

## 第七章 総論

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。

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。

合成したすべての強誘電性液晶基をもつポリマー誘導体は可融で、かつ通常の有機溶媒に可溶であった。

### 2 強誘電液晶性ポリアセチレン誘導体の合成と性質

本研究では、導電性高分子の配向制御をめざして、液晶のもつ配向能を利用することを試みた。

#### ● 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

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 ( $S_C^*$ ) 相は発現しなかった。

#### ● ビフェニル部位 ( $-C_6H_4-C_6H_4-$ ) およびフェニルビフェニルカルボキシレート部位 ( $-C_6H_4-C_6H_4-COO-C_6H_4-$ ) 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、 $S_C^*$  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。**P3** と **P4** は降温過程において  $S_A - S_C^*$  相を示した。**P5**

は降温過程において  $S_A$ - $S_C^*$ - $S_X$  相を示した。

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ピングした試料は、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。

- ビフェニル部位 ( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) およびビフェニルフェニルカルボキシレート部位 ( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) をメソゲンコアにもつ液晶基

モノマーの **M6** と **M7** はどちらも液晶性は示さなかった。ポリマー **P6** は降温過程においてスメクティック A ( $S_A$ ) 相と、より高次のスメクティック液晶相を示した。**P7** は降温過程において  $S_A$  相を示し、さらに、降温時にもう一つ筋付き扇状光学模様を有する相を示した。しかし、この相は XRD 測定により、 $S_C^*$  相ではないことが分かった。

**M8** はエナンチオトロピックなキラルネマティック ( $N^*$ ) 相と  $S_C^*$  相を示した。**M9** は昇温過程で  $S_C^*$  相と  $N^*$  相を示し、降温過程で  $N^*$  相、 $S_C^*$  相、さらに二種類のスメクティック X ( $S_X$ ) 相を示した。**P8** はエナンチオトロピックな  $N^*$  相と  $S_C^*$  相を示した。**P9** では、昇温過程で  $S_C^*$  相と  $N^*$  相を示し、降温過程では  $N^*$  相、 $S_C^*$  相および  $S_X$  相を示した。すなわち、**P8** と **P9** は目的とする安定な  $S_C^*$  相を有することがわかった。XRD および MM (モリキュラーメカニクス) 計算の結果より、**P8** と **P9** の側鎖液晶基は主鎖に対して一方向のみに位置していることを確認した。これは通常の液晶基を側鎖にもつポリアセチレン誘導体では両側に液晶基が位置する結果とは際だった違いを示している。強誘電性液晶相を示す **P8** と **P9** の電気伝導度は  $1.8 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  と **P6** と **P7** より約 100 倍高い値を示した。

側鎖型液晶置換基のスペーサーは長いほうが液晶性を発現しやすいことが分かった。

低分子と同様に、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、液晶基の短軸方向に大きな双極子モーメントが生じ、 $S_C^*$  相が発現しやすくなることが分かった。

メソゲンコアにベンゼン環が三つある液晶基を有するポリマーは  $S_C^*$  相を発見しやすいことがわかった。ポリアセチレン誘導体は安定な  $S_C^*$  相を示し、その温度範囲は  $50^\circ$  をわたった。

**P8** と **P9** の側鎖液晶基は主鎖の片側に位置している (one-side) ことが示唆された。

### • エステル結合の向きによる液晶性の影響

今回合成したポリアセチレン誘導体は液晶側鎖中の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。

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  $S_A \rightarrow S_C^*$  の小さなチルト角の発生を伴う二次転移が起きた。

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  $N^*$  (or  $TGB_A$ ) -  $S_C^*$  -  $(S_X)$  相一次転移の相挙動を示した。

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。

二環型メソゲンコアを有するポリマーでは  $S_C^*$  相を発見させることが困難であった。

### 3 強誘電液晶性ポリチオフェン誘導体の合成と性質

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。

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。**M10** 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。**M11** 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。

THF 溶媒中及びフィルム状態でポリマー主鎖の  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移による最大吸収波長を評価した。、液晶の配向効果により、ポリチオフェン主鎖も配向した。その結果、共平面性も向上し、有効共役鎖長は長くなった。

#### 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

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) 誘導体 (P13) を合成した。このポリマーは  $S_A$  と  $S_B$  相を示したが、目的の  $S_C^*$  相は観察されなかった。

#### 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

フェニレン環の 2,5 位にフッ素原子をもつ光学活性液晶基を導入し、ポリパラフェニレンビニレン (PPV) 誘導体 (P14) を合成した。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。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。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。

#### 6 超分子型ポリチオフェンの合成と性質

側鎖に水素結合部位を導入することにより、ラダー型共役系ポリマーと類似の超分子型ポリチオフェン誘導体を合成した。

ポリマー 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違いは、ポリマーの共役鎖長の違いを反映している。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。