液晶状態と有機反応

田 中 芳 雄*

Chemical Reaction in Liquid Crystalline States

Yoshio TANAKA*

The chemical reaction, especially organic reaction, in the thermotropic liquid crystalline states was extensively reviewed and discussed on the light of the characteristics of mesophase. The thermal degradation, Claisen rearrangement, photoisomerization and polymerization of mesomorphic compounds in liquid crystalline solvents were elucidated by the diffusibility, solubility and orientation of the solute and by the alteration in the structure and stability of the mesomorphic media. Polymerization, hydrolysis, oxidation or reduction and carbonization of mesomorphic compounds were also surveyed from the view point of the topochemical phenomena as a result of the long-range order associated with the mesomorphic phases.

1. はじめに

液晶 (liquid crystal) は中間相 (mesophase) の一つで配向の秩序をもった異方性の強い分子性液体である。それらの磁場配向や電界効果, 熱的揺ぎと光散乱など, 物理的特異性のほか, 生物現象における役割の重要性などについて, すでに数多く紹介されている^{*1)}けれど, この分子集合体が関与する化学反応を扱った総説はほとんどない¹⁾。しかしこの分野は舩林¹⁾や田伏²⁾も述べているように非常に興味深い領域であり, かつ注意深い実験と詳細な検討が必要であると思われるので, 古い例をも紹介した。なお, ネマチック液晶と対称的な柔性和結晶 (plastic crystal) やリオトロピック液晶, 膜などの関与する領域は除外した。

2. 反応場としての液晶

上述のような液晶物質の分子構造とその配向性との特異性は, 溶媒としてあるいは溶質として特異性を期待させる。Martire ら³⁾は気液クロマトグラフを用いて, ミリスチン酸コレステロールのスメクチック (Sm) およびコ

レステリック (Ch) 相, *p*-アゾキシアニソールや, 4'-4ジヘキソキシアゾキシベンゼンのネマチック (Ne) 相への各種炭化水素類の溶解挙動を調べ, 各相における特異的な溶媒挙動を検討している。図 1 は Sm, Ch, Ne, I

Fig. 1 Temperature dependences of infinite dilution solute activity coefficients, γ_i^∞ , of *n*-heptane in cholesteryl myristate (—) and of *n*-undecane in *p*-azoxyanisole (.....). Transition temperature is indicated by vertical line (---).

* 繊維高分子材料研究所( )

* Research Institute for Polymers & Textiles ( )

*1) 1974 年の Chem. Abstr. 中には 30 以上の総説が数えられる。

Table 1 Partial Molar Enthalpies ($\Delta\bar{H}_{\text{sol},2}$) and Entropies ($\Delta\bar{S}_{\text{sol},2}$) of Some Hydrocarbon Solutions

Phase	Solvent ^a	<i>n</i> -heptane	<i>n</i> -octane	<i>n</i> -nonane	<i>o</i> -xylene	<i>m</i> -xylene	<i>p</i> -xylene	
$\Delta\bar{H}_{\text{sol},2}$ kcal/mol	Sm	1	− 5.26	− 5.47	− 6.70	− 6.38	− 6.04	− 6.90
		Ch	1	2.99	2.52	− 0.73	2.18	4.16
	I	1	− 6.41	− 6.97	− 8.94	− 8.20	− 8.30	− 8.07
		Ne	2	− 3.02	− 3.61	− 4.30	− 4.87	− 4.69
	3		− 4.79	− 5.57	− 6.53	− 6.17	− 6.08	− 6.13
	I	2	− 5.28	− 6.23	− 7.27	− 8.54	− 8.53	− 8.24
		3	− 4.76	− 5.86	− 6.91	− 7.11	− 6.76	− 6.77
	$\Delta\bar{S}_{\text{sol},2}$ e.u.	Sm	1	−15.97	−16.63	−20.23	−18.35	−17.38
Ch			1	8.10	6.70	− 2.56	6.78	12.32
I		1	−17.90	−19.50	−25.08	−21.93	−22.24	−21.51
		Ne	2	−12.10	−13.79	−15.71	−14.10	−13.74
3			−14.68	−17.04	−19.74	−16.98	−16.81	−16.94
I		2	−16.65	−19.37	−21.82	−21.96	−22.03	−21.43
		3	−12.82	−15.60	−18.24	−17.00	−16.22	−16.30

a 1. cholesteryl myristate; 2. *p*-azoxyanisole; 3. 4,4'-dihexoxyazoxybenzene

相の液晶溶媒中における炭化水素溶質の活量係数の温度依存性を示したものである。相転移点で値は不連続に変化し活性化パラメーターが変化しているが、Ch 相中の挙動は特に他相に比較して異なっている。表 1 にこれら炭化水素溶液の部分モルエンタルピー ($\Delta\bar{H}_{\text{sol},2}$) とエントロピー ($\Delta\bar{S}_{\text{sol},2}$) の値を示したが、Ch 相での値は他の相中での値と異なっていずれも正であり非電解質溶液としては異例である。このような溶媒構造に起因する溶質溶媒相互作用の特異性は当然、それら溶液溶媒中での化学反応に大きな影響を与えるものと思われる。

2.1. 熱分解反応 ピクリン酸やピロガロール、トリニトロレゾルシン、マレイン酸の *p*-アゾキシフェネートル中での熱分解が Svedberg⁴⁾ により調べられ、反応速度に対する相転移や外部磁場を加えたネマチック (Ne) 相の効果が検討された。ピクリン酸の例を図 2

Fig. 2 Temperature dependences of variations with temperature ($d[dx/dt]/dT$) and magnetic field ($d[dx/dt]/dH$) in the reaction rate (dx/dt) of thermal degradation of picric acid in *p*-azoxyphenetol

に示したが外部磁場の有無にかかわらず分解速度は Ne-等方性液体 (I) 相転移温度 (167.5°C) で明らかに増加している。0.2~4.0v/cm の電場や 9000G までの磁場を加えても、強度の変化による反応速度の有意な差異は認められないが、図 2 に示したように磁場によって分解速度は 60% 前後まで減少する。

図 3 は Ne 相を持つ *p*-アゾキシアニソールおよびそれに溶解した *p*-ニトロフェノールの拡散定数の外部磁場による変動を図示したものである⁵⁾。磁場に対して明らかに異方性が表われるが 1KG 以上ではほとんど変化がみられない。このような液晶溶媒中における溶質の拡

Fig. 3 Self-diffusion coefficients of *p*-azoxyanisole (.....) and binary diffusion coefficients of a trace of *p*-nitrophenol (—) in nematic *p*-azoxyanisole at 125°C in a magnetic field. The values of D' and $D^\perp$ were determined by applying the field in the directions parallel and perpendicular to the mass flux respectively.

散の磁場異方性や磁場強度依存性が、図2に示した反応速度の変動の一因とも考えられる。

図4は *p*-アゾキシアニソールの粘性⁹⁾ およびモル体積⁷⁾ の温度変化である。液晶と液体とで粘性はあまり変

Fig. 4 Temperature dependences of viscosity and molar volume of *p*-azoxyanisole.

