(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 15/38

(45) 공고일자 2000년04월15일
(11) 등록번호 10-0251144
(24) 등록일자 2000년01월10일

(21) 출원번호 10-1992-0001618
(22) 출원일자 1992년02월01일
(65) 공개번호 특1992-0016392
(43) 공개일자 1992년09월24일

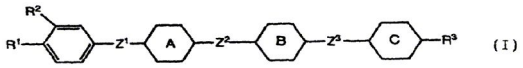
(30) 우선권주장 305/91 1991년02월01일 스위스(CH)
(73) 특허권자 메르크 파텐트 게엠베하 플레믹 크리스티안
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자 리하르트 부헥커
스위스연방 CH-8008 쭈리히 펠젠스트라세 10
마르틴 샤트
스위스연방 CH-4411 셀티스버그 리이스탈레르스트라세 77
알로이스 빌리거
스위스연방 CH-4055 바즐 임 에팅게르호프 5
(74) 대리인 장성구, 김창세

심사관 : 고태욱

(54) 4개의 고리를 갖는 화합물

요약

본 발명은 하기 일반식(I)의 화합물, 그의 제조방법, 상기 화합물을 함유하는 액정 혼합물 및 전광 목적을 위한 이들 화합물의 용도에 관한 것이다.



상기식에서,

고리 A, B 및 C, Z^1, Z^2, Z^3, R^1, R^2 및 R^3는 특허청구 범위 제1항에 나타낸 의미를 갖는다.

명세서

[발명의 명칭]

4개의 고리를 갖는 화합물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규한 4개의 고리로 이루어진 화합물, 그의 제조방법, 이들 화합물을 함유하는 액정 혼합물 및 전광 목적을 위한 이들 화합물 또는 혼합물의 용도에 관한 것이다.

액정은 주로 지시 장치에서 유전체로 사용되는데, 이것은 상기 물질의 광학성이 인가 전압에 의해 영향받을 수 있기 때문이다. 액정을 기재로 하는 전광 장치는 당해분야에 숙련된 자에게 공지되어 있으며 다양한 효과를 기초로 할 수 있다. 상기 장치의 예는 동적 산란 효과를 갖는 쎌, DAP(연합상의 변형 현상) 쎌, 게스트/호스트 쎌, 비틀린 네마틱 구조를 갖는 TN 쎌, STN('대단히 비틀린 네마틱')쎌, SBE('초 복굴절 효과')쎌 및 OMI('광학 방식 간섭')쎌이다. 가장 통상적인 지시 장치는 샤트 헬프리히(Schadt-Helfrich) 효과를 기초로 하며 비틀린 네마틱 구조를 갖는다.

액정 물질은 우수한 화학 및 열 안정성, 및 전기장과 전자기 방사선에 대해 무수한 안정성을 가져야 한다. 또한, 액정 물질은 낮은 점도를 가져야 하며 쎌에 짧은 반응시간, 낮은 임계 전위 및 높은 콘트라스트를 부여해야 한다. 또한, 이들은, 약 -30℃ 내지 약 80℃, 특히 -20℃ 내지 약 60℃의 통상적인 작업 온도에서, 적합한 메조상, 예를 들면, 상기에 언급한 쎌의 경우에는 네마틱 또는 콜레스테릭 메조상을 가져야 한다.

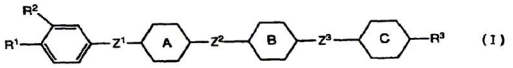
도전율, 유전 이방성 및 광학 이방성과 같은 다른 성질은 쎌 타입 및 가해진 장에 따라 다양한 필요조건들을 부합시켜야 한다.

예를들면, 비틀린 네마틱 구조를 갖는 쎌에 사용하기 위한 물질은 + 유전 이방성 및 가능한한 낮은 도전율을 가져야 한다. 최근에 능동적으로 어드레스된 액정 지시기, 예를들면, 텔레비젼 수상기의 TFT('박막 트랜지스터') 용도에 특히 관심을 가져왔다. 그러나, + 유전 이방성을 갖는 시아노 화합물을 사용하는 경우 상기 지시기에 주로 바람직하지 않게 높은 전류의 증가를 야기한다.

통상적으로 액정은 여러 성분의 혼합물로서 사용되기 때문에, 상기 성분들이 서로 우수한 혼화성을 갖는

것이 중요하다.

본 발명은 하기 일반식(I)의 화합물을 제공한다:



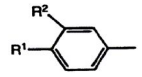
상기식에서, 고리 A 및 B는 각각 독립적으로 트랜스-1,4-사이클로헥실렌, 비치환되거나 할로겐 및/또는 시아노 및/또는 메틸로일- 또는 이치환된 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일 또는 피리미딘-2,5-디일을 의미하고, 고리 C는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 또는 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일을 의미하며, Z^1 및 Z^2는 각각 독립적으로 단일 결합, 또는 적어도 하나의 포화된 고리와 결합된 경우에는 또한 에틸렌을 의미하고, Z^3는 단일 결합 또는 에틸렌을 의미하며, R^1은 불소 또는 염소를 의미하고, R^2는 수소 또는 불소를 의미하며, R^3는 C_{2-12}-1E-알케닐, C_{4-12}-3E-알케닐, C_{5-12}-4-알케닐 또는 C_{2-12}-알콕시알킬을 의미하며, 이때 알콕시 알킬의 경우에는 산소 원자와 고리 C 사이에 5개 이하의 메틸렌 그룹이 위치하나, 단 (a) 고리 B가 (헤테로)방향족인 경우, 고리 A는 동시에 트랜스-1,4-사이클로헥실렌이 아니고, (b) 각각 단일 결합과 연결된 2개 이하의 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 그룹이 존재하며, (c) 고리 A 및 B 중 1개 이하가 피리딘-2,5-디일 또는 피리미딘-2,5-디일이고, (d) R^1이 불소를 의미하고 동시에 R^3가 C_{2-12}-1E-알케닐 또는 C_{4-12}-3E-알케닐을 의미하는 경우, R^2는 불소만을 나타낸다.

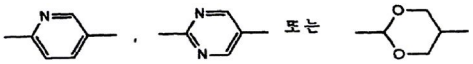
본 발명에 따른 화합물은 광범위한 네마틱상과 매우 높은 등명점을 갖는 액정이다. 동시에, 이들은 특히 비틀린 네마틱 구조를 갖는 지시장치에서 놀랄 정도로 짧은 스위칭 시간을 갖는다. 이들은 낮은 점도 및 통상의 액정 물질에서의 우수한 용해성을 갖는다. 특히, 이들은 액정 혼합물의 등명점을 매우 증가시키므로, 동시에 임계 전위를 증가시키거나 스위칭 시간을 과도하게 연장시키지 않고 네마틱 메조상을 개선시킨다.

본 발명에 따른 화합물은 네마틱 및 콜레스테릭 혼합물에 특히 적합하며, 서로간의 우수한 혼화성 및 공지된 액정 물질과의 우수한 혼화성으로 인해 상당히 고농도로 사용할 수 있다. 상기 화합물은 매우 유리한 방식으로 FTF 용도에 적합하다고 알려져 있다.

화합물(I)의 상기 정의에서, R^3에 대한 용어 '1E-알케닐', '3E-알케닐' 및 '4-알케닐'은 단독으로 각 경우에 단일 이중 결합이 존재하고 1,2-, 3,4- 또는 4,5-위치에 위치하는 알케닐 그룹을 포함한다. 또한, 고리 C와 이중 결합 또는 산소 원자 사이에 위치한 1E-, 3E- 또는 4-알케닐 그룹 또는 알콕시알킬 그룹, R^3의 일부는 항상 직쇄이며, 상기 알케닐 또는 알콕시알킬 그룹의 나머지 (말단) 부분은 직쇄이거나 분지될 수 있다.

'할로겐.'은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 의미한다.

