

博士(工学) 学位論文

置換メチレン型  
高分子液晶／高分子電解質に関する研究

Studies on Substituted Methylene Type  
Liquid Crystalline Polymers and Polyelectrolytes

2009 年度

東京農工大学

大学院 工学府

応用化学専攻 有機材料化学専修

藤井 望



# 目次

## 第一章 序論

1. 緒言	1
1-1. ポリ置換メチレン	1
1-2. ポリフマル酸ジエステル	3
1-3. 高分子液晶	7
2. 分子設計戦略／目的	10
3. 参考文献	14

## 第二章 本論・アルキル末端メソゲン(PCP)をもつ置換メチレン高分子液晶

1. 序論	19
1-1. 置換基密度効果	19
1-2. セグメント化スペーサー	22
1-3. 分子設計戦略／目的	23
2. 実験	24
2-1. 測定	24
2-2. 物質	24
2-3. 合成	24
3. 結果と考察	38
3-1. 合成	38
3-2. 熱的性質および相挙動	48
3-3. 置換基密度効果／置換位置が与える液晶能への影響	55
3-4. 極柔軟鎖の導入による液晶発現温度域の低温シフト化	69
4. 結論	71
5. 参考文献	71

## 第三章 本論・極性末端メソゲン(CB)をもつ置換メチレン高分子液晶

1. 序論	73
1-1. 外力による液晶相の相変形挙動	73
1-2. 分子設計戦略／目的	76
2. 実験	77
2-1. 測定	77
2-2. 物質	77
2-3. 合成	77
3. 結果と考察	88
3-1. 合成	88
3-2. 熱的性質および相挙動	92
3-3. 置換基密度効果	103

## 目次

3-4. 対称系:スメクチック層構造の熱可逆的な異方性伸縮挙動	105
3-5. 非対称系:スメクチック層構造の Undulation メカニズム解析	107
4. 結論	112
5. 参考文献	112
第四章 本論・CBとPCPを両方有する置換メチレン高分子液晶	
1. 序論	113
1-1. 二種類のメソゲンを持つ液晶(ヤヌス型液晶／共重合型高分子液晶)	113
1-2. 誘起スメクチック相	114
1-3. 分子設計戦略／目的	116
2. 実験	117
2-1. 測定	117
2-2. 物質	117
2-3. 合成	117
3. 結果と考察	121
3-1. 合成	121
3-2. 熱的性質および相挙動	124
3-3. 異種メソゲンの高密度集積化による相安定化挙動	129
4. 結論	136
5. 参考文献	136
第五章 本論・カルボキシル基を有する置換メチレン高分子液晶	
1. 序論	137
1-1. ポリカルボン酸型高分子液晶	137
1-2. ポリフマル酸	140
1-3. 分子設計戦略／目的	140
2. 実験	142
2-1. 測定	142
2-2. 物質	142
2-3. 合成	142
3. 結果と考察	145
3-1. 合成	145
3-2. 熱的性質および相挙動	147
3-3. ポリカルボン酸型高分子液晶	153
4. 結論	161
5. 参考文献	161
第六章 本論・置換メチレン高分子電解質	
1. 序論	163
1-1. 交互積層膜	164



1-2. 高分子電解質	166
1-3. 目的	169
2. 実験	171
2-1. 材料	171
2-2. 中和滴定	174
2-3. 解離度測定	174
2-4. 基板処理	175
2-5. 交互積層膜作製	175
2-6. QCM	176
2-7. エリプソメトリー	176
2-8. AFM	176
2-9. 反射 FT-IR	176
3. 結果と考察	177
3-1. 高分子電解質	177
3-2. 交互積層(LbL)膜	181
4. 結論	188
5. 参考文献	188
第七章 結論	191
研究業績	194
謝辞	198



# 第一章 序論



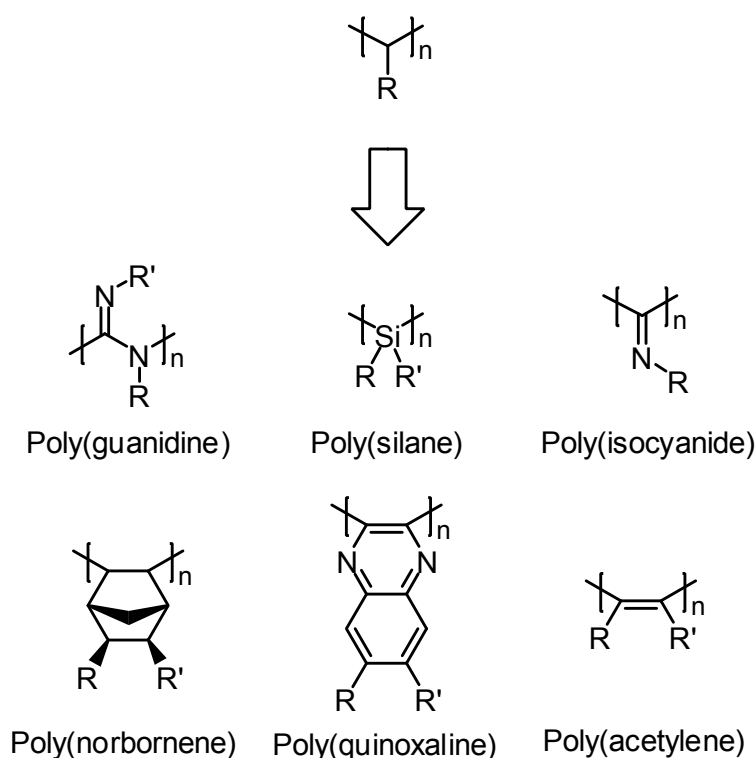
.....

本研究成果を記していくにあたり、第一章にて最も重要な『ポリ置換メチレン』と『高分子液晶』についての概要述べた後に、目的および分子設計戦略について述べる。第二章から第五章までが置換メチレン高分子液晶の内容となっており、いずれも本章での背景および目的を根底に有しながら、更に詳しい目的を設定して研究を行った成果を記してある。各章には、それぞれの章の内容に則した序論を記してある。なお、第三章から第五章までの中でそれ以前の章と重複する研究内容及び、結果がある場合には、それらを踏まえた内容となっている。第六章は、ポリ置換メチレンの『高分子電解質』に関する研究成果であり、第六章のみ独立して序論から結論までを記した。第七章が第二章から第六章までを総括した結論となっている。

.....

## 1. 緒言

### 1-1. ポリ置換メチレン

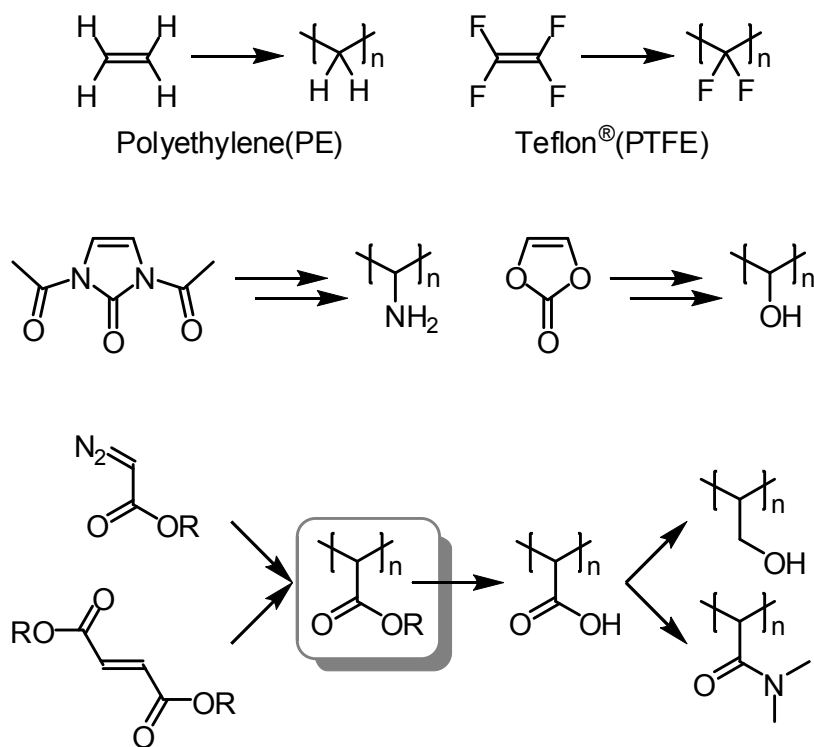


**Figure 1-1.** Extended meaning of poly(substituted methylene)s

ポリ置換メチレンの広義は“直鎖状高分子のすべての主鎖原子に直接または間接的に置換基が導入されている”高分子のことを指す(Figure 1-1)。上記に挙げる高分子が主な骨格であり、これら以外に該当する骨格は皆無である。Poly(guanidine)<sup>1)</sup>はハーフトタノセン触媒によって、

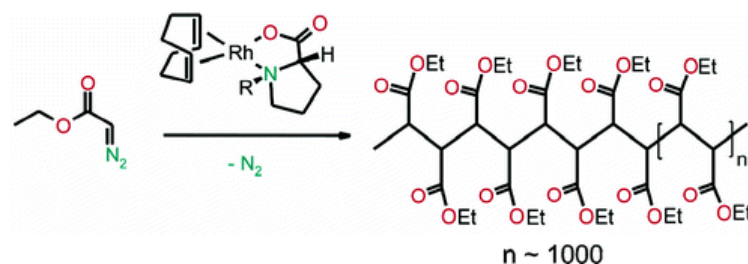
Poly(silane)<sup>2)</sup>は Na を用いた Wurtz 反応で、Poly(isocyanide)<sup>3)</sup>は Ni 触媒によって、Vinyl 型 Poly(norbornene)<sup>4)</sup>は Pd 触媒によって、Poly(quinoxaline)<sup>5)</sup>は Pd 触媒によって、二置換 Poly(acetylene)<sup>6)</sup>は Ta 触媒によって合成される。

いずれも非常に特殊な化学構造種であるため、その研究報告は高分子科学全体からすると非常に少ない。いずれのポリマーも等量以上の Na か遷移金属触媒を用いてモノマーを重合するため、側鎖の化学構造種に大きな制限を有する。個々のポリマーに関しては、様々な分野とのコラボレーションによって興味深い研究が行われているものの、高分子鎖間での相間や、発現する機能と化学構造の特徴を系統的に議論した例がないのが現状である。それらの問題は、高分子鎖の構造が特殊であることが一因として挙げられる。主鎖にヘテロ原子や  $sp^2$  炭素を含む高分子鎖では主鎖のコンフォメーションや化学的安定性などに問題があり、また、それぞれの主鎖構造があまりにも異なるため、比較して議論することがほぼ不可能になっているといえる。そのため、ポリ置換メチレンの構造的特徴を議論するには、より汎用性の高い高分子主鎖が必要となる。

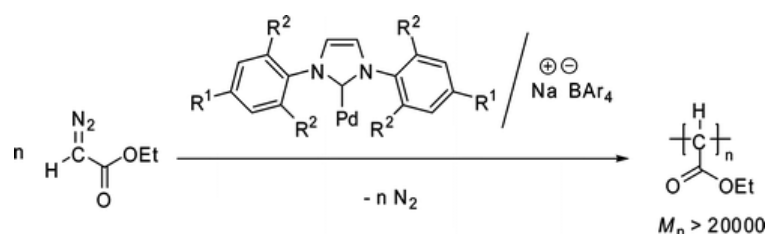


**Figure 1-2.** Poly(substituted methylene)s

ポリ置換メチレンの中で、Polyethylene や Teflon などを除き polymethylenecarboxylate が、狭義の中で最も汎用性に富み、様々な置換基を側鎖に導入できる唯一のポリマーとなる(Figure 1-2)。polymethylenecarboxylate は、フマル酸ジエステルのラジカル重合の他にジアゾ酢酸エチルの Rh を用いた場合 <sup>7)</sup> (Figure 1-3)と、Pd を用いた場合 <sup>8)</sup> (Figure 1-4)の遷移金属触媒重合が近年報告されている。ポリ置換メチレンは高分子化学の中で数少ない未開の地であることから、今後の研究には期待がもたれている。しかし、いずれの方法で重合されるポリマーも、現在までに重合論を検討する段階にあり、機能材料へ展開できるだけの知見があるとは言い難い。また、側鎖構造にも極性基などの導入が困難であるなどの問題が未解決であり、今後の進展が期待される。



**Figure 1-3.** Stereoregular Polymerization of Ethyl Diazoacetate; EDA (top) and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of stereoregular PEA obtained by Rh-mediated polymerization of EDA (bottom).



**Figure 1-4.** Polymerization of EDA with (NHC)Pd/Borate Systems.

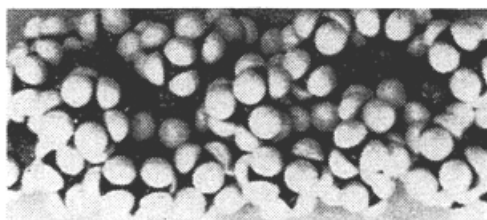
## 1-2. ポリフマル酸ジエステル<sup>9)</sup>

Dialkylfumarate が嵩高いエステル置換基を持つ場合に、高い重合性を示すということが、1970 年代後半に大阪市立大学の大津らによって発見された。それまで  $\alpha,\beta$ -二置換エチレンは、重合の際の立体障害によってラジカル重合性に乏しいと考えられてきた。ほぼ、唯一の例外として知られていたのが無水マレイン酸と非極性ビニルモノマーによる交互共重合だったが、これは、電荷移動錯体を形成しながら重合するという駆動力によって重合する例であった。しかし、大津らは、エステル置換基の立体障害が大きくなればなるほど Fumarate の重合には有利に働く、という通説とは逆の報告を行った。大津らはその後、Fumarate の重合に関する研究を包括的に行っており、約 20 年間で、100 報近くの報告を行っている。その結果、Fumarate の重合論に関しては非常に多くのことが分かっている。また、彼らは嵩高い *tert*-butyl 基が強熱によって脱離する性質を利用して、poly(di-*tert*-butyl fumarate) から poly(fumaric acid) の合成にも成功している<sup>10)</sup>。このポリカルボン酸は、ポリアクリル酸の倍のカルボキシル基を持つ高密度ポリカルボン酸として有用であり、第六章で示す置換メチレン高分子電解質でも、このポリマーを用いている。

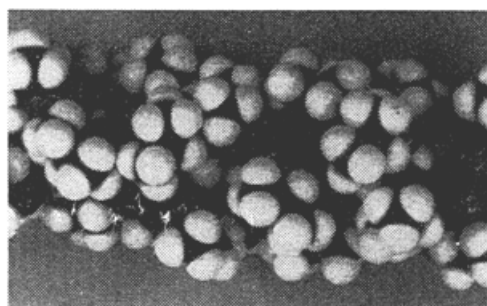
大津らの報告後、Fumarate の重合に関しては若干の報告がある。Laschewsky らは、エステル置換にフルオロアルキル基、アミノ基、四級アンモニウム基などを有した Fumarate の重合性を検討している<sup>11)</sup>。しかし、特殊な側鎖構造のモノマーは重合せず、例外として、側鎖に四級アンモニウム部位を備えたアニオン重合に、重合の進行を確認した程度の報告しかなされておらず、新規性

は低い。Ritterらは、Diethyl fumarate を cyclodextrin で包接し、その包接化合物ごとの水中でのラジカル重合を報告している<sup>12)</sup>。この重合法で得られるポリマーの重合度はあまり高くないものの、水中で重合できる系として重要であり、cyclodextrin を用いていることで主鎖の立体規則性の制御などが期待される。Kajiyama らや Fujimoto らは、Fumarate の片側に perfluoroalkane 鎖を導入したモノマーを重合し剛直側鎖を導入したポリマーを報告している<sup>13)</sup>。それらは側鎖のパッキングによってスメクチック液晶構造を形成すると報告されている。この報告が数少ない機能化の報告の先駆けとなったといえる。Itoらは前述の手法を改良し、Fumarate の 2 つのエステルに異なる置換基を導入した両親媒性ポリマーを報告している<sup>14)</sup>。異なる置換基を導入するなどの試みは注目に値するが、単独重合性が低いことが欠点として挙げられる。

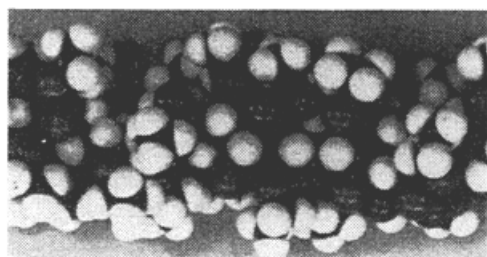
Polyfumarate の最大の特徴は、主鎖が置換メチレン構造になっている点にある。すべての主鎖炭素に置換基がついているため、主鎖にメチレン骨格が無くメチン骨格だけで構成されている点である。Fumarate には、2 つのエステル置換基が存在するので、異なる置換基を導入することも可能である。その場合、重合して得られるポリマーは、異なる置換基を側鎖に有するポリマーということになる。一般的に、このような構造をポリ置換メチレンと呼ばないが、“全ての主鎖炭素に置換基を有する”ポリマーという観点から異種 2 置換ポリフマレートも、ポリ置換メチレンに該当するとする。



← Poly(di-*tert*-butyl fumarate)



← Poly(diisopropyl fumarate)



← Poly(diethyl fumarate)



← Polyethylene

**Figure 1-5.** Chemical model of poly(dialkyl fumarate) and polyethylene



Polyfumarate はその特徴的な主鎖構造によって特異的な性質を示す。Figure 1-5 に示すように、Polyfumarate の側鎖は非常に密に存在していることが分かる。置換基の数が通常の  $\alpha$  オレフィンポリマーの倍の置換基量があり、重合性確保のために『嵩高い』エステル構造になっている必要がある。結果、主鎖周りの分子密度は極端上がり、それを解消しようと主鎖は、通常のラジカル重合で得られる  $\alpha$  オレフィンポリマーよりも剛直になる。その剛直性を示す値として Mark-Houwink-桜田式の  $\alpha$  値がある。側鎖のエステル置換基の構造を isopropyl 基としたポリマーの値<sup>15)</sup>を比べると Polyfumarate は、極めて高い値( $\alpha=0.98$ )を示す<sup>16)</sup>。側鎖に芳香族を有したビニルポリマーでさえ  $\alpha > 1.00$  を越すことは稀であるので、Polyfumarate がいかに特殊なポリマーであるかが分かる。通常、ビニルポリマーは、屈曲性であるといわれ、芳香環を有する逐次重合系のポリマーは剛直性だといわれている、対して Polyfumarate は、“半剛直性”という表現が用いられている。

Polyfumarate の重合性が『嵩高さ』に依存していることは既に記したが、実際に、どの程度の嵩高さが必要かについては検討がなされている。Figure 1-6 に示すように、Polyfumarate の重合性に関係のある単位時間当たりの転化率は、嵩高いエステルの  $\beta$  水素の数に依存している。各略称は以下のとおりである: MsBF : R = CH<sub>3</sub>, R' = *s*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> / DEF : R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / MiPF : R = CH<sub>3</sub>, R' = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> / MtAF : R = CH<sub>3</sub>, R' = *t*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> / DsBF : R = R' = *s*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> / MtBF : R = CH<sub>3</sub>, R' = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> / DiPF : R = R' = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> / DtBF : R = R' = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>。この結果からは、まず Phenyl 基などの芳香族環が除外され、かつ、 $\alpha$  エステル炭素の分岐は methyl 基が最適であることが分かる。実際に重合が効率よく進むのは、MtBF, DiPF, DtBF の三種のみであることが分かっており、*tert*-butyl 基が 1 つ以上もしくは両方のエステル置換基が isopropyl 基であることが重合性の確保には必須条件であることが導き出されている。

Polyfumarate の特殊な主鎖構造は、そのまま物理的性質にも反映されている。詳しくは、既報を参照のこと<sup>18)</sup>。一般のビニルポリマーには、ガラス転移点温度が存在する。その要因の一つが屈曲性の主鎖の絡み合いであるといわれている。しかし、Polyfumarate は、一般のビニルポリマーにみられるようなガラス転移温度に対応するピークが粘弾性測定からほぼ分解点のところに存在するのが分かる(Figure 1-7)<sup>18)</sup>。これは半剛直性である主鎖の影響で絡み合いが少なく、主鎖の運動性が著しく低下したためといわれている。ベンゼン溶液よりキャストして得られたフィルムの X 線回折では、主鎖の直径に由来するピーク以外は確認できず、非晶性であることが示されており、若干の延伸によって主鎖がネマチック的に配向することも報告されている。以上の結果は、すべて Polyfumarate の主鎖が半剛直性であることを起因している。主鎖が剛直な場合にはポリマーは難溶であることが多いが、Polyfumarate は芳香族炭化水素、環状エーテル、ハロゲン化炭化水素等多くの有機溶媒に可溶である。それは、主鎖自体が剛直でも周りのエステル置換基が被覆する形で主鎖全体を覆っているため、半屈曲性分子鎖を有するにも関わらず、溶解性は良好となる。

以上が Polyfumarate についての分かっている性質である。Polyfumarate は、その特異な構造を有しているにも関わらず、今まで殆ど機能材料には用いられてこなかった。それは、上記のような構造的制約を有機合成の観点から解決できなかった点が大きいの。そんな中、数少ない応用例が LB 膜への応用である。通常、高分子は糸毬状をとり LB 膜の形成には適さないといわれている。しかし Polyfumarate はその剛直性主鎖によって LB 膜形成能が高いことが期待されていた。Shigehara らの研究によって Polyfumarate の LB 膜が報告された<sup>19)</sup>。できた LB 膜は良質な膜であり、両親媒性や水素結合などの駆動力無しに主鎖がポリオレフィンの系で初めて実用化に耐える膜ができた。その要因としてはやはり Polyfumarate の半剛直性が重要となっている。

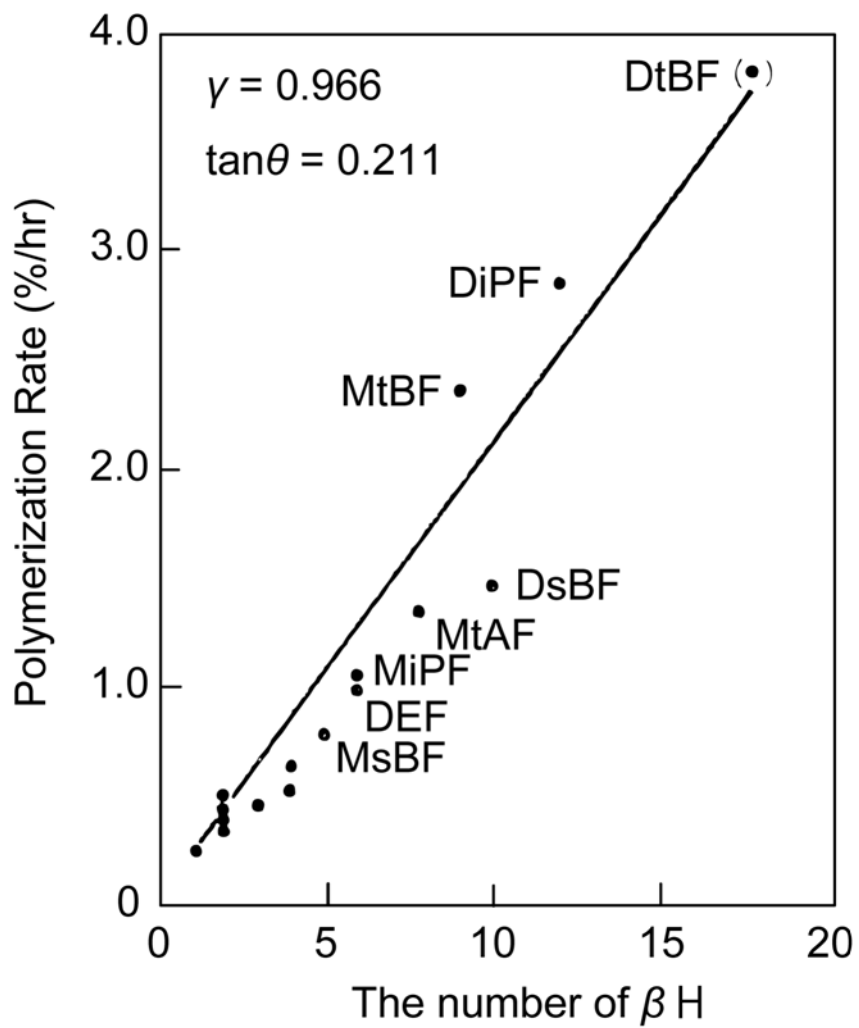


Figure 1-6. アルキル基中の炭素数と重合性の関係

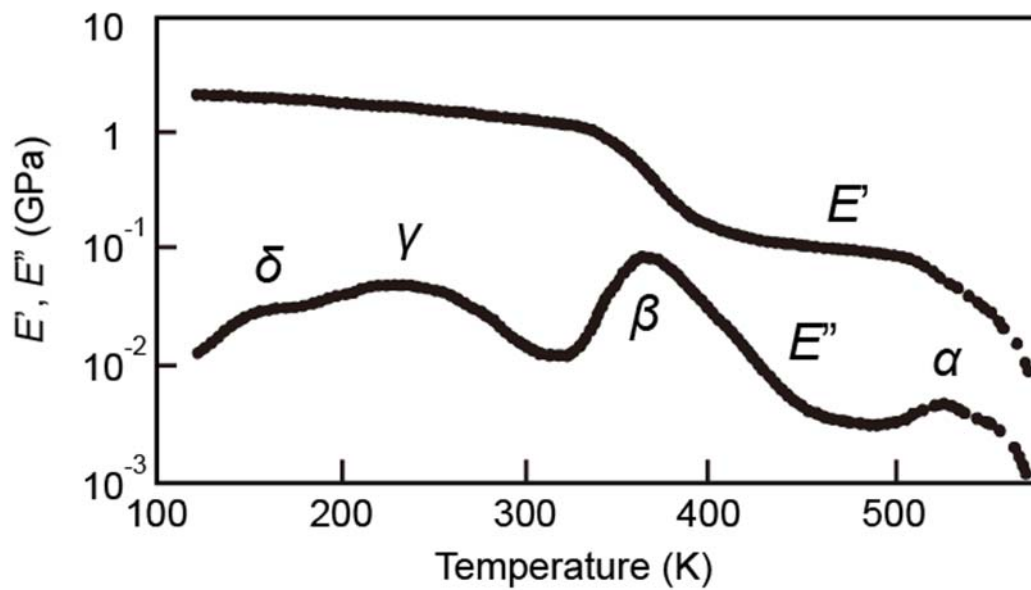


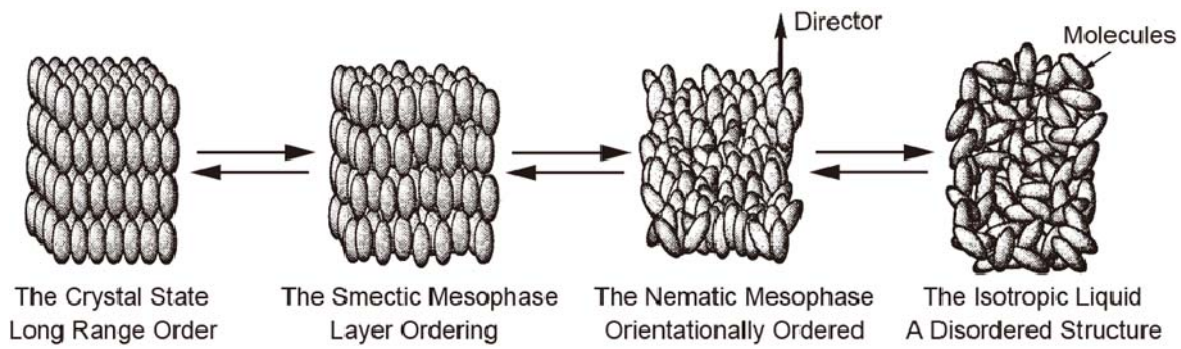
Figure 1-7. Temperature dependence of poly(diisopropyl fumarate) for cast film annealed at 443 K.

## 1-3. 高分子液晶

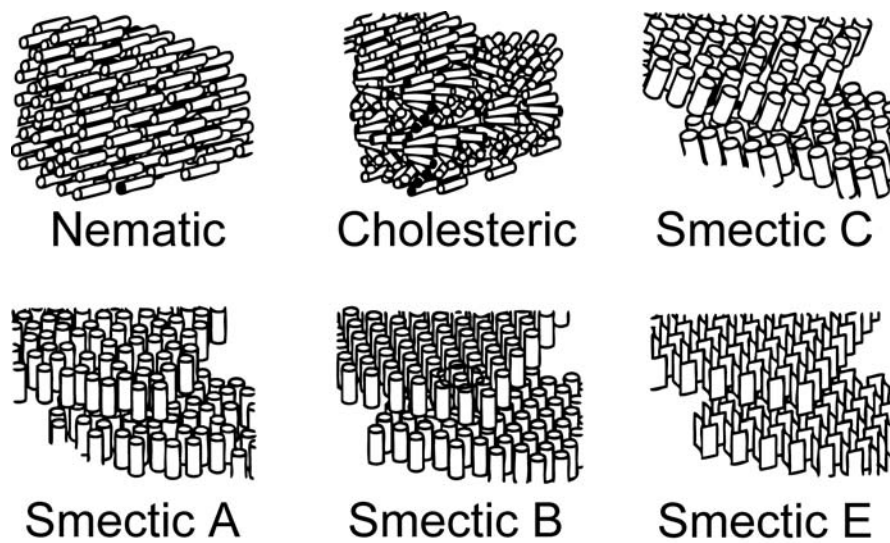
液晶の発見は、19 世紀の終わり頃にさかのぼり、液晶が結晶と液体とは異なる新しい物質状態であることに見出したのは、植物学者の **Reinitzer** であるといわれている。液晶とは、『流動性』と『異方性』を有する結晶と液体の中間的な性質を示す物質を指す(**Figure 1-8**)。中間相の中で柔軟性結晶(配列が決まっており、配向のみがランダムな状態)を除く部分が液晶相に該当し、3 次元等方相以外の液晶相は、全て配向が決まっていて、配列の  $x, y, z$  の 3 要素のうち 1 つ以上かけている状態となる。3 次元等方相は空間対称性があるため配向が存在しないものの、空間規則性があるので液晶相の一部に分類される。液晶相を形成する分子構造を中間相:**Mesophase** を形成するものという意味でメソゲン:**Mesogen** と呼ぶ。

液晶には「リोटロピック液晶 vs サーモトロピック液晶」/「エナントロピック液晶 vs モノトロピック液晶」/「低分子液晶 vs 高分子液晶」などの様々な分類の仕方が存在する。特に用いられる分類は、溶液の濃度変化によって液晶性が発現するリोटロピック液晶と、熱的变化によって液晶相が発現するサーモトロピック液晶である。リोटロピック液晶は生体を構成する分子集合体に属する一方、材料として用いられるのは主にサーモトロピック液晶である。サーモトロピック液晶はその秩序性の違いによって更に詳しく分類される(**Figure 1-9**)。**Figure 1-9** に示す液晶はカラムチック液晶と分類される“棒状”分子の集合体である。他に、ディスコチック液晶と呼ばれる“円盤状”分子の集合体も存在する。カラムチック液晶は全て配向軸を有しており、 $x, y, z$  の 3 つの配列因子の数と棒状分子の傾き角によって詳しく分類される。配列因子が無い液晶を **Nematic** 相、それにキラルな因子が加わると **Cholesteric (Chiral nematic)** 相となる。配列因子が 1 つ存在する液晶は、**Smectic A** 相と **C** 相が該当する。前者のメソゲンの傾き角が無いのに対して、後者は傾き角が存在する。それぞれの相に対してメソゲン間の距離が一定になれば **Smectic B, I, J, F, G** 相となり、更にメソゲンの回転が抑制されると、**Smectic E, K, H** 相となる。一般に **Smectic A, C** 相までに流動性があり、それより高秩序になると、ほとんど結晶としての性質を示すようになる。サーモトロピック液晶は、液晶の相転移の仕方によっても 2 つに大別される。昇温・降温過程において可逆的に液晶相を示す場合をエナントロピック(互変)液晶といい、降温過程においてのみ不可逆的に液晶相を示す場合をモノトロピック(単変)液晶という。

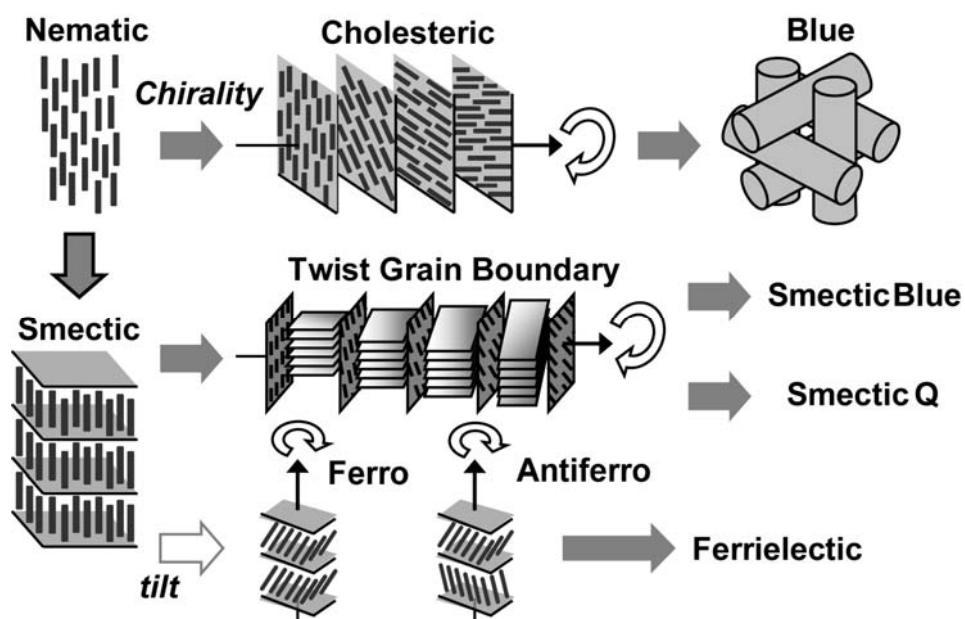
液晶に関しては優れた総説<sup>20)</sup>が非常に多くあり、異方性のある液体、もしくは流動性のある固体を全て液晶の範疇とすると、液晶に関する研究は多様性かつ多方面に展開されている。液晶としてはまず“ディスプレイ”を想像するが、そこには主に **Nematic** 液晶が用いられている。対して、より秩序性の高い **Smectic** 液晶に関する研究は総じて遅れている現状があった。近年、**Smectic** 液晶などを高次構造を持つ **Figure 1-10** のような液晶を“可逆的な高次構造形成”のツールとして捉える研究が盛んであり、超分子液晶<sup>21)</sup>や、イオン電導性液晶<sup>22)</sup>、液晶半導体/電子伝導性液晶<sup>23)</sup>、フラーレン液晶<sup>24)</sup>、液晶を重合反応場として用いる研究<sup>25)</sup>や **Cholesteric** 液晶よりもねじれの強い場合に出現するブルー相を利用した研究<sup>26)</sup>や液晶をゲルなどの閉鎖系空間に閉じ込めその応答性を利用する研究<sup>27)</sup>など、様々な研究が基礎から応用まで幅広く研究されている。いずれの研究も液晶の特異な資質を利用したものや、液晶と他の分野とのコラボレーションによって新たな研究領域を開拓している。液晶というのが物質の固体—液体—気体の狭間にある“状態”に過ぎない以上、今後も液晶の研究は、基礎から応用まで幅広い領域・分野で研究対象として捉えられ続けるといえる。



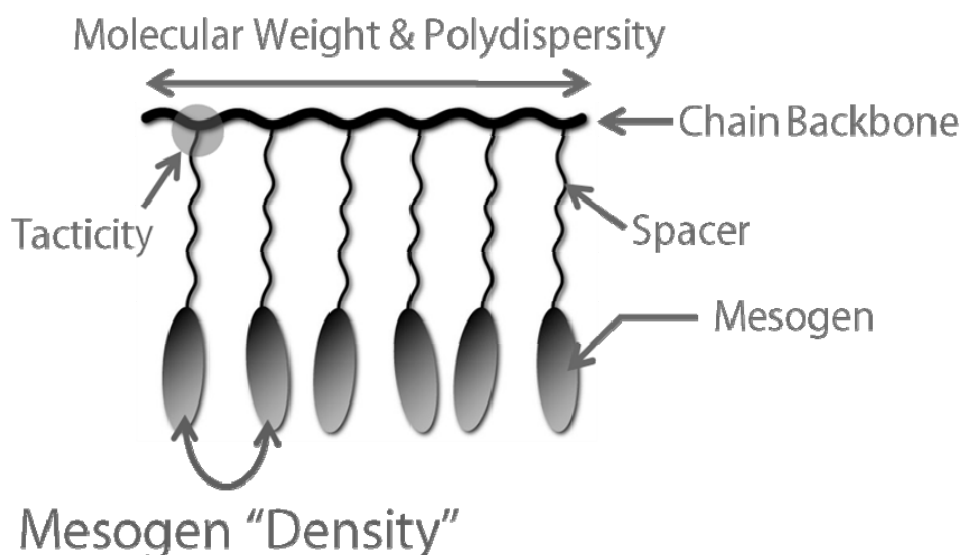
**Figure 1-8.** The melting process for a calamitic liquid crystal, the rod-like molecules are shown as ellipses



**Figure 1-9.** Various of liquid crystalline phase



**Figure 1-10.** Various of chiral liquid crystalline state



**Figure 1-11.** General structure and molecular factor of side-chain liquid crystal polymers.

高分子液晶は大きく分けて二種類に大別される。主鎖にメソゲンを含む『主鎖型高分子液晶』は、高性能材料として、既に実用化なされていて、広く一般に普及している。一方、側鎖にメソゲンを含む『側鎖型高分子液晶』は、高機能材料として位置づけられ研究の展開が期待されているものの、いまだ本格的な実用化に至った例はほとんど無い。側鎖型高分子液晶が提唱されてから約 20 年が経過するが、主鎖型高分子液晶に比べると見劣りしてしまう現状がある。側鎖型高分子液晶は高分子の側鎖に液晶を配した構造をとるため、高分子と液晶の性質を併せ持つ、とよくいわれる。しかし、現実には低分子液晶の構造を高分子鎖に配することで、低分子液晶の早い運動性や応答性などの性質を低下させてしまっているため、側鎖型高分子液晶が低分子液晶などの性質を凌駕することはほとんど不可能に近いといえる。側鎖型高分子液晶が持つ本来の性質を見出すには、見方を変えて、側鎖型高分子液晶がメソゲンの運動性を一定空間に制限した液晶の“集合体”であり、本質的に低分子液晶とは異なるものであるという概念が必要となってくる。

側鎖型高分子液晶は、主鎖構造やその分子量／分子量分散<sup>27)</sup>、立体規則性<sup>28)</sup>、スペーサーの種類・長さ<sup>29)</sup>、メソゲンの種類、単独或いは共重合比など構造のパラメーターが多く、低分子液晶に比べて幅広い分子設計が可能となる(Figure 1-11)。主鎖構造だけでも Polyacrylate や Polysiloxane などの汎用な高分子主鎖に加えて、Polynorbornene<sup>30)</sup>や Polyphosphazene<sup>31)</sup>、Polypeptide<sup>32)</sup>、Polysilane<sup>33)</sup>、Polyguanidine<sup>34)</sup>、 $\pi$  共役高分子<sup>35)</sup>などが存在する。これらの主鎖構造はその剛直性や側鎖置換基密度の高さなどから、特筆すべき主鎖構造であり、本研究対象であるポリ置換メチレンの参考にもなるべき構造でもある。

高分子液晶を議論するうえで、分子構造が同じでも液晶転移温度に違いが出る場合が多々ある。最も顕著に違いが出るのが分子量の違いによる差であり、FinkelmannらとPercecらによって別々に実験的／理論的の双方から検討された結果、分子量の増加と共に液晶発現温度域も高温側にシフトしつつ特に透明点が拡大するが、約 10 量体程度の重合度を境に発現温度域は、ほとんど変化しなくなるという結論が得られている。彼らはこの原因を、高分子鎖末端に存在する自由度の高いメソゲンが全体のメソゲンに占める割合が関係していると述べている<sup>27)</sup>。

### 2. 分子設計戦略／目的

応用研究の一環として LB 膜が報告され、更には前述のような展開をみせている Polyfumarate だが、置換メチレン構造を生かした研究展開というのは未だ皆無であった。そして、現在の高分子科学において数少ない未開の地である『ポリ置換メチレン』の研究は、高分子科学全体の発展には欠かすことのできない検討課題でもあり、密に存在する側鎖置換基の示すであろう隣接基間効果などは高分子の新たな分子設計の指針となりうる可能性を秘めている。

シンプルかつ最もスタンダードなポリオレフィン主鎖の側鎖に様々な置換基が導入可能なポリ置換メチレンは、polymethylenecarboxylate しか存在しない。その polymethylenecarboxylate は前述の通り、フマル酸ジエステルのラジカル重合か、ジアゾ酢酸エステルの遷移金属触媒重合によってのみ得ることができる。後者は、現在までにロジウムとパラジウムの 2 種類の触媒によってのみ報告されており、エステル側鎖の構造の制限、分子量・分子量分散の制御、立体規則性の制御など高分子化学における基本的な一次構造制御の段階にあり、機能材料への展開を検討できる段階にはまだ無い。実質的には、前者のフマル酸ジエステルのラジカル重合がポリ置換メチレンを得る最も効率的な手段であることは疑いの余地はない。大津らの詳細な検討の結果、以下の点を考慮した分子設計であれば、ポリマーが効率的に得られることが分かっている。

- 
- 側鎖エステル置換基の  $\alpha$  炭素が分岐していなければならない。
  - 側鎖エステル置換基の  $\beta$  水素の数が 4 個以上でなければならない。
- 

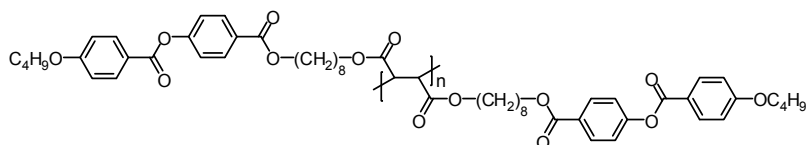
以上の点がフマル酸ジエステルを重合するに際して守るべき事項である。逆にいえば、その二点を考慮した分子設計であれば、側鎖に様々な構造を導入したポリ置換メチレンをラジカル重合によって得ることができるということになる。

上記の点を考慮したうえで、ポリ置換メチレンの高分子材料としての可能性や高分子の構造因子としての置換基密度の重要性を示すことが、本研究の最終的な目的である。そのために、ポリ置換メチレン構造を有する高分子材料を設計する必要がある。高分子とコラボレーションした材料分野は非常に多いが、本研究のキーワードである“置換基密度”が大きく影響するような分野は限られていると考えられ、本研究では高分子液晶と高分子電解質に研究分野を絞ることにした。

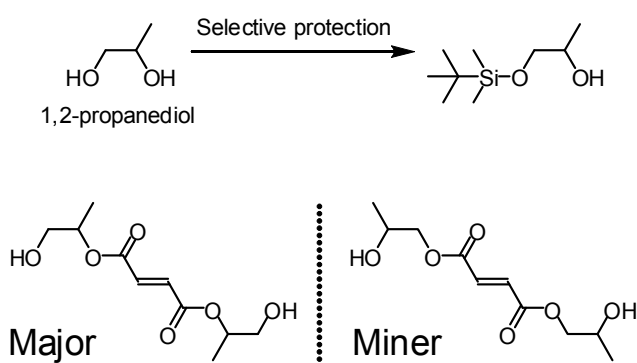
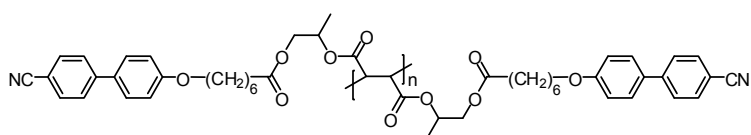
高分子液晶は、液晶を発現するメソゲンが主鎖によって運動性を抑制され、その行動範囲を抑制している状態と捉えると、根元の主鎖構造は非常に重要な検討課題となる。本研究の対象とするポリ置換メチレンは、そのような構造因子と液晶性の関係に深く議論できる。また、高い置換基密度や Fumarate モノマー構造の特徴などから特異的な液晶挙動を見出せる可能性もある。

実務的な面から考えると、高分子液晶の重合度は、側鎖メソゲンの数が 10 を超える程度で相転移温度の重合度依存性が飽和することが知られている。これは重合性は高いものの、側鎖の構造次第では百量体を超えることは困難な Polyfumarate にとって、あまり高い重合度が求められないということになり有利な条件となる。

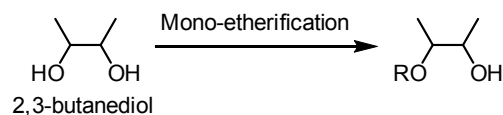
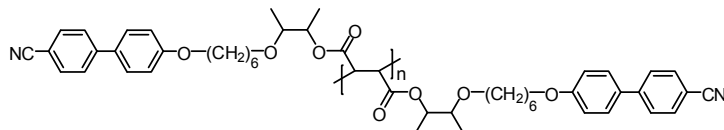
以上の理由から、以下、本項では置換メチレン高分子液晶の分子設計について検討する。

1<sup>st</sup> generation

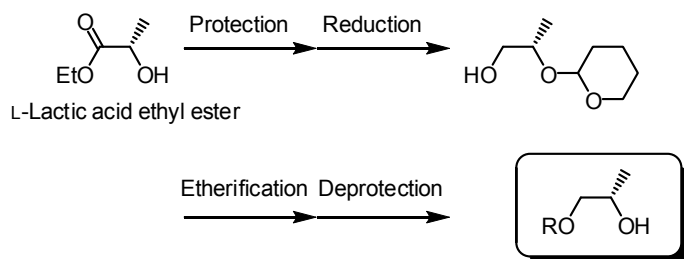
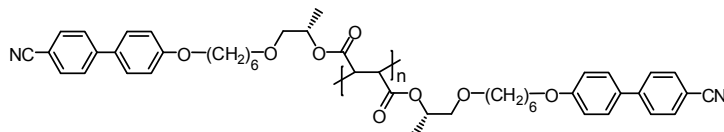
ポリ置換メチレンを主鎖に有する初めての高分子液晶は、上記に示す構造で、Jähnichenらによって1990年に報告された<sup>36)</sup>。それ以前にもポリマレイン酸に対する相間移動触媒を用いた高分子反応によって同種のポリマーの合成がKellerらによって検討されている<sup>37)</sup>が重合度が不明な点や液晶挙動についての検討が少な過ぎた。従って、モノマーからラジカル重合を用いて、重合度が明確な高分子液晶を得た例はJähnichenらが初めてである。これを第一世代の置換メチレン型高分子液晶を称する。重合度は約10程度であり、高分子液晶として評価するに足りる重合度を有しているポリマーは、スメクチック相を発現することが報告されているが、それ以上の詳細な解析や異なる構造との比較などは行われなかった。それ以降、フマル酸ジエステルの両方にメソゲンを導入したモノマーからの高分子液晶の合成は一例も報告されていない。

2<sup>nd</sup> generation

所属研究室では、フマル酸ジエステルに官能基を持たせることにより、機能材料へ展開が可能なモノマーを設計し、そこから高分子材料としての検討を行ってきた。その方法は重合性を確保し、更なる反応によって機能性部位の導入を見込み、基本骨格として1,2-propanediolを選択した。1,2-diolに対して一級水酸基選択保護能を有する*tert*-butyldimethylsilyl基を作用させ、残った二級水酸基とフマル酸骨格との反応で一級水酸基を有するモノマーを合成していた。しかし、メチル基が一炭素分移動した形の異性体が必ず生成し、精製によっても分離が困難であった。異性体を最小限に減らしたベースモノマーを用いてメソゲン側鎖と反応させた後に重合させた第二世代の置換メチレン型高分子液晶は、液晶性を発現したものの、詳細を解析するに十分なサンプルを再現良く合成するには至らず、重合のたびに重合度が異なってしまうという結果となった。

3<sup>rd</sup> generation

第二世代の置換メチレン型高分子液晶は、本質的な問題として 1,2-diol の完全選択的保護を実現できない点に問題があった。そこで、選択的保護を必要としない対称軸を持つ 2 級 diol を用い、モノエーテル化によってメソゲン側鎖を導入し、ポリマーへの展開を試みた。用いたアルコールは 2,3-butanediol で量比のコントロールでモノエーテル化を行う事が可能である。得られたポリマーはスメクチック相を発現した。ポリマーは diol から 4 段階で得ることができるため、液晶性の詳細な検討を行うことが可能となった。しかし、*B* 水素の数が 4 つと、重合性を確保できる最低限の数であり、ジアステレオマーやエナンチオマーの混合物であることから、より明瞭な化学構造を持ち、重合性を確保できる分子設計が必要となった。

4<sup>th</sup> generation

第三世代までの置換メチレン型高分子液晶は、重合性確保のための分岐の導入、確実な合成経路の確保のための対称軸を持つ diol の使用と改善を重ねてきた。しかし、重合性確保と側鎖導入のための連結基として用いてきた一置換 1,2-diol は、選択的保護という有機合成の観点からより改善が必要だった。その根底には、出発原料として 1,2-diol を用いていたのが問題であると結論付け、異なる手法での分子設計を検討した。

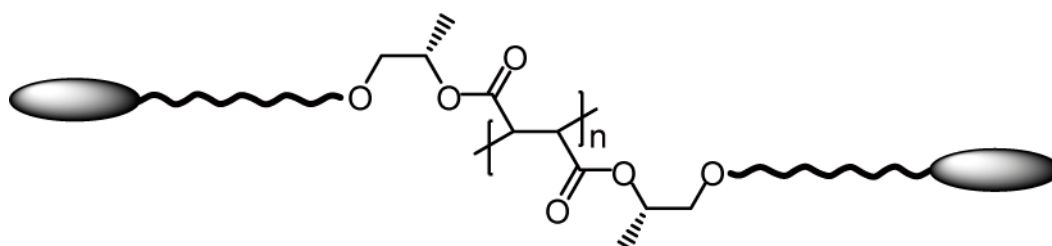
1,2-propanediol は、一級水酸基を酸化するとカルボン酸になり、全体の構造としては乳酸に相当する。乳酸は光学活性体としては非常に安価で光学純度が高いため、不斉炭素源として良く用



いられる<sup>38)</sup>。乳酸には水酸基とカルボキシル基が存在し、しかも炭素骨格は枝分かれ構造である。乳酸の水酸基を保護基で保護し、還元することによって、光学純度の高い二級水酸基が保護された1,2-propanediol 骨格を合成することが可能となる<sup>39)</sup>。水酸基の保護の際にカルボン酸が存在すると上手く反応が進行しないため、カルボキシル基はエステル化してある方が好ましい。保護基としてTHPを用いたのは、エステルの還元反応に耐え、かつ、その後のエーテル化の際の塩基性に耐えうる必要があるからである。実際の逆合成経路としては、出発物質としてL-(+)-lactic acid:L-乳酸エチルを用い、DHP:ジヒドロピランで水酸基を保護し、還元反応によってエステルを水酸基に変えると目的物の化合物が得られることとなる。この方法は、今までとは全く異なる手法であり、官能基変換を行うことで級数の異なる水酸基を形成するので異性化等の問題は起きず、高い光学純度を保持したまま合成でき、結果として枝分かれエステル置換基を有し、かつ光学活性な状態で目的物を得ることができるようになる。官能基変換を用いることで、位置選択的かつエナンチオ選択的にモノエーテル化されたモノマー前駆体を得る手法を開拓したことで、様々な置換メチレン型高分子液晶を、再現性良く短経路で合成することが可能となった。

ここまでの分子設計において、重合性の確保のためにメチル分岐を導入してきたが、Fumarateの重合にはメチル基が1つよりも2つの方が重合しやすいという結果が出ている。本研究の分子設計においても、その知見を反映させるとより重合性の高いモノマーが得られることは容易に想像できる。しかしながら、メチル基がもう1つ増えたモノマー前駆体のアルコールは三級水酸基有することとなり、その後のカルボキシル基との縮合に支障をきたす恐れが高くなる。結果として、重合性と合成手法に折り合いをつけた最適な形がメチル分岐が1つであるということになる。

この第四世代の置換メチレン型高分子液晶の合成手法は、重合性確保と連結基の役割を兼ね備える1,2-propanediol骨格を持ち、フマル酸ジエステルを主鎖とする置換メチレン型高分子液晶の最も洗練された分子設計戦略となった。この手法を用い、主鎖の与える液晶性の検討や、メソゲン種/スペーサー長を変化させたポリマーの液晶挙動の解明、カルボキシル基を導入した高分子液晶への展開などそれぞれのコンセプトに合った化学種/化学反応を選択することで、目的のポリマーを合成し、その液晶性を評価・議論することができる。第二章以降にそれぞれのコンセプトに合わせた詳細な目的を分子設計を示し、研究内容を議論していく。



## 3. 参考文献

- (1) A. Goodwin, B. M. Novak, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 5520. K. Shibayama, S. W. Seidel, B. M. Novak, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 3159. D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2196. M.-P. Nieh, A. A. Goodwin, J. R. Stewart, B. M. Novak, D. A. Hoagland, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3151. J. Kim, B. M. Novak, A. J. Waddon, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1660. J. Kim, B. M. Novak, A. J. Waddon, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 8286. J. G. Kennemur, J. B. Clark, IV, G. Tian, B. M. Novak, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1867.
- (2) R. D. Miller, R. Sooriyakumaran, *Macromolecules*, **1988**, *21*, 3120. R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1359. P. M. Cotts, S. Ferline, G. Dagli, D. S. Pearson, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 6730. R. D. Miller, P. K. Jenkner, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 5921. J. R. Koe, M. Fujiki, M. Motonaga, H. Nakashima, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1082. T. Kawabe, M. Naito, M. Fujiki, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 1952. M. Naito, M. Fujiki, *Soft Mater*, **2008**, *4*, 211.
- (3) T. J. Deming, B. M. Novak, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 6043. E. Ramos, J. Bosch, J. L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4703. D. B. Amabilino, E. Ramos, J. L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9126. J. J. L. M. Cornelissen, J. J. J. M. Donners, R. de Gelder, W. S. Graswinckel, G. A. Metselaar, A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science*, **2001**, *293*, 676. P. A. J. de Witte, M. Castriciano, J. J. L. M. Cornelissen, L. M. Scolaro, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1775. S. J. Wezenberg, G. A. Metselaar, A. E. Rowan, J. J. L. M. Cornelissen, D. Seebach, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2778. Y. Tian, K. Kamata, H. Yoshida, T. Iyoda, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 584. E. Schwartz, H. J. Kitto, R. de Gelder, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, J. J. L. M. Cornelissen, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 1876. T. Kajitani, K. Okoshi, E. Yashima, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 1601. H. Onouchi, K. Okoshi, T. Kajitani, S. Sakurai, K. Nagai, J. Kumaki, K. Onitsuka, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 229. K. Okoshi, K. Nagai, T. Kajitani, S. Sakurai, Eiji Yashima, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7752. E. Schwartz, V. Palermo, C. E. Finlayson, Y.-S. Huang, M. B. J. Otten, A. Liscio, S. Trapani, I. González-Valls, P. Brocorens, J. J. L. M. Cornelissen, K. Peneva, Klaus Müllen, F. C. Spano, A. Yartsev, S. Westenhoff, R. H. Friend, D. Beljonne, R. J. M. Nolte, P. Samorì, A. E. Rowan, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 2536. T. Kajitani, H. Lin, K. Nagai, K. Okoshi, H. Onouchi, E. Yashima, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 560.
- (4) B. S. Heinz, F. P. Alt, W. Heitz, *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, 251. W. Heitz, S. A. Krügel, R. Madan, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 338. C. Janiak, P. G. Lassahn, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 479. B.-G. Shin, M.-S. Jang, D. Y. Yoon, W. Heitz, *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, *25*, 728. B. Liu, Y. Li, B.-G. Shin, D. Y. Yoon, I. Kim, L. Zhang, W. Yan, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*,

- 2007, 45, 3391.
- (5) Y. Ito, T. Ohara, R. Shima, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9188. Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11880. Y. Ito, T. Miyake, T. Ohara, M. Suginome, *Macromolecules*, **1998**, 31, 1697. Y. Ito, T. Miyake, M. Suginome, *Macromolecules*, **2000**, 33, 4034. M. Suginome, S. Collet, Y. Ito, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 351.
  - (6) M. Teraguchi, T. Masuda, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **1998**, 36, 2721. T. Aoki, Y. Kobayashi, T. Kaneko, E. Oikawa, Y. Yamamura, Y. Fujita, M. Teraguchi, R. Nomura, T. Masuda, *Macromolecules*, **1999**, 32, 79. G. Kwak, M. Minakuchi, T. Sakaguchi, T. Masuda, M. Fujiki, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3654. S.-H. Yang, C.-H. Huang, C.-H. Chen, C.-S. Hsu, *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210, 37. Y. Hu, T. Shimizu, K. Hattori, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **2010**, 48, 861. W.-E. Lee, J.-W. Kim, C.-J. Oh, T. Sakaguchi, M. Fujiki, G. Kwak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1406.
  - (7) E. Ihara, N. Haida, M. Iio, K. Inoue, *Macromolecules*, **2003**, 36, 36. E. Ihara, Y. Ishiguro, N. Yoshida, T. Hiraren, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules*, **2009**, 42, 8608.
  - (8) D. G. H. Hetterscheid, C. Hendriksen, W. I. Dzik, J. M. M. Smits, E. R. H. van Eck, A. E. Rowan, V. Busico, M. Vacatello, V. V. A. Castelli, A. Segre, E. Jellema, T. G. Bloemberg, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9746. E. Jellema, P. H. M. Budzelaar, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11631.
  - (9) T. Otsu, N. Toyoda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1981**, 2, 79. T. Otsu, O. Ito, N. Toyoda, S. Mori, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1981**, 2, 725. T. Otsu, O. Ito, N. Toyoda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1981**, 2, 729. T. Otsu, T. Yasuhara, K. Shiraishi, S. Mori, *Polymer Bull.*, **1984**, 12, 449. T. Otsu, A. Matsumoto, *Acta Polymerica*, **1988**, 39, 5. T. Otsu, T. Yasuhara, A. Matsumoto, *J. Macromol. Chem.*, **1988**, A25, 537. A. Matsumoto, Y. Sano, M. Yoshioka, T. Otsu, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **1996**, 34, 291. A. Matsumoto, K. Shimizu, T. Otsu, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **1997**, A34, 941. T. Otsu, A. Matsumoto, *KAGAKU*, **1987**, 42, 212. T. Otsu, *MIRAI-ZAIRYO*, **2002**, 2, 70.
  - (10) T. Otsu, T. Yasuhara, K. Shiraishi, S. Mori *Polymer Bull.*, **1984**, 12, 449. T. Otsu, K. Shiraishi, *Macromolecules*, **1985**, 18, 1795.
  - (11) D. Cochín, A. Laschewsky, N. Pantoustier, *Polymer*, **2000**, 41, 3895
  - (12) S. Choi, W. Frank, H. Ritter, *React. & Funct. Polym.*, **2006**, 66, 149
  - (13) V. V. Volkov, N. A. Plate, A. Takahara, T. Kajiyama, N. amaya, Y. Murata, *Polymer*, **1992**, 33, 1316. T. Otsu, H. Morikawa, M. Fujimoto, *Polymer J.*, **1993**, 25, 41. V. V. Volkov, A. G. Fadeev, N. A. Plate, N. Amaya, Y. Murata, A. Takahara, T. Kajiyama, *Polymer Bull.*, **1994**, 32, 193.
  - (14) M. Ohnishi, T. Uno, M. Kubo, T. Itoh, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **2009**, 47, 420.
  - (15) poly(di-isopropyl itaconate); L. Gargallo, A. Opazo, A. Leiva, D. Radic, *Polymer* **1998**, 39, 2069. poly(isopropyl acrylate); C. Garbuglio, L. Crescentini, A. Mula, G. B.

- Gechele, *Makromol. Chem.*, **1966**, *97*, 97
- (16) A. Matsumoto, T. Tarui, T. Otsu, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 5102. A. Matsumoto, E. Nakagawa, *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 2107.
- (17) Y. Murata, *ZAIRYO-KAGAKU*, **1990**, *27*, 32
- (18) K. Yamada, M. Takayanagi, Y. Murate, *Polymer*, **1986**, *27*, 1054
- (19) K. Shigehara, S. Miyata, Y. Murata, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1237
- (20) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1485. J. W. Goodby, G. H. Mehl, I. M. Saez, R. P. Tuffin, G. Mackenzie, R. Auzély-Velty, T. Benvegnub D. Plusquellec, *Chem. Commun.*, **1998**, 2057. M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3869. J. W. Goodby, D. W. Bruce, M. Hird, C. Imrie, M. Neal, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2631. C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2647. I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 26. T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 38. C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1930. J. W. Goodby, V. Görtz, S. J. Cowling, G. Mackenzie, P. Martin, D. Plusquellec, T. Benvegnu, P. Boullanger, D. Lafont, Y. Queneau, S. Chambert, J. Fitremann, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1971. J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2754. J.-H. Ryu, D.-J. Hong M. Lee, *Chem. Commun.*, **2008**, 1043. Y. Lim, K.-S. Moon, M. Lee, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2909. M. Lehmann, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 3638.
- (21) S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science*, **1997**, *278*, 449. V. Percec, C.-H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature*, **1998**, *391*, 161. V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyanovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudsonk, H. Duank, *Nature*, **2002**, *419*, 384. T. Kato, *Science*, **2002**, *295*, 2414. G. Ungar, Y. Liu, X. Zeng, V. Percec, W.-D. Cho, *Science*, **2003**, *299*, 1208. X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature*, **2004**, *428*, 157. V. Percec, A. E. Dulcey, V. S. K. Balagurusamy, Y. Miura, J. Smidrkal, M. Peterca, S. Nummelin, U. Edlund, S. D. Hudson, P. A. Heiney, H. Duan, S. N. Magonov, S. A. Vinogradov, *Nature*, **2004**, *430*, 764. W.-Y. Yang, J.-H. Ahn, Y.-S. Yoo, N.-K. O. And, M. Lee, *Nature Mater.*, **2005**, *4*, 399. B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Science*, **2005**, *307*, 96. B. M. Rosen, C. J. Wilson, D. A. Wilson, M. Peterca, M. R. Imam, V. Percec, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 6275.
- (22) M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 994. K. Kishimoto, T. Suzawa, T. Yokota, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15618. M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5570. T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10662. H. Shimura, M. Yoshio, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1759.

- (23) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **2001**, *293*, 1119. M. Funahashi, J. Hanna, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 594. T. Sakurai, K. Shi, H. Sato, K. Tashiro, A. Osuka, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, S. Sasaki, H. Masunaga, K. Osaka, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13812. D. Miyajima, K. Tashiro, F. Araoka, H. Takezoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 44. M. A. Alam, J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, T. Fukushima, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17722. W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 1179. X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nature Mater.*, **2009**, *8*, 421.
- (24) M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature*, **2002**, *419*, 702. S. Campidelli, T. Brandmüller, A. Hirsch, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.*, **2006**, 4282. T. Nakanishi, Y. Shen, J. Wang, S. Yagai, M. Funahashi, T. Kato, P. Fernandes, H. Möhwald, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9236.
- (25) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Science*, **1998**, *282*, 1683. M. Goh, M. Kyotani, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8519. K. Akagi, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5354. T. Mori, T. Sato, M. Kyotani, K. Akagi, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1817.
- (26) H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, *Nature Mater.*, **2002**, *1*, 64. W. Cao, A. Muñoz, P. Palffy-muhoray, B. Taheri, *Nature Mater.*, **2002**, *1*, 111. H. J. Coles, M. N. Pivnenko, *Nature*, **2005**, *436*, 955. J. Yamamoto, I. Nishiyama, M. Inoue, H. Yokoyama, *Nature*, **2005**, *437*, 525. K. Higashiguchi, K. Yasui, H. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6326.
- (27) M. D. Kempe, N. R. Scruggs, R. Verduzco, J. Lal, J. Kornfield, *Nature Mater.*, **2004**, *3*, 3177. Y. Xia, R. Verduzco, R. H. Grubbs, J. A. Kornfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1735.
- (27) H. Stevens, G. Rehage, H. Finkelmann, *Macromolecules*, **1984**, *17*, 851. V. Percec, D. Tomazos, C. Pugh, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 3259. V. Percec, A. Keller, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4347.
- (28) T. Nakano, T. Hasegawa, Y. Okamoto, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5494. C. Chovine, D. Guillon, P. Gramain, *Polymer*, **1998**, *39*, 6385. K. Nozaki, Y. Kawashima, T. Oda, T. Hiyama, K. Kanie, T. Kato, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 1140.
- (29) C. T. Imrie, F. E. Karasz, G. S. Attard, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1278. C. T. Imrie, F. E. Karasz, G. S. Attard, *Macromolecules* **1993**, *26*, 545. A. A. Craig, Corrie T. Imrie, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3617. M. Ungerank, B. Winkler, E. Eder, F. Stelzer, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 3623. M. Ungerank, B. Winkler, E. Eder, F. Stelzer, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 1391. A. A. Craig, C. T. Imrie, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6215.

- (30) Z. Komiya, C. Pugh, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3610. Z. Komiya, C. Pugh, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 6586. C. Pugh, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 6593. Z. Komiya, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1387. Z. Komiya, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1393. B. R. Maughon, M. Weck, B. Mohr, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 257. A. J. Gabert, E. Verploegen, P. T. Hammond, R. R. Schrock, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 3993. R. Singh, E. Verploegen, P. T. Hammond, R. R. Schrock, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8241.
- (31) R. E. Singler, R. A. Willingham, R. W. Lenz, A. Furukawa, H. Finkelmann, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 1727. H. R. Allcock, C. Kim, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 3881. R. E. Singler, R. A. Willingham, C. Noel, C. Friedrich, L. Bosio, E. Atkins, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 510.
- (32) J. Watanabe, T. Tominaga, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4032.
- (33) K. Okoshi, H. Kamee, G. Suzaki, M. Tokita, M. Fujiki, J. Watanabe, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4556. H. Oka, G. Suzaki, S. Edo, A. Suzuki, M. Tokita, J. Watanabe, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7783. K. Okoshi, A. Suzuki, M. Tokita, M. Fujiki, J. Watanabe, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 3443.
- (34) J. Kim, B. M. Novak, A. J. Waddon, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 8286.
- (35) S-Y Oh, K Akagi, H Shirakawa, K. Araya, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 6203. V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, D. Crawford, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2597.
- (36) K. Jähnichen, D. Voigt, D. Jehnichen, M. Rätzsch, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 3323. K. Jähnichen, L. Häußler, M. Rätzsch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, *287*, 57.
- (37) P. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, *155*, 37.
- (38) L.-C. Chien, L. G. Cada, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3721.
- (39) S. L. Buchwald, D. H. Pliura, J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4916.

## 第二章 本論

アルキル末端メソゲン(PCP)をもつ置換メチレン高分子液晶

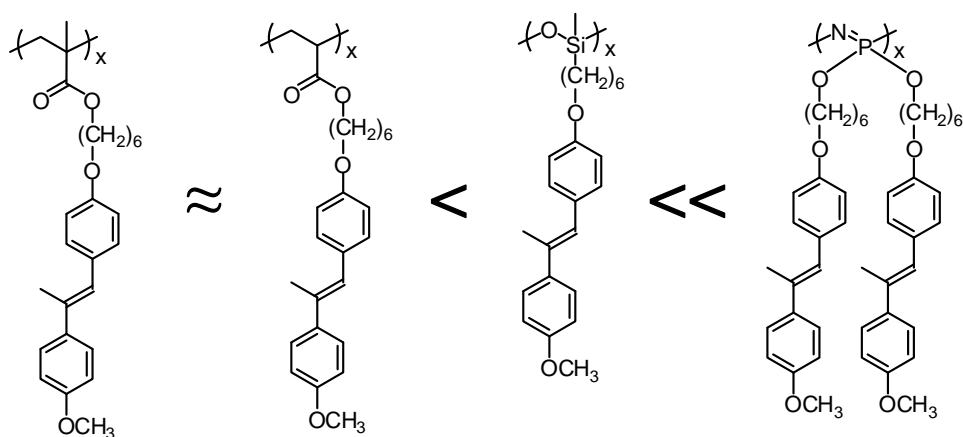




## 1. 序論

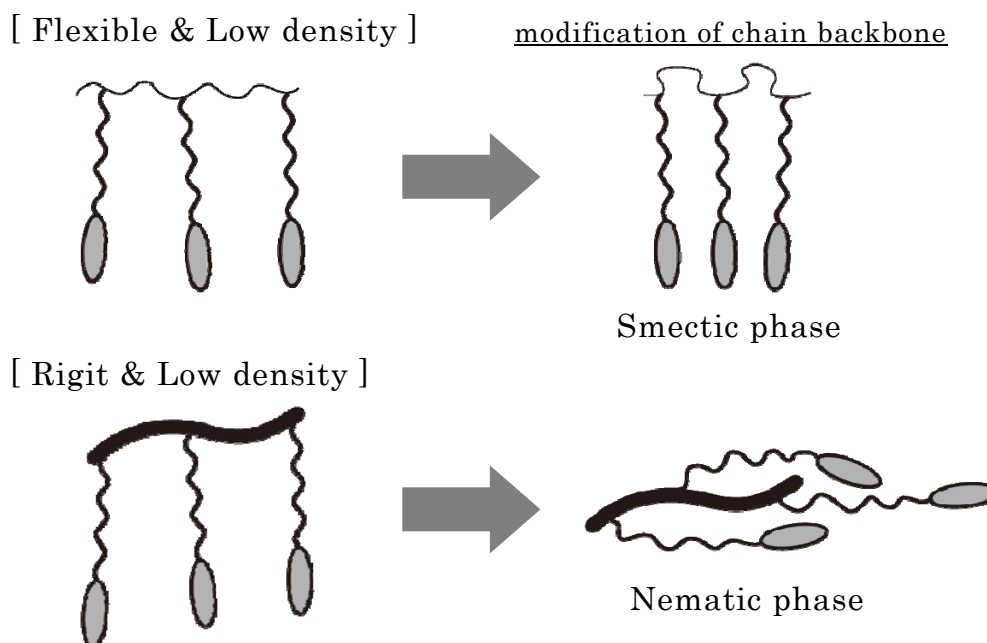
### 1-1. 置換基密度効果

側鎖型高分子液晶は高機能材料として期待されており、スペーサーを用いることで液晶性の向上が報告<sup>1)</sup>されて以降、現在まで研究の勢いが衰えることはない。その間、実に様々な高分子液晶が報告されてきた。主に対象となった分子団は、メソゲン／スペーサー／主鎖構造(分子量・分子量分散・立体規則性)などである(第一章を参照)。その中で、主鎖構造については非常に多くの検討が今もなされている<sup>2)</sup>。主鎖の柔軟性や立体規則性、置換基の有無など様々な報告が現在までにされているものの、主鎖骨格の構成因子を比較した報告は驚くほど少ない。その理由として、汎用高分子の主鎖骨格を構成する因子が類似しておらず、発現する液晶性が主鎖のどのような構造・効果に由来するかを見極めるのが非常に困難であるからだといえる。解決方法の一つとして、メソゲンを側鎖に有するモノマーと非液晶性モノマーとの共重合によって主鎖中におけるメソゲンの割合を変化させ、その液晶性を評価する方法がある。Imrie<sup>3)</sup>と Ueda<sup>4)</sup>らはそれぞれ上記の方法によって、『メソゲンの割合が増すと液晶が発現し、その透明点は上昇する』という結果を示している。また、Grubbs, Kornfield<sup>5)</sup>らが報告した側鎖型高分子液晶は、メソゲン側鎖が主鎖炭素 2 つに隣接して導入された場合にのみ、Nematic 相を発現することを報告<sup>5)</sup>しており、メソゲン間の距離が液晶発現に寄与していることを示唆する結果となっている。



**Figure 2-1.** Different chain backbone structures of side chain liquid crystalline polymers.

主鎖構造が発現する液晶に与える影響については様々な検討がなされているが、中でも Percec<sup>6)</sup>らは報告<sup>6)</sup>は非常に興味深い。彼らは Figure 2-1 に示す側鎖型高分子液晶の液晶と発現温度域が主鎖によってどのように影響を受けるかについて検討している。繰り返し単位あたりに 1 つしかメソゲンを持たない Polymethacrylate, Polyacrylate, Polysiloxane は、主鎖の柔軟性が増すに従って液晶発現温度域が広がり、かつ Polysiloxane 鎖ではより高次の液晶相が発現している。これは Figure 2-2 のように、液晶相を形成するためにメソゲンが自己組織化する際、柔軟鎖であれば主鎖の緩和が起こりやすく、結果、Smectic 相のような高次の相が発現しやすくなっていると考えられる。実際、Polysiloxane は側鎖型高分子液晶では非常に多く用いられている主鎖である。



**Figure 2-2.** Structure of liquid crystalline phase by different chain backbone

Perececらは、更に繰り返し単位あたり2つのメソゲンを持つPolyphosphazeneについても液晶性を評価している。Polyphosphazeneは他の3つの主鎖に比べて剛直であるにもかかわらず液晶発現温度域は最も広く、かつPolysiloxaneと同様の高次の液晶相を発現していた。この事実は、側鎖型高分子液晶の主鎖の柔軟性では説明がつかない液晶相を向上させる因子が存在することを示している。彼らは、それが何であるかについては言及していない。それ以降、同様の研究報告は少なく、Polynorbornene<sup>7)</sup>などを用いた検討は行われているものの、液晶能を向上させる因子を特定するには至っていないのが現状である。

主鎖の剛直化は通常、緩和を抑制するためメソゲン間の距離が液晶発現に十分でない場合には、主鎖と同一方向にメソゲンが配向したNematic相の構造を形成しやすい<sup>8)</sup>(Figure 2-2)。Percecらの例と、Figure 2-2のような例から、メソゲン間隔が液晶能向上に影響していることが示唆されている。液晶能の向上は、主鎖を柔軟にすることが常道だと考えられているが、Polyphosphazeneなどの例を考慮に入れると、それ以外のまったく異なる因子が液晶能の向上に貢献できる可能性は非常に高い。そのためにも、主鎖構造の構造因子が類似している高分子鎖群を対象とする側鎖型高分子液晶の展開が不可欠であるといえる。

構成因子の共通した高分子群に、Figure 2-3のようなPolycarboxylatesがある。最も汎用な高分子鎖であるPolyacrylateに対して、置換基数と置換位置が異なるPolycrotonate／Polyitaconate／Polyfumarateが類似構造として得られる。Polycrotonateはアニオン重合によってのみ効率的に重合が進行するが、PolyitaconateのATRPとRAFT重合が数例報告<sup>9)</sup>されているのを除き、PolyitaconateとPolyfumarateはラジカル重合でのみポリマーを得ることができる。Polyfumarateの構造的特徴等に関しては一章にて既報である。4つの高分子鎖はすべて、ポリオレフィン骨格にエステル置換基を有することから構成因子は限りなく共通しており、かつ置換基密度や置換位置の異なる高分子団となっている。

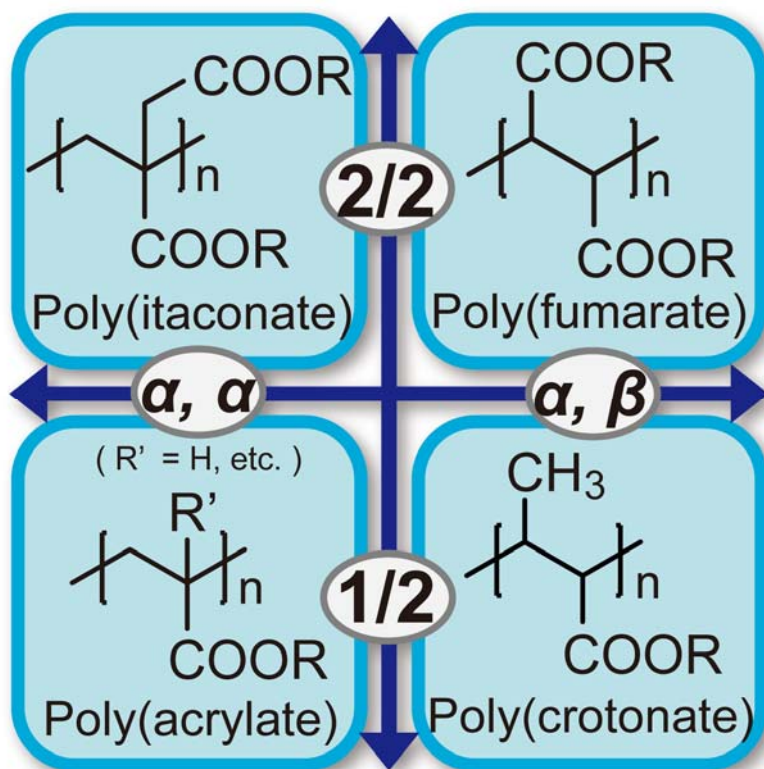
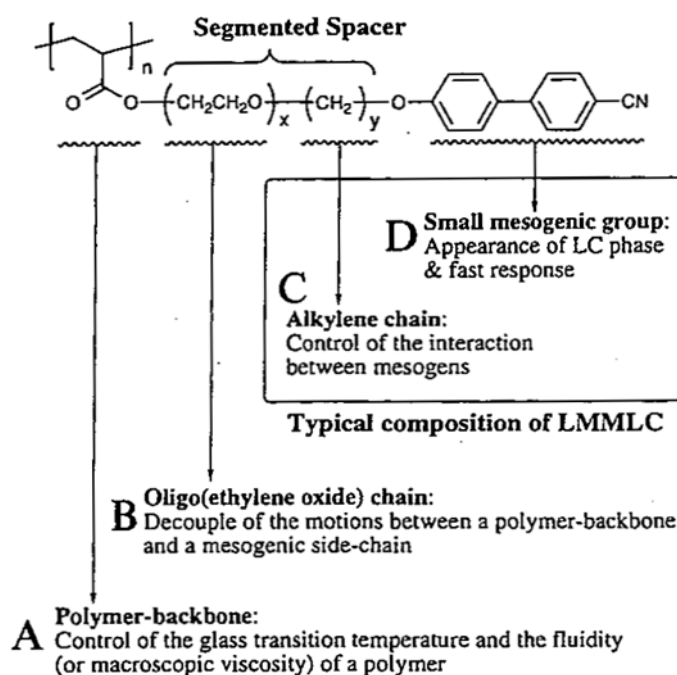


Figure 2-3. Correlation diagram of polycarboxylate.

Polyacrylate は高分子液晶の主鎖骨格に非常によく用いられているものの、他 3 つの主鎖構造を持つ高分子液晶はほとんど存在しない。第一章で示した Polyfumarate を主鎖に用いた側鎖型高分子液晶以外に、Polyitaconate を主鎖とした側鎖型高分子液晶の報告<sup>10)</sup>が数例存在する。しかし、報告されている例で、共通の側鎖で主鎖構造と液晶性を比較している報告は一例も存在しない。構造因子の共通点がこれほど多い高分子団は他にほとんど無いことを考えると、主鎖構造のどのような因子が液晶性に影響を及ぼしているのかについての系統的な研究は今までに無いといえることができる。従って、高分子液晶における置換基密度と置換位置は液晶性に大きな影響を及ぼすが、統計だった検討というのはなされておらず、断片的な知見でしか得られていない現状がある。

側鎖型高分子液晶が、“低分子液晶の高分子化”形態であるという現在までのとらわれ方から脱却するには、側鎖型高分子液晶全体での液晶発現のメカニズムについて検証し、主鎖構造の構成因子の何が液晶性の発現に優劣をもたらしているかを明らかにする必要がある。置換基密度と置換位置の変化による液晶性のコントロールは、液晶発現温度領域や相の秩序性の制御という観点からも、より系統だった研究がなされるべき課題である。そのためには主鎖構造は汎用高分子と共通点のある構造を用いる必要性があり、汎用性／一般性の高い知見を得るためには、より構成因子の共通した高分子鎖を用いることが好ましい。その条件に合致している高分子団として Figure 2-3 は非常に適している。

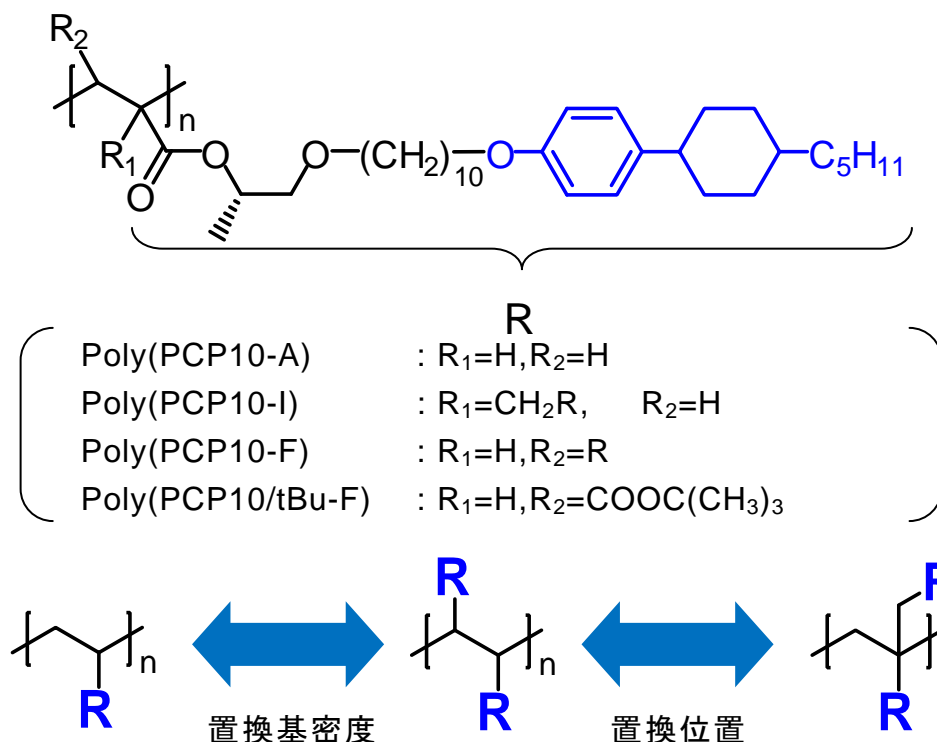
1-2. セグメント化スペーサー<sup>1)</sup>

**Figure 2-4.** Illustration of the new type side chain liquid crystalline polymer carrying segmented spacer.

スペーサーは、メソゲン部分と主鎖骨格を連結させ、主鎖の運動性と連動せず、メソゲンの運動性を確保できる高分子液晶の構成因子として非常に重要な役割を果たしている<sup>1)</sup>。ほぼすべてのスペーサーがアルキレン鎖によって構成されており、オキシエチレン鎖の柔軟なスペーサーはメソゲンの運動性を高め過ぎる傾向にあることが知られている。スペーサーは連結基としての役割がほとんどだが、実際には、低分子液晶の一部分の構造を兼務していることは意外に知られていない。ほぼすべての場合において、剛直部に柔軟鎖が導入されて初めて低分子液晶は液晶性を確保することができる。その柔軟鎖がアルキレン鎖からオキシエチレン鎖に変更されると液晶性は著しく低下することから、同様の現象が高分子液晶でも起きていると想定すると、オキシエチレン鎖をスペーサーに適応する不都合は理解できる。その反面、オキシエチレン鎖はガラス転移点などの液晶相の下限温度を低下させる効果も持ち合わせていることから、その特徴のみを生かす方法として、アルキレン鎖とオキシエチレン鎖の複合鎖であるセグメント化スペーサーが発案された。このスペーサーはガラス転移点を低下させるメリットがあるものの、やはり液晶発現温度領域を狭めてしまうデメリットも持ち合わせ、改善が求められていた。

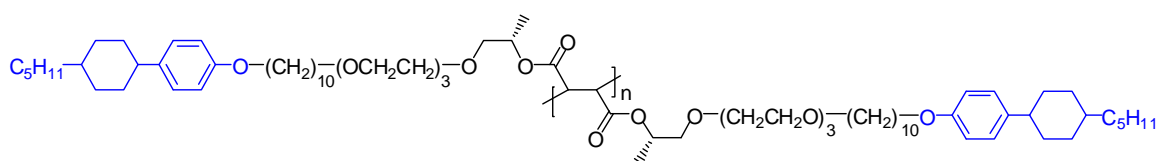
スペーサー構造に改良を加えて低いガラス転移点を実現したため、上記のようなデメリットは側鎖型高分子液晶の他の構造部で液晶能を確保する必要があるが出てくる。メソゲンは液晶発現の根幹をなす部分で、構造が変わってしまうとまったく異なる液晶性となることから、メソゲン種の変換は現実的ではない。残る構成因子は主鎖部分となるが、現在までにどのような分子設計が液晶能の向上に起因しているかの系統的な見解が得られていない。液晶能の向上が可能な主鎖構造を用いてセグメント化スペーサーを導入すれば、導入前に比べて低いガラス転移温度を実現しつつ、液晶発現温度域があまり縮小しない新しい側鎖型高分子液晶の創製が可能となる。

## 1-3. 分子設計戦略／目的



**Figure 2-5.** Molecular design strategy for substituted substituent density and substitution position.

Figure 2-5 のような高分子団を主鎖に有する高分子液晶を設計した。メソゲンにはペンチルシクロヘキシルフェニル(PCP)基を採用した<sup>12)</sup>。PCP 基は化学的に安定である他、Smectic A 相と Smectic B 相の 2 つの液晶相を発現しやすい等の点で優れており、今回、液晶性を比較するのに複数の液晶相が存在する方が有利であるため用いた。いずれのポリマーにも共通の側鎖が存在することから、側鎖の液晶性への影響を排除した状態で、ポリマーの液晶能を比較すること可能となる。いずれの高分子鎖も構成因子が共通であることから、それぞれの高分子液晶の液晶性の違いは、主鎖構造由来ではなく、異なる主鎖構造によって生じる置換基密度効果や置換位置の違いと判断することができる。つまり、Figure 2-5 のポリマーの発現する液晶の液晶発現温度域や相の秩序性を比較することで、高分子液晶における置換基密度や置換位置の効果を導き出せることとなる。このような検討は、現在までに数例試みられてはいるものの、主鎖骨格が大きく異なったものの比較がほとんどであり、主鎖構造と液晶能の因果関係が断片的に議論されてきたにすぎない。それら断片的な結果ではなく、一般則としての傾向得ることが本研究の目指すところとなる。



**Figure 2-6.** Side chain liquid crystalline polyfumarate carrying segmented spacer.

本研究を始めるにあたって、ポリマレート液晶能が他の高分子鎖よりも優れている可能性があったことが挙げられる。その液晶能の高さを実証する方法の1つが Figure 2-6 のような高分子液晶を合成し、その液晶性を評価することにある。前述の通りセグメント化スペーサーは、ガラス転移点を低下させるメリットがある一方、液晶発現温度領域を狭めてしまうデメリットも持ち合わせている。高い置換基密度と均一な置換位置を持つポリマレートに高い液晶能があるとすれば、デメリットである液晶発現温度域の縮小を抑制する効果が期待できる。Figure 2-5 の Poly(PCP10-F) との比較からは、トリオキシエチレン鎖の導入による下限温度の低下を検証することも可能であることから、Figure 2-6 のような高分子を設計した。また、他の類似構造の高分子液晶についても各種分子設計・合成し、同様に液晶性を比較することとした。

## 2. 実験

### 2-1. 測定

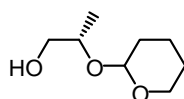
$^1\text{H}$ -NMR と  $^{13}\text{C}$ -NMR は JEOL の model AL400 spectrometer を用い、室温に測定した。二次標準物質としてテトラメチルシランを用い、ケミカルシフトを ppm で表記した。FT-IR スペクトルは JASCO の FT/IR-4100 spectrometer を用いた。液膜法に KRS-5 単結晶板を用い、KBr 法には IR 測定用の KBr を用いた。MALDI-TOF-MS には Applied Biosystems model Voyager-DE STR を用いた。GPC(Gel permeation chromatography)には、JASCO のシステムを用い、東ソーのポリスチレンカラムを用い、溶媒として HPLC 用のクロロホルムを用いた。検量線は分子量の揃ったポリスチレン 5 点にて作成した。TG-DTA には Rigaku の TG8129 を、DSC には DSC8230 を用いた。光学組織観察には Olympus の BX51 polarized optical microscopy (POM) を用いた。XRD は Rigaku の UltraX18 を用い、使用した X 線には  $\lambda = 1.54\text{\AA}$  の Ni-filtered Cu K $\alpha$  放射線を用いた。

### 2-2. 物質

溶媒は、市販のものを用いるか、それぞれ適宜脱水処理を施して用いた。用いた試薬はすべて東京化成、関東化学、和光純薬、Aldrich から購入したものを、精製が必要な場合には適宜再結晶等によって精製し、通常はそのまま使用した。過酸化ベンゾイルは関東化学市販のものをメタノールで再結晶して用いた。

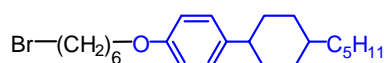
### 2-3. 合成

各化合物をそれぞれ所定の方法に従って合成した。

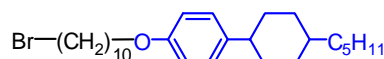




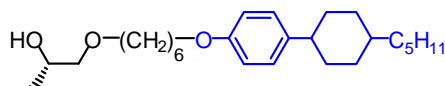
**(2*S*)-2-[(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy]-1-propanol (PG-THP)** 窒素導入管、乾燥管を備えた 4 つ口 500ml フラスコに L-乳酸エチル 90.02g (0.762mol)、DHP 90.01g (1.070mol)、溶媒として Dichloromethane を 200ml 仕込み、氷浴しながら Pyridinium *p*-toluenesulfonate (PPTS) 0.404g (1.61mmol)を加えた。徐々に室温に戻しながら 24 時間攪拌した後、炭酸水素ナトリウム水溶液・水で分液し、乾燥後、溶媒を留去し粗生成物を得た。別に用意した 4 つ口 1000ml フラスコに粗生成物、水素化ホウ素ナトリウム 42g (1.11mol)、溶媒としてトルエン 500ml を仕込み、氷浴下で懸濁させた。そこへ、ゆっくりとメタノールを 240ml 滴下し、滴下終了後に徐々に室温まで戻しながら 24 時間攪拌した。食塩水で分液し、乾燥後、溶媒等を留去した。減圧度 0.38kPa で減圧蒸留し、71.5~72.0 °C の範囲で本留を無色透明の液体として得た。収量 66.6g、収率 55%であった。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 4.01-3.89 (1H, m), 3.27-3.06 (2.5H, m), 2.84-2.72 (3H, m), 2.61 (0.5H, t, *J* = 6.0 Hz), 1.12-0.98 (2H, m), 0.90-0.80 (4H, m), 0.44 (3H, dd, *J* = 31.1, 6.4 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 98.71, 98.47, 76.19, 74.09, 66.44, 65.50, 63.59, 62.32, 30.96, 30.49, 24.93, 24.67, 20.15, 19.42, 17.44, 16.47. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3432, 2941, 2871, 1652, 1453, 1378, 1341, 1277, 1260, 1201, 1185, 1166, 1137, 1076, 1023, 993, 943, 900, 869, 809, 577, 539, 418.



**PCP6-Br** 窒素導入管、玉入り冷却管、塩化カルシウム管を備えた四つ口フラスコに、*p*-(*trans*-4-pentylcyclohexyl)phenol 12.2g (0.0495mol)、1,6-dibromohexane 119g (0.488mol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 7.41g (0.0536mol)、KI 0.820g (4.94mmol)、溶媒として Acetone 100ml を仕込み、24 時間沸点還流させた。濾去後、溶媒を減圧留去し、Methanol 1000mL に加熱溶解させ、0°C に冷却することにより再結晶した。ろ集後、60°C で減圧乾燥した。無色針状結晶の目的物を収量 11.7g、収率 59%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (300Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.89 (3H, t, *J* = 6 Hz), 1.03 (2H, m), 1.17-1.59 (14H, m), 1.73-1.94 (8H, m), 2.40 (1H, m), 3.42 (2H, t, *J* = 6 Hz), 3.93 (2H, t, *J* = 6 Hz), 6.82 (2H, d, *J* = 4 Hz), 7.11 (2H, d, *J* = 4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 14.11, 22.71, 25.31, 26.65, 27.92, 29.15, 32.20, 32.68, 33.63, 33.86, 34.56, 37.28, 37.37, 43.71, 67.63, 114.18, 127.59, 140.02, 157.08. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 2920, 2850, 1611, 1511, 1466, 1447, 1393, 1285, 1246, 1177, 1110, 1050, 1036, 969, 895, 826.

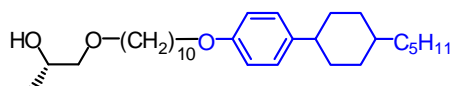


**PCP10-Br** PCP6-Br と同様に *p*-(*trans*-4-pentylcyclohexyl)phenol 5.01g (0.0203mol)、1,10-dibromo decane 48.8g (0.162mol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3.09g (0.0224mol)、KI 0.404g (0.00244mol)、溶媒として Acetone 100ml を用いて合成した。無色針状結晶の目的物を収量 8.95g、収率 95%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.91 (3H, t, *J* = 7 Hz), 0.93-1.17 (2H, m), 1.19-1.57 (20H, m), 1.72-1.94 (10H, m), 2.34-2.48 (1H, m), 3.42 (2H, t, *J* = 7 Hz), 3.94 (2H, t, *J* = 6Hz), 6.82 (2H, d, *J* = 8Hz), 7.11 (2H, d, *J* = 9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 14.11, 22.70, 26.04, 26.66, 28.14, 28.72, 29.32, 29.34, 29.42, 32.21, 32.80, 33.65, 33.97, 34.57, 37.30, 37.39, 43.71, 67.86, 114.18, 127.53, 139.88, 157.18. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 2919, 2848, 1609, 1475, 1466, 1394, 1279, 1178, 1041, 1016, 836, 800, 645.

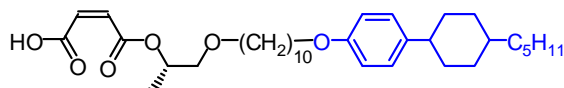


**PCP6-PG** 窒素導入管、玉入り冷却管、塩化カルシウム管を備えた四つ口フラスコに、hexane で数回洗浄した 60%水素化ナトリウム 1.03g (0.0428mol)に、脱水 THF 30ml を溶媒として加えた後、PG-THP 2.739g (0.0171mol)を滴下し、発泡が収まるまで攪拌した。18-crown-6-ether 4.97g (0.0188mol)を加えた後、PCP6-Br 7.01g (0.0171mol)を少量ずつ加えて室温で 24 時間

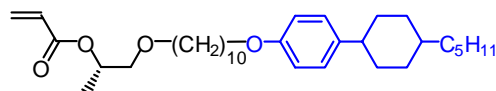
反応させた。反応後、希釈した NaCl 水溶液、クロロホルムで分液操作を行い、乾燥後、溶媒を減圧留去した。スクリー管に反応物、触媒として PPTS 0.380g(0.00151mol)、溶媒として Methanol 90ml を加えて、1 時間超音波照射した。反応終了後、反応液を希釈した NaCl 水溶液、クロロホルムで分液操作し、溶媒を濾去した後、減圧留去した。カラムクロマトグラフト(ヘキサン:酢酸エチル = 1:1)後、減圧留去し目的物を無色板状結晶、収量 3.27g、収率 42%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (300Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 0.89 (3H, t, J = 7 Hz), 1.02 (2H, q, J = 6 Hz), 1.14 (2H, d, J = 4 Hz), 1.15-1.64 (17H, m), 1.71-1.79 (2H, m), 2.32-2.43 (2H, m), 3.20 (1H, t, J = 8 Hz), 3.36-3.51 (3H, m), 3.92 (3H, t, J = 6 Hz), 6.82 (2H, d, J = 5 Hz), 7.11 (2H, d, J = 5 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 14.11, 18.55, 22.70, 25.90, 25.93, 26.65, 29.27, 29.56, 32.20, 33.64, 34.56, 37.29, 37.37, 43.71, 66.40, 67.74, 71.29, 114.18, 127.57, 139.97, 157.13. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3407, 2920, 2853, 1611, 1581, 1512, 1446, 1375, 1245, 1180, 1110, 895, 826, 803, 727, 624, 541.



