

液晶性アシル化エチルセルロースの合成と キャラクタリゼーション

増田俊夫*, 早見 崇**, 中條大志**, 原 道寛*,
佐藤潤一***, 寺本好邦***, 西尾嘉之***

Synthesis and Characterization of Liquid-Crystalline Acylated Ethylcelluloses

Toshio Masuda*, Takashi Hayami**, Hiroshi Nakajo**,
Michihiro Hara*, Junichi Sato***,
Yoshikuni Teramoto***, and Yoshiyuki Nishio***

Abstract: Ethylcellulose (EC) exhibits interesting behavior in the formation of liquid crystals. Early observations indicated that most cellulose derivatives formed right-handed cholesteric structure. However, EC in chloroform and acetic acid (AA) solutions took left-handed cholesteric liquid crystals, whereas EC in dichloroacetic acid (DCA) solution had right-handed ones. In the present study, (phenylacetyl)ethylcellulose (PA-EC) was prepared by the reaction of phenylacetyl chloride with EC having a degree of ethyl substitution (DS_{Et}) of 2.26 in *N,N*-dimethylacetamide solution using triethylamine as proton scavenger. Reactions were usually carried out at room temperature for one week, which provided a variety of phenylacetyl contents (degree of substitution of phenylacetyl (DS_{PA}) = 0.02, 0.11, 0.32, and 0.43). The chloroform and AA solutions of PA-EC with DS_{PA} = 0.32 displayed a right-handed cholesteric liquid crystalline phase, while the DCA solution showed a left-handed one.

Keywords: Ethylcellulose, Acylated Ethylcellulose, Polymer Reaction, Acylation, Liquid Crystal, Cholesteric.

1. 緒言

バイオ資源の新たな有効利用の途を開拓することは極めて重要な課題である。バイオ資源のより積極的な利用を図ることは、枯渇性化石資源由来のエネルギーや工業製品の部分代替と二酸化炭素発生の抑制につながり、環境問題の改善と循環型社会の形成に向けて多大な貢献を果たすことに繋がることを期待される。^{1,2)}

特にセルロースは、水と二酸化炭素から光合成によって生成する有機物を起源とした天然高分子であり、最大産出量を誇る再生可能な素材であることから、従来の利用方法の改善拡張と新たな用途開発は非常に重要である。また、近年セルロースの分子レベルでの特性（半剛直性、キラリティー、水素結合等）と分子集合体レベルでの特性（液晶形成、ゲル、錯形成等）を利用し

* 環境生命化学科, ** 環境生命化学科 4 年生, *** 京大院農

た機能化に関する研究が盛んである。^{1,2)}

当研究グループでは、このようなセルロースに代表される糖質系天然高分子を、その機能・特性、特に液晶性を利用した高機能材料へ変換するための研究を行っている。液晶は固体結晶の規則的分子配列と液体の流動性を併せ持つ固体と液体の中間相状態である。液晶形成過程の違いから、サーモトロピック液晶（熱熔融型）と、リオトロピック液晶（溶液型）に大別される。³⁾ また、分子配列の様式によっても分類され、ネマチック液晶相は、分子の重心に秩序性がなく、その長軸が特定の方向を向いた配向秩序のみをもつ液晶相である。また、コレステリック液晶相はネマチック液晶相のような層が、分子のキラリティーに由来して隣接する分子層ごとに配向方向がわずかにずれて積層したらせん構造となっている。⁴⁾

