

第3章 液晶性ポリ(パラフェニレン)誘導体(LC-PPP)の合成と性質

3.1 序論

共役系高分子は主鎖に沿った一次元的な導電機構を持つことから、高分子主鎖を巨視的に配向することができれば、配向方向の電気伝導度の向上のみならず、その電氣的、光学的性質に異方性を発現させることができる。

このような観点から、当研究室では高分子主鎖を巨視的に配向制御する手段として、側鎖に液晶基を導入した、いわゆる液晶性共役系高分子の研究を行ってきた。これまでに液晶性ポリアセチレン¹⁻³⁾、および液晶性ポリチオフェン誘導体^{4,5)}が合成され、研究が行われてきている。

液晶性ポリアセチレン誘導体では、液晶状態で磁場を印加することにより、側鎖の液晶基並びに主鎖をも巨視的に配向させたポリマーフィルムを作成した。この結果、未配向状態と比較して配向方向の電気伝導度は2桁の向上が達成された。しかしながらその電気伝導度は、無置換のポリアセチレンと比較して大幅に低下した。これは、側鎖に導入したかさ高い液晶置換基同士の立体障害により、主鎖の共平面性が低下したためであると考えられる。このことから液晶性共役系高分子では、より剛直な主鎖を用いることと、液晶置換基同士の間隔を十分確保することが、高導電性につながると考えられる。

本研究ではこのような条件を満たす共役系高分子として、代表的な芳香族共役系高分子である、ポリ(パラフェニレン)(PPP)に着目した。PPPは優れた耐熱性と空気安定性を備え、エンジニアリングプラスチックとして応用されている。さらに近年では、PL、EL特性などの光学的性質を示すことが報告されるようになり、様々な機能性の発現を意図したPPP誘導体が合成されている⁶⁻¹⁰⁾。本研究では置換基として液晶基を一置換および二置換したモノマーを合成し、ニッケル触媒による脱ハロゲン化縮合重合法¹¹⁻¹⁶⁾で重合を行った。得られたポリマーについて、液晶性を含む諸性質の評価を行った。

3.2 一置換 LC-PPP 誘導体の合成と性質

本節では、ベンゼン環の 2 位に液晶置換基を導入した、一置換 LC-PPP 誘導体 (P1~P10) を合成した。液晶基としては PCH 系および CB 系液晶を用い、メチレンスペーサーを 3 から 10 まで様々に変化させた。この液晶基と 2,5-ジクロロフェノールを光延反応¹⁷⁾でカップリングさせる、あるいは 2,5-ジブプロモ安息香酸と DCC、DMAP を用いてカップリングさせることにより、液晶基を一置換した前駆体モノマーを合成した。このモノマーを、Ni(dppp)Cl₂ および Ni(COD)₂ を触媒とした脱ハロゲン化縮合重合法で合成した。合成の詳細は 3.2.1 以下で述べる。

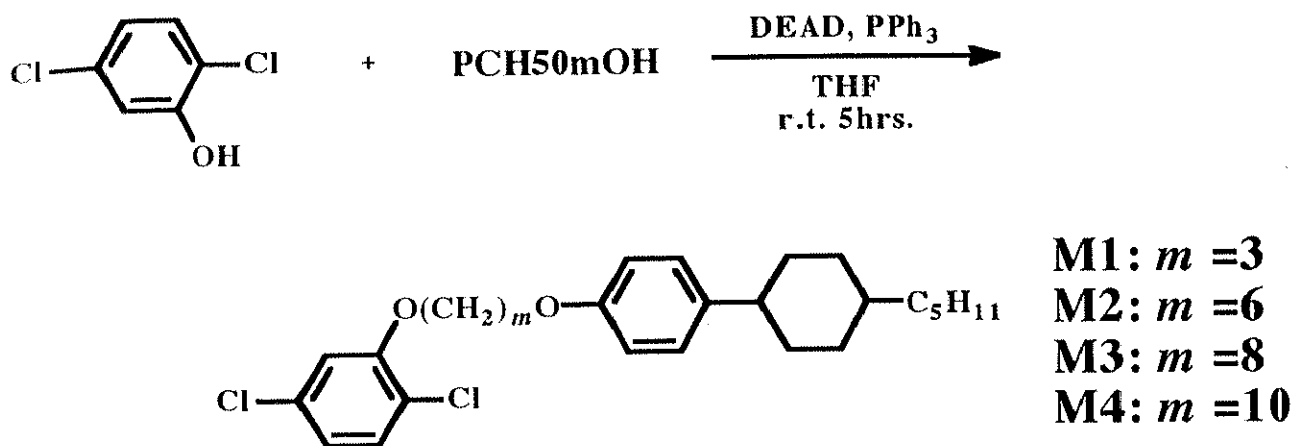
3.2.1 PCH 系液晶を導入した PPP 誘導体 [P(PCH50m)PP] の合成と性質

本節では先に合成された液晶性ポリアセチレン誘導体にならない、側鎖に PCH 系液晶を導入した PPP 誘導体 (poly(2-(*m*-(4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)alkyloxy)-*p*-phenylene) [P(PCH50m)PP] を合成した。合成したモノマーおよびポリマーは IR、元素分析、および NMR スペクトル測定によりその構造を同定した。

3.2.1.1 前駆体モノマー (M1~M4) の合成

アルゴン置換したシュレンク型フラスコにトリフェニルホスフィン (PPh₃) 1.31g (5mmol) を入れ、THF 5ml を加えて攪拌、完全に溶解させる。続いて、アゾジカルボン酸ジエチル (DEAD) のトルエン溶液 2.18g (5mmol) をピペットで静かに滴下し、THF 10ml を加えて 30 分間攪拌する。その後、2,5-ジクロロフェノール 0.82g (5mmol) を THF 5ml に溶かして滴下し、さらに PCH50mOH 5mmol を THF に溶かして加え、室温で 24 時間攪拌した。

反応終了後、エバポレーターで溶媒を除去し、クロロホルムにて有機層を分離、抽出した。硫酸マグネシウムで 24 時間脱水後、エタノールで数回再結晶を行い、目的物である 1,4-dichloro-2-(*m*-(4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)alkyloxy)benzene (1,4-dichloro-2-PCH50m0 benzene) (M1~M4) を得た。合成スキームを Scheme 3.2.1.1 に、収率および元素分析結果を Table 3.2.1.1 に示す。



Scheme 3.2.1.1

Table 3.2.1.1 Yield and elemental analysis of M1 ~ M4

monomer	yield (%)	elemental analysis (%)
M1	72.1	Calcd C 69.4, H 7.57, Cl 15.8
		Found C 69.4, H 7.67, Cl 16.2
M2	87.6	Calcd C 70.9, H 8.20, Cl 14.4

M3	-----	Calcd C 71.8, H 8.49, Cl 13.5
		Found C 71.2, H 8.67, Cl 13.4
M4	59.0	Calcd C 72.4, H 8.83, Cl 13.0
		Found C 72.3, H 8.93, Cl 12.6

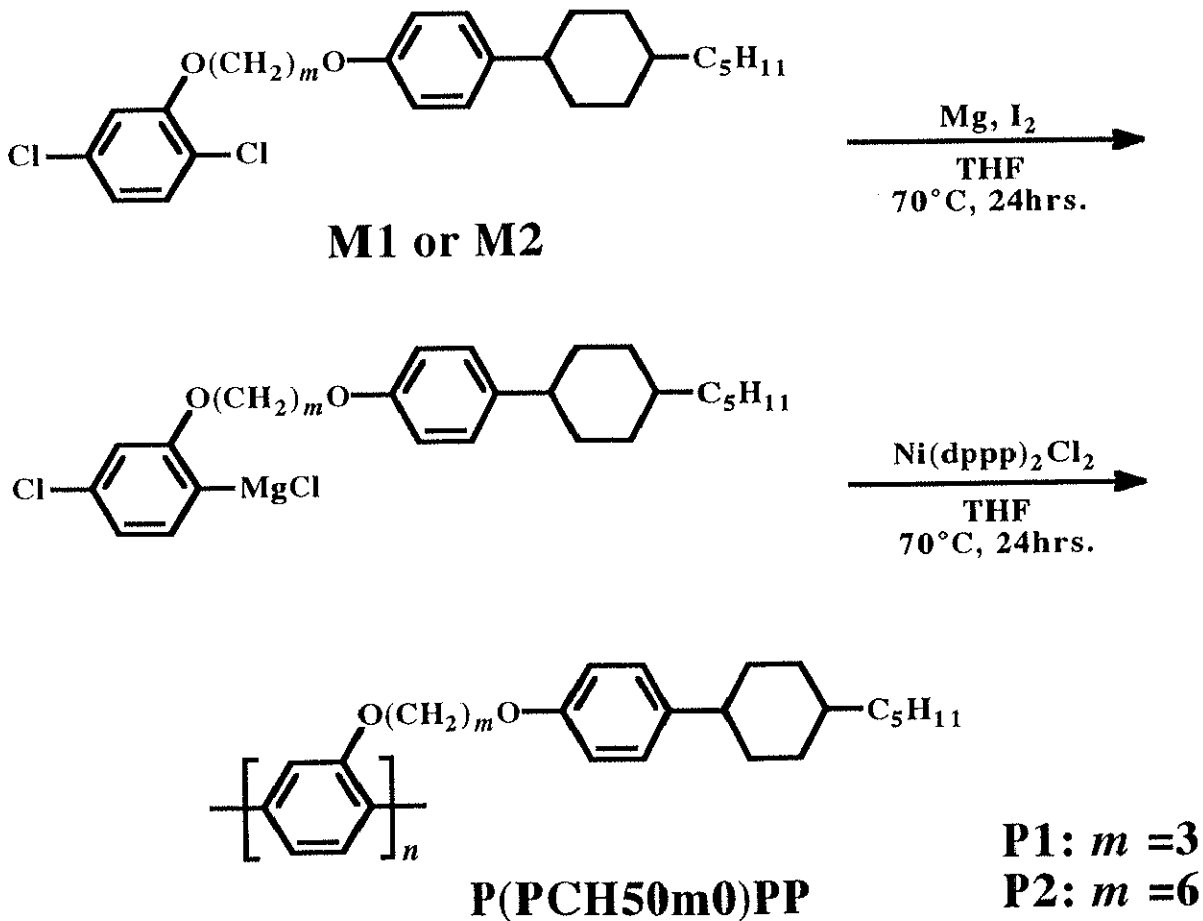
3.2.1.2 グリニャールカップリング法によるポリマー(P1~P2)の合成

脱ハロゲン化縮合重合法にはいくつかの方法があるが、ここでは、ニッケル二価錯体とマグネシウムを用いたグリニャールカップリング法¹⁾を採用した。

(重合手順)

まず、アルゴン置換したシュレンク型フラスコに前駆体モノマー(M1またはM2)を2 mmol 入れ、THFを加えて攪拌し、溶解させる。続いてマグネシウム 2 mmol を入れ 70°C に昇温し、ヨウ素を少量加える。一晩攪拌した後、Ni(dppp)Cl₂ を触媒量加え、重合を開始した。

24 時間攪拌後、1N の塩酸メタノール 1000ml に反応液を注ぎ、重合を停止し、洗浄した。不溶物をガラスフィルターで回収しアセトンで洗浄後、さらに塩酸メタノールで洗浄した。洗浄後ガラスフィルターにて不溶物を回収し、真空乾燥することにより目的物であるポリマー(P1およびP2)を得た。合成スキームを Scheme 3.2.1.2 に示す。



Scheme 3.2.1.2

3.2.1.3 結果

●重合結果

重合結果を **Table 3.2.1.2** に示す。合成したポリマーはいずれも有機溶媒に可溶であった。得られたポリマーについて GPC 測定を行ったところ、**P1** ではポリスチレン換算による数平均分子量は約 17000 であり、重合度は 40 ~ 50 程度であった。しかしながら **P2** では、数平均分子量はモノマーと同程度であり、きわめて重合度が低かった。この原因として、反応部位である塩素の反応性の低さと、かさ高い液晶基の立体障害によって、マグネシウムの配位が困難になったことがあげられる。

