

## 液晶性芳香族共役系高分子の合成と性質

### 1. 緒言

1828年に尿素が初めて人工的に合成されて以来、これまでに膨大な種類の有機化合物が合成され、材料として応用されている。有機材料は軽量、自在な成形性といった物理的な利点を有しているだけでなく、分子設計によって全く新しい機能を発現することが可能であることから、多くの研究者が未知の新規材料の開発に取り組んできた。その結果、合成有機材料は従来の天然材料の単なる代替としての枠を越えた存在となり、近代文明の進歩に貢献してきた。

高分子を含む有機材料は、様々な角度から盛んに研究されてきたにもかかわらず、電気、電子材料としてはほとんど考慮されることはなかった。これは、「有機物は電気を通さない」という古くからの常識によるものであり、有機材料は絶縁性材料として、電気、電子技術においては受動的な役割を演じてきた。ところが、近年、電磁気的あるいは光学的性質において、従来の有機材料にはなかった性質を有する機能性材料が開発され、一躍脚光を浴びるようになった。これらの材料の出現によって、有機材料は金属に代わる導電性、あるいは光学材料となる可能性が示されたことから、研究開発が盛んに行われ、一部実用化されるまでに至っている。

共役系高分子は導電性高分子とも呼ばれ、そのような材料の一つである。従来の有機材料と同様に金属と比較して軽量であり、適当な分子デザインによって様々な性質を付与できるため、新しい導電性材料として注目され、盛んに研究されてきた。共役系高分子が電子材料として注目されるようになったきっかけは、ポリアセチレンフィルムの合成と、ドーピングによる金属並みの電気伝導度の発現であった。これによって様々な共役系高分子についての研究がなされてきたが、その導電性の発現に不可欠な $\pi$ 共役による剛直な主鎖構造のため、無置換のものはいずれも不溶、不融であり、成形加工することが困難であった。このため、アルキル基をはじめとする種々の置換基を高分子側鎖に導入することによって、溶解性や融解性を付与させることに成功できたものの、導入した置換基の立体障害によって主鎖の共平面性が低下し、電気伝導度も低下した。

ところで、これら共役系高分子が持つ金属やその他無機材料にはない大きな特徴は、主鎖に沿った一次元的な導電機構を有しているということである。すなわち、高分子主鎖の配向を制御することが可能になれば、導電性や光学的性質に異方性を付与させることができ、金属や無機材料にはない、新規の機能性を発現させることが可能となる。高分子主鎖に異方性を付与する手段の一つとして、側鎖に液晶基を導入するというものがある。液晶は秩序を持った液体として考えられ、自発配向能及び電場や磁場などの外力による巨視的

な配向能を有している。このことから高分子に液晶性を付与することにより、外力によって主鎖を巨視的に配向制御することができる。当研究室ではこの考えに基づき、液晶性ポリアセチレンを合成し、磁場による配向の結果、電気伝導度に異方性を付与させることに成功した。しかしながら、この電気伝導度は未配向のものと比較して2桁向上したものの、その絶対値は $10^{-6}$  S/cmと非常に低いものであった。これはかさ高い液晶置換基間の立体障害による、主鎖の共平面性の低下が原因であると考えられた。これより、液晶性共役高分子において高い導電性を発現させるには、主鎖が剛直であることと、液晶置換基間に十分な空間を与えることが必要であるとされた。

脂肪族共役系高分子であるポリアセチレンに対し、共平面性の高い $\pi$ 電子系主鎖を基本単位として持つものがあり、これらは芳香族共役系高分子と呼ばれる。これらの高分子は優れた耐熱性と空気安定性を有している。更に近年ではこれらの高分子が光発光 (Photoluminescence = PL) や電界発光 (Electroluminescence = EL) 特性といった、興味深い光学的性質を示すことが報告されており、広範な研究がなされている。

本研究では、外力によって電氣的、光学的性質を制御できる新規機能性材料の開発を目的として、芳香族共役系高分子であるポリ (パラフェニレン) (PPP) 及びポリ (パラフェニレンビニレン) (PPV) に着目し、これらの側鎖に液晶基を導入することによって新規の液晶性芳香族共役系高分子を合成し、種々の電氣的及び光学的性質を評価した。

## 2. 液晶性ポリ (パラフェニレン) 誘導体の合成と性質

代表的な芳香族共役系高分子の一つであるポリ (パラフェニレン) (PPP) は、ベンゼン環を主鎖骨格に持ち、その優れた空気安定性と耐熱性からエンジニアリングプラスチックのひとつとして使われてきた。また、フィルム状に合成したPPPを $\text{FeCl}_3$ あるいは $\text{AsF}_5$ でドーピングすることにより、500 S/cmもの電気伝導度が得られている。更に近年では、フォトルミネッセンス特性などの光学的性質を有することが報告されている。しかしながら無置換体のPPPは低分子量のオリゴマーや枝分かれ構造を有するものを除いて不溶、不融であり、キャラクタリゼーションや成形加工は困難である。

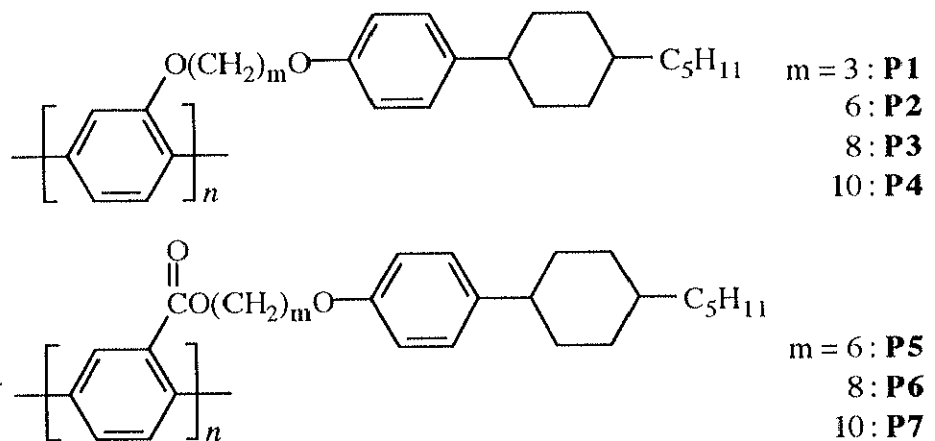
本研究ではPPPに溶解性、融解性を付与するだけでなく、主鎖の配向を巨視的に制御することを目的として、側鎖に液晶基を導入した新規の液晶性PPP誘導体を合成した。液晶基を一置換または二置換したジハロゲン化モノマーを、ニッケルゼロ価錯体を触媒として脱ハロゲン化縮合重合することによりポリマーを合成した。液晶相及び相転移温度は偏光顕微鏡観察、示差走査熱量計 (DSC)、及びX線回折測定によって決定した。また、紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルをはじめとする各種分光学的測定を行った。

