

液晶性ポリ置換メチレンの側鎖末端に結合した カルバゾールの凝集形態

(東工大 物質理工) [○]清浦 正道, 黒川 成貴, 戸木田 雅利

【要旨】

本研究では、シンジオタクチックポリ置換メチレン (*st*-PM) の側鎖にカルバゾール (Cz) 基を導入し、液晶構造と側鎖の凝集形態について調査した。さらに同じ側鎖を有し、主鎖立体規則性や側鎖密度の異なるアタクチック (*at*) PM, ポリアクリレート (PA) と比較した。側鎖に Cz 基を有する *st*-PM がヘキサゴナルカラムナー液晶を形成したのに対し、*at*-PM と PA は非晶だった。また *at*-PM と *st*-PM は、側鎖密度の増大によって PA よりも側鎖 Cz 基を重ね合わせていることが示唆された。

【緒言】

カルバゾール (Cz) を側鎖に有する高分子は、光電子機能を有することから多くの関心を集めてきた^{1,2}。これらの高分子では、化学構造の設計や主鎖立体規則性による Cz 基の凝集形態の制御での高機能化が試みられている。例えば、側鎖末端に Cz を有するポリアクリレート (PA) では、主鎖のアイソタクチシティーが 46%から 97%に増加するにしたがって、側鎖 Cz が密に凝集し、正孔移動度 (μ_h) が $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ から $2.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ と 16 倍に増加した。この μ_h 値は、共役系高分子である Poly(3-hexyl thiophene) の μ_h ($5.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) に匹敵した³。

本研究では、新たな Cz 側鎖高分子の主鎖骨格として、シンジオタクチックポリ置換メチレン (*st*-PM) に着目した。PM は、遷移金属触媒を用いたジアゾ酢酸エステル重合で得られ、Rh 触媒で *st* 体が、Pd 触媒でアタクチック (*at*) 体が合成できる^{4,7}。PM では、すべての主鎖炭素に 1 本の側鎖が結合し、その側鎖密度は PA の 2 倍となる。さらに *st*-PM では、主鎖がらせんコンホメーションをとり、液晶性を発現する⁸。これらの特徴から、PM を主鎖骨格とした高分子による側鎖官能基の高度な密集による高機能化⁹や、*st*-PM 主鎖の自発的な配向による構造制御が試みられてきた^{10,11}。*st*-PM の側鎖末端に Cz 基を導入すると、高い側鎖密度により Cz を密に凝集させながら、主鎖の液晶性による構造制御ができると考えた。そこで、Cz 基を側鎖に有する *st*-PM (*st*-PCz6 ; Fig. 1) を設計・合成し、その液晶構造と側鎖 Cz の凝集形態を調査した。同一側鎖を有する *at*-PM (*at*-PCz6) と PA (PCz6-A) を対照化合物として、主鎖立体規則性と側鎖密度が Cz の凝集構造に及ぼす効果を調査した。

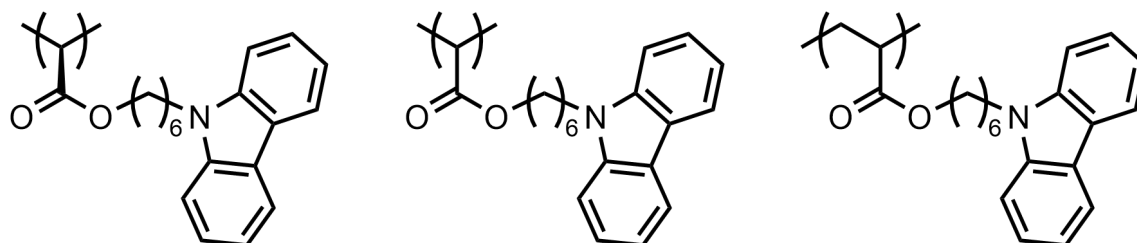


Figure 1. Chemical structures of *st*-PCz6 (left), *at*-PCz6 (middle), and PCz6-A (right).

