(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3632772号
(P3632772)
(45)発行日　平成17年3月23日(2005.3.23)　(24)登録日　平成17年1月7日(2005.1.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C07C 43/225	C07C	43/225	C
C09K 19/30	C09K	19/30	
G02F 1/13	G02F	1/13	500

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平6-51773
(22)出願日　平成6年3月23日(1994.3.23)
(65)公開番号　特開平7-258141
(43)公開日　平成7年10月9日(1995.10.9)
審査請求日　平成13年3月9日(2001.3.9)

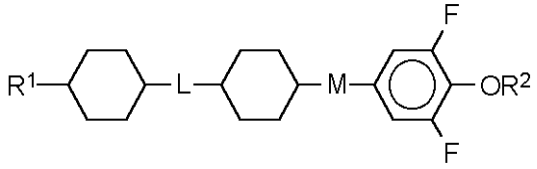
(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100088764
弁理士　高橋　勝利
(72)発明者　竹原　貞夫
千葉県佐倉市春路２－２３－１６
(72)発明者　高津　晴義
東京都小平市学園西町１－２２－２０－３０２
(72)発明者　伊藤　佳代子
千葉県船橋市飯山満町２－６１８－２－１－６０２

審査官　前田　憲彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】４－アルケニルオキシ－３，５－ジフルオロベンゼン誘導体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（Ｉ）
【化１】



(Ⅰ)

（式中、R^1は炭素原子数１～１２のアルキル基又はアルケニル基を表わし、Ｌ及びＭはそれぞれ独立的に、単結合又は－CH_2CH_2－を表わすが、少なくとも一方は単結合を表わし、R^2は炭素原子数３～１２のアルケニル基を表わし、シクロヘキサン環の２つの置換基はトランス配置である。）で表わされる化合物。
【請求項２】
Ｌ及びＭが共に単結合である請求項１記載の一般式（Ｉ）で表わされる化合物。
【請求項３】
R^2が炭素原子数３～７の直鎖状２－アルケニル基である請求項１又は２記載の一般式（Ｉ）で表わされる化合物。
【請求項４】
請求項１～３記載の一般式（Ｉ）で表わされる化合物を含有する液晶組成物。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は電気光学的液晶表示材料として有用な、新規な４－アルケニルオキシ－３，５－ジフルオロベンゼン誘導体である液晶性化合物、及びそれを含有する液晶組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワープロ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ等に用いられるようになっている。液晶表示方式としては、その代表的なものにＴＮ（捩れネマチック）型、ＳＴＮ（超捩れネマチック）型、ＤＳ（動的光散乱）型、ＧＨ（ゲスト・ホスト）型あるいはＦＬＣ（強誘電性液晶）等が知られており、現在主流となっているのはＴＮ型及びＳＴＮ型である。また駆動方式としても従来のスタティック駆動からマルチプレックス駆動が一般的になり、さらに単純マトリックス方式、最近ではアクティブマトリックス方式が実用化されている。これらのうち、アクティブマトリックス方式においては、非常に高画質の表示が可能であり、視野角が広く、高精細化、カラー化が容易で、動画表示も可能であるため、今後の液晶表示方式の主流になると考えられている。
【０００３】
このアクティブマトリックス表示方式に用いられる液晶材料としては、通常の液晶表示と同様に、種々の特性が要求されているが、特に、（１）比抵抗が高く、電圧の保持率に優れること、（２）しきい値電圧（V_{th}）が低いこと、（３）液晶相の温度範囲が広いこと等が重要である。
【０００４】
通常、液晶表示におけるしきい値電圧（V_{th}）は式（ａ）
【０００５】
【数１】

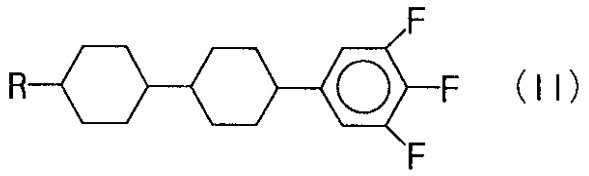
$$Vth = k\sqrt{K / \Delta\varepsilon}$$

【０００６】
（式中、ｋは比例定数を、Ｋは弾性定数を、Δεは誘電率異方性をそれぞれ表わす。）で表わされるが、この式からわかるように、しきい値電圧を低くするためには液晶材料の弾性定数を小さくするか、あるいは誘電率異方性を大きくする必要がある。
【０００７】
しかしながら、誘電率異方性の大きい液晶化合物は、極性の大きいものが多く、高い比抵抗値や電圧保持率の液晶材料を得ることを困難にさせる傾向を有する。そのため、こうした目的には弾性定数が小さい液晶材料が必要である。
【０００８】
弾性定数の小さい液晶材料としては、２環性の化合物が挙げられる。しかしながら、２環性の化合物は、添加により組成物の液晶相の上限温度を大幅に低下させてしまう傾向を有するものが多い。
【０００９】
そこで、液晶組成物の温度範囲を特に高温域に拡大させるためには、３環性あるいは４環性の、液晶相の上限温度の高い化合物を添加する必要がある。しかしながら、このように上限温度の高い化合物は弾性定数が大きいものが多く、添加により組成物のしきい値電圧を大きく上昇させてしまう傾向を有する。
【００１０】

また、液晶相の温度範囲を狭くすることなく、しきい値電圧を低下させる化合物として、一般式（ＩＩ）

【００１１】

【化２】



(II)

【００１２】

（式中、Ｒはアルキル基を表わす。）で表わされる化合物等が知られている。（特開平２－２３３６２６号公報に記載）

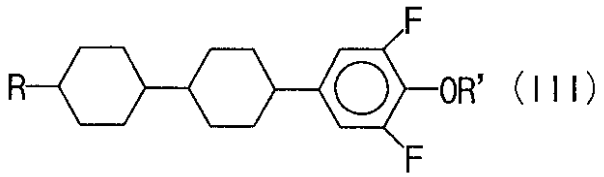
しかしながら、この化合物の液晶相の上限温度はあまり高くなく、添加による組成物の液晶相の上限温度の上昇も、ほとんど期待できなかった。しかも融点が低くないうえに、添加による組成物の融点の降下も少なく、さらにネマチック相の低温域にスメクチック相を有するため、多量の添加により、低温域におけるネマチック相の安定性に問題が生じ、添加量もかなり制限されていた。

【００１３】

上記のような一般式（ＩＩ）で表わされる化合物の欠点を補うため、本発明者らは一般式（ＩＩＩ）

【００１４】

【化３】



(III)