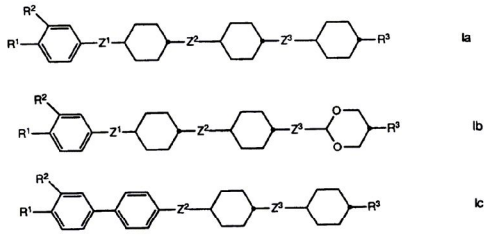
피리딘-2,5-디일 고리 또는 피리미딘-2,5-디일 고리 (고리 A 또는 B)중의 질소 원자 또는 질소 원자들의 위치 뿐 아니라, 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일 고리(고리 C)의 산소원자들의 위치는 단지 할로겐와 페닐 그룹  의방향으로만 향한다. 즉, 상기 일반식(I)에 존재할 수도 있는 상기 고리는 다음과 같이 배열된다.

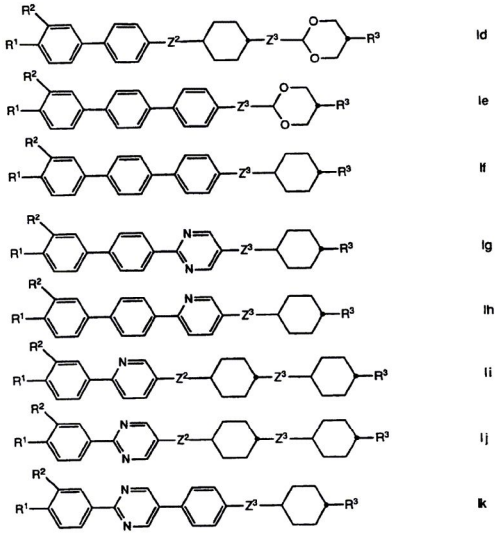


Z^1 및 Z^2의 정의에 나타낸 '포화된 고리'라는 용어는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 고리(고리 A 및/또는 고리 B)를 나타낸다. 단서 조항 (a)에 나타낸 '(헤테로) 방향족' 이란 용어는 고리 B가 비치환되거나 할로겐 및/또는 시아노 및/또는 메틸로일- 또는 이치환된 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일 또는 피리미딘-2,5-디일을 의미하는 경우, 즉 트랜스-1,4-사이클로헥실렌이 아닌 경우, 고리 B에 관한 것이다.

고리 A는 바람직하게 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 또는 (상기보다 보다 상세히 기술한 바와 같이) 임의로 치환된 1,4-페닐렌이고, 고리 B는 바람직하게 트랜스-1,4-사이클로헥실렌, 다음으로 임의로 치환된 1,4-페닐렌이다. 바람직하게, Z^1은 단일 결합을 의미하고, Z^2 및 Z^3는 둘다 에틸렌을 의미하지는 않으며, Z^3는 비닐, 1E-프로페닐, 1E- 또는 3-부테닐, 1E-, 3E- 또는 4-펜테닐, 1E- 또는 3E-헥세닐 또는 1E- 또는 3E-헵테닐을 의미한다. 고리 A 또는 B가 임의로 치환된 1,4-페닐렌을 의미하는 경우, 각 경우에 비치환된 1,4-페닐렌이 바람직하다.

일반식(I)은 바람직하게 하기 일반식(Ia) 내지 (Ik)의 화합물을 포함한다.





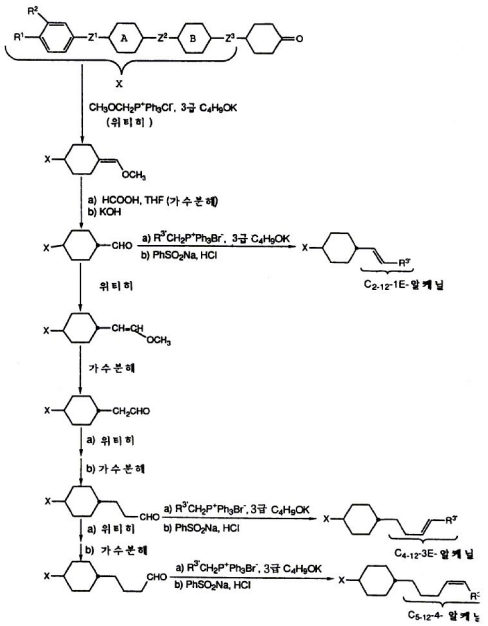
일반식(I) 화합물의 대표적인 각각의 예는 다음과 같다:

트랜스-5-(1E-부테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1, 1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(4-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로-3-플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로-3-플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-{트랜스-4'-(4-클로로-3-플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산,
트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산,
트랜스-5-(1E-부테닐)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산,
트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4'-(4-플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-{트랜스-4'-(4-플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(4-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-{트랜스-4'-(4-클로로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로-3-플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로-3-플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-부테닐)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-{트랜스-4'-(4-플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-[2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산,
트랜스-5-(3-부테닐)-2-[2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-[2-{트랜스-4'-(3,4-디플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-[2-{트랜스-4'-(4-플루오로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-[2-{트랜스-4'-(4-클로로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-[트랜스-4-(4'-클로로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-펜테닐)-2-[트랜스-4-(4'-클로로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-[트랜스-4-(4'-클로로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(4-펜테닐)-2-[트랜스-4-(4'-클로로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-[트랜스-4-(4'-클로로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-[트랜스-4-(4'-클로로-3'-플루오로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산,
트랜스-5-(3-부테닐)-2-[트랜스-4-(4'-클로로-3'-플루오로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-[트랜스-4-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-[트랜스-4-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-[트랜스-4-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(4-펜테닐)-2-[트랜스-4-(4'-플루오로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-[트랜스-4-(4'-플루오로-4-비페닐릴)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4-[2-(4'-클로로-4-비페닐릴)-에틸]-사이클로헥실}-1,3-디옥산, 트랜스-5-((3-부테닐)-2-{트랜스-4-[2-(4'-클

