

博士論文

縮合三環式ピラノベンゾピラン骨格を有する  
液晶化合物の合成と物性に関する研究

Synthesis and Physical Properties of Fused Tricyclic  
Pyranobenzopyrans for Liquid Crystal Compounds

国立大学法人、横浜国立大学大学院

環境情報学部

横浜国立大学附属図書館



11661210

榑井孝仁

Takayoshi YANAI

2005年9月

寄贈者：柳井孝仁

11661210  
縮合三環式ピラノベンゾピラン骨格  
を有する液晶化合物の合成と物性に

377.51  
YA

縮合三環式ピラノベンゾピラン骨格を有する  
液晶化合物の合成と物性に関する研究

Synthesis and Physical Properties of Fused Tricyclic  
Pyranobenzopyrans for Liquid Crystal Compounds

横浜国立大学附属図書館



11661210

学籍番号	01TA011
氏名	柳井 孝仁
Name	Takayoshi, Yanai
責任指導教員	井上 誠一
修了年月日	2005年9月30日

# 目次

第1章 序論	1
1-1 液晶の歴史	1
1-2 液晶の分類	2
1-3 液晶の分子構造	7
1-4 液晶化合物の開発の歴史	8
1-5 表示素子の性能向上に求められる液晶材料の性質	11
1-6 縮合環を有する液晶化合物	13
1-7 含酸素縮合三環式ピラノベンゾピラン骨格をコアとする液晶化合物の設計及び本研究の目的	16
第2章 B環無置換型ピラノベンゾピランの合成及びジメチル基を有する化合物との物性比較	19
2-1 B環にジメチル基を有するピラノベンゾピランの検討	19
2-1-1 B環にジメチル基を有するピラノベンゾピランの合成	19
2-1-2 B環にジメチル基を有するピラノベンゾピランの物性	20
2-2 B環無置換型ピラノベンゾピランの検討	22
2-2-1 B環無置換型ピラノベンゾピランの合成計画	22
2-2-2 B環無置換型ピラノベンゾピランの合成	23
2-2-3 B環無置換型ピラノベンゾピランの物性	26

### 第3章 アルコキシ基を有する

ピラノベンゾピランの合成と物性	28
3-1    アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの設計	28
3-1-1    アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの 合成計画	30
3-1-2    アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの 合成	30
3-1-3    アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの 物性	31

### 第4章 電子求引基を有する

ピラノベンゾピランの合成と物性 . . . . .	35
4-1    シアノ基を有するピラノベンゾピランの 合成と物性	35
4-1-1    シアノ基を有するピラノベンゾピランの 合成計画	36
4-1-2    シアノ基を有するピラノベンゾピランの 合成	37
4-1-3    シアノ基を有するピラノベンゾピランの 物性	38
4-2    フッ素置換フェニル基を有する ピラノベンゾピランの合成と物性	41
4-2-1    フッ素置換フェニル基を有する ピラノベンゾピランの合成計画	43

4-2-2	フッ素置換フェニル基を有する ピラノベンゾピランの合成	4 4
4-2-3	フッ素置換フェニル基を有する ピラノベンゾピランの物性	4 6
4-3	ペルフルオロアルコキシ基を有する ピラノベンゾピランの合成と物性	5 1
4-3-1	ペルフルオロアルコキシ基を有する ピラノベンゾピランの合成計画	5 2
4-3-2	ペルフルオロアルコキシ基を有する ピラノベンゾピランの合成	5 4
4-3-3	ペルフルオロアルコキシ基を有する ピラノベンゾピランの物性	5 5
第5章	結論	5 7
第6章	実験	6 1
	謝辞	8 8
	参考文献	8 9
	公表論文・学会発表等	9 3

## 要 旨

近年、液晶ディスプレイは、TVや携帯電話等広範囲にわたり使用されるようになり、それにより優れた性能が要求されている。動画対応の大画面表示を実現するためには表示パネルの低消費電力化、低駆動電圧化、高速応答化が求められている。そのためには、これらの要求を満たす液晶材料、すなわち粘性が小さく、所望の屈折率異方性及び誘電率異方性を持ち、液晶相の温度範囲が広い液晶化合物の開発が求められる。

これまで多種の液晶化合物が合成され実用化されているが、近年の液晶表示方式の多様化に伴い、それぞれの表示方式にあった性能が求められるようになり、既存のベンゼン環やシクロヘキサン環に代わる新たなコア構造の創製が求められている。テトラリンやデカリンのような縮合環構造をコアに持つ化合物も、液晶相の温度幅を広げることが知られている。また1,3-ジオキサデカリンのような含酸素縮合環をコアにもつ液晶化合物も報告されており、酸素原子の導入により液晶性はやや低下するが、透明点が上昇することから、新規コア構造としては、大変興味深い骨格である。そこで、新規コア構造として、含酸素縮合三環式ピラノベンゾピラン骨格に着目した。このピラノベンゾピラン骨格は、当研究室でサリチルアルデヒドと不飽和アルコールとの分子内環化反応により、1段階で立体選択的に構築する方法を確立している。また、2-フェニル-1-オキサシクロヘキサンをオキシメチレン鎖で架橋した平面性の高い構造を有していることから、液晶材料として有利であると考えられ、コレステロール誘導体になる簡素な構造の縮合多環式化合物として大変興味深い。

そこで本論文では、A環（ベンゼン環）に置換基X、C環（ピラン環）にアルキル基を有するピラノベンゾピラン化合物の選択的合成法の確立及び新規液晶化合物としての物性について検討を行った。

本論文は、全5章から構成されており、以下主な内容を示す。

第1章「序論」では、これまで表示素子に用いられてきた液晶化合物の概要と課題について整理し、本論文の目的と構成を示した。

第2章「B環無置換型ピラノベンゾピランの合成及びジメチル基を有する化合物との物性比較」では、B環の垂直置換基及び側方置換基であるジメチル基が粘性及び液晶性に影響を及ぼしているのではないかと考え、B環無置換のピラノベンゾピラン化合物を合成し、これまで検討が行われてきたジメチル基を有する化合物との物性比較を行った。B環無置換のピラノベンゾピラン化合物は、サリチルアルデヒドとフェニルチオ基を有する不飽和アルコールとの環化反応、続くフェニルチオ基の還元的除去により合成した。得られた三環式化合物は、B/C環接合がトランス、アルキル基がエカトリアル位であり、液晶相発現に有利と思われる直線構造を有していることがわかった。また、B環無置換型化合物はジメチル基を有する化合物と比較すると、ベース液晶に混合した場合の透明点および屈折率異方性が大きく上昇し、粘性も減少することを見出した。

第3章「アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの合成と物性」では、ピラノベンゾピランの液晶化合物としての物性検討を行うため、A環にアルコキシ基を有する化合物を4-アルコキシサリチルアルデヒドを用いた環化反応により合成した。いずれの化合物も7~14℃の温度範囲で液晶相を発現し、4炭素では降温時のみネマチック相を、5~7炭素では、スメクチック相およびネマチック相を発現した。また、既存の二環化合物（フェニルシクロヘキサン、フェニルジオキサン）と比べると、ネマチックー等方性液体転移温度が20~30度上昇した。また、ベース液晶に添加した際の透明点は、無置換化合物と比べると上昇した。

第4章「電子求引基を有するピラノベンゾピランの合成と物性」では、液晶ディスプレイの低駆動電圧化に起因する誘電率異方性の向上を目的として、A環に電子求引基の導入を検討した。第1節では、A環に非常に大きな双極子モーメントを有するシアノ基を導入した。シアノ基の導入は、メトキシカルボニル



基を有するピラノベンゾピランを合成し、加水分解、アミド化、脱水反応により合成した。興味深いことに、既存の二環化合物（フェニルシクロヘキサン、フェニルジオキサン）ではネマチック相を発現するのに対し、ピラノベンゾピランでは、降温時のみスメクチック A 相を発現した。また、誘電率異方性は、フェニルシクロヘキサンと比べると大きな値を示した。第 2 節では、平面性が高く、適度な分子間力をもつ、フッ素置換フェニル基を導入した。フッ素置換フェニル基は、フッ素置換フェニルボロン酸を用いた鈴木クロスカップリング反応により導入した。フッ素置換フェニル基を有する化合物は、 $26 \sim 69^{\circ}\text{C}$  の幅広い温度幅でスメクチック相を発現し、側方基にフルオロ基を有する化合物は、ネマチック相も発現した。また、ベース液晶に添加した際の透明点が大幅に上昇し、高い誘電率異方性を示した。第 3 節では、応答性に起因する粘性低下を目的として、A 環にペルフルオロアルコキシ基を有する化合物を合成し、アルコキシ基を有する化合物との物性比較を行った。ペルフルオロアルコキシ基は、光延反応により、低収率であるが導入することができた。得られた化合物は、アルコキシ基を有する化合物と比べると、高温域でスメクチック A 相を発現した。また、ベース液晶に添加した際の相溶性性が低下したが、わずかながら粘性の低下が見られた。

第 5 章「結論」では、本論文の成果を総括し、今後の展望を示した。A 環に置換基、C 環にアルキル基を有する一連のピラノベンゾピラン化合物は、 $60^{\circ}\text{C} \sim 190^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で液晶相を発現した。ほとんどのピラノベンゾピラン化合物は、二環化合物と比べると、分子短軸方向の影響力が支配的となり、ネマチック相よりもむしろスメクチック相を発現する傾向があることがわかった。また、ベース液晶に添加した際の透明点、誘電率異方性は、置換基により制御できることから、この化合物の液晶材料としての有効性は、非常に高いことがわかった。

## 第1章 序論

### 1-1 液晶の歴史<sup>1,2)</sup>

液晶は、1888年オーストラリアの植物学者 **Reinitzer**<sup>3)</sup> によって発見された。

彼は、天然の有機化合物コレステリルベンゾエート(Fig. 1-1)の純粋な結晶を合成し、そ

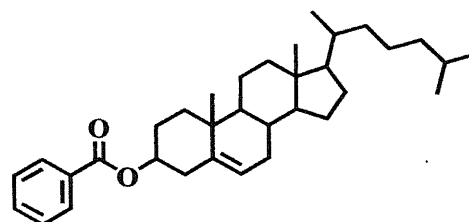


Fig. 1-1. Cholesteryl benzoate

れを加熱すると、145.5 °C でまず融解して白濁した液体のものとなり、さらに加熱すると、178.5 °C で透明な液体に変化することを報告した。これらの白濁した液状のものは、鮮やかな虹色の色彩を呈し、非常に興味深いものであった。

その翌年、ドイツの物理学者 **Lehmann**<sup>4)</sup> は、この白濁した液体を偏光顕微鏡で詳しく観察し、複屈折効果を示すことを見出した。複屈折効果とは、物質に光が入射するとき二つの屈折光が現れる現象のことで、これは光学的に異方性を示す結晶に特有の性質であり、普通の液体は、あらゆる方向に対して等しいので、このような性質は見られない。このことから、ある温度で溶けて液体のように流れるが、一方では結晶のような性質もあわせもつ状態になっていることが確認された。**Lehmann** は、この状態を液晶のように流動性を持った結晶と考え、*Fließende Krystalle* (液晶) と名づけた。その後、**Lehmann** は精力的に液晶の研究を始め、今日液晶素子に應用されている液晶の性質のいくつかを1900年代初頭に発見している。

**Lehmann** の研究に刺激されて、コレステロール化合物以外にも、液晶の性質を示す物質が次々と発見された。ドイツの有機化学者 **Gatterman** は、*p*-アゾキシアニソールを加熱すると、同様に、118 °C で融解し、白濁した液体状態を経て、135 °C で透明な液体に変化することを見出した。

以後、主としてヨーロッパを中心に液晶の研究が盛んに行われた。特に、フ

ランスの **Friedel**<sup>5)</sup> は液晶の研究に重要な足跡を残している。彼は、顕微鏡で観察したときに見られる特徴的な模様の相違によって、液晶を三つの種類に分類した。「スメクチック(Smectic)液晶」、「ネマチック(Nematic)液晶」、「コレステリック(Cholesteric)液晶」の三種類である。

1920年代の後半から1930年の前半にかけては、量子力学の立場から液晶の研究が盛んに行われたが、その後、約30年間は、応用される分野も見つからないまま、研究は影を潜る状況であった。

しかし、1963年にアメリカの **Fergason**<sup>6a-c)</sup>らのグループがコレステリック液晶を用いて表面温度分布を液晶の色変化で測定する方法を考案し、また1968年には **Heilmeier**<sup>7a-b)</sup>が動的散乱現象(ネマチック液晶の透明な薄層が電界中で白濁する現象)を発見した。後者はすぐにディスプレイや表示装置へと応用され、エレクトロニクス技術とも結びついて今日の発展を成し遂げた。

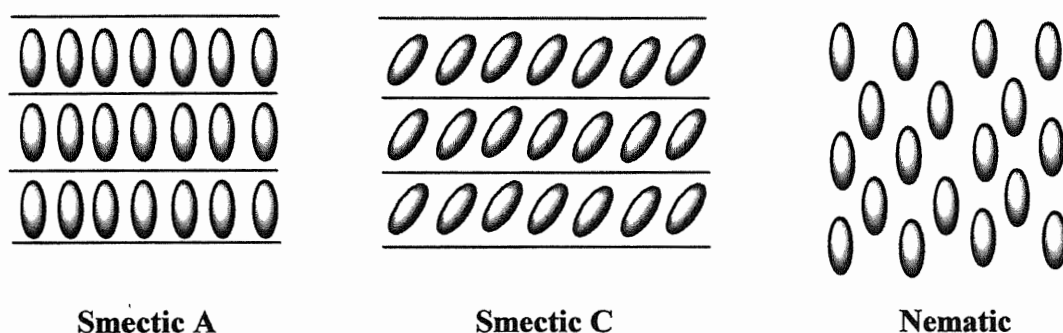
## 1-2 液晶の分類<sup>1)</sup>

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に比べると、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、電界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。また、液晶は、外観が白く濁って見えるが、牛乳などのような混合物でもなく、液体と微細な固体結晶が分散しているコロイドのようなものでもない。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、上記のように、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係が深く、生物物理や生体工学の分野で研究されている。

なお、前節で説明したように、液晶は **Friedel**<sup>5)</sup>によって、Fig.1-2 及び Fig.1-3 に示すように、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。以下、これらの液晶について少し詳しく説明する。



**Fig.1-2. Molecular arrangement of smectic and nematic phases**

・スメクチック液晶 (Fig.1-2)

スメクチック液晶は細長い分子が一定方向にそろって並び、層状構造になっている。層内における分子配列が異なるスメクチック相として、ここに示した Smectic A, Smectic C の他に 10 種類以上が知られている。スメクチック液晶は流動性がある。これはそれぞれの層間の結合力が弱く、層間で滑り易いためである。また、液晶の中で最も分子配列の規則性が高く、固体結晶に近い性質を持っている。

・ネマチック液晶 (Fig.1-2)

ネマチック液晶は液晶が一定方向にそろって並んでいるが、スメクチック液

晶のような整然とした層構造にはなっていない。すなわち、スメクチック液晶が二次元の秩序を持っているものとする、ネマチック液晶の秩序は、一次元であると言える。

ネマチック液晶の各々の分子は長軸の方向に自由に動くことができるので、スメクチック液晶に比べて粘性が小さく、ずっと流れやすい。また、磁界や電界、さらには表面張力などにより、液晶分子の向きを一定方向にそろえることができるという特徴があり、ネマチック液晶は表示素子などに広く応用されている。

#### ・コレステリック液晶 (Fig.1-3)

コレステリック液晶は、層内で分子が一定に揃ったネマチック液晶の場合に似た分子配列をとるが、隣り合う層ごとに少しずつ捻れており、螺旋構造になっているのが特徴である。この螺旋の回転方向には右回りと左回りの二種類があり、それぞれ  $360^\circ$  回転したときの層の厚みをピッチと呼ぶ。コレステリ

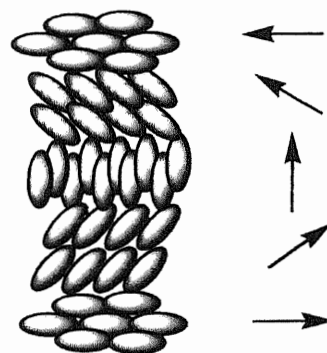


Fig.1-3. Molecular arrangement of Cholesteric phase

ック液晶の螺旋ピッチは物質によって非常に長いものであり、可視光線の波長、すなわち数千オングストローム程度のものまでいろいろなものがある。この螺旋ピッチと液晶の平均屈折率の積に対応する波長の入射光線は選択的に反射されるので、反射波長が可視光線の場合には、液晶は色づいて見える。

コレステリック液晶は、前節でも述べたように、**Reinizer** により発見された、コレステリルベンゾエートに代表されるコレステロール化合物に多く見られる。

また、ネマチック液晶に旋光性を持つキラル材料（光学活性物質）を数%添加することで、コレステリック液晶状態を得ることができる。(Fig. 1-4) これを、

キラルネマチック(Chiral nematic)液晶と呼んでおり、TN (Twisted Nematic)、STN (Super twisted Nematic) 方式の液晶表示素子に用いられている。このキラル材料の代表例として、Table 1-1 に示すようなコレステリルノナノアートがあるが、構造的な特性から、非常に粘性が高く、現在では、液晶分子の側鎖に光学活性基を導入しているものが多い。例として、当研究室で検討したβ-シクロヘキシル-α, β-ジフルオロスチレン骨格を有するキラル材料<sup>8)</sup>は、非常に螺旋誘起力が大きく、低粘性であることを見出している。(Table 1-1)

スメクチック液晶、ネマチック液晶、コレステリック液晶いずれの場合にも、液晶の分子配列にある方向性を持っているが、外力により比較的自由に動くことができる。また、液晶素子を構成する基盤に対して各種の処理を施すことで、

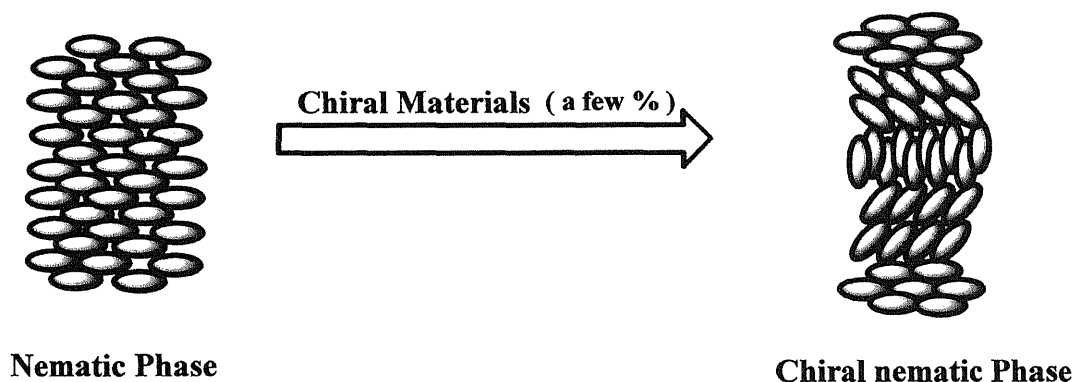


Fig.1-4. Chiral nematic phase

Table 1-1. Example of Chiral Materials

Compound	HTP (= 1/PC) ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\eta$ ( $10^4$ cSt)	
		25 °C	0 °C
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-COO}$ Cholesteryl nonanoate	4.6	6.1	48.5
$n\text{-C}_3\text{H}_7$ β-cyclohexyl - α, β-difluorostyrene	10.8	3.3	16.7

P : Helical Pitch     $\eta$  : Kinematic viscosity    HTP : Helical Twisting Power

Base Material : Merck ZLI-1565 (1 wt % HTP; 5 wt %  $\eta$ )

広い面積にわたって液晶分子の配列状態を均一なものにすることができる。これらのことが液晶の最大の特徴であり、ひいては液晶が現在のように広く応用されている理由でもある。

<補足>TN方式の液晶表示素子の動作原理 (Fig. 1-5)

配向膜を使用して表面処理した上下のガラス板（90度捻れた状態）の間に液晶分子が90度捻れた状態にしておく。この際、捻れを安定化させるためキラル材料を数%添加する。光が照射すると、上の偏向版を通過した光が、液晶中を通過する際に、偏向面が90度回転するため、下の偏向版を通過することができ、明るい状態を表示できる(a)。これに電圧を加えると液晶分子が電極にほぼ垂直に配向し螺旋が解けるため、入射光の偏光の回転効果がなくなり、下の偏光板で遮断されるため、暗い状態を表示できる(b)。

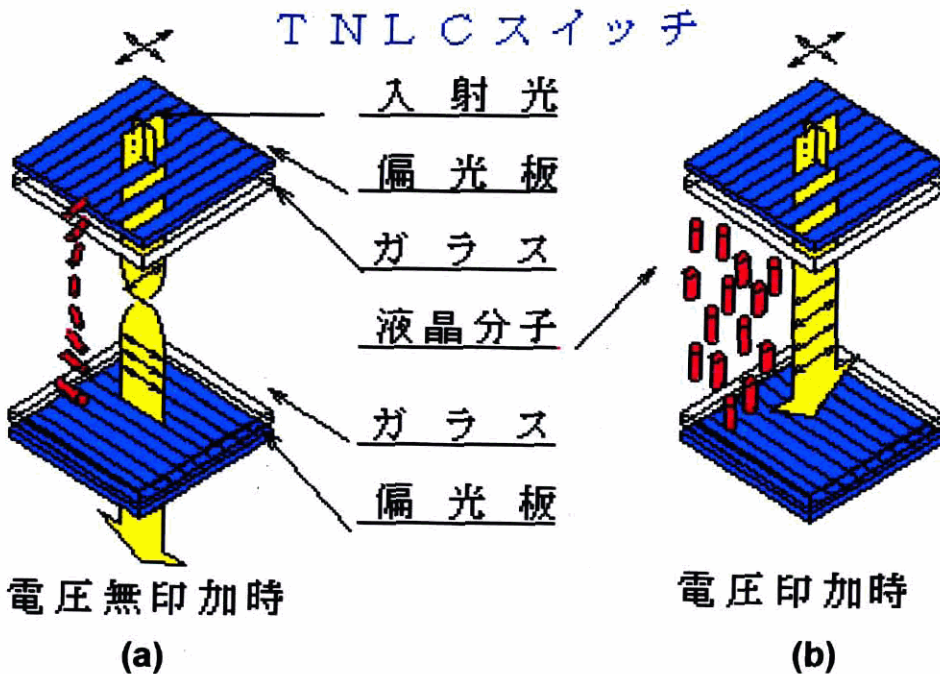


Fig. 1-5. Operation principle of twisted nematic display mode

### 1-3 液晶の分子構造<sup>9)</sup>

液晶化合物は多数知られており、どのような分子構造を持つ物質が液晶性を示すかについて完全な解答を与えることは困難である。ただ、一般的な傾向として次のようなことが考えられている。

- ① 分子の幾何学的な形状が細長い棒状または、平板状であること。
- ② 分子の平行配列を保持するため、適当な大きさの分子間力を与える環状構造及び官能基を持つこと。

したがって、永久双極子をもつグループや分極されやすい結合などを分子内に持つ細長い分子が望ましいと言える。分極されやすさという点では、一般に原子の分極率は原子半径とともに増し、また二原子間の結合の分極率は結合次数の増加とともに増すことから、芳香環や不飽和結合は液晶の形成に大きく寄与すると考えられる。また、これら芳香環や不飽和結合は幾何学的な直線性を保持するという点にも有効に働くと考えられる。このことから、現在知られている液晶物質は、芳香族化合物であり、また不飽和結合を含んだ構造が多い。

分子の直線性という点では、同じベンゼン誘導体でも二置換体ではオルト位、メタ位よりもパラ位に置換基を持つ方が直線性への寄与が大きいことから、液晶性を示すベンゼン誘導体は、大部分がパラ置換体である。

Fig. 1-6 に一般的な液晶構造を示す。液晶分子の化学構造は、ほとんどが比較的剛直なコア部分と、柔軟な側鎖からなっている。コア部分は通常2~3個の環と結合基からなっている。環構造としてはベンゼン環やシクロヘキサン環が代表的であるが、場合により1,3-ジオキサン、ピリミジン、フラン環などのヘテロ環も用いられる。結合基は、三重結合、二重結合など直線性や分極性に



寄与する結合のほか、形状及び極性にも影響の大きいエステル結合、またメチレンなどの単結合なども用いられる。分子末端基としてはアルキル基やアルコキシル基などが一般的であり、要求される特性によって、シアノ基やフルオロ基、トリフルオロメチル基、フッ素置換フェニル基などの極性基が用いられている。また、分子側面方向にこれらの置換基を導入する場合もある。

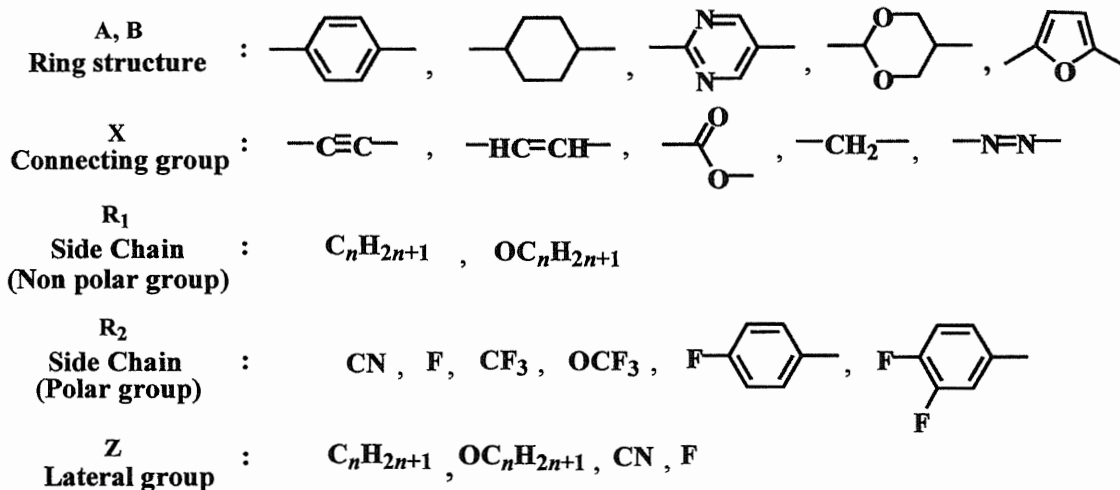
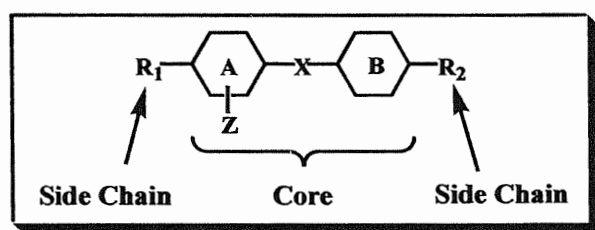


Fig. 1-6. Molecular structure of liquid crystal compounds

#### 1-4 液晶化合物の開発の歴史

液晶状態を示す化合物の中で、現在主に LCD (Liquid Crystal Display) に用いられているのは、ネマチック相を示す液晶化合物で、前節で述べたような棒状の分子構造をとっている。本節では、1968 年に **Heilmeier**<sup>7a-b)</sup> が動的散乱現象を発見した後、実際の表示素子に用いられる液晶材料として、どのような液晶化合物が開発されてきたか述べる。まず、表示素子に活用された液晶化合物が、

Schiff塩基化合物 (Fig. 1-7) で、室温付近でネマチック相を示し、初期の動的散乱方式の LCD には好適であった<sup>10)</sup>。しかし、Schiff塩基は加水分解されやすく、実用面では大きな制約があり、化学的不安定性を改善するためアゾキシベンゼン (Fig. 1-7)<sup>11)</sup>が開発されたが、UV 光での転位や劣化の問題が事実上大きな制約となった。

