

# 側鎖にピリミジンを含む液晶基を導入した 共役系ポリマーの合成

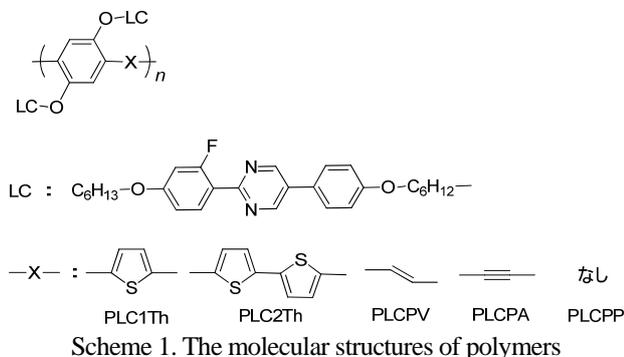
SATテクノロジー・ショーケース2013

## ■ 緒言

側鎖に液晶基を導入することにより液晶性を付与した共役系高分子は、その液晶状態において外力を加えることにより側鎖さらには主鎖を巨視的に配向させることが可能となる。このような液晶性共役系高分子は、主鎖の構造が液晶性に影響を与える。本研究ではピリミジンを含む液晶基を二置換したモノマーと、チオフェンやピチオフェン、ビニレン、アセチレンなどの共重合を行ない、得られたポリマーの液晶性、光学的性質、およびヨウ素ドーピングによるポーラロンとバイポーラロンの発現について検討した。

## ■ 実験

まず、2,5-ジブロモベンゼン-1,4-ジオールからウィリアムソン反応によって二置換液晶性モノマーを合成した。この液晶性モノマーを山本重合法および2,5-ビス(トリメチルスタンニル)チオフェン、5,5'-ビス(トリメチルスタンニル)-2,2'-ピチオフェン、1,2-ビス(トリブチルスタンニル)エテン、ビス(トリブチルスタンニル)アセチレンとの右田・小杉・ステールクロスカップリングにより重合し、五種のポリマーを合成した(Scheme 1)。得られたポリマーについてUV-vis吸収スペクトル、蛍光スペクトル、DSC測定、ESR測定、偏光顕微鏡(POM)観察を行った。



## ■ 結果と考察

主鎖の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来する吸収が、PLCPP、PLCPA、PLCPV、PLC1Th、PLC2Thの順で長波長側に現れることがわかった。これは、立体障害の減少により主鎖の共平面性が向上したことによる効果と考えられる。蛍光の最大波長も同じ順に長波長側に発現した。また、DSC測定と偏光顕微鏡観察により、五つのポリマーは液晶性をしめすこと、および液晶相での配向を保持したままガラス転移すること

がわかった。PLCPPはスメクティック相とネマティック相を示し、それ以外のポリマーはネマティック相のみ観察された。さらに、ポリマーが液晶を示す温度範囲とその主鎖の剛直性の間に、相関関係が見られた。ESR測定により、ヨウ素ドーピングすると、得られたポリマーは主鎖の電子を失い、ホールが発生することによって不對電子(ポーラロン)を生じることがわかった。ここで、ドーピングにより主鎖上に存在するホールと不對電子のペアをポーラロンと呼んでいる。さらに、ドーピング時間の経過に伴い、ポーラロンがバイポーラロンに変化し、不斉電子の数が減少していくことが確認された(Fig. 1)。

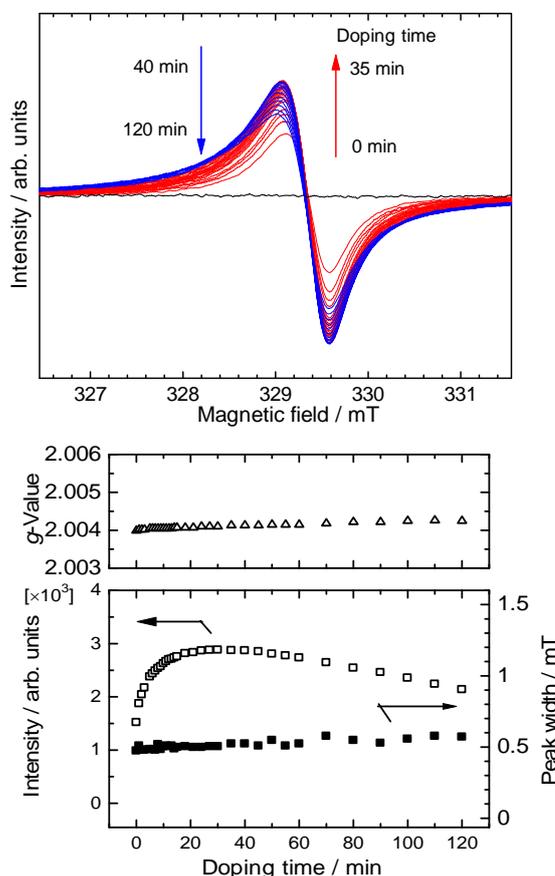


Fig. 1. ESR spectra of PLC1Th (upper), and ESR intensity,  $g$ -value, and linewidth of the ESR signal for PLC1Th (down)

代表発表者 楊 帆 (よう ほ)  
 所属 筑波大学 数理物質科学研究科  
 物性・分子工学専攻 後藤研究室  
 問合せ先 〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
 TEL: 029-853-5128 FAX: 029-853-4490  
 後藤 博正 gotoh@ims.tsukuba.ac.jp

■キーワード: (1) 共役系高分子  
 (2) 高分子液晶  
 (3) 相転移