

D. 考察

金属触媒と配位子が関連する、複数ある遷移状態のうち、特に反応性と選択性が向上する遷移状態を次の図に示した(Figure 17)。

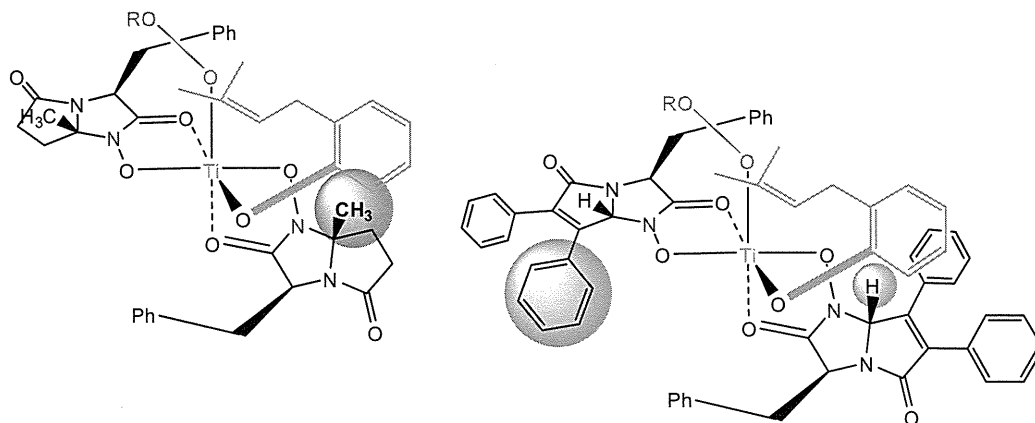


Figure 17. Plausible Ti-Hydroxamate Complex Model

モデル左の配位子(14)と比較して新規配位子(8)では、メチル基による立体反発は水素に置き換えることで緩和され、新たに導入したバルキーなフェニル基によって、基質の位置を制御できたと考えられる(Figure 17)。バルキーなフェニル基の効果を次の図に示した。基質が Si-face に存在する時それを阻害する効果が無いが、基質が re-face に存在しようとする場合、バルキーなフェニル基による立体反発効果がこれを阻害する。結果として、基質の位置を si-face に制御できる(Figure 18)。

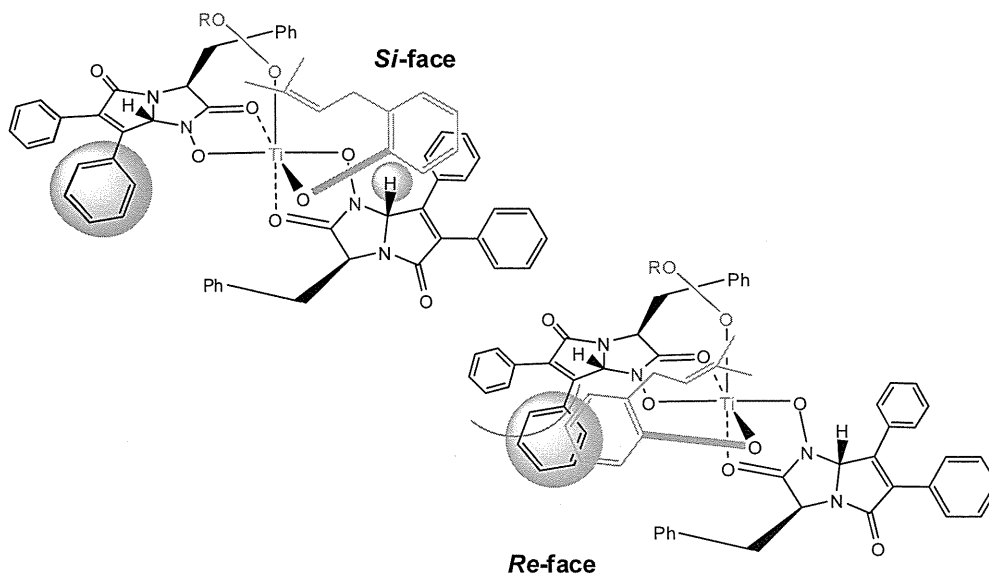


Figure 18. Plausible Ti-Hydroxamate Complex Model II

E. 結論

金属触媒を用いた *o*-プレニルフェノールの触媒的不斉エポキシ化反応を鍵段階とした、光学活性 2,2 二置換クロマノールの汎用性の高い合成法の開発に関連して、当研究室では環状ヒドロキサム酸を配位子とする新しい金属触媒反応の開拓研究を行ってきた。小柳、三宅らは、Ti-ヒドロキサム酸触媒系の反応において、単環式、二環式、三環式の配位子を用いて検討を行い、41%ee という結果を得ている。

これらの結果を踏まえ本研究では、二環式のヒドロキサム酸配位子に関して、1)錯体構造中の基質の位置的な自由を制限するための高い立体反発効果を持つバルキーな置換基の導入と、2)基質の接近頻度を上げる目的でメチル基を取り除き、水素で置換しているという特徴を持つ配位子を設計し、合成することができた。この新規二環式ヒドロキサム酸を配位子として用いた Ti 触媒不斉エポキシ化反応とそれに続く環化反応による 2,2-二置換クロマールの合成は、収率 62%、不斉収率 44%ee という結果となった。これらの結果から、効果的な立体障害効果を起こすバルキーな置換基が選択性の向上に影響を与えたと考えられる。

(参考文献)

- (1) Trost, B. M.; Shen, H. C.; Dong, L.; Surivet, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9276.
- (2) Trost, B. M.; Shen, H. C.; Dong, L.; Surivet, J.-P.; Sylvain, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11966.
- (3) Kischleger, B.; Goujon, J.-Y.; Duval, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 496.
- (4) Xu, X.; de Guzman, F. S.; Gloer, J. B. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6700.
- (5) Nozawa, Y.; Yamamoto, K.; Ito, M.; Sakai, N.; Mizoue, K.; Mizobe, F.; Hanada, K. *J. Antibiot.* **1997**, *50*, 635.
- (6) Nozawa, Y.; Yamamoto, K.; Ito, M.; Sakai, N.; Mizoue, K.; Mizobe, F.; Hanada, K. *J. Antibiot.* **1997**, *50*, 641.
- (7) 折居由利子, 伊藤まゆみ, 溝上一敏, 特開平 5-176782
- (8) 朝長正徳, 斉藤洋, 老人性痴呆症と治療薬, 株式会社シーエムシー (2001)
- (9) Lindsey, C. C.; Domez-Diaz, C.; Villalba, J. M.; Pettus, T. R. R. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4559.
- (10) Li, Y.; Hu, Y.; Xie, Z.; Chen, X. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2355.
- (11) Ioset, J. -R.; Marston, A.; Gupta, M. P.; Hostettmann, K. *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 710.
- (12) Sharpless, K. B.; Michaelson, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136.
- (13) Katsuki, T.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
- (14) Hanson, R. M.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1922.
- (15) Corey, E. J. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1693.
- (16) Rossiter, B. E.; Sharpless, K.B. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3707
- (17) Karjalainen, J. K.; Hormi, O.E.O.; Sherrington, D. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3895.
- (18) Okachi, T.; Murai, N.; Onaka, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 85.
- (19) Hosokawa, T.; Kono, T.; Shinohara, T.; Murahashi, S.-I. *J. Organomet. Chem.* **1989**,

370, C13.

