

Study on the Property of Liquid-Crystalline Polyoxetanes Containing Ion-Conducting Domains Controllable for Driving the Pendant Mesogens

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Motoi, Masatoshi, Kano, Shigeyoshi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/46424

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



KAKEN
2004
66

金 沢 大 学

側鎖液晶基駆動を制御するイオン伝導領域をもつ液晶性ポリオキセタンの特性解明

(課題番号：15550117)

平成15年度～平成16年度科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）
研究成果報告書

平成17年3月

元 井 正 敏

金沢大学附属図書館

金沢大学自然科学研究科教授)



0500-04161-X

側鎖液晶基駆動を制御するイオン伝導領域を
もつ液晶性ポリオキセタンの特性解明

15550117

平成15年度～平成16年度

科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）研究成果報告書

平成17年3月

元井 正敏

（金沢大学自然科学研究科教授）

目 次

はしがき	．．．．． 1
研究成果	．．．．． 3
第Ⅰ章 緒 言	．．．．． 3
第Ⅱ章 スペーサーおよびテイルを持つアゾベンゼンを側鎖液晶基コアとするポリオ キセタンの合成とキャラクタリゼーション	．．．．． 5
Ⅱ－１．はじめに	．．．．． 5
Ⅱ－２．結果と考察	．．．．． 7
Ⅱ－２－１．オキセタンおよびポリオキセタンの合成	．．．．． 7
Ⅱ－２－２．ポリオキセタンの DSC と POM	．．．．． 13
Ⅱ－２－３．結 論	．．．．． 22
Ⅱ－３．実 験	．．．．． 23
Ⅱ－３－１．原 料	．．．．． 23
Ⅱ－３－２．オキセタンモノマーのカチオン開環重合	．．．．． 34
Ⅱ－３－３．測 定	．．．．． 34
第Ⅲ章 スペーサーおよびテイル中にオリゴ(オキシエチレン)基团を含むアゾベンゼ ンコア型メソゲンを持つ側鎖型液晶基ポリオキセタンの合成とキャラクタリ ゼーション	．．．．． 35
Ⅲ－１．はじめに	．．．．． 35

Ⅲ－２．結果と考察	．．．．． 40
Ⅲ－２－１．モノマーおよびポリマーの合成	．．．．． 40
Ⅲ－２－２．ポリオキセタンの DSC と POM	．．．．． 44
Ⅲ－２－３．過塩素酸リチウム (LiClO ₄) 添加によるポリオキセタンの液晶性への影響	．．．．． 47
Ⅲ－２－４．結 論	．．．．． 50
Ⅲ－３．実 験	．．．．． 51
Ⅲ－３－１．原 料	．．．．． 51
Ⅲ－３－２．オキセタンモノマーのカチオン開環重合	．．．．． 55
Ⅲ－３－３．測 定	．．．．． 55
第Ⅳ章 総 括	．．．．． 56
引用文献	．．．．． 58

は し が き

昨今の情報化社会の進展は著しいものがあり、生活の多くが情報化技術に基づいている。このような情報化技術を支えている科学分野は多岐にわたるが、情報機能を有する化学物質の創製に係わる研究分野の貢献度も高いと思う。液晶性物質はその特異な挙動に基づき電気信号と光信号間の変換に介在する媒体として今や不可欠の存在となっている。

このような媒体として低分子液晶性物質が用いられ、高性能の情報デバイスを作り上げてきた。一方で、液晶性物質を高分子鎖内に結合できれば、低毒性で加工性に優れた液晶材料が得られることになり、新たな材料開発の拠点となるであろうと思われる。本研究では、電気信号と光信号の変換に介在する媒体を設計する一方法として、液晶形成領域とイオン伝導領域とを持つ物質を創製することを企画した。液晶形成領域は光透過に関与し、イオン伝導領域は外部の電場刺激に関与するため、後者で発生した刺激が前者に伝播して光透過を制御する。このような材料は低分子物質で作ることも考えられるが、高分子の特性を材料設計に活かすことにわれわれの興味があり、この方針で本研究も立案された。ここで、われわれのポリオキセタンを担体とする機能性高分子に係わる研究で培ってきた、サーモトロピック側鎖型液晶性高分子およびオキシエチレン基団をポリオキセタン側鎖や架橋鎖に持つイオン親和性高分子に関する知見が、今回の研究目的を遂行するためにふさわしいと考えた。

標記課題が平成15～16年度の科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）交付の対象として追加採択されることにより、ほぼ一年半にわたる研究が開始され、後述する研究成果を挙げるに至った。このはしがきを借りて、補助金交付が本研究の遂行に多大の支援となったことに衷心より感謝申し上げます。

研究組織

研究代表者：元井正敏（金沢大学自然科学研究科教授）

研究分担者：加納重義（金沢大学自然科学研究科教授）

交付決定額（配分額）（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合 計
平成15年度	1,800	0	1,800
平成16年度	400	0	400
総 計	2,200	0	2,200

研究発表

口頭発表 岩畑孝行・加納重義・元井正敏，オリゴ(オキシエチレン)末端基をアゾベンゼン側鎖に持つ液晶性ポリオキセタンの合成，第52回高分子学会年次大会予稿集（2003年5月，名古屋），p174

岩畑孝行・加納重義・元井正敏，アゾベンゼンコアを持つ側鎖型液晶性ポリオキセタンの合成とテイルの影響，第52回高分子学会北陸支部研究発表講演会講演要旨集（2003年10月，金沢），p150

伊藤大輔・須田光弘・加納重義・元井正敏，オリゴ(オキシエチレン)テイルを持つ側鎖アゾベンゼンコア型液晶性ポリオキセタンの合成，第54回高分子学会年次大会予稿集（2005年5月，横浜），発表予定

研究成果

第I章 緒言

主鎖中に液晶分子を直列に結合した主鎖型液晶性高分子は、高弾性高強度高分子材料として、繊維、構造材料、先端材料等の多方面で実用化されている。しかし、高分子主鎖の側鎖に液晶分子を櫛型状に吊り下げた側鎖型液晶性高分子は、実用化の段階までには至らず、目的の設定とそれを遂行するための研究の工夫が求められている。

われわれは、二十数年以前よりオキシセタンの重合性とその重合体（即ち、ポリオキシセタン）の機能化について研究を続けてきた。ポリエーテルは柔軟な高分子素材を代表するものであるが、ポリオキシセタンもその中に分類される。ポリエーテルは一般に環状エーテルのカチオン開環重合で得られる。モノマーとなる環状エーテルの重合速度の速さや化学修飾反応条件の観点から、オキシセタンが極めて優れることが挙げられる。即ち、オキシセタンの側鎖に有機化学で有用な種々の官能基を導入することが比較的容易であり、それらのカチオン開環重合速度も速い。カチオン開環重合を阻害する官能基は、重合して得られるポリオキシセタン側鎖中の官能基を基点とした高分子反応により導入できる¹。

このような研究経緯に基づき、アゾベンゼンを液晶基のコアとするサーモトロピック側鎖型液晶性ポリオキシセタンを種々試作してきた²⁻⁶。アゾベンゼン部位は、光配向面を可逆的に制御するフォトクロミック分子であり、光応答性材料を設計する場合に有用と考えられる⁷。実用的に有用な液晶性高分子を得るには、室温のような低温でも、紫外線や電場のような外部刺激に迅速に応答できる側鎖液晶基が求められる。そのような条件下で液晶基が迅速に応答するには、液晶基を固定している高分子担体が柔軟であることが有利となるであろう。即ち、

高分子担体のガラス転移温度 (T_g) が低く、室温でも液晶基の十分な応答能が保持できることが必要である。また、等方相転移温度 (T_i) がかなり高い場合、液晶基の熱運動は、室温程度まで冷却されると大きく低下するか、もしくは失われ、液晶基が外部刺激に応答できなくなるであろう。側鎖のないポリオキセタンの T_g は -71°C と低く、3-モノ置換や 3,3-ジ置換したオキセタンのポリマーでも 0°C 以下に T_g を持つものが多くある⁸。アゾベンゼンコア、スペーサー、オクチルオキシ型テイルからなる液晶基を側鎖に持つポリオキセタンは、類似の液晶基を持つポリスチレンより約 30°C 低い T_i を示す⁶。これは C-O 結合の回転障壁エネルギーは 5.0 J mol^{-1} で、C-C の 12.5 J mol^{-1} より低いことによる⁹。以上の事実からポリオキセタンは柔軟な高分子主鎖であることが分かる。

従って、ポリオキセタンを側鎖型液晶性高分子の主鎖として用い多種の液晶性高分子を合成し、示差走査熱量分析 (DSC)、偏光顕微鏡観察 (POM)、X 線回折によりその液晶性を検討した。その結果、液晶基の構造要素により液晶性が影響を受けることが分かった。特に、テイルやスペーサーとアゾベンゼンコアをつなぐエステルやエーテル結合の極性部分により、 T_i や液晶中間相組織が影響する。

しかし、柔軟なポリオキセタン主鎖の液晶性高分子であっても、前述した実用的な性能を備えるまでに到らない。これらはまだ T_i が高く、これを下げる構造要素を導入することが必要とされる。このため、オリゴ(オキシエチレン)鎖をテイル部分に導入したところ、大幅な T_i の低下が見られた¹⁰。

われわれの別の研究分野で、側鎖や架橋鎖にオリゴ - あるいはポリ(オキシエチレン)鎖を組み込んだポリオキセタン樹脂は、アルカリ金属イオンを取り込み、これに伴われる対アニオンを反応性の高い求核試薬あるいは強塩基とする相間移動触媒作用を示した^{11,12}。この事実は、液晶領域とともにイオン伝導領域を持

つ新規機能物質の合成と機能を検討する今回の研究計画につながることもあった。

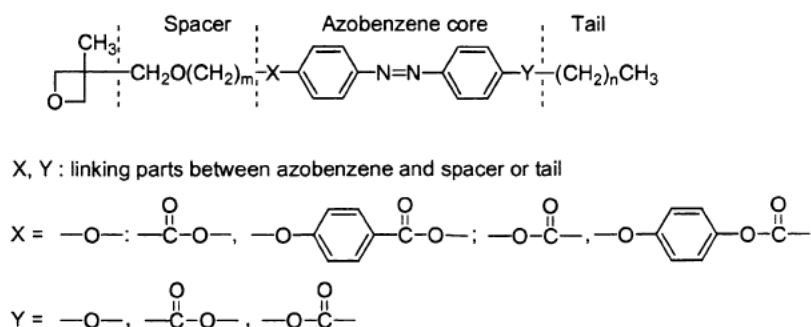
本報告は、次の（１）の一部と（２）が報告の中心となる。

- （１）低い T_i を持つ実用性の高い高分子液晶を設計するために、液晶性に及ぼす側鎖液晶基の構造要素を明らかにすること。
- （２）オリゴ(オキシエチレン)鎖をテイルに導入し、これらの液晶発現とイオン伝導性を検討すること。
- （３）本研究結果を基に総括を述べる。この中で、今後取るべき研究方針の一部は本研究と並行して進められている。

第Ⅱ章 スペーサーおよびテイルを持つアゾベンゼンを側鎖液晶基コアとするポリオキセタンの合成とキャラクタリゼーション

Ⅱ－１．はじめに

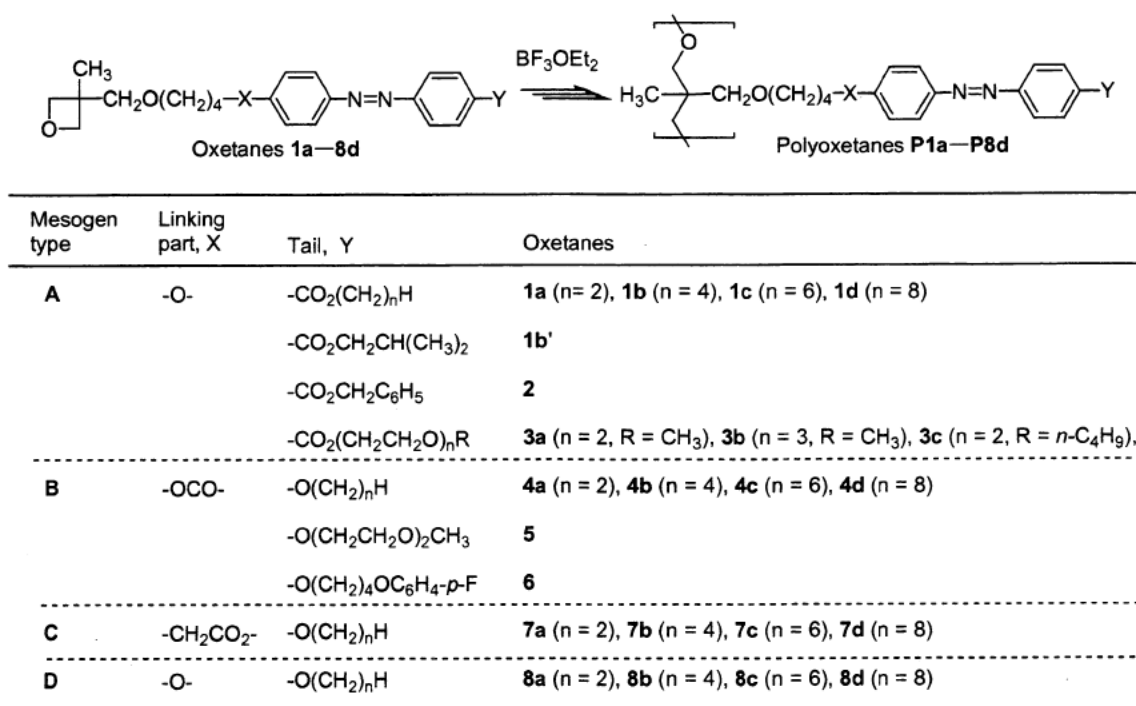
われわれのこれまでの研究経過より、スペーサーとテイルを持つアゾベンゼンを液晶基コアとする側鎖型液晶性ポリオキセタンの液晶性は、スペーサーやテイルに含まれる官能基により影響されることが分かってきた²。Scheme 2-1 にそれら液晶性ポリオキセタンの構造を示す。



Scheme 2-1. Oxetane derivatives bearing pendant azobenzene cores with a spacer and a tail through the linking parts of ether and ester moieties.

スペーサー側に安息香酸エステル型結合部を挿入すると、高次構造のスメクチック相が形成されやすいが、 T_i が高く本研究の目的に合わない。テイルとしてハロゲン基やニトロ基をアゾベンゼン環のテイルとして直接結合しても、スメクチック相を形成しやすいが、 T_i が高くなる。ここでは、スペーサーやテイルの構造が液晶の中間相形成にどのように影響するかを検討し、 T_i を低下するための構造要素を明らかにする。

このため、結合基中に芳香環部のない4つのモノマーを合成し、カチオン開環重合によりこの研究のポリマーとして使用した (Scheme 2-2)。



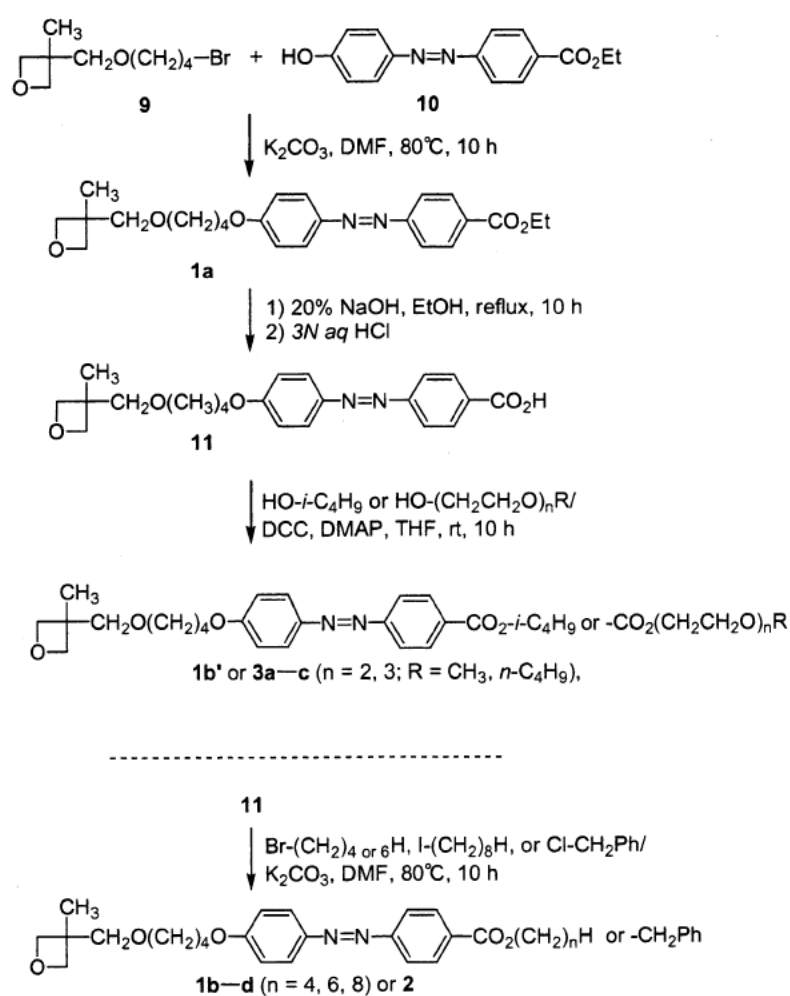
Scheme 2-2. Oxetane derivatives used for cationic ring-opening polymerization in this study.

