

第三章 強誘電液晶性ポリチオフェン誘導体の合成と性質

3.1 序言

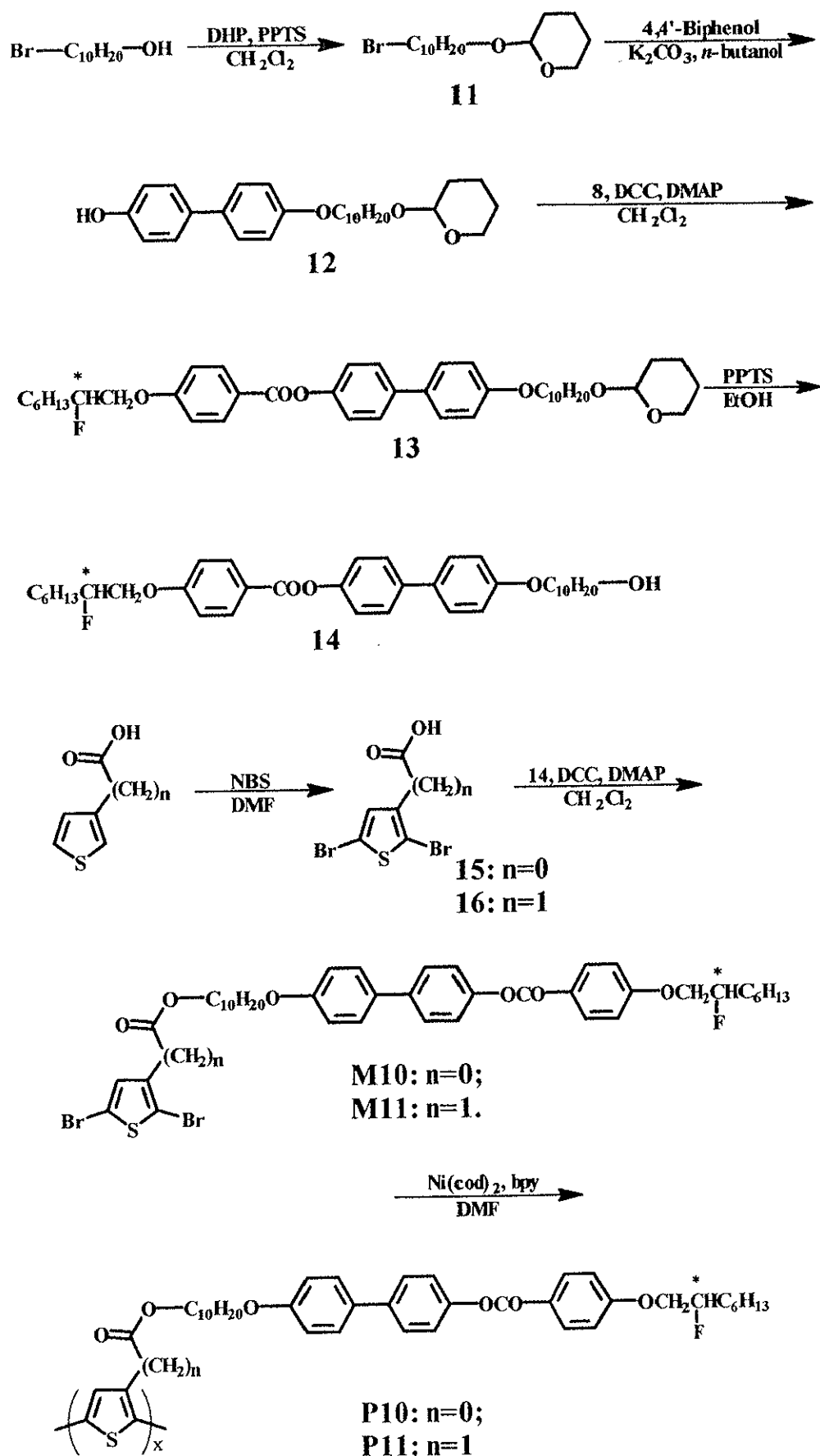
ベンゼン環やチオフェン環などの芳香環を主鎖とする共役系高分子では、分子修飾が容易であり、フォトルミネッセンスやエレクトロルミネッセンスのような光学的機能を潜在的に有している。ポリチオフェンは有効共役長が大きく、高い電気伝導度を示す一方で、不溶不融のため、分子の詳細なキャラクタライゼーションを行うことや、加工することが困難である。この点を改善するため、ポリチオフェンの3位に置換基を導入すると可溶性となる。しかしこの導入により分子内の置換基の立体障害が生じ、その結果平面性を崩し、有効共役長は無置換ポリチオフェンより短くなる。このため電気伝導度は低下する。

前述したように、液晶は自発配向性を持ち、電場や磁場により一方向に配向する。さらに、強誘電性液晶は自発分極を有し、電場に対して高速応答性を示す。これらの特徴を有する置換基をポリチオフェンの側鎖に導入すれば、液晶の自発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とともに、平面性が向上し、実質有効共役長が大きくなると期待できる。これにより外部摂動で、導電性や蛍光などの光学的特性も制御可能な多機能型ポリマーが実現できる。

本章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。

3.2 実験

ポリマーの合成は Scheme 3.1 及び Scheme 3.2 の通りである：プロモアルコールを出発原料として、水酸基を保護して (11)、ウィリアムソン反応により、化合物 12 を得た。一方、*p*-ヒドロキシ安息香酸エチルに光学活性体を導入し (Scheme 2.3.2.2 で合成した化合物 9, 10)、加水分解した後、化合物 12 とカップリングさせて、化合物 13 を合成した。



Scheme 3.1

化合物 13 の脱保護基をして、化合物 14 を合成した。

また、3 位にカルボン酸または酢酸置換基があるチオフェンをブロモ化した (15, 16) 後、化合物 14 とカップリングさせて、モノマー 10 (M10) とモノマー 11 (M11) を合成した。これらモノマーを Ni(cod)触媒を用いて、脱ハロゲン化縮重合反応により重合した。

P12 のメソゲンコアーはビフェニル部位のみであるが、合成方法は P10、P11 とほとんど同じであった。

3.2.1 1-bromo-10-(2-tetrahydropyranyloxy)decane (11)の合成

10-decanol (10.0 g, 42 mmol)と dihydropran (5.5 g, 63 mmol)を 60 mL の CH_2Cl_2 に溶かし、pyridium *p*-toluenesulfonate (PPTS) (~250 mg, 1mmol) を加え、3 時間還流した。その後、室温まで冷却し、水で 2 回洗った後、無水 Na_2SO_4 で一晩乾燥した。溶媒を減圧留去した後、カラムで精製した (silica gel, 移動相 : hexane-ethyl acetate 20:1)。化合物 11 の収量は 12.47 g (92.4 %)であった。

3.2.2 4-hydroxy-4'-(10-(2-tetrahydropyranyloxy)decanyloxy)biphenyl (12) の合成

化合物 11 (10.0 g, 31 mmol) を 50 mL のブタノールに溶解した溶液を 4,4'-ビフェニルジオール (17.0 g, 91 mmol)、無水 K_2CO_3 (10.0 g, 91 mmol)を含むブタノール (200 mL) 懸濁液中に攪拌しながら滴下した。この懸濁液を 24 時間環流した後、沈殿物を除去し、さらにろ液を減圧留去して除去し、白色固体を得た。この固体を CH_2Cl_2 に溶解し、過量難溶の 4,4'-ビフェニルジオールをろ別することにより除去した。次に溶媒を減圧留去して、これをシリカゲルカラムで (移動相 : ヘキサン/酢酸エチル=2/1) 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 12 を得た。

収量 : 9.93 g (75.2 %)。

mp: 79.1~82.0 °C。

3.2.3 4-(4'-(10-(2-tetrahydropyranyloxy)decanyloxy))biphenyl-

4-(2-fluorooctanyloxy) benzoate (13) の合成

アルゴン雰囲気下、4-(2-fluorooctyloxy)benzoic acid (10) (2.00 g, 7.5 mmol) に 4-ジメチルアミノピリジン[4-(dimethylamino) pyridine](DMAP) (1.37 g, 11.2 mmol) と N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide) (DCC), (2.31 g, 11.2 mmol) を混合し、乾燥した塩化メチレン 100 mL を加えて、化合物 12 (4.77 g, 11.2 mmol) を加え、室温で 24 時間反応させた。尿素結晶をろ別し、溶媒を減圧留去した。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 の溶媒で再結晶した。化合物 13 が収量 4.38 g、収率 86.4 % で得た。

液晶相転移:

Heating: C 88.9 S_x 98.3 S_c* 140.8 N* 150.6 I

Cooling: C 76.5 S_j* 84.7 S_i* 95.6 S_c* 138.9 N* 148.9 I

3.2.4 4-(4'-(10-hydroxydecanyloxy))biphenyl-4-(2-fluorooctanyloxy)benzoate (14) の合成

化合物 13 (4.00 g, 5.9 mmol) を 120 mL のエタノールに溶かして、これに PPTS (80 mg) を加え、80 °C で 2 時間還流した。その後、溶媒を留去してから、得られた固体をエーテルに溶かして、水で洗い、無水 MgSO₄ で一晩乾燥した。さらに溶媒を減圧留去し、カラムで精製して (silica gel, 移動相: CH₂Cl₂-acetone 40:1)、エタノールで再結晶し 3.48 g (99.4%) の目的物を得た。

液晶相転移:

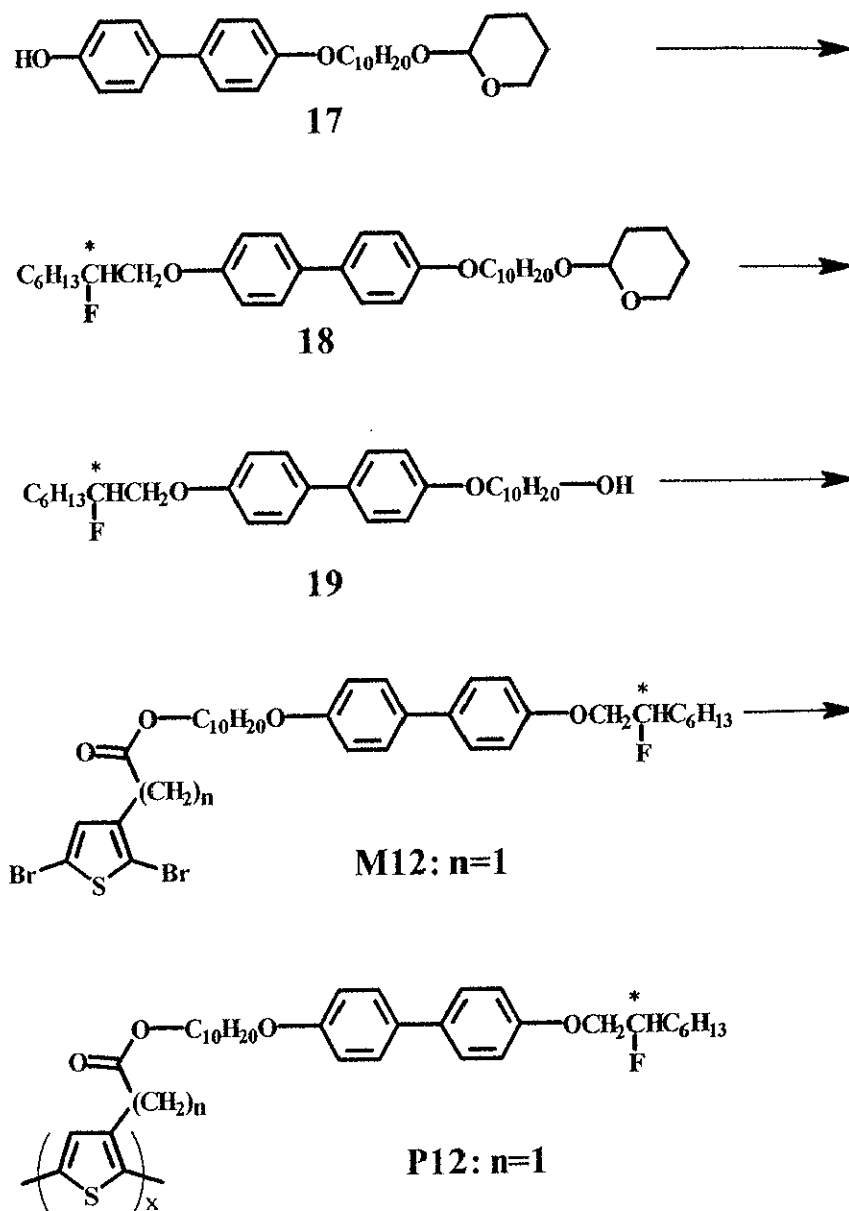
Heating: C 151.9 S_c* 158.8 N* 179.7 I

Cooling: C 136.1 S_c* 149.7 N* 176.2 I

3.2.5 2,5-dibromothiophene-3-carboxylic acid (15) の合成

NBS (15.1 g, 86 mmol) の DMF (80 ml) 溶媒中に、3-チオフェンカルボン酸 (5 g, 39 mmol) と DMF (70 ml) の溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、さらに 10 ml の DMF を

加え、50℃で、混合溶液を 20 時間攪拌した。滴下開始から反応停止の間、反応系をアルミ箔で覆い、遮光した。室温まで冷却した後、反応溶液を予め用意した硫酸ナトリウム飽和水溶液の中に氷浴しながら注ぎ、薄い褐色の沈殿をガラスフィルターで回収することにより粗生成物を得た。粗生成物をエタノールと水で再結晶し、7.98 g (71.2%) の白色針状結晶を得た。mp: 182.4~184.7 °C。



Scheme 3.2

3.2.6 (2,5-dibromo-3-thienyl)acetic acid (16) の合成

NBS (30.2 g, 172 mmol) と DMF (50 ml) 溶媒中に、3-チオフェン酢酸 (10 g, 70.3 mmol) と

DMF (10 ml) の溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、さらに 10 ml の DMF を加え、50℃ で、混合溶液を 20 時間攪拌した。滴下開始から反応停止の間、反応系をアルミ箔で多い、遮光した。室温まで冷却した後、反応溶液を予め用意した硫酸ナトリウム飽和水溶液の中に氷浴しながら注ぎ、薄い褐色の沈殿をガラスフィルターで回収することにより粗生成物を得た。粗生成物をエタノールと水で再結晶し、13.2 g (63.0%) の白色針状結晶を得た。

3.2.7 10-(4-(4'-(4''-(2-fluorooctyloxy) phenylcarbonyloxy))biphenoxy)decyl

2,5-dibromothiophene-3-carboxylate (M10) の合成

アルゴン雰囲気下、乾燥した容器中で、343 mg (1.2 mmol) の 2,5-dibromothiophene-3-carboxylic acid (15) に DMAP 147 mg (1.2 mmol) と DCC 246 mg (1.2 mmol) を混合し、乾燥した塩化メチレン 15 mL を加えて、さらに化合物 14 593 mg (1.0 mmol) を加え、室温で 24 時間反応させた。尿素結晶をろ別し、さらに溶媒を減圧留去した。これをカラムで精製 (移動相: ヘキサン: 酢酸エチル=2:1) した後、ヘキサン: エタノール=9:1 の溶媒で再結晶して M10 を得た(収量 904 mg, 収率>99.9 %)。

液晶相転移:

