



Title	2-アリールー1, 3, 2-ジオキサボリナン構造を基本骨格とする低分子および高分子液晶に関する研究
Author(s)	松原, 浩
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37239">https://hdl.handle.net/11094/37239</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	まつ 松	ばら 原	ひろし 浩
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	9 6 3 9	号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 26 日		
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻		
	学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	2-アリールー 1, 3, 2-ジオキサボリナン構造を基本骨格とする低分子および高分子液晶に関する研究		
論文審査委員	(主査)		
	教授 高橋 成年		
	(副査)		
	教授 村田 一郎	教授 花房 昭静	教授 徂徠 道夫

### 論文内容の要旨

液晶化合物は、現在機能性材料として広く実用化されているが、更に高性能・高機能液晶の開発が強く望まれている。近年、骨格中にホウ素原子を含む 2-アリールー 1, 3, 2-ジオキサボリナン化合物が液晶を示すことが見いだされた。

そこで本研究では、このジオキサボリナン液晶の特徴を生かした新規な液晶材料の開発を目指し、ジオキサボリナン構造を含む低分子強誘電性液晶と高分子液晶を設計・合成し、その機能を評価すると共に液晶化合物の分子構造が物性に与える影響について分子軌道法も利用して詳細に検討した。

まず、ジオキサボリナン化合物にキラルなアルキル基を導入し、強誘電性を示すキラルスメティック C ( $S_C^*$ ) 相の出現を調べたところ、最も単純な 2 環性の化合物でも  $S_C^*$  相を示すことがわかった。更に、種々の 3 環性化合物も合成し、その構造が液晶相に及ぼす影響について調べた。また、実用上望まれる自発分極 (Ps) の大きな強誘電性液晶の合成を目指して分子を設計し、それを合成、評価し、かなり大きな Ps を持つ化合物も得ることができた。

次にここで得た知見を基に強誘電性液晶化合物の分子構造と液晶性の関係について詳細に検討した。まず、結晶状態でのジオキサボリナン化合物の分子構造を X 線結晶構造解析を行って求めた。ついでこの分子の安定構造を分子軌道法 (MO 法) で求めたところ、両者の結果はよく一致し、液晶分子の構造予想に MO 法がある程度使えることがわかった。そこで Ps を決定する因子として、(1) 不斉炭素まわりのコンフォメーション障壁、(2) 双極子モーメントの 2 つの因子に注目し、それらを MO 法で求め、実測 Ps との相関を調べた。また、強誘電性液晶の分子構造について、特にエステル基が液晶性に及ぼす効果をモデル分子の MO 法による考察から明らかにした。以上のことを踏まえて、極めて大きな Ps が期待

されるジオキサポリナン強誘電性液晶を分子構造とその双極子モーメントを基礎に設計し、合成し、計算で予想したPsと得られた化合物のPsを比較したところ、極めてよい一致をみることができた。この結果は、計算による機能性分子の性質予想をある程度可能にした研究成果として評価できよう。

次に、ジオキサポリナン液晶を高分子化することにより新しい液晶ポリマーの開発を目指した。まずジオキサポリナン環を側鎖に持つポリマーを合成したところ、得られたポリマーの液晶性は、モノマーと比べて大きく向上していることがわかった。また、モノマーより安定な $S_C^*$ 相を示すポリマーの合成にも成功した。更に、ジオキサポリナン構造を主鎖に持つポリマーの合成も行った。これは一定間隔にホウ素原子が並んだ新しいポリマーである。高分子化することで、ジオキサポリナン環の相対的な位置が固定でき、環の持つ液晶性を効率的に反映することができた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ホウ素を分子内に含んだ新規な強誘電性液晶の分子設計と合成およびその機能についての研究結果がまとめられたものである。

現在、液晶は表示やセンサーなどに広く利用されているが、液体や固体の材料には無い特徴を持つ中間相材料として用途開発が盛んである。それに伴って最近では更に高度な機能を持つ液晶材料の開発が強く望まれている。

松原君は基本骨格にホウ素を含む2-アリール-1, 3, 2-ジオキサポリナン化合物を選び、その特徴を生かした新規な高機能性液晶材料の開発を目的に、分子構造と液晶性および機能との関連を系統的に検討し、更に分子軌道法による考察も加え、特に強誘電性液晶の構造と機能の間に定量的な幾つかの重要な関連性を見いだした。その知見に基づいて強誘電性液晶分子を設計し、実際に合成して、予想通りの性質を持つことを示すと共に、極めて大きい自発分極を持つ強誘電性液晶の実現に成功した。即ち、松原君は先ず2環系の2-アリール-ジオキサポリナン誘導体を種々合成し、それらの液晶性の検討から、芳香環を1つしか含まない2環系としては初めての強誘電性を示すカイラルスメクティックC( $S_C^*$ )液晶の合成に成功し、2-アリール-ジオキサポリナン構造が $S_C^*$ 液晶の基本骨格として適していることを示した。次いで、3環系、4環系誘導体を種々合成し、それらの液晶性、自発分極値と構造との相関性について系統的且つ詳細に検討し、特に分子中の不斉炭素の位置および双極子モーメントと自発分極との関連性を定量的に表現することに成功した。更に分子中でのエステル基の向きが液晶性に及ぼす影響について考察を加え、これらの知見を基に、分子設計を行い、不斉炭素1つを含む液晶としては現在最高の自発分極値 $200\text{ nC}/\mu\text{m}^2$ を示す強誘電性液晶を実現した。また、ジオキサポリナン環を主鎖および側鎖に含んだ高分子液晶の合成にも成功し、低分子のみならず高分子液晶材料としてもジオキサポリナン化合物が有用であることを示した。

以上、松原君が本研究で明らかにしたこれらの結果は、新規な優れた機能を持つ液晶材料の開発研究として興味を持たれる上に、分子軌道法計算を併用することにより機能性分子の性質予想がある程度可能であることを示した研究成果として意義深く、よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。