

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5117074号
(P5117074)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012.10.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 487/22 (2006.01)

C O 7 D 487/22 C S P

C O 9 K 19/40 (2006.01)

C O 9 K 19/40

C O 9 K 19/34 (2006.01)

C O 9 K 19/34

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-51927 (P2007-51927)
(22) 出願日 平成19年3月1日 (2007.3.1)
(65) 公開番号 特開2008-214228 (P2008-214228A)
(43) 公開日 平成20年9月18日 (2008.9.18)
審査請求日 平成22年2月24日 (2010.2.24)

特許法第30条第1項適用 2006年日本液晶学会討論会講演予稿集, 第203~204ページ, 平成18年9月1日発行

(73) 特許権者 000004444
J X 日鉱日石エネルギー株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(73) 特許権者 504180239
国立大学法人信州大学
長野県松本市旭三丁目1番1号
(74) 代理人 100103285
弁理士 森田 順之
(72) 発明者 内田 聡一
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
石油株式会社内
(72) 発明者 久手 幸徳
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本
石油株式会社内

最終頁に続く

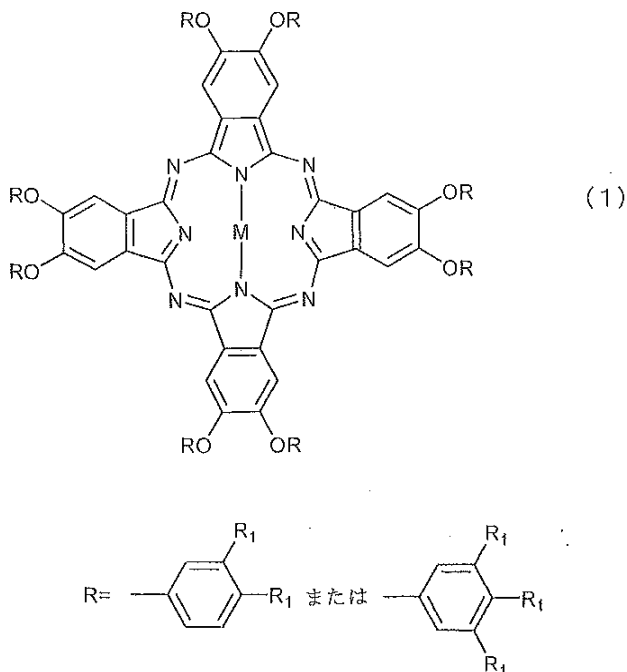
(54) 【発明の名称】 新規ディスコティック液晶性化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の一般式(1)で表わされ、液晶相として共連続性のキュービック相を示すことを特徴とするディスコティック液晶性化合物。

【化 1】



10

(ここで、Mはプロトン2個または金属カチオンであって、金属カチオンは、Mg、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、PbおよびBiから選ばれる金属のカチオンを示し、Rは全て同じでもまたは異なっても良く、R₁は炭素数1～30のアルコキシ基を示す。)

20

【請求項 2】

請求項1に記載のディスコティック液晶性化合物を用いて作製したキュービック相となったディスコティック液晶配向物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、新規ディスコティック液晶性化合物に関する。詳しくは、液晶層としてキュービック相を示すことを特徴とする新規なディスコティック液晶性化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスコティック液晶性化合物はフタロシアニンを用いたディスコティック液晶性化合物などで、一次元性のカラム相を示すものが知られており、この種の化合物はカラム内での円盤状のディスコティック液晶性分子がお皿を積み重ねたように重なることで、分子間の相互作用が増大し、分子の積層方向すなわちカラムの軸と同一方向の伝導度が非常に大きくなることが知られている。しかしながら、カラムの軸方向と垂直な方向では逆に移動度が低下する。一方、他の液晶相である共連続性キュービック相(bicontinuous cubic)はその特徴ある三次元網目構造を有しており対称性が高いことから、三次元的にいずれの方向にも高い伝導を示すことが期待され、様々な応用が期待される。一方で、実際にキュービック相を示す化合物は、棒状分子、ポリカテナール分子とデンドリマー分子によるキュービック相は、比較的知られているが、円盤状分子が示すキュービック相は非常に少ない(非特許文献1、2)。

40

【非特許文献1】コーネ(Kohne)外、「ツァイトシュリフト・フューア・ナトゥーアフォルシュング(Zeitschrift für Naturforschung)」, 1986年, 第41巻, p. 1036

【非特許文献2】ビラード(Billard)外, 「ジャーナル・ディ・フィジーク・フランス(Phys. France)」, 1989年, 第50巻, p. 539

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は共連続性キュービック相を示すディスコティック液晶性を示す材料を提供することである。さらには当該液晶性化合物を用いて作製したキュービック相となったディスコティック液晶配向物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