Table 3.2.1.2 GPC results of P1 and P2

polymer	Mn	Mw	d	D.P. ^{a)}
P1	17000	25000	1.4	50
P2				

a) Degree of Polymerization, evaluated from Mn

●液晶性

得られたポリマーについて偏光顕微鏡観察を行ったところ、いずれも液晶性を示さなかった。

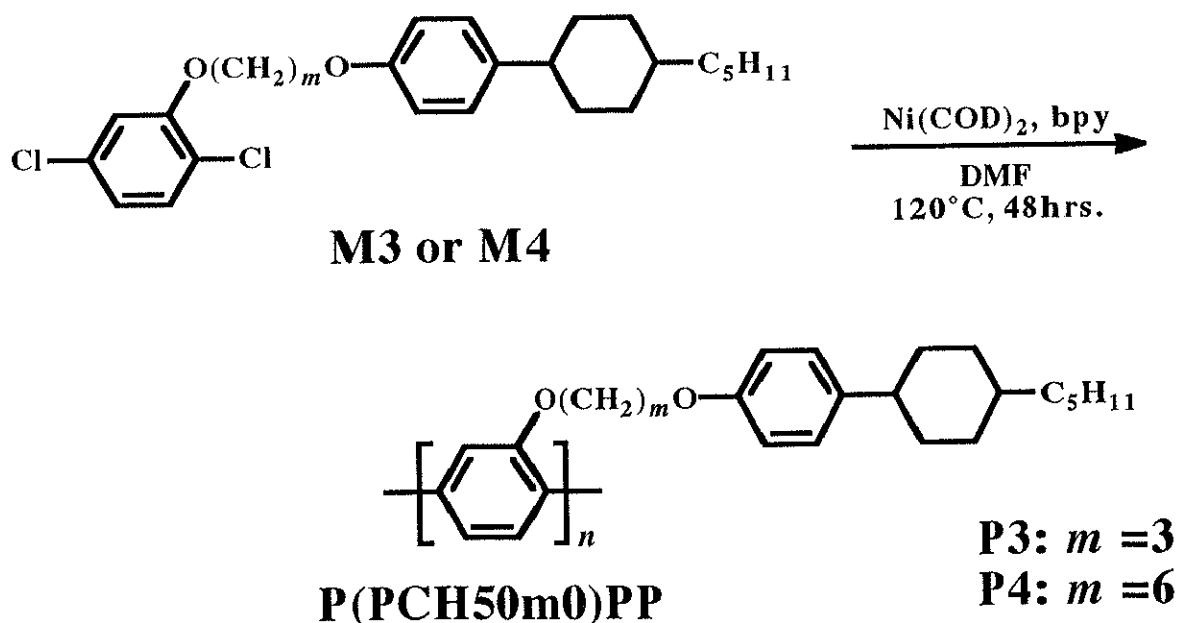
3.2.1.4 脱ハロゲン化縮合重合によるポリマー(P3、P4)の合成

これまでの結果より、マグネシウムを用いるグリニャールカップリング法では、液晶基を導入したポリマーの重合は進行しにくいことが分かった。本節では、ニッケルゼロ価錯体を用い、マグネシウムを用いない脱ハロゲン化縮合重合法^{15,16)}を採用した。さらに、主鎖のねじれによる液晶基同士の平面性の低下を防ぐため、メチレンスペーサー長を長くしたポリマー(P3、P4)を合成した。

(重合手順)

十分乾燥させたシュレンク型フラスコを用い、アルゴン置換したグローブバッグ中でNi(COD)₂ 0.33g (1.2mmol)を入れた。次に、ジムロート冷却管をセットし、2,2'-ビピリジン(bpy) 0.19g (1.2mmol)とDMF 68mlを入れ、室温で30分攪拌した。その後、モノマーを加え、120°Cに昇温して重合を開始し、48時間還流した。

その後、1Nの塩酸メタノール 1000ml中に反応液を注いで重合を停止させ、一時間洗浄した。ガラスフィルターで不溶物を回収し、1000mlのメタノール、アセトンで各々一晩洗浄した。ガラスフィルターで固体を回収し、真空乾燥を行うことにより目的とするポリマー(P3、P4)を得た。合成スキームをScheme 3.2.1.3に示す。



Scheme 3.2.1.3

3.2.1.5 結果

●重合結果

重合結果を Table 3.2.1.3 に示す。得られたポリマーは黄緑色の固体であり、いずれも有機溶媒に可溶であった。数平均分子量は約 4000 と 7000 であり、重合度は 8 および 13 であった。これは先に合成したメチレンスペーサーが3のポリマー(P1)と比較してかなり低いものであった。この原因としては液晶基のかさ高さが増したため、反応活性サイト同士の衝突回数が減少し、重合が進行しにくくなっていると考えられる。

Table 3.2.1.3 GPC results of P3 and P4

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
P3	3700	10200	2.7	8
P4	6700	11000	1.6	13

●液晶性

偏光顕微鏡観察を行ったところ、いずれのポリマーも液晶性を示さなかった。

3.2.2 スペース内エステル結合を有するPCH系液晶を導入したPPP誘導体[P(CH50mE)PP]の合成と性質

これまでの研究で、PCH系液晶を導入した一置換PPP誘導体は、液晶性を示さなかった。この原因として、次のようなことが考えられる。

- ・PPP本来の主鎖のねじれによって、液晶置換基同士の平面性が低下した
- ・液晶置換基同士の分子間相互作用がほとんどないため、液晶基の自発配向能が不十分

このような点をふまえ、本節では、主鎖のフェニレンユニットと液晶基の結合部位に屈曲性のあるエステル結合を導入することにより、側鎖の配向方向を制限することによって、液晶性の発現を目指した(Fig.3.2.1)。

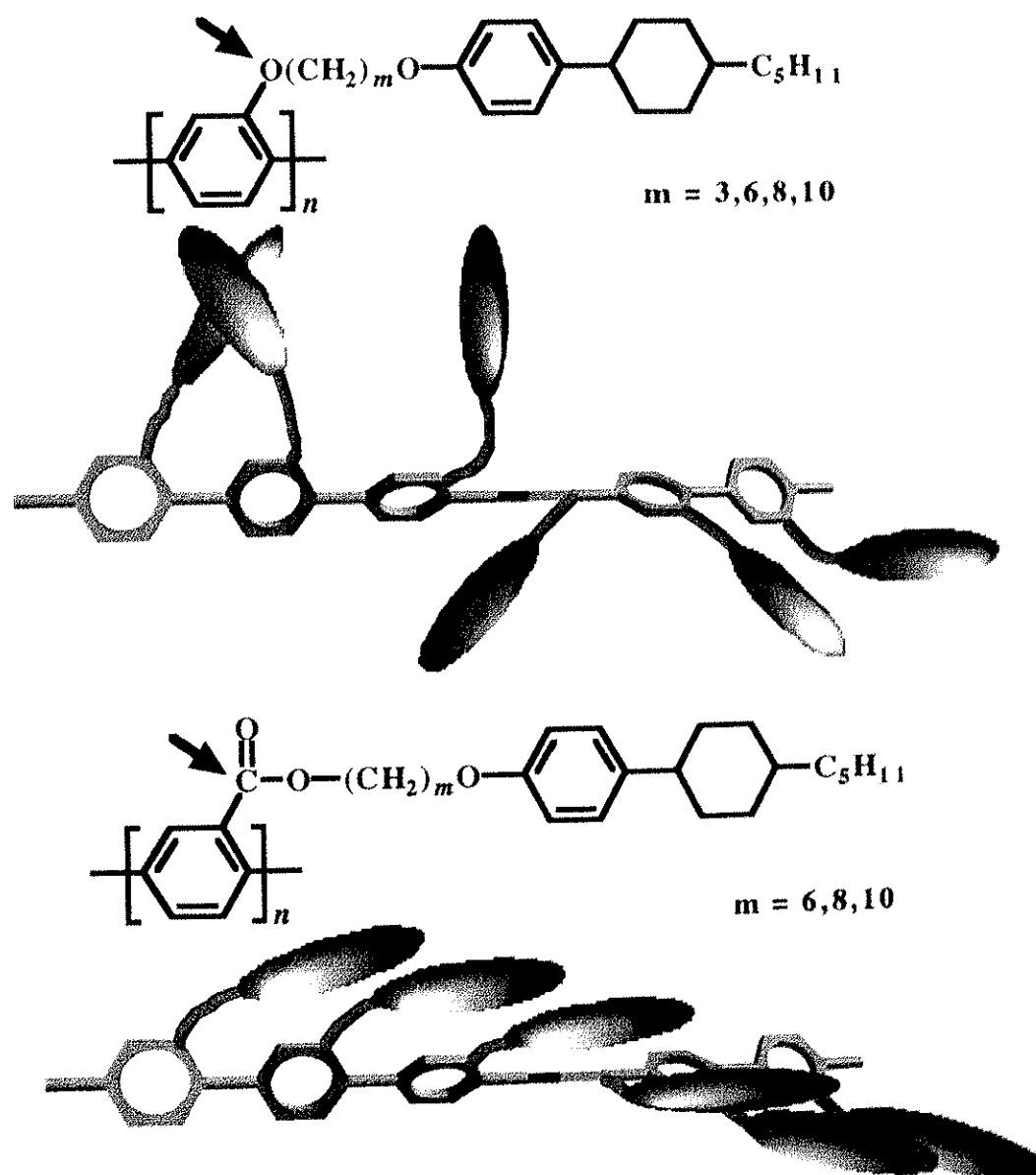
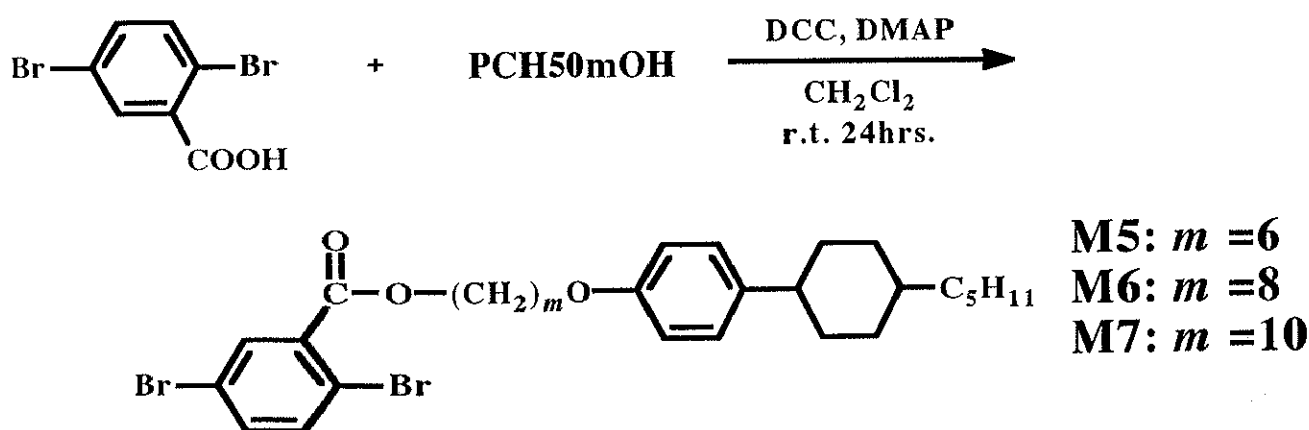


Fig. 3.2.1 エーテル結合とエステル結合

3.2.2.1 前駆体モノマー (M5~M7) の合成

アルゴン置換した四つ口フラスコに、2,5-ジブロモ安息香酸 4.62g (16.5mmol)、DMAP 2.02g (16.5mmol)、DCC 3.40g (16.5mmol) および PCH50mOH 15mmol を入れ、一時間真空乾燥した。その後、再びアルゴン置換し、ジクロロメタン 200ml を加え、室温で 24 時間撹拌した。

反応終了後、濾紙で不溶物を除去し、エバポレーターで溶媒を除去した。残った固体をジクロロメタンを展開溶媒としたシリカゲルカラムに通して単離し、エタノールで再結晶することにより、目的とする *m*-(4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)alkyl 2,5-dibromobenzoate (M5~M7) を得た。合成スキームを Scheme 3.2.2.1 に、収率および元素分析結果を Table 3.2.2.1 に示す。



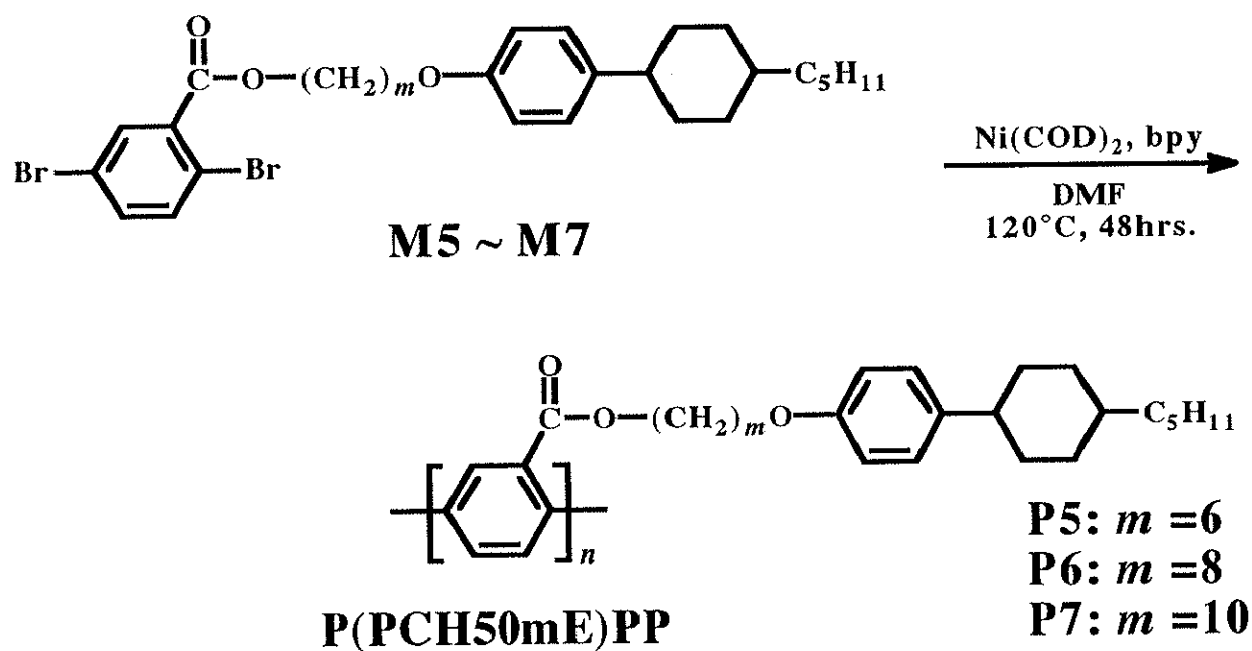
Scheme 3.2.2.1

Table 3.2.2.1 Yield and elemental analysis of M5 ~ M7

monomer	yield (%)	elemental analysis (%)
M5	85.3	Calcd C 52.2, H 6.63, Br 26.3
		Found C 59.2, H 6.58, Br 26.5
M6	64.7	Calcd C 60.4, H 6.97, Br 25.1
		Found C 60.5, H 6.90, Br 25.2
M7	85.5	Calcd C 61.5, H 7.28, Br 24.1
		Found C 61.7, H 7.51, Br 25.8