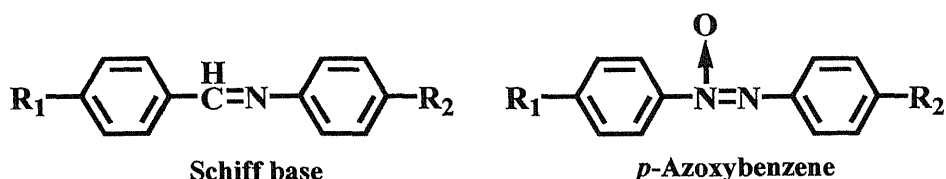


Fig. 1-7. Schiff base, Azoxy benzene liquid crystal compounds

そこで、ねじれネマチック TN 方式の提唱と前後して、化学的に安定な化合物として、中央部にエステル結合を有するフェニル安息香酸エステル系液晶<sup>12)</sup>やベンゼン環が直接結合したビフェニル系液晶が開発された。これらも室温付近でネマチック相を呈し、特に双極子モーメントの大きなシアノ基を分子の末端部に結合させたシアノビフェニル系<sup>13)</sup> (Fig. 1-8) は、それぞれ正の大きな誘電率異方性  $\Delta \epsilon$  を示すことから、現在でも TN 方式の LCD にとっては、極めて重要な化合物となった。

しかしながら、表示素子の開発が進むにつれ、低温領域を含むネマチック相、低い駆動電圧、特に高速応答を実現するため低粘性に対する要求が高まった。この問題を解決したのが二個のベンゼン環の一方をシクロヘキサン環で置き換えたシアノフェニルシクロヘキサン系化合物<sup>14a-b)</sup> (Fig. 1-8) である。この液晶化合物は、シアノビフェニル系液晶と同様に化学的安定性に優れ、同様の誘電率異方性を示し、さらに粘性は、対応するシアノビフェニル系液晶の約 1/2 と

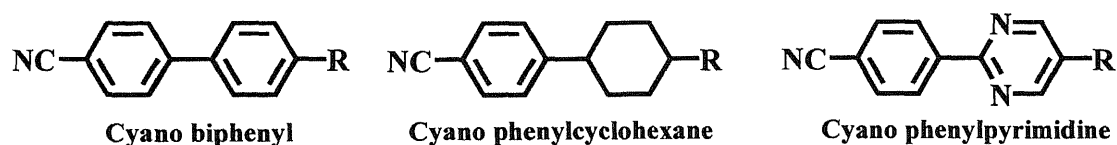


Fig. 1-8. Biaryl liquid crystal compounds

極めて小さいことから、高速応答特性を示す。

また、三環化合物であるシアノビフェニルシクロヘキサン類も開発され、高温領域をカバーする材料として利用されている。さらにシアノ基をアルキル基またはアルコキシ基に置換したものは低い粘性を示すことから、減粘剤としても重要な化合物である。

他に、含ヘテロ環液晶化合物も開発されており、その代表的なものとして、フェニルピリミジン類<sup>15a-b)</sup> (Fig. 1-8)、フェニルジオキサン類<sup>16)</sup>が挙げられる。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。

しかし、現在の液晶産業隆盛の原動力でもある TFT 液晶表示方式への変化に伴い、従来の極性基であるシアノ基やエステル基などでは大きな制約が存在する。TFT 方式では、高コントラストの画像を表示させるために電極間の漏れ電流を小さくし、一定周期の間の電圧を保持する必要がある。LCD の電極間は液晶化合物自体がほとんどを占めるために、電圧保持率という液晶化合物自体のコンデンサーとしての物性値が大きく評価される。

シアノ系化合物では材料中に残存するイオン濃度が高いため、電圧印加によってイオン性不純物が配向膜表面に吸着し、液晶ディスプレイ内部に外部磁場と逆方向の反電界が生じ、電圧保持率が低下するため、液晶材料として用いることができない<sup>17)</sup>。

そこで、近年開発されているのがフッ素系化合物 (Fig. 1-9) である。フルオロ基は残存するイオン濃度が低いため、電圧保持率が高く、シアノ基と比較しても、さらに低い粘性を示すことから高速駆動を実現し、TFT 方式の表示素子として注目されている<sup>17)</sup>。



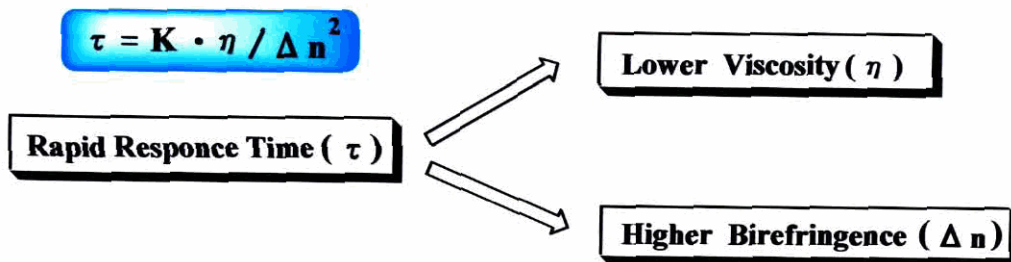
**Fluorobiphenylcyclohexane**

**Fig. 1-9. Fluoro substituted liquid crystal compounds**

### 1-5 表示素子の性能向上に求められる液晶材料の性質

液晶表示素子は、今日では、液晶 TV や携帯電話など広範囲にわたり使用されるようになり、それによりすぐれた性能が要求されている。動画対応の大画面表示を実現するためには、表示パネルの低電力消費、低駆動電圧、及び高速応答化が求められており、多くの技術的問題を解決する必要があるが、最も中心的な役割を担う材料、すなわち液晶化合物の新規開発は極めて重要な課題である。

液晶表示素子の応答速度は、電圧を印加したとき、および電圧を解除したときの液晶分子の配列変化の速さに密接に関係する。Fig. 1-10 に示す様に、液晶表示素子の応答時間は粘度  $\eta$  に比例し、屈折率異方性  $\Delta n$  の 2 乗に反比例することが知られている。このことから、粘度を小さくすると同時に、屈折率異方性を大きくすることが有効であることがわかる。



**Fig. 1-10. Relationship of LC properties (1)**

また、液晶材料の駆動電圧は、Fig. 1-11 に示す様に、誘電率異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) と弾性定数 ( $K$ ) との関係式で表される。ここで、 $K_{11}$ 、 $K_{22}$ 、 $K_{33}$  は広がり、捻れ、曲げの弾性定数を示している。駆動電圧を低くするためには、誘電率異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) を大きくする方法、および弾性定数 ( $K$ ) を小さくする方法がある。

液晶化合物の弾性定数は、分子の配向を左右する物性であり、弾性定数をコントロールする方法は未だ検討が不十分であり、構造と弾性定数との相関が解明されていない。現実には、低駆動電圧化には、液晶材料からコントロール容易な  $\Delta\epsilon$  を大きくする方法が採用されている。

$$V_{th} = \sqrt{\frac{K}{\Delta\epsilon}}$$

$$K = K_{11} + (K_{33} - 2K_{22}) / 4$$

$K_{11}$ ; splay    $K_{22}$ ; twist    $K_{33}$ ; bent

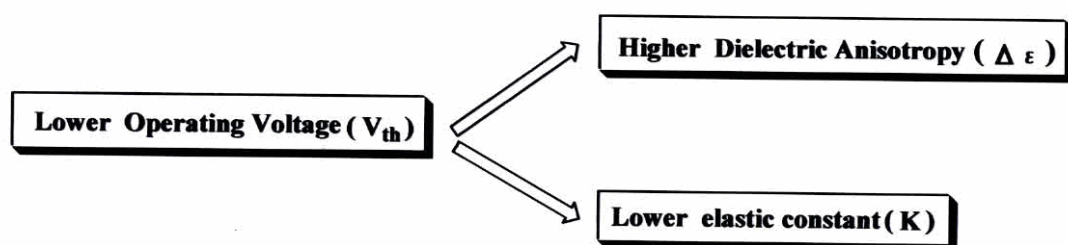


Fig. 1-11. Relationship of LC properties (2)

$\Delta\epsilon$  が正に大きな液晶化合物の分子設計については既に多くの報告がなされている。例えば、Maier-Meier の式<sup>18)</sup> (Fig. 1-12) からわかるとおり、大きな双極子モーメント ( $\mu$ ) を有する置換基をその双極子モーメントの方向が分子長軸に対し平行になるように置換する (双極子モーメント  $\mu$  と分子長軸とのなす角  $\beta$  を小さくする) ことが最も効果的であることが知られている。

## Maier-Meier Equation

$$\Delta \epsilon = \left[ \Delta \alpha - C \frac{\mu^2}{2k_B T} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right] \cdot S$$

$\Delta \alpha$  ; Polarizability anisotropy  
 $S$  ; Order parameter

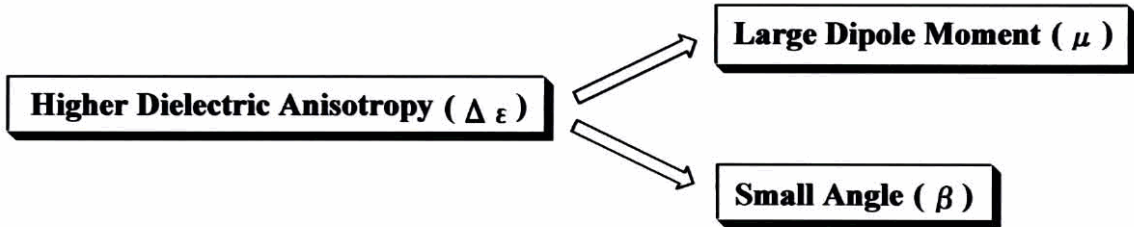


Fig. 1-12. Relationship of LC properties (3)

すなわち、表示素子の性能向上に求められる液晶材料の物性として、液晶相の温度範囲が広くすなわち N-I (ネマチック-等方性液体) 転移温度が高く、粘性が小さく、屈折率異方性及び誘電率異方性が大きい、という特徴を持つ液晶化合物の開発が求められている。これらの特性は、液晶化合物単独では満たさず、数 10 種類の化合物を混合して要求特性を満たしている。

### 1-6 縮合環を有する液晶化合物

これまで、約 10 万種類もの液晶化合物が合成されている。これらのうち、これまでに実際の表示用素子として使用されている化合物は既に 1000 種を超えていると言われている。これらの化合物のほとんどは 1-3 節で述べたように、コア構造として、ベンゼン環やシクロヘキサン環から構成される 2~4 環の環構造を有している。

しかしながら、近年の液晶の表示方式の多様化に伴い、それぞれの表示方式にあった性能が求められるようになり、それにより既存のベンゼン環やシクロヘキサン環に代わる新規なコア構造の創製が求められる。

コア構造として、デカヒドロナフタレンやテトラヒドロナフタレン及びナフ

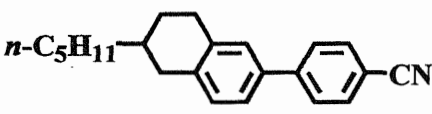
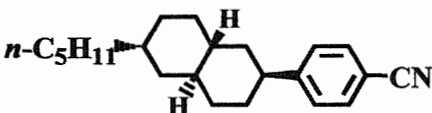
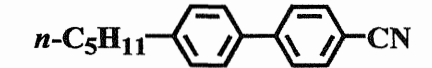
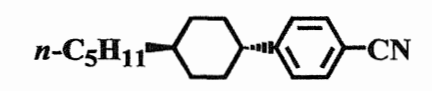
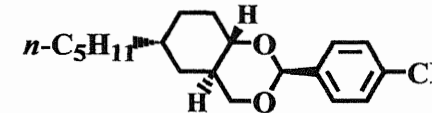
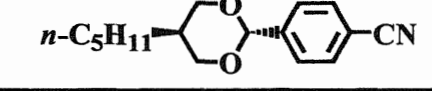


タレンのような縮合環構造を有する液晶化合物も既に知られており、一部は強誘電性液晶や反強誘電性液晶の構成成分として検討が行われている。これらの系は、ベンゼン環やシクロヘキサン環の系と比べると、すぐれた液晶特性を示すことが知られている。

例えば、テトラリン<sup>19)</sup>やデカリン<sup>20)</sup>の2位にペンチル基、6位にシアノフェニル基を有する化合物 (**1a**, **1b**) は、対応する4-ペンチル-4'-シアノビフェニル (**1c**)<sup>13)</sup>及び4-[トランス-4-ペンチルシクロヘキシル]-ベンゾニトリル (**1d**)<sup>14a-b)</sup>と比べると、N-I (ネマチック-等方性液体) 転移温度が上昇し、液晶相 (ネマチック相) の温度範囲が広がることが知られている (Table 1-2)。

また、含酸素縮合環液晶化合物も報告されている。1,3-ジオキサデカリン骨格を有する **1e**<sup>21)</sup>は、デカリン骨格を有する **1b**<sup>20)</sup>と比べると、N-I (I-N) 転移温度が40度低いが、1,3-ジオキサシクロヘキサン骨格を有する化合物 **1f**<sup>16)</sup>と比べると、35度高いという特徴がある (Table 1-2)。

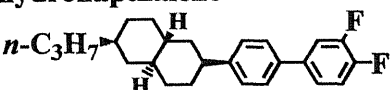
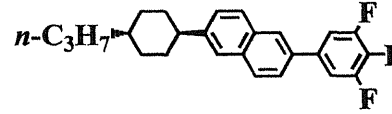
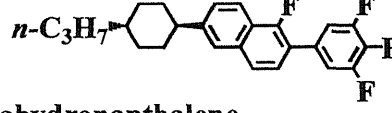
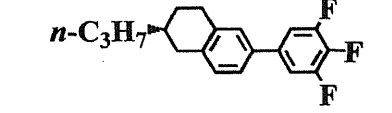
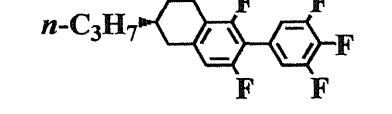
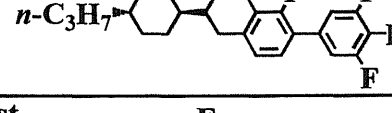
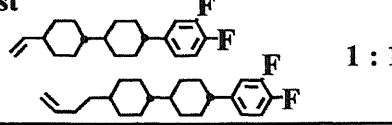
Table 1-2. Physical properties of liquid crystal compounds having fused ring systems

	Compound	Phase Transition (°C)	ref.
1a		C 80 N 109 I	19)
1b		C 73 N 125 I	20)
1c		C 23 N 35 I	13)
1d		C 31 N 55 I	14a, 14b)
1e		C 87 ( N 85 ) I	21)
1f		C 55 ( N 48 ) I	16)

C, N, and I indicate crystal, nematic, and isotropic phase, respectively.

また、最近、楠本（大日本インキ化学工業）らにより、TFT に代表される AM-LCD（Active Matrix - Liquid Crystal Display）に使用可能な化合物を拡大するために、デカヒドロナフタレン骨格、ナフタレン骨格、テトラヒドロナフタレン骨格の縮合環が導入された液晶化合物が開発されている<sup>22a-d)</sup>。中でも、ナフタレン骨格の1,3位、テトラヒドロナフタレン骨格の5,7位のフッ素導入は、誘電率異方性の増大に有効であることを見出している。(Table 1-3)

Table 1-3. Physical properties of decahydronaphthalene, naphthalene, and tetrahydronaphthalene containing fluorine atom

Compound	Phase Transition (°C) <sup>a</sup>	T <sub>NI</sub> (°C) <sup>b</sup>	Δε <sup>b</sup>	Δn <sup>b</sup>
<b>decahydronaphthalene</b>				
1g 	C 94 N 176 I	126	4.6	0.102
<b>naphthalene</b>				
1h 	C 95 N 154 I	121	5.4	0.113
1i 	C 93 N 159 I	121	6.6	0.112
<b>tetrahydronaphthalene</b>				
1j 	C	32	I 80.9	5.3 0.092
1k 	C	47	I 75.7	7.1 0.088
1l 	C 76 N 136 I	119	6.4	0.100
<b>host</b>				
	1 : 1	—	117	4.8 0.090

a; C, N, and I indicate crystal, nematic, and isotropic phase, respectively.

b; 20% in host LC



## 1-7 含酸素縮合三環式ピラノベンゾピラン骨格をコアとする液晶化合物の設計及び本研究の目的

1-6節で述べたように、含酸素縮合環構造を有する化合物は、液晶相の温度範囲を広げ、透明点（N-I 転移温度）を上昇させることから、コア構造として非常に有効であると考えられる。

そこで、新規液晶化合物のコア構造として、1つのベンゼン環と2つのピラン環からなる含酸素縮合三環式ピラノベンゾピラン骨格に着目した。このピラノベンゾピラン骨格は、Fig. 1-13 に示すように、現在、液晶化合物のコア構造として用いられているフェニルシクロヘキサン<sup>14a-b)</sup>から誘導した2-フェニル-1-オキサシクロヘキサンをオキシメチレン鎖で架橋した平面性の高い構造を有していることから液晶材料として有利であると考えられる。また、この骨格はコレステロール誘導体のD環を除去した構造であり、コレステロール系に変わる簡素な骨格をもつ新規液晶化合物としても、非常に興味深い骨格である。

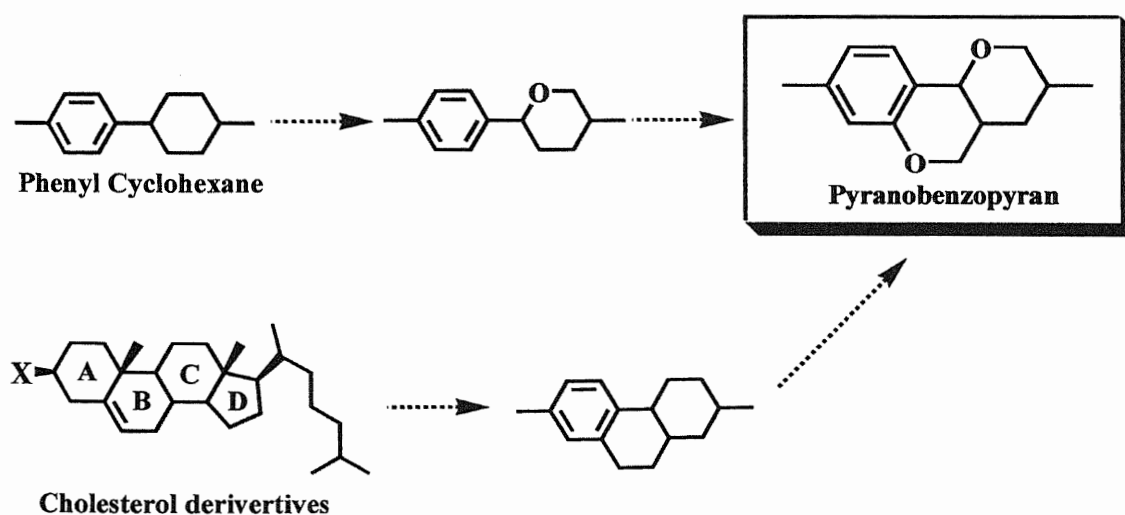
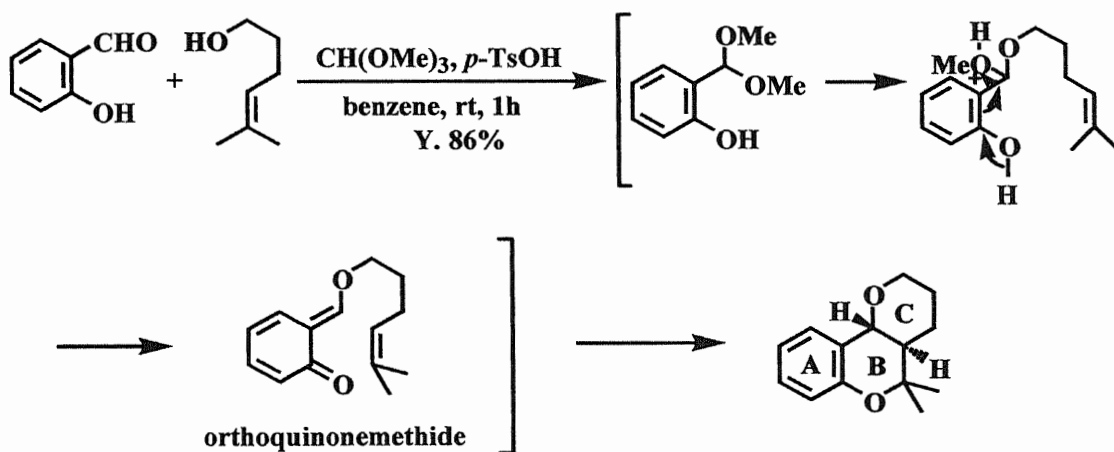


Fig.1-13. Application of Pyranobenzopyrans to liquid crystal components

また、このピラノベンゾピラン骨格は、宮崎（横浜国立大学）らにより、酸触媒によるアセタールの脱アルコール反応を利用して、穏和にアルコキシ置換したオルトキノンメチドを発生させる方法を見出し、サリチルアルデヒドと不飽和アルコールからオルトギ酸メチルおよび *p*-トルエンスルホン酸存在下、ベンゼン中、室温下にて、オルトキノンメチドを経由した分子内 Diels-Alder 反応により、1段階で高収率、高立体選択的にB/C環接合がトランス体の環化物を構築する方法を確立している<sup>23)</sup>。(Scheme 1-1)



Scheme 1-1.

この環化反応における立体選択性の発現は、オルトキノンメチドの遷移状態において、10位の水素原子と側鎖上の2位の水素原子と立体反発によって *endo* 遷移状態がとりにくくなり、*exo* 遷移状態を経由することに起因していると考えられている<sup>24)</sup>。(Fig. 1-14)

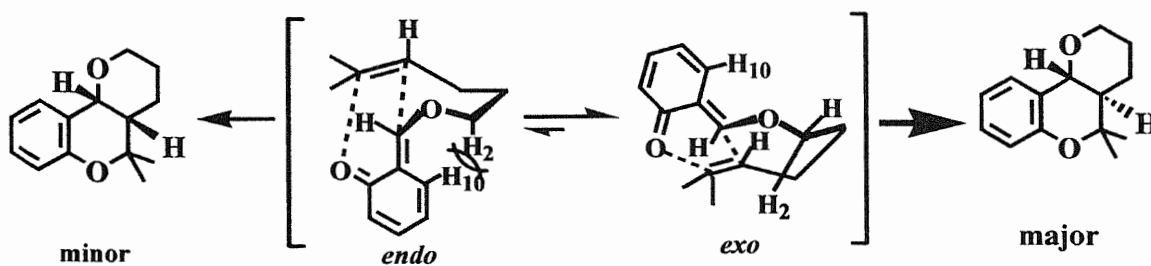
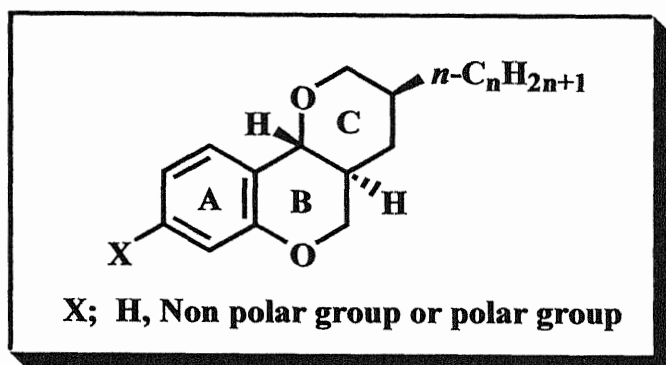


Fig. 1-14. Transition State

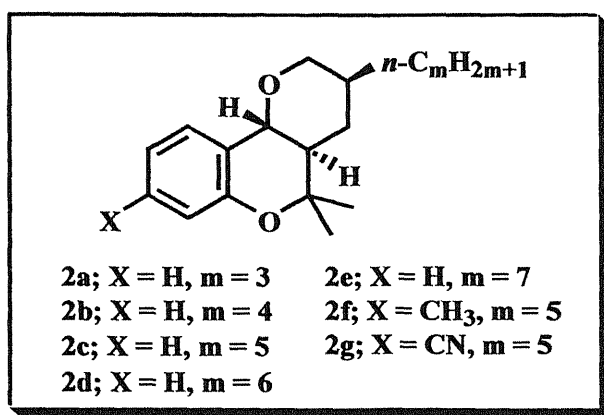
そこで、本研究では、2つの置換基を有するピラノベンゾピラン化合物の選択的合成法の確立と新規液晶材料としての有用性について検討を行うことを目的として、A環に極性基X, C環にアルキル基を有するピラノベンゾピランについて検討し、物性検討を行った。



## 第2章 B環無置換型ピラノベンゾピランの合成及びジメチル基を有する化合物との物性比較

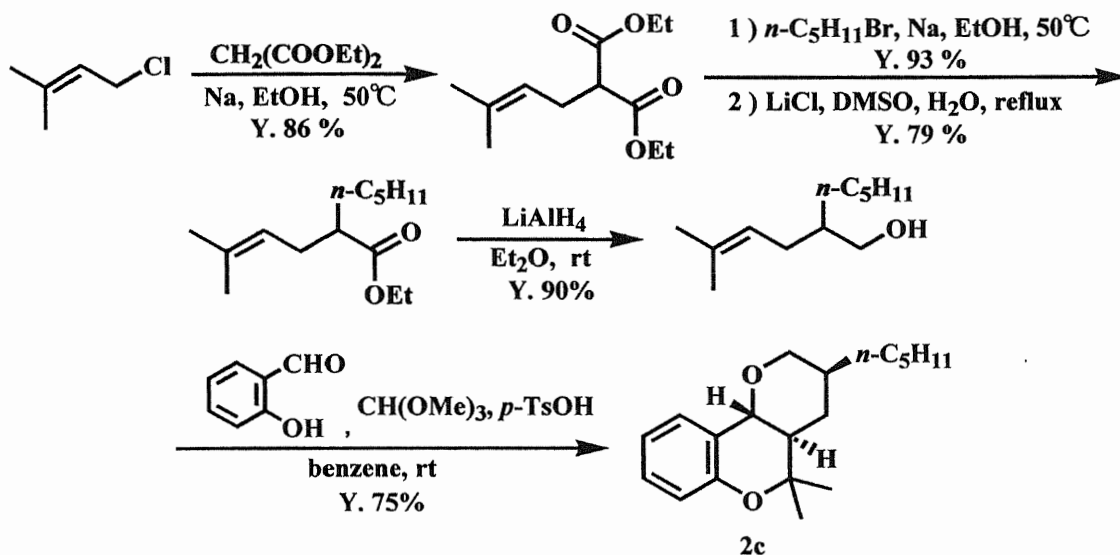
### 2-1 B環にジメチル基を有するピラノベンゾピランの検討

これまで、B環にジメチル基を有する化合物 **2a-g** について、安藤（横浜国立大学）らにより、新規液晶材料としての検討が行われてきた<sup>25)</sup>。本節では、これらの結果について述べる。



#### 2-1-1 B環にジメチル基を有するピラノベンゾピランの合成

ジメチル基を有する化合物 **2a-g** は、Scheme 2-1 に示すルートにより合成した。C環にアルキル基を導入するため、塩化プレニルを出発原料とし、マロン酸エチルとのカップリング後、アルキル基を導入し、脱炭酸<sup>26)</sup>、L A H還元により原料の不飽和アルコールを合成した。得られた不飽和アルコールとサリチルアルデヒドとの間で、オルトギ酸メチル（1.2当量）及び*p*-トルエンスルホン酸（0.2当量）存在下、ベンゼン中、室温下にて、環化反応を行い、B環にジメチル基を有するピラノベンゾピラン **2a-g** を60~81%の高収率で立体選択的に合成した。



Scheme 2-1.

