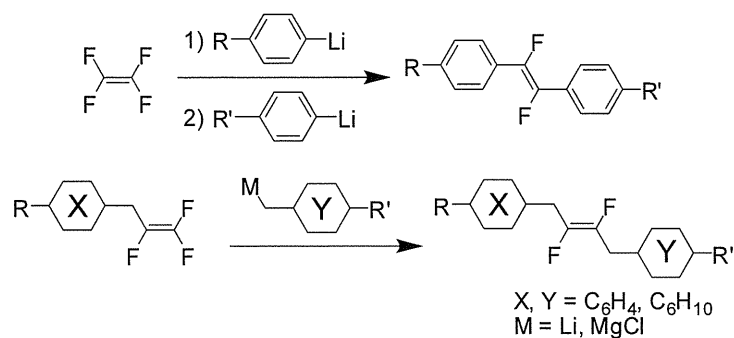
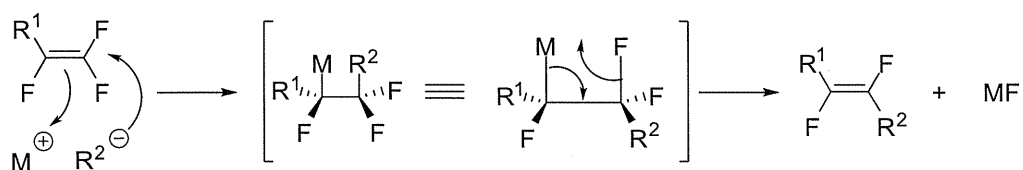


る。ここで、DFS では 20~30%のシス体が生成するのに対し、2,3-ジフルオロ-2-ブテン化合物の反応ではシス体は全く確認されなかった。これは、DFS ではトリフルオロエチレン部分に共役系が繋がっているため生成系が安定であり、付加中間体が安定配座に移行する前に脱離反応がすばやく起こるためだと考えられる。



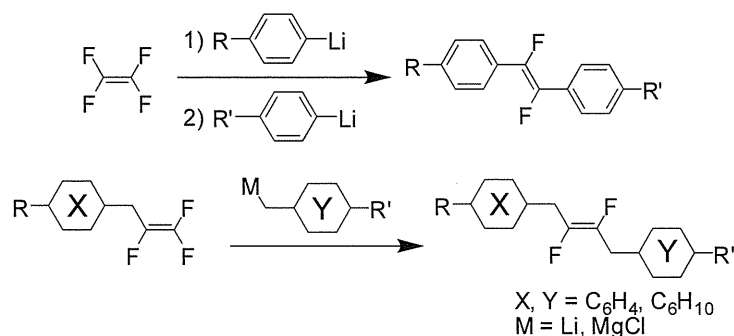
Scheme 2-1.



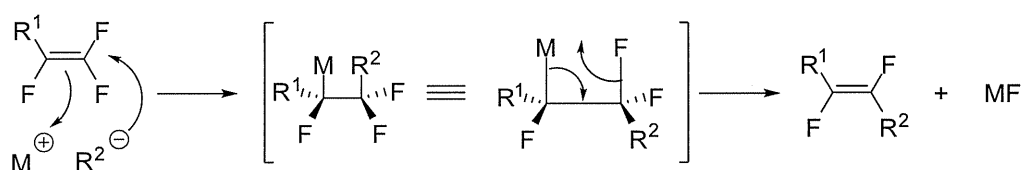
Scheme 2-2.

このように、ジフルオロエチレン構造を有する化合物は、共役系の有無に関わらず有機金属試薬とテトラフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレン化合物から容易に合成できる。

また、学士論文においてトリフルオロエチレン化合物とフェニルエチルリチウムとの反応により 1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物が収率良く合成できることが報告されている (Scheme 2-3)。



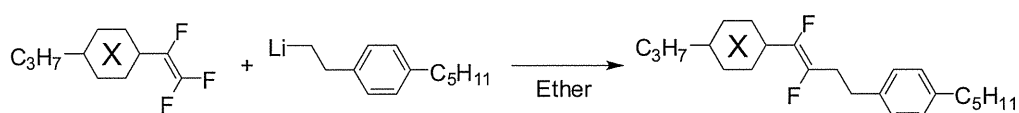
Scheme 2-1.



Scheme 2-2.

このように、ジフルオロエチレン構造を有する化合物は、共役系の有無に関わらず有機金属試薬とテトラフルオロエチレンおよびトリフルオロエチレン化合物から容易に合成できる。

また、学士論文においてトリフルオロエチレン化合物とフェニルエチルリチウムとの反応により 1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物が収率良く合成できることが報告されている (Scheme 2-3)。



entry	X	Temp. (°C)	Yield (%)
1a	C ₆ H ₄	-40	73
2a	C ₆ H ₁₀	0	69

Scheme 2-3.

2-2. 分子内側に窒素原子を有するピリミジン型ジフルオロ-1-ブテン化合物の合成

序論で述べたように、1-2 ジフルオロ-1-ブテン系において側鎖が物性へ与える影響は大きくないことが分かった。そこで、高 Tc 化を目指し次の検討を行った。

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。そこで、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った (Figure 2-1)。

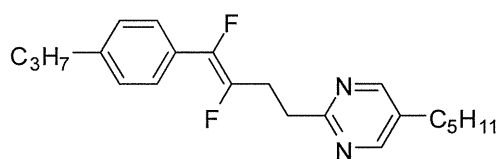


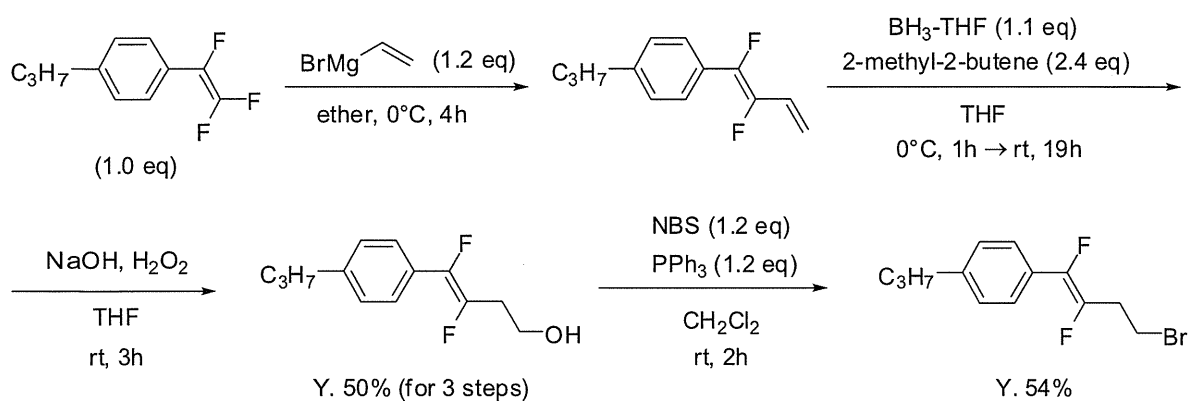
Figure 2-1.

