

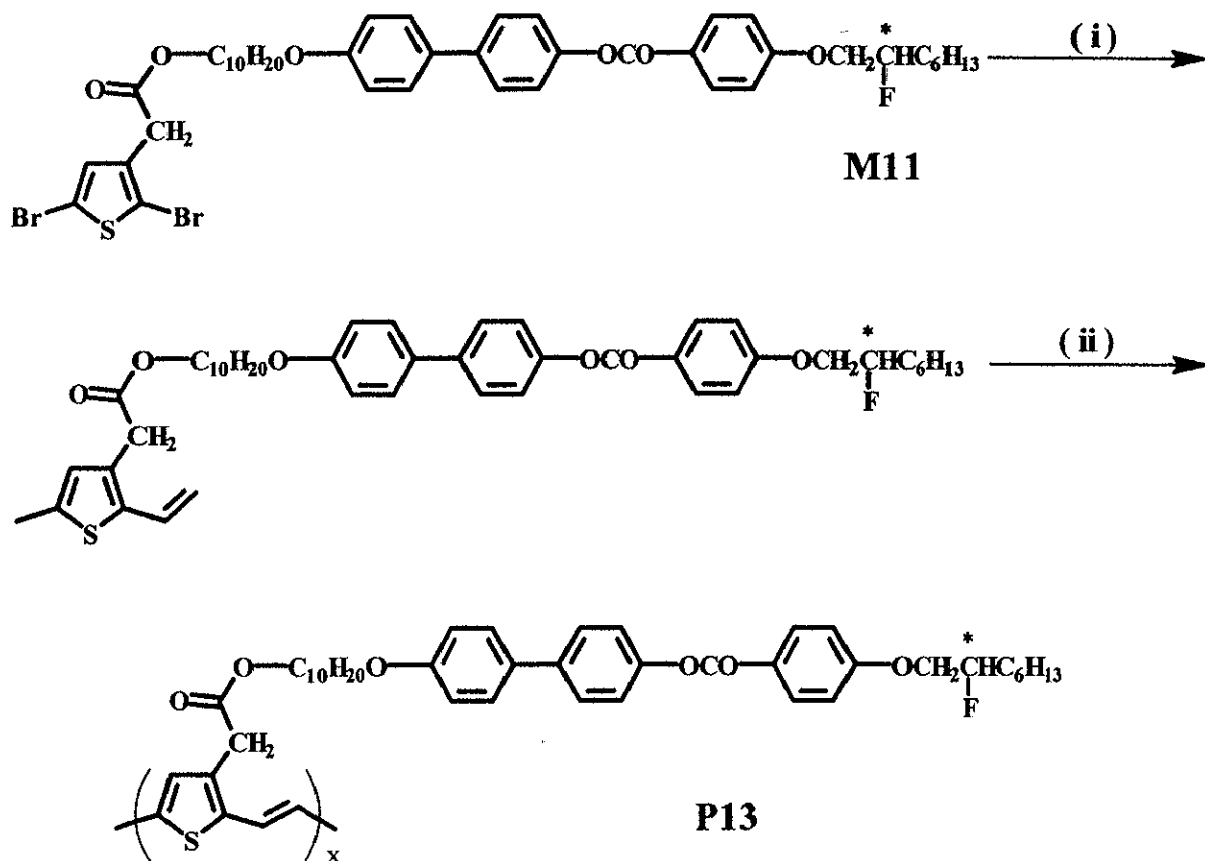
第四章 強誘電液晶基を有するポリチエニレンビニレン誘導体の 合成と性質

4.1 はじめに

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を制御する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。また、前章で述べた強誘電液晶性ポリチオフェン誘導体もその例外はなかった。そこで、この点を改善するために隣接するチオフェン環の間にビニレンセ基を挿入したポリ(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、主鎖の共平面性も改善させると期待できる。

