

新しいトロポノイド液晶化合物の構築

森, 章
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6654>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 8 (1), pp.163-174, 1994-11-10. 九州大学機能物質科学
研究所
バージョン :
権利関係 :

新しいトロポノイド液晶化合物の構築

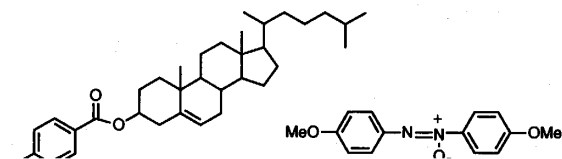
森 章

Synthesis of New Troponoid Liquid Crystals

Akira MORI

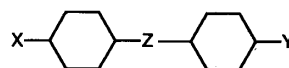
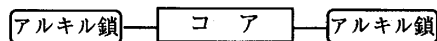
New liquid crystals with a seven-membered core such as 2-(4-alkoxybenzoyloxy)-5-alkoxytropones, 2-(4-alkoxybenzyloxy)-5-alkoxytropones, 2-acyloxy-5-alkoxytropones, 2,5-diacloxytropones, 2-(2-alkenyloxy)-5-alkoxytropones, 5-alkylamino-2-(4-alkoxybenzoyloxy)tropones, and 5-alkoxy-2-(4-alkylaminobenzoyloxy)tropones, were prepared. In these liquid crystals, the troponone carbonyl group played important roles when these compounds exhibit mesophases; it worked as an acceptor of an intramolecular acyl migration, a polar lateral substituent, and an acceptor of an intermolecular hydrogen bond. These features are characteristic of troponoids.

有機化合物の応用として我々の生活に最もなじみの深いものの一つに液晶がある。この液晶には大きく分けると温度転移型と濃度転移型があり、ワープロ、時計などに実用化されているのは前者である¹⁾。温度転移型液晶化合物の多くはベンゼン環などの六員環からなっている。これは液晶の発見がコレステロールのベンゾエートに端を発したことから、最初に系統的に合成された液晶化合物がアゾキシアニソールで代表されるアゾキシベンゼン類であったことによるところが大きい。その後、膨大な数の液晶化合物が合成されるようになり、六員環以外の環系を持つ液晶も知られるようになった。



一般に、液晶化合物の基本構造はコアと呼ばれる剛直な部分とフレキシブルな側鎖から成っている。コア部は最低環が二つ以上必要で有り、細長い棒状化合物が液晶として優れているとされている。しかしながら、最近、必ずしもコア部に環が二つ以上必要でなく、単環でも、更に、必ずしも直線化合物でなくても液晶性を示す化合物が知られるようになった。

棒状液晶の基本骨格



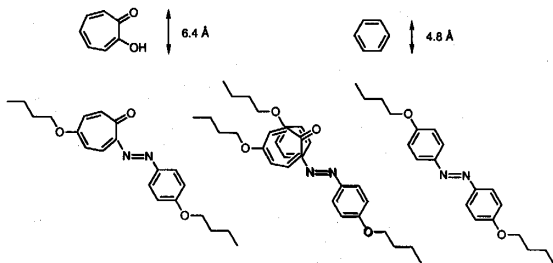
本稿では、あまり報告例のないトロポノイド液晶について述べる。トロポノイド液晶とは非ベンゼン系芳香族化合物の一つである七員環化合物を含む液晶化合物を指す。トロポノイドをコアに持つ液晶が少ない理由の一つとして、トロポノイドの分子幅6.4 Åがベンゼン環の値4.8 Åに比べて、広いことが挙げられる。

受理日 1994年6月30日

本論文を名誉教授 藤井 哲先生に献呈する。

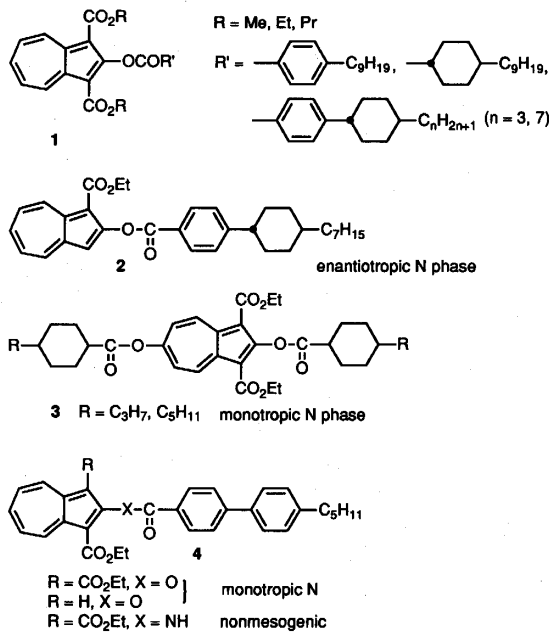
本論文は、1994年機能物質科学研究所講演会(1994年3月17日)に於ける講演内容をまとめたものである。

Scheme 3 にはトロポノイドをコアにした場合とベンゼノイドの場合の分子の形状を比較した。中央に両者を重ね合わせた図を示したが、トロポノイドは明らかにベンゼノイドに比べて分子短軸方向が長く、棒状分子として不利であることが分かる。



Scheme 3

トロポノイドを構造の一部に用いた液晶として、次のような例がある。Praefcke らは²⁾アズレンをコアとする新しい有色液晶(1)および(2)を合成し、モノトロピックにネマチック(N)相を示すことを報告した。その後、類似の基本構造を持つ液晶(3)と(4)が合成され

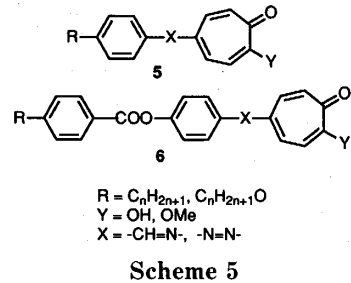


Scheme 4

た^{3,4)}。

Kusabayashi と Takenaka らはトロポロンを持つ 3.5 D というベンゾニトリルの値(3.9 D)に匹敵する大きな双極子モーメントに着目して、トロポノイドを分子の末端にもつ液晶(5)と(6)を合成した⁵⁾。しかしながら、これらの液晶は対応するベンゾニトリル体

比べて、70 °Cほど N 相の熱安定性が低いという結果であった。これは分子末端に大きな双極子モーメントが存在しても、嵩高い場合には分子配列に不利に働く



Scheme 5

ためと説明されている。

このように、トロポノイドをコアや末端位に用いた液晶は必ずしも液晶として有用であると評価されておらず、系統的に研究されていなかった。

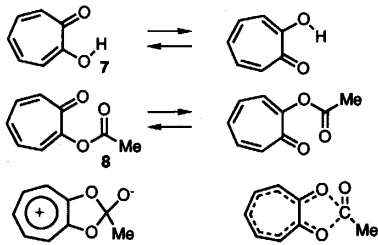
トロポロン環とベンゼン環の幾何構造上の違いについては先ほど述べたように、トロポロン環の方が分子幅が広い。これは言うまでもなく、トロポノイドカルボニル基が存在するためである。我々がトロポノイドをコアに持つ液晶を構築しようと考えた時、次のような点で、このカルボニル基の有用性に注目した。