Heating: C 78.6 S_B 86.1 S_C* 102.0 S_A 130.6 N* 138.6 I

Cooling: C 51.6 S_B 85.0 S_C* 94.0 S_A 130.0 TGB_A 130.9 N* 137.7 I

3.2.8 10-(4-(4'-(4''-(2-fluorooctyloxy) phenylcarbonyloxy))biphenoxy)decyl-

(2,5-bromo-3-thienyl) acetate (M11) の合成

アルゴン雰囲気下、1.02 g (3.4 mmol) の(2,5-dibromo-3-thienyl)acetic acid(16) に DMAP (0.415 g, 3.4 mmol) と DCC (0.702 g, 3.4 mmol) を混合し、乾燥した塩化メチレン 50 mL を加えた。さらに化合物 14 (1.36 g, 2.3 mmol) をこの溶液に加え、室温で 24 時間反応させた。尿素結晶をろ別し、溶媒を減圧留去した。カラムで精製した (移動相: ヘキサン: 酢酸エチル=2:1) 後、ヘキサン: エタノール=9:1 の溶媒で再結晶し、M11 を得た(1.70 g, 収率 85.0 %)。

液晶相転移：

Heating: C 58.6 C₁ 70.8 S_X 91.6 S_C* 104.3 S_A 128.4 N* 131.7 I

Cooling: C 49.8 S_{X1} 89.9 S_C* 104.1 S_A 127.1 N* 130.5 I

3.2.9 10-(4-(4'-(4''-(2-fluorooctyloxy) phenylcarbonyloxy))biphenoxy)decyl-

2,5-dibromothiophene-3-carboxylate (M10)の重合 (P10)

シュレンク型フラスコに 4 ml の DMF と 2,2'-ビピリジン (bpy) (0.14 g, 0.9 mmol) と Ni(COD)₂ (0.25 g, 0.9 mmol) を加え、攪拌した。Ni(COD)(bpy) の生成に伴い、短時間の内に反応溶液は黄色から緑色、さらに紫色へと変化した。これとは別に、シュレンク型フラスコに M10 (0.61 g, 0.7 mmol) を 2 ml の DMF に溶かした。この溶液を濃紫色になった触媒溶液中にシリンジを用いて滴下した。滴下と同時に反応溶液は褐色になり、フラスコ内部の壁面に生成したポリマーが析出してきた。滴下終了後、フラスコにジムロート冷却管を装着し、フラスコを 100 °C で混合溶液を五日間攪拌させた。フラスコを放冷した後、反応溶液をメタノール 500 ml 中に注ぎ、24 時間を洗浄した。沈殿物をガラスフィルターでろ別した。さらに沈殿物を少量の THF で溶解し、次に、塩酸 5 ml を含むメタノール 500 ml で反応物を 24 時間洗浄した。沈殿物をガラスフィルターでろ別した後、真空乾燥によって褐色の粉末状の生成物を得た。

3.2.10 10-(4-(4'-(4''-(2-fluorooctyloxy) phenylcarbonyloxy))biphenoxy)decyl-

(2,5-bromo-3-thienyl) acetate (M11)の重合 (P11)

シュレンク型フラスコに 8 ml の DMF と 2,2'-ビピリジン (bpy) (0.16 g, 1.0 mmol) と Ni(COD)₂ (0.28 g, 1.0 mmol) を加え、攪拌した。Ni(COD)(bpy) の生成に伴い、短時間の内に反応溶液は黄色から緑色、さらに紫色へと変化した。これとは別に、シュレンク型フラスコに M11 (0.70 g, 0.8 mmol) を 4 ml の DMF に溶かした。この溶液を濃紫色になった触媒溶液中にシリンジを用いて滴下した。滴下と同時に反応溶液は褐色になり、フラスコ内部の壁面に生成したポリマーが析出してきた。滴下終了後、フラスコにジムロー

ト冷却管を装着し、フラスコを 100 °C で混合溶液を五日間攪拌させた。フラスコを放冷した後、反応溶液をメタノール 500 ml 中に注ぎ、24 時間を洗浄し、沈殿物をガラスフィルターでろ別した。沈殿物を少量の THF で溶解し、さらに、塩酸 5 ml を含むメタノール 500 ml で反応溶液を 24 時間洗浄した。沈殿物をガラスフィルターでろ別した後、真空乾燥によって褐色の粉末状の生成物を得た。

3.2.11 4-(10-(2-tetrahydropyranyloxy))-4'-(2-fluorooctyloxy)biphenyl (17) の合成

アルゴン雰囲気下で四つ口の丸底フラスコに化合物 12 (1.28 g, 3.0 mmol)、TPP(0.944 g, 3.6 mmol)、THF (5 mL)を加えて攪拌し、2-フルオロオクタノール(0.467 g, 3.1 mmol)、DEAD (1.60 g, 3.6 mmol 40wt% in toluene) を THF (7 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/酢酸エチル=2/1) 目的物モノマー (17) を得た。収量:0.732 g (44.0%)。

3.2.12 4-(2-fluorooctanyloxy)-(4'-(10-hydroxydecanyloxy))biphenyl (18) の合成

化合物 17 (0.60 g, 1.2 mmol) を 20 mL のエタノールに溶かして、PPTS (15 mg)を加え、80 °Cで 2 時間還流した。その後、溶媒を減圧留去してから、得られた固体をエーテルに溶かして、これを水で洗い、ろ別した後、無水 MgSO₄ で一晩乾燥した。溶媒を減圧留去し、カラムで精製して (silica gel, 移動相:CH₂Cl₂-acetone 40:1)、エタノールで再結晶して 0.51 g (99.8%)の目的物を得た。

3.2.13 3-(10-(4-(4'-(2-fluorooctyloxy))biphenyloxy)decyloxycarbonloxy)methyl)-2,5-bromothiophene (M12) の合成

アルゴン雰囲気下、乾燥した容器中で、(2,5-dibromo-3-thienyl)acetic acid (16) 0.508 g (1.69 mmol) に DMAP 0.208 g (1.7 mmol)と DCC 0.351 g (1.7 mmol) を混合し、乾燥した塩化メチレン 25 mL を加えた。次に化合物 18 0.400 g (0.85 mmol) をこの溶液に加え、室温で 24 時間反応させた。尿素結晶をろ別し、この溶媒を減圧留去した後、カラムで精製した

(移動相：ヘキサン：酢酸エチル=2：1)。これをヘキサン：エタノール = 9：1 の溶媒で再結晶し、0.561 g、(87.5 %) の **M12** を得た。

3.2.14 3-(10-(4-(4'-(2-fluorooctyloxy))biphenyloxy)decyloxycarbonloxy)methyl)-2,5-bromothiophene の重合 (**P12**)

シュレンク型フラスコに 7 ml の DMF と 2,2'-ビピリジン (bpy) (0.137 g, 0.88 mmol) と Ni(COD)₂ (0.243 g, 0.88 mmol) を加え、攪拌した。Ni(COD)(bpy) の生成に伴い、短時間の内に反応溶液は黄色から緑色、さらに紫色へと変化した。これとは別に、シュレンク型フラスコに **M12** (0.50 g, 0.7 mmol) を 4 ml の DMF に溶かした。この溶液を濃紫色になった触媒溶液中にシリンジを用いて滴下した。滴下と同時に反応溶液は褐色になり、フラスコ内部の壁面に生成したポリマーが析出してきた。滴下終了後、フラスコにジムロート冷却管を装着し、フラスコを 100 °C で混合溶液を五日間攪拌させた。フラスコを放冷した後、反応溶液を大過剰のメタノール中に注ぎ、24 時間を洗浄した後、沈殿物をガラスフィルターでろ別した。この沈殿物を少量の THF で溶解し、さらに、塩酸-メタノールで反応溶液を 24 時間洗浄した。この沈殿物をガラスフィルターでろ別した後、真空乾燥によって褐色の粉末状の目的物を得た。

3.3 結果と考察

3.3.1 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。得られたポリマーの分子量を GPC で測定した結果を Table 3.1 に示す。**P10** の数平均分子量は 12000 で、重合度は約 17 であった。**P11** の数平均分子量は 11600 で、重合度は 16 であった。**P12** の数平均分子量は 4800 で、重合度は 8 であった。

Table 3.1. Molecular weight and electrical conductivities
of liquid crystalline thiophene derivatives

Polymer	Mn	Mw	Mw / Mn	D.P.	Conductivity (S / cm)	
					Pristine	Iodine Doped
P10	12000	47400	3.9	17	1.7×10^{-9}	1.3×10^{-8}
P11	11600	54800	4.7	16	2.2×10^{-8}	2.4×10^{-8}
P12	4800	12800	2.6	8	--	--

3.3.2 分光光学測定

ポリマーとモノマーの UV スペクトルを Fig. 3.7~Fig. 3.9 に示す。THF 溶媒中で、主鎖の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移にもとづく P10, P11, P12 の最大吸収波長 (λ_{\max}) はそれぞれ 415 nm (Fig. 3.7), 400 nm (Fig. 3.8), 347 nm (Fig. 3.9) であった。P10 の λ_{\max} が P11 より長波長側にシフトした原因はその側鎖にあるカルボニル基も主鎖と共役していると考えられる。P12 の吸収バンドがほかのポリマーに比べて blue-shift した原因は比較的小さな数平均分子量のためであると考えられる。

P11 を THF 溶媒中に溶かして、キャストフィルムを作成した場合の λ_{\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、液晶の配向効果により、 λ_{\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。THF 溶媒中と THF 溶媒から作成したフィルム、及び液晶相を経由して固化させたフィルムの λ_{\max} はそれぞれ 415, 422 及び 448 nm であった (Fig. 3.7~ Fig. 3.8)。この結果は、液晶の配向効果により、ポリチオフェン主鎖も配向され、平面性が向上し、有効共役長が長くなったことを示唆される。

ポリマーとモノマーの UV スペクトル測定結果を Table 3.2 にまとめた。

Table 3.2. Results of UV-Vis spectra of monomers and polymers

Polymer or Monomer	λ_{\max} (nm)		
	In THF	Film cast from THF	Film prepared from LC
M10	270	—	—
M11	265	—	—
P10	415	424	448
P11	400	409	424
P12	347	—	—

3.3.3 液晶性の同定

液晶性を示す前駆体、およびモノマーとポリマーの液晶性の同定は偏光顕微鏡、DSC 及び X 線回折で行った。化合物 13 は昇温過程ではスメクティック X 相 (S_X)、及び S_C^* と N^* 相を示し、降温過程に N^* 相、 S_C^* 相と、キラルスメクティック I 相 (S_I^*) またはキラルスメクティック J 相 (S_J^*) を示ことが分かった。化合物 14 はエナンチオトロピックな N^* と S_C^* 相を示した。

S_I^* 相は Fig. 3.1 に示すように S_C^* 相と同様に液晶分子層面に対して傾いて、らせん構造を形成しているが、層内分子は 6 方晶の格子が形成されている。 S_I^* 相には S_I^* 相と同様に液晶分子層面に対して傾いている。層内分子は 6 方晶の格子が形成されているが、らせん構造を形成していなく、層と平行に単純なせん断流が起こらない[1]。

化合物 13 の光学模様を Fig. 3.22 に示す。上は shell 状の S_C^* 相で、下はバラの花のような光学模様をもつ S_I^* 相である。この光学模様から見ると TGB_C^* と考えられるが、現在までの解析からは完全な確認はできなかつた。化合物 13 の XRD パターンを Fig. 3.17 に示す。XRD 解析から偏光顕微鏡の観察結果が裏付けられた。

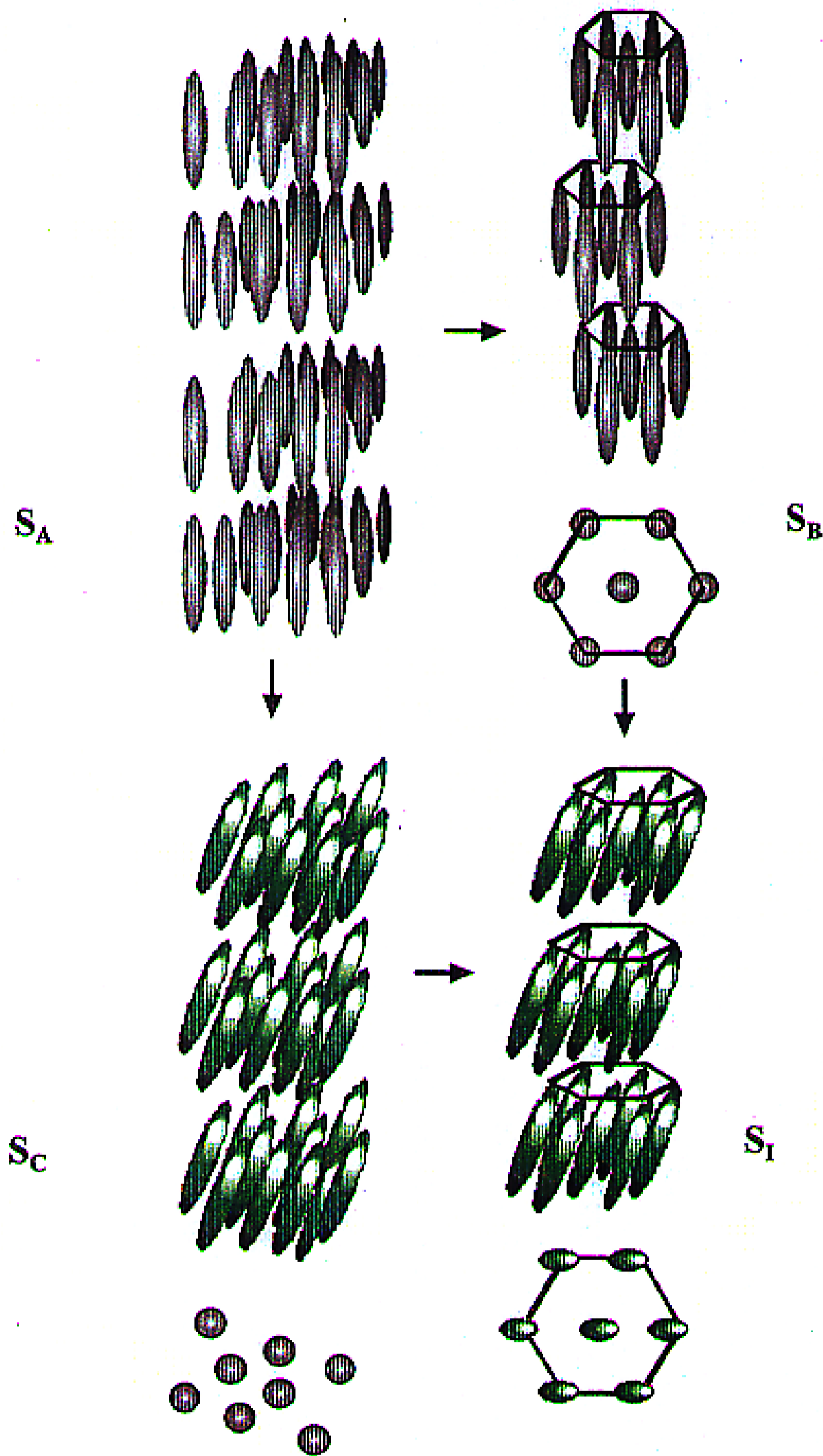


Fig. 3.1 Structures of smectic A, smectic B, smectic C and smectic I phases

DSC 測定から得られた M10、M11 および P10、P11、P12 の液晶相転移挙動を Fig. 3.10 ~ Fig. 3.16 に示す。M10 は昇温過程で S_B 、 S_C^* 、 S_A と N^* 相を示し、降温過程で N^* 、Twist Grain Boundary A (TGB_A)、 S_A 、 S_C^* 、 S_B 相を示すことが分かった。温度可変測定により得られた XRD パターンを Fig. 3.18 に示す。70°C において広角側に一本の強いピークを示し

