

## 強誘電液晶性共役系高分子の合成と性質

### 1 緒言

古くからの常識を覆す新しい現象の発現は、新しい研究分野の急速な展開を促す。多くの有機材料は、従来、絶縁材料として、電気、電子技術に貢献してきた。ところが、近年、電磁気的および光学的に特異な性質を有する機能性高分子材料が出現するにおよび、研究開発が活発に行われ、一部実用化されるまでに至っている。導電性高分子はエレクトロニクス分野で広く利用される導電材料の一つである。金属に比べて軽量で、適当な分子デザインにより様々な性質を付与できるため、今日、幅広い研究と開発がなされている。

白川法で合成された金属光沢をもつポリアセチレンフィルムはヨウ素あるいは  $\text{AsF}_5$  でドーピングすることにより、導電率は  $10^2 \sim 10^3 \text{ Scm}^{-1}$  を示す。さらに、磁場の存在下で液晶を溶媒として重合することにより、 $10^4 \text{ Scm}^{-1}$  と高い導電率の配向性ポリアセチレンが得られる。

しかし、ポリアセチレンなどの  $\pi$  共役系高分子は、一般に剛直な分子構造のために不溶不融であり、成形加工することが困難である。

液晶は液体と同じような流動性があり、全く不規則になっている液体に比べると、ある程度の規則性をもっている。また、光を当てたり、電界や磁界を印加したりすると、固体結晶のように、その印加した方向により異なった性質（異方性）を示す。

導電性高分子の側鎖に液晶基を導入すれば、その液晶側鎖の自発配向性を利用して、主鎖も配向し、導電性の向上、異方性の発現など、電場、磁場などの外力で制御できる多機能高分子材料を開発することができる。当研究室では液晶基を導入したポリアセチレン誘導体の合成に成功しており、その電気伝導度は配向方向に対して平行および垂直方向で最大 2 桁の異方性を示した。しかしながら、その絶対値は無置換のポリアセチレンより低い値であった。しかも、高分子特有の高粘性のため、外力による配向には多くの時間を要し、高速に配向するには、新たな設計が必要とされた。

通常の場合電場での配向力は次の式で表される：

$$F_{lc} = F(\Delta\epsilon) = -\Delta\epsilon E^2 / 2; (\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$$

すなわち、電場での液晶の配向力は、液晶分子の誘電率の異方性に比例する。この通常の場合の液晶以外に、電場に高速に応答する強誘電性液晶がある。強誘電性液晶は不斉中心を持ち、自発分極を

示す。この自発分極により、強誘電性液晶は通常の液晶より大きな配向力をもつ。強誘電性液晶の電場での配向力は次の式で表される：

$$F_{\text{FLC}} = F(\Delta\epsilon) + F(P_s \cdot E)$$

応答速度は配向力に逆比例することを考慮すると、電場における応答速度は通常の液晶より数千倍速くなることが期待される。

一般に、液晶分子は、フェニルシクロヘキシル基やビフェニル基などのメソゲンコアと呼ばれる硬直な分子骨格と、その両端に位置するアルキル鎖などの柔軟な鎖状骨格から成り立っている。双極子モーメントの方向が集合状態で揃ったことにより実現する自発分極は、液晶相の場合、キラルスメクティック C ( $S_C^*$ ) 相においてはじめて可能となる。すなわち、強誘電性を実現するには、 $S_C^*$  相を発現する液晶を合成する必要がある。そのため、まず必要条件として、液晶分子あるいは液晶基は光学活性でなければならない。さらに、十分条件として、分子軸に直交する双極子モーメントがゼロでないこと、さらに、フッ素原子のような大きな双極子モーメントをもつことなどが挙げられる。

最近二十数年の間、有機化学の領域で、フッ素置換化合物の研究が盛んに行われている。フッ素置換化合物は大きな極性を有し、さらに、相対的に小さな van der Waals 半径を有するため、結晶または液晶中の分子有効充填に影響を与え、相の熱安定性を変化させたり、あるいは分子中に大きな双極子モーメントを生じさせることができる。これらの特性は液晶の合成においても欠くことのできない構成要素となっている。本研究では、高速電場応答性を有する強誘電液晶性共役系高分子の開発を目的として、フッ素原子を含む光学活性な液晶基を、種々のポリマー（ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレンおよびポリパラフェエニレンビニレン）の側鎖に導入した。