セルロース系液晶の発見については、特許を除くと、1976 年カナダの Gray らによるヒドロキシプロピルセルロース（HPC）濃厚水溶液を用いた報告が最初である。この新たに発見された液晶の最大の特徴はコレステリック構造を示したことである。ヒドロキシアルキルエーテル誘導体をはじめ、多くのセルロース誘導体がリオトロピック系で液晶相を発現し、それらの多くがセルロース主鎖の半剛直性とキラリティーに由来してコレステリック液晶相を形成する。これらの液晶性セルロース誘導体は、高分子の主鎖部分が液晶形成（mesogen；メソゲン）としてはたらく主鎖型であり、分子内に柔軟スペーサーを含まず、鎖全体が剛直あるいは半剛直であることによって液晶を形成する「ホモキャンプティック（homocamptic）型」に分類される。また、セルロース系高分子は、置換基の構造に依存してサーモトロピック、リオトロピックいずれの液晶も形成する。⁵⁾

本研究では、多様なセルロース誘導体の中から、エチルセルロース（EC；図 1 参照）を出発ポリマーとして選択した。EC は、アルカリセルロースに塩化エチルを加えて加熱攪拌することにより合成され、置換度 0.8–1.3 程度の水溶性 EC は

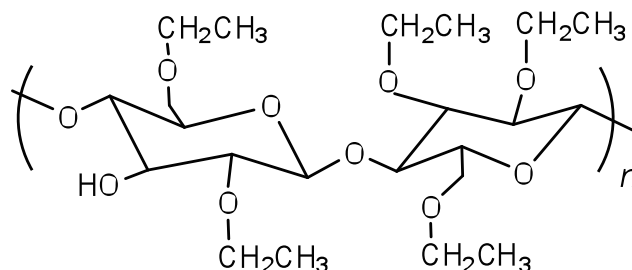


図 1. Structural formula of ethylcellulose (EC).

の有機溶剤可溶性 EC は、塗料、紙加工用、プラスチック等として利用されている。⁶⁾

セルロース誘導体は液晶形成において興味深い挙動を示し、主に HPC およびそのエステル誘導体を対象とした初期の研究では、形成されるコレステリック液晶は右巻きらせん構造をとる場合がほとんどであった。その後、EC がクロロホルム、ジクロロメタン、フェノール水溶液、*m*-クレゾール、アクリル酸および酢酸を溶媒とした溶液中では左巻き、ジクロロ酢酸溶液中では右巻きのコレステリック液晶を形成することが判明した。爾来、構造特性に関して次々と新しい実験結果が蓄積されている。例えば、酢酸/ジクロロ酢酸の混合溶媒中では、その混合割合の変化に伴ってコレステリック液晶のらせんの向きの反転が観測される。また、EC（エチル置換度（ DS_{Et} ）= 2.50）の残存水酸基をアセチル化していくと、例えばクロロホルム中での液晶形成の場合、ア

セチル置換度 (DS_{Ac}) 約 0.19 を境として、左巻きコレステリックから右巻きコレステリックへとらせんの向きの反転が起こる。⁷⁻¹⁰⁾

このように独特の液晶形成挙動をとる EC であるが、溶媒や側鎖構造などがそのコレステリックピッチやらせんの向きに及ぼす効果は複雑であり、いまだ研究途上にある。コレステリック液晶構造とその形成挙動に関する詳細な知見を得ることによりその性質を制御することが可能になれば、次世代の情報表示・伝達材料としての応用展開も十分に期待できる。

本研究では、ベースポリマーである EC の残存水酸基に主としてフェニルアセチル基が導入された EC 誘導体、即ちフェニルアセチルエチルセルロース (PA-EC ; 図 2) の合成方法と同定方法について詳しく検討した。

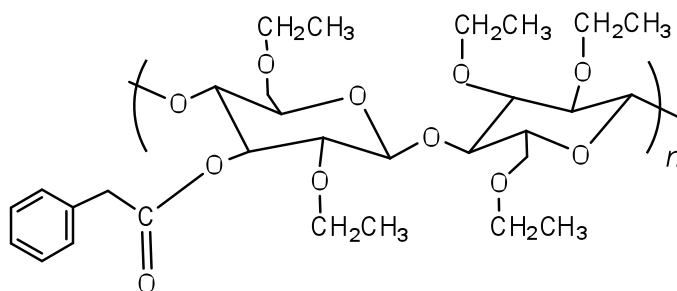


図 2. Structural formula of phenylacetyl ethylcellulose (PA-EC).

