

光学活性液晶ポリマーの合成 Synthesis of chiral liquid-crystalline polymers

研究代表者 大阪府立大学総合科学部 助手 松原 浩
Research associate, College of Integrated Arts and Sciences,
Osaka Prefecture University. Hiroshi MATSUBARA

Liquid-crystalline polyesters with racemic biphenyl units were synthesized and their molecular weights and phase transition temperatures were measured. They showed stable smectic mesophases.

1. 研究目的

光学活性体、すなわちキラル化合物は、生理活性物質や高機能性材料として種々の分野でたいへん精力的に研究が進められている。これらの研究では専ら低分子に重点がおかれ、高分子については、多数のキラル中心が存在する点や、高次構造に基づく新たなキラリティーが生じる点など、対象系が複雑となる事より、未開拓な分野が多い。

しかしながら、本来材料や生体は高分子である事から考えると、高分子のキラリティーを理解し、制御することで、従来にはない全く新たな機能を持つ医薬品や、より高性能な材料を合成できる可能性があろう。

本研究では、大きなキラリティーを有する軸不斉ユニットを導入した主鎖型液晶ポリマー目的の合成し、その物性を調べた。主鎖型液晶ポリマーは高性能ポリマー材料としてよく知られているが、そこにキラリティーを導入する研究は、材料を指向した物としてはほとんどない。また軸不斉化合物は、不斉触媒反応にお

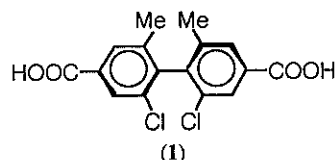
いて非常に効果的な不斉場を形成することがわかっている。そこで、主鎖型液晶ポリマーに大きなキラリティーを付与する事で、ポリマーの物性をドラスティックに変化させる事ができ、それによって、より高性能な材料の合成や、高分子のキラリティーの理解、などの一助になるのではないかと考えられる。

2. 研究経過

2-1. 軸不斉ユニットの設計と合成

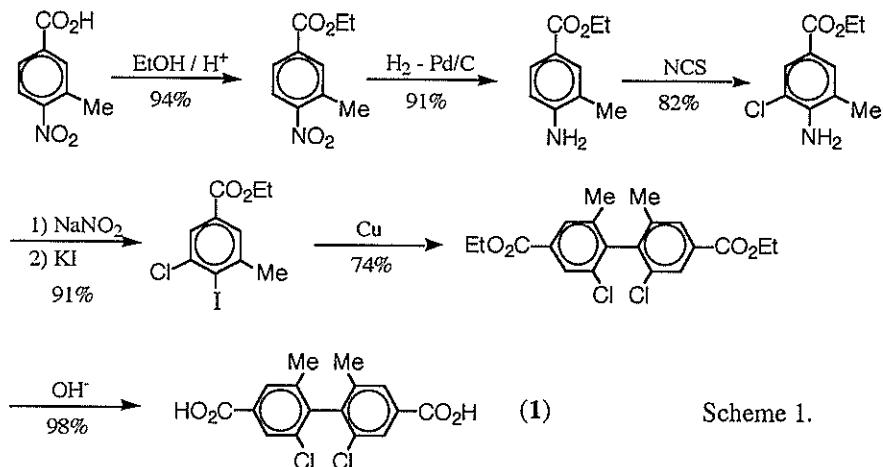
軸不斉ユニットとしては、以下の条件を満たす必要があり、これを考慮して化合物 2,2'-dichloro-6,6'-dimethylbiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (1) を分子設計した。

- ・軸不斉を持つ
- ・置換基があまりかさ高くない(液晶相発現に必要)
- ・空気や湿気で分解しない
- ・室温から 200°C程度まで安定



(1)の合成方法を Scheme 1 に示す。市販の 4-methyl-3-nitrobenzoic acid を出発原

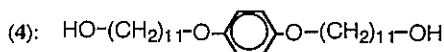
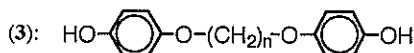
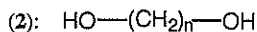
料として、6 段階、総収率 35%で目的物を合成することができた。