【００１５】

（式中、ＲおよびＲ’はそれぞれアルキル基を表わす。）で表わされる、４－アルコキシ－３，５－ジフルオロベンセン系化合物を開発した。この一般式（ＩＩＩ）で表わされる化合物は、液晶相の温度範囲が特に高温域まで大きく改善され、温度範囲の広い液晶組成物を得ることが容易となったが、融点はあまり低くなっておらず、低温域における充分な液晶相の温度範囲が確保できなかった。

【００１６】

従って、液晶相の温度範囲が低温域から高温域まで広く、添加により組成物のしきい値電圧を低下させるような液晶化合物を得ることはかなり困難であった。

【００１７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、以上の目的に応じ、融点が低く、広い温度範囲でネマチック相を有し、添加により組成物のしきい値電圧をほとんど上昇させることなく融点を降下させ、しかも液晶相の上限温度を上昇させるような化合物を提供し、また、その化合物を含有し、液晶相の温度範囲が広く、且つしきい値電圧の低い液晶組成物を提供することにある。

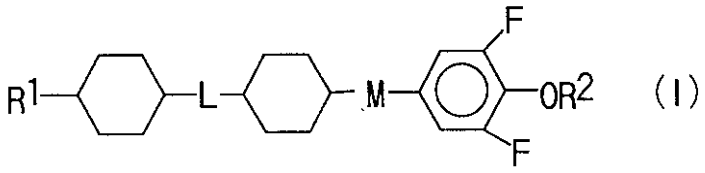
【００１８】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために、一般式（Ｉ）

【００１９】

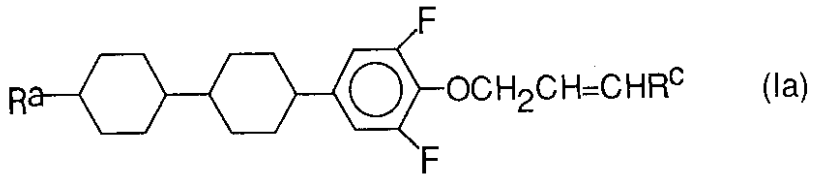
【化４】

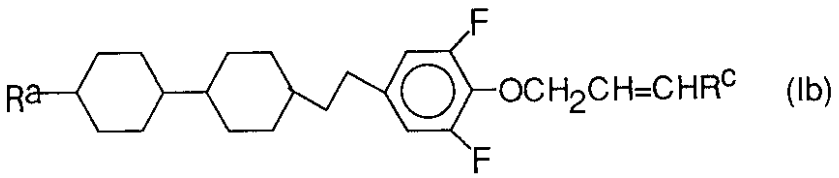


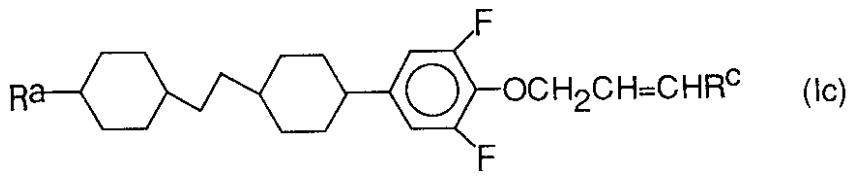
【００２０】
（式中、R^1は炭素原子数１～１２のアルキル基または炭素原子数２～１２のアルケニル基を表わすが、好ましくは炭素原子数１～１０の直鎖状アルキル基を表わし、さらに好ましくは炭素原子数１～７の直鎖状アルキル基を表わす。Ｌ及びＭはそれぞれ独立的に、単結合または－CH_2 CH_2－を表わすが、少なくとも一方は単結合を表わし、特に好ましくは共に単結合を表わす。R^2は炭素原子数３～１２の直鎖状アルケニル基を表わすが、好ましくは炭素原子数３～７の直鎖状２－アルケニル基を表わす。また、シクロヘキサン環はトランス配置である。）で表わされる４－アルケニルオキシ－３，５－ジフルオロベンゼン誘導体を提供する。

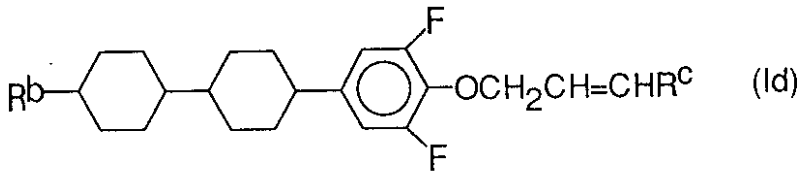
【００２１】
本発明の一般式（Ｉ）で表わされる化合物において、好ましくは一般式（Ｉａ）～一般式（Ｉｄ）

【００２２】
【化５】









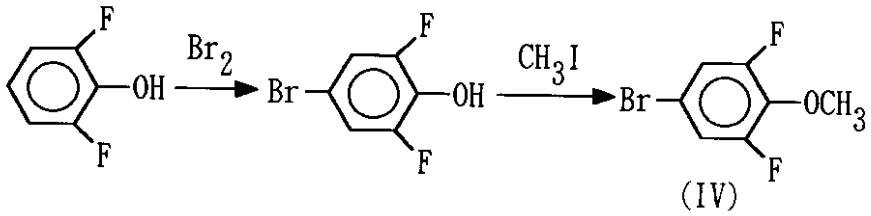
【００２３】
（式中、R^aは炭素原子数１～７の直鎖状アルキル基を表わし、R^bは炭素原子数２～７の直鎖状アルケニル基を表わし、R^cは水素原子または炭素原子数１～４の直鎖状アルキル基を表わす。）で表わされる化合物であり、特に好ましくは、一般式（Ｉａ）で表わされる化合物である。

