

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410091

研究課題名(和文) 含フッ素環状構造と液晶物性との相関に基づく高性能液晶分子の精密設計

研究課題名(英文) Design and Synthesis of High-Performance Fluorine-Containing Liquid Crystals Based on the Structure-Activity Relationship

研究代表者

今野 勉 (Konno, Tsutomu)

京都工芸繊維大学・分子化学系・教授

研究者番号：70303930

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：コバルト触媒を用いた、テトラフルオロシクロヘキサジエンの高位置選択的ヒドロシリル化反応によって、アルコキシ基含有テトラフルオロシクロヘキサンあるいはシクロヘキセン骨格を有する高性能ネガ型液晶分子の効率的合成に成功した。特に高性能なテトラフルオロシクロヘキセン含有液晶分子に関し、理論計算を行うことで、その高性能の要因がビニルエーテル部位の平面性とフッ素原子のかさ高さ起因するアルコキシ基回転障壁の上昇に由来することを証明した。

一方、還元的脱フッ素化反応を鍵反応として、テトラフルオロシクロヘキサノン誘導体から、新規液晶分子であるジフルオロシクロヘキセノール誘導体の合成も達成できた。

研究成果の概要(英文)：The high-performance liquid crystalline molecules bearing tetrafluorinated cyclohexane or cyclohexene with an alkoxy functionality were successfully synthesized through a cobalt(I)-catalyzed highly regioselective hydrosilylation reaction of tetrafluorocyclohexadienes as a key reaction. For the liquid crystalline molecule having a tetrafluorocyclohexene unit with an alkoxy group, it was proved that the planarity of the vinyl ether fragment and the bulkiness of a fluorine atom led to an increase of rotation barrier of an alkoxy group, resulting in the high-performance of the liquid crystalline molecule.

In addition, the synthesis of novel liquid crystalline molecules, difluorocyclohexenol derivatives, was successfully achieved via the reductive defluorination reaction of tetrafluorocyclohexanone derivatives.

研究分野：有機フッ素化学

キーワード：テトラフルオロエチレン 負の誘電率異方性 ネガ型液晶分子 高位置選択的ヒドロシリル化 テトラフルオロシクロヘキサン テトラフルオロシクロヘキセン 還元的脱フッ素化反応 ジフルオロシクロヘキセン

### 1. 研究開始当初の背景

急速に普及してきたスマートフォンやタブレット分野からの低電圧化要求に応えるため、筆者はこれまで、より大きな負の誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ を持ち、なおかつ、より低粘性な新規ネガ型液晶分子の開発を目指し、汎用液晶分子のメソゲン部位に、テトラフルオロシクロヘキサジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサンを導入した分子の合成ならびに液晶物性の系統的評価を行ってきた。その結果、極めて高い誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ を持つ液晶分子の開発に成功したが、粘性の増大や置換基効果に加え、あまりに多段階な合成法という問題点が浮上していた。

### 2. 研究の目的

本研究では、「フッ素原子あるいはアルコキシ基を導入する位置および数の違いは液晶物性にどのような影響をもたらすのか?」という基本的な疑問に答え、高性能液晶分子の開発へと展開するための基盤研究を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高位置選択的ヒドロシリル化反応

極めて大きな負の誘電率異方性を発現した、アルコキシ基含有テトラフルオロシクロヘキセン骨格を持った液晶分子に対して、より効率的に合成できる手法を開発すべく、前駆体である 4-アリール-2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロヘキサン-1-オール の簡便合成法の開発を行った。具体的にはアリール置換テトラフルオロシクロヘキサジエンのヒドロシリル化、続く玉尾酸化によって、目的化合物が合成できないか、その反応条件、すなわち、反応溶媒・触媒・シラン・基質に関して、詳細に調査した。

#### (2) 理論計算による分子構造と液晶物性の相関調査

アルコキシ基含有テトラフルオロシクロヘキセン骨格を持った液晶分子が極めて大きな負の誘電率異方性を有する理由については、すでに仮説を立てていた。本研究では、実際に理論計算を行うことで、その仮説の実証を行った。具体的には、アルコキシ置換基を  $30^\circ$  刻みで回転させたときのエネルギー値と回転角度、ならびに短軸方向の双極子モーメントと回転角度との関係をグラフ化し、コンフォーマーと双極子モーメントとの関係を求めた。また、その他にもテトラフルオロシクロヘキサンならびにシクロヘキサジエンについても、同様のグラフを求めた。