## 2-1-2 B環にジメチル基を有するピラノベンゾピランの物性

得られた **2a-g** はいずれも、単品で液晶相を発現せず、**2a** 及び **2f-g** は結晶性化合物、**2b-e** は油状化合物であった。化合物 **2a-g** をベース液晶 (Merck; ZLI-1565, 組成, Fig. 2-1 参照) に 10 wt % 添加し、透明点 ( $T_c$ )、回転粘性 ( $\eta_r$ ) を測定した。Table 2-1 に化合物 **2a-g** の物性を、Fig. 2-2 に化合物 **2a-e** の透明点および回転粘性を炭素数に対し、プロットした図を示す。Fig. 2-2 より、透明点は奇数のときに上昇し、粘性は 5 炭素のときに特異的に低下することを見出した。しかしながら、A環に置換基を導入した場合、透明点がわずかに増加し、粘性も増加する結果となった。(Table 2-1)

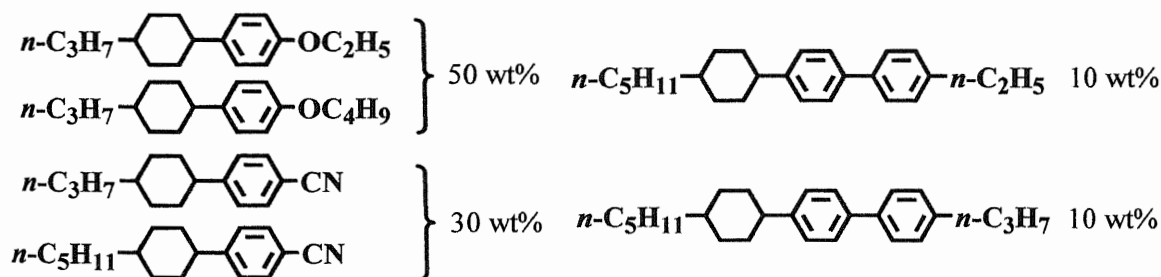
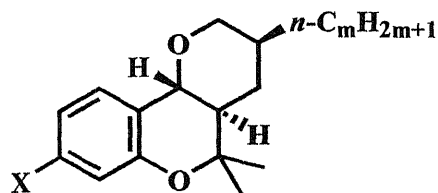


Fig. 2-1. Composition of ZLI-1565

Table 2-1. Physical properties of compounds 2a-g



2a; X = H, m = 3      2e; X = H, m = 7  
 2b; X = H, m = 4      2f; X = CH<sub>3</sub>, m = 5  
 2c; X = H, m = 5      2g; X = CN, m = 5  
 2d; X = H, m = 6

Compd.	Phase Transition (°C) <sup>a</sup>	T <sub>c</sub> (°C)	η <sub>r</sub> (mPa s) <sup>b</sup>
2a	C 42 I	52.2	22.6
2b	Colorless oil	50.8	22.3
2c	Colorless oil	54.4	21.0
2d	Colorless oil	52.5	22.2
2e	Colorless oil	53.0	21.6
2f	C 45 I	58.8	23.3
2g	C 67 I	65.1	23.9
ZLI-1565	—	86.0	15.4

Base Materials; ZLI-1565, Merck (10 wt %)

a; C and I indicate crystal and isotropic phase, respectively.

b; Measured at 25°C.

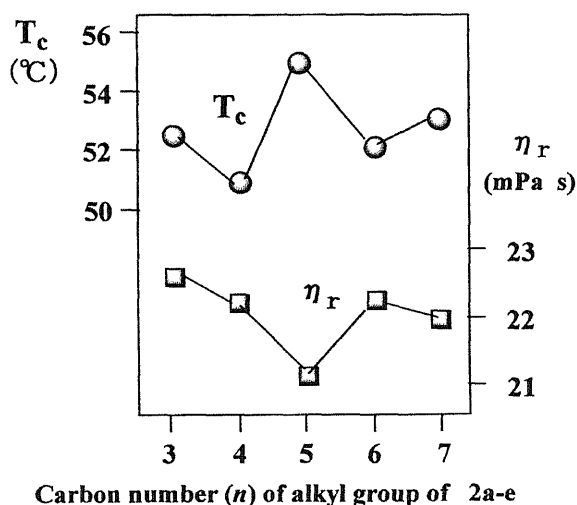
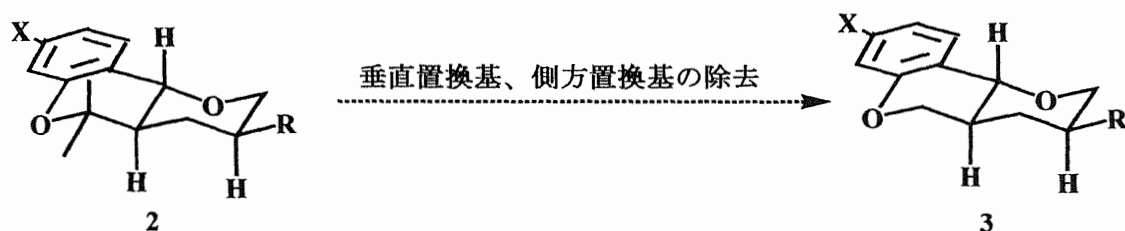


Fig. 2-2. Plots of clearing points T<sub>c</sub> (○) and η<sub>r</sub> (□) against the carbon number of alkyl group of 2a-e

## 2-2 B環無置換型ピラノベンゾピランの検討

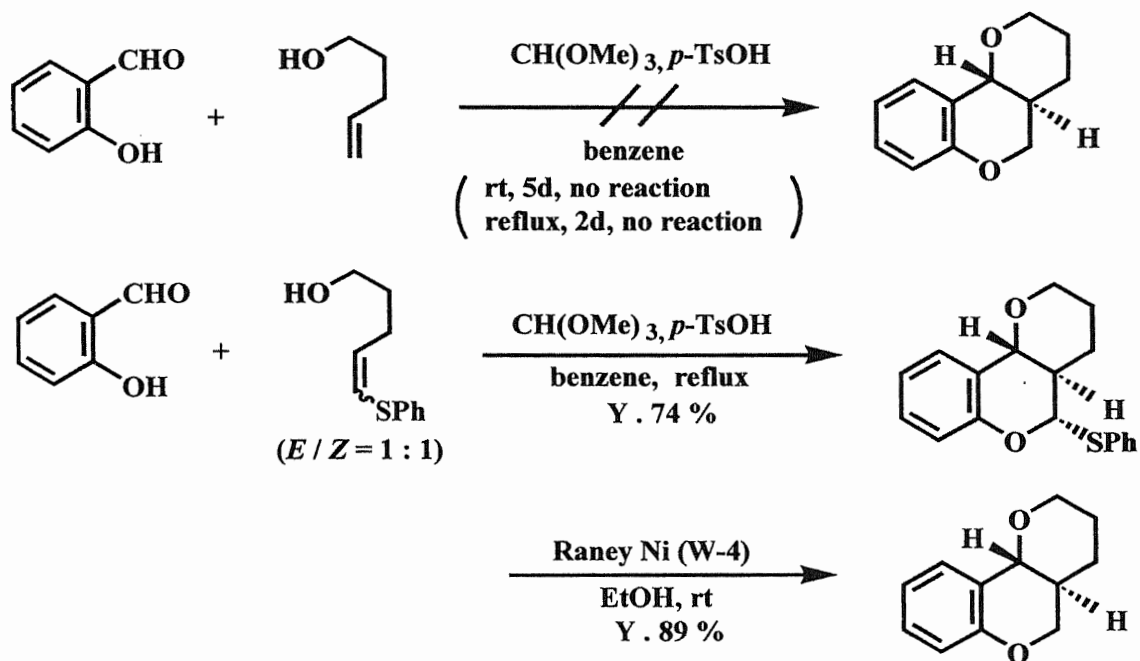
前節で述べた通り、B環にジメチル基を有する化合物 **2a-e** は、C環のアルキル基が5炭素の時、特異的に粘性が低下したものの、単品で液晶相を発現せず、ベース液晶に添加した際の透明点が低下し、粘性が上昇した。そこで、本研究では、B環の垂直置換基及び側方置換基であるジメチル基が粘性及び液晶性に影響を及ぼしているのではないかと考え、B環無置換のピラノベンゾピラン化合物 **3** について検討を行った。



### 2-2-1 B環無置換型ピラノベンゾピランの合成計画

オルトキノンメチドは逆電子要求型の Diels-Alder 反応を起こすことが知られている。よって、オルトキノンメチドは低い LUMO が必要とされ、ジエノフィルは高い HOMO が要求される。宮崎（横浜国立大学）らは、B環無置換型ピラノベンゾピランを合成するため、末端に置換基を持たない不飽和アルコールとサリチルアルコールとの間で環化反応を行ったが、全く進行しなかった。そこで、ジエノフィルの HOMO レベルを向上させるため、電子供与性のフェニルチオ基を導入した不飽和アルコールを用いてサリチルアルデヒドとの間で、環化反応を行ったところ、反応が進行し、その後、ラネーニッケル (W-4) によるフェニルチオ基の水素化分解により、B環無置換型ピラノベンゾピランを合成する手法を確立している<sup>27)</sup>。(Scheme 2-2)

そこで、この手法を用いて、はじめに、A環無置換型ピラノベンゾピラン化



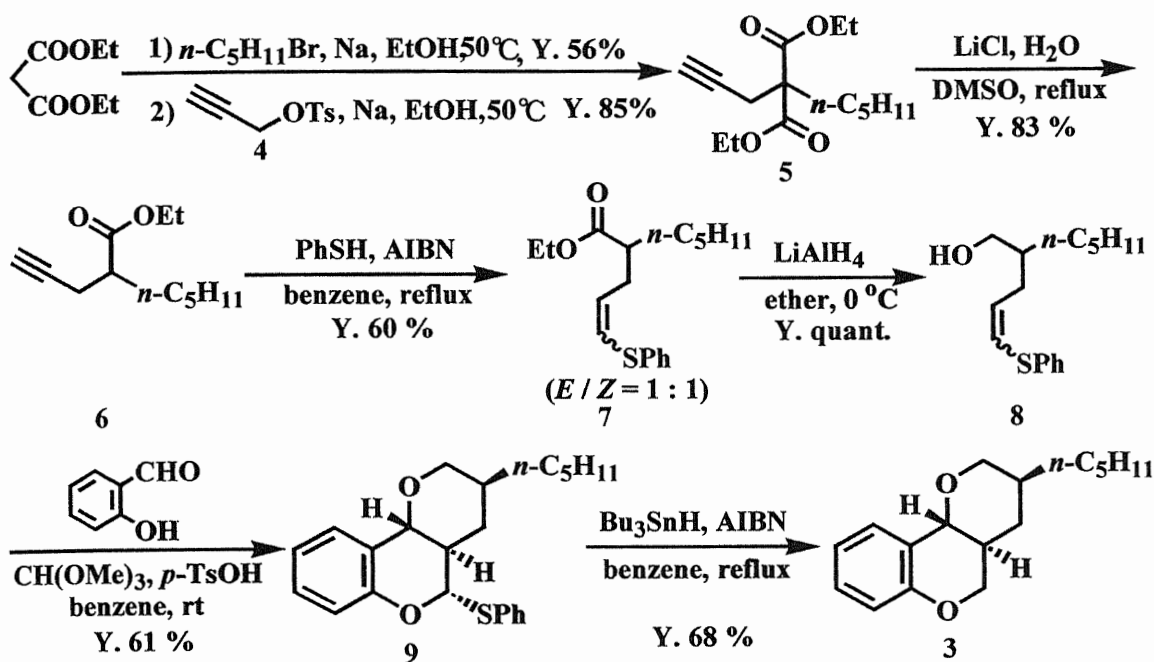
Scheme 2-2.

化合物 3 を合成し、ジメチル基を有する化合物 2c との物性比較を行うことにした。

## 2-2-2 B環無置換型ピラノベンゾピランの合成

A環無置換型ピラノベンゾピラン化合物 3 は、Scheme 2-3 に示す合成ルートにより合成した。環化反応の原料のフェニルチオ基を有する不飽和アルコールは、アルキンに対するチオフェノールのラジカル付加によって合成できる。そこで、1-ブロモペンタンとマロン酸エチルをカップリングによりアルキル基を導入した。その後、同様にプロパルギルアルコールのトシラート 4<sup>28)</sup>を反応させ、アルキンを有する化合物 5 を合成した。このジエステルを脱炭酸<sup>26)</sup>、チオフェノール及び AIBN を用いてフェニルチオ基を導入し<sup>29)</sup>、LAH 還元を行うことで E/Z=1:1 混合物の不飽和アルコール 8 を合成した。その後、サリチルアルデヒドとの環化反応を行い、環化物 9 を得た。フェニルチオ基を水素化トリブチル錫、AIBN を用いて還元的に除去し<sup>30)</sup>、A環無置換体 3 を合成した。





Scheme 2-3.

環化反応では、反応後、原料の不飽和アルコール **8** は、TLC 上で消失し、主生成物 **9** 以外に、少量のジアステレオマーと思われるものが 6 成分確認されたが、これらの混合物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶により、それぞれを分離することは不可能であったが、主生成物 **9** を単離することができた。なお、主生成物 **9** の立体化学については次のように決定した。

C 環にアルキル鎖を持たない三環式化合物 (**9'**) の  $^1\text{H-NMR}$  おいて、2 位、5 位、10 b 位のシグナルが 4 つのジアステレオマー (**9'a-d**) のそれぞれケミカルシフトが異なるために判断することができる。また、結合定数により隣り合う水素原子と二面角が推測可能であり立体化学を推定できる。(Table 2-2) ビシナルスピン結合定数  $J_{\text{HH}}$  はスピン結合したプロトン結合したプロトンの相対配置を表している。

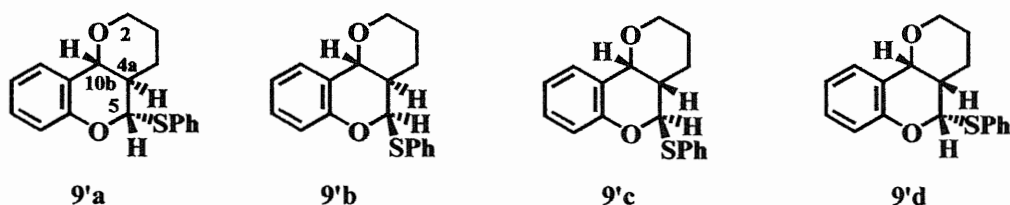
### Karplus-Conroy の式

$$J_{\text{HH}} = a \cos^2 \Phi - 0.28 \quad (\Phi < 90^\circ, a = 8.5; \Phi > 90^\circ, a = 9.5)$$

によれば、二つの CH 結合のなす二面角によって決まるとされている(電子求引基が置換した場合には  $J_{\text{HH}}$  の値は小さくなる)。

実際に単離された主生成物 **9** は **9'a** に最も近い値を示したことから、その構造式は **9** であると結論づけた。(Table 2-2)

Table 2-2. Chemical Shift and dihedral angle of 9'a-d



Compound	$\delta$ (ppm), $J$ (Hz)				dihedral angle (deg)	
	$\delta_{10\text{b-H}}$	$J_{10\text{b-H}}$	$\delta_{5\text{-H}}$	$J_{5\text{-H}}$	$\angle_{10\text{b-H-4a-H}}$	$\angle_{5\text{-H-4a-H}}$
9'a	4.26	9.9	5.30	10.9	176.5	179.9
9'b	4.50	10.9	5.67	4.0	177.5	55.9
9'c	4.87	4.3	5.68	5.9	50.6	178.8
9'd	4.98	5.9	5.50	2.3	50.2	66.3
<b>9</b>	4.19	10.2	5.30	10.9	176.6	177.3

また、環化反応の主生成物の立体選択性について以下のように考察した。(Fig. 2-3) 原料の不飽和アルコール **8** は、 $E/Z = 1:1$  の混合物であり、 $E/Z$  の異性化平衡が存在する。さらに、環化反応では、*exo* と *endo* の遷移状態が存在する。一般に[4+2]環化反応では *exo* 配向の方が *endo* 配向よりも優位とされることに加え、*E* 体のアルコールより環化した *E-exo* の配座は、S 原子の大きな HOMO 係数とオルトキノンメチドのカルボニルの LUMO と相互作用をすることにより安定化された遷移状態をとりやすくなるため<sup>31)</sup>、major 生成物を与えると考えられる。

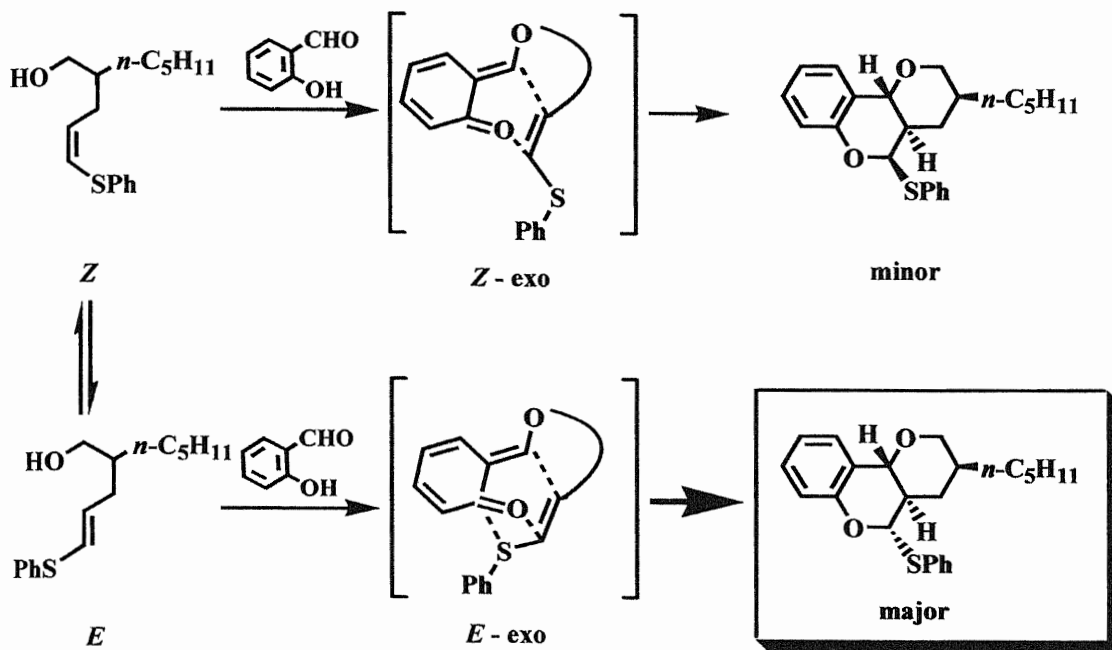


Fig. 2-3. Transition State

### 2-2-3 B環無置換型ピラノベンゾピランの物性

得られた化合物**3**とB環にジメチル基を有する化合物**2c**と物性比較を行った。(Table 2-3) B環ジメチル体**2c**は、油状化合物に対し、無置換体**3**は、融点 65.1 ~ 66.9 °C の白色結晶であった。また**3**は**2c**と比較してベース液晶に添加した際の、透明点、屈折率異方性が上昇し、粘性が低下した。これは、垂直置換基 (axial) 及び側方置換基 (equatorial) の分子間力による結晶性の低下、メチル基の立体的要因、また、側方置換基のメチル基による分子幅の増大によるものであると考えられる。分子軌道計算 (MOPAC Ver. 6, AM1) により、**3** 及び **2c** の分子長 (L) 及び分子幅 (D) を計算した結果、分子長 (L) は 17.4 Å と等しいにもかかわらず、分子幅 (D) は、**3** は、8.36 Å、**2c** は 10.4 Å と約 2.0 Å の差が見られた。(Fig. 2-4)

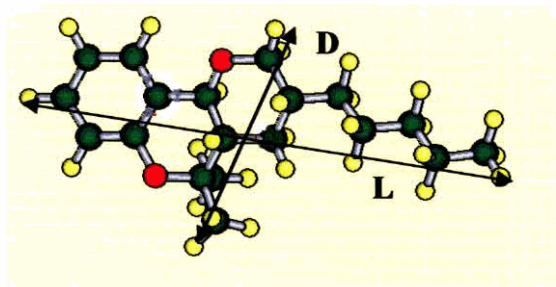
Table 2-3. Physical properties of compounds 2c and 3

Compd.	Phase Transition(°C) <sup>a</sup>	T <sub>c</sub> (°C)	η <sub>r</sub> (mPa s) <sup>b</sup>
2c	Colorless Oil	54.4	21.2
3	C 67 I	69.9	18.6
ZLI-1565	—————	86.0	15.4

Base material ; Merck ZLI-1565 ( 10wt% )

a; C and I indicate crystal and isotropic phase, respectively.

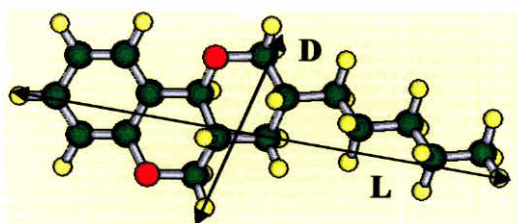
b; Measured at 25 °C.



2c

L = 17.4 Å

D = 10.4 Å



3

L = 17.4 Å

D = 8.36 Å

L; 分子長 D; 分子幅

(Calculated by MOPAC Ver. 6 AM1)

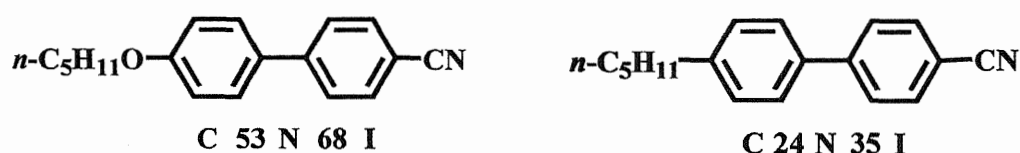
Fig. 2-4. Molecular Structure for compounds 2c and 3

### 第3章 アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの合成と物性

前章で述べたとおり、B環無置換化合物は、ベース液晶に添加した際の透明点が上昇し、粘性が低下したことから、骨格全体の平面性が向上したと考えられる。次に、液晶相発現を目的として、A環に置換基を導入した。

#### 3-1 アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの設計

A環の置換基として、はじめに、アルコキシ基の導入を検討した。末端基として、アルコキシ基を有する液晶化合物は多数報告されており、一般的な傾向として、アルコキシ基を有する化合物は、アルキル基を有する化合物よりも高いN-I転移温度を示すことが知られている。例えば、アルコキシシアノビフェニル型化合物は、アルキルシアノビフェニル型化合物より、33 °C N-I転移温度が高い (68 °C vs 35 °C)。 (Scheme 3-1)

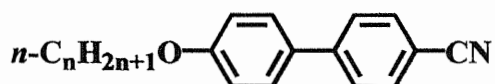


Scheme 3-1.

また、アルコキシ基を導入した場合、炭素鎖の短い場合は液晶相の発現を損ねるが、炭素鎖の伸長に伴い、分子長軸方向の分子間力と長軸と直角方向のバランスにより、ネマチック相を発現する。さらにアルキル鎖を伸長させると、分子長軸と直角方向の分子間力が支配的となり、スメクチック相が発現し、ネマチック相と共存するようになり、さらなる伸長によりスメクチック相のみとなる傾向がある。また、アルキル基の場合と同様に、N-I転移温度に偶奇性が見られる。アルキル基の場合、偶数アルキル鎖化合物が奇数アルキル鎖化合

物よりも、低いN-I転移温度を示すが、アルコキシ基の場合、偶数の方が高いN-I転移温度を示す。例として、アルコキシシアノビフェニル同族の相転移温度を示す<sup>32)</sup>。(Table 3-1)

**Table 3-1. Transition temperatures (°C)  
for alkoxy cyanobiphenyl derivatives**

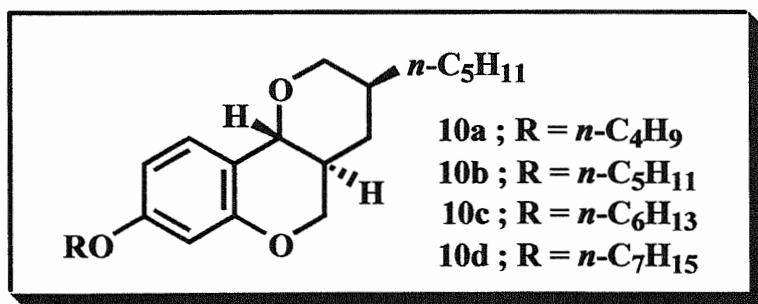


n	Phase transition (°C)						
3	C	75		( N	64 )	I	
4	C	78		( N	76 )	I	
5	C	53		N	68	I	
6	C	57		N	76	I	
7	C	54		N	75	I	
8	C	55	SmA	67	N	80	I
9	C	64	SmA	78	N	80	I
10	C	64	SmA	84		I	
11	C	70	SmA	90		I	

C, SmA, N, and I indicate crystal, smectic A phase, nematic phase, and isotropic phase, respectively.

Parenthesis indicate a monotropic transition.

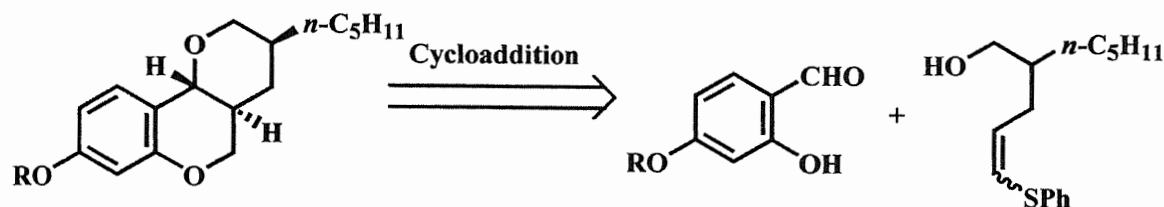
そこで、A環にアルコキシ基を導入したピラノベンゾピラン化合物 **10a-d** を合成し、液晶化合物としての検討を行った。



### 3-1-1 アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの合成計画

A環にアルコキシ基を有するピラノベンゾピランは、4-アルコキシサリチルアルデヒドと不飽和アルコールとの環化反応により合成できると計画した。

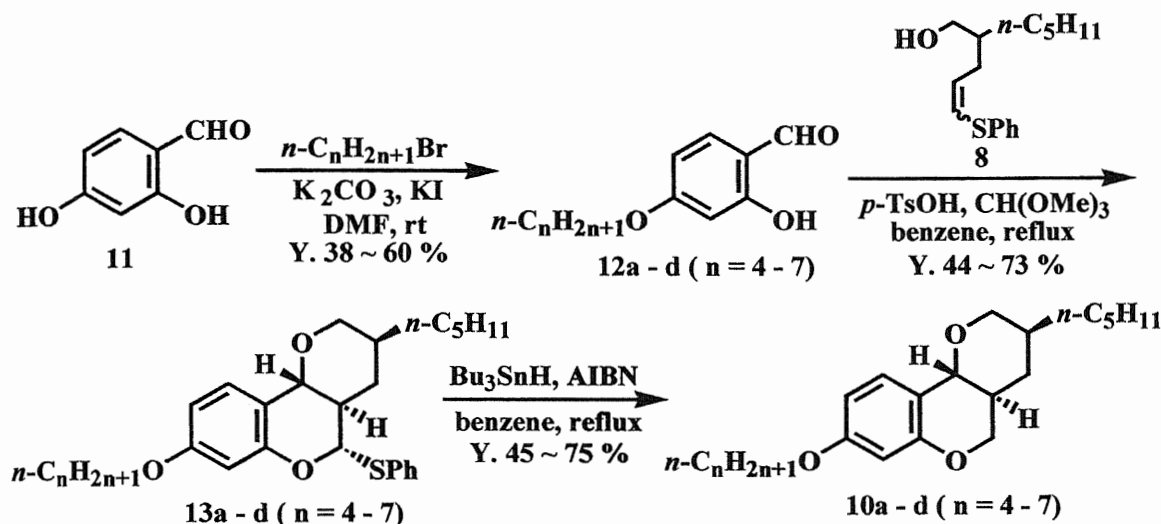
(Scheme 3-2)



Scheme 3-2.

### 3-1-2 アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの合成

化合物 **10a-d** の合成法を Scheme 3-3 に示す。A環を構築する原料の4-アルコキシサリチルアルデヒド **12a-d** を2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド **11** の、塩基存在下、4位水酸基の選択的アルキル化により得た<sup>33)</sup>。この反応は、ホルミル基が、隣接位の水酸基との強い水素結合により、2位水酸基はアルキル化されにくいと予想していたが、実際2位水酸基がアルキル化された生成物も確認され、中程度の収率となった。この得られたサリチルアルデヒドを用いて、同様のフェニルチオ基を有する不飽和アルコールとの環化反応により **13a-d** を得、その後、フェニルチオ基の還元的除去により、多少のバラツキが見られるが、中程度の収率で **10a-d** を得た。

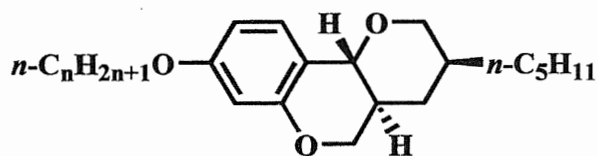


Scheme 3-3.

