



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월29일

(11) 등록번호 10-1540489

(24) 등록일자 2015년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C09K 19/34* (2006.01) *C09K 19/30* (2006.01)  
*G02F 1/13* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7004956

(22) 출원일자(국제) 2008년08월26일

심사청구일자 2013년07월18일

(85) 번역문제출일자 2010년03월05일

(65) 공개번호 10-2010-0068377

(43) 공개일자 2010년06월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/065187

(87) 국제공개번호 WO 2009/031437

국제공개일자 2009년03월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-231610 2007년09월06일 일본(JP)

JP-P-2008-114727 2008년04월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002053513 A

JP2002193853 A

(73) 특허권자

제이엔씨 석유 화학 주식회사

일본국 도쿄도 지요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고

제이엔씨 주식회사

일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2반 1고

(72) 발명자

고바야시 마사히데

일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 것  
쑈 세끼유 가가꾸 가부시킴가이사 고이겐큐쇼 나  
이

시마다 테루

일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 것  
쑈 세끼유 가가꾸 가부시킴가이사 고이겐큐쇼 나  
이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 레터럴 불소를 갖는 4,5 고리 액정성 화합물, 액정 조성물 및 액정 표시 소자

### (57) 요약

열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 넓은 온도 범위에서 네마틱상이 되고, 점도가 작고, 적절한 광학 이방성 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 가지며, 또한 적절한 부의 유전율 이방성, 및 다른 액정성 화합물과의 우수한 상용성을 갖는 액정성 화합물을 제공하고, 열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 점도가 낮고, 큰 광학 이방성, 적절한 부의 유전율 이방성, 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 갖고, 임계값 전압이 낮으며, 또한 네마틱상의 상한 온도 (네마틱상-등방상의 상전이 온도) 가 높고, 네마틱상의 하한 온도가 낮은 상기 화합물을 함유하는 액정 조성물을 제공한다.

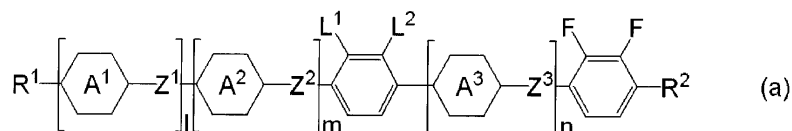
레터럴 위치에 불소를 갖고, 또한 벤젠 고리 상의 수소가 불소로 치환된 페닐렌을 갖는 특정 구조를 구비한 액정성 화합물, 및 그 화합물을 함유하는 액정 조성물을 조제한다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

식 (a) 로 나타내는 화합물.



식 (a) 에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$  는 독립적으로, 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐이고, 이들에 있어서, 서로 인접하지 않는  $-\text{CH}_2-$  는  $-\text{O}-$  또는  $-\text{S}-$  로 치환되어 있어도 되고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 되고 ;

고리  $A^1$  및 고리  $A^2$  는 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 데카히드로나프탈렌-2,6-디일, 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일이고 ;

고리  $A^3$  은 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 데카히드로나프탈렌-2,6-디일, 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일이고 ;

$L^1$  및  $L^2$  는 독립적으로, 수소 또는 불소이고, 이들 중 적어도 일방은 불소이고 ;

$Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$  은 독립적으로, 단결합,  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ , 또는  $-\text{OCO}-$  이고 ;

$l$  및  $m$  은 독립적으로, 0, 1 또는 2 이고,  $n$  은 1 이고,  $l+m+n$  은 2 또는 3 이다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

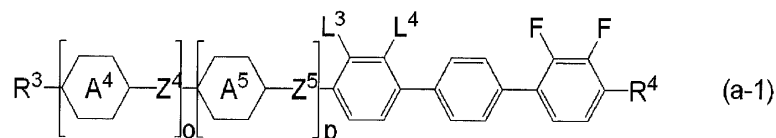
식 (a) 에 있어서,  $R^1$  이 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

$R^2$  가 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시인 화합물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

식 (a-1) 로 나타내는 화합물.



식 (a-1) 에 있어서,  $R^3$  은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

$R^4$  는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

고리  $A^4$  및  $A^5$  는 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일이고 ;

$L^3$  및  $L^4$  는 독립적으로, 수소 또는 불소이고, 이들 중 적어도 일방은 불소이고 ;

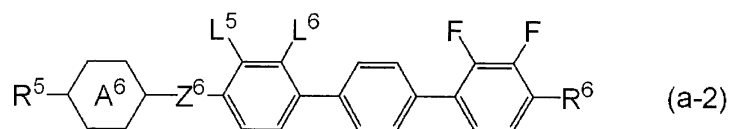
$Z^4$  및  $Z^5$  는 독립적으로, 단결합,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$  이고 ;

$o$  및  $p$  는 독립적으로, 0 또는 1 이고,  $o+p$  는 1 또는 2 이다.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

식 (a-2) 로 나타내는 화합물.



식 (a-2) 에 있어서,  $R^5$  는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

$R^6$  은 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

고리  $A^6$  은 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이고 ;

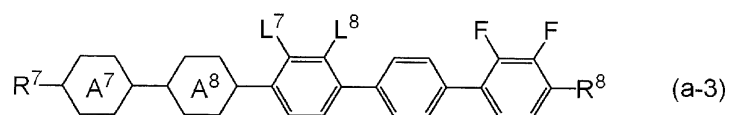
$L^5$  및  $L^6$  는 독립적으로, 수소 또는 불소이고, 이들 중 적어도 일방은 불소이고 ;

$Z^6$  은 단결합,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$  이다.

#### 청구항 5

제 3 항에 있어서,

식 (a-3) 으로 나타내는 화합물.



식 (a-3) 에 있어서,  $R^7$  은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

$R^8$  은 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

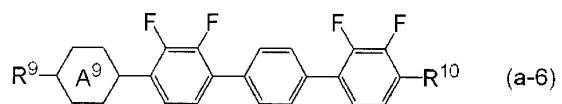
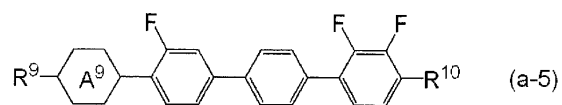
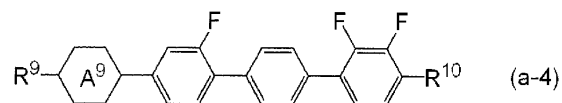
고리  $A^7$  및  $A^8$  는 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이고 ;

$L^7$  및  $L^8$  은, 함께 불소, 또는 일방이 수소이고 타방이 불소이다.

#### 청구항 6

제 4 항에 있어서,

식 (a-4) ~ (a-6) 으로 나타내는 화합물.



식 (a-4) ~ (a-6) 에 있어서,  $R^9$  는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

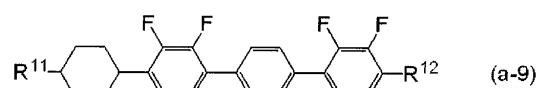
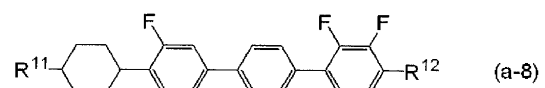
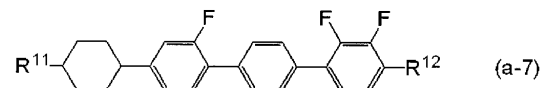
$R^{10}$  은 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

고리  $A^9$  는 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이다.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

식 (a-7) ~ (a-9) 로 나타내는 화합물.



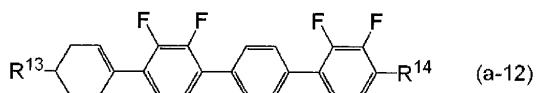
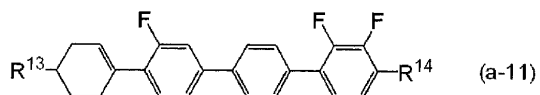
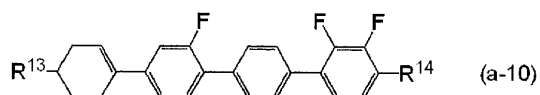
식 (a-7) ~ (a-9) 에 있어서,  $R^{11}$  은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

$R^{12}$  는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서,

식 (a-10) ~ (a-12) 로 나타내는 화합물.



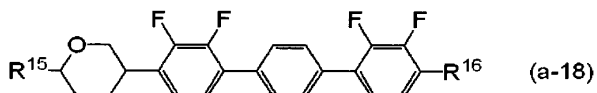
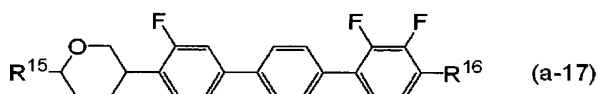
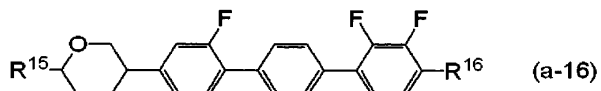
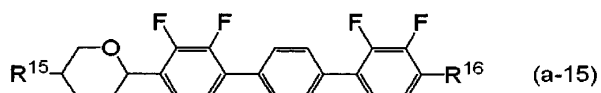
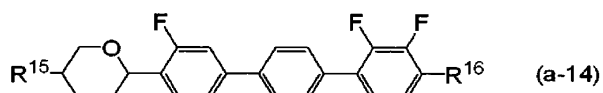
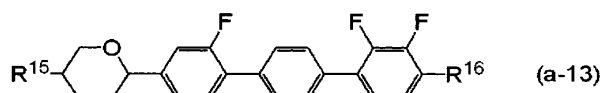
식 (a-10) ~ (a-12) 에 있어서,  $R^{13}$  은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

$R^{14}$  는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

### 청구항 9

제 6 항에 있어서,

식 (a-13) ~ (a-18) 로 나타내는 화합물.



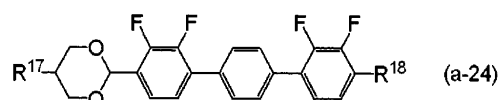
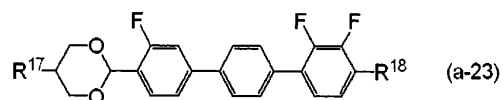
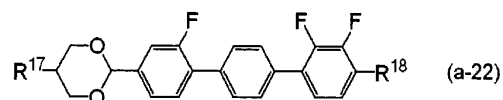
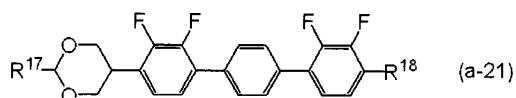
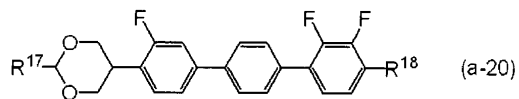
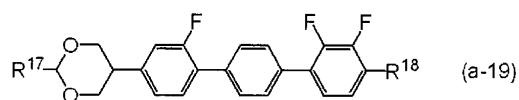
식 (a-13) ~ (a-18) 에 있어서,  $R^{15}$  는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

$R^{16}$  은 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

### 청구항 10

제 6 항에 있어서,

식 (a-19) ~ (a-24) 로 나타내는 화합물.

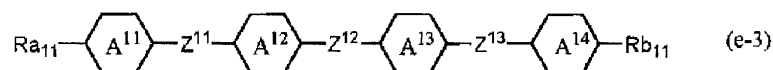
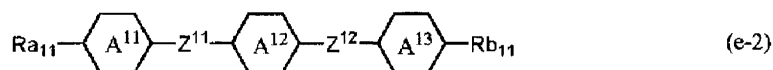


식 (a-19) ~ (a-24) 에 있어서, R<sup>17</sup> 은 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

R<sup>18</sup> 은 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

#### 청구항 11

제 1 항에 기재되는 화합물에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 1 성분과, 식 (e-1), 식 (e-2), 및 식 (e-3) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 2 성분을 함유하는 유전율 이방성이 부 (負) 인 액정 조성물.



식 중, Ra<sub>11</sub>, 및 Rb<sub>11</sub> 은 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬이지만, 이 알킬 중에 있어서, 서로 인접하지 않는 -CH<sub>2</sub>- 는 -O- 로 치환되어 있어도 되고, 서로 인접하지 않는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- 는 -CH=CH- 로 치환되어 있어도 되고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 되고 ;

고리 A<sup>11</sup>, 고리 A<sup>12</sup>, 고리 A<sup>13</sup>, 및 고리 A<sup>14</sup> 는, 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 3-플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이고 ;

$Z^{11}$ ,  $Z^{12}$ , 및  $Z^{13}$  은 독립적으로, 단결합,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{COO}-$ , 또는  $-\text{CH}_2\text{O}-$  이다.

### 청구항 12

제 6 항에 기재된 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 1 성분과 제 11 항에 기재된 식 (e-1), 식 (e-2), 및 식 (e-3) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 2 성분을 함유하는 유전율 이방성이 부인 액정 조성물.

### 청구항 13

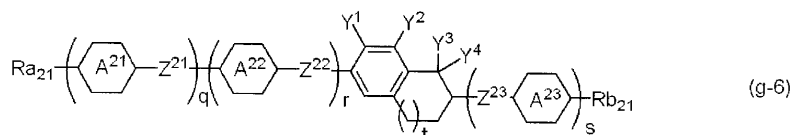
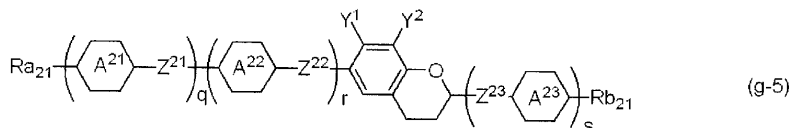
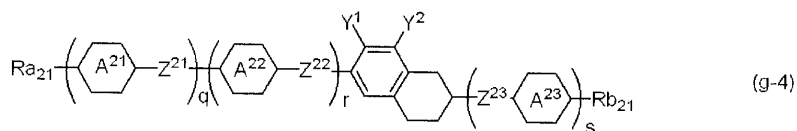
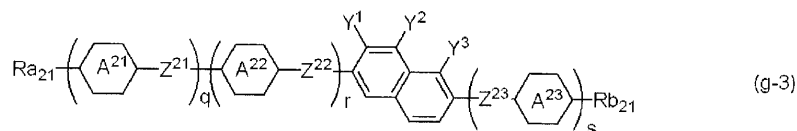
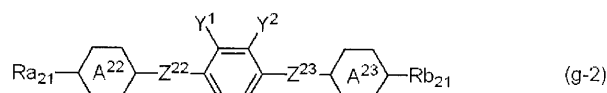
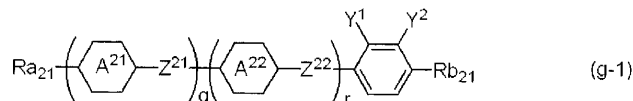
제 12 항에 있어서,

액정 조성물의 전체 중량에 기초하여, 제 1 성분의 함유 비율이 5 ~ 60 중량% 의 범위이고, 제 2 성분의 함유 비율이 40 ~ 95 중량% 의 범위인 액정 조성물.

### 청구항 14

제 11 항에 있어서,

제 1 성분, 및 제 2 성분에 추가하여, 식 (g-1) ~ (g-6) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 3 성분을 함유하는 액정 조성물.



식 (g-1) ~ (g-6) 에 있어서,  $\text{Ra}_{21}$ , 및  $\text{Rb}_{21}$  은 독립적으로, 수소, 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬이고, 이 알킬 중에 있어서, 서로 인접하지 않는  $-\text{CH}_2-$  는  $-\text{O}-$  로 치환되어 있어도 되고, 서로 인접하지 않는  $-(\text{CH}_2)_2-$  는  $-\text{CH}=\text{CH}-$  로 치환되어 있어도 되고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 되고 ;

고리  $\text{A}^{21}$ , 고리  $\text{A}^{22}$ , 및 고리  $\text{A}^{23}$  은 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 3-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이고 ;

$Z^{21}$ ,  $Z^{22}$ , 및  $Z^{23}$  은 독립적으로, 단결합,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{OCF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ , 또는  $-\text{CH}_2\text{O}-$  이고 ;

$Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ , 및  $Y^4$  는 독립적으로, 불소 또는 염소이고 ;

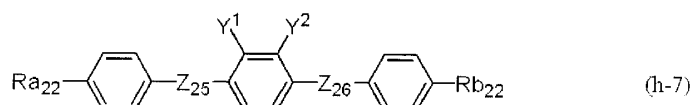
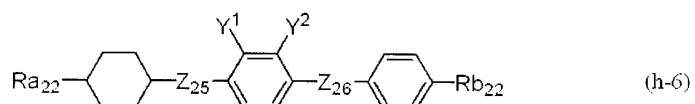
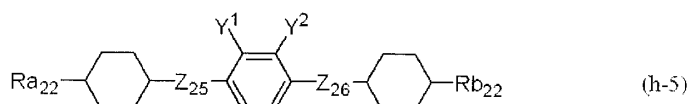
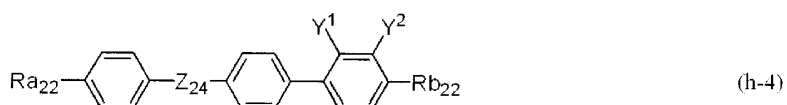
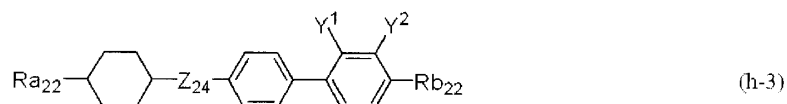
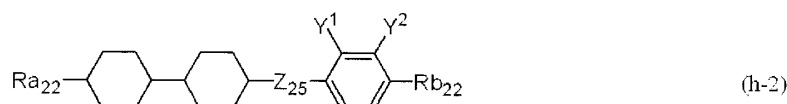
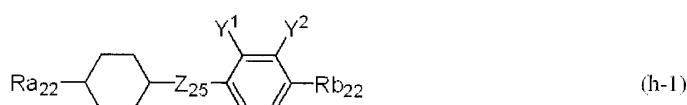
$q$ ,  $r$ , 및  $s$  는 독립적으로 0, 1, 또는 2 이고,  $q+r$  은 1 또는 2 이고,  $q+r+s$  는 1, 2, 또는 3 이고 ;

$t$  는 0, 1, 또는 2 이다.

### 청구항 15

제 11 항에 있어서,

제 1 성분, 및 제 2 성분에 추가하여, 식 (h-1) ~ (h-7) 로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 3 성분을 함유하는 액정 조성물.



식 (h-1) ~ (h-7) 에 있어서,  $Ra_{22}$  및  $Rb_{22}$  는 독립적으로, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬 알킬, 탄소수 2 ~ 8 의 직사슬 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 7 의 알콕시이고 ;

$Z^{24}$ ,  $Z^{25}$ , 및  $Z^{26}$  은 단결합,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , 또는  $-\text{OCH}_2-$  이고 ;

$Y^1$ , 및  $Y^2$  는 함께 불소, 또는 일방이 불소이고 타방이 염소이다.

### 청구항 16

제 6 항에 기재되는 화합물에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 1 성분과, 제 11 항에 기재되는 식 (e-1), 식 (e-2), 및 식 (e-3) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 2 성분과, 제 15 항에 기재되는 식 (h-1) ~ (h-7) 로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 3 성분을 함유하는



유전율 이방성이 부(負)인 액정 조성물.

#### 청구항 17

제 14 항에 있어서,

액정 조성물의 전체 중량에 기초하여, 제 1 성분의 함유 비율이 5 ~ 60 중량% 의 범위이고, 제 2 성분의 함유 비율이 20 ~ 75 중량% 의 범위이고, 제 3 성분의 함유 비율이 20 ~ 75 중량% 의 범위인 액정 조성물.

#### 청구항 18

제 11 항에 기재된 액정 조성물을 함유하는 액정 표시 소자.

#### 청구항 19

제 18 항에 있어서,

액정 표시 소자의 동작 모드가 VA 모드 또는 IPS 모드이고, 액정 표시 소자의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인 액정 표시 소자.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 액정성 화합물, 액정 조성물 및 액정 표시 소자에 관한 것이다. 더 상세하게는 액정성 화합물인 레터럴 위치에 불소를 갖는 플루오로벤젠 유도체, 이 화합물을 함유한 네마틱상을 갖는 액정 조성물, 및 이 조성물을 함유하는 액정 표시 소자에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 액정 표시 패널, 액정 표시 모듈 등으로 대표되는 액정 표시 소자는, 액정성 화합물 (본 발명에서는, 네마틱상, 스멕틱상 등의 액정상을 갖는 화합물, 및 액정상을 갖지 않지만 액정 조성물의 성분으로서 유용한 화합물의 총칭을 의미한다) 이 갖는 광학 이방성, 유전율 이방성 등을 이용한 것인데, 이 액정 표시 소자의 동작 모드로서는, PC (phase change) 모드, TN (twisted nematic) 모드, STN (super twisted nematic) 모드, BTN (bistable twisted nematic) 모드, ECB (electrically controlled birefringence) 모드, OCB (optically compensated bend) 모드, IPS (in-plane switching) 모드, VA (vertical alignment) 모드 등의 다양한 모드가 알려져 있다.

[0003] 이들 동작 모드 중에서도 ECB 모드, IPS 모드, VA 모드 등은 액정 분자의 수직 배향성을 이용한 동작 모드이고, 특히 IPS 모드 및 VA 모드는, TN 모드, STN 모드 등의 종래 표시 모드의 결점인 시야각의 협소함을 개선할 수 있음이 알려져 있다.

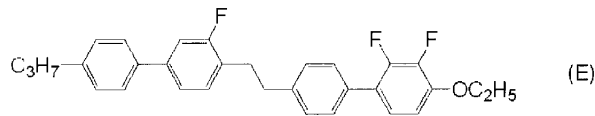
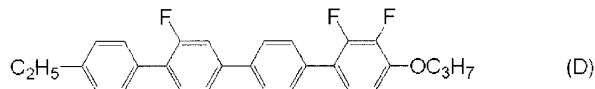
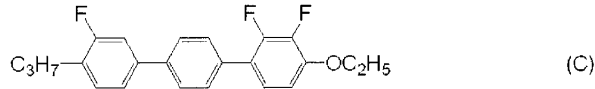
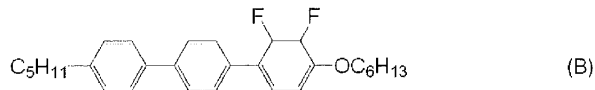
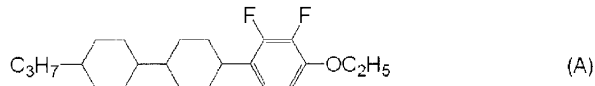
[0004] 그리고, 종래부터 이들 동작 모드의 액정 표시 소자에 사용할 수 있는, 부 (負) 의 유전율 이방성을 갖는 액정 조성물의 성분으로서, 벤젠 고리 상의 수소가 불소로 치환된 액정성 화합물이 다수 검토되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 6 참조).

[0005] 예를 들어 벤젠 고리 상의 수소가 불소로 치환된 화합물 (A) 및 (B) 가 검토되어 있다 (특허문헌 1 및 2 참조). 그러나, 이러한 화합물은 높은 투명점을 나타내지 않는다.

[0006] 또한, 레터럴 위치에 불소를 갖는 터페닐 화합물 (C) 가 검토되어 있다 (특허문헌 3 참조). 그러나, 이 화합물은 융점이 높고, 투명점이 낮다.

[0007] 또한, 레터럴 위치에 불소를 갖는 쿼터페닐 화합물 (D) 가 검토되어 있다 (특허문헌 4 참조). 그러나, 화합물 (D) 는 상용성이 부족하고, 네마틱 전이 온도가 높다.

[0008] 또, 결합기와 레터럴 위치 불소를 갖는 화합물 (E) 가 검토되어 있다 (특허문헌 5 참조). 그러나, 화합물 (E) 는 결합기를 갖기 때문에 투명점이 낮다.



[0009]

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0010]

- (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 평02-503441호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제89/02425호 팜플렛
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평11-116512호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2003-286208호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2007-002132호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011]

따라서, IPS 모드 및 VA 모드 등의 동작 모드의 액정 표시 소자라도, CRT 와 비교하면 표시 소자로는 아직 문제가 있고, 예를 들어 응답 속도의 향상, 콘트라스트의 향상, 구동 전압의 저하가 요망되고 있다.

[0012]

상기 서술한 IPS 모드, 또는 VA 모드로 동작하는 표시 소자는, 주로 부의 유전율 이방성을 갖는 액정 조성물로 구성되어 있는데, 이러한 특성 등을 더욱 향상시키기 위해서는, 이 액정 조성물에 함유되는 액정성 화합물이, 이하 (1) ~ (8) 로 나타내는 특성을 가질 필요가 있다. 즉,

[0013]

(1) 화학적으로 안정적인 것, 및 물리적으로 안정적인 것,

[0014]

(2) 높은 투명점 (액정상-등방상의 전이 온도) 을 갖는 것,

[0015]

(3) 액정상 (네마틱상, 스멕틱상 등) 의 하한 온도, 특히 네마틱상의 하한 온도가 낮은 것,

[0016]

(4) 점도가 작은 것,

[0017]

(5) 적절한 광학 이방성을 갖는 것,

[0018]

(6) 적절한 부의 유전율 이방성을 갖는 것,

[0019]

(7) 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  ( $K_{33}$  : 벤드 탄성 상수) 를 갖는 것, 및

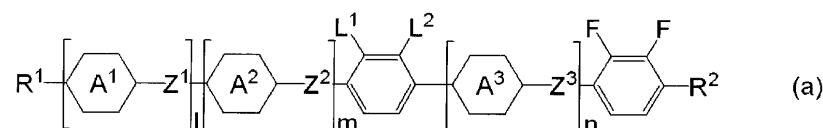
- [0020] (8) 다른 액정성 화합물과의 상용성이 우수한 것,
- [0021] 이다.
- [0022] (1) 과 같이 화학적, 물리적으로 안정적인 액정성 화합물을 함유하는 조성물을 표시 소자에 사용하면, 전압 유지율을 크게 할 수 있다.
- [0023] 또한, (2) 및 (3) 과 같이, 투명점이 높거나, 또는 액정상의 하한 온도가 낮은 액정성 화합물을 함유하는 조성물에서는 네마틱상의 온도 범위를 넓히는 것이 가능해져, 폭넓은 온도 영역에서 표시 소자로서 사용할 수 있게 된다.
- [0024] 또한, (4) 와 같이 점도가 작은 화합물, 또는 (7) 과 같이 큰 탄성 상수  $K_{33}$  을 갖는 화합물을 함유하는 조성물을 표시 소자로서 사용하면 응답 속도를 향상시킬 수 있고, (5) 와 같이 적절한 광학 이방성을 갖는 화합물을 함유하는 조성물을 사용한 표시 소자의 경우에는, 표시 소자의 콘트라스트의 향상을 도모할 수 있다. 소자의 설계에 따라서는, 광학 이방성은 작은 것에서부터 큰 것까지 필요하다. 최근에는 셀 두께를 얇게 함으로써 응답 속도를 개선하는 수법이 검토되어 있고, 그것에 수반하여 큰 광학 이방성을 갖는 액정 조성물도 필요하게 되었다.
- [0025] 이에 더하여, 액정성 화합물이 부(負)로 큰 유전율 이방성을 갖는 경우에는, 이 화합물을 함유하는 액정 조성물의 임계값 전압을 낮게 할 수 있기 때문에, (6) 과 같이 적절한 부의 유전율 이방성을 갖는 화합물을 함유하는 조성물을 사용한 표시 소자의 경우에는, 표시 소자의 구동 전압을 낮게 하여, 소비 전력도 작게 할 수 있다. 그리고 (7) 과 같이 작은 탄성 상수  $K_{33}$  을 갖는 화합물을 함유하는 조성물을 표시 소자로서 사용함으로써 표시 소자의 구동 전압을 작게 할 수 있어, 소비 전력도 작게 할 수 있다.
- [0026] 액정성 화합물은, 단일한 화합물에서는 발휘하기가 곤란한 특성을 발현시키기 위해서, 다른 많은 액정성 화합물과 혼합하여 조제한 조성물로서 사용하는 것이 일반적이다. 따라서, 표시 소자에 사용하는 액정성 화합물은, (8) 과 같이, 다른 액정성 화합물 등과의 상용성이 양호한 것이 바람직하다. 또한, 표시 소자는, 빙점하를 포함시켜 폭넓은 온도 영역에서 사용되는 경우도 있기 때문에, 낮은 온도 영역에서부터 양호한 상용성을 나타내는 화합물인 것이 바람직한 경우도 있다.
- [0027] 본 발명의 제 1 목적은, 열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 넓은 온도 범위에서 네마틱상이 되고, 점도가 작고, 적절한 광학 이방성, 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 가지며, 또한 적절한 부의 유전율 이방성, 및 다른 액정성 화합물과의 우수한 상용성을 갖는 액정성 화합물을 제공하는 것이다.
- [0028] 본 발명의 제 2 목적은, 열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 점도가 낮고, 적절한 광학 이방성, 및 적절한 부의 유전율 이방성을 갖고, 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 가지며, 임계값 전압이 낮고, 또한 이 화합물을 함유하고, 네마틱상의 상한 온도(네마틱상-등방상의 상전이 온도)가 높으며, 네마틱상의 하한 온도가 낮다는 여러 가지 특성에 있어서, 적어도 하나의 특성을 충족시키는 액정 조성물을 제공하는 것이다. 나아가서는, 적어도 2 가지 특성에 관해서 적절한 밸런스를 갖는 액정 조성물을 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명의 제 3 목적은, 응답 시간이 짧고, 소비 전력 및 구동 전압이 작고, 큰 콘트라스트를 가지며, 넓은 온도 범위에서 사용할 수 있는, 상기 조성물을 함유하는 액정 표시 소자를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0030] 본 발명자들은 이러한 과제들을 감안하여 예의 연구한 결과, 벤젠 고리 상의 수소가 불소로 치환된 페닐렌을 갖는 특정 구조 중에 있어서, 레터럴 위치에 불소를 갖는 4,5 고리 액정성 화합물이, 열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 넓은 온도 범위에서 네마틱상이 되고, 점도가 작고, 적절한 광학 이방성, 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 가지며, 또한 적절한 부의 유전율 이방성, 및 다른 액정성 화합물과의 우수한 상용성을 가지고 있는 것, 또한, 이 화합물을 함유하는 액정 조성물이, 열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 점도가 작고, 적절한 광학 이방성, 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  및 적절한 부의 유전율 이방성을 가지며, 임계값 전압이 낮고, 또한 네마틱상의 상한 온도가 높고, 네마틱상의 하한 온도가 낮은 점, 그리고, 이 조성물을 함유하는 액정 표시 소자가, 응답 시간이 짧고, 소비 전력 및 구동 전압이 작고, 콘트라스트비가 크며, 넓은 온도 범위에서 사용할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은, 이하 [1] ~ [16] 에 기재된 사항 등을 가지고 있다.

[1] : 식 (a) 로 나타내는 화합물.



식 (a) 에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$  는 독립적으로, 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐이고, 이들에 있어서, 서로 인접하지 않는  $-CH_2-$  는  $-O-$ ,  $-S-$  로 치환되어 있어도 되고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 되고 ;

고리  $A^1$  및 고리  $A^2$  는 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 데카히드로나프탈렌-2,6-디일, 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일이고, 이들 고리에 있어서 수소는 불소로 치환되어 있어도 되고 ;

고리  $A^3$  은 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 데카히드로나프탈렌-2,6-디일, 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일이고, 이들 고리에 있어서 수소는 불소로 치환되어 있어도 되고 ;

$L^1$  및  $L^2$  는 독립적으로, 수소 또는 불소이고, 이들 중 적어도 일방은 불소이고 ;

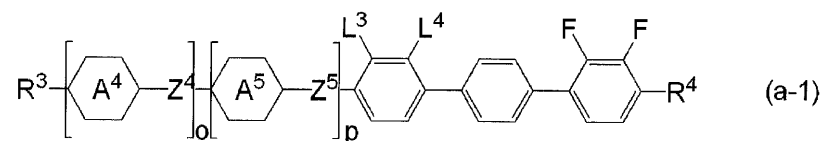
$Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$  은 독립적으로, 단결합,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-CF_2O-$ , 또는  $-OCF_2-$  이고 ;

l 및 m 은 독립적으로, 0, 1 또는 2 이고, n 은 1 또는 2 이고, l+m+n 은 2 또는 3 이다.

[2] : 식 (a) 에 있어서,  $R^1$  이 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

$R^2$  가, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시인 항 [1] 에 기재된 화합물.

[3] : 식 (a-1) 로 나타내는 항 [1] 에 기재된 화합물.



식 (a-1) 에 있어서,  $R^3$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

$R^4$  는, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

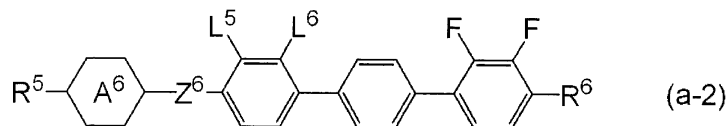
고리  $A^4$  및 고리  $A^5$  는 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일이고 ;

$L^3$  및  $L^4$  는 독립적으로, 수소 또는 불소이고, 이들 중 적어도 일방은 불소이고 ;

$Z^4$  및  $Z^5$  는 독립적으로, 단결합,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$  이고 ;

[0049] o 및 p 는 독립적으로, 0 또는 1 이고, o+p 는 1 또는 2 이다.

[0050] [4] : 식 (a-2) 로 나타내는 항 [3] 에 기재된 화합물.



[0051]

[0052] 식 (a-2) 에 있어서, R<sup>5</sup> 는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

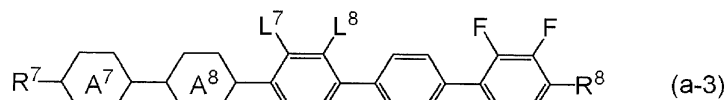
[0053] R<sup>6</sup> 은, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

[0054] 고리 A<sup>6</sup> 은, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이고 ;

[0055] L<sup>5</sup> 및 L<sup>6</sup> 은 독립적으로, 수소 또는 불소이고, 이들 중 적어도 일방은 불소이고 ;

[0056] Z<sup>6</sup> 은 단결합, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO-, 또는 -OCO- 이다.

[0057] [5] : 식 (a-3) 으로 나타내는 항 [3] 에 기재된 화합물.



[0058]

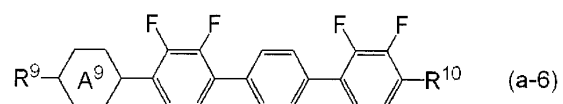
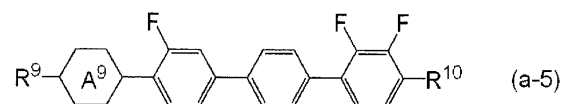
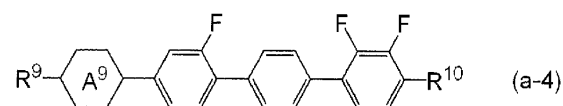
[0059] 식 (a-3) 에 있어서, R<sup>7</sup> 은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

[0060] R<sup>8</sup> 은, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

[0061] 고리 A<sup>7</sup> 및 A<sup>8</sup> 은 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이고 ;

[0062] L<sup>7</sup> 및 L<sup>8</sup> 은, 함께 불소, 또는 일방이 수소이고 타방이 불소이다.

[0063] [6] : 식 (a-4) ~ (a-6) 으로 나타내는 항 [4] 에 기재된 화합물.



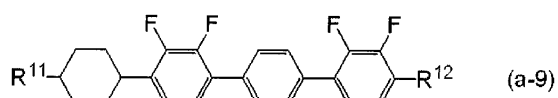
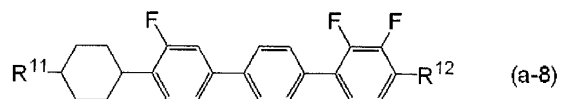
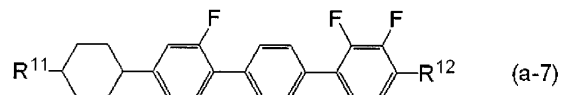
[0064]

[0065] 식 (a-4) ~ (a-6) 에 있어서, R<sup>9</sup> 는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9 의 알콕시알킬, 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

[0066] R<sup>10</sup> 은, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

[0067] 고리 A<sup>9</sup> 는, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이다.

[0068] [7] : 식 (a-7) ~ (a-9) 로 나타내는 항 [6] 에 기재된 화합물.

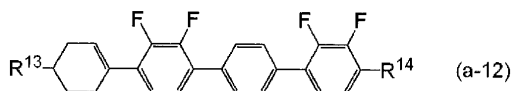
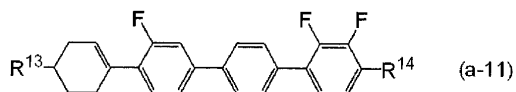
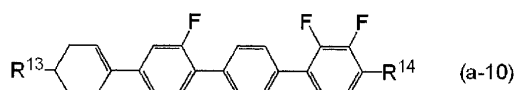


[0069]

[0070] 식 (a-7) ~ (a-9) 에 있어서, R<sup>11</sup> 은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

[0071] R<sup>12</sup> 는, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

[0072] [8] : 식 (a-10) ~ (a-12) 로 나타내는 항 [6] 에 기재된 화합물.

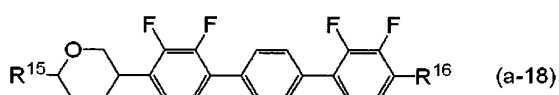
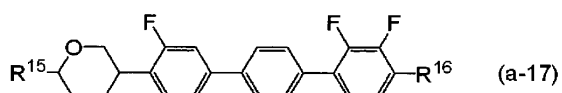
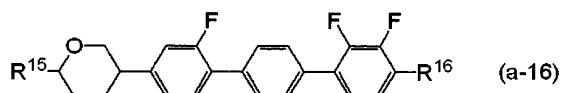
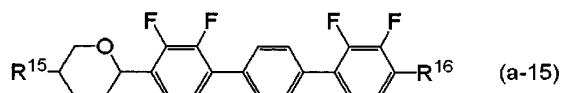
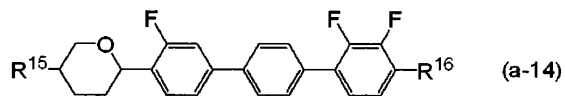
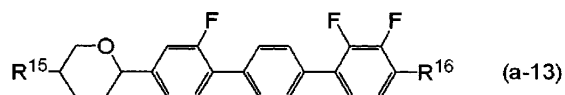


[0073]

[0074] 식 (a-10) ~ (a-12) 에 있어서, R<sup>13</sup> 은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

[0075] R<sup>14</sup> 는, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

[0076] [9] : 식 (a-13) ~ (a-18) 로 나타내는 항 [6] 에 기재된 화합물.

