

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 911720 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 911720

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09K 19/52
G02F 1/13
G09F 9/35

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 10.04.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 10.04.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 13.10.1991

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

12.04.1990 DE 4011804

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Harada, Takamasa, Japan, JAPANI, (JP)

2 •Rösch, Norbert, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Wegener, Peter, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Makrosyklisen yhdisteen käyttö ferrosähköisten nestekideseosten komponenttina

Användning av makrocycliska föreningar som komponenter för ferroelektriska vätskekristallblandningar

Makrosyklisten yhdisteiden käyttö ferrosähköisten nestekideseosten komponenttina

5 Keksintö koskee makrosyklisten yhdisteiden käyttöä ferrosähköisissä nestekideseoksissa ja näiden seosten käyttöä sähkö-optisissa kytkin- ja indikointielementeissä.

 Kytkin- ja indikointielementit, jotka sisältävät ferrosähköisiä nestekideseoksia, ("FLC-valoventtiilit") ovat tunnettuja esimerkiksi julkaisusta EP-B 0 032 362 (= US 4 367 924). Nestekideventtiilit ovat laitteita, jotka muuttuvat optisilta läpäisyominaisuuksiltaan sähköisen kytkennän johdosta niin, että niiden läpi kulkevan (ja mahdollisesti jälleen heijastuvan) valon voimakkuus moduloituu. Esimerkkejä ovat tunnetut kellojen ja taskulaskimien näytöt tai nestekidenäytöt OA- (office automation) tai TV-(televivio) alalla. Näihin luetaan kuitenkin myös optiset sulkimet, niin kutsutut "light shutter"-laitteet, jollaisia käytetään esim. kopiokoneissa, painokoneissa, hitsaajan suojalaseissa, polarisoiduissa siimälaseissa kolmiulotteisen tarkastelun suorittamiseksi jne. Myös niin kutsutut "spatial pight modulators"-laitteet luetaan nestekidevaloventtiilien käyttöalueeseen (katso teosta Liquid Crystal Device Handbook, Nikkan Koguo Shimbun, Tokio, 1989, ISBN 4-526-02590-9C 3054 ja siinä viitattuja teoksia).

 Sähkö-optiset kytkin- ja indikointielementit ovat valmistetut siten, että FLC-kerros on molemmilta puoliltaan sellaisten kerrosten väliinsä sulkema, joita ovat yleensä tässä järjestyksessä FLC-kerroksesta lukien:

30 vähintään yksi sähköisesti eristävä kerros, elektrodit ja rajoituslevy (esim, lasia). Lisäksi niihin kuuluu polariisaattori, mikäli niitä käytetään "guest-host"-tavalla tai heijastavalla tavalla, tai kaksi polarisaattoria, jos käytötapana käytetään läpäisevää kahtaistaittoa ("birefringence mode").

Orientoitumiskerrokset saataavat, yhdessä rajoituslevyjen välisen riittävän pieneksi valitun etäisyyden kanssa, FLC-seoksen FLC-molekyylit sellaiseen konfiguraatioon, jossa molekyylien pitkittäisakselit ovat keskenään yhdensuuntaiset ja smektiset tasot ovat kohtisuorasti tai viistosti orientoitumiskerrokseen nähden. Tässä systeemissä molekyyleillä on tunnetusti kaksi samanarvoista orientoitumista, joiden välillä ne voidaan kytkeä sähkökentän sykäksellisen kohdistamisen avulla, so. FLC-näytöt ovat bistabiilisti kytkettävissä. Kytkentäajat ovat kääntäen verrannollisia FLC-seoksen spontaaniseen polarisaatioon ja ne ovat mikrosekuntien suuruusluokkaa.

Tällaisten FLC-näyttöjen pääasialliseksi eduksi verrattuna teollisuuskäytännössä tähän asti oleellisesti vielä tavattaviin LC-näyttöihin katsotaan saavutettavissa oleva Multiplex-suhde, so. ajallisesti peräkkäisessä menetelmässä ("Multiplex-menetelmässä") ohjattavien rivien maksimiluku, joka FLC-näytöissä on huomattavasti suurempi kuin tähän astisissa LC-näytöissä. Tämä sähköinen ohjaus pohjautuu oleellisesti edellä mainittuun ja julkaisussa SID 85 DIGEST s. 131 (1985) esimerkkinä kuvattuun sykäysten kohdistamiseen.

FLC-näyttöjen eräs oleellinen epäkohta on kuitenkin se, että ne osoittavat ei-ohjatussa tilassa direktorin (so. molekyyliasuuntaisuuden) ei-toivottua epäyhdenmukaisuutta ja sen johdosta yhtä tai useampaa niin kutsuttua twist-tilaa (M.A. Handschy, N.A. Clark, S.T. Lagerwall; Phys. Rev. Lett. 51, 471 (1983); Glogarova, J. Pavel; J. Phys. (Ranska) 45, 143 (1984); N. Higi, T. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda; Jap. Appl. Phys. 27, 8 (1988)).

Tämä epäyhdenmukaisuus johtaa muisti-tilassa ja Multiplex-käytössä voimakkaaseen kontrastin vähenemiseen näytössä, erityisesti sen johdosta, että valoa estävässä tilassa tapahtuu huomattava vaaleneminen (harmaampi tumma tila). Sitapaitsi liittyy twist-tilan esiintymiseen aalto-

pituuden hajautumista, joka voi johtaa vääristyneisiin väreihin näytössä.

On jo yritetty estää häiritsevien twist-tilojen esiintyminen valitsemalla sopivasti orientoitumiskerrokset, jolloin kuitenkin tähän asti on todettavissa ainoastaan vaatimattomia tuloksia. Varsin usein osoittautuivat monesti esiintyvät lähes yhdenmukaiset tilat (esim. käytettäessä viistosti päälle puhallettua SIO:ta) epästabiilileiksi ja hajosivat jälleen twist-tiloiksi.

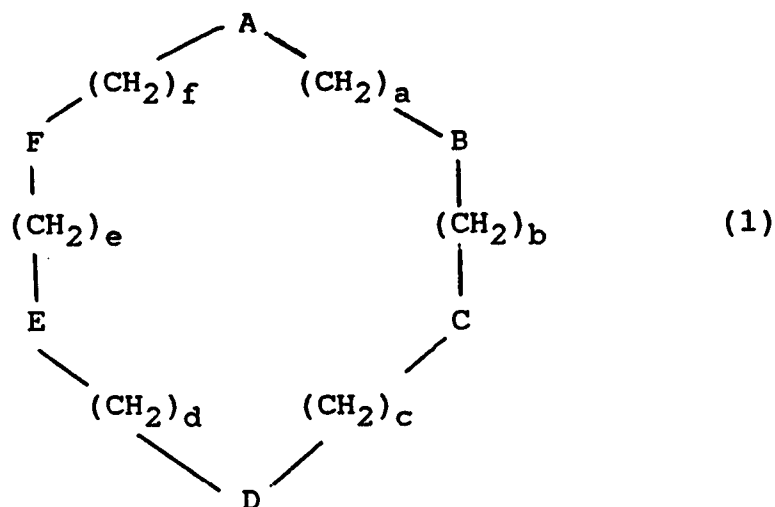
Twist-tilojen esiintymistä näyttää suosivan erityisesti se, että käytetään ferrosähköisiä nestekideoksia, joiden spontaaninen polarisaatio on korkeampi (M.A. Handschy ja N.A. Clark; Ferroelectrics 59, 69 (1984)). Tällaiset seokset ovat kuitenkin erityisen sopivia korkea-informatiivisten näyttöjen kehittämiseen, koska ne johtavat lyhyihin kytkentaikoihin.

