

第五章 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

5.1 はじめに

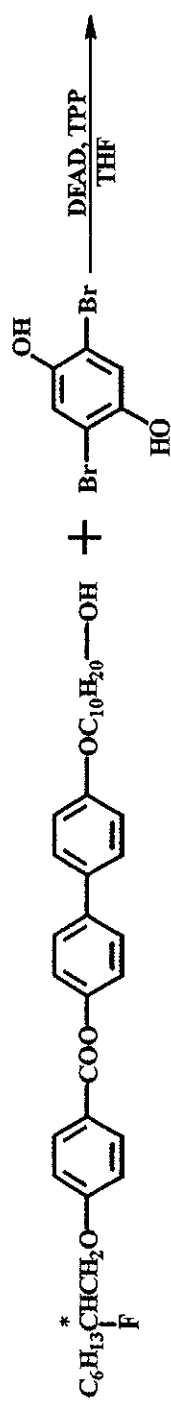
過去二十年にわたって、 π 共役ポリマーとそのオリゴマーは電氣的及び光学的応用をめざして、盛んに研究が行われている。そのうち、ポリチオフェンやポリ（パラフェニレンビニレン）（PPV）誘導体は特に詳しく検討されてきた。PPV はフェニル基とビニル基が交互に連なった構造をしている。そのため、無置換のポリ（パラフェニレン）でみられる隣接したフェニル基のオルト位の水素どうしの立体障害がなく、共平面性がはよく、バンドギャップも小さな値となる。一般に、PPV は有効共役鎖長の長さに応じて、異なった波長の光を発光する可能性があることから、電界発光（EL）素子として今日非常に注目されている。しかし、無置換のPPVは不溶、不融であり、成形性に欠ける。

最近、液晶性共役系高分子は新規材料として注目されている。これらのポリマーはPLおよびEL素子として期待されている。しかしながら、液晶性を利用した光学的二色性を有する強誘電液晶性に必須のキラルスメクティックC相を有するPPV誘導体は現在まで報告されていない。

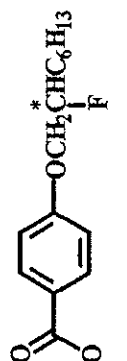
本研究では、PPVのフェニル基環の2と5位に不斉液晶基を導入し、新規のPPV誘導体（P14）を合成した。

5.2 実験

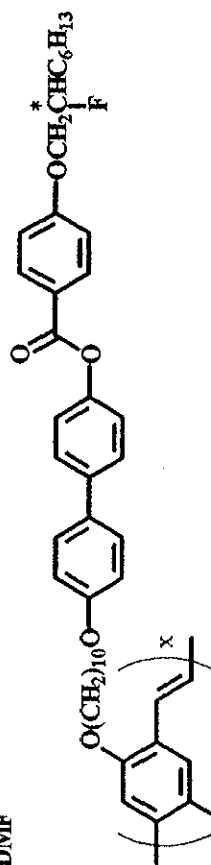
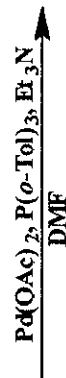
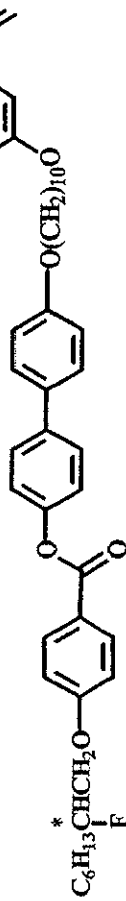
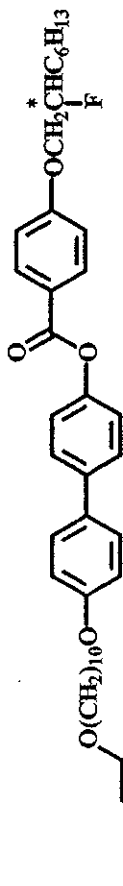
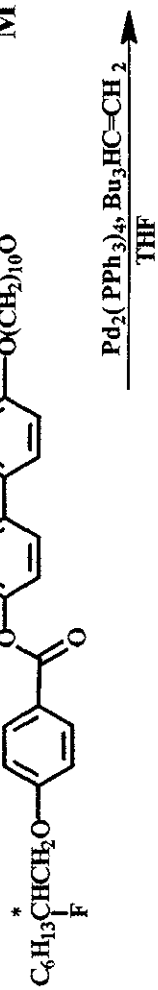
合成はScheme 5.1に示すように先に、前節で合成した化合物14を用いて、光延反応によりモノマー（M14）を得て、Stille反応とHeck反応とを組み合わせた重合法を用いて、強誘電性液晶基をもつポリ（パラフェニレンビニレン）誘導体（P14）を合成した。