### 3-1-3 アルコキシ基を有するピラノベンゾピランの物性

得られた **10a-d** は、異性体などの不純物が確認されず、高純度の白色結晶であった。**10a-d** について、偏光顕微鏡観察及び示差走査熱量測定 (DSC) により、転移温度及び転移潜熱の測定を行った。その結果を Table 3-1 に示す。また、相転移温度を炭素数に対し、プロットした図を Fig. 3-1 に示す。

Table 3-1. Transition Temperature (°C) and Latent Heats (kJ/mol) of compounds 10a-d



Compd.	n	Phase transition (°C)	Latent Heats (kJ/mol)		
			m.p.	SmA-N	N-I
10a	4	C 74 (N 64) I	23.4	—	(0.52)
10b	5	C 60 SmA 68 N 72 I	28.8	0.55	0.32
10c	6	C 63 SmA 73 N 77 I	28.7	0.80	0.62
10d	7	C 68 SmA 71 N 75 I	28.9	0.65	0.72

C, SmA, N, and I indicate crystal, smectic A phase, nematic phase, and isotropic phase, respectively.

Parenthesis indicate a monotropic transition.



いずれの化合物も単品で液晶相を発現した。ブトキシ基を有する **10a** は、昇温時では、液晶相を発現せず、降温時のみ（モノトロピック）ネマチック相を発現した。炭素鎖を伸長した **10b-d** では、スメクチック相及びネマチック相を発現したことから、この場合も一般のアルコキシ基を有する液晶化合物と同様な結果となった。また、SmA-N及びN-I転移温度は、6炭素（偶数）の **10c** が、5炭素及び7炭素（奇数）の **10b** 及び **10d** よりも高いことから、偶奇性が存在しているものと考えられる。この発現の理由は、炭素鎖の位置する方向に起因しており、アルコキシ基の場合、奇数番目の炭素原子は、炭素鎖の延長方向がコアの長軸に対し角度をとるため、液晶の配列状態での分子の充填のしやすさに差が生じるためである。

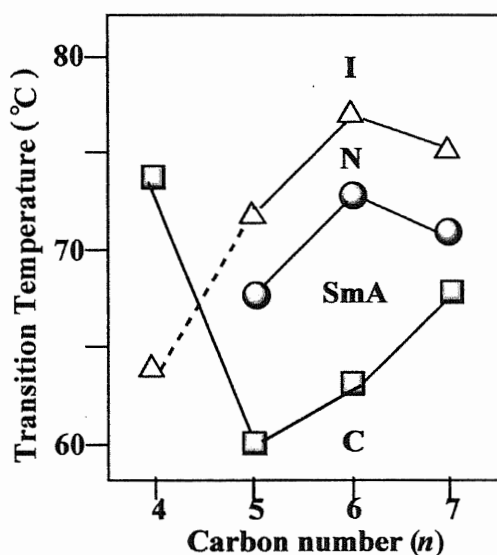


Fig. 3-1. Plots of transition temperature for **10a-d** against the carbon number ( $n$ ); ( $\Delta$ ) N-I, ( $\circ$ ) SmA-N, ( $\square$ ) melting point; the N-I transition below the melting point is a monotropic process.

また、化合物 **10a-d** を既存の液晶化合物、2-フェニル-1,3-ジオキサソラン (**14a-d**)<sup>34)</sup>、フェニルシクロヘキサソラン (**15a-d**)<sup>35)</sup>、2-フェニル-1,3-ジオキサソラン (**16a, b**)<sup>21)</sup> と物性比較を行った。(Table 3-2)



化合物 **10a-d** を、ベース液晶 (Merck; ZLI-1565) に 10 wt % 添加し、透明点 ( $T_c$ )、回転粘性 ( $\eta_r$ ) 及び屈折率異方性 ( $\Delta n$ )、誘電率異方性 ( $\Delta \epsilon$ ) を測定した。(Table 3-3)

**Table 3-3. Clearing point ( $T_c$ ), rotational viscosity ( $\eta_r$ ), birefringence ( $\Delta n$ ), and dielectric anisotropy ( $\Delta \epsilon$ ) of 10a-d**

Compd.	n	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) ( $T_{c\text{ex}}$ ) <sup>a</sup>	$\eta_r$ (mPa s) <sup>b</sup> ( $\eta_{r\text{ex}}$ ) <sup>a</sup>	$\Delta n$ <sup>a</sup>	$\Delta \epsilon$ <sup>a</sup>
<b>10a</b>	4	82.2 (48.0)	22.7 (743)	0.070	1.5
<b>10b</b>	5	81.9 (45.4)	23.0 (816)	0.074	1.5
<b>10c</b>	6	82.9 (55.0)	22.6 (717)	0.074	1.2
<b>10d</b>	7	77.5 (1.0)	22.6 (717)	0.073	2.8
<b>ZLI-1565</b>		<b>86.0</b>	<b>15.4</b>	<b>0.124</b>	<b>6.4</b>

Base material ; Merck ZLI-1565 (10wt%)

<sup>a</sup>  $T_{c\text{ex}}$ ,  $\eta_{r\text{ex}}$ ,  $\Delta n$ , and  $\Delta \epsilon$  are extrapolated values.

<sup>b</sup> Measured at 25 $^{\circ}\text{C}$ .

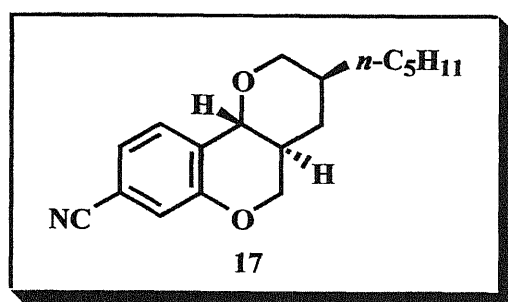
透明点 ( $T_c$ ) は、A環無置換の化合物 **3** と比べると、上昇した。(77.5~82.9  $^{\circ}\text{C}$  vs 69.9  $^{\circ}\text{C}$ ) また、5炭素及び7炭素の **10b**, **10d** は、4炭素及び6炭素の **10a**, **10c** よりも低下していることから、偶奇性が存在しているものと考えられる。回転粘性は 22.6~23.0 mPa s で、化合物 **3** (18.6 mPa s) と比べると、増加した。一方、屈折率異方性は 0.070~0.074、誘電率異方性は 1.5~2.8 であった。

## 第4章 電子求引基を有するピラノベンゾピランの合成と物性

A環にアルコキシ基を有する化合物は、単品で7~14 °C の温度幅のスメクチック相及びネマチック相を発現した。ベーズ液晶に添加した際の透明点 ( $T_c$ ) 及び屈折率異方性は、A環無置換化合物と比べると、上昇した。しかしながら、分子内に大きな極性基を持たないため誘電率異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) は、1.5 - 2.8 と低いものであった。そこで、A環に極性基を有する電子求引基の導入を検討した。

### 4-1 シアノ基を有するピラノベンゾピランの合成と物性

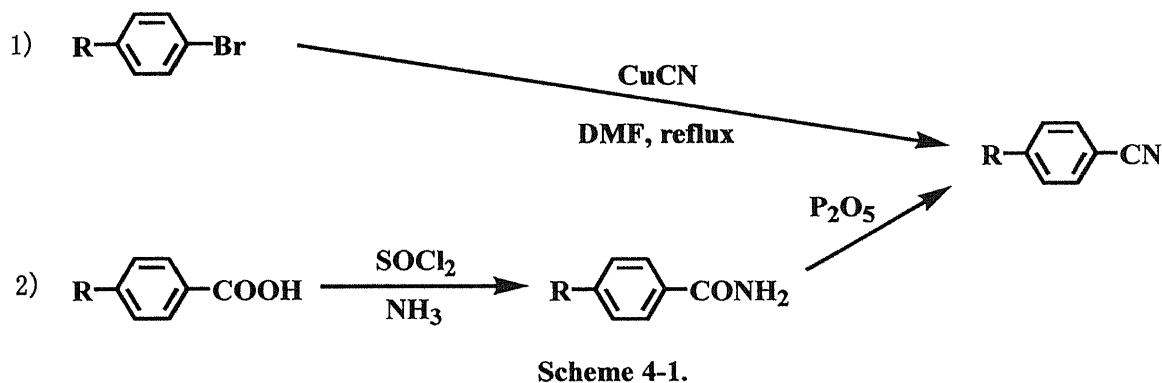
はじめに、電子求引基として、シアノ基の導入を検討した。シアノ基は、一般に、コア部を伸張し、中間相を安定化する構成単位である。シアノ基は強力な双極子モーメントを持ち、分子を逆平行に並ばせるため、スメクチック相を不安定化し、ネマチック相を発現する。また、シアノ基の位置は物性に大きく影響し、長軸方向に存在すると、ネマチック相を安定化し、転移温度を上昇させる。一方、側面方向に存在すると、スメクチックA相を安定化するが、転移温度を低下させる。そこで、ネマチック相の発現及びさらなる誘電率異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) の向上を期待し、分子長軸方向にシアノ基を有する化合物 17 の検討を行った。



#### 4-1-1 シアノ基を有するピラノベンゾピランの合成計画

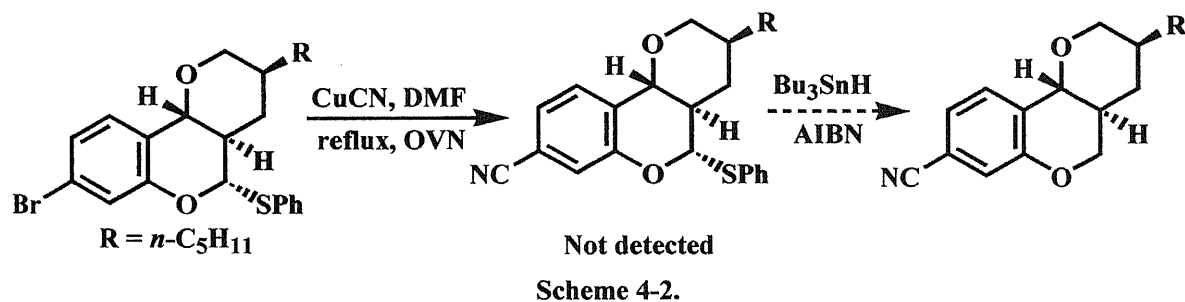
シアノ基の導入は、Scheme 4-1 に示すように、2種類の方法が考えられる。

- 1) シアン化銅を用いた求核置換反応により導入する方法<sup>36)</sup>
- 2) カルボン酸から誘導した酸アミドの脱水反応により導入する方法<sup>37)</sup>



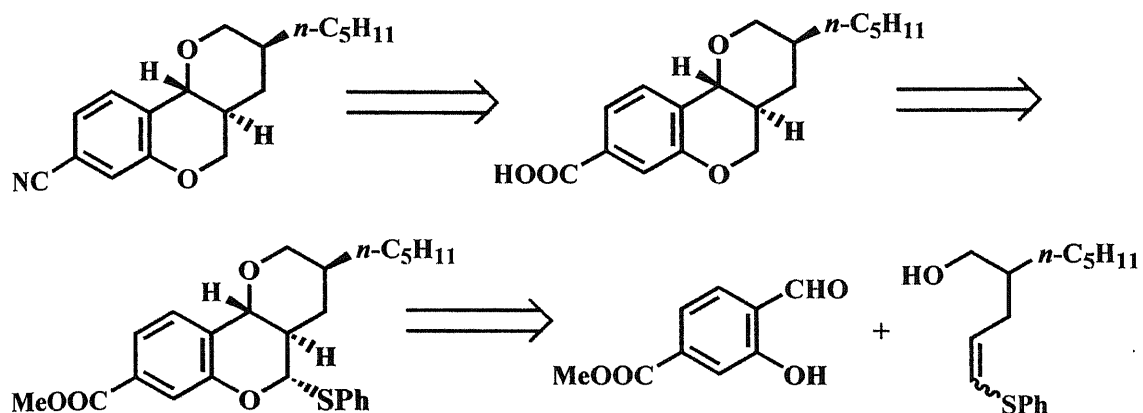
Scheme 4-1.

1) の置換反応を、三環式化合物に適用し、文献36) に従って合成を行ったが、<sup>1</sup>H-NMR で、B,C環に由来するピークが観測されず、ベンゼン環 (A環) に由来するピークのみ観測された。(Scheme 4-2) また、この方法では、次のフェニルチオ基を脱離する際に、シアノ基も還元される可能性がある。



Scheme 4-2.

そこで、2) の方法を用いてシアノ基の導入を検討した。その結果、前駆体のA環にカルボキシル基を有するピラノベンゾピランは、メトキシカルボニル基を有するサリチルアルデヒドと不飽和アルコールとの環化反応により合成できると計画した。(Scheme 4-3)

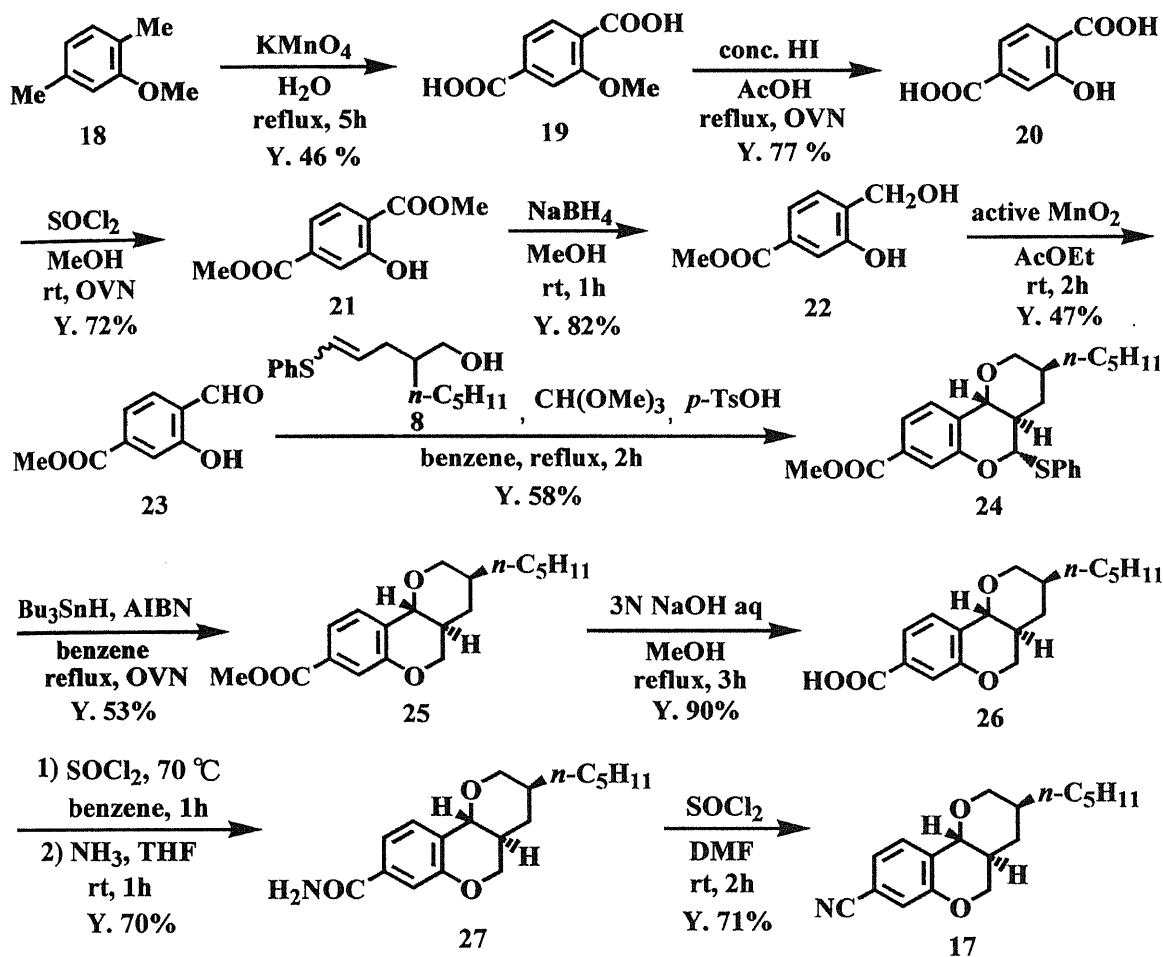


Scheme 4-3.

#### 4-1-2 シアノ基を有するピラノベンゾピランの合成

A環にシアノ基を有する化合物 **17** の合成法を、Scheme 4-4 に示す。環化反応の原料の4-メトキシカルボニルサリチルアルデヒド **23** は、2,5-ジメチルアニソール **18** を出発原料とし、過マンガン酸カリウム酸化<sup>38a-b)</sup>、ヨウ化水素酸を用いたメトキシ基の脱メチル化<sup>38a-b)</sup>により、中間体2-ヒドロキシテレフタル酸 **20** を得、メタノール中、過剰の塩化チオニルを用いて<sup>38a-b)</sup>、ジメチル-2-ヒドロキシテレフタレート **21** を得た。その後、過剰の還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを用いて、2位水酸基のメチルエステル基を選択的に還元し<sup>39)</sup>、活性二酸化マンガン酸化<sup>40)</sup>により、サリチルアルデヒド **23** を得た。

得られた **23** と同様のフェニルチオ基を有する不飽和アルコール **8** との環化反応、フェニルチオ基の還元的除去により、メトキシカルボニル基を有するピラノベンゾピラン **25** を得た。その後、加水分解<sup>41)</sup>、酸クロリドを経由したアミド化<sup>41)</sup>、脱水反応<sup>41)</sup>により、**17** を合成した。

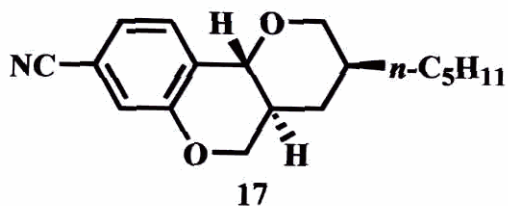


Scheme 4-4.

#### 4-1-3 シアノ基を有するピラノベンゾピランの物性

シアノ置換体 17 の物性を Table 4-1 に示す。化合物 17 は、降温時のみ液晶相を発現した。降温時の偏光顕微鏡写真を、Fig. 4-1 に示す。1 °C/min で冷却した場合、54.2~47.8 °C で徐々にスメクチック A 相の拡大が観測された。(a) また、5 °C/min で急激に冷却した場合、45 °C で一瞬ネマチック相を発現し、(b) その温度を保持しているとスメクチック A 相を発現した。(c) また、化合物 17 は、ベース液晶に添加した際の、誘電率異方性が、大きな値を示した (15.9)。

Table 4-1. Physical properties of compound 17



Compd.	Phase transition(°C) <sup>a</sup>		$T_c$ (°C) <sup>b</sup>	$\eta_r$ (mPa s) <sup>b, c</sup>	$\Delta n$ <sup>b</sup>	$\Delta \epsilon$ <sup>b</sup>
	C	(SmA 54) I	( $T_{cex}$ )	( $\eta_{rex}$ )		
17	92		84.3 (52.1)	18.8 (826)	0.102	15.9

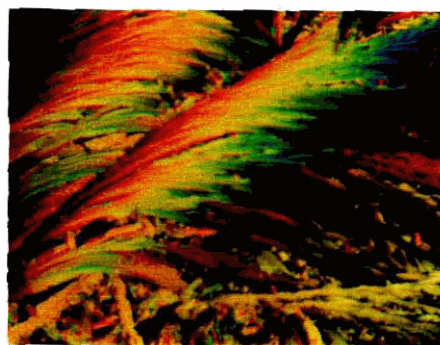
Base materials; ZLI-1565, Merck (5 wt %)

a; C, SmA, and I indicate crystal, smectic A phase, and isotropic phase, respectively.

Parenthesis indicate a monotropic transition.

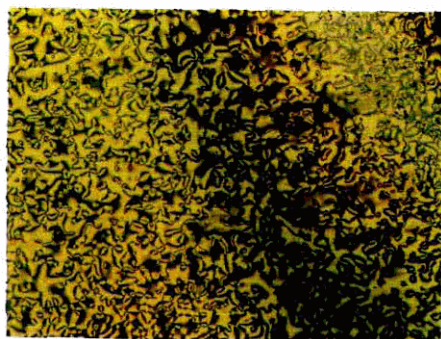
b;  $T_{cex}$ ,  $\eta_{rex}$ ,  $\Delta n$ , and  $\Delta \epsilon$  are extrapolated values.

c; Measured at 25°C.



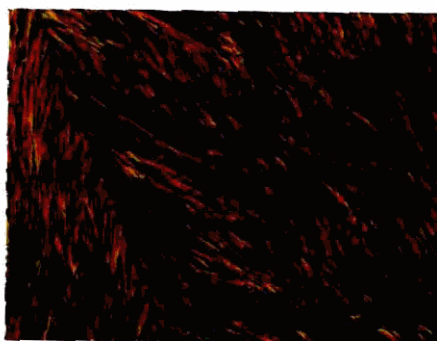
(a) Smectic A Phase

(On cooling at 48.0 °C) (1 °C /min)



(b) Nematic Phase

(On cooling at 45.0 °C) (5 °C /min)



(c) Smectic A phase

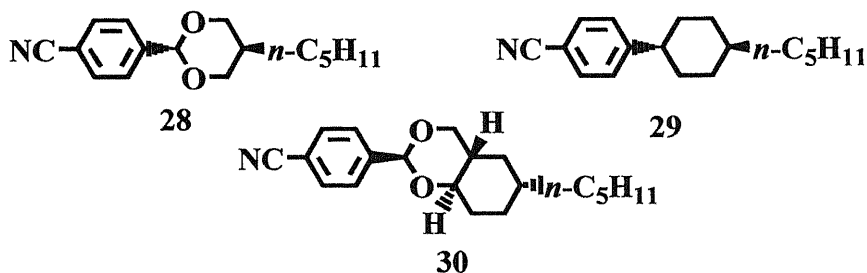
(On cooling at 45.0 °C) (5 °C /min)

Fig. 4-1. Micrographs of mesophases for compound 17



化合物 17 を既存の液晶化合物、2-フェニル-1,3-ジオキサン (28)<sup>34)</sup>、フェニルシクロヘキサン (29)<sup>42)</sup>、2-フェニル-1,3-ジオキサデカリン (30)<sup>21)</sup> と物性比較を行った。(Table 4-2)

Table 4-2. Physical properties of previously studied materials.



Compd.	Phase transition(°C) <sup>a</sup>	$\Delta n$ <sup>b</sup>	$\Delta \epsilon$ <sup>b</sup>
28	C 56 ( N 49 ) I	0.124 <sup>c</sup>	17.4 <sup>c</sup>
29	C 31 N 55 I	0.141 <sup>c</sup>	13.0 <sup>c</sup>
30	C 87 ( N 85 ) I	—	—

a; C, N, and I indicate crystal, nematic phase, and isotropic phase, respectively.

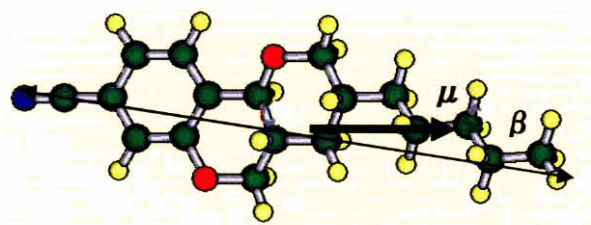
Parenthesis indicate a monotropic transition.

b;  $\Delta n$  and  $\Delta \epsilon$  are extrapolated values.

c; Extrapolated from 15 wt % solution in ZLI-1132.

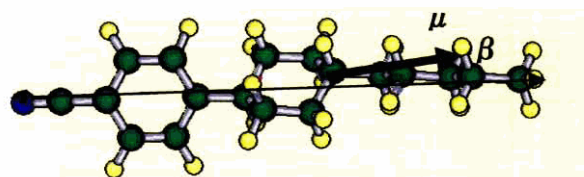
化合物 28~30 は、ネマチック相 (化合物 28, 30 は降温時のみ) 発現するが、興味深いことに、化合物 17 は、降温時のみスメクチック A 相を発現した。このことから、分子短軸方向の分子間力がより支配的であると考えられる。また、17 の誘電率異方性 (15.9) は、フェニルシクロヘキサン 29 (13.0) と比べると大きく、フェニル-1,3-ジオキサン 28 (17.4) と比べると小さい、という特徴がある。

化合物 17 が大きな誘電率異方性 (15.9) を示すことについて、1-5 節で述べた Maier-Meier の式に従い、分子軌道計算 (MOPAC Ver. 6 AM1) により、分子の双極子モーメント ( $\mu$ ) および分子長軸方向となす角 ( $\beta$ ) を計算した (Fig. 4-2)。



17

$\mu = 5.97$  debye ,  $\beta = 16.8$  deg



29

$\mu = 3.97$  debye ,  $\beta = 13.9$  deg

(Calculated by MOPAC Ver. 6 AM1)

Fig. 4-2. Dipole Moment ( $\mu$ ) and Angle ( $\beta$ ) for compound 17 and 29

ピラノベンゾピラン **17** は、分子長軸とのなす角  $\beta$  が、 $16.8^\circ$  とフェニルシクロヘキサン **29** ( $13.9^\circ$ ) と比べ大きいにもかかわらず、誘電率異方性が高いのは、化合物 **17** の双極子モーメントが大きいことに起因すると考えられる ( $5.97$  debye vs  $3.97$  debye)。

#### 4-2 フッ素置換フェニル基を有するピラノベンゾピランの合成と物性

次に、置換基として、平面性が高く、適度な分子間力を持つフッ素置換フェニル基を導入することを検討した。フッ素置換フェニル基を持つ液晶化合物は、多数報告されており、現在、アクティブマトリックス液晶ディスプレイ用液晶化合物に応用されている。フッ素系の液晶化合物は、きわめて低粘性でかつ誘電率異方性が小さい割には、駆動電圧を低下させる際立った特性を有する。また、シアノ基を有する化合物よりも、優れた化学的安定性を有する化合物であ

る<sup>43)</sup>。すなわち、シアノ基のような極性の強い基を有する材料は、一般にイオン性の不純物を溶かしやすく解離させやすいため、電圧保持の点で問題があるが、フッ素系材料は、電圧保持率に優れ、その差は高温になるほど顕著であることがわかる<sup>44)</sup>。(Fig. 4-3) また、紫外光に対しても、安定であることがわかる<sup>44)</sup>。(Fig. 4-4)

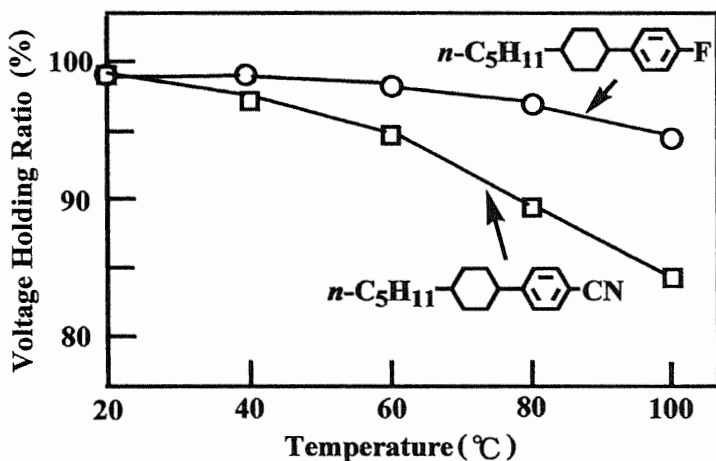


Fig. 4-3. Voltage holding ratio of temperature dependence

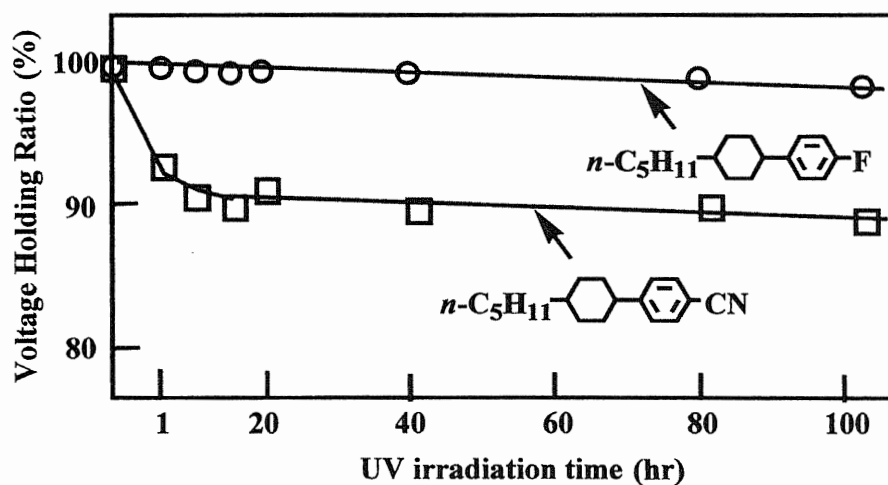
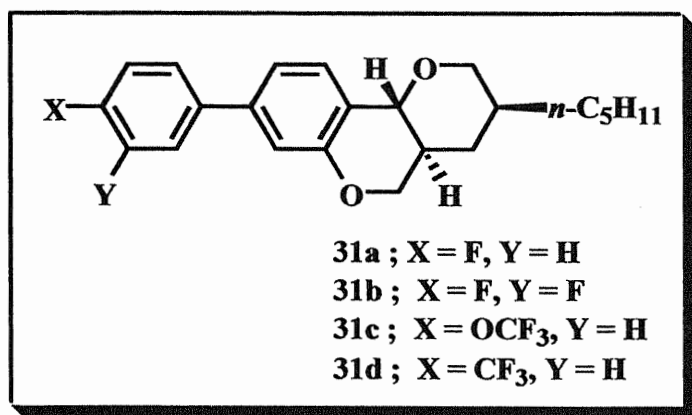