II-2. 結果と考察

II-2-1. オキセタンおよびポリオキセタンの合成

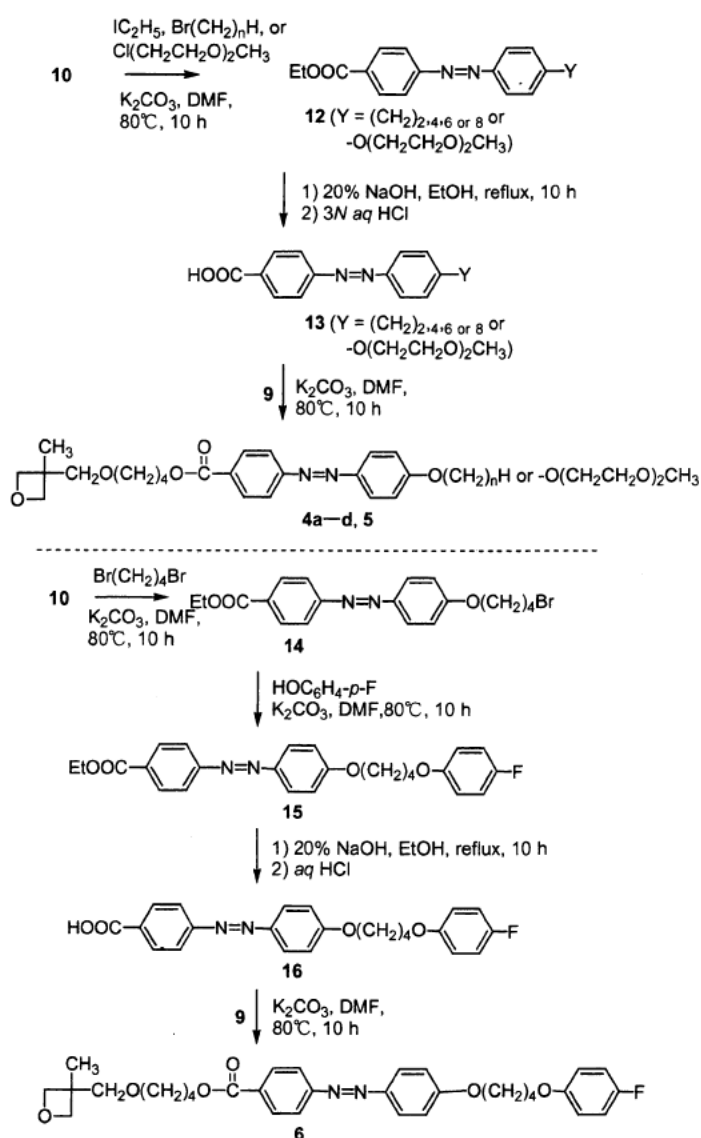
オキセタンモノマーの合成経路を Schemes 2-3-2-5 に示す。

D-タイプモノマー **8a-d** はわれわれによる前報のとおり合成した³。アゾベンゼンコアとテイルの間にエステル結合部を持つ A-タイプモノマー **1a-d**, **1b'**,



Scheme 2-3. Synthetic routes of A-type monomers.

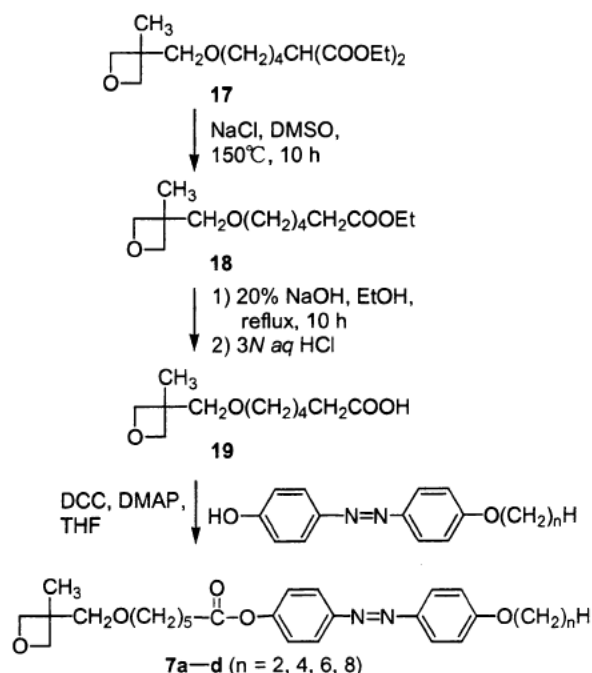
2, 3a-c は 11 の酸残基と適当なハロゲン化アルキルとの DMF 中 K_2CO_3 存在下での反応, あるいは, 適当な一級アルコールとのジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) と 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 存在下での反応により得られた。ここで用いたカルボン酸 11 は, 4-ヒドロキシアゾベンゼン-4-カルボキシラート (10) とオキセタン 9 の側鎖末端プロモ基とのエーテル化, 次いで, 中間体 1a のエステル残基のアルカリ化加水分解により得た (Scheme2-3)。



Scheme 2-4. Synthetic routes of B-type monomers.

10 のフェノール残基は B-タイプモノマー 4a-d, 5, 6 の合成にも使用した (Scheme 2-4)。これらはアゾベンゼンコアとスペーサーの間にエステル結合部を持つが, A-タイプモノマーと同じ液晶基部を持つと見なされる。10 のフェノール残基は 12 類や 15 のアルコキシテイルに変え, それらのエステル残基をアルカリ加水分解してカルボン酸 13, 16 とした。これらの酸残基は DMF 中 K_2CO_3 存在下でオキセタン 9 の側鎖プロモ基と反応させ B-タイプモノマーのエステル結合部を形成した。

別のカルボン酸 19 はマロン酸エステル 17 の脱エトキシカルボニル化と, 生成したモノエステル 18 のアルカリ加水分解により得た。19 は 4-アルコキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン類のフェノール残基を DCC と DMAP 存在下で反応し, C タイプモノマー 7a-d を与えた (Scheme 2-5)。



Scheme 2-5. Synthetic routes of C-type monomers.

これらのオキセタンモノマーは、オキセタン環に対し 8 等量 (8 mol%) の三フッ化ホウ素 - エーテル錯体 (BF_3OEt_2) 開始剤を用いて塩化メチレン (DCM) 溶媒中、室温で重合した。以前の研究で、アゾベンゼン誘導体残基を持つオキセタンの重合には 8 mol% の BF_3OEt_2 を用いるとよいことが分かっている³。この触媒量は通常のオキセタンの開環重合に用いる量 (0.5–2 mol%) より多い。DCM からメタノールに再沈して得られる不溶部は、ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) により測定し、ポリスチレン標準試料の検量線に基づき数平均分子量 (M_n) と分散度 (M_w/M_n) を見積もった。得られたポリオキセタンは通常の有機溶媒の DCM, THF, クロロホルムに溶解した。重合結果を Table 2-1 にまとめて示す。

生成ポリオキセタンは一般にショルダーあるいは多分散の GPC 曲線を示し、 M_n は 30,000–5,000, M_w/M_n は 3.0–1.2 であり、2,000 近辺にオリゴマーによる GPC ピークも見られる。これは、ポリマー再沈で除去できなかったものと考えられる。Rose により提案された反応機構では、重合系に存在する痕跡の水分が BF_3 と反応しプロトン酸 $\text{H}[\text{BF}_3\text{OH}]$ が発生し、これが重合を開始する¹³。Penczek らは、プロトン活性化モノマーによる重合機構を提唱した¹⁴。いずれの反応機構でもプロトンは環状エーテルからのカチオン開環重合に大きな役割を持つと考えられる。側鎖のアゾ基は重合系に存在するプロトンに対しては塩基として働くため、生長末端のオキソニウムや対アニオンの性質に影響を与えるであろう。即ち、複数種の生長末端種が生成し、生成ポリマーの M_w/M_n は多峰性の GPC 曲線を示すことになるであろう。

得られたオキセタンおよびポリマー類は、赤外吸収スペクトル (IR) とプロトン核磁気共鳴スペクトル (^1H NMR) により目的生成物であると分かる。一般に、これらオキセタンの IR は、非環状エーテルについて 1250 (芳香族) と 1110

Table 2-1. A list for polyoxetanes obtained by cationic ring-opening polymerization with BF_3OEt_2

Mesogen			Yield ^b / %	$10^{-4}M_n$	M_w/M_n^c	$T_i^d/^\circ\text{C}$	
type	Polymer	Tail, Y				2nd heating	1st cooling
A	P1a	$\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{H}$	78	2.51	1.83	138 (5.4)	131 (5.4)
	P1b	$\text{CO}_2(\text{CH}_2)_4\text{H}$	69	0.92	1.99 (s)	94 (12.8)	85 (14.4)
	P1b'	$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	46	2.17	1.76 (s)	86 (4.0)	75 (4.4)
	P1c	$\text{CO}_2(\text{CH}_2)_6\text{H}$	56	1.33	1.47 (m)	77 (8.8)	58 (5.9)
	P1d	$\text{CO}_2(\text{CH}_2)_8\text{H}$	67	3.13	1.90 (s)	73 (8.8)	58 (4.2)
	P2	$\text{CO}_2(\text{CH}_2)\text{Ph}$	67	1.04	2.22 (s)	65 ^e	^f
	P3a	$\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	25	0.47	1.41 (s)	^f	^f
	P3b	$\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$	10	0.58	1.25 (s)	^f	^f
	P3c	$\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_4\text{H}$	62	0.60	1.27 (s)	^f	^f
B	P4a	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{H}$	65	1.59	2.27	132 (2.5)	127 (5.4)
	P4b	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{H}$	89	2.95	2.95 (s)	146 (5.0)	140 (14.4)
	P4c	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{H}$	71	3.06	2.11 (s)	145 (5.2)	139 (5.9)
	P4d	$\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{H}$	79	3.00	2.14 (s)	138 6.3)	134 (4.2)
	P5	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	82	1.00	1.56	40 (3.1)	42 (1.6)
	P6	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-F}$	69	0.95	1.42	139 (5.5)	133 (4.6)
C	P7a	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{H}$	60	0.47	1.39 (m)	121 (0.5)	120 (0.5)
	P7b	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{H}$	48	0.72	1.12 (m)	115 (0.8)	114 (0.9)
	P7c	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{H}$	57	0.69	1.24 (m)	120 (1.9)	119 (1.9)
	P7d	$\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{H}$	44	0.71	1.23 (m)	125 (4.2)	123 (4.1)
D	P8a	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{H}$	93	0.47	1.39 (m)	118 (0.5)	117 (0.2)
	P8b	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{H}$	40	0.72	1.12 (m)	117 (12.5)	109 (0.3)
	P8c	$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{H}$	70	0.69	1.24 (m)	113 (9.2)	111 (1.0)
	P8d	$\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{H}$	55	0.71	1.23 (m)	119 (10.0)	117 (2.0)

^a Polymerization was carried out in DCM at room temperature for 50 h at an initial monomer concentration of $0.3 - 0.6 \text{ mol dm}^{-3}$. ^b For a methanol-insoluble fraction. ^c (s) and (m) refer to a shouldered peak and a multimodal one, respectively, in GPC curves. ^d Figures in parentheses show endo- and exothermic energies in J mol^{-1} , respectively, for heating and cooling scans. ^e Melting point (see the text). ^f Not determined.

(脂肪族) cm^{-1} に、環状エーテルについて 980 と 845 cm^{-1} に、エステル結合については 1725 と 1250 cm^{-1} に吸収帯を示す。ポリオキセタンの IR には 980 と 845

cm⁻¹ のオキセタン環エーテルによる吸収帯が見られない。これらの構造は ¹H NMR によっても確かめることができる。Figure 2-1 にモノマー **5** とそのポリマー **P5** の場合を例示する。

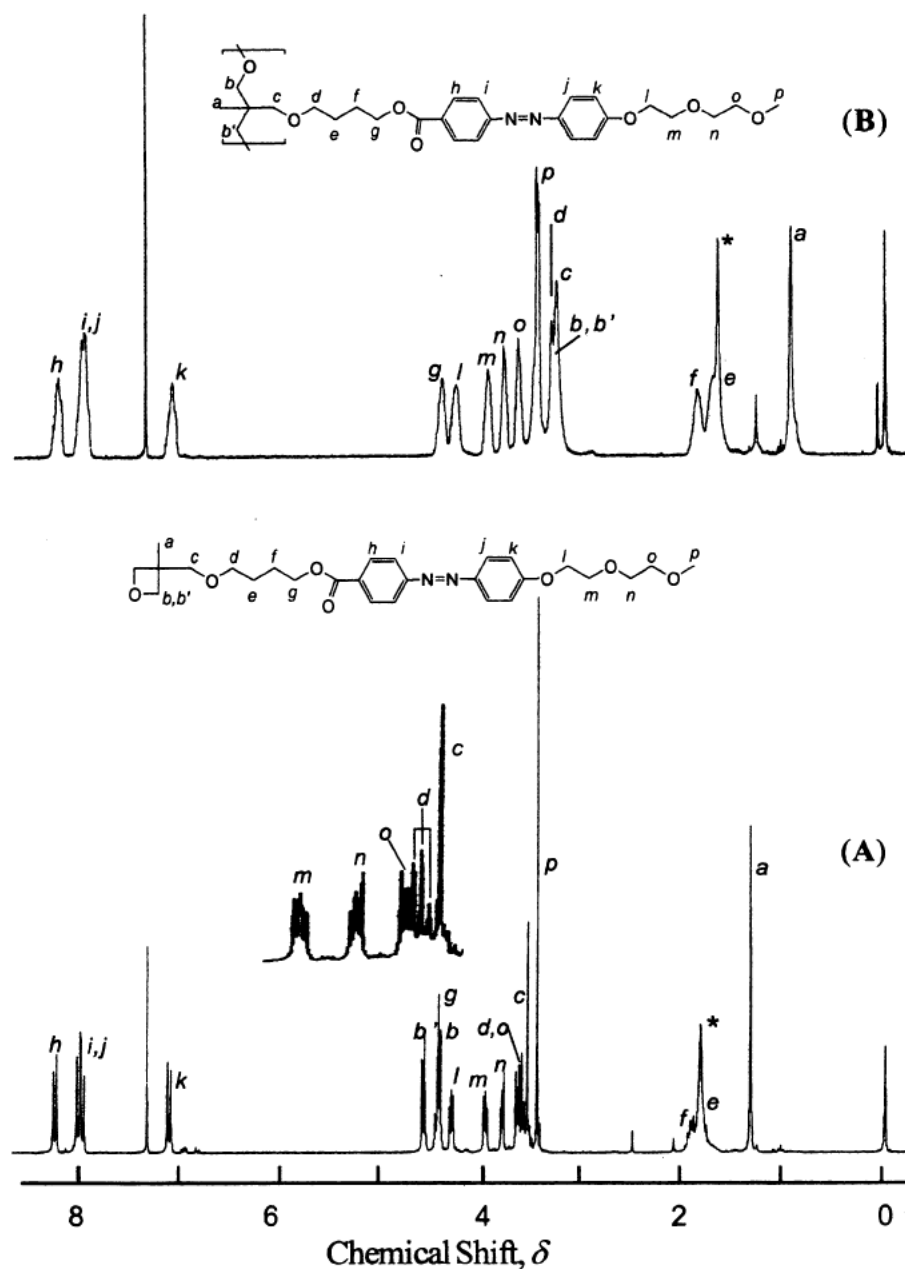


Figure 2-1. ¹H NMR (270 MHz) spectra of oxetane **5** (A) and its polymer, **P5**, (B) in chloroform-*d*₆ at room temperature.

これらのプロトン $a-p$ は対応するシグナルに帰属される。オキセタン環プロトン b と b' は $\delta = 4.2-4.6$ に AB-quartet を示す。アゾベンゼン環のプロトン $h-k$ は以前の報告に従い帰属した³⁻⁵。ポリマーでは、オキセタン環プロトン b と b' は消失し、主鎖の四級炭素に結合するメチル基およびメチレン基のプロトン a, b, b' は、オキセタン環の対応するプロトンより高磁場シフトしている。しかし、その他のプロトンの化学シフトとシグナルのパターンはお互いに似ている。

II-2-2. ポリオキセタンの DSC と POM

得られたポリオキセタンの液晶性は DSC と POM 測定により検討された。第 1 冷却過程での DSC 曲線を Figures 2-2—2-4 に示す。また、第 2 加熱過程および第 1 冷却過程の T_i 値をそれぞれの吸熱および発熱量とともに Table 2-1 に示す。いくつかのポリオキセタンの POM 組織を Figure 2-5 に示す。

スペーサーにエステル基およびテイルにエーテル基を含む B タイプのポリオキセタンは、冷却過程でバトネの発生を経て明確な扇状組織を示した（顕微鏡写真(B)で例示する）。しかし、スペーサーにエーテル基およびテイルにエステル基を含む A タイプのポリオキセタンは、冷却過程の T_i 近辺ではバトネの発生を示したが（顕微鏡写真(A-1)）、冷却とともに砂状組織に変わった（顕微鏡写真(A-2)）。砂状組織は恐らくスメクチック相によるものと思うが、各中間相がランダムに配置した小さいドメイン内にそれぞれ形成されたとき観察されると考えられる。

B タイプのポリオキセタンと比べて、スペーサー内のエステル結合の向きが逆になっている C タイプのポリオキセタンも、B タイプのポリオキセタンと類似の組織を示した（顕微鏡写真(E1-3)）。しかし、B タイプのポリオキセタンに比べ約 7—26℃ だけ低い T_i を示した。P7c の第 1 冷却過程で撮られた代表的な顕

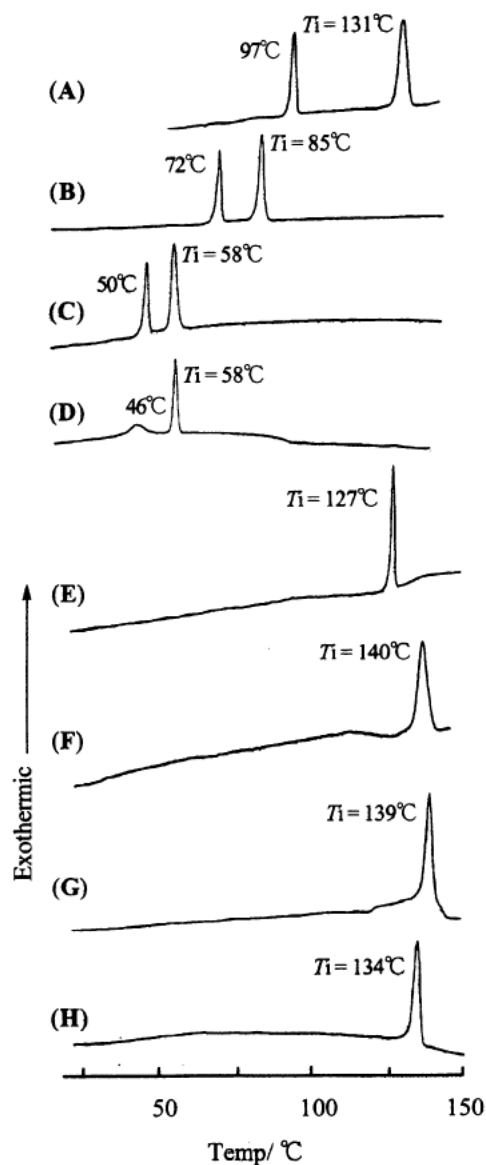


Figure 2-2. DSC traces of polyoxetanes **P1a** (A), **P1b** (B), **P1c** (C), **1d** (D), **P4a** (E), **P4b** (F), **P4c** (G), and **P4d** (H).