- (20) Lattanzi, A.; Scettri, A. *Synlett* **2002**, 942.
- (21) Chatterjee, B. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 26, 281.
- (22) Porcheddu, A.; Giacomelli, G. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7057.
- (23) Kurzak, B.; Kozlowski, H.; Farkas, E. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 114, 169.
- (24) Sharpless, K. B.; Michaelson, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1990.
- (25) Hoshino, Y.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10452.
- (26) Zhang, W.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 286.
- (27) Blanc, A.; Toste, F. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2096.
- (28) 小柳津正典, 横浜国立大学大学院修士論文 (2007)
- (29) Bapat, J. B.; Black, D. ST.; Brown, R. F. C. *Adv. Heterocyclic. Chem.* **1969**, 10, 199.
- (30) Seiichi, I.; Asami, M.; Honda, K.; Shrestha, K. S.; Takahashi M. Yoshino, T. *Synlett* **1998**, 679.
- (31) 二宮玲子, 横浜国立大学大学院修士論文 (2007)
- (32) 小柳陽子, 横浜国立大学大学院修士論文 (2008)
- (33) 三宅晋平, 横浜国立大学大学院修士論文 (2009)
- (34) Zhang, J.; Blazicka, PG.; Belmont, D.; Davidson, JG. *Org. Lett.* **2002**, 4(25), 4559-61.
- (35) Buchwald, L. S.; Shafir, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8742.

液晶化合物合成における炭素骨格構築法の研究

A. 研究目的

1-1. 液晶化合物とその分類

液晶化合物は今や数多くの種類が合成され、ディスプレイなど様々に応用され生活にかかせない化合物となっている。その発見は 1888 年にまで遡り、オーストラリアの植物学者 **Reinitzer** がコレステロールの安息香酸エステル (Figure 1-1) を精製し、その化合物を加熱すると 144.5°C で白濁した粘性のある液体状になり、さらに 178.5°C で透明でさらさらした通常の液体に変化すると二つの融点が存在することを報告したことに始まる。その翌年、ドイツの物理学者 **Lehmann** がその白濁した状態を偏光顕微鏡で調べ、複屈折効果という結晶に特有の性質を示すことを発見した。このことから、この状態を「液体のように流動性を持った結晶」と考え、Fließend Krystalle (Liquid Crystal : 液晶) と名付けた。

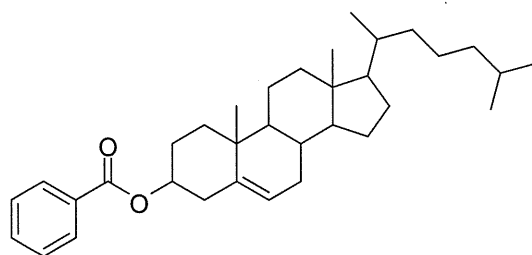


Figure 1-1.

Lehmann らが「液晶」を発見した後、1930 年前半までは液晶の研究が盛んに行われたが工業的な応用に結び付かず、1960 年までに液晶の研究は衰退していった。しかし、1968 年に **Heilmeyer** がネマチック液晶の透明な薄層が電圧をかけることで白濁する現象を発見し、それを利用して液晶ディスプレイを作った。これを機に液晶は表示装置として注目を浴びるようになり、今日のような目覚ましい発展を遂げるまでに至った。

液晶は大別すると温度変化によってそれ自体が液晶となるサーモトロピック液晶と、親水基と疎水基が共存する分子がある適当な溶媒との作用によって特定濃度範囲で液晶性を示すリオトロピック液晶の二つに分けることができる。ディスプレイとしての液晶に応用されているのは前者であり、エレクトロニクスなどに関連している。後者は主に生体組織に関連し、代表的なものとして界面活性剤やリン脂質などがある。

液晶は結晶のように分子が規則正しく並んでいるわけではないが、まったく不規則になっている液体と比べると、ある程度の規則性を持っている。つまり、液晶は液体と同じように流れるが、光を当てたり、電解や磁界を加えたりすると、固体結晶のように、その加える方向によって異なった効果を示すという性質 (異方性) を持っている。液晶は固体、液体、気体のいずれにも属さない、「第四の状態」として固体と液体の間の中間的な状態を取ることができる。

液晶は、結晶を加熱したり、等方性液体を冷却したりするなど、温度変化により生じるサーモトロピック (Thermotropic) 液晶と 1 つの分子中に親水基と疎水基を共に持っている両親媒性物質を適当な溶媒と混合することによって出現するリオトロピック (Lyotropic) 液晶とがある。いわゆる『液晶ディスプレイ』として用いられるのが前者であり、エレクトロニクスと関連があり、現在、様々な応用開発がされている。後者は主に生体組織と関連が深く、生物物理や生体工学の分野で研究されている。

なお、液晶は **Friedel** によって、スメクチック液晶、ネマチック液晶、コレステリック液晶の三種類に分類されているが、これらは分子の配列の仕方によって特徴づけられているものである。

1-2. 液晶の分子構造

このように目覚ましく発展、研究されている液晶化合物だが、未だにどのような分子構造が液晶性を示すかという正確な解は得られていない。しかし、一般的な傾向として次の二点が挙げられている。

- ・分子の幾何学的形状が細長い棒状または円盤上であること
- ・適当な大きさの分子間力を与えるグループを分子内にもつこと

棒状の液晶化合物は古くから研究されており、数多くの化合物が合成されている。一般的な棒状液晶の構造を Figure1-2 に示す。模式的に固い部分のコアとフレキシブルな側鎖で表すことができ、コアは芳香環やシクロヘキサン環などの環構造と環をつなぐ結合基からなっている。液晶性にとっては、立体的要因である直線性と剛直性、静電的要因である分極率の異方性が重要である。一般に、ネマチック液晶の熱安定性は分子幅の増加に伴って減少する。スメクチック相では側鎖の長さが層構造の安定性に関与し、鎖長が長いほうが安定する。静電相互作用では、分子末端の相互作用が側面間の相互作用より強い場合はネマチック相が発現しやすく、逆の場合はスメクチック相が発現しやすい。