すなわち、本発明は、液晶相として共連続性のキュービック相を示すことを特徴とするディスコティック液晶性化合物に関する。

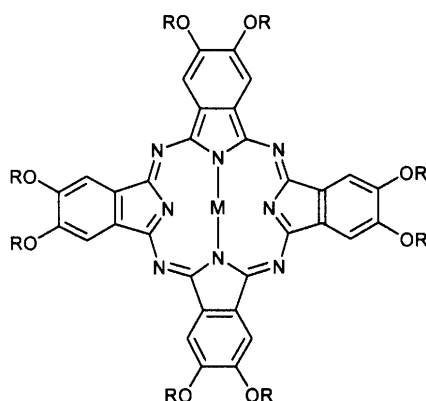
【0005】

また、本発明は、フタロシアニン構造を含むことを特徴とする前記のディスコティック液晶性化合物に関する。

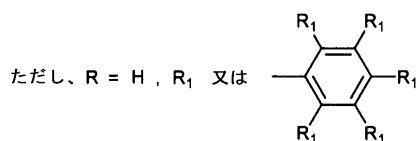
【0006】

また、本発明は、前記化合物が、下記の一般式(1)で表わされる化合物であることを特徴とするディスコティック液晶性化合物に関する。

【化2】



(1)



(ここで、Mはプロトン2個または金属カチオンであって、金属カチオンは、Mg、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、PbおよびBiから選ばれる金属のカチオンを示し、Rは全て同じでもまたは異なっても良く、R₁は水素、または炭素数1～30のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基から選ばれる基を示す。)

【0007】

また、本発明は、請求項1～3のいずれかに記載のディスコティック液晶性化合物を用いて作製したキュービック相となったディスコティック液晶配向物に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の共連続性キュービック相を示すディスコティック液晶性化合物は、一次元性のコラムナー相を示すディスコティック液晶性材料に比べて異方性の少ない等方的な液晶性材料である。また、本発明は簡単な手段により、ディスコティック液晶性分子がキュービック相となったディスコティック液晶配向物を作製でき、エレクトロルミネッセンス素子材料、イメージスキャナー材料、ホトリソグラフィ材料、太陽電池材料、強磁性材料、ガスセンサー、触媒等に有用に適用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の新規ディスコティック液晶性化合物について説明する。

ディスコティック液晶とは、中心に堅い円盤状コアを持ち、その周辺にフレキシブルなアルキル長鎖を持つ液晶化合物のことである。ディスコティック液晶性とは、中心の円盤状コア分子同士に - 相互作用とその周辺のアルキル長鎖が揺らぐことによって液体のような構造柔軟性を持ちながらも、固体固有の構造配向性を示すことである。

さらにディスコティック液晶性をもつ分子は、分子自身が図1のように自発的に積み重なってカラムを形成する。これをディスコティックカラムナー相といい、カラム内では分子間を電子やホールが移動する、「ホッピング伝導」と呼ばれる事象を持つため、一次元伝導体として応用できることが報告されている。

10

【0010】

本発明のディスコティック液晶性化合物は、カラムが直線で表わされる一次元性のカラムナー相ではなく、キュービック相を示すことを特徴とする。キュービック相としては、共連続性(bicontinuous)キュービック相と非連続性(discontinuous)キュービック相などを挙げることができるが、本発明でのキュービック相とは内部構造が三次元的に連続した、共連続性キュービック相である。共連続性キュービック相と非連続キュービック相の構造を図2に示す。

【0011】

共連続性キュービック相においては、内部の微小部分ではディスコティック液晶性に基づくカラム構造を形成しているが、カラムは緩やかに屈曲し、また分岐しており、例えば図2(ア)に示すような構造を挙げることができる。ディスコティック液晶性化合物からなる液晶性組成物が、共連続性キュービック相を有する場合、ディスコティック液晶性化合物からなるカラムが3次元のネットワーク構造を形成している。すなわち、共連続性キュービック相においては、カラムが3次元のあらゆる方向にネットワーク状に発達している。

20

【0012】

従って、多くのディスコティック液晶が通常示す一次元性のカラムナー液晶相のような異方性が無く、例えば一次元性カラムナー液晶相ではカラムの軸方向のみの移動度が高いのに対して、共連続性キュービック相においては三次元的に屈曲したカラムのネットワーク構造から、等方的な性質を示す。よって、一次元性カラムナー相では、カラムの配向する方向を制御することが重要であるが、キュービック相においてはこのような配向制御は必要ない。したがって、全てのカラム状ネットワークを電荷移動のパスとして用いることが出来る。このように共連続性キュービック相は通常のカラムナー液晶よりもデバイスを組むときにより扱いやすく、好ましいと考えられる。

30

【0013】

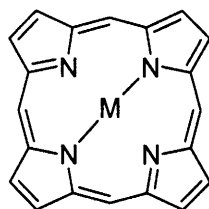
本発明のディスコティック液晶性化合物は中心に平面性の分子構造をもつものが用いられるが、芳香環または複素芳香環からなるか、あるいは、芳香環または複数芳香環が縮環した構造、またそれらの金属錯体(以後、中心錯体と呼ぶ)を有するものが好適に用いられる。例えば、ナフタレン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、コロネン、ヘキサベンゾコロネン、フラーレン類または、ポルフィリン類、アザポルフィリン類、フタロシアニン類、ナフタロシアニン類、などが挙げられる。

