

## 第二章 強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体の合成と性質

### 2.1 序論

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。

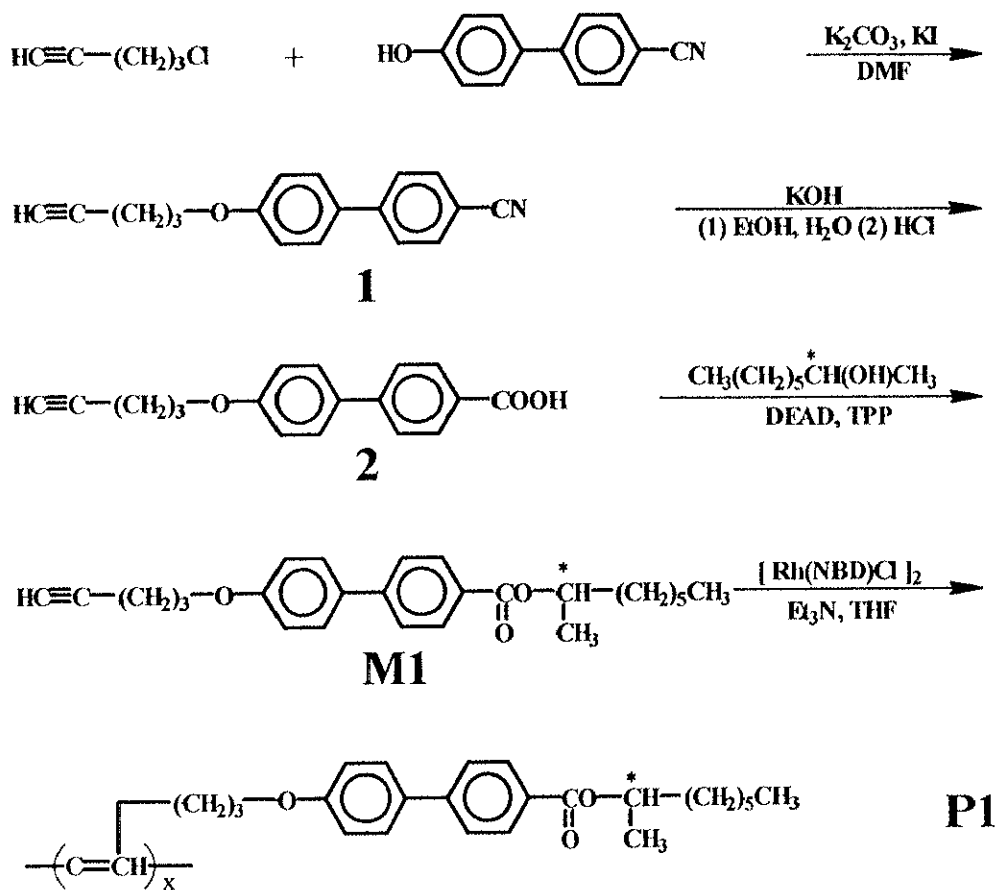
このようなポリアセチレンの性質を改良するため、アルキル置換基をもつアセチレンを重合することで、可溶性のポリアセチレン誘導体を得ることができる。しかしながら、側鎖の置換基同士の立体的障害のため、主鎖の共平面性は低下して、有効共役長は無置換ポリアセチレンより短くなり、その結果、電気伝導度は低下する。

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、液晶基を側鎖に導入することで液晶のもつ配向能を利用することを試みた。

### 2.2 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合成と性質

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 (Scheme 2.3.2.1~2.3.1.2)、アセチレン部位とメソゲンコアをカップリングし、つぎにシアノ基をカルボキシル基に変え、光学活性なアルキルアルコールを導入することによりモノマーを得た。ロジウム触媒を用いて目的とするポリマーを合成し、その液晶性を検討した。

## 2.2.1 実験

2.2.1.1 Poly[(*R*)-(-)-1-methylheptyl-4'-pentynoxybiphenyl-4-carboxylate] (P1) の合成

Scheme 2.2.1

## ● 4-(4-pentynoxy)-4'-cyanobiphenyl (1) の合成

DMF (ジメチルホルムアミド) 100 mL に *p*-ヒドロキシシアノビフェニル (21.3 g, 0.11 mol)、5-クロロ-1-ペンチン (11.7 mL, 0.11 mol)、炭酸カリウム (7.6 g, 55 mmol)、よう化カリウム (1.82 g, 11 mmol) を加え、約 75°C で 72 時間還流、攪拌した。反応溶液をクロロホルムで抽出し、水で数回洗浄した。塩化カルシウムで乾燥し、溶媒を除去した後、アセトンで再結晶し、黄白色の結晶(1)を得た。

**● 4-(4-pentynyloxy)-4'-biphenylcarboxylic acid (2) の合成**

1 (8.0 g, 0.03 mol) をエタノール (150 mL) に溶解し、続いて蒸留水、水酸化ナトリウム (42 g, 0.75 mol) を加えて約 75°C で一週間ほど還流、攪拌した。溶媒を除去した後、1 規定の塩酸で中和し、弱酸性になったところでやめ、一晩攪拌した。ガラスフィルターで沈殿物を回収し、桃白色の固体(2)を得た。

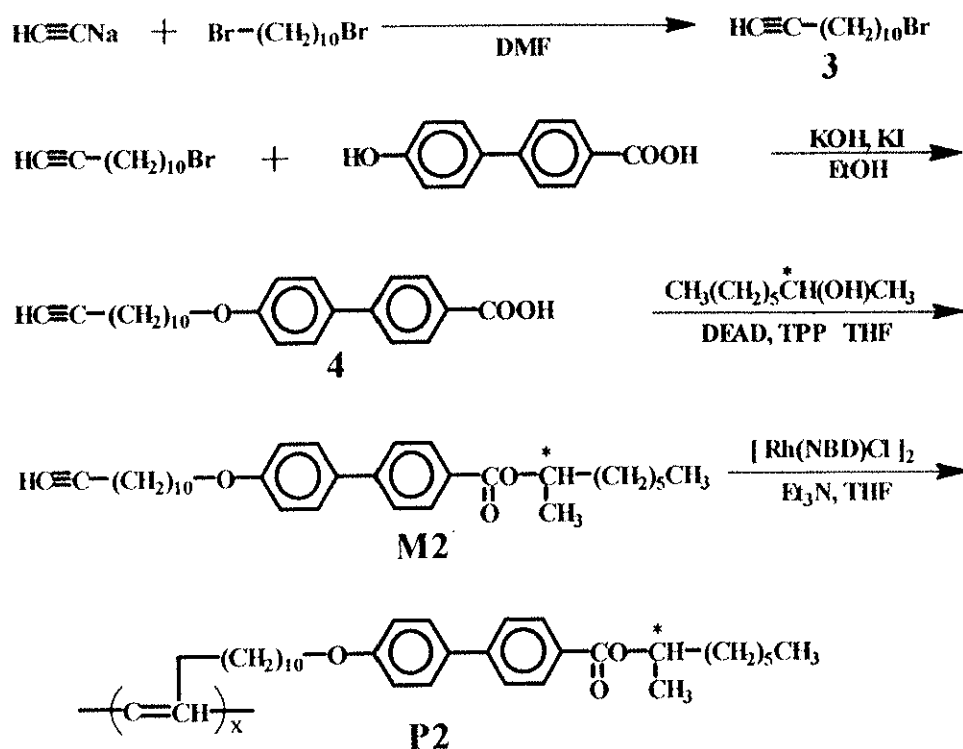
**● (R)-(-)-methylheptyl 4-(4-pentynyloxy)-4'-biphenylcarboxylate (M1) の合成**

アルゴン雰囲気下で容器に化合物 2 (2.5 g, 8.9 mmol)、DEAD (アゾジカルボン酸ジエチルエステル) (3.87 g, 8.9 mmol)、THF (テトラヒドロフラン) (10 mL) を加えて攪拌し、(S)-(+)-オクタノール (1.45 mL)、TPP (トリフェニルホスフィン) (2.33 g, 8.9 mmol) を THF (5 mL) に溶解させたものを等圧滴下ロートでゆっくり滴下した。<sup>17)</sup> 一晩室温で攪拌した後、クロロホルムで抽出し、水で数回洗浄した。塩化カルシウムで乾燥し、溶媒を除去した後、エタノールで再結晶して白色の結晶 (M1) を得た。  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup>: -34.5

**● (R)-(-)-1-methylheptyl 4'-pentynoxybiphenyl-4-carboxylate の重合 (P1)**

アルゴン雰囲気下で反応容器にロジウム錯体触媒[Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub> (5.9 mg, 0.01 mmol) を入れ、トリエチルアミン (0.5 mL) を加えて約 30 分間熟成した。モノマー(M1) (0.5 g, 1.27 mmol) をクロロホルム (2 mL) に溶かして加えた。約 24 時間ほど室温で攪拌した。大過剰のメタノールに反応液を注ぎ約 5 時間ほど攪拌、洗浄した。フィルターでろ過回収して茶色の固体を得た。  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup>: -42.5

## 2.2.1.2 Poly[(R)-(-)-methylheptyl 4-(11-dodecynyloxy)-4'-biphenylcarboxylate] (P2) の合成



Scheme 2.2.2

## ● 4-(11-dodecynyloxy)-4'-biphenylcarboxylic acid (4) の合成

水 (100 mL)、エタノール(160 mL)を混合、攪拌し水酸化カリウム (50 g, 0.9 mol)を加え、溶解させた。4-(4'-ヒドロキシフェニル)安息香酸(25 g, 0.12mol)を加え室温で約 15 時間攪拌した後、12-ブロモ-1-ドデシン (7.15 g, 0.03mol)を加え、約 55°Cで一週間還流攪拌した。反応溶液をエーテルで抽出し、水で数回洗浄した。塩化カルシウムで乾燥し、溶媒を除去した後、アセトンで再結晶し、桃白色の固体(4)を得た。

● (S)-(-)-methylheptyl 4-(11-dodecynyloxy)-4'-biphenylcarboxylate (M2) の合成

アルゴン雰囲気下で容器に化合物 3 (1.0 g, 2.64 mmol)、DEAD (1.15 g, 2.64 mmol)、THF (3 mL)を加えて攪拌し、(S)-(+)-オクタノール (0.43 mL)、TPP (0.7 g, 2.64 mmol)をTHF(2 mL)に溶解させたものを等圧滴下ロートでゆっくり滴下した。一晩室温で攪拌した後、エーテルで抽出し、水で数回洗浄した。塩化カルシウムで乾燥し、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィーで分離し、橙色の固体 (M2) を得た。

● (R)-(-)-methylheptyl-4-(11-dodecynyloxy)-4'-biphenylcarboxylate の重合(P2)

アルゴン雰囲気下で反応容器にロジウム錯体触媒[Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub> (4.4 mg, 0.01 mmol)を入れトリエチルアミン (0.3 mL)を加えて約 30 分熟成した。モノマー(M2) (0.4 g, 0.9 mmol)を THF (1.5 mL)に溶かして加えた。約 20 時間ほど室温で攪拌した。大過剰のメタノールに反応液を注ぎ約 2 時間ほど攪拌、洗浄した。ガラスフィルターでろ過回収して茶色の固体を得た。

## 2.2.2 結果と考察

### 2.2.2.1 重合結果

合成したポリマーについて、GPC による分子量の測定を行った。ポリスチレン換算の分子量の結果を Table 2.2.1 に示す。

Table 2.2.1

Polymer	Mw	Mn	Mw/Mn	DP
P1	80000	21000	3.7	55
P2	14000	8300	1.7	17

メチレンスペーサー長が短い P1 (n = 3)はメチレンスペーサー長がより長い P2(n = 10)より重合度大きかった。これより立体障害が小さくなると、重合度がより大きくなると

考えられる。

### 2.2.2.2 分光光学測定

紫外可視吸収スペクトル(UV-Vis)及び円偏光二色性スペクトル(CD)をそれぞれのポリマーについて測定した。溶媒は THF を用いた (Fig. 2.2.3~Fig.2.2.6)。

またフィルム状態でも UV-Vis 吸収スペクトルを測定した(Fig. 2.2.3~Fig. 2.2.4)。ポリマーを溶媒に溶解させ、キャストフィルムを作成して測定した。THF 溶媒中及びフィルム状態での $\lambda_{\max}$  (292 nm) は変わらないが、面内配向により、フィルム状のテールが長波長側に少し伸びていることが分かった。

CD スペクトル及び比旋光度の測定結果 (**M1**:  $[\alpha]_D^{26}$ : -34.5, **P1**:  $[\alpha]_D^{26}$ : -42.5) により、モノマー **M1** とポリマー **P1** 両方とも光学活性は保持されていることが分かった。また、**M2** と **P2** は **M1** と **P1** と同じ光学活性体を用いて、同じ反応を行ったため、光学活性は保持されていることが推測できる。

### 2.2.2.3 液晶性の同定

モノマー及びポリマーについて、偏光顕微鏡観察及び示差走査熱量計(DSC)測定による液晶性の確認を行った。**M1** と **M2** は共に液晶性を示さなかった。液晶部位のメチレンスペーサーが 3 ( $n=3$ ) の **P1** は液晶性を発現せず、メチレンスペーサーが 10 ( $n=10$ ) の **P2** では液晶性を示した。この相はポリゴナルな光学模様を有するスメクティック相であった。**P2** の DSC の相転移挙動を Fig. 2.2.7 に示す。このポリマーはエナンチオトロピーク液晶であり、60°C~90°Cの温度範囲で液晶相を示すことが分かった。

## 2.2.3 まとめ

光学活性な液晶基を導入した一置換ポリアセチレン誘導体を合成した。メチレンスペーサー長が短い **P1** ( $n=3$ ) の重合度はメチレンスペーサー長がより長い **P2** ( $n=10$ ) より大きかったが、液晶性は示さなかった。**P2** はスメクティック液晶性を示したものの、強誘電性液晶に必須のキラルスメクティック C 相は発現しなかった。

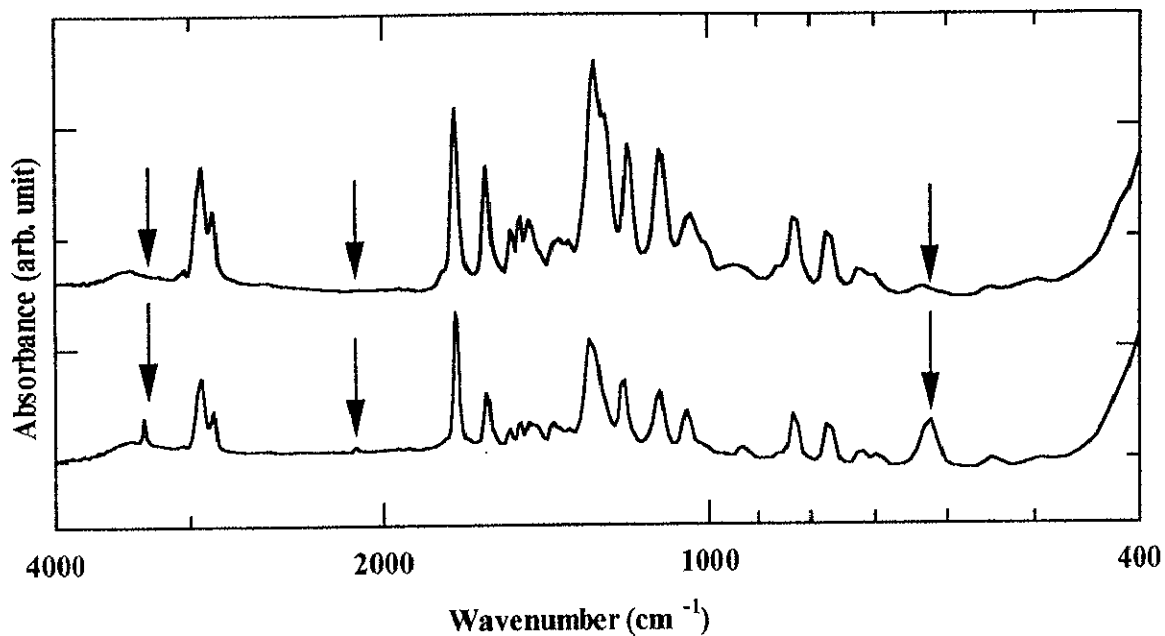


Fig. 2.2.1 IR spectra of M1 (lower) and P1 (upper)

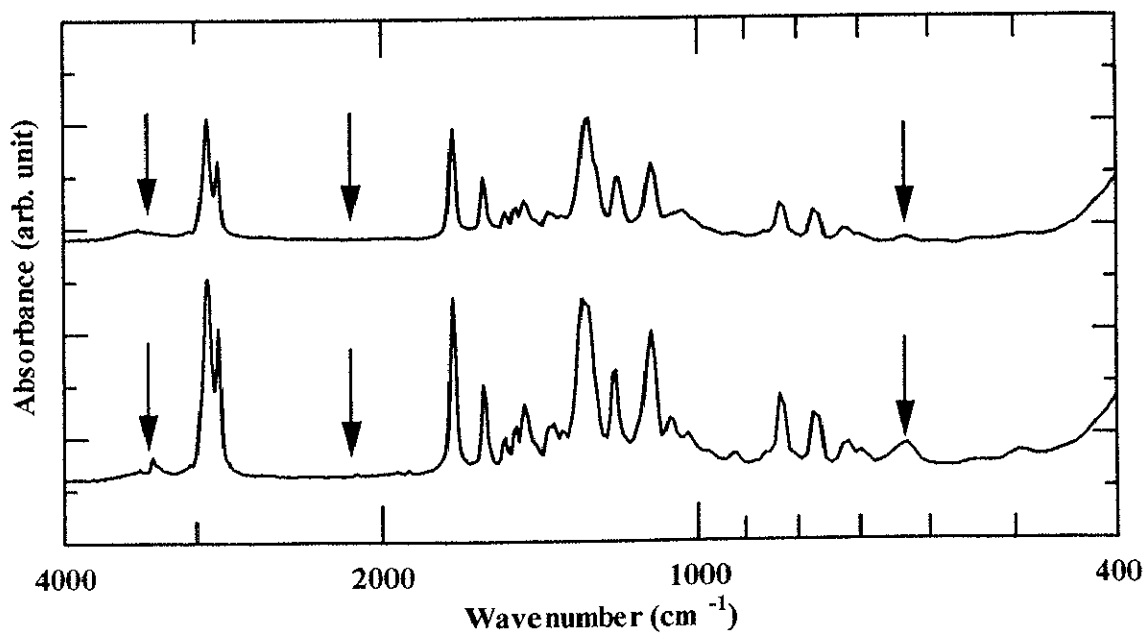


Fig. 2.2.2 IR spectra of M2 (lower) and P2 (upper)

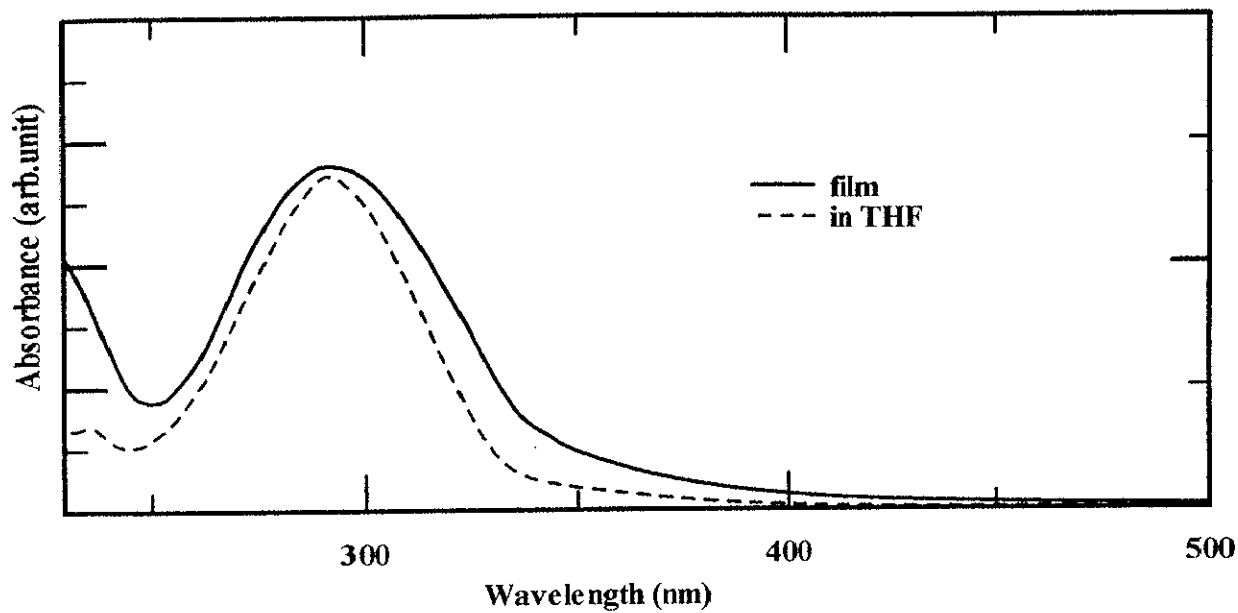


Fig. 2.2.3 UV-Vis spectra of P1

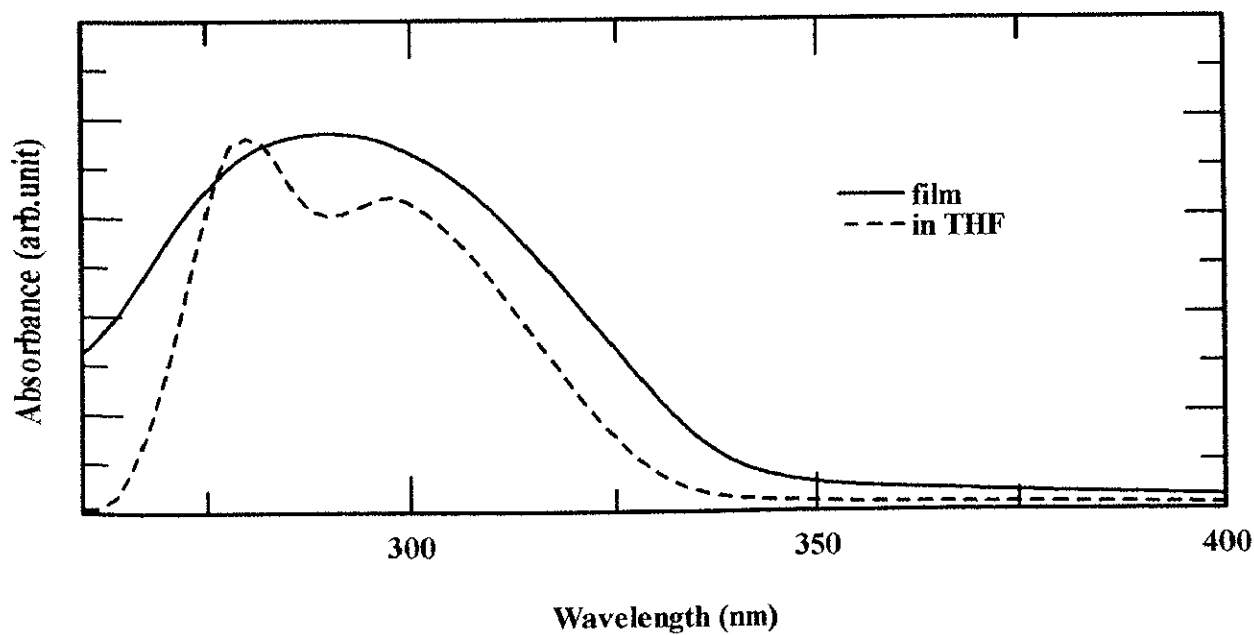


Fig. 2.2.4 UV-Vis spectra of P2



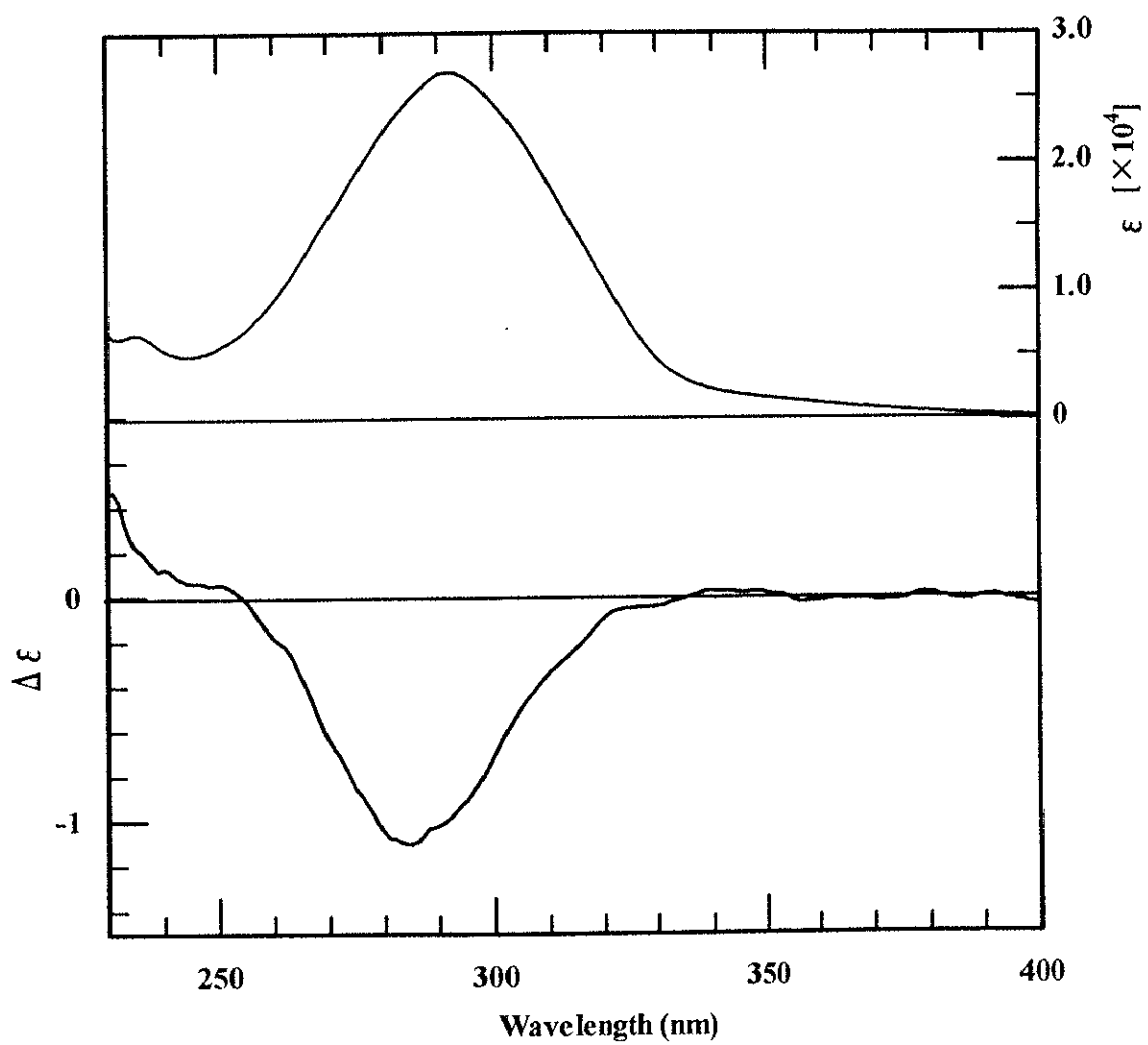


Fig. 2.2.5 UV-Vis (upper) and CD (Lower) spectra of P1 in THF

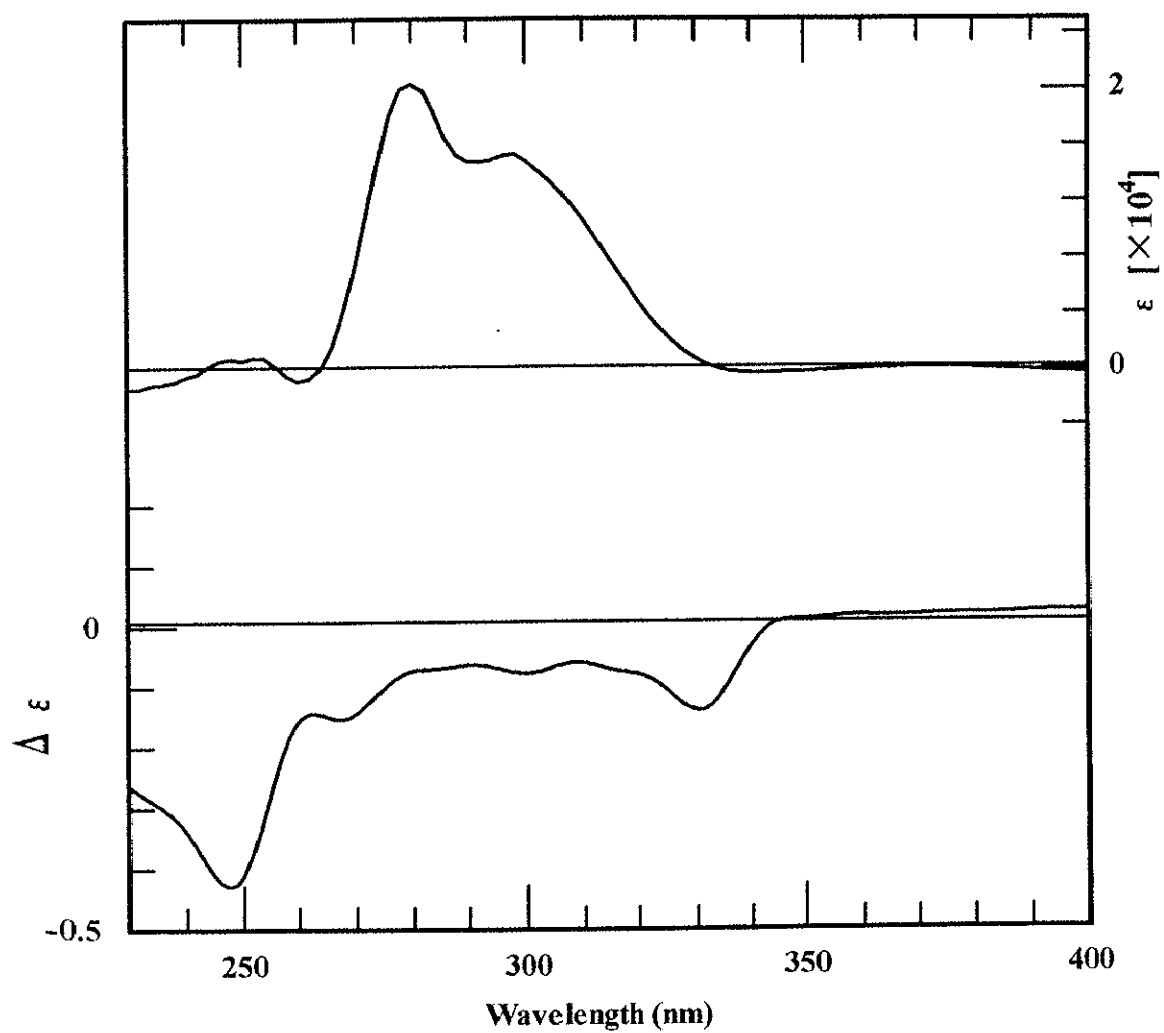


Fig. 2.2.6 UV-Vis (upper) and CD (Lower) spectra of P2 in THF

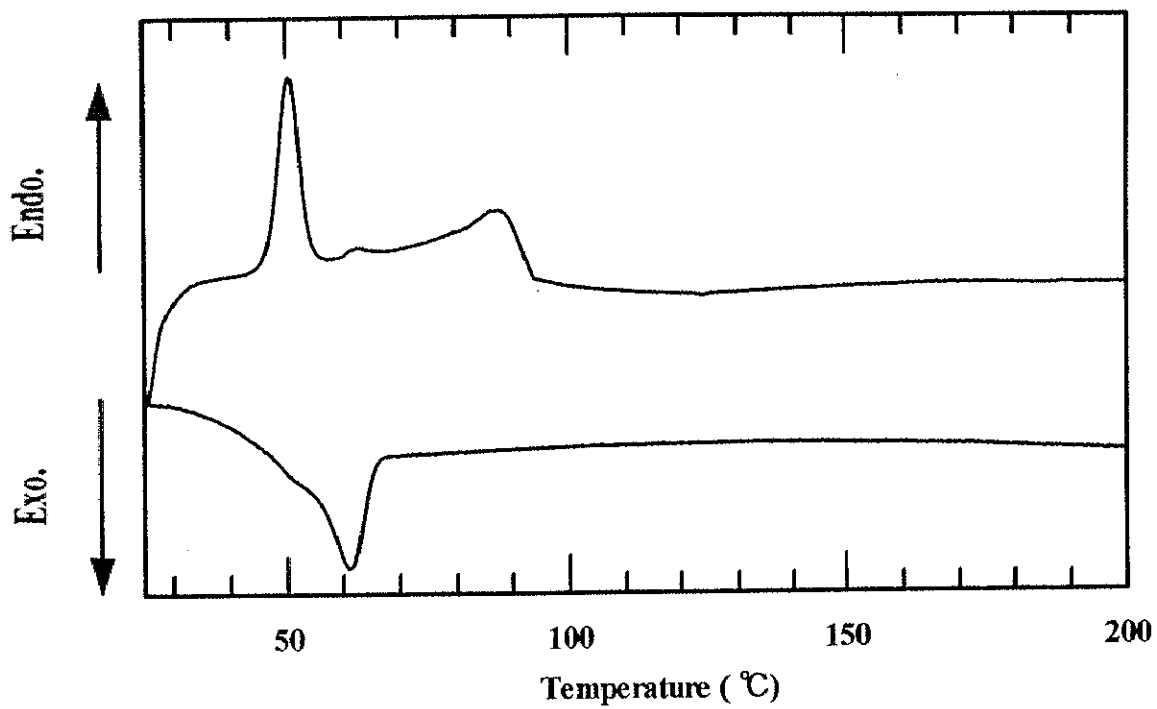


Fig.2.2.7 DSC curves of P2

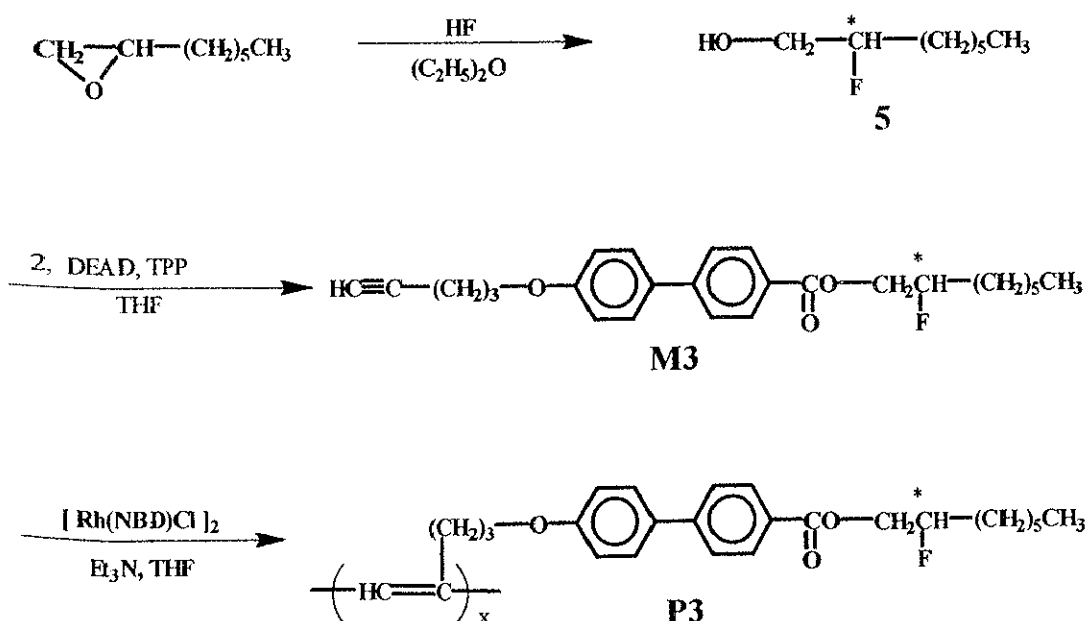
## 2.3 フッ素不斉骨格をもつ強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体の合成と性質

### 2.3.1 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

大きな極性を有する光学活性液晶基にすべてフッ素原子を導入した(Scheme 2.3.1.1)。三つのベンゼン環をメソゲンコアをとする剛直液晶部位を分子設計し、合成を行った(Scheme 2.3.1.2, Scheme 2.3.1.3)。