3.2.2.2 重合

重合は 3.2.1.4 と同様に、ニッケルゼロ価錯体を用いた脱ハロゲン化縮合重合法を用いて、目的とする poly(2-[2,((*m*+2)-dioxo-2-oxo-(*m*+2)-(4-*trans*-4'-pentylcyclohexyl)phenyl)alkyl-*p*-phenylene) (P(PCH50*m*E)PP) (P5~P7) を合成した。合成スキームを **Scheme 3.2.2.2** に示す。



Scheme 3.2.2.2

3.2.2.3 結果

●重合結果

得られたポリマーは黄緑色から深緑色の固体で、有機溶媒に可溶であった。重合結果を **Table 3.2.2.2** に示す。数平均分子量は 6000 ~ 10000 であり、それから求めた重合度は約 9 から 21 程度であった。

Table 3.2.2.2 GPC results of P5 ~ P7

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
P5	9400	25000	2.7	21
P6	4500	14000	3.3	9
P7	6000	20000	3.3	12

●液晶性

P5の偏光顕微鏡写真をFig. 3.2.2に示す。ネマティック相に特有なシュリーレン模様が観察された。この液晶相は昇温および降温過程で見られており、すなわちエナンチオトロピックな液晶相であった。P6、P7についても同様に、エナンチオトロピックなネマティック液晶相を示した。いずれのポリマーでも、液晶温度範囲は約50°Cであったが、メチレンスペーサー長が長くなるにつれて、透明点が低下する傾向が見られた。Table 3.2.2.3に偏光顕微鏡観察および示差走査熱量計(DSC)測定から求めた相転移温度を示す。なお、得られたポリマーはいずれも液晶相の光学模様を保ったまま、ガラス転移した。

Table 3.2.2.3 Thermal properties of P5 ~ P7

polymer	phase transition temperatures (°C)	
	heating	
	cooling	
P5	G 105 N 164 I	
	G 85 N 149 I	
P6	G 60 N 115 I	
	G 35 N 91 I	
P7	G 45 N 105 I	
	G 32 N 102 I	

●光学的性質

・吸収スペクトル測定

クロロホルム溶液中における紫外可視吸収スペクトル測定の結果を **Table 3.2.2.4** に示す。全てのポリマーは、278 nm に側鎖のベンゼン環による吸収極大 (λ_{\max}) を示し、306 nm に主鎖の有効共役鎖長を反映する $\pi-\pi^*$ 遷移がショルダーとして観察された。メチレンスペーサー長による吸収スペクトルの変化はほとんど観察されなかった。

P5 の溶液状態およびキャストフィルムの吸収スペクトルを **Fig. 3.2.3** に示す。キャストフィルムは石英板状でポリマーを一度熔融し、液晶状態を経てガラス転移させたものを用いた。溶液状態(点線)と比較して、キャストフィルム(実線)では主鎖ピークが長波長シフトしている。これは、液晶状態を経由することにより、主鎖の共平面性が向上したためであると考えられる。

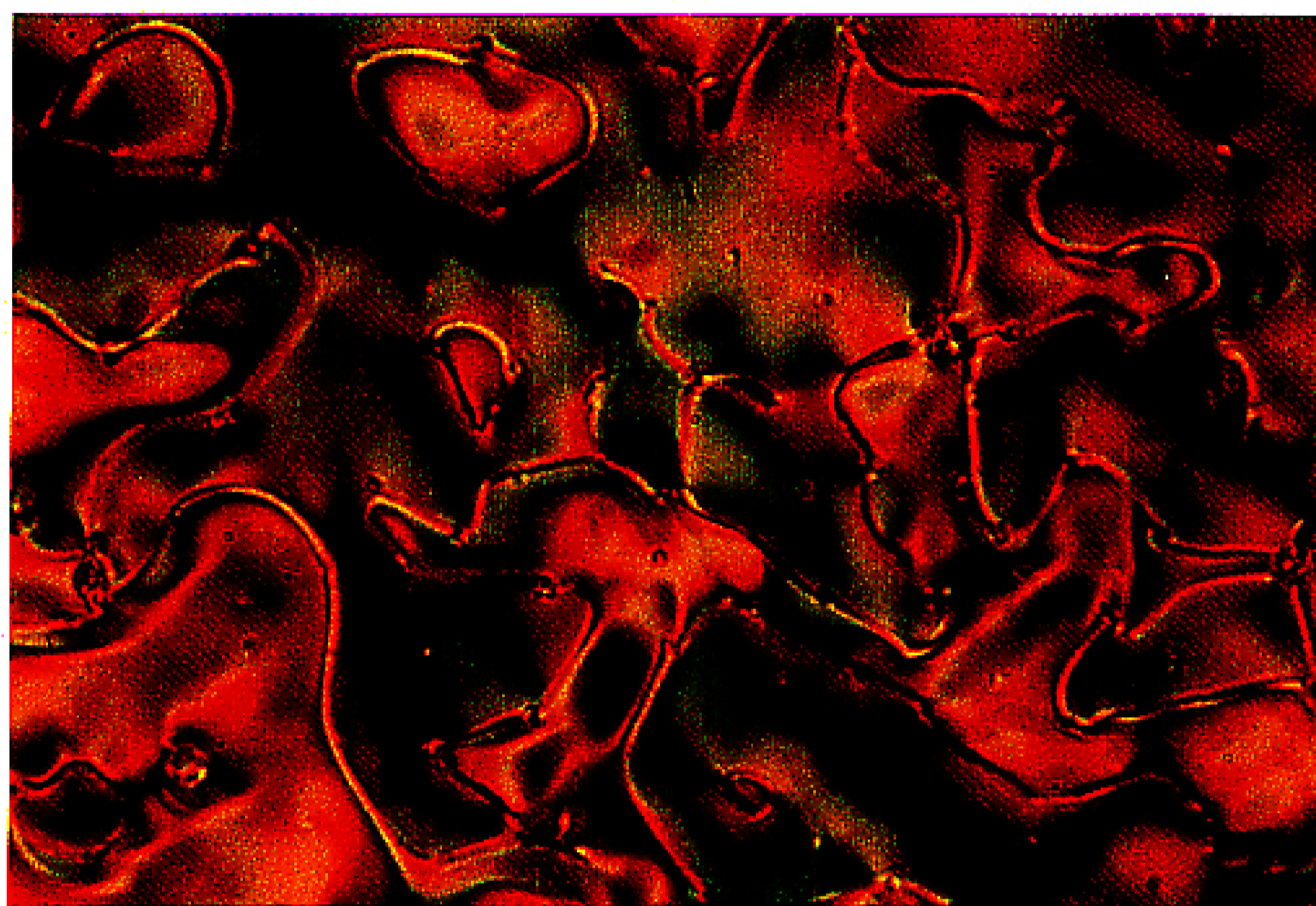
・蛍光スペクトル測定

クロロホルム溶液の蛍光スペクトル測定の結果を **Table 3.2.2.4** に示す。いずれも励起光 312 nm で 396 nm に蛍光を示した。吸収スペクトルの場合と同様、メチレンスペーサー長による蛍光波長の変化は見られなかった **P5** を石英板状に熔融キャストしたフィルムに紫外光 ($\lambda_{\max}=254\text{nm}$) 照射を行った写真を **Fig. 3.2.4** に示す。紫外光照射により、青紫色の発光が観察された。

Table 3.2.2.4 Optical properties of P5 ~ P7 (Chloroform sol.)

polymer	λ_{\max}^a (nm)	$\log \epsilon^a$	Em (nm)	Ex (nm)
P5	304	3.90	397	312
P6	306	3.92	396	312
P7	305	3.81	395	312

a) corresponding to $\pi-\pi^*$ transition of main chain



100 °C

— 100 μ m

Fig. 3.2.2 Polarizing optical micrograph of P(PCH506E)PP (P5)

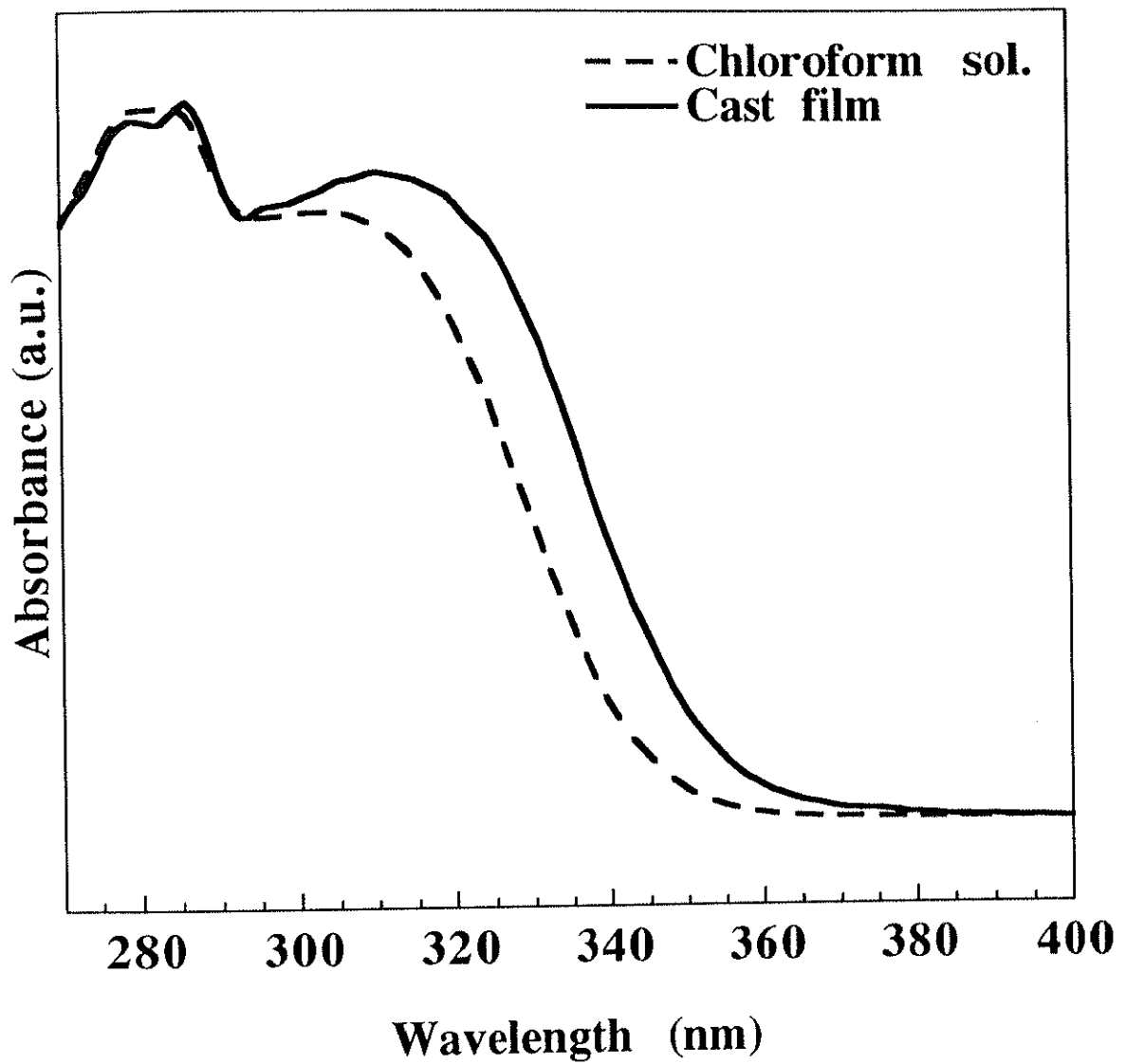


Fig. 3.2.3. UV-Vis. spectra of P(PCH506E)PP (P5)

