

第6章 アセチレン重合の異方性包接反応場の構築

6-1 序論

ポリアセチレンは重合中に結晶化（相分離）が起こり、重合時に固体構造が決定される。その固体構造は通常、他の高分子では見られない伸びきり結晶のフィブリル構造が基本である。不溶不融のために、現段階ではポリアセチレン単結晶を育成するのは不可能であり、ポリアセチレンの完全なる一次元導電性を実現できていない。

近年、環状分子に高分子鎖を取り込み、会合体を合成する研究が行われ始めている。代表的な例としては、水溶性の α -シクロデキストリン（ α -CD、6個のグルコースからなる）環状分子は分子中に空孔が存在し、Figure 6-1 に示すように、水溶液中でポリエチレングリコール（PEG）鎖はその末端から α -CD環状分子の中を次々とくぐり抜けていき、包接錯体を形成することが報告された^[1-4]。また、近年 N-methyl-2-pyrrolidone 溶液中でポリアニリン鎖はその末端から β -CD（7個のグルコースからなる）環状分子の中をくぐり抜けて包接錯体を形成することが報告された^[5]。本研究では、Figure 6-2 に示すように、一本のポリアセチレンを取り込む会合体の合成を最終の目標として異方性包接反応場の構築を試みた。

環状オリゴマーであるカリックス[6]アレンは α -シクロデキストリンのように分子の中に空孔が存在し、ホスト分子とする種々の誘導体が合成された。典型的な例は、官能基を導入したカリックス[4]アレンの誘導体が溶媒中に集合して二量体を形成しカプセル構造になる。このカプセル内に他の分子を取り込むことが報告された^[6]。その他に、カリックス[4]アレンにアシル基を導入したディスコチック相を示す液晶分子^[7-8]、カリックス[8]アレンに8本のポリイソブチレン長鎖を導入した新しいスター状高分子^[9]などの合成例が報告された。アセチレンをゲストとする包接化合物の場合、ポリアセチレン上の π 電子とカリックス[6]アレンの六つのベンゼン環の π 電子雲との間で電子雲の重なりが生じ