## 2.1 フェニルシクロヘキシル (PCH) 系液晶基を有する一置換PPP誘導体の合成と性質

本章では液晶基として、液晶性ポリアセチレン誘導体においても用いたPCH系液晶を、主鎖ユニットであるベンゼン環の2位に導入した一置換PPP誘導体を合成した。

まず始めに、液晶基と主鎖との結合部位がエーテル結合とし、置換基のメチレンスペーサー長を3, 6, 8 及び10と変化させたPPP誘導体 (P1 ~ P4) を合成したが、いずれも液晶性は示さなかった。これは主鎖のベンゼン環同士の立体障害による主鎖のねじれの影響と、液晶基間に分子間相互作用が働かないため、液晶性を発現する条件である分子の平面性が低下したためであると考えられた。この結果をふまえ、液晶基と主鎖との結合部位に、極性を有するエステル結合を導入したポリマー (P5 ~ P7) を合成した。合成したポリマーはいずれも昇温

及び降温過程において、ネマティック液晶相を示した。また、P5については励起光368 nmで524 nmの蛍光を示した。P5のキャストフィルムにUV光 (254 nm) を照射することにより、青色の発光を確認した。

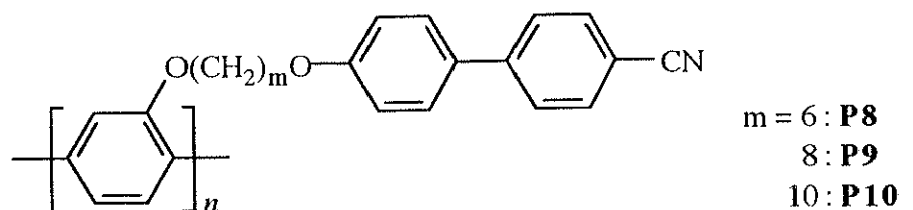


Scheme 1

## 2.2 シアノビフェニル (CB) 系液晶基を有する一置換PPP誘導体の合成と性質

2.1から、PPPで液晶性を発現するためには、導入する液晶基内に極性を有する部位が必要であることが分かった。この点を考慮すると共に、メソゲンコアの平面性をより高めるために、CB系液晶を側鎖に導入した。これはシアノ基を末端に持ち、ビフェニル基をメソゲンコアとしている。更にビフェニル基はフェニルシクロヘキシル基に比べて大きな反磁性磁化率を持つため、磁場を用いた巨視的配向処理の際には強い配向能を示すことが期待される。液晶基と主鎖

との結合部位はエーテル結合を用い、メチレンスペーサー長が6, 8, 10のポリマーを合成した。得られたポリマーはいずれも

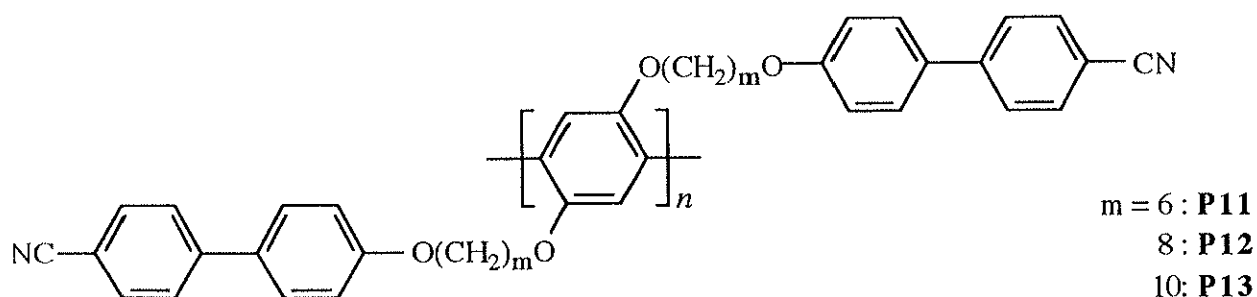


Scheme 2

安定なネマティック相を示した。更に、これらのポリマーも同様に蛍光性を示し、その波長は530 nm（励起光420 nm）であった。

### 2.3 CB系液晶基を有する二置換PPP誘導体の合成と性質

2.2で合成したCB系液晶を有する一置換PPP誘導体は、昇温及び降温過程において広い温度範囲で液晶相を示した。しかしながら液晶相を示す温度は、いずれのポリマーでも100℃以上であった。配向処理を簡便に行うにはより室温付近で液晶相を示すことが望ましい。また、剛直な主鎖を液晶の配向力で巨視的配向させるため、主鎖ユニットに対する液晶基の割合は多いほどその配向効果が期待される。このような観点から、主鎖ユニットのベンゼン環の2,5位をCB系液晶基で二置換したPPP誘導体を合成した（P11~P13）。ポリマーはいずれもネマティック液晶相を示し、同じスペーサー長を有する一置換PPP誘導体と比較して、50~70℃の透明点の低下が見られた。