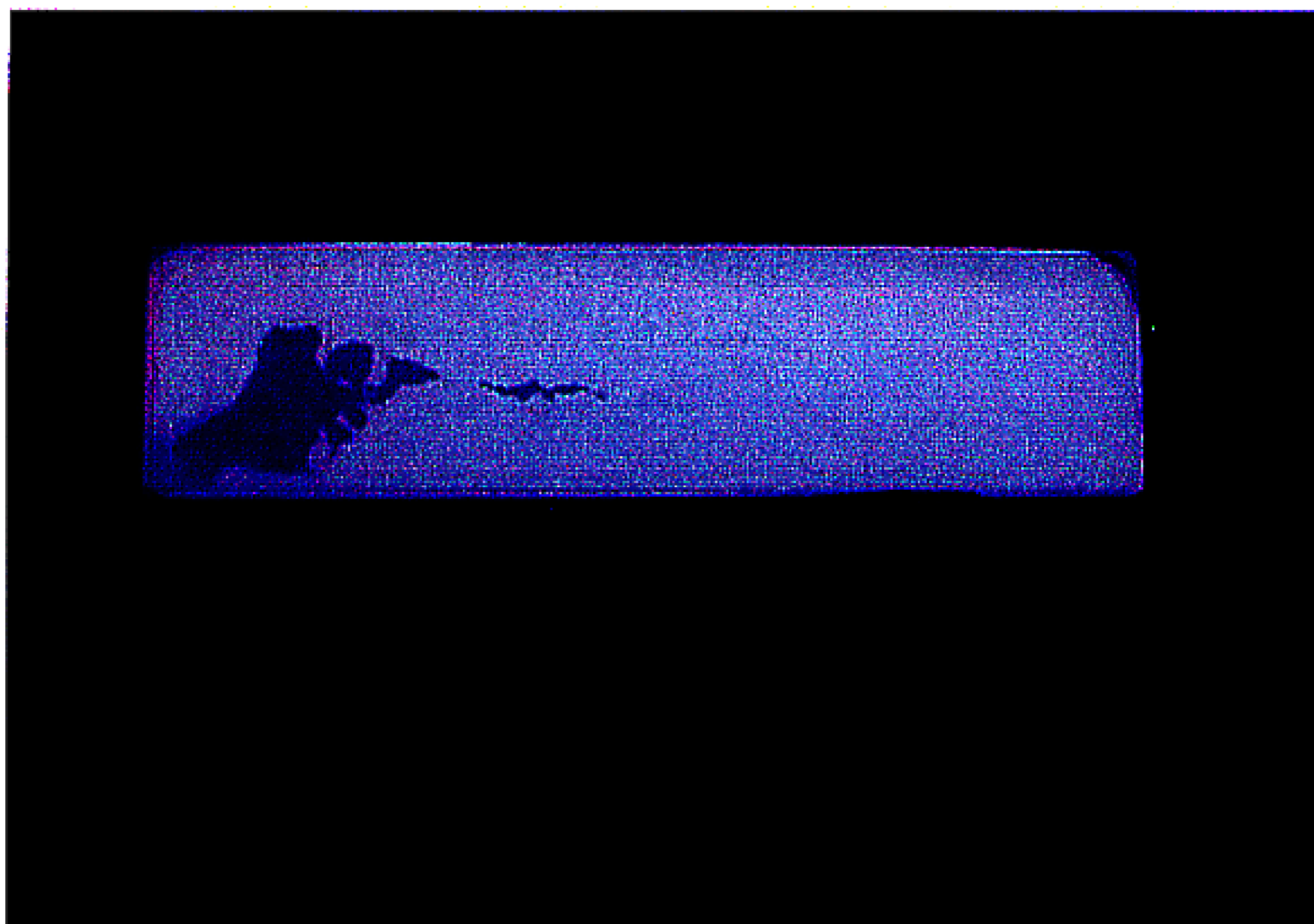


Fig. 3.2.4 Photoluminescence of P(PCH506E)PP (P5) by irradiating UV light ($\lambda_{\text{ex}} = 254\text{nm}$)

3.2.3 CB系液晶を導入したPPP誘導体[P(CB0m0)PP]の合成と性質

シアノビフェニル(CB)系液晶は、化学的に安定で室温動作する液晶化合物として1973年に発表された¹⁸⁾。この液晶基の特徴は、末端に極性の強いシアノ基を持ち、その静電引力のため、液晶分子間の相互作用が強いことである(Fig. 3.2.5)。さらに、メソゲンコアとしてベンゼン環より反磁性磁化率の高いビフェニル基を持つことから、磁場に対してもより大きな配向能を示すことが期待される。

本節ではこのような観点から、より熱安定性が高く、かつ磁場によって容易に配向する液晶性芳香族共役系高分子を合成することを目的として、側鎖にCB系液晶を導入したPPP誘導体[P(CB0m0)PP](P8～P10)を合成した。

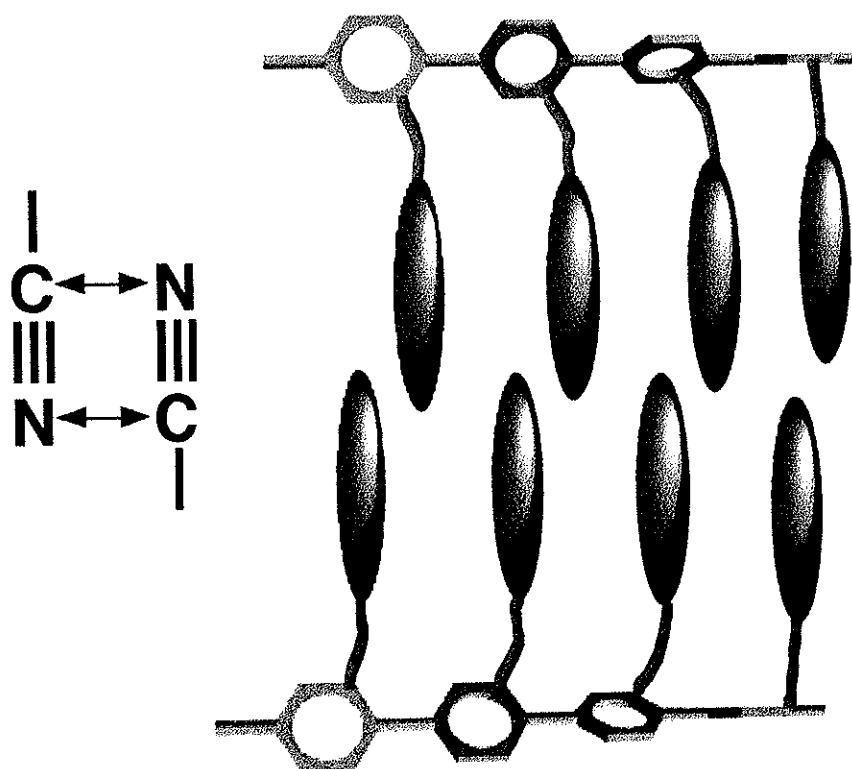
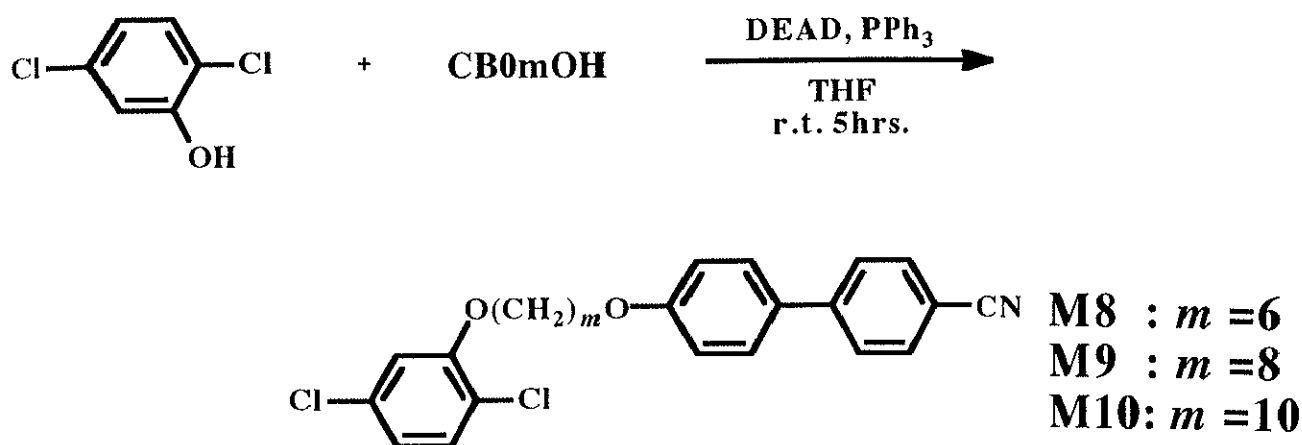


Fig. 3.2.5 末端シアノ基の静電的相互作用

3.2.3.1 前駆体モノマー (M8 ~ M10) の合成

3.2.1.1 と同様に、2,5-ジクロロフェノールと CB0mOH とを光延反応でカップリングすることにより、目的とする1,4-dichloro-2-[1,*m*-dioxo-*m*-(4'-cyano-4-biphenyl)alkyloxy]benzene (M8~M10) を合成した。合成スキームを Scheme 3.2.3.1 に、収率および元素分析の結果を Table 3.2.3.1 に示す。



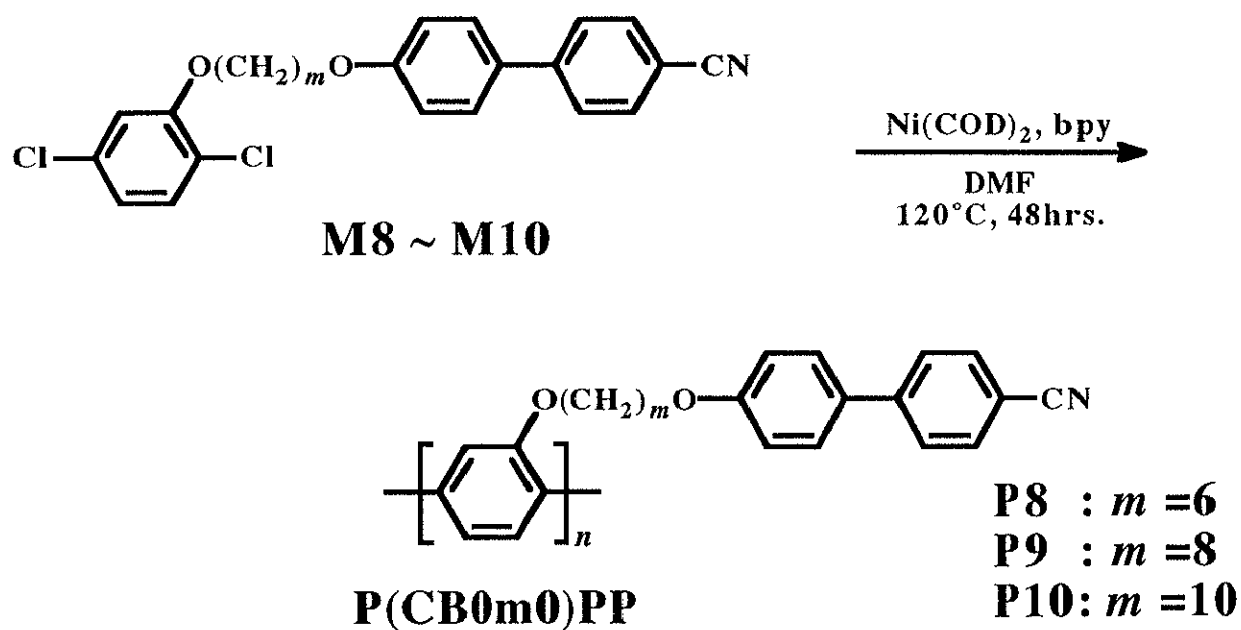
Scheme 3.2.3.1

Table 3.2.3.1 Yield and elemental analysis of M8 ~ M10

monomer	yield (%)	elemental analysis (%)
M8	48.0	Calcd C 68.2, H 5.45, N 3.18, Cl 15.9
		Found C 68.2, H 5.33, N 3.13, Cl 16.3
M9	49.0	Calcd C 69.2, H 5.81, N 2.99, Cl 15.1
M10	47.0	Calcd C 70.2, H 6.29, N 2.82, Cl 14.3
		Found C 70.4, H 6.29, N 2.80, Cl 14.0

3.2.3.2 重合

重合はこれまでのポリマーと同様、脱ハロゲン化縮合重合によって目的とする poly(2-[1,*m*-dioxo-*m*-(4'-cyano-4-biphenyl)alkoxy]-*p*-phenylene) [P(CB0*m*0)PP] (P8~P10) を合成した。合成スキームを Scheme 3.2.3.2 に示す。



Scheme 3.2.3.2

3.2.3.3 結果

●重合結果

重合結果を Table 3.2.3.2 に示す。得られたポリマーは淡黄色の固体で、有機溶媒に可溶、かつ可融であった。数平均分子量は4600~11200であり、重合度は10~30とかなりばらつきが見られた。また、メチレンスペーサー長が長くなるにつれ、重合度が低下する傾向が見られた。

Table 3.2.3.2 GPC results of P8~P10

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
P8	11200	31000	2.8	30
P9	7500	27000	3.6	18
P10	4600	12100	2.6	10

●液晶性

偏光顕微鏡観察から、いずれのポリマーもエナンチオトロピックな液晶相を示すことを確認した。また、その液晶温度範囲は **P8** で最大 100℃ と、非常に安定な液晶相であった。さらに、メチレンスペーサー長の増加により、透明点の低下と液晶温度範囲の減少が見られた。**P9** の偏光顕微鏡写真を **Fig. 3.2.6** に示す。ポリマーはいずれも流動性の高いポリゴナルな光学模様を示し、液晶相の同定は困難であった。そこで、ガラス転移後のポリマーフィルムにおいて、X線回折測定を行った。結果を **Fig. 3.2.7** に示す。小角側にはほとんどピークが見られず、広角側にのみブロードなハローが観察された。このことは液晶分子間には層構造のような秩序は存在せず、緩やかな分子間の短距離秩序のみであることを示している。これらの結果を踏まえ、液晶相はネマティック相であると判断した。他のポリマーについても同様な回折パターンが示されたことから、全てネマティック相であることが分かった。偏光顕微鏡観察及びDSC測定により求めた相転移温度を **Table 3.2.3.3** にまとめる。

Table 3.2.3.3 Thermal properties of P8 ~ P10

polymer	phase transition temperatures (°C)	
	heating	
	cooling	
P8	G 140 N 245 I	
	G 120 N 230 I	
P9	G 120 N 200 I	
	G 110 N 185 I	
P10	G 115 N 170 I	
	G 105 N 150 I	