ることが考えられる。そこで、ポリアセチレンを取り込む適当な空孔を有するカリックス[6]アレンを宿主分子として、包接反応場が構築できると考えた。

本研究では、カリックス[6]アレンに液晶基を導入して、これを液晶溶媒に溶かし、アセチレンの異方性包接反応場の構築を試みた。

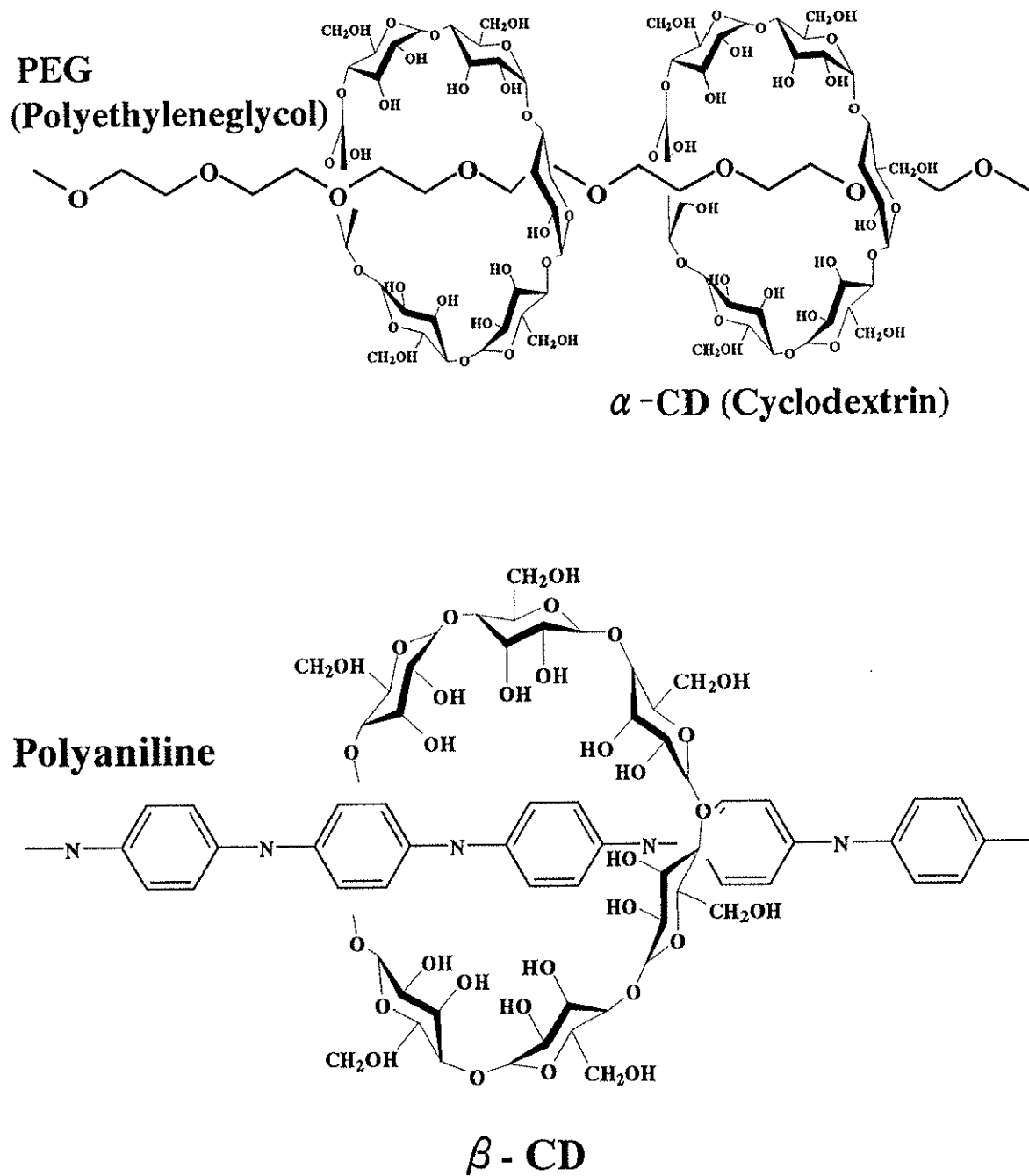


Figure 6-1 Inclusion host (α -CD, β -CD)
 guest (PEG, polyaniline) compound

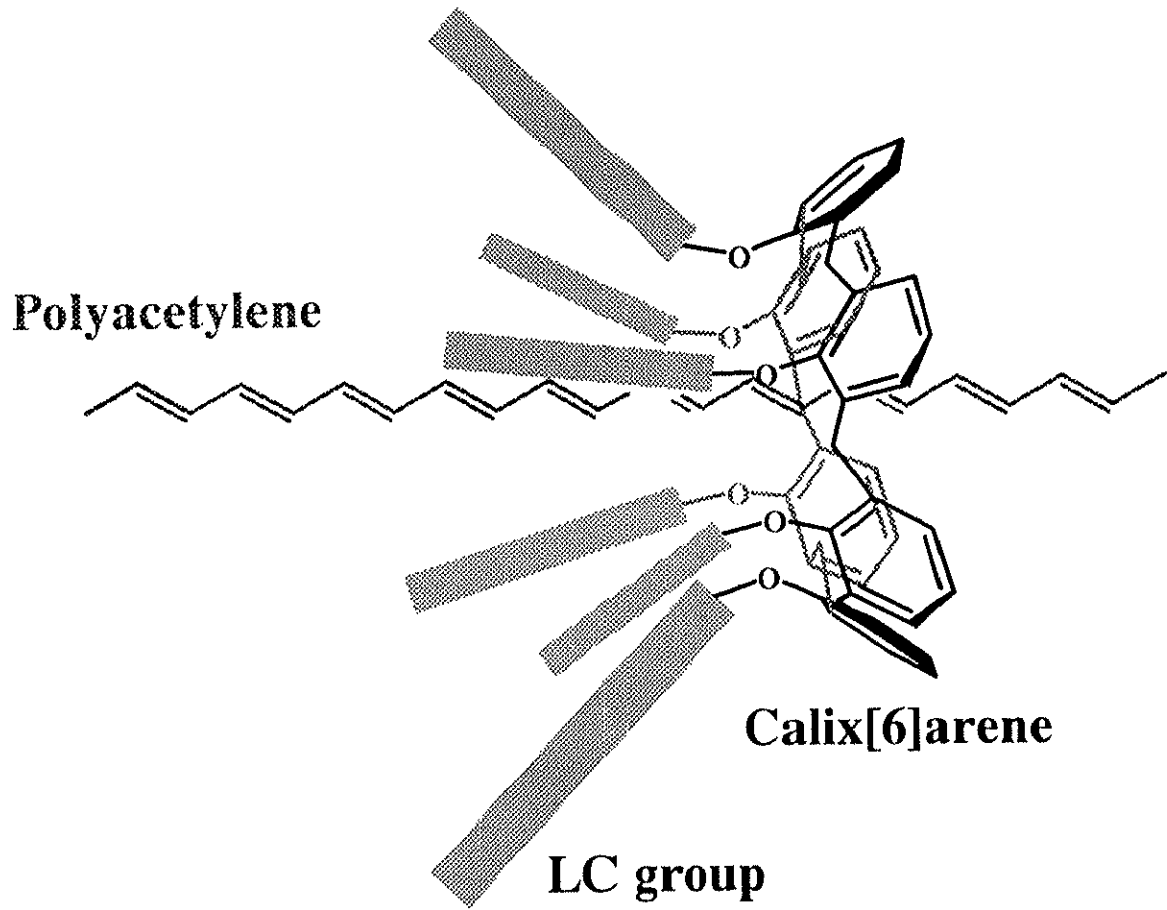


Figure 6-2 Inclusion host (Calix[6]arene derivative)
guest (Polyacetylene) compound