2. 実験

2.1 フェニルアセチルエチルセルロース (PA-EC) の合成

乾燥窒素雰囲気下で三方活栓付きなす形フラスコ (100 mL) 内で、出発物質の EC をトリエチルアミン (Et_3N , TEA) の存在下 N,N -ジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解させ、その溶液へフェニルアセチルクロリド ($C_6H_5CH_2COCl$, PA-Cl) を添加して、室温で攪拌しながら反応させた。所定時間後反応混合物を水中に投入して生成物を分離し、濾別乾燥した。生成物を混合溶媒 (MeOH: acetone = 3: 1) に溶解したのち水へ再沈殿させることによって精製した。反応条件に関しては、表 1 に示す PA-EC No.4 は反応 6 日目に約 1 時間 60 °C に昇温した。

表 1. Reaction Conditions for the Synthesis of PA-EC

Sample No.	Time (day)	EC (g)	TEA (mL)	DMAc (mL)	PA-Cl (mL)*
1	7	1.00	1.81	40.0	2.70
2	7	1.00	2.10	40.0	0.29
3	7	1.00	2.10	40.0	0.15
4	7	2.00	4.20	80.0	3.46

* PA-Cl は DMAc に溶解し溶液の全量が 14.7 mL (No.4 は 26.0 mL) としたのち添加した。

2.2 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの測定

1H NMR スペクトル測定により生成物の同定および精製確認を行なった。福井工業大学での測定は JEOL 製 JMN-AL400 を用いた。測定条件は温度 20 °C, 観測周波数 400 MHz, 積算回数 64 回, 緩和時間 1.493 秒, および測定溶液濃度 50 mg/mL として行なった。溶媒には重クロロホルム

(CDCl_3) または acetone-d_6 (CD_3COCD_3) を使用し、化学シフト値はテトラメチルシラン (TMS) を内部標準として ppm 表記した。(注: acetone-d_6 を用いた場合は TMS を使用せず溶媒を基準物質とした。)

また京都大学での測定には、Varian 製 NMR 装置 INOVA-300 を用いた。TMS を内部標準物質とし、化学シフト値を ppm 表記した。測定条件は、温度約 23 °C, 観測周波数 300 MHz, 積算回数 64 回, 緩和時間 1.493 秒, および測定溶液濃度 10 mg/mL である。

2.3 濃厚溶液の調製¹¹⁾

フェニルアセチルエチルセルロース No.1 (PA-EC No.1) を 40 °C で一昼夜真空乾燥させた後、溶媒としてクロロホルム (CHCl_3), 酢酸 (AA), およびジクロロ酢酸 (DCA) を用いて所定濃度⁴⁾の濃厚溶液を調製した。(注: PA-EC No.1 の濃度は名田氏の修士学位論文⁴⁾を参考にして決定し、濃厚溶液の全量が 0.1 g となるよう調製した。)

2.4 円二色性 (CD) および旋光分散 (ORD) スペクトルの測定¹¹⁾

CD および ORD スペクトルの測定には、日本分光 (株) 製 J-820DH 円二色性分散計を用い、温度制御には日本分光 (株) 製 PTC-423L 型ペルチェ式恒温装置を用いた。測定用試料が入ったサンプル管を横倒しにし、測定温度と同じ温度で静置して緩和させた。これをサンプル管ごとセルホルダーに設置して光学測定を行った。なお、PA-EC/ CHCl_3 系の測定温度は 5 °C とし、他の 2 つの系については 20 °C で測定を行った。

2.5 偏光顕微鏡 (POM) 観察¹¹⁾

POM 観察には、OLYMPUS 光学工業 (株) 製高級システム顕微鏡 BX-60 を用いた。観察用試料は濃厚溶液をスライドガラスとカバーガラスで挟んだ後、周囲を瞬間接着剤で固定し、25 °C のデシケーター中で一昼夜保管したのち観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 エチルセルロース (EC) の分子構造解析