【００２４】
本発明の一般式（Ｉａ）で表わされる化合物は、例えば、以下の製造方法に従って製造す

ることができる。

【００２５】

【化６】

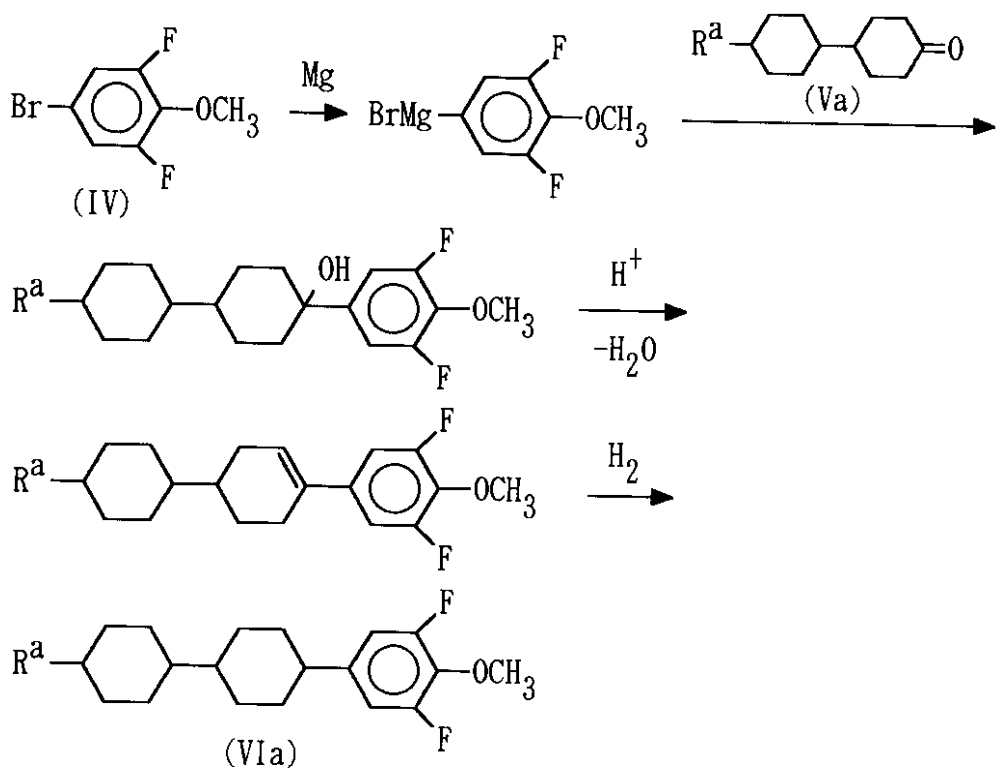


【００２６】

まず、２，６－ジフルオロフェノールを臭素化して４－ブロモ－２，６－ジフルオロフェノールを得る。これを、塩基存在下でヨウ化メチルと反応させて、式（ＩＶ）の４－メトキシ－１－ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼンを得る。

【００２７】

【化７】

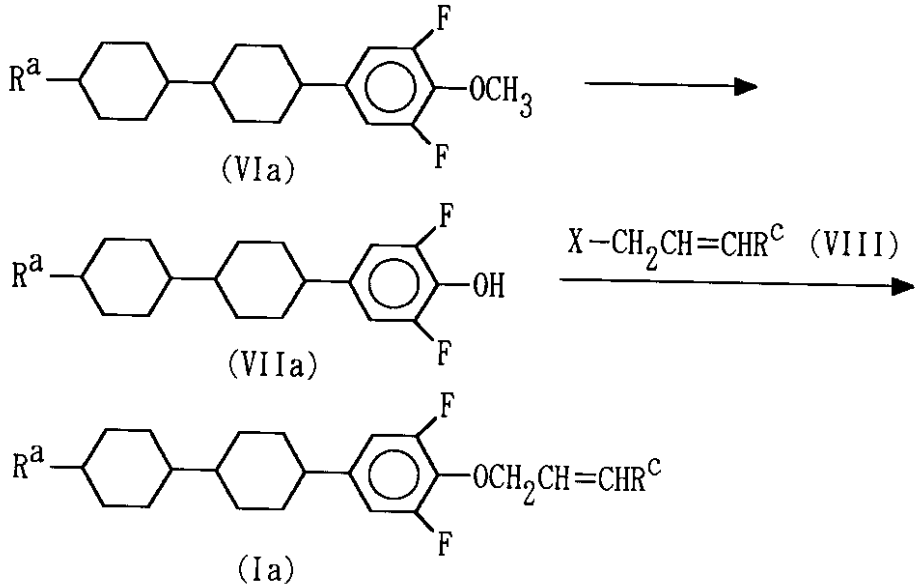


【００２８】

（式中、R^aは、前述と同じ意味を表わす。）次に、式（ＩＶ）の化合物をマグネシウムと反応させてグリニヤール反応剤とし、これを一般式（Ｖａ）で表わされる４－（トランス－４－アルキルシクロヘキシル）シクロヘキサノンと反応させる。反応後、脱水、水素添加することにより中央のシクロヘキサン環の立体配置による異性体混合物が得られる。これらを分割、または塩基により異性化させて、一般式（ＶＩａ）で表わされる１－［トランス－４－（トランス－４－アルキルシクロヘキシル）シクロヘキシル］－３，５－ジフルオロ－４－メトキシベンゼンを得ることができる。

【００２９】

【化８】



【００３０】

（式中、R^a及びR^cは前述と同じ意味を表わし、Ｘは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはｐ－トルエンスルホニル基等の脱離基を表わす。）

さらに、一般式（ＶＩａ）の化合物を、臭化水素酸あるいはヨウ化トリメチルシリル等により脱メチル化して、一般式（ＶＩＩａ）で表わされる４－［トランス－４－（トランス－４－アルキルシクロヘキシル）シクロヘキシル］－２，６－ジフルオロフェノールとする。ここに塩基存在下で、一般式（ＶＩＩＩ）で表わされる化合物と反応させることにより、一般式（Ｉａ）の化合物を得ることができる。