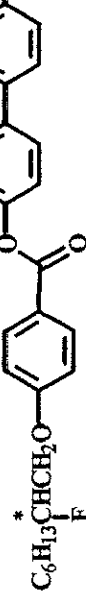
14



M14



P14



5.2.1 モノマー (M14) 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(0.45 g, 1.70 mmol)、2,5-ジブromoヒドロキノン(0.226 g, 0.85 mmol)、及び 4-(10-hydroxydecyloxy)biphenyl-4-(2-fluorooctyloxy)benzoate を入れ、THF 15 ml を加えて加熱しつつ攪拌、溶解させた。続いてアゾジカルボン酸ジエチルの 40 %トルエン溶液(0.74 g, 1.7 mmol)をピペットでゆっくり滴下し、50 °Cまで昇温した。これを室温で 48 時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去し、クロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。ろ紙で硫酸マグネシウムを除去した後、クロロホルムを減圧留去した。残った固体をエタノールで加熱しながら洗浄することにより、目的物を得た。

5.2.2 ポリマー (P14) の合成

アルゴン置換したシュレンク型フラスコにモノマー(709 mg, 0.5 mmol)と THF (10 ml)を入れ、60 °Cまで加熱、攪拌し溶解させた。モノマーが完全に溶けたことを確認後、tetrakis (triphenylphosphohine) palladium (0) $[Pd_2(PPh_3)_4]$ (35 mg, 0.03 mmol)を加えた。4 時間後、トリブチル(ビニル)スズ 159 mg(0.5 mmol)を加え、24 時間反応させた。その後、100 °Cまで昇温し、DMF 10 ml、酢酸パラジウム(II) (6.0 mg, 0.026 mmol)、及び tri-*o*-tolylphosphine $[P(o-Tol)_3]$ (40 mg, 0.131 mmol)を加えた。30 分後トリエチルアンモニウム (Et₃N) (0.5 ml, 3.27 mmol)を加えた。これを一週間反応させた後、塩酸 /メタノール混合液で 1 時間、続いてメタノールで一晩洗浄し、アセトン再沈殿を経て、目的物を得た。

5.3 結果と考察

合成したポリマー (P14) 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。その結果を Table 5.1 に示す。P14 の数平均分

子量は6100で、重合度は約5であった。

Table 5.1 Polymerization of liquid crystalline *p*-phenylenevinylene derivative

| Polymer | Mn | Mw | Mw / Mn | D.P. | λ_{\max} (nm) |
|---------|------|-------|---------|------|-----------------------|
| P14 | 6100 | 11000 | 1.8 | 5 | 267 |

CH₃Cl 溶媒中、キャストフィルム、及び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三種類のサンプルの UV-Vis スペクトルを Fig. 5.2 に示す。主鎖の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく λ_{\max} ははっきり見られないが長波長側に長いテールを示している。

液晶相を経由したキャストフィルムの吸収は、通常のキャストフィルムのそれより長波長側にシフトして、吸収範囲も広がっている。この結果から、液晶の配向効果により、PPV 主鎖も配向し、同じに平面性が向上して、有効共役鎖長が長くなっていることが確認できた。