#### 2.3.1.1 実験

モノマーの合成は先ほどの手順と同様であるが、フッ素原子を含む光学活性アルコールを用いた。4-(ベンジルオキシ)フェノールを用いて、光延反応、水素添加、エステル化を経由してビフェニル部位とフェニル部位がエステル結合で連結したメソゲンコアからなるモノマー M5 と M6 を合成した。重合はロジウム触媒を用いて行った。



Scheme 2.3.1.1

## A) Poly[2-fluorooctyl-4-(4-pentynyloxy)-4'-biphenylcarboxylate] (P3) の合成

### ● 2-fluorooctanol (5) の合成[1]

アルゴン雰囲気下でテフロン製の容器をよく氷冷する一方で、(R)-1,2-エポキシオクタン (9.66g, 75.5 mmol)、ジエチルエーテル (37 mL) を滴下ロートに混合しておく。容器が冷えたならばフッ化水素 (25 mL) を加え、その後、すみやかに滴下を始めた。滴下が終了してから約 5 時間攪拌した。反応液を氷水の中に注ぎ、氷が溶けてからテフロン製の分液ロートを使い、エーテルで抽出し、水で数回洗浄した。有機層 (エーテル) を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去して、減圧蒸留で分離し、無色の液体 2-フルオロ-1-オクタノール (5) を得た。 (68~72°C/6mmHg)

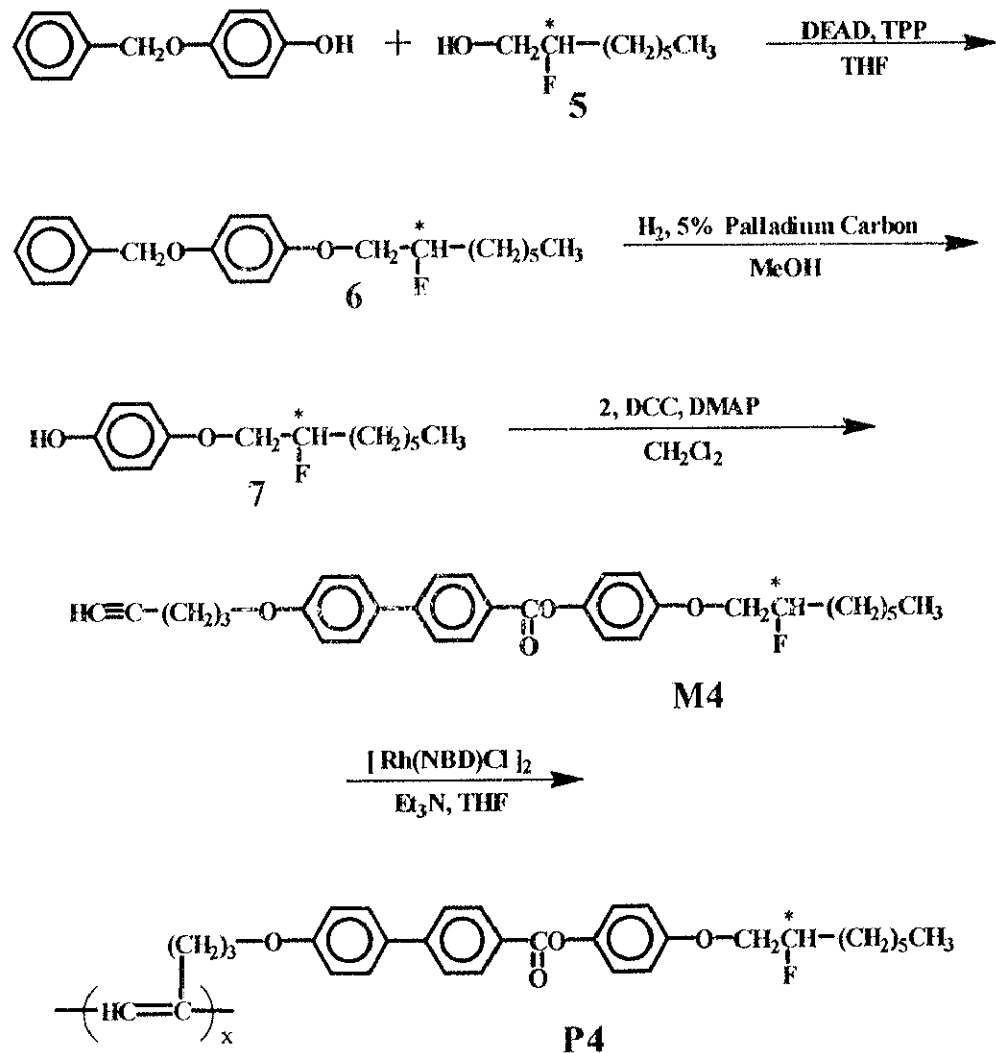
### ● 2-fluorooctyl-4-(4-pentynyloxy)-4'-biphenylcarboxylate (M3) の合成

アルゴン雰囲気下で容器に化合物 3 (1.4 g, 5 mmol)、DEAD (2.17 g, 5 mmol)、THF (3 mL) を加えて攪拌し、先の 2-フルオロ-1-オクタノール (0.74 g, 5 mmol)、TPP (1.3 g, 5 mmol) を THF (3 mL) に溶解させたものを等圧滴下ロートでゆっくり滴下した。約 42 時間室温で攪拌し、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィーで分離して白色の結晶 (M3) を得た。  $[\alpha]_D^{28}$ : 14.0°

### ● 2-fluorooctyl-4-(4-pentynyloxy)-4'-biphenylcarboxylate の重合 (P3)

反応容器にロジウム錯体触媒  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$  (55 mg, 0.12 mmol) を入れ約 20 分程脱気した。アルゴン雰囲気下でトリエチルアミン (5 mL) を加えて約 30 分熟成した。モノマー (M3) (0.5 g, 1.2 mmol) を THF (5 mL) に溶かしてこれに加えた。約 24 時間ほど室温で攪拌した。大過剰のメタノールに反応液を注ぎ、一晩攪拌しながら、洗浄した。フィルターでろ過して、回収後、茶色の固体を得た。  $[\alpha]_D^{26}$ : 37.5°

**B)** Poly[4-(2-fluorooctyloxy)phenyl-4-(4-pentynyloxy)biphenylcarboxylate]  
(P4) の合成



Scheme 2.3.1.2

## ● 4-(2-fluorooctyloxy)-benzyloxyphenyl (6) の合成

アルゴン雰囲気下で容器に4-(ベンジルオキシ)フェノール (4 g, 20 mmol)、DEAD (8.7 g, 20 mmol)、THF (20 mL)を加えて攪拌し、2-フルオロ-1-オクタノール (2.2 g, 15 mmol)、TPP (5.3 g, 20 mmol)をTHF (25 mL)に溶解させたものを等圧滴下ロートでゆっくり滴下した。約 72 時間室温で攪拌し、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチルの 2:1 の混合溶媒) で分離して白色の結晶を得た。

## ● 4-(2-fluorooctyloxy)phenol (7) の合成

化合物 6 をパラジウムカーボンと水素を添加して脱保護した。反応終了後カラムクロマトグラフィーで分離し、白色の結晶化合物 4 を得た。

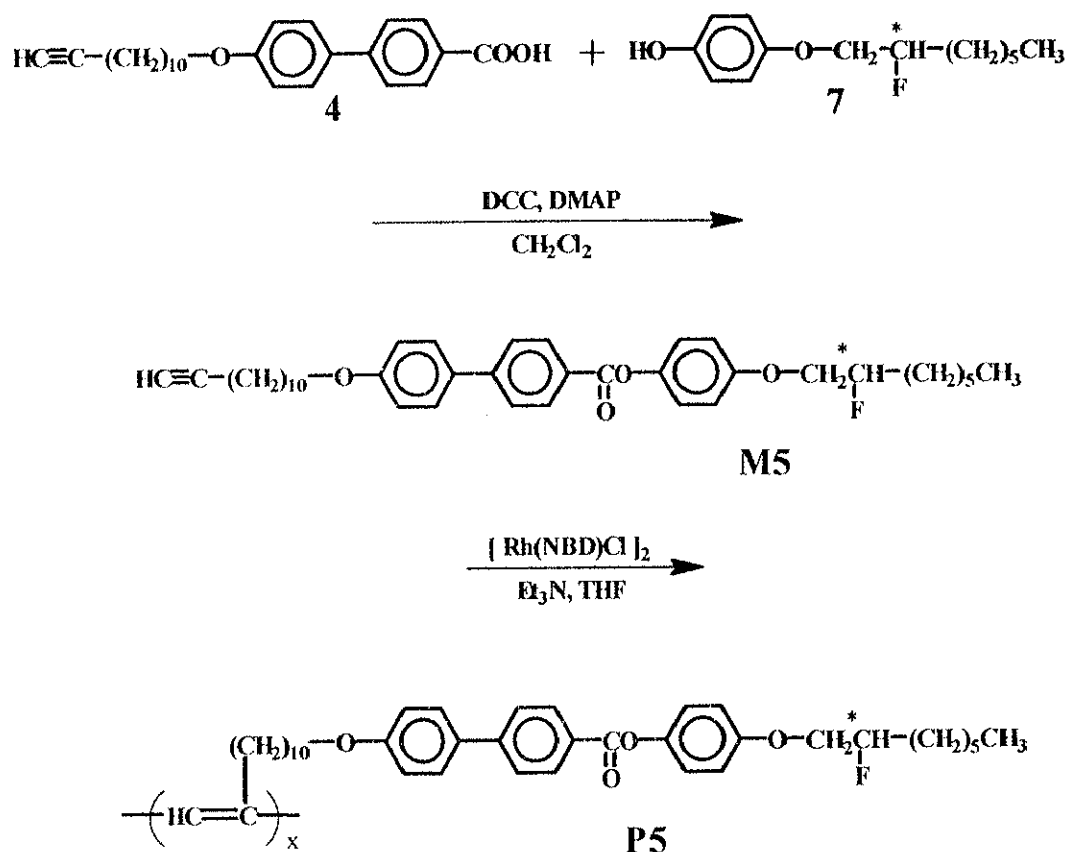
## ● 4-(2-fluorooctyloxy)phenyl 4-(4-pentynyloxy)biphenylcarboxylate (M4) の合成

アルゴン雰囲気下で容器に化合物 2 (1.4 g, 5 mmol)、化合物 4 (0.8 g, 5 mmol)、DCC (ジシクロヘキシルカルボジイミド) (1.1 g, 5 mmol)、DMAP (ジメチルアミノピリジン) (0.64 g, 5 mmol)、ジクロロメタン (80 mL)、THF (30 mL)を加えて溶解させ、室温で約一週間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液の溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィー (ベンゼン) で分離して、白色の結晶 (M4) を得た。 $[\alpha]_D^{27}: 3.0^\circ$

## ● 4-(2-fluorooctyloxy)phenyl-4-(4-pentynyloxy)biphenylcarboxylate の重合 (P4)

反応容器にロジウム錯体触媒 $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$  (46 mg, 0.1 mmol)を入れ約 20 分程脱気した。アルゴン雰囲気下でトリエチルアミン (13 mL)を加えて約 30 分熟成した。モノマー (M4) (0.5 g, 1 mmol)をTHF (5 mL)に溶かして加えた。約 60°Cで二日ほど攪拌した。大過剰のメタノールに反応液を注ぎ一晚攪拌、洗浄した。ガラスフィルターでろ過回収して茶色の固体 P4 を得た。 $[\alpha]_D^{27}: 36.0^\circ$

C) Poly[ 4-(2-fluorooctyloxy)phenyl-4-(11-dodecynyloxy)biphenylcarboxylate]  
(P5) の合成



Scheme 2.3.1.3

● 4-(2-fluorooctyloxy)phenyl-4-(11-dodecynyloxy)biphenylcarboxylate (M5) の合成

アルゴン雰囲気下で容器に化合物 **3** (0.52 g, 1.3 mmol)、化合物 **4** (1.33 g, 1.4 mmol)、DCC (0.46 g, 2.2 mmol)、DMAP (0.27 g, 2.2 mmol)、ジクロロメタン (40 mL) を加えて溶解させ、室温で約 2 日攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液の溶媒を除去した後、カラムク



ロマトグラフィー (ベンゼン) で分離して、白色の結晶 (**M5**) を得た。

### ● 4-(2-fluorooctyloxy)phenyl 4-(11-dodecynyloxy)biphenylcarboxylate の重合 (**P5**)

反応容器にロジウム錯体触媒[Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub> (12 mg, 0.025 mmol) を入れ約 20 分程脱気した。アルゴン雰囲気下でトリエチルアミン (3.4 mL) を加えて約 30 分熟成した。モノマー(**M5**) (0.15 g, 0.25 mmol) を THF (5 mL) に溶かして加えた。約 60°C で二日ほど攪拌した。大過剰のメタノールに反応液を注ぎ一晩攪拌、洗浄した。ガラスフィルターでろ過回収して茶色の固体 **P5** を得た。

#### 2.3.1.2 結果と考察

##### ● 重合結果

合成したポリマーについて、GPC による分子量の測定を行った。ポリスチレン換算の分子量の結果を Table 2.3.1.1 に示す。

Table 2.3.1.1

Polymer	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	DP
<b>P3</b>	28000	14000	2.0	33
<b>P4</b>	15000	8300	1.8	16
<b>P5</b>	10000	4500	2.2	7

メチレンスペーサー長が短い **P4** (n = 3) はメチレンスペーサー長がより長い **P4** (n = 10) より重合度大きかった。これより本系においても立体障害が小さくなると、重合度がより大きくなると考えられる。

##### ● 分光光学測定

紫外可視吸収スペクトル(UV-Vis)及び円偏光二色性スペクトル(CD)をそれぞれのポリ

マーについて測定した。溶媒はクロロホルムを用いた (Fig. 2.3.1.4~Fig. 2.3.1.7)。

フィルム状態の UV-Vis 吸収スペクトルを Fig. 2.3.1.7 に示す。THF 溶媒中及びフィルム状態での  $\lambda_{\max}$  (292 nm) は変わらないが、面内配向効果により、フィルム状のポリマーのテールが長波長側に少し伸びていることが分かった。

CD スペクトル及び比旋光度の測定結果により、ポリマーは光学活性を保持されていることが確認したが、メチレンスペーサーが異なる **P4** と **P5** CD のスペクトルは逆になっていた。その理由は現在不明である。さらに測定を行い、詳細な検討を行うのに十分なサンプルを得るため、今後、追加実験が必要である。

### ● 液晶性の同定

モノマー及びポリマーの液晶性の同定は偏光顕微鏡観察、DSC 測定及び X 線回折測定 (XRD) で行った。

Table 2.3.1.2 に示すように **M4** はエンナチオトロピックな  $S_A$  と  $S_B$  相を示した。**M5** は昇温過程において  $S_A$  相を示し、降温過程において  $S_A$  と  $S_B$  相を示した。メソゲンコアにベンゼン環が三つある **M4** 及び **M5** は液晶性を示し、二つのビフェニルの **M3** では液晶性を示さなかった。

Table 2.3.1.2

Monomer	Phase transition temperature (°C)	
	heating	
	cooling	
<b>M4</b>	K·102· $S_B$ ·110· $S_A$ ·181·I	
	K·58· $S_B$ ·101· $S_A$ ·162·I	
<b>M5</b>	K·105· $S_A$ ·165·I	
	K·47· $S_B$ ·93· $S_A$ ·162·I	

モノマーの偏光顕微鏡観察下では、 $S_C^*$ 相によく観測される筋付扇状模様(Fig. 2.3.2.19 (lower), Fig. 2.3.1.20 (lower))が観察された。すなわち、 $S_C^*$ 相にみられるらせんピッチを示していたが、電場を印加しても応答はなかった。また、モノマーの X 線回折測定の結果 (Fig. 2.3.1.14, 120 °C)、等方相から冷却していくにつれて  $2\theta = 2.3^\circ$  付近の小角側ピークが鋭くなり、 $2\theta = 19^\circ$  付近の広角側に一本の鋭いピークが見られた。

Table 2.3.1.3

Polymer	Phase transition temperature (°C)	
	heating	
	cooling	
P3	G · 80 · $S_A$ · 180 · I	
	G · 78 · $S_C^*$ · 124 · $S_A$ · 140 · I	
P4	G · 135 · $S_A$ · 360 · I	
	G · 111 · $S_C^*$ · 160 · $S_A$ · 305 · I	
P5	G · 120 · $S_A$ · 217 · I	
	G · 110 · $S_X$ · 118 · $S_C^*$ · 162 · $S_A$ · 216 · I	

$S_A$ 相では、液晶分子間の距離は一定ではないため、広角側のピークはブロードである。より高次である  $S_B$ 相の液晶分子間距離はほぼ一定であるので、広角側のピークが鋭くなる。X 線回折測定の結果は、M4、M5 液晶相は  $S_C^*$ ではなく、 $S_B$ 相であることを示唆している[2]。

一方、すべてのポリマーは液晶性を示した。

DSC 測定による相転移温度を Fig. 2.3.1.10～Fig. 2.3.1.12 に示す。

ポリマーの相転移温度を Table 2.3.1.3 に示す。すべてのポリマーにおいて広い温度範囲で  $S_C^*$  相観察された。ところで、**P3** は熱安定性がよく、DSC による透明点の測定が困難であったため偏光顕微鏡観察による温度を示してある。

偏光顕微鏡で観察したポリマーの光学模様を Fig. 2.3.1.19, Fig. 2.3.1.22～Fig. 2.3.1.24 に示す。典型的な  $S_C^*$  相の筋付扇状光学模様が見られる。

ポリマー **P3** については温度可変装置を用いた X 線回折測定を行い、**P4**、**P5** については液晶状態で固化させたものを室温で測定を行った。(Fig. 2.3.1.16～Fig. 2.3.1.17)

ポリマー **P3** では冷却するにつれ  $2\theta = 19^\circ$  付近の広角側にブロードなピークが現れ、その状態を保ったまま固化している。

### ● 電気伝導度の測定

**P1** と **P3** の電気伝導度を四端子法で測定した。測定試料はガラス板上にポリマーをのせ、融解させ液晶状態から固化させて試料を作成した。ドーパントは五フッ化砒素を用いた。

未ドーブ状態の電気伝導度は液晶性を示す **P3** では  $7.1 \times 10^{-9}$  S/cm であり液晶性を示さない **P1** の  $2.5 \times 10^{-10}$  S/cm より一桁も大きな値であった。

またヨウ素ドーピングと五フッ化砒素ドーピングの比較では五フッ化砒素の方が飽和時間も数分と早いといわれている。**P1** と **P3** は五フッ化砒素を用いてドーピングすると、その電気伝導度は  $1.1 \times 10^{-5}$  S/cm 及び  $5.6 \times 10^{-5}$  S/cm であった。

### 2.3.1.3. まとめ

電場に対して高速に応答する強誘電性を有する導電性高分子液晶の開発を意図して新規高分子を合成した。

液晶側鎖の分子内に大きな極性を持たせるためにフッ素原子を導入した。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**、**P4** 及び **P5** を合成した。

メソゲンコアにベンゼン環が三つあるモノマー (**M4** 及び **M5**) は液晶性を示し、ベン

ゼン環が二つの **M3** は液晶性を示さなかった。**M4** 及び **M5** のモノマーには  $S_C^*$ 相は発現しなかった。

ポリマーはすべて液晶性を示した。CD スペクトル測定、偏光顕微鏡観察、X 線回折測定から強誘電液晶である  $S_C^*$ 相を確認した。 $S_C^*$ 相の温度範囲は  $50^\circ\text{C}$  と広く、この液晶相での電気的な性質（誘電率や自発分極等）の測定が可能となった。

五フッ化砒素を用いてドーピングした **P1** と **P3** の電気伝導度はそれぞれ  $1.1 \times 10^{-5}$  S/cm と  $5.6 \times 10^{-5}$  S/cm であった。

低分子の場合と同様に、側鎖型液晶性ポリアセチレンにも、大きな極性を有するフッ素を導入することにより、液晶分子短軸方向に双極子モーメントが増大し、 $S_C^*$ 相が発現しやすくなることが分かった。

#### 参考文献

- [1] H. Nohira, S. Nagamura and M. Kamei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **180B**, 379 (1990).
- [2] G.W. Gray and J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures*. ed. P43, Glasgow: Leonard-Hill, 1984

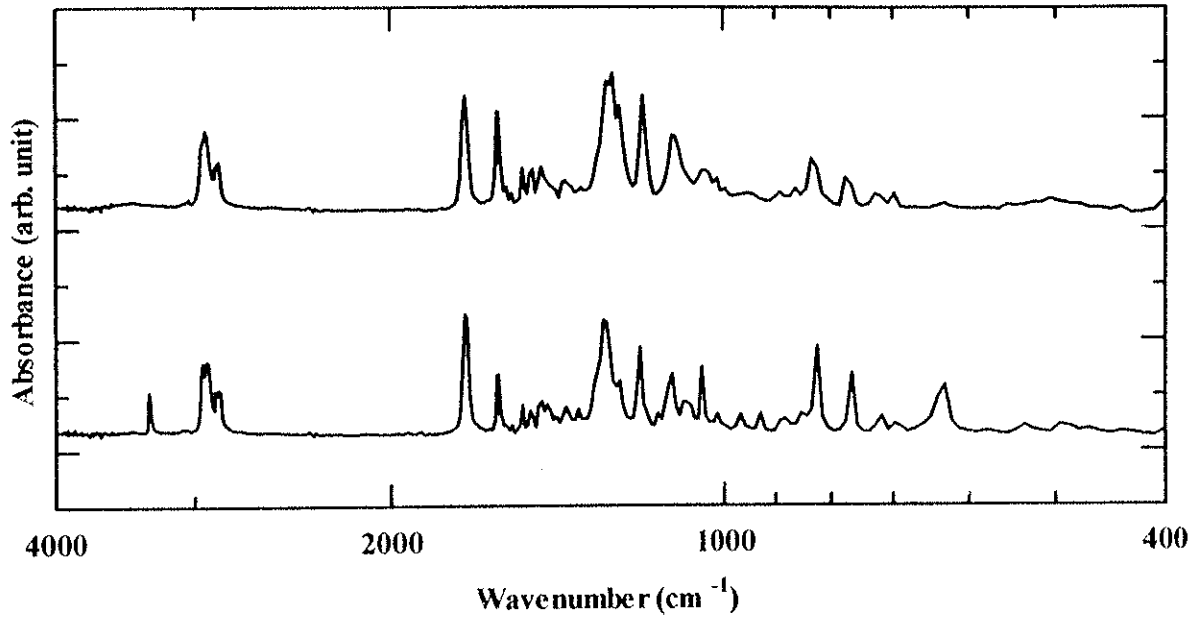


Fig. 2.3.1.1 IR spectra of M3 (lower) and P3 (upper)

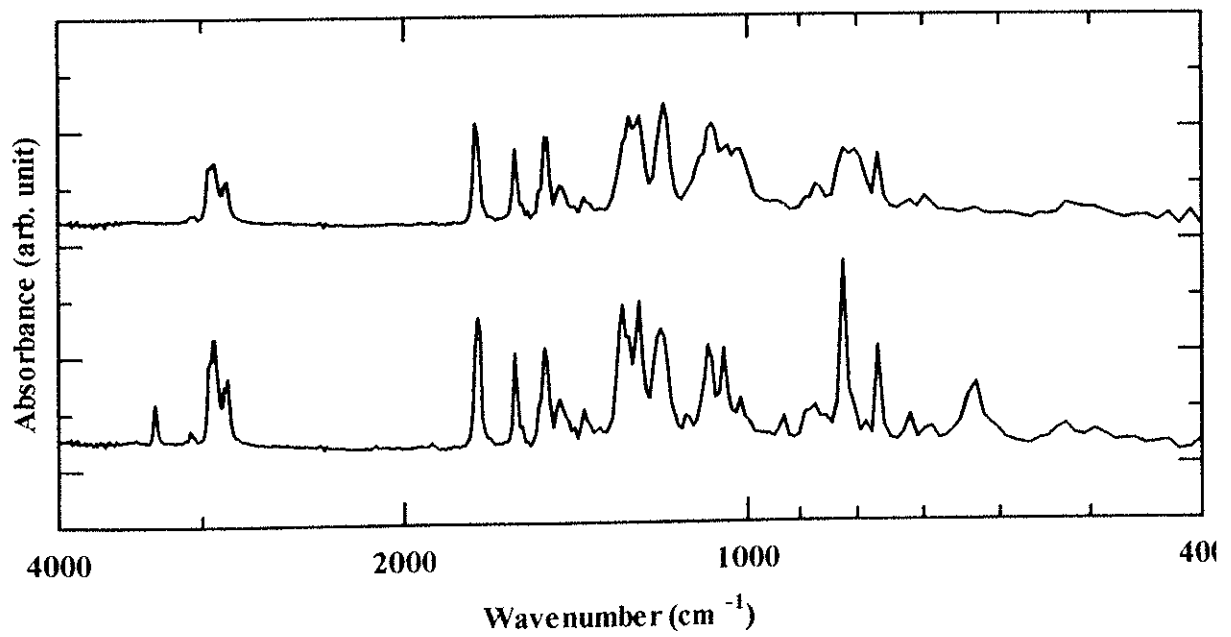


Fig. 2.3.1.2 IR spectra of M4 (lower) and P4 (upper)

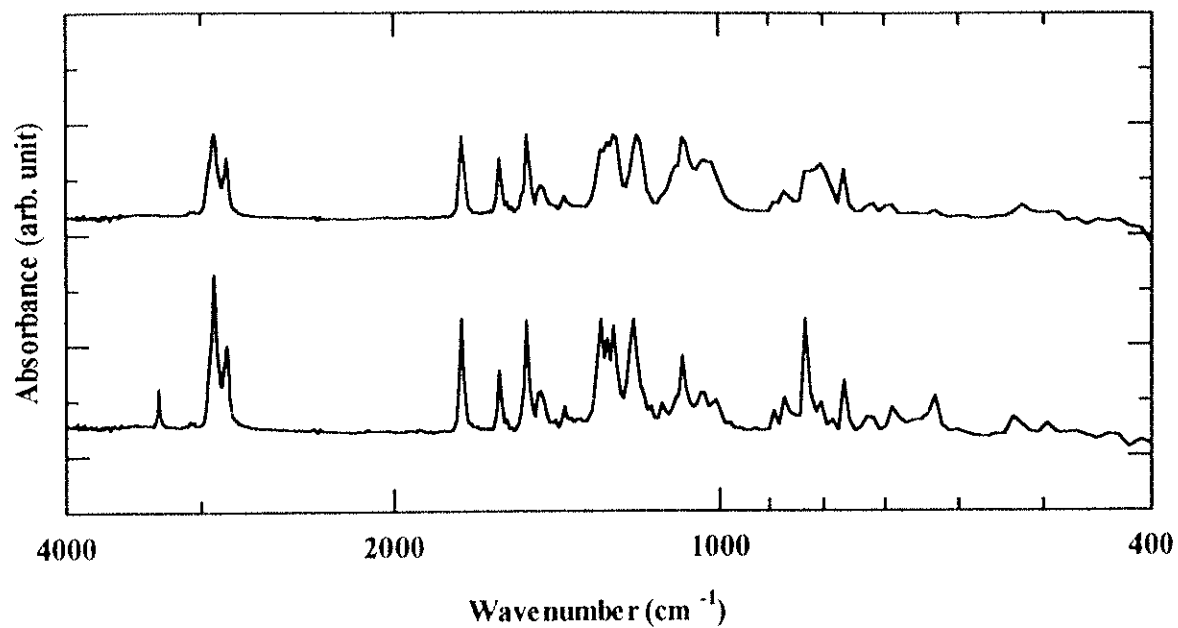


Fig. 2.3.1.3 IR spectra of M5 (lower) and P5 (upper)