Scheme 3

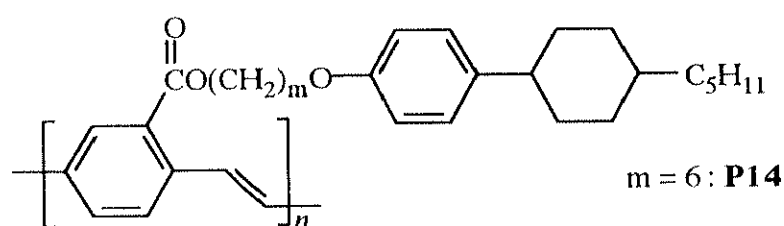
### 3. 液晶性ポリ（パラフェニレンビニレン）誘導体の合成と性質

ポリ（パラフェニレンビニレン）（PPV）は芳香族であるベンゼン環と脂肪族であるビニレン基が交互に結合した混合型共役系高分子である。PPPと同様に無置換体は不溶、不融であり、空気安定性と耐熱性に優れていることから、エンジニアリングプラスチックとして応用されている。PPVは導入したビニレンユニットのため、PPPに比べて主鎖の共平面性が向上しており、力学的に延伸した前駆体ポリマーフィルムを加熱処理することによって得られるポリマーでは硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）ドーピングによって  $10^3 \text{ S/cm}$  もの高い電気伝導度を示す。更に近年では光発光（Photoluminescence : PL）や電界発光（Electroluminescence : EL）といった発光特性を示すことが報告されており、ポリマー発光ダイオードなどの光デバイスへの応用が期待されている。

本研究では、かさ高い液晶基を導入して置換基間の立体障害をより低減させることにより、高い導電性を有する液晶性共役系高分子を合成すること、及び外力によって巨視的な配向を制御すべく、PPVの側鎖に液晶基を導入した液晶性PPV誘導体を合成した。ポリマーの合成は、液晶基を一置換あるいは二置換したジブプロモ化モノマーを対象として、パラジウム触媒を用いたStille反応によるビニル化、引き続いてHeck反応による重合をワンポットで行う新規重合法を用いた。各種測定についてはPPP誘導体と同様に行った。

### 3.1 PCH系液晶を有する一置換PPV誘導体の合成と性質

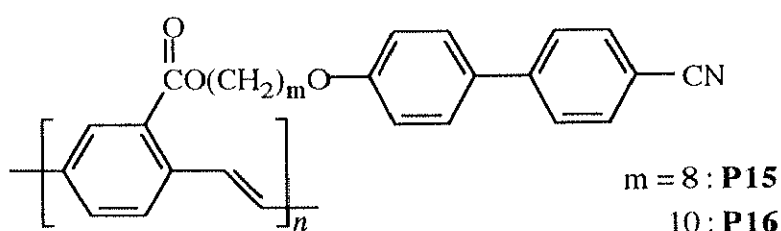
本節では、液晶基としてPCH系液晶を導入した一置換PPV誘導体を合成した。一置換PPVについては、液晶基と主鎖との結合部位は全てエステル結合とした。合成したポリマーは昇温及び降温過程において、スメクティック液晶相を示した。またキャストフィルムは緑色の発光を示した。



Scheme 4

### 3.2 CB系液晶を有する一置換PPV誘導体の合成と性質

続いて、CB系液晶基を導入した一置換PPV誘導体を合成した。得られたポリマーはPCH系液晶を導入したものと同様に、スメクティック液晶相を示した。また、キャストフィルムはUV光を照射することにより**P15**は緑色の蛍光を示し、**P16**は青緑色の発光が観察された。

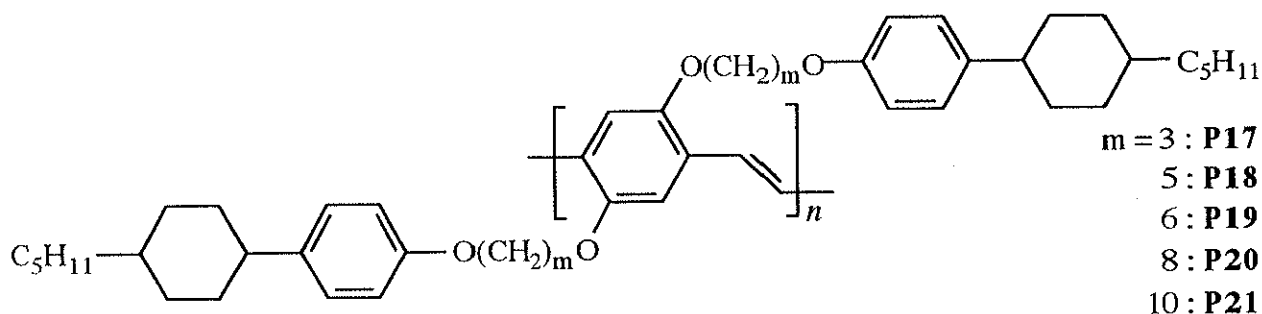


Scheme 5

### 3.3 PCH系液晶を有する二置換PPV誘導体の合成と性質

PPVでは主鎖の共平面性が高く、また、置換基間の距離も比較的離れていることから、二置換ポリマーではPPV本来の導電性を保持しつつ、安定な液晶相を発現することが期待できる。このような観点から、PCH系液晶を導入した二置換PPVを合成した。液晶基と主鎖ユニットの結合部位はエーテル結合を導入し、メチレンスペーサーは3, 5, 6, 8 及び 10 のものを合成した。スペーサー長が3 のものは液晶性を示さなかったが、6 以上のものは昇温及び降温過程において、ネマティック及びスメクティック液晶相を示した。また、全

てのポリマーは蛍光性を示し、黄緑色の発光が観察された。さらに、**P19**の未配向状態のキャストフィルムを四端子法で測定した結果、ヨウ素ドーブ後で $10^{-3}$  S/cmという、液晶性共役高分子では比較的高い値を示した。

