

## エチルセルロースおよびその誘導体の液晶光学特性： 置換基導入位置の影響

(京大院・農) ○上野敬紀、杉村和紀、上高原浩

**【緒言】** エチルセルロース (EC) は  $\text{CHCl}_3$  濃厚溶液中でコレステリック液晶を形成し、その構造は残存ヒドロキシ基のアセチル化によって変化する<sup>1)</sup>。側鎖への置換基導入によって、『セルロース分子鎖の分極率異方性が変化する』と考察されており<sup>2)</sup>、EC 誘導体の分子構造を緻密に設計できれば、液晶光学特性を任意に制御できると期待される。そこで本研究では、6位の置換基が液晶形成挙動に及ぼす影響を調査することを目的として、6位にのみヒドロキシ基を有するエチルセルロース (6H-EC) とそのアセチル化試料 (6Ac-EC、6位にのみアセチル基を有するアセチル化 EC) (Fig. 1b) を合成し、ランダムにエチル化されている市販 EC およびアセチル化市販 EC (Fig. 1a) と液晶形成挙動を比較した。

**【実験】** 微結晶セルロースを *N,N*-ジメチルアセトアミド-LiCl 溶液に溶解させた後、4-メトキシトリチルクロリドを反応させて、6-*O*-(4-methoxytrityl) cellulose を合成した。これをジメチルスルホキシドに溶解し、ヨードエタンと繰り返し反応させて残存ヒドロキシ基を全てエチル化した。その後、 $\text{CHCl}_3$  溶液中での *p*-トルエンスルホン酸一水和物との反応によって 4-メトキシトリチル基を除去することで、6H-EC を得た。次いで、ピリジン中で無水酢酸と反応させて 6Ac-EC を合成した。市販 EC (rH-EC; エチル置換度 ( $\text{DS}_{\text{Et}}$ ) = 2.50、東京化成工業(株)製) についても同様の手順でアセチル化し、完全アセチル化 EC (rAc-EC<sub>(0.47/2.50)</sub>; アセチル置換度 ( $\text{DS}_{\text{Ac}}$ ) = 0.47,  $\text{DS}_{\text{Et}}$  = 2.50) を得た。得られた試料を種々の濃度で  $\text{CHCl}_3$  に溶解し、濃厚溶液を調製した。濃厚溶液中で形成されたコレステリック液晶のセンスと最大反射波長 ( $\lambda_{\text{Max}}$ ) は、円二色性 (CD) 測定ならびに紫外-可視-近赤外 (UV-Vis-NIR) 測定により評価した。

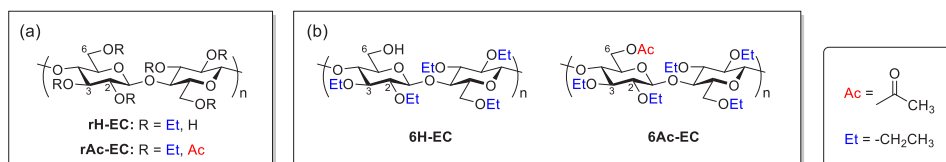


Fig. 1 Chemical structures of (a) randomly substituted and (b) regioselectively substituted EC derivatives.

**【結果と考察】**  $^1\text{H-NMR}$  測定から、今回合成した 6Ac-EC 試料の置換度は、 $\text{DS}_{\text{Ac}}$  = 0.53,  $\text{DS}_{\text{Et}}$  = 2.49 (6Ac-EC<sub>(0.53/2.49)</sub>) ならびに  $\text{DS}_{\text{Ac}}$  = 0.69,  $\text{DS}_{\text{Et}}$  = 2.30 (6Ac-EC<sub>(0.69/2.30)</sub>) とそれぞれ算出された。

**EC の液晶形成挙動：** 市販 EC (rH-EC;  $\text{DS}_{\text{Et}}$  = 2.50) の 40 wt%  $\text{CHCl}_3$  濃厚溶液は赤色に呈色したのに対して、6H-EC ( $\text{DS}_{\text{Et}}$  = 2.49) 濃厚溶液では溶け残りが確認され、呈色を示さなかった。6 位ヒドロキシ基を起点に形成される分子内(間)水素結合によって、 $\text{CHCl}_3$  への完全溶解が妨げられたためと考えられる。

**アセチル化 EC の液晶光学特性と置換基導入位置の影響：** rAc-EC<sub>(0.47/2.50)</sub> 濃厚溶液は青色に呈色し、6Ac-EC<sub>(0.53/2.49)</sub> と 6Ac-EC<sub>(0.69/2.30)</sub> の濃厚溶液は赤色に呈色した (濃度: 40 wt%)。CD および UV-Vis-NIR 測定から、いずれの濃厚溶液においても右旋性コレステリック液晶が形成され、6 位選択的アセチル化によって  $\lambda_{\text{Max}}$  は長波長シフトすることが分かった。2 位/3 位アセチル基よりもコンフォメーション自由度の高い 6 位アセチル基の寄与により、セルロース分子鎖と平行方向の分極率が大きくなったためであると推測される。

6Ac-EC 液晶・rAc-EC 液晶ともに、既報の EC 系液晶<sup>1,2)</sup>と同様、『濃度上昇に伴って  $\lambda_{\text{Max}}$  が短波長シフトする濃度依存性 (Fig. 2a)』および『温度上昇によって左旋性が強まり、右旋性コレステリックの  $\lambda_{\text{Max}}$  が長波長シフトする温度依存性 (Fig. 2b)』を示した。また、コンフォメーション自由度の高い 6 位アセチル基の寄与により、6Ac-EC 液晶の温度応答性は rAc-EC よりも大きいことが判明した。

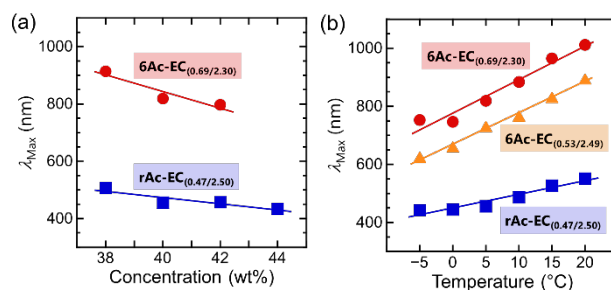


Fig. 2 (a) Concentration dependence (at 5 °C) and (b) temperature dependence (40 wt% solution) of  $\lambda_{\text{Max}}$  measured for the acetylated EC lyotropics in  $\text{CHCl}_3$ .

**参考文献** 1) Guo, J.-X.; Gray, D.G. *Macromolecules*, **1989**, 22, 2082. 2) Nishio, Y. et al. *Macromolecules* **2021**, 54, 6014.

Chiroptical Properties of Liquid-crystalline Mesophase of Ethyl Cellulose and Its Derivatives: Effect of the substituent position, Takanori UENO, Kazuki SUGIMURA, and Hiroshi KAMITAKAHARA: Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan, Tel: +81-75-753-6252, Fax: +81-75-753-6300, E-mail: [ueno.takanori.36c@st.kyoto-u.ac.jp](mailto:ueno.takanori.36c@st.kyoto-u.ac.jp)