6-2 液晶基を有するカリックス[6]アレン包接化合物の合成

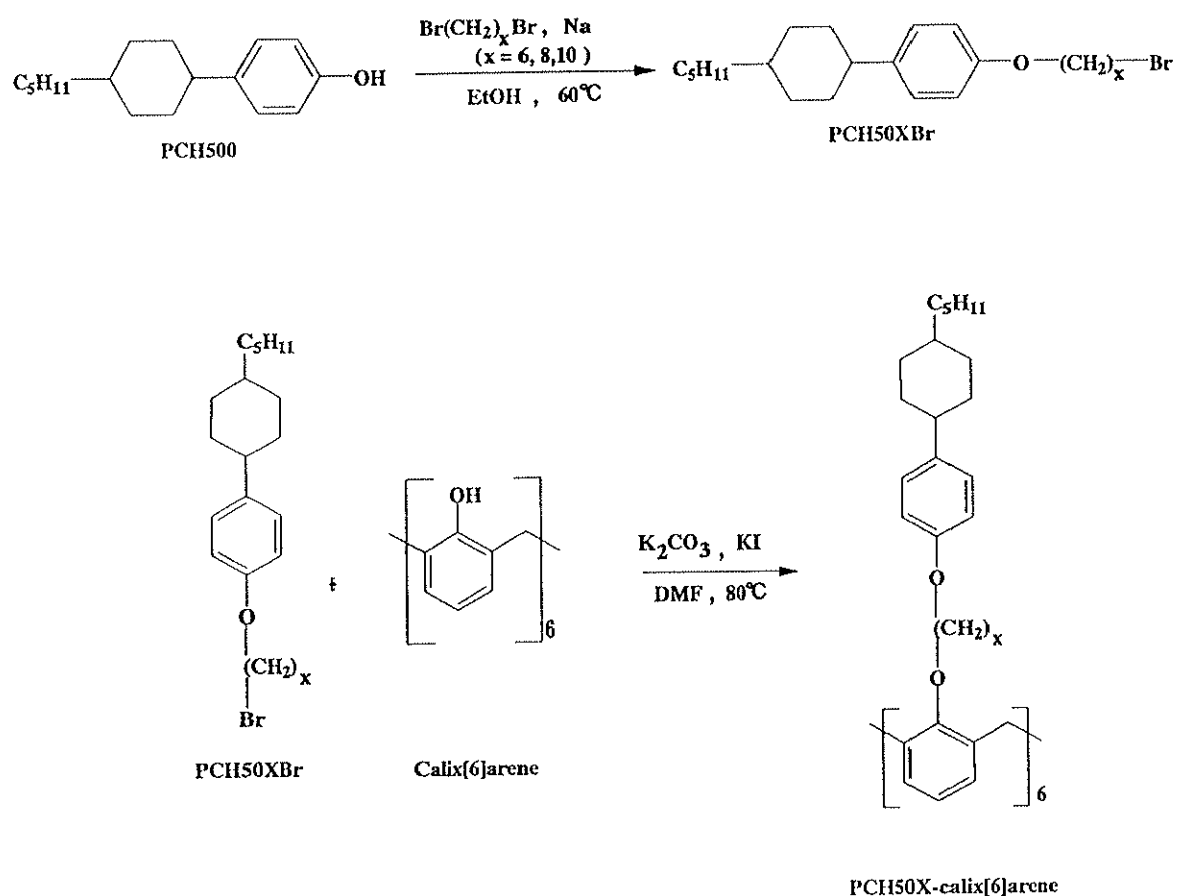
カリックス[6]アレンに三種類の phenylcyclohexane (PCH) 系液晶基を導入し、液晶基を有するカリックス[6]アレン包接化合物

4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-hexyloxybenzene : (PCH506)-calix[6]arene

4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-octyloxybenzene : (PCH508)-calix[6]arene

4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-decyloxybenzene : (PCH5010)-calix[6]arene

を Scheme 6-1 により合成した。



Scheme 6-1 Synthesis of PCH50X-calix[6]arenes (X =6, 8, 10).