● 光学的性質

・ 吸収スペクトル測定

P8 のクロロホルム溶液中における紫外可視吸収スペクトルを **Fig. 3.2.8** に示す。 λ_{\max} は 298 nm であり、これは側鎖のビフェニルによるものと考えられる。主鎖に由来する吸収は、343 nm にシヨルダーとなって現れている。**P9**、**P10** についても同様なスペクトル形状を示した。ポリマーの紫外可視吸収スペクトル測定の結果を **Table 3.2.3.4** に示す。

・ 蛍光スペクトル測定

蛍光スペクトル測定の結果を **Table 3.2.3.4** に示す。いずれもポリマーも、404 nm に蛍光を示し、メチレンスパーサー長との関係はほとんど見られなかった。石英基板上に熔融キャストした **P10** の発光状態の写真を **Fig. 3.2.9** に示す。紫外光照射により、青色の発光が観察された。

Table 3.2.3.4 Optical properties of **P8 ~ P10** (Chloroform sol.)

polymer	$\lambda_{\max}^{\text{a)}$ (nm)	$\log \epsilon^{\text{a)}$	Em (nm)	Ex (nm)
P8	343	3.98	404	337
P6	342	3.88	404	337
P7	345	3.90	404	332

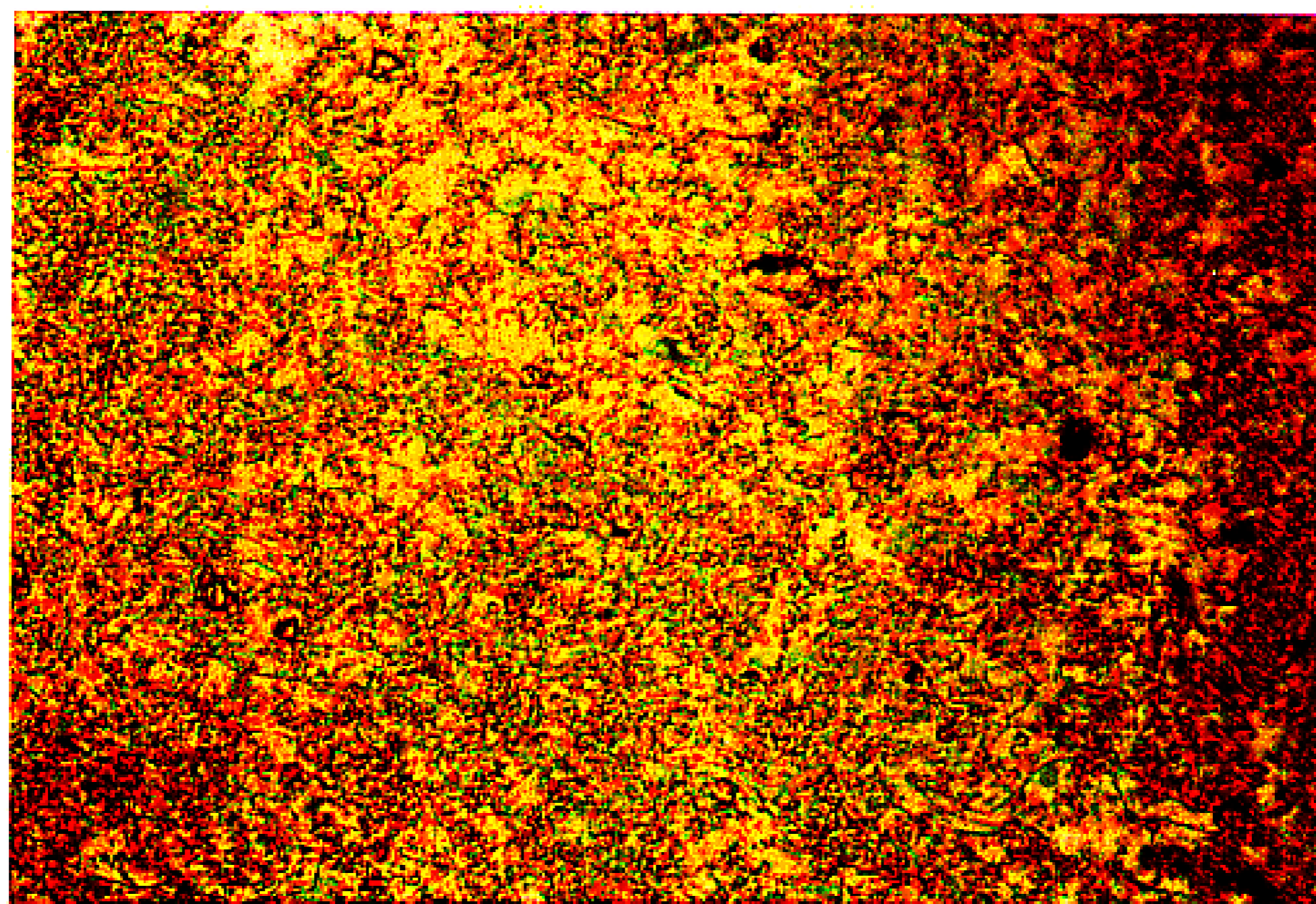
a) corresponding to $\pi-\pi^*$ transition of main chain

●電気的性質

電気伝導度測定の結果を **Table 3.2.3.5** に示す。測定方法はガラス基板上に溶融キャストした未配向フィルムを作成し、四端子法で行った。ヨウ素ドーブ後の電気伝導度は最大で $6.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ (**P8**) であった。

Table 3.2.3.5 Electrical conductivities of P8 ~ P10

polymer	conductivity (S / cm)	
	pristine	I ₂ doped
P8	8.6×10^{-9}	6.3×10^{-7}
P9	6.6×10^{-9}	3.9×10^{-8}
P10	2.2×10^{-10}	2.4×10^{-7}



180 °C

— 100μm

Fig. 3.2.6 Polarizing optical micrograph of P(CB080)PP (P9)

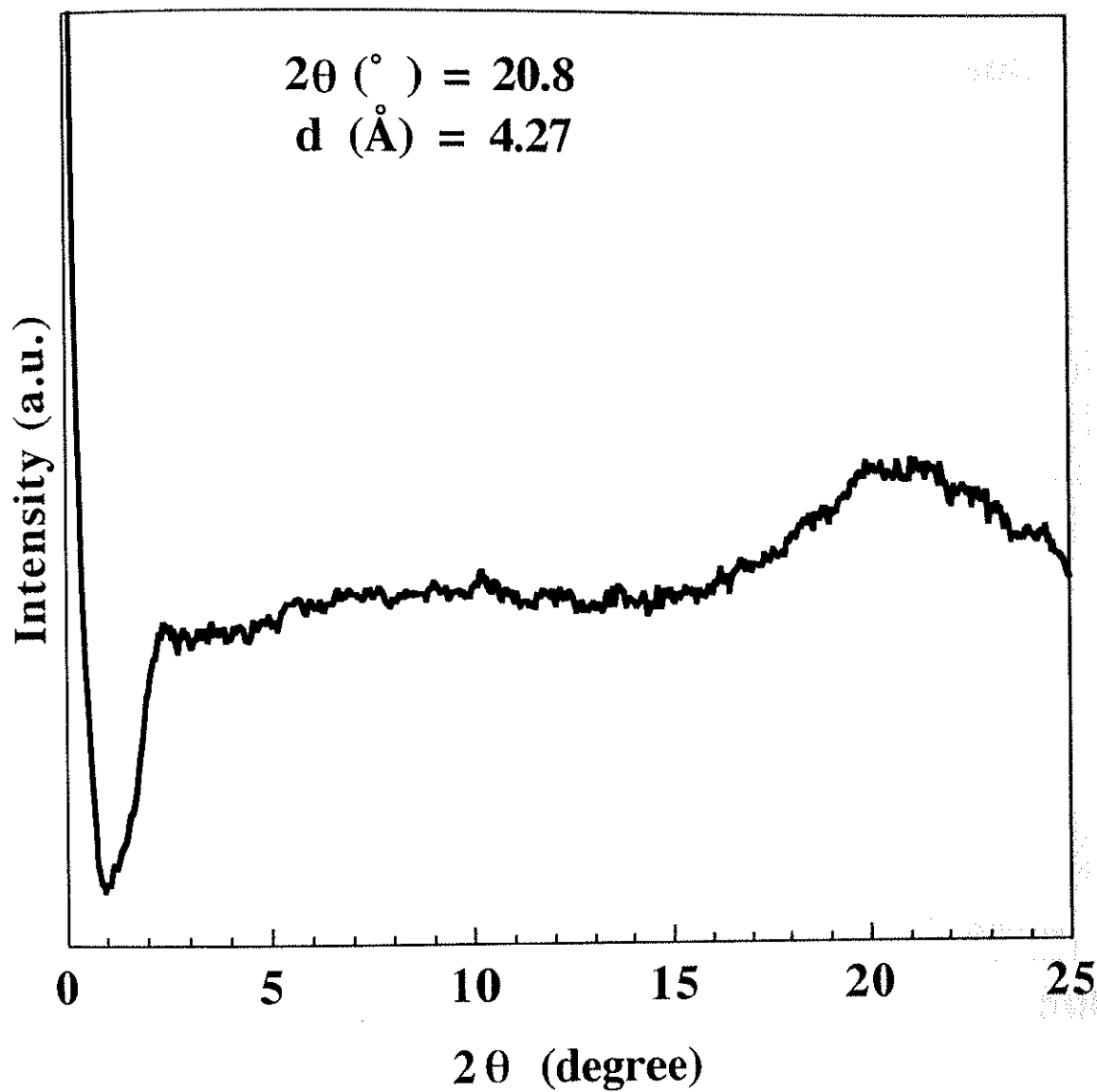


Fig. 3.2.7 XRD pattern of P(CB080)PP (P9)

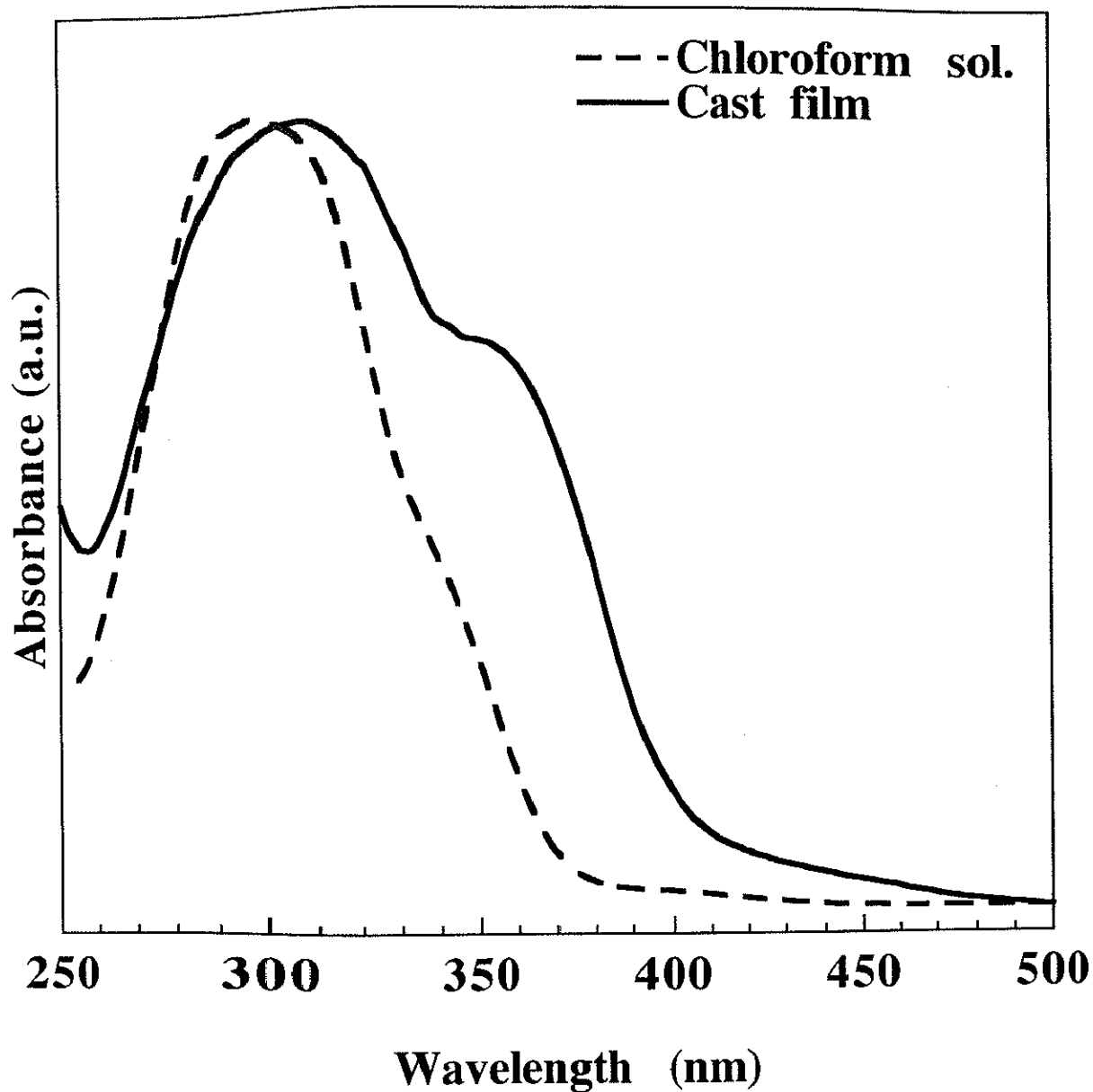


Fig. 3.2.8 UV-Vis. spectra of P(CB060)PP (P8)