1) 分子内転移反応を誘起する。 2) 極性側置換基として働く。 3) 水素結合の受容部として働く。以下にこれらの点について述べる。

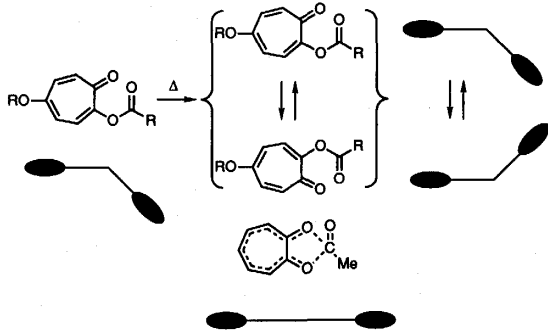
1. 分子内転移反応の誘起

トロポロン(7)の NMR スペクトルを溶液状態で測定すると、水酸基の水素原子が二つの酸素原子間を NMR のタイムスケールより速く行き来するため、1位と2位、3位と7位、及び4位と6位が等価に現われる。同様に、2-アセトキシトロポロン(8)でも室温付近でアセチル基が行き来し、やはり上述の3組がそれぞれ等価に現われる。この現象はアセトローピー転移と呼ばれている⁶⁾。この転移の速度は低温にすると、徐々に遅くなり、-50 °C付近では凍結され、総てのシグナルが非等価になる。Masamune らは⁶⁾この転移が溶媒効果をほとんど受けないにも拘わらず、イオン性中間体(9)を経由すると報告した。我々もこの転移反応について独立に研究し、溶媒効果、更に置換基効果がほとんどないことから、この転移が協奏的に起きる、所謂 Woodward-Hoffmann 則による [1,9] シグマトローピー転移であると結論した⁷⁾。従って、遷移状態(10)

においてトロポン核の2位のアシル基は Scheme 7 のように、時間平均的にみると、分子長軸方向に存在す



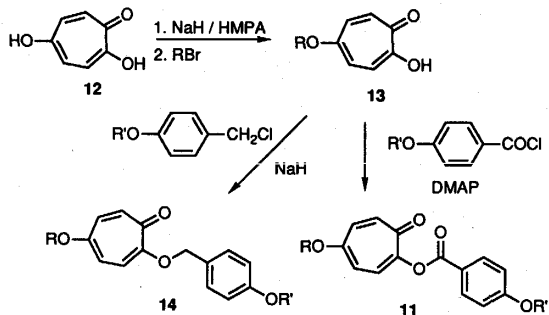
Scheme 6



Scheme 7

ることになる。言い換えると、2-アシルオキシトロポンは直線分子と見做すことができ、液晶のコアに成り得ると考えた。

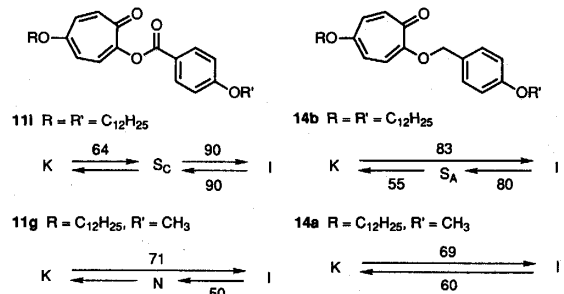
このような考えで、最初に、2位にベンゾイルオキシ基をもつ二環性化合物(11)を5-ヒドロキシトロポン(12)から合成した⁹⁾。12をヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)中、水素化ナトリウム1当量用いて、5位の水酸基のみをアニオンにして臭化アルキルを作用させると、選択的に5-アルコキシトロポン(13)が得られた。続いて、13をピリジン中、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を触媒にして室温下、塩化p-アルコキシベンゾイルを作用させ、5-アルコキシ-



Scheme 8

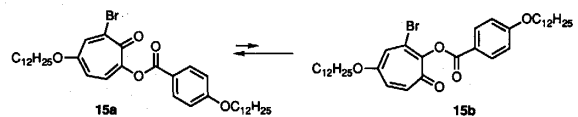
2-(4-アルコキシベンゾイルオキシ)トロポン(11)を得た。11の相転移温度や転移エントロピー変化は示差走査熱量測定(DSC)で求め、相の判定は偏光顕微鏡写真による組織の観察から行った。得られた結果を Table 1に示す。

表から、二環性化合物はアルキル鎖長が短い時はN相が、長くなると、スメクチック(S)性が増大し、ベンゼン系化合物と同様な挙動を示した。そこで、2-ベンジルオキシ体(14)を合成し、対応するエステル体(11)と比較すると、アルキル鎖がメチル基の場合、ベンジル体(14a)は非液晶であるが、エステル体(11g)はモノトロピックにN相を示した。アルキル基がC₁₂H₂₅になると、エステル体(11i)はエナンチオトロピックにスメクチックC(S_c)相、エーテル体(14b)はモノトロピックにスメクチックA(S_A)相を示した。しかし、エステル体のトロポン環に臭素原子を導入した(15)は非液晶になった。



Scheme 9

ここで、これら3種の溶液状態における室温下の¹H NMRスペクトルを測定し、Figure 1に示す。上段の化合物11iは δ 6.2~6.3付近に幅広いシグナルを示し、[1,9]シグマトロピー転移を起こしていることが窺える。下段の14bの七員環部のシグナルは明確に現われ



Scheme 10

ているので、この状態では転移は起きていない事が分かる。中段の15のスペクトルは上段よりむしろ下段のスペクトルに近く、この状態では転移が起きていないか、起きていても片方の異性体(15b)の存在量が極く少なく無視できると解釈した。

Table 1. Transition Temperature and Enthalpy Changes of 11

	R	R'	Transition temp./°C ; (ΔH /kJ mol ⁻¹)
11a	C ₆ H ₁₃	OCH ₃	K $\xleftrightarrow{92 (31.0)}$ I $\xleftarrow{44 (24.1)}$
11b	C ₆ H ₁₃	OC ₄ H ₉	K $\xleftrightarrow{61 (28.9)}$ I $\xleftarrow{43 (1.4)}$ N $\xleftarrow{66 (2.8)}$
11c	C ₆ H ₁₃	OC ₁₂ H ₂₅	K $\xleftrightarrow{58 (48.3)}$ N $\xleftrightarrow{66 (1.7)}$ I $\xleftarrow{54 (0.7)}$ S _C $\xleftarrow{66 (2.8)}$
11d	C ₈ H ₁₇	OC ₁₂ H ₂₅	K $\xleftrightarrow{67 (34.8)}$ S _C $\xleftrightarrow{76 (4.3)}$ I $\xleftarrow{76 (5.6)}$
11e	C ₁₁ H ₂₃	OCH ₃	K $\xleftrightarrow{66 (53.9)}$ I $\xleftarrow{45 (1.7)}$ N $\xleftarrow{85 (6.3)}$
11f	C ₁₁ H ₂₃	OC ₁₂ H ₂₅	K $\xleftrightarrow{51 (54.5)}$ S _A $\xleftrightarrow{85 (7.0)}$ I $\xleftarrow{85 (6.3)}$
11g	C ₁₂ H ₂₅	OCH ₃	K $\xleftrightarrow{71 (42.3)}$ I $\xleftarrow{44 (34.8)}$ N $\xleftarrow{50 (1.7)}$
11h	C ₁₂ H ₂₅	OC ₄ H ₉	K $\xleftrightarrow{64 (24.3)}$ S _A $\xleftrightarrow{70 (4.6)}$ I $\xleftarrow{63}$ S _C $\xleftarrow{70 (5.4)}$
11i	C ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	K $\xleftrightarrow{64 (69.0)}$ S _A $\xleftrightarrow{90 (9.8)}$ I $\xleftarrow{90 (10.2)}$
11j	C ₁₄ H ₂₉	OC ₁₂ H ₂₅	K $\xleftrightarrow{73 (96.5)}$ S _C $\xleftrightarrow{95 (14.1)}$ I $\xleftarrow{95 (14.1)}$
11k	C ₁₈ H ₃₇	OC ₄ H ₉	K $\xleftrightarrow{54 (44.1)}$ S _C $\xleftrightarrow{79 (9.5)}$ I $\xleftarrow{34 (44.4)}$ S _C $\xleftarrow{79 (9.9)}$
11l	C ₁₈ H ₃₇	OC ₁₂ H ₂₅	K $\xleftrightarrow{80 (119.6)}$ S _C $\xleftrightarrow{95 (16.3)}$ I $\xleftarrow{95 (16.0)}$
11m	C ₁₈ H ₃₇	OC ₁₈ H ₃₇	K $\xleftrightarrow{85 (129.0)}$ S _C $\xleftrightarrow{95 (12.8)}$ I $\xleftarrow{95 (18.9)}$
11n	C ₆ H ₁₃	CN	K $\xleftrightarrow{104 (29.3)}$ I $\xleftarrow{74 (21.8)}$
11o	C ₈ H ₁₇	CN	K $\xleftrightarrow{94 (30.1)}$ I $\xleftarrow{51 (23.0)}$
11p	C ₁₀ H ₂₁	CN	K $\xleftrightarrow{97 (35.1)}$ I $\xleftarrow{74 (2.1)}$ S _A $\xleftarrow{91 (2.9)}$
11q	C ₁₂ H ₂₅	CN	K $\xleftrightarrow{98 (34.7)}$ I $\xleftarrow{91 (2.9)}$ S _A $\xleftarrow{91 (2.9)}$
11r	C ₁₂ H ₂₅	H	K $\xleftrightarrow{50 (45.9)}$ I $\xleftarrow{-7 (2.7)}$

