

二塩素置換テレフタルビスブチルアニリン同族体の 合成と中間相としての性質

The Preparation and Mesomorphic Properties of the Homologous Series of *N,N'*-(2,5-dichloroterephthalylidene)bis(4-*n*-butylaniline)

安田伍朗† 木本 博††

Goro YASUDA, Hiroshi KIMOTO

Abstract The homologous series of 2,5-dichloroterephthalylidene-bis-*n*-alkylaniline (included DCTBBA) have been prepared by the condensation of 4-alkylanilines with 2,5-dichloroterephthalaldehyde and their mesomorphic behavior characterized by hot-stage microscopy and DSC (differential scanning calorimeter).

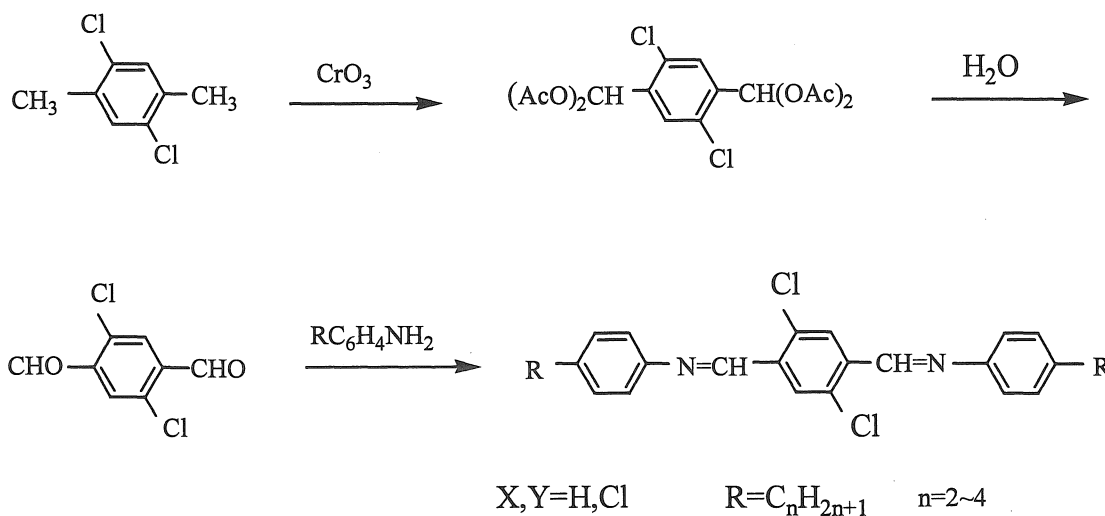
緒言

TBBA (Terephthalylidene) bis (4-*n*-butylaniline)¹⁾ はスメックチック H,C,A とネマチック相を持つ液晶として知られている。前回²⁾、中心の環の 2 位に塩素を導入して CTBBA (Chloroterephthalylidene) bis (4-*n*-butylaniline) を合成し、その構造を X 線構造解析を行い、TBBA との違いを調べた。

三つの環は TBBA では、16.1° と 52.9° CTBBA では一対の分子が結晶を構成していて、ひとつは 29° と 31° 他は 47° と 31°

でベンゼン環の面がねじれた状態で、塩素原子を出し合うかたちで結晶が形成されていた。ところで非線形有機材料として 2,5-(Dichloroterephthalylidene)bis(4-diethylaminoaniline) (R=N(Et)₂) が報告された³⁾。そこでまず、塩素を中心のベンゼン環の 2 位と 5 位に導入した類似の構造を持つ

DCTBBA (Dichloroterephthalylidene) bis (4-*n*-butylaniline) を合成して液晶性について、検討した。



† 愛知工業大学 工学部 応用化学科

†† 財団法人 科学技術交流財団

実験

DCTBBA の合成

合成は文献⁴⁾により、まず 2,5-ジクロロ-p-キシレンを無水酢酸でテトラアセテートとする。(収率 24.4%, 融点 204-205°C、文献値 37%, 199.5~200°C)、エタノール-水溶液中、硫酸触媒で還流して、2,5-ジクロロテレフタルアルデヒドを得る。

(収率 88%, 融点 158-159°C 文献値 86%, 157°C)

得られた 2,5-ジクロロテレフタルアルデヒドに倍モルの 4-n-butylaniline を加え、最少量のエタノール溶媒中で数時間、攪拌する。えられた結晶を濾別し、エタノールで再結を繰り返して目的の DCTBBA を得た。

DCTBBA の熱分析

TLC でワンスポットであることを確認した後、DSC による測定を行った。151.0°C (-79.24mJ/mole) に融点を示したが液晶性を示さなかった。これは再度、180°C まで 5°C/min で昇温を、繰り返したが、融点を示すのみであった。

結果および考察

DCTBBA は液晶性を示さないことを確認した。そこで側鎖のブチル基を短くすることで液晶性が現れるか検討することにした。側鎖をプロピル基にすると 131.1°C (-25.34mJ/mole) と

143.0°C (-4.26mJ/mole) の間にネマチック相が出現した。しかし、さらに短く、エチル基では液晶性を示さず 165.8°C (-24.00mJ/mole) に融点を示すのみであった。これは、偶奇効果によりひとつおきに液晶性が現れた結果と考えられる。

結論

今回 側鎖基を短くしたが、液晶性が、出現する可能性は、長くするほうが可能性があるので、側鎖基を長くして、液晶性の出現する化合物の合成を試みる必要がある。

文献

- 1) Mary E. Neubert and L.J. Maurer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1977, Vol. 43, pp313
- 2) Goro YASUDA and Hiroshi KIMOTO, *Liquid Crystals* 1998, Vol. 24, pp543
- 3) Kubrihara Takashi, Matsumoto Shiro, Kaino Toshikuni, Goto Tetsuya, Egawa, Keiichi Jpn.Kokai Tokyo Koho JP 01 93,720 [89,720] (*Chem.Abs* 111,243844t,1989).
- 4) J.R. Naylor *J. Chem. Soc.* 1952, pp4085

本研究は平成 17 年度愛知工業大学「教育・研究特別助成」を受けて行われた。

(受理 平成 18 年 3 月 18 日)