

長鎖側鎖を有する全芳香族ポリエステル層状構造と結晶について  
「固体高分解能<sup>13</sup>C NMR法によるコンホメーション解析」

東工大 高分子工学科

曾根 正人、Brian R. Harkness、黒子 弘道、安藤 勲、渡辺 順次

緒言

近年、柔軟側鎖を有する剛直棒状高分子の研究が様々な方向から精力的に進められてきた。これは、この系の高分子がサーモトロピック液晶を発現するからである。剛直主鎖にアルキル側鎖を導入してサーモトロピック液晶を得る試みは、ポリペプチドを用いて初めて行われ、この系においてはコレステリック相、スメクチック相及びカラムナー相が発現することがわかっている。一方、全芳香族主鎖に側鎖を導入した系では、層状構造を有するサーモトロピック液晶が発見された。この層状液晶では、全芳香族主鎖が層状に凝集し、融解したアルキル側鎖がその層間を埋めるような構造をしている。この特異的な構造は、アルキル側鎖と芳香族主鎖の一種のミクロ相分離により形成されると考えられている。液晶相から形成する結晶もやはり層状構造を有しておりこの場合、主鎖と側鎖が共奏的に結晶化している。

この層状構造において興味深い点は全芳香族主鎖が単分子相に充填していることである。主鎖が単分子相の限定された空間に充填していることで、全芳香族主鎖は、側鎖を有しない系とは異なるコンホメーションをとることが考えられる。更に全芳香族主鎖によって成る層の層間を占めるアルキル側鎖の鎖状形態によっても主鎖コンホメーションが影響されることが考えられる。実際、いくつかの液晶相で異なる充填様式が見つかっており、この場合コンホメーションが異なることが考えられる。

この研究では固体高分解能<sup>13</sup>C NMR法により、B-C<sub>n</sub>ポリエステルの層状液晶及び結晶におけるコンホメーション決定を目的にする。<sup>13</sup>C NMR化学シフトの変化からコンホメーションを決定するために、Finite-Perturbation Theory (FPT)-INDO計算により全エネルギー及び<sup>13</sup>C NMR化学シフトを計算した。

結果及び考察

B-C<sub>n</sub>ポリエステルは、アルキル側鎖の長さによって、異なった相転移挙動を示す。 $n \leq 12$ では二軸性ネマチック液晶(LC-1)のみが現れ、 $n \geq 14$ ではLC-1の低温領域に層状液晶相が現れる。またLC-1、LC-2を長時間熱処理すると、それぞれK1、K2結晶が形成される。本報告ではK1、K2結晶におけるB-C<sub>n</sub>ポリエステルのコンホメーションについて中心に述べる。

Fig.1にB-C<sub>n</sub>ポリエステルの結晶の典型的なB-C<sub>6</sub>の<sup>13</sup>C CP/MASスペクトルとその帰属を示す。全てのピークは鋭く、十分なS/N比を持つことがわかる。Fig.2にK1及びK2結晶の<sup>13</sup>C CP/MASスペクトルを示す。

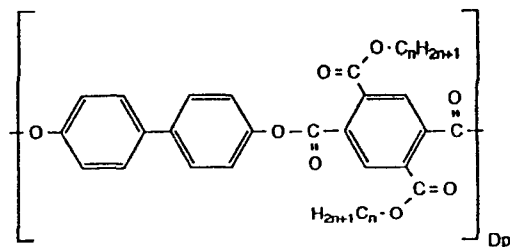
この図より、B-C6、12のK1結晶とB-C16、18のK2結晶が異なったスペクトルを示し、B-C14は二つの結晶の混合であることがわかる。また、このスペクトルより、両結晶でのB-C<sub>n</sub>ポリエステルコンホメーションは、ピロメリット酸部分、主鎖エステル部分、ビフェニル部分及びアルキル側鎖部分で大きく異なっていることがわかる。