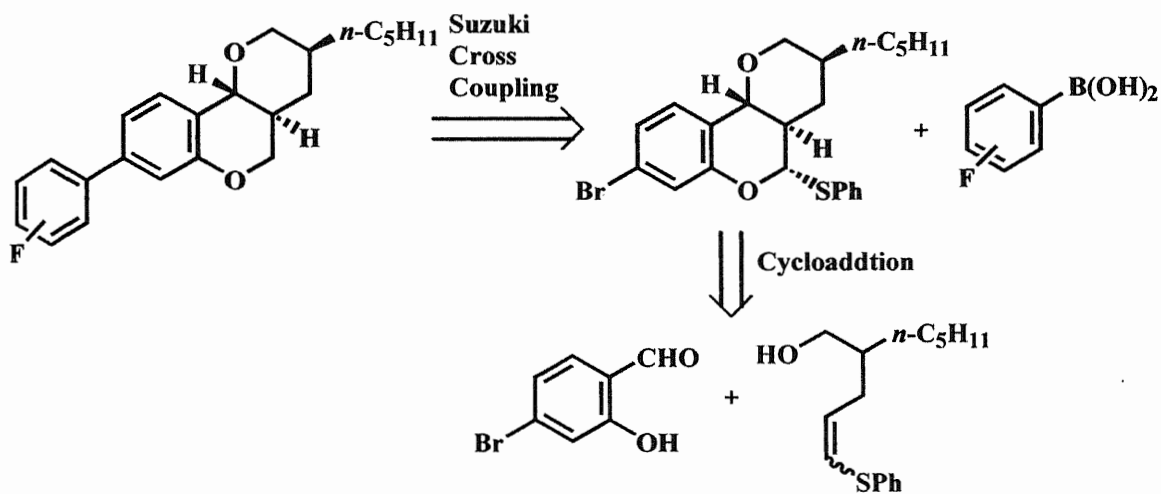
Fig. 4-4. Voltage holding ratio of UV irradiation time dependence

そこで、この置換基をピラノベンゾピラン骨格のA環に導入することにより、幅広い温度範囲の液晶相の発現及び更なる粘性の低下を期待できるのではないかと考え、フッ素置換フェニル基を導入した **31a-d** を合成し、物性の検討を行った。



#### 4-2-1 フッ素置換フェニル基を有するピラノベンゾピランの合成計画

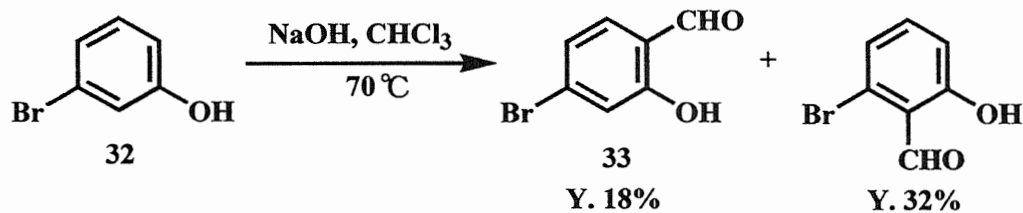
一般に、ビフェニル、あるいはターフェニル部位を有する液晶材料の合成には、遷移金属錯体を用いたクロスカップリング反応が用いられる。なかでも、有機ホウ素<sup>45)</sup>、有機ケイ素化合物<sup>46)</sup>を用いるクロスカップリング反応は、原料の入手・合成が容易であり、大量合成も可能であることから、液晶表示用材料をはじめとした機能性材料の合成に数多く利用されている。そこで、A環にフッ素置換フェニル基を導入するため、ブロモ置換サリチルアルデヒドと不飽和アルコールとの環化反応により、ブロモ基を導入したB環無置換型縮合三環式化合物を合成し、その後、フッ素置換したアリールボロン酸とのあいだでSuzuki-Miyaura クロスカップリング反応<sup>47)</sup>を行い、ビアリール骨格を得ることを計画した。(Scheme 4-5)



Scheme 4-5.

#### 4-2-2 フッ素置換フェニル基を有するピラノベンゾピランの合成

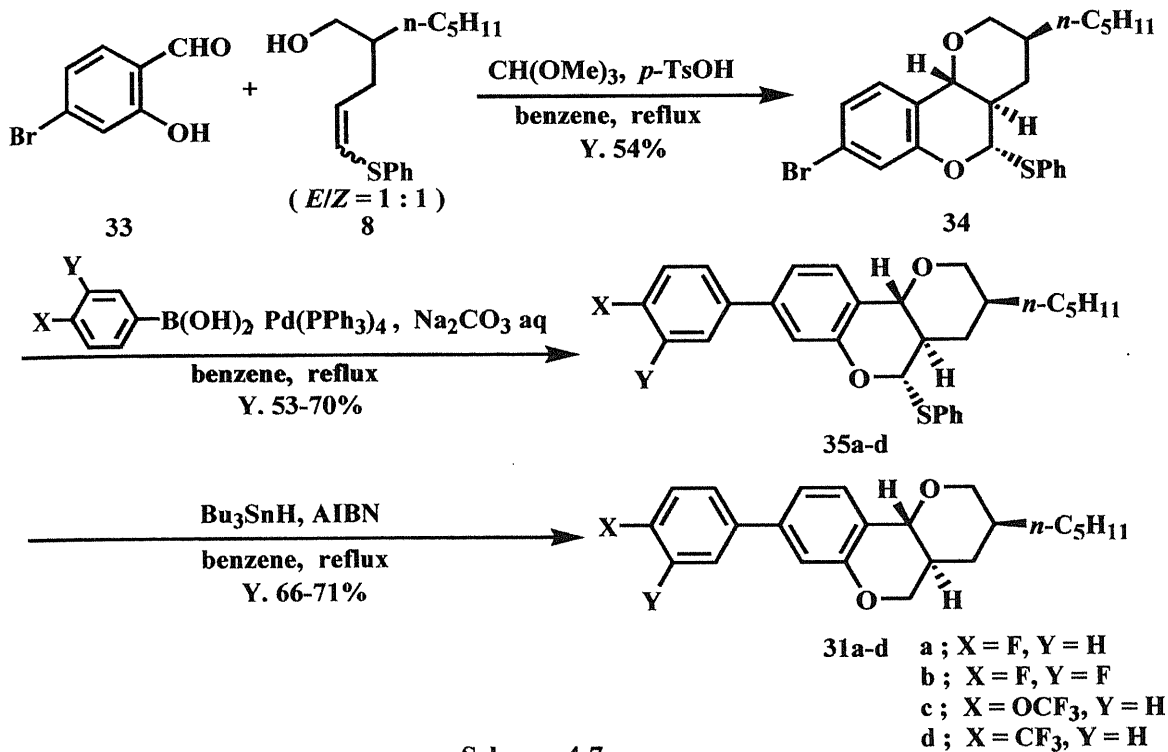
環化反応の原料である4-ブロモサリチルアルデヒド **33** は、Scheme 4-6 に示すように3-ブロモフェノール **32** の Riemer-Tiemann 反応<sup>48)</sup> により合成した。



Scheme 4-6.

生成物 **33** の収率は、18%と非常に低いものであった。副生成物として、位置異性体の6-ブロモサリチルアルデヒドが、収率 32%と主生成物よりも多く生成した。

続いて、Scheme 4-7 に示すように、得られた **33** と、不飽和アルコール **8** との間で、同様の環化反応を行い、A環にブロモ基を有する三環式化合物 **34** を得た。続いて、フッ素置換フェニルボロン酸を用いて、鈴木クロスカップリング反応<sup>47)</sup> により、中程度の収率でフッ素置換フェニル基を導入した化合物 **35a-d** を合成した。

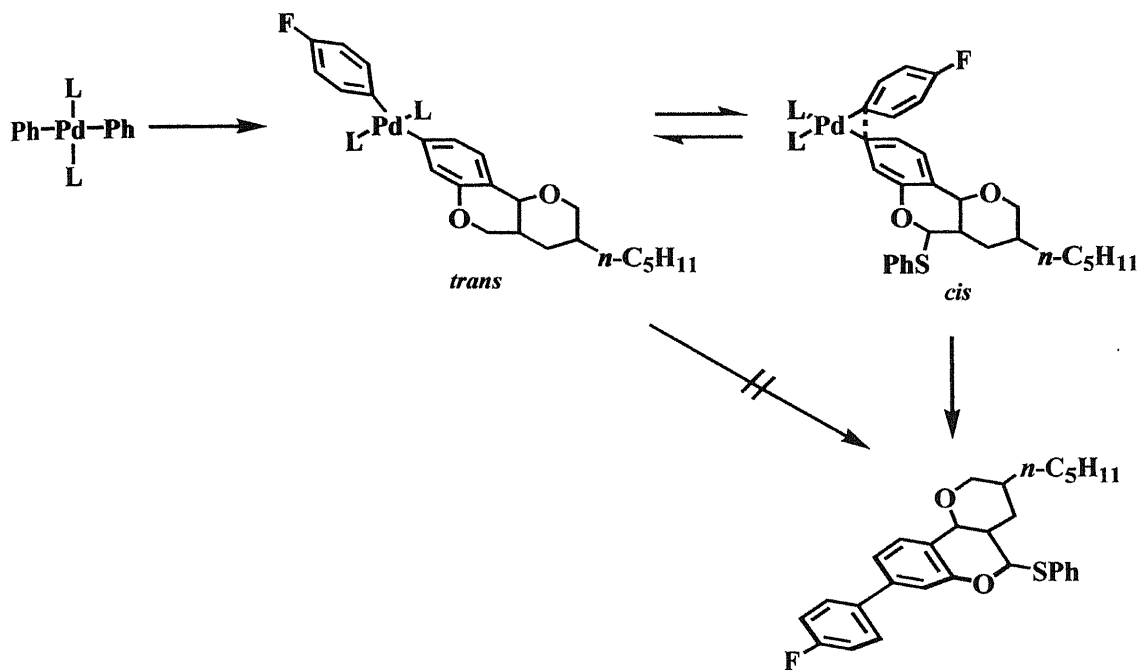


Scheme 4-7.

この反応の場合、パラジウムに三環式化合物およびフッ素置換したベンゼン環がそれぞれトランス型で配位した後、三環式化合物の立体的影響により、シス型への平衡が偏りにくくなっていること、またベンゼン環にフッ素が置換していることにより、ベンゼン環の電子密度が低下し、中程度の収率となった。

(Scheme 4-8)

その後、フェニルチオ基の還元的除去により、**31a-d** を得た。



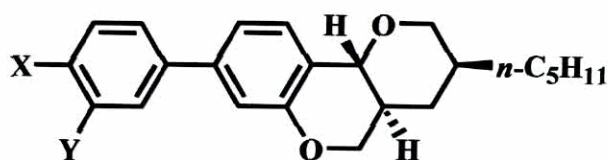
Scheme 4-8. Suzuki coupling reaction

#### 4-2-3 フッ素置換フェニル基を有するピラノベンゾピランの物性

得られた **31a-d** は、偏光顕微鏡観察及び示差走査熱量測定 (DSC) を用いて、相転移温度及び転移潜熱の測定を行った。(Table 4-3)

いずれの化合物も、先に述べたアルコキシ基を有する化合物 **10a-d** 及びシアノ基を有する化合物 **17** と比べると 26~69 °C の幅広い温度範囲スメクチック相の発現が見られた。特に側方置換基を持つ **31b** は、ネマチック相も発現した。化合物 **31b** の 105 °C におけるスメクチック A 相のファン組織、115 °C におけるネマチック相のシュリーレン組織を Fig.4-5 に示す。また、いずれの化合物も、DSC 測定において、結晶の融解に伴う大きな吸熱ピークが観測され、液晶相へ移行していることが確認された。化合物 **31b** の昇温時の DSC 曲線を Fig. 4-6 に示す。また、130 °C 付近から次第に熱分解が起こり、140 °C を過ぎるとベースラインが発熱側に湾曲しているのが観測された。しかしながら、**31d** では 160 °C 付近、**31c** では 190 °C 付近にスメクチックー等方性液体転移に伴う吸熱ピークが観測

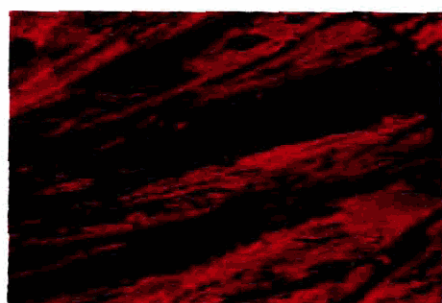
Table 4-3. Transition temperature (°C) and Latent Heats (kJ/mol) of 31a-d



Compd.	X	Y	Phase transition(°C)	Latent Heats (kJ/mol)				
				m.p.	Sm-Sm	Sm-I	Sm-N	N-I
31a	F	H	C 99 SmA 139	I 62.9	—	*	—	—
31b	F	F	C 99 SmA 110 N 125 I	60.8	—	—	*	1.13
31c	OCF <sub>3</sub>	H	C 122 SmA 191	I 78.4	—	12.1	—	—
31d	CF <sub>3</sub>	H	C 110 Sm1 128 Sm2 158 I	58.7	11.5	10.7	—	—

C, SmA, Sm, N, and I indicate crystal, smectic A phase, smectic phase, nematic phase, and isotropic phase, respectively.

\* Latent Heats was not observed by DSC.



Smectic A Phase (105 °C)

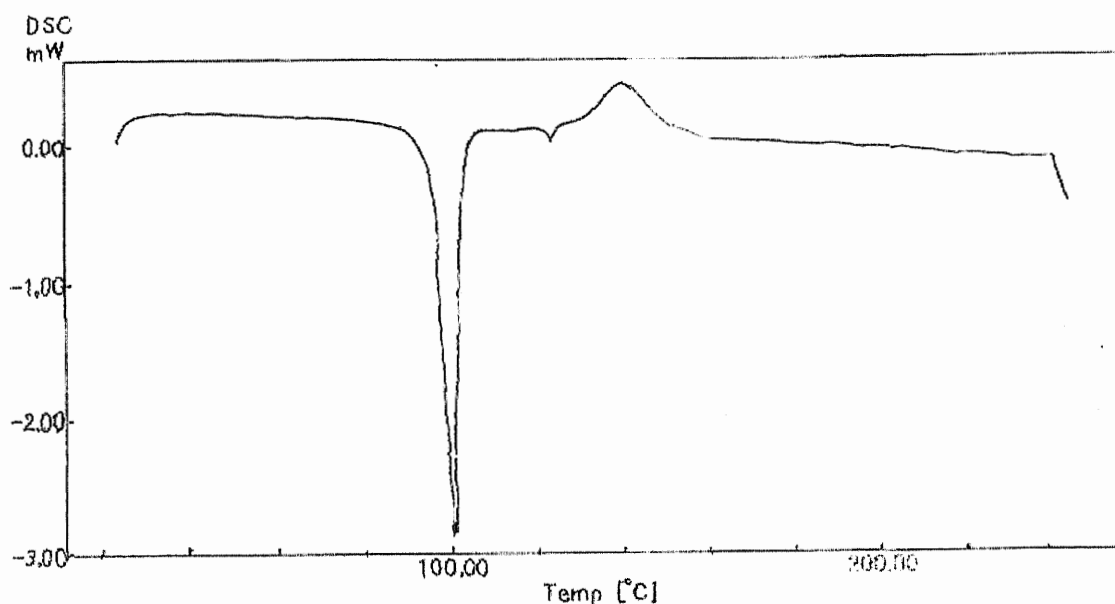


Nematic Phase (115 °C)

Fig.4-5. Micrographs of mesophases for compound 31b

されることから、いずれも場合もこの温度近傍までは化合物が安定に存在しているものと思われる。なお、**31a**で、スメクチックA-等方性液体転移に伴う吸熱ピークが観測されなかったのは、分解によるピークと重なったためであると考えている。また、**31b**でスメクチックA-ネマチック相転移に伴う吸熱ピークも、観測できなかった。





**Fig. 4-6. DSC Thermogram for compound 31b (On Heating)**

化合物 **31a-d** を、ベース液晶 (Merck; ZLI-1565) に 10wt% 添加し、透明点 ( $T_c$ )、粘性率 ( $\eta_r$ ) 及び屈折率異方性 ( $\Delta n$ )、誘電率異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) を測定した。(Table 4-4)

いずれの化合物も、ベース液晶に添加した際の透明点が上昇し(86.2~90.0 °C)、高い誘電率異方性 (8.0~17.7) を示した。興味深いことに、トリフルオロメチルフェニル基を有する **31d** は非常に大きな誘電率異方性 (17.7) を示したことから、消費電力の小さい携帯電話などの反射型液晶表示への応用が期待される。また、屈折率異方性も芳香環の  $\pi$  共役により中程度の値を示した。(0.114~0.137)

しかし、回転粘性は、21.7~25.6 (mPa s) と実用的見地から考えると非常に大きな値となった。これは、芳香環部分の分子間力及び側方方向の分子間力の増大が粘性の増加に影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

Table 4-4. Physical properties of compounds 31a-d

Compd.	X	Y	$T_c$ (°C) ( $T_{c\ ex}$ ) <sup>a</sup>	$\eta_r$ (mPa s) <sup>b</sup> ( $\eta_{r\ ex}$ ) <sup>a</sup>	$\Delta n$ <sup>a</sup>	$\Delta \epsilon$ <sup>a</sup>
31a	F	H	86.2 (88.9)	21.7 (815)	0.114	8.0
31b	F	F	88.2 (109)	23.6 (1095)	0.136	13.7
31c	OCF <sub>3</sub>	H	92.0 (149)	23.9 (1247)	0.137	10.0
31d	CF <sub>3</sub>	H	90.0 (126)	25.6 (2447)	0.125	17.7
ZLI-1565	—————		86.0	15.4	0.124	6.4

Base material ; Merck ZLI-1565 ( 10wt% )

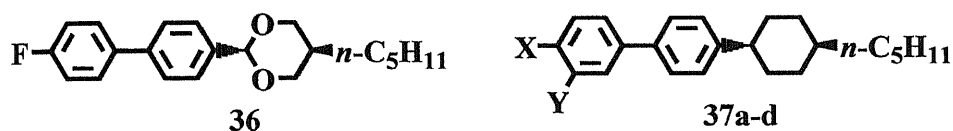
a;  $T_{c\ ex}$ ,  $\eta_{r\ ex}$ ,  $\Delta n$ , and  $\Delta \epsilon$  are extrapolated value.

b; Measured at 25°C.

また、既存の化合物フェニルジオキサン **36** 及びフェニルシクロヘキサン **37a-d** との物性比較を行った。(Table 4-5) ピラノベンゾピラン **31a-d** と対応するフェニルシクロヘキサン **37a-d** を比較すると、**31a-d** ではスメクチック相 (**31b** ではネマチック相も発現) を発現するが、**37a-d** ではネマチック相 (**37c** はスメクチック B 相も発現) を発現する。また、**31a** とフェニルジオキサン **36** を比較すると、**31a** ではネマチック相が消失し、スメクチック相の温度範囲が拡大する。以上のことから、フッ素置換フェニル基を有する化合物も、やはり分子短軸方向の分子間力がより支配的となるため、スメクチック相を発現する傾向がある。

ベース液晶に添加した際の、**31a-d** の誘電率異方性は、シアノ基の場合と同様、対応するフェニルシクロヘキサン **37a-d** と比べると、大きな値を示した。(8.0 vs 4.6, 13.7 vs 6.3, 10.0 vs 8.9, 17.7 vs 12.9)

Table 4-5. Physical properties of previously studied materials.



Compd.	X	Y	Phase transition(°C) <sup>a</sup>				$\Delta n$ <sup>b</sup>	$\Delta \epsilon$ <sup>b</sup>
36	—	—	C 97	Sm 125	N 162	I	—	10.4 <sup>c</sup>
37a	F	H	C 102		N 153	I	0.098 <sup>d</sup>	4.6 <sup>d</sup>
37b	F	F	C 55		N 108	I	0.144 <sup>e</sup>	6.3 <sup>e</sup>
37c	OCF <sub>3</sub>	H	C 43	SmB 128	N 147	I	0.140 <sup>d</sup>	8.9 <sup>d</sup>
37d	CF <sub>3</sub>	H	C 123		N 124	I	0.159 <sup>d</sup>	12.9 <sup>d</sup>

a; C, Sm, N, and I indicate crystal, smectic phase, nematic phase, and isotropic phase, respectively.

Parenthesis indicate a monotropic transition.

b;  $\Delta n$  and  $\Delta \epsilon$  are extrapolated values.

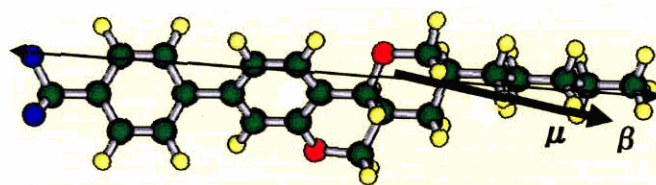
c; Extrapolated from 10 wt % solution in Cyanophenylcyclohexane derivatives.

d; Extrapolated from 15 wt % solution in ZLI-1132.

e; Extrapolated from 15 wt % solution in ZLI-4792.

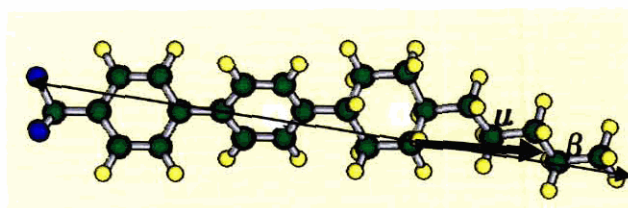
大きな値を示した化合物 **31d** について、シアノ基の場合と同様に、双極子モーメント( $\mu$ ) 及び分子長軸とのなす角 ( $\beta$ ) の計算を行った (Fig. 4-7)。

シアノ基の場合と同様、化合物 **31d** と化合物 **37d** では、分子長軸とのなす角  $\beta$  が、13.6° と 8.82° とピラノベンゾピラン **31d** が大きいにもかかわらず、誘電率異方性が高いのは、やはり、化合物 **31d** の双極子モーメントが大きいことに起因すると考えられる (6.26 debye vs 4.33 debye)。



31d

$\mu = 6.26$  debye ,  $\beta = 13.6$  deg



37d

$\mu = 4.33$  debye ,  $\beta = 8.82$  deg

(Calculated by MOPAC Ver. 6 AM1)

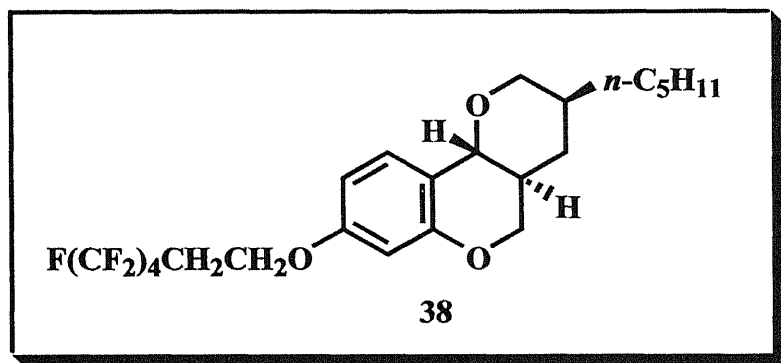
Fig. 4-7. Dipole Moment ( $\mu$ ) and Angle ( $\beta$ ) for compound 31d and 37d

#### 4-3 ペルフルオロアルコキシ基を有するピラノベンゾピランの合成と物性

A環にアルコキシ基、シアノ基及びフッ素置換フェニル基を有する化合物はいずれも液晶相を発現したが、ベース液晶に添加した際の、粘性が上昇した。そこで、低粘性化を図るために、A環にペルフルオロアルコキシ基を導入することを検討した。

一般に、フッ素原子は、水素に次いで小さなファンデルワールス半径と、すべての原子の中で最も大きな電気陰性度をもっている。また、フッ素原子の最外核電子配置を考えると空の軌道を持たないため、フッ素原子の原子核は電子を引き付ける事になり、結合の分極率も小さくなる。特に、この特徴がペルフルオロ化合物において顕著になり、分子間相互作用が著しく弱められる。この結果、ペルフルオロ化合物の沸点や表面張力を低下させ、撥水撥油性、低屈折

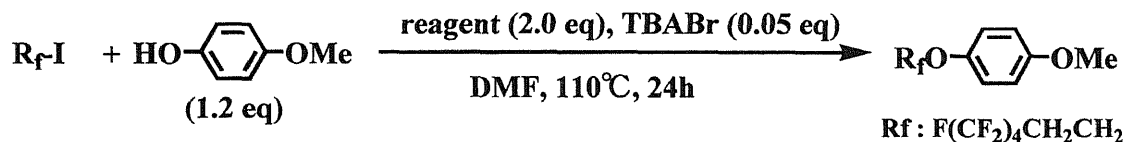
率、非粘着性を生じる。このペルフルオロアルキル基を側鎖に持つ液晶化合物も報告されており、高い熱安定性を有するスメクチック相を発現し<sup>49)</sup>、既存液晶の粘度を低下させることが確認されている。そこで、A環にペルフルオロアルコキシ基を有する **38** を合成し、アルコキシ基を有する化合物との物性比較を行った。



#### 4-3-1 ペルフルオロアルコキシ基を有するピラノベンゾピランの合成計画

A環のペルフルオロアルコキシ基は、アルコキシ基導入の場合と同様、4位水酸基の求核置換反応により導入できると考え、類似化合物の4-メトキシフェノールを用いて、求核置換反応の検討を行った<sup>50)</sup>。(Table 4-6)

Table 4-6. Nucleophilic substitution reaction



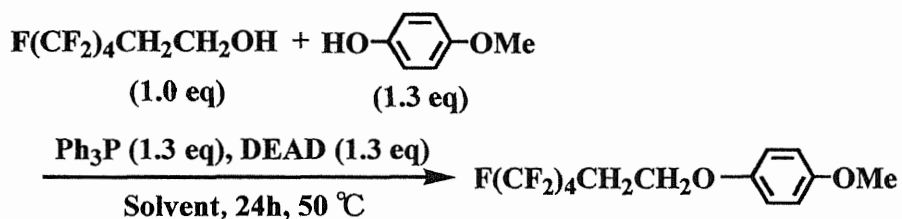
Entry	reagent	yield (%)
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	N.R. <sup>a</sup>
2	NaH	N.D. <sup>b</sup>

<sup>a</sup>; No reaction <sup>b</sup>; Not detected

TBABr: Tetra-*n*-butylammonium Bromide

意外にも NaH のような非常に強い塩基を用いても望む反応は進行せず、原料のヨード体が壊れてしまう結果となってしまった。条件的にもかなり激しい条件であり、目的化合物に適応した場合に環化物にも影響を与える可能性があるため、光延反応<sup>51a-b)</sup>の条件によりペルフルオロアルコキシ化を検討した。(Table 4-7)。