【００３１】

ここで、R^2が１－アルケニル基の化合物は、一般式（Ｉａ）の化合物を強塩基で異性化させること等により得ることができる。

また、R^2が１あるいは２－アルケニル基以外の化合物は、一般式（ＶＩＩＩ）の化合物に代えて、

【００３２】

【化９】

Ｘ－R^2

（式中、R^2及びＸは前述と同じ意味を表わす。）を用いることにより、同様にして製造することができる。

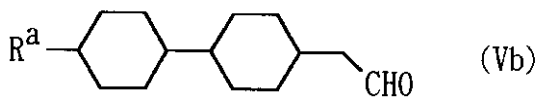
【００３３】

本発明の一般式（Ｉｂ）で表わされる化合物は、例えば、以下の製造方法に従って製造することができる。

上記の一般式（Ｉａ）で表わされる化合物の製造方法において、一般式（Ｖａ）で表わされる化合物に代えて、一般式（Ｖｂ）

【００３４】

【化１０】

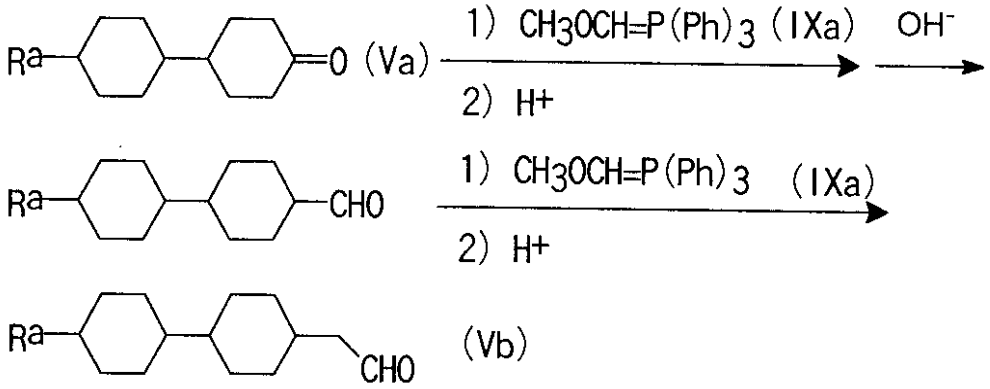


【００３５】

（式中、R^a は前述と同じ意味を表わす。）で表わされる４－（トランス－４－アルキルシクロヘキシル）シクロヘキサンエタナールを用いることにより、一般式（Ｉｂ）の化合物を得ることができる。ここで一般式（Ｖｂ）の化合物は、例えば、以下の製造方法に従って製造することができる。

【００３６】

【化１１】



【００３７】

（式中、R^a は前述と同じ意味を表わす。）

即ち、一般式（Ｖａ）の化合物に、式（ＩＸａ）のウィッティヒ反応剤を反応させ、酸処理を行う工程を２回繰り返すことにより容易に得ることができる。

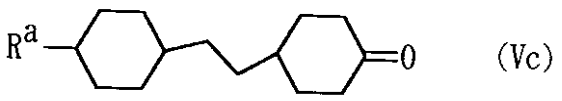
【００３８】

また、本発明の一般式（Ｉｃ）で表わされる化合物は、例えば、以下の方法に従って製造することができる。

前記の一般式（Ｉａ）で表わされる化合物の製造方法において、一般式（Ｖａ）で表わされる化合物に代えて、一般式（Ｖｃ）

【００３９】

【化１２】

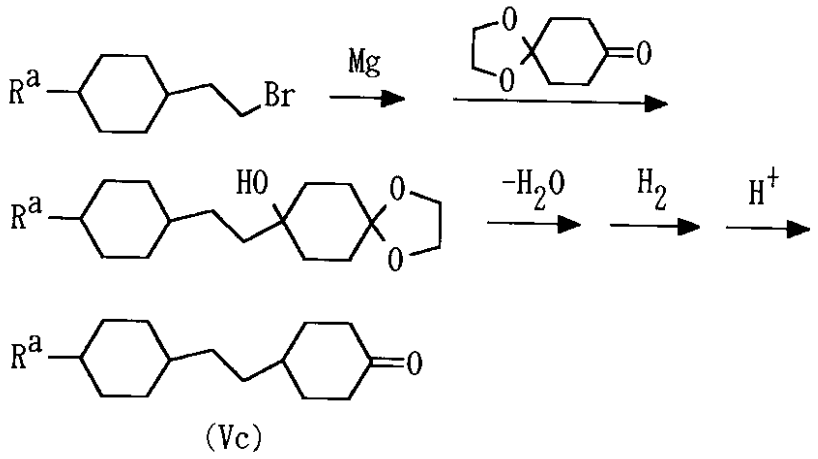


【００４０】

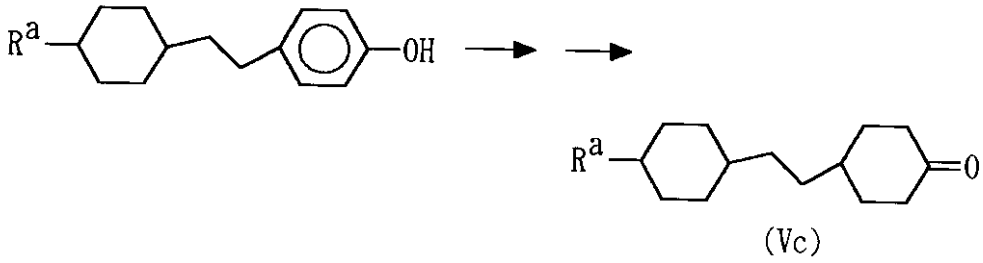
（式中、R^a は前述と同じ意味を表わす。）で表わされる４－［２－（トランス－４－アルキルシクロヘキシル）エチル］シクロヘキサノンを用いることにより、一般式（Ｉｃ）の化合物を得ることができる。ここで一般式（Ｖｃ）で表わされる化合物は、例えば、以下の製造方法に従って製造することができる。

【００４１】

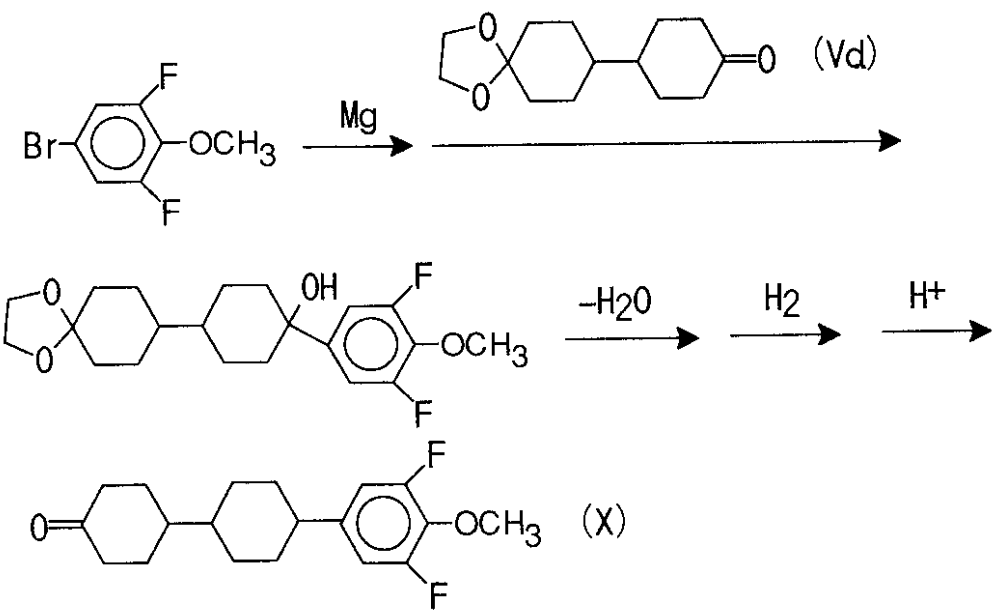
【化１３】



【００４２】
（式中、Ｒ^{a}は前述と同じ意味を表わす。）
即ち、トランス－４－アルキル－１－（２－ブロモエチル）シクロヘキサンをグリニヤール反応剤とし、これをシクロヘキサン－１，４－ジオンのモノエチレンアセタールと反応させ、脱水、水素添加の後アセタールをはずすことにより、一般式（Ｖｃ）の化合物を容易に得ることができる。
【００４３】
【化１４】