Esillä olevan keksinnön tehtävänä on aikaansaada FLC-seoksia, jotka FLC-näytöissä eivät muodosta mitään twist-tiloja, vaan muodostavat yhdenmukaisia tiloja ja siten antavat suuren kontrastin.

Yllättäen keksittiin nyt, että lisäämällä makrosykliä yhdisteitä FLC-seoksiin voidaan estää edellä kuvattujen twist-tilojen esiintyminen.

Julkaisussa DE-A 39 39 697 esitettiin jo kryptandien ja koronandien - jotka voivat myös olla makrosyklejä - käyttämistä nestekideoksissa niin kutsuttujen haamukuvien syntymisen estämiseksi. Nyt käytetyt makrosykliset yhdisteet - joiden yhteydessä ei taipumus ionien kompleksoitumiseen ole etualalla - estävät twist-tilojen esiintymisen riippumatta kulloinkin käytetystä orientoitumiskerroksesta.

Tehtävän ratkaisu perustuu tällöin ferrosähköisen nestekideoksen aikaansaamiseen, joka koostuu vähintään kahdesta komponentista, jolloin yksi komponentti tarkoittaa vähintään yhtä makrosyklistä yhdistettä, jolla on yleinen kaava (1)



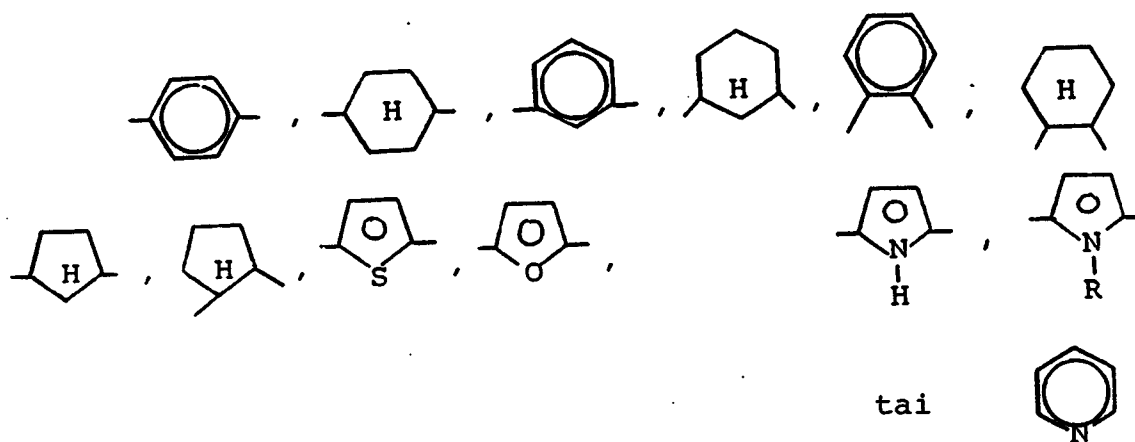
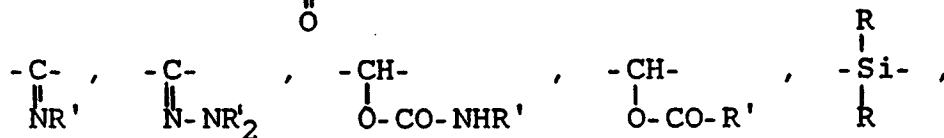
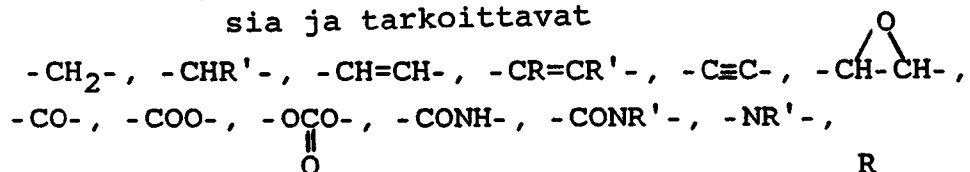
jolloin

a, b, c, d, e, f tarkoittavat toisistaan riippumatta kokonaislukuaväliä 0 - 4, jolloin

15

$$a + b + c + d + e + f \geq 7 \text{ ja}$$

-A-, -B-, -C-, -D-, -E-, -F- ovat samanlaisia tai erilaisia ja tarkoittavat



jolloin

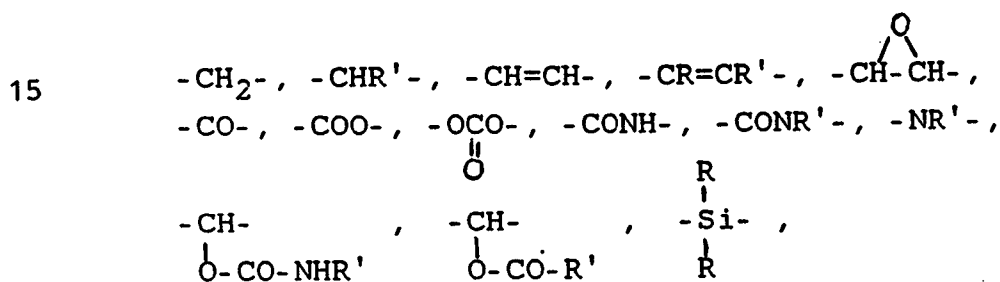
R on alkyyli, jossa on 1 - 12 C-atomia ja

R' on alkyyli, jossa on 1 - 12 C-atomia, jolloin
 yksi $-\text{CH}_2-$ ryhmä voi olla korvattu tähteillä $-0-$, $-\text{COO}-$ tai
 5 $-\text{OCO}$, tai voivat tarkoittaa fenyyliä tai Cl, F tai CN.