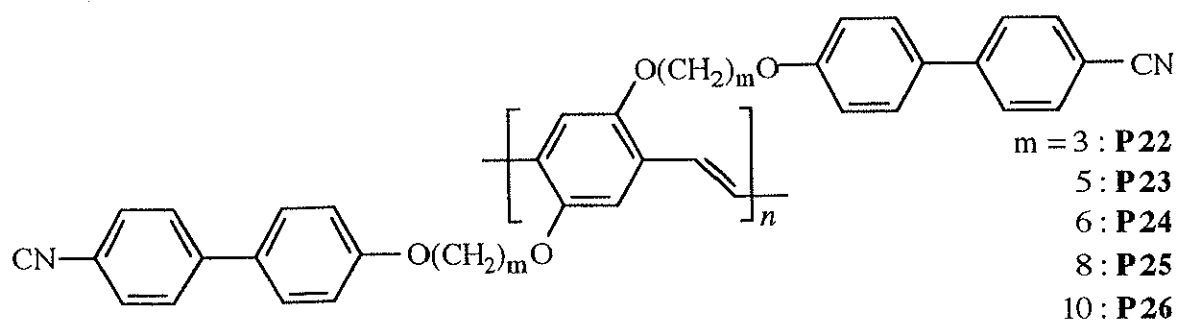


**Scheme 6**

### 3.4 CB系液晶を有する二置換PPV誘導体の合成と性質

PCH系液晶に続いてCB系液晶を有する二置換PPV誘導体を合成した。置換基と主鎖との結合部位はエーテル結合であり、メチレンスペーサーが3, 5, 6, 8 及び10のものを合成した。PCH系液晶を導入した場合と同様に、スペーサー長が3のものは液晶性を示さなかった。また、スペーサー長が5のものは液晶相を示す温度範囲が非常に狭かったが、6以上のポリマーについては昇温及び降温過程において安定なネマティック及びスメクティック液晶相を示した。ポリマーの重合度はPCH系のものとほとんど代わらないが、UV-Vis.スペクトルでは主鎖の $\lambda_{\max}$ が400 nm前後と大きく長波長シフトしており、有効共役鎖長が伸びていることが示された。しかしながら、電気伝導度は最高でも $10^{-5}$  S/cm

(ヨウ素ドーブ後)であった。これは、シアノビフェニル部位とヨウ素が電荷移動相互作用によって会合するため、主鎖へのドーピングが進行しにくいためと考えられる。また、全てのポリマーはPCH系のポリマーと同様、黄緑色からオレンジ色の蛍光(510 ~ 540 nm)が確認された。



**Scheme 7**

## 4. 液晶性PPP (LC-PPP) 誘導体及び液晶性PPV (LC-PPV) 誘導体の物性評価

### 4.1 重合度

LC-PPP誘導体では重合度は10～30程度であった。これに対して、LC-PPV誘導体の重合度は6～15程度と、かなり低いものであった。これはPPVの重合法が、二段階の反応をワンポットで行うため、重合が起こりにくいと考えられる。また、メチレンスペーサーが長くなり、液晶基のかさ高さが増すにつれて、重合度は低下した。これは液晶基によって反応活性サイトの衝突が妨げられるためであると考えられる。同じ液晶基を用いた場合、一置換体よりも二置換体ポリマーの方が重合度は低下したが、これについても液晶基のかさ高さが原因であると考えられる。一方、重合度とメソゲンコアの種類との間には相関は見られなかった。

### 4.2 液晶性

LC-PPP誘導体については一置換体、二置換体共に昇温、降温の両過程でネマティック液晶相を示した。これは、PPP主鎖ユニットの共平面性が本来低いためと、隣接する液晶基同士の反発により、さらに平面性が低下したことが考えられる。加えて、一置換体の場合、ポリマーの立体規則性 (Head to Head, Tail to Tail 構造の存在) が低いことにより、液晶分子の方向もばらつきが生じるためであると考えられる。極性による分子間相互作用を持たないPCH系液晶を導入したPPP誘導体において、液晶性が発現しなかった原因は、上記の理由により液晶基が十分自発配向しなかったためであると考えられる。一方、LC-PPV誘導体については一置換体、二置換体共に一部ネマティック相を発現するものを含め、スメクティック液晶相を示した。これはPPV主鎖の高い共平面性と、側鎖の液晶基同士の距離がPPP誘導体と比較して離れているため、より秩序の高い液晶相が発現したと考えられる。

CB系液晶基を導入したポリマーは、PPP、PPVいずれの場合においても液晶相を示す温度範囲がPCH系のもので比較して高温であった。これは末端のシアノ基の強い分子間相互作用によるものと考えられる。更に、LC-PPPでは、同じメソゲンコアを有するポリマーで、メチレンスペーサーが長くなるにつれて液晶温度範囲は低温側にシフトした。

LC-PPPでは、一置換体と比較して二置換体は低い液晶温度範囲を示した。これはネマティック相を示すポリマーにおいて、主鎖ユニットあたりの液晶基の数が増加したことにより、より低温で液晶相が発現しやすくなったためであると考えられる。一方で、LC-PPV誘導体ではそれと逆の結果が得られた。これはスメクティック相を示すポリマーの場合、層構造を形成する際に末端シアノ基同士の静電的引力が一置換体では減少するた

めであると考えられる。

### 4.3 光学的性質

LC-PPP誘導体においては主鎖の  $\lambda_{\max}$  は340 nm 程度であり、スペーサー長、メソゲンコアの種類とほとんど関係が見られなかった。一方、LC-PPVではPCH系の液晶基を導入したものと比較して、CB系液晶基を導入したもののほうが主鎖の  $\lambda_{\max}$  は長波長側にシフトした。これはより排除体積の小さい液晶基と末端基同士の静電的引力により、主鎖の共平面性が向上したためであると考えられる。一置換LC-PPVではメチレンスペーサーが長くなるにつれて  $\lambda_{\max}$  は長波長側にシフトした。これはメチレンスペーサーによって剛直なメソゲンコア同士の立体障害の影響が軽減されるためである。しかしながら、二置換LC-PPVではメチレンスペーサー数が8の  $\lambda_{\max}$  が最も長波長側にシフトした。これはスペーサー長が10のものは重合度が6と低く、有効共役鎖長が短かったためと考えられる。