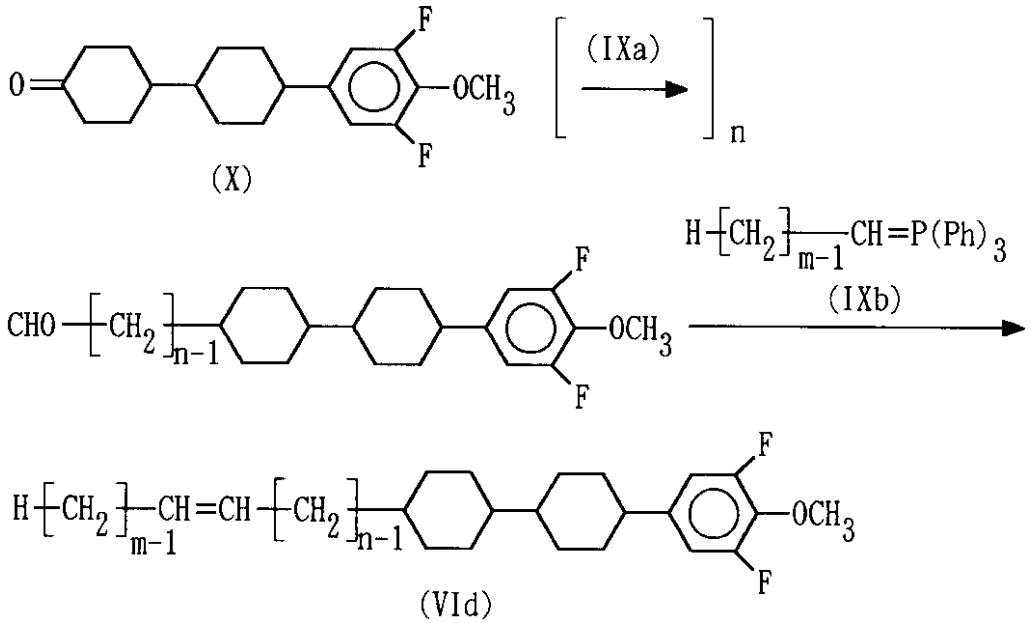


【００４４】
（式中、Ｒ^{a}は前述と同じ意味を表わす。）
あるいは、４－［２－［トランス－４－アルキルシクロヘキシル］エチル］フェノールをルテニウム触媒等の存在下に水素添加し、次いで水酸基を酸化しても得ることができる。
【００４５】
さらに、本発明の一般式（Ｉｄ）で表わされる化合物は、例えば、以下の製造方法に従って製造することができる。
【００４６】
【化１５】



【００４７】
前記の一般式（Ｉａ）で表わされる化合物の製造方法において、一般式（Ｖａ）の化合物に代えて、一般式（Ｖｄ）で表わされるビシクロヘキサン－４，４’－ジオンのモノエチレンアセタールと反応させ、脱水、水素添加の後アセタールをはずすことにより、式（Ｘ）の４－［トランス－４－（４－メトキシ－３，５－ジフルオロフェニル）シクロヘキシル］シクロヘキサノンを得る。

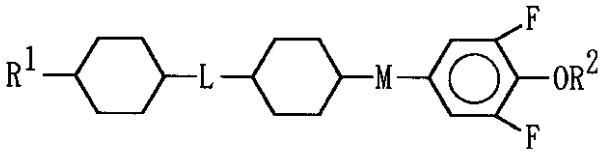
【００４８】
【化１６】



【００４９】
（式中、ｎ、ｍはそれぞれ１以上の整数を表わすが、ｎ＋ｍ≦１０である。）次いで、式（Ｘ）の化合物に、式（ＩＸａ）のウィッティヒ反応剤をｎ回反応させ、さらに式（ＩＸｂ）のウィッティヒ反応剤を反応させることにより、側鎖の任意の位置に二重結合を有する一般式（ＶＩｄ）で表わされる化合物を得る。ここで、ｍ≧２の場合、シス体が主として得られるが、これらはｐ－トルエンスルフィン酸等の触媒あるいは増感剤の存在下に光照射するなど通常の方法により、トランス体に異性化することが可能である。

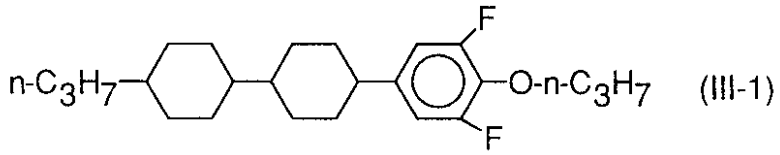
【００５０】
この一般式（ＶＩｄ）の化合物を脱メチル化、アルケニル化することによって、本発明の一般式（Ｉｄ）で表わされる化合物を容易に得ることができる。
斯くして製造された一般式（Ｉ）で表わされる化合物の代表例を第１表に掲げる。
【００５１】
【表１】

第　１　表



No.	R^1	L	M	R^2	相転移温度(℃)
1	$n\text{-}C_3H_7$	単結合	単結合		23.2(Cr-N) 149.7(N-I)

【００５２】
（表中、Ｃｒは結晶相を、Ｎはネマチック相を、Ｉは等方性液体相をそれぞれ表わす。）
第１表から、本発明の一般式（Ｉ）で表わされる化合物は融点が低く、しかも高い温度までネマチック液晶相を示すことが明らかである。これに対し、第１表中の（Ｎｏ．１）の化合物の類似構造を有する一般式（ＩＩＩ－１）
【００５３】
【化１７】



【００５４】
の化合物と比較すると、ネマチック相上限温度（T_{N-I}）はほとんど変わらないにもかかわらず、融点においては、一般式（ＩＩＩ－１）の化合物が５５．５℃であるのに対し、（Ｎｏ．１）の化合物は２３．２℃であり、本願発明の化合物が３０℃以上も低い。従って、通常の母体液晶に添加した場合に、液晶相の温度範囲を大きく拡大することが可能である。
【００５５】
本発明の一般式（Ｉ）で表わされる化合物は、他のネマチック液晶化合物との混合物の状態で、ＴＮ型あるいはＳＴＮ型といった電界効果型表示セルの材料として、組成物のしきい値電圧をほとんど上昇させることなく、液晶相の温度範囲を拡大する目的に使用することができ、アクティブマトリックス駆動用液晶材料の構成成分として特に適している。
【００５６】
この組成物中において、一般式（Ｉ）で表わされる化合物と混合して使用することのでき