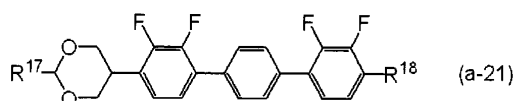
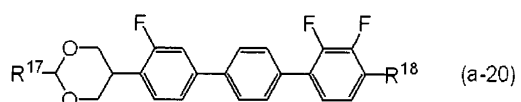
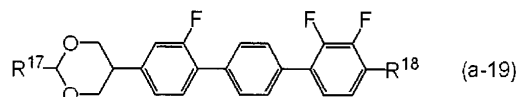


[0077]

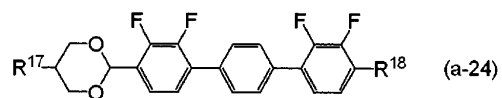
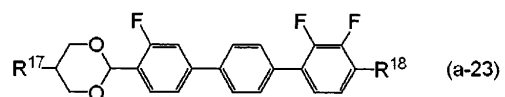
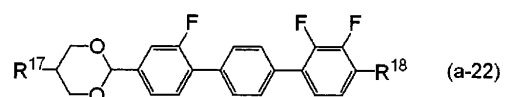
[0078] 식 (a-13) ~ (a-18) 에 있어서, R<sup>15</sup> 는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

[0079] R<sup>16</sup> 은, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

[0080] [10] : 식 (a-19) ~ (a-24) 로 나타내는 항 [6] 에 기재된 화합물.



[0081]

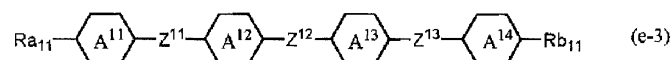
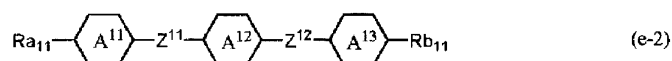


[0082]

[0083] 식 (a-19) ~ (a-24) 에 있어서,  $R^{17}$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

[0084]  $R^{18}$  은, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

[0085] [11] : 항 [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재되는 화합물에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 1 성분과, 식 (e-1), 식 (e-2), 및 식 (e-3) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 2 성분을 함유하는 유전율 이방성이 부인 액정 조성물.



[0086]

[0087] 식 중,  $Ra_{11}$ , 및  $Rb_{11}$  은 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬이지만, 이 알킬 중에 있어서, 서로 인접하지 않는  $-\text{CH}_2-$  는  $-\text{O}-$  로 치환되어 있어도 되고, 서로 인접하지 않는  $-(\text{CH}_2)_2-$  는  $-\text{CH}=\text{CH}-$  로 치환되어 있어도 되고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 되고 ;

[0088] 고리  $A^{11}$ , 고리  $A^{12}$ , 고리  $A^{13}$ , 및 고리  $A^{14}$  는, 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 3-플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이고 ;

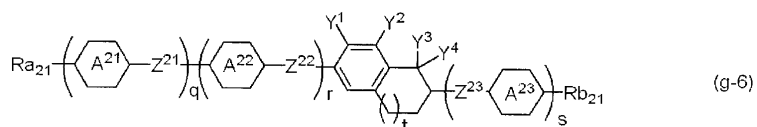
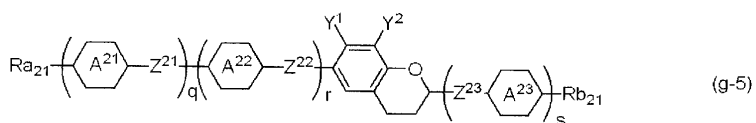
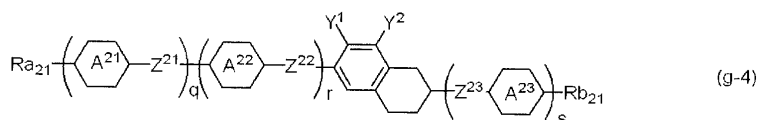
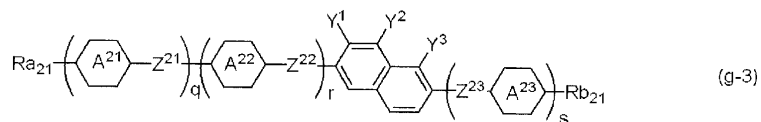
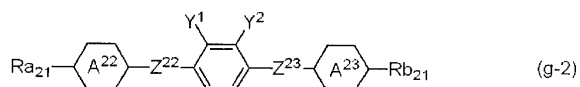
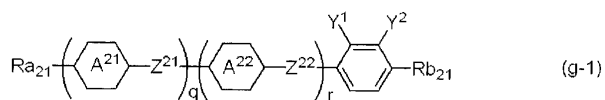
[0089]  $Z^{11}$ ,  $Z^{12}$ , 및  $Z^{13}$  은, 독립적으로, 단결합,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{COO}-$ , 또는  $-\text{CH}_2\text{O}-$  이다.

[0090] [12] : 항 [6] 에 기재된 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 1 성분과 청구항 11 에 기재된 식 (e-1), 식 (e-2), 및 식 (e-3) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 2 성분을 함유하는 유전율 이방성이 부인 액정 조성물.

[0091] [13] : 액정 조성물의 전체 중량에 기초하여, 제 1 성분의 함유 비율이 5 ~ 60 중량% 의 범위이고, 제 2 성분의 함유 비율이 40 ~ 95 중량% 의 범위인, 항 [12] 에 기재된 액정 조성물.

[0092] [14] : 제 1 성분, 및 제 2 성분에 추가하여, 식 (g-1) ~ (g-6) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 3 성분을 함유하는 항 [11] 또는 [12] 에 기재된 액정 조성물.





[0093]

[0094]

식 (g-1) ~ (g-6) 에 있어서,  $\text{Ra}_{21}$ , 및  $\text{Rb}_{21}$  은 독립적으로, 수소, 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬이고, 이 알킬 중에 있어서, 서로 인접하지 않는  $-\text{CH}_2-$  는  $-O-$  로 치환되어 있어도 되고, 서로 인접하지 않는  $-(\text{CH}_2)_2-$  는  $-\text{CH}=\text{CH}-$  로 치환되어 있어도 되고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 되고 ;

[0095]

고리  $\text{A}^{21}$ , 고리  $\text{A}^{22}$ , 및 고리  $\text{A}^{23}$  은 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 3-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이고 ;

[0096]

$\text{Z}^{21}$ ,  $\text{Z}^{22}$ , 및  $\text{Z}^{23}$  은 독립적으로, 단결합,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{OCF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ , 또는  $-\text{CH}_2\text{O}-$  이고 ;

[0097]

$\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$ ,  $\text{Y}^3$ , 및  $\text{Y}^4$  는, 독립적으로, 불소 또는 염소이고 ;

[0098]

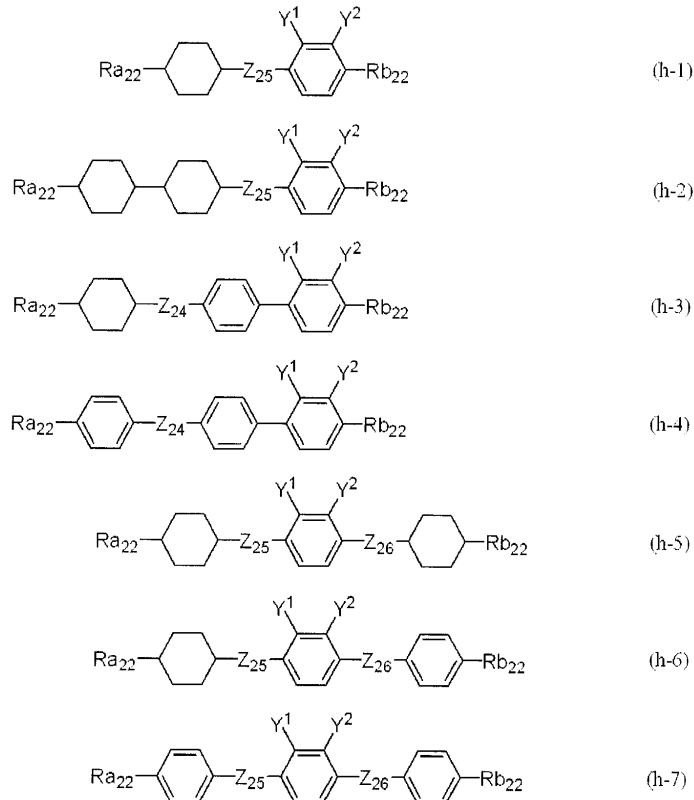
$q$ ,  $r$ , 및  $s$  는, 독립적으로 0, 1, 또는 2 이고,  $q+r$  은 1 또는 2 이고,  $q+r+s$  는 1, 2, 또는 3 이고 ;

[0099]

$t$  는 0, 1, 또는 2 이다.

[0100]

[15] : 제 1 성분, 및 제 2 성분에 추가하여, 식 (h-1) ~ (h-7) 로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 3 성분을 함유하는 항 [11] 또는 [12] 에 기재된 액정 조성물.



[0101]

[0102]

식 (h-1) ~ (h-7) 에 있어서,  $Ra_{22}$  및  $Rb_{22}$  는 독립적으로, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬 알킬, 탄소수 2 ~ 8 의 직사슬 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 7 의 알콕시이고 ;

[0103]

$Z^{24}$ ,  $Z^{25}$ , 및  $Z^{26}$  은, 단결합,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2O-$ , 또는  $-OCH_2-$  이고 ;

[0104]

$Y^1$ , 및  $Y^2$  는, 함께 불소, 또는 일방이 불소이고 타방이 염소이다.

[0105]

[16] : 항 [6] 에 기재되는 화합물에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 1 성분과, 청구항 11 에 기재되는 식 (e-1), 식 (e-2), 및 식 (e-3) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 2 성분과, 청구항 15 에 기재되는 식 (h-1) ~ (h-7) 로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 3 성분을 함유하는 유전율 이방성이 부인 액정 조성물.

[0106]

[17] : 액정 조성물의 전체 중량에 기초하여, 제 1 성분의 함유 비율이 5 ~ 60 중량% 의 범위이고, 제 2 성분의 함유 비율이 20 ~ 75 중량% 의 범위이고, 제 3 성분의 함유 비율이 20 ~ 75 중량% 의 범위인, 항 [14] ~ [16] 중 어느 한 항에 기재된 액정 조성물.

[0107]

[18] : 항 [11] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 액정 조성물을 함유하는 액정 표시 소자.

[0108]

[19] : 액정 표시 소자의 동작 모드가 VA 모드 또는 IPS 모드이고, 액정 표시 소자의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인, 항 [18] 에 기재된 액정 표시 소자.

### 발명의 효과

[0109]

본 발명의 액정성 화합물은, 열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 넓은 온도 범위에서 네마틱상이 되고, 점도가 작고, 적절한 광학 이방성 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  ( $K_{33}$  : 벤드 탄성 상수) 을 가지며, 또한 적절한 부의 유전율 이방성, 및 다른 액정성 화합물과의 우수한 상용성을 가지고 있다. 또한, 본 발명의 액정성 화합물은, 네마틱상의 상한 온도가 저하되지 않으며, 또한 점도가 커지는 일없이, 광학 이방성이 커지는 경향이 있는 점에서 특히 우수하다.

[0110]

또 본 발명의 액정 조성물은, 점도가 작고, 적절한 광학 이방성, 적절한 탄성 상수  $K_{33}$ , 및 적절한 부의 유전율

이방성을 갖고, 임계값 전압이 낮으며, 또한 네마틱상의 상한 온도가 높고, 네마틱상의 하한 온도가 낮다. 특히, 본 발명의 액정 조성물은 적절한 광학 이방성을 갖기 때문에, 적절한 광학 이방성이 필요한 소자에 유효하다.

[0111] 그리고, 본 발명의 액정 표시 소자는 이 액정 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하고, 응답 시간이 짧으며, 소비 전력 및 구동 전압이 작고, 콘트라스트비가 크고, 넓은 온도 범위에서 사용할 수 있어, PC 모드, TN 모드, STN 모드, ECB 모드, OCB 모드, IPS 모드, VA 모드 등의 표시 모드의 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히, IPS 모드, VA 모드의 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있다.

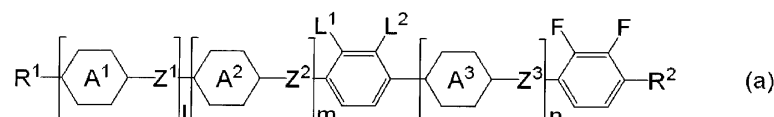
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0112] 이하, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0113] 또, 이하 설명 중에서는, 특별히 언급하지 않는 한 백분율로 나타낸 화합물의 양은 조성물의 전체 중량에 기초한 중량 백분율 (중량%) 을 의미한다.

[0114] [액정성 화합물 (a)]

[0115] 본 발명의 액정성 화합물은, 식 (a) 로 나타내는 구조를 갖는다 (이하, 이들 화합물을 「화합물 (a)」 라고도 한다).



[0116]

[0117] 식 (a) 중,  $R^1$  및  $R^2$  는 독립적으로, 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐인데, 이들에 있어서,  $-\text{CH}_2-$  는  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  로 치환되어 있어도 되지만,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  가 연속하지는 않고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 된다.

[0118] 고리  $\text{A}^1$  및 고리  $\text{A}^2$  는, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 데카히드로나프탈렌-2,6-디일 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일이고, 이들 고리에 있어서 수소는 불소로 치환되어 있어도 된다.

[0119] 고리  $\text{A}^3$  은 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-2,6-디일, 데카히드로나프탈렌-2,6-디일 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일이고, 이들 고리에 있어서 수소는 불소로 치환되어 있어도 된다.

[0120]  $\text{L}^1$  및  $\text{L}^2$  는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타내는데, 이들 중 적어도 1 개는 불소 원자이고 ;

[0121]  $Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$  은 독립적으로, 단결합,  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ , 또는  $-\text{OCF}_2-$  이고 ;

[0122]  $l$  및  $m$  은, 독립적으로 0, 1 또는 2 이고,  $n$  은 1 또는 2 인데,  $l+m+n$  은 2 또는 3 이다.

[0123] 화합물 (a) 는, 전술한 바와 같이, 1,4-페닐렌 이외의 고리와, 2 위치 또는 3 위치의 수소가 불소로 치환된 1,4-페닐렌과, 2 위치 및 3 위치의 수소가 불소로 치환된 1,4-페닐렌을 갖는다. 이러한 구조를 가짐으로써, 넓은 온도 범위에서 네마틱상이 되고, 작은 점도, 적절한 광학 이방성, 적절한 탄성 상수  $K_{33}$ , 적절한 부의 유전율 이방성, 및 다른 액정성 화합물과의 우수한 상용성을 나타낸다. 특히, 네마틱상의 상한 온도가 저하되지 않으며, 또한 점도가 커지는 일없이, 광학 이방성이 크다는 점에서 특히 우수하다.

[0124] 식 중,  $R^1$  및  $R^2$  는, 수소, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐이고, 예를 들어, 알킬이  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$  인 경우에는,  $-\text{CH}_2-$  를  $-\text{O}-$  로, 또는  $-(\text{CH}_2)_2-$  를  $-\text{CH}=\text{CH}-$  로 치환한,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}-$ ,  $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$  ;  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , 또는  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$  여도 된다.

- [0125] 그러나, 화합물의 안정성을 고려하면,  $\text{CH}_3\text{-O-O-CH}_2\text{-}$  등의 산소와 산소가 인접한 기나  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-}$  등의 이중 결합 부위가 인접한 기는 바람직하지 못하다.
- [0126]  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 로서, 보다 구체적으로는, 수소, 알킬, 알콕시, 알콕시알킬, 알콕시알콕시, 알케닐, 알케닐옥시, 알케닐옥시알킬, 및 알콕시알케닐을 들 수 있다.
- [0127] 또한, 이들 기 중의 1 개 이상의 수소가 불소로 치환되어 있어도 된다.
- [0128] 이들 기 중의 탄소-탄소 결합의 사슬은 직사슬인 것이 바람직하다. 탄소-탄소 결합의 사슬이 직사슬이면, 액정상의 온도 범위를 넓게 할 수 있고, 점도를 작게 할 수 있다. 또한,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 의 어느 하나가 광학 활성 기인 경우에는, 키랄 도펀트로서 유용하고, 그 화합물을 액정 조성물에 첨가함으로써, 액정 표시 소자에 발생하는 리버스·트위스트·도메인 (Reverse twisted domain) 을 방지할 수 있다.
- [0129] 이들  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 로는, 알킬, 알콕시, 알콕시알킬, 알케닐, 플루오로알킬, 및 플루오로알콕시가 바람직하고,
- [0130] 알킬, 알콕시, 알콕시알킬, 알케닐,  $-\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{OCH}_2\text{F}$  가 보다 바람직하며, 알킬, 알콕시, 및 알케닐이 더욱 바람직하다.
- [0131]  $\text{R}^1$ , 및  $\text{R}^2$ 가 알킬, 알콕시, 및 알케닐인 경우에는, 액정성 화합물의 액정상의 온도 범위를 넓힐 수 있다.
- [0132] 알케닐에는, 알케닐 중의 이중 결합의 위치에 의존하여,  $-\text{CH=CH-}$ 의 바람직한 입체 배치가 있다.
- [0133]  $-\text{CH=CHCH}_3$ ,  $-\text{CH=CHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH=CHC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{CH=CHC}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH=CHCH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH=CHC}_2\text{H}_5$  등과 같이 홀수 위치에 이중 결합을 갖는 알케닐에서는, 입체 배치는 트랜스 배치가 바람직하다.
- [0134] 한편,  $-\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH=CHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH=CHC}_3\text{H}_7$  등과 같이 짝수 위치에 이중 결합을 갖는 알케닐에서는, 입체 배치는 시스 배치가 바람직하다. 상기 서술한 바와 같은 바람직한 입체 배치를 갖는 알케닐 화합물은, 액정상의 온도 범위가 넓고, 큰 탄성 상수비  $K_{33}/K_{11}$  ( $K_{33}$ : 벤드 탄성 상수,  $K_{11}$ : 스프레이 탄성 상수)을 가지며, 화합물의 점도를 작게 할 수 있고, 또한 이 액정성 화합물을 액정 조성물에 첨가하면, 네마틱상의 상한 온도 ( $T_{NI}$ )를 높게 할 수 있다.
- [0135] 알킬의 구체예로는,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $-\text{C}_9\text{H}_{19}$  및  $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 을 들 수 있고;
- [0136] 알콕시의 구체예로는,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ ,  $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{OC}_7\text{H}_{15}$ ,  $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$  및  $-\text{OC}_9\text{H}_{19}$ 를 들 수 있고;
- [0137] 알콕시알킬의 구체예로는,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$  및  $-(\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$ 을 들 수 있고;
- [0138] 알케닐의 구체예로는,  $-\text{CH=CH}_2$ ,  $-\text{CH=CHCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ ,  $-\text{CH=CHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH=CH}_2$ ,  $-\text{CH=CHC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH=CHC}_2\text{H}_5$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH=CHCH}_3$ , 및  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH=CH}_2$ 를 들 수 있고;
- [0139] 알케닐옥시의 구체예로는,  $-\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH=CHCH}_3$ , 및  $-\text{OCH}_2\text{CH=CHC}_2\text{H}_5$ 를 들 수 있다.
- [0140] 또한, 수소를 할로젠으로 치환한 알킬의 구체예로는,  $-\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{CHF}_2$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{F}$ ,  $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{F}$ ,  $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$  및  $-\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 을 들 수 있고;
- [0141] 수소를 할로젠으로 치환한 알콕시의 구체예로는,  $-\text{OCF}_3$ ,  $-\text{OCHF}_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{F}$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$  및  $-\text{OCHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 을 들 수 있고;
- [0142] 수소를 할로젠으로 치환한 알케닐의 구체예로는,  $-\text{CH=CHF}$ ,  $-\text{CH=CF}_2$ ,  $-\text{CF=CHF}$ ,  $-\text{CH=CHCH}_2\text{F}$ ,  $-\text{CH=CHCF}_3$  및  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH=CF}_2$ 를 들 수 있다.
- [0143] 따라서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 의 구체예 중에서도,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ ,

$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CHF}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{OCF}_3$ ,  $-\text{OCHF}_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{F}$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CHFCF}_3$ , 및  $-\text{OCHF}_2\text{CF}_3$  이 바람직하고,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$  및  $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$  이 보다 바람직하다.

[0144] 고리  $A^1$  및 고리  $A^2$  는, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일, 트랜스-테트라히드로피란-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 데카히드로나프탈렌-2,6-디일 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일이고, 이들 고리에 있어서 수소는 불소로 치환되어 있어도 된다.

[0145] 고리  $A^1$  및 고리  $A^2$  로는, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일, 트랜스-테트라히드로피란-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 6-플루오로피리딘-2,5-디일이 바람직하다.

[0146] 이러한 고리들 중에서도, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 트랜스-1,3-디옥산-2,5-디일, 트랜스-테트라히드로피란-2,5-디일이 보다 바람직하고,

[0147] 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 및 시클로헥센-1,4-디일이 가장 바람직하다.

[0148] 그 중에서도, 이들 고리 중 적어도 하나의 고리가 트랜스-1,4-시클로헥실렌일 때에는, 점도를 작게 할 수 있으며, 나아가, 이 액정성 화합물을 액정 조성물에 첨가하면, 네마틱상의 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 를 높게 할 수 있다.

[0149] 고리  $A^3$  은 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 데카히드로나프탈렌-2,6-디일 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-2,6-디일이고, 이들 고리에 있어서 수소는 불소로 치환되어 있어도 된다.

[0150] 고리  $A^3$  으로는, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 1,4-페닐렌, 피리딘-2,5-디일, 6-플루오로피리딘-2,5-디일이 바람직하다.

[0151] 이러한 고리들 중에서도, 1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일이 보다 바람직하고, 1,4-페닐렌이 가장 바람직하다.

[0152] 또한, 고리  $A^3$  이 1,4-페닐렌일 때에는, 점도를 작게 할 수 있고, 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) 을 보다 크게 할 수 있는 경향이 있어, 배향 질서 파라미터 (orientational order parameter) 를 크게 할 수 있다.

[0153]  $L^1$  및  $L^2$  는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자를 나타내는데, 이들 중 적어도 1 개는 불소 원자이다.

[0154]  $L^1$  및  $L^2$  중, 일방이 수소이고 타방이 불소인 것이 화합물의 융점을 낮출 수 있기 때문에 바람직하다.

[0155]  $Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$  은, 독립적으로, 단결합,  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ , 또는  $-\text{OCF}_2-$  이다.

[0156]  $Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$  이 단결합,  $-(\text{CH}_2)_2-$ , 또는  $-\text{CH}=\text{CH}-$  인 경우에는, 화합물의 점도를 작게 할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0157] 화합물의 안정성을 고려하면 단결합,  $-(\text{CH}_2)_2-$ , 및  $-\text{CH}=\text{CH}-$  가 바람직하고, 단결합 및  $-(\text{CH}_2)_2-$  가 더욱 바람직하다.

[0158]  $Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$  이  $-\text{CH}=\text{CH}-$  인 경우에는, 이중 결합에 대한 다른 기의 입체 배치는 트랜스 배치가 바람직하다. 이러한 입체 배치임으로써, 이 액정성 화합물의 액정상의 온도 범위를 넓힐 수 있고, 나아가, 이 액정성 화합물을 액정 조성물에 첨가하면 네마틱상의 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 를 높게 할 수 있다.

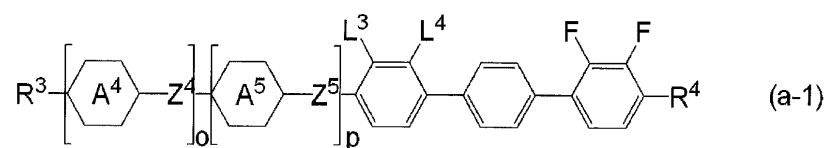
[0159] 또한,  $Z^1$ ,  $Z^2$ , 및  $Z^3$  중에  $-\text{CH}=\text{CH}-$  가 함유되어 있는 경우에는, 액정상의 온도 범위를 넓힐 수 있고, 탄성 상수

비  $K_{33}/K_{11}$  ( $K_{33}$  : 벤드 탄성 상수,  $K_{11}$  : 스프레이 탄성 상수) 를 크게 할 수 있고, 또한 화합물의 점도를 작게 할 수 있으며, 나아가, 이 액정성 화합물을 액정 조성물에 첨가하였을 때에는 네마틱상의 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 를 높게 할 수 있다.

또, 화합물의 물성에 큰 차이가 없기 때문에, 액정성 화합물 (a) 는  $^2\text{H}$  (중수소),  $^{13}\text{C}$  등의 동위체를 천연 존재비의 양보다 많이 함유해도 된다.

이들 액정성 화합물 (a) 에서는,  $R^1$ ,  $R^2$ , 고리  $A^1$ , 고리  $A^2$ , 고리  $A^3$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$  및  $Z^3$  을 적절히 선택함으로써, 유전율 이방성 등의 물성을 원하는 물성으로 조절할 수 있다.

화합물 (a) 로 나타내는 화합물 중에서 바람직한 화합물의 예로서 화합물 (a-1) 을 들 수 있다.



식 (a-1)에 있어서, R<sup>3</sup>은, 탄소수 1 ~ 10의 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 10의 알케닐, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시, 탄소수 2 ~ 9의 알콕시알케닐 또는 탄소수 2 ~ 9의 알케닐옥시이고;

R<sup>4</sup> 는, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이고 ;

고리 A<sup>4</sup> 및 A<sup>5</sup>는 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라하드로피란-2,5-디일, 또는 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일이고 ;

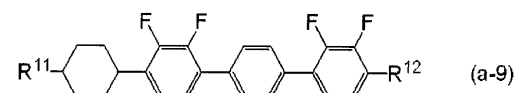
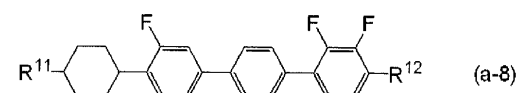
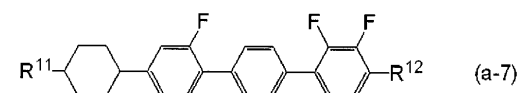
$L^3$  및  $L^4$  는 독립적으로, 수소 또는 불소이고, 이들 중 적어도 하나는 불소이고 ;

$Z^4$  및  $Z^5$  는 독립적으로, 단결합,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$  이  
고 ;

$o$  및  $p$  는 독립적으로, 0 또는 1 이고,  $o+p$  는 1 또는 2 이다.

화합물 (a-1)로 나타내는 액정성 화합물은 큰 부의 유전율 이방성을 갖고, 열이나 광에 대한 안정성을 가지며, 넓은 온도 범위에서 네마틱상이 되고, 적절한 광학 이방성 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$ 을 갖는다. 이 중,  $Z^4$  및  $Z^5$ 가 단결합이고, o+p가 1인 화합물은, 액정상의 하한 온도를 보다 낮게, 네마틱상의 상한 온도를 보다 높게, 점도를 보다 작게 할 수 있다는 관점에서 보다 바람직하다. 그리고, o+p가 2인 화합물은 매우 넓은 온도 범위에서 네마틱상을 갖고, 적절한 광학 이방성 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$ 을 갖는다. 특히 네마틱상의 상한 온도를 더욱 높게 할 수 있다는 관점에서 보다 바람직하다.

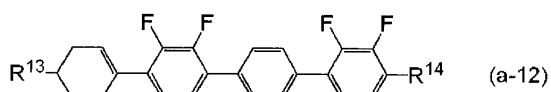
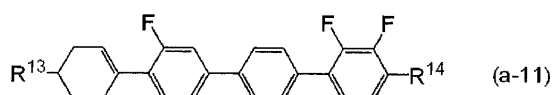
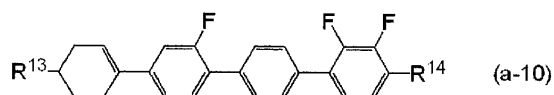
화합물 (a-1) 로 나타내는 화합물 중에서도 더욱 바람직한 화합물의 예로서 화합물 (a-7) ~ (a-24) 를 들 수 있다.



[0173] 식 (a-7) ~ (a-9) 에 있어서,  $R^{11}$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

[0174]  $R^{12}$  는, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

[0175] 화합물 (a-7) ~ (a-9) 로 나타내는 액정성 화합물은 트랜스-1,4-시클로헥실렌기를 갖기 때문에, 열이나 광에 대한 안정성을 갖고, 액정상의 하한 온도를 보다 낮게, 네마틱상의 상한 온도를 보다 높게, 적절한 광학 이방성 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 가지며, 점도를 작게 할 수 있다는 관점에서 보다 바람직하다.

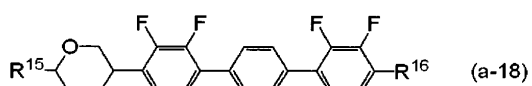
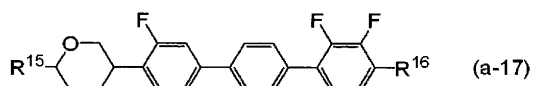
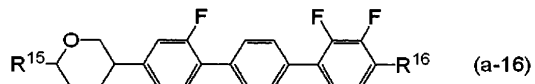
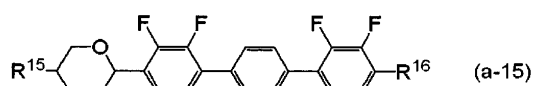
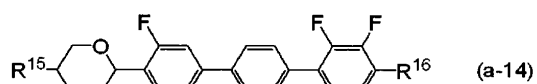
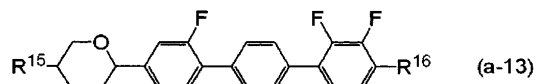


[0176]

[0177] 식 (a-10) ~ (a-12) 에 있어서,  $R^{13}$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

[0178]  $R^{14}$  는, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

[0179] 화합물 (a-10) ~ (a-12) 로 나타내는 액정성 화합물은 시클로헥센-1,4-디일기를 갖기 때문에, 네마틱상의 상한 온도를 거의 낮추는 일없이, 낮은 점도를 갖는다는 관점에서 보다 바람직하다.

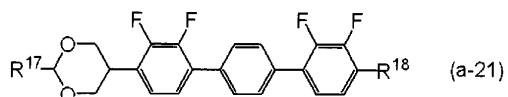
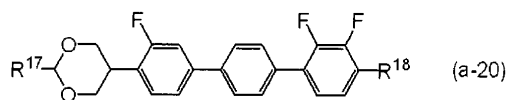
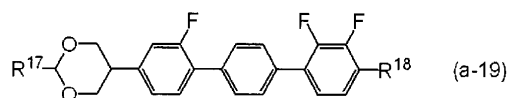


[0180]

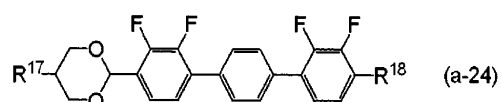
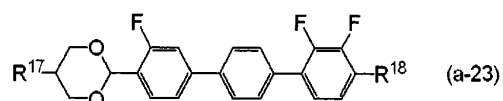
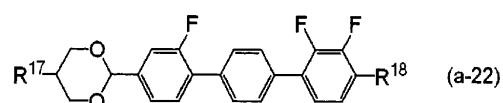
[0181] 식 (a-13) ~ (a-18) 에 있어서,  $R^{15}$  는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

[0182]  $R^{16}$  은, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

[0183] 화합물 (a-13) ~ (a-18) 로 나타내는 액정성 화합물은 테트라히드로피란-2,5-디일기를 갖기 때문에, 스멕틱상의 발현을 억제할 수 있으며, 네마틱상의 상한 온도를 거의 낮추는 일없이, 액정상의 하한 온도를 보다 낮게 할 수 있고, 보다 높은 상용성이 얻어진다는 관점에서 보다 바람직하다.



[0184]



[0185]

[0186] 식 (a-19) ~ (a-24) 에 있어서,  $R^{17}$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시이고 ;

[0187]  $R^{18}$  은, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시 또는 탄소수 2 ~ 9 의 알케닐옥시이다.

[0188] 화합물 (a-19) ~ (a-24) 로 나타내는 액정성 화합물은 1,3-디옥산-2,5-디일기를 갖기 때문에, 특이적인 유전율 이방성을 갖는다는 관점에서 보다 바람직하다.

[0189] 액정성 화합물이 이들 액정성 화합물 (a-7) ~ (a-24) 로 나타내는 구조를 갖는 경우에는, 적절한 부의 유전율 이방성을 갖고, 다른 액정성 화합물과의 상용성이 매우 양호하다. 또한, 열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 넓은 온도 범위에서 네마틱상이 되고, 점도가 작고, 적절한 광학 이방성, 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 갖고 있다. 또한, 이 액정성 화합물 (a) 를 함유하는 액정 조성물은, 액정 표시 소자가 통상적으로 사용되는 조건하에서 안정적이고, 낮은 온도에서 보관해도 이 화합물이 결정 (또는 스멕틱상) 으로서 석출되는 일이 없다.

[0190] 따라서, 액정성 화합물 (a) 는, PC, TN, STN, ECB, OCB, IPS, VA 등의 표시 모드의 액정 표시 소자에 사용하는 액정 조성물에 바람직하게 적용할 수 있고, IPS, VA 등의 표시 모드의 액정 표시 소자에 사용하는 액정 조성물에 특히 바람직하게 적용할 수 있다.

[0191] [액정성 화합물 (a) 의 합성]

[0192] 액정성 화합물 (a) 는, 유기 합성 화학의 합성 수법을 적절히 조합함으로써 합성할 수 있다. 출발물에 목적으로 하는 말단기, 고리 및 결합기를 도입하는 방법은, 예를 들어, 오가닉 신세스즈 (Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc), 오가닉 리액션즈 (Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc), 컴프리헨시브 오가닉 신세스즈 (Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press), 신실험 화학 강좌 (마루젠) 등의 성서 (成書) 에 기재되어 있다.

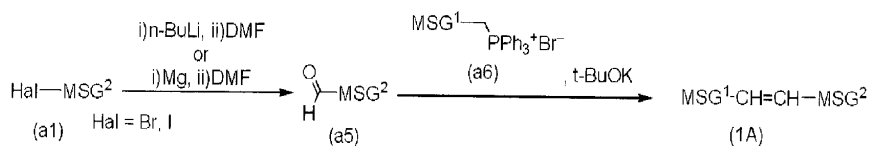
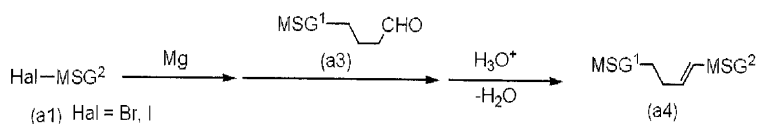
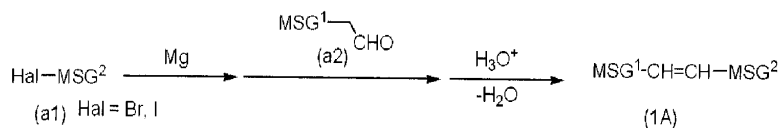
[0193] <결합기  $Z^1$ ,  $Z^2$  또는  $Z^3$  의 형성>



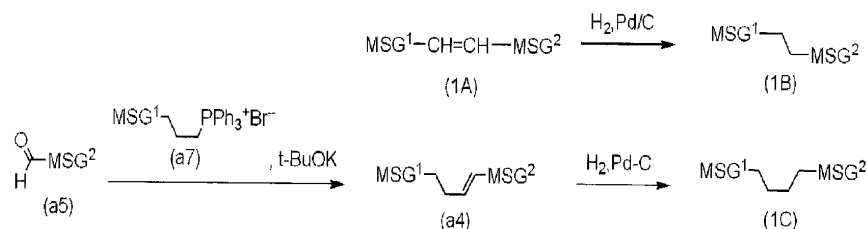
[0194]

결합기  $Z^1$ ,  $Z^2$  또는  $Z^3$  을 형성하는 방법의 일례를 나타낸다. 결합기를 형성하는 스킴을 이하에 나타낸다.

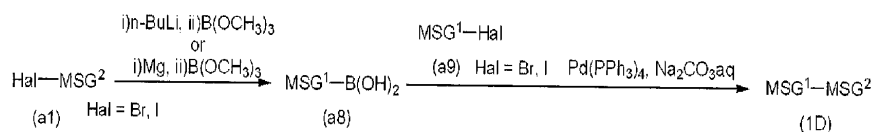
이 스킴에 있어서,  $MSG^1$  또는  $MSG^2$  는 1 개의 유기기이다. 스킴에서 사용한 복수의  $MSG^1$  (또는  $MSG^2$ ) 는, 동일해도 되고, 또는 상이해도 된다. 화합물 (1A) 내지 (1H) 는 액정성 화합물 (a) 에 상당한다.



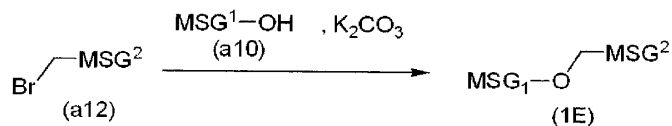
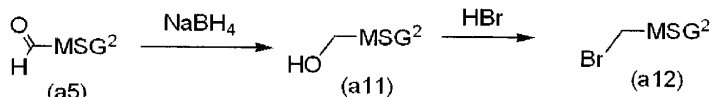
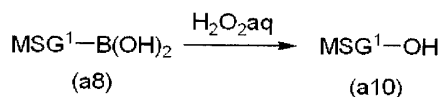
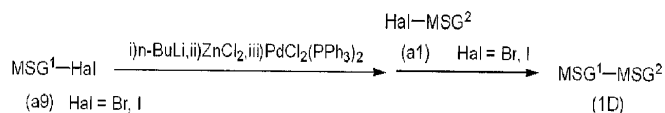
[0195]



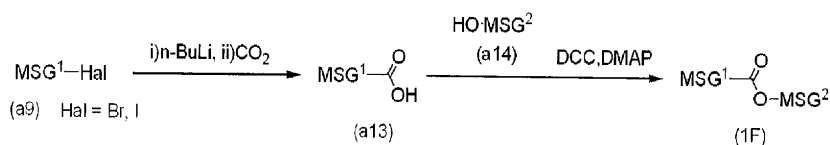
[0196]



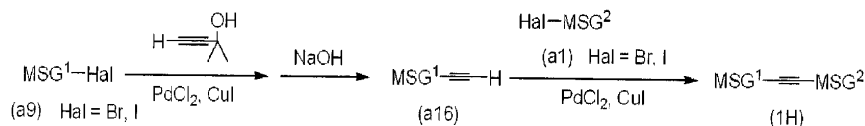
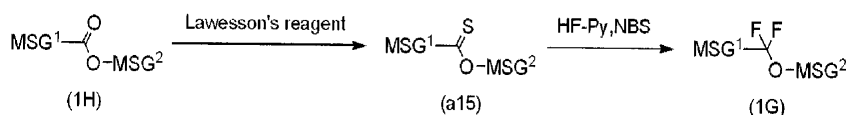
[0197]



[0198]



[0199]



<이중 결합의 생성>

1 개의 유기기  $\text{MSG}^2$  를 갖는 유기 할로젠 화합물 (a1) 과 마그네슘을 반응시켜, 그리냐르 시약을 조제한다. 이들 조제한 그리냐르 시약 또는 리튬염과, 알데히드 유도체 (a2) 또는 (a3) 을 반응시킴으로써, 대응하는 알코올 유도체를 합성한다. 이어서, p-톨루엔술폰산 등의 산 촉매를 사용하고, 얻어진 알코올 유도체의 탈수 반응을 실시함으로써, 대응하는 화합물 (1A) 또는 (a4) 를 합성할 수 있다.

