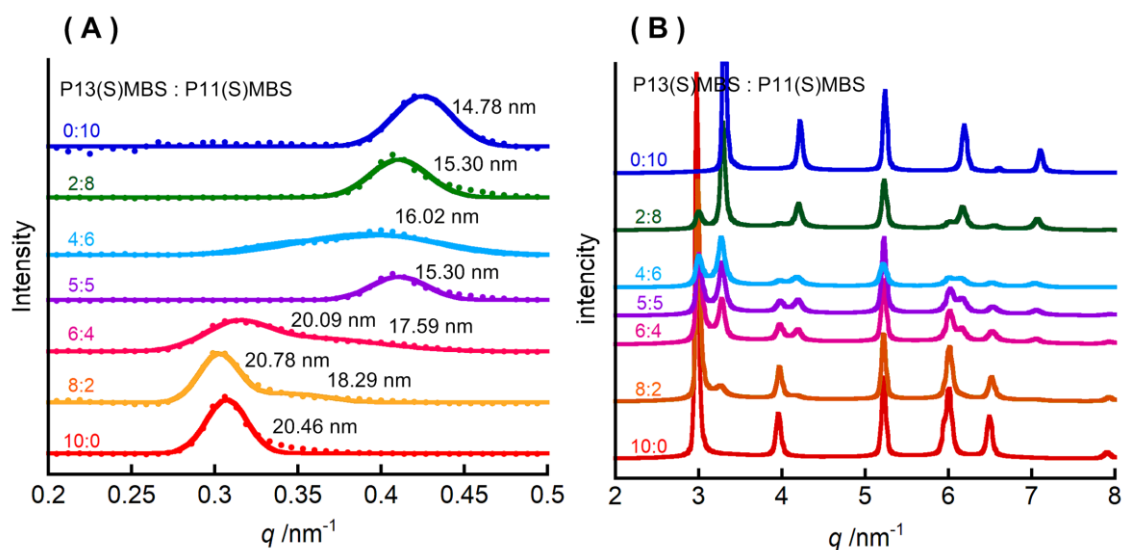


Figure 3-6 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profile of the binary mixture of P13(S)MBS ($M_w=28,700$, $M_w/M_n=1.28$) and P11(S)MBS ($M_w=21,300$, $M_w/M_n=1.20$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.38$.

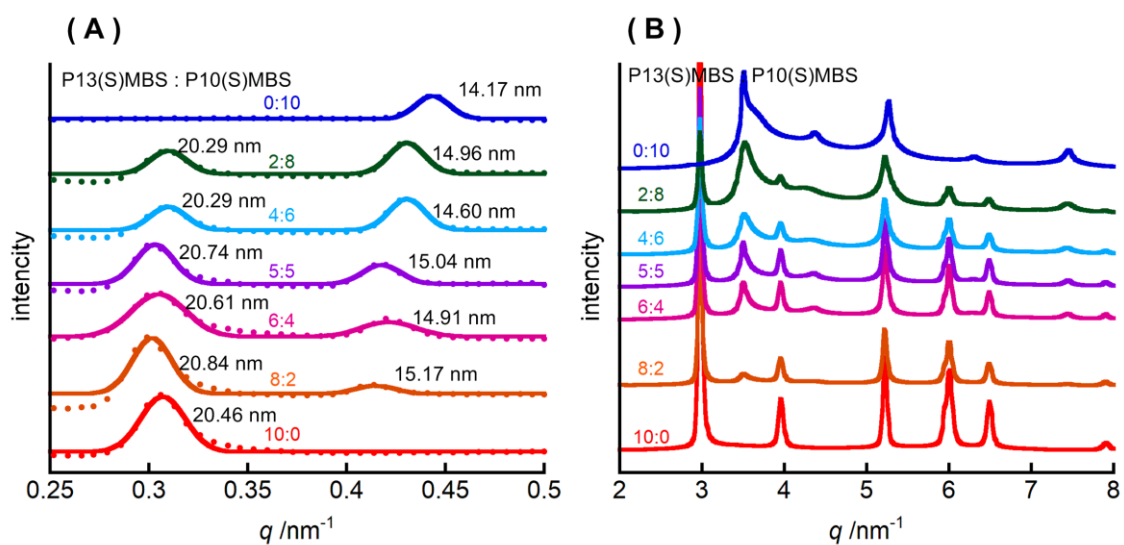


Figure 3-7 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P13(S)MBS $M_w=28,700$, $M_w/M_n=1.28$) and P10(S)MBS ($M_w=20,800$, $M_w/M_n=1.24$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.44$.

これらの結果については 3 つのケースに分類して考察していく。

① アルキル炭素数の差が 1 つのとき

Figure3-2, 3-3, 3-4 における SR-SAXS プロファイルにおいては、Smectic 相の層間隔を表すレイヤーリフレクションが 1 つだけ観測され、混合比に対して計算される層間隔に加成性が見られた。また、SR-WAXS プロファイルにおいても Smectic 相のレイヤー内で形成する 2 次元格子は一つしか観測されず、計算される格子定数は、それぞれ単独で形成する単斜晶の二次元格子の格子定数に対して加成性が成り立っている。これらの結果から、混合した 2 成分が一つの Smectic 相を形成したことがわかる(Figure3-8)。

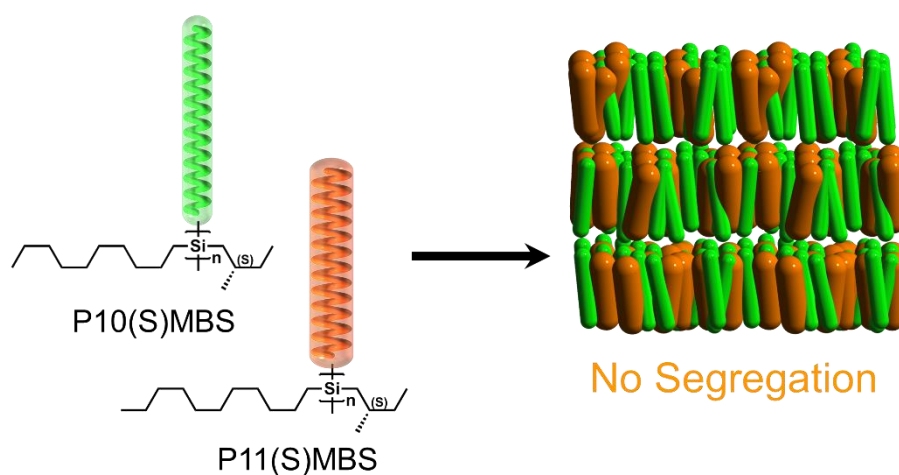


Figure 3-8 No Segregation in binary mixture of P11(S)MBS and P10(S)MBS.

② アルキル炭素数の差が 3 つのとき

もっとも太さの差が大きい Figure3-7 の P13(S)MBS と P10(S)MBS の混合系では、SR-SAXS プロファイルで、混合した二種類のレイヤーリフレクションを同時に観察されることから、Smectic 層間に沿って二成分が相分離していることが確認できる。SR-WAXS プロファイルでは、それぞれ単独での 2 次元格子が同時に観察されることから、Smectic 層内に沿っても二成分が相分離していることが確認できる。これらの結果から二種類の Smectic 相が相分離していることがわかる(Figure3-9)。

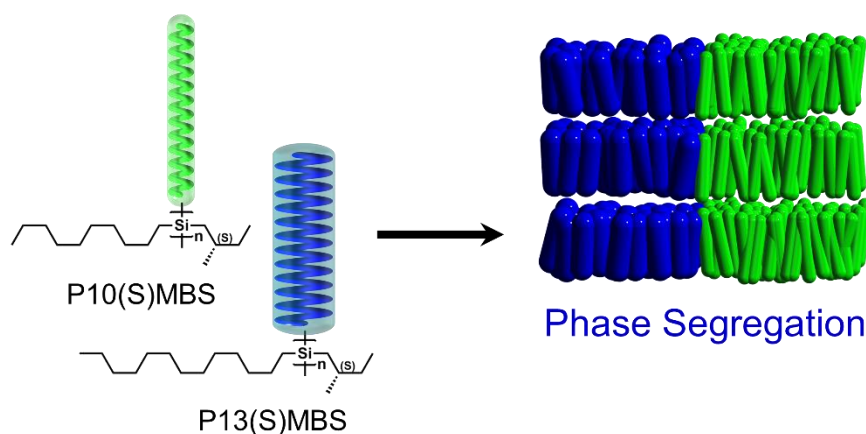


Figure3-9 Phases Segregation in binary mixture of P13(S)MBS and P10(S)MBS

③ アルキル炭素数の差が 2 個ぶんするとき

Figure3-5,の P10(S)MBS と P12(S)MBS の混合系では、SR-SAXS プロファイルにおいてレイヤーリフレクションが 1 つしか観測されないことから 2 つの成分の混合を示しているにも関わらず、SR-WAXS ではそれぞれ単独での 2 次元格子が同時に観察されている。これらの結果は Smectic 層内では二成分の分離が起こっているにも関わらず、Smectic 層間での相関が存在しないために平均的な層間隔を示している。したがってアルキル炭素数の差が 2 個ぶんときは Smectic 層内すなわちラテラル方向に沿ってのみ相分離が起こっており一種のフラストレート構造を形成していると考えられる (Figure3-10)。

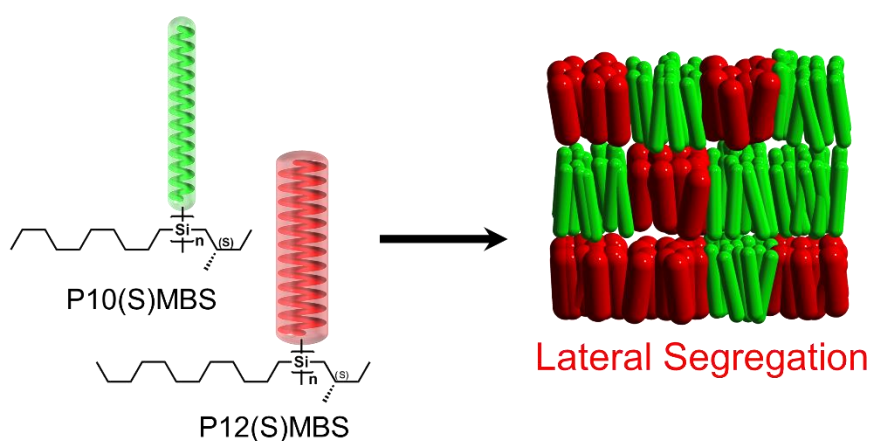


Figure3-10 Lateral Segregation in binary mixture of P12(S)MBS and P10(S)MBS

3-3-2 長さの差の影響について

これまでの結果は、レイヤーリフレクションを確認するために分子量（分子長）をある程度差をつけて実験を行ってきた。しかし、太さが同じで長さの差のある混合系でも同様な Smectic-Smectic 相分離が起こることが理論的に予測されており、実際に分子量比（分子長比）が 5 倍以上で相分離が起こることが P10(S)MBS を用いた実験的検証から明らかにしている³⁾。したがって、長さの差もまた相分離が起こる要因の一つであることから、混合したサンプルの分子量差に影響して相分離が起こった可能性が否定できない。そこで新たに分子量差を系統的に変化させた混合サンプルを作製し、同様の実験を行った。結果については P11(S)MBS と P10(S)MBS の混合系、P13(S)MBS と P10(S)MBS の混合系、P12(S)MBS と P10(S)MBS の混合系の 3 つのケースに分けて考察する (Figure 3-11 ~ 3-18)。

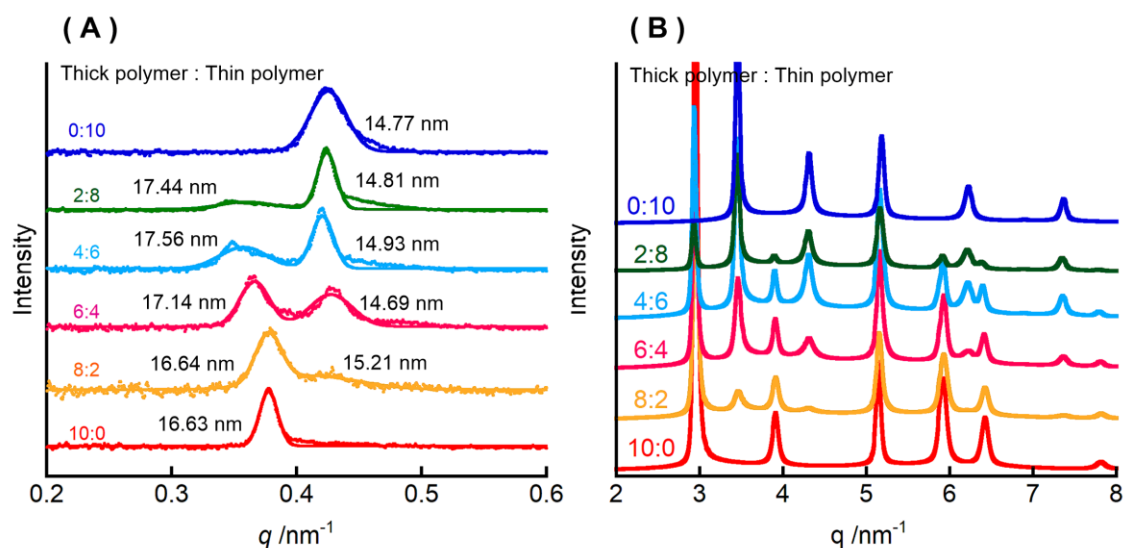


Figure 3-11 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P13(S)MBS ($M_w=21,800$, $M_w/M_n=1.17$) and P10(S)MBS ($M_w=16,000$, $M_w/M_n=1.15$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.13$.

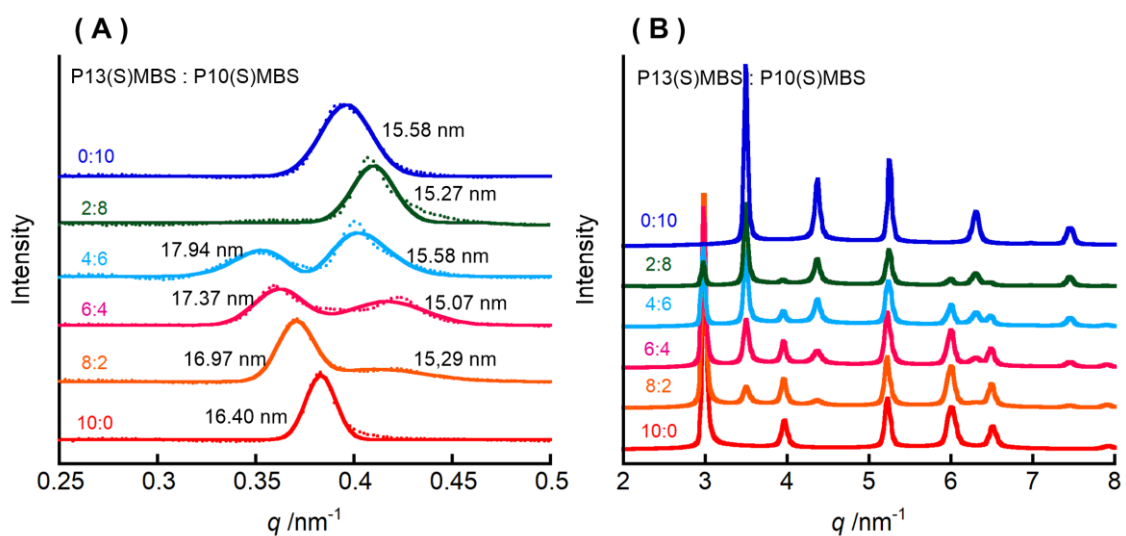


Figure 3-12 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P13(S)MBS ($M_w=21,800$, $M_w/M_n=1.16$) and P10(S)MBS ($M_w=18,300$, $M_w/M_n=1.17$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.05$.

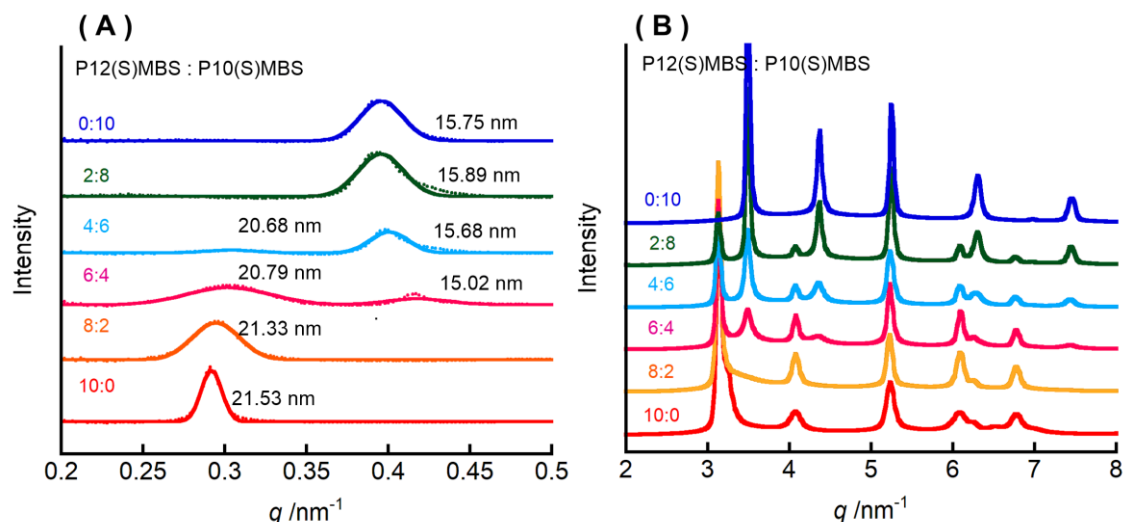


Figure 3-13 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P12(S)MBS ($M_w=33,800$, $M_w/M_n=1.16$) and P10(S)MBS ($M_w=18,300$, $M_w/M_n=1.17$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 13.7$.

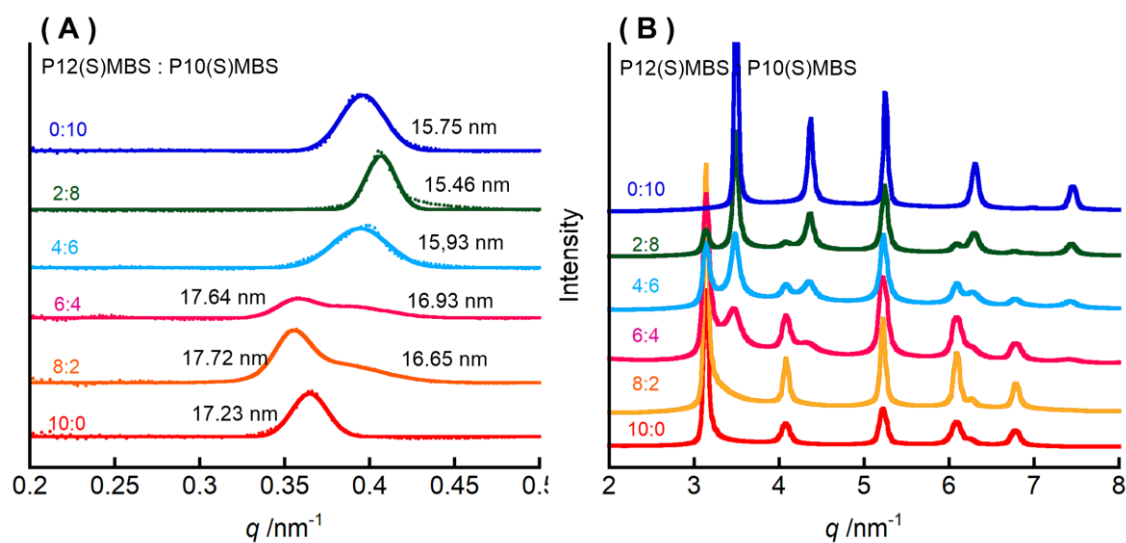


Figure 3-14 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P12(S)MBS ($M_w=27,100$, $M_w/M_n=1.17$) and P10(S)MBS ($M_w=18,300$, $M_w/M_n=1.17$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.09$.

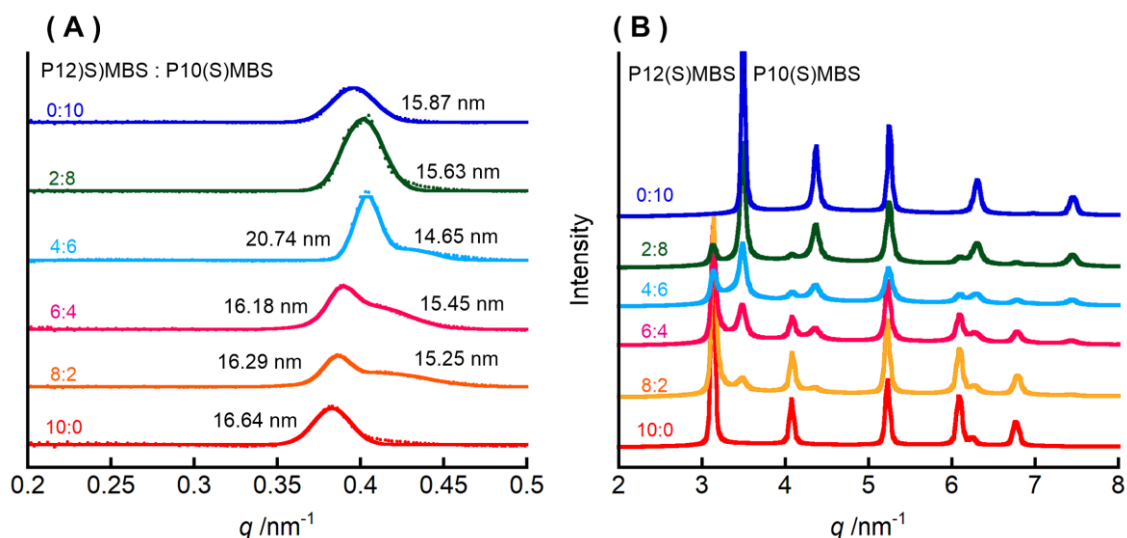


Figure 3-15 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P12(S)MBS ($M_w=22,000$, $M_w/M_n=1.19$) and P10(S)MBS ($M_w=16,000$, $M_w/M_n=1.15$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.05$.

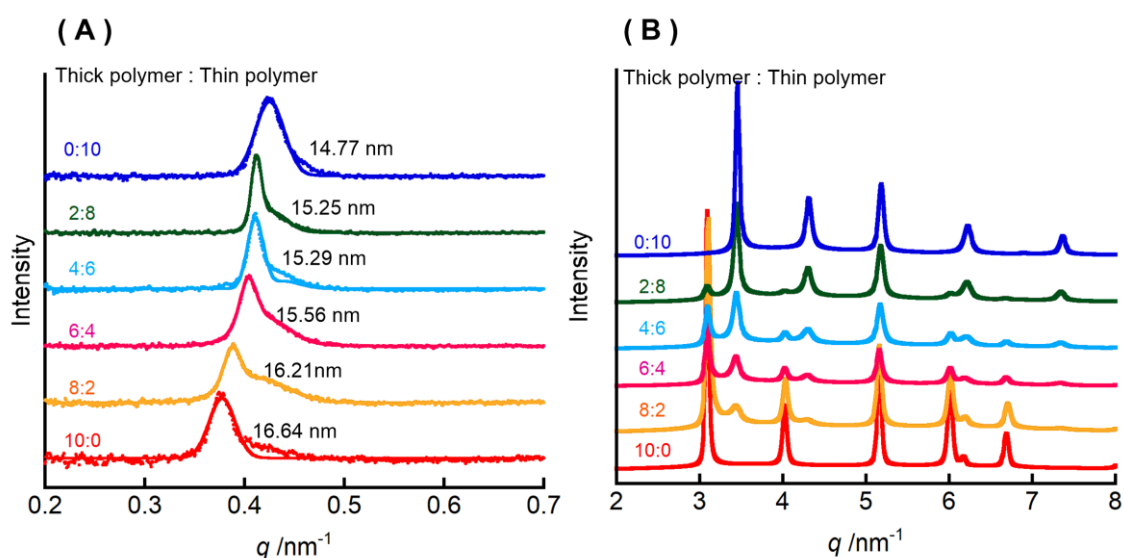


Figure 3-16 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P12(S)MBS ($M_w=22,000$, $M_w/M_n=1.19$) and P10(S)MBS ($M_w=16,600$, $M_w/M_n=1.15$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.13$

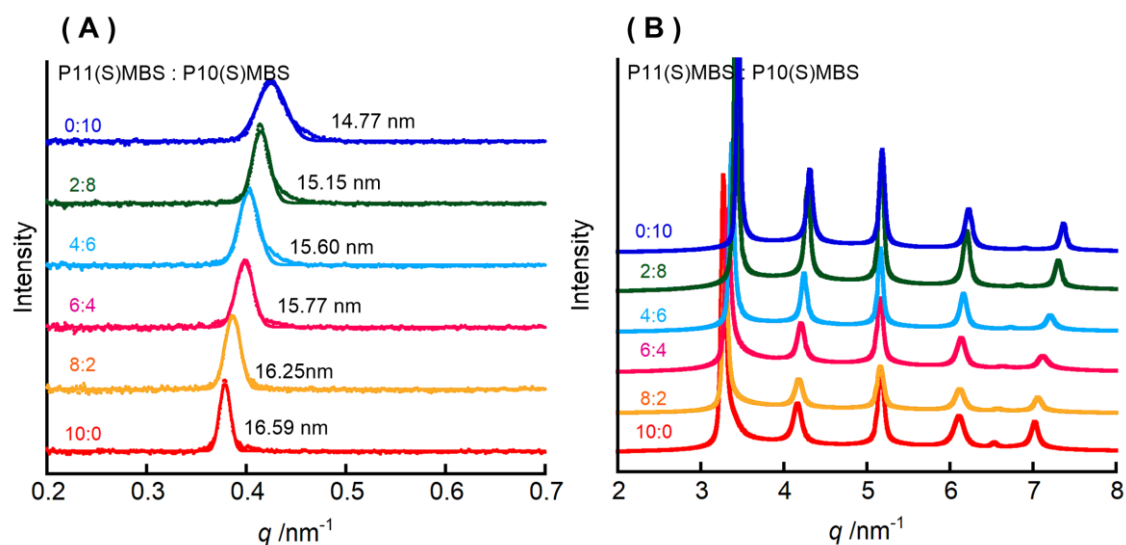


Figure 3-17 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P11(S)MBS ($M_w=21,900$, $M_w/M_n=1.14$) and P10(S)MBS ($M_w=16,600$, $M_w/M_n=1.15$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.12$.

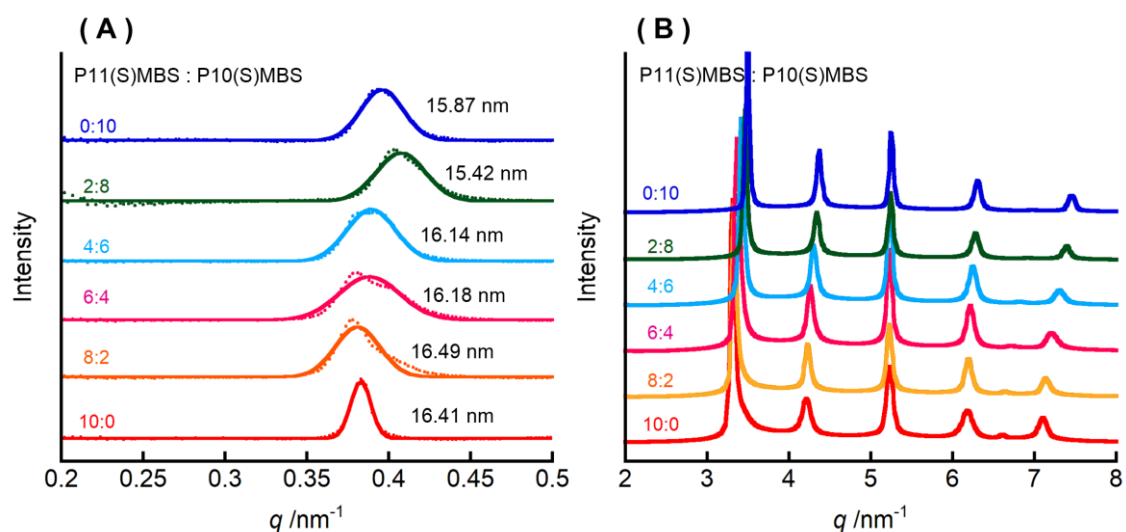


Figure 3-18 (A) SR-SAXS (B) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P11(S)MBS ($M_w=21,900$, $M_w/M_n=1.14$) and P10(S)MBS ($M_w=18,300$, $M_w/M_n=1.17$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}} = 1.03$

P11(S)MBS と P10(S)MBS 混合系においては、分子長の差に関わらず、SR-SAXS/WAXS プロファイルの結果は分子長の差に関わらず相溶していることがわかる。また、P13(S)MBS と P10(S)MBS の混合系においても二成分の相分離を示していることから、これらの混合系での構造は、分子長の影響によるものでないことが確認できる。しかし、P12(S)MBS と P10(S)MBS の混合系においては、ほぼ同程度の分子量ではレイヤーリフレクションが一つのみ確認され混合比に対して加成性が成立するが、しだいに分子長の差がおおきくなると、レイヤーリフレクションが二種類同時に観測されるため、二成分の相分離を示していることが SR-SAXS プロファイルからわかる。この結果から、ある程度分子長の差が大きくなると相分離が発現すると考えられる。

3-3-3 分子長の差の依存性

P12(S)MBS と P10(S)MBS の側鎖アルキル炭素数の差が 2 つの場合では長さの差に依存して分離形態が変化している可能性が示された。そこで、SR-SAXS にてレイヤーリフレクションが 2 つ同時に観測できる傾向が見られた混合比である 5:5 に固定し、混合した P10(S)MBS の分子量を変化させることで、二成分の分子長の差を系統的に変化させた場合の分離傾向を確認した。Figure 3-19 は P12(S)MBS に分子長の異なる P10(S)MBS をそれぞれ混合比が等量に調整したサンプルの SR-SAXS/WAXS プロファイルであるが、ほぼ同程度では、フラストレート構造を形成するが、しだいに分子長の差がおおきくすると、二成

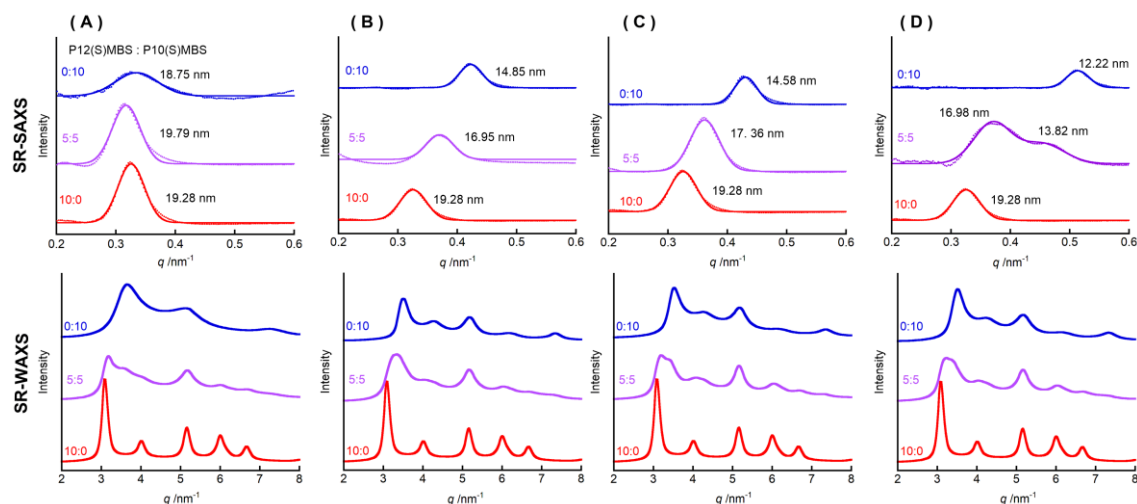


Figure 3-19 SR-SAXS and SR-WAXS profiles of the binary mixture of P12(S)MBS ($M_w=23,300$, $M_w/M_n=1.23$) and P10(S)MBS (A) $M_w=26,100$, $M_w/M_n=1.15$, $d_{\text{ratio}}=1.03$ (B) $M_w=18,300$, $M_w/M_n=1.17$, $d_{\text{ratio}}=1.30$ (C) $M_w=16,000$, $M_w/M_n=1.15$, $d_{\text{ratio}}=1.32$ (D) $M_w=14,200$, $M_w/M_n=1.12$, $d_{\text{ratio}}=1.58$

分の相分離を示す傾向が見られた。したがって、側鎖アルキル炭素数が二つ異なる混合系において見られた相分離は、太さと長さの差の二つの要因で発現していると考えられる。理論的予測では、太さが同じで長さが 5 倍以上異なる棒状粒子混合系においても同様の相分離が起こることが報告されているが、これらの相分離の駆動力となるエントロピー（排除体積効果）の影響は二つの粒子のサイズの差に比例してくることから、これらの結果は、太さの差が大きくなると、より長さの差が小さい系でも二成分の相分離が起こることを示している。

3-3-4 AFM 観察

次に、X 線構造解析から得られた結果を、AFM 観察による実像の評価によって相分離構造を確認した。なお、各混合系の結果をは比較するためにレイヤースペーシング比を同程度のサンプルで行った。Figure3-20 には、Smectic 相同志が相分離する P13(S)MBS と P10(S)MBS の混合系サンプルにおける AFM 観察の結果を混合比別にまとめた。また、これらのサンプルも SR-SAXS/WAXS 測定を行い、二つの解析結果が対応しているか確認した。混合系の AFM 像では明瞭に二成分の Smectic 相が相分離して観察され、その層間隔が単独での層間隔と一致していることがフーリエ変換像から確認できており、この結果は SR-SAXS/WAXS 測定の結果と一致していることが明らかになった。

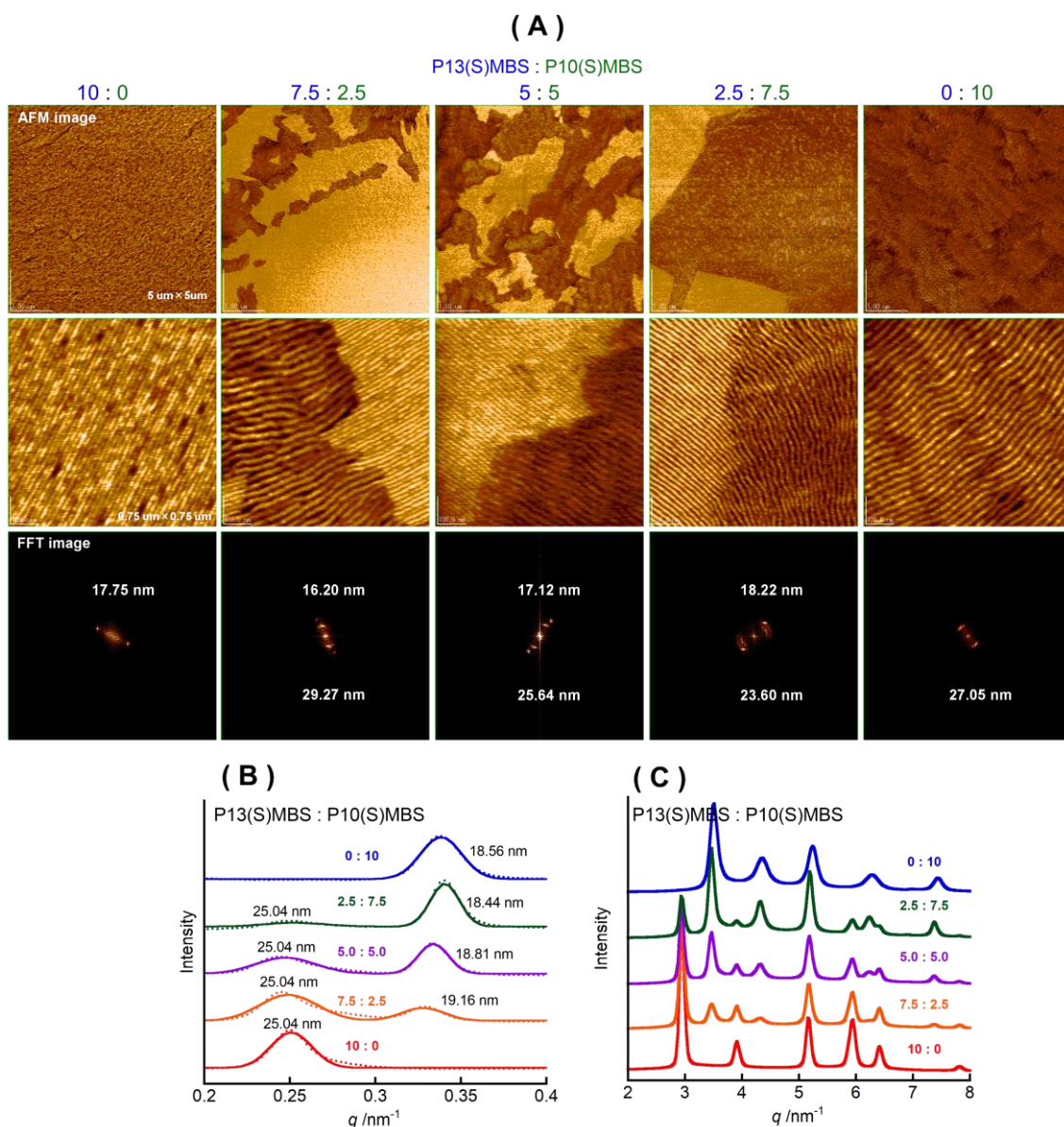


Figure 3-20 (A) AFM image (B) SR-SAXS (D) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P13(S)MBS ($M_w=29,600$, $M_w/M_n=1.17$) and P10(S)MBS ($M_w=15,400$, $M_w/M_n=1.15$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}}=1.35$

また P11(S)MBS と P10(S)MBS の混合系および P12(S)MBS と P10(S)MBS の混合系についても同様の評価を行った。Figure3-21 は同一のサンプルの P11(S)MBS と P10(S)MBS との混合系における AFM 観察および SR-SAXS/WAXS 測定の結果をまとめたものである。混合系の AFM 像では単一の Smectic 相のみがすべての混合比で観察され、フーリエ変換像から算出される

面間隔の統計値は混合比に対して加性が見られることがわかる。このことから、AFM 観察にて相溶した Smectic 相の様子が観察されており、SR-SAXS/WAXS 測定の結果と一致していることが確認できる。

次に P12(S)MBS と P10(S)MBS の混合系においては、混合系の AFM 像では 2 種類の Smectic 相が相分離している様子が観察され、その層間隔が単独での層間隔と一致していることがフーリエ変換像から確認される。この結果は SR-SAXS/WAXS 測定の結果と一致していることがわかる。この結果はレイヤースペーシング比が大きいいため相分離したものだと考えられ、予想されるラテラル方向の分離を観察するためにはもう少しレイヤースペーシング比がより小さい系で行う必要があると思われる(Figure 3-22)。

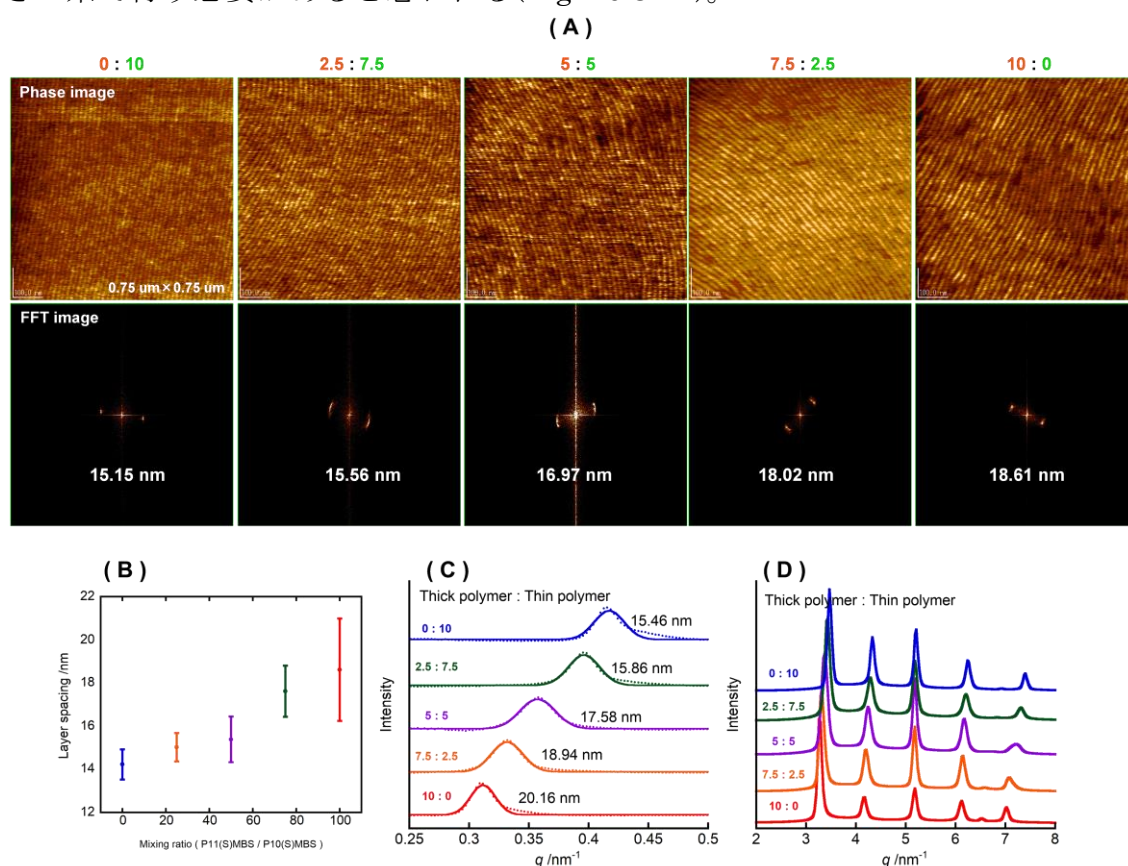


Figure 3-21 (A) AFM image (B) Mixing ratio dependence of observed layer spacing with Frirer transform (C) SR-SAXS (D) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P11(S)MBS ($M_w=29,600$, $M_w/M_n=1.17$) and P10(S)MBS ($M_w=15,400$, $M_w/M_n=1.15$) with layer spacing ratio : $d_{ratio}=1.30$

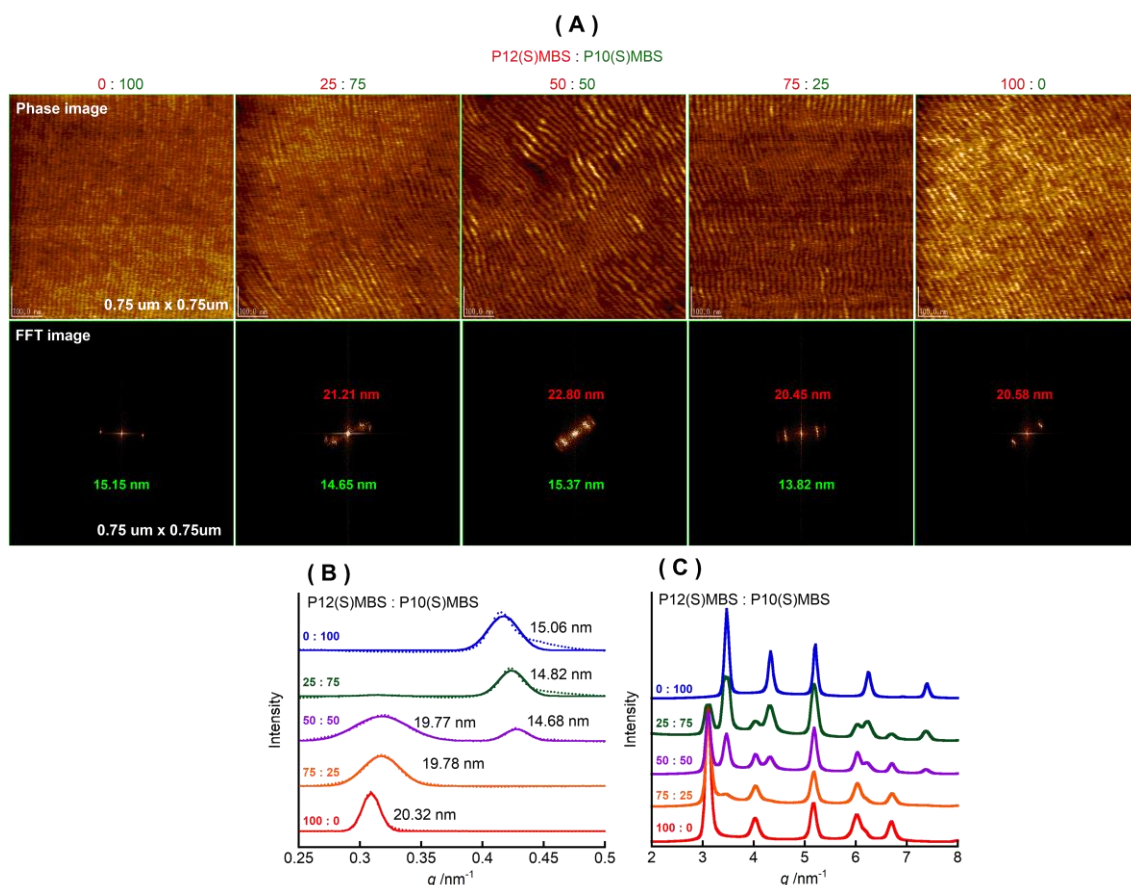


Figure 3-22 (A) AFM image (B) Mixing ratio dependence of observed layer spacing with Frirer transform (C) SR-SAXS (D) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P12(S)MBS ($M_w=30,200$, $M_w/M_n=1.13$) and P10(S)MBS ($M_w=15,400$, $M_w/M_n=1.15$) with layer spacing ratio : $d_{\text{ratio}}=1.35$