るネマチック液晶化合物の好ましい代表例としては、例えば、４－置換安息香酸４－置換フェニルエステル、４－置換シクロヘキサンカルボン酸４－置換フェニルエステル、４－置換シクロヘキサンカルボン酸４’－置換ビフェニリルエステル、４－（４－置換シクロヘキサンカルボニルオキシ）安息香酸４－置換フェニルエステル、４－（４－置換シクロヘキシル）安息香酸４－置換フェニルエステル、４－（４－置換シクロヘキシル）安息香酸４－置換シクロヘキシルエステル、４，４’－置換ビフェニル、１－（４－置換フェニル）－４－置換シクロヘキサン、４，４’－置換ビシクロヘキシル、４，４”－置換テルフェニル、１－（４’－置換ビフェニリル）－４－置換シクロヘキサン、１－（４－置換シクロヘキシル）－４－（４－置換フェニル）シクロヘキサン、４，４”－置換テルシクロヘキサン、２－（４－置換フェニル）－５－置換ピリミジン、２－（４’－置換ビフェニリル）－５－置換ピリミジンなどを挙げることができる。

【００５７】

このうち、アクティブマトリックス駆動用としては、４，４’－置換ビフェニル、１－（４－置換フェニル）－４－置換シクロヘキサン、４，４’－置換ビシクロヘキシル、４，４”－置換テルフェニル、１－（４’－置換ビフェニリル）－４－置換シクロヘキサン、１－（４－置換シクロヘキシル）－４－（４－置換フェニル）シクロヘキサン、４，４”－置換テルシクロヘキサン等が好ましく、１－（４－置換フェニル）－４－置換シクロヘキサン、１－（４’－置換ビフェニリル）－４－置換シクロヘキサン、１－（４－置換シクロヘキシル）－４－（４－置換フェニル）シクロヘキサンが適している。

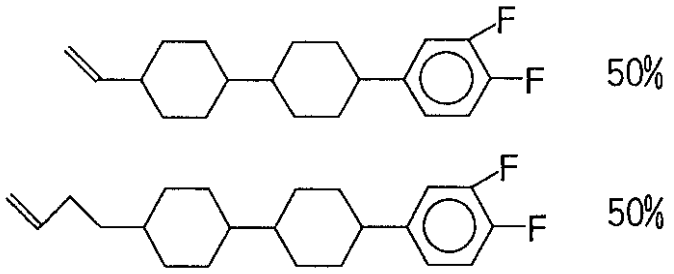
【００５８】

本発明の一般式（Ｉ）の化合物の効果は、後述の実施例にも示したが、以下の例からも明らかである。

ネマチック液晶材料として、特にアクティブマトリックス用として好適な母体液晶（Ａ）

【００５９】

【化１８】



【００６０】

（式中、シクロヘキサン環はトランス配置を表わし、「％」は「重量％」を表わす。）は、１１６．７℃以下ネマチック相を示し、低温で放置して結晶化させた後にその融点を測定したところ、約１１℃であり、これを用いて作製したＴＮセル（セル厚８．０μｍ）のしきい値電圧（V_{th}）は２．４３Ｖであった。

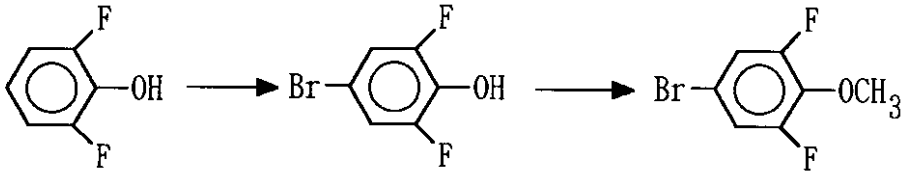
【００６１】

この母体液晶（Ａ）８５重量％及び第１表中の（Ｎｏ．１）の化合物１５重量％からなる液晶組成物（Ｍ－１）を調製した。この（Ｍ－１）のネマチック相の上限温度（T_{N-I}）は１２１．０℃と大きく上昇した。また、同様にして融点を測定したところ、－５℃と大きく低下した。さらに、これを用いて作製したＴＮセル（セル厚７．７μｍ）のしきい値電圧（V_{th}）は、２．５３Ｖとその上昇をわずかに抑えることができた。さらにこの組成物の比抵抗は10^{12}Ωｃｍ以上と大きく、このセルの電圧保持率は非常に高かった。

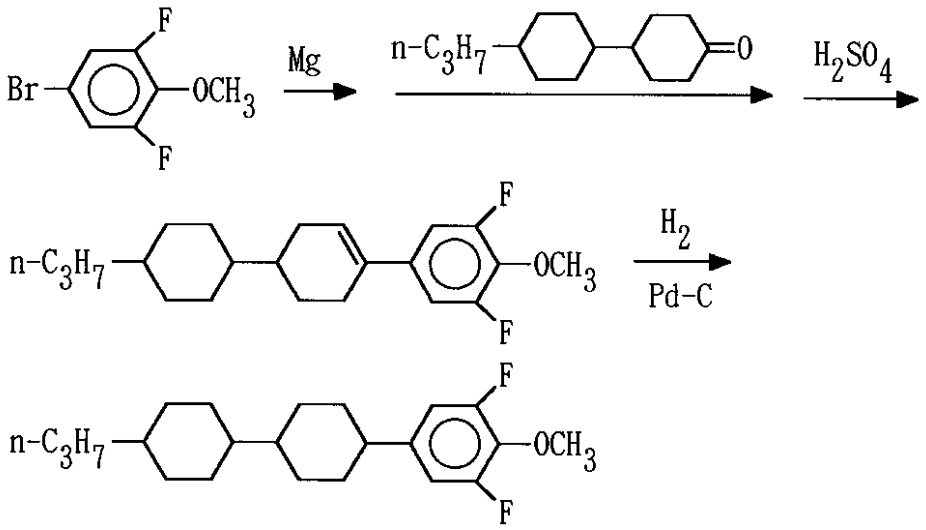
【００６２】

以上の結果から、本発明の一般式（〓）で表わされる化合物は、ネマチック液晶相を示す母体液晶に添加することにより、しきい値電圧（V_{th}）をほとんど上昇させることなく、しかも液晶相の温度範囲を低温域にも高温域にも拡大できる効果を有することが明らか