微鏡写真 (E-1) で示されるように、房状（あるいは縞状）の組織が T_i 付近で観察され、冷却とともに扇状組織（顕微鏡写真(E2 および 3)）に変わっていった。さらに、スペーサーにもテイルにもエステル結合のない D タイプのポリオキセ

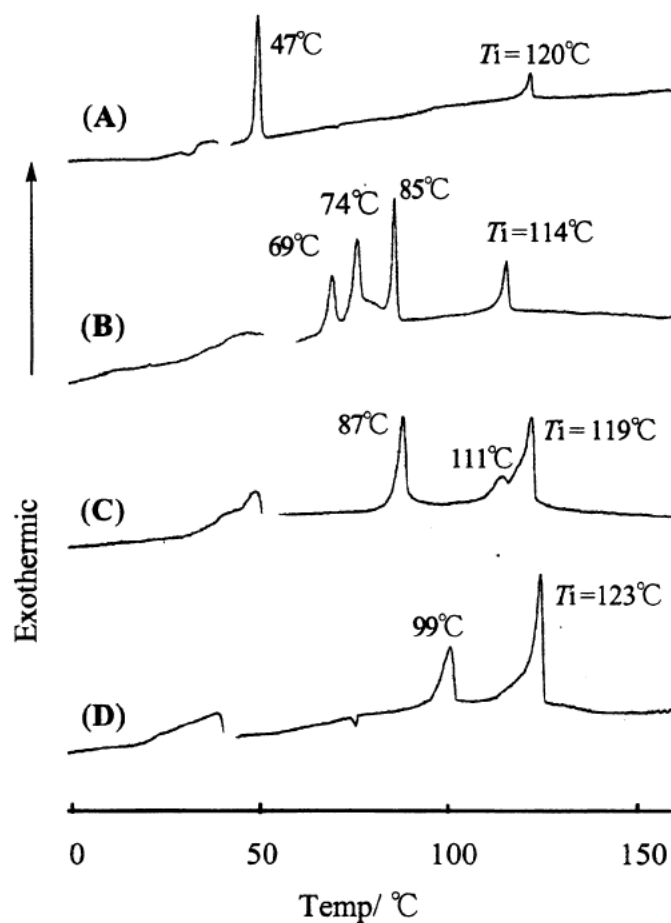


Figure 2-3. DSC traces of polyoxetanes **P7a** (A), **P7b** (B), **P7c** (C), and **P7d** (D).

タン **P8c** は、 T_g 付近で糸状組織を示した（顕微鏡写真(F-1)）。その後、この組織が等方性組織（顕微鏡写真(F-2)の背景となっている組織で示される）に変わると間もなく、この等方性組織の上に球晶が現れ、広がっていった（顕微鏡写真(F-2)）。その他の D タイプのポリオキセタン **P8a**, **P8b**, **P8d**, も **P8c** で観察されたものと同様の組織の顕微鏡写真を示した。

A-, C-, D-タイプのポリオキセタンは室温以上の加熱および冷却過程で二つ以上の DSC ピークを示すが、B-タイプオキセタンは T_g でのみ DSC ピークを示す。

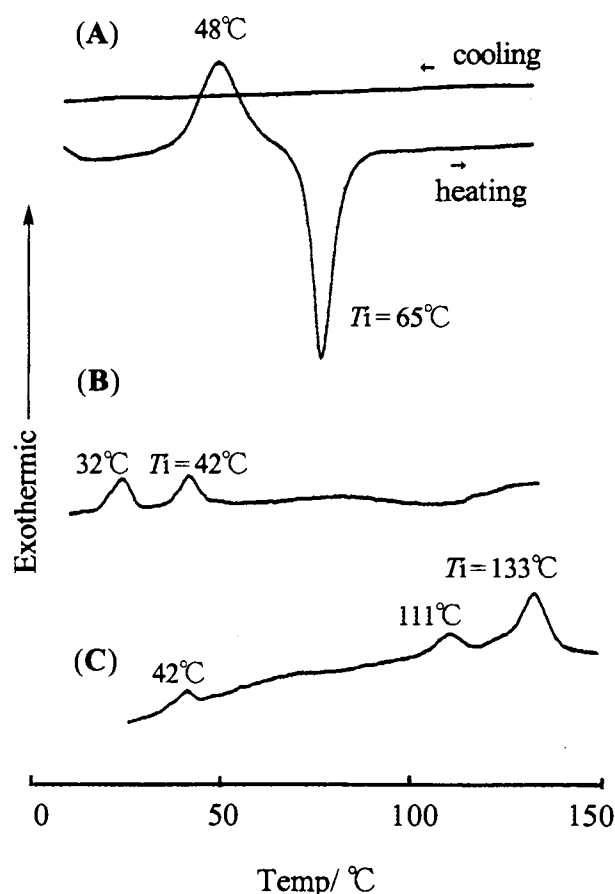


Figure 2-4. DSC traces of polyoxetanes **P2** (A), **P5** (B), and **P6** (C) on 1st cooling scan. For **P2** a DSC trace on 2nd heating scan is also shown.

前者の場合、 T_i で現れる DSC ピーク以外のピークが何の相転移によるものかは現時点では明らかでない。何故なら、 T_i 以外のピークが示す温度では偏光顕微鏡による組織の変化が観察されない。

Figure 2-6 には、本研究で用いたポリオキセタンの第 1 冷却過程での T_i と等方相転移の発熱量 (ΔH_i) を示している。

C-および D-タイプポリオキセタンの T_i はお互いに近い値であるが、C-タイプポリオキセタンの ΔH_i は D-タイプポリオキセタンの値より幾分大きい。これらポリオキセタンの側鎖メソゲンの構造を Scheme 5 に図示する。

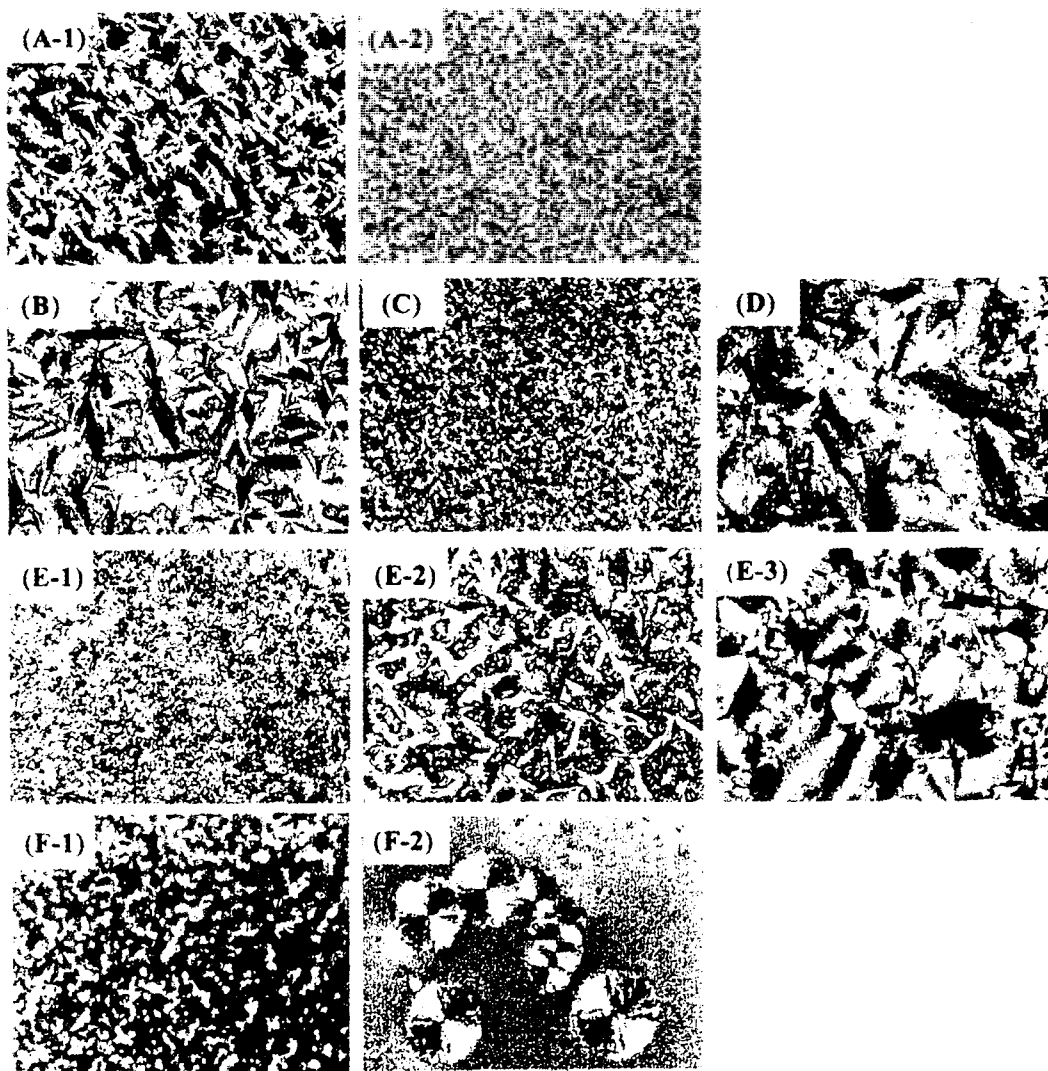


Figure 2-5. Micrographs of azobenzene core-containing polyoxetanes by POM on 1st cooling scan: **P1b** at 85°C (A-1) and 28 °C (A-2), **P4b** at 134°C (B), **P5** at 41°C (C), **P6** at 125°C (D), **P7c** at 119°C (E-1), 118°C (E-2), and 27°C (E-3), and **P8c** at 118°C (F-1) and 114°C (F-2).

一般に、本研究で得られたポリオキセタンの¹H NMRでは、アゾベンゼン環のアルコキシ基のオルト位にあるプロトンは化学シフト $\delta = 7.0$ 近辺で共鳴シグナルを示す。これはベンゼンの化学シフト $\delta = 7.3$ より高磁場にある。また、アゾ基のオルト位にあるプロトンは化学シフト $\delta = 7.9$ 近辺で共鳴シグナルを示し、これ

はベンゼンの化学シフトより低磁場にある。

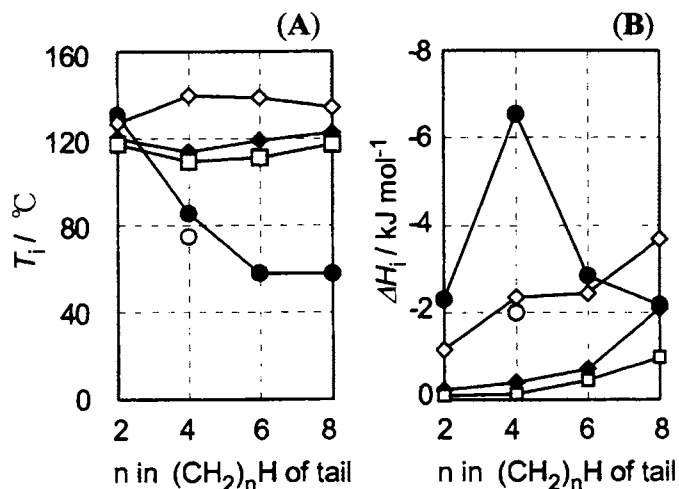
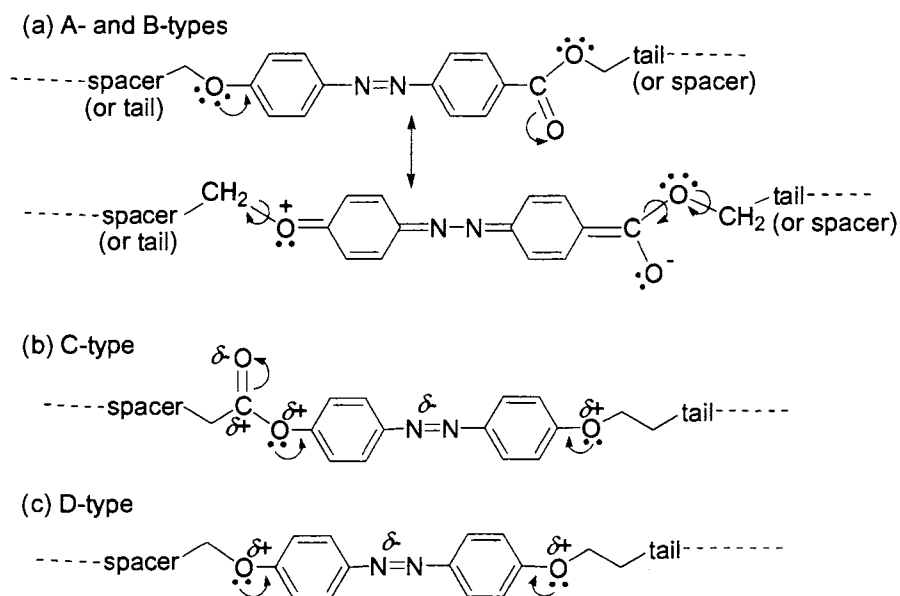


Figure 2-6. Temperature (A) and exothermic energy (ΔH_i) (B) on isotropic phase transition for polyoxetanes on 1st cooling scan: A- (●), B- (◇), C- (◆), and D-typeseries (□), and **1b'** (○).

これらの結果から、アルコキシ基は電子供与性効果（+R効果）を持ち、アゾ基は電子吸引性であることが分かる。従って、二つの双極子がD-タイプのポリオキセタンの4,4'-ジアルコキシアゾベンゼン環上に発生する。これらの双極子はお互いに反対方向を向いているため相殺される (Scheme 2-5c)。これらの側鎖メソゲンは、アゾベンゼンコア上に部分的に生じる電荷間の吸引相互作用、および芳香環の $\pi-\pi$ 吸引相互作用 (stacking効果) により集まることになり、双極子-双極子吸引相互作用によるものではない。しかし、Scheme 2-5bに示されるようにC-タイプポリオキセタンでは、4,4'-ジアルコキシアゾベンゼンコア上に発生する二つの双極子のほかに、エステルカルボニル基の双極子が存在し、これが

側鎖メソゲンの集合においてやや増加された相互吸引力をもたらす。



Scheme 2-5. Specurated structures for pendant mesogens of A- to D-type polyoxetanes.

その結果、C-タイプポリオキセタンの ΔH_1 はD-タイプポリオキセタンのそれより幾分大きくなる。

B-タイプポリオキセタンの T_i と ΔH_i は C-タイプポリオキセタンのものよりそれぞれ大きい。これは B-タイプポリオキセタンのメソゲン間の相互吸引作用が C-タイプポリオキセタンの場合より大きいことを示唆する。Scheme 2-5a に図示されるように、B-タイプポリオキセタンのエステルカルボニル基はアゾベンゼン環に直接結合しているため、このカルボニル基は大きな双極子を生ずる共鳴系に含まれ、この双極子は強められた吸引相互作用を生じ高度に配向した中間相を広いドメイン内に成長させる。一方、A-タイプポリオキセタンも B-タイプ

ポリオキセタンと同じメソゲンを持っているが、B-タイプポリオキセタンと比べて A-タイプポリオキセタンの T_i は低く、また、 ΔH_i は高いか、あるいは匹敵している。このことは A-タイプポリオキセタンの等方相転移ではエントロピー損失が大きいことを示唆している。この結果は次のような理由で説明できる。Scheme 2-5a で示されるように、アゾベンゼン環に結合しているエーテルおよびエステル基において、テイル（あるいはスペーサー）のエーテル基の排除体積はテイル（あるいはスペーサー）のエステル基のそれよりも小さいと考えられる。何故なら、エーテル基の C-O 結合周りの回転運動は sp^2 -混成した酸素とこの酸素に隣接する炭素の間で起こる。しかし、エステル基では、 sp^2 -混成したカルボニル炭素と隣接するエーテル結合タイプの酸素との間、およびこの酸素とその先に隣接する sp^3 -混成した炭素との間の 2 ヶ所で起こる。更に、A-タイプポリオキセタンのテイルのエステル基は、B-タイプポリオキセタンのスペーサーのエステル基よりも排除体積が大きいと考えられる。理由として、A-タイプポリオキセタンのエステル基はスペーサーによってポリマー主鎖のブロックに固定されていないが、B-タイプポリオキセタンのスペーサー中のエステル基はポリマー主鎖のブロックに近く固定されている。従って、スペーサー内のエステル基の方がより狭い範囲に限定された排除体積を持つことになるであろう。このように、側鎖型液晶性高分子におけるスペーサーは広範囲にスムーズにメソゲンを配向させるために重要な役割を担っている。これは Figure 2-5 において、A-および B-タイプポリオキセタンの偏光顕微鏡写真の比較でも示されるとおりである。

A-タイプポリオキセタンのテイルにジ - およびトリ(オキシエチレン)基部を持つ **P3a-c** は、室温以上で加熱および冷却を繰り返してもなんら T_i を示さず、また POM 組織も観察されなかった。しかし、テイル側にジ(オキシエチレン)基

部を持つ B-タイプポリオキセタン **P5** は冷却過程で 42℃ に明確な DSC ピークを示し (Figure 2-4), POM 観察ではこの温度以下で砂状組織を示した (Figure 2-5 の顕微鏡写真(C))。A-タイプポリオキセタンが B-タイプポリオキセタンより低い T_i を示したことを考慮すると, **P3a-c** は室温よりもっと低いところに T_i を持つとも思われる。テイルのオリゴ(オキシエチレン)基部はテイルの排除体積を大きくすると考えられる。オリゴ(オキシエチレン)基部は豊富にエーテル結合を有しており, 前述した C-O および C-C 周りの回転障壁エネルギーを考えると, アルコキシ基よりもっと柔軟である。

ベンジルエステル型テイルを持つ A-タイプポリオキセタン **P2** は,加熱過程で 48℃ に発熱ピークおよび 65℃ に吸熱ピークを示した。**P2** は加熱および冷却過程でなんら POM 組織を示さないので, 65℃ の吸熱ピークはポリマーの融解, 48℃ の発熱ピークはポリマー担体側の再配向によるものと思われる。テイルのベンジル基はかなり嵩高いため, 加熱過程に先立って行った冷却過程で側鎖メソゲンだけでなくポリマー担体も不規則な状態のまま過冷却されると考えられる。

II-2-3. 結 論

スパーサーおよびテイルを持つ側鎖アゾベンゼンコアのポリオキシセタンの T_i は側鎖メソゲン間の相互吸引作用により影響を受ける。例えば、A-および B-タイプポリオキシセタンにおいて、これらのメソゲンコアは同じと見なせるにも拘らず、スパーサーのエステル結合はテイルのエステル結合に比べ、 T_i 近辺の温度で側鎖メソゲンに比べて小さな排除体積を与える効果を持つ。このことは、スパーサーによってポリマー担体に結合するエステル基部の熱運動は、ポリマー担体からもっと離れて結合しているテイルのエステル基部に比べより容易に抑制されるという考え方で説明される。テイル中にオリゴ(オキシエチレン)基部を結合することにより T_i は大幅に低下することも分かった。これらの知見は、室温近辺での低い T_i を持つ実用的な側鎖型液晶性高分子を設計合成する上で有用となるであろう。

II-3. 実験

II-3-1. 原料

Ethyl 4-[4-[4-[(3-methyl-3-oxetanyl)methoxy]butoxy]phenylazo]benzoate (1a)

Ethyl 4-(4-hydroxyphenylazo)benzoate (**10**) は 4-ethoxycarbonylbenzenediazonium chloride と phenol から常法により合成した。**10** (2.0 g, 9.4 mmol) をオキセタン **9**¹⁵ (1.9 g, 7.4 mmol) の末端臭素と K₂CO₃ (1.1 g, 8.1 mmol) 存在下, DMF (15 cm³) 中 80 °C で 10 時間反応した。反応混合物を通常により後処理後, 溶媒除去して得られる残渣をエタノールから再結晶して目的生成物 **1a** (2.5 g, 76% yield) を得た。: IR (KBr disk) 1715 and 1275 (ester), 1600, 1580, 1500, and 1470 (aromatic ring), 1250 (aromatic ether), 1135 and 1110 (aliphatic ether), and 975 and 840 cm⁻¹ (cyclic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.28 (3H, s, CH₃ of the oxetane ring), 1.40 (3H, t, J = 7.1 Hz, CO₂CH₂CH₃), 1.7–1.8 [4H, m, OCH₂(CH₂)₂CH₂O], 3.4–3.7 [total 4H: s (δ = 3.50), CH₂ adjacent to the oxetane ring; t (δ = 3.56), J = 6.1 Hz, OCH₂(CH₂)₃OAr], 4.09 [2H, t, J = 6.2 Hz, O(CH₂)₃CH₂OAr], 4.3–4.6 [total 6H: q (δ = 4.41), J = 7.1 Hz, CO₂CH₂CH₃; AB-q (δ = 4.38 and 4.52), J = 5.8 Hz, CH₂ of the oxetane ring], and 6.8–8.3 [total 8H: AB-q-like (δ = 7.01 and 7.94), J = 9.1 Hz, OArN₂; AB-q-like (δ = 7.90 and 8.17), J = 8.2 Hz, N₂ArCO₂].

