

## 液晶性ベンゼン誘導体の設計

松永義夫\*

(平成元年7月6日受理)

## Design of Mesomorphic Benzene Derivatives

Yoshio Matsunaga

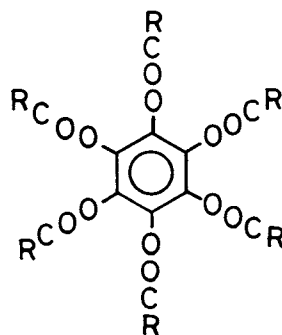
It is generally believed that monomeric *p*-disubstituted benzenes are not mesogenic. However, studies on binary systems with nematogenic *N*-(4-propoxybenzylidene)-4-hexylaniline revealed that various *p*-disubstituted benzenes are potentially smectogenic. Employing  $\text{NHCOC}_n\text{H}_{2n+1}$  or  $\text{CONHC}_n\text{H}_{2n+1}$  group, which favors particularly the high transition temperatures to latent smectic phases, the author succeeded in designing discogenic or nematogenic benzene derivatives; e.g. *N,N'*-dialkanoyl-2-methyl- and 2,4,6-trimethyl-1,3-benzenediamines, *N,N',N''*-trialkyl-1,3,5-benzenetricarboxamides, *N,N'*-dialkanoyl-2,5,6-trimethyl-4-alkanoyloxy-1,3-benzenediamines, *N,N'*-dialkanoyl-2,4-bis(alkanoyloxy)-1,3-benzenediamines, and *N,N'*-dialkanoyl-2,3,5,6-tetrakis(alkanoyloxy)-1,4-benzenediamines. Thus, the anisotropy of the intermolecular forces, which is the primary factor in the formation of liquid crystals, was shown to be achievable irrespective of molecular shape. Liquid crystals may be discotic if the rotation around the short axis perpendicular to the molecular plane is easier than that around the long axis in the plane.

## 1. はじめに

サーモトロピック液晶を形成する分子は、通常、棒状と円盤状に分類され、前者の分子が与える液晶相はカラミチック、後者の分子が与える液晶相はディスコチックと呼ばれている。カラミチック液晶の分野では、パラ二置換ベンゼンはパラ置換安息香酸のように、二量体を形成して長い分子形状をとらない限り液晶相を与えないとされ<sup>1)</sup>、ディスコチック液晶の分野では、ヘキサキス(アルカノイルオキシ)ベンゼン(構造式1、以下Rはアルキル基を表す)のように、ベンゼン環が密にアルキル鎖で囲まれている必要があるとされている<sup>2)</sup>。これらの記述は、分子の形状の異方性が液晶形成に必要な分子間相互作用の異方性をもたらすとの発想に基づいている。

液晶形成に必要なものは、元来、分子間相互作用の異方性であるから、分子形状に拘わりなく液晶物質を設計できて良いのではなからうか? もし、この考えが正

しいとすれば、種々の分子形状のものを容易に合成できると言う見地から、ベンゼン誘導体は最も適当な対象であろう。これが著者らのベンゼン誘導体の液晶性の研究の出発点である。その端緒をつかむ目的で、既に本誌に紹介した電荷移動型二成分液晶の研究の一環として、ベンゼンのパラ二置換体を一成分に用いる試みが行われた。すなわち、液晶物質と非液晶物質からなる二成分系中、後者にベンゼンの二置換体を取り上げているのがそれである<sup>3)</sup>。



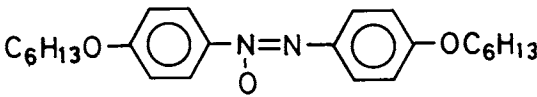
構造式1

\* 北海道大学理学部・札幌市北区北10条西8丁目  
〒060

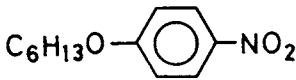
Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Hokkaido University, Sapporo, 060 Japan.

2. ベンゼンの二置換体を含む二成分液晶

著者がこの問題に着手する以前に、安定なネマチック液晶（以下N液晶と略記）と準安定なスメクチック液晶（以下S液晶と略記）を与える4, 4'-ジヘキシルオキシアゾキシベンゼン（構造式2）に、その合成中間体である*p*-ヘキシルオキシニトロベンゼン（構造式3）を添加すると、60モル%に達するまで、S液晶が観察できるという興味深い現象がSchroederとSchroederによって報告されていた<sup>4)</sup>。S-N転移曲線はほぼ水平で、組成によって多少の安定化さえ見られる。*p*-ヘキシルオキシニトロベンゼンは潜在的な液晶相をもつものと、この状態図から想像して良いのではあるまいか。

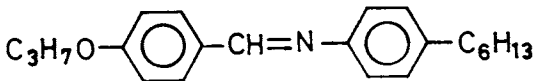


構造式 2

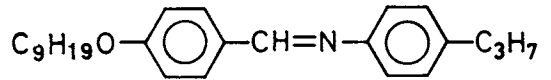


構造式 3

そこで、筆者らは*p*-アルコキシニトロベンゼン（以下、*n*O, NO<sub>2</sub>と略記）の添加によってS液晶を形成するN液晶物質の探索に取り掛り、42から63°Cの間で安定なN液晶、21°C以下で準安定なS<sub>B</sub>液晶を与える*N*-(4-プロポキシベンジリデン)-4-ヘキシルアニリン（以下、3O, 6と略記、構造式4）が目的に適用を見いだした。すなわち、試みた*n*O, NO<sub>2</sub>-3O, 6系のすべてで、S液晶が観察された。Fig. 1 aに示すように、*p*-ニトロフェネトール（2O, NO<sub>2</sub>）の添加によってすら、準安定ではあるがS<sub>A</sub>液晶の出現が認められた<sup>5)</sup>。Fig. 1bは61ないし87モル%に見られるS液晶を同定するため、矢印を付した81モル%の混合試料と*N*-(4-ノニルオキシベンジリデン)-4-プロピルアニリン（9O, 3, 構造式5）