3-4 スメクチック相形成の有無の影響

この相分離は化学構造が殆ど同じで太さの異なるポリシランの混合物で起っているためその駆動力はエントロピーであるといえるはずである。しかし、スメクチック相または液晶相を形成することが相分離に影響を与えている可能性も考えられる。そこでこれらを調べるために二成分の相分離を発現する側鎖アルキル炭総数が 13 と 10 の混合系について追加検証を行った。

3-4-1, スメクチック相を形成しない Polysilane 混合系

ここでは、分子量分布を十分に幅広くしてスメクチック相を発現しなくなった側鎖アルキル炭総数が 13 と 10 の混合系を作成し発現する構造を評価した。サンプルについては、分子量分画にて得られた分子量分布の狭いサンプルのバ

ッチをクロマトグラム上のピークが幅広くなるように SEC で随時確認しながら、クロロホルムに溶かして再混合していくことで作成した。得られたサンプルは SAXS および AFM にて Smectic 相を発現しなくなったことを確認し、実験のサンプルとして用いた。Figure 3-23 はスメクチック相を発現しない太さの異なるポリシラン混合系の SR-SAXS/WAXS および AFM 観察の結果をまとめたのである。SR-SAXS プロファイルでレイヤーリフレクションが観測されないことからスメクチック相が発現していないことが確認でき、SR-WAXS プロファイルではそれぞれ単独での 2 次元格子が同時に観察されることから二つの成分が相分離していることを示している。同時に混合系の AFM 像では明瞭に二成分が相分離している様子が観察できることから、この相分離はスメクチック相の形成とは無関係であることが確認できる。

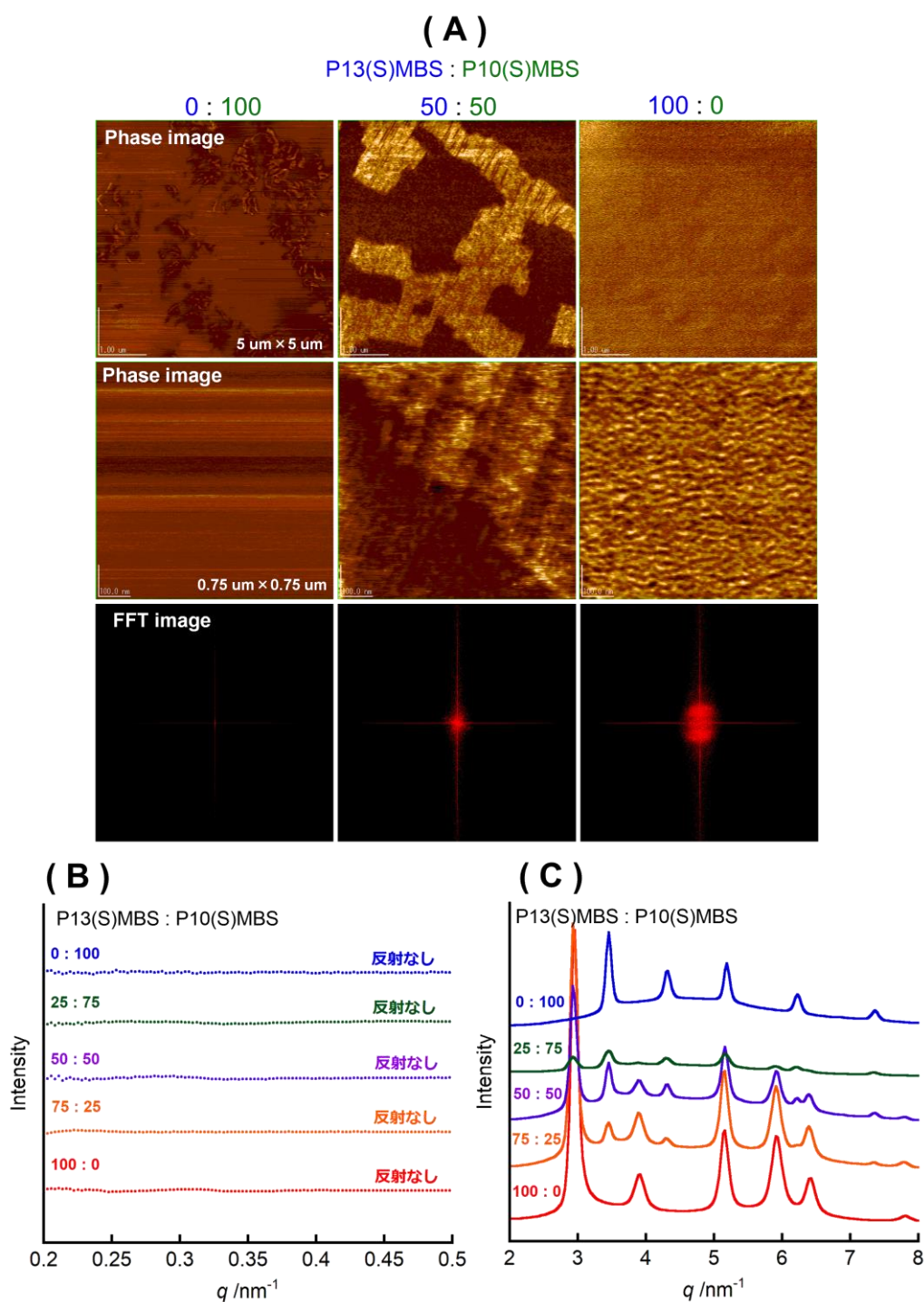


Figure 3-23 (A) AFM image (B) SR-SAXS (D) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P13(S)MBS ($M_w=32,800$, $M_w/M_n=1.79$) and P10(S)MBS ($M_w=21,500$, $M_w/M_n=1.57$)

3-4-2, 液晶相を形成しない Polysilane 混合系

今度は混合する一方のポリシランの光学活性基を直鎖アルキル基に置換することにより剛直性が無く、液晶相を形成しなくしたポリシランを作成し、それらとの混合系で現れる構造を評価した。液晶相を発現しないポリシランについては P13(S)MBS の光学活性基を直鎖アルキル基に置換した 13 のポリシラン Poly[n-pentyl-tridecylsilane] : P13-pentyl-S を合成し、スメクチック相を形成する P10(S)MBS との混合系にて発現する構造を確認した。

Figure3-24 は一方の成分が液晶相を発現しない太さの異なるポリシラン混合系の SR-SAXS/WAXS および AFM 観察の結果をまとめたのである。SR-SAXS/WAXS プロファイルで観測される、側鎖炭素数 10 のポリシランの反射が、側鎖炭素数 13 のポリシランの混合比が増加するにつれ、面間隔をほとんど変えずに徐々に弱くなっていることから、二つの成分が相分離していることが示唆される。同時に AFM 観察では液晶相を形成しない側鎖炭素数 13 のポリシランではスメクチックレイヤーは観察されないが、混合サンプルでは二成分が相分離するわけではなく、側鎖アルキル炭素数が 10 のポリシランのスメクチックレイヤーが側鎖炭素数 13 のポリシランに溶解している様子が観察された。本来であれば、液晶相を形成しない二成分を混合すべきであるが、相分離の有無を確認することが難しいため、実験に工夫が必要であると考えられる。

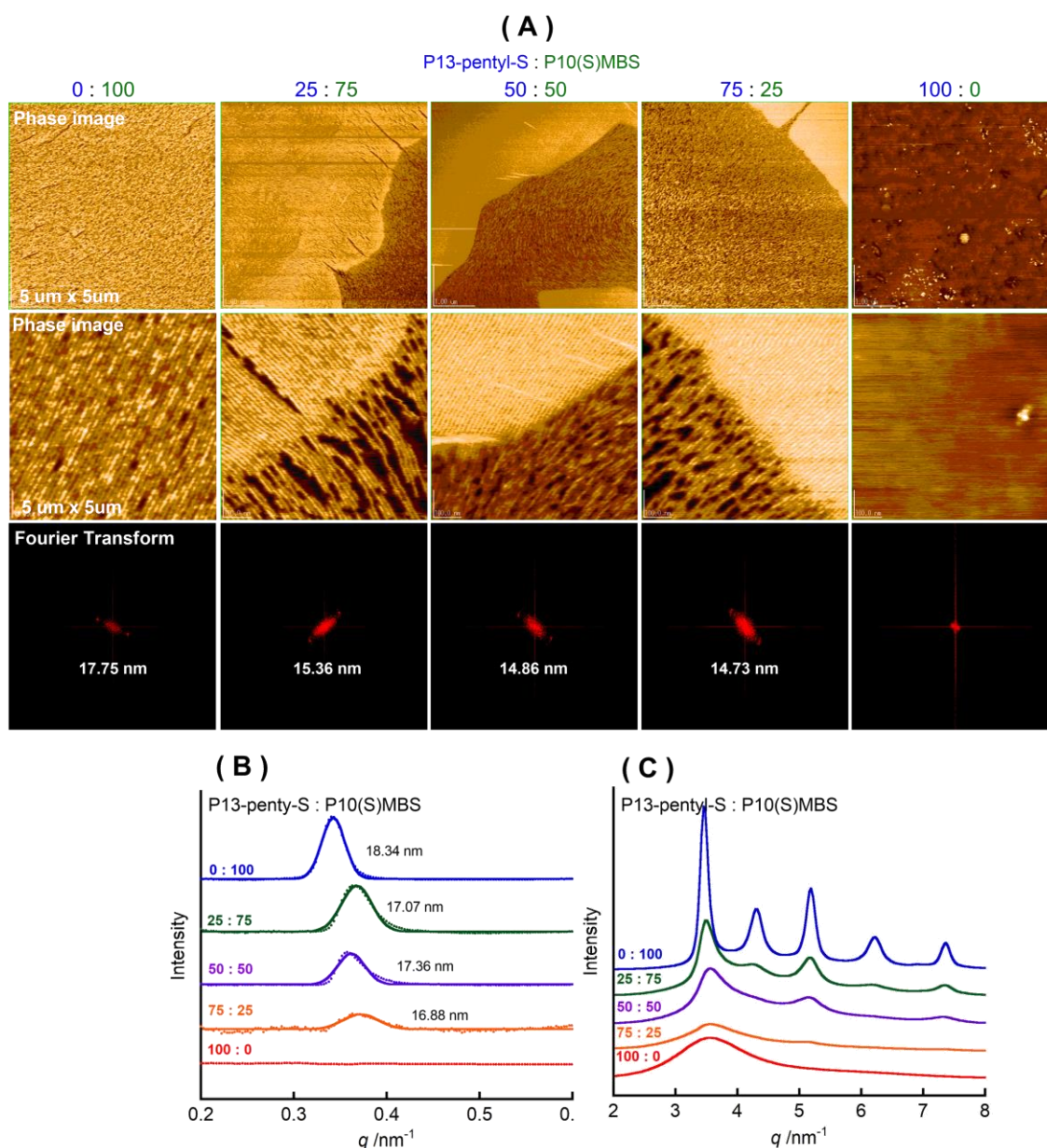


Figure 3-24 (A) AFM image (B) SR-SAXS (D) SR-WAXS profiles of the binary mixture of P13-pentyl-S ($M_w=31,000$, $M_w/M_n=1.28$) and P10(S)MBS ($M_w=20,300$, $M_w/M_n=1.15$)

3-5 分子動力学シミュレーション

次に、これらの実験結果と理論的予測との定量的比較を目的にポリシランの太さを見積もることを検討した。ここでは、X線構造解析および分子力場計算から決定した主鎖らせん構造をモデリングし、この構造を用いた分子動力学シミュレーションから、平衡状態におけるポリシランの平均回転半径を計算した。

3-5-1 主鎖らせん構造の評価

ポリシランのらせん構造をモデリングするにあたって X 線構造解析から評価した。主鎖がらせん構造をとるポリマーにおいては、ユニット間のらせん軸投影長に対応する Unit Height と、らせん 1 回転あたりの並進距離に対応する Turn layer line といった特有の X 線パターンが観測されることが知られており、これら 2 つの値から、ポリマー固有の繰り返しらせん構造が決定できる (Figure 3-25)。P10(S)MBS のらせん構造は、7 残基で 3 回転の繰り返しらせん構造をもつ 7_3 Helix であることが明らかにされている⁴⁾。そこで、本実験に使用した P11(S)MBS, P12(S)MBS, P13(S)MBS の繰り返しらせん構造を過去の構造解析の手法に従って評価した。Figure 3-26 ~ 3-29 は各ポリシランから作成した薄膜延伸配向フィルムの X 線回折パターンであるが、P10(S)MBS 同様に Unit Height と Turn layer line に対応する反射が観測された。ここで、二つの並進距離の読み取りは、Turn layer line の反射を結んだ直線と主鎖らせん軸と直交する交点を、Unit Height はらせん軸上の点を読み取った。得られた実験値は 7_3 Helix を仮定した計算値と一致することから、これらの繰り返しらせん構造は P10(S)MBS と同じ 7_3 Helix であることがわかる。また、らせん軸方向におけるユニット間の回転角 Unit Angle は、 $(360 \times 3/7 =) 154.29$ [deg] と計算できる。

。

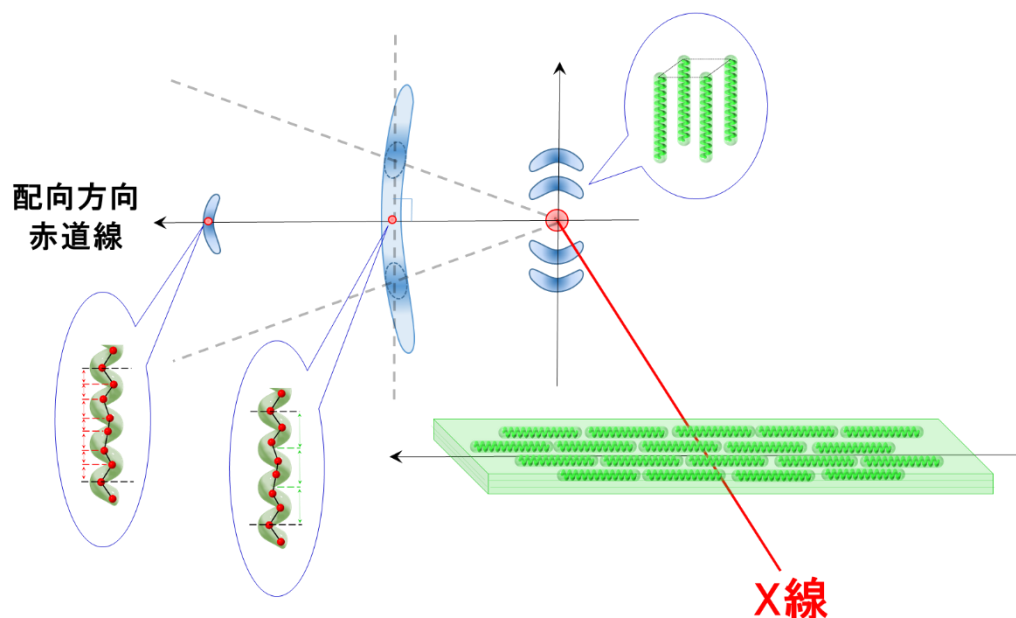


Figure 3-25 Schematic illustration of WAXD helical structure pattern.

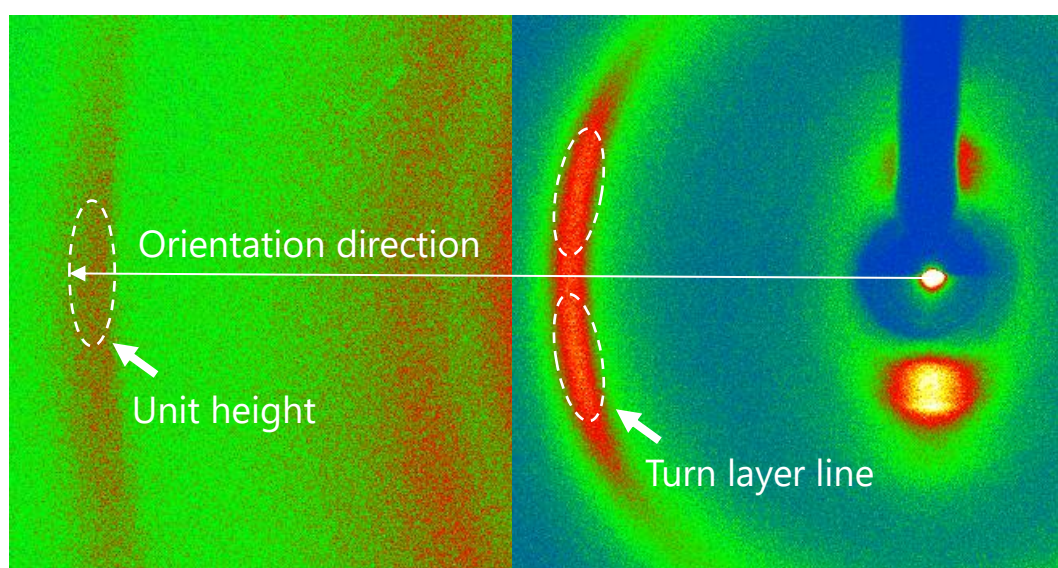


Figure 3-26 WAXD Patten of P10(S)MBS.

Table 3-1 Lattice date of P10(S)MBS.

	$2\theta / \text{deg}$	$d_{\text{obs}} / \text{\AA}$	$d_{\text{calc}} / \text{\AA}$
Turn layer line	19.768	4.491	4.491
Unit height	46.802	1.941	1.925

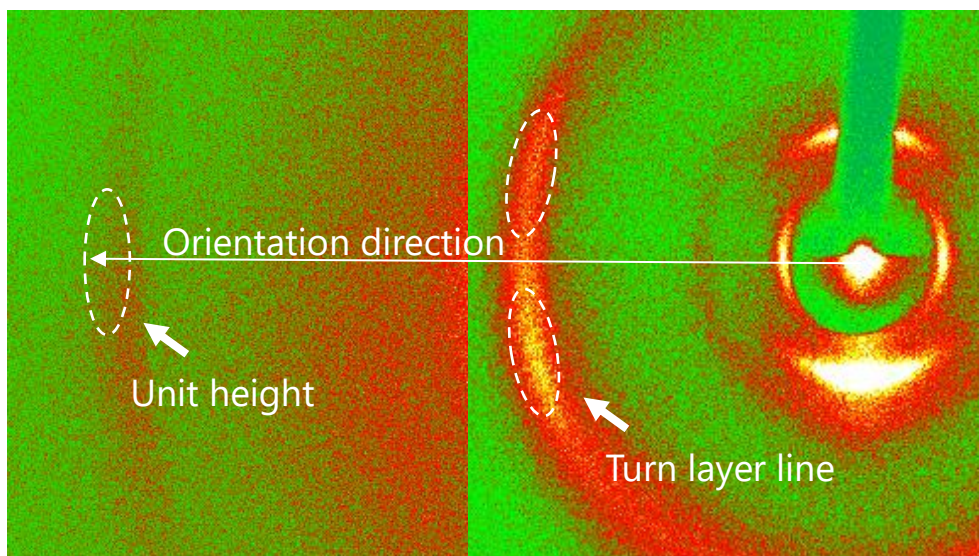


Figure 3-27 WAXD Pattern of P11(S)MBS.

Table 3-2 Lattice data of P11(S)MBS.

	$2\theta / \text{deg}$	$d_{\text{obs}} / \text{\AA}$	$d_{\text{calc}} / \text{\AA}$
Turn layer line	19.432	4.568	4.568
Unit height	46.802	1.941	1.958

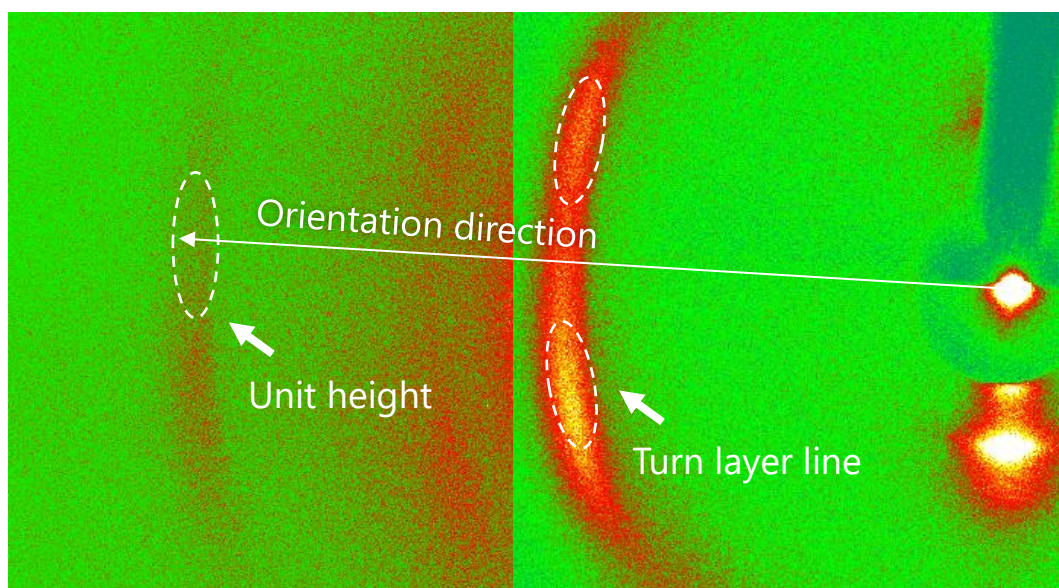


Figure 3-28 WAXD Patten of P12(S)MBS.

Table 3-3 Lattice date of P12(S)MBS.

	$2\theta / \text{deg}$	$d_{\text{obs}} / \text{\AA}$	$d_{\text{calc}} / \text{\AA}$
Turn layer line	19.148	4.635	4.635
Unit height	46.297	1.961	1.986

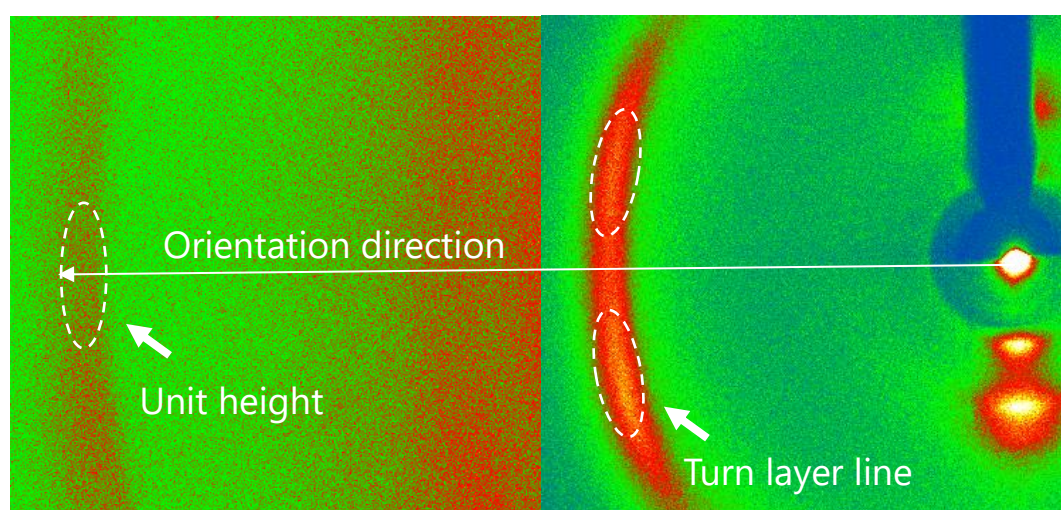


Figure 3-29 WAXD Patten of P13(S)MBS.

Table 3-4 Lattice date of P13(S)MBS.

	$2\theta / \text{deg}$	$d_{\text{obs}} / \text{\AA}$	$d_{\text{calc}} / \text{\AA}$
Turn layer line	19.402	4.575	4.575
Unit height	46.123	1.968	1.961

3-5-2 力場計算による最安定主鎖らせん構造の決定

ポリシランの主鎖らせん構造は、X 線構造解析から得られた Unit Height と Unit Angle 2 つの定数と、主鎖 Si ユニット間の結合角、結合距離、二面角の 3 つの変数の 3 つのパラメータを用いた 2 つの式 3-1, 3-2 でモデリングすることができる⁵⁾。

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \cos\left(\frac{\tau}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (3-1)$$

d : Unit Height

θ : Unit Angle

ϕ : 結合角

r : 結合距離

τ : 二面角

$$d \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = r \cdot \sin\left(\frac{\tau}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (3-2)$$

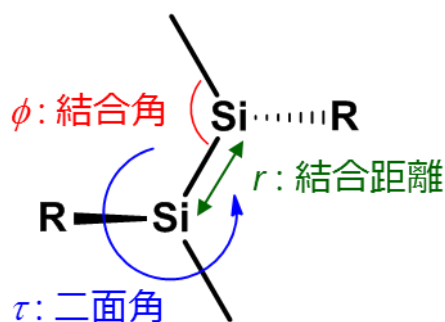


Figure 3-30 Helix Structure of Polysilane.

この式から、結合角、結合距離、二面角の 3 つのうち 1 つが決まれば、ポリシランの 7_3 Helix を満たす構造を表すことができる。ここでは二面角に着目し、系統的に二面角を変化させた 7_3 Helix 構造を発生させ、これらの構造のポテンシャルエネルギーと二面角に対するエネルギープロファイルから、最安定構造における二面角を求めた。Table 3-5 と Figure 3-31 は、Si 主鎖を固定化した P10(S)MBS において、側鎖長を構造最適化した 21 量体のうち真ん中 7 量体の構造の力場計算から得られた主鎖右巻き ($\tau > 0^\circ$) と左巻き ($\tau < 0^\circ$) のエネルギープロファイルである。結果はわずかに右巻きが安定であることがわかるが、これは CD スペクトル測定から明らかにされている P10(S)MBS の主鎖の巻き性と一致しているため、計算結果は妥当であると思われる⁶⁾。そこで、11(S)MBS, P12(S)MBS, P13(S)MBS については右巻きのみ同様に計算した(Figure 3-32 ~ 3-34, Table 3-6 ~ 3-8)。

Table 3-5 Calculate bond angle and bond distance and Dihedral angle in P10(S)MBS.

d	θ	主鎖右巻き				主鎖左巻き			
		τ	ϕ	r	Total Energy	τ	ϕ	r	Total Energy
1.941	154.286	140.00	81.175	3.0952	1057.19	-140.00	81.175	3.0952	797.00
		141.00	83.613	3.0115	802.84	-141.00	83.613	3.0115	605.93
		142.00	86.233	2.9282	668.77	-142.00	86.233	2.9282	473.80
		143.00	89.060	2.8454	575.72	-143.00	89.060	2.8454	390.13
		144.00	92.124	2.7631	638.70	-144.00	92.124	2.7631	337.94
		145.00	95.462	2.6813	295.92	-145.00	95.462	2.6813	306.09
		146.00	99.121	2.6000	274.67	-146.00	99.121	2.6000	286.13
		147.00	103.161	2.5190	260.69	-147.00	103.161	2.5190	273.35
		148.00	107.665	2.4385	252.47	-148.00	107.665	2.4385	265.26
		148.50	110.125	2.3984	248.49	-148.50	110.125	2.3984	263.55
		149.00	112.748	2.3584	249.78	-149.00	112.748	2.3584	263.69
		149.50	115.556	2.3185	249.13	-149.50	115.556	2.3185	266.12
		150.00	118.578	2.2787	254.26	-150.00	118.578	2.2787	272.67
		151.00	125.429	2.1993	280.30	-151.00	125.429	2.1993	299.45
		152.00	133.795	2.1203	333.24	-152.00	133.795	2.1203	356.71
		153.00	144.805	2.0416	431.70	-153.00	144.805	2.0416	462.36
		154.00	163.141	1.9633	626.69	-154.00	163.141	1.9633	668.43

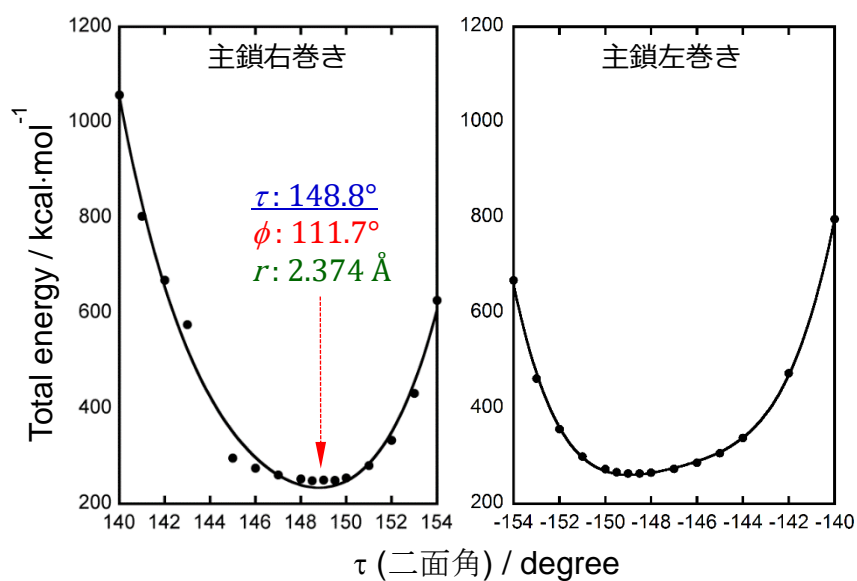
**Figure 3-31** Energy Profile of P10(S)MBS.

Table 3-6 Calculate bond angle and bond distance and Dihedral angle in P11(S)MBS

主鎖右巻き					
d	θ	τ	ϕ	r	Total Energy
		140.00	81.175	3.0952	810.400
		141.00	83.613	3.0115	613.277
		142.00	86.233	2.9282	480.830
		143.00	89.060	2.8454	393.262
		144.00	92.124	2.7631	340.585
		145.00	95.462	2.6813	306.041
		146.00	99.121	2.6000	285.869
1.941	154.286	147.00	103.161	2.5190	271.188
		148.00	107.665	2.4385	262.183
		149.00	112.748	2.3584	259.589
		150.00	118.578	2.2787	262.531
		151.00	125.429	2.1993	289.691
		152.00	133.795	2.1203	335.726
		153.00	144.805	2.0416	442.308
		154.00	163.141	1.9633	1123.314

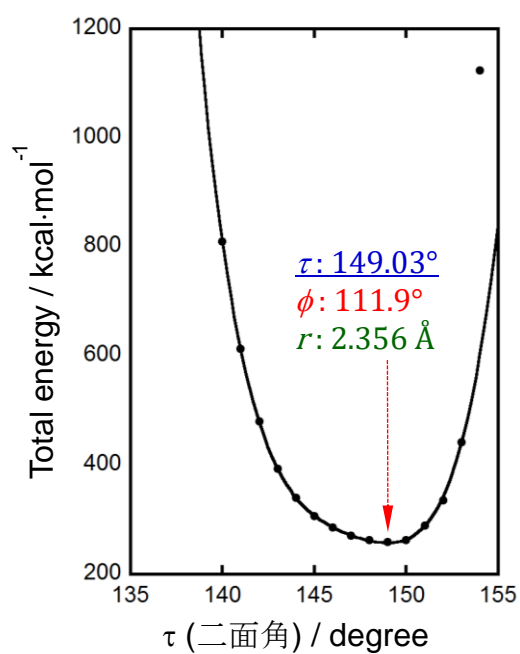


Figure 3-32 Energy Profile of P11(S)MBS.

Table 3-7 Calculate bond angle and bond distance and Dihedral angle in P12(S)MBS.

主鎖右巻き

d	θ	τ	ϕ	r	Total Energy
		140.00	81.175	3.1271	1090.51
		141.00	83.613	3.0425	884.71
		142.00	86.233	2.9584	719.97
		143.00	89.060	2.8747	581.45
		144.00	92.124	2.7916	357.41
		145.00	95.462	2.7090	318.18
		146.00	99.121	2.6267	291.95
1.961	154.286	147.00	103.161	2.5450	277.79
		148.00	107.665	2.4636	267.63
		149.00	112.748	2.3827	263.57
		150.00	118.578	2.3021	268.70
		151.00	125.429	2.2220	289.97
		152.00	133.795	2.1422	332.95
		153.00	144.805	2.0627	421.41
		154.00	163.141	1.9836	607.99

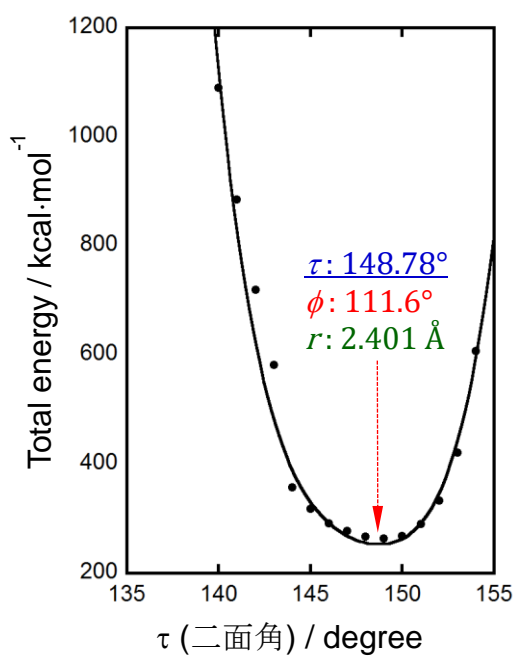
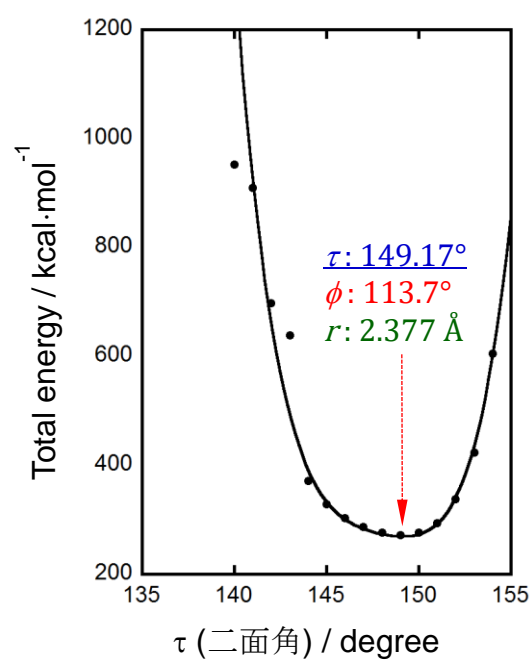
**Figure 3-33** Energy Profile of P12(S)MBS.

Table 3-8 Calculate bond angle and bond distance and Dihedral angle in P13(S)MBS.

主鎖右巻き					
d	θ	τ	ϕ	r	Total Energy
		140.00	81.175	3.1383	953.06
		141.00	83.613	3.0533	909.71
		142.00	86.233	2.9689	697.80
		143.00	89.060	2.8850	639.08
		144.00	92.124	2.8016	370.93
		145.00	95.462	2.7186	328.23
		146.00	99.121	2.6361	303.27
1.968	154.286	147.00	103.161	2.5541	286.87
		148.00	107.665	2.4724	276.31
		149.00	112.748	2.3912	271.51
		150.00	118.578	2.3104	276.11
		151.00	125.429	2.2299	294.35
		152.00	133.795	2.1498	338.03
		153.00	144.805	2.0700	423.88
		154.00	163.141	1.9906	604.89

**Figure 3-34** Energy Profile of P13(S)MBS with 7monomer.

3-5-3 分子動力学計算による平均回転半径の計算

エネルギープロファイルから決定した 21 量体の主鎖構造を用いて分子動力学計算を行った。ここでは、21 量体のらせん軸を z 軸に配向させ、Si 原子の加速度を 0 にして主鎖らせんを固定化した状態を設定した。分子動力学計算の条件を以下に示す。

アンサンブル：NTV セル密度：0.01 温度：298 K

総ステップ数：100000 steps 時間刻み：0.1 fs

ポテンシャル：Lennard-Jones ポテンシャル

Figure 3-35, 36, 37, 38 はポリシランの分子動力学計算による時間のエネルギー及び平均回転半径のトラジェクトリである。人為的に設定した構造であるため、計算初期の段階では非常に揺らいでいることがわかるが、時間の経過とともに値が一定に落ち着いた平衡状態になることが確認できる⁷⁾。したがって、平均回転半径の計算は平衡状態に達した 7～10 ps における 0.1 ps あたりの合計 30 個の構造の平均として算出した。ポリシランの平均回転半径の計算については、これら 30 個の構造において、21 量体のうち真ん中 7 量体に着目し、らせん軸方向(z 軸)に直交する xy 平面における 2 次元の二乗平均回転半径の式 3-3 から求めた。

$$\langle S^2 \rangle = \frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)}{\sum_i m_i} \quad (3-3)$$

Table 3-9 には計算結果と、基準としたポリシランである P10(S)MBS に対するの直径比(Thick / Thin)を示す。

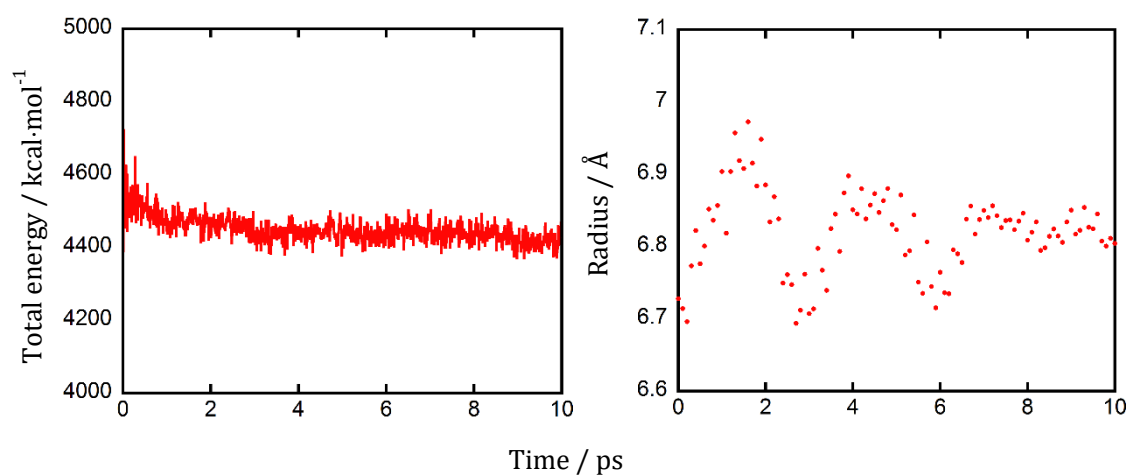


Figure 3-35 Energy and Radius trajectory of P10(S)MBS with 21monoer.

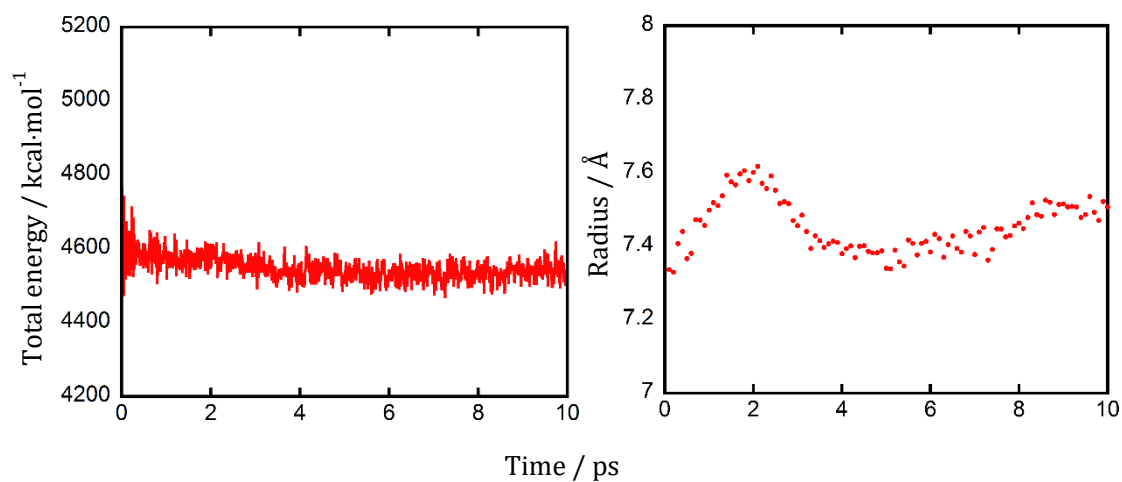


Figure 3-36 Energy and radius trajectory of P11(S)MBS with 21monoer.

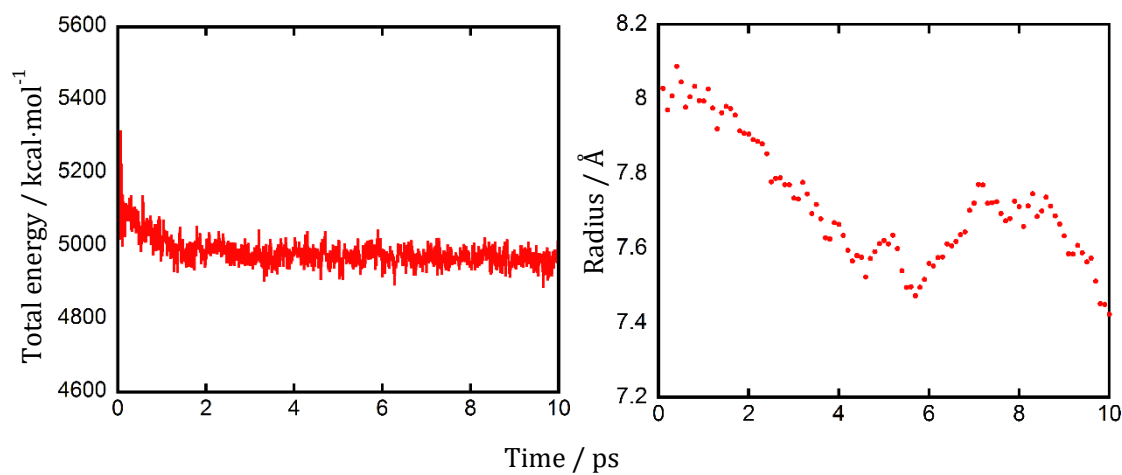


Figure 3-37 Energy and radius trajectory of P12(S)MBS with 21monoer.

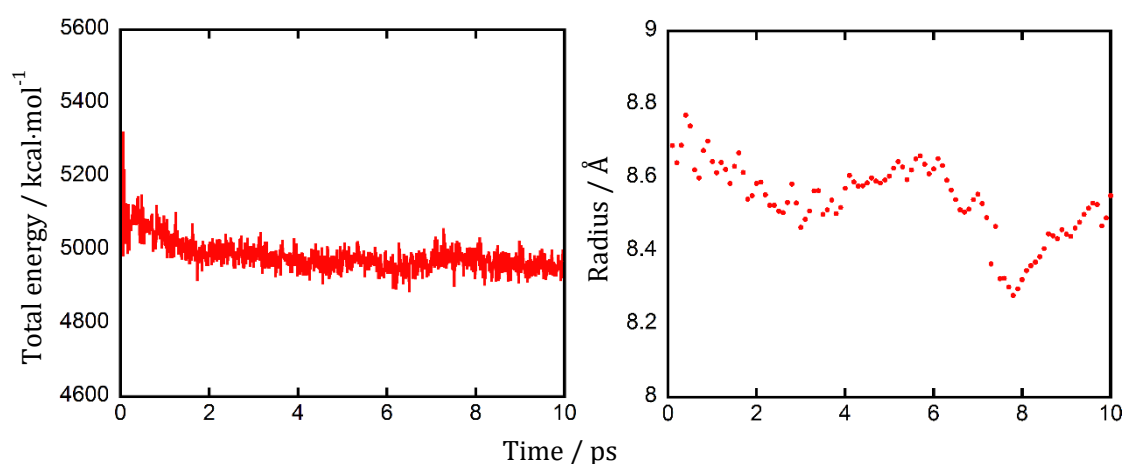


Figure 3-38 Energy and Radius trajectory of P13(S)MBS with 21monomer.

Table 3-9 Radius and diameter ratio of Polysilanes.

