

## 第2章 液晶置換基の合成

本研究では、PPP および PPV の側鎖に導入する液晶基として、まず当研究室で過去に合成された液晶性ポリアセチレン誘導体にならない、メソゲンコアとしてフェニルシクロヘキシル (PCH) 基を有する液晶基を合成した。さらに、液晶分子間の相互作用をより高め、液晶の発現性を良いものにするため、末端に極性基であるシアノ基を持ち、メソゲンコアにビフェニル基を有するシアノビフェニル (CB) 系液晶を合成した。さらに、液晶基の主鎖に及ぼす影響を調べるため、各々の液晶基についてメチレンスペーサー長が 3 ~ 10 のものを合成した<sup>1-4)</sup>。

## 2.1 PCH系液晶基の合成

PCH系液晶の略称方法を Fig. 2.1 に示す。この方法を用いて、PCH系液晶を「PCH50m」と略称する。本研究では、末端に水酸基を有する「PCH50mOH」を、*p*-(*trans*-ペンチルシクロヘキシル)フェノール (PCH500) とハロゲン化アルコールを Williamson エーテル合成反応を用いてカップリングすることにより合成した。

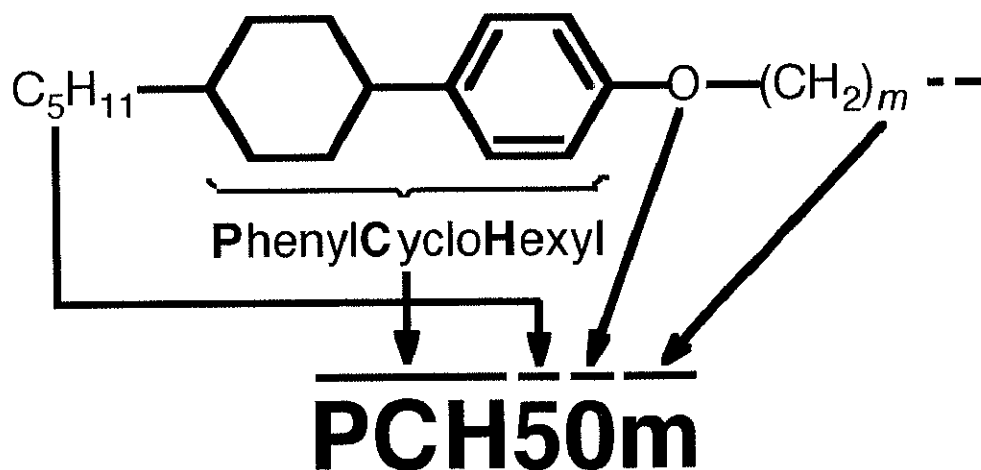


Fig. 2.1

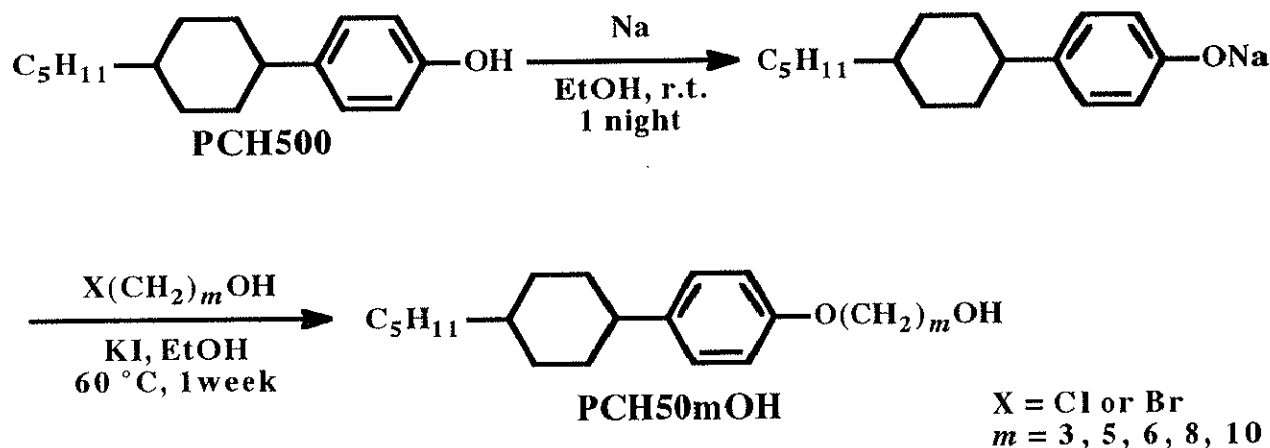
例) 10-(4-(*trans*-4'-pentylcyclohexyl)phenoxy)-1-decanol (PCH5010OH) の合成

アルゴン置換した四つ口フラスコにジムロート冷却管をセットし、エタノールを 60ml 入れ、スターラーで攪拌しながらナトリウム 0.87g (37.9mmol) を少しずつ加え完全に溶解させた。続いて、PCH500 9.35g (37.9mmol) を加えた。一晩室温で攪拌後、10-プロモ-1-デカノール 9g (37.9mmol) を加え、少量のヨウ化カリウムを適宜加えつつ 60℃ で一週

間還流した。

反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去し、ジエチルエーテルで有機層を抽出、硫酸マグネシウムで3時間脱水した。ジエチルエーテルを留去後、残った固体をエタノールで数回再結晶することにより、目的物である PCH5010OH を得た。(収率 53%)