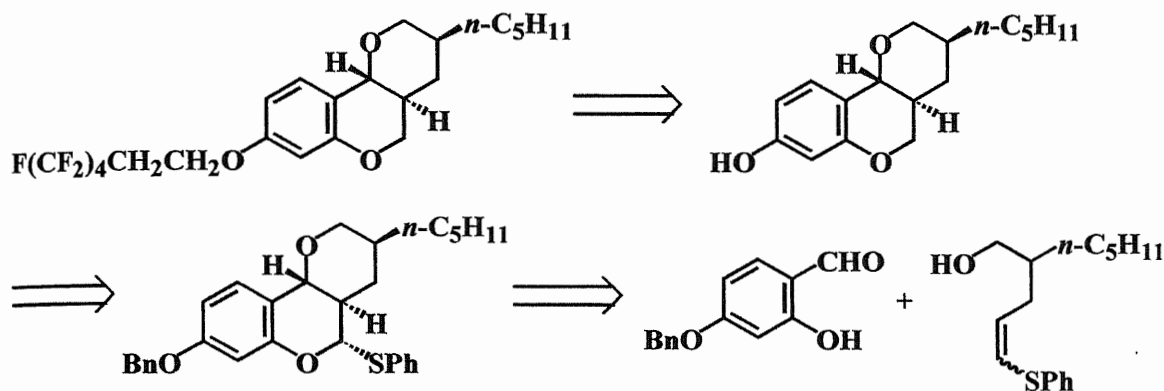
**Table 4-7. Mitsunobu reaction**



Entry	Solvent	yield (%)
1	THF	6
2	Toluene	28

DEAD : Diethylazodicarboxylate

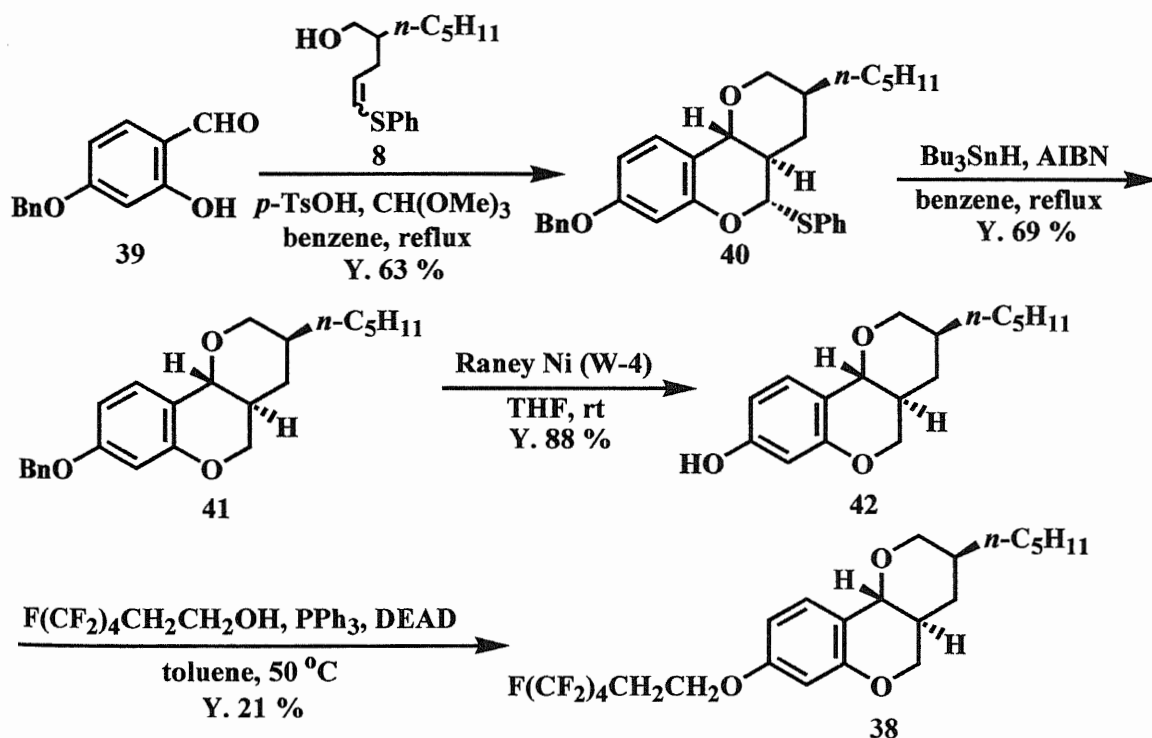
光延反応では、望む化合物が得られたものの、非常に低収率であった。これは、原料のペルフルオロアルコールを消費つくしたためであると考えられる。収率向上を目指し、トルエン溶媒中 (Entry 2) で反応を行った場合、やや収率向上が見られたため、この条件を用いて、A環にペルフルオロアルキル基を導入することを計画した (Scheme 4-9)。



Scheme 4-9.

#### 4-3-2 ペルフルオロアルコキシ基を有するピラノベンゾピランの合成

化合物 **38** の合成法を Scheme 4-10 に示す。ペルフルオロアルキル基の導入について、どの部分で導入を行えばよいか検討を行った。アルコキシ基の場合と同様、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドの4位水酸基に選択的に、光延反応により、ペルフルオロアルコキシ化を行い、**38** を得ようと考えたが、2つの



Scheme 4-10.

水酸基を有しているため非常に収率が低下することが予想される。そこで、ペルフルオロアルキル基導入を合成の最終段階で行うことにした。そのためには、A環に水酸基を有する3環式化合物を得る必要がある。はじめ、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドを用いて環化反応および還元的除去により得ようと試みたが、環化反応が進行しなかった。おそらく、水酸基の電子的要因によるものと考え、容易に脱保護可能なベンジル保護基をアルコキシ基と同様に導入し、環化反応を行ったところ反応が進行した。さらに、還元的除去、ラネーニッケル(W-4)を用いたベンジル基の脱保護により、A環に水酸基を有する三環式化合物 **42** を得た。その後、ペルフルオロアルコールとの光延反応により、低収率ではあるが、ペルフルオロアルキル基を導入し、化合物 **38** を得た。

#### 4-3-3 ペルフルオロアルコキシ基を有するピラノベンゾピランの物性

得られた **38** と、アルコキシ基を有する化合物 **10c** との物性比較を行った (Table 4-8)。なお、**38** は、ベース液晶との相溶性が非常に悪く、これまでと同じ、10wt%添加では、冷却時に結晶化し、ベース液晶に混合することができなかった。そこで、添加量を減らし、1wt%にすることで、ベース液晶と混合することができた。化合物 **38** は、単品でスメクチック相のみを発現し、液晶相発現温度も、アルコキシ基を有する **10c** と比べると 60 °C ほど高い。ベース液晶の相溶性が悪いため、添加率が異なるため、単純に比較はできない部分はあるものの、外挿値で比較すると、誘電異方性は 7.2 まで上昇した。また、粘性は、わずかながら低下した。(658 -716 mPa s)



Table 4-8. Physical properties of compound 38 and 10c

Compd.	Phase transition (°C) <sup>a</sup>	T <sub>c</sub> (°C) (T <sub>cex</sub> ) <sup>b</sup>	η <sub>r</sub> (mPa s) <sup>c</sup> (η <sub>rex</sub> ) <sup>b</sup>	Δ n <sup>b</sup>	Δ ε <sup>b</sup>
38	C 123 SmA 139 I	85.7 (56.0)	16.4 (658)	0.114	7.2
10c	C 63 SmA 73 N 77 I	82.9 (55.0)	22.6 (716)	0.074	1.2

Base material; ZLI-1565, Merck (38; 1 wt %, 10c; 10 wt %).

a; C, SmA, N, and I indicate crystal, smectic A, nematic, and isotropic phase, respectively.

b; T<sub>cex</sub>, η<sub>rex</sub>, Δ n, and Δ ε are extrapolated values.

c; Measured at 25 °C.

一般に、ペルフルオロアルキル鎖を持つ化合物は、フッ素原子同士の親フッ素効果<sup>52)</sup>、疎フッ素効果<sup>53)</sup>を利用して界面活性剤などに利用される。化合物 38 は、導入したフルオロアルキル基の親フッ素効果により、熱安定性の高いスメクチック A 相を発現したと考えられる。また、ベース液晶との相溶性が低下したのは、化合物 38 とベース液晶との間の疎フッ素効果によるものであると考えている。

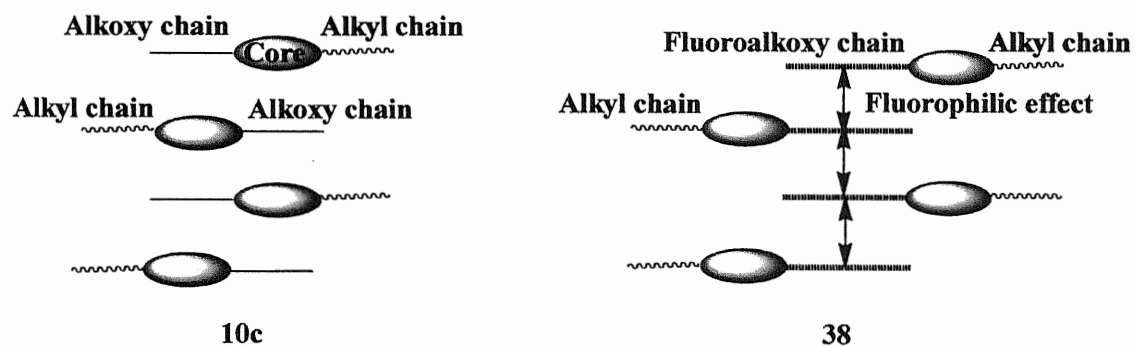


Fig. 4-3. Molecular arrangement Models for alkoxy and perfluoroalkoxy compound 10c and 38

## 第5章 結論

新規液晶化合物のコア構造として、縮合三環式ピラノベンゾピラン骨格に着目し、A環（ベンゼン環）に極性基、C環（ピラン環）にアルキル基を有する、ピラノベンゾピラン化合物を合成し、液晶化合物としての物性検討を行った。

第2章では、A環及びB環無置換ピラノベンゾピラン化合物を合成し、ジメチル基を有する化合物との物性比較を行った。

第1節では、これまで行われてきたB環にジメチル基を有する化合物の検討について見直した。A環無置換でC環のアルキル基の物性への影響を検討したところ、ほとんどが油状化合物であったが、ベース液晶に添加した際、アルキル基が5炭素の時、粘性が特異的に低下し、透明点が増加することを見出した。しかしながら、A環に極性基を導入しても、単体では、液晶相を発現せず、ベース液晶に混合させた場合でも、透明点の上昇はわずかであり、粘性を増加させる結果となった。

第2節では、B環の垂直置換基及び側方置換基であるジメチル基が、液晶相の発現および粘性に影響しているのではないかと考え、A環及びB環無置換化合物を合成し、ジメチル基を有する化合物との物性比較を検討した。B環無置換化合物は、マロン酸エチルを出発原料として、5段階で、B、C環を構築するフェニルチオ基を有する不飽和アルコールを得、サリチルアルデヒドとの環化反応、続くフェニルチオ基の還元的除去により、合成した。得られた三環式化合物は、B/C環接合がトランス、アルキル基がエカトリアル位であり、液晶相発現に有利と思われる平面構造を有していることがわかった。また、B環無置換型化合物はジメチル基を有する化合物と比較すると、ベース液晶に混合させた

場合の透明点が上昇し、粘性も減少することを見出した。

第3章では、液晶相発現を目的として、A環に液晶化合物の側鎖として用いられているアルコキシ基を有する三環式化合物を合成し、物性検討を行った。アルコキシ基は、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドの4位水酸基を選択的にアルキル化することにより導入し、環化反応、フェニルチオ基の還元的除去により、目的の化合物を合成した。得られたアルコキシ基を有する化合物は、いずれも単品で液晶相を発現し、アルコキシ基が4炭素では、降温時にネマチック相、5～7炭素では、7～14℃の温度範囲でスメクチック相及びネマチック相を発現することを見出した。また、ベース液晶に添加した際の透明点が、A環無置換化合物と比べると上昇した。

第4章では、幅広い温度範囲の液晶相の発現、及びディスプレイの低駆動電圧化に要求される誘電率異方性の向上を目的として、A環に極性基である電子求引基の導入を検討した。

第1節では、大きな双極子モーメントを持つシアノ基を有する三環式化合物を合成し、物性検討を行った。シアノ基を有する化合物は、2,5-ジメチルアニソールを出発原料とし、7段階でメトキシカルボニル基を有する三環式化合物を得、カルボン酸へと誘導後、酸クロリドを経由するアミド化、脱水反応により、合成した。興味深いことに、シアノ基を有する化合物は、既存の二環化合物(フェニルシクロヘキサン、フェニルジオキサン)では、ネマチック相を発現するが、降温時にスメクチックA相を発現した。また、ベース液晶に添加した際の誘電率異方性が上昇し、既存のフェニルシクロヘキサンよりも、大きな値を示した。

第2節では、現在のTF-T液晶に多く用いられ、平面性が高く、幅広い温度

範囲の液晶相を有するフッ素置換フェニル基を有する化合物を合成し、物性検討を行った。フッ素置換フェニル基は、ブロモ基を有する三環式化合物とフッ素置換フェニルボロン酸との鈴木クロスカップリング反応により導入した。得られた化合物は、26～69 °Cの幅広い温度範囲のスメクチック相を発現することを見出した。また、ベース液晶に添加した際の透明点が、ベース液晶よりもわずかながら上昇した。誘電率異方性は、8.0～17.7 と大きな値を示し、特にトリフルオロメチルフェニル基を有する化合物は、非常に大きな誘電率異方性を示した。

第3節では、粘性低下を目的として、適度な分子間力を持つペルフルオロアルコキシ基を導入し、アルコキシ基を有する化合物との物性比較を行った。ペルフルオロアルコキシ基は、光延反応により、低収率であるが、導入することが出来た。得られた化合物は、高温域でスメクチック相を発現した。この化合物は、ベース液晶との相溶性が非常に悪く、1 wt%添加でようやく溶解した。外挿値で比較すると、アルコキシ基を有する化合物より誘電率異方性の増加及びわずかな粘性の低下が見られた。

以上の結果より、A環に置換基、C環にアルキル基を有する一連のピラノベンゾピラン化合物は、60～190 °Cの間の適当な温度範囲に液晶相を示すことを見出した。ほとんどのピラノベンゾピラン化合物は、既存の二環化合物（フェニルシクロヘキサン、フェニルジオキサン型）と比べると、分子短軸方向の分子間力が支配的となり、ネマチック相よりもむしろスメクチック相を発現する傾向があることがわかった。

また、ディスプレイの性能向上に要求される物性である、ベース液晶(Merck; ZLI-1565)に添加した際の透明点、誘電率異方性、屈折率異方性は、置換基により制御できることから、ピラノベンゾピランの新規液晶材料としての有用性は

高いことがわかった。

本研究では、三環式ピラノベンゾピランにアルキル基と極性基を置換させた一連の化合物の物性について、代表的なネマチック液晶化合物である二環式化合物との構造的な類似性から、主としてネマチック型液晶化合物との比較を中心に考察した。ベース液晶に用いた Merck; ZLI-1565 も代表的なネマチック液晶組成物である。しかし、実際、合成した三環式化合物は、ネマチック相よりもスメクチック相を強く発現したことから、スメクチック相を発現することが知られている四環式化合物に近い性質を持っていると思われる。

したがって、これらの化合物の応用を考える場合、異なるベース液晶化合物を用いた物性の検討が必要である。

このような検討によって、本研究で合成した三環式化合物の異なる物性、新しい応用が見出される可能性がある。

また、基本骨格の修飾（適度な分子間力を持つフッ素原子の導入）により、より低粘性な化合物の創製の可能性も残されている。

## 第6章 実験

**General.**  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz) and  $^{13}\text{C}$  NMR (68 MHz) were recorded using a JEOL-EX270 spectrometer with tetramethylsilane as internal standard in  $\text{CDCl}_3$ . IR spectra were recorded using a Perkin-Elmer Paragon 1000 Fourier transform IR spectrometer. Column chromatography was carried out with Fuji Silysia silica gel BW-127ZH (Fuji Silysia Chemical Industries) or Cica-Merck silica gel 60 (Kanto Chemical Industries). Thin-layer chromatography (TLC) was carried out with Merck TLC plates with silica gel 60 F<sub>254</sub>. The phase transition temperatures of the target compounds were determined by polarizing optical microscopy using Olympus BH-2 polarizing microscope fitted with a Mettler thermo-control system (FP90 Central Processor), and by differential scanning calorimetry (Shimadzu DSC 50). The DSC thermogram was operated at heating or cooling rate of 10 °C / min. The clearing point ( $T_c$ ), the birefringence ( $\Delta n$ ), the dielectric anisotropy ( $\Delta\epsilon$ ), and the rotational viscosity ( $\eta_r$ ) were measured using a mixture of 10 wt % of each compounds and 90 wt % of base LC mixture (ZLI-1565, Merck). The  $\Delta\epsilon$  was measured at 0.85  $T_c$  using Hewlett Packard 4294A impedance analyzer. The  $\Delta n$  was measured at 25 °C using Atago Abbe refractometer. The  $\eta_r$  was measured at 25 °C using TOKI RE80 Viscoboy viscometer.

### Chapter 2.

***trans*-3-Pentyl-5,5-dimethyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (2c):** In 500 ml round bottomed flask, diethyl malonate (34.6 g, 216 mmol) was added to a solution of sodium ethoxide (prepared from sodium (4.60 g, 196 mmol) in ethanol (200 ml)), and the whole mixture was warmed up to 50 °C and stirred for 1 h.

To this warmed mixture 1-chloro-3-methyl-2-butene (18.9 g, 180 mmol) was added slowly, and the reaction mixture was refluxed for 1 h. After being cooled to room temperature, it was poured to cold sat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) solution (150 ml). The whole solution was neutralized, and extracted with ethyl acetate (150 ml  $\times$  3). The combined organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, concentrated, and distilled at 105-110  $^\circ\text{C}$  / 3 Torr. Yield 39.4 g (96%) of **diethyl 3-methyl-2-butenylmalonate**, colorless oil; IR (neat) 2982, 1735, 1448, 1370, 1334, 1154, 1041, 861  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  1.26 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 6H), 1.63 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 2.59 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 3.32 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 4.19 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 4H), 5.07 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H).

In 300 ml round bottomed flask, diethyl 3-methyl-2-butenylmalonate (29.1 g, 127 mmol) was added to a solution of sodium ethoxide (prepared from sodium (2.69 g, 116 mmol) in ethanol (100 ml)), and the whole mixture was warmed up 50  $^\circ\text{C}$  and stirred for 1 h. To this warmed mixture pentyl bromide (16.0 g, 106 mmol) was added slowly, and the reaction mixture was refluxed for 1 h. After bring cooled to room temperature, it was poured to cold sat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) solution (100 ml). The whole solution was neutralized, and extracted with ethyl acetate (100 ml  $\times$  3). The combined organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, concentrated, and distilled at 149-153  $^\circ\text{C}$  / 3 Torr. Yield 29.4 g (93%) of **diethyl 2-(3-methyl-2-butenyl)-2-pentylpropane-1,3-dioate**, colorless oil; IR (neat) 2960, 2931, 2872, 1735, 1449, 1378, 1367, 1234, 1195, 1127, 860  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.86 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H), 1.14-1.29 (m, 6H), 1.23 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 6H), 1.61 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.80-1.86 (m, 2H), 2.59 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 4.17 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 4H), 4.94 (m, 1H).

In 300 ml round bottomed flask, a solution of diethyl-2-(3-methyl-2-butenyl)-2-pentylpropane-1,3-dioate (21.7 g, 72.7 mmol) and lithium chloride (6.10 g, 145 mmol) in dimethyl sulfoxide (130 ml) containing water (1.3 ml) was heated at 185 °C for 12 h. The cooled reaction mixture was diluted with water (130 ml) and the organic layer was separated. The aqueous phase was extracted with ether (100 ml × 4). The organic layer and extracts were combined, washed with water (400 ml) and brine (400 ml), and dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by chromatography using hexane / ethyl acetate (95 : 5) as an eluent. Yield 13.0 g (79%) of **ethyl 2-pentyl-5-methyl-4-hexenoate**, colorless oil; IR (neat) 2927, 2857, 1734, 1455, 1377, 1346, 1156, 1045, 857 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.21-1.47 (m, 8H), 1.60 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 2.11-2.25 (m, 1H), 2.28-2.35 (m, 2H), 4.12 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 5.08 (m, 1H).

In 500 ml round bottomed flask, a solution of ethyl 2-pentyl-5-methyl-4-hexenoate (7.13 g, 31.5 mmol) in dry ether (150 ml) was added dropwise to a mixture of lithium aluminium hydride (2.39 g, 63.0 mmol) in dry ether (100 ml) with vigorous stirring at 0 °C and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. After cooling to 0 °C, it was quenched by 4N NaOH solution (25 ml), and the mixture was stirred until the solution color turned to white. Then it was filtered *in vacuo* and washed with ether (120 ml). The filtrate was concentrated, and distilled at 91-95 °C / 3 Torr. Yield 5.18 g (90%) of **5-methyl-2-pentyl-4-hexen-1-ol**, colorless oil; IR (neat) 3374, 2969, 2925, 2872, 1455, 1378, 1120, 1039 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.28-1.31 (m, 8H), 1.48-1.60 (m, 1H), 1.62 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 2.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.52 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 5.16 (m, 1H).



A 100 ml round bottomed flask was charged in succession with 5-methyl-2-pentyl-4-hexen-1-ol (2.00 g, 10.8 mmol), salicylaldehyde (1.59 g, 13.0 mmol), trimethyl orthoformate (1.38 g, 13.0 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.41 g, 2.16 mmol) in benzene (50 ml). The mixture was then stirred at room temperature for 1 h and monitored by TLC. The reaction mixture was treated under stirring with 10% NaOH solution (20 ml) and organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ether (30 ml  $\times$  3) and the combined organic layer was washed with brine. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and filtered. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography on silica gel using hexane / ethyl acetate (98 : 2) as an eluent. Yield 2.34 g (75%), colorless oil; IR (neat) 2955, 2926, 2872, 2854, 1612, 1584, 1486, 1458, 1370, 1305, 1261, 1215, 1187, 1137, 1096, 1073, 930, 753 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$  0.89 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H), 1.27-1.29 (m, 8H), 1.19 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.70-1.93 (m, 3H), 3.20 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.08 (m, 1H), 4.13 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 6.77 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.89 (dd, *J* = 7.3, 7.6 Hz, 1H), 7.15 (dd, *J* = 7.3, 7.6 Hz, 1H), 7.41(d, *J* = 7.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR  $\delta$  14.0, 20.3, 22.5, 26.2, 27.5, 31.5, 31.9, 32.0, 32.4, 36.2, 44.9, 73.4, 78.3, 116.5, 119.8, 122.3, 126.0, 128.7, 152.6.

**Propargyl tosylate (4):** In 1000 ml round bottomed flask, propargyl alcohol (8.12 g, 145 mmol) and tosyl chloride (33.5 g, 174 mmol) were dissolved in 300 ml of ether. The solution was stirred at room temperature until all solids had dissolved, and then cooled between -5 to -10 °C. Finely powdered potassium hydroxide (81.0 g, 1.45 mol) was added slowly, while maintaining the temperature between -5 to 0 °C. After stirring for 8 h, the reaction mixture was poured into cold water (300 ml). The layers were separated, and the aqueous layer was extracted twice with 300 ml portions of ether. The combined ether extract was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and the solvent removed *in*

*vacuo*. Yield 29.8 g (98%), brown oil; IR (neat) 3290, 2133, 1590, 1490, 1369, 1177, 1096, 981, 930, 816, 762, 666  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  2.47 (s, 3H), 2.48 (t,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 4.71 (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.83 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H).

**Diethyl 2-pentyl-2-propynylmalonate (5):** In 1000 ml round bottomed flask, diethyl malonate (88.9 g, 555 mmol) was added to a solution of sodium ethoxide (prepared from sodium (11.8 g, 513 mmol) in ethanol (450 ml)), and the whole mixture was warmed up 50 °C and stirred for 1 h. To this warmed mixture pentyl bromide (69.9 g, 463 mmol) was added slowly, and the reaction mixture was refluxed for 1 h. After bring cooled to room temperature, it was poured to cold sat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) solution (300 ml). The whole solution was neutralized, and it was extracted by ethyl acetate (300 ml  $\times$  3). The combined organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, concentrated, and distilled at 110-114 °C / 4-5 Torr. Yield 59.7 g (56%) of **diethyl 2-pentyl-malonate**, colorless oil; IR (neat) 2960, 2934, 2862, 1736, 1406, 1370, 1036, 864  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$  0.89 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 1.24 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 1.06-1.36 (m, 6H), 1.83-1.89 (m, 2H), 3.31 (m, 1H), 4.17 (q,  $J = 7.3$  Hz, 4H).

In 300 ml round bottomed flask, diethyl 2-pentyl-malonate (10.0 g, 43.0 mmol) was added to a solution of sodium ethoxide (prepared from sodium (1.09 g, 47.0 mmol) in ethanol (70 ml)), and the whole mixture was warmed up 50 °C and stirred for 1 h. To this warmed mixture **4** (13.5 g, 64.0 mmol) was added slowly, and the reaction mixture was refluxed for 1 h. After cooling to room temperature, it was poured to cold sat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) solution (50 ml). The whole solution was neutralized, and it was extracted with ethyl acetate (50 ml  $\times$  3). The combined organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, concentrated, and distilled at 146-147 °C / 4-5 Torr. Yield 9.90

g (85%), colorless oil; IR (neat) 3285, 2960, 2933, 2868, 1736, 1464, 1371, 1194, 860  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.88 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 1.25 (t, 6H,  $J = 6.9$  Hz), 1.14-1.34 (m, 6H), 1.99 (t, 1H,  $J = 2.6$  Hz), 1.97-2.06 (m, 2H), 2.82 (d, 2H,  $J = 2.6$  Hz), 4.20 (q, 4H,  $J = 6.9$  Hz).

**Ethyl 2-pentyl-4-pentynoate (6):** In 300 ml round bottomed flask, a solution of **5** (9.00 g, 33.5 mmol) in dimethyl sulfoxide (60 ml) containing water (0.6 ml) and lithium chloride (2.84 g, 67.0 mmol) were heated at 185 °C for 12 h. The cooled reaction mixture was diluted with water and the organic layer was separated. The aqueous phase was extracted with ether (50 ml  $\times$  4). The organic layer and extracts were combined, washed with water (200 ml) and brine (200 ml), dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, and concentrated. The residue was distilled at 82-85 °C / 2-3 Torr. Yield 4.60 g (70%), colorless oil; IR (neat) 3312, 2957, 2933, 2861, 1736, 1465, 1377, 1177, 1039, 859, 639  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.88 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H), 1.27 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.22-1.34 (m, 6H), 1.58-1.67 (m, 2H), 1.97 (t,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 2.35-2.58 (m, 3H), 4.17 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2H).

**Ethyl 2-pentyl-5-(phenylthio)-4-pentenoate (7):** AIBN (2, 2'-azobisisobutyronitrile) (1.05 g, 6.51 mmol) was added to a stirred solution of **6** (4.25 g, 21.7 mmol) and thiophenol (2.35 g, 21.7 mmol) in benzene (50 ml) under nitrogen at room temperature. The reaction mixture was refluxed for 1 h, and quenched with 10 % NaOH solution (30 ml). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with ether. The combined organic layer were washed with water (150 ml), dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered, concentrated, and purified by silica gel column chromatography with hexane / ethyl acetate (9 : 1) as an eluent. Yield 3.98 g (60%), a mixture of two stereoisomers

(*E* / *Z* = 1 : 1) by  $^1\text{H}$  NMR (yellow oil). The isomer could not be separated at all by silica gel column chromatography; IR (neat) 3059, 2956, 2931, 2859, 1733, 1584, 1479, 1440, 1377, 1160, 1026, 951, 858, 740, 691  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.87 (m, 3H), 1.25 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 3H), 1.18-1.32 (m, 6H), 1.42-1.63 (m, 2H), 2.25-2.51 (m, 3H), 4.15 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 2H), 5.76 (dt,  $J$  = 9.2, 7.3 Hz) and 5.84 (dt,  $J$  = 14.8, 6.9 Hz) for (*Z*) and (*E*) isomer, respectively, total 1H, 6.18 (dt,  $J$  = 14.8, 1.3 Hz) and 6.26 (dt,  $J$  = 9.2, 1.3 Hz) for (*E*) and (*Z*) isomer, respectively, total 1H, 7.16-7.40 (m, 5H).