**PCP10-PG** PCP10-PG と同様に 60%水素化ナトリウム 0.902g (0.0376mol)、脱水 THF 30ml、PG-THP 2.409g (0.0150mol)、18-crown-6-ether 4.37g (0.0165mol)、PCP6-Br 7.02g (0.0151mol)、PPTS 0.381g(0.00152mol)、溶媒として Methanol 90ml を用いて合成した。無色板状結晶、収量 3.82g、収率 56%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (300Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 0.89 (3H, t, J = 7 Hz), 1.02 (2H, q, J = 5 Hz), 1.14 (2H, d, J = 4 Hz), 1.17-1.634 (25H, m), 1.70-1.81 (2H, m), 1.81-1.91 (4H, m), 2.34-2.46 (2H, m), 3.20 (1H, t, J = 10Hz), 3.37-3.53 (3H, m), 3.94 (3H, t, J = 6 Hz), 6.82 (2H, d, J = 5 Hz), 7.11 (2H, d, J = 5 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 14.11, 18.53, 22.70, 26.04, 26.08, 26.65, 28.14, 28.72, 29.32, 29.36, 29.42, 29.49, 32.20, 33.63, 34.56, 37.28, 37.37, 43.70, 67.88, 71.43, 114.18, 127.57, 139.97, 157.13. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3481, 2919, 2849, 1609, 1513, 1466, 1446, 1375, 1245, 1178, 1106, 1081, 1044, 894, 837, 798, 723, 624, 542.



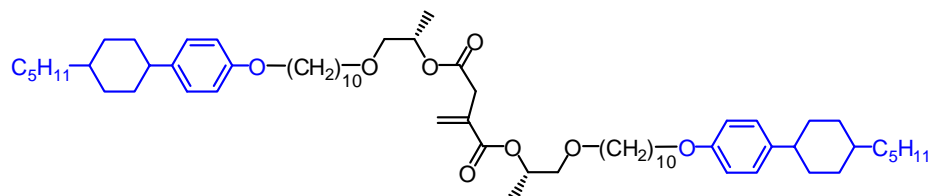
**PCP10-MA** スクリュー管に PCP10-PG 0.505g (1.10mmol)、無水マレイン酸 0.043g (4.39mmol)、溶媒として dichloromethane 25ml を加え、triethylamine 0.220ml (2.17mmol) を滴下し、室温で 19 時間反応させた。酢酸エチルと希塩酸水溶液で分液し、更に食塩水溶液で洗浄後、乾燥後、溶媒を留去し、茶褐色固体を収量 1.19g、収率 98%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 0.87 (3H, t, J = 8 Hz), 1.00 (2H, q, J = 5 Hz), 1.15-1.59 (28H, m), 1.68-1.78 (2H, m), 1.79-1.88 (4H, m), 2.32-2.42 (1H, m), 3.36-3.57 (4H, m), 3.92 (2H, t, J = 7 Hz), 5.19-5.30 (1H, m), 6.37 (1H, d, J = 6 Hz), 6.47 (1H, d, J = 6 Hz), 6.81 (2H, d, J = 4 Hz), 7.11 (2H, d, J = 4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 4.13, 16.25, 22.72, 26.00, 26.06, 26.66, 29.36, 29.49, 32.21, 33.65, 34.58, 37.30, 37.39, 43.71, (60.41), 67.91, (71.64), 73.02, 114.17, 127.53, 129.36, 137.02, 139.89, 157.14, 164.04, 167.46.



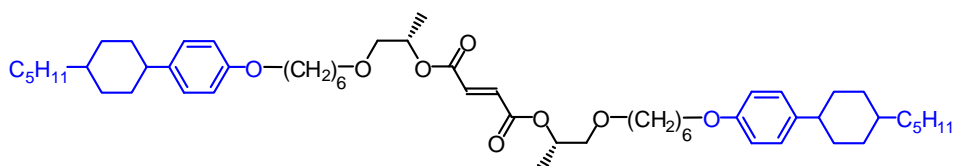
**PCP10-A** PCP10-PG 1.02g (2.17mmol)と Triethylemine 0.333g (3.25mmol)、DMAP 0.0560g (0.434mmol)、Dichloromethane 33ml を塩化カルシウム管、窒素導入管を備えた 100ml 四つ口フラスコ内で氷浴下において 5 分間攪拌させた後 Acryloyl chloride 0.472g (5.20mmol)を滴下し、15 時間攪拌した。余剰の Acryloyl chloride を炭酸ナトリウム水溶液で失活した後、食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。カラムクロマトグラフト(ヘキサン:酢酸エチル = 5:1)後、HPLC 分取を経て目的物を収量 0.76g、収率 68%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.11 (2H, d, J = 8.7 Hz), 6.82 (2H, d, J = 8.7 Hz), 6.40 (1H, dd, J = 17.4, 1.4 Hz), 6.15-6.11 (1H, m), 5.81 (1H, dd, J = 10.5, 1.4 Hz), 5.14 (1 H, ddd, J = 14.8, 8.6, 4.0 Hz), 3.92 (2H, t, J = 6.4 Hz), 3.54-3.39 (4H, m), 2.40 (1H, tt, J = 12.1, 3.1 Hz), 1.85 (4H,



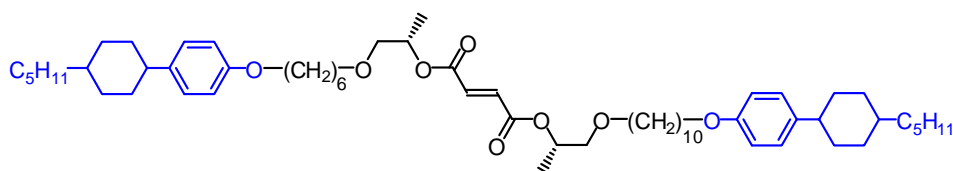
d,  $J = 9.6$  Hz), 1.79-1.72 (2H, m), 1.57-0.98 (28H, m), 0.89 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 14.11, 16.68, 22.70, 26.01, 26.04, 26.64, 29.33, 29.37, 29.39, 29.48, 29.50, 32.20, 33.64, 34.56, 37.28, 37.37, 43.70, 67.89, 69.64, 71.51, 73.00, 114.18, 127.54, 128.78, 130.54, 139.88, 157.18, 165.74$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2919, 2851, 1725, 1615, 1512, 1465, 1453, 1447, 1404, 1378, 1294, 1270, 1196, 1111, 1046, 983, 965, 826, 808, 722, 669, 540.



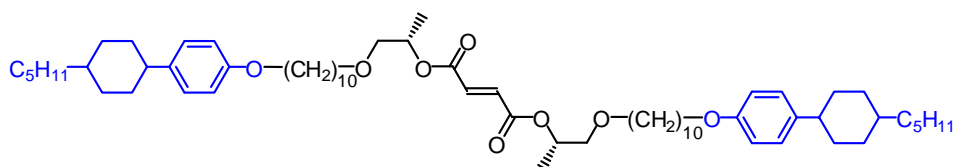
**PCP10-I** PCP10-PG 1.51g (3.26mmol)、無水イタコン酸 0.147g (1.31mmol)、*p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 0.027g(0.142mmol)、benzene 15ml を 50ml ナスフラスコに仕込み Dean-Stark 装置を組み、21 時間沸点還流させた。反応後、溶媒を留去し、食塩水と酢酸エチルで分液した後、カラムクロマトグラフト(hexane:酢酸エチル=3:1)で目的物を単離し、収量 0.714g 収率 54%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.11$  (4H, dd,  $J = 8.7, 1.8$  Hz), 6.82 (4H, dd,  $J = 8.7, 1.8$  Hz), 6.32 (1H, s), 5.69 (1H, s), 5.12-5.07 (2H, m), 3.92 (4H, td,  $J = 6.5, 1.7$  Hz), 3.54-3.38 (8H, m), 3.33 (2H, s), 2.40 (2H, td,  $J = 12.0, 2.0$  Hz), 1.85 (8H, d,  $J = 9.6$  Hz), 1.79-1.72 (4H, m), 1.03 (4H, dd,  $J = 23.1, 11.7$  Hz), 0.89 (6H, t,  $J = 6.0$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 14.11, 16.71, 22.70, 26.03, 26.06, 26.65, 29.34, 29.38, 29.44, 29.52, 29.59, 29.61, 32.20, 33.64, 34.56, 37.28, 37.38, 37.88, 43.70, 67.88, 69.99, 70.22, 71.51, 72.92, 114.18, 127.54, 128.09, 134.88, 139.88, 157.18, 170.22$ .



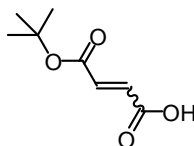
**PCP6-F** PCP6-PG 1.50g (3.71mmol)、無水マレイン酸 0.73g (7.44mmol)、*p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 0.066g(0.38mmol)、benzene 20ml を 50ml ナスフラスコに仕込み Dean-Stark 装置を組み、25 時間沸点還流させた。反応後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフト(hexane:酢酸エチル = 2:1)に通して脱塩した。次に、玉入り冷却管を備えた 200ml フラスコに、粗生成物、Morpholine 0.330g (3.79mmol)、溶媒として Benzene 100ml を加えて、2 時間沸点還流した。反応液を希塩酸水溶液で分液した後、食塩水溶液で洗浄し乾燥後、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフ(hexane:酢酸エチル=1:1)で目的物を単離し、収量 1.26g 収率 76%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 0.89$  (6H, t,  $J = 7$  Hz), 0.94-1.09 (4H, m), 1.16-1.50 (36H, m), 1.52-1.62 (4H, m), 1.70-1.79 (4H, m), 2.33-2.44 (2H, m), 3.37-3.53 (8H, m), 3.91 (4H, t,  $J = 7$  Hz), 5.12-5.20 (2H, m), 6.80 (4H, d,  $J=4$ Hz), 6.86 (2H, s), 7.09 (4H, d,  $J = 5$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 14.10, 16.55, 22.68, 25.81, 25.88, 26.63, 29.26, 29.47, 32.18, 33.62, 34.54, 37.26, 37.36, 43.68, 67.70, 70.55, 71.35, 114.15, 127.52, 133.85, 139.88, 157.12, 164.45$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2920, 2851, 1719, 1646, 1611, 1581, 1513, 1456, 1377, 1292, 1247, 1177, 1157, 1125, 1066, 1034, 983, 827, 625, 541. MALDI-TOF- MASS (matrix: 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid (HABA)):  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{Na}^+$ : 912.28; found: 912.52 [ $M+\text{Na}$ ] $^+$ .



**PCP6/10-F** PCP6-F と同様に PCP6-PG 0.570g (1.41mmol)、PCP10-MA 1.176g (2.10mmol)、*p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 0.025g (0.15mmol)、benzene 15ml、Morpholine 0.122g (1.40mmol)、溶媒として Benzene 100ml を用いて合成した。収量 1.00g 収率 76%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.89 (6H, t, J = 7 Hz), 1.02 (4H, q, J = 5 Hz), 1.17-1.65 (48H, m), 1.70-1.80 (4H, m), 1.80-1.93 (8H, m), 2.35-2.46 (2H, m), 3.35-3.35 (8H, t), 3.92 (4H, t, J = 6 Hz), 5.11-5.23 (2H, m), 6.81 (4H, d, J = 3 Hz), 6.87 (2H, s), 7.11 (4H, d, J = 5 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 14.12, 16.58, 22.71, 25.83, 25.89, 26.01, 26.05, 26.65, 29.28, 29.34, 29.37, 29.40, 29.50, 29.55, 32.20, 33.64, 34.56, 37.28, 37.38, 43.70, 67.73, 67.89, 70.60, 71.40, 71.57, 72.86, 72.90, 114.17, 127.54, 133.85, 133.88, 139.87, 139.91, 157.18, 164.49. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 2922, 2852, 1722, 1646, 1612, 1581, 1512, 1467, 1447, 1379, 1357, 1292, 1252, 1177, 1113, 1071, 981, 895, 827, 803, 773, 737, 624, 542.

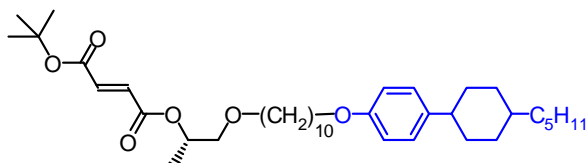


**PCP10-F** PCP6-F と同様に PCP10-PG 1.218g (2.64mmol)、無水マレイン酸 0.518g (5.28mmol)、*p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 0.0448g (2.60mmol)、benzene 20ml、Morpholine 0.681g (7.82mmol)、溶媒として Benzene 100ml を用いて合成した。収量 0.637g 収率 48%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.89 (6H, t, J = 7 Hz), 0.96-1.09 (4H, m), 1.17-1.48 (52H, m), 1.50-1.58 (4H, m), 1.71-1.80 (4H, m), 2.35-2.45 (2H, m), 3.36-3.54 (8H, m), 3.92 (4H, t, J = 6 Hz), 5.11-5.21 (2H, m), 6.81 (4H, d, J = 4 Hz), 6.86 (2H, s), 7.10 (4H, d, J = 4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 14.14, 17.26, 22.73, 26.23, 26.70, 29.52, 29.79, 32.25, 33.65, 34.57, 37.32, 37.42, 43.69, 67.85, 69.93, 71.39, 72.92, 114.19, 127.54, 133.86, 139.88, 157.20, 164.49. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 2919, 2851, 1717, 1646, 1615, 1581, 1569, 1558, 1539, 1515, 1465, 1418, 1378, 1292, 1252, 1158, 1113, 981, 895, 827, 772, 723, 675, 624, 544. MALDI-TOF-MASS(matrix: 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid (HABA)): *m/z*: calcd for C<sub>64</sub>H<sub>104</sub>O<sub>8</sub>Na<sup>+</sup>: 1024.50; found: 1024.57 [*M*+Na]<sup>+</sup>.

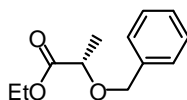


**2-Butenedioic acid, 1-(1,1-dimethylethyl) ester (cis / trans mixture)** 300ml の 4 つ口フラスコに攪拌子、窒素導入管、塩化カルシウム管を設置し、氷浴せずに窒素雰囲気下において THF 100ml に potassium tert-butoxide 4.99g, maleic anhydride 4.394g を加え、3 時間攪拌した。その後、塩酸水溶液と ethyl acetate を用いて分液操作を行った。その後、水で有機相を洗浄し、ethyl acetate の層に色が出なくなるまで何度も行った。こうして得た有機相を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを用いて乾燥した後、濾過して溶媒を飛ばし、黒色の固体を得た。この固体を少量の dichloromethane に溶かし、大量の hexane により再沈し濾集したところ、茶色の固体と黄色の溶液が得られた。さらに黄色の溶液から溶媒を飛ばすと、目的物が薄黄色の固体として収量 3.72g、収率 48.5%で得られた。解析の結果、90%がトランス体であることが確認された。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 10.61-7.79 (1H, br, s), 6.81 (1.8H, dd, J = 47.2, 15.6

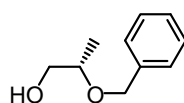
Hz), 6.34 (0.2H, dd,  $J = 31.8, 12.6$  Hz), 1.52 (9H, s).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 170.25, 163.79, 137.85, 131.51, 82.30, 27.93$ . IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3073, 2984, 2681, 2357, 1685, 1640, 1472, 1457, 1420, 1393, 1370, 1295, 1271, 1232, 1205, 1163, 1041, 1004, 980, 933, 846, 779, 693, 651, 546.



**PCP10/tBu-F** 2-Butenedioic acid, 1-(1,1-dimethylethyl) ester 1.14g (6.62mmol)と PCP10-PG 6.02g (13.07mmol)、N,N-dimethylaminopyridine (DMAP) 0.16g (1.31mmol)、dichloromethane 40ml を玉付き冷却管、塩化カルシウム管、窒素導入管を備えた 100ml 四つ口フラスコ内で氷浴下において 5 分間攪拌させた後、1-ethyl-3-(3-di methylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDAC) 1.89g (9.86mmol)を加え、数分攪拌した。発熱がなくなったことを確認してから氷浴を外し、常温で 18 時間攪拌した。反応終了後、dichloromethane と水で分液した後に、カラムクロマトグラフ(hexane:酢酸エチル = 5:1)で目的物を単離した。目的物は透明液体であり、収量は 3.19g、収率は 79.7%であった。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.03$  (2H, dd,  $J = 11.4, 2.7$  Hz), 6.74 (2H, dd,  $J = 11.7, 3.0$  Hz), 6.70 (2H, s), 5.09 (1H, ddd,  $J = 14.9, 8.5, 4.1$  Hz), 3.84 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz), 3.46-3.30 (4H, m), 2.38-2.26 (1H, m), 1.78 (4H, d,  $J = 10.1$  Hz), 1.71-1.64 (2H, m), 1.47 (2H, t,  $J = 6.9$  Hz), 1.42 (9H, s), 1.42-1.12 (26H, m), 0.95 (2H, dd,  $J = 23.8, 10.1$  Hz), 0.82 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 164.71, 164.13, 157.17, 139.85, 135.56, 132.83, 127.52, 114.18, 81.77, 72.87, 71.54, 70.43, 67.88, 43.69, 37.36, 37.27, 34.55, 33.63, 32.18, 29.54, 29.47, 29.37, 29.34, 29.32, 27.93, 26.63, 26.03, 26.00, 22.68, 21.00, 16.56, 14.09$ . IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923, 2853, 1718, 1645, 1612, 1580, 1510, 1457, 1369, 1297, 1257, 1149, 979, 827, 773, 543.

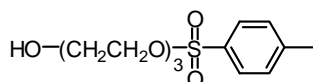


**LA-Et-Bn** 窒素導入管、塩化カルシウム管、攪拌子を備えた 500ml 四つ口フラスコに NaH 4.875g (0.203mol, 1.2eq.)と dry Hexane 適量を加えてしばらく攪拌した後、攪拌を止めて上澄みを除去した。溶媒として dry Dichloromethane 300ml 加えて、氷浴下で乳酸エチルを 20.05g (0.169mol, 1.0eq.) 滴下し、発熱が治まるのを待ち、続いて Benzyl Bromide 34.80g (0.203mol, 1.2eq.)を加えて氷浴存在下で 18 時間反応した。反応終了後、水で分液して食塩水で洗浄し乾燥した。乾燥剤を取り除き溶媒を減圧留去した。反応液をカラムクロマトグラフ (Hexane: 酢酸エチル= 16:1)に通して溶媒を減圧留去し、無色透明粘性液体を収量 18.66g、収率 53%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.30$  (5H, tt,  $J = 17.6, 6.2$  Hz), 4.68 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz), 4.43 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz), 4.27-4.13 (1H, m), 4.03 (2H, q,  $J = 6.9$  Hz), 1.42 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz), 1.27 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 172.92, 137.35, 128.11, 127.66, 127.52, 73.75, 71.66, 60.50, 18.42, 13.95$ . IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3652, 3088, 3064, 3032, 2984, 2937, 2904, 2873, 1747, 1604, 1496, 1455, 1393, 1372, 1302, 1271, 1200, 1144, 1121, 1065, 1026, 907, 860, 740, 698, 609.

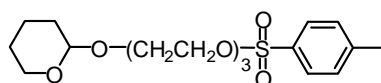


**PG-Bn** 窒素導入管、塩化カルシウム管、攪拌子を備えた 300ml 四つ口フラスコに LA-Et-Bn 18.66g (0.0896mol, 1.0eq.)、 $\text{NaBH}_4$  5.084g (0.134mol, 1.5eq.)、溶媒として Toluene 75ml 加

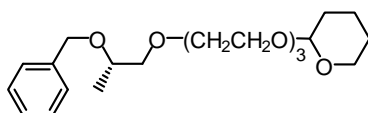
えて攪拌した。氷浴下で滴下漏斗から Methanol 18.18ml (0.717mol, 8eq.) をゆっくりと滴下した。発泡が治まるのを待ち、反応系を室温に戻して18時間反応した。反応終了後水で分液して食塩水で洗浄し乾燥した。乾燥剤を取り除き溶媒を減圧留去した。反応液をカラムクロマトグラフ (Hexane : 酢酸エチル = 1 : 1) に通して溶媒を減圧留去し、無色透明粘性液体を収量 11.04g、収率 74% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.33-7.22 (5H, m), 4.59 (1H, d, J = 11.9 Hz), 4.45 (1H, d, J = 11.4 Hz), 3.65-3.43 (3H, m), 2.77 (1H, t, J = 5.7 Hz), 1.13 (3H, d, J = 6.0 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 138.26, 128.21, 127.54, 127.46, 75.41, 70.55, 65.94, 15.73. IR (KBr disc, cm<sup>-1</sup>): 3416, 3088, 3063, 3031, 2972, 2931, 2872, 1496, 1454, 1374, 1343, 1308, 1238, 1207, 1145, 1090, 1063, 987, 914, 858, 799, 738, 698, 613, 600.



**TEG-Ts** 窒素導入管、塩化カルシウム管、攪拌子を備えた 1000ml 四つ口フラスコに Triethylene glycol 50.00g (0.333mol, 1.0eq.)、Triethylamine 16.868g (0.167mol, 0.5eq.)、溶媒として Dichloromethane 600ml を加えて攪拌した。氷浴下で Tosylchloride 15.88g (0.0832mol, 0.25eq.) を加え、発熱に気を配りながらゆっくりと加えた。全て滴下後、発熱がみられないことを確認して、室温で 20 時間反応した。反応終了後、反応液を NaHCO<sub>3</sub> 水溶液(5%)で分液し、食塩水で洗浄後乾燥した。乾燥剤取り除き溶媒を減圧留去した。反応液をカラムクロマトグラフ (Dichloromethane : Methanol = 10 : 1) に通して溶媒を減圧留去し、黄色粘液体を収量 20.16g、収率 80% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.79 (2H, d, J = 8.2 Hz), 7.35 (2H, d, J = 8.2 Hz), 4.18-4.15 (2H, m), 3.71-3.68 (4H, m), 3.60 (4H, s), 3.56 (2H, td, J = 3.7, 1.7 Hz), 2.66 (1H, s), 2.44 (3H, s). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 144.79, 132.73, 129.74, 127.82, 72.37, 70.60, 70.12, 69.09, 68.52, 61.54, 21.51.

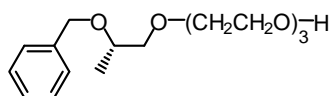


**THP-TEG-Ts** 窒素導入管、塩化カルシウム管、攪拌子を備えた 500ml 四つ口フラスコに TEG-Ts 20.16g (0.0663mol, 1.0eq.)、Dihydropyran 8.398g (0.0994mol, 1.5eq.)、PPTS 3.361g (0.0133mol, 0.2eq.)、溶媒として Dichloroform 400ml を加えて室温で 12 時間反応した。反応終了後、NaHCO<sub>3</sub> 水溶液(5%)で分液し、食塩水で洗浄した後乾燥した。乾燥剤を取り除き溶媒を減圧留去した。反応液をカラムクロマトグラフ (酢酸エチル) に通して溶媒を減圧留去し、薄黄色粘液体を収量 25.17g、収率 98% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.80 (2H, d, J = 8.2 Hz), 7.35 (2H, d, J = 8.7 Hz), 4.62 (1H, t, J = 3.7 Hz), 4.16 (2H, t, J = 5.0 Hz), 3.86 (2H, tt, J = 9.8, 3.1 Hz), 3.69 (2H, t, J = 4.8 Hz), 3.65-3.47 (6H, m), 2.45 (3H, s), 1.87-1.49 (8H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 144.66, 132.83, 129.69, 127.83, 98.82, 70.61, 70.41, 70.39, 69.14, 68.52, 66.48, 62.12, 30.42, 25.27, 21.49, 19.36. IR (KBr disc, cm<sup>-1</sup>): 2942, 2871, 2739, 1598, 1496, 1454, 1359, 1290, 1258, 1177, 1125, 1098, 1076, 1035, 1020, 988, 925, 873, 816, 776, 706, 689, 664, 583, 555.

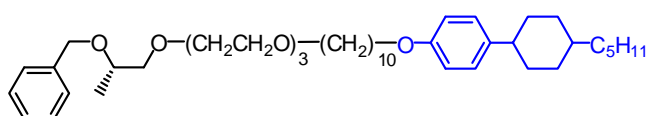


**Bn-PG-TEG-THP** 窒素導入管、塩化カルシウム管、攪拌子、ジムロー冷却器を備えた 200ml 四つ口フラスコに PG-Bn 4.519g (0.0278mol, 1.2eq.)、THP-TEG-Ts 9.00g (0.0232mol, 1.0eq.)、KOH 5.200g (0.0928mol, 4.0eq.)、溶媒として THF 60ml を加えて 75°C で 22 時間加熱還流を行った。反応後、水と Chloroform を加えて分液を行い、水層を数回 Chloroform で抽出し、分取した油層と合わせて食塩水で洗浄し乾燥した。乾燥剤を取り除き溶媒を減圧留去した。反応液をカラムクロマトグラフ (Hexane : 酢酸エチル = 1 : 1) に通して溶媒を減圧留去し、薄黄色粘性液体を収量 5.83g、収率 54% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.38-7.31 (5H, m), 4.66

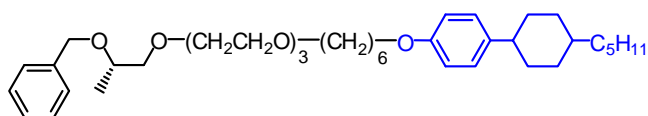
(3H, t,  $J = 4.6$  Hz), 3.89 (2H, tt,  $J = 6.6, 2.7$  Hz), 3.79-3.47 (20H, m), 1.87-1.52 (8H, m), 1.22 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 138.85, 128.18, 127.50, 127.29, 98.82, 75.31, 73.81, 70.99, 70.97, 70.74, 70.57, 70.54, 70.44, 66.55, 62.08, 30.46, 25.33, 19.36, 17.12$ . IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3087, 3062, 3030, 2939, 2870, 1496, 1455, 1373, 1347, 1323, 1285, 1258, 1201, 1124, 1077, 1036, 988, 968, 930, 907, 873, 815, 736, 698.



**Bn-PG-TEG** 100ml ナスフラスコに Bn-PG-TEG-THP 3.812g (9.966mmol, 1.0eq.), PPTS 0.252g (0.997mmol, 0.1eq.), 溶媒として Methanol 50ml 加えて 1 時間 Ultrasonication を行った。その後、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフ (酢酸エチル) に通して溶媒を減圧留去し、薄黄色強粘液体を収量 2.477g、収率 83% で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.28\text{--}7.15$  (5H, m), 4.52 (2H, s), 3.66-3.35 (16H, m), 2.86 (1H, s), 1.10 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 138.71, 128.11, 127.43, 127.23, 75.17, 73.73, 72.38, 70.86, 70.57, 70.46, 70.39, 70.15, 61.45, 16.97$ . IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3456, 3062, 3031, 2871, 1496, 1455, 1374, 1349, 1302, 1251, 1206, 1114, 932, 886, 740, 699.



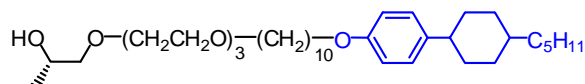
**Bn-PG-TEG-PCP10** 窒素導入管、塩化カルシウム管、攪拌子、ジムロー冷却器、オイルバスを備えた 200ml 四つ口フラスコに Bn-PG-TEG 1.512g (5.027mmol, 1.0eq.), PCP10-Br 3.435g (7.541mmol, 1.5eq.), KOH 1.128g (20.10mmol, 4.0eq.), 溶媒として THF 50ml を加えて攪拌した。75°C で 18 時間加熱還流を行った。反応後、希塩酸水を加えて溶液を酸性にした後 Chloroform で分液を行い、水層を数回 Chloroform で抽出し、分取した油層と合わせて食塩水で洗浄して乾燥剤で乾燥した。乾燥剤を取り除き溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフ (Hexane : 酢酸エチル = 1 : 1) に通して溶媒を減圧留去し、薄黄色粘性液体を収量 3.11g、収率 90% で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.36\text{--}7.24$  (5.5H, m), 7.11 (2.0H, d,  $J = 8.7$  Hz), 6.82 (2.0H, d,  $J = 8.7$  Hz), 4.61 (2.0H, s), 3.92 (2.0H, t,  $J = 6.4$  Hz), 3.73 (1.0H, dt,  $J = 11.8, 5.5$  Hz), 3.65 (10.0H, dt,  $J = 10.1, 3.4$  Hz), 3.58-3.54 (3.0H, m), 3.45 (3.0H, td,  $J = 8.1, 4.4$  Hz), 2.40 (1.1H, tt,  $J = 12.1, 2.8$  Hz), 1.85 (4.1H, d,  $J = 9.6$  Hz), 1.79-1.72 (2.1H, m), 1.60-1.53 (2.1H, m), 1.44-1.38 (4.1H, m), 1.36-1.22 (20.2H, m), 1.19 (3.2H, d,  $J = 6.4$  Hz), 1.03 (1.2H, dt,  $J = 29.3, 6.6$  Hz), 0.89 (3.0H, t,  $J = 7.1$  Hz). IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3062, 3031, 2923, 2854, 1612, 1581, 1512, 1467, 1454, 1373, 1349, 1285, 1246, 1177, 1114, 1062, 827, 735, 697, 544.



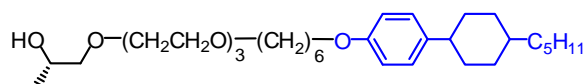
**Bn-PG-TEG-PCP6** Bn-PG-TEG-PCP10 と同様に Bn-PG-TEG 1.019g (3.352mmol, 1.2eq.), PCP6-Br 1.144g (2.793mmol, 1.0eq.), KOH 0.729g (12.990mmol, 4.0eq.), 溶媒として THF 50ml を用いて合成した。薄黄色粘性液体を収量 1.068g、収率 51% で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.35\text{--}7.24$  (5H, m), 7.09 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz), 6.80 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz), 4.60 (2H, s), 3.90 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz), 3.72 (1H, td,  $J = 6.2, 4.6$  Hz), 3.62 (9H, dt,  $J = 8.4, 3.0$  Hz), 3.57-3.53 (3H, m), 3.46-3.42 (3H, m), 2.39 (1H, tt,  $J = 12.1, 3.1$  Hz), 1.84 (4H, d,  $J = 9.6$  Hz), 1.78-1.71 (2H, m), 1.63-1.56 (2H, m), 1.47-1.21 (16H, m), 1.18 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz), 1.01 (2H, dd,  $J = 24.7, 10.5$  Hz), 0.88 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 157.12, 139.87, 138.88, 128.23, 127.54, 127.50, 127.34, 114.17, 75.35, 73.85, 71.29, 71.02, 70.75, 70.59, 70.56, 70.02, 67.74, 43.67, 37.35, 37.26, 37.25, 34.53, 33.61, 32.16, 29.51, 29.25, 26.61, 25.89, 25.87, 25.84, 22.66, 17.16, 14.07$ . IR



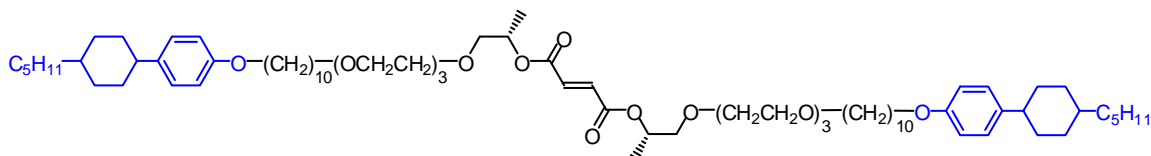
(KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060, 3029, 2921, 2856, 1611, 1580, 1511, 1454, 1374, 1349, 1302, 1285, 1246, 1177, 1113, 1062, 1030, 939, 827, 806, 735, 698, 622, 544.



**PG-TEG-PCP10** 撹拌子と三方コックを備えた 200ml ナスフラスコに Bn-PG-TEG-PCP10 3.111g (4.555mmol, 1.0eq.), 溶媒としてエタノールを 60ml 加えて撹拌し、窒素雰囲気下で Pd/C 0.501g (0.456mmol, 0.1eq.)を加えた。この反応系をアスピレーターで脱気して水素雰囲気下で 4 日間反応を行った。反応終了後、セライトろ過で Pd/C を取り除いて溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフ(酢酸エチル)に通して溶媒を減圧留去し、薄黄色粘液体を収量 2.21g、収率 82%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.10 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 6.82 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 4.00-3.95 (1H, m), 3.92 (2H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 3.71-3.63 (10H, m), 3.58 (2H, dd,  $J$  = 5.7, 3.4 Hz), 3.50 (1H, dd,  $J$  = 10.1, 2.7 Hz), 3.44 (2H, t,  $J$  = 6.9 Hz), 3.26 (1H, dd,  $J$  = 9.8, 8.5 Hz), 2.92 (1H, br s), 2.40 (1H, tt,  $J$  = 12.1, 3.1 Hz), 1.85 (4H, d,  $J$  = 10.1 Hz), 1.79-1.72 (2H, m), 1.61-1.54 (2H, m), 1.42 (4H, td,  $J$  = 12.5, 3.1 Hz), 1.36-1.18 (20H, m), 1.12 (3H, d,  $J$  = 6.4 Hz), 1.03 (2H, ddd,  $J$  = 24.0, 13.3, 3.4 Hz), 0.89 (3H, t,  $J$  = 6.9 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 157.16, 139.86, 127.52, 114.17, 76.96, 71.50, 70.59, 70.58, 70.54, 70.50, 70.49, 70.00, 67.88, 66.20, 43.68, 37.36, 37.26, 34.54, 33.62, 32.18, 29.56, 29.50, 29.48, 29.42, 29.36, 29.31, 26.63, 26.03, 22.68, 18.38, 14.10. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2920, 2852, 1612, 1581, 1559, 1539, 1516, 1456, 1247, 1109, 884, 826, 806, 766, 723, 624, 544.

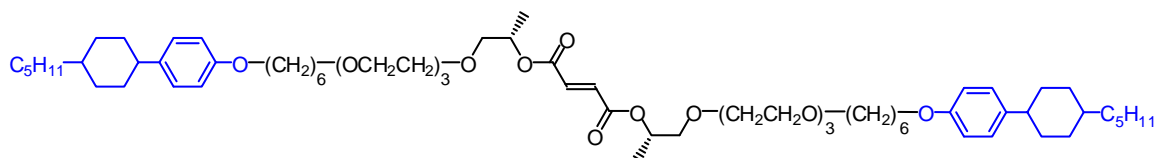


**PG-TEG-PCP6** PG-TEG-PCP10 と同様に Bn-PG-TEG-PCP6 1.068g (1.704mmol, 1.0eq.), 溶媒としてエタノール 25ml、Pd/C 0.0907g (0.0852mmol, 0.05eq.)を用いて合成した。薄黄色粘液体を収量 0.644g、収率 70%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.10 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 6.81 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 4.00-3.95 (1H, m), 3.92 (2H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 3.66 (12H, tt,  $J$  = 10.3, 4.1 Hz), 3.58 (2H, dd,  $J$  = 6.2, 3.4 Hz), 3.48 (3H, td,  $J$  = 10.8, 4.0 Hz), 3.26 (1H, dd,  $J$  = 9.8, 8.5 Hz), 3.06 (1H, s), 2.40 (1H, tt,  $J$  = 12.1, 3.1 Hz), 1.85 (4H, d,  $J$  = 10.1 Hz), 1.80-1.73 (2H, m), 1.65-1.58 (2H, m), 1.49-1.15 (20H, m), 1.12 (3H, d,  $J$  = 6.4 Hz), 1.07-1.02 (2H, m), 0.89 (3H, t,  $J$  = 6.9 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 157.10, 139.87, 127.51, 114.14, 71.31, 70.54, 70.52, 70.49, 70.47, 70.42, 69.99, 67.73, 66.15, 43.66, 37.34, 37.24, 34.52, 33.60, 32.16, 29.46, 29.25, 26.61, 25.88, 25.86, 25.82, 22.66, 18.38, 14.08. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3446, 2919, 2855, 1611, 1580, 1511, 1448, 1375, 1350, 1324, 1285, 1246, 1177, 1111, 1037, 937, 882, 826, 726, 543.

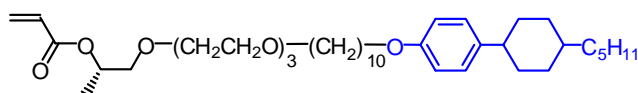


**PCP10-TEG-F** 撹拌子、塩化カルシウム管、Dean-Stark 脱水装置を備え、20ml ナスフラスコに PG-TEG-PCP10 1.20g (2.027mmol, 2.1eq.), 無水マレイン酸 0.0947g (0.965mmol, 1.0eq.), *p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 0.0166g (0.0965mmol, 0.1eq.), 溶媒としてベンゼン 10mlを加えて、19 時間加熱還流を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフ(酢酸エチル)に通して溶媒を減圧留去した。粗生成物を窒素導入管、塩化カルシウム管、撹拌子、ジムロー冷却器を備えた 20ml ナスフラスコに仕込み Morpholine 0.16ml (1.863mmol, 3.0eq.), 溶媒としてベンゼン 10mlを加え、19 時間加熱還流を行った。反応後、希塩酸水溶液で分液して食塩水で洗浄した後溶媒を減圧留去した。ラムクロマトグラフ(酢酸エチル)に通して溶媒を減圧留去し、薄黄色ろう状固体を収量 0.636g、収率 53%で得た。 $^1\text{H-NMR}$

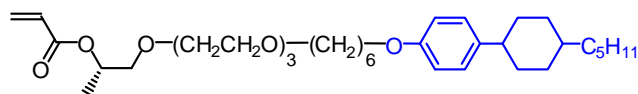
(400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.11 (4H, d,  $J$  = 8.6 Hz), 6.85 (2H, s), 6.82 (4H, d,  $J$  = 8.6 Hz), 5.18 (2H, dt,  $J$  = 16.8, 6.2 Hz), 3.92 (4H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 3.68-3.52 (28H, m), 3.44 (4H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 2.40 (2H, tt,  $J$  = 12.0, 3.2 Hz), 1.85 (8H, d,  $J$  = 9.2 Hz), 1.78-1.72 (4H, m), 1.60-1.54 (4H, m), 1.41 (8H, td,  $J$  = 11.9, 5.5 Hz), 1.37-1.19 (44H, m), 1.07-0.99 (4H, m), 0.89 (6H, t,  $J$  = 6.9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 164.44, 157.18, 139.89, 133.86, 127.55, 114.18, 73.44, 71.53, 70.74, 70.64, 70.61, 70.60, 70.57, 70.56, 70.02, 67.91, 43.70, 37.38, 37.28, 34.56, 33.64, 32.20, 29.60, 29.52, 29.51, 29.46, 29.38, 29.34, 26.65, 26.06, 22.71, 16.54, 14.11. IR (KBr disc, cm<sup>-1</sup>): 2919, 2852, 1718, 1646, 1612, 1581, 1513, 1467, 1353, 1294, 1257, 1110, 983, 895, 827, 771, 723, 674, 624, 541.



**PCP6-TEG-F** PCP10-TEG-Fと同様に PG-TEG-PCP6 0.608g (1.133mmol, 1.0eq.)、無水マレイン酸 0.167g (1.699mmol, 1.5eq.)、*p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 0.0195g (0.113mmol, 0.1eq.)、溶媒としてベンゼン 10ml、Morpholine 0.061ml (0.70mmol, 3.0eq.)、溶媒としてベンゼン 5mlを用いて合成した。薄黄色ろう状固体を収量 0.231g、収率 37%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.10 (4H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 6.85 (2H, s), 6.81 (4H, d,  $J$  = 8.2 Hz), 5.18 (2H, td,  $J$  = 6.5, 4.3 Hz), 3.92 (4H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 3.69-3.51 (28H, m), 3.46 (4H, t,  $J$  = 6.9 Hz), 2.40 (2H, tt,  $J$  = 11.9, 2.9 Hz), 1.85 (8H, d,  $J$  = 10.1 Hz), 1.80-1.73 (4H, m), 1.64-1.57 (4H, m), 1.43 (12H, tt,  $J$  = 15.6, 6.0 Hz), 1.36-1.21 (24H, m), 1.10-0.98 (4H, m), 0.89 (6H, t,  $J$  = 7.1 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 164.43, 157.14, 139.93, 133.85, 127.56, 114.18, 73.45, 71.35, 70.75, 70.63, 70.56, 70.05, 43.70, 37.37, 37.28, 34.56, 33.64, 32.20, 29.68, 29.55, 29.30, 26.65, 25.94, 25.89, 22.70, 16.53, 14.11. IR (KBr disc, cm<sup>-1</sup>): 2922, 2854, 1720, 1646, 1611, 1580, 1511, 1464, 1378, 1353, 1292, 1248, 1177, 1113, 983, 941, 883, 827, 773, 725, 827, 623, 545.

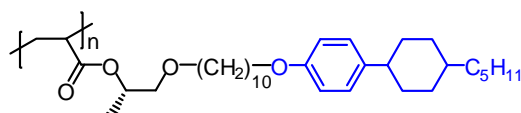


**PCP10-TEG-A** PCP10-Aと同様に PG-TEG-PCP10 0.310g (0.506mmol, 1.0eq.)、Triethylemine 0.141ml (1.012mmol, 2.0eq.)、DMAP 0.015g (0.101ml, 0.2eq.)、溶媒として Dichloromethane 5ml、Acryloyl chloride 0.102ml (1.265mmol, 2.5eq.)を用いて合成した。薄黄色透明粘性液体を収量 0.158g、収率 47%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.10 (2H, d,  $J$  = 26.1 Hz), 6.81 (2H, d,  $J$  = 27.5 Hz), 6.40 (1H, dd,  $J$  = 25.2, 12.6 Hz), 6.12 (1H, q,  $J$  = 45.3 Hz), 5.81 (1H, dd,  $J$  = 28.4, 14.2 Hz), 5.20-5.11 (1H, m), 3.92 (2H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 3.69-3.51 (14H, m), 3.44 (2H, t,  $J$  = 6.9 Hz), 2.40 (1H, tt,  $J$  = 12.1, 3.1 Hz), 1.86-1.84 (4H, m), 1.79-1.72 (2H, m), 1.58-1.56 (2H, m), 1.45-1.20 (26H, m), 1.03 (2H, ddd,  $J$  = 23.8, 12.8, 3.0 Hz), 0.89 (3H, t,  $J$  = 6.9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 165.54, 157.09, 139.73, 130.45, 128.67, 127.43, 114.09, 73.47, 71.39, 70.67, 70.54, 70.49, 70.47, 69.94, 69.47, 67.78, 43.61, 37.29, 37.20, 34.47, 33.54, 32.10, 29.51, 29.41, 29.39, 29.35, 29.27, 29.23, 26.55, 25.96, 22.60, 16.53, 14.02. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 2912, 2853, 1724, 1638, 1613, 1581, 1512, 1467, 1456, 1405, 1378, 1350, 1295, 1273, 1247, 1199, 1113, 1047, 985, 882, 827, 810, 756, 723, 543.

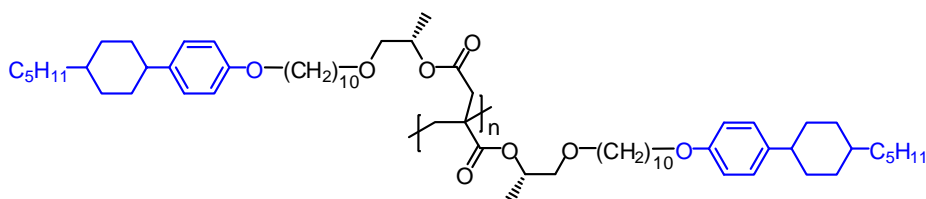


**PCP6-TEG-A** PCP10-Aと同様に 0.202g(0.373mmol, 1.0eq.)、Triethylemine 0.104ml (0.745mmol, 2.0eq.)、DMAP 0.0120g(0.0745ml, 0.2eq.)、溶媒として Dichloromethane 4ml、Acryloyl chloride 0.0753ml(0.932mmol, 2.5eq.)を用いて合成した。薄黄色透明粘性液体を収量 0.168g、収率 76%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.10 (2H, d,  $J$  = 8.7

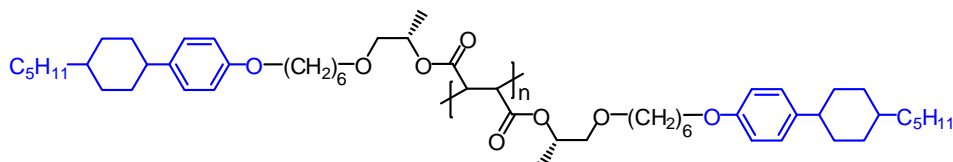
Hz), 6.81 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz), 6.40 (1H, dd,  $J = 17.4, 1.4$  Hz), 6.12 (1H, dd,  $J = 17.4, 10.5$  Hz), 5.81 (1H, dd,  $J = 10.5, 1.4$  Hz), 5.19-5.12 (1H, m), 3.92 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz), 3.60 (14H, dtt,  $J = 34.3, 12.9, 4.3$  Hz), 3.46 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz), 2.40 (1H, tt,  $J = 12.1, 3.2$  Hz), 1.86-1.73 (8H, m), 1.64-1.62 (2H, m), 1.47-1.19 (19H, m), 1.07-0.97 (2H, m), 0.89 (1H, t,  $J = 6.9$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 165.52, 157.04, 139.75, 130.44, 128.64, 127.42, 114.06, 73.44, 71.19, 70.64, 70.52, 70.48, 70.44, 69.95, 69.46, 67.62, 43.58, 37.26, 37.17, 34.45, 33.52, 32.08, 29.43, 29.17, 26.53, 25.81, 25.76, 22.58, 16.51, 14.01$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3033, 2922, 2857, 1724, 1638, 1612, 1581, 1512, 1448, 1405, 1378, 1350, 1295, 1272, 1246, 1199, 1178, 1111, 1046, 985, 883, 828, 810, 725, 676, 544.



**Poly(PCP10-A)** PCP10-Aを2.0mol/lになるように Benene の溶かし、攪拌子を備えた重合管に PCP10-A 609mg (0.641mmol)分の溶液と開始剤として BPO 1.5mg (1mol%)を仕込み、凍結脱気後、封管し、80°C で 7 日間重合した。反応終了後、少量の THF に溶かし、メタノールで再沈殿し、白色固体の目的物を収量 261mg、収率 43%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.15\text{-}6.99$  (2H, br d,  $J = 8.6$  Hz), 6.89-6.78 (2H, br d,  $J = 8.0$  Hz), 5.13-4.80 (1H, br m), 3.99-3.76 (2H, br m), 3.69-3.09 (4H, br m), 2.49-2.04 (2H, br m), 2.04-1.66 (2H, br m), 1.66-1.47 (4H, br m), 1.47-1.08 (25H, br m), 1.08-0.94 (2H, br m), 0.94-0.72 (3H, br m). IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2920, 2852, 1734, 1612, 1581, 1513, 1450, 1379, 1249, 1176, 1115, 828, 730, 622, 567, 543, 484, 458, 439, 417.



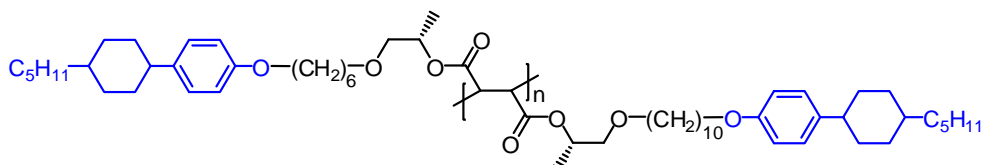
**Poly(PCP10-I)** 攪拌子を備えた重合管に PCP10-I 157.6mg (0.155mmol)を仕込み、加熱脱気後、開始剤として BPO 0.8mg (2mol%)を仕込み封管し、80°C で 7 日間重合した。反応終了後、少量の chloroform に溶かし、methanol で再沈殿し、白色固体の目的物を収量 117mg、収率 74%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.08$  (4H, br s), 6.79 (4H, br s), 4.93 (2H, br s), 3.88 (4H, br s), 3.42-3.39 (8H, br m), 2.40-2.37 (5H, br m), 1.84-1.82 (8H, br m), 1.74-1.72 (8H, br m), 1.55-1.52 (8H, br m), 1.36-1.26 (54H, br m), 1.01 (4H, br d,  $J = 11.0$  Hz), 0.89 (6H, br t,  $J = 6.9$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 157.19, 139.80, 127.51, 114.16, 73.01, 71.53, 69.84, 67.87, 43.70, 37.039, 37.30, 34.57, 33.65, 32.22, 29.62, 26.67, 26.11, 22.71, 16.87, 14.12$ . IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2922, 2852, 1737, 1611, 1581, 1513, 1451, 1378, 1247, 1178, 1115, 969, 896, 828, 767, 724, 667, 622, 544, 515, 468, 418, 409.



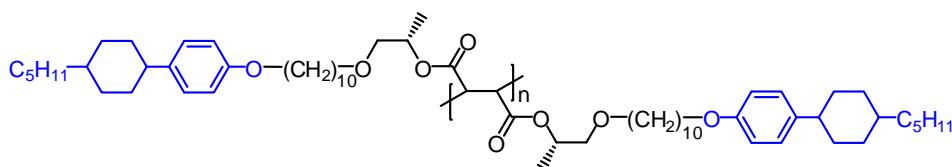
**Poly(PCP6-F)** 攪拌子を備えた重合管に PCP6-F 450mg (0.506mmol)を仕込み、加熱脱気後、開始剤として BPO 6.1mg (5mol%)を仕込み封管し、80°C で 7 日間重合した。反応終了後、少量の chloroform に溶かし、methanol で再沈殿後、分取 HPLC によって高分子量体を分取し、白色固体の目的物を収量 115mg、収率 26%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 0.78\text{-}0.86$  (6H, br m), 0.87-0.99 (4H, br m), 1.04-1.92 (52H, br m), 2.10-2.37 (2H, br m),



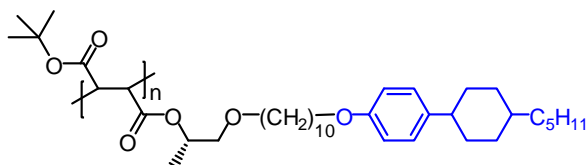
2.83-3.96 (1H, br m), 2.83-3.61 (8H, br m), 3.61-3.96 (4H, br m), 4.47-5.28 (2H, br m), 6.53-6.79 (4H, br m), 6.82-7.04 (4H, br m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 14.12, 17.15, 22.72, 22.87, 26.16, 26.71, 29.49, 29.91, 32.28, 33.63, 34.55, 37.32, 37.45, 43.64, 67.70, 70.06, 71.27, 72.81, 114.07, 127.47, 139.61, 157.14. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921, 2853, 1733, 1653, 1558, 1512, 1569, 1464, 1362, 1246, 1175, 1113, 981, 895, 827, 772, 723, 675, 624, 544.



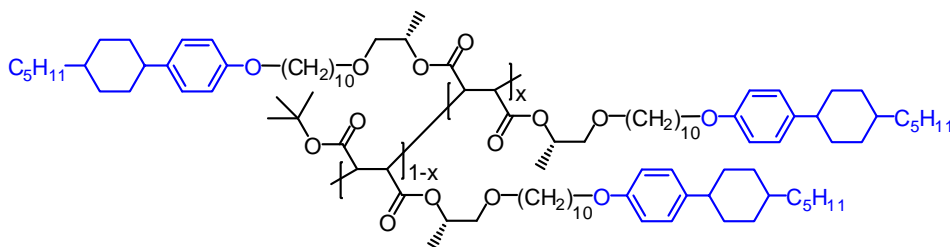
**Poly(PCP6/10-F)** Poly(PCP6-F)と同様に PCP6/10-F 348mg (0.368mmol)、BPO 4.5mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 230mg、収率 66%で得た。IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921, 2852, 1733, 1612, 1513, 1465, 1378, 1247, 1177, 1115, 827, 542.



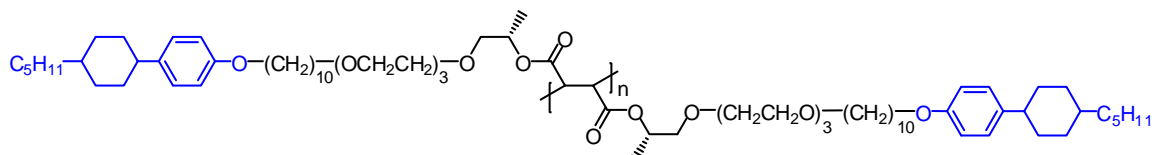
**Poly(PCP10-F)** Poly(PCP6-F)と同様に PCP10-F 549mg (0.548mmol)、BPO 6.7mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 347mg、収率 63%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 0.81-0.93 (6H, br m), 0.93-1.01 (4H, br m), 1.09-1.61 (56H, br m), 1.63-1.77 (4H, br m), 1.77-1.89 (8H, br m), 2.26-2.48 (2H, br m), 2.85-3.76 (8H, br m), 2.85-3.76 (1H, br m), 3.76-4.11 (4H, br m), 4.63-5.26 (2H, br m), 6.70-6.82 (4H, br m), 6.98-7.12 (4H, br m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 14.14, 17.26, 22.73, 26.23, 26.70, 29.52, 29.79, 32.25, 33.65, 34.57, 37.32, 37.42, 43.69, 67.85, 69.93, 71.39, 72.92, 114.12, 127.50, 136.10, 139.21, 139.73, 151.29, 157.19. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921, 2852, 1734, 1616, 1513, 1456, 1374, 1248, 1165, 1116, 827, 668.



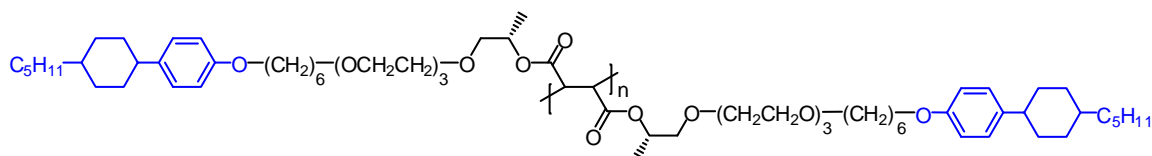
**Poly(PCP10/tBu-F)** Poly(PCP6-F)と同様に PCP10/tBu-F 770mg (1.252mmol)、BPO 15.2mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 487mg、収率 63%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.17-7.00 (2H, br s), 6.90-6.68 (2H, br s), 5.21-4.64 (1H, br s), 4.28-2.02 (9H, br m), 2.02-1.66 (6H, br m), 1.66-1.09 (37H, br m), 1.09-0.94 (2H, br m), 0.94-0.74 (3H, br t).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 172.10-167.39, 157.18, 139.85, 127.52, 114.14, 82.86-79.58, 73.39-71.82, 71.82-70.74, 70.74-68.22, 67.89, 43.69, 37.40, 37.29, 34.56, 34.45, 33.64, 32.22, 30.39-29.26, 29.01-27.40, 26.67, 26.49-25.81, 22.72, 18.41-16.20, 14.12. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3447, 2924, 2853, 1732, 1612, 1512, 1461, 1369, 1248, 1152, 1116, 963, 827, 724, 625, 541.



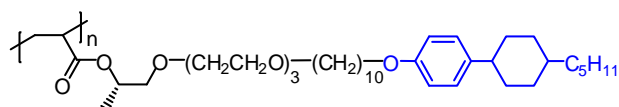
Copoly(PCP10-F PCP10/tBu-F) Poly(PCP6-F)と同様に PCP10-F 448mg (0.448 mmol)、PCP10/tBu-F 275mg (0.447mmol)、BPO 10.8mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 370mg、収率 51%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  から求めた共重合比は PCP10-F : PCP10/tBu-F = 0.34:0.66 であった。 $^1\text{H-NMR}$  (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.16-6.90 (2H, br s), 6.90-6.55 (2H, br s), 5.27-4.56 (1H, br s), 4.27-2.00 (8.5H, br m), 2.00-1.64 (6H, br m), 1.64-1.08 (33.6H, br m), 1.08-0.92 (2H, br m), 0.92-0.70 (3H, br t).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 171.71-168.13, 157.18, 139.79, 127.51, 114.12, 73.14-71.92, 71.92-70.78, 70.78-68.27, 67.85, 43.68, 37.41, 37.29, 34.56, 33.64, 32.23, 29.96-29.35, 28.65-27.47, 26.68, 26.48-25.97, 22.72, 18.55-16.07, 14.13. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3477, 2923, 2853, 1734, 1649, 1612, 1554, 1538, 1511, 1460, 1369, 1248, 1159, 1115, 966, 828, 723, 542.



Poly(PCP10-TEG-F) Poly(PCP6-F)と同様に Poly(PCP10-TEG-F) 343mg (0.286 mmol)、BPO 3.5mg (5mol%)を用いて合成した。白色ろう状固体の目的物を収量 164mg、収率 48%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.10 (4H, d,  $J$  = 7.4 Hz), 6.81 (4H, d,  $J$  = 7.4 Hz), 5.00 (2H, br s), 3.91 (4H, br s), 3.63-3.57 (28H, br m), 3.43 (4H, br s), 2.39 (2H, t,  $J$  = 11.7 Hz), 1.85 (8H, d,  $J$  = 8.6 Hz), 1.74 (4H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 1.57-1.56 (4H, br m), 1.41-1.39 (8H, br m), 1.29-1.22 (46H, br m), 1.02 (4H, q,  $J$  = 11.3 Hz), 0.89 (6H, t,  $J$  = 7.2 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 170.93, 157.12, 139.78, 127.46, 114.12, 73.26, 71.46, 70.48, 69.93, 67.82, 43.63, 37.33, 37.23, 34.50, 33.58, 32.14, 29.56, 29.47, 29.34, 29.29, 26.58, 26.01, 22.63, 16.75, 14.40. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921, 2853, 1733, 1612, 1581, 1514, 1467, 1456, 1378, 1248, 1113, 968, 879, 827, 805, 766, 723, 667, 639, 624, 543.

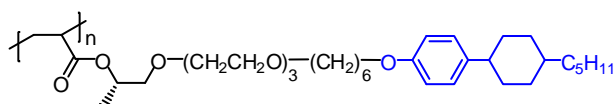


Poly(PCP6-TEG-F) Poly(PCP6-F)と同様に Poly(PCP6-TEG-F) 0.238g (0.216mmol)、BPO 2.6mg (5mol%)を用いて合成した。白色ろう状固体の目的物を収量 50mg、収率 21%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.09 (2H, d,  $J$  = 7.8 Hz), 6.80 (2H, d,  $J$  = 7.8 Hz), 4.99 (1H, br s), 3.90 (2H, br s), 3.58-3.49 (16H, br m), 2.39 (1H, t,  $J$  = 11.7 Hz), 2.24 (1H, br s), 1.85-1.75 (8H, br m), 1.59 (2H, d,  $J$  = 6.4 Hz), 1.38-1.27 (18H, m), 1.02 (2H, q,  $J$  = 11.3 Hz), 0.89 (3H, t,  $J$  = 6.9 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 170.96, 157.16, 139.88, 127.53, 114.18, 73.20, 71.36, 70.55, 70.01, 67.78, 43.70, 37.39, 37.30, 34.57, 33.65, 32.21, 29.57, 29.34, 26.65, 25.97, 25.91, 22.70, 16.89, 14.11. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921, 2856, 1733, 1612, 1581, 1512, 1448, 1378, 1246, 1176, 1111, 1037, 969, 880, 827, 805, 766, 726, 623, 541.



Poly(PCP10-TEG-A) PCP10-TEG-A を 2.0mol/l になるように Benene の溶かし、攪拌子を備えた重合管に PCP10-TEG-A 131mg (0.020mol)分の溶液と開始剤として BPO 0.5mg (1mol%)を仕込み、凍結脱気後、封管し、80°C で 7 日間重合した。反応終了後、溶媒を留去し、

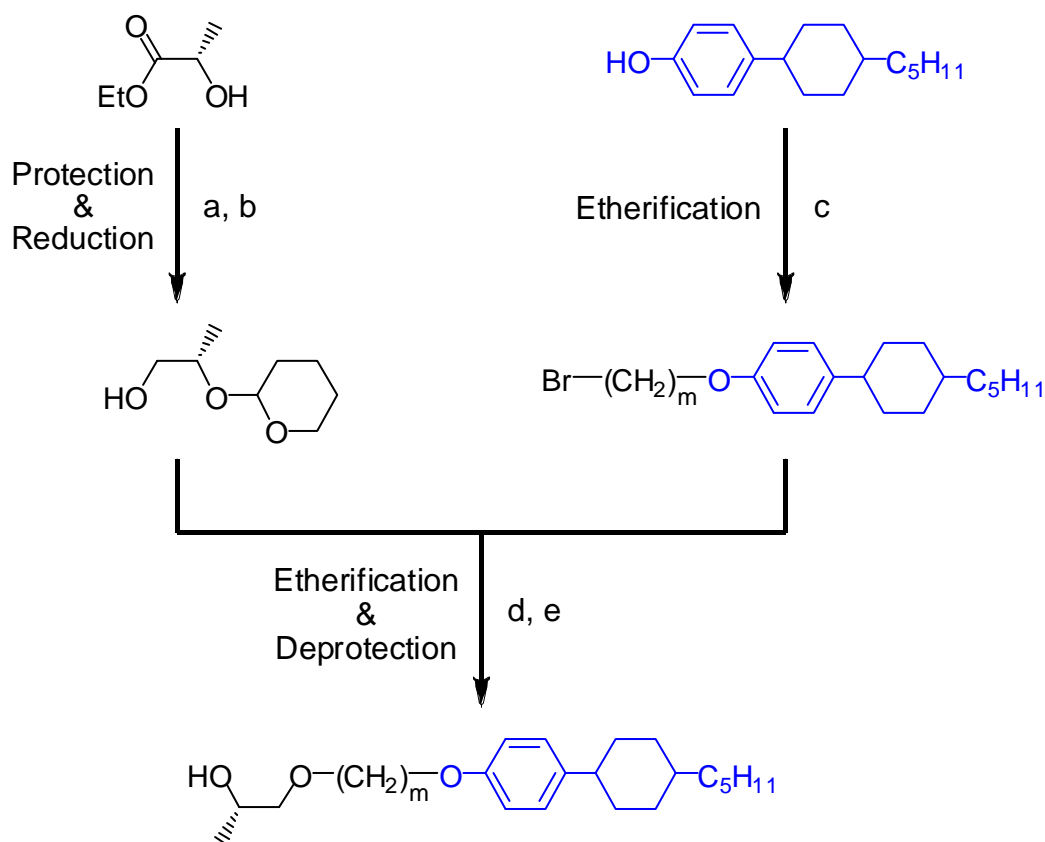
分取 HPLC によって目的物を単離し、白色粘性体の目的物を収量 103mg、収率 79%で得た。  
 $^1\text{H-NMR}$  (500Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.09 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 6.80 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 4.99 (1H, br s), 3.90 (2H, t,  $J$  = 5.7 Hz), 3.64-3.57 (14H, m), 3.43 (2H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 2.39 (1H, t,  $J$  = 12.0 Hz), 2.26 (2H, br s), 1.81-1.75 (7H, m), 1.57-1.56 (2H, m), 1.38-1.26 (28H, m), 1.03-1.01 (2H, m), 0.89 (3H, t,  $J$  = 7.2 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 173.70, 157.20, 139.83, 127.54, 114.19, 73.19, 71.55, 70.56, 70.53, 70.00, 69.25, 67.89, 43.71, 41.24, 37.41, 37.31, 34.59, 33.66, 32.23, 29.66, 29.62, 29.59, 29.55, 29.46, 29.40, 26.67, 26.12, 22.72, 17.04, 14.14. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2921, 2853, 1733, 1612, 1581, 1514, 1467, 1456, 1378, 1351, 1249, 1112, 828, 806, 758, 723, 668, 624, 542.



Poly(PCP6-TEG-A) Poly(PCP10-TEG-A)と同様に Poly(PCP6-TEG-F) 85mg (0.014mol)、BPO 0.3mg (1mol%)を用いて合成した。白色粘性体の目的物を収量 57mg、収率 67%で得た。  
 $^1\text{H-NMR}$  (500Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.08 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz), 6.79 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz), 4.98 (1H, br s), 3.89 (2H, t,  $J$  = 6.3 Hz), 3.63-3.43 (16H, m), 2.38 (1H, t,  $J$  = 12.0 Hz), 2.24 (1H, br s), 1.84-1.74 (8H, br m), 1.61-1.59 (2H, m), 1.39-1.27 (20H, br m), 1.02 (2H, dd,  $J$  = 23.2, 10.6 Hz), 0.89 (3H, t,  $J$  = 6.9 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 173.74, 157.18, 139.87, 127.55, 114.19, 73.18, 71.38, 70.56, 70.54, 70.03, 69.26, 67.79, 43.71, 41.24, 37.31, 34.59, 33.66, 32.24, 29.60, 29.60, 29.37, 26.68, 26.01, 22.72, 17.09, 14.14. IR (KBr disc,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2922, 2856, 1872, 1732, 1612, 1581, 1512, 1448, 1379, 1351, 1246, 1112, 1038, 941, 827, 805, 764, 727, 623, 542.

## 3. 結果と考察

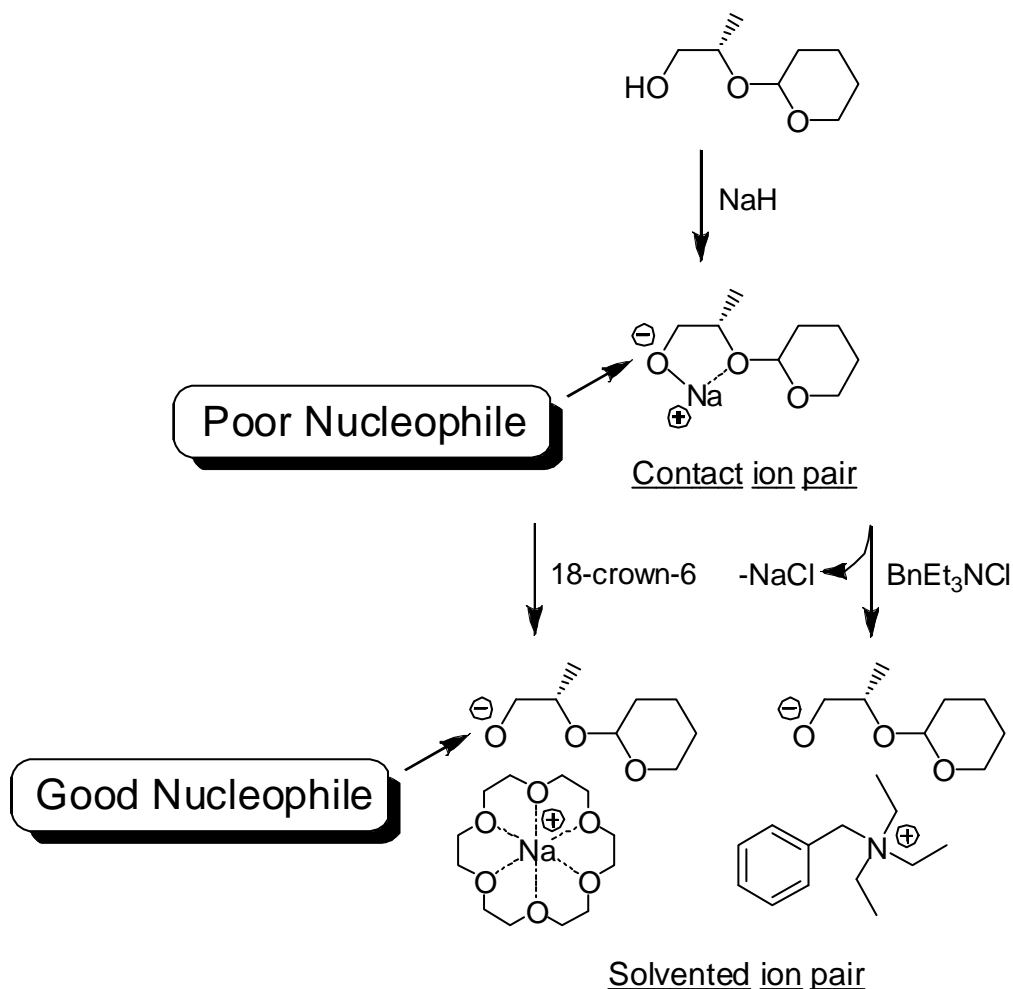
## 3-1. 合成



**Scheme 2-7.** Synthetic routes of PCPm-PG from L-(-)-ethyl lactate. Conditions: (a) 3,4-dihydro-2*H*-pyran, PPTS, dichloromethane, r.t.; (b) sodium borohydride, methanol, toluene, r.t.; (c)  $\alpha,\omega$ -dibromohexane, potassium carbonate, potassium iodide, 2-butanone, reflux; (d) NaH, 18-crown-6-ether or benzyltrimethyl ammonium chloride, THF, r.t.; (e) PPTS, methanol, ultrasonication, r.t..

共通の側鎖である、PCPm-Br と PCPm-PG ( $m=6,10$ ) の合成法を Scheme 2-7 に示す。第一章で示したようにフマル酸ジエステルの重合にはエステル置換基の  $\alpha$  炭素が分岐している必要があるため、共通側鎖には分岐をもったアルコールを選択した。分岐部分は乳酸エチルを原料とした位置選択的・立体選択的なエーテル化を採用した。各反応は既存の反応を用いたが、より簡便かつ確実な反応を求め、合成法を各種工夫した。乳酸エチルの還元には通常  $\text{LiAlH}_4$  を用いるが、スケールが大きくなると安全性に問題が生じてくる。より安全とされる  $\text{NaBH}_4$  では一般的にエステル基は還元されないとされている、しかし、非極性溶媒中に分散した  $\text{NaBH}_4$  をメタノールなどのプロトン性溶媒で活性化させる方法が報告されており<sup>13)</sup>、今回はそれを参考にした。PCPm-Br の合成には  $\alpha,\omega$ -dibromoalkane を用いる。モノエーテル化にはそのハロゲン化アルカンの量比を調節することで、選択的なモノエーテル化を進行させることに成功した。PCPm-Br と PG-THP の Williamson 反応は通常の条件ではほとんど進行しない。PG-THP の嵩高い THP 基の立体障害

と、ナトリウム塩形成の際の隣接エーテル酸素との橋掛け配位結合によってヒドロキシアニオンオンの求核性は著しく低下する(Scheme 2-8)<sup>14)</sup>。その解決方法として、クラウンエーテルや四級アンモニウム塩の添加によってナトリウムカチオンを捕捉させる効果を用い、求核性を回復させる手法を選択した。それらの添加によってヒドロキシアニオンオンの求核性は回復し、収率は格段に向上した。



**Scheme 2-8.** Effect to PG-THP of crown ether and quaternary ammonium salt.

最後の脱離反応は PPTS を用いた温和な酸性条件下で行われる。その際、反応時間の短縮と、他のエーテル結合の開裂防止のために、超音波照射を試みた。それによって反応は 15~30 分で終了し、選択的にアセタール結合だけが開裂した。

次に、共通の側鎖である PCPm-PG を用いて異なる主鎖のポリマーを合成するためのモノマーを合成した。合成に使用した酸無水物と酸クロリドの構造を Figure 2-9 に示す。Acrylate を合成するには、アクリル酸クロリドを用いた。これは、アクリル基の重合性が高いため、なるべく加熱しない系を選択する必要があったからである。対して、fumarate(異性化前は Maleate)と Itaconate は、それだけで加熱してもほとんど重合しない点、反応点が二つ存在し、より反応効率の良い系を選択する必要の二点から酸無水物を出発原料として選択した。酸無水物の場合には、一つ目のエステル化が脱離反応ではなく、付加反応となるため、反応効率は非常に高くなる。続く二つ目の反応は

脱水を伴う脱離反応となり、両方の反応に酸触媒が有効であることから、同時にジエステル化を進行させるには酸クロリドよりも酸無水物の方が適しているという結論に至った。

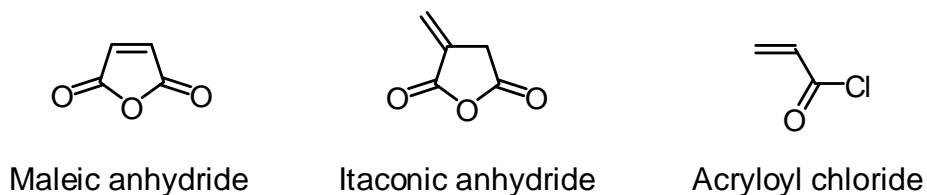
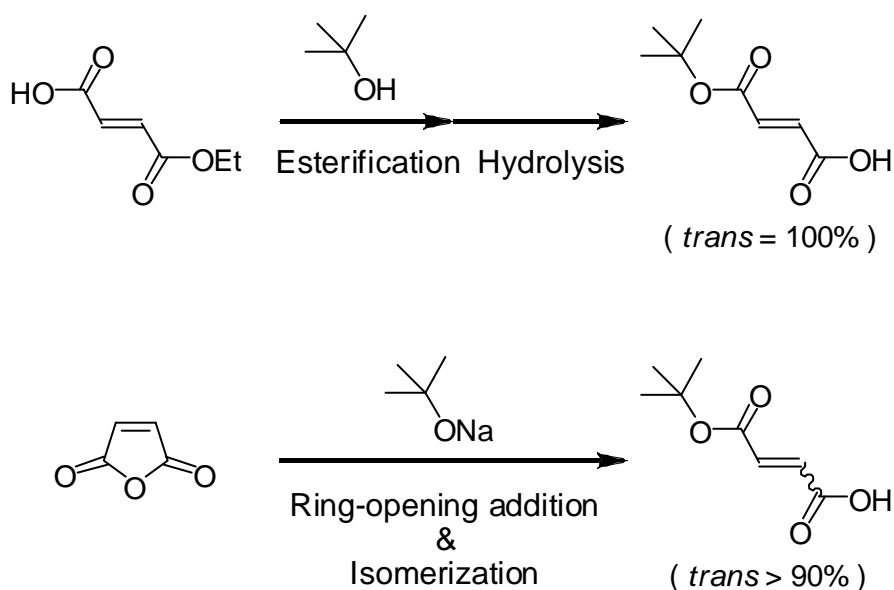


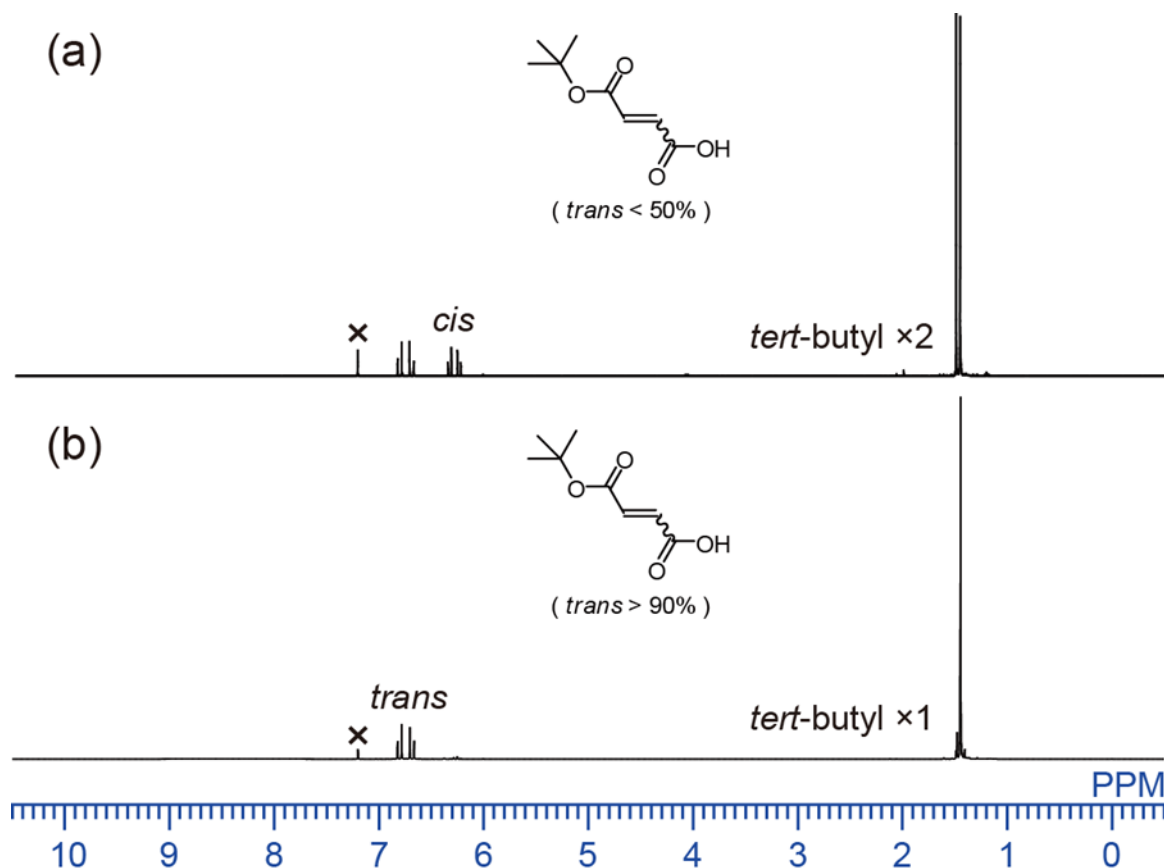
Figure 2-9. Chemical structures of esterification reagents.

フマル酸ジエステルの中で、片方が *tert*-butyl 基のモノマーを合成するためには、片方のみが *tert*-butyl エステル化されたフマル酸を合成する必要がある。通常は、市販のモノエチル化フマル酸と *tert*-butanol とのエステル化と LiOH を用いた Ethyl 基のみの選択的加水分解を経て合成する手法が報告されている<sup>15)</sup>。しかし、この方法はアトムエコノミーの観点から問題があり、DCC を縮合剤として用いることから大量スケールには不向きであった。

一般的に、無水マレイン酸にアルコールを反応させる場合には、加熱し、反応が進行する過程で生成するカルボキシル基の自己酸触媒効果によって反応化加速度的に進行することが知られている。アルコールの求核性よりもアルコキシドの求核性が高いことを考慮し、室温で無水マレイン酸に Sodium *tert*-butoxide を反応させたところ、激しい発熱を伴って反応した。予期せぬ発熱に系を冷却しなかったところ系は激しく着色した。着色をできる限り分液で洗浄し、非極性溶媒であるヘキサンへ再沈殿したところ、タール状の不溶物と薄茶色の液体に分離した。ヘキサンを留去した後に、粉末が得られ、解析の結果 *trans* 体が大部分を占める目的化合物が生成していることが確認された(Scheme 2-10)。



Scheme 2-10. Synthetic routes of 2-Butenedioic acid, 1-(1,1-dimethylethyl) ester.

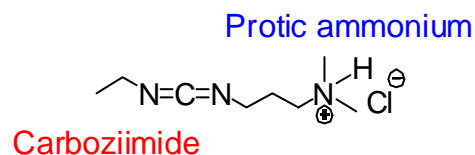


**Figure 2-11.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2-butenedioic acid, 1-(1,1-dimethylethyl) ester. (a) reaction temperature;  $0^\circ\text{C}$ , (b) ; r.t..

この結果は予想だにできなかったものであり、付加反応以外に異性化反応が進行していたことに驚いた。系が激しく発熱したことが要因であると考え、系を冷却しながら同様の反応を行ったところ、Figure 2-11 の(a)のように *trans* 体と *cis* 体の割合が約半分の目的物が得られた。また、収率は系を冷却しなかった方が高い値を示した。Sodium *tert*-butoxide の高い求核性が発熱を生み、付加反応に続く異性化反応までを進行させたと考えられることができる。目的とする化合物はすべてが *trans* 体である必要があったが、この後のエステル化後に異性化を行うつもりで、*trans* 体過剰の構造異性体のまま次のエステル化を行った。

エステル化は、無水マレイン酸の場合には、酸触媒下での加熱による開環付加と脱水縮合の同時反応を用いていたが、*tert*-butyl 基の場合には、酸触媒共存下での加熱は *isobutene* 脱離を誘発する恐れがあるため、別の方法を検討する必要がある。

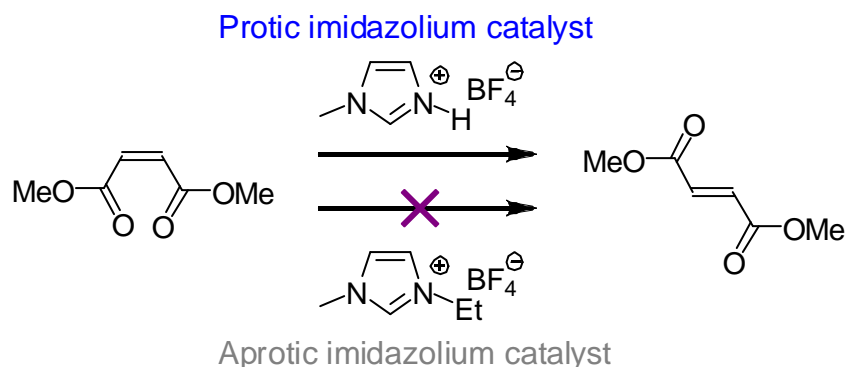
Fischer エステル化反応以外の方法として適切なものが、DCC などの脱水縮合剤を用いた温和なエステル化反応である。この方法は、二級アルコールのラセミ化を起こさないという点においても優れていた。縮合剤としては、後々の精製を考慮してアンモニウム塩型の脱水縮合剤である EDAC を採用した(Figure 2-12)。



**Figure 2-12.** Chemical structures of EDAC (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride).

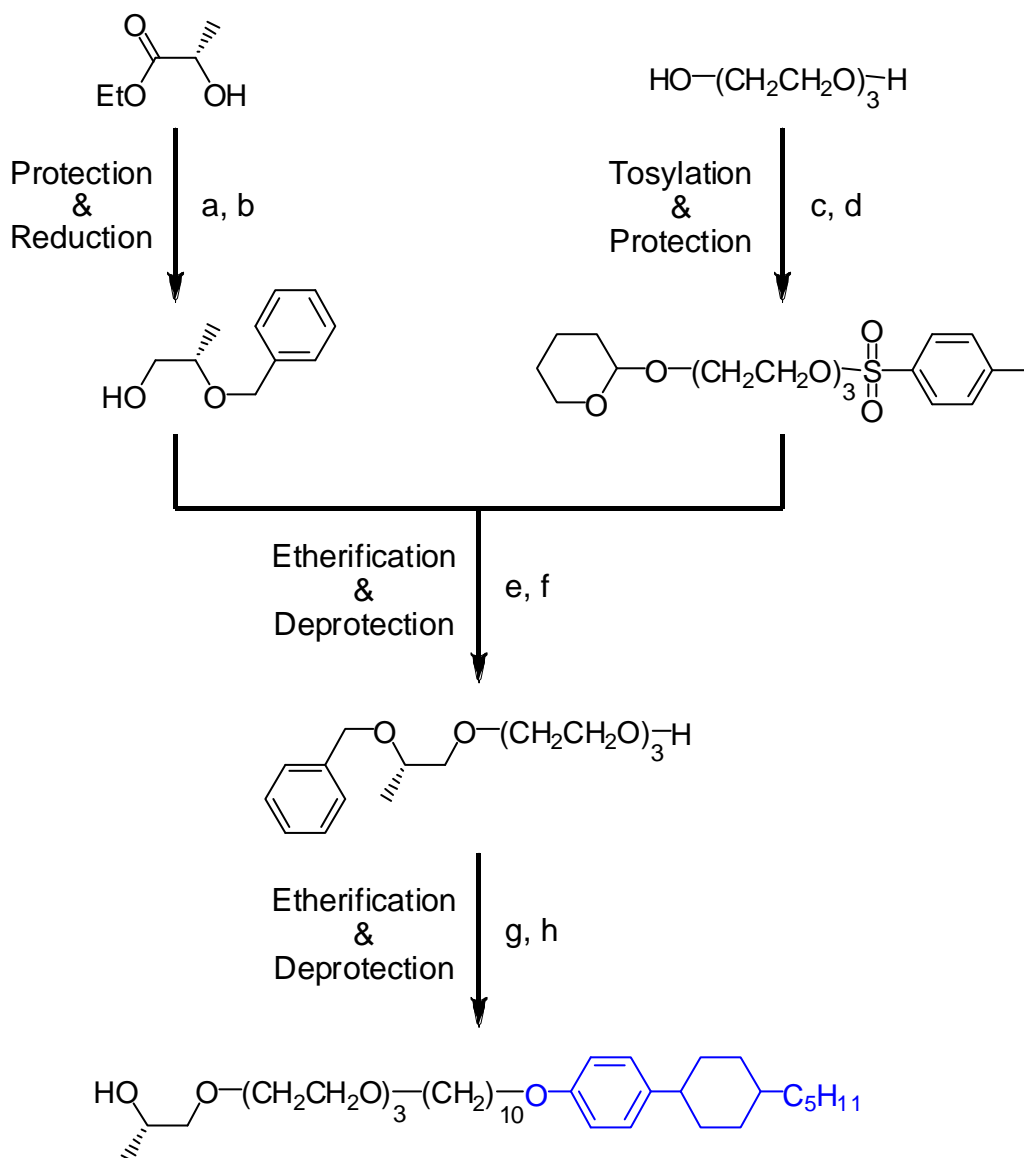
縮合反応は、進行し目的とする PCP10/tBu-F などが合成できた。NMR の結果より、*trans* / *cis* の割合を求めたところ、*trans* 体が 100%であることが判明した。90%以上の *trans* 体を用いたものの 100%の *trans* 体という結果には驚いた。この理由について考察した。

Maleate と Fumarate の *cis* / *trans* 異性化にはほとんどの場合活性プロトンを持つアミンが触媒として用いられてきた<sup>16)</sup>。現に、本研究でも *cis* / *trans* 異性化には Morpholine を用いている。用いるアミンは一級ないし二級のアミンが一般的であったが、近年、Figure 2-13 のように、プロトン性イオン液体を用いた異性化が報告された<sup>17)</sup>。この異性化は室温でもゆっくりではあるが進行することが示されている。一級ないし二級のアミンを用いた異性化では Benzene や Toluene の沸点還流でようやく反応が進行することを考慮すると、プロトン性四級アンモニウムカチオンを用いた異性化反応は非常に特異的であることが分かる。本研究のエステル化に使用した EDAC も実はプロトン性四級アンモニウムカチオンを有しており、結果としてその部分が、残りの *cis* 体を異性化させたと考えられる。これら一連の酸無水物からのモノマー合成はすべて室温以下で反応が進行しており、理想的な合成経路を確立できたといえる。



**Figure 2-13.** Isomerization of dimethyl maleate to dimethyl fumarate.



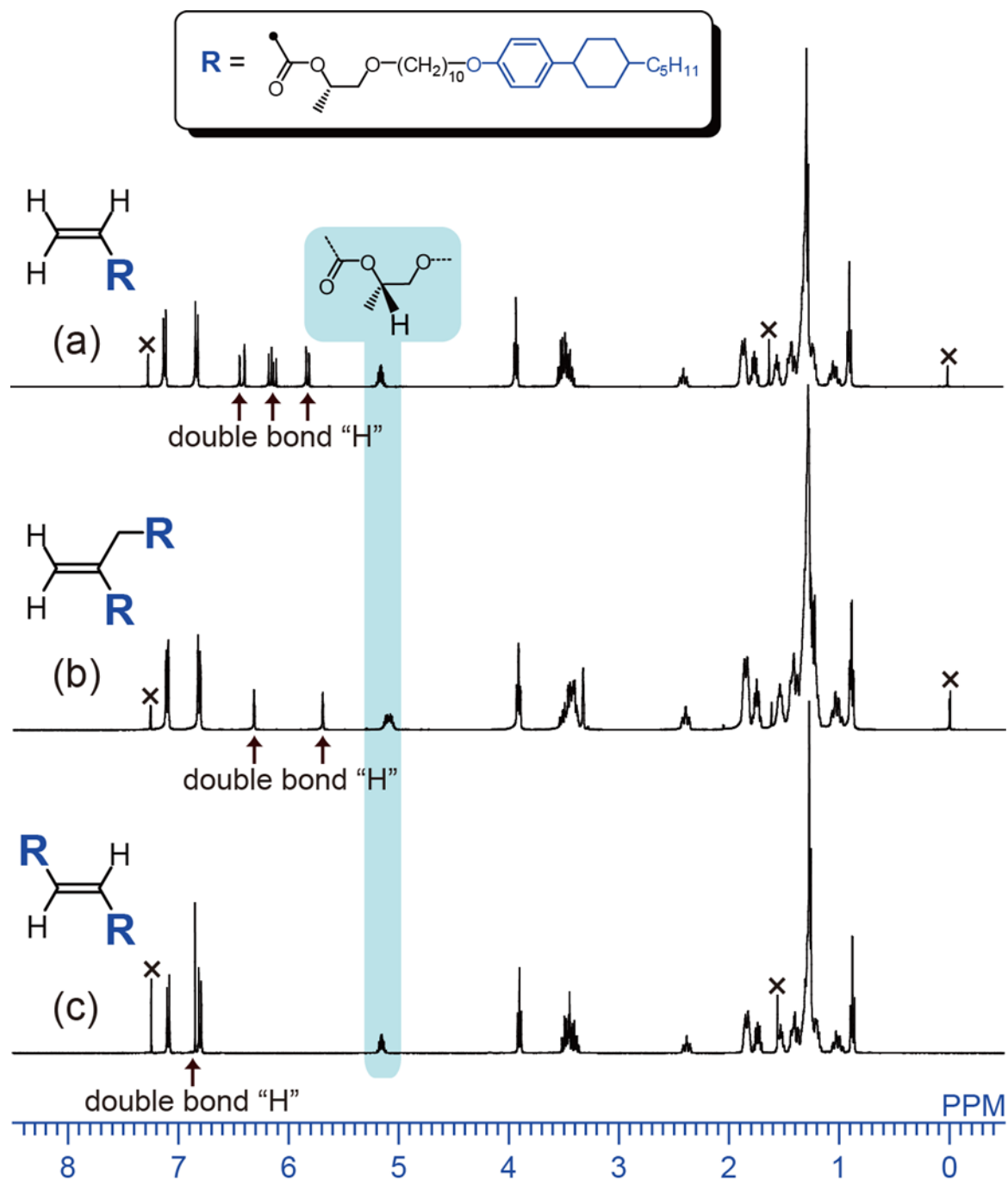


**Scheme 2-14.** Synthetic routes of PCPm-TEG-PG from L-(-)-ethyl lactate. Conditions: (a) NaH, benzyl bromide, dichloromethane, 0°C; (b) NaBH<sub>4</sub>, methanol, toluene, r.t.; (c) Tosyl chloride, triethylamine, dichloromethane, 0°C; (d) 3,4-dihydro-2*H*-pyran, PPTS, chloroform, r.t.; (e) KOH, THF, reflux; (f) PPTS, MeOH, ultrasonication, r.t.; (g) PCPm-Br, KOH, THF, reflux; (h) Pd/C, H<sub>2</sub>, EtOH, 25°C.

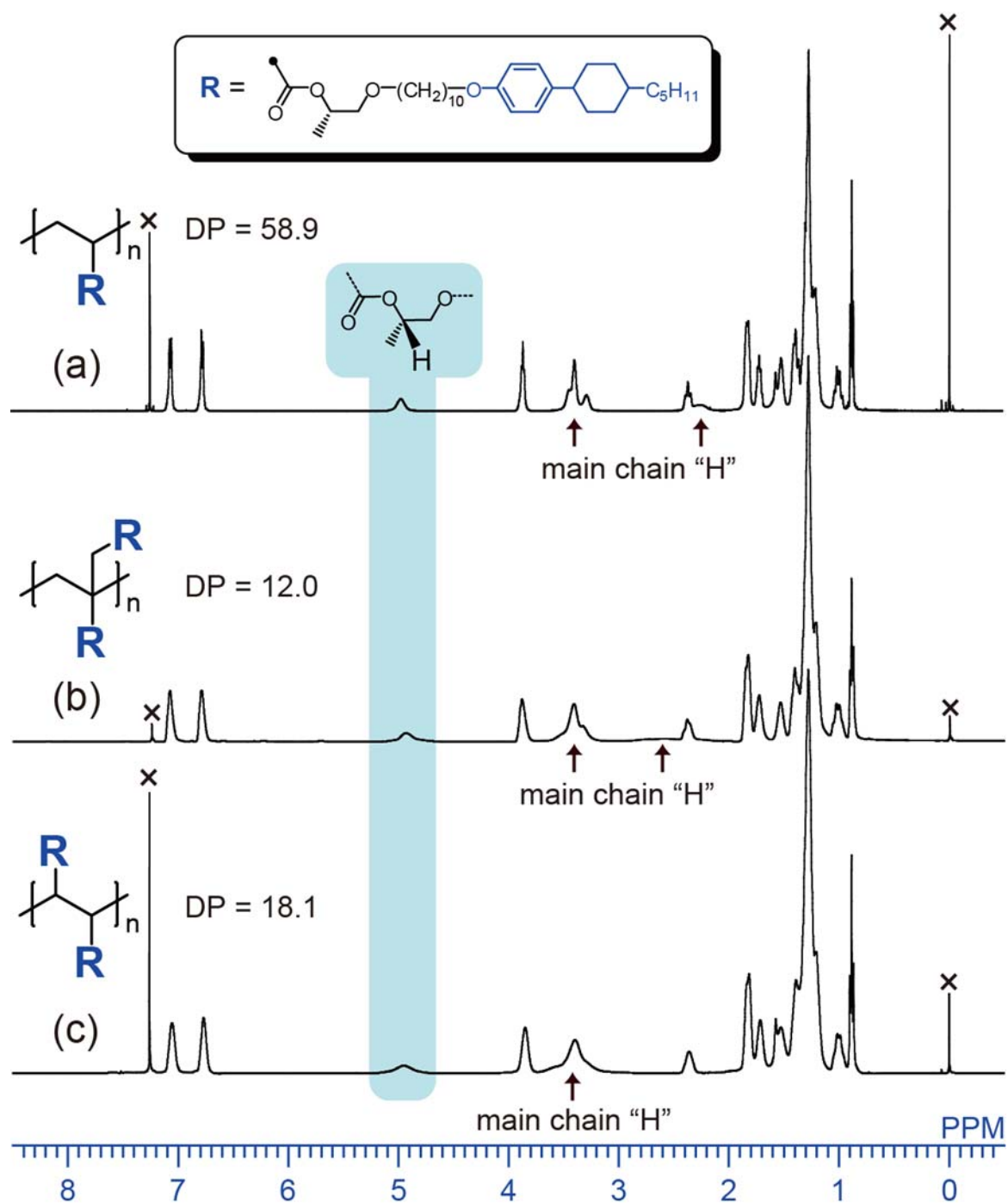
PCPm-TEG-PG の合成は、Scheme 2-14 に示す方法で行った。Scheme 2-7 との相違点は、propanediol 骨格の保護基に Benzyl 基を用いたことである。これは、トレチレングリコール骨格の方に用いた THP 基との差別化を図るものであり、ともに THP を用いると脱保護する際に、両方とも外れてしまうからである。オリゴエチレングリコールの Williamson エーテル化反応には KOH を用い、溶媒に THF を用いた不均一系反応が有効であると示された。これは、アルカリ金属イオンの捕捉能を有するオリゴエチレングリコール骨格に対して、均一系で反応させると金属カチオンを捕捉して求核性が格段に低下することに起因していると考えられる。最終的に合成した PCPm-TEG-PG は、無水マレイン酸およびアクリル酸クロリドと反応させることで目的のモノマーを合成した。

重合は、開始剤に過酸化ベンゾイル(BPO)を用いたラジカル重合によって行った。フマル酸ジエステルの重合には開始剤依存性と溶媒依存性があり、BPO は最も適したラジカル開始剤として用いた。アクリル酸エステルは重合性が高いのでベンゼンを溶媒とした溶液重合によってポリマーを得た。対して、フマル酸ジエステルとイタコン酸ジエステルは溶媒濃度依存性があるため塊状重合を選択した。塊状重合の際には、モノマーの融点が焦点となる。重合温度である 80 °C でモノマーが液体である必要があるが、本研究で用いたモノマーはいずれも 80 °C で融点もしくは透明点を迎え、塊状重合が適用できることを確認した。重合に際して、開始剤の濃度を決める必要がある。開始剤濃度は連鎖重合においてはそのまま重合度に影響する。フマル酸ジエステルは二分子停止反応が側鎖の嵩高さによって抑制され、重合がリビング的に進行することが知られており、開始剤濃度は重合度にそのまま反映される要素となる。本研究では、モノマーの開始剤濃度依存性を調査した結果、2.5~5.0mol%の開始剤濃度で 10 量体以上のポリマーが効率的に生成することを見出した。高分子液晶として評価する際には重合度が 10 程度まで透明点や液晶・液晶相転移点に重合度依存性があるが、それ以上ではその変位は無視できることが示されている<sup>18)</sup>。本研究においてポリフマル酸ジエステルやポリイタコン酸ジエステルは繰り返し単位内に側鎖を二つ有しているため、正確には重合度は 5 で事足りることとなる。そのような例での相転移に関する分子量依存性は今までに調査されていないので、多めの重合度を見積もり、本研究では従来通り、重合度が 10 以上のポリマーを相転移に関する分子量依存性がない領域と定義し、その重合度以上を目指して開始剤濃度を決定した。以降、GPC の結果でわかるようにほとんどのポリマーで DP が 10 を超えている。中にはそれ未満のものも存在しているが、重合度依存性がない重合度であることを異なる重合度のポリマーとの比較から確認している。

重合に用いたモノマーの <sup>1</sup>H-NMR を Figure 2-15 に示し、得られたポリマーの <sup>1</sup>H-NMR を Figure 2-16 に示す。ポリマーではいずれも重合部位の二重結合が消失し、主鎖のプロトンに由来する散漫なピークが確認された。ポリマーでは、プロトンのピークがブロード化することが知られている。それは、ポリマー鎖の外側と内側で分子の運動性が異なることによるものである。Figure 2-16 からは、そのブロード化したピークと主鎖構造の違いに相関が確認された。もっともブロードなピークをもつのが Poly(PCP10-F)であり、もっともシャープなピークを示したのが Poly(PCP10-A)であった。一般的に重合度が上がると様々な運動性を持った部分が存在するため、ピークは散漫になる傾向にあるが、今回は、それとは逆の結果となった。これは、重合度の違いによるピークの散漫化の影響よりも、主鎖構造の差異が影響していることを示唆している。Polyacrylate・Polyitaconate・Polyfumarate の三種類のポリマーはその構成因子がほとんど同じであるにもかかわらず、主鎖の剛直性が大きく異なる。主鎖の硬さは置換基密度と置換位置によって決まるので、ピークの散漫化は側鎖の置換基密度と置換位置によって影響されることとなる。最も置換基密度が高く主鎖にメチレン基をもつ Polyfumarate のピークが最も散漫していたことから、側鎖の運動性が主鎖の外側と内側で大きく異なっていることを意味し、この結果は、以降の液晶性にも影響することとなった。



**Figure 2-15.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of monomers. (a) PCP10-A, (b) PCP10-I, (c) PCP10-F.



**Figure 2-16.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of polymers. (a) Poly(PCP10-A), (b) Poly(PCP10-I), (c) Poly(PCP10-F).