Acetone-d_6 を溶媒に用いて測定した EC の ^1H NMR スペクトルとその帰属を図 3 に示す。各ピークを以下のように帰属した。まず図 3 の EC のスペクトルについては、1.16 ppm 付近のピーク a はエチル基のメチルプロト

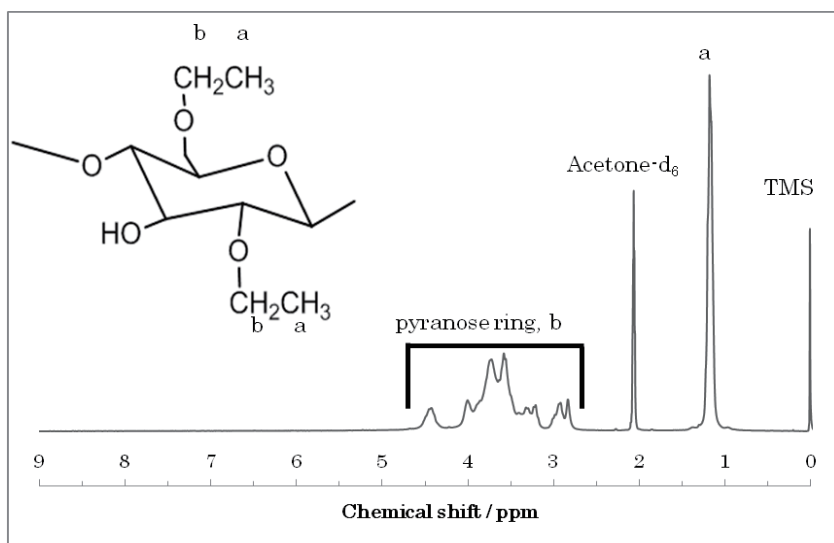


図 3. ^1H NMR spectrum of EC in acetone-d_6 .

ン, 2.5–5.0 ppm 付近のブロードなピークはエチル基のメチレンプロトン **b** およびピラノース環のプロトンにそれぞれ帰属した。

このスペクトルの側鎖内メチルプロトンに由来するピークの積分値を A , セルロース骨格内 H1-H6 および側鎖内メチレンプロトンに由来するピークの積分値を B とし, DS_{Et} を x とおくと式①が成立する

$$3x : (7+2x) = A : B \cdots \textcircled{1}$$

これを x について解くと,

$$x = 7A/(3B-2A) \cdots \textcircled{2}$$

となる。

式②によって DS_{Et} を算出したところ, 表 2 のようになった。 1H NMR 測定を 3 回行い, それらの平均値を求めたところ, 出発 EC の DS_{Et} は 2.26 となった。

表 2. Values of DS_{Et}

測定	#1	#2	#3	average
DS_{Et}	2.30	2.26	2.23	2.26

3.2 アシル化 EC の分子構造解析¹¹⁾

Acetone- d_6 を溶媒に用いて測定した PA-EC の 1H NMR スペクトルとピークの帰属を図 4 に示す。スペクトルのピークを以下のように帰属した。1.16 ppm 付近のピーク **a** は EC 側鎖 (エチル基) のメチルプロトン, 6.50–8.00 ppm 付近のピーク **d** はベンゼン環のメチルプロトン, 2.50–5.00 ppm 付近のブロードなピークはエチル基のメチレンプロトン **b**, フェニルアセチル基のメチレンプロトン **c**, およびピラノース環のプロトンにそれぞれ帰属した。