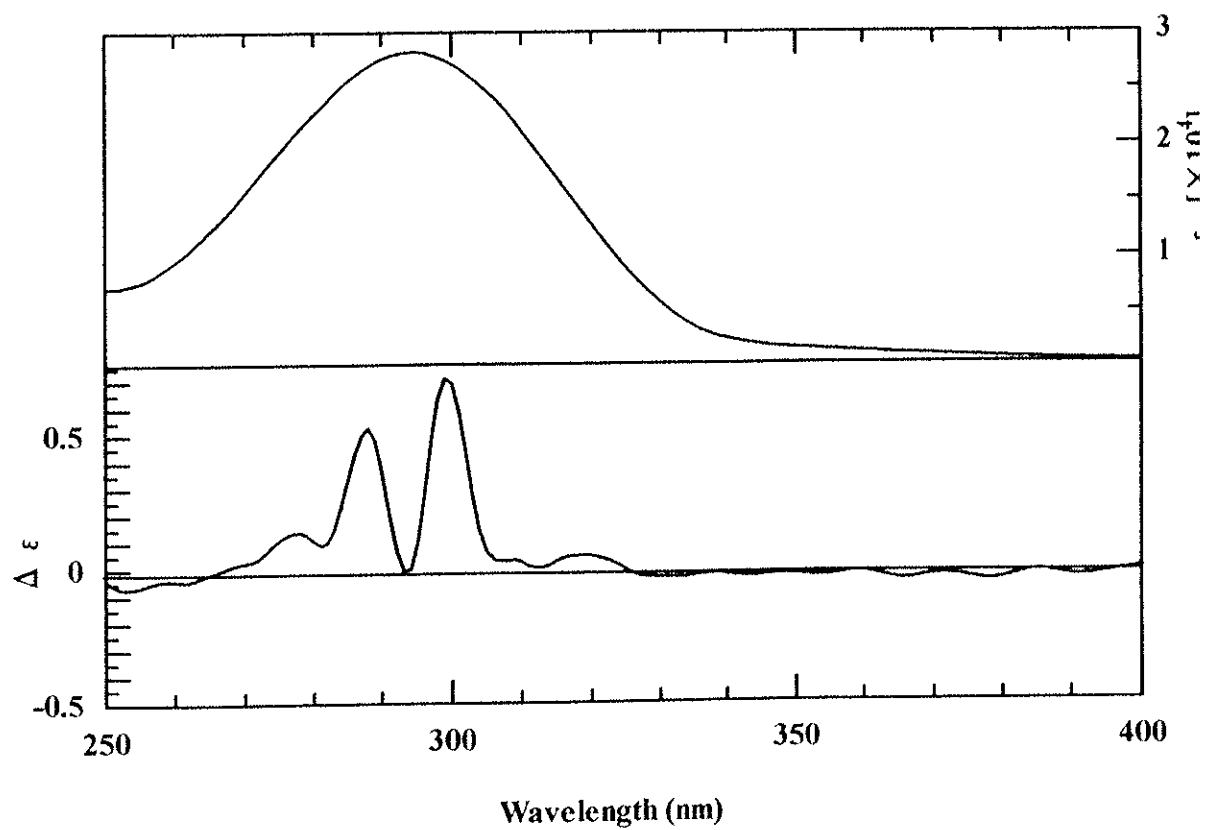


Fig. 2.3.1.4 UV-Vis (upper) and CD (lower) spectra of P3

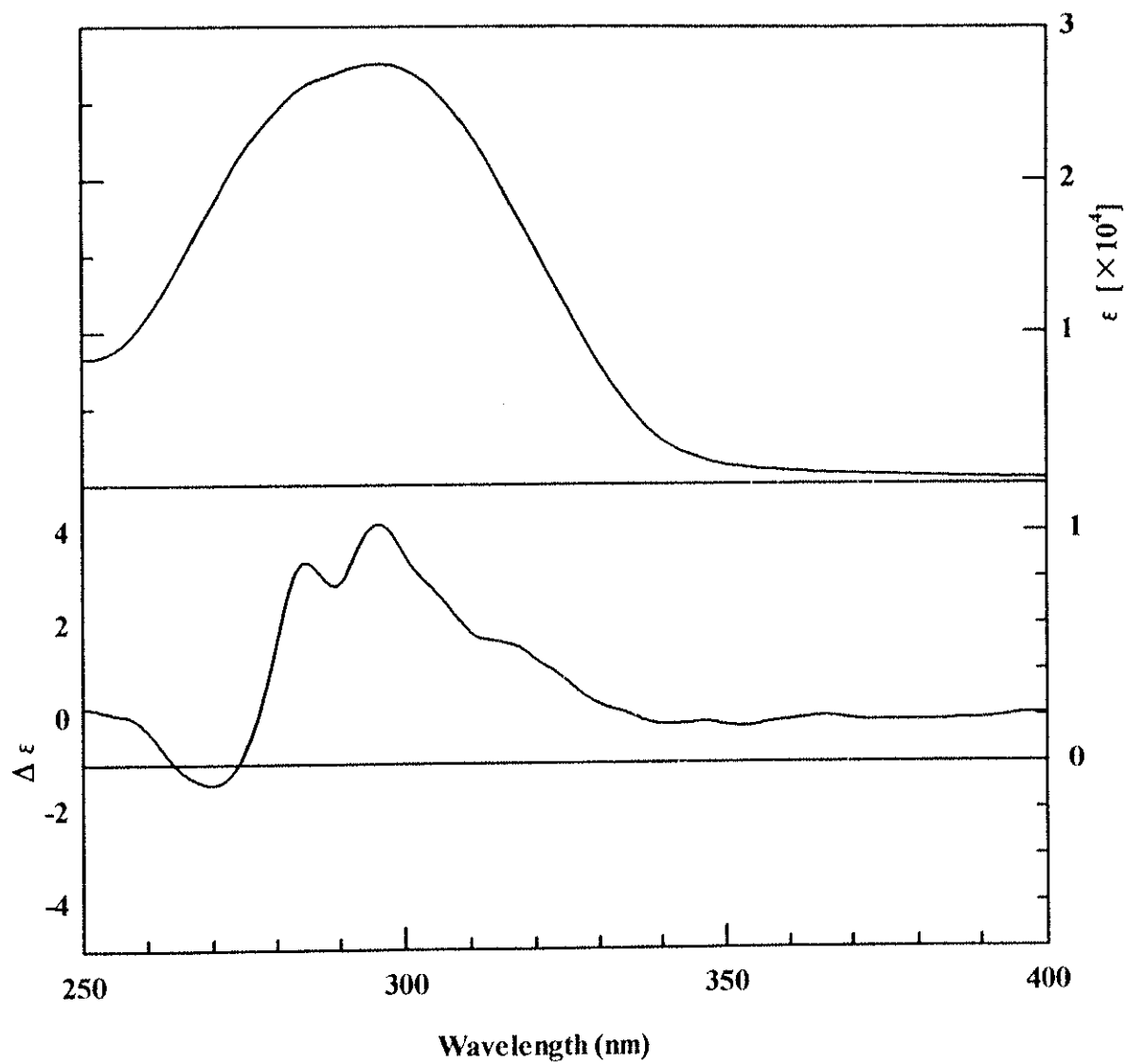


Fig. 2.3.1.5 UV-Vis (upper) and CD (lower) spectra of P4



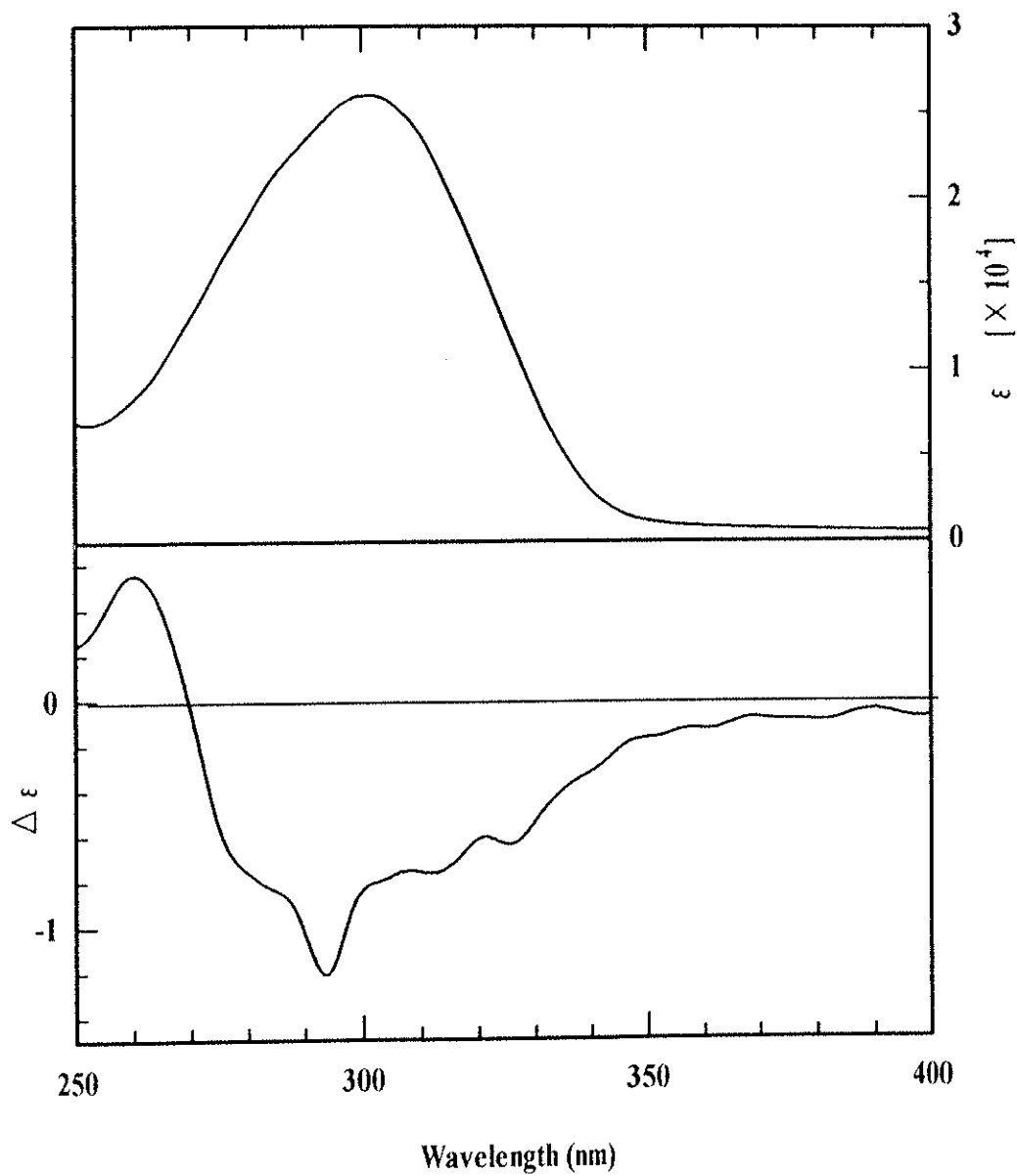


Fig. 2.3.1.6 UV-Vis (upper) and CD (lower) spectra of P5

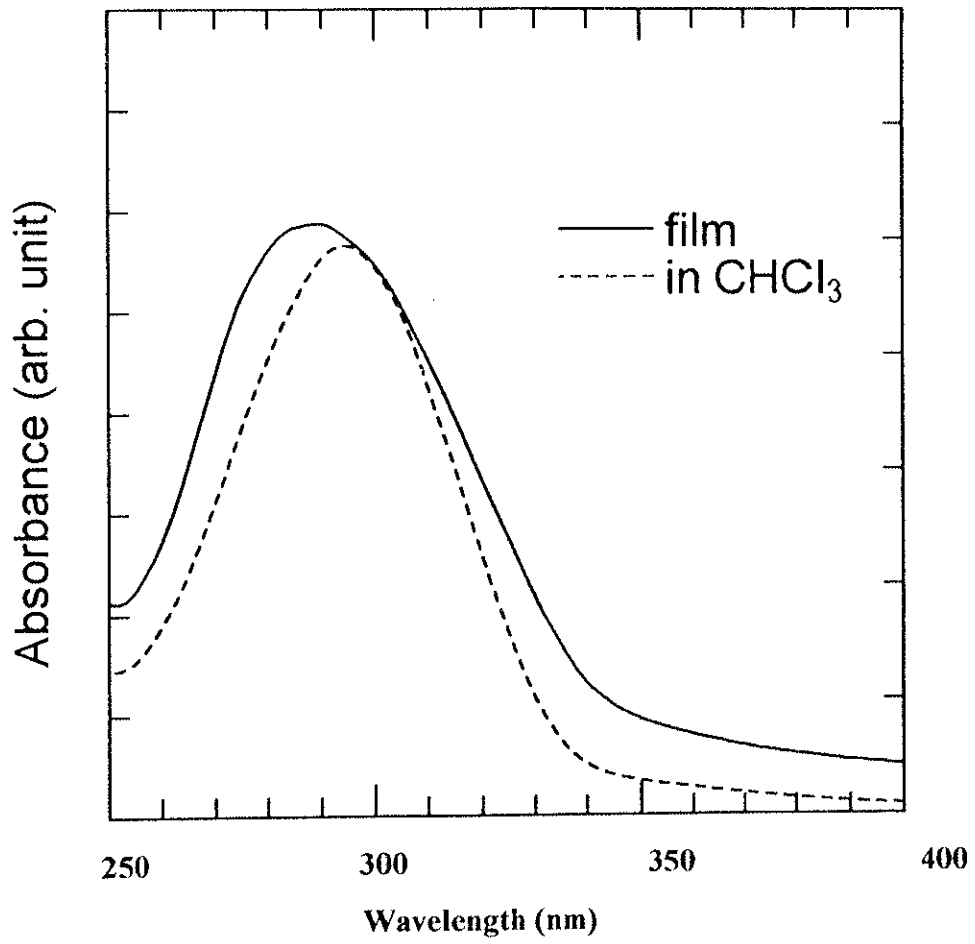


Fig. 2.3.2.7 UV-Vis spectra of P3

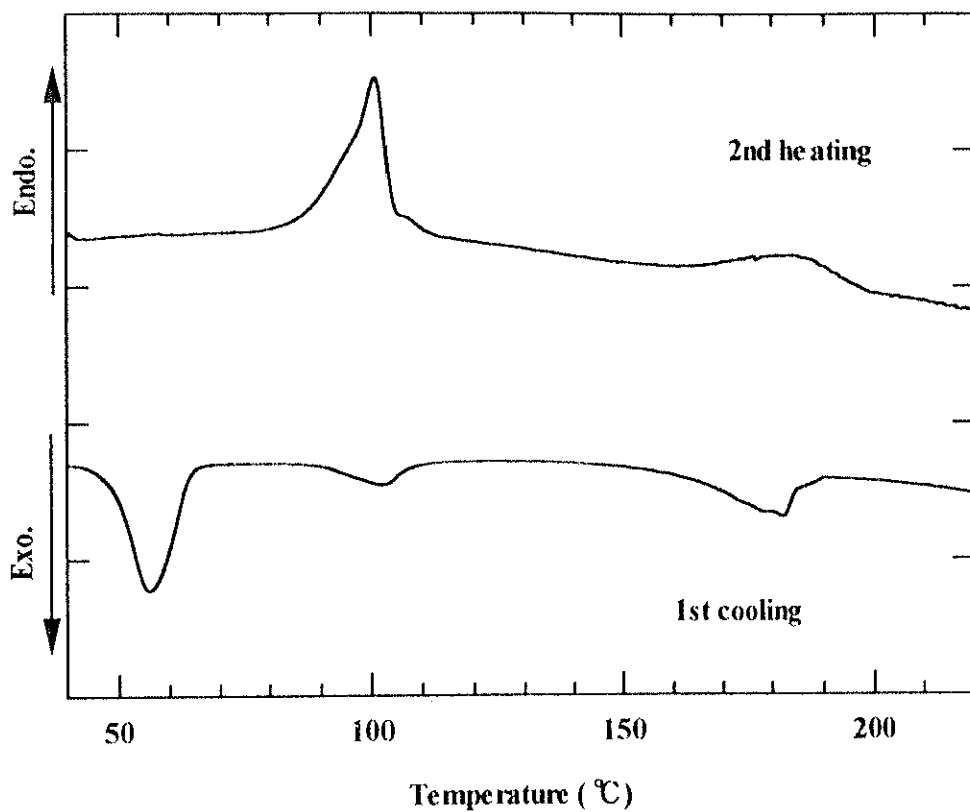


Fig. 2.3.1.8 DSC curves of M4

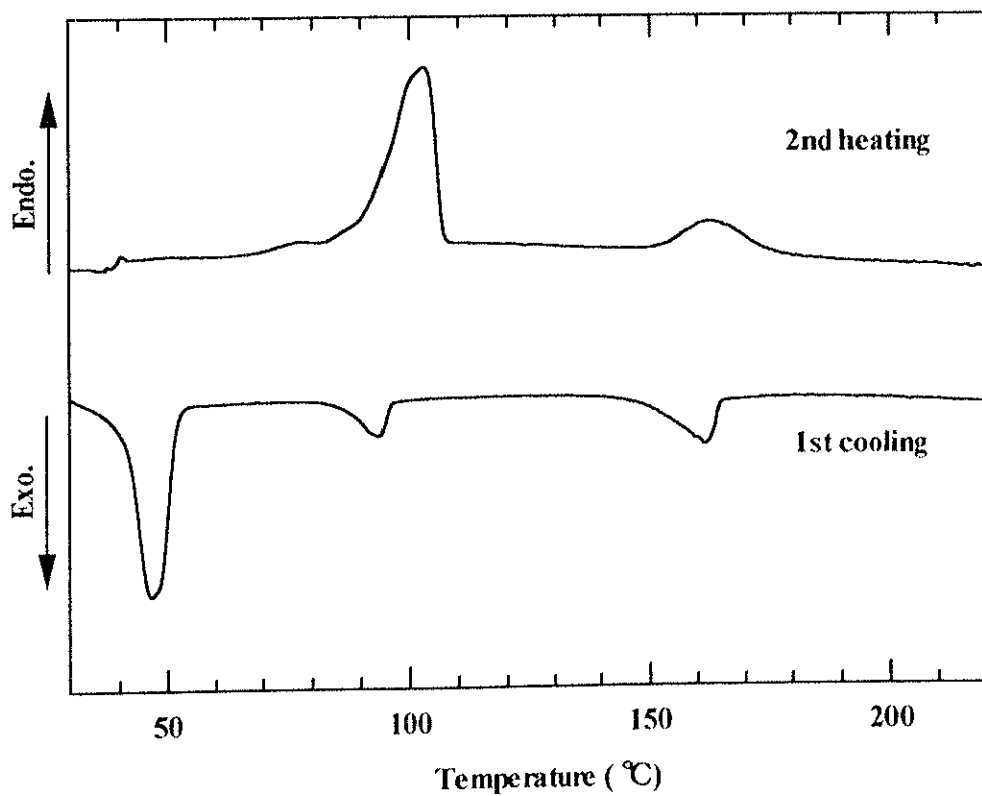


Fig. 2.3.1.9 DSC curves of M5

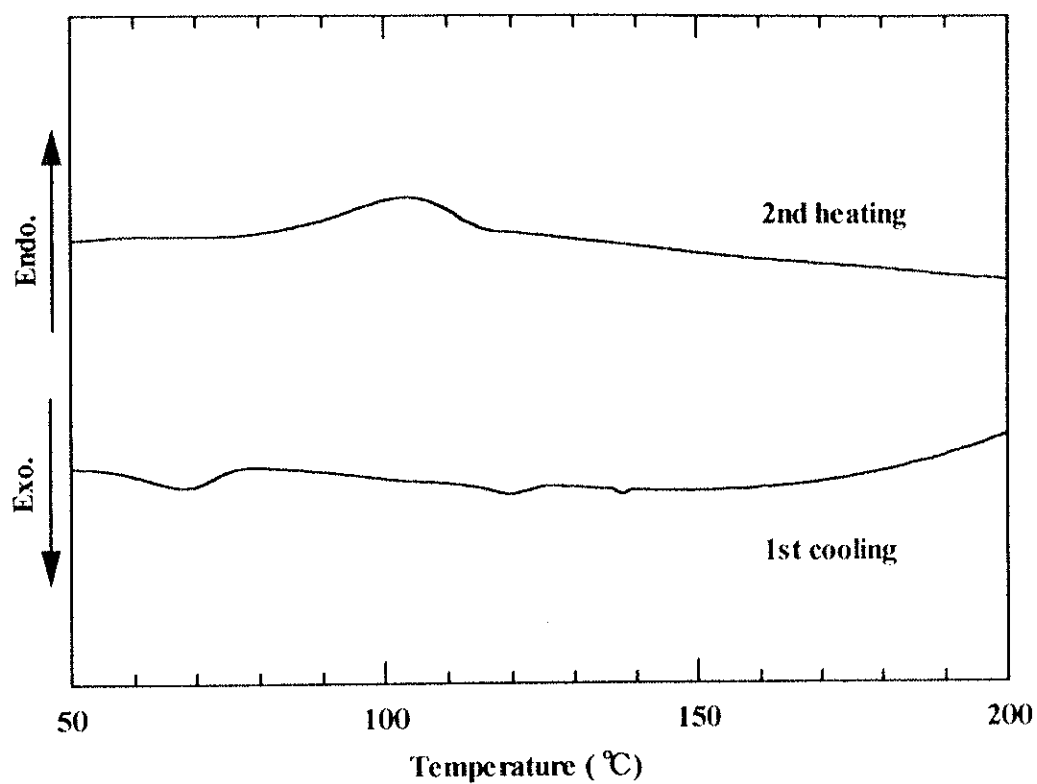


Fig. 2.3.1.10 DSC curves of P3

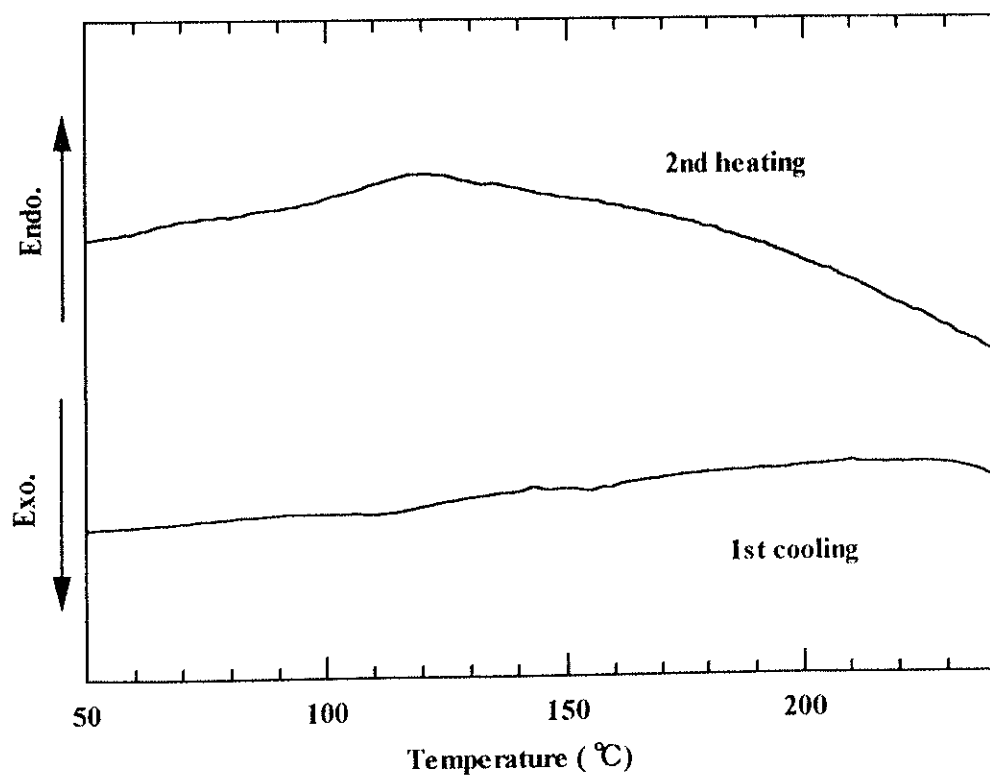


Fig. 2.3.1.11 DSC curves of P4

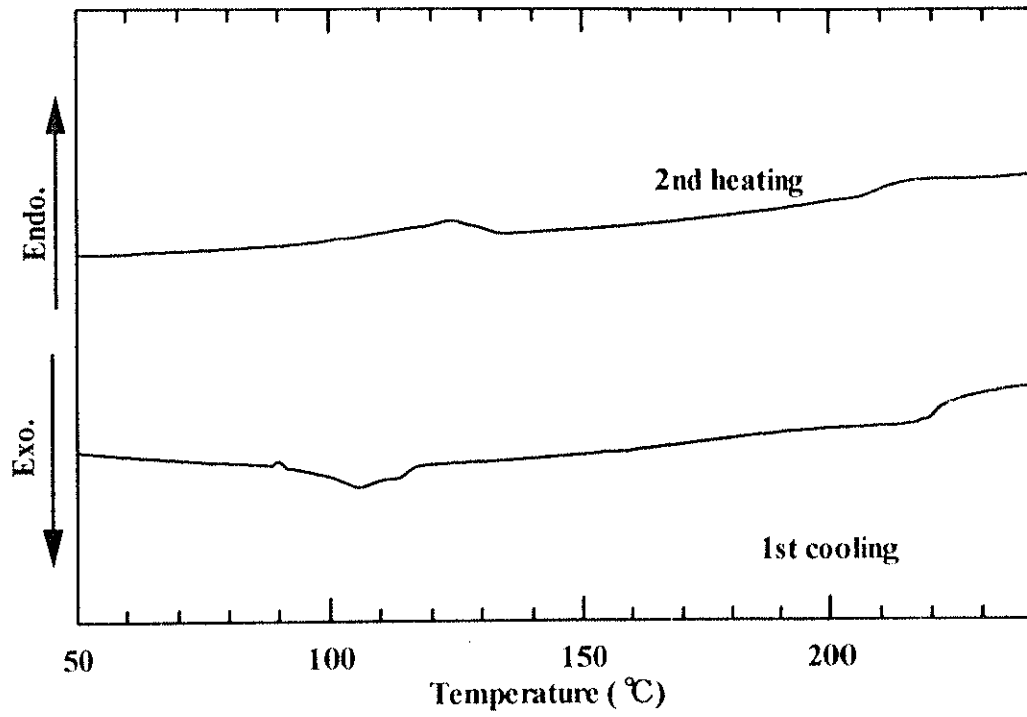


Fig. 2.3.1.12 DSC curves of P5

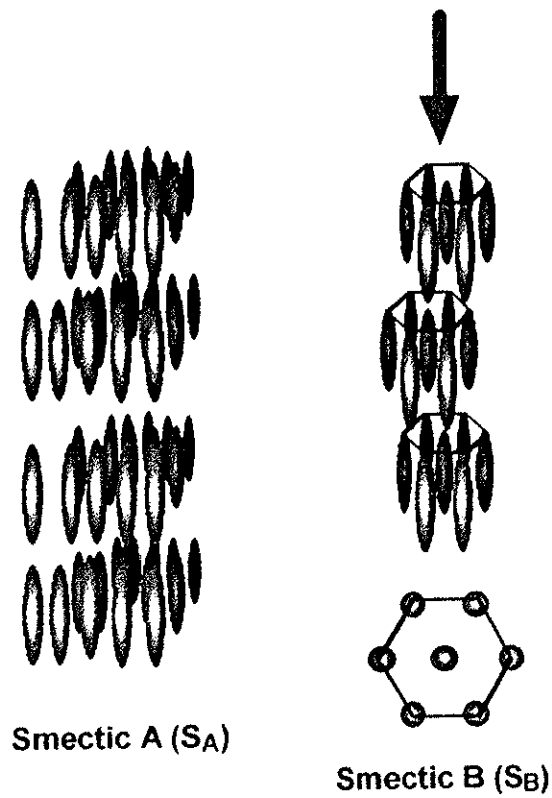


Fig. 2.3.1.13 Structures of smectic A and smectic B phases

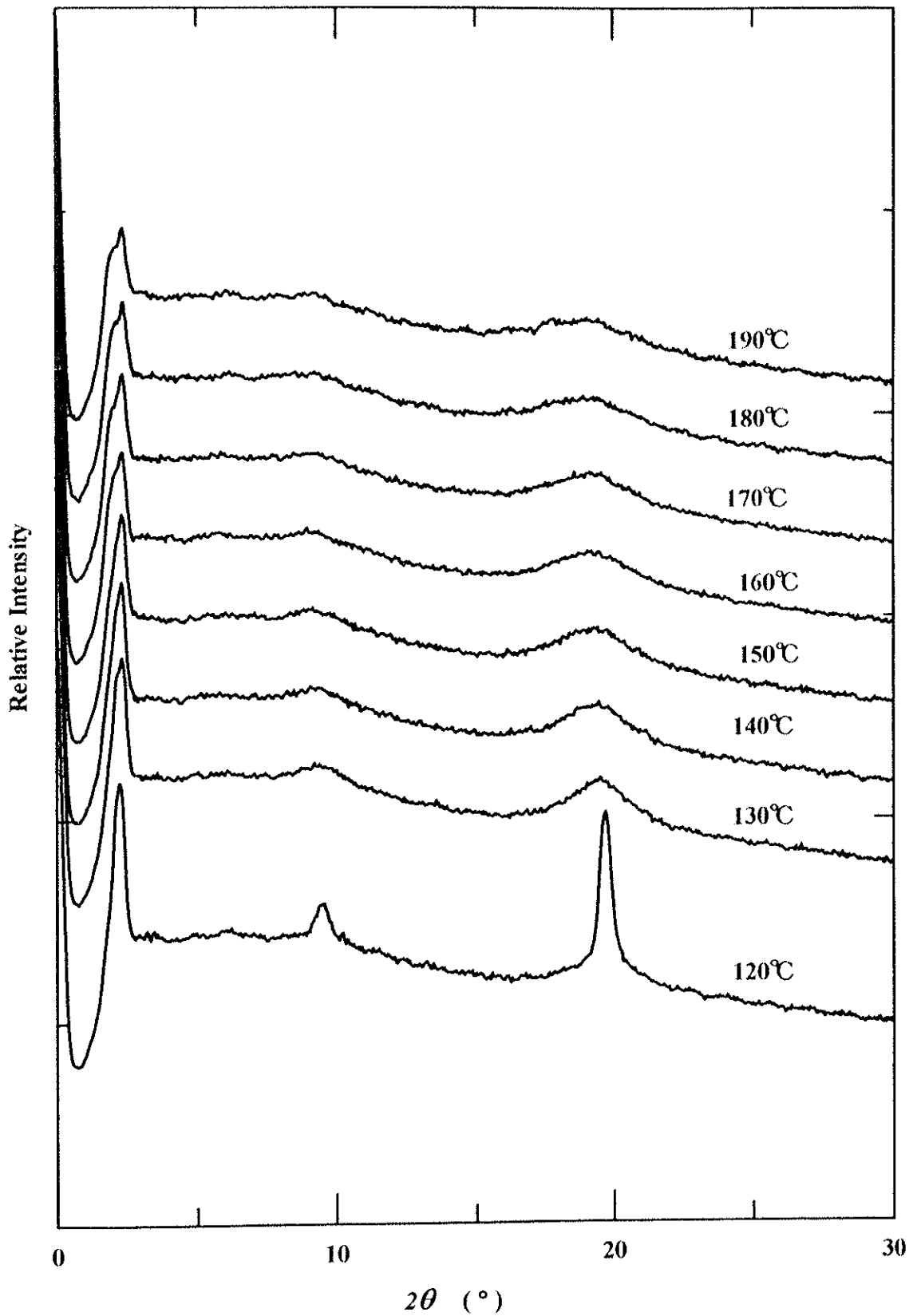


Fig. 2.3.1.14 Temperature dependent of XRD patterns of M4 in the cooling process

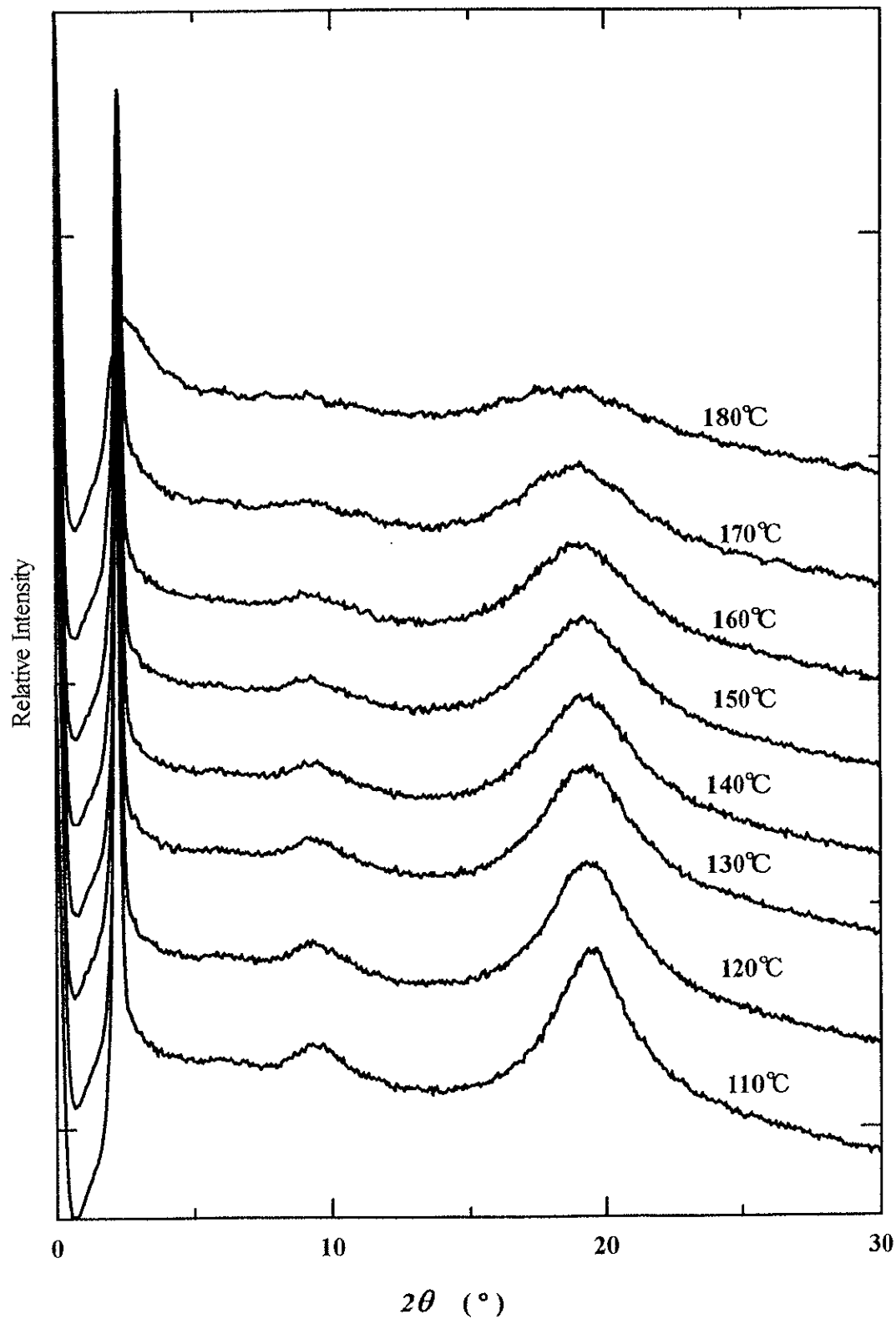


Fig. 2.3.1.15 Temperature dependent of XRD patterns of M5 in the cooling process

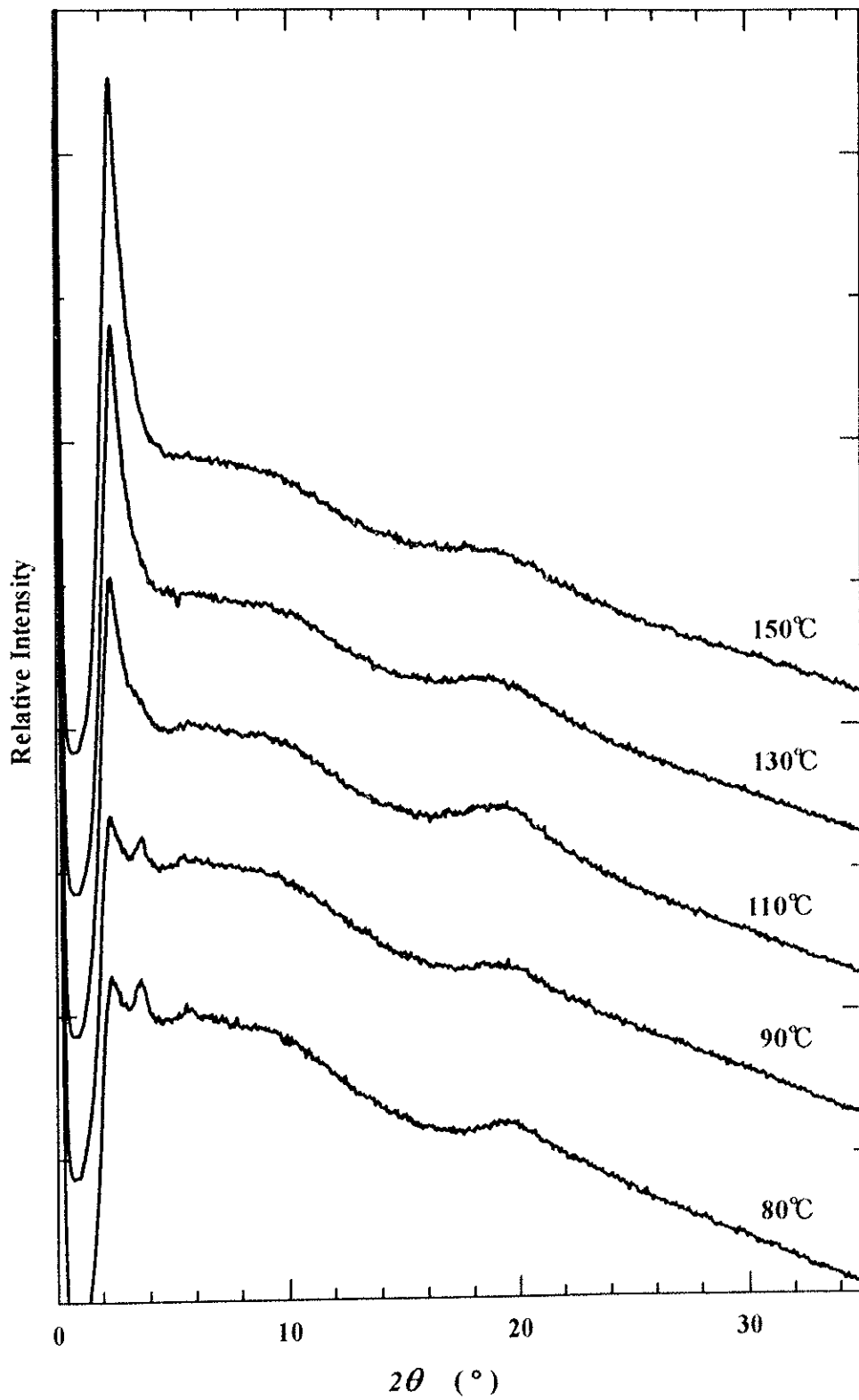


Fig. 2.3.1.16 Temperature dependent of XRD patterns of P3 in the cooling process



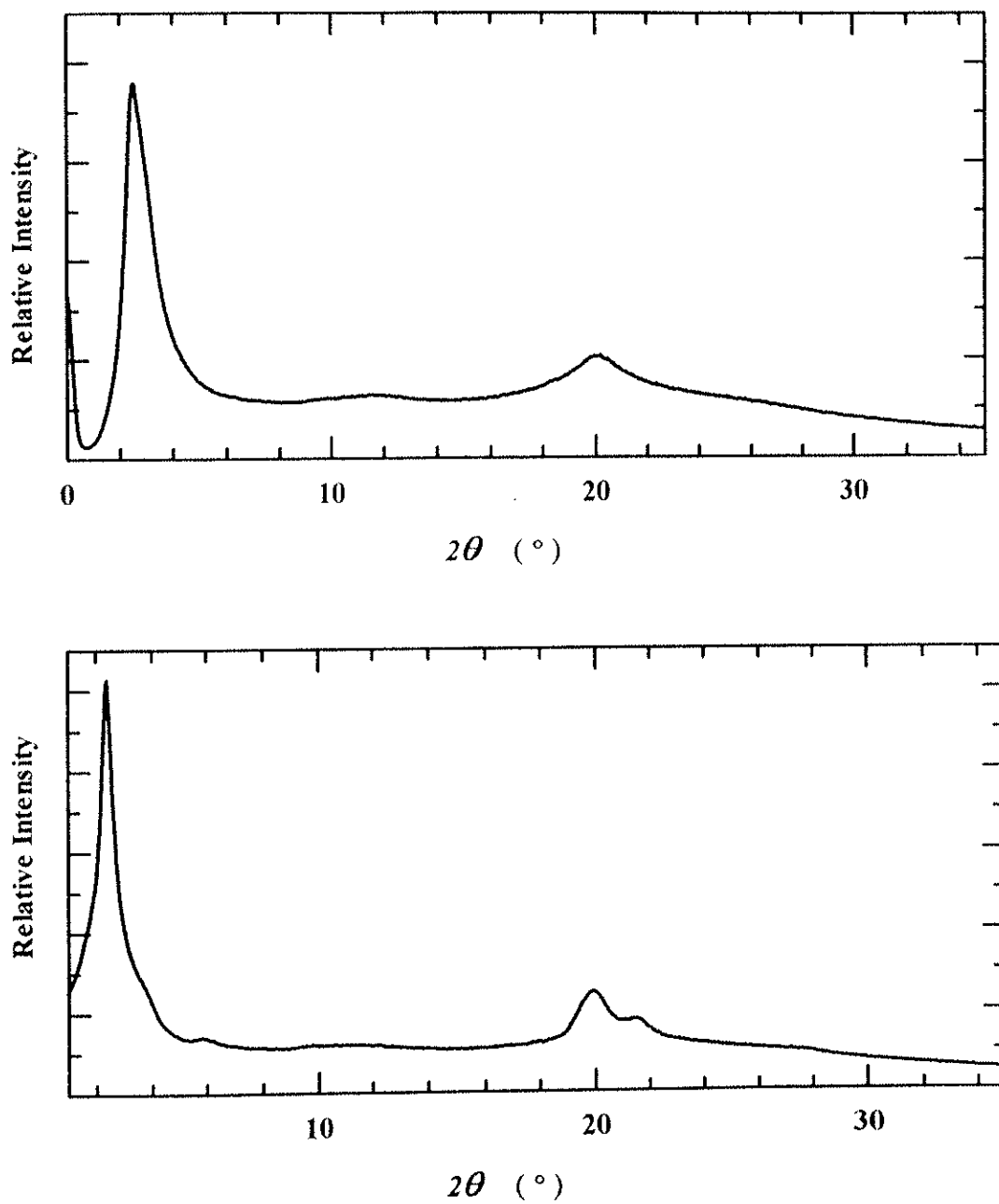
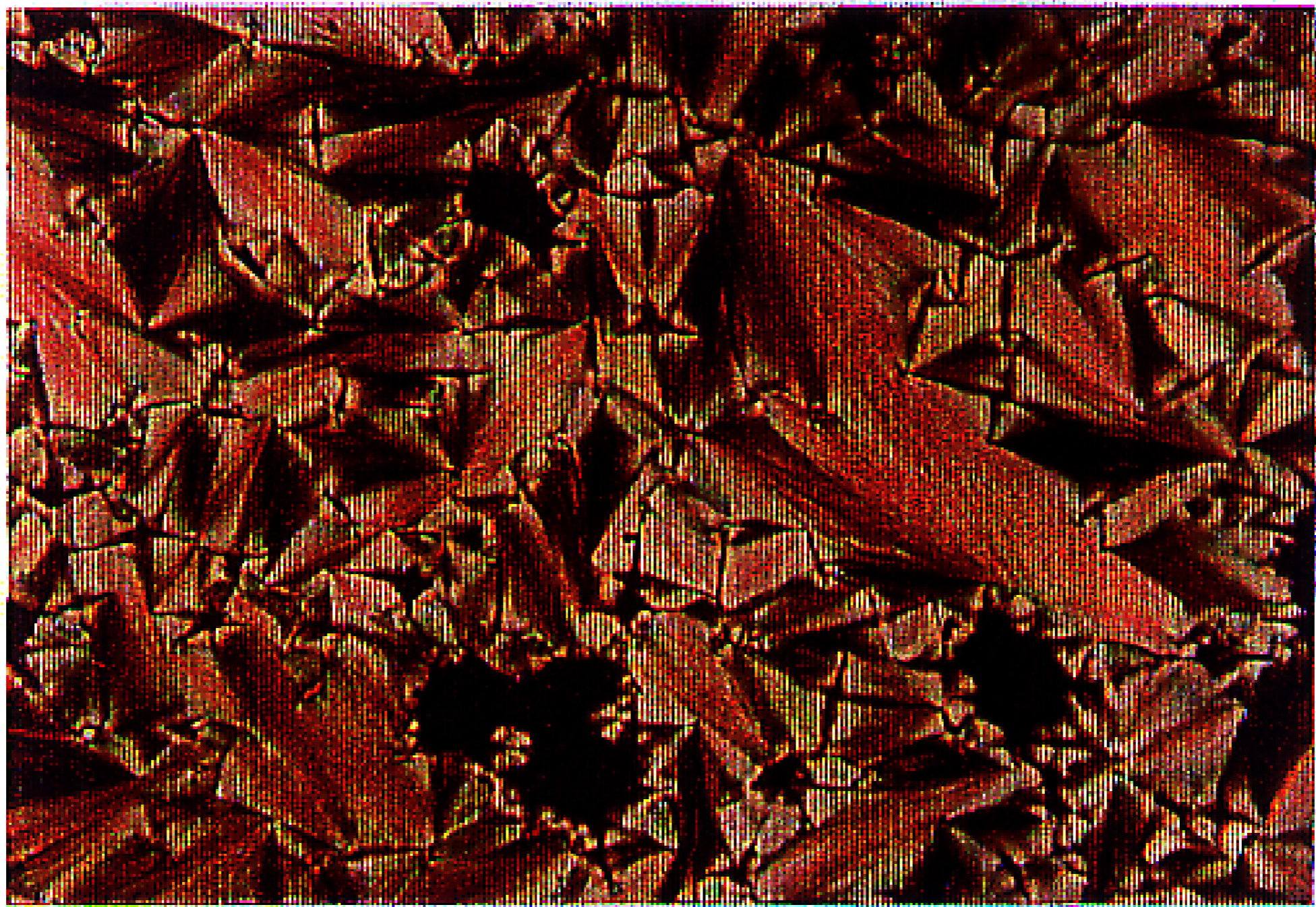
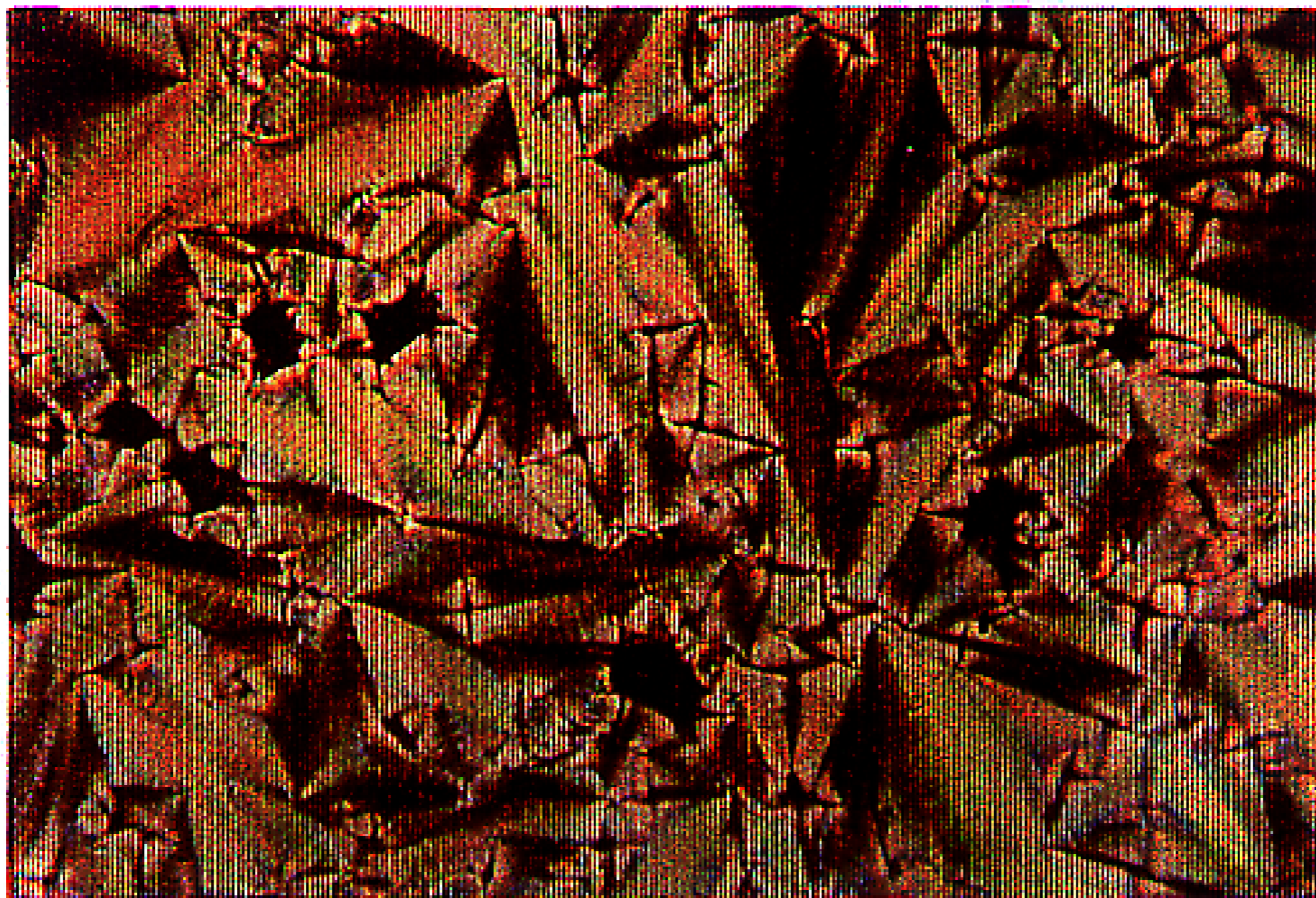