【 1-[*p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenoxy]-6-bromohexane (PCH506Br) の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 80 ml のエタノールを入れ、これに 0.7 g (30 mmole) の金属ナトリウム (Na) を室温で攪拌しながら溶かす。次に、上述の溶液に *p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500) を 6.2 g (25 mmole) 入れて完全に溶けるまで室温で攪拌した。続いて、アルゴンの雰囲気中で 60℃攪拌しながら 15.5 ml (100 mmole) の 1,6-ジブromoヘキサンを等圧滴下漏斗にてゆっくり滴下し加熱還流した (80 時間)。次に濾過して、エバポレータでエタノールを除いた。エーテルにて抽出して有機相を回収した。硫酸ナトリウムを入れて乾燥した後、濾過して、エバポレータでエーテルを除いた。シリカゲルカラムにて、ヘキサンを移動相として分離、精製した。さらに、エタノールから再結晶させ、真空乾燥して、白色の結晶を得た。

Yield 4.7 g (12 mmole) 48.0 %

Anal. Found (Calcd. for $C_{23}H_{37}OBr$) : C 68.94 (67.47) %, H 9.62 (9.11) %, Br 16.62 (19.51) %,

【 (PCH506)-calix[6]arene の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 70 ml の *N,N*-Dimethylformamide (DMF) を入れ、4.7 g (11.48 mmole) の PCH506Br、1.58 g (11.48 mmole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と 0.06 g (0.38 mmole) ヨウ化カリウムを加え、アルゴン雰囲気中で 80℃攪拌しながら、0.12g (0.19 mmole) のカリックス[6]アレン、0.18 g (1.32 mmole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と 0.03 g (0.19 mmole) ヨウ化カリウムを含む約 70 ml DMF 溶液を等圧滴下漏斗にてゆっくり滴下し加熱還流した (24 時間)。さらに、反応液に同様なカリックス[6]アレンなどを含む DMF 溶液を 30 時間ずつ三回加えた。次に濾過して、エバポレータで DMF を除いた。クロロホルムにて抽出して有機相を回収した。塩化カルシウムで乾燥し、シリカゲルカラムにて、クロロホルムを移動相として分離、精製した。エタノールから再結晶し、真空乾燥して、白色の結晶を得た。

Yield 0.09 g (0.034 mmole) 4.5%

【1-[*p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenoxy]-8-bromooctane (PCH508Br) の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 200 ml のエタノールを入れ、これに 1.5 g (65 mmole) の金属ナトリウム (Na) を室温で攪拌しながら溶かす。次に、上述の溶液に *p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500) を 12.3 g (50 mmole) 入れて完全に溶けるまで室温で攪拌した。続いて、アルゴンの雰囲気中で 60℃ 攪拌しながら 54.4 g (200 mmole) の 1,8-ジブromoオクタンを等圧滴下漏斗にてゆっくり滴下し加熱還流した (80 時間)。次に濾過して、エバポレータでエタノールを除いた。エーテルにて抽出して有機相を回収した。硫酸ナトリウムを入れて乾燥した後、濾過して、エバポレータでエーテルを除いた。シリカゲルカラムにて、ヘキサンを移動相として分離、精製した。さらに、エタノールから再結晶させ、真空乾燥して、白色の結晶を得た。

Yield 6.17 g (14.1 mmole) 28.2%

【(PCH508)-calix[6]arene の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 70 ml の *N,N*-Dimethylformamide (DMF) を入れ、これに 0.3 g (0.47 mmole) のカリックス[6]アレン、1.95 g (14.1 mmole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と微量の ヨウ化カリウムを加え、アルゴン雰囲気中で 80℃ 攪拌しながら、6.17 g (14.1 mmole) の PCH508Br を等圧滴下漏斗にてゆっくり滴下し加熱還流した (120 時間)。次に濾過して、エバポレータで DMF を除いた。クロロホルムにて抽出して有機相を回収した。塩化カルシウムで乾燥し、シリカゲルカラムにて、クロロホルムを移動相として分離、精製した。エタノールから再結晶し、真空乾燥して、白色の結晶を得た。

Yield 0.58 g (0.21 mmole) 44.6 %

【1-[*p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenoxy]-10-bromodecane (PCH5010Br)の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 100 ml のエタノールを入れ、これに 0.65 g (28 mmole) の金属ナトリウム (Na) を室温で攪拌しながら溶かす。次に、上述の溶液に *p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500) を 6.9 g (28 mmole) 入れて完全に溶けるまで室温で攪拌した。続いて、アルゴンの雰囲気中で 60°C 攪拌しながら 25 g (83 mmole) の 1,10-ジブロモダカン を等圧滴下漏斗にてゆっくり滴下し加熱還流した (80 時間)。次に濾過して、エバポレータでエタノールを除いた。エーテルにて抽出して有機相を回収した。硫酸ナトリウムを入れて乾燥した後、濾過して、エバポレータでエーテルを除いた。シリカゲルカラムにて、ヘキサンを移動相として分離、精製した。さらに、エタノールから再結晶させ、真空乾燥して、白色の結晶を得た。