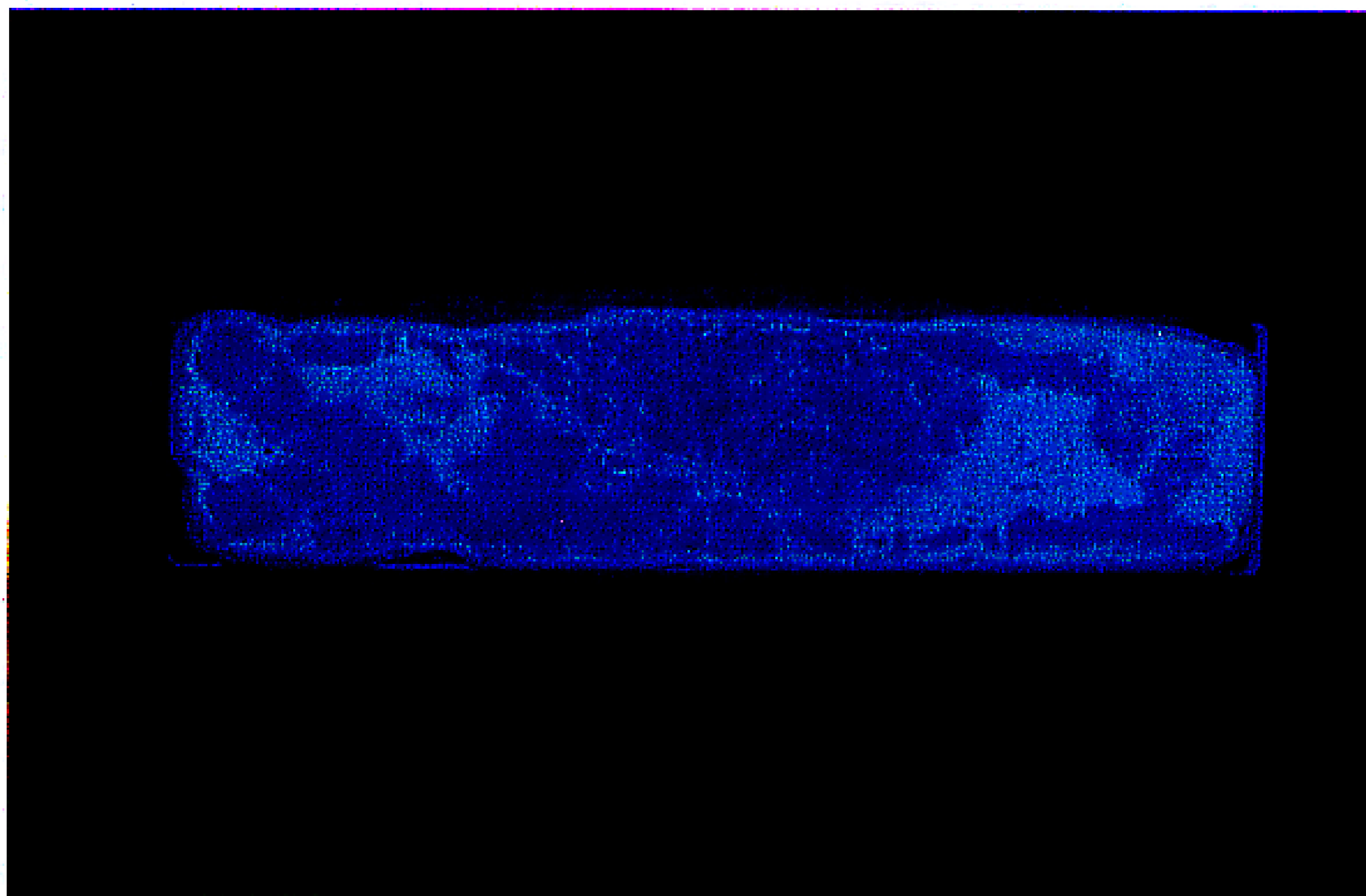


Fig. 3.2.9 Photoluminescence of P(CB010)PP (P10) by irradiating UV light ($\lambda_{ex} = 254\text{nm}$)

3.3 二置換 LC-PPP 誘導体 [P(CB0m0)₂PP] の合成と性質

これまでの研究で、一置換 LC-PPP 誘導体において液晶性を発現させることに成功した。特に CB 系液晶を導入した系では、広い温度範囲にわたって液晶性が発現した。しかしながらその温度は 100℃ 以上という、かなり高い温度領域であった。この原因としては、高分子主鎖の剛直性によって粘性が高くなり、液晶基の自由度が制限されたためであると考えられる。一方、磁場などで巨視的に配向制御を行う場合は、より低い温度範囲で液晶相を示すことが望ましい。

これらの点をふまえ、本節では、主鎖のフェニレン環の 2,5 位に CB 系液晶基を導入した二置換 LC-PPP 誘導体 [P(CB0m0)₂PP] (P11~P13) を合成した。

3.3.1 前駆体モノマー (M11~M13) の合成

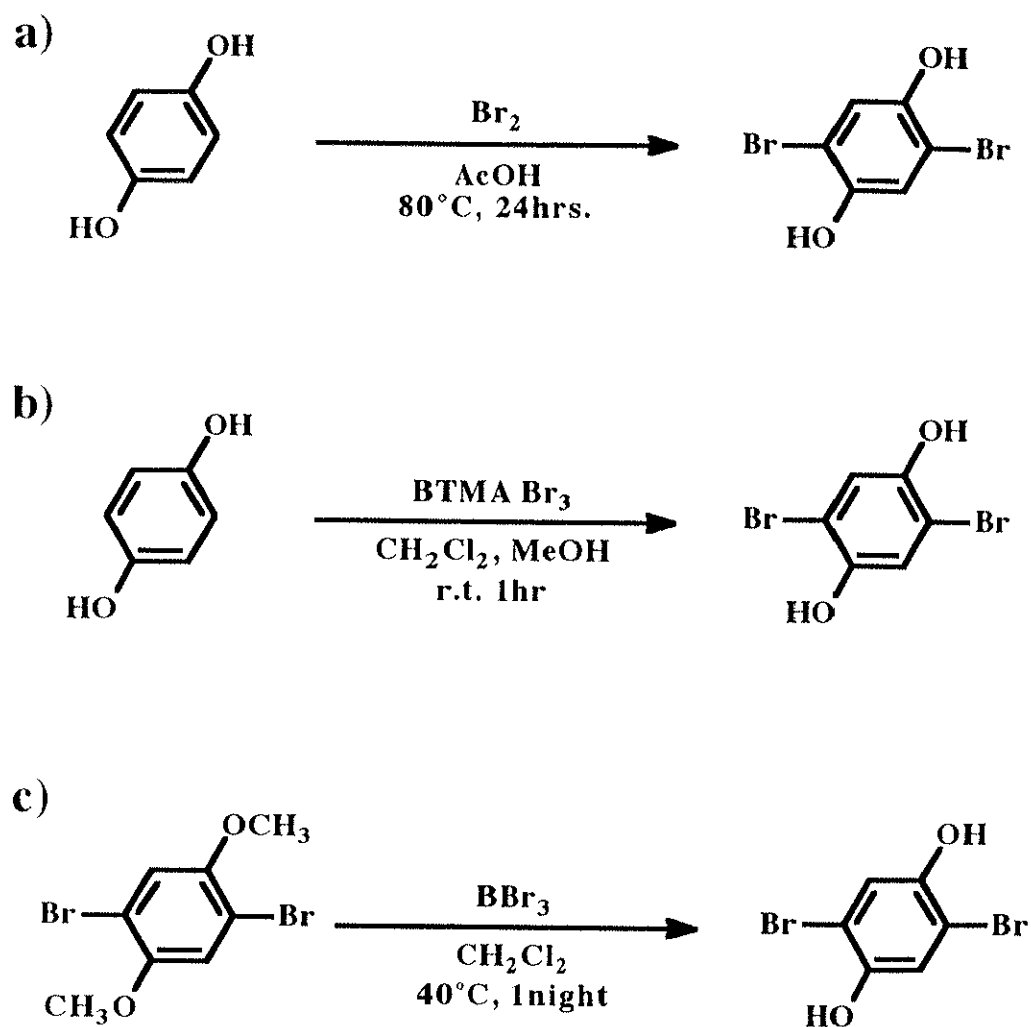
まず、2,5-ジブプロモヒドロキノン合成し、これと CB0mOH とを光延反応でカップリングすることにより、前駆体モノマー M11 ~ M13 を合成した。まず、2,5-ジブプロモヒドロキノンの合成について述べる。

・2,5-ジブプロモヒドロキノンの合成

ジブプロモヒドロキノンの合成には様々な方法がある。最も一般的なものは、Scheme 3.3.1.1 a) に示すような、ヒドロキノンに臭素を直接反応させる方法^{19,20)}である。しかしながらこの方法では、人体に有害な臭素を直接用いるために実験操作が煩雑になり、かつ収率も低かった(0~20%)。

この結果をふまえ、続いて、ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロミド (BTMA Br₃) を用いて、ヒドロキノンに臭素化する方法²¹⁾を用いた (Scheme 3.3.1.1 b))。この方法は室温で反応が進行するため、きわめて容易に目的物を合成することが可能であったが、不純物との単離が困難、反応のモルスケールを最大でも 20 mmol に抑える必要があるため大量生産には不向き、収率が低い、などといった問題点があった。

そこで最終的に、1,4-ジブプロモ-2,5-ジメトキシベンゼンを三臭化ホウ素を用いてメチル基を脱離する方法²²⁾を採用した (Scheme 3.3.1.1 c))。合成の詳細を以下に述べる。



Scheme 3.3.1.1

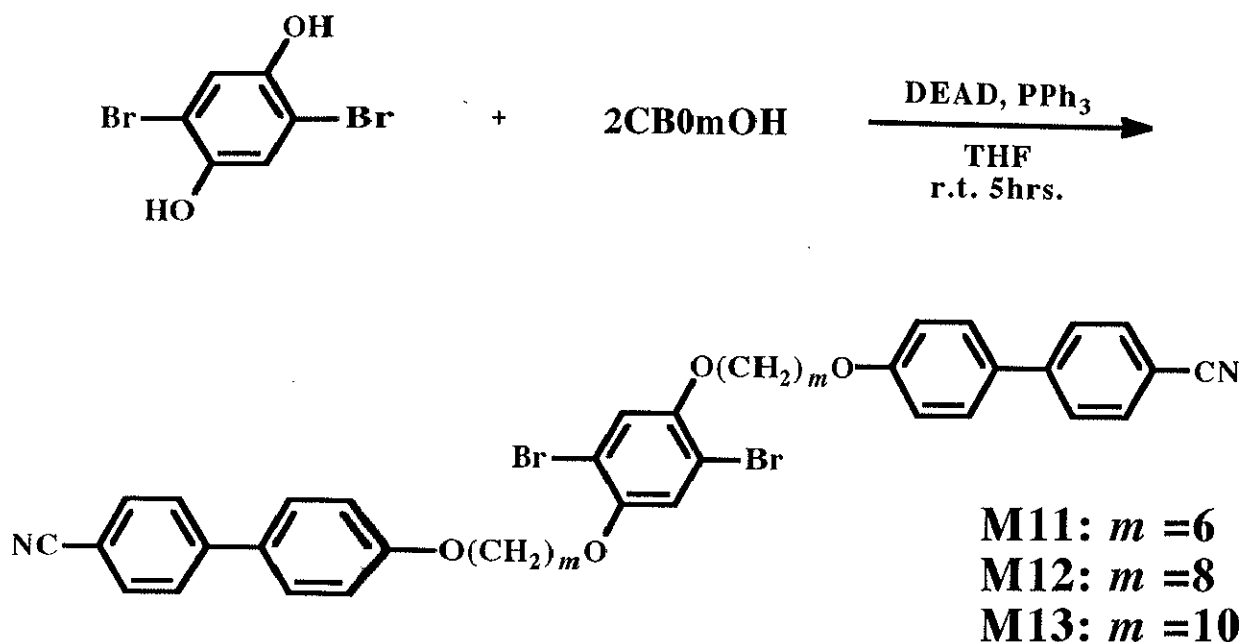
200ml のナスフラスコに 1,4-ジブromo-2,5-ジメトキシベンゼン 9.70g (32.8 mmol)を入れ、ジクロロメタンを 10ml 加えて室温で攪拌しつつ、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液 60ml を等圧滴下ロートで滴下した。滴下終了後、ジムロート冷却管をセットし、 40°C で一晩還流した。

その後、反応液を 1000ml の冷水に注いで反応を停止し、30 分攪拌した。ガラスフィルターで不溶物を回収し、真空乾燥することにより目的とする 2,5-dibromohydroquinone を得た (収率=87.32%)。

Elemental analysis: Calcd for $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$: C 26.9, H 1.49, Br 59.7. Found C 26.7, H 1.56, Br 59.4.