	$\langle S^2 \rangle / \text{\AA}^2$	Radius / \AA	diameter ratio
P10(S)MBS	46.59	6.83	
P11(S)MBS	55.86	7.47	1.09
P12(S)MBS	58.55.	7.65	1.12
P13(S)MBS	71.06	8.43	1.23

3-6 理論との比較

実験において細い棒状粒子である P10(S)MBS に対して直径比は、P11(S)MBS は 1.09 倍、P12(S)MBS は 1.12 倍、P13(S)MBS は 1.23 倍となった。理論的予測では、Smectic–Smectic 相分離は直径比が 2.38 倍程度以上で起こることが予測されているが^{1,2)}、実際には理論の半分近くの直径比で相分離が起こることが明らかとなった。実験系ではポリシラン同士には静電気相互作用や疎水性相互作用といった二次的な相互作用が無く、排除体積効果による斥力相互作用が支配的と見なせる以上、理論的予測の系と非常に近いことから現実の系では Smectic–Smectic 相分離は理論値よりも小さな直径比で起こると考えられる^{c5)}。

3-7 結論

太さの異なる棒状ポリシランの二成分混合系におけるスメクチック相の相分離現象について検討・考察を行った。得られた結果について以下にまとめる。

- アルキル炭素数の差が1個異なる二成分混合系では、相容して1種類のスメクチック相を形成する。
- アルキル炭素数の差が2個異なる二成分混合系では、スメクチック相においてラテラル方向に分離したフラストレーション構造を形成すると考えられる。また、二成分の分離形態は分子量の比（またはレイヤースペーシング比）によって変化することが確認された。
- アルキル炭素数の差が3個異なる二成分混合系では、分子量差、混合比に依存せずに必ず2種類のスメクチック相が相分離する。したがって、理論的に予想されている直径比のみに依存したスメクチック相の相分離が起こるのはアルキル炭素数の差が3個以上からと考えられる。
- P13(S)MBS と P10(S)MBS の混合系の AFM 観察にて、スメクチック相が相分離している様子を直接観察することができた。また、この相分離は比較的大きなドメインをともなつて起こるマクロ相分離であることが明らかになった。
- 分子動力学計算から、P13(S)MBS と P10(S)MBS の直径比は 1.23 となったが、理論的予測ではスメクチック相の2相分離が起こるのは 2.5~2.8 程度となっており、実際の半分の結果となった。
- 追加実験から、これらのスメクチック相同士の相分離は各成分がスメクチック相を形成することは無関係であることを明らかにした。

3-8 参考文献

- 1) G.Cinacchi, Y. Martínez-Ratón, L. Mederos, E. Velasco. *J. Chem. Phys.*, 124, 234904 (2006).
- 2) S. Varga, A. Gábor, E. Velasco, L. Mederos, F. J. Vesely, *Mol. Phys.*, 106, 1939 (2008).
- 3) S. Varga, E. Velasco, L. Mederos and F. J. Vesely, *Mol. Phys.*, 107, 2481 (2009).
- 4) 竹添秀男、渡辺順次：液晶・高分子入門（裳華房）
- 5) T. Miyazawa, *Journal of Polymer Science*, 55, 161, 215 (1961)
- 6) M. Fujiki. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6017-6018.
- 7) 泉聡志、前田裕寿 機械・材料設計に生かす実践 分子動力学シミュレーション（森北出版）

第 4 章

長さの異なる棒状高分子の二成分混合系における

スメクチック相の相分離

4-1 緒言

棒状の剛体粒子の濃厚相における振る舞いについては、計算モデルを用いた理論的な研究が古くからおこなわれており、ネマチック相—スメクチック相—カラムナー相の相転移が再現されている。また、同様な手法を用いて剛体粒子の混合系の挙動についても広範に調べられており、5 倍以上長さの異なる棒状粒子の混合系においてスメクチック相同志の相分離が起こることが予測されている^{1,2,3)}。本章では、分子量（分子長）が大きく異なるらせん棒状ポリシランの二成分混合系において発現する液晶相の構造を調べた

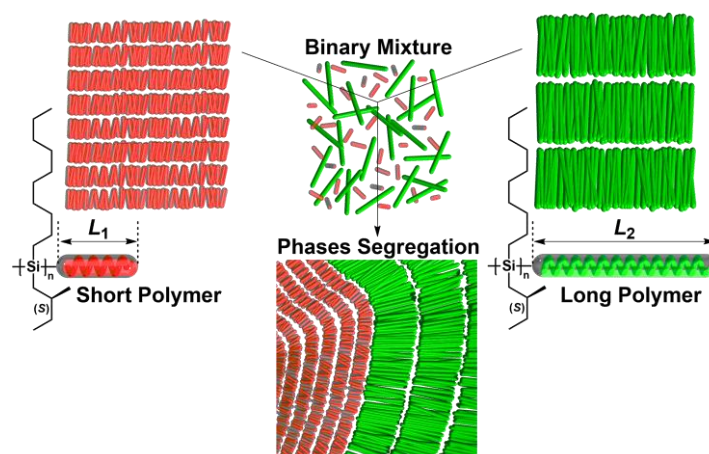


Figure 4-1 Schematic illustration of smectic-smectic phase segregation in binary mixture of polysilane with large molecular weight ratio.

4-2 実験準備

4-2-1 ポリマーの調整

実験に使用するポリシランについては、過去の実験的検証にて用いた側鎖アルキル炭素数が 10 のポリシラン Poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane] : P10(S)MBS を選択した^{4, 5, 6)}。本実験に使用するサンプルは、モノマーの合成、重合を行い、分子量分画によって十分に分子量の狭いポリマーを回収し、Smectic 相を形成することを SAXS および AFM を用いて確認したものを用いた。また、必要に応じて、リサイクルサイズ排除クロマトグラフィーによる分取または、同程度の分子量のサンプルをトルエンに再溶解させて分子量分画を繰り返して、分子量分布を再調整した。

4-2-2 混合サンプルの作成

混合サンプルは、分子量の小さいポリシラン ($M_w = 13,700$, $M_w/M_n = 1.17$) に対し、分子量が 5 倍近いポリシラン ($M_w = 66,000$, $M_w/M_n = 1.22$) の重量比を変化させた混合サンプルのクロロホルム溶液を作成した。SAXS 用サンプルは、容器の蓋を開けてこのまま非常にゆっくりクロロホルムを気化させ、キャストフィルムを作成したのちガラスキャピラリーに詰めて液晶相転移温度で熱アニール処理を 12 時間行い測定に供した。AFM 観察用サンプルは、溶液をガラス基板上にスピンコートしてキャストフィルムを作成し、クロロホルムの飽和蒸気で満たしたシャーレ内に静置させ、一晩かけて非常にゆっくり揮発させて溶媒アニール処理を行ったのち観察を行った。

4-3 結果と考察

4-3-1 SR-SAXS 測定

分子量が 5 倍近く異なるポリシラン二成分混合サンプルにおいて、発現した構造を評価するために SR-SAXS 測定を行った。Figure 4-2 には用いたサンプルの SEC 測定の結果と、SR-SAXS 測定で得られた混合サンプルおよび各単体の散乱プロファイルを混合比別に並べた。また、分子量の影響を評価する際にはポリスチレン換算分子量である分子量比だけではなく SR-SAXS から計算されたレイヤースペーシング比: $d_{\text{ratio}} = d_{\text{Thick}} / d_{\text{thin}}$ で評価した。

まず、過去の理論的予測および実験的検証の結果から、この混合系において形成する Smectic 相については 2 種類の構造が考えられる。1 つは長いポリシランのスメクチックレイヤーと、短いポリシランのスメクチックレイヤーが交互に積層した Smectic A4 相。もう一つは二つのスメクチックレイヤーの相分離が考えられる。これらのどちらかの構造であると仮定して考えると、まず、混合系における二つの反射の関係は高次反射でないことから、2 種類の異なったスメ

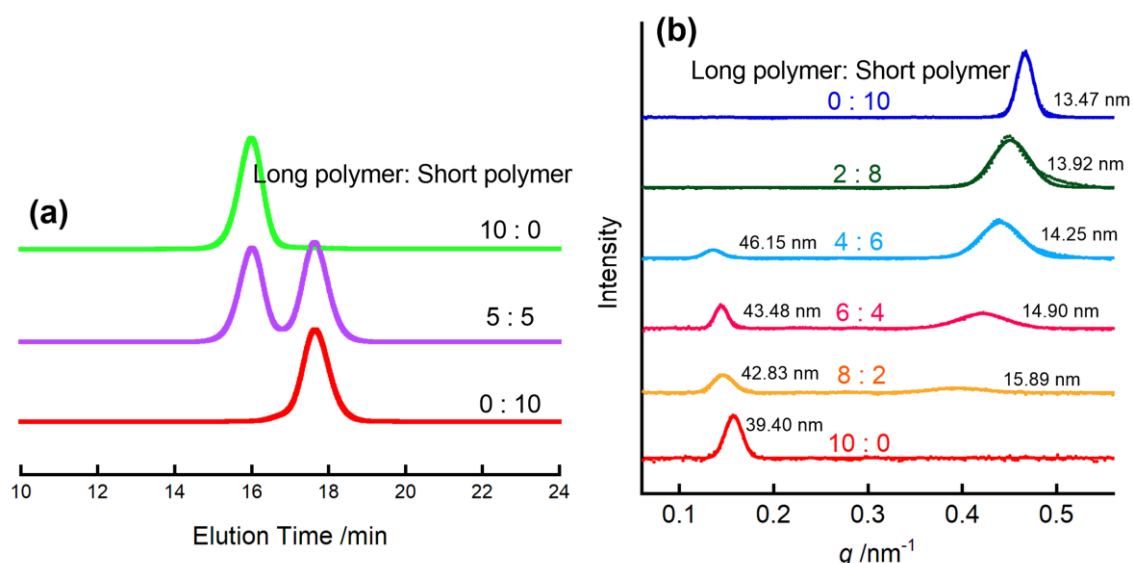


Figure 4-2 (a) SEC traces, (b) SAXS profiles of binary mixtures of a long P10(S)MBS ($M_w = 66,000$, $M_w/M_n = 1.22$) and a short P10(S)MBS ($M_w = 13,700$, $M_w/M_n = 1.17$) with narrow molecular-weight distributions with a molecular ratio of 4.82 and a layer spacing ratio of 2.93.

クチックレイヤーの存在を示している。さらに、過去、Smectic A4 相の AFM 観察の結果から確認された特徴として、①面間隔は各単体のスメクチックレイヤーの層間隔のちょうど足し合わせになる、②短い成分の混合比が 25%までは、長いポリマーのスメクチックレイヤーに収納され、さらに混合比を増やすと短いポリマー単独の Smectic 相が相分離し始めることが挙げられるが、SR-SAXS の結果は Smectic A4 相の存在を否定している。すなわち、①長いポリマーのスメクチックレイヤーの層間隔に僅かな増加傾向が見られるが二種類のスメクチックレイヤーの層間隔の足し合わせになっておらず、②すべての混合比で短いポリマーのスメクチック相のレイヤーリフレクションが確認できることから、この混合系で形成している構造は 2 種類の Smectic 相の相分離であることが考えられる⁴⁾。

4-3-2 AFM 観察

SR-SAXS 測定で確認された相分離構造を、同様の混合サンプルを用いて AFM 観察を行った。Figure 4-3 は各単体と等量混合サンプルの Phase 像とそのフーリエ変換像をまとめたものである。等量混合サンプルの Phase 像では、二種類の Smectic 相がマクロに相分離している様子が太さの異なる二成分混合系の時と同様に観察することができる。また、フーリエ変換像から換算される面間隔が、各単体の面間隔とほぼ一致していることから、長さの異なった二種類の Smectic

相が相分離していることがわかる。

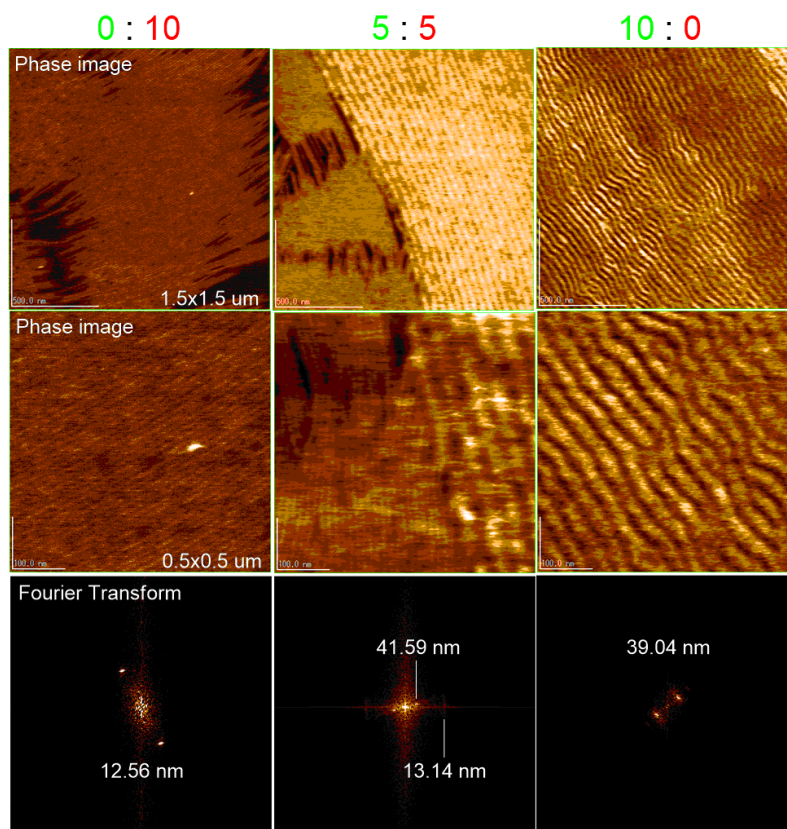


Figure 4-3 AFM image of binary mixtures of a long P10(S)MBS ($M_w = 66,000$, $M_w/M_n = 1.22$) and a short P10(S)MBS ($M_w = 13,700$, $M_w/M_n = 1.17$) with narrow molecular-weight distributions with a molecular ratio of 4.82 and a layer spacing ratio of 2.93.

4-4 追加検証

分子長が 4.82 倍の混合系において、Smectic 相同志の相分離が発現していることが確認された。この相分離は化学構造が全く同じで長さだけが異なったホモポリマー同志の混合系で起こる相分離であることから、この相分離の駆動力はエントロピーであるはずである。では、Smectic 相の形成はこの相分離に影響を与えるのであろうか。そこで、検証として、分子量分布が十分広く、Smectic 相を形成しないポリシランと、分子量分布が狭く、Smectic 相を形成するポリシランの混合系を作成し、形成する構造を同様に確認した。

4-5 ポリシランサンプルの作成

分子量分布が十分広く、**Smectic** 相を形成しないポリシランのサンプルについては、ポリマーを重合し、分子量分画にて得られた分子量分布の狭いサンプルのバッチを、クロマトグラム上のピークが幅広くなるように SEC 測定で随時確認しながら、クロロホルムに溶かして再混合していくことで作成した。得られたサンプルは SAXS および AFM によって **Smectic** 相を発現しないことを確認し、実験に用いた。

4-6 結果と考察

分子量比が 4.82 倍で相分離が発現するため、以降の実験では分子量比が 4.82 倍以上の混合系で行った。作成したサンプルを用いて SR-SAXS および AFM によって同様に形成する構造を確認した。

4-6-1 長い成分が **Smectic** 相を形成しない場合

分子量分布が狭く **Smectic** 相を発現する短いポリシラン ($M_w = 11,600$, $M_w/M_n = 1.11$) と、分子量分布が広く **Smectic** 相を発現しない長いポリシラン ($M_w = 74,200$, $M_w/M_n = 3.05$) の混合系の結果について、Figure4-4 には用いたサンプルの SEC 測定の結果と、SR-SAXS 測定、AFM 観察結果をまとめた。

SAXS プロファイルを確認すると、観測される短いポリシランのレイヤーリフレクションが、スメクチック相を形成しない長いポリシランの混合比が増えると、反射位置を変えずに徐々に弱くなることから、こちらは相分離が起こっていることが示唆される。AFM 観察においても、Phase 像においてマクロに分離したドメインが観察され、一方の暗いドメイン側には単体とほぼ同程度の面間隔をもつ短いポリシランのスメクチックレイヤーが確認されることから、やはり二成分の相分離を示している。つまり、長い成分の **Smectic** 相の形成の有無は、二成分の相分離には影響しないことがわかる。

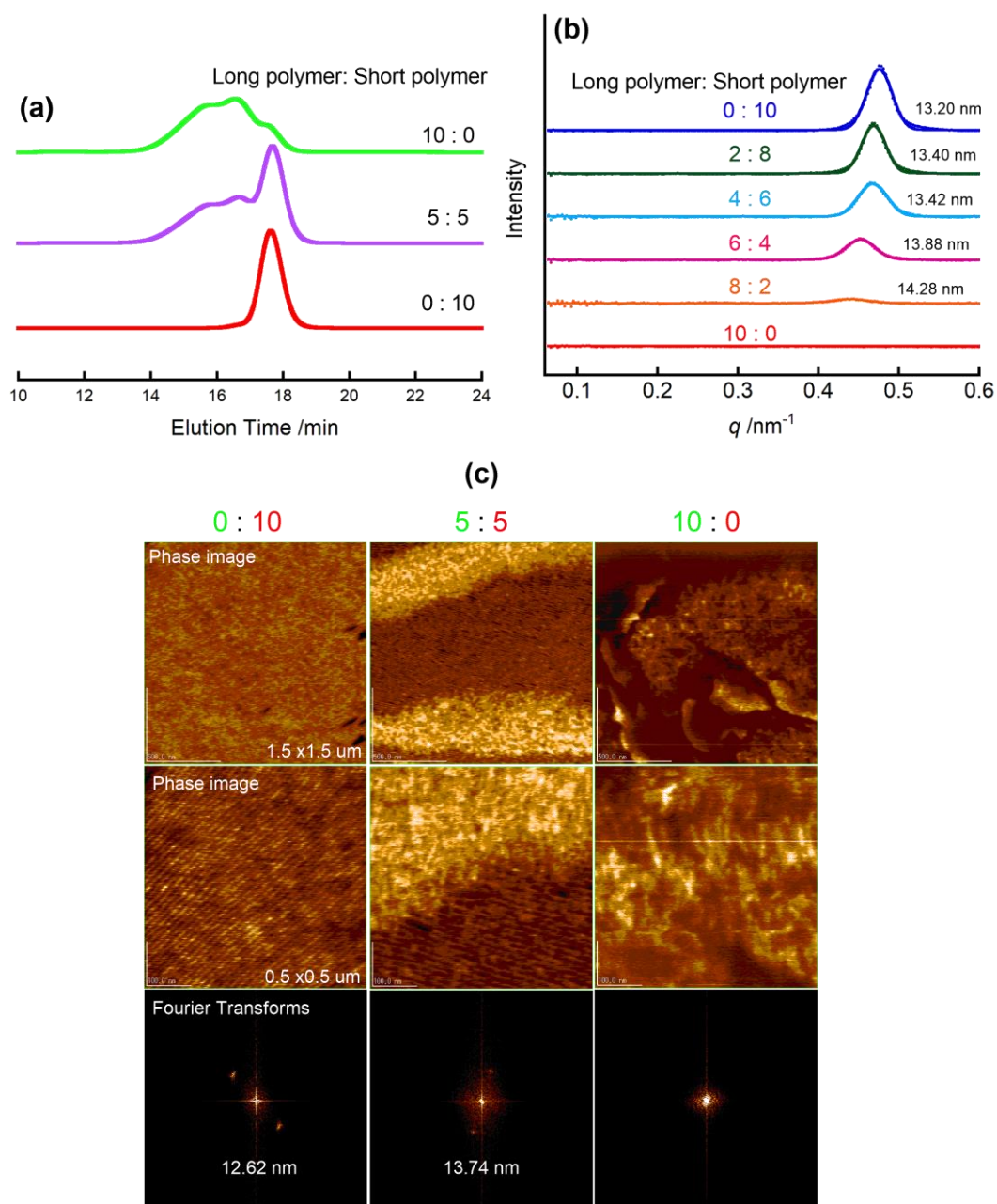


Figure 4-4 (a) SEC traces, (b) SAXS profiles and (c) AFM image of binary mixtures of a long P10(S)MBS ($M_w = 74,200$, $M_w/M_n = 3.05$) and a short P10(S)MBS ($M_w = 11,600$, $M_w/M_n = 1.11$) with narrow molecular-weight distributions with a molecular ratio of 6.40.

4-6-2 短い成分が Smectic 相を形成しない場合

分子量分布が狭く Smectic 相を発現する長いポリシラン ($M_w = 66,000$, $M_w/M_n = 1.22$)と、分子量分布が広く Smectic 相を発現しない短いポリシラン

($M_w = 12,200$, $M_w/M_n = 1.41$) の混合系の結果について、Figure 4-5 に用いたサンプルの SEC 測定の結果と、SR-SAXS 測定、AFM 観察結果をまとめた。SAXS プロファイルで、観測される長いポリシランのレイヤーリフレクションが、スメクチック相を形成しない短いポリシランの混合比が増えると、大きく小角側に動いていることから、相分離は起こらず、短いポリシランが長いポリシランのスメクチックレイヤーの間に入り込んでいることが示唆される。AFM 観察においては、短いポリシランの混合比が増大するにつれてスメクチック相の層

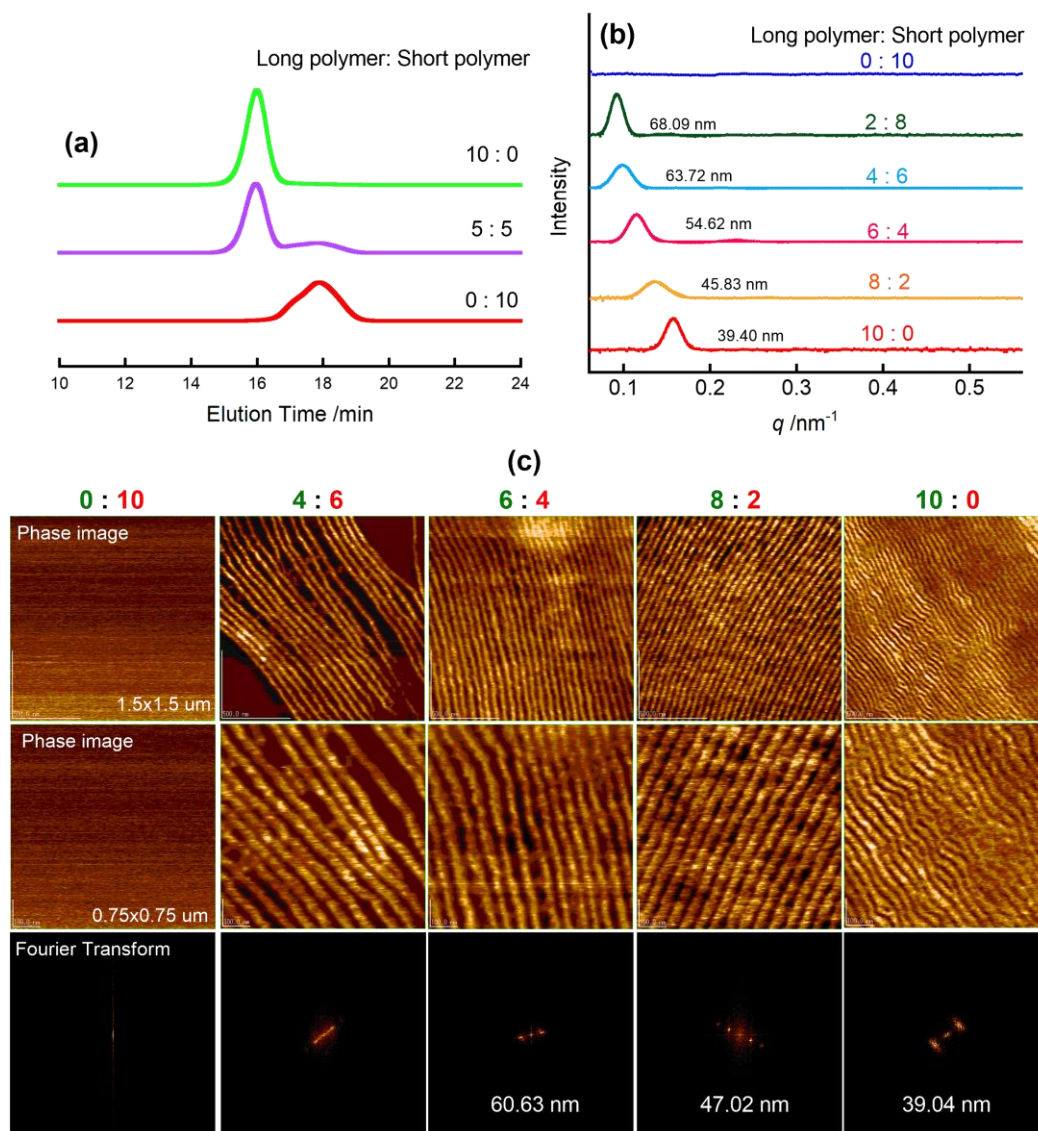


Figure 4-5 (a) SEC traces, (b) SAXS profiles and (c) AFM image of binary mixtures of a long P10(S)MBS ($M_w = 66,000$, $M_w/M_n = 1.22$) and a short P10(S)MBS ($M_w = 12,200$, $M_w/M_n = 1.41$) with narrow molecular-weight distributions with a molecular ratio of 5.41.

間隔が広がり、60%以上の混合比ではスメクチックレイヤーが不均一に広がり始める様子が観察された。

4-6-3 二成分が Smectic 相を形成しない場合

最後に、二成分がどちらも Smectic 相を形成しない場合ではどうなるのか調べた。分子量分布が広く Smectic 相を発現しない短いポリシラン ($M_w = 12,200$, $M_w/M_n = 1.41$) と長いポリシラン ($M_w = 74,200$, $M_w/M_n = 3.05$) の混合系の結果について、用いたサンプルの SEC 測定の結果と、AFM 観察結果を Figure4-5 にまとめた。AFM 観察の結果、Phase 像においてマクロに分離したドメインが見られなかったことから二成分の混合を示していると考えられる。したがって長さの異なる棒状粒子の二成分混合系における相分離には、短い棒状粒子のスメクチック相の形成が大きな役割を果たしていることが確認できる。

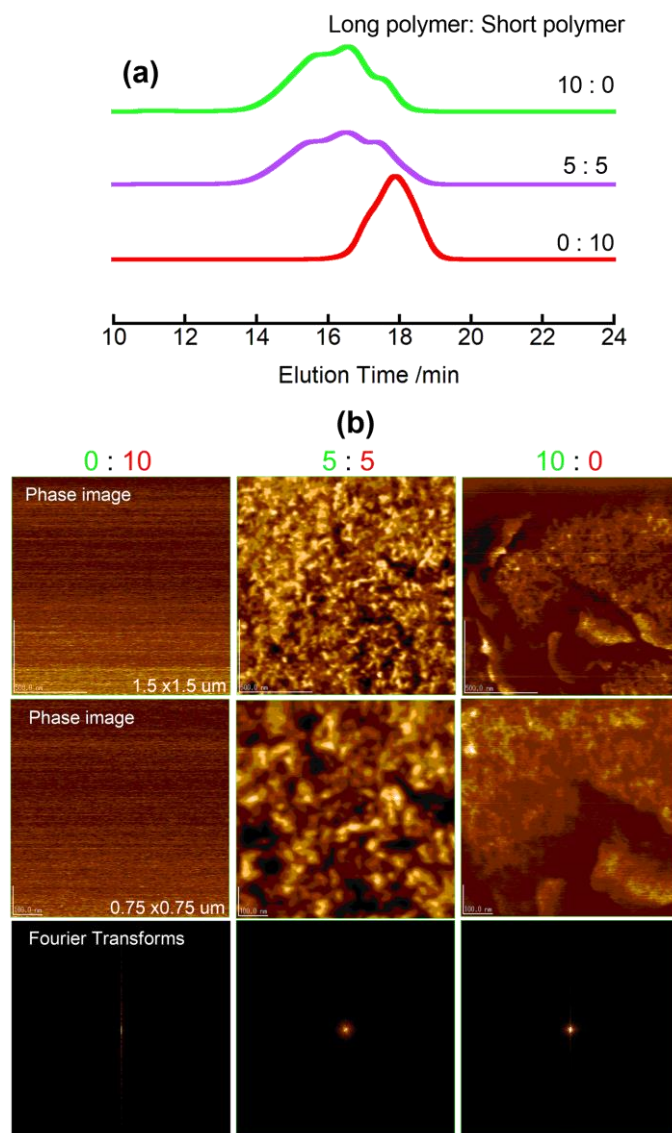


Figure 4-5 (a) SEC traces, (b) AFM image of binary mixtures of a long P10(S)MBS ($M_w = 74,200$, $M_w/M_n = 3.05$) and a short P10(S)MBS ($M_w = 12,200$, $M_w/M_n = 1.41$) with narrow molecular-weight distributions with a molecular ratio of 6.08.

4-7 結論

長さの異なる棒状高分子の二成分混合系において形成するスメクチック相の相分離について得られた結果と考察を以下にまとめる。

- 理論的に予測された **Smecic-Smectic** 相分離は、分子量比（長さ比）が 4.82 倍の混合系で発現することを、長さの異なるポリシランの二成分混合系による実験的検証から明らかにした。
- 長い成分が **Smectic** 相を形成しない場合でも、分子量比が 4.82 倍以上の混合系では二成分が相分離する。
- 短い成分が **Smectic** 相を形成しない場合、分子量比が 4.82 倍以上の混合系ではスメクチックレイヤーに収納され混合した **Smectic** 相を形成する。
- 両成分どちらも **Smectic** 相を形成しない場合、二成分は均一に混合する。
- 長さの異なる混合系での **Smecic-Smectic** 相分離では、短い棒状粒子のスメクチック相の形成が大きな役割を果たしていることが確認された。

4-8, 参考文献

- 1) Lekkerkerker, H. N. W.; Coulon, P.; Haegen, R. van der; Deblieck, R. On the Isotropic-Liquid Crystal Phase Separation in a Solution of Rodlike Particles of Different Lengths. *J. Phys. Chem.* **1984**, 80, 3427-3433.
- 2) Koda, T.; Kimura, H. Phase Diagram of the Nematic-Smectic A Transition of the Binary Mixture of Parallel Hard Cylinders of Different Lengths. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, 63, 984-994.
- 3) Cinacchi, G.; Velasco, E.; Mederos, L. Entropic Segregation in Smectic Phases of Hard-Body Mixtures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, S2003-S2014.
- 4) Okoshi, K.; Suzuki, A.; Tokita, M.; Fujiki, M.; Watanabe, J. Entropy-Driven Formation of SmecticA1, A2, and A3 Phases in Binary Mixtures of Rigid-Rod Helical Polysilanes with Different Molecular Weights. *Macromolecules* **2009**, 42, 3443-3447.

- 5) Okoshi, K.; Watanabe, J. Alternating Thick and Thin Layers Observed in the Smectic Phases of Binary Mixtures of Rigid-Rod Helical Polysilanes with Different Molecular lengths. *Macromolecules* **2010**, 43, 5177-5179.
- 6) Varga, S.; Velasco, E. Modeling and Understanding Smectic-Phase Formation in Binary Mixtures of Rodlike Polysilanes: Comparison of Onsager Theory and Experiment. *Macromolecules* **2010**, 43 3956-3963.

第 5 章

巻き性の異なるらせん棒状高分子の二成分混合系におけるスメクチック相の相分離

5-1 諸言

これまでの研究で、ラビングしたポリイミド液晶配向膜付き基板上に、側鎖に S 体の光学活性基をもつ左巻きらせんのポリシランを展開させると、分子軸が、ラビング方向に対して時計まわりに 33 度傾いて配向したスメクチック相を形成することを見出している。また、側鎖が光学不活性の左巻き/右巻きが等量のらせんポリシランを同様に基板上に展開すると、ラビング方向に対して時計/反時計方向にそれぞれ 33 度傾いたスメクチック相のドメインが相分離することを見出し、これは互いに光学異性体の関係にある主鎖左巻きと右巻きらせんポリシランのドメインが分離した、一種のキラル分晶ではないかと考えられる。このようなキラルなポリマーの自然分晶の例はこれまで報告されていない。そこで本章では、側鎖に R 体の光学活性基をもつ右巻きらせんのポリシランを合成し、互いに光学異性体である右巻きと左巻きらせんのポリシランを混合したラセミ体におけるキラル分晶の観察を行った (Figure 5-1)。

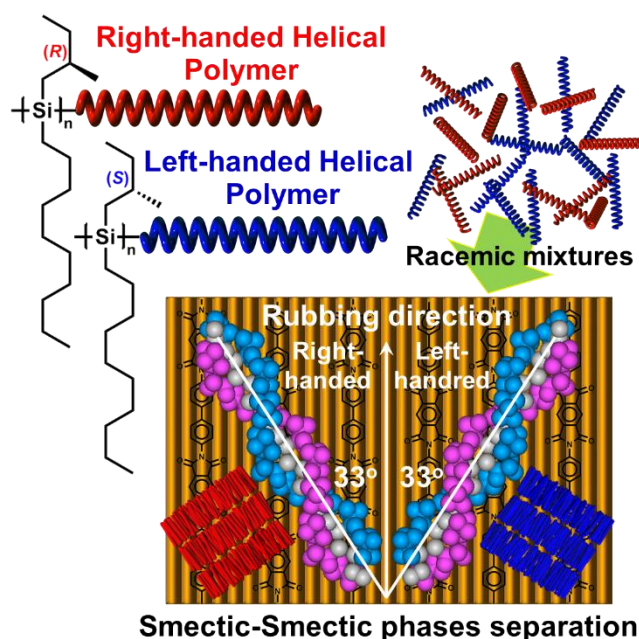


Figure 5-1 Illustration of chiral separation of racemic mixture.

5-2 試料の調整

混合実験には、ラビングしたポリイミド液晶配向膜上で良好に配向する左巻きらせんポリシラン Poly[n-decyl-(*S*)-2-methylbutylsilane] : P10(*S*)MBS と、逆巻きの右巻きらせんポリシラン Poly[n-decyl-(*R*)-2-methylbutylsilane] : P10(*R*)MBS を用いた。しかし、側鎖に導入する際の原料である (*R*)-1-Bromo-2-methylbutane は市販されていないため、この化合物の合成ルートを探索した。

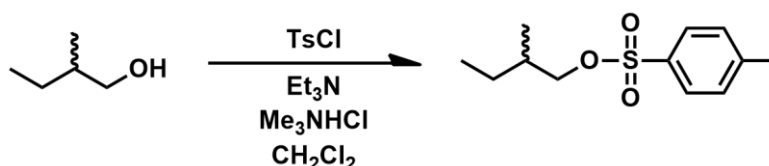
5-3 R 体原料の合成ルートの検討

(*R*)-1-Bromo-2-methylbutane の合成ルートについて検討した結果、①Bromo 化の合成原料とラセミ体の Tosylate を、キラルカラムを用いた光学分割にて R 体を精製し、しかるべきのち Bromo 化するルート。②不斉水素還元反応にて R 体のカルボン酸を不斉合成し、Bromide まで数ステップの合成で変換する。③市販されている S 体のプロピオン酸誘導体を 9step の合成によって変換する方法を検討した。

5-3-1 ラセミ体 Tosylate の光学分割精製

5-3-1-1 トシル化 : (*SR*)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate の合成

Scheme 5-1 Synthesis of (*SR*)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.



スターラーチップを入れた 200ml の 3 つ口ナスフラスコにセプタムラバー、三本コックを取り付けた。容器に(*SR*)-2-methyl-1-butanol (5.04 g, 57.17mmol), Triethylamine (11.54ml, 8.40g, 83.01mmol, 1.50eq) と十分に減圧乾燥した Trimethylamine Hydrochloride (0.54g, 5.65 mmol, 0.1eq), CH₂Cl₂ 20 mL を加えてアイスバス中で攪拌した。さらに、p-Toluenesulfonfyl Chloride (13.03g, 68.35mmol, 1.20eq) に CH₂Cl₂ 20.00ml を加えて溶かした溶液を反応容器に添加しアイスバス中で 1 時間攪拌させた (Scheme 5-1)。反応後、N,N-Dimethylethylenediamine 5 mL 程度加えて 10 分程度攪拌して過剰の TsCl をクエンチした。純水を加えて室温下で 10 分程度攪拌したのち、分液ローに移して分液し、下層のジクロロメタン層を回収した。分液した水層を少量のジクロロメタンで分液抽出して残りを回収した。回収したジクロロメタン

層をまとめて分液ロートに移し、純水、飽和塩化ナトリウム水で分液し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後ろ過して溶媒をエバポレートし、得られた残留物をシリカゲルのショートカラム (Hexane/Dichloromethane or 1,2-Dichloroethane = 3 / 2) にてカラムろ過し生成物を得た(Figure5-2)。12.46 g, 90% yield, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 7.79 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.90-3.79 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.75-1.67 (m, 1H), 1.44-1.34 (m, 1H), 1.20-1.09 (m, 1H), 0.88 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J=7.6$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 144.58, 133.17, 129.76, 127.86, 74.79, 34.31, 25.39, 21.59, 15.91, 10.91.

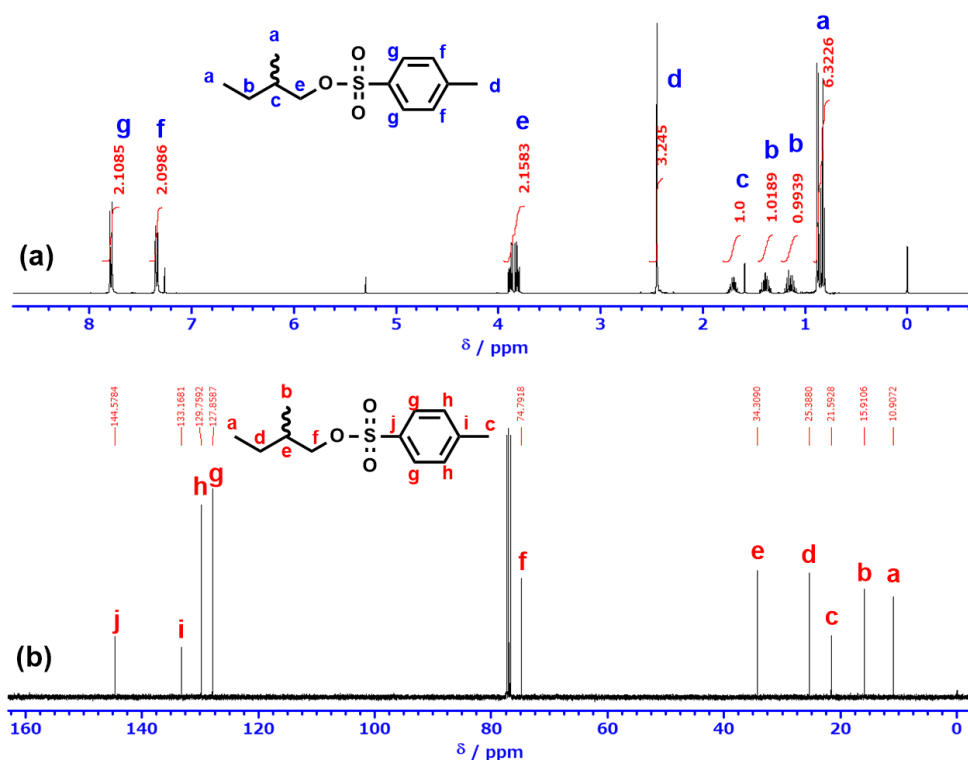


Figure 5-2 (a) ^1H (b) ^{13}C NMR spectrum of (*SR*)-2-Methylbutyl-*p*-toluenesulfonate.

5-3-1-2 キラルカラムを用いた光学分割精製

合成したラセミ体の Tosylate をリサイクル分取液体クロマトグラフィーにて光学分割精製を行った。分割用キラルカラムにはダイセル製の CHIRALPAK AY-H を使用し、分離条件はスクリーニングの結果からヘキサン/エタノール= 98/2 (V / V) に設定した。Figure5-3 は ラセミ体と S 体のクロマトグラムを並べた結果である。リサイクルすることでラセミ体を光学分割

できていおり、S 体のピークの保持時間を比較することにより、光学分割したピークのうち手前側が目的の R 体であることが確認できる。そこで、ラセミ体から光学分割精製を続けたが、ラセミ体を完全分割するのに長い時間がかかるうえ、1 回あたりの処理量も非常に少ないことから、本ルートは断念した。

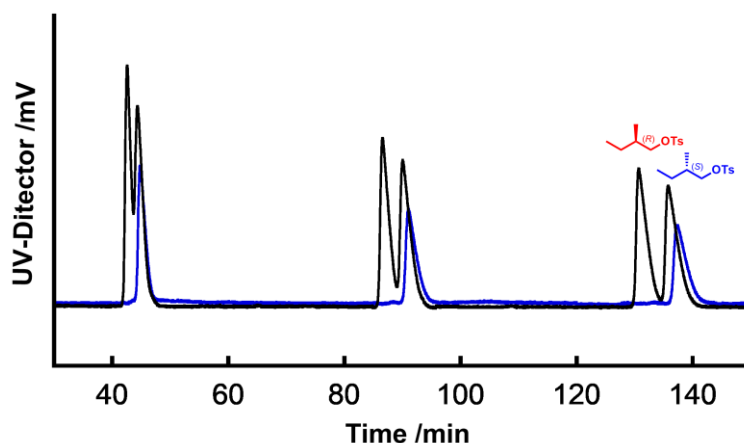
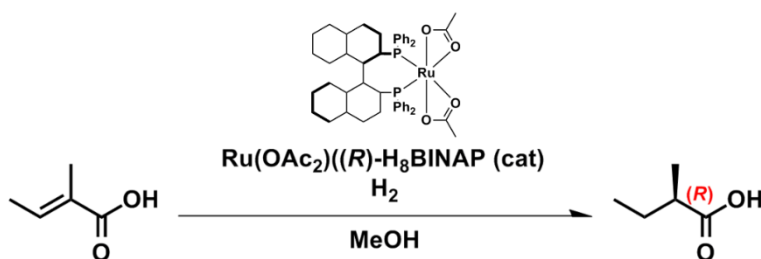


Figure 5-3 Optical resolution of (*SR*)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.

5-3-2 不斉水素還元反応による合成法

5-3-2-1 不斉水素還元反応：(*R*)-2-Methylbutyric Acid の合成^{1,2,3)}

Scheme 5-2 Synthesis of (*R*)-2-Methylbutyric acid.



合成に使用したオートクレーブは、本学に設置されているマイクロウェーブ反応装置(MWO-1000S 型)と付属品の耐圧容器(MWP-1000・2000 型)を用いた。100 mL の耐圧容器にスターラーチップを入れてリークが無いようしっかり締めおき、容器と試薬をアルゴンガスで置換したグローブボックス内に移した。100mL 三角フラスコに Tiglic acid (TCI 製, 5.08g, 50.74 mmol) , Ru(OAc₂)((*R*)-H₈-BINAP) (strem 製, 48.7 mg, 5.73×10⁻²mmol, 1.13×10⁻³ eq), 脱酸素 Methanol 100 mL を加えて溶解させたのち、溶液をシリンジで耐圧容器の注入口から移して栓をした。グローブボックスから取り出して圧力容器をマ

マイクロウェーブ反応装置の水素ガスラインに接続し、ダイヤフラムポンプによるガスパージ+水素ガス (100 kPa 程度) 導入を 20 回繰り返して水素ガス置換した。その後 2 MPa の水素ガスを導入して室温で攪拌した。この間しばらくは反応によって圧力が低下するので、2 時間反応容器とガスポンベを繋いだ状態にし、以降はガスラインを閉めて一晩室温で攪拌した (Scheme 5-2)。その後、ダイヤフラムポンプによるガスパージ+外気の導入を行って水素ガスを除去した。反応溶液を 100 mL ナスフラスコに移して Methanol をエバポレート (50 °C, 150 mmHg) し、粗生成物を減圧蒸留にて精製した (Figure 5-4)。得られたサンプルは GL Sciences 社製キラルカラム InertCap CHIRAMIX にてガスクロマトグラフィー測定 (He 100 kPa; 60°C, rate 3°C/min to 150°C; t_R = 24.37 (*S*) and 24.49 (*R*) min) を行い、エナンチオマー過剰率を計算した (Figure 5-5)。4.93 g, 95% yield, 95.7% e.e. *R*. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 10.69 (s, broad, 1H), 2.45-2.37 (m, 1H), 1.77-1.66 (m, 1H), 1.56-1.45 (m, 1H), 1.18 (d, J =7.2 Hz, 3H), 0.95 (t, J =7.4 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 183.46, 40.87, 26.50, 16.33, 11.51.

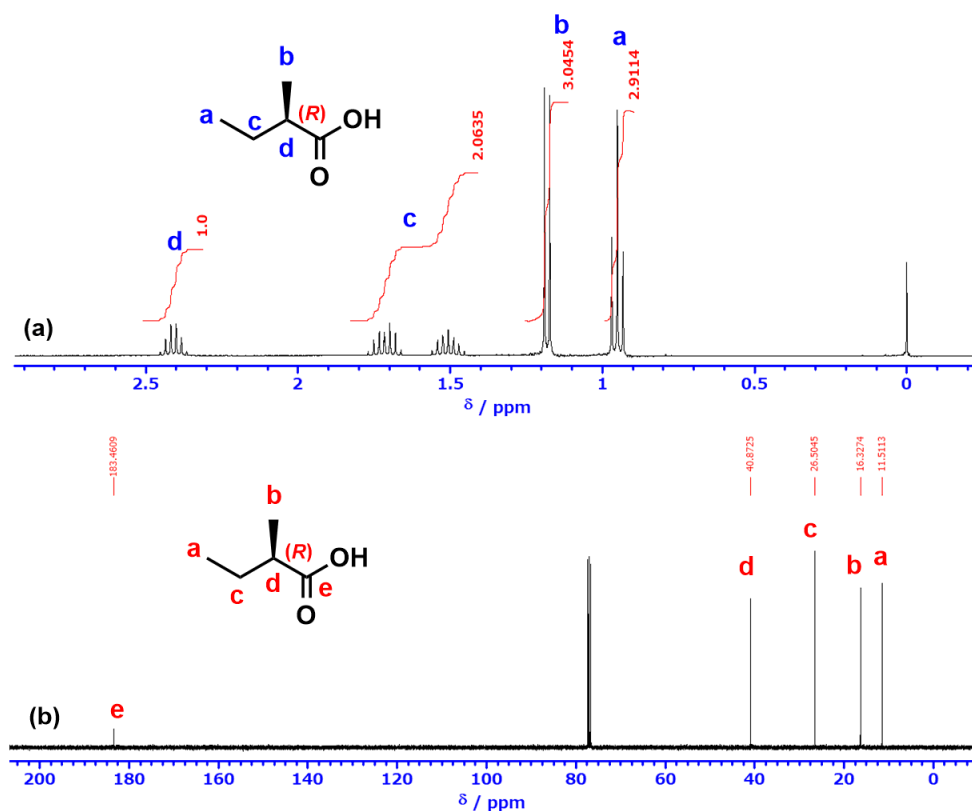


Figure 5-4 (a) ^1H , (b) ^{13}C NMR spectra of (*R*)-2-Methylbutyric Acid.

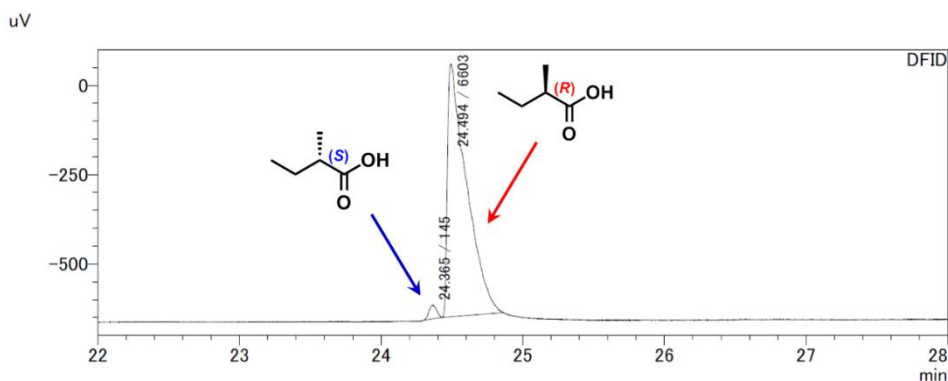
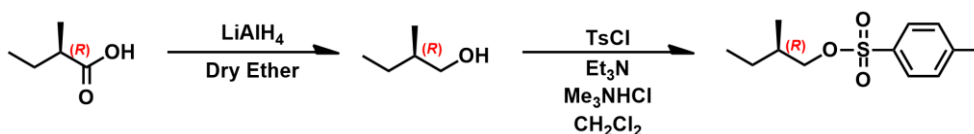


Figure 5-5 Chiral gas chromatogram of (*SR*)-2-Methyl-1-butyl-*p*-toluenesulfonate.