ている。これは典型的な S_B 相の特徴である。**M11** は昇温過程では S_X (詳細な同定ができていない)、 S_C^* 、 S_A 、 N^* 相を示し、降温過程では N^* 、 S_A 、 S_C^* と S_X 相を示すことが分かった。**P10** はエナンチオトロピックな S_A 相を示し、**P11** はエナンチオトロピックな S_A 、 S_C^* 及び S_B 相を示すことが分かった。本結果において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^* 相を観察した。**P12** は、降温過程において S_A 相とキラルスメクティック $X(S_X^*)$ 相による筋付き扇状光学模様を示したが、XRD の測定結果 (Fig. 3.21) により S_C^* 相ではなかった。ビフェニルをメソゲンコアとするポリチオフェン誘導体の場合には、ポリアセチレンと同じような S_C^* 相を得ることは困難であった[2-9]。

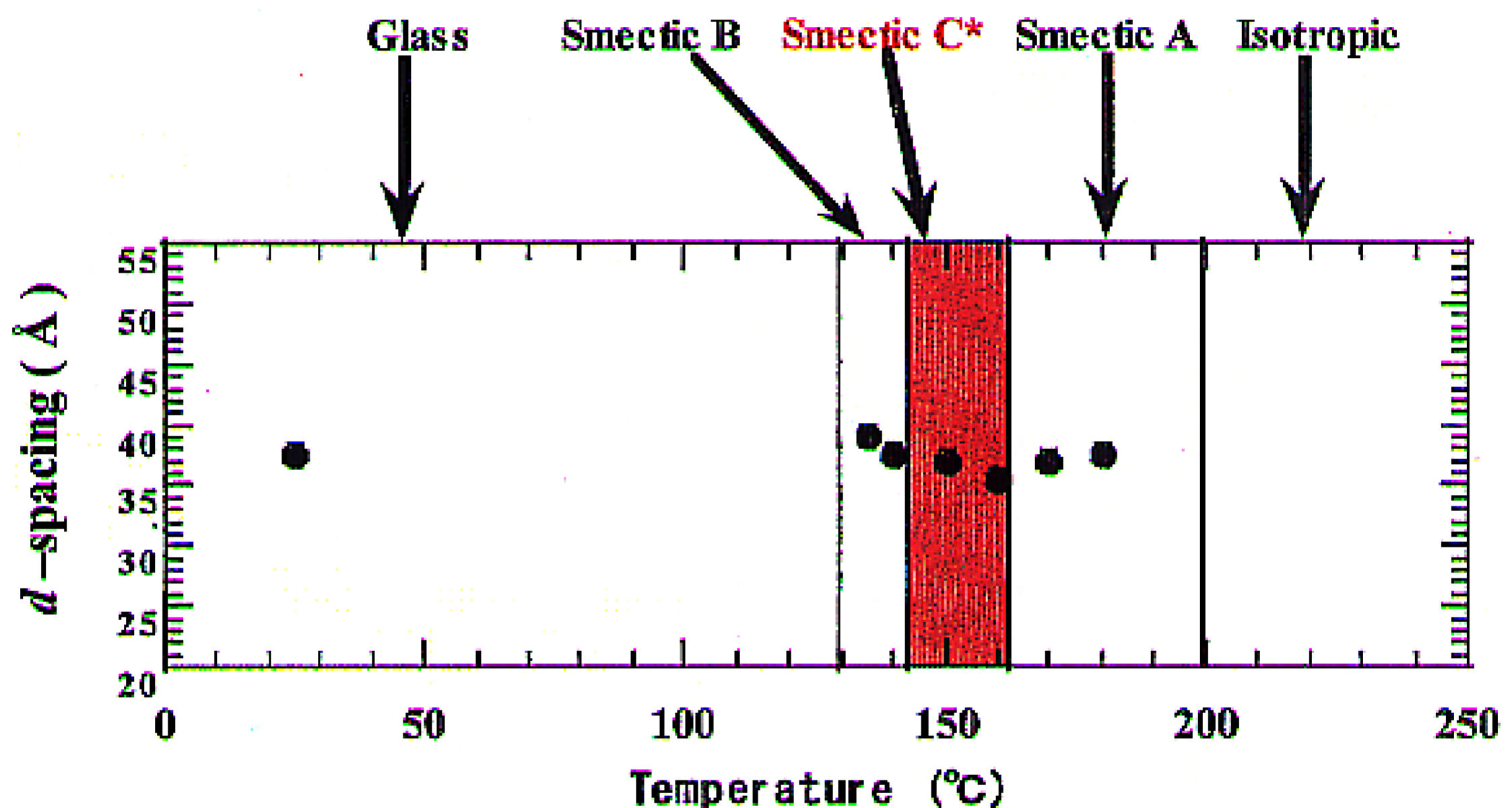


Fig.3.2 Changes of d -spacing of inter layer distance of P11

降温過程における、**M10** の偏光顕微鏡写真を Fig. 3.23~Fig. 3.25 に示す。Fig. 3.23 (upper) は N^* 相であり、Fig. 3.23 (lower) には N^* 相と TGB_A 相が共存している。Fig. 3.24 (upper) は TGB_A 相と S_A 相が共存している。Fig. 3.24 (lower) は S_A 相であるが、 TGB_A 相の影響が残っていて、バラの花のような光学模様が見られた。さらに降温すると S_C^* 相及び S_B 相を示した (Fig.3.25)。Fig. 3.25 (upper) は S_C^* 相から S_B 相への転移が進行している様子である。

Table 3.3 Phase transition temperatures of LC precursor, monomers, and polymers

Compound	Phase transition temperature (°C)	
	Heating	Cooling
13	C 89 S _X 98 S _C * 141 N* 151 I	I 149 N* 139 S _C * 96 S _I * 85 S _J * 77 C
14	C 152 S _C * 159 N* 180 I	I 176 N* 150 S _C * 136 C
M10	C 79 S _B 86 S _C * 102 S _A 131 N* 139 I	I 138 N* 131 TGB _A 130 S _A 94 S _C * 85 S _B 52 C
M11	C 59 C ₁ 71 S _X 92 S _C * 104 S _A 128 N* 132 I	I 131 N* 127 S _A 104 S _C * 90 S _X 50 C
P10	G 197 S _A 203 I	I 174 S _A 147 G
P11	G 133 S _B 160 S _C * 176 S _A 201 I	I 198 S _A 162 S _C * 142 S _B 130 G
P12	G 95 S _A 100 I	I 98 S _A 96 S _X * 92 G

I: isotropic, N*: chiral nematic, S_A: smectic A, S_B: smectic B, S_C*: chiral smectic C, S_I*: chiral smectic I, S_J*: chiral smectic J, TGB_A: twist grain boundary A, G: glassy state, C, C₁: crystal, S_X: unidentified (chiral) smectic phases.

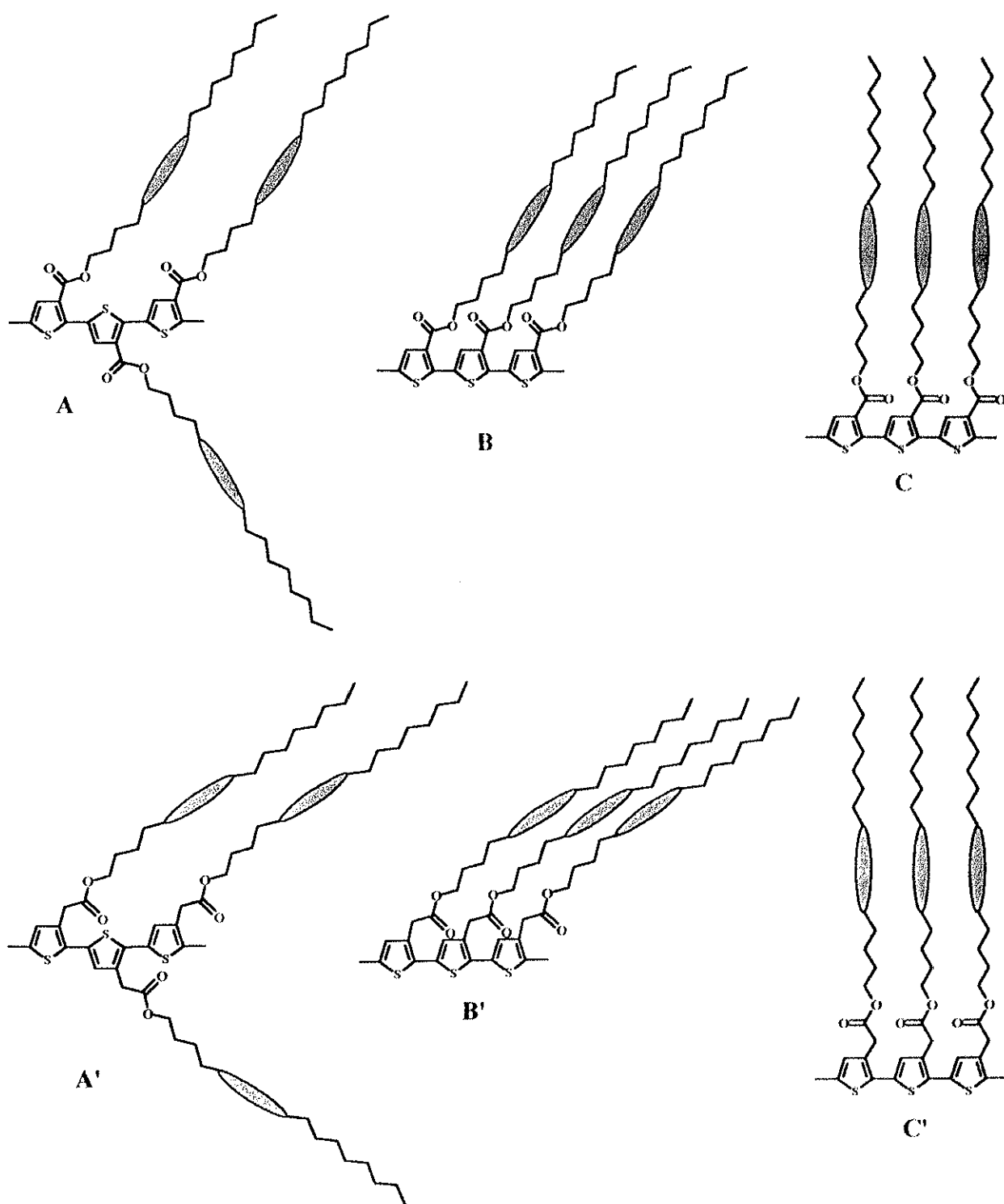


Fig. 3.3 Possible structures of P10 (upper) and P11 (lower).

ポリマーの光学模様を Fig. 3.26～Fig. 3.28 に示す。Fig. 3.26 は **P10** の S_A 相であり、Fig. 3.27 (upper) は **P11** の扇状模様の S_A 相で、Fig. 3.27 (lower) は **P11** の筋付扇状模様の S_C^* 相である。**P12** は S_A 相を示し(Fig. 3.28 (upper))、更に、降温に伴い Fig. 3.28 (lower) に示すようにバットネット中に筋付き光学模様が観察された。これは S_C^* 相と良く似ている。一方で XRD の測定結果 (Fig. 3.21) より S_C^* 相ではないことがわかった。

P10、**P11** 及び **P12** の XRD パターンを Fig. 3.19～Fig. 3.21 に示す。偏光顕微鏡及びこの XRD の結果により、**P10** は S_C^* 相を示さないことが分った。

P11 の XRD の測定結果を Fig. 3.2 に示す。偏光顕微鏡及びこの XRD の測定結果より、**P11** は S_C^* 相を示すことが確認できた。また、液晶置換基は主鎖に対して、両方に位置する場合と片方だけに位置する場合との二種類が考えられる (Fig. 3.3)。ほとんどのポリチオフェンは両方に位置すると報告されてきた。MM 法による計算より、液晶置換基は両方に位置する場合、液晶の層間隔は 89.8 \AA であり、片方だけに位置する場合の液晶の層間隔は 46.2 \AA であった。また Fig. 3.2 の結果から、今回合成したポリチオフェン誘導体は、X線回折測定的一次反射により、液晶の層間隔は 39.1 \AA であるので、液晶置換基が主鎖に対して片方に位置していることがわかった。

また、**M10**、**P10**、**P11** および **P12** のおける XRD パターンは強い二次反射のピークが観察された (Fig. 3.18～Fig. 3.21) [10-11]。チオフェン環を持たない化合物 **13** (Fig. 3.17) とポリアセチレン (第二章 XRD の諸パターン) の XRD パターンを比較した結果、これはチオフェン環に由来するピークと考えられる。

3.3.4 電気伝導度の測定

ポリマーの電気伝導度も Table 3.1 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測定を行った。今回合成したポリマーの電気伝導度は高くなく、ドーピング効果もなかった。これについては次の理由が考えられる。

前述したように、液晶置換基は主鎖に対して、両方に位置する場合と片方だけに位

置する場合との二種類が考えられる (Fig. 3.3)。両方に位置する場合は液晶置換基と 4 位の水素とは接近しないので、平面性が良く、共役長が伸びやすいので、比較的の高い電気伝導度を示す。

今回合成したポリマーは X 線回折測定結果より、片方に位置していることが確認された。片方に位置すると液晶置換基と 4 位の水素との立体障害のため、主鎖中のチオフェン環と隣接した次のチオフェン環は同じ平面になりにくく、そのためドーピングしてもキノイド構造になりにくいので、ドーピング効果を示さなかったと考えられる。

3.3.5 構造の解析

P10 は広い温度範囲で豊富な液晶相を示したが、重合して **P10** になると S_A 相しか示さなく、液晶温度範囲も狭くなった。**P11** の構造は **P10** とほとんど同じであるが、広い温度範囲で液晶相を示した。この原因を調べるため X 線回折を行った。

P11 は、カルボニルとチオフェン環の間にメチレン部位が存在する。この小さな構造上の差異が **P10** に対して **P11** のポリマー分子のコンフォメーションを大きく変えることが推測される (Fig. 3.3)。

3.4 まとめ

- 1 フッ素原子をもつ光学活性な液晶基をポリチオフェンの側鎖に導入した。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。
- 2 **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 S_X^* 相を示した。
- 3 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。
- 4 今回合成したポリマーの側鎖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分かった。
- 4 液晶の配向効果により、有効共役長が長くなったことが確認できた。

参考文献

- [1] 福田敦夫、竹添秀男編, 強誘電性液晶の構造と物性、コロナ社 pp24-25 (1990)
- [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
- [6] A. C. Griffin and J. F. Johnson, Eds., Plenum, New York, pp1, (1984)
- [7] M. Tabrizian, C. Bunel, J.-P. Vairon, C. Friedrich, and C. Noel, *Makromol. Chem.*, **194**, 689 (1993)
- [8] M. Tabrizian, C. Bunel, J.-P. Vairon, C. Friedrich, and C. Noel, *Makromol. Chem.*, **194**, 891 (1993)
- [9] V. Percec and H. Oda *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **33**, 2359 (1995)
- [10] 豊島良一 平成十年筑波大学工学研究科博士論文
- [11] 柴田 論 平成十年筑波大学工学研究科修士論文