## 2 強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体の合成と性質

代表的な導電高分子であるポリアセチレンは Ziegler-Natta 触媒を用いて、アセチレンを重合することにより、金属光沢をもつフィルムとして得られる。このフィルムはヨウ素をドーピングすることにより、キャリアが発生し、金属に匹敵する高い電気伝導度を示す。しかし、空気中では不安定であり、また、不溶不融であるためポリマーとしてのキャラクタリゼーションや成形加工を行なうことが困難である。

このようなポリアセチレンの性質を改良するため、アルキル置換基をもつアセチレンを重合す

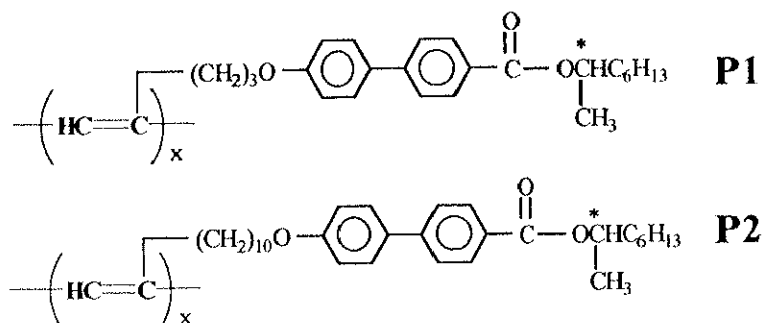
ると、可溶性のポリアセチレン誘導体を合成できる。しかしながら、側鎖の置換基同士の立体的障害のため、主鎖の共平面性は低下して、有効共役長は無置換ポリアセチレンより短くなり、その結果、電気伝導度は低下する。すなわち、置換基の導入により、可溶、可融性が得られる反面、共平面性と電気伝導度は減少する。液晶を発現する物質は液晶温度範囲で、自発配向を示すとともに、液晶ドメインは電場、磁場などの外力により巨視的に配向する。本研究では、導電性高分子の配向制御をめざして、アルキル置換基の代わりに、液晶のもつ配向能を利用することを試みた。

一般に、液晶分子は、メソゲンコアと呼ばれる硬い骨格構造の両端に柔らかいアルキル鎖をもつ構造となっている。そのメソゲンコアの種類、及びメソゲンコアとメソゲンコアとの結合または結合方向は液晶相に大きな影響を与える。また、スペーサー長により液晶安定性も異なる。合成方法が簡便で、安定な強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体を得るため、次のようなポリアセチレン誘導体を合成した。なお、モノマーとポリマーの液晶相の同定は偏光顕微鏡 (POM) 観察、示差走査熱量計 (DSC) および X 線回折 (XRD) 測定により行った。ポリマーの分子量はポリスチレン換算により、GPC 測定で評価した。電気伝導度の測定はガラス基板上にキャストした未配向のフィルムについて、四端子法を用いて行った。

## 2.1 不斉中心をもつ液晶基を有するポリアセチレン誘導体の性質

本章では電場に対して高速に応答する共役系強誘電性高分子液晶を開発するため、不斉中心をもつ液晶基を側鎖に導入した一置換ポリアセチレン誘導体 (P1, P2) の合成を行い、その液晶性を検討した。

その結果、P1 は液晶性を示さず、P2 は広い温度範囲で液晶相を示したが、キラルスメクティック C (S<sub>C</sub>\*) 相は発現しなかった。



Scheme 1

## 2.2 フッ素不斉骨格をもつ強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体の合成と性質

以上の結果を受けて、

- 1) 液晶側鎖の分子内にさらに大きな極性を持たせるために、フルオロ不斉骨格をもつ光学活性な液晶基をポリアセチレンの側鎖に導入した。
- 2) 液晶相が発現しやすいように、メソゲンコアをさらに剛直化した一置換ポリアセチレン誘導体 (P3

