

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4192231号
(P4192231)

(45) 発行日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int. Cl. F I
C07C 255/54 (2006.01) C O 7 C 255/54
C07C 253/30 (2006.01) C O 7 C 253/30
C09K 19/20 (2006.01) C O 9 K 19/20

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-239760 (P2002-239760)
 (22) 出願日 平成14年8月20日(2002.8.20)
 (65) 公開番号 特開2004-75623 (P2004-75623A)
 (43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)
 審査請求日 平成17年6月24日(2005.6.24)

(73) 特許権者 504258527
 国立大学法人 鹿児島大学
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
 (74) 代理人 100090273
 弁理士 園分 孝悦
 (72) 発明者 板原 俊夫
 鹿児島県鹿児島市郡元1丁目21番40号
 鹿児島大学工学部内
 審査官 近藤 政克

最終頁に続く

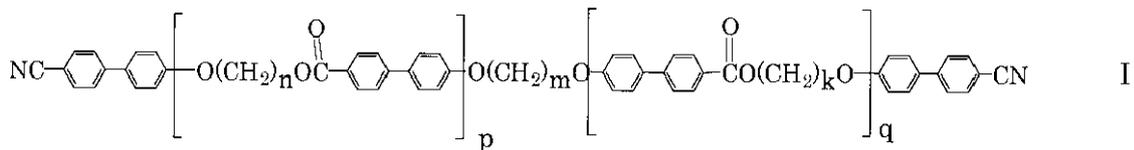
(54) 【発明の名称】 ビフェニル誘導体オリゴマーおよび液晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I

【化1】

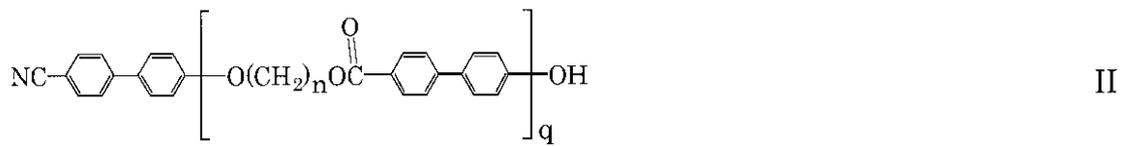


(式中、 $p = 1, 2, 3$; $q = 0, 1, 2$; $n, m, k = 3 \sim 12$)
 で示されるビフェニル誘導体オリゴマー。

【請求項2】

式 I I

【化 2】

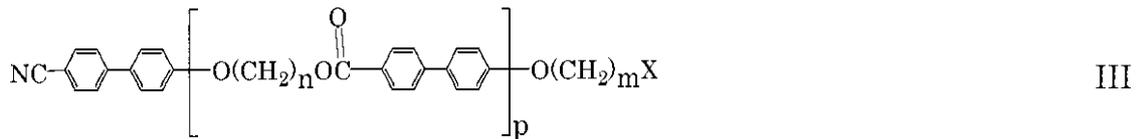


(式中、 $q = 1, 2, 3$; $n = 3 \sim 12$)
 で示されるビフェニル誘導体オリゴマー。

【請求項 3】

式 I I I

【化 3】



(式中、 $p = 1, 2$; $n, m = 3 \sim 12$; $X = \text{ハロゲン}$)
 で示されるビフェニル誘導体オリゴマー。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のビフェニル誘導体オリゴマーを少なくとも一つ含む液晶。

【請求項 5】

4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルに式 I V

【化 4】



(式中、 $n = 3 \sim 12$; X はハロゲン原子)
 を反応させ式 V の化合物を合成し、

【化 5】



(式中、 $n = 3 \sim 12$; X はハロゲン原子)

次いで、式 V の化合物と 4 ' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸を反応させ式 I I の化合物および式 I の化合物を合成し、

式 I I の化合物と式 I V の化合物とを反応させ式 I I I の化合物および式 I の化合物を合成し、

必要があれば式 I I の化合物と式 I I I の化合物または式 I I の化合物と式 V の化合物とを反応させて得られる請求項 1 に記載の式 I の化合物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、新規化合物に関する。より詳しくは、新規なビフェニル誘導体オリゴマーおよびその製法、これらを用いた液晶、新規な物性を有する液晶に関するものである。

【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】

4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルのアルキル置換体は重要な低分子液晶である (液晶辞典、日本学術振興会、液晶部会、1994、培風館、p252、付表2-5;以下先行技術1という)。4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルを式IVの化合物と反応させて、4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルをメチレン鎖で連結した液晶二量体の合成が知られている (J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, G. N. Shilstone, および I. Sage, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984, 102, pp223-233; 以下先行技術2という)。

【0003】

先行技術2の4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルをメチレン鎖で連結した液晶二量体の間に4、4' - ジヒドロキシビフェニルや4、4' - ジヒドロキシアゾベンゼンなどの液晶化合物1つを挿入した液晶三量体の合成が知られている (Furuya, K. Asahi および A. Abe, Polymer J., 1986, 18, pp779-782; T. Ikeda, T. Miyamoto, S. Kurihara, M. Tsukada および S. Tezuka, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990, 182B, pp357-371; C. T. Imurie および G. R. Kuckhurst, J. Mater. Chem., 1998, 8, pp1339-1343; 以下先行技術3という)。さらに先行技術2の液晶二量体の間に液晶化合物としてアゾメチン構造を2つ挿入した液晶四量体の合成が知られている (C. T. Imurie, D. Stewart, C. Remy, D. W. Christie および R. Harding, J. Mater. Chem., 1999, 9, pp2321-2335; 以下先行技術4という)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、先行技術2の液晶二量体、先行技術3の液晶三量体、先行技術4の液晶四量体は一般の低分子液晶と同様な液晶性を示すのみである。

また、先行技術3、先行技術4では4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルを末端に結合させた液晶二量体の間に4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルとは構造の異なるビフェニル化合物を挿入していた。

さらに、これまで純粋な液晶五量体以上の多量体型の液晶は知られていない。

【0005】

本発明は、4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルに非対称分子として双極子をもつ4' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸を導入することにより液晶オリゴマー内部のコア部分として挿入した、液晶三量体から液晶七量体までの、新規な、純粋な多量体型化合物を提供すること、従来の一般的な低分子液晶の物性にない、特徴ある物性をもつ純粋な液晶オリゴマーを提供すること目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本願発明者は、鋭意研究の結果、末端の液晶構造のコア部分として4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェニルを用い、液晶構造の内部のコア部分として4' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸を用い、それらのコア部分を炭素数3から12のメチレン鎖で連結した、コア部分の数が3個から7個の式Iの化合物である新規液晶オリゴマーを合成し、その物性を明らかにすることにより発明を完成し、上記課題を解決した。