유기 할로젠 화합물 (a1) 을, 부틸리튬, 또는 마그네슘으로 처리하여 얻어진 화합물을, N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 등의 포름아미드와 반응시켜, 알데히드 유도체 (a5) 를 얻는다. 이어서, 얻어진 알데히드 (a6) 과, 포스포늄염 (a7) 을 칼륨 t-부톡사이드 등의 염기로 처리하여 얻어지는 인 일리드를 반응시켜, 대응하는 이중 결합을 갖는 화합물 (1A) 를 합성할 수 있다. 또, 이 반응에서는, 반응 조건에 따라서 시스체가 생성되는 경우도 있으므로, 트랜스체를 얻을 필요가 있는 경우에는, 필요에 따라서 공지된 방법에 의해 시스체를 트랜스체로 이성화한다.

<-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-의 생성>

화합물 (1A) 를 탄소 담지 팔라듐 (Pd/C) 과 같은 촉매의 존재하에서 수소화함으로써, 화합물 (1B) 를 합성할 수 있다.

<-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-의 생성>

알데히드 유도체 (a5) 와, 포스포늄염 (a7) 과 칼륨 t-부톡사이드 등의 염기로 처리하여 얻어지는 인 일리드를 반응시켜, 대응하는 이중 결합을 갖는 화합물 (a4) 를 합성한다. 이어서, 화합물 (a4) 를 Pd/C 와 같은 촉매의 존재하에서 수소화함으로써, 화합물 (1C) 를 합성할 수 있다.

<단결합의 생성>

유기 할로젠 화합물 (a1) 과 마그네슘, 또는 부틸리튬을 반응시켜, 그리냐르 시약, 또는 리튬염을 조제한다. 이 조제한 그리냐르 시약, 또는 리튬염과 봉산트리메틸 등의 봉산에스테르를 반응시키고, 염산 등의 산으로 가수분해함으로써 디히드록시보란 유도체 (a8) 을 합성한다. 그 디히드록시보란 유도체 (a8) 과 유기 할로젠 화합물 (a9) 를, 예를 들어, 탄산염 수용액과 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 로 이루어지는 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써, 화합물 (1D) 를 합성할 수 있다.

또한, 1 개의 유기기  $\text{MSG}^1$  을 갖는 유기 할로젠 화합물 (a9) 에 부틸리튬을 반응시키고, 추가로 염화아연을 반응시킨 후, 얻어진 화합물을, 예를 들어, 비스(트리페닐포스핀)디클로로팔라듐 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 촉매의 존재하에서 화합물 (a1) 과 반응시킴으로써, 화합물 (1D) 를 합성할 수도 있다.

<-CH<sub>2</sub>O- 또는 -OCH<sub>2</sub>-의 생성>

디히드록시보란 유도체 (a8) 을 과산화수소 등의 산화제에 의해 산화시켜, 알코올 유도체 (a10) 을 얻는다. 별도로, 알데히드 유도체 (a5) 를 수소화붕소나트륨 등의 환원제로 환원하여 알코올 유도체 (a10) 을 얻는다. 얻어진 알코올 유도체 (a10) 을 브롬화수소산 등으로 할로젠화하여 유기 할로젠 화합물 (a12) 를 얻는다. 이렇게 해서 얻어진 알코올 유도체 (a10) 과 유기 할로젠 화합물 (a12) 를 탄산칼륨 등의 존재하 반응시킴으로써 화합물 (1E) 를 합성할 수 있다.

<-COO- 와 -OCO-의 생성>

[0215] 화합물 (a9) 에 n-부틸리튬을, 계속해서 이산화탄소를 반응시켜서 카르복실산 유도체 (a13) 를 얻는다. 카르복실산 유도체 (a13) 과, 페놀 유도체 (a14) 를 DDC (1,3-디시클로헥실카르보다이미드) 와 DMAP (4-디메틸아미노피리딘) 의 존재하에서 탈수시켜 -COO- 를 갖는 화합물 (1F) 를 합성할 수 있다. 이 방법에 의해서 -OCO- 를 갖는 화합물도 합성할 수 있다.

[0216] <-CF<sub>2</sub>O- 와 -OCF<sub>2</sub>- 의 생성>

[0217] 화합물 (1F) 를 로손 시약과 같은 황화제로 처리하여 화합물 (a15) 를 얻는다. 화합물 (a15) 를 불화수소 피리딘 착물과 NBS (N-브로모숙신이미드) 로 불소화하여, -CF<sub>2</sub>O- 를 갖는 화합물 (1G) 를 합성한다. M. Kuroboshi et al., Chem. Lett., 1992, 827. 을 참조. 화합물 (1G) 는 화합물 (a15) 를 (디에틸아미노)숄파트리플루오라이드 (DAST) 로 불소화해도 합성된다. W. H. Bunelle et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 768. 을 참조. 이 방법에 의해 -OCF<sub>2</sub>- 를 갖는 화합물도 합성한다. Peer. Kirsch et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480. 에 기재된 방법에 의해 이들 결합기를 생성시키는 것도 가능하다.

[0218] <-C≡C- 의 생성>

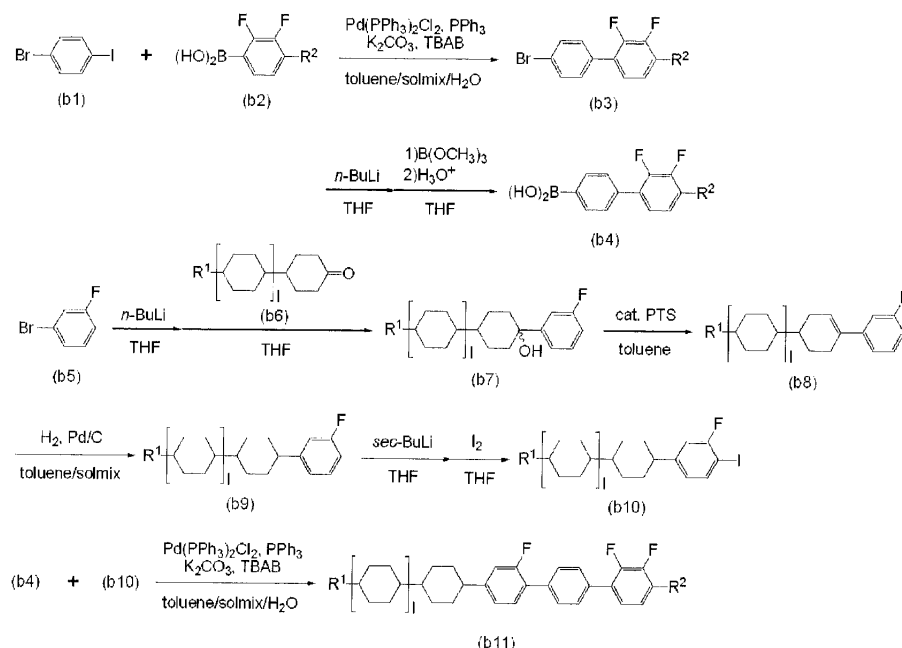
[0219] 디클로로팔라듐과 할로젠화 구리의 촉매 존재하에서, 화합물 (a9) 에 2-메틸-3-부틴-2-올을 반응시킨 후, 염기성 조건하에서 탈보호하여 화합물 (a16) 을 얻는다. 디클로로팔라듐과 할로젠화 구리의 촉매의 존재하에서, 화합물 (a16) 을 화합물 (a1) 과 반응시켜 화합물 (1H) 를 합성한다.

[0220] <고리 A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> 또는 A<sup>3</sup> 의 형성>

[0221] 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 시클로헥센-1,4-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 테트라히드로피란-2,5-디일, 1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 피리딘-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일 등의 고리에 관해서는 출발물이 시판되어 있거나, 또는 합성법이 잘 알려져 있다.

[0222] [액정성 화합물 (a) 의 제조 방법]

[0223] 이하, 액정성 화합물 (a), 즉 일반식 (a) 로 나타내는 액정성 화합물의 제조예를 나타낸다.

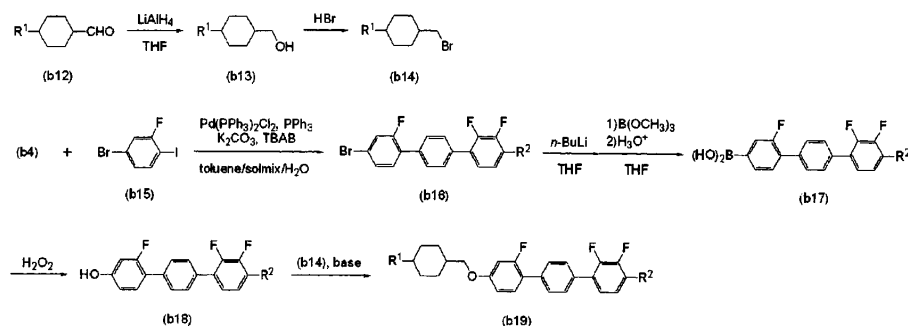


[0224]

[0225] (이들 식에 있어서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 l 은 상기와 동일한 의미이다)

[0226] 화합물 (b1) 과 디히드록시보란 유도체 (b2) 를 탄산칼륨, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 등의 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 화합물 (b3) 을 얻는다. 그리고, 화합물 (b3) 과 n-BuLi 를 반응시켜 리튬염을 조제한다. 이 리튬염과 트리메톡시보란을 반응시켜, 디히드록시보란 유도체 (b4) 를 얻는다. 별도로, 화합물 (b5) 와 n-BuLi 를 반

응시켜 리튬염을 조제한다. 이 리튬염과 카르보닐 유도체 (b6) 을 반응시켜, 알코올 유도체 (b7) 을 얻는다. p-톨루엔술포산 등의 산 촉매의 존재하에서, 얻어진 알코올 유도체 (b7) 의 탈수 반응을 실시하여, 시클로헥센 유도체 (b8) 을 얻는다. 이 화합물 (b8) 을, Pd/C 등의 촉매 존재하에서 수소 첨가 반응을 실시함으로써, 화합물 (b9) 를 얻는다. 얻어진 화합물 (b9) 와 sec-BuLi 를 반응시켜 리튬염을 조제한다. 이 리튬염과 요오드를 반응시켜, 요오드 유도체 (b10) 을 얻는다. 얻어진 요오드 유도체 (b10) 과 디히드록시보란 유도체 (b4) 를 탄산칼륨 등의 염기, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 등의 촉매 존재하에서, 반응시킴으로써 본 발명의 액정성 화합물 (a) 의 일례인 (b11) 을 제조할 수 있다.



[0227]

[0228]

화합물 (b12) 를 수소화리튬알루미늄 등으로 환원하여 화합물 (b13) 을 얻는다. 이어서 브롬화수소산 등으로 브롬화함으로써 (b14) 를 얻는다. 별도로, 디히드록시보란 유도체 (b4) 와 화합물 (b15) 를 탄산칼륨 등의 염기, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 등의 촉매의 존재하에서, 반응시킴으로써 화합물 (b16) 을 얻는다. 그리고 이 화합물 (b16) 과 n-BuLi 를 반응시켜 리튬염을 조제한다. 이 리튬염과 붕산에스테르를 반응시키고, 산성 분위기에서 가수분해함으로써 디히드록시보란 유도체 (b17) 을 얻는다. 이 디히드록시보란 유도체 (b17) 을 과산화수소 등의 산화제로 산화 반응을 실시함으로써 페놀 유도체 (b18) 을 얻는다. 상기 서술한 조작으로 얻어진 화합물 (b14) 와 페놀 유도체 (b18) 을 탄산칼륨 등의 염기의 존재하에서, 에테르화 반응시킴으로써, 본 발명의 액정성 화합물 (a) 의 일례인 (b19) 를 제조할 수 있다.

[0229]

[액정 조성물]

[0230]

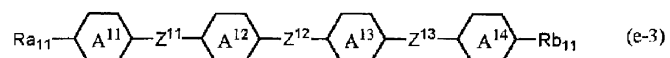
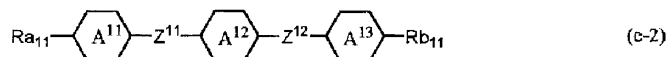
이하, 본 발명의 액정 조성물에 관해서 설명한다. 이 액정 조성물의 성분은, 적어도 1 종의 액정성 화합물 (a) 를 함유하는 것을 특징으로 하는데, 액정성 화합물 (a) 를 2 종 이상 함유하고 있어도 되고, 액정성 화합물 (a) 만으로 구성되어 있어도 된다. 또한 본 발명의 액정 조성물을 조제할 때에는, 예를 들어, 액정성 화합물 (a) 의 유전율 이방성을 고려하여 성분을 선택할 수도 있다. 성분을 선택한 액정 조성물은, 점도가 낮고, 적절한 부의 유전율 이방성을 가지며, 적절한 탄성 상수 K<sub>33</sub> 을 갖고, 임계값 전압이 낮고, 나아가, 네마틱상의 상한 온도 (네마틱상-등방상의 상전이 온도) 가 높으며, 네마틱상의 하한 온도가 낮다.

[0231]

[액정 조성물 (1)]

[0232]

본 발명의 액정 조성물은 액정성 화합물 (a) 에 추가하여, 제 2 성분으로서 식 (e-1) ~ (e-3) 으로 나타내는 액정성 화합물 (이하, 각각 화합물 (e-1) ~ (e-3) 이라고도 한다) 의 군에서 선택된 적어도 1 개의 화합물을 추가로 함유하는 조성물이 바람직하다 (이하, 액정 조성물 (1) 이라고도 한다).



[0233]

[0234]

식 (e-1) ~ (e-3) 중, Ra<sub>11</sub>, 및 Rb<sub>11</sub> 은, 독립적으로 탄소수 1 ~ 10 의 알킬인데, 알킬에 있어서, 서로 인접하지 않는 -CH<sub>2</sub>- 는 -O- 로 치환되어 있어도 되고, 서로 인접하지 않는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- 는 -CH=CH- 로 치환되어 있어도

되고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 된다.

[0235] 식 (e-1) ~ (e-3) 중, 고리 A<sup>11</sup>, 고리 A<sup>12</sup>, 고리 A<sup>13</sup>, 및 고리 A<sup>14</sup> 는, 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 3-플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이다.

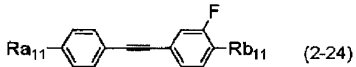
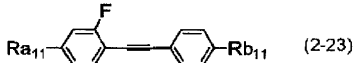
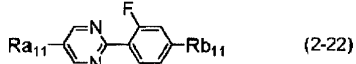
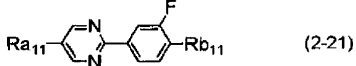
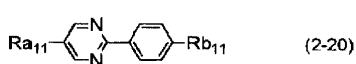
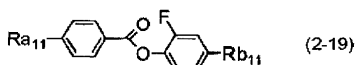
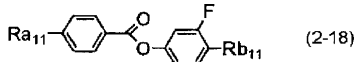
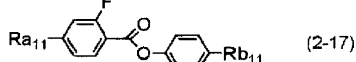
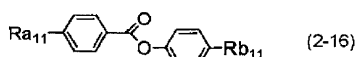
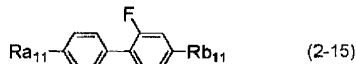
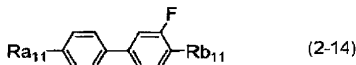
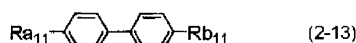
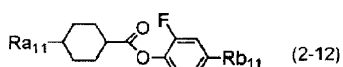
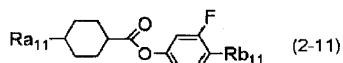
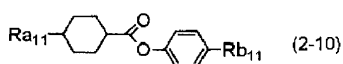
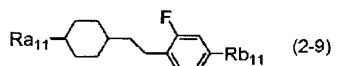
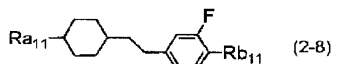
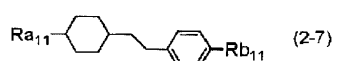
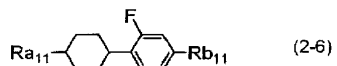
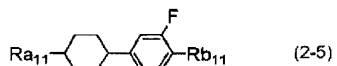
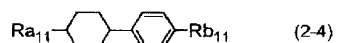
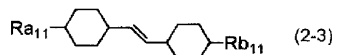
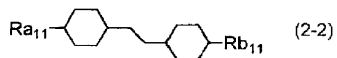
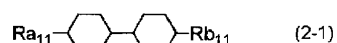
[0236] 식 (e-1) ~ (e-3) 중, Z<sup>11</sup>, Z<sup>12</sup>, 및 Z<sup>13</sup> 은, 독립적으로, 단결합, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -C≡C-, -COO-, 또는 CH<sub>2</sub>O- 이다.

[0237] 액정성 화합물 (a) 에 제 2 성분을 함유시킴으로써, 그 액정 조성물의 점도를 작게 할 수 있고, 네마틱상의 하한 온도를 낮게 할 수 있다. 또한, 화합물 (e-1) ~ (e-3) 의 유전율 이방성은 거의 0 이기 때문에, 그것을 함유하는 액정 조성물의 유전율 이방성을 0 에 가까워지도록 조정할 수 있다.

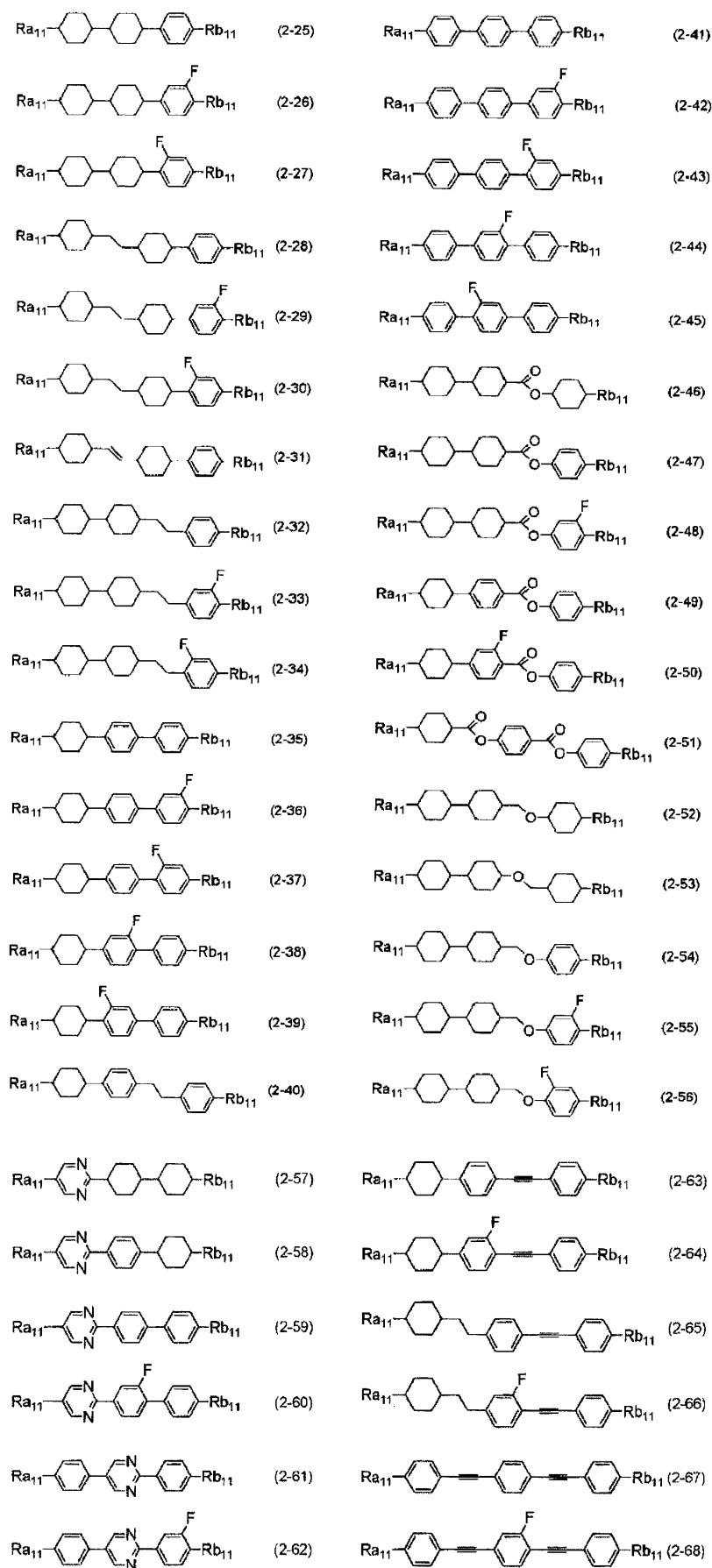
[0238] 화합물 (e-1) 또는 (e-2) 는, 그것을 함유하는 액정 조성물의 점도를 작게, 전압 유지율을 높게 하는 것에 유효한 화합물이다. 또, 화합물 (e-3) 은, 그것을 함유하는 액정 조성물의 네마틱상의 상한 온도를 높게 하고, 전압 유지율을 높게 하는 것에 유효한 화합물이다.

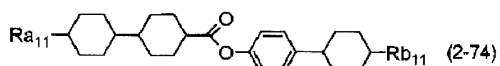
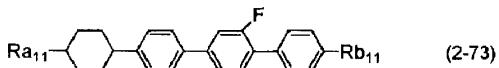
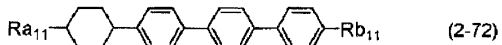
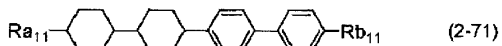
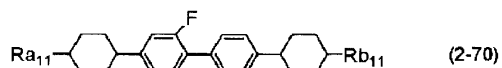
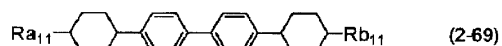
[0239] 고리 A<sup>11</sup>, 고리 A<sup>12</sup>, 고리 A<sup>13</sup>, 및 고리 A<sup>14</sup> 에 있어서, 2 개 이상의 고리가 트랜스-1,4-시클로헥실렌인 경우에는, 그것을 함유하는 액정 조성물의 네마틱상의 상한 온도를 높게 할 수 있고, 2 개 이상의 고리가 1,4-페닐렌인 경우에는, 그것을 함유하는 조성물의 광학 이방성을 크게 할 수 있다.

[0240] 제 2 성분 중에서도 보다 바람직한 화합물은, 식 (2-1) ~ (2-74) 로 나타내는 화합물이다 (이하, 각각 화합물 (2-1) ~ (2-74) 라고도 한다). 이들 화합물에 있어서 Ra<sub>11</sub>, 및 Rb<sub>11</sub> 은, 화합물 (e-1) ~ (e-3) 의 경우와 동일한 의미이다.



[0241]





[0244]

[0245]

제 2 성분이 화합물 (2-1) ~ (2-74) 인 경우에는, 내열성, 및 내광성이 우수하고, 보다 높은 비저항값을 가지며, 네마틱상이 넓은 액정 조성물을 조제할 수 있다.

[0246]

특히, 제 1 성분이, 식 (a-1-1) ~ (a-1-6), 및 식 (a-2-1) ~ 식 (a-2-6) 으로 나타내는 화합물인 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물이고, 제 2 성분이 화합물 (e-1) ~ (e-3) 으로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 액정 조성물 (1) 은, 내열성, 및 내광성이 보다 우수하고, 보다 폭넓은 네마틱상을 가지며, 보다 전압 유지율이 크고, 보다 점도가 작고, 그리고 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 나타낸다.

[0247]

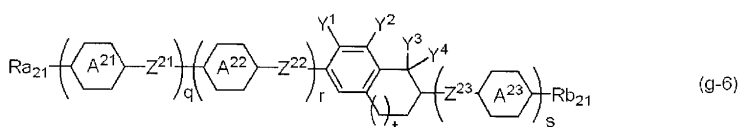
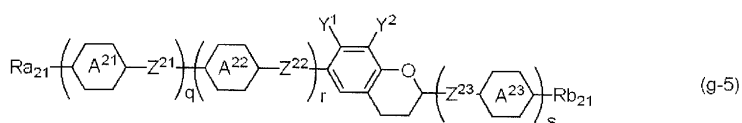
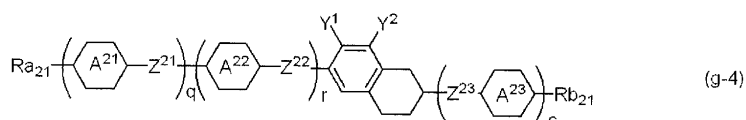
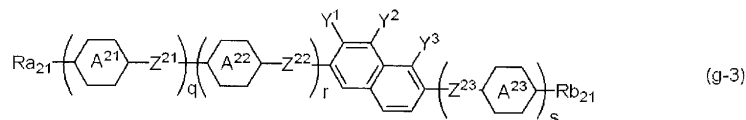
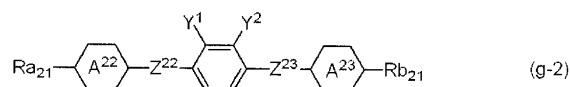
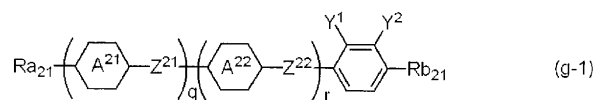
본 발명의 액정 조성물 (1) 중의 제 2 성분의 함유량은 특별히 제한은 없지만, 점도를 낮게 하는 관점에서는 함유량을 많게 하는 것이 바람직하다. 단 제 2 성분의 함유량을 많게 하면 액정 조성물의 임계값 전압이 높아지는 경향이 있기 때문에, 예를 들어, 본 발명의 액정 조성물을 VA 모드의 액정 소자에 사용하는 경우에는, 제 2 성분의 함유량은, 액정 조성물 (1) 중에 함유되는 액정성 화합물의 전체 중량에 대하여 45 ~ 95 중량% 의 범위이고, 제 1 성분의 함유량은, 액정 조성물 (1) 중에 함유되는 액정성 화합물의 전체 중량에 대하여 5 ~ 60 중량% 의 범위가 보다 바람직하다.

[0248]

[액정 조성물 (2)]

[0249]

본 발명의 액정 조성물로서는, 제 1 성분 및 제 2 성분에 추가하여 그 위에, 제 3 성분으로서 식 (g-1) ~ (g-4) 로 나타내는 액정성 화합물 (이하, 각각 화합물 (g-1) ~ (g-4) 이라고도 한다) 의 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물을 함유시킨 액정 조성물도 바람직하다 (이하, 액정 조성물 (2) 이라고도 한다).



[0250]

[0251]

식 (g-1) ~ (g-6) 중,  $\text{Ra}_{21}$ , 및  $\text{Rb}_{21}$  은, 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬인데, 알킬에 있어서, 서로 인접하지 않는  $-\text{CH}_2-$  는  $-\text{O}-$  로 치환되어 있어도 되고, 서로 인접하지 않는  $-(\text{CH}_2)_2-$  는  $-\text{CH}=\text{CH}-$  로 치환되어 있어도 되고, 수소는 불소로 치환되어 있어도 된다.

[0252]

식 (g-1) ~ (g-6) 중, 고리  $\text{A}^{21}$ ,  $\text{A}^{22}$ , 및  $\text{A}^{23}$  은, 독립적으로, 트랜스-1,4-시클로헥실렌, 1,4-페닐렌, 2-플루오로-1,4-페닐렌, 3-플루오로-1,4-페닐렌, 2,3-디플루오로-1,4-페닐렌, 피리미딘-2,5-디일, 1,3-디옥산-2,5-디일, 또는 테트라히드로피란-2,5-디일이다.

[0253]

식 (g-1) ~ (g-6) 중,  $\text{Z}^{21}$ ,  $\text{Z}^{22}$ , 및  $\text{Z}^{23}$  은, 독립적으로, 단결합,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{OCF}_2-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ , 또는  $-\text{CH}_2\text{O}-$  이고,  $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$ ,  $\text{Y}^3$ , 및  $\text{Y}^4$  는, 독립적으로 불소 또는 염소이다.

[0254]

식 (g-1) ~ (g-6) 중, q, r, 및 s 는, 독립적으로 0, 1, 또는 2 인데, q+r 은 1 또는 2 이고 q+r+s 는 1, 2, 또는 3 이고, t 는 0, 1, 또는 2 이다.

[0255]

제 3 성분을 추가로 함유하는 액정 조성물 (2) 는 유전율 이방성이 부로 크다.

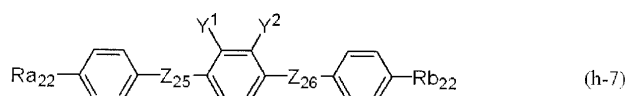
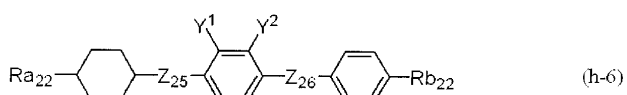
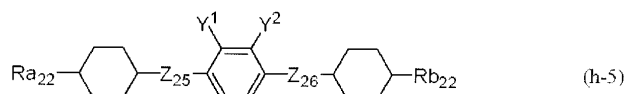
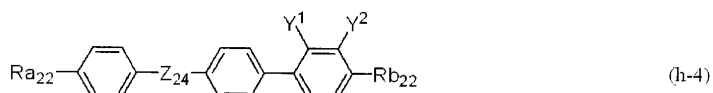
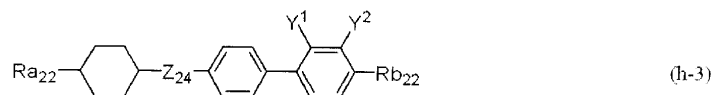
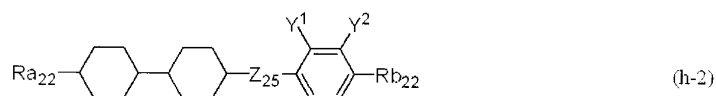
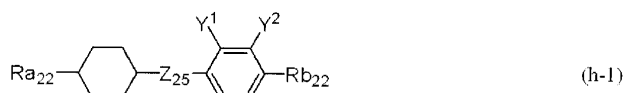
[0256]

또한, 액정 조성물의 네마틱상의 온도 범위가 넓고, 점도가 작고, 유전율 이방성이 부로 크며, 비저항값이 큰 액정 조성물이 얻어지고, 또한 이들 물성이 적절하게 균형잡힌 액정 조성물이 얻어진다.

[0257]

또한, 제 3 성분 중에서도, 저점성, 내열성, 및 내광성이라는 관점에서는, 식 (h-1) ~ (h-7) 로 나타내는 화합물 (이하, 각각 화합물 (h-1) ~ (h-7) 이라고도 한다) 의 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물이 바람직하다.





[0258]

[0259]

식 (h-1) ~ (h-7) 에 있어서,  $Ra_{22}$  및  $Rb_{22}$  는, 독립적으로, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬 알킬, 또는 탄소수 2 ~ 8 의 직사슬 알케닐 또는 탄소수 1 ~ 7 의 알콕시이고,  $Z^{24}$ ,  $Z^{25}$ , 및  $Z^{26}$  은, 단결합,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$  이고,  $Y^1$ , 및  $Y^2$  는 함께 불소, 또는 일방이 불소이고 타방이 염소이다.

[0260]

예를 들어, 화합물 (h-1) 및 (h-2) 는, 그것을 함유하는 액정 조성물의 점도를 작게 하고, 임계치 전압값을 보다 낮게 할 수 있으며, 네마틱상의 하한 온도를 낮게 할 수 있다. 화합물 (h-2), (h-3) 및 (h-4) 는, 그것을 함유하는 액정 조성물의 네마틱상의 상한 온도를 낮추는 일없이, 임계치 전압값을 낮게 할 수 있다.

[0261]

화합물 (h-3) 및 (h-6) 은 광학 이방성을 크게 할 수 있고, 화합물 (h-4) 및 (h-7) 은 광학 이방성을 보다 크게 할 수 있다.

[0262]

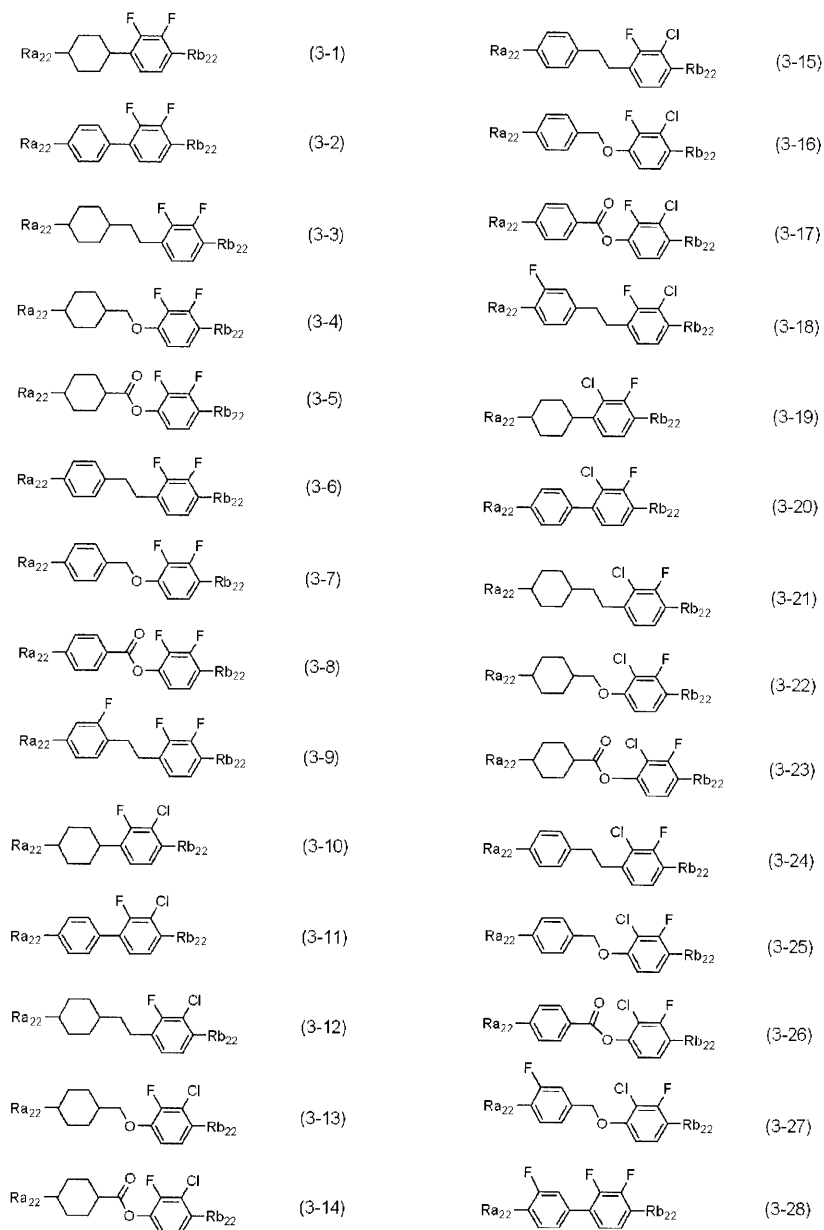
화합물 (h-5), (h-6) 및 (h-7) 은, 그것을 함유하는 액정 조성물의 네마틱상의 하한 온도를 낮게 할 수 있다.

[0263]

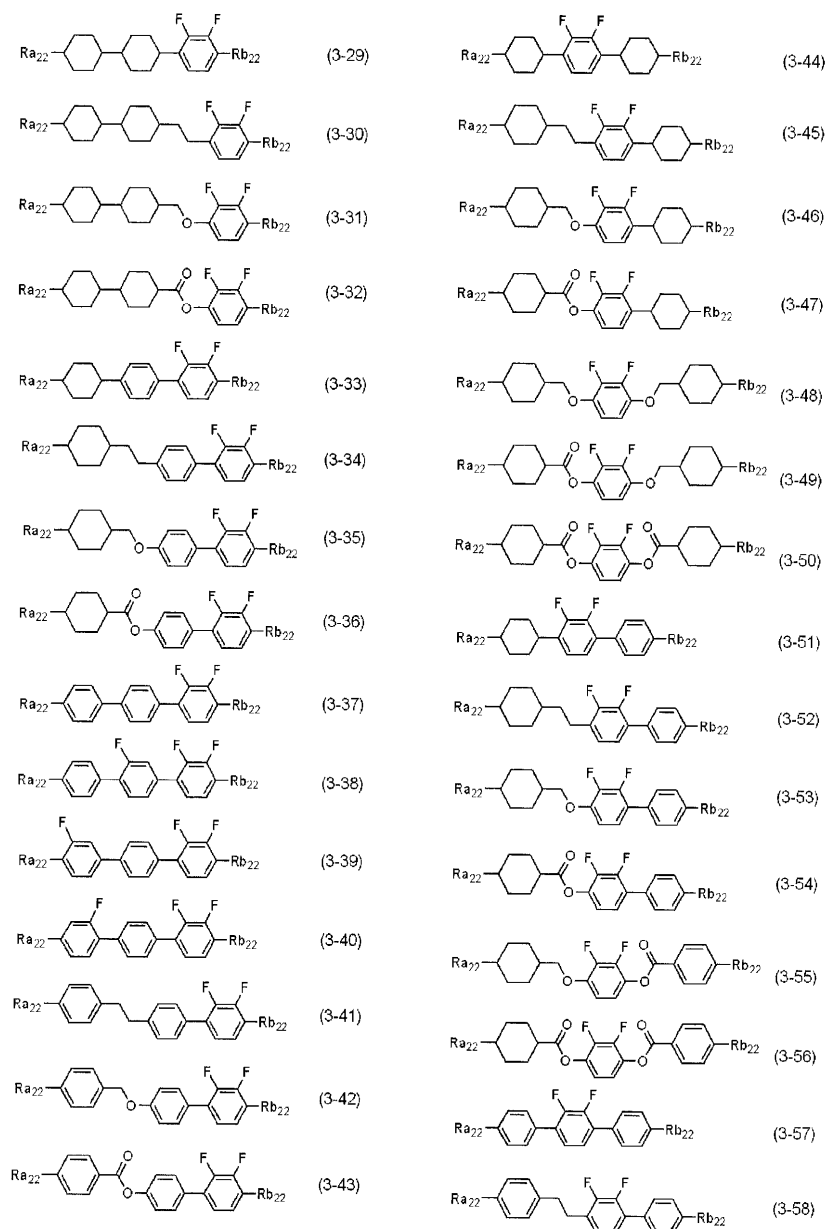
특히, 액정 조성물 (2) 중에서도, 식 (a-1-1) ~ (a-1-6), 및 식 (a-2-1) ~ (a-2-6) 인 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 1 성분과, 식 (e-1) ~ (e-3) 으로 이루어지는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 2 성분과, 식 (h-1) ~ (h-7) 로 나타내는 화합물군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물인 제 3 성분을 함유하는 액정 조성물은, 내열성 및 내광성이 우수하고, 네마틱상의 온도 범위가 넓고, 점도가 작고, 전압 유지율이 높으며, 적절한 광학 이방성, 적절한 유전율 이방성, 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 나타낸다. 나아가 이들 물질이 적절하게 균형잡힌 액정 조성물이라는 점에서 바람직하다.