4.2 実験

三塩化鉄を用いて重合すると、液晶基中フェノキシ基のエーテル酸素とチオフェン環は同程度の酸化ポテンシャルをもつため、架橋が生じ、難溶なポリマーとなる。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、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。



(i); Pd₂(dba)₂, P(furyl)₃, Bu₃SnHC=CH₂, THF;
 (ii); Pd₂(OAc)₂, P(*o*-tolyl)₃, Et₃N, DMF

Scheme 4.1

4.2.1 3-(10-(4-(4'-(2-Fluorooctyloxy)phenylcarbonyloxy))biphenoxy) decyloxy carbonyloxy)methyl-2,5-dibromothiophene からの重合

● Stille 反応によるビニル化

真空脱気したシュレンクフラスコをアルゴン (Ar) ガスで置換し、触媒である tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [Pd₂(dba)₃], 10.9mg とリガンド tri-2-furylphosphine: [P(furyl)₃] 11.1mg を入れた。これに THF を 3ml 加え、赤褐色から深緑色になるまで室温で攪拌し、触媒を熟成した。ここでモノマー (前節で合成したチオフエンモノマー M11) 980mg と THF を 3ml 加え、45°C で 2 時間攪拌した。さらに tributyl-vinyl tin を

加え、48 時間攪拌を行った。

● Heck 反応による重合

引き続き、オイルバスの温度を 80°C に上昇させ、反応系中の THF を蒸発させて除去した。これに DMF 5ml と palladium(II) 錯体 [Pd(OAc)₂] 25.7mg とリガンドである tri(2-methylphenyl)phosphine [P(*o*-tol)₃] 173.2 mg を加えた。更に DMF を 3ml 加えた後、Et₃N を 5 ml 加え、80°C で約 160 時間攪拌を行った。Et₃N は沸点が低く蒸発しやすいため、反応中に適時加えた。

● 回収、精製

反応液をメタノール 800 ml 中に滴下し、24 時間攪拌した。ここに塩酸を約 30ml 加え、さらに 24 時間攪拌を行った。これをガラスフィルターでろ過し、茶褐色の固体 0.72g を得た。残留した触媒を完全に除去するため、THF 30 ml にこれを再溶解し、メタノール 800 ml を加え、再び洗浄を行った。これをガラスフィルターでろ過し、回収し、目的物を得た。

4.3 結果と考察

得られたポリマーは可溶、可融であった。重合結果を Table 4.1 に示す。数平均分子量は 5200 であり、重合度は 8 であった。

Table 4.1 Polymerization of liquid crystalline thiophene derivatives

Polymer	Mn	Mw	Mw / Mn	D.P.	λ_{max} (nm)	
P13	5200	9400	2.6	8	258	350

Table 4.2 Phase transition temperatures of monomer and polymer

Compound	Phase transition temperature (°C)	
	Heating	Cooling
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
P13	G 102 S _A 185 I	I 178 S _A 97 S _B - G

I: isotropic, N*: chiral nematic, S_A: smectic A, S_B: smectic B, S_C*: chiral smectic C, S_X: unidentified smectic phases,

G: glassy state, C, C₁: crystal,

UV-Vis スペクトルを Fig. 4.4 に示した。主鎖の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく吸収は 350 nm に観察された。

DSC で測定した P13 の相転移挙動を Fig. 4.5 に示す。相転移温度を Table 4.2 にまとめた。偏光顕微鏡観察 (Fig. 4.7) と XRD 測定 (Fig. 4.6.) によって、このポリマーは S_A と S_B 相を示すことがわかった。しかし期待した S_C^* 相は観察されなかった。

同じ強誘電液晶基を用いたポリチオフェン (P11) の場合、約 20° の温度範囲で S_C^* 相が観察されたが、本系の場合には、 S_C^* 相は観察されなかった。その原因のひとつとして、ビニレン基を隣接するチオフェン環の間に挿入したことがあげられる。