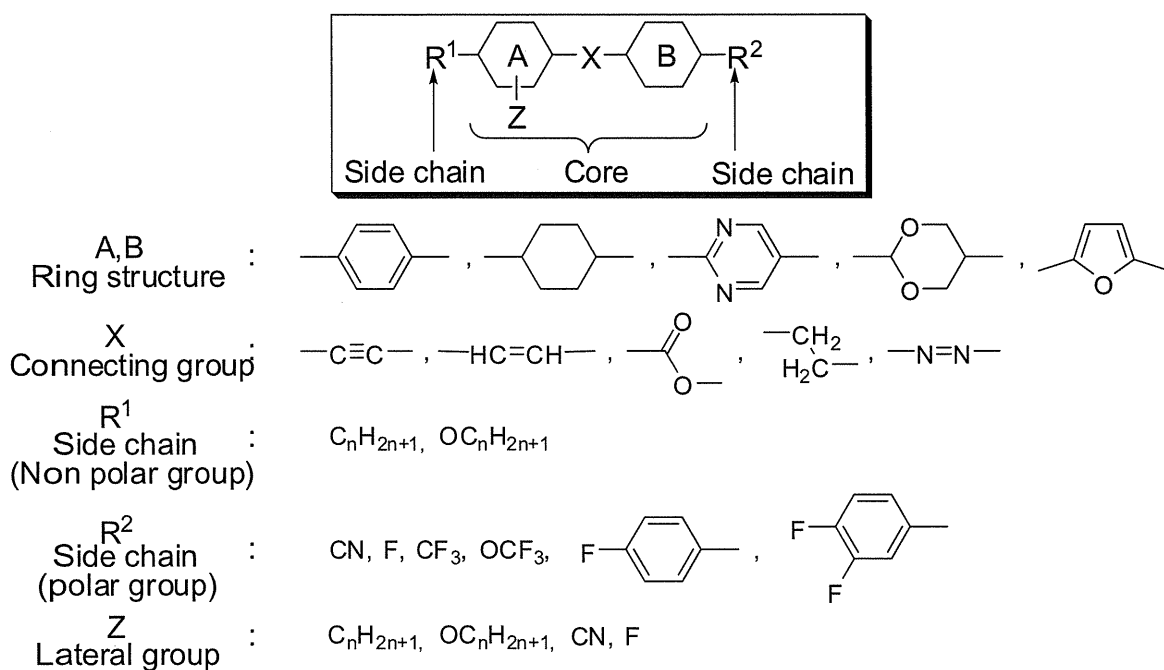


Figure 1-2.

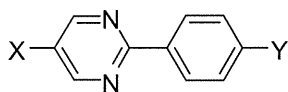
1-3. ヘテロ環を有する液晶化合物

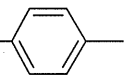
ヘテロ環としては 2,5-二置換-メタ-ジオキサン類や 2,5-二置換ピリミジン類が多く開発されている。ヘテロ環の双極子モーメントとシアノ基の方向を一致させることで大きな誘電率異方性を示す材料が可能になる。

1) フェニルピリミジン系液晶

N 原子が骨格の内側、外側の両方が合成されているが、N 原子が外側のフェニルピリミジンは液晶性を示さないものが多い。ピリミジンの双極子とシアノ基の双極子の方向が一致したものはビフェニル系液晶よりも大きな $\Delta \epsilon$ を持ち、低電圧駆動用の液晶に使用されている。フェニルピリミジン系液晶の例を Table1-1 に示す。

Table 1-1. フェニルピリミジン系液晶

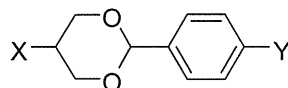


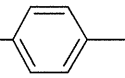
entry	X	Y	C	N	I
1	C ₅ H ₁₁	CN	70.5	(52)	
2	C ₆ H ₁₃	CN	53.5	(35.5)	
3	C ₇ H ₁₅	CN	44.2	50.1	
4	C ₆ H ₁₃ 	CN	93	233	
5	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁ O	37	55.5	
6	C ₆ H ₁₃	C ₅ H ₁₁ O	42	53.5	

2) フェニルジオキサン系液晶

フェニルジオキサン系液晶はフェニルシクロヘキサン系液晶よりも大きい $\Delta \epsilon$ を持ち、小さい弾性定数を有することから、駆動電圧を低下する効果が大いので使用されていた。しかし、加水分解が問題となり現在はあまり使われていない。フェニルジオキサン系液晶の例を Table1-2 に示す。

Table 1-2. フェニルジオキサン系液晶

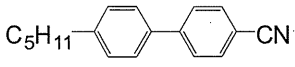
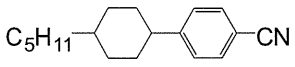
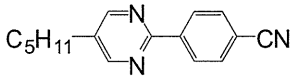
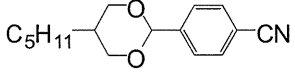


entry	X	Y	C	N	I
1	C ₄ H ₉	CN	42	(35.5)	
2	C ₅ H ₁₁	CN	55	(48)	
3	C ₆ H ₁₃	CN	47	(40.5)	
4	C ₆ H ₁₃ 	CN	83	152	

3) 環構造による物性の変化

以下に代表的な液晶化合物の物性を示す (Table 1-3.)。

Table 1-3. ビシクロ環の環構造の違いによる物性変化

entry	Compound	Phase Transition	$\Delta \epsilon$	Δn
1		C 24 N 35 I	11	0.18
2		C 63 Sm 41 SmB 49 N 86 I	10	0.12
3		C 70.5 N (52) I	21	0.22
4		C 55 N (48) I	15	0.14

ピリミジンの双極子とシアノ基の双極子の方向が一致したフェニルピリミジンの entry3 は $\Delta \epsilon$ (+21) であるのに対し、同じ置換基を持つビフェニル液晶の $\Delta \epsilon$ (+11) より非常に大きくなっている。逆に置換基を入れ替えたフェニルピリミジンはピリミジンの双極子とシアノ基の双極子の方向が逆になるために $\Delta \epsilon$ (+4) と小さくなる。また、 Δn もビフェニル液晶の Δn (0.18) に比べてフェニルピリミジンは Δn (0.22) と大きい。entry4 もジオキサン環の双極子とシアノ基の双極子の方向が一致しているので、フェニルシクロヘキサン系液晶よりも $\Delta \epsilon$ が大きい、ジオキサン環はベンゼン環と共鳴していないので、ベンゼン環と共鳴するピリミジン環ほどには $\Delta \epsilon$ を大きくしない。 Δn はフェニルシクロヘキサンとあまり変わらない。

1-4. 表示素子の性能に求められる液晶材料の性質

液晶材料に要求される特性は、用いられる LCD の動作モードや表示素子の構成により異なってくる。単一の液晶材料で、すべての要求特性を満足することは困難である。通常は 10~20 種類の液晶と混合し、要求される特性を満足するように調製した液晶組成物が LCD に用いられている。現在、LCD は様々な用途で用いられているが、①低電圧駆動、②高速応答、③高信頼性は、いずれの用途でも要求されている特性である。

屋外使用を想定した携帯電話、携帯情報端末などの使用時間の増大を目指すのは言うまでもなく、PC モニター、液晶テレビにおいても省エネルギーの観点からも、低電圧駆動の要望が強い。TN モードにおけるしきい値電圧を下げるためには誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ を大きくするか、弾性定数を小さくすることが必要である。弾性定数については、化学構造から容易に類推することができず、一般に、化学構造からの制御が容易な $\Delta \epsilon$ を大きくする方法で改良が進められている。