【0007】

本発明という液晶とは、化合物の温度を上げたときの液晶、または他の化合物と混合したときの液晶、またはある特定の溶媒に溶解させたときの液晶をいう。

【0008】

本発明という、式Iの化合物である液晶オリゴマーとは、ビフェニル基などのコア部分と

10

20

30

40

50

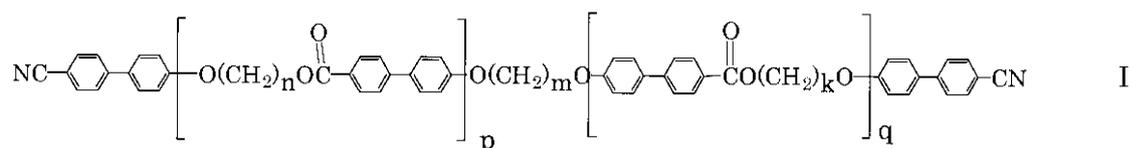
炭化水素鎖などフレキシブル部位からなる構造が複数連結した液晶性を示す分子のことをいう。液晶分子の構造は一般的にコア部分とフレキシブル部位から構成されている細長い分子であり、液晶オリゴマーにはそのコア部分とフレキシブル部位からなる構造が3個連結した液晶三量体、4個連結した液晶四量体、5個連結した液晶五量体、6個連結した液晶六量体、7個連結した液晶七量体があり、これらは液晶オリゴマーと総称される。

【0009】

かくして、本発明に従えば、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニルまたは4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸を炭素数3から12のメチレン鎖で連結することにより式Iの化合物、式IIの化合物、式IIIの化合物が提供される。

【0010】

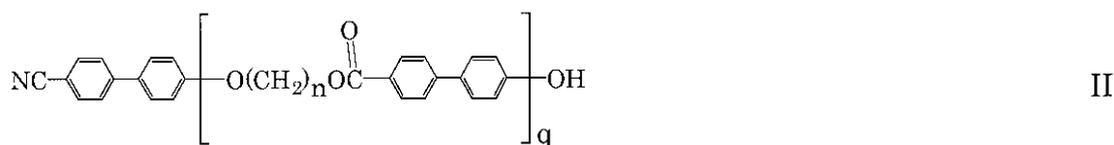
【化6】



(式中、 $p = 1, 2, 3$; $q = 0, 1, 2$; $n, m, k = 3 \sim 12$)

【0011】

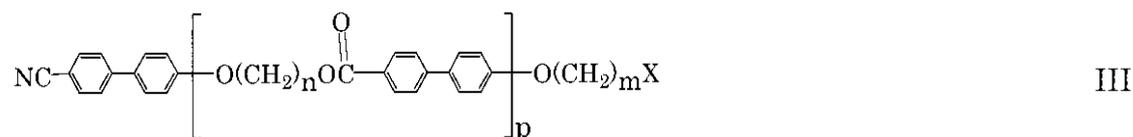
【化7】



(式中、 $q = 1, 2, 3$; $n = 3 \sim 12$)

【0012】

【化8】



(式中、 $p = 1, 2$; $k, m = 3 \sim 12$; $X = \text{ハロゲン}$)

【0013】

本発明の式I及び式IIの新規化合物は液晶性を持つビフェニル誘導体からなる液晶オリゴマーである。本発明の液晶オリゴマーの好ましい態様は一般の低分子液晶とは異なった物性を示すことで、多量体型の液晶オリゴマーになるにつれ、液晶から液体への透明点のエンタルピー変化は大きくなり、多量体型の液晶オリゴマーでは液晶状態から温度を下げると液晶の構造のまま固体状態へと変わり、液晶構造を保持したままの固体状態を形成させることができること、などを含む特徴を提供する。

【0014】

さらに本発明は、上記のビフェニル誘導体オリゴマーの製法に関するもので、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニルに式IV

【化9】



IV

10

20

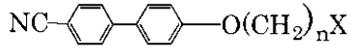
30

40

50

(式中、 $n = 3 \sim 12$; X はハロゲン原子)
を反応させ式 V の化合物を合成し、

【化 10】



V

(式中、 $n = 3 \sim 12$; X はハロゲン原子)

次いで、式 V の化合物と 4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸を反応させ式 I I の化合物および式 I の化合物を合成し、

10

式 I I の化合物と式 I V の化合物とを反応させ式 I I I の化合物および式 I の化合物を合成し、

必要があれば式 I I の化合物と式 I I I の化合物または式 I I の化合物と式 V の化合物とを反応させて得られる請求項 1 に記載の式 I の化合物を製造する方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】

次ぎに式 I の化合物、式 I I の化合物、式 I I I の化合物の合成と、多量体型の液晶オリゴマーの物性の特徴について述べる。

【0016】

本発明で合成した 4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル、4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸、炭素数 3 から 12 のメチレン鎖からなる式 I の化合物である液晶構造が 3 個連結した液晶三量体、4 個連結した液晶四量体、5 個連結した液晶五量体、6 個連結した液晶六量体、7 個連結した液晶七量体は全て新規化合物であり、それらの新規化合物の構造は核磁気共鳴スペクトル (NMR)、赤外吸収スペクトル (IR)、質量スペクトル (マススペクトル)、元素分析などの手段により同定された。

20

【0017】

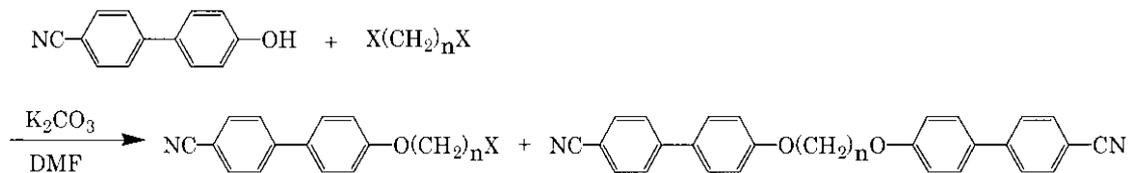
4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニルと式 I V の $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ジブromoアルカンの等モルを有機溶媒たとえば N,N-ジメチルホルムアミド、DMSO に溶かし、塩基たとえば炭酸カリウム等モルを加え 12 時間から 24 時間室温で攪拌する。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をクロロホルムに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒: クロロホルムとヘキサンの混合溶媒) で分離する。式 V の化合物たとえば $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ -プロモ- (4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ) アルカンと液晶二量体とを得る。 $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ジブromoアルカンの他に $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ジクロロアルカンや $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ジヨードアルカンでも同様の反応が起こる。