4.4 まとめ

- 1 フッ素原子をもつ光学活性な液晶基をポリチエニレンビニレ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 合成したポリマー (P13) は昇温過程で S_A 相、降温過程で S_A と S_B 相を示した。
- 3 目的とする S_C^* 相は発見しなかった。

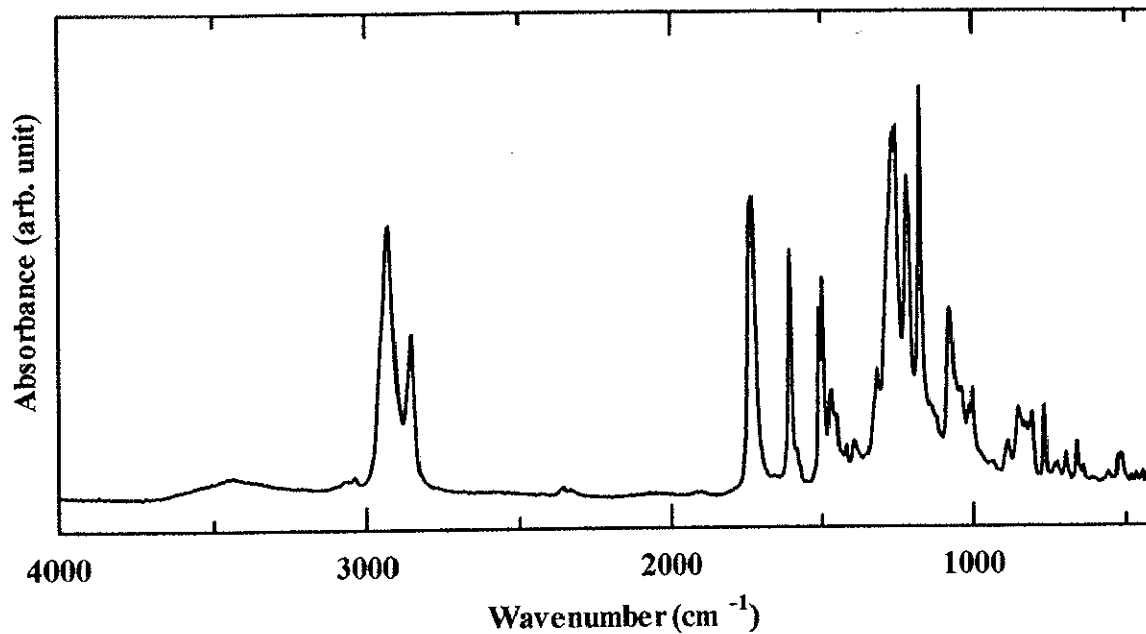


Fig. 4.1 IR spectrum of P13

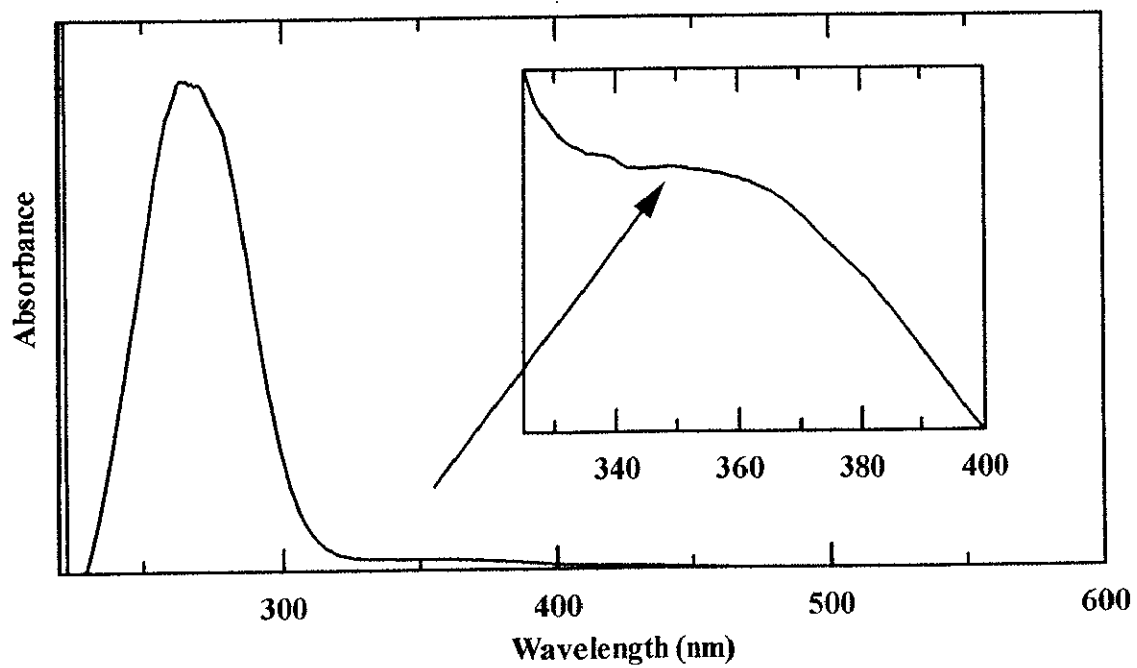


Fig. 4.2 UV-Vis spectrum of P13 in THF.