らないが、Ne-I 転移点 (135.3°C) で不連続的に増大する。体積変化は結晶 (C)-Ne (118.2°C) で約 11%, Ne-I で 0.4% である。また電気電導度は図5の例⁸⁾のようにスメクチック (Sm) や Ne 相では増加するがコレステリック (Ch) 相では減少し、転移点での暗電流と活性化エネルギーの変化は結晶-液晶で大きく、液晶-液体でわずかであった。系の比抵抗を測定することによって熱分解反応を追跡した Svedberg¹⁾ の結果は、巨視的な体積変化や粘性の変動および後述する拡散定数の相依存性などの相乗効果とも考えられるが、Ne-I 転移点で急激な粘性変動を起すような溶媒構造の急変が主要因であろう。

図6に *p*-アゾキシアニソールと安息香酸コレステロールとの Ne-I, Ch-I 転移点近傍における超音波の速度と吸収係数の温度依存性⁹⁾ を図示した。いずれも液晶-液体相変化は急激な構造の揺ぎを伴うものと推定されるが、このような液晶の構造とその不連続的な変動が上記熱分解反応の速度に影響を与えたものと考えられる。

2.2. クライゼン転移反応 [1] 式に示すようなアリルフェニルエーテルの *o*-転移反応は等方性溶媒中で一次反応で、 $4S^* < 0$ であることや立体特異性が保持されることなどから、高度に規制された立体特異的な遷移状態が考えられている¹⁰⁾。*p*-置換誘導体のこの反応に

Fig. 5 Temperature dependences of electric conductivities of *p*-methoxybenzylideneaminobiphenyl (— heating, --- cooling) and cholesteryl peralgonate (·-·- heating, — cooling).

Fig. 6 Temperature dependences of ultra sound velocities and its absorption coefficients of *p*-azoxyanisole and cholesterylbenzoate.

対する溶媒の Ne 構造の効果が、Bacon ら¹⁰⁾ によってトランスクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸-ジ-(*p*-メ

トキシフェニル)を用いて調べられた。得られた Ne 領域での一次反応速度定数と活性化定数を表 2 に示した。等方性溶媒であるジフェニルエーテル中の反応と比較しても差はないし、速度の温度変化でも、Ne 相と I 相とで不連続点は見出されなかった。したがって *p*-CH₃ 置換体の 185°C での速度定数がカルビトール中で

Fig. 7 Temperature effects on Claisen rearrangement of *p*-cyanophenyl ether in di-(*p*-methoxyphenyl) *t*-cyclohexane-1,4-dicarboxylate (—○—) and on bulk polymerization of dimethyl itaconate (— liquid; --- supercooled liquid; ..... liquid in the presence of DPPH)

Table 2 Activation Parameters in Claisen Rearrangement of *p*-Substituted Phenyl Allyl

Ethers. R- -OCH₂CH=CH₂^a

R	in Ne-Solvent ^b			in Diphenyl Ether		
	Ea	ΔH^*_{185}	ΔS^*_{185}	Ea	ΔH^*_{185}	ΔS^*_{185}
CH ₃	kcal/mol 31.9	kcal/mol 29.8	e.u. -10.2	kcal/mol 31.9	kcal/mol 29.8	e.u. -10.7
Cl	32.6	30.5	-9.3	33.2	31.1	-8.6
CN	34.7	32.6	-6.1	34.3	32.2	-7.7
NO ₂	35.8	33.7	-4.1	—	—	—

a) Allyl ether 9 wt-%

b) Di(*p*-methoxyphenyl)-*t*-cyclohexane-1,4-dicarboxylate

のそれと同程度であり、デカリン中での値の 2 倍であることを¹²⁾、液晶溶媒の構造特異性の効果で説明するのはむずかしい。

転移に関する熱測定値をエントロピー変化で整理した Porter ら¹³⁾の結果から、一般に転移エントロピー ΔS の総転移エントロピー $\Sigma \Delta S$ に対する割合は Ne-I, Ch-I で約 2%, Sm-I では 10~20% と大きいことが知られている。図 8 に具体例としてアゾキシベンゼンとコレステロール誘導体のアルキル鎖の炭素数と ΔS との相関を示した。

Fig. 8 Effects of number *n* in C_nH_{2n+1} on total entropies for transition and entropies for liquid crystal-liquid transition of *p,p'*-di-(*n*-alkoxy)azobenzene (—, ----) and of cholesteryl esters of fatty acids (---, ...).

Ne-I 転移が図 4 や図 6 に見られるような構造の揺ぎを伴うものとしても、Ne 相と液体との構造に 2% 程度の秩序性の差しかないことが、図 7 に示した速度定数の温度依存性に不連続点が見出し得ない理由であろうか。なお図 4 のような系の粘性と密度の温度変化は効果が相殺し合うと考えられるので、不連続点を与える要因とは思われない。

2.3. 光異性化反応 アゾベンゼンやスチルベンを Ch 相溶媒中で光異性化すると、異性体組成の変化によって Ch 相ラセンのピッチが可逆的に変ることが Sackmann¹⁴⁾ によって見出された。塩化コレステロールとペラルゴン酸コレステロールとの混合溶媒に溶解したトランスやシス-アゾベンゼンの濃度と透過スペクトルの極大波長 ($\lambda_{\max}$) を図 9 に示した。それら試料に 313 および 420 nm の紫外線を 3 分間照射した後のスペクトル

Fig. 9 Dependence of the wavelength of maximum reflectivity, $\lambda_{\max}$, on the concentration of dissolved azobenzene isomers. The curves denoted by *Trans* (—) and *Cis* (---) were obtained with solutions of pure *trans*- and *cis*-azobenzene. The straight lines of 313 and 420 nm were obtained from the corresponding solutions of the pure isomers after irradiation with light of 313 and 420 nm in the photostationary equilibrium. The weight ratio cholesteryl chloride/cholesteryl nonanoate were 25/75 with pure *trans*-azobenzene and 35/65 with *cis*-isomer.

ルの $\lambda_{\max}$ も一点叉線で示されているが、 $\lambda_{\max}$ の変化 $d\lambda_{\max}$ は各異性体の濃度 C_t , C_c とで 2 式のように表さ

$$\lambda_{\max} = q_t C_t + q_c C_c \quad \dots \dots \dots [2]$$

れる。ここで図 9 より $q_t = -125$, $q_c = 75$ (nm. l)/mol である。照射光 λ でのシス異性体の分率 y_c は従って $y_c^{313} = 0.4$, $y_c^{420} = 0.3$ と得られ、等方性溶媒中での値¹⁵⁾ $y_c^{313} = 0.8$, $y_c^{420} = 0.2$ とほとんど差はない。

同じ溶媒にトランス-スチルベンを溶解すると $\lambda_{\max}$ は濃度と共に増大し ($q_t = 200$ (nm. l)/mol), 313 nm の紫外光照射によるトランス-シス異性化によって短波長側に $\lambda_{\max}$ がシフトすることも見出された¹⁴⁾。スチルベンのトランス-シス異性化反応の量子収率は溶媒や温度の影響を大きく受けるが、シス-トランス異性化の量子収率はそれら要因に依存しない¹⁶⁾。またアゾベンゼンの異性化反応の量子収率もシス-トランスでは比較的一定だ

が、トランス-シスでは低温で大きく減少することが知られている¹⁶⁾ので、それら問題への検討も含めてこの分野の研究の進展は興味深い。

2.4. 重合反応

2.4.1. 単独重合 ラジカル開始剤を用いたビニル重合は一般にラジカルの生成、重合開始、重合体の生長と停止、連鎖移動などの素反応から成る複合反応である。このような重合反応に対する液晶溶媒の影響は初め Amerik ら¹⁷⁾, 次いで Blumstein ら¹⁷⁾によって調べられた。*p*-メタクリロイロキシ安息香酸の DMF 中および *p*-セチルオキシ安息香酸 (C-Sm, 85°C; Sm-I, 132.5°C) 中での過酸化 *t*-ブチル 開始重合と熱重合反応の結果を図 10 に示した。この非液晶単量体の等方性溶媒中のラ

Fig. 10 Polymerization of *p*-methacryloyloxybenzoic acid in *p*-cetyloxybenzoic acid (— initiator; --- thermal) and in DMF (—, --- initiator; --- thermal), and hydrolysis of *p*-methoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline (—·—).