合成した(1)はラセミ体であるので、光学分割を試みた。シンコニンで再結晶を繰り返したところ、旋光度が一定値に収束し光学分割可能と考えられた。ところが旋光度に再現性が無く、原因を詳細に調べた結果、旋光度は微量に混入した分割剤に起因し、光学活性体は得られていないことが分かった。他の分割剤、メントール、フェネチルアミン、スバルティン等も試したが、いずれも分割は出来なかった。そこで、近年急速に発達している高速液体クロマトグラフィーを用いるラセミ体の光学分割を試みた。キラムカラムに CHIRALCEL OJ, OF, OD, OP, OT, AS, AD, SHISEIDO Chiral CD-Ph, RU-1, ASTEC CHIRABIOTIC V, SUMICHIRAL OA-2000 を用い、順相 (Hex, Hex/IPA, Hex/EtOH 等)、逆相 (MeOH, MeOH/H₂O, THF/ H₂O, MeCN/ H₂O, リン酸バッファ)等の条件で分離を試みた。残念ながらいずれの条件でもピークは全く分離しなかった。(1)は不斉点の周りに大きな極性

を有する官能基がないため、不斉場が小さく、分割が困難であると思われる。

2-2. メソーゲンユニットの合成
軸不斉ユニット(1)と縮合重合させるメソーゲンユニットには、diol (2)(3)(4)を用



mp: 109-110 °C

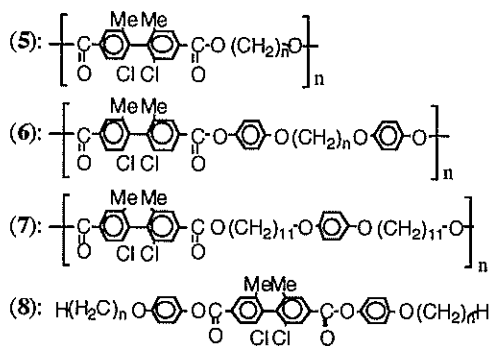
いた。(2)は市販品を用い、(3)及び(4)は文献既知の方法により合成した。(3)の融点を Table 1 に示す。

Table 1. Mp of diol (3)

n	mp / °C
2	164 - 166
3	124 - 126
4	202 - 204
5	85.4 - 86.3
6	181 - 184
10	63.9 - 65.8

2-3. 液晶性ポリマーの合成と性質

得られたラセミ体の(1)と diol (2)(3)(4)を用いて液晶性ポリマー(5)(6)(7)を合成した。また、比較のために対応するモノ



マー(8)も合成した。収率及び相転位点を Table 2 に示す。

ポリマーの合成は(1)を酸塩化物に誘導した後、ピリジン-ジクロロメタン中(2)(3)(4)と反応させて行った。得られたポリマーは通常の有機溶媒には不溶であ

ったが、熱 1,1,2,2,-テトラクロロエタンには溶解したので、これを用いて再沈殿法によって精製し、凍結乾燥させた。但し、ポリマー(6b)は全く溶けなかったため精製できず、従って収率及び相転位点は混合物で測定した。

(6b)及び(7)において液晶相(スメクティック相)が認められた。対応するモノマー(8b)に比べて液晶相の温度域が拡大し、ポリマー化によって液晶相が安定化していることが分かった。また、当初ポリマーの形状からネマティック相を示すのではないかと思われたが、予想に反して出現したのはスメクティック相であった。一般的に液晶分子どおしの相互作用が大きくなるとスメクティック相をとりやすくなることが知られており、このことから考えて今回合成したポリマーはかなり相互作用が強いと考えられる。