K: Crystalline, I: Isotropic liquid, N: Nematic phase, S_A: Smectic A phase, S_C: Smectic C phase

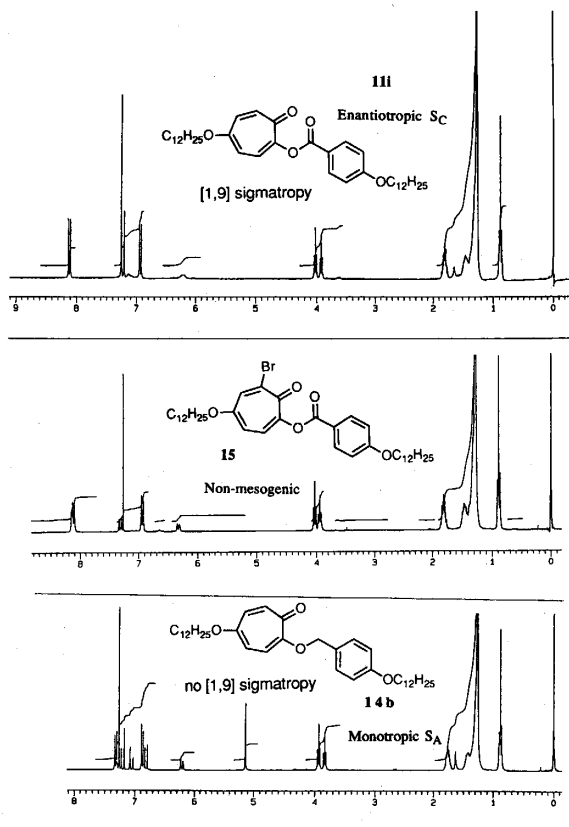


Figure 1. ^1H NMR Spectra of **11i**, **15**, and **14b** in CDCl_3 at Room Temperature.

これら3種の液晶性については先に述べたが、エステル体(**11i**)の方がエーテル体(**14b**)より液晶性が優れており、[1,9]シグマトロピー転移が液晶性発現に寄与していることを強く支持している。一方、[1,9]シグマトロピー転移が可能な**15**でも、その転移が抑えられると、非液晶になることから、[1,9]シグマトロピーの重要性が再確認できた。しかしながら、今まで述べた[1,9]シグマトロピー転移は溶液状態で観測したものであり、液晶状態で本当に関与しているかを証明する必要がある。そこで、**11i**の固体の ^{13}C CPMASを測定した。結果をFigure 2に示す。

室温並びに結晶状態の50°Cにおけるスペクトルでは、総て鋭いシグナルが観察されている。液晶相のほぼ中間温度付近の70°Cでは、 $\delta 110\sim 180$ の領域で、 $\delta 115.2$ と 133.0 のベンゼン環炭素のシグナルは鋭いが、トロポン環炭素に帰属できるシグナル強度は極端に減少した。これは液晶状態で分子運動、即ち、[1,9]シグマトロピー転移が起きていることを意味する。また、 $\delta 14\sim 70$ のアルキル鎖の炭素に帰属できるシグナルはそれほど変化しなかった。以上の結果から、液晶性発

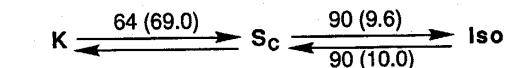
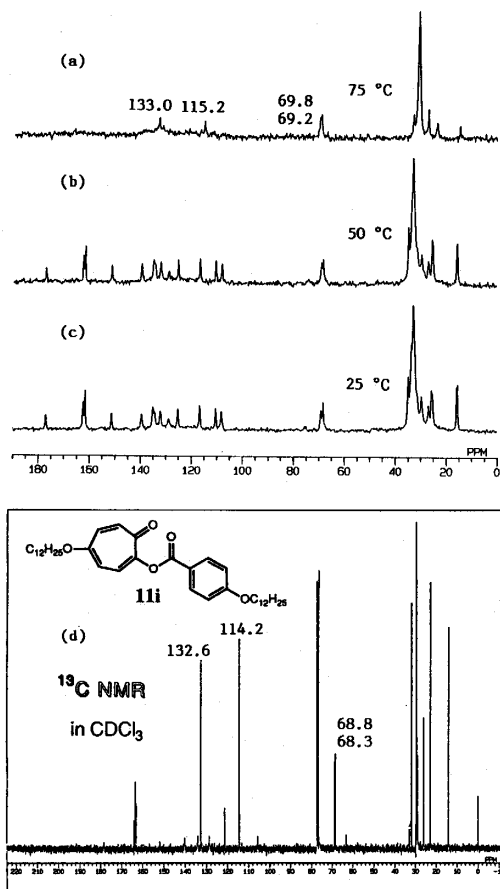
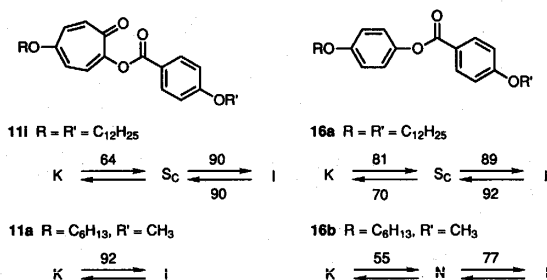


Figure 2. ^{13}C CPMAS of 2-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)-5-dodecyloxytropone (**11i**).