Yield 3.32 g (8 mmole) 9.6 %

【(PCH5010)-calix[6]arene の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 70 ml の *N,N*-Dimethylformamide (DMF) を入れ、3.3 g (7.1 mmole) の PCH5010Br、0.6 g (4.3 mmole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と 0.08 g (4.7 mmole) ヨウ化カリウムを加え、アルゴン雰囲気中で 80°C 攪拌しながら、0.1 g (0.16 mmole) のカリックス[6]アレン、0.14 g (1.0 mmole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と 0.026 g (0.16 mmole) ヨウ化カリウムを含む約 70 ml DMF 溶液を等圧滴下漏斗にてゆっくり滴下し加熱還流した (24 時間)。さらに、反応液に同様なカリックス[6]アレンなどを含む DMF 溶液を 30 時間ずつ三回加えた。次に濾過して、エバポレータで DMF を除いた。クロロホルムにて抽出して有機相を回収した。塩化カルシウムで乾燥し、シリカゲルカラムにて、クロロホルムを移動相として分離、精製した。エタノールから再結晶し、真空乾燥して、白色の結晶を得た。

Yield 0.1 g (0.034 mmole) 7.2 %

6-3 反応場を構築する PCH500 系液晶溶媒の合成

4 種類の phenylcyclohexane (PCH)系誘導体

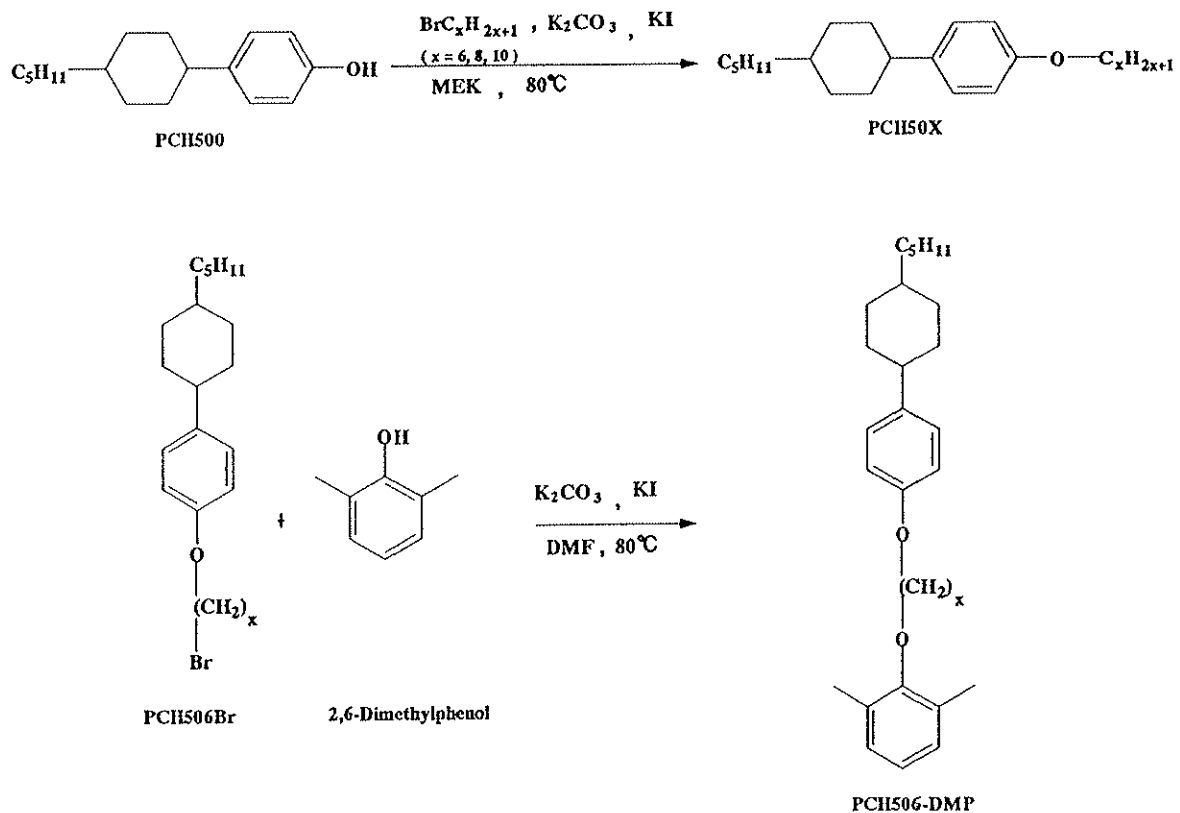
4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-hexyloxybenzene : (PCH506)

4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-octyloxybenzene : (PCH508)

4-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)-*n*-decyloxybenzene : (PCH5010)

4-(6-(2,6-dimethylphenoxy)-1-(4-*n*-pentylcyclohexyl)benzene : (PCH506-DMP)

を Scheme 6-2 により合成した。



Scheme 6-2 Synthesis of PCH500 derivatives .