Fig. 2.3.17 X-ray diffraction patterns of P4 (upper) and P5 (lower) at r. t.

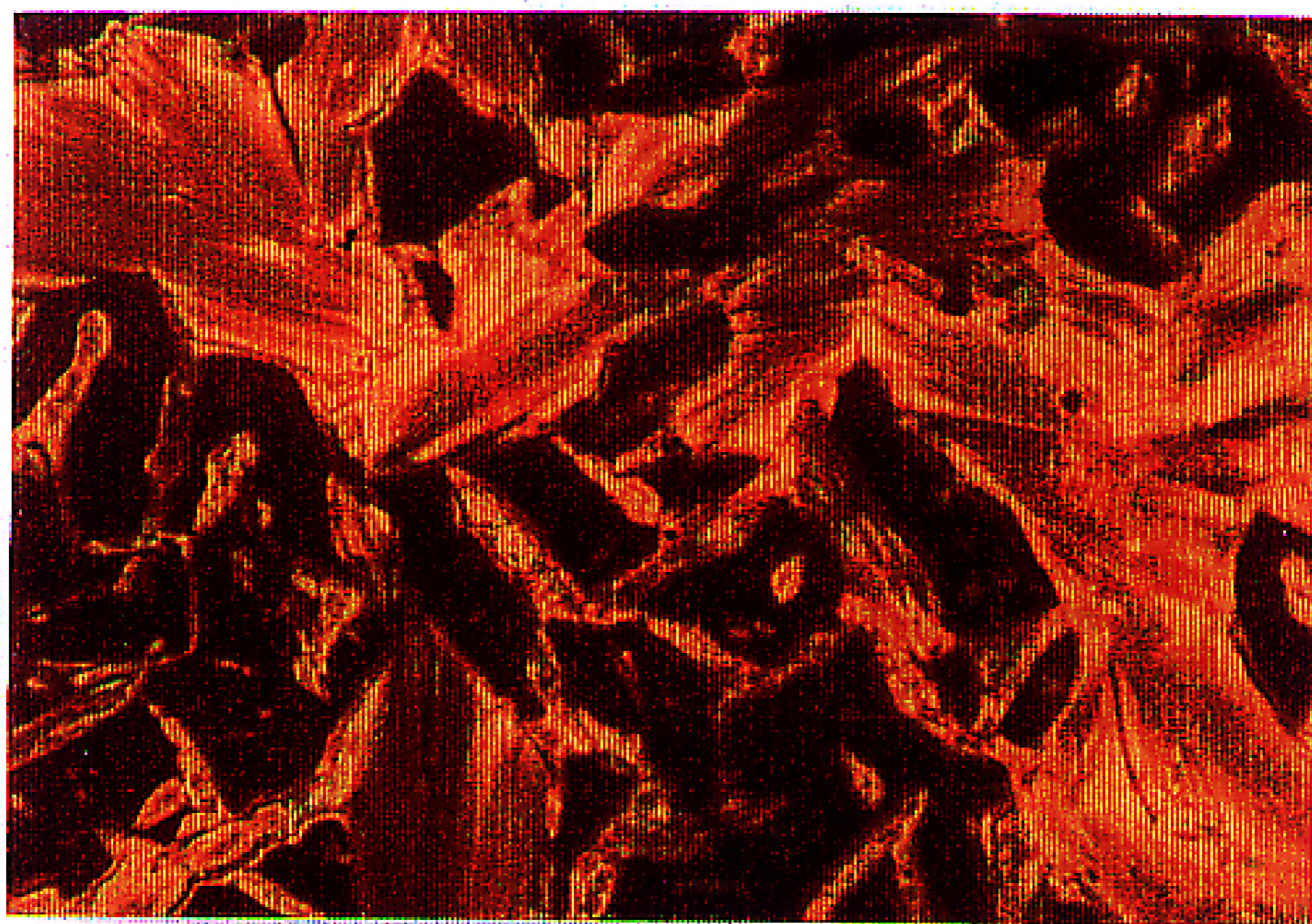


100 μm

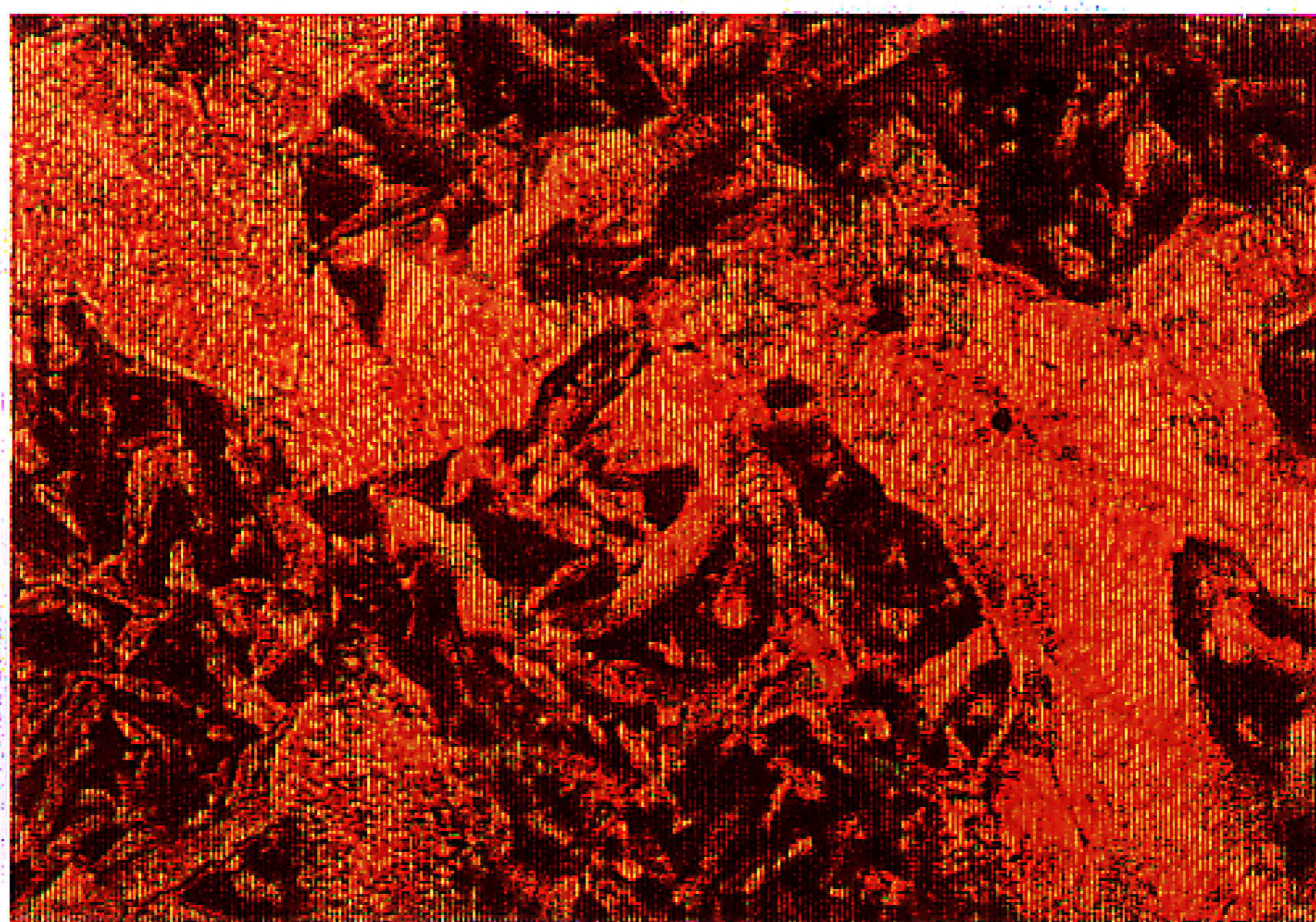


100 μm

Fig. 2.3.1.18 Polarizing optical micrographs of M4.  
Fan shaped texture of smectic A ( $S_A$ ) phase at 160 °C (upper);  
Striated fan shaped texture of smectic B ( $S_B$ ) phase at 100 °C (lower).

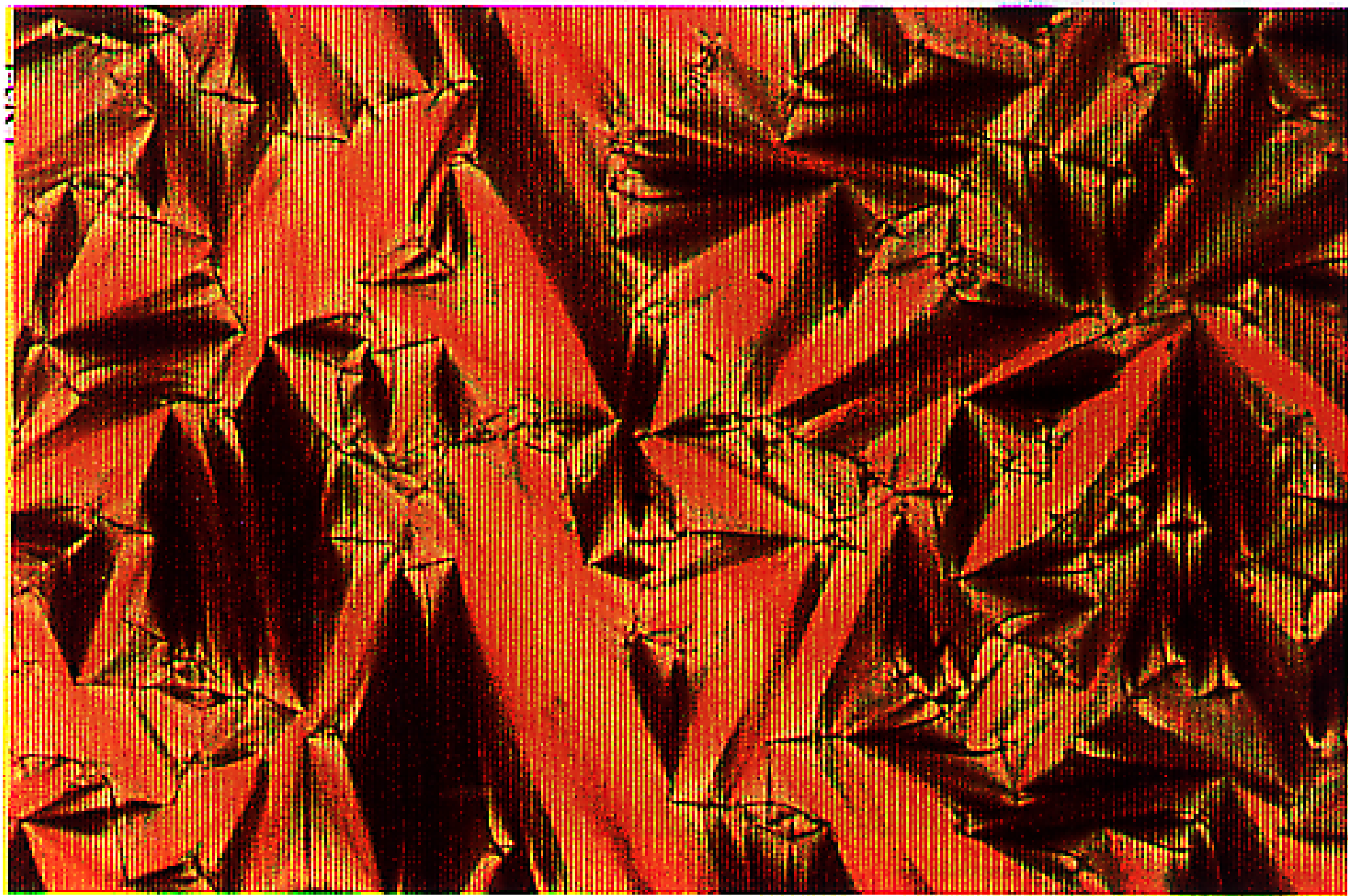


100  $\mu\text{m}$



100  $\mu\text{m}$

Fig. 2.3.1.19 Polarizing optical micrographs of P3.  
Fan shaped texture of smectic A ( $S_A$ ) phase at 131 °C (upper);  
Striated fan shaped texture of chiral smectic C ( $S_C^*$ ) phase at 112 °C (lower).



100 μm



100 μm

Fig. 2.3.1.20 Polarizing optical micrographs of M5.

Fan shaped texture of smectic A (S<sub>A</sub>) phase at 110 °C (upper);  
Striated fan shaped texture of smectic B (S<sub>B</sub>) phase at 75 °C (lower).

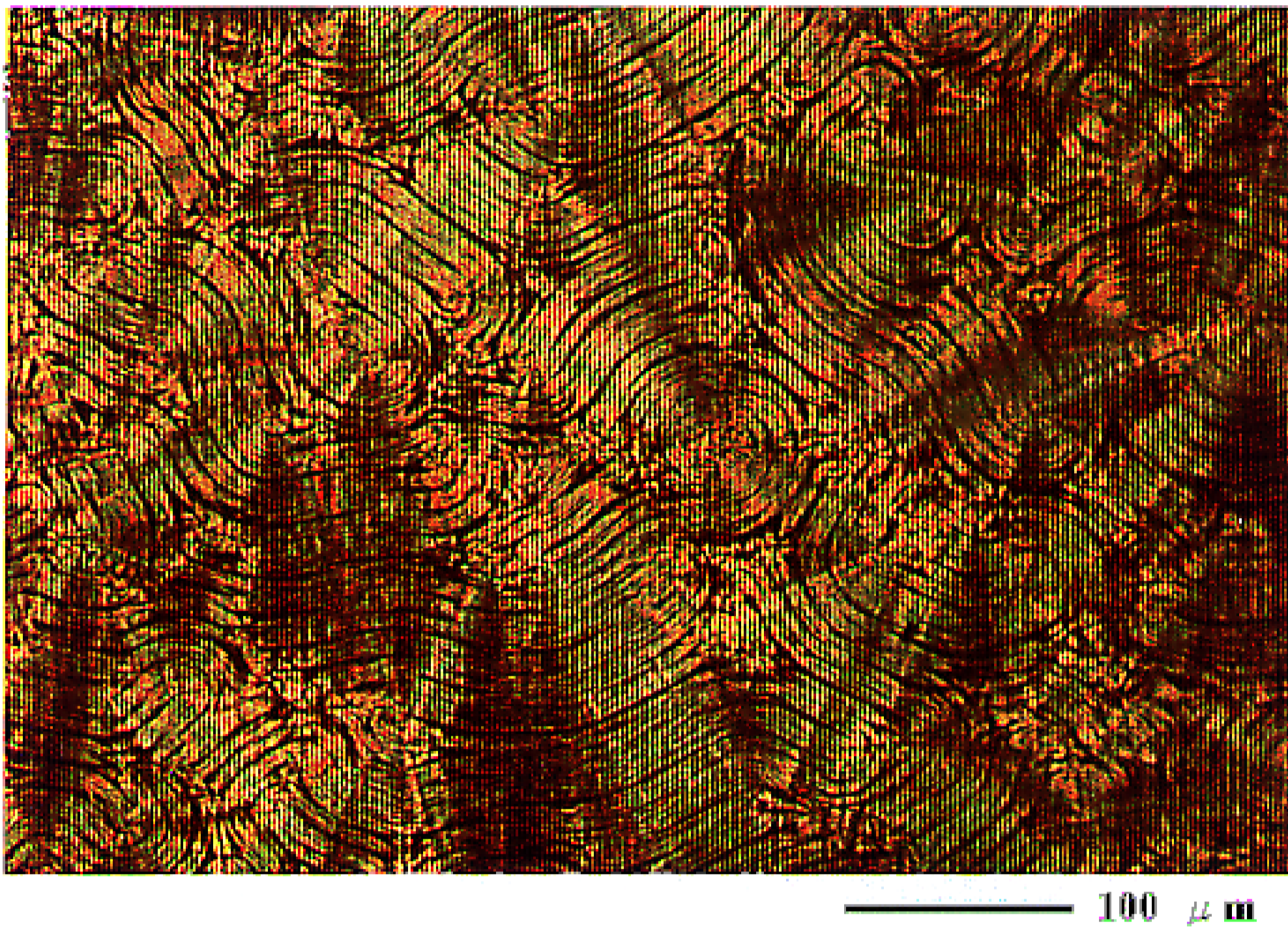


Fig. 2.3.1.21 Polarizing optical micrograph of M5.  
Striated fan shaped texture of crystal at 11 °C

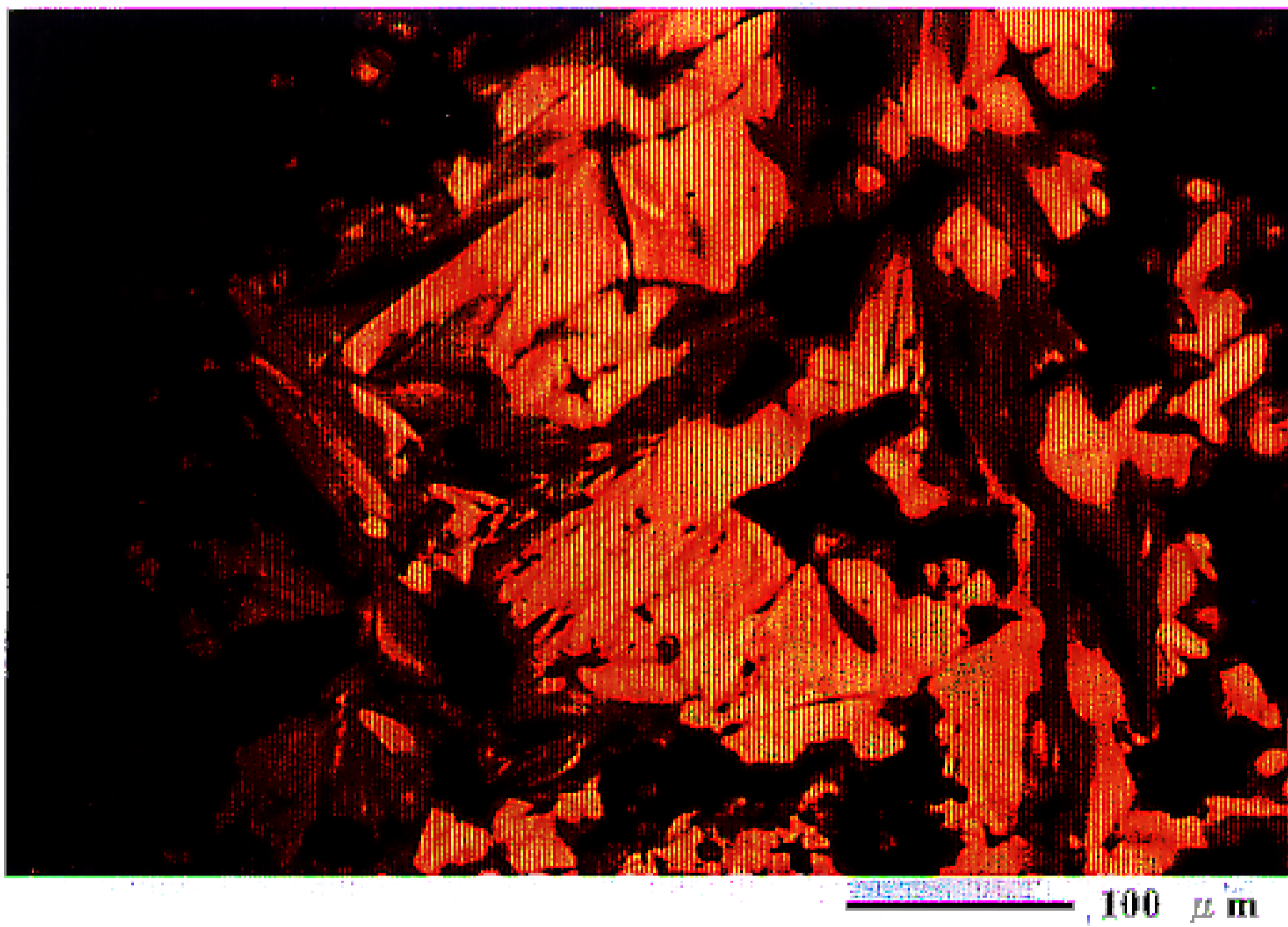


Fig. 2.3.1.22 Polarizing optical micrograph of P5.  
Fan shaped texture of smectic A ( $S_A$ ) phase at 210 °C

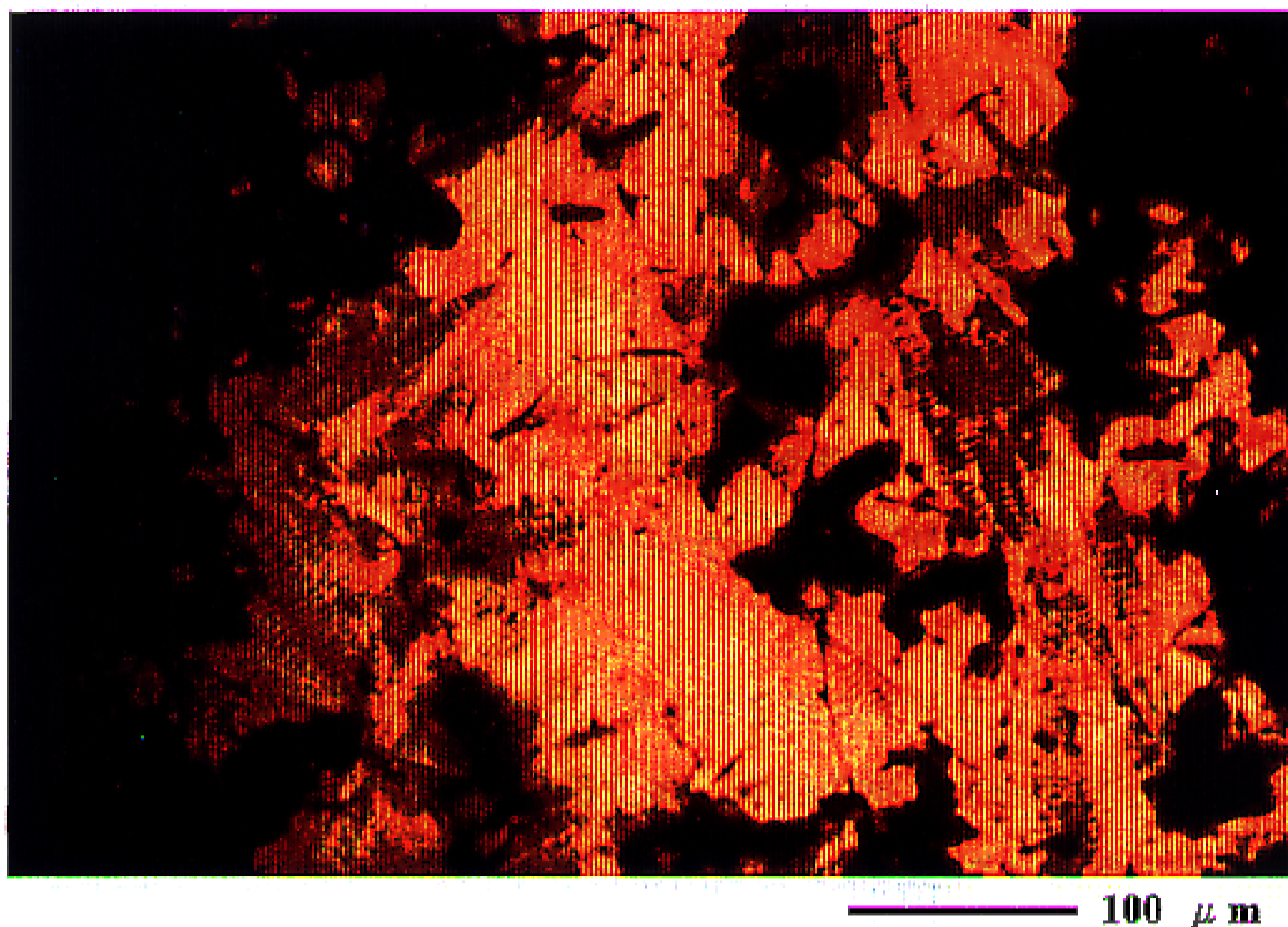


Fig. 2.3.1.23 Polarizing optical micrograph of M5.  
Striated fan shape texture of chiral smectic C ( $S_C^*$ ) phase at 200 °C.

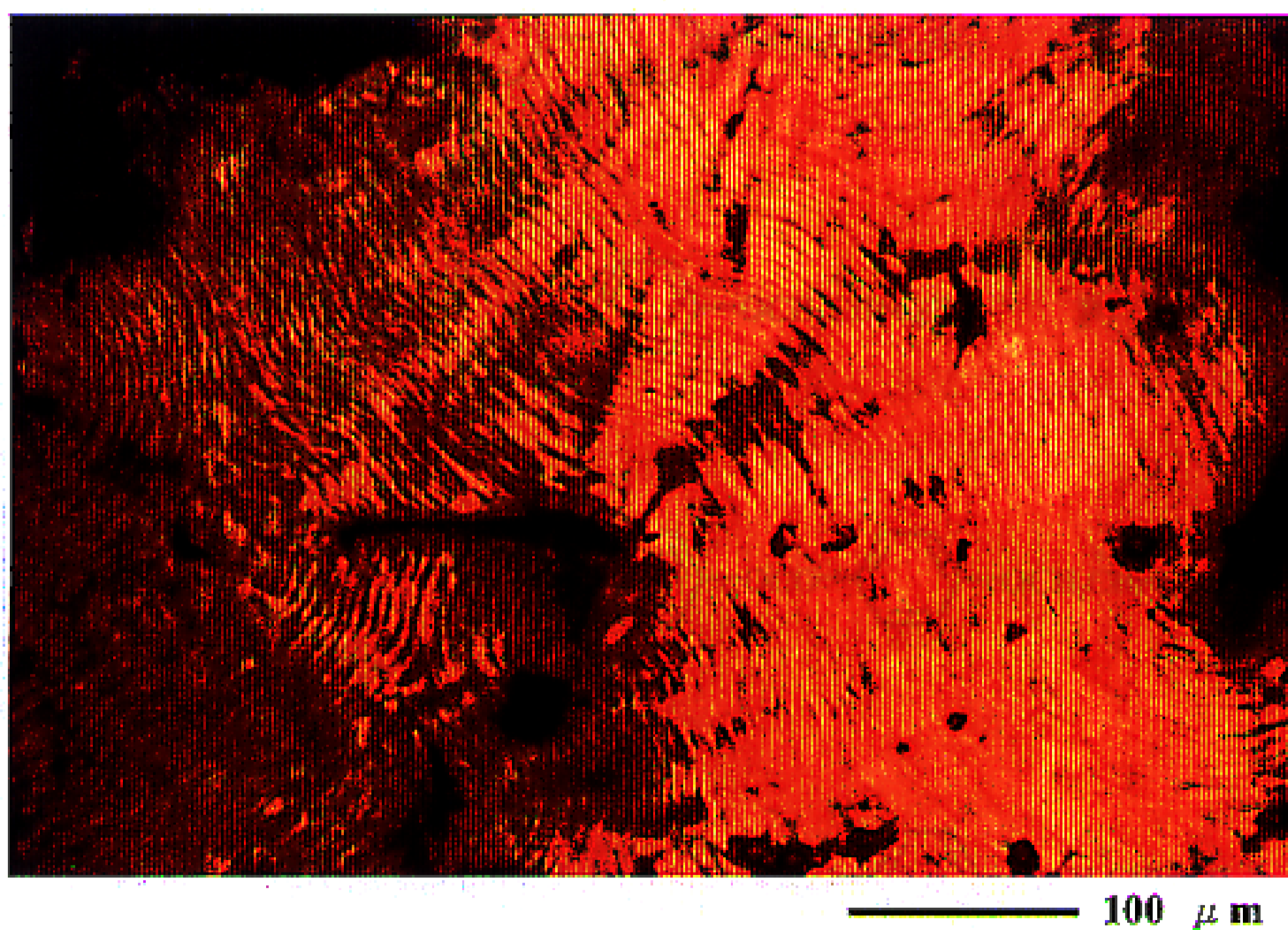


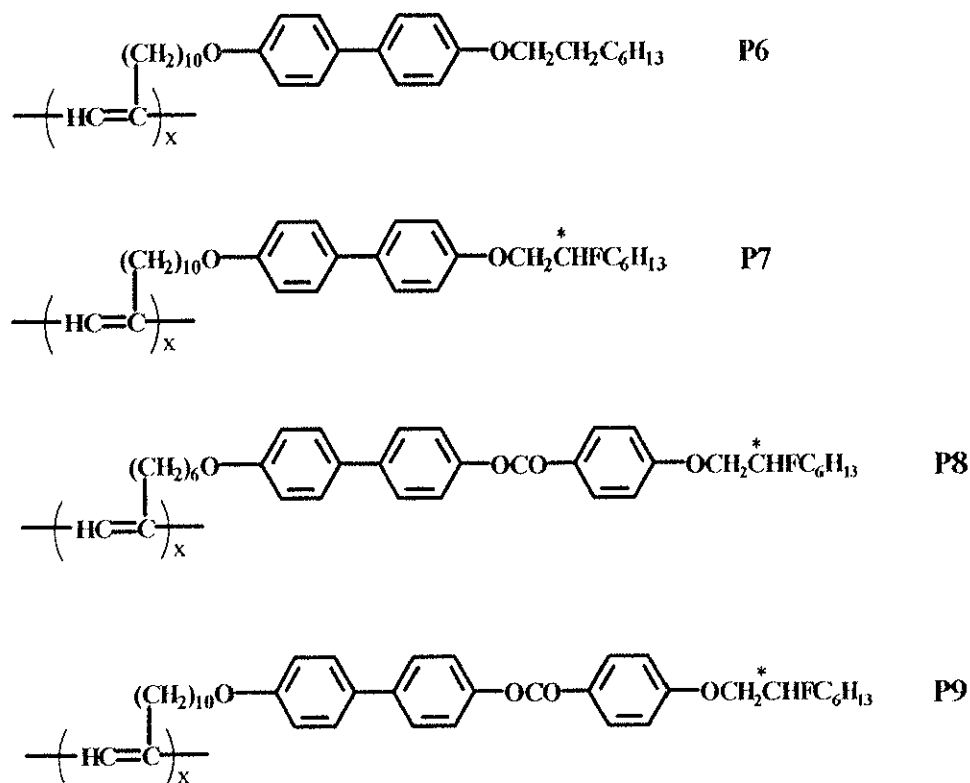
Fig. 2.3.1.24 Polarizing optical micrograph of P5.  
Striated fan shape texture of chiral smectic C ( $S_C^*$ ) phase at 190 °C.