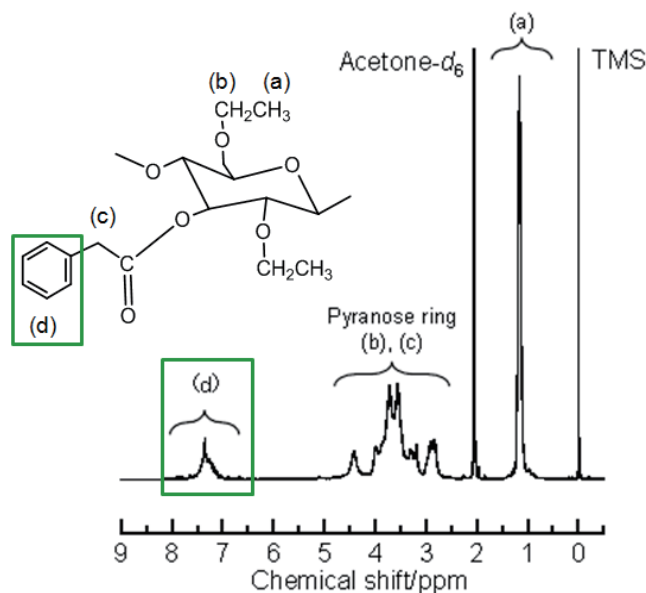


図 4. 1H NMR spectrum of PA-EC in acetone- d_6 .

3.3 アシル化 EC の置換度の決定

佐藤氏第 2 回中間報告¹²⁾の手法を参考に 1H NMR スペクトルから置換度の評価を行った。図 4 のスペクトルの側鎖内メチルプロトン (**a**) に由来するピークの積分値を A , ベンゼン環のプロトン (**d**) に由来するピークの積分値を C とし, DS_{Et} とフェニルアセチル置換度 (DS_{PA}) をそれぞれ x , y とおくと式③が成立する。

$$3x : 5y = A : C \cdots \textcircled{3}$$

これを y について解くと

$$y = 3Cx/5A$$

となる。

$x = 2.26$ として DS_{PA} を求めたところ、表 3 のようになった。参考のために福井工大で得られたデータからの算出値も掲載した。

表 3. Values of DS_{PA}

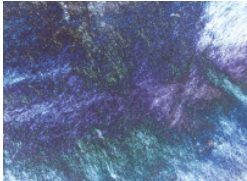
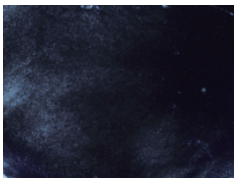
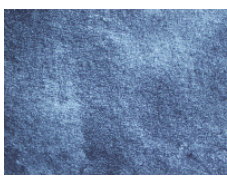
PA-EC sample		No.1	No.2	No.3	No.4
DS _{PA}	福井工業大学		0.004	0.11	0.43
	京都大学大学院	0.32	0.02	0.13	0.45

両大学での算出結果を比べると、 DS_{PA} の値は十分近いものとなった。福井工業大学の No.1 のサンプルの置換度が求められなかったのは、測定にベンゼン環のピークと重複してしまうピークが発現する $CDCl_3$ を溶媒として使用したため正確な置換度評価ができなかったことによる。

3.4 偏光顕微鏡 (POM) 観察 ¹¹⁾

PA-EC サンプル No.1 の組成、および POM 写真を表 4 に示した。観察はいずれも約 25 °C で行った。表 4 の POM 写真からいずれの濃厚溶液も異方性を有することが分かる。特に PA-EC/ $CHCl_3$ 系の POM 写真では緑～紫色が観察されたため、コレステリック相を発現している可能性が強く示唆される。PA-EC/AA 系および PA-EC/DCA 系については光学的異方性を確認したものの、POM 像は色づいていなかった。したがって、ネマチック相あるいは「等方相+コレステリック相」を発現している可能性がある。

表 4. POM Images of PA-EC Sample No.1 in Various Solvents (ca. 25 °C)

Solvent	$CHCl_3$	AA	DCA
Polymer conc. (wt%)	40	50	30
POM image			
Phase	Ch	N or I + Ch	N or I + Ch

Symbols: AA, acetic acid; DCA, dichloroacetic acid; Ch, cholesteric; N, nematic; I, isotropic.