構造式 4



構造式 5

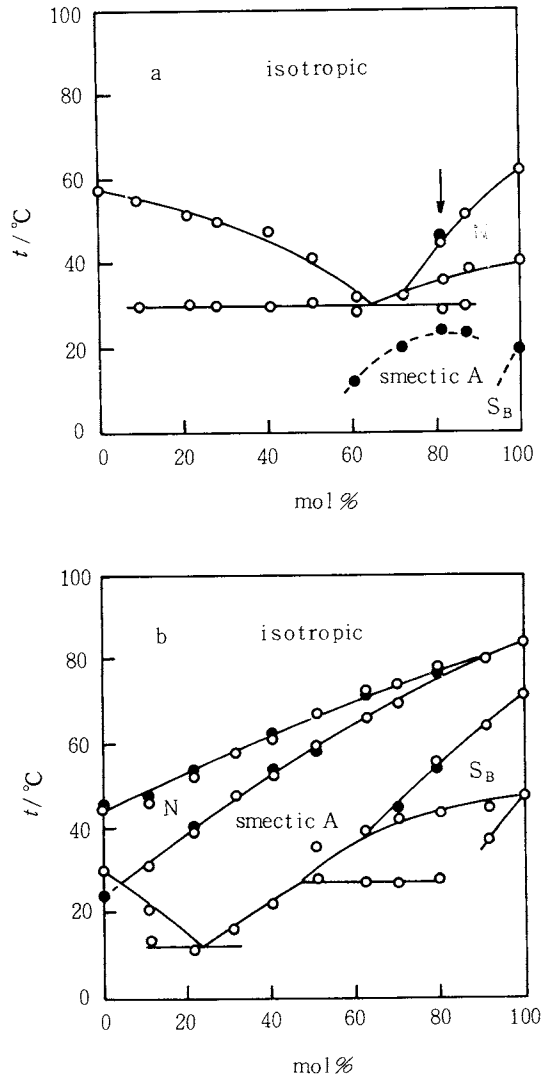


Fig. 1 Phase diagrams of (a) the *p*-nitrophenetole-*N*-(4-propoxybenzylidene)-4-hexylaniline and (b) its 81 mol% mixture-*N*-(4-nonyloxybenzylidene)-4-propylaniline systems. The open and shaded circles are transitions recorded in the processes of heating and cooling respectively.

とで作成した擬二成分系状態図である。90, 3は48から71.5°Cに安定な  $S_B$  液晶相, 71.5から84°Cに安定な  $S_A$  液晶相をもっている。Fig. 1 bによれば, 24°Cに見られる転移は, 過冷却N液晶から  $S_A$  液晶へであり, 30, 6がもつ  $S_B$  液晶相は20,  $NO_2$ の添加によって急激に不安定となることは明らかである。アルコキシル基中の炭素原子数  $n$ の増加と共に,  $S_A$  液晶の安定化は顕著となり,  $n = 6$ の同族体を用いると,  $S_B$  液晶領域にも極大が出現する。さらに  $n$ が大きくなると,  $S_A$  液晶は安定相としての領域をもつに至る。I- $S_A$  転移点曲線を外挿してみると, もし100,  $NO_2$ の液体を十分に過冷却に保つことができるならば, -30°C付近で  $S_A$  液晶に転移するものと推定される。

$p$ -アルコキシベンゾニトリル,  $nO$ , CN もまた潜在的  $S$  液晶物質である。 $nO$ ,  $NO_2$ と比較してみると,  $S_A$  液晶の出現温度は多少低い。事実,  $n=10$ と12の同族体を用いた場合にだけ, 安定な存在領域がある。他方,  $S_B$  液晶の安定化はより顕著である。このことは, 少なくとも  $n$ が大きい場合に, 純粋な  $nO$ , CN がもつはずの潜在的液晶相は,  $S_A$  液晶ではなくて  $S_B$  液晶であることを示唆する。

前述のように,  $S_A$ -I 転移温度の最高値はアルコキシル基中の炭素原子数  $n$ とともに上昇する。 $nO$ ,  $NO_2$ -30, 6系では,  $n=10$ で49°Cに達し, その後はほぼ水平となる。 $nO$ , CN-30, 6系における転移温度と  $n$ の関係は  $nO$ ,

$NO_2$ -30, 6系のものにかなり良く似ている。 $n = 2$ と4では, 8ないし9°Cより低いところにあるが, 差は次第に狭くなり,  $n=12$ では47°Cに達する。

30, 6に脂肪酸の  $p$ -ニトロフェニルエステルを添加しても  $S_A$  液晶は出現する<sup>6)</sup>。 $n = 9$ ないし13の同族体でその最高温度は47ないし48°Cとほぼ一定となり,  $S_A$ -I 転移温度曲線を補外すると, エステルの潜在的液晶相の出現温度は-28から+10°Cの範囲にあると見積もられる。異性体である  $p$ -ニトロ安息香酸のアルキルエステルを30, 6に添加しても,  $S_A$  液晶は形成されるが,  $n = 8$ ないし13の同族体でも最高温度は15から26°Cと低く, 液晶は常に準安定である。そして, 潜在的  $S_A$  液晶の出現温度は-65ないし-40°Cと期待される。また, 30, 6が示すN液晶は, 前者よりは後者のエステルの添加によってより急速に不安定化する。さらに, 前者のエステルは30, 6の  $S_B$  液晶の安定化をもたらすが, 後者はそのような現象を示さない。このように, 2種のエステルの液晶性には, かなり明確な差があるものと予想される。

脂肪酸の  $p$ -ニトロフェニルエステルのエーテル型O基をNH基で置き換えた構造をもつ  $N$ -(4-ニトロフェニル)アルカンアミド(構造式6)もまた30, 6に添加すると,  $S_A$  液晶を形成する<sup>6)</sup>。 $n = 9$ ないし12の同族体を用いたとき, その最高温度は50ないし54°Cに及ぶが, 出現する組成領域は70ないし80モル%とごく限定されている。なお, Fig. 2 aの状態図から  $S_B$  液晶も多少安定化され