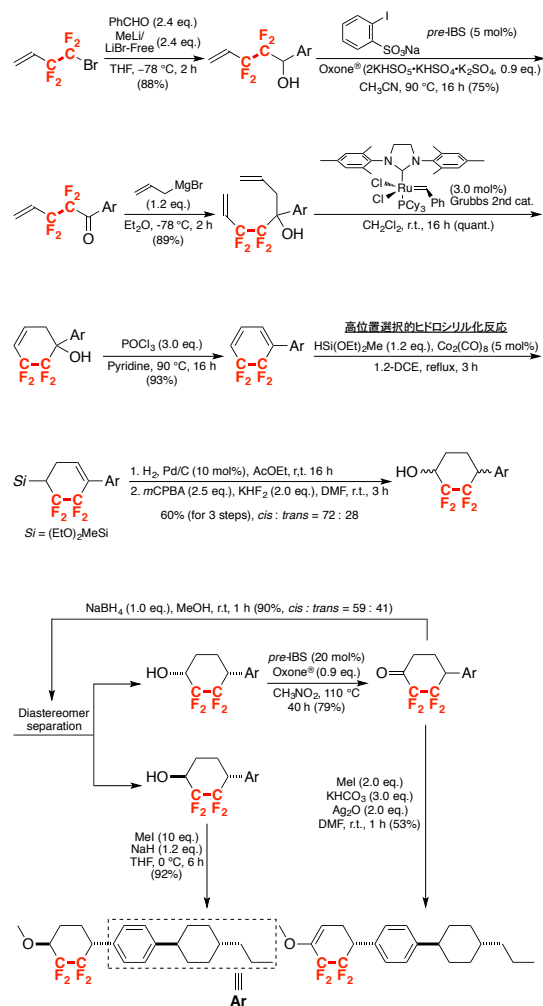
#### (3) フッ素置換基数が液晶物性に及ぼす効果

4-アリール-2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロヘキサン-1-オール の簡便合成に成功した

ので、これを用いて新たな液晶分子構築を試みた。具体的には、4-アリール-2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロヘキサン-1-オールを酸化して、対応するケトンとした後、還元的脱フッ素化反応を試みて、4-アリール-2, 3-ジフルオロ-2-シクロヘキセン-1-オンの調製を試みた。

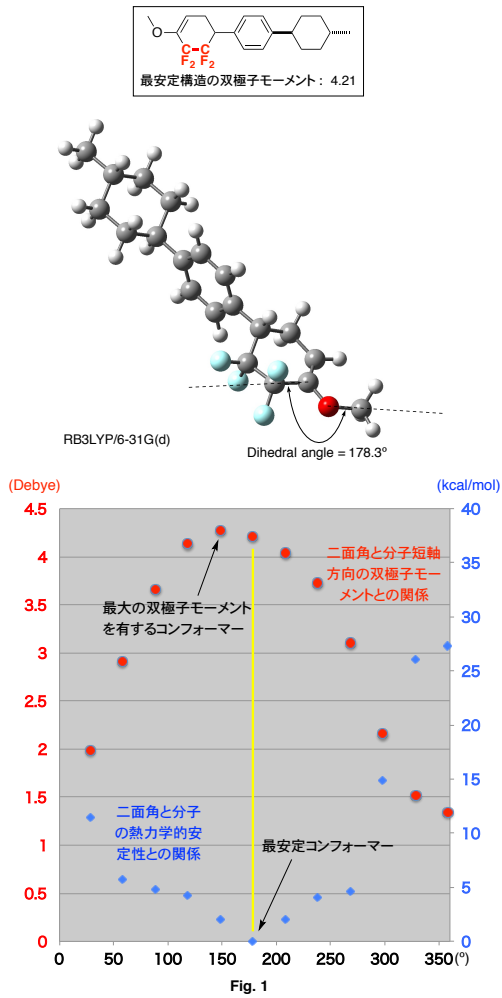
### 4. 研究成果

(1)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  触媒を用いた、アリール置換テトラフルオロシクロヘキサジエンの高位置選択的ヒドロシリル化反応を経由することで、アルコキシ基含有テトラフルオロシクロヘキサンあるいはシクロヘキセン骨格を有する高性能ネガ型液晶分子を効率的に合成することに成功した (Scheme 1)。