3.5 円二色性 (CD) および旋光分散 (ORD) スペクトルの測定 ¹¹⁾

PA-EC サンプル No.1 の CD および ORD スペクトルの測定結果を図 5-10 に示す。これらの図から、PA-EC/ CHCl_3 系と PA-EC/DCA 系は右巻き、PA-EC/AA 系は左巻きのらせんを生成していることが示唆される。目視観察および POM 観察ではコレステリック液晶相の存在を確認することが困難であったものの、本光学測定では各液晶相の選択的光反射が検出可能であった。

一般に、EC の液晶性に関して、 CHCl_3 および酢酸中では左巻きのコレステリック液晶相を形成し、ジクロロ酢酸中では右巻きのコレステリック液晶相を形成するという報告がなされている。⁹⁾ また、名田氏修士論文 ⁴⁾ の結果からは、プロピオニルエチルセルロースのコレステリックセンズが、 CHCl_3 中ではプロピオニル置換度 (DS_{Pr}) = 0.20–0.26 で左巻きから右巻きへ反転する。酢酸中では DS_{Pr} = 0.40–0.44 で左巻きから右巻きへ反転する。ジクロロ酢酸中では DS_{Pr} に依らず右巻きのままという挙動を示すことが分かっており、ブチリルエチルセルロースについても同様に、 CHCl_3 中ではブチリル置換度 (DS_{Bt}) = 0.27–0.34 で左巻きから右巻きへ反転する。酢酸中では DS_{Bt} = 0.45–0.50 で左巻きから右巻きへ反転する。ジクロロ酢酸中では DS_{Bt} に依らず右巻きのままという挙動を示すことが分かっている。

すなわち、『 CHCl_3 および酢酸中では EC は左巻きのコレステリック液晶相を形成するが、アシル置換基 (DS_{acyl}) の導入により右巻きへと反転する。 CHCl_3 中での反転は比較的小さい DS_{acyl} で起こり、酢酸中での反転は比較的大きい DS_{acyl} で起こる。ジクロロ酢酸中では、EC は右巻きのコレステリック液晶相を形成し、アシル置換基の導入後も右巻きを保持する。』という仮説として要約できる。

この考察を今回の PA-EC サンプル No.1 に当てはめれば、 CHCl_3 中では DS_{PA} が十分大きいいため既に左巻きから右巻きへ反転している。酢酸中では DS_{PA} がまだ小さいため左巻きのままである。ジクロロ酢酸中では DS_{PA} に依らず右巻きのままになっていると考えられる。

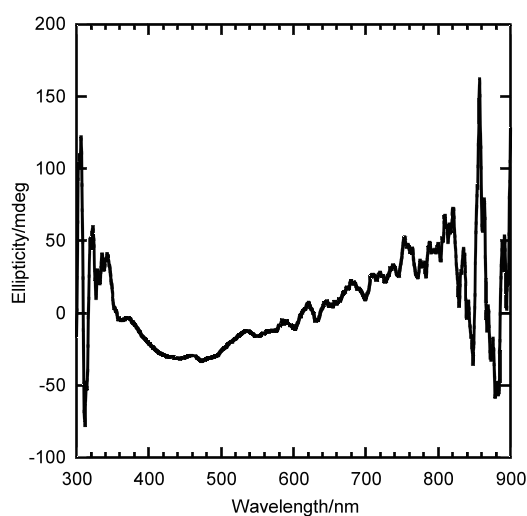


図 5. CD spectrum of PA-EC
in CHCl_3 at 5 °C.