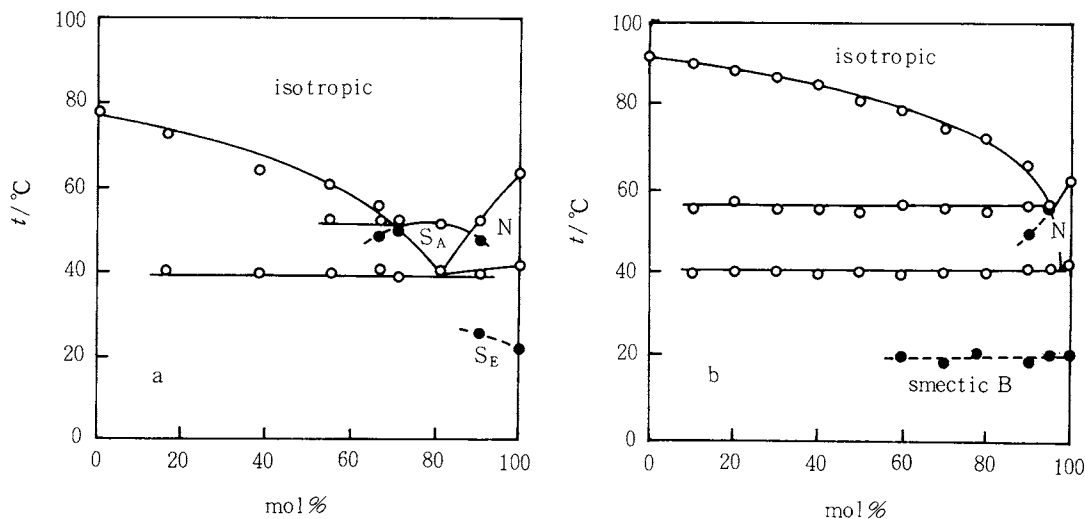
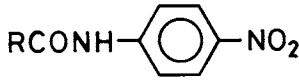


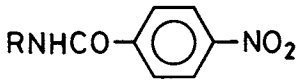
Fig. 2 Phase diagrams of (a) the N-(4-nitrophenyl)undecanamide- and (b) N-decyl-4-nitrobenzamide-N-(4-propoxybenzylidene)-4-hexylaniline systems. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 1.



構造式 6

ていることが知れる。Fig. 3 a に示すように、シアノ類似体を用いると出現する  $S_A$  液晶の最高温度は幾分低くなるが、 $S_B$  液晶の安定化はより顕著に観察できる。さらに、同じ  $n=11$  のアミドと 9O, 2 との二成分系状態図 (Fig. 3 b) を作成してみると、50 モル% にわたって、 $S_A$ -I、 $S_B$ - $S_A$  両転移温度曲線が観察可能である。純粋なアミドでは  $S_A$  よりも  $S_B$  液晶の方がより高い温度に位置し、後者の潜在的出現温度はおよそ  $30^\circ\text{C}$  と推定される。

異性体、*N*-アルキル-4-ニトロベンズアミド (構造式 7) を、Fig. 2 b に見るように、3O, 6 に添加しても  $S_A$  液晶は出現せず、*N* 液晶の比較的速やかな不安定化が見られる。興味あることに、*N*- $S_B$  ないし *I*- $S_B$  転移温度曲



構造式 7

線が 40 モル% にわたってほぼ水平に観察される。言い換えれば、純粋なアミドは  $20^\circ\text{C}$  付近に潜在的  $S_B$  液晶相をもつと期待される。また、 $n=11$  のシアノ類似体と 9O, 2 からなる二成分系の状態図で見られる  $S_A$ -I 転移温度曲線の外挿によって、潜在的  $S_A$  液晶の出現温度も同じくらいと予想される。

以上の結果から、ここで取り上げたパラ二置換ベンゼンが潜在的 *S* 液晶相をもつことに疑いの余地がない。特に、*RCONH* および *RNHCO* 基をもつとき、融点も高いが液晶の潜在的出現温度も高いことが期待できる。このことは、 $\text{CH}_3\text{CONH}$  基はその大きな極性と水素結合形成能力のため、*S* 液晶の熱的安定性を増大させるのに特に有効であるとの Gray の結論と矛盾しない<sup>7)</sup>。

### 3. *RCONH* 基の有効性の確認

1977 年、インドの Chandrasekhar らによって報告された最初のディスコチック液晶物質、ヘキサキス (アルカノイルオキシ) ベンゼン (構造式 1) の系列は僅か 3 種から成り立つ<sup>8)</sup>。すなわち、Fig. 4 の黒丸で示されているように、アルキル基中の炭素原子数  $n=6$  のとき  $81.2$  から  $87.0^\circ\text{C}$ 、 $n=7$  のとき  $79.8$  から  $83.4^\circ\text{C}$  と狭い温度領域に安定な液晶を与え、 $n=8$  のとき  $78.6^\circ\text{C}$  以下に準安定な液晶を与えるのみである。これらの分子の 1 位および 4 位の *RCOO* 基を、*RCONH* 基に変えた *N*,

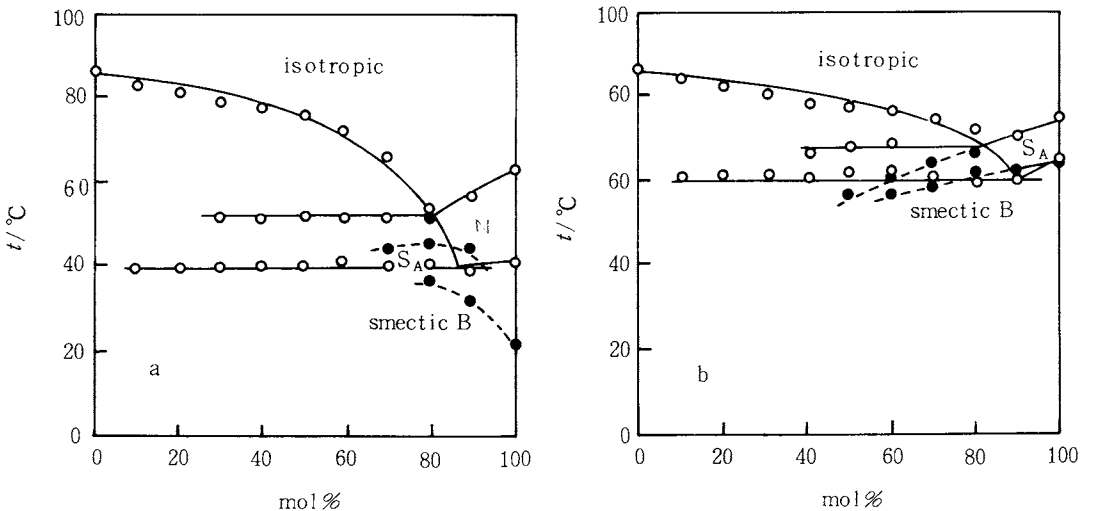


Fig. 3 Phase diagrams of (a) the *N*-4-cyano-phenyl dodecanamide - *N*-(4-propoxybenzylidene)-4-hexylaniline and (b) *N*-(4-nonyloxybenzylidene)-4-ethylaniline systems. As to the open and shaded circles, see the caption of Fig. 1.