### 2.3.2 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

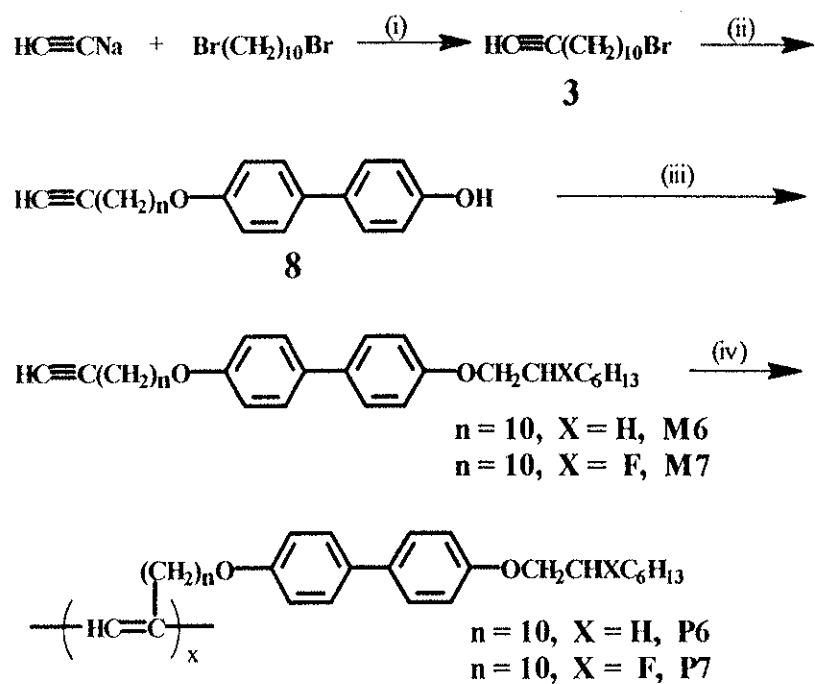
#### 2.3.2.1 はじめに

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[1]。また、スペーサー長により液晶の安定性も異なる。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、次のようないくつかのポリアセチレン誘導体の合成を試みた(Scheme 2.3.2.1)。

前節の結果から分かったように、フッ素を導入することにより、安定な強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体を得られるため、今回のポリマーはフッ素を導入した光学活性な液晶性ポリアセチレンのみを合成した。Scheme 2.3.2.1 に示すように今回のポリマーも二環コア型の強誘電性液晶基をもつポリアセチレン誘導体 (P6, P7) と三環コア型の強誘電性液晶基をもつポリアセチレン誘導体 (P8, P9) 計四種類である。



Scheme 2.3.2.1



(i) DMF; (ii)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4,4'-biphenyldiol, butanone;  
 (iii) azodicarboxylic acid diethyl ester (DEAD),  
 triphenylphosphine (TPP), (S)- $\text{HOCH}_2\text{CHXC}_6\text{H}_{13}$   
 (X=H, F), THF; (iv)  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ ,  $\text{NEt}_3$ , THF.

Scheme 2.3.2.2

### 2.3.2.2 二環コア型の強誘電性液晶基

ポリマーの粘性を下げるため、**P6** と **P7** は、ビフェニルをメソゲンコアとして両端にエーテル結合を介してスペーサーやアルキル基を連結する構造を分子設計した。合成の準備及び比較のため、**P6** の末端には光学活性にないアルキル基を導入した。

合成ルートを Scheme 2.3.2.2 に示す。ナトリウムアセチリドとジブロムアルキルを出発原料として、ウィリアムソン反応、光延反応を経由して、モノマーを得た。このモノマーをロジウム触媒を用いて重合した。

#### A) 実験

##### ● 12-bromo-1-dodecyne の合成 (3)

1,10-dibromododecane (40.0 g, 0.13 mol) と 50mL DMF 溶液中に、sodium acetylide (40.0 g, 18wt% in xylene, 0.15 mol) と 20 mL の DMF 混合溶液を滴下した。この反応



液を 50℃で一晩攪拌し、沈殿物を除去した。溶媒を留去した後、減圧蒸留により無色の油状の生成物を得た。20.46 g (64.2%) , 130~134℃ / 4mmHg.

● **4-hydroxy-4'-(11-dodecynyloxy)biphenyl の合成 (8)**

30 mL のブタノンに溶解した 12-bromo-1-dodecyne (9.24 g, 38 mmol) を 4,4'-ビフェニルジオール (50.0 g, 269 mmol)、無水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (53.8 g, 389 mmol) 及びブタノン (500 mL) の懸濁液に攪拌しながら滴下した。この懸濁液を 24 時間環流し、沈殿物を除去し、ろ液を留去して固体を得た。この固体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で再沈殿させ、沈殿物をろ過した。沈殿物は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に難溶の 4,4'-ビフェニルジオールである。ろ液をもう一度留去して、シリカゲルカラムで (移動相: ヘキサンと酢酸エチルの 2:1 混合溶媒) 精製した。得られた白色固体をエタノールで再結晶して、目的物を得た。

収量: 7.17g (53.9%)。mp: 137~140 °C。

● **4-(11-dodecynyloxy)-4'-(octyloxy)biphenyl (M6) の合成**

アルゴン雰囲気下で容器に化合物 **8** (3.00 g, 8.5 mmol)、TPP(3.34 g, 13.7 mmol)、THF (30 mL) を加えて攪拌し、1-オクタノール(1.26 g, 9.7 mmol)、DEAD (5.66 g, 13.0 mmol 40wt% in toluene) を THF (15 mL) に溶解させたものを等圧滴下ロートでゆっくり滴下した。24 時間室温で攪拌し、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィーで分離して (移動相: ヘキサンと酢酸エチルの 2:1 混合溶媒) 目的物モノマー (**M6**) を得た。収量: 1.82 g (46.0%)。

● **4-(11-dodecynyloxy)-4'-(2-fluorooctyloxy)biphenyl (M7) の合成**

先の **M6** の合成と同じ手順で、1-オクタノールの代わりに、2-フルオロ-1-オクタノールを用いて、モノマー (**M7**) を得た。

化合物 **8** (2.00 g, 5.7 mmol)

DEAD (3.70 g, 8.5 mmol in toluene)

THF (10 mL)

2-フルオロ-オクタノール(0.84 g, 5.7 mmol)

TPP(2.33 g, 8.5 mmol)

THF (20 mL)

収量: 1.62 g (59.5%)。

● 4-(11-dodecynyloxy)-4'-(octyloxy)biphenyl (M6) の重合

反応容器にロジウム錯体触媒[Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub> (2.99 mg, 0.006 mmol)を入れ、約 20 分間脱気した。アルゴン雰囲気下でトリエチルアミン (0.75 mL)を加えて約 30 分間熟成した。モノマー(M6) (0.372 g, 0.81mmol)を THF (6 mL)に溶かして加えた。約 60°Cで二日間攪拌した。大過剰のメタノールに反応液を注ぎ一晩攪拌、洗浄した。モノマーはメタノールに溶けにくく、ポリマー中にモノマーが混在する可能性があるため、さらに、THF と EtOH の混合溶媒 (24 対 1 の割合) で洗浄した。ガラスフィルターでろ過して茶色の固体 P6 を得た。

● 4-(11-dodecynyloxy)-4'-(2-fluorooctyloxy)biphenyl (M7) の重合

先の P6 の合成と同じ手順で、M6 に代わってを M7 を用いて、ポリマー (P7) を得た。

[Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub> (3.23 mg, 0.006 mmol)

トリエチルアミン (0.75 mL)

モノマー M7 (0.200 g, 0.81mmol)

THF (6 mL)

B) 結果と考察

● 重合結果

合成したポリマーは有機溶媒に可溶で、かつ可融であった。GPC で測定した結果を Table 2.4.1 に示す。P6 の数平均分子量は 9100 で、重合度は約 20 であった。P7 の数平均分子量は 9700~15000 で、重合度は 20~32 であった。P7 は二回合成した。一回目には室温で重合し、分子量は少し向上したが、収率は非常に低く (数パーセント)、二回目は 60°Cで重合して、約 100%の収率が得られた。

Table 2.3.2.1 Molecular weight and electrical conductivities of P6 and P7

Polymer	Run	Mn	Mw	Mw/Mn	D.P.	Conductivity (S/cm)	
						Pristine	Iodine dope
P6	1	9100	13600	1.5	20	$3.1 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-7}$
	1	15000	44000	2.9	32		
P7	2	9700	17200	1.8	20	$7.3 \times 10^{-8}$	$6.8 \times 10^{-7}$

### ● 分光学的測定

合成した化合物の同定は IR, NMR で行った。モノマーとポリマーの IR スペクトルを Fig. 2.3.2.7~Fig. 2.3.2.8 に示す。上はポリマーで、下はモノマーの IR スペクトルである。重合に伴いモノマーにあるアセチレン三重結合の  $C \equiv C$  伸縮振動ピークはポリマーになると消えることが確認できた。

ポリマーの UV スペクトルを Fig. 2.3.2.11~Fig. 2.3.2.14 に示す。吸収端は長波長側に長いテールを引いている。

CD スペクトル (Fig. 2.3.2.14) により、P7 は光学活性であることが確認できた。

### ● 液晶性の同定

M6 と M7 はどちらも液晶性を示さなかった。DSC 測定から得られた P6 と P7 の相転移温度を Fig. 2.3.2.16~ Fig. 2.3.2.17 及び Table 2.3.2.3 に示している。P6 は  $S_A$  と高次スメクティック相を示した。P6 のバットネット光学模様を Fig. 2.3.2.28 に示す。

P7 は  $S_A$  を示し (Fig. 2.3.2.29 (upper))、更に、降温に  $S_X$  相が現われた。Fig. 2.3.2.29 (lower) に示すように、このバットネットの横筋付き光学模様は一見  $S_C^*$  相と良く似ているが、厳密な帰属は不明である。

一方、液晶性示すポリマーは液晶相からガラス状態に転移しても液晶状態をそのまま保持していることが知られている。本研究の P6 と P7 は液晶相からガラス状態に転移しても光学模様が変わらず、ガラス転移温度直前の液晶状態を保持していると考え

えられる。そのため、**P6**と**P7**のX線回折測定を室温で行った。X線回折測定により、**P6**と**P7**の $S_A$ 相より低い温度の液晶相では、広角側に二つのピークが現れた。これらは、それぞれ高次スメクティック相と高次キラルスメクティック相と考えられる。**P7**で観察されたバットネット中に横筋を有する光学模様は $S_C^*$ 相に基づくものではないことが分かった。

**P6**と**P7**のX線回折測定パターンを Fig.2.3.2.23～Fig. 2.3.2.24 に示す。

### ● 電気伝導度の測定

**P6**と**P7**の電気伝導度を Table 2.3.2.1 に示す。ポリマーをガラス表面上で融解させることによりフィルムを作成し、四端子法で電気伝導度の測定を行った。**P6**と**P7**の電気伝導度はあまり高くなく ( $3.5 \times 10^{-7} \sim 6.8 \times 10^{-7}$  S/cm)、通常の側鎖型液晶性ポリアセチレン誘導体のそれとほぼ同じオーダーであった。

### 2.3.2.3 三環コア型の強誘電性液晶基

ビフェニル基をメソゲンコアとする場合は、不斉中心にフッ素を導入しても  $S_C^*$ 相は得られなかった。これは通常の高分子液晶の研究結果と同様であった[2-9]。

$S_C^*$ 相を示す強誘電液晶性ポリマーを得るため、次のステップとして、メソゲンコアに三つのベンゼン環を有する **P8**と**P9**を合成した。前述したように、液晶分子中にメソゲンコアとメソゲンコアとの結合様式は液晶相に大きな影響を与える[1]。結合様式の影響を考察するため、**P8**と**P9**のメソゲンコア間のエステル結合方向を**P4**と**P5**は逆方向に分子設計した。その合成スキームを Scheme 2.3.2.3 に示す。

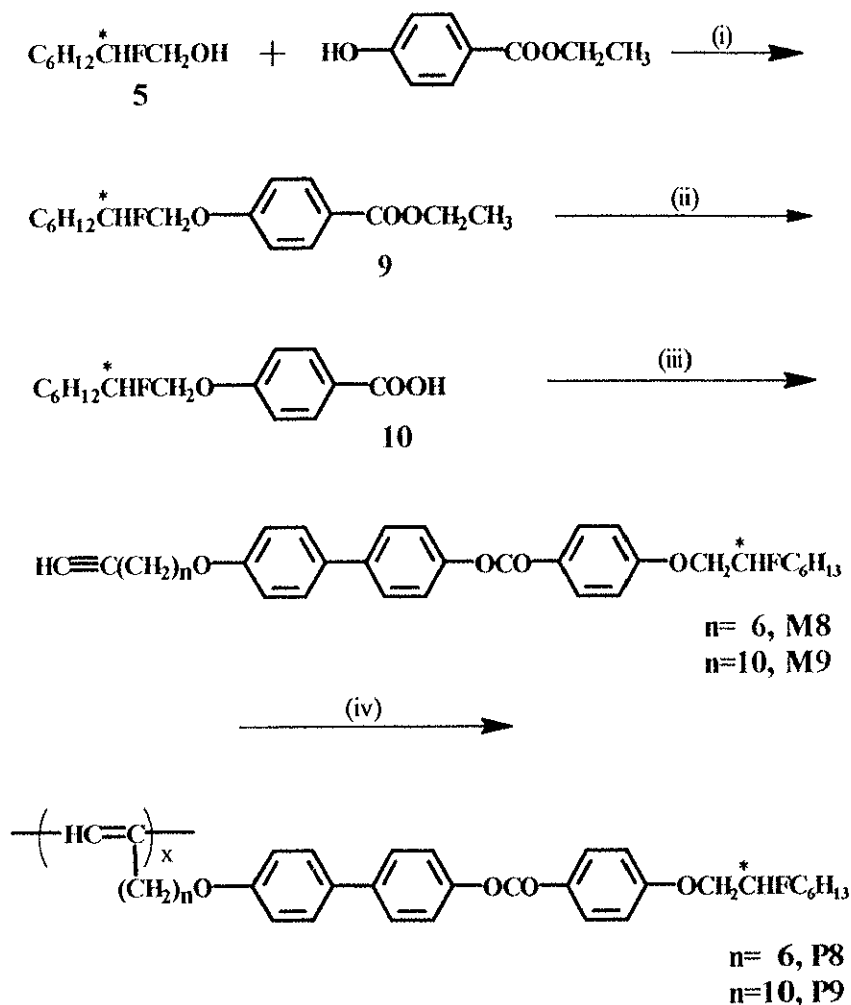
*p*-ヒドロキシ安息香酸エチルにフッ素原子を有する光学活性体を導入し、加水分解した後、**P6**で用いた同じ中間体とをエステル化して、**M8**と**M9**を合成した。さらに**M8**と**M9**をロジウム触媒を用いて重合して、**P8**と**P9**を得た。

### A) 実験

#### ● ethyl-4-[(*S*)-2-fluorooctyloxy]benzoate の合成 (9)

ethyl-4-(hydroxy)benzoate (6.00 g, 36 mmol)と triphenylphosphine (TPP) (9.44 g, 36 mmol)及び THF (80 mL)の混合溶液に、攪拌しながら、diethyl azodicarboxylate (DEAD)(16.0 g,

40wt% in toluene, 36 mmol) と (*S*)-2-fluorooctanol (4.44 g, 30 mmol) 及び THF (90 mL) の混合溶液を滴下した。反応液を室温で一晩攪拌し、沈殿物を除去した後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムで精製し (移動相: ヘキサンと酢酸エチルの 2:1 混合溶媒)、



(i). DEAD, TPP, THF; (ii). NaOH, CH<sub>3</sub>OH, HCl; (iii). compound 8  
*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-(dimethylamino)pyridine  
 (DMAP), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (iv). [Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub>, THF.

Scheme 2.3.2.3

ヘキサンと酢酸エチル混合溶媒で再結晶して白色結晶を得た。収量: 8.01 g (90.2%)。mp 47~48°C。

● 4-(2-fluorooctyloxy)benzoic acid の合成 (10)

85%の水酸化ナトリウム (2.69 g, 40 mmol) を水 15 mL に溶解して、メタノールを

24 mL、化合物 **9** を 4.00 g (13.5 mmol) 加え、50°Cで 4 時間反応させた。水を少し加え、溶媒を減圧留去した。2N 塩酸を PH=2 になるまで加え、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を水洗いして、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、化合物 **10** 3.55 g を収率 98.1% で得た。

相転移挙動は下記の通り。

Heating: C 105.0 Sm 121.1 N\* 137.8 I

Cooling: C 95.6 Sm 117.6 N\* 134.7 I

#### ● 4-[4-((S)-2-fluorooctyloxy)benzoyl]-4'-(7-octynyloxy)biphenyl (**M8**)の合成

窒素下、乾燥した容器中に、化合物 **10** 700 mg (2.6 mmol) を加え、それに、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 485 mg (3.9 mmol) と N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 817 mg (3.9 mmol) を混合し、乾燥した塩化メチレン 50 ml を加えて、4-hydroxy-4'-(7-octynyloxy)biphenyl 806 mg (2.7 mmol) を加え、室温で 24 時間反応させた。ヒダ折りろ過により尿素結晶を除去し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムで精製した (移動相: ヘキサン: 酢酸エチル=2:1)。ヘキサン: エタノール=9:1 の混合溶媒で 2 回再結晶した。モノマー **M8** を収量 848 mg、収率 89.8% で得た。

#### ● 4-[4-((S)-2-fluorooctyloxy)benzoyl]-4'-(11-dodecynyloxy)biphenyl (**M9**)の合成

先の **M8** と同じ手順で、4-hydroxy-4'-(7-octynyloxy)biphenyl に代わって 4-hydroxy-4'-(11-dodecynyloxy)biphenyl を用いて、ポリマー (**P9**) を得た。収量: 870 mg、収率 87.0% で得た。

4-(2-fluorooctyloxy)benzoic acid: 500 mg (1.9 mmol)

DMAP: 460 mg (3.7 mmol)

DCC: 775 mg (3.7 mmol)

塩化メチレン: 33 ml

4-hydroxy-4'-(7-octynyloxy)biphenyl: 653 mg (1.9 mmol)

#### ● 4-[4-((S)-2-fluorooctyloxy)benzoyl]-4'-(9-octynyloxy)biphenyl (**M8**)の重合

反応容器にロジウム触媒[Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub> (39.0 mg, 0.085 mmol) を入れ約 20 分間脱気した。アルゴン雰囲気下でトリエチルアミン (12.5 mL) を加えて約 30 分間熟成した。モノマー(**M8**) (500 g, 0.92 mmol) を THF (30 mL) に溶かして加えた。約 60°C で二日間攪

拌した。反応液を大過剰のメタノールに注ぎ一晩攪拌、洗浄した。ポリマー中にモノマーが残存する可能性があり、さらに、THF-EtOH 混合溶媒 (24:1) で洗浄した。ガラスフィルターでろ過して茶色の固体 **P8** を得た。

● 4-[4-((*S*)-2-fluorooctyloxy)benzoyl]-4'-(11-dodecynyloxy)biphenyl (**M9**) の重合

反応容器にロジウム触媒[Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub> (15.75 mg, 0.032 mmol) を入れ約 20 分間脱気した。アルゴン雰囲気下でトリエチルアミン (5 mL) を加えて約 30 分間熟成した。モノマー(**M9**) (200g, 0.33 mmol) を THF (5 mL) に溶かして加えた。約 60°C で二日間攪拌した。反応液を大過剰のメタノールに注ぎ一晩攪拌、洗浄した。ポリマー中にモノマーが残存する可能性があり、さらに、THF-EtOH 混合溶媒 (24:1) で洗浄した。ガラスフィルターでろ過して茶色の固体 **P9** を得た。

B) 結果と考察

● 重合結果

合成したポリマーは有機溶媒に可溶で、かつ可融であった。GPC の測定した結果を Table 2.3.2.2 に示す。**P8** と **P9** の数平均分子量及び重合度はほぼ同じで、それぞれ、11000 と 20 ぐらいであった。**P9** は二回合成した。**P7** と同様に一回目には室温で重合したため、収率は非常に低かったので (数パーセント)、二回目は 60°C で重合して、約 100% の収率を得た。しかし、分子量及び重合度は室温重合場合とほぼ同じであった。

Table 2.3.2.2 Molecular weight and electrical conductivities of **P8** and **P9**

Polymer	Run	Mn	Mw	Mw/Mn	D.P.	Conductivity (S/cm)	
						Pristine	Iodine dope
<b>P8</b>	1	11100	21700	2.0	20	5.2×10 <sup>-6</sup>	1.8×10 <sup>-4</sup>
	1	11200	17700	1.6	19		
<b>P9</b>	2	11200	17900	1.6	19	4.7×10 <sup>-6</sup>	5.3×10 <sup>-5</sup>

### ● 分光学的測定

合成した化合物の同定は IR, NMR で行った。モノマーとポリマーの IR スペクトルを Fig. 2.3.2.9~Fig. 2.3.2.10 に示す。重合に伴いモノマーにあるアセチレン三重結合の  $C\equiv C$  伸縮振動ピークはポリマーになると消えることが確認できた。

CD スペクトル (Fig. 2.3.2.14) により、**P7** は光学活性であることが確認できた。

**P8** と **P9** の UV スペクトルを Fig. 2.3.2.12、 Fig. 2.3.2.13~ Fig. 2.3.2.15 に示す。

また、**P9** を THF 溶媒中で溶かして、キャストフィルムを作成した。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。液晶の配向効果により、吸収端は長波長側にさらに長いテールを引いていることが観察された (Fig. 2.3.2.13)。

CD スペクトルにより、**P9** は光学活性を示すことが確認できた。その CD スペクトルを Fig. 2.3.2.14 に示す。また、**P8** に用いた光学活性体は (化合物 **10**)、**P9** と同一の光学活性体である。化合物 **10** は液晶基への合成段階でラセミ化反応は生じないので、**P8** も同様に光学活性を示すことが推測できる。

### ● 液晶性の同定

偏光顕微鏡、示差走査熱量計及び X 線回折の結果より (Fig. 2.3.2.18~Fig. 2.3.2.22)、化合物 **10**、**M8**、**M9**、**P8** および **P9** エナンチオトロピークな液晶性を示すことがわかった。特に、**M8**、**M9**、**P8** および **P9** では  $S_C^*$  相が観察された。

DSC 測定から得られた化合物 **10**、**M8**、**M9**、**P8** および **P9** の相転移温度を Table 2.3.2.3 に示す。化合物 **10** はエナンチオトロピークなキラルネマティック ( $N^*$ ) とスメクティック相 ( $S$ ) を示した。**M8** はエナンチオトロピークな  $N^*$  と  $S_C^*$  相を示した。**M9** は昇温過程において  $S_C^*$  と  $N^*$  相を示し、降温過程において  $N^*$  と  $S_C^*$  相、まだ同定できていない二つのスメクティック X ( $S_{X1}$ ,  $S_{X2}$ ) を示ことが分かった。

ポリマー **P8** はエナンチオトロピークな  $N^*$  (or  $TGB_A^*$ ) と  $S_C^*$  相を示した。**P9** では、昇温過程において  $S_C^*$  と  $N^*$  (or  $TGB_A^*$ ) 相を示し、降温過程において  $N^*$  (or  $TGB_A^*$ ) 相、 $S_C^*$  相及び同定できていないスメクティック X 相 ( $S_X$ ) を示すことが分かった。モノマーとポリマー両方とも液晶相は安定であり、広い温度範囲で液晶相を示した。昇温及び降温の両過程において広い温度範囲で  $S_C^*$  相を示し、特に降温過程において、その



Table 2.3.2.3 Phase transition temperatures of LC precursor, monomers, and polymers

Compound	Phase transition temperature (°C)	
	Heating	Cooling
P6	G 144 S <sub>A</sub> 164 I	I 158 S <sub>A</sub> ---S <sub>X</sub> 142 G
P7	G 121 S <sub>A</sub> 149 I	I 144 S <sub>A</sub> ---S <sub>X</sub> * 117 G
10	C 105 S <sub>X</sub> 121 N* 138 I	I 135 N* 118 S 96 C
M8	C 107 S <sub>C</sub> * 130 N* 167 I	I 164 N* 127 S <sub>C</sub> * 87 C
M9	C 114 S <sub>C</sub> * 149 N* 168 I	I 166 N* 147 S <sub>C</sub> * 98 S <sub>X1</sub> 84 S <sub>X2</sub> 79 C
P8	G 121 S <sub>C</sub> * 168 N* 217 I	I 214 N* 158 S <sub>C</sub> * 115 G
P9	G 135 S <sub>C</sub> * 182 N* 217 I	I 213 N* 177 S <sub>C</sub> * 126 S <sub>X</sub> 105 G

I: isotropic, N\*: chiral nematic, S<sub>C</sub>\*: chiral smectic C, G: glassy state, C: crystal,

S, S<sub>X</sub>, S<sub>X1</sub>, S<sub>X2</sub>: unidentified smectic phases.

温度範囲は  $50^{\circ}$  を越えた。

モノマーとポリマーの光学模様を Fig. 2.3.2.30～Fig. 2.3.2.33 に示す。

Fig. 2.3.2.31 (upper) に示すように **M9** は N\*相のオイリストリークテキスチャを示し、棒状模様のらせんピッチの半分にと相当する筋がはっきり見える。Fig. 2.3.2.31 (Lower) は **M9** の  $S_C^*$ 相である。非常に珍しい線状光学模様である。らせんピッチに相当するきれいに配向した直線の間模様である。

**M9** の液晶性同定は温度可変付きの XRD 測定に基づいて行った。XRD のパターンを Fig. 2.3.2.25 に示す。小角側のピーク位置は液晶の層間距離に相当し、広角側のそれは液晶分子間の距離である。160  $^{\circ}$ Cでの層間距離は 38.3 Å であり、これは N\*相の計算値 (Table 2.3.2.4, 41.8 Å) と一致した。この温度範囲で偏光顕微鏡で観察した光学模様 (Fig. 2.3.2.31 (upper)) から N\*相が支持された。さらに温度を下げた 130  $^{\circ}$ Cでの層間距離は 35.3 Å となり、液晶分子が傾くことで層間距離は短くなった。最後に、90  $^{\circ}$ Cでの層間距離は 38.3 Å となり、結晶に近く高次スメクティック相を示唆した。

Fig. 2.3.2.33 (upper) に示すように **P9** は N\*相の典型的な指紋状光学模様を示している。この光学模様から N\*相と判断することができる。一方、**P9** の液晶性の同定も温度可変付きの XRD の測定を行った。XRD のパターンを Fig. 2.3.2.27 に示す。N\*相に相当する温度範囲での XRD パターンを Fig.2.3.2.27 (190  $^{\circ}$ C) に示す。これは通常の  $S_A$  相と良く似ている。すなわち、一次反射は強く、層構造が存在することが示唆される。XRD の測定及び MM 計算 (Table 2.3.2.4) の結果から、この温度範囲での液晶相は  $S_A$  相と判断される。

実際に 190  $^{\circ}$ Cで (177～213 $^{\circ}$ C) 見られた液晶相はどのような相であろうか。次の二つの仮説が考えられる。

1. N\*相と判断する。その理由として

- a) 典型的な指紋状 N\*相の光学模様を示している。
- b) XRD 測定により  $S_A$  相のような層構造が存在する理由は次のように考えられる：

本研究のポリマーは後述のように、液晶置換基は主鎖に対して片方に位置している (Fig.2.3.2.1 および Fig.2.3.2.3 に参照)。重合度は約 19 である。すなわち、液晶分子の一端が主鎖とつながっているので、19 本の液晶置換基が同じ層に並んでいる (Fig. 2.3.2.1)。通常の N 相のように、XRD の小角側に反射のピークがあるが (例えば、**M9** の N\*相のパターン Fig. 2.3.2.23 (160  $^{\circ}$ C))、一本のポリマー分子内に 19 本の液晶置換

基がきれいに並んでいるので、小角側の反射は通常の N 相より強くなる。

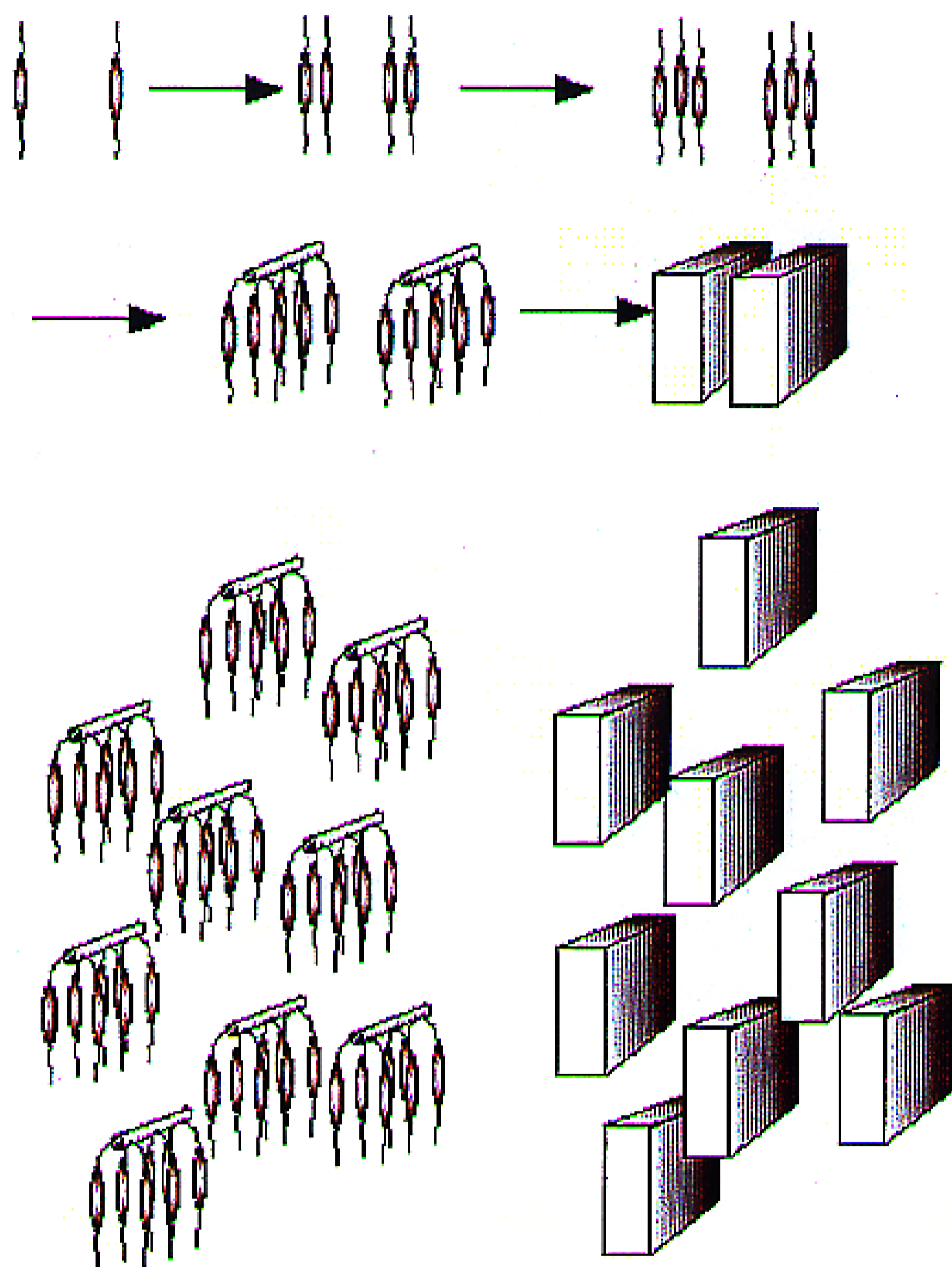


Fig. 2.3.2.1 Structure of nematic phase for P8 and P9

以上の考察によると、本研究のポリマーの N\*相は  $S_A$  相のような XRD パターンを示すことが可能と考えられる。

## 2. $TGB_A$ \*相とする。

$TGB_A$ \*相の構造を Fig.2.3.2.2 に示す。すなわち、 $TGB_A$ \*相は N\*相のようならせん構造をとっていて、各層内に  $S_A$  相の構造を持っている。言い換えると、 $TGB_A$ \*相は N\*相と  $S_A$  相の両方の性質を持っている。 $TGB_A$ \*相の XRD パターンは通常の  $S_A$  相のパターンと同じはずである。また、 $TGB_A$ \*相は N\*相のような構造も持っているので、N\*相の

ような光学模様を示すことが可能と考えられる。

以上の考察によると、本研究のポリマーは  $N^*$ 相と  $S_A$ 相の両方の性質を示している  
ので、 $TGB_A$ 相であることが可能と考えられる。

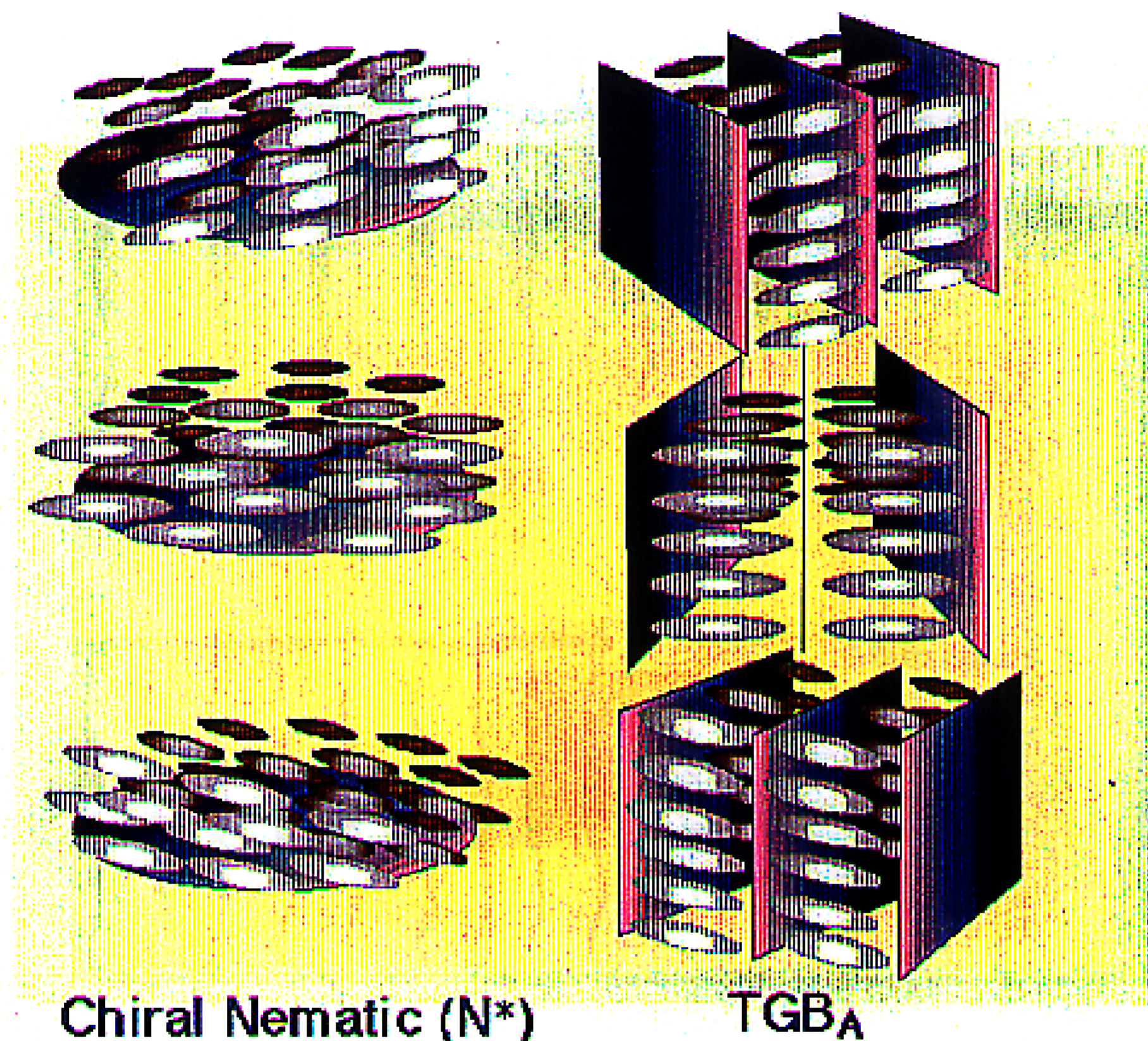


Fig. 2.3.2.2 Structures of chiral nematic and twist grain bairday A phase

Fig. 2.3.2.33 (lower) は P9 のパラボリック状の  $S_c$ 相である。これも強誘電性液晶相に特有な光学模様である。 $S_c$ 相のらせんピッチがはっきり見える。この温度範囲での XRD パターンを Fig.2.3.2.27 に示す。結果を Table 2.3.2.4 に示す。160 °Cでの層間距離は 33.0 Å と 190 °Cでの 38.3 Å より短くなり、液晶分子が傾いていることが分かる。また、広角側にブロードのピークがみられる、これは典型的なスメクティック相の XRD パターンであることから、この液晶相は  $S_c$ 相であることが推測される。さらに、120 °Cでの層間距離は 33.0 Å から 35.3 Å となり、広角側のピーク強度は少し強くなった。この液晶相も液晶基が傾いていることが推測できるが、詳しい相の同定がまだできていない。この液晶相の構造はガラス状態になってもそのまま保持されることが確かめられた。