まず、序論に述べた様に、ピリミジン環を有する液晶化合物は窒素原子が内側にあるものが多いことから、分子に対して内側に窒素原子を持つ化合物の検討を行った。

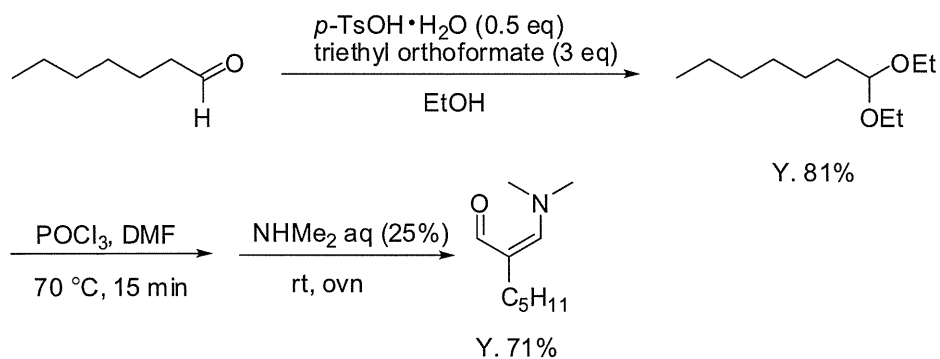
トリフルオロ体にビニル基を導入して、ヒドロホウ素化—酸化反応によりヒドロキシ基を導入した。その後、そのヒドロキシ基をブロモ化した (scheme 2-4.)。

さらに市販のペンタナールをアセタール化し、ビルスマイヤー試薬によってエナミンの合成を行った (Scheme 2-5.)。

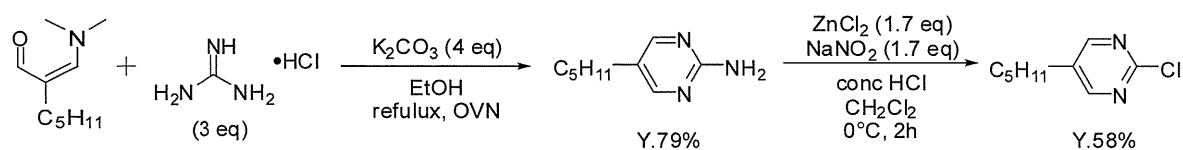
2 位にクロロ基を有するピリミジン環の合成はグアニジンによる 2-アミノピリミジンの合成後、ザンドマイヤー反応によってクロロ化を行った (scheme 2-6.)。

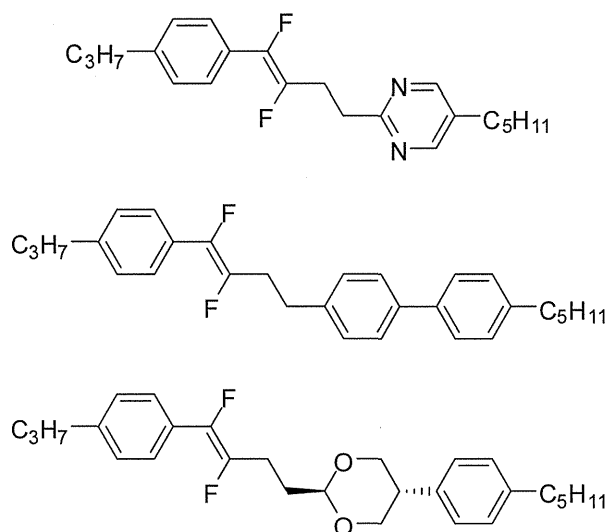


Scheme 2-4.



Scheme 2-5.

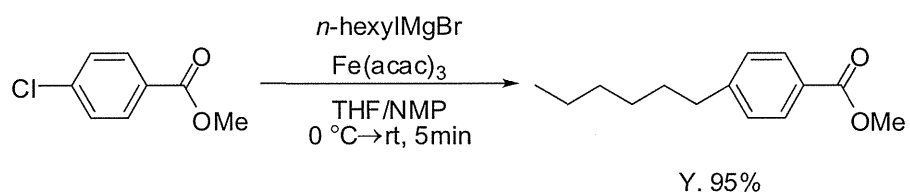




Scheme 2-6.

Alois らは鉄触媒を用い、グリニヤール試薬が 4-クロロ安息香酸メチルとカップリングすることを報告している (Scheme 2-7)。

この反応条件を参考に、2-クロロピリミジンに対して、グリニヤール試薬により合成できると考えた (Table 2-1.)。



Scheme 2-7.

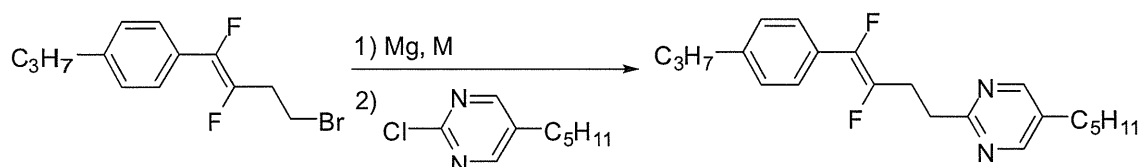


Table 2-2-1.

entry	M	solvent	conditions	yield
1	CuI	THF	0°C, 1h→rt, 2h	N.D.
2	Fe(acac) ₂	THF/NMP	0°C, 1h→rt, 2h	N.D.
3	Fe(acac) ₃	THF/NMP	0°C, 1h→rt, 2h	N.D.
4	Fe(acac) ₃	ether/NMP	0°C, 1h→rt, 2h	N.D.
5	Fe(acac) ₃	THF/NMP	0°C, 1h→reflux, 6h	N.D.

目的物は得られず、原料のクロロ体はほぼ原料回収であった。また、もう一方の原料であるブ
ロモ体は Li 化後に加水分解された構造で回収された (Figure 2-2.)。

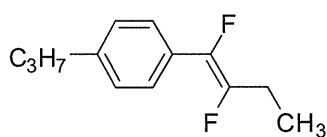


Figure 2-2.

カップリングが上手く進行しない原因として、クロロ基に近い位置に N 原子が 2 つあり、この N 原子による電子求引効果が大きく反応に影響を与えていると考えられる。前任者の吉原は同様にピリミジン環の N 原子による影響でカップリングが上手く進行しないことを報告している (Table 2-2.)。

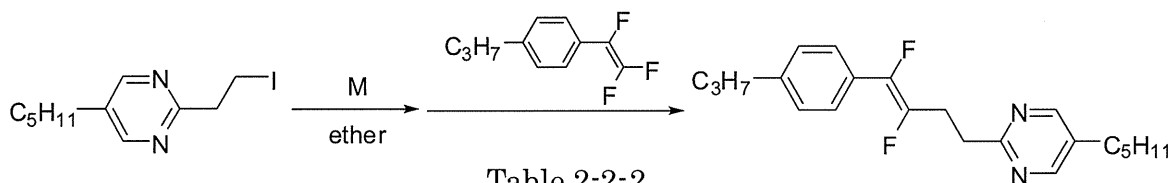
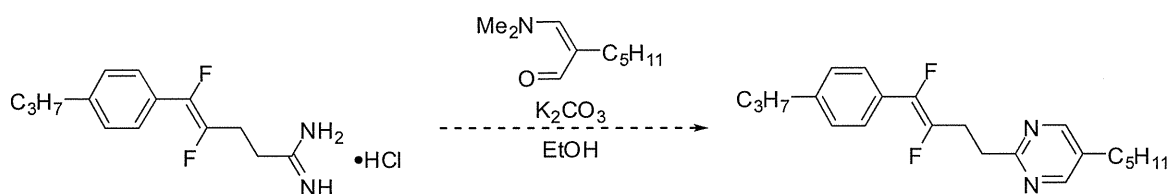


Table 2-2-2.

entry	M	temperature(°C)	yield
1	<i>t</i> -BuLi	-78 to -40	N.D.
2	<i>t</i> -BuLi	-78 to -40	N.D.
3	Mg	rt to reflux	N.D.
4	<i>i</i> -PrMgBr	-78 to rt	N.D.