*N'*-ジアルカノイル-2, 3, 5, 6-テトラキス(アルカノイルオキシ)-1, 4-ベンゼンジアミン(構造式8)を取り扱うことにより、液晶相の安定な温度領域を高い方向へ期待どおり拡張すると同時に、液晶を与える同族体の数を著しく増すことができた。その結果をFig. 4に白丸で示す<sup>9)</sup>。透明点が高いため、等方性液体への転移は分解を伴うので、その温度を正確に定めることはできない。

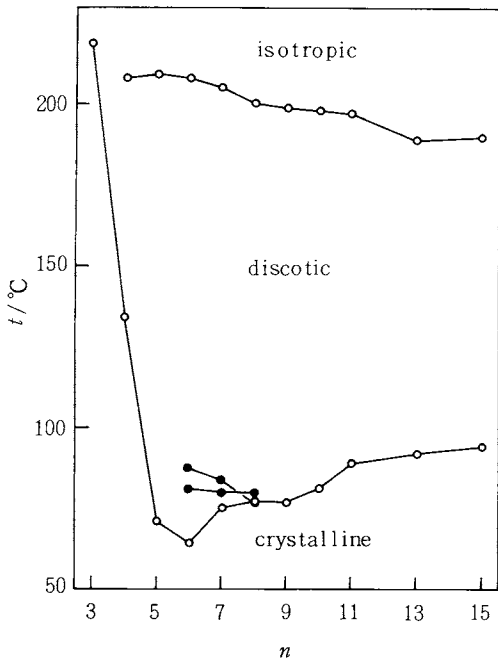
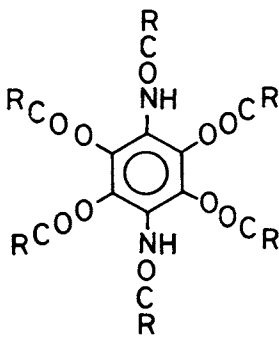


Fig. 4 Plots of transition temperatures against the number of carbon atoms in the alkyl group for hexakis(alkanoyloxy)benzenes (●) and *N,N'*-dialkanoyl-2,3,5,6-tetrakis(alkanoyloxy)-1,4-benzenediamines (○).



構造式8

これらの液晶のX線回折パターンには、六方晶系をなすカラムの配列を示す $d_{100}$ と $d_{110}$ の周期、ならびにカラム内での分子の無秩序な積み重なりを示し0.46 nmの周期を与える幅広い回折線001が見られる。例として、 $n=15$ の化合物の回折パターンをFig. 5に示す。したがって、液晶はディスコチックヘキサゴナルディスオーダーカラム相(以下、取り扱いをこの種の相に限定し、D液晶と略記)と同定された。この回折パターンは $S_A$ ないし $S_C$ 液晶のものに類似しており、D相との判定は、専ら回折線110の存在に依存している。しかしながら、この種の回折線はFig. 5に見るように容易に帰属できるほどの強度を常にもつとは限らない。なお、カラム中の分子は、ベンゼン核に垂直な軸の周りで回転するとともに、軸の方向も変動しているものと思われる<sup>10)</sup>。

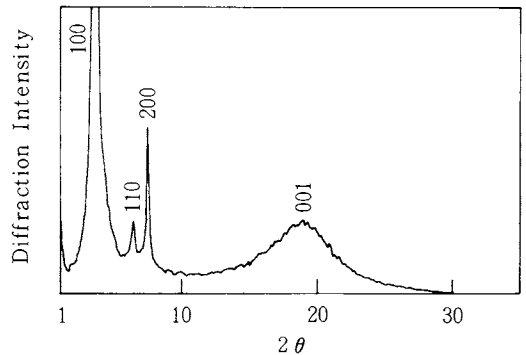


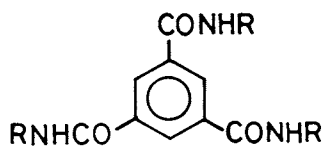
Fig. 5 X-ray diffraction pattern of unoriented sample of *N,N'*-bis(hexadecanoyl)-2,3,5,6-tetrakis(hexadecanoyloxy)-1,4-benzenediamine in the liquid-crystalline state.

Chandrasekharの化合物における面間隔 $d_{100}$ の値は、 $n=7$ と8のとき、それぞれ1.50と1.59 nmであるが、筆者らの研究で作られた系列での対応する値は1.77, 1.89 nmと大きい。そして、アルキル基中の炭素原子数とともに直線的に増大して、 $n=15$ のときには、2.37 nmに達する。これらの値は、アルキル鎖が伸びた立体配座を取ったときの分子の直径に比べると、かなり小さい。隣接するカラム中の分子のアルキル鎖は互いに溶け合っているものと考えられる。次に、液晶相における広幅陽子NMRスペクトルの二次モーメントの値は、 $n=7$ の同族体のとき $0.3 \text{ G}^2$ 、 $n=15$ の同族体のとき $0.03 \text{ G}^2$ であった。アルキル鎖の長さにも関係するが、これらの低い二次モーメントの値は鎖が激しく運動していることを裏付ける。

#### 4. RNHCO基を用いた分子設計

まずRNHCO基2個をパラ位にもつ *N, N'*-ジアルカノイル-1, 4-ベンゼンジカルボキサミドを合成し、熱測定を行った<sup>11)</sup>。 $n=18$ の同族体においては、室温以上に4個の固相-固相転移が見られ、融点は171°Cで、融解に伴うエンタルピー変化は45 kJ mol<sup>-1</sup>であった。NHの代わりにOをもつエステルの融点86°C、エンタルピー変化136 kJ mol<sup>-1</sup>に比べると、前者は高く、後者は著しく小さい。この小さなエンタルピー変化は、融点直下の相がかなり液晶に近いことを意味するものと言えよう。しかし、有機溶媒への溶解度が低くて精製しにくいのみならず、融点が比較的高いために、加熱中に次第に分解する傾向が見られた。試みに、同じ置換基2個をメタ位にもつ化合物を調べてみた。融点は128°Cへ低下する反面、エンタルピー変化は58 kJ mol<sup>-1</sup>と増大した。しかし、後者の値はまだ比較的小さいと言える。また、有機溶媒への溶解度は顕著に改善された。