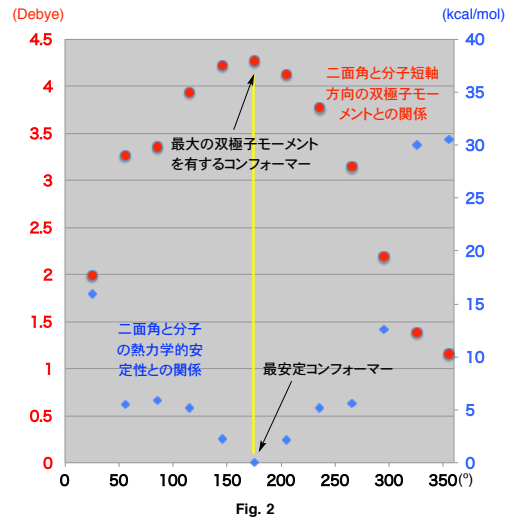
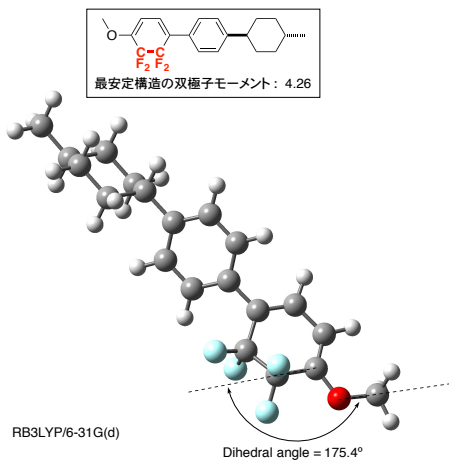


Scheme 1

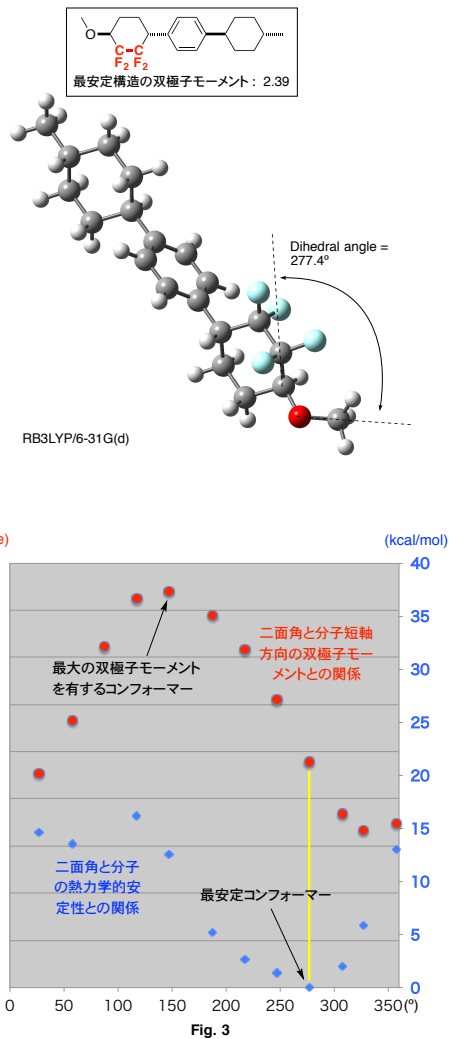
(2) 特に高性能なテトラフルオロシクロヘキセン含有液晶分子に関し、理論計算を行うことで、その高性能の要因がビニルエーテル部位の平面性とフッ素原子のかさ高さ起因するアルコキシ基回転障壁の上昇に由来することを証明した (Fig. 1)。