【 PCH506 の合成】

本研究室が次の合成を行った。大量的に合成したものをそのまま使用した。

2000 ml の四つ口フラスコに 1000 ml の Methyl Ethyl Ketone (MEK)、約 50 g (0.2 mole) の *p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500)、約 138 g (1 mole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と微量のヨウ化カリウム (KI) を加え、アルゴン雰囲気中で 80°C 攪拌しながら、約 40 g (0.24 mole) の 1-ブロモヘキサンを等圧滴下漏斗にて滴下し加熱還流した (80 時間)。次に濾過して、エバポレータで溶媒を除いた。シリカゲルカラムにて、クロロホルムを移動相として精製した。さらに、エタノールから再結晶させ、真空乾燥して、白色の針状結晶を得た。

Anal. Found (Calcd. for $C_{23}H_{38}O$) : C 83.07 (83.57) % , H 10.21 (11.59) % ,

【 PCH508 の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 1000 ml の Methyl Ethyl Ketone (MEK)、12.3 g (50 mmole) の *p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500)、34.6 g (250 mmole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と微量のヨウ化カリウム (KI) を加え、アルゴン雰囲気中で 80°C 攪拌しながら、11.6 g (60 mmole) の 1-ブロモデカンを等圧滴下漏斗にて滴下し加熱還流した (80 時間)。次に濾過して、エバポレータで溶媒を除いた。シリカゲルカラムにて、クロロホルムを移動相として精製した。さらに、エタノールから再結晶させ、真空乾燥して、白色の針状結晶を得た。

Yield 10.89 g (0.031 mole) 62.1 %

【 PCH5010 の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 200 ml の Methyl Ethyl Ketone (MEK)、12 g (48 mmole) の *p*-(*trans*-4-*n*-pentylcyclohexyl)phenol (PCH500)、31 g (22 mmole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と微量のヨウ化カリウム (KI) を加え、アルゴン雰囲気中で 80°C 攪拌しながら、約 10 ml (48 mmole) の 1-ブロモデカンを等圧滴下漏斗にて滴下し加熱還流した (80 時間)。次に濾過して、エバポレータで溶媒を除いた。シリカゲルカラムにて、クロロホルムを移動相として精製した。さらに、エタノールから再結晶させ、真空乾燥して、白色の針状結晶を得た。

Yield 15.6 g (40 mmole) 83.3 %

【 PCH506-DMP の合成】

500 ml の四つ口フラスコに 50 ml の Methyl Ethyl Ketone (MEK)、2 g (16.4 mmole) の 2, 6-dimethylphenol (DMP)、2.2 g (15.9 mmole) の炭酸カリウム (K_2CO_3) と微量のヨウ化カリウム (KI) を加え、アルゴン雰囲気中で 80°C 攪拌しながら、2.2 g (5.37 mmole) の PCH506Br を含む MEK 溶液約 50 ml を等圧滴下漏斗にて滴下し加熱還流した (80 時間)。次に濾過して、エバポレータで溶媒を除いた。シリカゲルカラムにて、クロロホルムとヘキサンを移動相として精製した。さらに、エタノールから再結晶させ、真空乾燥して、白色の針状結晶を得た。