これを液晶へ近付ける方向として、1, 3, 5-三置換体、*N, N', N''*-トリアルキル-1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミド(構造式9)を想定し、Fig. 6に示すように、 $n=5$ から18のすべて同族体に、広い温度領域にわたって液晶相を見いだした<sup>11)</sup>。X線回折パターンには、 $d_{110}$ を与える辛うじて識別できる程度の弱い回折線が見いだされたので、これらをD液晶と同定した。面間隔 $d_{100}$ の値は、 $n=7$ のとき1.63 nm、 $n=18$ のとき2.26 nmで、その間の関係は直線で表される。これらの値は、前節の分子当たり6本のアルキル鎖をもつ化合物の値に比べて小さい。鎖はより液体に近い状態にあるか、互いにより入り組んでいるか、あるいはその両方であるものと思われる。3本のアルキル鎖しかもたない分子で、六方晶系の配列をしたカラムを形成するためには、分子毎に異なる方向に鎖は伸び、さらに分子はベンゼン核に垂直な軸の周りで回転しているであろう。 $n=8$ と16の同族体について求めた広幅陽子NMRスペクトルの二次モーメントは、いずれも透明点で急激に減少し、液晶相では0.01 G<sup>2</sup>の桁の値で、アルキル鎖が液体様状態にあることを支持する。



構造式 9

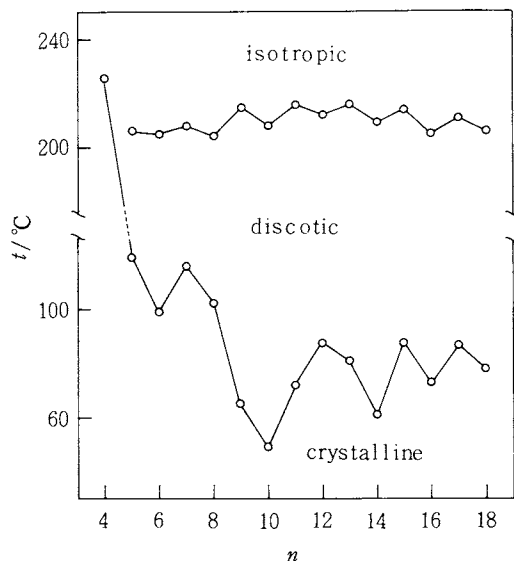


Fig. 6 Plots of transition temperatures against the number of carbon atoms in the alkyl group for *N, N', N''*-trialkyl-1,3,5-benzene-tricarboxamides.

#### 5. メチル基の効用

置換基をRNHCOからRCONHに取り替えた異性体、*N, N'*-ジアルカノイル-1, 3-ベンゼンジアミンを基本とする化合物をまず取り上げる<sup>12)</sup>。 $n=17$ の同族体は130°Cで融解する。その際のエンタルピー変化は81 kJ mol<sup>-1</sup>であって、置換基RCONHはRNHCOよりも大きな値をもたらす、一見、液晶相の形成には不利であるように思われる。しかしながら、ベンゼンジアミンを基本とするときには、核にメチル基などの置換基を導入した化合物を得ることが比較的容易な利点がある。メチル基は分子の分極率を増大させて分子間力を強めると期待される一方、分子間距離を増して分子間力を弱めることも予想される。 $n=17$ に保ったまま、2位にメチル基を導入すると、融点は199°Cへ上昇し、エンタルピー変化は26 kJ mol<sup>-1</sup>へ減少する。4位に導入したときは、融点は144°Cへ、エンタルピー変化は32 kJ mol<sup>-1</sup>へと変化する。2位と4位ともにメチル置換した場合の融点は149°C、エンタルピー変化は25 kJ mol<sup>-1</sup>であり、4位と6位に置換した場合の融点は130°C、エンタルピー変化は14 kJ mol<sup>-1</sup>である。いずれも、室温と融点の間にはかなり大きなエンタルピー変化を伴う転移が存在する。また、融点直下の相は多少とも流動性をもつので、ある種の液晶相である可能性は高い。これらの相のX線回折パターンを測定してみると、2-メチル誘導体(構造式10)



構造式10

だけが Fig. 5 と同様のパターンを与え、D液晶と同定される。これは筆者らが得たD液晶物質の中で、最も簡単な分子構造をもつものである。Fig. 7 から明らかなように、液晶相が出現している温度範囲は、未置換体の等方性液体の領域に対応している。この系列の  $n = 9$  における  $d_{100}$  の値は 2.25 nm、 $n = 17$  では 2.68 nm で、これまでの化合物の中では比較的長い。また、 $n = 17$  の同族体の液晶相が示す広幅陽子 NMR スペクトルの二次モーメントの値は  $0.1 \text{ G}^2$  でやや大きい。したがって、D液晶とは言ふものの、この化合物のアルキル鎖は比較的伸びた立体配座にあり、運動の度合いは多少低いものと思われる。

他の3種のメチル誘導体はより複雑なX線回折パターンを与え、そのうち最も内側の回折線の位置から求められる間隔は、Fig. 8 に示すように著しく長い。また、4-メチルと2,4-ジメチル誘導体が与える最も外側の回折パターンには、Fig. 5 に示されたのと同様の幅広いものに重なって、それぞれ0.42と0.38 nmを与える比較的鋭い回折線が見られる。幅広い前者は融解状態にあるアル

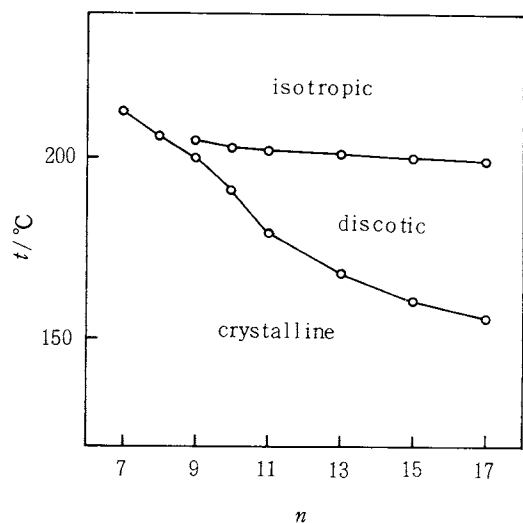


Fig. 7 Plots of transition temperatures against the number of carbon atoms in the alkyl group for  $N,N'$ -dialkanoyl-2-methyl-1,3-benzenediamines.

