九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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:

森

Synthesis of New Troponoid Liquid Crystals

童

Akira MORI

New liquid crystals with a seven-membered core such as 2-(4-alkoxybenzoyloxy)-5alkoxytropones, 2-(4-alkoxybenzyloxy)-5-alkoxytropones, 2-acyloxy-5-alkoxytropones, 2,5-diacyloxytropones, 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 tropone carbonyl group played important roles when these compounds exhibit mesophases; it worked as an accepter of an intramolecular acyl migration, a polar lateral substituent, and an accepter 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と,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。



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。 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。



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、トロポン環の分子幅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。 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。



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



た^{3,4)}。

Kusabayashi と Takenaka らはトロポロンの持つ 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に 比べて、70℃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



 $R = C_{n}H_{2n+1}, C_{n}H_{2n+1}O$ Y = OH, OMe X = -CH=N-, -N=N-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、トロポン環の方が分子幅が 広い。これは言うまでもなく、トロポンカルボニル基 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。

分子内転移反応を誘起する。2)極性側方置
 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。この現象はアセトトロピー転移と 呼ばれている。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 ピー転移であると結論した"。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







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 ロン(12)から合成した⁸⁾。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-アルコキシトロポロン (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-



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 $C_{12}H_{25}$ 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。



ここで,これら3種の溶液状態における室温下の'H NMR スペクトルを測定し,Figure 1に示す。上段の 化合物 11i は δ6.2~6.3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





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。

-165 -

	R	R'	Transition temp. / °C; ($\Delta H / k J mol^{-1}$)
11a	0.11	0011	92 (31.0)
	C6H13	OCH3	44 (24.1)
446			61 (28.9)
110	C ₆ H ₁₃	OC₄H ₉	N 43 (1.4)
110	.		58 (48.3) 66 (1.7)
110	C ₆ H ₁₃	OC ₁₂ H ₂₅	$h = S_{C} = \frac{1}{54(07)}$ $h = \frac{1}{66(2.8)}$
			67 (34.8) 76 (4.3)
11 d	C ₈ H ₁₇	OC12H25	
			66 (53.9)
11e	C ₁₁ H ₂₃	OCH ₃	K N < >
			40 (1.7) E4 /E4E) 05 (7.0)
11f	C11H23	OC12H25	$K \xrightarrow{51(54,5)} S_A \xrightarrow{85(7,0)} S_A$
		.2 25	85 (6.3) 71 (42 3)
11g	C ₁₂ H ₂₅	OCH ₃	
*		-	44 (34.8) 50 (1.7)
116	C.H.	<u>сс. н.</u>	K S 70 (4.6)
	V12 ⁻²⁵	00409	$S_{c} = S_{c} = \frac{S_{A}}{63} = \frac{70}{70} (5.4)$
	.		64 (69.0) 90 (9.8)
111	C ₁₂ H ₂₅	$OC_{12}H_{25}$	$K = S_A = 90 (10.2)$
			73 (96.5) 95 (14.1)
11j	C ₁₄ H ₂₉	$OC_{12}H_{25}$	$K = S_C = 95(141)$
			54 (44.1) 79 (9.5)
11k	C ₁₈ H ₃₇	OC₄H ₉	$K \xrightarrow{(+,+)} S_{c} \xrightarrow{(+,+)} S_{c}$
			34 (44.4) /9 (9.9)
111	C10H37	OC10Hoz	$K = \frac{80(119.6)}{5} S_{c} = \frac{90(16.3)}{5}$
	10. 37	12. 23	95 (16.0)
11m	C.H.	00	$K = \frac{85(129.0)}{5} S_{c} = \frac{95(12.8)}{5}$
	∨18⊓37	0018037	95 (18.9)
11n	C.L.	CN	104 (29.3)
	06013		74 (21.8)
			94 (30.1)
110	C ₈ H ₁₇	CN	K
			97 (35.1)
11p	C ₁₀ H ₂₁	CN	K SA ~ 74 (21)
11-	.		98 (34.7)
IIQ .	$C_{12}H_{25}$	CN	$K = S_A = 91 (2.9)$
			50 (45.9)
11r	C ₁₂ H ₂₅	Н	κ