モノマーとポリマーの DSC 測定結果を Fig. 5.3~Fig. 5.4 に示す。M14 はエナンチオトロピックな S_{X2}、S_{X1}、S_C^{*}、S_A、TGB_A、N^{*} 相を示すことが確認できた。P14 は昇温過程において S_C^{*} と S_A 相を示し、降温過程において S_A、S_C^{*}、S_X 相を示すことが分かった。主鎖を PPV とする液晶性ポリマーでは、S_C^{*} 液晶相を観察するのは、本結果が初めてである。

化合物 14、M14 及び P14 の相転移温度を Table 5.2 にまとめた。

モノマーとポリマーの光学模様を Fig. 5.6 に示す。Fig. 5.6 (upper) は TGB_A 相特徴的な細線状光学模様である。Fig. 5.6 (lower) は S_C^{*} のパラボリック (parabolic texture) な光学模様である。

P14 の XRD 測定結果を Fig. 5.5 に示す。偏光顕微鏡及び XRD の測定結果より、P14 は S_C^{*} 相を示すことが確認できた。

分子量は 6100 で、重合度は約 5 であった。

Table 5.1 Polymerization of liquid crystalline *p*-phenylenevinylene derivative

| Polymer | Mn | Mw | Mw / Mn | D.P. | λ_{\max} (nm) |
|---------|------|-------|---------|------|-----------------------|
| P14 | 6100 | 11000 | 1.8 | 5 | 267 |

CH₃Cl 溶媒中、キャストフィルム、及び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三種類のサンプルの UV-Vis スペクトルを Fig. 5.2 に示す。主鎖の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく λ_{\max} ははっきり見られないが長波長側に長いテールを示している。

液晶相を経由したキャストフィルムの吸収は、通常のキャストフィルムのそれより長波長側にシフトして、吸収範囲も広がっている。この結果から、液晶の配向効果により、PPV 主鎖も配向し、同じに平面性が向上して、有効共役鎖長が長くなっていることが確認できた。

モノマーとポリマーの DSC 測定結果を Fig. 5.3~Fig. 5.4 に示す。M14 はエナンチオトロピックな S_{X2}、S_{X1}、S_C^{*}、S_A、TGB_A、N^{*} 相を示すことが確認できた。P14 は昇温過程において S_C^{*} と S_A 相を示し、降温過程において S_A、S_C^{*}、S_X 相を示すことが分かった。主鎖を PPV とする液晶性ポリマーでは、S_C^{*} 液晶相を観察するのは、本結果が初めてである。

化合物 14、M14 及び P14 の相転移温度を Table 5.2 にまとめた。

モノマーとポリマーの光学模様を Fig. 5.6 に示す。Fig. 5.6 (upper) は TGB_A 相特徴的な細線状光学模様である。Fig. 5.6 (lower) は S_C^{*} のパラボリック (parabolic texture) な光学模様である。

P14 の XRD 測定結果を Fig. 5.5 に示す。偏光顕微鏡及び XRD の測定結果より、P14 は S_C^{*} 相を示すことが確認できた。

Table S.2. Phase transition temperatures of LC precursor, monomer, and polymer

| Compound | Phase transition temperature (°C) | |
|----------|--|--|
| | Heating | Cooling |
| 14 | C 152 S _C * 159 N* 180 I | I 176 N* 150 S _C * 136 C |
| M14 | C 96 S _{N2} 99 S _{N1} 109 S _C * 113 S _A -- TGB _A 147 N* 161 I | I 159 N* TGB _A -- S _A -- S _C * 96 S _{X1} 95 S _{X2} 77 C |
| P14 | G 65 S _C * --S _A 116 I | I 116 S _A -- S _C * 85 S _X 57 G |

I: isotropic, N*: chiral nematic, S_A: smectic A, S_C*: chiral smectic C, TGB_A:twist grain boundary A, G: glassy state, C: crystal,

S_X: unidentified smectic phases.

