

## 棒状らせん高分子混合系におけるエントロピーを駆動力とした液晶構造形成に関する研究

### Study on Entropy-driven LC Formation in Mixture of Helical Rigid-Rod-like Polymers

加藤樹 (Itsuki KATO)

The entropy-driven liquid crystalline (LC) phase formation of monodisperse hard-rod particle systems is well understood both theoretically and experimentally. Since the initial approach of the theoretical works in 1950s, it has been shown that the most common LC sequence of the nematic—smectic—columnar phases takes place in the systems of hard-rod particles based on the numerical experiments and computer simulations. These theoretical predictions agreed well with the thermotropic LC behavior of rigid-rod helical polysilanes; although there still remain further theoretical productions unverified. In this study, we experimentally explore the mixtures of rigid-rod components to provide the verifications for these theoretical productions.

単純な棒状粒子がその濃厚相において、体積密度を上げていくとネマチック相からスメクチック相さらにはカラムナー相といった高次液晶相へ、段階的な相転移を示す事が古くから計算モデルを用いた理論的研究により予測されている。これらの理論的予測の多くは、エントロピー（剛体斥力）のみが考慮に入れられており、構造に特異的な分子間相互作用が支配的な現実の系では適当な実験系が存在しなかったため、その実験的検証はほとんど行われてこなかった。そこで大越研究室では、非常に剛直かつ無極性の棒状らせん高分子であるポリシラン(Fig 1)を合成し、その分子量分布を非常に狭く調製する事によって理論的に予測された液晶相系列が発現することを発見し報告してきた。<sup>1</sup>私は同様な棒状粒子の力学モデルを用いたさらなる理論的予測の実験的検証をテーマに研究を行っており、これまでに以下の成果を挙げた。

①太さの異なる棒状粒子の混合系において、混合した二成分の相分離が起こることが理論的に予測されている。アルキル側鎖炭素数が異なるために長軸まわりの平均回転半径が異なるポリシランの二成分混合系において、予測されたスメクチック—スメクチック相分離が起こることを明らかにした(Fig 2)。

②5倍以上長さの異なる棒状粒子の混合系においてもスメクチック相の相分離が起こることが予測されてい

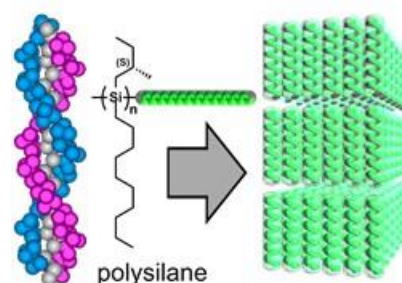


Fig 1. Smectic phase of poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane].

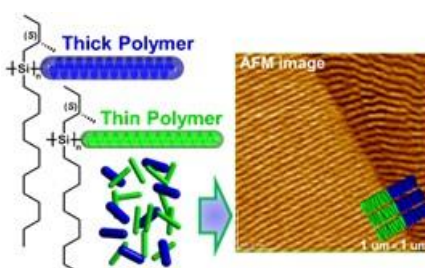


Fig 2. Segregation of polysilanes with different diameters.

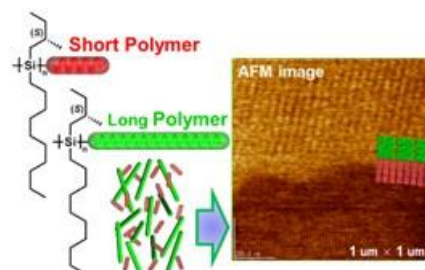


Fig 3. Segregation of polysilanes with different molecular lengths.

る。分子量が5倍以上異なるポリシランの二成分混合系において、予測されたスメクチックスメクチック相分離が起こることを明らかにした(Fig 3)。

③S 体の光学活性側鎖を持つ左巻きらせんポリシラン(Fig 1)をポリイミド配向膜上に展開すると、層法線がラビング軸に対して時計回りに 33 度傾いたスメクチック相を形成し、右巻/左巻らせんの等量混合物である側鎖に光学活性側鎖をもたないアキラル体のポリシランを配向膜上に展開すると、時計方向に 33 度傾いたドメインと反時計方向に 33 度傾いたドメインが相分離することをこれまでに見出している<sup>2</sup>。そこで R 体の光学活性側鎖を持つ右巻きらせんポリシランを合成し、S 体ポリシランとの混合系においてこれら 2 種類の光学異性体の自然分掌が起こるのかどうかを検証した(Fig 4)。R 体モノマー原料は市販されていないため、光学活性なプロピオン酸誘導体を出発原料に 9 ステップの合成ルートを経て合成し(Fig 5)、重合した<sup>3</sup>。得られたポリマーを沈殿分画法により分子量分画を行い、R 体ポリシランおよび同程度の分子量の S 体ポリシランの CD スペクトル測定を行った結果を Fig.6 に示す。CD スペクトルのピーク位置が Si 主鎖に由来する 323nm 付近の吸収ピークに一致し、R 体/S 体で正負が逆であることから逆巻きの右巻らせんポリシランが得られていることが確認できる。これらの R 体/S 体の等量ラセミ混合物をポリイミド配向膜上に展開し、AFM 観察した結果を Fig.7 に示す。左右に 15° ずつスメクチックレイヤーが傾いたドメインが等量観察されており、光学活性ポリマーの自然分掌が強く示唆される。このような高分子の光学分割はこれまで報告されておらず、今後、詳細な検討を行う予定である。

- [1] K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **35**, 4556 (2002).  
 [2] K. Okoshi *et al.*, *Langmuir* **28**, 4811 (2012)  
 [3] A. Tai *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 111 (2002)



Fig 4. Segregation of (S)- and (R)-form polysilanes in their racemic

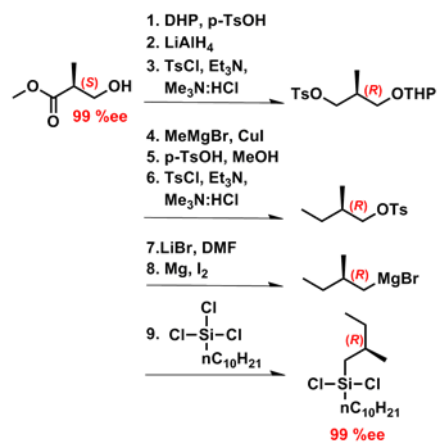


Fig 5. Synthesis of n-Decyl-(R)-2-methylbutyldichlorosilane.

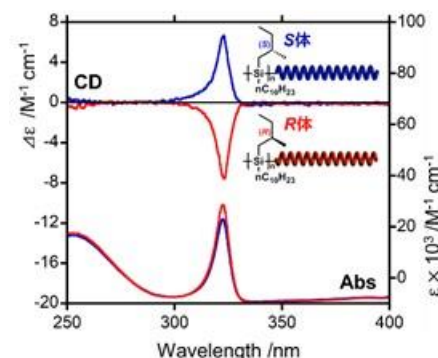


Fig. 6. CD and absorption spectra of (S)- and (R)-form polysilanes

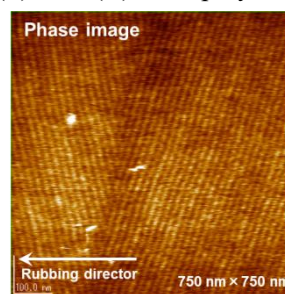


Fig 7. Optical resolution of polysilane racemic mixture on the alignment layer.