LC-PPP誘導体は溶液状態で530nm付近（励起光約430nm）に蛍光を示し、フィルム状態で紫外光（ $\lambda = 254 \text{ nm}$ ）を照射することにより青～青紫色の発光が見られた。一方、LC-PPV誘導体はスペーサーのメチレン鎖が長くなるにつれて、480～540nm（励起光400～430 nm）に蛍光を示した。フィルムにおける紫外光照射（ $\lambda = 254 \text{ nm}$ ）では、青（ $n=6$ ）、黄緑（ $n=8$ ）、オレンジ色（ $n=10$ ）（500～540 nm）の発光が観察された。

### 4.4 電気的性質

電気伝導度の測定はポリマーをガラス基板上に熔融キャストした未配向フィルムについて、四端子法で行った。LC-PPP誘導体ではヨウ素ドーブ後の電気伝導度は $10^{-7} \text{ S/cm}$ 程度であり、メチレンスペーサーが長くなるにつれて電気伝導度は低下した。これはPPP主鎖の共平面性の低さと、主鎖間のホッピング伝導が抑制されていることに由来する。LC-PPV誘導体では重合度が低いにも関わらず  $10^{-3} \text{ S/cm}$ と、液晶性共役高分子では比較的高い値を示した。これは、PPV主鎖の共平面性が高いことによるものと考えられる。前述の通り、PCH系液晶を導入したポリマーの方が、CB系液晶を導入したものより高い伝導度を示した。また、メチレンスペーサー長の増大に伴って、電気伝導度は低下した。

### 4.5 まとめ

LC-PPPの未配向状態での電気伝導度は低かったが、流動性の高いネマティック相を示すため、容易な配向処理が可能である。また、青色の発光特性を示すことから、配向処理によって大きな光学的異方性を有する発光素子として期待できる。また、LC-PPVは置換



基の種類によって様々な電気伝導度や蛍光波長を示すため、配向処理を行うことにより異方性を有する電氣的、光学的材料への応用が期待される。

## 5. LC-PPP及びLC-PPVの磁場配向とその電氣的、光学的異方性の評価

上記の合成で得たポリマーを液晶状態で 10 Tesla の強磁場下、液晶側鎖及び主鎖を巨視的に配向させ、その電氣的、及び光学的異方性を評価した。液晶相の配向挙動は偏光顕微鏡及びX線回折測定によって同定した。また、偏光IRスペクトル測定から配向秩序度を求め、UV-Vis.、蛍光の各種偏光スペクトル測定から二色比を求めた。電気伝導度の異方性は磁場に平行、及び垂直に配向させた試料について、四端子法で測定した。

### 5.1 一置換LC-PPP誘導体

ネマティック相を示す一置換LC-PPP誘導体は偏光顕微鏡下では液晶の配向挙動は観察されなかった。X線回折測定では、磁場と垂直方向に、液晶基間の平均距離に相当するブロードなハローが広角側に観察された。また、CB系液晶基を導入したポリマー (P8~P10) の偏光IRスペクトルから赤外二色比を評価した。この二色比から算出した配向秩序度  $S$  はメチレンスペーサー長が 6, 8, 10 のものについて各々 0.35, 0.49, 0.71 であり、ネマティック相でありながら非常に大きな配向秩序度を有していることが分かった。この  $S$  はメチレンスペーサー長によって大きく変化した。これはポリマーの重合度が大幅に低下した (メチレンスペーサー長が6, 8, 10のポリマーについて、重合度は各々30, 18, 10) ため、液晶基の自由度がかえって増大したことによると考えられる。また偏光UV-Vis. スペクトル測定から、主鎖の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来する吸収強度は、磁場と平行方向が垂直方向に比べて約4倍大きいことが分かった。これらの結果から、一置換PPP誘導体においては液晶基だけでなく、主鎖も磁場と平行方向に配向していると考えられる。偏光蛍光スペクトルでも、磁場と平行方向の発光が、磁場と垂直方向の発光に比べて、大きく、その二色比は3~5倍であった。

### 5.2 二置換LC-PPP誘導体

X線回折測定から、磁場と平行方向に小角側の鋭いピークが観察され、磁場と垂直方向には、広角側のブロードなハローが観察された。赤外二色比から算出した配向秩序度  $S$  は 0.76であり、大きな配向秩序度を示した。偏光蛍光スペクトルでは、磁場と垂直方向の発光が平行方向の発光に比べて大きく、その二色比は 1.5 であった。これらの結果から、二

置換LC-PPPは液晶側鎖が磁場と平行に配向しているものの、主鎖は磁場に対して垂直に配向していることが分かった。

### 5.3 一置換LC-PPV誘導体

スメクティック液晶相を示す一置換LC-PPVでは、磁場配向後の偏光顕微鏡観察の結果、液晶ドメインが磁場に対して平行に配向している様子が観察された。しかしながらX線回折測定の結果からは、磁場と平行方向にはピークはほとんど観察されず、広角側のブロードなピークが観察されたのみであった。偏光IRスペクトルでは液晶基は磁場と平行方向に配向していることが確認されたが、**P15**, **P16**の末端シアノ基から求めた配向秩序度  $S$  は 0.12 ~ 0.22 と、大変低いものであった。これは液晶温度範囲が20℃程度と低く、また、ガラス転移点が室温付近であることから、配向が十分行われなかったことに加え、配向緩和により秩序が乱れたためであると考えられる。偏光UV-Vis. 及び偏光蛍光スペクトル測定の結果ではいずれの場合でも磁場と平行方向の吸収あるいは発光強度が、磁場と垂直方向のそれらと比較して大きいという結果が得られた。このことから一置換LC-PPVは一置換LC-PPPの場合と同様に、主鎖と液晶基が共に磁場に平行に配向していると考えられる。