ジカル重合は一般のビニル単量体の特徴を示すが、100°C 以上では図 10 にも見られるように重合-解重合平衡が存在し重合率が飽和する。後述するように Sm 相と考えられるこの液晶溶液の重合速度は等方溶液での 4~5 倍大きいことがわかる。液晶溶液で得た重合体の分子量 (M_w) は 6×10^3 , $[\eta]$ は 0.7~0.8 であり、DMF 溶液からの重合体の M_w , 5×10^4 ; $[\eta]$, 0.15 より大きい、Sm-I 転移点以上では収率も減少するし、 M_w も 2×10^4 と低下している。またヘプタン中に分散させた単量体結晶からの重合体の $[\eta]$ は 0.3~0.35 であったので、Sm 相における単量体の配列は等方性溶液や固相での状態に比較して高分子生成に有利な熱力学的、速度論的条件をつくっていると解釈される。

液晶の配向性は反応速度ばかりでなく反応生成物の構

Table 3 Tacticity of Poly (*p*-methacryloyloxybenzoic acid)

Temperature °C	in DMF			in <i>p</i> -cetyloxybenzoic acid		
	Pi	Ph	Ps	Pi	Ph	Ps
0	6.2	18.8	75.0	—	—	—
40	7.0	23.3	69.7	—	—	—
90	8.2	28.8	63.0	8.0	44.0	48.0
110	8.7	30.1	61.2	8.0	45.0	47.0
130	—	—	—	8.0	45.0	47.0

Monomer, 1.25M; Benzoylperoxide or *t*-Butylperoxide, 0.05M (17)(ii)¹⁸⁾

Solvent	Conversion (%)	Triads (%)			Diads (%)		Average Stereosequence length	
		Pi	Ph	Ps	P(I)	P(S)	μ (I)	μ (S)
Bulk ^a	55	21	42	37	42	58	2.0	2.8
N,N-Dimethylformamide ^b	50	22	41	37	43	57	2.0	2.8
<i>p</i> -Heptyloxybenzoic acid ^c	7	51	18.5	31	60	40	6.7	4.3
" "	55	41.5	22	36.4	53	47	4.8	4.3
" "	90	30	36	34	48	52	2.7	2.9
<i>p</i> -Cetyloxybenzoic acid ^c	8	50	20	30	60	40	6.0	4.0
" "	55	43	20	37	53	47	5.3	4.7
" "	80	27	37	36	46	54	2.5	2.9

a, 75°C with AIBN   b, 90°C   c, 98°C, 1 wt-% BPO, 0.33~0.5 mole fraction of monomer (18)

造をも立体的に規制することが期待される。表 3 は前述重合体をポリメタクリル酸メチルに変え、その NMR スペクトルから求めたタクチシチーの温度および溶媒依存性である。等方溶媒系の重合体は温度によってシンジオタクチシチー (S) の割合 (Ps) が減少するが、液晶溶媒系ではこの温度範囲で立体規則性は変化していない。表 3 ii のデータでは Ne と Sm 相とで重合体の構造は変わらないが、DMF 中で得た重合体や *p*-メタクリロイルオキシ安息香酸メチルの塊状重合体の構造とはアイソタクチックトリアド (i) とヘテロタクチックトリアド (h) との割合 (Pi, Ph) とが異なっている。表 3 i と 3 ii とで値が一致しない理由は不明だが、重合率が増すにつれて Ph が大きく増加し等方溶媒での重合体の値に近づいている。〔3〕式より求めたダイアドの割合 (P(I), P(S)) および Coleman-Fox 式¹⁹⁾〔4〕より得られ

$$P(I) = \frac{Pi + Ph}{2}, P(S) = 1 - P(I) \dots\dots\dots [3]$$

$$\mu(I) = 2P(I)/Ph, \mu(S) = 2P(S)/Ph \dots\dots\dots [4]$$

る平均立体規則鎖長 $\mu(I)$ および $\mu(S)$ の値も併記したが重合の進行と共に μ 値は減少し重合体の立体規則性が低下していることがわかる。おそらく重合体鎖が液晶構造の異方性を破壊し単量体の配列を乱すためであろう。

表 4 は上記単量体と *p*-ヘプチルオキシ安息香酸 (C-Sm, 92°; Sm-Ne, 98°C; Ne-I, 146°C) などの混合物の液晶領域を示したもの¹⁸⁾である。Blumstein ら²⁰⁾は溶解

Table 4 Stability Range of Mesophase of systems containing *p*-methacryloyloxybenzoic acid¹⁸⁾

System	Mole Fraction Monomer	Mesophase	Range (°C)
HBA	0	Ne	100~147
CBA	0	Sm	99~132
HBA-M ₁	0.5	Ne	89~140
CBA-M ₁	0.5	Sm	92~121.8
CBA-M ₁	0.33	Sm	95.4~126.5

HBA, *p*-heptyloxybenzoic Acid; CBA, *p*-cetyloxybenzoic Acid
度や転移温度の類似性などから上記単量体の代りにモデルとして重合しない *p*-プロピオノキシ安息香酸と前記両液晶化合物との混合物の相図を求めた (図 11)。モデルは単量体とは異なる置換基を持ち、それ自身 C-Ne (145°C) や Ne-I (154°C) 転移を示すので、図 11 の結果はこれら重合系の状態を判断する目安を与えるにすぎない。しかし重合系が初期においては少なくとも同様な相状態にあるとすれば、両研究グループが扱った状態は単量体結晶と Sm もしくは Ne 相の溶液とを含んでいる可能性があり、重合結果が研究グループにより異なるのはこの辺に原因があると思われる。表 5 にそれら溶媒中での重合体の分子量分布を示した。

液晶溶媒中での低分子化合物の拡散は液晶分子の自己拡散と値は異なるが類似の温度依存性を示すものと思われる。図 12 に *p*-アゾキシアニソールなどの自己拡散

Fig. 11 Phase diagrams for the systems of *p*-propionybenzoic acid (C_1) with *p*-cetyloxybenzoic acid (C_2 , —) and *p*-heptyloxybenzoic acid (C_2 , ---).
C, crystalline; SM, smectic; NE, nematic; I, isotropic liquid.

定数の温度依存性を例示²¹⁾したが、Ne と Sm 相とで差がみられないことから両相における単量体の拡散や生長重合体鎖の構造は類似の規制を受けると考えられ、従って両相で重合体の構造に差がないものと解釈される。

2.4.2. 共重合 *p*-メタクリロイロキシ安息香酸 (M_1) とスチレン (M_2) との共重合が、Baturin ら²²⁾により *p*-セチルオキシ安息香酸やジオキサン、ジメチル

Fig. 12 Temperature dependences of self-diffusion coefficients obtained by quasi-elastic scattering of cold neutrons and by the variable gradient proton spin echo method.

— *p*-azoxyanisole; --- anisalazine
- · - 4,4'-diheptyloxyazoxybenzene

ホルムアミド中で調べられた。重合率の時間依存性は通常の等方溶媒中の場合と変わらないが、重合速度は仕込単量体にスチレンの含量が増すと、図 13 のように溶媒による差が少なくなる。 M_1 単量体および共重合体のジオキサンとジメチルホルムアミドへの溶解度の差によって、

Table 5 Molecular Weight Distribution of Poly (methacryloyloxybenzoic acid)⁵⁹⁾

Temperature	Solvent	Monomer (Mole Fraction)	Initiator	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
92°C	HBA	0.33	BPO	351×10^3	1026×10^3	2.9
95	DMF	0.10	"	31	62	2.0
105	CBA	0.09	"	42	454	10.8
"	"	0.39	TBPB	273	711	2.6
"	"	"	BPO	220	600	2.7
109	DMF	0.20	TBPB	137	348	2.5
"	CBA	0.50	"	14	72	5.2
120	HBA	0.20	BPO	194	563	2.9
"	"	"	TBPB	205	540	2.6
"	"	0.33	"	165	406	2.6
"	"	0.50	"	188	489	2.6
"	"	"	BPO	413	1097	2.7
"	"	"	TBPB	188	489	2.6
"	"	0.66	"	152	453	2.9

HBA, CBA, DMF: See Table 4

BPO, Benzoylperoxide; TBPB, *t*-Butylperoxide

Fig. 13 Dependences on initial monomer composition of copolymerization rate (dx/dt) of styrene (M_1) and *p*-methacryloyloxybenzoic acid (M_2) at 105°C, and of copolymer composition of *p*-propoxybenzylidene-*p*-vinylaniline (M_1) and *p*-methacryloyloxybenzylidene-*p*-ethoxyaniline (M_2) at 90°C in the presence of AIBN.

