

## 2P117 分子軌道計算を用いた液晶高分子トランスエステル化に関する理論的解析

(金沢大院自然科学<sup>1</sup>・アクロン大<sup>2</sup>) 木村雄一<sup>1</sup>・鈴木 陽<sup>1</sup>・本崎 弥<sup>1</sup>

水野元博<sup>1</sup>・遠藤一央<sup>1</sup>・Chang Dae Han<sup>2</sup>

### 【序】

ポリマーブレンドは、高性能な生分解性繊維開発の技術として必要不可欠であり、均質にブレンドする技術開発が進められている。ポリマーブレンドのトランスエステル化は、処理方法によりその機能性を大きく変化させることが知られ、サブミクロンでの配合技術においても非常に重要な手法である。そこで、処理方法とトランスエステル化の関係を調べることは、ポリマーブレンドの機能性向上、サブミクロンでの配合技術に対して必要不可欠である。

本研究室では、サーモトロピック液晶性ポリマー poly[(phenylsulfonyl)-*p*-phenylene alkylenebis(4-oxybenzoate)] (PSHQ<sub>n</sub> : n はメチレン基の炭素数) とポリカーボネート(PC) のトランスエステル化について <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR を用いた局所構造の解析から、反応速度及び処理方法の研究が行われている。

<sup>1</sup>H 及び <sup>13</sup>C NMR スペクトルの帰属は、実験的にかなり行われているが、トランスエステル化による chemical shift 変化を理論的に解析するためには有用である。本研究は、分子軌道法を用いた chemical shift 計算により、<sup>1</sup>H 及び <sup>13</sup>C chemical shift の帰属を行い、トランスエステル化前後の構造変化による chemical shift の変化について議論する。

### 【計算方法】

AM1 で構造最適化を行ったモデル分子のテスト計算を行い、計算方法と基底関数を決定した。計算方法は Hartree-Fock 法及び B3LYP 法を用いた。基底関数は STO-3G、6-31G(2d,2p)、DZVP、cc-pVTZ、6-311++G(2d,2p) を用いた。PSHQ<sub>6</sub> 及び PC 二量体について、1,1,2,2-テトラクロロエタンの溶媒効果を取り入れ、AM1-COSMO 法で構造最適化を行い、溶媒効果を考慮するため PCM を用いた chemical shift 計算を行った。また、(C) 及び (D) について同様の計算を行いトランスエステル化による chemical shift 変化について解析を行った。なお、構造最適化は MOPAC program を、chemical shift 計算は Gaussian03 program を用い計算を行った。

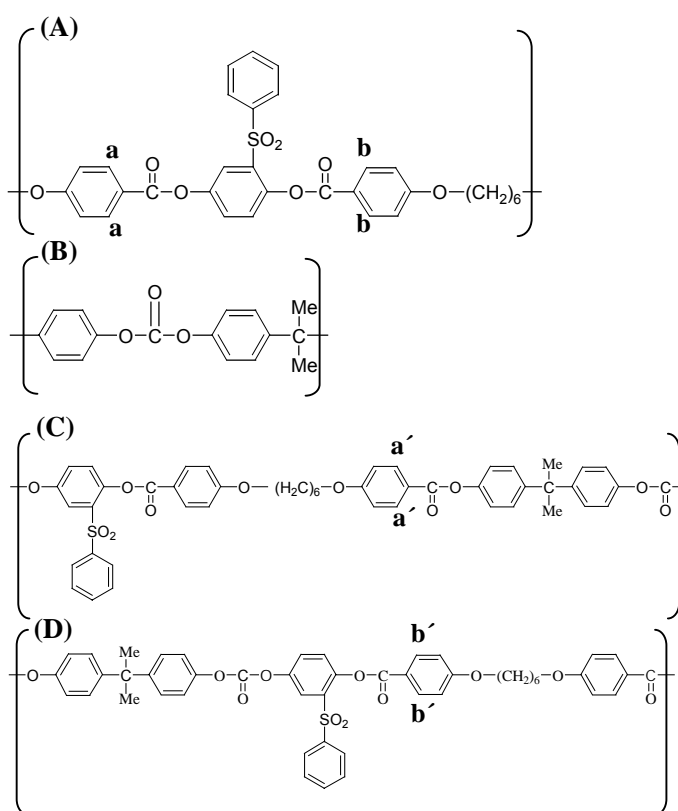


Fig.1. Structures of (A): PSHQ<sub>6</sub>, (B): Polycarbonate, (C): Carbonate and (D): Ester compounds.