5.4 まとめ

- 1 フッ素原子をもつ光学活性な液晶基を PPV の側鎖に導入した。合成した PPV 誘導体は有機溶媒に可溶で、かつ可融であった。
- 2 PPV 誘導体は昇温過程において $S_A - S_C^*$ 相を示し、降温過程において $S_A - S_C^* - S_X$ 相を示した。
- 3 主鎖を PPV 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 液晶の配向効果により、有効共役鎖長が長くなることが確認できた。

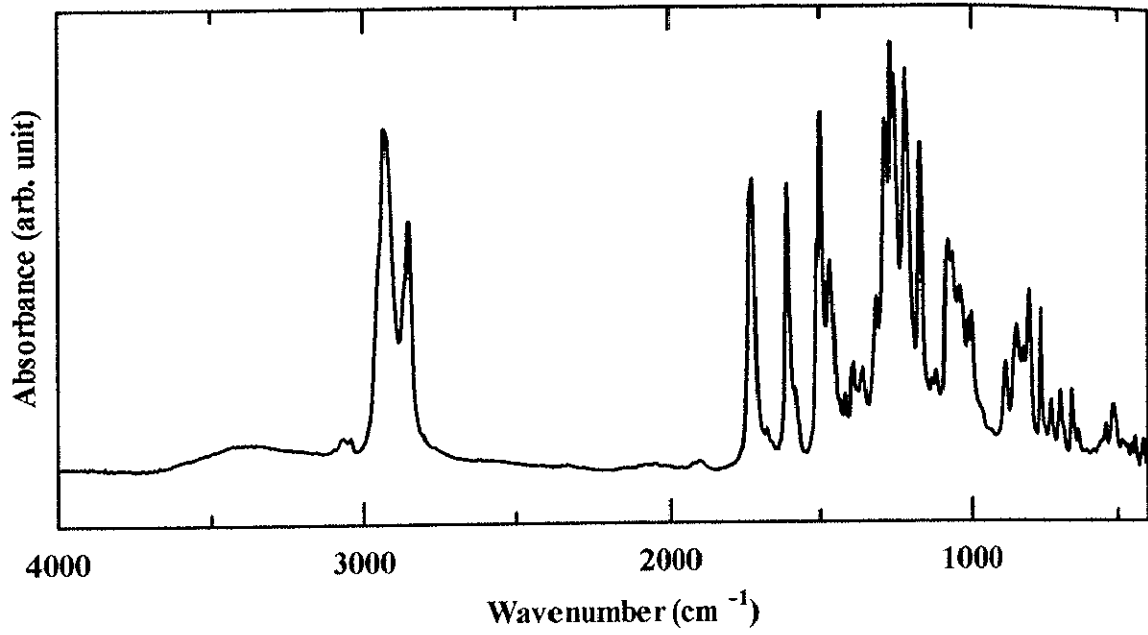


Fig. 5.1 IR spectrum of M14

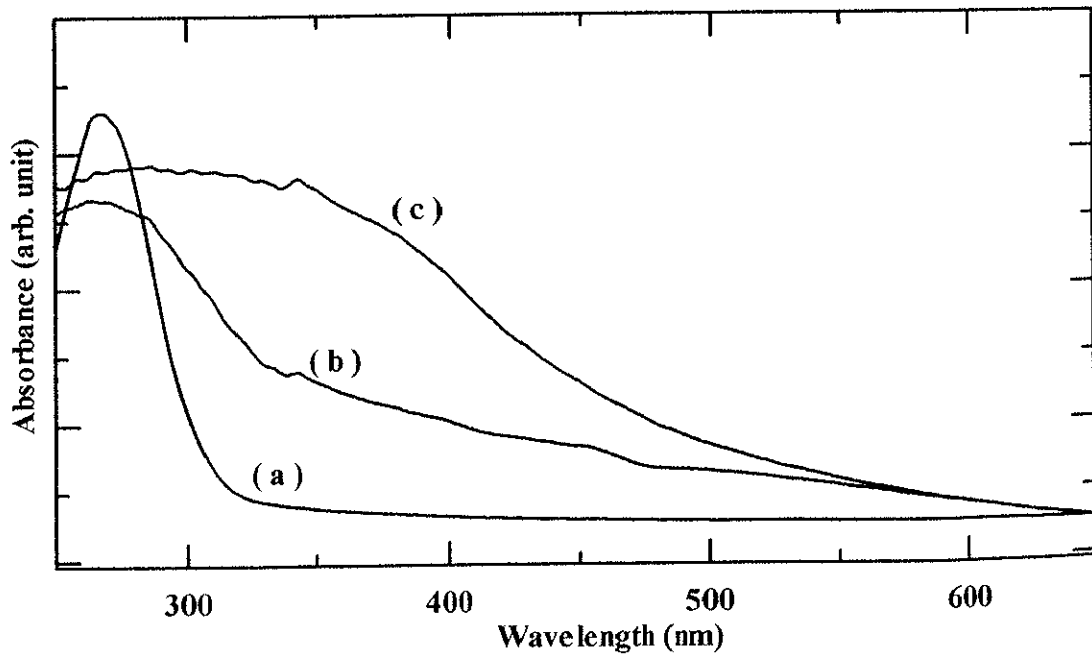


Fig. 5.2 UV-Vis Spectra of P14
(a): in CH₃Cl, (b): cast film, (c): cast film through LC state.