～ P9) の合成を行った。

## 2.2.1 ビフェニル部位 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) 及びフェニルビフェニルカルボキシレート部位 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) をメソゲンコアにもつ液晶基

モノマー M4 と

M5 は液晶性を示したが、S<sub>c</sub>\* 相は発現しな

かった。一方、ポリマー (P3, P4, P5) はすべて液晶性を示した。

CD スペクトルの測定、

POM、DSC および

XRD の測定により、

強誘電性液晶に特有

な S<sub>c</sub>\*相が発現していることがわかった。

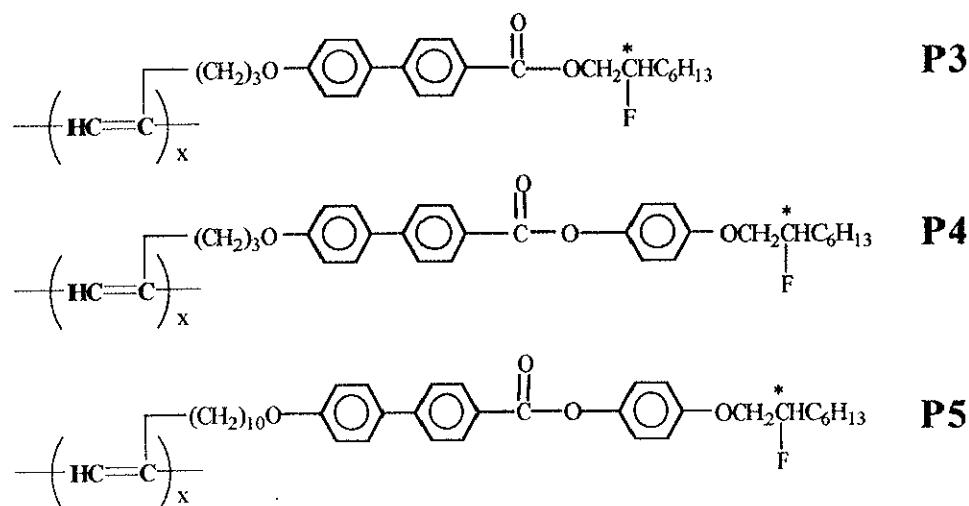
またポリマー P3 と P4 については溶融法で作成した試料で電気伝導度を測定した。五フッ化砒素をドーブした試料は、4 桁の伝導度の向上が見られ

た。特に P4 では液晶性置換ポリアセチレンの電気伝導度としては比較的高い値 ( $5.6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ) を示した。

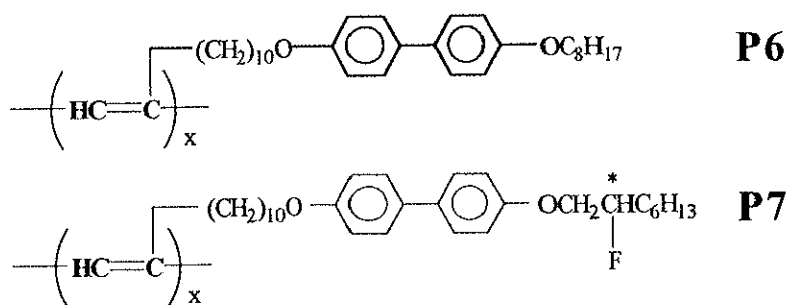
## 2.2.2 ビフェニル部位 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) 及びビフェニルフェニルカルボキシレート部位 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) をメソゲンコアにもつ液晶基

### 2.2.2.1 二環コア型の強誘電性液晶基

モノマー 6 とモノマー 7 はどちらも液晶性は示さなかった。ポリマー (P6) (Scheme 3) は降温過程においてスメクティック A (S<sub>A</sub>) 相と、より高次のスメクティック液晶相を示した。P7 は降



Scheme 2



Scheme 3



れに伴って、液晶分子の回転自由度が低くなり、比較的大きな自発分極を示す。

今回合成した強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体は側鎖液晶基にあるエステル結合の向きにより、**P3~P5** (Scheme 2) と **P8, P9** (Scheme 4) との二種類に大別できる。