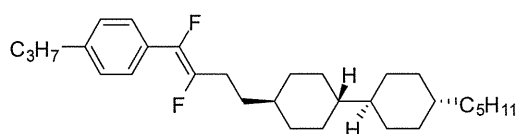


Scheme 2-8.

合成の最後の段階でピリミジン環を構築することによって、合成の問題を解決し、目的物を得られると考えている (scheme 2-8.)。

2-3. ビフェニル骨格を有する三環式ジフルオロ-1-ブテン化合物の合成

化合物 1, 2 の検討から、側鎖を伸ばすことにより粘度はほぼ変わらず Tc が高くなることが分かっている。そこで、側鎖を伸ばすことが有効だと考えられる。しかし、7 炭素以上の側鎖を持つ化合物はスメクチック相を発現しやすくなってしまふ。そこで、トリフルオロエチレンに直結した環の側鎖を伸ばすことでこの問題が回避できると考えられる。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 は高くなり、当研究室の高橋はジシクロヘキシルを有する三環式化合物を合成し、大幅に Tc が向上したことを報告している (Figure 2-3.)。



Tc 173.3°C

C 9.5 Sm 21.0 Sm 157.3 N 175.7 I

Figure 2-3.

以上の点を踏まえ、更なる検討として側鎖を伸ばした化合物、三環式の化合物をデザインした (Figure 2-4.)。

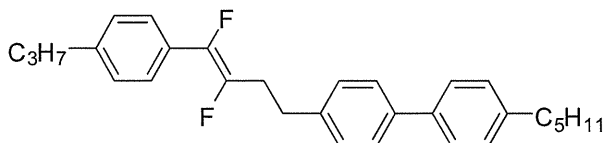
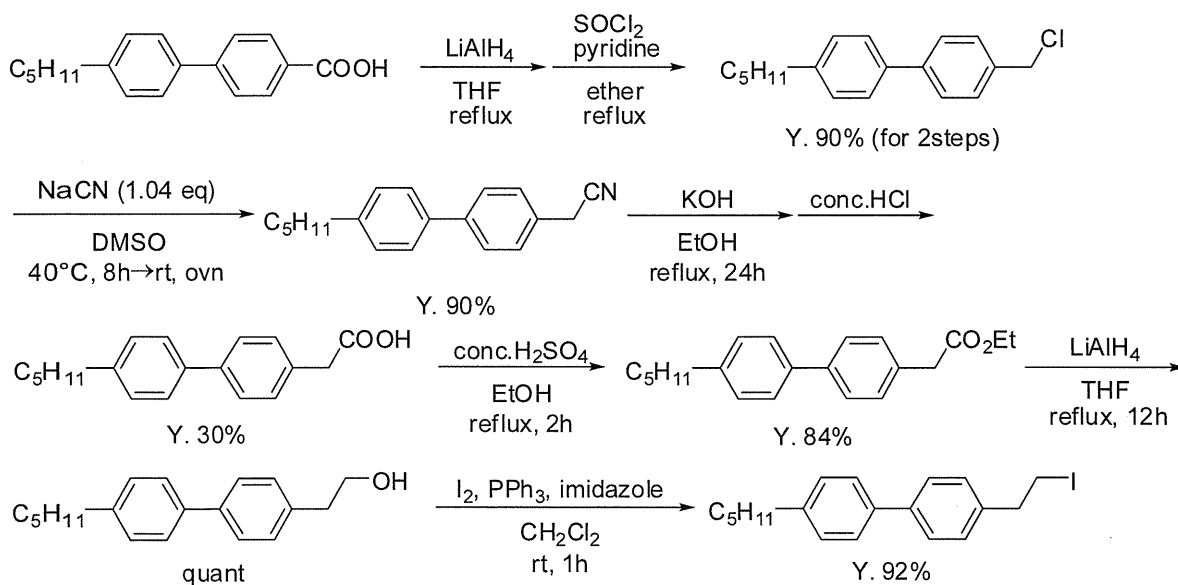


Figure 2-4.

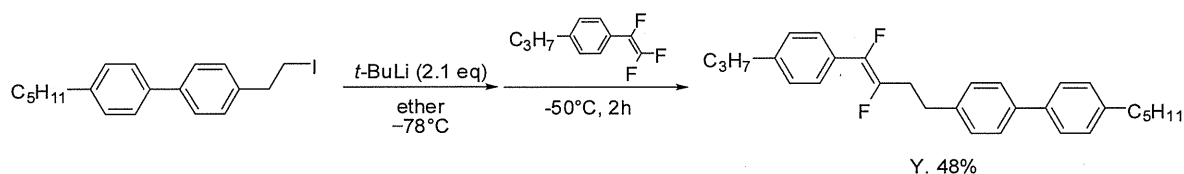
目的とする化合物を合成するために、4'-ペンチル-4-ビフェニルカルボン酸を出発物質として炭素鎖伸長し、ヨード体を合成した (Scheme 2-9.)。

シアノ基を加水分解して、カルボン酸にする反応段階で収率が 30%と低い原因として、加水分解が十分ではなく、中間体のカルボン酸アミドで反応が止まってしまう可能性があると考えられた。さらなる条件検討が必要であると考えている。

得られたヨード体を用いてトリフルオロエチレン化合物とのカップリング反応を行った。*t*BuLiによって調製した有機リチウム試薬にトリフルオロエチレン化合物を滴下し、 -50°C で反応させた。その結果、目的物を収率 48%で得た (scheme 2-10.)。



Scheme 2-9.



Scheme 2-10.

2-4. ジオキサン環を有する三環式ジフルオロ-1-ブテン化合物の合成

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。また、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。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った (Figure 2-5.)。

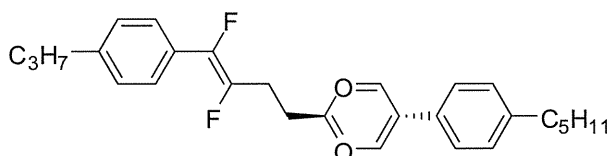
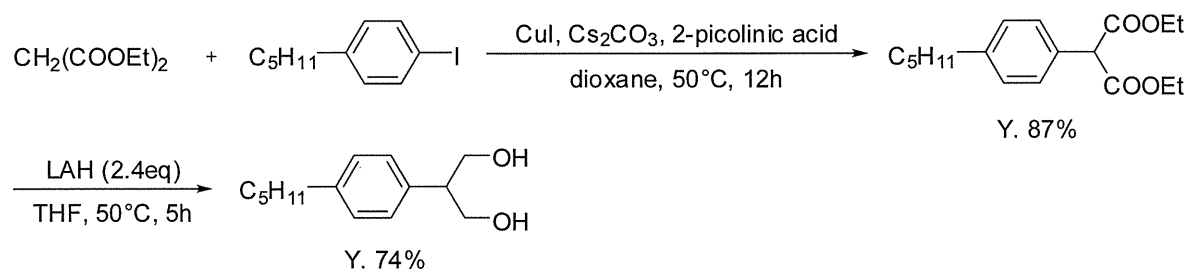


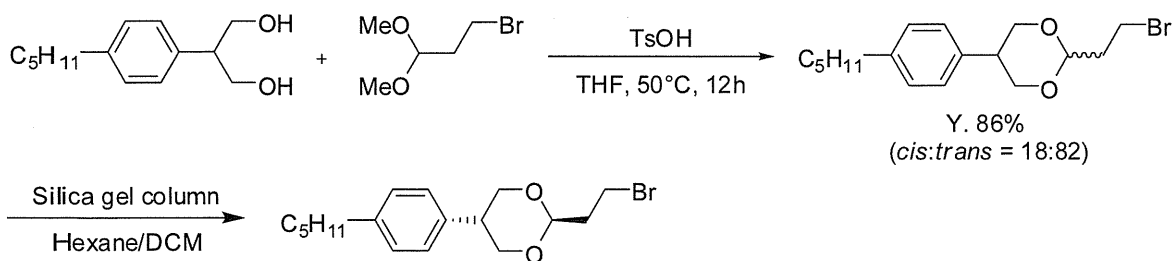
Figure 2-5.