30

(反応式 1)

【0018】

【化 11】



40

(ただし、 X はハロゲン原子)

【0019】

また 4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニルと式 I V の化合物たとえば $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ジブromoアルカンのモル比を変えることで、 $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ -プロモ- (4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ) アルカンと液晶二量体の収量を変えることができる。

なお、 $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ -プロモ- (4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ) アルカンと液晶二

50

量体の収率は n の数により変化する。

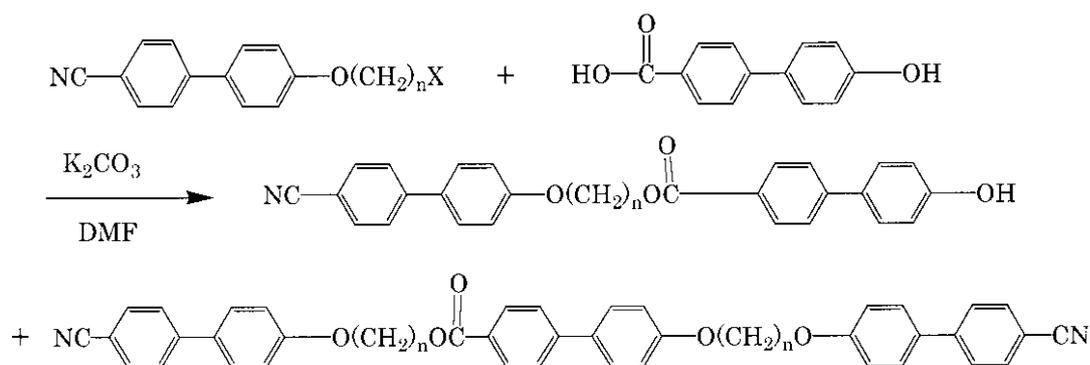
【0020】

反応式1の生成物である α -ブromo- ω -（4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ）アルカンと4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸の等モルをN,N-ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムの等モルを加え15時間室温で攪拌する。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をクロロホルムに溶解し、シリカゲルクロマトグラフ（展開溶媒：クロロホルムまたはクロロホルムとメタノールの混合溶媒）で分離し、式IIの化合物（ $q = 1$ ）と式Iの液晶三量体（ $n = m, p = 1, q = 0$ ）を得る。式IIの化合物（ $q = 1$ ）で末端がCOOHでなくOHであることはNMRとIRから確認される。

（反応式2）

【0021】

【化12】



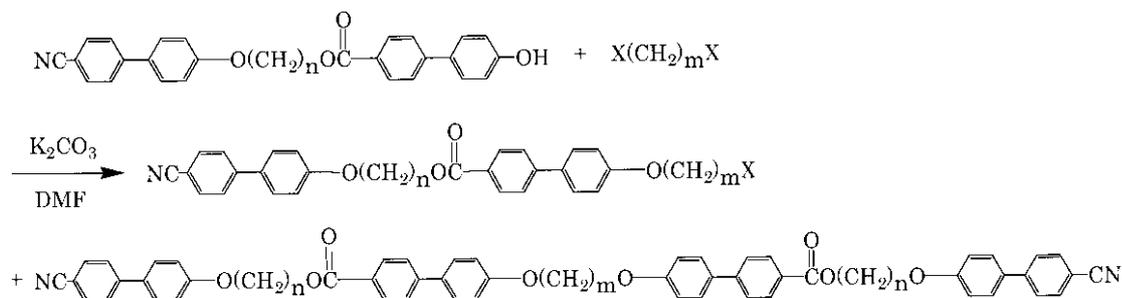
【0022】

反応式2の生成物である式IIの化合物（ $p = 1$ ）と式IVの α, ω -ジブromoアルカンの等モルをN,N-ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムの等モルを加え15時間室温で攪拌する。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をクロロホルムに溶解し、シリカゲルクロマトグラフ（展開溶媒：クロロホルムまたはクロロホルムとヘキサンの混合溶媒）で分離し、式IIIの化合物（ $p = 1$ ）と式Iの液晶四量体（ $n = k, p = 1, q = 1$ ）を得る。

（反応式3）

【0023】

【化13】



【0024】

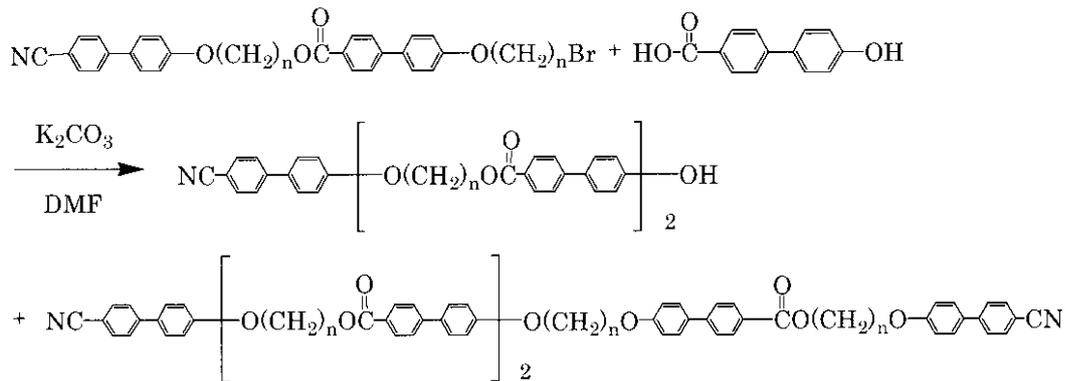
反応式3の生成物である式IIIの化合物（ $p = 1, n = m$ ）と4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸の等モルをN,N-ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムの等モルを加え15時間室温で攪拌する。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をクロロホルムに溶解し、薄層シリカゲルクロマトグラフ（展開溶媒：クロロホルムとヘキ

サンの混合溶媒またはクロロホルムとメタノールの混合溶媒)で分離し、式 I I の化合物 ($q = 2$) と式 I の液晶五量体 ($n = m = k$, $p = 2$, $q = 1$) を得る。

(反応式 4)