[0264]

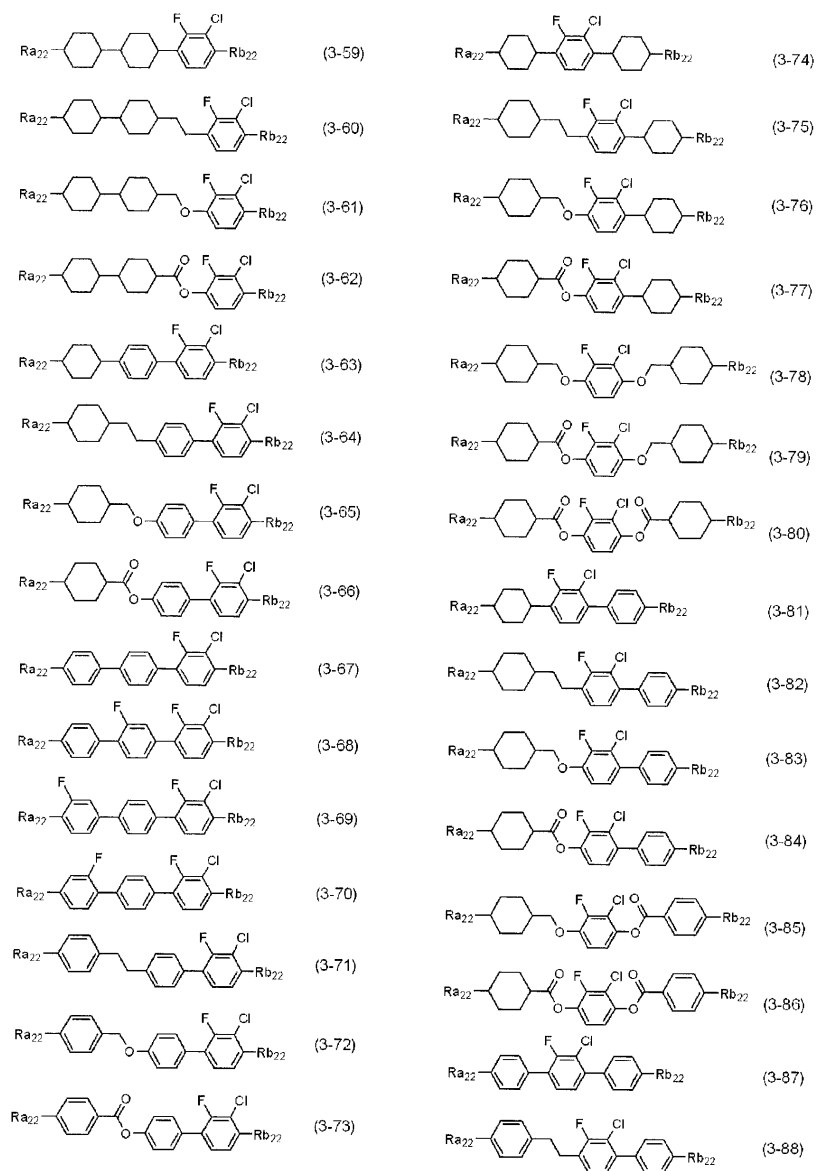
제 3 성분 중에서도 보다 바람직한 화합물은, 화합물 (3-1) ~ (3-118) 이다. 이들 화합물에 있어서  $Rb_{22}$ , 및  $Rb_{22}$  는, 화합물 (h-1) ~ (h-7) 의 경우와 동일한 의미이다.



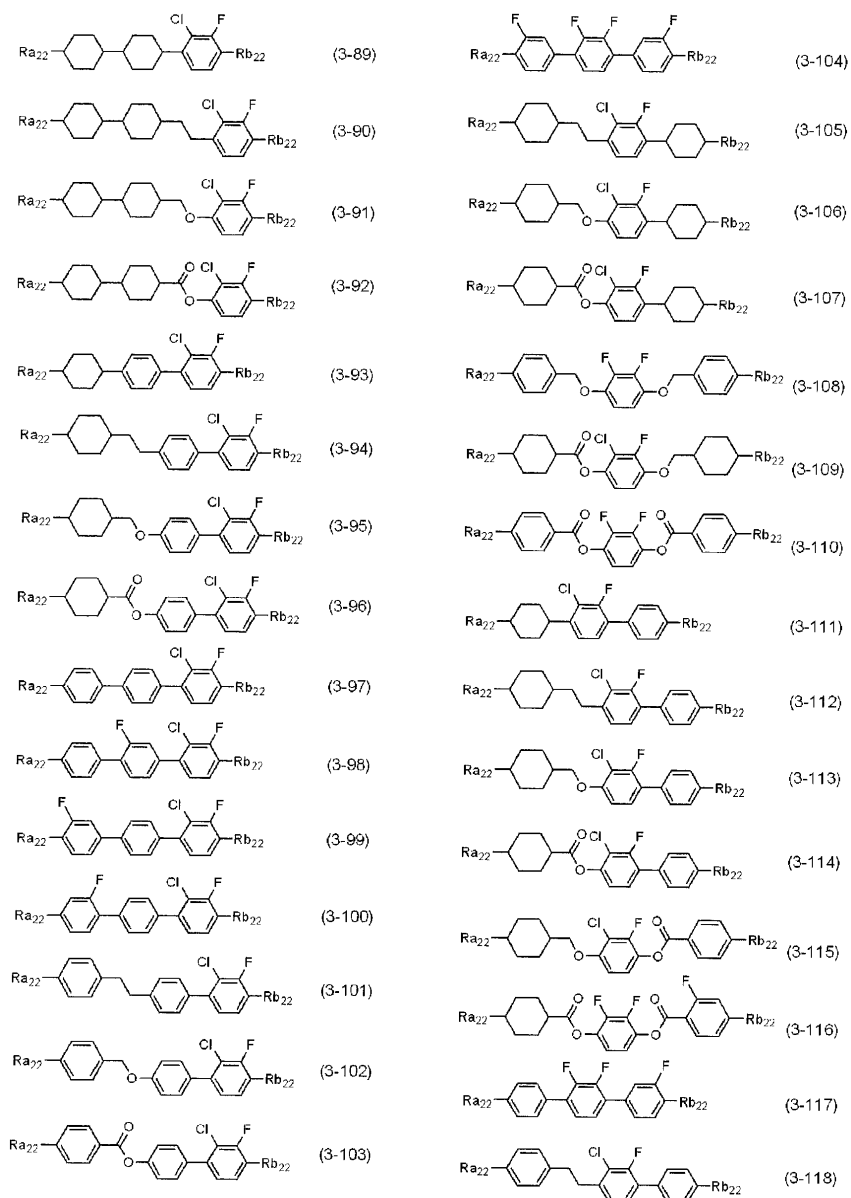
[0265]



[0266]



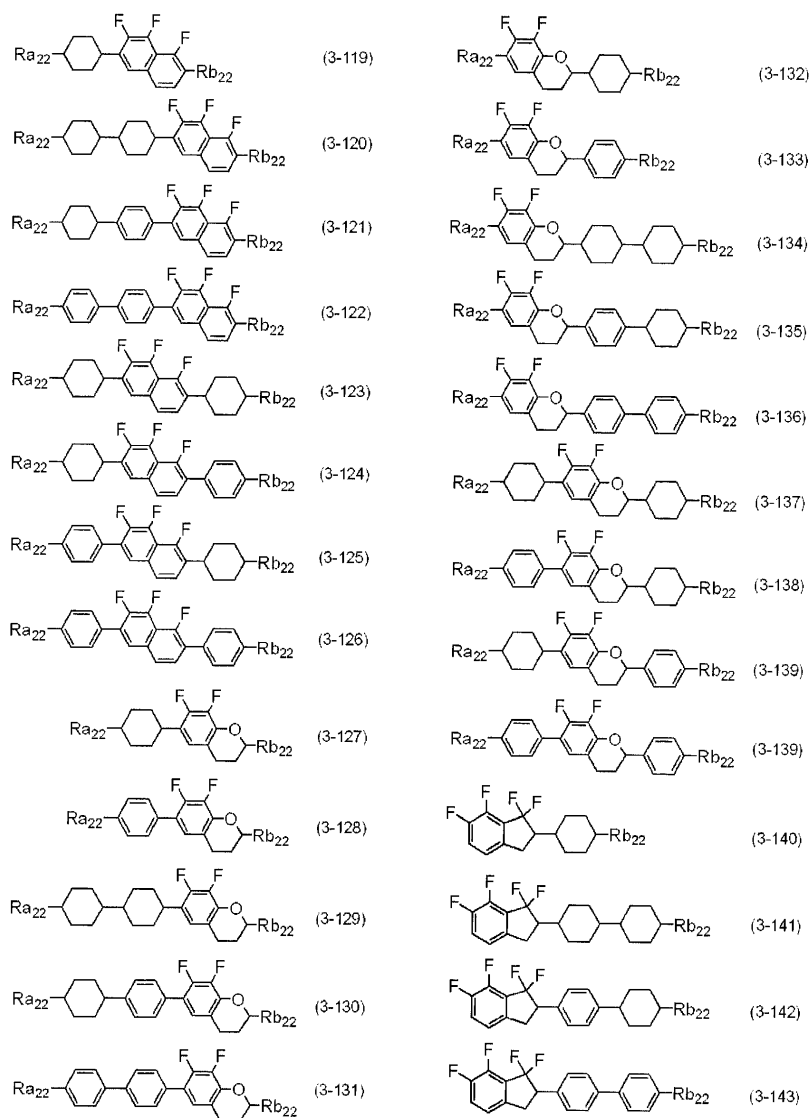
[0267]



[0268]

[0269]

예를 들어, 화합물 (g-3) ~ (g-6) 과 같은 축합고리를 갖는 화합물은 임계치 전압값을 낮게 할 수 있으며, 내열성, 또는 내광성과 같은 관점에서, 화합물 (3-119) ~ (3-143) 이 바람직하다. 이들 화합물에 있어서 Ra<sub>22</sub>, 및 Rb<sub>22</sub> 는, 화합물 (g-3) ~ (g-6) 의 경우와 동일한 의미이다.



[0270]

[0271]

본 발명의 액정 조성물에 있어서의 제 3 성분의 함유량에 특별히 제한은 없지만, 부의 유전율 이방성의 절대값을 작게 하지 않는다는 관점에서는, 함유량을 많게 하는 것이 바람직하다.

[0272]

본 발명에 관련된 액정 조성물 (2) 의 제 1 성분, 제 2 성분, 및 제 3 성분의 함유 비율은 특별히 제한되지는 않지만, 액정 조성물 (2) 의 전체 중량에 기초하여, 액정성 화합물 (a) 의 함유 비율이 5 ~ 60 중량% 의 범위, 제 2 성분의 함유 비율이 20 ~ 75 중량% 의 범위, 제 3 성분의 함유 비율이 20 ~ 75 중량% 의 범위인 것이 바람직하다.

[0273]

액정 조성물 (2) 의 제 1 성분, 제 2 성분, 및 제 3 성분의 함유 비율이 이 범위에 있는 경우에는, 내열성, 내광성이 우수하고, 네마틱상의 온도 범위가 넓고, 점도가 작고, 전압 유지율이 높으며, 적절한 광학 이방성, 적절한 유전율 이방성, 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 나타낸다. 나아가 이들 물성이 보다 적절하게 균형잡힌 액정 조성물이 얻어진다.

[0274]

[액정 조성물의 양태 등]

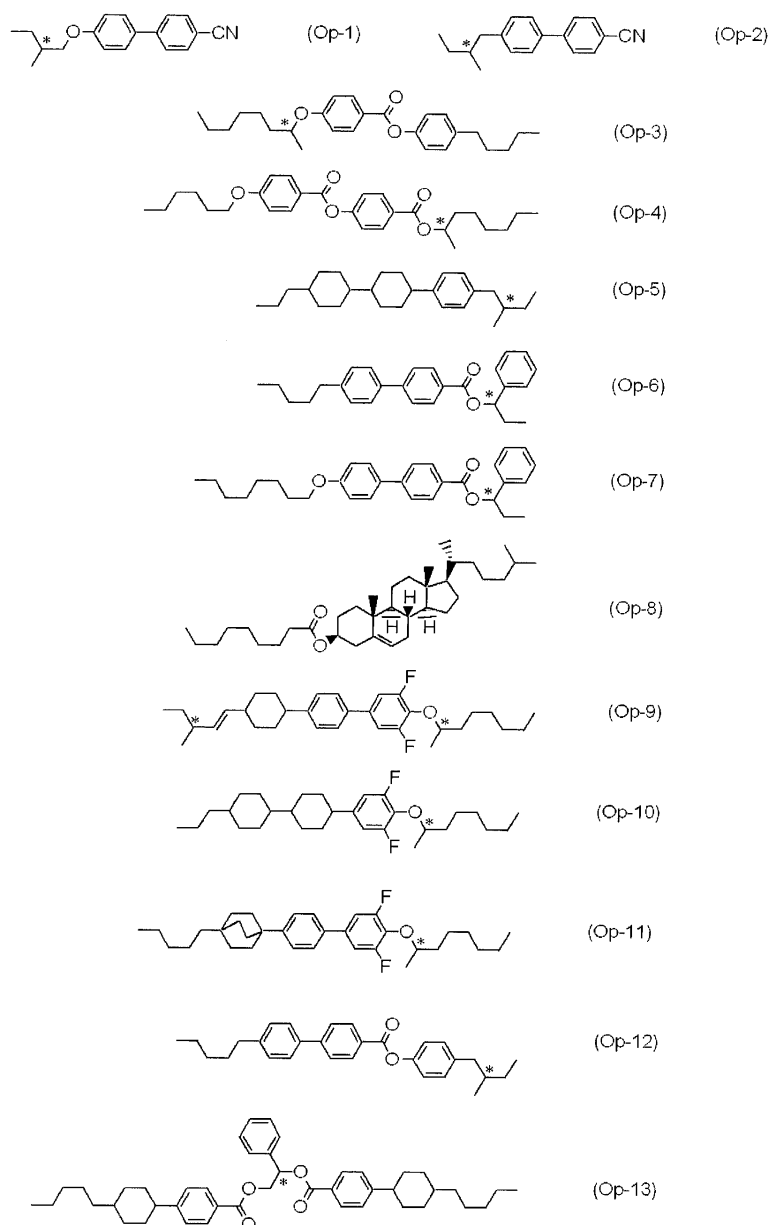
[0275]

본 발명에 관련된 액정 조성물에서는, 제 1 성분, 제 2 성분, 및 필요에 따라소 첨가하는 제 3 성분을 구성하는 액정성 화합물에 더하여, 예를 들어 액정 조성물의 특성을 추가로 조정할 목적에서, 또 다른 액정성 화합물을 첨가하여 사용하는 경우가 있다. 또한, 예를 들어 비용의 관점에서, 본 발명의 액정 조성물에서는, 제 1 성분, 제 2 성분, 및 필요에 따라서 첨가하는 제 3 성분을 구성하는 액정성 화합물 이외의 액정성 화합물은 첨가하지 않고 사용하는 경우도 있다.

[0276] 또한 본 발명에 관련된 액정 조성물에는, 추가로, 광학 활성 화합물, 색소, 소포제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등의 첨가물을 첨가해도 된다.

[0277] 광학 활성 화합물을 본 발명에 관련된 액정 조성물에 첨가한 경우에는, 액정에 나선 구조를 유발시켜 비틀림각을 부여하는 것 등이 가능하다.

[0278] 광학 활성 화합물로서, 공지된 키랄 도프제를 첨가한다. 이 키랄 도프제는 액정의 나선 구조를 유발시켜 필요한 비틀림각을 조정하고, 역비틀림을 방지한다는 효과를 갖는다. 키랄 도프제의 예로서 광학 활성 화합물 (Op-1) ~ (Op-13) 을 들 수 있다.



[0279]

[0280] 색소를 본 발명에 관련된 액정 조성물에 첨가한 경우에는, 액정 조성물을 GH (Guest host) 모드를 갖는 액정 표시 소자에 적용하는 것 등이 가능해진다.

[0281] 소포제를 본 발명에 관련된 액정 조성물에 첨가한 경우에는, 액정 조성물의 운반 중, 또는 그 액정 조성물로부터 액정 표시 소자를 제조 공정 중에서, 발포를 억제하는 것 등이 가능해진다.

[0282] 자외선 흡수제, 또는 산화 방지제를 본 발명에 관련된 액정 조성물에 첨가한 경우에는, 액정 조성물이나 그 액정 조성물을 함유하는 액정 표시 소자의 열화를 방지하는 것 등이 가능해진다. 예를 들어 산화 방지제는,

액정 조성물을 가열하였을 때에 비저항값의 저하를 억제하는 것이 가능하다.

[0283] 자외선 흡수제로는, 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조에이트계 자외선 흡수제, 트리아졸계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다.

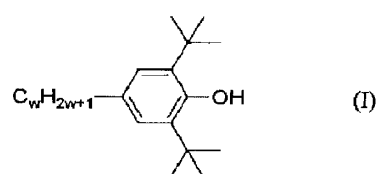
[0284] 벤조페논계 자외선 흡수제의 구체예는, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논이다.

[0285] 벤조에이트계 자외선 흡수제의 구체예는, 2,4-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트이다.

[0286] 트리아졸계 자외선 흡수제의 구체예는, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3-(3,4,5,6-테트라히드록시프탈이미드-메틸)-5-메틸페닐]벤조트리아졸, 및 2-(3-t-부틸-2-히드록시-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸이다.

[0287] 산화 방지제로는, 페놀계 산화 방지제, 유기 황계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0288] 특히, 액정 조성물의 물성값을 변화시키지 않으면서 산화 방지 효과가 높다는 관점에서는, 식 (I) 로 나타내는 산화 방지제가 바람직하다.



[0289]

[0290] 식 (I) 중, w 는 1 내지 15 의 정수를 나타낸다.

[0291] 페놀계 산화 방지제의 구체예는, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-프로필페놀, 2,6-디-t-부틸-4-부틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-펜틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-헥실페놀, 2,6-디-t-부틸-4-헵틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-옥틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-노닐페놀, 2,6-디-t-부틸-4-데실페놀, 2,6-디-t-부틸-4-운데실페놀, 2,6-디-t-부틸-4-도데실페놀, 2,6-디-t-부틸-4-트리데실페놀, 2,6-디-t-부틸-4-테트라데실페놀, 2,6-디-t-부틸-4-펜타데실페놀, 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-4-메틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-t-부틸-3-메틸페놀), 2,6-디-t-부틸-4-(2-옥타데실옥시카르보닐)에틸페놀, 및 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] 이다.

[0292] 유기 황계 산화 방지제의 구체예는, 디라우릴-3,3'-티오프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오프로피오네이트, 디스테아릴-3,3'-티오프로피오네이트, 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 및 2-메르캅토벤즈이미다졸이다.

[0293] 자외선 흡수제, 산화 방지제 등으로 대표되는 첨가물의 첨가량은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않고, 또한 첨가물을 첨가하는 목적을 달성할 수 있는 양의 범위에서 첨가하여 사용할 수 있다.

[0294] 예를 들어, 자외선 흡수제, 또는 산화 방지제를 첨가하는 경우에는, 그 첨가비율은, 본 발명에 관련된 액정 조성물의 전체 중량에 기초하여, 통상 10 ppm ~ 500 ppm 의 범위, 바람직하게는 30 ~ 300 ppm 의 범위, 보다 바람직하게는 40 ~ 200 ppm 의 범위이다.

[0295] 또한, 본 발명에 관련된 액정 조성물은, 액정 조성물을 구성하는 각 화합물의 합성 공정, 액정 조성물의 조제 공정 등에 있어서 혼입되는 합성 원료, 부생성물, 반응 용매, 합성 촉매 등의 불순물을 함유하고 있는 경우도 있다.

[0296] [액정 조성물의 제조 방법]

[0297] 본 발명에 관련된 액정 조성물은, 예를 들어, 각 성분을 구성하는 화합물이 액체인 경우에는 각각의 화합물을 혼합하여 진탕시킴으로써, 또한 고체를 함유하는 경우에는, 각각의 화합물을 혼합하고, 가열 용해에 의해 서로 액체로 한 다음 진탕시킴으로써 조제할 수 있다. 또한, 본 발명에 관련된 액정 조성물은 그 밖의 공지된 방법에 의해 조제할 수도 있다.

[0298] [액정 조성물의 특성]

[0299] 본 발명에 관련된 액정 조성물에서는, 네마틱상의 상한 온도를 70 ℃ 이상으로 할 수 있고, 네마틱상의 하한 온도는 -20 ℃ 이하로 할 수 있어, 네마틱상의 온도 범위가 넓다. 따라서, 이 액정 조성물을 함유하는 액정



표시 소자는 넓은 온도 영역에서 사용할 수 있다.

[0300] 본 발명에 관련된 액정 조성물에서는, 조성 등을 적절히 조정함으로써, 광학 이방성을 통상, 0.05 ~ 0.18 의 범위, 바람직하게는 0.10 ~ 0.13 의 범위로 할 수도 있다.

[0301] 또한, 본 발명에 관련된 액정 조성물에서는, 통상적으로 -5.0 ~ -2.0 의 범위의 유전율 이방성, 바람직하게는 -4.5 ~ -2.5 범위의 유전율 이방성을 갖는 액정 조성물을 얻을 수 있다. -4.5 ~ -2.5 범위의 유전율 이방성을 갖는 액정 조성물은, IPS 모드, 및 VA 모드로 동작하는 액정 표시 소자로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0302] [액정 표시 소자]

[0303] 본 발명에 관련된 액정성 조성물은, PC 모드, TN 모드, STN 모드, OCB 모드 등의 동작 모드를 갖고, AM 방식으로 구동하는 액정 표시 소자뿐만 아니라, PC 모드, TN 모드, STN 모드, OCB 모드, VA 모드, IPS 모드 등의 동작 모드를 갖고 패시브 매트릭스 (PM) 방식으로 구동하는 액정 표시 소자에도 사용할 수 있다.

[0304] 이들 AM 방식 및 PM 방식의 액정 표시 소자는, 반사형, 투과형, 반투과형, 어느 액정 디스플레이 등에도 적용할 수 있다.

[0305] 또한, 본 발명에 관련된 액정 조성물은, 도전제를 첨가시킨 액정 조성물을 사용한 DS (dynamic scattering) 모드 소자나, 액정 조성물을 마이크로 캡슐화하여 제작한 NCAP (nematic curvilinear aligned phase) 소자나, 액정 조성물 중에 3 차원의 망목상 고분자를 형성시킨 PD (polymer dispersed) 소자, 예를 들어 PN (polymer network) 소자에도 사용할 수 있다.

[0306] 그 중에서도 본 발명에 관련된 액정 조성물로서는, 상기 서술한 바와 같은 특성을 갖기 때문에, VA 모드, IPS 모드 등의 부의 유전율 이방성을 갖는 액정 조성물을 이용한 동작 모드로 구동하는 AM 방식의 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히, VA 모드로 구동하는 AM 방식의 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0307] 또, TN 모드, VA 모드 등으로 구동하는 액정 표시 소자에 있어서는, 전장 (電場)의 방향은 액정층에 대하여 수직이다. 한편, IPS 모드 등으로 구동하는 액정 표시 소자에 있어서는, 전장의 방향은 액정층에 대하여 평행하다. 또, VA 모드로 구동하는 액정 표시 소자의 구조는, K. Ohmuro, S. Kataoka, T. Sasaki and Y. Koike, SID '97 Digest of Technical Papers, 28, 845 (1997) 에 보고되어 있고, IPS 모드로 구동하는 액정 표시 소자의 구조는, 국제 공개 제91/10936호 팜플렛 (패밀리 : US5576867) 에 보고되어 있다.

[0308] 실시예

[0309] [액정성 화합물 (a) 의 실시예]

[0310] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해서는 제한받지 않는다. 또 특별히 기재하지 않는 한, 「%」는 「중량%」를 의미한다.

[0311] 얻어진 화합물은, <sup>1</sup>H-NMR 분석에서 얻어지는 핵자기 공명 스펙트럼, 가스 크로마토그래피 (GC) 분석에서 얻어지는 가스 크로마토그램 등에 의해 동정했기 때문에, 먼저 분석 방법에 관해서 설명한다.

[0312] <sup>1</sup>H-NMR 분석

[0313] 측정 장치는, DRX-500 (브루커바이오스핀 (주) 사 제조) 을 사용하였다. 측정은, 실시예 등에서 제조한 샘플을, CDCl<sub>3</sub> 등의 샘플이 용해될 수 있는 중수소화 용매에 용해시키고, 실온에서 500 MHz, 적산 횟수 32 회의 조건에서 실시하였다. 또, 얻어진 핵자기 공명 스펙트럼의 설명에 있어서, s 는 싱글렛, d 는 더블렛, t 는 트리플렛, q 는 쿼텟, m 은 멀티플렛, br 은 브로드인 것을 의미한다. 또한, 화학 시프트 δ 값의 제로점의 기준 물질로는 테트라메틸실란 (TMS) 을 사용하였다.

[0314] GC 분석

[0315] 측정 장치는, 시마즈 제작소 제조의 GC-14B 형 가스 크로마토그래프를 사용하였다. 칼럼은, 시마즈 제작소 제조의 캐필러리 칼럼 CBP1-M25-025 (길이 25 m, 내경 0.22 mm, 막두께 0.25 μm) ; 고정 액상은 디메틸폴리실록산 ; 무극성) 를 사용하였다. 캐리어 가스로는 헬륨을 사용하고, 유량은 1 ml/분으로 조정하였다. 시료 기화실의 온도를 280 °C, 검출기 (FID) 부분의 온도를 300 °C 로 설정하였다.

[0316] 시료는 톨루엔에 용해하여, 1 중량% 의 용액이 되도록 조제하고, 얻어진 용액 1 μl 를 시료 기화실에 주입하였

다.

[0317] 기록계로는 시마즈 제작소 제조의 C-R6A 형 Chromatopac, 또는 그 동등품을 사용하였다. 얻어진 가스 크로마토그램에는, 성분 화합물에 대응하는 피크의 유지 시간 및 피크의 면적값이 나타나 있다.

[0318] 또, 시료의 희석 용매로는, 예를 들어 클로로포름, 헥산을 사용해도 된다. 또, 칼럼으로는, Agilent Technologies Inc. 제조의 캐필러리 칼럼 DB-1 (길이 30 m, 내경 0.32 mm, 막두께 0.25  $\mu$ m), Agilent Technologies Inc. 제조의 HP-1 (길이 30 m, 내경 0.32 mm, 막두께 0.25  $\mu$ m), Restek Corporation 제조의 Rtx-1 (길이 30 m, 내경 0.32 mm, 막두께 0.25  $\mu$ m), SGE International Pty. Ltd 제조의 BP-1 (길이 30 m, 내경 0.32 mm, 막두께 0.25  $\mu$ m) 등을 사용해도 된다.

[0319] 가스 크로마토그램에 있어서의 피크의 면적비는 성분 화합물의 비율에 상당한다. 일반적으로는, 분석 샘플의 성분 화합물의 중량% 는, 분석 샘플의 각 피크의 면적% 와 완전히 동일하지는 않지만, 본 발명에 있어서 상기 서술한 칼럼을 사용하는 경우에는, 실질적으로 보정 계수는 1 이기 때문에, 분석 샘플 중의 성분 화합물의 중량% 는, 분석 샘플 중의 각 피크의 면적% 와 거의 대응하고 있다. 성분의 액정성 화합물에 있어서의 보정 계수에 큰 차이가 없기 때문이다. 가스 크로마토그램에 의해 액정 조성물 중의 액정성 화합물의 조성비를 보다 정확하게 구하기 위해서는, 가스 크로마토그램에 의한 내부 표준법을 사용한다. 일정량 정확하게 칭량된 각 액정성 화합물 성분 (피검 성분) 과 기준이 되는 액정성 화합물 (기준 물질) 을 동시에 가스 크로마토그래피 측정하여, 얻어진 피검 성분의 피크와 기준 물질의 피크와의 면적비의 상대 강도를 미리 산출한다. 기준 물질에 대한 각 성분의 피크 면적의 상대 강도를 사용하여 보정하면, 액정 조성물 중의 액정성 화합물의 조성비를 가스 크로마토그래피 분석으로부터 보다 정확하게 구할 수 있다.

[0320] [액정성 화합물 등의 물성값의 측정 시료]

[0321] 액정성 화합물의 물성값을 측정하는 시료로는, 화합물 그 자체를 시료로 하는 경우, 화합물을 모 (母) 액정과 혼합하여 시료로 하는 경우의 2 종류가 있다.

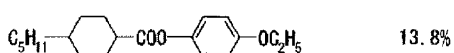
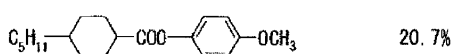
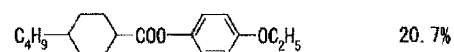
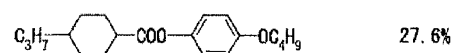
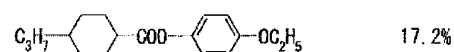
[0322] 화합물을 모액정과 혼합한 시료를 사용하는 후자의 경우에는, 이하의 방법으로 측정을 실시한다. 먼저, 얻어진 액정성 화합물 15 중량% 와 모액정 85 중량% 를 혼합하여 시료를 제조한다. 그리고, 얻어진 시료의 측정값으로부터, 하기 식에 나타내는 외삽법에 따라서 외삽값을 계산한다. 이 외삽값을 이 화합물의 물성값으로 한다.

[0323] <외삽값> = (100×<시료의 측정값> - <모액정의 중량%>×<모액정의 측정값>) / <액정성 화합물의 중량%>

[0324] 액정성 화합물과 모액정의 비율이 이 비율이어도 스�멕틱상, 또는 결정이 25 ℃ 에서 석출되는 경우에는, 액정성 화합물과 모액정의 비율을 10 중량% : 90 중량%, 5 중량% : 95 중량%, 1 중량% : 99 중량% 의 순으로 변경해 나가, 스�멕틱상, 또는 결정이 25 ℃ 에서 석출되지 않게 된 조성에서 시료의 물성값을 측정하고, 이 식에 따라서 외삽값을 구하여, 이것을 액정성 화합물의 물성값으로 한다.

[0325] 본 측정에 사용하는 모액정으로는 다양한 종류가 존재하는데, 예를 들어 모액정 i 의 조성 (중량%) 은 이하와 같다.

[0326] 모액정 i :



[0327]

- [0328] 또, 액정 조성물의 물성값을 측정하는 시료로는, 액정 조성물 그 자체를 사용하였다.
- [0329] [액정성 화합물 등의 물성값의 측정 방법]
- [0330] 물성값의 측정은 후술하는 방법에 의해 실시하였다. 이들 측정 방법의 대부분은, 닛폰 전자기계 공업회 규격 (Standard of Electric Industries Association of Japan) EIAJ · ED-2521A 에 기재된 방법, 또는 이것을 수식한 방법이다. 또한, 측정에 사용한 TN 소자 또는 VA 소자에는 TFT 를 장착하지 않았다.
- [0331] 측정값 중, 액정성 화합물 단체 자체를 시료로 하여 얻어진 값과, 액정 조성물 자체를 시료로 하여 얻어진 값은, 그 값을 그대로 실험 데이터로서 기재하였다. 화합물을 모액정에 혼합해서 시료로 하여 얻어진 경우에는, 외삽법에 의해 얻어진 값을 외삽값으로 하였다.
- [0332] 상 (相) 구조 및 전이 온도 (℃)
- [0333] 이하 (1) 및 (2) 의 방법으로 측정하였다.
- [0334] (1) 편광 현미경을 구비한 융점 측정 장치의 핫 플레이트 (메틀러사 FP-52 형 핫 스테이지) 에 화합물을 올려놓고, 3 ℃/분의 속도로 가열하면서 상 상태와 그 변화를 편광 현미경으로 관찰하여, 상의 종류를 특정하였다.
- [0335] (2) 퍼킨엘머사 제조의 주사 열량계 DSC-7 시스템, 또는 Diamond DSC 시스템을 사용하여 3 ℃/분 속도로 승강온 시키고, 시료의 상 변화에 수반되는 흡열 피크, 또는 발열 피크의 개시점을 외삽에 의해 구하여 (on set), 전이 온도를 결정하였다.
- [0336] 이하, 결정은 C 로 나타내었다. 결정이 구별되는 경우에는, 각각 C<sub>1</sub> 또는 C<sub>2</sub> 로 나타냈다. 또한, 스멕틱 상은 S, 네마틱상은 N 으로 나타냈다. 액체 (아이소트로픽) 는 I 로 나타냈다. 스멕틱 상 중에서, 스멕틱 B 상, 또는 스멕틱 A 상이 구별되는 경우에는, 각각 S<sub>B</sub>, 또는 S<sub>A</sub> 로 나타냈다. 전이 온도의 표기로서, 예를 들어 「C 50.0 N 100.0 I」 란, 결정에서 네마틱상으로의 전이 온도 (CN) 가 50.0 ℃ 이고, 네마틱상에서 액체로의 전이 온도 (NI) 가 100.0 ℃ 인 것을 나타낸다. 다른 표기도 동일하다.
- [0337] 네마틱상의 상한 온도 (T<sub>NI</sub> ; ℃)
- [0338] 편광 현미경을 구비한 융점 측정 장치의 핫 플레이트 (메틀러사 FP-52 형 핫 스테이지) 에, 시료 (액정성 조성물, 또는 액정성 화합물과 모액정의 혼합물) 를 올려놓고, 1 ℃/분의 속도로 가열하면서 편광 현미경을 관찰하였다. 시료의 일부가 네마틱상에서 등방성 액체로 변화되었을 때의 온도를 네마틱상의 상한 온도로 하였다. 이하, 네마틱상의 상한 온도를 간단히 「상한 온도」 로 약기하는 경우가 있다.
- [0339] 저온 상용성
- [0340] 모액정과 액정성 화합물을, 액정성 화합물이 20 중량%, 15 중량%, 10 중량%, 5 중량%, 3 중량% 및 1 중량% 의 양이 되도록 혼합한 시료를 제조하여, 시료를 유리병에 넣는다. 이 유리병을, -10 ℃ 또는 -20 ℃ 의 프리저 내에 일정 기간 보관한 후, 결정 또는 스멕틱상이 석출되어 있는지를 관찰하였다.
- [0341] 점도 ( $\eta$  ; 20 ℃ 에서 측정 ; mPa · s)
- [0342] E 형 회전 점도계를 사용하여 측정하였다.
- [0343] 회전 점도 ( $\gamma$  1 ; 25 ℃ 에서 측정 ; mPa · s)
- [0344] 측정은 M. Imai et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 259, 37 (1995) 에 기재된 방법에 따랐다. 2 장의 유리 기관의 간격 (셀 갭) 이 20  $\mu$ m 인 VA 소자에 시료 (액정성 조성물, 또는 액정성 화합물과 모액정의 혼합물) 을 넣었다. 이 소자에 30 볼트 내지 50 볼트의 범위에서 1 볼트마다 단계적으로 인가하였다. 0.2 초의 무인가 후, 단지 1 개의 직사각형파 (직사각형 펄스 ; 0.2 초) 와 무인가 (2 초) 의 조건으로 인가를 반복하였다. 이 인가에 의해 발생된 과도 전류 (transient current) 의 피크 전류 (peak current) 와 피크 시간 (peak time) 을 측정하였다. 이들 측정값과 M. Imai 등의 논문, 40 페이지의 계산식 (8) 로부터 회전 점도의 값을 얻었다. 또, 이 계산에 필요한 유전율 이방성은, 후술하는 유전율 이방성에서 측정한 값을 사용하였다.
- [0345] 광학 이방성 (굴절률 이방성 ; 25 ℃ 에서 측정 ;  $\Delta n$ )
- [0346] 측정은, 25 ℃ 의 온도하에서, 파장 589 nm 의 광을 사용하고, 접안경에 편광판을 장착한 아베 굴절계에 의해

실시하였다. 주 (主) 프리즘의 표면을 일 방향으로 러빙한 후, 시료 (액정성 조성물, 또는 액정성 화합물과 모액정의 혼합물) 를 주프리즘에 적하하였다. 굴절률 ( $n_{\parallel}$ ) 은 편광 방향이 러빙 방향과 평행할 때에 측정하였다. 굴절률 ( $n_{\perp}$ ) 은 편광 방향이 러빙 방향과 수직일 때에 측정하였다. 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) 의 값은  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  의 식으로부터 계산하였다.

[0347] 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$  ; 25 °C 에서 측정)

[0348] 유전율 이방성은 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0349] 잘 세정한 유리 기판에 옥타데실트리에톡시실란 (0.16 ml) 의 에탄올 (20 ml) 용액을 도포하였다. 유리 기판을 스핀너로 회전시킨 후, 150 °C 에서 1 시간 가열하였다. 2 장의 유리 기판으로부터, 간격 (셀 갭) 이 20  $\mu\text{m}$  인 VA 소자를 조립하였다.

[0350] 동일한 방법으로, 유리 기판에 폴리이미드의 배향막을 조제하였다. 얻어진 유리 기판의 배향막에 러빙 처리를 한 후, 2 장의 유리 기판의 간격이 9  $\mu\text{m}$  이고, 트위스트각이 80 도인 TN 소자를 조립하였다.

[0351] 얻어진 VA 소자에 시료 (액정성 조성물, 또는 액정성 화합물과 모액정의 혼합물) 를 넣고, 0.5 V (1 kHz, 사인파) 를 인가하여, 액정 분자의 장축 방향에서의 유전율 ( $\epsilon_{\parallel}$ ) 을 측정하였다.