また、近年では携帯電話でも動画の送受信が可能となり、動画表示対応の新機種が市場に登場している。また、液晶テレビはいうまでもなく、携帯情報端末、パソコンモニター等においても

動画表示対応の必要性がある。動画表示に対応するためには、大容量の信号にすばやく対応する LCD の駆動方式が必要であると共に、液晶材料の側面からは高速応答に対応できる化合物の開発が必要である。TN モードの場合、高速応答を達成するためには、回転粘性 γ_1 が小さく、 $\Delta \epsilon$ が大きな液晶材料を探索することが有効である。しかし、一般に $\Delta \epsilon$ の大きな液晶材料は γ_1 も大きくなる傾向にある。したがって、 $\Delta \epsilon$ の大きな液晶材料に $\Delta \epsilon$ がほぼ 0 で、低回転粘性の液晶材料を混ぜ合わせ、所望の物性を持つ液晶組成物を調製して用いることが多い。市場からの要望は低電圧駆動、高速応答の同時達成であり、新規液晶材料開発への期待は大きい。

Table 1-5.

A	R	N	I	$\Delta \epsilon$	Δn	γ_1 (mPa · s)
CH ₂ CH ₂	C ₃ H ₁₁	62.3	6.5	0.120	204	
CF ₂ O	C ₃ H ₇	69.7	9.1	0.115	93	
OCF ₂	C ₃ H ₁₁	100.2	4.4	0.105	-	

$\Delta \epsilon$ 向上には含フッ素連結基の左右の環の選択が重要であり、酸素原子側に電子吸引基を配置することが構造デザインの上でポイントとなる。

また、当研究室では STN (Super Twisted Nematic) マトリックスパネル向けの液晶材料として、連結部位を -CF=CF- におきかえるという全く新しい発想で、これまでの化合物と比べて類を見ない低粘性を実現した。それがジフルオロスチルベン型液晶 (DFS 液晶) である (Figure 1-3)。

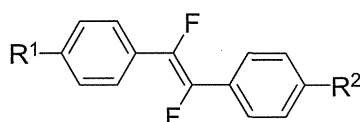


Figure 1-3.

1-6. ジフルオロスチルベン型化合物の特徴的性質

1990 年台始め、STN (Super Twisted Nematic) マトリックスパネル向けの液晶材料として、トラン型液晶 (a) が主に用いられてきた。しかし、動画に対応するために更なる低粘性材料が求められていた。そこで減粘性を期待し、トラン型液晶にフッ素を導入する試みがなされたが、その程度はあまり大きくなく、誘電率が負になるという問題もあった。このような種々の問題を打破するため当研究室が開発したのが、DFS 液晶 (b) である。

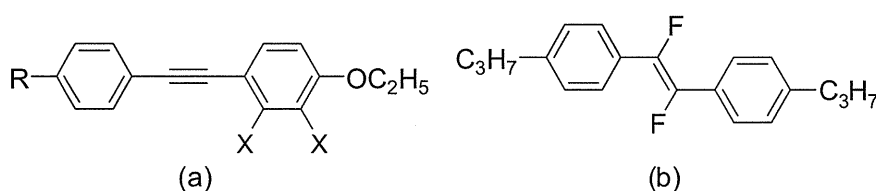


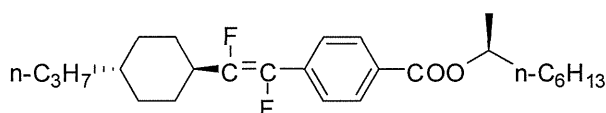
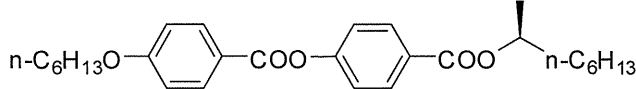
Table 1-6.

Compound	R	X	N	I	$\Delta \epsilon$	Δn	η (cSt)
(a)	C ₅ H ₁₁	H	89		+0.2	-	20
	C ₅ H ₁₁	F	61		-4.4	-	17
	C ₃ H ₇	H	97		-	0.296	37.8
(b)			84		-	0.261	4.9

DFS 化合物開発当時、STN 方式液晶パネルは時計、電卓、ワープロ、パソコン、テレビ、携帯電話等に広く使われていた。しかし、この STN 方式液晶パネルは応答速度が遅いため動画対応ができないという欠点を有していた。そこで当研究室では、DFS 型液晶化合物が他の液晶化合物と比較して高誘電率異方性、高屈折率異方性、低粘性といった液晶化合物として有用な物性を有していることから、STN 方式液晶表示素子の高速応答化に有効ではないかと考え、応答速度試験をした結果、非常に高い効果を示すことを見出した。

更なる高速化のためにキラル添加剤の高性能化、減粘性を期待し DFS 型液晶化合物の末端部位にキラルな分岐構造を有する側鎖を結合させた化合物を合成し、評価を行った (Table 1-7)。

Table 1-7.

Compound	PC ($\mu\text{m} \cdot \%$)	η (10^4 cSt)	
		25°C	0°C
	10.8	2.8	58.3
CN	21.6	6.1	48.5
	10.7	7.2	290.0

Base Material: Merck ZLI-1565 PC is measured by Cano's wedge Method

その結果、この化合物は当時の実用化キラル添加剤の中で最も螺旋誘起力が大きなメルク社 S-811 と同等であり、動粘度はそれよりも格段に小さいことが分かった。粘度は、特に低温での特性が良好であり、ここでもジフルオロスチルベン骨格の特徴が現れていた。

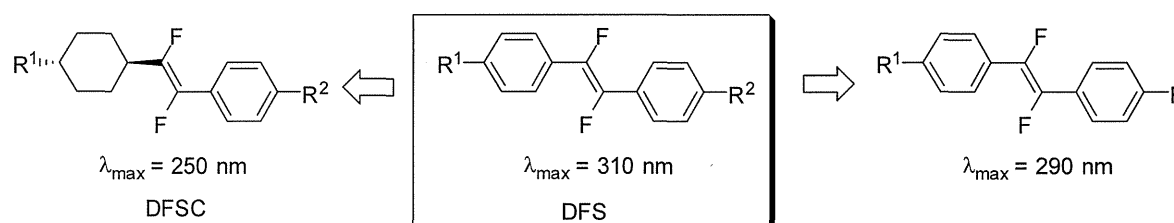
しかし、DFS 化合物は液晶化合物として有用な物性を示すが、紫外光により液晶性を示さないシス体へと異性化してしまうという構造上の弱点があった。この異性化の抑制を狙い、その後種々の検討を重ねていくことになった。

1-7. 過去の異性化対策へのアプローチ

DFS 化合物は極大吸収波長が可視光領域に近く、自然光に含まれる紫外線によって励起し、シス体へ異性化することによる液晶性の低下がみられた。そこで極大吸収波長を短波長へシフトさせることで耐光性の向上を狙う検討がなされた (Figure 1-4.)。