【計算結果】

テスト計算の結果より、<sup>13</sup>C chemical shift 計算は Hartree-Fock 法、基底関数 6-31G(d, p) を、<sup>1</sup>H chemical shift 計算は、B3LYP 法、基底関数 6-311++G(d, p) を用い計算を行い、トランスエステル化による chemical shift 変化について解析を行った。

今回は、<sup>13</sup>C chemical shift の結果について述べる。溶媒 NMR の測定結果を Fig.2 に示す。Fig.2 に示す Peak1 (133.0ppm) と Peak2 (132.8ppm) は、それぞれ Fig.1 (A) に示す PSHQ6 の b と a の炭素であると考えられている。Fig.3( ) と ( ) で示す焼成温度を変えたスペクトルでは、Peak3 及び Peak4 が現われる。この Peak はトランスエステル化によって生成した Fig.1 (C)、(D) で示す a' と b' のピークであると考えられ、a と b の炭素は、トランスエステル化によって高磁場シフトを起こす。

<sup>13</sup>C chemical shift 計算結果を Table1 に示す。PSHQ6 の a と b はそれぞれ 127.2、129.3ppm であり、各炭素原子について帰属を行った結果よりそれぞれ、Fig.3 に示す Peak2 と Peak1 であると考えられる。一方、Fig.1(C)、(D) について計算を行った結果、トランスエステル化によって a と b はそれぞれ 126.6、127.9 ppm へと高磁場シフトすることから、Fig.2 で示した Peak3 と Peak4 は、それぞれトランスエステル化後の b' と a' のピークであると考えられる。このことから、Fig.1 で示す PSHQ6 の a 及び b の炭素はトランスエステル化によって実験的にまた理論的に高磁場シフトを起こすことから、PSHQ6 とポリカーボネートブレンドポリマーのトランスエステル化は、焼成温度 210 以上で起こると考えられる。

溶媒効果を取り入れた chemical shift 計算の詳細は、当日報告する。

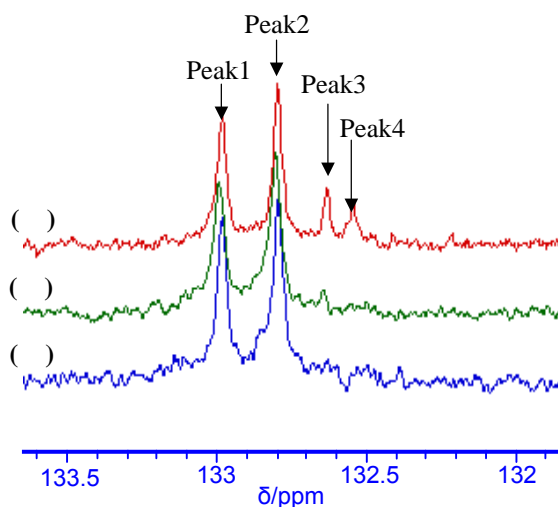


Fig.2. <sup>13</sup>C NMR Spectrum of PC/PSHQ6 blend  
( ) Annealed at 200 °C ( ) Annealed at 220 °C ( )  
Annealed at 240 °C.

Labels of Carbon in	<sup>13</sup> C Chemical Shift (in ppm from TMS)		
	(1)	(2)	delta
Fig.1			
a	127.2	126.6	<b>-0.6</b>
b	129.3	127.9	<b>-1.4</b>

**Table1** <sup>13</sup>C chemical shifts change of a and b in Fig.1

(1) means chemical shifts before transesterification.

(2) means chemical shifts after transesterification.