I, in *p*-cetyloxybenzoic acid; II, in dioxane; III, in DMF; O, in acetic acid; NE, in Ne-solvent; DMF, in DMF.

両溶媒中での共重合速度に差がみられるが、酢酸と液晶溶媒中での速度の違いは明らかに溶媒の液晶構造に起因する加速現象と考えられる。なお、液晶溶媒中で得られた共重合体の分子量 ($[\eta]=1.4$) は等方溶媒からの共重合体 ($[\eta]=0.76$) よりかなり大きい。

液晶溶媒中で得た共重合体をポリ (メタクリル酸メチル・スチレン) に変え、その NMR スペクトルの解析

から共重合体の構造には $M_2M_1M_2$ 型のトリアッドが含まれていることが推論されている。上記各溶媒中 105°C での単量体反応性比は表 6 のように求められたが、 r_1 の値が液晶溶媒中で他の溶媒と異なっているのは興味深い。なおメタクリロイロキシ基を持つ単量体の $Q-e$ 値²²⁾ を参考のため表 6 に併記した。

3. 液晶化合物の反応

前章でみてきたように、立体的に選択性を持つような化学反応の溶媒として液晶化合物を用い、液晶構造の特異性を活用するには、溶質が物理的にも化学的にも液晶相を破壊しないことが必要となる。前述の液晶溶媒中での単独および共重合の結果をみても溶媒の異方性を保持する事はかなり困難である。ここに液晶化合物それ自身の反応が調べられている一つの理由があるが、この分野の研究は現在まで重合反応が主体となっている。

3.1. 重合反応

3.1.1. 単独重合 N-ビニルカプロラクタムやクロロ酢酸ビニルなどビニル単量体の過冷却状態での r 線重合反応を調べていた Hardy らは²⁴⁾、図 7 に示したような単量体の融点近傍における重合速度の異状な増加を、単量体の高い配向状態が出現したためであるとし、液晶類似の構造を考えた。メタクリル酸セチル (転移点 -16°C, 融点 10°C)²⁵⁾ では重合度も速度と類似の温度依存性を示し液晶溶媒中での重合反応の場合と同様な解釈が可能である。

転移温度が I-Sm, -18°C; Sm-C, -45°C; C-Sm, -32°C のオレイン酸ビニルの r 線重合が、Amerik ら²⁶⁾ により液体、液晶および固体状態で調べられた。重合率 50% までの速度は Sm 相で最も大きく、ついで液相、

Table 6 Reactivity Ratios for Copolymerization of Monomers with Methacryloyloxy groups²³⁾

M_1	M_2	r_1	r_2	Temperature (°C)	Q_1	e_1
4-Methacryloyloxybenzylideneaniline	Styrene	2.4 ± 0.5	0.25 ± 0.03	60	2.24	-0.09
4-Methacryloyloxybenzylidene-4'-chloroaniline	"	5.4 ± 0.6	0.18 ± 0.03	"	4.83	-0.63
Methacryloyloxymethylpentamethyl-disiloxane	Acrylonitrile	1.44 ± 0.15	0.19 ± 0.04	50	0.74	0.19
"	Methyl methacrylate	1.13 ± 0.1	0.93 ± 0.1	"		
"	Styrene	0.58 ± 0.02	0.77 ± 0.02	"		
"	Vinylacetate	24 ± 5	0.16	"		
N-Methacryloyloxy- ϵ -caprolactam	Styrene	0	1.0	70~80	0.18	1.34
3- <i>o</i> -Methacryloyloxy-1,2,5,6-diisopropylidene-D-glucosfructose	Acrylonitrile	0	0.25	50		
<i>p</i> -Methacryloyloxybenzoic acid ²²⁾	Styrene ^a	1.24	0.32	105	1.46	0.17
" ²²⁾	" ^b	0.85	0.21	"	1.68	0.51
" ²²⁾	" ^c	0.84	0.13	"	2.40	0.70

a. *p*-Cetyloxybenzoic

b. Dioxane

c. N,N'-Dimethylformamide

固相の順であり、生成重合体は重合度がほとんど変らない ($[\eta]=0.08\sim0.1$) のに構造はかなり異なっている。液相では透明な粘稠液体であるが、液晶および固相からは融点 $34\sim38^\circ\text{C}$ の結晶性重合体を得られている。図 14 に示したこの結晶性重合体の NMR スペクトルや力学特性の温度変化および X 線回折の変化から、重合体は液

Fig. 14 Temperature dependences of the proton magnetic resonance line and absolute deformation of monomer and polymers.
I vinyl oleate II crystalline poly (vinyl oleate)
III amorphous poly (vinyl oleate)

晶構造を持つものと考えられている。

Ne および Sm 相を有する *p*-アミノスチレン誘導体は Labes らに²⁶⁾によって初めて合成された (表 7 参照) が、N-(*p*-メトキシ-*o*-ヒドロキシベンジリデン)-*p*-アミノスチレンのラジカル重合が調べられた。重合率が Ne 相で 20%，液相で 50% を越すと相分離が起るが、10% 前後までは両相共一次反応式に従う。固相では 81°C でもほとんど重合が進行しない。重合速度定数の温度依存性は 図 15 のようになり液晶および液相での見か

Fig. 15 Temperature dependences of polymerization rates.

●— N-(*p*-methoxy-*o*-hydroxybenzylidene)-*p*-amino-styrene²⁷⁾
○— N-(*p*-acryloyloxybenzylidene)-*p*-methoxyaniline²⁸⁾
--- N-(*p*-methacryloyloxybenzylidene)-*p*-ethoxyaniline³⁰⁾

けの活性化エネルギーは各々 $30.1, 21.3 \text{ kcal/mol}$ と異なっており得られる。Vapor Pressure Osmometer を用いジプロモメタン中で測定した数平均分子量は、 127°C の液相重合体で 1.6×10^4 、 115°C の Ne 相重合体で 1.75×10^4 であった。 115°C で 1300G の外部磁場を加えると、重合速度定数は 1.60×10^{-5} から $1.76 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ と多少増加するが (図 15)、数平均分子量は 1.4×10^4 と低下している。

図 3 および 図 12 に示した自己拡散定数の磁場および温度による変動と、図 4 に示した粘度の温度依存性を考慮すると、上記重合反応にみられる磁場と相変化のわず

Table 7 Transition Temperatures of Polymerizable Schiff Bases.