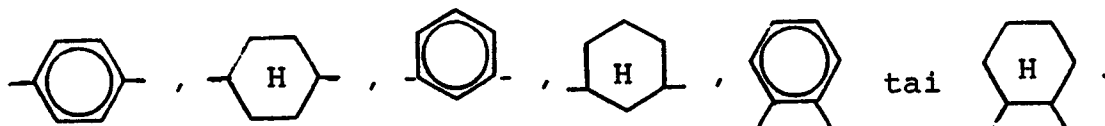
Edullisena pidetään ferrosähköistä nestekideseos-
 ta, joka sisältää kaavan (1) mukaista makrosyklistä yhdis-
 tettä, jolloin symboleilla on seuraavat merkitykset:
 a, b, c, d, e, f, R ja R' ovat sellaisia kuin edellä on
 10 esitetty,

$-\text{B}-$, $-\text{C}-$, $-\text{E}-$ ja $-\text{F}-$ ovat $-\text{CH}_2-$ ryhmä ja

$-\text{A}-$ ja $-\text{D}-$ ovat samanlaisia tai erilaisia ryhmiä



20



25

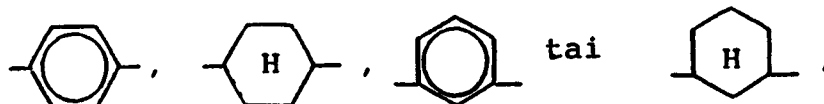
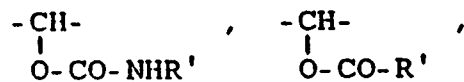
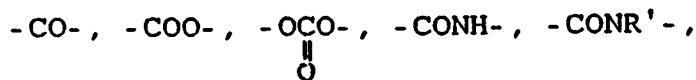
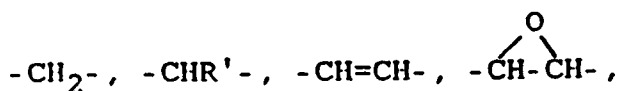
Erityisen edullisesti käytetään sellaisia kaavan
 (1) mukaisia makrosyklisiä yhdisteitä, joissa symboleilla
 on seuraavat merkitykset:

a, b, c, d, e ja f ovat toisistaan riippumatta kokonaisluku
 väliltä 0 - 3,

30

$-\text{B}-$, $-\text{C}-$, $-\text{E}-$, $-\text{F}-$ ovat $-\text{CH}_2-$ ryhmä,

$-\text{A}-$ ja $-\text{D}-$ ovat samanlaisia tai erilaisia ryhmiä

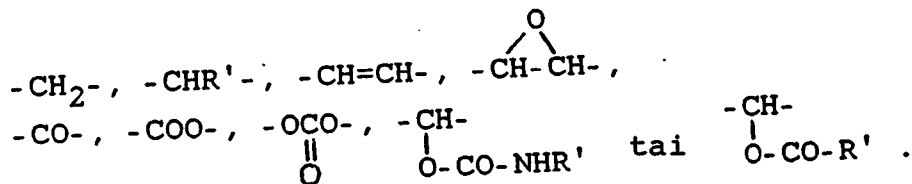


jolloin

R on alkyyli, jossa on 1 - 12 C-atomia ja

R' on alkyyli, jossa on 1 - 12 C-atomia, tai tarkoittavat fenyyliä.

Erityisen edullisesti on ryhmillä -A- ja -D-
seuraavat merkitykset



Keksinnön mukainen seos sisältää yleensä 0,01 - 10 mol-%, erityisesti 0,1 - 10 mol-% makrosyklistä yhdistettä.

Nestekideseoksissa käytettäväksi soveltuu periaatteessa laaja spektri makrosyklisiä yhdisteitä - so. ren-
gasmaisia yhdisteitä, joissa on 13 tai useampia jäseniä;
määrittelyä varten katso esim. teosta B.O.A. Neumüller
(toimittaja), Römpps Chemie-Lexikon 8 painos, Frankh'sche
Verlagsbuchandlung, Stuttgart 1989 - joskin twist-tilojen
syntymisen estämiseksi ovat sopivia erityisesti edellä
esitetyn kaavan (1) mukaiset makrosyklit. Keksinnön mukai-
set seokset voivat sisältää myös useita erilaisia kaavan
(1) mukaisia yhdisteitä. FLC-seokseen sisältyy tällöin
yhteensä 0,01 - 10 mol-% makrosyklisiä yhdisteitä.

- Nestekideseokset sisältävät yleensä 2 - 20, edullisesti 2 - 15 komponenttia, niiden joukossa vähintään yhtä makrosyklistä yhdistettä. Muut aineosat valitaan edullisesti tunnetuista yhdisteistä, joilla on nemaattisia
- 5 kolesterisia ja/tai sopivia/smektisiä faaseja, ja näihin kuuluvat esimerkiksi Schiff'in emäkset, bifenyylit, terfenyylit, fenyyliisykloheksaanit, sykloheksyylibifenyylit, pyrimidiinit, kanelihappoesterit, kolesteroliesterit, erilaiset silloitetut, p-alkyylibentsoehappojen päätease-
- 10 massa polaariset moniytimiset esterit. Yleensä ovat kaupasta saatavissa olevat nestekideseokset jo ennen keksinnön mukaisen yhdisteen (yhdisteiden) lisäämistä erilaisten komponenttien seoksina, joista ainakin yksi on mesogeeni, so. joka osoittaa yhdisteenä, johdannaismuodossa tai määrättyjen kanssakomponenttien kanssa muodostamassa seoksessa
- 15 nestekide-faasia $\angle$ odotettavissa on ainakin yhden enantiotrooppisen (kirkastumislämpötila > sulamislämpötila) tai monotrooppisen (kirkastumislämpötila < sulamislämpötila) mesofaasin muodostuminen⁷.
- 20 Kuvattuja nestekideseoksia voidaan edullisesti käyttää sähkö-optisissa kytkin- ja indikointilaitteissa.
- Keksinnön mukaisissa kytkin- ja indikointilaitteissa (FLC-valoventtiilit vast. näytöt) on mm. seuraavia rakenneosia: keksinnön mukaista nestekideseosta (makrosyklistä yhdistettä sisältävää), kantajalevyjä (esim. lasia tai tekoainetta), päällystettyinä läpinäkyvillä elektrodeilla (kaksi elektrodia), vähintään yksi orientoitumiskerros, etäisyyden säilyttäjä, kiinnityskehys, polarisaattoreita samoin kuin värinäyttöjä varten ohuita värisuodatinkerroksia. Muita mahdollisia komponentteja ovat heijastusta vähentävät, passivointi-, tasaus- ja este-kerrokset samoin kuin sähköisesti ei-lineaariset elementit, kuten esim. ohutkerrostransistorit (TFT) ja metalli-eristin-metalli (MIM)-elementit. Nestekidenäyttöjen yleinen rakenne
- 35 on yksityiskohtaisesti selostettu jo asianomaisissa monogra-

fioissa (esim. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers, 1987, sivut 12-30 ja 163-172).