Table 2-1. Molecular Weights of Polymers

Compound	GPC			Yield (%)	Copolymerization ratio <sup>d</sup>
	$M_n$ ( $\times 10^4$ ) <sup>a</sup>	MWD <sup>b</sup>	DP <sup>c</sup>		
Poly(PCP10-A)	3.29	4.63	58.9	43	—
Poly(PCP10-I)	1.21	1.34	12.0	74	—
Poly(PCP6-F)	2.69	1.22	30.2	26	—
Poly(PCP6/10-F)	2.14	1.23	22.7	28	—
Poly(PCP10-F)	1.81	1.34	18.1	63	—
Poly(PCP10/tBu-F)	1.97	1.51	35.3	63	—
Copoly(PCP10-F_PCP10/tBu-F)	1.59	1.65	22.4	51	0.66 : 0.34
Poly(PCP10-TEG-F)	1.75	1.21	13.8	48	—
Poly(PCP6-TEG-F)	14.6	1.17	12.7	21	—
Poly(PCP10-TEG-A)	4.49	3.48	69.4	79	—
Poly(PCP6-TEG-A)	7.41	7.10	122.5	75	—

<sup>a</sup>  $M_n$  versus polystyrene standards. Samples run in chloroform. <sup>b</sup>  $M_w/M_n$ . <sup>c</sup> DP = degree of polymerization calculated by  $M_n/mru$  ( $mru$  = molecular weight of molecular repeat unit). <sup>d</sup> Ratio of monomers according to  $^1H$  NMR.

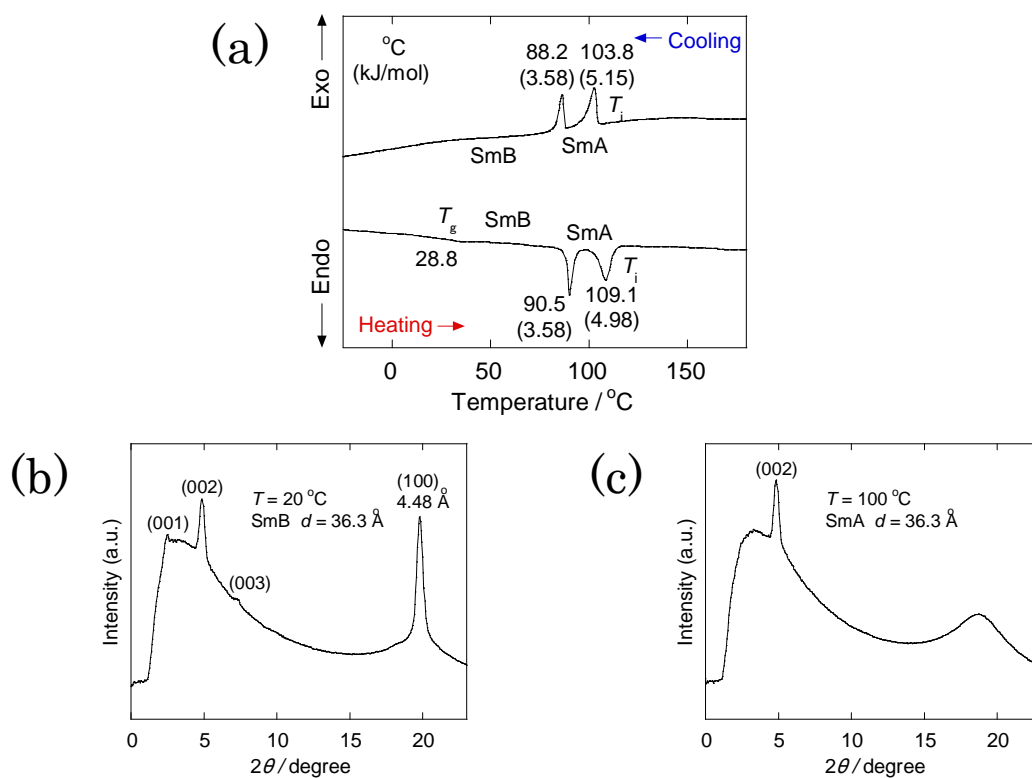
本章で得られたポリマーの数平均分子量・分子量分散・平均重合度と収率と共重合比を Table 2-1 に示す。分子量は Polystyrene standard の GPC(溶媒: Chloroform)から算出し、共重合比は  $^1\text{H-NMR}$  から算出した。いずれも相転移の分子量依存性が無い重合度に達していることが分かる。ポリアクリレートは重合度が最も高く、分子量分散が広いのに対して、Polyitaconate や Polyfumarate の分子量分散は狭い傾向にあった。Acrylate の重合に対して Itaconate や Fumarate の重合の際には、二分子停止反応が抑制される傾向にあるので、分子量分散は狭くなったと考えられる。重合度が Polyacrylate ほど伸びない理由としては、透明点の上昇と重合の停止の因果関係が考えられる。Itaconate と Fumarate は、その重合特性からバルクで重合するのが最も適している。モノマーは重合温度の  $80^\circ\text{C}$  では等方相を示すが、重合が進行するにつれて透明点が上昇し、重合温度で液晶を発現するようになる。等方相では流動性があり、重合は進行するが、液晶相では粘性が増し、重合末端の運動性は著しく低下する。そのため、自然に末端が失活したと予測される。また、単純に側鎖が大きいとその立体障害によって重合度が高くならなかったとも考えられる。いずれにしても高分子液晶として評価するに十分な重合度は有しているといえる。

### 3-2. 熱的性質および相挙動

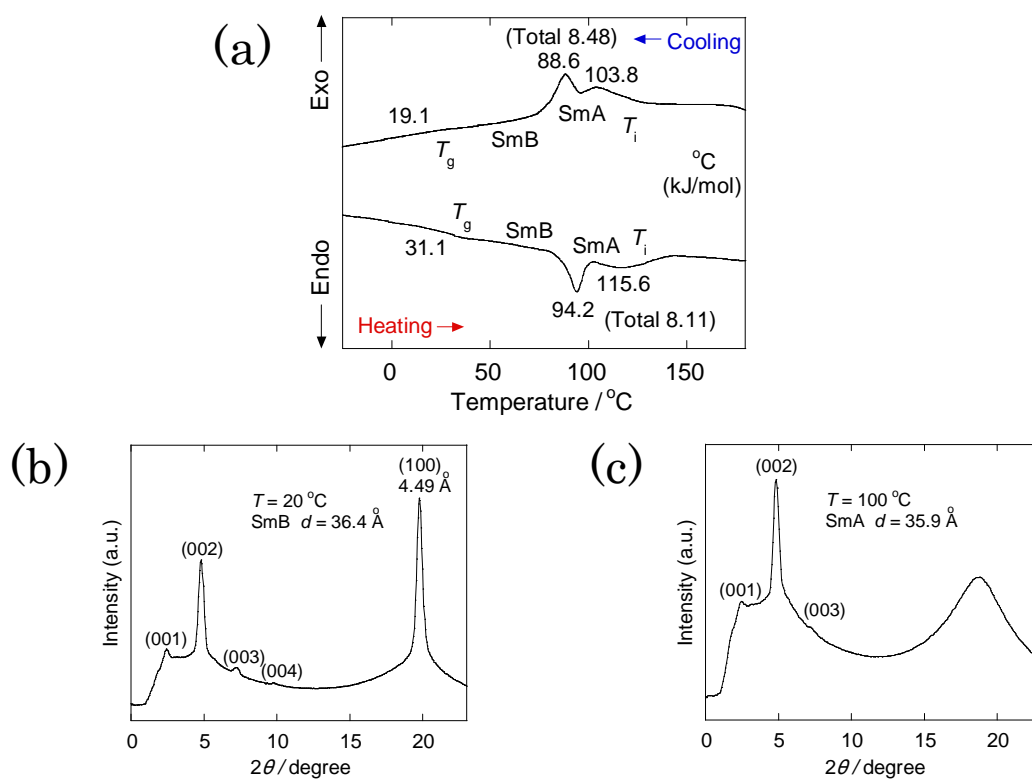
合成したポリマーの液晶性を評価するために DSC と XRD を測定した。Figure 2-17 から 2-26 にその結果を示す。DSC の測定範囲は分解点を考慮し、基本的には上限が  $250^\circ\text{C}$ 、下限を  $-50^\circ\text{C}$  とした。XRD は二次元像を積算した状態の一次元強度分布を示す。有効散乱角は  $2\theta$  が  $2^\circ\sim 23^\circ$  である。測定は、室温(多くの場合  $20^\circ\text{C}$ )と透明点から  $10\sim 20^\circ\text{C}$  下がった温度で行った。周期性に由来するピークに関して Bragg の法則(1)式に従って距離を算出した。

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

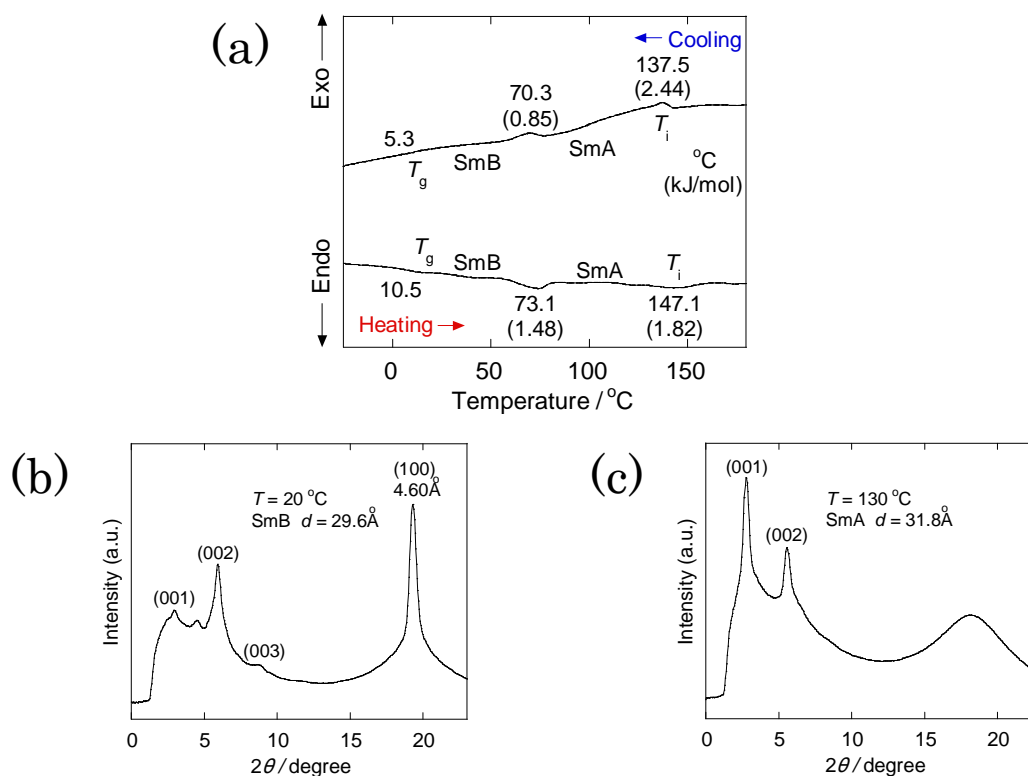
ピークの周期性から液晶構造を予測し、指数付けを行った。XRD の結果から発現した液晶相の同定を行い、結果を Figure 内に記した。



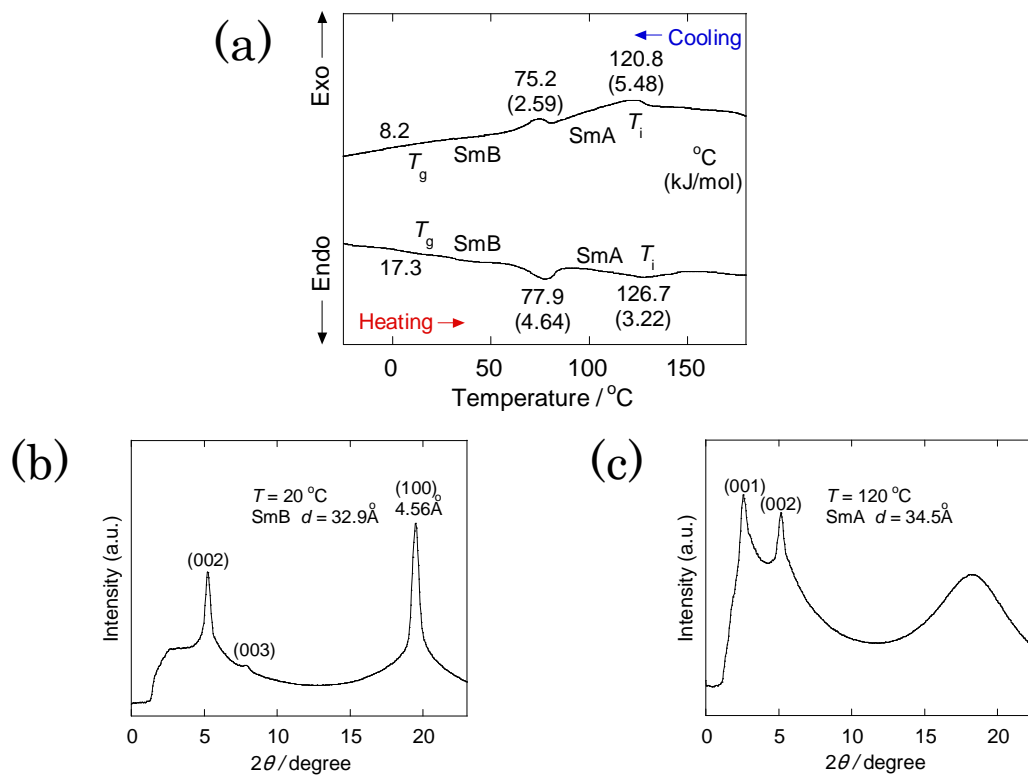
**Figure 2-17.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP10-A): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 2-18.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP10-I): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

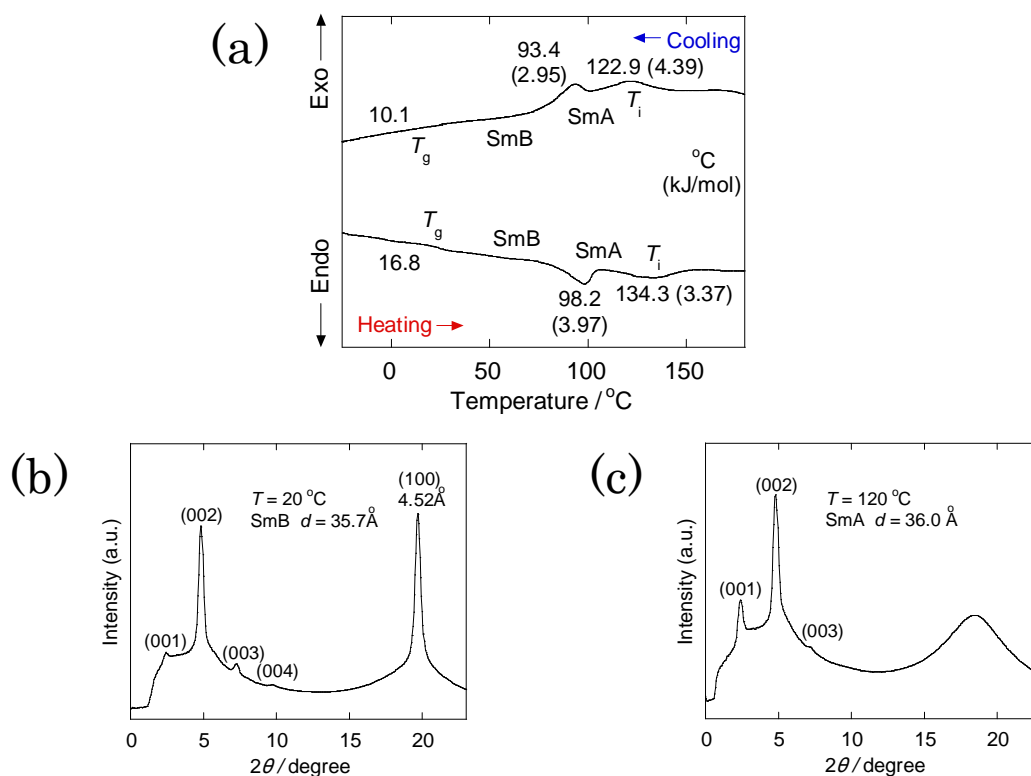


**Figure 2-19.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP6-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

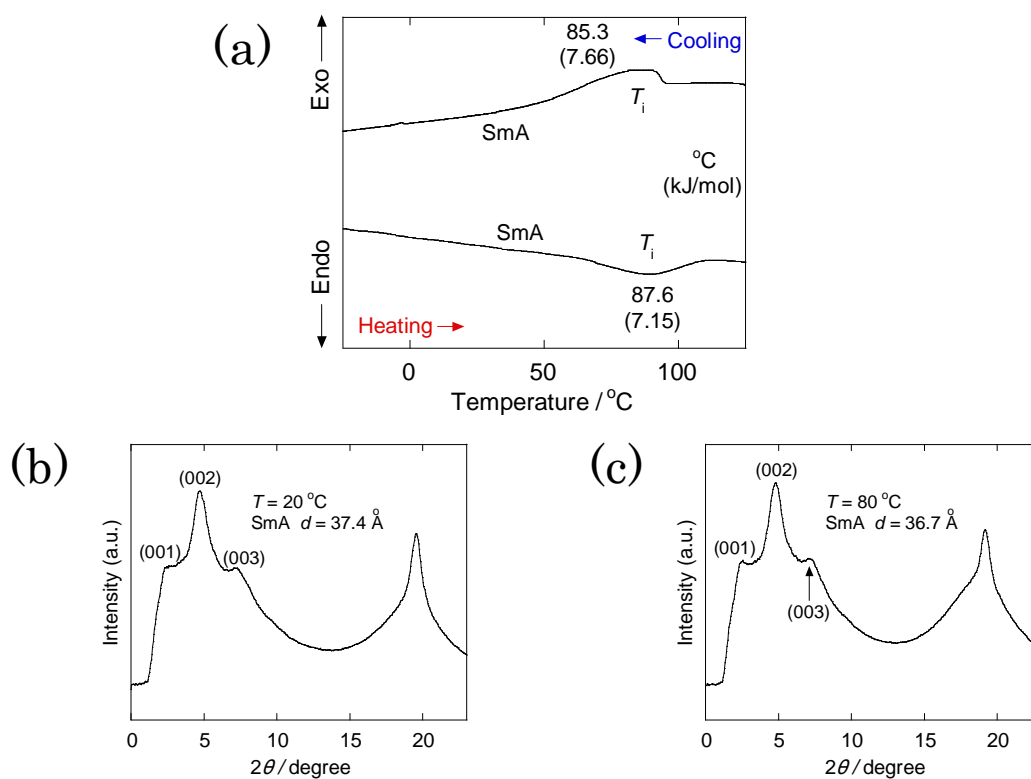


**Figure 2-20.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP6/10-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

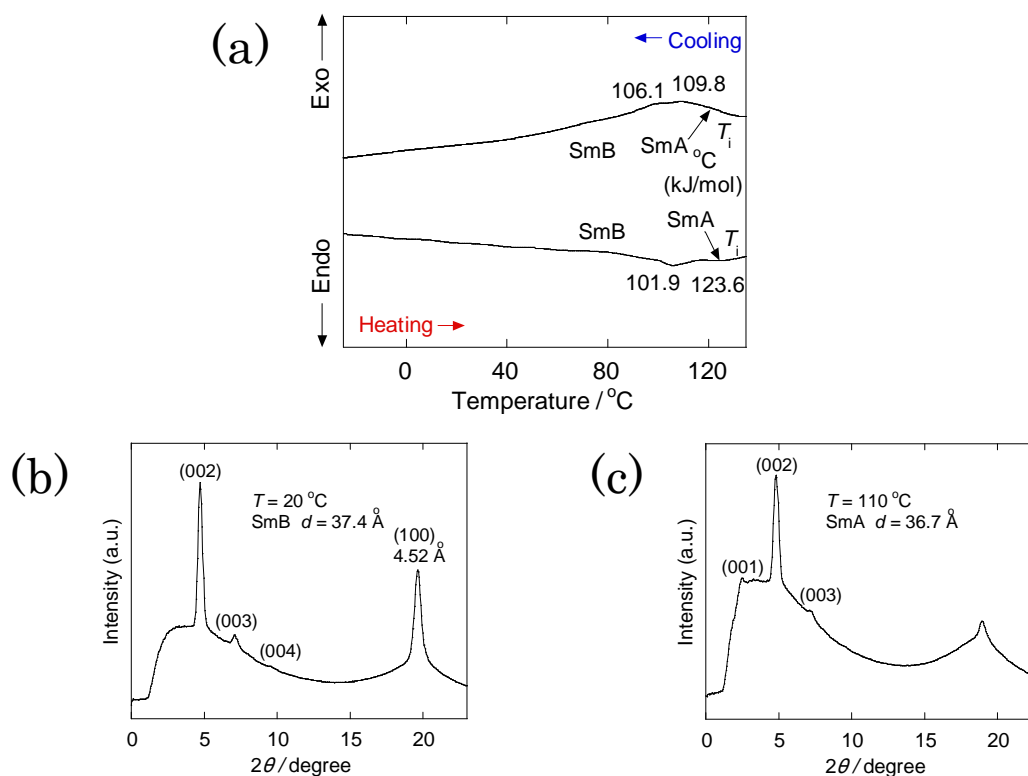




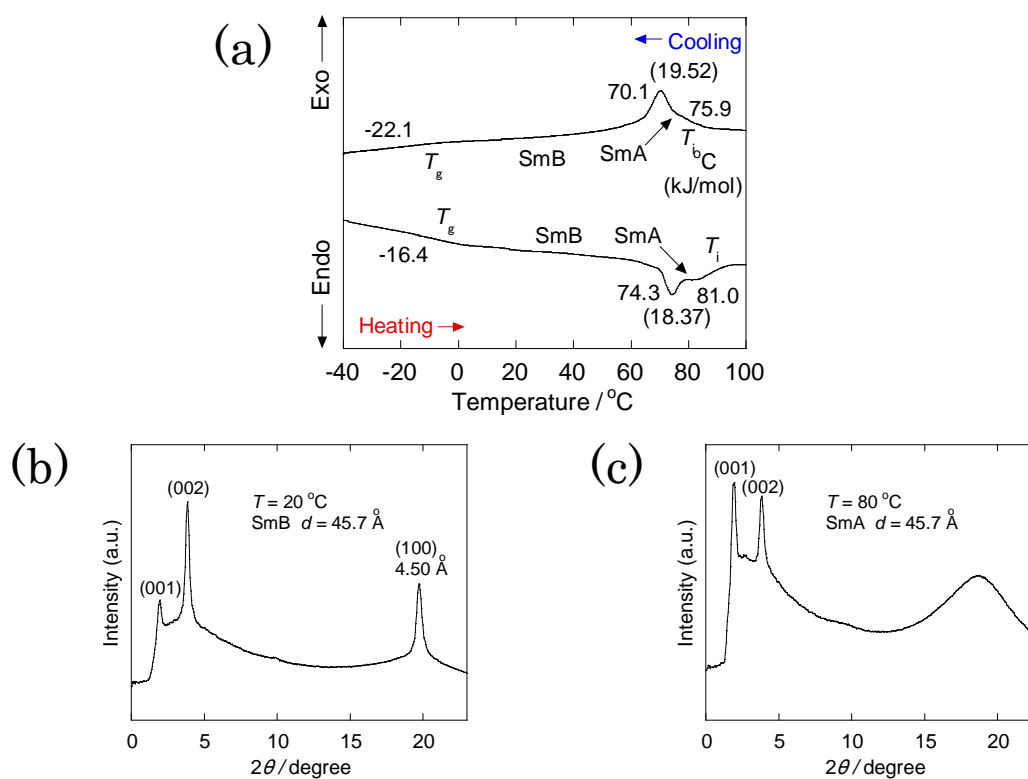
**Figure 2-21.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP10-F): DSC thermograms ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at  $20^\circ\text{C}$ , (c) at temperature near to clearing point.



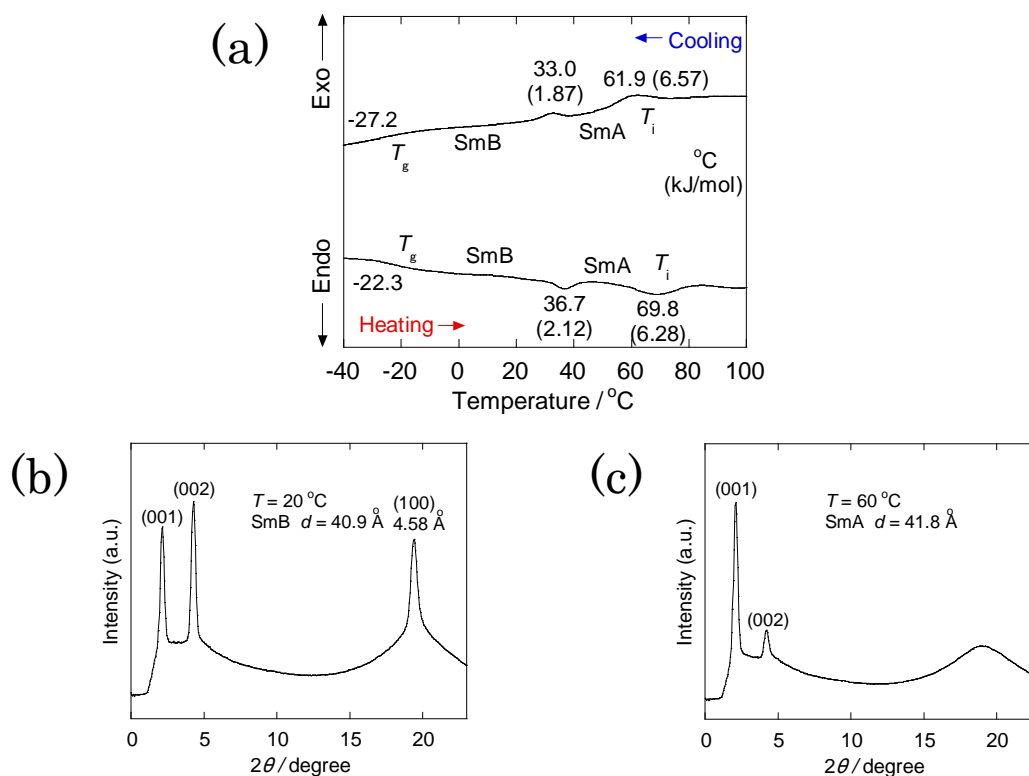
**Figure 2-22.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP10/tBu-F): DSC thermograms ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at  $20^\circ\text{C}$ , (c) at temperature near to clearing point.



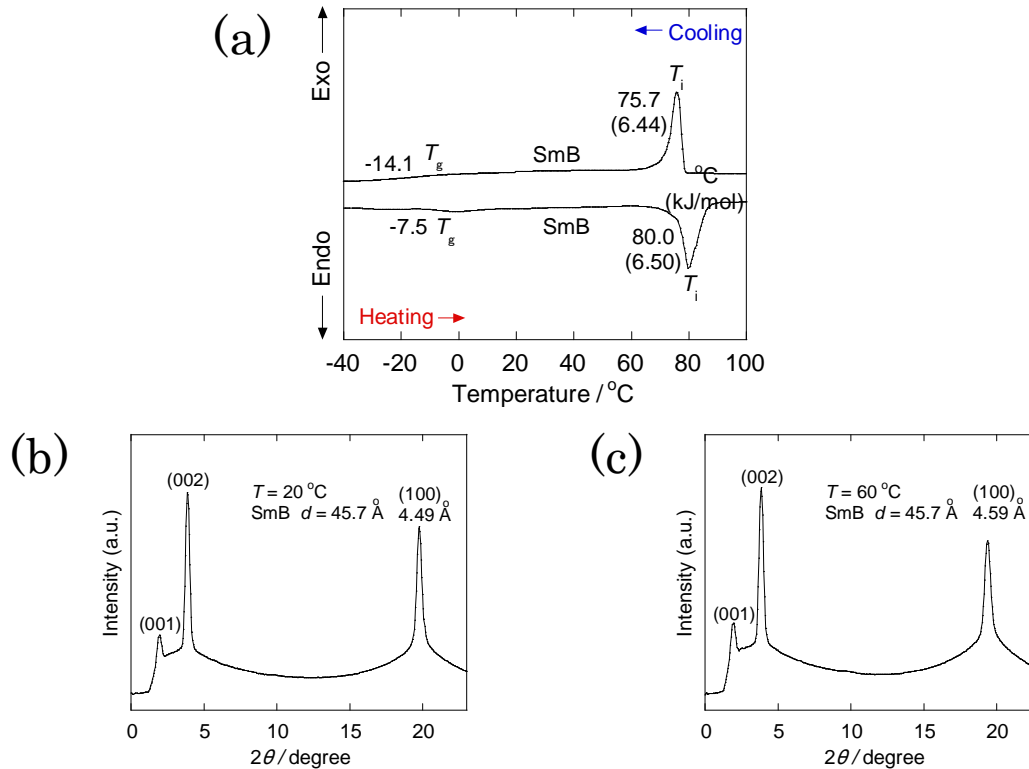
**Figure 2-23.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(PCP10-F-PCP10/tBu-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 2-24.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP10-TEG-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 2-25.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP6-TEG-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 2-26.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP10-TEG-A): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

Table 2-2. Thermal transitions of polymers

Compound	Thermal transitions ( °C) and corresponding enthalpy changes (kJ/mol)	
	Cooling	Heating
Poly(PCP10-A)	SmB 88.2(3.45) SmA 103.8 (5.15) Iso.	G 28.8 SmB 90.5(3.58) SmA 109.1(4.89) Iso.
Poly(PCP10-I)	G 19.1 SmB 88.6 SmA 103.8(Total 8.48) Iso.	G 31.1 SmB 94.2 SmA 115.6(Total 8.11) Iso.
Poly(PCP6-F)	G 5.3 SmB 70.3(0.85) SmA 137.5(2.44) Iso.	G 10.5 SmB 73.1(1.48) SmA 147.1(1.82) Iso.
Poly(PCP6/10-F)	G 8.2 SmB 75.2(2.59) SmA 120.8(5.48) Iso.	G 17.3 SmB 77.9(4.64) SmA 126.7(3.22) Iso.
Poly(PCP10-F)	G 10.1 SmB 93.4(2.95) SmA 122.9(4.39) Iso.	G 16.8 SmB 98.2(3.97) SmA 134.3(3.37) Iso.
Poly(PCP10/tBu-F)	SmA 85.3(7.66) Iso.	SmA 87.6(7.15) Iso.
Copoly(PCP10-F_PCP10/tBu-F)	SmB 101.9 SmA 109.8 Iso.	SmB 106.1 SmA 123.6 Iso.
Poly(PCP10-TEG-F)	G -22.1 SmB 70.1 SmA 75.9(Total 19.52) Iso.	G -16.4 SmB 74.3 SmA 81.0(Total 18.37) Iso.
Poly(PCP6-TEG-F)	G -27.2 SmB 33.0(1.87) SmA 61.9(6.57) Iso.	G -22.3 SmB 36.7(2.12) SmA 69.8(6.28) Iso.
Poly(PCP10-TEG-A)	G -14.1 SmB 75.7(6.44) Iso	G -7.5 SmB 80.0(6.50) Iso.
Poly(PCP6-TEG-A)	G -25.0 SmB 42.3(0.955) SmA 59.6(2.14) Iso.	G -19.7 SmB 44.4(1.11) SmA 64.7(2.16) Iso.

G, glass; N\*, chiral nematic phase; SmA, smectic A phase; SmA<sub>d</sub>, interdigitated smectic A phase; SmA<sub>dt</sub>, interdigitated smectic A phase with terminal alkyl group overlap; SmB, smectic B phase; Iso, isotropic.

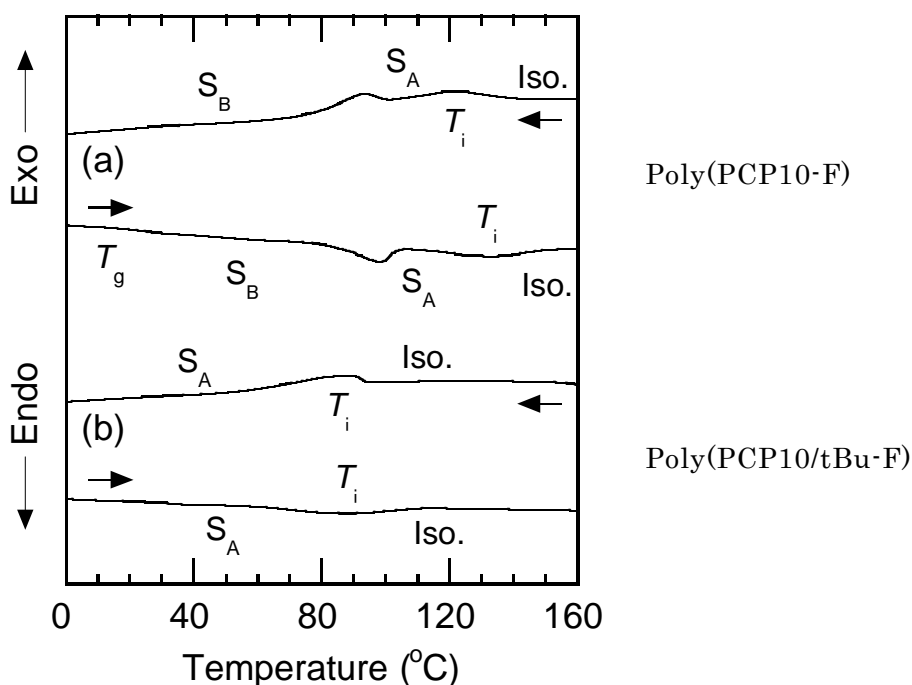
本章において合成したすべてのポリマーがスメクチック相を示した。発現した液晶相と相転移温度を Table 2-2 に示す。ガラス転移点の表記が無いものは DSC で確認できなかったものである。転移エンタルピー $\Delta H$  は繰り返し単位当たりの値となっている。ポリマーあたりの  $\Delta H$  換算の場合には重合度との関係が比例関係になってしまうので、通常は繰り返し単位あたりで算出するのが一般的である。しかし、本研究の場合、繰り返し単位当たりの側鎖メソゲン数が異なるので、 $\Delta H$  の議論の際には注意が必要となる。

### 3-3. 置換基密度効果／置換位置効果が与える液晶能への影響

議論の対象とするポリマーを以下に挙げる。

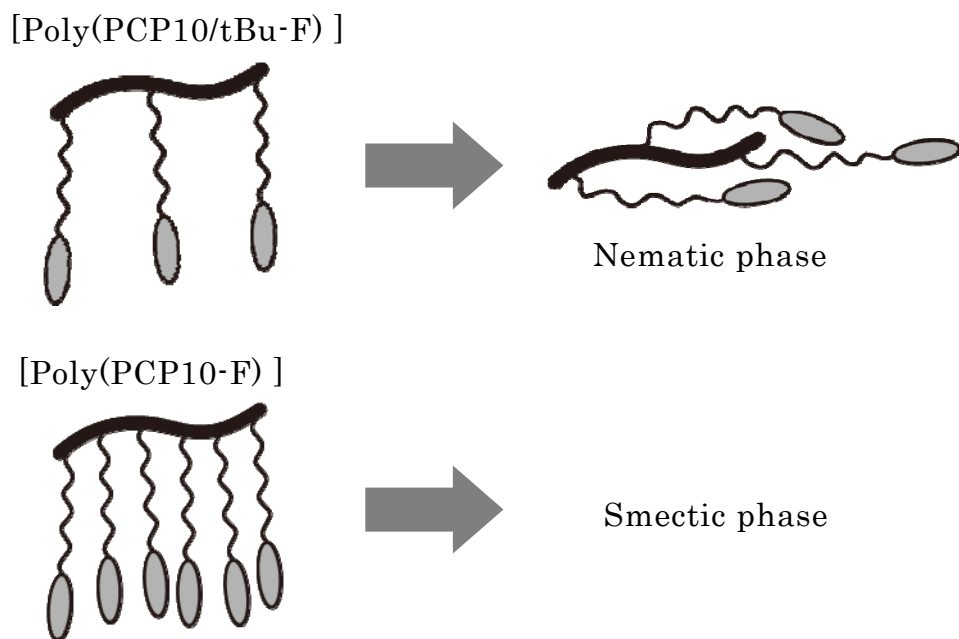
{ Poly(PCP10-A)  
 Poly(PCP10-I)  
 Poly(PCP10-F)  
 Poly(PCP10/tBu-F)

これらのポリマーについて、DSC から透明点、Smectic A 相—Smectic B 相転移点およびガラス転移点の温度と転移エンタルピーを、配向試料の XRD から発現する液晶相を構成するメソゲンの秩序度／液晶相を形成するスメクチック層構造の秩序性について解析し、議論する。



**Figure 2-27.** DSC thermograms (20°C/min) of liquid crystalline polymers with different mesogenic side chain density.

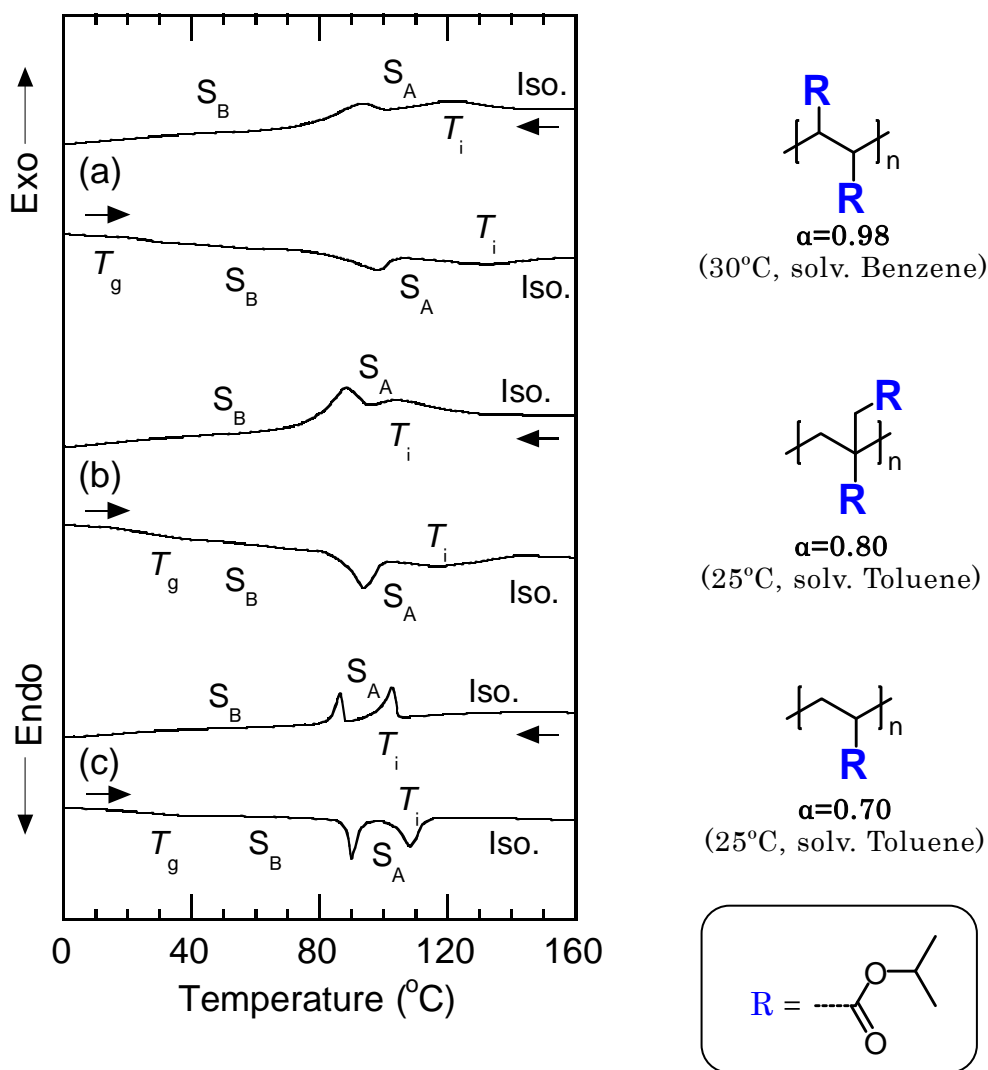
まず、Figure 2-27 に Poly(PCP10-F)と Poly(PCP10/tBu-F)の DSC を示す。通常、側鎖型高分子液晶の液晶挙動は、主鎖の構造に大きく影響されるため、まず、主鎖構造が同一種でメソゲン側鎖の数が異なるポリマーの液晶挙動を比較した。その結果、同一主鎖構造のポリマーでもメソゲン側鎖の数が異なることによって液晶性は大きく異なることが分かった。Poly(PCP10-F)は Sm A 相と Sm B 相を発現するのに対して、Poly(PCP10/tBu-F)は Sm A 相のみ発現した。また、透明点も Poly(PCP10-F)の方が、約 37°C 高く、ガラス転移点を確認できる Poly(PCP10-F)に対して、Poly(PCP10/tBu-F)は明確なガラス転移点を示さなかった。これらの違いは、Figure 2-28 のように Polyfumarate の主鎖が半剛直性であることに起因していると考えられる。Poly(PCP10/tBu-F)はメソゲンの密度が小さいために、明瞭な層構造を形成できず、Figure 2-22 のようなブロードな層間隔に相当するピークしか示さないのに対して、Poly(PCP10-F)は十分にメソゲンの密度があるため、主鎖とメソゲンが直交した安定な Smectic 相の層構造を形成できたと考えられる。この結果より、同一主鎖構造でもメソゲンの密度が異なることによって液晶性が異なることが示され、主鎖の剛直性や側鎖の置換基密度が異なる高分子団での比較は、側鎖型高分子液晶のどの構造因子が液晶発現に影響を及ぼしているのかを明らかにできる手法であることが分かった。



**Figure 2-28.** Structure of liquid crystalline phase by different mesogen density

主鎖構造と発現する液晶性の違いを議論するため、Figure 2-28 に比較するポリマーの DSC を示す。まず特徴的なのは、ピークの形状である。Polyacrylate→Polyitaconate→Polyfumarate の順で相転移のピークが散漫化していることが分かる。ピークの散漫化は主鎖が剛直の場合によく表れる現象であり、Poly(p-phenylene)や Polypeptide を主鎖に持つ高分子液晶でも報告されている。参考として isopropyl エステル側鎖を持つ Polycarboxylate の主鎖の屈曲性の指標である Mark-Houwink-桜田の式の  $\alpha$  値を Figure 2-29 の右に示す。 $\alpha$  値の値が高いほど主鎖の屈曲性は低下し、剛直化するといわれているので、主鎖の屈曲性も Polyacrylate→Polyitaconate→Polyfumarate の順で、DSC のピークの散漫化と同様の傾向を示している。ピークの散漫化は、相

転移の際のメソゲンの運動性に対する応答できる主鎖の運動性の違いが原因の一つといわれている。相転移温度になった際に、メソゲンの秩序性が変化する際に、メソゲンの運動性が変化する。その運動性の変化に、主鎖が柔軟な場合にはすぐに対応できるが、主鎖が剛直な場合には変化の応答性が鈍くなる。結果、相転移のピークが高温側へと変化する、ピークはブロード化すると考えられる。相転移の応答性に時間依存性があるということは、昇降温のスピードによって相転移温度が変化することになるが、検証の結果、相転移温度はわずかに変化するものの、主鎖骨格の違いによって生じる相転移温度の差が変化することはなかった。



**Figure 2-29.** DSC thermograms (20°C/min) of liquid crystalline polymers with different main chain structure (left) and  $\alpha$  of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation at polycarboxylate carrying isopropyl ester (right).

相転移の際の DSC でのピークの形状が、同じ嵩高さのエステル置換基を持つ Polycarboxylate の Mark-Houwink-桜田の式の  $\alpha$  値を相関性があることが示されたが、その  $\alpha$  値は、構造因子がほとんど同じであるため、今回の 3 つのポリマーに関しては、置換基密度と置換位置によってのみ変化していると解釈することができる。つまり、DSC やこの後検証する XRD から得られたそれぞれ

のポリマーに関する様々な値を、対応する同じ嵩高さのエステル置換基を持つ Polycarboxylate の Mark-Houwink-桜田の式の  $\alpha$  値に対してプロットすることで、別々のポリマーを 1 つのグラフ上で比較することが可能となる。今回の用いる  $\alpha$  値はその構造的特徴から置換基密度と置換位置によってのみ変化しているとすると、 $\alpha$  値の増大は、『高い置換基密度と均一な置換位置』となる傾向に相当することとなり、DSC や XRD から得られた値との比較から、側鎖型高分子液晶のどの構造因子が液晶発現に有利であるかを議論することが可能となる。以降、DSC と XRD から得られたデータを解析した値について  $\alpha$  値との相関をとりながら議論することとした。

Figure 2-30 に主鎖構造の異なるポリマーの相転移温度と Mark-Houwink-桜田の式の  $\alpha$  値との相関図を示す。図から Poly(PCP10-F)が、最も広い液晶発現温度域であることが分かる。上限である透明点が高いこともさることながら、下限であるガラス転移点も低いことは興味深い。上限が高い理由は、横軸である  $\alpha$  値との相関から、『置換基密度が高く・置換位置が均一』な高分子主鎖骨格の方が液晶発現に有利であるからといえる。Poly(PCP10-I)との比較でも繰り返し単位当たりのメソゲン数が同じであるにも関わらず、液晶発現温度域は Poly(PCP10-F)の方が、33°C 広い。これは、全ての主鎖炭素に均等にメソゲン側鎖が導入された方が、液晶発現には有利であることを示しており、ポリ置換メチレンの構造的特徴が反映された結果であるといえることができる。

一方、下限温度であるガラス転移点が低いのは、透明点の上昇とは異なる理由によるものと推測される。ガラス転移点は、一般的に主鎖の柔軟性に依存するといわれているが、Figure 2-30 からわかるように、より主鎖が剛直な Polyfumarate のほうがガラス転移点は低い。ここで比較しているガラス転移点はポリマー全体のガラス転移点を指しているものの、その主たる因子は、実は側鎖の運動性に支配されている。それは実際、単純なアルキルエステル置換型の Polyfumarate の主鎖のガラス転移点が前述の通り非常に高い温度にあることからわかる。同一の側鎖を有しているにも関わらず、ガラス転移点が変わるということは奇異にも感じられる。そこで、液晶におけるガラス転移点の高低を左右する Tkitara, Watanabe らの報告<sup>19)</sup>を参考に考察する。彼らは主鎖型高分子液晶の検討から、液体ガラスに比べて液晶ガラスは凍結されるべき運動のモードが少ないことから、より低温側にガラス転移が現れることを見出している。そのような理由であれば、運動モードがより少ない状態、つまり高次の液晶相やより高い秩序性をもった物質のガラス転移点は低くなる傾向にあると解釈することができる。実際、結晶は分子の定位置での振動モードや回転モードのみが残っている状態であるが、それらが凍結される温度は絶対零度に近く、厳密な意味ではないが広義の意味で“ガラス転移点は低い”といえる。今回比較したポリマーはガラス転移点前にすべて Sm B 相を示しており、異なる液晶相によるガラス転移点の変化とは異なる。しかし、詳しくは後述するが、3 つのポリマーの Sm B 相は秩序度が違っており、結果として最も秩序性が高い Poly(PCP10-F)のガラス転移点が最も低いという結果となったと考察した。

Figure 2-31 から  $\Delta H$  の変化も  $\alpha$  値の上昇と共に Polyacrylate  $\rightarrow$  Polyitaconate  $\rightarrow$  Polyfumarate の順で値が減少していることが分かる。これも主鎖の構造と相関があると考えられる。相転移はメソゲンだけが秩序性が変化するのではなく、メソゲンの根元の主鎖の構造もコンフォメーションを変化させる必要がある。つまり、秩序性を生み出すメソゲンに対して、主鎖はランダムコイル状態を形成するためのミクロブラウン運動を生じる。そのため、相転移の際には主鎖のコンフォメー

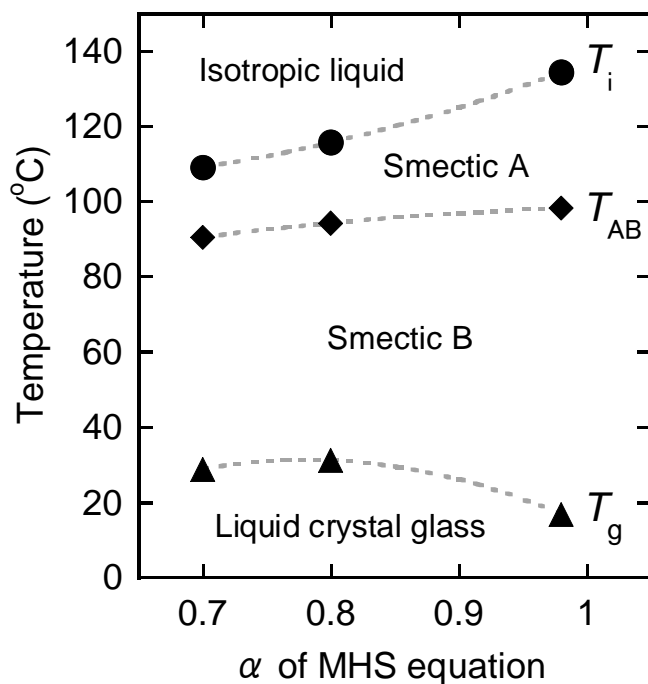


ション変化のために費やすエネルギー量は構造によって違ってくる。主鎖が剛直な場合、一般的にガラス転移点は上昇する傾向にあり、同一温度では主鎖は剛直な構造を維持する傾向にある。簡単なアルキルエステルを側鎖に持つ Polyacrylate のガラス転移点が 100~150°C に存在するのに対して、Polyfumarate のガラス転移点は 250°C を超え、場合によっては分解点までガラス転移点が無い場合もある。主鎖が柔軟であれば、そのコンフォメーション変化に必要なエネルギーが相転移に加算される。実際、Poly(PCP10-A)で 8.16kJ/mol かかった SmB-SmA 相転移と透明点の合計の  $\Delta H$  に対して、Poly(PCP10-F)では 7.34 kJ/mol で相転移が完了している。

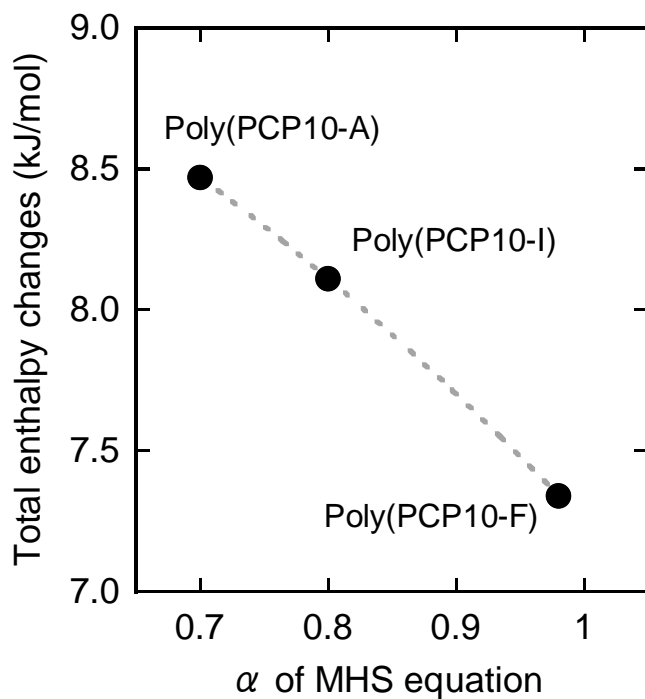
また、この結果は、Poly(PCP10-F)の形成する液晶の構造が他の 2 つに比べて安定であることも示唆している。3 つは同一の液晶相を示していることから、それぞれの液晶相の秩序性が異なることによって液晶発現温度域の違いや、転移エンタルピーの違いが生まれていることが考えられる。

DSC 測定から解析した結果をまとめると、今回対象としたポリマーは置換基密度や置換位置が変わることで主鎖の剛直性も変化することから、主鎖の硬さの違いの条件を含んだ、より広い意味での主鎖構造と液晶性の相関性に関する知見が得られたといえる。一般的には主鎖は柔軟であるほど液晶性は発現しやすいといわれている。この知見は多くの高分子液晶の分子設計に反映されてきた知見である。対して主鎖の剛直化は主として液晶性の観点からは不利な条件としてみられていた。Poly(PCP10-A)と Poly(PCP10/tBu-F)の比較からもそれは正しいといえる。しかし、同じ主鎖構造でもメソゲン密度を増やすことによって液晶性が格段に向上し、結果として柔軟な主鎖構造を持つ高分子液晶の液晶性を凌駕したことは、新たに『高い置換基密度・均一な置換位置』が液晶性向上の新たな知見になりうることを示唆している。

柔軟な主鎖の場合、液晶相を形成する際にメソゲン間の隙間を主鎖のコンフォメーション変化で補いメソゲン密度を稼ぐことができると仮定した場合、主鎖の剛直性はメソゲン密度を稼ぐ因子を失うことと同義となる。そして、主鎖が剛直な状態でメソゲン密度が上がる場合、主鎖のコンフォメーション変化無く、メソゲン密度を稼ぐことができるため液晶相は発現することができる。その場合には、主鎖はランダムな状態ではなく、ある程度剛直性を保つため、結果として発現する液晶の秩序度が上がり、液晶発現温度域が広がることができる。置換基密度の上昇は主鎖の剛直化を含む十分条件であるため、結果として、『高い置換基密度・均一な置換位置』が液晶性の向上に有用な分子設計指針であるといえる。その分子設計指針の妥当性は発現した液晶相の秩序性を評価する方法で検証する必要があるため、以下、発現した液晶の秩序性に関して評価した。



**Figure 2-30.** Dependence of the glass transition temperatures (●), SmA–SmB transition temperatures (◆) and clearing temperatures (▲) on the  $\alpha$  of MHS equation at polycarboxylate carrying isopropyl ester.



**Figure 2-31.** Dependence of the total enthalpy changes of SmA–SmB transition temperatures and clearing temperatures (●) on the  $\alpha$  of MHS equation at polycarboxylate carrying isopropyl ester.

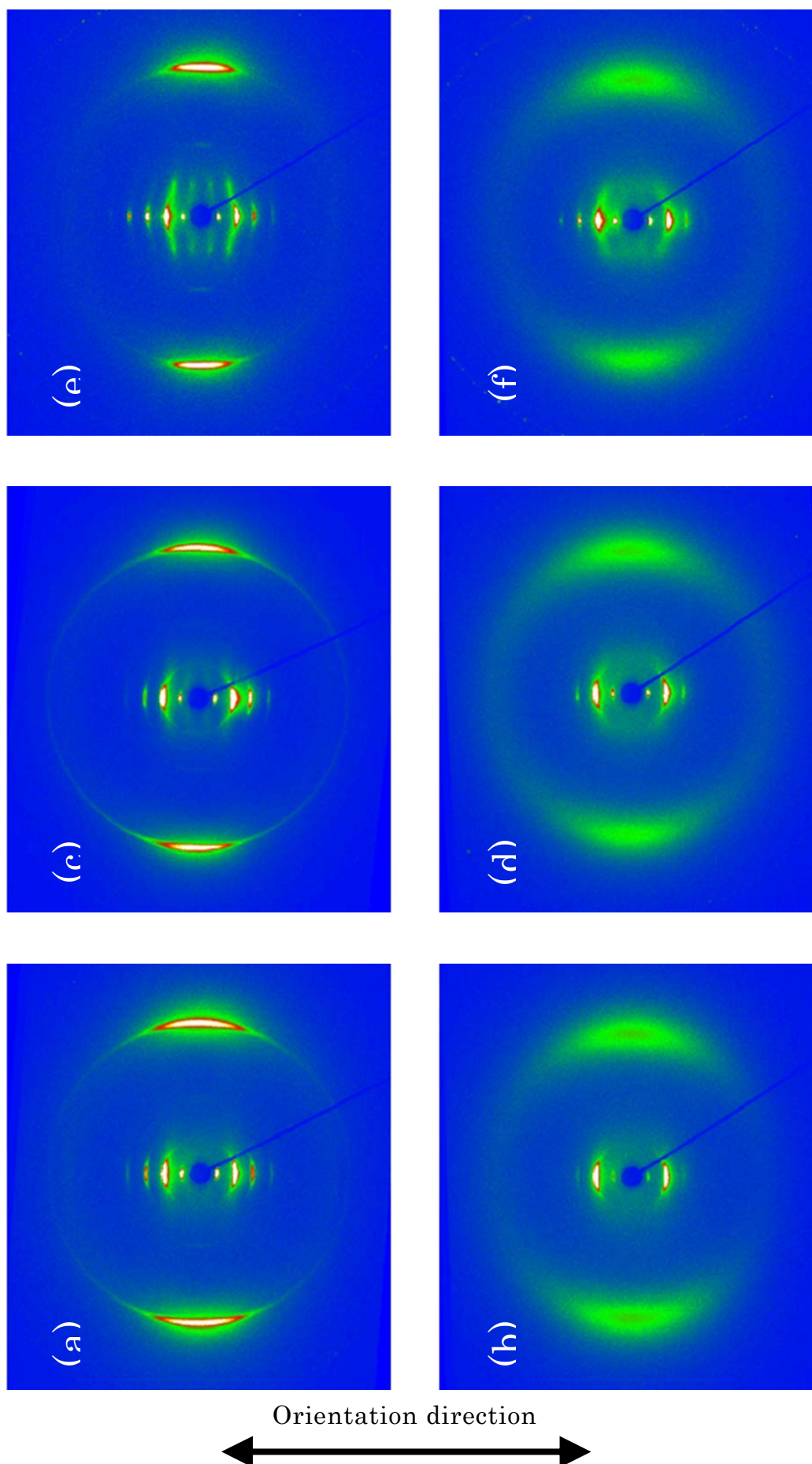
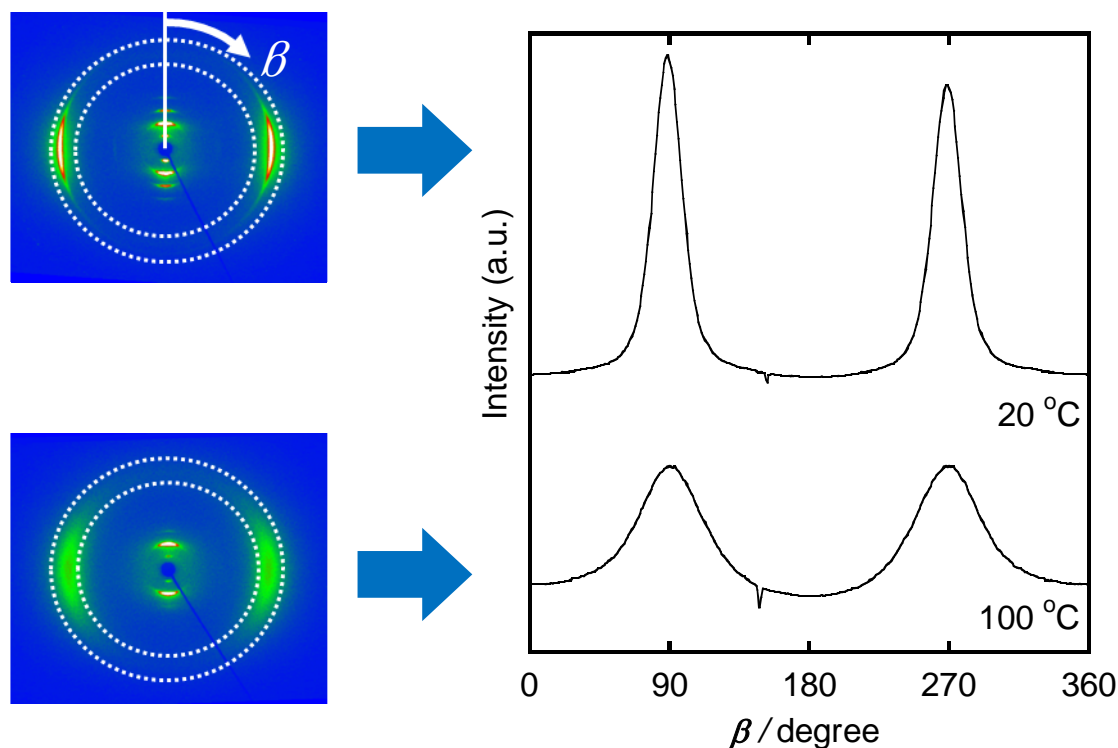


Figure 2-32. Magnetically oriented 2D XRD patterns ( $200^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{r.t.}$ ,  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). **Poly(PCP10-A)** at  $25^{\circ}\text{C}$ ; (a), at  $100^{\circ}\text{C}$ ; (b), **Poly(PCP10-F)** at  $25^{\circ}\text{C}$ ; (c), at  $100^{\circ}\text{C}$ ; (d), **Poly(PCP10-F)** at  $25^{\circ}\text{C}$ ; (e), at  $120^{\circ}\text{C}$ ; (f).

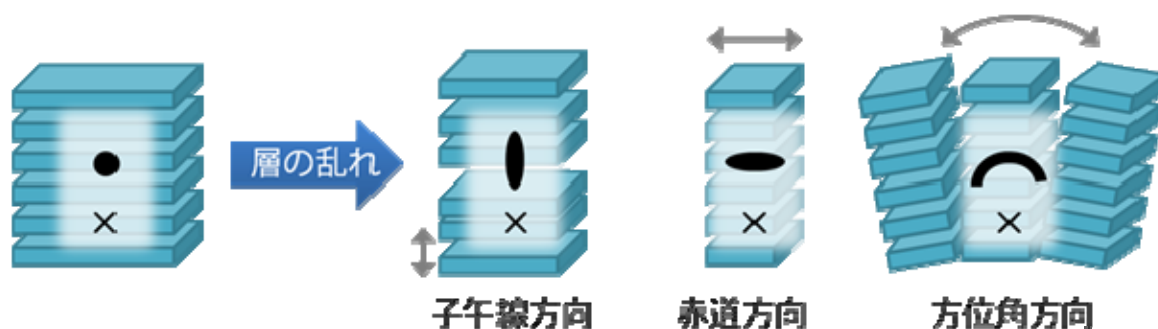
Figure 2-32 は、Poly(PCP10-A)、Poly(PCP10-I)、Poly(PCP10-F)を磁場配向させたサンプルの二次元 X 線回折像である。測定温度は、室温と透明点から 10~20°C 低下した温度の 2 つで、低温側が Sm B 相、高温側が Sm A 相を示している。この回折像の広角域からメソゲンの配向秩序度を算出し、小角域から層構造の長距離秩序性を求めた。2 つの秩序性と前述の DSC からの知見との相関から、置換基密度と置換位置の液晶性への影響を検証した。



$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\beta) \cos^2 \beta |\sin \beta| d\beta}{\int_0^{\pi/2} I(\beta) |\sin \beta| d\beta} \quad S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} : \text{配向秩序度(S)}$$

**Figure 2-33.** Azimuthal intensity profiles of the wide-angle reflection at different temperature.

広角域から求める配向秩序度の算出方法について Figure 2-33 に示す。配向試料の二次元 X 線回折像のメソゲンの配向に由来する広角域を円環積分し、強度分布を得る。強度分布の極大から 90 度分を積分することで、メソゲンの平均の揺らぎ角である  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  を算出する。この  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  を配向秩序度求める式に代入することで、配向秩序度(S)を算出できる。算出した配向秩序度を Table 2-3 に示す。

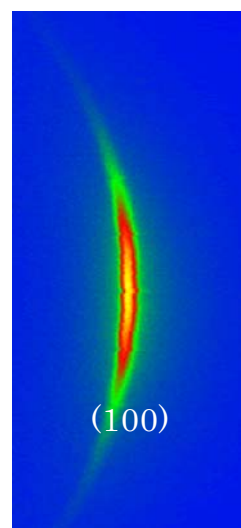
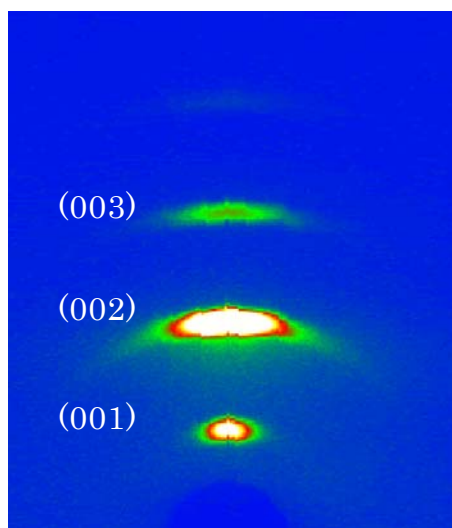
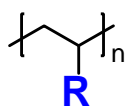


**Figure 2-34.** Illustration of smectic layer structures and 2D-XRD small-angle reflection.

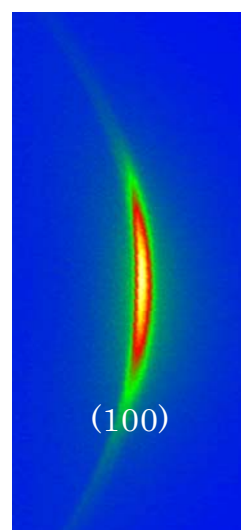
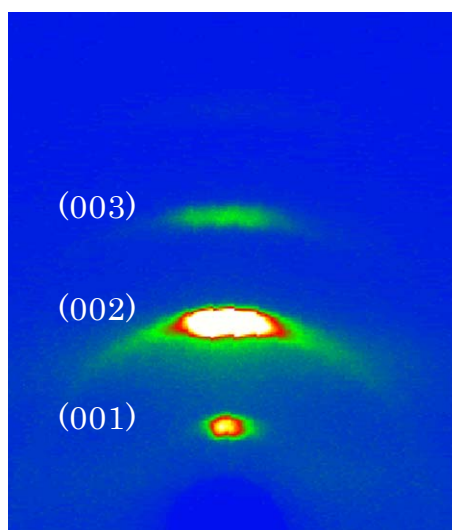
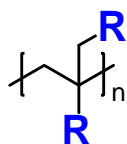
次に小角域のピークから分かる層の長距離秩序性について、まず回折像と実際の層構造との相関を表したイラストを **Figure 2-34** に示す。×が散乱像の中心とすると、●が小角域の層構造に由来するスポットを表す。層構造が無限に広がり層間隔もすべて一定だった場合に、回折像のスポットは一点に集約される。しかし、実際には層構造は様々な因子によって乱れ、その乱れ方によって散乱像のスポットも変化する。その様子を表したのが、**Figure 2-34** である。層構造の層間隔が一定でない場合にはスポットは、配向方向に対して平行の子午線方向に延びる。対して層の長距離秩序性が低下し、層構造の連続性が低い場合にはスポットは配向方向に垂直の赤道方向に延びる。また、層構造が一方向を向いているにも掛らず、微視的に異なる方向を向いていたり、相がランダムに波打っている場合にはスポットは中心に対して同心円状にブロード化する。これらの3要素が単独で発生する場合は少なく、複合化してスポットとして現れる。ゆえに3要素をすべて分離して議論はできないものの、実際の散乱像を注視し、どの因子が最も影響しているかを推測することはできる。

実際の配向試料の散乱像を拡大した図を **Figure 2-35** に示す。同一の液晶相を示しているにもかかわらず、散乱像の散漫性や強度は異なっていることがわかる。特に Poly(PCP10-F)と他2つには大きな違いがあることが分かる。Poly(PCP10-F)の小角域のスポットは最も散乱しておらず、広角域に関しても同様の結果となった。特に、赤道方向の違いが顕著で、方位角方向の変化よりも赤道方向の変化を比較したい方が、より正確な議論ができると判断した。

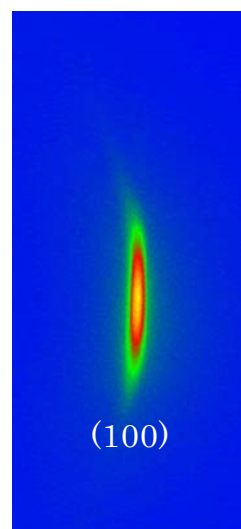
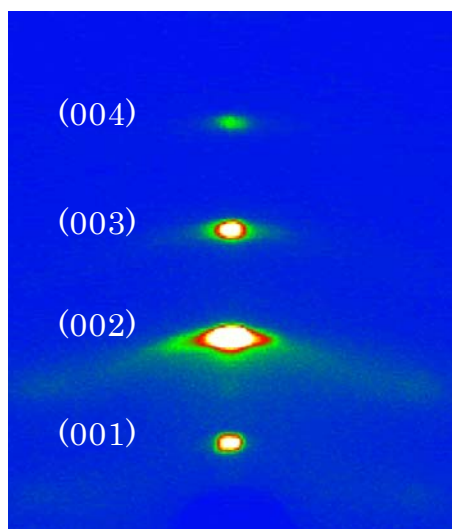
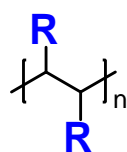
Poly(PCP10-A)



Poly(PCP10-I)



Poly(PCP10-F)

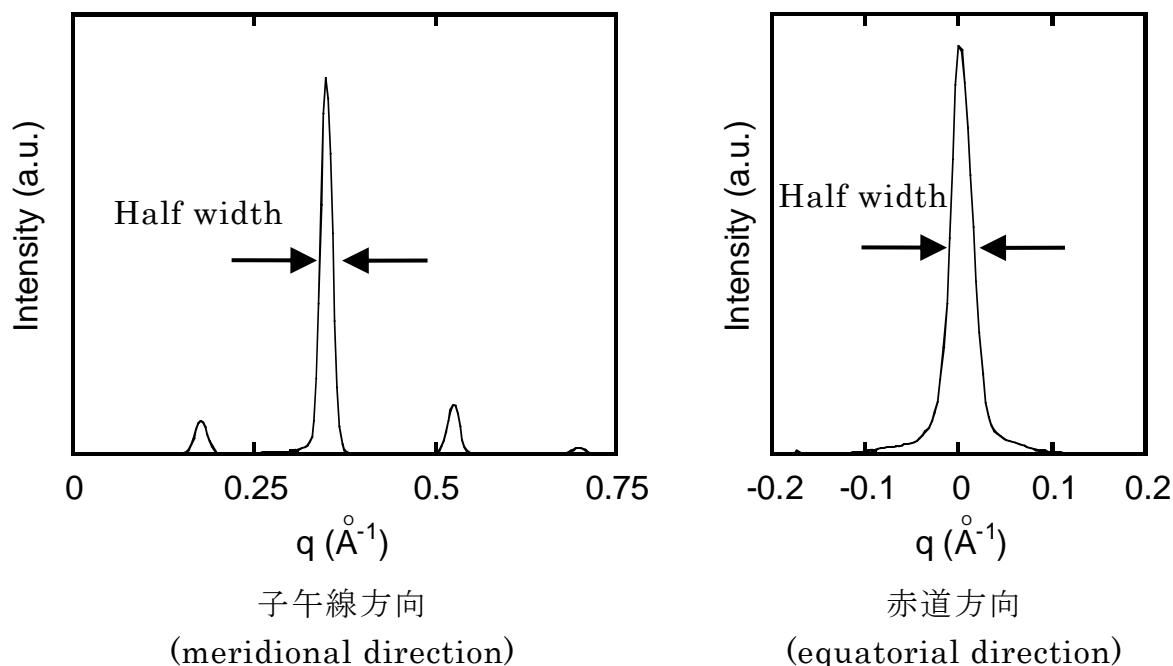


Small angle

Wide angle

**Figure 2-35.** Magnetically oriented 2D XRD patterns at 25°C.



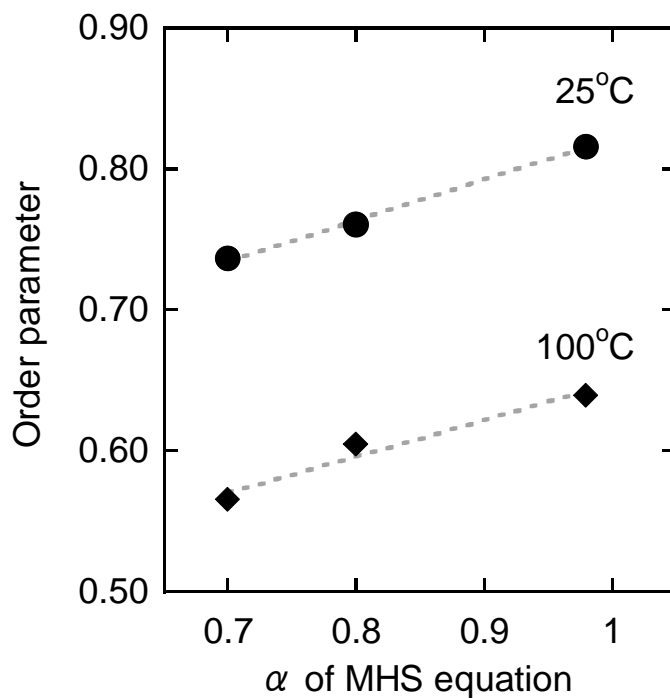


**Figure 2-36.** (002) intensity distribution of meridional and equatorial direction.

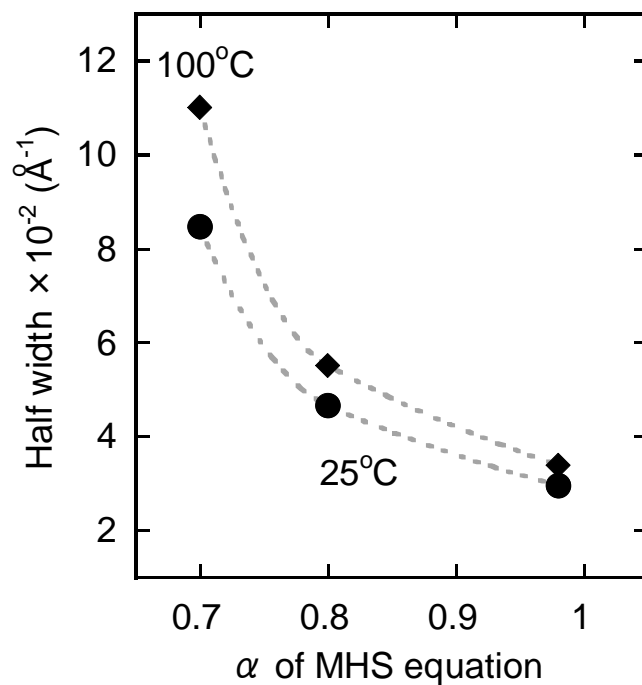
散乱像の違いについて定性的な視点からでは議論が深まらないことから、Figure 2-35 の層の乱れ具合を、Figure 2-36 のように、散乱像の各方向の強度分布の半値幅を算出することで定量化した<sup>20)</sup>。測定した散乱像の中で最も強度が強かった(002)に相当するスポットに対して、子午線方向と赤道方向に一次元強度分布を作成し、ベースラインからピークトップまでの強度の半分に該当するところの散乱ベクトルを算出した。半値幅は一般的にピークの広がりを表す指標として用いられることが多いため、ピークの幅を比較することで秩序性の比較ができる本議論を検証する方法に最適だったので採用した。各散乱像から算出した子午線方向と赤道方向の散乱強度分布の半値幅を Table 2-3 に示す。

**Table 2-3.** Order parameter and half peak width

	Order parameter ( <i>S</i> )	Half width · 10 <sup>-2</sup> / Å <sup>-1</sup>	
		meridional direction	equatorial direction
<b>Poly(PCP10-A)</b>	0.736 (25°C)	2.54 (25°C)	8.47 (25°C)
	0.565 (100°C)	2.54 (100°C)	11.0 (100°C)
<b>Poly(PCP10-I)</b>	0.760 (25°C)	2.55 (25°C)	4.66 (25°C)
	0.604 (100°C)	2.54 (100°C)	5.51 (100°C)
<b>Poly(PCP10-F)</b>	0.816 (25°C)	2.03 (25°C)	2.96 (25°C)
	0.639 (120°C)	2.03 (120°C)	3.39 (120°C)



**Figure 2-37.** Dependence of the order parameter of mesogen at 25°C; Smectic B phase (●) and at 100°C; Smectic A phase (◆) on the  $\alpha$  of MHS equation at polycarboxylate carrying isopropyl ester.

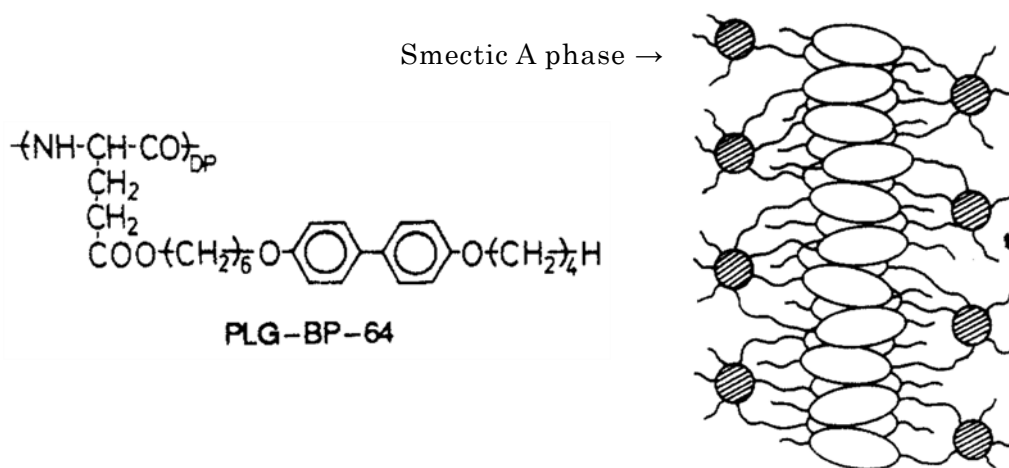


**Figure 2-38.** Dependence of half width of equatorial direction at 25°C; Smectic B phase (●) and at 100°C; Smectic A phase (◆) on the  $\alpha$  of MHS equation at polycarboxylate carrying isopropyl ester.



以上、XRD の広角域から求めたメソゲンの配向秩序度と、小角域から求めた層構造の長距離秩序性に由来する子午線方向と赤道方向の半値幅の値を Table 2-3 にまとめた。いずれも Sm B 相が発現する 25°C と Sm A 相が発現している 100°C ないし 120°C での値を示す。これらの結果を、DSC の時と同様にそれぞれ対応する同じ嵩高さのエステル置換基を持つ Polycarboxylate の Mark-Houwink-桜田の式の  $\alpha$  値に対してプロットしたのが Figure 2-37 と Figure 2-38 である。

Figure 2-37 の配向秩序度の比較では Sm A 相よりも Sm B 相の値の方が高かった。これはメソゲン間の距離が一定の Sm B 相の方が、メソゲン間距離がランダムな Sm A 相よりも秩序性が高いことを示している。主鎖構造が異なるポリマー間の同一相での比較からは、値は Poly(PCP10-F) > Poly(PCP10-I) > Poly(PCP10-A) の順に高くなった。この結果は、Poly(PCP10-F) のメソゲンが最も秩序高いことを意味しており、液晶発現温度領域の広さや透明点の高さと関連する結果となった。置換メチレン主鎖の主鎖炭素全てにメソゲンが導入されている場合、通常はメソゲン同士の間隔が狭すぎて、メソゲンの秩序性は低下するイメージが持たれ易い。しかし、実際には一次元的に伸びた主鎖に対してメソゲン側鎖は同心円状に 360° 様々な方向を向いて伸びており、Sm 相を形成する際には、メソゲンが二方向に寄り集まって層構造を形成するモデルが Watanabe らによって提示されているので(Figure 2-39)<sup>21)</sup>、今回も同様の形状で Sm 相を形成しているものと推察した。Watanabe らが示したモデルの主鎖構造は  $\alpha$ -helix をとるポリペプチドで非常に剛直な主鎖構造とらせん構造によって置換基密度が直鎖状よりも高くなっているという特徴がある。ゆえに、Figure 2-39 のようなモデルは、まったく異なるポリ置換メチレンとも共通して同様の構造を形成する可能性が高いといえる。そのようなモデルの場合には、主鎖が置換メチレン構造であっても、隣接するメソゲンは最も遠いところに存在するため立体障害等による秩序性の低下は起こらず、逆に丁度良いメソゲンのパッキングが実現できたと考えることもでき、Figure 2-37 のような傾向を説明できると考えている。



**Figure 2-39.** Illustration of the smectic A layered structure projected along the  $\alpha$ -helical axis<sup>21)</sup>.

長距離秩序性を表す半値幅の値も主鎖骨格の違いによって変化しており、配向秩序度と同様に Poly(PCP10-F) が最も低い値となり、Sm 相の層構造の長距離秩序性の高さを示した。子午線方

向の値にも変化がみられてはいるものの、顕著な変化を示したのが、赤道方向の半値幅の変化であった(Figure 2-38)。その値は Poly(PCP10-A) に対して Poly(PCP10-F) では約三分の一になっており、Poly(PCP10-F) の層構造が平行方向に長距離にわたって連続的に伸びていることを示唆する結果となった。重合度を加味すると Poly(PCP10-A) が最も層構造が長距離にわたって伸びてもおかしくない結果だけに、本結果は、重合度の違いではなく主鎖構造の違いによって秩序性が変わったといえる。更に、Poly(PCP10-I) から Poly(PCP10-F) に対する値の変化よりも、Poly(PCP10-A) から Poly(PCP10-I) に対する値の変化の方が大きいことは、液晶能を向上させる因子である『置換基密度』と『置換位置』のうち、『置換基密度』の方が、より大きな影響を液晶能に対して及ぼしていることを示唆するものである。つまり、主鎖構造に対してより多く側鎖置換基を導入することが、液晶能向上に重要であるといえる。しかしながら、置換基密度の向上は、Figure 2-40 のような分岐を介してメソゲンを導入したデンドリマー液晶を検討の範囲に入れると無限に広がってしまうため、本研究ではあくまで直鎖とメソゲン側鎖の接合点が同一線上にある、いわゆる一般的な側鎖型高分子液晶を対象とする。その場合には、最も高い置換基密度を持つ高分子鎖はポリ置換メチレンということになる。

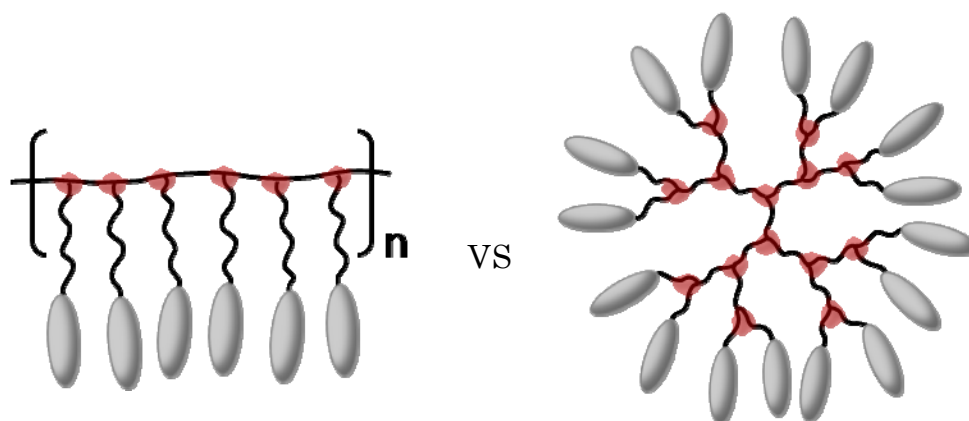


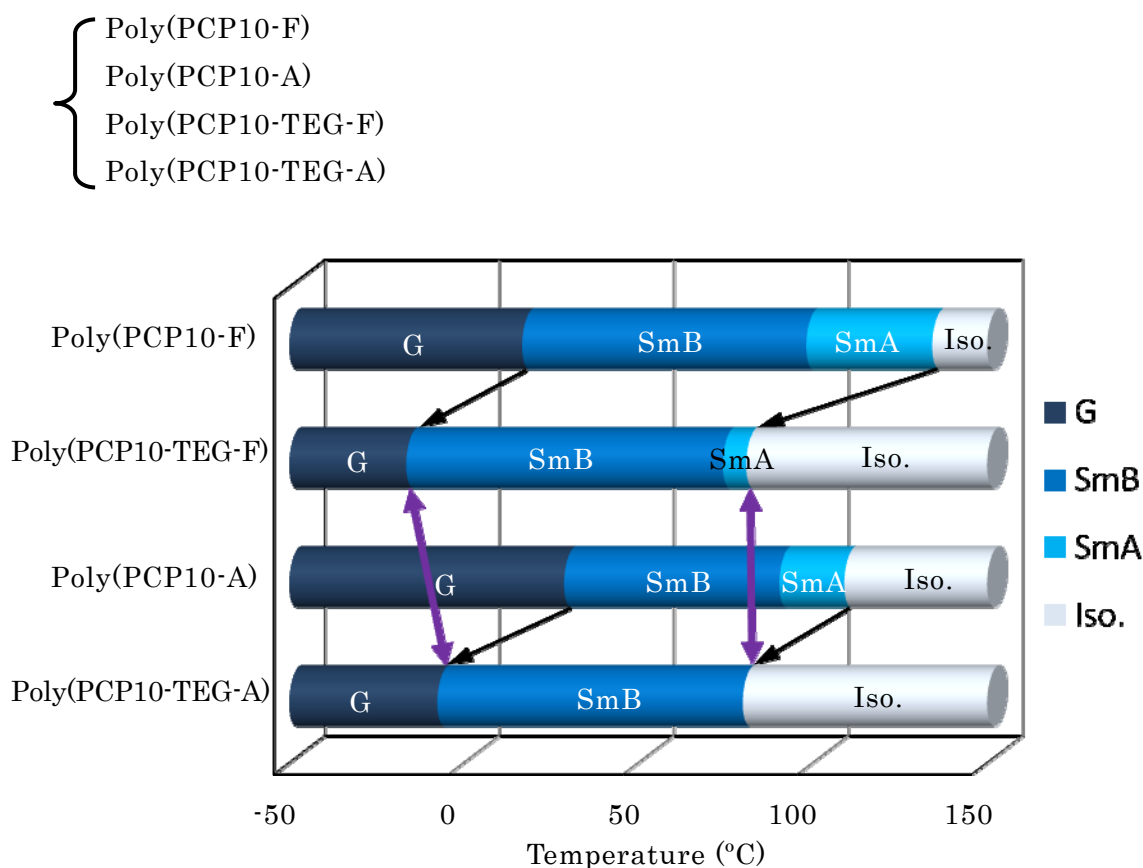
Figure 2-40. Illustration of side-chain liquid crystalline polymer and dendrimer

以上のメソゲンの配向秩序度と層構造の長距離秩序性に関する結果と、前述の DSC の結果には相関性があることから、『高い置換基密度・均一な置換位置』が液晶相中の 2 つの秩序性であるメソゲンの配向秩序度と層構造の長距離秩序性を生みだし、相全体が安定化することで、結果、透明点が上昇し、ガラス転移点が低下したと解釈することができる。これによって置換メチレン構造の高分子液晶における有用性を示すことができた。

一般的な主鎖骨格である Polyacrylate や Polysiloxane に対して、より『高い置換基密度・均一な置換位置』をもつ高分子骨格というのには Polyfumarate や Polysilane などが該当する。しかし、三章で述べるようなシアノ基を持つメソゲンなどは Polysilane 合成には不向きである。また、Polyfumarate が属するポリ置換メチレン類の遷移金属触媒を用いた重合方法でも極性基の導入は難しい。結論として、液晶能の向上に有用である『高い置換基密度・均一な置換位置』の条件を達成する方法として Polyfumarate 主鎖を用いることは非常に合理的であるといえる。

## 3-4. 極柔軟鎖の導入による液晶発現温度域の低温シフト化

議論の対象とするポリマーを以下に挙げる。



**Figure 2-41.** Phase transition temperatures of liquid crystalline polymers carrying segmented spacer at heating route. G: glassy state, SmB: smectic B, SmA: smectic A, Iso. isotropic.

『高い置換基密度・均一な置換位置』を持つ最適な構造として Polyfumarate が有用であることが示されたので、その特徴を生かした高分子液晶を設計・合成した。序論にあるようにセグメント化スペーサーはガラス転移点を低下させる一方、液晶能を低下させる効果も持ち合わせている。メソゲン種の変更なしに液晶能の低下を防ぐためには異なる高分子液晶で異なる部位の分子構造を変化させる必要がある。セグメント化スペーサーにした以上のスペーサーを変化させられないので、残る主鎖骨格を変更するしかない。数ある主鎖構造の中で液晶能の向上が見込めると明らかにされている構造はほとんどない。本研究が対象としているポリ置換メチレンは、3-3.でも示したように液晶能が Polyacrylate よりも高いと実証されているので、セグメント化スペーサーの導入に対しても液晶能の低下を抑制する可能性がある。実際に合成したポリマーの中で、アルキルスペーサーが 10 の試料に顕著な特徴が見出されたので検証する。

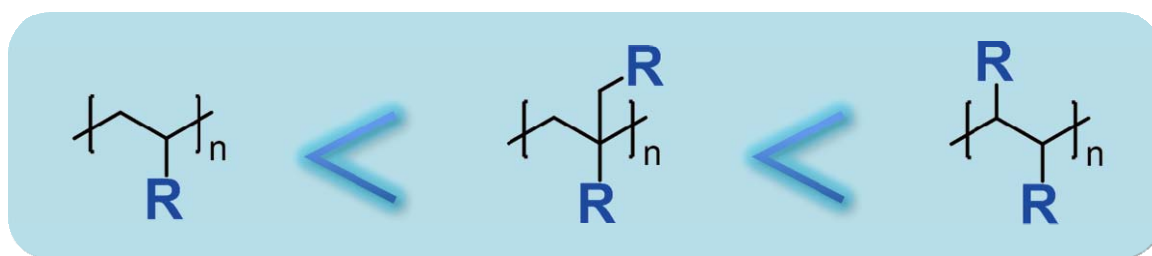
液晶発現温度基を比較した図を Figure 2-41 に示す。アルキルスペーサーではなくセグメント化スペーサーにしたポリマーは trioxyethelne 鎖の追加によって液晶発現温度域は低温側へシフト

した。特に Poly(PCP10-TEG-F)のガラス転移点は、 $-16.4^{\circ}\text{C}$  に及び、屈曲鎖として知られている Polysiloxane を主鎖とする高分子液晶のガラス転移点に匹敵する。剛直性主鎖に分類される Polyfumarate で同程度のガラス転移点を示したことは非常に興味深い。

ガラス転移点から透明点までの流動性を保持している状態の間を液晶発現温度域と定義する。Poly(PCP10-F)と Poly(PCP10-A)の液晶発現温度域の比較では、Poly(PCP10-F)の方が  $37.2^{\circ}\text{C}$  広くスメクチック相を発現したことになる。これは先述のとおり、高分子液晶の主鎖における置換基密度と置換位置の違いによるものだといえる。一方、Poly(PCP10-TEG-F)と Poly(PCP10-TEG-A)の液晶発現温度域の比較では、Poly(PCP10-TEG-F)の方が  $9.9^{\circ}\text{C}$  と、トリオキシエチレン鎖無しの場合に比べて幅は狭いものの、広く Sm 相を発現し、置換メチレン構造である Polyfumarate の高い液晶能が trioxyethelne 鎖の有無に関わらず影響したことがうかがえる。詳しく解析すると、Poly(PCP10-TEG-A)の Sm B 相の液晶発現温度域は、 $87.5^{\circ}\text{C}$  であるのに対して、Poly(PCP10-TEG-F)の Sm B 相の液晶発現温度域は、 $90.7^{\circ}\text{C}$  (全温度域は  $97.4^{\circ}\text{C}$ ) であることから、Poly(PCP10-TEG-F)の方が、より低温域で Sm B 相を発現し、更に Sm A 相が Poly(PCP10-TEG-A)の透明点まで発現していることが分かった。トリオキシエチレン鎖の導入によって液晶発現温度領域は狭まってしまったものの、その縮小率は既報に比べて小さく、Polyfumarate の方が透明点をポリアクリレートと同等に維持しつつも、より低温までガラス転移点を迎えなかったことは、ポリ置換メチレンの高い液晶能が影響していると考えられる。

さらに、マクロな観点からは、運動性の高い TEG 鎖を導入した Poly(PCP10-TEG-F)と Poly(PCP10-TEG-A)は室温で Sm B 相を示すにも関わらず、ゴム状の粘性体であり、ガラス転移点のより低い Poly(PCP10-TEG-F)の方が粘性は低かった。高次の液晶相に分類される Sm B 相が流動性を保持できたことは、流動配向などの処理が可能になることを意味する。この結果は、『高い置換基密度・均一な置換位置』の高分子液晶は高い液晶能を有するという本研究の知見が、今後、新しい材料を生み出す材料設計の指針となりうる可能性を秘めた一つの事例といえる。

## 4. 結論



流動性を持たない高次の液晶相である Sm B 相と、流動性を持つ低次の液晶相である Sm A 相を発現するメソゲン:PCP を共通の側鎖にもつ高分子液晶を合成した。合成過程におけるエーテル化とエステル化に関して、定法を改良する形で、より簡便で短経路の合成経路を開拓した。

合成した主鎖構造が異なる高分子液晶の DSC と XRD 測定によって、個々の液晶挙動を明らかにしたのち、DSC からは主に液晶の発現温度域に関して、XRD からは発現する液晶相の秩序性に関して解析を行った。それぞれの結果と主鎖構造の違いから液晶性が最も高い条件について検討し、『高い置換基密度・均一な置換位置』が液晶能を高める因子であることを初めて明らかにした。その点を踏まえ、ポリ置換メチレンを高分子液晶の主鎖骨格として用いることで、透明点が高く液晶発現温度域が広い液晶相を発現することを見出した。また、その要因が、長距離秩序性の高いスメクチック液晶を形成していることに起因していることも解明した。現在までに、あまた側鎖型高分子液晶は報告され、多くの主鎖構造が検討されたものの、液晶能に注目した分子設計は行われてこなかった。現在でも高分子液晶の液晶発現原理や液晶挙動には解明されなければならない基本的な問題が多く残っている中で、置換基密度や置換位置といった一般性の高い分子の構成因子に言及して新たな知見が得られたことは、今後の高分子液晶の分子設計指針に大きな影響を与えるものと確信している。

## 5. 参考文献

- (1) H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 273. b) H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugal, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 2541.
- (2) V. P. Shibaev, N. A. Platé, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1589. M. Ungerank, B. Winkler, E. Eder, F. Stelzer, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196, 3623. Gangadhara, C. Noel, M. Thomas, D. Reyx, *J. Poly. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **1998**, 36, 2531. A. A. Craig, C. T. Imrie, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6215. T. Zhang, S.-Y. Park, B. L. Farmer, L. V. Interrante, *J. Poly. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **2003**, 41, 984.
- (3) A. A. Craig, C. T. Imrie, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **1996**, 34, 421. A. G. Cook, C. T. Imrie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 332, 189.
- (4) K. Yonetake, M. Nakagomi, M. Ueda, T. Masuko, *Polymer J*, **1997**, 29, 240.
- (5) Y. Xia, R. Verduzco, R. H. Grubbs, J. A. Kornfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130,

1735.