短波長へのシフトは

- ② ベンゼン環上に置換基を導入すること
 - ② シクロヘキサン環への変換により共役系を短くすること
- によって達成され、耐光性向上に効果があった。



また、当研究室では共役系を短くする新たなアプローチとして、DFS のジフルオロエチレンの両端にメチレンを導入した 2,3-ジフルオロ-2-ブテン化合物をデザインし、合成を行っている (Figure 1-5.)。

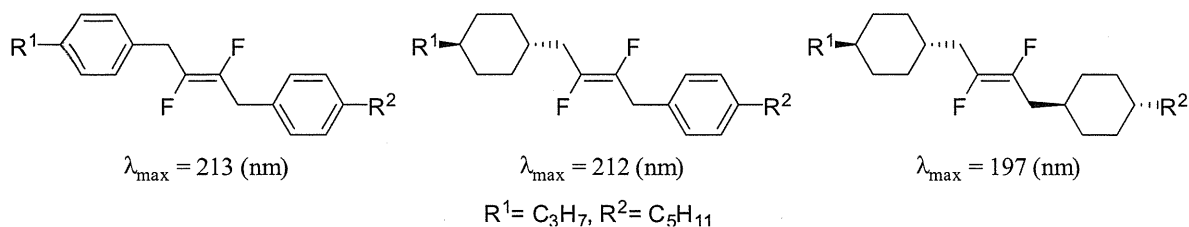


Figure 1-5.

これらの化合物は耐光性および化学的安定性は向上したものの、液晶相転移温度 (T_c) が非常に低い値を示す、粘性の高い化合物であった。導入したメチレン周りの回転について配座エネルギーを計算したところ、メチレン基が自由回転することにより分子の形状が大きく変化し、液晶化合物に必要な直線性が低下してしまったのが原因であると考えられる。

1-8. 1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物の創製

上述のように、DFS 化合物や DFSC 化合物は液晶化合物として非常に有用な物性を示している。しかし、DFS 化合物は光異性化、DFSC 化合物は他の液晶との相溶性の悪さなどが問題として残っていた。また、2,3-ジフルオロ-2-ブテン化合物は直線性の低下による T_c の低下、粘度上昇を引き起こした。これらを解決するために、前任者の吉原は 1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物をデザインし、合成している (Figure 1-6.)。

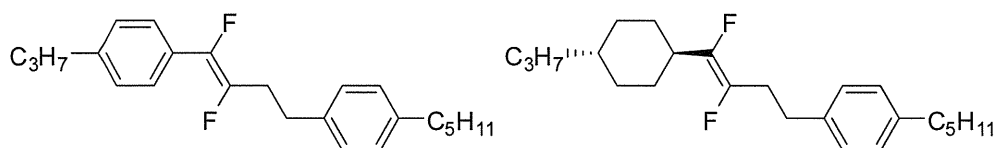


Figure 1-6.

1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物は、DFSC や 2,3-ジフルオロ-2-ブテンと同様に共役系を切断することにより化学的安定性の向上を図っている。さらに、2,3-ジフルオロ-2-ブテンとは違いメチレン基をエタン結合とすることでコア部分の直線性の改善を狙っている。エタン結合は液晶性化合物に一般的に見られる構造であること、分子の左半分は DFS の構造をそのまま受け継ぐので液晶相が安定することが期待される (Figure 1-7.)。

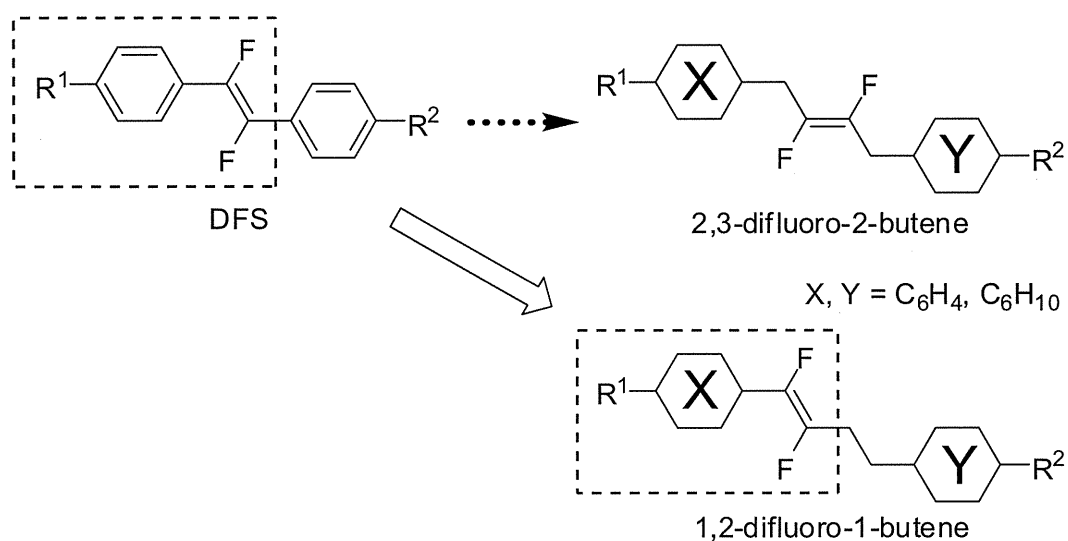


Figure 1-7.

これらの化合物のうち、Y環がシクロヘキサン環である1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物は当研究室の高橋が合成し、その物性を報告している²⁶⁾。それらを合わせて以下にTcと粘度の関係を示す (Figure 1-8.)。