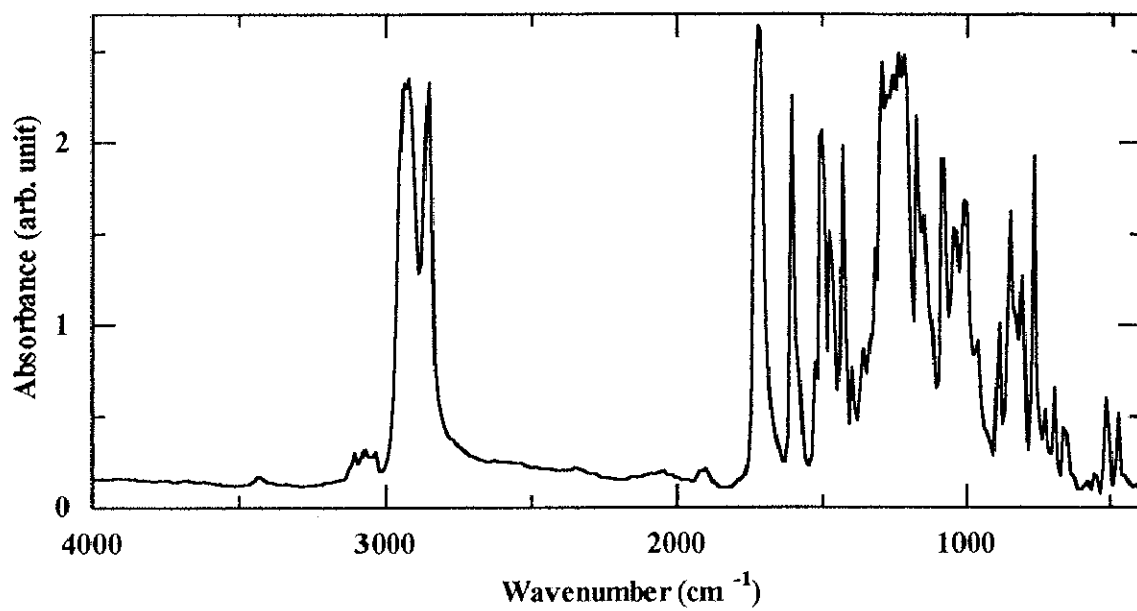


Fig. 3.4 IR spectrum of M10

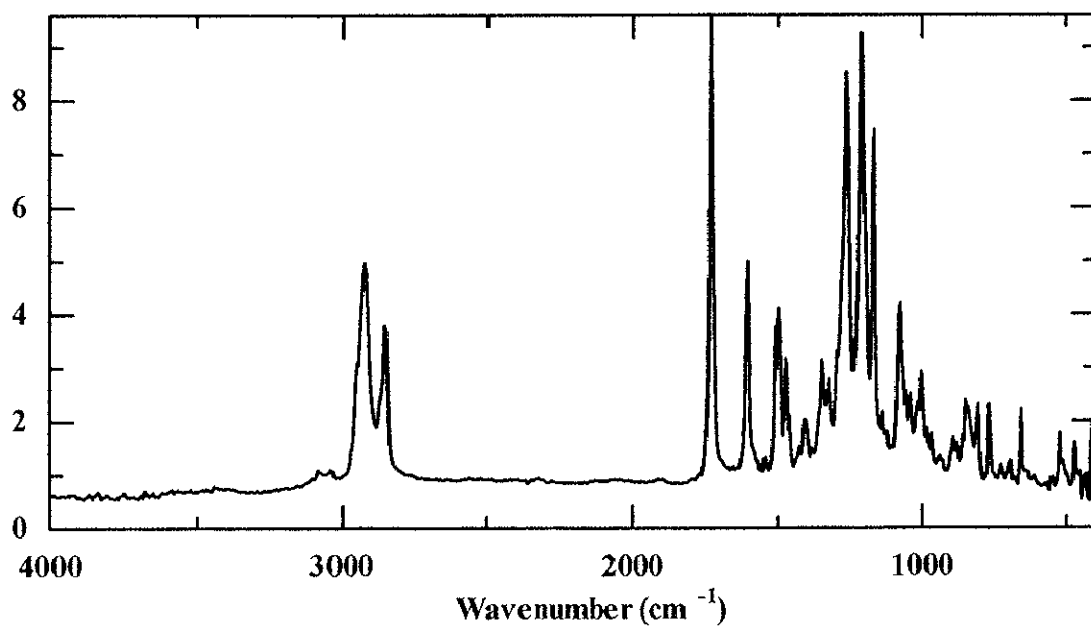


Fig. 3.5 IR spectrum of M11

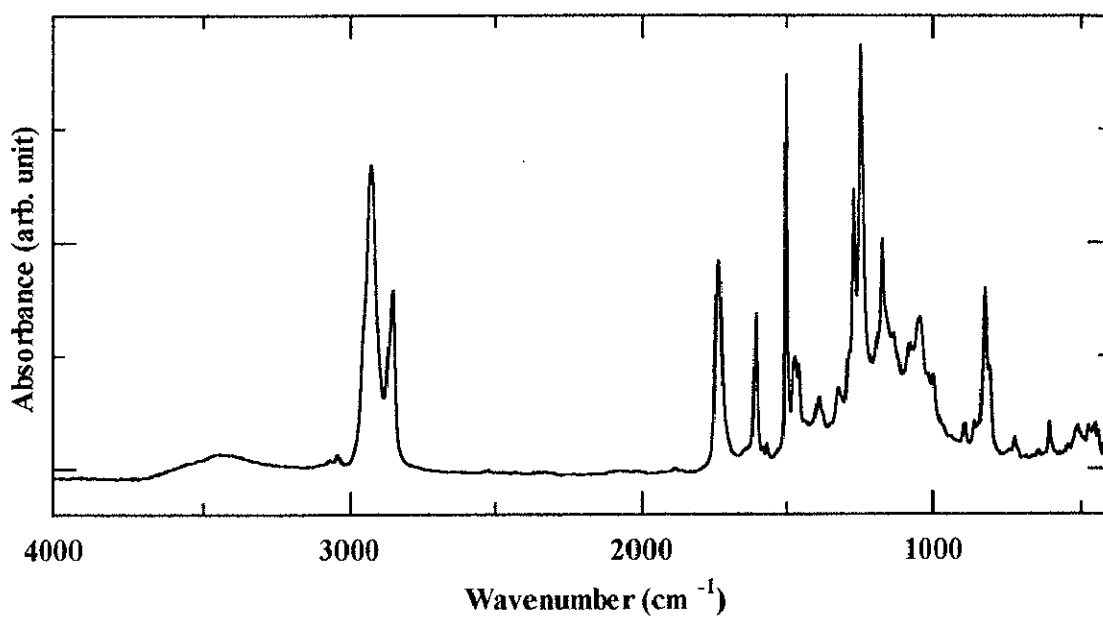


Fig. 3.6 IR spectrum of M12

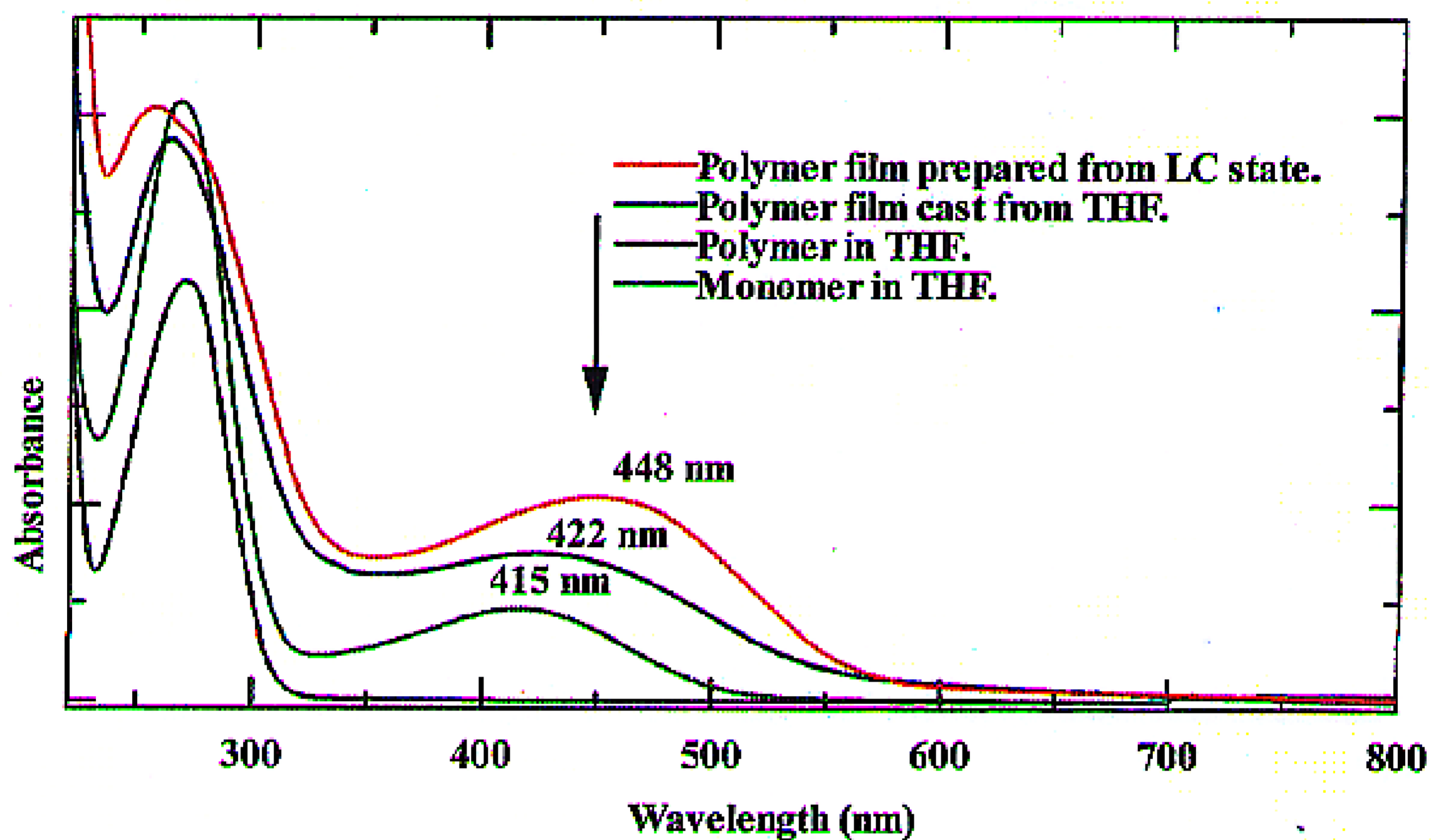


Fig. 3.7 UV-Vis spectra of M10 and P10 in film and / or in THF

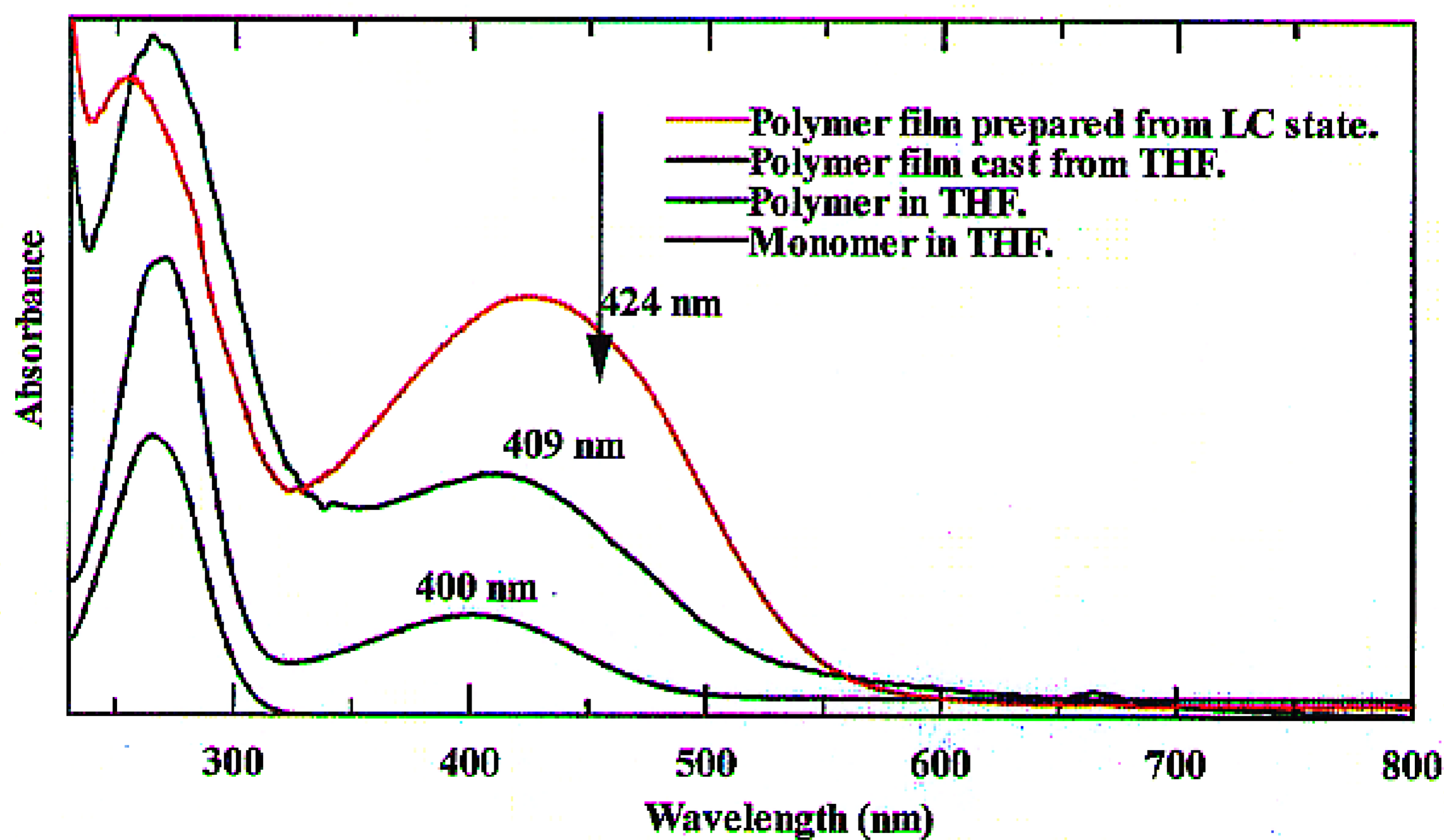


Fig. 3.8 UV-Vis spectra of M11 and P11 in film and / or in THF

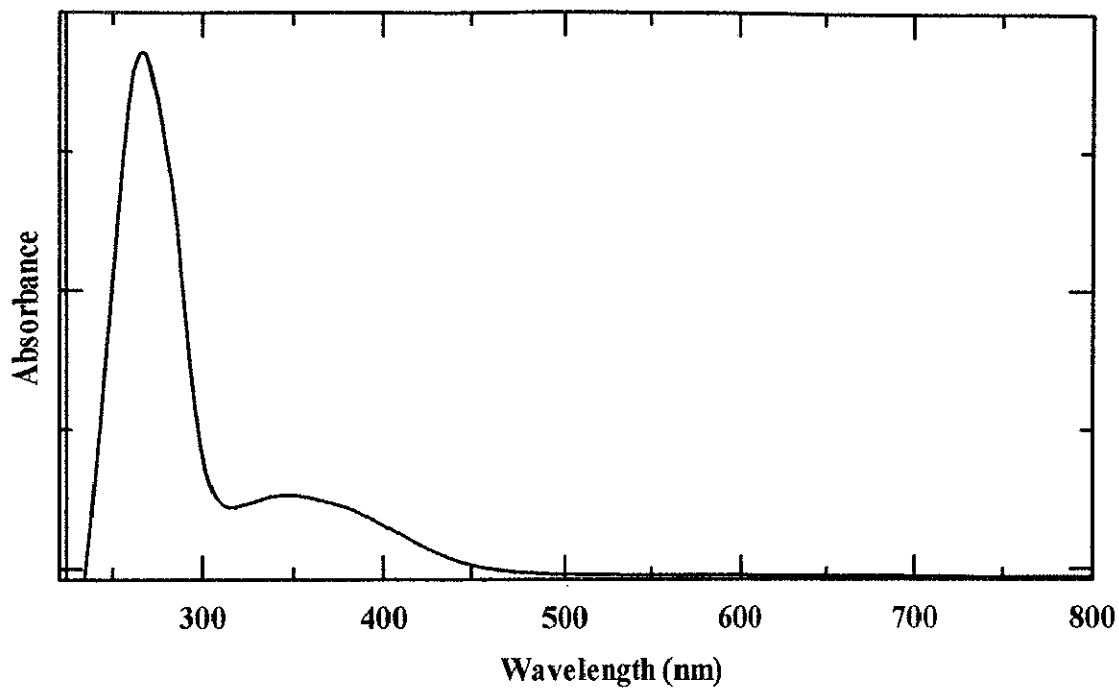


Fig. 3.9 UV-Vis spectrum of P12 in THF

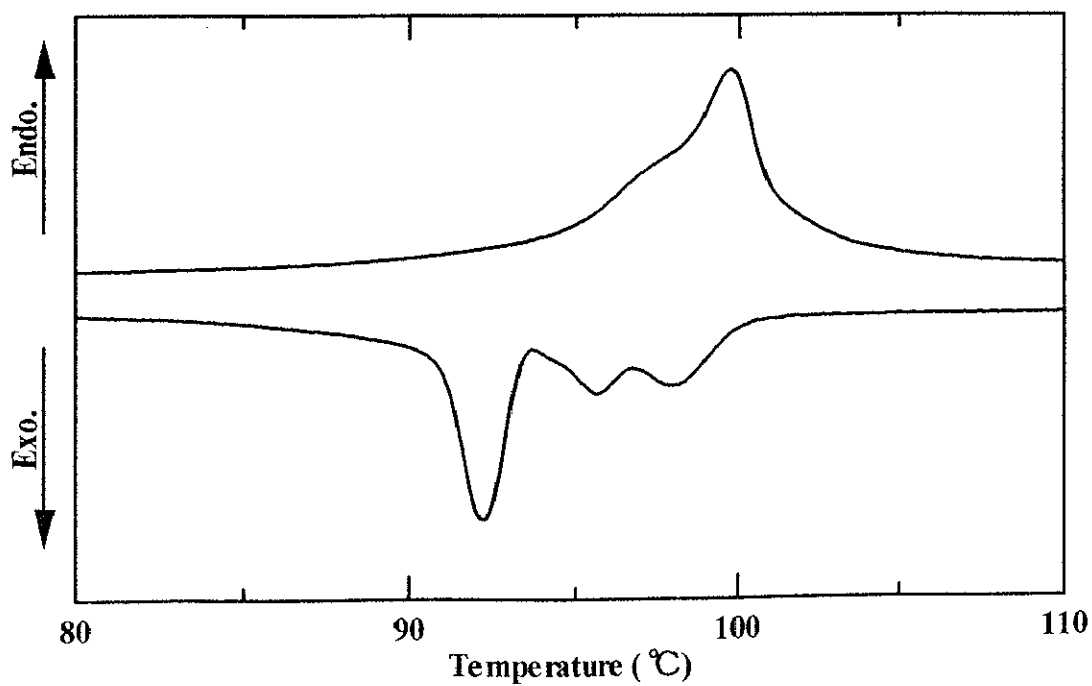