ピロメリット酸部分の<sup>13</sup>C化学シフトをFig.3に示した。K1ではC1'とC2'が一本に重なっているのに対し、K2では二本に分かれている。また高磁場側のカルボニル炭素の化学シフト値が大きく異なっている。これは、次のように解釈できる。分子力場計算の研究から、ベンゼンカルボン酸のベンゼン平面とカルボキシル基は共平面が最も安定であることがわかっている。このことを考え、ピロメリット酸のコンホメーションを考えると、Fig.4に示す4つのコンホメーションが考えられる。このうち、点線の軸に関して対称なiiとivはC1'とC3'の電子環境が同じであることが考えられ、一方非対称なiとiiiは二つの炭素の環境が大きく異なることがわかる。しかしivは立体障害から除くことができる。これより、K1結晶ではiiのコンホメーションを取り、K2ではiかiiiを取ることがわかる。

ビフェニル部の<sup>13</sup>C化学シフト値をFig.5に示す。両結晶間のC1及びC3の化学シフト変化から、ビフェニル部と主鎖エステル結合のコンホメーションが異なっていることがわかる。この両結晶のX線による研究から、K1結晶での芳香族主鎖間の距離は4.89Åであるのに対し、K2結晶では3.45Åであることがわかっている。4.89Åは一般のポリエステルの結晶に見られる値であるのに対し、3.45Åは異常に小さい。ここから、K2結晶では芳香族主鎖は共平面に近いコンホメーションを取っていることが考えられる。そこで、Fig.6に示すモデルで、コンホメーションの全エネルギー及び<sup>13</sup>C遮蔽定数を計算した。この結果をFig.7に示す。これより、 $\phi = \phi / 2 = 60^\circ$ が最も安定であることがわかった。この状態はほぼK1結晶に対応することが考えられ、この状態から共平面に近づけていくとC2とC4の<sup>13</sup>C遮蔽定数はほぼ変化しないのに対し、C1は高磁場シフトし、C3は高磁場側と低磁場側に分裂する。この変化は実測の化学シフト挙動と合っており、K1結晶ではエステル部、ビフェニル部がねじれており、K2結晶ではほぼ共平面を取っていることがわかる。ビフェニル部のコンホメーションに関してはラマン法から確認でき、この手法からもNMRの結果が支持された。

以上を元にK1及びK2結晶でのB-C<sub>n</sub>ポリエステルの主鎖コンホメーションを示すとFig.8のようになる。

このように、固体高分解能<sup>13</sup>C NMR法により、層状液晶におけるコンホメーションが決定できた。この手法を現在、他の同種のポリエステルにも行っており、多様なコンホメーションを取ることがわかっている。



n=6,8,10,12,14,16,18

B-C<sub>n</sub> polyesters

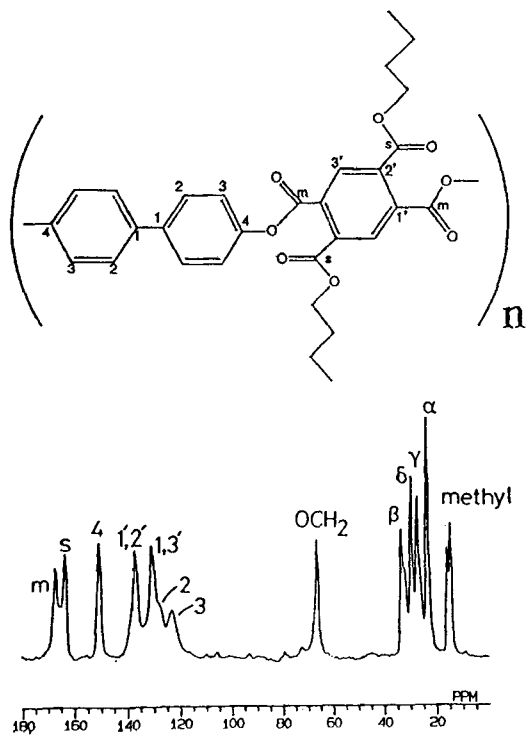


Figure 1. The  $^{13}\text{C}$  TOSS CP/MAS spectrum as observed for the crystalline phase of B-C6 with peak assignments.

