

剛直ならせん状高分子を鋳型に用いる液晶性分子の配列制御

Assembly of mesogenic molecules based on rigid helical polymers as template

代表研究者 名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻 助手 中野 環

Assistant Professor, Department of Applied Chemistry,
Graduate School of Engineering, Nagoya University
Tamaki NAKANO

This work aims at providing a basis for constructing liquid crystalline systems in which the alignment of mesogenic molecules are controlled by template polymer molecule having helical conformation through quaternized salt formation or hydrogen bonding. For this purpose, diphenyl-3-pyridylmethyl and 1-(3-pyridyl)dibenzosuberyl methacrylates were synthesized and polymerized using optically active anionic initiators to lead to single-handed helical polymers having highly isotactic configuration. To test the ability of quaternized salt formation of the pyridyl group, the monomers and the polymers along with some analogues were reacted with alkyl halides. Upon quaternization with methyl iodide, poly(diphenyl-3-pyridylmethyl methacrylate) appeared to lose its helical conformation while poly(1-(3-pyridyl)dibenzosuberyl methacrylate) appeared to maintain the conformation. Hydrogen bonding ability of the polymers was examined using several aliphatic acids in the solid state but the results suggested decomposition of the polymers (hydrolysis of ester linkage) under the experimental conditions employed in the present work.

研究目的

液晶は記録、表示などの材料として注目されており、低分子の液晶物質は表示材料として既に実用化されている。しかし、低分子の加工性の低さの問題から、将来の液晶技術の発展には高性能な高分子液晶の開発が不可欠であり、このため様々な側鎖型液晶性高分子が合成されてきた。

我々は既に、側鎖型液晶性高分子においては液晶性の発現に主鎖の立体構造が強く影響することを明らかにしている(Nakano et al., *Macromolecules*, **26**, 5494 (1993))。但し、この方法で液晶相を制御するには、メソゲン基を持つモノマーを合成し、これをアニ

オン重合法により高分子化する煩雑な実験作業が必要である。一方、近年、4級塩形成や水素結合を利用した側鎖型高分子液晶が活発に研究されており、従来のメソゲンを高分子鎖に共有結合で結び付けるものより遥かに簡便に高分子液晶系を構築できるようになりつつある。本研究では、一方向巻のらせん構造をもち側鎖にピリジル基を有する高分子鎖に4級塩形成あるいは水素結合を通じてメソゲン基を結合させることによりらせん状に配列させ、新しい液晶系を構築することを最終目標として、この目的に適したポリマーの合成について検討した(図1)。

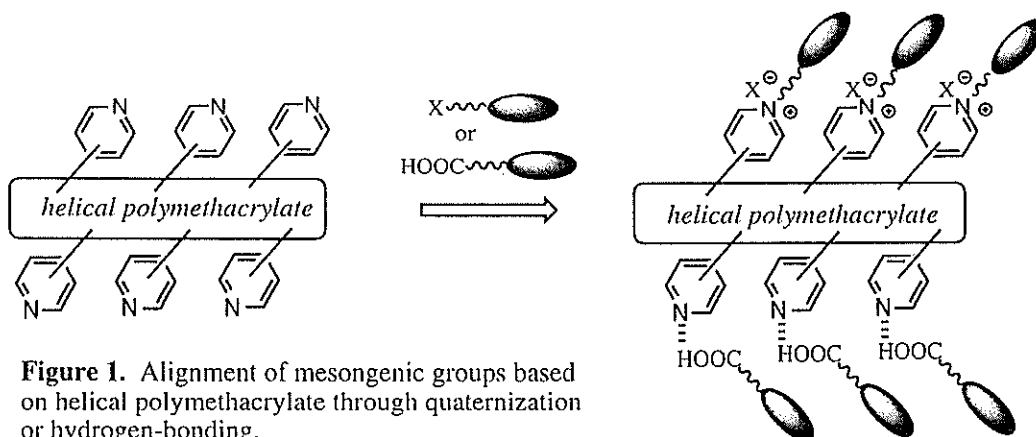
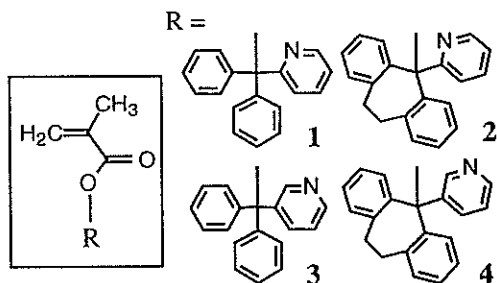


Figure 1. Alignment of mesogenic groups based on helical polymethacrylate through quaternization or hydrogen-bonding.