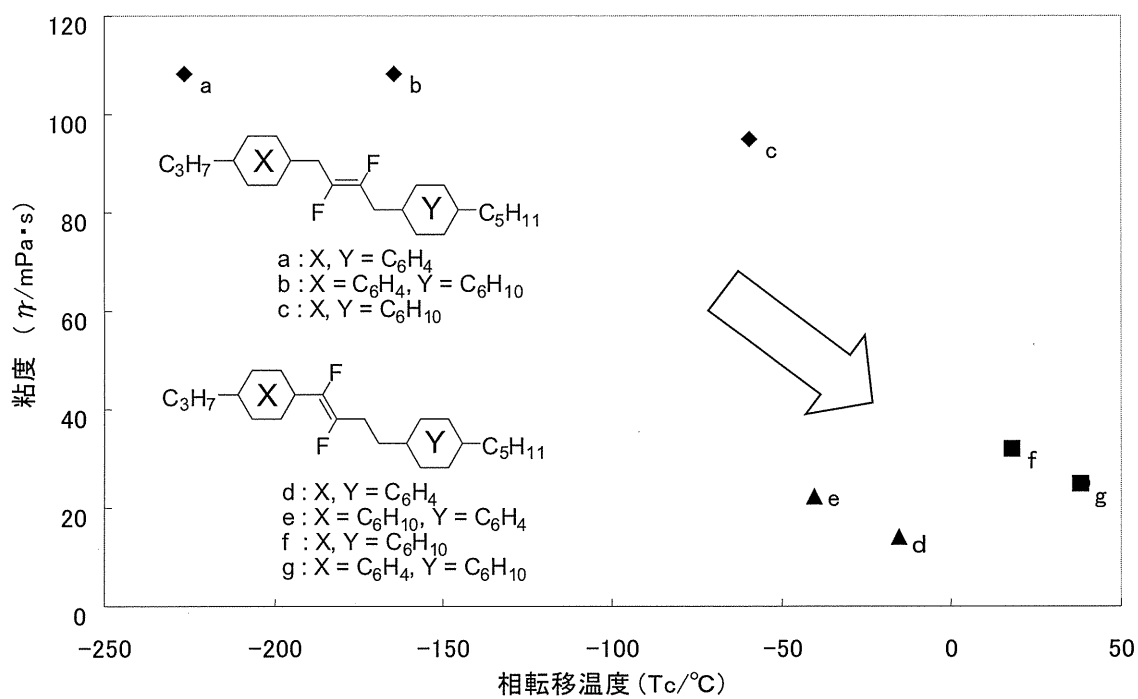


Figure 1-8.

各種物性値について、1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物 **d**~**g** はどれも 2,3-ジフルオロ-2-ブテン化合物 **a**~**c** と比較して相転移温度 (T_c) は上昇し、粘度は低下するという好ましい変化となった。これは、狙い通りに導入したエタン結合により分子が平面的かつ直線的な配座をしているためだと考えられる。

一般的にベンゼン環とシクロヘキサン環を比べた場合、シクロヘキサン環を有する液晶の方が粘度が低くなる。しかし、1,2-ジフルオロ-1-ブテン系に関しては、シクロヘキサン環を有する数が多くなるにつれて粘度が高くなる傾向があるようである。また、Y環がシクロヘキサン環の場合のみ、単独で液晶相を示している。シクロヘキサン環が増えるにつれて他の液晶との相溶性が悪くなっているが、総じて1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物の相溶性はよい (Table 1-8.)。

Table 1-8. 相溶性試験

d					e				
	30wt%	20wt%	10wt%	5wt%		30wt%	20wt%	10wt%	5wt%
25°C	3日○	-	-	-	25°C	3日○	-	-	-
0°C	3日○	-	-	-	0°C	1日×	1日×	3日○	-

f					g				
	30wt%	20wt%	10wt%	5wt%		30wt%	20wt%	10wt%	5wt%
25°C	3日○	-	-	-	25°C	3日○	-	-	-
0°C	1日×	1日×	3日○	-	0°C	3日○	-	-	-

次に、光反応で使用される外部照射型光反応装置、400W 高圧水銀灯、Pyrex 製反応容器を用い、 $2.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ に調製した試料に紫外光を照射して光異性化の検討を行った。その結果を Figure 1-9 に示す。

光照射 1 時間で DFS は 18% が Z 体になってしまうのに対して、1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物は 2~3%、共役系のないものに関しては全く異性化しないと耐光性の向上が見られる良好な結果であった。

したがって、1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物は光異性化に対して非常に大きな効果があるということが出来る。

1-9. 1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物の側鎖構造と物性の関係

合成した側鎖の異なる 1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物を示した (Figure 1-10.)。また側鎖検討のために合成した **1a**、**2a**、**1b**、**2b**、**1c**、**2c** の T_c と粘度の関係を Figure 1-11.

に示す。

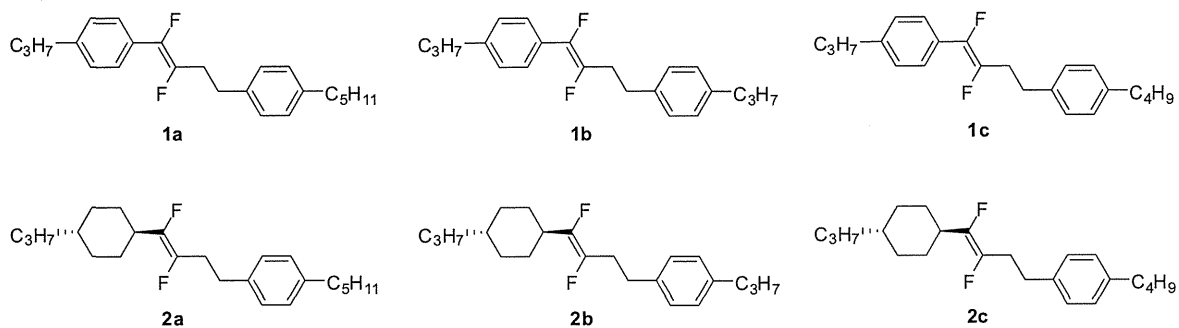


Figure 1-10.

