

外92-16

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Stereoselective Synthesis and Characterization of
Liquid Crystalline Polymers

(液晶ポリマーの立体選択的合成とキャラクタリゼーション)

申請者

藤城光一

Koichi FUJISHIRO

平成4年6月

理1579(1849)

液晶は液体状態で分子配列に異方性を持っており、この分子配列が電界、磁界、外部応力等により制御可能である。この特長を生かして様々な研究、開発が活発に行なわれている。応用の典型例は低分子液晶に代表される電界応答特性を利用した光スイッチであり、また主鎖型液晶ポリエステルに代表される分子鎖の剛直性を生かした構造材料である。液晶ポリマーは、低分子液晶で得られた特性をポリマー上で具現化する試みであり、液晶と高分子化の両特長を最大限に發揮する分子構築を目指して、分子構造と液晶特性との構造相関に関する研究が数多く発表されている。

本論文は、高分子化効果を有効に活かした新しい液晶ポリマーの創造を目指して、モノマーを含めた液晶ポリマーの位置選択的、立体選択的合成手法を確立し、液晶性と分子構造との相関、液晶性発現の機構を明らかにし、目的とする性能を持った液晶ポリマーを構築したものである。本論文は 11 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、まず液晶相の発現には分子構造に異方性をもった剛直な部分（メソゲン）とその分子間相互作用とが重要であることを概説した。さらに高分子液晶（液晶ポリマー、LCPs）をその基本骨格から分類し、液晶性と分子構造との相関、液晶温度領域の制御について経験則を概説した。そして液晶ポリマーの特性を最も活かした第 2 章以下の分野について従来の合成手法、液晶性と分子構造との相関を概観した。章末に本論文の構成を簡単に述べ、本研究の意義と目的について明らかにした。

第 2 章では、多環芳香核ヒドロキシモノマーを指向したモデルスタディとして多環芳香族アルデヒドのフェノール誘導体への酸化反応について検討した。主鎖型液晶ポリエステルでは、高弾性率と共に良成形性（溶融粘度、融点の低下等）を具備させる目的で、多環芳香環を骨格に持つモノマーの開発が熱望されているが、まだ工業的に入手可能なモノマーは少ない。多環芳香族アルデヒドは芳香環のカルボニル化、アルキル芳香族の酸化等により容易に合成でき、これら多環芳香族アルデヒドが酸触媒の存在下、過酸化物による酸化によりベンズアルデヒドに比較してより高収率で多環芳香族フェノールへ変換されることを見いだした。さらに高収率で目的物を与える酸触媒と過酸化物との最適組み合わせを決定した。

第 3 章では、多環芳香核中の選択位置に官能基を導入する手法として、種々のナフタレンカルボン酸カリウム塩からナフテレン-2,6-ジカルボン酸を選択的に合成することを検討した。ここではナフタレン等の高沸点芳香族化合物を反応分散媒に用いることで目的物が再現性良く高収率で得られることを見いだし、反応工程の連続製造プロセスへの適用を可能にした。また、従来の有毒なカドミウム触媒を同等の触媒活性を示すハロゲンイオンを助触媒とした亜鉛触媒に代替し、さらにその触媒作用について考察した。

第 4 章では、コレステリック（Ch*）相発現を期待して不齊炭素を側方置換基を持つ主鎖

型ポリエステルを提案した。本システムは新規な分子構造を持つので、目的の分子構造および液晶相を達成する合成手法の確立、分子構築が求められる。まず、モデルモノマーとして 2-(S)-メチル-1-ブトキシ基を置換基に持つ光学活性ヒドロキノン誘導体の合成法を確立した。このユニットを含む 3 つのベンゼン環をエステル結合で連結したメソゲン基を基本構造とした低分子化合物およびホモポリエステルを合成、その液晶性を検討した。前者は降温時にのみ液晶性を示すモノトロピック液晶であり、後者のホモポリエステルは液晶温度範囲が非常に狭く、また熱処理によりこれもモノトロピック液晶へ変化することがわかった。

第 5 章では、上記光学活性ヒドロキノンと非光学活性ヒドロキノン誘導体との共重合化が液晶温度領域を広げると共に安定な Ch* 相を発現させるに有効な手法であることを明らかにした。さらに、メソゲン基を連結するアルキルスペーサーの長さが Ch* 相発現に重要であること明らかにした。この結果は、主鎖の柔軟性と側鎖のらせん誘起能力とのバランスにおいて Ch* 相が発現することを意味しており、主鎖型 Ch* LCPs において系統的に示された最初の例である。