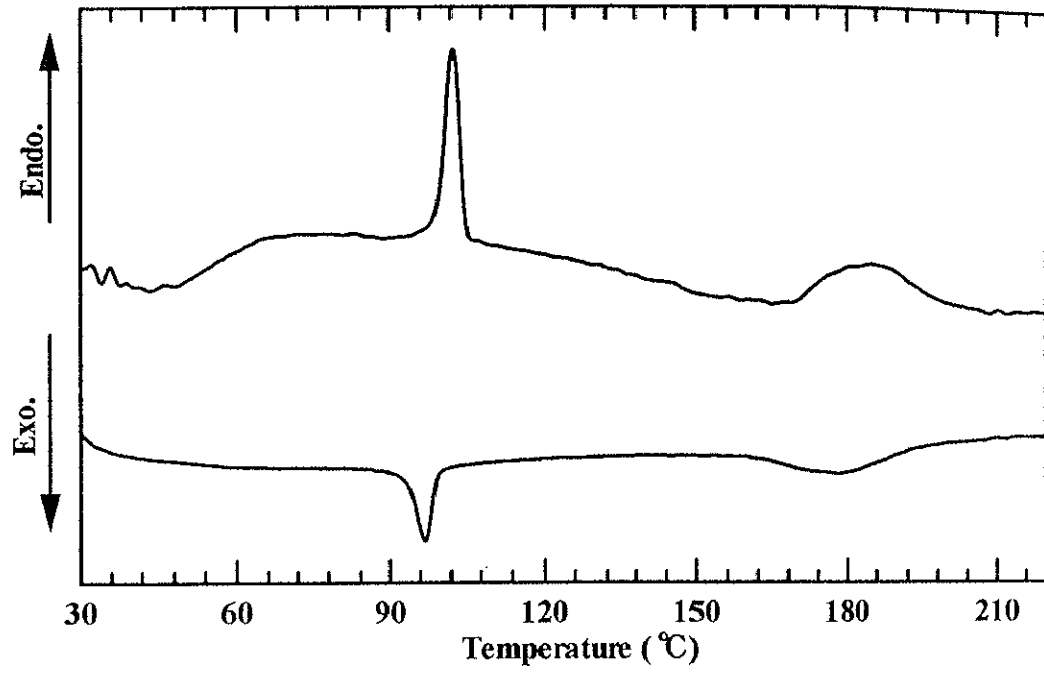


Fig. 4.3 DSC curves of P13

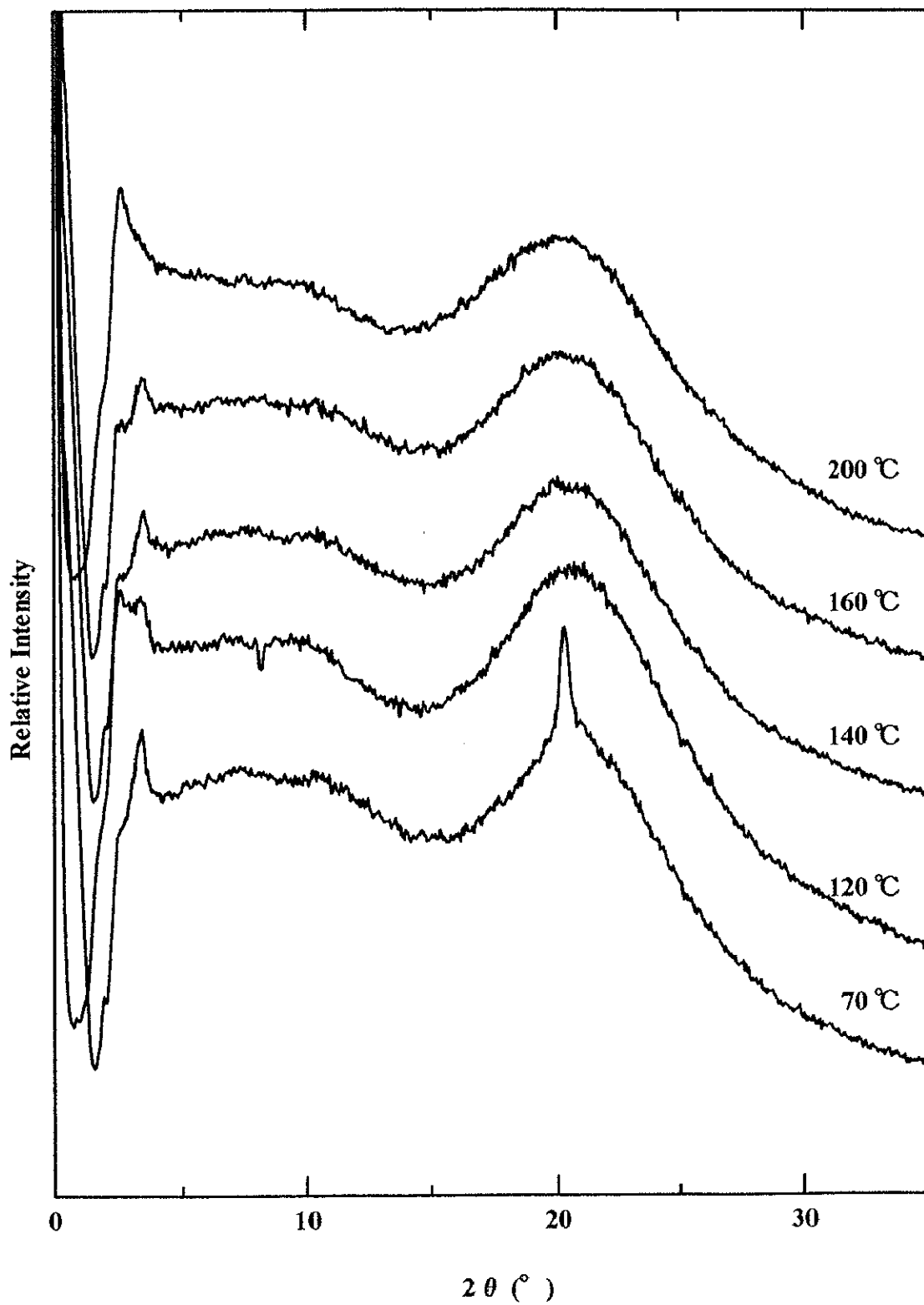