**2-Pentyl-5-(phenylthio)-4-penten-1-ol (8):** A solution of **7** (3.75 g, 12.2 mmol) in dry ether (50 ml) was added dropwise to a mixture of lithium aluminium hydride (0.90 g, 24.5 mmol) in dry ether (35 ml) with vigorous stirring at 0 °C and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. After cooling to 0 °C, it was quenched by 4N NaOH solution (10 ml), and the mixture was stirred until the solution color turned to white. It was filtered *in vacuo* and washed with ether (50 ml). The filtrate was concentrated, and purified by silica gel column chromatography with hexane / ethyl acetate (9 : 1) as an eluent. Yield 3.30 g (quantitative), a mixture of two stereoisomers (*E* / *Z* = 1 : 1 by  $^1\text{H}$ -NMR) (yellow oil); IR (neat) 3357, 3060, 2927, 2858, 1584, 1478, 1440, 1026, 954, 902, 739, 691  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.89 (t, 3H,  $J$  = 6.9 Hz), 1.28-1.33 (m, 8H), 1.47-1.70 (m, 1H), 2.21-2.35 (m, 2H), 3.53-3.63 (m, 2H), 5.76 (dt,  $J$  = 9.2, 7.6 Hz) and 5.88 (dt,  $J$  = 14.9, 7.3 Hz) for (*Z*) and (*E*) isomer, respectively, total 1H, 6.11 (dt,  $J$  = 14.9, 1.3 Hz) and 6.19 (dt,  $J$  = 9.2, 1.3 Hz) for (*E*) and (*Z*) isomer, respectively, total 1H, 7.10-7.29 (m, 5H).

**trans-3-Pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (9):** A 200 ml round bottomed flask was charged in succession with **8** (3.00 g,

11.3 mmol), salicylaldehyde (1.66 g, 13.6 mmol), trimethyl orthoformate (1.44 g, 13.6 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.43 g, 2.27 mmol) in benzene (70 ml). The mixture was refluxed for 2 h and monitored by TLC. The reaction mixture was treated under stirring with 10% NaOH solution (30 ml) and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ether (40 ml × 3) and the combined organic layer washed with brine. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and filtered. The filtrate was evaporated to give a crude product, which was purified by silica gel chromatography using hexane / ethyl acetate (9 : 1) as an eluent. Yield 2.55 g (61%), colorless oil; IR (neat) 3061, 2954, 2920, 2853, 1584, 1483, 1457, 1364, 1222, 1111, 1086, 978, 818, 752, 692 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.95-1.04 (m, 1H), 1.22-1.36 (m, 8H), 1.69-2.18 (m, 2H), 2.33 (m, 1H), 3.22 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.08-4.13 (m, 1H), 4.19 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 6.95 (dd, 1H, *J* = 7.6, 7.3 Hz), 7.15 (dd, 1H, *J* = 8.3, 7.3 Hz), 7.25-7.33 (m, 3H), 7.36 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.60 (dd, 2H, *J* = 7.9, 1.7 Hz).

***trans*-3-Pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (3)** : To a benzene solution (50 ml) of **9** (1.50 g, 4.07 mmol), tributyltin hydride (3.55 g, 12.2 mmol) and AIBN (0.07 g, 0.41 mmol) were added slowly, and the mixture was heated to reflux. After 24h, cooling to room temperature, it was extracted with ether (50 ml). The combined organic extracts were washed with brine (70 ml), and dried over MgSO<sub>4</sub>. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure, and the resulting residue was purified by silica gel chromatography using hexane / ethyl acetate (98 : 2) as an eluent to give a colorless crystal. The crystal was purified by recrystallization from hexane / toluene (95 : 5) Yield 0.73 g (69%), m.p. 65.7-66.9 °C; IR (KBr) 3043, 2958, 2918, 2848, 2362, 1610, 1583, 1486, 1454, 1353, 1318, 1282, 1228, 1076, 1008,

945, 889, 833, 759  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.76-0.91 (m, 1H), 1.16-1.34 (m, 8H), 1.88-1.96 (m, 3H), 3.27 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.87 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.16 (m, 3H), 6.74 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.90 (dd,  $J = 7.3, 7.6$  Hz, 1H), 7.14 (dd,  $J = 7.3, 8.2$  Hz, 1H), 7.39 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  14.4, 22.9, 26.6, 32.3, 32.4, 32.7, 36.1, 36.8, 69.5, 74.0, 76.5, 116.4, 120.6, 124.0, 125.7, 128.9, 154.2

### Chapter 3.

**4-Butoxysalicylaldehyde (12a):** A 300 ml round bottomed flask was charged with 2,4-dihydroxy-benzaldehyde (5.00 g, 36.2 mmol), potassium carbonate (5.70 g, 41.3 mmol), potassium iodide (0.60 g, 3.62 mmol) under nitrogen atmosphere, and *N,N*-dimethylformamide (100 ml) was added. The mixture was stirred for 30min at room temperature, and 1-buromobutane (7.44 g, 54.3 mmol) was added slowly, then it was stirred for 18 h at room temperature. The reaction mixture was treated under stirring with 10% NaOH solution (100 ml) and ether (250 ml) and organic layer was separated. The aqueous layer was neutralized by addition of 1N HCl solution (70 ml), and it was extracted with ether (200 ml) and washed with brine (200 ml). The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered. The filtrate was evaporated *in vacuo* to give a crude product, which was purified by silica gel chromatography using hexane / ethyl acetate (9 : 1) as an eluent. Yield 4.19 g (60%), colorless oil; IR (neat) 2859, 2746, 1651, 1506, 1299, 1225, 1136, 1117, 1017, 805, 659  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.31-1.46 (m, 2H), 1.64-1.84 (m, 2H), 3.99 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H), 6.41 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 6.50 (dd,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 1H), 7.39 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 9.70 (s, 1H), 11.49 (s, 1H).

**4-Pentyloxysalicylaldehyde (12b):** The experimental procedure was the same as that

for the preparation of **12a**. The following quantities were used; 2,4-dihydroxybenzaldehyde (5.00 g, 36.2 mmol), potassium carbonate (5.70 g, 41.3 mmol), potassium iodide (0.60 g, 3.62 mmol), 1-bromopentane (8.20 g, 54.3 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (100 ml). Yield 3.09 g (41%), colorless oil; IR (neat) 2859, 2746, 1651, 1506, 1299, 1225, 1136, 1117, 1017, 805, 659  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.31-1.46 (m, 4H), 1.64-1.84 (m, 2H), 3.99 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H), 6.41 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 6.50 (dd,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 1H), 7.39 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 9.70 (s, 1H), 11.49 (s, 1H).

**4-Hexyloxysalicylaldehyde (12c)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **12a**. The following quantities were used; 2,4-dihydroxybenzaldehyde (5.00 g, 36.2 mmol), potassium carbonate (5.70 g, 41.3 mmol), potassium iodide (0.60 g, 3.62 mmol), 1-bromohexane (8.95 g, 54.3 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (100 ml). Yield 3.30 g (41%), colorless oil; IR (neat) 2859, 2746, 1651, 1506, 1299, 1225, 1136, 1117, 1017, 805, 659  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.31-1.46 (m, 6H), 1.64-1.84 (m, 2H), 3.99 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H), 6.41 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 6.50 (dd,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 1H), 7.39 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 9.70 (s, 1H), 11.49 (s, 1H).

**4-Hepylloxysalicylaldehyde (12d)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **12a**. The following quantities were used; 2,4-dihydroxybenzaldehyde (5.00 g, 36.2 mmol), potassium carbonate (5.70 g, 41.3 mmol), potassium iodide (0.60 g, 3.62 mmol), 1-bromoheptane (9.29 g, 54.3 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (100 ml). Yield 3.25 g (38%), colorless oil; IR (neat) 2859, 2746, 1651, 1506, 1299, 1225, 1136, 1117, 1017, 805, 659  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.31-1.46 (m, 8H), 1.64-1.84 (m, 2H), 3.99 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H), 6.41 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 6.50 (dd,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 1H), 7.39 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 9.70 (s, 1H), 11.49 (s, 1H).

***trans*-8-Butoxy-3-pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (13a)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **9**. The following quantities were used; compound **8** (3.40 g, 12.9 mmol), **12a** (3.00 g, 15.4 mmol), trimethyl orthoformate (1.67 g, 15.4 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.49 g, 2.58 mmol) in benzene (70 ml). Yield 4.11 g (73%), colorless crystal; m.p. 71.4-74.6 °C; IR (KBr) 3074, 2953, 2925, 2841, 1600, 1573, 1479, 1409, 1284, 1215, 1083, 970, 794, 746, 690 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR δ 0.96 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.82-1.03 (m, 1H), 1.21-1.27 (m, 8H), 1.40-1.56 (m, 4H), 1.68-1.87 (m, 2H), 2.27 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 3.20 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 4.05-4.11 (m, 1H), 4.14 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.27-7.37 (m, 3H), 7.59 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 2H).

***trans*-3-Pentyl-8-pentyloxy-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (13b)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **9**. The following quantities were used; compound **8** (3.17 g, 12.0 mmol), **12b** (3.00 g, 14.4 mmol), trimethyl orthoformate (1.51 g, 14.4 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.45 g, 2.40 mmol) in benzene (70 ml). Yield 2.38 g (44%), colorless crystal; m.p. 72.4-75.8 °C; IR (KBr) 3074, 2953, 2925, 2841, 1600, 1573, 1479, 1409, 1284, 1215, 1083, 970, 794, 746, 690 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.96 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.87-1.03 (m, 1H), 1.21-1.40 (m, 14H), 1.71-1.82 (m, 2H), 2.32 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 3.20 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 4.05-4.11 (m, 1H), 4.14 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.27-7.37 (m, 3H), 7.59 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 2H).

***trans*--8-Hexyloxy-3-pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-**



**c][1]benzopyran (13c):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **9**. The following quantities were used; compound **8** (2.97 g, 11.2 mmol), **12c** (3.00 g, 13.5 mmol), trimethyl orthoformate (1.19 g, 11.2 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.39 g, 2.25 mmol) in benzene (70 ml). Yield 3.32 g (63%), colorless crystal, m.p. 72.8-76.3 °C; IR (KBr) 3074, 2953, 2925, 2841, 1600, 1573, 1479, 1409, 1284, 1215, 1083, 970, 794, 746, 690 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR δ 0.96 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.87-1.02 (m, 1H), 1.18-1.43 (m, 16H), 1.71-1.82 (m, 2H), 2.32 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 3.20 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 4.05-4.11 (m, 1H), 4.14 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.27-7.37 (m, 3H), 7.59 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 2H).

**trans-8-Heptyloxy-3-pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-c][1]benzopyran (13d):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **9**. The following quantities were used; compound **8** (2.80 g, 10.6 mmol), **12c** (3.00 g, 12.7 mmol), trimethyl orthoformate (1.34 g, 12.7 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.40 g, 2.12 mmol) in benzene (70 ml). Yield 2.64 g (52%), colorless crystal, m.p. 73.3-76.8 °C; IR (KBr) 3074, 2953, 2925, 2841, 1600, 1573, 1479, 1409, 1284, 1215, 1083, 970, 794, 746, 690 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.96 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.87-1.02 (m, 1H), 1.18-1.43 (m, 18H), 1.71-1.82 (m, 2H), 2.32 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 3.20 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.81-3.92 (m, 3H), 4.06-4.16 (m, 3H), 4.14 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.51 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.27-7.37 (m, 3H), 7.59 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 2H).

**trans-8-Butoxy-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-c][1]benzopyran (10a):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **3**.

The following quantities were used; compound **13a** (2.00 g, 5.06 mmol), tributyltin hydride (4.42 g, 15.2 mmol), AIBN (0.08 g, 0.51 mmol) in benzene (50 ml). Yield 0.94 g (62%), transitions (°C) C 74 ( N 64 ) I; IR (KBr) 3560, 2958, 2924, 1618, 1505, 1256, 1173, 1097, 1029, 830, 644 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.95 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 0.82-0.98 (m, 1H), 1.18-1.23 (m, 10H), 1.39-1.53 (m, 2H), 1.68-1.82 (m, 2H), 1.86-2.00 (m, 3H), 3.26 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.81-3.92 (m, 2H), 4.05-4.16 (m, 3H), 6.32 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.48 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR δ 14.0, 19.2, 22.6, 25.7, 26.2, 31.6, 31.8, 32.0, 32.3, 35.8, 36.9, 68.0, 69.4, 73.6, 76.2, 76.5, 101.6, 107.5, 116.0, 126.0, 154.8, 159.6.

***trans*-3-Pentyl-8-pentyloxy-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (10b)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **3**. The following quantities were used; compound **13b** (2.00 g, 4.40 mmol), tributyltin hydride (3.84 g, 13.1 mmol), AIBN (0.07 g, 0.44 mmol) in benzene (50 ml). Yield 1.14 g (75%), colorless crystal, transitions (°C) C 60 SmA 68 N 72 I; IR (KBr) 3966, 2925, 2854, 1621, 1505, 1465, 1293, 1171, 1098, 1029, 848, 789 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.95 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 0.81-0.94 (m, 1H), 1.12-1.28 (m, 12H), 1.31-1.46 (m, 2H), 1.68-1.82 (m, 2H), 1.84-1.98 (m, 3H), 3.25 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.86 (t, 1H, *J* = 11.2 Hz), 3.89 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 4.07 (d, 1H, *J* = 9.9 Hz), 4.11-4.16 (m, 2H), 6.31 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.48 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR δ 14.0, 22.5, 22.6, 25.7, 26.2, 29.1, 31.6, 31.8, 32.0, 35.8, 36.9, 68.0, 69.4, 73.6, 76.2, 76.5, 101.6, 107.5, 116.0, 126.0, 154.8, 159.6.

***trans*-8-Hexyloxy-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzo-**

**pyran (10c):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **3**. The following quantities were used; compound **13c** (2.00 g, 4.26 mmol), tributyltin hydride (3.73 g, 12.8 mmol), AIBN (0.07 g, 0.43 mmol) in benzene (50 ml). Yield 0.91 g (59%), colorless crystal, transitions (°C) C 63 SmA 73 N 77 I; IR (KBr) 4075, 2935, 2856, 1621, 1506, 1470, 1290, 1168, 1097, 1037, 847, 791  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.95 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6H), 0.77-0.98 (m, 1H), 1.12-1.33 (m, 14H), 1.31-1.46 (m, 2H), 1.68-1.82 (m, 2H), 1.84-1.98 (m, 3H), 3.25 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.86 (t, 1H,  $J = 11.2$  Hz), 3.89 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.07 (d, 1H,  $J = 9.9$  Hz), 4.11-4.16 (m, 2H), 6.31 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 6.48 (dd,  $J = 8.6, 2.3$  Hz, 1H), 7.26 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  14.0, 22.5, 22.6, 25.7, 26.2, 29.1, 31.6, 31.8, 32.0, 32.3, 35.8, 36.9, 68.0, 69.4, 73.6, 76.2, 76.5, 101.6, 107.5, 116.0, 126.0, 154.8, 159.6.

***trans*-8-Heptyloxy-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]**

**benzopyran (10d):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **3**. The following quantities were used; compound **13d** (2.00 g, 4.14 mmol), tributyltin hydride (3.62 g, 12.4 mmol), AIBN (0.07 g, 0.41 mmol) in benzene (50 ml). Yield 0.70 g (45%), colorless crystal, C 68 SmA 71 N 75 I; IR (KBr) 4075, 2935, 2856, 1621, 1506, 1470, 1290, 1168, 1097, 1037, 847, 791  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.95 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6H), 0.77-0.98 (m, 1H), 1.12-1.33 (m, 16H), 1.31-1.46 (m, 2H), 1.68-1.82 (m, 2H), 1.84-1.98 (m, 3H), 3.25 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.86 (t, 1H,  $J = 11.2$  Hz), 3.89 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 4.07 (d, 1H,  $J = 9.9$  Hz), 4.11-4.16 (m, 2H), 6.31 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 6.48 (dd,  $J = 8.6, 2.3$  Hz, 1H), 7.26 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  14.0, 22.5, 22.6, 25.7, 26.2, 29.1, 30.1, 31.6, 31.8, 32.0, 32.3, 35.8, 36.9, 68.0, 69.4, 73.6, 76.2, 76.5, 101.6, 107.5, 116.0, 126.0, 154.8, 159.6.

## Chapter 4.

**2-Methoxyterephthalic acid (19):** A mixture of **18** (22.5 g, 165 mmol), potassium permanganate (90.2 g, 570 mmol) and distilled water (2250 ml) was refluxed for 5 h. The mixture was cooled to room temperature and poured into stirred cold ethanol (1500 ml). This mixture was then filtered, washed thoroughly with water, reduced under vacuum, and acidified with concentrated hydrochloric acid. The resulting white precipitate was collected by filtration, washed with water and dried. Yield 14.9 g (46%), colorless crystal; m.p. 287-289 °C (lit.<sup>38a</sup>) 287-288 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 3.88 (s, 3H), 7.56 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H).

**2-Hydroxyterephthalic acid (20):** A mixture of compound **19** (14.7 g, 75 mmol), concentrated hydroiodic acid (90 ml) and acetic acid (300 ml) was refluxed for 24 h. After cooling to room temperature, the mixture was filtered, washed thoroughly with acetic acid and water, respectively. The white solid was collected and dried. Yield 10.5 g (77%), colorless crystal; m.p. 316-321 °C (lit.<sup>38a</sup>) 317-320 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.45 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H).

**Dimethyl 2-hydroxyterephthalate (21):** Compound **20** (10.0 g, 55 mmol) was dissolved in 280 ml of methanol. Purified thionyl chloride (38.0 ml, 523 mmol) was slowly added to above solution with stirring under a nitrogen atmosphere over a period of 1 h. The mixture was stirred for 15 h at room temperature. Then the reaction mixture was poured into a large excess of water. The slurry was added 30% aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> until the mixture became neutral. The precipitate formed was

collected on a filter and washed thoroughly with water. The product was recrystallized from ethanol. Yield 8.34 g (72%), colorless crystal; m.p. 93.7-95.5 °C (lit. <sup>38a</sup> 94.0-95.0 °C); <sup>1</sup>H NMR  $\delta$  3.93 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 7.51 (dd,  $J = 8.6, 1.3$  Hz, 1H), 7.63 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 7.90 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 10.75 (s, 1H).

**Methyl 3-hydroxy-4-(hydroxymethyl) benzoate (22):** To a solution of **21** (7.60 g, 36.0 mmol) in methanol (400 ml), sodium borohydride (27.4 g, 720 mmol) was added slowly, and the resulting solution was stirred for 1 h. After the removal of the solvent by evaporation, water was added to the residue and the solution was brought to pH 1.0 with 2N HCl. Then, it was extracted by ethyl acetate (300 ml  $\times$  3). The combined organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography with hexane / ethyl acetate (1 : 1) as an eluent. Yield 5.44 g (83%), colorless crystal, m.p. 104-106 °C (lit. <sup>39</sup> 104-105 °C); <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  3.86 (s, 3H), 4.68 (s, 3H) 7.38 (dd,  $J = 6.6, 2.0$  Hz, 2H), 7.49 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H).

**4-Methoxycarbonylsalicylaldehyde (23):** To a solution of **22** (5.30 g, 29 mmol) in ethyl acetate (400 ml), active manganese dioxide (26.6 g) was added and the mixture was stirred at room temperature for 1 h. The solid was removed by filtration and washed with ethyl acetate (100 ml). The filtrate was concentrated to give a solid, which was purified on silica gel column chromatography with hexane / ethyl acetate (4 : 1) as an eluent. Yield 2.67 g (51%), colorless crystal, m.p. 131-135 °C; (lit. <sup>40</sup> 131-134 °C); <sup>1</sup>H NMR  $\delta$  3.89 (s, 3H), 7.65 (s, 3H), 9.98 (s, 1H), 10.94 (s, 1H).

***trans*-8-Methoxycarbonyl-3-pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-**

**pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (24):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **13a**. The following quantities were used; compound **8** (2.50 g, 13.9 mmol), **23** (3.31 g, 12.6 mmol), trimethyl orthoformate (1.34 g, 12.6 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.48 g, 2.77 mmol) in benzene (150 ml). Yield 3.10 g (58%), colorless crystal, m.p. 92.1-94.8 °C; IR (KBr) 2926, 2855, 1732, 1575, 1431, 1300, 1097, 983, 947, 911, 893, 869, 844, 815, 764, 623 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.95-1.04 (m, 1H), 1.22-1.36 (m, 8H), 1.69-1.87 (m, 2H), 2.33 (m, 1H), 3.22 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 4.09-4.14 (m, 1H), 4.19 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 5.32 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 7.29-7.33 (m, 3H), 7.43 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 7.9, 2.0 Hz, 3H).

***trans*-8-Methoxycarbonyl-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (25):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of compound **10a**. The following quantities were used; compound **24** (3.00 g, 7.03 mmol), tributyltin hydride (6.14 g, 21.1 mmol) and AIBN (0.11 g, 0.70 mmol) in benzene (50 ml). Yield 1.34 g (60%), colorless crystal, m.p. 85.9-89.9 °C; IR (KBr) 2915, 1730, 1713, 1618, 1574, 1503, 1469, 1416, 1389, 1366, 1351, 1126, 983, 947, 911, 893, 869, 844, 815, 785, 760, 725, 694 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.95-1.04 (m, 1H), 1.22-1.36 (m, 8H), 1.88-1.96 (m, 3H), 3.27 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.91 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.12 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 4.16-4.22 (m, 2H), 7.43 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.56 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H).

***trans*-8-Carboxy-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (26):** Compound **25** (1.18 g, 3.70 mmol) was treated with sodium hydroxide (0.42 g, 10.0 mmol) in methanol (40 ml) and water (4 ml) under reflux (3 h) with

stirring. The solvent was removed *in vacuo* and water (80 ml) was added to residue, which was then adjusted to pH 1 by adding 2N HCl. The precipitated white solid was filtered off and dried *in vacuo*, then it was recrystallized from hexane / ethyl acetate (95 : 5). Yield 1.02 g (90%), colorless crystal, m.p. 179.5-183.5 °C; IR (KBr) 3442, 3416, 3360, 3178, 2957, 2923, 2850, 1702, 1659, 1650, 1614, 1567, 1504, 1468, 1428, 1389, 1349, 1321, 1298, 1274, 1232, 1208, 1154, 1097, 1024, 951, 917, 893, 876, 839, 802, 736  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.80-0.95 (m, 1H), 1.25-1.41 (m, 8H), 1.81-2.05 (m, 3H), 3.29 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.89 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.15 (d,  $J = 9.9$  Hz, 1H), 4.17-4.25 (m, 2H), 7.49 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.51 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 7.64 (dd,  $J = 7.9, 1.3$  Hz, 1H).

***trans*-8-Carbamoyl-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-*c*][1] benzopyran (27):** A mixture of compound **26** (0.95 g, 3.12 mmol), and thionyl chloride (1.11 g, 9.36 mmol) in dry benzene (15 ml) was heated under reflux (2 h) with exclusion of moisture. The solvent was removed *in vacuo*, and crude acid chloride was dissolved in dry THF (10 ml). Ammonia solution (28%, 1.4 ml) was added with stirring. The mixture was stirring for further 1 h, cold water (40 ml) was added and the precipitate was filtered off and washed with cold water, then it was recrystallized from ethanol. Yield 0.67 g (71%), colorless crystal; m.p. 204.8-209.2 °C; IR (KBr) 2916, 2352, 2326, 2050, 1913, 1864, 1814, 1727, 1703, 1667, 1650, 1619, 1573, 1505, 1470, 1433, 1416, 1385, 1349, 1226, 1207, 1096, 1029, 983, 920, 892, 845, 815, 765, 691, 648, 608, 533  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.89 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.80-0.92 (m, 1H), 1.20-1.29 (m, 8H), 1.68-2.03 (m, 3H), 3.28 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.90 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.14 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 4.18-4.24 (m, 2H), 5.60 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 7.22 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.31 (dd,  $J = 7.9, 2.0$  Hz, 1H), 7.47 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H).

**trans-8-Cyano-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-c][1]benzopyran (17):** Thionyl chloride (2.50 g, 21.0 mmol) was added to a stirred solution of compound **27** (0.60 g, 1.97 mmol) in dry *N,N*-dimethylformamide (20 ml) under nitrogen atmosphere. The mixture was stirred for 3.5 h, and then poured into an ice / water mixture. The product was extracted with ether (100 ml), and the combined extracts were washed with water and saturated sodium bicarbonate solution and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed *in vacuo* to give a crude product, which was purified by silica gel chromatography using hexane / ethyl acetate (9 : 1), followed by recrystallization from ethanol. Yield 0.40 g (71%), colorless crystal, transitions (°C) C 92 (SmA 54) I; IR (KBr) 2959, 2918, 2853, 2229, 1919, 1613, 1565, 1494, 1461, 1393, 1319, 1268, 1244, 1210, 1199, 1103, 1078, 1023, 1007, 952, 916, 888, 837, 805, 723, 665 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H), 0.79-0.93 (m, 1H), 1.19-1.34 (m, 8H), 1.60-2.01 (m, 3H), 3.27 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.90 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.11 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 4.16-4.25 (m, 2H), 7.03 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.15 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.48 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR δ 14.0, 22.5, 26.2, 31.7, 32.0, 32.2, 35.6, 35.7, 69.4, 73.7, 75.3, 111.9, 118.6, 119.6, 123.6, 126.2, 128.8, 153.9.

**4-Bromosalicylaldehyde (33):** Chloroform (23.0 ml, 289 mmol) was added dropwise to a suspension of **32** (25.0 g, 144 mmol) in a solution of sodium hydroxide (46.2 g, 1.16 mol in 60 ml of water) with the temperature maintained between 70 and 75 °C. After the addition was complete, the temperature was kept between 70 and 75 °C until evidence of refluxing had ceased. The mixture was cooled to 0 °C, made acidic with 10N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (ca. pH 3), and extracted with ethyl acetate (3 × 100 ml). The combined organic extracts were dried over MgSO<sub>4</sub>, and filtered. The filtrate was



evaporated *in vacuo* to give a crude product, which was purified by silica gel chromatography using hexane / ethyl acetate (98 : 2) as an eluent. Yield 5.22 g (18%), colorless crystal, m.p. 48.8-50.3 °C, and yield 9.30 g (32%) of 6-bromosalicylaldehyde; IR (KBr) 3305, 1659, 1611, 1564, 1478, 1382, 1305, 1191, 907, 861, 796, 669, 583, 577, 485 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 7.15-7.43 (m, 3H), 9.86 (s, 1H), 11.12 (s, 1H).

***trans*-8-Bromo-3-pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (34):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **13a**. The following quantities were used; compound **8** (3.27 g, 12.3 mmol), **33** (3.00 g, 14.8 mmol), trimethyl orthoformate (1.56 g, 14.8 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.47 g, 2.48 mmol) in benzene (75 ml). Yield 3.26 g (59%), colorless crystal, m.p. 70.2-73.8 °C; IR (KBr) 3074, 2953, 2925, 2841, 1600, 1573, 1479, 1409, 1284, 1215, 1083, 970, 794, 746, 690 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.95-1.04 (m, 1H), 1.15-1.38 (m, 8H), 1.64-1.83 (m, 2H), 2.28-2.36 (m, 1H), 3.19 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.08-4.12 (m, 1H), 4.10 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H), 5.27 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 7.05 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.26-7.37 (m, 3H), 7.59 (dd, *J* = 7.9, 2.0 Hz, 2H).

***trans*-8-(4-Fluorophenyl)-3-pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (35a):** A 50 ml round bottomed flask was charged with Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.10 g, 0.087 mmol), benzene (5 ml), **34** (1.30 g, 2.91 mmol), and aqueous solution of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 ml of a 2M solution) under nitrogen atmosphere, and then 4-fluorophenylboronic acid (0.45 g, 3.20 mmol) in ethanol (3 ml) was added. The mixture was refluxed for 12 h under vigorous stirring. After the reaction was completed, cooling to room temperature, it was extracted with ether. The combined

organic extracts were washed with brine and dried  $\text{MgSO}_4$ . The mixture was filtered and concentrated. The resulting residue was purified by silica gel chromatography using hexane / ethyl acetate (98 : 2) as an eluent, and purified by recrystallization from hexane / toluene (95 : 5). Yield 0.94 g (70%), colorless crystal, m.p. 114.5-120.0 °C; IR (KBr) 3434, 3056, 2924, 2851, 1604, 1569, 1492, 1435, 1270, 1216, 1174, 1087, 978, 806, 747, 694  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.90 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.98-1.07 (m, 1H), 1.23-1.39 (m, 8H), 1.63-1.91 (m, 2H), 2.32-2.37 (m, 1H), 3.23 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.07-4.13 (m, 1H), 4.18 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1H), 5.34 (d, 1H,  $J = 10.9$  Hz), 7.06 (dd,  $J = 8.6, 2.0$  Hz, 2H), 7.11 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.12 (dd,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 1H), 7.27-7.35 (m, 3H), 7.41 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.50 (dd,  $J = 8.6, 2.3$  Hz, 2H), 7.62 (dd,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 2H).