【実験】

Carbazole と 6-bromohexan-1-ol を出発原料として側鎖に対応するアルコールを合成し、このブromoアセチル化、ジアゾ化を経て、PM のモノマーとなるジアゾ酢酸エステルを得た。Rh 触媒を用いたジアゾ酢酸エステルの重合⁵で *st*-PCz6 を、Pd/borate 系の触媒を用いたジアゾ酢酸エステルの重合⁷で *at*-PCz6 を得た。また側鎖に対応するアルコールと Acryloyl chloride との反応でアクリレートモノマーを得た。これを 2,2'-azobis(isobutyronitrile)をラジカル開始剤として重合することで、PCz6-A を得た³。得られた高分子は ¹H 核磁気共鳴スペクトル (NMR) によって化学構造を、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって数平均分子量 (M_n) と多分散度 (PDI) を確認した。高分子の熱転移挙動は、示差走査熱量測定 (DSC) で、高次構造は X 線回折 (XRD) 測定で調査した。側鎖 Cz の凝集形態は紫外可視分光 (UV-Vis) 測定と蛍光発光 (PL) スペクトル測定、蛍光量子収率の測定により推定した。

【結果と考察】

合成した高分子の化学構造は ¹H NMR スペクトルで確認した。*st*-PCz6 の ¹H NMR スペクトルは、 $\delta = 3.2$ ppm に単峰性のシグナルを示した一方、*at*-PCz6 は $\delta = 2.9$ -3.2 ppm 付近にブロードなシグナルを示した。これらは主鎖骨格上の ¹H に由来するシグナルで、高分子がそれぞれ *st* 体、*at* 体であることを示している。SEC によって測定した高分子の M_n , PDI, および重合度 (DP) を Table 1 にまとめた。

これらの高分子の DSC サーマグラム (Fig. 2) には、昇温、降温過程ともにガラス転移に伴う比熱容量の変化のみがみられた。これらの DSC サーマグラムから得たガラス転移点 (T_g) および比熱容量の変化 (ΔC_p) を Table 1 にまとめた。

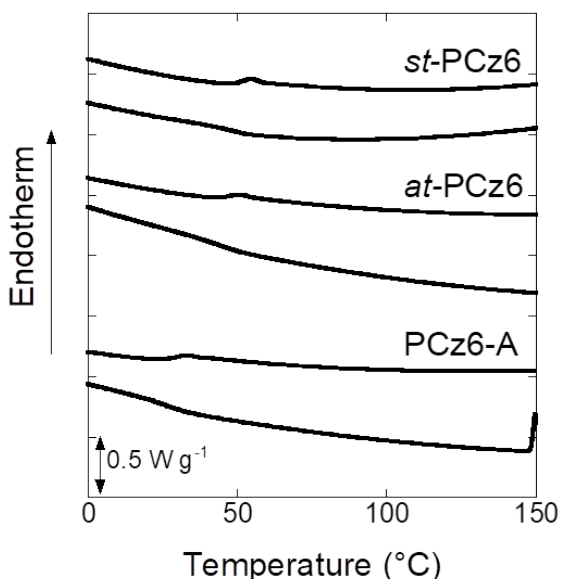


Figure 2. DSC thermograms of PCz6 polymers.

Table 1. Characterization of polymers.

	M_n (kDa) ^a	DP	PDI ^a	T_g (°C) ^b	ΔC_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ^b
<i>st</i> -PCz6	17.3	57	4.00	50	102
<i>at</i> -PCz6	13.8	45	2.30	46	100
PCz6-A	3.5	12	2.01	29	110

^aDetermined by SEC measurement calibrated with PS standard. ^bBased on the DSC thermogram on heating at 10 °C/min.

st-PCz6 が液晶性を示す一方で、*at*-PCz6、PCz6-A は非晶であった。*st*-PCz6 の繊維試料の 2 次元 XRD 像 (Fig. 3a) には、小角側赤道線上に 3 つの反射が、広角側に円環状の散漫なハローが現れた。小角側の反射の *d*-spacing (1.78₃, 1.03₉, 0.89₃ nm) の比は 1:1/√3:1/2 であることから、*st*-PCz6 は繊維軸に垂直な方向に広がる 2 次元六方格子 ($a = 2.05_8$ nm, Fig. 3b, 3c) を形成していることが分かった。