・二置換モノマー (M11~M13) の合成

先に述べた方法で合成した 2,5-ジブロモヒドロキノンと 2 倍 mol 量の CB0mOH とを光延反応でカップリングすることにより、目的とする 1,4-dibromo-2,5-bis[1,m-dioxo-m-(4'-cyano-4-biphenyl) alkyloxy]benzene (M11~M13) を合成した。合成スキームを Scheme 3.3.1.2 に、収率及び元素分析結果を Table 3.3.1.1 に示す。



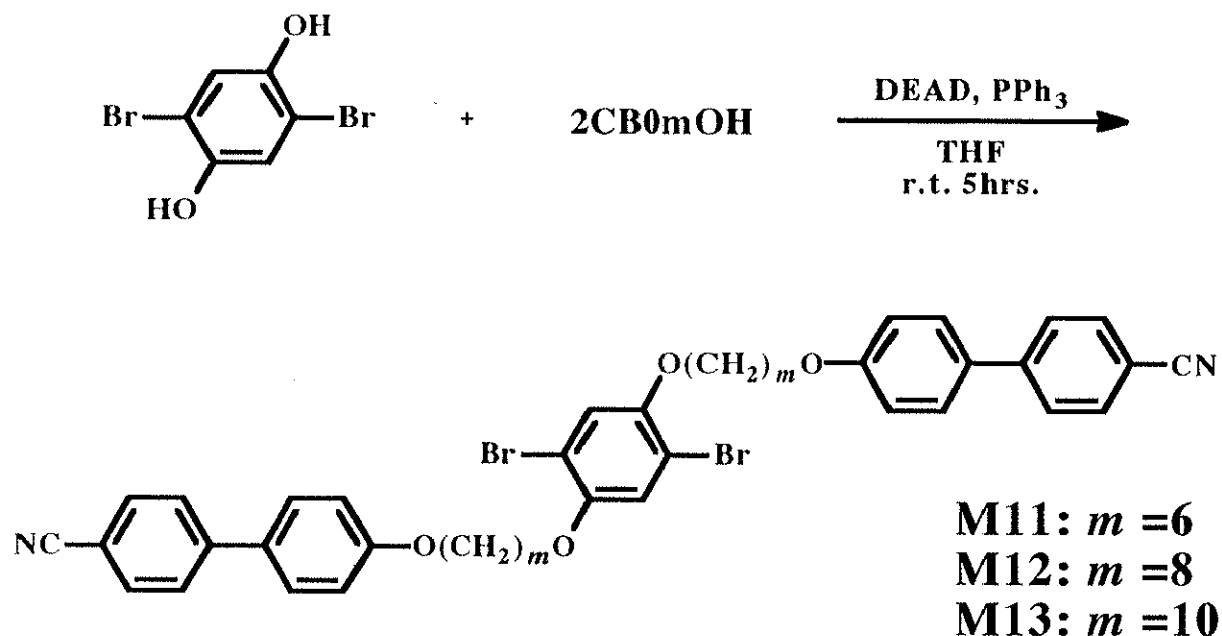
Scheme 3.2.3.1

Table 3.3.1.1 Yield and elemental analysis of M11~M13

monomer	yield (%)	elemental analysis (%)
M11	—	Calcd C 64.2, H 5.11, N 3.41, Br 19.5
		Found C 64.1, H 5.25, N 3.32, Br 19.5
M12	41.0	Calcd C 65.6, H 5.69, N 3.19, Br 18.2
		Found C 65.5, H 5.83, N 3.22, Br 18.0
M13	46.0	Calcd C 66.8, H 6.25, N 3.00, Br 17.1
		Found C 67.2, H 6.25, N 3.14, Br 17.0

・二置換モノマー (M11~M13) の合成

先に述べた方法で合成した 2,5-ジブロモヒドロキノンと 2 倍 mol 量の CB0mOH とを光延反応でカップリングすることにより、目的とする 1,4-dibromo-2,5-bis[1,m-dioxa-m-(4'-cyano-4-biphenyl)alkyloxy]benzene (M11~M13) を合成した。合成スキームを Scheme 3.3.1.2 に、収率及び元素分析結果を Table 3.3.1.1 に示す。



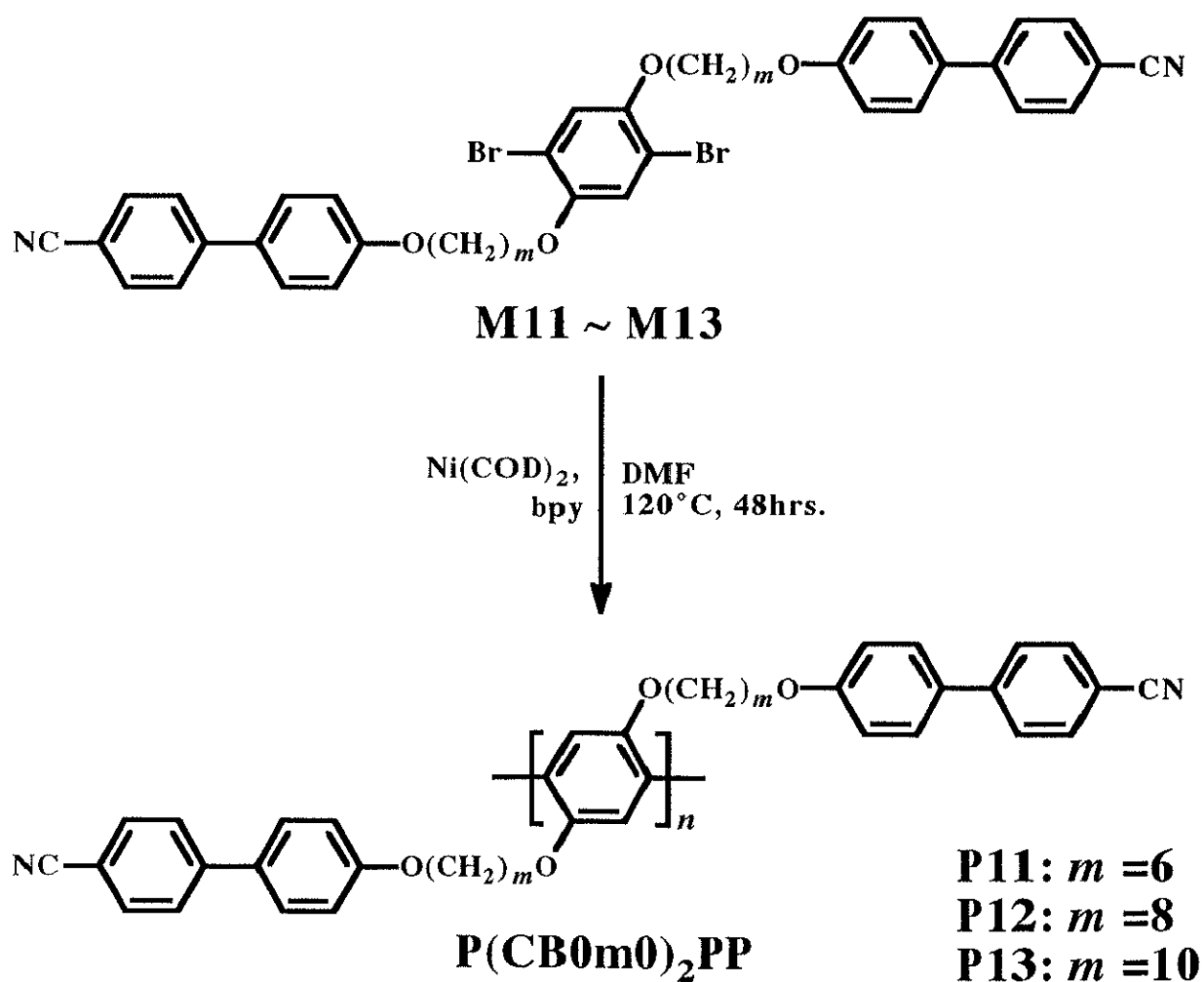
Scheme 3.2.3.1

Table 3.3.1.1 Yield and elemental analysis of M11 ~ M13

monomer	yield (%)	elemental analysis (%)
M11	—	Calcd C 64.2, H 5.11, N 3.41, Br 19.5
		Found C 64.1, H 5.25, N 3.32, Br 19.5
M12	41.0	Calcd C 65.6, H 5.69, N 3.19, Br 18.2
		Found C 65.5, H 5.83, N 3.22, Br 18.0
M13	46.0	Calcd C 66.8, H 6.25, N 3.00, Br 17.1
		Found C 67.2, H 6.25, N 3.14, Br 17.0

3.3.2 重合

重合はこれまでと同様に、脱ハロゲン化縮合重合法を用いて、目的とする poly(2,5-bis [1,*m*-dioxo-*m*-(4'-cyano-4-Biphenyl)alkyloxy]-*p*-phenylene) [P(CB0*m*0)₂PP] (P11~P13) を合成した。合成スキームを Scheme 3.3.2.1 に示す。



Scheme 3.3.2.1

3.3.3 結果

●重合結果

GPC 測定の結果及びそれから求めた重合度を **Table 3.3.3.1** に示す。数平均分子量は 3400~3800 であり、メチレンスペーサーの長さによる違いはほとんど見られなかった。数平均分子量から求めた重合度は、いずれも 5 程度であった。このような低い重合度の原因として、塩素の反応性の低さと、かさ高い液晶置換基のため反応活性サイトの衝突回数が減少したことがあげられる。

Table 3.3.3.1 GPC results of P11 ~ P13

polymer	Mn	Mw	d	D.P.
P11	3400	4300	1.3	5
P12	3500	4600	1.3	5
P13	3800	4600	1.2	5

●液晶性

P12 の偏光顕微鏡写真を Fig. 3.3.1 に示す。ポリマーはエナンチオトロピックなネマティック相を示し、同じ液晶基を導入した一置換 LC-PPP と比較して、透明点は最大約 90 °C 低下した。偏光顕微鏡観察及び DSC 測定により求めた相転移温度を Table 3.3.3.2 に示す。

Table 3.3.3.2 Thermal properties of P11 ~ P13

polymer	phase transition temperatures (°C)	
	heating	
	cooling	
P11	G 62 N 153 I	
	G 59 N 145 I	
P12	G 69 N 125 I	
	G 51 N 120 I	
P13	G 81 N 123 I	
	G 72 N 110 I	

●光学的性質

・吸収スペクトル測定

クロロホルム溶液の紫外可視吸収スペクトル測定の結果を **Table 3.3.3.3** に示す。側鎖のビフェニルによる吸収ピークが 298 nm に観察されるが、主鎖の吸収に由来する明確なピークは観察されなかった。P11のクロロホルム溶液及び石英基板上に溶融キャストしたフィルムの紫外可視吸収スペクトルを **Fig. 3.3.2** に示す。主鎖に由来するピークは明確には観察されなかったが、吸収端が長波長シフトしており、液晶状態を経ることによって主鎖の共役が発達したことが示された。

・蛍光スペクトル測定

クロロホルム溶液における蛍光スペクトル測定の結果を **Table.3.3.3.3** に示す。いずれのポリマーも励起光 350 nm で 407 ~ 408 nm に蛍光を示した。メチレンスパーサーによる影響はほとんど見られなかった。

Table 3.3.3.3 Optical properties of P11 ~ P13 (Chloroform sol.)

polymer	$\lambda_{\max}^{\text{a)}$ (nm)	$\log \epsilon^{\text{a)}$	Em (nm)	Ex (nm)
P11	---- ^{b)}	---- ^{b)}	404	337
P12	---- ^{b)}	---- ^{b)}	407	350
P13	---- ^{b)}	---- ^{b)}	408	350

a) corresponding to π - π^* transition of main chain

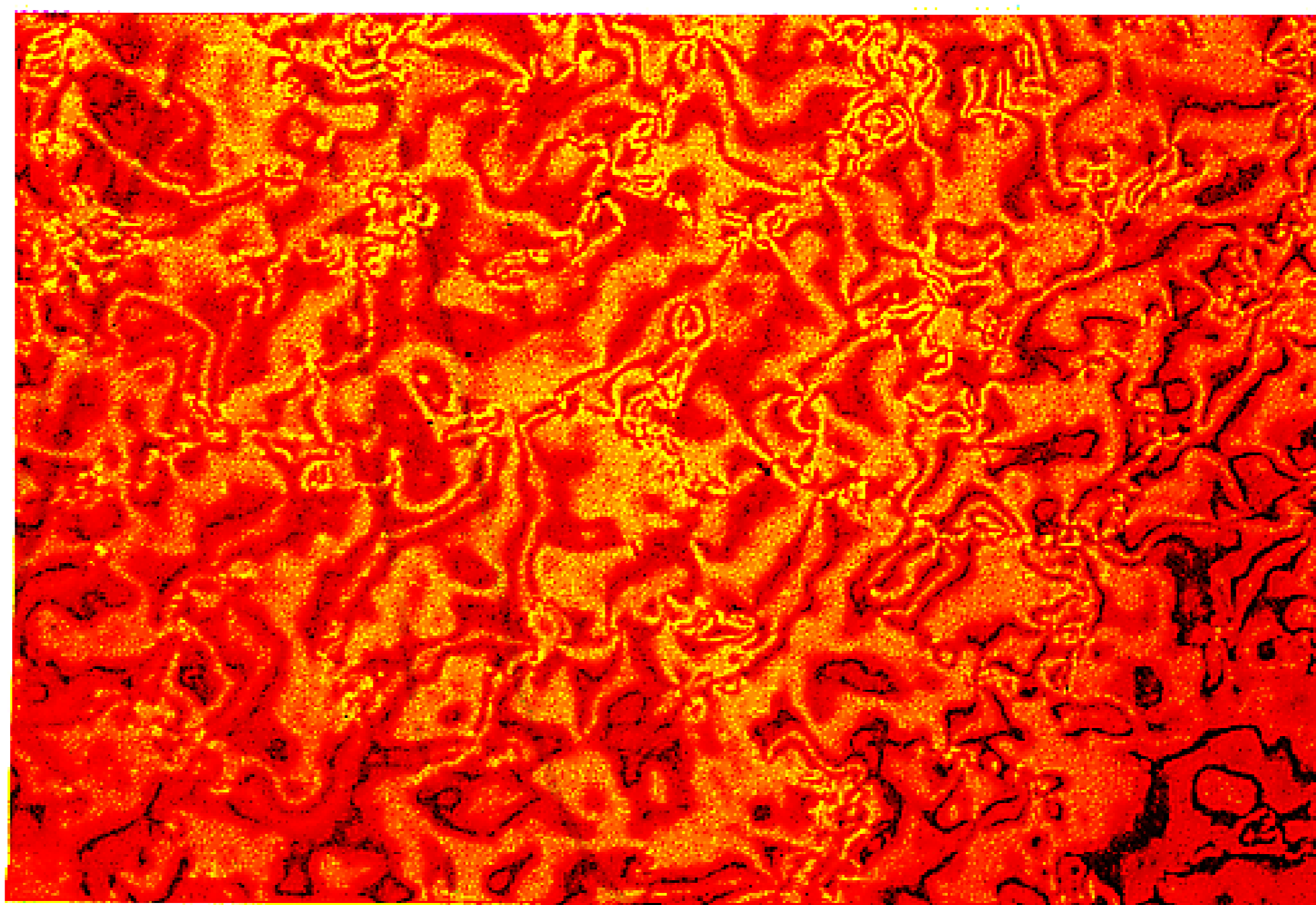
b) not detected

●電気的性質

電気伝導度測定の結果を Table 3.3.3.4 に示す。石英基板上に熔融キャストした未配向フィルムについて、四端子法で測定した。ヨウ素ドーブ後の電気伝導度はいずれも 10^{-6} S/cm 程度であった。