### 5.4 二置換LC-PPV誘導体

一置換体と同様に、スメクティック相を示す二置換LC-PPVでは、偏光顕微鏡観察から液晶ドメインが磁場に対して平行に配向しており、またそのドメインは未配向状態のものと比較してより大きく、モノドメイン化が進行していることが確認された。X線回折測定では、液晶の層間隔に小角側の鋭いピークが磁場と平行方向に観察され、磁場と垂直方向には広角側のブロードなハローが観察された。偏光IRスペクトルから求めた配向秩序度  $S$  は 0.5 程度であった。偏光 UV-vis. スペクトルでは、磁場と垂直方向の吸収強度が平行方向の強度よりも大きく、二色比は 1.2 ~ 2.6 であった。また偏光蛍光スペクトルからも同じ傾向が見られ、二色比は 1.2 から 2.0 であった。更に、**P20**の配向フィルムの電気伝導度測定を行った結果、磁場と垂直方向の電気伝導度が平行方向の伝導度よりも高い値を示した。これらの結果から、二置換LC-PPVでは液晶基は磁場と平行に配向し、ポリマー主鎖は垂直方向に配向していると考えられる。

### 5.5 配向挙動

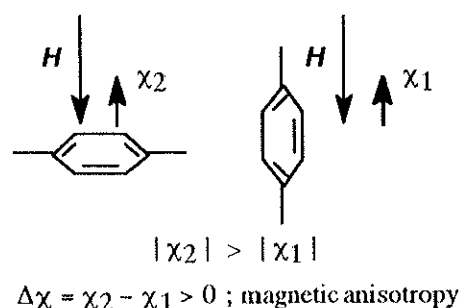
磁場配向を行い種々の測定を行った結果、一置換ポリマーは液晶基と主鎖が共に磁場に

対して平行に配向しており、一方、二置換ポリマーでは液晶基は磁場に対して平行に配向しているものの、主鎖は垂直に配向していることが分かった。

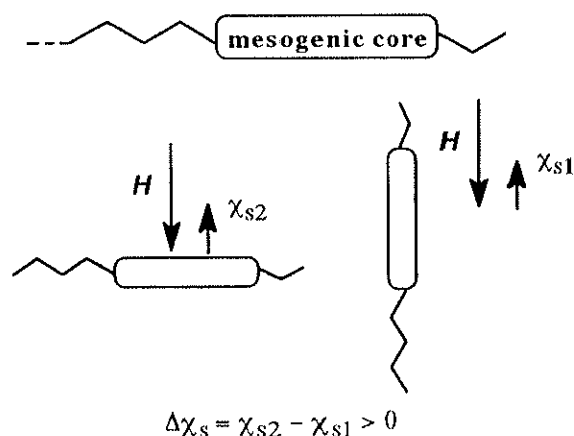
ベンゼン環などを含むメソゲンコアは分子軸の平行と垂直方向で反磁性磁化率が異なるため、磁気異方性  $\Delta\chi$  を持つ。液晶分子の磁場に対する配向力は、この  $\Delta\chi$  によって決定される。液晶に磁場を印加すると、磁場に反発する回転トルクが生じ、液晶の分子骨格または分子軸は磁場と平行に配向する (Figure 1)。芳香族共役系高分子ではベンゼン環を主鎖骨格としているため、主鎖も一つのメソゲンコアとして振る舞う。この場合、主鎖及び側鎖の磁気異方性を各々  $\Delta\chi_m$ 、 $\Delta\chi_s$  と表すことにする。

一置換ポリマーでは主鎖のベンゼン環一つに対し、液晶側鎖のベンゼン環はPCH系では一つ、CB系では二つである。主鎖と側鎖の磁気異方性が  $\Delta\chi_m \approx \Delta\chi_s$  となる場合、主鎖と側鎖は共に磁場に対して平行に配向する。

一方、二置換ポリマーでは、一つの主鎖ユニットに対する液晶側鎖のベンゼン環は、PCH系で二つ、CB系では四つとなる。同時に、二置換体の場合、置換された二つの液晶側鎖が、主鎖のベンゼン環を含め一つの液晶基として振る舞うと考えられる。この場合、 $\Delta\chi_s$  は一置換体に比べて倍以上となり、さらに二置換ポリマーは重合度が低く主鎖が短いことから、 $\Delta\chi_s \gg \Delta\chi_m$  となり、側鎖は磁場と平行方向に配向し、主鎖は垂直方向に配向する。各々のポリマーの配向状態を Figure 2 に示す。



LC side chain :



Polymer main chain :