 Table 1. Transition Temperature and Enthalpy Changes of 11

K: Crystalline, I: Isotropic liquid, N: Nematic phase, SA: Smectic A phase, SC: Smectic C phase

九州大学機能物質科学研究所報告 第8卷 第1号(1994)





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¹³C 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℃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℃では、*δ*110~180の領域で, *δ*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, *δ*14~70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. ¹³C 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 C₁₂H₂₅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



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。



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

	R	R	Transition Temp. / °C (ΔH / kJ·mol ¹)	∆S / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
17a	C ₁₂ H ₂₅	C ₉ H ₁₉	K 48 (55.1) 37 (21.2) SA 46 (11.7)	30.7
17b	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₁ H ₂₃	$K \xrightarrow{58} I$. –
17 <u>.</u> c	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₃ H ₂₇	$K \xrightarrow{48} S_A \xrightarrow{51} I$	-
17d	C ₁₅ H ₃₁	C7H15	$K = \frac{41(36.9)}{S_A = 39(9.7)}$	31.1
17e	C15H31	C ₉ H ₁₉	$K = \frac{48(64.4)}{25(28.1)} S_{A} = \frac{1}{47(12.6)}$	39.4
17f	C15H31	C ₁₁ H ₂₃	$K = \frac{60(73.9)}{47} S_{A} = \frac{52}{52}$	33.5
17g	C ₁₅ H ₃₁	C ₁₃ H ₂₇	K I	-
17h	C ₁₈ H ₃₇	C7H15	$K = \frac{49(64.2)}{32(49.1)} S_{A} = \frac{1}{39(10.1)}$	32.4
17i	C ₁₈ H ₃₇	C ₉ H ₁₉	$K = \frac{53(71.1)}{29(20.3)} S_{A} = 46(14.9)$	46.7
17j	C ₁₈ H ₃₇	C ₁₁ H ₂₃	$K = \frac{60(622)}{44(36.5)} S_{A} = \frac{1}{52(17.0)}$	52.3
17k	C ₁₈ H ₃₇	C ₁₃ H ₂₇	K I	

K: Crystals, I: Isotropic, SA: 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。



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 stituted Benzenes Senzenes <t

R.

	F	₽		€_₀	20 H ₂) ₂ C _n l	F2n+1			
			Transition Temperatures (T/°C)						
R ₁	R ₂	n	с		S		Sa		I
IIIIIIIZCZ SELIIZCLO ZZ SELIZZCZ ZZ SELIZZ SELIZZCZ ZZ SELIZZCZ ZZ SELIZZCZ ZZ SELIZZCZ ZZ	$\begin{array}{c} OMe \\ C_{10}H_{21}O \\ F \\ CF_{3} \\ H \\ H \\ H \\ H \\ CC_{4}H_{9} \\ H \\ H \\ H \\ OC_{6}H_{13} \\ H \\ H \\ H \end{array}$	10 10 10 10 10 10 10 10 10 8 8 8 8 8 8 8		66774 1186627766398326570 2744 a 44 19		92 90 54) 60) 44 41 3 49 30	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	53) 48) 7) 51) 30) 2) -6)	

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

- 168 -

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 とからも支持される。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