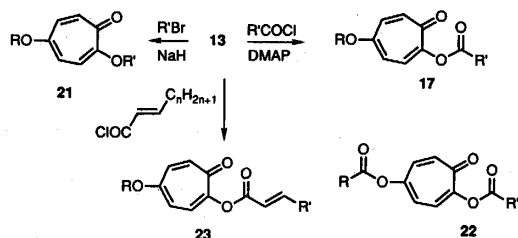
現に[1,9]シグマトロピー転移が関与していることが直接証明できた。次に、トロポノイドの液晶コアとしての有用性を評価するために、対応するベンゼノイド(**16**)と比較した。アルキル鎖が $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ の場合両者とも、ほぼ同程度の温度で S_C 相を示すが、トロポノイドの方が少し温度域が広い。アルキル鎖が短くなると、ベンゼノイドはN相を示すが、トロポノイドは非液晶であった。従って、この点ではベンゼノイドの方が液



Scheme 11

晶のコアとして優れていることになる。

次に、2位のベンゾイル基をアシル基に置き換えた単環性化合物(17)を合成し、物性を調べて Table 2 にまとめた⁹⁾。その結果、モノトロピックながら、S_A相を示した。単環で液晶性を示す最初の七員環化合物である。



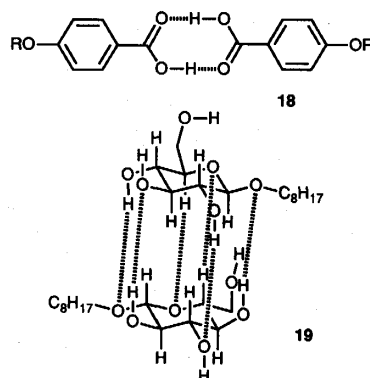
Scheme 12

Table 2. Phase Transition Temperature, and Enthalpy Changes of 17

R	R'	Transition Temp. / °C (ΔH / kJ·mol ⁻¹)	ΔS / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
17a	C ₁₂ H ₂₅	48 (55.1)	30.7
		37 (21.2) S _A ← 46 (11.7)	
17b	C ₁₂ H ₂₅	58	—
		41 S _A ← 45	
17c	C ₁₂ H ₂₅	63	—
		48 S _A ← 51	
17d	C ₁₅ H ₃₁	41 (56.9)	31.1
		39 (9.7) S _A ←	
17e	C ₁₅ H ₃₁	48 (64.4)	39.4
		25 (28.1) S _A ← 47 (12.6)	
17f	C ₁₅ H ₃₁	60 (73.9)	33.5
		47 S _A ← 52	
17g	C ₁₅ H ₃₁	67 (83.7)	—
		60 (57.7) S _A ← 49 (64.2)	
17h	C ₁₈ H ₃₇	32 (49.1)	32.4
		53 (71.1) S _A ← 39 (10.1)	
17i	C ₁₈ H ₃₇	29 (20.3)	46.7
		60 (62.2) S _A ← 46 (14.9)	
17j	C ₁₈ H ₃₇	44 (36.5)	52.3
		72 S _A ← 52 (17.0)	
17k	C ₁₈ H ₃₇	61	—

K: Crystals, I: Isotropic, S_A: Smectic A Phase

今まで、単環で液晶性を示し化合物には安息香酸誘導体(18)¹⁰⁾や糖類(19)¹¹⁾が知られている。しかしながら、安息香酸の場合、粉末 X 線解析の結果から液晶性発現時には二量体を形成していることが明らかになっているので、単環と見なすことができない。19 をメチルエーテルにすると、非液晶になることも二量体を形成していることを裏付けている。



Scheme 13

最近、Takenaka はベンゼン環一つで液晶になる化合物(20)を報告した¹²⁾。この場合、アルキル鎖にフッ素原子を導入し、剛直性を増加させることによって単環でも液晶性発現を可能にしたと考えられている。さらに、興味深いことに、側鎖の置換位置がメタ位の時に液晶性を示すが、パラ位では非液晶であることも報告されている。即ち、この場合には分子が直線であるより L 字型に折れ曲がった方が液晶として有利であることになる。このように、従来言われていたような液晶のコア部には複数の環が必要であることや、分子が直線であることなどの条件を満たさない液晶分子の例がいくつか報告されている。従って、分子の形ではなく、分子間に働く相互作用が重要である事が認識されつつある。いかにして分子間力を制御するか、今後の大きな研究課題である。

Table 3. Transition Temperatures for Substituted Benzenes

R ₁	R ₂	n	Transition Temperatures (T/°C)			
			C	S	S _A	I
H	OMe	10	66	—	—	·
H	C ₁₀ H ₂₁ O	10	77	—	—	·
H	F	10	74	—	—	·
H	CN	10	118	—	—	·
H	CF ₃	10	60	—	—	·
NO ₂	H	10	62	92	—	·
CN	H	10	77	90	—	·
Me	H	10	60	(54)	—	·
F	H	10	63	(60)	—	·
H	CN	8	98	—	—	·
H	C ₈ H ₉	8	32	—	—	·
NO ₂	H	8	65	44	—	53)
CN	H	8	70	41	—	48)
F	H	8	27	3	—	7)
NO ₂	OC ₆ H ₁₃	8	44	49	—	51)
Br	OC ₆ H ₁₃	8	a	30	—	30)
NO ₂	H	6	44	—	(2)	·
CN	H	6	19	—	(-6)	·

a) The crystalline phase could not be obtained. Parentheses indicate a monotropic transition.

さて、単環性トロポノイドの場合、分子内に水素結合する官能基はないので、この場合も [1,9] シグマトロピー転移が液晶性発現に寄与し、2位のアルキル鎖を分子長軸方向に並べさせ、さらにこの [1,9] シグマトロピーの遷移状態で疑似的に環形成するために液晶性発現を助けたと考えられる。この考えは2位のエステル基をエーテル基に変えた **21** が液晶性を示さないことから支持される。ここで、アルキル鎖長が液晶性発現温度と融点に及ぼす影響を調べると、Figure 3 のようになる。

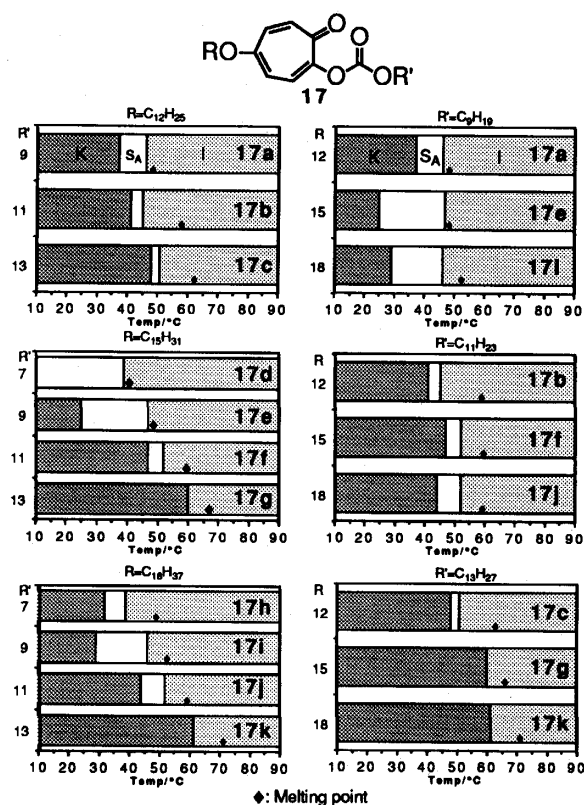
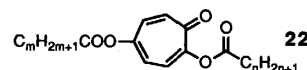


Figure 3. Effect of the Alkyl Chain Length on the Appearance of S_A .