5 FLC-valoventtiileinä pidetään edullisina sellaisia kytkinlaitteita, joita ohjataan Multiplex-menetelmällä. Erityisen edullisina pidetään nestekidekennoja, jotka työskentelevät SSFLC-tekniikalla ("surface stabilized ferroelectric liquid Crystal") ja joissa kerrospaksuus (so. rajoituslevyjen välinen etäisyys) on 1 - 20 μm . Eri-

10 tyisen edullinen kerrospaksuus on 1 - 10 μm , kaksoistaittomenetelmässä aivan erityisesti 1,2 - 3 μm .

Lisäksi ovat keksinnön mukaiset yhdisteet edullisesti käytettävissä käytettäessä SSFLC-näyttöjä niin kut-

15 sutussa "guest-host mode"-menetelmässä, jossa optinen vaikutus ei palaudu kaksoistaittoilmiöihin, vaan dikroiittisten väriaineiden anisotrooppiseen absorptioon, jotka väriaineet ovat liuenneina FLC-matriisiin.

Keksinnön mukaiset yhdisteet estävät twist-tilojen esiintymisen smektisten kerrosten erilaisille geometri-

20 oille SSFLC-kennossa (katso esim. artikkelia: H.R. Dübal, C. Escher, D. Ohlendorf; Proc. 6th intl. Symp. on Electrets, Oxford, Englanti 1988). Erityisesti tämä pätee niin kutsutulle "koskemattomalle rakenteelle" ("jungfräuliche (virgin) Textur"), jossa smektiset kerrokset kulkevat kulmit-

25 taisesti ("Chevron"-Geometrie), ja "bookshelf"- tai "quasi-bookshelf"-geometrialle, joissa smektiset kerrokset kulkevat kohtisuoraan lasilevyjä vastaan (katso artikkelia Y. Sato et al., Jap. J. Appl. Phys. 28, 483 (1989)). Keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttäminen tässä "bookshelf"-geometriassa on erityisen edullista, koska tämä ei aikaan-

30 saa ainoastaan hyviä tummia tiloja, vaan suuren tehokkaan kytkinkulman johdosta aikaansaa myös valoisan tilan suuren läpinäkyvyyden.

Lisäksi on osoittautunut, että keksinnön mukaiset

35 yhdisteet helpottavat FLC-seoksissa homogeenisen quasi-

bookshelf-geometrian kenttäindusoitua valmistusta
(Y. Sato et al., Jap. J. Appl. Phys. 28, 483 (1989)).

Ksksintöä valaistaan seuraavien esimerkkien avulla:

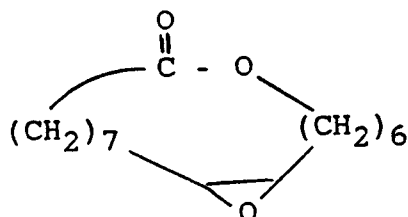
Esimerkit

5 Makrosyklisiä yhdisteitä, erityisesti sellaisia,
joilla on yleinen kaava (1), voidaan valmistaa seuraavilla
menetelmillä:

1) suorittamalla renkaan sulkeminen Ziegler-laimen-
nusperiaatteen mukaan (Ziegler, Houben-Weyl 4/2, s. 738 -
10 740, 755-764), esim. α,ω -diestereistä alkalimetallin
avulla asyloiinien muodostamiseksi (Finley, Chem. Rev. 64,
573 - 589 (1964)), tai suorittamalla Dieckmann'in esterii-
kondensaatio lähtemällä pitkäketjuisista α,ω -diestereistä
tai α,ω -dinitriileistä (Bloomfield Tert. Lett. 591 (1968)).

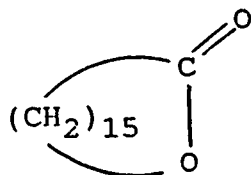
15 2) renkaan laajentamisreaktioiden avulla lähtemäl-
lä helposti saatavista C_{12} - tai C_{16} -karboksylisistä keto-
neista ja/tai olefiineista, esim. E. Müller'in menetelmän
mukaan käyttämällä diatsometaania (Müller, Heischbiel,
Tert. Lett. 2809 (1964)) tai diatsoetikkaesteriä (Mock,
20 Hartmann, J. Org. Chem. 42, 459, 466 (1977)) happo-kata-
lyysin alaisena, Bayer-Villiger'in mukaan käyttämällä per-
happoja laktonien muodostamiseksi (Krow, Tetrahedron 37,
2697 (1981)), karbonaattien muodostamiseksi (Bailey, Slink,
J. Am. Chem. Soc. 104, 1769 (1982) tai epoksidien muodos-
tamiseksi Schmidt'in mukaan tai käyttämällä typpivetyhap-
25 poa laktonien muodostamiseksi (Krow, Tetrahedron 37, 1283
(1981)).

Esimerkki 1



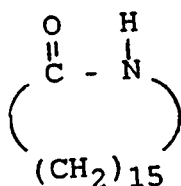
2,0 g 8-sykloheksadesen-1-onia (cis-trans-seosta) lämmitetään 50 ml:ssa dikloorimetaania 6,0 g:n kanssa 70 %:ista m-Cl-perbentsoehappoa 16 tunnin ajan palautustislaolosuhteissa. Jäähdyttämisen jälkeen erotetaan saostunut m-Cl-bentsoehappo suodattamalla, suodos pestään 2n-soodaliuoksella ja vedellä, kuivataan ja haihdutetaan: saanto: 1,95 g. Kromatografian avulla (SiO_2 ; heksaani/etyyliasetatti 95:5) suoritetun puhdistuksen jälkeen saadaan 1,1 g sitkeätä kirkasta nestettä, joka seistessään kiteytyy. NMR- ja massaspektroskooppiset tulokset vahvistavat edellä mainitun rakenteen.

Esimerkki 2



Lähtemällä 2,0 g:sta sykloheksadekanonia ja 4 g:sta perbentsoehappoa saadaan analogisesti tyydytettyä laktonia (2-oksa-sykloheptadekan-1-onia) vahamaisena, kirkaana kiteisenä massana.