- (6) V. Percec, D. Tomozos, R. A. Willingham, *Polymer Bull.*, **1989**, *22*, 199.
- (7) M. Ungerank, B. Winkler, E. Eder, F. Stelzer, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 3623.
- (8) J. Oguma, R. Kawamoto, H. Goto, K. Itoh, K. Akagi, *Synth. Mater.*, **2001**, *119*, 537.
- (9) M. Fernández-García, M. Fernández-Sanz, J. L. de la Fuente, E. L. Madruga, *Macromo. Rapid Commun*, **2001**, *202*, 1213. Z. Szablan, A. A. Toy, A. Terrenoire, T. P. Davis, M. H. Stenzel, A. H. E. Müller, C. Barner-Kowollik, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **2006**, *44*, 3692.
- (10) P. Keller, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 2337. K. Sugiyama, K. Shiraishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 1715. J. M. G. Cowie, H. W. Hunter, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **1993**, *31*, 1179. J. M. G. Cowie, H. W. Hunter, *Polym. Adv. Tech.*, **1995**, *6*, 573. M. G. Cowie, H. W. Hunter, *Eur. Polym. J.*, **1996**, *32*, 295.
- (11) E. Akiyama, Y. Nagase, N. Koide, K. Araki, *Liquid crystals*, **1999**, *26*, 1029. E. Bialecka-Florjańczyk, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 2582.
- (12) S.-Y. Oh, K. Akagi, H. Shirakawa, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 6203. K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Science*, **1998**, *282*, 1683. A.-K. Li, S.-S. Yang, W.-Y. Jean, C.-S. Hsu, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2741. A. V. S. Sainath, K. Yonetake, T. Aita, T. Inoue, K. Koyama, *Liquid crystals*, **2003**, *30*, 565. M. Goh, M. Kyotani, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8519. K. Suda, J. Yoshida, S. Nimori, K. Akagi, *Synth. Mater.*, **2009**, *159*, 943.
- (13) WO-A1-01038276
- (14) H. C. Aspinall, N. Greeves, W.-M. Lee, E. G. McIver, P. M. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1997**, *38*, 4679.
- (15) B. Neises, W. Steglich, *Organic Synthesis*, **1985**, *63*, 183.
- (16) T. Otsu, N. Toyoda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1981**, *2*, 79.
- (17) E. Janus, M. Łożyński, J. Pernak, *Chemistry Letters*, **2006**, *35*, 210.
- (18) H. Stevens, G. Rehage, H. Finkelmann, *Macromolecules* **1984**, *17*, 851. V. Percec, D. Tomazos, C. Pugh, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3259. V. Percec, A. Keller, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4347
- (19) M. Tokita, K. Osada, J. Watanabe, *Polymer J.*, **1998**, *30*, 589. M. Tokita, S. Funaoka, J. Watanabe, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 9916.
- (20) M. Tabata, Y. Sadahiro, Y. Nozaki, Y. Inaba, K. Yokota, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6673. G.-H. Kim, C. Pugh, S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8983.
- (21) J. Watanabe, T. Tominaga, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4032.

# 第三章 本論

極性末端メソゲン(CB)をもつ置換メチレン高分子液晶





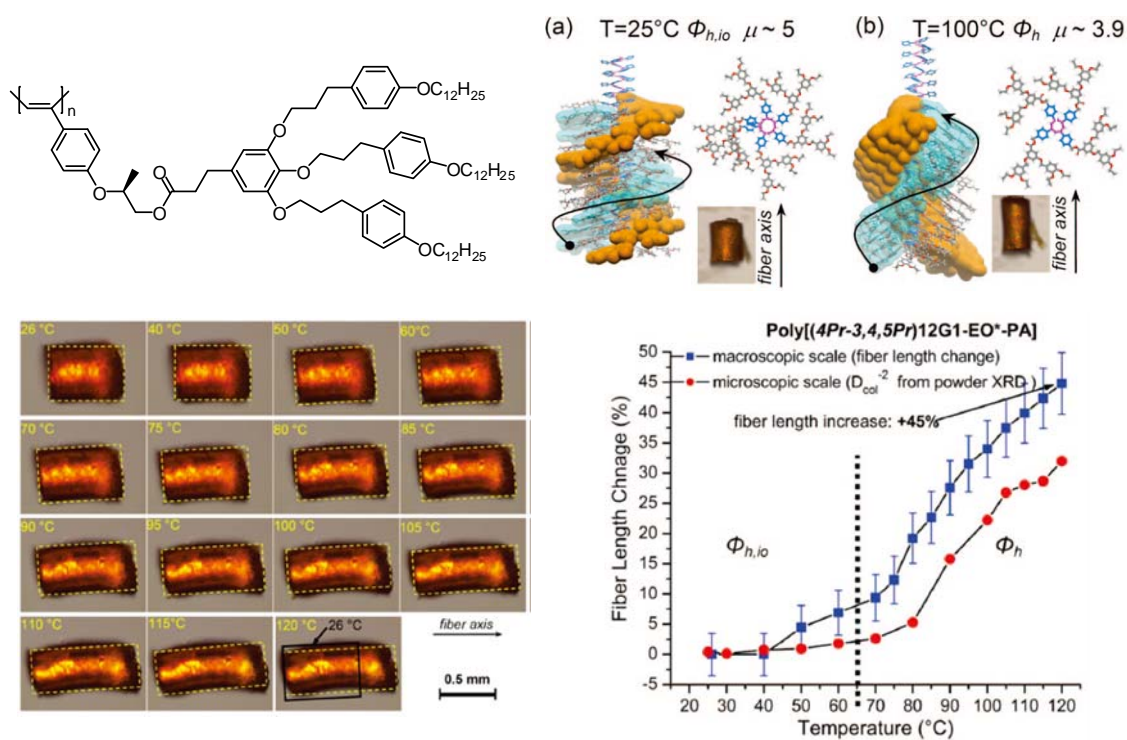
## 1. 序論

### 1-1. 外力による液晶相の相変形挙動

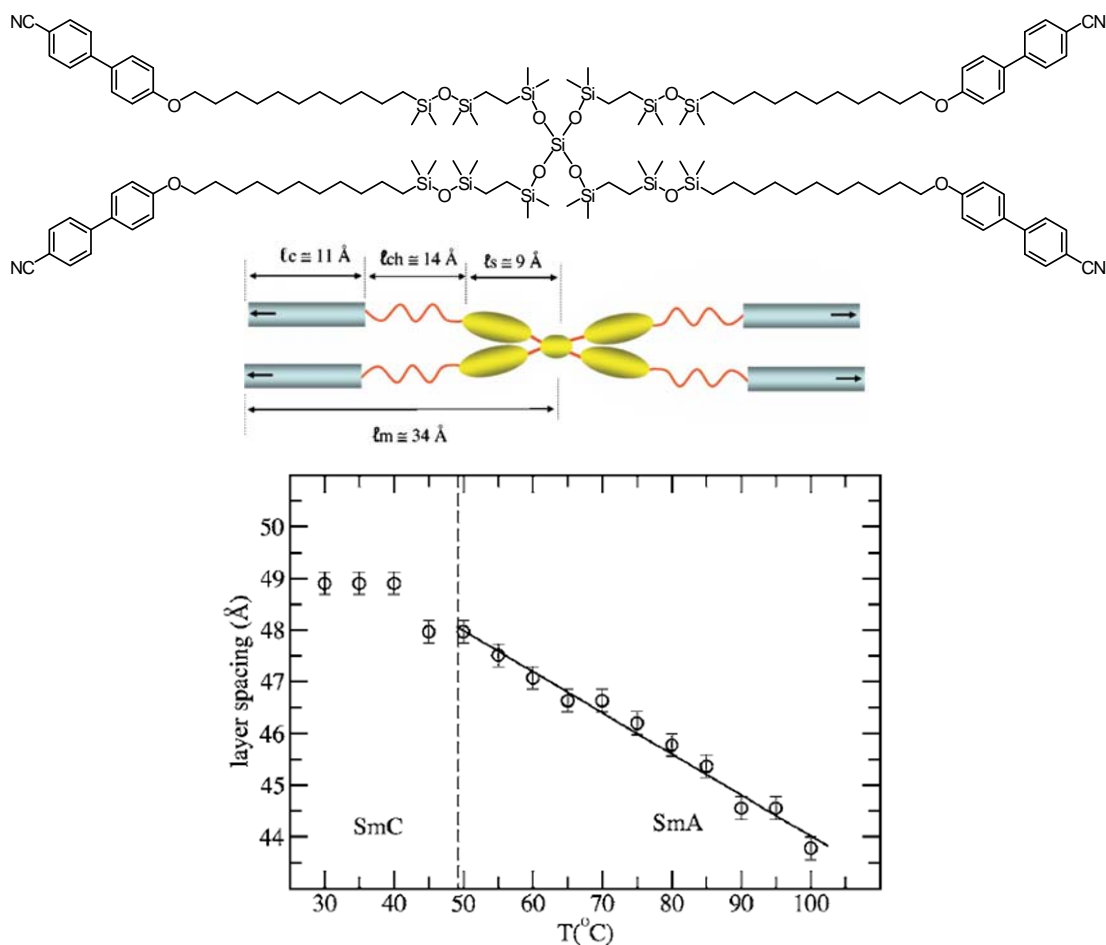
高分子液晶やデンドリマー液晶、液晶エラストマーなどは、液晶発現部位であるメソゲンが特定の閉鎖的な空間に集積され、常に互いが離反しない状態にあるので、低分子液晶では得られない特性を示す。一般的に高分子液晶は、低分子液晶を高分子化したものと受け取られがちだが、上記のような理由から、高分子液晶特有の挙動についての関心が高まっており、近年その研究が盛んに行われている。その一つに力学的、電氣的、光学的等の外部刺激に対して、液晶相が変形することを利用した研究がおこなわれている。特に光学的刺激に応答する材料は、アゾベンゼンという分子団を用いることで多くの注目すべき研究がなされている<sup>1)</sup>。様々な刺激応答に関する研究が行われている中で、熱刺激による液晶相の変形に関する研究報告は少ない。通常、液晶相は熱印加によって一般の物質と同じように膨張・収縮する。本項で述べている熱刺激とは異方性を伴う体積変化であり、ミクロな変化をマクロスケールにまで引き上げた報告は非常に少ないという現状がある。また、通常は熱変形の少ない **Sm A** 相などを分子設計を工夫することで、その変化を大きくした例についての報告も非常に少ないのが現状である。

Percec らは、側鎖にデンドロンを有するシス型 Polyphenylacetylene の延伸による配向試料が熱可逆的な異方的伸縮を繰り返すことを報告している(Figure 3-1)<sup>2)</sup>。配向試料はカラムナー液晶のモノドメインを形成し、主鎖はらせん構造を示す。らせんの周期には温度依存性があり、温度変化に呼応するようにらせん周期が変化することが XRD 測定の解析によって明らかとなっている。そのミクロな変化がモノドメイン中で一様に起こるため、物質変形が集積されることでマクロな変化を引き起こしていると考えられている。モノドメイン形成に有利な液晶相を利用した点と、主鎖構造を一直線上に固定化するために導入されたデンドロンがこの報告の重要な点となっている。

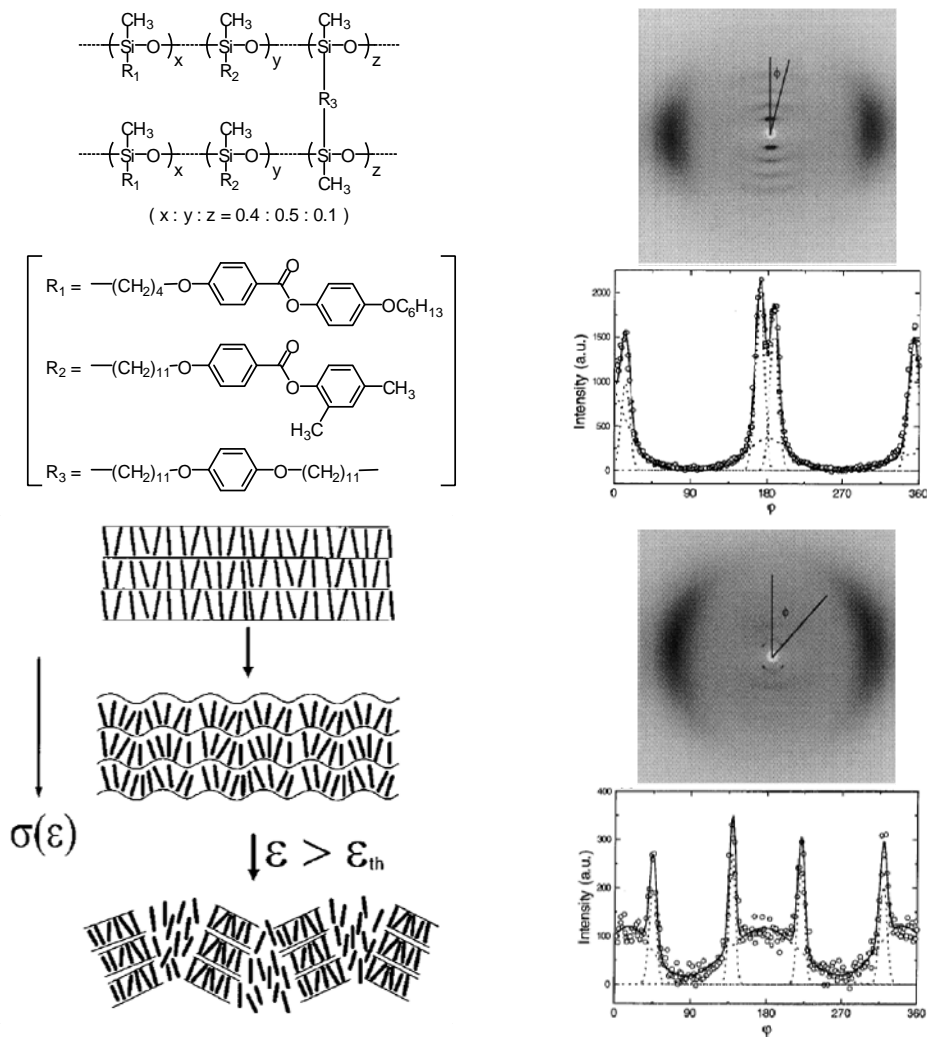
Cruz らは、中心部分にシロキサン骨格を持つ、シアノビフェニル基をメソゲンに有するテトラマー型液晶の液晶発現メカニズムについて報告している(Figure 3-2)<sup>3)</sup>。テトラマーは **Sm C** 相と **Sm A** 相を示し、それぞれの層間隔が XRD によって測定されている。通常、**Sm A** 相はメソゲンのチルト角が存在しないため層間隔の温度依存性はほとんどないとされている。実際、低分子・高分子に関わらず **Sm A** 相で層間隔が温度変化によって大きく変化した例はほとんどない。わずかに変化する系においても、その変化率は 0.1~1% である。しかし、上記のテトラマーは **Sm A** 相の温度域で約 8% の層間隔伸縮が確認されている。これは、中心から生えた 4 つのメソゲンの運動性がそれぞれ隣接するメソゲンの運動性に影響を及ぼしあい、協同的に作用することが原因だと考えられている。シアノビフェニルは、そのメソゲンのもつ大きな極性を逆平行配列によって相殺する現象が液晶形成の駆動力になっているといわれている。そのため、メソゲン部分の運動性はアルキル末端メソゲンなどに比べて高いことが知られている。そのシアノビフェニルを高密度に集積させたことが層間隔の伸縮を可能にしたと考えられ、シアノビフェニルの持つ特徴を生かした現象として、この報告は注目に値する。



**Figure 3-1.** Molecular structure (top) and thermoreversible contraction and extension mechanism (bottom) of dendro mesogenic polymer<sup>2)</sup>.



**Figure 3-2.** Molecular structure (top) and temperature dependence of the layer spacing (bottom) of liquid crystalline tetramer<sup>3)</sup>.



**Figure 3-3.** Molecular structure (top) and illustration of strain induced break-down of smectic layers (bottom) of liquid crystalline elastomer.

Finkelmann らは高分子液晶を架橋剤によってエラストマー化した液晶エラストマーが機械的延伸などの外力によってモノドメイン化することを数多くの報告をしてきた<sup>4)</sup>。その中でも液晶エラストマーに機械的変形を加えた際の液晶挙動の解明に関しては興味深い報告がなされている(Figure 3-3)<sup>5)</sup>。Sm A 相を示す液晶エラストマーを延伸させ、それぞれの延伸率の時の X 線回折像を比較すると、ほとんど延伸しなかったサンプルはスメクチック A 相に由来する回折像を与えるのに対して、延伸させたサンプルの回折像は Sm C 相のようだった。延伸率に対する層のチルト角には相関があることから、層構造が延伸によって歪み、やがて層構造が崩壊するメカニズムが提案されている。この層が崩壊する延伸率までサンプルを延伸してもヒステリシスが現れなかったことから、層構造が外力に対して可逆的な変形をすることが示された。この結果は、主鎖型高分子液晶のガラス転移点以下や、強誘電性液晶エラストマーの機械的延伸によっても確認されている<sup>6)</sup>。強誘電性液晶エラストマーの系では更に電場による層の変形に光学活性に由来する偏りが生じることも報告されている。いずれの報告も、外力によって層構造が変形する場合には、メソゲンの運動性が凍結される、またはエラストマーのように“閉じた”系内で生じる点などの条件が共通している。通常の Sm 相では生じる歪みに対して、歪みを逃がすような部分が存在し、層の変形を維持する作用が働いていることから、通常の側鎖型高分子液晶については層の変形は非常に起きづらいと考えられている。

## 1-2. 分子設計戦略／目的

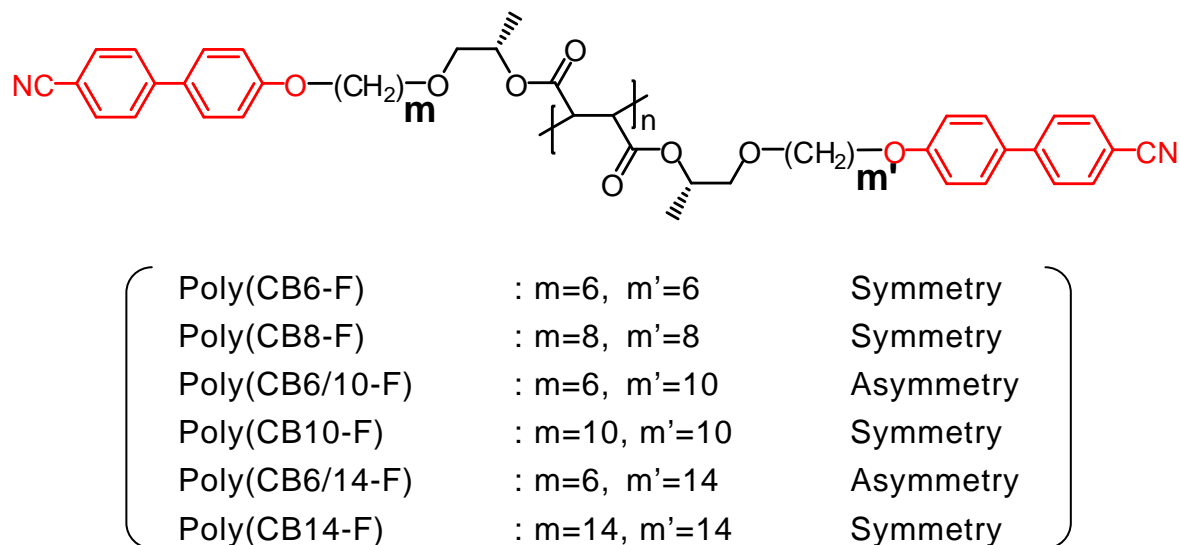


Figure 3-4. Molecular design strategy for different spacer chain number.

Figure 3-4 のようなメソゲンにシアノビフェニルを有し、アルキルスぺーサー長を変化させた高分子液晶を設計した。主鎖である Polyfumarate はポリ置換メチレンに属し、高い置換基密度と均一な置換位置に由来する高い液晶能を持っていることが二章で示された。二章では PCP をメソゲンに選択することで、同一相における熱印加などによる相変形挙動を抑制することで、発現する液晶相の秩序度を、異なる温度であるにもかかわらず比較することができた。対して、本章で用いるシアノビフェニル基は末端極性基の双極子を相殺するように逆平行配列するが、メソゲン間に働く力には温度依存性があり、液晶相の相変形挙動を検討するのに適したメソゲンである。シアノビフェニルをメソゲンに用いた Polyfumarate の液晶性を評価することで、液晶の相変形挙動に対してポリ置換メチレン主鎖が及ぼす影響を議論することができる。

更に、繰り返し単位あたりに側鎖が 2 つ存在することを利用して、アルキル鎖長の異なる試料も合成することができる。アルキルスぺーサー長の異なる共重合体についてはいくつか報告されているものの<sup>7)</sup>、その液晶性は、それぞれの単独重合体の液晶性をつなぎ合わせるようにして発現するのみで、共重合体特有の液晶性が発現したという報告は知る限りにおいては無い。これは、置換基密度が疎であるがゆえのメソゲン間の相互作用の弱さや、柔軟な主鎖による“歪み”の解消などが要因と考えられることから、本研究における異なるアルキル鎖長の場合の液晶性には非常に興味を持たれる。

## 2. 実験

### 2-1. 測定

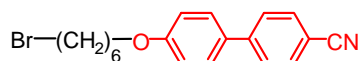
$^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ はJEOLのmodel AL400 spectrometerを用い、室温に測定した。二次標準物質としてテトラメチルシランを用い、ケミカルシフトをppmで表記した。FT-IRスペクトルはJASCOのFT/IR-4100 spectrometerを用いた。液膜法にKRS-5単結晶板を用い、KBr法にはIR測定用のKBrを用いた。MALDI-TOF-MSにはApplied Biosystems model Voyager-DE STRを用いた。GPC(Gel permeation chromatography)には、JASCOのシステムを用い、東ソーのポリスチレンカラムを用い、溶媒としてHPLC用のクロロホルムを用いた。検量線は分子量の揃ったポリスチレン5点にて作成した。TG-DTAにはRigakuのTG8129を、DSCにはDSC8230を用いた。光学組織観察にはOlympusのBX51 polarized optical microscopy (POM)を用いた。XRDはRigakuのUltraX18を用い、使用したX線には $\lambda = 1.54\text{\AA}$ のNi-filtered Cu K $\alpha$ 放射線を用いた。

### 2-2. 物質

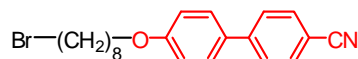
溶媒は、市販のものを用いるか、それぞれ適宜脱水して用いた。用いた試薬はすべて東京化成、関東化学、和光純薬、Aldrichから購入したものを、精製が必要な場合には適宜精製し、通常はそのまま使用した。過酸化ベンゾイルは関東化学市販のものをメタノールで再結晶して用いた。

### 2-3. 合成

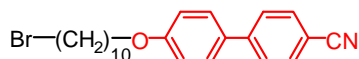
各化合物をそれぞれ所定の方法に従って合成した。



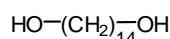
**CB6-Br** 窒素導入管、乾燥管、玉入り冷却管、攪拌子を備えた、4つ口500mlフラスコを用意し、4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 20.144g(1等量)、1,6-dibromohexane 262.64g(10等量)、粉碎した炭酸カリウム 15.57g(1.1等量)、粉碎したヨウ化カリウム 2.04g(0.12等量)、溶媒としてAcetoneを100ml加えた。室温で軽く攪拌後、65~70℃のオイルバスにて、沸点還流下で20時間反応させた。反応終了後、ろ液をヘキサン(2L)によって再沈させ、得た白色固体をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)により精製し、さらにヘキサン(1.5L)で再結晶してから、常温で減圧乾燥することにより無色針状結晶の目的物を収率79%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.66$  (4H, ddd,  $J = 21.7, 6.6, 2.0$  Hz),  $7.52$  (2H, dt,  $J = 9.4, 2.6$  Hz),  $6.98$  (2H, dt,  $J = 9.0, 2.3$  Hz),  $4.02$  (2H, t,  $J = 6.5$  Hz),  $3.43$  (2H, t,  $J = 6.7$  Hz),  $1.87$  (4H, dt,  $J = 30.5, 6.8$  Hz),  $1.54$ - $1.50$  (4H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 159.61, 145.13, 132.49, 131.22, 128.27, 126.99, 119.06, 115.00, 109.95, 67.83, 33.81, 32.62, 29.01, 27.88, 25.26$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3045, 2936, 2921, 2857, 2227, 1601, 1578, 1529, 1494, 1469, 1436, 1388, 1318, 1288, 1267, 1248, 1215, 1120, 1182, 1076, 1052, 1028, 1009, 1000, 980, 912, 854, 843, 818, 728, 710, 659, 644, 558, 545, 528, 473.



**CB8-Br** CB6-Brと同様に 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 3.57g、1,8-dibromooctane 25.1g、 $K_2CO_3$  2.78g、KI 0.35g、溶媒として 2-butanoe 100ml を用いて合成した。無色針状結晶の目的物を収量 4.63g、収率 66%で得た。 $^1H$ -NMR (400 Hz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.64 (4H, dt,  $J$  = 19.1, 4.3 Hz), 7.51 (2H, dd,  $J$  = 8.6, 1.1 Hz), 6.98 (2H, dd,  $J$  = 8.6, 1.1 Hz), 3.99 (2H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 3.40 (2H, td,  $J$  = 6.9, 1.1 Hz), 1.88-1.77 (4H, m), 1.50-1.34 (8H, m).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 159.62, 145.06, 132.41, 131.03, 128.17, 126.89, 118.99, 114.91, 109.82, 67.91, 33.93, 32.63, 29.04, 29.03, 28.55, 27.94, 25.81. IR (liquid,  $cm^{-1}$ ): 3044, 2929, 2854, 2220, 1924, 1601, 1527, 1494, 1469, 1431, 1398, 1290, 1254, 1214, 1178, 1138, 1062, 1042, 1025, 1011, 818, 750, 722, 660, 637, 557, 528, 466, 434, 412.

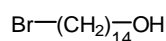


**CB10-Br** CB6-Brと同様に 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 20.01g、1,10-dibromo decane 299.9g、 $K_2CO_3$  14.09g、KI 1.70g、溶媒として 2-butanoe 150ml を用いて合成した。無色針状結晶の目的物を収量 30.74g、収率 72%で得た。 $^1H$ -NMR (400 Hz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.66 (4H, ddt,  $J$  = 15.6, 7.4, 1.4 Hz), 7.52 (2H, dt,  $J$  = 9.4, 2.6 Hz), 6.99 (2H, dt,  $J$  = 9.5, 2.5 Hz), 4.00 (2H, t,  $J$  = 6.5 Hz), 3.41 (2H, t,  $J$  = 6.8 Hz), 1.90-1.76 (4H, m), 1.52-1.28 (12H, m).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 159.79, 145.26, 132.52, 131.24, 128.29, 127.04, 119.07, 115.08, 110.02, 68.12, 33.98, 32.78, 29.40, 29.31, 29.28, 29.18, 28.70, 28.12, 25.98. IR (liquid,  $cm^{-1}$ ): 2918, 2853, 2224, 1599, 1528, 1495, 1467, 1435, 1394, 1314, 1294, 1270, 1256, 1217, 1182, 1024, 1010, 824, 801, 727, 650, 559, 528.

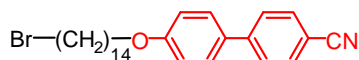


**1,14-tetradecanodiol**  $CaCl_2$  乾燥管、窒素導入管、滴下漏斗を設置した 500mL 4 口フラスコに LAH 5.58g ( $1.47 \times 10^{-1}$ mol, 2.1eq.), THF 200mL を仕込み、氷浴下で懸濁させた。tetradecanedioic acid dimethyl ether 20.08g ( $7.01 \times 10^{-2}$ mol, 1.0eq.) を THF 100mL に溶解させ、ゆっくり滴下した。滴下終了後、徐々に室温まで戻し 22 時間攪拌した。

反応終了後、酢酸エチルを少量加えてしばらく攪拌し、さらにメタノールを入れて攪拌することで LAH を失活させた。*dil.*  $HCl_{aq}$ /クロロホルムで分液した後、有機層を食塩水で洗浄し、 $Na_2SO_4$  で乾燥させた。溶媒を減圧留去し、目的物(白色固体)を収量 14.06g、収率 87%で得た。 $^1H$ -NMR (400 Hz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 3.64 (4H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 1.60-1.53 (4H, m), 1.32-1.28 (20H, m).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 63.08, 32.78, 29.58, 29.57, 29.54, 29.40, 25.70. IR (liquid,  $cm^{-1}$ ): 3413, 3350, 2923, 2849, 1480, 1462, 1368, 1357, 1333, 1051, 1018, 997, 972, 728, 614.

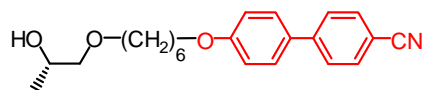


**14-bromotetradecano-1-ol** 1L のナスフラスコに、1,14-tetradecanol 10.01g ( $4.34 \times 10^{-2}$ mmol, 1.0eq.), 47%臭化水素水 200mL (1.74mol, 40.1eq.), 溶媒として cyclohexane 200mL を仕込み、100°C で 7 時間、沸点還流した。反応終了後、水/ヘキサンを加えて 3 回分液した。有機層をまとめ、*conc.*  $NaHCO_3_{aq}$  で 2 回洗浄後、食塩水でさらに洗浄し、 $MgSO_4$  で乾燥した。溶媒等を減圧留去し、酢酸エチル:ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒を用いたカラムクロマトグラフィーで単離し、目的物であるモノブロモ体(白色固体)を収量 9.04g、収率 71%で得た。 $^1H$ -NMR (400 Hz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 3.64 (2H, t,  $J$  = 6.3 Hz), 3.41 (2H, t,  $J$  = 6.9 Hz), 1.89-1.83 (2H, m), 1.59-1.54 (2H, m), 1.43-1.40 (2H, m), 1.36-1.26 (18H, m).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  = 77.20, 77.00, 76.75, 63.09, 34.11, 32.82, 32.79, 29.60, 29.58, 29.52, 29.41, 28.76, 28.16, 25.72. IR (liquid,  $cm^{-1}$ ): 3294, 2920, 2850, 1467, 1348, 1120, 1068, 1039, 1006, 920, 724, 649.

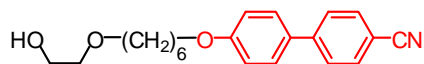




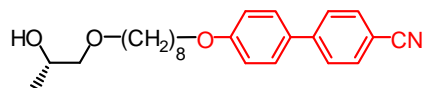
**CB14-Br** CaCl<sub>2</sub> 乾燥管、窒素導入管を設置した 200mL 2 口フラスコを窒素雰囲気下、ヒートガンで乾燥させた。釜に 14-bromo-1-tetradecanol 6.01g ( $2.05 \times 10^{-2}$  mol, 1.0eq.), 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 4.00g ( $2.25 \times 10^{-2}$  mol, 1.1eq.), triphenylphosphine 5.90g ( $2.25 \times 10^{-2}$  mol, 1.1eq.), THF 70m を仕込み、氷浴下で撹拌した。DIAD (diisopropyl azodicarboxylate) 5.06g ( $2.50 \times 10^{-2}$  mol, 1.1eq.) を THF 10mL に溶解させ、ゆっくり滴下した。滴下終了後、徐々に室温まで戻し 44 時間撹拌した。TLC で反応の進行を確認後、溶媒等を減圧留去し、クロロホルムを展開溶媒として用いたカラムクロマトグラフィーで単離し、目的物である CB14-Br を収量 8.57g, 収率 89% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.66 (4H, dd,  $J$  = 20.6, 7.8 Hz), 7.52 (1.9H, d,  $J$  = 7.3 Hz), 6.99 (2.0H, d,  $J$  = 7.3 Hz), 4.00 (2H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 3.41 (2H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 1.88-1.77 (4H, m), 1.43-1.33 (20H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 159.75, 145.26, 132.55, 131.22, 128.30, 127.05, 119.11, 115.04, 110.01, 29.59, 29.57, 29.56, 29.41, 28.75. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3383, 3039, 2917, 2849, 2224, 1604, 1585, 1550, 1518, 1493, 1470, 1438, 1396, 1343, 1292, 1244, 1205, 1180, 1116, 1038, 1000, 852, 823, 775, 717, 651, 559, 534.



**CB6-PG** 窒素導入管、乾燥管を備えた 4 口 100ml フラスコに、*n*-hexane で数回洗浄した 60%水素化ナトリウム 2.52g(63.0mmol)と、溶媒として無水 THF 50ml を仕込み、(*S*)PG-THP 10.50g(65.5mmol) をゆっくり加えて発泡が無くなるまで撹拌した。18-crown-6 13.90g(53.0mmol)を加え、しばらく撹拌した後に CB6-Br 7.53g(21.0mmol)を加え、24 時間・室温で反応させた。反応液を食塩水とクロロホルムで分液し、乾燥後、溶媒を留去した。次に、Methanol 100ml と PPTS 0.53g(2.1mmol)を加え、30 分間・超音波照射した。脱保護が完了したことを TLC で確認し、食塩水/Chloroform で分液し、乾燥後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマト (Chloroform:Ethanol = 10:1) 後、*n*-hexane で再結晶し、無色板状結晶の目的物を収量 3.76g, 収率 51% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.66 (4H, ddd,  $J$  = 20.5, 6.5, 1.9 Hz), 7.52 (2H, dt,  $J$  = 9.6, 2.5 Hz), 6.99 (2H, dt,  $J$  = 6.0, 3.7 Hz), 4.02-3.94 (3H, m), 3.54-3.40 (2H, m), 3.22 (1H, dd,  $J$  = 9.6, 8.2 Hz), 2.45 (1H, d,  $J$  = 2.7 Hz), 1.84-1.81 (2H, m), 1.67-1.60 (2H, m), 1.55-1.41 (4H, m), 1.15 (3H, d,  $J$  = 6.0 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 159.66, 145.17, 132.49, 131.19, 128.25, 126.99, 119.06, 114.99, 109.93, 76.25, 71.20, 67.92, 66.34, 29.51, 29.09, 25.87, 25.85, 18.56. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3510, 3047, 2973, 2941, 2862, 2352, 2229, 1590, 1524, 1495, 1473, 1462, 1401, 1387, 1377, 1319, 1294, 1271, 1183, 1126, 1108, 1069, 1038, 1023, 1008, 998, 980, 930, 856, 843, 832, 799, 737, 712, 661, 532, 518, 476, 443, 411.

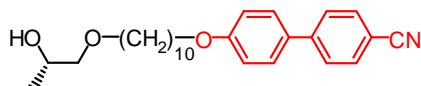


**CB6-EG** CB6-PG と同様に 60%水素化ナトリウム 1.94g(1.0 等量)、脱水 THF 30ml、Ethylene glycol 12.0g(4 等量)、BnEt<sub>4</sub>NCl を 12.12g(1.1 等量)、CB6-Br 17.4g(1.0eq.) を用いて合成した。無色板状結晶、収量 7.16g, 収率 43% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.65 (4H, ddd,  $J$  = 16.9, 7.2, 1.5 Hz), 7.52 (2H, dt,  $J$  = 9.5, 2.6 Hz), 6.98 (2H, dt,  $J$  = 9.4, 2.6 Hz), 4.01 (2H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 3.76-3.71 (2H, m), 3.58-3.46 (4H, m), 1.89-1.77 (2H, m), 1.70-1.60 (2H, m), 1.57-1.39 (4H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 159.68, 145.19, 132.48, 131.21, 128.25, 126.99, 119.03, 115.02, 109.96, 71.72, 71.16, 67.94, 61.78, 29.52, 29.09, 25.85. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3506, 2944, 2861, 2223, 1600, 1572, 1521, 1493, 1471, 1297, 1265, 1243, 1171, 1114, 1031, 889, 858, 826, 731, 567, 539.

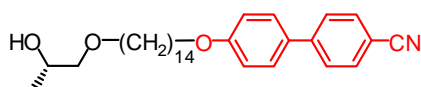


**CB8-PG** CB6-PG と同様に 60%水素化ナトリウム 1.25 g ( $3.12 \times 10^{-2}$  mmol, 3.0eq.)、脱水 THF 30ml、PG-THP 4.8 mL ( $4.06 \times 10^{-2}$  mmol, 3.1eq.)、BnEt<sub>4</sub>NCl を ( $3.36 \times 10^{-2}$  mmol, 2.6

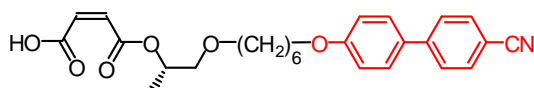
*eq.*), CB8-Br 4.01 g ( $1.00 \times 10^{-2}$  mmol, 1.0 *eq.*), PPTS 0.272 g (3.24 mmol, 3.13 *eq.*), 溶媒として Methanol 100ml を用いて合成した。無色板状結晶を収量 2.43g、収率 61%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.70-7.62 (4.1H, m), 7.52 (2H, dt, *J* = 9.5, 2.5 Hz), 6.99 (2H, dt, *J* = 9.5, 2.5 Hz), 3.99-3.94 (3H, m), 3.52-3.40 (3H, m), 3.21 (1H, dd, *J* = 9.2, 8.2 Hz), 1.84-1.77 (2H, m), 1.60-1.57 (2H, m), 1.49-1.45 (2H, m), 1.41-1.26 (6H, m), 1.14 (3H, d, *J* = 6.4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 159.74, 145.23, 132.51, 128.27, 127.02, 119.07, 115.03, 109.097, 76.024, 71.42, 68.09, 66.38, 29.58, 29.58, 29.34, 29.15, 26.02, 25.93, 18.55. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3519, 3197, 3073, 3043, 2995, 2980, 2936, 2856, 2800, 2541, 2225, 1935, 1857, 1815, 1698, 1598, 1523, 1495, 1472, 1396, 1375, 1320, 1294, 1247, 1214, 1181, 1124, 1109, 1071, 1054, 1027, 996, 980, 931, 855, 828, 799, 777, 730, 662, 534.



**CB10-PG** CB6-PGと同様に60%水素化ナトリウム 0.77g、脱水 THF 50ml、PG-THP 4.50g、18-crown-6 を5.44g、CB10-Br 7.77g、PPTS 0.47g、溶媒として Methanol 90ml を用いて合成した。無色板状結晶を収量 3.79g、収率 49%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.64 (4H, ddd, *J* = 18.5, 6.6, 2.1 Hz), 7.51 (2H, dt, *J* = 9.3, 2.5 Hz), 6.98 (2H, dt, *J* = 9.5, 2.4 Hz), 4.02-3.90 (3H, m), 3.50-3.37 (3H, m), 3.21 (1H, dd, *J* = 9.4, 8.5 Hz), 2.52 (1H, d, *J* = 2.3 Hz), 1.84-1.77 (2H, m), 1.62-1.55 (2H, m), 1.50-1.43 (2H, m), 1.36-1.31 (10H, m), 1.14 (3H, d, *J* = 6.4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 159.69, 145.13, 132.41, 131.07, 128.17, 126.91, 118.96, 114.98, 109.88, 76.19, 71.33, 68.04, 66.27, 29.52, 29.38, 29.33, 29.24, 29.10, 25.99, 25.90, 18.54. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3438, 2919, 2852, 2360, 2341, 2235, 1605, 1521, 1496, 1474, 1395, 1324, 1285, 1253, 1182, 1111, 1042, 1010, 981, 852, 824, 721, 667, 564, 535.

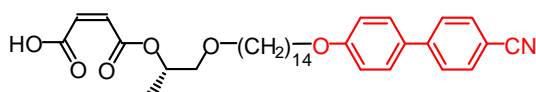


**CB14-PG** CaCl<sub>2</sub> 乾燥管、窒素導入管、ジムロート冷却管を設置した 200mL 2 つ口フラスコを窒素雰囲気下、ヒートガンで乾燥させた。釜に CB14-Br 3.03g ( $6.42 \times 10^{-3}$ mol 1.0*eq.*), PG-THP 2.07g ( $1.30 \times 10^{-2}$ mol, 2.0*eq.*) 87%KOH 1.89g ( $2.95 \times 10^{-2}$ mol, 4.59*eq.*) THF 100mL を仕込み、100℃で24時間、沸点還流した。TLC で反応があまり進行していなかったことを確認したので、さらに PG-THP 1.11g( $6.99 \times 10^{-3}$ mol, 1.1*eq.*), KOH 0.79g( $1.20 \times 10^{-2}$ mol, 1.87*eq.*), THP 20mLを加え、21時間、沸点還流した。TLC で反応進行を確認後、*dil.* HCl*aq.* /クロロホルムで分液し、有機層を食塩水で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。THP 基を脱保護するため、PPTS(pyridinium *p*-toluenesulfonic acid) 0.19g ( $7.55 \times 10^{-4}$ mol, 0.12*eq.*)と MeOH 100mL 加え、超音波を30分間照射した。TLC で反応進行を確認後、蒸留水 /クロロホルムで分液した後、有機層を食塩水で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。クロロホルム:メタノール=10:1 の混合溶媒を用いたカラムクロマトグラフィーで単離し、目的物である PG-CB14 を収量 1.88g、収率 63%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.69 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.64 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.53 (2H, d, *J* = 9.5 Hz), 6.99 (2H, d, *J* = 8.3 Hz), 4.00 (3H, t, *J* = 6.6 Hz), 3.53-3.39 (3H, m), 3.20 (1H, dd, *J* = 9.4, 8.5 Hz), 1.84-1.77 (2H, m), 1.60-1.57 (4H, m), 1.51-1.43 (2H, m), 1.27 (19H, s), 1.14 (3H, d, *J* = 6.4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 159.78, 145.27, 132.54, 131.20, 128.29, 127.05, 119.11, 115.05, 109.98, 76.23, 71.45, 68.16, 66.39, 29.62, 29.57, 29.46, 29.37, 29.19, 26.09, 26.01, 18.53. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3383, 2917, 2849, 2224, 1604, 1518, 1493, 1470, 1438, 1396, 1343, 1292, 1244, 1205, 1180, 1116, 1038, 1000, 852, 823, 717, 651, 559, 534

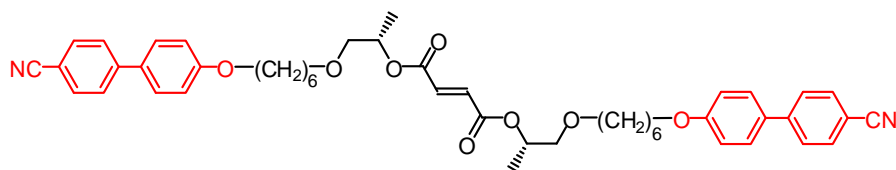




**CB6-MA** 100ml フラスコに、CB6-PG を 2.50g(1 等量)、無水マレイン酸を 2.77g(4 等量)、触媒として Triethylamine を 1.50ml(1.5 等量)、溶媒として Dichloromethane を 75ml 仕込み、室温にて 3 時間反応させた。溶液を希塩酸水溶液と Benzene で分液し、炭酸水素ナトリウム水溶液で更に分液した。乳濁した水相を Benzene で洗浄後、Benzene 存在下、希塩酸水溶液で中和し、有機相へ再抽出した。有機相を食塩水で洗浄後、乾燥後、溶媒を留去した。薄黄色固体を収量 3.26g、収率 99% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 9.66 (1H, br s), 7.65 (4H, ddd, J = 19.1, 6.5, 1.9 Hz), 7.51 (2H, dt, J = 5.9, 3.7 Hz), 6.98 (2H, dt, J = 9.5, 2.6 Hz), 6.38 (2H, dd, J = 18.8, 12.8 Hz), 5.28-5.20 (1H, m), 4.00 (2H, t, J = 6.6 Hz), 3.57-3.41 (4H, m), 1.84-1.77 (4H, m), 1.64-1.57 (4H, m), 1.52-1.39 (4H, m), 1.32 (3H, d, J = 6.9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 166.93, 165.01, 159.63, 145.14, 135.23, 132.45, 131.15, 129.85, 128.23, 126.96, 119.02, 114.97, 109.86, 72.51, 72.49, 71.35, 67.88, 29.34, 29.04, 25.75, 25.74, 16.15. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3520, 3045, 2941, 2866, 2227, 1728, 1637, 1603, 1580, 1523, 1495, 1473, 1406, 1291, 1251, 1180, 1114, 1032, 998, 928, 851, 823, 735, 661, 564, 533.

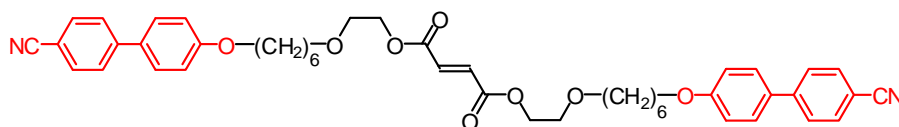


**CB14-MA** CaCl<sub>2</sub> 乾燥管、窒素導入管を設置した 200mL 2 口フラスコを窒素雰囲気下、ヒートガンで乾燥させた。釜に CB14-PG 1.52g (2.48×10<sup>-3</sup>mol, 1.0eq.), maleic anhydride (MAN) 0.99g (1.01×10<sup>-2</sup>mol, 4.1eq.), triethylamine 0.53mL (3.79×10<sup>-3</sup>mol, 1.5eq.), dichloromethane 80mL を仕込み、遮光しながら室温で 21 時間攪拌した。TLC で反応の進行を確認した際、未反応 CB14-PG の残存を確認したので、MAN 0.44g(4.44×10<sup>-3</sup>mol, 1.8eq.), triethylamine 0.34mL (2.45×10<sup>-3</sup>mol, 0.99eq.) を追加してさらに 20 時間攪拌した。TLC で反応の進行を確認後、溶媒等を減圧留去し、chloroform / dil.HCl aq. で 6 回分液し、有機層を食塩水で 3 回洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。hexane を用いた再結晶法で目的物である CB14-M を単離し、収量 1.66g、収率 91% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.68 (2H, dd, J = 8.6, 2.3 Hz), 7.63 (2H, dd, J = 8.3, 2.6 Hz), 7.52 (2H, dd, J = 8.9, 2.6 Hz), 6.98 (2H, dd, J = 8.9, 2.6 Hz), 6.43 (1H, dd, J = 12.6, 2.9 Hz), 6.34 (1H, dd, J = 12.6, 2.9 Hz), 5.24-5.21 (1H, m), 4.00 (2H, td, J = 6.3, 2.3 Hz), 3.55-3.45 (3H, m), 3.42 (1H, td, J = 6.4, 2.7 Hz), 1.83-1.78 (2H, m), 1.55 (2H, t, J = 5.7 Hz), 1.46 (2H, dd, J = 13.2, 6.9 Hz), 1.33-1.29 (22H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 167.06, 165.17, 145.22, 136.00, 132.51, 131.11, 129.34, 128.26, 127.01, 119.09, 115.03, 109.96, 72.62, 72.53, 71.64, 68.14, 29.60, 29.50, 29.20, 26.03, 16.26. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3446, 3421, 3110, 3080, 2919, 2854, 2560, 2239, 1741, 1713, 1644, 1602, 1524, 1495, 1472, 1410, 1367, 1336, 1292, 1244, 1208, 1170, 1096, 1028, 982, 816, 717, 690, 630, 561, 533.

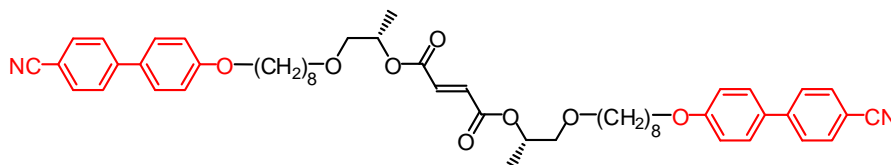


**CB6-F** 窒素導入管、乾燥管を備えた 4 口 100ml フラスコの上に Dean-Stark 脱水装置を組み、溶媒溜めに乾燥モレキュラーシーブ 4A と Benzene を備えた。CB6-(S)PG を 7.5g(1 等量)、無水マレイン酸を 4.2g(2 等量)、触媒としてパラトルエンスルホン酸一水和物を 0.4g(0.1 等量)、共沸溶媒として Benzene を 75ml 仕込み、沸点還流下にて 12 時間反応させた。溶液を希塩酸水溶液と Benzene で分液し、炭酸水素ナトリウム水溶液で更に分液した。乳濁した水相を取り除き、有機相を食塩水で洗浄後、乾燥した。触媒として Morpholine を 2.5ml(3 等量)加え、2 時間沸点還流した。希塩酸水溶液・食塩水で分液し、乾燥後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマト (Chloroform:THF = 20:1)に通した後に、分取用 HPLC で目的物を単離した。乳色粘性流体を反応率 68% で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.66 (8H, ddd, J = 20.1, 6.4, 1.8 Hz), 7.52 (4H, dt, J = 9.3, 2.5 Hz), 6.98 (4H, td, J = 5.8, 3.5 Hz), 6.87 (2H, s), 5.23-5.14 (2H, m), 4.00 (4H, t, J = 6.6 Hz), 3.55-3.39 (8H, m), 1.84-1.77 (4H, m), 1.63-1.56 (4H, m),

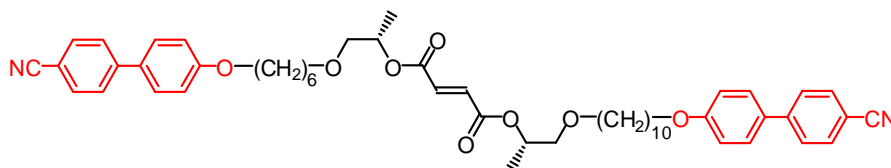
1.53-1.37 (8H, m), 1.28 (6H, d,  $J = 6.4$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 164.47, 159.72, 145.23, 133.85, 132.51, 131.23, 128.28, 127.02, 119.07, 115.04, 110.00, 72.94, 71.35, 70.55, 67.97, 29.48, 29.12, 25.83, 16.57$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2976, 2938, 2863, 2228, 1718, 1646, 1602, 1580, 1523, 1495, 1473, 1376, 1345, 1294, 1254, 1185, 1156, 1109, 1071, 1031, 999, 852, 820, 773, 732, 660, 563, 531. MALDI-TOF-MS (2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid):  $m/z$  calcd for  $\text{C}^{48}\text{H}^{54}\text{N}^2\text{O}^{8+}$ :  $786.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; found  $809.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} [M+\text{Na}]^+$ .



**CB6-EG-F** 窒素導入管、乾燥管を備えた 4 口 100ml フラスコの上に Dean-Stark 脱水装置を組み、溶媒溜めに乾燥モレキュラーシーブ 4A と Benzene を備えた。CB6-EG を 2.53g(1 等量)、無水マレイン酸を 1.45g(2 等量)、触媒としてパラトルエンスルホン酸一水和物を 0.14g(0.1 等量)、共沸溶媒として Benzene を 35ml 仕込み、沸点還流下にて 12 時間反応させた。溶液を希塩酸水溶液と Benzene で分液し、炭酸水素ナトリウム水溶液で更に分液した。乳濁した水相を取り除き、有機相を食塩水で洗浄後、乾燥した。触媒として Morpholine を 1.9ml(3 等量)加え、2 時間沸点還流した。希塩酸水溶液・食塩水で分液し、乾燥後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマト (Chloroform:THF = 20:1)に通した。無色無定形固体を収量 1.94g、反応率 68.7%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.65$  (8H, ddd,  $J = 19.8, 6.5, 1.9$  Hz), 7.52 (4H, dt,  $J = 9.3, 2.5$  Hz), 6.98 (4H, dt,  $J = 9.5, 2.5$  Hz), 6.92 (2H, s), 4.36-4.33 (4H, m), 4.00 (4H, t,  $J = 6.4$  Hz), 3.69-3.66 (4H, m), 3.49 (4H, t,  $J = 6.4$  Hz), 1.85-1.78 (4H, m), 1.67-1.60 (4H, m), 1.54-1.40 (4H, m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 164.78, 159.64, 145.12, 133.58, 132.45, 131.13, 128.22, 126.95, 119.03, 114.96, 109.88, 71.23, 68.23$  (0.0H, s), 67.88, 64.40, 29.41, 29.05, 25.79, 25.77. IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2929, 2860, 2229, 1714, 1602, 1498, 1469, 1388, 1294, 1259, 1218, 1184, 1162, 1121, 1033, 823, 769, 528.

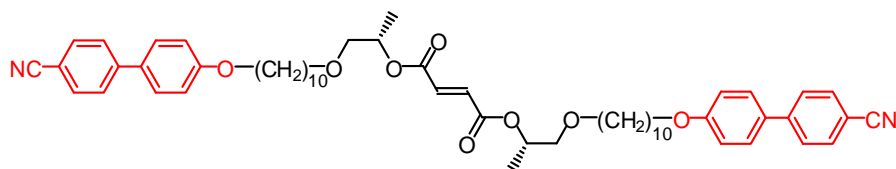


**CB8-F** CB6-F と同様に CB8-PG 1.53 g (3.97 mmol, 1.0 eq.)、無水マレイン酸 0.574 g (5.85 mmol, 1.5 eq.)、*p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 80mg ( $4.6 \times 10^{-1}$  mmol, 0.12 eq.)、benzene 10ml、Morpholine 0.51 mL (5.84 mmol, 3.0 eq.)、溶媒として Benzene 50ml を用いて合成した。収量 1.35g 収率 89%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.66$ -7.62 (8H, m), 7.52-7.51 (4H, m), 6.98-6.97 (4H, m), 6.87 (2H, d,  $J = 1.7$  Hz), 5.19-5.17 (2H, m), 3.99 (4H, t,  $J = 6.3$  Hz), 3.53-3.39 (8H, m), 1.89-1.77 (4H, m), 1.56 (4H, t,  $J = 6.0$  Hz), 1.47-1.44 (4H, m), 1.34 (12H, s), 1.28 (6H, d,  $J = 6.3$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 164.33, 159.62, 145.05, 133.72, 132.37, 130.98, 128.13, 126.86, 118.96, 114.90, 109.78, 72.76, 71.34, 70.46, 67.93, 29.39, 29.18, 29.15, 29.02, 25.84, 25.81, 16.44$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3040, 2979, 2934, 2857, 2807, 2224, 1922, 1720, 1648, 1604, 1579, 1554, 1522, 1494, 1470, 1381, 1357, 1293, 1253, 1179, 1159, 1115, 1074, 1036, 984, 911, 849, 823, 775, 728, 715, 688, 663, 646, 627, 601, 561, 533.

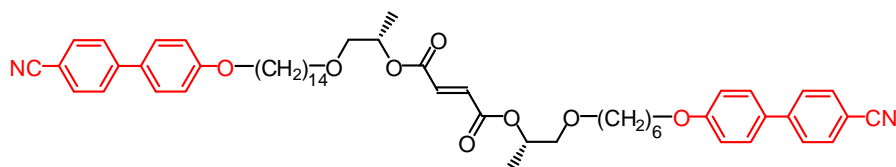


**CB6/10-F** 窒素導入管、乾燥管を備えた 4 口 100ml フラスコの上に Dean-Stark 脱水装置を

組み、溶媒溜めに乾燥モレキュラーシーブ 4A と Benzene を備えた。CB10-PG を 1.63g(1.0 等量)、CB6-(S)PM を 2.70g(1.5 等量)、触媒のパラトルエンスルホン酸一水和物を 0.078g(0.1 等量)、共沸溶媒として Benzene を 40ml 仕込み、沸点還流下にて 18 時間反応させた。溶液を希塩酸水溶液と Benzene で分液し、炭酸水素ナトリウム水溶液で更に分液した。乳濁した水相を取り除き、有機相を食塩水で洗浄後、乾燥した。触媒として Morpholine を 1.1ml(3 等量)加え、2 時間沸点還流した。希塩酸水溶液・食塩水で分液し、乾燥後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマト (Chloroform:THF = 20:1)に通した後、分取用 HPLC で目的物を単離した。無色粘性流体を収量 3.11g、反応率 92.6% で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.66 (8H, ddd,  $J$  = 20.6, 6.6, 1.8 Hz), 7.52 (4H, dd,  $J$  = 11.4, 2.7 Hz), 6.98 (4H, dd,  $J$  = 8.7, 1.8 Hz), 6.87 (2H, s), 5.23-5.12 (2H, m), 4.00 (4H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 3.56-3.37 (8H, m), 1.85-1.76 (4H, m), 1.64-1.25 (26H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 173.10, 164.48, 159.76, 159.71, 145.24, 133.84, 132.52, 131.22, 128.28, 127.03, 115.02, 109.98, 72.94, 71.55, 71.35, 70.60, 70.56, 67.96, 29.55, 29.49, 29.47, 29.38, 29.33, 29.18, 29.13, 26.01, 25.99, 25.84, 16.57. IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3073, 3041, 2979, 2934, 2857, 2806, 2225, 1719, 1646, 1603, 1522, 1494, 1470, 1381, 1356, 1292, 1254, 1179, 1159, 1115, 985, 824, 775, 731, 661, 563, 533, 421.

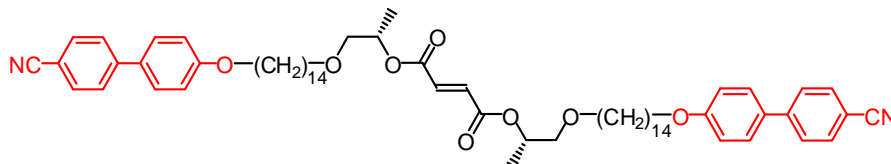


**CB10-F** CB6-F と同様に CB10-PG 4.53g、無水マレイン酸 2.15g、*p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 0.21g、benzene 50ml、Morpholine 3.0ml、溶媒として Benzene 150ml を用いて合成した。収量 3.06g 収率 62% で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.65 (8H, dd,  $J$  = 19.2, 8.2 Hz), 7.52 (4H, dt,  $J$  = 9.6, 2.5 Hz), 6.98 (4H, dt,  $J$  = 9.3, 2.5 Hz), 6.86 (2H, s), 5.18-5.16 (2H, m), 4.00 (4H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 3.53-3.38 (8H, m), 1.84-1.77 (4H, m), 1.52-1.47 (8H, m), 1.40-1.25 (26H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 164.44, 159.76, 145.22, 133.83, 132.48, 131.16, 128.24, 126.99, 119.04, 115.03, 109.97, 72.86, 71.53, 70.59, 68.10, 29.53, 29.44, 29.36, 29.30, 29.17, 25.99, 25.96, 16.55. IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2931, 2856, 2223, 1720, 1645, 1605, 1580, 1521, 1496, 1468, 1393, 1378, 1353, 1291, 1254, 1179, 1157, 1114, 1070, 1033, 980, 853, 822, 775, 726, 660, 561, 533. MALDI-TOF-MS (2-(4-hydroxy phenylazo)benzoic acid):  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_8^+$ : 898.5  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; found 921.6  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  [ $M+\text{Na}$ ] $^+$ .

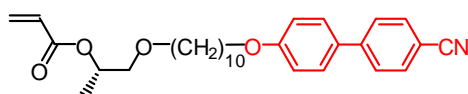


**CB6/14-F**  $\text{CaCl}_2$  乾燥管、Dean-Stark 装置、30mL ナスフラスコをヒートガンで乾燥させた。釜に CB14-M 1.00g (1.8mmol, 1.0eq.)、CB6-PG 1.12g (3.5mmol, 2.0eq.)、*p*-TsOH 30mg (0.18mmol, 0.10eq.)、脱水ベンゼン 30mL を仕込み、100°C で 15h 還流した。*p*-TsOH 48mg (0.30 mmol, 0.15eq.) を追加し、さらに 100°C で 27h 反応させた。TLC で反応の進行を確認後、食塩水／クロロホルムで分液し、有機層を蒸留水で洗浄し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。溶媒等を減圧留去し、クロロホルム:THF=20:1 を展開溶媒として用いたカラムクロマトグラフィーで単離した。次に  $\text{CaCl}_2$  乾燥管、ジムロート冷却管、100mL ナスフラスコをヒートガンで乾燥させた。釜に CB6/14-M 1.08g (1.2mmol, 1.0eq.)、morpholine 0.32mL (3.6mmol, 3.0eq.)、脱水ベンゼン 50mL を仕込み、100°C で 4.5h 還流した。TLC で反応の進行を確認後、食塩水／クロロホルムで分液し、有機層を蒸留水で洗浄し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。HPLC で単離し、目的物である CB6/14-F (白色粘性固体) を収量 0.79g、収率 73% で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7.64 (8H, dd,  $J$  = 26.6, 13.3 Hz), 7.53-7.49 (4H, m),

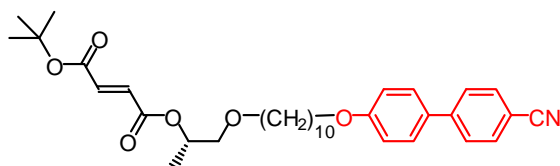
6.98 (4H, d,  $J = 9.2$  Hz), 6.87-6.86 (2H, m), 5.21-5.15 (2H, m), 3.99 (4H, t,  $J = 6.4$  Hz), 3.50-3.42 (8H, m), 1.81-1.78 (4H, m), 1.64-1.39 (10H, m), 1.31-1.27 (28H, m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 164.31, 159.63, 145.06, 133.70, 132.37, 130.99, 128.13, 126.87, 118.95, 114.91, 109.82, 7276, 71.44, 71.22, 70.50, 68.01, 67.85, 29.48, 29.10, 25.92, 25.75, 16.49$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3042, 2927, 2855, 2539, 2225, 1920, 1721, 1646, 1604, 1582, 1523, 1495, 1470, 1381, 1356, 1293, 1254, 1180, 1159, 1116, 1072, 1034, 984, 911, 823, 775, 726, 661, 635, 563, 533.



**CB14-F** CB6-F と同様に CB8-PG 1.50g (3.20mmol, 1.0eq.)、無水マレイン酸 0.48g (4.9mmol, 1.5eq.)、*p*-toluenesulfonic acid mono hydrate 49mg (0.40mmol, 0.10eq.)、benzene 10ml、Morpholine 0.35mL (4.1mmol, 3.2eq.)、溶媒として Benzene 50ml を用いて合成した。収量 1.12g 収率 70% で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.65$  (8H, ddd,  $J = 18.8, 6.4, 1.8$  Hz), 7.52 (4H, dt,  $J = 9.3, 2.5$  Hz), 6.98 (4H, dt,  $J = 9.6, 2.5$  Hz), 6.86 (2H, d,  $J = 2.3$  Hz), 5.19-5.15 (2H, m), 3.99 (4H, t,  $J = 6.6$  Hz), 3.53-3.38 (8H, m), 1.84-1.77 (4H, m), 1.58-1.51 (4H, m), 1.50-1.43 (4H, m), 1.35-1.26 (44H, m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 164.43, 159.75, 145.19, 133.82, 32.48, 131.13, 128.24, 126.98, 119.04, 115.04, 109.96, 72.87, 71.57, 70.59, 68.14, 29.58, 29.44, 29.21, 26.04, 16.60$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3040, 2978, 2922, 2852, 2226, 1920, 1734, 1650, 1604, 1580, 1555, 1522, 1495, 1470, 1379, 1290, 1251, 1178, 1116, 1069, 1036, 1002, 972, 941, 850, 822, 776, 734, 660, 633, 562, 533.



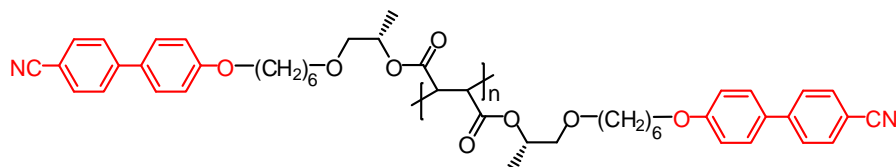
**CB10-A** CB10-PG1.02g(2.44mmol) と Et<sub>3</sub>N0.45g(4.63mmol) 、 DMAP 0.0490g (0.39mmol)、dichloromethane 33ml を玉付き冷却管、塩化カルシウム管、窒素導入管を備えた 100ml 四つ口フラスコ内で氷浴下において 5 分間攪拌させた後 Acryloyl chloride 0.265g(2.93mmol)を滴下し、3 時間攪拌した。しかし TLC により反応の進行が芳しくないことがわかったため、さらに Acryloyl chloride を 0.138g(1.47mmol)加え、12 時間攪拌し、余剰の Acryloyl chloride を炭酸ナトリウム水溶液で失活した後、食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。さらにそれをメタノール:クロロホルム=1:20 の混合液を展開溶媒として用いてカラム精製を行い、さらに HPLC で分取することにより生成物を得た。収量は 0.93g、収率は 81.0% であった。 $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.76$  (4H, dd,  $J = 20.6, 8.2$  Hz), 7.53 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz), 6.99 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz), 6.41 (1H, dd,  $J = 16.9, 1.4$  Hz), 6.15-6.11 (1H, m), 5.81 (1H, dd,  $J = 10.5, 1.4$  Hz), 5.15 (1H, ddd,  $J = 14.8, 8.6, 4.0$  Hz), 4.00 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz), 3.58-3.37 (4H, m), 1.84-1.77 (2H, m), 1.60-1.27 (19H, m). IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2929, 2854, 2225, 1722, 1637, 1603, 1579, 1522, 1494, 1466, 1404, 1379, 1294, 1270, 1251, 1199, 1114, 1074, 1046, 984, 885, 852, 822, 723, 563, 532.



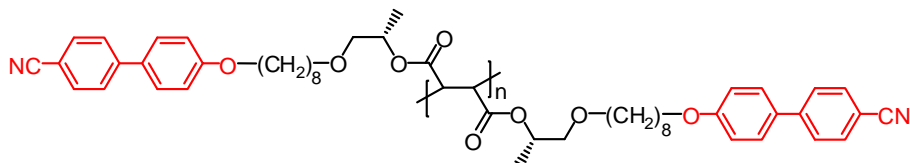
**CB10/tBu-F** tBu-Fumaric acid1.26g(7.32mmol) と CB10-PG06.02g(14.70mmol) 、 DMAP0.20g (1.64mmol)、dichloromethane(40ml)を玉付き冷却管、塩化カルシウム管、窒素導入管を備えた 100ml 四つ口フラスコ内で氷浴下において 5 分間攪拌させた後、



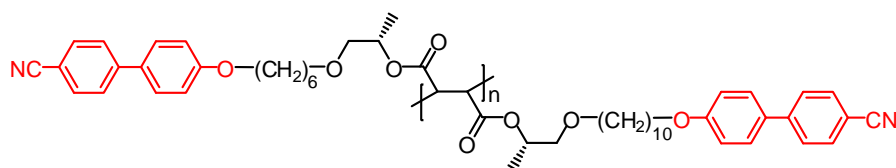
EDAC2.12g(11.06mmol)を加え、数分攪拌した。発熱がなくなったことを確認してから氷浴を外し、常温で 12 時間攪拌した。得た溶液を dichloromethane と水で分液した後に hexane:ethyl acetate=1:2の混合液を展開溶媒として用いてカラム精製を行い、PCP10-PG と目的物の分離を行った。得た生成物は黄茶色の液体であり、冷蔵庫内では凝固した。この生成物を分取 HPLC によりさらに精製すると、薄黄色の液体となり、収量は 2.99g、収率は 72.4%であった。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.67 (4H, dd,  $J$  = 20.4, 8.5 Hz), 7.53 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 6.99 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz), 6.77 (2H, s), 5.17 (1H, ddd,  $J$  = 14.8, 8.6, 4.2 Hz), 4.00 (2H, t,  $J$  = 6.6 Hz), 3.54-3.38 (4H, m), 1.84-1.77 (2H, m), 1.57-1.31 (29H, m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 164.64, 164.05, 159.69, 145.16, 135.51, 132.78, 132.45, 131.07, 128.20, 126.94, 119.03, 114.95, 109.87, 81.71, 72.82, 71.45, 70.36, 68.02, 29.48, 29.40, 29.32, 29.26, 29.11, 27.87, 25.95, 25.91, 16.51. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3418, 2979, 2929, 2851, 2228, 1712, 1604, 1580, 1527, 1497, 1472, 1396, 1370, 1322, 1292, 1249, 1183, 1148, 1109, 1066, 1046, 1014, 977, 821, 772, 753, 721, 672, 562, 529.



**Poly(CB6-F)** 攪拌子を備えた重合管に CB6-F 444mg を仕込み、加熱脱気後、開始剤として BPO 6.8mg (5mol%)を仕込み封管し、80°C で 7 日間重合した。反応終了後、少量の chloroform に溶かし、methanol で再沈殿後、分取 HPLC によって高分子量体を分取し、白色固体の目的物を収量 149mg、収率 34%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (500 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.72-7.34 (12H, br m), 7.03-6.77 (4H, br m), 5.00 (2H, br s), 4.22-2.70 (14H, br m), 1.89-1.12 (22H, br m). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 174.66-166.70, 159.60, 144.93, 132.54, 131.27, 128.28, 126.95, 118.99, 114.92, 110.09, 72.71, 71.38, 70.02, 67.93, 50.69-40.70, 29.89, 29.70, 29.56, 29.31, 25.97, 17.13. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 2928, 2855, 2225, 1733, 1603, 1523, 1494, 1469, 1379, 1290, 1252, 1178, 1113, 1063, 822, 736, 563, 532.

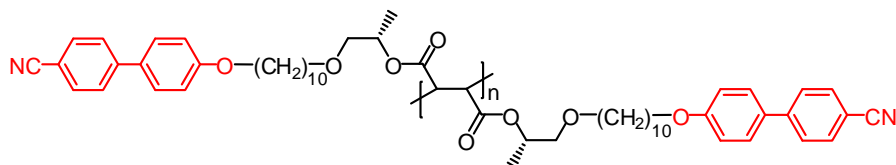


**Poly(CB8-F)** Poly(CB6-F)と同様に CB8-F 329 mg ( $3.87 \times 10^{-1}$  mmol, 1.0 eq.)、BPO 4.6 mg ( $1.9 \times 10^{-2}$  mmol,  $4.9 \times 10^{-2}$  eq.) (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 67mg、収率 20%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (500 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.82-7.28 (6H, br m), 7.10-6.68 (2H, br m), 5.00 (1H, br s), 3.91 (2H, br s), 3.78-2.25 (5H, br m), 1.75 (2H, br s), 1.66-1.49 (2H, br m), 1.49-1.01 (10H, br m). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 171.88-168.02, 159.62, 144.90, 132.74, 132.51, 131.15, 128.24, 126.89, 118.97, 114.90, 110.02, 73.23-71.88, 71.49, 70.97-68.52, 68.00, 47.44-42.65, 29.61, 29.35, 26.16, 17.06. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3041, 2978, 2934, 2857, 2815, 2225, 2029, 1920, 1733, 1604, 1580, 1522, 1494, 1470, 1379, 1309, 1290, 1252, 1178, 1114, 1069, 1037, 998, 967, 937, 850, 822, 735, 660, 637, 561, 533.

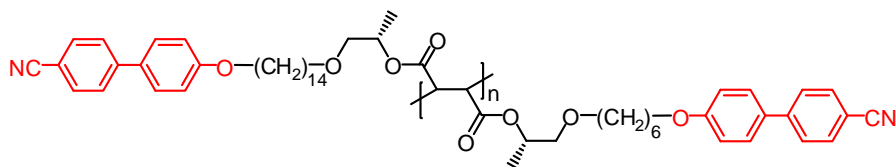


**Poly(CB6/10-F)** Poly(CB6-F)と同様に CB6/10-F 418mg、BPO 11.8mg (10mol%)を用いて

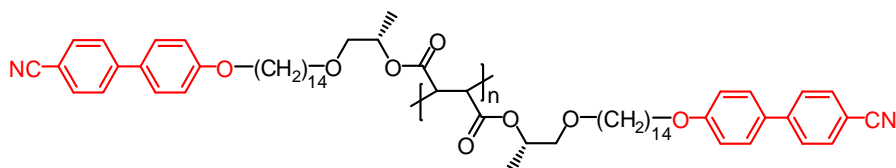
合成した。白色固体の目的物を収量 103mg、収率 25%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (500 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.56\text{--}7.54$  (12H, br m),  $7.00\text{--}6.76$  (4H, br m),  $4.99$  (2H, br s),  $4.21\text{--}2.45$  (14H, br m),  $1.88\text{--}1.12$  (30H, br m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 173.25\text{--}166.92$ ,  $159.61$ ,  $144.93$ ,  $132.54$ ,  $131.25$ ,  $128.28$ ,  $126.94$ ,  $118.99$ ,  $114.91$ ,  $110.11$ ,  $72.42$ ,  $71.40$ ,  $69.71$ ,  $67.93$ ,  $49.40\text{--}41.88$ ,  $29.80$ ,  $29.76$ ,  $29.74$ ,  $29.69$ ,  $29.65$ ,  $29.63$ ,  $29.30$ ,  $26.14$ ,  $17.04$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $2933$ ,  $2857$ ,  $2225$ ,  $1734$ ,  $1605$ ,  $1522$ ,  $1494$ ,  $1470$ ,  $1378$ ,  $1290$ ,  $1251$ ,  $1178$ ,  $1115$ ,  $1067$ ,  $1034$ ,  $1000$ ,  $851$ ,  $823$ ,  $737$ ,  $664$ ,  $534$ .



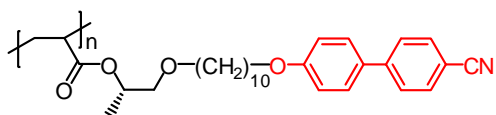
**Poly(CB10-F)** Poly(CB6-F)と同様に CB10-F 455mg、BPO 12.2mg (10mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 203mg、収率 45%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (500 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.70\text{--}7.35$  (12H, br m),  $7.02\text{--}6.82$  (4H, br m),  $4.99$  (2H, br s),  $4.15\text{--}2.36$  (14H, br m),  $1.90\text{--}1.05$  (38H, br m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 173.80\text{--}166.92$ ,  $159.64$ ,  $144.91$ ,  $132.52$ ,  $131.14$ ,  $128.24$ ,  $126.89$ ,  $118.96$ ,  $114.92$ ,  $110.01$ ,  $72.82$ ,  $71.52$ ,  $69.71$ ,  $68.04$ ,  $49.40\text{--}41.23$ ,  $29.78$ ,  $29.67$ ,  $29.65$ ,  $29.33$ ,  $26.17$ ,  $17.10$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3043$ ,  $2929$ ,  $2856$ ,  $2225$ ,  $1918$ ,  $1733$ ,  $1605$ ,  $1522$ ,  $1494$ ,  $1469$ ,  $1378$ ,  $1290$ ,  $1252$ ,  $1176$ ,  $1113$ ,  $1069$ ,  $822$ ,  $734$ ,  $660$ ,  $560$ ,  $532$ ,  $483$ ,  $417$ .



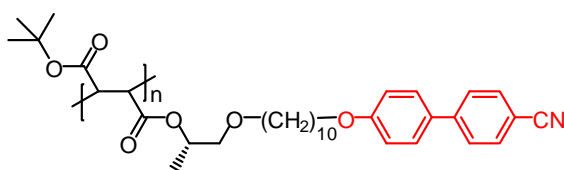
**Poly(CB6/14-F)** Poly(CB6-F)と同様に CB6/14-F 420mg、BPO 5.6mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 240mg、収率 58%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (500 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.69\text{--}7.35$  (12H, br m),  $7.03\text{--}6.79$  (4H, br m),  $5.01$  (2H, br s),  $4.17\text{--}2.52$  (14H, br m),  $1.83\text{--}1.08$  (38H, br m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 173.47\text{--}166.92$ ,  $159.66$ ,  $145.00$ ,  $132.53$ ,  $131.19$ ,  $128.27$ ,  $126.96$ ,  $119.03$ ,  $114.96$ ,  $110.03$ ,  $72.84$ ,  $71.38$ ,  $69.71$ ,  $68.05$ ,  $50.26\text{--}41.02$ ,  $29.90$ ,  $29.83$ ,  $29.75$ ,  $29.57$ ,  $29.26$ ,  $26.12$ ,  $17.03$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3040$ ,  $2924$ ,  $2853$ ,  $2225$ ,  $1918$ ,  $1733$ ,  $1604$ ,  $1508$ ,  $1522$ ,  $1494$ ,  $1470$ ,  $1379$ ,  $1290$ ,  $1251$ ,  $1171$ ,  $1115$ ,  $1068$ ,  $1034$ ,  $997$ ,  $972$ ,  $939$ ,  $851$ ,  $822$ ,  $719$ ,  $659$ ,  $560$ ,  $531$ .



**Poly(CB14-F)** Poly(CB6-F)と同様に CB14-F 428mg、BPO 2.7mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 304mg、収率 71%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (500 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.72\text{--}7.38$  (12H, br m),  $7.02\text{--}6.84$  (4H, br m),  $5.00$  (2H, br s),  $4.06\text{--}2.51$  (14H, br m),  $1.85\text{--}1.05$  (54H, br m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 173.04\text{--}168.10$ ,  $159.72$ ,  $145.08$ ,  $132.51$ ,  $131.14$ ,  $128.25$ ,  $126.96$ ,  $119.05$ ,  $114.96$ ,  $110.01$ ,  $72.84$ ,  $71.55$ ,  $69.71$ ,  $68.08$ ,  $48.01\text{--}41.66$ ,  $29.85$ ,  $29.78$ ,  $29.65$ ,  $29.30$ ,  $26.14$ ,  $16.97$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3039$ ,  $2922$ ,  $2852$ ,  $2226$ ,  $1733$ ,  $1653$ ,  $1604$ ,  $1558$ ,  $1521$ ,  $1495$ ,  $1470$ ,  $1378$ ,  $1289$ ,  $1251$ ,  $1176$ ,  $1115$ ,  $1068$ ,  $1038$ ,  $1002$ ,  $974$ ,  $850$ ,  $821$ ,  $720$ ,  $666$ ,  $560$ ,  $533$ .



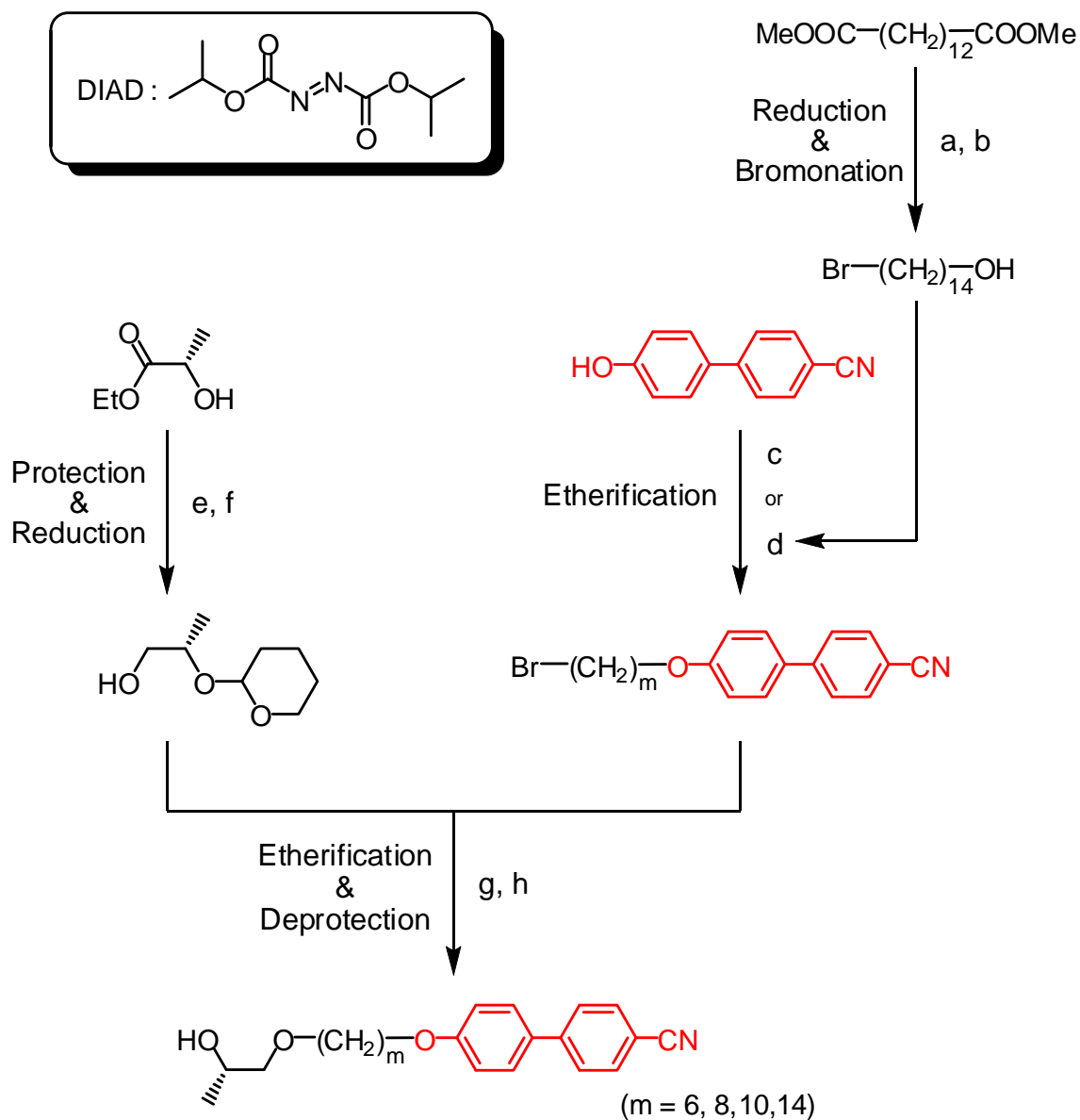
**Poly(CB10-A)** モノマーである CB10-A を 2mol/l になるようにベンゼンに溶かし、攪拌子を備えた重合管に CB10-A 806mg (0.895mmol)分の溶液を仕込み、凍結脱気を行い、開始剤として BPO 2.2mg(1mol%)を仕込み、重合管を封管し、80℃で 7 日間重合反応した。反応終了後、少量の CHCl<sub>3</sub> に溶解させた後、メタノール 250ml を用いて再沈殿し、乾燥させた。さらに分取 HPLC により高分子量体を分取し、先と同様に再沈殿を行い乾燥したところ、収量 404mg、収率 45%で白色固体の目的物を得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.76-7.53 (4H, br dd, J = 26.3 and 7.4 Hz), 7.53-7.37 (2.1H, br d, J = 8.0 Hz), 7.04-6.81 (2H, br d, J = 8.0 Hz), 5.14-4.81 (1H, br), 4.10-3.80 (2H, br), 3.69-3.11 (4H, br), 2.56-2.06 (1H, br), 2.06-1.68 (3H, br), 1.68-0.91 (19.4H, br). IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3042, 2929, 2855, 2225, 1732, 1604, 1583, 1522, 1495, 1470, 1380, 1290, 1251, 1178, 1114, 1075, 853, 822, 736, 663, 562, 532, 484.



**Poly(CB10/tBu-F)** Poly(CB6-F)と同様に CB10/tBu-F 769.0mg(1.365mmol)、BPO 16.5mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 299mg、収率 39%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.72-7.33 (6H, br m), 7.07-6.07 (2H, br m), 5.19-4.72 (1H, br s), 4.04-2.02 (8H, br m), 1.84-1.69 (2H, br s), 1.67-0.88 (28H, br m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 172.12-168.14 (br), 159.70, 145.12, 132.54, 131.21, 128.29, 126.98, 119.06, 114.98, 110.05, 83.15-78.90 (br), 73.33-71.94(br), 71.94-70.60 (br), 70.60-68.28 (br), 68.07, 30.06-29.17 (br), 28.71-27.69 (br), 26.09, 18.30-15.96 (br). IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3669, 2979, 2931, 2855, 1731, 1604, 1522, 1495, 1471, 1392, 1368, 1291, 1252, 1178, 1151, 1115, 1066, 960, 822, 719, 660.

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 合成



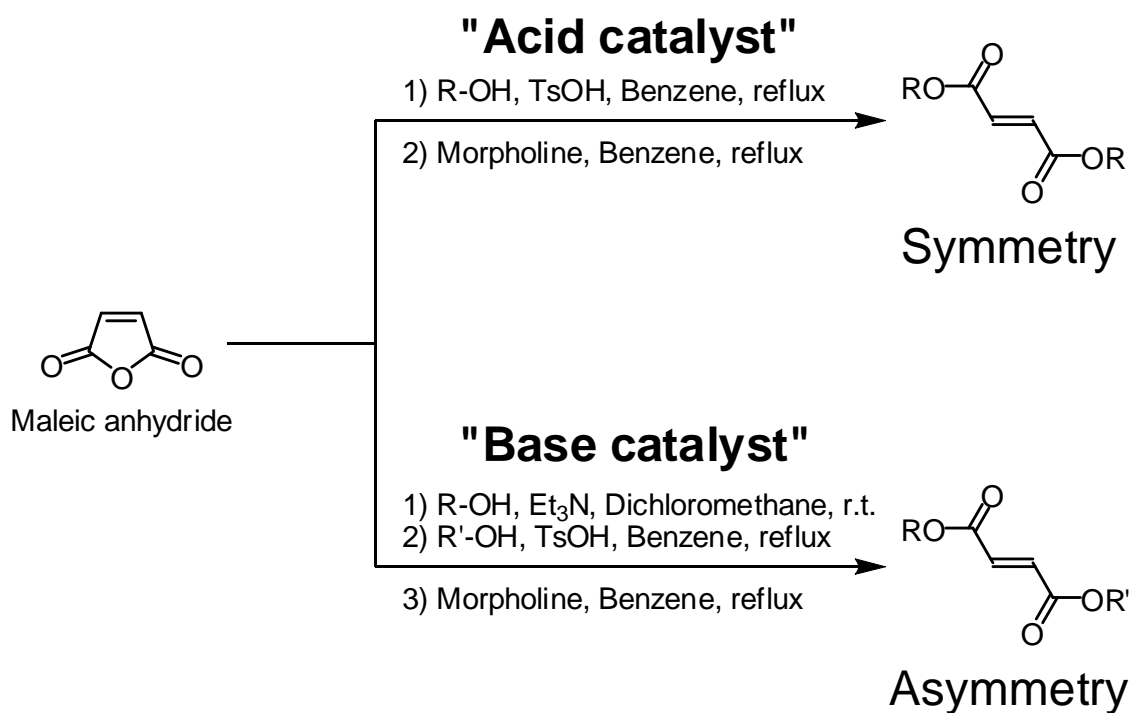
**Scheme 3-5.** Synthetic routes of CBm-PG from L-(-)-ethyl lactate. Conditions: (a) lithium aluminium hydride, THF, 0°C; (b) HBr aqueous, cyclohexane, reflux; (c) α,ω-dibromohexane, potassium carbonate, potassium iodide, 2-butanone, reflux; (d) DIAD, triphenylphosphine, THF, r.t.; (e) 3,4-dihydro-2*H*-pyran, PPTS, dichloromethane, r.t.; (f) sodium borohydride, methanol, toluene, r.t.; (g) NaH, 18-crown-6-ether or benzyltrimethyl ammonium chloride, THF, r.t.; (h) PPTS, methanol, ultrasonication, r.t..

基本的な合成手法は二章と同様である。合成方法を Scheme 3-5 に示す。CBm-Br の合成には、過剰の α,ω-dibromo alkane を用いる必要があるが、二量体の生成率が PCPm-Br の時よりも高



い傾向にあったので、過剰量を増やす必要があった。

アルキル鎖長 14 に関しては、該当する 1,14-dibromo tetradecane が市販されていなかったの  
で、異なる合成法を採用した。出発原料として Dimethyl tetradecanediolate を用い、水素化リチウ  
ムアルミニウム(LAH)による還元の後には臭化水素水と C による二相系のモノブロモ化を行った。両  
方の反応は共に収率よく進行した。得られた 14-bromotetradecano-1-ol は通常の Williamson  
エーテル反応を行うと末端がアルコールのエーテルを生じる。しかし、次の反応である PG-THP と  
の Williamson エーテル反応には末端がハロゲンである必要がある。そこで、フェノール性水酸基  
とアルコールを縮合させる方法として、光延反応を選択した。光延反応は、アルコールのヒドロキシ  
ル基をアゾカルボン酸エステルとトリフェニルホスフィンで活性化して行なう  $S_N2$  反応のことである。  
活性化したアルコール誘導体には通常は求核剤としてカルボン酸を用いるが、フェノールを用いる  
ことでアリール／アルキルエーテルを生成させることができる。アゾカルボン酸エステルには汎用の  
DEAD (diethyl azodicarboxylate)ではなく、より活性が高くバルクで安定な DIAD (diisopropyl  
azodicarboxylate)を用いることで、高収率で目的の CB14-PGを得た。この反応経路を用いること  
で、ジブロモアルカンによる量比の制御によるモノエーテル化を行わず、等量でのエーテル化が可  
能になった。



**Scheme 3-5.** Synthetic routes of different fumarate monomers.

モノマー合成の際に、無水マレイン酸を用いることでフマル酸ジクロリドよりも高収率でジエステル  
が得られることについては二章で既述である。Scheme 3-5 に無水マレイン酸のエステル化に用い  
る触媒の違いによる生成物の違いを示す。二章で述べたようにエステル化の際に、酸触媒を用いる  
ことで、開環付加に続く脱水縮合が連続的に進行し、かつ後者の反応速度が律速なので、ジエス

テルが優先的に生成する。対して、無水マレイン酸とアルコールの系に有機塩基触媒(三級アミンなど)を加えると、速やかに付加反応のみが進行する。塩基触媒には脱水縮合能は持ち合わせていないため、続くエステル化は進行しない。モノエステルモノカルボン酸を精製後、酸触媒下での脱水縮合を行うことで、純粋な非対称ジエステルを得ることができる。この手法によって、モノマー中に異なる側鎖を導入することが可能となった。

本章で得られたポリマーの数平均分子量・分子量分散・平均重合度と収率を Table 3-1 に示す。分子量はポリスチレンスタンダードの GPC(溶媒:クロロホルム)から算出た。ポリマレータの重合度が全体的に PCP メソゲンを用いた時に比べて低いのは CB メソゲンの末端のシアノ基が一部開始ラジカルや生長ラジカルとカップリングし、重合末端が失活してしまったことに由来すると考えられる。一部 DP が 10 を超えていないポリマーも存在するが、後述する  $\Delta H$  の結果や透明点などを考慮に入れ、かつ繰り返し単位あたりにメソゲンを 2 つ有していることから、いずれも相転移の分子量依存性が無い重合度に達しているといえる。

Table 3-1. Molecular Weights of Polymers

Compound	GPC			Yield (%)	Copolymerization ratio <sup>d</sup>
	$M_n$ ( $\times 10^4$ ) <sup>a</sup>	MWD <sup>b</sup>	DP <sup>c</sup>		
Poly(CB6-F)	0.71	1.09	9.0	34	—
Poly(CB8-F)	0.53	1.13	6.2	44	—
Poly(CB6/10-F)	0.98	1.09	11.7	25	—
Poly(CB10-F)	1.47	1.15	16.0	45	—
Poly(CB6/14-F)	0.93	1.20	10.3	58	—
Poly(CB14-F)	1.23	1.19	12.2	71	—
Poly(CB10/tBu-F)	1.57	1.57	27.9	39	—
Poly(CB10-A)	1.45	2.78	28.6	45	—

<sup>a</sup>  $M_n$  versus polystyrene standards. Samples run in chloroform. <sup>b</sup>  $M_w/M_n$ . <sup>c</sup> DP = degree of polymerization calculated by  $M_n/mru$  ( $mru$  = molecular weight of molecular repeat unit). <sup>d</sup> Ratio of monomers according to <sup>1</sup>H NMR.