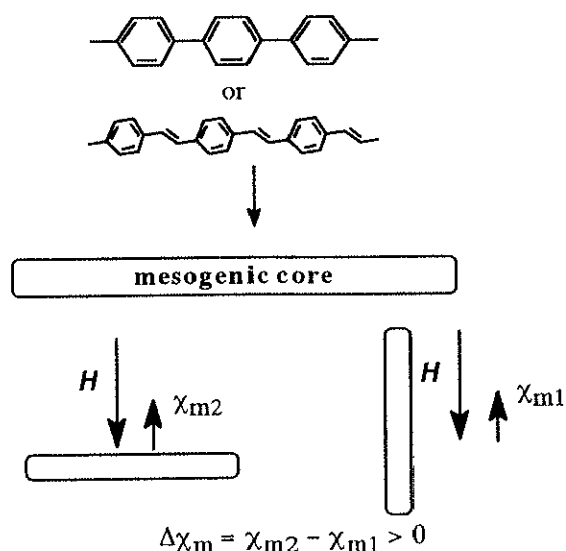


Figure 1

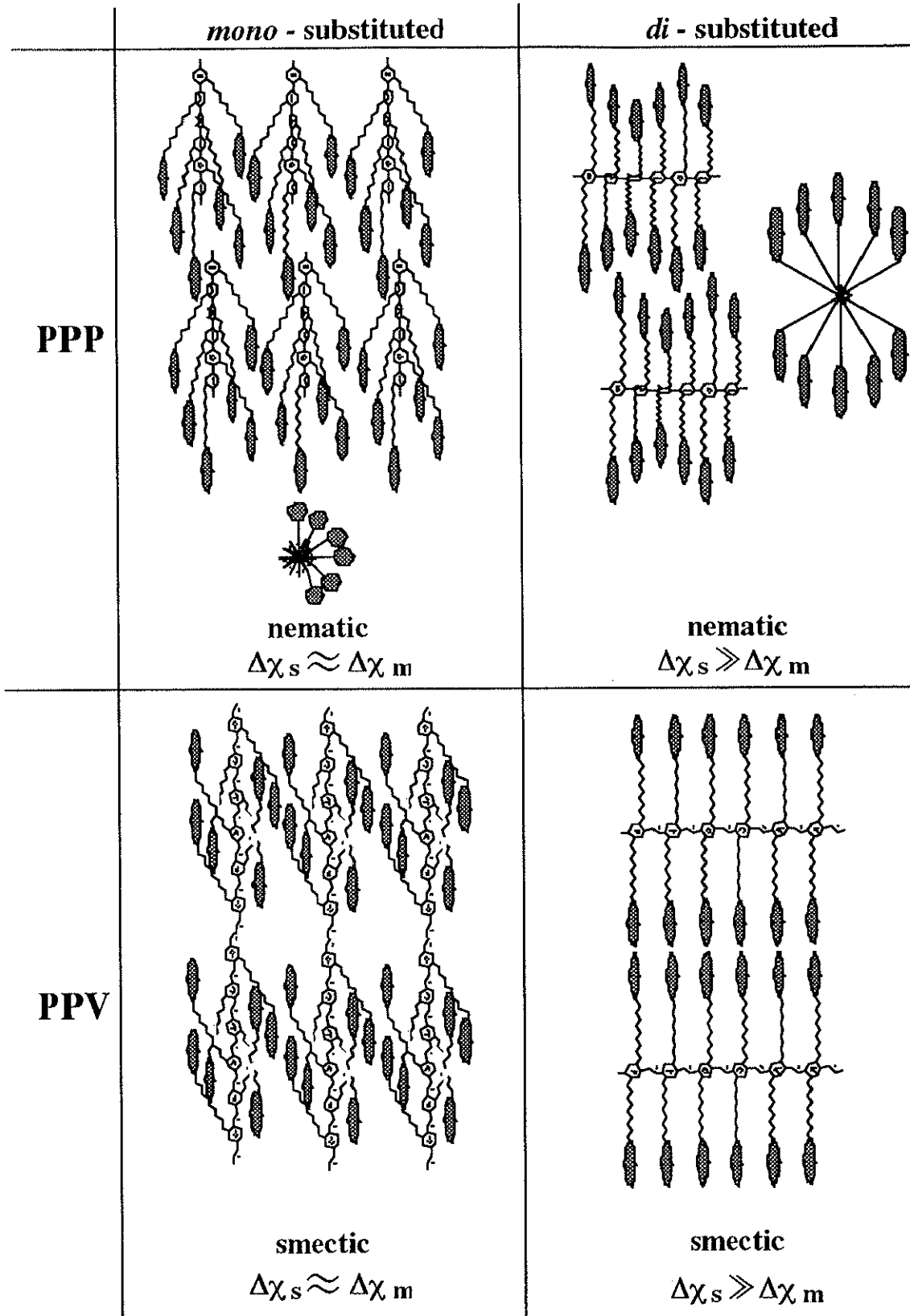


Figure 2. LC-PPP及びLC-PPVの配向挙動

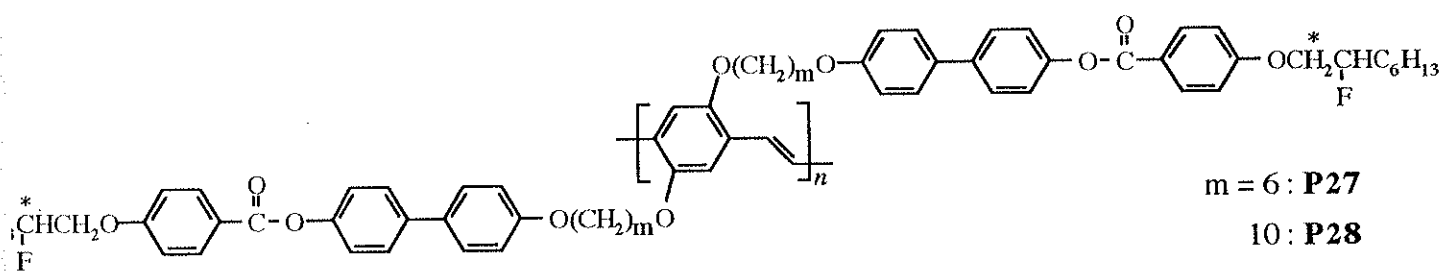
## 6. 強誘電液晶性を有するPPV誘導体の合成と性質

前節までの研究で、液晶性を有するPPP及びPPV誘導体を合成し、これらを磁場で巨視的に配向させることで、電気的及び光学的異方性を発現させることに成功した。しかしながらこれらのLC-PPPやLC-PPVを配向させる場合、強磁場下で30分から1時間、液晶温度を一定に保持する必要がある。これは芳香族共役系高分子の剛直な主鎖構造による高い粘性とともに、磁場に対する液晶基そのものの配向応答性の遅さに起因する。

PCH系やCB系液晶のような通常の液晶に対して、強誘電性液晶というものがある。強誘電液晶は不斉中心を持ち、自発分極を示す。この自発分極によって、強誘電液晶は通常の液晶より大きな配向力を持ち、そのため電場応答速度も数千倍高速となる。双極子モーメントの方向が集合状態でそろったことにより実現する自発分極は、液晶の場合、キラルスメクティックC (Sc\*) 相において初めて可能になる。すなわち、強誘電性を実現するには、Sc\*相を発現する液晶を合成する必要がある。そのためには、液晶基が光学活性であり、分子軸に直交する双極子モーメントがゼロでないことが必要となる。