【 0 0 2 5 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 2 6 】

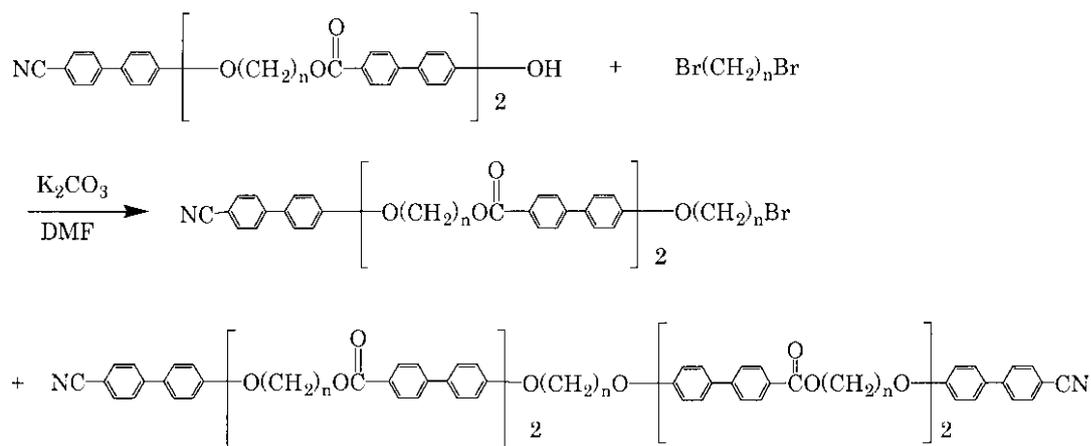
反応式 4 の生成物である式 I I の化合物 ($p = 2$) と式 I V の , ジブromoアルカンの等モルを N , N ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムの等モルを加え 1 5 時間室温で攪拌する。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をクロロホルムに溶解し、薄層シリカゲルクロマトグラフ (展開溶媒 : クロロホルムとヘキサンの混合溶媒またはクロロホルム) で分離し、式 I I I の化合物 ($n = m$, $p = 3$) と式 I の液晶六量体 ($n = m = k$, $p = 2$, $q = 2$) を得る。

20

(反応式 5)

【 0 0 2 7 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 2 8 】

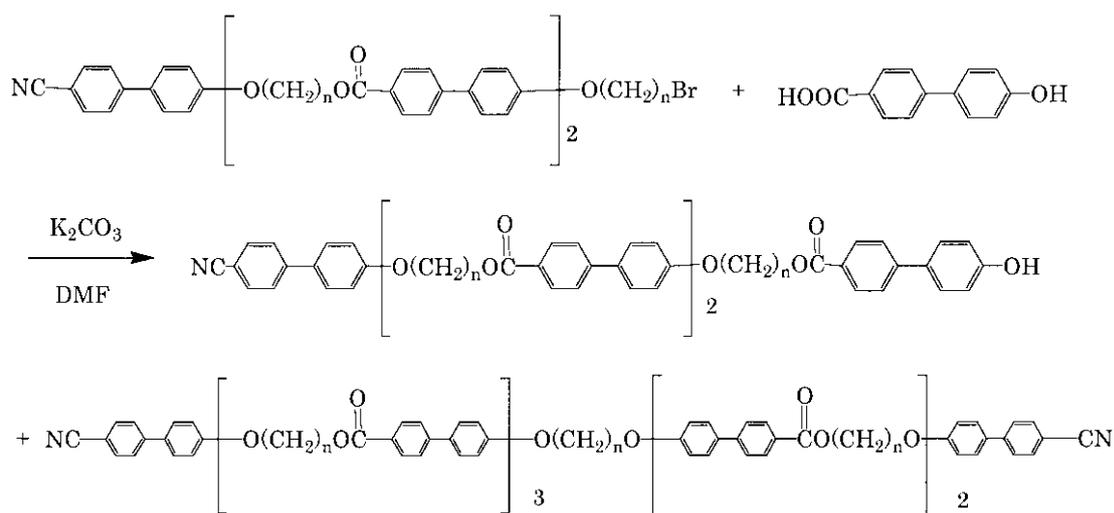
反応式 5 の生成物である式 I I I の化合物 ($n = m$, $p = 3$) と 4 ' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸の等モルを N , N ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムの等モルを加え 1 5 時間室温で攪拌する。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をクロロホルムに溶解し、薄層シリカゲルクロマトグラフ (展開溶媒 : クロロホルムとヘキサンの混合溶媒またはクロロホルム) で分離し、式 I I の化合物 ($q = 3$) と式 I の液晶七量体 ($n = m = k$, $p = 3$, $q = 2$) を得る。

40

(反応式 6)

【 0 0 2 9 】

【 化 1 6 】



10

【0030】

上記の反応式3から反応式6において、メチレン鎖の数の異なる化合物間で反応を行うことができる。このことはメチレン鎖の数の異なった組み合わせにより、多数の物性の異なる多様な式Iの液晶オリゴマーを作ることができる。なおメチレン鎖の数の異なる式Iの液晶三量体（ $p = 1$ ， $q = 0$ ）の合成は反応式7として行う。

20

【0031】

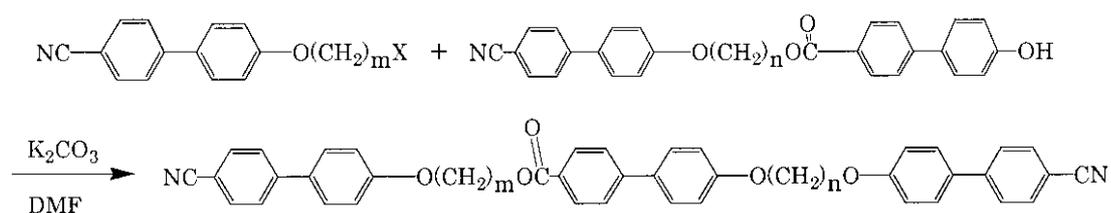
反応式2の生成物であり、メチレン鎖の数が n の式IIの化合物（ $p = 1$ ）とメチレン鎖の数が m の -プロモ- （4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ）アルカンの等モルを N, N -ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウム等モルを加え15時間室温で攪拌する。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルクロマトグラフ（展開溶媒：ヘキサンとクロロホルムの混合溶媒またはクロロホルム）で分離し、反応式7の生成物としてメチレン鎖の数が n と m からなる式Iの液晶三量体（ $p = 1$ ， $q = 0$ ）を得る。

【0032】

(反応式7)