## 3-2. 熱的性質および相挙動

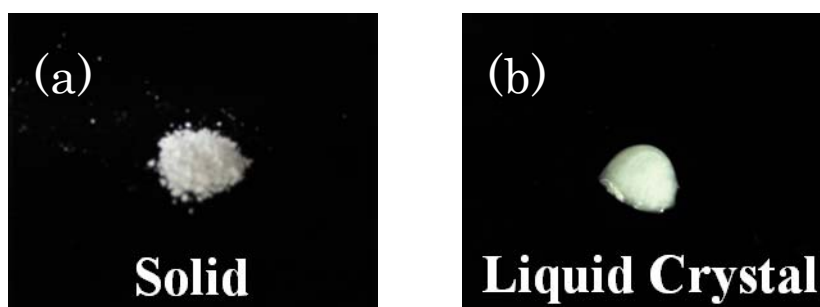
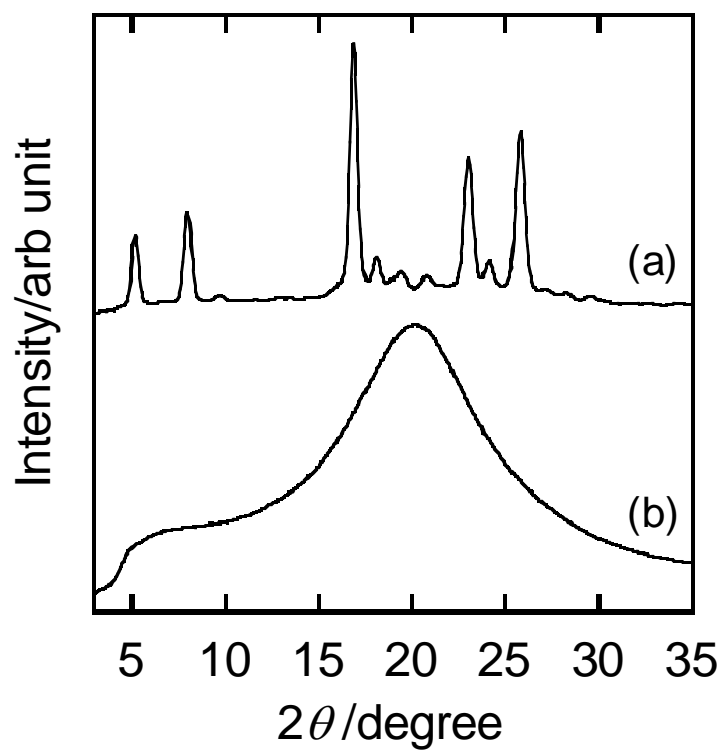
合成したポリマーの液晶性を評価するために DSC と XRD を測定した。Figure 3-7 から 3-14 にその結果を示す。DSC の測定範囲は分解点を考慮し、基本的には上限が 250°C、下限を -50°C とした。XRD は二次元像を積算した状態の一次元強度分布を示す。有効散乱角は  $2\theta$  が 2°~23° である。測定は、室温(多くの場合 20°C)と透明点から 10~20°C 下がった温度で行った。周期性に由来するピークに関して Bragg の法則(1)式に従って距離を算出した。

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

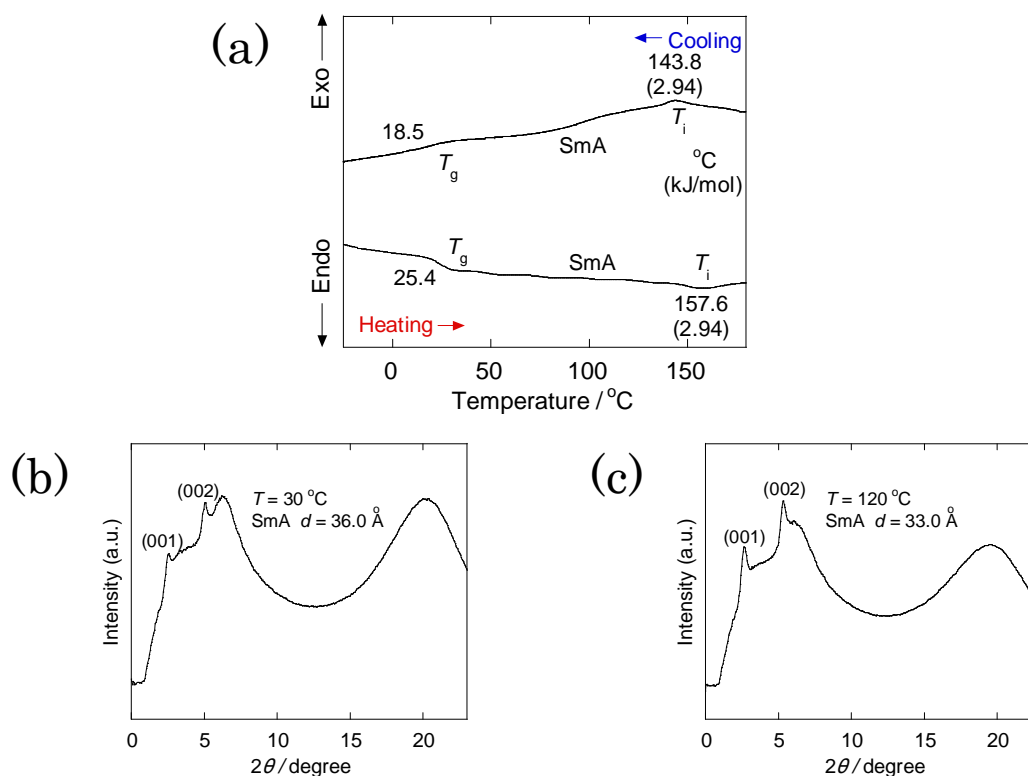
ピークの周期性から液晶構造を予測し、指数付けを行った。XRD の結果から発現した液晶相の同定を行い、結果を Figure 内に記した。

Figure 3-6 に CB6-F と CB6-EG-F の XRD と写真を示す。両者の比較から分かるように CB6-F は室温で液晶を発現するのに対して、CB6-EG-F は結晶性を示していた。CB6-EG-F の融点は約 120°C に存在し、BPO を開始剤としたバルクのラジカル重合にモノマーとして用いることができなかった。少量のベンゼンに CB6-EG-F を溶解させラジカル重合を試みたが、数量体のオリゴマー成分がわずかに生成したのみで、CB6-EG-F には重合性がほとんどないことが分かった。

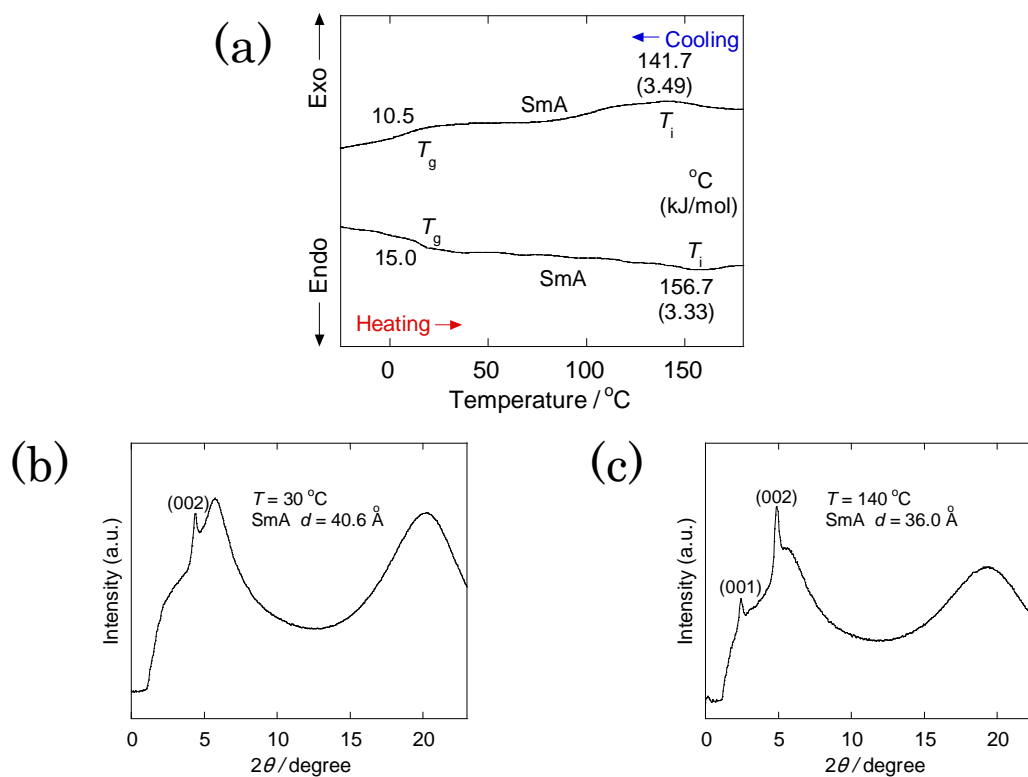
CB6-EG-F はエステル基の  $\alpha$  位に分岐を持たない。大津らの報告によると、エステル基の  $\alpha$  位に分岐を持たないモノマーは、単独のラジカル重合性がほとんどないことが示されている。このことから CB6-EG-F にも重合性はほとんどないと考えられる。結果的に、CB6-F のメチル分岐は重合性を確保しただけでなく、室温で結晶化せず、バルクの単独ラジカル重合を可能にする一石二鳥の効果を持っていることが分かった。また、メチル分岐はメソゲン基に対してはアルキルスパーサーを介していることから、発現する液晶への影響はほとんどないと考えられ、重合性にのみ大きな影響を与える分子設計となったといえる。



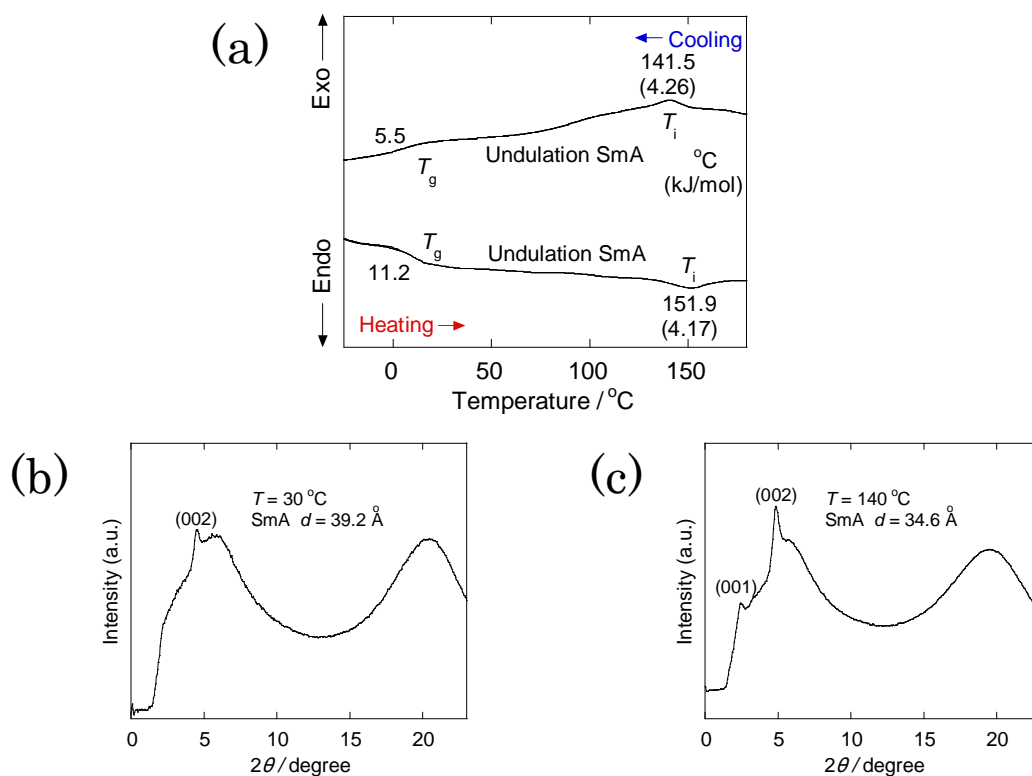
**Figure 3-6.** X-ray diffraction patterns and photographs of (a) CB6-F in the crystalline phase at 40°C, (b) CB6-EG-F in the smectic A phase at 20°C.



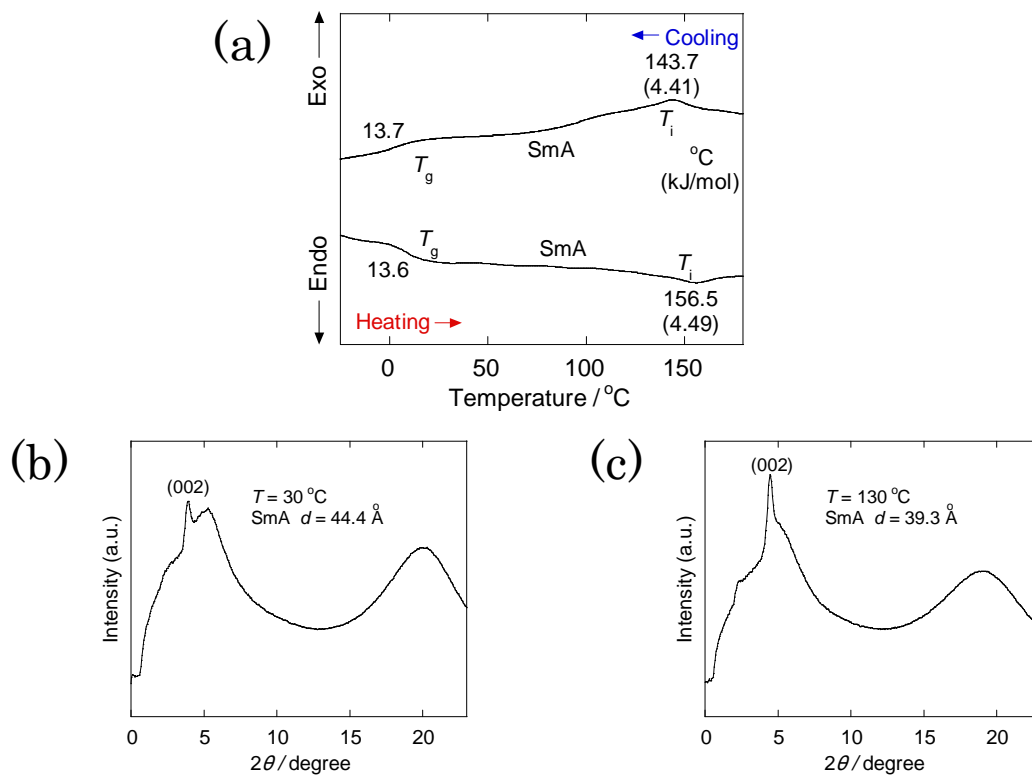
**Figure 3-7.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB6-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



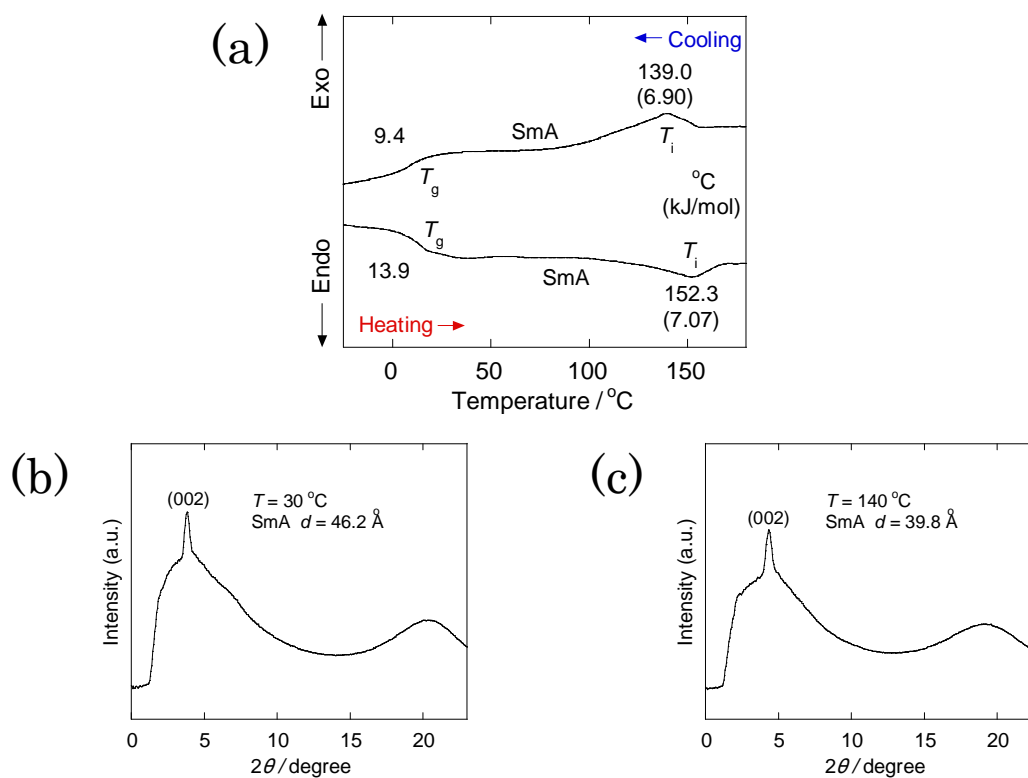
**Figure 3-8.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB8-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



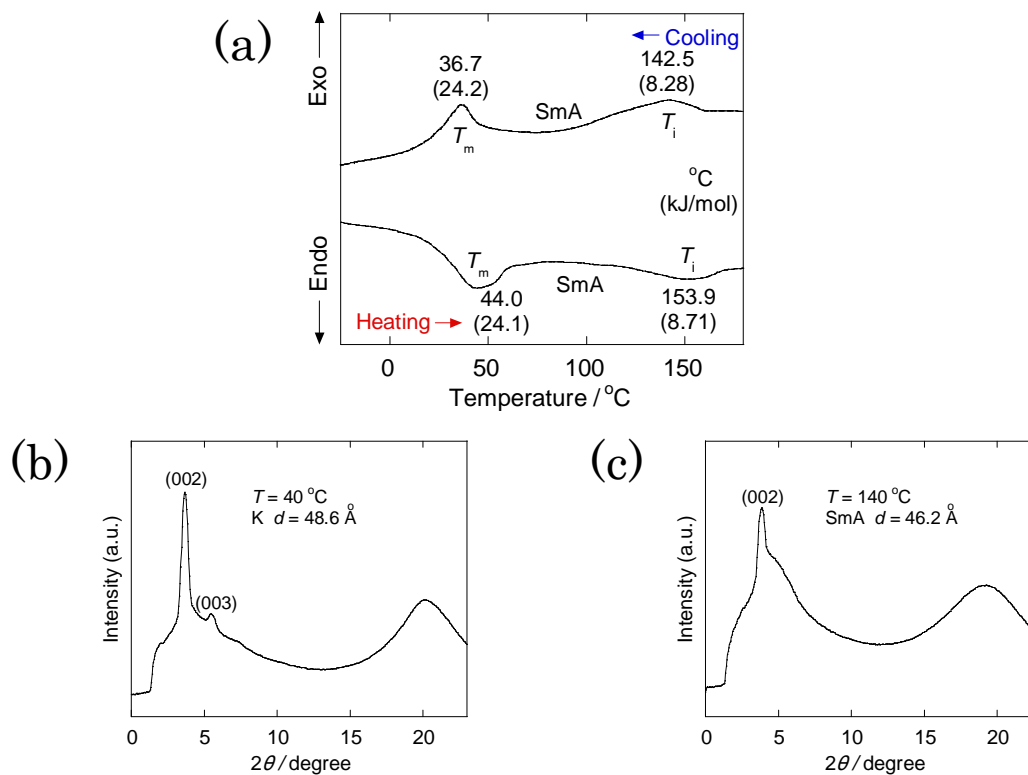
**Figure 3-9.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB6/10-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 3-10.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB10-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

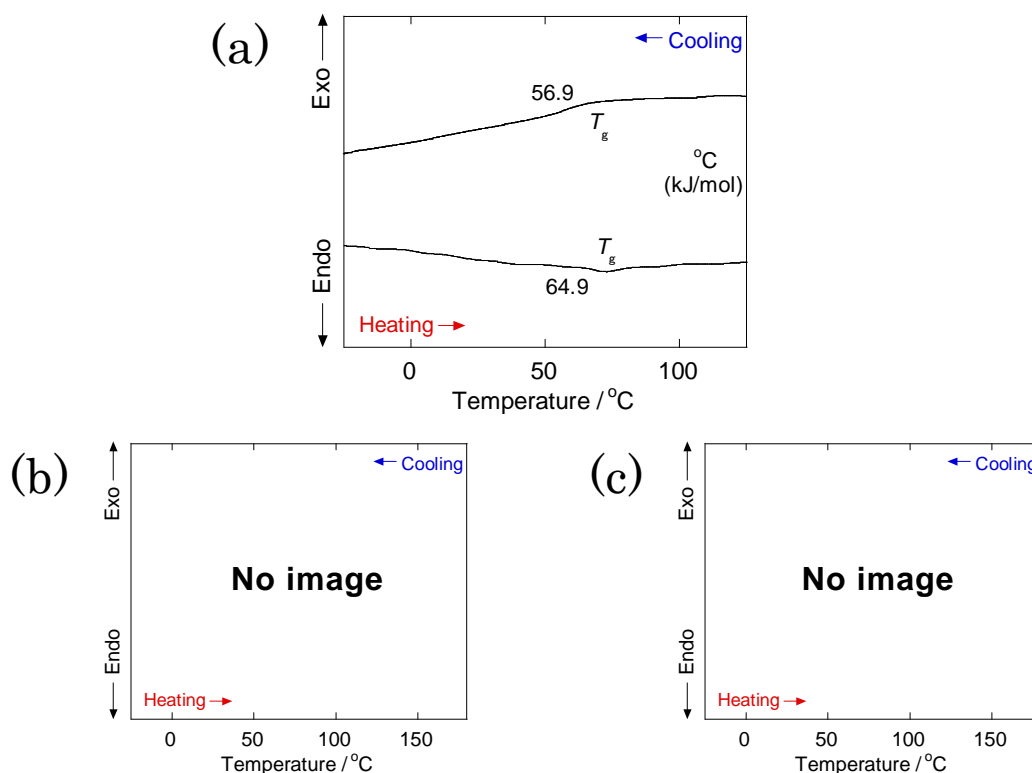


**Figure 3-11.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB6/14-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

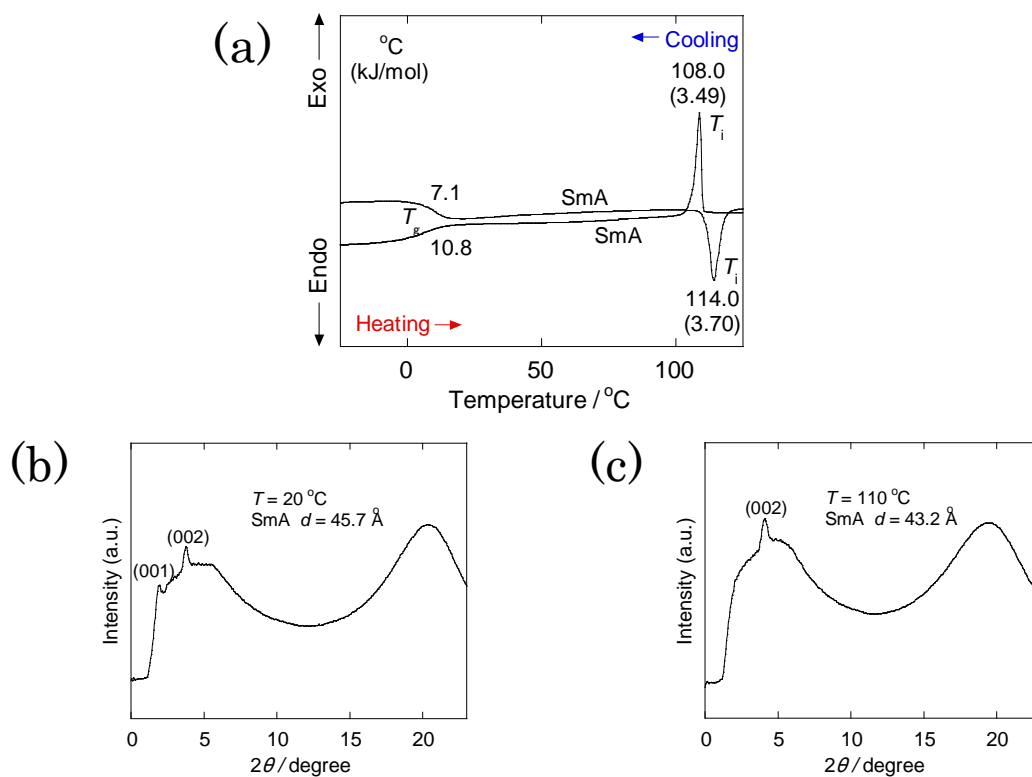


**Figure 3-12.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB14-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.





**Figure 3-13.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB10/tBu-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



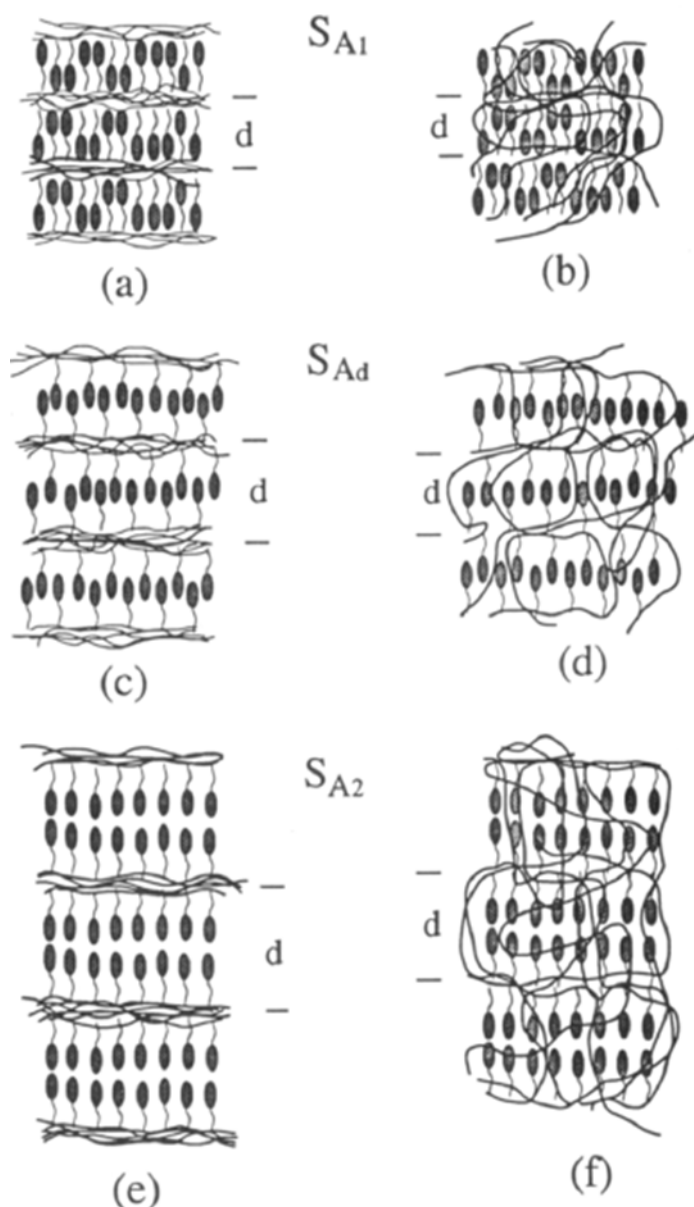
**Figure 3-14.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB10-A): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

**Table 3-2.** Thermal transitions of polymers

Compound	Thermal transitions ( °C) and corresponding enthalpy changes (kJ/mol)	
	Cooling	Heating
Poly(CB6-F)	G 18.5 SmA 143.8(2.94) Iso.	G 25.4 SmA 157.6(2.94) Iso.
Poly(CB8-F)	G 10.5 SmA 141.7(3.49) Iso.	G 15.0 SmA 156.7(3.33) Iso.
Poly(CB6/10-F)	G 5.5 SmA 141.5(4.26) Iso.	G 11.2 SmA 151.9(4.17) Iso.
Poly(CB10-F)	G 13.7 SmA 143.7(4.41) Iso.	G 13.6 SmA 156.5(4.49) Iso.
Poly(CB6/14-F)	G 9.4 SmA 139.0(6.90) Iso.	G 13.9 SmA 152.3(7.07) Iso.
Poly(CB14-F)	K 36.7(24.2) SmA 142.5(8.28) Iso.	K 44.0(24.1) SmA 153.9(8.71) Iso.
Poly(CB10/tBu-F)	G 56.9 Iso.	G 64.9 Iso.
Poly(CB10-A)	G 7.1 SmA 108.0(3.49) Iso.	G 10.8 SmA 114.0(3.70) Iso.

G, glass; N\*, chiral nematic phase; SmA, smectic A phase; SmA<sub>d</sub>, interdigitated smectic A phase; SmA<sub>dt</sub>, interdigitated smectic A phase with terminal alkyl group overlap; SmB, smectic B phase; Iso, isotropic.

本章において合成したシアノビフェニル基をメソゲンに有するポリマーのほとんどがスメクチック A 相を示した。唯一、Poly(CB10/tBu-F)が液晶相を発現しなかった。発現した液晶相と相転移温度を Table 3-2 に示す。ガラス転移点はスメクチック B 相を発現した PCP メソゲン基のポリマーよりも明瞭に観察できた。

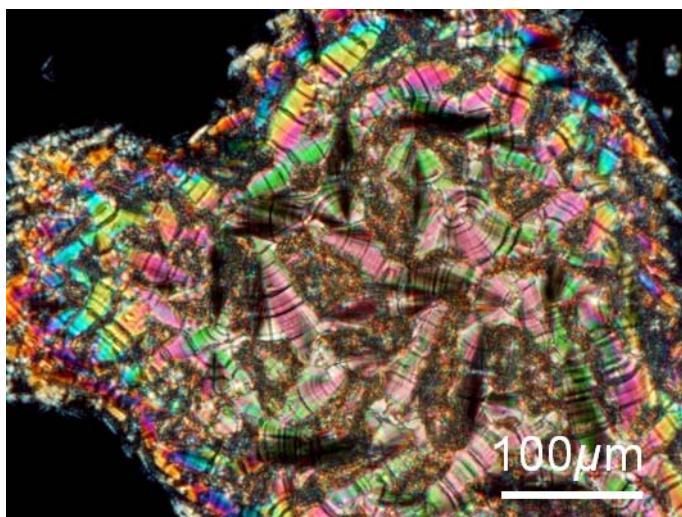


**Figure 3-15.** Smectic A layer structures exhibited by side chain liquid crystalline polymers<sup>8)</sup>.

Sm A 相は一般的に層内におけるメソゲンの侵入具合によって三種類に大別することができる。Figure 3-15 に Imrie らが示した層構造の模式図を示す<sup>8)</sup>。 $S_{A1}$  相は、Mono-layer 構造ともいわれメソゲンが完全に侵入している層構造で、その層間隔は高分子液晶の側鎖長とほぼ等しい。対して、 $S_{A2}$  相は、Bi-layer 構造ともいわれ、メソゲンがまったく侵入していない層構造で、その層間隔は高分子液晶の側鎖長の約 2 倍に等しい。 $S_{A1}$  相と  $S_{A2}$  相の中間に位置するのが  $S_{Ad}$  相である。 $S_{Ad}$  相はメソゲン同士が重なり合うように位置し、その層間隔は高分子液晶の側鎖長の約 1.5 倍程

度といわれている。S<sub>Ad</sub> 相を発現しやすい構造は、メソゲン同士に相互作用が働く場合に多く、シアノビフェニルも S<sub>Ad</sub> 相を発現しやすいメソゲンに分類される。

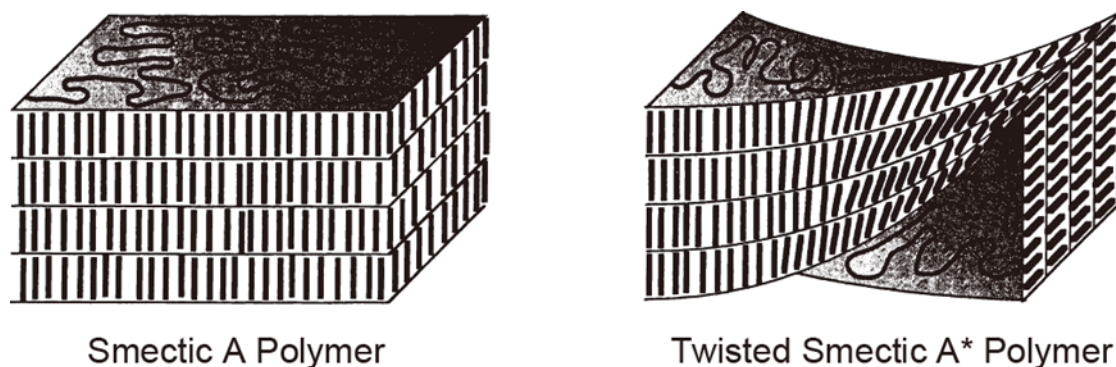
本章であつかう、シアノビフェニル基を持つポリマーの液晶相もすべて S<sub>Ad</sub> 相であることが、分子模型等との比較から分かっている。つまり、すべてのポリマーの液晶相内でメソゲンが極性基の双極子を相殺するように逆平行配列していることになる。また、Figure 3-15 では、スメクチック A 相内における主鎖の配置が異なる系がある。向かって左図が層と層の間に主鎖が存在しているパターンであり、右図が相に関係なく主鎖が存在しているパターンである。今回のポリマーはいずれの系もとりのるので断定はできないものの、左図のように層と層の間に主鎖が存在していると考えられる。その理由として、主鎖の屈曲性と長さが挙げられる。ポリフマレートの主鎖は非常に剛直であり、また、今回重合したポリマーの重合度から算出した長さがポリフマレートの持続長以下であることから液晶相中で主鎖は一本の棒のようにふるまっていると推測される。棒が層構造に関係なく存在することは困難であり、層と層の間に格納されるのが自然なことから、左図のような形態で S<sub>Ad</sub> 相を形成していると考えた。



**Figure 3-16.** Polarized optical micrographs of Poly(CB6-F) at room temperature.

Figure 3-16 に Poly(CB6-F) の光学組織を示す。フォーカルコニック欠陥が確認され、扇状組織も確認されることから Sm 相が発現していると確認された。扇状組織のドメインの界面が明瞭に確認できる点などから発現しているのは Sm A 相であると断定した。

透明点からゆっくりと室温まで冷却させた Figure 3-16 のサンプルの光学組織からは、扇状組織の中に異なる形態の光学組織が存在することが確認された。Figure 3-16 は、一見すると指紋状組織のような光学組織が存在していることが分かる。発現している Sm A 相において、Ch 相や Sm\* C 相が発現するような指紋状組織が現れることから、Poly(CB6-F) は指紋状組織とは発現形態の異なる組織であることが予想された。



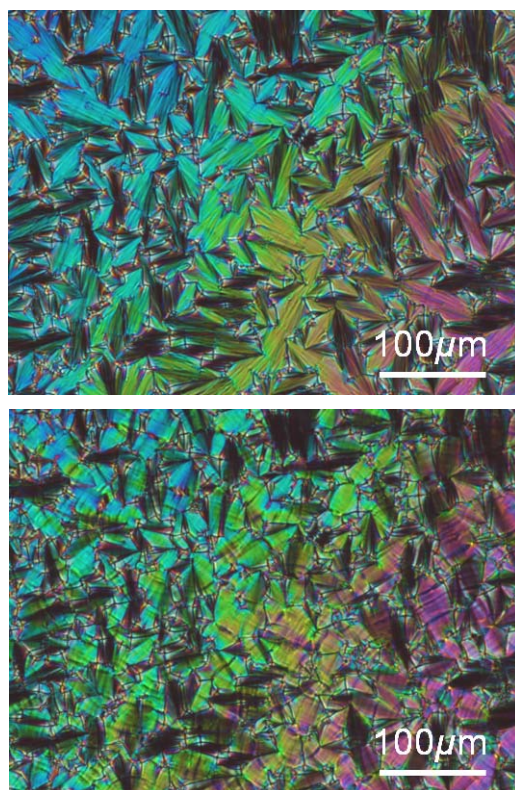
**Figure 3-17.** The normal layerd structure of smectic A phase & the proposed twisted structure of the layerd smectic A\* phase. The backbone of the polymer ineach case is shown meandering between the layers.

Figure 3-17 に Sm A 相にキラリティーが存在する場合の層の形状変化を示した図を示す。Sm A 相は層構造に対してメソゲンが垂直に配向する液晶相である。層に対してチルト角を持つ Sm C 相では、キラリティーの導入によって Sm\* C 相が発現する。対して、Sm A 相では、キラリティーの導入によって相がねじれを解消する方法はグレイン単位で段階的に層がねじれるツイストグレインバウンダリー(TGB)相が該当する。TGB 相が発現する場合には、光学組織は特異的な形状を示すことから、今回解析したポリマーでは TGB 相は発現していないと考えられる。しかし、Figure 3-16 の光学組織は単なる Sm A 相ではないことは明らかなので、スメクチック A 相が緩やかにねじれる場合を想定すると、Figure 3-17 のようになる。この場合、層は緩やかにねじれるため TGB 相のような界面の不連続性は生じない。そのため、XRD などの他の測定では観測がしづらくなっている。形成する緩やかならせん構造が Ch 相のような光学組織を扇状組織にかぶせるように存在するため、図のような光学組織が観察されたと推測される。

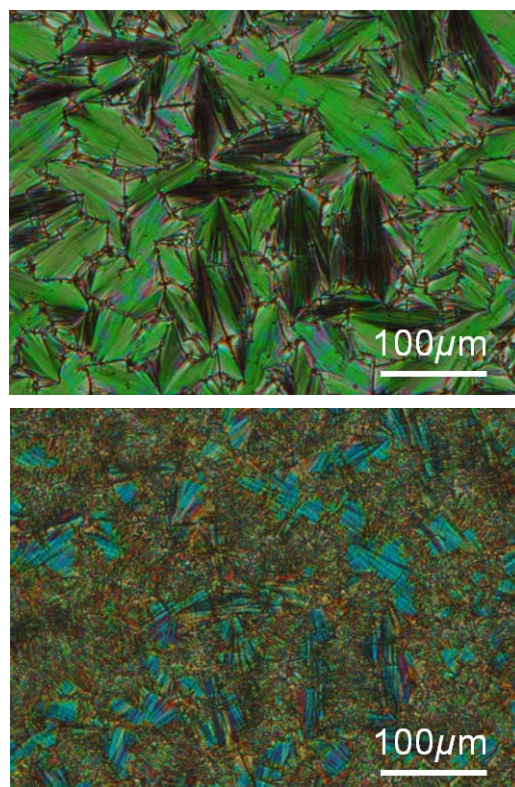
Figure 3-18 も Figure 3-16 のよう緩やかならせんに由来する光学組織が観察される。この組織は昇温と共に単純な扇状組織に変化する。昇温に伴う層構造の運動性の増加が、ねじれ構造を維持できなくなったためと推測される。室温付近における特異的な指紋状形態を含む扇状組織は、シアノビフェニル基を持つポリマーの中でアルキル鎖長が 14 のもの、繰り返し単位あたりにメソゲンを 1 つのみ有しているポリマーには観測されなかった。また、PCP メソゲンでも観測されなかったことから、CB メソゲンの極性末端が高度に集積化され、特異的な層構造変化を誘起し、光学組織に反映されたと考察した。

Poly(CB14-F)のみがポリマーの中でガラス化せず結晶化した。Figure 3-12 の DSC でも位相のズレなく一次転移に相当するピークが観測された。Figure 3-19 の光学組織観察でも、液晶相に相当する温度ではフォーカルコニック欠陥を含む扇状組織が観察されたのに対して、室温での光学組織は、結晶化に伴う扇状組織の崩壊を強く示唆する結果となった。仮に、ガラス転移や高次の液晶相への転移の場合には、光学組織に変化は少なく、Sm C 相への変化であるならば、破れ扇状組織に変化するはずであることから、高分子液晶の一部結晶化に伴う融点を Poly(CB14-F)は有しているといえる。





**Figure 3-18.** Polarized optical micrographs of Poly(CB6/10-F) at 70°C (top) and room temperature (bottom).

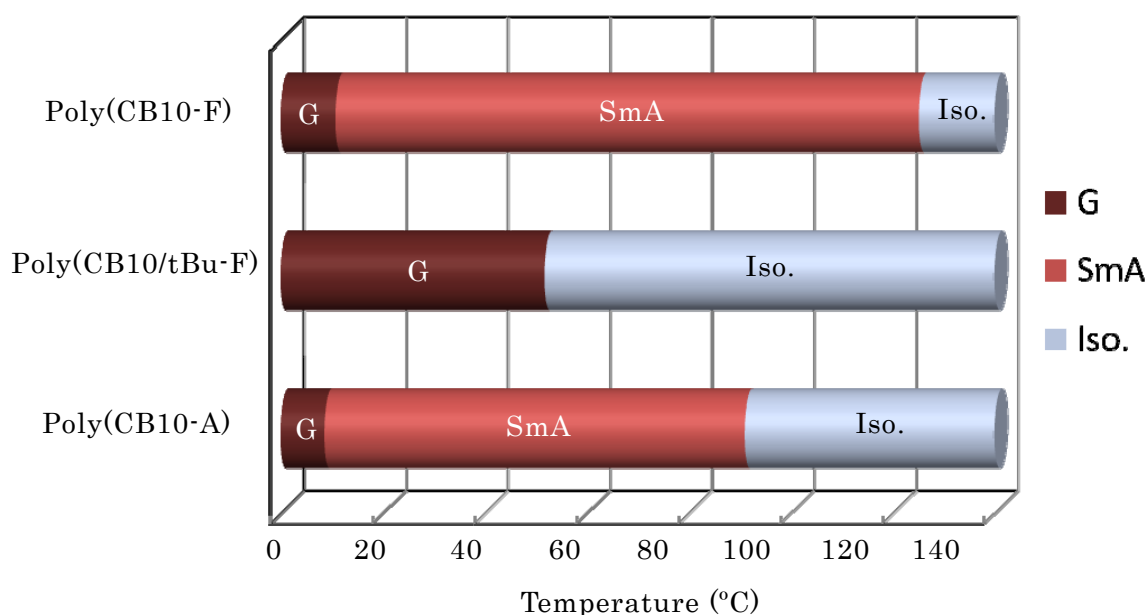


**Figure 3-19.** Polarized optical micrographs of Poly(CB14-F) at 75°C (top) and room temperature (bottom).

## 3-3. 置換基密度効果

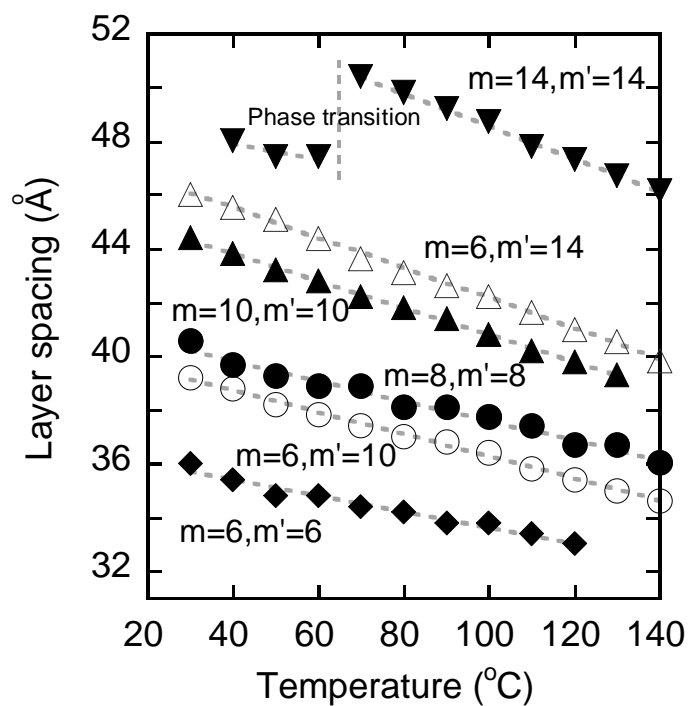
議論の対象とするポリマーを以下に挙げる。

{ Poly(CB10-F)  
 Poly(CB10/tBu-F)  
 Poly(CB10-A)

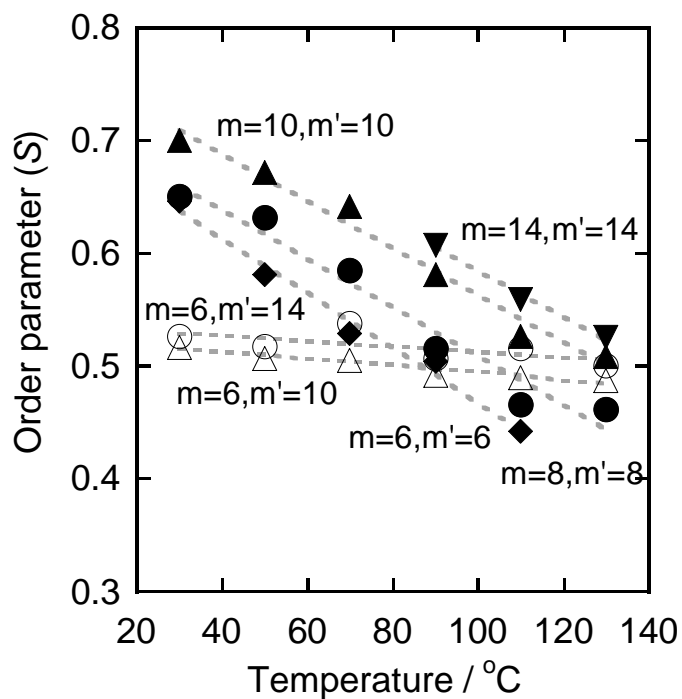


**Figure 3-20.** Phase transition temperatures of liquid crystalline polymers with different main chain structure at heating route. G: glassy state, SmA: smectic A, Iso. isotropic.

第二章で示した通り、高分子液晶において『高い置換基密度／均一な置換位置』は、液晶能の向上に寄与し、新たな分子設計の指針になりうる。アルキル鎖末端の PCP メソゲンで示された傾向が極性末端の CB メソゲンにおいても同様であるかを確認する。Figure 3-20 に CB メソゲンを持つポリマーの液晶発現温度域を示す。主鎖が剛直で置換基密度の低い Poly(CB10/tBu-F) は液晶相を発現しない。Poly(CB10/tBu-F) と同じ置換基密度で、より主鎖の柔軟な Poly(CB10-A) は Sm A 相を示す。また、同じ Polyfumarate 主鎖で置換基密度が倍の Poly(CB10-F) も Sm A 相を示す。Poly(CB10-F) は Poly(CB10-A) に比べて液晶発現温度域が広いことから、やはり、主鎖を柔軟にする効果よりも、置換基密度を上げる効果の方が液晶能をより向上させる効果があるといえ、第二章で得られた知見を支持する結果を得られた。



**Figure 3-21.** Dependence of the layer spacing on the temperature.



**Figure 3-22.** Dependence of the order parameter on the temperature.



## 3-4. 対称系:スメクチック層構造の熱可逆的な異方性伸縮挙動

議論の対象とするポリマーを以下に挙げる。いずれもアルキルスパーサー長である  $m$  と  $m'$  値が同じポリマーを用いる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Poly}(\text{CB6-F}) \\ \text{Poly}(\text{CB8-F}) \\ \text{Poly}(\text{CB10-F}) \\ \text{Poly}(\text{CB14-F}) \end{array} \right.$$

これらのポリマーの液晶相を発現する温度域の中での層間隔や配向秩序度の温度依存性について配向試料の二次元 X 線回折測定を解析しながら議論する。

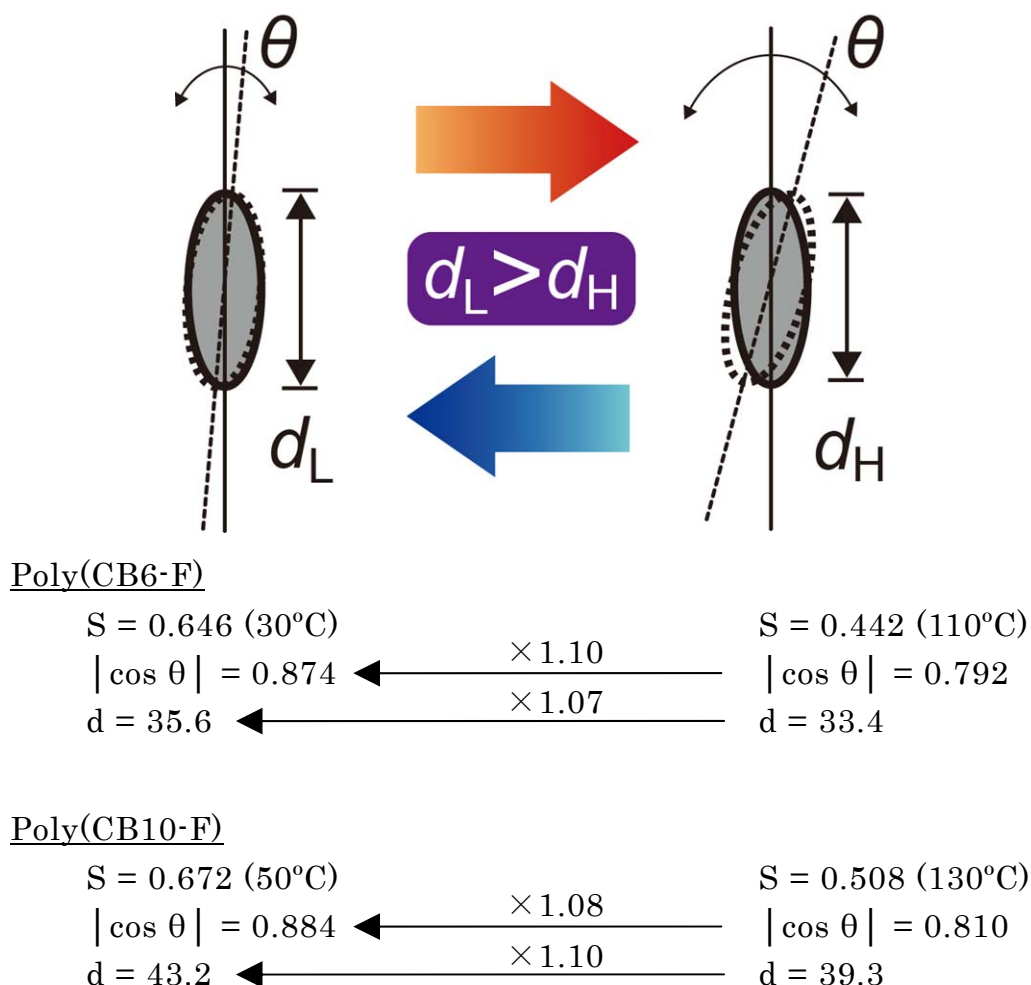
Figure 3-21 に、CB メソゲンを有するポリマーが Sm A 相を発現する温度域での層間隔をプロットした図を示す。層間隔は昇温と共に短くなっているのが分かる。Poly(CB14-F)のみが、低温で一部結晶化するため層間隔が不連続に変化しているが、他のポリマーでは、発現する Sm A 相の温度域全てにわたって直線的に層間隔は変化している。層間隔の温度依存性は完全可逆性であり、ヒステリシスは観測されなかった。通常、Sm A 相はメソゲンが層方向に対して垂直に存在するため、層間隔の温度依存性は無いといわれている。ほとんど全ての Sm A 相で層変化は起こらないが、中には層間隔に温度依存性を示す分子も存在する。Figure 3-2 で示したのが一例であるが、シアノビフェニル基などの極性末端をメソゲンに有し、高密度に集積された分子においては Sm A 相の層間隔は伸縮することが報告されている。通常、シアノビフェニルをメソゲンには用いるものの、高密度に集積させる分子設計は積極的に行われておらず、かつ層間隔の温度依存性に焦点を絞った研究はなされていないため、本研究と類似の現象を示す報告は皆無である。特に、高分子液晶においては、シアノビフェニルのような汎用のメソゲンを用いた層間隔の可逆的伸縮に関する報告は、本研究が初めてである。

層間隔が可逆的な伸縮を示すメカニズムについて考察する。層間隔の伸縮挙動は類似の Poly(PCP10-F) などでは一切観察されなかったことから、スパーサー等の影響ではなく、メソゲンに用いたシアノビフェニル基の影響であることが強く示唆された。メソゲンの温度変化による可逆的な挙動が、層間隔の伸縮を招いていると推測すると、メソゲンの配向秩序度の温度依存性を確認する必要がある。Figure 3-22 に配向秩序度の温度依存性をプロットした図を示す。配向秩序度は二章で示した方法を用いて算出した。配向秩序度の温度依存性には 2 つのパターンがあり、アルキルスパーサー長が異なる場合では配向秩序度の温度依存性はあまり無いのに対して、同じ場合では配向秩序度は温度変化によって大きく変化することが分かる。これは、本質的にアルキルスパーサー長が非対称の場合と対称の場合で異なる相挙動をとっていることを表している。非対称については後述する通りである。本項で対象とする対称のポリマーの配向秩序度は温度によって激しく変化する。一般的にも配向秩序度は昇温と共に低下する傾向にあるが、発現する液晶相内で値が約 0.2 程度変化することは稀である。この異常ともいえる配向秩序度の温度変化と層間隔の温度依存性に相関があると考えた。

配向秩序度はメソゲンの運動性により決定される因子であり、以下の式によって決定される。

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}$$

この式から配向秩序度はメソゲンの熱運動による“見かけ”の傾き角によって決定されることが分かる。メソゲンはその温度に応じた熱運動性を示し、具体的には重心を固定した振幅運動し、メソゲンの重心が変わる並進運動などは禁制となる。その振幅運動によって生じる“見かけ”の傾き角が配向秩序度の決定因子となる。Figure 3-23 に配向秩序度、“見かけ”の傾き角 $\langle \cos \theta \rangle$ 、層間隔の温度変化を示す。層間隔が約 1.1 倍変化しているときに、 $\langle \cos \theta \rangle$ も約 1.1 倍変化していることが分かる。この結果は、層間隔の温度変化による伸縮が、その温度に応じて熱運動するメソゲンの揺らぎによって引き起こされていることを意味している。通常の Poly(CB10-A)でも層間隔の変化は起こるものの、Poly(CB10-F)の約 0.4 倍程度の変化しかないことから、メソゲンの熱揺らぎに由来する層間隔の温度変化は、置換基密度が高いポリマーに特に顕著に表れる現象であることが示唆された。高い置換基密度によってメソゲンの熱揺らぎが主鎖のブラウン運動に相殺されることなく協同的に作用した結果、層間隔の著しい変化をもとらしたといえる。このような結果は、分子の熱運動のみを駆動力としたアクチュエーターなどに応用できる基礎的視点であるといえ、新たな分子設計の指針になりうるものである。



**Figure 3-23.** Heat fluctuation mechanism of polar-end group mesogen.

## 3-5. 非対称系:スメクチック層構造の Undulation メカニズムの解析

議論の対象とするポリマーを以下に挙げる。いずれもアルキルスペーサー長である  $m$  と  $m'$  値が異なるポリマーを用いる。

Poly(CB6/10-F)

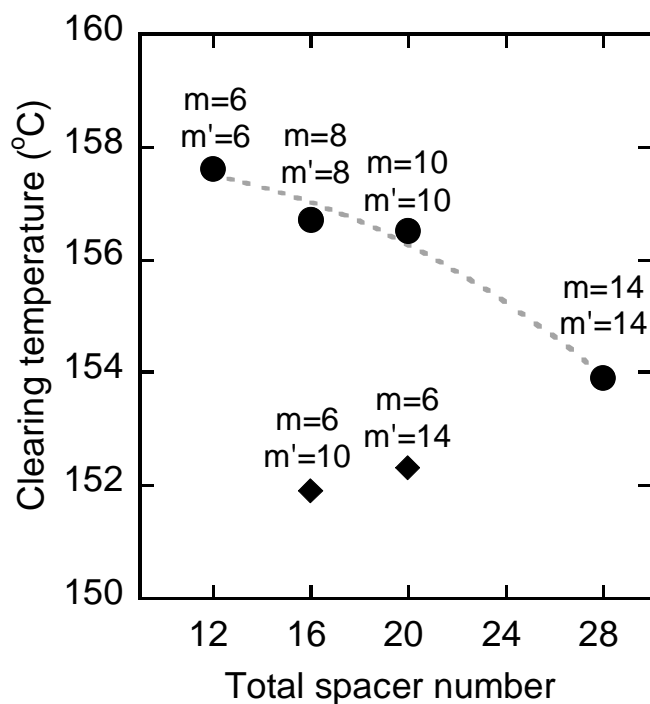
Poly(CB6/14-F)

これらのポリマーの液晶相を発現する温度域の中での配向秩序度の変化や、アルキル鎖長に対する透明点や転移エンタルピーの傾向を DSC や配向試料の二次元 X 線回折測定を解析しながら議論する。

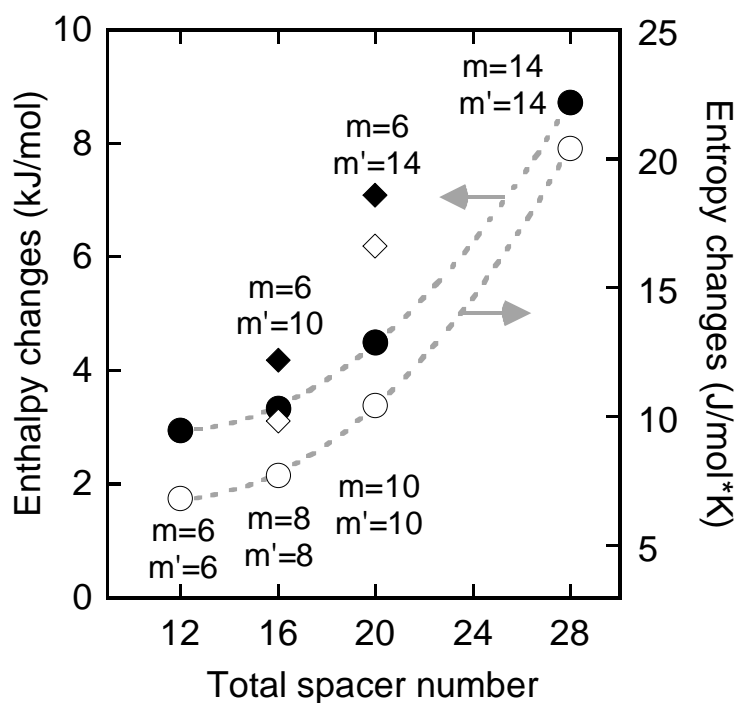
Figure 3-22 から分かるように、アルキルスペーサー長が同一のポリマーの配向秩序度には温度依存性があるのに対して、異なる鎖長の非対称ポリマーには配向秩序度の温度依存性がほとんどない。対称ポリマーの配向秩序の傾向から考え、アルキルスペーサーの異なる系で配向秩序度の変化が少ないのは違和感がある。他に対称と非対称の間に異なる点が無いかを調べたところ、Figure 3-24 に示す透明点と、Figure 3-25 に示す転移エンタルピー／エントロピーについて、繰り返し単位当たりのアルキルスペーサーの炭素数の総和との相関から興味深い挙動が分かった。

対称のポリマーにおいて透明点と転移エンタルピー／エントロピーは、共にアルキル鎖長の総和に対して、減少と増加という側鎖型高分子液晶に一般的な挙動を示した<sup>9)</sup>。透明点はアルキル鎖長の増加に伴ってメソゲンの運動性が増すため低下する傾向にある。また、転移エンタルピー／エントロピーは、アルキル鎖長の増加に伴うメソゲンの運動性の増大に対して比例するように増大する。いずれも一般的な高分子液晶の傾向であるが、非対称の場合にはその相関から逸脱する結果となった。Total spacer number が等しい、Poly(CB8-F) vs. Poly(CB6/10-F)と Poly(CB10-F) vs. Poly(CB6/14-F)が、異なる透明点と転移エンタルピー／エントロピーを持つことは対称と非対称で本質的に異なる液晶相挙動をとっていることが強く示唆している。

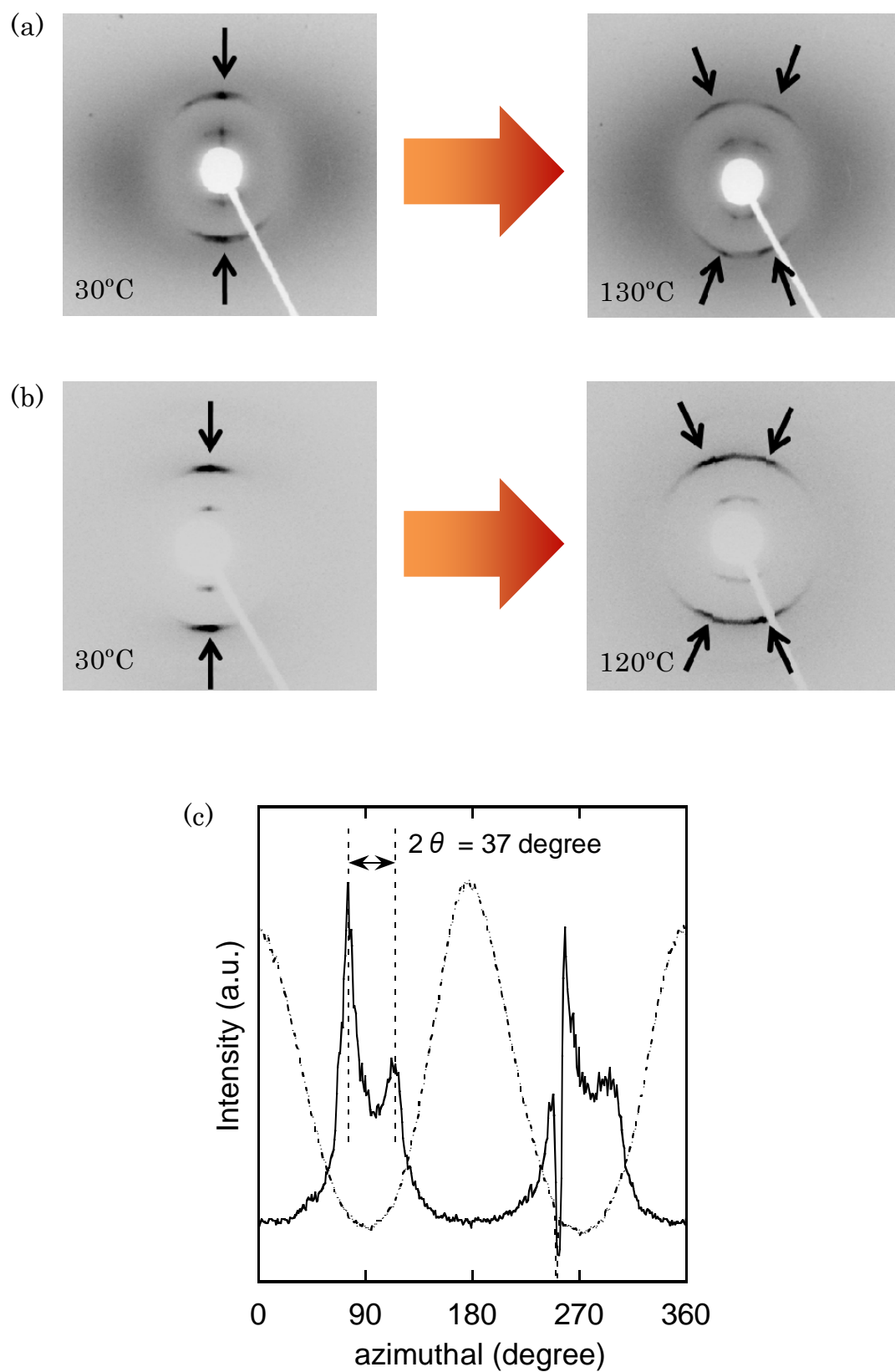
データの解析から XRD の結果において、対称系にはみられずに、非対称系にのみ特異的な現象が Figure 3-26 のような結果で観察された。Figure 3-26 は非対称のポリマー2つの配向試料の二次元 X 線回折像の小角域の拡大像と Poly(CB6/14-F)の小角域・広角域それぞれの強度分布である。室温付近においては通常の Sm A 相に由来する回折像が得られたのに対して、透明点より 10°C 程度手前の液晶相での回折像では Sm C 相のようにスポットが 2 点から 4 点にスプリットしたような像が得られ、Figure 3-26 の(c)の強度分布からも確認できる。昇温と共に層の運動性が増すことで X 線回折像の層構造に由来するスポットは同心円状に散漫化することは知られているが、対称系のポリマーで均一に散漫化したスポットが非対称系では強度に差が出る形で 4 点にスプリットしたので、この現象は非対称系に特徴的な傾向であるといえる。スプリットした 4 点が配向方向に対して線対称で存在していることから、高温側で発現している液晶相は Figure 3-27 の右図のようになっていると考えられる。そのような構造は、Figure 3-27 に示すような、メソゲンの長軸方向に対して層が傾斜するパターンの Sm C 相に分類されるのが一般的である。Figure 3-27 の右図のような回折像のみからは Sm C 相が現れていると断定できるものの、本項での Poly(CB6/10-F)と Poly(CB6/14-F)の液晶挙動については、Sm C 相が発現したと結論付けることは決してできない。それは、Sm A 相よりも高温側に Sm C 相は発現しないという液晶の大前提があるからである。



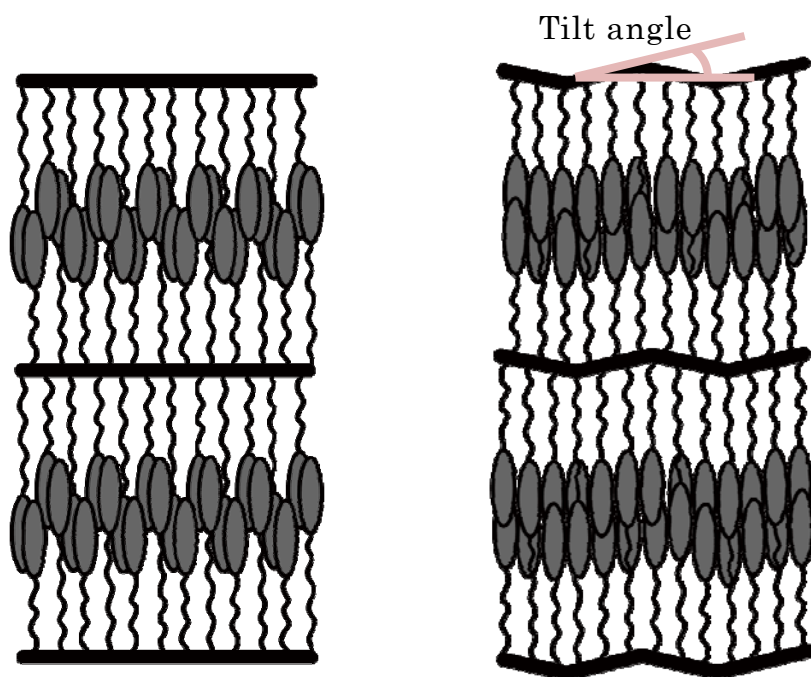
**Figure 3-24.** Dependence of the clearing temperature at the isotropic-smectic A transition of Poly(CBm-F) on the total number of methylene units in the flexible spacer.



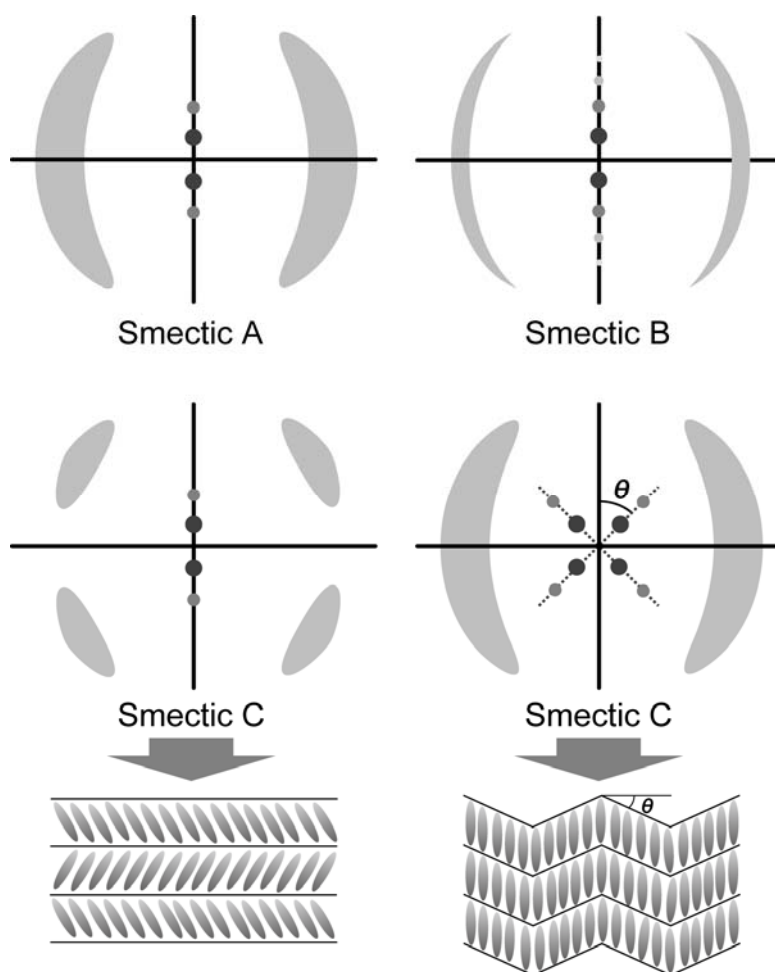
**Figure 3-25.** Dependence of the enthalpy changes at the isotropic-smectic A transition of Poly(CBm-F) on the total number of methylene units in the flexible spacer.



**Figure 3-26.** Magnetically oriented small angle 2D XRD patterns of Poly(CB6/10-F) (a) and Poly(CB6/14-F) (b). Intensity profile of Poly(CB6/14-F) of the reflection at wide angles (solid line) and small angles (dashed line) (c).



**Figure 3-27.** Illustration of layer structures of smectic A phase (left), notched undulation smectic A phase (right).



**Figure 3-28.** Illustration of XRD patterns and layer structures of smectic phase.

サーモトロピック液晶はその秩序性によって液晶相の順番は温度変化によって決まっている。Sm A 相は Sm C 相よりも秩序性が低いので必ずより高温側に発現する。この順序に例外は一例も存在しない。本項での扱う Poly(CB6/10-F)と Poly(CB6/14-F)の液晶挙動はその大原則に反する結果を与えたことになり、それを解決する手段としてフラストレート相の適用がある。フラストレート相は通常の液晶相にフラストレーションが存在する場合に、そのフラストレーションを解消するためにとる特注な相構造のことである。一般的にフラストレーションは外から掛けられるもので、力学的刺激や電氣的刺激などによって相が特異的に変形する例が報告されている<sup>6)</sup>。このフラストレート相の発現を視野に入れて、非対称系の Poly(CB6/10-F)と Poly(CB6/14-F)の発現した相構造を考察する。

Poly(CB6/10-F)と Poly(CB6/14-F)は異なるアルキル鎖長を有しているため、Sm 相構造をとる際、Figure 3-27 の左図のようなシアノビフェニルの逆平行配列に由来するメソゲンの“かみ合わせ”が悪くなっていることが考えられる。特に室温付近では、X 線回折像が示すように通常の Sm A 相のような構造を示すにもかかわらず、配向秩序度が対称にポリマーに比べて低くなっていることから“かみ合わせ”の悪さが起こっているといえる。その“かみ合わせ”が悪い状態を昇温していく過程を考える。その場合、メソゲンの運動性は増し、秩序度は対称のポリマーと同じように低下するはずであるが、実際には昇温に対する秩序度の低下はほとんどない。これは、メソゲンの配向秩序度を下げない因子が存在していることを示唆している。X 線回折像から分かるように高温側では、Poly(CB6/10-F)と Poly(CB6/14-F)は層が傾いた層構造をとっている。これは、室温付近でかみ合わせに悪かった相が昇温することで歪んだ層構造を形成したこととなる。つまり、熱揺らぎによるメソゲンの秩序度の低下を、層が歪みメソゲンのかみ合わせが良くなることで得られるメソゲンの安定化が補完することで、温度依存性のほとんど無い配向秩序度の挙動が説明できる。層が歪むことはメソゲンの液晶相維持には有利だが、相全体が抱え込むエネルギーは対称系の場合と比較して多くなり、対称系よりも早い温度でより多くのエネルギーが発散する形で等方相へと転移すると考えられる。この考察を支持するように、透明点は対称系のものと比較して非対称系は低下し、転移エンタルピー／エントロピーは対称系の場合よりも非対称系の方が高い値となっている。つまり、層の歪みの現象をメソゲンのかみ合わせの具合で説明することで、非対称系の対称系とは異なるすべての点を説明することができる。層の歪みは、丁度ポリフマレートの  $\beta$  分散の温度域と一致している事実(第一章 Figure 1-7)も、仮説を裏付ける要因となりうる。

このようなフラストレート相の発現メカニズムは、序論に示した液晶エラストマーの現象と類似する点がある。しかし、決定的に異なる点は、本系がサーモトロピック液晶における昇降温のみで誘起できる自発的な現象で、かつ、エラストマーのような閉じた系ではなく、単純な高分子液晶として開放系で起きている点である。側鎖型高分子液晶で上記のようなフラストレート相が発現したという報告が無いことから、高い置換基密度の高分子鎖を用いることによって今回の現象は起きたといえる。通常は、柔軟な主鎖がメソゲンに生じた歪みを解消すべくコンフォメーション変化することが可能であることに対して、剛直な主鎖は発生した歪みを解消することができない。更に、高い置換基密度でメソゲンが相内に存在することで、メソゲンの隣接部分での協同的な“液晶相を維持しようとする力”がフラストレート相を誘起したとも考えることができる。

#### 4. 結論

極性末端のメソゲン:CBを持つ高分子液晶を、アルキルスペーサーを変化させて合成した。無水マレイン酸への選択的なエステル法によって異なるアルキル鎖長の側鎖を持つポリマーを合成し、全長の同じでアルキル鎖長も同じポリマーとの液晶性の違いについても議論できるようになった。

合成したアルキルスペーサー長が異なる高分子液晶の DSC と XRD 測定によって、個々の液晶挙動を明らかにしたのち、アルキル鎖長が対称系と非対称系の場合とで、発現している液晶の動的な挙動がことなっていることを見出した。対称系のポリマーでは、メソゲンの熱揺らぎが協同的に作用し、層間隔に温度依存性をもたらしていることを解明した。非対称系では、メソゲンのかみ合わせの悪さに由来するフラストレート相を発見し、その発現メカニズムが高い置換基密度と剛直な主鎖に起因すると結論付けた。いずれの現象も、通常の側鎖型高分子液晶では主鎖などの緩和によって相殺されてしまう現象を、置換メチレン構造で上手く捉えた良い例といえる。

#### 5. 参考文献

- (1) Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature*, **2003**, *425*, 145. M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nature Mater.*, **2004**, *3*, 307. M. Kondo, Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1378. M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4986. M. Yamada, M. Kondo, R. Miyasato, Y. Naka, J. Mamiya, M. Kinoshita, A. Shishido, Y. Yu, C. J. Barrett, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 60.
- (2) V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7503.
- (3) D. Filip, C. Cruz, P. J. Sebastião, A. C. Ribeiro, M. Vilfan, *Phys Rev. E*, **2007**, *75*, 011704.
- (4) H. Finkelmann, H.-J. Kock, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1981**, *2*, 317.
- (5) E. Nishikawa, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 2531. E. Nishikawa, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 312.
- (6) K. Osada, H. Niwano, M. Tokita, S. Kawauchi, J. Watanabe, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7420. C. M. Spillmann, J. H. Konnert, J. R. Deschamps, J. Naciri, B. R. Ratna, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6130.
- (7) V. Percec, M. Lee, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 1007. V. Percec, M. Lee, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4963. V. Percec, M. Lee, *Polymer* **1991**, *32*, 2862.
- (8) C. T. Imrie, T. Schlee, F. E. Karasz, G. S. Attard, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 539.
- (9) A. A. Craig, C. T. Imrie, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3617. A. A. Craig, C. T. Imrie, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6215. V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, D. Crawford, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2597.



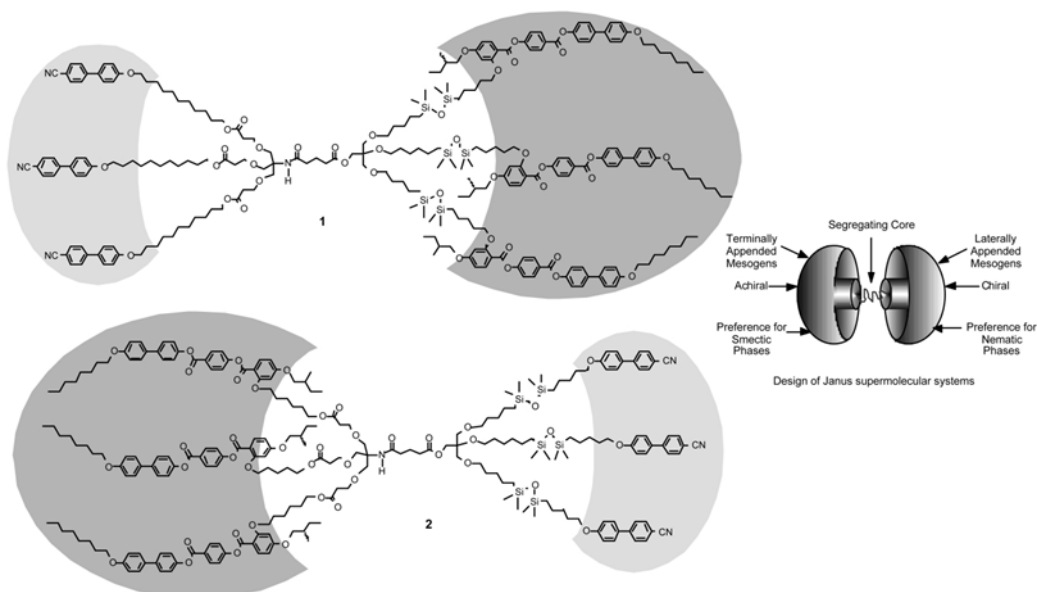
# 第四章 本論

CB と PCP を両方有する置換メチレン高分子液晶

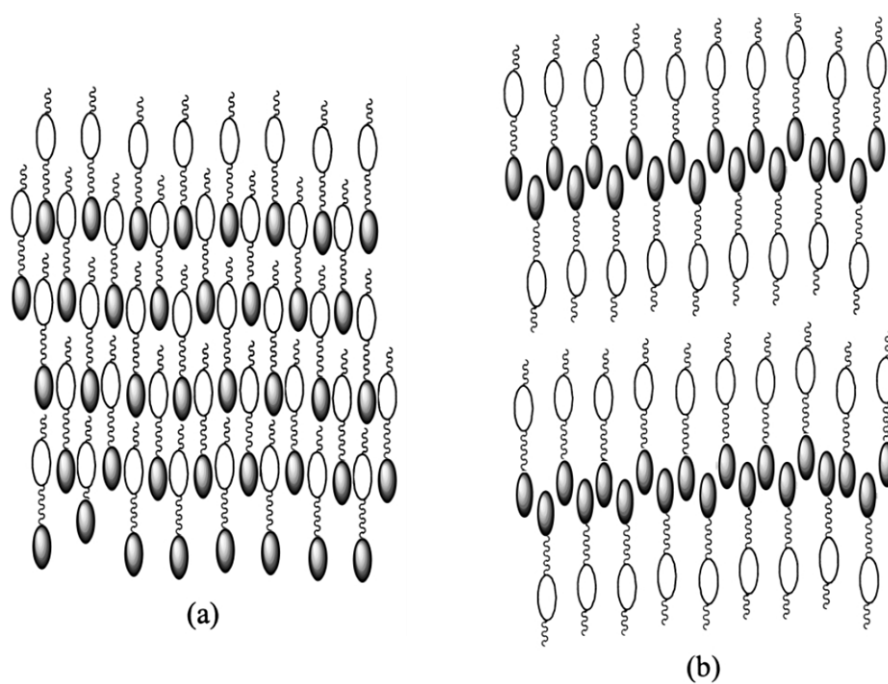
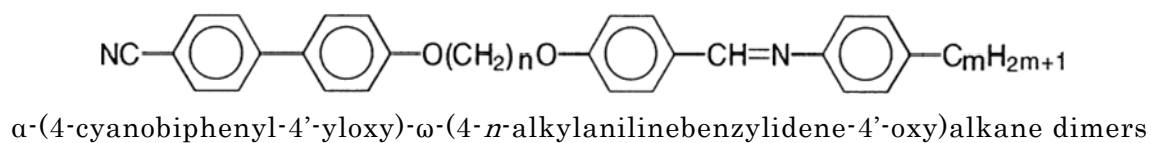


## 1. 序論

### 1-1. 二種類のメソゲンを持つ液晶(ヤヌス型液晶／共重合型高分子液晶)



**Figure 4-1.** Design concept for “Janus” supermolecular liquid crystals with different hemispherical architectures.



**Figure 4-2.** Schematic representations of the molecular organisation in (a) the intercalated and (b) the interdigitated smectic A phases for nonsymmetric dimers.

異なる液晶能を有するメソゲンを一分子内に共有結合で結んだ液晶オリゴマーの研究は、現在までに盛んに行われている。分子サイズやキラリティーの有無、水素結合部位の有無や、結合形式の違いなど様々な構成要素の異なる液晶オリゴマーが存在する。液晶能の異なるメソゲンを有する液晶を Goodby らはヤヌス型液晶と称している(Figure 4-1)<sup>1)</sup>。ヤヌスとはローマ神話の出入り口と扉の神で、前後 2 つの顔を持つのが特徴である。それぞれの部位が発現する液晶と比較して、ヤヌス型液晶はまったく異なる液晶性を示す場合や中間の性質を示すものなど一貫性に乏しく、一分子内に異なる液晶能を持つメソゲンを導入する効果は、統一的な見解はなされていない。メソゲンの相溶性や分子サイズなどによってマイクロ相分離を生じる場合もあれば、一様に均一相を形成する場合もある。

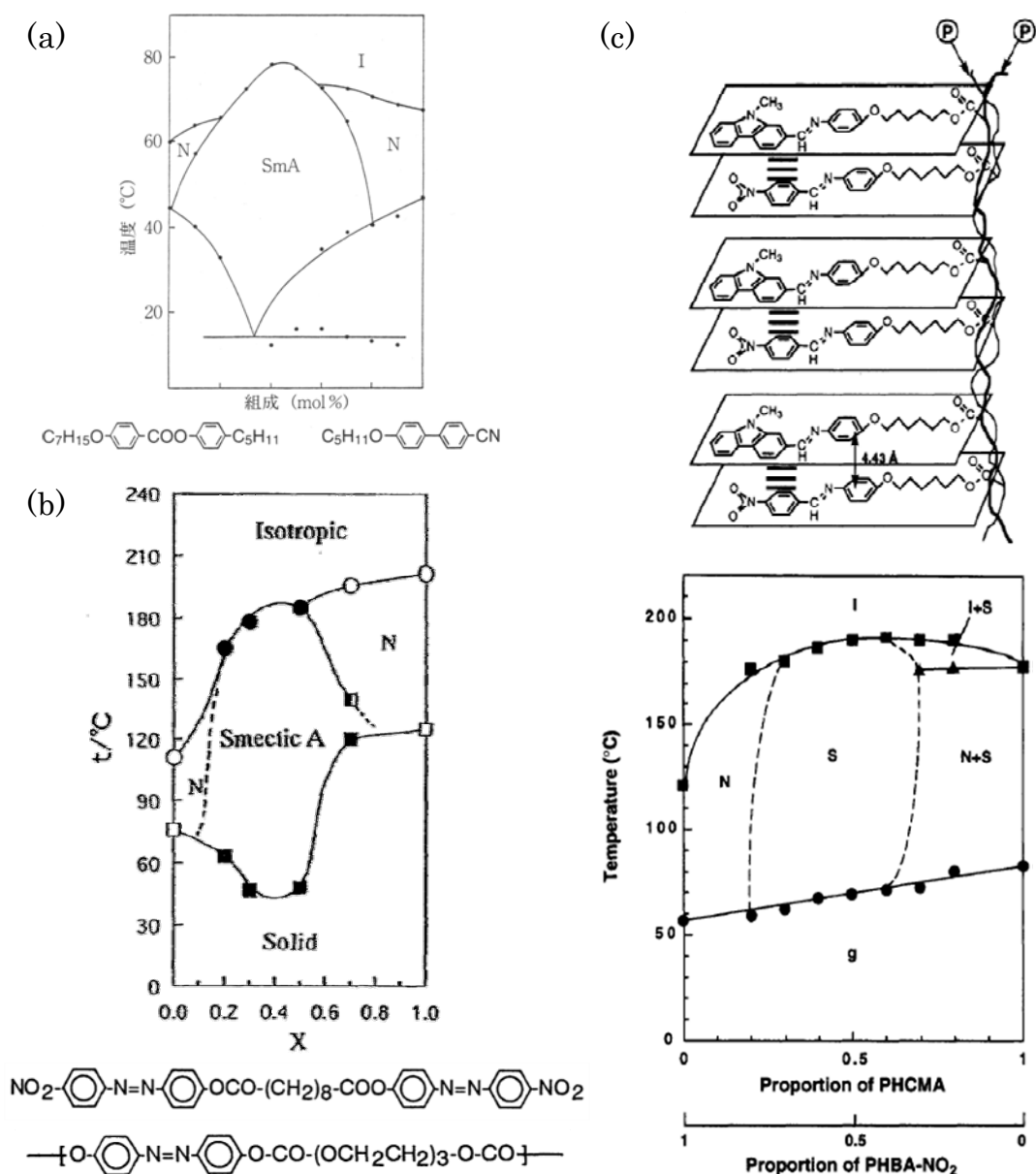
ヤヌス型液晶は化学構造が複雑で汎用性に乏しいが、同じようなコンセプトの元、二種類のメソゲンを持つ液晶、特に二量体液晶については詳細な検討が、Imrie と Luckhurst によって報告されている<sup>2)</sup>。メソゲンにシアノビフェニルとアルキルアニリンベンジリデンを用いた二量体液晶の詳細な検討から、発現するスメクチック相の層構造には 2 つのパターンが存在することが示された(Figure 4-2)。2 つのメソゲン末端は、極性基とアルキル基の異なる部位が付いており、それぞれの Sm 相の層構造形成能が異なっていることから、マイクロ相分離した状態の相が発現しやすくなる。この相を *interdigitated smectic A* 相と呼ぶ。対してアルキルスパーサーが短い場合にはメソゲンの運動性が低下し、一様に均一なメソゲンの配置が優先される。この相を *intercalated smectic A* 相と呼ぶ。それぞれの発現条件はアルキルスパーサーの長さやメソゲン間の相溶性の違い、電荷移動相互作用などの非共有結合性の相互作用の有無によって決定される。両者の違いは層間隔を比較することで分かり、前者は二層間の、後者は一層間の長さが観測されることが示されている。

低分子液晶では、ヤヌス型液晶や二量体液晶で異なるメソゲンを持つ例が数多く報告されている。これは、機能性メソゲンを複数系内に存在させるために、ブレンドではなく共有結合で結んだ一分子系の方が、相溶性を確保できるからであるといえる。低分子液晶に対して高分子液晶でも異なる側鎖を含む例が報告されているものの、主な例はアルキルスパーサー長を変化させるパターンで、メソゲン種を変化させる例は極端に少ない。異なるメソゲンを持つ側鎖型高分子液晶は<sup>3)</sup>。共重合をする必要があり、共重合比に対する液晶性の違いからメソゲン間の相互作用を議論することが可能となる。いずれの報告でも共重合比に対する液晶発現温度領域は単独メソゲンのものよりも広がる傾向にあった。

## 1-2. 誘起スメクチック相

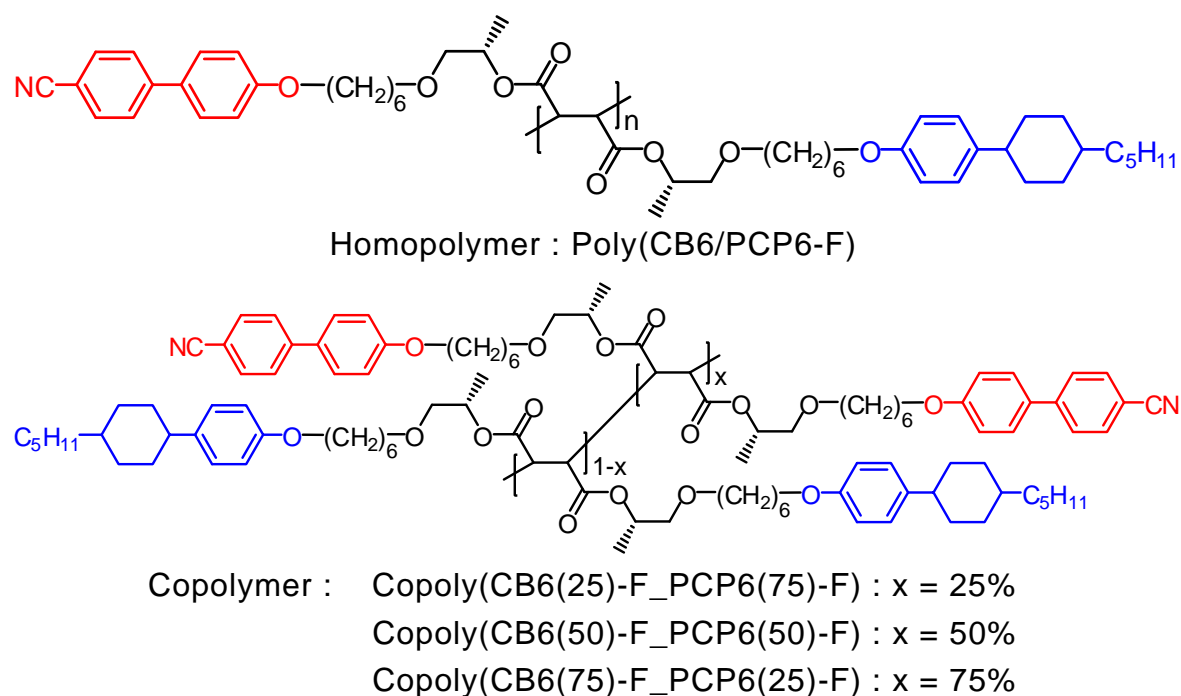
混合液晶は、常温で流動性の高い液晶を調整する鎖に用いられる手法で、液晶テレビに用いられているような *Nematic* 液晶は、各社の独自で配合した混合液晶を用いる場合が多い。液晶の混合には相溶性の良い物質を使用する必要があり、中には混合することによって液晶が不安定化されたり、逆に安定化される場合がある。特に、層構造を持たない *N* 相同士を混合して層構造を持つ *Sm* 相が発現する場合、発現した *Sm* 相を誘起スメクチック相と呼ぶ。Figure 4-3 に誘起スメクチック相の一例を示す。最もよく知られているのは、低分子液晶同士の混合であり、Figure 4-3 の(a)のようにニトロ基やシアノ基などの極性基を末端に持つ液晶と、極性が少なくファンデルワールスを駆動力とするような液晶の混合で、誘起スメクチック相は発現しやすい。これは、極性末端を持つ液晶が形成する逆平行配列構造を、極性基を持たない液晶が阻害するためだといわれている<sup>4)</sup>。

その応用例として、Figure 4-3 の(b)のように主鎖型高分子液晶に同種のメソゲンをもつ 2 つ有する Dimer 型液晶を添加することで誘起スメクチック相を形成している例もある<sup>5)</sup>。Figure 4-3 の(a)と(b)は共に逆平行配列の相殺以外の駆動力として、二分子間での緩やかな電荷移動相互作用が存在する。Uryuらの報告は、電荷移動相互作用を積極的に取り入れた高分子液晶の例であり、ドナー性とアクセプター性のメソゲンを持つそれぞれに持つ側鎖型高分子液晶を混合することで混合前には発現しなかった Sm 相が発現している<sup>6)</sup>。このようにメソゲン間に電荷移動相互作用が起これば、共重合体ではなく高分子混合系でも均一な誘起スメクチック相を発現する場合もある。しかし、誘起スメクチック相の発現に関する統一的な見解は少なく、特に液晶に関する知見は圧倒的に少ない現状がある。

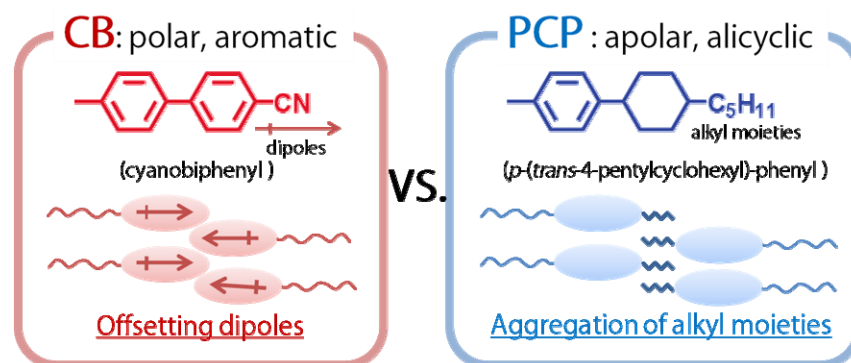


**Figure 4-3.** Induced smectic phases from low molecular weight LC & low molecular weight LC (a), low molecular weight LC dimer & main chain LC polymer (b) and blends of side chain LC polymers by electron donor-acceptor interactions (c).

### 1-3. 分子設計戦略／目的



**Figure 4-4.** Molecular design strategy for different mesogenic groups.



**Figure 4-5.** Molecular structures of mesogen carrying different end group.

Figure 4-4 のような高分子液晶を設計した。CB と PCP は両者とも原料となるフェノール誘導体が市販である点、ラジカル重合に対して耐性がある点、汎用である点などから、異なるメソゲンをもつ高分子液晶の設計には非常によく適している。また、CB は極性末端を有しているのに対して、PCP はアルキル鎖末端を有している。いずれも液晶能が高く、N 相や Sm 相を形成するが、液晶相を形成する駆動力が異なり、前者は双極子相殺のための逆平行配列、後者はアルキル部分のファンデルワールス力となっている(Figure 4-5)。液晶相を形成する駆動力の異なる 2 つのメソゲンを高置換基密度で導入した Figure 4-4 のようなポリマーはヤヌス型液晶や二量体液晶のような特異的な液晶挙動をすることが期待できる。特に単独重合体は、繰り返し単位当たり 2 つの置換基を持つ Polyfumarate の特徴を生かした分子設計となり、共重合体との液晶性の違いや、共重合によるメソゲン含有率の違いなども議論することができ、2 つのメソゲンの相互作用の違いや、高分子化した際の相溶性の変化などについて解明することが本章の目的である。

## 2. 実験

### 2-1. 測定

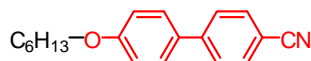
$^1\text{H}$ -NMRと $^{13}\text{C}$ -NMRはJEOLのmodel AL400 spectrometerを用い、室温に測定した。二次標準物質としてテトラメチルシランを用い、ケミカルシフトをppmで表記した。FT-IRスペクトルはJASCOのFT/IR-4100 spectrometerを用いた。液膜法にKRS-5単結晶板を用い、KBr法にはIR測定用のKBrを用いた。MALDI-TOF-MSにはApplied Biosystems model Voyager-DE STRを用いた。GPC(Gel permeation chromatography)には、JASCOのシステムを用い、東ソーのポリスチレンカラムを用い、溶媒としてHPLC用のクロロホルムを用いた。検量線は分子量の揃ったポリスチレン5点にて作成した。TG-DTAにはRigakuのTG8129を、DSCにはDSC8230を用いた。光学組織観察にはOlympusのBX51 polarized optical microscopy (POM)を用いた。XRDはRigakuのUltraX18を用い、使用したX線には $\lambda = 1.54\text{\AA}$ のNi-filtered Cu K $\alpha$ 放射線を用いた。

### 2-2. 物質

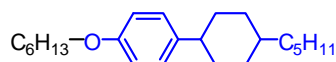
溶媒は、市販のものを用いるか、それぞれ適宜脱水して用いた。用いた試薬はすべて東京化成、関東化学、和光純薬、Aldrichから購入したものを、精製が必要な場合には適宜精製し、通常はそのまま使用した。過酸化ベンゾイルは関東化学市販のものをメタノールで再結晶して用いた。

### 2-3. 合成

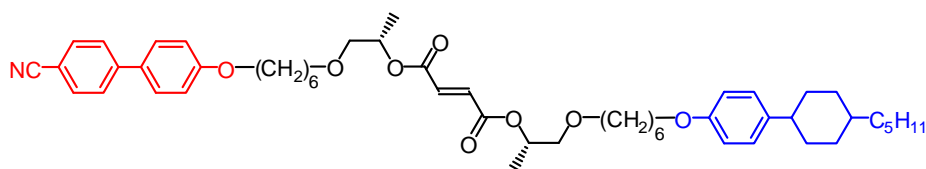
各化合物をそれぞれ所定の方法に従って合成した。



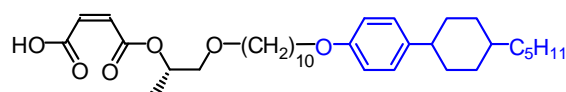
**CB6**  $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.65$  (4H, ddd,  $J = 23.8, 8.3, 1.4$  Hz),  $7.52$  (2H, dd,  $J = 8.9, 2.0$  Hz),  $6.99$  (2H, dd,  $J = 8.6, 1.7$  Hz),  $4.00$  (2H, td,  $J = 6.6, 1.7$  Hz),  $1.84$ - $1.78$  (2H, m),  $1.51$ - $1.44$  (2H, m),  $1.38$ - $1.33$  (4H, m),  $0.93$ - $0.90$  (3H, m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 159.95, 145.27, 132.62, 131.18, 128.39, 127.08, 119.22, 115.18, 110.06, 68.25, 31.72, 29.33, 25.86, 22.76, 14.21$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3038, 2962, 2942, 2916, 2855, 2222, 1602, 1578, 1522, 1494, 1469, 1393, 1315, 1291, 1250, 1179, 1126, 1057, 1032, 994, 897, 824, 804, 758, 731, 659, 634, 565, 534, 472, 431.



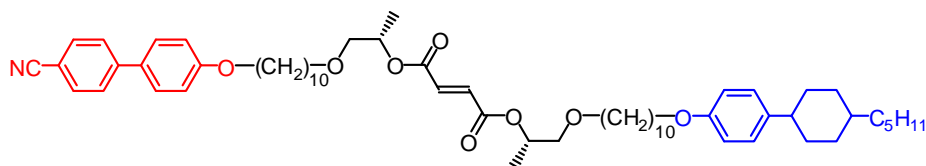
**PCP6**  $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.10$  (2H, dd,  $J = 11.5, 2.9$  Hz),  $6.82$  (2H, dd,  $J = 11.7, 3.2$  Hz),  $3.92$  (2H, t,  $J = 6.6$  Hz),  $2.40$  (1H, tt,  $J = 12.3, 3.2$  Hz),  $1.85$  (4H, dt,  $J = 9.4, 4.0$  Hz),  $1.76$  (2H, dt,  $J = 14.9, 6.9$  Hz),  $1.47$ - $1.19$  (17H, m),  $1.03$  (2H, ddd,  $J = 24.3, 12.9, 3.2$  Hz),  $0.92$ - $0.88$  (6H, m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 157.39, 140.00, 127.70, 114.36, 68.05, 43.91, 37.60, 37.50, 34.77, 33.84, 32.42, 31.79, 29.51, 26.86, 25.94, 22.91, 22.80, 14.30, 14.21$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 2923, 2849, 1609, 1581, 1512, 1464, 1443, 1394, 1378, 1283, 1245, 1178, 1116, 1100, 1058, 1033, 997, 968, 939, 894, 836, 803, 766, 726, 623, 540, 485, 441.



**CB6/PCP6-F** 20ml ナスフラスコに PCH506-PG 1.015g(2.508mmol)、CB06-PM 1.718g(3.80mmol) DMAP 0.062g(0.51mmol)を加えしばらく攪拌させた後、EDAC 0.300g(1.57mmol)を加えて 26 時間反応させた。溶液を希塩酸水溶液で分液し、食塩水溶液で洗浄後、乾燥後、減圧留去した。カラムクロマトグラフ(chloroform:酢酸エチル=15:1)で単離した。玉入り冷却管を備えた 200ml フラスコに、反応物、触媒として Morpholine 0.0763g (0.0876mmol)、溶媒として Benzene 100ml を加えて、二時間沸点還流した。反応液を希塩酸水溶液で分液した後、食塩水溶液で洗浄し乾燥後、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフ(hexane:酢酸エチル=1:1)を通した後、減圧留去し目的物 CB6/PCP6-F を収量 0.734g、収率 35%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.89 (3H, t, J = 7 Hz), 1.02 (2H, q, J = 6 Hz), 1.16-1.65 (29H, m), 1.70-1.90 (8H, m), 2.35-2.44 (1H, m), 3.36-3.37 (8H, m), 3.91 (2H, t, J = 7 Hz), 4.00 (2H, t, J = 6 Hz), 5.12-5.22 (2H, m), 6.81(2H, d, J = 5 Hz), 6.87 (2H, s), 6.98 (2H, d, J = 4 Hz), 7.01 (2H, d, J = 4 Hz), 7.52(2H, d, J = 4 Hz), 7.66 (4H, q, J = 4 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 14.12, 16.59, 22.71, 25.85, 25.89, 26.65, 29.14, 29.28, 29.49, 32.20, 33.63, 34.56, 37.28, 37.37, 43.70, 67.74, 67.97, 70.55, 70.60, 71.36, 71.40, 72.90, 72.95, 109.98, 112.09, 114.17, 115.03, 127.05, 127.56, 128.30, 131.23, 133.86, 133.90, 139.94, 152.25, 157.13, 159.72, 164.49. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 2922, 2853, 1719, 1604, 1495, 1466, 1379, 1292, 1255, 1178, 1158, 1113, 981, 822, 723, 531. MALDI-TOF-MASS (matrix: 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid (HABA)): *m/z*: calcd for C<sub>52</sub>H<sub>71</sub>NO<sub>8</sub>Na<sup>+</sup>: 861.11; found: 861.40 [*M*+Na]<sup>+</sup>; C<sub>52</sub>H<sub>71</sub>NO<sub>8</sub>K<sup>+</sup>: 877.22; found: 877.28 [*M*+K]<sup>+</sup>.