Fig. 4.4 X-ray diffraction patterns of P13

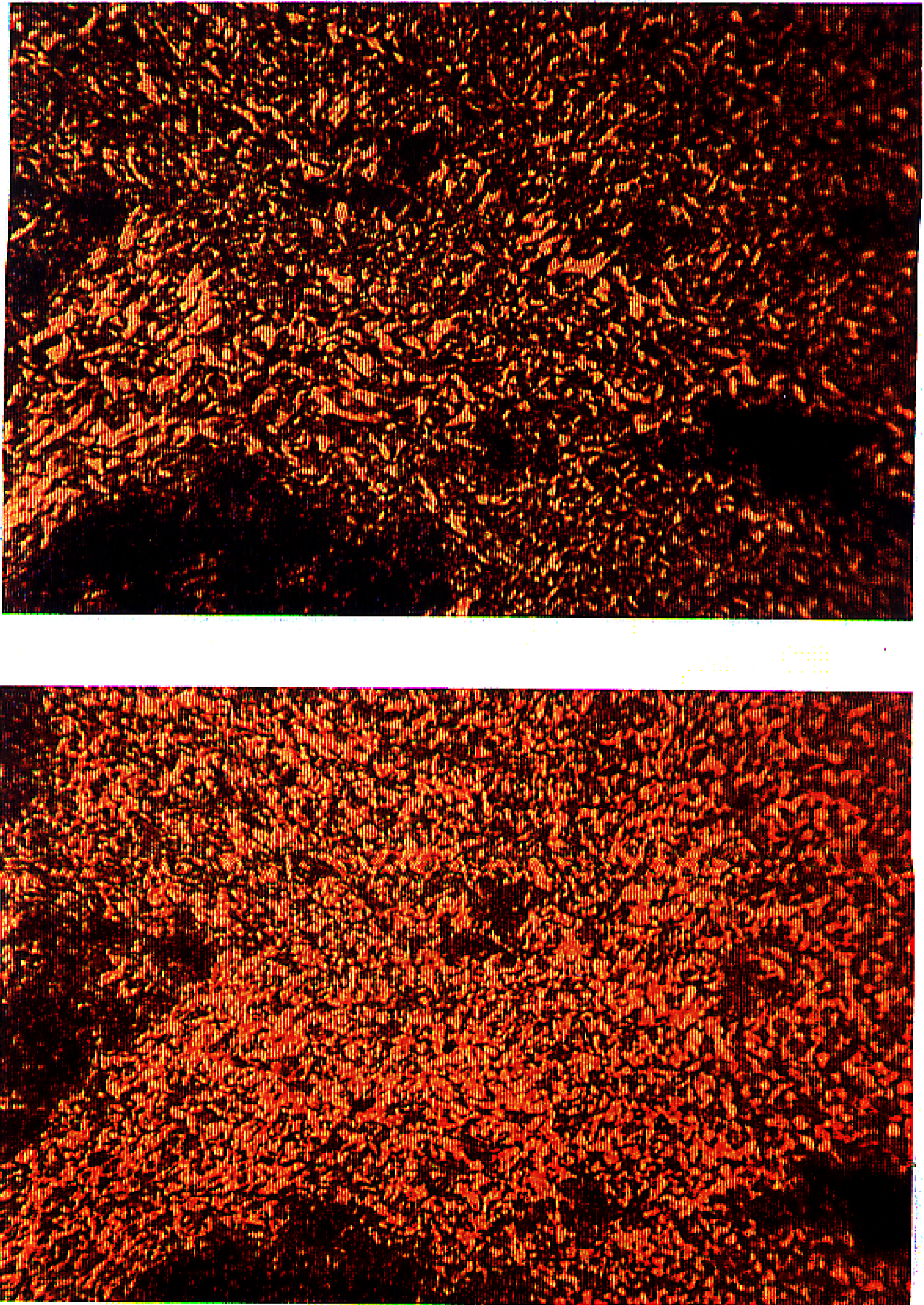


Fig. 4.5 Polarizing optical micrographs of P13.
Polygonal texture of smectic A (S_A) phase at 200 °C (upper)
and at 140 °C (lower) in the cooling process.