即ち、5位のアルキル鎖長を一定にし2位の長さを変えると、融点と透明点がともに変化する。一方、2位のアルキル鎖長を一定にし、5位のアルキル鎖長を変化させても、融点と透明点はそれほど変化しない。言い換えると、[1,9]シグマトロピー転移を起こすアルキル鎖長が物性に影響を与えていることになる。

さらに、単環性トロポノイド液晶の例を増やす意味で、2位と5位にエステル基を導入した2,5-ジエステル体 (**22**) を合成し、その結果を Table 4 に示す。**22** の液晶性を **17** と比べると、融点が上昇していることが分かる¹³⁾。

Table 4. Phase Transition Temperatures and Enthalpy Changes for **22**

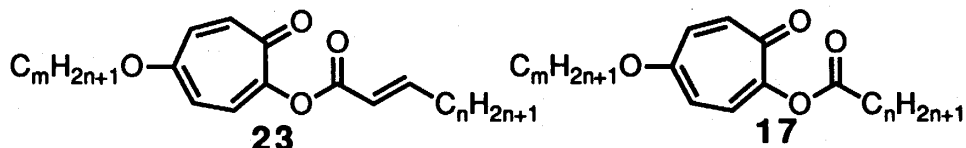


Entry	R	R'	Transition temp. / °C (ΔH / kJ·mol ⁻¹)
22a	C ₇ H ₁₅	C ₅ H ₁₁	K $\xleftrightarrow{50 (23.8)}$ I
			9 (25.7) $\xleftrightarrow{S_A}$ 11
22b	C ₉ H ₁₉	C ₅ H ₁₁	K $\xleftrightarrow{13 (18.3)}$ I
			51 (28.3) $\xleftrightarrow{S_A}$ 25 (3.1)
22c	C ₉ H ₁₉	C ₇ H ₁₅	K $\xleftrightarrow{61 (46.5)}$ I
			39 (22.2) $\xleftrightarrow{S_A}$ 43 (8.8)
22d	C ₁₁ H ₂₃	C ₅ H ₁₁	K $\xleftrightarrow{20 (24.8)}$ I
			50 (40.8) $\xleftrightarrow{S_A}$ 33 (5.0)
22e	C ₁₁ H ₂₃	C ₇ H ₁₅	K $\xleftrightarrow{62 (46.8)}$ I
			36 (25.4) $\xleftrightarrow{S_A}$ 41 (7.1)
22f	C ₁₃ H ₂₇	C ₅ H ₁₁	K $\xleftrightarrow{28 (30.8)}$ I
			59 (33.3) $\xleftrightarrow{S_A}$ 37 (4.8)
22g	C ₁₃ H ₂₇	C ₇ H ₁₅	K $\xleftrightarrow{42 (42.6)}$ I
			62 (61.2) $\xleftrightarrow{S_A}$ 52 (13.2)
22h	C ₁₃ H ₂₇	C ₉ H ₁₉	K $\xleftrightarrow{41}$ I
			54 $\xleftrightarrow{S_A}$ 58
22i	C ₁₃ H ₂₇	C ₁₁ H ₂₃	K $\xleftrightarrow{73 (47.7)}$ I
			53 (5.5) $\xleftrightarrow{K_1}$ 60 (25.8)
22j	C ₁₅ H ₃₁	C ₇ H ₁₅	K $\xleftrightarrow{49.4}$ I
			59.2 $\xleftrightarrow{S_A}$ 55 (10.0)

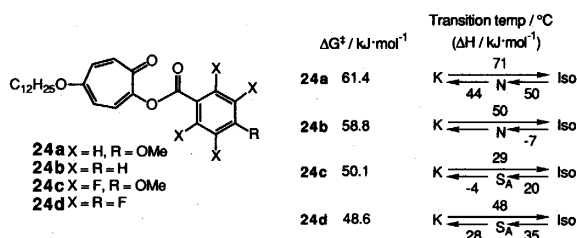
次に、2位のアルキル鎖に二重結合を導入した2-(アルケノイルオキシ)-5-アルコキシトロポノ (**23**) を合成した¹⁴⁾。**23** の転位温度と融点と転位エンタルピーを Table 5 に示す。**17** に比べて、**23** の熱安定性は減少したが、液晶温度域が拡大した。これは結晶化温度がより低くなったためである。また、**17f** と **17i** は液晶性を示さなかったが、対応する **23f** と **23i** は液晶性を示した。これらの結果は側鎖に二重結合を導入すると、疑似環を形成するときコア部が拡大し、分子の配向を助け、分子の直線性と平面性を増大させたためと解釈された。

液晶性発現に対して、[1,9]シグマトロピーがどの程度関与するかを定量的に見積ることを目的に、テトラフルオロベンゾイル体 (**24**) について [1,9]シグマトロピー転移速度を温度可変 NMR スペクトルから求めた¹⁵⁾。得られた速度から活性化パラメーターを算出し、ギブスの自由エネルギー値と液晶相の関係を見ると、フッ素置換体はモノトロピックに S_A 相を示すが、対応する非フッ素化誘導体は N 相であった。これはフッ素原子が側方置換基として働き、スメクチック性を増大させたと考えられることができる。一方、[1,9]シグマトロピー転移速度と液晶性については速度が速いフッ素置換体の方がより硬い液晶相を示す結果となったが、合

Table 5. Phase Transition Temperatures and Enthalpy Changes of 23 and 17



Entry	m	n	Transition temp / °C (ΔH / kJ·mol ⁻¹)	Entry	m	n	Transition temp / °C (ΔH / kJ·mol ⁻¹)
23a	12	7	K $\xleftrightarrow[36]{-4}$ SA $\xleftrightarrow[28]{47 (50.3)}$ I	17a	12	9	K $\xleftrightarrow[36 (21.2)]{48 (55.1)}$ SA $\xleftrightarrow[46 (11.7)]{58}$ I
23b	12	9	K $\xleftrightarrow[22 (36.8)]{47 (50.3)}$ SA $\xleftrightarrow[42 (11.8)]{42}$ I	17b	12	11	K $\xleftrightarrow[41]{41}$ SA $\xleftrightarrow[45]{45}$ I
23c	12	11	K $\xleftrightarrow[36]{67}$ SA $\xleftrightarrow[48]{48}$ I	17c	12	13	K $\xleftrightarrow[48]{63}$ SA $\xleftrightarrow[51]{51}$ I
23d	15	7	K $\xleftrightarrow[-11 (16.1)]{48 (54.6)}$ SA $\xleftrightarrow[42 (12.8)]{42}$ I	17d	15	9	K $\xleftrightarrow[24 (28.1)]{48 (64.4)}$ SA $\xleftrightarrow[47 (12.6)]{47}$ I
23e	15	9	K $\xleftrightarrow[35 (54.5)]{54 (72.8)}$ SA $\xleftrightarrow[49 (14.6)]{49}$ I	17e	15	11	K $\xleftrightarrow[47]{60 (73.9)}$ SA $\xleftrightarrow[52 (10.9)]{52}$ I
23f	15	11	K $\xleftrightarrow[51]{61 (74.0)}$ SA $\xleftrightarrow[53]{53}$ I	17f	15	13	K $\xleftrightarrow[51]{67 (83.7)}$ SA $\xleftrightarrow[53]{53}$ I
23g	18	7	K $\xleftrightarrow[5 (29.7)]{56 (67.7)}$ SA $\xleftrightarrow[43 (13.1)]{43}$ I	17g	18	9	K $\xleftrightarrow[29 (20.3)]{53 (71.1)}$ SA $\xleftrightarrow[46 (14.9)]{46}$ I
23h	18	9	K $\xleftrightarrow[35 (59.9)]{62 (83.0)}$ SA $\xleftrightarrow[51 (17.1)]{51}$ I	17h	18	11	K $\xleftrightarrow[44 (36.5)]{60 (62.2)}$ SA $\xleftrightarrow[52 (17.0)]{52}$ I
23i	18	11	K $\xleftrightarrow[55]{69 (88.9)}$ SA $\xleftrightarrow[56]{56}$ I	17i	18	13	K $\xleftrightarrow[55]{72}$ SA $\xleftrightarrow[56]{56}$ I