5-3-2-2 還元水素反応とトシル化

Scheme 5-3 Synthesis of (*R*)-2-Methyl-1-butyl-*p*-toluenesulfonate.



スターラーチップを入れた 300 mL の 3 つロナスフラスコに 50 mL 滴下ロート、三本コック、冷却管、セプタムラバーを取り付けた。これを真空ポンプで引きながらヒートガンで真空乾燥して N_2 ガスで置換した。滴下ロートにジエチルエーテル 30 mL で希釈しておいた (*R*)-2-Methylbutyric acid (2.67 g, 26.14 mmol) を移した。セプタムラバーから Lithium aluminum hydride in ether 1.0 M (ALDRICH 製, 28 mL, 28.00 mmol, 1.0 eq) をシリンジで加えてアイスバス下で 10 分程度攪拌した。十分に溶液が冷えてから、滴下ロートから ether 溶液を慎重に滴下した。しだいに白濁の沈殿物が出てくるのを確認し、溶液をアイスバス下で 2 時間攪拌した (Scheme 5-3)。再びアイスバス下で 10 分程度攪拌し、十分に溶液が冷えてから硫酸ナトリウム水和物 12.6 g を少しずつ加えてクエンチした。その後、ether でまんべんなく洗浄しながら塩をろ過して次の反応容器である 300 mL の 3 つロナスフラスコに移し、エーテル溶媒を常圧・減圧留去 (50°C, 250 Torr) することで粗生成物を得た。

次に、この 300 mL の 3 つロナスフラスコにセプタムラバー、三本コックを取り付け、セプタムラバーからシリンジで CH_2Cl_2 20 mL, Triethylamine (WAKO 製, 3.97 g, 39.21 mmol, 1.5 eq) と十分に減圧乾燥した Trimethylamine hydrochloride (TCI 製, 249.81 g, 2.614 mmol, 0.1 eq) を加えてアイスバス中で攪

拌した。さらに、*p*-Toluenesulfonyl chloride (TCI 製, 5.98 g, 31.37.mmol, 1.20eq) に CH₂Cl₂ 20.00ml を加えて溶かした溶液を反応容器に添加しアイスバス中で 1 時間攪拌させた。反応後、*N,N*-Dimethylethylenediamine 1 mL 程度加えて 10 分程度攪拌して過剰の TsCl をクエンチした。純水を加えて室温下で 10 分程度攪拌したのち、分液ロートに移して分液し、下層のジクロロメタン層を回収した。分液した水層を少量のジクロロメタンで分液抽出して残りを回収した。回収したジクロロメタン層をまとめて分液ロートに移し、純水、飽和塩化ナトリウム水で分液し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後ろ過して溶媒をエバポレートし、得られた残留物をシリカゲルのショートカラム (hexane/dichloromethane = 3 / 2) にてカラムろ過し生成物を得た(Figure 5-6)。4.46 g, 70% yield, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.79 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.34 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 3.90-3.79 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.75-1.67 (m, 1H), 1.44-1.34 (m, 1H), 1.20-1.09 (m, 1H), 0.88 (d, *J*=6.8 Hz, 3H), 0.83 (t, *J*=7.6 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 144.58, 133.17, 129.76, 127.86, 74.79, 34.31, 25.39, 21.59, 15.91, 10.91.

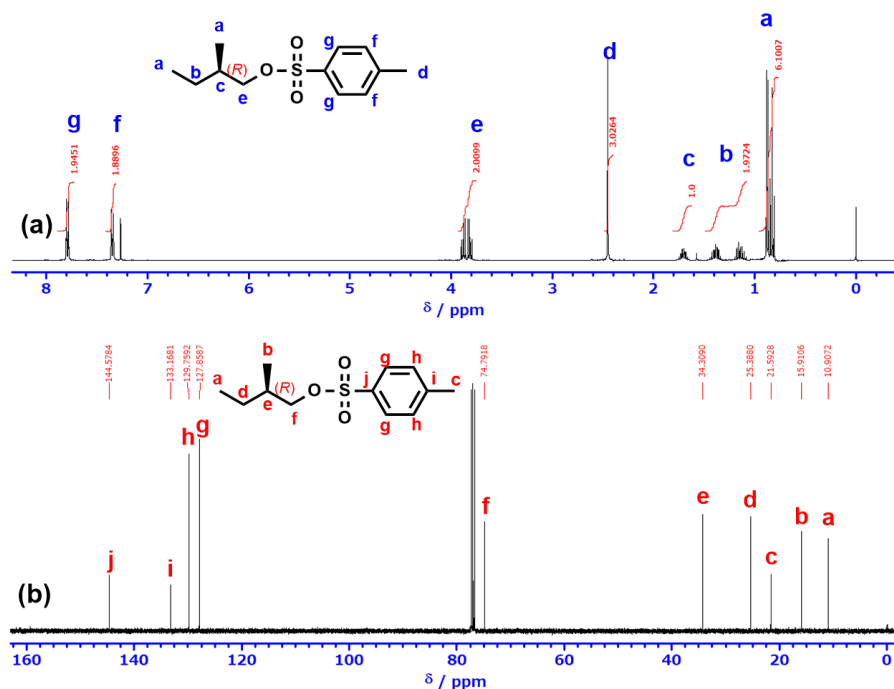


Figure 5-6 (a) ¹H, (b) ¹³C NMR spectra of (SR)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.

5-3-2-3 キラルカラムを用いた光学分割精製

こうして得られた *R* 体のトシラートを、ラセミ体と同様光学分割精製を検討した。**Figure 5-7** はサンプルを分析スケールで注入した際のクロマトグラムである。カルボン酸の GC の結果と同様、不純物の *S* 体がわずかに入っているのが確認された。これを光学分割精製後に再測定すると完全に *S* 体を除去できていることが確認できる。またラセミ体を分けるよりも大幅にスピードと精製量を上げることに成功したが、モノマーの合成スケールに見合った量を精製するには時間がかかることがわかった。

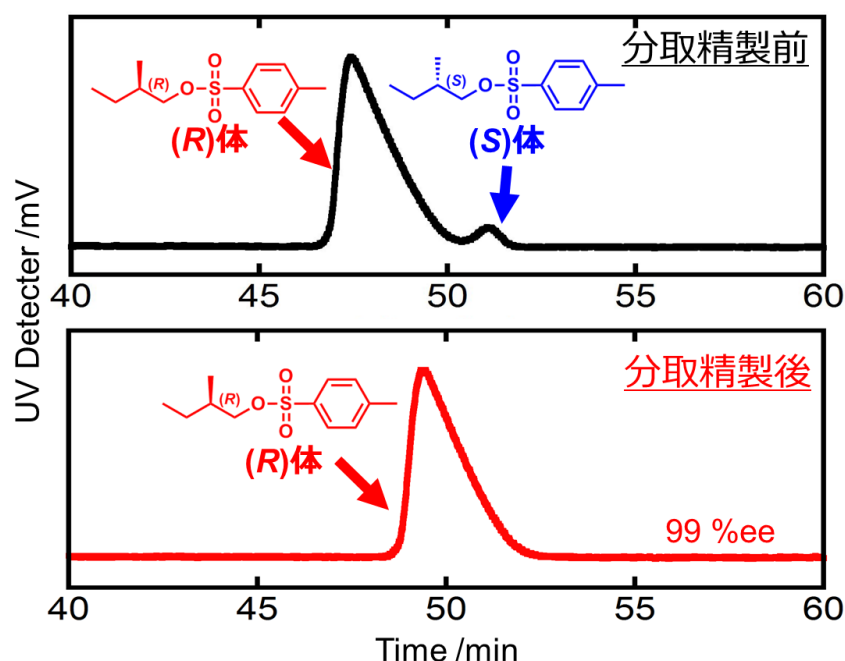
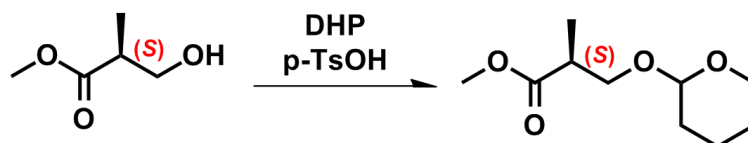


Figure 5-7 Chiral LC chromatograms of (*R/S*)- and (*R*)-2-Methyl-1-butyl-*p*-toluenesulfonate.

5-3-3 S 体プロピオン酸誘導体からの合成法^{4,5,6,7,8,9,10)}

5-3-3-1 アルコールの保護

Scheme 5-4 Synthesis of (R)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.



スターラーチップを入れた 200 mL の二口ナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバーを取り付け、真空ポンプで引きながらヒートガンで真空乾燥して N₂ ガスを置換した。セプタムラバーから 3,4-Dihydro-2H-pyran (6.84 g, 81.31 mmol, 1.2 eq) , Methyl-(*S*)-(+)-3-hydroxy-2-methylpropionate (8.01 g, 67.81 mmol) の順にゆっくり加えて室温下で穏やかに攪拌した。続いて酸触媒の P-Toluenesulfonyl Acid Monohydrate (42.30 mg, 0.22 mmol, 0.003 eq) を加えて発熱が確認できてから室温下で 2 時間攪拌した(Scheme 5-4)。その後、塩基性の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 mL を激しく攪拌しながら一気に加えて中和し反応を停止させた。ジエチルエーテルを 30 mL 加えてしばらく攪拌したのち、分液ロートに移してエーテル層を回収した。分液した水層は少量のジエチルエーテルで数回分液抽出し、残った目的物を追加で回収した。分液したエーテル層をまとめて無水炭酸カリウムを加えて一晩乾燥し、その後ろ過してエーテルをエバポレートすることで粗生成物を得た(Figure 5-8)。11.16 g, 81% yield, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 4.63-4.59 (m, 1H), 3.84-3.74 (m, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.62-3.42 (m, 2H), 2.80-2.75 (m, 1H), 1.88-1.50 (m, 6H), 1.20-1.18 (m, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 175.30, 175.22, 98.97, 98.35, 69.30, 68.96, 62.02, 61.71, 51.55, 51.54, 40.14, 39.97, 30.42, 30.35, 25.35, 19.26, 19.04, 13.95, 13.92.

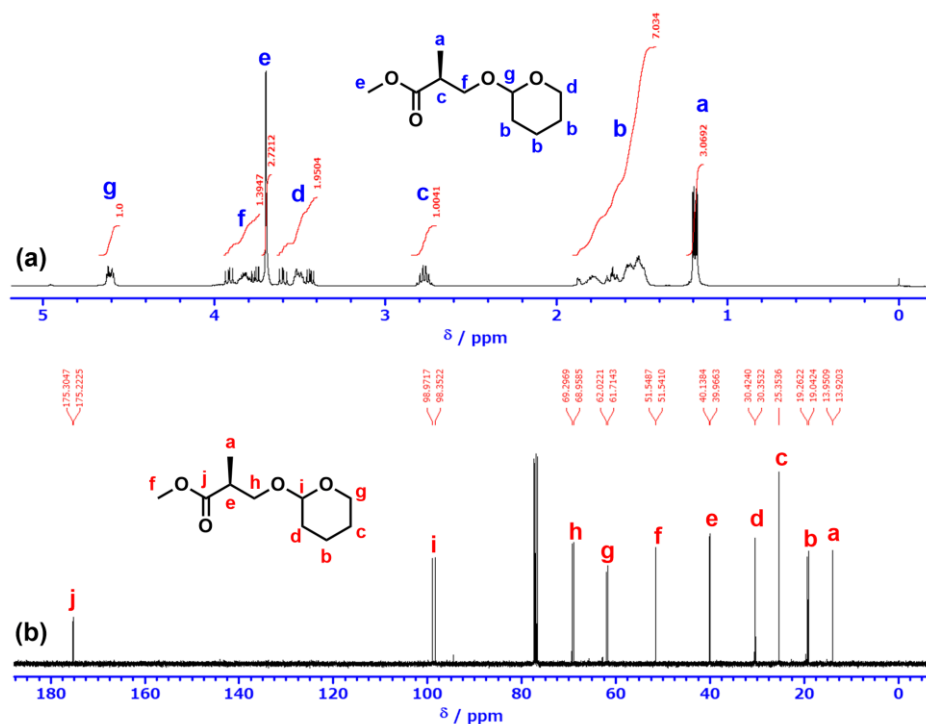
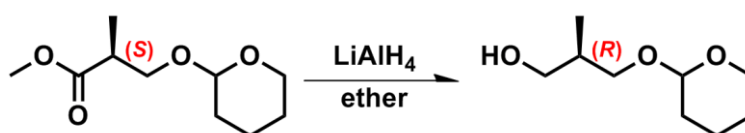


Figure 5-8 (a) ^1H (b) ^{13}C NMR spectra of (SR) -2-Methyl-1-butyl-*p*-toluenesulfonate.

5-3-3-2 エステルの還元

Scheme 5-5 Synthesis of (R) -2-Methyl-1-butyl-*p*-toluenesulfonate.



スターラーチップを入れた 300 mL の 3 つロナスフラスコに 50mL 滴下ロート、三本コック、冷却管、セプタムラバーを取り付けた。これを真空ポンプで引きながらヒートガンで真空乾燥して N_2 ガスで置換した。滴下ロートにジエチルエーテル 30 mL で希釈しておいた 1-1 の粗生成物 (11.16 g, 55.18 mmol) を移した。セプタムラバーから Lithium aluminum hydride のエーテル溶液 1.0 M (34mL, 34.00 mmol, 0.6 eq) をシリンジで加えてアイスバス下で 10 分程度攪拌した。十分に溶液が冷えてから、滴下ロートから粗生成物のエーテル溶液を慎重に滴下した。しだいに白濁の沈殿物が出てくるのを確認し、溶液を室温下で 3 時間攪拌した(Scheme 5-5)。ロットを採

取して NMR で反応が完遂しているのを確認したのち、再びアイスバス下で 10 分程度攪拌し、十分に溶液が冷えてから硫酸ナトリウム水和物 2.0 g を少しずつ加えてクエンチした。その後、無水硫酸ナトリウムを 10 g 加えて室温で攪拌した。セライトで吸引ろ過して次の反応容器である 500 mL の 3 つ口ナスフラスコに移し、エーテル溶媒をエバポレートすることで粗生成物を得た(Figure 5-9)。9.21 g, 96% yield, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 4.59-4.58 (m, 1H), 3.88-3.33 (m, 6H), 2.66-2.58 (m, 1H), 2.08-1.53 (m, 6H), 0.92-0.89 (m, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 99.30, 99.03, 72.03, 71.94, 67.22, 67.18, 62.48, 62.43, 35.60, 35.35, 30.54, 30.50, 25.27, 25.24, 19.55, 13.52, 13.41.

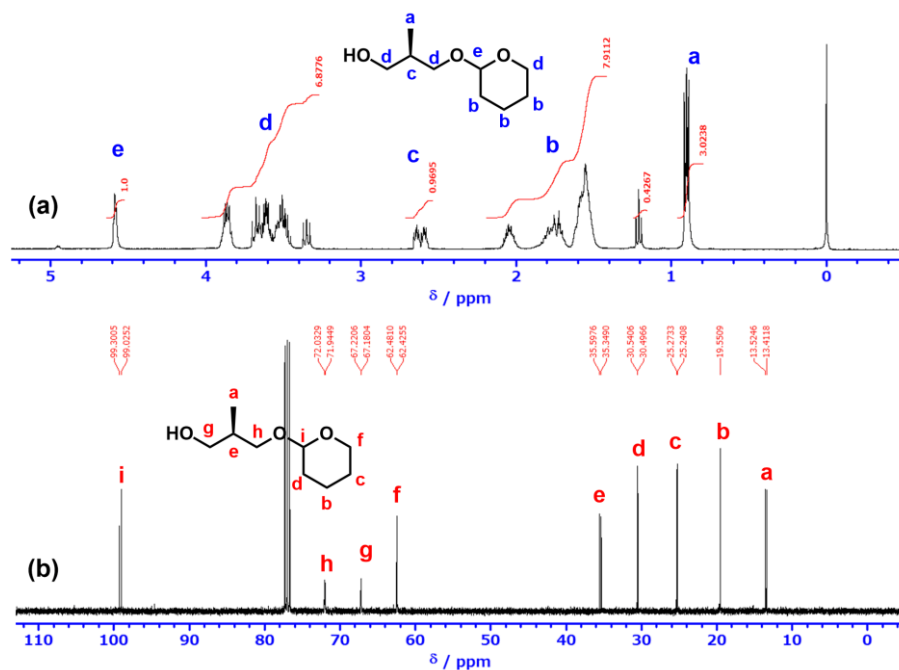
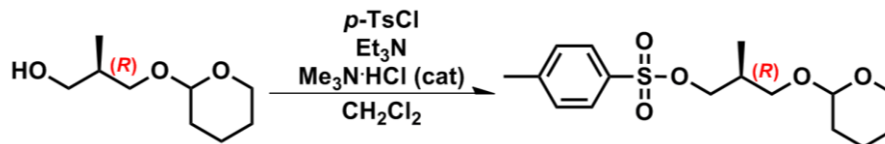


Figure 5-9 (a) ^1H , (b) ^{13}C NMR spectra of (SR) -2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.

5-3-3-3 アルコールのトシル化

Scheme 5-6 Synthesis of (R)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.



前回の粗生成物 (9.21 g, 52.86 mmol) が入った 300 mL の 3 つロナスフラスコにスターラーチップ、セプタムラバー三本コックを取り付け、セプタムラバーからシリンジで Dichloromethane 50 mL, Triethylamine (WAKO 製, 10.89 g, 107.19 mmol, 2.0 eq) を加えてアイスバス下で攪拌した。あらかじめデシケーター内でポンピング乾燥した Trimethylamine Hydrochloride (TCI 製, 507.10 mg, 5.31 mmol, 0.1 eq) を加え、p-Toluenesulfonyl Chloride (TCI 製, 11.10g, 58.22 mmol, 1.1 eq) を溶かした Dichloromethane 60 mL の溶液を加えて白色の沈殿物が出てくるのを確認してから 1 時間アイスバス下で攪拌した (Scheme 5-6)。NMR で反応が完遂しているのを確認したのち、N,N-Dimethylethylenediamine 5 mL 程度加え 10 分攪拌して過剰の TsCl をクエンチした。純水 50 mL を加えて室温下で 10 分程度攪拌したのち、分液ロートに移して分液し、下層のジクロロメタン層を回収した。分液した水層を少量のジクロロメタンで分液抽出して残りを追加回収した。回収したジクロロメタン層をまとめて分液ロートに移し、純水、飽和塩化ナトリウム水で分液し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後、次の反応容器である 500mL の 3 つロナスフラスコにろ過して移した。溶媒をエバポレートし、スターラーチップを入れて攪拌しながらダイヤフラムポンプで一晩引いて濃縮することで粗生成物を得た (Figure 5-10)。17.05 g, 98% yield, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 7.79 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 4.48-4.44 (m, 1H), 3.88-3.33 (m, 6H), 2.45 (s, 3H), 2.12-2.05 (m, 1H), 1.74-1.46 (m, 6H), 0.95-0.93 (m, 3H) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 144.62, 132.98, 129.75, 127.87, 99.07, 99.54, 72.19, 72.16, 68.34, 67.89, 62.13, 61.91, 33.56, 33.41, 30.38, 30.36, 25.32, 21.56, 19.34, 19.20, 13.61, 13.53.

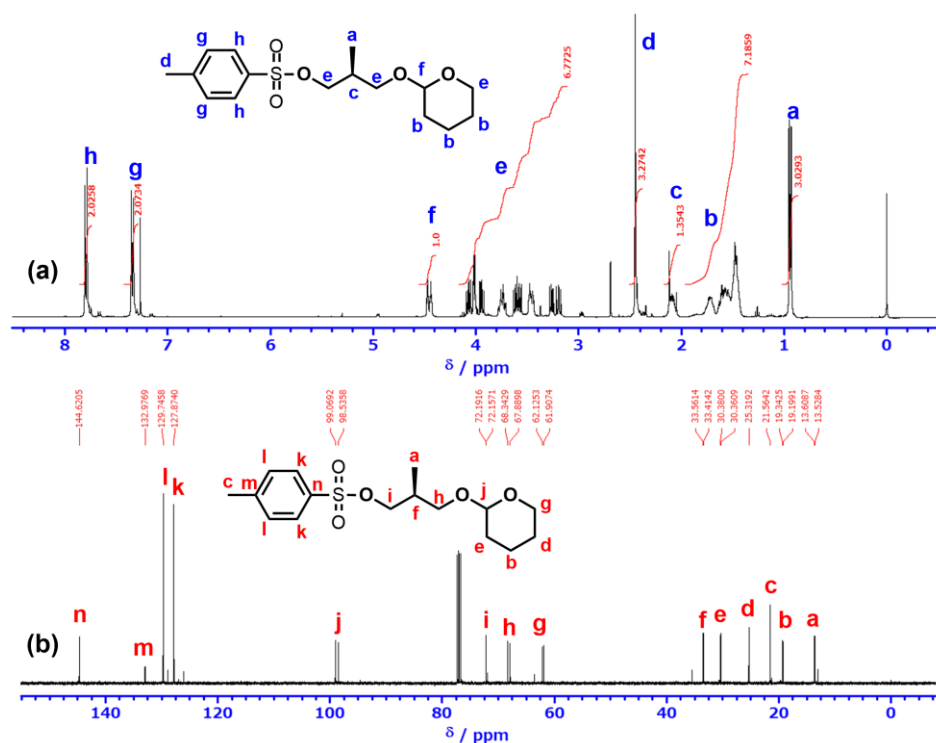
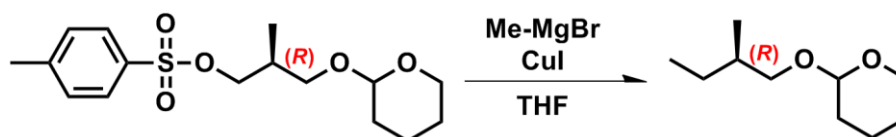


Figure 5-10 (a) ^1H , (b) ^{13}C NMR spectrum of (SR)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.

5-3-3-4 Grignard 反応

Scheme 5-7 Synthesis of (R)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.



前回の粗生成物 (17.05 g, 51.92 mmol) が入った 500 mL の 3 つ口ナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバーを取り付け、ダイヤフラムポンプで真空引きと窒素ガスの導入を十分に繰り返して不活性ガス置換をした。セプタムラバーからシリンジで Dry THF 70 mL と窒素ガスを流しながらよう化銅 (関東化学製, 310.89 mg, 1.60 mmol, 0.03 eq) を加えた。容器を -50°C に設定した低温恒温槽に移動して -50°C 下でしばらく攪拌して冷却した。セプタムラバーからシリンジで Methyl magnesiumbromide solution in ether 3.0 M (ALDRICH 製, 54 mL, 162.00 mmol, 3.0 eq) を加えて 1 時間攪拌した。低温恒

温槽の設定を室温にし、穏やかに室温に戻したのち恒温槽から上げて室温下で一晩攪拌した(Scheme 5-7)。最後に1時間 40~50℃程度で攪拌してから、アイスバスにして10分間攪拌しよく冷やしてから、冷却した飽和塩化アンモニウム水溶液 70 mL を慎重に加えて過剰のメチルマグネシウムブロミドをクエンチした。その後、ジエチルエーテル 100 mL を加えて攪拌し、セライトで吸い取り過しながらエーテルでまんべんなく洗浄した。ろ液を分液ロートに移して飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、純水で分液し、回収したエーテル溶液に無水炭酸カリウムを加えて乾燥した。ろ過して溶媒をエバポレートすることで粗生成物を得た(Figure 5-11)。8.30 g, 93% yield, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25℃) δ 4.58-4.56 (m, 1H), 3.89-3.13 (m, 6H), 1.87-1.42 (m, 6H), 1.21-1.10 (m, 1H), 0.94-0.88 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25℃) δ 99.00, 98.80, 72.83, 72.72, 62.14, 62.07, 35.00, 34.99, 30.71, 26.31, 26.26, 25.52, 19.58, 19.53, 16.68, 16.55, 11.35, 11.29.

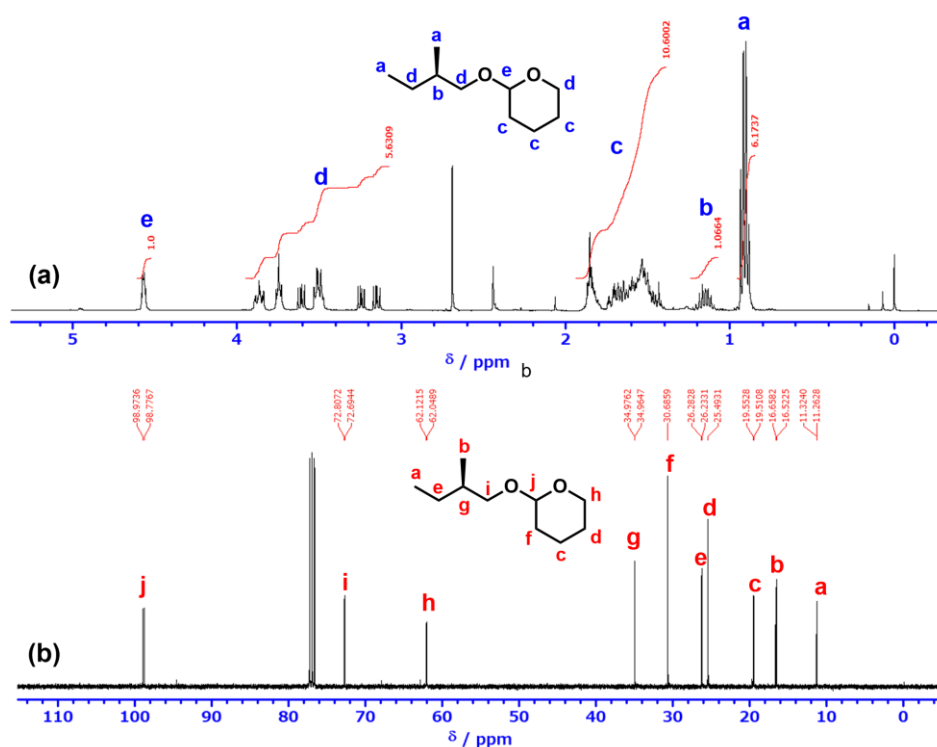
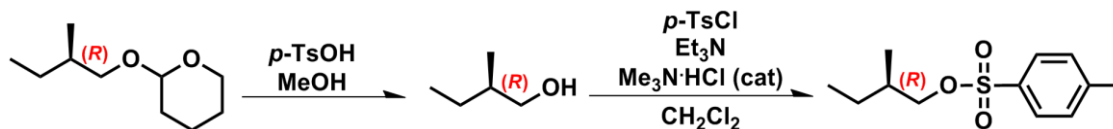


Figure 5-11. (a) ^1H , (b) ^{13}C NMR spectra of (SR)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.

5-3-3-5 脱保護とトシル化

Scheme 5-8 Synthesis of (R)-2-Methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.



500 mL の 3 つ口ナスフラスコにスターラーチップを入れ、セプタムラバー、三本コックを取り付けた。容器に Methanol 140 mL と前回の生成物 (9.87 g, 52.30 mmol) を加えて攪拌し、p-Toluenesulfonyl acid monohydride (259.06 mg, 1.36 mmol, 0.03 eq) を加えて pH が強酸性を示すのを確認してから、室温下で一晩攪拌した(Scheme 5-8)。ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を加えて中和し、pH が中性～弱塩基性を示したのを確認したのち、蒸留器具を取り付けてメタノールを常圧・減圧除去することで粗生成物を得た。次に、容器に Dichloromethane, Triethylamine (17.60 g, 173.93 mmol, 3.0 eq) を加えてアイスバス下で攪拌した。あらかじめデシケーター内でポンピング乾燥した Trimethylamine hydrochloride (547.40 mg, 5.73 mmol, 0.1 eq) を加え、p-Toluenesulfonyl chloride (16.40 g, 86.20 mmol, 1.6 eq) を溶かした Dichloromethane 60 mL の溶液を加えて白色の沈殿物が出てくるのを確認してから 1 時間アイスバス下で攪拌した(Scheme 5-8)。NMR で反応が完遂しているのを確認したのち、N,N-Dimethylethylenediamine 5 mL 程度加え 10 分攪拌して過剰の TsCl をクエンチした。純水を加えて室温下で 10 分程度攪拌したのち、分液ロートに移して分液し、下層のジクロロメタン層を回収した。分液した水層を少量のジクロロメタンで分液抽出して残りを回収した。回収したジクロロメタン層をまとめて分液ロートに移し、純水、飽和塩化ナトリウム水で分液し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後ろ過して溶媒をエバポレートし、スターラーチップを入れて攪拌しながらダイヤフラムポンプで一晩引いて濃縮した。得られた残留物をシリカゲルのショートカラム (Hexane/Dichloromethane = 3 / 2) にてカラムろ過し生成物を得た (Figure 5-12)。得られたトシル酸エステルはエナンチオマー過剰率を確認するためにキラルカラム HPLC にて測定を行った結果、S 体のピークが確認されないことから完全に光学活性な R 体を合成できていることを確認した (Figure 5-13)。10.52 g, 76% yield, $[\alpha]_D^{24} = -4.75$ (c : 502.04 mg / 10 mL Pentane). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 7.79 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.90-3.80 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.75-1.67 (m, 1H), 1.42-1.34 (m, 1H), 1.20-1.09 (m, 1H), 0.88 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J=7.5$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 144.62, 133.20, 129.80, 127.91, 74.83, 34.35, 25.43, 21.64,

15.95, 10.95.

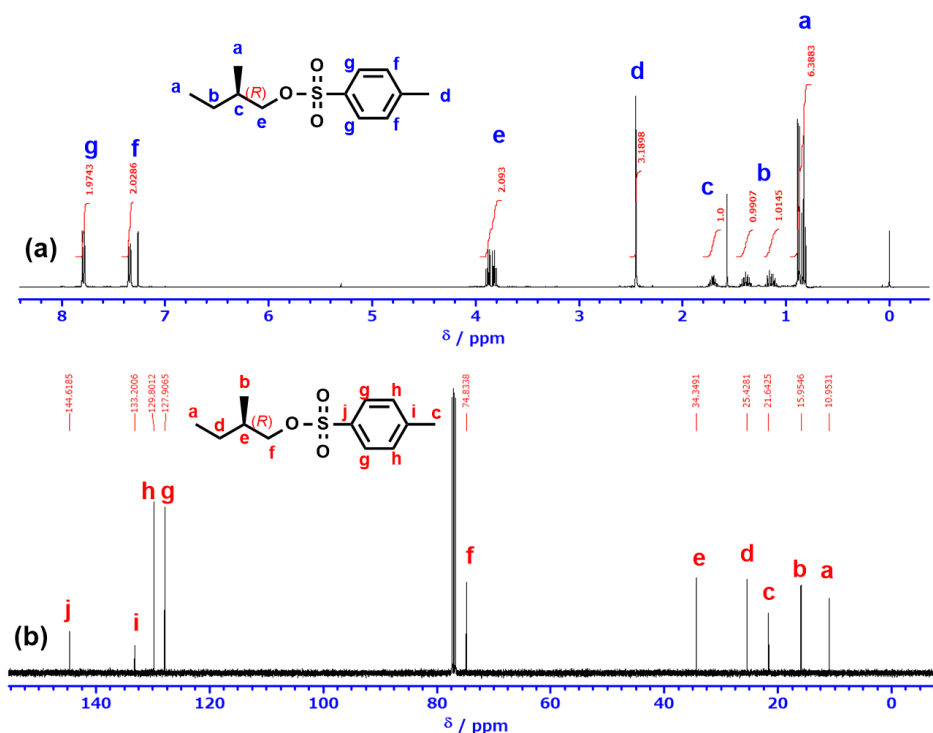


Figure 5-12 (a) ^1H (b) ^{13}C NMR spectrum of (R)-2-methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.

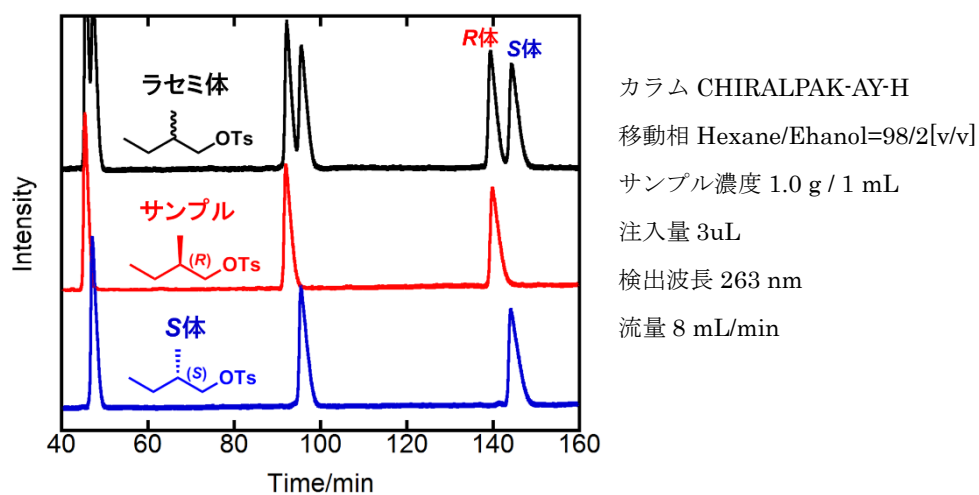
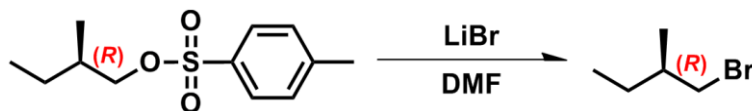


Figure 5-13 Chiral LC chromatograms of (R/S)-, (R)-, and (S)-2-methyl-1-butyl-p-toluenesulfonate.

5-3-3-6 ブロモ化：(R)-1-Bromo-2-methylbutane の合成

Scheme 5-9 Synthesis of (R)-1-Bromo-2-methylbutane.



300 mL の 3 つ口ナスフラスコにセプタムラバー、冷却管、三本コックを取り付けた。無水臭化リチウム(13.75 g, 8158.34 mmol, 2.0 eq)を潮解しないうちに加えてロータリーポンプで減圧しながら 100℃に 30 分間加熱して追加乾燥した。その後、窒素ガスを導入し、60℃まで下げてから DMF 25 mL を加えて攪拌し溶解させた。しだいに発熱してくるので落ち着いてから、Tosylate (18.78 g, 77.50 mmol) を溶かした DMF 15 mL の溶液を加え、60℃で 1.5 時間攪拌した (Scheme 5-9)。次に純水 50 mL を加え、アイスバス下でしばらく攪拌してよく冷やしてから溶液を分液ロートに移した。さらに冷却した純水を 100 mL 加え、分離した下層の生成物層を分液回収した。加えて分液した水層を少量の Pentane で数回分液抽出した。回収した有機層を全てまとめて分液ロートに移し、純水 30 mL で残存する DMF を分液除去した。Pentane 層を回収し無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。ろ過をして pentane をエバポレート (40℃, 300 mmHg) して濃縮し、残留物を減圧蒸留 (120℃, 200 Torr) にて精製し、生成物を得た。8.68 g, 74% yield. $[\alpha]_D^{24} = -3.80$ (濃度: 659.88 mg / 10 mL Pentane). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25℃) δ 3.42-3.32 (m, 2H), 1.76-1.68 (m, 1H), 1.53-1.44 (m, 1H), 1.33-1.23 (m, 1H), 1.01 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 0.91 (t, $J=7.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25℃) δ 41.10, 36.78, 27.57, 18.35, 11.22.

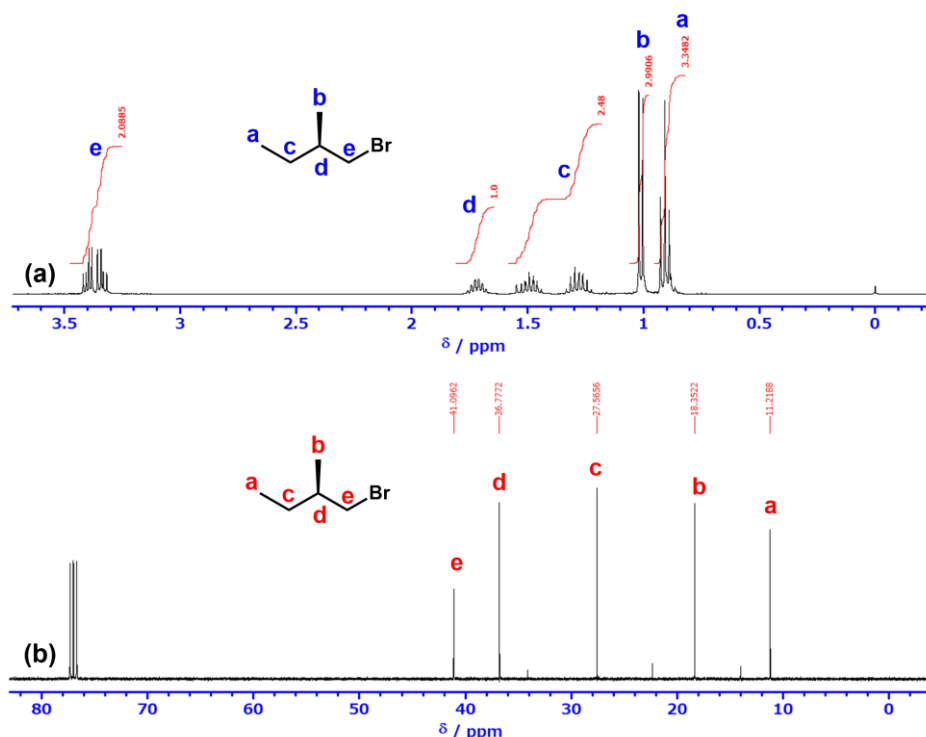
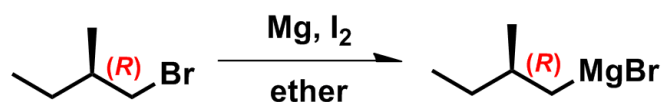


Figure 5-14 (a) ^1H (b) ^{13}C NMR spectra of (R)-1-Bromo-2-methylbutane.

5-3-3-7 R 体モノマー合成

5-3-3-7-1 Grignard 試薬の合成

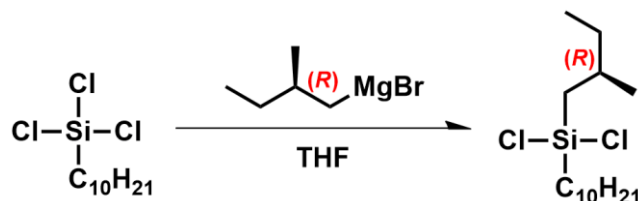
Scheme 5-10 Synthesis of Grignard reagent.



スターラーチップを入れた 100 mL の 3 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバーを取り付け、マグネシウム (2.40 g, 98.72 mmol, 1.3 eq) を加えた。真空ポンプで引き、マグネシウムをゆっくり攪拌しながらヒートガンで加熱して表面活性処理を行った。窒素ガスを導入して置換したのち、Dry Ether をマグネシウムが浸る程度に加えた。固体ヨウ素を数粒加えて攪拌せずに加熱還流し、ヨウ素の赤褐色が消えてから、(R)-1-Bromo-2-methylbutane (11.8 g, 78.13 mmol) の Dry Diethyl Ether 溶液 50 mL を 1 時間程度かけて攪拌しながら、溶液の温度が室温程度を保つようにゆっくり滴下した (scheme 5-10)。その後 40~50°C 下で 30 分間攪拌し、黒色の溶液を得た。

5-3-3-7-2 n-Decyl-(R)-2-methylbutyldichlorosilane の合成

Scheme 5-11 Synthesis of n-Decyl-(R)-2-methylbutyldichlorosilane.



スターラーチップを入れた 200 mL の 3 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバー、100 mL 滴下ロートを取り付け、真空ポンプで引きながらヒートガンで真空乾燥して N_2 ガスで置換した。先ほどの Grignard 試薬の Ether 溶液に Dry THF 50 mL を加えて希釈し滴下ロートに移した。シリンジで Dry THF 25 ml と n-Decyltrichlorosilane (22.88 g, 83.10 mmol, 1.1eq) をセプタムラバーから入れた。Grignard 試薬を滴下ロートから加えて 36 時間室温下で攪拌し、マグネシウム塩が沈殿するのを確認した (Scheme 5-11)。Dry Hexane を過剰に加えて析出したマグネシウム塩をろ過して取り除き、ろ物の塩に Dry Hexane をまんべんなくかけて生成物を濾液に押し出した。濾液をエバポレーターにかけてある程度濃縮したのち、生成物のジクロロシラン (0.8 mmHg、約 130°C)、ならびにトリクロロシラン (0.8 mmHg、約 100°C) の沸点差を利用して減圧蒸留により精製した。得られたサンプルはガスクロマトグラフィーにてトリクロロシランが含まれていないフラクションを確認し、目的物を得た (Figure 5-15)。14.97 g, 58% yield. $[\alpha]_D^{24} = -0.086$ (neat). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C) δ 1.81-1.73 (m, 1H), 1.54-1.45 (m, 2H), 1.43-1.35 (m, 2H), 1.33-1.19 (m, 14H), 1.11-1.07 (m, 2H), 1.02-0.96 (m, 5H), 0.90-0.87 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25°C) δ 32.53, 32.37, 31.94, 30.25, 29.63, 29.49, 29.35, 29.25, 28.11, 22.71, 22.46, 21.83, 21.34, 14.11, 11.21.

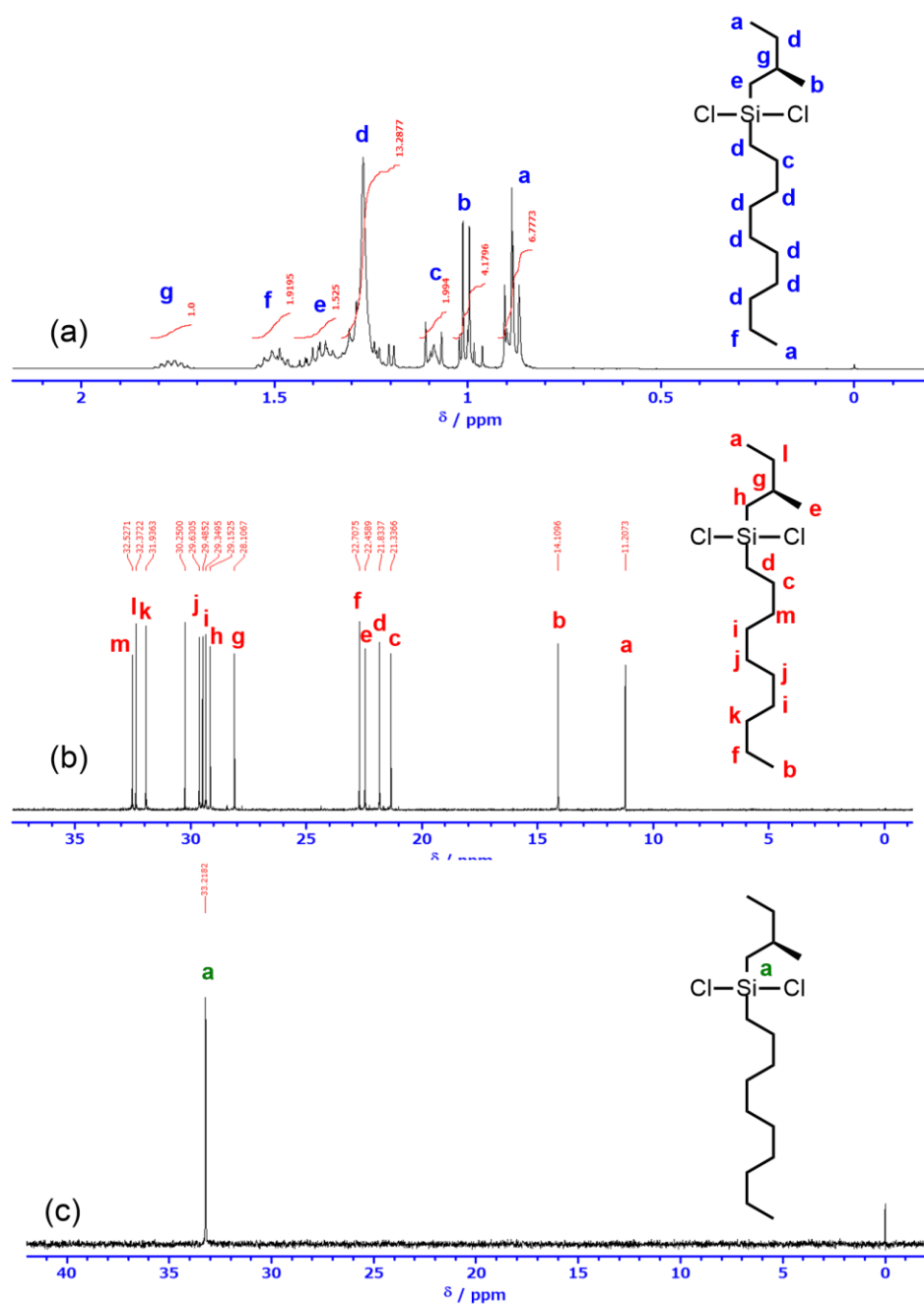
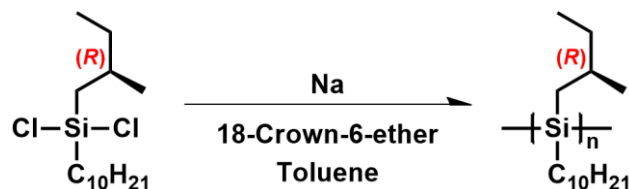


Figure 5-15 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectra of *n*-Decyl-(*R*)-2-methylbutyldichlorosilane.