第 6 章では、前章で得られたコポリエステルが等方相への転移温度(T_g)付近で Ch* 相と等方相とが共存する Biphase 現象を示すことを述べる。この Biphase 現象がコポリエステルの分子量分布、および高分子鎖の化学組成不均一性に起因することを明らかにした。また、非光学活性コモノマーとしてコポリマーの T_g がその組成にあまり依存しないものを選択することにより、好ましくない Biphase 現象を消失させうることも示した。

さらに第 7 章では、第 4 章で問題となつた狭い液晶温度領域についてペンドント内の分岐メチル基の影響を明らかにした。比較ポリマーとして分岐メチル基を持たない n-ブトキシ基をペンドントに持つポリエステルを合成、その相転移挙動を比較、考察した。その結果、分岐メチル基が結晶形態、その融点(T_m)に対し殆ど影響を与えず、等方相への転移温度(T_g)のみを低下させることを明らかにした。

第 4 章から第 7 章の一連の結果は、低分子では発現しえない安定な Ch* 相を、高分子化、特に共重合化により達成し、Ch* 相発現に必要な因子と新規な分子構造を確立したものである。従来の主鎖中に不齊炭素を導入した主鎖型 Ch* LCPs では利用可能なモノマー種が光学活性な 2 官能性の脂肪族モノマーに限られたのに対し、本系では一官能性の光学活性化合物より誘導される多様なモノマーを利用することができます、これを構成単位とした本ポリマーは従来の主鎖型 Ch* LCPs の特性を大きく拡大するものである。さらに、そのらせん構造より誘起される光の選択反射による呈色と、従来の液晶ポリエステルで問題であった機械強度の異方性を低減した構造材料の開発が期待される。

第 8 章では、高分子主鎖中に不齊炭素を持ち、その不齊炭素上にメソゲン基が結合した新規な側鎖型液晶ポリエステルについて、その合成手法を確立し、その立体化学を議論した。

具体的には、メソゲン基をもつ新規な光学活性マロラクトネットモノマーを合成し、光学純度の高い前記モノマーを均一系触媒であるアルミノオキサンを用いて開環重合するという、光学活性側鎖型液晶ポリマーの新しい合成ルートを開拓した。さらに、得られたポリマーの立体化学についてNMRを用いて解析し、アイソタクティック性の高いポリマーであることを明らかにした。

第9章では、カイラスメクティックC (S_c^*)相の発現を期待して、第8章で開拓した合成経路中の中间体およびポリマーの相転移挙動を調べ、各々の液晶相の同定を行なった。同じメソゲン基、スペーサーを持つ一連の化合物において、スペーサー末端の光学活性部分が低分子である中间体は目的とする S_c^* 液晶を示さなかったのに対し、光学活性部分で高分子主鎖を形成する本ポリマーが S_c^* 液晶を発現することを明らかにした。従来の側鎖型 S_c^* LCPsが低分子 S_c^* 液晶成分を高分子側鎖に導入し、その性能を維持することに重点を置いたのに対し、本システムは高分子主鎖中に光学活性部位を導入して S_c^* 相を発現させた高分子効果を有効に活かしたものである。

第10章では、新しいシロキサン系液晶ポリマーの分子設計を目指して、種々の置換基をもつシリアリレンシロキサン完全交互共重合体(SSPs)を合成し、置換基により変化するSSPsの液晶性と主鎖の運動性との因果関係を検討し、その液晶性発現機構を明らかにすることを試みた。なぜならば、ポリジエチルシロキサンはその低いガラス転移温度から予想される主鎖の柔軟性にもかかわらず液晶性が報告されており、またその液晶性発現の機構も明らかではなかった。得られたSSPsは液晶性を示さなかったが、完全交互共重合体が主鎖中に化学的雰囲気の異なる2種類のSi原子を作り出すことでNMRスペクトルを単純化し、核緩和現象を通してSi原子上の置換基が主鎖の運動性に与える電子的、立体的効果を明らかにした。

第11章には、結言として本論文中で提案された新規な合成手法、液晶性化合物を整理し、また目的とするCh*, S_c^* 相を示す光学活性液晶ポリマーの設計概念の一般化を提案した。最後に本論文の波及効果として、ベンゼンカリウム塩類と無置換多環芳香環との新規トランスカルボキシル化反応の発見および上記に一般化された光学活性ポリマーをより実用性に近付ける方法を述べた。

上述したように、本論文は液晶性を司るメソゲン基及びらせん構造を誘起する光学活性基が高分子主鎖、側鎖中において受ける運動性の束縛、分子間相互作用などの高分子効果に着目し、その効果を最大限に活かす新規な分子構造を考え、その分子構造を達成するに必要なモノマー及びポリマーの位置選択的、立体選択的合成手法を開拓し、目的とする特性を持った液晶ポリマーを構築したものである。さらに、目的とする液晶特性の発現に必要な分子構築手法の一般化を行ない、従来の液晶ポリマーの特性、応用の可能性を拡張したものである。