[0352] 또한, 얻어진 TN 소자에 시료 (액정성 조성물, 또는 액정성 화합물과 모액정의 혼합물) 를 넣고, 0.5 V (1 kHz, 사인파) 를 인가하여, 액정 분자의 단축 방향에서의 유전율 ( $\epsilon_{\perp}$ ) 을 측정하였다.

[0353] 유전율 이방성의 값은,  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  의 식으로부터 계산하였다.

[0354] 전압 유지율 (VHR ; 25 °C 에서 측정 ; %)

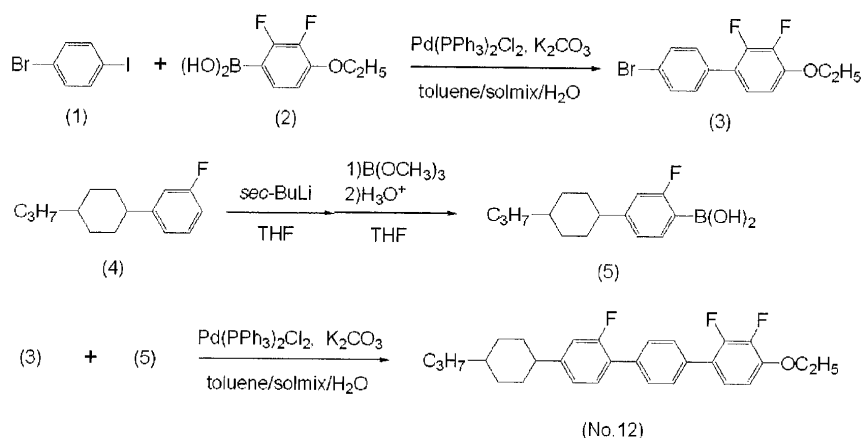
[0355] 측정에 사용한 TN 소자는 폴리이미드 배향막을 갖고, 그리고 2 장의 유리 기판의 간격 (셀 갭) 은 6  $\mu\text{m}$  이다. 이 소자는 시료 (액정성 조성물, 또는 액정성 화합물과 모액정의 혼합물) 를 넣은 다음 자외선에 의해 중합되는 접착제로 밀폐하였다. 이 TN 소자에 펄스 전압 (5 V 에서 60 마이크로초) 을 인가하여 충전하였다. 감쇠되는 전압을 고속 전압계에 의해 16.7 밀리초 동안 측정하여, 단위 주기에 있어서의 전압 곡선과 횡축 사이의 면적 A 를 구하였다. 면적 B 는 감쇠되지 않았을 때의 면적이다. 전압 유지율은 면적 B 에 대한 면적 A 의 백분율 (%) 로 표현한 것이다.

[0356] 탄성 상수 ( $K_{11}$ ,  $K_{33}$  ; 25 °C 에서 측정)

[0357] 측정에는 주식회사 토요 테크니카 제조의 EC-1 형 탄성 상수 측정기를 사용하였다. 2 장의 유리 기판의 간격 (셀 갭) 이 20  $\mu\text{m}$  인 수직 배향 셀에 시료를 넣었다. 이 셀에 20 볼트에서 0 볼트 전하를 인가하여, 정전 용량 및 인가 전압을 측정하였다. 측정한 정전 용량 (C) 과 인가 전압 (V) 의 값을 『액정 디바이스 핸드북』 (닛칸 공업신문사), 75 페이지에 있는 식 (2.98), 식 (2.101) 을 사용하여 피팅하고, 식 (2.100) 으로부터 탄성 상수의 값을 얻었다.

[0358] 실시예 1

[0359] 4-에톡시-2,3,2' '-트리플루오로-4' '-(트랜스-4-프로필시클로헥실)-1,1' '-터페닐 (No.12) 의 합성



[0360]

[0361]

제 1 공정

[0362]

질소 분위기하에서, 반응기에 4-브로모요오드벤젠 (1) 20.0 g, 4-에톡시-2,3-디플루오로페닐보론산 (2) 14.4 g, 탄산칼륨 29.3 g,  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$  1.49 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다.

그 후, 정치 (靜置) 시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다.

얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 솔믹스 A-11 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-에톡시-4'-브로모-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐 (3) 20.8 g 을 얻었다. 화합물 (1) 로부터의 수율은 94.0 % 였다.

[0363]

제 2 공정

[0364]

질소 분위기하의 반응기에, 4-프로필-1-(3-플루오로페닐)-시클로헥산 (4) 10.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 49.9 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서, 붕산트리메틸 5.2 g 의 THF 50 ml 용액에 -74 °C 내지 -65 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서, 추가로 8 시간 교반하였다.

그 후, 반응 혼합물을 1 N 염산 100 ml 얼음물 500 ml 가 들어있는 용기 내에 부어 넣고, 혼합하였다. 아세트산에틸 300 ml 를 첨가하여, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 식염수로 순차 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다.

그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 2-플루오로-4-(4-프로필시클로헥실)-보론산 (5) 11.9 g 을 얻었다. 화합물 (4) 로부터의 수율은 99.0 % 였다.

[0365]

제 3 공정

[0366]

질소 분위기하에서, 반응기에 화합물 (3) 7.2 g, 보론산 유도체 (5) 6.0 g, 탄산칼륨 7.8 g,  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$  0.4 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-에톡시-2,3,2'-트리플루오로-4''-(트랜스-4-프로필시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.12) 5.5 g 을 얻었다. 화합물 (3) 으로부터의 수율은 53.1 % 였다.

[0367]

$^1\text{H-NMR}$  분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-에톡시-2,3,2'-트리플루오로-4''-(트랜스-4-프로필시클로헥실)-1,1'-터페닐인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.

화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7.58(dd, 4H), 7.38(t, 1H), 7.13(td, 1H), 7.06(d, 1H), 7.01(dd, 1H), 6.80(t, 1H), 4.17(q, 2H), 2.51(dd, 1H), 1.90(dd, 4H), 1.52-1.42(m, 5H), 1.41-1.27(m, 3H), 1.27-1.20(m, 2H), 1.13-1.02(m, 2H), 0.91(t, 3H).

[0368]

[0369]

전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 ( $T_{\text{NI}}$ ), 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ), 및 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.12) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0370]

전이 온도 : C 118.1 N 304.9 I

[0371]

$T_{\text{NI}} = 238.6$  °C,  $\Delta \epsilon = -7.22$ ,  $\Delta n = 0.271$ .

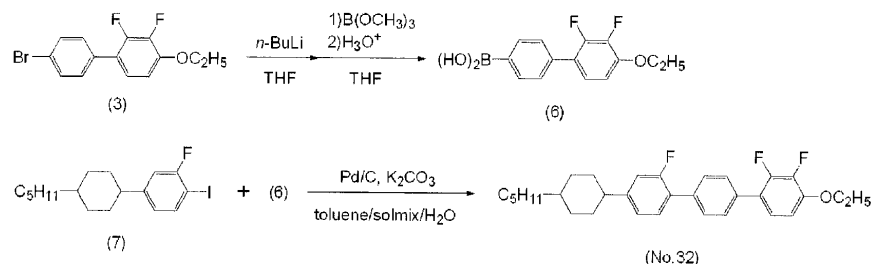


[0372]

실시예 2

[0373]

4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.32) 의 합성



[0374]

[0375]

제 1 공정

[0376]

질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (3) 10.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 ℃ 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.57 M n-부틸리튬, n-헥산 용액 22.4 ml 를 -74 ℃ 내지 -70 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서, 붕산트리메틸 4.0 g 의 THF 50 ml 용액에 -74 ℃ 내지 -65 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 25 ℃ 로 복귀시키면서, 추가로 8 시간 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 1 N 염산 100 ml, 얼음물 500 ml 가 들어있는 용기 내에 부어 넣고, 혼합하였다. 아세트산에틸 300 ml 를 첨가하여, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 식염수로 순차 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 4-에톡시-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐-4'-보론산 (6) 11.7 g 을 얻었다. 화합물 (3) 으로부터의 수율은 81.1 % 였다.

[0377]

제 2 공정

[0378]

질소 분위기하의 반응기에, 4-펜틸-1-(3-플루오로-4-요오드페닐)-시클로헥산 (7) 3.0 g, 디히드록시보란 유도체 (6) 2.7 g, 탄산칼륨 3.3 g, 팔라듐 카본 촉매 (5 % Pd/C 의 NX 타입 (50 % 습윤품) ; N·E·CHEMCAT 사 제조 ; 이하, Pd/C (NX 타입) 이라고 한다) 0.03 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 ℃ 까지 냉각 후, 물 300 ml 및 톨루엔 300 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.32) 3.5 g 을 얻었다. 화합물 (7) 로부터의 수율은 90.9 % 였다.

[0379]

<sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실)-1,1'-터페닐인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.39(t, 1H), 7.14(td, 1H), 7.07(d, 1H), 7.02(dd, 1H), 6.81(t, 1H), 4.17(q, 2H), 2.51(dd, 1H), 1.92(dd, 4H), 1.53-1.42(m, 5H), 1.37-1.20(m, 9H), 1.10-1.01(m, 2H), 0.90(t, 3H).

[0380]

[0381]

전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.32) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0382]

전이 온도 : C 107.8 N 299.3 I

[0383]

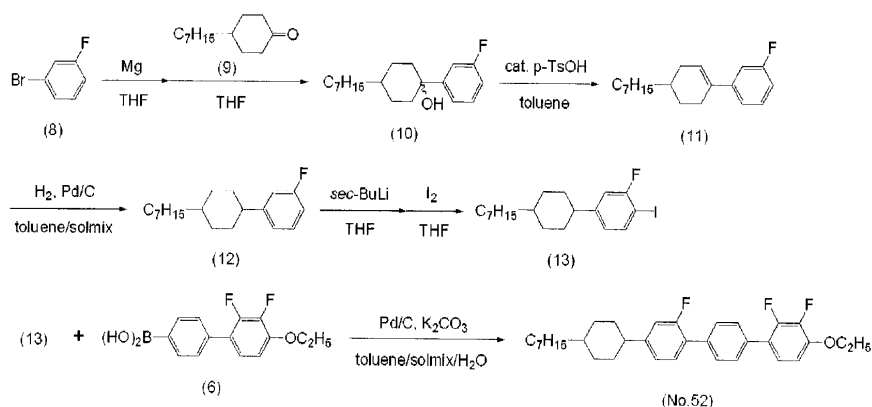
T<sub>NI</sub> = 238.6 ℃, Δε = -5.54, Δn = 0.257.

[0384]

실시예 3

[0385]

4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-헵틸시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.52) 의 합성



[0386]

제 1 공정

[0387]

질소 분위기하의 반응기에, 잘 건조시킨 마그네슘 8.3 g 과 THF 20 ml 를 첨가하여, 50 ℃ 까지 가열하였다. 그곳에, THF 300 ml 에 용해시킨 3-플루오로브로모벤젠 (8) 60.0 g 을, 40 ℃ 내지 60 ℃ 의 온도 범위에서 천천히 적하하고, 추가로 60 분 교반하였다. 그 후, THF 150 ml 에 용해시킨 4-헵틸시클로헥사논 (9) 50.0 g 을, 50 ℃ 내지 60 ℃ 의 온도 범위에서 천천히 적하하고, 추가로 60 분 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 30 ℃ 까지 냉각한 후, 1 N HCl 수용액 900 ml 와 아세트산에틸 500 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 4-헵틸-1-(3-플루오로페닐)-시클로헥산을 (10) 80.0 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (10) 은 황색 액상물이었다.

[0389]

제 2 공정

[0390]

화합물 (10) 80.0 g, p-톨루엔술포산 2.4 g, 및 톨루엔 250 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을, 유출 (留出) 되는 물을 배출시키면서 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 ℃ 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 500 ml 와 톨루엔 900 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을, 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-헵틸-1-(3-플루오로페닐)-3-시클로헥센 (11) 70.3 g 을 얻었다. 화합물 (11) 로부터의 수율은 94.0 % 였다.

[0391]

제 3 공정

[0392]

톨루엔 150 ml, 솔믹스 A-11 150 ml 의 혼합 용매에 화합물 (11) 을 용해시키고, 추가로 Pd/C (NX 타입) 을 0.86 g 첨가하여, 수소 분위기하에서, 수소를 흡수하지 않게 될 때까지 실온에서 교반하였다. 반응 종료 후, Pd/C 를 제거하고, 또한 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을, 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하며, 그리고 솔믹스 A-11 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-헵틸-1-(3-플루오로페닐)-3-시클로헥산 (12) 44.7 g 을 얻었다. 화합물 (12) 로부터의 수율은 75.8 % 였다.

[0393]

제 4 공정

[0394]

질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (12) 5.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 ℃ 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 20.0 ml 를 -74 ℃ 내지 -70 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 요오드 5.1 g 의 THF 20 ml 용액을 -75 ℃ 내지 -70 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 25 ℃ 로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 티오황산나트륨 수용액 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 톨루엔 300 ml 를 첨가하여 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하여 얻어진 유기층을 분취하고, 계속해서 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사

용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 용매를 증류 제거하고 건조시켜, 4-헵틸-1-(4-요오드-3-플루오로페닐)-시클로헥산 (13) 5.7 g 을 얻었다. 화합물 (12) 로부터의 수율은 78.3 % 였다.

제 5 공정

질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (13) 5.7 g, 디히드록시보란 유도체 (6) 4.7 g, 탄산칼륨 5.9 g, Pd/C (NX 타입) 0.05 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 300 ml 및 톨루엔 300 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-에톡시-2,3,2'-트리플루오로-4'--(트랜스-4-헵틸시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.52) 4.6 g 을 얻었다. 화합물 (13) 으로부터의 수율은 63.6 % 였다.

<sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-에톡시-2,3,2'-트리플루오로-4'--(트랜스-4-헵틸시클로헥실)-1,1'-터페닐인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.39(t, 1H), 7.15(td, 1H), 7.07(d, 1H), 7.02(dd, 1H), 6.82(t, 1H), 4.17(q, 2H), 2.51(dd, 1H), 1.91(dd, 4H), 1.52-1.42(m, 5H), 1.37-1.20(m, 13H), 1.10-1.01(m, 2H), 0.89(t, 3H).

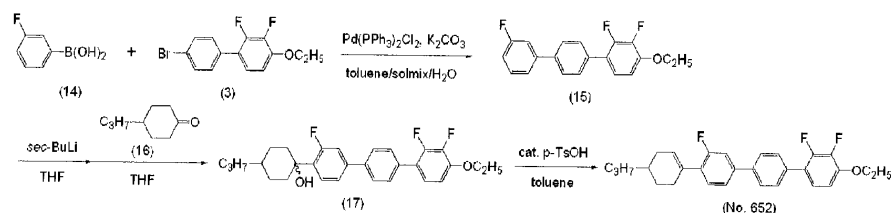
전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.52) 의 물성값은 다음과 같았다.

전이 온도 : C 116.6 S<sub>A</sub> 175.0 N 281.2 I

T<sub>NI</sub> = 236.6 °C, Δε = -4.88, Δn = 0.227.

실시예 4

4-(4-에톡시-2,3,3''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥실-3-엔 (No.652) 의 합성



제 1 공정

질소 분위기하에서, 반응기에 4-에톡시-4'-브로모-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐 (3) 10.0 g, 3-플루오로페닐보론산 (14) 4.5 g, 탄산칼륨 13.2 g, Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.7 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에



의해 정제하고, 건조시켜, 4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐 (15) 9.3 g 을 얻었다. 화합물 (3) 으로부터의 수율은 88.7 % 였다.

[0407] 제 2 공정

[0408] 질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (15) 5.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 16.8 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 4-프로필시클로헥사논 (16) 을 2.4 g 함유한 THF 20 ml 용액을 -75 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 1 N HCl 수용액 200 ml 와 아세트산에틸 300 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥산을 (17) 7.0 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (17) 은 백색 고형물이었다.

[0409] 제 3 공정

[0410] 화합물 (17) 7.0 g, p-톨루엔술폰산 0.2 g, 및 톨루엔 250 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을, 유출되는 물을 배출시키면서 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 300 ml 와 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 으로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥실-3-엔 (No.652) 6.0 g 을 얻었다. 화합물 (17) 으로부터의 수율은 89.1 % 였다.

[0411] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥실-3-엔인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.62(dd, 4H), 7.38-7.28(m, 3H), 7.14(td, 1H), 6.82(t, 1H), 6.01(m, 1H), 4.17(q, 2H), 2.56-2.47(m, 1H), 2.47-2.38(m, 1H), 2.34(dt, 1H), 1.93-1.80(m, 2H), 1.70-1.61(m, 1H), 1.50(t, 3H), 1.45-1.35(m, 3H), 1.35-1.28(m, 2H), 0.94(t, 3H).

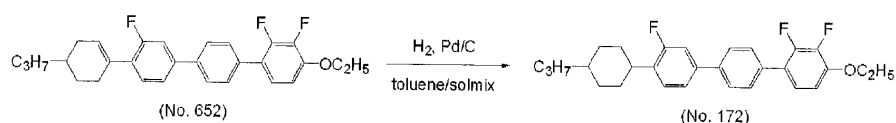
[0412] 전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>Ni</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.652) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0414] 전이 온도 : C 102.1 S<sub>A</sub> 136.8 N 299.0 I

[0415] T<sub>Ni</sub> = 247.6 °C, Δε = -5.12, Δn = 0.298.

[0416] 실시예 5

[0417] 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥산 (No.172) 의 합성



[0418] 제 1 공정

[0420] 톨루엔 150 ml, 솔믹스 A-11 150 ml 의 혼합 용매에 화합물 (No.652) 3.3 g 을 용해시키고, 추가로 Pd/C (NX

타입) 을 0.02 g 첨가하여, 수소 분위기하에서, 수소를 흡수하지 않게 될 때까지 실온에서 교반하였다. 반응 종료 후, Pd/C 를 제거하고, 또한 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하며, 그리고 솔믹스 A-11 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥산 (No.172) 0.6 g 을 얻었다. 화합물 (No.652) 로부터의 수율은 19.0 % 였다.

<sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥산인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.38-7.27(m, 3H), 7.13(td, 1H), 6.81(t, 1H), 4.17(q, 2H), 2.85(dd, 1H), 1.90(dd, 4H), 1.58-1.45(m, 5H), 1.42-1.28(m, 3H), 1.28-1.20(m, 2H), 1.16-1.05(m, 2H), 0.91(t, 3H).

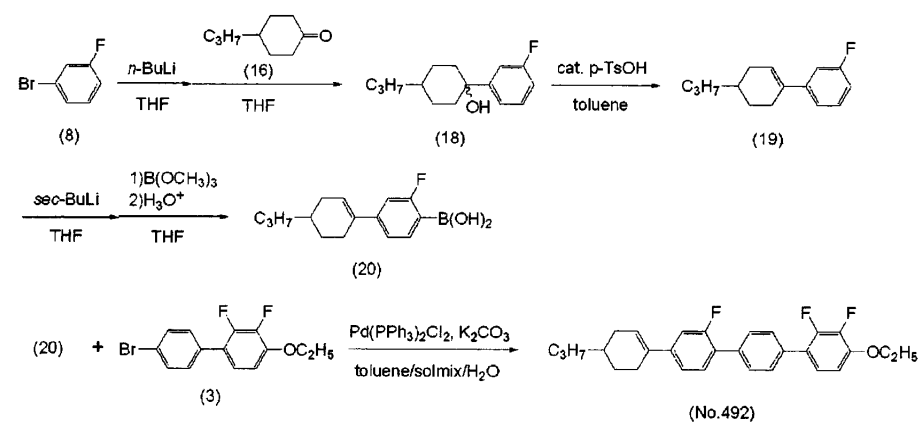
전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.172) 의 물성값은 다음과 같았다.

전이 온도 : C 129.1 N 311.7 I

T<sub>NI</sub> = 246.6 °C, Δε = -6.62, Δn = 0.271.

실시예 6

4-(4-에톡시-2,3,2'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥실-3-엔 (No.492) 의 합성



제 1 공정

질소 분위기하의 반응기에, 3-플루오로브로모벤젠 (8) 10.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.57 M *n*-부틸리튬, *n*-헥산 용액 40.0 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서, 4-프로필시클로헥사논 (16) 12.0 g 의 THF 50 ml 용액에 -74 °C 내지 -65 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서, 추가로 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 1 N HCl 수용액 500 ml 와 아세트산에틸 300 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 4-프로필-1-(3-플루오로페닐)-시클로헥산을 (18) 13.5 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (18) 은 황색 액상물이었다.

제 2 공정

화합물 (18) 13.5 g, *p*-톨루엔술폰산 0.4 g, 및 톨루엔 250 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을, 유출되는 물을 배출시키면서 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 300 ml 와 톨루엔

500 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다.

얻어진 용액을, 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-프로필-1-(3-플루오로페닐)-3-시클로헥센 (19) 7.7 g 을 얻었다. 화합물 (18) 로부터의 수율은 61.7 % 였다.

[0433] 제 3 공정

[0434] 질소 분위기하의 반응기에, 4-프로필-1-(3-플루오로페닐)-3-시클로헥센 (19) 7.7 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 42.3 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서, 봉산트리메틸 5.5 g 의 THF 50 ml 용액에 -74 °C 내지 -65 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서, 추가로 8 시간 교반하였다.

그 후, 반응 혼합물을 1 N 염산 100 ml 얼음물 500 ml 가 들어있는 용기 내에 부어 넣고, 혼합하였다. 아세트산에틸 300 ml 를 첨가하여, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 식염수로 순차 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다.

그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 2-플루오로-4-(4-프로필-3-시클로헥세닐)-보론산 (20) 6.4 g 을 얻었다. 화합물 (19) 로부터의 수율은 69.2 % 였다.

[0435] 제 4 공정

[0436] 질소 분위기하에서, 반응기에 4-에톡시-4'-브로모-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐 (3) 2.0 g, 보론산 유도체 (20) 2.5 g, 탄산칼륨 2.7 g, Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.1 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥실-3-엔 (No.492) 2.5 g 을 얻었다. 화합물 (3) 으로부터의 수율은 85.1 % 였다.

[0437] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-프로필시클로헥실-3-엔인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.60(dd, 4H), 7.40(t, 1H), 7.26(dd, 1H), 7.19(d, 1H), 7.14(td, 1H), 6.81(t, 1H), 6.22(br, 1H), 4.16(q, 2H), 2.46 (br, 2H), 2.35(dt, 1H), 1.94(m, 1H), 1.85(m, 1H), 1.67-1.57(m, 1H), 1.49(t, 3H), 1.44-1.25(m, 5H), 0.93(t, 3H).

[0438]

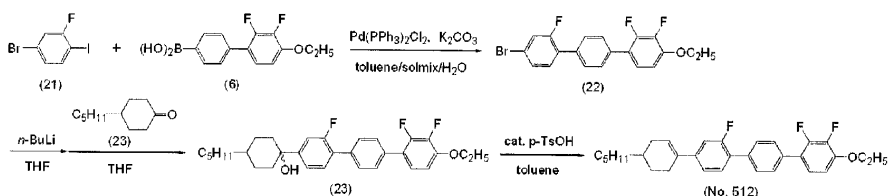
[0439] 전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.92) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0440] 전이 온도 : C 117.6 N 294.9 I

[0441] T<sub>NI</sub> = 252.6 °C, Δε = -6.29, Δn = 0.307.

[0442] 실시예 7

[0443] 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-펜틸시클로헥실-3-엔 (No.512) 의 합성



[0444]

[0445] 제 1 공정

[0446] 질소 분위기하에서, 반응기에 4-브로모-2-플루오로요오드벤젠 (21) 5.0 g, 4-에톡시-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐-4'-보론산 (6) 4.7 g, 탄산칼륨 6.9 g, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.4 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 를 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐) (22) 5.6 g 을 얻었다. 화합물 (21) 로부터의 수율은 82.8 % 였다.

[0447] 제 2 공정

[0448] 질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (22) 10.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.57 M n-부틸리튬, n-헥산 용액 17.2 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 4-펜틸시클로헥산은 (23) 을 6.2 g 함유한 THF 50 ml 용액을 -75 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 1 N HCl 수용액 200 ml 와 아세트산에틸 300 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-펜틸시클로헥산올 (23) 12.0 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (23) 은 백색 고형물이었다.

[0449] 제 3 공정

[0450] 화합물 (23) 12.0 g, p-톨루엔술포산 0.4 g, 및 톨루엔 250 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을, 유출되는 물을 배출시키면서 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 300 ml 와 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-펜틸시클로헥실-3-엔 (No.512) 7.2 g 을 얻었다. 화합물 (23) 으로부터의 수율은 62.2 % 였다.

[0451] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-펜틸시클로헥실-3-엔인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.60(dd, 4H), 7.42(t, 1H), 7.26(dd, 1H), 7.19(d, 1H), 7.14(td, 1H), 6.81(t, 1H), 6.22(br, 1H), 4.16(q, 2H), 2.46 (br, 2H), 2.35(dt, 1H), 1.94(m, 1H), 1.86(m, 1H), 1.65-1.54(m, 1H), 1.49(t, 3H), 1.43-1.24(m, 9H), 0.91(t, 3H).

[0452]

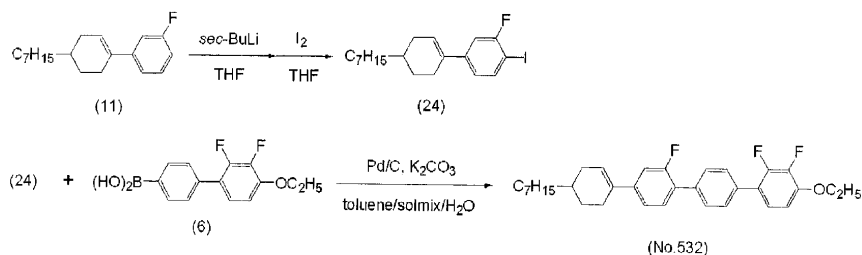
[0453] 전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ), 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ), 및 광학 이방성 ( $\Delta n$ )은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.512) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0454] 전이 온도 : C 94.7 N 289.8 I

[0455]  $T_{NI} = 250.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta \epsilon = -6.43$ ,  $\Delta n = 0.287$ .

[0456] 실시예 8

[0457] 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-헵틸시클로헥실-3-엔 (No.532) 의 합성



[0458]

[0459] 제 1 공정

[0460] 질소 분위기하의 반응기에, 4-헵틸-1-(3-플루오로페닐)-3-시클로헥센 (11) 10.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여,  $-74 \text{ }^{\circ}\text{C}$  까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 40.1 ml 를  $-74 \text{ }^{\circ}\text{C}$  내지  $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 요오드 9.3 g 의 THF 100 ml 용액을  $-75 \text{ }^{\circ}\text{C}$  내지  $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 적하하고,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 티오황산나트륨 수용액 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하여 얻어진 유기층을 분취하고, 계속해서 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 용매를 증류 제거하고 건조시켜, 4-헵틸-1-(4-요오드-3-플루오로페닐)-시클로헥실-3-엔 (24) 13.8 g 을 얻었다. 화합물 (11) 로부터의 수율은 85.9 % 였다.

[0461] 제 2 공정

[0462] 질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (24) 5.0 g, 디히드록시보란 유도체 (6) 4.2 g, 탄산칼륨 5.2 g, Pd/C (NX 타입) 0.05 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  까지 냉각 후, 물 300 ml 및 톨루엔 300 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-헵틸시클로헥실-3-엔 (No.532) 2.8 g 을 얻었다. 화합물 (11) 로부터의 수율은 43.5 % 였다.

[0463]  $^1\text{H-NMR}$  분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-헵틸시클로헥실-3-엔인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.

화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7. 60(dd, 4H), 7. 42(t, 1H), 7. 26(dd, 1H), 7. 19(d, 1H), 7. 14(td, 1H), 6. 81(t, 1H), 6. 21(m, 1H), 4. 17(q, 2H), 2. 51-2. 42(m, 2H), 2. 35(dt, 1H), 1. 98-1. 90(m, 1H), 1. 89-1. 80(m, 1H), 1. 64-1. 54(m, 1H), 1. 49(t, 3H), 1. 43-1. 23(m, 13H), 0. 90(t, 3H).

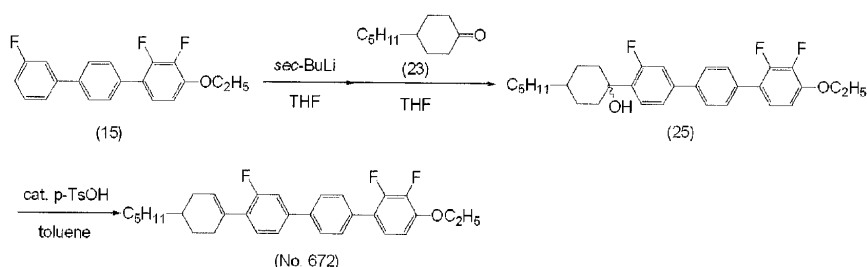
전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ), 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ), 및 광학 이방성 ( $\Delta n$ )은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.532) 의 물성값은 다음과 같았다.

전이 온도 : C 95.0 S<sub>A</sub> 208.6 N 275.2 I

$T_{NI} = 244.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta \epsilon = -5.81$ ,  $\Delta n = 0.294$ .

실시예 9

4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-펜틸시클로헥실-3-엔 (No.672) 의 합성



제 1 공정

질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (15) 10.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여,  $-74 \text{ }^{\circ}\text{C}$  까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 36.6 ml 를  $-74 \text{ }^{\circ}\text{C}$  내지  $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 4-펜틸시클로헥산 (16) 을 5.1 g 함유한 THF 50 ml 용액을  $-75 \text{ }^{\circ}\text{C}$  내지  $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 적하하고,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 1 N HCl 수용액 200 ml 와 아세트산에틸 300 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-펜틸시클로헥산올 (25) 13.4 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (25) 는 백색 고형물이었다.

제 2 공정

화합물 (17) 13.4 g, p-톨루엔술포산 0.4 g, 및 톨루엔 250 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을, 유출되는 물을 배출시키면서 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 300 ml 와 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다.

얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-펜틸시클로헥실-3-엔 (No.672) 10.8 g 을 얻었다. 화합물 (25) 로부터의 수율은 83.6 % 였다.

$^1\text{H-NMR}$  분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-1-펜틸시클로헥실-3-엔인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.



화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7. 61(dd, 4H), 7. 38-7. 28(m, 3H), 7. 14(td, 1H), 6. 80(td, 1H), 6. 00(m, 1H), 4. 18(q, 2H), 2. 54-2. 38(m, 2H), 2. 3 (dt, 1H), 1. 94-1. 80(m, 2H), 1. 70-1. 58(m, 1H), 1. 49(t, 3H), 1. 43-1. 25(m, 9H), 0. 91(t, 3H).

[0476]

[0477]

전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ), 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ), 및 광학 이방성 ( $\Delta n$ )은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.672) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0478]

전이 온도 : C 88.3 S<sub>A</sub> 196.9 N 287.3 I

[0479]

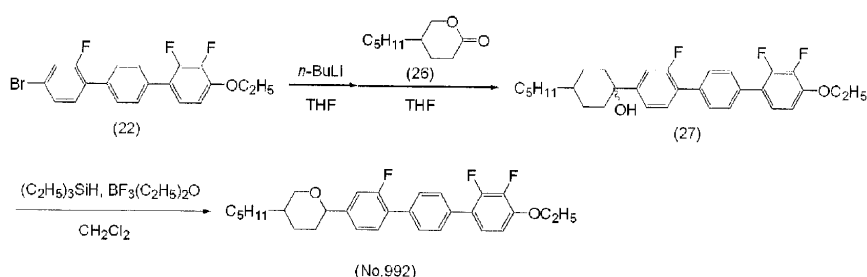
$T_{NI} = 245.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta \epsilon = -5.23$ ,  $\Delta n = 0.294$ .

[0480]

실시예 10

[0481]

트랜스-2-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-5-펜틸테트라히드로피란 (No.992) 의 합성



[0482]

[0483]

제 1 공정

[0484]

질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (22) 3.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74  $^{\circ}\text{C}$  까지 냉각하였다. 그곳에, 1.57 M n-부틸리튬, n-헥산 용액 5.2 ml 를 -74  $^{\circ}\text{C}$  내지 -70  $^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 그 후, THF 20 ml 에 용해시킨 4-펜틸-테트라히드로-2-피론 (26) 1.4 g 을, -74  $^{\circ}\text{C}$  에서 -70  $^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위로 천천히 적하하여, 25  $^{\circ}\text{C}$  로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 얼음물 200 ml 와 아세트산에틸 100 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 2-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-2-히드록시-5-펜틸테트라히드로피란 (27) 3.6 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (27) 은 백색 고형물이었다.

[0485]

제 2 공정

[0486]

질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (27) 3.6 g, 3불화붕소디에틸에테르 착물 1.8 ml 와 염화메틸렌 100 ml 를 첨가하여, -60  $^{\circ}\text{C}$  까지 냉각하였다. 그곳에, 트리에틸실란 2.3 ml 를 -60  $^{\circ}\text{C}$  내지 -58  $^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 적하하고, 동 온도에서 2 시간 교반하였다. 또한 25  $^{\circ}\text{C}$  로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 얼음물 200 ml 와 아세트산에틸 100 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 트랜스-2-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-5-펜틸테트라히드로피란 (No.992) 0.81 g 을 얻었다. 화합물 (27) 로부터의 수율은 23.2 % 였다.

[0487]

$^1\text{H-NMR}$  분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 트랜스-2-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-5-펜틸테트라히드로피란인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.

화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7. 60(dd, 4H), 7. 44(t, 1H), 7. 21(m, 1H), 7. 19(d, 1H), 7. 14(td, 1H), 6. 82(td, 1H), 4. 30(d, 1H), 4. 17(q, 2H), 4. 10(dd, 1H), 3. 23(t, 1H), 2. 01(m, 1H), 1. 92(m, 1H), 1. 72-1. 57(m, 2H), 1. 49(t, 3H), 1. 40-1. 24(m, 7H), 1. 24-1. 09(m, 2H), 0. 90(t, 3H).

[0488]

[0489]

전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ), 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ), 및 광학 이방성 ( $\Delta n$ )은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.992) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0490]

전이 온도 : C 97.3 N 282.0 I

[0491]

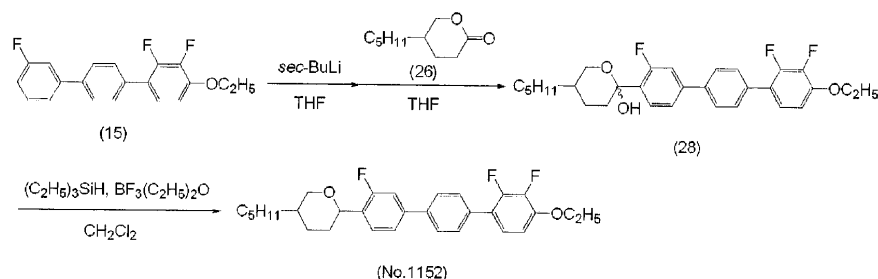
$T_{NI} = 232.6 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\Delta \epsilon = -4.62$ ,  $\Delta n = 0.247$ .

[0492]

실시예 11

[0493]

트랜스-2-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-5-펜틸테트라히드로피란 (No.1152) 의 합성



[0494]

[0495]

제 1 공정

[0496]

질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (15) 3.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여,  $-74 \text{ } ^\circ\text{C}$  까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 11.0 ml 를  $-74 \text{ } ^\circ\text{C}$  내지  $-70 \text{ } ^\circ\text{C}$  의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 그 후, THF 20 ml 에 용해시킨 4-펜틸-테트라히드로-2-피론 (14) 1.7 g 을,  $-74 \text{ } ^\circ\text{C}$  내지  $-70 \text{ } ^\circ\text{C}$  의 온도 범위에서 천천히 적하하고,  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 얼음물 200 ml 와 아세트산에틸 100 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 2-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-2-히드록시-5-펜틸테트라히드로피란 (28) 4.5 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (28) 은 백색 고형물이었다.

[0497]

제 2 공정

[0498]

질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (28) 4.5 g, 3불화붕소디에틸에테르 착물 1.7 ml 와 염화메틸렌 100 ml 를 첨가하여,  $-60 \text{ } ^\circ\text{C}$  까지 냉각하였다. 그곳에, 트리에틸실란 2.1 ml 를  $-60 \text{ } ^\circ\text{C}$  내지  $-58 \text{ } ^\circ\text{C}$  의 온도 범위에서 적하하고, 동 온도에서 2 시간 교반하였다. 또한  $25 \text{ } ^\circ\text{C}$  로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 얼음물 200 ml 와 아세트산에틸 100 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 트랜스-2-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-5-펜틸테트라히드로피란 (No.1152) 0.45 g 을 얻었다. 화합물 (28) 로부터의 수율은 10.3 % 였다.

[0499]

$^1\text{H-NMR}$  분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 트랜스-2-(4-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-1,1'-터페닐)-5-펜틸테트라히드로피란인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.



화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7.61(dd, 4H), 7.56(t, 1H), 7.42(dd, 1H), 7.28(d, 1H), 7.14(td, 1H), 6.82(td, 1H), 4.63(d, 1H), 4.17(q, 2H), 4.11(dd, 1H), 3.26(t, 1H), 2.00(td, 1H), 1.95(td, 1H), 1.75-1.64(m, 1H), 1.64-1.58(m, 1H), 1.49(t, 3H), 1.40-1.24(m, 7H), 1.24-1.09(m, 2H), 0.90(t, 3H).

[0500]

[0501]

전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ), 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ), 및 광학 이방성 ( $\Delta n$ )은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.1152) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0502]

전이 온도 : C 89.1 N 278.3 I

[0503]

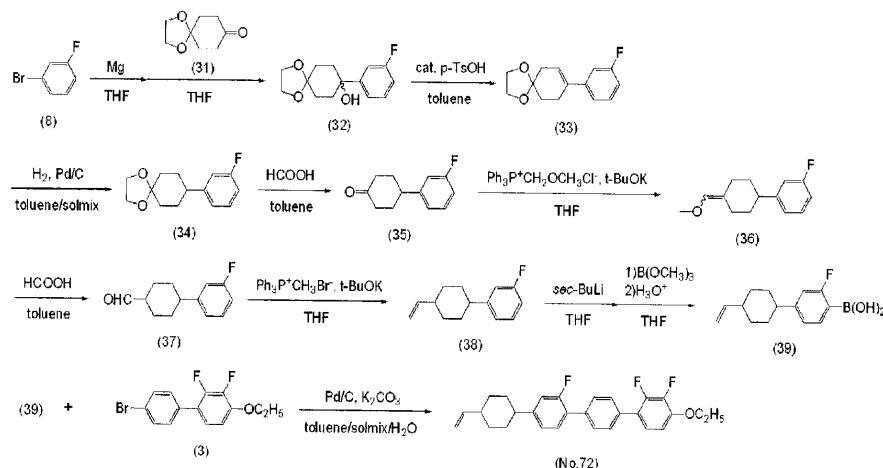
$T_{NI} = 224.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta \epsilon = -4.28$ ,  $\Delta n = 0.257$ .