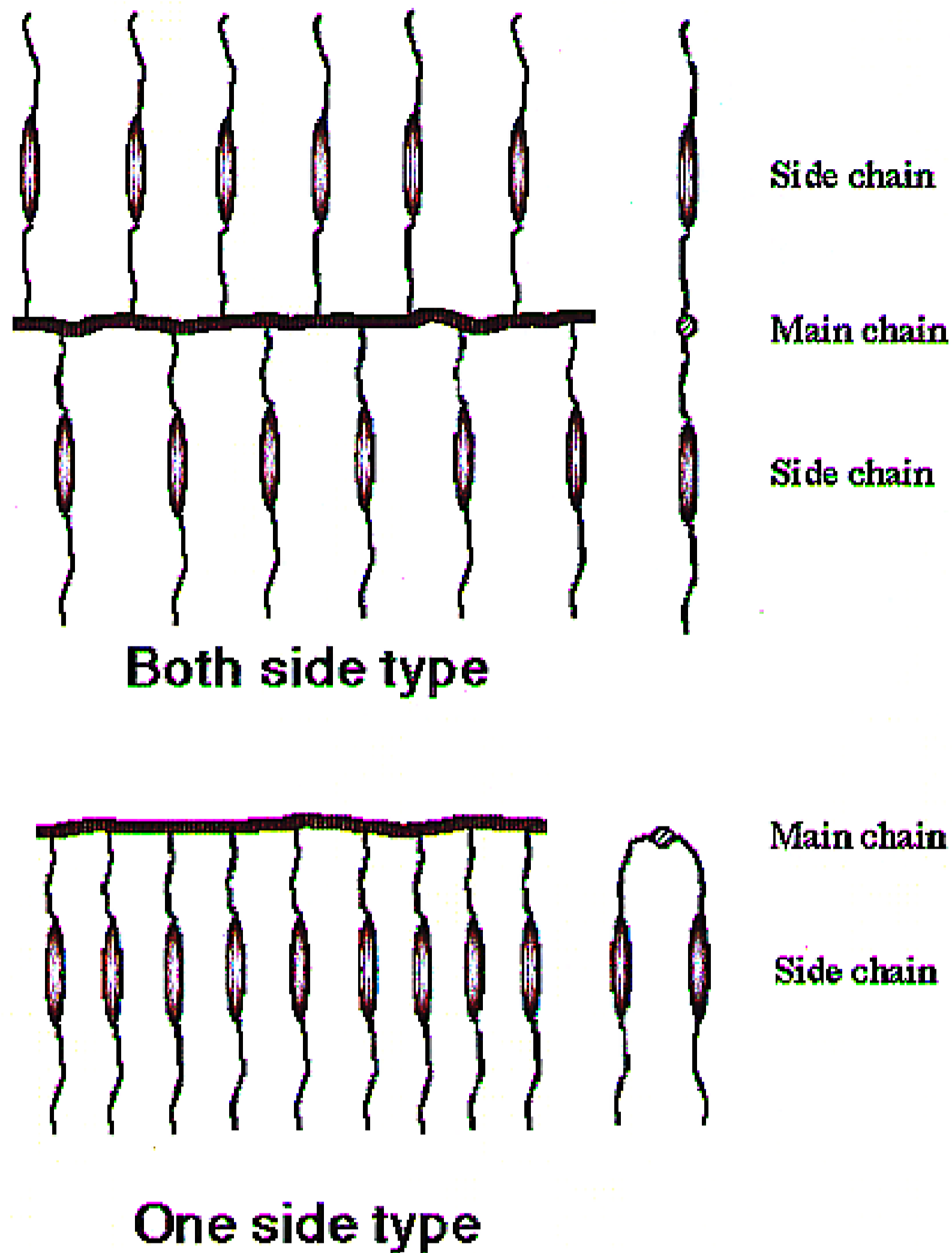


Fig.2.3.2.3 Two possible structures for the LC-substituted polyacetylene derivatives

● 構造の解析

今回合成したアセチレンモノマーとポリマーについてそれぞれX線回折測定とMM計算を行い、構造の解析を行った。Fig. 2.3.2.3 に示すように液晶置換基は主鎖に対して、両方に位置する (both-side) 場合と片方にのみ位置する (one-side) 場合の二種類がある。

X線回折測定とMM計算の結果を Table 2.3.2.4 に示す。計算値は液晶分子の長さであり、 $S_A$  相の層間距離に相当する。測定値と計算値の比を  $S$  とする。

$$\frac{\text{測定値}}{\text{計算値}} = S$$

**P6** と **P7** の分子構造を両サイドに位置 (both-side) とすると、**P6** と **P7** の  $S$  はそれぞれ 0.82 と 0.77 となった。また、 $S_A$  相の  $S$  は 0.8 前後であることが報告されている[10]。この考察により **P6** と **P7** の測定結果は両サイドに置換したタイプに近い、これより液晶置換基は両サイドに位置していることが示唆された。また、**P7** の  $S$  は **P6** のそれより小さい。これは光学活性部位にフッ素を導入することにより置換基が傾いているためであると考えられる。

**P8** と **P9** の計算値をワンサイドに位置 (one-side) とすると、 $S$  はそれぞれ 0.96 と 0.94 であった。この結果より **P8** と **P9** の液晶置換基はワンサイドに位置していると判断した。

さらに、MM 計算の結果より (Table 2.3.2.4)、液晶基側鎖は両サイドより、ワンサイドに位置した構造のほうが安定であることが分かった。

X線回折測定値と計算値の結果をまとめると、**P6** と **P7** の液晶置換基は両サイドに位置し、**P8** と **P9** ではワンサイドに位置している。

MM 計算の結果より、**P9** は Fig. 2.3.3.6 に示すような構造をとると考えられる。

### ● 電気伝導度の測定

液晶置換基の大きさから考えると、**P6** と **P7** の置換基は **P8** と **P9** のそれより小さく、立体障害も小さいため、電気伝導度は **P6** と **P7** のほうが高くなるはずである。しかし、実際の測定結果は逆になっている。**P6**~**P9** の電気伝導度を Table 2.3.2.1~Table 2.3.2.2 に示す。強誘電性液晶相を示す **P8** と **P9** の電気伝導度は  $10^{-4}$  S/cm に達し、**P6** と **P7** より約 100 倍以上高い値を示した。その理由は次のように考えられる：

**P8** と **P9** の液晶側鎖置換基はワンサイドに位置していることが判明した。この構造から観察すると、Fig.2.3.2.4~Fig.2.3.2.5 に示すように、ワンサイドに位置する方が一本のポリマー分子自身の配向性があるため、主鎖の共役長が長くなる。また、液晶置換基はワンサイドに位置すると、主鎖と主鎖の間でホッピングを介する電気伝導が生じやすくなる。

一方、液晶置換基が両サイドに位置すると、隣接する主鎖間の距離が遠くなり、主鎖間のホッピング伝導は困難となる。

以上の理由で **P8** と **P9** は通常の液晶性ポリアセチレンより高い電気伝導度を示した。

Table 2.3.2.4 Results of XRD measurements and molecular mechanics (MM) calculations of monomer and LC-substituted polyacetylene derivatives

Polymer	LC phase	Temp. (°C)	XRD			MM			Relative stability (kcal/unit)
			Interlayer distance (Å)	Inter side chain distance (Å)	One side (I) (Å)		Both side (II) (Å)		
					Interlayer	Inter side chain	Interlayer	Inter side chain	
P6	S <sub>A</sub>	--	--	--	34.7	4.6	67.5	4.4	I>II
	S <sub>X</sub>	r. t.	55.2	4.0~4.4	--	--	--	--	by 4.5
P7	S <sub>A</sub>	--	--	--	34.8	4.5	67.4	4.3	I>II
	S <sub>X</sub> *	r. t.	52.1	4.1~4.4	--	--	--	--	by 4.4
M9	N*	160	38.3	4.6	41.8	--	--	--	--
	S <sub>C</sub> *	130	33.5	4.6	--	--	--	--	--
	S <sub>X</sub>	90	38.3	3.9~4.6	--	--	--	--	--
P8	N*	180	33.5	--	35.8	--	69.8	--	--
	S <sub>C</sub> *	130	30.8	--	--	--	--	--	--
P9	N*	190	38.3	4.6	40.6	4.4	79.9	4.2	I>II
	S <sub>C</sub> *	160	33.0	4.6	--	--	--	--	by 3.3
	S <sub>X</sub>	120	35.4	4.5	--	--	--	--	--

### Interchain Hopping Conduction

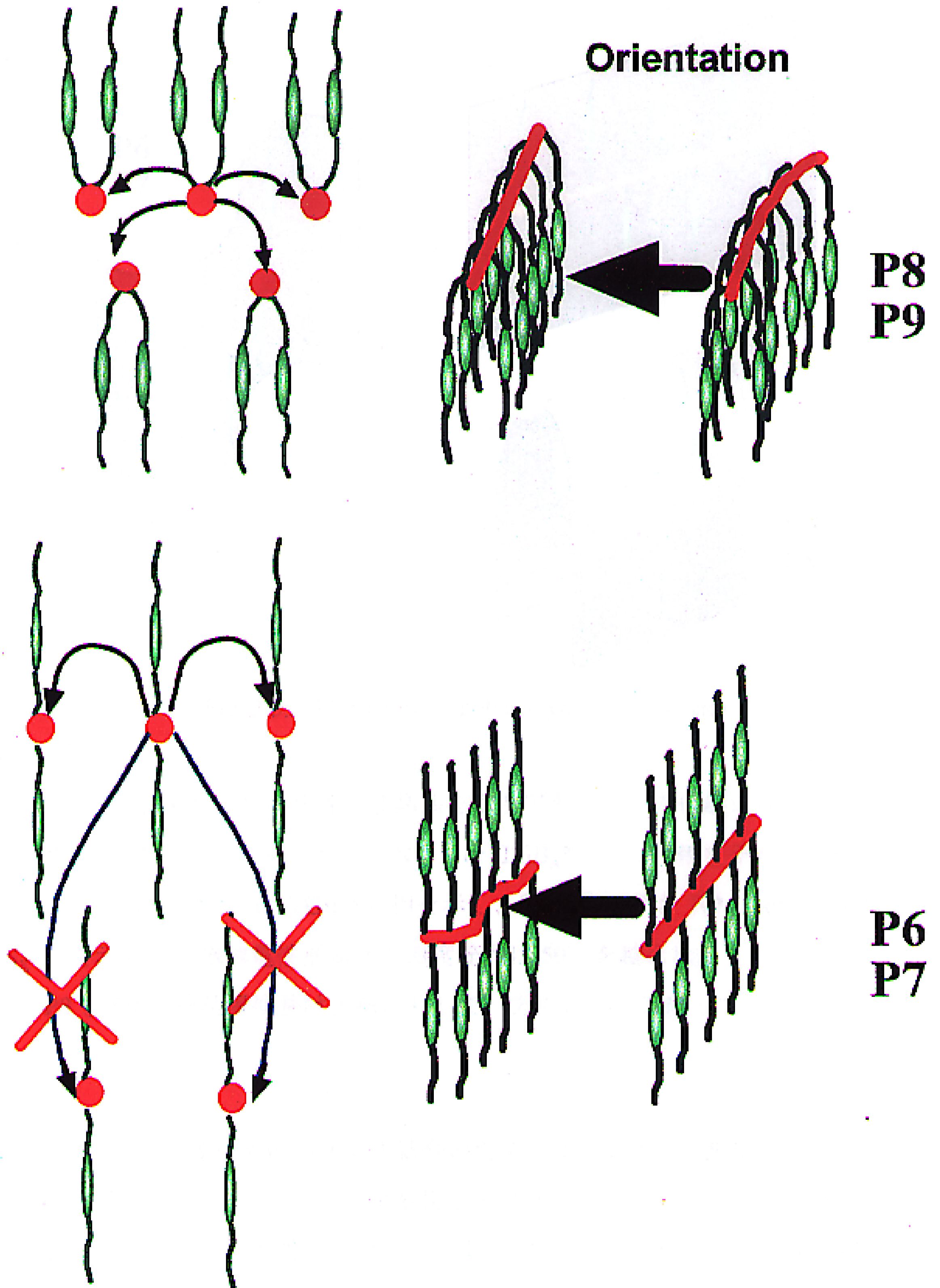


Fig. 2.3.2.4 Interchain hopping of charged carriers in both-side and one-side type of LC polyacetylene derivatives



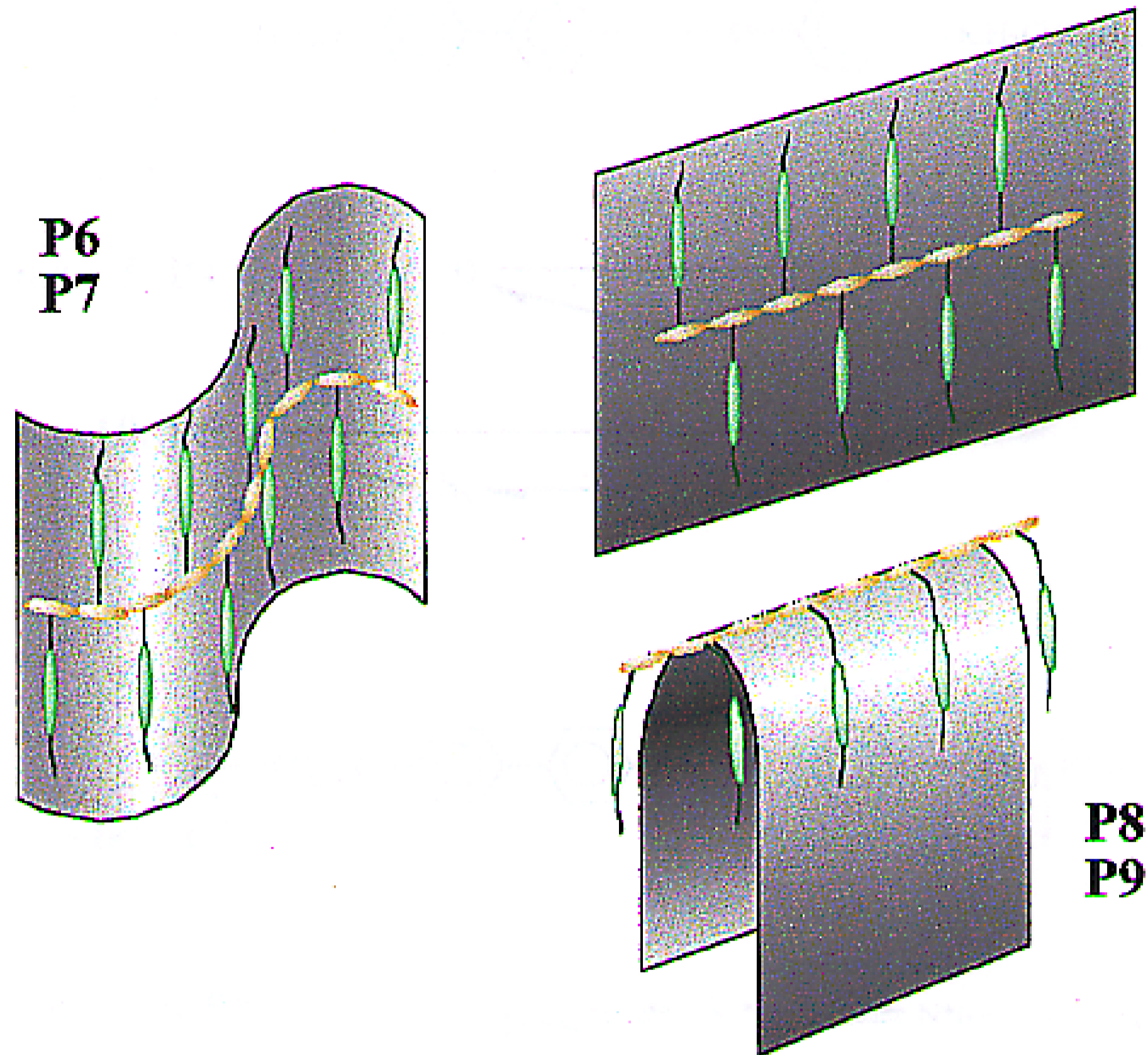


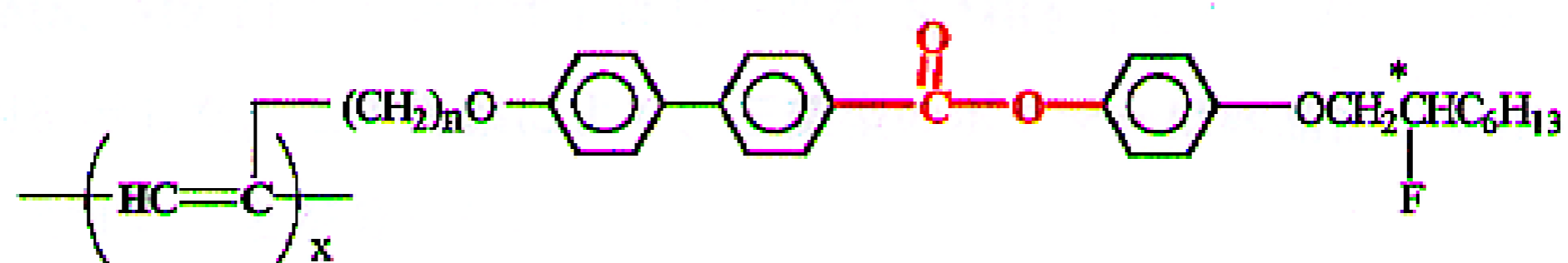
Fig. 2.3.3.5 Structure of polyacetylene derivatives

#### 2.3.2.4 まとめ

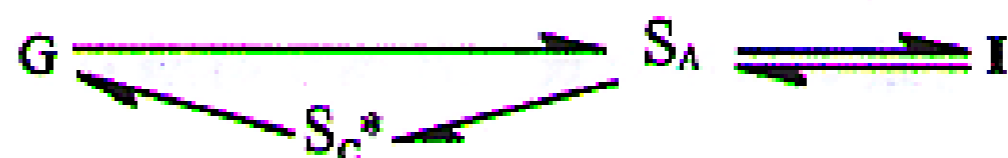
- 1 フッ素原子をもつ光学活性な液晶基をポリアセチレンの側鎖に導入した。
- 2 **P8** はエナンチオトロピックな  $N^*$  (or  $TGB_A^*$ ) と  $S_C^*$ 相を示した。**P9** では昇温過程において  $S_C^*$ と  $N^*$  (or  $TGB_A^*$ ) 相を示し、降温過程では  $N^*$  (or  $TGB_A^*$ )、 $S_C^*$  及び  $S_x$  相を示した。強誘電性液晶相の温度範囲は  $50^\circ$  を越えた。
- 3 **P8** と **P9** の液晶置換基は主鎖に対して一方向のみに位置していることが示唆された。

#### 2.3.3 メソゲンコア及びそのエステル結合の向きによる液晶性の影響

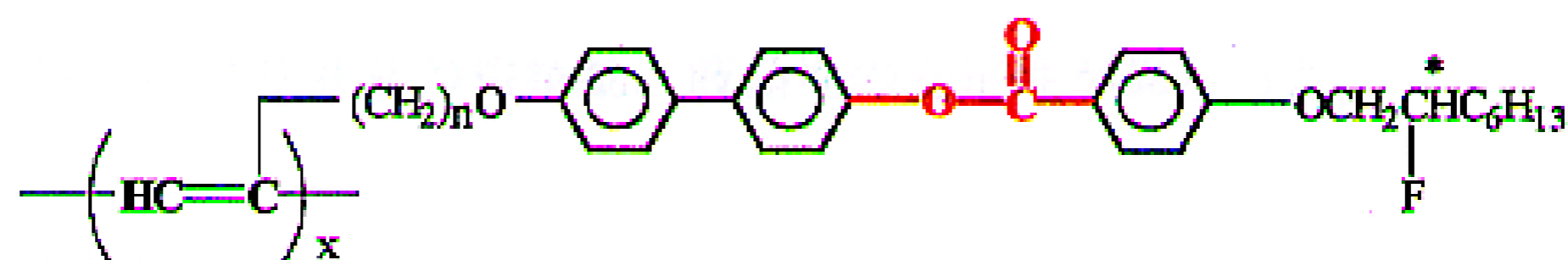
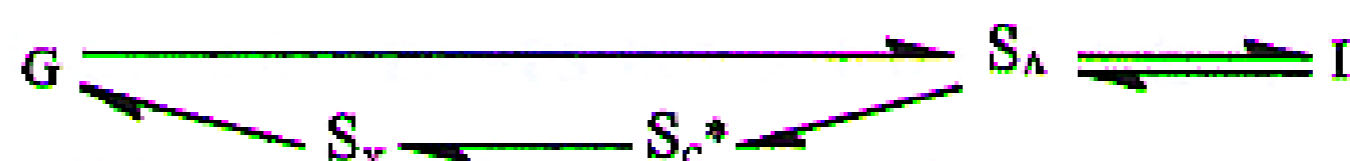
前述のように、メソゲンコアの種類及びメソゲンコアとメソゲンコアとの結合様式は液晶相の形成に大きな影響を与える。一般的に、等方性液体または  $N^*$ 相から  $S_C^*$ 相への相転移は不連続転移である一次転移であり、 $S_A$ 相から  $S_C^*$ 相への相転移は二次転移であることが知られている[11]。一次転移が起こる強誘電性液晶は大きいチルト角を持ち、それに伴って、液晶分子の回転自由度が低くなり、比較的大きな自発分極を示す[12]。



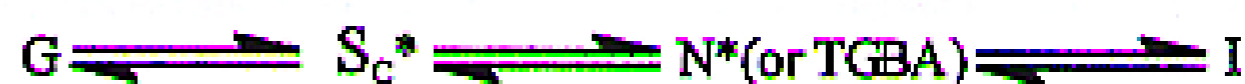
$n = 3, P4$



$n = 10, P5$



$n = 6, P8$



$n = 10, P9$



Scheme 2.3.2.4

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ベンゼン環の数により、二環の **P1**~**P3**、**P6**、**P7** 及び三環 **P4**、**P5**、**P8**、**P9** と分られる。また、エステル結合の向きにより、**P3**~**P5** と **P8**、**P9** との二種類に大別できる (Scheme 2.3.2.4)。

すべての二環型モノマーは液晶性を示さなかった。ポリマーになるとビフェニルカルボキシレートをもソゲンコアとする **P3** だけ  $S_C^*$  相を示した。これはビフェニルカルボキシレートのカルボニル基及びフッ素原子の相互作用により、短軸方向に双極モーメントが大きくなったと考えられる。それ以外の二環型ポリマーは  $S_C^*$  相を示さなかった。また、ビフェニルをもソゲンコアとする **P6** と **P7** は  $S_C^*$  相を示さなかった。これは Percec らの報告[2-9] (非共役系ポリマー) と一致する。

すべての三環型モノマーは液晶性を示した。カルボニル基とフェニル基とが結合

している **M8**、**M9** はエナンチオトロピークな  $S_C^*$ 相を示した。すべての三環型ポリマーは  $S_C^*$ 相を示した。この考察により、三環型のポリマーは液晶性が安定であり、 $S_C^*$ 相も発見しやすいことが分った。

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。この相挙動は二次転移である。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  $N^*$  (or  $TGB_A^*$ ) -  $S_C^* - (S_X)$  相の相挙動を示した。この相挙動は一次転移である。また、**P3**~**P5** はモノトロピークな  $S_C^*$ 相を示した。**P8** と **P9** は昇温過程でも降温過程でも、すなわち、エナンチオトロピークな  $S_C^*$ 相を示し、**P3**~**P5** より安定な液晶性を示した (Scheme 2.3.2.4)。

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、液晶性の安定性が異なった。

### 2.3.4 本章のまとめ

- 1 メチル基やフッ素を有する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 液晶置換基のメチレンスペーサーが長いほど液晶性は発見しやすく (**P1** と **P2** との比較から)、一方で熱安定性は低くなる (**P4** と **P5** 及び **P8** と **P9** との比較から) ことが分かった。
- 3 液晶基に大きな極性を有するフッ素を導入することにより、液晶部位の短軸方向に大きな双極子モーメントが生じ、 $S_C^*$ 相は発見しやすいことが分かった (**P2** と **P3** との比べ結果)。
- 4 メソゲンコアにベンゼン環が三つある液晶基は  $S_C^*$ 相が発見しやすくなることがわかった (**P6**, **P7** と **P4**, **P5**, **P8**, **P9** との比較から)。
- 5 強誘電液晶性ポリアセチレンは安定な  $S_C^*$ 相を示し、温度範囲は  $50^\circ$  を上回った。
- 6 **P8** と **P9** の液晶基は主鎖に対して片側のみに位置している (one-side) ことが示された。

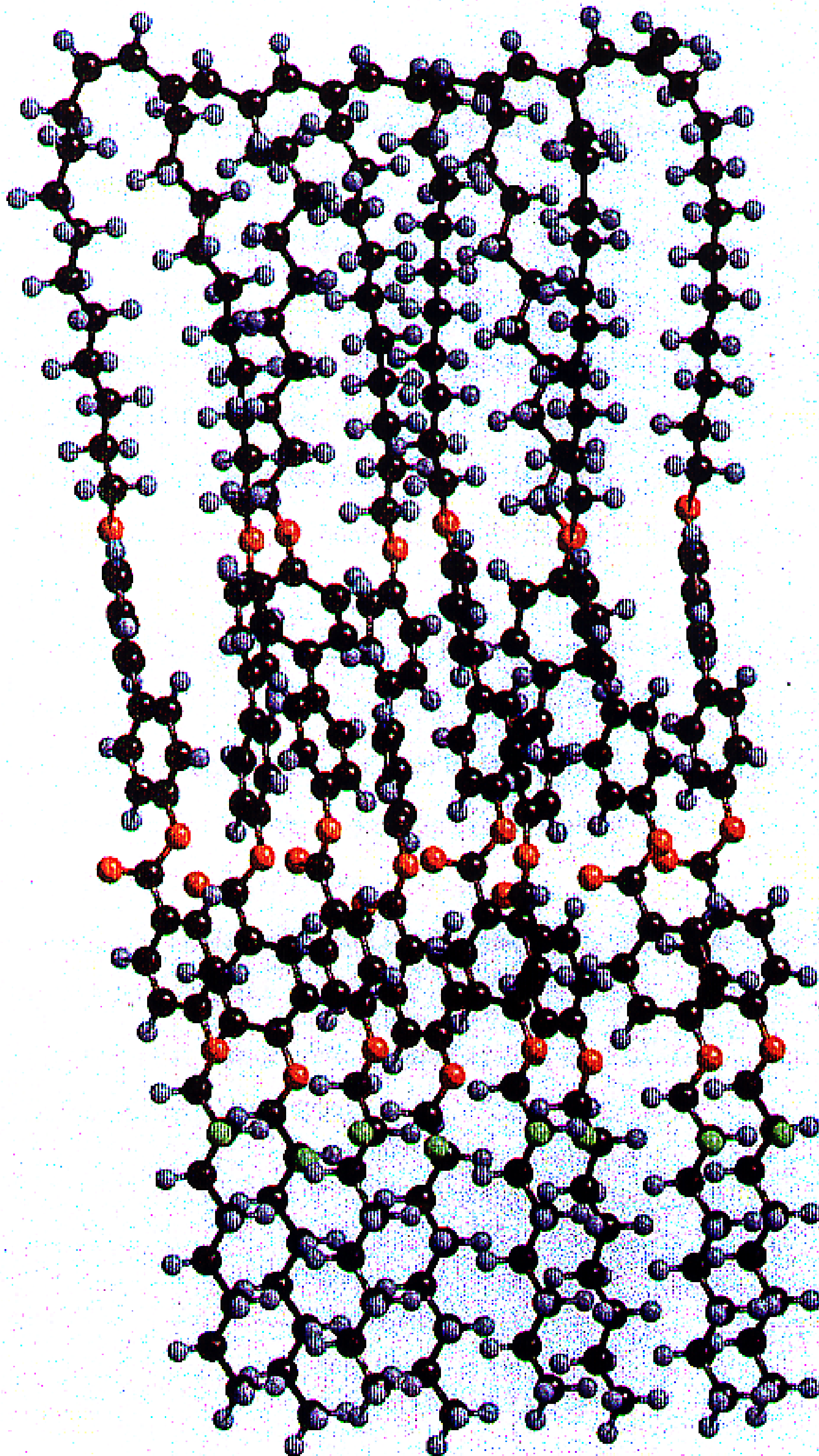


Fig. 2.3.2.6 Molecular structure of polyacetylene derivative with LC side chain (P9)

## 参考文献

- [1] J. W. Goodby, et al, *Ferroelectric Liquid Crystals*, ed. Philadelphia: Gordon and Bre Science Publishers, pp 151, (1991)
- [2] V. R. Percec, and H. Oda, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A32**, 1531 (1995)
- [3] J. W. Goodby and T. M. Leslie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 175 (1984)
- [4] C. R. Walton and J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **92**, 263 (1984)
- [5] J. W. Goodby and T. M. Leslie, in *Liquid Crystals and Ordered fluids*, Vol., 4 (1984)
- [6] A. C. Griffin and J. F. Johnson, Eds., Plenum, New York, pp 1, (1984)
- [7] M. Tabrizian, C. Bunel, J.-P. Vairon, C. Friedrich, and C. Noel, *Makromol. Chem.*, 689 (1993)
- [8] M. Tabrizian, C. Bunel, J.-P. Vairon, C. Friedrich, and C. Noel, *Makromol. Chem.*, 891 (1993)
- [9] V. Percec and H. Oda *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **33**, 2359 (1995)
- [10] G.W. Gray and J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures*, Glasgow: Leonard-Hill, pp 2, 1984
- [11] J. W. Goodby, et al, *Ferroelectric Liquid Crystals*, ed. Philadelphia: Gordon and Bre Science Publishers, pp 169, (1991)
- [12] J. W. Goodby, et al, *Ferroelectric Liquid Crystals*, ed. Philadelphia: Gordon and Bre Science Publishers, pp 207, (1991)

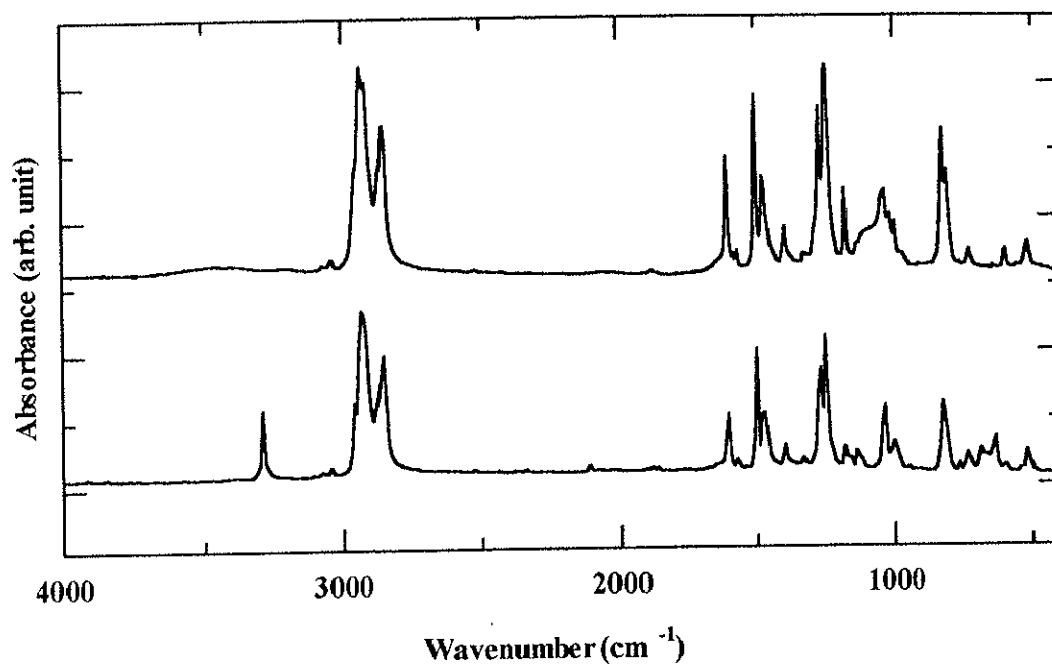


Fig. 2.3.2.7 IR spectra of M6 (lower) and P6 (upper)

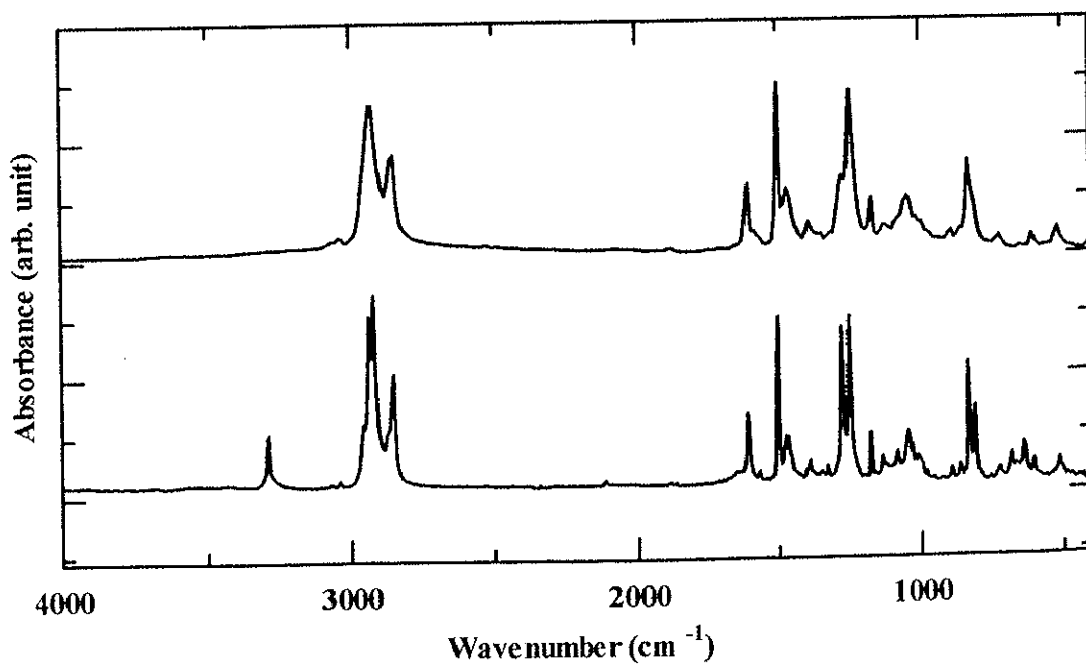


Fig. 2.3.2.8 IR spectra of M7 (lower) and P7 (upper)

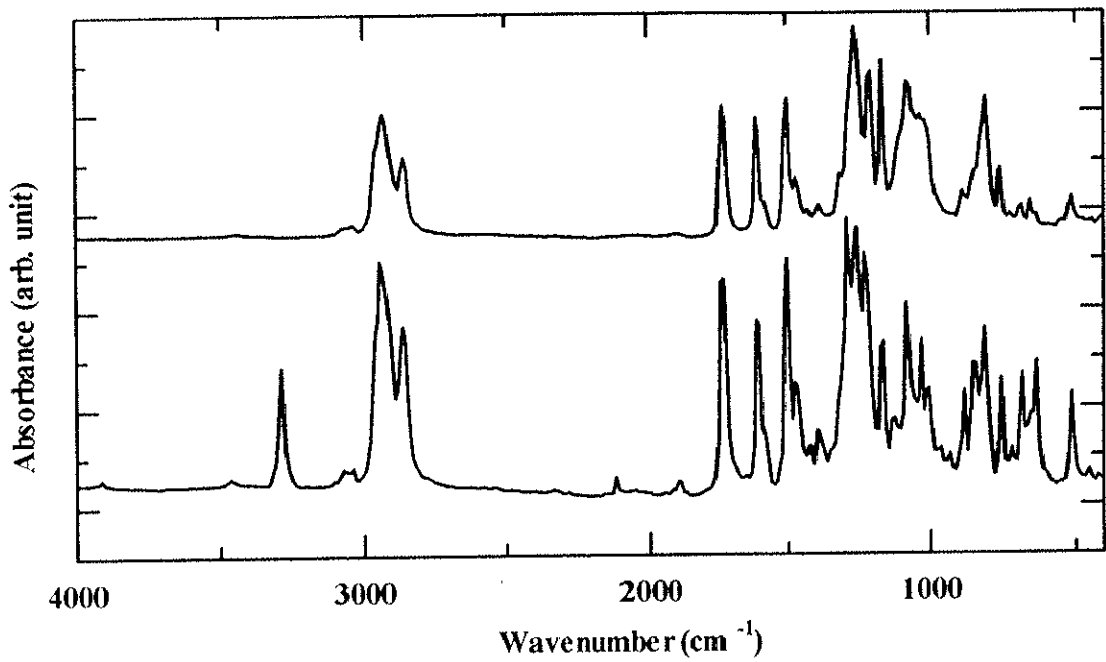


Fig. 2.3.2.9 IR spectra of M8 (lower) and P8 (upper)