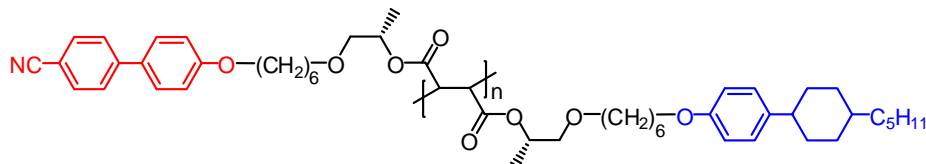
**PCP10-MA** スクリュー管に PCH510-PG 0.505g(1.10mmol)、無水マレイン酸 0.043g(4.39mmol)、溶媒として dichloromethane 25ml を加え、triethylamine 0.220g (2.17mmol)を滴下し、室温で 19 時間反応させた。溶液に酢酸エチルと希塩酸水溶液で分液し、更に食塩水溶液で洗浄後、乾燥後、溶媒を留去した。茶褐色固体を収量 1.19g、収率 98%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.87 (t, J = 8 Hz, 3H), 1.00(q, J = 5 Hz, 2H), 1.15-1.59 (m, 28H), 1.68-1.78 (m, 2H), 1.79-1.88 (m, 4H), 2.32-2.42 (m, 1H), 3.36-3.57 (m, 4H), 3.92 (t, J = 7 Hz, 2H), 5.19-5.30 (m, 1H), 6.37 (d, J = 6 Hz, 1H), 6.47 (d, J = 6 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 4 Hz, 2H), 7.11 (d, J = 4 Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 4.13, 16.25, 22.72, 26.00, 26.06, 26.66, 29.36, 29.49, 32.21, 33.65, 34.58, 37.30, 37.39, 43.71, 60.41, 67.91, 71.64, 73.02, 114.17, 127.53, 129.36, 137.02, 139.89, 157.14, 164.04, 167.46.



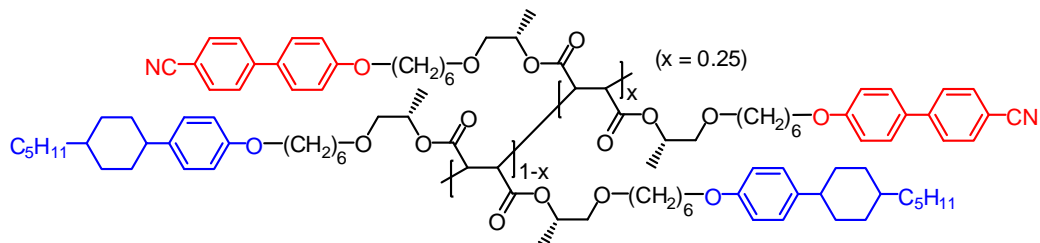
**CB10/PCP10-F** CB6-PCP6-F と同様に CB10-PG 0.702g(1.71mmol)、PCP10-MA 0.796g(1.424mmol)、DMAP 0.036g(0.29mmol)、EDAC 0.300g(1.57mmol)、溶媒として Dichloromethane 10ml、Morpholine 0.0457g (0.0523mmol)、溶媒として Benzene 100ml を用いて合成した。収量 0.498g、収率 31%で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.89 (3H, t, J = 8 Hz), 1.02 (2H, q, J = 5 Hz), 1.16-1.60 (45H, m), 1.69-1.94 (8H, m), 2.35-2.45 (1H, m), 3.30-3.60 (8H, m), 3.91 (2H, t, J = 6 Hz), 4.00 (2H, t, J = 6 Hz), 5.12-5.24 (2H, m), 6.81 (2H, d, J = 4 Hz), 6.86 (2H, s), 6.99 (2H, d, J = 4 Hz), 7.10 (2H,



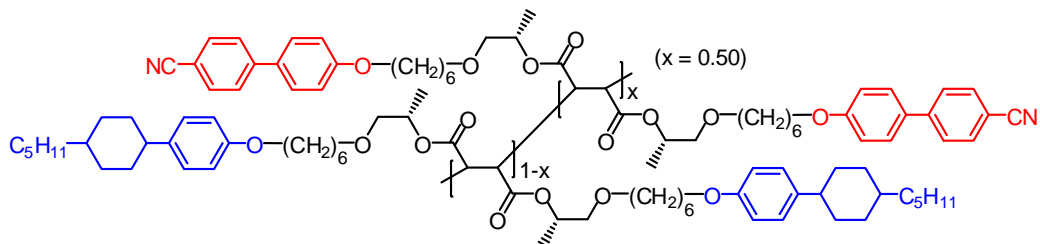
d,  $J = 4$  Hz), 7.52 (2H, d,  $J = 4$  Hz), 7.66 (4H, q,  $J = 4$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 14.13, 16.60, 22.71, 26.03, 26.66, 29.20, 29.41, 29.51, 32.20, 33.64, 34.58, 37.29, 37.38, 43.71, 60.38, 67.89, 68.12, 70.59, 71.56, 72.87, 109.96, 114.16, 115.02, 119.09, 127.01, 127.52, 128.26, 131.17, 132.51, 133.84, 139.86, 157.15, 159.74, 167.46$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923, 2853, 1733, 1604, 1495, 1467, 1379, 1290, 1251, 1178, 1114, 822, 736, 659, 532. MALDI-TOF-MASS (matrix: 2-(4-hydroxyphenyl azo)benzoic acid (HABA)):  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{NO}_8\text{Na}^+$ : 973.32; found: 973.38  $[M+\text{Na}]^+$ .



**Poly(CB6/PCP6-F)** 攪拌子を備えた重合管に CB6/PCP6-F 495mg (0.590mmol)を仕込み、加熱脱気後、開始剤として BPO 7.1mg (5mol%)を仕込み封管し、 $80^\circ\text{C}$  で 7 日間重合した。反応終了後、少量の chloroform に溶かし、methanol で再沈殿後、分取 HPLC によって高分子量体を分取し、白色固体の目的物を収量 63mg、収率 13%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 0.75\text{--}0.84$  (3H, br m),  $0.84\text{--}0.98$  (2H, br m),  $0.98\text{--}1.41$  (25H, br m),  $1.41\text{--}1.56$  (4H, br m),  $1.56\text{--}1.80$  (8H, br m),  $2.12\text{--}2.34$  (1H, br m),  $2.72\text{--}3.94$  (1H, br m),  $3.00\text{--}3.55$  (8H, br m),  $3.62\text{--}3.95$  (4H, br m),  $4.55\text{--}5.30$  (2H, br m),  $6.45\text{--}6.72$  (2H, br m),  $6.72\text{--}6.86$  (2H, br m),  $6.86\text{--}7.04$  (2H, br m),  $7.24\text{--}7.39$  (2H, br m),  $7.39\text{--}7.61$  (4H, br m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 14.11, 17.09, 22.69, 26.09, 26.66, 29.31, 29.52, 32.21, 33.56, 34.54, 37.26, 37.35, 43.58, 67.66, 67.90, 71.31, 72.80, 110.04, 113.98, 114.87, 118.91, 126.84, 127.51, 128.19, 131.15, 132.48, 139.93, 144.86, 157.02, 159.61$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2856, 2225, 1733, 1604, 1511, 1495, 1456, 1378, 1290, 1250, 1178, 1115, 1070, 822, 736, 668.

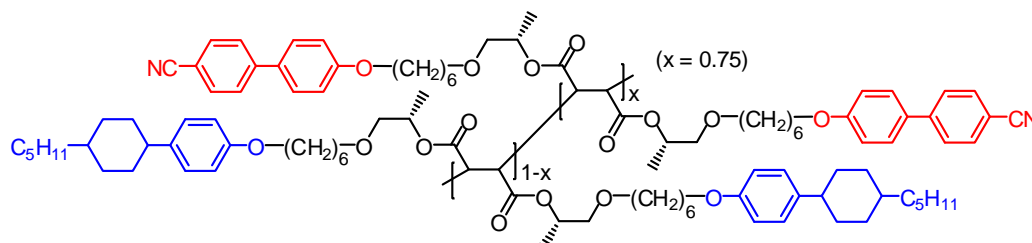


**Copoly(CB6(25)-F PCP6(75)-F)** Poly(CB6/PCP6-F)と同様に CB6-F 80.1mg、PCP6-F 271.5mg、BPO 4.9mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 183mg、収率 52%で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.67\text{--}7.36$  (6.0H, br m),  $7.12\text{--}6.89$  (7.8H, br m),  $6.82\text{--}6.64$  (6.0H, br m),  $4.97$  (4.0H, br s),  $4.12\text{--}2.61$  (28.1H, br m),  $2.34$  (3.6H, br s),  $1.92\text{--}1.10$  (89.7H, br m),  $1.06\text{--}0.94$  (6.2H, br m),  $0.89$  (9.7H, t,  $J = 6.6$  Hz). IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923, 2855, 2225, 1734, 1606, 1580, 1511, 1451, 1379, 1285, 1247, 1174, 1113, 1068, 1035, 971, 937, 825, 728, 623, 538, 469, 450, 428, 409.

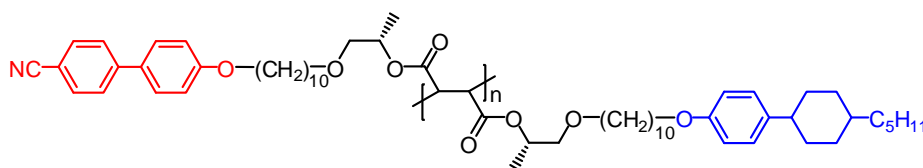


**Copoly(CB6(50)-F PCP6(50)-F)** Poly(CB6/PCP6-F)と同様に CB6-F 261mg、PCP6-F 295mg、BPO 8.2mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 76mg、収率 14%

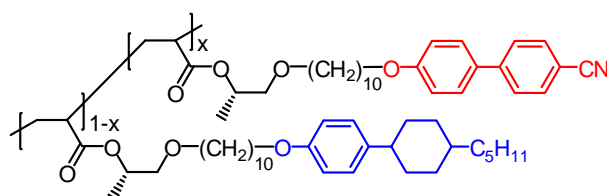
で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 0.67\text{--}0.85$  (3H, br m),  $0.85\text{--}1.00$  (2H, br m),  $1.00\text{--}1.56$  (29H, br m),  $1.56\text{--}1.85$  (8H, br m),  $2.12\text{--}2.34$  (1H, br m),  $2.12\text{--}3.98$  (1H, br m),  $2.80\text{--}3.62$  (8H, br m),  $2.80\text{--}3.98$  (1H, br m),  $3.64\text{--}3.98$  (4H, br m),  $4.61\text{--}5.13$  (2H, br m),  $6.49\text{--}7.03$  (6H, br m),  $7.21\text{--}7.62$  (6H, br m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 14.15$ ,  $17.18$ ,  $22.72$ ,  $26.15$ ,  $26.69$ ,  $29.35$ ,  $29.56$ ,  $32.23$ ,  $33.59$ ,  $34.57$ ,  $37.29$ ,  $37.39$ ,  $43.62$ ,  $67.69$ ,  $67.92$ ,  $71.34$ ,  $110.06$ ,  $114.02$ ,  $114.90$ ,  $118.95$ ,  $126.86$ ,  $127.54$ ,  $128.23$ ,  $131.20$ ,  $132.52$ ,  $139.94$ ,  $144.90$ ,  $157.05$ ,  $159.64$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2856, 2225, 1734, 1604, 1512, 1495, 1468, 1379, 1250, 1179, 1113, 1068, 1031, 823, 532.



**Copoly(CB6(75)-F PCP6(25)-F)** Poly(CB6/PCP6-F)と同様に CB6-F 230mg、PCP6-F 86.7mg、BPO 5.0mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 206mg、収率 65%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.70\text{--}7.34$  (10.4H, br m),  $7.08\text{--}6.59$  (6.0H, br m),  $5.01$  (2.5H, br s),  $4.02\text{--}2.63$  (16.9H, br m),  $2.31$  (1.0H, br s),  $1.90\text{--}1.09$  (36.0H, br m),  $1.06\text{--}0.93$  (36.0H, br m),  $0.93\text{--}0.78$  (0.0H, br m). IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3040, 2934, 2859, 2225, 1734, 1604, 1579, 1513, 1494, 1471, 1380, 1290, 1251, 1178, 1114, 1068, 1033, 1000, 823, 736, 658, 560, 534, 485, 443, 419.



**Poly(CB10/PCP10-F)** Poly(CB6/PCP6-F)と同様に CB10/PCP10-F 340mg、BPO 4.3mg (5mol%)を用いて合成した。白色固体の目的物を収量 76mg、収率 22%で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 0.62\text{--}0.86$  (3H, br m),  $0.86\text{--}1.00$  (2H, br m),  $1.00\text{--}1.56$  (45H, br m),  $1.56\text{--}2.01$  (8H, br m),  $2.01\text{--}2.47$  (1H, br m),  $2.47\text{--}3.64$  (8H, br m),  $3.66\text{--}4.08$  (4H, br m),  $4.36\text{--}5.39$  (2H, br m),  $6.58\text{--}6.76$  (2H, br m),  $6.76\text{--}6.91$  (2H, br m),  $6.91\text{--}7.13$  (2H, br m),  $7.22\text{--}7.44$  (2H, br m),  $7.44\text{--}7.79$  (4H, br m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 14.10$ ,  $17.08$ ,  $22.68$ ,  $26.16$ ,  $26.64$ ,  $29.74$ ,  $32.19$ ,  $33.58$ ,  $34.53$ ,  $37.25$ ,  $37.35$ ,  $43.64$ ,  $67.78$ ,  $68.02$ ,  $69.64$ ,  $70.27$ ,  $70.51$ ,  $72.29$ ,  $110.00$ ,  $114.05$ ,  $114.92$ ,  $118.99$ ,  $126.92$ ,  $127.50$ ,  $128.22$ ,  $131.14$ ,  $132.49$ ,  $139.87$ ,  $145.06$ ,  $157.10$ ,  $159.67$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923, 2853, 2225, 1733, 1604, 1512, 1495, 1467, 1379, 1290, 1251, 1178, 1114, 822, 736, 532.



**Copoly(CB10-A PCP10-F)** 両モノマーを 2mol/l になるようにベンゼンに溶かし、攪拌子を備えた重合管に CB10\_acrylate 522mg (0.580mmol)、PCP10\_acrylate 533mg (0.561mmol)分の溶液を仕込み、凍結脱気を行い、開始剤として BPO 2.8mg(1mol%)を仕込み、重合管を封管し、80℃で 3 日間重合反応した。反応終了後、少量の  $\text{CHCl}_3$  に溶解させた後、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 250ml を用いて再沈殿し、乾燥させた。さらに分取 HPLC により高分子量体を分取し、

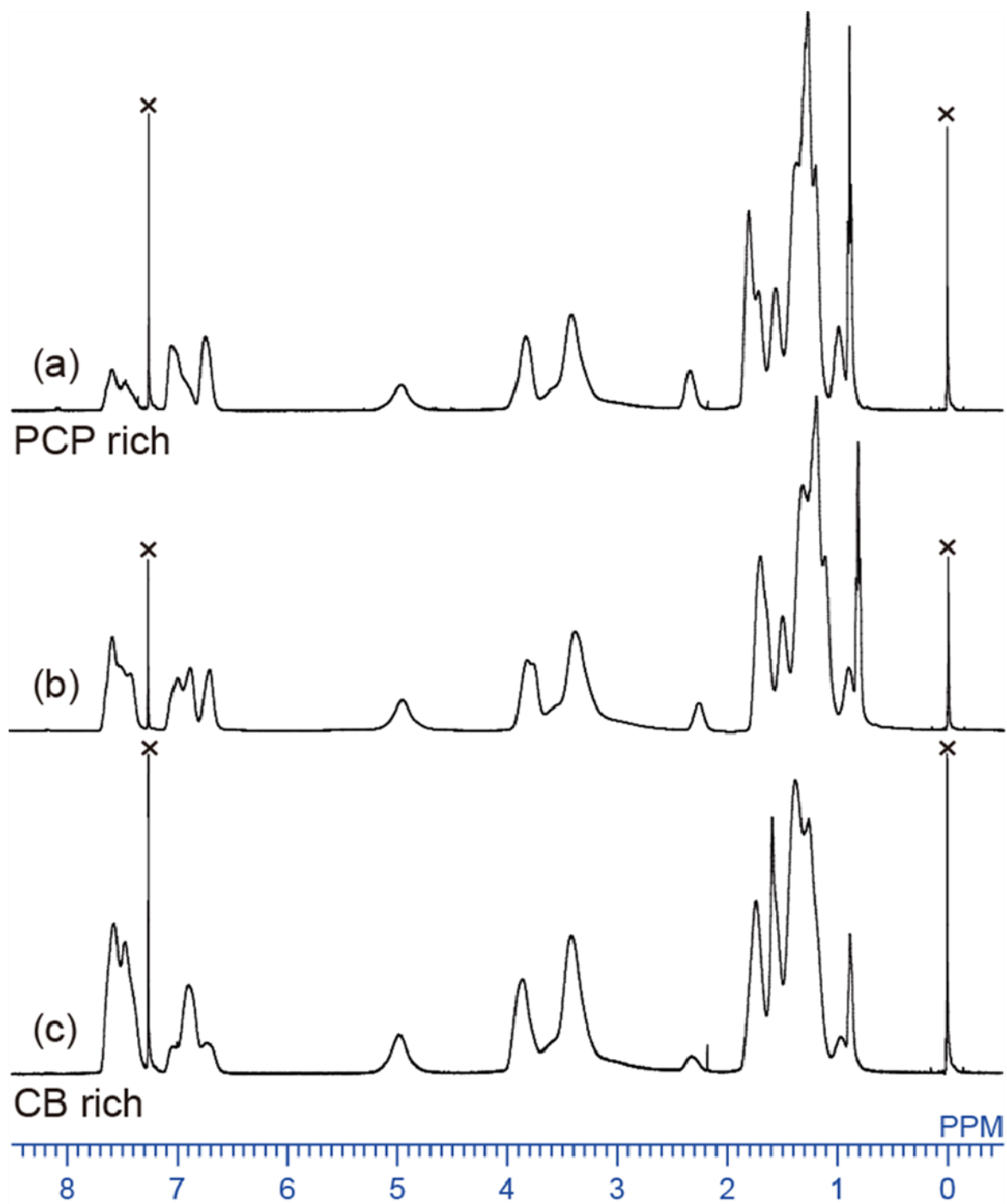
先と同様に再沈殿を行い乾燥したところ、収量 561mg、収率 53.2%で白色固体の目的物を得た。  
<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7.61 (4H, br dd, J = 25.2, 7.4 Hz), 7.48 (2H, br d, J = 8.0 Hz), 7.06 (2H, br d, J = 8.0 Hz), 6.94 (2H, br d, J = 7.4 Hz), 6.77 (2H, br d, J = 7.4 Hz), 4.98 (2H, br s), 3.90 (4H, br d, J = 41.2 Hz), 3.58-3.21 (8H, br m), 2.55-2.07 (3H, br m), 1.96-1.49 (14H, br m), 1.44-1.11 (40H, br m), 0.99 (2H, br d, J = 10.3 Hz), 0.88 (3H, br t, J = 6.9 Hz). IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3039, 2924, 2854, 2225, 1733, 1604, 1579, 1512, 1495, 1456, 1380, 1250, 1173, 1114, 1071, 824, 728, 660, 536, 413.

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 合成

基本的な合成手法は二章・三章と同様である。モノマー合成の際に、エステル化の手法として、酸触媒を用いた脱水縮合ではなく、縮合剤 EDAC を用いた方法を採用した。前章まで *tert*-butyl 基を有するモノマーの場合に脱イソブテン反応の進行を考慮して EDAC を用いたが、本章では、エステル交換反応の予防のために EDAC を用いた。二種類以上のエステルが系内に存在した場合、酸触媒下ではエステルの交換反応がおこる可能性がある。特に、メソゲン構造が異なる場合、十分にアルキル鎖を介しているにもかかわらず、エステル化反応の反応速度には若干のずれが確認されている。この反応速度の違いは、アルキル鎖長が異なる同種のメソゲンを用いた非対称モノマーの合成ではほとんど無かったものの、異種メソゲンの非対称モノマーでは同種のメソゲンの対称ポリマーが生成してしまう程度に大きくなっていた。その予防のため、EDAC を用いて反応させた。EDAC を用いたエステル化反応では、酸触媒の脱水縮合よりも収率が低い傾向にあったが、これは、カルボジイミド系の縮合剤が共役エステルに対してあまり活性が高くないことに由来すると推察される。

本章で得られたポリマーの数平均分子量・分子量分散・平均重合度と収率、共重合比を Table 4-1 に示す。分子量はポリスチレンスタンダードの GPC(溶媒:クロロホルム)から算出た。いずれも相転移の分子量依存性が無い重合度に達しているといえる。共重合比は、Figure 4-6 に示す <sup>1</sup>H-NMR のメソゲン部分に由来する 6.5~8.0ppm の範囲の各ピークの積分値から算出した。ほぼすべてのポリマーが仕込み比と同じ共重合比となった。Copoly(CB6(75)-F \_PCP6(25)-F)のみが、若干だけ PCP6-F 過剰になったが、主にメソゲン種の違いによる失活具合の違いが要因と考えられる。



**Figure 4-6.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of polymers. (a) Copoly(CB6(25)-F\_PCP6(75)-F), (b) Copoly(CB6(50)-F\_PCP6(50)-F), (c) Copoly(CB6(75)-F\_PCP6(25)-F).

Table 4-1. Molecular Weights of Polymers

Compound	GPC			Yield (%)	Copolymerization ratio <sup>d</sup>
	$M_n$ ( $\times 10^4$ ) <sup>a</sup>	MWD <sup>b</sup>	DP <sup>c</sup>		
Poly(CB6/PCP6-F)	1.52	1.22	18.2	13	—
Copoly(CB6(25)-F_PCP6(75)-F)	2.04	1.36	23.7	52	0.25 : 0.75
Copoly(CB6(50)-F_PCP6(50)-F)	1.56	1.22	18.6	14	0.49 : 0.51
Copoly(CB6(75)-F_PCP6(25)-F)	1.04	1.37	12.8	65	0.72 : 0.28
Poly(CB10/PCP10-F)	1.48	1.19	15.6	22	—
Copoly(CB10-A_PCP10-A)	4.26	4.42	82.8	53	0.49 : 0.51

<sup>a</sup>  $M_n$  versus polystyrene standards. Samples run in chloroform. <sup>b</sup>  $M_w/M_n$ . <sup>c</sup> DP = degree of polymerization calculated by  $M_n/mru$  ( $mru$  = molecular weight of molecular repeat unit). <sup>d</sup> Ratio of monomers according to <sup>1</sup>H NMR.

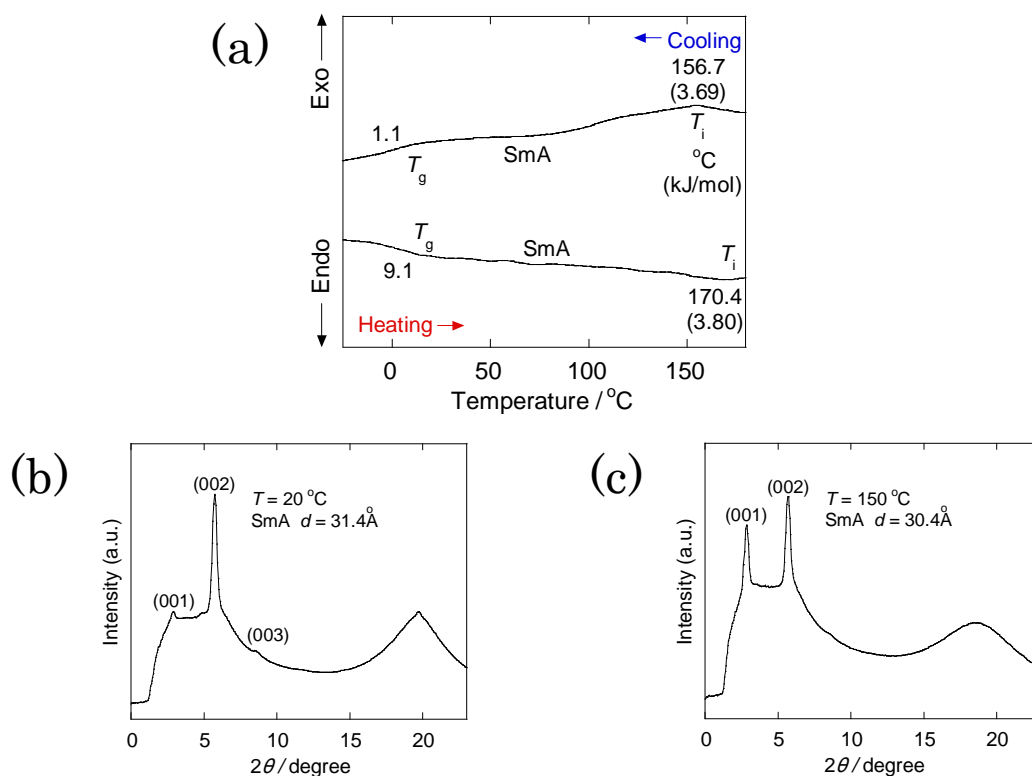
### 3-2. 熱的性質および相挙動

合成したポリマーの液晶性を評価するために DSC と XRD を測定した。Figure 4-7 から 4-12 にその結果を示す。DSC の測定範囲は分解点を考慮し、基本的には上限が 250°C、下限を-50°Cとした。XRD は二次元像を積算した状態の一次元強度分布を示す。有効散乱角は  $2\theta$  が 2°~23° である。測定は、室温(多くの場合 20°C)と透明点から 10~20°C 下がった温度で行った。周期性に由来するピークに関して Bragg の法則(1)式に従って距離を算出した。

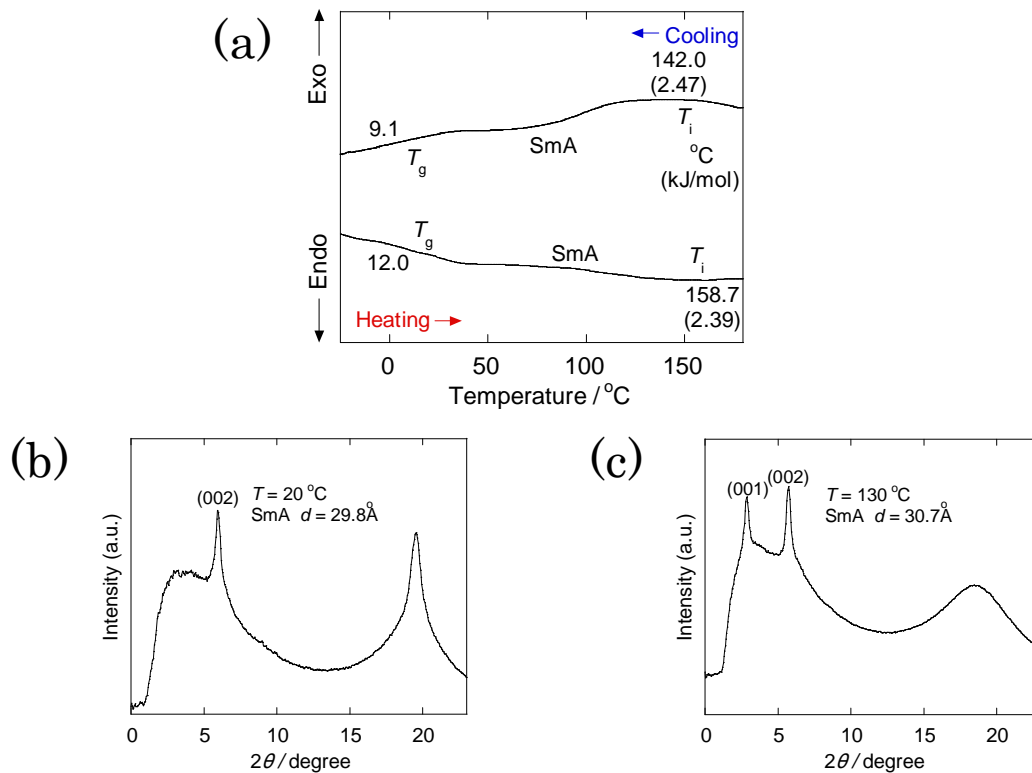
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

ピークの周期性から液晶構造を予測し、指数付けを行った。XRD の結果から発現した液晶相の同定を行い、結果を Figure 内に記した。

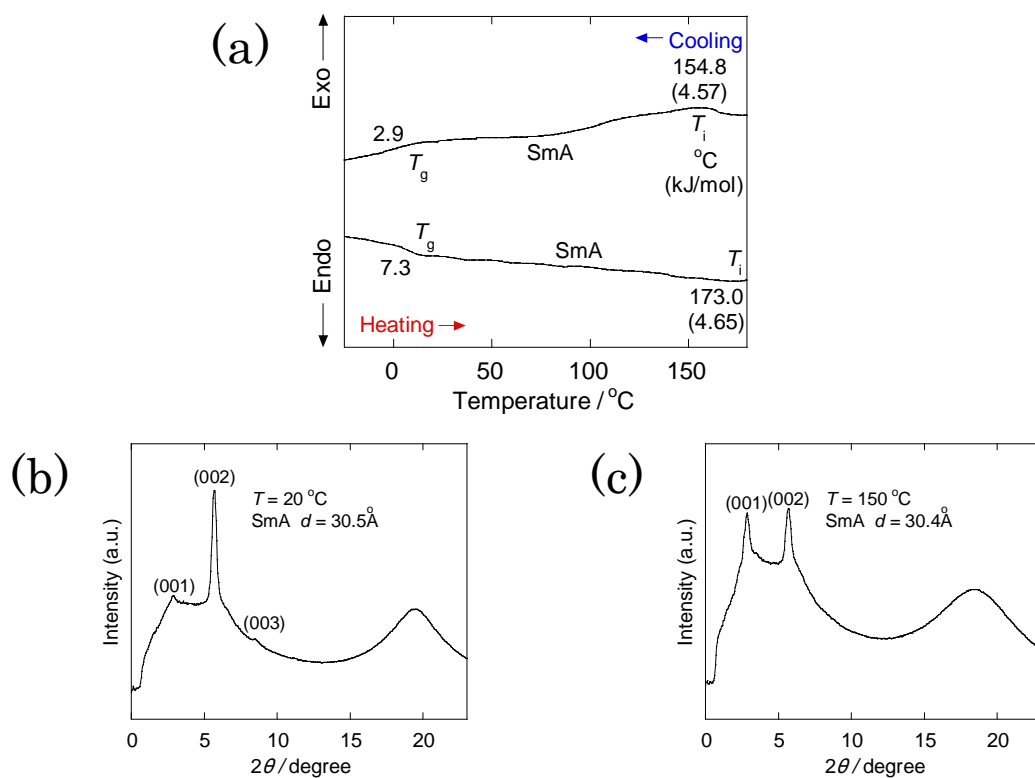
本章において合成した CBとPCPをメソゲンに有するポリマーのすべて均一な Sm A 相を示した。いずれのポリマーも単独のメソゲン種のポリマーよりもガラス転移点は低下し、透明点は高くなる傾向にあった。発現した液晶相と相転移温度を Table 4-2 に示す。



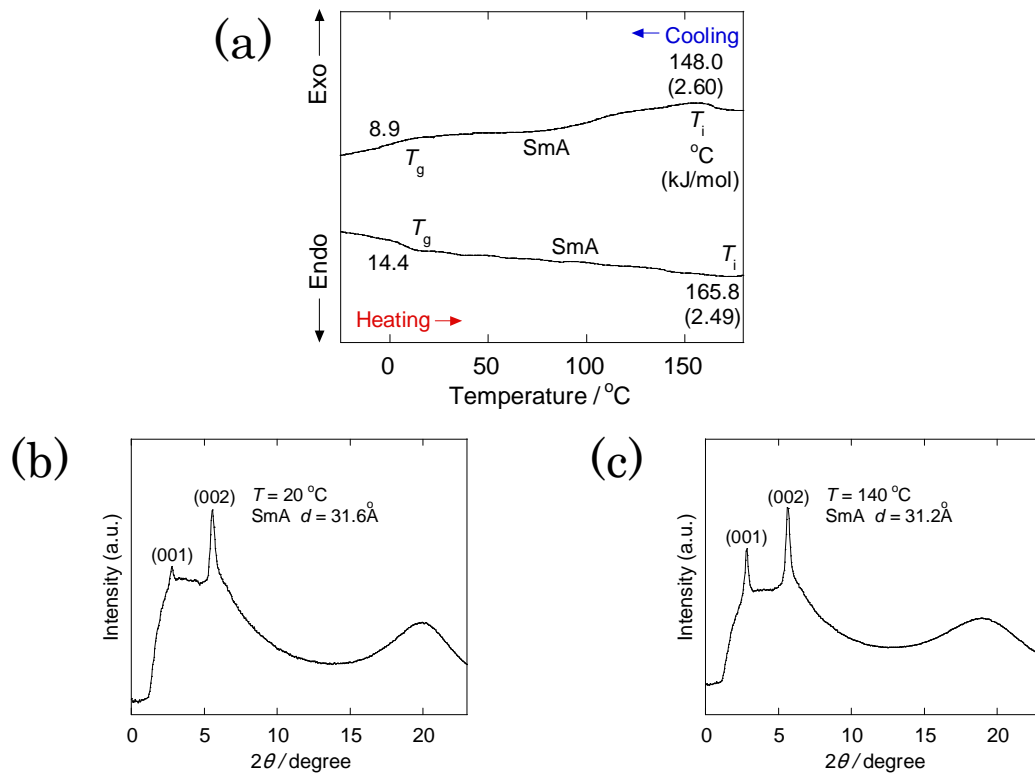
**Figure 4-7.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB6/PCP6-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 4-8.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(CB6(25)-F-PCP6(75)-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

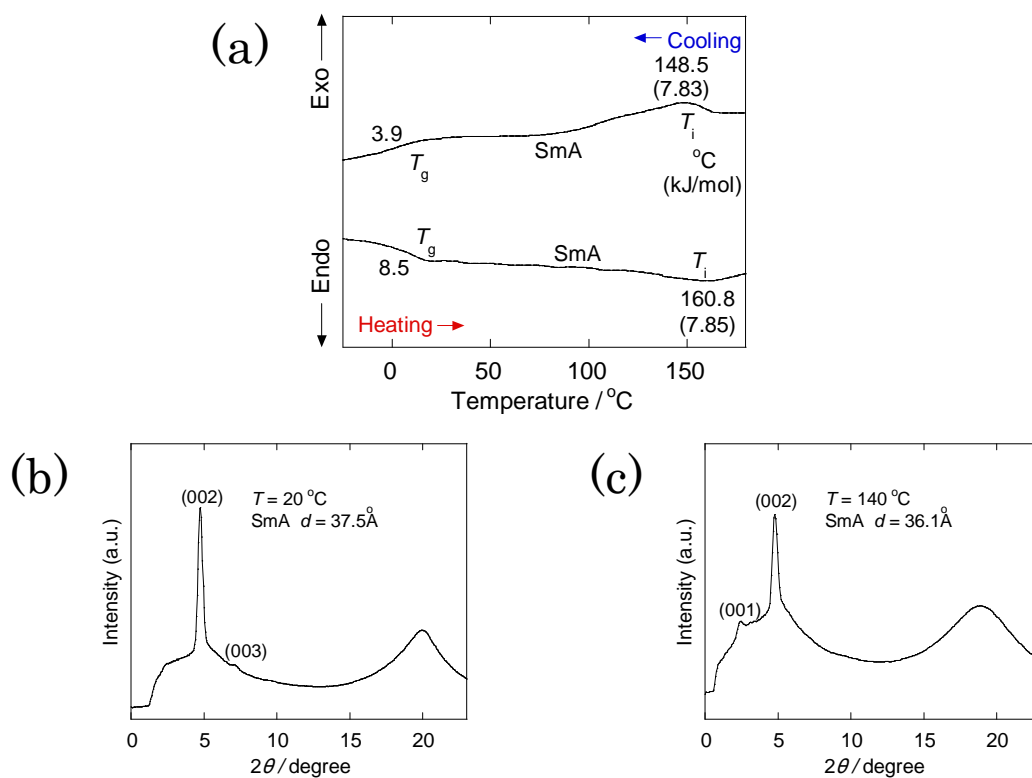


**Figure 4-9.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(CB6(50)-F-PCP6(50)-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

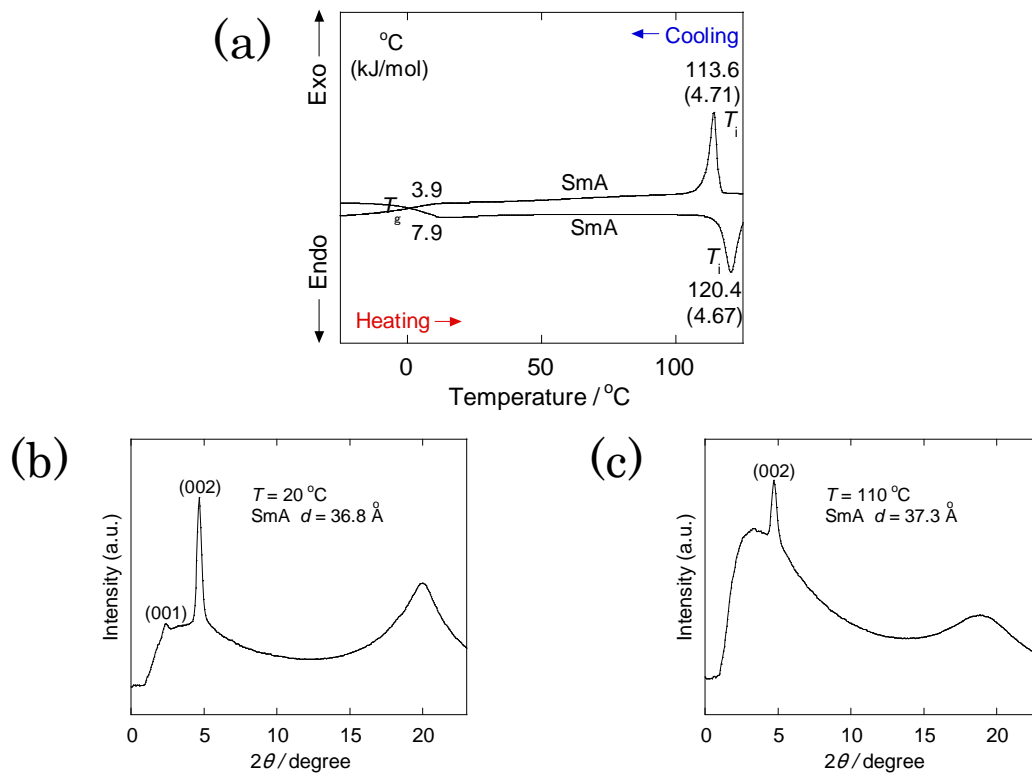


**Figure 4-10.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(CB6(75)-F-PCP6(25)-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.





**Figure 4-11.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB10/PCP10-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 4-12.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(CB10-A-PCP10-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

**Table 4-2.** Thermal transitions of polymers

Compound	Thermal transitions ( °C) and corresponding enthalpy changes (kJ/mol)	
	Cooling	Heating
Poly(CB6/PCP6-F)	G 1.1 SmA 156.7(3.69) Iso.	G 9.1 SmA 170.4(3.80) Iso.
Copoly(CB6(25)-F_PCP6(75)-F)	G 9.1 SmA 142.0(2.47) Iso.	G 12.0 SmA 158.7(2.39) Iso.
Copoly(CB6(50)-F_PCP6(50)-F)	G 2.9 SmA 154.8(4.57) Iso.	G 7.3 SmA 173.0(4.65) Iso.
Copoly(CB6(75)-F_PCP6(25)-F)	G 8.9 SmA 148.0(2.60) Iso.	G 14.4 SmA 165.8(2.49) Iso.
Poly(CB10/PCP10-F)	G 3.9 SmA 148.5(7.83) Iso.	G 8.5 SmA 160.8(7.85) Iso.
Copoly(CB10-A_PCP10-A)	G 3.9 SmA 113.6(4.71) Iso.	G 7.9 SmA 120.4(4.67) Iso.

G, glass; N\*, chiral nematic phase; SmA, smectic A phase; SmA<sub>d</sub>, interdigitated smectic A phase; SmA<sub>dt</sub>, interdigitated smectic A phase with terminal alkyl group overlap; SmB, smectic B phase; Iso, isotropic.

## 3-3. 異種メソゲンの高密度集積化による相安定化挙動

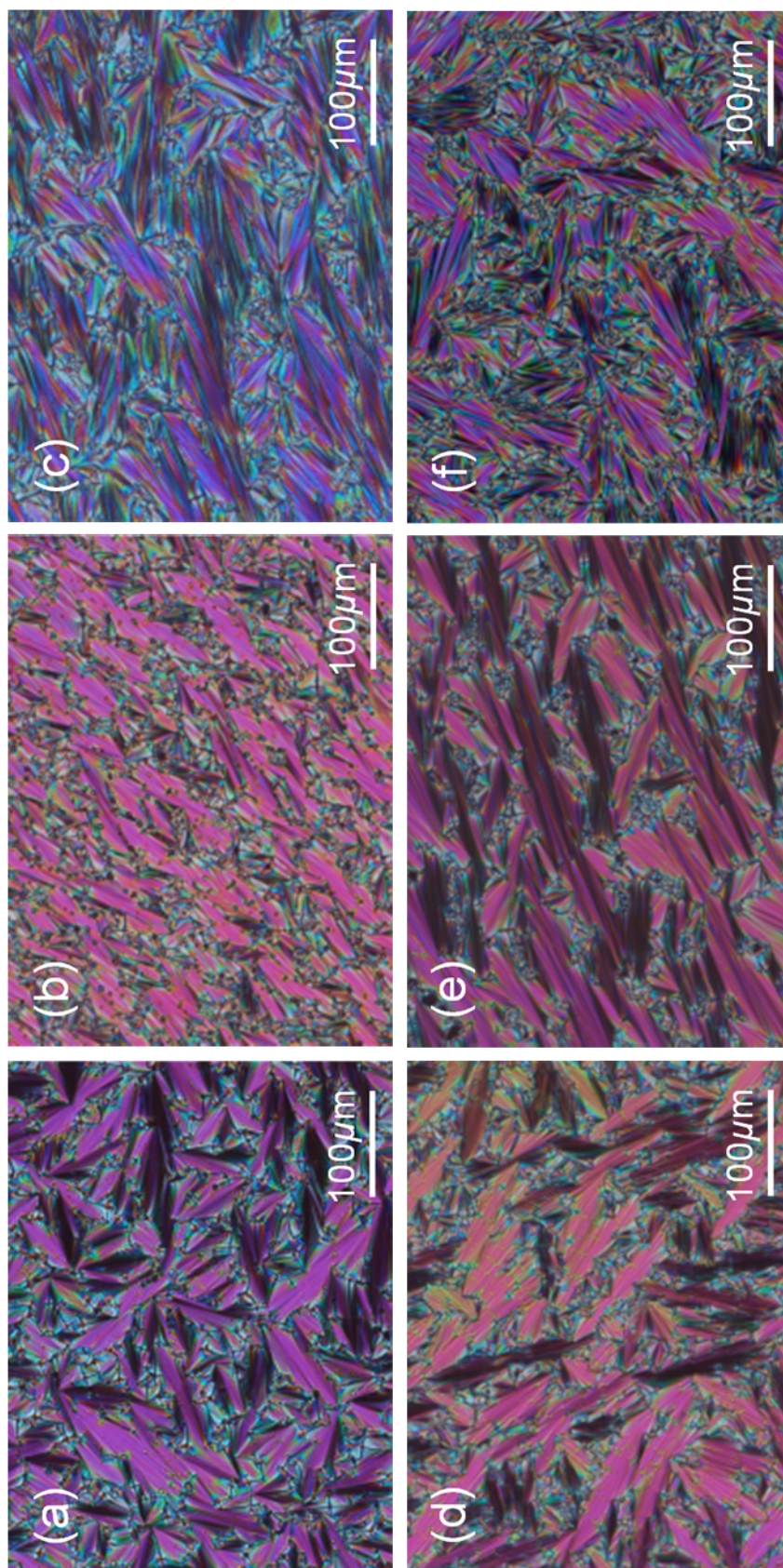
議論の対象とするポリマーを以下に挙げる。

{ Poly(CB6-F)  
 Poly(CB/PCP6-F)  
 Poly(PCP6-F)  
 Copoly(CB6(75)-F\_PCP6(25)-F)  
 Copoly(CB6(50)-F\_PCP6(50)-F)  
 Copoly(CB6(25)-F\_PCP6(75)-F)

これらのポリマーの発現する液晶の液晶発現温度域や層構造とメソゲンの相溶性についての相関を、主に光学組織観察、DSC、XRDの結果を解析しながら議論する。

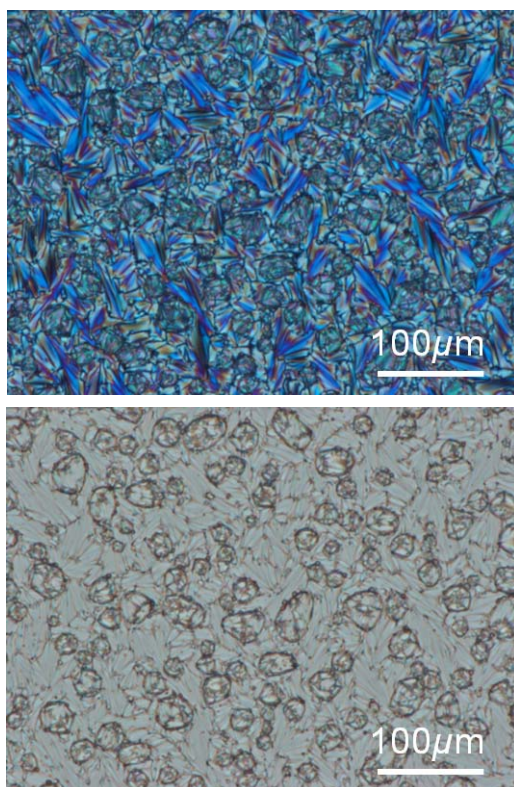
Figure 4-13 に 6 つのポリマーの光学組織の写真を示す。扇状組織が確認できることから、対象とするポリマーはすべて Sm 相を発現していることが分かった。6 つの中で Poly(PCP6-F)のみが低温側で Sm B 相を発現する。Sm B 相が発現する場合には、光学組織にも変化が生じる。Sm B 相では、扇状組織のドメインの進行方向に対して平行の縞模様が浮き上がる場合がある。Figure 4-13 の(c)がその該当し、縞模様を確認することができる。(f)にもわずかながら縞模様を確認できる。Figure 4-I の XRD からメソゲンのヘキサゴナルパッキングに由来するピークがあるようにもみえるが、DSC からは発現している相が一種類であると示されているので、低温側では限りなく Sm B 相に類似した Sm A 相が発現していると結論付けた。Figure 4-13 から示されるように、全てのポリマーが一様に均一な Sm 相を発現したことは、偏光顕微鏡での観察範囲内においてドメインの界面のみが観察されていることからいうことができる。つまり、普通の Sm 相に由来する光学組織が観察されたこととなる。しかし、二種類のメソゲンの組成比が同じ場合でも顕微鏡観察のレベルで明らかな違いが観察された例がある。それが Figure 4-14 である。

Figure 4-13 の(b)と(e)は、CB と PCP のメソゲン側鎖が等モル量の場合の光学組織である。液晶相の発現の駆動力が異なる 2 つのメソゲンが同一の主鎖内に存在する場合においては、均一な液晶相が形成されることが分かる。対して、Figure 4-14 のようにメソゲン側鎖のモル比を同じにした Poly(CB6-F)と Poly(PCP6-F)の混合物の光学組織観察では、Figure 4-13 とは異なる結果となった。それぞれのメソゲンのみを持つポリマーの混合物は顕微鏡観察スケール(1~0.1mm)で明らかなマクロ相分離を示し、液晶相はもちろんのこと等方相の状態でも一切混和しなかった。2 つのポリマーは常にドメインの界面とは異なる円滑な界面を示し、それぞれの透明点に応じて扇状組織が別々に現れた。この混合物は、同一主鎖にメソゲンが等モル導入された Poly(CB6/PCP6-F)や Copoly(CB6(50)-F\_PCP6(50)-F)とまったく同じであるにもかかわらず相分離した。そのことは、2 つのメソゲンには電荷移動相互作用が存在しないことを示唆している。現に、高分子液晶の混合物が相分離せず混和する場合に、その駆動力として電荷移動相互作用が挙げられていることから、逆に相分離した場合にはその相互作用は起きていないといえる。また、化学構造的にも電荷移動相互作用を起こす構造で無いのは明らかである。

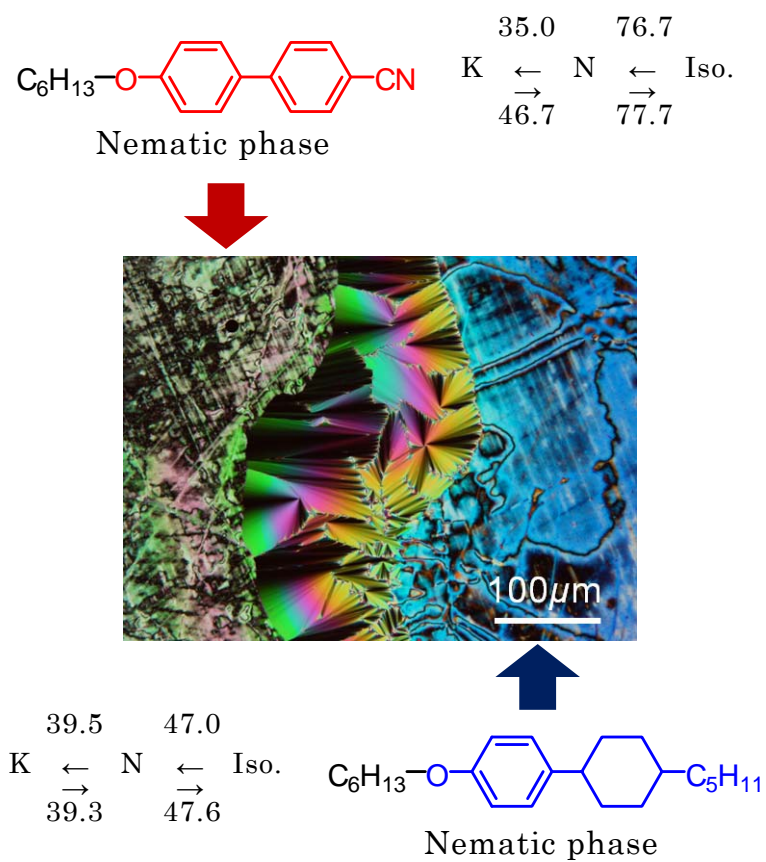


**Figure 4-13.** Polarized optical micrographs (POM) taken at room temperature after cooling from the isotropic melt of: (a) Poly(CB6-F); (b) Poly(CB6/PCP6-F); (c) Poly(PCP6-F); (d) Copoly(CB6(75)-F\_PCP6(25)-F); (e) Copoly(CB6(50)-F\_PCP6(50)-F); (f) Copoly(CB6(25)-F\_PCP6(75)-F).



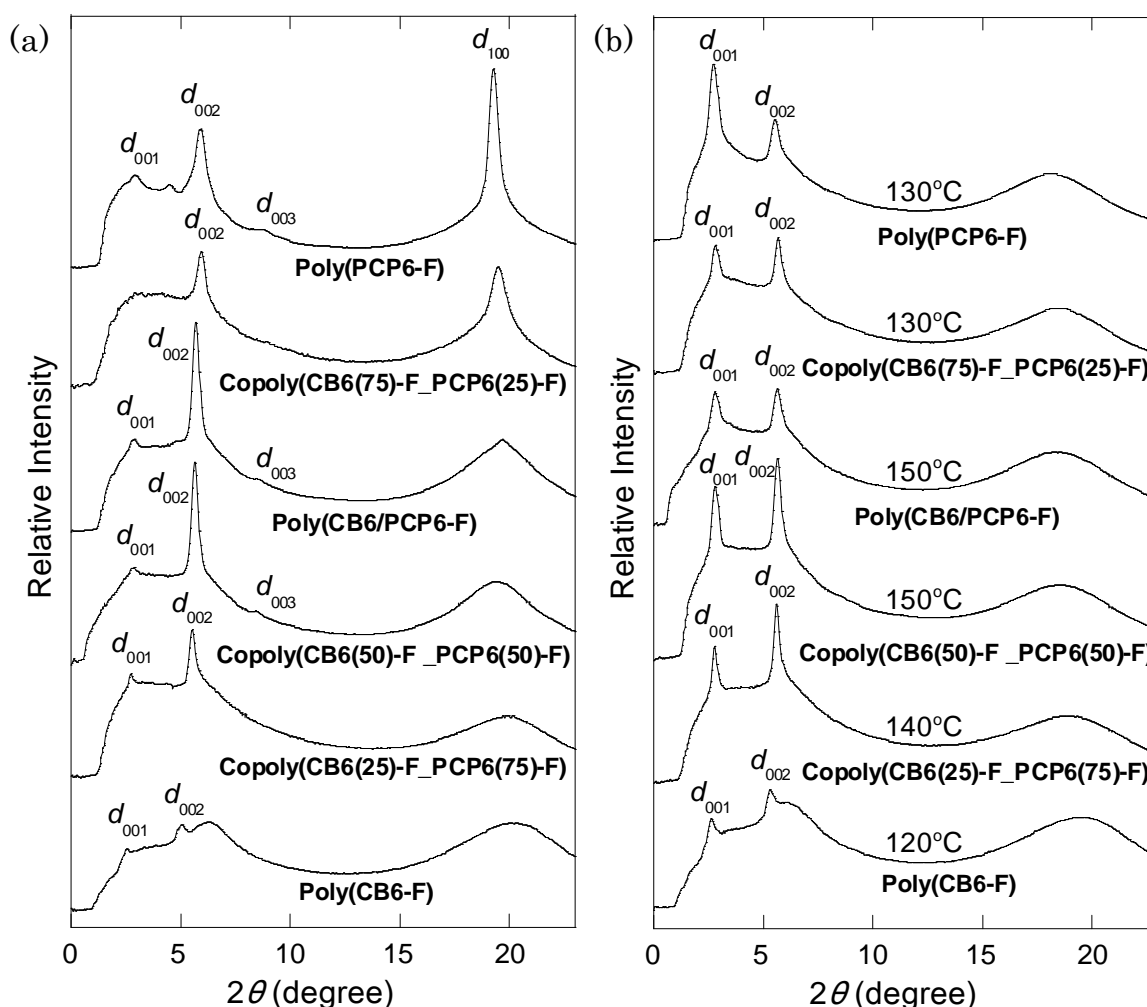


**Figure 4-14.** Optical photomicrographs of equimolar mixture; Poly(CB6-F) and Poly(PCP6-F) at 100°C with a polarizer (top) and without a polarizer (bottom).



**Figure 4-15.** Polarized optical micrographs of CB6 & PCP6 contact test at 45°C.

マクロ相分離はCBとPCPの相溶性の低さに由来することが考えられるが、それはモデル化合物であるCB6とPCP6の接触試験から否定される(Figure 4-15)。2つのモデル化合物はN相を示すが、両者が液晶相となる温度で接触させる場合、その界面においてN相には見られない扇状組織が現れる。Figure 4-15の左右にN相特有のシュリーレン組織が観察され、中央部だけに扇状組織が発現している。このような現象は、誘起スメクチック相の発現であり、主に極性末端のメソゲンと非極性末端のメソゲンの混合物にみられる。発現のメカニズムは完全には解明されていないものの、極性末端のメソゲンが構成する逆平行配列状態を非極性末端のメソゲンが壊すことによって層構造を形成するというのが主な要因といわれている。Figure 4-15からはCBとPCP自体の相溶性の低さは否定され、逆に低分子系であれば、より秩序性の高い誘起スメクチック相を発現することが分かった。つまり、メソゲンの構造的には相溶できる組み合わせが、それぞれ独自に高分子化された場合にのみ相溶しなくなるということになる。これは高分子液晶に特徴的な現象で、同じ性質のメソゲンを高度に集積化させた効果であるといえる。この現象は、ポリマーアロイとブロックポリマーの原理と類似する点が多い。高分子化による極端な異種メソゲンとの相溶性の低下を抑制するという点において、Poly(CB6/PCP6-F)やCopoly(CB6(50)-F-PCP6(50)-F)のような同一主鎖内への異種メソゲンの導入は、マクロ相分離を抑制する効果的な手法といえる。



**Figure 4-16.** X-ray diffraction patterns of polymers at room temperature (a), temperature near to clearing point (b).

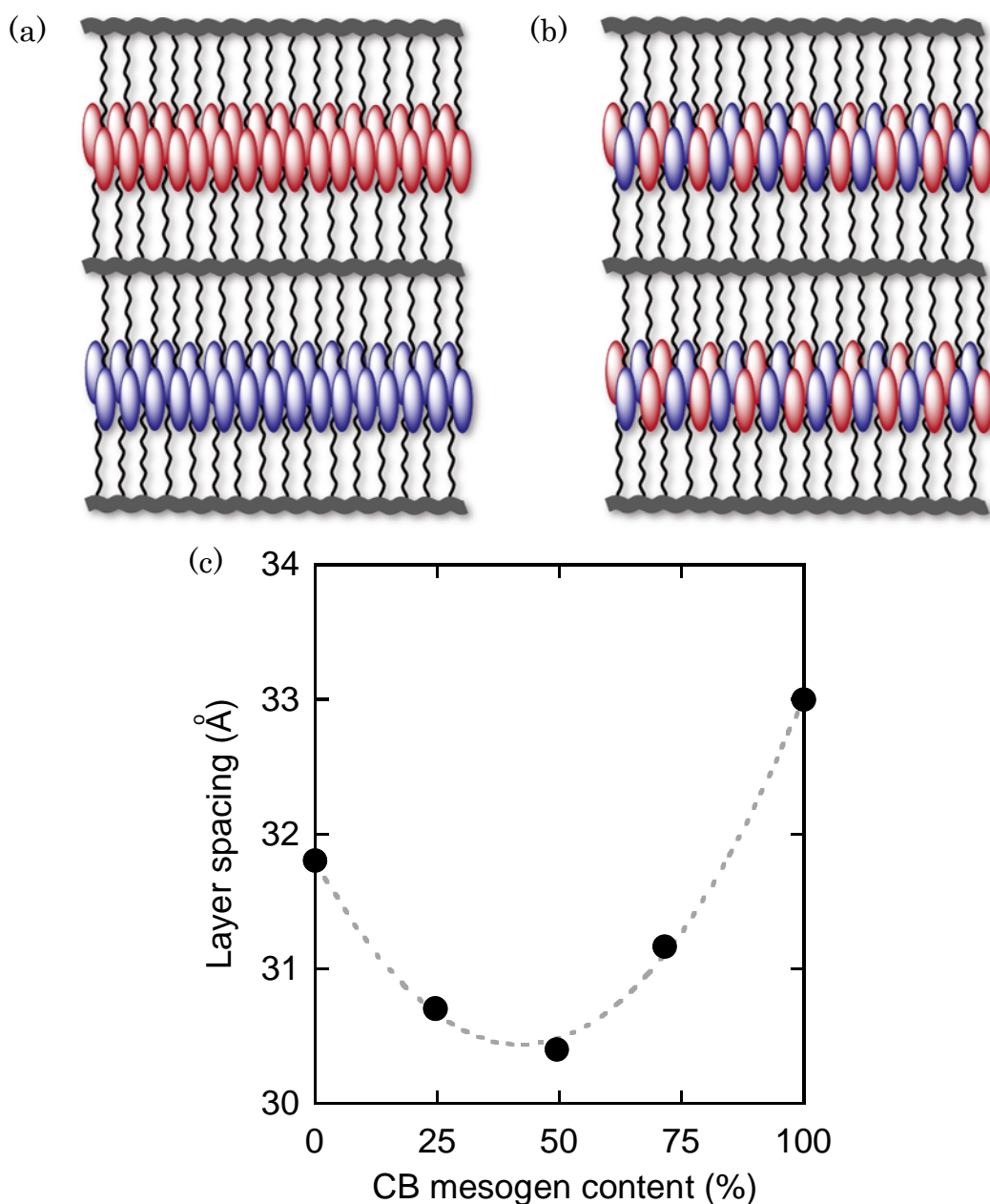
**Table 4-3.** Measured layer spacing of polymers

Compound	$T(^{\circ}\text{C})$	mesophase	Layer spacing ( $\text{\AA}$ )
Poly(CB6-F)	25	SmA	36.0
	110		33.4
Poly(CB6/PCP6-F)	25	SmA	31.4
	150		30.4
Poly(PCP6-F)	25	SmB	29.6
	130	SmA	31.8
Copoly(CB6(75)-F_PCP6(25)-F)	25	SmA	31.6
	140		31.2
Copoly(CB6(50)-F_PCP6(50)-F)	25	SmA	30.5
	140		30.4
Copoly(CB6(25)-F_PCP6(75)-F)	25	SmA	29.8
	130		30.7

2つのメソゲンを含むポリマーがマクロ相分離せず混和した状態で Sm 相を形成していることが分かったところで、次にその Sm 相の構造について解析する。6つのポリマーの X 線回折像の強度分布を室温付近と透明点から 10~20 $^{\circ}\text{C}$  低下した温度で測定した結果を Figure 4-16 に示す。Poly(CB6-F)と Poly(PCP6-F)の強度分布に対して、Poly(CB6/PCP6-F)と共重合体 3 つは、それぞれの中に位置するような強度分布を示した。傾向としては、PCP 含有率が高くなるにつれて低温域ではメソゲンの秩序性が高くなる傾向にあった。層間隔に由来する(001)と(002)のピーク強度の比がメソゲンの含有率によって異なっているのは層構造の電子密度が異なっていることに由来している。また、低温域と高温域共に CB と PCP の含有率が同じ場合の方が、層間隔に由来するピーク、特に(002)のピークが鋭く立ち上がっている傾向にあった。これは、メソゲン含有率が拮抗している液晶相の方が層構造の長距離秩序性が高い傾向にあることを意味しており、CB と PCP が誘起スメクチック相を形成した低分子液晶の結果がそれを支持している。

Table 4-3 にポリマーの層間隔を示した。Poly(CB6-F)に関しては、層間隔に温度依存性があるのがわかっているので、それ以外の 5 つについて層間隔を比較すると単一相の 4 つのポリマーの層間隔は最大でも約 1 $\text{\AA}$  程度しか変化せず、この結果から Poly(CB6-F)はやはり CB をメソゲンとして高密度に集積させた効果であることが改めて実証された。Poly(PCP6-F)に関しては、相転移に伴って層間隔は変化した、同一相内では層間隔はほとんど変化しなかったことを確認した。層間隔を単一メソゲンのポリマーと比較すると、2つのメソゲンを含むポリマーの層間隔は、非常にわずかながら短くなっていることが Figure 4-17 の(c)から分かる。この結果は、Poly (CB6/PCP6-F)と 3 つの共重合体のスメクチック相が、二層型の interdigitated smectic phase ではなく、単層型の

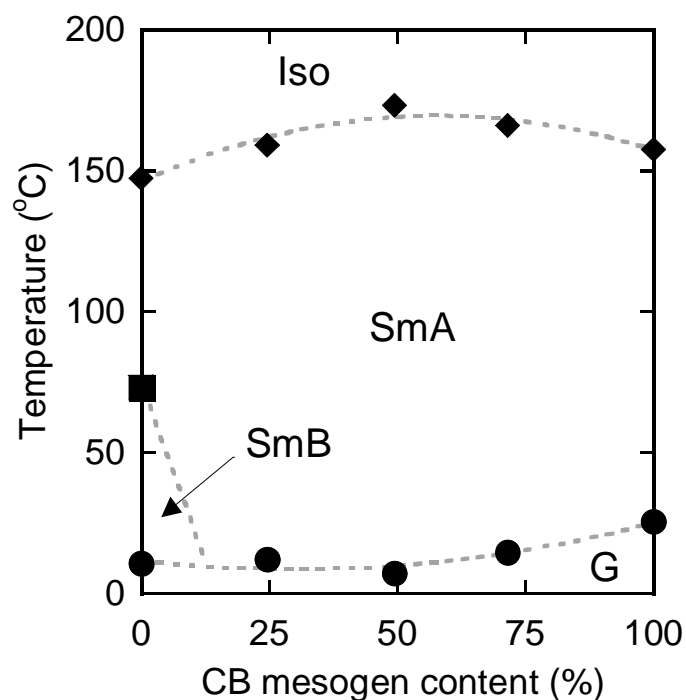
intercalated smectic phaseであることを意味している。2つの層構造の模式図を Figure 4-17の(a)と(b)に示す。interdigitated smectic phaseは同一層内に一種類のメソゲンのみが存在する場合で、intercalated smectic phaseは同一層内に異なるメソゲンが共存している状態を指す。今回のポリマーで intercalated smectic phase が発現したことは、モデル化合物の2つが誘起スメクチック相を形成する結果と一致した。つまり、CBとPCPのメソゲンは相溶性があり、高分子主鎖内に均一に存在する場合においては、相溶する形で層内に存在し誘起スメクチック相を発現したように、より高い秩序性を生み出したと考えることができる。この考察は Poly(CB6/PCP6-F)と Copoly(CB6(50)-F-PCP6(50)-F)の層間隔に由来するピークが他のポリマーのよりも鋭く立ち上がった事実とも合致する。



**Figure 4-17.** Illustration of smectic layer structures carrying different mesogenic group; (a) interdigitated smectic phase, (b) intercalated smectic phase. Layer spacing of polymers carrying different mesogen content (c).



誘起スメクチック相と同様の原理でより高い秩序性の **intercalated smectic phase** が発現したということは、相転移温度にも反映されていることが考えられるため、メソゲンの含有比率に対する相転移点をプロットした(Figure 4-18)。Poly(PCP6-F)のみが Sm B 相を示し、他は Sm A 相のみを示した。50%には同じ液晶性であることを考慮し、Copoly(CB6(50)-F\_PCP6(50)-F)の結果を採用した。前述までの考察を支持するようにメソゲン含有比率が 50%に近づくにつれて透明点は上昇し、液晶発現温度域は拡大した。二種類のメソゲンが層内に存在することで、層の長距離秩序性が向上し、相が安定になった結果、温度域が拡大したといえる。ポリマー混合物でマクロ相分離したように、高分子化によるメソゲンの高密度集積化は隣接メソゲン影響を強く受けることになる。逆にその特性を生かし、二種類のメソゲンを同一の高分子鎖内に、均一に導入することで Sm 相を安定化させることに成功したといえる。



**Figure 4-18.** Phase transition behavior of polymers carrying different mesogen content. Transition temperatures were collected by DSC thermograms.

#### 4. 結論

極性末端メソゲンのCBと非極性末端メソゲンのPCPを有する高分子液晶を単独重合および共重合によって合成した。2つのメソゲンの液晶形成の駆動力の違いなどを同一の高分子鎖に導入することで、その影響を議論した。

合成したポリマーいずれも一様に均一なスメクチック相を発現したのに対して、それぞれの単一メソゲンのポリマーの混合物ではマクロ相分離を起こした。同じメソゲンの組み合わせのモデル化合物の混合物からは誘起スメクチック相が発現したことから、単一メソゲンの高分子化に伴う高密度の集積化は、他のメソゲンに対して排他的な性質が増し、相溶性が極端に低下することが分かった。同一主鎖内に2つのメソゲン有するポリマーは、単一層の *intercalated smectic phase* を発現し、モデル化合物から示された誘起スメクチック相と同類の液晶構造を高分子液晶性でも形成させることに成功した。誘起スメクチック相と同じ原理でより高い秩序性をもったとされるポリマーは液晶発現温度域も拡大し、異なるメソゲンの導入による液晶相の安定化が、側鎖型高分子液晶においても実現できた。

#### 5. 参考文献

- (1) I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Commun.*, 2003, 1726. I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4869. I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2727.
- (2) J. L. Hogan, C. T. Imrie, G. R. Luckhurst, *Liquid Crystals*, **1988**, *3*, 645. G. S. Attard, R. W. Date, C. T. Imrie, *Liquid Crystals*, **1994**, *16*, 529. P. J. Le Masurier, G. R. Luckhurst, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *287*, 435. A. E. Blatch, I. D. Fletcher, G. R. Luckhurst, *Liquid Crystals*, **1995**, *18*, 801. A. E. Blatch, G. R. Luckhurst, *Liquid Crystals*, **2000**, *27*, 775. C. T. Imrie, P. A. Henderson, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 2096.
- (3) W. S. Choi, J. L. Kim, S. I. Hong, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 2095. T. Kodaira, M. Endo, M. Kurachi, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 2329.
- (4) B. Engelen, G. Heppke, R. Hopf, F. Schneider, *Ann. Phys.*, **1978**, *3*, 404.
- (5) S. Ujiie, H. Uchino, K. Iimura, *Chem. Lett.*, **1995**, 195.
- (6) Y. Kosaka, T. Uryu, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6286.

# 第五章 本論

カルボキシル基を有する置換メチレン高分子液晶



## 1. 序論

## 1-1. ポリカルボン酸型高分子液晶

サーモトロピック側鎖型高分子液晶の中には、解離基であるカルボン酸やアミン、アルコールなどの官能基を有するものが存在する。特に、主鎖及びその周辺に電荷を持つものをイオン性高分子液晶という。イオン性高分子液晶はその特徴として、熱安定性向上に伴う液晶温度領域の拡大／イオン・ノニオン層マイクロ相分離によるスメクチック相形成能／自発的垂直配向構造の形成などの特徴が知られており、高分子効果・液晶性・イオン相互作用の特徴が複合化した動的機能システムとして注目されている。

一般的にイオン性高分子液晶は、ポリイオンと低分子対イオンとのポリイオンコンプレックス型と、主鎖及びその近傍に電荷を持ち、主鎖と側鎖が共有結合で結合している共有結合型に分類することができる。更に、電荷の正負によってアニオン性高分子液晶とカチオン性高分子液晶にも分類することができる。カチオン性高分子液晶は主に主鎖にポリアミンを用いる。ポリアミンに側鎖を導入すると四級アンモニウム塩となる。四級アンモニウムは電荷と側鎖との連結基としての役割を併せ持っている官能基であり、主鎖に対して効率的に電荷とメソゲン側鎖を導入することが可能である。対して、アニオン性高分子液晶の前駆体としてポリカルボン酸型高分子液晶がある。ポリカルボン酸のカルボキシル基が解離し、カルボキシラートアニオンとなることで、主鎖近傍がアニオン性を帯びるため、アニオン性高分子液晶の前駆体として、ポリカルボン酸型高分子液晶を位置づけることができる。ポリカルボン酸型高分子液晶はポリアミンとは異なり、電荷を帯びるカルボキシル基が側鎖との連結基の役割を併設することができないので、実際にはほぼすべての報告が共重合によって合成されている。

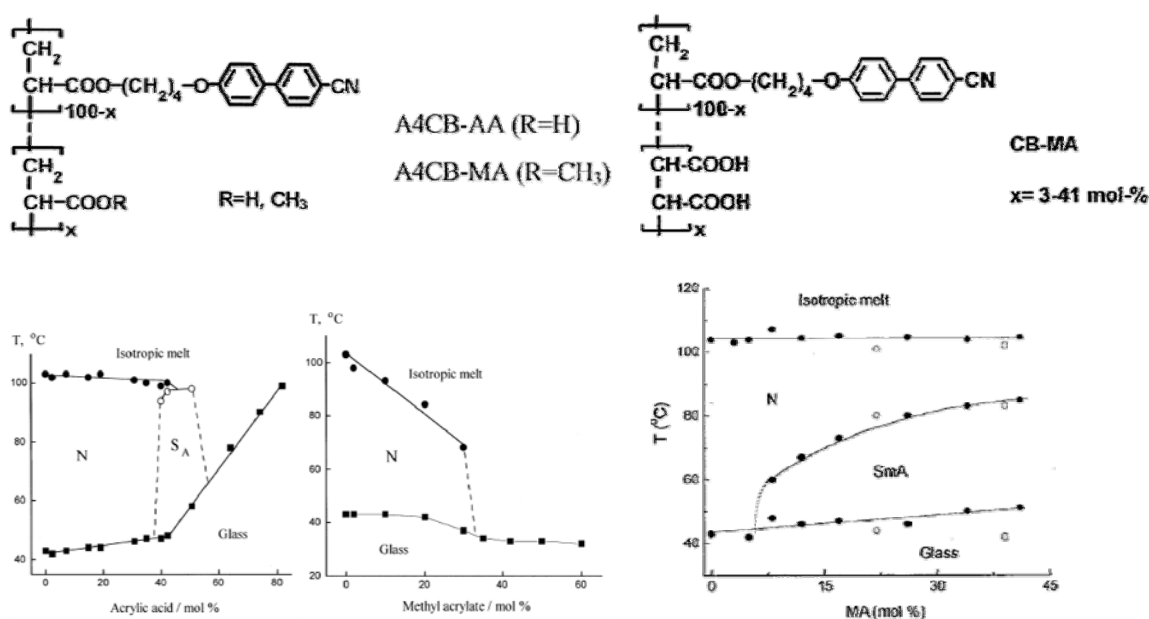
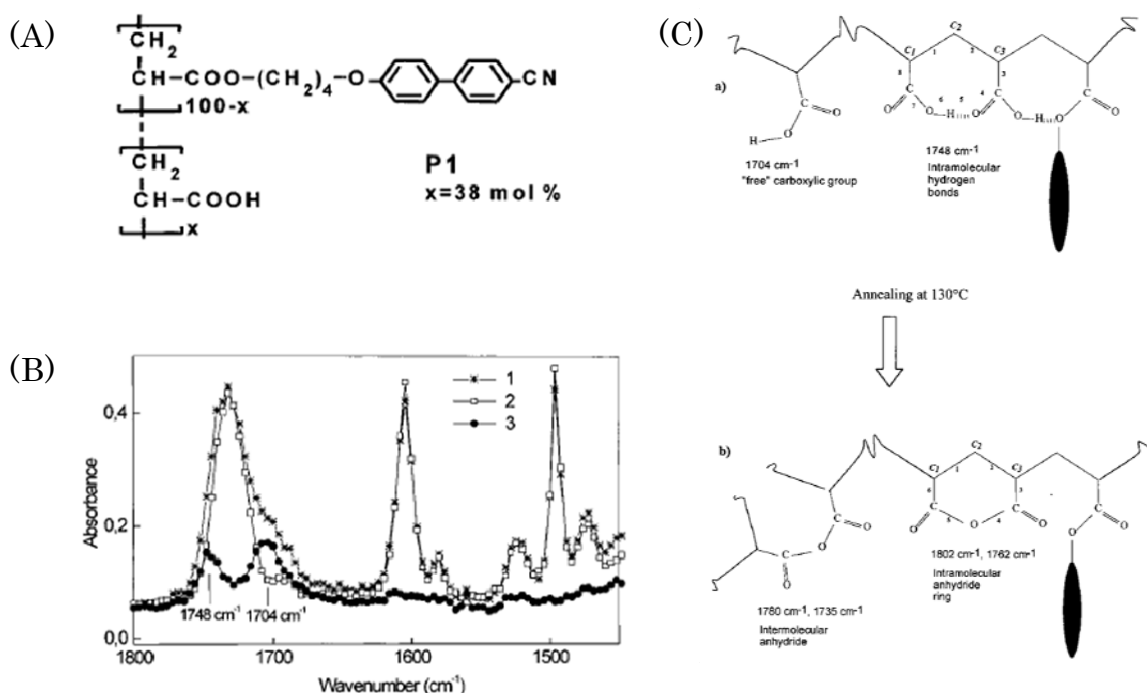


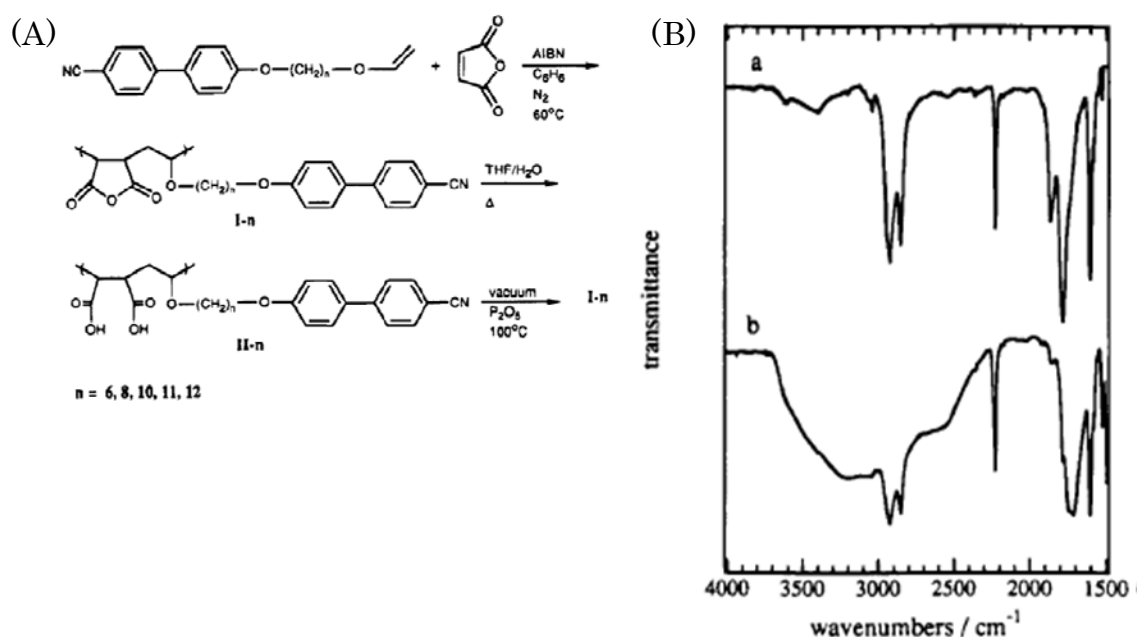
Figure 5-1. Molecular structure and phase diagram of the functional liquid crystalline copolymers.

Barmatov らは、アクリル酸やマレイン酸と液晶性アクリレートのランダム共重合体についてメソゲンの含有率に対する液晶挙動の違いを報告している(Figure 5-1)<sup>1)</sup>。カルボキシル基の含有率が上昇すると N 相よりも Sm 相が優先的に発現しており、全体の 50%以上がカルボキシル基になると液晶性を発現しない。カルボキシル基の水素結合によって層構造形成が優位になった結果であるといわれている。カルボキシル基が多く存在する場合、強熱によって脱水縮合が進行し、酸無水物を形成することが知られている(Figure 5-2)。酸無水物形成に伴う、液晶挙動についても報告されており<sup>2)</sup>、FT-IR による詳細な解析から、分子間・分子内の水素結合のうち、アクリル酸は分子間結合、マレイン酸は分子内結合間で脱水が優位に進むことが報告されている。これは、カルボキシル基の配置が隣接しているか否かによるものと考察されている。彼らは他に、各種金属イオンとの反応からカルボキシレート金属塩を形成させた際の、液晶性についても詳細に報告している<sup>3)</sup>。



**Figure 5-2.** (A) Molecular structure (B) Infrared spectra at 60 °C for the copolymer P1 (1), the homopolymer pCB (2), and the differential spectrum P1-pCB (3) (C) Schematic diagram illustrating the part of the polymer chain of the copolymer P1 before (a) and after (b) annealing.

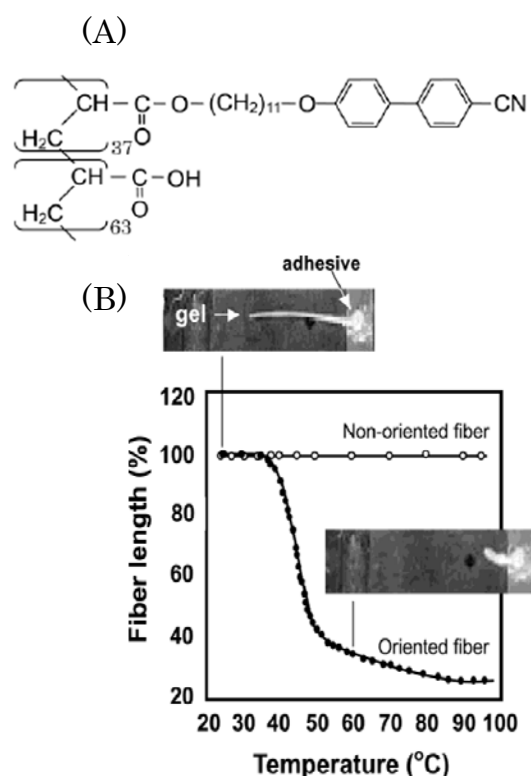
Sudhölter らは、 $\alpha$  オレフィンと無水マレイン酸の交互共重合性を生かして、高分子液晶を合成し、その液晶性について詳細に報告している<sup>4)</sup>。無水マレイン酸骨格は高分子反応によって新たなメソゲン側鎖の導入や、加水分解によるマレイン酸骨格への変換などが可能であるため様々な分子構造の高分子液晶が報告されている。特に、加水分解したポリマーは疎水性のメソゲン側鎖と親水性の主鎖骨格を併せ持っているため、LB 膜への応用が検討されている<sup>5)</sup>。両親媒性の高分子液晶で LB 膜を作成すると Sm 相構造を一層一層自らが作成することができるため、興味深い研究対象とされている。また、彼らもポリマーのカルボキシル基の脱水における液晶性について報告しており(Figure 5-3)<sup>6)</sup>、希釈溶液中での反応によって 100%分子内脱水したポリマーとポリカルボン酸の状態では脱水した方が透明点は低下する傾向にあることを示している。



**Figure 5-3.** (A) Molecular structure (B) FTIR spectra of compounds 1-12 (a) and 11-12 (b).

Osada らは、配向させたアクリル酸と液晶性アクリレートランダム共重合体を水に含浸させ、物理架橋ヒドロゲルとしたサンプルが、加熱によって大きな体積変化することを見出している (Figure 5-4)<sup>7)</sup>。含水した高分子液晶は、メソゲンの疎水性向上に伴い Sm A 相から Sm I 相に転移し、その状態から加熱することで元の Sm A 相に相転移することで体積変化が起こり、サンプルが収縮する。メソゲンを用いない場合でも、疎水性部位のメモリー性を利用した形状記憶ゲルが報告されており、側鎖型高分子液晶ゲルの相転移に伴う体積変化は、その応用として報告されている。

上記のように、ポリカルボン鎖型高分子液晶は、カルボキシル基の動的な水素結合による Sm 相の誘起や、脱水過程における液晶性の変化、含水によるヒドロゲル形成とメモケカニカル効果<sup>8)</sup>による体積相転移などポリアミン系高分子液晶では実現できない特性を有する。しかしながら、共重合で作成するポリカルボン鎖型高分子液晶は、共重合比のばらつきや、完全なランダム性の確保など多少なりとも問題を抱えている側面もある。



**Figure 5-4.** (A) Molecular structure (B) Temperature dependence of the percent of the fiber length to the original length of the polymer hydrogel fiber oriented and nonoriented.

## 1-2. ポリフマル酸

Otsu らは、ポリフマル酸を poly(di-*tert*-butyl fumarate)を前駆体とした高分子反応によって合成できることを報告した(Figure 5-5)<sup>9)</sup>。ラジカル重合可能な嵩高さを有する di-*tert*-butyl fumarate の *tert*-butyl 基は、有機合成ではカルボキシル基の保護基として用いられることがある。*tert*-butyl 基は強熱やトリフルオロ酢酸などの強酸によって選択的かつ定量的に脱離する。Figure 5-5 に示した poly(di-*tert*-butyl fumarate)のTG-DTAでは *tert*-butyl 基部分にのみ相当する質量減少を示している。生成するポリフマル酸は、ポリアクリル酸よりも倍の置換基を有するポリ置換メチレン型のポリカルボン酸である。無水マレイン酸の重合体を加水分解することでも同様のポリマーを合成可能であるが、重合度が伸びないという問題を抱えていた。その点で poly(di-*tert*-butyl fumarate)を経由するポリフマル酸の合成法は優れているといえる。

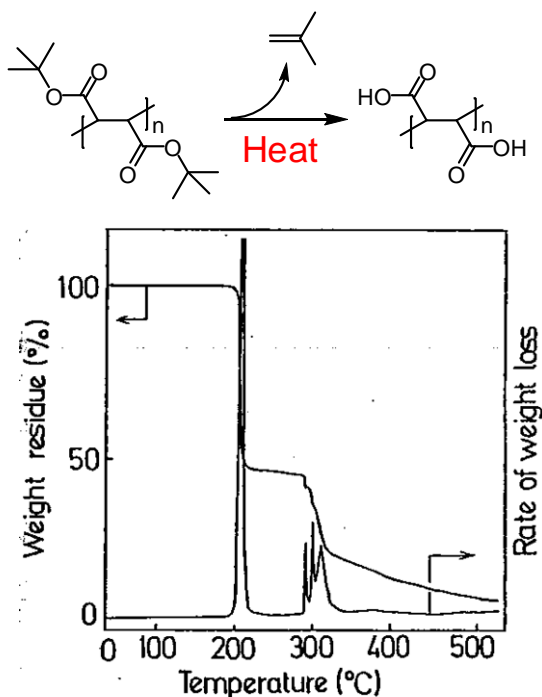


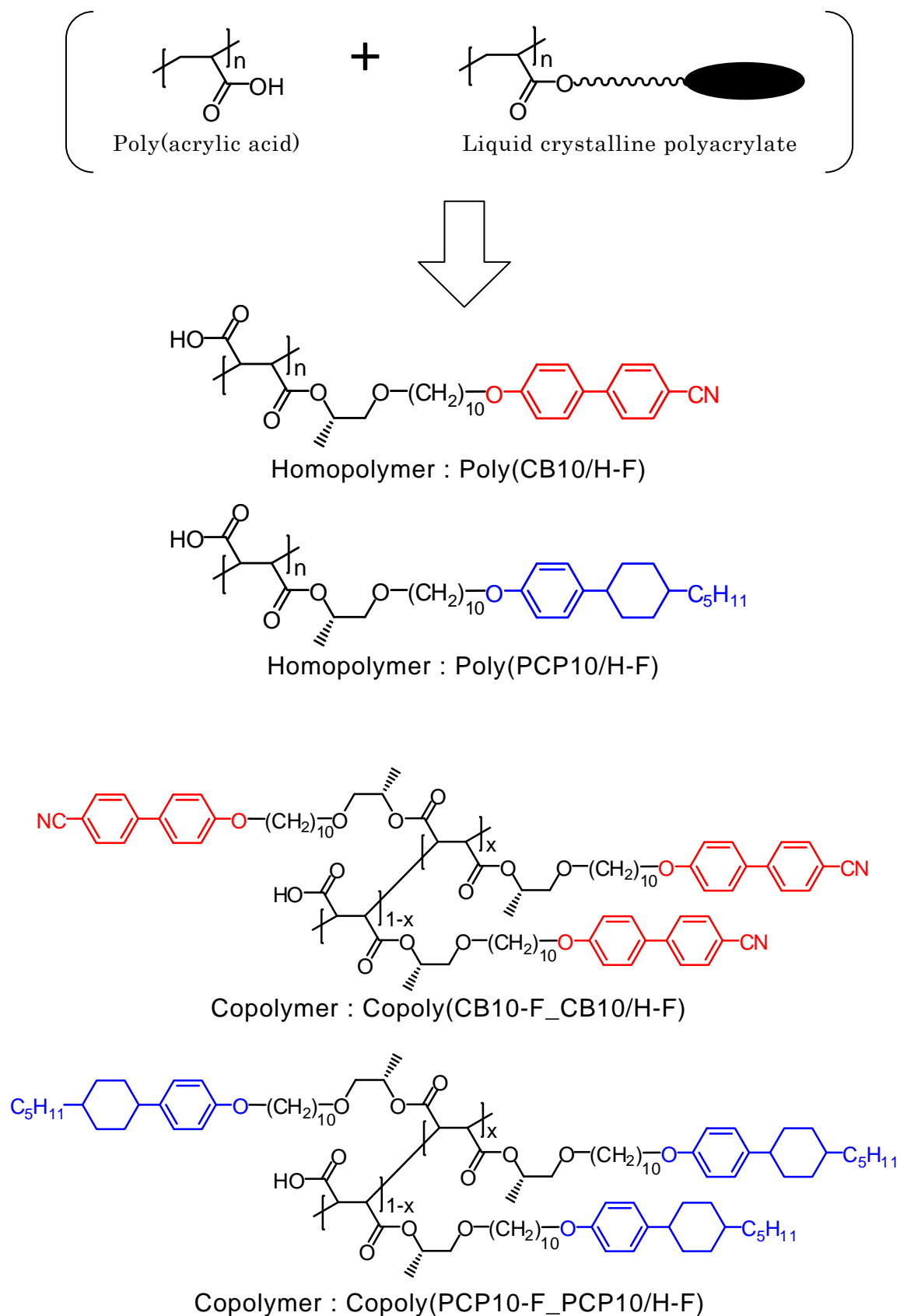
Figure 5-5. TG-DTA thermograms of poly(di-*tert*-butyl fumarate) : heating rate 10 °C / min, in nitrogen.

## 1-3. 分子設計戦略／目的

Polyfumarate は繰り返し単位あたりに 2 つの置換基を有する。そのエステル置換基の  $\alpha$  炭素には枝分かれが無いと重合性を失うことは二章で示した通りである。片方のエステルにのみ *tert*-butyl 基を導入したモノエステルモノカルボン酸に関しては、二章でその合成法を示した。*tert*-butyl モノエステルモノカルボン酸に対してメソゲン側鎖を導入したモノマーは、その枝分かれの  $\beta$  水素の数から、Fumarate の重合性を十分に確保しているといえる。四章までに合成した Poly(CB10/tBu-F)や Poly(PCP10/tBu-F)などの *tert*-butyl 基を定量的に脱離させることができれば、繰り返し単位あたりに 1 つのカルボキシル基を有する置換メチレン主鎖のポリカルボン酸型高分子液晶が生成される(Figure 5-6)。これらの構造は、ポリアクリル酸と液晶性ポリフマレートの構造を不足なく併せ持つ構造といえる。上記の 2 つの構造は 1 つの官能基で賄うことは不可能であるため、両者の構造を満足する構造は Figure 5-6 に示した構造以外存在しない。また、メソゲン側鎖を両方に有するモノマーとの共重合からは、主鎖炭素あたり 25%がカルボキシル基、75%がメソゲン側鎖という両要素を高密度に有するポリカルボン酸型高分子液晶も合成可能である。

Figure 5-6 に示したポリマーは、既存の共重合系ポリカルボン酸型高分子液晶との液晶発現温度域の比較や脱水挙動、親水性基板表面との相互作用などを検討することができる材料となりうる。高密度にメソゲン側鎖とカルボキシル基を集積させたポリカルボン酸型高分子液晶の液晶挙動の評価と材料としての可能性を本章で検討することを目的とした。





**Figure 5-6.** Molecular design strategy for liquid crystalline poly(carboxylic acid) carrying mesogenic side-chain.

## 2. 実験

### 2-1. 測定

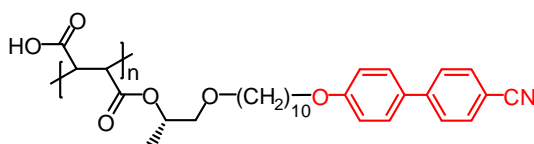
$^1\text{H}$ -NMR と  $^{13}\text{C}$ -NMR は JEOL の model AL400 spectrometer を用い、室温に測定した。二次標準物質としてテトラメチルシランを用い、ケミカルシフトを ppm で表記した。FT-IR スペクトルは JASCO の FT/IR-4100 spectrometer を用いた。液膜法に KRS-5 単結晶板を用い、KBr 法には IR 測定用の KBr を用いた。MALDI-TOF-MS には Applied Biosystems model Voyager-DE STR を用いた。GPC(Gel permeation chromatography)には、JASCO のシステムを用い、東ソーのポリスチレンカラムを用い、溶媒として HPLC 用のクロロホルムを用いた。検量線は分子量の揃ったポリスチレン 5 点にて作成した。TG-DTA には Rigaku の TG8129 を、DSC には DSC8230 を用いた。光学組織観察には Olympus の BX51 polarized optical microscopy (POM)を用いた。XRD は Rigaku の UltraX18 を用い、使用した X 線には  $\lambda = 1.54\text{\AA}$  の Ni-filtered Cu K $\alpha$  放射線を用いた。

### 2-2. 物質

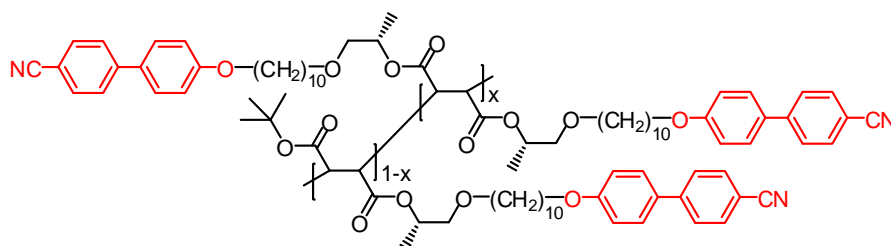
溶媒は、市販のものを用いるか、それぞれ適宜脱水して用いた。用いた試薬はすべて東京化成、関東化学、和光純薬、Aldrich から購入したものを、精製が必要な場合には適宜精製し、通常はそのまま使用した。過酸化ベンゾイルは関東化学市販のものをメタノールで再結晶して用いた。

### 2-3. 合成

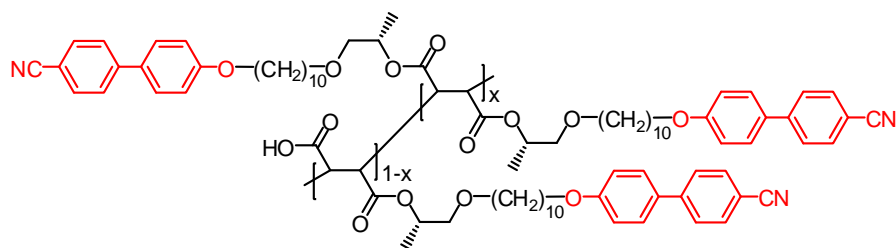
各化合物をそれぞれ所定の方法に従って合成した。



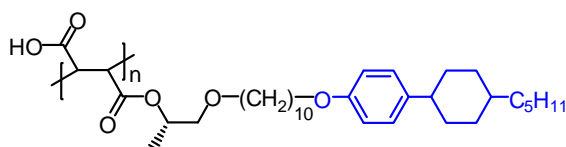
**Poly(CB10/H-F)** 攪拌子を備えたスクリー管のなかに Poly(CB10/tBu-F)を 201.9mg (0.356mmol)と、溶媒として dichloromethane 12ml を仕込み、trifluoroacetic acid 2ml を滴下し室温で 24 時間攪拌した。反応後、真空乾燥することで精製を行い黄色の固体を定量的な収率で得た。 $^1\text{H}$ -NMR (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.80\text{--}7.33$  (6H, br m),  $7.09\text{--}6.67$  (2H, br s),  $6.67\text{--}5.42$  (1H, br s),  $5.28\text{--}4.72$  (1H, br s),  $4.24\text{--}2.14$  (8H, br m),  $2.04\text{--}1.65$  (2H, br s),  $1.65\text{--}0.43$  (19H, br m).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 159.65, 144.93, 132.54, 131.21, 128.27, 126.94, 118.93, 114.96, 110.04, 83.15\text{--}78.90(\text{br}), 73.33\text{--}71.69.24(\text{br}), 68.05, 29.98\text{--}29.00(\text{br}), 26.07, 18.90\text{--}14.96(\text{br})$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3668, 2932, 2855, 2225, 1733, 1604, 1522, 1495, 1470, 1384, 1291, 1252, 1178, 822, 722, 658, 561, 532.