Alkyl 4-[4-[4-[(3-methyl-3-oxetanyl)methoxy]butoxy]phenylazo]benzoates, 1b–d および 2

代表的合成例を **1d** について以下に述べる。カルボン酸 **11** は, エステル **1a** を 20 等量の NaOH を含む 20% アルカリ水溶液とこれと同体積のエタノール混合溶媒中, 還流下でアルカリ加水分解して得た。カルボン酸 **11** (0.50 g, 1.27 mmol) をヨウ化オクチル (0.45 g, 1.89 mmol) とともに, K₂CO₃ (0.35 g) および臭化テ

トラブチルアンモニウム (TBAB) (ヨウ化物に対し 0.05 equiv) 存在下, DMF (10 cm³) 中 80°C で 15 時間反応した。反応混合物を通常により後処理後, 溶媒除去して得られる残渣をエタノールから再結晶して目的生成物 **1d** を得た。**2** の合成には塩化ベンジルが用いられた。臭化ブチルやヘキシルを用いる場合は, **1d** の合成と同じ反応系に更に KI (臭化物に対し 0.1 equiv) を加えて反応した。

1b: yield 59%; IR (KBr disk) 1710 and 1280 (ester), 1600, 1580, and 1505 (aromatic ring), 1260 (aromatic ether), 1140 and 1120 (aliphatic ether), and 980 and 830 cm⁻¹ (cyclic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.00 [3H, *t*, *J* = 6.7 Hz, CO₂ (CH₂)₃CH₃], 1.32 (3H, *s*, CH₃ of the oxetane ring), 1.4–2.1 [total 8H: *m*, OCH₂ (CH₂)₂CH₂O and CO₂CH₂ (CH₂)₂CH₃], 3.4–3.6 [total 4H: *s* (δ = 3.50), CH₂ adjacent to the oxetane ring; *t* (δ = 3.56), *J* = 6.2 Hz, OCH₂ (CH₂)₃OAr], 4.10 [2H, *t*, *J* = 5.9 Hz, O(CH₂)₃CH₂OAr], 4.2–4.6 [total 6H: *t* (δ = 4.36), *J* = 6.2 Hz, CO₂CH₂ (CH₂)₂CH₃; *AB-q* (δ = 4.36 and 4.52), *J* = 5.6 Hz, CH₂ of the oxetane ring], and 6.8–8.2 [total 8H: *AB-q*-like (δ = 7.01 and 7.94), *J* = 9.1 Hz, *m*, OArN₂; *AB-q*-like (δ = 7.90 and 8.17), *J* = 7.9 Hz, *m*, N₂ArCO₂].

1c: yield 84%; IR (KBr disk) 1715 and 1275 (ester), 1600, 1585, and 1500 (aromatic ring), 1255 (aromatic ether), 1140 and 1110 (aliphatic ether), and 980 and 835 cm⁻¹ (cyclic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 0.91 [3H, *t*-like, CO₂ (CH₂)₅CH₃], 1.3–1.5 [total 9H: *s* (δ = 1.32), CH₃ of the oxetane ring]; *m*, CO₂ (CH₂)₂ (CH₂)₂CH₂], 1.7–1.9 [4H, *m*, OCH₂ (CH₂)₂CH₂O], 1.9–2.0 [2H, *m*, CO₂CH₂CH₂ (CH₂)₃CH₃], 3.4–3.6 [total 4H: *s* (δ = 3.50), CH₂ adjacent to the oxetane ring; *t* (δ = 3.56), *J* = 5.9 Hz, OCH₂ (CH₂)₃OAr], 4.09 [2H, *t*, *J* = 5.7 Hz, O(CH₂)₃CH₂OAr], 4.3–4.6 [total 6H: *t* (δ = 4.34), *J* = 7.0 Hz, CO₂CH₂ (CH₂)₄CH₃; *AB-q* (δ = 4.36 and 4.52), *J* = 5.7 Hz, CH₂ of the oxetane ring], and 6.9–8.2 [total 8H: *AB-q*-like (δ = 7.01 and 7.93), *J* = 10.1 Hz,

OArN_2 ; *AB-q*-like ($\delta = 7.90$ and 8.16 , $J = 9.6$ Hz, N_2ArCO_2).

1d: yield 72%; IR (KBr disk) 1710 and 1285 (ester), 1600, 1585, 1510, and 1475 (aromatic ring), 1250 (aromatic ether), 1140 and 1120 (aliphatic ether), and 980 and 840 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta = 0.89$ [3H, *t*-like, $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$], 1.2–1.6 [total 13H: *s* ($\delta = 1.35$), CH_3 of the oxetane ring; *m*, $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 1.7–2.0 [total 8H: *m*, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$ and $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 3.4–3.6 [total 4H: *s* ($\delta = 3.50$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; *t* ($\delta = 3.54$), $J = 4.5$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OAr}$], 4.05 [2H, *t*, $J = 6.5$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OAr}$], 4.2–4.6 [total 6H: *t* ($\delta = 4.31$), $J = 7.5$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$; *AB-q* ($\delta = 4.33$ and 4.50), $J = 5.5$ Hz, CH_2 of the oxetane ring], and 6.9–8.2 [total 8H: *AB-q*-like ($\delta = 6.97$ and 7.88), $J = 10.5$ Hz, OArN_2 ; *AB-q*-like ($\delta = 7.85$ and 8.11), $J = 9.5$ Hz, N_2ArCO_2].

2: yield 92%; IR (KBr disk) 1700 and 1270 (ester), 1605, 1580, 1505, and 1480 (aromatic ring), 1255 (aromatic ether), 1150 and 1105 (aliphatic ether), and 980 and 835 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta = 1.32$ (3H, *s*, CH_3 of the oxetane ring), 1.7–2.2 [4H, *m*, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.4–3.6 [total 4H: *s* ($\delta = 3.50$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; *t* ($\delta = 3.56$), $J = 6.1$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OAr}$], 4.10 [2H, *t*, $J = 6.2$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OAr}$], 4.36 and 4.52 (each 2H, *AB-q*, $J = 5.7$ Hz, CH_2 of the oxetane ring), 5.39 (2H, *s*, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), and 6.9–8.3 [13H: *AB-q*-like ($\delta = 7.01$ and 7.94), $J = 8.8$ Hz, OArN_2 ; *m* ($\delta = 7.4$ – 7.5), $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$; *AB-q*-like ($\delta = 7.90$ and 8.20), $J = 8.6$ Hz, N_2ArCO_2].

Isobutyl (1b'), 2-(2-methoxyethoxy)ethyl (**3a**), 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl (**3b**), 2-[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]ethyl 4-[4-[4-[(3-methyl-3-oxetanyl)methoxy]butoxy]

phenoxyazo]benzoates (3c)

代表的合成例を **3b** について以下に示す。カルボン酸 **11** (1.00 g, 2.52 mmol), トリエチレングリコールモノメチルエーテル (0.41 g, 2.52 mmol) と DMAP (61 mg, 0.50 mmol) を乾燥 THF (20 cm³) に溶かし, 次いでこの溶液に DCC (0.57 g, 2.76 mmol) を 0℃ で加えた。溶液をこの温度で 2 時間, 次いで室温で 12 時間攪拌した。通常の後処理後, 粗生成物の **3b** が得られた: yield 95%; IR (*KBr*) 1720 and 1275 (ester), 1600, 1580, and 1500 (aromatic ring), 1255 (aromatic ether), 1140 and 1110 (aliphatic ether), and 980 and 840 cm⁻¹ (cyclic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.32 (3H, *s*, CH₃ of the oxetane ring), 1.7–2.0 [4H, *m*, OCH₂ (CH₂)₂CH₂O], 3.37 [3H, *s*, O(CH₂)₂OCH₃], 3.4–3.6 [total 6H: *s* (δ = 3.50), CH₂ adjacent to the oxetane ring; *t* (δ = 3.56), *J* = 6.3 Hz, OCH₂ (CH₂)₃OAr] ; *m* (δ = 3.52–3.56), OCH₂CH₂OCH₃], 3.6–3.7 [4H, *m*, OCH₂CH₂OCH₃ and CO₂ (CH₂)₂OCH₂CH₂O], 3.7–3.8 [2H, *m*, CO₂ (CH₂)₂OCH₂CH₂O], 3.8–3.9 [2H, *t*-like, CO₂CH₂CH₂O(CH₂)₂O], 4.09 [2H, *t*, *J* = 6.2 Hz, O(CH₂)₃CH₂OAr], 4.3–4.6 [total 6H: *AB-q* (δ = 4.36 and 4.52), *J* = 5.8 Hz, CH₂ of the oxetane ring; *t* (δ = 4.51), *J* = 5.8 Hz, CO₂CH₂CH₂O(CH₂)₂O], and 6.9–8.2 [total 8H: *AB-q*-like (δ = 7.01 and 7.94), *J* = 8.9 Hz, OArN₂; *AB-q*-like (δ = 7.90 and 8.18), *J* = 8.7 Hz, N₂ArCO₂].

1b': yield 57%; IR (*KBr*) 1710 and 1275 (ester), 1600, 1580, 1505, and 1470 (aromatic ring), 1255 (aromatic ether), 1140 and 1115 (aliphatic ether), and 980 and 840 cm⁻¹ (cyclic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.05 [6H, *d*, *J* = 6.8 Hz, CO₂CH₂CH(CH₃)₂], 1.32 (3H, *s*, CH₃ of the oxetane ring), 1.7–2.0 [4H, *m*, OCH₂ (CH₂)₂CH₂O], 2.12 [1H, *m*, CO₂CH₂CH(CH₃)₂], 3.4–3.7 [total 4H: *s* (δ = 3.50), CH₂ adjacent to the oxetane ring; *t* (δ = 3.56), *J* = 6.1 Hz, OCH₂ (CH₂)₃OAr], 4.0–4.2 [total 4H: *t* (δ = 4.09), *J* =

6.4 Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OAr}$; d ($\delta = 4.14$), $J = 6.6$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.36 and 4.52 (each 2H, AB - q , $J = 5.7$ Hz, CH_2 of the oxetane ring), and 6.9–8.2 [total 8H: AB - q -like ($\delta = 7.01$ and 7.94), $J = 9.1$ Hz, OArN_2 ; AB - q -like ($\delta = 7.90$ and 8.17), $J = 8.4$ Hz, N_2ArCO_2].

3a: yield 99% as a red viscous oil; IR (KBr disk) 1720 and 1275 (ester), 1600, 1580, 1505, and 1455 (aromatic ring), 1255 (aromatic ether), 1140 and 1110 (aliphatic ether), and 980 and 840 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta = 1.32$ (3H, s , CH_3 of the oxetane ring), 1.7–2.0 [4H, m , $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.40 (3H, s , OCH_3), 3.4–3.6 [total 6H: s ($\delta = 3.50$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; t ($\delta = 3.56$), $J = 5.9$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OAr}$; t -like, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$], 3.7–3.8 (2H, t -like, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.8–3.9 (2H, t -like, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.09 [2H, t , $J = 6.2$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OAr}$], 4.3–4.6 [total 6H: AB - q ($\delta = 4.36$ and 4.52), $J = 5.2$ Hz, CH_2 of the oxetane ring; t ($\delta = 4.51$), $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$], and 6.9–8.2 [total 8H: AB - q -like ($\delta = 7.01$ and 7.94), $J = 9.1$ Hz, OArN_2 ; AB - q -like ($\delta = 7.90$ and 8.19), $J = 8.7$ Hz, N_2ArCO_2].

3c: yield 78% as a red viscous oil; IR (KBr) 1720 and 1275 (ester), 1600, 1580 and 1500 (aromatic ring), 1255 (aromatic ether), 1140 and 1110 (aliphatic ether), and 980 and 835 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta = 0.90$ [3H, t , $J = 7.3$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$], 1.32 (3H, s , CH_2 of the oxetane ring), 1.37 [2H, m , $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.57 (2H, m , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.7–2.0 [4H, m , $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.4–3.6 [total 8H: t ($\delta = 3.47$), $J = 6.8$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; s ($\delta = 3.50$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; t ($\delta = 3.56$), $J = 5.9$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OAr}$; t -like, $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.7–3.8 [2H, t -like, $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.8–3.9 (2H, m , $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.09 [2H, t , $J = 6.3$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OAr}$], 4.3–4.6 [total 6H: AB - q

($\delta = 4.36$ and 4.52), $J = 5.6$ Hz, CH_2 of the oxetane ring; t ($\delta = 4.51$), $J = 5.6$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$], and $6.9 - 8.2$ [total 8H: AB - q -like ($\delta = 7.01$ and 7.94), $J = 9.1$ Hz, OArN_2 ; AB - q -like ($\delta = 7.90$ and 8.19), $J = 8.6$ Hz, N_2ArCO_2].

4-[(3-Methyl-3-oxetanyl)methoxy]butyl 4-(4-alkoxyphenylazo)benzoates (4a–d).

代表例を **4a** の合成について以下に示す。フェノール **10** (3.00 g, 11.1 mmol), ethyl iodide (2.08 g, 13.3 mmol) および K_2CO_3 (1.84 g, 13.3 mmol) を DMF (20 cm^3) 中, 80°C で 7 時間攪拌し, 次いで通常の後処理をして **12** ($\text{Y} = \text{C}_2\text{H}_5$) を収率 97% で得た。このエステルは 25 等量の NaOH を含む 50% エタノール水溶液中, 還流温度で加水分解した。生じたカルボン酸 **13** ($\text{Y} = \text{C}_2\text{H}_5$) (1.00 g, 3.70 mmol) は **9** (1.05 g, 4.44 mmol) と, TBAB (60 mg) および KI (61 mg) 存在下, DMF (25 cm^3) 中 80°C 11 時間反応し, 通常の後処理とエタノールからの再結晶により生成物 **4a** を得た。: yield 80%; IR (KBr disk) 1720 and 1275 (ester), 1600, 1580, 1500 and 1470 (aromatic ring), 1250 (aromatic ether), 1140 and 1115 (aliphatic ether), and 975 and 830 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (3H, s , CH_3 of the oxetane ring), 1.47 (3H, t , $J = 6.9$ Hz, OCH_2CH_3), 1.7–2.0 [4H, m , $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCO}$], 3.50 (2H, s , CH_2 adjacent to the oxetane ring), 3.55 [2H, t , $J = 6.1$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCO}$], 4.14 (2H, q , $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 4.3–4.6 [total 6H: AB - q ($\delta = 4.36$ and 4.52), $J = 5.5$ Hz, CH_2 of the oxetane ring; t ($\delta = 4.38$), $J = 6.5$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OCO}$], and 6.9–8.2 [total 8H: AB - q -like ($\delta = 7.01$ and 7.94), $J = 8.9$ Hz, OArN_2 ; AB - q -like ($\delta = 7.90$ and 8.17), $J = 8.5$ Hz, N_2ArCO_2].

4b: yield 84%; IR (KBr disk) 1710 and 1280 (ester), 1600, 1580, 1500 and 1475 (aromatic ring), 1250 (aromatic ether), 1145 and 1120 (aliphatic ether), and 980 and 835 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta = 1.00$ [3H, t , $J = 7.34$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 1.32

(3H, *s*, CH₃ of the oxetane ring), 1.52 [2H, *m*, $J = 7.47$ Hz, O(CH₂)₂CH₂CH₃], 1.7–1.9 [6H, *m*, OCH₂(CH₂)₂CH₂OCO and OCH₂CH₂CH₂CH₃], 3.50 (2H, *s*, CH₂ adjacent to the oxetane ring), 3.55 [2H, *t*, $J = 6.1$ Hz, OCH₂(CH₂)₃OCO], 4.06 [2H, *t*, $J = 6.5$ Hz, OCH₂(CH₂)₂CH₃], 4.3–4.6 [total 6H: *AB-q* ($\delta = 4.36$ and 4.52), $J = 5.6$ Hz, CH₂ of the oxetane ring; *t* ($\delta = 4.38$), $J = 6.4$ Hz, O(CH₂)₃CH₂OCO], and 6.9–8.2 [total 8H: *AB-q*-like ($\delta = 7.01$ and 7.94), $J = 9.1$ Hz, OArN₂; *AB-q*-like ($\delta = 7.90$ and 8.16), $J = 8.7$ Hz, N₂ArCO₂].