である。
【００６３】
【実施例】
以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【００６４】
なお、相転移温度の測定は温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡及び示差走査熱量計（ＤＳＣ）を併用して行った。また、化合物の構造は核磁気共鳴スペクトル（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）、質量スペクトル（ＭＳ）等により確認した。ＮＭＲにおけるＣＤＣｌ$_{3}$は溶媒を表わし、ｓは１重線、ｄは２重線、ｔは３重線、ｍは多重線を表わし、Ｊはカップリング定数を表わす。ＭＳにおけるＭ$^{+}$は親ピークを表わす。
（参考例）　　１－［トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］－３，５－ジフルオロ－４－メトキシベンゼンの合成
（１－ａ）　　４－ブロモ－２，６－ジフルオロアニソールの合成
【００６５】
【化１９】



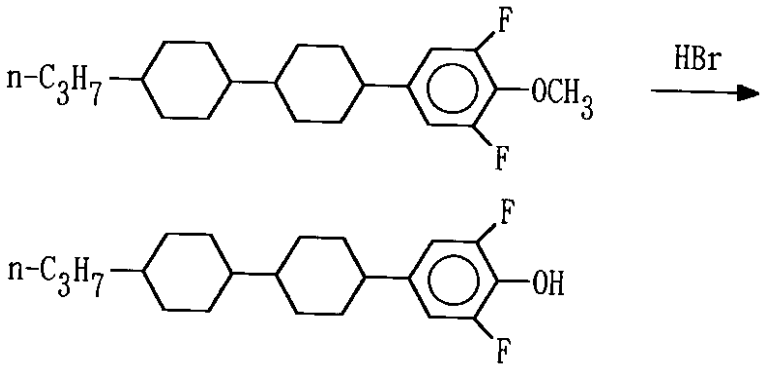
【００６６】
市販の２，６－ジフルオロフェノール１８．０ｇをジクロロメタン１００ｍｌ及びピリジン１１．０ｇに溶解し、５℃で冷却した。冷却後、攪拌下で臭素２７ｇを３０分間で滴下した。反応終了後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えて過剰の臭素を分解し、有機層を分離し、水層から反応生成物をジクロロメタンで抽出し、有機相を合わせた。有機相を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した後、溶媒を溜去して、４－ブロモ－２，６－ジフルオロフェノールの粗結晶２８．６ｇを得た。
【００６７】
次に、上記で得た４－ブロモ－２，６－ジフルオロフェノール２８．６ｇをアセトン１５０ｍｌに溶解し、炭酸カリウム２８ｇを加えた。ここにヨウ化メチル２９．１ｇを滴下し、還流下で１時間加熱攪拌した後、稀塩酸を加えて酸性とし、アセトンを減圧下で溜去して、反応生成物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した後、溶媒を溜去して、得られた粗生成物を減圧下で蒸留（９２～９３℃／２３ｍｍＨｇ）して、４－ブロモ－２，６－ジフルオロアニソール２６．９ｇを得た。
（１－ｂ）　　１－［トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］－３，５－ジフルオロ－４－メトキシベンゼンの合成
【００６８】
【化２０】



【００６９】
上記（１－ａ）で得た４－ブロモ－２，６－ジフルオロアニソール２６．９ｇを、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１４０ｍｌに溶解した。この溶液を、マグネシウム３．５ｇのＴＨＦ１０ｍｌ懸濁液に、穏やかな還流が続く温度に保ちながら滴下し、さらに１時間加熱撹拌した。反応終了後、室温まで放冷し、これに４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキサノン２６．８ｇのＴＨＦ１４０ｍｌ懸濁液を３０分間で滴下し、さらに３時間撹拌した。反応終了後、稀塩酸を加え、反応生成物を酢酸エチルで抽出した。溶媒を溜去した後、抽出物をトルエン２００ｍｌに溶解し、硫酸１ｍｌを加え、１１０℃で１時間撹拌した。反応終了後、反応生成物を室温で放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した後、溶媒を溜去して、１－［４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキセン－１－イル］－３，５－ジフルオロ－４－メトキシベンゼンの粗結晶３９．６ｇを得た。

【００７０】
上記で得た１－［４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキセン－１－イル］－３，５－ジフルオロ－４－メトキシベンゼンの全量を酢酸エチル４００ｍｌに溶解し、パラジウム－炭素４．０ｇを加え、常圧の水素雰囲気下、室温で４時間接触還元した。反応終了後、触媒を濾別し、溶媒を溜去して、１－［４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］－３，５－ジフルオロ－４－メトキシベンゼンの粘ちゅうな油状物を得た。これをエタノールから再結晶させて、白色結晶３７．４ｇを得た。
ＮＭＲ：δ＝０．８４～０．９５（ｔ，３Ｈ），１．０～２．３４（ｍ，１４Ｈ），３．８８（ｓ，３Ｈ），７．２６（ｄ，Ｊ＝８Ｈｚ，２Ｈ）
ＭＳ：ｍ／ｅ＝３５０（M^+）
（１－ｃ）　２，６－ジフルオロ－４－［トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］フェノールの合成

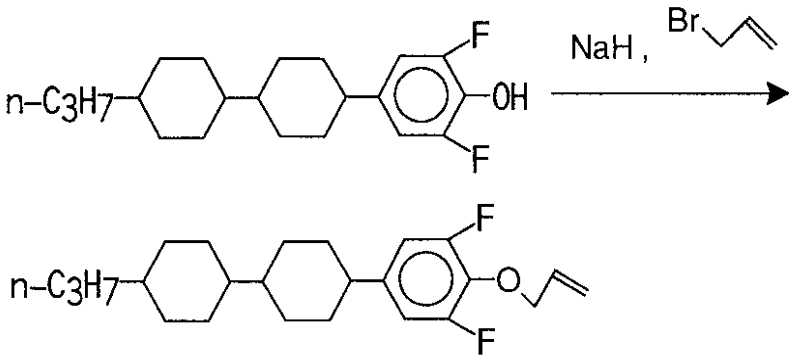
【００７１】
【化２１】



【００７２】
上記（１－ｂ）で得た、１－［トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］－３，５－ジフルオロ－４－メトキシベンゼン２７．２ｇを酢酸５６０ｍｌに溶解した。溶解後、４８％臭化水素酸８００ｍｌを加え、８時間加熱還流した。反応終了後、放冷し、反応液を水にあけ、反応生成物をトルエンで抽出した。抽出後、水層が中性になるまで水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥し、溶媒を溜去して得られた粗結晶を、ヘキサンから再結晶させて、２，６－ジフルオロ－４－［トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］フェノール１８．４ｇを得た。

（実施例１）　　１－［トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］－３，５－ジフルオロ－４－アリルオキシベンゼン（第１表中のＮｏ．１の化合物）の合成