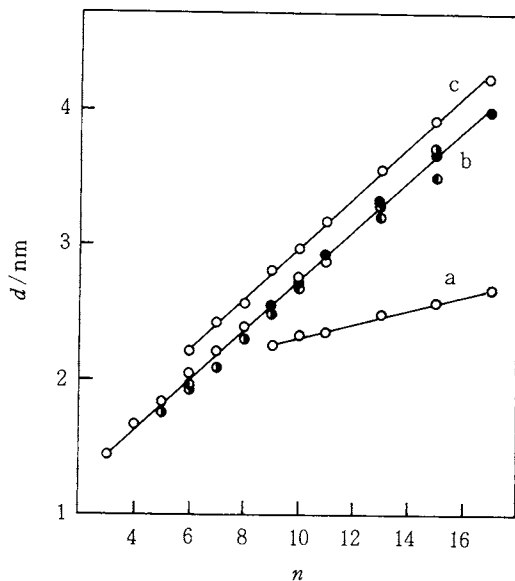
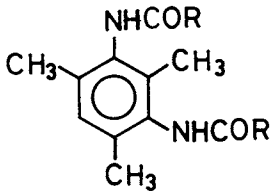


Fig. 8 Plots of the longest spacings in mesophases against the number of carbon atoms in the alkyl group for  $N,N'$ -dialkanoyl-1,3-benzenediamines. (a) the 2-methyl derivatives; (b) the 4-methyl derivatives ( $\bullet$ ), the 4,6-dimethyl derivatives ( $\bullet$ ), the 2,4,6-trimethyl derivatives ( $\circ$ ), and the 2,4,5,6-tetramethyl derivatives ( $\odot$ ); and (c) the 2,4-dimethyl derivatives.

キル鎖間の周期に対応し、鋭い後者はベンゼン環の規則正しい積み重ねの周期に対応すると考えられる<sup>13)</sup>。このように、融点直下の相の秩序はメチル基の数と位置に影響される。筆者らが調べたモノメチル誘導体とジメチル誘導体における液晶状態への到達の度合いはX線回折パターンに基づいて、2-メチル > 4,6-ジメチル > 4-メチル > 2,4-ジメチルの順にあると考えられる。この順序は、 $n = 15$  ないし 17 の化合物の液晶相が与える広幅陽子 NMR スペクトルの二次モーメントの大きさの順序 ( $0.1, 0.3, 0.9, 1.5 \text{ G}^2$ ) と良く一致している。融点におけるエンタルピー変化ないしエントロピー変化に基づいて、どの相がより液晶に近いかを判定するのは、およそ異なった結論である。

2,4,6-トリメチル誘導体(構造式11)の  $n = 7$  およびそれ以上の同族体はシュリーレン模様を示すN液晶を与える<sup>12)</sup>。透明点におけるエンタルピー変化は  $1$  ないし  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  と小さい。Fig. 9 に見るように、この系列の  $n = 3$  から 11 までの同族体には、ジメチル誘導体における類似の流動性は見られるがより固相に近い高温相



構造式11

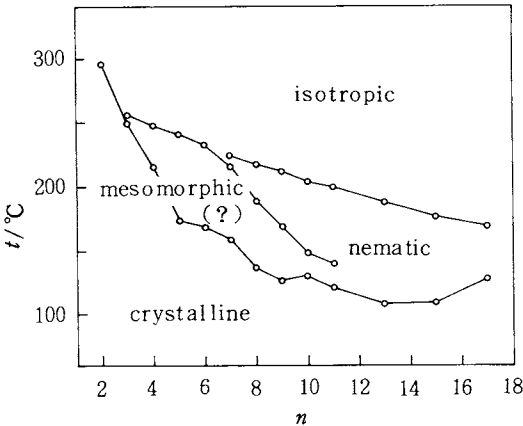


Fig. 9 Plots of transition temperatures against the number of carbon atoms in the alkyl group for  $N,N'$ -dialkanoyl-2,4,6-trimethyl-1,3-benzenediamines.

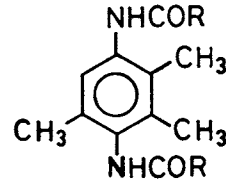
も出現する。通常の液晶物質は、 $n$ が小さいときN液晶を与えても、 $n$ が大きくなると秩序のより高いS液晶を与える。ここで取り上げている系列における2種の液晶の現れ方は、それとは逆の関係になっている点で興味深い。なお、テトラメチル誘導体が与える高温相は、再び秩序の高いものとなった。このことは、この相が与えるX線回折パターンがジメチル誘導体のそれと似るのみならず、最も長い面間隔が互いに一致することでも示されている (Fig.8を参照)。適当な数のメチル基の適当な位置への導入は、このように分子間力を調節して液晶相を作り出すのに役立つ。

2個のNHCOR基をパラ位にもつ棒状の分子の場合も、トリメチル誘導体 (構造式12) の $n=11$ 以上の同族体で、ジュリーレン模様を呈するN液晶相が現われる<sup>14)</sup>。それが安定に出現する温度領域はごく狭いか、全く準安定であるが、X線回折パターンによってもN液晶であることは確認された。このほかに、かなり秩序の高い液晶と思われる安定な相、冷却過程だけで見られるそれより流動性に富む別の相が存在する。ここで見られるマネチック

液晶以外的高温相は、結晶と液晶の境界近くのものと考えられる。すなわち、高温相は流動性を示すにもかかわらず、その過冷却によってN液晶など、より流動性に富み、より秩序の低い相が現れるという現象が起こる。

### 6. 種々のベンゼン誘導体

前節の始めに述べた理由により、 $N, N', N''$ -トリアルキル-1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミドの異性体である $N, N', N''$ -トリアルカノイル-1, 3, 5-ベンゼントリアミン自身が秩序の低い液晶相を示す可能性は少ないと予想される。メチル基の導入による等方性液体への転移に伴うエンタルピー変化の減少を期待して、炭化水素、メシチレンから比較的容易に合成出来るトリメチル誘導体 (構造式13) を取り上げ、その性質を検討した<sup>15)</sup>。Fig.10に示すように、液晶相の可能性のある流動性をも



構造式12

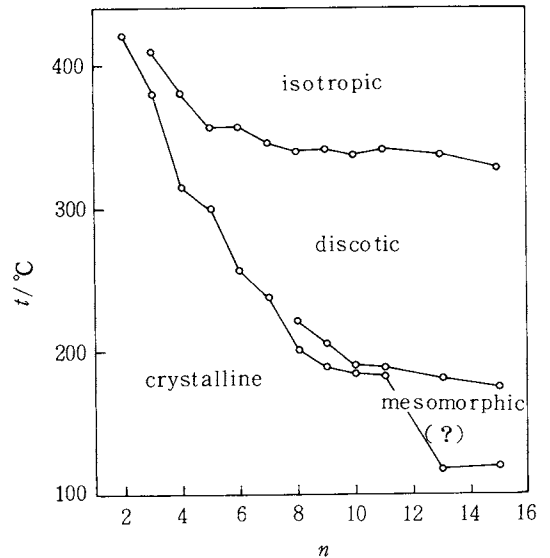
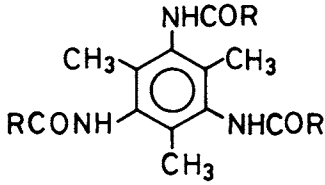


Fig. 10 Plots of transition temperatures against the number of carbon atoms in the alkyl group for  $N,N',N''$ -trialkanoyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-benzenetriamines.