C.H., COO

Entry	R	R'	Transition temp. / $^{\circ}C(\Delta H / kJ \cdot mol^{-1})$
22a	C ₇ H ₁₅	C₅H ₁₁	K = 50 (23.8)
22b	C ₉ H ₁₉	C ₅ H ₁₁	K SA I
22c	C ₉ H ₁₉	C7H15	$K \xrightarrow{13(18.3)}_{29(22.2)} \xrightarrow{5}_{A} \xrightarrow{42(9.2)}_{I}$
22d	C ₁₁ H ₂₃	C ₅ H ₁₁	$K \xrightarrow{50(40.8)}{20(24.8)} S_{A} \xrightarrow{23(5.0)} I$
22e	C ₁₁ H ₂₃	C ₇ H ₁₅	$K \xrightarrow{62(46.8)}_{36(254)} I$
22f	C ₁₃ H ₂₇	C ₅ H ₁₁	$K \xrightarrow{59(33.3)}{28(30.8)} S_{A} \xrightarrow{57(4.0)}{1}$
22g	C ₁₃ H ₂₇	C ₇ H ₁₅	$K \xrightarrow{62(61.2)} K \xrightarrow{62(61.2)} I$
22h	C ₁₃ H ₂₇	C ₉ H ₁₉	$K = \frac{42}{41} \frac{(42.6)}{68} \frac{52}{54} \frac{(13.2)}{58}$
22i	C ₁₃ H ₂₇	C ₁₁ H ₂₃	$K = \frac{73 (47.7)}{K_1 - 20 (95.2)}$
22j	C ₁₅ H ₃₁	C ₇ H ₁₅	$K = \frac{53}{49.4} \begin{bmatrix} 59.2 \\ S_A \\ 59.2 \end{bmatrix} = 1$

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-アルコキシトロポン(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にコア部が拡大し,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 S₄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

	Enthalpy Changes of 23 and 17									
C _m l	$C_mH_{2n+1}O - C_nH_{2n+1}O - C_nH$									
Entry	m n 1	آransition temp / ℃ (∆H / kJ·mol ⁻¹)	Entry	m	n	Transition temp / °C (Δ H / kJ·mol ⁻¹)				
23a	12 7	$K \xrightarrow{36} I$	17a	12	9	$K = \frac{48 (55.1)}{36 (21.2)} S_{A} = \frac{1}{46 (11.7)}$				
23b	12 9	$K \xrightarrow{47 (50.3)}_{22 (36.8)} S_A \xrightarrow{42 (11.8)}_{42 (11.8)} I$	17b	12	1,1	$K \xrightarrow{58} I$				
23 c	12 11	$K \xrightarrow{67} I$	17c	12	13	$K \xrightarrow{63} I$				
23d	15 7	$K \xrightarrow[-11]{48 (54.6)} K \xrightarrow[-11]{S_A} \xrightarrow[42 (12.8)]} I$	17d	15	9	$K \xrightarrow{48 (64.4)}_{24 (28.1)} S_A \xrightarrow{47 (12.6)}_{47 (12.6)}$				
23e	15 9	$K \xrightarrow{54 (72.8)}_{35 (54.5)} S_{A} \xrightarrow{49 (14.6)}_{49 (14.6)}$	17e	15	11	$K = \frac{60 (73.9)}{47} S_{A} = \frac{52 (10.9)}{52 (10.9)}$				
23f	15 11	$K \xrightarrow{61 (74.0)} S_A \xrightarrow{53} I$	17f	15	13	K 67 (83.7) I				
23g	18 7	$K = \frac{56 (67.7)}{5 (29.7)} S_{A} = \frac{56 (10.7)}{43 (13.1)} I$	17g	18	9	$K \xrightarrow{53 (71.1)} K \xrightarrow{29 (20.3)} S_A \xrightarrow{46 (14.9)} I$				
23h	18 9	$K \xrightarrow{62 (83.0)}_{35 (59.9)} S_{A} \xrightarrow{51 (17.1)}_{51 (17.1)}$	17h	18	11	$K \xrightarrow{60 (62.2)}_{44 (36.5)} S_A \xrightarrow{52 (17.0)}_{52 (17.0)}$				
231	18 11	$K \xrightarrow[55]{69(88.9)} K \xrightarrow[55]{56} S_A \xrightarrow[56]{56} I$	17i	18	13	K I				
4	· · · · ·		.							