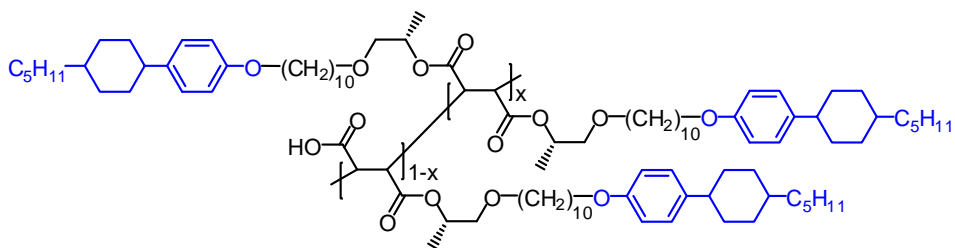
**Copoly(CB10-F CB10/tBu-F)** 攪拌子を備えた重合管にモノマーである CB10/tBu-F 270.9mg (0.480mmol) と CB10-F 431.0mg (0.480mmol)をそれぞれ仕込み、80°C に加熱したオイルバスで減圧脱気を行った後、開始剤として BPO 11.7mg (5mol%)を仕込み、重合管を封管し、80°C で 7 時間反応した。反応終了後、少量の CHCl<sub>3</sub> に溶解させた後、メタノール 250ml を用いて再沈殿し、乾燥させた。さらに分取 HPLC により高分子量体を分取し、先と同様に再沈殿を行い乾燥し、収量 407.0mg、収率 58.0%で白色固体の目的物を得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.72-7.33 (6.0H, br m), 7.16-6.66 (2.0H, br s), 5.30-4.63 (1.0H, br s), 4.34-2.02 (7.5H, br m), 1.99-1.65 (2.0H, br s), 1.65-0.45 (23.1H, br m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 172.72-167.20(br), 159.69, 145.17, 132.53, 131.20, 128.27, 126.98, 119.06, 114.95, 110.03, 73.20-71.81(br), 71.81-70.69(br), 70.69-68.39(br), 68.04, 30.88-28.91(br), 28.91-27.38(br), 26.09, 18.22-16.17(br). IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3443, 2926, 2854, 2225, 1733, 1604, 1522, 1494, 1470, 1369, 1291, 1251, 1178, 1113, 822, 719, 659, 531.



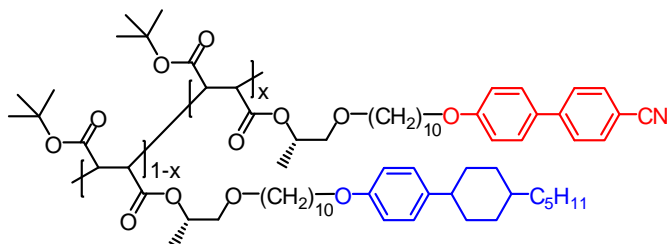
**Copoly(CB10-F CB10/H-F)** Poly(CB10/H-F)と同様に Copoly(CB10-F\_CB10/tBu-F) 200.0mg (0.268mmol)、trifluoroacetic acid 2ml、溶媒として dichloromethane 12mlを用いて合成した。黄色の固体を定量的な収率で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.71-7.32 (6.0H, br m), 7.05-6.77 (2.0H, br s), 5.26-4.69 (1.0H, br s), 4.15-2.02 (7.5H, br m), 1.92-1.64 (2.0H, br s), 1.64-0.91 (17.0H, br m). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 159.67, 145.09, 132.55, 131.23, 128.29, 126.99, 119.17, 114.97, 110.03, 74.12-71.98(br), 71.98-70.78(br), 70.78-68.59(br), 68.05, 30.72-28.85(br), 26.08, 18.00-15.83(br). IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3438, 3040, 2927, 2853, 2225, 1922, 1734, 1604, 1579, 1558, 1521, 1495, 1473, 1379, 1291, 1251, 1179, 1113, 999, 851, 821, 722, 660, 633, 563, 552, 531.



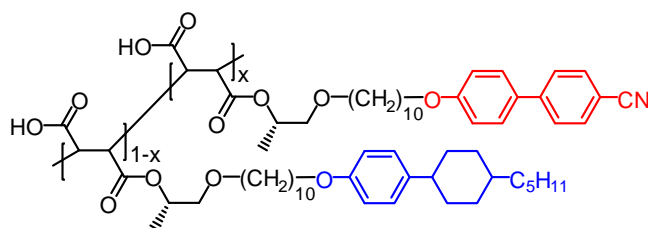
**Poly(PCP10/H-F)** 攪拌子を備えたスクリー管のなかに Poly(PCP10/tBu-F)を 202.9mg (0.330mmol)と、溶媒として dichloromethane 12ml を仕込み、trifluoroacetic acid 2ml を滴下し室温で 24 時間攪拌した。反応後、真空乾燥することで精製を行い黄色の固体を定量的な収率で得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 Hz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7.21-6.99 (2H, br s), 6.89-6.53 (2H, br s), 5.28-4.60 (1H, br s), 4.29-2.06 (9H, br m), 2.06-1.65 (6H, br m), 1.65-1.07 (28H, br m), 1.07-0.94 (2H, br m), 0.94-0.74(3H, br t). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 157.16, 139.80, 127.52, 114.13, 73.20-69.18 (br), 67.86, 43.69, 37.41, 37.29, 34.56, 33.64, 32.22, 30.39-29.26(br), 26.68, 26.61-25.42(br), 22.72, 18.91-14.75(br), 14.13. IR (liquid, cm<sup>-1</sup>): 3424, 2923, 2853, 1735, 1612, 1511, 1464, 1380, 1246, 1176, 1098, 894, 825, 805, 723, 623, 541.



**Copoly(PCP10-F\_PCP10/H-F)** Poly(CB10/H-F)と同様に Copoly(PCP10-F\_PCP10/tBu-F) 198.0mg (0.295mmol)、trifluoroacetic acid 2ml、溶媒として dichloromethane 12ml を用いて合成した。黄色の固体を定量的な収率で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.20\text{--}6.99$  (2.0H, br s),  $6.90\text{--}6.64$  (2.0H, br s),  $5.46\text{--}4.53$  (1.0H, brs),  $4.33\text{--}2.16$  (8.5H, br m),  $2.04\text{--}1.66$  (6.0H, br m),  $1.66\text{--}1.10$  (27.7H, br m),  $1.10\text{--}0.96$  (2.0H, br m),  $0.96\text{--}0.65$  (3.0H, br t).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 157.18, 139.85, 127.54, 114.15, 73.20\text{--}68.71$ (br),  $67.88, 43.70, 37.42, 37.42, 37.31, 34.59, 33.66, 32.24, 29.92\text{--}29.34$ (br),  $26.69, 26.15, 22.74, 17.62\text{--}15.66$ (br),  $14.15$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3445, 2922, 2852, 2350, 1733, 1683, 1652, 1612, 1581, 1558, 1513, 1467, 1455, 1379, 1247, 1177, 1114, 968, 895, 826, 723, 623, 542, 512.



**Copoly(CB10/tBu-F\_PCP10/tBu-F)** 攪拌子を備えた重合管にモノマーである CB10/tBu-F 326.9mg (0.580mmol) と PCP10/tBu-F 356.6mg (0.580mmol)をそれぞれ仕込み、 $80^\circ\text{C}$  に加熱したオイルバスで減圧脱気を行った後、開始剤として BPO 14.0mg (5mol%)を仕込み、重合管を封管し、 $80^\circ\text{C}$ で7日間重合反応した。反応終了後、少量の  $\text{CHCl}_3$  に溶解させた後、メタノール 250ml を用いて再沈殿し、乾燥させた。さらに分取 HPLC により高分子量体を分取し、先と同様に再沈殿を行い乾燥したところ、収量 487.0mg、収率 71.3%で白色固体の目的物を得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.92\text{--}7.42$  (3.0H, br m),  $7.21\text{--}6.88$  (2.0H, br m),  $6.88\text{--}6.60$  (1.0H, br s),  $5.26\text{--}4.61$  (1.0H, br s),  $4.48\text{--}2.09$  (8.5H, br m),  $2.09\text{--}0.40$  (37.0H, br m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 172.88\text{--}167.87$ (br),  $159.71, 157.14, 145.21, 139.89, 132.52, 131.18, 128.26, 126.98, 119.06, 114.98, 114.11, 109.98, 83.08\text{--}79.29$ (br),  $73.70\text{--}71.88$ (br),  $71.88\text{--}70.74$ (br),  $70.74\text{--}68.23$ (br),  $68.08, 67.84, 43.67, 37.38, 37.27, 34.55, 33.62, 32.20, 30.54\text{--}28.95$ (br),  $28.95\text{--}27.48$ (br),  $26.66, 26.10, 22.71, 18.81\text{--}15.95$ (br),  $14.12$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3443, 2925, 2854, 2226, 1732, 1732, 1649, 1605, 1579, 1554, 1511, 1494, 1470, 1391, 1368, 1289, 1250, 1151, 1115, 961, 824, 723, 663, 532.



**Copoly(CB10/tBu-F\_PCP10/tBu-F)** Poly(CB10/H-F)と同様に Copoly(CB10/tBu-F\_PCP10/tBu-F) 205.7mg (0.349mmol)と、trifluoroacetic acid 2ml、溶媒として dichloromethane 12ml を用いて合成した。黄色の固体を定量的な収率で得た。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 7.84\text{--}7.37$  (3.0H, br m),  $7.21\text{--}6.85$  (2.0H, br m),  $6.85\text{--}6.61$  (1.0H, br s),  $5.26\text{--}4.62$  (1.0H, br s),  $4.41\text{--}2.09$  (8.5H, br m),  $2.06\text{--}0.40$  (28.0H, br m).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 159.72, 157.09, 145.08, 139.90, 132.52, 131.16, 128.26, 127.53, 126.94, 119.04, 114.98, 114.09, 109.96, 73.26\text{--}69.23$ (br),  $68.07, 67.84, 43.64, 37.37, 37.27, 34.55, 33.60, 32.20, 30.20\text{--}29.08$ (br),  $26.66, 26.51\text{--}25.76$ (br),  $22.70, 18.00\text{--}15.75$ (br),  $14.12$ . IR (liquid,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3650, 2924, 2853, 2225, 1847, 1782, 1733, 1650, 1605, 1579, 1554, 1511, 1494, 1469, 1382, 1289, 1249, 1180, 1112, 949, 823, 723, 663, 534.

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 合成

基本的な合成手法は二章・三章・四章と同様である。脱 *tert*-butyl 基には強熱と強酸による方法が存在するが、強酸の場合、約 200°C の高温下で、サンプルを長時間さらす必要がある。その場合、その約 20~30°C 後付近からポリマー本体の分解が始まってしまう影響でサンプルがひどく着色してしまう。また、分子内脱水も抑制することが困難であることから、強熱での脱保護を断念した。もうひとつの方法として非プロトン性溶媒下でのトリフルオロ酢酸による強酸存在下での反応がある。この反応は、反応温度が室温であること、*tert*-butyl 基以外には作用しない点などから優れており、今回はこの手法を用いた。脱保護後は目的物以外を室温で真空乾燥することで飛ばし、目的物を定量的に得ることができた。生成したポリカルボン酸はクロロホルム中での会合が強く GPC による分子量測定はできなかった。反応の定量的かつ選択的な進行は FT-IR 及び TG-DT にて確認した。詳細は後述する。

本章で得られたポリマーの数平均分子量・分子量分散・平均重合度と収率、共重合比を Table 5-1 に示す。分子量はポリスチレンスタンダードの GPC(溶媒:クロロホルム)から算出た。いずれも相転移の分子量依存性が無い重合度に達しているといえる。脱保護後のポリカルボン酸はクロロホルムに対して溶解性が低く、かつ、強固に凝集してしまったため GPC での分子量測定を断念した。トリフルオロ酢酸では主鎖のポリオレフィン構造は開裂しないと考え、脱保護後も重合度に変化はほとんどないと考察した。

Table 5-1. Molecular Weights of Polymers

Compound	GPC			Yield (%)	Copolymerization ratio <sup>d</sup>
	$M_n$ ( $\times 10^4$ ) <sup>a</sup>	MWD <sup>b</sup>	DP <sup>c</sup>		
Poly(CB10/H-F)	—	—	—	$\approx 100$	—
Copoly(CB10-F_CB10/tBu-F)	0.73	1.26	10.9	58	0.68 : 0.32
Copoly(CB10-F_CB10/H-F)	—	—	—	$\approx 100$	—
Copoly(PCP10-F_PCP10H-F)	—	—	—	$\approx 100$	—
Copoly(CB10/tBu-F_PCP10/tBu-F)	1.93	1.59	34.4	71	0.51 : 0.49
Copoly(CB10/H-F_PCP10/H-F)	—	—	—	$\approx 100$	—

<sup>a</sup>  $M_n$  versus polystyrene standards. Samples run in chloroform. <sup>b</sup>  $M_w/M_n$ . <sup>c</sup> DP = degree of polymerization calculated by  $M_n/mru$  ( $mru$  = molecular weight of molecular repeat unit). <sup>d</sup> Ratio of monomers according to  $^1H$  NMR.

## 3-2. 熱的性質および相挙動

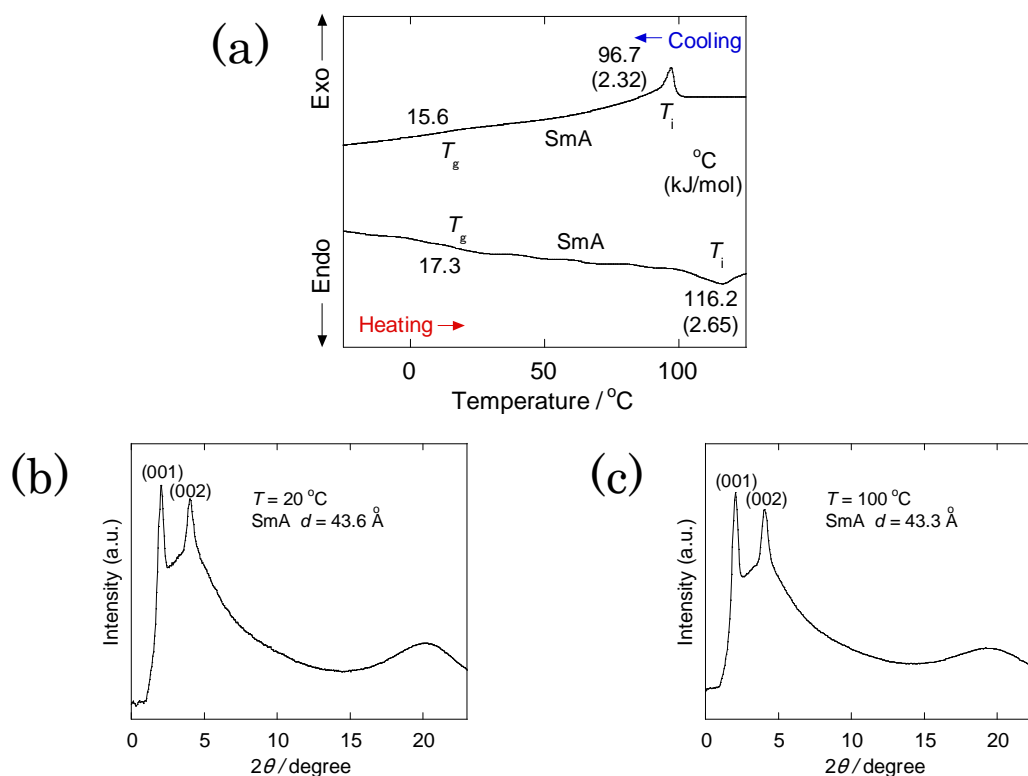
ポリマーの熱安定性については TG-DTA にて 500°C まで昇温し、分解点を測定することで確認した。分解点は TG 曲線の外挿温度から算出した。また、各分解過程における質量減少率についても算出した。

合成したポリマーの液晶性を評価するために DSC と XRD を測定した。Figure 5-7 から 5-13 にその結果を示す。DSC の測定範囲は分解点を考慮し、基本的には上限が 250°C、下限を -50°C とした。XRD は二次元像を積算した状態の一次元強度分布を示す。有効散乱角は  $2\theta$  が 2°~23° である。測定は、室温(多くの場合 20°C)と透明点から 10~20°C 下がった温度で行った。周期性に由来するピークに関して Bragg の法則(1)式に従って距離を算出した。

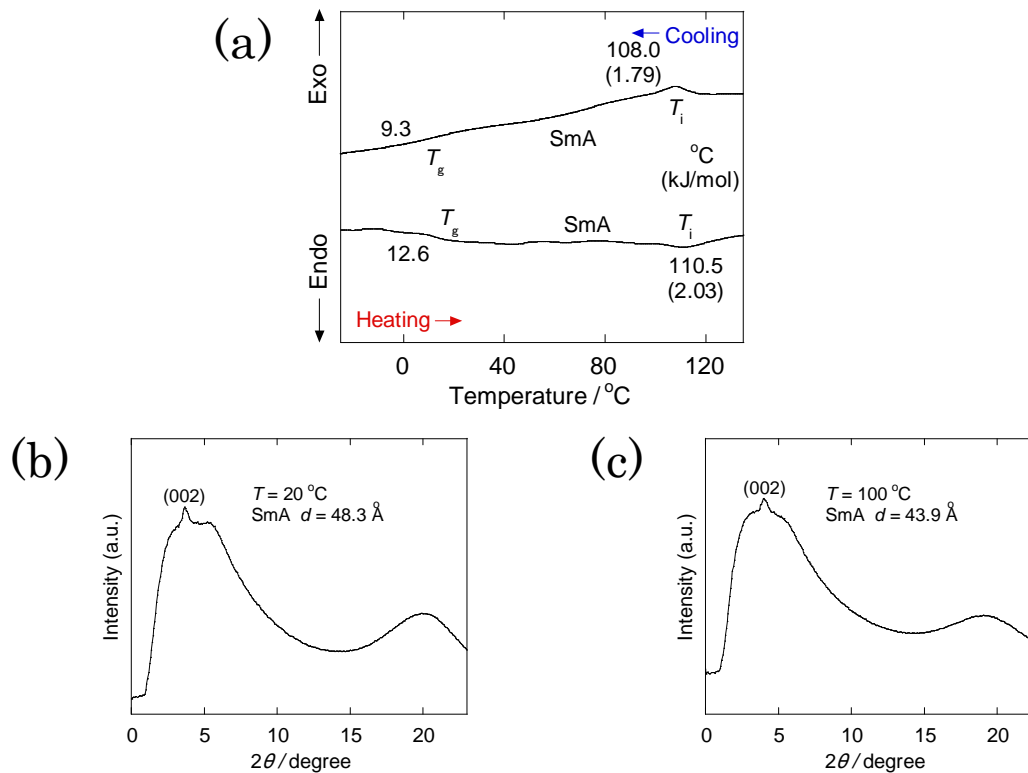
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

ピークの周期性から液晶構造を予測し、指数付けを行った。XRD の結果から発現した液晶相の同定を行い、結果を Figure 内に記した。

本章において合成したポリマーのうち Poly(CB10/H-F)以外のポリマーはスメクチック相を発現した。ポリマーの中には、粘性が非常に高くガラス転移点を確認できないサンプルも存在した。発現した液晶相と相転移温度を Table 5-2 に示す。

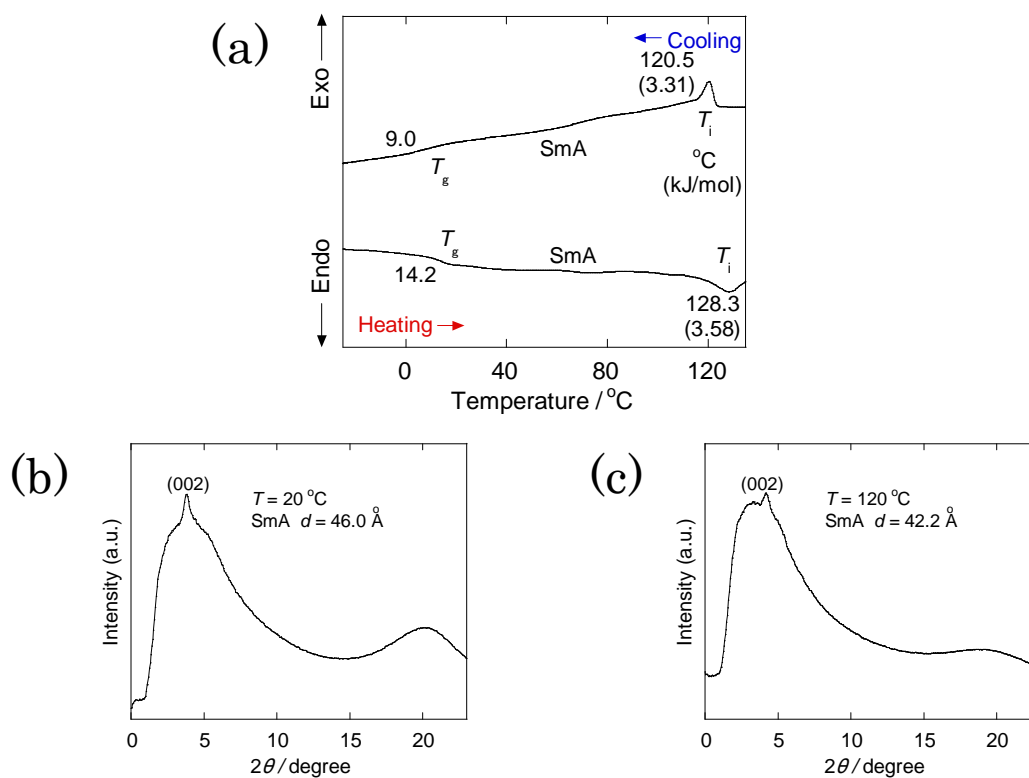


**Figure 5-7.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(CB10/H-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

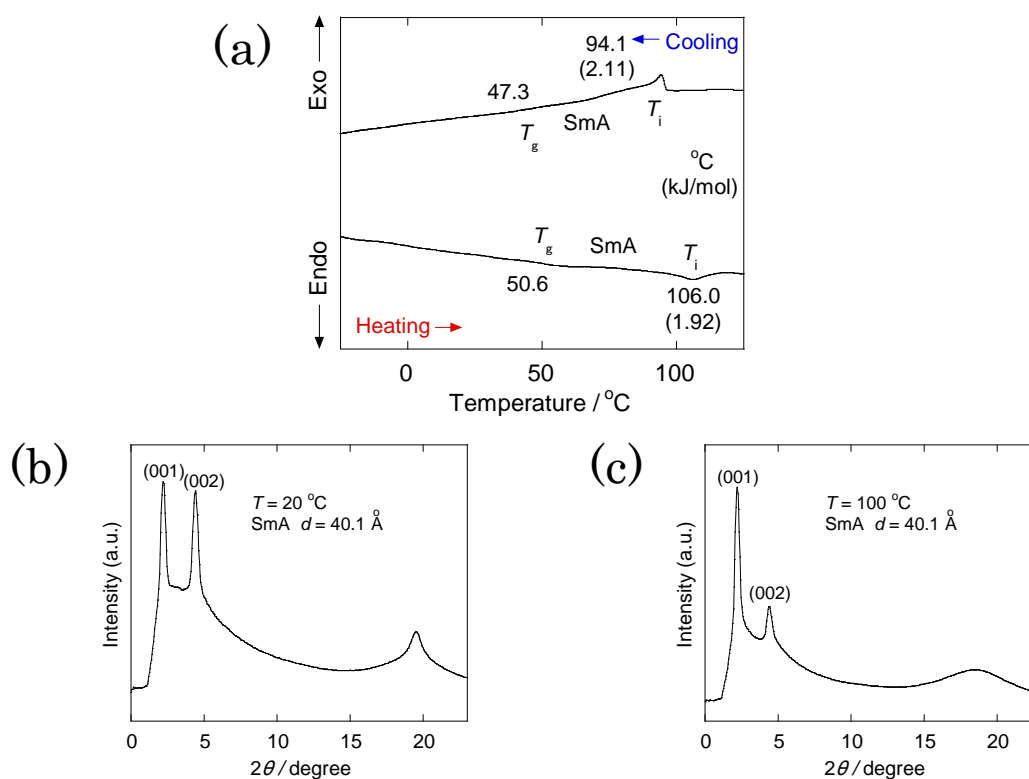


**Figure 5-8.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(CB10-F-CB10/tBu-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

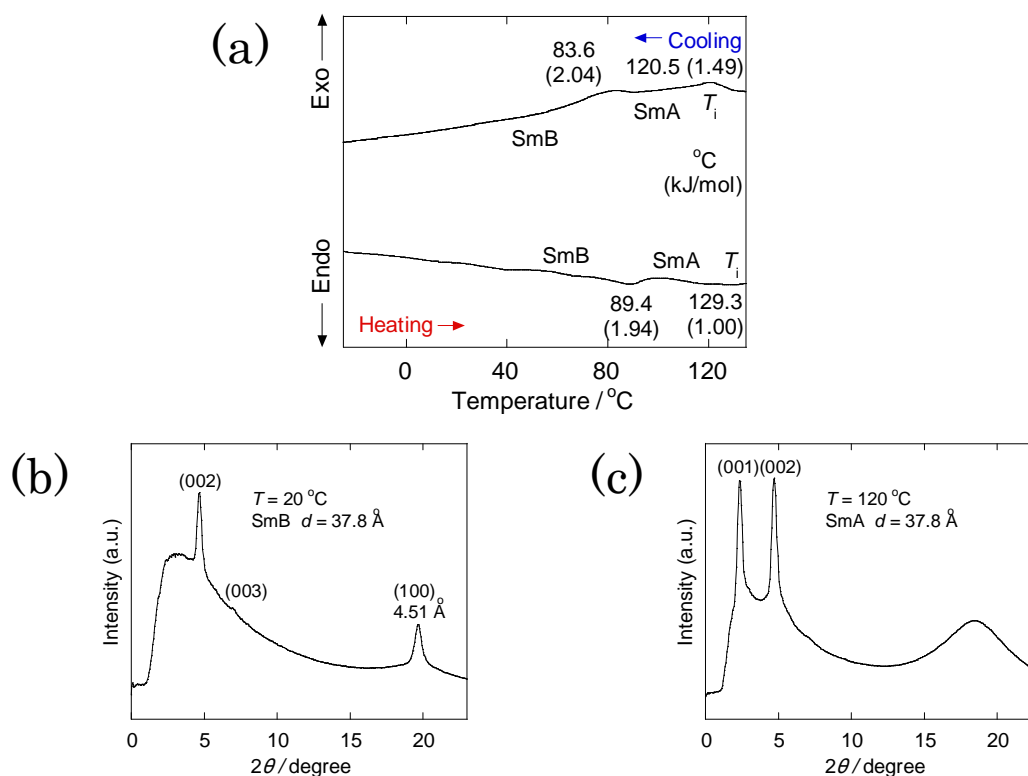




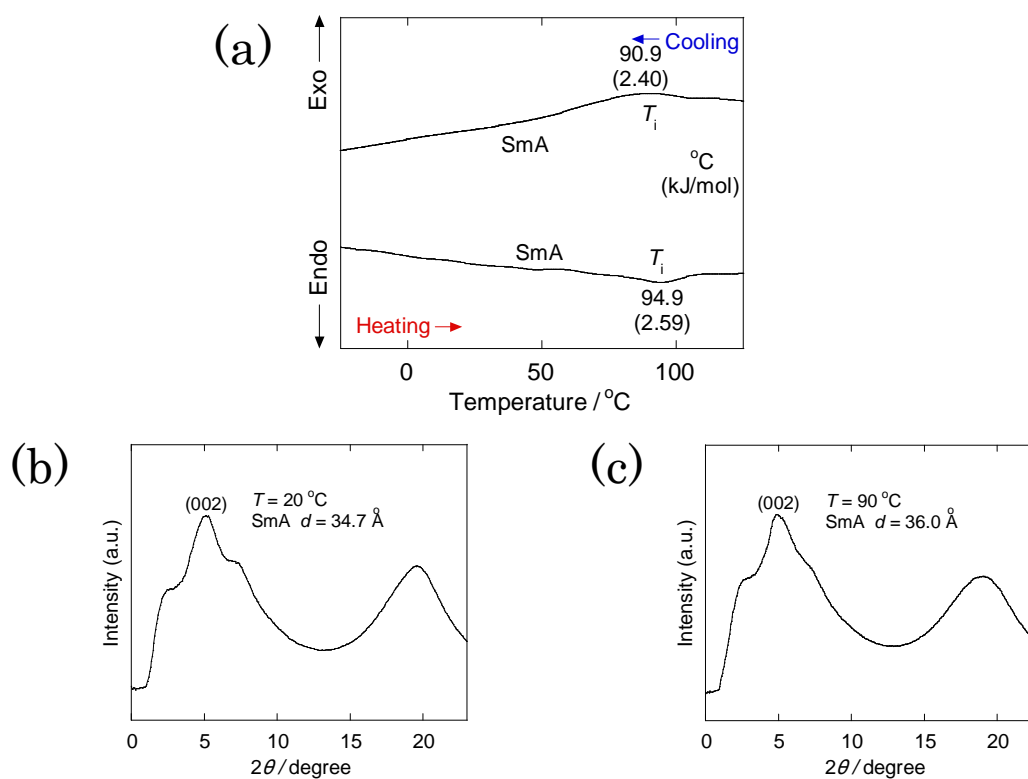
**Figure 5-9.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(CB10-F-CB10/H-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



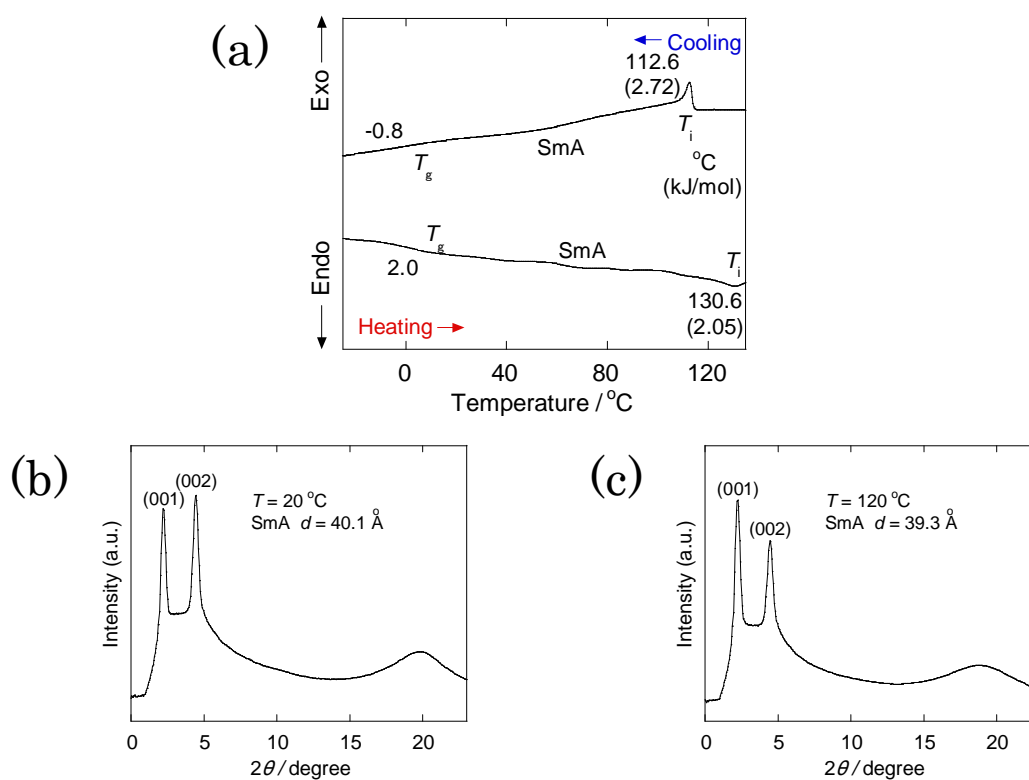
**Figure 5-10.** Phase behaviors and mesophase structures of Poly(PCP10/H-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 5-11.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(PCP10-F-PCP10/H-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 5-12.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(CB10/tBu-F-PCP10/tBu-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.



**Figure 5-13.** Phase behaviors and mesophase structures of Copoly(CB10/H-F\_PCP10/H-F): DSC thermograms (20°C/min) (a), X-ray diffraction patterns; (b) at 20°C, (c) at temperature near to clearing point.

**Table 5-2.** Thermal transitions of polymers

Compound	Thermal transitions ( °C) and corresponding enthalpy changes (kJ/mol)	
	Cooling	Heating
Poly(CB10/H-F)	G 15.6 SmA 96.7(2.32) Iso.	G 17.3 SmA 116.2(2.65) Iso.
Copoly(CB10-F_CB10/tBu-F)	G 9.3 SmA 108.0(1.79) Iso.	G 12.6 SmA 110.5(2.03) Iso.
Copoly(CB10-F_CB10/H-F)	G 9.0 SmA 120.5(3.31) Iso.	G 14.2 SmA 128.3(3.58) Iso.
Copoly(PCP10-F_PCP10/H-F)	SmB 83.6(2.04) SmA 120.5(1.49) Iso.	SmB 89.4(1.94) SmA 129.3(1.00) Iso.
Copoly(CB10/tBu-F_PCP10/tBu-F)	SmA 90.9(2.40)Iso.	SmA 94.9(2.59) Iso.
Copoly(CB10/H-F_PCP10/H-F)	G -0.8 SmA 112.6(2.72) Iso.	G 2.0 SmA 130.6(2.05) Iso.

G, glass; N\*, chiral nematic phase; SmA, smectic A phase; SmA<sub>d</sub>, interdigitated smectic A phase; SmA<sub>dt</sub>, interdigitated smectic A phase with terminal alkyl group overlap; SmB, smectic B phase; Iso, isotropic.

## 3-3. ポリカルボン酸型高分子液晶

議論の対象とするポリマーを以下に挙げる。

Poly(CB10/tBu-F)

Poly(CB10/H-F)

Copoly(CB10-F\_CB10/tBu-F)

Copoly(CB10-F\_CB10/H-F)

Poly(PCP10/tBu-F)

Poly(PCP10/H-F)

Copoly(PCP10-F\_PCP10/tBu-F)

Copoly(PCP10-F\_PCP10/H-F)

これらのポリマーの生成を TG-DTA、FT-IR の結果を解析しながら議論する。また、生成したポリカルボン鎖型高分子液晶の親水基板表面に対する配向挙動や強熱による脱水挙動とその構造解析を DSC、光学組織観察、FT-IR の結果を解析しながら議論する。

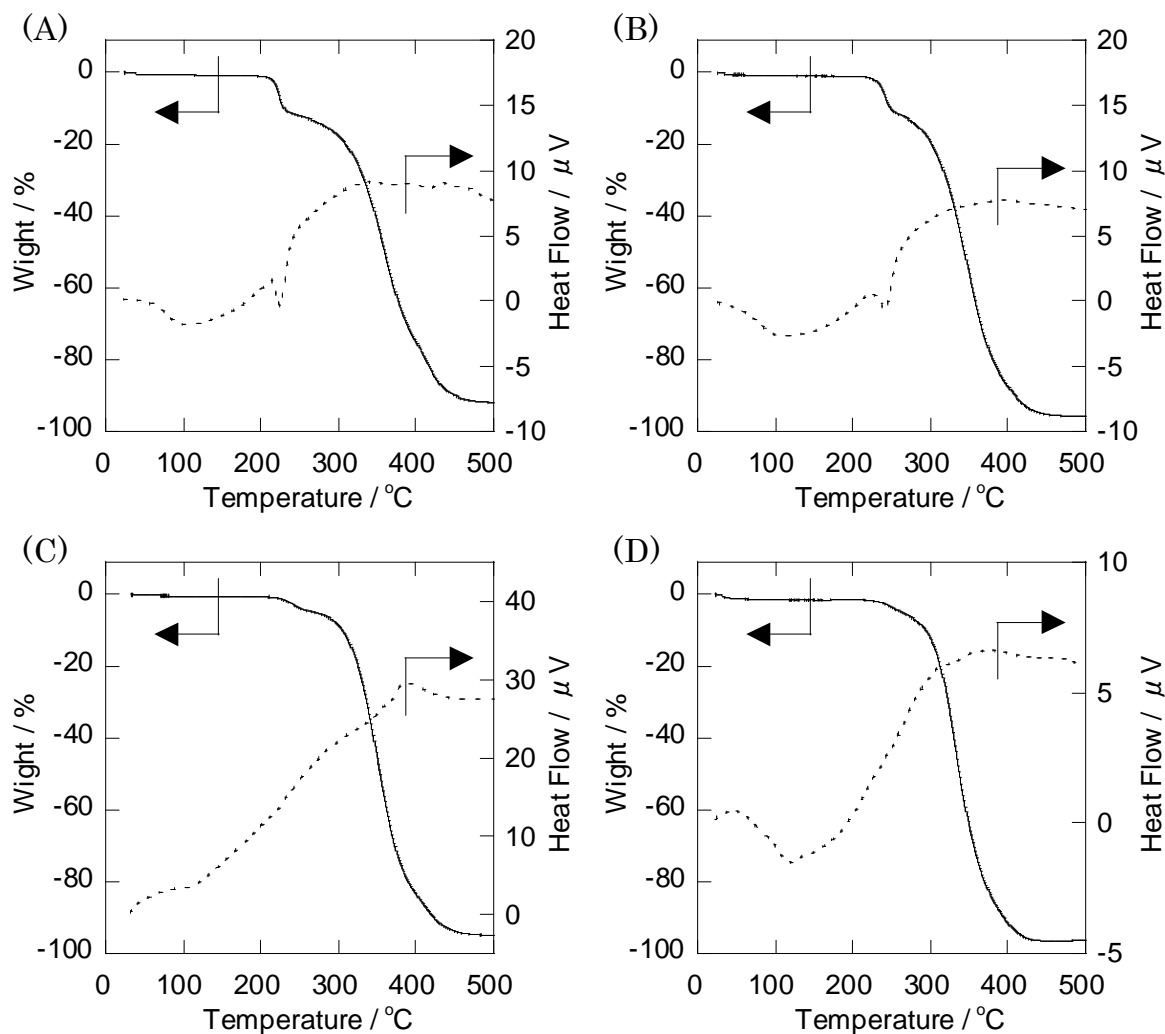
**Table 5-3.** Thermogravimetry / differential thermal analysis

Compound	Attrition rate / wt%	
	Theoretical value	Observed value
Poly(CB10/tBu-F)	9.95	10.66
Poly(PCP10/tBu-F)	9.15	10.33
Copoly(CB10-F_CB10/tBu-F)	5.69	5.83
Copoly(PCP10-F_PCP10/tBu-F)	4.95	—

Figure 5-14 にポリカルボン鎖型高分子液晶の前駆体に相当する *tert*-butyl 基保護ポリマー4つの TG-DTA を示す。200°C 付近から一段階目の分解が始まっているのが分かる。すべてにメソゲン側鎖を有する Poly(CB10-F)や Poly(PCP10-F)の外挿の分解点は約 330°C であることを考慮すると、200°C 付近という値は非常に低い温度から分解していることになる。序論で述べたように *tert*-butyl 基の分解点が約 200°C であることから Figure 5-14 のポリマーの分解も *tert*-butyl 基のイソブテン脱離に相当すると考えられる。メソゲンの傾向としては PCP よりも CB を持つポリマーの方が、約 5°C 程度分解点が早かった。これは、極性末端であるシアノ基がイソブテン脱離を促進した効果と考えた。

Table 5-3 にポリマー中の *tert*-butyl 基のみが脱離した場合の理論減少率と Figure 5-14 から求めた実際の質量減少率を示す。Copoly(PCP10-F\_PCP10/tBu-F)に関してはポリマー本体の分解点との境目が明確でなかったため、質量減少率を算出することができなかった。他のポリマーに関して理論減少率と実際の質量減少率を比較すると、約 0.5~1%程度理論減少率の方が少ないも

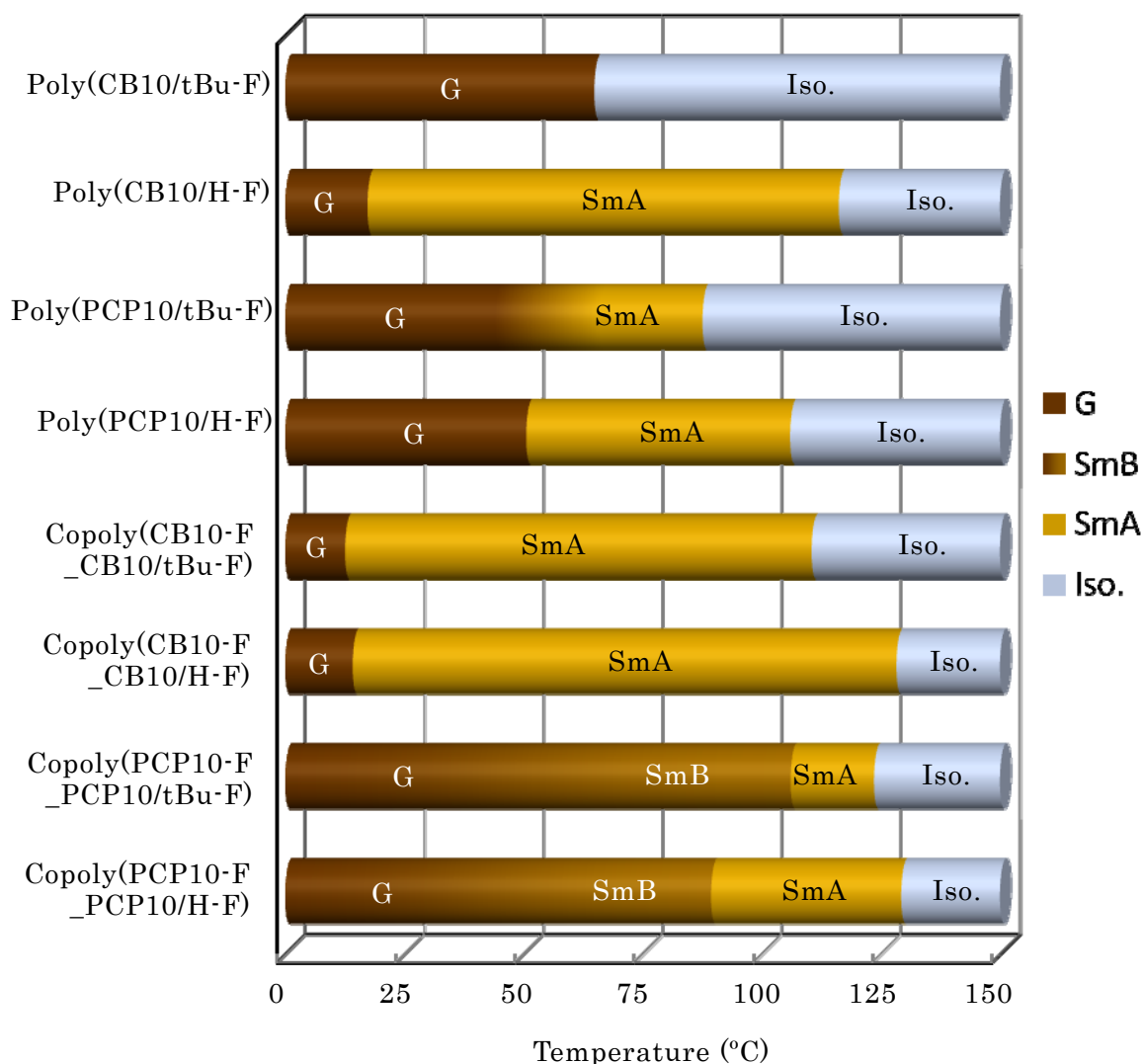
の、ほぼ定量的に *tert*-butyl 基が脱離したと判断できる値となった。この結果は、メチン分岐しているメソゲン側鎖の分解が始まる前に *tert*-butyl 基が脱離する可能性を示唆する結果となった。減少率の約 0.5~1% 程度の誤差は、ポリマー本体の分解点の進行や、イソブテン脱離によって生じるカルボキシル基同士の脱水縮合が要因と考えられる。



**Figure 5-14.** Thermogravimetry / differential thermal analysis of Poly(CB10/tBu-F) (A), Poly(PCP10/tBu-F) (B), Copoly(CB10-F\_CB10/tBu-F) (C), Copoly(PCP10-F\_PCP10/tBu-F) (D).

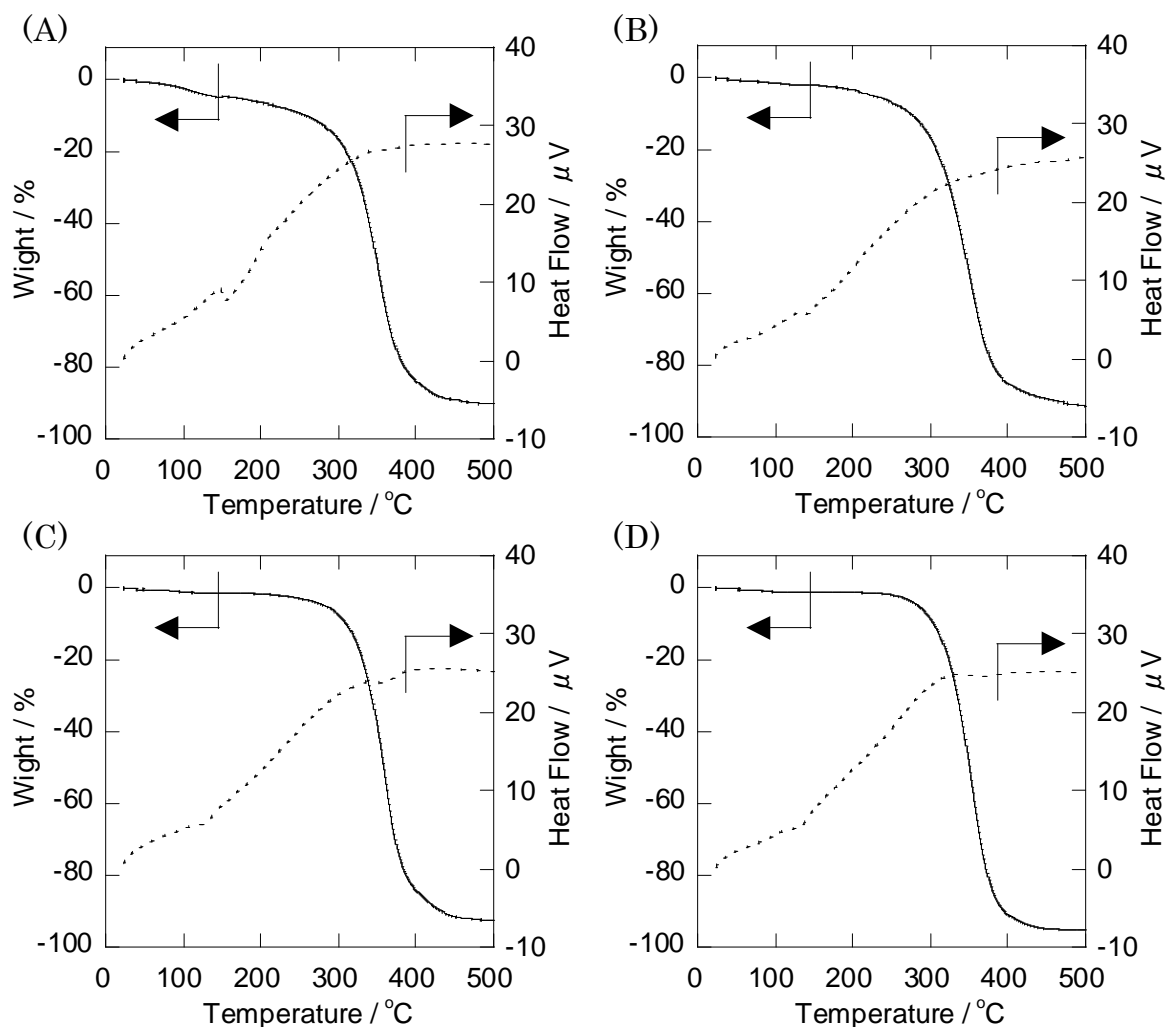
Figure 5-15 に、前駆体の *tert*-butyl エステルポリマーとポリカルボン酸の液晶発現温度域を示す。いずれの場合も、液晶性の発現もしくは透明点の向上などカルボキシル基の出現による液晶性の向上が確認された。特に Poly(CB10/tBu-F) から Poly(CB10/H-F) の変換では、液晶が発現するようになり、その温度幅は約 100°C にわたった。現在までに同じシアノビフェニルをメソゲンとしたアクリル酸やマレイン酸と液晶性ポリアクリレートとの共重合体の液晶発現温度域は、Barmatov らや Sudhölter らが報告している例を参考にすると、アクリル酸を用いる場合約 50°C、マレイン酸を用いても約 60°C の温度幅のみに留まっている。本研究で合成した Poly(CB10/H-F) は、メソゲンをシアノビフェニルとしたポリカルボン酸型高分子液晶で既報の 1.6~2.0 倍の液晶発現温度域を

持つことになる。これは、カルボキシル基とメソゲン側鎖の密度が共に直鎖の高分子としては最高の置換基密度になったことによるものと考えた。メソゲンは液晶発現には最も必要な構成因子であり、カルボキシル基は Sm 相の層構造を安定化させる効果であると考え、メソゲンとカルボキシル基が共に最高密度となる本研究のポリカルボン酸型高分子液晶は、理想的な構造をしているといえる。



**Figure 5-15.** Phase transition temperatures of liquid crystalline polymers at heating route. G: glassy state, SmB: smectic B, SmA: smectic A, Iso. isotropic.

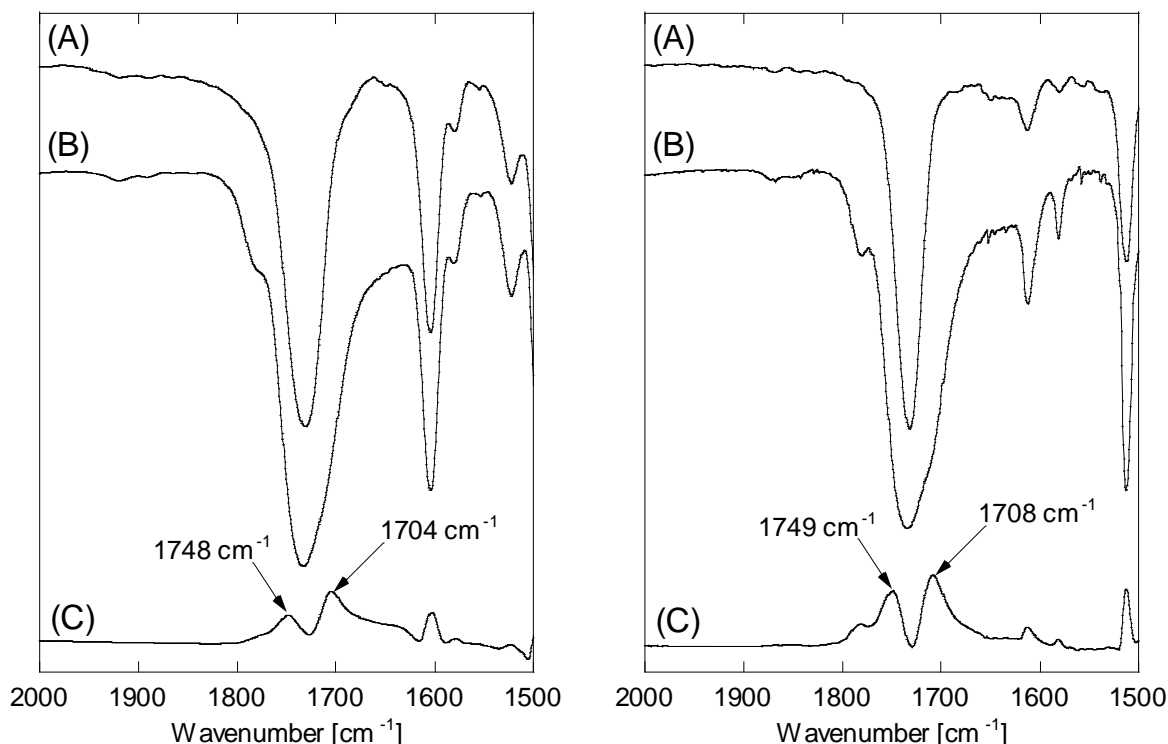
実際の *tert*-butyl 基の脱離にはトリフルオロ酢酸を用いたが、前述の通り FT-IR と NMR の結果ではすべての *tert*-butyl 基を脱離させることに成功したと判断した。更にその確認のために、TG-DTA を測定した(Figure 5-16)。150°C 付近までの緩やかな質量減少は、分子間の脱水縮合に由来すると考えられる。その後の 200°C 付近には *tert*-butyl 基を脱離に由来する質量減少は存在しなかった。ポリマー全体の分解過程と重複していて分かりづらいが、DTA 曲線からは明確に *tert*-butyl 基の脱離のピークが無いことが分かる。この結果から、トリフルオロ酢酸を用いた *tert*-butyl 基の脱離は定量的に進行していて、その質量減少率から選択的にも脱離反応が進行していることが分かった。



**Figure 5-16.** Thermogravimetry / differential thermal analysis of Poly(CB10/H·F) (A), Poly(PCP10/H·F) (B), Copoly(CB10-F\_CB10/H·F) (C), Copoly(PCP10-F\_PC10/H·F) (D).

生成したポリカルボン酸型高分子液晶のカルボキシシル基が液晶性へ及ぼす影響について考察した。Figure 5-17 にポリカルボン酸と前駆体の *tert*-butyl エステルポリマーの FT-IR 及びその差スペクトルの結果を示す。Barmatov らの報告<sup>2)</sup>を参考に、2 つのポリマーの差スペクトルを作成し、*tert*-butyl 基の脱離に伴って生成したカルボキシシル基由来のピークを検出した。Figure 5-16 の差スペクトルには、 $1748\sim 1749\text{cm}^{-1}$  と  $1704\sim 1708\text{cm}^{-1}$  に脱保護に伴う新たなピークが出現した。Barmatov らの報告に従えば前者がフリーで存在し、水素結合していないカルボキシシル基のピークであり、後者がカルボキシシル基同士やカルボキシシル基とカルボニル基との水素結合に由来するピークであると判断できる。これらのピークの出現からカルボキシシル基の生成の確認と、バルクでの水素結合生成を確認できた。



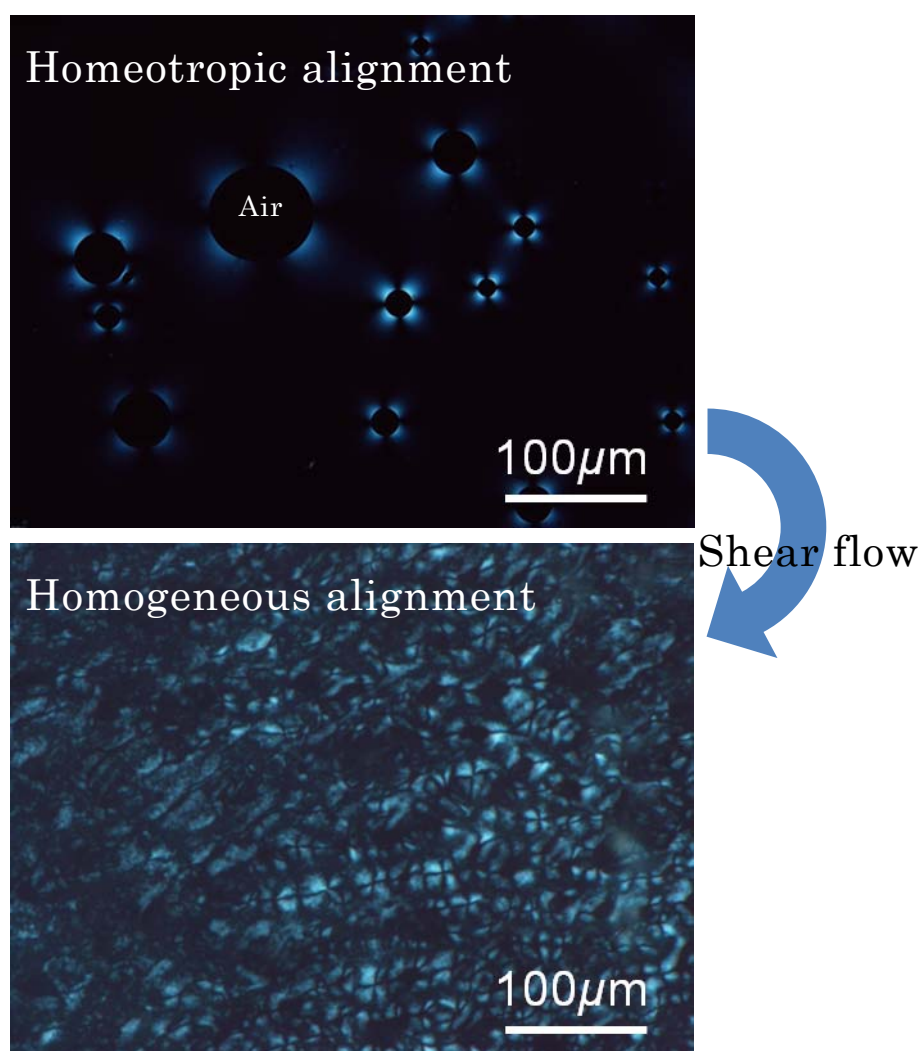


**Figure 5-17.** Left; FT-IR spectra of Poly(CB10/tBu-F) before (A) and Poly(CB10/H-F) (B) and the difference spectra (C), Right; FT-IR spectra of Poly(PCP10/tBu-F) before (A) and Poly(PCP10/H-F) (B) and the difference spectra (C)

合成した他のポリマーも透明点の上昇がみられ、更にガラス転移点が明確に確認できるようになった。これは *tert*-butyl エステルポリマーからポリカルボン酸にすることで液晶相発現温度域内での粘性が低下した現象から理由付けすることができる。また、個々の XRD を確認しても、特に Poly(PCP10/tBu-F) から Poly(PCP/H-F) になる際のピークの鋭さが増す現象などが確認できる。粘性の低下や層間隔ピークの緻密化などの現象は、カルボン酸の生成により動的な水素結合が発生することで、液晶能を向上させ、液晶相の安定化に寄与していると結論付けることができる。

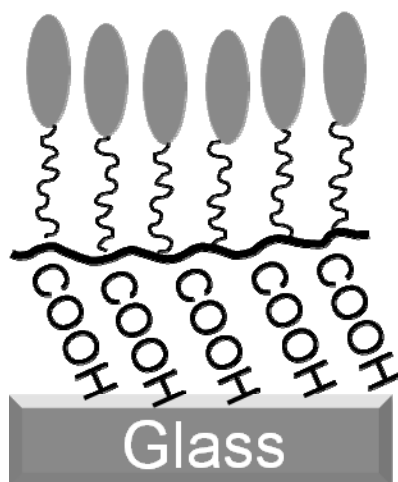
液晶発現温度域が広くカルボキシル基濃度の高い Poly(CB10/H-F) についての光学組織観察した結果を Figure 5-18 に示す。スメクチック A 相を示しているにもかかわらず暗視野であったことから、ポリマーはほぼ完全な垂直配向性を示すことが分かった。そこにせん断をかけアニールするとフォーカルコニック欠陥が確認できることから、せん断をかけることによって垂直配向から平行配向となることも分かった。この垂直配向の原理は Figure 5-19 のようになっていると推察される。未処理のガラス基板は通常親水性であり、Poly(CB10/H-F) に多く含まれるカルボキシル基は、その基板表面に対して水素結合する。その際、ジッパー効果と呼ばれる連像的多点水素結合によってポリマー鎖全体が基板表面と水素結合し、非常に強固な結合を形成する。基板最表面のポリマーが高度に垂直配向することで、その上に存在するポリマー全てが垂直配向を示し、暗視野な像を与えるようになるという推察される。このような現象はカルボキシル基を持つ低分子液晶でも発現するが、構造欠陥の発生や垂直配向度が低いといった問題を抱えていた。更に、表面の垂直配向処理に用いよう

とする場合には、熱安定性が必要になるが、低温で結晶化したり、透明点が低い低分子液晶系は不向きとなる。ポリカルボン酸とガラス基板表面との相互作用に代表される無機物質と液晶分子の複合化は数多く試みられており、カルボン酸<sup>10)</sup>やリン酸<sup>11)</sup>、アミン<sup>12)</sup>、カテコール<sup>13)</sup>構造を利用した無機塩との非共有結合や、チオールと金粒子表面<sup>14)</sup>、シロキサンとシリカ表面<sup>15)</sup>との共有結合の例などが報告されている。複合化には主に低分子液晶が用いられているが、大表面積への多点的な相互作用の必要性を考えると高分子液晶を用いるメリットは少なくない。そのような観点からも、高度に垂直配向を誘起でき、高い透明点を持ち、低温でガラス化する Poly(CB10/H-F) のようなポリカルボン鎖型高分子液晶は、基板の大面積を化学的・機械的処理無しに制御できる非破壊かつ再回収可能な基板表面改質剤としての展開が期待できる材料となりうる。

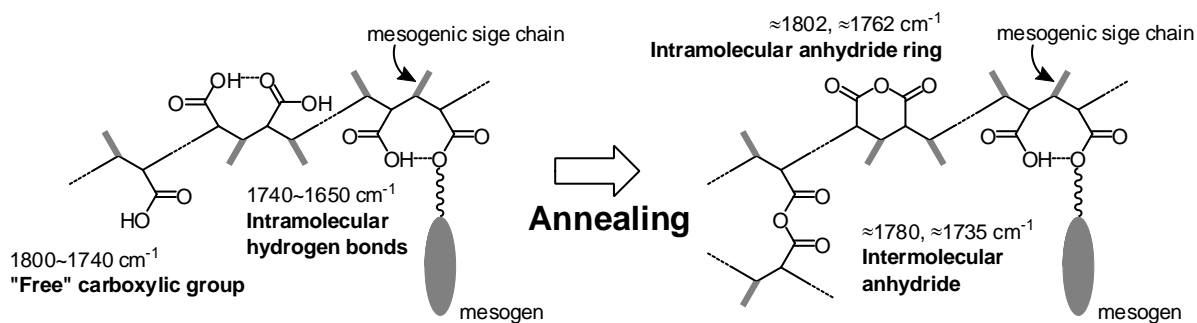


**Figure 5-18.** Polarized optical micrographs of Poly(CB10/H-F) at 70°C before shear flow (top) and after shear flow (bottom).

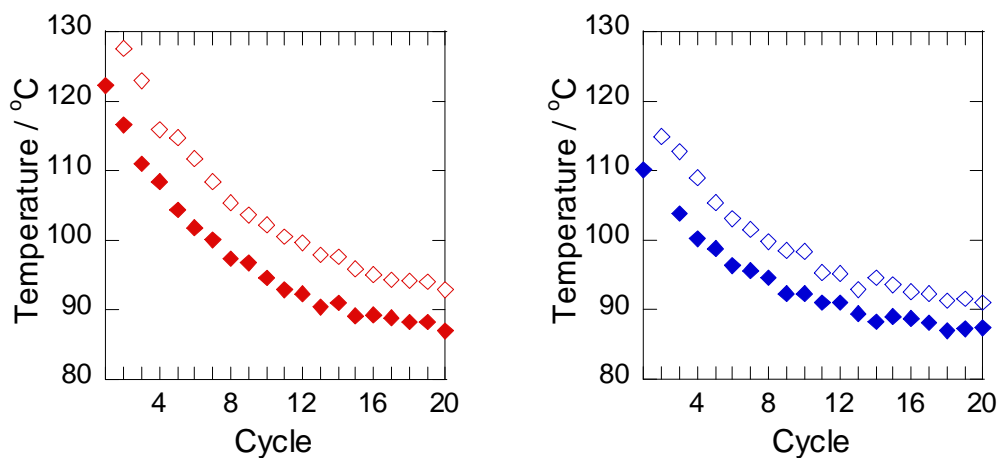
Figure 5-20 にポリカルボン鎖型高分子液晶のカルボキシル基の水素結合の有無による FT-IR のピークの値および、Barmatov らが報告した<sup>2)</sup>脱水縮合後の化学構造とその推定の波数を参考に作成した図を示す。この図から分かるように脱水縮合によって分子間／分子内で酸無水物が形成されることが推定される。



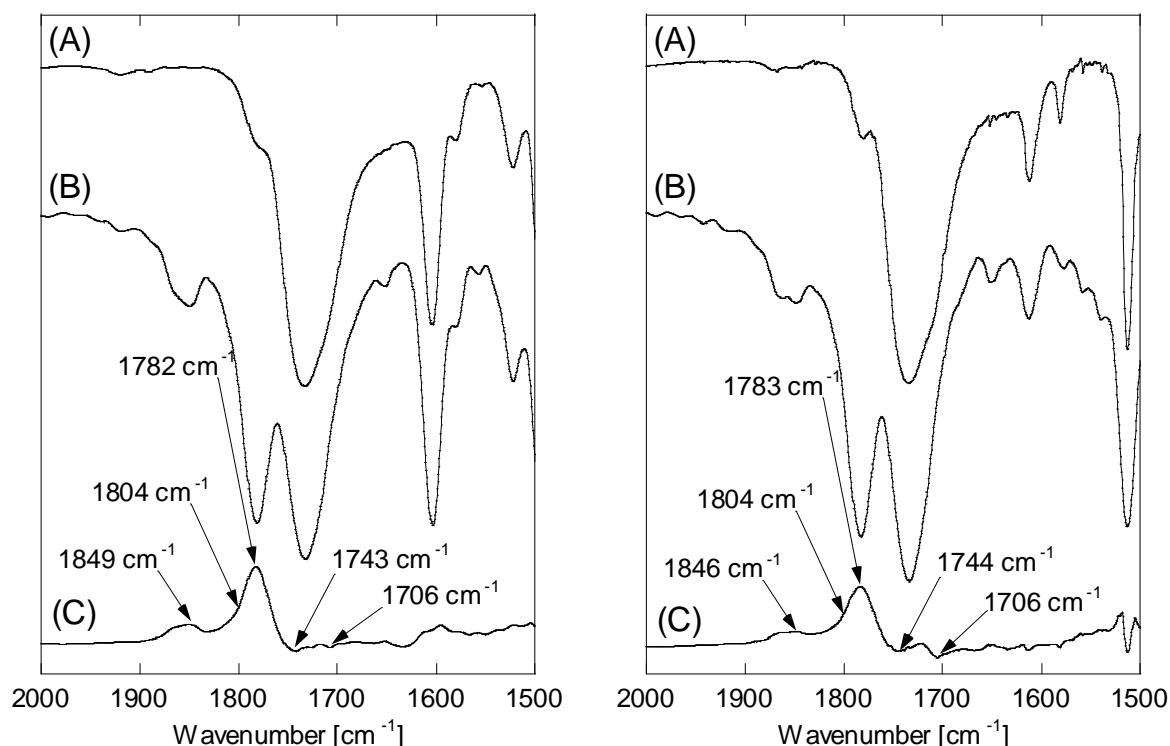
**Figure 5-19.** Illustration of the homeotropic alignment by the zipper effect of between Poly(CB10/H-F) and glass interface.



**Figure 5-20.** Schematic diagram illustrating the part of the polymer chain before (a) and after (b) annealing.



**Figure 5-21.** Changes of clearing point of Poly(CB10/H-H) (left) and Poly(PCP10/H-F) (right) each DSC cycles (20 ↔ 150°C), ◇: heating process, ◆: cooling process.



**Figure 5-22.** Left; FT-IR spectra of Poly(CB10/H-F) before (A) and after annealing at 150°C for 6h (B) and the difference spectra (C), Right; FT-IR spectra of Poly(PCP10/H-F) before (A) and after annealing at 150°C for 6h (B) and the difference spectra (C)

実際にポリマーを加熱すると段階的に透明点が低下していくという現象が観測された。そこで、Poly(CB10/H-F)と Poly(PCP10/H-F)を対象に、DSC での 20~150°C までの昇降温サイクルを 20 周行い、周回によって変化した透明点をプロットしたのを Figure 5-21 に示す。2 つのポリマーとも透明点は周回に対して減少する傾向にあり、約 30~40°C 低下したところではほぼ一定の値をとることが分かった。150°C まで加熱すると脱水縮合に由来すると思われる質量減少が確認できる (Figure 5-21)ことから、DSC の周回に対して脱水縮合が進行し、縮合の進行が収まるのに呼応して透明点の変化が無くなったと考えられる。DSC の測定を終えたサンプルに対して FT-IR を測定した結果を Figure 5-22 に示す。加熱後のデータには酸無水物の形成がはっきりと確認された。加熱前の FT-IR との差スペクトルからは、Figure 5-22 に示す分子内脱水と分子間脱水に由来するピークを確認することができた。特に、1782~1783cm<sup>-1</sup> のピークが強く出ており、それが分子間脱水によるものであると推察されることから、Sm 相のメソゲンが形成する層の間に高密度にカルボキシル基が集積され、それが脱水したプロセスを考えることができる。

脱水縮合によって酸無水物が形成され、透明点が下がった現象は、液晶相の安定化がカルボキシル基の存在に起因していたことを逆説的に証明する結果といえ、動的な水素結合が液晶相を安定化しているという前述の考察を支持する結果となった。カルボキシル基の状態では、動的な水素結合であるのに対して、酸無水物の状態では静的な共有結合となる。カルボキシル基の場合、カルボキシル基どうしで水素結合を取ることも可能であり、さらにメソゲン側鎖のカルボニル基へ水素結合をとることもまた可能である。しかし、酸無水物の状態ではカルボキシル基同士の作用で固定化

されてしまっているために、動的な水素結合の作成が不可能であり、温度変化に対応した適切な水素結合形態をとりうるポリカルボン酸の方が、液晶相が安定化されたといえる。その際、多くのカルボキシル基が存在する方が、水素結合を多く形成しやすくなり、メソゲン側鎖を多く持つ方の液晶形成能が上がり、結果、互いの相乗効果によって液晶発現温度域が拡大したと推察される。

#### 4. 結論

主鎖にカルボキシル基とメソゲン側鎖を共に有するポリカルボン酸型の高分子液晶を単独重合および共重合によって合成した。ポリカルボン酸への合成過程を TG-DTA と FT-IR で解析し、保護基である *tert*-butyl 基の定量的かつ選択的な脱保護が実現できた。生成したポリカルボン酸について、液晶発現温度起域の比較やガラス基板との相互作用、加熱による脱水過程の解析を行い、高密度にカルボキシル基とメソゲン側鎖を導入することが液晶相の安定に寄与することを見出した。また、表面改質材等への展開が可能な結果を得ることができた。

#### 5. 参考文献

- (1) E. B. Barmatov, D. A. Pabalk, M. V. Barmatova, V. P. Shibaev, *Liquid Crystals*, **1997**, *23*, 447. V. P. Shibaev, E. B. Barmatov, M. V. Barmatova, *Colloid Polym. Sci.*, **1998**, *276*, 662.
- (2) E. Barmatov, M. Barmatova, F. Kremer, V. Shibaev, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 2597. S. Zhukov, B. Stühn, T. Borisova, E. Barmatov, M. Barmatova, V. Shibaev, F. Kremer, P. Pissis, *Macromolecules.*, **2001**, *34*, 3615.
- (3) E. B. Barmatov, M. V. Barmatova, T. Chenskaya, V. Shibaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, *332*, 431. E. B. Barmatov, A. Prosvirin, M. Barmatova, Y. Galyametdinov, W. Haase, V. Shibaev, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 281. E. Barmatov, D. Pebalk, M. Barmatova, V. Shibaev, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 369. E. B. Barmatov, D. A. Pabalk, M. V. Barmatova, V. P. Shibaev, *J. Poly. Sci. Part A Poly. Chem.*, **2001**, *39*, 3953. E. B. Barmatov, D. A. Pabalk, M. V. Barmatova, V. P. Shibaev, *Polymer*, **2002**, *43*, 2875.
- (4) R. P. Nieuwhof, A. Koudijs, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, *Macromolecules.*, **1999**, *32*, 6499. R. P. Nieuwhof, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, S. J. Picken, W. H. de Jeu, *Macromolecules.*, **1999**, *32*, 1398. R. P. Nieuwhof, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 2494. R. P. Nieuwhof, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, S. J. Picken, R. R. van Puijenbroek, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 2394.
- (5) M. W. J. van der Wielen, M. A. C. Stuart, G. J. Fleer, D. K. G. de Boer, A. J. G. Leenaers, R. P. Nieuwhof, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, **1997**, *13*, 4762. A. C. Nieuwkerk, E. J. M. van Kan, P. Kimkes, A. T. M. Marcelis, E. J. R.

- Sudhölter, *Langmuir*, **1998**, *14*, 6448. R. P. Nieuwhof, P. Kimkes, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, R. Opitz, W. H. de Jeu, *Langmuir*, **2001**, *17*, 78.
- (6) A. C. Nieuwkerk, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4986.
- (7) T. Kaneko, K. Yamaoka, J. P. Gong, Yoshihito Osada, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 412. T. Kaneko, K. Yamaoka, J. P. Gong, Yoshihito Osada, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4422. K. Yamaoka, T. Kaneko, J. P. Gong, Y. Osada, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1470. T. Miyazaki, K. Yamaoka, J. P. Gong, Y. Osada, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, *23*, 447. K. Yamaoka, T. Kaneko, J. P. Gong, Y. Osada, *Langmuir*, **2003**, *19*, 8134. T. Kaneko, K. Yamaoka, Y. Osada, J. P. Gong, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 5385. T. Kaneko, K. Yamaoka, J. P. Gong, Yoshihito Osada, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 187.
- (8) Y. Osada, A. Matsuda, *Nature*, **1995**, *376*, 219.
- (9) N. Toyoda, T. Otsu, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **1983**, *A19*, 1011. T. Otsu, T. Yasuhara, K. Shiraishi, S. Mori, *Polymer Bulletin*, **1984**, *12*, 449.
- (10) E. Terazzi, C. Bourgogne, R. Welter, J.-L. Gallani, D. Guillon, G. Rogez, B. Donnio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 490.
- (11) K. Kanie, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11578.
- (12) K. Kanie, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10518. W. Li, S. Yin, J. Wang, L. Wu, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 514.
- (13) S. Meuer, P. Oberle, P. Theato, W. Tremel, R. Zentel, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2073.
- (14) M. Wojcik, W. Lewandowski, J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Borysiuk, D. Pocięcha, E. Gorecka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5167.
- (15) V. Rachet, K. Lahlil, M. Bérard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9274.

# 第六章 本論

置換メチレン高分子電解質





## 1. 序論

材料が持つ本来のバルク物性を変化させることなく外部環境と接する表面特性のみを積極的に変調させることができれば、工学あるいは生医学分野におけるその材料の応用範囲は飛躍的に拡大する。また、薄膜の生成過程や構造情報を物理化学的立場から詳細に解析することにより、表面・界面での高分子鎖の振る舞いに関する新規な知見が得られる可能性があり、将来の材料創製に向けて興味深い。

薄膜作製には大きく分けて、ドライプロセスとウェットプロセスという2つの製膜技術が知られている。真空蒸着や CVD 法などのドライプロセスは蒸気化し易く熱的にも安定な物質を対象に広く用いられおり、一方、熱的な安定性に劣り、複雑な形状をした有機機能分子に対しては、溶液からの吸着を伴うウェットプロセスが用いられている。ドライプロセスでは、膜厚の制御性に優れるが、高温・高真空を必要とするため、大面積化が困難であり、扱える物質が限定される。

ウェットプロセスはドライプロセスほどの精密さは持ち合わせていないもの、大面積を効率的に製膜することができるのが特徴である。代表的な技術としてスピスコート法、キャスト法とラングミュア-ブロッジエット法(Langmuir-Blogett method : LB 法)がある。いずれも常温・常圧で行うことができるが、キャスト法やスピスコート法は膜厚の制御性に欠ける。また、スピスコート法では大面積化は困難であり、滴下する溶液の8割～9割を無駄にしてしまうという欠点もある。LB法は、1934年、K.B. Blogett が発案し、I. Langmuir が協力した、水面上に作った単分子膜を利用して固体表面に広がった分子層を累積していく方法である。この方法によってできた膜を LB 膜と言い、大きな面積でも均一で、欠陥が少なく、非常に薄い層状の分子組織を持っている。主な応用分野は非線形光学素子や圧電素子、焦電素子などである。LB 法では膜厚の制御性には優れるが、扱える物質が限定され、薄膜の強度にも問題が生じる。本来、糸毬状をとる高分子は LB 膜の作製には不向きといわれていたが、半剛直性高分子鎖の構造を持つ Polyfumarate を用いることで素子に応用する研究が報告されているが<sup>1)</sup>、通常の高分子での LB 膜作製は困難である。高分子が LB 法に不向きであることから分かるように、LB 膜の欠点は、その緻密さにあるといえる。つまり、単分子膜という非常に精度の高い製膜技術であるがゆえにウェットプロセスであるにもかかわらず、大面積を効率的にという特徴は生かされない。更に、多層膜を作成するには、回数を重ねる必要があり、時間と手間がかかる。また、積層させられる物質も水との親和性から限られてくる。ゆえに、真にウェットな製膜技術というものは近年まで見出されることはなかった。

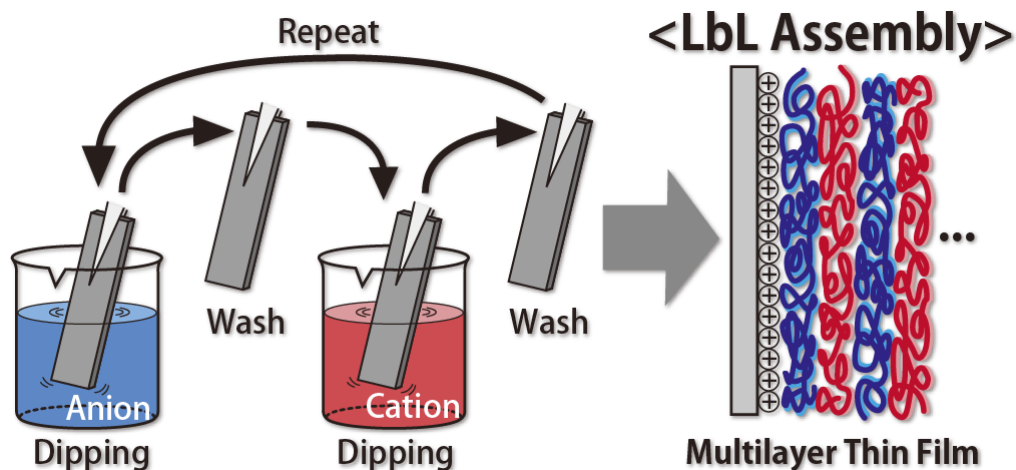


Figure 6-1. Outline of LbL assembly through electrostatic interaction.

## 1-1. 交互積層膜

G. Decherらは1990年代前半から新たなウエットプロセスの薄膜作製技術に取り組み、1997年に”Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites”というタイトル<sup>2)</sup>で新たな製膜技術を発表した。この『あいまいな』製膜技術こそ、交互積層法(Layer-by-Layer (LbL) Assembly)あるいは交互吸着法(Layer-by-Layer Adsorption)である。特に、多くの高分子電解質に適応可能な高分子積層技術である。交互積層法は、ピンセットとビーカーのみで出来る最も簡便な薄膜作製技術であり。その結果、世界中で多くの科学者がこの技術に注目し、専門的かつ学術的に非常に興味深い研究が展開している<sup>3)</sup>。交互積層膜は、LB膜や他のドライプロセスの薄膜に比べて、精度という点では劣る。交互積層法を報告した Decher が交互積層法を『あいまいな』と表現したのは正しいといえる。交互積層膜は薄膜の欠陥等を重視した分野への応用には不向きなものの、高機能材料への展開というのは広く検討されている<sup>4)</sup>。

交互吸着法は、基本的には静電相互作用を駆動力にして行われる。その原理と操作法をFigure 1 に示す。例えば、負の電荷を持つ基板を正の電荷の高分子電解質の水溶液中に浸漬すると、静電相互作用による吸着が起こり、表面電荷の中和がなされる。ここで吸着は中和にとどまらず過剰に起こり、表面電荷の反転を経て再飽和に達する。この時には新たに正の電荷を持つ表面が得られるので、洗浄後、負の電荷を持つ別の高分子電解質の水溶液に浸すと、この物質の吸着が起こり、今度は負電荷の表面が得られる。このように、吸着に伴い表面電荷が交互に変わってゆくので、好きなだけ層を重ねることができる。つまり、正と負の電荷が交互になるというルールを守りさえすれば、色々な物質を望みの順番で望みの厚さだけ積層することが可能となる。積層の原理は一般性の高い静電相互作用によっているので、表面電荷を持つ広範囲な物質に適用することができ、高分子電解質をはじめとする様々な物質が対象となる。各吸着操作は10分程度であり、またFigure 1 から分かるように、特別な操作を使わずに済むという簡便性もある(Molecular “Beaker” Epitaxy ともいわれる)。この汎用性と簡便性の高さが、交互吸着法を多くの人に浸透させている由縁であると考えられる。

正あるいは負の電荷をもつ高分子電解質の組み合わせであれば、いかなる化学構造をもつ高分子であっても交互積層できる。従って天然あるいは合成の区別なく、それらのハイブリッド膜も様々な基板上に調整できる。高分子電解質だけでなく、帯電したコロイド粒子、分子内に2個以上の電荷をもつ有機色素や脂質分子なども用いることができる。使用する高分子によっては有機溶媒のみに溶解する場合があるが、このような有機溶媒系からの積層も不溶性のコンプレックスができる条件であれば可能である。上記のように静電相互作用(Electrostatic interaction)を用いる例が圧倒的だが、その他にも、水素結合(Hydrogen bond)<sup>5)</sup>・ファンデルワールス相互作用(van der Waals interaction)<sup>6)</sup>・電荷移動相互作用(Charge-transfer interaction)・クイックケミストリー(Click chemistry)<sup>7)</sup>・金属／配位子錯体形成(Metal-ligand complexation)など様々な駆動力で薄膜は作製され、応用されている。通常、よく用いられている薄膜は、数十回の積層回数でその膜が数百ナノメートル以下にものである。いずれにしても膜厚は積層回数によって制御することが可能である。

通常、はじめの数回は基板の影響によりそれぞれの高分子の表面被覆率(surface coverage)が低く定常的な積層が観察されない場合が多いが、それ以降は特徴的な積層回数と積層量の関係を示す(Figure 6-2)<sup>8)</sup>。1 つ目は、積層回数に対して積層量が良好な直線関係を示す場合である。ほとんどの系はこのような直線関係を示すことから、定常的に分子鎖が一層レベルで膜厚が制御された超薄膜を生成する重要な手法として位置づけられる。通常の強酸高分子電解質/強塩基高分子電解質の組み合わせがこのような直線関係となる。一方、もう 1 つの例としては、積層量が直線的ではなく指数関数的に増加する系がある。様々な積層系でこのような指数関数的な積層が起こることは知られていたが、表面の凹凸度の増加などでは説明できなかった。最近では、薄膜の膨潤により高分子鎖が内部にまで拡散し、イオンペアの組み換えが起こることでその場に留まり、それを繰り返すことで結果として指数関数的に増加すると考えられている。つまりこれは糸まり状の高分子が積層されると、静電相互作用に関与しない官能基が膜内に存在するためであることを意味している。

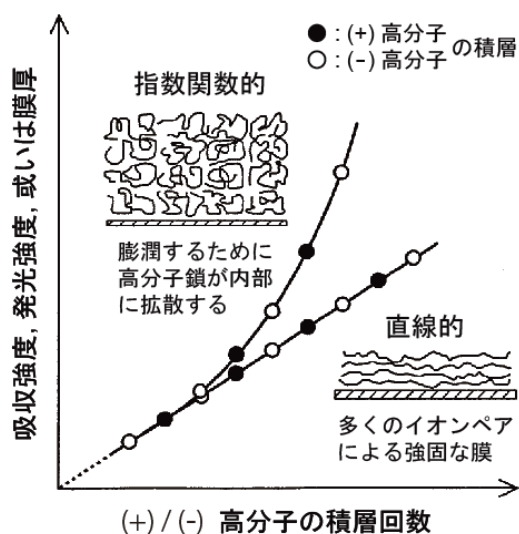
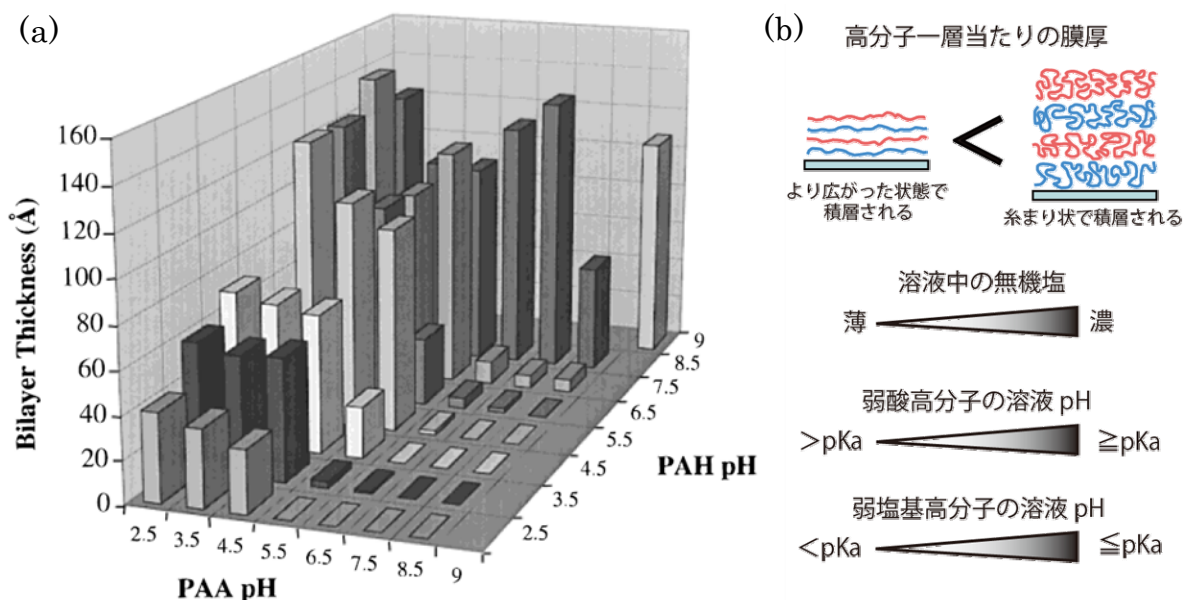


Figure 6-2. LbL-laminated constitution.

膜構造に及ぼす要因について更に述べる。交互積層膜をナノ材料として機能発現させるためには、積層条件を設定して膜表面と内部のナノ構造を分子鎖のレベルで厳密に制御する必要がある。これまでに、同じ直線状高分子の組み合わせであっても、溶液中の無機塩濃度、弱酸高分子/弱塩基高分子の溶液 pH、用いる共重合体高分子内の電荷割合を変化させることにより、各層を形成する膜厚が変化することが分かっている(Figure 6-3・(b))。いずれの場合も分子鎖内の静電反発を緩和させることにより溶液中での高分子のコンフォメーションを変化させ、そのまま吸着させることで一層当たりの膜厚を見かけ上変化させるものである。例えば、高分子電解質の溶液に無機塩を添加すれば高分子鎖は糸まり状となり、そのまま吸着すれば一層当たりの膜厚は厚くなる。同様に、弱酸高分子/弱塩基高分子の場合、溶液の pH をそれらの pKa 付近とすることで高分子鎖内の電荷量を減少して糸まり状となり、結果として積層量は増加する。Shiratori らによってポリアクリル酸-ポリアリルアミンの組み合わせにおいて、pH を変化させたときの膜厚の変化を詳細に調べた報告<sup>9)</sup>があり、薄膜作製の際のマトリックスとして非常に重要な情報源となっている(Figure 6-3・(a))。以上のような要素を考慮することで、積層薄膜の膜厚を自在に制御することが可能になる。重要なのは、糸まり状の高分子が吸着することで、膜表面にはより多くの過剰電荷が、膜内部には静

電相互作用に関与しない電荷がそれぞれ存在する点と、結果として薄膜が水に膨潤する点である。つまり、表面電荷が機能に直接関与したり、他の物質で表面を化学修飾したりする場合や、膜調整後に別の物質を内部に担持させることで、材料創製する場合には、これらの膜構造の制御は極めて重要となる。



**Figure 6-3.** (a) Complete pH matrix showing the average incremental thickness contributed by a PAH/PAA bilayer as a function of dipping solution pH. (b) The parameter which has an influence on thickness of LbL assembly.

## 1-2. 高分子電解質

高分子電解質は水溶液中で解離して、高分子のポリイオン(マクロイオン)と対イオン(マイクロイオン)になる。多数の同符号電荷が近距離に存在する連鎖では静電反発が強く、溶液高分子が構成するドメインは大きく広がった空間配置をとることになる。この為、電荷をもたない高分子溶液と比較して、高分子電解質溶液は極めて特徴ある挙動を示す。このような挙動や高分子電解質溶液にみられる分子集合現象の理解には、まず高分子電解質溶液の物理化学を的確に把握することが必要となる。

高分子電解質の特徴は、水への溶解性が高く、水溶液になったときに現れる特異的な性質にある。例えば水溶液の高い粘性、界面張力の低下、ゲル化、解離による pH 変化、などがそれである。イオン解離した合成高分子電解質のイオン性基は、水中での水和エネルギーが大きい為、疎水性の鎖員から構成されている連鎖でも均一溶液となる。一般に、高分子電解質は解離基の種類によって、高分子酸 (Polyacid) と高分子塩基 (Polybase) 及び両性高分子電解質 (Polyampholyte) に分類される (Figure 6-4)。水相に溶存する高分子電解質では、クーロン相互作用がイオン性基同士の反発や接近を引き起こし、連鎖の高次構造(溶存形態)を支配する。又、解離によって生成するマイクロイオン(対イオン)の存在範囲は、連鎖が形成しているドメインよりも広が

っているが、ドメインの電場に束縛されるため、完全に自由ではない。

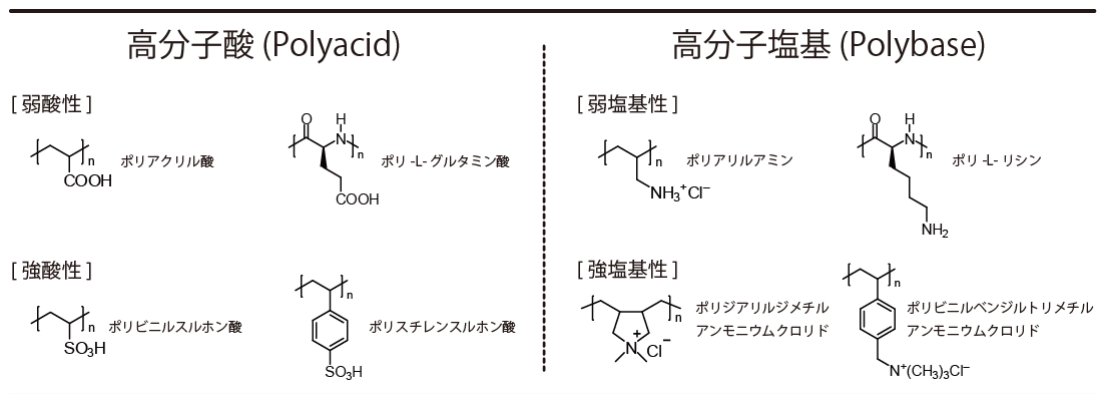


Figure 6-4. Generalized polyelectrolytes.

高分子電解質の溶存状態は大きく分けて、球状と棒状のモデルとして解析されている。一般に、溶存する高分子電解質は、分子内電荷反発のため比較的伸長した状態にある。一方、蛋白質のように連鎖が折りたたまれた高分子電解質は硬い球状として溶存する。球状と棒状の表面の静電ポテンシャルについては理論式が存在し、その正確性は球状蛋白質(剛体球モデル)や DNA(棒状モデル)などの検討結果より確認されている。しかし、一般に合成高分子電解質では、電荷密度によって高次構造が変化するので、解析には慎重を要する。

高分子電解質を理解する上で、解離基の解離度というのは、非常に重要になってくる。高分子電解質の場合、解離平衡は、隣接する解離基の状態や対イオン種、系のイオン強度に強く影響される為、通常用いられる解離平衡定数と解離度の関係は成立しなくなる。ここで高分子酸を一塩基酸の集合体とみなすと、pH と解離度  $\alpha$  の関係は次式で示すことができる。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left\{ \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \right\} \quad \cdots \textcircled{1}$$

pKa は見かけの解離定数である。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + n \cdot \log \left\{ \frac{\dot{\alpha}}{(1-\dot{\alpha})} \right\} \quad \cdots \textcircled{2}$$

pH と  $\log\{\dot{\alpha}/(1-\dot{\alpha})\}$  の相関は、連鎖の電荷間の相互作用などによる効果により、1 次比例せず式①よりもむしろ式②に従う。ここで、 $\dot{\alpha}$  は中和度(解離度に近似)を表す値である。この式②は、Henderson-Hasselbach 式と呼ばれ、 $n$  ( $\geq 1.0$ ) は解離基間相互作用の強さを表す定数となる。 $n$  値は、メタクリル酸では 1.0 であるのに対して、ポリメタクリル酸では 2.3、ポリアクリル酸でも 2.2 となり、高分子化によって解離基間相互作用が強く働いている様子が伺える。



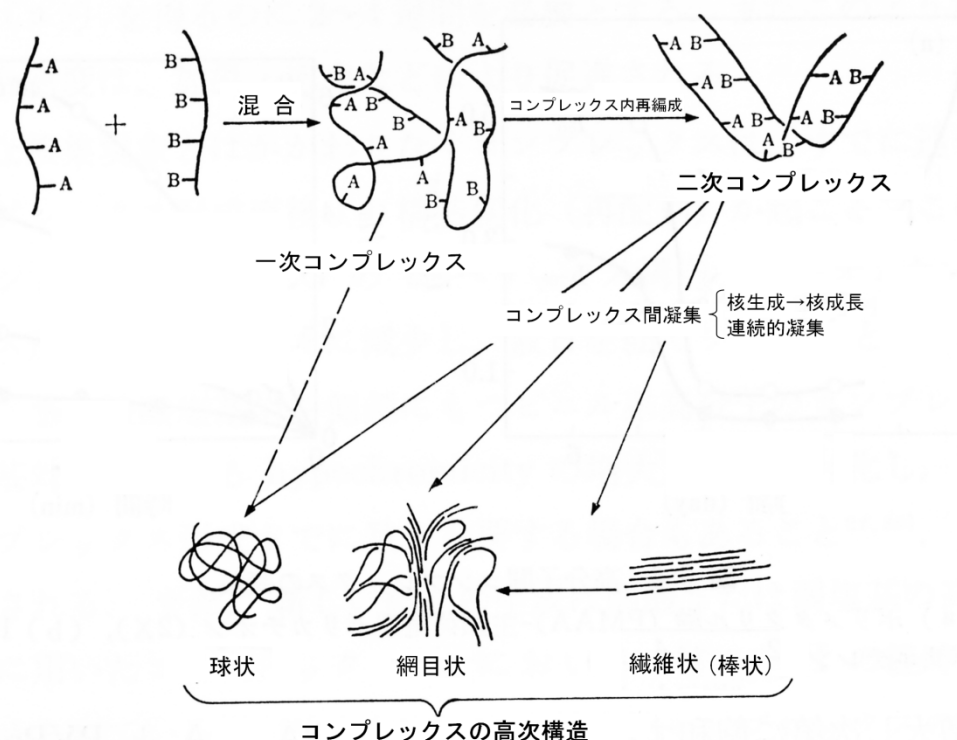


Figure 6-5. Polyelectrolyte complex.