構造式13

つ2種の高温相が存在する。 $N, N', N''$ -トリアルキル-1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミド(構造式9)に比べると、融点、透明点ともに著しく高い。このため、X線回折の実験は  $n = 7$  以降の同族体についてのみ行われた。その結果、 $n = 15$  の同族体までに共通な高温相はD液晶であることが明らかとなった。面間隔  $d_{100}$  の値は、 $N, N', N''$ -トリアルキル-1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミドにおけるよりも短く、 $n = 7$  において1.48nm,  $n = 15$  において1.93nmであった。なお、透明点におけるエンタルピー変化の大きさから判断して、 $n = 6$  の同族体の高温相も同じ種類の液晶と思われるが、 $n = 3, 4, 5$  の同族体の高温相は異種のものであろう。 $n = 8$  ないし15の同族体で、これらの相の下に現れる別の高温相のX線回折パターンは複雑であり、三次元構造をもつ可能性もある。またD液晶相に比べると、二倍近い面間隔を与える。更に  $n = 13$  の同族体について、広幅陽子NMRスペクトルの二次モーメントを測定したところ、その値はD液晶相において  $0.01 \text{ G}^2$ 、その下の高温相において  $0.5 \text{ G}^2$  であった。

次に3本の長い鎖をもつ点では同じであるが、1, 3, 4の位置に2個のRCONH基と1個のRCOO基が導入された新しいタイプのものについて述べる。2, 5-ジメチルと2, 3, 5-トリメチル誘導体において、N液晶が観察された<sup>16), 17)</sup>。Fig. 11に示すのは後者、すなわち、 $N, N'$ -ジアルカノイル-2, 5, 6-トリメチル-4-アルカノイルオキシ-1, 3-ベンゼンジアミン(構造式14)の転移温度と  $n$  の関係である。 $n$  を13に選んで、メチル基とRCOO基の役割を考察してみる。メチル基をすべて除いた化合物の融点は  $119^\circ\text{C}$  であり、融解のエンタルピー変化は  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。これよりさらに、RCOO基を除いた化合物は  $136^\circ\text{C}$  で融解し、その際のエンタルピー変化は  $63 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。したがって、N液晶の出現はメチル基の導入に負うところが大きいと言えよう。他方、RCOO基の代わりにメチル基をもつ化合物は  $216^\circ\text{C}$  で等方性液体へ転移する。融解のエンタルピー変化は  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。RCOO基の存在もまたN液晶の出現に欠くことのできない重要なことと知れる。

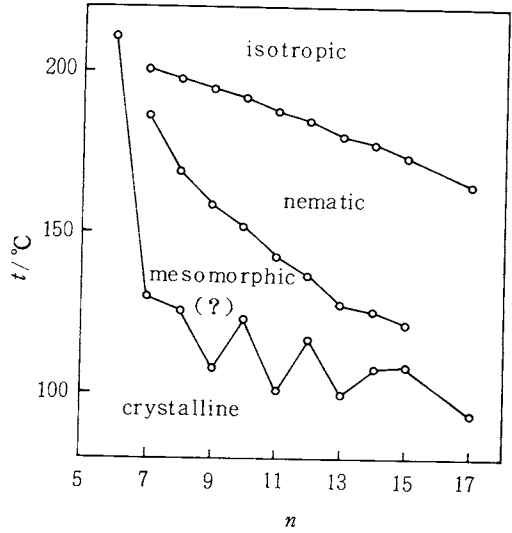
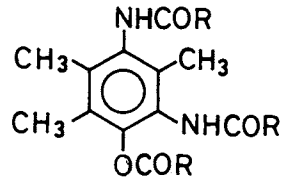


Fig. 11 Plots of transition temperatures against the number of carbon atoms in the alkyl group for  $N, N'$ -dialkanoyl-2, 5, 6-trimethyl-4-alkanoyloxy-1, 3-benzenediamines.



構造式14

そして、これらの置換基がなければ、等方性液体である温度領域に液晶は形成されていると結論できる。N液晶はまた、3位にメチル基、6位にイソプロピル基または  $n$ -ブチル基をもつ誘導体でも観察される<sup>17)</sup>。

置換基RCONHとRCOOを2個ずつもつ分子の形状が半円盤とも言うべき  $N, N'$ -ジアルカノイル-2, 4-ビス(アルカノイルオキシ)-1, 3-ベンゼンジアミン(構造式15)を試み、 $n = 6$  から15までの同族体いずれもD液晶相を示すことを見いだした<sup>18)</sup>。Fig. 12に見るように、液晶の温度領域は比較的狭く、アルキル基が短いほど広がる傾向にある。 $n = 6$  から10までの同族体の液晶は、室温まで結晶化することなく冷却できる。透明点におけるエンタルピー変化を6本の鎖をもつ  $N, N'$ -ジアルカノイル-2, 3, 5, 6-テトラキス(アルカノイルオキシ)-1, 4-ベンゼンジアミン(構造式8)と比較してみると、

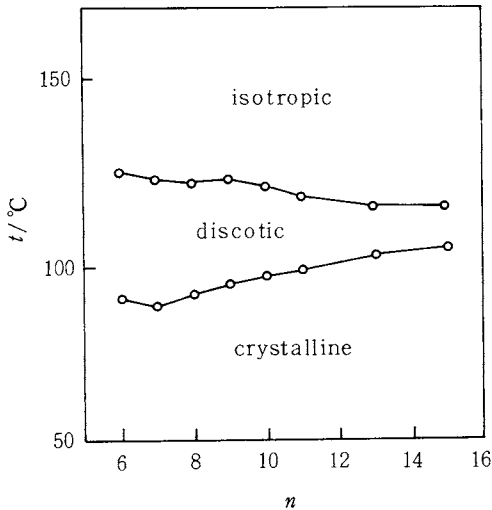
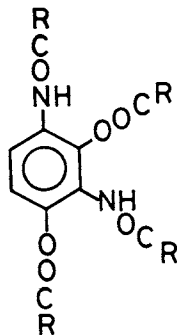


Fig. 12 Plots of transition temperatures against the number of carbon atoms in the alkyl group for  $N,N'$ -dialkanoyl-2,4-bis(alkanoxy)-1,3-benzenedimaines.