[0504]

실시예 12

[0505]

4-에톡시-2,3,2'-트리플루오로-4'-(트랜스-4-에테닐시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.72) 의 합성



[0506]

[0507]

제 1 공정

[0508]

질소 분위기하의 반응기에, 잘 건조시킨 마그네슘 9.3 g 과 THF 20 ml 를 첨가하여, 50  $^{\circ}\text{C}$  까지 가열하였다.

그곳에, THF 300 ml 에 용해시킨 3-플루오로브로모벤젠 (8) 67.2 g 을, 40  $^{\circ}\text{C}$  내지 60  $^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 천천히 적하하고, 추가로 60 분 교반하였다. 그 후, THF 150 ml 에 용해시킨 1,4-디옥사스피로[4.5]데칸-8-온 (31) 50.0 g 을, 50  $^{\circ}\text{C}$  내지 60  $^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서 천천히 적하하고, 추가로 60 분 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 30  $^{\circ}\text{C}$  까지 냉각한 후,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액 900 ml 와 아세트산에틸 500 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 8-(3-플루오로페닐)-1,4-디옥사스피로[4.5]데칸-8-올 (32) 73.5 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (32) 는 황색 액상물이었다.

[0509]

제 2 공정

[0510]

화합물 (32) 73.5 g, p-톨루엔술포산 2.2 g, 에틸렌글리콜 3.7 g 및 톨루엔 250 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을, 유출되는 물을 배출시키면서 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30  $^{\circ}\text{C}$  까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 200 ml 와 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을, 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하고, 건조시켜, 8-(3-플루오로페닐)-1,4-디옥사스피로[4.5]데칸 (33) 60.2 g 을 얻었다. 화합물 (8) 로부터의 수율은 80.0 % 였다.

[0511]

제 3 공정

[0512]

톨루엔 150 ml, 솔믹스 A-11 150 ml 의 혼합 용매에 화합물 (33) 60.2 g 을 용해시키고, 추가로 Pd/C (NX 타입) 을 0.7 g 첨가하여, 수소 분위기하에서, 수소를 흡수하지 않게 될 때까지 실온에서 교반하였다. 반응 종료 후, Pd/C 를 제거하고, 또한 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하고, 건조시켜, 8-(3-플루오로페닐)-1,4-디옥사스피로[4.5]데칸 (34) 52.3 g 을 얻었다. 화합물 (33) 으로부터의 수율은 86.1 % 였다.

[0513]

제 4 공정

[0514]

화합물 (34) 52.3 g, 87 % 포름산 58.6 ml, 및 톨루엔 200 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 ℃ 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 200 ml 와 톨루엔 300 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 헵탄으로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-(3-플루오로페닐)-시클로hexan-4-온 (35) 41.9 g 을 얻었다. 화합물 (34) 로부터의 수율은 98.5 % 였다.

[0515]

제 5 공정

[0516]

질소 분위기하에서, 잘 건조시킨 메톡시메틸트리페닐포스포늄클로라이드 112.1 g 과 THF 1000 ml 를 혼합하여, -30 ℃ 까지 냉각하였다. 그 후, 칼륨 t-부톡사이드 (t-BuOK) 36.7 g 을 -30 ℃ ~ -20 ℃ 의 온도 범위에서, 2 회로 나누어 투입하였다. -20 ℃ 에서 30 분 교반한 후, THF 200 ml 에 용해시킨 화합물 (35) 41.9 g 을 -30 ~ -20 ℃ 의 온도 범위에서 적하하였다. -10 ℃ 에서 30 분 교반한 후, 반응액을 물 500 ml 와 톨루엔 500 ml 의 혼합액에 부어 넣고, 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하고 얻어진 잔류물을 톨루엔을 전개 용매, 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 얻어진 용리액을 감압하에서 농축하고, 1-(3-플루오로페닐)-4-메톡시메틸렌시클로hexan (36) 45.0 g 을 얻었다. 화합물 (35) 로부터의 수율은 93.7 % 였다.

[0517]

제 6 공정

[0518]

화합물 (36) 45.0 g, 87 % 포름산 54.0 g, 및 톨루엔 250 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 ℃ 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 200 ml 와 톨루엔 200 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 잔류물을 톨루엔 50 ml 에 용해시키고, 7 ℃ 로 냉각한 95 % 수산화나트륨 5.0 g 과 솔믹스 A-11 200 ml 의 혼합액에 첨가하여, 10 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 그 후, 2 N 수산화나트륨 수용액 100 ml 를 첨가하고, 5 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 얻어진 반응액을 물 200 ml 와 톨루엔 200 ml 의 혼합액에 부어 넣고, 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을 농축하고, 톨루엔을 전개 용매, 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-(3-플루오로페닐)-트랜스-4-시클로hexan카르보알데히드 (37) 39.8 g 을 얻었다. 화합물 (36) 으로부터의 수율은 94.5 % 였다.

[0519]

제 7 공정

[0520]

질소 분위기하에서, 잘 건조시킨 메톡시트리페닐포스포늄브로마이드 26.0 g 과 THF 200 ml 를 혼합하여, -30 ℃ 까지 냉각하였다. 그 후, 칼륨 t-부톡사이드 (t-BuOK) 8.2 g 을 -30 ℃ ~ -20 ℃ 의 온도 범위에서, 2 회로 나누어 투입하였다. -20 ℃ 에서 30 분 교반한 후, THF 50 ml 에 용해시킨 화합물 (37) 10.0 g 을 -30 ~ -20 ℃ 의 온도 범위에서 적하하였다. -10 ℃ 에서 30 분 교반한 후, 반응액을 물 200 ml 와 톨루엔 200 ml 의 혼합액에 부어 넣고, 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여 얻어진 잔류물을 톨루엔을 전개 용매, 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크

로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 얻어진 용리액을 감압하에서 농축하여, 1-(3-플루오로페닐)-트랜스-4-에테닐시클로헥산 (38) 9.0 g 을 얻었다. 화합물 (37) 로부터의 수율은 90.9 % 였다.

[0521] 제 8 공정

[0522] 질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (38) 9.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 20.0 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 트리메톡시보란 5.5 g 의 THF 20 ml 용액을 -75 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 1 N HCl 수용액 200 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 톨루엔 200 ml 를 첨가하여 유기층과 수층으로 분리시켜 추출 조작을 실시하고 얻어진 유기층을 분취하며, 계속해서 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 헵탄으로 세정하고, 건조시켜, 트랜스-4-(4-에테닐시클로헥실)-3-플루오로페닐보론산 (39) 4.9 g 을 얻었다. 화합물 (38) 로부터의 수율은 44.8 % 였다.

[0523] 제 9 공정

[0524] 질소 분위기하에서, 반응기에 4-에톡시-4'-브로모-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐 (3) 2.8 g, 보론산 유도체 (39) 2.0 g, 탄산칼륨 3.4 g, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.15 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-에테닐시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.72) 1.4 g 을 얻었다. 화합물 (39) 로부터의 수율은 40.6 % 였다.

[0525] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-에테닐시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.72) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.40(t, 1H), 7.14(td, 1H), 7.07(d, 1H), 7.02(dd, 1H), 6.81(td, 1H), 5.83(ddd, 1H), 5.02(d, 1H), 4.94(d, 1H), 4.17(q, 2H), 2.53(td, 1H), 2.10-1.89(m, 5H), 1.58-1.44(m, 6H), 1.29(qd, 1H).

[0526]

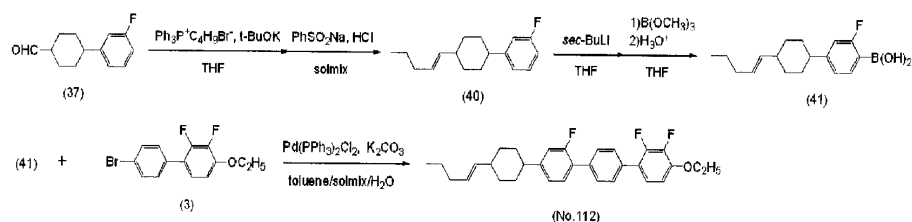
[0527] 전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.72) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0528] 전이 온도 : C 127.6 N 302.8 I

[0529] T<sub>NI</sub> = 238.6 °C, Δε = -5.60, Δn = 0.227.

[0530] 실시예 13

[0531] 4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-(1-펜테닐시클로헥실))-1,1'-터페닐 (No.112) 의 합성



[0532]

[0533]

제 1 공정

[0534]

질소 분위기하에서, 잘 건조시킨 부톡시트리페닐포스포늄브로마이드 58.1 g 과 THF 200 ml 를 혼합하여, -30 ℃ 까지 냉각하였다. 그 후, 칼륨 t-부톡사이드 (t-BuOK) 16.3 g 을 -30 ℃ ~ -20 ℃ 의 온도 범위에서, 2 회로 나누어 투입하였다. -20 ℃ 에서 30 분 교반한 후, THF 100 ml 에 용해시킨 화합물 (37) 20.0 g 을 -30 ~ -20 ℃ 의 온도 범위에서 적하하였다. -10 ℃ 에서 30 분 교반한 후, 반응액을 물 400 ml 와 톨루엔 400 ml 의 혼합액에 부어 넣고, 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여 얻어진 잔류물을 톨루엔을 전개 용매, 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 얻어진 용리액을 감압하에서 농축하였다. 이것에, 벤젠술폰산나트륨 2수화물 31.0 g, 솔믹스 A-11 100 ml 를 혼합하였다. 이 혼합물을 8 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 ℃ 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 200 ml 와 톨루엔 200 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 솔믹스 A-11 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-(3-플루오로페닐)-트렌스-4-(1-펜테닐) 시클로헥산 (40) 15.8 g 을 얻었다. 화합물 (37) 로부터의 수율은 66.2 % 였다.

[0535]

제 2 공정

[0536]

질소 분위기하의 반응기에 화합물 (40) 15.8 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 ℃ 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 70.5 ml 를 -74 ℃ 내지 -70 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 트리메톡시보란 7.3 g 의 THF 40 ml 용액을 -75 ℃ 내지 -70 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 25 ℃ 로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 1 N HCl 수용액 200 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 톨루엔 200 ml 를 첨가하여 유기층과 수층으로 분리시켜 추출 조작을 실시하고 얻어진 유기층을 분취하며, 계속해서 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 헵탄으로 세정하고, 건조시켜, 트랜스-4-(1-펜테닐시클로헥실)-3-플루오로페닐보론산 (41) 5.5 g 을 얻었다. 화합물 (40) 로부터의 수율은 29.6 % 였다.

[0537]

제 3 공정

[0538]

질소 분위기하에서, 반응기에 4-에톡시-4'-브로모-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐 (3) 3.0 g, 보론산 유도체 (41) 3.1 g, 탄산칼륨 4.0 g, Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.20 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 ℃ 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-{트랜스-4-(1-펜테닐시클로헥실)}-1,1'-터페닐 (No.112) 2.9 g 을 얻었다. 화합물 (3) 으로부터의 수율은 62.8 % 였다.

[0539]

<sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-{트랜스-4-(1-에테닐시클로헥실)}-1,1'-터페닐 (No.112) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.39(t, 1H), 7.14(td, 1H), 7.07(d, 1H), 7.02(dd, 1H), 6.81(td, 1H), 5.42(m, 2H), 4.17(q, 2H), 2.51(td, 1H), 2.04-1.93(m, 5H), 1.93-1.84(m, 2H), 1.56-1.44(m, 5H), 1.38(sixtet, 2H), 1.29(qd, 2H), 0.90(t, 3H).

[0540]

[0541]

전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn)

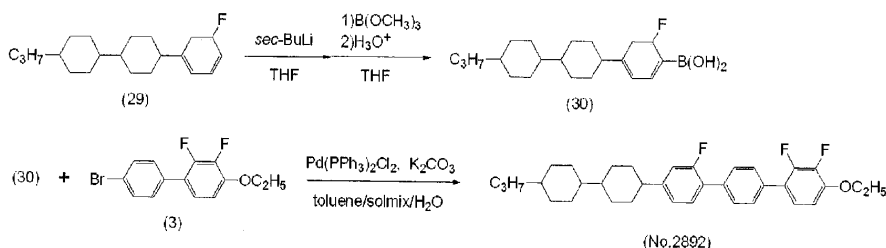
은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.112) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0542] 전이 온도 : C 110.6 S<sub>A</sub> 162.5 N 328.2 I

[0543] T<sub>NI</sub> = 253.3 °C, Δε = -5.07, Δn = 0.260.

[0544] 실시예 14

[0545] 트랜스-4'-[4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-1,1'-터페닐]-트랜스-4-프로필비시클로헥실 (No.2892) 의 합성



[0546]

[0547] 제 1 공정

[0548] 질소 분위기하의 반응기에, 트랜스-4'-(3-플루오로페닐)-트랜스-4-프로필비시클로헥실 (29) 10.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 33.1 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서, 붕산트리메틸 5.2 g 의 THF 50 ml 용액에 -74 °C 내지 -65 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서, 추가로 8 시간 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 1 N 염산 100 ml 얼음물 500 ml 가 들어있는 용기 내에 부어 넣고, 혼합하였다. 아세트산에틸 300 ml 를 첨가하여, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 식염수로 순차 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 2-플루오로-트랜스-4'-(트랜스-4-프로필비시클로헥실)-페닐보론산 (30) 8.5 g 을 얻었다. 화합물 (29) 로부터의 수율은 74.2 % 였다.

[0549] 제 2 공정

[0550] 질소 분위기하에서, 반응기에 4-에톡시-4'-브로모-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐 (3) 5.0 g, 보론산 유도체 (30) 6.7 g, 탄산칼륨 6.6 g, Pd(PPh3)2Cl2 0.3 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 트랜스-4'-[4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-1,1'-터페닐]-트랜스-4-프로필비시클로헥실 (No.2892) 6.8 g 을 얻었다. 화합물 (3) 으로부터의 수율은 79.1 % 였다.

[0551] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 트랜스-4'-[4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-1,1'-터페닐]-트랜스-4-프로필비시클로헥실인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.39(t, 1H), 7.15(td, 1H), 7.07(d, 1H), 7.02(dd, 1H), 6.82(t, 1H), 4.17(q, 2H), 2.50(td, 1H), 1.97(d, 2H), 1.87(m, 2H), 1.76(t, 4H), 1.49(t, 3H), 1.47-1.42(m, 2H), 1.36-1.27(m, 2H), 1.22-1.12(m, 6H), 1.10-0.96(m, 3H), 0.92-0.82(m, 2H), 0.88(t, 3H).

[0552]

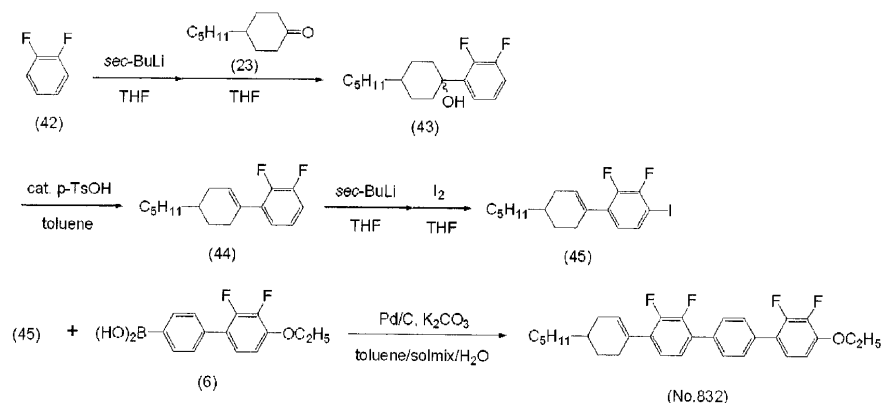


[0553] 얻어진 화합물 (No.2892) 의 전이 온도는 다음과 같다.

[0554] 전이 온도 : C 246.3 S<sub>A</sub> 194.9 N > 400 I

[0555] 실시예 15

[0556] 1-(4-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-펜틸시클로헥실-3-엔 (No.832) 의 합성



[0557]

[0558] 제 1 공정

[0559] 질소 분위기하의 반응기에, 1,2-디플루오로벤젠 (8) 100.0 g 과 THF 1000 ml 를 첨가하여, -74 ℃ 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.57 M n-부틸리튬, n-헥산 용액 876.5 ml 를 -74 ℃ 내지 -70 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서, 4-펜틸시클로헥산은 (43) 177.0 g 의 THF 300 ml 용액에 -74 ℃ 내지 -65 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 25 ℃ 로 복귀시키면서, 추가로 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 1 N HCl 수용액 500 ml 와 아세트산에틸 800 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 4-펜틸-1-(2,3-디플루오로페닐)-시클로헥산올 (44) 215.1 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (44) 은 황색 액상물이었다.

[0560] 제 2 공정

[0561] 화합물 (44) 215.1 g, p-톨루엔술포산 6.5 g, 및 톨루엔 300 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을, 유출되는 물을 배출시키면서 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 ℃ 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 500 ml 와 톨루엔 800 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을, 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-펜틸-1-(2,3-디플루오로페닐)-시클로헥실-3-엔 (45) 186.6 g 을 얻었다. 화합물 (18) 로부터의 수율은 81.0 % 였다.

[0562] 제 3 공정

[0563] 질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (45) 10.0 g 과 THF 100 ml 를 첨가하여, -74 ℃ 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 43.3 ml 를 -74 ℃ 내지 -70 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 요오드 12.0 g 의 THF 100 ml 용액을 -75 ℃ 내지 -70 ℃ 의 온도 범위에서 적하하고, 25 ℃ 로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 티오황산나트륨 수용액 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 유기층과 수층으로 분리시켜 추출 조작을 실시하고 얻어진 유기층을 분취하며, 계속해서 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 헵탄을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 용매를 증류 제거하고 건조시켜, 4-펜틸-1-(2,3-디플루오로페닐-4-요오드)-시클로헥실-3-엔 (46) 13.6 g 을 얻었다. 화합물 (45) 로부터의 수율은 92.1 % 였다.

[0564] 제 4 공정

[0565] 질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (46) 6.0 g, 디히드록시보란 유도체 (6) 5.2 g, 탄산칼륨 10.6 g, Pd/C (NX 타입) 0.06 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 300 ml 및 톨루엔 300 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-(4-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-펜틸시클로헥실-3-엔 (No.832) 6.0 g 을 얻었다. 화합물 (46) 으로부터의 수율은 78.1 % 였다.

[0566] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 1-(4-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-펜틸시클로헥실-3-엔 (No.832) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.15(td, 1H), 7.14(td, 1H), 7.06(td, 1H), 6.82(td, 1H), 6.03(br, 1H), 4.17(q, 2H), 2.44-2.30(m, 3H), 1.94-1.90(m, 2H), 1.68-1.58(m, 1H), 1.48(t, 3H), 1.44-1.25(m, 9H), 0.91(t, 3H).

[0567]

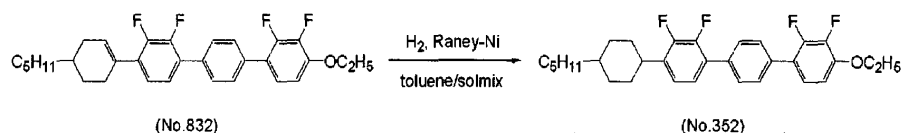
[0568] 전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.832) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0569] 전이 온도 : C 110.2 N 279.5 I

[0570] T<sub>NI</sub> = 192.6 °C, Δε = -5.24, Δn = 0.227.

[0571] 실시예 16

[0572] 1-(4-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-펜틸시클로헥산 (No.352) 의 합성



[0573]

[0574] 제 1 공정

[0575] 톨루엔 150 ml, 솔믹스 A-11 150 ml 의 혼합 용매에 화합물 (No.832) 3.0 g 을 용해시키고, 추가로 라니니켈을 0.30 g 첨가하여, 수소 분위기하에서, 수소를 흡수하지 않게 될 때까지 실온에서 교반하였다. 반응 종료 후, 라니니켈을 제거하고, 또한 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을 헵탄과 톨루엔의 혼합 용매 (체적비 헵탄 : 톨루엔 = 2 : 3) 을 전개 용매, 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하며, 다시 얻어진 잔류물을 아세트산에틸과 솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 = 1 : 2) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-(4-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-펜틸시클로헥산 (No.352) 2.0 g 을 얻었다. 화합물 (No.832) 로부터의 수율은 66.4% 였다.

[0576] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 1-(4-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-펜틸시클로헥산 (No.352) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.16(td, 1H), 7.14(td, 1H), 7.04(td, 1H), 6.82(td, 1H), 4.17(q, 2H), 2.88(td, 1H), 1.90(m, 4H), 1.58-1.45(m, 5H), 1.48-1.21(m, 9H), 1.17-1.06(m, 2H), 0.90(t, 3H).

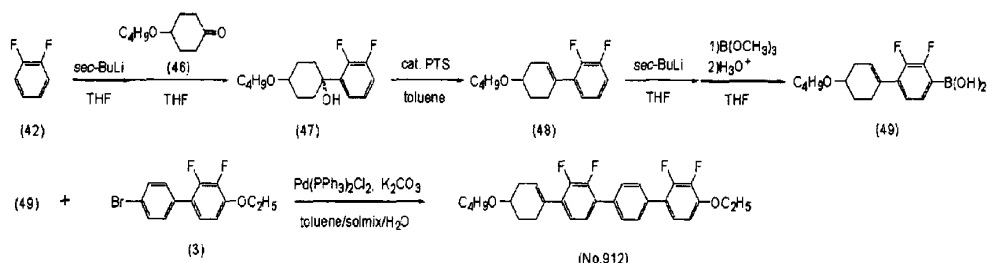
전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ), 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ), 및 광학 이방성 ( $\Delta n$ )은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.352) 의 물성값은 다음과 같았다.

전이 온도 : C 118.9 N 292.9 I

$T_{NI} = 228.6$  °C,  $\Delta \epsilon = -6.14$ ,  $\Delta n = 0.207$ .

실시예 17

1-(4-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-1,1'-티페닐)-트랜스-4-부톡시시클로헥실-3-엔 (No.912) 의 합성



제 1 공정

질소 분위기하의 반응기에, 1,2-디플루오로벤젠 (42) 57.0 g 과 THF 1000 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 500.0 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서 4-부톡시시클로헥산 (22) 을 85.1 g 함유한 THF 200 ml 용액을 -75 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 1 N HCl 수용액 500 ml 와 아세트산에틸 500 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 4-부톡시-(2,3-디플루오로페닐)시클로헥산올 (47) 130.1 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (47) 은 황색 유상물이었다.

제 2 공정

화합물 (47) 130.1 g, p-톨루엔술폰산 1.3 g, 및 톨루엔 500 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을, 유출되는 물을 배출시키면서 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 500 ml 와 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-부톡시-(2,3-디플루오로페닐)시클로헥센 (48) 71.6 g 을 얻었다. 얻어진 화합물 (48) 은 무색 액체, 비점은 131 ~ 132 °C/3 mmHg 이고, 화합물 (6) 으로부터의 수율은 66.5 % 였다.

제 3 공정

질소 분위기하의 반응기에, 4-부톡시-(2,3-디플루오로페닐)시클로로헥센 (48) 11.0 g와 THF 200 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 50.0 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서, 붕산트리메틸 5.2 g 의 THF 50 ml 용액에 -74 °C 내지 -65 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서, 추가로 8 시간 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 1 N 염산 100 ml 얼음물 500 ml 가 들어있는 용기 내에 부어 넣고, 혼합



하였다. 아세트산에틸 300 ml 를 첨가하여, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 식염수로 순차 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 4-(4-부톡시시클로헥세닐)-2,3-디플루오로페닐 보론산 (49) 10.7 g 을 얻었다. 화합물 (48) 로부터의 수율은 83.6 % 였다.

[0590]

제 4 공정

[0591]

질소 분위기하에서, 반응기에 4-에톡시-4'-브로모-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐 (3) 3.0 g, 보론산 유도체 (49) 2.2 g, 탄산칼륨 2.65 g,  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$  0.13 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔과 헵탄의 혼합 용매 (체적비 톨루엔 : 헵탄 = 1 : 1) 을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-(4-에톡시-2,3,2'',3'''-테트라플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-부톡시시클로헥실-3-엔 (No.912) 0.91 g 을 얻었다. 화합물 (3) 으로부터의 수율은 28.7 % 였다.

[0592]

$^1\text{H}$ -NMR 분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 1-(4-에톡시-2,3,2'',3'''-테트라플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-부톡시시클로헥실-3-엔 (No.912) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.

화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.16(td, 1H), 7.15(td, 1H), 7.04(td, 1H), 6.81(td, 1H) 5.97(m, 1H), 4.17(q, 2H), 3.66(m, 1H), 3.52(m, 2H), 2.64-2.46(m, 3H), 2.28-2.20(m, 1H), 2.11-2.04(m, 1H), 1.84-1.74(m, 1H), 1.64-1.56(m, 2H), 1.49(t, 3H), 1.41(six tet, 2H), 0.95(t, 3H).

[0593]

[0594]

전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 ( $T_{\text{NI}}$ ), 유전율 이방성 ( $\Delta\epsilon$ ), 및 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.912) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0595]

전이 온도 : C 121.2 N 250.5 I

[0596]

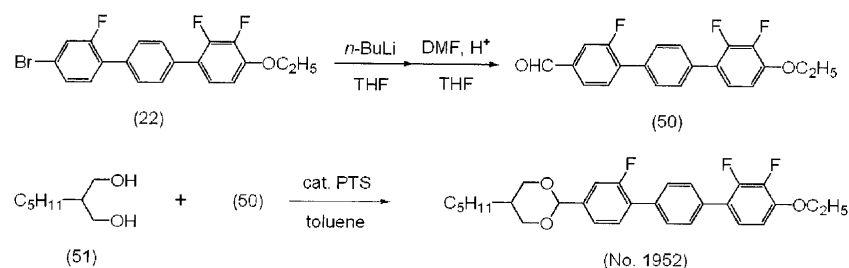
$T_{\text{NI}} = 189.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\epsilon = -6.38$ ,  $\Delta n = 0.267$ .

[0597]

실시에 18

[0598]

1-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-프로필-2,6-디옥산 (No.1952) 의 합성



[0599]

[0600]

제 1 공정

[0601]

질소 분위기하의 반응기에, 4''-브로모-4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐 (22) 20.0 g 과 THF 200 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.55 M n-부틸리튬, n-헥산 용액 54.0 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 그 후, THF 20 ml 에 용해시킨 N,N-디메

틸포름아미드 5.4 ml 를, 50 °C 내지 60 °C 의 온도 범위에서 천천히 적하하고, 추가로 60 분 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각한 후, 1 N HCl 수용액 200 ml 와 아세트산에틸 200 ml 가 들어있는 용기 내에 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 또한 헵탄으로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4''-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)카르보알데히드 (50) 11.3 g 을 얻었다. 화합물 (22) 로부터의 수율은 64.6 % 였다.

[0602] 제 2 공정

[0603] 질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (50) 6.3 g, 2-펜틸프로필렌글리콜 3.7 g, p-톨루엔술폰산 0.34 g, 및 톨루엔 300 ml 를 혼합하고, 이 혼합물을 2 시간 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각한 후, 얻어진 액에 물 300 ml 와 톨루엔 500 ml 를 첨가하여 혼합한 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 포화중조수, 및 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 또한 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-(4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-펜틸-2,6-디옥산 (No.1952) 2.1 g 을 얻었다. 화합물 (50) 로부터의 수율은 24.9 % 였다.

[0604] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 1-(4-에톡시-2,3,2''-3''-트리플루오로-1,1'-터페닐)-트랜스-4-펜틸-2,6-디옥산 (No.1952) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.59(dd, 4H), 7.48(td, 1H), 7.35(td, 1H), 7.34(td, 1H), 7.14(td, 1H), 6.82(td, 1H), 5.44(s, 1H), 4.27(d, 1H), 4.24(d, 1H), 4.17(q, 2H), 2.14(m, 1H), 1.56(d, 1H), 1.49(t, 3H), 1.37-1.24(m, 7H), 1.15-1.07(m, 2H), 0.90(t, 3H).

[0605]

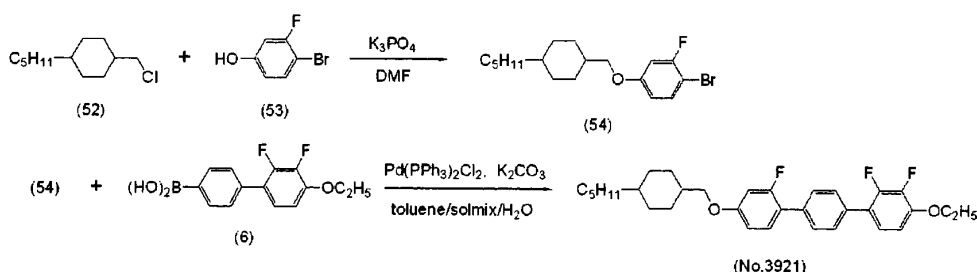
[0606] 전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.1952) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0607] 전이 온도 : C<sub>1</sub> 86.1 C<sub>2</sub> 119.8 N 260.2 I

[0608] T<sub>NI</sub> = 233.6 °C, Δε = -3.96, Δn = 0.257.

[0609] 실시예 19

[0610] 1-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3921) 의 합성



[0611]

[0612] 제 1 공정

[0613] 질소 분위기하에서, DMF 100 ml 에 4-브로모-3-플루오로페놀 (53) 5.7 g, 및 인산3칼륨 ( $K_3PO_4$ ) 26.2 g 을 첨가하고, 70 °C 에서 교반하였다. 그곳에, 트랜스-4-클로로메틸펜틸시클로헥산 (52) 5.0 g 을 첨가하고, 70 °C 에서 7 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각하고, 여과에 의해 고형물과 분리한 후, 톨

루엔 100 ml, 및 물 100 ml 를 첨가하여 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 식염수로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을 톨루엔을 전개 용매, 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 솔믹스 A-11 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-브로모-3-플루오로-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)벤젠 (54) 8.0 g 을 얻었다. 화합물 (52) 로부터의 수율은 90.8 % 였다.

[0614] 제 2 공정

[0615] 질소 분위기하에서, 반응기에 4-브로모-3-플루오로-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)벤젠 (54) 5.0 g, 4-에톡시-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐-4'-보론산 (6) 4.3 g, 탄산칼륨 5.8 g, Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.3 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3921) 5.6 g 을 얻었다. 화합물 (54) 로부터의 수율은 85.4% 였다.

[0616] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 1-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3921) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.56(dd, 4H), 7.37(t, 1H), 7.13(td, 1H), 6.81(t, 1H), 6.77(dd, 1H), 6.70(dd, 1H), 4.17(q, 2H), 3.78(d, 2H), 1.90(d, 2H), 1.82(d, 2H), 1.76(m, 1H), 1.48(t, 3H), 1.35-1.16(m, 9H), 1.12-1.02(m, 2H), 1.01-0.93(m, 2H), 0.89(t, 3H).

[0617]

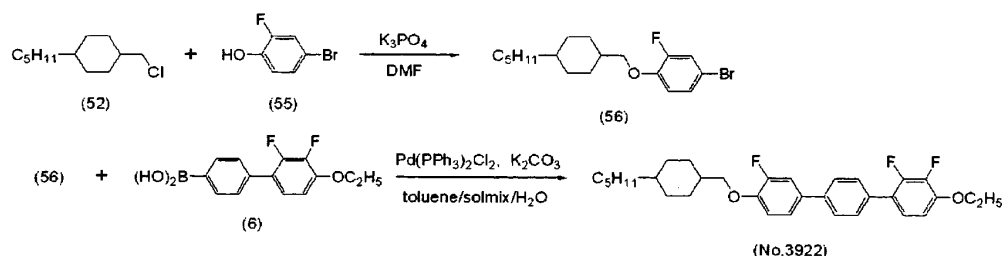
[0618] 전이 온도는 화합물 자체의 측정값으로 하고, 상한 온도 (T<sub>NI</sub>), 유전율 이방성 (Δε), 및 광학 이방성 (Δn) 은, 화합물을 모액정 (i) 에 혼합한 시료의 측정값을 상기 외삽법에 따라서 환산한 외삽값으로 한, 화합물 (No.1952) 의 물성값은 다음과 같았다.

[0619] 전이 온도 : C 126.2 N 252.9 I

[0620] T<sub>NI</sub> = 217.9 °C, Δε = -3.43, Δn = 0.287.

[0621] 실시예 20

[0622] 1-에톡시-2,3,3''-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3922) 의 합성



[0623]

[0624] 제 1 공정

[0625] 질소 분위기하에서, DMF 200 ml 에 4-브로모-2-플루오로페놀 (55) 14.1 g, 및 인산3칼륨 (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 52.3 g 을 첨가하여, 70 °C 에서 교반하였다. 그곳에, 트랜스-4-클로로메틸펜틸시클로헥산 (52) 10.0 g 을 첨가하여, 70 °C 에서 7 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각하고, 여과에 의해 고형물과 분리한 후,

톨루엔 200 ml, 및 물 200 ml 를 첨가하여 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 식염수로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을 톨루엔을 전개 용매, 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 솔믹스 A-11 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 4-브로모-2-플루오로-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)벤젠 (56) 16.5 g 을 얻었다. 화합물 (55) 로부터의 수율은 93.6 % 였다.

[0626]

제 2 공정

[0627]

질소 분위기하에서, 반응기에 4-브로모-2-플루오로-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)벤젠 (56) 3.0 g, 4-에톡시-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐-4'-보론산 (6) 3.4 g, 탄산칼륨 4.0 g, Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.2 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3922) 2.8 g 을 얻었다. 화합물 (56) 으로부터의 수율은 57.6 % 였다.

[0628]

<sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 1-에톡시-2,3,3'-트리플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3922) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7. 59(dd, 4H), 7. 35(dd, 1H), 7. 31(dd, 1H), 7. 12 (td, 1H), 7. 02(t, 1H), 6. 81(td, 1H), 4. 17(q, 2H), 3. 87(d, 2H), 1. 9 7-1. 90(m, 2H), 1. 86-1. 77(m, 3H), 1. 48(t, 3H), 1. 35-1. 16(m, 9H), 1. 08(qd, 2H), 1. 01-0. 92(m, 2H), 0. 89(t, 3H).

[0629]

얻어진 화합물 (No.3922) 의 전이 온도는 다음과 같다.

[0630]

전이 온도 : C 143.4 N 259.9 I

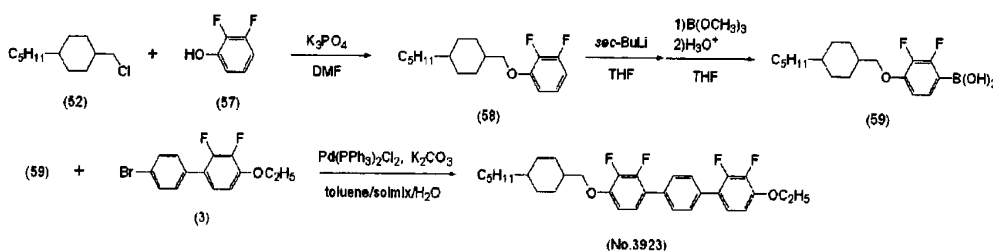
[0631]

실시예 21

[0632]

[0633]

1-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3923) 의 합성



[0634]

[0635]

제 1 공정

[0636]

질소 분위기하에서, DMF 200 ml 에 2,3-디플루오로페놀 (57) 9.6 g, 및 인산3칼륨 (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 52.3 g 을 첨가하여, 70 °C 에서 교반하였다. 그곳에, 트랜스-4-클로로메틸펜틸시클로헥산 (52) 10.0 g 을 첨가하여, 70 °C 에서 7 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 30 °C 까지 냉각하고, 여과에 의해서 고형물과 분리한 후, 톨루엔 200 ml, 및 물 200 ml 를 첨가하여 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 식염수로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하여, 얻어진 잔류물을 톨루엔을 전개 용매, 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 솔믹스 A-11 로부터

의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 2,3-디플루오로-4-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)벤젠 (58) 13.9 g 을 얻었다. 화합물 (52) 로부터의 수율은 95.1 % 였다.

[0637] 제 2 공정

[0638] 질소 분위기하의 반응기에, 화합물 (58) 13.9 g 과 THF 200 ml 를 첨가하여, -74 °C 까지 냉각하였다. 그곳에, 1.00 M sec-부틸리튬, n-헥산, 시클로헥산 용액 51.6 ml 를 -74 °C 내지 -70 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 추가로 2 시간 교반하였다. 계속해서, 붕산트리메틸 5.6 g 의 THF 50 ml 용액에 -74 °C 내지 -65 °C 의 온도 범위에서 적하하고, 25 °C 로 복귀시키면서, 추가로 8 시간 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 1 N 염산 100 ml 얼음물 500 ml 가 들어있는 용기 내에 부어 넣고, 혼합하였다. 아세트산에틸 300 ml 를 첨가하여, 유기층과 수층으로 분리시키고 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 식염수로 순차 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 2,3-디플루오로-4-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)페닐보론산 (59) 14.2 g 을 얻었다. 화합물 (58) 로부터의 수율은 89.0 % 였다.

[0639] 제 3 공정

[0640] 질소 분위기하에서, 반응기에 4-에톡시-4'-브로모-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐 (3) 3.0 g, 2,3-디플루오로-4-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)페닐보론산 (59) 3.6 g, 탄산칼륨 4.0 g, Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.2 g, 톨루엔 100 ml, 솔믹스 A-11 100 ml 및 물 100 ml 를 첨가하여, 2 시간 가열 환류시켰다. 반응액을 25 °C 까지 냉각 후, 물 500 ml 및 톨루엔 500 ml 에 부어 넣고, 혼합하였다. 그 후, 정치시켜 유기층과 수층의 2 층으로 분리시키고, 유기층으로의 추출 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 분취하고, 물로 세정하여, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 감압하에서 농축하여, 얻어진 잔류물을, 톨루엔을 전개 용매로 하고 실리카 겔을 충전제로서 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의한 분취 조작에 의해 정제하였다. 그리고 아세트산에틸/솔믹스 A-11 의 혼합 용매 (체적비 아세트산에틸 : 솔믹스 A-11 = 2 : 1) 로부터의 재결정에 의해 정제하고, 건조시켜, 1-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3923) 0.5 g 을 얻었다. 화합물 (59) 로부터의 수율은 9.9 % 였다.

[0641] <sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 1-에톡시-2,3,2'',3''-테트라플루오로-4''-(트랜스-4-펜틸시클로헥실메톡시)-1,1'-터페닐 (No.3923) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7. 57(s, 4H), 7. 13(qd, 2H), 6. 81(qd, 2H), 4. 17(q, 2H), 3. 88(d, 2H), 1. 96-1. 90(m, 2H), 1. 86-1. 77(m, 3H), 1. 48(t, 3H), 1. 35-1. 17(m, 9H), 1. 08(qd, 2H), 1. 01-0. 92(m, 2H), 0. 89(t, 3H).