40

より具体的な構造としては、下記に示すような中心錯体を挙げることができるが、本発明の目的に適うものであれば、これに制限されるものではない。

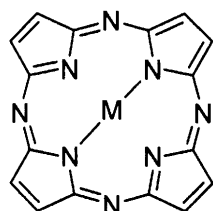
【0014】

【化 3】



【 0 0 1 5 】

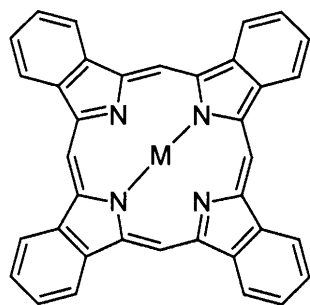
【化 4】



10

【 0 0 1 6 】

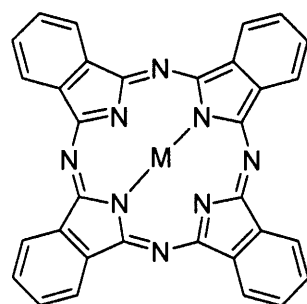
【化 5】



20

【 0 0 1 7 】

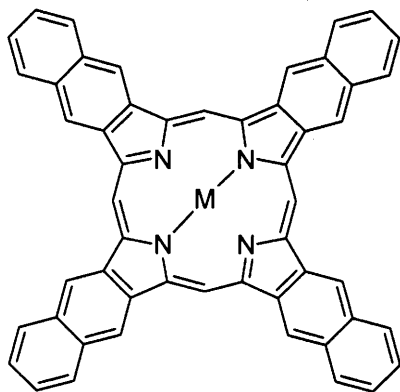
【化 6】



30

【 0 0 1 8 】

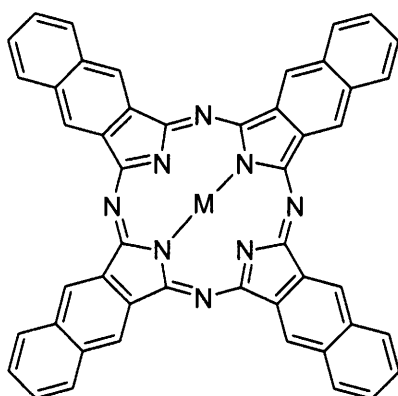
【化 7】



10

【 0 0 1 9 】

【化 8】



20

【 0 0 2 0 】

上記式中、Mはプロトン2個か金属カチオンを表す。例えば、Mg、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Biなどのカチオンを1つまたは2つ以上用いることができる。好ましくは、プロトン2個か2価の金属カチオンを一つ用いた場合であって、2価カチオンとしてはMg²⁺、Al²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺を用いたものである。

30

【 0 0 2 1 】

中心錯体としてこの中でも特に好ましいのは、金属錯体構造であり、その中でも特に好ましいのはフタロシアニンの金属錯体である。

【 0 0 2 2 】

さらに、上記中心錯体は、目的の性能を示すために適当な修飾基を水素原子の代わりに置換して結合することが出来る。修飾基としては、ハロゲン原子または炭素数1～30、好ましくは1～18のアルキル基またはアルコキシ基が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、2-エチルプロピル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、t-ブチルオキシ基、2-エチルプロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。また、アルキル基の水素の一部または全部を、不飽和結合を含む基、フェニル基など芳香環を含む置換基などとしても良い。カルボニル基、カルボニルオキシ基またはオキシカルボニル基、アミノ基等を用いて上記アルキル基等を結合しても良い。また上記アルキル基等の末端が、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、イソシアナート基、アルデヒド基、アミノ基などであっても良い。また、アルキル鎖の途中に、エステル結合(

40

50

-COO-)、酸アミド結合(-NH-CO-)、ウレタン結合(-NH-COO-)、エーテル結合(-O-)などを含んでも良く、繰り返し単位が1から15のエチレンオキシド鎖でも良い。2つの置換基が末端で結合をつくり環状となっても良い。例えば、環状エーテル、環状エステル、酸無水物、カルボジイミドなどを挙げることができる。また、さらに芳香環が縮環している構造でもよい。