Scheme 14

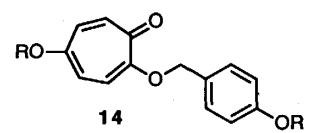
理的に説明できていない。

元来、棒状液晶化合物のコアとしては、ベンゼン環に比べて分子幅の広いトロポロン環は不利である。しかしながら、トロポロンのカルボニル基が液晶性発現に重要な分子内転位反応を引き起こす原動力として働いた。これはベンゼン系化合物では期待できないトロポノイド構造の特徴である。

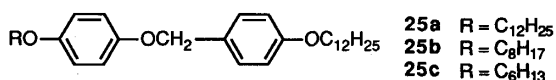
2. 極性側方置換基

前項で単環性棒状液晶化合物の合成や熱的挙動について述べ、トロポロン環の2位のエステル基が重要であることを示した。ここでは、[1,9]シグマトロピーの重要性を示すために、幾つかの2-ベンジルオキシトロポノ体(14)を合成した。結果をTable 6に示す。

14はベンゼン環上のアルキル鎖が短いと、液晶性を示さない。長い時には、対応する11に比べて液晶性は劣るが、モノトロピックながら液晶性となる¹⁶⁾。比較のため、対応するベンゼン誘導体(25)を合成したが、極く短い温度域しか液晶性が認められないか、非液晶であった。従って、分子幅の広いトロポロン環が、液晶のコアとしてベンゼン環より優れていることが結論付けられた。この差がトロポンカルボニル基によることは明白である。トロポンカルボニル基が極性側方置換基として働き、双極子-双極子相互作用で隣接分子を配向させ、液晶性を増大させたと考えられる。

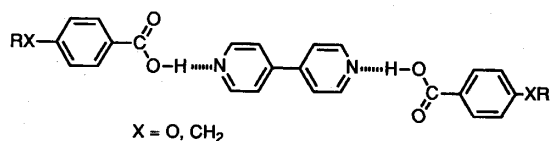
Table 6. Phase Transition Temperatures and Enthalpy Changes


R	Transition temp / °C ($\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
	83 (44.7)
14b C ₁₂ H ₂₅	K $\xleftarrow{55 (42.3)}$ S _A $\xrightarrow{80 (14.2)}$ I
	81 (53.2)
14c C ₁₁ H ₂₃	K $\xleftarrow{47 (64.4)}$ S _A $\xrightarrow{77 (13.7)}$ I
	81 (50.1)
14d C ₈ H ₁₇	K $\xleftarrow{52 (50.0)}$ S _A $\xrightarrow{75 (11.9)}$ I
	86 (47.5)
14e C ₆ H ₁₃	K $\xleftarrow{50 (52.6)}$ S _A $\xrightarrow{70 (9.0)}$ I



3. 水素結合の受容部

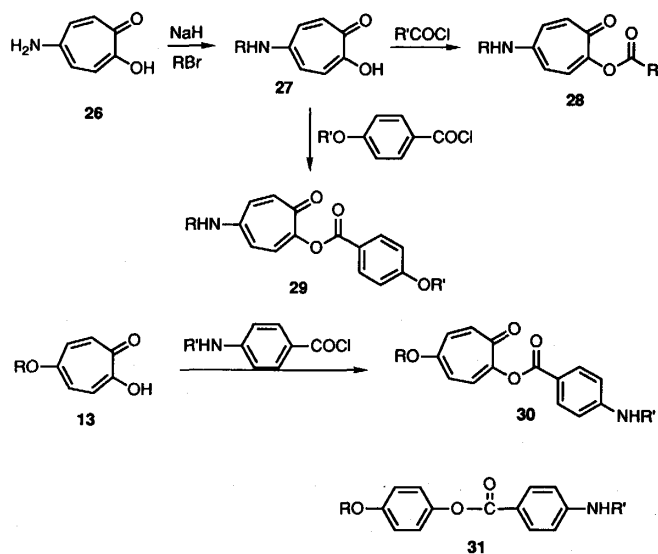
安息香酸誘導体や糖類で見られたように、水素結合が液晶性発現に関与していることはよく知られている。



Scheme 15

最近、二種の化合物を混合して、分子間水素結合体を形成させて、液晶化合物を構築した例が報告されている¹⁷⁾。

このような観点からトロポノイド化合物を見ると、トロポンカルボニル基は水素結合の受容部となり得るので、分子中に水酸基やアミノ基などの水素結合供与基を導入すれば、水素結合を介した新たな液晶が合成できる。最初に、5-アミノトロポロン(26)から5位のみをアルキル化して、5-アルキルアミノトロポロン(27)にし、次に、2位をエステル化して5-アルキルアミノ-2-(アシルオキシ)トロポロン(28)を合成した。28(R=C₁₈H₃₇, R'=C₉H₁₉)は対応するエーテル体と比べて、約40°C程融点の上昇し、液晶性は確認できなかった。



Scheme 16

次に、2位にベンゾイル基を導入した5-アルキルアミノ-2-(4-アルコキシベンゾイオキシ)トロポロン(29)を合成した¹⁸⁾。比較のため、11の相変化とともに、29の結果をTable 7に示す。5-アルコキシ体(11)はN相とS_c相を示すが、5-アルキルアミノ体(29)はS_c相のみを示した。Figure 4にS_c相を示す29gの温度可変IRスペクトルを示す。

スペクトルを見ると、3400 cm⁻¹付近のNH領域、1700~1730 cm⁻¹のエステルカルボニル基領域、1400~1600 cm⁻¹のトロポンカルボニル基と炭素-炭素二重結合領域が大きく変化している。しかしながら、

Table 7. Phase Transition Temperatures (°C) and Enthalpy Changes ($\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of 29 and 11