カルボニル基とビフェニルとが結合しているポリマー (**P3~P5**) は  $S_A-S_C^*$  ( $S_X$ ) 相の相挙動を示した。すなわち、**P3~P5** では小さいチルト角の  $S_A-S_C^*$  二次転移が起きた。

カルボニル基とフェニル基とが結合しているポリマー (**P8, P9**) は  $N^*-S_C^*$  ( $S_X$ ) 相の相挙動を示した。

以上の考察により、今回合成した二種類の強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体はエステル結合の向きにより液晶の相挙動が異なった。

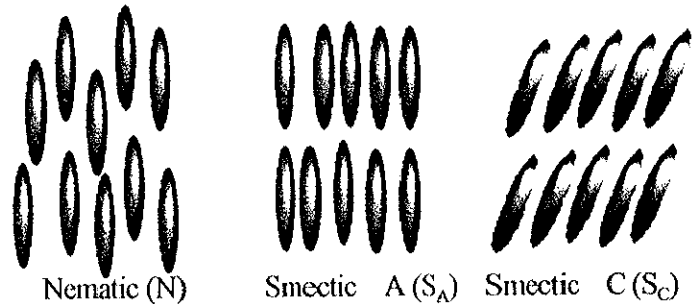


Fig. 1 Liquid crystal phases

### 3 強誘電液晶性ポリチオフェン誘導体の合成と性質

ベンゼン環やチオフェン環などの芳香環を主鎖とする共役系高分子では、分子修飾が容易であり、フォトルミネッセンスやエレクトロルミネッセンスのような光学的機能を潜在的に有している。ポリチオフェンは比較的高い電気伝導度を示すが、不溶不融である。そのため、ポリアセチレンと同様に、分子の詳細なキャラクタリゼーションを行ったり、成形加工することが困難である。ポリチオフェンの3位に置換基を導入すると可溶性となるが、置換基の立体障害のため共平面性は低下し、有効共役鎖長は無置換ポリチオフェンより短くなり、電気伝導度も低下する。

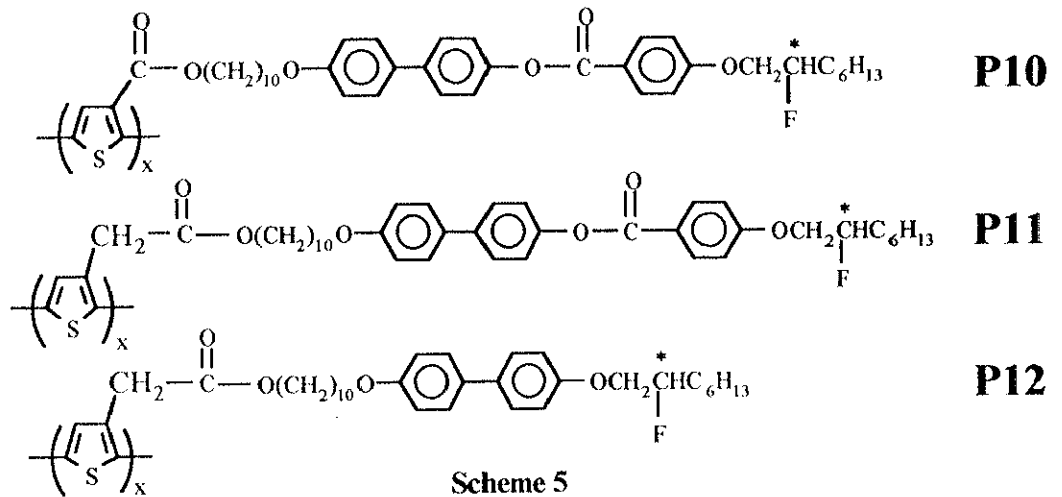
強誘電液晶性置換基をポリチオフェンの側鎖に導入すると、液晶の自律配向性により主鎖も配向し、電場、磁場によりさらに巨視的に配向するため、共平面性が向上し有効共役鎖長も長くなると期待できる。電場を外部摂動に用いると、電気伝導度や、蛍光二色性などの光学的特性も高速に制御できる多機能型ポリマーが実現できる。