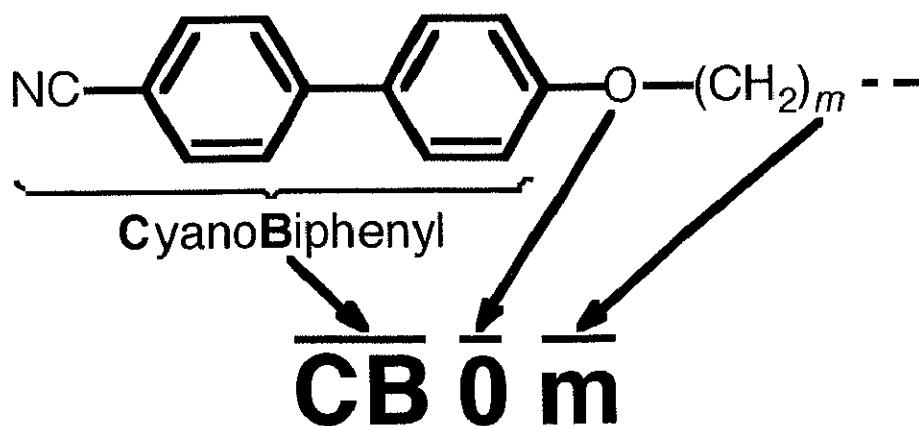
PCH50mOH の合成スキームを **Scheme 2.1** に示す。



**Scheme 2.1**

## 2.2 CB系液晶基の合成

CB系液晶の略称方法を **Fig. 2.2** に示す。以降、PCH系液晶の場合と同様にして、この系の液晶を「CB0m」と略称する。本研究では4-ヒドロキシ-4'-シアノビフェニル (CB0OH) とハロゲン化アルコールを Williamson エーテル合成反応を用いてカップリングすることにより、末端に水酸基を有する「CB0mOH」を合成した。



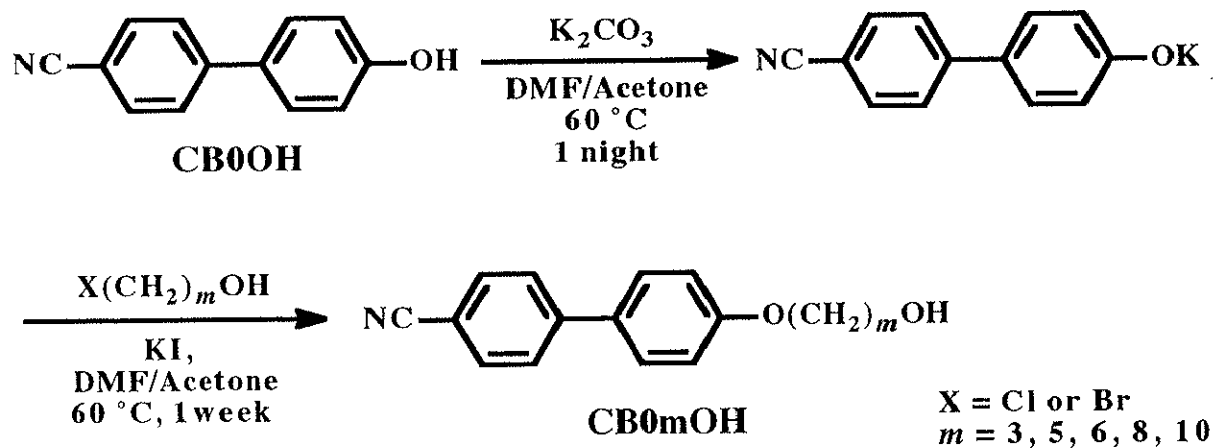
**Fig. 2.2**

例) 10-(4-cyano-4'-biphenyl)-oxy-1-decanol (CB010OH) の合成

アルゴン置換した四つ口フラスコにメカニカルバキュームスターラーとジムロート冷却管をセットし、CB0OH 7.8g (37.9mmol) と炭酸カリウム 26.2g (190 mmol) を入れる。続いてあらかじめ調製し、アルゴンでバブリングした DMF/アセトン (1:5) 混合溶媒 100ml を加え 60 °C で一晩還流した。その後、10-プロモ-1-デカノール 9.00g (37.94mmol) を加え、ヨウ化カリウムを適量加えて一週間環流した。

反応終了後、ガラスフィルターで不溶物を除去後、濾液をエバポレーターで濃縮し、クロロホルムで有機層を回収した。硫酸マグネシウムで3時間脱水後、エタノールで数回再結晶を行い、目的物である CB010OH を得た。

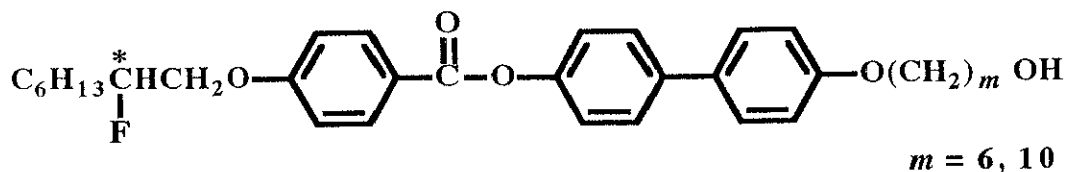
CB010OH の合成スキームを **Scheme 2.2** に示す。



**Scheme 2.2**

### 2.3 含フッ素不斉液晶基の合成

強誘電性液晶を示す含フッ素不斉液晶基の構造を **Scheme 2.3** に示す。本研究では、当研究室で過去に合成されたものを用いた。



**Scheme 2.3**

参考文献

- 1) 小熊潤、筑波大学第三学群基礎工学類卒業論文 (1995)
- 2) 小熊潤、筑波大学博士課程工学研究科修士論文 (1997)
- 3) 河本龍士、筑波大学第三学群基礎工学類卒業論文 (1998)
- 4) 豊島良一、筑波大学工学研究科博士学位論文 (1998)
- 5) 戴小満、筑波大学工学研究科博士学位論文 (1999)