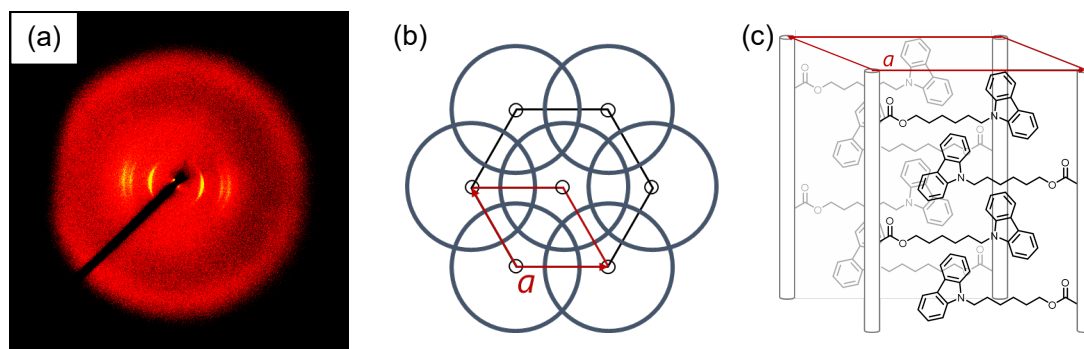


Figure 3. (a) XRD pattern of a fibrous sample of *st*-PCz6 at room temperature. A fibrous axis is vertical. Schematic representation of Col_h LC structures viewed along (b) the main chain axis (fibrous axis) and (c) diagonally above.

広角側の円環状のハロー ($d = 0.43_1$ nm) は配列・配向していない側鎖 Cz に由来している。これらのことから, *st*-PCz6 は, 主鎖が配向しながら 2 次元六方格子上に充填したヘキサゴナルカラムナー (Col_h) 相 (Fig. 3b, 3c) を形成していることが分かった。一方, *at*-PCz6 の XRD 像 (Fig. 4a) には, 小角側にブロードなピーク ($d = 1.92_8, 0.90_3$ nm) と, 広角側に円環状のハロー ($d = 0.43_1$ nm) が現れた。小角側のピークは楕形高分子の XRD 像に現れる, 主鎖間の距離に由来する。この結果から, *at*-PCz6 は非晶であることが分かった。PCz6-A の XRD 像 (Fig. 4b) には, 側鎖間の距離に由来する円環状の散漫なハロー ($d = 0.43_6$ nm) のみが観測され, PCz6-A が非晶であることが分かった。

UV-Vis および PL スペクトル, 蛍光量子収率から, 側鎖 Cz の凝集形態が主鎖骨格の違いで変化することが分かった (Table 2, Fig. 5)。*st*-PCz6, *at*-PCz6, PCz6-A の UV-Vis スペクトル (Fig. 5a) は, Cz 基に由来する 4 つの吸収極大を示した。励起波長 297 nm の PL スペクトル (Fig. 5b) は, $\lambda \sim 357, 372, 397$ nm の発光を示した¹²。単独の Cz 基に由来する $\lambda \sim 357$ nm の蛍光強度 (I_{PL}) は, PCz6-A, *st*-PCz6, *at*-PCz6 の順で低下し, 部分的に重なり合った Cz 基に由来する $\lambda \sim 397$ nm の I_{PL} は同じ順番で増加した。これら I_{PL} の変化から, *at*-PCz6, *st*-PCz6, PCz6-A の順で Cz の重なり合いが多いことが分かった。この Cz の重なり合いの違いは, 蛍光量子収率 (Φ_{297}) が, *st*-PCz6, *at*-PCz6 よりも PCz6-A のほうが有意に高いことから示される。 Φ_{297} の減少の要因は側鎖 Cz 基の重なりによる自己消光である。以上から, Cz の重ね合わせは *at*-PCz6 で最も大きいことが分かった。

Table 2. Photophysical properties of polymers.

	λ_{UV} (nm)	λ_{PL} (nm) ^a	Φ_{297} (%) ^a
<i>st</i> -PCz6	264, 297, 334, 348	357, 374	4.2
<i>at</i> -PCz6	265, 297, 334, 348	356, 376, 396	2.3
PCz6-A	264, 297, 334, 348	355, 374, 391	7.7

^aExcited at 297 nm.

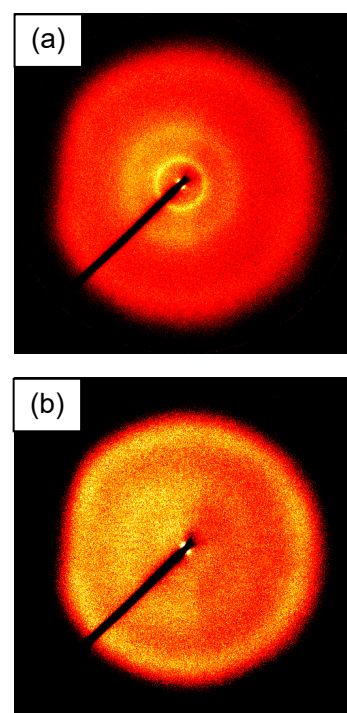


Figure 4. XRD patterns of (a) *at*-PCz6 and (b) PCz6-A at room temperature.