R	R'	R''	C	Sm	Ne	I	Literature
CH ₃	H	CH ₂ =CH	• 97.3	—	• 110.6	•	27
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₂ =CH	• 88.3	—	• 120.6	•	"
C ₁₈ H ₃₇	H	CH ₂ =CH	• 98	•	— 104	•	"
CH ₂ =CHCH ₂	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	• 49.7	—	• 68.5	•	44
CH ₃ CH=CHCH ₂	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	• 62.7	—	• 94.2	•	"
CH ₂ =CHCH ₂	H	C ₆ H ₅ O	• 114	—	• 119.6	•	"
CH ₃ CH=CHCH ₂	H	C ₆ H ₅ O	• 125	128.8	• 129.6	•	"
CH ₃	H	CH ₃ OC ₆ H ₄ CH=CHCO	• 150	—	•	•	45
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH=CHCO	• 136	—	• 138	•	"
CH ₃	OH	CH ₂ =CH	• 111	—	• 124	•	27
C ₁₈ H ₃₇	OH	CH ₂ =CH	• 93.5	•	— 108	•	"

かな効果は、主に単量体の拡散の違いに帰することができよう。

アクリロイルオキシ基を持つ Schiff 塩基が Strzelecki と Liebert²⁷⁾ によって多数合成され単独重合や共重合が試みられた。表 8 に単量体の転移温度を示した。200~5°C の Sm 相で N,N'-ビス(*p*-アクリロイルオキシベンジ

Table 8 Schiff Base Esters of Acrylic Acid²⁸⁾

$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$					
R	R'	C	Sm	Ne	I
Br	H	•			
CN	H	•	136—	•	164.5 •
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	•	{ 28 — 48.5	—	52 • 56.5 •
C ₆ H ₅ N=N	H	•	118 —	•	196
CH ₃ CONH	H	•		•	197
CH ₃ CO	H	•	86 —		108~118
C ₂ H ₅ OCO	H	•	38 —		60 •
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OCO	H	•	• •		76 •
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O	H	•	{ 45 • 52 — 74 ²⁹⁾	•	105 • 122 ²⁹⁾ •
CO ₂ H	H	•	218 • 350	•	350 •
<i>p</i> -CH ₂ =CHCO ₂ C ₆ H ₄ CH=N	H	•	181 • 250	•	360 •
"	Cl	•	185 •	—	189 •
CH ₃ ²⁹⁾	H	•	114 —	—	•
C ₂ H ₅ ²⁹⁾	H	•	96 —	—	•
CH ₃ O ²⁹⁾	H	•	97 —	•	117 •
C ₂ H ₅ O ²⁹⁾	H	•	78 —	•	136.5 •

Temperature increase (→), and decreases (←)

リデン)-*p*-ジアミノベンゼンを重合して得た重合体は液晶相を示すし架橋構造を含んでいる。また N-(*p*-アクリロイルオキシベンジリデン)-*p*-カルボキシルアニリンは 220~30°C の Sm 相の重合で Sm 重合体を、350°C では Ne 重合体を与えるが、側鎖カルボキシル基同志の水素結合によると思われる架橋構造が考えられている。

Perplies ら²⁹⁾によっても同様な単量体の重合が調べられた。図 15 は N-(*p*-アクリロイルオキシベンジリデン)-*p*-メトキシアニリンの塊状熱重合速度の温度依存性を示したが、前述の Schiff 塩基系スチレン誘導体の重合挙動と異なり活性化エネルギーは液晶相での値が低い。重合体の構造は重合条件によりかなり異なることが図 16 に示した X 線スペクトルからうかがえる。ジメトキシエタン中、-78°C でのアニオン重合でもアニールした系からは、Ne 相から生成した重合体と同一の構造を持った重合体が得られるので、両方で類似した単量体の集合が存在するものと思われる。

メタクリロイルオキシ基を有する Schiff 塩基は Perp-

Fig. 16 X-ray of Poly (*p*-acryloyloxybenzylidene-*p*-methoxyaniline) obtained in nematic (Ne), solution (SL) and annealed solution (SL*).

lies ら²⁹⁾, 峰崎ら³⁰⁾によって合成され、単独および共重合が調べられた。表 9 に単量体の転移温度を示した。

N-(*p*-メタクリロイルオキシベンジリデン)-*p*-エトキ

Table 9 Schiff Base Esters of Methacrylic Acid

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$					
R	C	Sm	Ne	I	Literature
CH ₃	•	68 —	—	—	29
C ₂ H ₅	•	62 —	—	—	"
<i>n</i> -C ₄ H ₉	•	58 —	—	—	"
CH ₃ O	•	130.5 —	—	—	"
C ₂ H ₅ O	•	{ 86.5 93, 83	•	{ 100 102	{ " 30
C ₆ H ₅ O	•				"
C ₄ H ₉ O	•	126 —	—	—	29

Temperature, increase (→), and decrease (←)

シアニリンの 96°C での AIBN 開始重合の初速度は溶媒によって異なり、無溶媒>酢酸アニシリデン>*p*-アミノフェニル(Ne, 83~103°C)>*p*-メトキシベンジリデン-*p*-*n*-ブチルアニリン(Ne, 20~41°C)の順に小さくなるが、飽和重合率は無溶媒が最小で約 80% であった。生成重合体をポリメタクリル酸メチルに変え、その粘度と NMR スペクトルを測定して求めた分子量とタクチシターの温度依存性は表 10 のようであった。液晶と液体と

Table 10 Molecular Weight and Tacticity of Poly [N-(*p*-methacryloyloxybenzylidene)-*p*-ethoxyaniline]

Polymerization Temperature	Polymerization phase	[η] dl/g	$\bar{M}_v \cdot 10^4$	Triads (%)		
				Pi	Ph	Ps
93	Ne	2.96	1.8	24.9	32.2	42.9
96	Ne	2.67	1.6	22.4	34.2	43.4
96*	I*	0.56	0.20	17.4	38.2	44.4
102	Ne	2.20	1.2	21.8	33.1	45.2
105	I	2.14	1.2	18.9	34.3	46.9
110	I	1.46	0.71	15.3	34.7	50.0
120	I	—	—	16.4	34.0	49.7

* Polymerization in DMF

$$\log \bar{M}_v = (\log [\eta] + 4.28) / 0.76$$

からの重合体とで分子量の差は大きい、マイクロ構造にそれほどの差異がみられないのは、液晶溶媒中での *p*-メタクリロイルオキシ安息香酸の重合の場合と同様に重合の進行と共に未反応単量体の液晶構造がくずれるからであろう。

Strzelecki と Liebert²⁸⁾ はさらに $(CH_2=CHCO_2C_6H_4)_2X$ 型の単量体、4,4'-ビス(アクリロイルオキシ)トラン(X, $-C\equiv C-$; Ne, 135~141°C) と N,N'-ビス(*p*-アクリロイルオキシベンジリデン)ヒドラジン(X, $-CH=N-N=CH-$; Ne, 140~170°C) を合成し重合することを報告している。

Ch 相を有するビニル単量体ではアクリル酸コレステロールが始め Hardy ら³¹⁾により、次いで Toth ら³²⁾, Visser ら³³⁾, 田中ら³⁴⁾によりその重合挙動に対する Ch 相の効果が検討された。Hardy ら³¹⁾ と他の研究者とでこの化合物の転移点や相の認定が異なっているが、他のアクリル酸、メタクリル酸ステロイドと共に転移点を表 11 にまとめた。アクリル酸コレステロールの 120, 123 および 126°C での固および液晶、液各相での重合結果を表 12 に示した。蒸気圧法での数平均分子量は 10^4 程度であったが、沈降定数からの平均分子量は 10^5 程度であり、いずれも相の違いによる差は認められなかった。重

合速度にも先の Schiff 塩基単量体のような温度特異性はみられず、Hardy ら³¹⁾が Sm 相であるとした 0~50°C 領域での *r* 線重合の結果も含めて単調な温度依存性を示すにすぎない。なお、固溶体を形成するプロピオン酸コレステロールを共存させるとその含有量の増加と共に重合率は低下した。不活性雰囲気中でないと架橋重合体が生成するようである。