로로-4-비페닐릴)-에틸]-사이클로헥실}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4-[2-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-에틸]-사이클로헥실}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-{트랜스-4-[2-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-에틸]-사이클로헥실}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-{트랜스-4-[2-(4'-플루오로-4-비페닐릴)-에틸]-사이클로헥실}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-(4'-클로로-p-터페닐-4-일)-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-메톡시프로필)-2-(4'-플루오로-p-터페닐-4-일)-1,3-디옥산, 트랜스-5-(3-부테닐)-2-[2-(4'-플루오로-p-터페닐-4-일)-에틸]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(트랜스-4-비닐사이클로헥실)-2-[트랜스-4-(4-클로로페닐)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실)-2-[트랜스-4-(4-클로로페닐)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(트랜스-4-(3-메톡시프로필)-사이클로헥실)-2-[트랜스-4-(4-클로로페닐)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(트랜스-4-비닐사이클로헥실)-2-[트랜스-4-(3,4-디플루오로페닐)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실)-2-[트랜스-4-(3,4-디플루오로페닐)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(트랜스-4-(3-메톡시프로필)-사이클로헥실)-2-[트랜스-4-(4-플루오로페닐)-사이클로헥실]-1,3-디옥산, 트랜스-5-(트랜스-4-비닐사이클로헥실)-2-{2-[트랜스-4-(4-클로로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-1,3-디옥산, 트랜스-5-[트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-2-{2-[트랜스-4-(4-클로로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-1,3-디옥산, 트랜스-5-[트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-2-{2-[트랜스-4-(3,4-디플루오로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-1,3-디옥산, 트랜스-5-(트랜스-4-비닐사이클로헥실)-2-(4'-클로로-4-비페닐릴)-1,3-디옥산, 트랜스-5-[트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-2-(4'-클로로-4-비페닐릴)-1,3-디옥산, 트랜스-5-[트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-2-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-1,3-디옥산, 트랜스-5-[트랜스-4-(3-메톡시프로필)-사이클로헥실]-2-('4-플루오로-4-비페닐릴)-1,3-디옥산, 트랜스-5-[트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-2-[2-(4'-클로로-4-비페닐릴)-에틸]-1,3-디옥산, 4-[트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐, 4-[트랜스-4'-(1E-펜테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일]-3',4' -디플루오로비페닐, 4-[트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일} -3',4'-디플루오로비페닐, 4-[트랜스-4'-(3E-펜테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일]-3',4'-디플루오로비페닐, 4-[트랜스-4'-(4-펜테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-플루오로비페닐, 4-{트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일}-4'-플루오로비페닐, 4-{트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-클로로비페닐, 4-{트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-클로로비페닐, 4-{트랜스-4'-(3E-펜테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-클로로비페닐, 4-{트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4'-클로로-3'-플루오로비페닐, 4-{트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-클로로-3'-플루오로비페닐, 4-{2-[트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일]-에틸}-3',4'-비플루오로비페닐, 4-[2-{트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-3',4'-디플루오로비페닐, 4-[2-{트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-3',4'-디플루오로비페닐, 4-{2-[트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일]-에틸}-3',4'-클로로비페닐, 4-{2-[트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-4'-클로로비페닐, 4-{트랜스-4-[2-(트랜스-4-비사이클로헥실)-에틸]-사이클로헥실}-3',4'-디플루오로비페닐, 4-[트랜스-4-{2-[트래스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-에틸}-사이클로헥실]-4'-클로로비페닐, 트랜스-4-[2-(트랜스-4-비닐사이클로헥실)-에틸]-트랜스-4'-(3,4-디플루오로비페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-{2-(트랜스-4-(1E-프로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-트랜스-4'-(3,4-디플루오로비페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-{2-[트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-에틸}-트랜스-4'-(3,4-디플루오로비페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-{2-[트랜스-4-(4-펜테닐)-사이클로헥실]-에틸}-트랜스-4'-(4-플루오로비페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-[2-[트랜스-4-비닐사이클로헥실)-에틸]-트랜스-4'-(4-클로로-3-플루오로페닐)-1,1'-비사이클로헥실,
트랜스-4-[2-(트랜스-4-비닐사이클로헥실)-에틸]-트랜스-4'-(4-클로로페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-{2-[트랜스-4-(1E-프로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-트랜스-4'-(4-클로로-3-플루오로페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-{2-[트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-에틸}-트랜스-4'-(4-클로로-3-플루오로페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-비닐-트랜스-4'-{2-[트랜스-4-(3,4-디플루오로페닐-사이클로헥실]-에틸}-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-(1E-프로페닐)-트랜스-4'-{2-[트랜스-4-(3,4-디플루오로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-비닐-트랜스-4'-{2-[트랜스-4-(4-클로로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-(1E-프로페닐)-트랜스-4'-{2-[트랜스-4-(4-클로로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-(3-부테닐)-트랜스-4'-{2-[트랜스-4-(4-클로로페닐)-사이클로헥실]-에틸}-1,1'-비사이클로헥실, 4-(트랜스-4-비닐사이클로헥실]-3',4'-디플루오로-p-터페닐, 4-(트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-4'-클로로-p-터페닐, 4-[2-(트랜스-4-비닐사이클로헥실)에틸]-3',4'-디플루오로-p-터페닐, 4-{2-[트랜스-4-(3-부테닐)사이클로헥실]-에틸}-4'-클로로-p-터페닐, 5-[트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일]-2-(3,4-디플루오로페닐)-피리딘, 5-[트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일]-2-(4-클로로페닐)-피리딘, 5-{2-[트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일]-에틸}-2-(3,4-디플루오로페닐)-피리딘, 5-[2-{트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(3,4-디플루오로페닐)-피리딘, 5-[2-{트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(3,4-디플루오로페닐)-피리딘, 5-[2-{트랜스-4'-(4-펜테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(4-플루오로페닐)-피리딘, 5-{2-[트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일]-에틸}-2-(4-클로로-3-플루오로페닐)-피리딘,
5-{2-[트랜스-4'-비닐-(1,1'-비사이클로헥실)-트랜스-4-일]-에틸}-2-(4-클로로페닐)-피리딘, 5-[2-{트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(4-클로로페닐)-피리딘, 5-[2-{트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(4-클로로페닐)-피리딘, 4-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-클로로비페닐, 4-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-클로로-3'-플루오로비페닐,
4-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-플루오로비페닐, 4-[2-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-3',4'-디플루오로비페닐,
4-[2-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-3',4'-플루오로비페닐,
4-[2-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-4'-클로로-3'-플루오로비페닐, 트랜스-4-{2-[트랜스-4-(3-메톡시프로필)-사이클로헥실]-에틸]-트랜스-4'-(4-플루오로페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 트랜스-4-{2-[트랜스-4-(3-메톡시프로필)-사이클로헥실]-에틸}-트랜스-4'-(4-클로

로페닐)-1,1'-비사이클로헥실, 5-[2-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-에틸]-트랜스-4-일}-에틸]-(3,4-디플루오로페닐)-피리딘, 5-[2-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(4-플루오로페닐)-피리딘, 5-[2-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(4-클로로페닐)-피리딘, 5-{트랜스-4'-비닐-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-2-(4-클로로페닐)-피리미딘, 5-{트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-2-(4-클로로페닐)-피리미딘, 5-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-2-(4-클로로페닐)-피리미딘, 5-{트랜스-4'-(4-펜테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-2-(4-플루오로페닐)-피리미딘, 5-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-2-(4-플루오로페닐)-피리미딘, 5-{트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-2-(3,4-디플루오로페닐)-피리미딘, 5-[2-{트랜스-4'-비닐-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4- 일}-에틸]-2-(4-클로로페닐)-피리미딘, 5-[2-{트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(4-클로로페닐)-피리미딘, 5-[2-{트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(4-플루오로페닐)-피리미딘, 및 5-[2-{트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-2-(3,4-디플루오로페닐)-피리미딘, 일반식(I)의 화합물은, 공지된 방법에 따라, 예를들면, 하기 반응 도식 1 내지 7(이들중에서, 도식 1a, 1b 및 2는 최종 생성물(I)의 제조를 나타내고, 도식 3a, 3b 및 4 내지 7은 공지된 화합물 또는 공지된 방법으로 수득할 수 있는 화합물로부터 중요한, 부분적으로 신규한 중합체 또는 출발 물질의 제조를 나타낸다)에 따라서 제조할 수 있다. 사용된 방법, 예를들면 위티히(Witting)반응, 그리나드(Gringnard)반응, 가수분해, 환원, 할로겐화 등은 기술 문헌에 상세히 기술되어 있으며 당해 분야에 숙련된 자에게 익숙할 것이다.

[반응도식 1a(알케닐 그룹 R^3의 합성)]



설명:

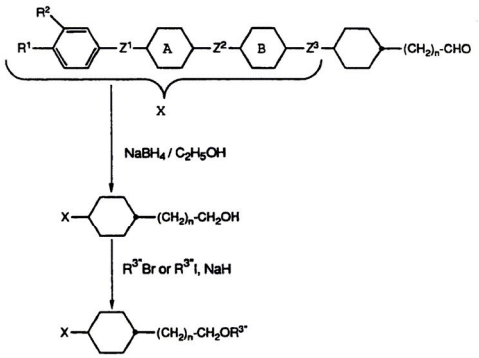
X=(상기 참조)

Ph=페닐

THF=테트라하이드로푸란

$R^{3'}$=C_{2-12}-1E-알케닐, C_{4-12}-3E-알케닐 또는 C_{5-12}-4-알케닐 그룹 R^3의 말단 부분

[반응도식 1b(알콕시알킬 그룹 R^3의 부분]



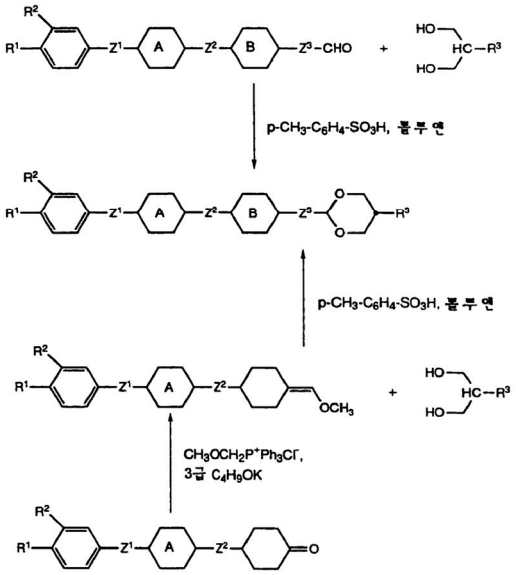
설명:

X=(상기 참조)