互いに反対符号の電荷を有する高分子電解質水溶液を混合すると、瞬時に沈殿が生成する。この沈殿はクーロン相互作用によって高分子電解質連鎖が集合したもので、ポリイオンコンプレックス (Polyion complex, Polyelectrolyte complex, Polysalt, PIC) と呼ばれている。高分子電解質の集合反応は、普通のイオン間反応の場合と同様に最初は衝突頻度のみ支配されているが、一度反応が進行するとこれに続く隣接基同士の反応では、相互の空間距離が非常に近いため、エントロピー的に極めて有利となる。つまり、平衡定数を著しく大きくするのに局所的な濃度増大が役立っており、集合反応は瞬時(< 数  $\mu\text{sec}$ )に終了する。高分子電解質の集合体形成反応が、ジッパー反応 (Zipper reaction) と呼ばれるのもこの為である。

生成する高分子電解質の集合体は、不規則構造と梯子状の規則構造をとることが考えられているが、実際には前者が一般的である。溶存高分子の連鎖にある多数のイオン性基は、反対符号同士が瞬時にクーロン結合するため、複雑な 3 次元的架橋構造になると考えられる。このような不規則構造はスクランブル (scramble) 構造とも呼ばれている。しかし、希薄溶液系の場合やマトリックス重合で得られるような集合体では、溶媒和したイオン性基があり、連鎖に遊びがあるため、集合体形成後も親和性の高い溶液中では徐々に結合対の組み換えが起こる。

コンプレックスの集合現象は、Figure 6-5 に示されるような過程をとると考えられている。大別して 1) 一次コンプレックス形成、2) コンプレックス内部の再配置、再編成、3) コンプレックスの凝集過程、から成る。まず、相補的な連鎖が各種の 2 次結合力を介してコンプレックス生成反応が極めて迅速なため、内部に構造的歪みや結合にあずからない基を含み云わば準安定状態にある。次に、経時的に部分的な再配置や再構成を経て熱力学的な安定状態への変化過程である。最後の段階は、コンプレックスの凝集過程であり、コンプレックスの性質により集合機構や集合体の配向性が決まる。

## 1-3. 目的

LbL 法は、非常に簡単な手法でさまざまな物質に適法可能であるという特徴をっており、高分子電解質のほか、酵素などの生体物質、コロイドなどの無機物質、量子ドットやカーボンナノチューブなどのナノ物質など様々な物質の薄膜化が検討されている。

その一方で、用いられる高分子電解質の設計については、意外なことに進展がない<sup>10)</sup>。共役系高分子電解質などの機能性を付与したポリマーの設計など、より複雑な構造設計は試みられているが、より基本的な構造を考察するという努力はほとんどなされていない。常に使われてきているのはポリアリルアミン、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸などのビニル系ポリマーだけであり、驚くべきことに、この方法が提案されてから、このポリマーの基本構造の考察については全く進展がないといつてよい。

ポリマー主鎖の炭素ごとに電荷が入る最も単純な構造にしたらどうなるか？ポリマーの電荷密度を最大にしたら何が起こるか？これら科学上きわめて重要な問題は、その問いかけすらなされていない LbL 法の意外な盲点なのである。発展目覚ましい LbL 膜の科学においてより根本的な改革を行うためには、先端の応用のみを追求するのではなく、このやり残された基本を再検討する必要がある。

本研究では、報告されているポリ置換メチレンのなかでポリフマル酸<sup>11)</sup>とポリメチレンアミン<sup>12)</sup>に着目した。ポリフマル酸は、ポリ置換メチレンの一種であり、最高密度のポリカルボン酸(≡ポリアニオン)であるので、現存するポリアニオンの中で一番多い電荷を有する高分子電解質であるということが出来る。実際にポリフマル酸の高分子電解質としての報告がある<sup>13)</sup>。しかし、高分子電解質としての基本的な物性の報告以外に、このポリフマル酸がポリイオンコンプレックス等の何かに応用された例は報告されていない。ポリフマル酸は、高い電荷密度を有する為に、主鎖の剛直性が高いと考えられ、カルボン酸という弱酸ながら高分子鎖は伸びきった構造をしていると考えることができる。交互吸着法の用いる高分子電解質は、その形態によって大きく積層挙動が変化することから、ポリ置換メチレン構造のポリフマル酸をポリアニオンとして交互吸着法に用いることは非常に興味深い。そして、作製された薄膜には今までにない特徴が見いだせる可能性が期待できる。ポリフマル酸をアニオン性高分子電解質として用いる場合に、反対電荷のポリイオンとしてカチオン性高分子電解質が必要となる。一般的に用いられるのはポリアリルアミン塩酸塩であるが、繰り返し単位当たりの電荷密度が異なることが、製膜性に与える影響を考慮すると、ポリ置換メチレン構造のポリカチオンを用いるのが好ましくなる。その対象となるポリ置換メチレン型のポリカチオンに関しては、今まで報告例が一切なかったが、2004 年に K. Müllen らが主鎖炭素すべてにアミノ基を有するポリマーの合成を報告した<sup>10)</sup>。ポリアミンは、下水処理等における金属イオン捕捉剤としても期待できるが、ポリカチオンとしても魅力的である。しかし、現在のところ、このポリメチレンアミンを用いた材料への応用の報告は無い。

ポリフマル酸とポリメチレンアミンは、今まで LbL 法に使われてきた高分子電解質に比べて、最も単純な構造で最も電荷密度の高いものといえる。このような高分子電解質から LbL 膜を作れば、

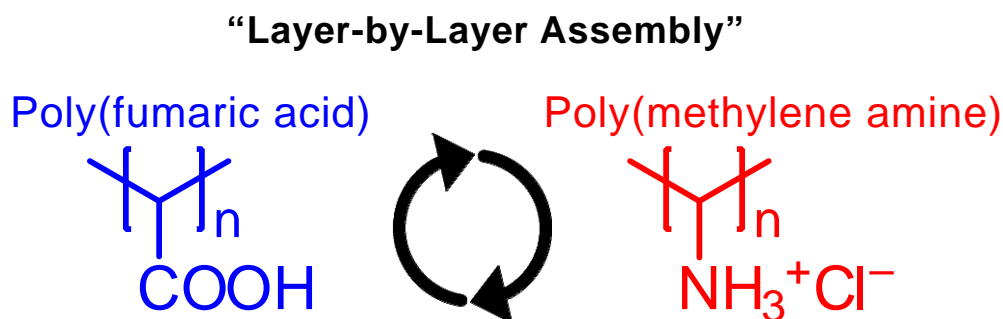
これまでだれも報告しなかった成分間で最も有効にペアを作る LbL 膜が得られるに違いない。このような膜は、その剛直性からくるモルフォロジー変化や様々な特異的な性質を示す可能性がある。pK<sub>a</sub> 前後での高分子鎖のコンフォメーション変化がビニル系よりも顕著になり、それが膜厚や表面モルフォロジーに影響することが考えられる。さらに、高分子電解質の電荷密度向上が、目的対象物質の高精度吸着および超微量物質同定などを可能にすると期待することもできる。

2種類のポリイオンを用いて交互積層膜を作製する際には、水溶液の pH が膜形成に大きな影響を与えることが Shiratori らによって報告されている<sup>9)</sup>。構成単位として今までにない高密度電荷を有する今回のポリマーで LbL 膜を作成する際にも、pH の変化に伴って膜厚や表面モルフォロジーが変化することが考えられる。新規な高分子電解質を用いて LbL 膜を作製する際には、膜厚や表面モルフォロジーの変化と高分子鎖の電荷の解離度との相関は最初に調査すべき事項である<sup>14)</sup>。そして、高分子電解質におけるもっとも重要な電荷密度が LbL 法に与える影響を調べることで、今後の分子設計に大きく貢献できると考えられる。すなわち、本研究は、LbL 法の発展の盲点を突き、これまで試みられてこなかった LbL 法の基本部分を追求する世界唯一の研究と位置付けることができる。

具体的には、

- 置換メチレン高分子電解質の解離挙動の解明
- 電解質水溶液の pH を変えた LbL 膜の作製
- 作製した LbL 膜の膜厚と表面モルフォロジー変化の評価

を行い、最高電荷密度の高分子電解質を用いた LbL 膜の最初の報告とした(Figure 6-6)。



**Figure 6-6.** Polymethylene-type polyelectrolyte multilayer.



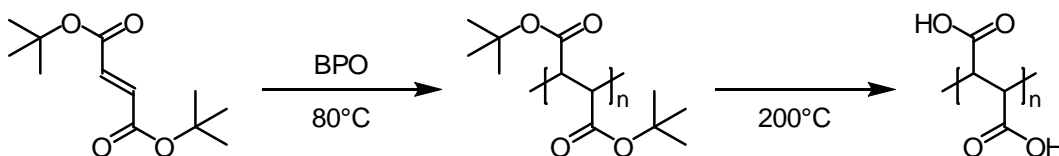
## 2. 実験

### 2-1. 材料

ポリマー合成に用いた、*di-tert-butyl fumarate* は日本油脂からの提供品をそのまま用いた。その他の化合物は、東京化成工業・和光純薬・関東化学・Aldrich から購入したものを原則としてそのまま用いた。解離度測定および交互積層膜作製時にはすべて18M $\Omega$  Millipore 水を用いた。ポリフマル酸とポリメチレンアミンの高分子電解質水溶液は、濃度を10<sup>-2</sup>Mに調整し、所定のpHにするため塩酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を用いた。リンス液には純水を用い、塩などの添加は一切行わなかった。

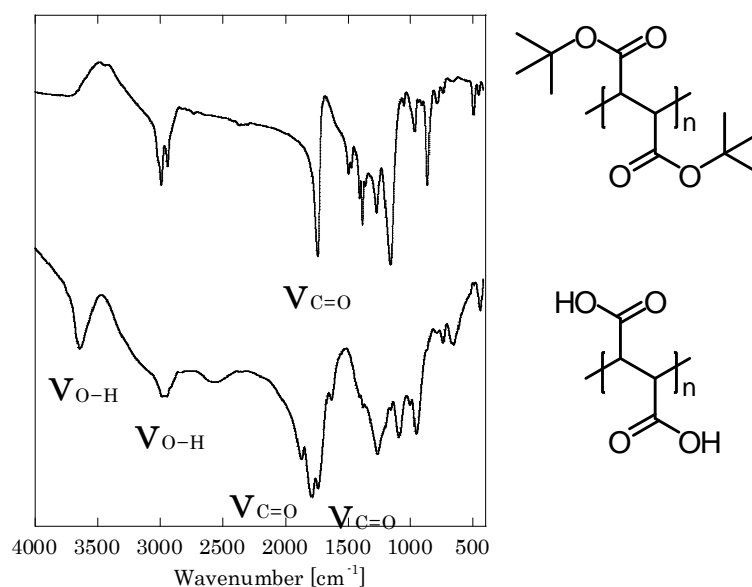
実験に使用したポリフマル酸とポリメチレンアミンの合成法を以下に示す。

ポリフマル酸は Poly(*di-tert-butyl fumarate*) の合成後、*tert-butyl* 基の脱イソブテン熱分解によって合成した(Scheme 6-1)。



**Scheme 6-1.** Synthesis of poly(fumaric acid)

*di-tert-butyl fumarate* 15.1g、開始剤として過酸化ベンゾイル(BPO) 81mg (0.5mol%)をベンゼン 10ml に溶解させ、真空脱気後、封管し、80°C で 40 時間加熱した。開封後、メタノールへの再沈殿を3回行い、収量 13.8g (収率 91%)で、目的物である Poly(*di-tert-butyl fumarate*)を白色粉末として得た。Polystyrene スタンダード・溶媒:クロロホルムの GPC より重量平均分子量が19000、分子量分散は2.1であった。Poly(*di-tert-butyl fumarate*)は *tert-butyl* 基の脱イソブテン熱分解によって全体の約 50wt%が失われるが、そのことを考慮しても、十分に高い重合度だと判断できる。

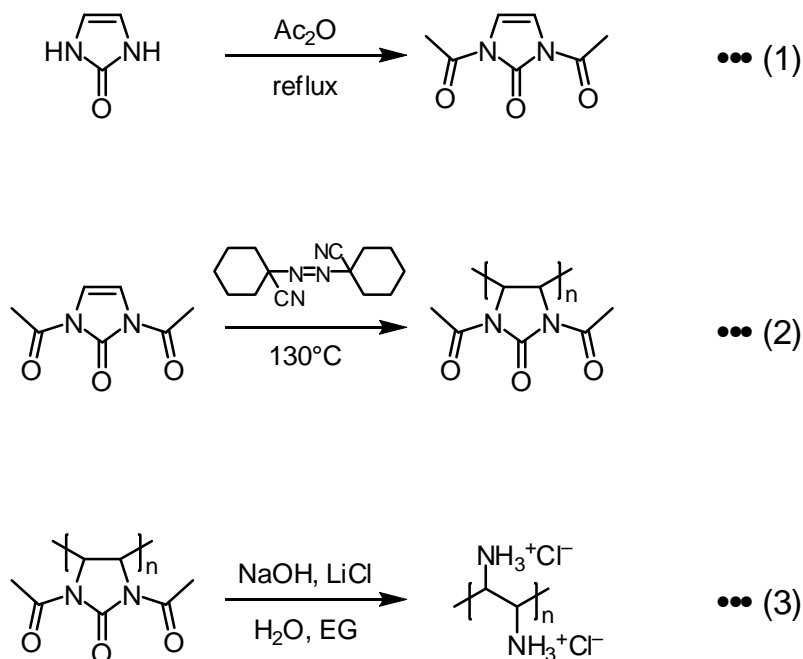


**Figure 6-7.** FT-IR spectra of poly(*di-tert-butyl fumarate*) and poly(fumaric acid).

窒素雰囲気下で、Poly(di-*tert*-butyl fumarate)を固相のまま200°Cで6時間加熱することで、ポリフマル酸を定量的に得た。ポリフマル酸は水に溶解、前駆体の Poly(di-*tert*-butyl fumarate)が溶解するベンゼンやクロロホルムには不溶であった。FT-IR や  $^1\text{H-NMR}$  から既報<sup>11)</sup>と同じチャートが得られたことから目的物であると同一化した(Figure 6-7)。

ポリメチレンアミンは Poly(1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one)の合成後、強塩基・強熱下での加水分解によって合成した(Scheme 6-2)。

imidazoline-2-one を(1)式のように既報<sup>15)</sup>に従いアセチル化した。imidazoline-2-one 10.0g をアセチル化剤兼溶媒としての無水酢酸 150ml に溶解させ、6時間加熱還流させた。減圧留去によって無水酢酸と酢酸を留去し、酢酸エチルを溶媒とした再結晶によって、目的の 1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one を白色固体として収量 19.8g (収率 99%)で得た。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 2.65$  (s, 6H), 7.08 (s, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 24.06, 109.47, 167.62$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3131, 1730, 1376, 1255, 1241, 1126, 1039, 928, 781, 767, 714, 634, 617, 582.

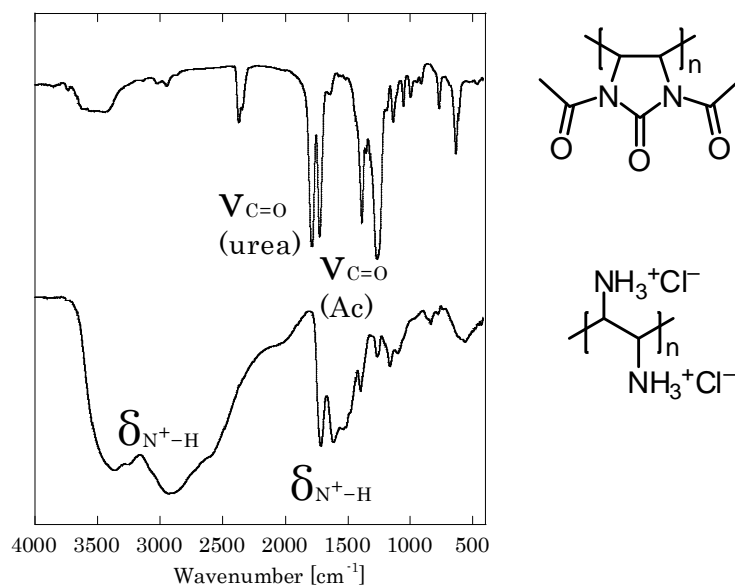


**Scheme 6-2.** Synthesis of poly(methylene amine hydrochloride)

1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one を(2)式のように既報<sup>12)</sup>に従い重合した。モノマーである 1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one 8.02g に対して 1,1'-Azobis-(1-cyanocyclo hexane) (ACC) 11.6mg (0.1mol%) を高温ラジカル開始剤として用い、真空脱気後、封管し、130°Cで48時間加熱した。開封後、良溶媒にDMF、貧溶媒をメタノールとした再沈殿を3回行い、収量 6.17g (収率 77%)で、目的物である Poly(1,3-diacetyl-4-imidazoline -2-one)を白色粉末として得た。Polystyrene スタンダード・溶媒:クロロホルムの GPC より重量平均分子量が 45000、分子量分散は 1.7であった。Poly(1,3-diacetyl-4-imidazoline -2-one)は環状尿素部位の加水分解によって全体の約 70wt%が失われるが、そのことを考慮しても、十分に高い重合度だと判断できる。

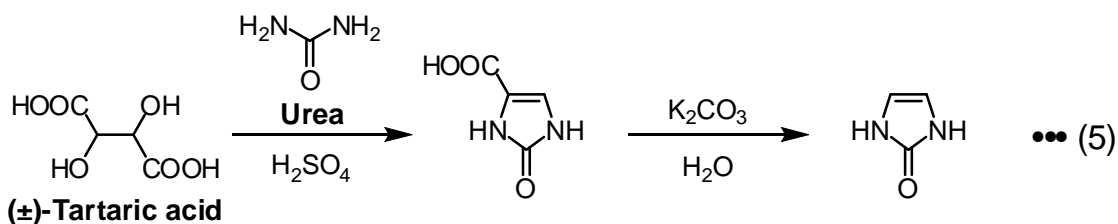
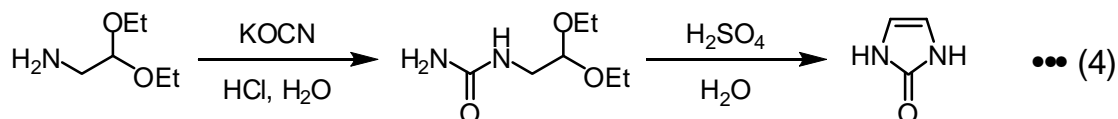
Poly(1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one)を(3)式のように既報<sup>12)</sup>に従い加水分解した。窒

素雰囲気下で、Poly(1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one) 1.0g、塩化リチウム 0.24g、水酸化ナトリウム 2.4g、水 1.6ml、エチレングリコール 2.8ml を 155°C で 8 時間加熱還流した。反応終了後、系を冷却し、少量の水を加え、塩酸で中和した後に Acetone を加え沈殿物をろ集した。ろ集物を水に溶かし、塩酸水溶液に再沈させ Methanol で洗浄することで、ポリメチレンアミン塩酸塩を定量的に得た。ポリメチレンアミン塩酸塩は水に溶け、前駆体の Poly(1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one) が溶解する DMF には不溶であった。FT-IR や  $^1\text{H-NMR}$  からも既報<sup>12)</sup>と同じチャートが得られたことから目的物であると同定した。



**Figure 6-8.** FT-IR spectra of poly(1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one) and poly(methylene amine hydrochloride).

Poly(1,3-diacetyl-4-imidazoline-2-one)の原料となる imidazoline-2-one は多段階反応によって合成する (scheme 6-3)。K. Müllen らの報告<sup>12)</sup>では、 $\alpha$ -aminoacetaldehyde diethyl acetal を原料とした(4)式のような合成法<sup>15,16)</sup>が採用されている。この合成法は、原料の  $\alpha$ -aminoacetaldehyde diethyl acetal が化学的に不安定であり、かつ高価であるため、機能材料として応用していくにあたり問題が残る。そのため、他の合成法の探索が必要となる。



**Scheme 6-3.** Synthetic routes of imidazoline-2-one

1992年に生理活性物質の全合成中で、imidazoline-2-oneを酒石酸と尿素から合成する方法が報告された<sup>17)</sup>。この方法は、酒石酸と尿素を濃硫酸下で脱水・脱炭酸縮合し、4-carboxyimidazolin-2-oneを合成し、塩基性条件下で脱炭酸反応させることで、imidazoline-2-oneを得るという方法である。酒石酸と尿素は共に安価であり、2段階の反応も大量スケールの合成に適応可能であるため、本研究においては(5)式の方法を採用した。

4-carboxyimidazolin-2-oneを(5)式のように既報<sup>17)</sup>に従い合成した。酒石酸 42gと尿素 13gの混合物を100mlの濃硫酸に液温が65°Cを超えないように注意しながら、少しずつ加えた。全てを加え終わった後に、80°Cで1時間加熱した。系を室温に戻し、砕いた氷1kgに注ぎ込み、氷がすべて融けるまで攪拌し、ろ集した。ろ集物を水とアセトンで洗浄し、目的の4-carboxyimidazolin-2-oneを茶色固体として収量19g(収率53%)で得た。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, ppm):  $\delta$  = 7.16 (s, 1H), 10.52 (d,  $J$  = 34.5 Hz, 2H), 12.48 (br s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO, ppm):  $\delta$  = 114.57, 117.82, 154.03, 160.47. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3143, 3012, 2823, 2617, 1737, 1670, 1602, 1457, 1340, 1242, 1195, 1112, 981, 923, 794, 740, 602, 523, 419.

imidazoline-2-oneを(5)式のように既報<sup>17)</sup>に従い合成した。4-carboxyimidazolin-2-one 27gを0.7mol/l炭酸カリウム水溶液300mlに少しずつ加える。その際、激しく発砲するので、注意が必要である。全てを加え終わった後に、4時間加熱還流した。反応終了後、水溶液を約1/4まで濃縮し、析出した固体をろ集した。ろ集物をアセトンで洗浄し、目的のimidazoline-2-oneを茶色固体として収量14g(収率75%)で得た。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, ppm):  $\delta$  = 6.24 (s, 2H), 9.45 (br s, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO, ppm):  $\delta$  = 108.67, 155.14. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3147, 3123, 3030, 2971, 2970, 2755, 2621, 2440, 2364, 2115, 1653, 1575, 1539, 1399, 1249, 1135, 1087, 898, 845, 746, 696, 506, 414.

## 2-2. 中和滴定

中和滴定は、pH4,7,9のそれぞれの緩衝液で調整したガラス電極を用いて行った。滴定は一定温度(30±0.1°C)を保ちながら、6.25×10<sup>-3</sup>mol/lの濃度の高分子電解質水溶液80mlに対して0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液をマイクロビュレットで滴下する方法で行った。反応系には、あらかじめ全液を80mlとしたときに0.1Mとなるように中性塩として亜硝酸ナトリウムを加え、滴定中にイオン強度が変化しないようにした。また、測定時に二酸化炭素の影響を受けるのを防ぐために、滴定前に約30分間窒素ガスでバブリングし、滴定中は系内を窒素ガスで常に置換した。値を読み出すタイミングは、滴定溶液を一定時間攪拌した後、攪拌を止めpHメーターの読みが一定になることを確認した時とした。

## 2-3. 解離度測定

FT-IRスペクトル測定は、日本分光(株)のFT/IR-4100を用いて測定した。固相中でのpK<sub>a</sub>を算出するために、水酸化ナトリウム水溶液でpHを調整したポリフマル酸水溶液を水溶性の無いZnSe(古川電工製)上に塗布し、二酸化炭素の影響等を排除するため減圧下で乾燥させたサンプルを用意した。水溶液のpHを様々なに変化させたポリフマル酸水溶液から乾燥して作製したサン

プルをFT-IR スペクトル測定した。カルボキシル基は解離の有無で二種類の Adsorption を示す。解離している  $\text{COO}^-$  は  $\nu = 1589\text{--}1578\text{cm}^{-1}$  に非対称の伸縮振動のピークを示し、解離していない  $\text{COOH}$  の  $\text{C=O}$  は  $\nu = 1730\text{--}1720\text{cm}^{-1}$  に伸縮振動のピークが現れるので、それぞれの吸収ピークの最大値を検出した。二つの吸収ピークの強度比から解離度  $\alpha$  を(6)式で算出することができる。

$$\alpha = \frac{[\nu(\text{COO}^-)]}{[\nu(\text{COOH}) + \nu(\text{COO}^-)]} \quad (6)$$

## 2-4. 基板処理

交互積層膜を作製する基板には 300nm の二酸化ケイ素層を持つシリコンウェハーを選択した。通常、シリコンウェハーの表面は撥水性があるため入山液と呼ばれる水酸化カリウムの水／エタノール混合(2:3)溶媒に浸漬後、超音波で 10 分処理し、純水で洗浄後、UV/オゾンクリーナーで表面に酸化処理を施した。撥水性の低下は、水の接触角の低下を目視で確認することで行った。

## 2-5. 交互積層膜作製

LbL 膜作製の手法は、一定濃度のポリカチオンとポリアニオンの水溶液に所定時間浸漬することで作製できる。その際、ポリカチオンとポリアニオンの水溶液の間に 2 回純水の槽に浸漬させることで、過度に吸着した電解質を洗い流した。この一連の浸漬行程をパソコンのプログラムで自動制御する装置が白鳥らによって報告されている<sup>18)</sup>。装置の概要を Figure 6-9 に示す。LbL 膜を作製するシリコンウェハーと QCM に用いる水晶振動子とがアームに取り付けられ、水晶振動子に吸着される電荷量がパソコンにモニタリングされる仕組みになっている。この装置を用いることで、時間制御だけでなく吸着量制御も可能となり、LbL 膜作製の新しい可能性を広げたということで非常に注目されている。本研究では、従来通りの時間制御によってポリフマル酸／ポリメチレンアミンの LbL 膜を 10bilayer 作製した。最初に基板表面が負電荷を帯びていることを考慮し、第一槽にポリメチレンアミン 10mM の水溶液を設置し、第二槽から第四槽までを純水の洗浄槽とした。同様に、第五槽にポリフマル酸 10mM の水溶液を設置し、第六槽から第八槽までを純水の洗浄槽とした。電解質槽には 15 分間浸漬し、洗浄槽は 2 分、2 分、1 分とした。電解質槽の 15 分は、QCM から、十分に吸着できる時間と判断して決定した。

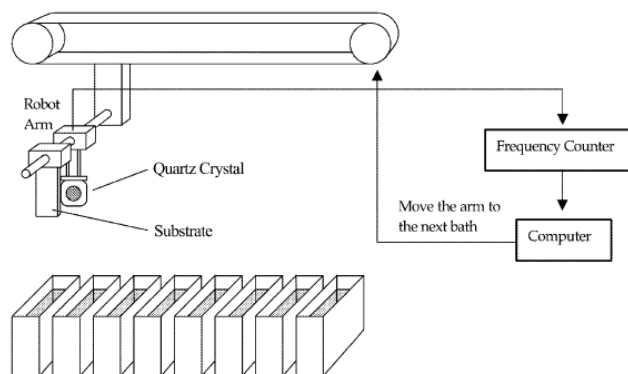


Figure 6-9. Automatic mass-controlled dipping system for LbL assembly.

## 2-6. QCM

実験には、Crystal Sunlife 社の 10MHz の AT-cut 水晶板を用いた。水晶板は直径 9mm で、直径 5.5mm の銀電極で両面をコーティングされているものを選択した。周波数変化のモニタリングには、Hewlett Packard 社のカウンターを用いた。QCM は水と有機溶媒からの浸食を防ぐためや耐熱性を持たせるためにシリコンゴムでコーティングを施した。電解質の吸着量  $\Delta m$  と QCM から読みだされる周波数電荷(frequency charge)  $F$  との関係は、Sauerbrey の式<sup>19)</sup>として知られている。

$$-F = \frac{2F_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m \quad (7)$$

$F_0$  は QCM が  $1 \times 10^7$  Hz の時の値であり、 $A$  は電極の面積( $0.237 \text{ cm}^2$ )、 $\rho_q$  は二酸化ケイ素の密度( $2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、 $\mu_q$  は剪断率( $2.95 \times 10^{11} \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ )を表す。

## 2-7. エリプソメトリー

シリコンウエハー上に作製した LbL 膜の膜厚と屈折率の測定は、ULVAC 社製の自動エリプソメーター ESM-1A で行った。

## 2-8. AFM

空気乾燥した LbL 膜の AFM 像および表面粗さの測定は、セイコー電子社製の SPA400-SPI4000 を用いて測定した。測定モードは dynamic force mode (DFM mode); タッピングモードで行った。針は、セイコー電子社製の 128~137 kHz (SI-DF20) のシリコン製プローブを用いた。AFM 像がサンプル由来であることを確定させるために、同じサンプルを用いて数か所を測定し、その中で代表的な像を選択した。

## 2-9. 反射 FT-IR

反射型の FT-IR 像は、Thermo Electron 社製の FT-IR 分光計を用いた。測定波数は  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  刻みで行った。測定時には、水や二酸化炭素の影響を防ぐために、窒素雰囲気下で行われた。得られた FT-IR スペクトルがシリコンウエハー基板に積層している高分子電解質の電荷状態を反映しているかを見極めるため、数か所にわたって測定を繰り返し、得られるスペクトルの再現性を確認した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 高分子電解質

合成したポリフマル酸とポリメチレンアミンは、GPC によって測定した前駆体の平均分子量から高分子電解質として用いるに足りる重合度だと判断した。これら二種類のポリ置換メチレン型高分子電解質を用いて LbL 膜を作製する前に、電解質としての基本的な情報である  $pK_a$  を求める必要がある。そこで、初めに  $pK_a$  などの測定を行った後に LbL 膜作製を行った。

中和滴定より得られた情報をもとにポリフマル酸とポリメチレンアミン塩酸塩の pH 滴定曲線を作製した(Figure 6-10)。解離度  $\alpha$  の算出には次式を用いた。

$$\alpha = \left( 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w} + \frac{T \cdot N_{NaOH}}{V+T} \right) \cdot \frac{V+T}{V \cdot N_p} \quad (9)$$

ここで、 $K_w$  は水のイオン積(at 30°C,  $pK_w=13.8$ )、 $T$  は滴下した水酸化ナトリウム水溶液の体積(ml)、 $N_{NaOH}$  は滴下する水酸化ナトリウム水溶液の規定度、 $N_p$  は高分子カルボン酸の規定度を表す。(8)式で $(10^{-pH} - 10^{pH-pK_w})$ は系の水素イオン濃度から水が解離して生成した分だけを差し引いた値である。 $(T \cdot N_{NaOH}/(V+T))$ は水酸化ナトリウム水溶液添加時の $[Na^+]$ を表し、 $((V+T)/V \cdot N_p)$ は、 $([-COOH]+[-COO^-])^{-1}$ を表すので、(8)式の右辺によって

$$\alpha = \frac{[H^+]+[Na^+]}{[-COOH]+[-COO^-]} \quad (10)$$

が求められることになる。

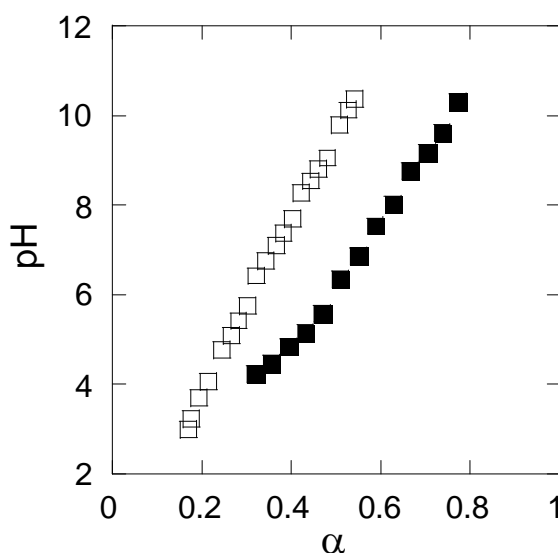


Figure 6-10. Potentiometric titrations, ■ = PF, □ = PMA.

Figure 6-10 よりポリフマル酸とポリメチレンアミン塩酸塩の解離挙動が明らかとなった。共に解離挙動の推移が通常の高分子電解質に比べて大きいことが特徴といえる。ポリメタクリル酸の場合、解離度  $\alpha$  が 0.3~0.8 をとる場合の溶液の pH 変化は 5.5~7.5 となることが分かっている。しかし、ポリフマル酸の場合には同じ解離度の幅で溶液の pH 変化は 4.0~10.0 と変化している。これは、分子構造の違いに由来することが考えられる。ポリメタクリル酸に比べてポリフマル酸は置換基密度が倍になっている。隣接基が解離した場合には、その影響を強く受けることとなる。結果、協同的に解離の有無が促進され pH が大きく変化すると考えられる。

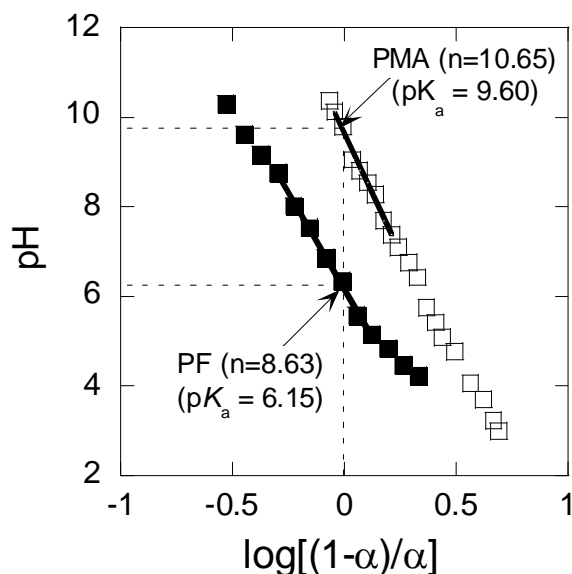


Figure 6-11. Henderson-Hasselbach plots, ■ = PF, □ = PMA.

次に酸解離定数を算出する。高分子酸において  $pK_a$  と  $\alpha$  の相関は、多くの研究者によって実験的に求められている。特に頻繁に用いられるのが Henderson-Hasselbach の式である。

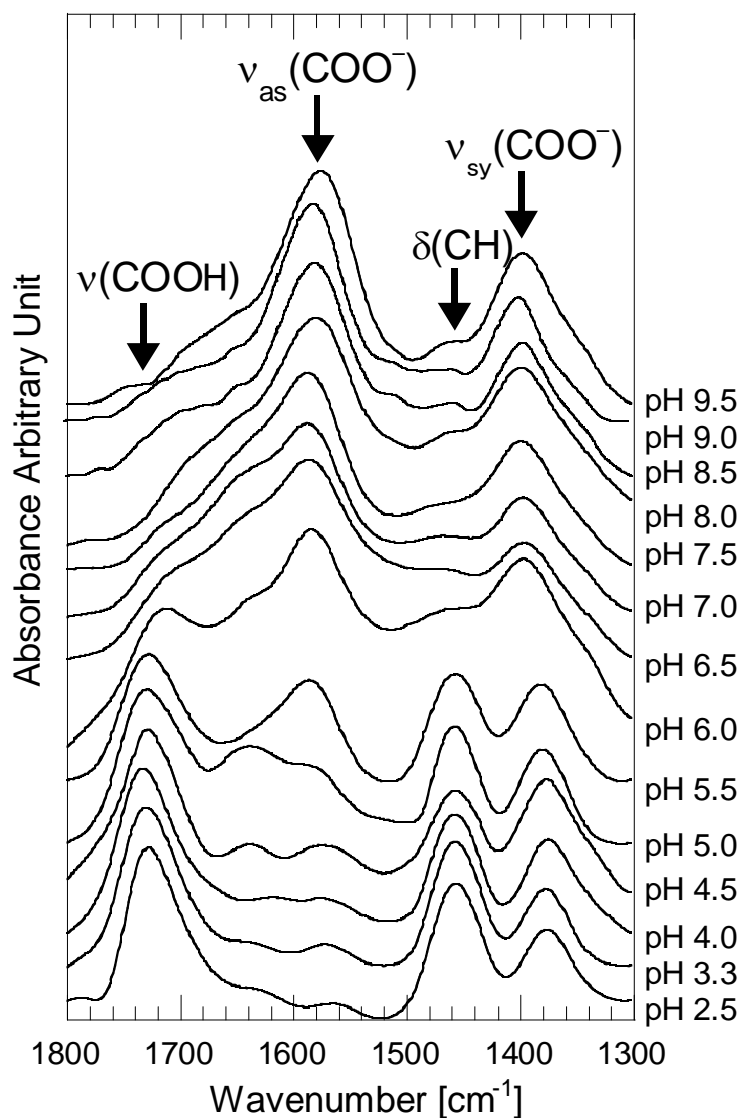
$$pH = pK_a - n \cdot \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (11)$$

この式によって  $\alpha$  が 0.5 の時、 $pH=pK_a$  となることが分かる。また、定数  $n$  は高分子電解質の隣接解離基間に働く相互作用の強さを表す定数である。Figure 6-11 はポリフマル酸とポリメチレンアミン塩酸塩の Henderson-Hasselbach の式に基づくプロットである。pH 切片 ( $\alpha=0.5$  のときの pH 値) から  $pK_a$  を、その時の勾配から  $n$  を求めることができる。それぞれの  $pK_a$  はポリフマル酸が 6.15、ポリアミン塩酸塩は 9.60 という結果になった。ポリアクリル酸の  $pK_a$  が 6.5~5.7 であり、ポリアリルアミンの  $pK_a$  が 8.6~9.1 であることを考慮すると、今回用いたポリ置換メチレン型高分子電解質の 2 つは、それぞれ酸性側と塩基性側に少しシフトしていることになる。高分子電解質の隣接解離基間に働く相互作用の強さを表す定数  $n$  の値は、ポリフマル酸が 8.63、ポリメチレンアミン塩酸塩は 10.6 となった。ポリアクリル酸の  $n$  が 2.3 であること<sup>21)</sup>を考慮すると今回用いた 2 つの電解質の値は非常に大きい。この結果は、対象としたポリマーの隣接解離基間相互作用が非常に強いことを示唆して



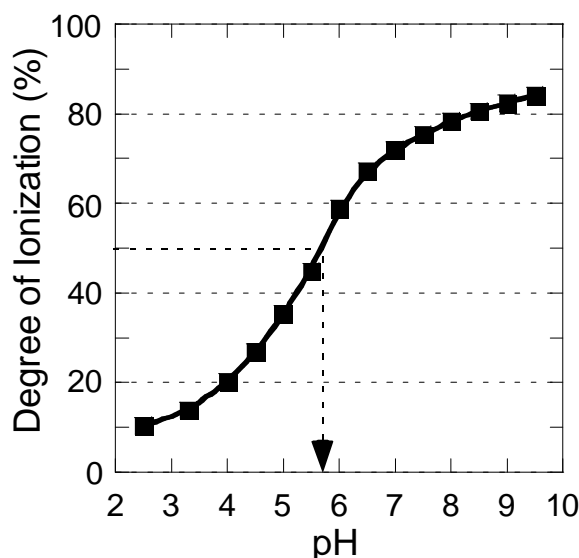
いる。ビニルポリマーの倍の置換基密度で置換メチレンに相当する電荷密度が隣接置換基の解離に非常に大きな影響を与えたためと考えられる。ポリアクリル酸に比べて倍の置換基密度がここまで顕著な差を生みだしていることを考慮すると、交互積層膜を作製する際に、通常よりも強固な分子内水素結合の発生や、 $\text{pH}$  変化に伴う解離度の違いによる高分子鎖の形状に大きな変化が発生することが考えられる。つまり、本結果は、LbL 膜作製の際の  $\text{pH}$  を変化させる際に、膜厚や膜の表面モルフォロジーに大きな影響をあたえると予想される。

Figure 6-11 では、溶液中での高分子電解質の  $\text{pK}_a$  を測定したが、LbL 膜を作製する際には、最終的には薄膜上で電解質は乾燥する。その時に、電解質の見かけの  $\text{pK}_a$  が変化することが Rubner らによって報告されている<sup>20)</sup>。電解質の解離度は FT-IR におけるイオン化度と同義であり、溶液の濃度などをそろえることで、 $\text{pH}$  を変化させたときの定量的なイオン強度の比較が可能となる。つまり、 $\text{pH}$  を変化させた高分子電解質水溶液から作製した乾燥膜の FT-IR をそれぞれ測定し、特定の振動に由来するピークの強度比をプロットすることで電解質の乾燥膜状態での解離状況を把握できることになる。実際に、Rubner らはその手法を用いてポリアクリル酸とポリアリルアミンが溶液状態の  $\text{pK}_a$  が固相の乾燥状態とは若干異なる値になることを示している<sup>20)</sup>。乾燥膜の  $\text{pK}_a$  は、 $\text{pH}$  を変化させたときの解離基のイオン強度比が丁度半々になるところ、つまり解離度が 50% のところを指す。実際の測定では、ポリフマル酸とポリメチレンアミンの両方を測定する予定だったが、明確な解離—非解離状態の観察できるポリフマル酸のみ実験を行った。ポリメチレンアミンは、ポリアリルアミンとは異なり基準となるアルカンの伸縮振動のピーク強度が非常に弱い。これは、分子内のアルカンが主鎖のメチンのみであることに由来する。ポリアリルアミンは、メチレン基を持つため、ピーク強度比の基準となりえたが、ポリメチレンアミンでは不可能であった。他に、基準となるアルカンのピークが存在しないことから、固相での  $\text{pK}_a$  をポリメチレンアミンの場合には断念せざるを得なかった。ポリフマル酸の場合には、解離の有無に由来するピーク通同士の強度比となるため、測定には問題を生じなかった。



**Figure 6-12.** FT-IR spectra of PF films cast from aqueous solutions of various pH. Spectra are intentionally overlaid with arbitrary offset for clarity.

Figure 6-12 にポリフマル酸の固相状態での FT-IR スペクトルを示す。pH の違いによって 2 つの異なるカルボン酸由来のピークが確認できる。 $\nu = 1730\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  にカルボキシル基の C=O 伸縮振動のピークが確認でき、 $\nu = 1589\text{--}1578\text{ cm}^{-1}$  にはカルボキシルイオン(COO<sup>-</sup>)の逆対称伸縮振動のピークが確認できる。また、 $\nu = 1380\text{ cm}^{-1}$  付近には同じくカルボキシルイオン(COO<sup>-</sup>)の対称伸縮振動のピークも確認できる。pH2.5 ではほぼすべてのカルボキシル基が解離していないのに対して、pH を上げていくにつれてカルボキシル基のピークが減少し、カルボキシルイオンのピークが増加するのが分かる。特に、pH が 5.5~7.0 あたりで 2 つのピークは急激な変化を起こしていることが分かる。最終的に、pH9.5 では、ほぼすべてのカルボキシル基が解離していた。



**Figure 6-13.** Estimated degree of ionization of PF in solution as a function of pH. Broken line indicates the pH at which 50% of the PF units are charged (pH = 5.6) in our work.

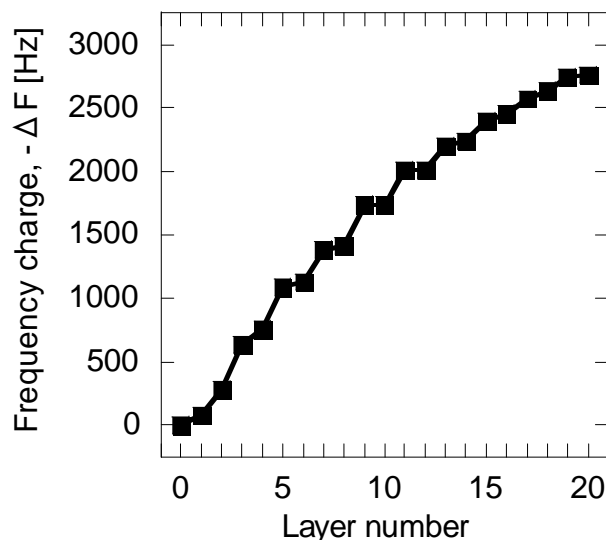
カルボキシル基の解離の有無によって生じる2つの吸収帯の絶対係数はほぼ等しいので、イオン化率つまり解離度は、 $v(\text{COO}^-)$ と $v(\text{COOH})$ のピーク強度の比と等しくなる。そこで、(6)式に従い解離度のpH依存性をFigure 6-13に示す。解離度が50%の時のpHを $\text{pK}_a$ とすると、 $\text{pK}_a$ は約5.6となる。溶液中の $\text{pK}_a$ が、6.15であったのに対して、固相での $\text{pK}_a$ はそれらよりも低い値である $\text{pK}_a = 5.6$ となった。Henderson-Hasselbachの式の $n$ の値から、隣接解離基間の相互作用が強いことが既に分かっているので、そのことを考慮すると、固相状態になることで分子内／分子間相互作用が強まり、 $\text{pK}_a$ が低い値にシフトしたと考えられる。通常でもLbL膜にすることで $\text{pK}_a$ の値がシフトすること知られているが、液相と固相で $\text{pK}_a$ の値がシフトすることは珍しい。液相と固相で高分子鎖の形態の変化に違いが生じたものと考えられ、隣接解離基間相互作用の強い置換メチレン構造に特有の現象ととらえることができる。本実験を行っていないポリメチレンアミンでもおそらく同様の現象である $\text{pK}_a$ のシフトが生じるものと予想できる。

ここまで置換メチレン高分子電解質であるポリフマル酸とポリメチレンアミンに関する解離定数を中心とした高分子電解質の基本的性質を明らかにした。最大の特徴としては、Henderson-Hasselbachの式の $n$ の値の高さが挙げられる。非常に高い $n$ の値はまさに置換メチレン構造そのものの特徴といえる。解離定数の測定は、この後のLbL膜作製に非常に役に立ち、置換メチレン特有の現象も確認できたことから、当初の『置換メチレン高分子電解質の解離挙動の解明』は達成できたといえる。

### 3-2. 交互積層(LbL)膜

高分子電解質に関する上記までの結果を踏まえて、LbL膜作製に取り組んだ。通常、電解質であれば、問題なくLbL膜を作製できると考えられがちだが、溶解性の問題や基板・薄膜最表面との

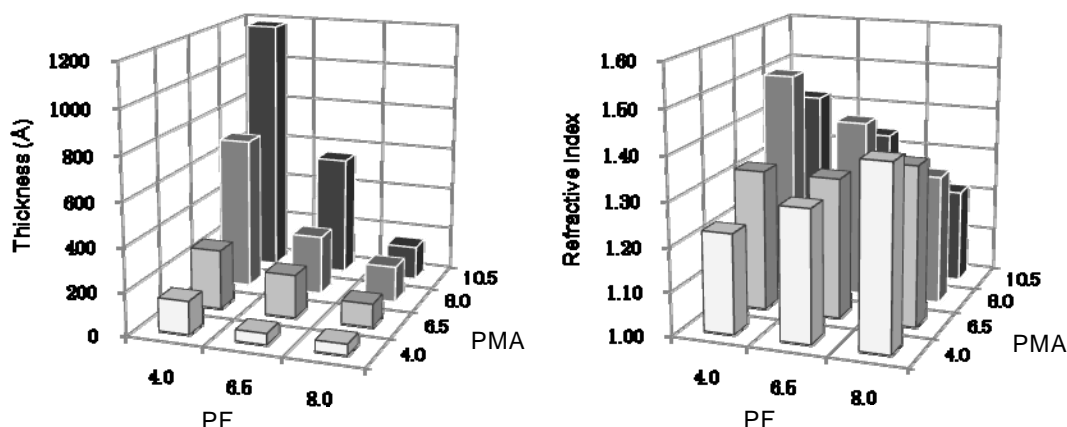
相互作用、主鎖構造の違いなどによって上手く積層できない場合も少なくない。そこで、最初にポリフマル酸とポリメチレンアミンの組み合わせに LbL 膜形成能があるかを確認するため、高分子電解質の吸着状況を確認できる一般的な方法の QCM でのモニタリングによって積層の有無を確認した。



**Figure 6-14.** QCM measurements for the construction of multilayer films of PF (pH 4.0) and PMA (pH 10.5) prepared from solutions. Odd layer number: PMA. Even layer number: PF.

Shiratori らの報告<sup>9)</sup>を参考に最も積層しやすいと予想されるポリフマル酸:pH=4.0、ポリメチレンアミン:pH=10.5 の条件で 10bilayer の積層を QCM でモニタリングした。無積層状態からの電解質の吸着量を積層回数に対してプロットした図を Figure 6-14 に示す。電解質の吸着量は QCM の共鳴周波数の現象と同義であることは(7)式で示されているので、縦軸は減少した共鳴周波数差となっている。共鳴周波数差の増大によってポリフマル酸とポリメチレンアミンが交互に吸着していることが確認できた。吸着挙動を注視すると、積層回数の違いによって挙動が異なっていることが分かる。前半の 5bilayer(積層 10 回)までは、吸着量にばらつきが生じている。対して、後半の積層 11 回目から 10bilayer(積層 20 回)までは、吸着量はほぼ一定に上昇している。一般に、LbL 膜作製の初期段階においては、吸着基板の凹凸や、吸着する高分子電解質の形状などにばらつきが生じるため、吸着量の規則性が維持できない。対して、ある程度の量を吸着した積層膜の表面は平滑になってくるので、積層の後半では規則的に一定量の高分子電解質が吸着されるといわれている<sup>8)</sup>。今回の実験でも、5 回目以降の吸着量が線形に上昇していることから、同様の現象が起きたと考えられる。さらに、吸着量の線形的な上昇は、高分子電解質の組み合わせの良し悪しを判断することもできる。二種類の高分子電解質の間で主鎖の剛直性や解離挙動、電荷密度などに差がある場合には、LbL 膜の吸着挙動に再現性が無くなったり、規則的な吸着を起こさない場合がある。今回の、ポリフマル酸とポリメチレンアミンの組み合わせは、規則的な吸着が確認されていることから、高分子電解質としての組み合わせが“良い”ということを示している。これは、2 つの高分子電解質の主鎖の構造が置換メチレンであり、全ての主鎖炭素に解離基を持つという事実とも一致する。

QCM によってポリフマル酸とポリメチレンアミンが LbL 膜を作製しうることがわかったので、それぞれの高分子電解質水溶液の pH を変化させて LbL 膜をそれぞれ作製し、評価した。LbL 膜の作製は Shiratori らの考案した自動積層膜作製装置で行った。ポリフマル酸水溶液は、pH が 4.0, 6.5, 8.0 のものを用意し、ポリメチレンアミン水溶液は、pH が 4.0, 6.5, 8.0, 10.5 のものを用意し、それぞれの組み合わせである 12 種類の LbL 膜を作製した。ポリフマル酸については、pH が 10.5 の水溶液では一部のポリマーがナトリウム塩として凝集して沈殿してしまうため膜作製を断念した。変化させる pH は、 $pK_a$  の前後と酸性・中性・塩基性の 3 つの領域をカバー出来るように決定した。通常、ポリアクリル酸とポリアリルアミンの系では、それらの pH 変化によって膜厚などが大きく変化していることから、今回に関しても同様の変化を期待した。

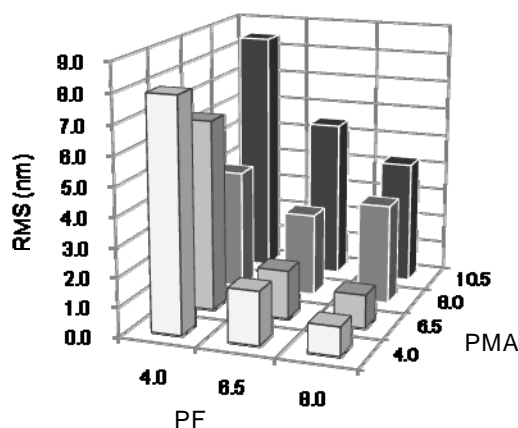


**Figure 6-15.** Complete pH matrix showing the PMA/PF 10 bilayer as a function of dipping solution pH. The thickness as measured by Spectroscopic Ellipsometry (left). The refractive index as measured by Spectroscopic Ellipsometry (right).

作製した LbL 膜について、エリプソメトリーを用いて測定した膜厚と表面の屈折率の結果をそれぞれの pH に対応させた形のマトリックスとして示す(Figure 6-15)。膜厚測定から、ポリフマル酸の pH が 4.0、ポリメチレンアミンの pH が 10.5 の場合が最も厚いサンプルとなり、膜厚は  $1183\text{\AA}$  となった。反対に、ポリフマル酸の pH が 8.0、ポリメチレンアミンの pH が 4.0 の場合が最も薄いサンプルとなり、膜厚は  $50\text{\AA}$  だった。膜厚を積層回数で割った一層分の厚さでは、膜厚は約  $120\text{\AA}\sim 5\text{\AA}$  まで変化していることになり、Shiratori らのビニル高分子電解質(ポリアクリル酸/ポリアリルアミン)の報告と同等であった<sup>9)</sup>。最も厚い膜の作製条件は、ポリフマル酸溶液の pH が  $pK_a$  以下、ポリメチレンアミン塩酸塩溶液の pH が  $pK_a$  以上の時である。このとき、それぞれの高分子主鎖の帯電電荷量は少なくなっていると考えられ、部分的な中性アミンと部分的解離カルボン酸の組合せに近い条件となる。帯電電荷量が少ないと高分子主鎖は糸まり状を形成しやすくなるため、結果として積層されると膜厚が厚くなったと考えられる。膜厚と  $pK_a$  の関係について見てみると、より  $pK_a$  から遠ざかるに従い膜厚が小さくなっている。これは、高分子主鎖が電荷を多く帯びることによって主鎖が剛直になるため一層あたりの膜厚が薄くなるためだと考えられる。さらに、今回の系では Shiratori らが報告したポリアクリル酸/ポリアリルアミンの系(Figure 6-3 (a))に比べて膜厚の変化が連続的であると言える。ポリアクリル酸/ポリアリルアミンの系では、 $pK_a$  を境にして膜厚が劇的に変化しており、膜厚の変化が不連続であるといえた。対して、ポリフマル酸やポリメチレンアミンの系では  $pK_a$  を過

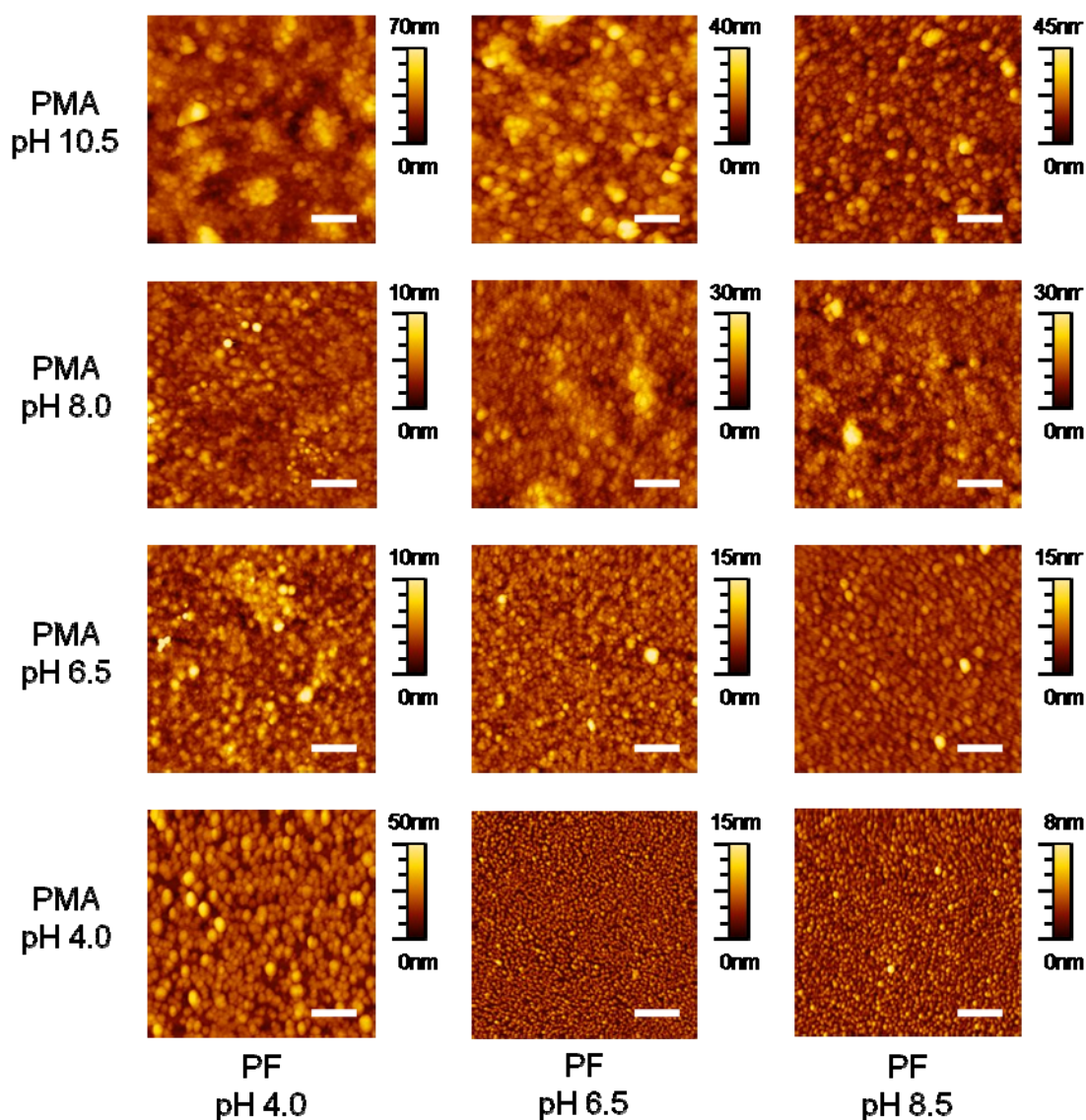
ぎても膜厚が緩やかに変化している。この違いは、高分子電解質の解離の違いにあると考察した。Henderson- Hasselbach の式の  $n$  の値から分かるように、ポリマル酸やポリメチレンアミンの解離基間の相互作用は強く、100%解離や全く解離しない状態を取ることが難しい。現に固相状態での解離度の pH 依存性を示した Figure 6-13 でも 0%や 100%の解離には至っていない。これは、隣接基間の相互作用が強く、解離の有無が隣接基の解離の状態に大きく影響を受けるためだと考えられる。つまり、このような現象は置換基密度が高い置換メチレン型高分子電解質に特有の現象であるといえる。

LbL 膜の屈折率は、値が高い方が膜が緻密な場合であり、値が低いと膜が疎な場合であることが知られている。『膜が緻密な場合』とは、膜厚が薄い場合や表面形状の凝集が細かい場合のことを指す。今回の系では、膜厚が低い場合では屈折率が高くなる傾向が有り、既存の事実に反さない。しかし、膜厚が高い領域でも屈折率に若干の上昇が確認できる。これは、LbL 膜の二次凝集体が屈折率に影響しているのだと考えられる。



**Figure 6-16.** Complete pH matrix showing the PMA/PF 10 bilayer as a function of dipping solution pH. The RMS as measured by AMF.

エリブソメトリーの屈折率が LbL 膜の表面形状と相関があることが示唆されたため、AFM を用いた表面形状観察を行った。Figure 6-16 に AFM 像から得られた表面粗さ(RMS)のマトリックスを示す。RMS は、Root-mean-square の略で平均値に対する偏差の 2 乗値の平均に対する平方根である。測定領域は、Figure 6-17 のように  $1\mu\text{m}$  四方を測定した。図から分かるように表面粗さは水溶液の pH によって変化した。更に詳しく見ると表面粗さと Figure 6-15 の屈折率との間には相関があることが分かった。屈折率の高いところは表面粗さも少なく、屈折率が低いところは表面粗さも大きくなった。また、膜厚が非常に厚い領域では、それぞれが例外的な挙動を示していることも一致していた。これは、膜厚と表面形状に相関があることを示唆している。Figure 6-3 の(b)のように膜厚は最もミクロな視点では高分子鎖の形態に大きく依存する。そして、高分子鎖の形態は電解質の場合、外場の水溶液の pH に強く影響される。つまり、水溶液の pH が表面形状と膜厚を変化させている直接の要因となる。

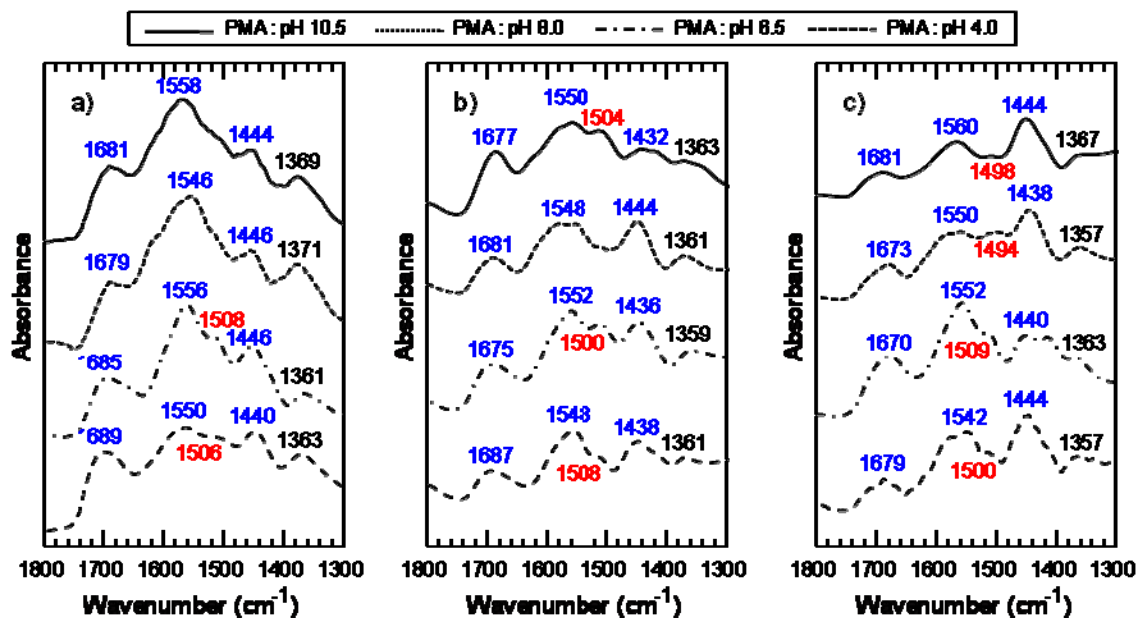


**Figure 6-17.** AFM images of PMA/PF 10 bilayer films prepared on Si substrates. From top to bottom, PMA was shifted to acidity. From left to right, PF was shifted to basicity. Scan size:  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  for all images. The white scale bar for all the images is 200 nm.

水溶液の pH によって膜厚が変化しているので、表面形状も大きな変化が期待できる。また、膜の屈折率と表面粗さに相関があることもそれを支持している。Figure 6-17 に測定した AFM 像を示す。横軸にポリマール酸を縦軸にポリメチレンアミンを配し、Figure 6-15, 16 と比較できるようにした。表面は基本的には粒状の凝集体から構成されていた。粒状の凝集体は LbL 膜にはよくみられる構造体である。粒子径は、それぞれの溶液の pH によって変化しており、非解離状態に近づくにつれて大きくなる傾向にある。また、粒子径と膜厚にも相関性があった。特に、 $\text{pK}_a$  を挟んでの変化が顕著に表れており、ポリマール酸の pH が 4.0、ポリメチレンアミンの pH が 10.5 の最も厚いサンプルの表面は、特に特徴的な形状を示した。その表面は比較的大きな粒子径で構成されており、粒子同士が更に凝集した二次的凝集構造を形成していた。二次的凝集の割合は、膜厚が厚くなるにつれて高くなっていた。これら、粒子径の変化と二次的凝集構造の割合が膜厚の変化を誘起しているこ



とが分かった。いずれも  $pK_a$  に近づくにつれてその変化は激しくなっており、これも膜厚の変化の挙動と一致していた。膜厚が LbL 膜の形状に相関をもつということは、LbL 膜を作製する水溶液の pH を変化させた影響と考えるととができる。それはつまり、高分子鎖の形態や帯電荷状態の違いによって膜厚と表面形状が変化していることに意味する。そこで、次に LbL 膜内での帯電荷状態を評価した。



**Figure 6-18.** FT-IR spectra of PMA/PF 10 bilayer films prepared on Si substrates. (a) PF solution at a pH of 4.0, (b) PF solution at a pH of 6.5 and (c) PF solution at a pH of 8.0. The spectra were offset in the positive direction for clarity. The color code is as follows:  $\nu = 1357\text{--}1369\text{ cm}^{-1}$  (CH skeletal deformation vibration), black;  $\nu = 1498\text{--}1508\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_3^+$  bending vibration), red;  $1432\text{--}1446\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$  symmetrical stretching vibration),  $1542\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$  asymmetrical stretching vibration),  $1670\text{--}1689\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  stretching vibration of carboxylic acid), blue.

LbL 膜内での帯電荷状態を評価には FT-IR を用いた。基板がシリコンウエハーなので、透過型では測定できず、反射型の FT-IR で測定した。対象とする領域は  $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  である。この領域はカルボン酸とアミンに関する解離／非解離状態の対称／非対称伸縮振動に関する吸収が現れる。図の順序は、前述の pH マトリックスに合わせて配置してある。横方向の比較がポリマール酸の pH が変化しており、縦方向の比較がポリメチレンアミンの pH が変化している。ポリマール酸のカルボキシル基に由来するピークが、 $1690\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$  に確認できる。一般的なカルボキシル基のピーク位置が  $1750\text{ cm}^{-1}$  であるのに対して、ポリマール酸は、ZnSe 上の固相で  $1720\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$  にカルボキシル基のピークが存在する。これは、ポリアクリル酸などと同様にポリカルボン酸の特徴である隣接基間相互作用が働き、カルボキシル基同士の水素結合が形成されていることを示唆している。更に LbL 法でポリメチレンアミンと交互積層することで、ポリアミンとの相互作用が加わり、より多くの水素結合が膜内で形成していると考えられる。カルボキシル基のピークが  $1700\text{ cm}^{-1}$  よりも低波数側にシフトすることは、分子内水素結合を強く支持し、あまり観測されない事例である。ポリ置換メ



チレン鎖の分子内・分子間の水素結合が非常に多く・強いことが示唆される結果となった。ポリフマル酸は pH の値が大きくなるに従って、カルボキシル基由来のピークが減少し、カルボキシラート由来の 2 つの変角伸動のピークが増大している。これは pH が大きくなるに従ってカルボキシル基が解離していることを意味しており、それに従い膜厚等も減少している。ポリメチレンアミンは、カルボキシル基やカルボキシラートのピークに隠れる形で、且つ強度が元々弱いため確認しづらいが、一級アミンとアンモニウムのピークを辛うじて確認することが出来る。pH の値が小さくなるとともにアンモニウムのピークの強度が増加しており、それと共に膜厚は薄くなっている。

全体として Figure 6-18 は、膜厚や表面形状を反映した結果となった。ピークの重なりによって強度比からの解離度の算出は困難となったが、全体の傾向は非解離の状態が膜厚が厚く、解離するにつれて膜厚が薄くなるということは確認できる。また、カルボン酸とアミンの酸―塩基中和反応によって電荷が解離しているピークは必ず存在した。

#### 4. 結論

置換メチレン高分子電解質であるポリフマル酸とポリメチレンアミンの解離挙動を解析した。それぞれの電解質の解離は、通常のポリアクリル酸やポリアリルアミンに比べて pH 変化に敏感に対応した。Henderson-Hasselbach の式に基づくプロットから  $pK_a$  はポリフマル酸が 6.15、ポリアミン塩酸塩は 9.60 であった。また、高分子電解質の隣接解離基間に働く相互作用の強さを表す定数  $n$  の値は、ポリフマル酸が 8.63、ポリメチレンアミン塩酸塩は 10.6 となった。この  $n$  の値は置換メチレン高分子電解質の高い置換基密度を証明するものとなった。

最もシンプルかつ最高電荷密度の置換メチレン型高分子電解質であるポリフマル酸とポリメチレンアミン水溶液から初めて LbL 膜を作製することに成功した。これは、置換メチレン高分子電解質を用いた初めての交互積層の報告である。溶液の pH を変化させて膜を作製したところ、膜厚を変化させることが可能となった。溶液の pH による膜厚依存性は、置換エチレン高分子電解質の組み合わせに比べて連続的な変化をした。製膜した表面形状と帯電荷状態を測定したところ、それらの結果と膜厚の変化に相関性があることを見出した。溶液の pH の変化によって高分子鎖の帯電荷状態が変化し、それが凝集体の形成に差を生じさせ、結果として、膜のモルフォロジーと膜厚が変化したことを突き止めた。

本研究からは、置換メチレン高分子構造に特有の非常に強い隣接解離基間相互作用を支持する結果が多数見出された。最も高いとされる電荷密度を持つ置換メチレン高分子電解質は、電荷密度の向上などによって対象となる吸着性物質の高精度吸着や超微量物質同定などへ応用が可能とされているので、本研究の知見はそれらの研究の発展の基盤になりうる。また、応用が先行している交互積層法という分野において、電荷密度という本来すぐにでも検討されるべき基礎的な構成要素の欠落を指摘し、改めてその重要性を示す結果を提示することができた。

#### 5. 参考文献

- (1) K. Shigehara, M. Hara, H. Nakahama, S. Miyata, Y. Murata, A. Yamada *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1237. K. Shigehara, A. Yamada, *Thin Solid films*, **1989**, *179*, 287.
- (2) G. Decher, *Science*, **1997**, *277*, 1232
- (3) Reviews; *Multilayer Thin Films*, edited by G. Decher, J. B. Schlenoff, foreword by J.-M. Lehn, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Wiley-VCH, **2003**. P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 319. P. T. Hammond, *Current Opinion in Colloid & InterScience*, **2000**, *4*, 430. M. Schönhoff, *ibid*, **2003**, *8*, 86. C. S. Peyratout, L. Dähne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3762. S. A. Sukhishvili, E. Kharlampieva, V. Izumrudov, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8873. K. Ariga, J. P. Hill, Q. Ji, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 2319. J. F. Quinn, A. R. Johnston, G. Such, A. N. Zelikin, F. Caruso *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 707. J. F. Rusling, E. G. Hvastkovs, D. O. Hulla, J. B. Schenkman, *Chem. Commun*, **2008**, 141. Y. Wang, A. S. Angelatos, F. Caruso, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 848. A. Quinn, G. K. Such, J. F. Quinn, F. Caruso, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 17.

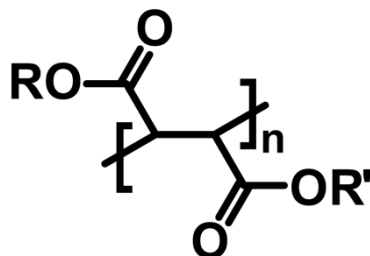
- (4) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science*, **1998**, *282*, 1111. S. Shiratori, Y. Inami, M. Kikuchi, *Thin Solid Films*, **2001**, *393*, 243. J. Hiller, J. D. Mendelsohn, M. F. Rubner, *Nature Materials*, **2002**, *1*, 59. Z. TANG, N. A. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk, *Nature Materials*, **2003**, *2*, 413. S. Sugiyama-Ono, G. Decher, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 592. P. J. Yoo, K. T. Nam, J. Qi, S.-K. Lee, J. Park, A. M. Belcher, P. T. Hammond, *Nature Materials*, **2006**, *5*, 234. D. V. Andreeva, D. Fix, H. Möhwald, D. G. Shchukin, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2789. L. J. Bonderer, A. R. Studart, L. J. Gauckler, *Science*, **2008**, *319*, 1069. K. C. Krogman, J. L. Lowery, N. S. Zacharia, G. C. Rutledge, P. T. Hammond, *Nature Materials*, **2009**, *8*, 512.
- (5) J. F. Quinn, F. Caruso, *Langmuir*, **2004**, *20*, 20.
- (6) T. Serizawa, K. Hamada, M. Akashi, *Nature*, **2004**, *429*, 52.
- (7) G. K. Such, J. F. Quinn, A. Quinn, E. Tjipto, F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9318.
- (8) S. Fujita, S. Shiratori, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 1821.
- (9) S. Shioratori, M. F. Rubner, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4213.
- (10) S. L. Clark, P. T. Hammond, *Langmuir*, **2000**, *16*, 10206. B. Schoeler, G. Kumaraswamy, F. Caruso, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 889. B. Schoeler, E. Poptoshev, F. Caruso, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 5258. B. Schoeler, S. Sharpe, T. A. Hatton, F. Caruso, *Langmuir*, **2004**, *20*, 2730. E. Tjipto, J. F. Quinn, F. Caruso, *Langmuir*, **2005**, *21*, 8785.
- (11) T. Otsu, T. Yasuhara, K. Shiraishi, S. Mori *Polymer Bulletin*, **1984**, *12*, 449.
- (12) M. Klapper, C. Hamciuc, R. Dyllick-Brenzinger, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4687.
- (13) T. Kitano, A. Ishigeki, G. Uematsu, S. Kawaguchi, K. Ito *J. Poly. Sci. A*, **1984**, *25*, 979. T. Kitano, S. Kawaguchi, K. Ito *Macromolecules*, **1987**, *20*, 1598. S. Kawaguchi, T. Kitano, K. Ito, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 731. S. Kawaguchi, T. Kitano, K. Ito, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1294. T. Shimizu, *Colloid and Surface A*, **1995**, *94*, 115. J. de Groot, G. J. M. Koper, M. Borkovec, J. de Bleijser, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4182. J. de Groot, J. G. Hollander, L. H. Leyte-Zuiderweg, J. de Bleijser, **1999**, *32*, 3118.
- (14) A. Quinn, E. Tjipto, A. Yu, T. R. Gengenbach, F. Caruso, *Langmuir*, **2007**, *23*, 4944. D. Lee, Z. a Gemici, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Langmuir*, **2007**, *23*, 8833. E. Tjipto, J. F. Quinn, F. Caruso, *J. Poly. Sci. A*, **2007**, *45*, 4341. D. Lee, D. Omolade, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1427.
- (15) J. W. Fischer, R. A. Hollins, C. K. Lowe-Ma, R. A. Nissan, R. D. Chapman, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9340.
- (16) R. Duschinsky, L. Dolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 2350. D. R. Haines, N. J. Leonard, D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 474.
- (17) R. L. Baxter, D. J. Camp, A. Coutts, N. Shaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1992**, 255.

- (18) Y. Okayama, T. Ito, S. Shiratori, *Thin Solid Films*, **2001**, *393*, 132.
- (19) Sauerbrey, G. Z. *Phys.*(Zeitschrift fuer Physik) **1959**, *155*, 206.
- (20) J. Choi, M. F. Rubner, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 116.
- (21) B. Kim, L. Chen, J. Gong, Y. Osada, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3964.

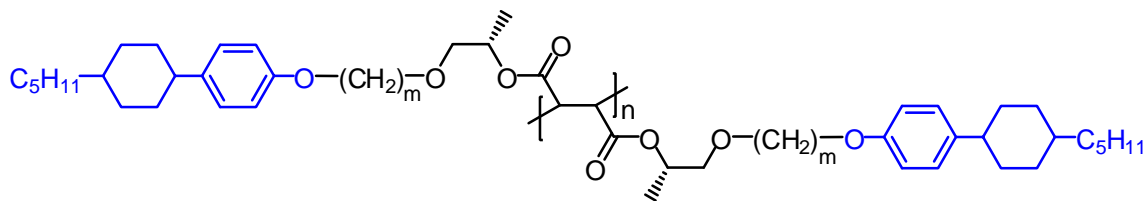
## 第七章 結論



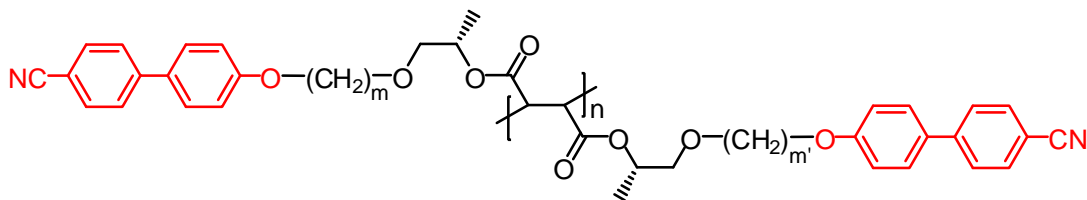
## 総括



本研究では、全ての主鎖炭素に置換基を有するポリ置換メチレンを研究対象とし、その構造的特性を生かした機能材料への展開と新たな高分子材料における設計指針の探索を目的とした。結果として、研究対象とした高分子液晶と高分子電解質の分野においてポリ置換メチレンに由来する“置換基密度”が構造物性に大きく影響を与えることを見出すことができた。各章で得られた知見と結言を以下に記す。

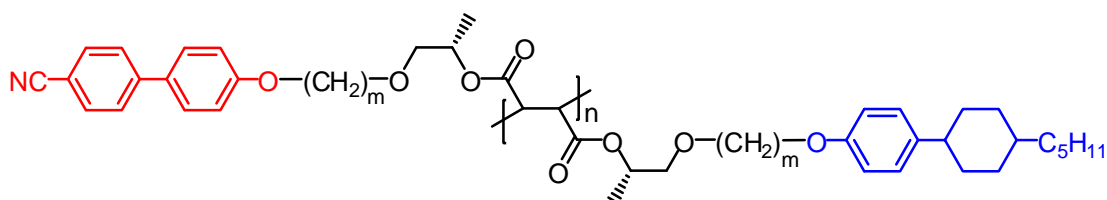


第二章「本論・アルキル末端メソゲン(PCP)をもつ置換メチレン高分子液晶」では、PCPをメソゲンに有するポリマーが SmA 相と SmB 相を発現し、同一相内で動的挙動にほとんど変化が無いことから、異なる主鎖骨格間での液晶能の違いを液晶発現温度域やスメクチック相の秩序性のみを議論することが可能となった。Polyacrylate、Polyitaconate、Polyfumarate の液晶性の比較から、主鎖構造が“高い置換基密度と均一な置換位置”である場合に、液晶能が向上するという知見が得られた。高分子液晶の分野において、主鎖を柔軟にすることで液晶能の向上を図った例はあるが、本研究で得られた結論は今までとは全く異なる方法で液晶能を向上させる知見として非常に重要な意味を持つ。

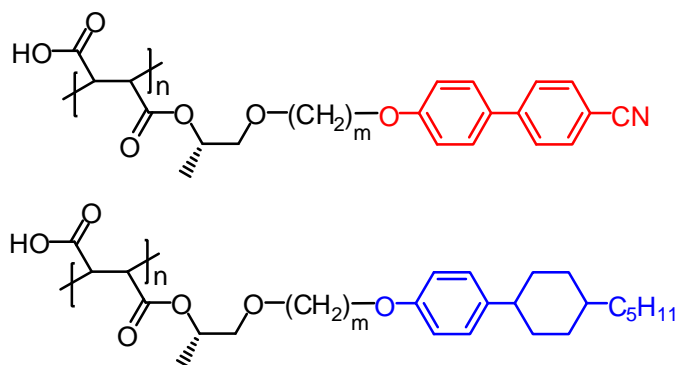


第三章「本論・極性末端メソゲン(CB)をもつ置換メチレン高分子液晶」では、液晶の分野において最も汎用な CB をメソゲンに用いたポリマーがアルキルスパーサー長の等長性が変化することで異なる液晶挙動を示すことを発見した。同一のアルキル鎖長では Sm A 相という層間隔の温度依存性がほとんどない液晶相が発現するにも関わらず、温度変化によって層間隔が数 Å に渡って伸縮した。解析の結果、メソゲンの配向秩序性の変化が主鎖の緩和などによって相殺されずに協同

的に作用し、メソゲンの熱揺らぎによって変化する微小な長軸方向の長さの変化が集積された結果であることが分かった。対して、異なるアルキル鎖長ではメソゲンのかみ合わせに由来する **Sm A** 相の変形が確認できた。通常の層構造の崩壊に由来する過渡的な変化ではなく、ある程度規則だった層構造変形であることから、**Sm** 相の層形成過程における準安定的な相変形であることが示唆された。いずれの結果も、**CB** の極性末端に由来して形成される逆平行配列が駆動力であり、通常は柔軟鎖の主鎖の緩和によって相殺されてしまう微視的变化を、主鎖構造を置換メチレン構造にしたことで確認することができた。



第四章「本論・**CB**と**PCP**を両方有する置換メチレン高分子液晶」では、最も汎用に用いられている **CB** とそれに次ぐ **PCP** を繰り返し単位内に併せ持ったポリマーが、本研究の中で最も広い液晶発現温度域を示した。低分子系での混合液晶が形成する誘起スメクチック相と同様の駆動力を、ブロックポリマーと同様の原理で繰り返し単位あたりに 2 つのメソゲンを持たせることによって発揮されたと考えている。側鎖型高分子液晶の多くが共重合によって合成される含異種メソゲン高分子液晶を、**Polyfumarate** の特徴の一つである、繰り返し単位当たり 2 つの置換基を有するという点を利用することで達成できた。また、低分子モデル化合物では相溶する 2 つのメソゲンも高分子液晶にすることで相溶性が極端に低下することも見出した。低分子液晶では起き得ない、液晶の“集合体”としての新たな特性が側鎖型高分子液晶には備わっていることを証明することができた。



第五章「本論・カルボキシル基を有する置換メチレン高分子液晶」では、*tert*-butyl 基を重合性確保の部位だけでなく保護基としてとらえ、ポリカルボン鎖型の高分子液晶を合成した。解離基であるカルボキシル基を有する高分子液晶は、動的な多点水素結合による液晶温度領域の拡大／イオン・ノニオン層マイクロ相分離による **Sm** 相形成／自発的垂直配向の誘起などの特徴を有していた。特に垂直配向の誘起は、基板の大面积を化学的・機械的処理無しに制御できる非破壊かつ再回収可能な基板表面改質剤としての展開が期待できる。強熱による脱水縮合過程の解析からは、多点水素結合が液晶能の向上に起因していることを突き止めた。更に、カルボキシル基密度と置換基密度の向上が相乗効果として作用し、既存の類似ポリマーの液晶発現温度域よりも約 2 倍の温度域を確保できることを見出した。





第六章「本論・置換メチレン高分子電解質」では、最もシンプルかつ最高電荷密度の置換メチレン高分子電解質であるポリフマル酸とポリメチレンアミンの解離挙動を解析し、世界で初めて交互積層(LbL)膜を作製することに成功した。本研究からは、置換メチレン高分子構造に特有の非常に強い隣接解離基間相互作用を支持する結果が多く見出された。最高電荷密度を持つとされる置換メチレン高分子電解質は、電荷密度の向上などによって対象となる吸着性物質の高精度吸着や超微量物質同定などへ応用が可能とされているので、本研究の知見はそれらの研究の発展の基盤になりうる。また、応用が先行している交互積層法という分野において、電荷密度という本来であればすぐにでも検討されるべき基礎的な構成要素の欠落を指摘し、改めてその重要性を示す結果を提示することができた。

以上、いずれも置換基密度の重要性和ポリ置換メチレンの機能材料への展開の可能性を強く支持する結果となった。高分子科学において直鎖状高分子は単純・汎用な構造であり、現在までに様々な構造が合成されてきた。 $sp^3$ 炭素のみで構成されたポリオレフィン構造は、高分子化学の中でも基本構造となるが、必ずといってよいほど繰り返し単位あたりの置換基数は  $1/2$  であった。高分子は、天然物(DNA や蛋白質等)を除くと、同じ構造が繰り返し続くようになっている。側鎖に置換基を持つ場合には、その置換基間の距離というのは高分子全体の性質を決める非常に大きな要素となりうる。しかし、高分子鎖の二次構造以上で置換基間の距離を検討した例(らせん高分子等)は存在するものの、一次構造において置換基間の距離と発現する性質を検討した例は皆無であった。それは、本質的にそのような条件を満たす高分子鎖が非常に稀であったことに起因している。

本研究の研究対象とした Polyfumarate は、置換基間の距離が最も短いポリ置換メチレン構造に属するポリマーである。重合条件に構造的制約がある Polyfumarate は、長らく置換基密度の検討や機能材料への展開には用いられてこなかった。高分子構造において、置換基間距離と発現する性質の相関に関する検討は極めて重要であるが、いまだ系統的な検討はなされていない。そのような背景のもとで、本研究は、ポリ置換メチレン構造の Polyfumarate を用いて、置換基間距離に相当する“置換基密度”が与える影響について、機能材料である高分子液晶と高分子電解質を用いて検討した。得られた知見は、『高い置換基密度と均一な置換位置』が優れた構造物性を発揮するというものであり、特にポリ置換メチレンの中で Polyfumarate でのみ達成できる異種置換基の等量かつ均一な導入という特徴を生かした展開は、他に類を見ないユニークな結果を与えた。

1926年に Staudinger が高分子説を提唱して以降、高分子科学の研究領域は拡大の一途を辿っている。ありとあらゆる点についての検討されている中で、本研究の研究対象であるポリ置換メチレン: Polyfumarate および置換基密度効果についての研究は、高分子材料の分子設計における新たな知見をもたらすとともに、未開の領域である置換メチレンの発展に大きく貢献できる内容となっている。今後、大きく発展するであろう置換メチレンの研究に、本研究成果が微力ながら貢献できることを期待して結言とする。



# 研究業績



## 研究実績

### 本研究に関連する論文

#### 投稿論文

##### 《第二章》に関連

1. Phase Transition Behavior in Side-chain Liquid Crystal Polymers of Different Chain-backbones  
Nozomu Fujii, Yasunori Kawase, Tsuyoshi Michinobu, Kiyotaka Shigehara  
*Journal of Photopolymer Science and Technology*, **2007**, 20, 17
2. Phase Transition Behaviors in Liquid Crystalline Poly(fumarate)s of Different Mesogen Density  
Nozomu Fujii, Yasunori Kawase, Tsuyoshi Michinobu, Kiyotaka Shigehara  
*Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **2008**, 33, 391.
3. Smectic Phase Behaviors of Several Liquid Crystalline Polymers with Different Substituent Density and Substitution Position  
Nozomu Fujii, Shunsuke Kitajima, Daichi Miyagawa, Kazuhiro Shikinaka, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe, Kiyotaka Shigehara  
 In preparation.

##### 《第三章》に関連

4. 液晶性ポリフマレート, 道信剛志、藤井望、重原淳孝, 表面, **2008**, 46, 169
5. Control of Phase-transition Behavior and Polymerization Capability by Methyl Addition to Dialkyl Fumarates Bearing Cyanobiphenyl Mesogens  
Nozomu Fujii, Tsuyoshi Michinobu, Kiyotaka Shigehara  
*Chemistry Letters*, **2007**, 36, 1052
6. Thermoreversible Contraction and Extension of Layer Spacing in Smectic Phase of Side Chain Liquid Crystal Poly(fumarate)s  
 Tsuyoshi Michinobu, Nozomu Fujii, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe, Kiyotaka Shigehara  
*Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29, 1593
7. Synthesis and Phase Behavior of Liquid-crystalline Poly(fumarate)s Carrying Cyanobiphenyl Mesogens with Long Alkylene Spacers

Jun Mikami, Nozomu Fujii, Kazuhiro Shikinaka, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe,  
Kiyotaka Shigehara  
In preparation.

8. Relation between Equalization of Alkylene Spacers and Phase Behaviors in Poly(substituted methylene) Liquid Crystalline Polymers  
Jun Mikami, Nozomu Fujii, Kazuhiro Shikinaka, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe,  
Kiyotaka Shigehara  
In preparation.

《第四章》に関連

9. Liquid Crystalline Poly(fumarate)s with Highest Mesogen Density Carrying Two Different Mesogenic Groups per Unit  
Nozomu Fujii, Shunsuke Kitajima, Tsuyoshi Michinobu, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe, Kiyotaka Shigehara  
In preparation.

《第五章》に関連

10. Synthesis and Characterization of Side Chain Liquid Crystal Poly(fumarate)s Bearing Carboxyl Groups  
Nozomu Fujii, Daichi Miyagawa, Kazuhiro Shikinaka, Masatoshi Tokita, Junji Watanabe, Kiyotaka Shigehara  
In preparation.

《第六章》に関連

11. The Simplest Layer-by-Layer Assembly Structure: Best Paired Polymer Electrolytes with One Charge per Main Chain Carbon Atom for Multilayered Thin Films  
Nozomu Fujii, Kouji Fujimoto, Tsuyoshi Michinobu, Misaho Akada, Jonathan P. Hill, Seimei Shiratori, Katsuhiko Ariga, Kiyotaka Shigehara  
Accepted to *Macromolecules*

学会発表

1. 藤井望・道信剛志・重原淳孝 第56回高分子学会年次大会 京都 2007  
機能性ポリマレート 主鎖近傍にキラリティーを有するポリメチレン型液晶
2. 河瀬保徳・藤井望・道信剛志・重原淳孝 第56回高分子学会年次大会 京都 2007  
機能性ポリマレート(2) 液晶転移温度領域に関する研究

3. 藤井望・河瀬保徳・道信剛志・重原淳孝  
24th Conference of Photopolymer Science and Technology Conference 千葉 2007  
主鎖骨格が異なる側鎖型高分子液晶の液晶転移温度領域に関する研究
4. 藤井望・河瀬保徳・道信剛志・重原淳孝 平成19年度繊維学会年次大会 東京 2007  
主鎖骨格が異なる側鎖型高分子液晶の液晶転移温度領域に関する研究
5. 河瀬保徳・藤井望・道信剛志・重原淳孝 第56回高分子討論会 愛知 2007  
主鎖剛直性とメソゲン密度が異なる側鎖型液晶性ポリカルボキシレートの相変化挙動
6. 藤井望・道信剛志・重原淳孝 2007年日本液晶学会講演会・討論会 東京 2007  
シアノビフェニルを有する置換メチレン型高分子液晶の合成と評価
7. 藤井望・道信剛志・重原淳孝 日本化学会 第1回関東支部大会 東京 2007  
シアノビフェニルを有する置換メチレン型高分子液晶の合成と評価
8. 道信剛志・藤井望・重原淳孝 第16回ポリマー材料フォーラム 広島 2007  
ポリメチレン型高分子液晶の相挙動
9. N. Fujii, T. Michinobu, K. Shigehara The 10th Pacific Polymer Conference 兵庫 2007  
Synthesis and Characterization of Poly(substituted methylene)-type Liquid Crystalline Polymers carrying Cyanobiphenyl Mesogenic Groups
10. 藤井望・河瀬保徳・道信剛志・重原淳孝 第17回日本 MRS 学術シンポジウム 東京 2007  
異なるメソゲン密度の置換メチレン型高分子液晶の相変化挙動
11. 藤井望・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 日本化学会第87春季年会 大阪 2008  
シアノビフェニル基を側鎖に有するポリフマル酸ジエステルのスメクチック液晶挙動
12. 藤井望・道信剛志・重原淳孝 第57回高分子学会年次大会 神奈川 2008  
シアノビフェニル基を側鎖に有するポリフマル酸ジエステルの液晶性に及ぼす置換基効果
13. 北島峻輔・藤井望・道信剛志・重原淳孝 第57回高分子学会年次大会 神奈川 2008  
異なるメソゲン側鎖を等量含む置換メチレン型高分子液晶の合成と評価
14. 藤井望・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 第12回液晶化学研究会シンポジウム 東京 2008  
カルボン酸・メソゲンの何れかが主鎖炭素に置換したイオン性ポリメチレン液晶
15. 藤井望・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 平成20年度繊維学会年次大会 東京 2008  
*tert*-ブチル基とメソゲン基を有するポリフマル酸ジエステルの脱保護によるハーフポリカルボン酸生成と液晶性評価
16. 北島峻輔・藤井望・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝  
平成20年度繊維学会年次大会 東京 2008  
異なるメソゲン側鎖を等量含む液晶性ポリフマル酸ジエステルの合成と評価
17. 藤井望・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 2008年日本液晶学会講演会・討論会 京都 2008  
最高メソゲン密度の置換メチレン型高分子液晶のスメクチック相挙動
18. 藤井望・北島峻輔・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 第57回高分子討論会 大阪 2008  
置換メチレン高分子液晶が形成するスメクチック相の構造
19. N. Fujii, T. Michinobu, M. Tokita, J. Watanabe, K. Shigehara IUMRS-ICA2008 愛知 2008  
Specific Layer Structure of Substituted methylene-type Liquid Crystalline Polymers with Extraordinary High Mesogen Density
20. 藤井望・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 日本化学会第88春季年会 東京 2009

繰り返し単位当たり 2 つのメソゲンを有する最高メソゲン密度の高分子液晶

21. 藤井望・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 第 58 回高分子学会年次大会 兵庫 2009  
置換メチレン高分子液晶の異種メソゲンによる相安定化挙動
22. 藤井望・藤本幸司・道信剛志・赤田美佐保・白鳥世明・有賀克彦・重原淳孝  
第 58 回高分子学会年次大会 兵庫 2009  
最高電荷密度の高分子電解質を用いた交互積層膜
23. 仲田翔吾・藤井望・敷中一洋・重原淳孝 第 58 回高分子学会年次大会 兵庫 2009  
極柔軟鎖をスペーサーに用いた置換メチレン高分子液晶の液晶温度域の低温シフト化
24. 宮川大地・藤井望・敷中一洋・重原淳孝 第 58 回高分子学会年次大会 兵庫 2009  
置換メチレンを主鎖に持つ高置換基密度のイオン性高分子液晶
25. 藤井望・道信剛志・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 平成21年度繊維学会年次大会 東京 2009  
二種類のメソゲンを有する置換メチレン高分子液晶の相安定化挙動
26. 仲田翔吾・藤井望・敷中一洋・重原淳孝 平成21年度繊維学会年次大会 東京 2009  
極柔軟鎖をスペーサーに用いた置換メチレン高分子液晶の液晶温度域の低温シフト化
27. 宮川大地・藤井望・敷中一洋・重原淳孝 平成21年度繊維学会年次大会 東京 2009  
置換メチレンを主鎖に持つ高置換基密度のイオン性高分子液晶
28. 藤井望・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 2009 年日本液晶学会講演会・討論会 東京 2009  
側鎖型高分子液晶の置換基密度と置換位置が及ぼす液晶挙動への影響
29. 藤井望・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 第 58 回高分子討論会 熊本 2009  
置換基密度と置換位置が異なる高分子液晶のスメクチック相挙動
30. 藤井望・宮川大地・敷中一洋・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 第 59 回高分子討論会 熊本 2009  
置換メチレンを主鎖に持つ高置換基密度のポリカルボン酸型高分子液晶
31. 藤井望・藤本幸司・道信剛志・赤田美佐保・白鳥世明・有賀克彦・重原淳孝  
第 60 回高分子討論会 熊本 2009  
最高電荷密度の置換メチレン高分子電解質を用いた交互積層膜
32. 仲田翔吾・藤井望・敷中一洋・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 第 60 回高分子討論会 熊本 2009  
置換メチレン高分子液晶のスメクチック相挙動に与える極柔軟鎖スペーサーの効果
33. 三上純・藤井望・敷中一洋・戸木田雅利・渡辺順次・重原淳孝 第 60 回高分子討論会 熊本 2009  
異なるスペーサー長の置換メチレン高分子液晶が形成する特異的なスメクチック相構造



# 謝辭



## 謝辞

東京農工大学に入学して早 8 年が過ぎようとしています。入学して間もないころ、初めて“大学教授”らしい大学教授の講義をされた先生が重原淳孝教授でした。初めて質問に伺った時の緊張感でガチガチだった大学一年生の自分に時間を割き丁寧に解説してくれた先生を見て希望研究室を決めたことを覚えています。それから 3 年後に重原研究室に配属になって以降、研究に対して、邁進することができたのは、重原淳孝教授という敬慕する存在があったからです。研究室に所属して 5 年経ち、こうして博士論文を完成させるに至るまで、私が企及出来たことは、重原淳孝教授の懇篤な御指導と御高配を賜ったからに他なりません。先生からは研究者としての全てを御教示頂きました。この場をお借りしまして、指導教員であり主査である重原淳孝教授に、謝意を述懐させていただきます。誠にありがとうございました。

本学位論文の作成にあたり、貴重なお時間を割いて有益な御指導、御指摘を下さいました副査の豊田昭徳教授、渡邊敏行教授、臼井博明教授、尾池秀章准教授、下村武史准教授、誠にありがとうございました。頂きました御助言によって、本学位論文の考察を更に深めることができました。

本研究を進めるにあたり、若手研究者の先輩として様々なことをお教えいただき、研究に関する手助けや研究の幅を広げるアドバイスを頂きました本学の敷中一洋助教と東京工業大学グローバルエッジ研究院の道信剛志テニユア・トラック助教の御二人に心より感謝申し上げます。

高分子液晶に関する測定と数多くのご助言や、有意義な議論をして頂きました共同研究者である東京工業大学の渡辺順二教授、戸木田雅利准教授に心から感謝申し上げます。

AFM や HPLC の使用や、研究の展開に関するアドバイスを頂きました共同研究者である物質・材料研究機構の有賀克彦ディレクター、Jonathan P. Hill 博士、春藤淳臣博士、正村亮研究員、赤田美佐保研究員に心から感謝申し上げます。

交互積層膜に関する様々なレクチャーや、研究の方針を決めるにあたっ御協力を頂きました共同研究者である慶応義塾大学の白鳥声世明准教授、藤本幸司博士に心から感謝申し上げます。

充実した研究室生活を送ることが出来たのも先輩・同期・後輩あつてのことです。本当にありがとうございました。特に後輩としてまた一人の共同研究者として同じ研究グループで日々議論を重ねた河瀬保徳君、北島峻輔君、仲田翔吾君、宮川大地君、三上純君には大変感謝しております。優秀な仲間巡りに巡り合えたことを誇りに思います。

最後に、実りある大学・大学院生活を送れたのも、両親をはじめとする家族の支えがあったからこそであり、ここに深く感謝申し上げます。

これからは一人の研究者として、そして責任ある一人の社会人として歩んで行きたいと思います。御教授、御賛助頂きました皆様、本当にありがとうございました。