4c: yield 38%; IR (KBr disk) 1710 and 1280 (ester), 1605, 1580, 1505 and 1480 (aromatic ring), 1255 (aromatic ether), 1140 and 1110 (aliphatic ether), and 980 and 835 cm⁻¹ (cyclic ether); ¹H NMR (CDCl₃) : $\delta = 0.92$ [3H, *t*, $J = 6.75$ Hz, O(CH₂)₅CH₃], 1.2–1.6 [total 9H: *s* ($\delta = 1.32$), CH₃ of the oxetane ring; *m*, O(CH₂)₂(CH₂)₃CH₃], 1.7–2.0 [6H, *m*, OCH₂(CH₂)₂CH₂OCO and OCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃], 3.50 (2H, *s*, CH₂ adjacent to the oxetane ring), 3.55 [2H, *t*, $J = 6.1$ Hz, OCH₂(CH₂)₃OCO], 4.05 [2H, *t*, $J = 6.5$ Hz, OCH₂(CH₂)₄CH₃], 4.3–4.6 [total 6H: *AB-q* ($\delta = 4.36$ and 4.52), $J = 5.5$ Hz, CH₂ of the oxetane ring; *t* ($\delta = 4.4$), $J = 7.0$ Hz, O(CH₂)₃CH₂OCO], and 6.9–8.2 [total 8H: *AB-q*-like ($\delta = 7.01$ and 7.94), $J = 8.9$ Hz, OArN₂; *AB-q*-like ($\delta = 7.90$ and 8.16), $J = 8.6$ Hz, N₂ArCO₂].

4d: yield 92%; IR (KBr disk) 1710 and 1270 (ester), 1600, 1580, 1500 and 1470 (aromatic ring), 1250 (aromatic ether), 1130 and 1110 (aliphatic ether), and 980 cm⁻¹ (cyclic ether); ¹H NMR (CDCl₃) : $\delta = 0.89$ [3H, *t*, $J = 7.0$ Hz, O(CH₂)₇CH₃], 1.2–1.6 [13H, *m*, O(CH₂)₂(CH₂)₂CH₃ and CH₃ of the oxetane ring], 1.7–2.0 [6H, *m*, OCH₂(CH₂)₂CH₂OCO and OCH₂CH₂(CH₂)₅CH₃], 3.50 (2H, *s*, CH₂ adjacent to the oxetane ring), 3.55 [2H, *t*, $J = 6.1$ Hz, OCH₂(CH₂)₃OCO], 4.05 [2H, *t*, $J = 6.5$ Hz, OCH₂(CH₂)₆CH₃], 4.3–4.6 [total 6H: *AB-q* ($\delta = 4.36$ and 4.52), $J = 5.4$ Hz, CH₂ of the

oxetane ring; *t* ($\delta = 4.38$), $J = 6.9$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OCO}$], and 6.9–8.2 [total 8H:

AB-q-like ($\delta = 7.01$ and 7.94), $J = 8.9$ Hz, OArN_2 ; *AB-q*-like ($\delta = 7.90$ and 8.16), $J = 8.4$ Hz, N_2ArCO_2].

4-[(3-Methyl-3-oxetanyl)methoxy]butyl 4-[4-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-phenylazo]benzoate (5)

2-(2-Methoxyethoxy)ethyl chloride が **5** のテイル合成のため用いられた。生成物 **5** は上述したと同じ合成法により収率約 100%で得られた。: IR (KBr disk) 1715 and 1270 (ester), 1600, 1580, 1500 and 1455 (aromatic ring), 1255 (aromatic ether), 1140 and 1110 (aliphatic ether), and 980 and 840 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta = 1.32$ (3H, *s*, CH_3 of the oxetane ring), 1.7–2.0 [4H, *m*, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$], 3.40 (3H, *s*, OCH_3), 3.4–3.6 [total 6H: *s* ($\delta = 3.50$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; *t* ($\delta = 3.55$), $J = 6.1$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCO}$; *m*, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$], 3.7–3.8 (2H, *t*-like, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.91 [2H, *t*-like, $J = 4.8$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$], 4.24 [2H, *t*-like, $J = 4.9$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$], 4.3–4.6 [total 6H: *AB-q* ($\delta = 4.36$ and 4.52), $J = 5.6$ Hz, CH_2 of the oxetane ring; *t* ($\delta = 4.38$), $J = 6.4$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OCO}$], and 7.0–8.2 [total 8H: *AB-q*-like ($\delta = 7.04$ and 7.94), $J = 9.2$ Hz, OArN_2 ; *AB-q*-like ($\delta = 7.90$ and 8.17), $J = 8.7$ Hz, N_2ArCO_2].

4-[(3-Methyl-3-oxetanyl)methoxy]butyl 4-[4-[4-(fluorophenoxy)butoxy]phenylazo]benzoate (6)

4-ブロモブトキシ基テイルを持つアゾベンゼン **14** は、フェノール **10** (3.00 g, 11.1 mmol)と 1,4-dibromobutane (7.20 g, 33.3 mmol)を、TBAB (1.11 mmol) と K_2CO_3 (1.53 g) 存在下、アセトン(30 cm^3)中、還流下の相間移動触媒反応により

合成した。 **14** (1.50 g, 3.7 mmol) のプロモ基は *p*-fluorophenol (0.42 g, 3.7 mmol) と K_2CO_3 (0.61 g) 存在下, DMF (20 cm³) 中, 80℃10 時間反応し, 通常の後処理とエタノールからの再結晶により **15** を収率 85%で得た (mp 111–113℃)。
15 のエステル基はアルカリ加水分解し, 生じたカルボン酸 **16** (0.21 g, 0.50 mmol) はオキセタン **9** (0.13 g, 0.56 mmol) のプロモ基と K_2CO_3 (84 mg), TBAB (0.03 mmol), KI (0.05 mmol) 存在下, DMF (10 cm³) 中, 80℃7 時間反応した。通常の後処理とエタノールからの再結晶により **6** を得た。: mp 74–78 °C, yield 40%; IR (KBr disk) 1710 and 1275 (ester), 1605, 1580, 1505 and 1480 (aromatic ring), 1260 (aromatic ether), 1140 and 1120 (aliphatic ether), and 980 and 835 cm⁻¹ (cyclic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.32 (3H, *s*, CH₃ of the oxetane ring), 1.7–2.1 [4H, *m*, OCH₂ (CH₂)₂CH₂OCO and OCH₂ (CH₂)₂CH₂OAr-F], 3.4–3.6 [total 6H: *s* (δ = 3.50), CH₂ adjacent to the oxetane ring; *t* (δ = 3.55), *J* = 6.3 Hz, OCH₂ (CH₂)₃OCO], 3.9–4.2 [total 4H: two *t*-like (δ = 4.01 and 4.14), OCH₂ (CH₂)₂CH₂OAr-F], 4.3–4.6 [total 6H: *AB-q* (δ = 4.36 and 4.52), *J* = 5.6 Hz, CH₂ of the oxetane ring; *t* (δ = 4.38), O(CH₂)₃CH₂OCO], and 6.8–8.2 [total 12H: *m* (δ = 6.80–6.86 and 6.93–7.00), OAr-F; *AB-q*-like (δ = 7.01 and 7.94), *J* = 9.0 Hz, OArN₂; *AB-q*-like (δ = 7.90 and 8.17), *J* = 8.6 Hz, OCOArN₂].

Ethyl 6-[3-methyl-3-oxetanyl]methoxy]hexanoate (18).

Diethyl 4-[(3-methyl-3-oxetanyl)methoxy]butylmalonate (**17**)¹⁶ (8.0 g, 25.3 mmol) を 塩化ナトリウム (1.52 g, 26.0 mmol) と 1.08 g の水を含むジメチルスルホキシド (50 cm³) 中, 153–155℃で 6 時間加熱した。反応混合物に水 (30 cm³) を加えエーテルで抽出した。有機相を蒸留して目的生成物 **18** を集めた。: bp 83–86℃ (10–13. Pa); yield 75%; IR (neat) 1730 (ester), 1110 (aliphatic ether), and 975 cm⁻¹

(cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta = 1.1 - 1.3$ [total 6H: t ($\delta = 1.26$), $J = 7.2$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; s ($\delta = 1.31$), CH_3 of the oxetane ring], $1.3 - 1.7$ [6H: m , $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}_2$], 2.31 (2H, t , $J = 7.1$ Hz, CH_2CO_2), $3.4 - 3.6$ [total 4H: s ($\delta = 3.47$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; t -like ($\delta = 3.47$), $J = 6.1$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2$], and 4.33 and 4.52 (each 2H, AB- q , $J = 5.6$ Hz, CH_2 of the oxetane ring).

6-[3-Methyl-3-oxetanyl]methoxy]hexanoic acid (19)

エステル **18** (2.9 g, 11.9 mmol) は $2N$ NaOH (15 cm^3) を含むメタノール (15 cm^3) 中、還流下で加水分解し、通常の後処理により粗生成物 **19** を得た。: yield 98%; IR (neat) 3400 , 2400 and 1720 (carboxylic acid), 1110 (aliphatic ether), and 970 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (3H, s , CH_3 of the oxetane ring), $1.3 - 1.8$ [6H: m , $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}_2$], 2.34 (2H, t , $J = 7.0$ Hz, CH_2CO_2), $3.4 - 3.6$ [total 4H: s ($\delta = 3.46$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; t -like ($\delta = 3.46$), $J = 6.0$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2$], and 4.35 and 4.53 (each 2H, AB- q , $J = 5.7$ Hz, CH_2 of the oxetane ring).

5-[(3-Methyl-3-oxetanyl)methoxy]pentyl 4-(4-alkoxyphenylazo)benzoates, 7a - d

代表例を **7a** の合成について以下に述べる。カルボン酸 **19** (1.0 g, 4.63 mmol), 4-ethoxy-4'-hydroxyazobenzene (1.1 g, 4.65 mmol), DMAP (57 mg, 0.5 mmol) を THF (20 cm^3) に溶かし、 $0 - 3\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却した。これに DCC (1.1 g, 5.1 mmol) を加え、THF 溶液をこの温度で 8 時間攪拌した。通常の後処理とエタノールからの再結晶により生成物 **7a** が得られた。: yield 60%; IR (neat) 1755 and 1200 (ester), 1600 , 1580 , 1495 , 1470 , and 840 (1,4-disubstituted benzene), 1250 (aromatic ether), 1145 and 1115 (aliphatic ether), and 975 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.2 - 2.0$ [total 9H: s ($\delta = 1.32$), CH_3 of the oxetane ring; t ($\delta = 1.46$), J

= 7.0 Hz, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_3$; *m*, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}_2$], 2.61 (2H: *t*, $J = 7.3$ Hz, CH_2CO_2), 3.4–3.6 [total 4H: *s* ($\delta = 3.49$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; *t* ($\delta = 3.51$), $J = 6.0$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2$], 4.35 and 4.53 (each 2H, AB-*q*, $J = 5.7$ Hz, CH_2 of the oxetane ring), and 6.9–8.0 [total 8H: AB-*q*-like ($\delta = 6.99$ and 7.90), $J = 8.8$ Hz, $\text{N}_2\text{ArOC}_2\text{H}_5$]; AB-*q*-like ($\delta = 7.21$ and 7.90), $J = 9.0$ Hz, CO_2ArN_2].

7b: yield 49%; IR (neat) 1755 and 1200 (ester), 1600, 1580, 1495, 1470, and 840 (1,4-disubstituted benzene), 1250 (aromatic ether), 1145 and 1115 (aliphatic ether), and 975 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) : $\delta = 1.00$ [3H: *t*, $J = 7.0$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], 1.2–2.0 [total 13H: *s* ($\delta = 1.31$), CH_3 of the oxetane ring; *m*, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}_2$ and $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 2.59 (2H: *t*, $J = 7.2$ Hz, CH_2CO_2), 3.4–3.6 [total 4H: *s* ($\delta = 3.48$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; *t* ($\delta = 3.48$), $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2$], 4.05 [2H, *t*, $J = 6.2$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$], 4.34 and 4.53 (each 2H, AB-*q*, $J = 5.6$ Hz, CH_2 of the oxetane ring), and 6.9–8.0 [total 8H: AB-*q*-like ($\delta = 7.00$ and 7.90), $J = 8.6$ Hz, $\text{N}_2\text{ArOC}_4\text{H}_9$; AB-*q*-like ($\delta = 7.21$ and 7.90), $J = 8.8$ Hz], CO_2ArN_2].

7c: yield 57%; IR (neat) 1755 and 1200 (ester), 1600, 1580, 1495, 1470, and 840 (1,4-disubstituted benzene), 1250 (aromatic ether), 1145 and 1115 (aliphatic ether), and 975 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta = 1.00$ [3H: *t*, $J = 7.0$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$], 1.2–2.0 [total 17H: *s* ($\delta = 1.31$), CH_3 of the oxetane ring; *m*, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}_2$ and $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$], 2.59 [2H: *t*, $J = 7.2$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CO}_2$], 3.4–3.6 [total 4H: *s* ($\delta = 3.48$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; *t*-like ($\delta = 3.48$), $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2$], 4.05 [2H, *t*, $J = 6.2$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$], 4.34 and 4.53 (each 2H, AB-*q*, $J = 5.6$ Hz, CH_2 of the oxetane ring), and 6.9–8.0 [total 8H: AB-*q*-like ($\delta = 7.00$ and 7.90), $J = 8.6$ Hz, $\text{N}_2\text{ArOC}_6\text{H}_{13}$; AB-*q*-like ($\delta = 7.21$ and 7.90), $J = 8.8$ Hz, CO_2ArN_2].

7d: yield 44%; IR (neat) 1755 and 1200 (ester), 1600, 1580, 1495, 1470, and 840

(1,4-disubstituted benzene), 1250 (aromatic ether), 1145 and 1115 (aliphatic ether), and 975 cm^{-1} (cyclic ether); ^1H NMR (CDCl_3) $\delta=0.89$ [3H: *t*-like, $J=5.6$ Hz,

$\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$], 1.3–2.0 [total 21H: *s* ($\delta=1.32$), CH_3 of the oxetane ring; *m*, OCH_2 $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}_2$ and $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$], 2.61 (2H: *t*, $J=7.1$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CO}_2$), 3.4–3.6 [total 4H: *s* ($\delta=3.48$), CH_2 adjacent to the oxetane ring; *t*-like ($\delta=3.5$), $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2$], 4.04 [2H, *t*, $J=6.5$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$], 4.34 and 4.53 [each 2H, AB-*q*, $J=5.7$ Hz, CH_2 of the oxetane ring], and 6.9–8.0 [total 8H: AB-*q*-like ($\delta=6.99$ and 7.90), $J=8.7$ Hz, $\text{N}_2\text{ArOC}_8\text{H}_{17}$; AB-*q*-like ($\delta=7.21$ and 7.90), $J=8.8$ Hz, CO_2ArN_2].

II-3-2. オキセタンモノマーのカチオン開環重合

モノマー初濃度 $0.3-0.6 \text{ mol dm}^{-3}$ として DCM 溶媒中, 0°C 50 時間静置して重合した。目的ポリオキセタンは 通常の後処理と真空乾燥により得られた³⁻⁵。

II-3-3. 測定

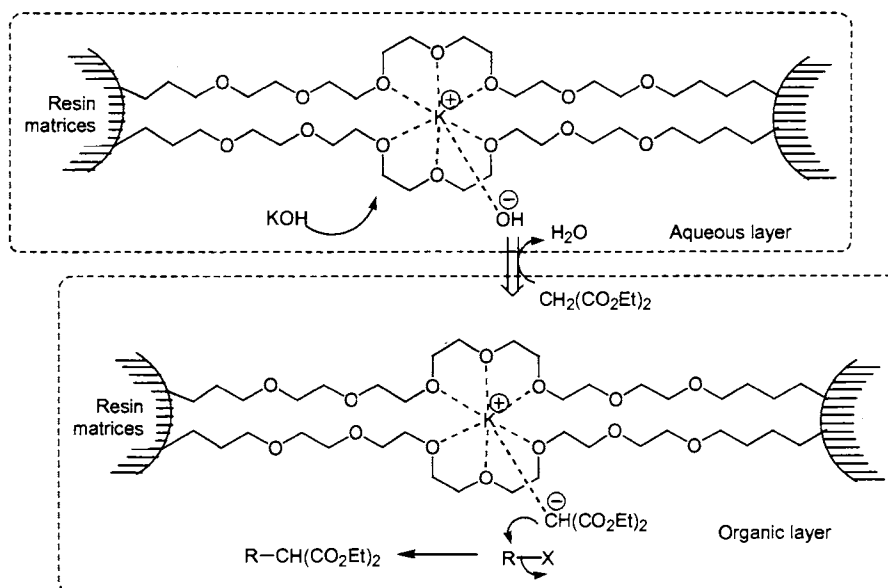
IR スペクトルは JASCO A-202 分光光度計で測定した。 ^1H NMR スペクトルは 270 MHz JEOL FX-100S 分光光度計により CDCl_3 溶媒中, TMS 内部標準を用い 25°C で測定した。分子量は G4000HS および G2500HXL カラム (各 $7.8\phi \cdot 300$, TOSOH) を直列につなぎ, THF を溶離液 ($0.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) として測定した。DSC は測定装置 DSC-50 (Shimadzu) により加熱および冷却速度 5°C min^{-1} で窒素雰囲気下測定した。偏光顕微観察は, 温度制御試料台付きの測定装置 BHS-751P (OLYMPUS) を用いて行った。

第Ⅲ章 スペーサーあるいはテイル中にオリゴ(オキシエチレン)基を含むアゾベンゼンコア型メソゲンを持つ側鎖型液晶基ポリオキセタンの合成とキャラクタリゼーション

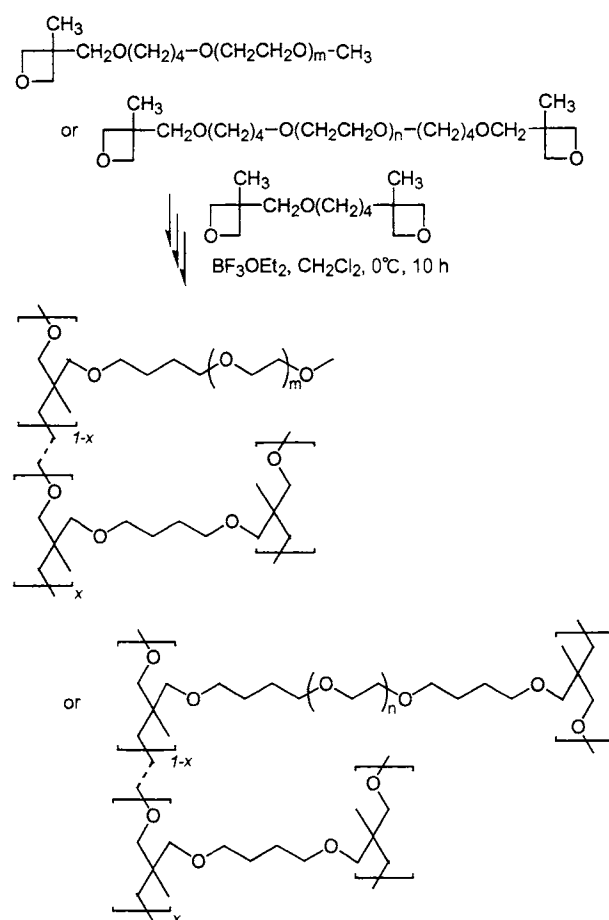
Ⅲ-1. はじめに

前章の研究経過より、アゾベンゼンを液晶基コアとする側鎖型液晶性ポリオキセタンのスペーサーあるいはテイル中にオリゴ(オキシエチレン)基を結合すると、それらの T_i が大幅に低下し、室温以下になることも推測される。

オリゴ(オキシエチレン)基はアルカリ金属イオンに配位して錯体を形成することが知られている。われわれも、側鎖あるいは架橋鎖中にオリゴ(オキシエチレン)基を持つポリオキセタン樹脂を合成し、ハロゲン化アルキルを基質とするハロゲン交換反応、エーテル化反応、マロン酸ジエチルの C-アルキル化等の相間移動触媒として使用した結果、十分な活性を持つことが分かった (Schemes 3-1, 3-2) ^{11,12}。



Scheme 3-1. C-alkylation of diethyl malonate with alkyl halide in polyoxirane—polyoxetane resin matrices.