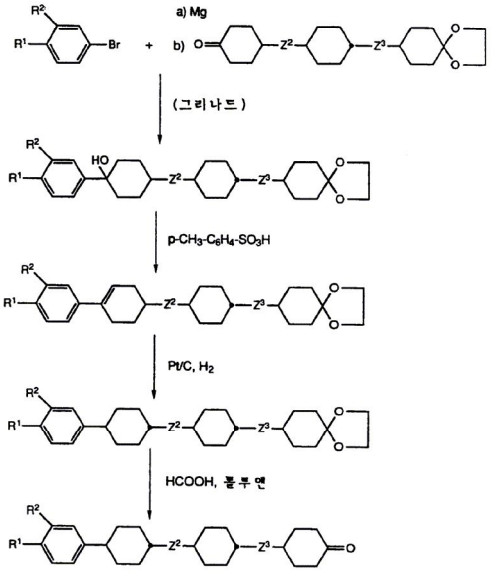
n=0.4

$R^{3'}$=C_{2-12}-알콕시알킬 그룹 R^3의 말단부분, 즉 n(-$(CH_2)_n$-CH_2OR^3중의 탄소원자의 총 수=2 내지 12)의 값에 따라 C_{1-11}-알킬

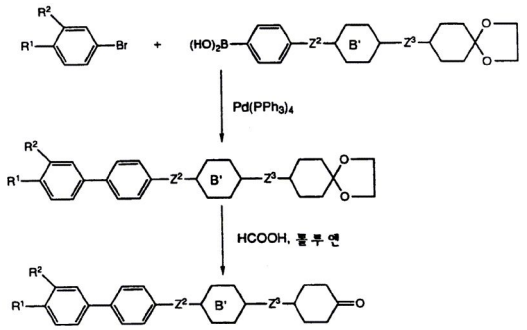
[반응도식 2 [디옥산 화합물(고리 C=트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일)의 제조]



[반응도식 3a]



[반응도식 3b]



설명:

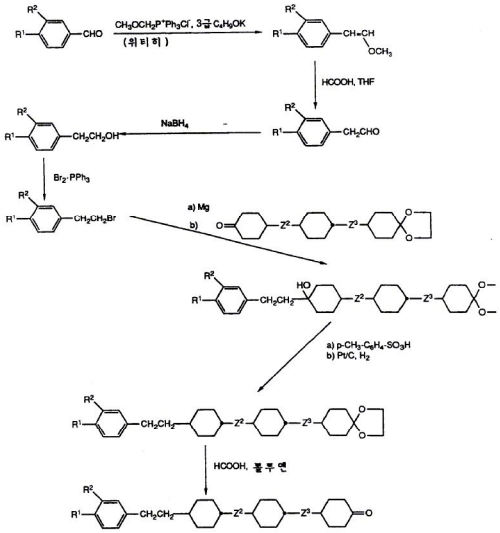


=트랜스-1,4-사이클로헥실렌, 또는 비치환되거나 할로겐 및/또는 시아노 및/또는 메틸로 일- 또는

이치환된 1,4-페닐렌

Ph=페닐

[반응도식 4]

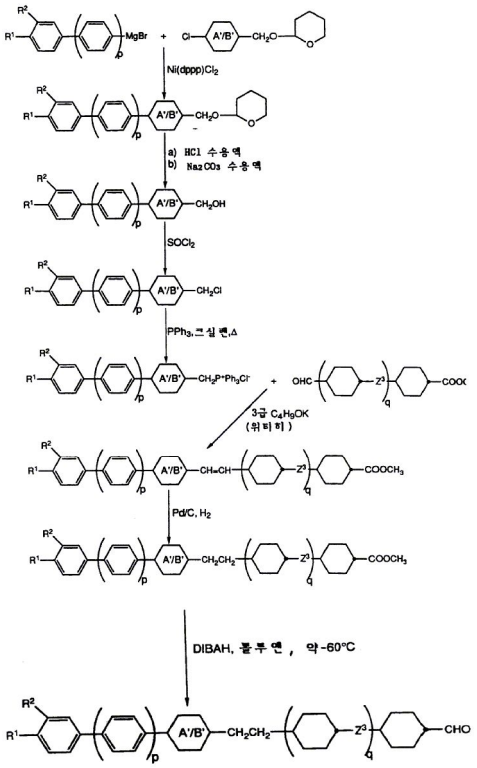


설명:

Ph=페닐

THF=테트라하이드로푸란

[반응도식 5]



설명:



=비치환되거나 할로겐 및/또는 시아노 및/또는 메틸로 일- 또는 이치환된 페닐렌, 또는 피리딘-2,5-디일

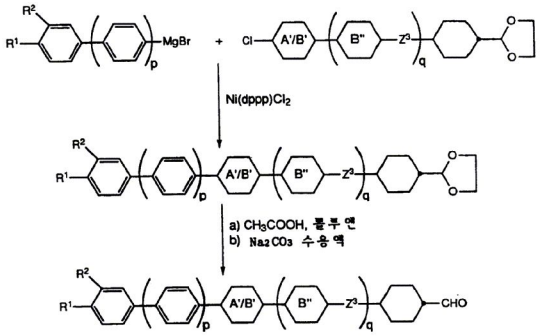
p=0 및 q=1 또는 p=1 및 q=0

$Ni(dppp)Cl_2$=1,3-비스(디페닐포스피노)-프로판-니켈(II) 클로라이드

Ph=페닐

DIBAH=디이소부틸알루미늄 하이드라이드

[반응도식 6]



설명:

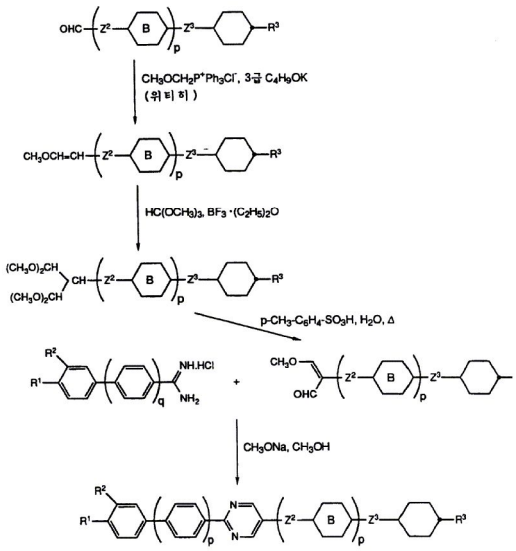
A'/B' =비치환되거나 할로겐 및/또는 시아노 및/또는 메틸로 일- 또는 이치환된 1,4-페닐렌, 또는 피리딘-2,5-디일

B" =트랜스-1,4-사이클로헥실렌, 또는 비치환되거나 할로겐 및/또는 시아노 및/또는 메틸로 일- 또는 이치환된 1,4-페닐렌

p=0 및 q=1 또는 p=1 및 q=0

Ni(dppp)Cl_2=1,3-비스(디페닐포스피노)-프로판-니켈(II) 클로라이드

[반응도식 7]



설명:

Ph=페닐

p=0 및 q=1 또는 p=1 및 q=0

R^3가 비닐 또는 C_{2-12}-알콕시알킬이 아닌 경우, 일반적으로, 공지된 방법에 따라, 예를들면 질산은으로 함침시킨 실리카겔상에서 크로마토그래피시켜 분리할 수 있는 E/Z 혼합물이 수득된다. 또한, 경우에 따라, 설핀산, 예를들어 벤젠설핀산 또는 p-톨루엔설핀산으로 평형화시킴으로써 E/Z 혼합물 또는 Z-이성체를 주로 E-형태로 전환시킬 수 있다.