Table 2. Transition temperatures and yields for compounds (5)-(8)

	n	Yield / %	Transition temperature / °C	
(5a)	9	22	Crystal	$\xrightarrow{65}$ Isotropic liquid
(5b)	10	2	Crystal	$\xrightarrow{77}$ Isotropic liquid
(6a)	4	98	Crystal	$\xrightarrow{>250}$ Isotropic liquid
(6b) ^a	10	79	Glassy State?	$\xrightarrow{48?-60?}$ Smectic mesophase $\xrightarrow{>250}$ decomposition
(7)		37	Glassy State	$\xrightarrow{33-38}$ Smectic mesophase $\xrightarrow{>250}$ decomposition
(8a)	4	33	Crystal	$\xrightarrow{156}$ Isotropic liquid
(8b)	10	81	Crystal	$\xrightarrow{75.5}$ Smectic mesophase $\xrightarrow{77.5}$ Isotropic liquid

^a Measured in a crude sample.

ポリマーの溶解度を改善する目的で、2環性の繰り返し単位を持つ(5)を合成したが、液晶相を示さなかった。従って、

液晶相出現のためには、3環以上の繰り返し単位が必要であることが分かった。

2-4. 液晶性ポリマーの分子量

(5)(7)について GPC 法によって分子量を測定した。結果を Table 3 に示す。

Table 3. Molecular weight^a for polymer (5) and (7)

	n	Mn	Mw	Mz	Mw / Mn
(5a)	9	3700	4200	5000	1.14
(5b)	10	6200	7100	8700	1.15
(7)		6000	7900	10300	1.32

^a Using polystyrene as a standard.

いずれのポリマーもポリスチレン換算で約 4000 以上の高分子であることが分かった。重量平均分子量(Mw)を例にとって重合度を計算してみると、(5a): 9; (5b): 15; (7): 11 となり、これはモノマーが 10~20 分子ずつ縮合したことを示している。また、分散度も 1.1~1.3 と比較的単分散に近い。モノマーがかなり長い分子であることから、高分子量のポリマーは得られにくいと思われたが、まずまずの大きさを持つものが合成できた。液晶ポリマーの相転位点は分子量が約 1000 までは分子量に影響されるが、それ以上になるとほぼ一定となることが知られている。従って、先に述べたポリマーの液晶性については本ポリマー固有の値ということができよう。

まとめ

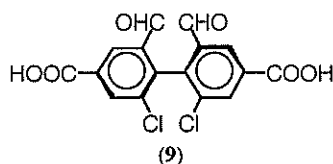
軸不斉ユニットとして 2,2'-dichloro-6,6'-dimethylbiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (1)を分子設計し、このユニットを持つ液晶ポリマーを合成した。(1)の光学分割にはまだ成功していないが、ラセミ体を用いて得られたポリマーは、十分な分子量を持ち、安定な液晶相を示すことが分かった。

3. 研究成果

軸不斉ユニットを持つ液晶性ポリマーの合成に成功し、得られたポリマーの分子量や相転位点等の液晶性について調べることができた。得られたポリマーの液晶相は、非常に安定化しており、ポリマー化の効果が顕著に認められた。

4. 今後の課題と発展

本研究では光学分割ができず、得られたポリマーはラセミ体であった。そのため、当初予定していた光学的性質等の検討が全く行えなかった。今後は、(1)を分割できる方法の探索と平行して軸不斉中心近傍に極性基を有するユニット(たとえば、(9)等)を用いて液晶性ポリマーの合成を行いたい。さらに、ビフェニルユニットを連結して軸不斉を発生させることや、不斉カップリング反応を用いて軸不斉ユニットを合成することも考えられる。



また、本研究を通じて軸不斉化合物やキラル中心に極性基がない化合物では、最新の方法をもってしても光学分割がまだまだ困難であることを痛感した。目的のところでも述べたように、軸不斉ポリマーは非常に大きな不斉場を有すると予想され、ラセミ体の効果的な分離にも使える可能性がある。今後とも研究を続けて行きたい。