Fig. 3.10 DSC curves of P12

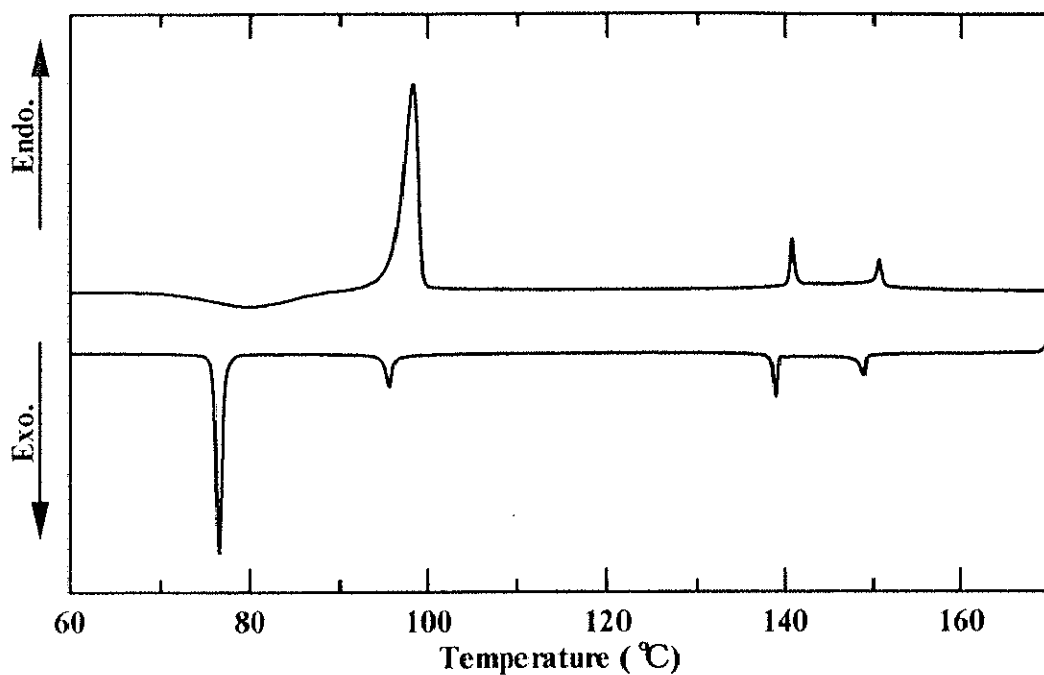


Fig. 3.11 DSC curves of compound 13

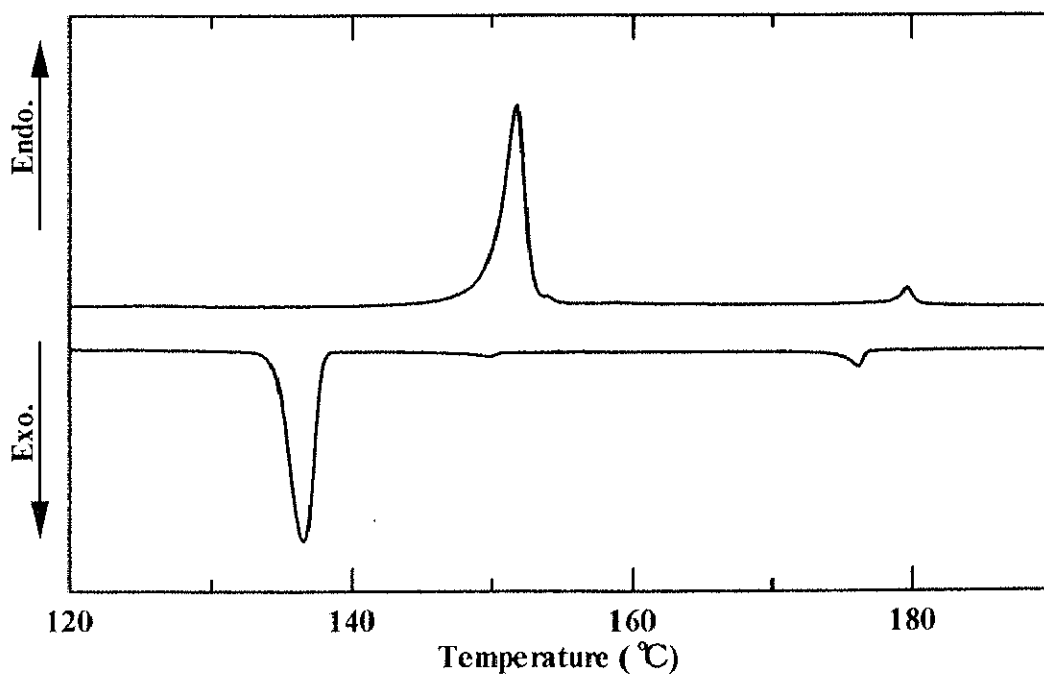


Fig. 3.12 DSC curves of compound 14

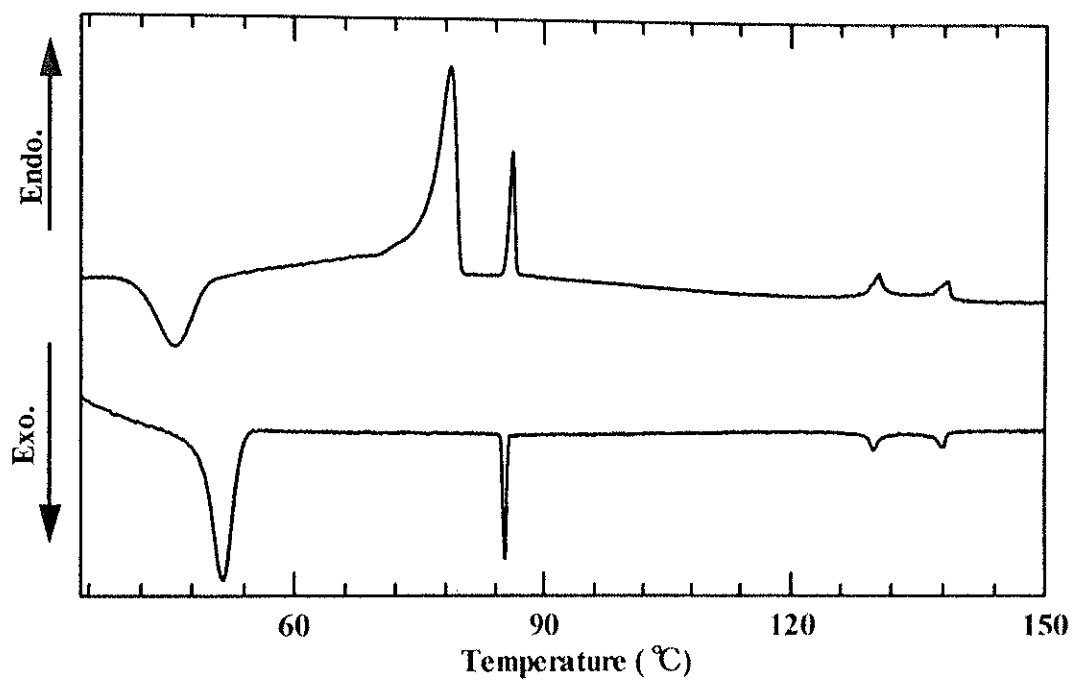


Fig. 3.13 DSC curves of M10

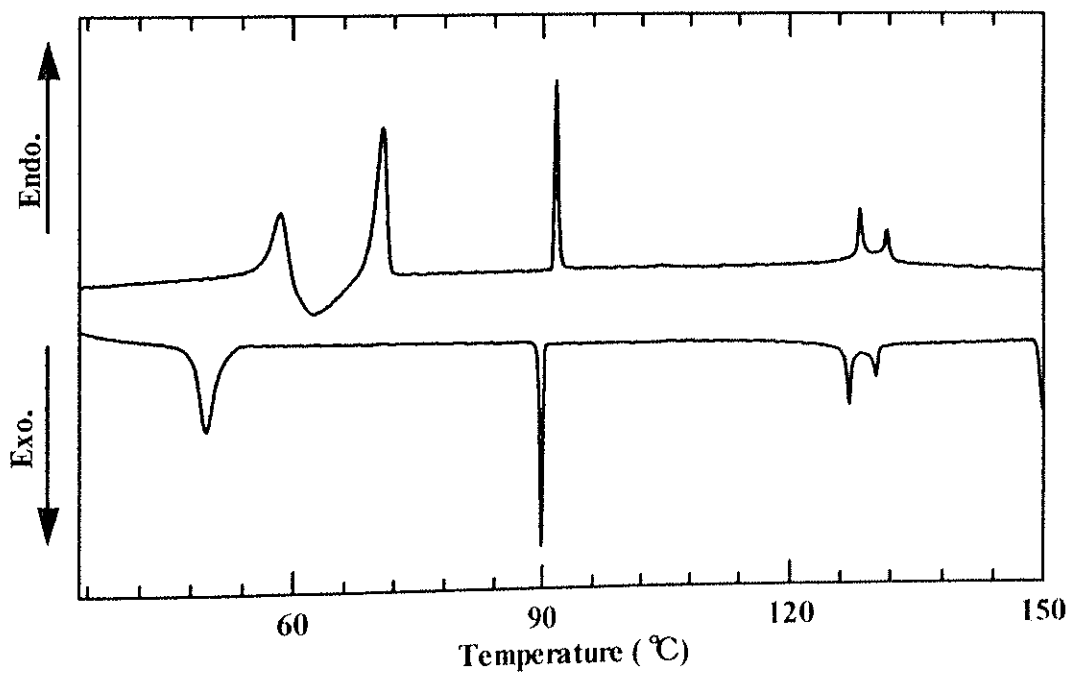


Fig. 3.14 DSC curves of M11

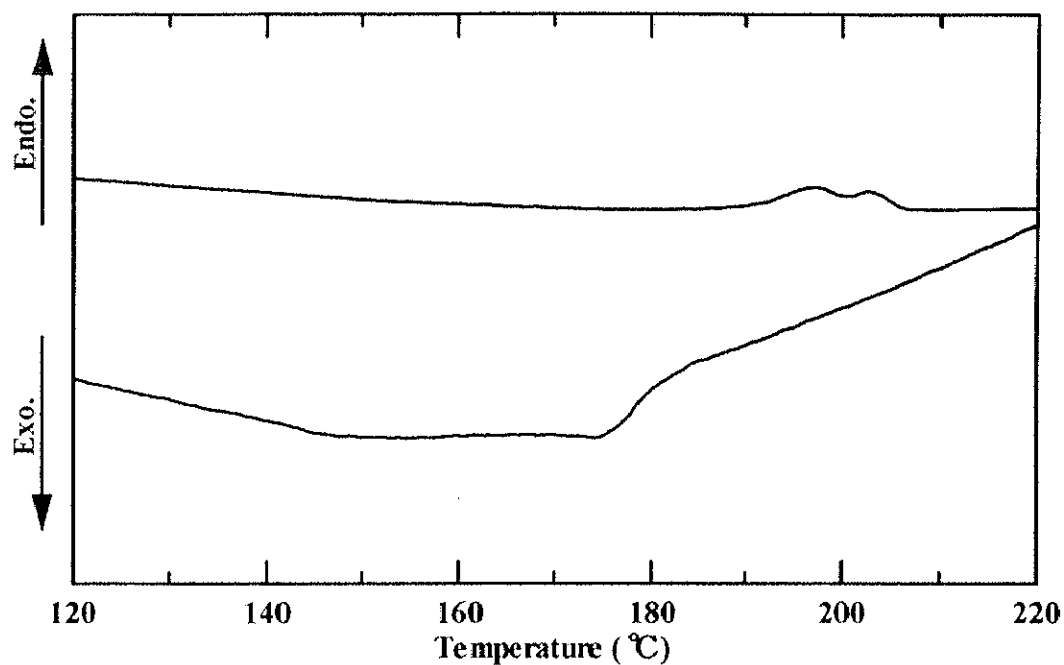


Fig. 3.15 DSC curves of P10

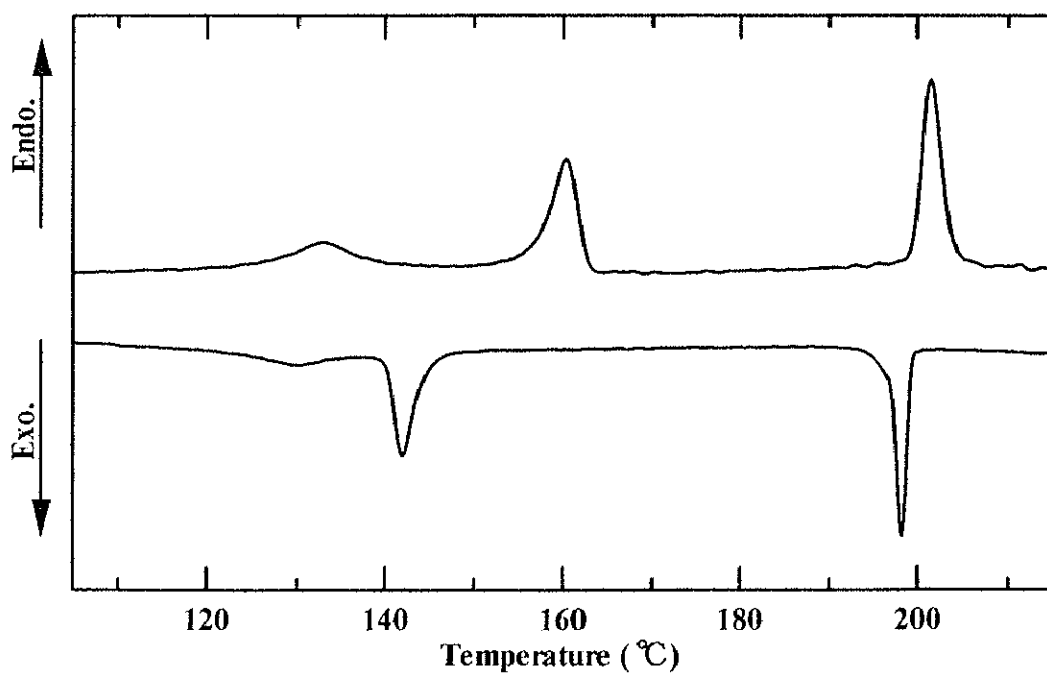


Fig. 3.16 DSC curves of P11

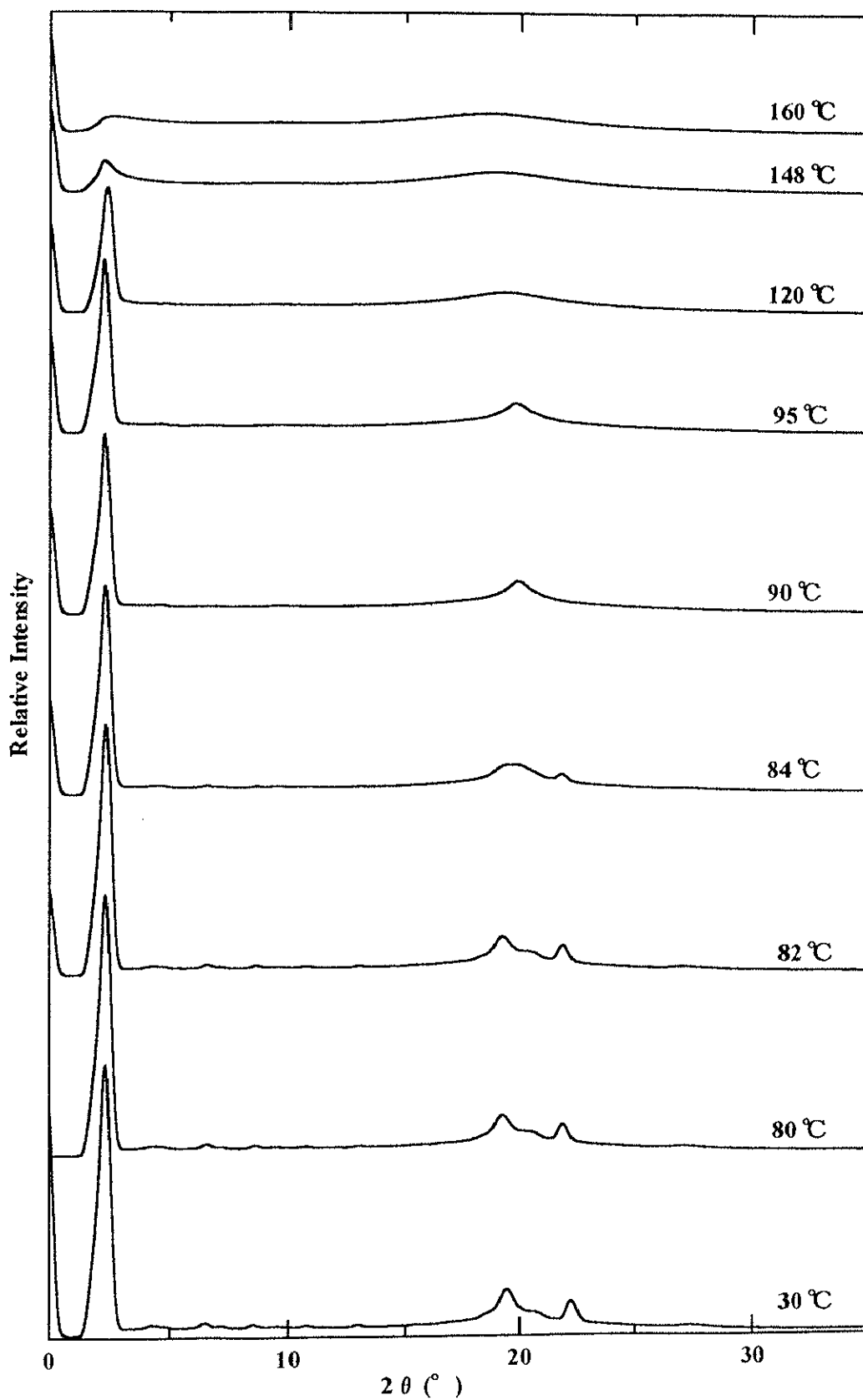