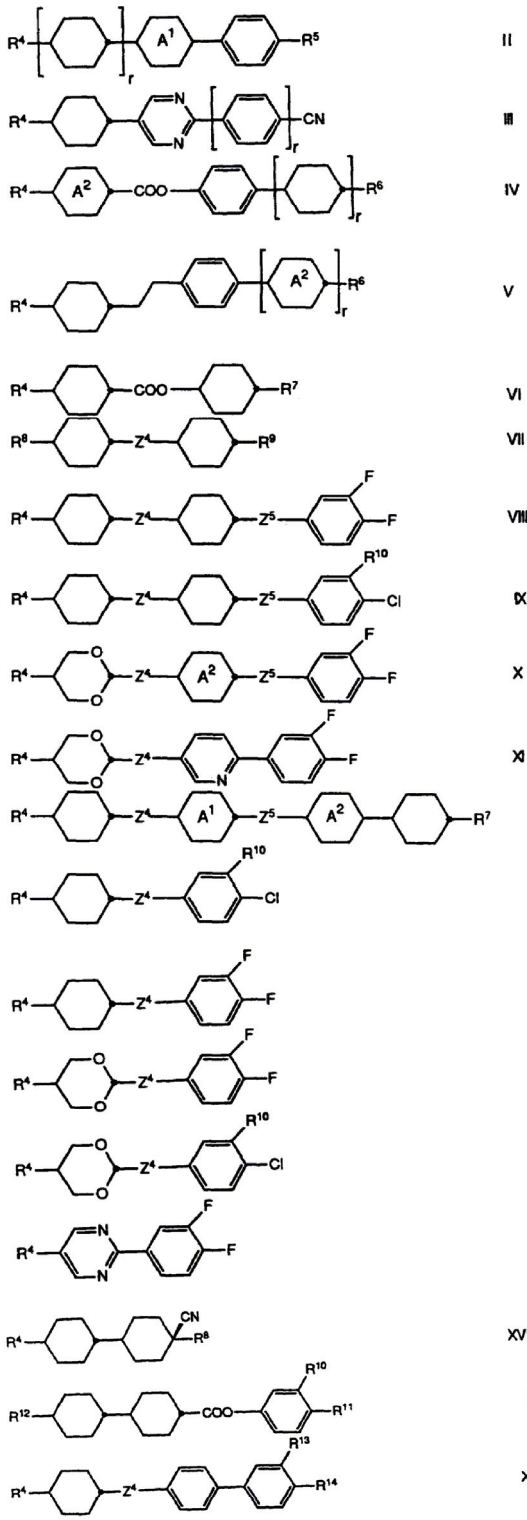
일반식(I)의 화합물은 서로와의 혼합물, 및/또는 예를들면, 아족시벤젠, 페닐벤조에이트, 사이클로헥산카복실산 페닐 에스테르, 사이클로헥산카복실산 사이클로헥실 에스테르, 비페닐, 톨란, 페닐사이클로헥산, 사이클로헥실사이클로헥산, 페닐피리미딘, 페닐피리딘, 사이클로헥실피리미딘, 사이클로헥실피리딘, 페닐 디옥산, 2-사이클로헥실,-1-페닐에탄, 터페닐, 사이클로헥실비페닐, 비사이클로헥실페닐, 사이클로헥실페닐피리미딘, 페닐사이클로헥실 디옥산 및 디사이클로헥실비페닐 부류중에서 선택된 물질과 같은 다른 액정 성분과의 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 상기 물질들은 당해분야에 숙련된 자에게 공지되어 있을 것이며, 또한 이들중 대부분이 상업적으로 시판중이다.

본 발명에 따른 액정 혼합물은 하나 이상의 성분이 일반식(I)의 화합물인 2개 이상의 성분을 함유한다. 제2성분 및 임의의 추가 성분은 또다른 일반식(I)의 화합물이거나 다른 액정 성분일 수 있다. 일반식(I)의 화합물은 네마틱 혼합물, 또는 혼합물의 하나 이상의 성분이 광학 활성을 갖는 한 콜레스테릭 혼합물

에도 특히 적합하다.

일반식(I) 화합물의 우수한 용해도 및 이들의 서로와의 우수한 혼화성을 고려할 때, 본 발명에 따른 혼합물중에 이들 화합물의 함량은 비교적 높을 수 있다. 그러나, 일반적으로 약 1 내지 50 중량%, 특히 약 2 내지 30 중량%의 일반식(I) 화합물 함량이 바람직하다.

바람직하게, 본 발명에 따른 혼합물은 하나 이상의 일반식(I) 화합물 이외에 하기 일반식(II) 내지 (XX)의 화합물 그룹중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 함유한다:



상기식에서, r은 0 또는 1을 나타내고, R^4 및 R^7은 각각 독립적으로 알킬, 알콕시알킬, 3E-알케닐, 4-알케닐 또는 포화된 고리상에서 또한 1E-알케닐을 의미하고, 고리 A^1은 1,4-페닐렌, 트랜스-1,4-사이클로헥실렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일 또는 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일을 나타내며, R^5는 시아노, 이소티오시아네이토, 불소, 알킬, 3E-알케닐, 4-알케닐, 알콕시, 2E-알케닐옥시, 3-알케닐옥시 또는 1-알케닐을 나타내고, 고리 A^2는 1,4-페닐렌 또는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌을 나타내며, R^6는 알킬, 3E-알케닐, 4-알케닐 또는 사이클로헥산 고리상에서 또한 1E-알케닐 또는 벤젠 고리상에서 또한 시아노, 이

소티오시아네이토, 알콕시, 2E-알케닐옥시 또는 3-알케닐옥시를 의미하고, R^8는 알킬, 1E-알케닐, 3E-알케닐 또는 4-알케닐을 나타내며, Z^4 및 Z^5는 각각 단일 결합 또는 에틸렌을 나타내는데, 이때 방향족 고리는 단일 결합에 의해서만 연결되며, R^9은 시아노, 알킬, 1E-알케닐, 3E-알케닐, 4-알케닐, 알콕시, 2E-알케닐옥시, 3-알케닐옥시, 알콕시메틸 또는 (2E-알케닐)옥시메틸을 의미하고, R^{10}은 수소, 불소 또는 염소를 나타내며, R^{11}은 불소, 염소 또는 시아노를 의미하고, R^{12}는 알킬, 1E-알케닐, 3E-알케닐 또는 4-알케닐을 나타내며, R^{13}은 수소 또는 불소를 의미하고, R^{14}는 불소 또는 염소를 나타낸다.

상기 용어 '포화된 고리'는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 및 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일을 포함한다. 잔기 R^4 내지 R^9 및 R^{12}는 각각 12개 이하, 특히 7개 이하의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하다. 일반적으로 직쇄 잔기가 바람직하다.

액정 혼합물 및 전광 장치는 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명은 하기 실시예로 더욱 예시된다. 실시예에서, C는 결정질 상을 의미하고, N은 네마틱 상을 의미하며, I는 등방성 상을 의미한다.

[실시예 1]

a) 3급 부틸 메틸 에테르 100㎖중의 메톡시메틸트리페닐포스포늄 클로라이드 5.7g의 현탁액을 0℃에서 교반하에 질소 기체를 통과시키면서 1.8g의 칼륨 3급 부틸레이트로 처리한다. 현탁액을 10℃에서 90분간 더 교반시킨 후, 0℃에서 10분 이내에 3급 부틸 메틸 에테르/메틸렌 클로라이드(4:1) 50㎖중의 트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-4-온 2.4g의 용액을 적가하여 처리하고, 실온에서 2시간동안 더 교반시킨다. 그런 후에, 혼합물을 100㎖의 디에틸에테르로 희석시키고, 매회 100㎖의 물로 3회 세척한 후, 무수 황산 마그네슘상에서 유기 상을 건조시키고 여과한 후 감압하에 증발시킨다. n-헥산/에틸 아세테이트를 사용해 실리카겔상에서 크로마트그래피에 의해 잔사(11g)를 정제시켜 2.5g의 트랜스-4-(4-클로로페닐)-4'-(메톡시메틸리덴)-[1,1'-비사이클로헥실]을 무색 결정물로 수득한다.

b) 80㎖ 톨루엔중의 트랜스-4-(4-클로로페닐)-4'-(메톡시 메틸리덴)-[1,1'-비사이클로헥실] 2.6g, 2-(3-부테닐)-프로판-1,3-디올 1.1g 및 p-톨루엔설폰산 0.1g의 용액을 120℃(욕조 온도)로 서서히 가열시키고 톨루엔 부피의 약 1/3을 증류시킨다. 그러 후에, 반응 혼합물을 환류 온도에서 가열시키고, 15시간 후에 냉각시켜 중탄산 나트륨의 5% 수용액에 붓는다. 수성 혼합물을 약 100㎖의 디에틸에테르로 처리하고, 유기상을 분리하여 중탄산 나트륨 용액으로 다시 세척한 후 무수 황산 마그네슘상에서 건조시키고 감압하에 증발시킨다. 그런 후에, 잔사(3.4g)를 톨루엔/에틸 아세테이트(1:1)를 사용해 실리카겔상에서 크로마토그래피 시킨다. n-헥산으로부터 결정화시켜 1.93g의 트랜스-5-(3-부테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산을 무색 결정물로 수득한다.