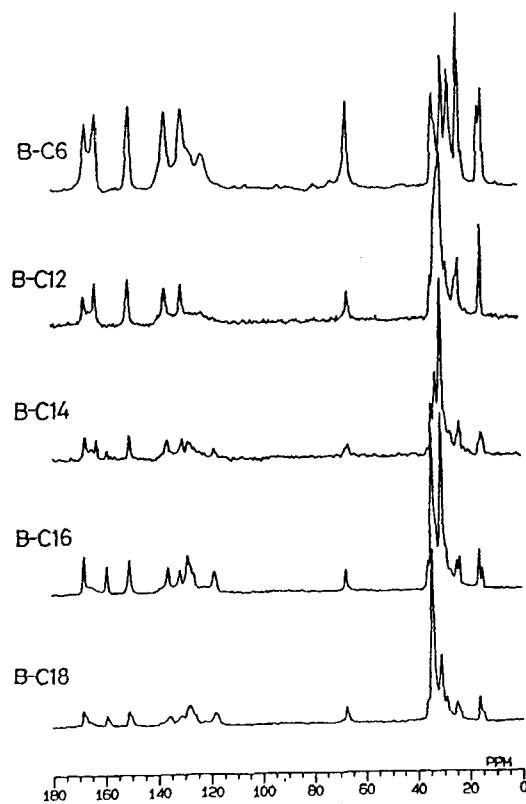


Figure 2.  $^{13}\text{C}$  TOSS CP/MAS NMR spectra of the B-Cn polyesters in the crystalline state.

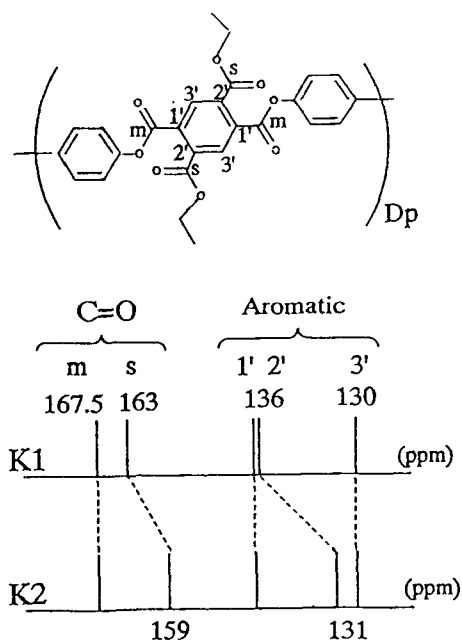


Figure 3. Diagram of the observed  $^{13}\text{C}$  chemical shifts for the carbons of the pyromellitic ester moiety in the K1 and K2 crystals.

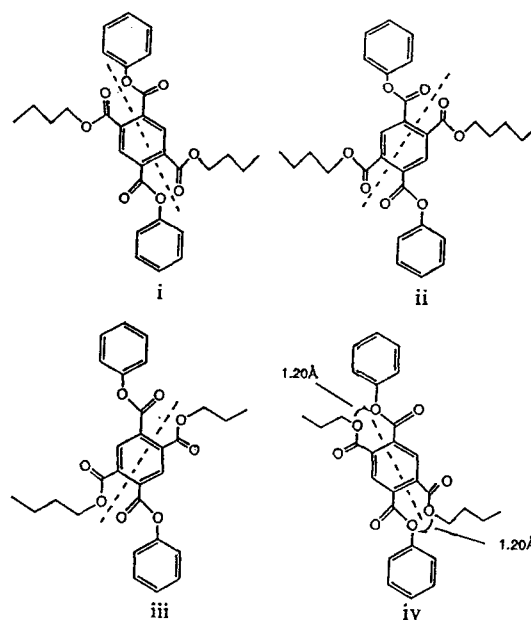


Figure 4. Four possible conformations for the pyromellitic ester moieties of the B-Cn polyester.

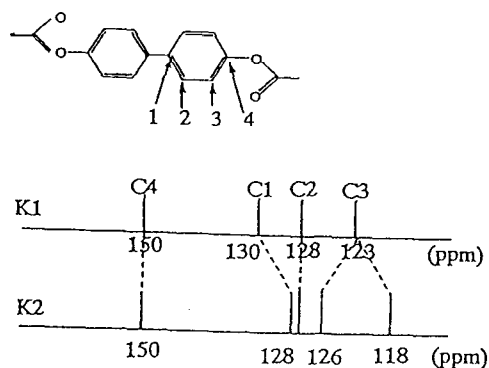


Figure 5. Diagram of the observed  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of the carbons in the biphenyl moiety in the K1 and K2 crystals.