5-3-3-8 モノマーの重合：Poly[n-decyl-(R)-2-methylbutylsilane]の合成

Scheme 5-12 Synthesis of Poly[n-Decyl-(R)-2-methylbutylsilane].



500 mL の三口ナスフラスコに攪拌モーター、冷却管、三本コック、滴下ロートを取り付け、反応容器をよく減圧乾燥させ内部を窒素で満たした。18-Crown-6-ether (300.41 mg, 1.14 mmol, 0.05 eq)、脱水 Toluene (4A Molecular sieves で乾燥) 15 mL を加えて 90℃下攪拌モーターで攪拌した。酸化した表面を切り出したナトリウム片 (2.03 g, 88.30 mmol, 4.0 eq)を加え、120℃に加熱してナトリウム片が融解し銀色の球状になるのを確認したのち、ジクロロシランモノマー(6.90 g, 22.16 mmol)を加えて 120℃で重合を開始した (Scheme 5-12)。重合が進行していくにしたがい溶液の粘度が増していくため、定期的に脱水 Toluene を追加し粘度を下げながら反応させた。2 時間攪拌した後、吸引濾過により未反応のナトリウムや塩化ナトリウムを取り除きポリマーの Toluene 溶液を得た。また、分子量分布の狭いポリマーを調製するために沈殿分画法にてポリマーを回収し、サイズ排除クロマトグラフィーによって標準ポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)を決定した。

5-4 円 2 色性スペクトル測定

重合し分子量分画にて得られた R 体のポリシランサンプルの円 2 色性スペクトル測定から Si 主鎖らせんの巻き性を確認した。Figure 5-16 は、同程度の分子量、分子量分布を持つ S 体および R 体の光学活性基を持つポリシランの希薄溶液中での CD スペクトルと UV 吸収スペクトルを示す。CD スペクトルにおけるピーク位置が、Si 主鎖のコンホメーションがらせん構造を示している 323nm 付近の吸収ピークに一致し、加えて R 体/S 体で CD スペクトルの正負が逆であることから、逆巻きの右巻きらせんポリシランが得られていることが確認できる。

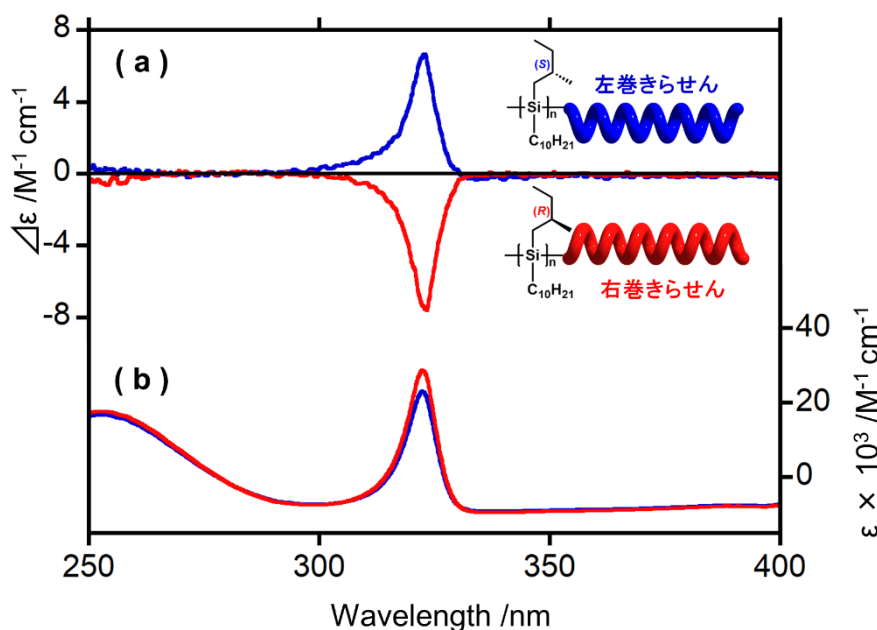


Figure 5-16 (a) CD and (b) UV absorption spectra of P10(S)MBS (blue line, $M_w = 118,300$, $M_w/M_n = 1.11$) and P10(R)MBS (red line, $M_w = 117,500$, $M_w/M_n = 1.23$) at room temperature in isooctane.

5-5 混合実験

右巻き左巻きらせんポリシランの二成分混合系における構造について、SAXS 測定および、ラビングしたポリイミド液晶配向膜上に展開・配向させたスメクチックレイヤーを AFM にて実像観察を行った。

5-5-1 配向サンプルの作成および AFM 観察

洗浄したガラス基板上にポリイミドワニス（日産化学製，RN-1199A）を STEP1 で 400rpm, 30 秒、STEP2 で 5000rpm, 90 秒でスピコートし、80℃で 20 分仮焼き、210℃で 40 分焼成して作成した。ラビング時には、トルク 70~80 程度の低トルクで一方向に 3 回ラビングしたものを用いた。溶液濃度 16 mg/mL なるようにポリシランの単体およびラセミ混合物のクロロホルム溶液を作成し、この溶液をスピコーターにて STEP1 で 400 rpm, 10 秒、STEP2 で 700 rpm, 60 秒でスピコートした。その後加熱冷却ステージにセットし、120℃で 5 時間の熱アニールし、0.5℃/min でゆっくり徐冷して常温に戻してから AFM 観察を行った。Figure 5-17 にポリイミド配向膜上に展開したスメクチックレイヤーの AFM 観察の結果をまとめた。R 体のポリシランはラビング方向に対して反時計方向に、S 体のポリシランは時計方向に分子軸が 33 度回転して配向している様

子が観察された。このことから互いに逆巻きのらせん構造であることが確認できる。しかし、これらのサンプルを混合したラセミ混合系サンプルでは、層法線がラビング方向に対して直行して配向している様子が観察され、ラビング方向に対して時計/反時計方向にそれぞれ 33 度傾いたスメクチック相のドメインの分離する様子が観察されなかった。この結果からスメクチック層内で S 体 R 体のポリシランが混合していることを示唆している結果となった。

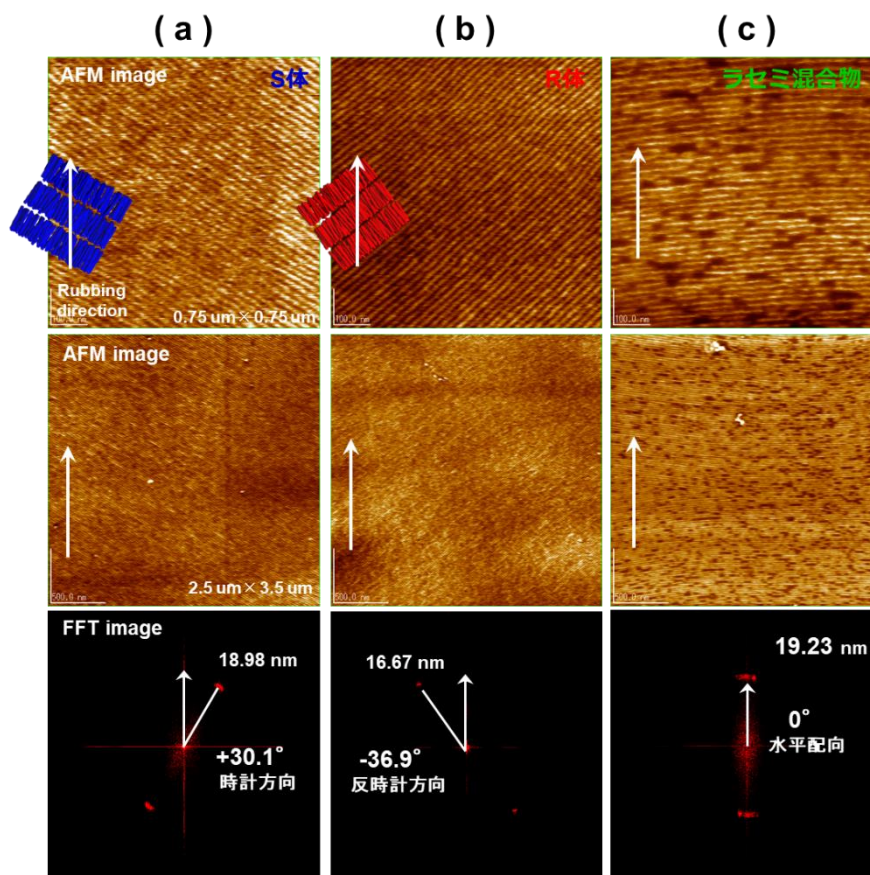


Figure 5-17 AFM image and corresponding Fourier transform of smectic layer in the (a) P10(S)MBS ($M_w = 29,200$, $M_w/M_n = 1.16$) (b) P10(R)MBS ($M_w = 27,700$, $M_w/M_n = 1.07$) and (c) racemic mixture spin-cast film on rubbed polyimide surface.

5-5-2 小角 X 線散乱測定

S 体、R 体およびラセミ混合系サンプルならびに、比較として同程度のレイヤースペーシング比の S 体同志の混合系の SAXS 測定にて Smectic 相の分離構造を評価した (Figure 5-18)。S 体 R 体の混合系では、それぞれ単体で観察された S 体のピークと R 体のレイヤーリフレクションが 2 つ同時に観察されず、観測されるレイヤーリフレクションから計算される面間隔に加成性が成り立つこ

とから S 体 S 体の等量混合サンプルと同じようにスメクチック層内で混合していることを示唆している結果となった。したがって、AFM の結果と小角 X 線散乱測定の結果よりエントロピーを駆動力としたキラル分晶は発現せず、実際には S 体 R 体ポリシラン同士は混合することが明らかになった。

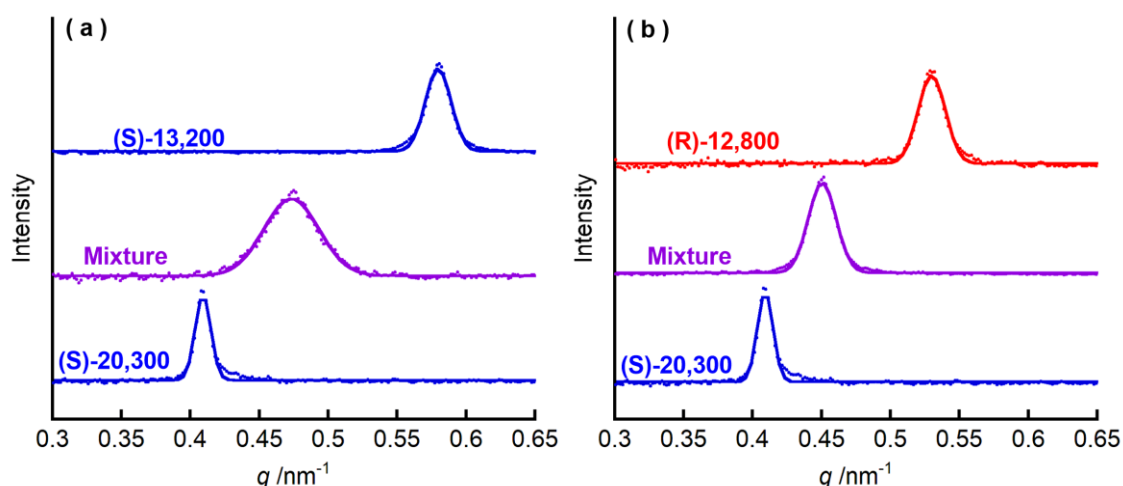


Figure 5-18 SR-SAXS Profiles of binary mixtures: (a) P10(S)MBS ($M_w = 20,300$, $M_w/M_n = 1.10$) and P10(S)MBS ($M_w = 13,200$, $M_w/M_n = 1.14$) and (b) P10(S)MBS ($M_w = 20,300$, $M_w/M_n = 1.10$) and P10(R)MBS ($M_w = 27,700$, $M_w/M_n = 1.07$).

5-6 追加検証

5-6-1 膜厚-傾き角依存性

ラビングしたポリイミド液晶配向膜付き基板の上にラセミポリシランを展開すると、主鎖らせんの巻き性に応じて分子軸が 33° 左右対称に傾いてスメクチック相を形成することを見出しているが、これは、らせん状に配列したポリシランの側鎖が、延伸配向されたポリイミド鎖に直交して配列することによるものと考えられる。しかし、このモデルでは説明できない結果が存在する。すなわち、①主鎖が一巻きの光学活性ポリシランであっても、巻き性に関わらず薄膜条件であればラビング方向に沿って配向する。②傾き角が必ずしも 33 度にならないことである。これらのことから、別のモデルが考えられる。それは、主鎖らせんの巻き性に関わらず、ポリイミド基板上表面近傍では分子軸がラビング方向に沿って配向し、表面から離れてくると、一巻きらせん構造によって一方向にねじれたコレステリック構造が発現すると考えるものである。もしこのモデルが正しいのであれば、配向方向の傾く角度はポリイミド液晶配向膜からの膜厚に比例してねじれてくるはずであり、主鎖らせんの巻き性によって左右

対称に傾くはずである。

5-6-1-1 AFM 観察

そこで、この仮説を確認するために、ラビング方向に対して分子軸の傾き角と、ポリマーの膜厚関係および、主鎖らせんの巻き性との関係性を確認した。Figure 5-19 は膜厚を系統的に変化させて作成した右巻き左巻きポリシランの配向膜において、AFM 観察像のフーリエ変換像から求めたスメクチックレイヤーの傾き角の統計値を膜厚に対してプロットしたグラフである。結果から、膜厚に比例して傾き角が大きくなっており、右巻き左巻きで左右対称であることが確認できる。したがって、この傾いた配向の理由は、一卷きらせん構造によって主鎖に直交した方向にねじれたコレステリック構造であることが分かる。このねじれた構造については、過去の P10(S)MBS の固体構造解析から、ドメインごとにねじれて積み重なったコレステリック構造をもった Smectic 相を形成していることが DSC 等温結晶化実験および偏光顕微鏡観察から明らかにされているが、今回の結果はこれらの実験結果と対応していることがわかる。

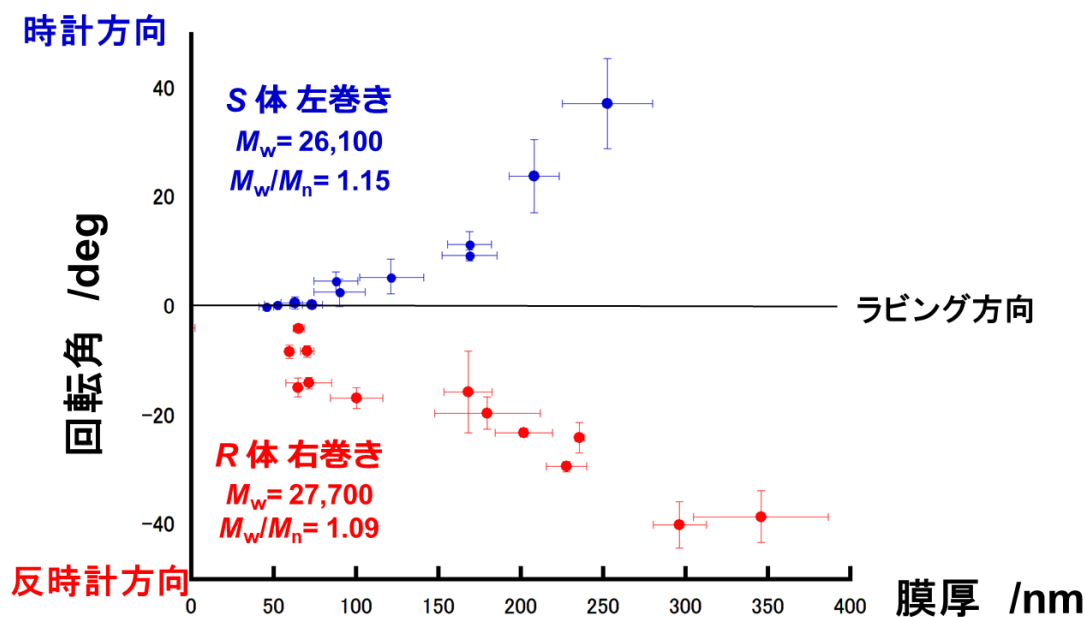


Figure 5-19 Dependence of rotation angle (deg) of orientation direction of P10(S)MBS ($M_w = 26,100$, $M_w/M_n = 1.15$) and P10(R)MBS ($M_w = 27,700$, $M_w/M_n = 1.09$) on the film thickness (nm).

5-6-2 リモネン混合による一方向巻きの主鎖らせん構造の誘起

ラビングしたポリイミド液晶配向膜上に側鎖に S 体および R 体の光学活性基をもつ一方向巻な左巻・右巻ポリシランを展開すると、スメクチックレイヤーの層法線がラビング方向に対してそれぞれ時計・反時計方向に傾いて配向することを明らかにしたが、ポリシランの主鎖の巻き方向と傾く方向との関係性を裏付ける結果は存在していないのが現状である。

藤木らは、側鎖に光学不活性を持った主鎖が右巻・左巻き等量存在する動的主鎖のアクラルなポリシランを一度 THF に溶かし、キラルな光学活性化合物であるリモネンを添加した状態で貧溶媒のメタノールを加えて会合体を形成させると、主鎖が一方向巻きに揃ったキラルなポリシランを得ることができることを発見している¹¹⁾。もし、このようなリモネンによって励起されるアクラルなポリシランでも、光学活性基をもつ互いに逆巻きの S 体 R 体ポリシランと同様にポリイミド液晶配向膜上で主鎖の巻き方向に応じて傾いたスメクチックレイヤーを形成するのであれば、ポリシランの主鎖の巻き方向と傾く方向には関係性があることが証明できると考えられる。

そこで、側鎖に光学活性基を持たないアクラルなポリシランにリモネンを混合した状態でラビングしたポリイミド液晶配向膜に展開し、その際リモネンの光学活性に応じて励起される主鎖らせんの巻き方向とスメクチックレイヤーの傾き方向の関係性を調べた。

5-6-2-1 AFM 観察

洗浄したガラス基板上にポリイミドワニス（日産化学製，RN-1199A）を STEP1 で 400rpm, 30 秒、STEP2 で 5000rpm, 90 秒でスピコートし、80℃で 20 分仮焼き、210℃で 40 分焼成して作成した。ラビング時には、トルク 70~80 程度の低トルクで一方向に 3 回ラビングしたものをを用いた。溶液濃度 16 mg/mL なるようにポリシランのクロロホルム溶液を作成し、さらにポリシランの Si ユニット数に対して等量程度の S 体および R 体のリモネン（TCI 製）を添加して十分に攪拌して溶解させた。この溶液をスピコーターにて STEP1 で 400 rpm, 10 秒、STEP2 で 600 rpm, 60 秒でスピコートした。その後、加熱冷却ステージにセットし、100℃で 5 時間熱アニールしたのち 0.5℃/min でゆっくり徐冷して常温に戻してから AFM 観察を行った。Figure 5-20 は (R)-リモネン、(S)-リモネンを混合したアクラルポリシランの原子間力顕微鏡観察結果をまとめたものである。スメクチックレイヤーの傾き方向は、リモネンの混合によってほとんど影響を受けておらず、リモネンの混合による一様な主鎖らせんの誘起を証明する結果には至らなかった。

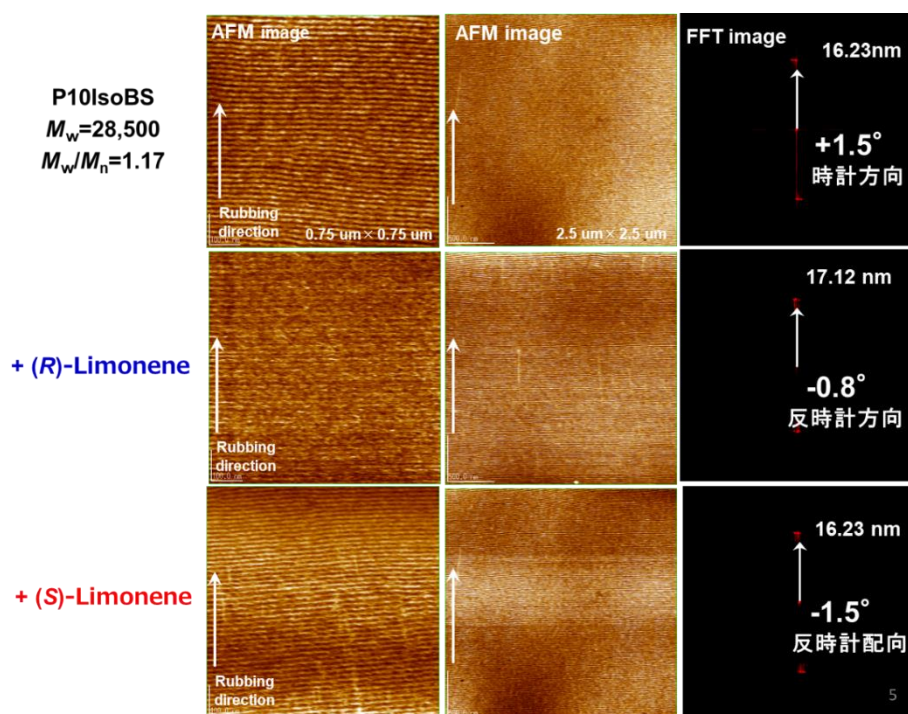


Figure 5-20 AFM images and corresponding Fourier transforms of P10IsoBS and binary mixture with (S)- and (R)-Limonene.

5-7 結論

巻き性の異なる棒状高分子の二成分混合系におけるスメクチック相の相分離について得られた結果をまとめる。

- R 体モノマーの合成ルートを確立し、側鎖に R 体の光学活性基を持つ逆巻きの右巻らせんポリシランの重合に成功した。
- 重合した側鎖に R 体の光学活性基を持つポリシランをポリイミド配向膜上に展開し AFM 観察を行ったところ、側鎖に S 体の光学活性基を持つポリシランとは逆方向の、ラビング方向から反時計方向に傾いた配向が観察された。
- 小角 X 線散乱実験および AFM 観察の結果から、S 体/ R 体のラセミ混合系では、二成分が混合した Smectic 相を形成していることが明らかになった。
- S 体/ R 体で対称に傾いた配向の理由は、一方向巻かせん構造によって主鎖に直交した方向にねじれたコレステリック構造にあることが、膜厚-傾き角依存性の傾向から考えられる。このねじれた構造については、P10(S)MBS は Smectic 相がドメインごとにねじれて積み重なった構造を形成していることが DSC 等温結晶化実験および偏光顕微鏡観察から明らかにされており、今回の結果はこれらの実験結果と対応していることがわかる。
- 側鎖に光学活性基を持たないアキラルなポリシランにリモネンを混合した状態でラビングしたポリイミド液晶配向膜に展開し、その際リモネンの光学活性に応じて励起される主鎖らせんの巻き方向とスメクチックレイヤーの傾き方向の関係性を調べた結果、一様な主鎖らせんの誘起を証明する結果には至らなかった。

5-8 参考文献

- 1) X. Zhang, T. Uemura, K. Matsumura, N. Sayo, H. Kumobayashi, and H. Takaya “Highly Enantioselective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carboxylic Acids Catalyzed by H_8 -BINAP-Ru(II) Complex”, *Synlett*, **7**, 501 (1994)
- 2) T. Uemura, X. Zhang, K. Matsumura, N. Sayo, H. Kumobayashi, T. Ohta, K. Nozaki and H. Takaya “Highly Efficient Enantioselective Synthesis of Optically Active Carboxylic Acids by $Ru(OCOCH_3)_2[(S)\text{-}H_8\text{-BINAP}]$ ”, *J. Org. Chem.*, **61**, 5510 (1996)
- 3) Y. Yamamoto, T. Kobayashi and K. Matsumura “The Lack of Chiral Specificity in a Termite Queen Pheromone” *Physiological Entomology*, **37**, 192 (2012)
- 4) Y. Yoshida, Y. Sakakura, N. Aso, S. Okada, and Y. Tanabe “Practical and Efficient Methods for Sulfonylation of Alcohols Using $Ts(Ms)Cl / Et_3N$ and Catalytic Me_3NHCl as Combined Base: Promising Alternative to Traditional Pyridine”, *Tetrahedron*, **55**, 2183 (1999)
- 5) M. Fujiki “Helix Magic. Thermo-Driven Chiroptical Switching and Screw-Sense Inversion of Flexible Rod Helical Polysilylenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3336 (2000)
- 6) A.Tai, E. Syouno, K. Tanaka, M. Fujita, T. Sugimura, Y. Higashiura, M. Kakizaki, H. Hara, and T. Naito “Regio- and Stereochemical Study of Sex Pheromone of Pine Sawfly; *Diprion nipponica*”, *Bull. Chem. Soc. Jan.*, **75**, 111 (2002)
- 7) M. Fujiki “Mirror Symmetry Breaking in Helical Polysilanes: Preference between Left and Right of Chemical and Physical Origin”, *Symmetry*, **2**, 1625 (2010)
- 8) K. Mori, T. Tashiro, B.Zhao, D.M.Suckling, and A. M. El-Sayed “Pheromone synthesis. Part 243: Synthesis and biological evaluation of (3*R*,13*R*,1'*S*)-1'- ethyl-2'-methylpropyl 3,13-dimethylpentadecanoate, the major component of the sex pheromone of Paulownia bagworm *Clania variegata*, and its stereoisomers”, *Tetrahedron*, **66**, 2642 (2010)
- 9) I. Danila, F. Riobe, F. Piron, J. Puigmarti-Luis, J. D. Wallis, M. Linares, H. Agren, D. Beljonne, D. B. Amabilino, and N. Avarvari “Hierarchical

Chiral Expression from the Nano- to Meso-scale in Synthetic Supramolecular Helical Fiber of a Non-amphiphilic C_3 -Symmetrical π -Functional Molecule”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8344 (2011)

- 10) Y. Yoshida, Y. Mawatari, T. Sasaki, T. Hiraoki, M. Wagner, K. Müllen, and M. Tabata “Strictly Alternating Sequences When Copolymerizing Racemic and Chiral Acetylene Monomers with an Organo-Rhodium Catalyst”, *Macromolecules*, **50**, 1291 (2017)
- 11) Y. Nakano, F. Ichiyanagi, M. Naito, Y. Yang and M. Fujiki “Chiroptical Generation and Inversion During the Mirror-Symmetry-breaking aggregation of dialkylpolysilanes due to limonene chirality” *Chem. Commun.*, **48**, 6636 (2012)

第 6 章

配向展開した棒状高分子のスメクチックレイヤーを 利用したナノパターニング

6-1 諸言

スメクチック相を形成する棒状粒子に球状粒子を混合すると枯渇作用と呼ばれるエントロピー的な相互作用によって、スメクチック相の層間に球状粒子が選択的に収納され、相が安定化することが理論的に予測されているが、本研究室ではスメクチック相を形成する分子量分布の狭い棒状ポリシランに球状粒子とみなせる低分子化合物を混合することによって、これが層間に選択的に収納されることを明らかにしている¹⁾。本章では、棒状ポリシラン-球状粒子混合系が形成する相分離構造のナノパターニングへの応用を検討した。すなわち、液晶配向膜・高磁場等により 10–100 nm 間隔のストライプ状の相分離構造を基板上に配向展開し、この構造をテンプレートとしたドライエッチングによる基板へのナノパターニング作成を検討した(Figure 6-1)。

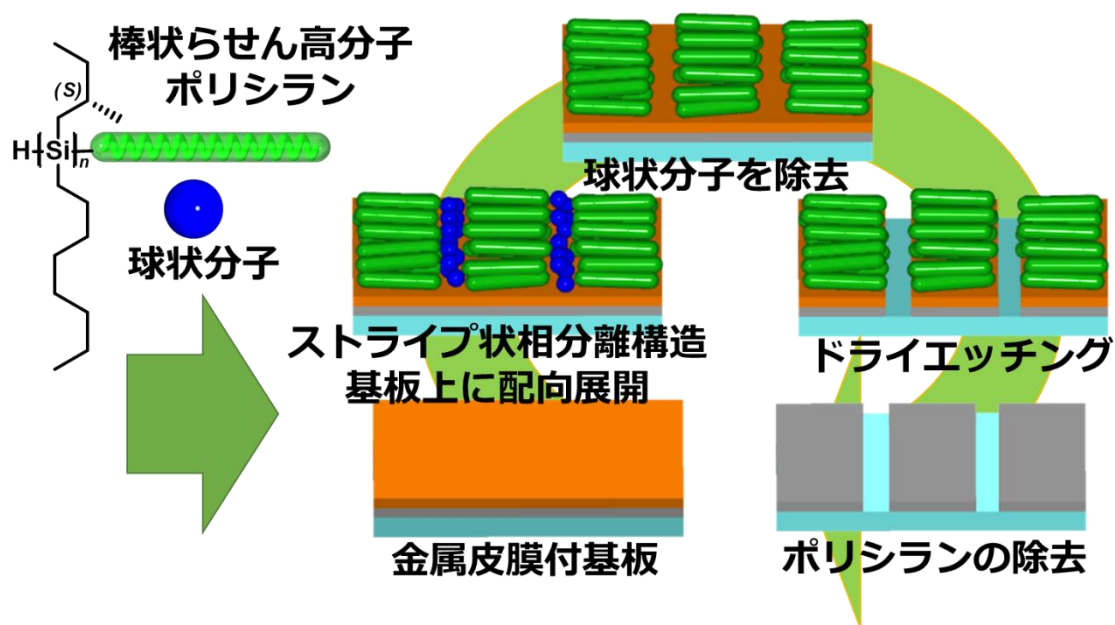


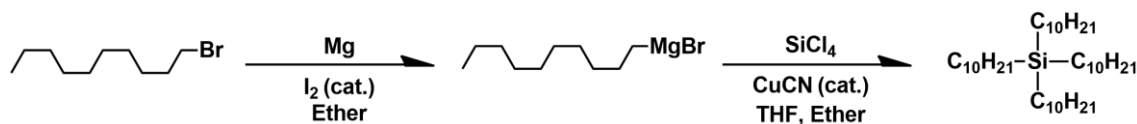
Figure 6-1 Schematic illustration of nano-patterning by use of smectic layer structure of polysilane.

6-2 試料の調整

ドライエッチングによるナノパターニングの作成に当たっては、試料として使用するポリシラン Poly-[n-decyl-(*S*)-2-methylbutylsilane] : P10(*S*)MBS, Poly-[n-hexyl-(*S*)-2-methylbutylsilane]:P6(*S*)MBS, Poly-[n-decyl-isobutylsilane] : P10isoBS, Poly-[n-hexyl-2-methylpropylsilane] : P6isoBS を重合し、分子量分画にて分子量分布の狭いサンプルを回収し使用した。また、混合する球状粒子には、側鎖アルキル炭素数が異なる Tetraalkylsilane を合成し使用した。

6-2-1 Tetradecylsilane の合成

Scheme 6-1 Synthesis of Tetradecylsilane.



スターラーチップを入れた 300 mL の 3 つロナスフラスコに冷却管、三本コック、セプタムラバーを取り付け、マグネシウム (2.74 g, 113.03 mmol, 10 eq) を加えた。真空ポンプで減圧しマグネシウムをゆっくり攪拌しながらヒートガンで加熱してマグネシウムの表面活性と容器の乾燥処理を行った。窒素ガスを導入して置換したのち、Dry Ether をマグネシウムが浸る程度に加えた。固体ヨウ素を数粒加えて攪拌せずにヨウ素の赤褐色が消えてマグネシウムの表面に光沢が出てくるまで加熱還流した。1-Bromodecane (25.19 g, 113.89 mmol, 10 eq) と Dry Diethyl Ether 37 mL の溶液を 1 時間程度かけて攪拌しながら、溶液の温度が室温程度を保つようにゆっくり滴下し、その後オイルバス 50°C で 30 分間攪拌して黒色の溶液を得た。溶液を室温に戻したのちアイスバスに切り替え、Dry THF 70 mL を追加し溶液の濃度を下げた。さらに銅触媒としてシアン化銅 (64.54 mg, 0.72 mmol, 0.05 eq), Tetrachlorosilane (2.0 g, 11.77 mmol) を慎重に滴下し、赤褐色の溶液を 24 時間室温で攪拌した(Scheme 6-1)。再度アイスバスにして 10 分間攪拌しよく冷やしてから弱塩基性に調整した飽和塩化アンモニウム水溶液：アンモニア水の混合液 70 mL を慎重に加えて過剰の Grignard 試薬をクエンチした。溶液が透明になるまで室温で攪拌し、分液ロータに移して上層のエーテル層を分液した。下層の水層は少量の Hexane で数回生成物を分液抽出し、分液した有機層を集めて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で分液し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。ろ過して溶媒をエバポレートし無色透明の液体 15.39 g を得た。この粗生成物を

クロロホルムに 2.06 g 溶解させ、リサイクルサイズ排除クロマトグラフィーによって目的物を分取精製し、無色透明の液体 730 mg を得た。生成物は ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR 測定により目的物が得られていることを確認した(Figure 6-2)。また、同様の合成法によって、アルキル炭素数の異なる Tetrahexylsilane を合成した。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δppm): 0.47 (*br*, 2H \times 4), 0.88 (*t*, 3H \times 4), 1.26 (*br*, 2H \times 64). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δppm): 34.06, 32.07, 29.83, 29.78, 29.52, 29.46, 24.04, 22.82, 14.22, 12.58. ^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , δppm): 2.94.

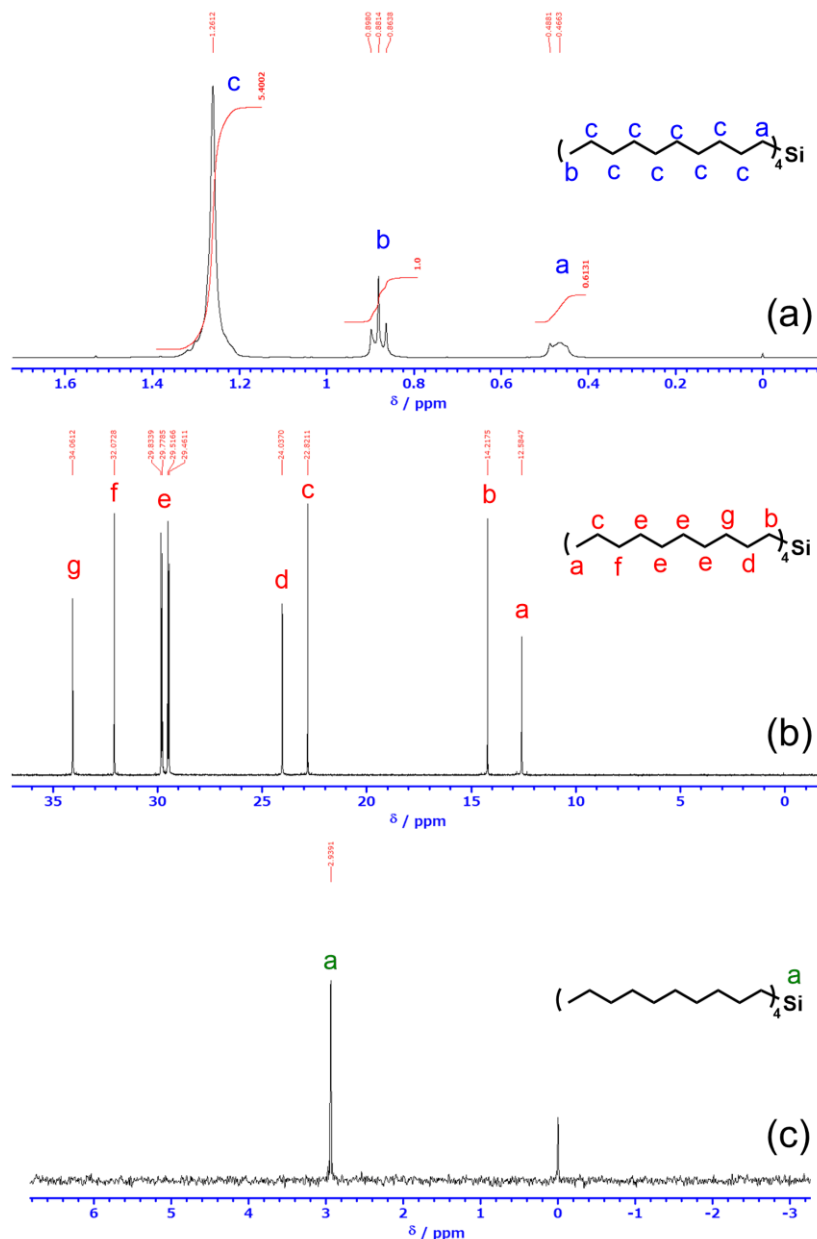


Figure. 6-2 (a) ^1H , (b) ^{13}C and (c) ^{29}Si NMR spectra of Tetradecylsilane.

6-3 実験および結果と考察

6-3-1 溶解性実験

Tetraalkylsilane および Polysilane の各溶媒に対する溶解性を確認し、Tetraalkylsilane を選択的に溶解できる有機溶媒を再調査した(Tsble 6-1)。過去の実験で洗浄溶媒として適した有機溶媒は Anisole、1,4-Dioxane、MEK、Pyridine、1,1,2,2-Tetrachloroethane であったが、追加検証から新たに Acetone が使用でき、側鎖アルキル炭素数が少ない Tetrahexylsilane では EtOH, 2-propanol, 1-butanol も扱えることが確認できた。今回の検討には過去の実験で用いられた MEK を選択した

Table 6-1 Resolvability Experiment of Polysilane and Tetraalkylsilane

Solvent	Polysilane		Spherical molecules (Tetraalkylsilane)	
	P10(S)MBS	P6(S)MBS	(C10) ₄ Si	(C6) ₄ Si
Acetonitrile	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble
Anisole	× Insoluble	× Insoluble	○ Soluble	○ Soluble
Benzene	× Insoluble	× Insoluble	○ Soluble	○ Soluble
<i>p</i> -Chlorotoluene	○ Soluble	× Insoluble	○ Soluble	○ Soluble
Diethyl ether	○ Soluble	○ Soluble	○ Soluble	○ Soluble
DMF	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble
DMSO	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble
1,4-Dioxane	× Insoluble	× Insoluble	○ Soluble	○ Soluble
MEK	× Insoluble	× Insoluble	○ Soluble	○ Soluble
NMP	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble
Pyridine	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble
1,1,2,2-Tetrachloroethane	× Insoluble	× Insoluble	○ Soluble	○ Soluble
Toluene	○ Soluble	○ Soluble	○ Soluble	○ Soluble
Triethylamine	○ Soluble	○ Soluble	○ Soluble	○ Soluble
2-Propanol	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	○ Soluble
MeOH	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble
EtOH	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	○ Soluble
1-Butanol	× Insoluble	× Insoluble	× Insoluble	○ Soluble

6-3-2 ドライエッチングのテスト実験

Polysilane のスメックチックレイヤーをマスクとしてドライエッチングが可能であるかテストとして、シリコンウェハー上にストライプ状の構造を作成することを検討した。ここで検討したナノパターンニングのプロセスとしては 1) シリコンウェハー上に Polysilane-Tetraalkylsilane 混合サンプルを展開しストライプ状の構造を形成。2) Polysilane には貧溶媒で Tetraalkylsilane には良溶媒である MEK で基板を洗浄することにより、層間に偏析した Tetraalkylsilane を選択的に除去し下地を露出させる。3) 表面に残ったストライプ状の構造をマスクとし、層間のみをエッチングする。4) Polysilane の良溶媒である CHCl₃

で洗浄除去し、マスクを除去し構造が転写されているか確認するものである (Figure 6-3)。検討に用いた Polysilane および Tetraalkylsilane の組み合わせについては、Polysilane の直径と同程度の大きさである Tetraalkylsilane が最も選択的に層間に収納されるという実験結果に従い、側鎖アルキル炭素数が 10 の Polysilane には Tetradecylsilane を、6 の Polysilane には Tetrahexylsilane を用いた⁴⁾。

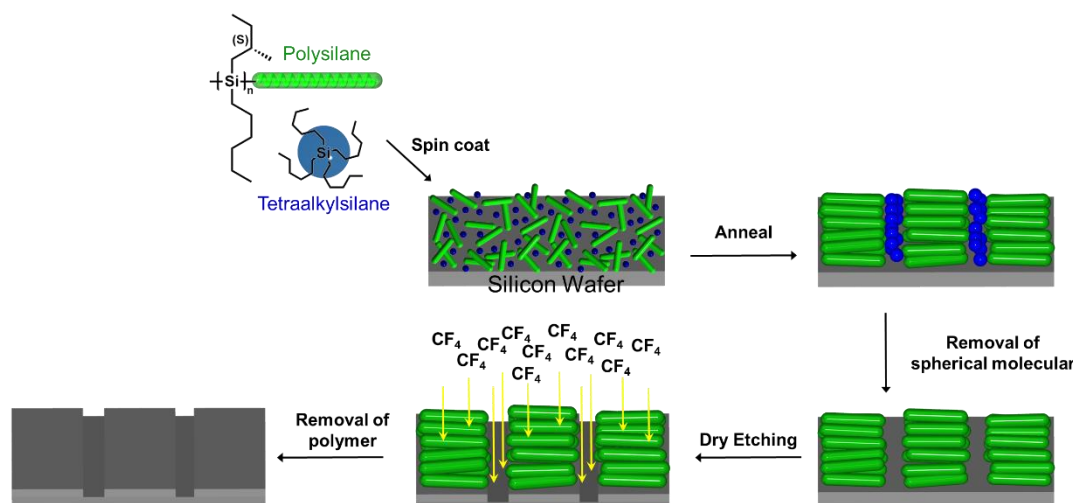


Figure 6-3 Schematic illustration of nano-patterning process

6-3-2-1 プロセス 1：ストライプ構造の作成

10 mm×10 mm にカットしたシリコンウェハーを、1) アルカリ洗浄液（古内化学製）で 20 分間の超音波洗浄、2) 純水で超音波洗浄 5 分を 3 セット、3) 2-Propanol で 20 分間の超音波洗浄の洗浄プロセスを行い、オーブンを 100℃に設定して基板を加熱乾燥した。次に基板上に展開するサンプルとして、P10(S)MBS ($M_w = 241,000$, $M_w/M_n = 1.56$) に Tetradecylsilane 20 wt%混合したクロロホルム溶液と P6(S)MBS ($M_w = 94,700$, $M_w/M_n = 1.20$) に Tetrahexylsilane 30 wt%混合したクロロホルム溶液を 1.5 mg/mL の濃度になるように作成した。この溶液を洗浄したシリコンウェハー上に Step1: 400 rpm, 10 秒、Step2: 1000 rpm, 60 秒の 2 ステップでスピコートし、アニール処理にてスメクチック相を表面上に形成させた。ここで、P10(S)MBS – Tetradecylsilane 混合系は 100℃で 5 時間の熱アニール処理を行い 0.5℃/min でゆっくり徐冷を行った。P6(S)MBS – Tetrahexylsilane 混合系については、熱アニール法では構造を形成しないため、シャーレ内でクロロホルムの飽和蒸気に晒し、一晩かけて非常にゆっくり揮発させる溶媒アニールを行った。その後

AFM 観察により表面上のスメクチック相を観察した結果を Figure 6-4 に示す。AFM 像および FFT 像から、どちらも単体のスメクチック相と比較して層間隔が増大している様子が観察され、層間に Tetraalkylsilane が選択的に収納された構造を形成していることが確認できる。

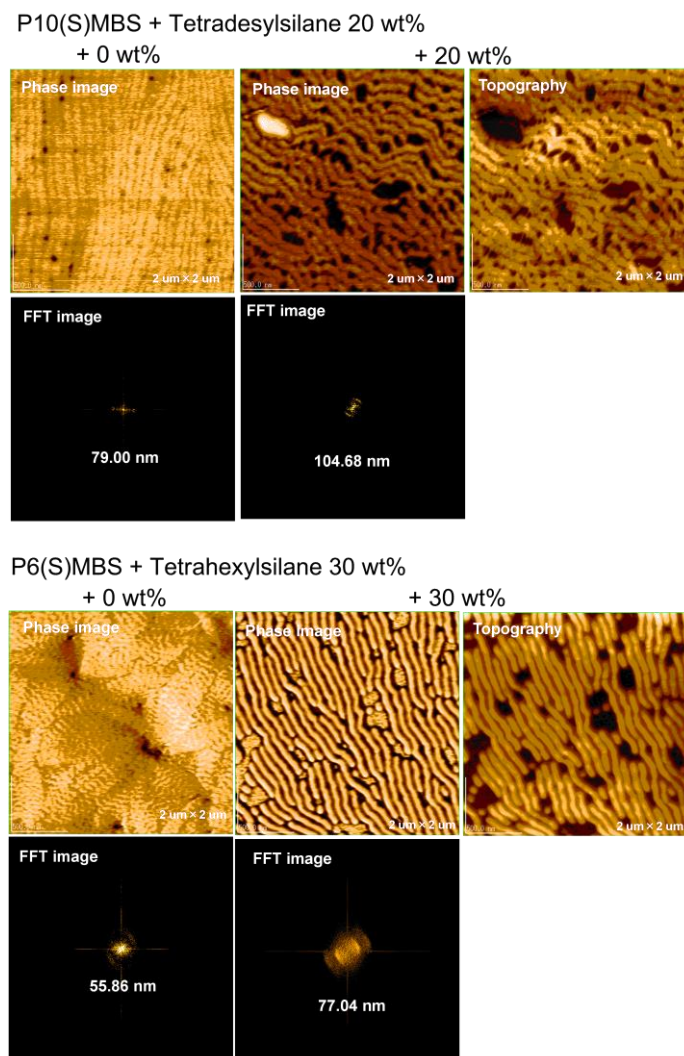


Figure. 6-4 AFM images and corresponding Fourier transforms observed on the film of binary mixtures of P10(S)MBS/Tetradecylsilane at the mixing ratios of 0 and 20 wt% and P6(S)MBS/Tetrahexylsilane at the mixing ratio of 0 and 30wt% spin-coated on the Silicon wafer substrates.