本研究では以上のような観点から、電場に対して高速に応答する強誘電液晶性ポリチオフェンを開発するため、フルオロ不斉骨格からなる強誘電性液晶基をチオフェン環の3位に導入した。

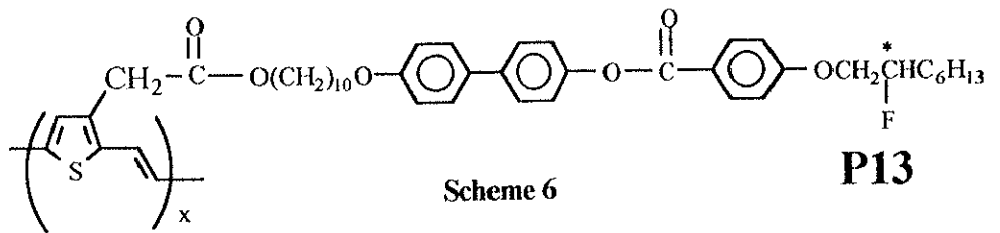
合成は、まずチオフェン環の2、5位を臭素化し、液晶置換基を導入した後、ブロモ化チオフェン誘導体の脱ハロゲン化縮重合反応を行い、ポリチオフェン誘導体を得た。この強誘電性液晶基をもつポリチオフェン誘導体は可融で、かつ通常の有機溶媒に可溶であった。モノマー **10** は昇温過程においてスメティック B ( $S_B$ ) -  $S_C^*$  -  $S_A$  -  $N^*$  相を示し、降温過程において  $N^*$  - Twist Grain

Boundary A ( $TGB_A$ ) -  $S_A$  -  $S_C^*$  -  $S_B$  相を示した。モノマー **11** は昇温過程においてスメティック  $X1$  ( $S_{X1}$ ) -  $S_{X2}$  -  $S_C^*$  -  $S_A$  -  $N^*$  相を示し、降温過程において  $N^*$  -  $S_A$  -  $S_C^*$  -  $S_X$  相を示した。ポリマー **P10** はエナンチオトロピックな  $S_A$  相を示した。**P11** は昇温と降温過程において  $S_A$  -  $S_C^*$  -  $S_B$  相を示した。**P12** は、降温過程において  $S_A$  相とキラルスメクティック ( $S_X^*$ ) 相による筋付き扇状光学模様を示した。主鎖をポリチオフェンとする液晶性ポリマーでは、初めて  $S_C^*$  液晶相を観察した。

**P10** の主鎖の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移による最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) は THF 溶媒中で、415 nm であった。**P11** の場合、 $\lambda_{max}$  は 400 nm であった。



**P11** を THF 溶媒に溶解して、キャストフィルムを作成した場合には、 $\lambda_{max}$  は 409 nm であった。また、このキャストフィルムを等方相まで融解した後、液晶相を経由して固化させた場合、液晶の面内配向により、 $\lambda_{max}$  は 424 nm と長波長側にシフトした。**P10** も同様な効果が観察された。以上の結果により、液晶の配向効果により、ポリチオフェン主鎖も配向し、そのため、共平面性が向上し、有効共役鎖長が長くなったことが確認できた。



