

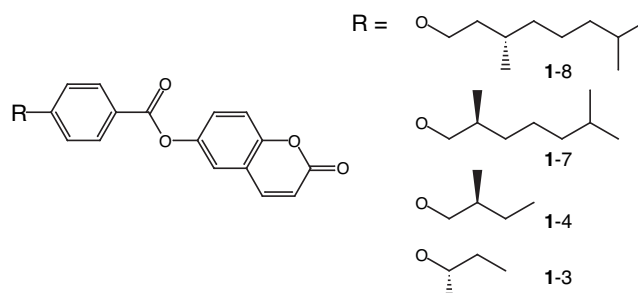
不斉基を含むラクトン系ゲル繊維のラセン構造

(山口大工, 岐阜大工*) 河辺 浩輔, ○竹中 俊介, 森田 由紀, 岡本 浩明,
喜多 英敏, 守屋 慶一*

【序】 分子末端にラクトン骨格を持つ化合物が多くの有機溶媒をゲル化し易いことは以前から知られている. 本研究では特に chromen-2-one 骨格を含む化合物のゲル形成とゲル構造に及ぼす化学構造の効果, X線小角散乱, SEM 観察等を通してゲル繊維構造を解析した結果を報告する.

【実験】 本研究で使用した化合物の構造は右の通りである. 目的物は 2-oxochromen-6-ol と 4-R-benzoic acid との縮合反応により得た.

本研究で使用した不斉炭素鎖の絶対配座は全て S である.



【結果と考察】 化合物 2 (R = $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$) は液晶性にとって有利な構造を持ち, $n=8$ 同族体は急速冷却時, 瞬間的ながらネマチック (N) を, 又 $n=9$ 以降の同族体はスメクチック A (SmA) を示す.

これに不斉炭素鎖を置換する (1- n) と液晶性は低下するものの SmA 相の発現が促進される. 相転移温度を Table 1 にまとめた. 炭素鎖の短い同族体は液晶相を示さない. 化合物 2-12 はエナンチオトロピックで SmA 相を示す. X線

Table 1. Phase transition temperatures of 1- n and 2-8 and critical gel concentration (cgc, w% in cyclohexane)

	Transition temperatures (°C)				cgc (w%)
	C	SmA	N	I	
1-3	• 94	-	-	•	3
1-4	• 87	-	-	•	2.5
1-7	• 63	(• 50)	-	•	2.5
1-8	• 68	(• 54)	-	•	2.6
2-8	• 105	-	(• 88)	•	1.4

測定から求めた SmA 相の面間隔は 37.8 Å, 分子軌道計算から推定した分子長は 29.4 Å である. つまり, SmA 相の面間隔は分子長の 1.27 倍である. このことからラクトン部分の極性効果により, chromen-2-one 分子は SmA 相に於いていわゆる, SmAd 配列を持つことがわかる. 1-7 及び 1-8 の SmA 相の発現にはこの様な極性効果が有効に作用しているものと推定される. 一方, 2- n は直鎖アルコール, 炭化水素, シクロヘキサン等, 各種有機溶媒をゲル化する. 例えば, 2-8 の cyclohexane 中での限界ゲル化濃度は 1.4w% である. これに対し, 不斉炭素鎖を含む 1- n は 2.5-3w% と約 2 倍前後となり, 溶媒に対する溶解性が増す傾向が見られる. 2- n のゲルは SEM 観察によれば, 直径 200 nm 前後の繊維組織である. 一方, 1- n のゲルも同様の繊維組織であるが, 不斉炭素を持つため, 繊維は Fig.1 に示すように螺旋を巻き, その螺旋の回転方向は不斉炭素の絶対配座とエーテル酸素と不斉炭素間の炭素鎖数位に依存する. 例えば Fig.1 で 1-7 の S 体の螺旋は右手であり, 1-8 のそれは左手である. この関係は, 報告されているスメクチック C 相での螺旋構造の回転方向と完全に一致する.

1-7 の cyclohexane 溶液はゾル状態では円二色性を示さないがゲル状態では Fig.2 に示すようにラクトン部分を含む π - π^* 遷移領域に明瞭な負の Cotton 効果が見られる. 同様に 1-8 は同一波長領域に正の Cotton 効果を示す. これらの結果から誘起円二色性はゲル繊維のラセン構造に由来するものと考えられる.