6-3-2-2 プロセス 2 : Tetaalkylsilane の選択的除去

100 mL の MEK とマグネックスターラーを入れたビーカーの底に基板を沈めて、おだやかに攪拌しながら 3 分間 MEK に浸漬させた。基板を取り出し、基板を立てかけた状態で表面を MEK で洗い流して不揮発性の Teraalkylsilane を

表面上に残さないように十分に洗浄して減圧乾燥した。その後の表面構造を AFM 観察にて確認した (Figure 6-5)。これらの結果を MEK 洗浄前後で比較すると、Tetraalkylsilane 混合によって広がっていた層間隔が変化していないことが確認できる。また、表面形状像 (Topography) から高さプロファイルを評価すると洗浄により層間の深さが 2 倍以上深くなっていることを確認でき、対応する位相像 (Phase) では層間および相分離したドメインの色が黒から白へと明るくなっており、これは層間に収納または層外に分離した Tetraalkylsilane が除去されることによって弾性率が低いシリコンウェハーの表面が表れていることを示している。このことから MEK 洗浄によって選択的に層間の球状粒子を除去することができており、層間が下地の基板にほぼ到達していることが確認できる。

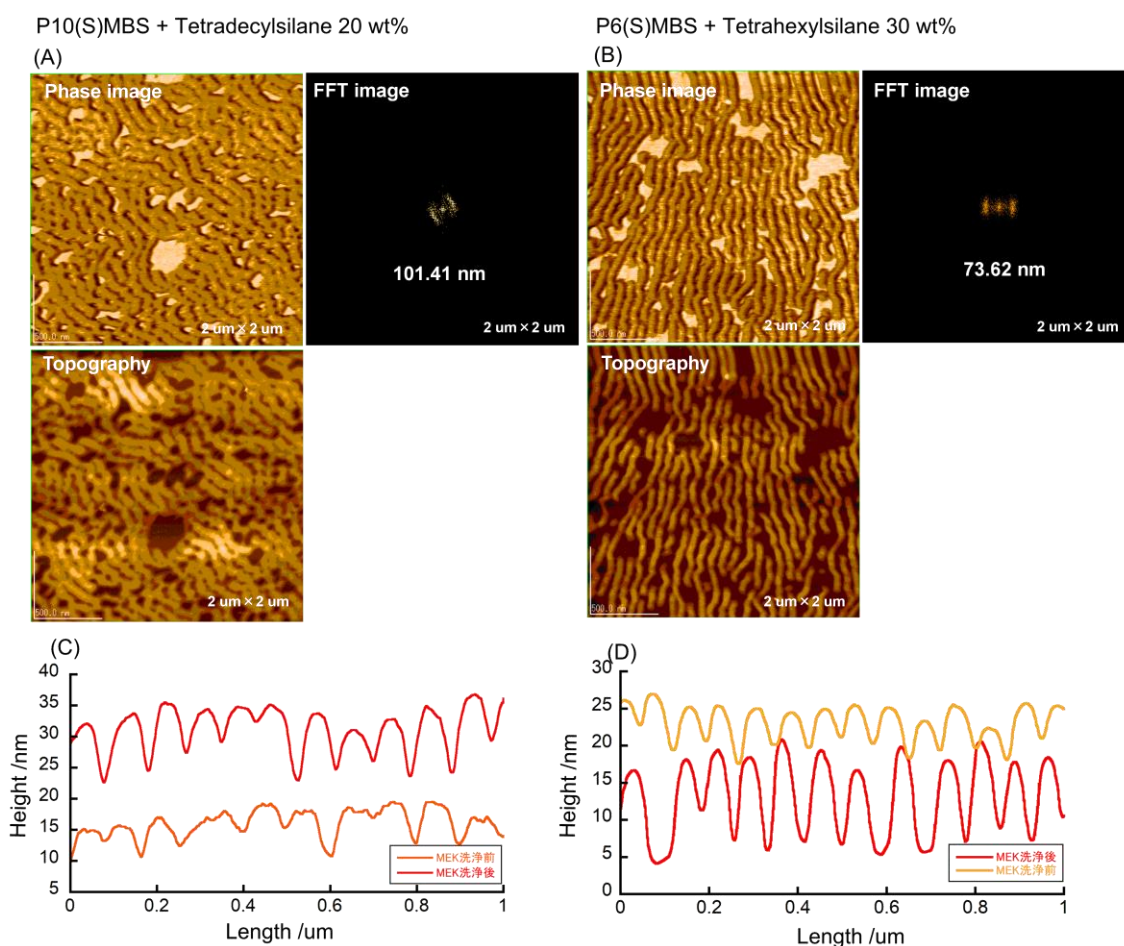


Figure 6-5 AFM images, corresponding Fourier transforms, and cross-sectional profiles observed on the film of binary mixtures of (A, C) P10(S)MBS/Tetradecylsilane and (B, D) P6(S)MBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the silicon wafer surface followed by a removal of tetraalkylsilane.

6-3-2-3 プロセス 3：ドライエッチング

エッチング処理については、北海道大学電子科学研究所 松尾保孝教授らに共同研究として協力していただいた。エッチング設定は以下の通りである。

装置：反応性イオンエッチング装置：RIE-10NRV SAMCO 製

エッチングガス： CF_4

ガス流量：40 sccm

エッチング時間：26.0 sec

RF 出力：50 W

圧力：5.0 (初期) \rightarrow 2.0 Pa

エッチング処理後、AFM 観察にて表面構造を確認した (Figure 6-6)。エッチング処理によって膜厚が薄くなっているが、ストライプ状の構造が残っている様子が確認できる。また、位相像に注目すると、エッチング前では、露出した Si ウェハとポリマーの表面の硬さの違いが異なったコントラストのドメインとして観察されているが、エッチング後ではコントラストの差が無くなっていることがわかる。このことから、表面上の Polysilane がアッシングされほぼなくなっていることが考えられる。

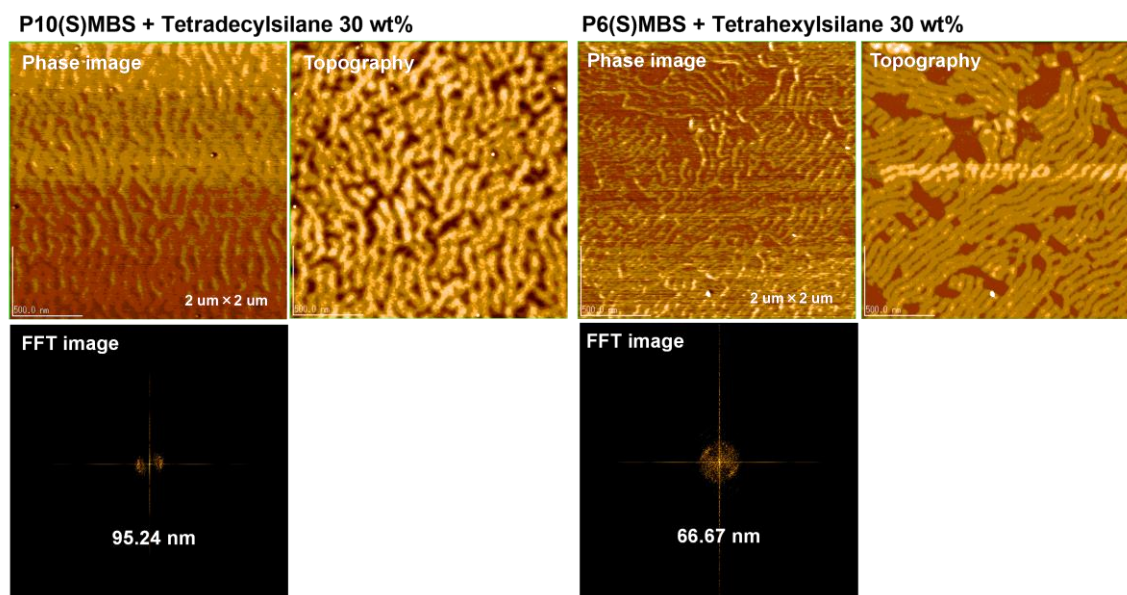


Figure. 6-6 AFM images, corresponding and Fourier transforms observed on the film of binary mixtures of P10(S)MBS/Tetradecylsilane and P6(S)MBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the Silicon wafer surface followed by a dry-etching.

6-3-2-4 プロセス 4 : Polysilane の除去

100 mL のクロロホルムとマグネックスターラーを入れたビーカーの底に基板を沈めて、ゆっくり攪拌しながら 3 分間浸漬させ、表面にマスクした Polysilane を溶解除去した。基板を取り出し、基板を立てかけた状態で表面をクロロホルムで洗い流し、Polysilane を表面上に残さないように十分に洗い流したのち減圧乾燥した。その後、AFM 観察により表面構造を確認した (Figure 6-7A, 8A)。クロロホルム洗浄後でもストライプ状の構造が残っている様子が確認できるが、Polysilane が除去できていない可能性を考慮して追加洗浄を行った。この基板を一晩クロロホルムに浸漬させ、最後にクロロホルムで超音波洗浄を 30 秒間行い減圧乾燥後再度 AFM 観察した (Figure 6-7B, 8B)。その結果、構造はクロロホルム洗浄前後で全く変化がなく保持されていることがわかる。さらに SEM 観察にて表面構造を確認したところ、AFM 像で見られたストライプ状の構造を同様に観察ことができた。本来 Polysilane のスメクチックレイヤーを SEM にて観察すると、電子線の影響で分解および相転移により構造が壊れてしまうことが確認されているが、少なくとも電子線の影響で崩壊する様子が見られなかった。このことからこのストライプ状の構造は Polysilane ではなく、ドライエッチングによって Si ウェハーに転写された構造によるものであると考えられる。

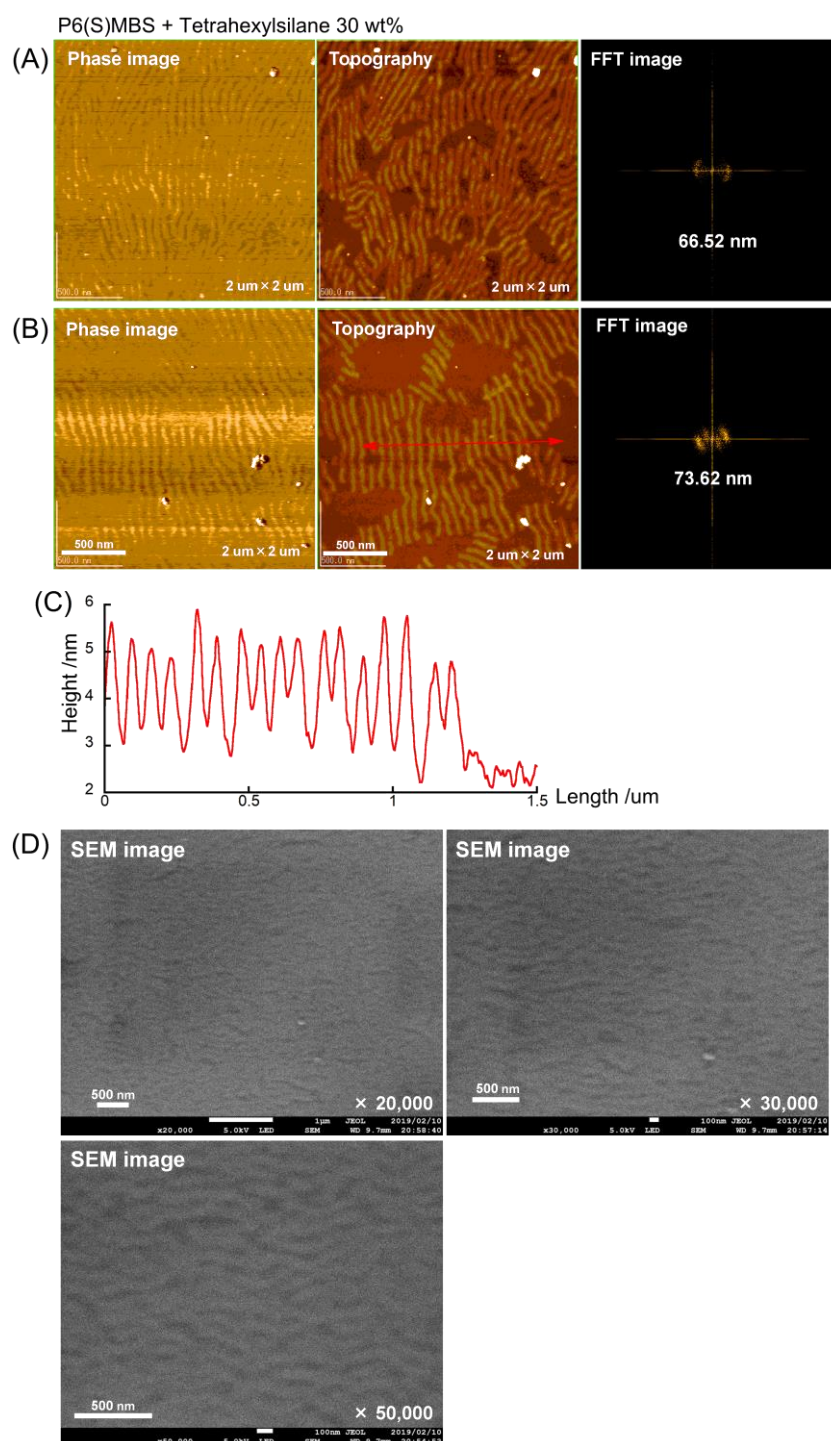


Figure. 6-7 (A,B) AFM images, corresponding Fourier transforms images, (C) cross-sectional profiles and (D) SEM images observed on the film of binary mixtures of P6(S)MBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the silicon wafer surface followed by a dry-etching and a removal of polysilane.

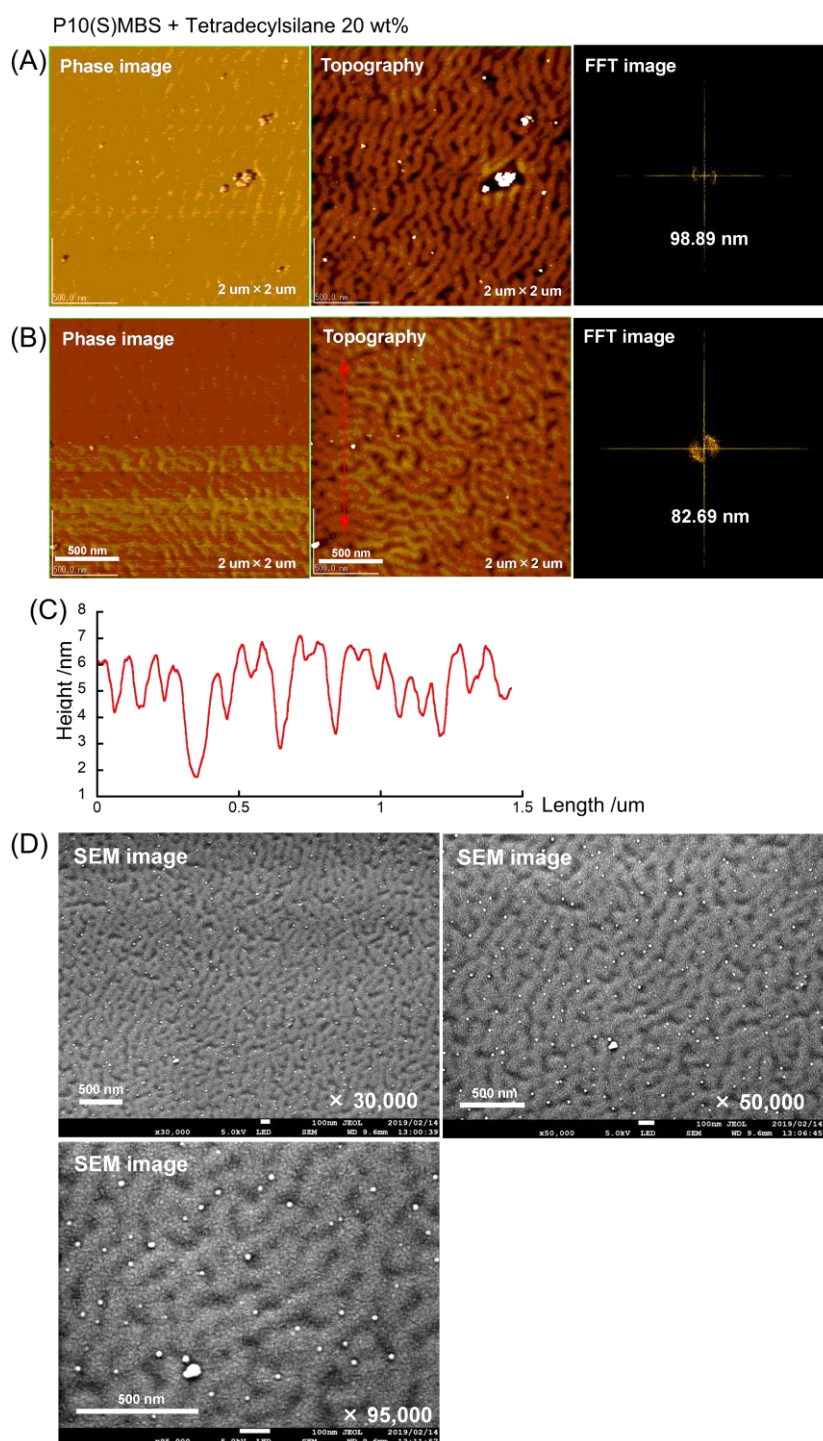


Figure. 6-8 (A,B) AFM images, corresponding Fourier transforms, (C) cross-sectional profiles, and (D) SEM images observed on the film of binary mixtures of P10(S)MBS/Tetradecylsilane spin-coated on the Silicon wafer surface followed by a dry-etching and a removal of polysilane.

6-4 配向処理の検討

ドライエッチングによりストライプ状の構造を転写できることを確認できたため、今度は Polysilane のスメクチックレイヤーを配向させ、転写するストライプ状の構造の方向を制御することを検討した。配向処理の方法として、①ラビングしたポリイミド液晶配向膜で配向させる。②NMR 測定に用いられる超電導マグネットの高磁場を利用して磁場配向させる二通りの方法を検討した。使用する Polysilane は磁場配向処理が可能である光学不活性なポリシランで統一して実験を行った²⁾。

6-4-1 ポリイミド液晶配向膜による配向処理

洗浄した 10 mm×10 mm のガラス基板またはシリコンウェハー上にポリイミドワニス（日産化学製, RN-1199A）を STEP1 で 400rpm/30 秒、STEP2 で 5000rpm/90 秒でスピコートし、80℃で 20 分仮焼き、210℃で 40 分焼成してポリイミド膜を作成した。ラビング時には、トルク 70~80 程度の低トルクで一方方向に 3 回ラビングしたものを用いた。P6isoBS ($M_w = 67,900$, $M_w/M_n = 1.55$) に Tetrahexylsilane 30 wt%混合したクロロホルム溶液を 1.5 mg/mL の濃度になるように作成した。この溶液を洗浄したシリコンウェハー上に Step1 : 400 rpm/10 秒、Step2 : 1000 rpm/60 秒の 2 ステップでスピコートし、シャーレ内でクロロホルムの飽和蒸気に晒し、一晩かけて非常にゆっくり揮発させる溶媒アニールにて行った。その後 AFM 観察にて表面上のスメクチック相を観察した結果を Figure 6-9 に示す。Tetraalkylsilane 混合系であってもスメクチックレイヤーの層法線がラビング方向に全面にわたって配向していることがわかる。この基板も MEK にて洗浄処理を行うとスメクチック相の層間が深くなることから、球状粒子の選択除去をできていることが確認できる。また、シリコンウェハー上にポリイミド液晶配向膜をつけて実験を行ったが、今後は均一な配向処理ができなかった。これはラビング処理の段トルクが強すぎたためにポリイミド膜が剥がれている可能性があるためトルクを下げてもラビングする必要があると思われる(Figure 6-10)。

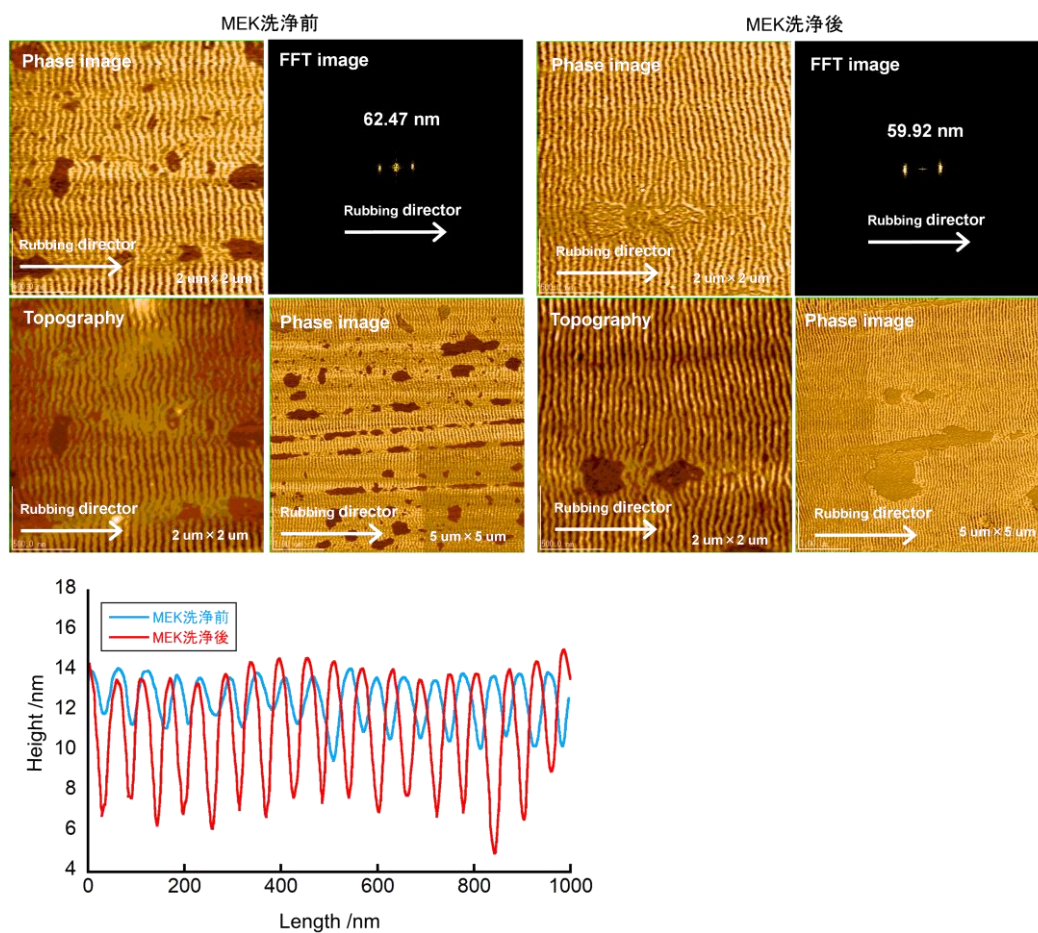


Figure 6-9 AFM images, corresponding Fourier transforms, and cross-sectional profiles of binary mixtures of P6isoBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the glass substrates with rubbed polyimide surface observed before and after a removal the tetrahexylsilane.

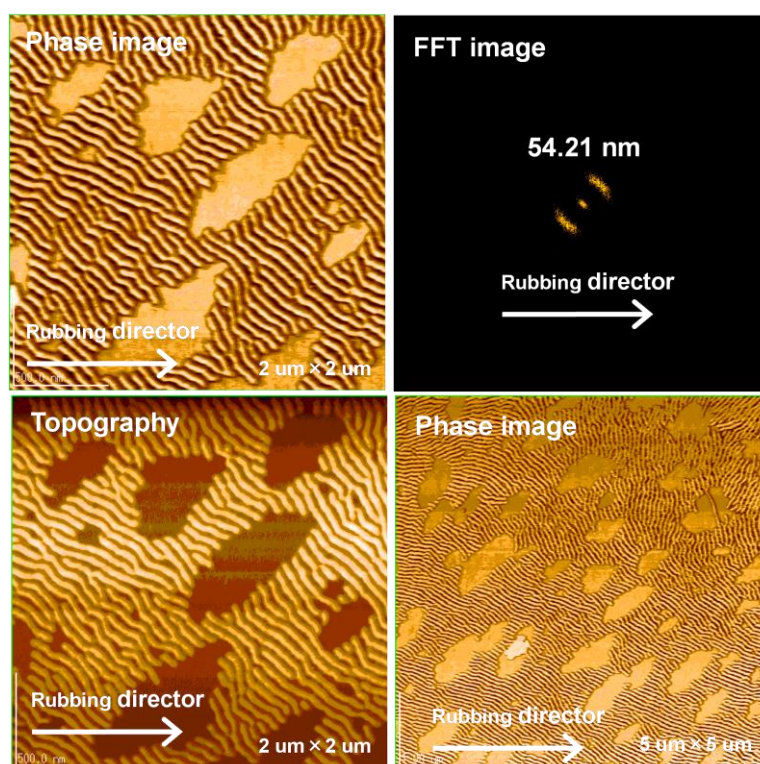


Figure 6-10 AFM images and corresponding Fourier transforms of binary mixtures of P6isoBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the silicon wafer with rubbed polyimide observed before and after removed the tetrahexylsilane.

6-4-2 高磁場下での溶媒アニールによる配向処理

P10isoBS ($M_w = 67,300$, $M_w/M_n = 1.09$) に Tetradecylsilane 20 wt%混合したクロロホルム溶液を 1.5 mg/mL の濃度になるように作成した。この溶液を洗浄した 8×8 mm のシリコンウェハー上に Step1 : 400 rpm/10 秒、Step2 : 1000 rpm/60 秒の 2 ステップでスピコートした。NMR 測定用サンプルチューブ ($\phi = 10$ mm) の底から 2.5 cm のところで基板を立ておき、少量のクロロホルムをチューブ内に加えて JEOL 製 JNM-ECP400 超電導核磁気共鳴装置の超電導マグネット (9 T 程度) のプローブ内に無回転状態でセットした。この状態でプローブ内温度を 25℃で固定し、一晩かけてゆっくりクロロホルムを気化させて磁場配向を行った。その後 AFM 観察によって表面上のスメクチック相を観察した結果を Figure 6-11 に示す。スメクチックレイヤーの層法線が磁場方向に沿って配向していることが確認できる。しかし、溶媒アニールの影響によって作成した薄膜が基板上ではじいてしまう傾向が見られたため、大面積にわたって配向

処理を行う場合は、表面状態を改善する必要があると考えられる。そこで、シランカップリング剤による表面処理により、改善できないか検討した。

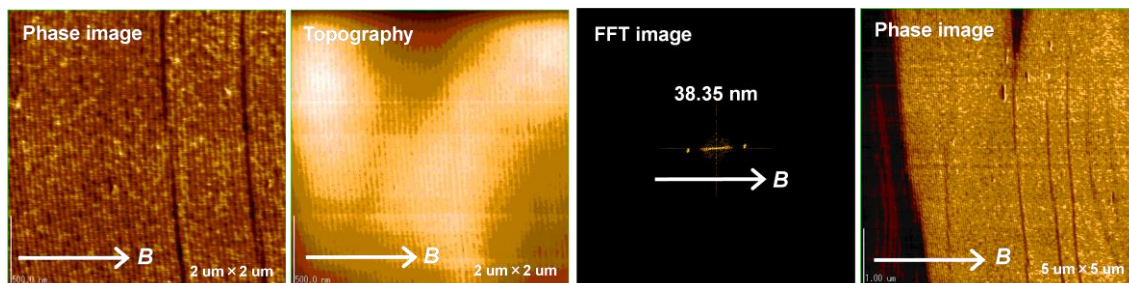


Figure 6-11 AFM images and corresponding Fourier transforms observed for the binary mixtures of P6isoBS/Tetrahexylsilane magnetically aligned on the silicon wafer surface.

6-4-3 シランカップリング剤による表面処理

使用するシランカップリング剤には、溶媒アニールに使用するクロロホルムとの SP 値が近いアミノシラン：3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxy silane を選択した³⁾。洗浄した 8 mm×8 mm のシリコンウェハの 1 時間オゾン洗浄処理を行った。EtOH/Water = 95/5(v/v)の混合溶媒 4.9 mL に 2.0 vol% になるようにアミノシラン 0.1 mL を加えて 5 分間攪拌した。スターラーチップを取り出し、基板を 5 分間漬け込んだ。基板を取り出して 110℃で焼成して使用した。この基板上に P10isoBS ($M_w = 67,300$, $M_w/M_n = 1.09$)に Tetradecylsilane 20 wt%混合したクロロホルム溶液を 1.5 mg/mL の濃度になるように作成した溶液を、洗浄したシリコンウェハ上に Step1：400 rpm/10 秒、Step2：1000 rpm/60 秒の 2 ステップでスピコートした。その後同様に磁場配向処理を行った。AFM 観察にて表面上のスメクチック相を観察した (Figure 6-12)。シランカップリング処理を行った基板上でも、磁場方向に配向したスメクチックレイヤーを観察することができる。また、ポリマーがはじいてしまう様子についてはある程度の改善が見られたが、非常に厚いアミノシラン膜で行っているため。ドライエッチングを行う際は、エッチングを行いやすい単分子膜で行う必要があると考えている。

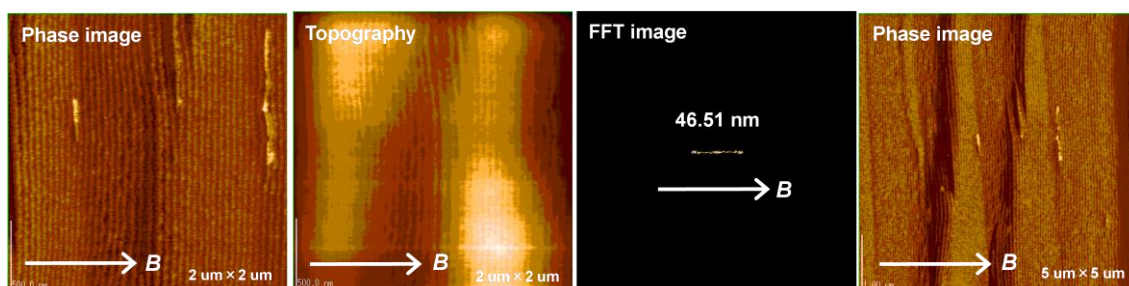


Figure 6-12 AFM images and corresponding Fourier transforms observed for the binary mixtures of P6isoBS/Tetrahexylsilane magnetically aligned on the silicon wafer coated with aminosilane coupling agent.

6-5 追加検討

6-5-1 はじき対策

ドライエッチングを行うにあたって、作成した条件によっては Polysilane 膜が基板表面からはじかれる様子が確認されたため、大面積でかつ欠陥なくエッチングするのに問題になる。そこではじきが起こりうる条件および改善方法を検討し、均一な Polysilane 膜を作成できる条件を検討した。

6-5-1-1, セミコクリーンの有無

10×10 mm にカットしたシリコンウェハーおよびガラス基板を 1) アルカリ洗浄液（古内化学製）で 20 分間の超音波洗浄を一方のみ。2) 純水で超音波洗浄 5 分を 3 セット。3) 2-Propanol で 20 分間の超音波洗浄の洗浄プロセスを行い、オーブンを 100℃に設定して基板を加熱乾燥した。次に基板上に展開するサンプルとして、P6(S)MBS ($M_w = 94,700$, $M_w/M_n = 1.20$) に Tetrahexylsilane 30 wt%混合したクロロホルム溶液を 1.5 mg/mL の濃度になるように作成した。この溶液を、洗浄したシリコンウェハー上に Step1 : 400 rpm/10 秒、Step2 : 1000 rpm/60 秒の 2 ステップでスピコートしたのち、シャーレ内でクロロホルムの飽和蒸気に晒し、一晩かけて非常にゆっくり揮発させる溶媒アニールを行った。その後、AFM 観察によって表面上のスメクチック相を観察した結果を Figure 6-13 に示す。セミコクリーンなしでは CCD カメラ上で確認できるほどのはじきが見られたが、使用することで改善する傾向が見られた。また、これらの基板も MEK 洗浄を行ったところ、セミコクリーン洗浄が無い基板では膜が縮んでいる様子が見られており、これは Polysilane が表面上からはじかれているため Tetraalkylsilane が除去されて縮んでしまったものと思われる (Figure 6-14)。

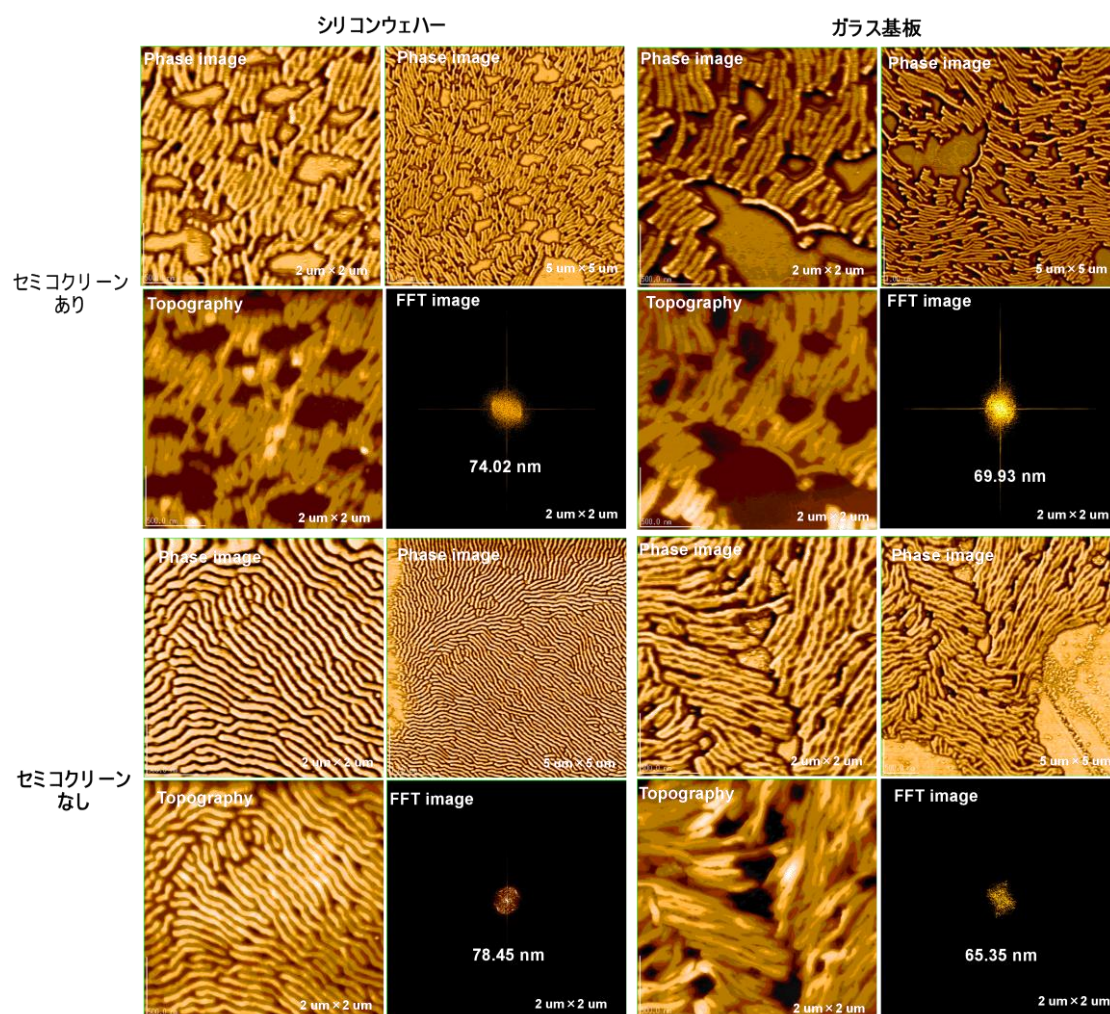


Figure 6-13 AFM images and corresponding Fourier transforms observed on the films of binary mixtures of P6(S)MBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the silicon wafers and glass substrates.

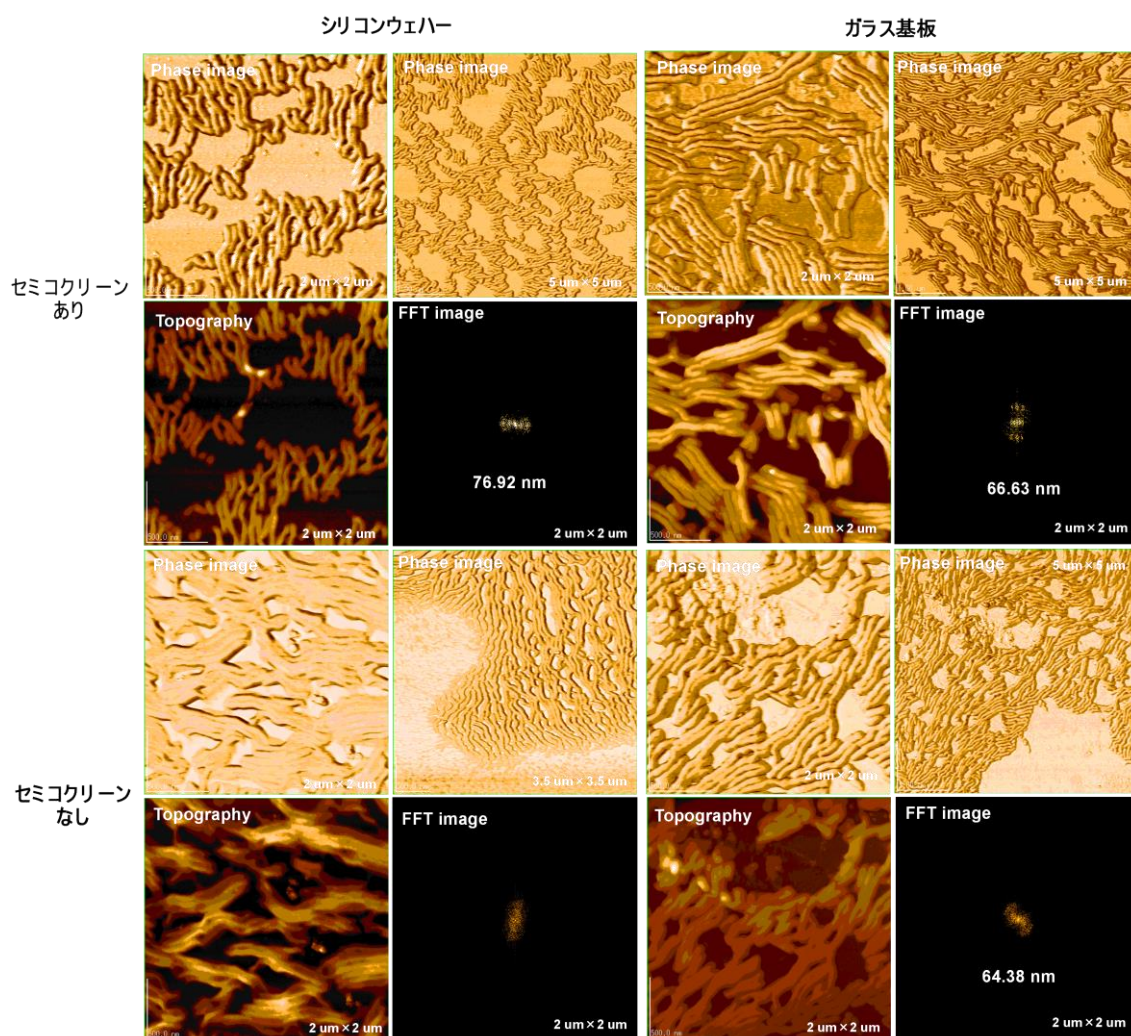


Figure 6-14 AFM images and corresponding Fourier transforms observed on the films of binary mixtures of P6(S)MBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the silicon wafers and glass substrates followed by a removal of the tetrahexylsilane.

6-5-1-2, 表面洗浄処理の有無

基板表面の UV オゾン洗浄、O₂ プラズマエッチング処理、ラビングしたポリイミド膜の付与など、表面処理の方法で Polysilane 膜のはじき具合に違いが表れるか確認した。基板は、10×10 mm にカットしたガラス基板を、1) アルカリ洗浄液（古内化学製）で 20 分間の超音波洗浄、2) 純水で超音波洗浄 5 分を 3 セット、3) 2-Propanol で 20 分間の超音波洗浄の洗浄プロセスを行い、オーブン中で 100℃ で加熱乾燥しそれぞれ表面処理をしたものを使用した。

ここでは、1) UV オゾン処理洗浄器で 10 分処理を行ったもの、2) O₂ プ

ラズマエッチング処理 (SAMCO 製 RIE-10NR) を 5 分処理したもの、3) ポリイミドワニス (日産化学製, RN-1199A) を STEP1 で 400rpm/30 秒、STEP2 で 5000rpm/90 秒でスピコートし、80℃で 20 分仮焼き、210℃で 40 分焼成して製膜したのち、70~80 程度の低トルクで一方向に 3 回ラビングしたものの 3 種類の基板を作成した。次に基板上に展開するサンプルとして、P10(S)MBS ($M_w = 241,000$, $M_w/M_n = 1.56$) に Tetradecylsilane 20 wt%混合したサンプルのクロロホルム溶液を 1.5 mg/mL の濃度になるように作製し、この溶液を洗浄処理したシリコンウェハー上に Step1 : 400 rpm/10 秒、Step2 : 1000 rpm/60 秒の 2 ステップでスピコートした。その後 100℃で 5 時間の熱アニール処理を行い 0.5℃/min でゆっくり徐冷を行ったのち AFM 観察にて表面上のスメクチック相を観察した(Figure 6-15)。これらの基板についてはじき具合を比較すると UV オゾン処理、O₂ プラズマエッチング処理は従来と差は無いが、ポリイミド基板上では AFM 観察スケールでののはじきが見られずほぼ均一な膜ができていることがわかる。

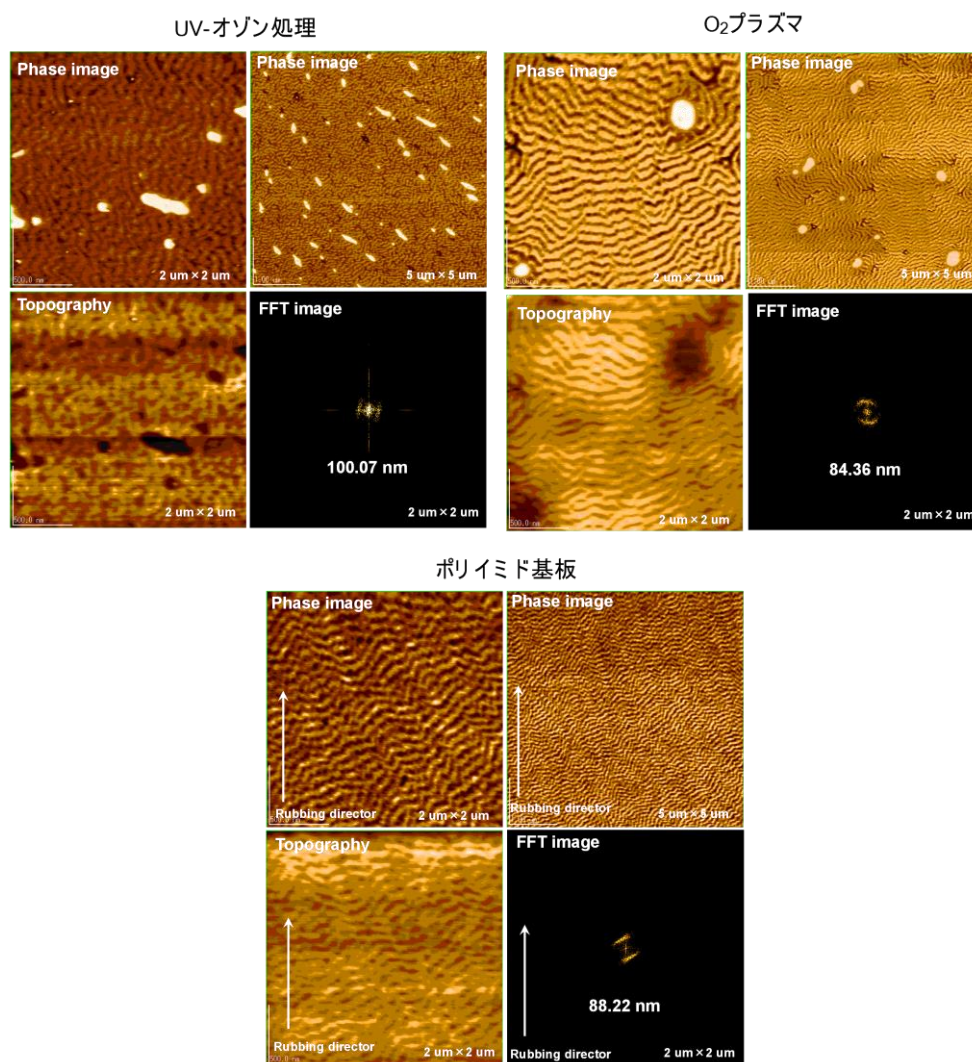


Figure 6-15 AFM images and corresponding Fourier transforms observed on the films of binary mixtures of P10(S)MBS/Tetradecylsilane spin-coated on the glass substrates washed with UV-Ozone and O₂ plasma, and coated with polyimide.