目的とする化合物を合成するために、市販の *p*-ヨードペンチルベンゼンとマロン酸ジエチルを出発物質として、カップリング反応と LAH 還元を経由して、ジオール体を合成した (Scheme 2-11.)。

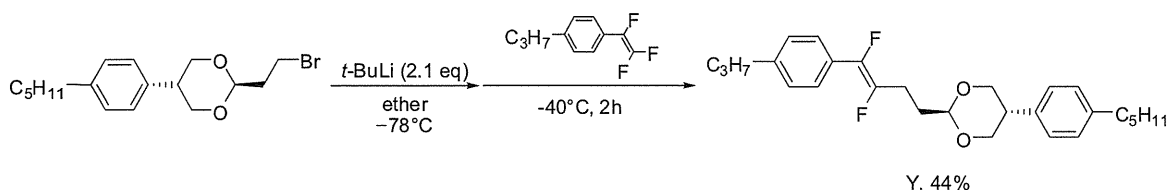
得られたジオール体を用いて、市販の 1,1-dimethoxy-3-bromopropane とのアセタール交換反応を行った (Scheme 2-12.)。アセタール化により、*cis* 体と *trans* 体の混合物となるが、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより *cis* 体と *trans* 体を分離することが出来た。*cis* 体と *trans* 体の判別は ¹H-NMR により行った。



Scheme 2-11.



Scheme 2-12.



Scheme 2-13.

得られたブロモ体を用いてトリフルオロエチレン化合物とのカップリング反応を行った。*t*-BuLiによって調製した有機リチウム試薬にトリフルオロエチレン化合物を滴下し、 -40°C で反応させた。その結果、目的物を収率44%で得た (Scheme 2-13)。

2-5. 液晶相転移温度および粘度

合成した化合物について、母液晶 (Merck 社製 ZLI-1565) に対する相溶性および屈折率異方性 (Δn)、液晶相転移温度 (T_c)、粘度 (η : 25°C 、 0°C) について測定を行った。相溶性以外の物性値は母液晶に化合物を溶かし、その変化率を計測し 100%に外挿することで求めた。以下にその結果を示す。

Table 2-3. 相溶性試験

	4a	4b	4c	4d
$25^{\circ}\text{C} \times 75\text{hr}$	30wt%	30wt%	30wt%	30wt%
$0^{\circ}\text{C} \times 72\text{hr}$	30wt%	20wt%	30wt%	10wt%
$-25^{\circ}\text{C} \times 75\text{hr}$	5wt%	20wt%	20wt%	10wt%

Table 2-4. 各種物性値

	4d	
	測定濃度 10.1 %	
	実測値	外挿値
T _c /°C	91.0	138.2
ne	1.6321	1.7400
no	1.4978	1.5070

Δn		0.1343	0.2330
η /mPa·s	25 °C	16.3	※25.9
	0 °C	56.6	※88.3
DSC	昇温	C 70.0 Sm 96.8 N 137.4 I	
	降温	-	
顕微鏡 観察	昇温	C 70.7 Sm 95.8 N 140.7 I	
	降温	-	

※粘度は 10.00%
で測定

(C : crystal, I : isotropic liquid)

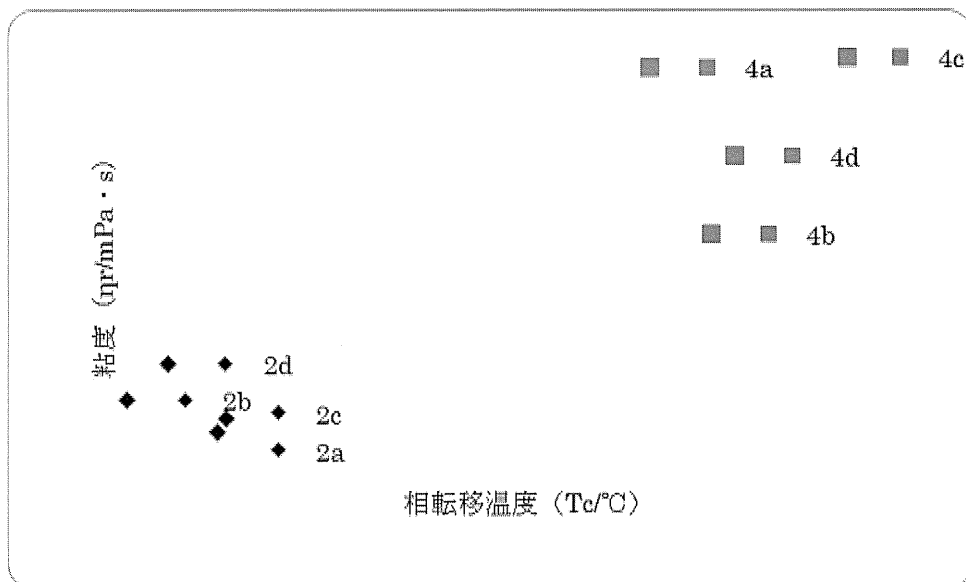


Figure 2-6.

過去に合成した二環式化合物 **2** と **3a**, **3b**, **3c** も合わせて、Tc と粘度の関係を Figure 2-6 に示す。

測定の結果、化合物 **4d** の相溶性は十分に良いことが分かった。また、期待通り Tc は上昇する結果となった。しかし、粘度が期待していた程には低くはならなかった。 Δn 値は、高い方が高い応答性を期待できるので、近年では高い値が目指されている。合成した化合物 **4d** の Δn 値は十分高かった。これは分子構造中にベンゼン環が増えたことに起因していると考えられた。さらに物性の改善の余地があると考えられる。

2-6. 更なる物性改善に向けたアプローチ

更なる検討として、複素環の位置や向きの異なる三環式化合物をデザインした (Figure 2-7.)。フェニルジオキサソラン骨格やフェニルピリミジン骨格を有する液晶化合物は数多く存在するため、液晶材料として期待できる。