30

【化17】



【0033】

本発明の液晶オリゴマーは純粋な分子であるという点で高分子液晶とは異なる。またメチレン鎖の数により液晶オリゴマーの物性は異なる。たとえば、一般に純粋な低分子液晶は結晶から液晶に変わる融点のエンタルピー変化は大きく、液晶から液体への透明点のエンタルピー変化は小さい。ホットプレート上での偏光顕微鏡観察および/または示唆走査熱量計（DSC）を用いて、本発明で合成した液晶オリゴマーの熱的挙動を検討する。その結果、式Iのメチレン鎖の数や p 、 q の数が大きい多量体型の液晶オリゴマーの場合、液晶から液体への透明点のエンタルピー変化は融点のエンタルピー変化より大きくなる。このような物性は、一般の低分子液晶では起こらないことから、純粋な多量体型液晶オリゴマーの特徴を見出したことになる。

40

【0034】

さらに、式Iのメチレン鎖の数や p 、 q の数が大きい多量体型の液晶オリゴマーでは液晶

50

状態から温度を下げると液晶の組織構造のままに固体状態へと変わる。この物性は炭素数が10のメチレン鎖の液晶オリゴマー ($n = m = k = 10$) において、液晶四量体から液晶七量体までのものに見出される。このことはその固体状態が液晶状態の組織構造を保ったまま結晶化していることを示している。この物性は流動性のある液晶の構造を操作することにより、その固体状態での組織構造を制御できることを示している点で重要であり、新しい機能材料設計に有用である。

【0035】

【実施例】

実施例として $n = m = k = 10$ の場合の液晶三量体から液晶七量体の合成とその物性、および $n = 3$ と $m = 12$ または $n = 12$ と $m = 3$ からなる液晶三量体と $n = k = 3$ と $m = 12$ または $n = k = 12$ と $m = 3$ からなる液晶四量体の合成を示す。以下に、本発明の実施例を示すが、本発明はこの実施例によって制限されるものではない。

【0036】

実施例1：（反応式1、 $n = 10$ ）

4 - シアノ - 4' - ヒドロキシビフェニル（アメリカ合衆国 Aldrich 社製）10 mmol と 1, 10 - ジブロモデカン（特級試薬 和光純薬工業株式会社）10 mmol を、N, N - ジメチルホルムアミド（特級試薬 ナカライ工業株式会社）200 ml に溶かし、炭酸カリウム（特級試薬 ナカライ工業株式会社）10 mmol を加え15時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ（展開溶媒：クロロホルムとヘキサンの混合溶媒）で分離し、反応式1の生成物として - プロモ - （4 - シアノビフェニル - 4' - イルオキシ）デカンを収率69%で、液晶二量体を収率9%で得た。

【0037】

実施例2：（反応式2、 $n = m = 10$ ）

反応式1の生成物 - プロモ - （4 - シアノビフェニル - 4' - イルオキシ）デカン 4 mmol と 4' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸（アメリカ合衆国 Aldrich 社製）4 mmol を N, N - ジメチルホルムアミド 100 ml に溶かし、炭酸カリウム 4 mmol を加え15時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフ（展開溶媒：クロロホルム）で分離した。反応式2の生成物として式IIの化合物 ($n = 10, q = 1$) を収率47%で、式Iの液晶三量体 ($n = m = 10, p = 1, q = 0$) を収率14%で得た。式IIの化合物 ($n = 10, q = 1$) の末端がCOOHでなくOHであることはNMRとIRから確認された。式IIの化合物 ($n = 10, q = 1$) のNMRスペクトルを図1に示す。図1よりCOOHのピークは観測されず、OHのピーク (5.23) が観測されることから式IIの化合物であると確認された。

【0038】

実施例3（反応式3、 $n = m = k = 10$ ）

反応式2で得た式IIの化合物 ($n = 10, p = 1$) 2 mmol と 1, 10 - ジブロモデカン 2 mmol を N, N - ジメチルホルムアミド 50 ml に溶かし、炭酸カリウム 2 mmol を加え15時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフ（展開溶媒：クロロホルムとヘキサンの7:3の混合溶媒）で分離し、反応式3の生成物として式IIIの化合物 ($n = m = 10, p = 1$) を収率56%で、式Iの液晶四量体 ($n = m = k = 10, p = 1, q = 1$) を収率15%で得た。

【0039】

実施例4（反応式4、 $n = m = k = 10$ ）

反応式3で得た式IIIの化合物 ($n = m = 10, p = 1$) 1 mmol と 4' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸 1 mmol を N, N - ジメチルホルムアミド 50 ml に溶かし、炭酸カリウム 1 mmol を加え15時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフ（展開溶媒：クロロホルムとヘキサンの9:1の混合溶媒）で分離し、反応式4の生成物として式IIの化合物 ($n = 10,$

10

20

30

40

50

q = 2) を収率 53% で、式 I の液晶五量体 (n = m = k = 10, p = 2, q = 1) を収率 7% で得た。

【0040】

実施例 5 (反応式 5、n = m = k = 10)

反応式 4 で得た式 I I の化合物 (n = 10, p = 2) 0.5 mmol と 1,10-ジプロモデカン 0.5 mmol を N,N-ジメチルホルムアミド 50 ml に溶かし、炭酸カリウム 0.5 mmol を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフ (展開溶媒: クロロホルム) で分離し、反応式 5 の生成物として式 I I I の化合物 (n = m = 10, p = 3) を収率 32% と式 I の液晶六量体 (n = m = k = 10, p = 2, q = 2) を収率 9% で得た。この液晶六量体の核磁気共鳴スペクトル (NMR) を図 2 に、質量スペクトル (マススペクトル) を図 3 に示す。質量スペクトルより MNa^+ が 1961 即ちこの分子の分子量が 1961 - 23 (Na の原子量) = 1938 であることが分かる。ビフェニル誘導体の六量体であることが確かめられた。

10

【0041】

実施例 7 (反応式 6、n = m = k = 10)

反応式 5 の生成物である式 I I I の化合物 (n = m = 10, p = 3) (0.25 mmol) と 4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸 (0.25 mmol) を N,N-ジメチルホルムアミド (20 ml) に溶かし、炭酸カリウム (0.5 mmol) を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフ (展開溶媒: クロロホルムとヘキサンの混合溶媒) で分離し、式 I I の化合物 (n = 10, q = 3) を収率 9% で、式 I の液晶七量体 (n = m = k = 10, p = 3, q = 2) を収率 4% で得た。