【００７３】
【化２２】

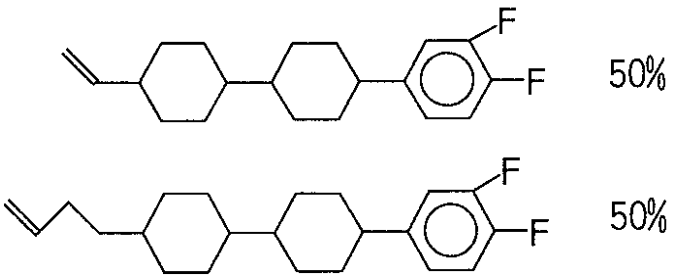


【００７４】
上記参考例で得た２，６－ジフルオロ－４－［トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］フェノール１．５ｇのＴＨＦ１５ｍｌ懸濁液を、水素化ナトリウム０．１４ｇのＴＨＦ１５ｍｌ懸濁液中に滴下し、１時間室温で攪拌した。さらに、臭化アリル０．６１ｇのＴＨＦ１０ｍｌ溶液を滴下し、さらに３時間加熱還流した。反応終了後、放冷し、反応液に水を加え、反応生成物をトルエンで抽出した。抽出液を、水及び飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を溜去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル）を用いて精製して、さらにエタノールから再結晶させて、１－［トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル］－３，５－ジフルオロ－４－アリルオキシベンゼンの白色結晶１．１ｇを得た。

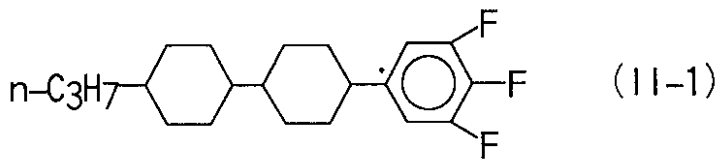
相転移温度（℃）：２３．２（Ｃｒ→Ｉ）、１５４．５（Ｎ－Ｉ）

ＮＭＲ：δ＝０．８７（ｍ，５Ｈ），０．９８～１．１６（ｍ，４Ｈ），１．７４（ｍ，４Ｈ），１．８５（ｍ，４Ｈ），２．３６（ｔｔ，Ｊ＝１２，１．５Ｈｚ，１Ｈ），４．

５９（ｄ，Ｊ＝６Ｈｚ，２Ｈ），５．２４（ｄ，Ｊ＝１０Ｈｚ，１Ｈ），５．３５（ｄｄ，Ｊ＝１７，１．５Ｈｚ，１Ｈ），６．０～６．１（ｍ，１Ｈ），６．７（ｍ，２Ｈ）
ＭＳ：３７６（M^+）
（実施例２）　液晶組成物の調製
【００７５】
【化２３】



【００７６】
（式中、シクロヘキサン環はトランス配置を表わし、「％」は「重量％」を表わす。）からなる母体液晶（Ａ）を調製したところ、１１６．７℃以下でネマチック（Ｎ）相を示した。また、低温で放置して結晶化させた後、融点を測定したところ、約１１℃であった。また、これを用いて作製したＴＮセルのしきい値電圧（V_{th}）は以下の通りであった。
【００７７】
Ｎ相の上限温度（T_{N-I}）　１１６．７℃
融点　約１１℃
しきい値電圧（V_{th}）　２．４３Ｖ
この母体液晶（Ａ）８５重量％及び実施例１で得られた（Ｎｏ．１）の化合物１５重量％からなる液晶組成物（Ｍ－１）を調製した。この（Ｍ－１）のＮ相の上限温度（T_{N-I}）、融点は以下の通りであった。
【００７８】
Ｎ相の上限温度（T_{N-I}）　１２１．０℃
融点　約－５℃
しきい値電圧（V_{th}）　２．５３Ｖ
このように（Ｎｏ．１）の化合物は、組成物のT_{N-I}を大きく上昇させることができ、しかもしきい値電圧をほとんど上昇させていないことが明らかである。
（比較例１）
母体液晶（Ａ）８５重量％及び（Ｎｏ．１）の化合物の類似構造を有する式（ＩＩ－１）
【００７９】
【化２４】



【００８０】
の化合物１５重量％からなる液晶組成物（Ｍ－２）を調製した。この（Ｍ－２）のT_{N-I}、融点及び同様にして測定したV_{th}は以下の通りであった。
Ｎ相の上限温度（T_{N-I}）　１１２．８℃
融点　約　６℃
しきい値電圧（V_{th}）　２．２７Ｖ

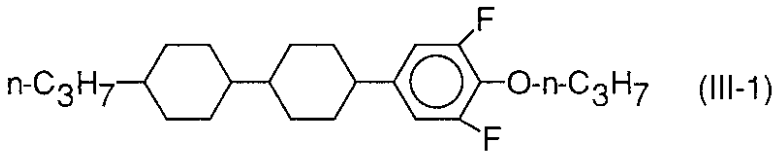
このように（Ｍ－１）と比較すると、V_{th}は低下したものの、T_{N-I}も大きく低下してしまい、また融点もあまり降下しなかった。

（比較例２）

母体液晶（Ａ）８５重量％及び（Ｎｏ．１）の化合物の類似構造を有する一般式（ＩＩＩ－１）

【００８１】

【化２５】



【００８２】

の化合物１５重量％からなる液晶組成物（Ｍ－３）を調製した。この（Ｍ－３）のT_{N-I}、融点及び同様にして測定したV_{th}は以下の通りであった。

Ｎ相の上限温度（T_{N-I}）　１２４．３℃

融点　約　２℃

しきい値電圧（V_{th}）　２．５５Ｖ

このように（Ｍ－１）と比較すると、T_{N-I}はほとんど変わらなかったが、融点は大きく上昇してしまい、V_{th}もやや上昇してしまった。

【００８３】

【発明の効果】

本発明に係わる一般式（Ｉ）で表わされる化合物は、実施例に示したように工業的にも容易に製造でき、熱、光、水等に対し、化学的に安定である。また、ネマチック液晶として現在汎用されている母体液晶との相溶性にも優れている。しかも、添加により、組成物のしきい値電圧（V_{th}）をあまり上昇させることなく、液晶相の温度範囲を低温域にも高温域にも拡大させることが可能である。従って、温度範囲が広く、かつ低電圧駆動が要求される各種液晶表示素子、特にアクティブマトリックス駆動用の液晶材料として非常に有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献　独国特許出願公開第０４２２３５０１（ＤＥ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)

C07C 43/00
C09K 19/00
G02F 1/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)