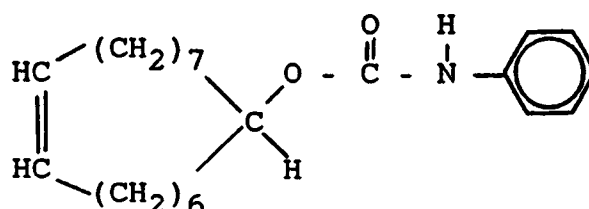
Esimerkki 3



Yhteen grammaan sykloheksadekononia, joka on liuotettu 10 ml:aan kloroformia, lisätään 20 °C:ssa 1 ml väkevää rikkihappoa, ja samalla kun seosta hämmennetään, lisätään siihen annoksittain 0,5 g natriumatsidia. Tämän jälkeen kuumennetaan yhden tunnin ajan palautustislaolosuhteissa ja sen jälkeen seos kaadetaan jäihin; CHCl_3 -faasi erotetaan ja kuivataan ja haihdutetaan. Punnitus- tulos 1,0 g. Kromatografian (SiO_2 /etyyliasetatti) jälkeen

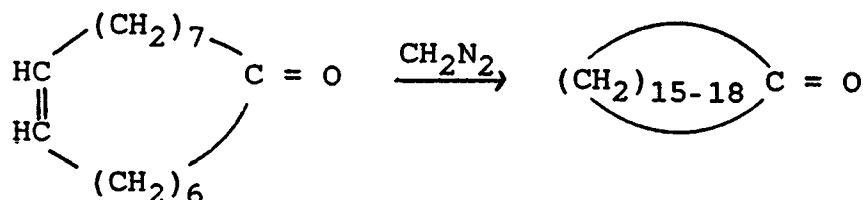
saadaan 0,4 g kiteitä, sp. 120 - 121 °C, jotka kiteet vastaavat IR:n, NMR:n ja massaspektrin mukaan 17-rengas-laktaamin edellä esitettyä rakennetta.

Esimerkki 4



2,0 g 8-sykloheksadesen-1-olia, joka on valmistettu vastaavasta ketonista pelkistämällä NaBH_4 :n avulla etanolissa, kuumennetaan palautustislausolosuhteissa 3 tunnin ajan 20 ml:ssa dikloorimetaania 1 g:n kanssa fenyyliisosyanaattia. Liuoksen haihdutuksen jälkeen puhdistetaan kromatograafisesti (SiO_2 /heksaani:etyyliasetatti 95:5). Tällöin saadaan 800 mg kiteitä: sp. 86 - 87 °C. Analyytiset tulokset vahvistavat edellä esitetyn rakenteen.

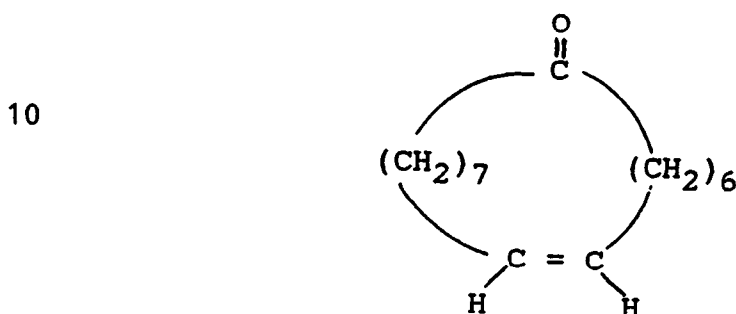
Esimerkki 5



Liuokseen, joka sisältää 20 g 8-sykloheksadesen-1-onia liuotettuna 50 ml:aan eetteriä, lisätään 1 ml BF_3 ·eetteraattia. Samalla kun seosta jäähdytetään jäällä ja hämmennetään, lisätään siihen tipottain 325 ml eetteriä, joka sisältää siihen liuotettua 145 mmol diatsometaania, niin että tapahtuu nopea värin häviäminen. Puolen määrän lisäämisen jälkeen lisätään vielä 1 ml BF_3 -eetteraattia. Sen jälkeen kun lisääminen on suoritettu loppuun, pestään Na_2CO_3 -liuoksella ja vedellä, kuivataan ja haihdutetaan. Tällöin saadaan 24 g raakatuotetta, joka sisältää GC-

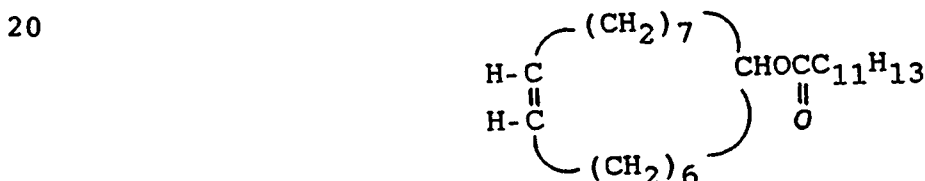
analyysin mukaan sykloheksa-, syklohepta-, syklo-okta- ja syklononadekanonin seosta. Erottaminen tislaamalla kiertotislauskolonnia käyttäen on mahdollista, aineet erottuvat noin 10 °C:n kiehumapiste-eroin: sp. 145 °/0,1 ml C₁₈-ketonille. Hienopuhdistus suoritetaan preratiivisen GC:n avulla.

Esimerkki 6



15 Mainittu yhdiste on syntetisoitavissa kirjallisuuden tuntemien menetelmien mukaan (katso esim. B.D. Mookherjee, R.W. Trenkle, R.R. Patel, J. Org. Chem. 36, 3266 (1971).

Esimerkki 7



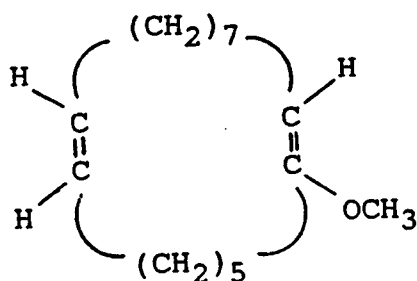
25 Liuokseen, joka sisältää 2 g 8-sykloheksadesen-1-onia 10 ml:ssa etanolia, lisätään 0,5 g natriumboorihydridiä. Sen jälkeen kun seosta on hämmennetty 3 tuntia 60 °C:ssa, säädetään sen pH arvoon 3 2-n HCl:n avulla ja suoritetaan kuiviinhaihdutus tyhjössä. Jäännös otetaan

30 dikloorimetaaniin ja uutოს pestään neutraaliksi. Liuottimen haihdutuksen jälkeen kiteytetään uudelleen heksaanista; 1,8 g 8-sykloheksadesen-1-onia värittöminä kiteinä, joiden sp. on 57 - 58 °C.

35 Liuokseen, joka sisältää 1,65 g 8-sykloheksadesen-1-olia 25 ml:ssa dietyylieetteriä, lisätään 1,8 g dodekano-

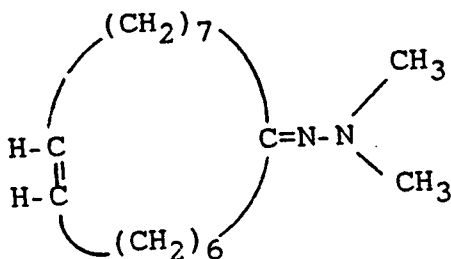
yylikloridia ja 2,0 ml trietyyliamiinia. Sen jälkeen kun seosta on kuumennettu palautustislaolosuhteissa 5 tuntia, lisätään se 100 ml:aan H_2O , orgaaninen faasi erotetaan, vesifaasi uutetaan 25 ml:lla dietyylieetteriä ja yhdistetyt orgaaniset faasit haihdutetaan tyhjöissä. Sen jälkeen kun jäännös on puhdistettu kromatografian avulla käyttämällä piihappogeeliä ja dikloorimetaani/heksaani (1:3)-seosta, saadaan 1,05 g 8-sykloheksadesen-1-yyli-dodekanoaattia viskoosisena öljynä.