6-5-1-3 シランカップリング剤による表面処理

ポリシランのはじき対策としてシランカップリング剤による表面処理を行うことで改善させることを検討した。使用するシランカップリング剤には、溶媒アニールに使用するクロロホルムとの SP 値が近いアミノシラン：3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilane と長鎖アルキル基を持つアルキルシラン：n-Octadecyltrimethoxysilane を選択した³⁾。

10×10 mm にカットしたガラス基板とシリコンウェハーを、1) アルカリ洗

浄液（古内化学製）で 20 分間の超音波洗浄、2）純水で超音波洗浄 5 分を 3 セット、3）2-Propanol で 20 分間の超音波洗浄の洗浄プロセスを行い、オーブンを 100℃に設定して基板を加熱乾燥後に 1 時間オゾン洗浄処理を行った。次に基板を浸漬させるための溶液を作成した。アミノシラン溶液では EtOH/Water = 95/5(v/v)の混合溶媒 4.9 mL に 2.0 vol% になるようにアミノシラン 0.1 mL を加えて 5 分間攪拌した。アルキルシランでは EtOH/Water = 95/5(v/v)の混合溶媒/酢酸/アルキルシラン=97/1/2(v/v/v)になるように加えて 5 分間攪拌した。スターラーチップを取り出し、洗浄処理した基板を 5 分間浸漬した。基板を取り出して一方は減圧乾燥を 1 時間、もう一方は 110℃で 30 分焼成した。この基板の上に P6isoBS ($M_w = 67,900$, $M_w / M_n = 1.55$) に Tetrhexylsilane を 30 wt%混合したクロロホルム溶液を 1.5 mg/mL の濃度になるように作成した溶液を、洗浄したシリコンウェハー上に Step1 : 400 rpm/10 秒、Step2 : 1000 rpm/60 秒の 2 ステップでスピコートした。その後、シャーレ内でクロロホルムの飽和蒸気に晒し、一晩かけて非常にゆっくり揮発させる溶媒アニールを行ったのち AFM 観察を行った (Figure 6-16, 17)。アルキルシラン処理では溶媒アニールで大部分がはじいている様子が確認され、AFM ではスメクチックレイヤーを確認することができなかった。アミノシラン処理では表面処理条件、基板の種類に関わらずポリマーがはじく様子が見られず、AFM では広範囲にわたってスメクチックレイヤーを確認することができた。

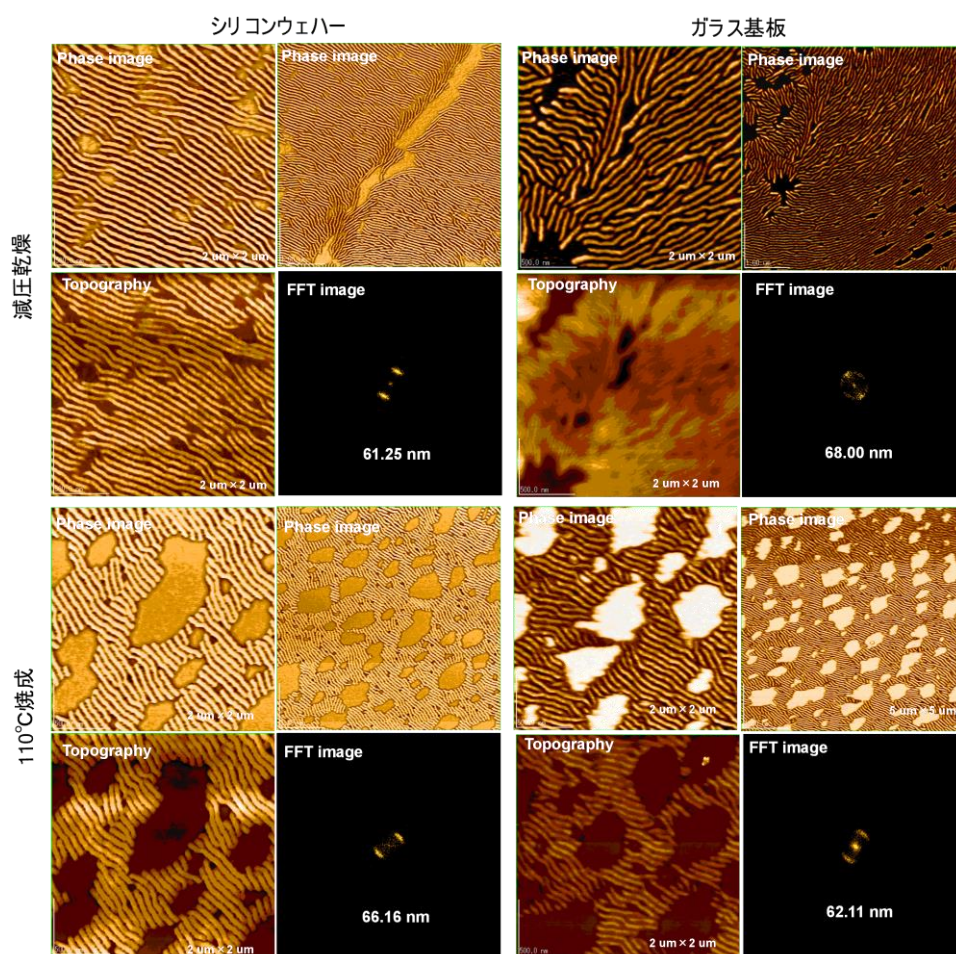


Figure 6-16 AFM images and corresponding Fourier transforms observed on the films of binary mixtures of P6isoBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the silicon wafers coated with aminosilane coupling agent.

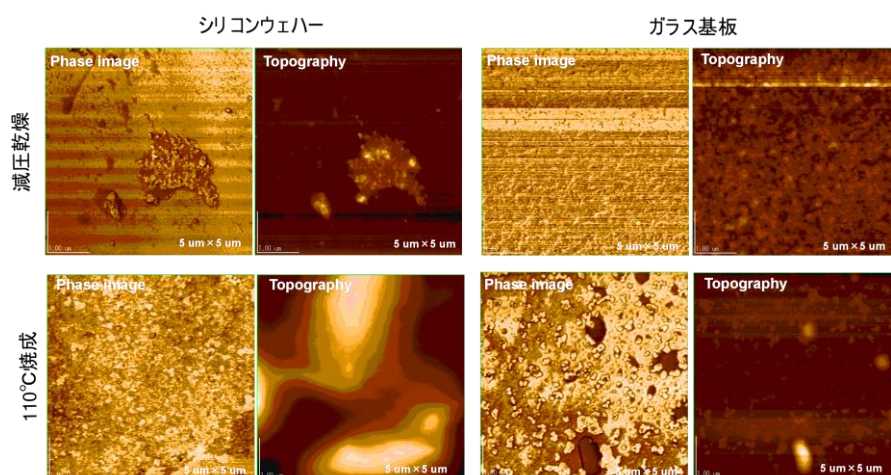


Figure 6-17 AFM images and corresponding Fourier transforms observed on the films of binary mixtures of P6isoBS/Tetrahexylsilane spin-coated on the silicon wafers coated with C18-silane coupling agent.

6-5-1-4 はじき対策の結果まとめと考察

これらのはじき対策の結果を集計し最適条件を確認した (Figure6-18)。この結果の考察として、①熱アニール処理ではほとんどはじくことなく均一な薄膜を作成することができる、②溶媒アニール処理で作製すると基板の表面処理の違いで膜のはじかれる場合がある、③ガラス基板で溶媒アニール処理をして作製すると基本的に膜のはじかれてしまうが、アミノシランによるシランカップリング剤処理することにより改善できることが分かった。したがって大面積にドライエッチングを行う為には、均一な膜厚の Polysilane 膜が得られる熱アニール法で構造が作成でき、かつラビングしたポリイミド配向膜上で配向制御ができる側鎖アルキル炭素数が長い Polysilane (検討したサンプル中では C10) を用いるのが最適であると結論した。

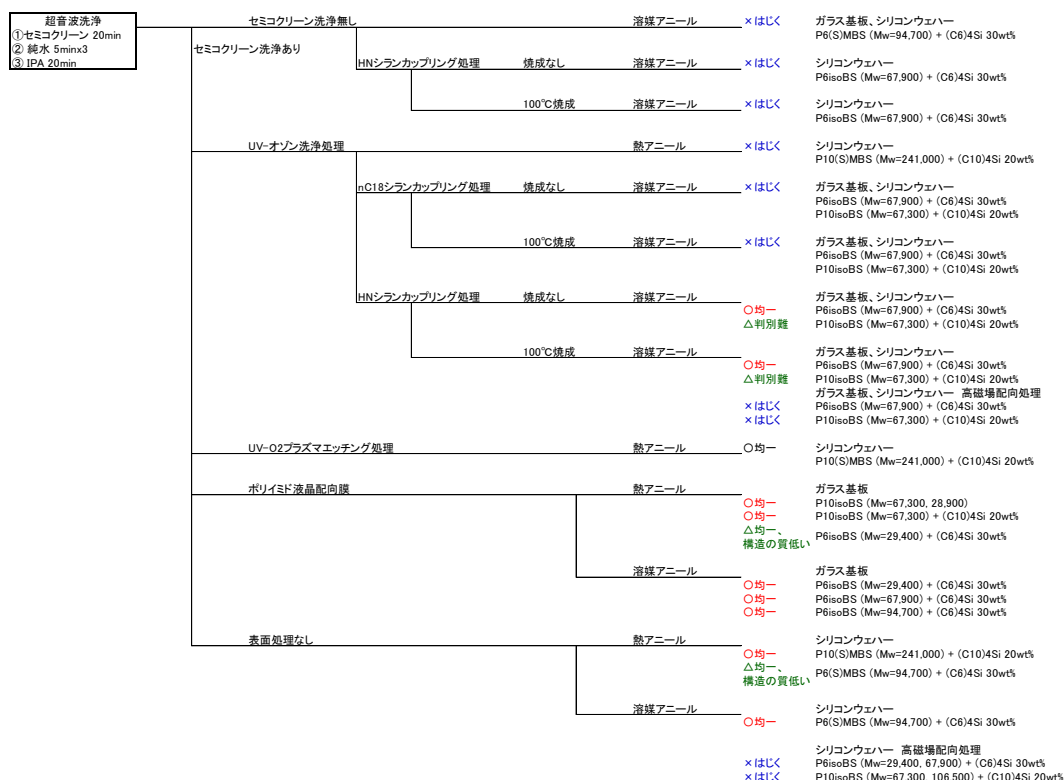


Figure 6-18 Tree diagram of casting condition of the polysilane film.

6-5-2 球状粒子除去方法の検討

これまでの層間に選択的に収納された球状粒子を MEK 洗浄にて除去する方法で行ってきたが、ポリシランとの組み合わせによっては一部溶解する様子が確認されたため、これらの改善策として、①蒸気圧が低い Tetraalkylsilane に変更し減圧乾燥にて球状粒子を選択除去する方法、②MEK 以外の溶媒を用いて洗浄除去する方法を検討した。

6-5-2-1 減圧乾燥処理による球状粒子の選択除去

減圧乾燥にて球状粒子を除去するためここではアルキル炭素数が少ない C6: Tetrahexylsilane, C5: Tetrapentylsilane, C4: Tetrabutylsilane 混合系を検討した。

10×10 mm にカットしたシリコンウェハーを 1) アルカリ洗浄液（古内化学製）で 20 分間の超音波洗浄、2) 純水で超音波洗浄 5 分を 3 セット、3) 2-Propanol で 20 分間の超音波洗浄の洗浄プロセスを行い、オーブンを 100℃に設定して基板を加熱乾燥した。次に基板上に展開するサンプルとして、P6(S)MBS ($M_w = 94,700$, $M_w / M_n = 1.20$) に Tetrahexylsilane, Tetrapentylsilane, Tetrabutylsilane を 30 wt%混合したクロロホルム溶液を

1.5 mg/mL の濃度になるようにそれぞれ作成し、この溶液を洗浄したシリコンウェハー上に Step1 : 400 rpm/10 秒、Step2 : 1000 rpm/60 秒の 2 ステップでスピコートした。その後シャーレ内でクロロホルムの飽和蒸気に晒し、一晩かけて非常にゆっくり揮発させる溶媒アニールによってスメクチック相を形成させた。表面観察後、基板を真空乾燥機に入れて一晩 100°C で減圧乾燥し再度表面構造を AFM 観察した(Figure 6-19)。C4, C5 の Tetraalkylsilane 混合系ではきれいなスメクチックレイヤーが形成できていないことが確認できる。これは蒸気圧が低いため溶媒アニールの段階で揮発してしまったために構造ができなかったものと思われる。C6 の混合系についてはきれいなスメクチックレイヤーが出来ていなかったため再確認が必要であると考えている。

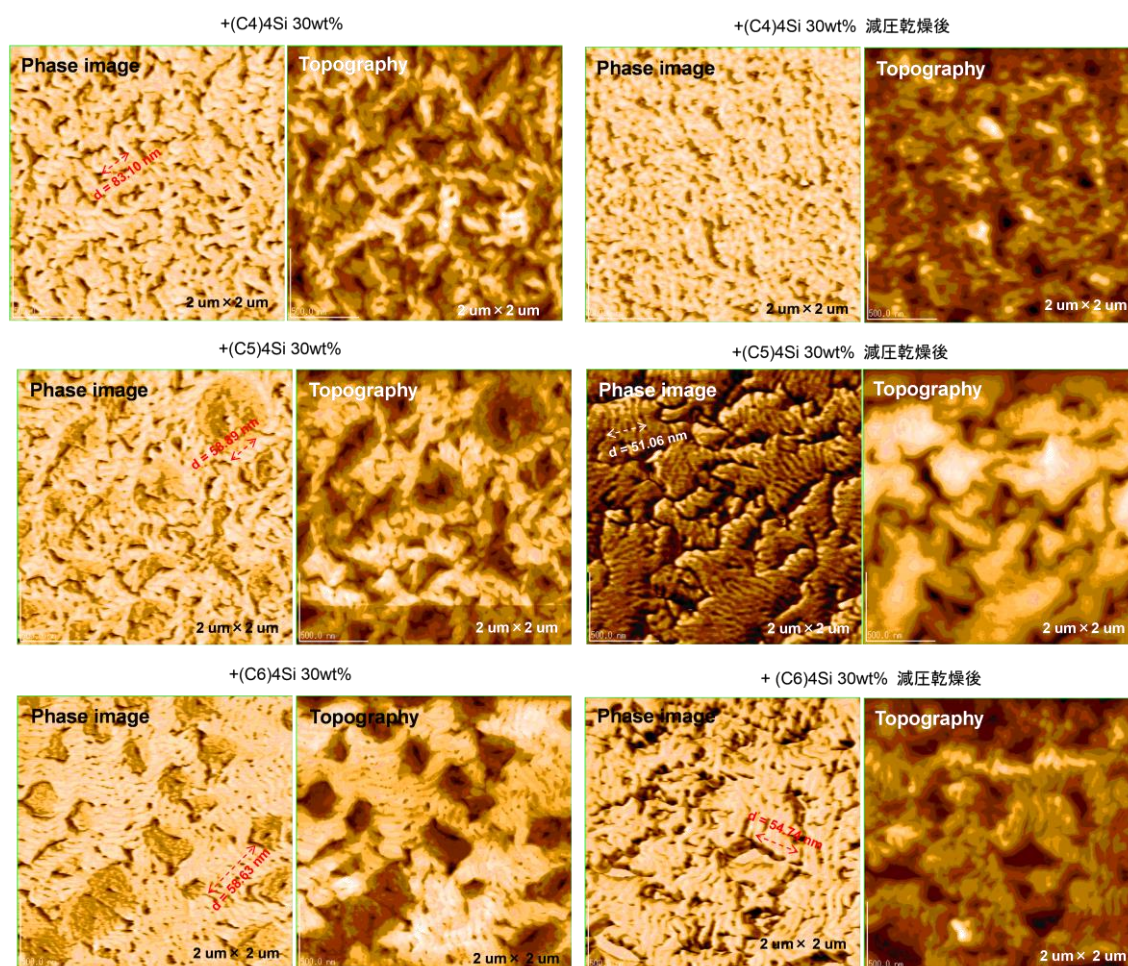


Figure 6-19 AFM images and corresponding Fourier transforms of the binary mixtures of P6(S)MBS/Tetrabutylsilane, Tetrapentylsilane and Tetrahexylsilane on the silicon wafer observed before and after the removal of tetraalkylsilane under reduced pressure.

6-5-2-2 洗浄溶媒の変更

ここでは、Table 6-1 の溶解性試験結果に従い Tetrahexylsilane のみを溶解できる 2-Propanol を用いた。10×10 mm にカットしたシリコンウェハーを 1) アルカリ洗浄液（古内化学製）で 20 分間の超音波洗浄、2) 純水で超音波洗浄 5 分を 3 セット、3) 2-Propanol で 20 分間の超音波洗浄の洗浄プロセスを行い、オーブンを 100℃ に設定して基板を加熱乾燥した。次に基板上に展開するサンプルとして、P6(S)MBS ($M_w = 94,700$, $M_w/M_n = 1.20$) に Tetrahexylsilane を 30 wt% 混合したクロロホルム溶液を 1.5 mg/mL の濃度になるように作成し、この溶液を洗浄したシリコンウェハー上に Step1: 400 rpm/10 秒、Step2: 1000 rpm/60 秒の 2 ステップでスピコートしたのち、シャーレ内でクロロホルムの飽和蒸気に晒し、一晩かけて非常にゆっくり揮発させる溶媒アニールを行った。AFM 観察で表面上のスメクチック相を観察したのち、100 mL の 2-Propanol とマグネックスターラーを入れたビーカーの底に基板を沈めておだやかに攪拌しながら 3 分間 2-Propanol に浸漬した。基板を取り出し、基板を立てかけた状態で表面を 2-Propanol で洗い流して不揮発性の Teraalkylsilane を表面上に残さないように十分に洗浄して減圧乾燥した。その後の表面構造を AFM 観察を用いて確認した (Figure 6-20)。MEK を用いた場合と同様に 2-Propanol 洗浄後でもスメクチックレイヤーを観察することができるが Tetrahexylsilane を除去できているかは本実験結果からは確認できなかったため再確認が必要と思われる。また AFM 観察にて洗浄溶媒である 2-Propanol が表面上に残留する様子が見られたことから、MEK と比較して Polysilane が溶解してしまう恐れは低い蒸気圧が高くなるので減圧乾燥除去が難しくなると思われる。

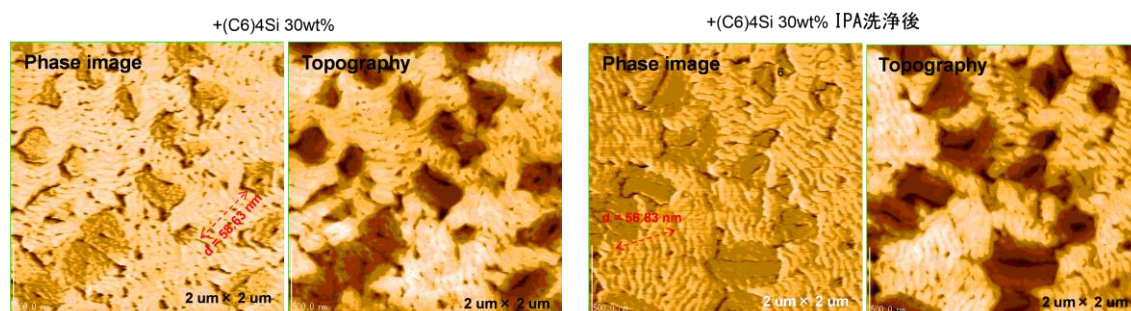


Figure 6-20 AFM images and corresponding Fourier transforms of the binary mixtures of P6(S)MBS/Tetrabutylsilane, Tetrapentylsilane and Tetrahexylsilane spin-coated on the silicon wafer observed before and after the removal of tetraalkylsilane.

6-6 結論

Smectic 相の層分離構造をテンプレートで用いた金属ナノパターンニングの検討についての結論および考察を以下にまとめる。

- Polysilane-Tetraalkylsilane 混合系が形成する Smectic 相において、MEK で洗浄することにより、層間に収納された Tetraalkylsilane を選択的に除去できることを明らかにした。
- ドライエッチング処理によって、シリコンウェハー表面に Polysilane のストライプ状の構造を転写することに成功した。
- 基板上に展開したアキラルな Polysilane の Smectic 相を、NMR 装置の高磁場下で溶媒アニールすることにより、配向処理ができることを見出した。
- 大面積にドライエッチングを行うにあたり Polysilane 膜のはじき対策を検討した結果、均一な膜厚が得られる熱アニール法で構造が作成でき、かつラビングしたポリイミド配向膜上で配向制御ができる側鎖アルキル炭素数が長い Polysilane（検討したサンプル中では C10）を用いるのが最適である。
- 減圧留去が可能である C4, C5, C6 の alkylsilane 混合系で選択的減圧除去を検討した結果、C4, C5 ではきれいなスメクチックレイヤーを形成しないことが確認された。これは蒸気圧が低いため溶媒アニール中に揮発していると思われるので、熱、溶媒アニール処理で構造を形成させることは難しいと考えられる。
- MEK の代わりに 2-Propanol で洗浄除去を検討した結果、スメクチックレイヤーは残っていたため溶解の恐れはないが、蒸気圧が高いため基板表面上に残りやすいことが確認された。
- ドライエッチングで球状粒子は選択的に減圧留去または分解される可能性があるため、MEK 洗浄の必要性については確認する必要がある。

6-7 参考文献

- 1) Tanaka, T., Kato, I., and Okoshi, K., “Effect of Side Chain Length on Segregation of Squalane between Smectic Layers Formed by Rod-Like Polysilanes” *Journal of Research Updates in Polymer Science*, **7**, 1, (2018).
- 2) Okoshi, K., Hagihara, T., Fujiki, M., & Watanabe, J., “Anomalous thermotropic liquid crystalline phase behaviour in poly [n-decyl-(RS)-2-methylbutylsilane] s with narrow molecular weight distributions” *Liquid Crystals*, **37**, 1183, (2010).
- 3) 永田 員也 (2010) 『シランカップリング剤の効果と使用法[新装版]』 S&T 出版

第 7 章

Coil-Rod-Coil ブロック共重合体が形成する液晶相

7-1 諸言

棒状の粒子 (Rod) の両末端に柔軟鎖 (Coil) を導入した Coil-Rod-Coil の力学モデルがその Rod/Coil 比および Rod のアスペクト比に依存した多彩な液晶相を発現することが理論的に予測されている^{1)・3)}。しかしこれらを実証する実験的検証については近年までいくつか報告されてはいるものの、そのほとんどの系は化学構造などに由来する静電的な分子間相互作用が存在する系であり、無極性分子を用いた実験的検証例は殆どない^{4)・5)}。

本章では、無極性な棒状ポリシランの両末端から代表的なリビングラジカル重合法である原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いて柔軟鎖を伸長した Coil-Rod-Coil ブロック共重合体を合成し、形成する液晶相について構造評価を行った (Figure7-1)^{6)・11)}。

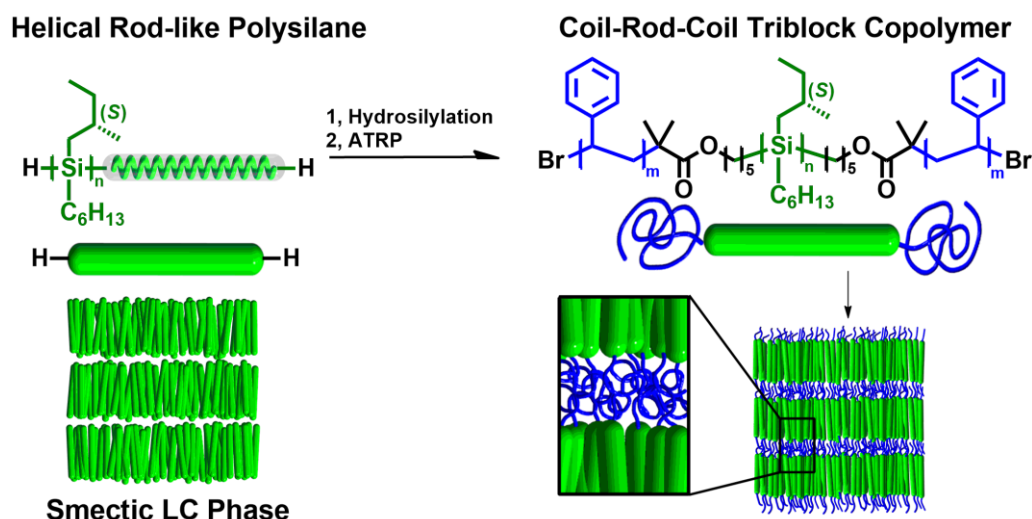


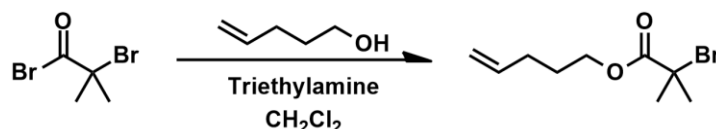
Figure 7-1 Illustration of nano-separated smectic structure of coil-rod-coil triblock copolymer with rigid-rod helical polysilane.

7-2 実験準備

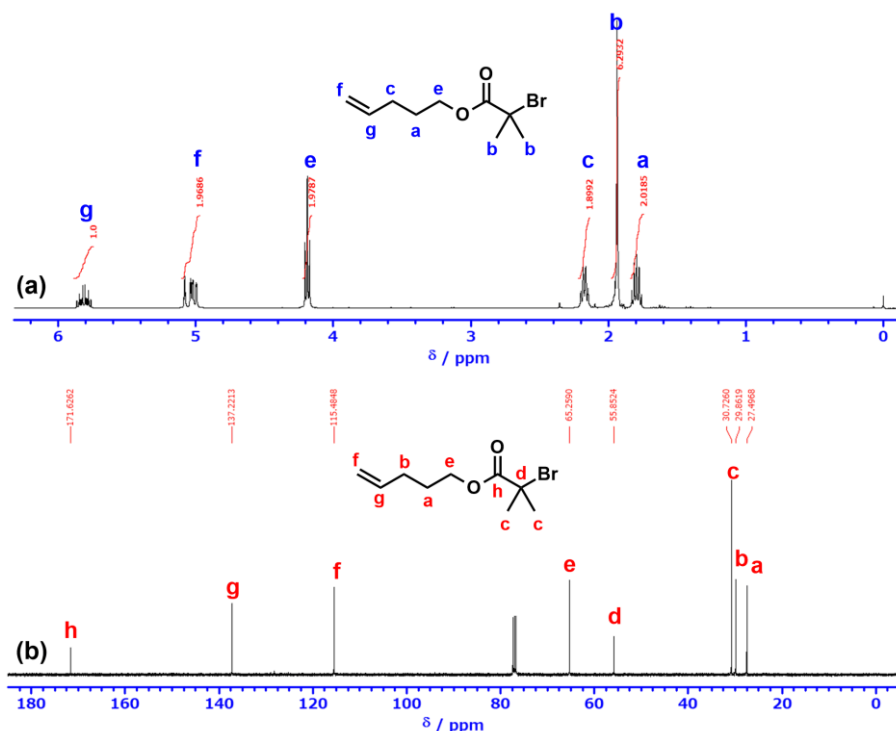
7-2-1 Coil-Rod-Coil ブロック共重合体の合成

7-2-1-1 末端修飾用 Initiator の合成

Scheme 7-1 Synthesis of 4-Pentenyl-2-methyl-2-bromopropionate

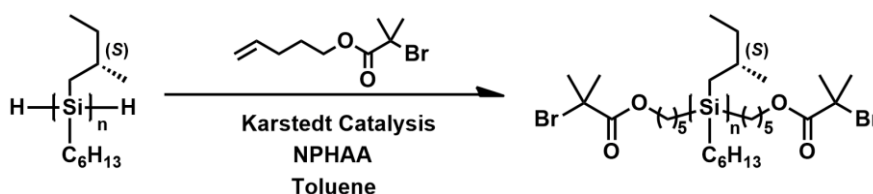


反応容器を減圧乾燥させ内部を窒素置換した後、4-Penten-1-ol (5.04 g, 58.52 mol)、Triethylamine (7.20 g, 69.66 mmol, 1.2 eq)、脱水 CH_2Cl_2 27 mL を加え、アイスバス下で撹拌した。さらに 2-Bromoisobutyryl bromide (13.4 g, 58.29 mmol, 1.0eq) を溶解した脱水 CH_2Cl_2 27 mL を滴下ロートからゆっくり滴下し、その後室温下で 2.5 時間撹拌した (Scheme 7-1)。副生成物の塩を濾過し、酢酸エチルでまんべんなく洗浄し生成物を回収した。その後、純水、炭酸水素ナトリウム水溶液で分液し、硫酸ナトリウムで脱水乾燥した。その後、ろ過しエバポレートすることで粗生成物を得た。単離する場合は減圧蒸留により目的物を精製した (Figure 7-2)。11.08 g, 81% yield, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.79 (m, 2H), 1.94 (s, 3H \times 2), 2.17 (q, 2H, 15.0, 7.0 Hz), 4.19 (t, 2H, 6.5 Hz), 5.03 (m, 2H), 5.80 (m, 1H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 171.63, 137.22, 115.48, 65.26, 55.85, 30.73, 29.86, 27.50.

Figure 7-2 (a) ^1H (b) ^{13}C NMR spectra of initiator.

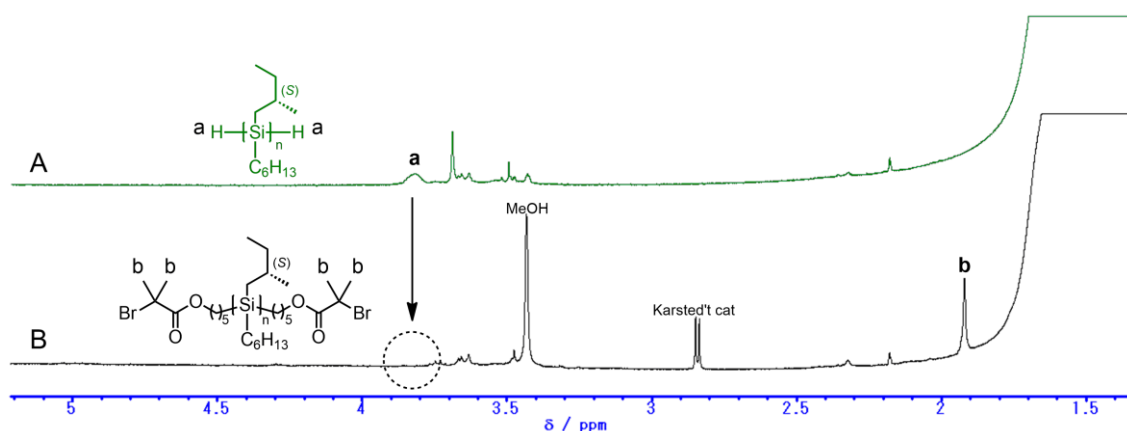
7-2-1-2 Macroinitiator の合成¹²⁾⁻¹⁴⁾

Scheme. 7-2 Synthesis of macroinitiator.



試験管に P6(S)MBS (198.32 mg, $M_w = 14,700$, $M_n = 12,700$, $M_w/M_n = 1.16$, 1.56×10^{-2} mmol), 末端修飾用 Initiator (748 mg, 3.18 mmol, 200eq) 重合禁止剤として *N*-Nitoroso-*N*-Phenylhydroxyl-Amine Alumium Salt (Wako 製, 4.34 mg, 9.90×10^{-3} mmol, 0.6eq), Toluene 1.8 mL を加えて攪拌しポリマーを溶解させたのち Karstedt 触媒: Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in Xylene, Pt~2% (ALDRICH 製, 80 μ L) を加えて 110°C で 1 週間程度攪拌した (Scheme 7-2)。その後室温に戻してから、Toluene 溶液をアルミナカラムに通して重合禁止剤および塩を除去した。溶液をエバポレートして濃縮したのち再沈殿法にてポリマーを精製した。少量のクロロホルムに溶解させ、攪拌しながら過剰の冷メタノールに滴下してポリマーを再沈殿させたのち、遠心分離機で沈殿物を回収し真空乾燥した。これを 3 回繰り返して目的物を得た。85.73 mg 回収、 $M_w = 11,100$, $M_n = 9,000$, $M_w/M_n = 1.23$

得られた Macroinitiator は GPC 測定によって分子量を確認した。また、 ^1H NMR 測定および FT-IR 測定から、Si-H 結合が消滅しているため、重合開始剤を化学修飾ができていることが確認できた (Figure 7-3, 7-4)。また、光学不活性ポリシラン: P6isoBS も同様に Macroinitiator を合成した。

Figure 7-3 ^1H NMR spectra of P6(S)MBS (A) and Macroinitiator (B).

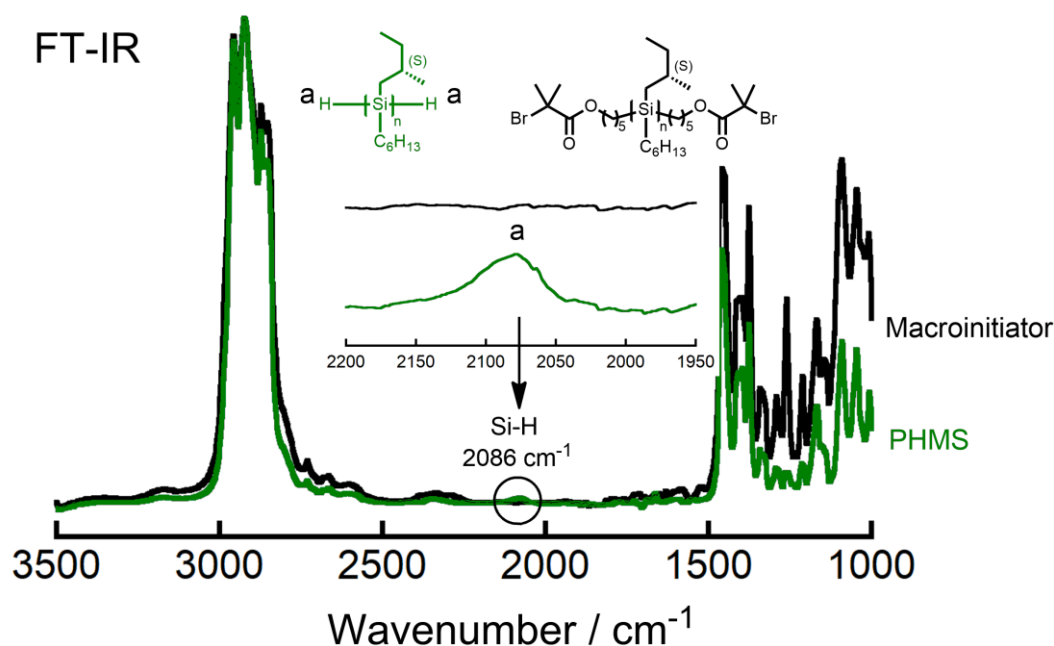


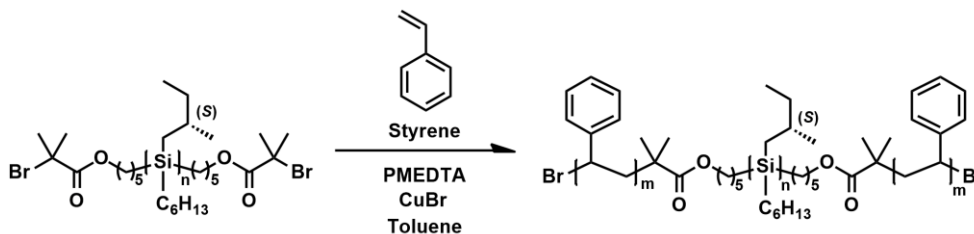
Figure 7-4 FT-IR spectra of P6(S)MBS (green line, $M_w = 14,700$, $M_w/M_n = 1.16$) and macroinitiator (blue line, $M_w = 11,100$, $M_w/M_n = 1.23$).

7-2-1-3 ATRP

得られた Macroinitiator を用いて ATRP によりブロック共重合体を合成した。伸長させるポリマーとしてはポリスチレン(PSt)と強偏析性のポリペンタフロロスチレン(PFSt)を選択した。ここでの反応に使用した不活性ガスには超高純度窒素(純度 ; > 99.9995 vol.%)を使用した¹⁵⁾⁻¹⁹⁾。

7-2-1-3-1 Polystyrene-*b*-P6(S)MBS-*b*-Polystyrene の合成

Scheme 7-3 Synthesis of PSt-*b*-P6(S)MBS-*b*-PSt triblock copolymer



Wako 製 Styrene monomer には重合禁止剤である BHT を含んでいるため、2.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、純水の順で分液処理後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥したのち、減圧蒸留にて精製し使用した。

重合管に Macroinitiator ($M_n = 9,000$, $M_w/M_n = 1.23$, 30 mg, 開始剤の数は数平均分子量から決定 ($30 \text{ mg} / 9000$) $\times 2 = 6 \times 10^{-6} \text{ mol}$) , 99.9% Cu(I)Br

(Wako 製, 9.88 mg, 6.79×10^{-5} mol, 11 eq) を加え、減圧—窒素置換を繰り返し窒素ガスで満たした。精製した Styrene monomer (31.91 uL, 2.79×10^{-4} mol, 46 eq), PMDETA [*N,N,N',N'',N'''*-Penta-methyldiethylenetriamine] (TCI 製, 27.73 uL, 1.33×10^{-4} mol, 22 eq), Toluene 1.0 mL の順で加えた。反応溶液を凍結—脱気—解凍サイクルを 3 回行い、最後は窒素ガスで満たして 110°C で重合した (Scheme 7-3)。反応後、Toluene 溶液をアルミナカラムに通して銅塩を除去し、溶液をエバポレートして濃縮したのち再沈殿法にてポリマーを精製した。少量のクロロホルムに溶解させ、攪拌しながら過剰の冷メタノールに滴下してポリマーを再沈殿させたのち、遠心分離機で沈殿物を回収し目的物を得た。再沈殿法による精製前のサンプルの SEC 測定から Polystyrene が伸長していることを確認し ($M_w = 13,400$, $M_n = 10,600$, $M_w/M_n = 1.27$)、 ^1H NMR 測定により Polystyrene 鎖の構造を確認した (Figure 7-5, 7-6)。

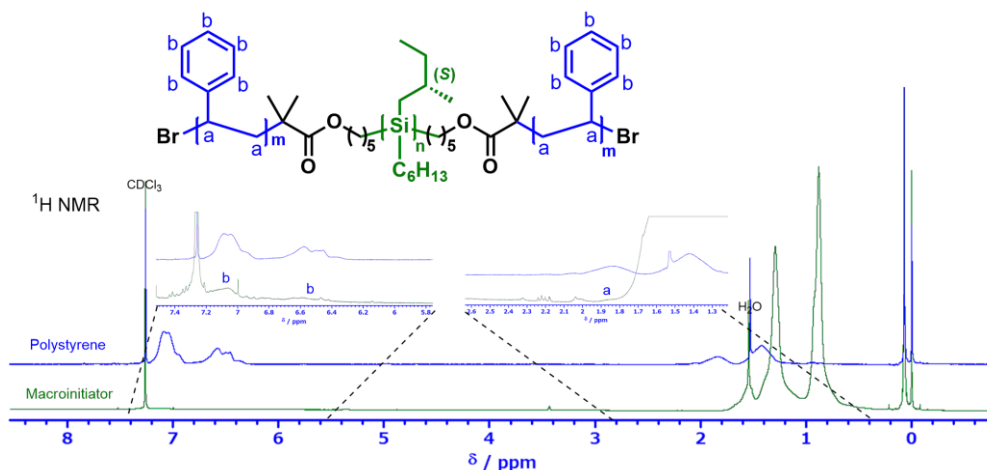


Figure 7-5 ^1H NMR spectra of PSt-*b*-P6(S)MBS-*b*-PSt triblock copolymer.

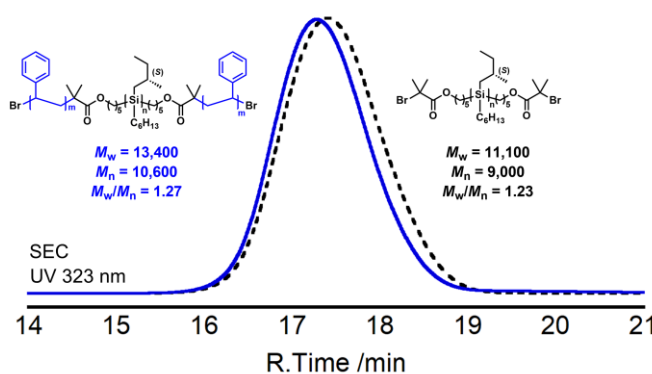
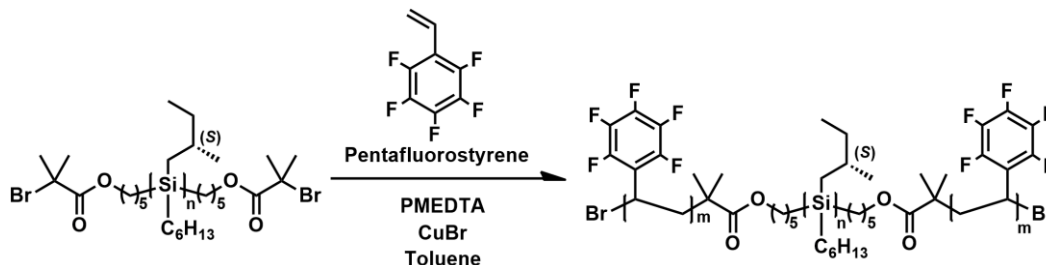


Figure 7-6 SEC traces of macroinitiator and PSt-*b*-P6(S)MBS-*b*-PSt triblock copolymer.

7-2-1-3-2 Polypentafluorostyrene-*b*-P6(S)MBS-*b*-Polypentafluorostyrene の合成

Scheme 7-4 Synthesis of PFSt-*b*-P6(S)MBS-*b*-PFSt triblock copolymer.



TCI 製 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrene monomer には重合禁止剤である TBC を含んでいるため、アルミナカラムに通して除去後、減圧蒸留にて精製して使用した。重合管に Macroinitiator ($M_n = 9,000$, $M_w/M_n = 1.23$, 30 mg, 開始剤の数は数平均分子量から決定 $(30 \text{ mg} / 9000) \times 2 = 6 \times 10^{-6} \text{ mol}$), 99.9% Cu(I)Br (Wako 製, 10.67 mg, $7.34 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 11 eq) を加え、減圧一室素置換を繰り返し窒素ガスで満たした。精製した 2,3,4,5,6-PentafluoroStyrene monomer (37.85 μL , $2.79 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 46 eq), PMDETA (TCI 製, 27.73 μL , $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 22 eq), Toluene 1.0 mL の順で加えた。反応溶液を凍結－脱気－解凍サイクルを 3 回行い、最後は窒素ガスで満たして 110°C で重合した (Scheme 7-4)。反応後、Toluene 溶液をアルミナカラムに通して銅塩を除去し、溶液をエバポレートして濃縮したのち再沈殿法にてポリマーを精製した。少量のクロロホルムに溶解させ、攪拌しながら過剰の冷メタノールに滴下してポリマーを再沈殿させたのち、遠心分離機で沈殿物を回収し目的物を得た。再沈殿法による精製前のサンプルの SEC 測定から Polypentafluorostyrene が伸長していることを確認し、 ^1H NMR 測定により Polypentafluorostyrene 鎖の構造を確認した (Figure 7-7, 7-8)。 $M_w = 15,300$, $M_n = 11,200$, $M_w/M_n = 1.37$ 。

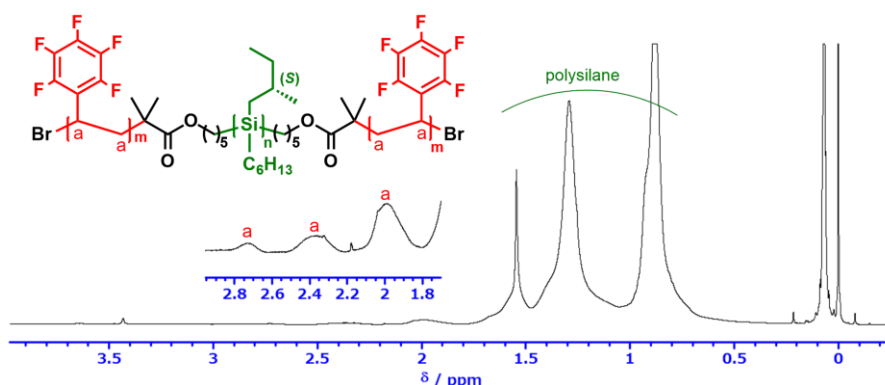


Figure 7-7 ^1H NMR spectra of PFSt-*b*-P6(S)MBS-*b*-PFSt triblock copolymer.

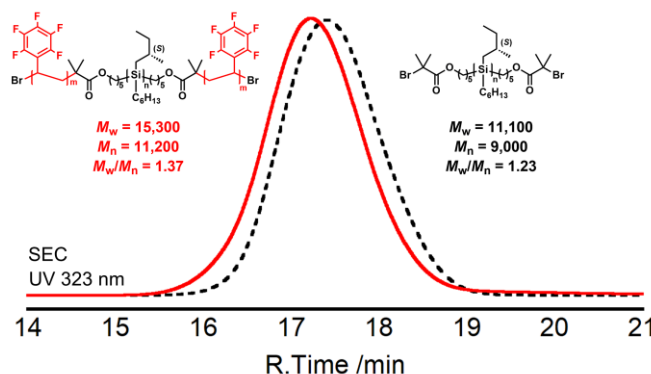
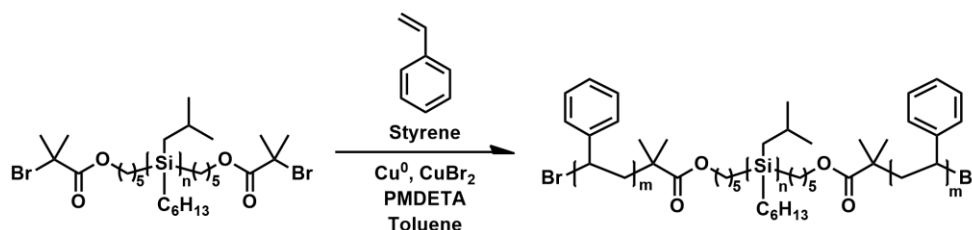


Figure 7-8 SEC traces of macroinitiator and PFSt-*b*-P6(S)MBS-*b*-PFSt triblock copolymer.

7-2-1-3-3 Polystyrene-*b*-P6isoBS-*b*-Polystyrene の合成

Scheme 7-5 Synthesis of PSt-*b*-P6isoBS-*b*-PSt triblock copolymer.