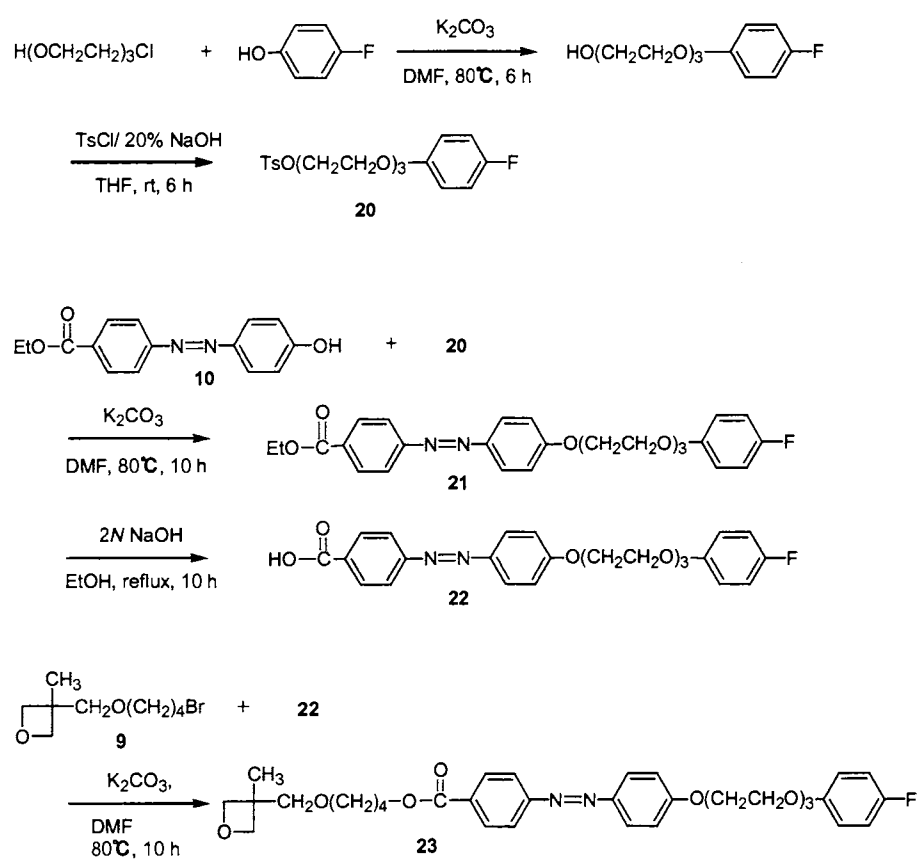


Scheme 3-2. Synthesis of polyoxirane – polyoxetane resins.

Scheme 3-1 には、ハロゲン化アルキルによるマロン酸ジエチルの C-アルキル化の例を示す。この結果から、側鎖や架橋鎖のオキシエチレン基団が KOH のアルカリ金属カチオンに共同的に配位して樹脂内に取り込み、このカチオン部を中心にして、疎水的高分子担体内で活性化された対アニオンが反応試薬として働く。マロン酸は C-アルキル化されないので、取り込まれた水酸化物イオンは、求核剤としてエステルの加水分解に働くよりも塩基としてマロン酸ジエチルの活性水素と迅速に反応してカルバニオンを発生すると考えられる。このように、

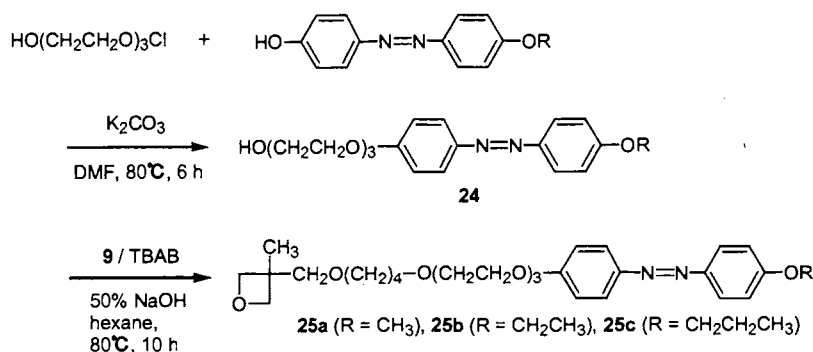
疎水的樹脂内では、水酸化物イオンは強力な塩基となっていると推察される。

以上の研究結果を踏まえて、液晶形成領域を持つポリオキシエタンにカチオンを捕捉する領域も持たせることで、イオン伝導と液晶形成挙動を関連させた新たな機能性物質が創製できると考えた。その一つとして、液晶基のスペーサーやテイル部分にオリゴ(オキシエチレン)鎖を導入したポリオキシエタンを合成することにした (Schemes 3-3, 3-4)。



Scheme 3-3. A synthetic route of an oxetane monomer, **23**, containing a tri(oxyethylene) segment in the tail with the terminal *p*-fluorophenyl moiety.

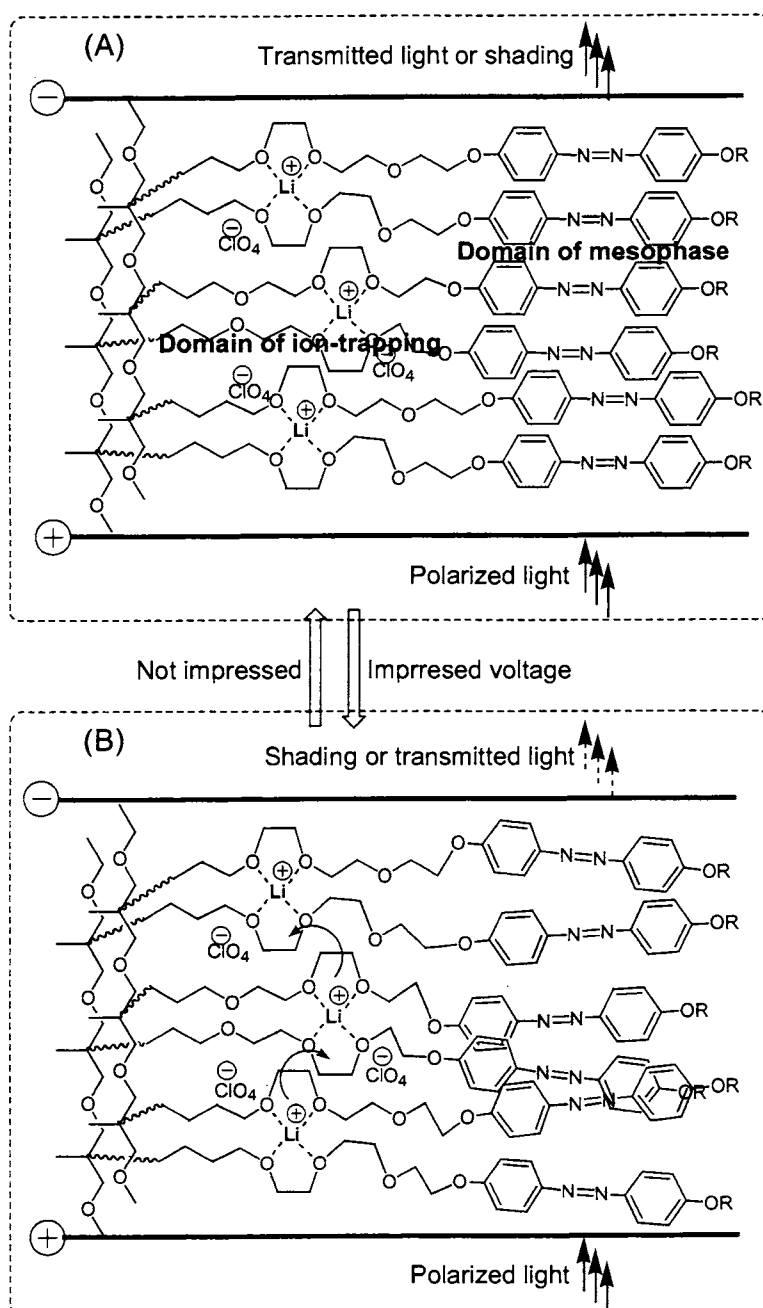
Scheme 3-3 に示すモノマー**23** は、*p*-フルオロフェニル末端基をトリ(オキシエチレン)鎖で結合するタイプであり、第Ⅱ章で述べたモノマー**6** のテイル中のアルキレン部をトリ(オキシエチレン)鎖に取り替えた構造に相当する。Scheme 3-4 に示すモノマー**25a-c** は、第Ⅱ章のモノマー**8a-d** のスペーサー内にトリ(オキシエチレン)鎖が更に加わった構造である。



Scheme 3-4. A synthetic route of oxetane monomers, **25a-c**, containing a tri(oxyethylene) segment in the spacer linked to the 4'-alkoxyazobenzene core.

これらを三フッ化ホウ素エーテル錯体 (BF_3OEt_2) を開始剤としてカチオン開環重合して相当するポリオキセタンとする。これらポリマーを透明ガラス電極からなる専用の試料ホルダーに挿入し、このホルダーを偏光顕微鏡の温度可変試料台に載せて適度な温度で形成する液晶中間相の顕微鏡組織を観察する。このポリマーに過塩素酸リチウムなどの無機塩を添加しておくと、このカチオン部がイオン捕捉領域のオキシエチレン基团によって共同的配位されてポリマー中に取り込まれる。電圧印加時にイオンが極性移動を起こしてポリマー鎖全体の活発な運動を誘発するため、液晶相領域のポリマー鎖も連動して運動し液晶

基の配向を乱すことになる。特に、柔軟なポリオキセタンはそのような運動を系全体に伝播しやすいと考えられる。偏光顕微鏡下で、電圧印加下で液晶相形成領域の乱れにより、透過時の偏光が遮断される現象が観察されることになる。



Scheme 3-5. A schematic illustration of electric optical behavior in electric field for polyoxetanes containing the liquid-crystalline and ion-trapping domains.

あるいは、液晶形成時に偏光が遮断されるような配向状態にある場合は、電圧印加により透過が観察される (Scheme 3-5)。

本研究では、上述した構想に基づき設計された数種のポリオキセタンを調整し、電圧印加下でのイオン伝導に伴う液晶挙動を調べることにした。

III-2. 結果と考察

III-2-1. モノマーおよびポリマーの合成

トリ(オキシエチレン)クロロヒドリンを *p*-フルオロフェノールと反応後、末端に残るアルコール残基を相当するトシラート **20** にした。このトシル化は、ここに示すように、アルコール残基と塩化 *p*-トルエンスルホンルの THF 溶液に NaOH 水溶液を滴下する処方が最もよく、ほぼ定量的に目的生成物 **20** を得ることができた。4'-ヒドロキシ-4-アゾベンゼンカルボキシラート (**10**) のフェノール性水酸基を **20** の脱離性トシラートとの反応でエーテル化し、得られる **21** のエステル残基をアルカリ加水分解、次いで、**22** のカルボキシ基をオキセタン **9** の側鎖ブロミドと反応して **23** のエステル結合とした (Scheme 3-3)。

4-アルコキシ-4'-ヒドロキシアゾベンゼンのフェノール性水酸基はトリ(オキシエチレン)クロロヒドリンと K_2CO_3 塩基存在下でエーテル化し **24** とした。このアルコール残基を **9** の側鎖ブロミドと相間移動触媒反応により **25a-c** のエーテル結合とした (Scheme 3-4)。モノマーの 1H NMR スペクトルとして、**23** および **25b** の場合を Figures 3-1, 3-2 に例示する。

得られたオキセタン類は、第 II 章で述べたと同じ方法により重合した。これらの構造はプロトン核磁気共鳴 (1H NMR) スペクトルおよび赤外吸収 (IR) スペクトルにより確認した。**P 23** および **P25b** の 1H NMR スペクトルを Figures 3-1, 3-2 に例示する。モノマーのスペクトルと比較して、オキセタン環のメチレン水

素が消失していること、および、C-3 位の四級炭素に結合しているメチル基と三組のメチレン基は、オキセタンの相当するものより、それぞれが高磁場側へシフトしていることが分かる。しかし、その他のプロトンの化学シフトとシグナルのパターンはお互いに似ている。

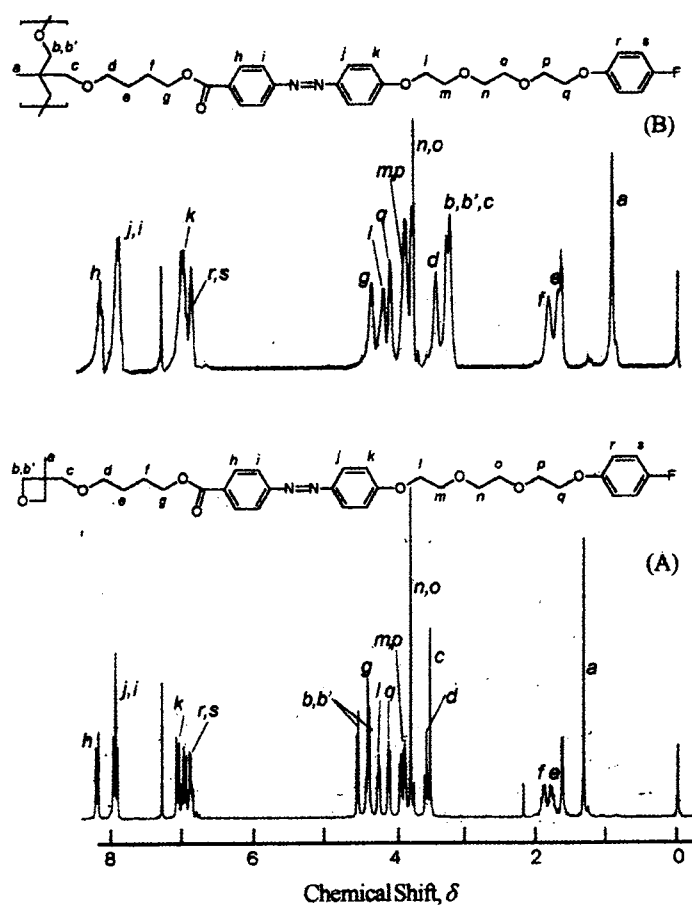


Figure 3-1. ^1H NMR (270 MHz) spectra of **23** (A) and its polymer, **P23**, (B) in chloroform- d_6 at room temperature.

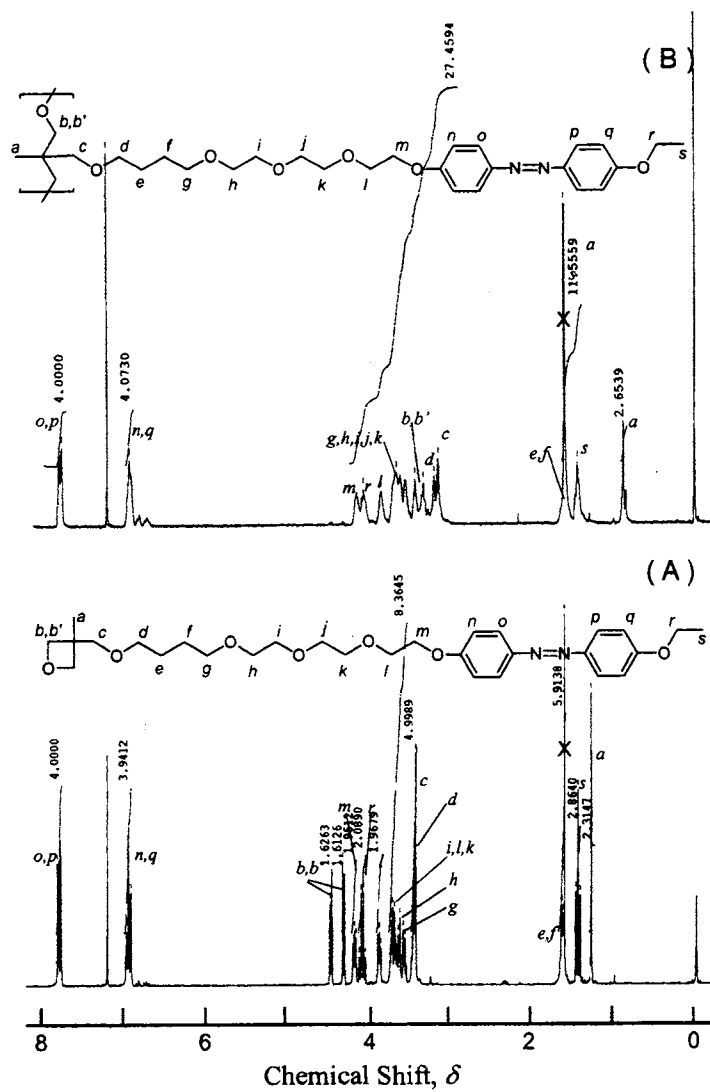
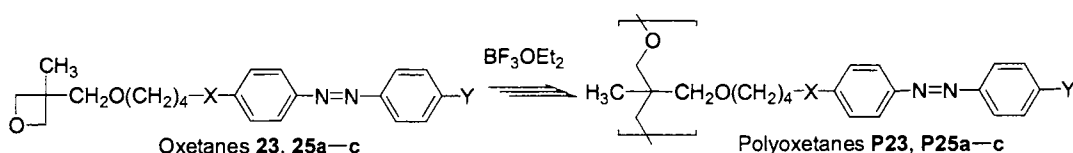


Figure 3-2. ^1H NMR (270 MHz) spectra of **25b** (A) and its polymer, **P25b**, (B) in $\text{chloroform-}d_6$ at room temperature. A signal marked with \times is due to H_2O .