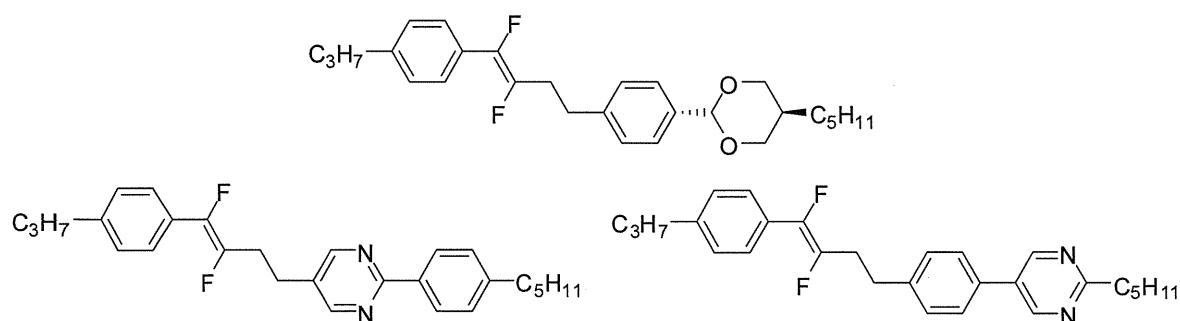
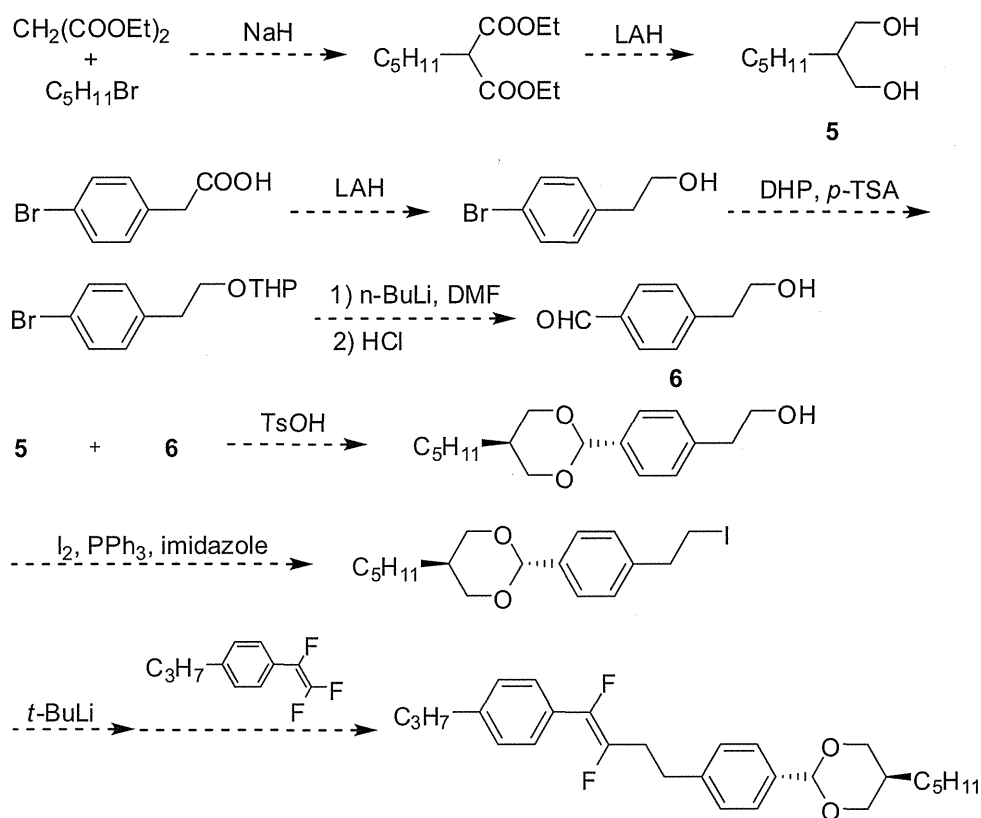
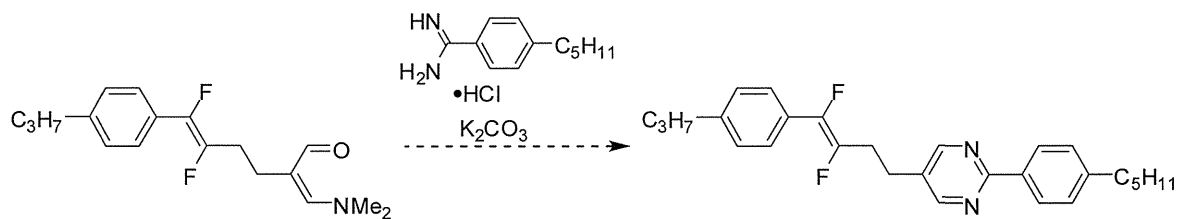


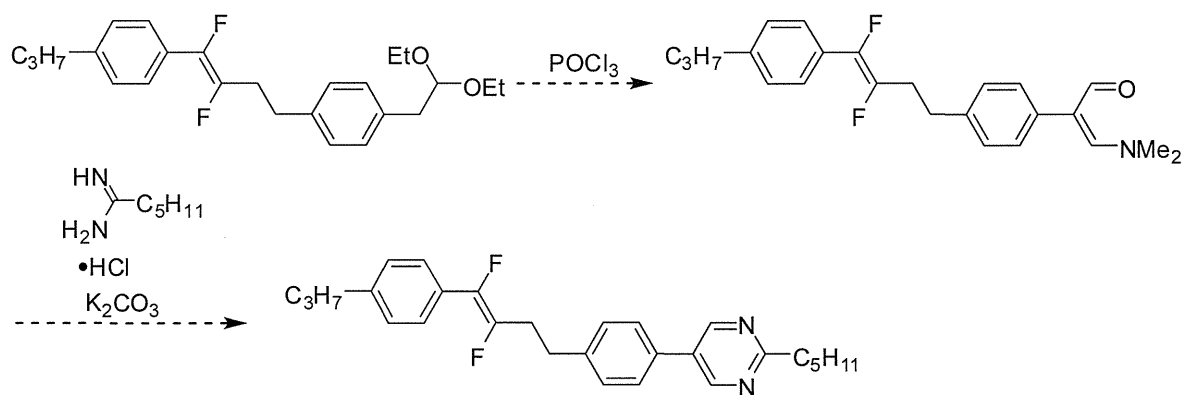
Figure 2-7.



Scheme 2-14.



Scheme 2-15.



Scheme 2-16.

これらの化合物については現在合成中であり、合成ができ次第精製し、物性を調査する予定である。

D. 結論

DFS型液晶化合物は液晶化合物として優れた物性を示す一方で、 π 電子が光励起されて液晶性を示さないシス体へ異性化してしまう、化学的安定性が低いという課題を持っていた。ベンゼン環とジフルオロエチレンの間にメチレン基を導入した2,3-ジフルオロ-2-ブテン化合物はこの課題を克服したが、液晶相転移温度 (T_c) が低いという問題を抱えていた。この問題の原因は導入したメチレン基の自由回転により、分子が直線的な配座を維持できないことにあると考えられた。そこで、この問題を解決するために、メチレン基ではなくエタン結合とした1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物を合成した。1a, 2aはDFSと比較して紫外光に対する安定性が格段に向上し、特にジフルオロエチレンに共役系が繋がっていない2は異性化を完全に抑えることが出来ている。その他の物性について、1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物1a, 2aは2,3-ジフルオロ-2-ブテン化合物と比較して高 T_c 化かつ低粘度化と、理想的な方向へ変化させることが出来た。これは、エタン結合を導入することにより分子が直線的な配座を取ることが出来るためだと考えられる。

高 T_c 化を目指したピリミジン環をもつ化合物7を合成するために、まずトリフルオロ体を出発原料とし、ビニル基を導入して、ヒドロホウ素化-酸化反応によりヒドロキシ基を導入した。その後、そのヒドロキシ基をブロモ化した。それを、ピリミジン環とのカップリングの検討まではいったが、目的物の合成までは達していない。これは、ピリミジン環の窒素原子による電子求引効果が大きく反応に影響を与えているためであると考えられ

る。そこで、合成の最後の段階でピリミジン環を構築することによって、目的物を得られると考えている。

ビフェニル骨格を有する三環式化合物を合成するために、まず4-ペンチル-4-ビフェニルカルボン酸を出発物質として炭素鎖伸長し、ヨード体5を合成した。得られたヨード体を用いてトリフルオロエチレン化合物とのカップリング反応を行った。 $t\text{BuLi}$ によって調製した有機リチウム試薬にトリフルオロエチレン化合物を滴下し、 -50°C で反応させて、目的物を得た。