융점 (C-S_B) 94℃, S_B-N 189.3℃, 등명점 (N-I) > 280℃.

유사한 방법으로 하기 화합물을 제조한다:

트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 융점 (C-S_B) 117.9℃, S_B-N 199℃, 등명점 (N-I) > 300℃.

트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 융점 (C-S_B) 128.6℃, S_B-N 232℃, 등명점 (N-I) > 300℃.

트랜스-5-(3-부테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 융점 (C-S_B) 75.4℃, S_B-N 240℃, 등명점 (N-I) > 262℃.

트랜스-5-(1E-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(4-플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 융점 (C-S_B) 약 86.8℃, S_B-N 269℃, 등명점 (N-I) > 278℃.

트랜스-5-(4-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(4-플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산, 융점 (C-S_B) 약 40℃, 등명점 S_B-I 235℃.

트랜스-5-(4-펜테닐)-2-{트랜스-4'-(4-플루오로펜에틸)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-에틸]-1,3-디옥산, 융점 (C-S_B) 79℃, 등명점 (S_B-I) 223℃.

[실시예 2]

a) 테트라하이드로푸란 1㎖중의 디브로모메탄 약 10㎕의 용액 0.1㎖를 무수 테트라하이드로푸란 0.5㎖중의 마그네슘 조각 33㎎에 가한다. 이어서, 테트라하이드로푸란 1㎖와 무수 톨루엔 2㎖중의 4-클로로-1-{4-트랜스- (1,4-디옥사-8 -스피로[4,5]데실)사이클로헥실}-벤젠 420㎎의 용액을 가하고 반응 혼합물을 100℃(오일욕 온도)로 가열한다. 24시간 후에, 혼합물을 -70℃로 냉각시키고 0.415g의 트리메틸보레이트를 가한 후, 혼합물을 서서히 실온에서 가온시킨다. 그런 후에, 1㎖의 1N 염산을 가하고, 혼합물을 30분간 교반한 후에 디메틸 에테르와 물에 분배시키고, 에테르상을 1n 수산화 나트륨 용액으로 2회 세척한다. 이로써 에테르 상에 현탁액이 형성된다. 이것을 다시 1N 염산으로 세척한 후 물로 수회 세척하고 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨 후 감압하에 증발시킨다. 잔사는 부분 가수분해된 4-[트랜스-4-(1,4-디옥사-8-스피로[4,5]데실)-사이클로헥실]-페닐붕산을 생성한다.

b) 210㎎의 4-[트랜스-4-(1,4-디옥사-8-스피로[4,5]데실)-사이클로헥실]-페닐붕산을 가온시키면서 톨루엔 2㎖와 에탄올 0.8㎖에 용해시킨다. 이어서, 112㎎의 1-브로모-3,4-디플루오로벤젠 및 23㎎의 테트라

키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0) 및 2㎖의 포화 탄산 나트륨 용액을 가한다. 그런 후에, 혼합물을 80℃(욕조 온도)에서 15시간동안 가열하고 잘 교반시킨다. 이어서, 혼합물을 냉각시키고 디에틸에테르와 물에 분배시킨 후, 에테르상을 증발시키고 잔사를 5㎖의 톨루엔/포름산(1:1)에 용해시킨다. 상기 용액을 60℃에서 2시간동안 교반시킨 후 냉가시키고, 디에틸에테르로 희석한 후, 물 및 이어서 포화 중탄산 나트륨 용액으로 수회 세척하고, 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨 후 증발시킨다. 에틸 아세테이트/석유 에테르를 사용해 실리카 겔 상에서 잔사를 크로마토그래피시켜 트랜스-4'-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-[1,1'-비사이클로헥실]-4-온을 수득한다.

c) 3급 부틸 메틸 에테르 35㎖ 중의 무수 (메톡시메틸)트리페닐 포스포늄 클로라이드 5.707g의 현탁액을 질소 기체를 통과시키면서 -15℃에서 교반하에 1.953g의 칼륨 3급 부틸 레이티로 처리하고, 30분간 교반시킨 후 -5℃로 가온시킨다. 무수 테트라하이드로푸란 20㎖와 3급 부틸 메틸 에테르 10㎖중의 트랜스-4'-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-[1,1'-비사이클로헥실]-4-온 4.1g을 10분 이내에 오렌지색 현탁액에 적가하고, 냉각 욕조를 제거한 후 반응 혼합물을 실온에서 1.5시간동안 교반시키고, 50㎖의 n-헥산으로 희석시켜 여과시키고 여과지 잔사를 n-헥산으로 세척한다. 메틸렌 클로라이드를 사용해 0.5바의 압력에서 120g의 실리카겔상에서 크로마토그래피로 생성물을 정제하면 4-{4'-(메톡시메틸리덴)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로페닐이 수득된다.

d) 테트라하이트로푸란 18㎖와 2N 염산 4.5㎖중의 4-{4'-(메톡시메틸리덴)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐 4.5g의 혼합물을 질소 기체를 통과시키면서 30분간 비점에서 가열시키고, 냉각시킨 후 150㎖ 의 물로 처리하고 매회 100㎖의 메틸렌 클로라이드로 2회 추출시킨다. 유기상을 합하고, 100㎖의 10% 염화 나트륨 용액으로 세척한 후, 무수 황산 나트륨상에서 건조시키고 감압하에 증발시킨다. 이렇게 하여 4-{4-(포르밀)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로 비페닐의 시스/트랜스 혼합물이 수득되면, 이것을 메탄올 80㎖와 메틸렌 클로라이드 8㎖에 용해시키고 질소하에서 3방울의 트리에틸아민 및 1.6㎖의 20% 수산화 나트륨 용액(g/g)과 함께 30분간 교반시킨다. 용액을 150㎖의 물로 처리하고 매회 100㎖의 메틸렌 클로라이드로 2회 추출시킨다. 유기상을 100㎖의 10% 염화 나트륨 용액으로 세척하고 무수 황산 나트륨상에서 건조시킨 후, 증발시키고, n-헥산/에틸 아세테이트(99:1)를 사용해 0.5 바의 압력에서 120g의 실리카겔상에서 크로마토그래피시켜 정제한 후 연속하여 0℃에서 메틸렌 클로라이드/헥산으로부터 결정화시키면 순수한 4-{트랜스-4'-(포르밀)-[비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐이 수득된다.

e) 2.65g의 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드를 기체 아르곤을 통과시키면서 40㎖의 3급 부틸 메틸 에테르에 현탁시킨다. 현탁액을 실온에서 797㎎의 칼륨 3급 부틸레이트로 처리하고 1시간동안 교반시킨다. 연속하여, 혼합물을 0℃로 냉각시키고, 3분 내에 3급 부틸 메틸 에테르 15㎖중의 4-{트랜스-4'-(포르밀)-[비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐 2.5g의 용액을 적가하여 처리한 후 서서히 교반시키면서 실온으로 가온시킨다. 2시간 후에 담황색의 현탁액을 디에틸 에테르/물에 분배시킨다. 수성 상을 분리하고 디에틸 에테르로 3회 추출시킨다. 유기상을 물로 2회 세척하고 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨 후, 여과시키고 감압하에 증발시킨다. 에틸 아세테이트/석유 에테르를 사용해 실리카겔상에서 크로마토그래피로 정제시켜 4-{트랜스-4'-(1-프로페닐)-[비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐을 Z/E 혼합물로 수득한다.

f) 2g의 4-{트랜스-4'-(1-프로페닐)-[비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐을 질소 기체를 통과시키면서 톨루엔 6㎖, 벤젠설핀산 나트륨 0.11g 및 1N 염산 1㎖로 처리한다. 혼합물을 50℃에서 15시간동안 교반시킨 후, 100㎖의 묽은 중탄산 나트륨 용액에 붓고 매회 50㎖의 디에틸 에테르로 3회 추출시킨다. 유기상을 합하여 100㎖의 묽은 탄산 나트륨 용액 및 100㎖의 물로 세척하고, 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨 후 여과시키고 감압하에 증발시킨다. 디에틸 에테르/n-헥산(1:9)을 사용해 질산은으로 함침시킨 실리카겔상에서 크로마토그래피로 잔사를 정제시킨다. 생성된 생성물을 디에틸 에테르/메탄올로부터 재결정시켜 순수한 4-{트랜스-4-(1E-프로페닐)[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐을 수득한다. 융점 118.8℃, 등명점 (N-I) 332.5℃.