[0642]

[0643] 얻어진 화합물 (No.3923) 의 전이 온도는 다음과 같다.

[0644] 전이 온도 : C 186.3 N 251.3 I

[0645] 실시예 22

[0646] 실시예 1 ~ 21 에 기재된 합성 방법과 동일한 방법에 의해 이하에 나타낸, 화합물 (No.1) ~ (No.4040) 을 합성할 수 있다. 부기한 데이터는 상기한 수법에 따라서 측정된 값이다.

No.		No.	
1		11	
2		12	
3		C 118.1 N 304.9 l T <sub>NI</sub> : 238.8°C, Δε: -7.22, Δn: 0.271	
4		13	
5		14	
6		15	
7		16	
8		17	
9		18	
10		19	
		20	

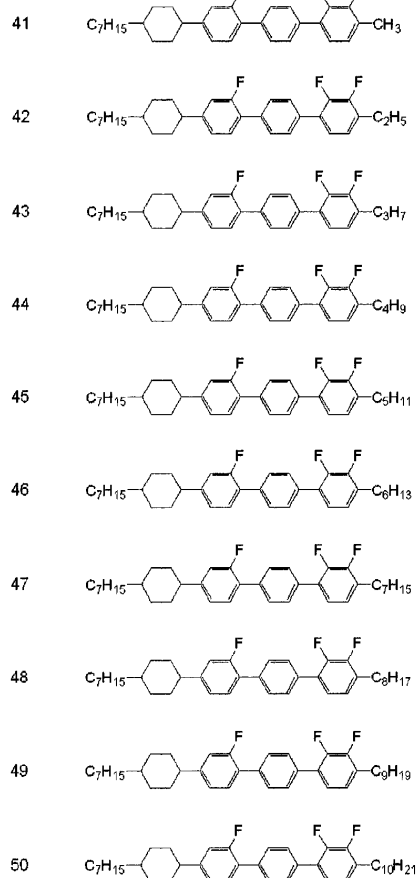
[0647]

No.		No.	
21		31	
22		32	
23		33	
24		34	
25		35	
26		36	
27		37	
28		38	
29		39	
30		40	

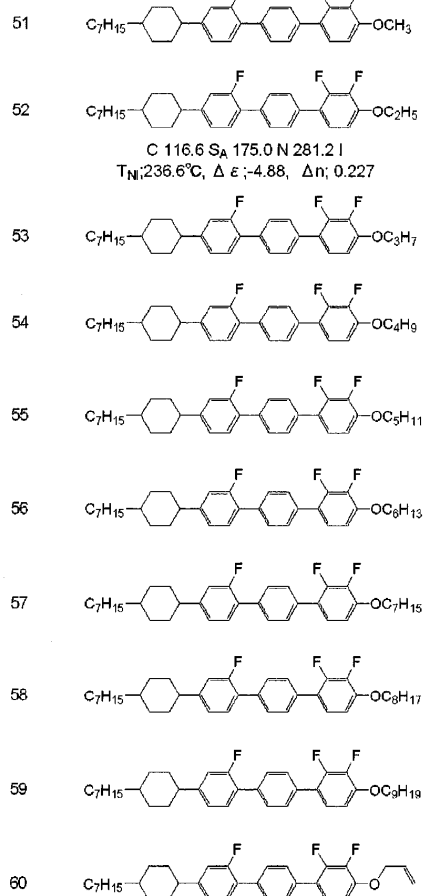
C 107.8 N 299.3 I  
T<sub>NI</sub>: 238.6°C, Δε: -5.54, Δn: 0.257

[0648]

No.

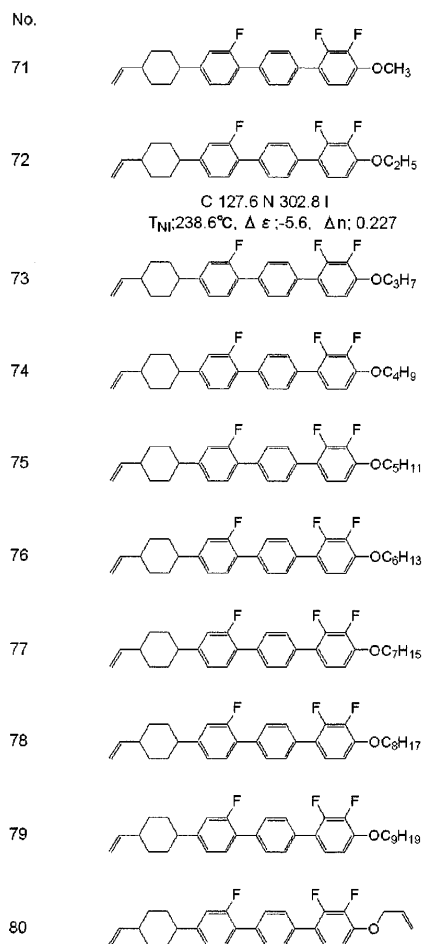
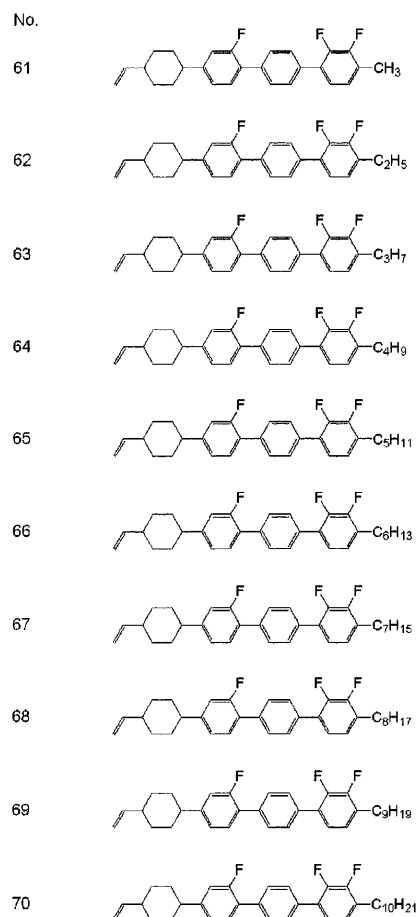


No.

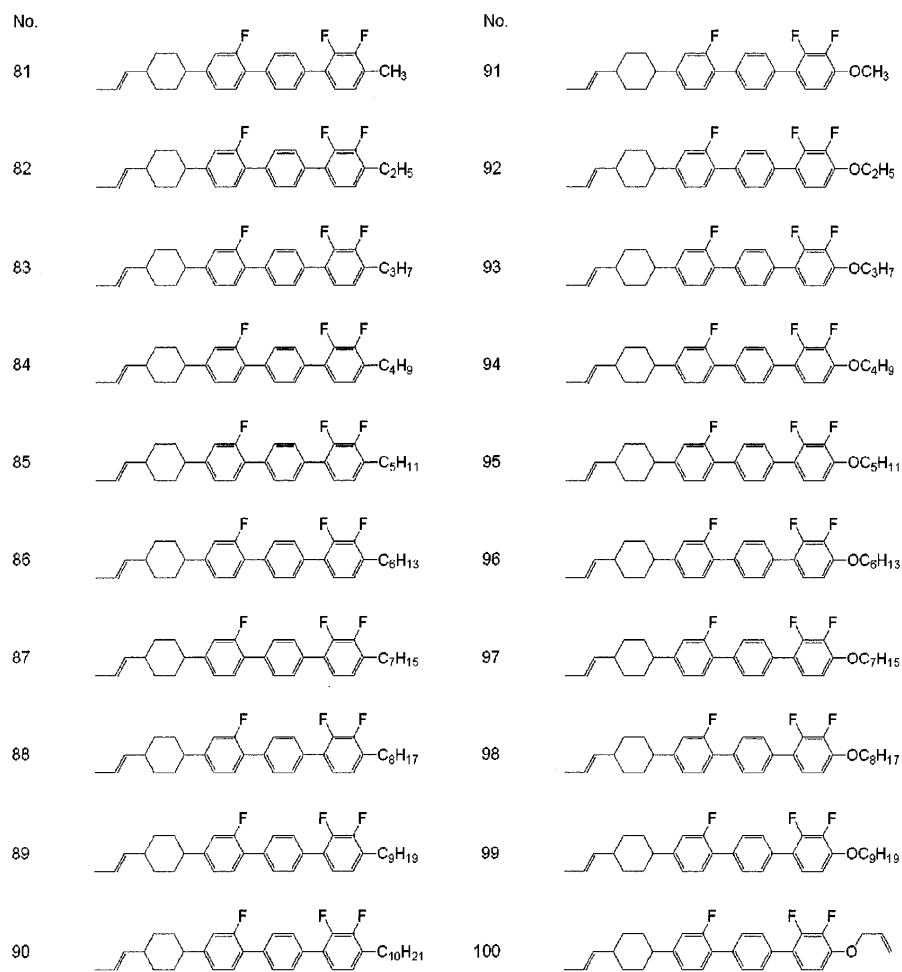


[0649]

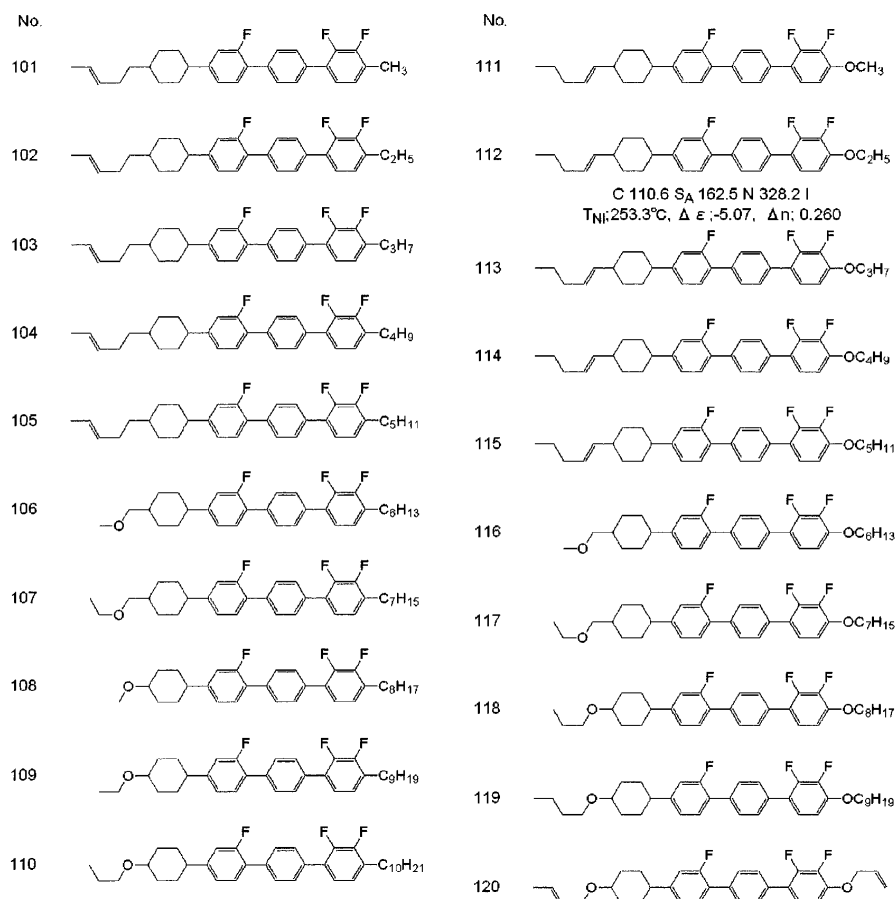




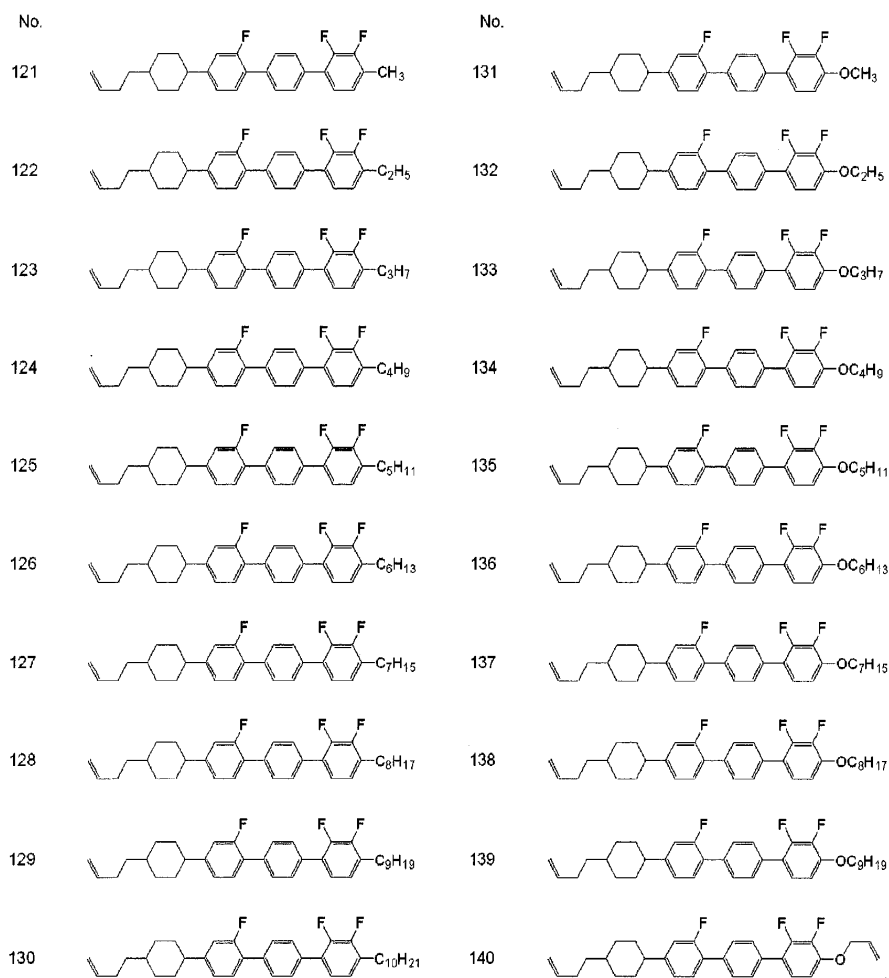
[0650]



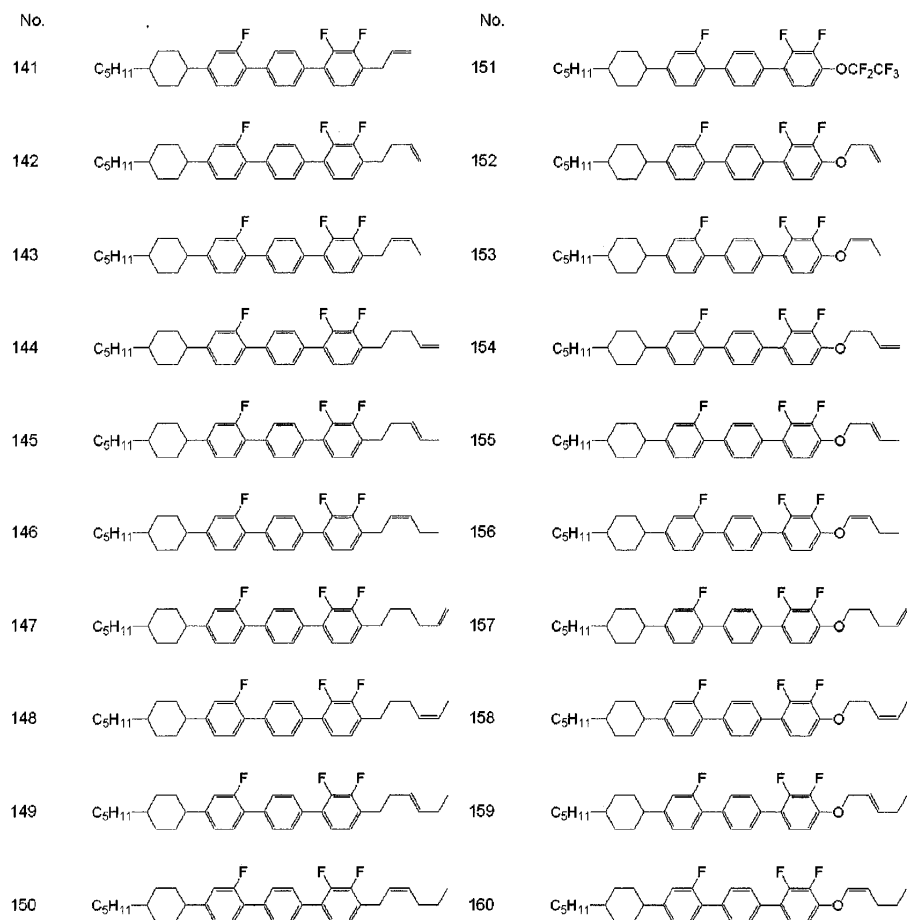
[0651]



[0652]



[0653]



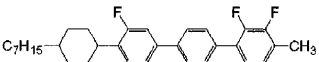
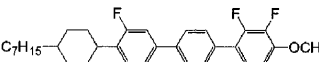
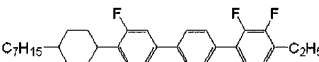
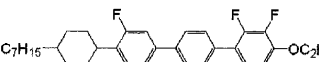
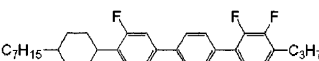
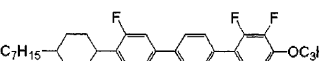
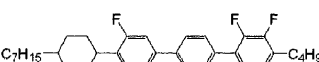
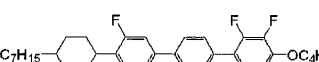
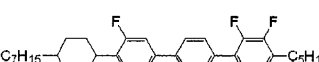
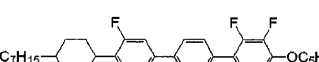
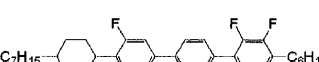
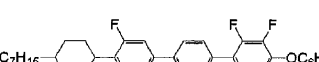
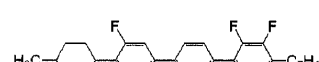

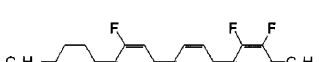

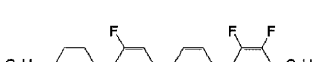

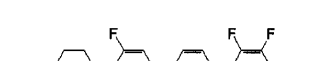
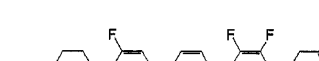
[0654]

No.		No.	
161		171	
162		172	
163		173	
164		174	
165		175	
166		176	
167		177	
168		178	
169		179	
170		180	

[0655]

No.		No.	
181	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(C)cc4</chem>	191	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OC)cc4</chem>
182	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CC)cc4</chem>	192	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCC)cc4</chem>
183	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CCC)cc4</chem>	193	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCC)cc4</chem>
184	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CCC)cc4</chem>	194	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCCC)cc4</chem>
185	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CCC)cc4</chem>	195	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCCCC)cc4</chem>
186	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CCC)cc4</chem>	196	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCCCCC)cc4</chem>
187	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CCC)cc4</chem>	197	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCCCCC)cc4</chem>
188	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CCC)cc4</chem>	198	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCCCCC)cc4</chem>
189	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CCC)cc4</chem>	199	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCCCCC)cc4</chem>
190	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(CCC)cc4</chem>	200	 <chem>CCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)c4cc(F)c(OCC=C)cc4</chem>

[0656]

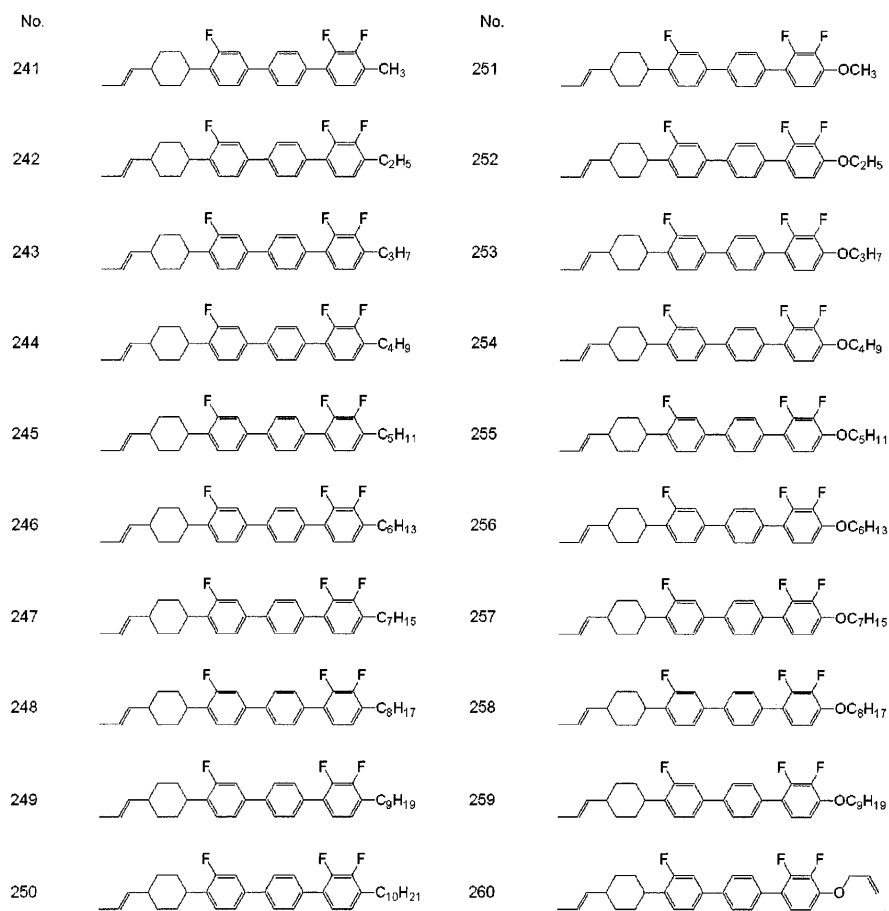
No.		No.	
201		211	
202		212	
203		213	
204		214	
205		215	
206		216	
207		217	
208		218	
209		219	
210		220	

[0657]

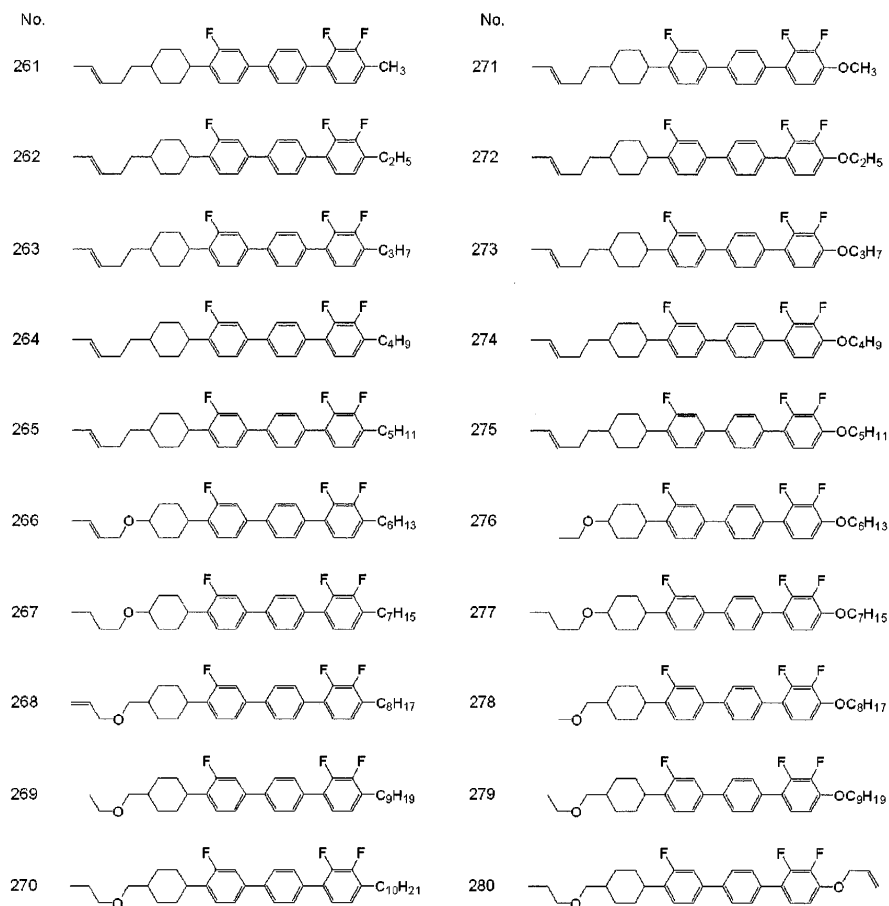


No.		No.	
221		231	
222		232	
223		233	
224		234	
225		235	
226		236	
227		237	
228		238	
229		239	
230		240	

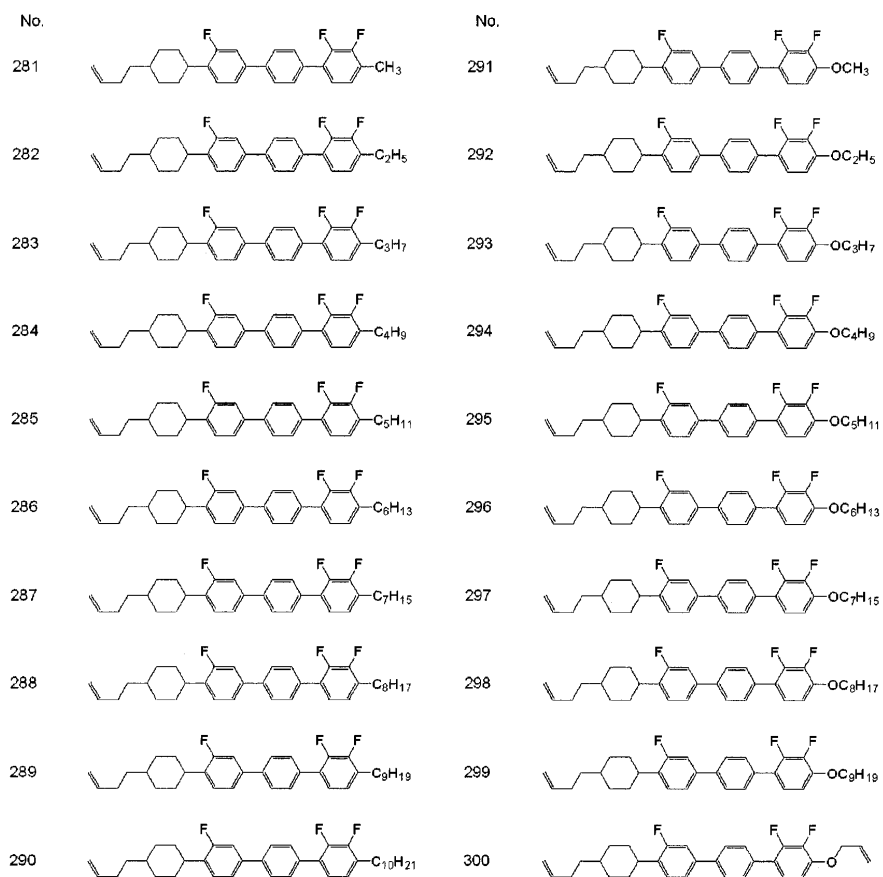
[0658]



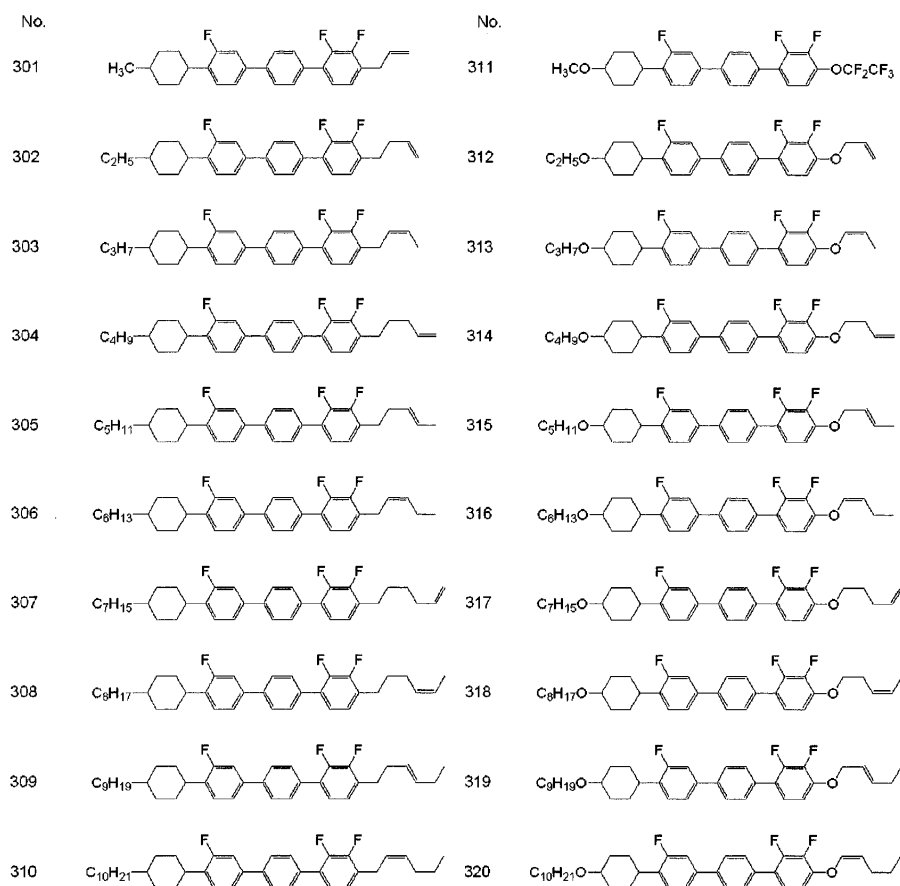
[0659]



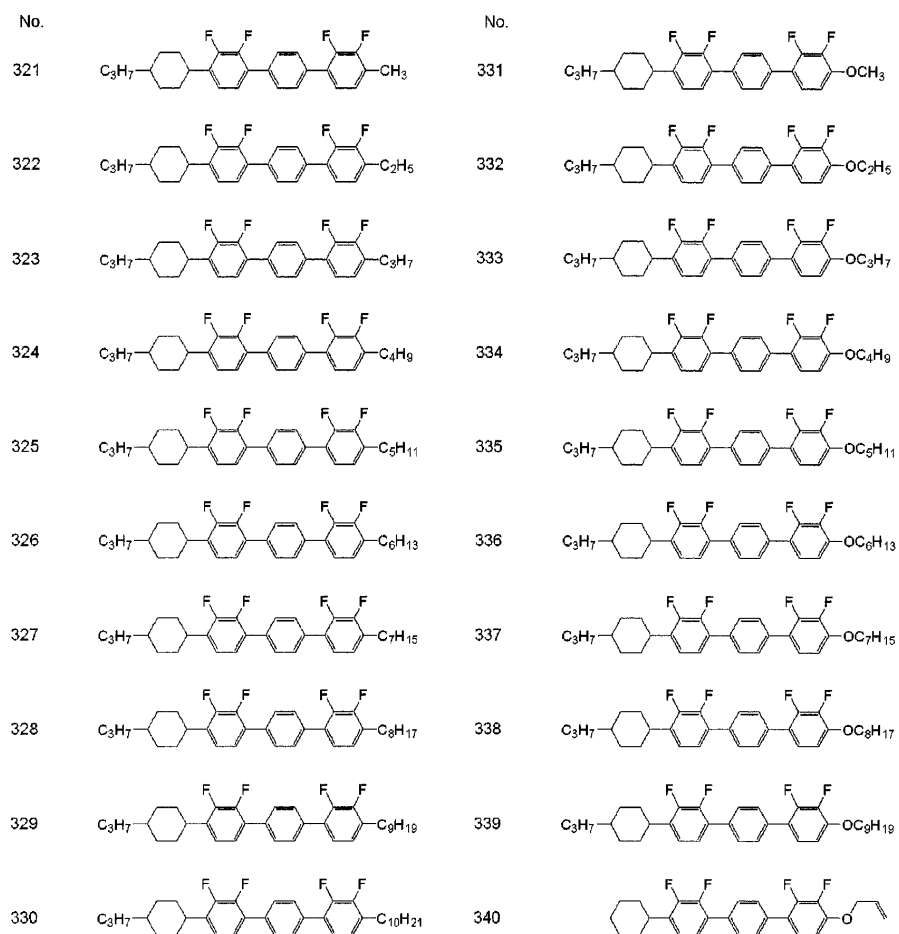
[0660]



[0661]



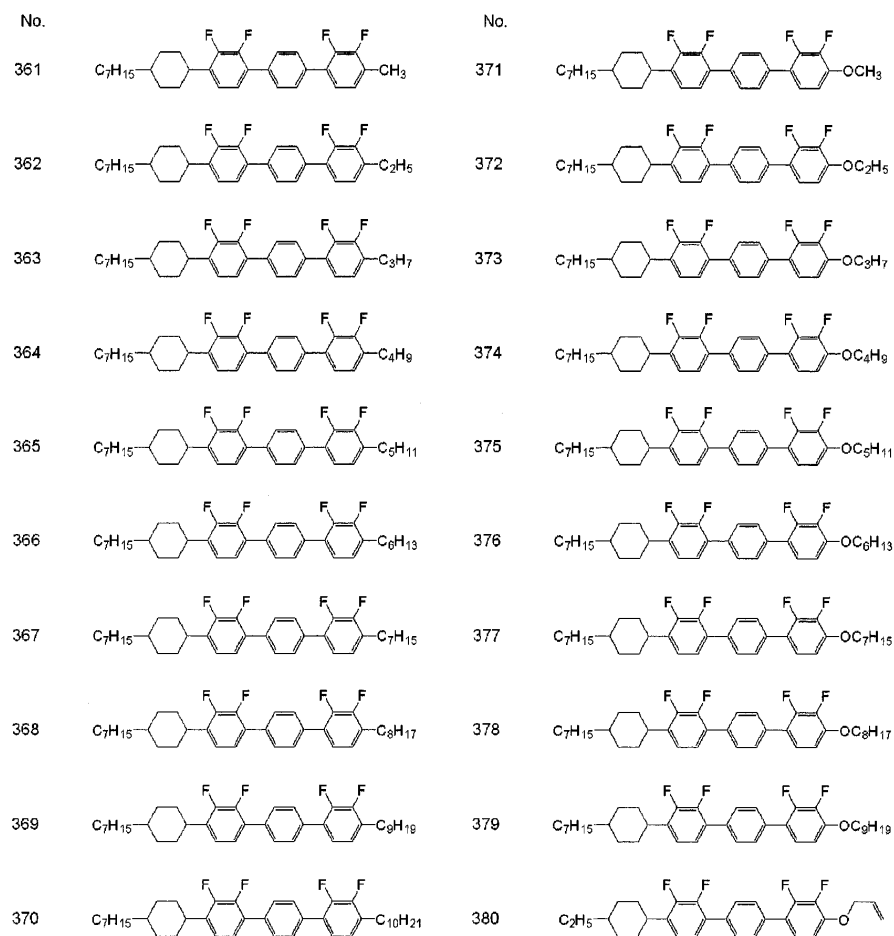
[0662]



[0663]

No.		No.	
341		351	
342		352	
342		353	
344		354	
345		355	
346		356	
347		357	
348		358	
349		359	
350		360	

[0664]

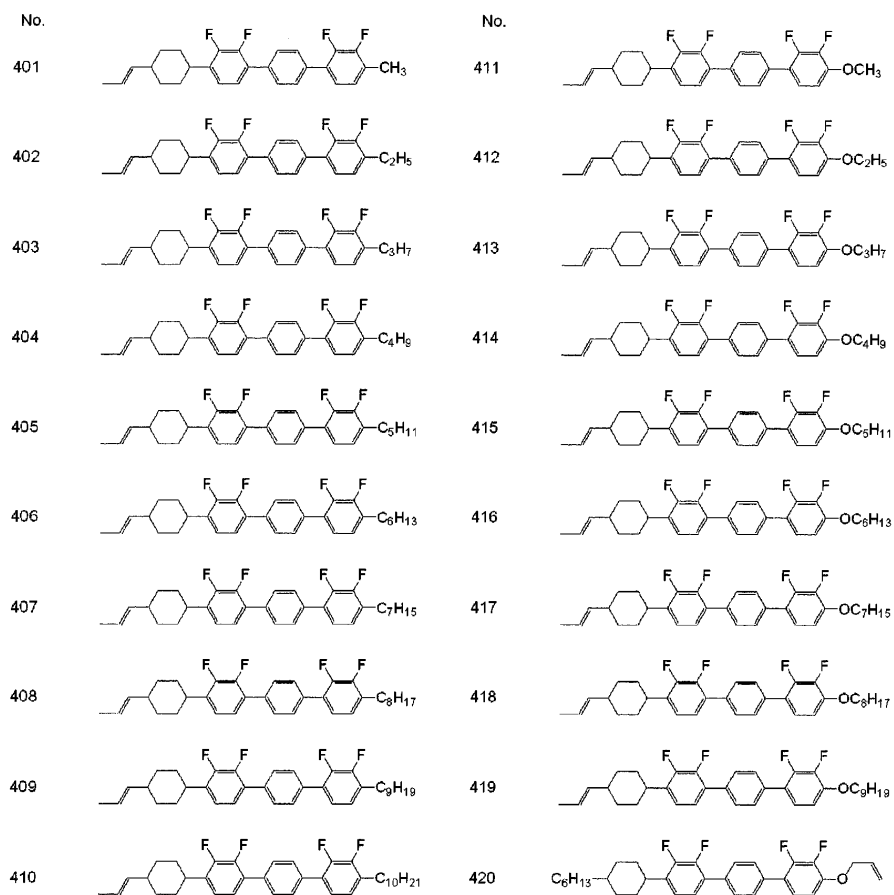


[0665]