研究経過

(1) 新しいメタクリル酸エステルの合成と不斉重合

側鎖にピリジル基を有するらせん状ポリマーとして、我々は既に、2-ピリジル基を有するメタクリル酸ジフェニル-2-ピリジルメチル(1)とメタクリル酸1-(2-ピリジル)ジベンゾスベリル(2)のポリマーを合成しているが、後述の通りヨウ化アルキルによる4級塩化に適していないことがわかったため、新規モノマーであるメタクリル酸ジフェニル-3-ピリジルメチル(3)およびメタクリル酸1-(3-ピリジル)ジベンゾスベリル(4)を合成し、不斉アニオン重合を行った。重合反応は*N,N'*-ジフェニルエチレンジアミンのモノリチウムアミド(DPEDA-Li)と(+)-1-(2-ピロリジン)ピロリジン(PMP)、(+)-2,3-ジメトキシ-1,4-ビス(ジメチルアミノ)ブタン(DDB)、あるいは(-)-スパルテイン(Sp)との錯体を開始剤としてトルエン中でおこない、ラジカル重合は(*i*-PrOCOO)₂あるいは α,α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤として行った。重合反応の結果は表1に示し

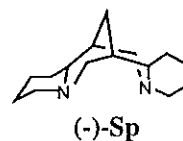
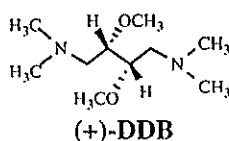
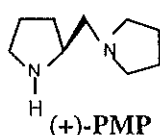
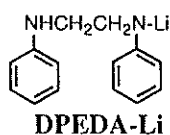


た。3,4とも光学活性開始剤を用いた不斉アニオン重合(runs 1-5, 8-10)ではイソタクチックな主鎖のコンフィグレーションをもつ光学活性ポリマーを与えた。3の重合に対しては不斉配位子としてPMPが、4の重合に対しては不斉配位子としてPMPおよびDDBがとくに有効で、ほぼ完全にイソタクチックで高い正の旋光性をもつポリマーが得られた。これらのポリマーは左右どちらかに偏ったらせん構造を有するものと考えられる。特にPMPあるいはDDBを用いて合成したポリ-4の旋光性は、完全に一方向巻のらせん構造を持つと考えられる他のポリメタクリル酸エステルに対する値と同程度であり、これらのポリ-4のらせんは完全な一方向巻で

Table 1. Polymerization of 3 and 4 in Toluene

Run	Monomer	Initiator	[M]/[I]	Time (hr)	Temp. (°C)	Yield ^a (%)	DP ^b	M_w/M_n ^b	Tacticity(%) ^c mm/rr/rr	$[\alpha]_{365}^{25}$ ^d
1	3	PMP-DPEDA-Li	15	24	-78	78	32	1.21	>99 / ~0 / ~0	+708°
2	3	PMP-DPEDA-Li	20	24	-78	95	40	1.07	>99 / ~0 / ~0	+918°
3	3	PMP-DPEDA-Li	50	126	-78	58	78	1.45	98 / 1 / 1	+505°
4	3	Sp-DPEDA-Li	20	163	-78	64	57	1.56	89 / 8 / 3	+73°
5	3	DDB-DPEDA-Li	20	24	-78	70	43	1.23	97 / 2 / 1	+280°
6	3	DPEDA-Li	20	24	-78	95	147	1.99	>99 / ~0 / ~0	
7	3	(<i>i</i> -PrOCOO) ₂	50	24	40	60	102	1.63	74 / 19 / 7	
8	4	PMP-DPEDA-Li	20	48	-78	72	46	1.07	>99 / ~0 / ~0	+1601°
9	4	DDB-DPEDA-Li	20	48	-78	77	74	1.18	>99 / ~0 / ~0	+1634°
10	4	Sp-DPEDA-Li	20	48	-78	54	69	1.30	>99 / ~0 / ~0	+1135°
11	4	(<i>i</i> -PrOCOO) ₂	50	24	40	77	294	2.74	>99 / ~0 / ~0	
12	4	AIBN	50	24	60	62	211	3.17	>99 / ~0 / ~0	

^aMethanol-insoluble part (runs 1~3); hexane-insoluble part (runs 4 and 5). ^bDetermined by GPC of poly(MMA) derived from the original polymer. ^cDetermined by ¹H NMR of poly(MMA) derived from the original polymer. ^dMeasured in CHCl₃/2,2,2-trifluoroethanol (9/1, v/v) immediately after being dissolved.