Esimerkki 8



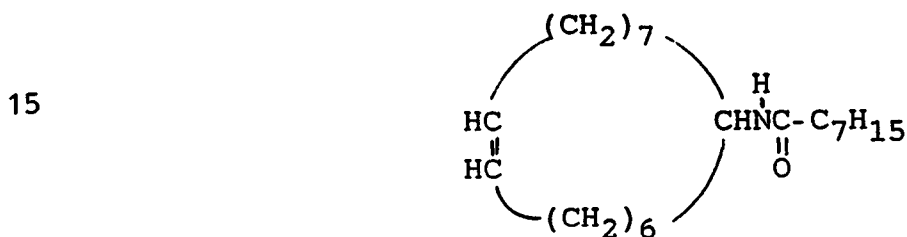
Liuokseen, joka sisältää 10 g 8-sykloheksadesen-1-onia 25 ml:ssa ortomuurahaishappometyyliesteriä, lisätään 0,1 ml HCl (kons.). 12 tunnin jälkeen lisätään 0,1 g bentseenisulfonihappoa ja samalla kun lämpötilaa kohotetaan hitaasti, tislataan ensiksi pois metyyliformiaatti, sen jälkeen ylimääräinen ortoesteri. Lisäämällä 0,4 ml natriummetylaattiliuosta (30 %:isena metanolissa), säädetään seos pH-arvoon 10 ja tuote tislataan erilleen välillä $100 - 110^{\circ}C/0,1$ mbra: 8,1 g 1-metoksi-sykloheksa-1,7-dieenin ja 1-metoksi-sykloheksa-1,8-dieenin seoksena, kumpikin niistä cis/trans-seoksena.

Esimerkki 9



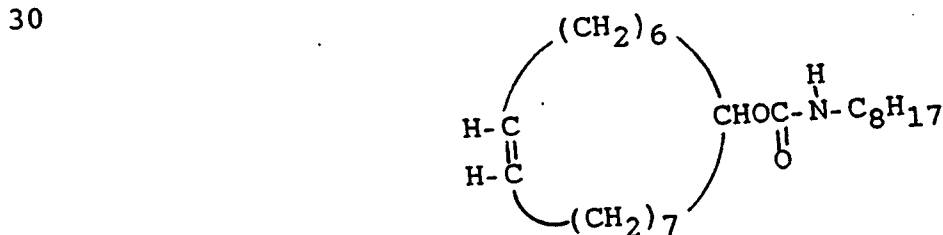
Liuokseen, joka sisältää 1 ml:n (3,8 mmol)
 8-sykloheksadesen-1-onia 10 ml:ssa THF, lisätään 0,5 ml
 N',N'-dimetyylihydratsiinia. Sen jälkeen kun joukkoon
 on lisätty molekyyliseulaa (3 Å, aktivoitua), hämmenne-
 5 tään seosta 70 tuntia 65 °C:ssa. Molekyyliseulan erotta-
 misen jälkeen vapautetaan seos helposti haihtuvista ai-
 neista 1 mbar:n paineessa. Jäännös (0,72 g) koostuu
 tuotteesta, jonka puhtaus on 95 % (GC). IR-spektri ei enää
 osoita lähtöaineen karbonyylinauhaa (1710⁻¹), vaan hydrat-
 10 sonin C = N-nauhan (1650 cm⁻¹); ¹H-NMR:ssä näkyy kohdassa
 2,4 miljoonasosaa metyyliiryhmien singletti.

Esimerkki 10



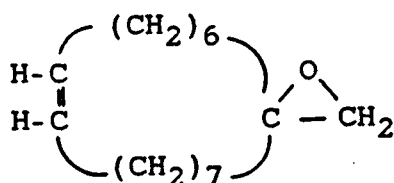
20 Liuokseen, joka sisältää 1,0 g 8-sykloheksade-
 seeni-1-amiinia, valmistettu (analogisesti julkaisun
 Synthesis 1975, 135 mukaan) pelkistävän aminonin avulla
 8-sykloheksadesen-1-onista, 10 ml:ssa THF, lisätään 1 ml
 trietyyliamiinia ja 0,72 ml oktaanihappokoloridia. 3 tun-
 25 nin kuluttua erotetaan muodostunut sakka suodattamalla
 ja suodos haihdutetaan kuiviin tyhjössä. Etyyliasetaa-
 tista kahdesti suoritetun uudelleenkiteytyksen jälkeen
 saadaan 1,1 g värittömiä kiteitä, joiden sp. on 87 - 90 °C.

Esimerkki 11



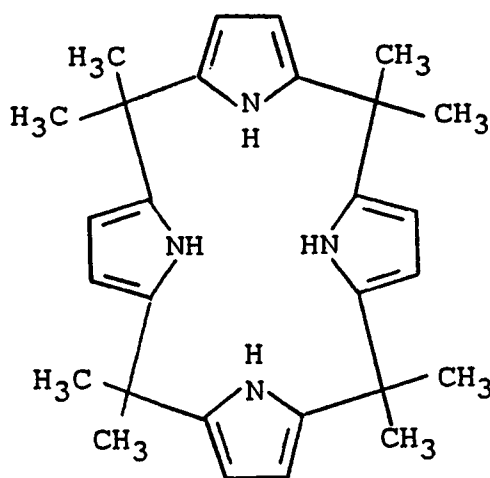
Liuokseen, joka sisältää 0,85 g 8-sykloheksade-
sen-1-olia (valmistus esimerkin 7 mukaan) 10 ml:ssa THF,
lisätään 0,55 g oktyyli-isosyanaattia ja 0,95 ml trietyy-
liamiinia. Sen jälkeen kun seosta on lämmitetty 60 °C:ssa
5 100 tuntia, haihdutetaan se tyhjössä kuiviin. Kromatog-
rafian (SiO₂/CH₂Cl₂) avulla saadaan 0,75 g värittömiä
kiteitä, joiden sp. on 43 °C.