アクリル酸コレスタノールの重合は Toth ら³²⁾によ

Table 11 Transition Temperature of Polymerizable Steroids

Steroid	C	Sm	Ch	I	Literature
Cholesteryl	• 118.7	—	• 125.8	•	31
acrylate	• 127	—	(• 90)	•	32
	• 111	—	• 125	•	33
	• 127	—	(• 78)	•	34
methacrylate	• 108	—	• 112	•	35
<i>trans</i> -crotonate	• 112.7	—	• 162	•	45
allylacetate	• 74	—	• 95	•	"
<i>cis</i> -olate	• 50.5	(• 42)	• 47.5	•	"
<i>trans</i> -elaidinate	• 58	—	• 65.5	•	"
erucate	• 26	—	• 41	•	"
sorbinate	• 127	—	• 168	•	"
linolate	• 42	(• 34)	• 36.5	•	"
linolenate	• 35.5	(• 27.5)	• 29	•	"
tetrolate	• 115	—	• 127	•	"
11-methacryl undecanoyloxy cinnamate	• 105	—	• 145*	•	30
Cholestanyl					
acrylate	• 100	—	—	•	32
methacrylate	• 90	—	—	•	39

* Ne-Phase

Table 12 Thermal Polymerization of Cholesteryl Acrylate³³⁾

Polymerization Temperature °C	Sedimentation Constant Svedergs	$[\eta]_{THF}^{25^\circ}$ dl/g	Conversion %/4hrs
120	6.7	0.063	9
123	6.3	0.077	21
126	6.5	0.078	22

Table 13 Thermal Polymerization of Cholesteryl Acrylate

Polymerization Temperature (°C)	Phase	Polymerization		Molecular Weight	Triads (%)		
		Time (min)	Conversion (°C)		Pi	Ph	Ps
108	Ch	10	58	0.8×10^4			
"	"	40	63	1.85			
"	"	80	66	3.6			
"	"	240	67	2.7			
"	"	240	67	11.3	3.2	15.4	81.4
120	I	300	36	0.88	5.2	12.6	82.2
140	"	360	57	5.0	10.4	20.2	69.4

で試みられ、120 および 170°C で各々 5.3×10^3 , 3.7×10^3 の数平均分子量を持つ重合体が得られた。

メタクリル酸コレステロールは田中ら³⁹⁾により、次いで Saeki ら³⁹⁾によって重合性が調べられた。表 13 は重合条件の重合率と分子量に対する影響をまとめたものである。重合率は液相より液晶相が高いが、いずれも 60~70% で飽和値に達している。分子量は時間依存性、したがって収率依存性があるようだが、データがばらついてははっきりしたことはわからない。生成重合体をポリメタクリル酸メチルに変えてその NMR スペクトルから求めたマイクロ構造も表に併記した。高温側の 140°C での重合体以外ではそれほど液相と液晶相とからの重合体の構造には差異がないようである。この単量体は不活性雰囲気中で重合しないとアクリル酸コレステロールの場合と同様、一部架橋重合体を生成するが、メタクリル酸コレステロールでは相当するアクリル酸誘導体と同様、可溶性重合体のみを与える。

プロピオン酸コレステロールを共存させるとトルエン中でのアクリル酸コレステロールの重合速度は減少するが、Krentzel と Amerik³⁷⁾ は両コレステロール誘導体間に弱い相互作用が生じそのために重合反応速度が低下するものと考え、Ch 相では成長反応速度が低下するために全重合速度の低下がみられるものと推論した。他方メタクリル酸-*p*-(*p*-セチルオキシベンゾイルオキシ)フェニルの等方溶媒中のラジカル重合³⁸⁾の成長反応速度定数が、他のメタクリル酸アルキル(メチル、エチル、プロピル、ブチル、ノニル、セチルなど)での値とほとんど同一の大きさであるのに、停止速度定数は $1/10 \sim 1/100$ の大きさである。したがって Amerik ら³⁷⁾は Ne や Sm 相での重合においては成長反応よりも停止反応が低下し、そのために全重合速度が加速されるものと解釈している。

ソルビン酸コレステロール(Ch, 127~168°C)の AIBN 開始重合を、田中ら³⁹⁾は固相および液晶相、液相とで差動熱量計を反応炉として用い、単量体中の二重結合の減

少を IR スペクトルの変化から求めたが、速度および活性化エネルギーの大きさは液相>液晶相>固相の順であった。

p-アルケノキシ安息香酸の重合が田中ら³⁹⁾によって試みられた。*p*-プロピルオキシ誘導体は Ne(145~154°C)相を持っているが、表 14 中の *p*-アリルオキシ安息香酸は液晶相がない。*p*-(2-ビニルオキシエトキシ)安息香酸の AIBN を開始剤とした重合でも、重合速度は液相>液晶相>固相の順であり活性化エネルギーも相間で変化することが認められるが、温度変化のデータが

Table 14 Derivatives of Benzoic Acid $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

R	C	Sm	Ne	I	Literature
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2$	167~169	—	—	•	18
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$	160	—	—	•	40
$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	165	174	178	•	"
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{O}$	54	—	104	•	"
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$	129	—	—	•	"

少ないので詳しい議論はできない。

3.1.2. 共重合 表 7 に示した N,N'-ビス(*p*-アクリロイルオキシベンジリデン)-*p*-ジアミノベンゼンと *p*-アクリロイルオキシベンジリデン-*p*-シアノアニリンとの Ne および液相、*p*-アクリロイルオキシベンジリデン-*p*-プロモアニリンとの Ne 相 170°C、アクリル酸コレステロールとの 180°C Ch 相での熱重合が Strzelecki と Liebert²⁸⁾ によって調べられ、液晶相を持つ共重合体を得られた。彼らはさらに *p*-アクリロイルオキシベンジリデン-*p*-シアノアニリンとアクリル酸コレステロールとの Ch 相を示すブロック共重合体や、両単量体に二官能性 Schiff 塩基を種々の割合で含む液晶三元共重合体を得ている。

共重合反応に対する磁場の効果が Liebert と Strzelecki²⁸⁾ によって調べられた。前述の二官能性 Schiff 塩基と *p*-シアノアニリン誘導体との 3:7 混合物をガラス板にはさみ、180°C に加熱して 8000 G の磁場をかけ、

Table 15 Copolymer of *p*-Methacryloyloxyphenyl *p*-Cetyloxybenzoate (M_1) and Cetyl Methacrylate (M_2)⁴¹⁾

m_1 in Copolymer (Mole Fraction)	Partial Molar Volume $\bar{V}$	Diffusion coefficient (10^{-7})	Sedimentation coefficient (10^{-13})	M_{SD} (10^5)	Z (10^5)	$[\eta]$ (10^3)
0.812	0.920	0.85	30.0	1.85	3.67	1.18
0.602	0.956	0.70	21.6	1.59	3.44	1.9
0.39	0.959	0.32	35.4	3.46	8.3	3.8
0.22	1.009	0.46	25.9	2.26	6.0	3.34
0.15	1.020	0.64	25.9	2.2	6.2	2.70
0.081	1.049	0.48	25.0	1.98	6.00	3.32
0.040	—	0.59	22.2	2.87	8.95	2.72

同温度、5000G以上の磁場中で共重合させた。共重合中も配向していることが偏光顕微鏡で観察された。

p-メタクリロイルオキシベンジリデン-*p*-エトキシアニリンと *p*-プロポキシベンジリデン-*p*-ビニルアニリンとの共重合反応が峰崎ら³⁰⁾によって調べられた。図13に AIBN を開始剤とした 90°C での塊状 (Ne 相) および DMF 中での共重合結果を併記した。反応性にそれ程大きな差がないのは、DMF 中での単量体の液存状態が液晶相での構造と類似しているからであるか。前述した非液晶単量体の液晶溶媒中での共重合反応の結果と同様な差異がみられるのは興味深い。