Fig. 3.17 X-ray diffraction patterns of compound 13

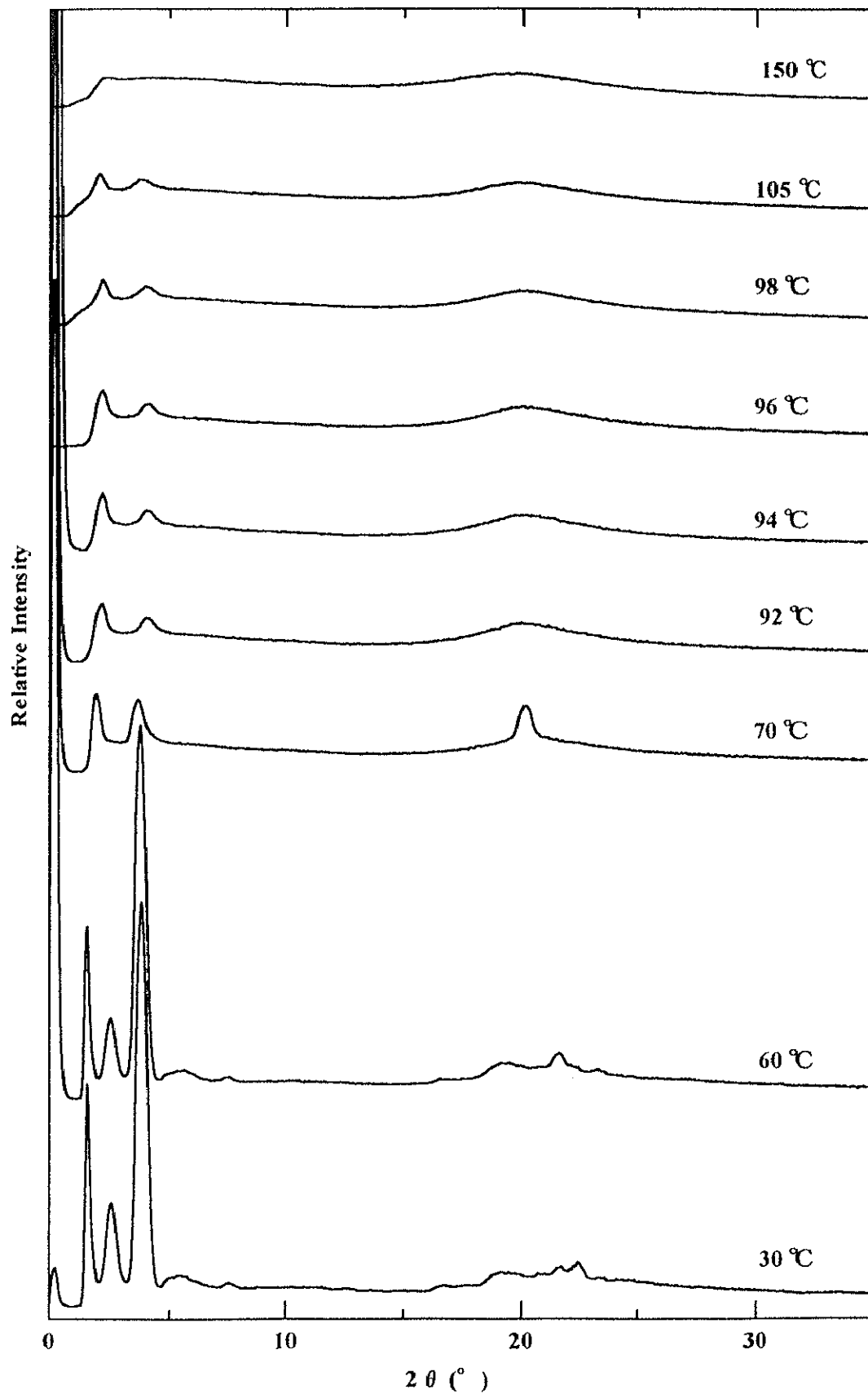


Fig. 3.18 X-ray diffraction patterns of M10

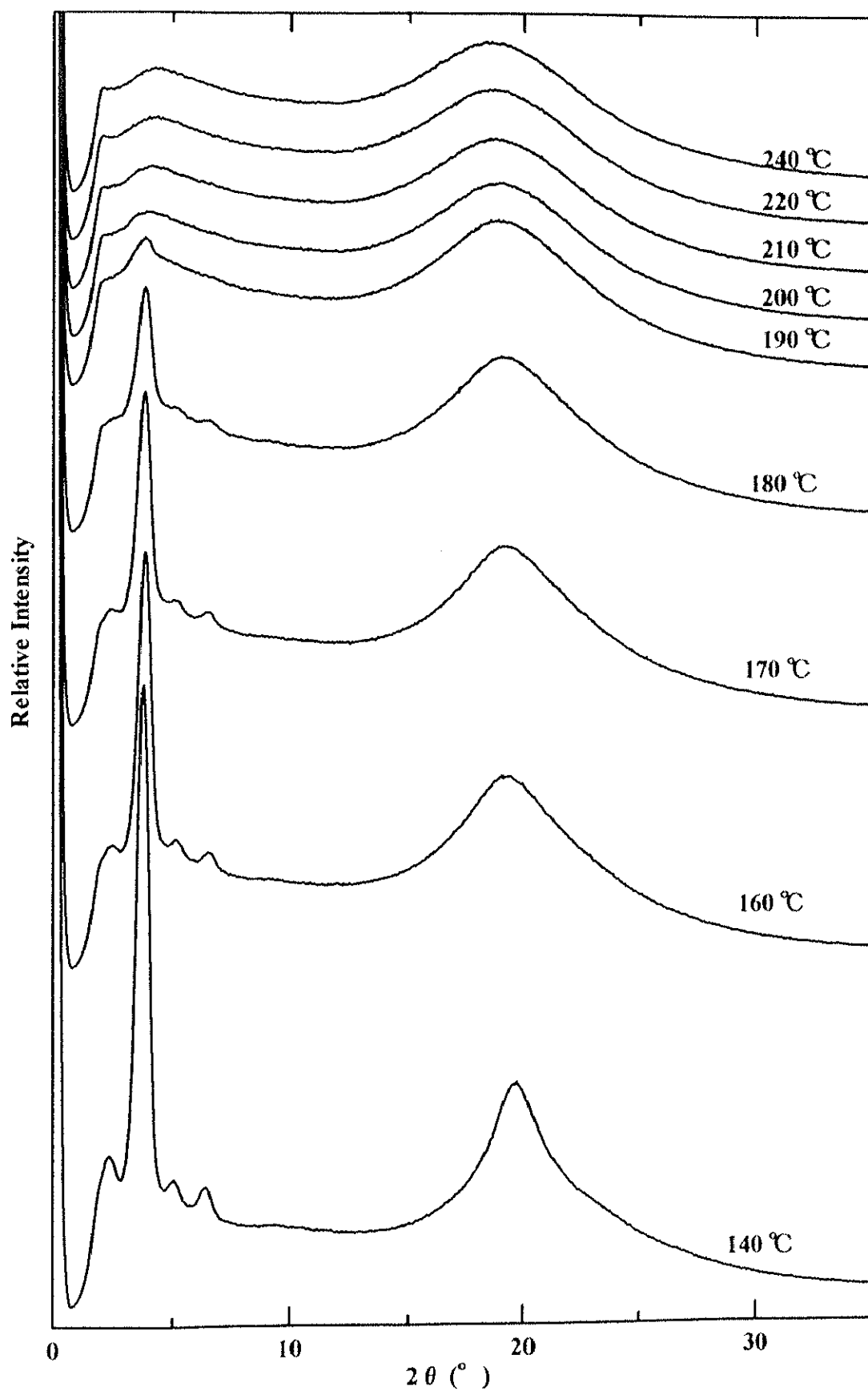


Fig. 3.19 X-ray diffraction patterns of P10

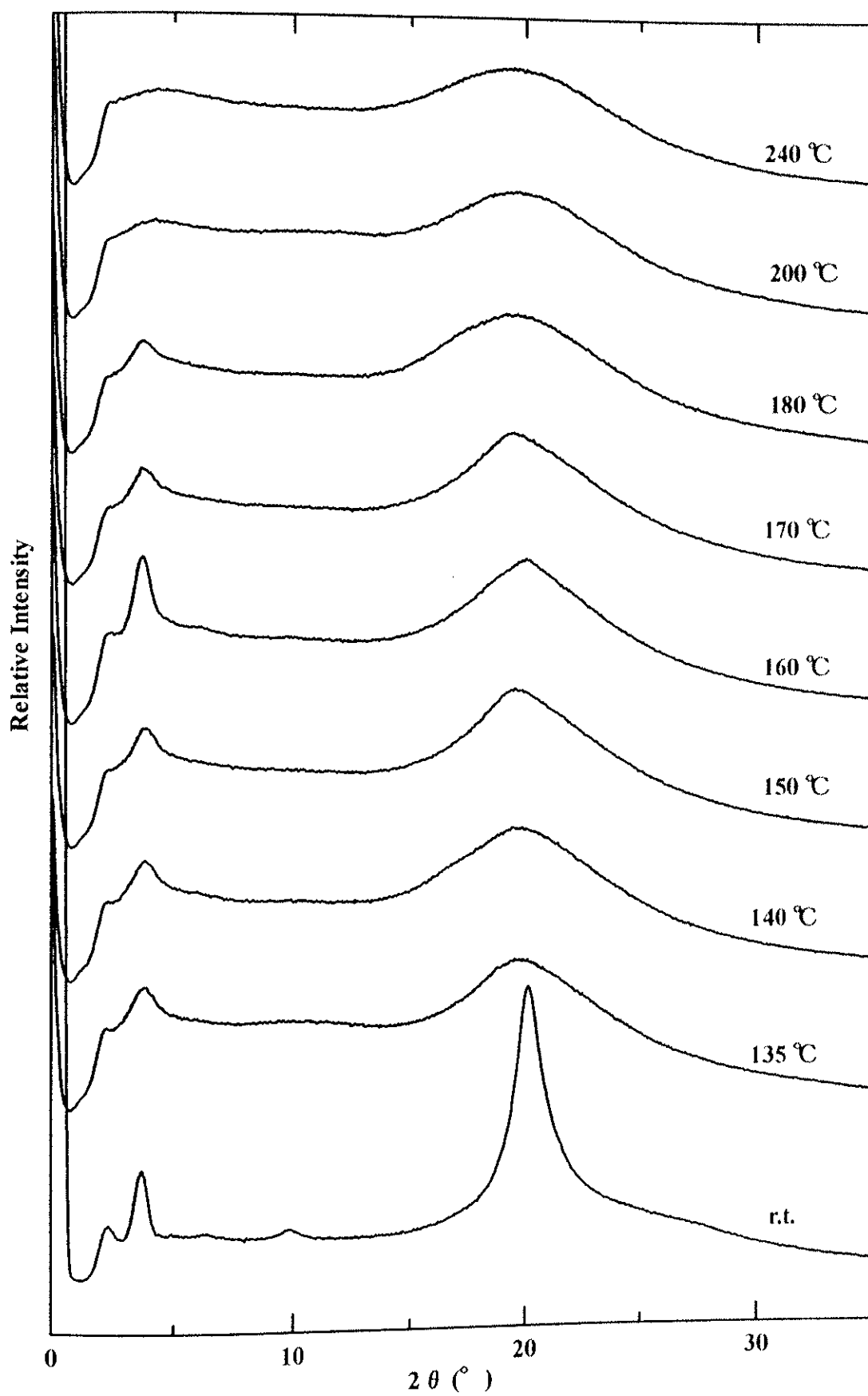


Fig. 3.20 X-ray diffraction patterns of P11

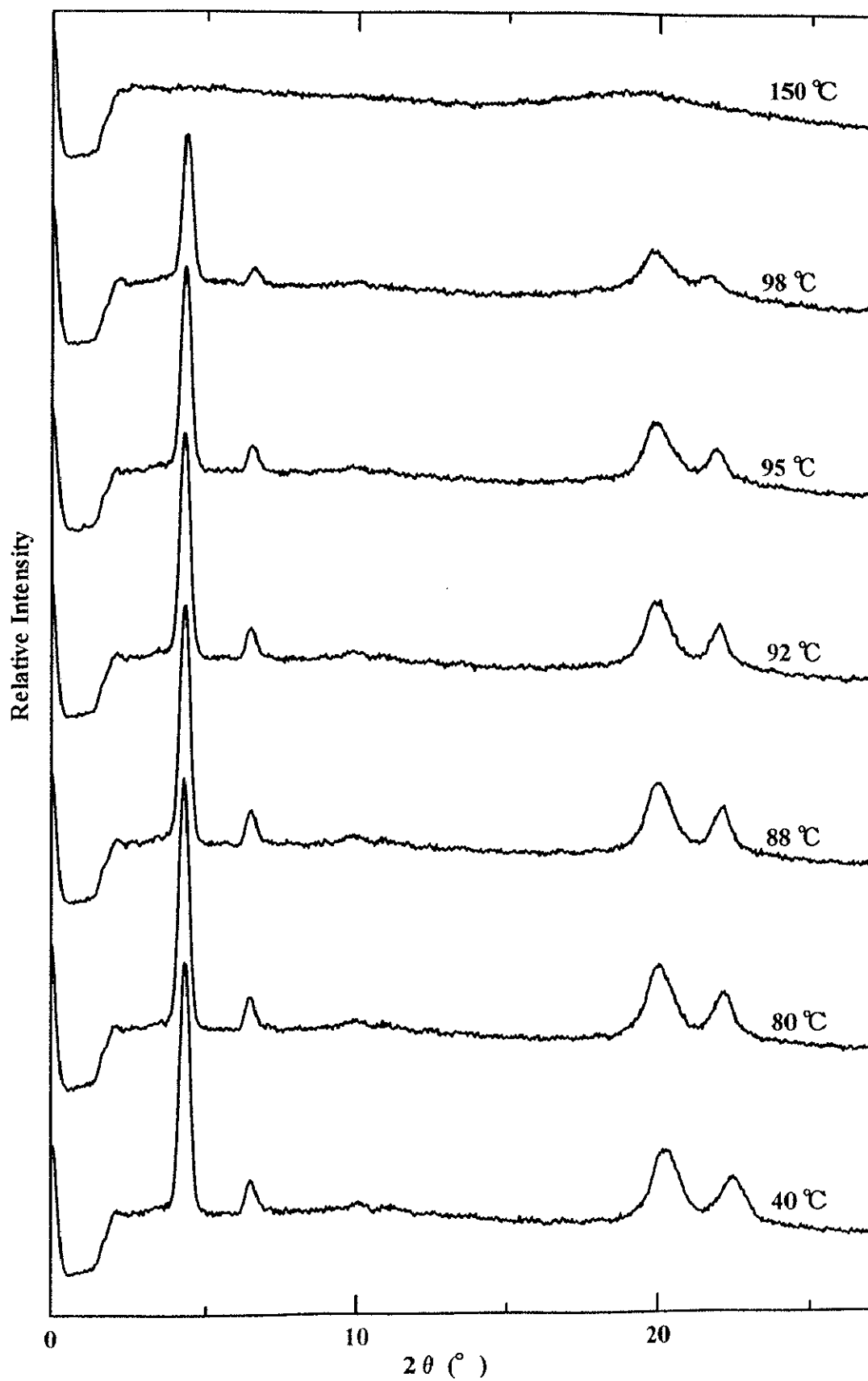


Fig. 3.21 X-ray diffraction patterns of P12

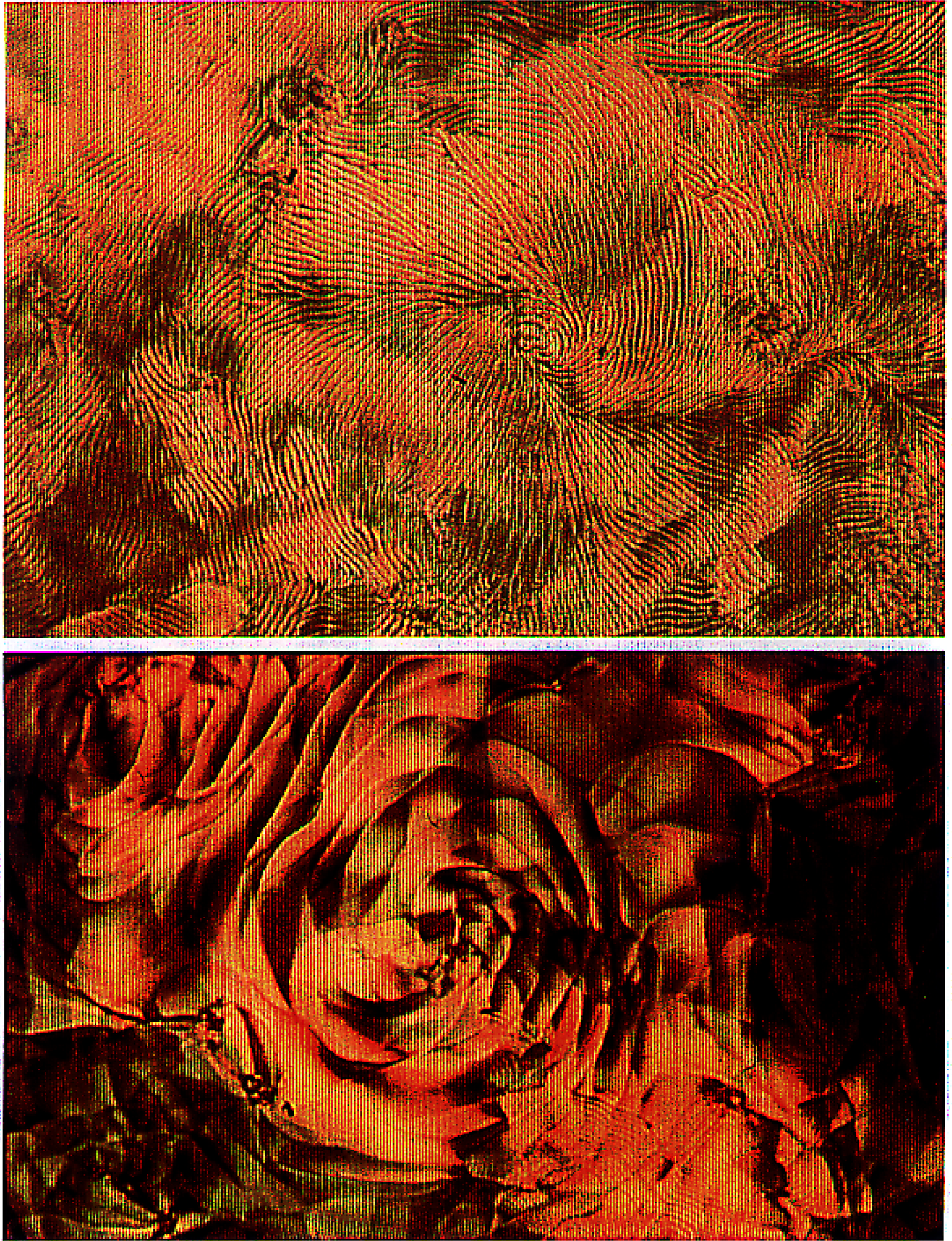


Fig. 3.22 Polarizing optical micrographs of compound 13
“Shell”-printed texture of chiral smectic C (S_C^*) phase at 104 °C (upper);