あると考えられる。また、3,4はラジカル重合でも高度にイソタクチックなポリマーを生成した。

(2) モノマーの4級塩化

ポリマーの4級塩化の予備実験として、モノマー1-4の CH_3I による4級塩化について検討した(表2)。表に示した反応条件では、3-ピリジル基をもつ3,4に対してはほぼ定量的に4級塩化が進行したが、1に対しては21%程度しか反応が進行せず、2からは全く4級塩化生成物は得られなかった。これらの結果から、エステル基の4級炭素についてオルトの位置は立体的に込み合っていて4級塩化が困難だが、メタの位置は4級塩化反応を起こすのに十分な立体的余裕をもつことが示唆された。一般にポリマー側鎖のピリジル基は対応するモノマーのピリジル基にくらべてより立体的に込み合った環境下にあるため、以上の結果から、ポリ-1およびポリ-2の4級塩化は困難であると予想された。これに基づいて次にポリ-3およびポリ-4の4級塩化について検討した。

Table 2. Quaternization of 1-4 with CH_3I in CHCl_3^a

Run	Monomer	Yield ^b
1	1	21%
2	2	~0%
3	3	>99%
4	4	>99%

^aConditions: monomer 0.056 mmol, CH_3I 5.6 mmol, CHCl_3 1 ml, time 24 hr, temp. 35°C.

^bDetermined by ^1H NMR.

(3) ポリ-3およびポリ-4の4級塩化

ポリマーの CH_3I による4級塩化はクロロホルム中35°Cで行った。この反応条件ではポリ-3、ポリ-4ともほぼ定量的に4級塩化された。ポリ-3、ポリ-4はクロロホルムに可溶だが、4級塩化したポリ-3、ポリ-4はクロロホルムに不溶でジメチルスルホキシド(DMSO)に可溶であった。4級塩化のポリ-3、ポリ-4の構造(コンホメーション)に対する影響について旋光度、円偏光二色性(CD)スペクトル、 ^1H NMR測定により調べた。

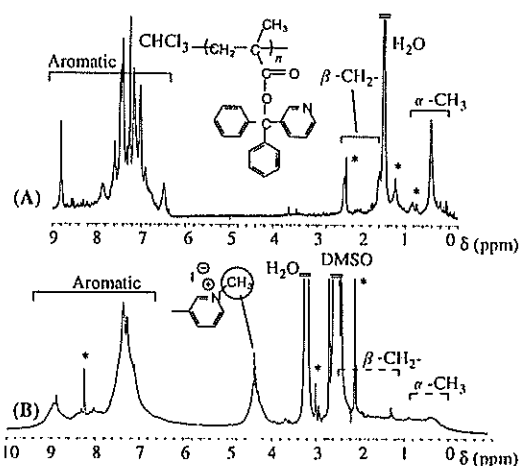


Figure 2. ^1H NMR spectra of poly-3 (run 2 in Table 1) before (A, in $\text{DMSO}-d_6$) and after (B, in CDCl_3) quaternization with CH_3I [500MHz, 60°C]. Asterisked peaks may be based on impurities.

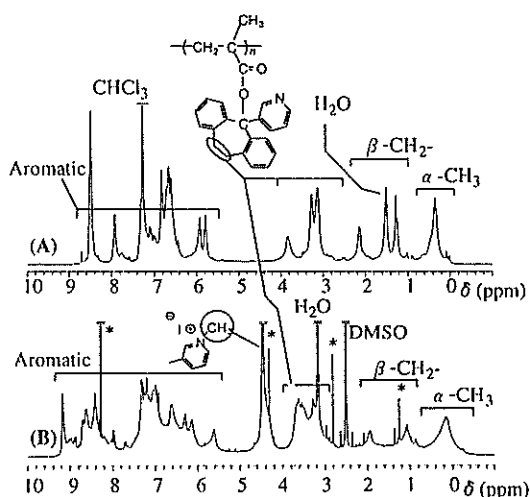


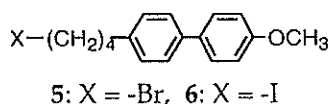
Figure 3. ^1H NMR spectra of poly-4 (run 9 in Table 2) before (A, in CDCl_3) and after (B, in $\text{DMSO}-d_6$) quaternization with CH_3I [500MHz, 60°C]. Asterisked peaks may be based on impurities.