セチルオキシおよびノニルオキシ安息香酸のメタクリロイルオキシフェニルエステルの単独重合体と、メタクリル酸セチルとの共重合体が Tsvetkov ら⁴¹⁾によって得られそれら重合体の液晶構造が議論されたが、表15に共重合体の性質を示した。

3.2. 加水分解 Ne 液晶の導電機構の検討に関連して *p*-メトキシベンジリデン-*p*-*n*-ブチルアニリンの加水分解反応 (式[5]) が、Denat ら⁴²⁾や Brière ら⁴³⁾

によってガスクロマトグラフや紫外線吸収スペクトルの測定から調べられた。250 ppm の水を含む上記液晶化合物の 25°C における加水分解は図10に併記したように擬一次反応であり、見かけの速度定数は $1.67 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ であった。なお、生成した *p*-*n*-ブチルアニリン量と Ne-I 転移点とは反応率時間曲線と同様な直線関係にある。

3.3. 酸化・還元反応 *p*-メトキシベンジリデン-*p*-*n*-ブチルアニリンのアセトニトリルや DMF 中での電気化学的還元反応では半減期~4秒のラジカルアニオンの生成することが ESR スペクトルで確かめられた⁴⁶⁾。他方電気化学的酸化反応も Lomax ら⁴⁶⁾や、Brière ら⁴³⁾によって Ne 液晶の導電機構の検討の一つとして調べられた。表16に種々 Schiff 塩基の半波電位を参考のため示した。表16中 R=CH₃O, R'=n-C₄H₉ の Schiff 塩基を 1.2V で酸化すると、図17に示したようにプロトン化した形になる。この電位ではこれ以上酸化されないが、系中の水分によって徐々に加水分解を受け式[5]のように相当するアニリンとアルデヒドが生成する。塩基性媒体中で酸化すると、ポーログラムは2電子酸化波を示し、図17のようにこの Schiff 塩基はプロトン化さ

Table 16 Half-Wave Potentials of Schiff Bases

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$			
R	R'	E _{1/2}	文 献
CH ₃ O	n-C ₄ H ₉	1.08	42
CH ₃	n-C ₄ H ₉	1.10	42
CH ₃ O	H	1.12	42
HO	H	0.86	43
Cl	H	1.36	43

Fig. 17 UV. Spectra of *p*-methoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline and its oxidized products.

I, unaltered; II, 2 electron/molecule transfer in the presence of magnesia; III, 0.5 electron/molecule transfer; IV, 0.8 electron/molecule transfer and protonated material

れずに酸化され減少していく。反応は Martinet ら⁴⁷⁾が提唱したように (式[6]) 進むものと思われる。しかし [6] 式にみられるようなラジカルは現在までのところ見

出されていない。

3.4. 炭化反応 光学的に等方性であるピッチ類は 350~500°C に加熱すると異方性小球体が生成し、加熱によりさらに成長合体することが知られている⁴⁸⁾。Taylor⁴⁹⁾がこの小球体は液晶様のものでありラメラ構造をとると報告して以来、コールタールやポリ塩化ビニルなど易黒鉛化性物質のコークス化、黒鉛化の前駆体としての重要性が認識され研究も多い。上記物質の他にナフタセン、イソジベンザントロン、ピラントロン、インダントロン、ジベンザントロニル、ジベンザントロン、1,1-

ジアンスリミドでは、結晶から小球体をへず直接液晶構造に変化するものもある。

熱処理したこれらピッチあるいはピッチ状化合物の組成は複雑だが溶媒可溶部の NMR や UV (370~450m μ), IR スペクトル, 分子量 (300~2706), 炭素水素含量などから芳香核が 8~10 個縮合したカルボニル基を有するシート状化合物であると推定されている。またこれら異方性小球体の有無や, 異方性構造の差異によって, 最終的に得られる炭素材および黒鉛材の構造が違ってくることが知られている。たとえば大谷ら⁵⁰⁾はテトラベンゾフェナジンからのピッチや石油系液晶含有ピッチを紡糸した後不融化, 炭化して, 延伸せずに高い配向性を有する高弾性率の炭素繊維を得ている。従来のピッチ系炭素繊維は高温下に延伸しないとほとんど配向性が付与されなかった事, 市販のアクリル系やレーヨン系炭素繊維とは異質な構造を示すことなどから, 炭化過程における液晶様異方構造の特異性が窺える。

光学的異方性小球体の構造も原料ピッチの差異や磁場の有無によって異なっていることが本田ら⁵¹⁾や Singer ら⁵²⁾によって報告されているので, それらの炭化過程での挙動も各々異なっていると推定される。

3.5. その他 今まで紹介してきた例のほかに, 分子膜や累積膜中での重合反応もこの範疇に入るのかもしれない。たとえばビニルイソブチルエーテルの BPO あるいは BF₃ 開始重合⁵³⁾, 無水マレイン酸・ β -エレクトステアリン付加物の酸化重合⁵⁴⁾, 多官能性アミンとステアラルデヒドとの重縮合⁵⁵⁾, メタクリル酸オクタデシルやジビニルエステルの紫外線照射重合⁵⁶⁾などが報告されている。また粘土などに吸着された種々ビニル化合物の重合^{57, 58)}なども知られてはいるが, 単量体の集合状態があまり明らかにされていないので, これ以上はふれない。

4. おわりに

液晶を反応場とするときに, 均一な気相や液相反応と比較して反応の様相がどのように変るかを事実を中心に紹介してきた。また多少の私見をまじえてそれらの説明も試みたが, 他の分子集合体や中間状態⁶⁰⁾における反応性とを比較しながら, 各々の特異性を明確にしそれらを統一的に理解する事が必要であろう。しかし問題を限って反応場としての液晶の注目すべき特性と考えられる, 流動性や配列, 極性, 電荷, 溶媒特異性などの効果を検討するにしても, 現有のデータは質, 量共に不十分であると思われる。

(昭和 50 年 4 月 26 日受理)

付記

脱稿後, 表 9 単量体 ($R=C_6H_5$) の Ne 相での重合に対して 35 KG 以上の磁場の効果の顕著なことが見出された。[E. Perplies, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, *J. Polymer Sci.* **B13** 243 (1975)]。

なお, 土田英俊, 佐藤菊正両教授より種々ご教授, ご叱咤いただいたお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 立花太郎, 小林謙二, 舛林成和, 鈴木英雄, 本多健一, 鋤柄光則, 液晶 p. 66 (1972) 共立; K. Thinius, *Plast. Kaut.* **18** 408 (1971)
- 2) 田伏岩夫, 有合化 **33** 37 (1975)
- 3) D.E. Martire, P.A. Blasco, P.F. Carone, L.C. Chow, H. Vicini, *J. Phys. Chem.* **72** 3489 (1968); L.C. Chow, D.E. Martire, *ibid.* **73** 1127 (1969); L.C. Chow, D.E. Martire, *ibid.* **75** 2005 (1971)
- 4) T. Svedberg, *Kolloid Z.* **18** 54, 101 (1916); *ibid.* **20** 73 (1917); *ibid.* **21** 19 (1917)
- 5) C.K. Yun, A.G. Fredrickson, *Mole. Cryst. Liquid Cryst.* **12** 73 (1970)
- 6) R.S. Porter, J.F. Johnson, *J. Appl. Phys.* **34** 51 (1963)
- 7) E. McLaughlin, M.A. Shakespeare, A.R. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.* **60** 25 (1964)
- 8) S. Kusabayashi, M.M. Labes, *Mole. Cryst. Liquid Cryst.* **7** 395 (1969)
- 9) W.A. Hoyer, A.W. Nolle, *J. Chem. Phys.* **24** 803 (1956)
- 10) A. Jefferson, F. Scheinmann, *Quat. Rev.* **22** 391 (1968)
- 11) W.E. Bacon, G.H. Brown, *Mole. Cryst. Liquid Cryst.* **6** 155 (1966); *ibid.* **12** 229 (1971)
- 12) H.L. Goering, R.R. Jacobson, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** 3277 (1958)
- 13) R.S. Porter, E.M. Barrall II, J.F. Johnson, *Accounts Chem. Revs.* **2** 53 (1969)
- 14) E. Sackmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 7088 (1971)
- 15) G. Zimmerman, L. Chow, U. Paik, *ibid.* **80** 3528 (1958)
- 16) N.J. Turro, *Molecular Photochemistry* p. 178 (1965) Benjamin
- 17) Yu. B. Amerik, I.I. Konstantinov, B.A. Krentsel, *J. Polymer Sci.* **C23** 231 (1968)
- 18) A. Blumstein, N. Kitagawa, *Mole. Cryst. Liquid Cryst.* **12** 215 (1971)
- 19) B.D. Coleman, T.G. Fox, *J. Polymer Sci.* **A1** 3183 (1963)
- 20) A. Blumstein, J. Billard, R. Blumstein, *Mole. Cryst. Liquid Cryst.* **25** 83 (1974)
- 21) R. Blinc, V. Dimic, J. Pirš, M. Vilfan, I. Zupančič, *ibid.* **14** 97 (1971)