【0023】

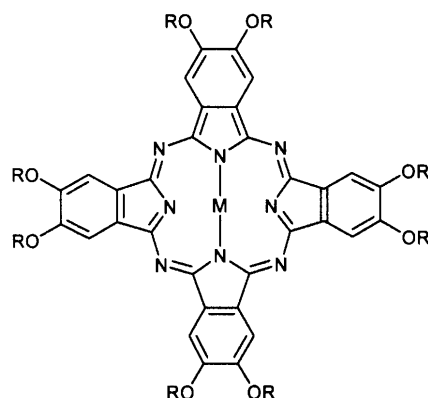
上記修飾基のうち、好ましいのはフェノキシおよびナフタロキシ構造を持つ化合物である。フェノキシ基あるいはナフタロキシ基はさらに置換基を有することが可能であり、ベンゼン環あるいはナフタレン環をアルキル基、アルコキシル基で置換したアルキル置換フェノキシ基、アルコキシ置換フェノキシ基、アルキル置換ナフタロキシ基、アルコキシ置換ナフタロキシ基などが好適に用いられる。その置換数および置換位置は、1つ以上で、目的の性能が得られれば特に制限されるものではなく、例えば、2-アルキル、2-アルコキシ、3-アルキル、3-アルコキシ、4-アルキル、4-アルコキシなどの1置換体、2,4-ジアルキル、2,4-ジアルコキシ、2,6-ジアルキル、2,6-ジアルコキシ、2,3-ジアルキル、2,3-ジアルコキシ、3,4-ジアルキル、3,4-ジアルコキシの2置換体、2,4,6-トリアルキル、2,4,6-トリアルコキシ、2,3,4-トリアルキル、2,3,4-トリアルコキシ、3,4,5-トリアルキル、3,4,5-トリアルコキシなどの3置換体などが用いられるが、特に2置換体以上が好ましく、さらに好ましくは2,4-ジアルキル、2,4-ジアルコキシ、3,4-ジアルキル、3,4-ジアルコキシ、3,4,5-ジアルキル、3,4,5-ジアルコキシの3置換体が好ましい。用いるアルキル鎖部分は炭素数1以上30以下、好ましくは25以下、さらに好ましくは18以下である。また上記アルキル基等の末端が、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、イソシアナート基、アルデヒド基、アミノ基などであっても良い。また、アルキル鎖の途中に、エステル結合、酸アミド結合、ウレタン結合、エーテル結合などを含んでも良く、繰り返し単位が1から15のエチレンオキシド鎖でも良い。2つの置換基が末端で結合をつくり環状となっても良い。例えば、環状エーテル、環状エステル、酸無水物、カルボジイミドなどを挙げることができる。また、さらに芳香環が縮環している構造でもよい。末端が水酸基やアミノ基などのヘテロ元素を持つ反応性置換基、例えばエステル基、エーテル基等を有していても良い。

【0024】

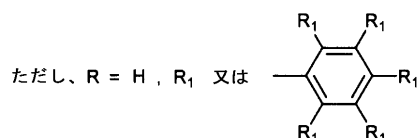
具体的な構造例を挙げると次の一般式(1)で表わされるものであるが、特にこれに制限されるものではない。

【0025】

【化9】



(1)



10

20

30

40

50

【0026】

ここで、Mはプロトン2個または金属カチオンを表す。例えば、Mg、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Biなどのカチオンを1つまたは2つ以上用いることができる。好ましくは、プロトン2個、または2価の金属カチオンを一つ用いた場合であって、2価カチオンとしては Mg^{2+} 、 Al^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} を用いたものである。Rは全て同じでもまたは異なっても良く、上記構造から任意の数を組み合わせて選ぶことができる。R₁は水素、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基から任意に選ぶことができ、R₁中のアルキル鎖部分は炭素数1以上30以下、好ましくは25以下、さらに好ましくは18以下である。また上記アルキル基等の末端が、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、イソシアナート基、アルデヒド基、アミノ基などであっても良い。また、アルキル鎖の途中に、エステル結合、酸アミド結合、ウレタン結合、エーテル結合などを含んでも良く、繰り返し単位が1から15のエチレンオキシド鎖でも良い。2つの置換基が末端で結合をつくり環状となっても良い。例えば、環状エーテル、環状エステル、酸無水物、カルボジイミドなどを挙げることができる。また、さらに芳香環が縮環している構造でもよい。末端が水酸基やアミノ基などのヘテロ元素を持つ反応性置換基、たとえばエステル基、エーテル基等を有していても良い。

10

【0027】

20

次に本発明のディスコティック液晶性化合物を用いて作製されるディスコティック液晶配向物を形成する方法、より具体的には本発明のディスコティック液晶性化合物を基板に対してキュービック相に配向させたディスコティック相形成のための方法について説明する。

最も簡便な方法としては、本発明のディスコティック液晶性化合物を二枚の平滑な基板間に挟むことにより、この目的は達成される。用いる基板としては、形成するディスコティック液晶配向物の厚みに比べて充分平滑であれば特に限定されず、材質、厚さ、寸法、形状等は目的に応じて適宜選択することができ、例えば無色あるいは有色ガラス、網入りガラス、ガラスブロック等が用いられる他、無色あるいは有色の透明性を有する樹脂でも良い。かかる樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、トリ酢酸セルロース、ポリメチルペンテンなどが挙げられる。なお、本発明における基板とは、常温において平滑な面を有するものであり、その面は平面あるいは曲面であってもよく、また応力によって変形するものであってもよい。また、例えば金属板のように不透明であっても良く、金、銀、クロム、銅、タングステン、アルミニウム、クロムやステンレスなどの平滑な金属板などが挙げられる。二枚の基板に挟む際には、必要に応じて加熱・加圧等を行っても良い。