これらの点をふまえ、本研究では、より高速な配向制御を行うべく、PPVの側鎖にキラル液晶基を導入した液晶性芳香族共役系高分子を合成した。液晶基は末端アルキル鎖上に不斉中心を有し、大きな双極子モーメントを発現させるためフッ素を導入した。

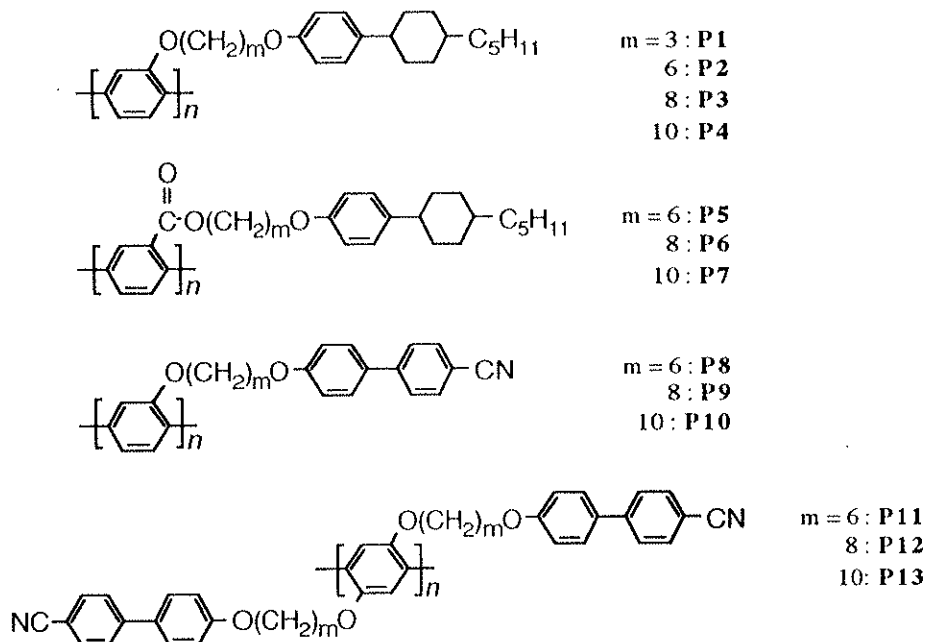
合成したポリマーは、いずれもSc\*相を示した。またITOガラスでポリマーを挟み、Sc\*相の状態では電場を印加することにより、高速な配向挙動を観察した。またこのポリマーはPPVに特有な蛍光性も合わせ持つことが明らかとなった。



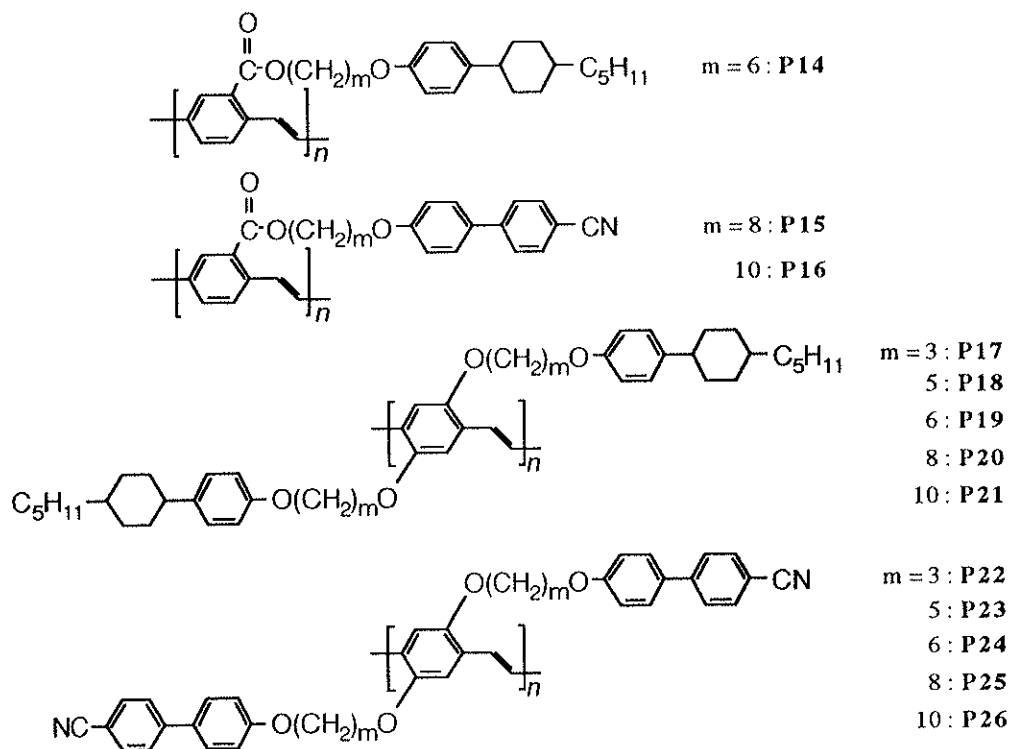
Scheme 8

本研究では、下記の液晶性ポリ(パラフェニレン) (LC-PPP) 誘導体及び液晶性ポリ(パラフェニレンビニレン) 誘導体 (LC-PPV) を合成し (P1 ~ P27)、その物性評価を行った。また、これらのポリマーを液晶状態で磁場を印加することにより巨視的配向を行い、その光学的、電気的異方性を測定した。さらに、電場による配向制御を目的として、側鎖に強誘電液晶性を示す置換基を導入したポリ(パラフェニレンビニレン) 誘導体 (FLC-PPV) (P28, 29) を合成した。

**LC-PPP**



**LC-PPV**



**FLC-PPV**