유사한 방법으로 하기 화합물을 제조하였다:

4-{트랜스-4-비닐[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐, 융점 (C-N) 98.1℃, 등명점 (N-I) > 287℃.

4-{트랜스-4-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-4'-클로로비페닐, 융점 (C-N) 170℃, 등명점 (N-I) > 450℃, 4-{트랜스-4-(3-부테닐)사이클로헥실]-4'-플루오로-p-터페닐, 융점 (C-N) 189.7℃, 등명점 (N-I) 327.5℃.

[실시예 3]

a) 메탄올/디에틸 에테르(9:1) 30㎖중에 780㎎의 수소화 붕소 나트륨을 용해시킨다. 상기 용액을 0℃에서 10분내에 메탄올/디에틸 에테르(9:1) 40㎖중의 3-{트랜스-4'-(3',4'-디플루오로-4-비페닐릴)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-프로판올 10.5g 의 용액을 적가하여 처리하여 0℃에서 더 교반시킨다. 1.5시간 후에 반응 혼합물을 200㎎의 수소화 붕소 나트륨으로 다시 처리하고 0℃에서 3.5시간 동안 더 교반시킨다. 연속하여, 반응 혼합물을 20㎖의 묽은 염산으로 산성화(pH 약 2)시키고 메틸렌 클로라이드로 3회 추출시킨다. 유기상을 묽은 염산, 및 물로 2회 세척하고 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨 후 감압하에서 증발시킨다. 조 생성물을 실리카겔상에서 크로마토그래피시켜 정제한다. 이렇게 하여 4-{트랜스-4'-(3-하이드록시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐이 수득된다.

b) 1.2g의 수소화 나트륨(오일중의 50% 현탁액으로서)을 20㎖의 테트라하이드로푸란에 현탁시키고, 실온에서 5분내에 테트라하이드로푸란 40㎖중의 4-{트랜스-4'-(3-하이드록시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐 6.5g의 용액을 현탁액에 적가하여 처리한다. 반응 혼합물을 실온에서 5분간 더 교반시킨 후, 3.75㎖의 요오드화 프로필로 처리하고 2시간동안 환류(욕조 온도 70℃)하에

교반시킨다. 연속하여, 백색 현탁액을 디에틸 에테르/물에 분배시키고 디에틸 에테르로 3회 추출시킨다. 유기상을 물로 2회 세척하고 무수 황산 마그네슘상에서 건조시킨 후, 여과시키고 감압하에 증발시킨다. 조 생성물을 에틸 아세테이트/석유 에테르를 사용해 실리카겔상에서 크로마토그래피로 정제하고 메탄올/디에틸 에테르로부터 수회 재결정시킨다. 이렇게 하여 4-트랜스-4'-(3-메톡시프로필)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-3',4'-디플루오로비페닐이 수득된다.

[실시예 4]

트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일 말론알데하이드 테트라메틸 아세탈(트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-카보니트릴을 수소화 디이소부틸알루미늄을 사용하여 환원시키고, 그 결과 수득된 알데하이드를 (메톡시메틸)트리페닐포스포늄 클로라이드/칼륨 3급 부틸레이트의 위티히 반응시킨 후 메톡시비닐 화합물을 트리메틸오르토포르메이트와 삼불화 붕소-촉매 반응시켜 생성함) 3.7g, p-톨루엔설폰산 일수화물 0.07g 및 0.2㎖의 혼합물을 100℃의 욕조온도에서 2시간동안 교반시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 욕조 없이 5분간 중탄산 나트륨 0.3g과 함께 교반시키고 여과시킨 후 잔사를 메탄올로 헹군다. 상기 용액을 메탄올 35㎖중의 4-클로로벤즈아미딘 하이드로클로라이드 1.9g의 용액으로 처리한 후 0.42g의 나트륨 및 10㎖의 메탄올로부터 미리 제조한 나트륨 메틸레이트 용액으로 처리한다. 혼합물을 실온에서 약 16시간 동안 교반시킨 후, 농염산을 가하여 생성된 현탁액의 pH를 5로 맞추고 감압 여과시킨다. 상기와 같이 수득된 조 5-{트랜스-4'-(1E-프로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-2-(4-클로로페닐)피리미딘을 소량의 메탄올로 세척하고 건조한 후 에틸 아세테이트로부터 재결정시킨다.

[실시예 5]

혼합물중에서 일반식(I) 화합물의 성질을 조사하기 위해 하기 조성의 '기본 혼합물(BM)'과 각 경우에 일반식(I) 화합물과의 혼합물을 제조하였다:

기본 화합물(BM)

화합물	중량%
5-(트랜스-4-부틸사이클로헥실)-2-피리미딘-카보니트릴	4.12
p-(트랜스-4-비닐사이클로헥실)-벤조니트릴	8.25
p-[트랜스-4-(1E-프로페닐)-사이클로헥실]-벤조니트릴	8.25
p-[트랜스-4-(3-부테닐)-사이클로헥실]-벤조니트릴	6.18
p-[트랜스-4-(3E-펜테닐)-사이클로헥실]-벤조니트릴	7.22
[트랜스-4'-(3-부테닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일]-카복실산(p-플루오로페닐)에스테르	8.25
1-[2-(트래스-4-부틸-사이클로헥실)-에틸]-4-[트랜스-4-(4-펜테닐)-사이클로헥실]-벤젠	6.18
4-에틸-4'-[트랜스-4-(3E-펜테닐)-사이클로헥실]비페닐	4.12
1-[2-(트랜스-4-부틸-사이클로헥실)-에틸]-4-(트랜스-4-펜틸-사이클로헥실)벤젠	8.25
트랜스-4-에톡시-트랜스-4'-(3-부테닐)-1,1'-비사이클로헥실	9.28
트랜스-4-에톡시-트랜스-4'-(3E-펜테닐)-1,1'-비사이클로헥실	8.25
트랜스-4-메톡시-트랜스-4'-(3E-펜테닐)-1,1'-비사이클로헥실	8.25
트랜스-4-프로필사이클로헥산카복실산{p-[트랜스-4-(3-펜테닐)-사이클로헥실]-페닐}에스테르	7.22
4-[2-(트랜스-4-프로필사이클로헥실)-에틸]-4'-(트랜스-4-펜틸-사이클로헥실)-비페닐	4.12
트랜스-4-에톡시-트랜스-4'-(4-펜테닐)-1,1'-비사이클로헥실	2.06

일반식(I) 화합물과의 첫번째 혼합물('혼합물 1')은 97 중량% 의 BM과 3 중량%의 트랜스-5-(3-부테닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산으로 이루어진다.

두 번째 혼합물('혼합물 2')은 97 중량%의 BM과 3 중량%의 트랜스-5-(1E-프로페닐)-2-{트랜스-4'-(4-클로로페닐)-[1,1'-비사이클로헥실]-트랜스-4-일}-1,3-디옥산으로 이루어진다;

10% 전송(V_{10}) 및 50% 전송(V_{50})에 대한 전위(V) 및 반응시간(ms)(각각 스위칭-온 시간, t_{on} 및 스위칭-오프시간, t_{off})을 22℃, -20℃ 및 -30℃에서 6㎛의 플레이트 분리간격을 갖는 TN 쎌(낮은 바이어스 경사)에서 측정하였으며, 임계 전위의 2.5배 값을 작동 전압으로 선택하였다. 각 혼합물의 융점(Tm) 및 등명점(Tc)도 또한 측정하였다.