20

【0042】

実施例 8: 式 I (n = m = k = 10) の液晶多量体の熱量変化

式 I (n = m = k = 10) の液晶多量体の熱量変化を示差走査熱量計 (DSC) により測定した。式 I の液晶三量体 (p = 1, q = 0) は先行技術 1 や先行技術 2 の液晶と類似した物性を示したが、式 I の液晶四量体 (p = 1, q = 1) からは液晶多量体になるに従って、液晶から液体へのエンタルピー変化は大きくなり、式 I の液晶六量体 (p = 2, q = 2) では融点のエンタルピー変化より大きくなった。

30

【0043】

実施例 9: 式 I (n = m = k = 10) の液晶多量体の偏光顕微鏡観察

式 I (n = m = k = 10) の液晶多量体の熱的变化における相組織はホットプレート上での偏光顕微鏡観察により明らかにした。式 I の液晶三量体 (p = 1, q = 0) では等方性液体の温度を下げるとネマチック相が現れ、さらに温度を下げると結晶化が起こったのに対し、式 I の液晶四量体 (p = 1, q = 1) から式 I の液晶七量体 (p = 3, q = 2) では等方性液体の温度を下げるとスメクチック A 相が現れ、さらに温度を下げると液晶の相構造のまま固体状態へと変わった。式 I (n = m = k = 10) の液晶多量体の相転移温度とエンタルピー変化を表 1 に示した。なお温度の上昇および降下は 5 / min で測定した。

40

【0044】

【表 1】

式 I (n=m=k=10) の液晶多量体の相転移温度とエンタルピー変化

式 I	相転移温度 (°C)									
	エンタルピー変化 ΔH (kJ/mol)									
液晶三量体 p = 1, q = 0	K	162	S _A	177	I	174	N	129	K	
		58		6		-6		-49		
液晶四量体 p = 1, q = 1	K	165	N	173	I	174	S _A	128	K	
		54		11		-14		-17		
液晶五量体 p = 2, q = 1	K	137	S _A	179	I	175	S _A	130	K	
		21		23		-20		-18		
液晶六量体 p = 2, q = 2	K	139	S _C	152	S _A	183	I	179	S _A	133
		26		5		33		-30		-22
液晶七量体 p = 3, q = 2	K	136	S _C	149	S _A	183	I	178	S _A	130
		21		6		35		-29		-18

10

なお相転移温度とエンタルピー変化は一度その分子を加熱し、等方性液体とした後に温度を下げて固体状態と、そのまま12時間以上室温に置いたサンプルを用いて行われた。ここでKは固体、Nはネマチック液晶、S_AはスメクチックA液晶、S_CはスメクチックC液晶、Iは等方性液体を示す。

【0045】

表1の結果の中で、式Iの液晶六量体(p=2, q=2)の熱量変化を説明する。その化合物は139でスメクチック相に変わり、そのときのエンタルピー変化は26kJ/molであった。さらに加熱すると183で等方性液体に変わり、そのときのエンタルピー変化は33kJ/molであった。等方性液体の温度を下げると179でスメクチック相に変わり、そのときのエンタルピー変化は30kJ/molであった。さらに温度を下げると133で固体に変わり、そのときのエンタルピー変化は22kJ/molであった(図4参照)。

20

このように液晶から液体へのエンタルピー変化は大きく、液晶六量体では融点のエンタルピー変化より大きくなった。この液晶六量体では液晶状態から温度を下げると129で固体に変わるが、そのとき液晶の相組織のまま固体状態へと変わった(図5参照)。同様に液晶七量体でもその固体状態は液晶状態の組織を保ったまま結晶になっていることが分かる(図5参照)。この液晶オリゴマーの液晶状態の組織を保ったままの結晶構造は10日以上安定であった。

30

【0046】

n=3とm=12またはn=12とm=3からなる液晶三量体とn=k=3とm=12またはn=k=12とm=3からなる液晶四量体の合成とその液晶範囲について述べる。なお液晶範囲は示差走査熱量計(DSC)で測定し、温度の上昇および降下は5/minで行った。

【0047】

実施例10: (反応式1, n=3)

4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル(アメリカ合衆国Aldrich社製)10mmolと1,3-ジプロモプロパン(特級試薬 和光純薬工業株式会社)10mmolを、N,N-ジメチルホルムアミド(特級試薬 ナカライ工業株式会社)200mlに溶かし、炭酸カリウム(特級試薬 ナカライ工業株式会社)10mmolを加え15時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ(展開溶媒:クロロホルムとヘキサンの混合溶媒)で分離し、反応式1の生成物として-プロモ-(4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ)プロパンを収率48%で、液晶二量体を収率7%得た。

40

【0048】

実施例11: (反応式2, n=m=3)

実施例10の生成物-プロモ-(4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ)プロ

50

パン 4 mmol と 4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸 (アメリカ合衆国 Aldrich 社製) 4 mmol を N,N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶かし、炭酸カリウム 4 mmol を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒: ヘキサンとクロロホルム) で分離し、反応式 2 の生成物として式 II の化合物 ($n = 3, q = 1$) を収率 21% で式 I の液晶三量体 ($n = m = 3, p = 1, q = 0$) を収率 9% で得た。式 I の液晶三量体 ($n = m = 3, p = 1, q = 0$) の液晶範囲は昇温過程で 186 - 242、降温過程で 239 - 120 であった。

【0049】

実施例 12: (反応式 1、 $n = 12$)

4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル (アメリカ合衆国 Aldrich 社製) 10 mmol と 1,12-ジブロモドデカン (アメリカ合衆国 Aldrich 社製) 10 mmol を、N,N-ジメチルホルムアミド (特級試薬 ナカライ工業株式会社) 200 ml に溶かし、炭酸カリウム (特級試薬 ナカライ工業株式会社) 10 mmol を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒: クロロホルムとヘキサンの混合溶媒) で分離し、反応式 1 の生成物として -プロモ- (4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ)ドデカン を収率 55% で、液晶二量体を収率 12% で得た。

【0050】

実施例 13: (反応式 2、 $n = m = 12$)

実施例 12 の生成物 -プロモ- (4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ)ドデカン 4 mmol と 4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸 (アメリカ合衆国 Aldrich 社製) 4 mmol を N,N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶かし、炭酸カリウム 4 mmol を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒: ヘキサンとクロロホルム) で分離し、反応式 2 の生成物として式 II の化合物 ($n = 12, q = 1$) を収率 38% で式 I の液晶三量体 ($n = m = 12, p = 1, q = 0$) を収率 8% で得た。式 I の液晶三量体 ($n = m = 12, p = 1, q = 0$) の液晶範囲は昇温過程で 151 - 161 で、降温過程で 157 - 113 であった。

