——一般論文——

p-ベンゾキノ誘導体の中間相

(2001年10月15日受理)

松谷 寛^{*,†}・佐多 晋一^{††}・杉浦三千夫^{*,†††}

ベンゼン誘導体 **1** の報告以降, 二次元円盤状の分子が示すディスコチック液晶に関する研究が盛んに行われている. Chandrasekhar ら, および Lillya らの研究グループは, それぞれ独立に 2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン(*p*-ベンゾキノ)誘導体 **2** の不安定なカラムナー相について報告している. 著者らは, *p*-ベンゾキノ誘導体が示す酸化-還元等の機能性をディスコチック液晶に取り入れることにより, 新たな機能材料の創製が可能となると考えた. そこで, エステル誘導体 **2** に対して, 種々の *p*-ベンゾキノ誘導体 **4**, **5**, **7** を合成し, これらの化合物が示す中間相について調べた. 安息香酸エステル **4** は, 芳香環とコアが同一平面になっていなかったためか, 中間相は確認できなかった. エーテル **5b** の DSC 測定を行ったところ, 32 °C と 55 °C に吸熱ピークが観測された. しかし, 液晶相と思われる明確な組織は確認できなかった. 一方, アミド誘導体 **7a** を等方性液体から冷却すると樹枝状組織が観測された. この結果は **7a** がモノトロピー的な Col_h 相をとることを示唆している.

1 緒 言

表示材料などに用いられている液晶化合物の多くは一次元棒状の分子形状をしている. 一方, 二次元円盤状の分子が示す液晶相も知られている. Chandrasekhar らの研究グループは, ベンゼンヘキサイル=ヘキサオクタノアート (**1**) が新しい液晶相(カラムナー相)を示すことを報告し, これらの化合物をディスコチック液晶と名付けた¹⁾. これ以降, 現在に至るまでこの新しい液晶に関する研究が盛んに行われ, 多数の化合物が報告されている²⁾³⁾. ディスコチック液晶化合物は化合物 **1** のように中心の芳香環をコアにして側鎖が平面上に広がった構造を有している. このような一連の化合物のうち, Chandrasekhar らは, *p*-ベンゾキノ誘導体 **2** の不安定なカラムナー相について報告している⁴⁾. また, Lillya らは, 3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエン-1,2,4,5-テトライル=テトラヘプタノアート (**2a**) およびテトラオクタノアート (**2b**) の液晶性について検討し, 狭い温度範囲ながらヘキサゴナルカラムナー相(Col_h)を示すことを報告している⁵⁾. 化合物 **2** は, **1** と比較して側鎖の数が少なく, 円盤状分子と棒状分子の中間にある分子形状をしている点で興味深い. さらに, 著者らは, *p*-ベンゾキノ誘導体が示す酸化-還元等の機能性をディスコチック液晶に取り入れることにより, 新たな機能材料の創製が可能となると考えた. そこで今回, エステル誘導体 **2**

に対して, 種々の *p*-ベンゾキノ誘導体 **4**, **5**, **7** を合成し, これらの化合物が示す中間相について調べた.

2 実 験

2.1 材料および装置

合成は, 乾燥窒素気流下で行った. 溶媒および反応剤は必要に応じて, 脱水, 蒸留し精製したものを使用した. 塩化アシル(東京化成)と 4-アルコキシ安息香酸(関東化学)は市販品をそのまま使用した. フラッシュカラムクロマトグラフィーにはシリカゲル(Wakogel C300)を用いた.

赤外吸収スペクトル(IR)は, Hitachi 215 で測定した. 質量スペクトル(EIMS または SIMS)は Hitachi M-80A または JEOL JMS-D300 を用いて測定した. ¹H-NMR (60 MHz) および ¹³C-NMR (25 MHz) はそれぞれ Hitachi R-24B, JEOL JNM-FX 100 を用い, クロロホルム-*d* 溶媒, テトラメチルシラン内部標準で測定した. 元素分析は Foss Heraeus VT, CHN-O-Rapid を使用した. 相転移温度は, 示差走査熱量測定(DSC)は第二精工舎 SSC 560 を用い, 5 K/min で測定して決定した. また, 相組織

東京理科大学工学部工業化学科, 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

[†] 現在 日立化成工業株式会社総合研究所, 300-4247 つくば市和台 48

^{††} 現在 花王株式会社化学品研究所, 640-8580 和歌山市湊 1334

^{†††} 現在 111-0024 台東区今戸 2-23-2

は、三田村理研製加熱板付き偏光顕微鏡で観察した。

2.2 3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエン-1,2,4,5-テトライル=テトラキス(4-アルコキシベンゾアート)(4a, 4b)の合成