Striated “rose” texture of chiral smectic I (S_I^*) phase at 91 °C (lower).

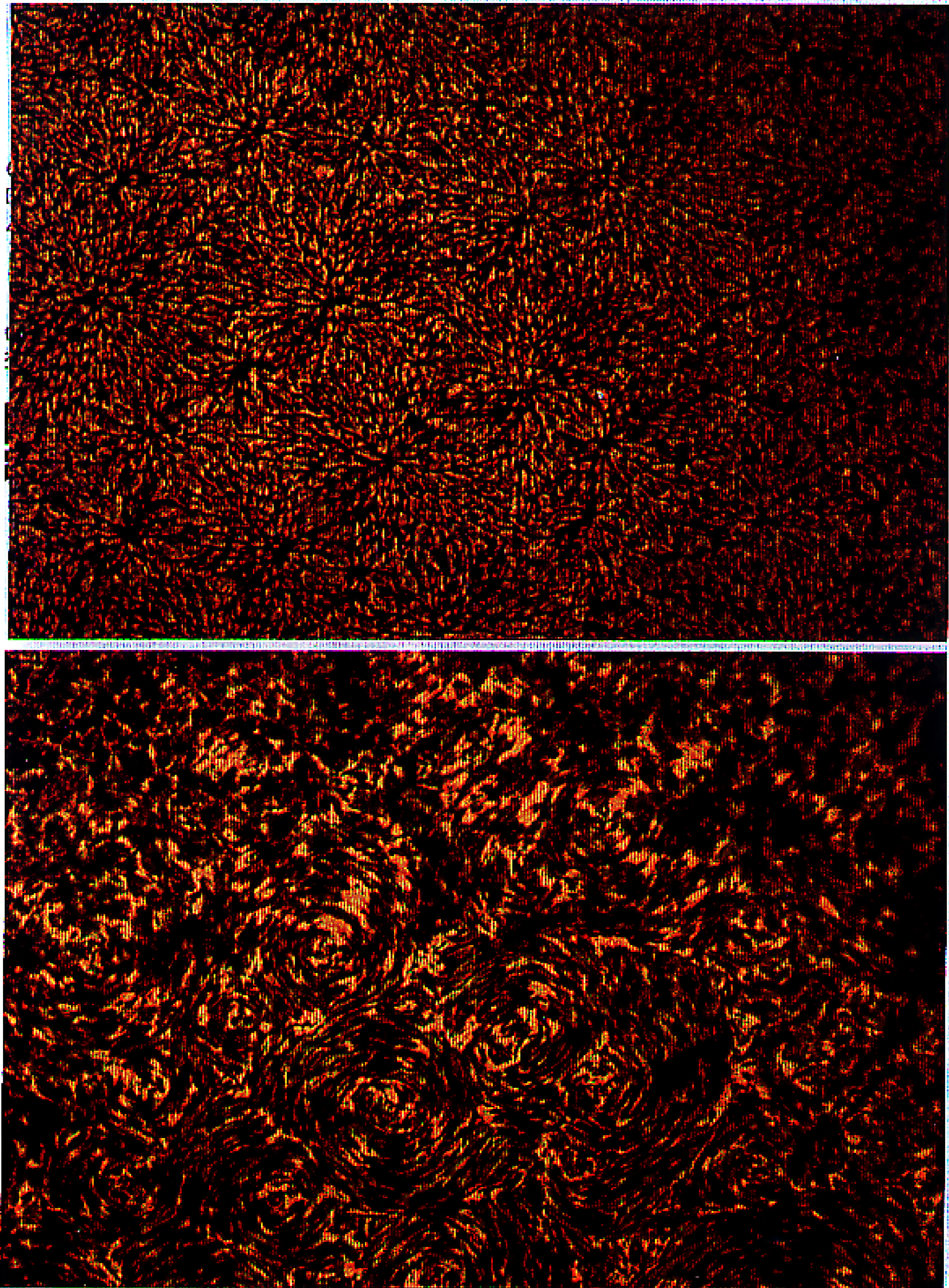


Fig. 3.23 Polarizing optical micrographs of M10
Scale-like texture of chiral nematic (N^*) phase at 131 °C (upper);
Scale-like texture of N^* phase and filament texture of
twist grain boundary A (TGB_A) phase at 129 °C (lower).



Fig. 3.24 Polarizing optical micrographs of M10
Filament texture of TGB_A and spiral texture of S_A phase at 129 °C (upper);
"Rose" texture of S_A phase at 129 °C (lower).