- 22) A.A. Baturin, Y.B. Amerik, B.A. Krentsel, *ibid.* **16** 117 (1972)
- 23) H. Mark, B. Immergut, E.H. Immergut, L.J. Young, K.I. Beynon, *Copolymerization* (G.E. Ham 編) p. 695 (1964) Wiley
- 24) Gy Hardy, N. Fedorova, G. Kovács, J. Boros-Gyevi, *J. Polymer Sci.* **C16** 2675 (1967)
- 25) Gy Hardy, K. Nyitrai, F. Cser, Gy. Cselik, I. Nagy, *Europ. Polymer J.* **5** 133 (1969)
- 26) Y.B. Amerik, B.A. Krentsel, *J. Polymer Sci.* **C16** 1383 (1967)
- 27) C.M. Paleos, T.M. Laronge, M.M. Labes, *Chem. Comm.* **1968** 1115; C.M. Paleos, M.M. Labes, *Mole. Cryst. Liquid Cryst.* **11** 385 (1970)
- 28) L. Strzelecki, L. Liebert, *Bull. Soc. Chim. France* **1973** 597; *ibid.* **1973** 603; *ibid.* **1973** 605; *C.R. Acad. Sci., Ser. C.* **276** 647 (1973)
- 29) E. Perplies, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **175** 553 (1974)
- 30) 峰崎茂平, 熊崎博, 仲矢忠雄, 井本稔, 第22回高分子討論会 G7B02 (1973); 峰崎茂平, 仲矢忠雄, 井本稔, 日化第30春季年会 **IV** p. 2007 (1974); 西尾健司, 峰崎茂平, 仲矢忠雄, 井本稔, 日化第32春季年会 **IV** p. 2137 (1975)
- 31) Gy. Hardy, K. Nyitrai, F. Cser, IUPAC Internat. Symp. Macromol. Chem., Budapest, p. 121 (1969)
- 32) W.J. Toth, A.V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.* **B8** 289 (1970)
- 33) A.C. de Visser, J. Feyen, K. de Groot, A. Bantjes, *ibid.* **B 8** 805 (1970)
- 34) 田中芳雄, 溝谷早苗, 志村幸雄, 岡太昭, 栗原良枝, 榊原賢明, 第8回化学関連九州大会 (福岡) **B18** (1971)
- 35) 田中芳雄, 山口貴美男, 志村幸雄, 岡太昭, 栗原良枝, 榊原賢明, 日化第25秋季年会 (東京) (1971); *J. Polymer Sci.* **10B** 261 (1972)
- 36) H. Saeki, K. Iimura, M. Takeda, *Polymer J.* **3** 414 (1972)
- 37) B.A. Krentsel, Yu. B. Amerik, *Vysokomol. Soedin., Ser. A.* **13** 1358 (1971)
- 38) I.N. Shtennikova, E.I. Ryumtsev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR [Chem.]* **202** 586 (1972)
- 39) 田中芳雄, 森島みち代, 栗原良枝, 榊原賢明, 未発表データ
- 40) 田中芳雄, 一柳幹夫, 志村幸雄, 岡太昭, 桜庭英剛, 坂田徳治, 日化第27秋季年会 (1972)
- 41) V.N. Tsvetkov, E.I. Riuntsev, I.N. Shtennikova, E.V. Korneeva, B.A. Krentsel, Yu. B. Amerik, *Europ. Polymer J.* **9** 481 (1973)
- 42) A. Denat, B. Gosse, J. P. Gosse, *Chem. Phys. Lett.* **18** 235 (1973); *J. Chim. Phys.* **70** 319 (1973); *ibid.* **70** 327 (1973)
- 43) G. Briere, R. Herino, F. Mondon, *Mole. Cryst. Liquid Cryst.* **19** 157 (1972)
- 44) E.L. Steiger, H.J. Dietrich, *ibid.* **16** 279 (1972)
- 45) D. Demus, H. Demus, H. Zschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen.* p. 97, 101 (1974) VEB Deutscher Verlag
- 46) A. Lomax, R. Hirasawa, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **119** 1680 (1972)
- 47) P. Martinet, J. Simonet, J. Tendil, *C.R. Acad. Sc. Paris* **268C** 2329 (1969)
- 48) J.D. Brooks, G.H. Taylor, *Chemistry and Physics of Carbon* (P.L. Walker, Jr. 編) **vol 4** p. 243 (1968) Dekker
- 49) G.H. Taylor, *Fuel* **40** 465 (1961)
- 50) S. Otani, S. Watanabe, H. Ogino, K. Iijima, T. Koitabashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45** 3710 (1972); 藤巻洋人, 小玉富美雄, 坂口泰雄, 奥田謙介, 大谷杉郎, 炭素 **1975** (80) 3
- 51) 山田泰弘, 本田英昌, 大井章市, 炭素 **1973** (73) 51; 今村健, 本田英昌, 垣山仁夫, *ibid.* **1974** (76) 17, 20; 大井章市, 山田泰弘, 本田英昌, *ibid.* **1974** (76) 23; Y. Sanada, T. Furuta, H. Kimura, H. Honda, *Carbon* **10** 644 (1972)
- 52) L.S. Singer, R.T. Lewis, 11th Biannual Conf. Carbon, Gatlinburg CG-27 (1973)
- 53) G. Scheibe, H. Schuller, *Electrochem. Z.* **59** 861 (1955)
- 54) G. Gee, *Proc. Roy. Soc (London)* **A153** 116, 129 (1935); *Trans. Faraday Soc.* **32** 187 (1936)
- 55) S. Bressler, M. Judin, D. Talmud, *Acta Physicochim. USSR.* **14** 71 (1941)
- 56) N. Beredjick, W.J. Burlant, *J. Polymer Sci.* **A-1 8** 2807 (1970)
- 57) H. Friedlander, C. Frink, *ibid.* **B2** 475 (1964)
- 58) A. Blumstein, J. Herz, V. Sinn, C. Sadron, *C.R. Acad. Sci (Paris)* **246** 1846 (1958); A. Blumstein, *Bull. Soc. Chim. France* **1961** 899
- 59) A. Blumstein, R. Blumstein, G.J. Murphy, C. Wilson, J. Billard, *Liquid Crystals and Ord. Fluids.* **2** (J.F. Johnson, R.S. Porter 編) p. 277 (1973) Plenum.
- 60) 関集三, 化学と工業 **23** 498 (1970)