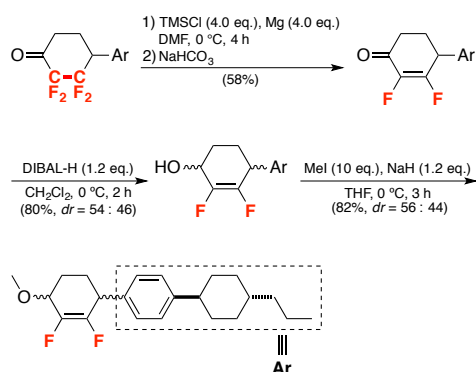
また、アルコキシ基含有テトラフルオロシクロヘキサジエン誘導体でも、テトラシクロヘキサン誘導体の場合と同様の効果が発現することがわかった。特に、再安定コンフォーマーが最大の双極子モーメントを有することが判明し、テトラフルオロシクロヘキセン誘導体に比べ、より高性能な液晶分子となり得ることがわかった。しかし、現段階では、微量に不純物が混在した状態での本化合物の単離には成功しているものの、液晶物性が測定できるほどの純度には達成していない (Fig. 2)。



一方、アルコキシ基含有テトラフルオロシクロヘキサン誘導体では、最大の双極子モーメントを有するコンフォーマーと最安定コンフォーマーの間には大きな差があることがわかり、上記2つの化合物に比べ、液晶物性が劣ることが示唆された (Fig. 3)。



(3) 4-アリール-2,2,3,3-テトラフルオロシクロヘキサン-1-オールを酸化することで、対応する 4-アリール-2,2,3,3-テトラフルオロシクロヘキサン-1-オンを調製した。このケトンを用い、TMSCl/Mg の反応条件下、還元的脱フッ素化反応を行うことで、4-アリール-2,3-ジフルオロ-2-シクロヘキセン-1-オンが得られた。この得られた生成物を用いることで、新規液晶分子であるジフルオロシクロヘキサノール誘導体の合成が達成できた (Scheme 2)。



Scheme 2

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

山田 重之、橋下翔平、浅井智之、石原孝、今野 勉、Design, synthesis and evaluation of new fluorinated liquid crystals bearing a CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> fragment with negative dielectric anisotropy、Organic & Biomolecular Chemistry、査読有、Vol. 15、No 6、2017、pp. 1495-1509、<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ob/c6ob02431a#!divAbstract>

[学会発表] (計 9 件)

① Shigeyuki Yamada, Takashi Ishihara, Tomoyuki Asai, Tsutomu Konno, Design and Synthesis of Novel Fluorinated Liquid Crystals with Negative Dielectric Anisotropy, 6<sup>th</sup> International Symposium on Functionalization and Applications of Soft/Hard Materials, Soft/Hard 2017

② 西 祐次、永井 健人、山田 重之、今野 勉、テトラフルオロシクロヘキサジエンの高位置選択的ヒドロシリル化反応および理論的考察、第 6 回フッ素化学若手の会、2016、P-22

③ Yuji Nishi, Kento Nagai, Tsutomu Konno, Highly regioselective hydrosilylation of tetrafluorocyclohexadiene derivatives,

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015, ORGN 528

④ 西 祐次、永井 健人、今野 勉、テトラフルオロシクロヘキサノール誘導体の効率的合成、第 5 回フッ素化学若手の会、2015、P-06

⑤ 西 祐次、永井 健人、今野 勉、テトラフルオロシクロヘキサジエン誘導体のヒドロシリル化反応、第 35 回有機合成若手セミナー、2015、P-07

⑥ 西 祐次、永井 健人、今野 勉、含フッ素 1,3-ジエンのヒドロシリル化反応、日本化学会第 95 春季年会、2015、2E2-51

⑦ 永井 健人、石原 孝、今野 勉、浅井 智之、高位置選択的ヒドロシリル化反応を基盤とする新規含フッ素ネガ型液晶分子の創製、学術振興会フッ素化学第 155 委員会 定例研究会、2015、155-99-B-5

⑧ 永井 健人、石原 孝、今野 勉、浅井 智之、フルオロシクロヘキサジエン誘導体のヒドロシリル化反応、第 37 回フッ素化学討論会、2014、0-13

⑨ 永井 健人、石原 孝、今野 勉、浅井 智之、テトラフルオロシクロヘキサン環を導入した新規ネガ型液晶分子の創製、第 4 回フッ素化学若手の会、2014、P-28

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

引用実績

SYNFACTS Contributors: Timothy M. Swager,  
Pan Wang,  
New Negative Dielectric Liquid Crystals  
with CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> Brothers, Synfacts, Vol. 13, No  
4, pp. 367

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今野 勉 (KONNO, Tsutomu)  
京都工芸繊維大学 分子化学系・教授  
研究者番号：70303930

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

( )