2,3,5,6-テトラヒドロキシ-2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン(3)⁶⁾ (10 mmol)に 4-アルコキシベンゾイルクロリド⁷⁾ (400 mmol)を加え、120 °Cで2日間攪拌した。過剰の酸塩化物を減圧下で留去し、残留物をアセトンで再結晶して、テトラベンゾアート 4a, 4bを得た。

4a : 黄色粉末(収率 15%)。

IR (KBr) ν 2890, 1740, 1690, 1640, 1600, 1160 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ δ = 0.9–1.1 (m, 12 H), 1.1–2.0 (m, 24 H), 3.9–4.1 (m, 8 H), 6.9–7.1 (m, 8 H), 8.1–8.3 (m, 8 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ δ = 13.8, 22.6, 28.5, 30.5, 68.3, 115, 119, 133, 142, 162, 164, 174;

SIMS m/z 958 ($[\text{MH}_2 + \text{Na}]^+$).

分析値 : C, 69.73; H, 6.55%.

$\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{O}_{14}$ (= 933.05) としての

計算値 : C, 69.51; H, 6.48%.

4b : 黄色粉末(収率 10%)。

IR (KBr) ν 2890, 1740, 1690, 1640, 1600, 1160 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ δ = 0.9–1.1 (m, 12 H), 1.1–2.0 (m, 32 H), 3.9–4.1 (m, 8 H), 6.9–7.1 (m, 8 H), 8.1–8.3 (m, 8 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ δ = 14.0, 22.6, 25.6, 29.0, 31.5, 68.4, 115, 119, 133, 142, 162, 164, 174;

SIMS m/z 1014 ($[\text{MH}_2 + \text{Na}]^+$).

分析値 : C, 70.68; H, 6.95%.

$\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{O}_{14}$ (= 989.15) としての

計算値 : C, 70.43; H, 6.93%.

2.3 2,3,5,6-テトラアルコキシ-2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン(5a, 5b)の合成

テトラヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン 3 (10 mmol)の THF (50 mL)溶液にトリエチルアミン(100 mmol)と臭化アルキル(420 mmol)を加え、還流下1日間反応した。反応液に水を加え、得られた混合物をジエチルエーテルで抽出した。抽出液は無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、濃縮した。残留物をフラッシュカラムクロマトグラフィーで精製し、テトラアルコキシ体 5a, 5bを得た。

5a : 赤色液体(収率 11%)。

IR (neat) ν 2900, 1650, 1260 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ δ = 0.9–1.1 (m, 12 H), 1.2–2.1 (m, 40 H), 4.0–4.2 (m, 8 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ δ = 14.1, 22.5, 25.8, 29.3, 30.1, 31.7, 74.0, 143, 181;

EIMS m/z 564 (M^+).

実測値 : C, 72.03; H, 10.44%.

$\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_6$ (= 564.84) としての

計算値 : C, 72.30; H, 10.71%.

5b : 赤色固体(収率 23%)。

IR (KBr) ν 2900, 1650, 1260 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ δ = 0.9–1.1 (m, 12 H), 1.1–1.6 (m, 96 H), 4.0–4.2 (m, 8 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ δ = 14.2, 22.8, 25.8, 29.7, 32.0, 74.1, 143, 181;

EIMS m/z 956 (M^+).

実測値 : C, 78.00; H, 12.46%.

Scheme 1

$\text{C}_{62}\text{H}_{116}\text{O}_6$ (= 957.58) としての

計算値 : C, 77.77; H, 12.21%.

2.4 2,3,5,6-テトラキス(アルカノイルアミノ)-2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン(7a, 7b)の合成

2,3,5,6-テトラアミノ-2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン(6)⁸⁾ (10 mmol)のクロロホルム(50 mL)溶液にトリエチルアミン(100 mmol)とアルカノイルクロリド(420 mmol)を加え、還流下6時間反応した。反応溶液を濃縮し、残留物を酢酸で再結晶して、アミド 7a, 7bを得た。

7a : 赤色粉末(収率 26%)。

IR (KBr) ν 3250, 2950, 1680, 1650 cm^{-1} ;

EIMS m/z 618 (MH_2^+).

実測値 : C, 66.46; H, 9.03; N, 8.95%.

$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_6$ (= 616.83) としての

計算値 : C, 66.20; H, 9.15; N, 9.08%.

7b : 赤色粉末(収率 28%)。

IR (KBr) ν 3250, 2950, 1680, 1650 cm^{-1} ;

EIMS m/z 674 (MH_2^+).

実測値 : C, 67.67; H, 9.60; N, 8.06%.

$\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_6$ (= 672.94) としての

計算値 : C, 67.82; H, 9.59; N, 8.33%.