ジオキサン環を有する三環式化合物を合成するために、まず市販のp-ブロモペンチルベンゼンとマロン酸ジエチルを出発物質として、カップリング反応とLAH還元を経由して、ジオール体を合成した。得られたジオール体を用いて、市販の1,1-dimethoxy-3-bromopropaneとのアセタール交換反応を行った。アセタール化により、*cis*体と*trans*体の混合物となるが、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより*cis*体と*trans*体を分離することが出来た。*cis*体と*trans*体の判別は $^1\text{H-NMR}$ により行った。得られたブロモ体を用いてトリフルオロエチレン化合物とのカップリング反応を行った。 $t\text{BuLi}$ によって調製した有機リチウム試薬にトリフルオロエチレン化合物を滴下し、 -40°C で反応させて、目的物を得た。

以上のことから、この1,2-ジフルオロ-1-ブテン化合物はDFSや2,3-ジフルオロ-2-ブテン化合物の持つ問題点を解決した新たな液晶化合物のコア構造として期待できる。そして、今

後更なる検討によりいっそうの物性の改善が期待できると考えられる。

E. 研究方法

使用した分析機器は、下記の通りである。

- ・核磁気共鳴スペクトル

JEOL EX-270 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3)

DRX-300 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)

JEOL AL-400 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3)

- ・赤外吸収スペクトル

日本分光 FT/IR-4100、ATR PRO450-S

- ・融点測定器

BUCHI-535

- ・ガスクロマトグラフィー

島津製作所 GC-17A

- ・薄層クロマトグラフィー

Merck TLC ガラスプレート 20x20 cm シリカゲル 60 F₂₅₄

- ・カラムクロマトグラフィー

関東化学 シリカゲル 60 N (球状、中性)

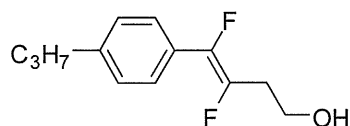
・核磁気共鳴スペクトルの測定は $^1\text{H-NMR}$ に関しては Merck 社のテトラメチルシラン ($\delta = 0$ ppm, (s)) を内部標準として含む重クロロホルムを溶媒として用い、 $^{19}\text{F-NMR}$ の測定に関しては TCI 社のトリフルオロ酢酸 ($\delta = -76.2$ ppm, (s)) を内部標準として上記の重クロロホルムに混合させたものを溶媒として用い、それを表記した。また、化学シフト値を δ (ppm)、結合定数を J(Hz)、d(doublet)、t(triplet)、q(qualtet)、quint(quintet)、sext(sextet)、hept(heptet)、br(broad singlet)、m(multiplet)で記載した。

・赤外吸収スペクトルについて、ピークをカイザー (cm^{-1}) で表示し、測定法については、ニート法を neat、KBr 法を KBr、ATR 法を ATR と記載した。

・ *trans*-(1,2,2-trifluoroethenyl)-4-propyl benzene (3) 、 *trans*-(1,2,2-trifluoroethenyl)-

4-propylcyclohexane (4)および *trans*-1-(bromomethyl)-4-pentylcyclohexane は株式会社 AGC セイメイケミカルの提供品である。

(E)-3,4-Difluoro-4-(4-propylphenyl)but-3-en-1-ol

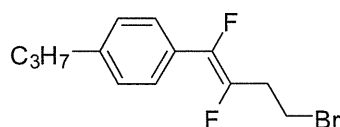


乾燥した三口フラスコにトリフルオロ体 4 (2.00 g, 10 mmol) を入れ、Ar 置換し dry Et₂O を 25ml 加えた。そこにビニルマグネシウムブロミド(12 ml, 12 mmol)を反応容器へ 30 分かけて滴下し、0°C で 2 時間攪拌した。飽和 NH₄Cl 水溶液でクエンチした後に Et₂O で抽出した。エバポレーターを用いて濃縮し、得られた粗生成物を 2 フラスコに入れ、Ar 置換し、dry THF 10ml 加えた。もう 1 つの乾燥させた Ar 置換したナスフラスコにボラン THF 錯体 (10.2 ml, 10 mmol) と 2-メチル-2-ブテン(2.55 ml, 24 mmol) を入れ、0°C で 2 時間攪拌した。これを粗生成物の入った 2 フラスコへ 30 分かけて滴下し、0°C で 1 時間攪拌し、室温で 19 時間攪拌した。エタノールでクエンチし、0°C で NaOH(3M) を 6ml、30% H₂O₂ 6ml を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。Et₂O で抽出した。エバポレーターを用いて濃縮した粗生成物から、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 6 : 1) により目的物を得た。収率 50% 黄色液体

IR(neat) 3347, 2960, 2931, 2872, 1702, 1613, 1512, 1463, 1414, 1378, 1341, 1307, 1217, 1186, 1103, 1046, 840, 802 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 0.95(t, 3H), 1.67(ddd, 2H), 1.60(t, 2H), 2.83-2.89(m, 2H), 3.91(t, 2H), 7.21(d, 2H), 7.53(d, 2H)

(E)-1-(4-Bromo-1,2-difluorobut-1-enyl)-4-propylbenzene

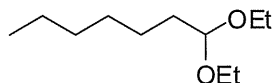


200ml ナスフラスコに化合物 18 (0.98 g, 5 mmol) と CH₂Cl₂ 50 ml を入れ攪拌している中に、PPh₃ (1.57g, 6 mmol) を加えた。溶けきった後に N-ブロモスクシンイミド (1.09 g, 6 mmol) を入れ、2 時間後、飽和 Na₂S₂O₃ 水溶液を加え、CH₂Cl₂ で抽出した。エバポレーターで濃縮し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン) によって目的物を得た。収率 54% 無色液体

IR(neat) 2960, 2931, 2871, 1513, 1415, 1311, 1269, 1213, 1188, 1145, 1092, 1017, 912, 838, 803 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 0.95(t, 3H), 1.67(ddd, 2H), 1.60(t, 2H), 3.09-3.18(m, 2H), 3.57(t, 2H), 7.23(d, 2H), 7.53(d, 2H)

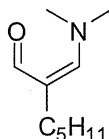
1,1-Diethoxyheptane



100ml のナスフラスコに、p-トルエンスルホン酸一水和物 (1.426 g, 7.5 mmol)、ヘプタナール (2.1 ml, 15mmol)、EtOH 30 ml を入れよく攪拌させた。そこにオルトギ酸トリエチル (7.5 ml, 45 mmol) を少しずつ加え、2 日間室温で攪拌し続けた。NaHCO₃ 水溶液を入れ、Et₂O で抽出し、エバポレーターで濃縮した粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル=5 : 1) により、目的物を得た。 収率 81% 無色液体

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz) δ 0.88(t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.18(t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 1.22-1.37(m, 8H), 1.57-1.63(m, 2H), 3.45-3.67(m, 4H), 4.48(t, *J* = 5.8 Hz, 1H)

2-((Dimethylamino)methylene)heptanal

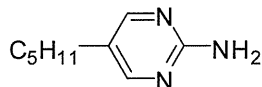


乾燥させた 200 ml ナスフラスコを Ar 置換し、POCl₃ (4.0 ml, 43.8 mmol) を入れ、0°C で攪拌した。そこに DMF (4.5 ml, 58 mmol) を少しずつ滴下した。一時間後、混合物が固体状になったら、ぬるま湯で容器を温めながら 1,1-diethoxyheptane を滴下し、よく混ぜるまで攪拌した。その容器を予め 70°C に温めたオイルバスに移し、15 分間攪拌した。混合物を砕いた氷にあけ、K₂CO₃ を泡が出なくなるまで少しずつ加え、CH₂Cl₂ で抽出した。エバポレーターで濃縮し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル=1 : 3) により目的物を得た。収率 46%、褐色液体