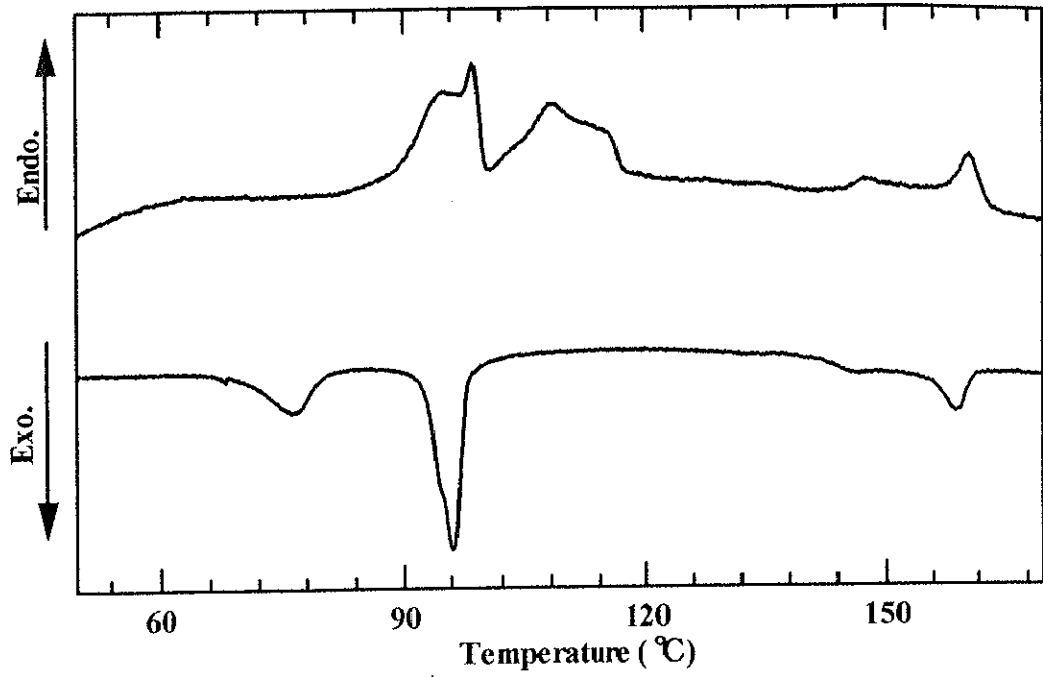


Fig. 5.3. DSC curves of M14

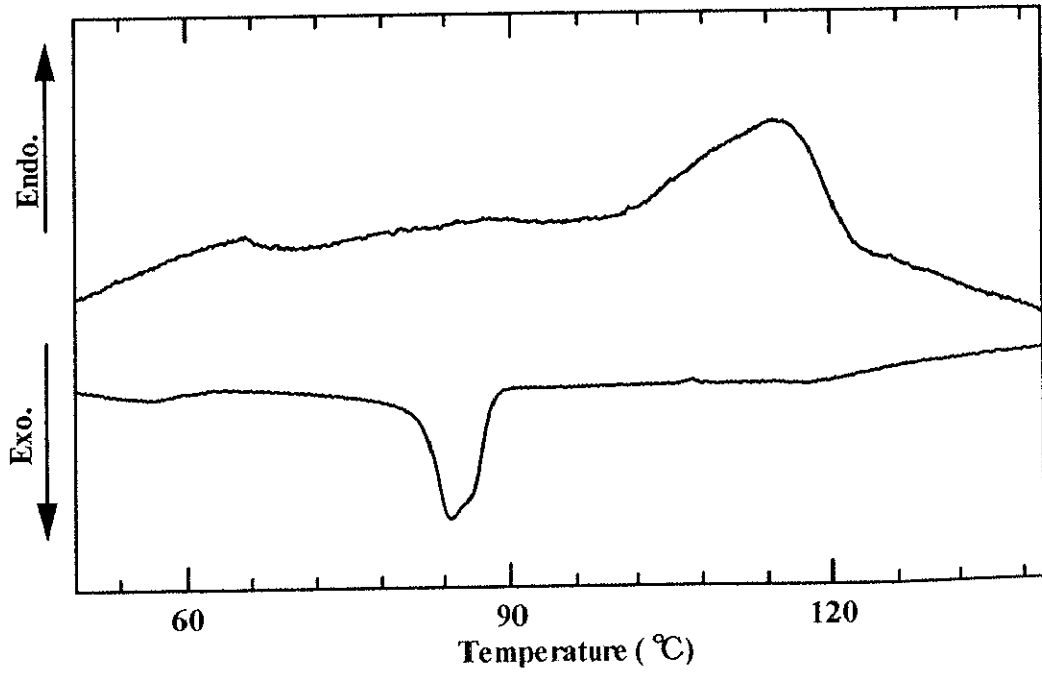