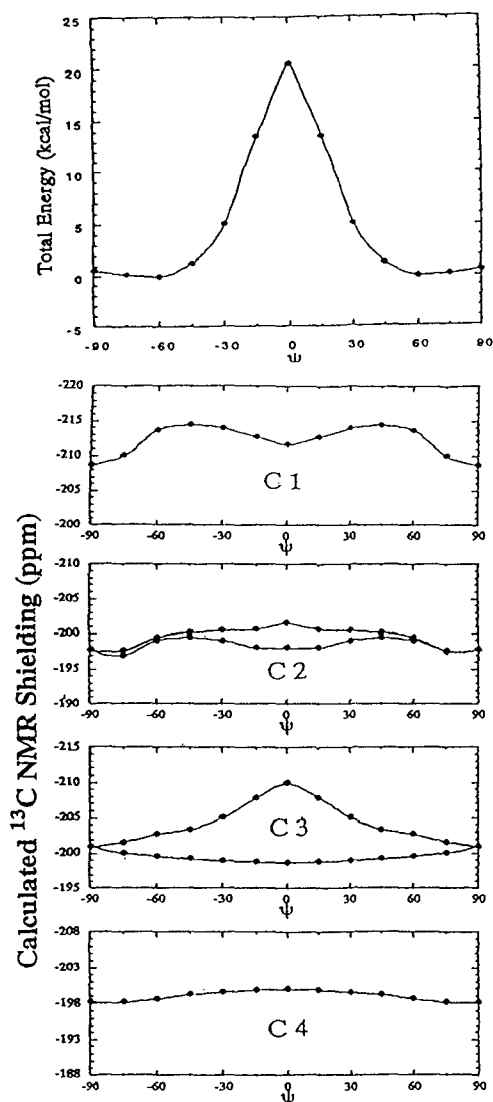


Figure 7. The calculated total energy and  $^{13}\text{C}$  NMR shieldings of the carbons of the biphenyl moieties as a function of the relative torsion angle,  $\psi$ , under the condition  $\phi = 2\psi$ .

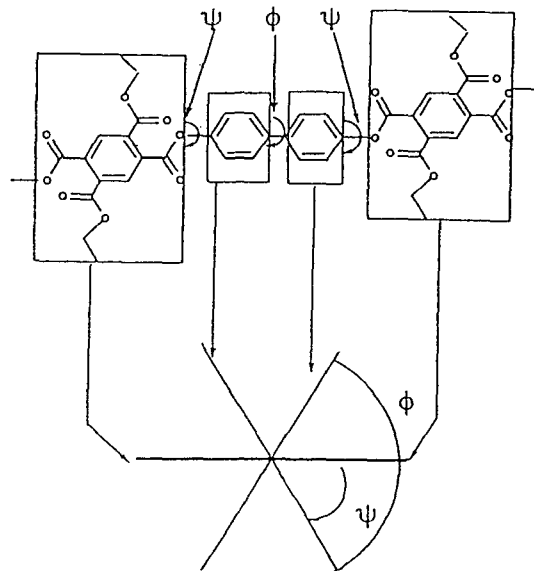


Figure 6. The torsional angles,  $\psi$  and  $\phi$ , defining the relative twist between aromatic groups in the main chain.

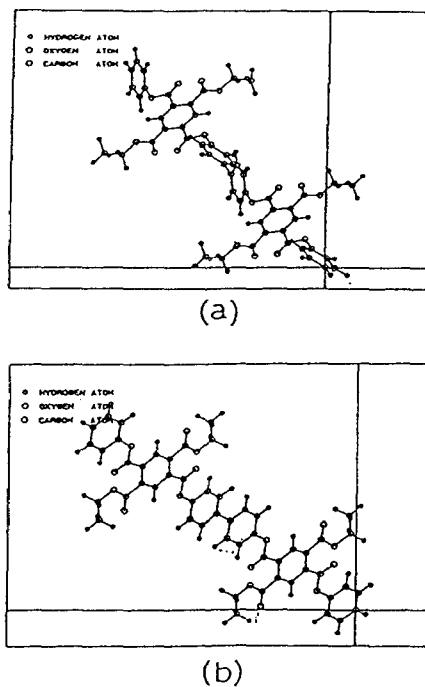


Figure 8. The chain conformations in (a) K1 and (b) K2 crystals according to the FPT-INDO calculation.