조사 결과를 하기 표에 나타낸다:

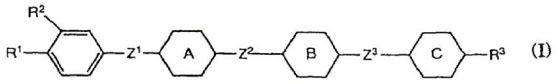
성질	BM	혼합물 1	혼합물 2
V_{10} (V)	2.153	2.150	2.145
V_{50} (V)	2.526	2.534	2.535
t_{on}(ms) (22°C 에서)	14.3	15.1	14.4
t_{on}(ms) (-20°C 에서)	177	174	185
t_{on}(ms) (-30°C 에서)	493	469	529
t_{off}(ms) (22°C 에서)	24.1	25.3	23.8
t_{off}(ms) (-20°C 에서)	319	336	345
t_{off}(ms) (-30°C 에서)	915	874	973
T_m (°C)	<-25	<-25	<-25
T_c (°C)	91.2	95.0	96.8

상기 표에 나타낸 결과로부터, 신규한 화합물(I)이 저농도에서도 등명점(Tc)을 상당히 증가시키지만 임계 전위(V_{10})를 동시에 증가시키지는 않으며 스위칭 시간을 연장시키지 않음(또는 단지 순간적으로 연장시킴)을 알 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(I)의 화합물:



(I)

상기식에서, 고리 A 및 B는 각각 독립적으로 트랜스-1,4-사이클로헥실렌, 비치환되거나 할로겐, 시아노 및 메틸로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 일- 또는 이치환된 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일을 의미하고, 고리 C는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 또는 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일을 의미하며, Z^1 및 Z^2는 각각 독립적으로 단일 결합, 또는 하나 이상의 포화된 고리와 결합된 경우에는 또한 에틸렌을 의미하고, Z^3는 단일 결합 또는 에틸렌을 의미하며, R^1은 불소 또는 염소를 의미하고, R^2는 수소 또는 불소를 의미하며, R^3는 C_{2-12}-1E-알케닐, C_{4-12}-3E-알케닐, C_{5-12}-4-알케닐 또는 C_{2-12}-알콕시알킬을 의미하며, 이때 알콕시알킬의 경우에는 산소 원자와 고리 C 사이에 5개 이하의 메틸렌 그룹이 위치하나, 단, (a) 고리 B가 (헤테로)방향족인 경우, 고리 A는 동시에 트랜스-1,4-사이클로헥실렌이 아니고, (b) 각각 단일 결합과 연결된 2개 이하의 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 그룹이 존재하며, (c) 고리 A 및 B 중 1개 이하가 피리딘-2,5-디일 또는 피리미딘-2,5-디일이고, (d) R^1이 불소를 의미하고, 동시에 R^3가 C_{2-12}-1E-알케닐 또는 C_{4-12}-3E-알케닐을 의미하는 경우, R^2는 불소만을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 고리 A R가 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 또는 비치환된 1,4-페닐렌인 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 고리 B가 트랜스-1,4-사이클로헥실렌인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, Z^1이 단일 결합이고, Z^2 및 Z^3가 둘다 에틸렌은 아닌 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, R^3가 비닐, 1E-프로페닐, 1E- 또는 3-부테닐, 1E-, 3E- 또는 4-펜테닐, 1E- 또는 3E-헥세닐 또는 1E- 또는 3E-헵테닐을 의미하는 화합물.

청구항 6

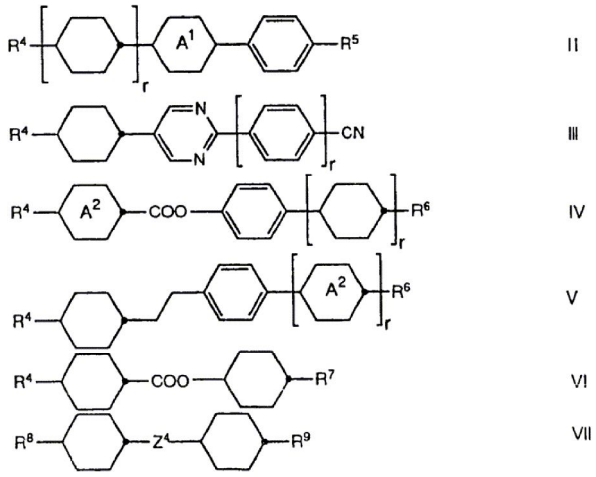
제1항에서 정의한 일반식(I)의 화합물을 하나 이상 포함하고 있는 액정 혼합물.

청구항 7

제6항에 있어서, 액정 혼합물중의 일반식(I) 화합물의 함량이 2 내지 15 중량%인 액정 혼합물.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 하기 일반식(II) 내지 (XX)의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 또한 함유하는 액정 혼합물:



II

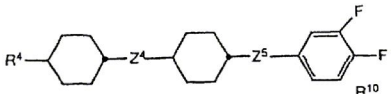
III

IV

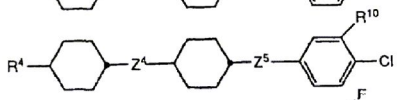
V

VI

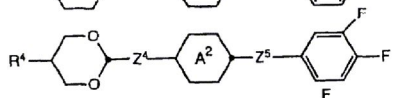
VII



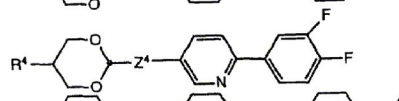
VIII



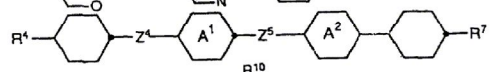
IX



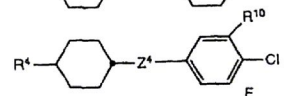
X



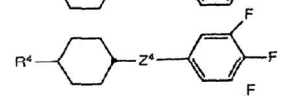
XI



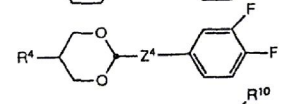
XII



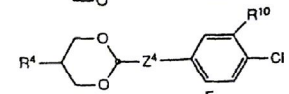
XIII



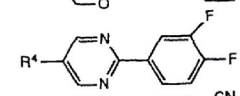
XIV



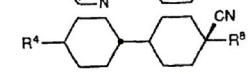
XV



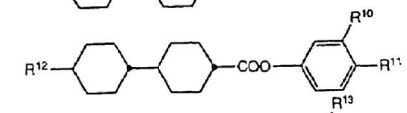
XVI



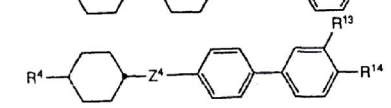
XVII



XVIII



XIX



XX

r은 0 또는 1을 나타내고, R^4 및 R^7은 각각 독립적으로 알킬, 알콕시알킬, 3E-알케닐, 4-알케닐 또는 포화된 고리상에서 또한 1E-알케닐을 의미하고, 고리 A^1은 1,4-페닐렌, 트랜스-1,4-사이클로헥실렌, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일 또는 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일을 나타내며, R^5는 시아노, 이소티오시아네이토, 불소, 알킬, 3E-알케닐, 4-알케닐, 알콕시, 2E-알케닐옥시, 3-알케닐옥시 또는 1-알키닐을 나타내고, 고리 A^2는 1,4-페닐렌 또는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌을 나타내며, R^6는 알킬, 3E-알케닐, 4-알케닐 또는 사이클로헥산 고리상에서 또한 1E-알케닐 또는 벤젠 고리상에서 또한 시아노, 이소티오시아네이토, 알콕시, 2E-알케닐옥시 또는 3-알케닐옥시를 의미하고, R^8는 알킬, 1E-알케닐, 3E-알케닐 또는 4-알케닐을 나타내며, Z^4 및 Z^5는 각각 단일 결합 또는 에틸렌을 나타내는데, 이때 방향족 고리는 단일 결합에 의해서만 연결되며, R^9은 시아노, 알킬, 1E-알케닐, 3E-알케닐, 4-알케닐, 알콕시, 2E-알케닐옥

시, 3-알케닐옥시, 알콕시메틸 또는 (2E-알케닐)옥시메틸을 의미하고, R^{10}은 수소, 불소 또는 염소를 나타내며, R^{11}은 불소, 염소 또는 시아노를 의미하고, R^{12}는 알킬, 1E-알케닐, 3E-알케닐 또는 4-알케닐을 나타내며, R^{13}은 수소 또는 불소를 의미하고, R^{14}는 불소 또는 염소를 나타낸다.

청구항 9

제1항에서 정의한 일반식(I)의 화합물을 포함하고 있는 전광 장치.