3 結果と考察

3.1 3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエン-1,2,4,5-テトライル=テトラキス(4-アルコキシベンゾアート)(4a, 4b)の中間相

エステル誘導体 2 は狭い温度範囲ながら Col_h 相を示すことが報告されている⁵⁾。著者らはコアを広げることによって液晶温度範囲が広がると考え、2 に芳香環を導入した安息香酸エステル 4 を Scheme 1 に従って合成した。テトラオール体 3⁶⁾ に過剰の 4-ベンチルオキシベンゾイルクロリドまたは 4-ヘキシルオキシベンゾイルクロリド⁷⁾ を作用させることにより 4a, 4b が得られた。

合成した化合物 4a, 4b の相転移温度を Table 1 に記載した。著者らの期待に反し、4a, 4b の中間相は確認できず、固相-液相転移のみが観測された。おそらく、安息香酸エステル部位の芳香環はキノン骨格と同一平面にならず、エステル 2 が有する液晶相が不安定化したため、中間相が観察されなかったと推測している。

Table 1 Phase transition temperatures for 2,3,5,6-tetrasubstituted 2,5-cyclohexadiene-1,4-dione **4,5,7** determined by DSC

Compounds	Transition temperatures/°C		
	Cr ^{a)}	M ^{b)}	I ^{c)}
4a	• 100		•
4b	• 132		•
5a	• < r.t.		•
5b	• 32	• 55	•
7a	• 248	(• n.d. ^{d)}) ^{e)}	•
7b	• 236		

a) Cr: crystal. b) M: mesophase. c) I: isotropic liquid.

d) With thermal decomposition. e) Monotropic.

Scheme 2

3.2 2,3,5,6-テトラアルコキシ-2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン (**5a**, **5b**) の中間相

エステル誘導体 **2** はシリカゲル上で分解すると報告されているので^{5b)}, 材料としての応用を考えた場合, より化学的に安定な化合物が必要となる. 著者らは, エーテル化合物はエステルより化学的に安定であると考え, エーテル **5** を設計した. Scheme 2 に従い, テトラオール **3** と臭化アルキルを塩基触媒中で反応させて **5** を合成し, その相変化を調べた.

Ringsdorf らは, テトラ(ヘプチルエーテル) **5a** を鍵中間体として高分子液晶を合成しているが⁹⁾, **5a** の熱的性質についての報告はない. そこで, エーテル **5a** を合成したところ, 室温では等方性の液体であった (Table 1). そこで, 側鎖の炭素数を変えて検討したところ, テトラ(テトラデシルエーテル) **5b** が常温で固体であることがわかった. **5b** の DSC 測定を行ったところ, 32 °C と 55 °C に吸熱ピークが観測された. そこで, この温度範囲で相組織を観察したが, 液晶相と思われる明確な組織は確認できなかった. この中間相を帰属するデータはないが, 偏光顕微鏡観察の結果から低温側では側鎖の融解, 高温側ではコアの融解が起きていると考えている.

3.3 2,3,5,6-テトラキス(アルカノイルアミノ)-2,5-シクロヘキサジエン-1,4-ジオン (**7a**, **7b**) の中間相

松永らはベンゼン誘導体 **1** を例にして, エステル基をアミド基に置き換えることによりカラムナー相が安定化すると報告している¹⁰⁾. *p*-ベンゾキノンにアミド基を導入し, カラム方向の相互作用を強めることによって液晶相が安定化すると期待してアミド誘導体 **7** を合成した. Scheme 3 に従い, トリエチルアミン存在下テトラアミン **6** に塩化アシルを作用させ **7** を得た. 合成したアミド **7** は溶解性が悪く, 熱時酢酸に溶解する程度であった. したがって, NMR による化合物の同定は行っていない.

Scheme 3

Fig. 1 Optical micrograph of dendritic mesophase growth of **7a**, cooled from isotropic phase to 245 °C, crossed polars, magnification $\times 200$.

Table 1 に DSC による化合物 **7** の相転移温度を記載した. 対応するエステル **2a**, **2b** と比較してアミド **7a**, **7b** の融点が大幅に向上しており, アミド基の導入により分子間相互作用が強まったことがわかる. 次に融点付近における **7** の偏光顕微鏡観察を行ったところ, 昇温時に **7a**, **7b** いずれも融点付近で固体が融解して等方性液体となった. 等方性液体の **7a** を融点直下の温度で保持すると, Fig. 1 のような樹枝状の組織が観察された. この樹枝状組織は 6(5*H*)-フェナントリジノン誘導体 **8** の組織¹¹⁾ に似ており, **7a** の中間相はモノトロピー的な Col_h 相である可能性が高いと考えている. しかし, 試料を加熱融解すると, 試料の分解が中間相組織の成長と同時に進行するため, 室温まで冷却しても中間相から結晶相への転移は確認できなかった.