Yield 0.35 g (0.77 mmole) 14.3 %

6-4 異方性反応場の構築

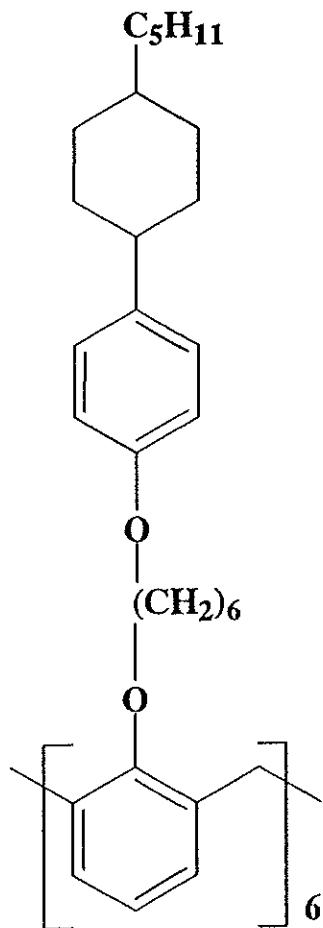
6-4-1 包接化合物の相転移温度の考察

合成した三種類の包接化合物は偏光顕微鏡観察においていずれも液晶相は観察されなかった。昇温過程では透明点が約 150~170℃の範囲に見られた (Table 6-1)。PCH5010-カリックス[6]アレンを代表として示差走査熱量計の測定を行った。その結果を Figure 6-3 に示す。昇温過程において 154℃、降温過程において 116℃のピークしか現れなかった。

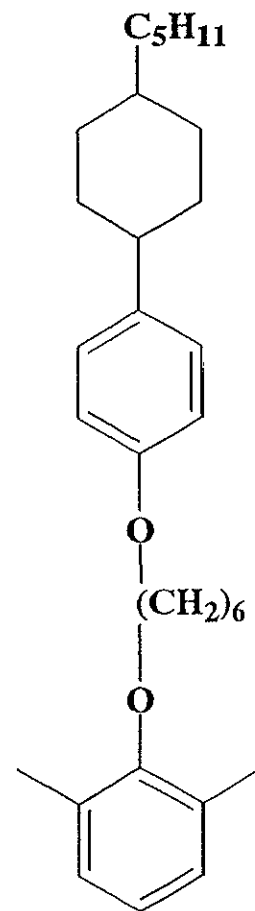
6-4-2 液晶溶媒の相転移温度の考察

合成した四種類の PCH500 系誘導体の液晶相を偏光顕微鏡 (POM) で観察した。PCH50X (X=6, 8, 10) 化合物では、PCH506 のみ液晶相を示した。その相転移温度を Table 6-1 に示す。この結果はフレキシブルな末端基の長さが透明点 T_c (即ち等方性液体への転移温度 T_{NI}) に及ぼす影響と類似する。液晶物質は透明点が比較的低い場合には、例えば PCH506 の透明点は約 45℃であり、末端基としてアルコキシ基中の炭素原子数が増加するとともに透明点 (T_c) は上昇する。一方、透明点が比較的高い場合には、例えば PCH506-calix[6]arene 包接化合物の透明点は約 170℃であり、炭素原子数が増加するとともに透明点 (T_c) は低下することが認められる。

PCH506-DMP 化合物では POM 観察においてモノトロピックな液晶性が観察された。即ち、降温過程のみにおいて室温付近でネマチック相を示した。また、この分子は前述の PCH506-calix[6]arene の一部の分子骨格と類似する。その相転移温度を Table 1 に示す。



包接化合物
PCH506-calix[6]arene



液晶溶媒
PCH506-DMP

Table 6-1 Phase transition temperatures of PCH50X-calix[6]arenes (X = 6, 8, 10) and PCH500 derivatives.

	Phase transition temperature (°C)
	$\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{Heating}} \\ \xleftarrow{\text{Cooling}} \end{array}$
PCH506-calix[6]arene	$C \xrightleftharpoons{\sim 170} I$
PCH508-calix[6]arene	$C \xrightleftharpoons{\sim 165} I$
PCH5010-calix[6]arene	$C \xrightleftharpoons[116]{154} I$
PCH506	$\begin{array}{ccccc} & & 38 & & \\ & & \rightarrow & & \\ C & & & N & \xrightarrow{45} I \\ 15 \swarrow & S & \swarrow 35 & & \\ & & & & \xleftarrow{44} \end{array}$
PCH508	$C \xrightleftharpoons[49]{51} I$
PCH5010	$C \xrightleftharpoons[54]{54} I$
PCH506-DMP	$\begin{array}{ccc} & 39 & \\ & \rightarrow & \\ C & & I \\ 5 \swarrow & N & \swarrow 24 \end{array}$