***trans*-8-(3,4-Difluorophenyl)-3-pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-c][1]benzopyran (35b)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **35a**. The following quantities were used; compound **34** (2.00 g, 4.48 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.16 g, 0.134 mmol), benzene (20 ml), aqueous solution of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (20 ml of a 2M solution), and 3,4-difluoro phenylboronic acid (0.80 g, 4.92 mmol) in ethanol (6 ml). Yield 1.44 g (67%), colorless crystal, m.p. 113.0-117.6 °C; IR (KBr) 3059, 2952, 2926, 2855, 1607, 1571, 1528, 1497, 1469, 1393, 1361, 1271, 1160, 1088, 995, 866, 807, 750, 693  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.99-1.04 (m, 1H), 1.24-1.37 (m, 8H), 1.65-1.91 (m, 2H), 2.33-2.39 (m, 1H), 3.22 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.08-4.16 (m, 1H), 4.22 (d,  $J = 10.2$  Hz, 1H), 5.35 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1H), 7.06 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.10 (dd,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.27-7.37 (m, 3H), 7.32 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.38 (dd,  $J = 7.6, 2.0$  Hz, 1H), 7.42 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.62 (dd,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 2H).

***trans*-3-Pentyl-5-phenylthio-8-(4-trifluoromethoxyphenyl)-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-c][1]benzopyran (35c):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **35a**. The following quantities were used; compound **34** (2.60 g, 5.82 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.20 g, 0.174 mmol), benzene (30 ml), aqueous solution of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 ml of a 2M solution), and 4-trifluoromethoxy phenylboronic acid (1.32 g, 6.40 mmol) in ethanol (12 ml). Yield 1.69 g (55%), colorless crystal, m.p. 85.2-95.2 °C; IR (KBr) 3063, 2953, 2927, 2856, 2349, 1883, 1571, 1528, 1497, 1393, 1271, 1088, 995, 866, 807, 750, 693 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.91 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.95-1.04 (m, 1H), 1.24-1.34 (m, 8H), 1.72-1.88 (m, 2H), 2.34-2.38 (m, 1H), 3.25 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.10-4.17 (m, 1H), 4.24 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 5.35 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 7.10 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.14 (dd, *J* = 7.9, 2.0 Hz, 1H), 7.25 (dd, *J* = 8.9, 2.0 Hz, 2H), 7.28-7.36 (m, 3H), 7.43 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.56 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 2H), 7.62 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 2H).

***trans*--3-Pentyl-5-phenylthio-8-(4-trifluoromethylphenyl)-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-c][1]benzopyran (35d):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **35a**. The following quantities were used; compound **34** (1.40 g, 3.17 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.109 g, 0.093 mmol), benzene (15 ml), aqueous solution of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8 ml of a 2M solution), and 4-trifluoromethyl phenylboronic acid (0.65 g, 3.44 mmol) in ethanol (6 ml). Yield 0.85 g (53%), colorless crystal, m.p.126.4-132.6 °C; IR (KBr) 3063, 2953, 2927, 2856, 2349, 1883, 1571, 1528, 1497, 1393, 1271, 1088, 995, 866, 807, 750, 693 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ 0.91 (t, 3H, *J* = 6.9 Hz), 0.95-1.04 (m, 1H), 1.24-1.37 (m, 8H), 1.72-1.88 (m, 2H), 2.34-2.38 (m, 1H), 3.25 (t, 1H, *J* = 11.2 Hz), 4.10-4.17 (m, 1H), 4.24 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 5.35 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.19 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.30-7.36 (m, 3H), 7.46 (d, *J* =

7.9 Hz, 1H), 7.62 (dd,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 2H), 7.65 (dd,  $J = 8.6, 2.3$  Hz, 4H).

***trans*-8-(4-Fluorophenyl)-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (31a)**: The experimental procedure was the same as for the preparation of compound **10a**. The following quantities were used; compound **35a** (0.80 g, 1.72 mmol), tributyltin hydride (1.51 g, 5.18 mmol), and AIBN (0.03 g, 0.17 mmol) in benzene (20 ml). Yield 0.42 g (69%), colorless crystal, transitions (°C) C 99 SmA 139 I; IR (KBr) 3424, 3055, 2963, 2922, 2849, 2346, 1892, 1615, 1563, 1492, 1389, 1221, 1191, 1006, 885, 800, 724, 530  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.92 (m, 1H), 1.16-1.38 (m, 8H), 1.79-2.03 (m, 2H), 3.30 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.87 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.16 (d,  $J = 10.2$  Hz, 1H), 4.18-4.23 (m, 2H), 6.95 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.08 (dd,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 2H), 7.09 (dd,  $J = 7.9, 1.6$  Hz, 1H), 7.45 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.52 (dd,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  14.0, 22.5, 26.2, 31.9, 32.1, 33.7, 35.7, 40.4, 73.4, 75.5, 76.5, 114.6, 119.7, 122.9, 125.2, 127.8, 128.4, 128.6, 132.7, 136.6, 140.8, 160.6, 164.2.

***trans*-8-(3,4-Difluorophenyl)-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (31b)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **10a**. The following quantities were used; compound **35b** (1.30 g, 2.70 mmol), tributyltin hydride (2.36 g, 8.11 mmol), and AIBN (0.04 g, 0.270 mmol) in benzene (20 ml). Yield 0.72 g (71%), colorless crystal; transitions (°C) C 99 SmA 110 N 125 I; IR (KBr) 2958, 2926, 2852, 2349, 1886, 1606, 1567, 1497, 1390, 1275, 1088, 1042  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.89 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.81-0.98 (m, 1H), 1.20-1.29 (m, 8H), 1.56-1.85 (m, 1H), 1.91-2.04 (m, 2H), 3.29 (t, 1H,  $J = 11.2$  Hz), 3.87 (t, 1H,  $J = 11.2$  Hz), 4.16 (d, 1H,  $J = 10.6$  Hz), 4.18-4.23 (m, 2H), 6.93 (d, 1H,  $J = 1.6$  Hz), 7.05 (dd, 1H,

$J = 7.9, 1.6$  Hz), 7.14 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 7.19 (d, 1H,  $J = 1.6$  Hz), 7.36 (dd, 1H,  $J = 7.6, 2.0$  Hz), 7.45 (d, 1H,  $J = 7.9$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  14.0, 22.5, 26.2, 31.8, 32.0, 32.3, 35.7, 36.4, 69.3, 73.7, 75.9, 114.4, 115.7, 117.5, 118.9, 122.8, 123.3, 126.0, 128.0, 137.9, 139.6, 147.9, 148.5, 151.7, 152.3, 154.2.

***trans*-3-Pentyl-8-(4-trifluoromethoxyphenyl)-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (31c)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **10a**. The following quantities were used; compound **35c** (1.50g, 2.84 mmol), tributyltin hydride (2.48 g, 8.51 mmol), AIBN (0.05 g, 0.28 mmol) in benzene (30 ml). Yield 0.79 g (66%) of **31c** as a colorless crystal; transitions ( $^{\circ}\text{C}$ ) C 121 SmA 191 I; IR (KBr) 3063, 2953, 2927, 2856, 2349, 1883, 1571, 1528, 1497, 1393, 1271, 1088, 995, 866, 807, 750, 693  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$  0.90 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 0.95-1.04 (m, 1H), 1.20-1.37 (m, 8H), 1.61-1.89 (m, 1H), 2.30-2.35 (m, 1H), 3.21 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.87 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.16 (d,  $J = 10.2$  Hz, 1H), 4.18-4.23 (m, 2H), 6.97 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 7.10 (dd,  $J = 7.9, 1.7$  Hz, 1H), 7.24 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 2H), 7.46 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.56 (dd,  $J = 8.9, 2.0$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  14.0, 22.6, 26.2, 32.0, 35.7, 36.5, 69.3, 73.7, 76.0, 76.5, 114.5, 119.1, 121.1, 123.1, 125.9, 128.3, 139.5, 140.3, 148.6, 154.2.

***trans*-3-Pentyl-8-(4-trifluoromethylphenyl)-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran (31d)**: The experimental procedure was the same as that for the preparation of **10a**. The following quantities were used; compound **35d** (0.70 g, 1.36 mmol), tributyltin hydride (1.20 g, 4.10 mmol), AIBN (0.02 g, 0.14 mmol) in benzene (20 ml). Yield 0.38 g (69%), colorless crystal, transitions ( $^{\circ}\text{C}$ ) C 110 Sm1 128 Sm2 158 I; IR (KBr) 2964, 2920, 2854, 1619, 1564, 1492, 1255, 1219, 1164, 1076, 1009, 852, 803  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.89 (t, 3H,  $J = 6.9$  Hz), 0.92-0.95 (m, 1H),

1.21-1.36 (m, 8H), 1.81-2.06 (m, 2H), 3.30 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.87 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.17 (d,  $J = 10.2$  Hz, 1H), 4.19-4.23 (m, 2H), 7.01 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 7.15 (dd,  $J = 7.9, 2.0$  Hz, 1H), 7.49 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.65 (dd,  $J = 8.6, 2.3$  Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  14.0, 22.6, 26.2, 32.0, 32.2, 32.3, 35.7, 36.5, 69.4, 73.4, 75.5, 114.7, 119.1, 120.0, 123.6, 125.4, 125.6, 126.0, 129.0, 129.5, 132.6, 140.2, 144.2, 154.3.

**4-Benzyloxysalicylaldehyde (39):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **12a**. The following quantities were used; 2,4-dihydroxybenzaldehyde (10.0 g, 72.4 mmol), sodium dicarbonate (6.93 g, 82.5 mmol), potassium iodide (1.20 g, 7.24 mmol), and benzyl chloride (11.0 g, 94.1 mmol) in acetonitrile (200 ml). Yield 8.38 g (51%), colorless crystal, m.p. 76.0-78.0 °C; IR (KBr) 3305, 1659, 1611, 1564, 1478, 1191, 907, 861, 796, 669, 583, 577, 485  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  5.11 (s, 2H), 6.52 (d, 1H,  $J = 2.6$  Hz), 6.61 (dd, 1H,  $J = 8.6, 2.6$  Hz), 7.35 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz), 7.34-7.45 (m, 5H), 9.71 (s, 1H), 11.46 (s, 1H).

***trans*-8-Benzyloxy-3-pentyl-5-phenylthio-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano-[3,2-*c*][1]benzopyran (40):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **10a**. The following quantities were used ; compound **8** (5.00 g, 18.9 mmol), **39** (5.18 g, 22.7 mmol), trimethyl orthoformate (2.39 g, 22.7 mmol), and *p*-toluenesulfonic acid (0.72 g, 3.78 mmol) in benzene (200 ml). Yield 5.64 g (63%), colorless crystal, m.p. 83.0-85.6 °C; IR (KBr) 3422, 2926, 2854, 1620, 1585, 1504, 1455, 1431, 1379, 1255, 1210, 1161, 1106, 1006, 834, 803, 736, 694  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.90 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.87-1.03 (m, 1H), 1.21-1.39 (m, 8H), 1.68-1.86 (m, 2H), 2.27 (m, 1H), 3.20 (t, 1H,  $J = 11.2$  Hz), 4.02-4.11 (m, 1H), 4.14 (d, 1H,  $J = 9.9$  Hz), 5.02 (s, 2H), 5.27 (d, 1H,  $J = 10.9$  Hz), 6.53 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz), 6.58 (dd, 1H,  $J = 8.6, 2.3$  Hz),

7.22-7.42 (m, 8H), 7.32 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz), 7.57 (dd, 2H,  $J = 7.9, 1.6$  Hz).

***trans*-8-Benzoyloxy-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-*c*][1] benzopyran (41):** The experimental procedure was the same as that for the preparation of **10a**. The following quantities were used; compound **40** (2.00 g, 4.20 mmol), tributyltin hydride (3.68 g, 12.6 mmol), and AIBN (0.07 g, 0.42 mmol) in benzene (40 ml). Yield 1.07 g (69%), colorless crystal, m.p. 74.2-76.9 °C; IR (KBr) 3422, 2926, 2854, 1620, 1585, 1504, 1455, 1431, 1379, 1255, 1210, 1161, 1106, 1006, 834, 803, 736, 694  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.89 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.82-1.03 (m, 1H), 1.10-1.38 (m, 8H), 1.78-1.95 (m, 3H), 3.26 (t, 1H,  $J = 11.2$  Hz), 3.85 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 4.05-4.15 (m, 2H), 4.08 (d, 1H,  $J = 10.2$  Hz), 5.00 (s, 2H), 6.40 (d, 1H,  $J = 2.6$  Hz), 6.55 (dd, 1H,  $J = 8.6, 2.6$  Hz), 7.25-7.41 (m, 5H), 7.37 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz).

***trans*-8-Hydroxy-3-pentyl-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-*c*][1] benzopyran (42):** A Raney Ni (W-4) solution (15 ml) was added a solution of **41** (0.50 g, 1.36 mmol) in 15 ml of THF. The mixture was vigorously stirred at room temperature for 12 h. The reaction mixture was filtrated through celite. The filtrate was evaporated *in vacuo* to give a crude product, which was purified by silica gel chromatography using hexane / ethyl acetate (95 : 5) as an eluent. Yield 0.33 g (88%), colorless crystal, m.p. 65.2-66.9 °C; IR (KBr) 3435, 3401, 2954, 2920, 2872, 2850, 1625, 1598, 1509, 1452, 1390, 1369, 1321, 1293, 1259, 1223, 1171, 1116, 1076, 1007, 932, 834, 802, 742, 669, 644  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  0.88 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz), 0.82-1.03 (m, 1H), 1.11-1.38 (m, 8H), 1.74-1.98 (m, 3H), 3.25 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 3.84 (t, 1H,  $J = 11.2$  Hz), 4.05 (d, 1H,  $J = 9.9$  Hz), 4.09-4.15 (m, 2H), 6.26 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 6.55 (dd,  $J = 8.6, 2.6$  Hz, 1H), 7.23 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H).

***trans*-3-Pentyl-8-(2-(perfluorobutyl)ethoxy)-3,4,4a,10b-tetrahydro-2H,5H-pyrano[3,2-c][1]benzopyran (38)**: A solution of triphenylphosphine (0.95 g, 3.62 mmol), and 2-(perfluorobutyl)ethanol (0.48 g, 1.80 mmol) in dry Toluene (5 ml) was added to a solution of **42** (0.50 g, 1.80 mmol) and diethyl azodicarboxylate (0.63 g, 3.62 mmol) in dry toluene (5 ml) at room temperature. After stirring the mixture overnight at 50°C, the solvent was evaporated *in vacuo*, and residue was purified by silica gel chromatography using toluene / hexane (9 : 1) as an eluent to give a colorless crystal. The crystal was purified by recrystallization from methanol. Yield 0.21 g (21%), colorless crystal, transitions (°C) C 123 SmA 139 I; IR (KBr) 3064, 2960, 2929, 2867, 1701, 1572, 1510, 1469, 1387, 1369, 1321, 1293, 1259, 1223, 1171, 1116, 1076, 1007, 928, 834, 802, 742, 669, 644 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$  0.88 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 0.82-0.92 (m, 1H), 1.11-1.38 (m, 8H), 1.74-1.98 (m, 3H), 2.60 (tt, *J* = 18.4, 6.6 Hz, 2H), 3.26 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.84 (t, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.05-4.15 (m, 3H), 4.22 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 6.31 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.48 (dd, *J* = 8.6, 2.6 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H).



## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始熱心にご指導いただきました井上誠一教授、様々な知識に根付いたご助言をいただきました本田 清助教授、星野雄二郎助手に深く感謝いたします。また、お忙しい中 NMR の測定やご助言をいただいた末澤裕子助教授に感謝致します。

また、本研究を行うにあたり、物性測定をしていただいた (株) セイミケミカル橘多聞氏、浅井智之氏、山根夕夏氏に厚く御礼申し上げます。

共同研究を行った安藤伸治君、大森雄一郎君、中沢晶紀君、中條美帆さん、米須大吾君、伊藤 勲君に感謝致します。

最後に、互いに勉強しあった井上本田研究室の皆様に感謝致します。

## 参考文献

- 1) 佐藤 進、「液晶とその応用」産業図書 p.2.(1984).
- 2) 立花太郎ら、「液晶」共立出版 p.1.(1972).
- 3) F. Reinitzer, *Monatshefte fur Chemie.*, **9**, 421 (1888).
- 4) G. Lehmann, *Z. physik chem.*, **4**, 462 (1889).
- 5) G. Friedel, *Ann. Phys.*, **18**, 273 (1922).
- 6) (a) J. L. Fergason, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1**, 293 (1966). (b) J. L. Fergason, N. N. Goldcerg, and R. J. Nadalin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1**, 309 (1966). (c) J. L. Fergason, *Appl. Optics*, **7**, 1729 (1968).
- 7) (a) G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, and L.A. Barton, *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 46 (1968). (b) G. H. Heilmeier, *IEEE Trans. Electron Dev.*, ED-23, 780 (1976).
- 8) 井上誠一ら、「第23回液晶討論会講演旨集」 p.370.(1997).
- 9) 艸林成和、「液晶の化学」化学総説22 日本化学会編(学会出版センター) p.10.(1994).
- 10) H. Keller, B. Scheurle, *Angew. Chem.*, **81**, 903 (1969).
- 11) H. Keller, B. Scheurle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 962 (1970).
- 12) A. Boller, H. Scheurle, M. Schadt, *Proc. IEEE.*, **60**, 1002 (1972).
- 13) G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electron. Lett.*, **9**, 130 (1973).
- 14) (a) R. Eidenschink, D. Erdmann, and L. Pohl, *Angew. Chem.*, **89**, 103 (1977).  
(b) R. Eindenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 100 (1977).
- 15) (a) A. Boller, M. Cereghetti, M. Shadt, and H. Scherrer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **42**, 215 (1977). (b) H. Zaszke, *J. Prakt. Chem.*, **317**, 617 (1975).

- 1 6) H. Sorkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Lett.*, **56**, 279 (1980).
- 1 7) 加藤隆史ら、「液晶便覧」液晶便覧編集委員会編 p.319 (2001).
- 1 8) W. Maier, and G. Meier, *Z. Naturforsch.*, **16a**, 262 (1961).
- 1 9) M. Petrzilka, and K. Schleich, *Helv. Chim. Acta.*, **65**, 1242 (1982).
- 2 0) M. Cereghetti, R. Marbet, and K. Schleich, *Helv. Chim. Acta.*, **65**, 1318 (1982).
- 2 1) C. Tschierske, and H. Zschke, *J. Prakt. Chem.*, **330**, 1 (1988).
- 2 2) (a) 楠本哲生ら、「日本液晶学会講演会講演要旨集」p.1(2001). (b) Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, S. Takehara and H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 851 (2001). (c) Y. Nagashima, M. Negishi, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, C. Pithart, R. B. Frings, A. Lachowicz and G. F. Grahe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 859 (2001). (d) M. Negishi, S. Ogata, M. Osawa, T. Kawata, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, and H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Proc. ILCC 2000*, **364**, 865 (2001).
- 2 3) H. Miyazaki, K. Honda, M. Asami, and S. Inoue, *J. Org. Chem.*, **64**, 9507 (1999).
- 2 4) S. R. Wilson, and D. T. Mao, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6289 (1978).
- 2 5) 安藤伸治、横浜国立大学修士論文 (2002).
- 2 6) A. R. Battersby, and S. W. Westwood, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1.*, 1679 (1987).
- 2 7) H. Miyazaki, Y. Honda, K. Honda, and S. Inoue, *Tetrahedron. Lett.*, **41**, 2643 (2000).
- 2 8) K. Zeile, and H. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **75B**, 356 (1942).
- 2 9) H. Miyake, and K. Yamamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3752 (1988).
- 3 0) (a) C. G. Gutierrez, and L. R. Summerhays, *J. Org. Chem.*, **49**, 5206 (1984). (b) H. Kashima, R. Hara, S. Kawahara, T. Nishimori, H. Kashima, N. Nakamura, K.

- Morihara, and I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3811 (2000).
- 3 1) K. Masuya, K. Domon, K. Tanino, and I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1724 (1998).
- 3 2) G. W. Gray, *J. Phys.* [Paris], Coll. C1 **36**, 337 (1975).
- 3 3) K. Binnemans, Y. G. Galyametdinov, R. V. Deun, D. W. Bruce, S. R. Collinson, A. P. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, and L. V. Meervelt, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4335 (2000).
- 3 4) H.-M. Vorbrodts, S. Deresch, and H. Kresse, *J. Prakt. Chem.*, **323**, 902 (1981).
- 3 5) Y. Shionozaki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1985, JP 1985078931.
- 3 6) L. Friedman, and H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **26**, 2522 (1961).
- 3 7) D. Coates, and G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2.*, 678 (1976).
- 3 8) (a) Y. Chen, R. Wombacher, and H. Wendorff, *Polymer.*, **44**, 5513 (2003). (b) S. -W. Harn, Y. -K. Yun, and J-II Jim, *Macromolecules*, **31**, 6417 (1998).
- 3 9) H. Umezawa, T. Takeuchi, T. Aoyagi, M. Ishizuka, H. Morishima, T. Yamamoto, and J. Yoshizawa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1980, JP 1980013238.
- 4 0) K. Ajito, D. Ikeda, K. Komuro, C. Nosaka, N. Wako, S. Kondo, and T. Takeuchi, *J. Antibiotics*, **42**, 1133 (1989).
- 4 1) M. R. Friedman, K. J. Toyne, J. W. Goodby, and M. Hird, *Liq. Cryst.*, **28**, 6, 901 (2001).
- 4 2) L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause and D. Erdmann, *Phys. Lett.*, **60A**, 421 (1977).
- 4 3) 横小路修、「フッ素系材料の開発」シーエムシー p.127. (1997).
- 4 4) B. Rieger, T. Jacob, H. Numata, B. S. Scheuble, "Stability Studies on New Liquid Crystal Mixtures for Active Matrix Applications". 4th Liquid Crystal Seminar

1990 (Merck Japan LTD).

- 4 5 ) N. Miyaura, and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
- 4 6 ) Y. Hatanaka, K. Goda, Y. Okahata, and T. Hiyama, *Tetrahedron*, **50**, 8301 (1994).
- 4 7 ) N. Miyaura, T. Yanagi, and A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981).
- 4 8 ) H. Wynberg, and E. W. Meijer, *Org. React. (NY)*, **28**, 1 (1982).
- 4 9 ) T. Doi, Y. Sakurai, A. Tamatani, S. Takenaka, S. Kusabayashi, Y. Nishihata, and H. Terauchi, *J. Mater. Chem.*, **1**, 169 (1991).
- 5 0 ) K. Miyazawa, T. Kato, M. Itoh, and M. Ushioda, *Liq. Cryst.*, **29**, 11, 1483 (2002).
- 5 1 ) (a) O. Mitsunobu, *Synthesis*, 1 (1981). (b) N.A.Vaz, S. L. Arora, J. W. Doane, and A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **128**, 23 (1985).
- 5 2 ) B. E. Smart, "Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications" ed. R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, Plenum: New York, P. 57 (1994).
- 5 3 ) L. M. Babkov, N. L. Golovina, N. L. Dabydona, I. M. Zaleskaya, V. P. Privalko, G. A. Puchkovskaya, YU. A. Flalkov, V. V. Tsukruk, and V. V. Shiilov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **33**, 880 (1988).

## 公表論文

### 本論文を構成する論文

1. Seiichi Inoue, Takayoshi Yanai, Shinji Ando, Akinori Nakazawa, Kiyoshi Honda, Yujiro Hoshino, and Tomoyuki Asai

“Synthesis and Physical Properties of Novel Liquid Crystal Compounds Containing Pyranobenzopyrans as a Core Structure.”

(Journal of Materials Chemistry, in press)

2. Takayoshi Yanai, Kiyoshi Honda, Yujiro Hoshino, Tomoyuki Asai, and Seiichi Inoue

“A New Series of Liquid Crystals: Pyranobenzopyran derivatives”

(in preparation)

## 学会発表等

1. 井上誠一・安藤伸治・柳井孝仁・本田 清・横小路修

「縮合三環式 Pyrano[3,2-c][1]benzopyran 骨格をコアとする新規液晶組成物用化合物の合成と物性」(2PB-13) 2001 年日本液晶学会討論会 (さいたま) 2001.9.26.

2. 井上誠一・安藤伸治・柳井孝仁・本田 清・橘 多聞

「ピラノベンゾピラン骨格をコアとする新規液晶組成物用化合物の合成と物性」(2C7-07) 日本化学会第 81 回春季年会 (東京) 2002.3.27.

3. 井上誠一・柳井孝仁・安藤伸治・本田 清

「光学活性な縮合三環式 Pyrano[3,2-c][1]benzopyran 化合物の合成及び液晶組成物への応用」(2C7-08) 日本化学会第 81 回春季年会 (東京)

2002.3.27.

4. 井上誠一・柳井孝仁・大森雄一郎

「新規液晶化合物の開発」 SEMI-FPD 2002 展示会 (東京ビックサイト)

2002.4.16 - 4.18.

5. 井上誠一・安藤伸治・柳井孝仁・本田 清・橘 多聞

「ピラノ[3,2-c][1]ベンゾピラン骨格を有する新規液晶化合物の合成と物性」

(P39) 第6回日本化学会液晶化学研究会シンポジウム(つくば)2002.6.11.

6. 井上誠一・柳井孝仁・中沢晶紀・大森雄一郎・本田 清・橘 多聞

「Pyrano[3,2-c][1]benzopyran 骨格を有する新規液晶化合物の合成と物性」

(PB-08) 2002年日本液晶学会討論会(奈良)2002.10.10.

7. 井上誠一・柳井孝仁・大森雄一郎・中沢晶紀

「新規液晶化合物の合成と物性」日経BP主催 LCD/PDP International 2002

(パシフィコ横浜)2002.10.30 - 11.1.

8. 井上誠一・柳井孝仁・中沢晶紀・星野雄二郎・本田 清・橘 多聞

「縮合三環式 Pyrano[3,2-c][1]benzopyran をコア構造とする液晶組成物用

化合物の合成と物性」(2B4-15) 日本化学会第83回春季年会(東京)

2003.3.19.

9. 井上誠一・柳井孝仁・大森雄一郎・中沢晶紀

「新規液晶化合物の合成と物性」SEMI-FPD 2003 展示会(東京ビックサイ

ト)2003.4.9 - 4.11.

10. 井上誠一・中沢晶紀・柳井孝仁・星野雄二郎・本田 清・浅井智之

「縮合三環式 Pyrano[3,2-c][1]benzopyran をコア構造とする新規液晶化合物

の合成と物性」(P04)第7回日本化学会液晶化学研究会シンポジウム(山

梨)2003.7.1.

11. Seiichi Inoue, Takayoshi Yanai, Yuichiro Ohmori, Akinori Nakazawa, Yujiro

Hoshino and Kiyoshi Honda

「Synthesis and Properties of Substituted Pyrano[3,2-*c*][1]benzopyrans for New Liquid Crystal Compounds」International Union of Materials Research Societies-ICAM2003 (パシフィコ横浜) 2003.10.10.

12. 井上誠一・中沢晶紀・柳井孝仁・星野雄二郎・本田 清・浅井智之  
「縮合三環式ピラノベンゾピランを有する液晶化合物の合成」(B31)  
第46回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (新潟) 2003.11.22.
13. 井上誠一・柳井孝仁・中沢晶紀  
「新規液晶化合物の合成と物性」 SEMI-FPD 2004 展示会 (東京ビックサイト) 2004.4.7 - 4.9.
14. 井上誠一・柳井孝仁・中沢晶紀・星野雄二郎・本田 清・浅井智之  
「縮合三環式ベンゾピラン骨格を有する液晶化合物の合成と物性」(P34)  
第8回日本化学会液晶化学研究会シンポジウム (東京) 2004.6.9.