【0051】

実施例 14: (反応式 7、 $n = 3, m = 12$)

実施例 11 の生成物である式 II の化合物 ($n = 3, p = 1$) 1 mmol と実施例 12 の生成物である -プロモ- (4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ)ドデカン 1 mmol を N,N-ジメチルホルムアミド 50 ml に溶かし、炭酸カリウム 1 mmol を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒: ヘキサンとクロロホルム) で分離し、反応式 7 の生成物として式 I の液晶三量体 ($n = 3, m = 12, p = 1, q = 0$) を収率 32% で得た。式 I の液晶三量体 ($n = 3, m = 12, p = 1, q = 0$) の液晶温度の範囲は昇温過程で 161 - 222 で、降温過程で 219 - 96 であった。

【0052】

実施例 15: (反応式 7、 $n = 12, m = 3$)

実施例 13 の生成物である式 II の化合物 ($n = 12, p = 1$) 1 mmol と実施例 12 の生成物である -プロモ- (4-シアノビフェニル-4'-イルオキシ)プロパン mmol を N,N-ジメチルホルムアミド 50 ml に溶かし、炭酸カリウム 1 mmol を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒: ヘキサンとクロロホルム) で分離し、反応式 7 の生成物として式 I の液晶三量体 ($n = 12, m = 3, p = 1, q = 0$) を収率 25% で得た。式 I の液晶三量体 ($n = 12, m = 3, p = 1, q = 0$) の液晶温度の範囲は昇温過程で 138 - 156、降温過程で 151 - 80 であった。

【0053】

10

20

30

40

50

実施例 16 : (反応式 3、 $n = k = 3$, $m = 12$)

実施例 11 の生成物である式 I I の化合物 ($n = 3$, $p = 1$) 1 mmol と 1, 12 - ジブロモドデカン 1 mmol を N, N - ジメチルホルムアミド 50 ml に溶かし、炭酸カリウム 1 mmol を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒 : ヘキサンとクロロホルム) で分離し、反応式 8 の生成物として式 I の液晶四量体 ($n = k = 3$, $m = 12$ 、 $p = 1$, $q = 1$) を収率 6 % で、式 I I I の化合物 ($n = 3$ 、 $m = 12$, $p = 1$) を収率 32 % で得た。式 I の液晶四量体 ($n = k = 3$, $m = 12$ 、 $p = 1$, $q = 1$) の液晶温度の範囲は昇温過程で 124 - 221 で、降温過程で 219 - 66 であった。また式 I I I の化合物 ($n = 3$ 、 $m = 12$, $p = 1$) の液晶温度の範囲は昇温過程で 126 - 170 で、降温過程で 167 - 97 であった。

10

【 0054 】

実施例 17 : (反応式 3、 $n = k = 12$, $m = 3$)

実施例 13 の生成物である式 I I の化合物 ($n = 12$, $p = 1$) 1 mmol と 1, 3 - ジブロモプロパン 1 mmol を N, N - ジメチルホルムアミド 50 ml に溶かし、炭酸カリウム 1 mmol を加え 15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ (展開溶媒 : ヘキサンとクロロホルム) で分離し、反応式 8 の生成物として式 I の液晶四量体 ($n = k = 12$, $m = 3$ 、 $p = 1$, $q = 1$) を収率 4 % で、式 I I I の化合物 ($n = 12$ 、 $m = 3$, $p = 1$) を収率 30 % で得た。式 I の液晶四量体 ($n = k = 12$, $m = 3$ 、 $p = 1$, $q = 1$) の液晶温度の範囲は昇温過程で 101 - 147 で、降温過程で 138 - 92 であった。また式 I I I の化合物 ($n = 12$ 、 $m = 3$, $p = 1$) の液晶温度の範囲は昇温過程で 89 - 119 で、降温過程で 116 - 57 であった。

20

【 0055 】

比較例 1 : $n = 10$ の液晶二量体の相転移

先行技術 2 の炭素数が 10 ($n = 10$) のメチレン鎖の液晶二量体の熱量変化を示差走査熱量計 (DSC) により測定し、炭素数 10 のメチレン鎖の液晶多量体と比較した。この液晶二量体は実施例 1 で得られた。この液晶二量体は 164 で固体から液晶に変わり、そのときのエンタルピー変化は 38 kJ/mol であった。さらに温度を上げると 182 で等方性液体になり、そのときのエンタルピー変化は 6 kJ/mol であった。等方性液体から温度を下げると 180 で液晶に変わり、そのときのエンタルピー変化は 6 kJ/mol であった。さらに温度を下げると 124 で固体になり、そのときのエンタルピー変化は 37 kJ/mol であった。このとき液晶構造とは異なった結晶構造が観測された。炭素数が 10 のメチレン鎖の液晶二量体の DSC チャート図を図面 6 に示す。炭素数 10 のメチレン鎖の液晶六量体の DSC チャート図 (図面 4) と比較すると、液晶二量体の固体から液晶へのエンタルピー変化は大きく、液晶から等方性液体へのエンタルピー変化は小さい。一方液晶六量体などの多量体型の液晶オリゴマーでは液晶二量体の固体から液晶へのエンタルピー変化は小さく、液晶から等方性液体へのエンタルピー変化は大きく、このことが多量体型の液晶オリゴマーの特徴であることが分かる。また液晶構造が変わらずに固体状態へと変化することも多量体型の液晶オリゴマーの特徴であることが分かる。

30

40

【 0056 】

【 発明の効果 】

以上の説明から理解されるように本発明の新規な化合物は、末端のコア部分として 4 - シアノ - 4' - ヒドロキシビフェニルを用い、内部のコア部分として 4 - シアノ - 4' - ヒドロキシビフェニルと類似した非対象な分子である 4' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸を用い、それらのコア部分を炭素数 3 から 12 のメチレン鎖で連結した、純粋なオリゴマー分子である。

そのオリゴマー分子は液晶性を示し、しかも一般の低分子液晶とは異なる特徴を有している。また本発明の液晶オリゴマーは純粋な分子である点で高分子液晶と異なっている。

50

本発明の液晶オリゴマーの特徴的な物性は、一般の低分子液晶とは異なり透明点の大きなエンタルピー変化と液晶から固体状態に変わる際に液晶構造をそのまま保っているという点にある。このことは流動性のある液晶構造を操作することにより、その固体状態の構造を制御できる点で極めて有用である。