R	R'	29		11	
a C ₆ H ₁₃	C ₁₂ H ₂₅	K $\xrightarrow{102 (22.9)}$ I	K $\xrightarrow{58 (48.3)}$ N $\xrightarrow{66 (1.7)}$ I		
		96 (23.4)	Sc $\xrightarrow{54 (0.7)}$ 66 (2.8)		
b C ₈ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₅	K $\xrightarrow{100 (23.0)}$ I	K $\xrightarrow{67 (34.8)}$ S _A $\xrightarrow{76 (4.3)}$ I		
		90 (24.6)	76 (5.6)		
c C ₁₁ H ₂₃	CH ₃	K $\xrightarrow{137 (41.5)}$ I	K $\xrightarrow{66 (41.8)}$ I		
		120 (43.6)	N $\xrightarrow{45 (1.7)}$ I		
d C ₁₁ H ₂₃	C ₁₂ H ₂₅	K $\xrightarrow{94 (24.4)}$ I	K $\xrightarrow{51 (54.4)}$ S _A $\xrightarrow{85 (7.1)}$ I		
		88 Sc 91 (33.2)	85 (6.3)		
e C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	K $\xrightarrow{133 (45.5)}$ I	K $\xrightarrow{71 (42.3)}$ I		
		111 (46.6)	44 (34.7) N $\xrightarrow{50 (2.1)}$ I		
f C ₁₂ H ₂₅	C ₄ H ₉	K $\xrightarrow{95 (22.6)}$ I	K $\xrightarrow{64 (24.3)}$ N $\xrightarrow{70 (4.6)}$ I		
		87 (24.0)	Sc $\xrightarrow{63}$ 70 (5.4)		
g C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	K $\xrightarrow{96 (25.2)}$ I	K $\xrightarrow{64 (69.0)}$ Sc $\xrightarrow{90 (9.6)}$ I		
		88 (14.8) Sc 95 (8.3)	90 (10.0)		

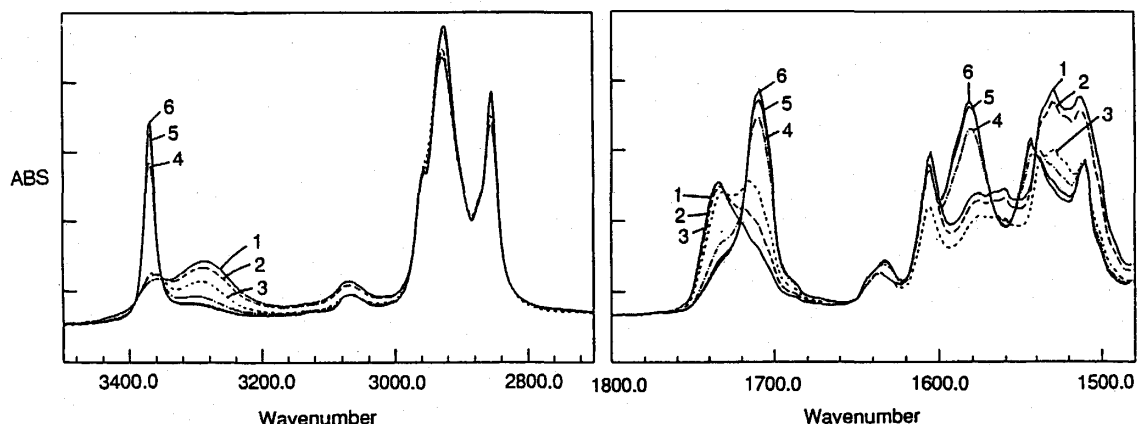


Figure 4. Variable-temperature FT-IR Spectra of 5-(4-Dodecylamino)-2-(4-dodecyloxybenzoyloxy) tropone (**29g**). Curve 1: at 100 °C, Curve 2: at 95 °C, Curve 3: at 90 °C, Curve 4: at 85 °C, Curve 5: at 80 °C, Curve 6: at 75 °C.

2800~3000 cm^{-1} のCH伸縮及び1620 cm^{-1} のベンゼン環の炭素-炭素二重結合に帰属できる吸収はほとんど変化していない。これはNH基とトロポンカルボニル基間で水素結合していることを示唆している。構造的に分子内水素結合は不可能なので、分子間水素結合と結論された。NH吸収は結晶状態では3387 cm^{-1} に、液晶状態では3287 cm^{-1} に現われている。液晶状態の1400~1450 cm^{-1} 領域の吸収強度は増すが、1483 cm^{-1} の吸収は弱くなる。このスペクトル変化は分子間水素結合が結晶状態より液晶状態で強いことを示している。

一方、エステルカルボニル基の吸収が液晶状態で高波数側に移動した。この高波数移動はNH基やトロポンカルボニル基の吸収が液晶状態で低波数移動するのと対照的である。これは液晶状態ではNH基とエステルカルボニル基の水素結合が弱くなり、トロポンカルボニル基との水素結合が強くなることを意味している。以上のスペクトル変化から、Figure 5のような液晶状態で分子間水素結合の関与した”Folded Model”と”Extended Model”を考えた。S_c相のみを発現するこ

とから、層に対して傾いた”Extended Model”をとる考えた。アルキル鎖長の短い場合、5-アルコキシ体(**11**)に比べて、5-アルキルアミノ体(**29**)の液晶性が低下しているのは、この水素結合が融点を中間相と等方性液体の転移温度以上に上昇させたためである。

次に、水素結合の部位を2位のベンゾイルオキシ基上に持つ2-(4-アルキルアミノベンゾイルオキシ)-5-アルコキシトロポン(**30**)を**13**から合成した¹⁹⁾。この場合も、発現する液晶相はS_c相のみであった。しかしながら、対応するベンゼノイド化合物**31**は非液晶であった。

ここで、**30**(R=C₁₄H₂₉, R'=C₁₂H₂₅)の温度可変IRスペクトルを測定した。昇温時のスペクトルを見ると、結晶状態と液晶状態のスペクトルにはほとんど変化がなく、NH基の吸収が3320 cm^{-1} に、トロポンカルボニル基の吸収が1578 cm^{-1} に、エステルカルボニル基の吸収が1738 cm^{-1} に現われた。等方性液体になると、3377 cm^{-1} と1731 cm^{-1} にNH吸収とエステルカルボニル基の吸収が移動した。同時に、1578 cm^{-1} のトロポンカルボニル基の吸収が消失して、1609 cm^{-1} の炭素-炭素二重結合の吸収と融合し、幅広い吸収になった。エステルカルボニル基の鋭い1738 cm^{-1} の吸収が1726 cm^{-1} の幅広い吸収に変わった。即ち、結晶状態と液晶状態でNH基とトロポンカルボニル基が強く水素結合しているが、等方性液体になると水素結合が解けて、NH基が57 cm^{-1} 、トロポンカルボニル基が20~30 cm^{-1} 程高波数側に移動したと考えられる。

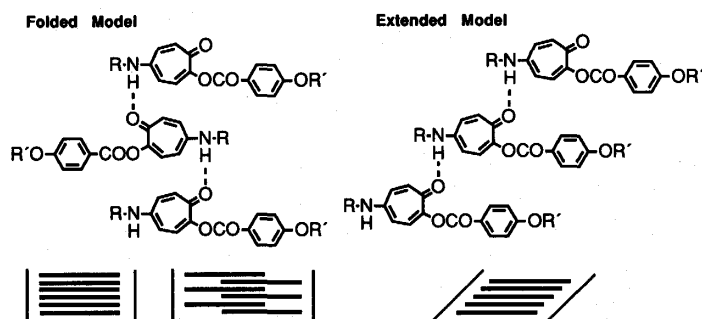


Figure 5. Molecular Arrangement Model.