IR(ATR) 3423, 2954, 2924, 2857, 1583, 1441, 1396, 1377, 1312, 1175, 1121 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz) δ 0.88(t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.29-1.39(m, 6H), 2.37(t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.12(s, 6H), 6.46(s, 1H), 8.84(s, 1H)

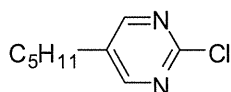
5-Pentylpyrimidin-2-amine



ジムロートを付けた二ロナスフラスコに EtOH を 250 ml 入れ、攪拌している中に、K₂CO₃ (25.0 g, 180.8 mmol) とグアニジン塩酸塩 (12.96 g, 135.6 mmol) を加えた。そこに化合物 **12** を加え、15 時間還流した。吸引ろ過で固体を取り除き、ろ液をエバポレーターで濃縮後、酢酸エチルに溶かし再結晶により目的物を得た。 収率 79% 白色固体

¹H-NMR(DMSO, 300MHz) δ 0.85(t, *J* = 6.8Hz, 3H), 1.21-1.30(m, 4H), 1.43-1.52(m, 2H), 2.34(t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.34(s, 2H), 8.07(s, 2H)

2-Chloro-5-pentylpyrimidine

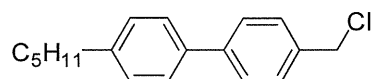


200ml ナスフラスコに化合物 15 (5.91 g, 35.7 mmol) と CH₂Cl₂ 50 ml を加え、0°Cで撹拌した。そこに濃塩酸 12.5 ml と ZnCl₂ (8.27 g, 60.7 mmol) を加え、よく撹拌した後、少しずつ NaNO₂ (4.20 g, 60.7 mmol) を加えた。2 時間後、水を加え、CH₂Cl₂ で抽出し、飽和 NaCO₃ 水溶液で洗った。エバポレーターで濃縮し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=3:1) により目的物を得た。 収率 58% 淡黄色液体

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 0.90(t, *J* = 6.8Hz, 3H), 1.23-1.38(m, 4H), 1.55-1.68(m, 2H), 2.59(t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.45(s, 2H)

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 0.94(t, 3H), 1.56-1.69(m, 2H), 2.56(t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.84(t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.85(t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 7.13(s, 4H)

4-(Chloromethyl)-4'-pentylbiphenyl



乾燥した三つ口フラスコに水素化リチウムアルミニウム(6.95 g, 183 mmol)を入れ、Ar 置換し dry Et₂O を 150ml 加えた。Ar 置換した 500ml ナシフラスコに 4'-pentylbiphenyl-4-carboxylic acid

(40.25 g, 150 mmol) を Et₂O 100ml に溶かし、この溶液を反応容器へ 30 分かけて滴下した。

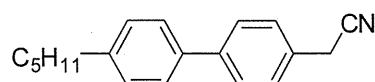
2 時間還流し、塩酸(2N)でクエンチした後に Et₂O で抽出した。エバポレーターを用いて濃縮し、得

られた粗生成物を 2 口フラスコに入れ、Ar 置換し、dry Et₂O とピリジンを 1.5ml 加え、塩化チオニルを(13 ml, 180 mmol)加えた。還流を 3 時間した後に飽和 NaHCO₃ 溶液でクエンチし、Et₂O で抽出した。エバポレーターを用いて濃縮した粗生成物から、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン) により目的物を得た。 収率 90% 白色固体

IR(neat) 3029, 2954, 2924, 2871, 2851, 1495, 1442, 1378, 1266, 1003, 799, 740, 688 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 0.93(t, 3H), 1.32-1.39(m, 4H), 1.63-1.70(m, 2H), 2.64(t, 2H), 4.64(s, 2H), 7.25(d, 2H), 7.45-7.59(m, 6H)

2-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)acetonitrile

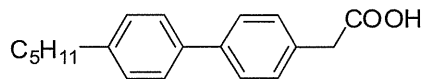


100ml のナスフラスコに NaCN (0.20g, 4.2mmol)、DMSO 2.2 ml を入れよく撹拌させた。そこに 4-(chloromethyl)-4'-pentyl- biphenyl (1.09g, 4.0mmol) を少しずつ加え、40°Cで 8 時間撹拌した。それを氷水に入れ、生成した固体をろ過した。再結晶 (ヘキサン、-40 °C) により目的物を得た。 収率 90% 白色固体

IR(neat) 2953, 2923, 2871, 2852, 1497, 1456, 1402, 1379, 1136, 1004, 789 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$ δ 0.93(t, 3H), 1.32-1.39(m, 4H), 1.63-1.70(m, 2H), 2.64(t, 2H), 3.79(s, 2H), 7.25(d, 2H), 7.38 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.60 (d, 2H)

2-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)acetic acid

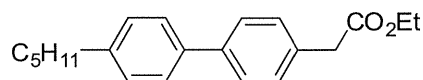


三つ口フラスコに 2-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)acetonitrile (7.93 g, 30.1 mmol) を入れ、EtOH を 50ml 加えた。2M KOH aq 13ml を加え、24 時間還流した。室温に戻し、濃塩酸を pH1 になるまで滴下した。析出固体をろ過で取り除き、氷水で洗った。再結晶 (ヘキサン、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$) により目的物を得た。 収率 30% 白色固体

IR(neat) 3347, 3166, 2927, 2855, 1634, 1497, 1417, 1292, 794, 656 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$ δ 0.93(t, 3H), 1.32-1.39(m, 4H), 1.63-1.70(m, 2H), 2.64(t, 2H), 3.63(s, 2H), 7.25(d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.59 (d, 2H)

Ethyl 2-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)acetate

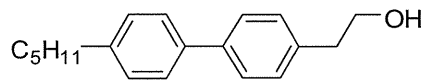


三つ口フラスコに 2-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)acetic acid (0.664 g, 2.35 mmol) を入れ、EtOH を 10ml 加えた。そこに濃硫酸を 2 滴だけ加え、2 時間還流した。水でクエンチし、Et₂O で抽出した。エバポレーターを用いて濃縮した粗生成物から、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 7 : 1) により目的物を得た。 収率 84% 黄色液体

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$ δ 0.93(t, 3H), 1.25(t, 3H), 1.32-1.39(m, 4H), 1.63-1.70(m, 2H), 2.64(t, 2H), 3.65(s, 2H), 4.18(q, 2H), 7.23(d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.48-7.55 (m, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{ MHz})$ δ 14.05, 14.21, 22.57, 31.19, 31.57, 35.58, 41.07, 60.92, 126.89, 127.14, 128.82, 129.60, 132.83, 138.12, 171.67

2-(4'-Pentylbiphenyl-4-yl)ethanol



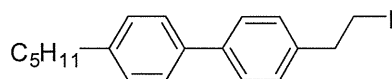
乾燥した三つ口フラスコに水素化リチウムアルミニウム (6.95 g, 183 mmol) を入れ、Ar 置換し dry THF を 150ml 加えた。Ar 置換した 500ml ナシフラスコに ethyl 2-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)acetate

(46.53 g, 150 mmol) を dry THF 100ml に溶かし、この溶液を反応容器へ 30 分かけて滴下した。2 時間還流し、塩酸 (2N) でクエンチした後に Et₂O で抽出した。エバポレーターを用いて濃縮した粗生成物から、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 7 : 1) により目的物を得た。 収率 quant 白色固体