ポリ-3については、4級塩化により旋光度が大きく低下し(ポリ-3: $[\alpha]_D +220^\circ$; 4級塩化ポリ-3: $[\alpha]_D -1.3^\circ$)、CDスペクトルには有意な吸収が見られなくなり、さらに ^1H NMRスペクトルにはらせん状のポリメタクリル酸エステルに特徴的な0-0.5ppm付近の $\alpha\text{-CH}_3$ 基の吸収がほとんど見られなくなった(図2)。一方、ポリ-4は4級塩化後も大きな旋光性(ポリ-4: $[\alpha]_D +425^\circ$; 4級塩化ポリ-4: $[\alpha]_D +174^\circ$)および強いCDスペクトル吸

収を示し、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルには0-0.5ppm付近にらせん構造を示唆する $\alpha\text{-CH}_3$ 基の吸収が見られた(図3)。これらの結果は、ポリ-3が4級塩化により一方向巻のらせん構造を失い、おそらくはランダムな構造へと変化したのに対して、ポリ-4は4級塩化後も一方向巻のらせん構造を維持することを示している。

ポリ-3、ポリ-4の4級塩化は、ヨウ化ブタン、ヨウ化デカン、ヨウ化オクタデカンを用いた場合もほぼ定量的に進行した。このようにして得られたポリマーの4級塩のDSC測定を行ったが、何れの試料についても110°C付近にポリマーの分解に基づくと思われる発熱ピークがみられたのみで、液晶的な熱挙動は見られなかった。

メソゲン型ハロゲン化物(5,6)を用いた4級塩化も試みたが、反応効率は低かった。これは5,6が他の単純なハロゲン化アルカンに比べてかさ高いためかもしれない。



(4) ポリ-3およびポリ-4と脂肪酸との水素結合形成の試み

ステアリン酸、デカン酸をクロロホルム溶液状態でポリ-3あるいはポリ-4と混合し、溶媒を除いた後に混合物のDSC測定を行って、固相状態での水素結合性コンプレックスの生成の可能性について検討した。しかし、何れのポリマーを用いた場合にもカルボン酸によりポリマーのエステル結合が切断されることを示唆する結果が得られた。

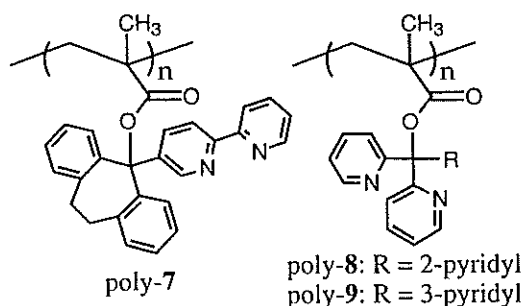
研究成果

ヨウ化アルカンによる4級塩化に適したポリ-3とポリ-4の合成に成功した。4級塩化によりポリ-3が、おそらくはエステル基のアンモニウムイオン間の静電反発により、らせん構造を失うのに対して、ポリ-4は4級塩化後も一方向巻のらせん構造を保持することを明らかにした。この結果から、4級塩化による液晶形成に用いるらせん状鏝型高分子としては、側鎖に単純なトリアリ

ルメチル基よりも1-アリルジベンゾスベリル構造をもつものが適していることが明らかになった。但し、ポリ-3とポリ-4のいずれのハロゲン化アルカンによる4級塩も液晶挙動は示さなかった。また、脂肪酸との水素結合形成による液晶性コンプレックスの形成には、3級エステル型のポリ-3およびポリ-4はエステル結合の切断のため不適當であることがわかった。

今後の課題と発展

メソゲン型ハロゲン化アルカン(5,6)によるポリ-4の4級塩化の効率が低かったことから、ポリ-4と同様の基本構造を持ちさらに4級塩化されやすい位置にピリジル基をもつポリ-7等を設計、合成し、メソゲン構造を持つものを含む種々のハロゲン化物との4級塩形成を試みる。ポリ-7の場合、金属との錯体を作りやすいビピリジル構造をもつことから、金属錯体形成による高分子液晶系への発展も期待できる。さらに、水素結合形成による液晶性コンプレックスの形成を目的として、より強いエステル結合を持つポリ-8,9等を合成し、種々のカルボン酸化合物との混合系の熱挙動について検討する。



発表論文リスト

中野 環、高分子年次大会予稿集、46(1), 64 (1997)

T. Nakano, Y. Ishigaki, A. Matsuda, Y. Okamoto, *Polym. Prepr.*, 38(1), 764 (1997)

佐藤洋一、中野 環、岡本佳男、高分子討論会予稿集、45(7), 64 (1996)