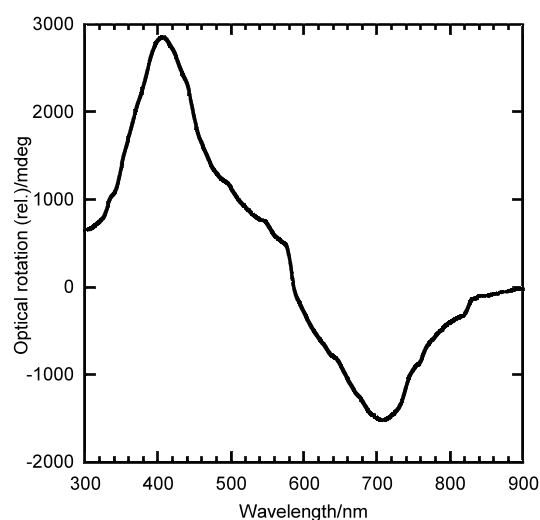


図 6. ORD spectrum of PA-EC
in CHCl_3 at 5 °C.

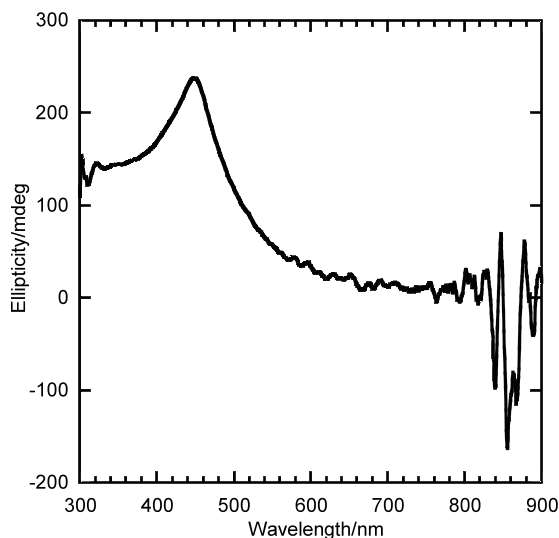


図 7. CD spectrum of PA-EC
in AA at 20 °C.

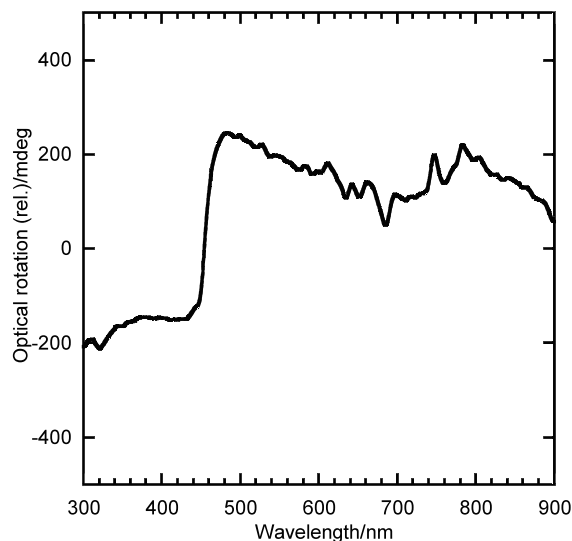


図 8. ORD spectrum of PA-EC
in AA at 20 °C.

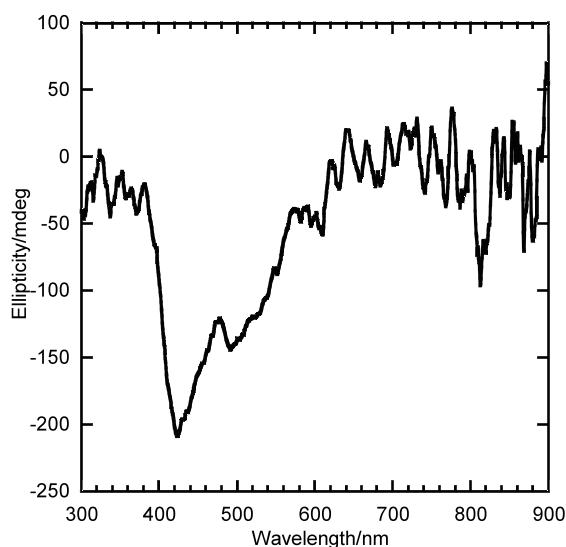


図 9. CD spectrum of PA-EC
in DCA at 20 °C.