4 結 論

ディスコチック液晶に新たな機能を付与することを目指して *p*-

ベンゾキノ誘導体 **4**, **5**, **7** を合成し, その相変化を調べた. その結果, エーテル誘導体 **5b** には 32 °C と 55 °C の範囲で固相と液相の中間相が存在することがわかった. また, アミド誘導体 **7a** を等方性液体から冷却すると樹枝状組織が観測された. これは, **7a** がモノトロピー的な Col_h 相を示すことを示唆するものである.

この研究の内容の一部は第 18 回液晶討論会(平成 4 年 10 月 2 日)で発表済みである.

- 1) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, **9**, 471 (1977).
- 2) 総説として, a) C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **106**, 121 (1984); b) S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.*, **14**, 3 (1993); c) 日本化学会編, “液晶の化学”, 季刊化学総説 No. 22, 学会出版センター(1994), pp. 60–72.
- 3) ディスコチック液晶の応用例, a) 大田和親, 山本 巖, 有合化, **49**, 486 (1991); b) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Et-

- zbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, **371**, 141 (1994); c) G. Scherowsky, X. H. Chen, *J. Mater. Chem.*, **5**, 417 (1995); d) 河田 憲, 根来雅之, 西川秀幸, 岡崎正樹, 液晶, **1**, 45 (1997).
- 4) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, “Proc. Int. Liq. Cryst. Conf., Bangalore, India, 1979”, Heyden and Sons, London (1980), p. 33.
- 5) a) M. Kardan, A. Kaito, S. L. Hsu, R. Thakur, C. P. Lillya, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1809 (1987); b) C. P. Lillya, R. Thakur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **170**, 179 (1989).
- 6) H. Junek, B. Unterweger, R. Peltzmann, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **33B**, 1201 (1987).
- 7) 4-アルコキシ安息香酸に塩化チオニル(1.5 モル量)と少量の *N,N*-ジメチルホルムアミドを加えて加熱することにより合成することができる.
- 8) K. Wallenfels, W. Draber, *Ann. Chem.*, **667**, 55 (1963).
- 9) H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Makromol. Chem.*, **188**, 1431 (1987).
- 10) Y. Kobayashi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3513 (1987).
- 11) R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1637 (1995).

Mesomorphic Properties of *p*-Benzoquinone Derivatives

Hiroshi MATSUTANI^{*,†} Shinichi SATA and Michio SUGIURA^{*,††}

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Science University of Tokyo;
Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601 Japan*

[†]Present address: Hitachi Chemical Co.; Wadai 48, Tsukuba-shi 300-4247 Japan

^{††}Present address: Imado 2-23-2, Taito-ku, Tokyo 111-0024 Japan

Since their discovery, many varieties of discotic liquid crystals, whose molecules resemble flat, circular disks in shape, have been described. Among these compounds, Chandrasekhar et al. first reported the unstable discotic mesophase of tetrahydroxy-*p*-benzoquinone tetraoctanoate, *i.e.* 3,6-dioxo-1,4-cyclohexadiene-1,2,4,5-tetrayl tetraoctanoate. Then, Lillya and Thakur resumed this uncertain mesophase and concluded that 3,6-dioxo-1,4-cyclohexadiene-1,2,4,5-tetrayl tetraheptanoate (**2a**) and tetraoctanoate (**2b**) both exhibit a columnar mesophase with a narrow temperature range. Since 2,5-cyclohexadiene-1,4-dione has unique functionalities, we pay much attention to 2,5-cyclohexadiene-1,4-dione derivatives to apply them to discotic liquid crystals. In this study three series of 3,6-dioxo-1,4-cyclohexadiene-1,2,4,5-tetrayl tetrakis(4-alkoxybenzoate) **4**, 2,3,5,6-tetraalkoxy-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione **5**, and 2,3,5,6-tetrakis(alkanoylamino)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione **7** were synthesized and their mesomorphic properties were examined. The benzoates **4** exhibited a simple crystal-isotropic liquid transition compared with the aliphatic esters **2**. We concluded that the aromatic ring of benzoate **4** was not suitable for improving coplanarity and rigidity to the 2,5-cyclohexadiene-1,4-dione central core. We also obtained ethers **5** to improve chemical stability of esters **2**, and found that **5b** showed two endothermic peaks at 32 °C and 55 °C, respectively, by differential scanning calorimetry (DSC). However, only a vague texture was observed in the temperature range. Thus, we have not yet demonstrated that this mesophase was a liquid crystalline phase. Finally, we substituted an ester bond of **2** by an amide one to strengthen the inter-molecular interaction, and discovered that **7a** displayed a dendritic texture with thermal decomposition after being cooled from the isotropic liquid. We deduced this mesophase hexagonal columnar phase (Col_h) on the basis of the reported optical texture.