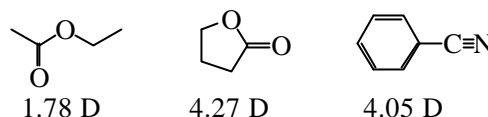


1B14 chromene-2-one 骨格を含む新規な低分子ゲル化剤の物性

(山口大工) 竹中俊介, 川辺浩輔, 森田由紀, 岡本浩明

【序】ニトロ基, シアノ基のような大きな双極子モーメントを持つ化合物はその極性な相互作用により, 興味ある自己会合現象を示す. その例がベンゾニトリル, ニトロベンゼン化合物の特異な液晶性などにしばしば見られる. 一方, 右に示すような環状エステル(ラクトン)も非常に大きな双極子モーメントを持つことが古くから知られている.



本研究ではラクトンの特異な極性効果に着目し, 下図に示す chromene-2-one 骨格を持つ化合物 **1** の液晶性, ゲル形成能を検討した. 更に, 分子末端の極性, 幾何構造の自己会合性に対する効果を検討する為, 類似骨格を有する化合物 **2~4** についても併せて検討した.

【結果と考察】化合物 **1** は末端に適当な長さの飽和炭素鎖を導入すると, ネマチック(N)及びスメクチック A 相を示す. その相転移温度を TABLE 1 にまとめた.

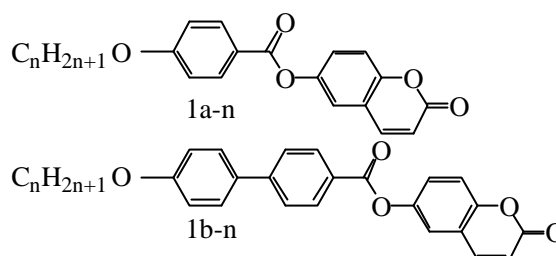


TABLE 1 Transition temperatures of compounds **1a-n** and **1b-n**

Compounds	n	C	SmA	SmA	N
1a-5	5	• 68	-	-	•
	6	• 76	-	-	•
	7	• 72	-	(• 48)	•
	8	• 80	-	(• 59)	•
	9	• 72	-	(• 65)	•
	10	• 74	-	(• 69)	•
1b-4	4	• 151	(• 142)	-	• 203
	5	• 145	(• 130)	-	• 197
	6	• 148	(• 129)	(•) 172	• 190
	7	• 144	(• 120)	(•) 174	• 189

C, SmA, N, and I indicate crystal, smectic A, nematic, and isotropic phases, respectively. Parentheses represent a monotropic transition temperature.

1a 同族体はスメクチック A (SmA)相を示しその転移温度は約 70 °C 程度である. **1b** は更に相転移温度の高いネマチック (N)相と SmA 相を発現し n=6,7 同族体は二つの SmA 相を示す. 又, これらの SmA 相の面間隔は計算から求めた分子長の 1.3~1.4 倍になり, SmA 相状態で分子は相互嵌合を起こすことがわかる. この場合, ラクトン環付近での大きな双極子モーメントがどのような働きをしているかは明らかではない.

一方, 化合物 **1** は各種溶媒中でゲルを形成する. その例を TABLE 2 にまとめたが, これ以外に methanol, ethanol, chloroform, DMF 等の溶媒中でゲルが形成される. 極限ゲル化濃度は 1-octanol の様な長鎖アルコールで最も低い. Chloroform の様なハロゲン系溶媒では **1a,1b** の溶解性が高いため, 極限ゲル化濃度はかなり高い. diethyl ether, THF のゲル化は認められない.

ゲル-等方性液体転移温度はゲル化剤濃度が高い領域では 40~50 °C 程度であり, バルクでの融点, 液晶の相転移温度に比べるとかなり低い. ゲル-等方性液体転移温度は飽和炭素鎖伸長に伴い上昇する傾向がある. 又, ゲル-等方性液体転移温度は溶媒により僅かではあるが変化する.

ゲル組織は SEM により観察した. ゲル溶媒の種類, ゲル化剤の濃度により多少異なる

TABLE 2 Critical gel concentration (wt%) of **1a** and **1b**

Compounds	Critical gel concentration (wt%) of 1a and 1b				
	1-Octanol	Octane	Toluene	Cyclohexane	Acetonitrile
1a-3	1.0	1.2	15	1.5	9.3
1a-8	1.1	2.1	30	5.5	6.0
1b-5	0.3	*1	3.3	0.4	1.4
1b-8	0.4	*1	3.0	0.6	0.7

*1 did not dissolve in octane.

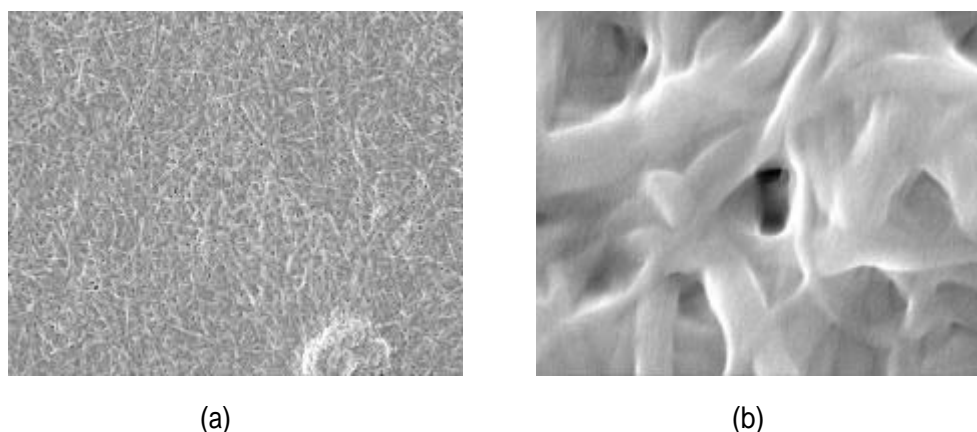


FIGURE 1 SEM pictures of gel formed in ethanol for **1a-5**. (a) 3×10^3 , (b) 8×10^4 .

がその典型的な例を FIGURE 1 に示す。1a, 1b のゲルは明らかに繊維状の組織を有しており、その太さは 10~500 nm 程度とかなり幅があるように見える。繊維の太さは炭素鎖の長さ之余り依存していないように見える。この組織は溶媒効果を殆ど受けない。化合物 1b のゲルも非常に類似した組織を持つ。1a, 1b の飽和炭素鎖部分に不斉基、例えば 3,7-dimethyloctyl, 2-methylheptyl 基等を導入すると、螺旋構造を持つ繊維が形成される。ピッチは ~2 μm 程度である。

分子構造との相関で右に示す化合物 2~4 についても検討した。化合物 2 及び 3 のカルボニル基は平均の分子長軸から多少傾斜していると思われる。何れもバルク状態では液晶相を発現する。特に長鎖炭素鎖同族体は N 相の他、SmA 相を発現し、SmA 相での面間隔は計算から求めた分子長よりかなり長い。

一方、これらの化合物を各種溶液に溶解し放置もしくは冷却しても結晶化が優先し、ゲルの形成は認められなかった。

又、化合物 1a, 1b の 3,4-ジヒドロ体もゲルを形成しない。

【結論】

化合物 1a, 1b のゲル形成は一連のラクトン化合物のなかでは極めて希な例である。バルク、希薄溶液状態で、末端ラクトン環部分での分子間相互作用が液晶、ゲル形成に寄与している事は明白であるが、更に、ゲル形成にはラクトン部分の非常に僅かの静電的性質、幾何構造的性質の違いが大きな効果をもたらすと思われる。