Table 3.3.3.4 Electrical conductivities of P11 ~ P13

polymer	conductivity (S / cm)	
	pristine	I ₂ doped
P9	-----	-----
P10	2.0×10^{-6}	3.9×10^{-6}
P11	2.4×10^{-8}	1.6×10^{-6}



110 °C

— 100 μ m

Fig. 3.3.1 Polarizing optical micrograph of P(CB080)₂PP (P12)

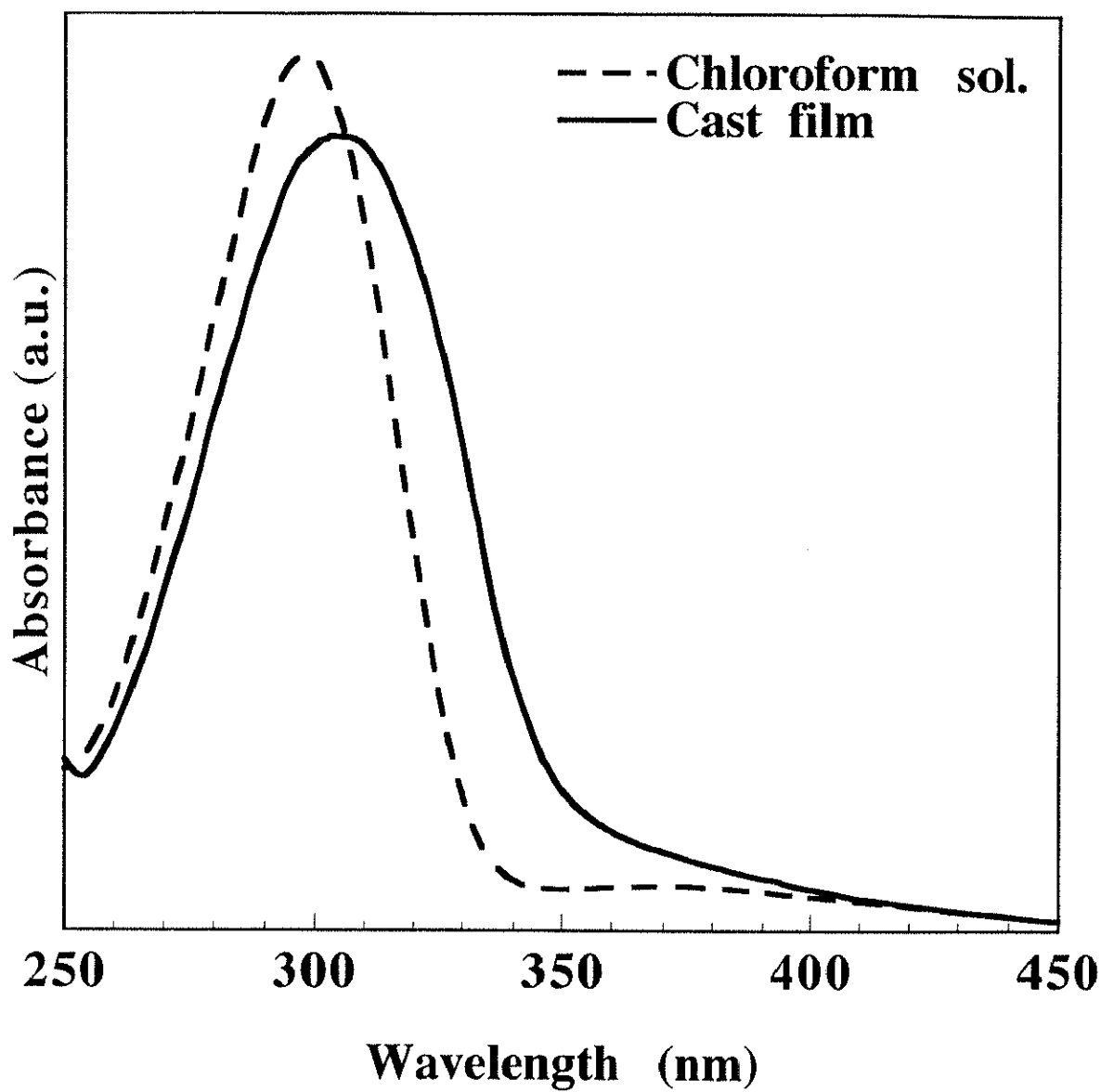
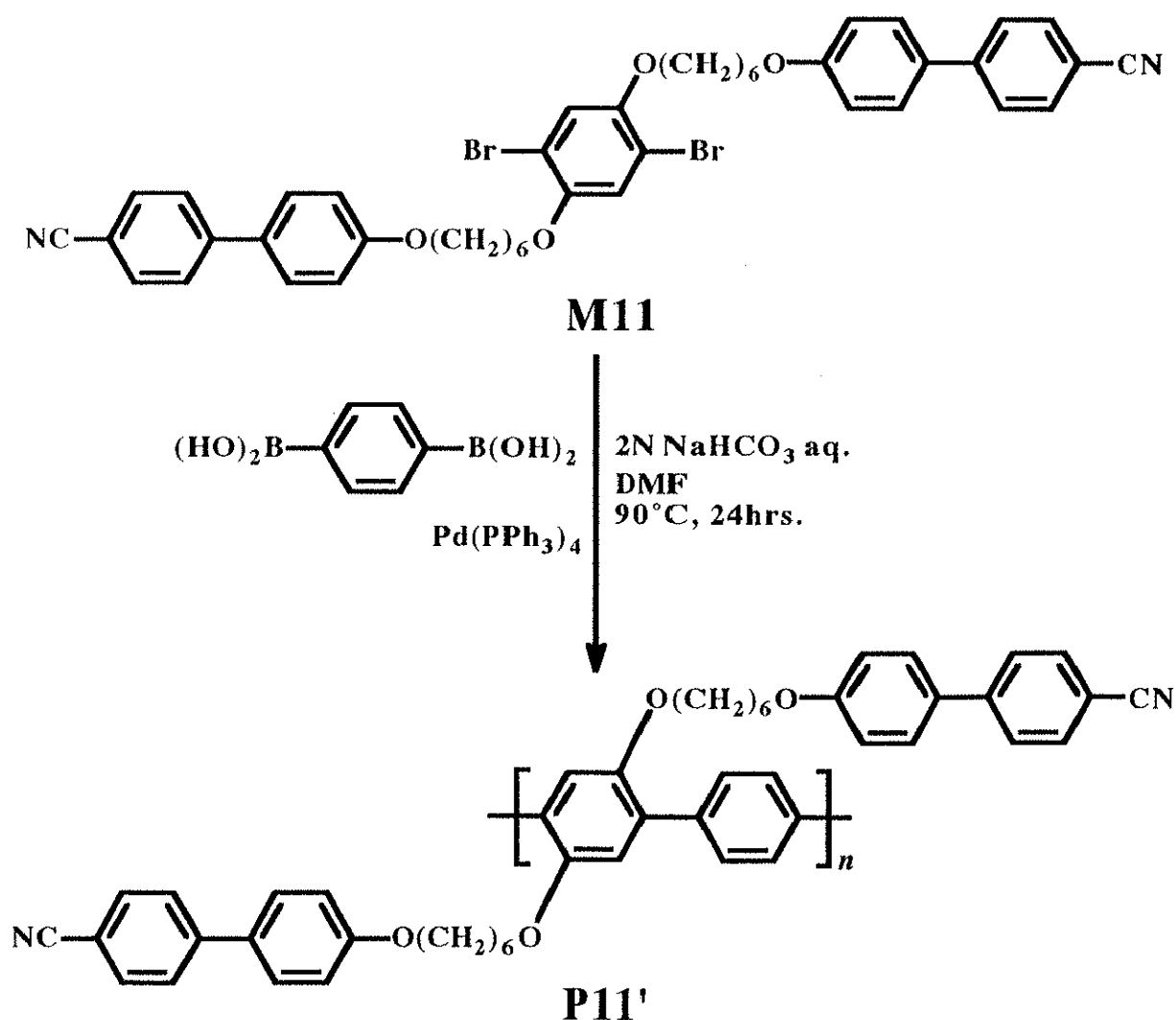


Fig. 3.3.2 UV-Vis. spectra of P(CB060)₂PP (P11)

3.3.4 CB系液晶を導入したLC-PPP共重合体の合成と性質

先に合成した二置換 LC-PPP 誘導体では、安定な液晶相を示すことが確認された。しかしながらその電気伝導度は 10^{-6} S/cm とかなり低いものであった。これは PPP 本来の共平面性の低さと、液晶置換基同士の立体障害が原因としてあげられる。そこで本節では、液晶基を二置換したフェニレンユニットと無置換のフェニレンユニットとの交互共重合体 (P11') を合成した。ポリマーは、M11 と 1,4-ベンゼンジボロン酸とを、パラジウムゼロ価錯体を用いた Suzuki クロスカップリング法^{23,24)} で重合することによって合成した。合成スキームを Scheme 3.3.4.1 に示し、重合結果を Table 3.3.4.1 に、相転移温度を Table 3.3.4.2 に示す。



Scheme 3.3.4.1

合成したポリマーは数平均分子量が 4800 であり、液晶置換フェニレン-無置換フェニレンを1ユニットとした場合の重合度は5程度であった。また、偏光顕微鏡観察及びDSC測定により、降温過程でのみ液晶相を示す、いわゆるモノトロピックなネマティック液晶相が観察された。しかしながら収量が非常に少なく、これ以上の測定はできなかった。重合法の改良が今後の課題である。

Table 3.3.4.1 GPC result of P11'

Mn	Mw	d	D.P.
4800	8300	1.7	5

Table 3.3.4.2 Thermal property of P11'

polymer	phase transition temperatures (°C)	
	heating	cooling
P11'	G 200 I	G 60 N 165 I

3.4 まとめ

側鎖に液晶基を一置換及び二置換した LC-PPP 誘導体を合成した。一置換LC-PPPにおいて、PCH系液晶を用い、側鎖と主鎖の結合部位にエーテル結合を導入したポリマーは液晶性を示さなかったが、結合部位にエステル結合を導入したポリマーおよびCB系液晶を導入したポリマーはエナンチオトロピックなネマティック液晶相を示した。二置換LC-PPP ではモノトロピックおよびエナンチオトロピックなネマティック液晶相を示した。側鎖に液晶基を導入した PPP 誘導体で液晶性が確認されたのは本研究が初めてである。また、得られたポリマーは芳香族共役系高分子に特有な蛍光性を示した。未配向フィルムの電気伝導度測定において、ヨウ素ドーブ後で $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ の伝導度を示した。

参考文献

- 1)K. Akagi, S.-Y. Oh, H. Shirakawa, and T.Nishizawa, *Polym. Prep. Jpn.*, **42**, 698 (1993)
- 2)S.-Y. Oh, K. Akagi, H. Shirakawa, and K. Araya, *Macromol.*, **26**, 6203 (1993)
- 3)H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, S.-Y. Oh, and K. Araya, *Synth. Met.*, **71**, 1899 (1995)
- 4)R. Toyoshima, M. Narita, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **69**, 289 (1995)
- 5)I. Osaka, S. Shibata, R. Toyoshima, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **102**, 1437 (1999)
- 6)R. Fiesel, J. Huber, and U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 2111 (1996)
- 7)R.W. Phillips, V.V. Sheares, E.T. Samulski, and J.M. DeSimone, *Macromol.*, **27**, 2354 (1994)
- 8)U. Scherf and K. Mullen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 489 (1991)
- 9)V. Percec, A.D. Asandei, D.H. Hill, and D. Crawford, *Macromol.*, **32**, 2597 (1999)
- 10)U. Lauter, W.H. Meyer, V. Enkelmann, and G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2129 (1998)
- 11)T. Yamamoto, Y. Hayashi, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
- 12)T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497 (1983)
- 13)T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980)
- 14)T. Yamamoto, K. Osakasa, T. Wakabayashi, and A. Yamamoto, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 671 (1985)
- 15)T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.-H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, and K. Kubota, *Macromol.*, **25**, 1214 (1992)
- 16)Y. Miyazaki and T. Yamamoto, *Synth. Met.*, **64**, 69 (1999)
- 17)O. Mitsunobu and M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2380(1967)