30

【0028】

また、本発明のディスコティック液晶性化合物を溶解可能な溶媒に溶解して溶液とし、基板に塗布した後、溶媒を除去する方法も可能である。用いる溶媒はディスコティック液晶性化合物を溶解し得るものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、四塩化炭素、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロピルベンゼン、二塩化エチレン、塩化メチル等を挙げることができる。また、溶液中のディスコティック液晶性化合物の濃度については特に制限はないが、作製上の観点から0.1~5質量%程度が好ましい。また、ディスコティック液晶性化合物が溶解し難い場合には、攪拌、加熱等の操作を行ってもよい。

40

次いで、ディスコティック液晶性化合物溶液を基板表面に塗布する。基板としては、先に示した基板と同様で、適度に平滑性があれば問題はない。本発明のディスコティック液

50

晶性化合物の溶液を基板表面に塗布する方法としては特に制限はなく、例えば、キャスト、スピンコート、スプレーコート、パーコート等の方法によって実施することができる。また、塗布量については特に制限はないが、通常は、基板 1 cm^2 当たり $0.002 \sim 0.1\text{ ml}$ 程度が好ましい。次いで、上記溶媒を蒸発させることによりディスコティック液晶性化合物によるディスコティック液晶配向物を形成することができる。溶媒を蒸発させる方法としては、例えば、基板を加熱する方法が挙げられる。

【0029】

作製法および用いたディスコティック液晶性化合物の構造によっては、基板に挟むことで、あるいは溶液状態のディスコティック液晶性化合物を塗布することで、自然に基板に対してキュービック相をもつディスコティック液晶状態が達せられる場合もある。しかしながら、自然に基板に対してキュービック相をもつディスコティック液晶状態が達せられない場合には、必要に応じて配向させるための操作を行うことができる。配向させる手段としては、例えばディスコティック液晶性化合物を基板ごと加熱するなどにより、一旦液晶相における等方相が得られるまで昇温させた後、ゆっくりと冷却する方法などをとることが出来る。

【0030】

ディスコティック液晶性化合物が基板面に対してキュービック相となるようなディスコティック液晶相をとって配向していることの確認方法は、例えばX線回折測定法によって機能性材料にキュービック相特有の規則構造があることを観察することで確認できる。

【0031】

次に、本発明のディスコティック液晶性化合物を用いた配向型機能性デバイスについて説明する。

本発明の配向型機能性デバイスとしては、例えば、透明導電性基板上に光吸収剤として本発明のディスコティック液晶性化合物によるディスコティック液晶配向物、対極を順次積層配置した構造をもつものが挙げられる。あるいは、本発明のディスコティック液晶配向物による薄膜を作製した導電性基板上と対極の間に適当な電解質を有する形を挙げることができる。本配向型機能性デバイスは、例えばディスコティック液晶配向物が光吸収による電荷発生を行うことで、光照射により取り出し電荷量、すなわち電流値の変化する光電変換素子としての特性を示す。

【0032】

透明導電性基板は、通常、透明基板上に透明電極層を積層させて製造される。透明基板としては特に限定されず、材質、厚さ、寸法、形状等は目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無色あるいは有色ガラス、網入りガラス、ガラスブロック等が用いられる他、無色あるいは有色の透明性を有する樹脂でも良い。かかる樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、トリ酢酸セルロース、ポリメチルペンテンなどが挙げられる。なお、本発明における透明とは、 $10 \sim 100\%$ の透過率を有することであり、また、本発明における基板とは、常温において平滑な面を有するものであり、その面は平面あるいは曲面であってもよく、また応力によって変形するものであってもよい。

【0033】

また、電極の導電層を形成する透明導電膜としては、本発明の目的を果たすものである限り特に限定されることはなく、例えば、金、銀、クロム、銅、タングステンなどの金属薄膜、金属酸化物からなる導電膜などが挙げられる。金属酸化物としては、例えば、酸化錫や酸化亜鉛に、他の金属元素を微量ドーブしたIndium Tin Oxide ($\text{ITO}(\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn})$)、Fluorine doped Tin Oxide ($\text{FTO}(\text{SnO}_2 : \text{F})$)、Aluminum doped Zinc Oxide ($\text{AZO}(\text{ZnO} : \text{Al})$)などが好適なものとして用いられる。

膜厚は通常、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。また、表面抵抗（抵抗率）は、本発明の基板の用途により適宜選択されるところであるが、通常、 $0.$

10

20

30

40

50

0.1 ~ 500 / s q、好ましくは 0.1 ~ 50 / s q である。

【0034】

対極は、通常、金、白金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、カリウムなどの金属、あるいはカーボン電極などを用いることができる。対極の設置方法については、真空蒸着法、電子ビーム真空蒸着法、スパッタリング法や、溶媒に分散した金属微粒子を塗布し、溶媒を揮発除去する等の公知の方法で成膜しても良い。