Esimerkki 12



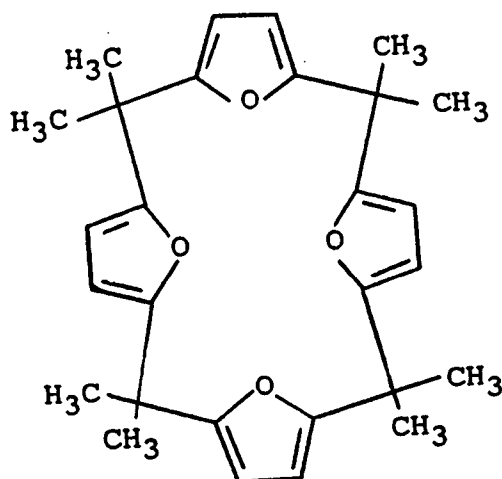
30 ml:aan dimetyylisulfoksidia lisätään 0,7 g
natriumhydridiä (80 %:ista) samoin kuin reaktion päättö-
misen jälkeen 4,5 g trimetyylisulfoksoniumjodidia. Sen
jälkeen kun seosta on pidetty 30 minuuttia 50 °C:ssa, li-
sätään siihen 5 ml 8-sykloheksadesen-1-onia ja seosta pi-
detään 2 tuntia 50 °C:ssa. Tavanomaisen hydrolyyttisen
20 jatkokäsittelyn jälkeen puhdistetaan kromatografian avulla
(SiO₂; heksaani/etyyliasetatti 95/5). Tällöin saadaan
ensimmäisenä fraktiona 1,6 g viskoosista öljyä.

Esimerkki 13



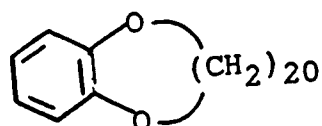
Yhdistettä valmistettiin P. Rothemund'in ja C.L. Gage'n mukaan, J. Am. Chem. Soc. 77, 3340 (1955); sp. 294 °C.

Esimerkki 14



Yhdistettä valmistettiin M. De Sousa-Hecely,n ja A.J. Rest'in mukaan, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1981, 149; sp. 241 °C.

Esimerkki 15



Yhdistettä valmistettiin L. Mandolini'n ja B. Masci'n mukaan, J. Org. Chem. 42, 2840 (1977); sp. 56 °C.

Käyttöesimerkkejä

Valmistetaan LC-perusseos seuraavista kahdeksasta komponentista (mooli-%:ina)

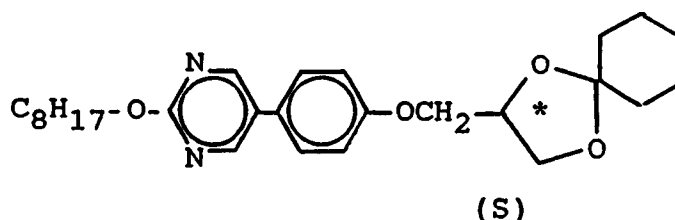
	17.70	
5	11.80	
10	15.88	
15	11.06	
	5.11	
20	11.67	
25	9.28	
30	17.50	

Seos osoittaa seuraavaa faasijärjestystä:

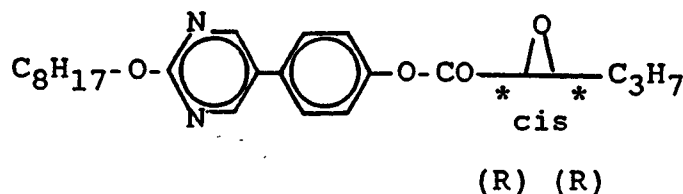
S_C 69 S_A 76 N 92 I

Esimerkkeinä seostusaineesta käytetään seuraavia yhdisteitä

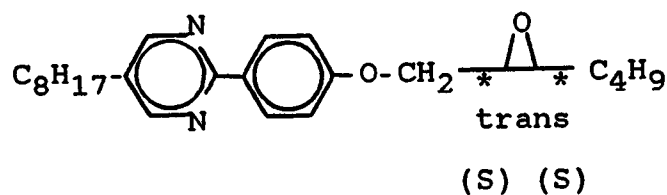
5

Seostusaine D1

10

Seostusaine D2

15

Seostusaine D3

20

Mainitusta LC-seoksesta, seostusaineista ja esimerkeissä mainituista makrosyklisistä yhdisteistä, ottamalla huomioon edellä esitetyt tiedot, laaditaan seuraavat käyttöesimerkit (FLC-seokset). Twist-tilojen estämisen mittana määritetään kytkentäkulma, läpinäkyvyysominaisuudet ja kontrasti niissä mittauskennoissa (valmistaja E.H.C. Inc., Tokio), jotka on täytetty mainituilla seoksilla.

30

Käyttöesimerkki A1

FLC-vertailuseoksella on seuraava koostumus (mooli-%:eina):

LC-perusseosta 78,3 %

Seostusainetta D1 4,7 %

Seostusainetta D2 9,0 %

35

Seostusainetta D3

ja faasijärjestys $S_C^*60S_A^*70N^*791$ spontaanisen polarisaation ollessa 55 nC cm^{-2} .

Tutkitaan kytkentäkulma ($2 \theta_{\text{eff}}$) tälle vertailuseokselle ja FLC-seoksella, joka lisäksi sisältää makrosyklistä yhdistettä esimerkistä 6. Tätä varten sovitaan mittauskennno vastaavan FLC-seoksen kanssa polarisaatiomikroskooppiin (varustettu kiertopöydällä). Kennoa ohjattaessa voidaan kytkentäkulma saada selville kääntämällä mikroskoopin pöytää. Kyseisten makrosyklisen yhdisteiden lisäyksen jälkeen osoittaa FLC-seos selvästi parantuneita ominaisuuksia, kuten vastaavista mittaustuloksista ilmenee.

Käyttöesimerkit A2 - A5

Esimerkkiä A1 vastaavalla tavalla määritetään FLC-seoksille, jotka sisältävät makrosyklisiä yhdisteitä esimerkeistä 1, 3, 4 ja 5, kussakin tapauksessa tehokas kytkentäkulma ($2 \theta_{\text{eff}}$).

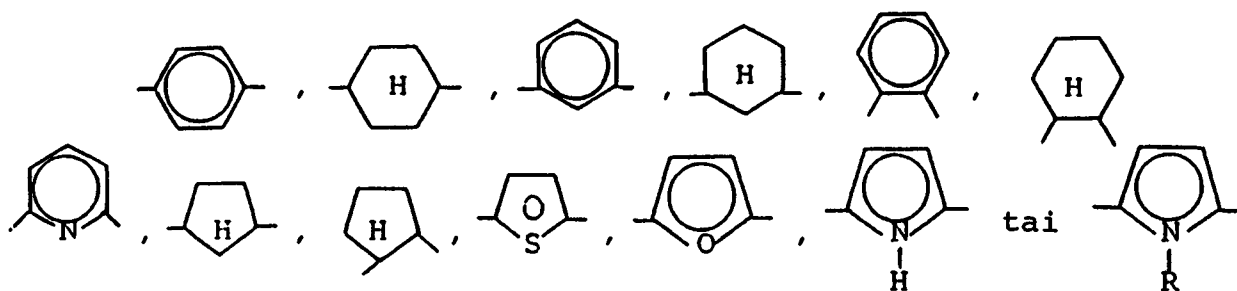
Tulokset (katso taulukkoa 1) osoittavat kytkentäkulman (ja siten näytössä ilmenevän kontrastin) selvää paranemista verrattuna vertailuesimerkkiin (jossa ei ole makrosyklistä yhdistettä).