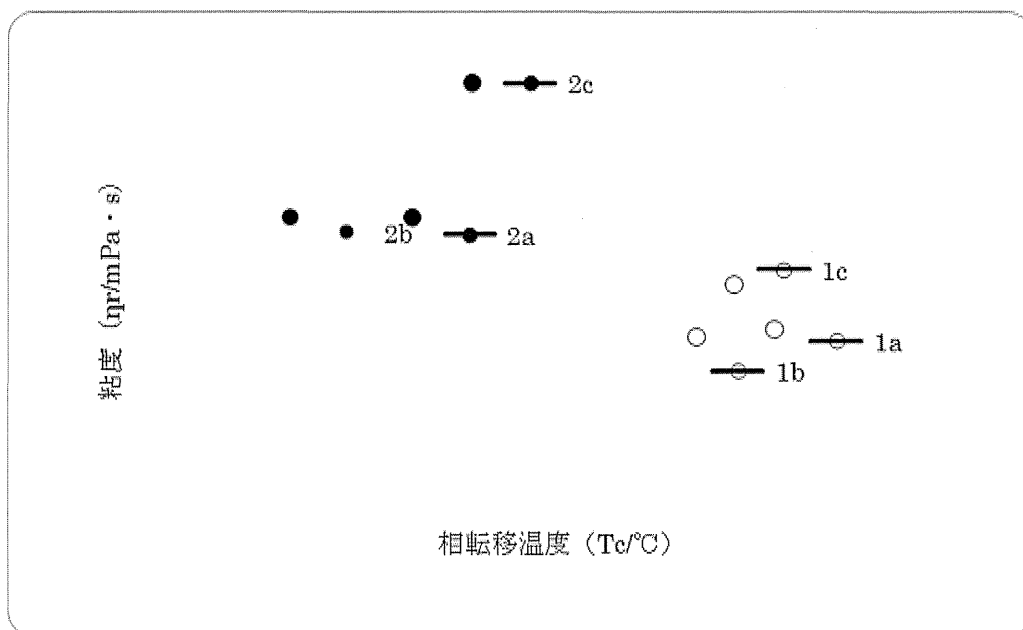


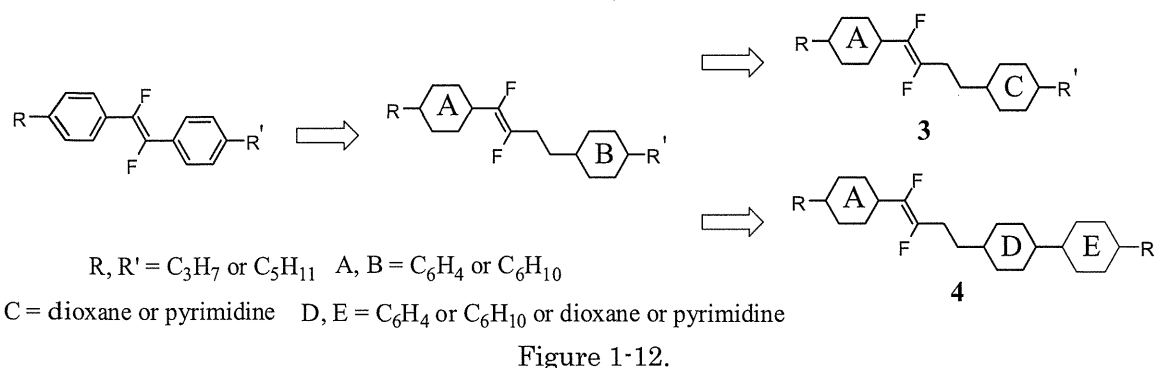
Figure 1-11.

測定の結果、側鎖の鎖長の違いによる劇的な物性の変化は見られなかった。粘度は偶数の場合が奇数よりも高くなる偶奇性が見られ、奇数同士の場合はそれほど変わらなかった。また、T_cは炭素数が増えるに従って上昇する傾向が見られた。

これらのことから、炭素数を奇数とし鎖長を長くすることにより低粘性のまま更なる高 T_c 化が期待できると考えられる。

1-10. 複素環を含む 1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物の物性評価

ジフルオロスチルベン化合物 (DFS) の長い共役系をなくすことで光異性化の問題を解決するために、ジフルオロ-1-ブテン化合物を合成したが、液晶としての物性は満足のものではなかった。そこで、分子長軸方向に双極子モーメントを持つ複素環を導入するか、三環式にすることによって分子の高 Tc 化を狙うことにした (Figure 1-12.)。



1) ジオキサン型及びピリミジン型化合物の合成

前任者の高橋はマロン酸ジエチル、ブロモ酢酸エチル、及びヘキサナールを原料として合成したブロモ体からジオキサン環 **3a** 及び **3b** を合成した。また、ペンチルマロン酸ジエチルを出発原料として合成したブロモ体からジオキサン型化合物 **3c** を合成した (Table 1-9.)。

前任者の吉原はトリフルオロエチレン化合物から 4 炭素伸長し、ヘキサナムジンをを用いて、良好な収率でピリミジン型化合物 **3d** を合成した (Scheme 1-1.)。

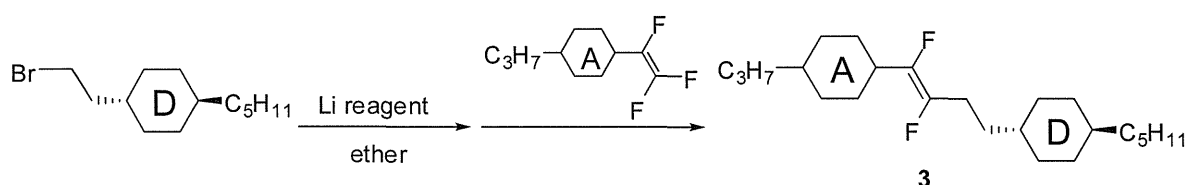
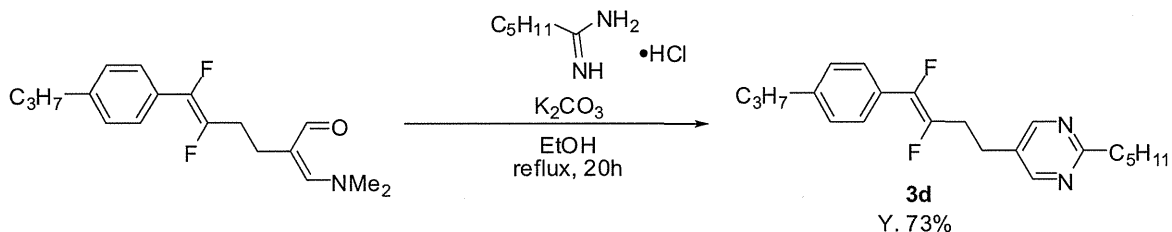


Table 11-1-1.

A	D	Li reagent	temp. (°C)	product	yield
C ₆ H ₁₀		Li	0	3a	60%
C ₆ H ₄		Li	-12	3b	38%
C ₆ H ₄		t-BuLi	-70→-10	3c	50%



2) 複素環を導入した化合物の物性測定

過去に合成した二環式化合物 **2** も合わせて、Tc と粘度の関係を Figure 1-11-2. に示す。ジオキサン型化合物 **3b** と **3c** の比較から、酸素原子が分子内側にあるものは液晶性を示し、高 Tc であることを確認できた。**3d** は低 Tc、高粘性となったが、ピリミジン環を有する液晶化合物は窒素原子が分子内側にあるものが多く報告されているので、そのような化合物を合成し物性評価することに期待がもてる。

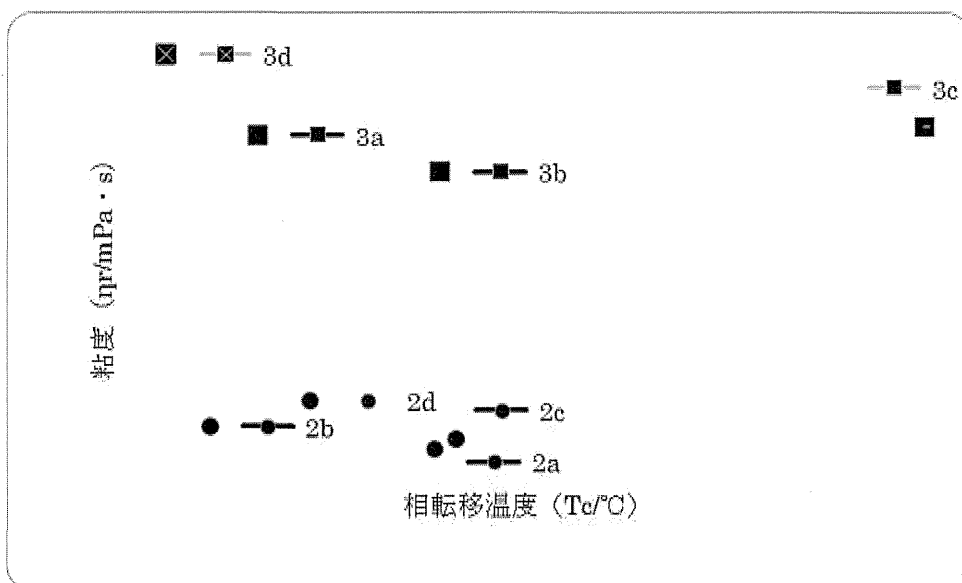


Figure 1-12.