また、本発明の液晶性組成物を用いたデバイスとしては、本発明の液晶性組成物薄膜を形成した導電性基板を一つの電極として、もう一つの電極として上記透明導電性基板または上記対極を用い、中間に電解質を設けた電気化学デバイスを用いることも可能である。本発明において用いられる電解質としては特に限定されず、液体系でも固体系のいずれでもよく、可逆な電気化学的酸化還元特性を示すものが望ましい。ここで、可逆な電気化学的酸化還元特性を示すということは、光電変換素子の作用する電位領域において、可逆的に電気化学的酸化還元反応を起こし得ることをいう。典型的には、通常、水素基準電極 (NHE) に対して -1 ~ +2 V vs NHE の電位領域で可逆的であることが望ましい。

【0035】

電解質のイオン伝導度は、通常、室温で $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが望ましい。

電解質層の厚さは特に制限されないが、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上であり、また、 3 mm 以下が好ましく、より好ましくは 1 mm 以下である。かかる電解質としては、上記の条件を満足すれば特に制限されるものでなく、液体系および固体系とも、本技術分野で公知のものを使用することができる。

素子特性の評価については、透明電極および対極にそれぞれ電流測定用の端子を取り付け、光照射の有無による電流値の変化について測定を実施すれば良い。

【実施例】

【0036】

[参考例1 (化合物1aの合成)]

4,5-ビス(4-デシルオキシフェニル)-1,2-ジシアノベンゼン(0.20 g, 0.32 mmol)、 CuCl_2 (0.016 g, 0.12 mmol)、1-ヘキサノール(2 ml)とジアザビスクロウンデセンをパスツールピペットで4滴加え、23時間還流した。反応溶液にメタノールを加え自然ろ過した。ろ紙上に残ったものをさらにメタノールで数回洗い、これをクロロホルムに溶かして回収した。溶媒を留去したのち、メタノールで3回、エタノールで3回洗った。その後カラムクロマトグラフィー(シリカゲル, CHCl_3 ; $R_f = 0.15$)で精製、ヘキサンで2回再結晶し、緑色の固体(化合物1a)を0.15 g得た。収率は73%であった。

IR (シリコンウエハ, cm^{-1})

2921, 2851, 1613, 1502, 1243, 1202, 610

【0037】

[参考例2 (化合物1bの合成)]

4,5-ビス(4-ドデシルオキシフェニル)-1,2-ジシアノベンゼンを原料として、参考例1と同様の方法により化合物1bを得た。

【0038】

[参考例3 (化合物1cの合成)]

4,5-ビス(4-テトラドデシルオキシフェニル)-1,2-ジシアノベンゼンを原料として、参考例1と同様の方法により化合物1cを得た。

【0039】

なお、化合物1a ~ 1cは下記式(2)で示される化合物であって、式中のRがそれぞれ以下に示すものである。

化合物1a: $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

化合物1b: $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$

10

20

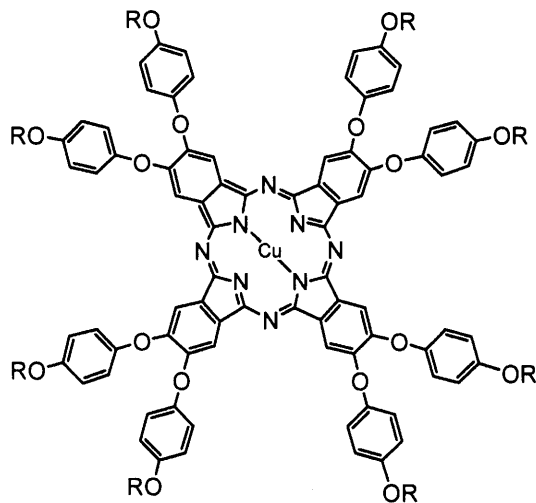
30

40

50

化合物 1 c : $R = C_{14}H_{29}$

【化 1 0】



(2)

10

【 0 0 4 0】

[実施例 1 (化合物 2 a の合成)]

4, 5 - ビス (3, 4 - ビスデシルオキシフェニル) - 1, 2 - ジシアノベンゼンを原料として、参考例 1 と同様の方法により化合物 2 a を得た。

20

【 0 0 4 1】

[実施例 2 (化合物 2 b の合成)]

4, 5 - ビス (3, 4 - ビスドデシルオキシフェニル) - 1, 2 - ジシアノベンゼンを原料として、参考例 1 と同様の方法により化合物 2 b を得た。

【 0 0 4 2】

[実施例 3 (化合物 2 c の合成)]

4, 5 - ビス (3, 4 - ビステトラデシルオキシフェニル) - 1, 2 - ジシアノベンゼンを原料として、参考例 1 と同様の方法により化合物 2 c を得た。