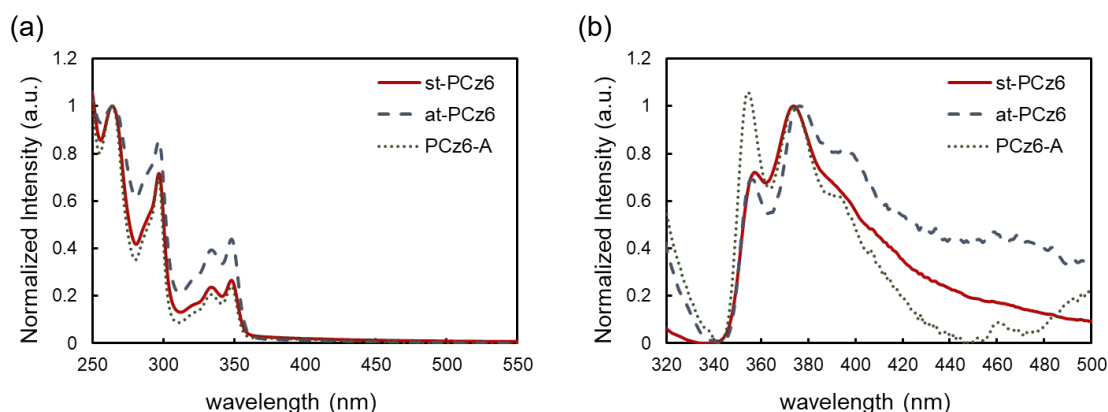


Figure 5. (a) UV-Vis spectra and (b) PL spectra excited at 297 nm of *st*-PCz6 (solid line), *at*-PCz6 (dashed line), and PCz6-A (dotted line).

【結論】

側鎖に Cz 基を有する *st*-PM (*st*-PCz6) と、主鎖立体規則性・側鎖密度の異なる対照化合物である *at*-PCz6, PCz6-A について、主鎖の配列状態と側鎖 Cz 基の凝集形態を調査した。主鎖立体規則性および側鎖密度の違いは、高次構造に影響した。*at*-PCz6 と PCz6-A が非晶であったのに対し、*st*-PCz6 は、非晶状態の側鎖の中で主鎖が二次元六方格子に配列した Col_h 相を形成した。主鎖構造は、側鎖 Cz の凝集状態にも影響した。側鎖密度の高い *at*-PCz6 と *st*-PCz6 では、PCz6-A と比較して、Cz 基の重なりが増加していた。以上のことから、側鎖末端に Cz を有する *st*-PM が、高い側鎖密度で Cz 基を密に凝集させることにより高い機能を示し、かつ液晶性による分子配向が可能な Cz 側鎖高分子になり得ることが示された。

【謝辞】

本研究の遂行にあたり、UV-Vis 測定および蛍光発光スペクトル測定にご協力いただきました小西玄一准教授（東工大）および下村祥通さん（東工大）に感謝いたします。本研究は、JSPS 科研費（JP23H02020）の助成を受けて実施されました。

【参考文献】

- [1] Bekkar, F. et al., *Polymers* **2020**, *12* (10).
- [2] Schmitt, A. et al., *J. Polym. Sci.* **2023**, *61* (18), 2181-2187.
- [3] Samal, S. et al., *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (10), 1161-1167.
- [4] Hetterscheid, D. G. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (30), 9746-9752.
- [5] Jellema, E. et al., *Organometallics* **2010**, *29* (12), 2823-2826.
- [6] Ihara, E. et al., *Macromolecules* **2003**, *36* (1), 36-41.
- [7] Ihara, E. et al., *Macromolecules* **2009**, *42* (22), 8608-8610.
- [8] Tokita, M. et al., *Polymer* **2013**, *54* (3), 995-998.
- [9] Takaya, T. et al., *Macromolecules* **2018**, *51* (14), 5430-5439.
- [10] Yoshitake, A. et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (17), 2100311.
- [11] Li, X et al., *Polym. Chem.* **2019**, *10* (13), 1575-1584.
- [12] Botta, A et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56* (2), 242-251.