1-11. 三環式化合物の合成と物性

当研究室では *trans,trans*-4'-ペンチルビスクロヘキサン-4-カルボン酸及び 1-ヨード-4-(*trans*-4-ペンチルシクロヘキシル)ベンゼンを出発原料として1炭素伸長、ハロゲン化することでハロゲン化合物を合成した。ハロゲン化合物から調製されたリチウム試薬を、トリフルオロエチレン化合物に反応させることで高収率かつ高立体選択的に目的物 **4** を得ることができている (Table 1-10.)。

過去に合成した二環式化合物 **2** も合わせて、Tc と粘度の関係を Figure 1-13. に示す。

二環式化合物 **2** から三環式化合物 **4** にすることで、期待していたように高 Tc 化を確認できた。ただし、粘度も上昇してしまったので、さらなる検討の余地があると考えられる。

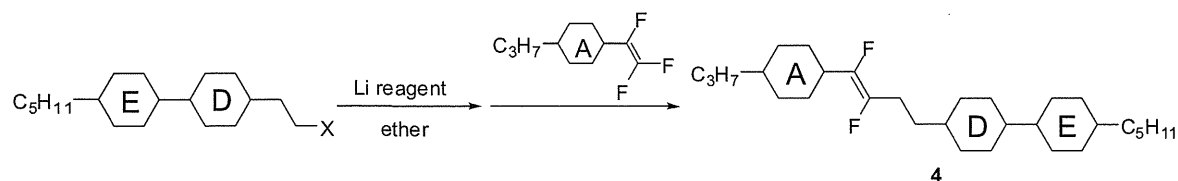


Table 1-11-2.

X	A	D	E	Li reagent	temp. (°C)	product	yield
I	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₄	C ₆ H ₁₀	t-BuLi	0	4a	78%
I	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	C ₆ H ₁₀	t-BuLi	-40	4b	72%
Br	C ₆ H ₄	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₁₀	Li	-40	4c	66%

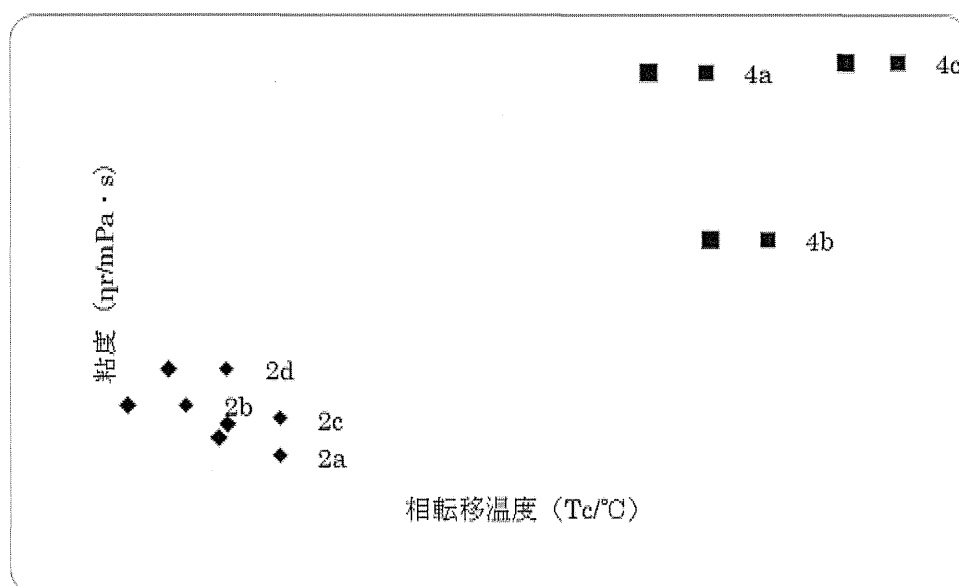


Figure 1-13.

1-12. 研究の目的

以上の検討からわかるように、1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物は新たな液晶化合物として大いに期待できる化合物である。DFS のような低粘性でありながら、DFS の問題であった光異性化を解決し、物性も明らかになってきた。しかし、合成された 1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物はまだ少なく、検討の余地が多くある。1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物は 2,3-ジフ

ルオロ-2-ブテン化合物よりも低粘性かつ高 Tc 化を実現したが、実際にディスプレイに使用される液晶化合物と比べると Tc が低い。そこで、分子の高 Tc 化するという課題が生じた。

ピリミジン環は液晶化合物に一般的に見られる環構造であり、分子長軸方向に双極子モーメントを持たせることで、液晶分子の高 Tc 化を狙うことができると考えられる。ピリミジン環を有する液晶化合物は窒素原子が分子内側にあるものが多く報告されているので、良い物性を示す期待がもてる。

また、一般的に二環式の化合物よりも三環式の化合物の方が Tc は高くなる。液晶化合物のコア骨格としてビフェニル骨格や 1,3-ジオキサン環は液晶化合物に一般的に見られる環構造である。1,3-ジオキサン環は分子長軸方向に双極子モーメントを持たせることで、液晶分子の高 Tc 化を狙うことができると考えられる。

そこで、高 Tc 化を目指し以下の化合物をデザインし、その合成法について検討を行うこととした。

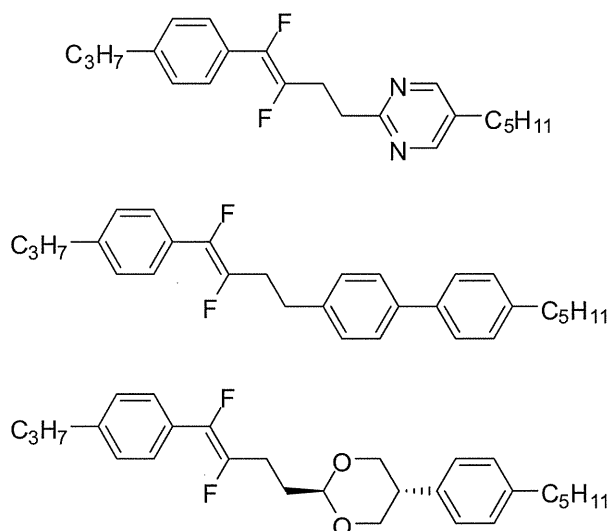


Figure 1-14. Target compounds for this work

B, C 研究結果と考察

2-1. ジフルオロエチレン構造を持つ化合物の合成法

当研究室では、DFS 化合物やジフルオロブテン化合物が以下に示すように合成できることを見出している (Scheme 2-1.)。

この反応は以下に示す付加脱離反応により進行していると考えられる (Scheme 2-2)。この反応は中間体において立体反発によりトランス型の配座を優先するため、トランス優先的に進行す