Fig. 5.4. DSC curves of P14

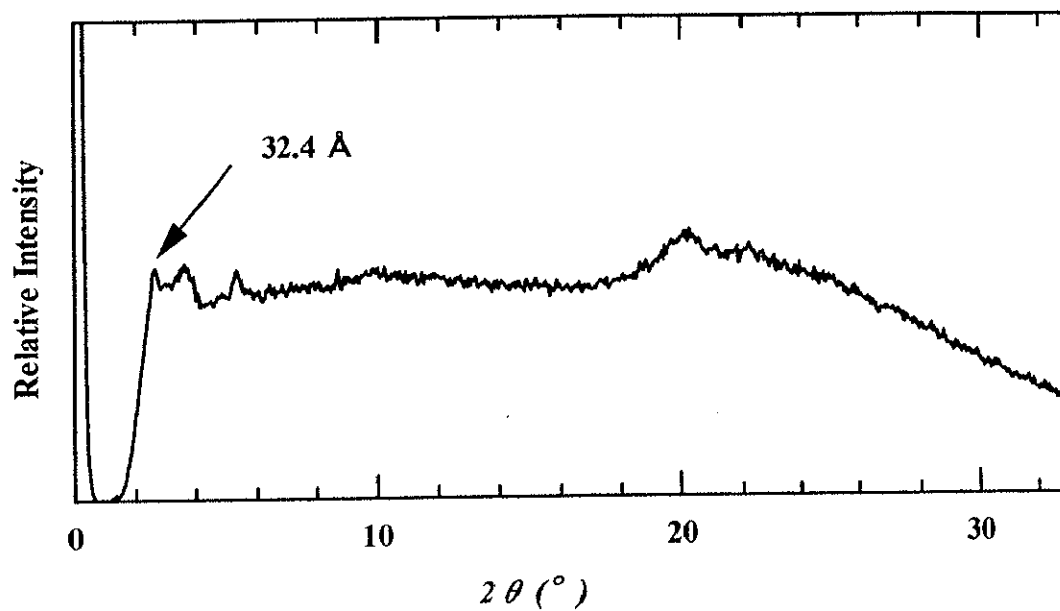


Fig. 5.5 X-ray diffraction patterns of P14 at r.t.