#### 4 強誘電液晶基を有するポリチエニレンビニレン誘導体の合成と性質

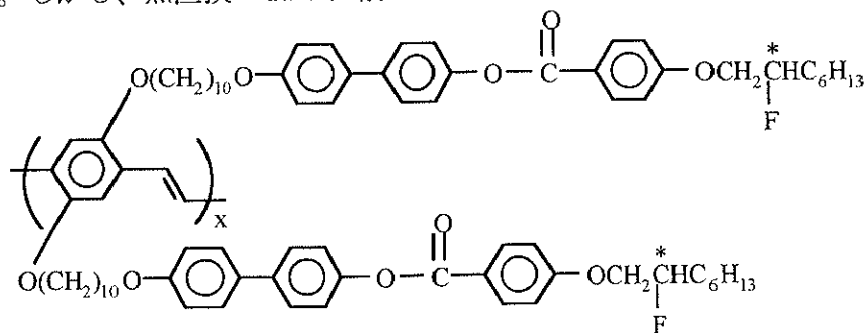
強誘電性液晶基を導入することによって、外部摂動を用いた巨視的レベルでの分子配向の制御を行うことが可能となるが、隣接する液晶基どうしの立体障害のため、無置換のポリチオフェンと比べて、共平面性の低下を引き起こす。その結果として電気伝導度は低下する。そこで、この点を改善するためにチオフェン - チオフェン間にビニレンセグメントを挿入したポリ (チエニレンビニレン) 誘導体を合成した。このビニレン基の導入により、側鎖の置換基の間隔が大きくなり、立

体障害が軽減され、主鎖の共平面性は保持される。ところで、強誘電性液晶基を導入した系では、三塩化鉄を用いて重合すると、液晶基中のベンゼン環がチオフェン環と同じような反応性をもつため、架橋が生じ、難溶なポリマーが得られた。加熱しても熔融することなく、液晶相も見られなかった。このため、本研究では Stille 反応と Heck 反応とを組み合わせた新しい重合法を用いて、あらかじめチオフェン環の 2、5 位をハロゲン化した化合物を出発物質として、強誘電性液晶基をもつポリチエニレンビニレン (P13) を合成した。得られたポリマーは可溶、可融であった。このポリマーは  $S_A$  と  $S_B$  相を示すことが明らかとなった。

## 5 強誘電液晶基を有する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) はベンゼン環とビニル基が交互に連なった構造をしている。ベンゼン環の間にビニル基が存在するため、無置換のポリ (パラフェニレン) (バンドギャップ約 3.0 eV) でみられる隣接したベンゼン環のオルト位の水素間の立体障害がなく、共平面性が向上し、バンドギャップも約 2.7 eV とより小さな値となる。一般に、PPV は有効共役鎖長の長さに応じて、異なった波長の光を発光する可能性があることから、有機電界発光 (EL) 素子として今日非常に注目されている。しかし、無置換の PPV は前述の理由で不溶、不融である。

本研究は PPV のベンゼン環の 2、5 位に強誘電液晶基を導入し、側鎖置換型 PPV 誘導体 (P14) を合成した。得られたポリマーは溶解性と熔融性があり、 $S_C^*$  と  $S_X$  相を示すことがわかった。