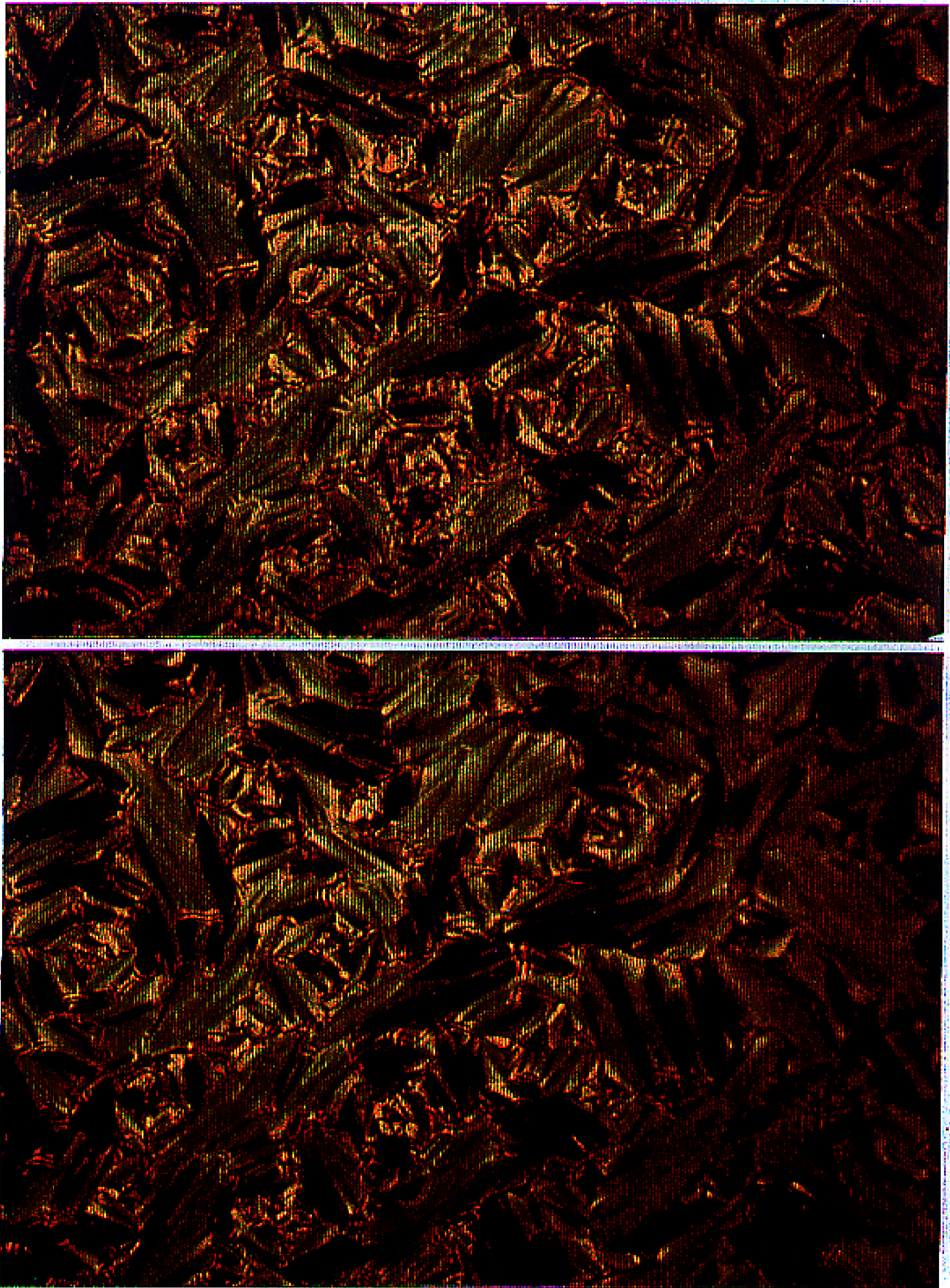


Fig. 3.25 Polarizing optical micrographs of M10
Striated "rose" texture of S_C^* phase at 85 °C (upper);
"Rose" texture of S_B phase at 83 °C (lower).

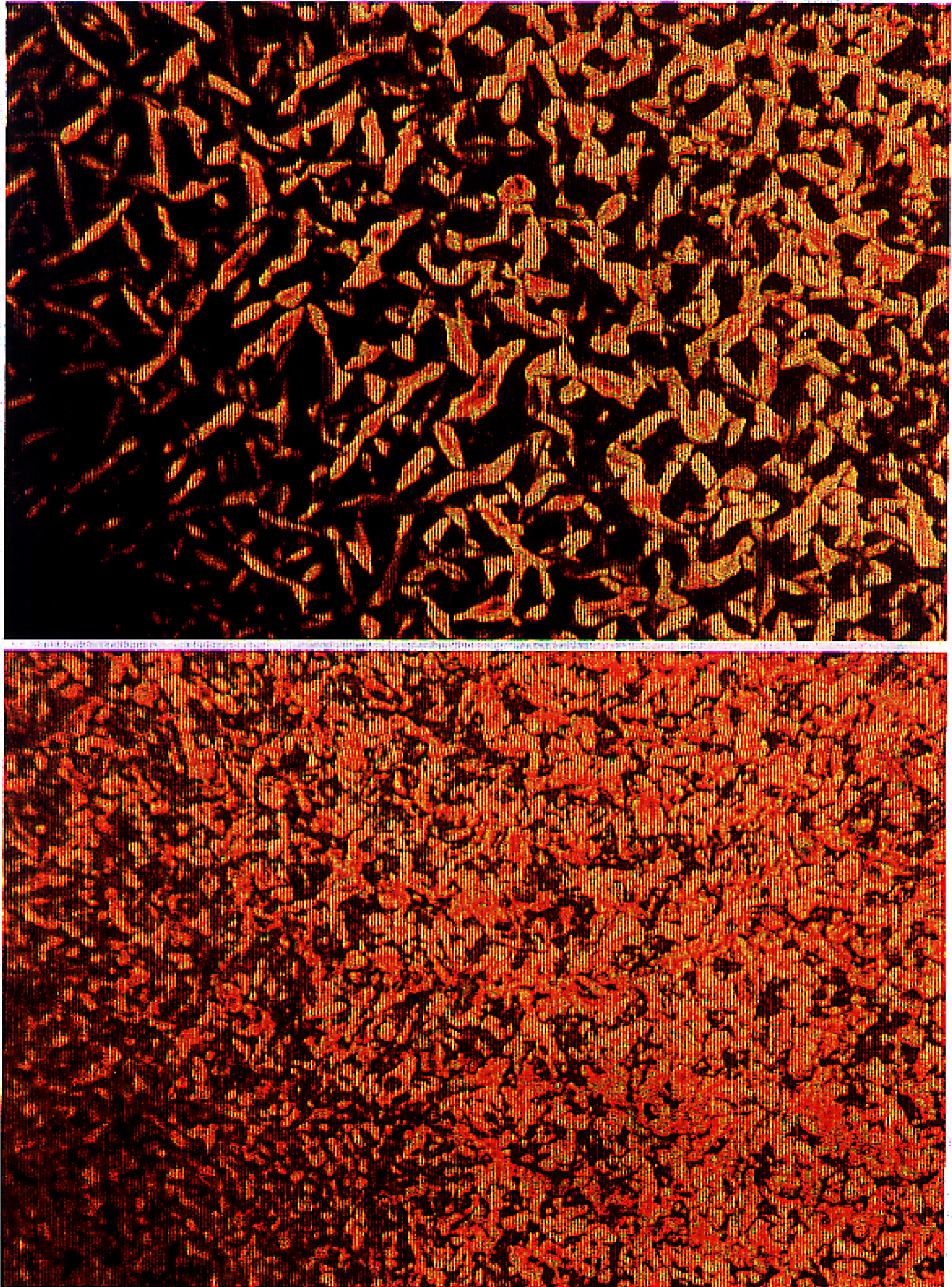


Fig. 3.26 Polarizing optical micrographs of **P10**
Batonnets texture of smectic A (S_A) phase at 200 °C (upper);
Polygonal texture of smectic A (S_A) phase at 195 °C (lower).

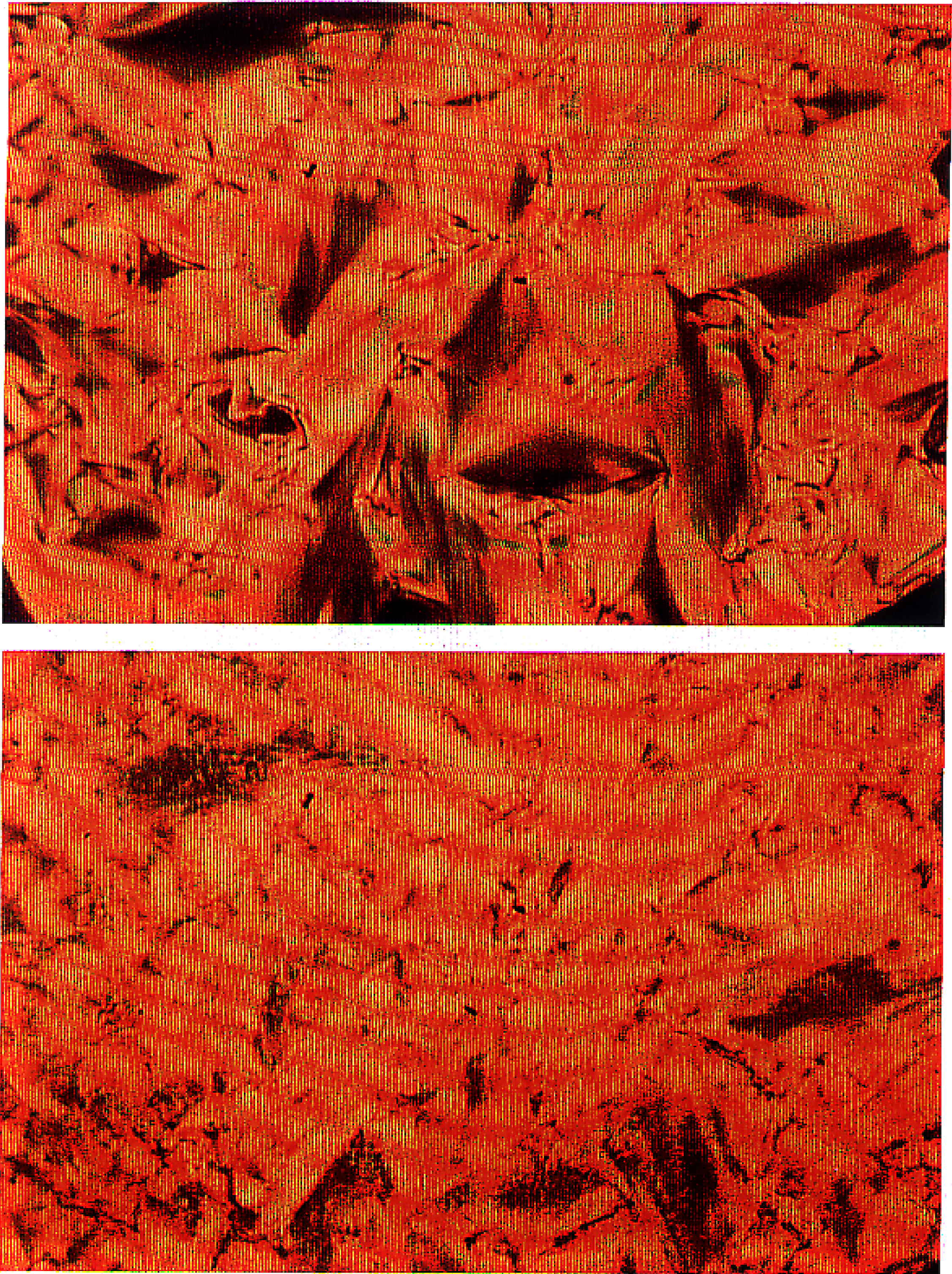


Fig. 3.27 Polarizing optical micrographs of P11
Fan-shaped texture of smectic A (S_A) phase at 194 °C (upper);
Striated fan-shaped texture of chiral smectic C (S_C^*) phase at 144 °C (lower).

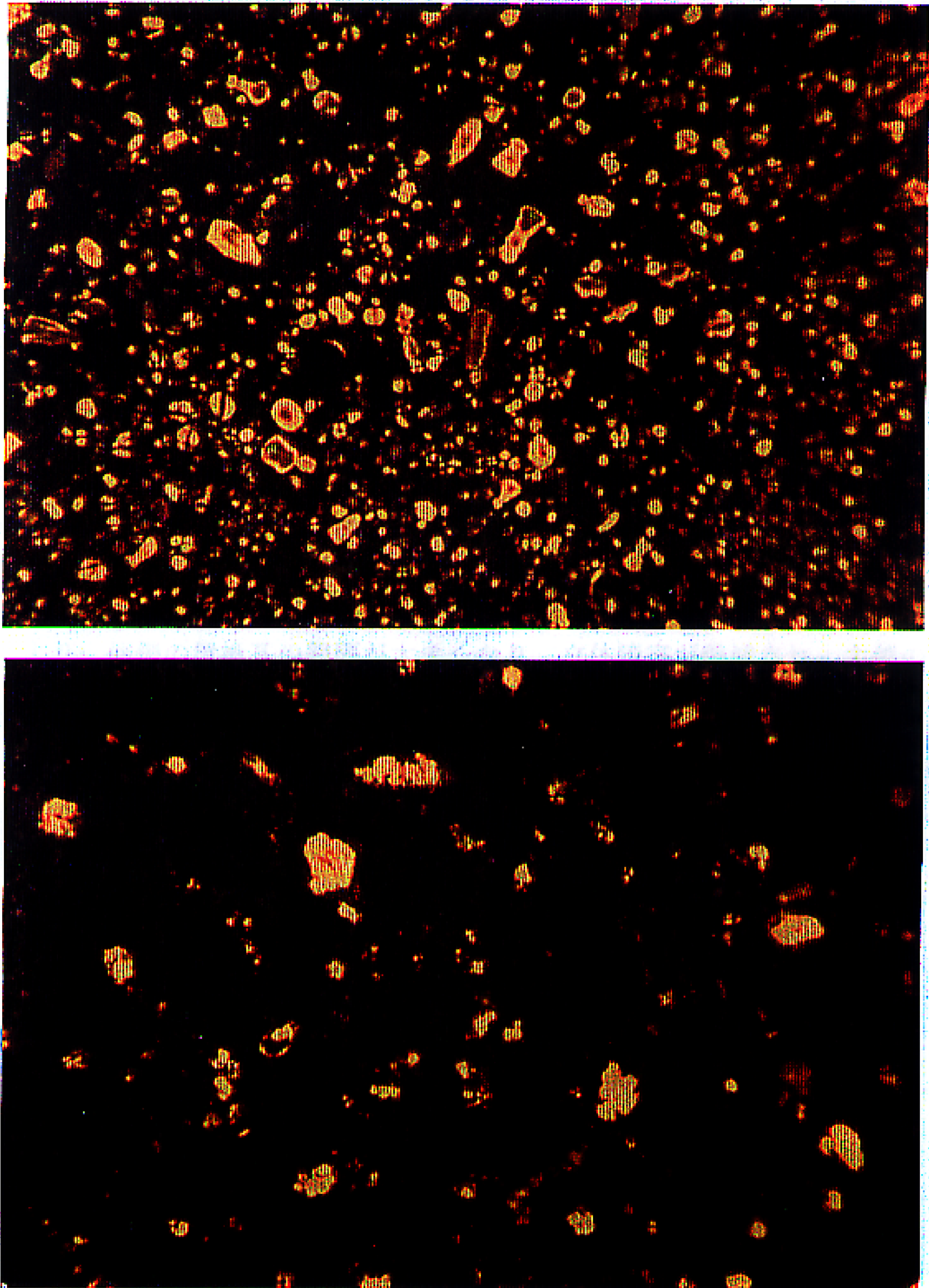


Fig. 3.28 Polarizing optical micrographs of P12
Batonnets texture of smectic A (S_A) phase at 109 °C (upper);
Striated batonnets texture of smectic A (S_x^*) phase at 104 °C (lower)