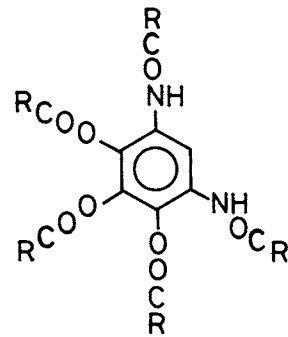


構造式15

置換基の数とは簡単な関係にはないことが知られる。すなわち、 $n=6$ では  $19 \text{ kJ mol}^{-1}$  で58%に過ぎないが、 $n=15$ でも  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  でほぼ同じとなる。面間隔 $d_{100}$ の値は  $n=6$ で  $1.99 \text{ nm}$ 、 $n=15$ で  $2.98 \text{ nm}$ とかなり長い。広幅陽子 NMR スペクトルの二次モーメントの値は、 $n=7$ の同族体では  $0.8 \text{ G}^2$ 、 $n=13$ の同族体では  $0.03 \text{ G}^2$ であった。 $d_{100}$ が長い理由として、アルキル鎖が比較的伸びている、隣合う分子の鎖が入り組んでいないの二つが考えられよう。前者の大きな二次モーメントの値は、鎖の運動の度合いが低いことを支持すると思われるが、後者の値は相当する  $N,N'$ -ジアルカノイル-2-メチル-1,3-ベンゼンジアミン (構造式10) におけるよ

りも小さいので、他の理由を必要とする。半円盤状の分子が円盤状として振る舞うには、分子面に垂直な軸の周りで、円盤状分子より速やかに回転する必要があるであろう。このため、隣接分子のアルキル基間の入り組みは少ないものと期待されよう。 $n$ が大きい同族体における長い $d_{100}$ には、このような理由も無視出来ないと思われる。

5本の鎖をもつD液晶性誘導体の例としては、 $N,N'$ -ジアルカノイル-4,5,6-トリス(アルカノイルオキシ)-1,3-ベンゼンジアミン (構造式16) を挙げることができる<sup>19)</sup>。その熱的挙動は6本の鎖をもつ場合に良く似ている。



構造式16

## 7. おわりに

二成分系の実験に用いたベンゼン誘導体は、いずれも1本のアルキル鎖をもち、それらに期待された潜在的液晶相は、スメクチックAまたはB相であった。これに対し、2本から6本の長いアルキル鎖をもつベンゼン誘導体を扱って、分子の形状に拘わりなく液晶を見いだすという立場からは一応の成功を収めたが、得られたものはいずれもディスコチックあるいはネマチック液晶であった。したがって、得られたネマチック液晶も、ベンゼン核を含む軸の周りではなく、ベンゼン核に垂直な軸の周りで分子の回転があるネマチックディスコチック液晶である可能性が大きいであろう。出発点においては、カラミチック液晶物質を期待したのであるから、研究目標は未だ半ばしか達成されていない。

冒頭で述べたように、カラミチック液晶とディスコチック液晶の区別は、従来、分子の形状に基づいてなされていた。筆者らが得た結果によれば、円盤状分子でなくともディスコチック液晶は形成され得る。したがって、

分子の形状に拘わりなく、分子面に垂直な短軸の周りでの回転が優先して起こればディスコチック液晶、長軸の周りでの回転が優先して起こればカラミチック液晶が形成されると考えるべきではあるまいか？ もし、この考えが正しいとすれば、液晶相の形成能力を失うことなく、長軸の周りで分子が優先して回転するよう、分子に工夫を加えることが、次の課題であろう。

本研究の経費の一部は、文部省科学研究費補助金（課題番号60470001と61133008）ならびに松籟科学技術振興財団助成金によった。数年に亙る研究の遂行にあたっては20名近い学生諸氏の熱心な協力を得たことを記して、この機会に謝意を表する。

### 文 献

- 1) G.W. Gray, "Advances in Liquid Crystals, Vol. 2" (G.H. Brown, ed.), Academic Press, New York (1976) p. 52.
- 2) A.M. Levelut, *J. Chim. Phys.* **80**, 149 (1983).
- 3) 松永義夫, 熱測定 **12**, 73 (1985).
- 4) J.P. Schroeder, D.C. Schroeder, *J. Org. Chem.* **33**, 591 (1968).
- 5) E. Chino, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 3230 (1983).
- 6) E. Chino, Y. Matsunaga, M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2371 (1984).
- 7) G.W. Gray, *Mol. Cryst.* **1**, 333 (1966).
- 8) S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, *Pramana* **9**, 471 (1977); S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Suresh, N.V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar, G. Venkatesh, *J. Phys. (Paris)* **40**, C3-120 (1979).
- 9) Y. Kobayashi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 3515 (1987).
- 10) V. Ruter, R. Blinc, M. Vilfan, A. Zann, J.C. Dubois, *J. Phys. (Paris)* **43**, 761 (1982).
- 11) Y. Matsunaga, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yonenaga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **141**, 327 (1986); Y. Matsunaga, N. Miyajima, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yonenaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 207 (1988).
- 12) Y. Matsunaga, M. Terada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **141**, 321 (1986); H. Kawada, Y. Matsunaga, T. Takamura, M. Terada, *Can. J. Chem.* **66**, 1867 (1988).
- 13) A.M. Levelut, *J. Phys. (Paris)* **40**, L-81 (1979).
- 14) 細貝尚代, 松永義夫, 日本化学会北海道支部冬季研究発表会 (1988).
- 15) Y. Harada, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 2739 (1988).
- 16) 川田裕三, 松永義夫, 第14回液晶討論会 (1988).
- 17) 芥川智行, 坂本誠司, 松永義夫, 第15回液晶討論会 (1989).
- 18) H. Kawada, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 3083 (1988).
- 19) 川俣純, 松永義夫, 第15回液晶討論会 (1989).