Scheme 7

P14

## 6 超分子型ポリチオフェンの合成と性質

### 6.1 水素結合部位を側鎖にもつ超分子型ポリチオフェンの合成と性質

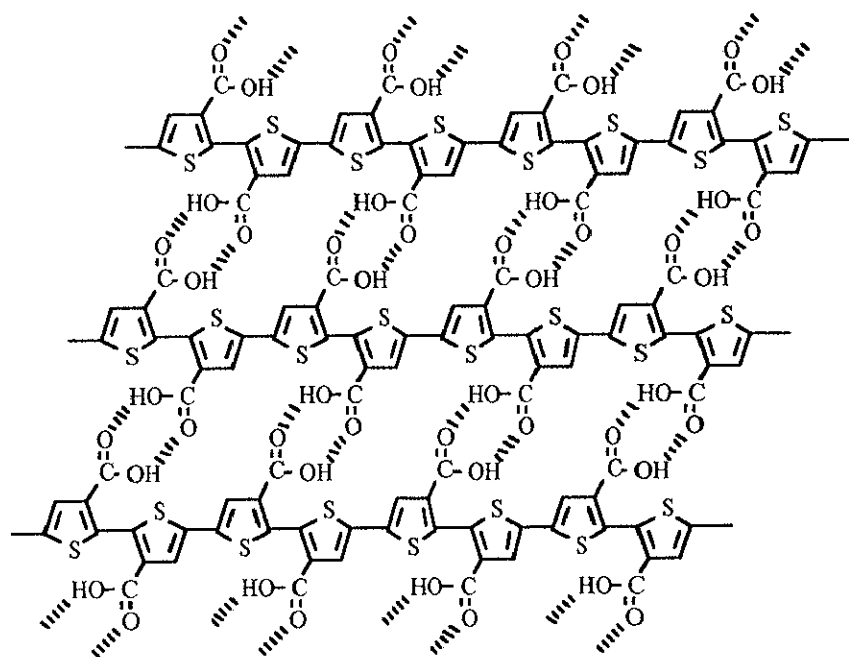
超分子型導電性高分子を設計するための重要な指針として、以下のことが挙げられる：

- 1)  $\pi$  共役鎖を長くする。
- 2) 平面状の  $\pi$  電子系分子を二次的につなぐ。



## 3) 共役系高分子鎖間の電荷移動相互作用を利用する。

無置換ポリチオフェンは $\pi$ 共役鎖が比較的長いが、不溶不融であるだけでなく、主鎖の配向方向もランダムである。置換基を導入すると可溶可融性ポリマーが得られるが、主鎖の共平面性は低下する。ユニット間の二次元的結合により主鎖の共平面性を保持しているラダー型ポリマーは上述した条件を満たしているが、非常に剛直なポリマーのため、

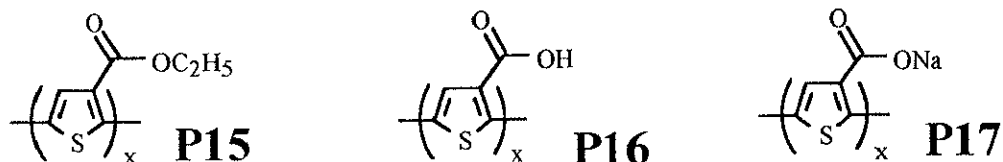


Scheme 8

不溶不融であることが予想できる。さらにその合成も困難である。

ラダー型共役系ポリマーの強い二次元的化学結合の代わりに、高分子鎖間に比較的弱い水素結合を導入すれば、スキーム 8 のような超分子型ポリマーが得られる。このようなポリマーは主鎖一本、一本が互いに独立に存在しているので、用いる溶媒によっては可溶となる可能性がある。もし可溶であれば、ポリマーを溶媒に溶かし、その後溶媒を取り除くと、側鎖間の水素結合により、ラダー型共役系ポリマーに類似した構造をとると期待される。この考察に従い、スキーム 9 のポリマーを合成した。

$\text{FeCl}_3$  などのルイス酸を用いて、モノマーを適当な有機溶媒中で重合



Scheme 9

したポリチオフェンは分子量が高く、そのため、不融不溶になる可能性が高い。可溶性ポリチオフェンを得るために、強誘電液晶性ポリチオフェンの合成と同様に脱ハロゲン化縮重合法を用いることで、分子量を意図的に減少させたポリマーを合成した。得られた **P15** は難融であるが、溶媒に可溶であった。色は赤色であった。**P16** は黒みがあった赤色であった。両者のポリマーの色の違いは、ポリマーの共役鎖長を反映していると考えられる。すなわち、**P16** は側鎖間のカルボン酸の水素結合で、主鎖の共平面性が向上して、有効共役鎖が長くなったと考えられる。また、主鎖の $\pi$ - $\pi^*$

遷移に基づく最大吸収波長の測定により、**P15** に対してカルボキシル基を加水分解した **P16** は、主鎖の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移が **P15** : 419 nm ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) から **P16** : 428 nm (THF) まで、キャストしたフィルム状態では、**P15** : 462 nm から **P16** : 502 nm までと、それぞれ長波長側にシフトしたことより、水素結合によって平面性が向上したことが裏付けられた。

## 6.2 水溶性ポリチオフェンの合成と性質

水溶性ポリチオフェンを得るために、**P16** と NaH とを反応させ、**P17** を得た。**P17** は通常の有機溶媒に溶けないが、水には完全に溶ける。

水中での **P17** の最大吸収波長は 442 nm であり、キャストしたフィルム状態の最大吸収波長は 412 nm であった。