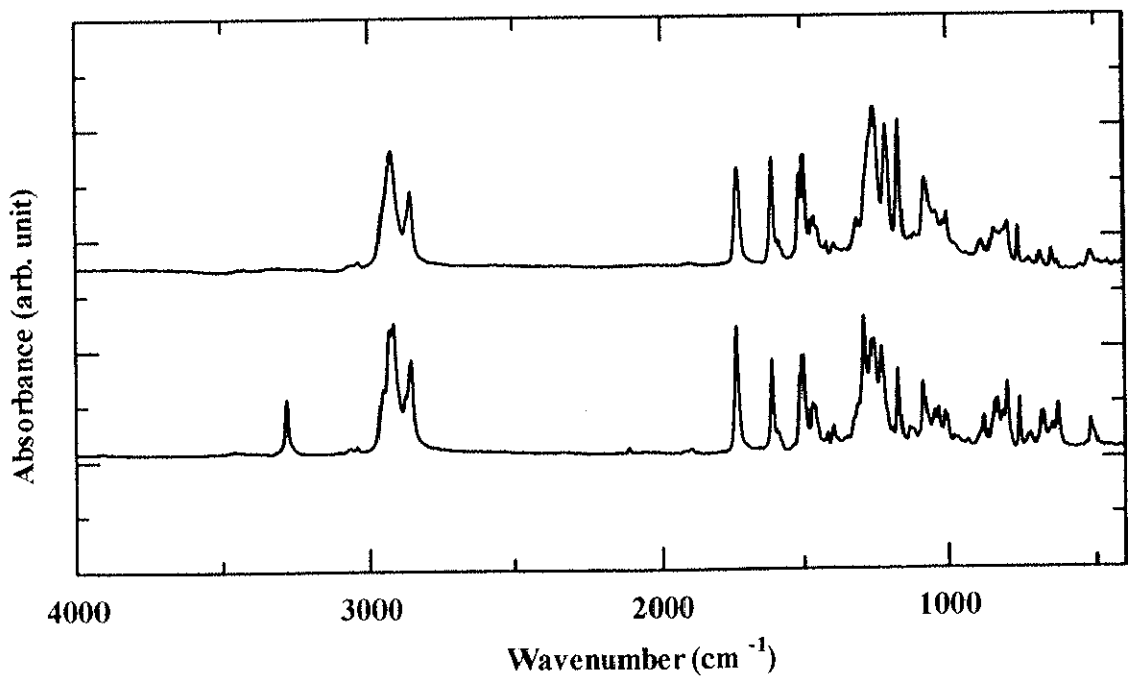


Fig. 2.3.2.10 IR spectra of M9 (lower) and P9 (upper)

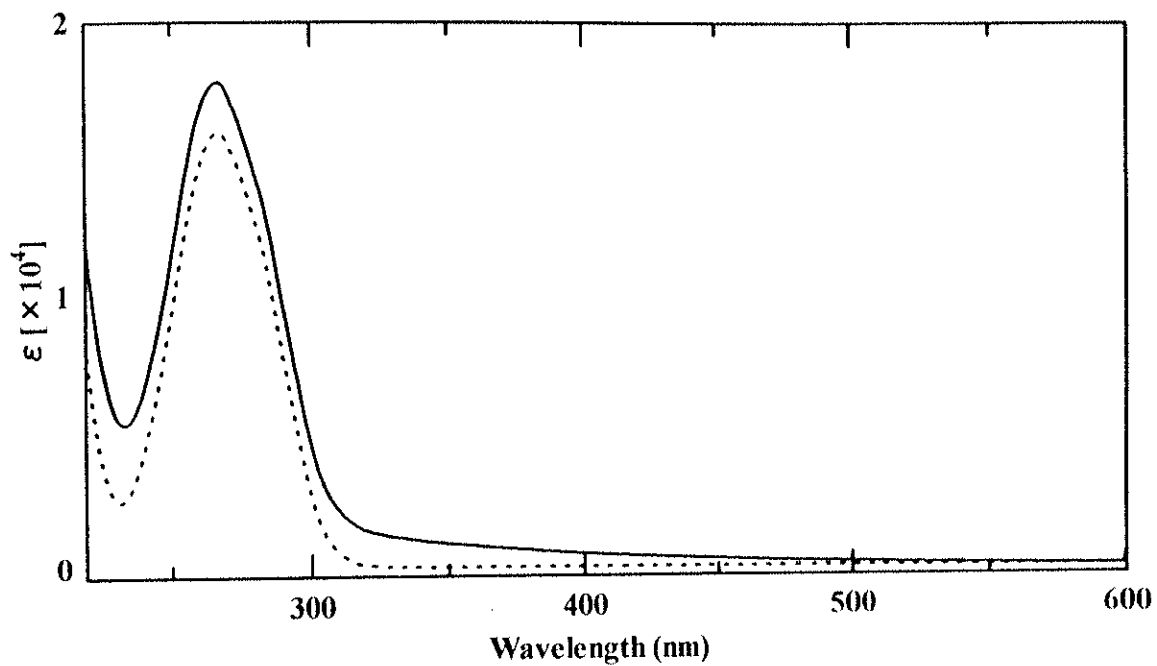


Fig.2.3.2.11 UV-Vis spectra of M6 (dotted line) and P6 (solid line) in THF

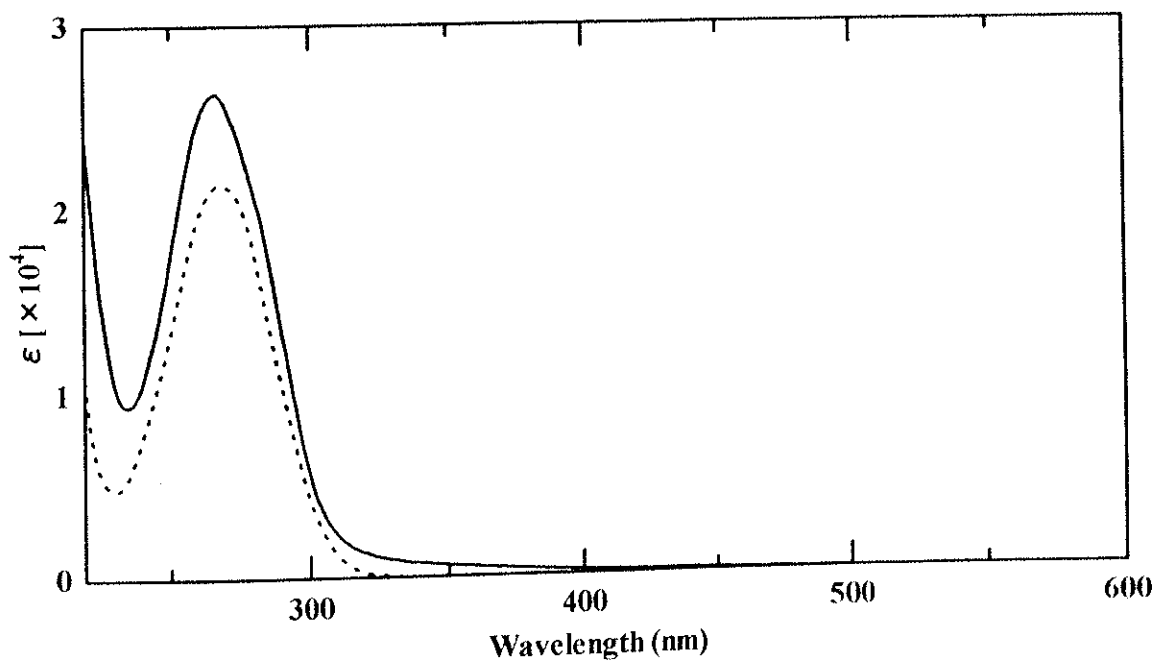


Fig.2.3.2.12 UV-Vis spectra of P8 (solid line) and M8 (dotted line) in THF



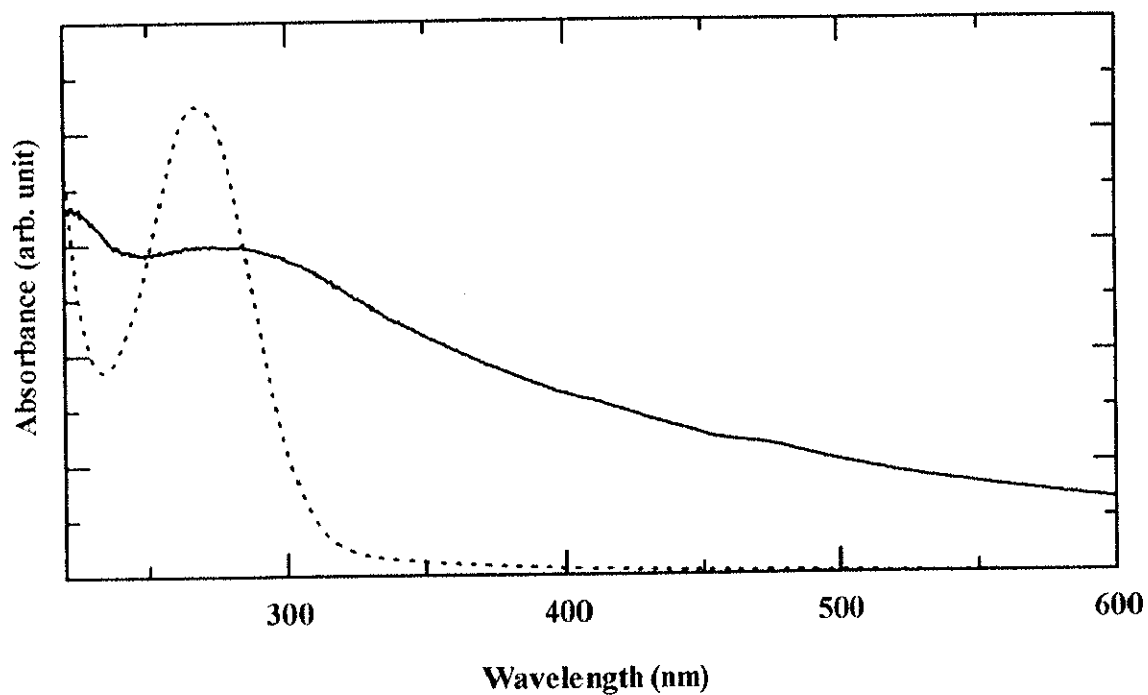


Fig.2.3.2.13 UV-Vis spectra of P9  
cast film (solid line) and in THF (dotted line)

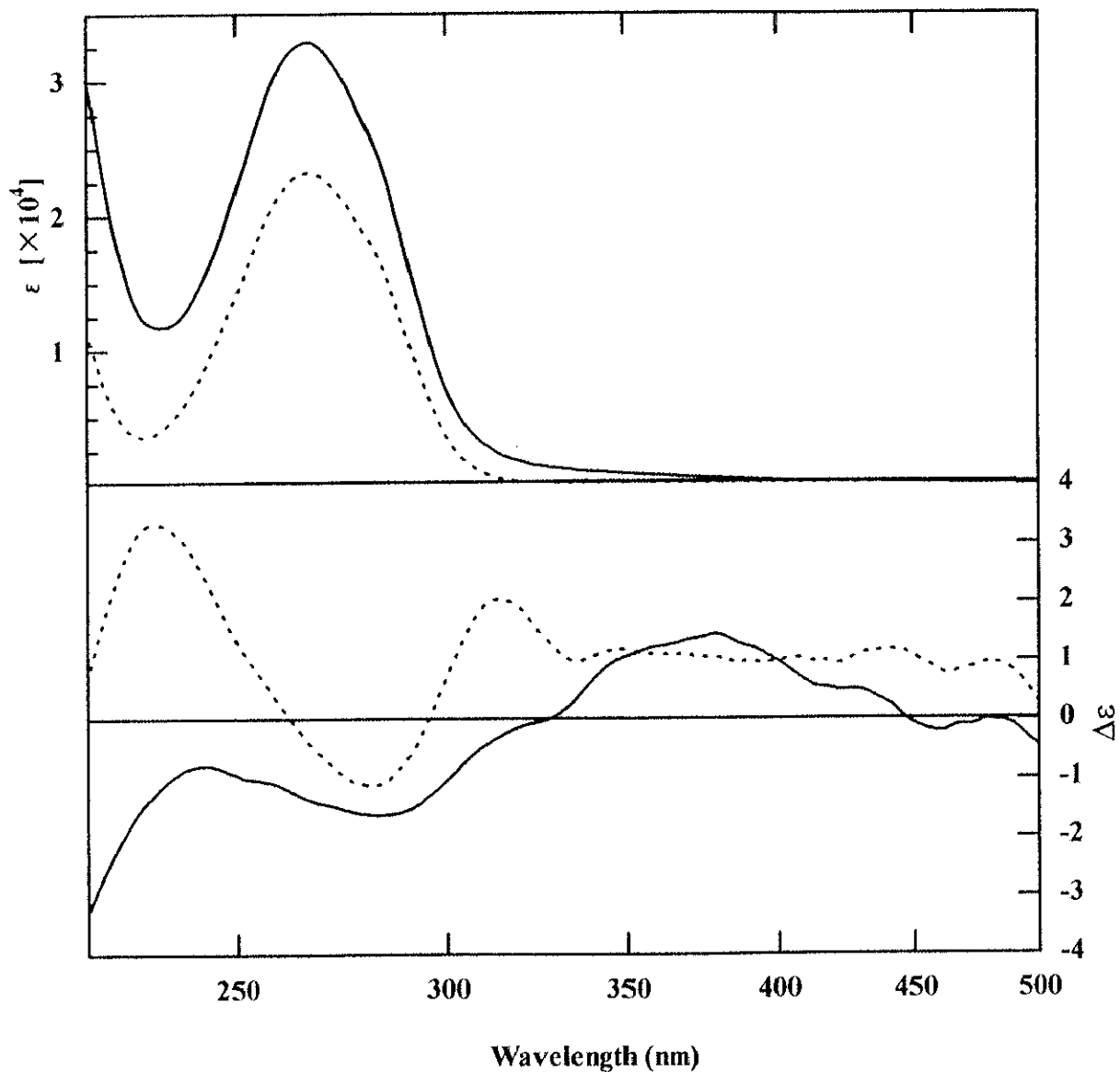


Fig. 2.3.2.14 UV-Vis (upper) and CD (lower) spectra of M7 (dotted line) and P7 (solid line)

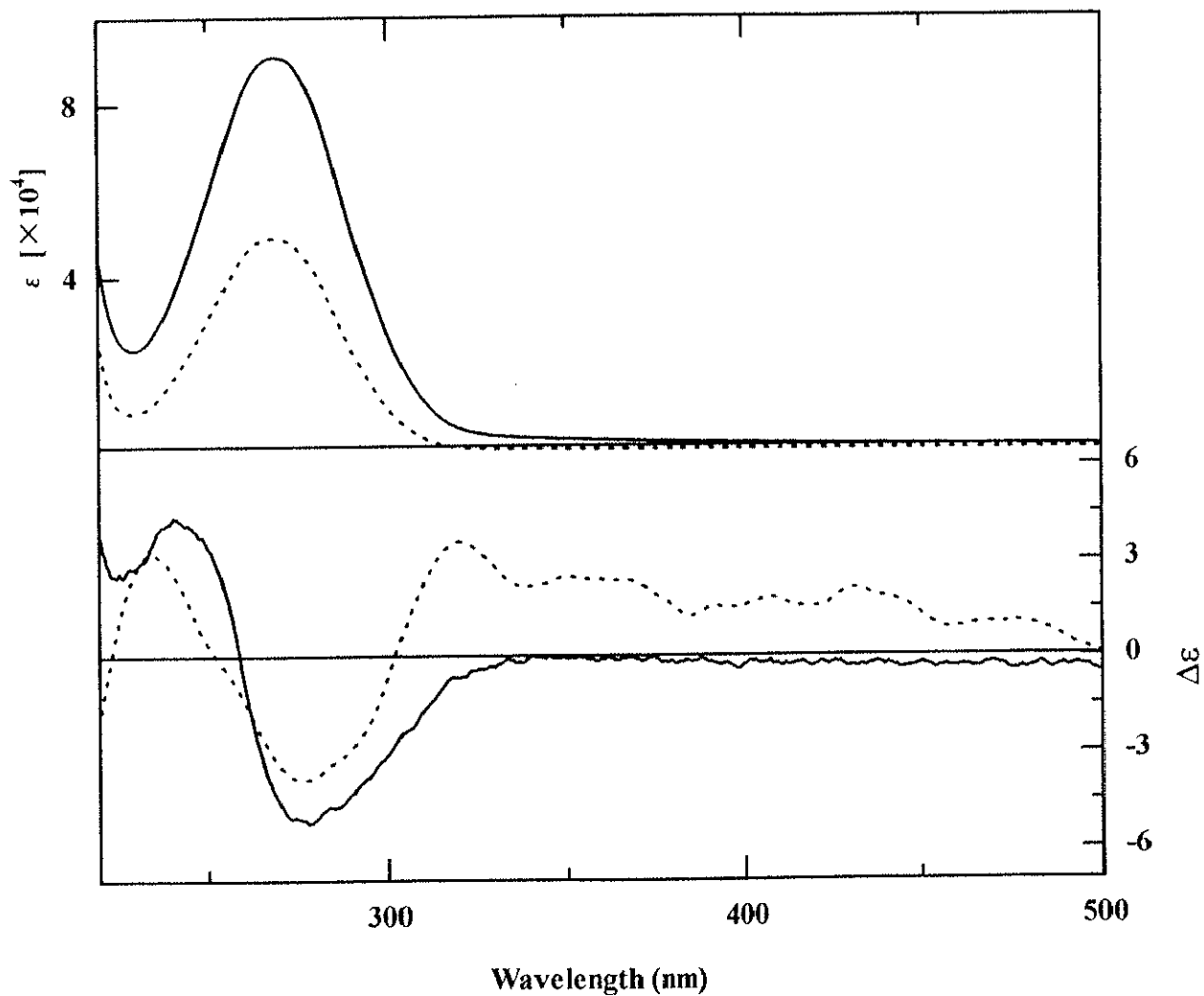


Fig. 2.3.2.15 UV-Vis (upper) and CD (lower) spectra of M9 (dotted line) and P9 (solid line)

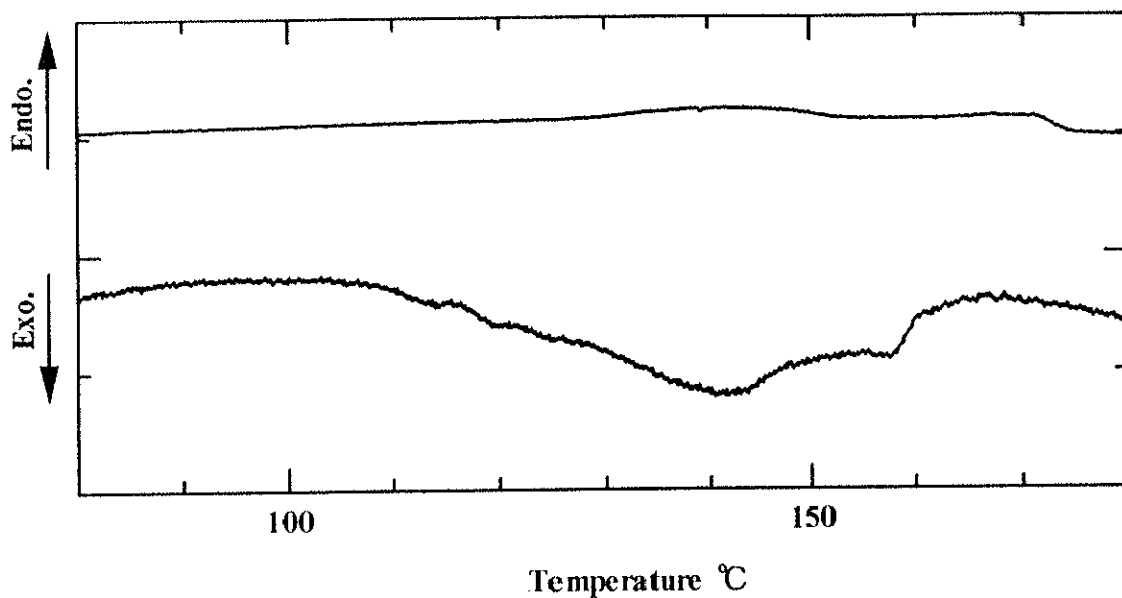


Fig. 2.3.2.16 DSC curves of P6

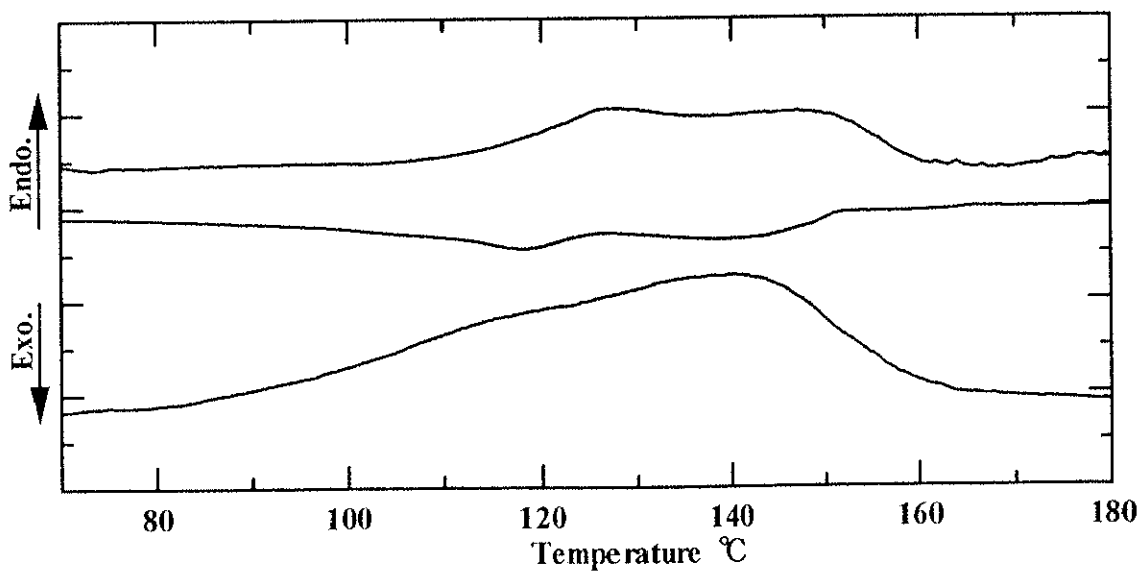


Fig. 2.3.2.17 DSC curves of P7

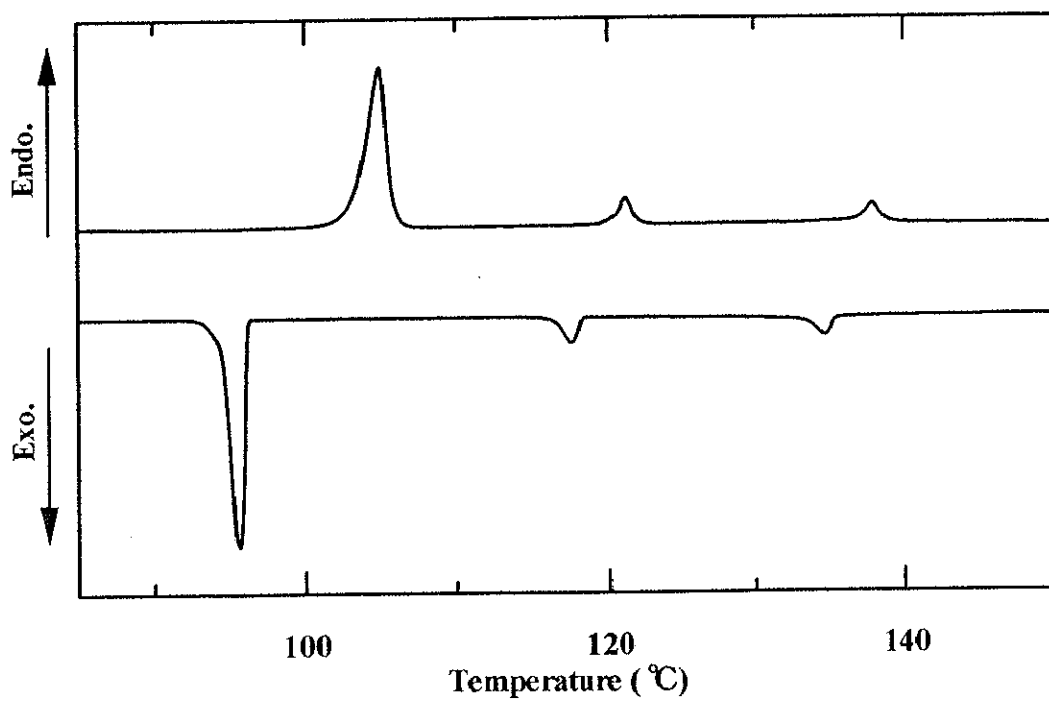


Fig. 2.3.2.18 DSC curves of compound 8

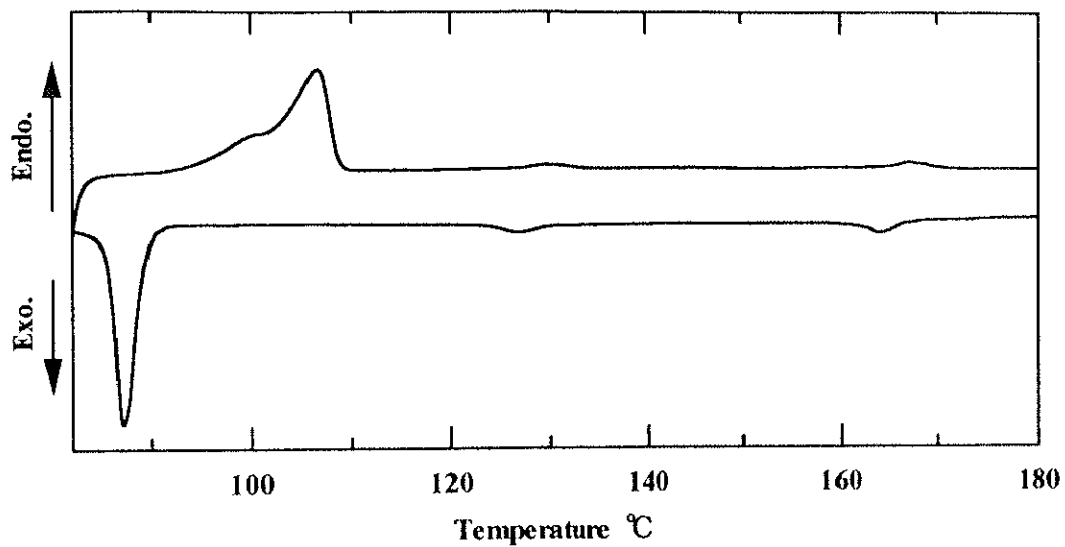


Fig. 2.3.2.19 DSC curves of M8

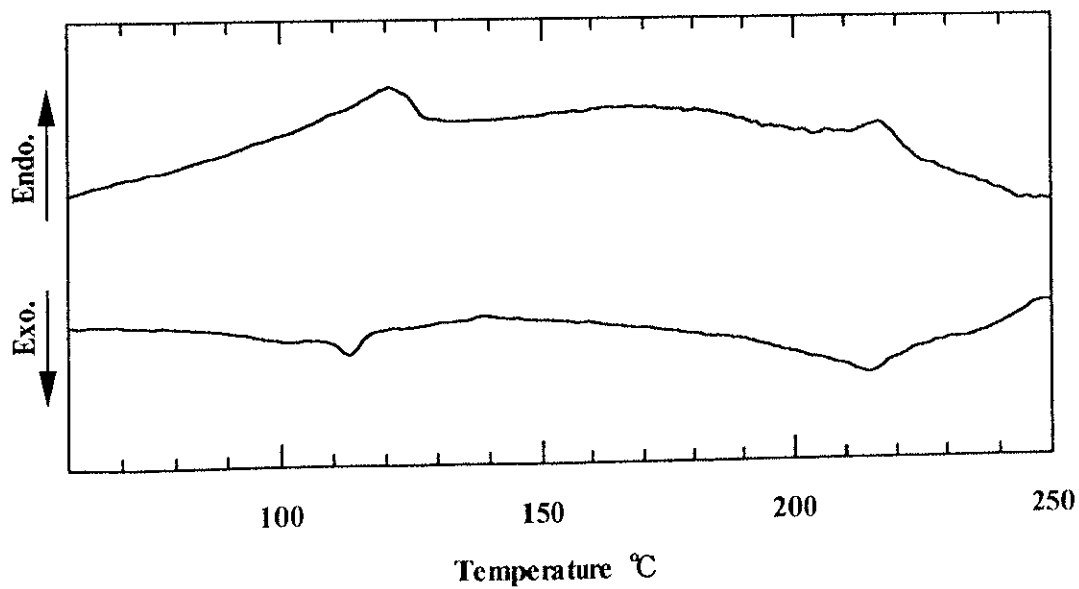


Fig. 2.3.2.20 DSC curves of P8

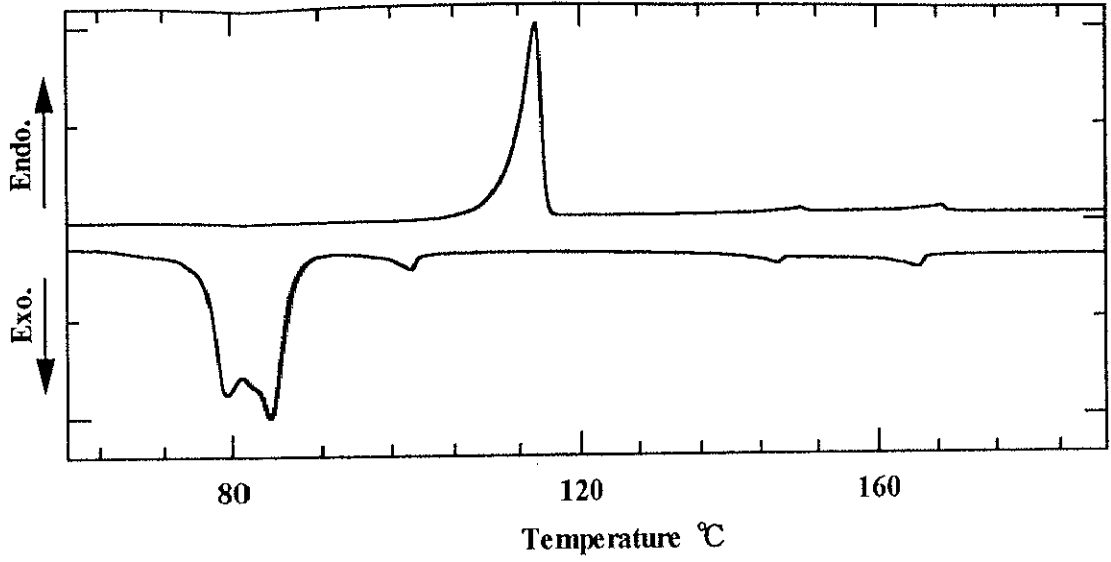


Fig. 2.3.2.21 DSC curves of M9

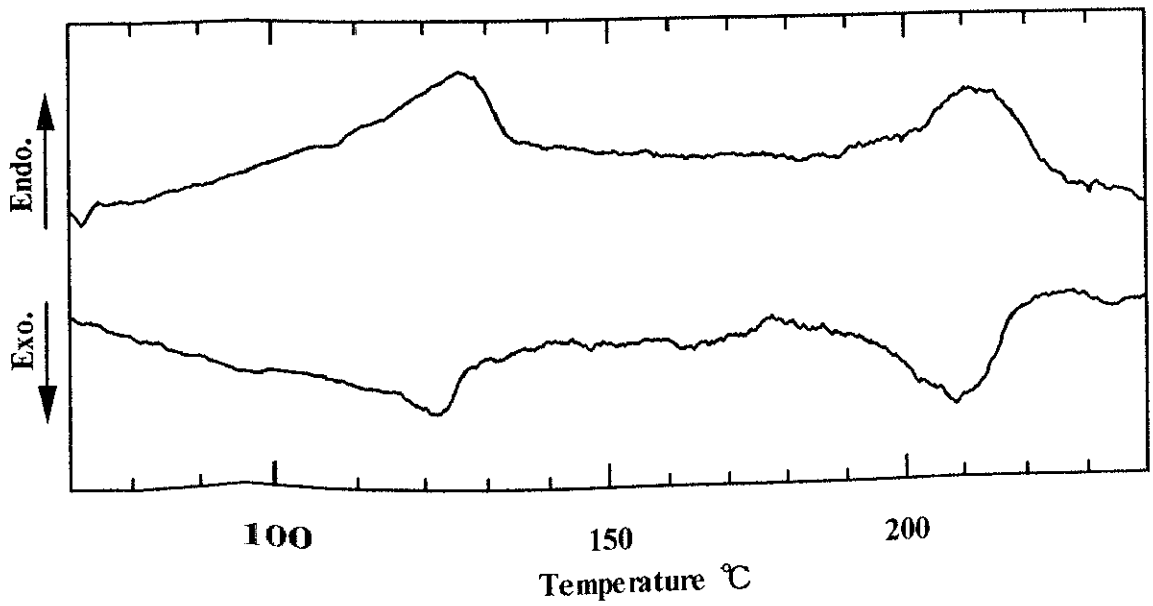


Fig. 2.3.2.22 DSC curves of P9

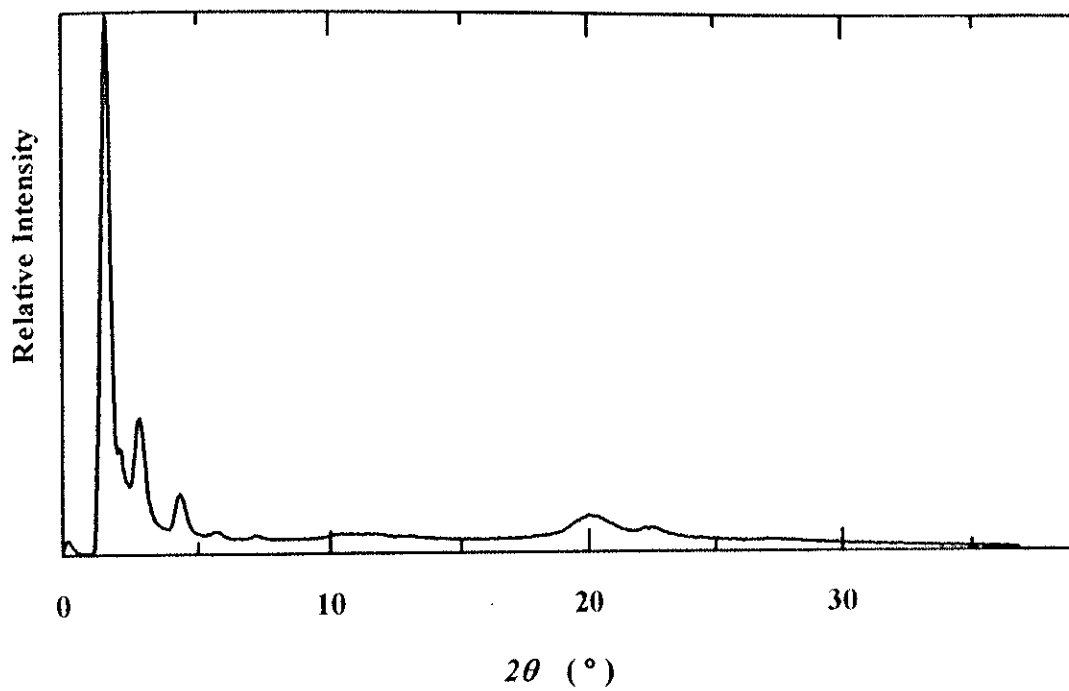


Fig. 2.3.2.23 X-ray diffraction pattern of P6 at r.t.