得られたオキセタンおよびポリマー類の IR スペクトルでは、一般に非環状エーテルについて 1250（芳香族）と 1110 cm⁻¹（脂肪族）に、環状エーテルについて 980 cm⁻¹ に、1,4-二置換ベンゼンについて 1600, 1500, 844 cm⁻¹ にそれぞれ IR 吸収帯を示した。しかし、ポリオキセタンの IR スペクトルには 980 cm⁻¹ のオキセタン環エーテルによる IR 吸収帯が見られない。これらの結果から、オキセタンの開環重合により目的ポリマーが生成したことが確かめられた。重合結果を Table 3-1 にまとめる。

Table 3-1. Results of cationic ring-opening polymerization with BF₃OEt₂^{a)}



Polymer	X in Spacer	Tail, Y	Yield ^{b)} / %	10 ⁻⁴ M _n ^{c)}	M _w /M _n ^{c)}
P23	-O(CO)-	-(OCH ₂ CH ₂) ₃ OC ₆ H ₄ - <i>p</i> -F	81	1.34	1.7
P25a	-(OCH ₂ CH ₂) ₃ O-	-OCH ₃	20	0.70	1.5
P25b	-(OCH ₂ CH ₂) ₃ O-	-OCH ₂ CH ₃	75	0.64	1.3
P25c	-(OCH ₂ CH ₂) ₃ O-	-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	32	0.62	1.5

^a Polymerization was carried out in DCM at room temperature for 50 h at an initial monomer concentration of 1.0 mol dm⁻³. ^b For a methanol-insoluble fraction. ^c Determined by GPC for a methanol-insoluble fraction.

数平均分子量 (M_n) は 14,000—7,000, 分散度 (M_w/M_n) は 1.3—1.7 であり, この場合も M_n 2,000 近辺にオリゴマーによる GPC ピークも見られた。

Ⅲ－２－２．ポリオキセタンの DSC と POM

得られたポリオキセタンの液晶性は DSC と POM 測定により検討された。第 2 加熱と第 1 冷却過程での DSC 曲線を Figures 3-3 に示す。いくつかのポリオキセタンの POM 組織を Figure 3-4 に示す。

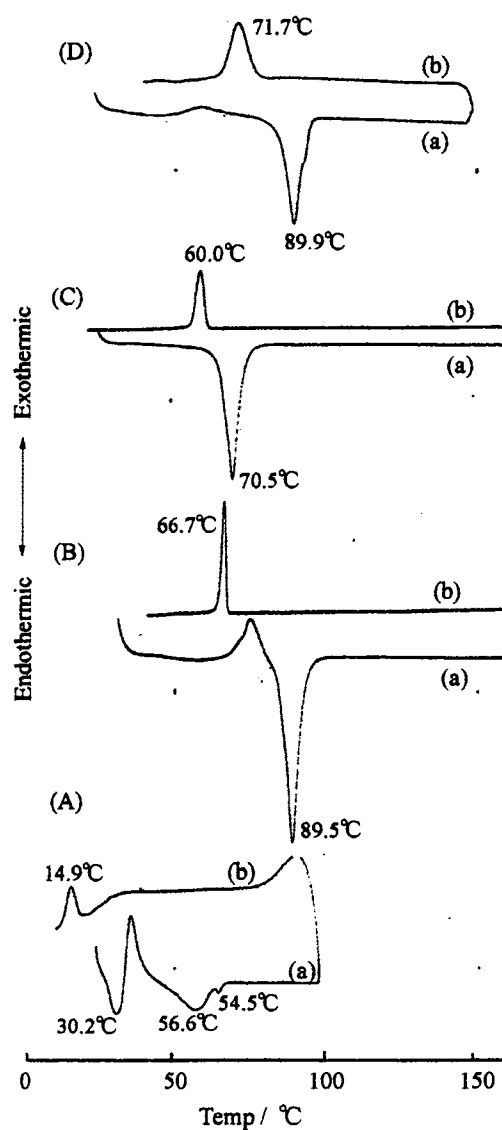


Figure 3-3. DSC traces of **P25a** (A), **P25b** (B), **25b** (C), and **P25c**, (D) on 2nd heating (a) and 1st cooling scans (b).

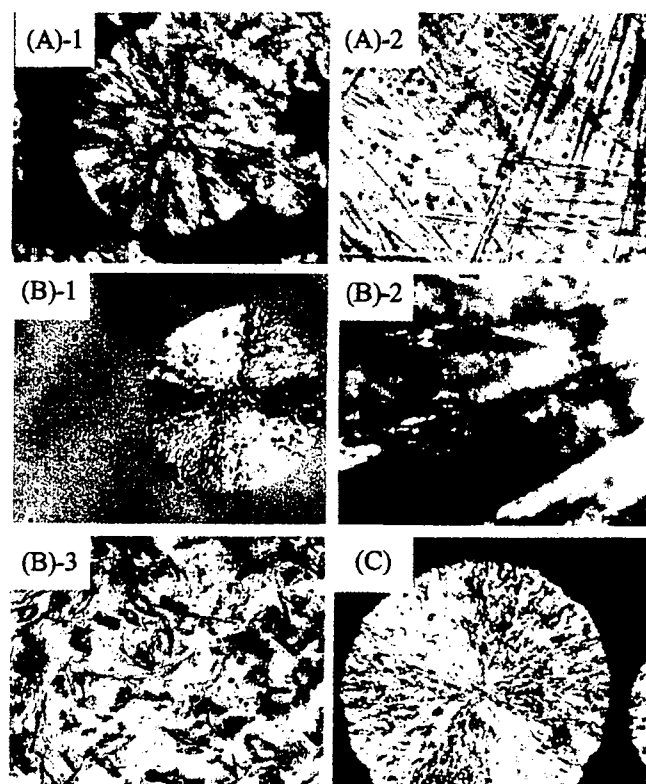


Figure 3-4. POM textures on 1st cooling for **P25a** at 16.7°C (A-1), **P25b** at 67.5°C (B-1), **25b** at 13.8°C (B-3), and **P25c** at 70.0°C (C) and for mixtures of LiClO₄ (equimolar amount respect to the oxyethylene unit in the polymers) with **P25a** at 16.6°C (A-2) and **P25b** at 46.5°C (B-2).

テイルにトリ(オキシエチレン)鎖を含むポリオキセタン，**P23**，は DSC の加熱および冷却過程のいずれにおいても何ら中間相の組織は観察されなかった。一方、スペーサーにトリ(オキシエチレン)鎖を含むポリオキセタン，**P25a**，**P25b**，**P25c**，は DSC の加熱および冷却過程のいずれでも明確な熱的变化を示した (Figure 3-3)。これらの冷却過程で等方相転移温度 (T_i) をそれぞれ 14.9, 66.7 および 71.7°C に示し，この温度以下で球晶組織が POM で観察された。しかし，加熱過程では， T_i をそれぞれ 56.6, 89.5 および 89.9°C に示し，この温度以前に

も吸熱帯が、また、この吸熱帯の直後に発熱帯が観察された。しかし、 T_i までの加熱過程で球晶が観察されるだけで、他の変化は観察されなかった。恐らく、冷却過程で側鎖メソゲンが球晶構造を形成するとき、主鎖やスペーサー部分が本来の配列状態を形成する速度に間に合わず、内部歪を残したまま冷却される。続く加熱過程で主鎖やスペーサー部分の再配列に必要な吸熱と、それに伴う内部歪除去による発熱が連続して起こる結果と考えられる。ここで観察された球晶組織は、次の理由からスメクチック相に帰属されと考えられる。**P25a**, **P25b**, **P25c** のスペーサー中からトリ(オキシエチレン)鎖部を除いた構造にほぼ相当するポリオキセタンの X 線回折を Figure 3-5 示す¹⁷。

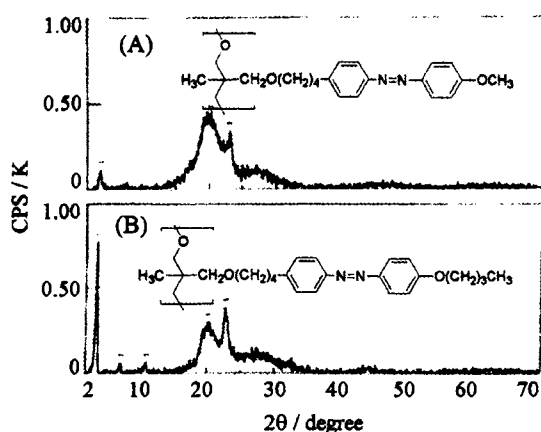


Figure 3-5. X-ray diffraction patterns for polyoxetanes anchoring the pendant azobenzene cores with the methoxy (A) and butoxy tails (B).

特に、ブトキシ基テイルを持つ場合、小角領域にスメクチック相の層構造を示す回折線が表れる (Figure 3-5B)。従って、今回合成した **P25a**, **P25b**, **P25c** の

アゾベンゼンコアが π 電子相互作用による吸引力で液晶構造を形成していると考えられる。液晶構造はテイルやスペーサーのアルキレン基鎖の van der Waals 力が吸引効果をもたらすが、スペーサーのトリ(オキシエチレン)鎖は柔軟性が高く、この熱運動のため、液晶構造形成にはかなりの温度低下を必要とする。他方 **P23** の場合には、第Ⅱ章で述べたようにスペーサーよりテイルの排除体積が更に大きく、テイル末端に極性の *p*-フルオロフェノキシ基があっても、室温程度ではトリ(オキシエチレン)鎖の凝集力よりも熱運動が勝るため、液晶形成が妨害される。このことは、**P23** のトリ(オキシエチレン)鎖部をテトラメチレン鎖に置き換えた **P6** は高い T_i を示した事実からも分かる (第Ⅱ章を参照)。

Ⅲ－２－３．過塩素酸リチウム (LiClO_4) 添加によるポリオキセタンの液晶性への影響

今回合成したポリオキセタンの THF 溶液に、このポリマー中のオキシエチレン単位に対し等モルの LiClO_4 を加え溶解し、溶媒を除去して得られる残渣混合物の DSC を Figure 3-6 に示す。**P23** については、DSC の加熱および冷却過程のいずれにおいても何ら熱的变化は観察されなかった。しかし、**P25a**, **P25b**, **P25c** については、室温までの冷却過程では何ら熱的变化は観察されなかったが、過熱過程で、**P25a** は 91.8°C に、**P25b** は 76.7°C に、**P25c** は 77.2°C にそれぞれ最も高い温度の吸熱帯が観察された。この温度は、 LiClO_4 を添加する前のポリオキセタンの T_i に比べ、**P25a** では高く、**P25b**, **P25c** では低かった。この吸熱帯は、後述するように、配位したリチウムイオンがオキシエチレン基団から完全に遊離するときの吸熱によるものと考えている。テイルが短い **P25a** では、室温での放置時間はほとんど必要がなく、再加熱で DSC 曲線は前加熱過程のように再現される。

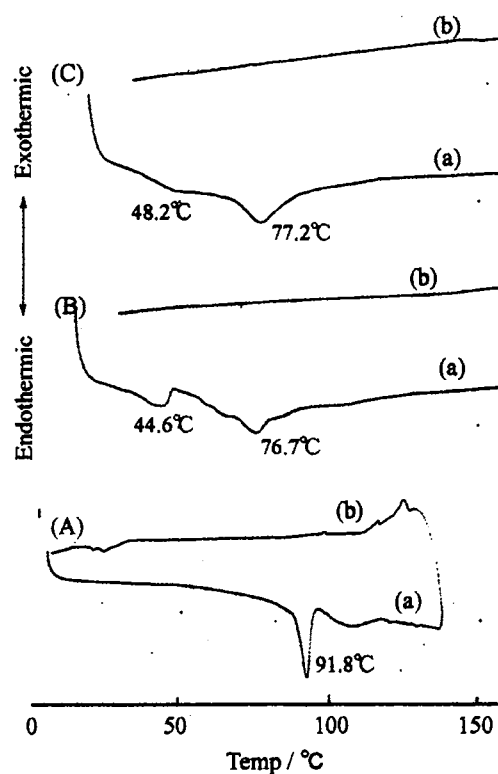


Figure 3-6. DSC traces for mixtures of **P25a** (A), **P25b** (B), and **P25c** (C) with LiClO_4 (equimolar amount respect to the oxyethylene unit in the polymers) on 2nd heating (a) and 1st cooling scans (b).

P25a を偏光顕微鏡観察すると、冷却過程の 60°C 近辺から発達した針状組織が観察され、再加熱の 91.8°C 近辺で等方相となる。しかし、エトキシおよびプロポキシ基テイルを持つ **P25b** と **P25c** の場合は、室温での放置時間が不十分の場合は、DSC 測定で何ら熱的变化を示さない。これらの偏光顕微鏡組織は観察されることもあるが再現性がなく、今後検討する必要がある。

オキシエチレン基団がリチウムイオンを配位することで側鎖メソゲン間隔が通常より狭まり、メソゲン間の反発が起こるため正常なメソゲンの液晶相配列が妨げられる。しかし、テイルが短い場合、適度の降温によりメソゲン間の引力が働きメソゲンの配列に立体的な支障をきたさないためと考えられる。テイルが長い場合は、リチウムイオンとの錯化は起こるが、テイルの立体的反発で液晶相配列は起こりにくいため、冷却過程では偏光顕微鏡で組織が観察されない。加熱過程での DSC の吸熱的变化は、主にオキシエチレン基団とリチウムイオンの錯体からリチウムイオンが解離するときによるものと考えている。先に述べた **P25a**－リチウム混合物について観られた針状の偏光顕微鏡組織は、オキシエチレン基団とリチウムイオンの錯体形成による結晶構造によるものとは思えない。何故なら、このような錯体形成は **P25b** や **P25c** でも起こると考えられるからである。

LiClO_4 を含有するポリオキセタンを電圧印加できる試料ホルダーに入れ、偏光顕微鏡の加熱・冷却制御試料台に載せて、室温で電圧印加（0～3 V）下で観察したが、顕微鏡像は明確でなく、電流の変化も観られなかった。これは、試料ホルダーに LiClO_4 を含むポリオキセタン混合物の熔融物を毛細管現象で自己注入することが不十分で、試料ホルダー内に空隙がかなり残っていることが原因と思われる。

Ⅲ－２－４．結 論

本研究において、スペーサーおよびテイル内にトリ(オキシエチレン)鎖を持つ側鎖アゾベンゼンコアのポリオキセタンの合成法が確立し、また、それらの DSC 測定の熱的挙動と偏光顕微鏡観察によりこれら物質が液晶性を持つと判断された。トリ(オキシエチレン)基の効果で、この構造要素を持たないこれまでのポリオキセタンと比較して、 T_i はかなり低下する。このことは、高分子を液晶として実用化する目的に一步でも近づいたと思う。更に興味あることに、メトキシ基テイルの場合、 LiClO_4 を含有しないポリオキセタンは球晶組織を示し、これはスメクチック相に帰属されると思われる。他方、 LiClO_4 を含有させると針状の顕微鏡組織が観察されることである。液晶性に及ぼすオリゴ(オキシエチレン)鎖の影響を解明するには、室温以下での DSC による熱的挙動と POM による中間相組織の検討が必要である。

また、これらポリオキセタンのイオン伝導性と液晶形成能を同時に確認するため電圧印加下で偏光顕微鏡観察することは、本研究の興味ある目的の一つであったが、測定装置の不十分さから不本意な結果に止まった。この試料ホルダーは現状の市販品を使用したか、内部への試料注入が十分できずホルダーの構造を改良しなければならない。

今回合成したオリゴ(オキシエチレン)基部を含むメソゲンを側鎖とするポリオキセタンに関する知見は、電気光学特性を持つ側鎖型液晶性高分子を設計合成する上で有用となるであろう。

Ⅲ－３．実 験

Ⅲ－３－１．原 料

9-(4-Fluorophenyl)-3,6,9-trioxanonyl p-toluenesulfonate (20)

Tri(oxyethylene) chlorohydrin (2.0 g, 11.9 mmol) と *p*-fluorophenol (2.0 g, 17.8 mmol), K_2CO_3 (2.5 g, 17.8 mmol), KI (3.0 g, 17.8 mmol) を DMF (25 cm³) に加え、80℃で10時間攪拌加熱した。通常の後処理により粗生成物の *p*-fluorophenyl-3,6,9-trioxanonanol (80% yield) が得られた。このアルコール (1.0 g, 4.3 mmol) に 20% NaOH (4 cm³) と THF (3 cm³) を加えて氷冷する。この混合溶液に *p*-toluenesulfonyl chloride (0.8 g, 4.3 mmol) を THF (7 cm³) に溶かした溶液を攪拌しながら、この温度で滴下する。滴下が終わったら室温で更に6時間攪拌する。THF を減圧下で除去し、残渣をエーテルと水で抽出し有機層を分離、乾燥 (Na_2SO_4) した。乾燥剤と溶媒を除去し、ほぼ純粋な目的生成物 **20** を得た: yield ~100%; IR (liquid film) 1600, 1506, and 827 (1,4-disubstituted benzene), 1356 and 1177 (sulphonic ester), 1250 (aromatic ether), and 1130 cm⁻¹ (aliphatic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 2.43 (3H, s, CH₃Ar), 3.60–3.75 (6H, m, TsOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr-F), 3.81 (2H, *t*-like, *J* = 4.8 Hz, TsOCH₂CH₂O), 4.07 (2H, *t*-like, *J* = 4.7 Hz, OCH₂CH₂OAr-Ft-like), 3.81 (2H, *t*-like, *J* = 4.8 Hz, TsOCH₂CH₂O), 6.8–6.9 (2H, *m*, ArH ortho to F), 6.9–7.0 (2H, *m*, ArH meta to F), 7.33 and 7.79 (each 2H, AB-*q*-like, *J* = 8.2 Hz, the meta and ortho ArH of OTs, respectively).