【0057】

【図面の簡単な説明】

【図1】式Iの化合物 (n = 10、q = 1) の核磁気共鳴スペクトル (NMR) の図である。

【図2】式Iの化合物 (n = m = k = 10、p = 2、q = 2) の核磁気共鳴スペクトル (NMR) の図である。

【図3】式Iの化合物 (n = m = k = 10、p = 2、q = 2) の質量スペクトル (マススペクトル) の図である。

【図4】式Iの化合物 (n = m = k = 10、p = 2、q = 2) のDSCチャート図である。

【図5】(A)式Iの化合物 (n = m = k = 10、p = 2、q = 2) の液晶の偏光顕微鏡写真である。

(B)式Iの化合物 (n = m = k = 10、p = 2、q = 2) の液晶状態からの急冷により生じた結晶の10日後の偏光顕微鏡写真である。

(C)式Iの化合物 (n = m = k = 10、p = 3、q = 2) の液晶の偏光顕微鏡写真である。

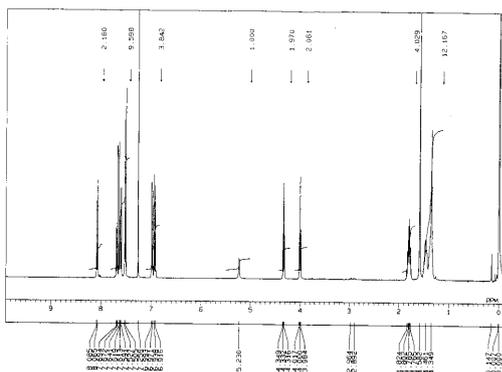
(D)式Iの化合物 (n = m = k = 10、p = 3、q = 2) の液晶状態からの急冷により生じた結晶の10日後の偏光顕微鏡写真である。

【図6】炭素数10のメチレン鎖 (n = 10) の液晶二量体のDSCチャート図である。

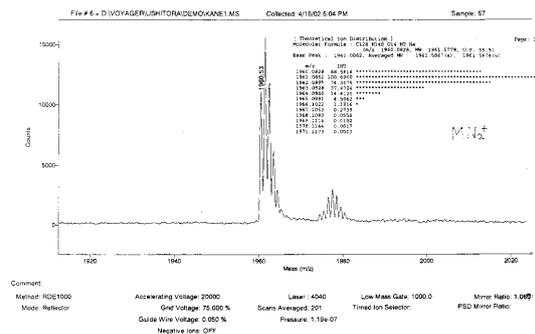
10

20

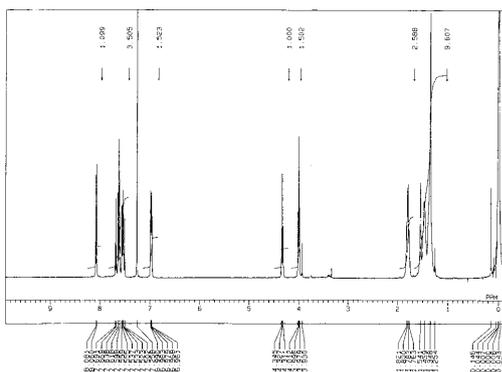
【図1】



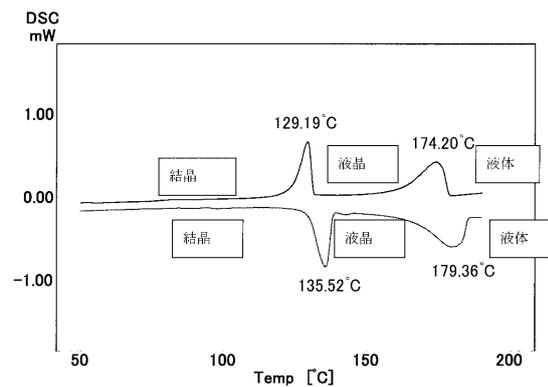
【図3】



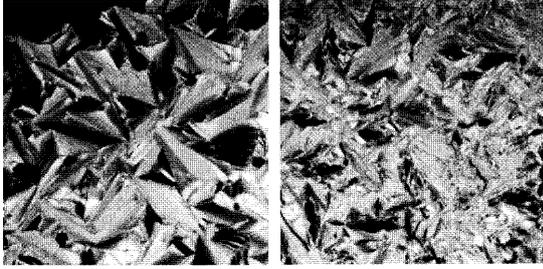
【図2】



【図4】

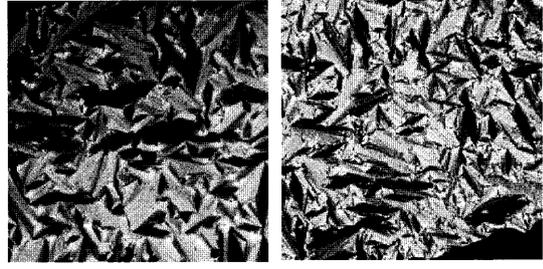


【 図 5 】



(A)

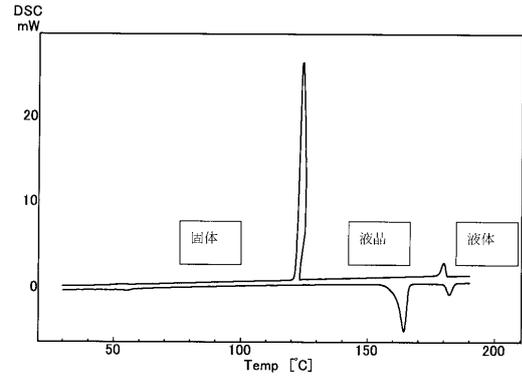
(B)



(C)

(D)

【 図 6 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 英国特許出願公開第0 2 1 6 2 5 1 5 (G B , A)
特開昭5 4 - 0 2 1 9 7 8 (J P , A)
特開平0 5 - 0 0 5 9 0 5 (J P , A)
Polymer J. , 1 9 8 6 年 , 18(10) , p.779-782
Mol.Cryst.Liq.Cryst. , 1 9 9 0 年 , 182B , p.357-371
Mol.Cryst.Liq.Cryst. , 1 9 8 4 年 , 102(letters) , p.223-233
J.Mater.Chem. , 1 9 9 9 年 , 9(10) , p.2321-2325
日本液晶学会討論会予稿集 , 2 0 0 2 年 1 0 月 , p.385-386
日本液晶学会討論会予稿集 , 2 0 0 2 年 1 0 月 , p.387-388

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 255/54
C07C 253/30
C09K 19/20
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)