【 0 0 4 3】

なお、化合物 2 a ~ 2 c は下記式 (3) で示される化合物であって、式中の R がそれぞれ以下に示すものである。

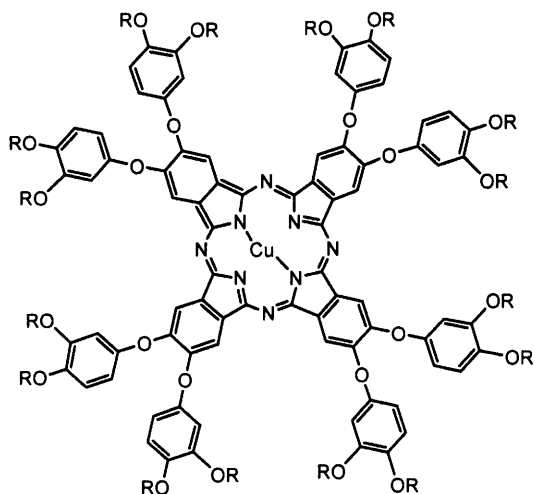
30

化合物 2 a : $R = C_{10}H_{21}$

化合物 2 b : $R = C_{12}H_{25}$

化合物 2 c : $R = C_{14}H_{29}$

【化 1 1】



(3)

40

【 0 0 4 4】

50

【実施例 4（化合物 3 a の合成）】

4, 5 - ビス（3, 4, 5 - トリスデシルオキシフェニル） - 1, 2 - ジシアノベンゼンを原料として、参考例 1 と同様の方法により化合物 3 a を得た。

【0045】

【実施例 5（化合物 3 b の合成）】

4, 5 - ビス（3, 4, 5 - トリステトラデシルオキシフェニル） - 1, 2 - ジシアノベンゼンを原料として、参考例 1 と同様の方法により化合物 3 b を得た。

【0046】

【実施例 6（化合物 3 c の合成）】

4, 5 - ビス（3, 4, 5 - トリステトラデシルオキシフェニル） - 1, 2 - ジシアノベンゼンを原料として、参考例 1 と同様の方法により化合物 3 c を得た。

【0047】

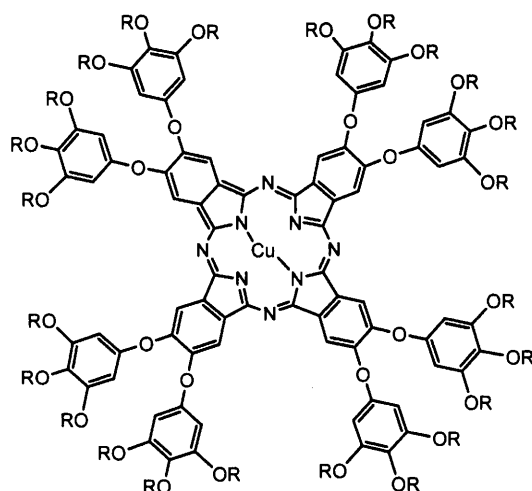
なお、化合物 3 a ~ 3 c は下記式（4）で示される化合物であって、式中の R がそれぞれ以下に示すものである。

化合物 3 a : $R = C_{10}H_{21}$

化合物 3 b : $R = C_{12}H_{25}$

化合物 3 c : $R = C_{14}H_{29}$

【化 12】



【0048】

【実施例 3】

液晶相の同定は加熱 X 線構造解析と DSC、偏光顕微鏡（POM）観察で行った。

図 3 に示すとおり、化合物 3 a の 155 °における X 線回折パターンでは低角度側に鋭いピークが 5 本と高角度側にアルコキシ鎖の融解に相当するブロードなピークが観察された。低角度側の 5 本のピークのスペーシング比は $1/\sqrt{6} : 1/\sqrt{8} : 1/\sqrt{9} : 1/\sqrt{12} : 1/\sqrt{14}$ であり、これ低角度側の 5 本のピークはミラー指数：(h k l) の (2 1 1), (2 2 0), (2 2 1), (2 2 2), (3 2 1) に帰属できる。これら低角度側の 5 本のピークの X 線回折パターンからキュービック相であることがわかった。

同様に他の化合物についても加熱 X 線構造解析により、液晶相を決定した。結果を表 1 に示す。最終的には化合物 2 b ~ c および 3 a ~ c においてキュービック相の発現が確認された。また化合物 1 ~ 3 の液晶相の温度変化を図 4 に示す。