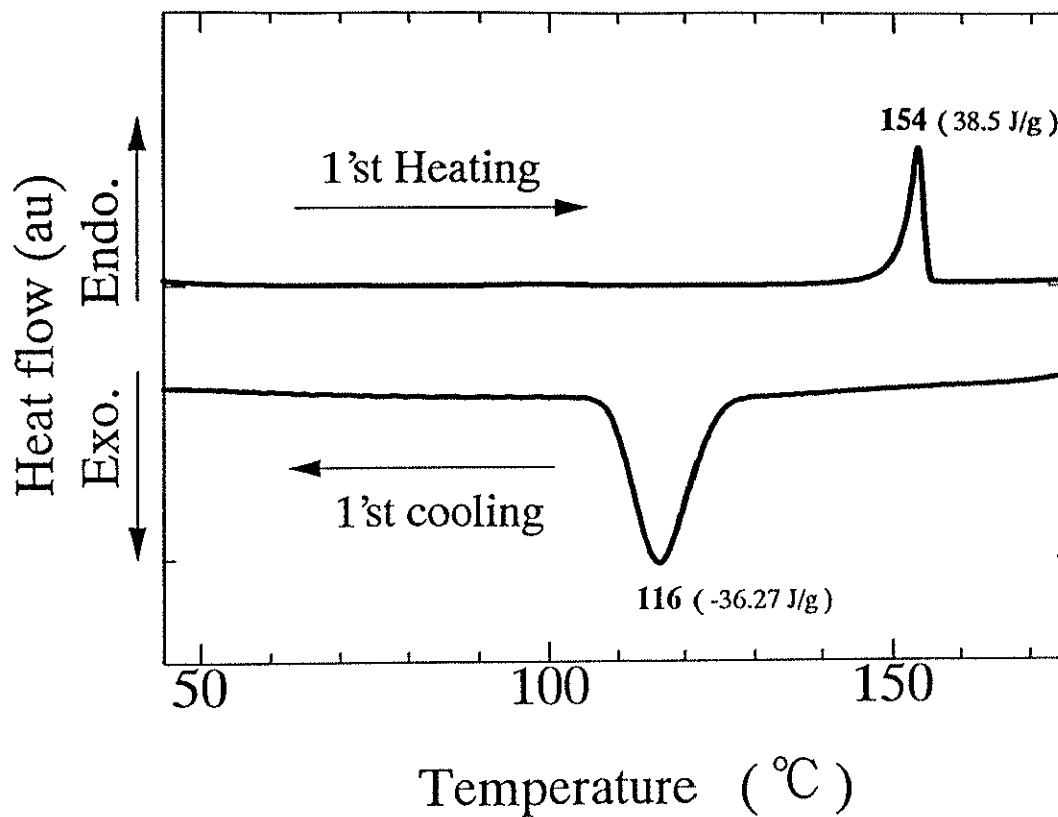


Figure 6-3 DSC curves of PCH5010-calix[6]arene

6-4-3 反応場の構築

液晶性を示す PCH506 と PCH506-DMP に PCH506-calix[6]arene 包接化合物を溶かし、異方性包接反応場の構築を行った。

(1) 液晶溶媒に PCH506 を用いた場合

PCH506 に 10 重量%の PCH506-calix[6]arene を加えて、調製した混合液にはかすかに液晶相が見られたが、融点の高い PCH506-calix[6]arene は PCH506 液晶溶媒に完全に溶けられなかった。

(2) 液晶溶媒に PCH506-DMP を用いた場合

PCH506-DMP に 10 重量%の PCH506-calix[6]arene を混合した場合、偏光顕微鏡観察において液晶相が観察された。これは PCH506-DMP と同じようなモノトロピックな液晶性であり、降温過程において室温付近でネマチック相を示した。これを異方性包接反応場としてアセチレンの重合を行うと、ポリアセチレン上の π 電子とカリックス[6]アレンの六つのベンゼン環の π 電子雲との間で電子雲の重なりが生じることが予想される。このため、一本のポリアセチレンを取り込む会合体の合成が可能であると考えられた。しかし、これまで合成した包接化合物である PCH506-calix[6]arene の量は微量であり、異方性包接反応場を構築することが困難になっている。現時点では、この包接化合物およびその液晶溶媒を効率的に合成、分離及び精製することを目標に研究を進行中である。

References

- [1] 筑部浩 編, 分子認識化学, 三共出版(1997)
- [2] A. Harada, *Polym. News*, **18** (12), 358-363 (1993)
- [3] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Proc. Japan Acad.*, **69**, Ser. B. (3) 39-44 (1993).
- [4] A. Harada, "Cyclodextrins" in "Large Ring Molecular",
ed. by J. A. Seemlyen, Wiley (1996).
- [5] 吉田健一, 下村武史, 伊藤耕三, 早川禮之助, 高分子学会予稿集, 47 卷 9 号,
1965 (1998).
- [6] Blake C. Hamann, Ken D. Shimizu, Julius Rebek. Jr.,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **35**, 1326 (1996).
- [7] G. Cometti, E. Dalcacale, A.D. Vosel, A.-M. Levelut, *Liq. Crystals*, **11**, 93 (1992).
- [8] A. M. Levelut, J. Malthê, A. Collet, *J. Physique*, **47**, 351 (1986).
- [9] S. Jacob, I. Majors, J.P. Kennedy, *Macromolecules*, **29**, 8631 (1996)