Wako 製の Styrene monomer には重合禁止剤である BHT を含んでいるため、2.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、純水の順で分液処理後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥したのち、減圧蒸留にて精製し使用した。

重合管に Macroinitiator ($M_w = 15,200$, $M_n = 13,100$, $M_w/M_n = 1.16$, 30 mg, 開始剤の数は数平均分子量から決定 ($30 \text{ mg} / 13100 \times 2 = 4.58 \times 10^{-6} \text{ mol}$)) , Cu^0 粉末 $\sim 75 \mu\text{m}$, 99.9% (Wako 製, 2.91 mg, $4.58 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 10 eq)と 99% Cu(II)Br_2 , 99.9% (Wako 製, 1.0 mg, $4.58 \times 10^{-6} \text{ mol}$, 1 eq)を加え、減圧-窒素置換を繰り返し窒素ガスで満たした。精製した Styrene monomer (30 μL , $2.58 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 56 eq), PMDETA (TCI 製, 19 μL , $9.16 \times 10^{-5} \text{ mmol}$, 20 eq), Toluene 1.0 mL の順で加えた。反応溶液を凍結-脱気-解凍サイクルを 3 行い、最後は窒素ガスで満たして 110°C で重合した (Scheme 7-5)。反応後、Toluene 溶液をアルミナカラムに通して銅塩を除去し、溶液をエバポレートして濃縮したのち再沈殿法にてポリマーを精製した。少量のクロロホルムに溶解させ、攪拌しながら過剰の冷メタノールに滴下してポリマーを再沈殿させたのち、遠心分離機で

沈殿物を回収し目的物を得た。再沈殿法による精製前のサンプルの SEC 測定から Polystyrene が伸長していることを確認した (Figure 7-9) ($M_n = 14,700$, $M_w = 20,300$, $M_w/M_n = 1.39$)。また、構造評価するサンプルについては、リサイクルサイズ排除クロマトグラフィーにて分取精製することで、分子量分布を狭く再調整した。

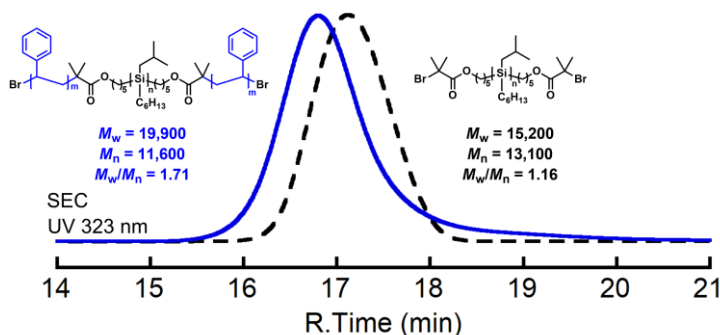
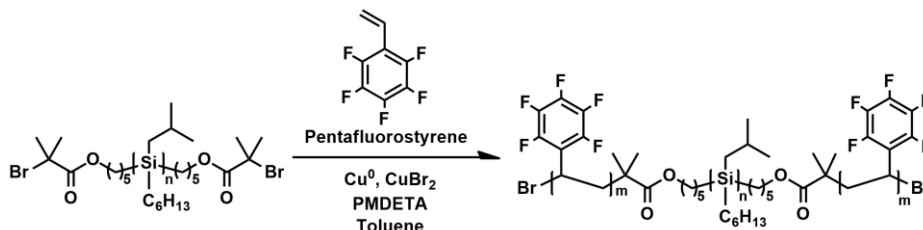


Figure 7-9 SEC traces of macroinitiator and PSt-*b*-P6isoBS-*b*-PSt triblock copolymer.

7-2-1-3-4 Polypentafluorostyrene-*b*-P6isoBS-*b*-Polypentafluorostyrene の合成

Scheme 7-6 Synthesis of PFSt-*b*-P6isoBS-*b*-PFSt triblock copolymer.



TCI 製 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrene monomer には重合禁止剤である TBC を含んでいるため、アルミナカラムに通して除去後、減圧蒸留にて精製して使用した。重合管に Macroinitiator ($M_w = 15,200$, $M_n = 13,100$, $M_w/M_n = 1.16$, 30 mg, 開始剤の数は数平均分子量から決定 ($30 \text{ mg} / 13100 \times 2 = 4.58 \times 10^{-6} \text{ mol}$)), Cu^0 粉末 $\sim 75 \mu\text{m}$, 99.9% (Wako 製, 2.91 mg, $4.58 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 10 eq)と 99% Cu(II)Br_2 , 99.9% (Wako 製, 1.0 mg, $4.58 \times 10^{-6} \text{ mol}$, 1 eq)を加え、減圧-窒素置換を繰り返し窒素ガスで満たした。精製した 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrene monomer (3.5 μL , $2.58 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 56 eq), PMDETA (TCI 製, 19 μL , $9.16 \times 10^{-5} \text{ mmol}$, 20 eq), Toluene 1.0 mL の順で加えた。反応溶液を凍結-脱気-解凍サイクルを 3 回行い、最後は窒素ガスで満たして 110°C で重合した(Scheme 7-6)。

反応後、Toluene 溶液をアルミナカラムに通して銅塩を除去し、溶液をエバポレータートして濃縮したのち再沈殿法にてポリマーを精製した。少量のクロロホルムに溶解させ、攪拌しながら過剰の冷メタノールに滴下してポリマーを再沈殿させたのち、遠心分離機で沈殿物を回収し目的物を得た。再沈殿法による精製前のサンプルの SEC 測定から Polypentafluorostyrene が伸長していることを確認した。構造評価するサンプルについては、リサイクルサイズ排除クロマトグラフィーにて分取精製することで、分子量分布を狭く再調整した。 $M_n = 13,300$, $M_w = 20,400$, $M_w/M_n = 1.53$

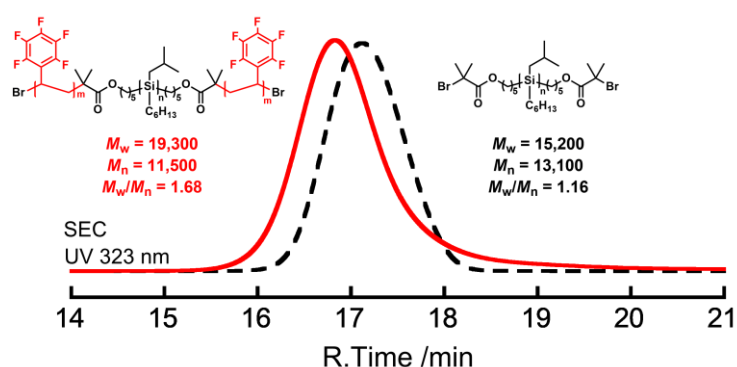


Figure 7-10 SEC traces of macroinitiator and PFSt-*b*-P6isoBS-*b*-PFSt triblock copolymer.

7-3 構造解析

得られたブロック共重合体の発現する構造を SAXS および AFM 観察にて確認した。ここでは、ATRP によって柔軟鎖が伸長した影響を評価するために、原料の Macroinitiator の結果と比較した。また同程度伸長した柔軟鎖である Polystyrene と、強偏析性の Polypentafluorostyrene と発現する構造についても比較した。

7-3-1 試料の作成

Macroinitiator およびブロック共重合体 Pst-*b*-P6isoBS-*b*-Pst, PFSt-*b*-P6isoBS-*b*-PFSt を溶解させたクロロホルム溶液を作成した。SAXS 用サンプルは、容器の蓋を開けてこのまま非常にゆっくりクロロホルムを気化させてキャストフィルムを作成したのち、ガラスキャピラリーに詰めて 120°C で熱アニール処理を 12 時間行い評価した。AFM 観察用サンプルは、溶液を 10 mm × 10 mm の Si ウェハー基板上にスピンコートしてキャストフィルムを作成し、その後加熱冷却ステージにセットして 120°C で 5 時間の熱アニールし、0.5°C/min でゆっくり徐冷して常温に戻してから AFM 観察を行った。

7-3-2 結果と考察

Figure 7-12 は Macroinitiator, PSt-*b*-P6isoBS-*b*-PSt, PFSt-*b*-P6isoBS-*b*-PFSt ブロック共重合体の SR-SAXS/WAXD プロファイルおよび AFM 観察の結果をまとめたものである。WAXD プロファイルからブロック共重合体においても格子定数に変化がないことから、伸長した柔軟鎖はスメクチック相内には収納されていないことを示している。同時に SAXS プロファイルから層構造に対応するレイヤーリフレクションが観測されることからブロック共重合体においても Smectic 相を形成していることがわかる。また、ブロック共重合体においては Macroinitiator の面間隔に対して面間隔が増大したものと減少した 2 つの構造が存在していることを示唆している。前者はスメクチック相の層間にポリスチレンが収納され、さらに、ポリシランの末端の柔軟鎖が相溶した (Interdigitated) ラメラ相を形成しているものと思われる。後者は Smectic C 相を形成することで、柔軟鎖が層間に収納され増大した層間隔を相殺・減少させたものだと考えられる。これらの構造を AFM 観察にて確認を試みたが 2 つの構造に対応するスメクチックレイヤーを観察することができなかった。今後は AFM のような表面観察だけではなく、TEM といった内部観察も必要になると思われる。

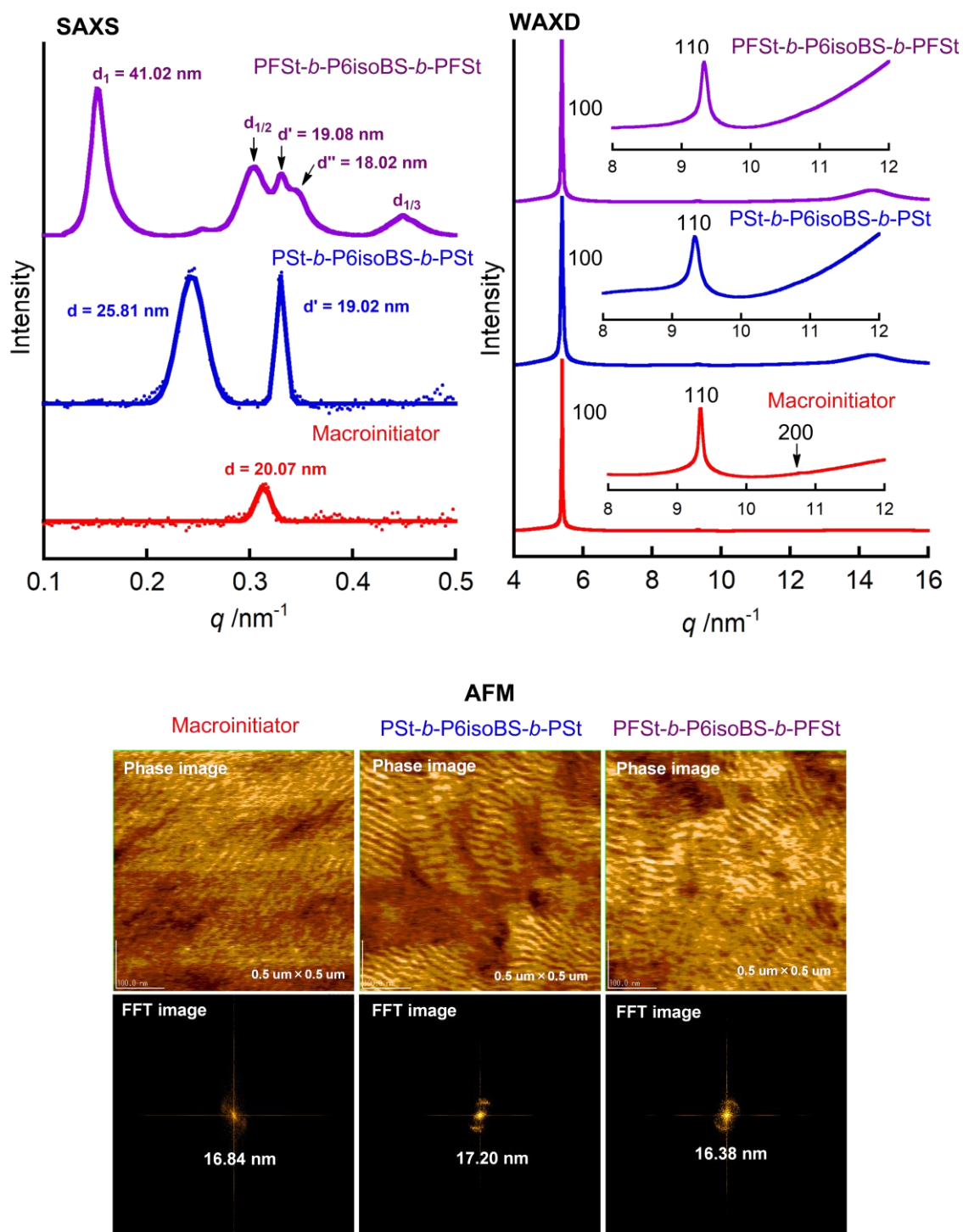


Figure 7-11 SR-SAXS/WAXD profiles, AFM images and Fourier transforms of the macroinitiator ($M_n = 13,100$, $M_w = 15,200$, $M_w/M_n = 1.16$), PSt-*b*-P6isoBS-*b*-PSt ($M_n = 13,300$, $M_w = 20,400$, $M_w/M_n =$ and PFSt-*b*-P6isoBS-*b*-PFSt ($M_n = 13,300$, $M_w = 20,400$, $M_w/M_n = 1.53$).

7-3-3 ホモポリマー混合実験

ブロック共重合体の柔軟鎖に対応するホモポリマーを混合することで、スメクチック層間に収納され層間隔を増大させることが予想される。このことが証明できればドライエッチングの応用で試みた球状粒子の選択的除去と同様、Polystyrene であれば Polysilane の貧溶媒である DMF、DMSO によって、Polypentafluorostyrene であればフルオラス溶媒によって層間に収納されたホモポリマーの選択除去を行うことができるはずである。そこで、得られた Polystyrene ブロック共重合体にホモポリマーを混合した系で発現する構造を確認した。

7-3-4 試料の作成

Macroinitiator およびブロック共重合体 PSt-*b*-P10isoBS-*b*-PSt とブロック共重合体に Polystyrene ($M_n = 1,560$, $M_w = 1,640$, $M_w/M_n = 1.05$) を 20wt% 混合、溶解させたクロロホルム溶液を作成した。SAXS 用サンプルは、容器の蓋を開けてこのまま非常にゆっくりクロロホルムを気化させてキャストフィルムを作成したのち、ガラスキャピラリーに詰めて 120 °C で熱アニール処理を 12 時間行い評価した。

7-3-5 結果と考察

Figure 7-12,13, Table 7-1 は Macroinitiator, PSt-*b*-P10isoBS-*b*-PSt, Polystyrene 混合系の SR-SAXS/WAXD プロファイル等の結果をまとめたものである。WAXD プロファイルから計算されるスメクチックレイヤー内の 2 次元格子はブロック共重合体、Polystyrene 混合系においても変化がないことから混合した柔軟鎖はスメクチック相内には収納されていないことを示している。同時に SAXS プロファイルから Polystyrene を混合することで混合前と比較して面間隔が増大したものと減少したレイヤーリフレクションが観察された。これは Polystyrene を混合することで層内に収納され、Interdigitate ラメラ相と Smectic C 相の両方を発現したものと考えられるが、今後は混合比に対して発現する構造を系統的に調べる必要があると思われる。

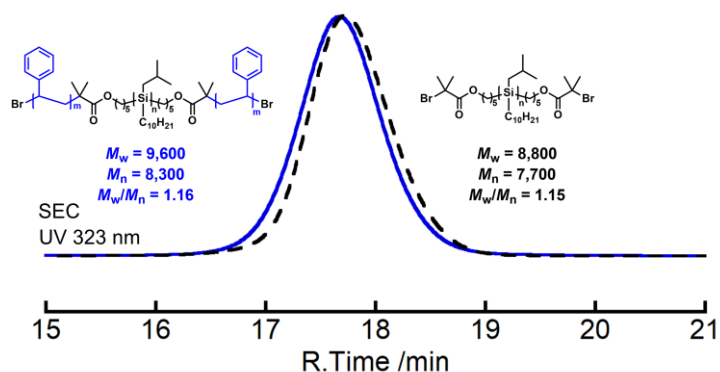


Figure 7-12 SEC traces of macroinitiator and PSt-*b*-P10isoBS-*b*-PSt triblock copolymer.

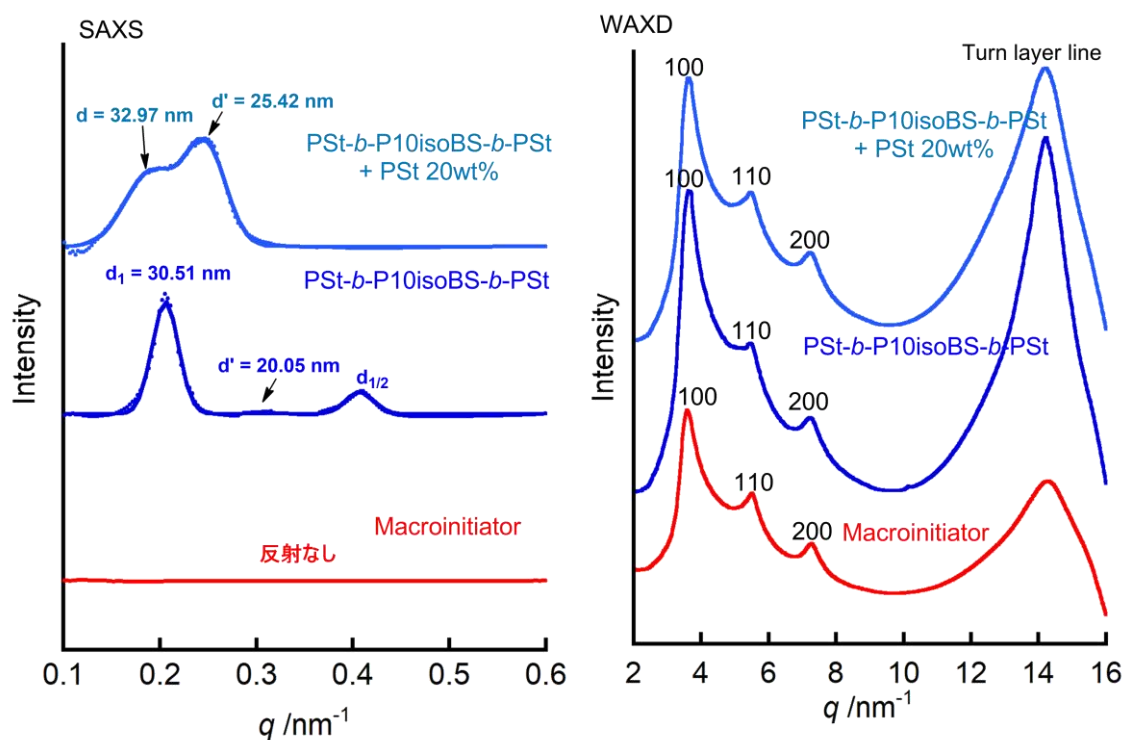


Figure 7-13 SR-SAXS/WAXD profiles of macroinitiator ($M_n = 7,700$, $M_w = 8,800$, $M_w/M_n = 1.15$), PSt-*b*-P10isoBS-*b*-PSt ($M_n = 8,300$, $M_w = 9,600$, $M_w/M_n = 1.16$) and a mixture of PSt-*b*-P10isoBS-*b*-PSt and polystyrene ($M_n = 1,560$, $M_w = 1,640$, $M_w/M_n = 1.05$) of 80/20 wt%.

Table. 7-1 X-ray Lattice Data of Macroinitiator ($M_n = 7,700$, $M_w=8,800$, $M_w/M_n = 1.15$), PSt-b-P10isoBS-b-PSt ($M_n = 8,300$, $M_w = 9,600$, $M_w/M_n = 1.16$) and Mixture of PSt-b-P10isoBS-b-PSt and Polystyrene ($M_n = 1,560$, $M_w = 1,640$, $M_w/M_n = 1.05$) of 80/20 wt%.

	(1,0,0)		(1,1,0)		(0,2,0)		a /Å	b /Å	γ /deg	area /Å ²
	d obs /Å	d calc /Å	d obs /Å	d calc /Å	d obs /Å	d calc /Å				
Macroinitiator	17.3	17.3	11.4	11.4	8.7	8.7	17.5	17.5	98.6	303.42
Pst-b-P10isoBS-b-Pst	17.3	17.3	11.5	11.4	8.7	8.7	17.5	17.5	98.1	303.05
Pst-b-P10isoBS-b-Pst + PSt 20wt%	17.4	17.3	11.4	11.4	10.2	8.6	17.6	17.5	99.1	303.82

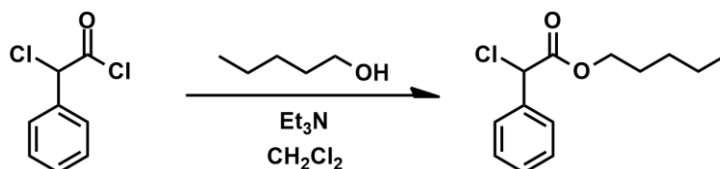
7-4 ポリビニルピリジンブロック共重合体の合成検討

Poly[2-Vinylpyridine], Poly[4-Vinylpyridine] はパラジウムイオンといった金属イオンを配位することが可能であり、ブロック共重合体が形成する構造を利用した金属パターニングを行うことができる。Chai らは、Polystyrene-*b*-Poly[2-vinylpyridine]ブロック共重合体が形成するラメラ相を基板上に展開しPoly[2-Vinylpyridine]ドメイン側へ選択的に金属イオンを配位させることでナノ構造の潜像を作製したのち、酸素プラズマ処理によってポリマーの分解・金属イオンを還元することにより金属ナノパターンを作成できることを報告している²⁰⁾。

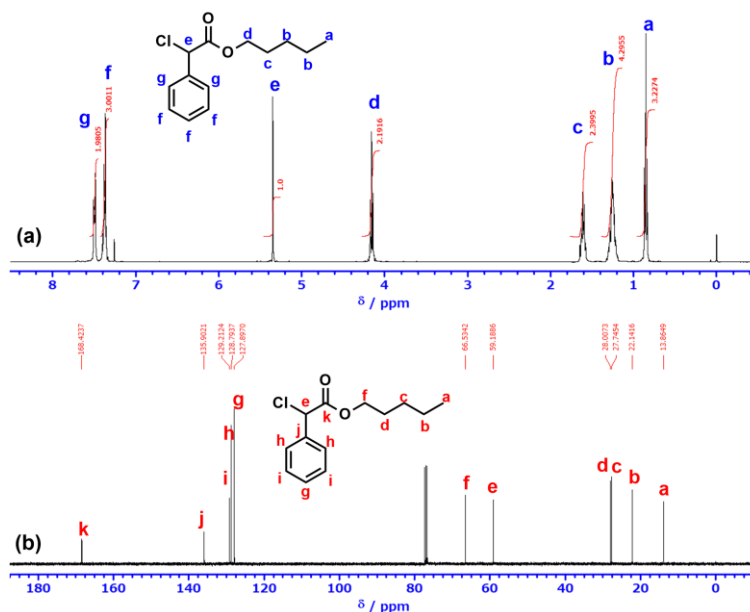
そこで、ATRP によりポリシランの両末端にビニルピリジン鎖を伸長させられるか検討したが、ポリマーを重合することができなかった。重合条件について再実験・検証した結果、考えられる理由として、ポリビニルピリジンは高極性ポリマーであり、ポリシランの良溶媒であるトルエン、THF には不溶であることが挙げられる。このため、反応溶媒にトルエンを用いると、成長鎖が析出するためポリマーを得ることができない可能性がある。また末端 Bromide の重合開始構造を用いると、4 級ピリジニウム塩化が重合と同時に併発するため、停止反応や架橋化が起こることが報告されている²¹⁾⁻²³⁾。これらの解決方法としては、①ホモポリマーの重合時は極性溶媒を用い、ブロック共重合体ではトルエン-極性溶媒の混合溶媒中で行う。②副反応が併発しない終末端 Chloride の重合開始剤および銅塩を用いる点が挙げられる。そこで、これらの点を踏まえてここでは 4-Vinylpyridine で再度実験を行った。

7-4-1 test Initiator の合成

Scheme 7-7 Synthesis of test initiator

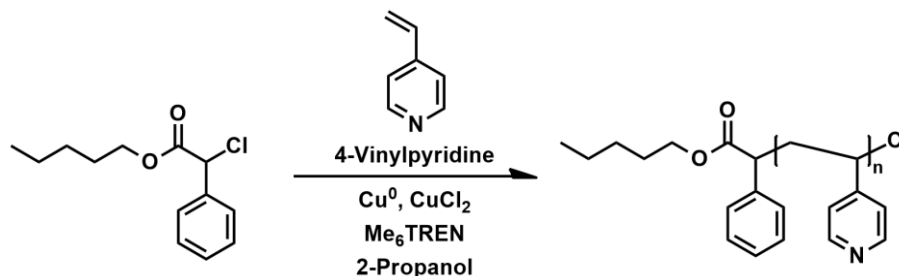


反応容器を減圧乾燥させ内部を窒素置換した後、1-Pentanol (TCI 製, 0.94 mL, 0.77g, 8.73 mol, 1.1 eq), Triethylamine (Wako 製, 1.04 g, 10.28 mmol, 1.2 eq)、脱水 CH_2Cl_2 5 mL を加え、アイスバス下で攪拌した。さらに α -Chlorophenylacetyl chloride (ALDRICH 製, 1.5 g, 1.25 mL, 7.93 mmol) を溶解した脱水 CH_2Cl_2 5 mL を滴下ロートからゆっくり滴下し、その後室温下で一晩攪拌後した (Scheme 7-7)。副生成物の塩を濾過し、酢酸エチルでまんべんなく洗浄し生成物を回収した。その後、純水、炭酸水素ナトリウム水溶液 で分液し、硫酸ナトリウムで脱水乾燥した。その後、ろ過してエバポレートしたのち、減圧蒸留精製により目的物が得られていることを確認した (Figure 7-12)。1.16 g, 55% yield, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.85 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 1.19-1.31 (m, 2H \times 2), 1.58-1.64 (m, 2H), 4.16 (t, 2H, $J = 6.7$ Hz), 5.35 (s, 1H), 7.33-7.40 (m, 3H), 7.48-7.51 (m, 2H). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 168.42, 135.90, 129.21, 128.79, 127.90, 66.53, 59.19, 28.01, 27.75, 22.14, 13.86.

Figure 7-14 (a) ^1H (b) ^{13}C NMR spectra of test initiator in CDCl_3

7-4-2 Poly[4-vinylpyridine]ホモポリマーの合成

Scheme 7-8 Synthesis of Poly[4-Vinylpyridine]



Wako 製の 4-Vinylpyridine monomer には重合禁止剤である TBC を含んでいるため、アルミナカラムに通して除去後、減圧蒸留にて精製して使用した。 Cu^0 粉末 $\sim 75\mu\text{m}$, 99.9% (Wako 製, 2.78 mg, 4.38×10^{-5} mol, 2 eq) と 99% Cu(II)Cl_2 , 99.9% (ALDRICH 製, 1.51 mg, 1.12×10^{-6} mol, 0.5 eq) を加え、減圧-窒素置換を繰り返し窒素ガスで満たした。精製した 4-Vinylpyridine monomer (4.8 mL, 4.48×10^{-3} mol, 200 eq), Me_6TREN : Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (TCI 製, 15 μL , 5.60×10^{-5} mmol, 2.5 eq), initiator (5.04 μL , 2.24×10^{-5} mol, $\rho = 1.07$ g/mL), 2-Propanol 4 mL の順で加えた。反応溶液を凍結-脱気-解凍サイクルを 3 回行い、最後は窒素ガスで十分置換して 40°C で 24 時間重合した (Scheme 7-8)。反応容器を液体窒素につけて凍結させ反応を停止させた。反応溶液を 2-Propanol で希釈したのち、アルミナカラムに通して銅塩を除去し溶媒をエバポレートした。濃縮した生成物を再沈殿法にてポリマーを精製した。少量のクロロホルムに溶解させ、攪拌しながら過剰の冷 Hexane に滴下してポリマーを再沈殿させたのち、吸引ろ過にて沈殿物を回収後、真空乾燥し白色の固体を得た。得られた固体の ^1H NMR 測定によりポリマーが得られていることを確認した (Figure 7-13)。

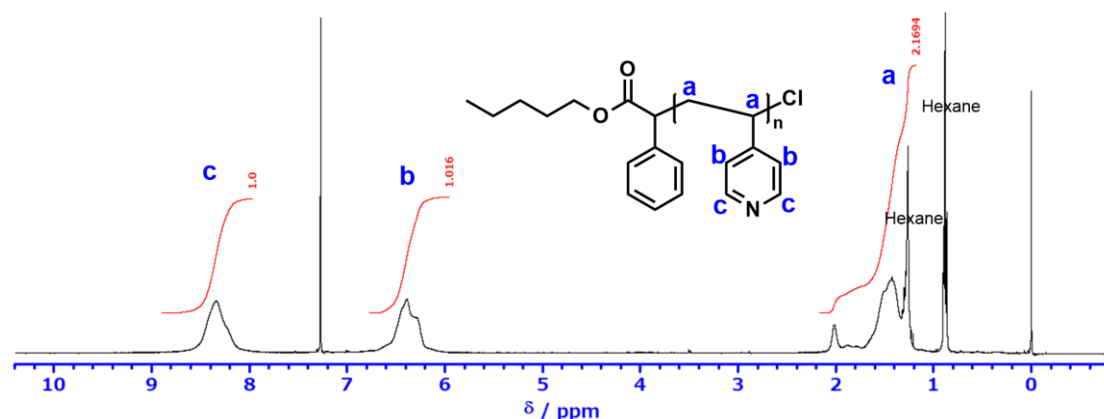


Figure 7-15 ^1H NMR spectra of poly[4-vinylpyridine] in CDCl_3 .

7-5 結論

Coil-Rod-Coil ブロック共重合体が形成する液晶相について、得られた結論および考察を以下にまとめる。

- ヒドロシリル化反応によりポリシランの末端に重合開始剤を化学修飾し、ポリシランの両末端からリビングラジカル重合により柔軟鎖を伸長させた Coil-Rod-Coil ブロック共重合体を合成した。
- ポリスチレン鎖だけではなく、フッ素置換された強偏析性のポリペンタフロロスチレンとのブロック共重合体を合成した。
- SAXS 測定および AFM 観察からポリスチレン、ポリペンタフロロスチレンとのブロック共重合体は **Smectic** 相を形成していることを確認したが、層間隔の増大が見られなかった。理由としては、層内のポリシランの分子軸が層法線に対して傾く **Smectic C** 相を形成することで、柔軟鎖が層間に収納され増大した分を相殺したためだと考えられる。
- 配位性ポリマーであるポリビニルピリジンの重合条件を確立できたので、ポリシランとのブロック共重合体の合成し、金属ナノパターンニングへの応用展開が可能であると考えている。

7-6 参考文献

- 1) AlSunaidi, A., den Otter, W. K., and Clarke, J. H. R., "Microphase Separation and Liquid-Crystalline Ordering of Rod-Coil Copolymers" *J. Chem. Phys.*, **130**, 124910 (2009).
- 2) Horsch, M. A., Zhang, Z. and Glotzer, S. C. "Self-assembly of End-tethered

- Nanorods in a Near System and Role of Block Fraction and Aspect Ratio" *Soft Matter*, **6**, 945 (2010).
- 3) Gao, J., Song, W., Tang, P. and Yang, Y., "Self-Assembly of Semiflexible Block Copolymers: 2D numerical Implementation of Self-Consistent Field Theory" *Soft Matter*, **7**, 5208 (2011).
 - 4) Chen, J. T., Thomas, E. L., Ober, C. K., and Mao, G. P. "Self-Assembled Smectic Phases in Rod-Coil Block Copolymers" *Science*, **273**, 343 (1996).
 - 5) Chen, J. T., Thomas, E. L., Ober, C. K., and Hwang, S. S. "Zigzag Morphology of a Poly (styrene-*b*-hexyl isocyanate) Rod-Coil Block Copolymer" *Macromolecules*, **28**, 1688 (1995).
 - 6) Fossum, E., Love, J. A., and Matyjaszewski, K. "Synthesis and characterization of polystyrene-block-poly (methylphenylsilylene) and polyisoprene-block-poly (methylphenylsilylene)", *J. org. chem*, **499**, 253 (1995).
 - 7) Lutsen, L., Cordina, G. P. G., Jones, R. G., and Schué, F., "Poly (methylphenylsilylene)-block-polystyrene copolymer prepared by the use of a chloromethylphenyl end-capped poly (methylphenylsilylene) as a macromolecular initiator in an atom transfer radical polymerisation of styrene" *Eur. Polym. J.*, **34**, 1829, (1998).
 - 8) Schwegler, L. A., Sheiko, S. S., Möller, M., Fossum, E., and Matyjaszewski, K., "Preparation of telechelic polysilylenes: a general methodology for the synthesis of polysilylene-based triblock copolymers" *Macromolecules*, **32**, 5901 (1999).
 - 9) Sanji, T., Takase, K. and Sakurai, H. "Helical-Sense Programming through Polysilane-poly(triphenylmethyl methacrylate) Block Copolymers" *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12690 (2001).
 - 10) Holder, S. J., Rossi, N. A. A., Yeoh, C., Durand, G. G., Boerakker, M. J. and Sommerdijk, N. A. J. M., "ABA triblock copolymers: from controlled synthesis to controlled function" *J. Mater. Chem.*, **13**, 2771 (2003).
 - 11) Rossi, N. A., Jones, R. G., and Holder, S. J., "Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate) - block - poly (methylphenylsilane) - block - poly (methyl methacrylate) by atom transfer radical polymerization" *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem*, **41**, 30 (2003).
 - 12) Denmark, S. E., and Wang, Z. "Highly stereoselective hydrocarbation of terminal alkynes via Pt-catalyzed hydrosilylation/Pd-catalyzed cross-

- coupling reactions” *Org. Lett.*, **3**, 1073, (2001).
- 13) Itami, K., Mitsudo, K., Nishino, A., and Yoshida, J. I. “Metal-catalyzed hydrosilylation of alkenes and alkynes using dimethyl (pyridyl) silane” *J. Org. Chem.*, **67**, 2645, (2002).
 - 14) Saxena, A., Okoshi, K., Fujiki, M., Naito, M., Guo, G., Hagihara, T. and Ishikawa, M. “Spectroscopic Evidence of Si-H End Groups in Dialkylpolysilanes Synthesized via Wurtz Coupling” *Macromolecules*, **37**, 367 (2004).
 - 15) Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., and Higashimura, T. (1995). “Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) Ruthenium (II)/Methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization” *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
 - 16) Wang, J. S., and Matyjaszewski, K. “Controlled/Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complex” *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
 - 17) Magenau, A. J. D., Kwak, M. and Matyjaszewski, K., “ATRP of Methacrylates Utilizing $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ and Copper Wire”, *Macromolecules*, **43**, 9682 (2010).
 - 18) Tsarevsky, N. V., Braunecker, W. A., Dong, H., Huang, J., Jakubowski, W., Kwak, Y., Nicolay, R., Tang, W., Yoon, J. A. and Matyjaszewski, K., “Role of Cu^0 in Controlled/Living” Radical Polymerization”, *Macromolecules*, **40**, 7795 (2007).
 - 19) Jankova, K., and Hvilsted, S. “Preparation of poly (2, 3, 4, 5, 6-pentafluorostyrene) and block copolymers with styrene by ATRP” *Macromolecules*, **36**, 1753, (2003)
 - 20) Chai, J., and Buriak, J. M. “Using Cylindrical Domains of Block Copolymers to Self-Assemble and Align Metallic Nanowires” *Acs nano*, **2**, 489, (2008).
 - 21) Xia, J., Zhang, X., and Matyjaszewski, K. (1999). “Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine” *Macromolecules*, **32**, 3531 (1999).
 - 22) Tsarevsky, N. V., Braunecker, W. A., Brooks, S. J., and Matyjaszewski, K. “Rational Selection of Initiating/Catalytic Systems for the Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Basic Monomers in Protic Media: ATRP of 4-Vinylpyridine” *Macromolecules*, **39**, 6817, (2006).

- 23) Wang, W., Zhao, J., Yu, H., Zhou, N., Zhang, Z., & Zhu, X. “Simultaneously Improving Controls over Molecular Weight and Stereoregularity of Poly (4-vinylpyridine) via a Hydrogen Bonding-Facilitated Controlled Radical Polymerization” *Polymer*, **54**, 3248 (2013).

第 8 章

総括

著者は、らせん棒状高分子であるポリシランを用いた理論的予測の実験的検証およびその応用展開について検討した。

太さ、長さの異なる棒状高分子の 2 成分混合系で形成するスメクチック相については、理論的に予測されたスメクチック相—スメクチック相分離を実験的に再現できることを明らかにした。これらの実験的検証の結果は、理論的研究へフィードバックされ、互いの研究がより進展することを期待したい。また、2 相分離が発現する系において、ネマチック相（コレステリック相）や等方相との相分離が起こることも予測されており、サーモトロピック及びリオトロピック系でこれらの相分離が観察されるだけでなく、詳細な構造解析の中で今回のような未知の分離構造もまた確認される可能性がある。

光学異性体のらせん棒状高分子の 2 成分混合系で形成するスメクチック相については、光学異性体高分子のキラル分掌は観察されず混合することを確認した。当初の目的を達成することが出来なかったが、本研究室において、逆巻きの右巻きらせん棒状ポリシラを合成することができるようになったため、今後はこれらの光学異性体ポリシランを用いた新たな研究展開に期待したい。また、ポリシランのポリイミド液晶配向膜における特異的な配向メカニズムについてある程度進展することができた。この得られたデータは今後のナノパターンニングへの応用展開で活かされると考えられる。

Coil-Rod-Coil ブロック共重合体が形成する液晶相では、代表的なリビングラジカル重合法である ATRP を用いて、ポリシランをベースとしたブロック共重合を合体した。ここで伸長できるビニルポリマーは新たに強偏析性のポリペンタフロロスチレン、配位性ポリマーであるポリビニルピリジンが可能であることを確認した。特に後者は、本研究室の目的である金属ナノ細線の作成への展望が期待できると考えている。また、NMR の高磁場を利用したバルクまたは、基板に展開した液晶性ポリマーの磁場配向のテクニックを見出した。この手法は今後のらせん高分子および液晶性ポリマーの構造解析に生かすことができるのではないかと考えている。

本研究の工業的応用として、ポリシランのスメクチック相をベースとしたナノパターニングを検討した。結果として、シリコンウェハー上にスメクチック相を転写したストライプ構造を作成することに成功した。現状、配向方法については改善する余地があるが、この基板へのナノパターニングプロセスは①単純で簡便に調整できる液晶性ホモポリマーを用いるので、精密重合法を駆使して作成されたブロック共重合体と比較して扱いやすい、②その液晶性を生かして、スピコート処理、熱アニーリング処理することで、大面積にわたってストライプ構造を、多用な基板上に作成することができ、③MEKなどの安価な溶媒を用いて溶媒洗浄をすることで、エッチング用のマスクを作成することができ、ドライエッチングにてパターニングが可能であるといった長所があるため、十分な工業的価値があると期待できる。

業績リスト

審査付発表論文

1. Takuya Tanaka, Itsuki Kato and Kento Okoshi, “Nano-Segregation of Squalane between Smectic Layers of Rigid-Rod Polysilane” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **13**, 121-124 (2015).
2. Takuya Tanaka, Itsuki Kato and Kento Okoshi, “Effect of Side Chain Length on Segregation of Squalane between Smectic Layers Formed by Rod-Like Polysilanes” *Journal of Research Updates in Polymer Science*, **7**, 1-6 (2018).
3. Itsuki Kato, Katsuhiko Sunahara and Kento Okoshi, “Smectic–Smectic Phase Segregation Occurring in Binary Mixtures of Long and Short Rigid-Rod Helical Polysilanes”, *Macromolecules*, **52**, 1134-1139, (2019).
4. Itsuki Kato, Takuya Tanaka and Kento Okoshi, “Dilated Smectic Liquid Crystal of Polystyrene-*block*-Polysilane-*block*-Polystyrene Copolymer Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization” *Chemistry Letters*, in press.

審査なし発表論文

1. Itsuki Kato, Katsuhiko Sunahara and Kento Okoshi, “A Facile Synthesis Route to Decyl-(*R*)-2-Methylbutyl-Dichlorosilane as a Monomer of Rigid-Rod Helical Polysilane” *Proceedings of Chitose International Forum 18*, P-24
2. Takuya Tanaka, Itsuki Kato, Makoto Kawase and Kento Okoshi, “Experimental Study on Theoretically Predicted Smectic Layer Structure of Rod-Like Particles” *Applied Material for Photonics & Optical Devices and Systems*, **1**, 64-66 (2015)

国際学会発表

1. Itsuki Kato, Takuya Tanaka, Shigeki Shinohara, Kento Okoshi, “Segregation in Rod-like Polymers with Different Diameters”, P-38, 15th Chitose International Forum, 2014.10.2-10.3 (Chitose)
2. Itsuki Kato, Takuya Tanaka, Kento Okoshi, “Segregation of Smectic Phases in the Binary Mixture of Rod-Like Polymers with Different Diameters”, P-1, 16th Chitose International Forum, 2015, 9.30-10.1 (Chitose)
3. Itsuki Kato, Takuya Tanaka, Kento Okoshi, “Segregation of smectic phases in the binary mixture of rod-like polymers with different diameters”, MTL5 2730, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015, 12.15-12.20
4. Itsuki Kato, Takuya Tanaka, Kento Okoshi, “Segregation of smectic phases in the binary mixture of rod-like polymers with different diameters”, P-23, 17th Chitose International Forum, 2016.11.14-11.15 (Chitose)

5. Itsuki Kato, Takuya Tanaka, Katsuhiko Sunahara, Kento Okoshi, “Smectic-Smectic Phase Separation in Racemic Mixtures of Rod-Like Helical Polymers”, P-24, 18th Chitose International Forum, 2017.10.9-10.10 (Chitose)
6. Itsuki Kato, Kento Okoshi, “Smectic-Smectic Phase Separation Formed in Binary Mixture of Rod-Like Helical Polysilanes with Different Molecular Weights”, P2-C2-45, 27th International Liquid Crystal Conference, 2018.7.24 (Japan)
7. Itsuki Kato, Kento Okoshi, “Smectic-Smectic Phases Segregation Formed in Binary Mixtures of Rod-Like Helical Polysilanes with Different Molecular Weights”, P-5, 19th Chitose International Forum, 2014.10.2-10.3 (Chitose)

国内学会発表

1. 加藤樹、田中汰久治、篠原成輝、大越研人、「太さの異なる棒状高分子の混合系におけるスメクチック相の相分離の解明」、P53、2014 年度北海道高分子若手会研究会、2014 年 8 月 29-30、定山溪ビューホテル.
2. 加藤樹、田中汰久治、篠原成輝、大越研人、「太さの異なる棒状高分子の混合系におけるスメクチック相の相分離構造の解明」、P20、第 49 回(2014 年度)高分子学会北海道支部研究発表会、2015 年 1 月 26、北海道大学学術交流会館.
3. 加藤樹、田中汰久治、篠原成輝、大越研人、「太さの異なる棒状高分子の混合系におけるスメクチック相の相分離」、160J、物構研サイエンスフェスタ 2014、2015 年 3 月 17-18、つくば国際会議場.
4. 加藤樹、田中汰久治、篠原成輝、大越研人、「太さの異なる棒状高分子の混合系におけるスメクチック相の相分離」、1F22、第 64 回(2015 年度)高分子学会年次大会、2015 年 5 月 27-29、札幌コンベンションセンター.
5. 加藤樹、田中汰久治、篠原成輝、大越研人、「太さの異なる棒状高分子の混合系におけるスメクチック相の相分離」、P14、2015 年度北海道高分子若手会研究会、2015 年 8 月 28-29、定山溪グランドホテル瑞苑.
6. 加藤樹、田中汰久治、大越研人、「太さの異なる棒状高分子の混合系におけるスメクチック相の分離構造の解明」、PA59、2015 年日本液晶学会討論会、2015 年 9 月 7-9、東京工業大学 すすかけ台キャンパス.
7. 加藤樹、田中汰久治、大越研人、「太さの異なる棒状高分子の混合系にお

るスメクチック相の相分離構造」、O10、第 50 回(2015 年度)高分子学会北海道支部研究発表会、2016 年 1 月 21、北海道大学フロンティア応用科学研究棟.

8. 加藤 樹、田中汰久治、大越研人「太さの異なる棒状高分子の二成分混合系におけるスメクチック-スメクチック相分離」、PA56、2016 年日本液晶学会討論会、2016 年 9 月 5-7、大阪工業大学 大宮キャンパス.
9. 加藤樹、田中汰久治、大越研人、「太さの異なる棒状高分子の二成分混合系におけるスメクチック-スメクチック相分離」、第 52 回(2017 年度)高分子学会北海道支部研究発表会
10. 加藤樹、大越研人、「分子量の異なる棒状高分子の二成分混合系におけるスメクチック-スメクチック相分離」、3Pd046、第 67 回高分子討論会、2018 年 9 月 12 日北海道大学 札幌キャンパス 高等教育推進機構

謝辞

本論文は、筆者が千歳科学技術大学大学院 光科学研究科光科学専攻 博士後期課程における 2016 年 4 月から 2020 年 3 月までの研究成果をまとめたものである。

本研究を行うにあたり、懇切丁寧なる御指導、御鞭撻を頂きました千歳科学技術大学 総合光科学部 応用科学生物学科 大越研人教授に深く感謝いたしますとともに厚く御礼を申し上げます。

多くの有益な御指導、御助言を頂きました千歳科学技術大学の先生方に深く感謝いたしますと共に厚くご礼を申し上げます。

本研究室の 1 期生として三年間有益な御指導、ご助言をいただきした田中汰久治博士、篠原成輝修士、4 期生として二年間共に研究を励んできた砂原克彦修士に深く感謝いたします。

学部一年間共に研究を励んできた、金谷悠生学士、成田健学士、古内佑典学士、前田一樹学士、松崎貴剛学士、山下拓海学士および 3 期生、4 期生、5 期生、6 期生、7 期生の後輩方に深く感謝いたします。

最後に長年の大学、研究生活を支えていただいた父、母、妹、弟、祖母、祖父、伯父、伯母、叔父に心から感謝いたします。

2020 年 3 月