【0049】

【表 1】

化合物 (液晶相)	格子定数/ Å	面間隔/ Å		ミラー指数 (h k l)	
		実験値	計算値		
3a: (Col _r (P2m) at 65 °C)	a=52.9 b=39.3 h=4.0* Z=ca.1 for ρ=1.00 [¶]	31.5	31.5	(1 1 0)	10
		26.4	26.4	(2 0 0)	
		18.5	18.4	(1 2 0)	
		16.1	16.1	(3 1 0)	
		11.7	11.7	(2 3 0)	
		10.9	10.9	(4 2 0)	
		8.90	8.81	(6 0 0)	
		ca. 4.5	-	#	
(Cub(Pn3m) at 155 °C)	a=90.1 Z=76 for ρ=1.00 [¶]	36.9	37.0	(2 1 1)	20
		32.4	32.1	(2 2 0)	
		29.6	30.2	(2 2 1)	
		26.4	26.2	(2 2 2)	
		24.4	24.3	(3 2 1)	
		ca. 4.5	-	#	
3b: (Col _r (P2m) at 30 °C)	a=60.9 b=40.9 h=4.0* Z=ca.1 for ρ=1.00 [¶]	34.0	34.0	(1 1 0)	30
		30.4	30.4	(2 0 0)	
		24.5	24.4	(2 1 0)	
		8.60	8.50	(4 4 0)	
		ca. 4.5	-	#	
(Cub(Pn3m) at 135 °C)	a=97.6 Z=97 for ρ=1.00 [¶]	40.1	40.0	(2 1 1)	30
		34.2	34.5	(2 2 0)	
		32.0	32.5	(2 2 1)	
		28.7	28.3	(2 2 2)	
		26.3	26.2	(3 2 1)	
		ca. 4.4	-	#	
3c: (Col _r (P2m) at 40 °C)	a=66.3 b=45.3 h=4.0* Z=ca.1 for ρ=1.00 [¶]	37.4	37.4	(1 1 0)	30
		33.2	33.2	(2 0 0)	
		19.0	18.7	(2 2 0)	
		16.8	16.6	(4 0 0)	
		10.6	10.7	(2 4 0)	
		9.70	9.50	(7 0 0)	
		9.12	9.11	(0 5 0)	
		8.50	8.61	(5 4 0)	
		ca. 4.5	-	#	
(Cub(Pn3m) at 124 °C)	a=97.6 Z=87 for ρ=1.00 [¶]	39.4	39.8	(2 2 0)	30
		32.5	32.5	(2 2 1)	
		29.2	29.4	(3 1 1)	
		26.6	26.2	(3 2 1)	
		14.7	14.7	(6 2 2)	
		ca. 4.4	-	#	

Col : ディスコティックカラムナー相 Cub : キュービック相

【図面の簡単な説明】

【0050】

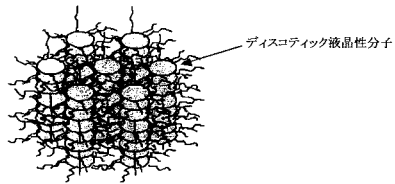
【図 1】一次元性のカラムナー相となったディスコティック液晶性分子の配置状態を示す図である。

【図 2】キュービック相中のディスコティック液晶性化合物の集積状態を示す図である。

【図 3】化合物 3 a の加熱 X 線解析結果を示す図である。

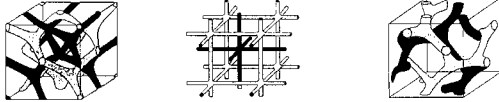
【図 4】化合物 1 ~ 3 の液晶相の温度変化を示す図である。

【図 1】

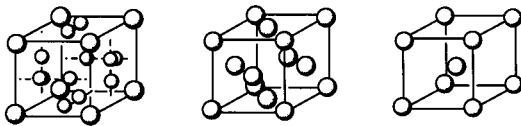


【図 2】

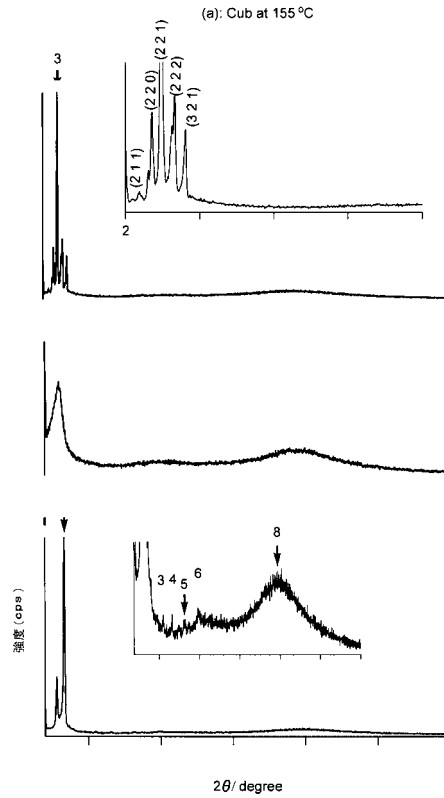
(ア) 連続性キュービック相



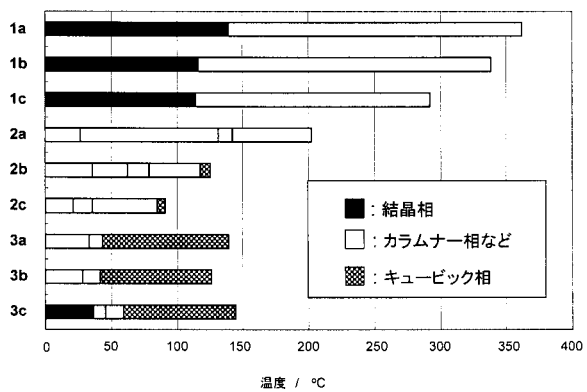
(イ) 非連続性キュービック相



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 錦谷 禎範

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内

(72)発明者 太田 和親

長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学内

審査官 早川 裕之

(56)参考文献 特開平08-334621(JP,A)

特開平09-171108(JP,A)

特開平07-070458(JP,A)

英国特許出願公開第02290489(GB,A)

Material Letters, 2001年, 51, 534-538

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 487/22

C09K 19/02~40

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)

JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580(JDreamII)