Ethyl 4-[4-[10-(4-fluorophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecyl]phenylazo]benzoate (21)

トシラート **20** (1.0 g, 3.2 mmol), 4-ヒドロキシアゾベンゼン誘導体 **10** (1.1 g, 3.9 mmol) を DMF (40 cm³) に溶かし、 K_2CO_3 (0.67 g, 4.8 mmol) を加えて 80℃で10時間攪拌加熱した。反応混合物は通常の後処理を経て得られる粗生成物をエタノールで再結晶させ、純粋な目的生成物 **21** を得た: yield ~10%; IR (KBr) 1600, 1506, and 827 (1,4-disubstituted benzene), 1356 and 1177 (sulphonic ester), 1250 (aromatic ether), and 1130 cm⁻¹ (aliphatic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 2.43 (3H, s, CH₃Ar), 3.60–3.75 (6H, m, TsOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr-F), 3.81 (2H, *t*-like, *J* = 4.8 Hz, TsOCH₂CH₂O), 4.07 (2H, *t*-like, *J* = 4.7 Hz, OCH₂CH₂OAr-Ft-like), 3.81 (2H, *t*-like, *J* = 4.8 Hz, TsOCH₂CH₂O), 6.8–6.9 (2H, *m*, ArH ortho to F), 6.9–7.0 (2H, *m*, ArH meta to F), 7.33 and 7.79 (each 2H, AB-*q*-like, *J* = 8.2 Hz, the meta and ortho ArH of OTs, respectively).

ールで再結晶して目的生成物 **21** を得た: mp 74–76°C; yield 59%; IR (KBr disk) 1713 and 1280 (ester), 1601, 1507, and 843 (1,4-disubstituted benzene), 1252 (aromatic ether), and 1140 and 1109 cm⁻¹ (aliphatic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.42 [3H, *t*, *J* = 7.1 Hz, OCH₃], 3.46–3.80 [4H, *m*, N₂ArOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂O Ar-F], 3.82–3.95 [4H, *m*, N₂ArOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr-F], 4.08 [2H, *t*-like, *J* = 4.8 Hz, OCH₂CH₂OAr-F], 4.23 [2H, *t*-like, *J* = 4.7 Hz, N₂ArOCH₂CH₂O], 4.41 [2H, *q*, *J* = 7.0 Hz, CO₂CH₂CH₃]; 6.80–7.05 [total 6H: *m*, OAr-F; the part of AB-*q*-like mode (δ = 7.03, *J* = 8.8 Hz), ArH ortho to O(CH₂CH₂O)₃OAr-F], 7.90 and 7.93 [total 4H: the parts of two AB-*q*-like modes, *J* = 8.4 and 8.8 Hz, ArH meta to -COO(CH₂)₄O and ArH meta to O(CH₂CH₂O)₃OAr-F, respectively], and 8.17 [2H: the part of AB-*q*-like mode, *J* = 8.4 Hz, ArH ortho to -COO(CH₂)₄O].

4-[4-[10-(4-Fluorophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecyl]phenylazo]benzoic acid (22)

エステル **21** (0.5 g, 1.0 mmol)をエタノール(15 cm³)に溶かし、これに 2*N* NaOH 水溶液(1.5 cm³)を加え、還流温度下で 4 時間攪拌した。反応混合物から溶媒を除き、残渣を塩酸で pH 1 にした。固体をろ過して集め、真空ポンプで乾燥し、カルボン酸 **22** を得た: yield 95%; mp 174–176°C; IR (KBr disk) 1686 and 1140 (carboxylic acid), 1601, 1584, 1506, 1476, and 830 (1,4-disubstituted benzene), 1256 (aromatic ether), and 1140 cm⁻¹ (aliphatic ether).

4-[(3-Methyl-3-oxetanyl)methoxy]butyl 4-[4-[10-(4-fluorophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecyl]phenylazo]benzoate (23).

カルボン酸 **22** (0.43 g, 0.92 mmol), 末端プロモ基オキセタン **9** (0.18 g, 0.77 mmol), K₂CO₃ (0.16 g, 1.2 mmol), KI (20 mg, 0.16 mmol)を DMF(25 cm³)中で、80°C,

16 時間加熱攪拌した。通常の後処理で得られる粗生成物をエタノールで再結晶して **23** を得た: yield 70%; mp 47–49°C; IR (KBr disk) 1714 and 1138 (ester), 1603, 1579, 1507, and 827 (1,2-disubstituted benzene), 1250 (aromatic ether), and 1111 cm⁻¹ (aliphatic ether); ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.32 [3H, s, CH₃], 1.70–1.85 (2H, m, OCH₂CH₂CH₂CH₂OCO), 1.85–1.93 (2H, m, OCH₂CH₂CH₂CH₂OCO), 3.45–3.60 [total 4H: s (δ = 3.50), CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂OCO; t, (δ = 3.55, J = 6.1 Hz, CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂OCO)], 3.76 [4H, s-like, N₂ArOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr-F], 3.85 [2H, t-like, J = 4.8 Hz, N₂ArOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr-F], 3.91 [2H, t-like, J = 4.8 Hz, N₂ArOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr-F], 4.09 [2H, t-like, J = 4.8 Hz, N₂ArOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr-F], 4.23 [2H, t-like, J = 4.8 Hz, N₂ArOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr-F], 3.45–3.60 [total 6H: AB- q (δ = 4.36 and 4.52, J = 5.7 Hz), CH₂ of the oxetane ring; t (δ = 4.38, J = 6.1 Hz), CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂OCO], 6.50–6.82 [2H, m, ArH ortho to OAr-F], 6.82–6.90 [2H, m, ArH meta to OAr-F], 7.03 [2H: the part of an AB- q -like mode, J = 8.8 Hz, ArH ortho to O(CH₂CH₂O)₃OAr-F], 7.90 and 7.93 [total 4H: the parts of two AB- q -like modes, J = 8.5 and 8.8 Hz, ArH meta to -COO(CH₂)₄O and ArH meta to O(CH₂CH₂O)₃OAr-F, respectively], and 8.17 [total 2H: the part of an AB- q -like mode, J = 8.5 Hz, ArH ortho to -COO(CH₂)₄O].

4-Methoxy-, 4-ethoxy-, and 4-propoxy-4'-[16-(3-methyl-3-oxetanyl)-1,4,7,15-tetraoxahexadecyl]azobenzenes (25, 25b, and 25b)

モノマー**25b**を取り上げて、実験例を以下に述べる。

4-Ethoxy-4'-hydroxyazobenzene (1.48 g, 6.14 mmol), tri(ethylene) chlorohydrin (0.86 g, 5.12 mmol), K₂CO₃ (1.29 g, 7.68 mmol) および KI (1.27 g, 7.68 mmol)を

DMF (30 cm³)に加え, 80°Cで10時間攪拌加熱した。反応混合物から溶媒を除去し, 残渣をCHCl₃と水で抽出した。分離した有機層を乾燥(Na₂SO₄)後, 溶媒除去して粗生成物 **24b** を得た(yield 86%)。 **24a** (yield 74%)および **24c** (yield 60%)についても同様に得られた。トルエン(20 cm³)に, 得られたアルコール **24b** (0.8 g, 2.13 mmol), 末端プロモ基のオキセタン **9** (0.75 g, 3.19 mmol)および tetrabutylammonium bromide(34 mg, 0.11 mmol)を加え, これを氷冷して 50% NaOH 水溶液(20 cm³)を加えた。十分に攪拌しながら還流温度で12時間加熱した。反応混合物にエーテルと水を加えて抽出した。有機層を乾燥(Na₂SO₄)後, 溶媒除去し, 残渣にヘキサンを加えて **9** を溶解すると目的生成物 **25b** が析出した。これをろ過で集め乾燥した: yield 50%; mp 60–62°C; IR (KBr disk) 1597, 1581, 1499, and 847 (1,4-disubstituted benzene), 1253 (aromatic ether), and 1113 (aliphatic ether) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.29 [3H, *s*, CH₃ of the oxetane ring], 1.46 (3H, *t*, *J* = 6.9 Hz, OCH₂CH₃), 1.6–1.7 (4H, *m*, OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 3.4–3.6 [total 4H: *s* (δ = 3.45), CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂O; *t*, (δ = 3.47, *J* = 3.6 Hz, CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂O), 3.6–3.8 [8H, OCH₂CH₂O CH₂CH₂OCH₂CH₂O Ar], 3.90 [2H, *t*-like, *J* = 4.8 Hz, OCH₂CH₂OAr], 4.11 [2H, *q*, *J* = 6.9 Hz, OCH₂CH₃], 4.19 [2H, *t*-like, *J* = 5.1 Hz, OCH₂CH₂OAr], 4.34 and 4.49 [each 2H, AB-*q*, *J* = 5.6 Hz, CH₂ of the oxetane ring], and 7.00 and 7.86 [total 8H: two superimposed AB-*q*-like modes, *J* = 8.4 Hz, ArH meta and ortho to the azo group, respectively].

25a: yield 90%; mp 75–78°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.31 [3H, *s*, CH₃ of the oxetane ring], 1.65–1.75 [2H, *m*, OCH₂CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₃Ar], 1.8–2.0 [2H, *m*, OCH₂CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₃Ar], 3.4–3.6 [total 4H: *s* (δ = 3.47), CH₂O(CH₂)₄O(CH₂CH₂O)₃Ar; *t*, (δ = 3.50, *J* = 6.1 Hz, CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂

(CH₂CH₂O)₃Ar], 3.52 – 3.8 [8H, OCH₂CH₂O CH₂CH₂OCH₂CH₂O Ar], 3.92 – 3.98 [5H, s (δ = 3.89), OCH₃; *m*, OCH₂CH₂OAr], 4.15 – 4.3 [2H, *m*, OCH₂CH₂OAr], 4.36 and 4.50 [each 2H, AB-*q*, *J* = 5.8 Hz, CH₂ of the oxetane ring], and 7.00 and 7.87 [total 8H: two superimposed AB-*q*-like modes, *J* = 8.9 Hz, ArH meta and ortho to the azo group, respectively].

25c: yield 48%; mp 88 – 90°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ = 1.06 [3H, *s*, CH₃ of the propoxy group], 1.29 [3H, *s*, CH₃ of the oxetane ring], 1.55 – 1.65 [2H, *m*, OCH₂CH₂CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₃Ar], 1.75 – 1.85 [2H, *m*, OCH₂CH₂CH₃], 3.4 – 3.55 [total 4H: *s* (δ = 3.45), CH₂O(CH₂)₄O(CH₂CH₂O)₃Ar; *m*, CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂(CH₂CH₂O)₃Ar], 3.55–3.8 [8H, OCH₂CH₂O CH₂CH₂O CH₂CH₂O Ar], 3.85 – 3.95 [2H, *m*, O CH₂CH₂O Ar], 4.00 [2H, *t*-like, *J* = 6.6 Hz, O CH₂CH₂ CH₃], 4.15 – 4.25 [2H, *m*, OCH₂CH₂O Ar], 4.34 and 4.49 [each 2H, AB-*q*, *J* = 5.6 Hz, CH₂ of the oxetane ring], 6.99 and 7.86 [total 4H: AB-*q*-like, *J* = 8.8 Hz, ArH meta to the azo group] and 7.01 and 7.86 [total 4H: AB-*q*-like, *J* = 7.6 Hz, ArH ortho to the azo group].

Ⅲ－３－２．オキセタンモノマーのカチオン開環重合

モノマー初濃度 0.3 – 0.6 mol dm⁻³ として DCM 溶媒中, 0°C 50 時間静置してと
して重合した。目的ポリオキセタンは 通常の後処理と真空乾燥により得られ
た³⁻⁵。

Ⅲ－３－３．測 定

第Ⅱ章の場合と同様の装置および方法により測定した。

第IV章 総 括

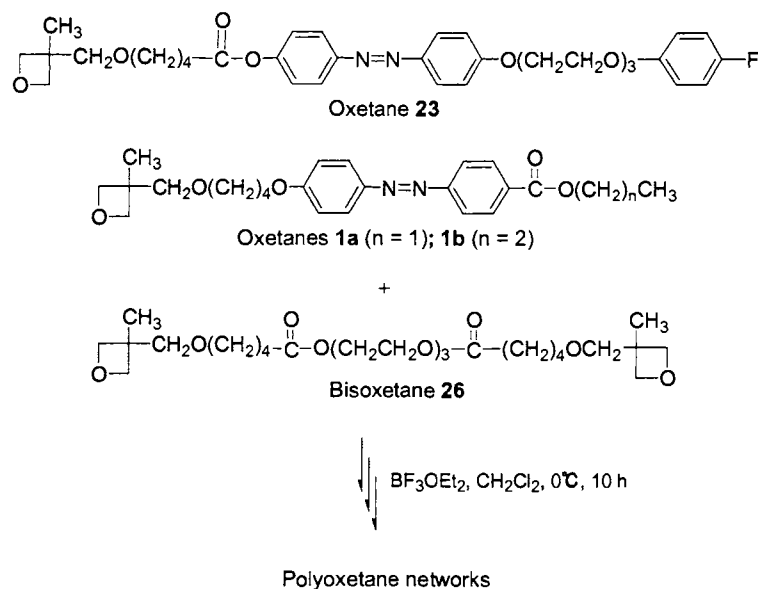
以上の研究結果から、適度の柔軟性を持つポリオキセタン側鎖の液晶基内にオリゴ(オキシエチレン)鎖を導入することは、等方相転移温度 (T_i) を低下させる効果だけでなく、無機塩のカチオンを共同的配位により捕捉して溶解する効果が認められた。これらの熱的挙動と液晶相組織は、今回初めて観察されたものである。特に、テイルが短い場合、針状の偏光顕微鏡組織が観られた。第III章で述べたように、この組織はオキシエチレン基団とリチウムイオンの錯体部の結晶構造を示すものでないと考えている。恐らく、この状態が今回目指した液晶領域とイオン伝導領域の分離した構造の可能性が高いと思われる。

しかし、今回合成したポリマーの中で、液晶性高分子として有力と期待されたにもかかわらず、示差走査熱量分析 (DSC) により明確な熱的挙動を確認できない場合もあった。これは T_i および液晶相転位温度が室温以下にあるためと思われる。液晶基をその構造要素に基づき設計するうえで、更に低温部まで測定可能な DSC 装置により熱的挙動を調べ、構造要素を洗い出す必要がある。

また、電圧印加の条件下で液晶相を観察するための試料ホルダーは、熔融状態でも粘性の高い高分子物質を毛細管現象で自己注入するには適さず、このホルダー構造の改善の工夫が求められる。

本研究の構想の中で、イオン伝導領域の刺激を液晶形成領域に迅速に伝播することが重要課題の一つである。このような機能を増幅するため、ポリオキセタン主鎖間に架橋構造を導入することが考えられる。現在、Scheme 4-1 に示す架橋剤のビスオキセタン **26** を合成し、前述したオキセタン **1a**, **1b** あるいは **23** と共重合することでポリマーネットワークを形成し、その液晶性を検討している。架橋剤含有率 1% の場合、DSC 測定において相転移を示すピークが現われ、偏光顕微鏡で棒状粒子の集まりが観察された。また、架橋剤含有率 10% でも相転

移を示す DSC ピークが観察された。これらの知見は架橋構造であっても液晶性を示すことを明らかにするものであり，本研究の構想に沿って更に高度の機能や性能を有する物質を創製するために重要と考えられる¹⁸。



Scheme 4-1. Preparation of polyoxetane networks by cationic ring-opening polymerization of oxetane monomers with a bisoxetane, **26**.

最後に，液晶性高分子の特性を低分子液晶にはできない材料設計に活かすことが，液晶基を高分子に結合する最大の目的であると強調して，今後の展望に代えたい。

引用文献

1. Motoi, *Polym. Appl. (Kobunshi Kako)*, **39**, 59 (1990).
2. M. Motoi, *Polym. Appl. (Kobunshi Kako)*, **44**, 12 (1995).
3. M. Motoi, K. Noguchi, A. Arano, S. Kanoh, and A. Ueyama, *Bull. Chem. Sci. Jpn.*, **66**, 1778 (1993).
4. H. Ogawa, T. Hosomi, T. Kosaka, S. Kanoh, A. Ueyama, and M. Motoi, *Bull. Chem. Sci. Jpn.*, **70**, 175 (1997).
5. H. Ogawa, S. Kanoh, and M. Motoi, *Bull. Chem. Sci. Jpn.*, **70**, 1649 (1997).
6. M. Motoi, J. Kubo, H. Yoshida, and S. Kanoh, *Kobunshi Ronbunshu (Japanese Journal of Polymer Science and Technology)*, **55** (1), 47 (1998).
7. K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
8. E. Fèrez, A. Bello, and J. M. Pereña, *Polym. Bull.*, **20**, 291 (1988).
9. C. C. Price, "The Chemistry of the Ether Linkage," S. Patai Ed., Interscience Publisher, New York, N. Y., 1967, p 501.
10. T. Iwahata, S. Kanoh, and M. Motoi, *Polym. J.*, submitted.
11. A. Ueyama, M. Mizuno, H. Ogawa, S. Kanoh, and M. Motoi, *Polym. J.*, **33**, 754 (2001).
12. A. Ueyama, M. Mizuno, S. Kanoh, and M. Motoi, *Polym. J.*, **34**, 944 (2002).
13. J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, 546 (1956).
14. M. Bednarek, P. Kubisa, and S. Penczek, *Macromol. Chem., Suppl.*, **15**, 49 (1989).
15. M. Motoi, H. Suda, K. Shimamura, S. Nagahara, M. Takei, and S. Kanoh, *Bull. Chem. Sci. Jpn.*, **61**, 1653 (1988).
16. M. Motoi, S. Nagahara, M. Yokoyama, E. Saito, O. Nishimura, S. Kanoh, and H.

Suda, *Bull. Chem. Sci. Jpn.*, **62**, 1572 (1989).

17. Unpublished results.

18. M. Motoi, *Expected Materials for the Future*, **2** (2), 38 (2002).