Table1 に示すように 1-7 と 1-8 はモノトロピック状態で SmA 相を示す. そこで小角 X線散乱法により, その層構造を解析した. Fig.3 に示すように 1-7 は SmA 相で $2\theta = 2.78^\circ$ に層面方向からの反射を示すことから, その面間隔は 31.8\AA である. この時, MOPAC2000 計算から求めた 1-7 の最も安定なコンフォメーションの分子長は 23.0\AA である. 従って, 1-7 も分子長の 1.38 倍の長さを持つ反平行二量体が形成され, SmA 相ではこの二量体が層構造を形成していることが分かる. 1-8 にも同様の二量体形成が認められる.

図には示していないが, $1.5\text{ mm}\phi$ のキャピラリーに封入したシクロヘキサン中での 1-7 ゲルは私たちの装置で観測出来る強度の X線反射を示さなかった.

キャピラリー中で生成したゲルを取り出し, 乾燥したゲルの X線プロファイルを図.3 に示す. キャピラリー側面方向に対応する位置から観測した X線プロファイル(2 in Fig.3)は $2\theta = 0.8, 1.4, 2.9, 6.0^\circ$ に反射ピークを示す. 一方, その切断面方向から観測した X線プロファイルは全くピークを示さない(3 in Fig.3). この事から, 細かいキャピラリー中でのゲル繊維はキャピラリー壁面に沿って伸長することがわかる. これらのうち, $2\theta = 2.9^\circ$ のピークは SmA 相の面間隔に良く一致する. 1-8 についても同様の結果が得られた. これらの結果から, ラクトン化合物は強い双極子—双極子相互作用により芳香環部分が反平行に配列した二量体として存在し, この二量体が純

粋な状態では適当な条件下でネマチック相的な配列となり, 或いは, 適当な条件化 (比較的長い炭素鎖) では SmA 配列となる. 一方, 適当な濃度の混合溶液ではこの二量体が形成され, 更に濃度が上昇すると濃厚ゾル溶液, 更にはゲルへと移項するものと考えられる. Fig.1 の SEM 写真から見た繊維の太さは 200 nm 程度であり, X線から求めた SmA 相の面間隔は 3.2 nm を考慮すると, ゲル繊維は $50\text{--}100$ 個の二量体基本単位が円状に配列し, その側面方向に沿って分子がゲル繊維として成長しているものと推定できる. ラクトン系化合物はコロイド粒子を形成することもある.

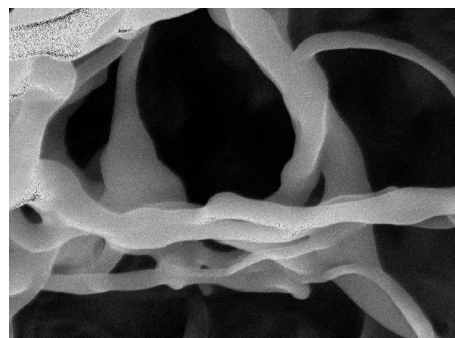


Fig.1 SEM picture of 1-7 gel.

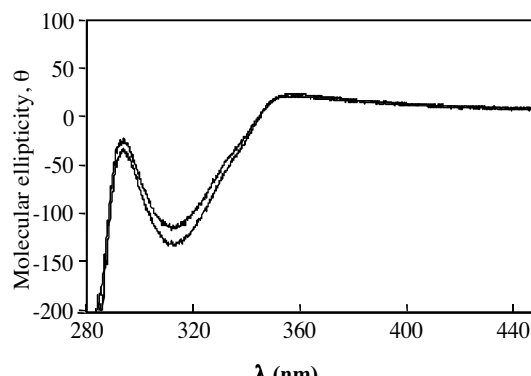


Fig. 2 CD spectra of 1-7 gel (in cyclohexane, $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

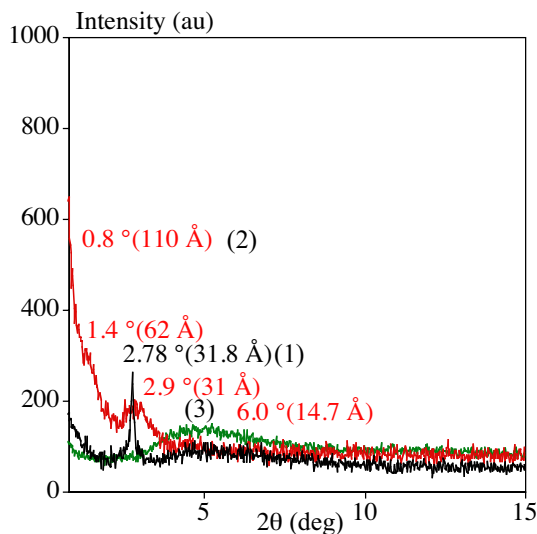


Fig.3 X-ray profiles of 1-7: (1) SmA, (2) gel (orthogonal), (3) gel (parallel).