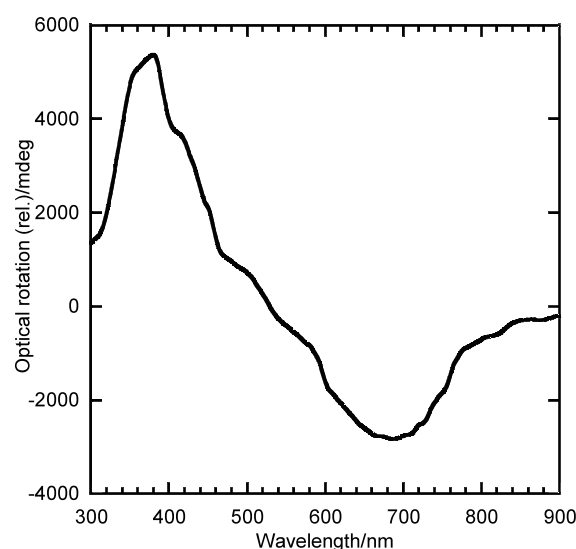


図 10. ORD spectrum of PA-EC
in DCA at 20 °C.

4. まとめ

本研究では、EC に種々のアシル基を導入した誘導体の合成および生成物の液晶性について検討した。その結果、フェニルアセチル基を導入したエチルセルロースの合成に成功し、置換度および純度の高い生成物を得た。

アシル置換度 0.32 の PA-EC の液晶性について検討したところ、PA-EC/CHCl₃ 系は右巻きのコレステリック液晶相を発現することがわかった。PA-EC 濃度が 40 wt% の場合、500 nm 前後に最大選択光反射波長 λ_{\max} をもつと予想される。PA-EC/AA 系および PA-EC/DCA 系は所定濃度で異方性

を発現するが、POM 観察結果と光学測定結果が完全には一致しないため、コレステリック相、ネマチック相、あるいは等方相+コレステリック相のいずれであるか断定できない。ただし、光学測定のみ注目すれば、既往の研究成果と同様の傾向を示している。

今後、種々の置換度をもつ誘導体を合成し、それらの液晶を調製することでより系統的なデータが得られることが期待される。¹¹⁾

引用文献

- 1) 西尾嘉之, 材料, **57**, 199-204 (2008)
- 2) 西尾嘉之, 高分子, **57**, 434-437 (2008)
- 3) 小出直之ほか, 高分子新素材 One Point-10 液晶ポリマー p1 共立出版株式会社 (1988)
- 4) 名田敬之, 修士学位論文, 京都大学 (2009)
- 5) 西尾嘉之, 山岸忠明 他, 「セルロースの事典」, 第 5 章, §5.3.2, 朝倉書店 (2000).
- 6) 磯貝 明, 手塚育志 他, 「セルロースの事典」, 第 4 章, §4.2.1, 朝倉書店 (2000)
- 7) P. Zugenmaier and P. Haurand, *Carbohydr. Res.*, **160**, 369-380 (1987)
- 8) J. X. Guo and D. G. Gray, *Macromolecules*, **22**, 2082-2086 (1989)
- 9) J. X. Guo and D. G. Gray, *Macromolecules*, **22**, 2086-2090 (1989)
- 10) J. X. Guo and D. G. Gray, *Polymer Science*, **32**, 2529-2537 (1994)
- 11) Private Communication: 佐藤潤一, 京都大学大学院農学研究科修士課程第 1 回中間報告書 (2012)
- 12) Private Communication: 佐藤潤一, 京都大学大学院農学研究科修士課程第 2 回中間報告書 (2012)

(平成 25 年 3 月 31 日受理)