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ン体(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。

九州大学機能物質科学研究所報告 第8卷 第1号 (1994)

Table 6. Phase Transition Temperatures and
Enthalpy Changes





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。



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)トロポン(28)を合成し た。28(R=C₁₈H₃₇、R'=C₉H₁₉)は対応する エーテル体に比べて、約40 °C程融点が上昇 し、液晶性は確認できなかった。



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 Sc相を示すが、5-アルキルアミノ体(29)は Sc相のみを示した。Figure 4に Sc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 $(\Delta\Delta H/k Jmol^{-1})$ of **29** and **11**

_				
_	R	R	29	11
a	C ₆ H ₁₃	C ₁₂ H ₂₅	K <u>102 (22.9)</u> I 96 (23.4)	$K \underbrace{\underbrace{58(48.3)}_{So} N \underbrace{66(1.7)}_{54(0.7)} I}_{So}$
b	C ₈ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₅	K100 (23.0) I 90 (24.6)	KSASA76 (4.3) I
С	C ₁₁ H ₂₃	СН₃	K 137 (41.5) 120 (43.6)	K 66 (41.8)
d	C ₁₁ H ₂₃	C ₁₂ H ₂₅	$K \xrightarrow{94(24.4)}_{88} I$	$K = \frac{51(54.4)}{85(6.3)} S_A = \frac{85(7.1)}{85(6.3)}$
ê	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	K 133 (45.5) 111 (46.6)	K 71 (42.3) 44 (34.7) N 50 (2.1
f	C ₁₂ H ₂₅	C ₄ H ₉	K 95 (22.6) 87 (24.0)	K <u>64 (24.3)</u> N <u>70 (4.6)</u> Sc <u>63</u> N <u>70 (5.4)</u>
g	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	K 96 (25.2) 88 (14.8) Sc 95 (8.3)	K 64 (69.0) Sc 90 (9.6) 1



Figure 4. Variable-temperature FT-IR Spectra of 5-(4-Dodecylamino)-2-(4-dodecyloxybenzoyloxy)tropone (**29**g). 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 \overline{V} 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。Sc相のみを発現するこ



Figure 5. Molecular Arrangement Model.

とから,層に対して傾いた"Extended Model "をとる と考えた。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Sc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。

-172 -

九州大学機能物質科学研究所報告 第8巻 第1号 (1994)



Figure 6. Variable-temperature FT-IR Spectra of 2-(4-Dodecyloxybenzoyloxy)-5tetradecyloxytropone (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

	m	n	Transition Temperature/°C (ΔΗ/kJmoF ¹)					
			30	31				
		•	108 (27)	124 (55)				
a	12	8	84 Sc 90	120 (54)				
			112 (51)	115 (33)				
ь	12	10	K Sc	K				
			108 (50)	116 (48)				
c	12	12	K Sc I	K I 110 (45)				
			109 115	115 (60)				
d	14	12	KSc	109 (52)				
			108 111	115 (70)				
e	18	12	K sc	K				
			95 (38) 111 (11)	109 (72)				
f	18	18	K	$K_1 \xrightarrow{100} (12) \xrightarrow{113} (51)$				
			93 111	98 (16) 106 (72)				

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,エーテル体に比べて融点,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㈱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 ㈱出口健三氏、液晶相決定に協力頂きました日本電子 ㈱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㈱小川哲也氏、寺島兼詞氏、稲葉伸一博士、研 究遂行にあたり、種々協力していただきました共同研 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

- 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ク (1991).
- 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).
- R. Brettle, D. A. Dunmur, S. Estdale, C. M. Marson, J. Mater. Chem., 3, 327 (1993).
- 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. Olekhnovich, Y. A. Zhdanov, Acc. Chem. Res., 14, 210 (1981).
- 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.
- 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).
- A. Mori, H. Taya, H. Takeshita, Chem. Lett., 1991, 579.
- 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.
- A. Mori, R. Nimura, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, 1991, 77.
- A. Mori, R. Nimura, M. Isobe, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, **1992**, 859.