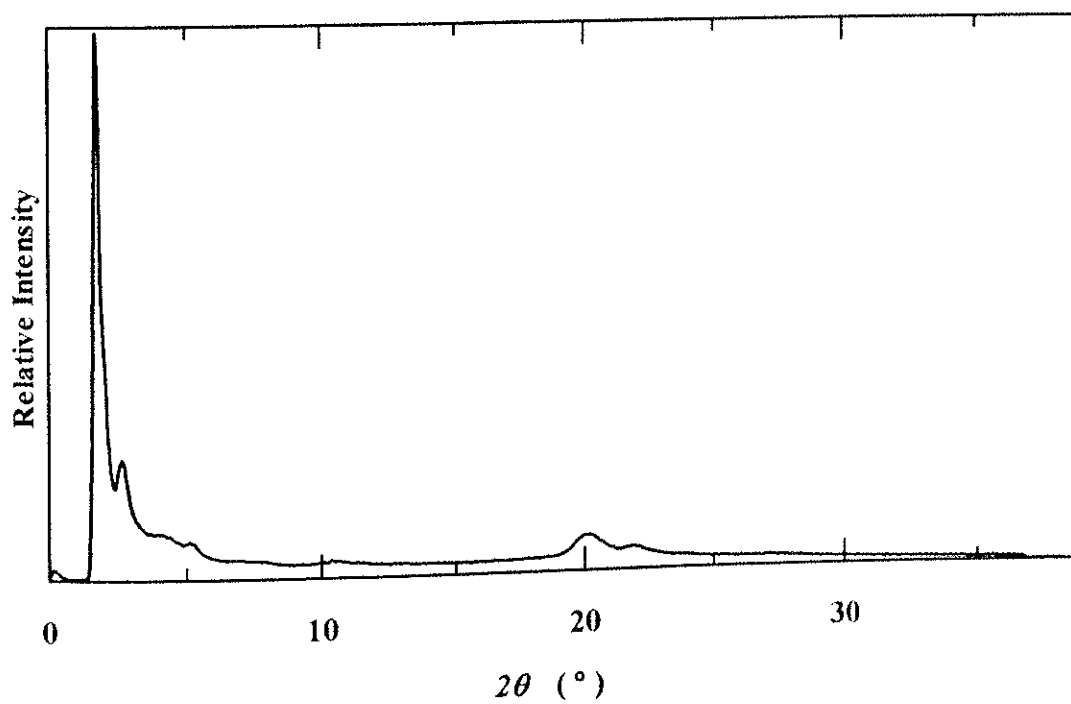


Fig. 2.3.2.24 X-ray diffraction pattern of P7 at r.t.



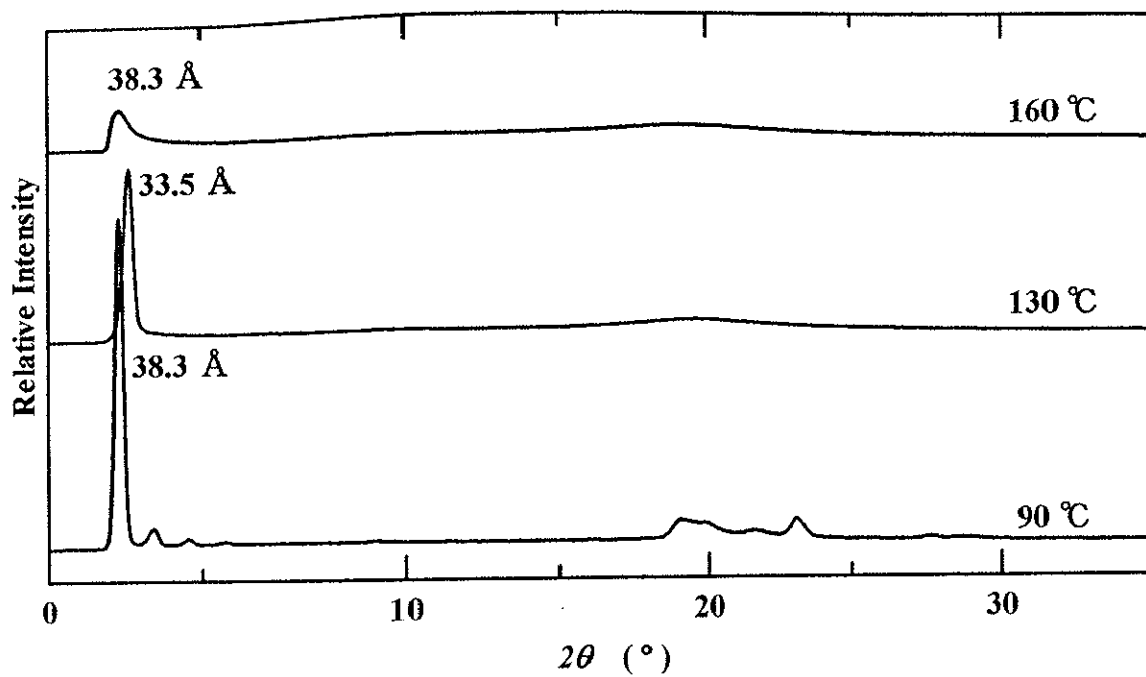


Fig. 2.3.2.25 X-ray diffraction patterns of M9

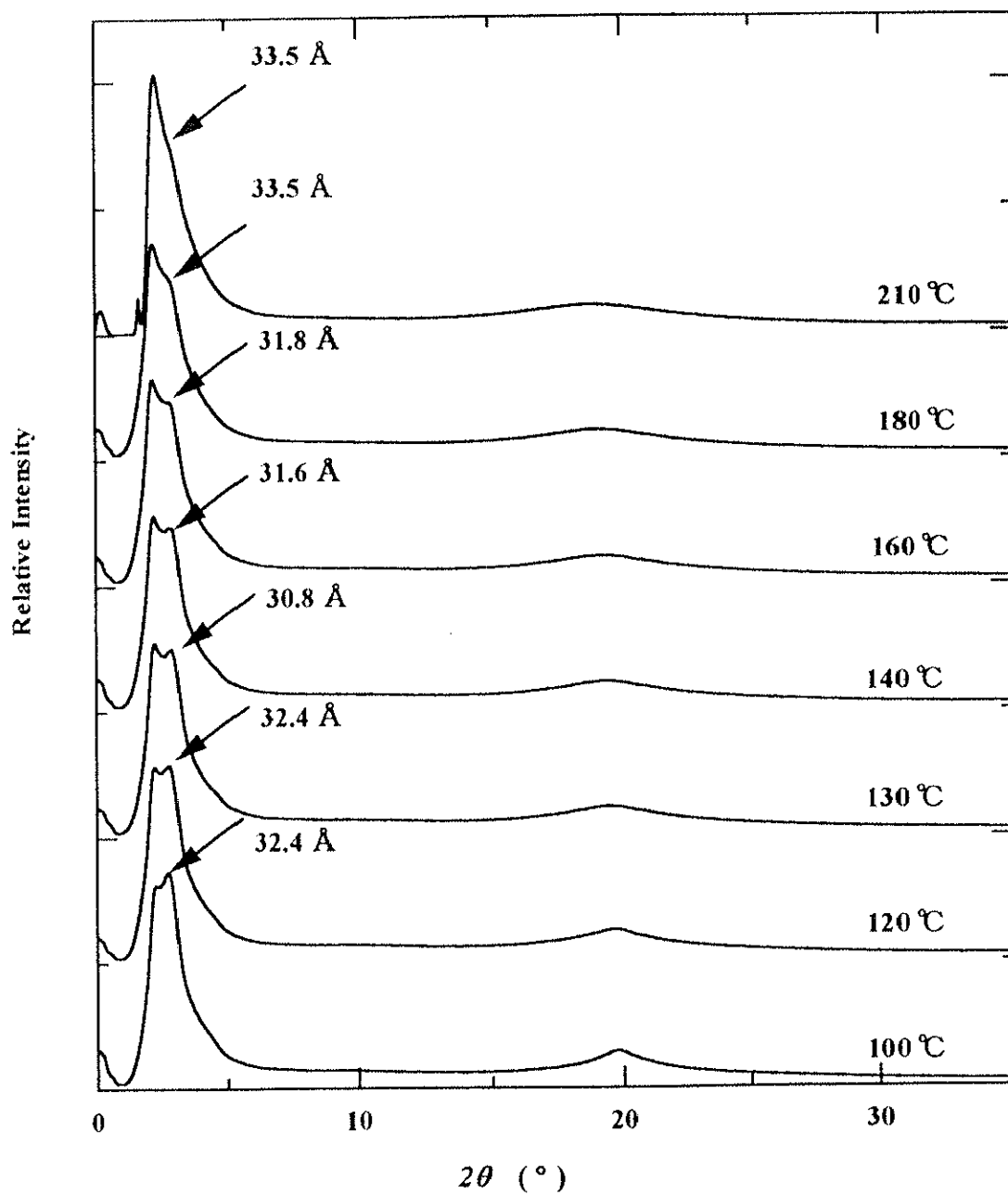


Fig. 2.3.2.26 X-ray diffraction patterns of P8

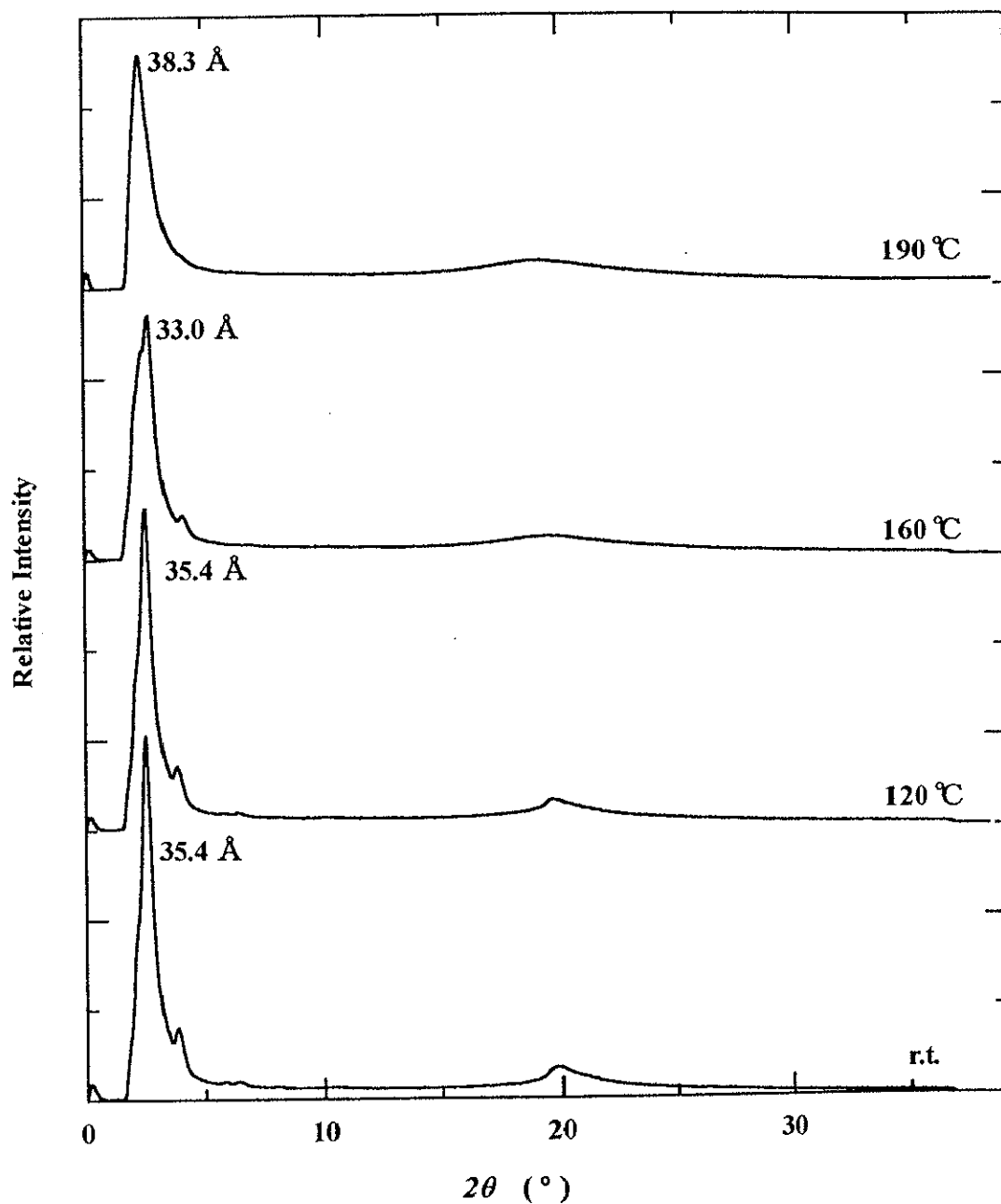
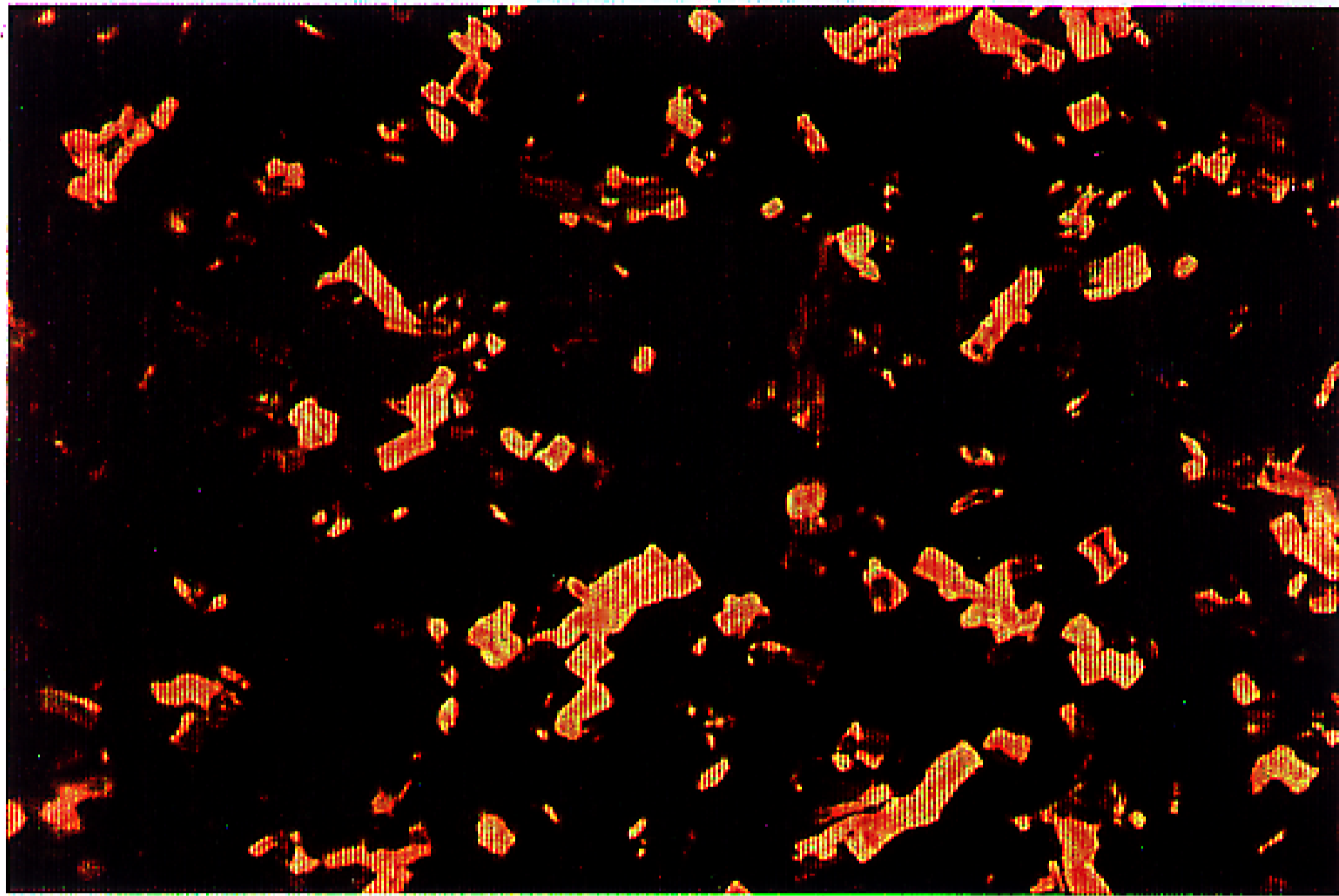
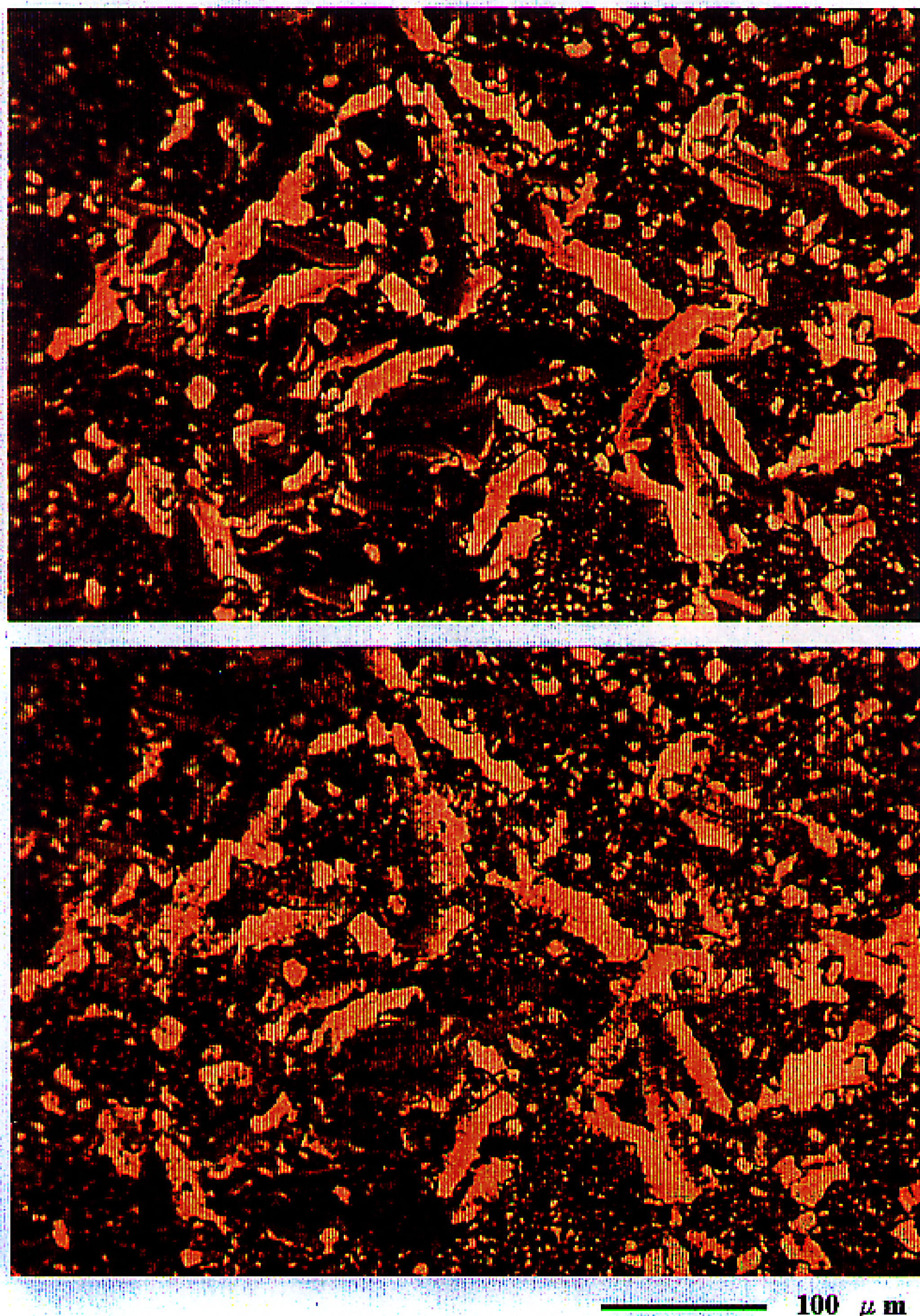


Fig. 2.3.2.27 X-ray diffraction patterns of P9

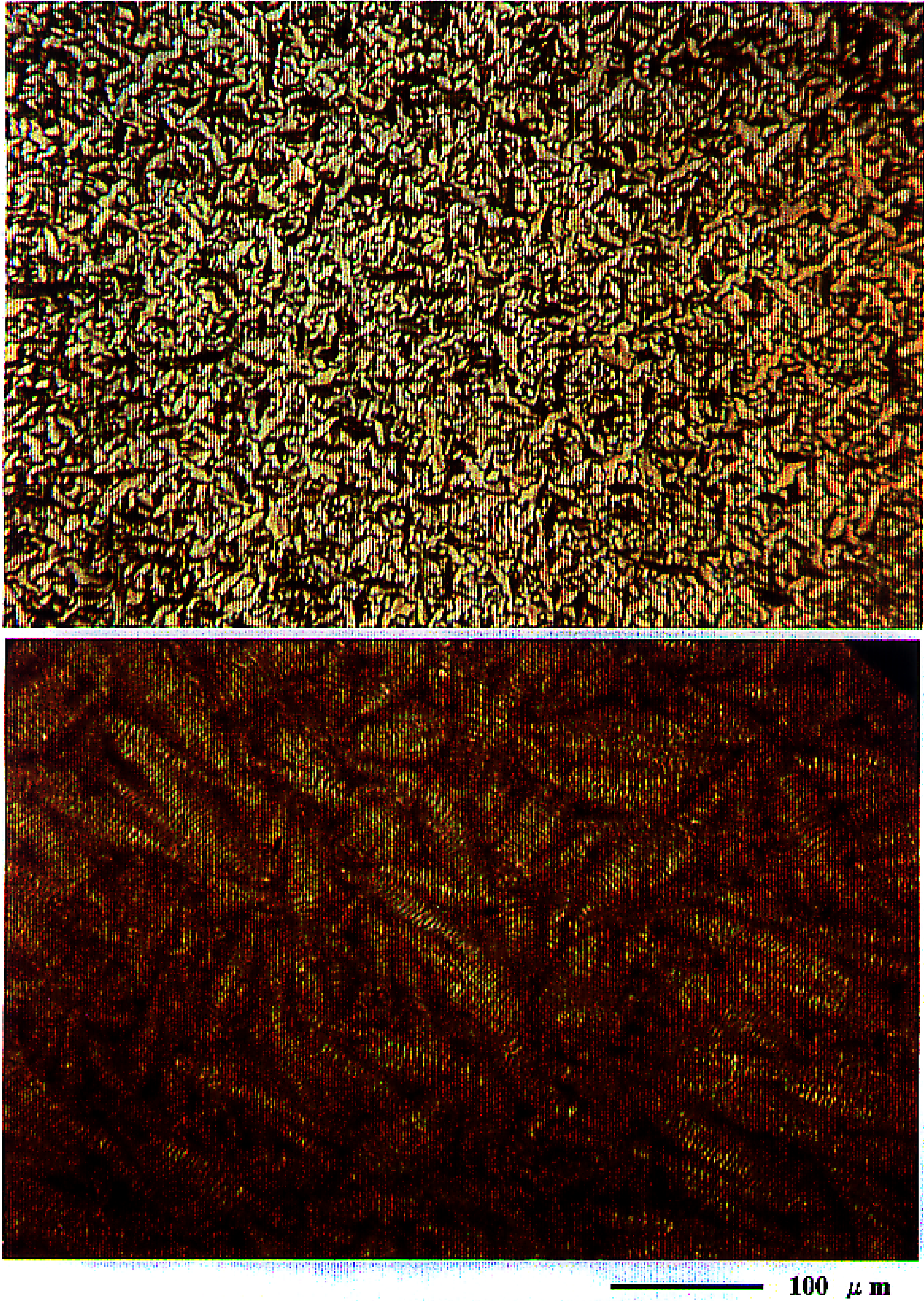


100  $\mu\text{m}$

**Fig. 2.3.2.28** Polarizing optical micrograph of P6.  
Batonets texture ( $S_A$ ) at 160  $^{\circ}\text{C}$

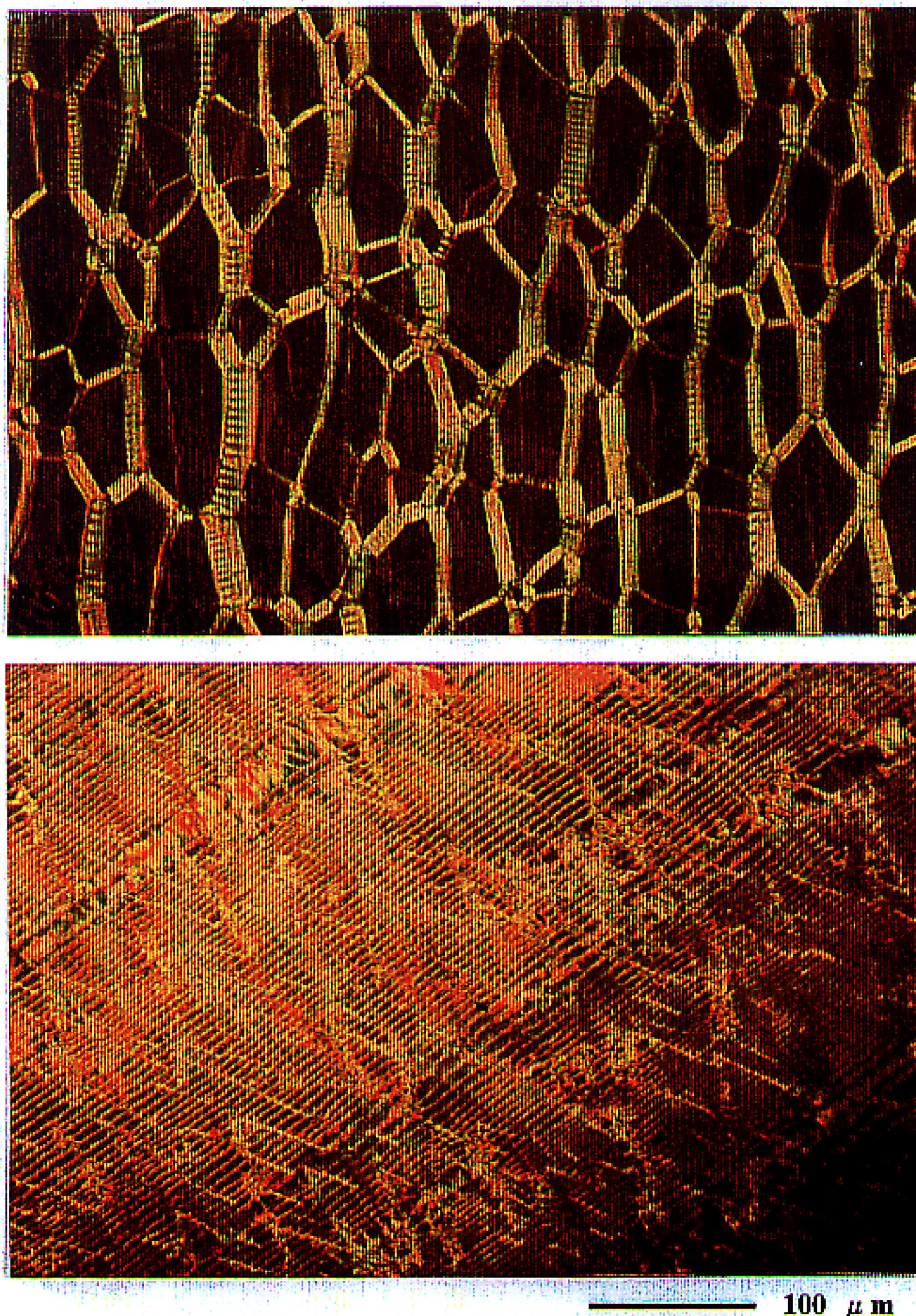


**Fig. 2.3.2.31** Polarizing optical micrograph of P7.  
Batonets texture ( $S_A$ ) at 140 °C (upper);  
Striated batonets texture ( $S_X$ ) at 120 °C (lower)

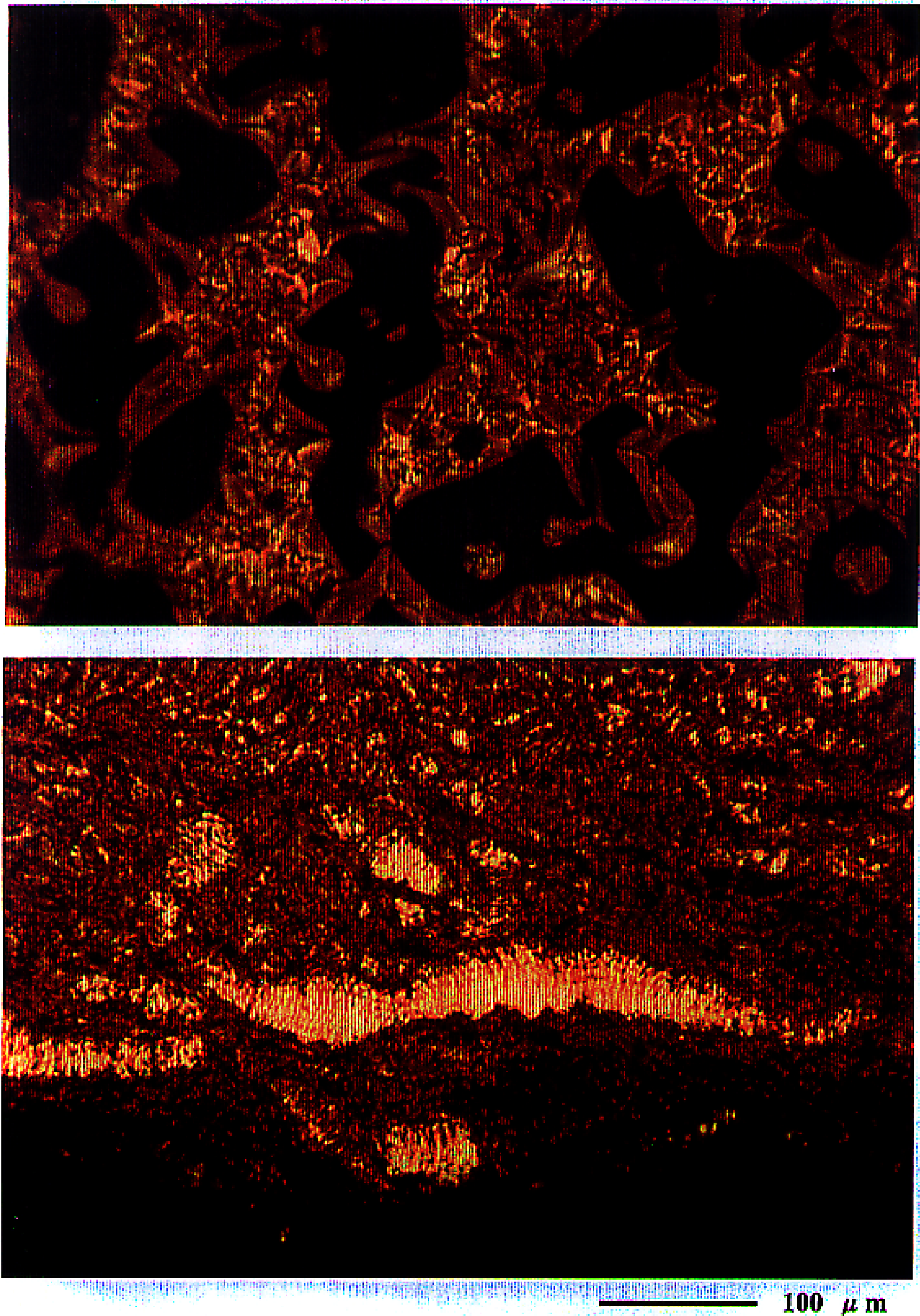


**Fig. 2.3.2.30 Polarizing optical micrograph of M8.**

**Batonets texture of chiral nematic ( $N^*$ ) phase at 162 °C (upper);  
Striate fan-shaped texture of chiral smectic C ( $S_C^*$ ) phase at 106 °C (lower).**

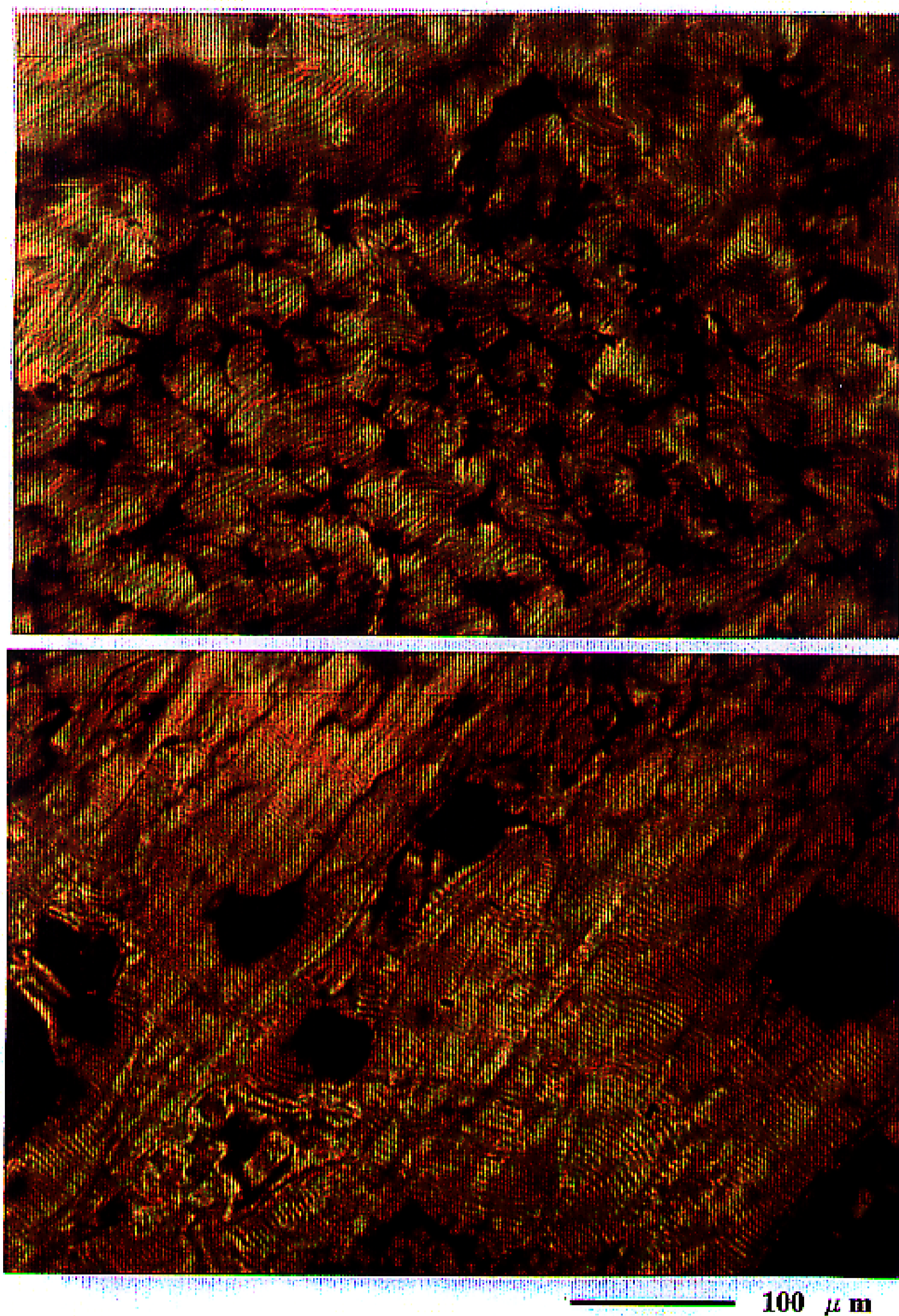


**Fig. 2.3.2.31 Polarizing optical micrograph of M9.**  
**Oily streak texture of chiral nematic ( $N^*$ ) phase at 159 °C(upper);**  
**Line texture of chiral smectic C ( $S_C^*$ ) phase at 134 °C (lower).**



**Fig. 2.3.2.32 Polarizing optical micrograph of P8.**  
**Focal-conic texture of chiral nematic ( $N^*$ ) phase at 187 °C (upper);**  
**Striated batonets texture of chiral smectic C ( $S_C^*$ ) phase at r.t. (lower).**





**Fig. 2.3.2.33** Polarizing optical micrographs of P9.  
**Finger-printed texture of chiral nematic ( $N^*$ ) phase at 193 °C (upper);  
Parabolic texture of chiral smectic C ( $S_C^*$ ) phase at 165 °C (lower).**