Taulukko 1 Makrosyklejä FLC-seksissa (käytösesimerkit A1 - A5)

	A1	A2	A3	A4	A5
Vertailu	Makrosykli	Makrosykli	Makrosykli	Makrosykli	Makrosykli
(ilman makrosykliä)	esimerkistä 6	esimerkistä 1	esimerkistä 3	esimerkistä 4	esimerkistä 5
tilt-kulma					
$2\theta_{\text{eff}}$	15	20,5	20	18	18
$\angle^{\circ} I$					

5



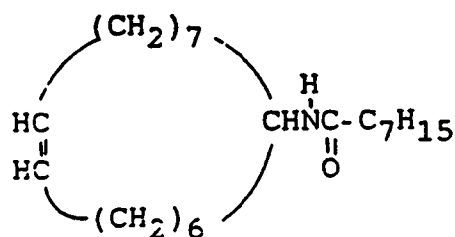
10

jolloin R on alkyylä, jossa on 1 - 12 C-atomia, ja
 R' on alkyylä, jossa on 1 - 12 C-atomia, jolloin
 -CH₂ ryhmä voi olla korvattu tähteillä -O-, -COO- tai
 -OCO, tai voi tarkoittaa fenyyliä tai Cl, F tai Cn;

15

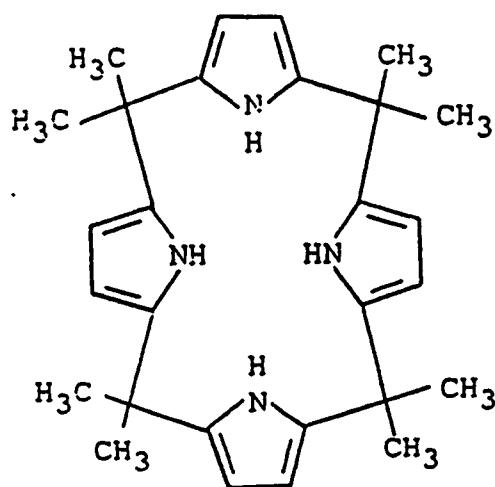
- b) cis/trans 1-metoksisykloheksadeka-1,7-dieeni
- c) cis/trans 1-metoksisykloheksadeka-1,8-dieeni
- d)

20

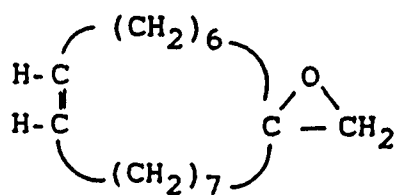


e)

25

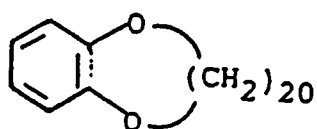


5
10
15
20
25
30
35



10

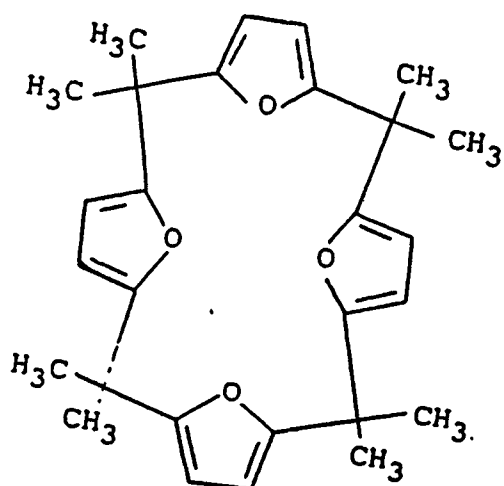
15



20

25

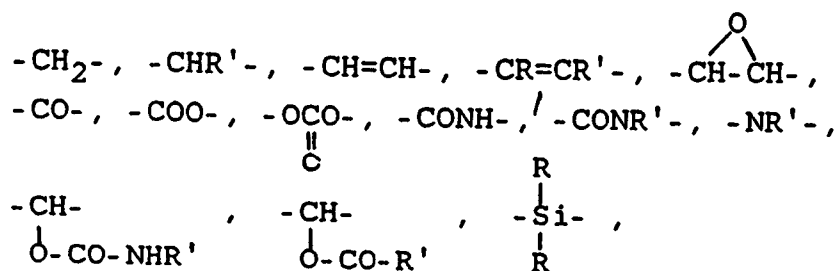
30



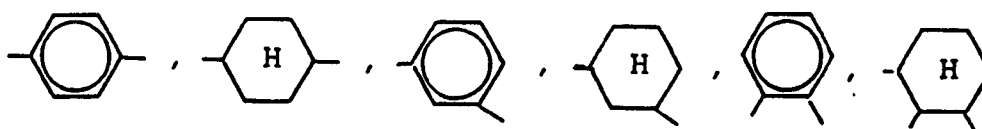
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestekideseos, tunnettu siitä, että symboleilla on seuraavat merkitykset:

a, b, c, d, e, f, R, ja R' ovat sellaisia kuin patenttivaatimuksessa 1 on esitetty, -B-, -C-, -E- ja -F- ovat -CH₂- ja -A- ja -D- ovat samanlaisia tai erilaisia ryhmiä

5



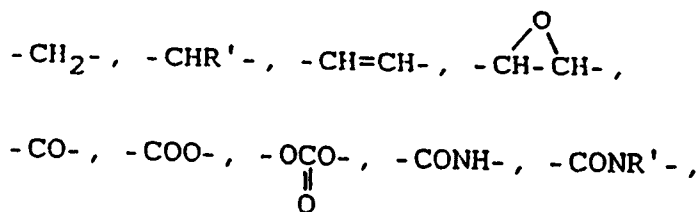
10



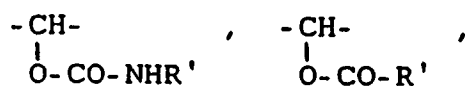
15

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestekideseos,
 tunnettu siitä, että kaavassa (1) symboleilla on
 seuraavat merkitykset: a, b, c, d, e ja f ovat toisistaan
 riippumatta kokonaisluku väliltä 0 - 3,
 -B-, -C-, -E-, -F- ovat CH_2 -ryhmä,
 -A- ja -D- ovat samanlaisia tai erilaisia ryhmiä,

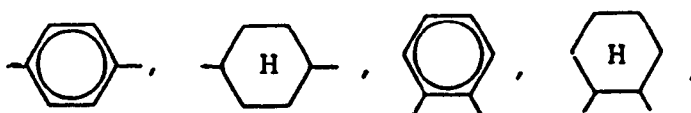
20



25



30



35

jolloin R on alkyyli, jossa on 1 - 12 C-atomia, ja
 R' on alkyyli, jossa on 1 - 12 C-atomia, tai fenyy-
 li.

-A- ja -D- ovat samanlaisia tai erilaisia ryhmiä



15

20

25

30

tettä.