IR(neat) 3329, 3026, 2954, 2922, 2871, 1497, 1455, 1399, 1002, 803 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz}) \quad \delta \quad 0.93(\text{t}, 3\text{H}), 1.32\text{-}1.39(\text{m}, 4\text{H}), 1.63\text{-}1.70(\text{m}, 2\text{H}), 2.64(\text{t}, 2\text{H}), 2.91(\text{t}, 2\text{H}), 3.92(\text{q}, 2\text{H}), 7.23\text{-}7.31(\text{dd}, 4\text{H}), 7.47\text{-}7.55(\text{m}, 4\text{H})$

4-(2-Iodoethyl)-4'-pentylbiphenyl

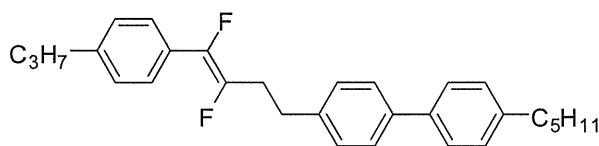


500ml ナスフラスコに Ph_3P (35.92 g, 136.1 mmol)、ヨウ素(36.0 g, 142 mmol)、 CH_2Cl_2 300ml を加え、10 分間攪拌した。そこに、イミダゾール(15.52 g, 226.8 mmol)を加えさらに 10 分間攪拌した。2-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)ethanol (24.34 g, 90.7 mmol) をゆっくりと滴下し、1 時間攪拌したところで、飽和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を加え、 CH_2Cl_2 で抽出した。エバポレーターを用いて濃縮した粗生成物から、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン) により目的物を得た。 収率 92% 白色固体

IR(neat) 3023, 2953, 2923, 2854, 1911, 1609, 1496, 1456, 1397, 1167, 1003, 806 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz}) \quad \delta \quad 0.93(\text{t}, 3\text{H}), 1.32\text{-}1.39(\text{m}, 4\text{H}), 1.63\text{-}1.70(\text{m}, 2\text{H}), 2.64(\text{t}, 2\text{H}), 3.22(\text{t}, 2\text{H}), 3.41(\text{td}, 2\text{H}), 7.23\text{-}7.31(\text{m}, 4\text{H}), 7.47\text{-}7.55(\text{m}, 4\text{H})$

(E)-4-(3,4-Difluoro-4-(4-propylphenyl)but-3-enyl)-4'-pentylbiphenyl



乾燥させた 2 ロナスフラスコを Ar 置換し、4-(2-iodoethyl)-4'-pentylbiphenyl (1.09 g, 2.88 mmol)、dry Et_2O 20ml を -78°C で攪拌した。そこに $t\text{-BuLi}$ (3.6 ml, 5.76 mmol) をゆっくりと滴下し、 -78°C で 1.5 時間、 -50°C で 1 時間攪拌した。次に -40°C で攪拌し、そこにトリフルオロ体 **3** (0.63 g, 3.17 mmol) を滴下した。2 時間後、 HCl (1N) 溶液を加え、 Et_2O で抽出し、エバポレーターを用いて濃縮した粗生成物から、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン) により目的物を得て、再結晶 (EtOH 、 -40°C) でさらに精製した。収率 48% (*trans*) 白色固体

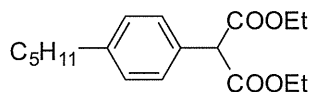
IR(KBr) 3025, 2953, 2926, 2867, 1910, 1698, 1610, 1499, 1464, 1443, 1415, 1402, 1374, 1213, 1188, 1095, 1012, 917, 803, 751, 622, 593 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz}) \quad \delta \quad 0.88\text{-}0.96(\text{m}, 6\text{H}), 1.31\text{-}1.36(\text{m}, 4\text{H}), 1.61\text{-}1.68(\text{m}, 4\text{H}), 2.57\text{-}2.66(\text{m}, 4\text{H}), 2.57\text{-}2.66(\text{m}, 4\text{H}), 2.85(\text{m}, 2\text{H}), 2.95(\text{m}, 2\text{H}), 7.19\text{-}7.31(\text{m}, 6\text{H}), 7.48\text{-}7.53(\text{m}, 6\text{H})$

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3, 376\text{ MHz}) \quad \delta \quad -158.55(\text{d}, J = 122.0, 6.1\text{ Hz}, 1\text{F}), -148.25(\text{dt}, J = 122.0, 24.4\text{ Hz}, 1\text{F})$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 100\text{ MHz}) \quad \delta \quad 13.80, 14.07, 22.59, 24.35, 31.22, 31.59, 31.98, 35.60, 37.81, 126.85, 127.09, 127.68, 128.48, 128.84, 128.93, 138.26, 138.94, 139.35, 142.05$

Diethyl 2-(4-pentylphenyl)malonate



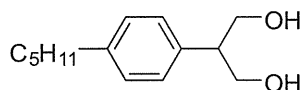
乾燥させた2口ナスフラスコを Ar 置換し、ヨウ化銅 (I) (0.23 g, 1.20 mmol)、2-picolinic acid (0.30 g, 2.40 mmol)、炭酸セシウム (3.42 g, 10.5 mmol)、dry 1,4-dioxane 20ml を 10 分間攪拌した。そこに dry 1,4-dioxane 50ml に溶かした p-ブROMOペンチルベンゼン (0.82 g, 3.00 mmol) とマロン酸ジエチル (0.96 g, 6.00 mmol) を滴下し、50°Cで 12 時間攪拌した。飽和 NH₄Cl 水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。エバポレーターを用いて濃縮した粗生成物から、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 12 : 1) により目的物を得た。収率 87% 黄色液体

IR(KBr) 3672, 3470, 2930, 2857, 1732, 1513, 1464, 1367, 1301, 1218, 1142, 1032, 912, 732, 645 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 0.90(t, 3H), 1.23(t, 6H), 1.30-1.39(m, 4H), 1.58-1.66(m, 2H), 2.59(t, 2H), 4.13-4.29(m, 4H), 4.58(s, 1H), 7.18(d, 2H), 7.32(d, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 14.02, 22.53, 30.99, 31.54, 35.60, 57.60, 61.74, 128.63, 129.07, 129.97, 142.97, 126.37

2-(4-Pentylphenyl)propane-1,3-diol



乾燥した三口フラスコに水素化リチウムアルミニウム(1.17 g, 30.86 mmol)を入れ、Ar 置換し dry THF を 30ml 加えた。Ar 置換した 100ml ナシフラスコに diethyl 2-(4-pentylphenyl)malonate (3.94 g, 12.86 mmol)を dry THF 50ml に溶かし、この溶液を反応容器へ 30 分かけて滴下した。50°Cで 5 時間還流し、塩酸(2N)でクエンチした後に酢酸エチルで抽出した。エバポレーターを用いて濃縮した粗生成物から、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 2 : 1) により目的物を得た。収率 74% 白色固体

IR(KBr) 3300, 2953, 2926, 2857, 1902, 1726, 1513, 1462, 1421, 1376, 1205, 1044, 978, 818, 587 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 0.89(t, 3H), 1.25-1.35(m, 4H), 1.55-1.65(m, 2H), 1.96-2.05(m, 2H), 2.58(t, 2H), 3.05-3.13(m, 1H), 3.89-4.05(m, 4H), 7.14(s, 4H)

(2r,5r)-2-(2-Bromoethyl)-5-(4-pentylphenyl)-1,3-dioxane