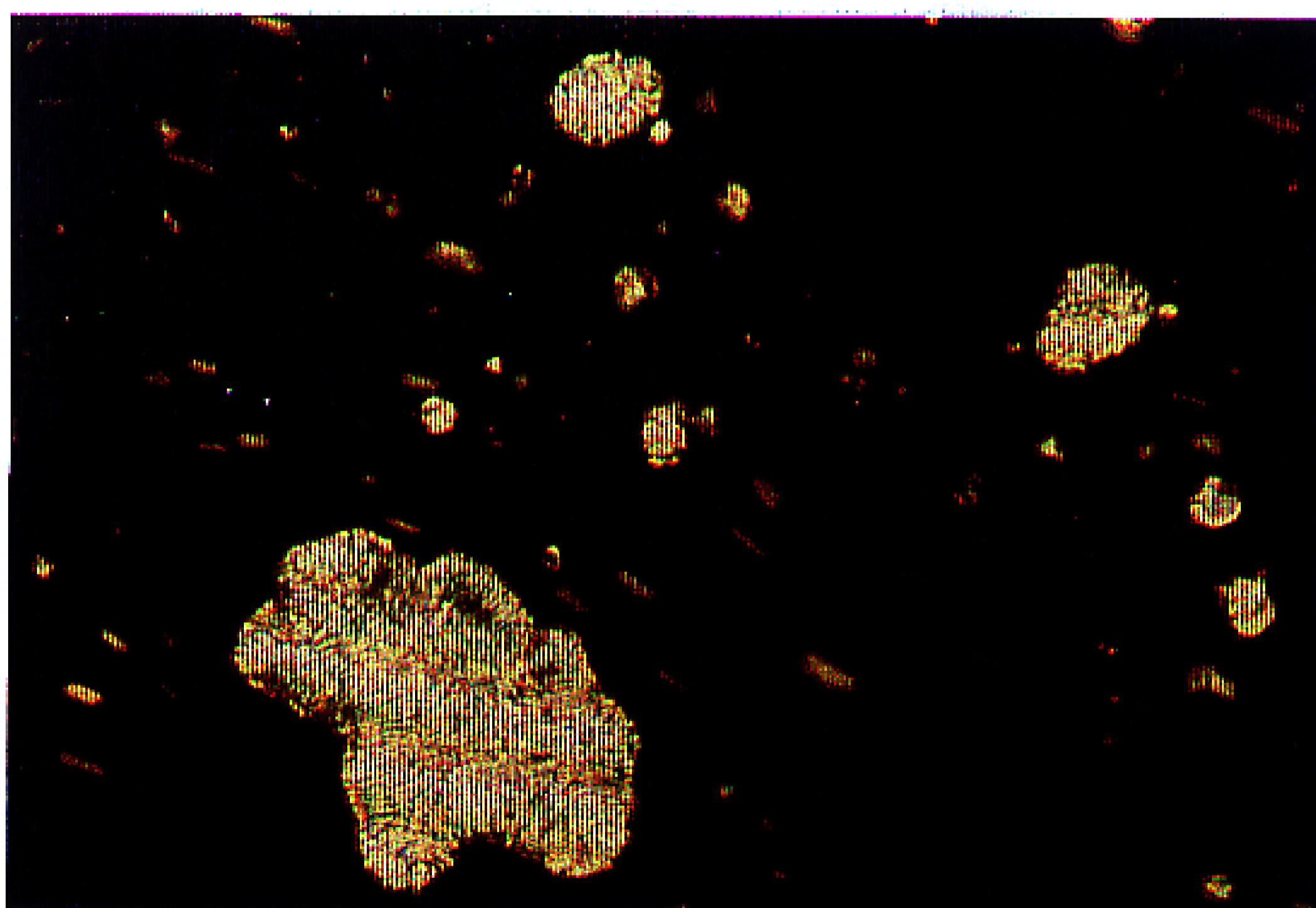
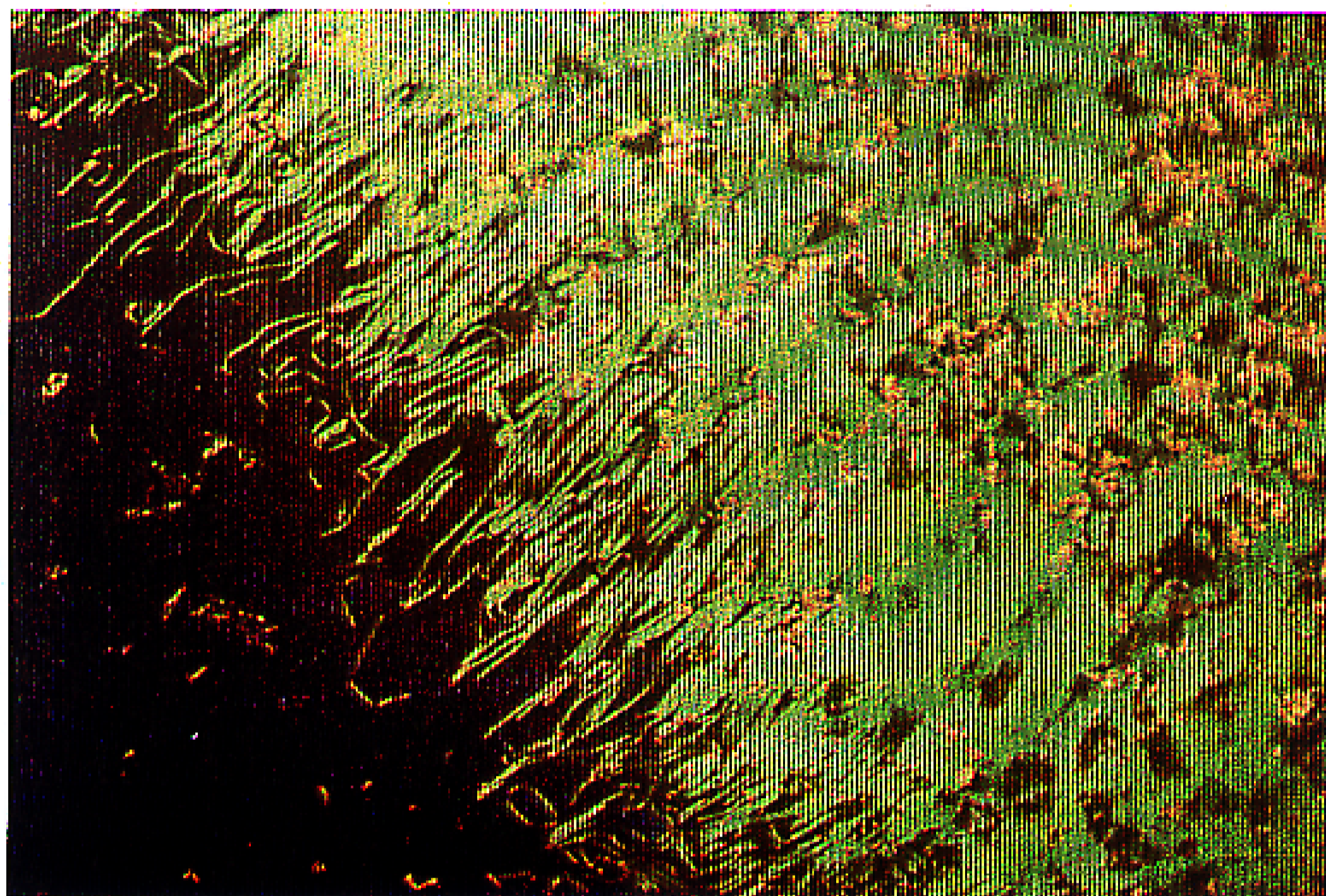


Fig. 5.6 Polarizing optical micrographs of P14 and M14.

Filament texture of TGB_A phase of M14 at 150 °C (upper);

Parabolic texture of chiral smectic C (S_C^{*}) phase of P14 at 129 °C (lower)