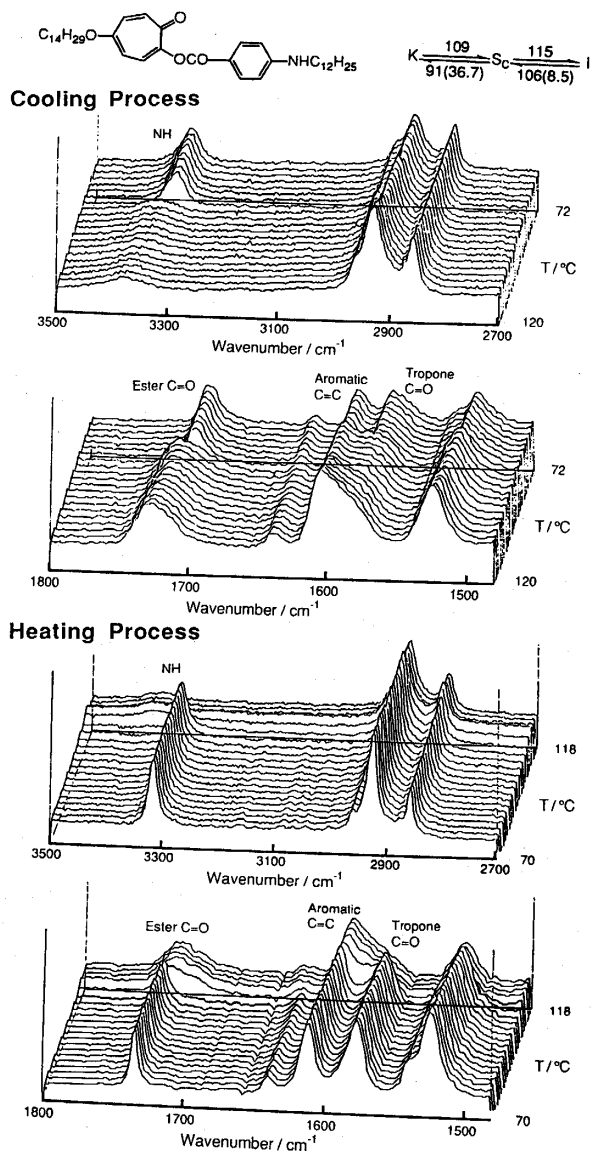


Figure 6. Variable-temperature FT-IR Spectra of 2-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)-5-tetradecyloxytropone (**30** R=C₁₄H₂₉, R'=C₁₂H₂₅).

一方、等方性液体から降温すると、結晶状態でNH基が3380 cm⁻¹から3337 cm⁻¹に約40 cm⁻¹、エステルカルボニル基が1730 cm⁻¹から1718 cm⁻¹と1713 cm⁻¹に12~17 cm⁻¹、トロポンカルボニル基が1607 cm⁻¹から1584 cm⁻¹に約20 cm⁻¹程低波数側に移動した。これらのシフト値から結晶状態と液晶状態で、NH基とトロポンカルボニル基間に水素結合が関与していることが示唆された。この結果、**30**の場合も**29**で推定したように、層に対して傾いた"Extended Model"をとると考えられる。

Table 8. Phase Transition Temperatures and Enthalpy Changes of **30** and **31**

		Transition Temperature/°C (ΔH/kJmol ⁻¹)	
m	n	30	31
a	12 8	K ← 108 (27) → I	K ← 124 (55) → I
		84 ← Sc → 90	120 (54)
b	12 10	K ← 112 (51) → I	115 (33)
		90 ← Sc → 98	108(30)
c	12 12	K ← 108 (50) → I	K ← 116 (48) → I
		101 ← Sc → 108	110 (45)
d	14 12	K ← 109 → Sc ← 115 → I	K ← 115 (60) → I
		91 (37) ← Sc → 106 (9)	109 (52)
e	18 12	K ← 108 → Sc ← 111 → I	K ← 115 (70) → I
		95 (38) ← Sc → 111 (11)	109 (72)
f	18 18	K ← 111 (130) → I	K ← 106 (12) → I
		93 ← Sc → 111	K ₁ ← 98 (16) → K ₂ ← 113 (51) → I

最後に、コア部の構造変化と液晶性について考察するために、対応するトロポノイドとベンゼノイド化合物の相変化をTable 8に示した。ヘテロ原子が窒素の場合、エーテル体比べて融点、透明点が上昇している。ベンゼノイドで比較すると、窒素バージョンでは非液晶であった。これは水素結合が融点や結晶化温度を上昇させたため、液晶相を隠したと理解できる。七員環と六員環を比較すると、トロポノイドの方が安定な液晶相を示した。このように、トロポロン環はベンゼン環に比べて分子幅が広いのにも拘わらず、液晶のコアとして優れていることが明らかになった。

以上、トロポノイドをコアとする液晶化合物の合成について述べた。トロポノイドは分子幅が広く、液晶性発現には不利と思われていたが、トロポンカルボニル基が疑似環を形成するために分子内転移反応を誘起したり、極性側方置換基として働いたり、水素結合を形成するなど、液晶性発現に特異な働きを示した。これらはベンゼン環では期待できないトロポロン環の特徴である。従って、液晶のコアとしてトロポロン環はベンゼン環を凌ぐ利点があることが実証できた。

この研究は九州大学機能物質科学研究所竹下齊教授のご指導の下に行なわれたものであり、ここに厚く感謝いたします。また、温度可変FT-IRスペクトルを測定して頂きました日本分光(株)神ちひろ氏、温度可変固体NMRスペクトルを測定して頂きました日本電子(株)出口健三氏、液晶相決定に協力頂きましたチッソ石油化学(株)小川哲也氏、寺島兼詞氏、稲葉伸一博士、研究遂行にあたり、種々協力して頂きました共同研究者各位、並びに文部省科学研究補助金の援助に対して深く感謝いたします。

文 献

- 1) 例えば, 岡野光治・小林駿介「液晶」培風館(1985); 艸林成和「液晶材料」講談社サイエンティフィック(1991).
- 2) K. Praefcke, D. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 375 (1981).
- 3) 阿部匡聡・守田忠義・高瀬嘉平・金子雅晴, 第9回基礎有機化学連合討論会予稿集 p165 (1988).
- 4) R. Brettle, D. A. Dunmur, S. Estdale, C. M. Marson, *J. Mater. Chem.*, **3**, 327 (1993).
- 5) T. Uemura, S. Takenaka, S. Kusabayashi, S. Seto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **95**, 287 (1983).
- 6) S. Masamune, A. W. Kemp-Jones, J. Green, D. L. Rabenstein, M. Yasunami, K. Takase, T. Nozoe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 283; V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Y. A. Zhdanov, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 210 (1981).
- 7) H. Takeshita, A. Mori, H. Watanabe, T. Kusaba, S. Sugiyama, M. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 4335 (1987).
- 8) A. Mori, M. Uchida, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1989**, 591; A. Mori, N. Kato, H. Takeshita, M. Uchida, H. Taya, R. Nimura, *J. Mater. Chem.*, **1**, 799 (1991).
- 9) A. Mori, H. Takeshita, K. Kida, M. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8635 (1990); K. Kida, A. Mori, H. Takeshita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **199**, 387 (1991).
- 10) G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 4179.
- 11) J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 205 (1984); J. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 168 (1986).
- 12) S. Takenaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1748.
- 13) A. Mori, R. Mori, H. Takeshita, 未発表.
- 14) A. Mori, R. Mori, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1991**, 1795.
- 15) K. Kida, M. Uchida, N. Kato, A. Mori, H. Takeshita, *Chem. Express*, **6**, 503 (1991).
- 16) A. Mori, H. Taya, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1991**, 579.
- 17) 加藤隆史, 表面, **31**, 221 (1993); T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8533 (1989); T. Kato, P. G. Wilson, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.*, **1990**, 2003.
- 18) A. Mori, R. Nimura, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1991**, 77.
- 19) A. Mori, R. Nimura, M. Isobe, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1992**, 859.