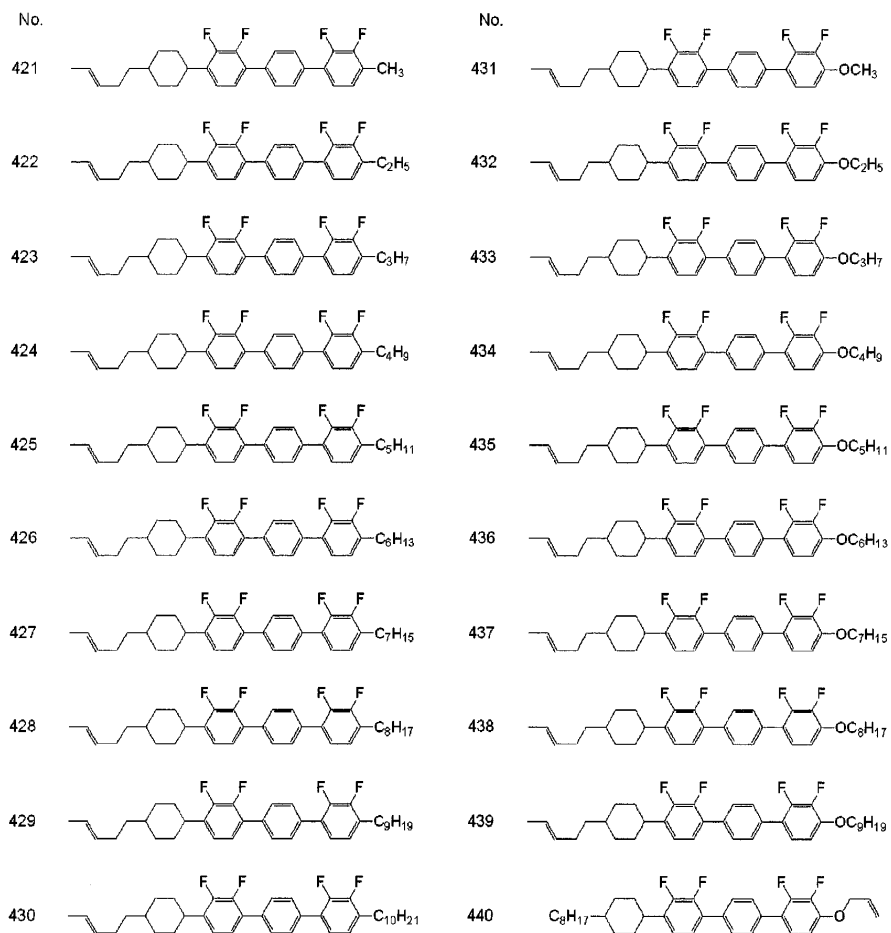


No.		No.	
381		391	
382		392	
383		393	
384		394	
385		395	
386		396	
387		397	
388		398	
389		399	
390		400	

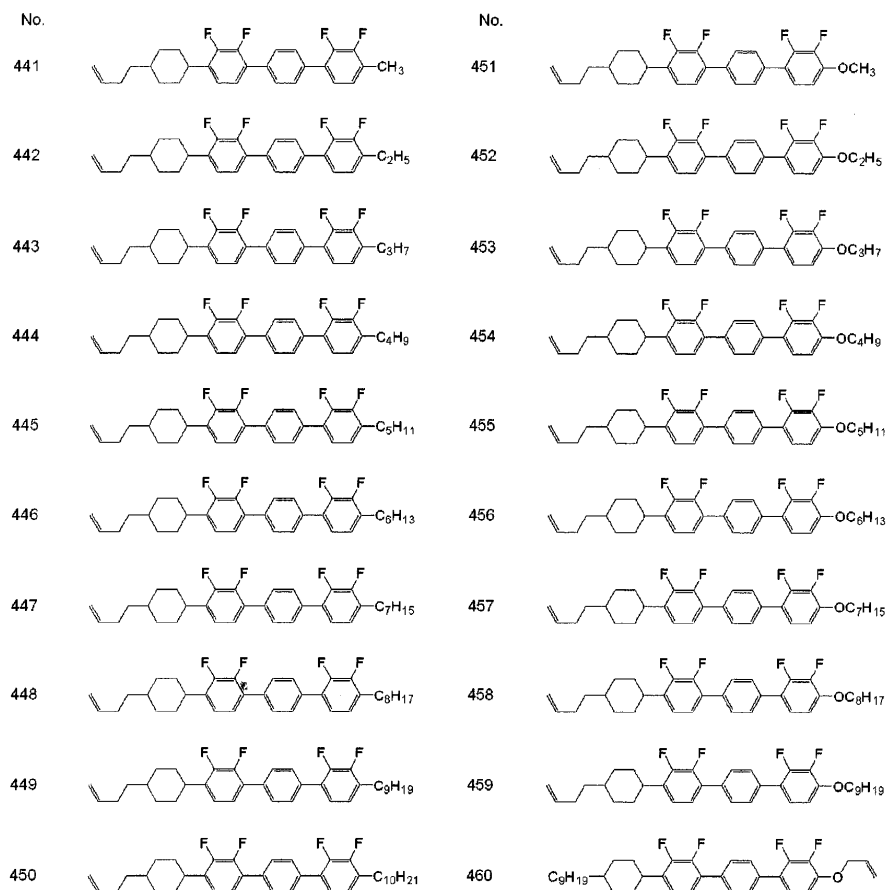
[0666]



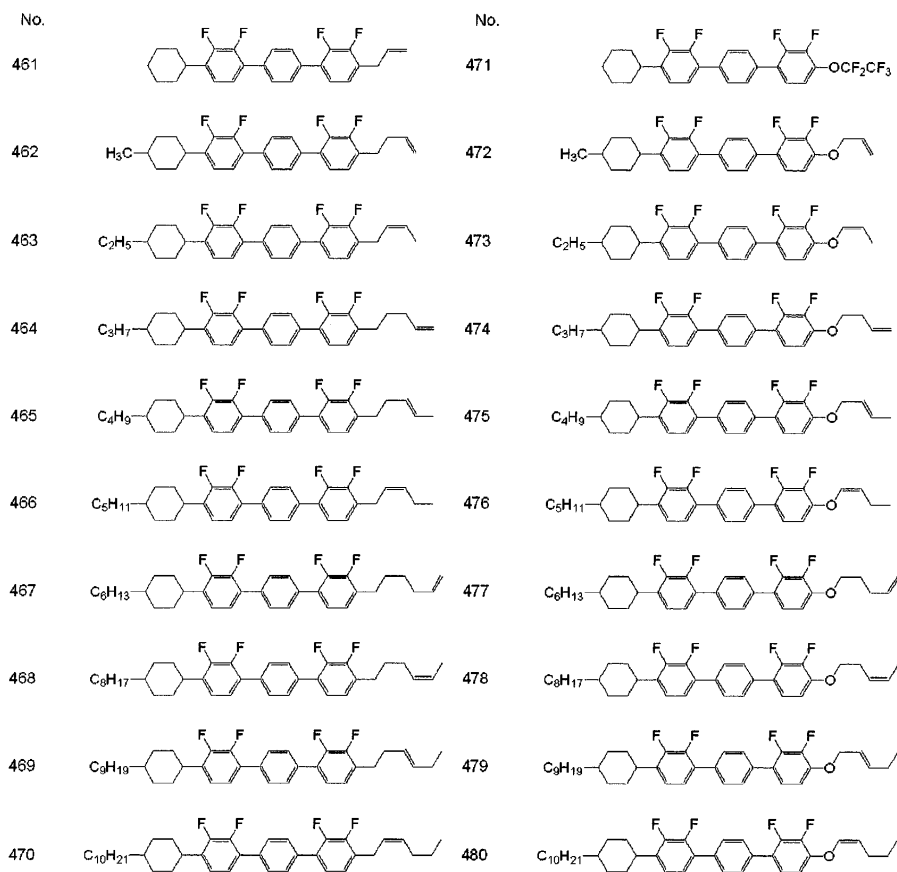
[0667]



[0668]



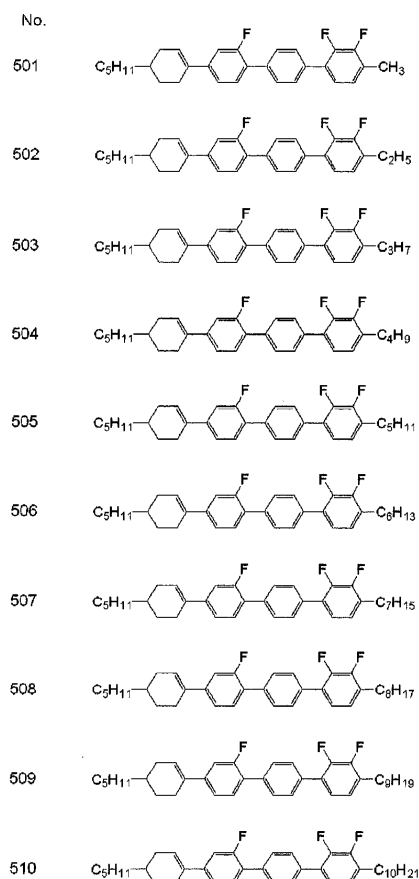
[0669]



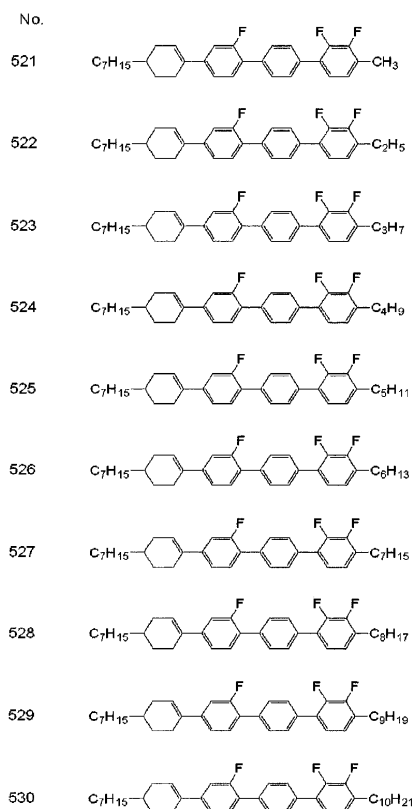
[0670]

No.		No.	
481		491	
482		492	
483		C 117.6 N 294.9 l T <sub>NI</sub> : 252.6°C, Δε: -6.29, Δn: 0.307	
484		493	
485		494	
486		495	
487		496	
488		497	
489		498	
490		499	
		500	

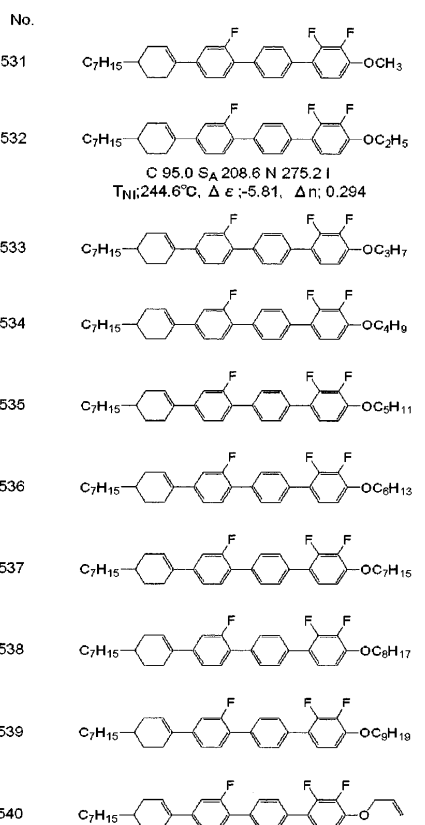
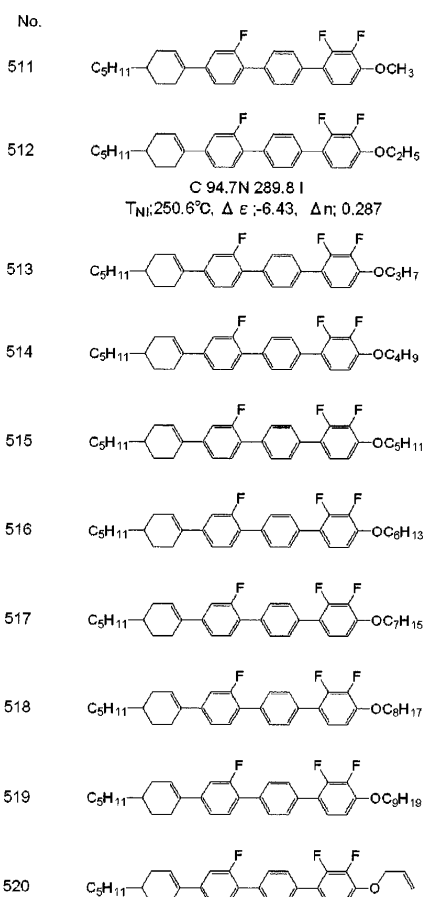
[0671]

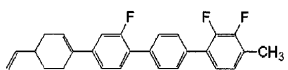
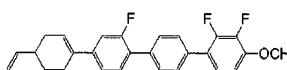
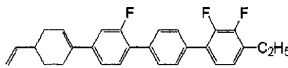
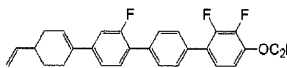
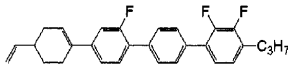
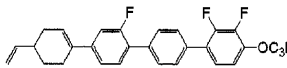
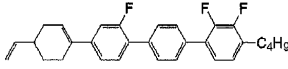
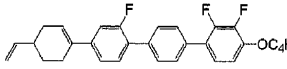
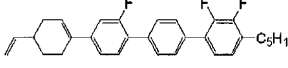
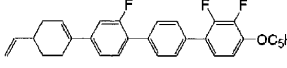
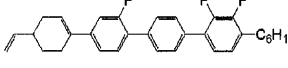
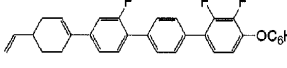
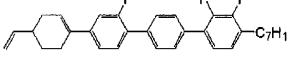
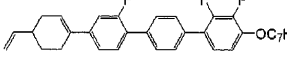
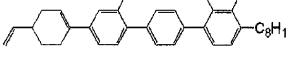
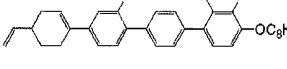
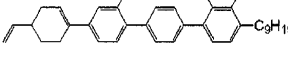
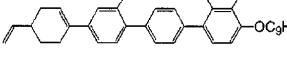
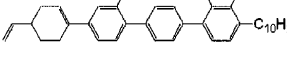
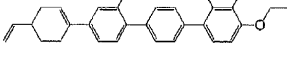


[0672]



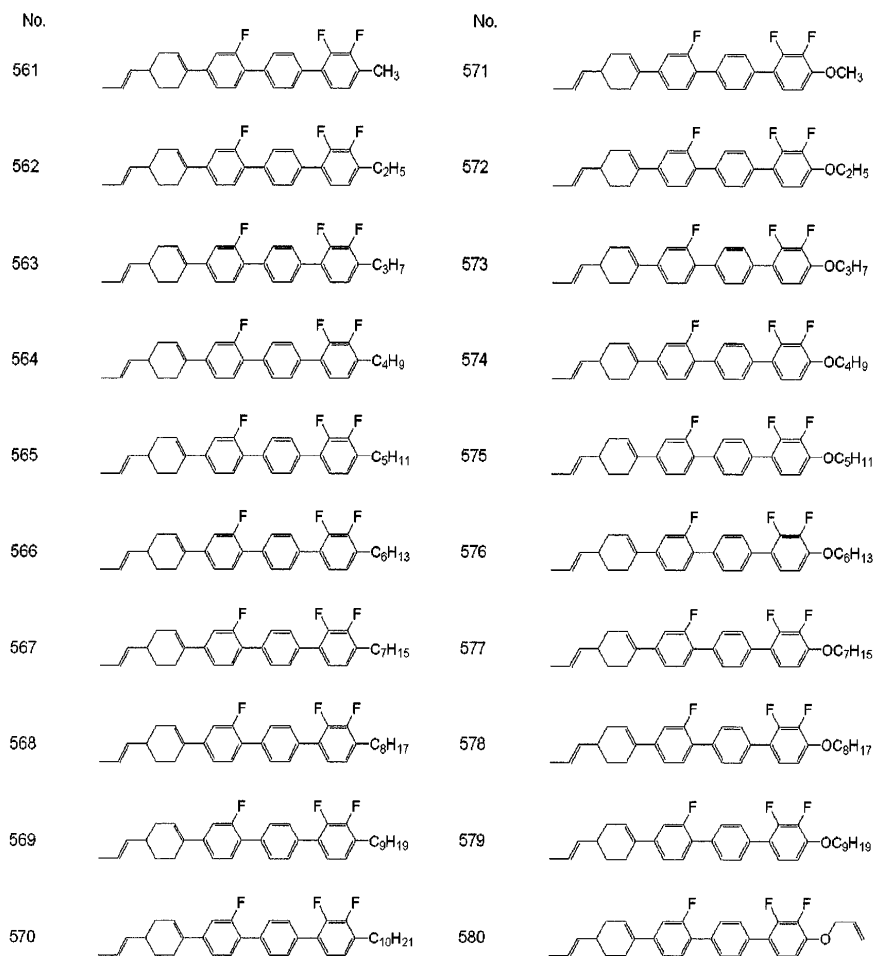
[0673]



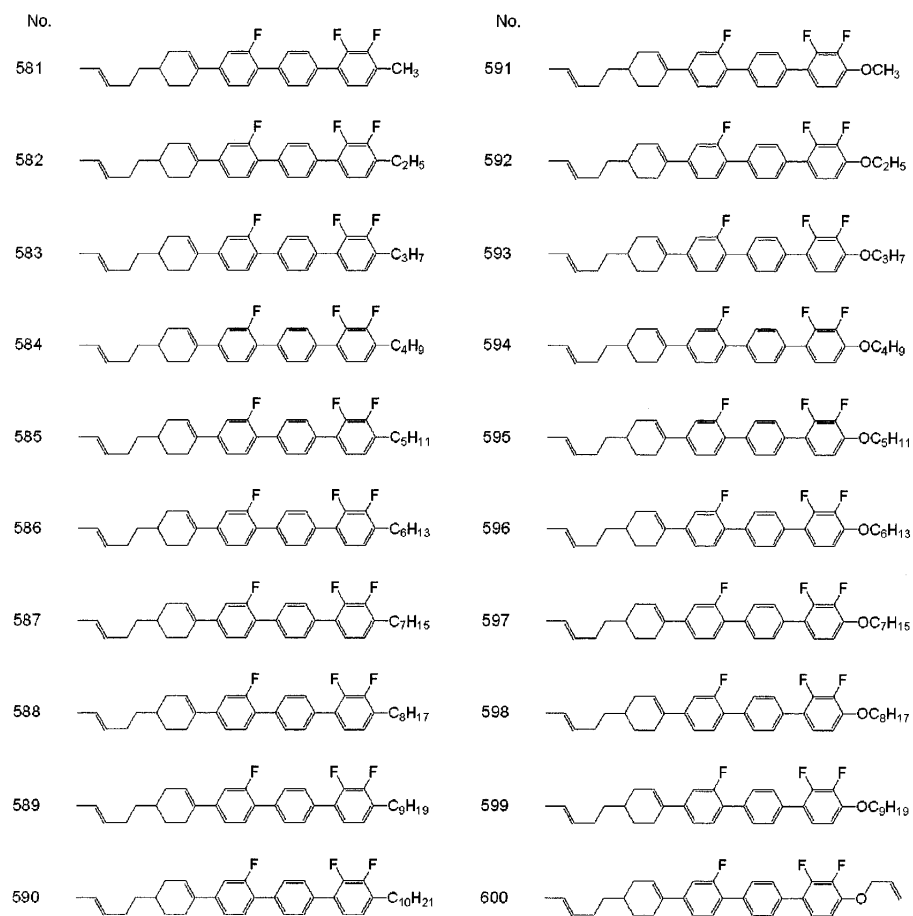
No.		No.	
541		551	
542		552	
543		553	
544		554	
545		555	
546		556	
547		557	
548		558	
549		559	
550		560	

[0674]





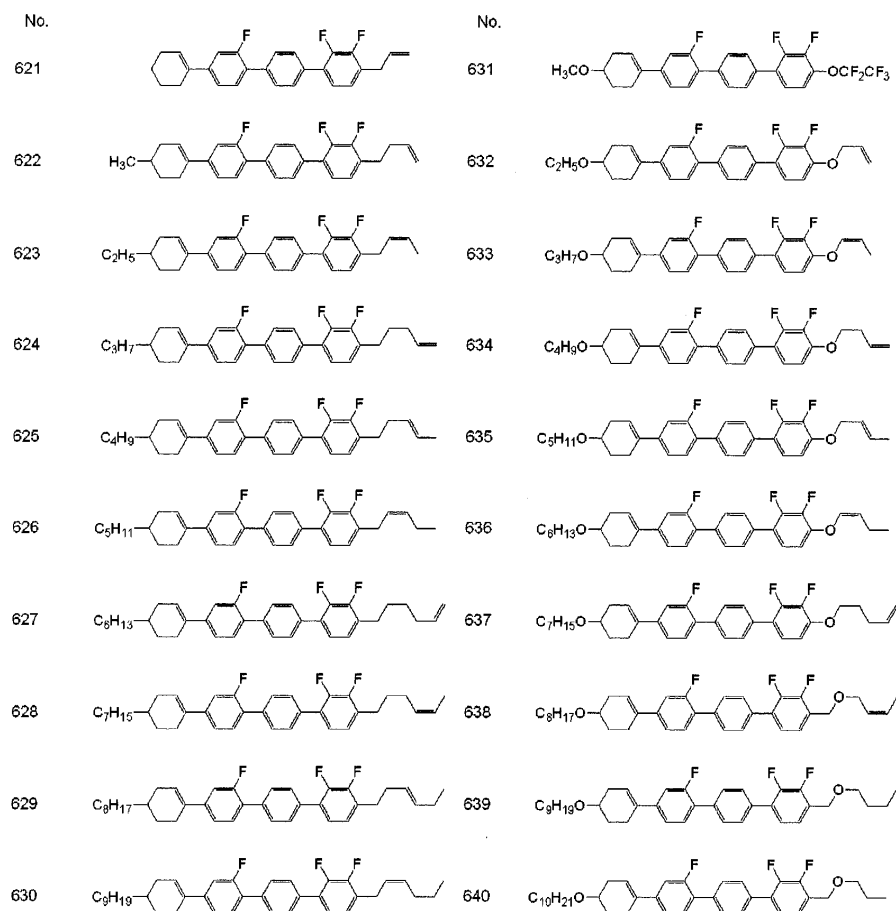
[0675]



[0676]

No.		No.	
601		611	
602		612	
603		613	
604		614	
605		615	
606		616	
607		617	
608		618	
609		619	
610		620	

[0677]

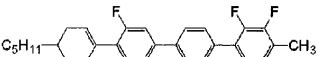
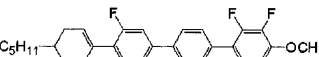
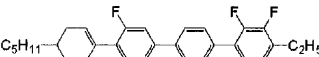
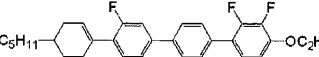
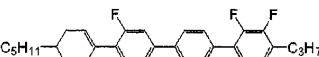
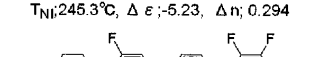
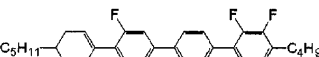
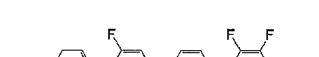
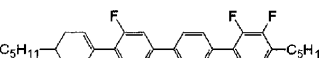
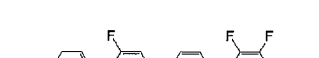
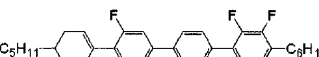

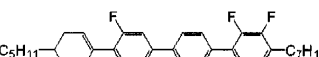

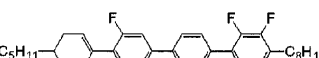

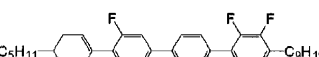

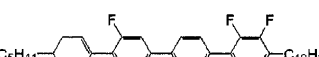



[0678]

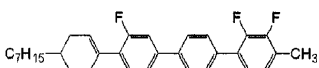
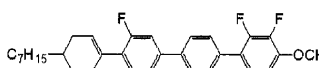
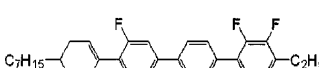
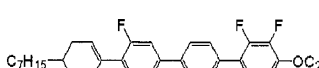
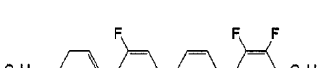
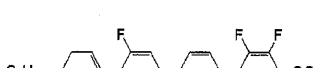
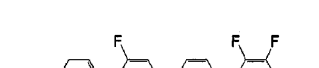
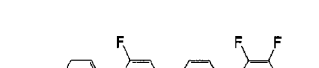

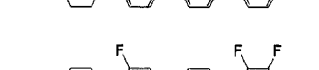
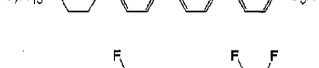


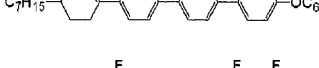
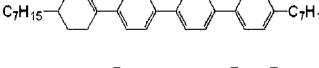
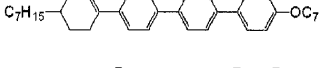
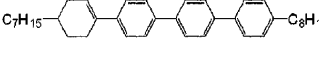
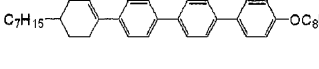
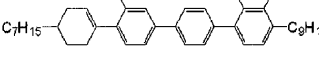
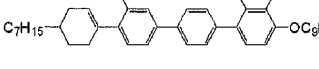
No.		No.	
641		651	
642		652	
643		653	
644		654	
645		655	
646		656	
647		657	
648		658	
649		659	
650		660	

C 102.1 SA 136.8 N 299.0 I  
T<sub>NI</sub>: 247.6°C, Δε: -5.12, Δn: 0.298

[0679]

No.		No.	
661		671	
662		672	
663		673	
664		674	
665		675	
666		676	
667		677	
668		678	
669		679	
670		680	

[0680]

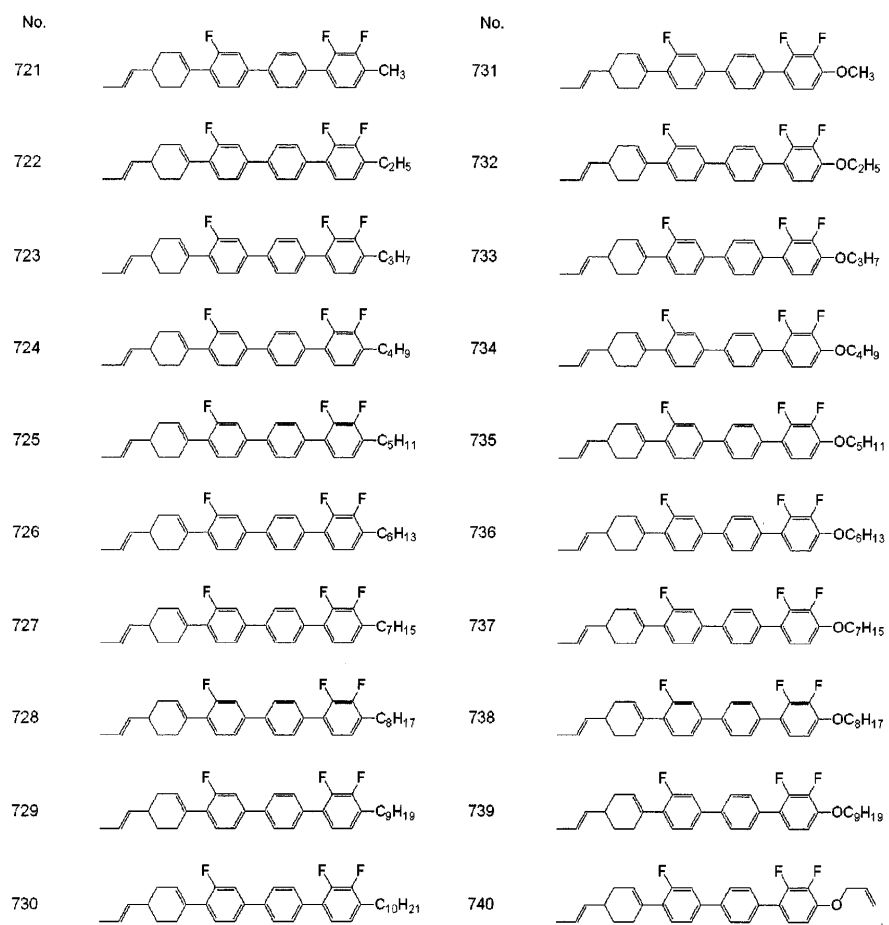
No.		No.	
681		691	
682		692	
683		693	
684		694	
685		695	
686		696	
687		697	
688		698	
689		699	
690		700	

[0681]

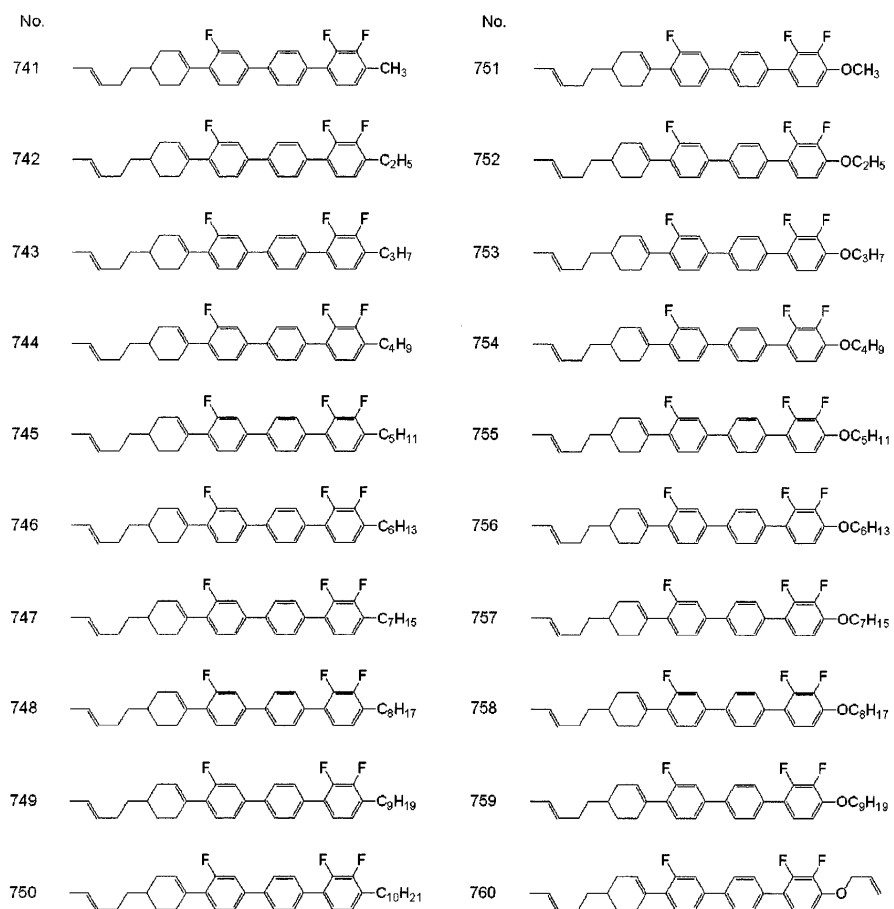
No.		No.	
701		711	
702		712	
703		713	
704		714	
705		715	
706		716	
707		717	
708		718	
709		719	
710		720	

[0682]

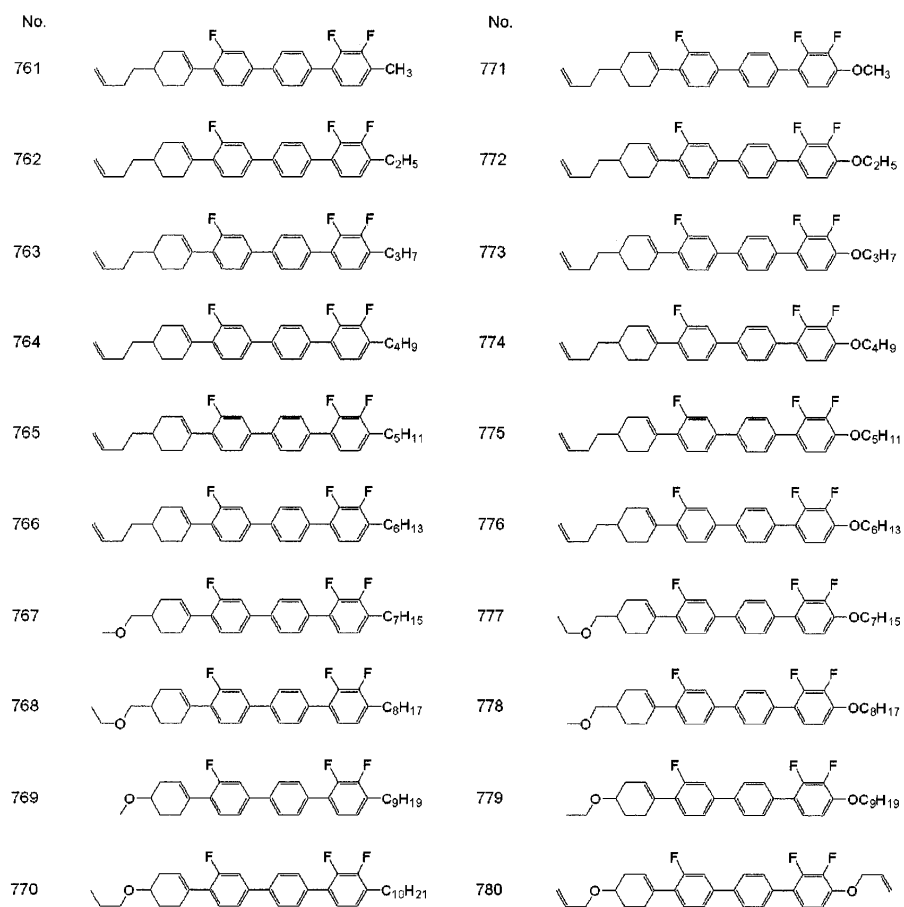




[0683]



[0684]



[0685]

No.		No.	
781		791	
782		792	
783		793	
784		794	
785		795	
786		796	
787		797	
788		798	
789		799	
790		800	

[0686]

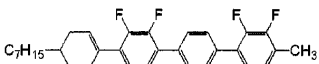
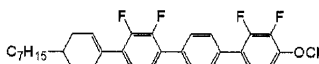
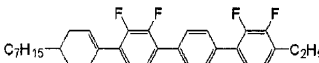
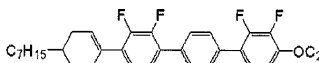
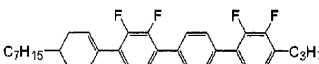
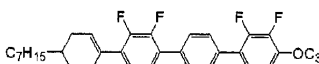
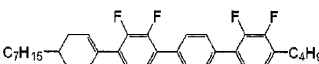
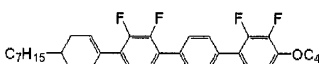
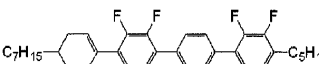
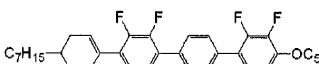
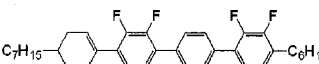
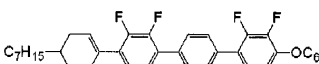
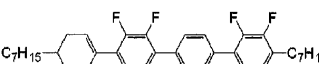
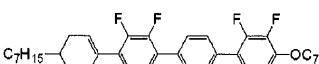
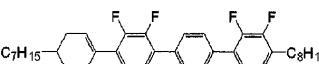
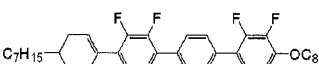
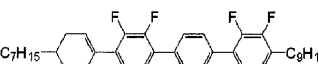
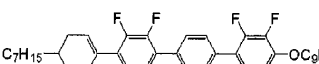
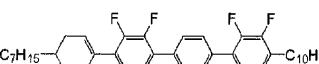
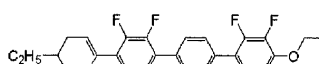
No.		No.	
801		811	
802		812	
803		813	
804		814	
805		815	
806		816	
807		817	
808		818	
809		819	
810		820	

[0687]

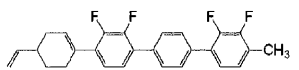
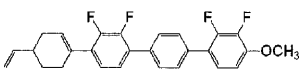
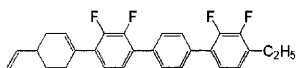
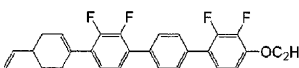
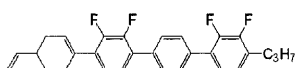
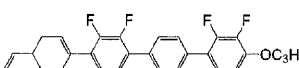
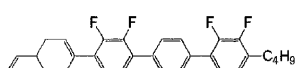
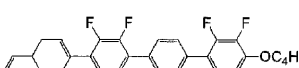
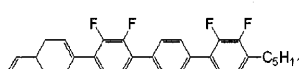
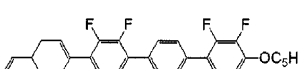
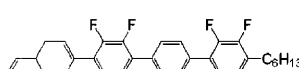
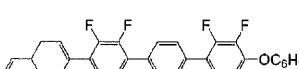
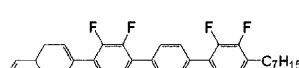
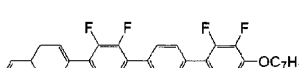
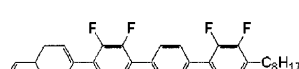
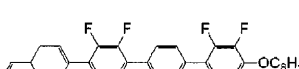
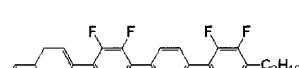
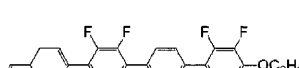
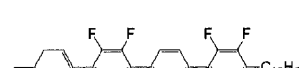
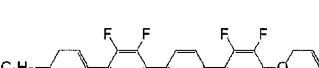
No.		No.	
821		831	
822		832	
823		833	
824		834	
825		835	
826		836	
827		837	
828		838	
829		839	
830		840	

C 110.2 N 279.5 l  
T<sub>Ni</sub>: 192.6°C, Δε: -5.24, Δn: 0.227

[0688]

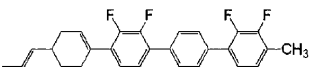
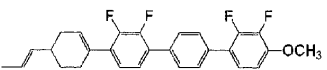
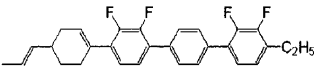
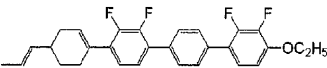
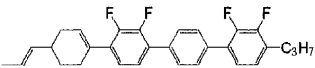
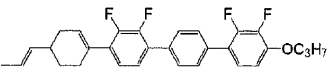
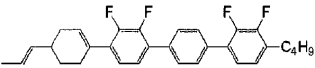
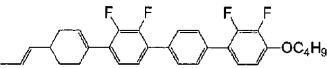
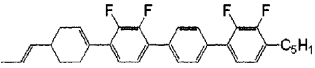
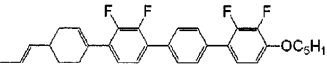
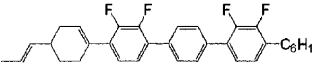
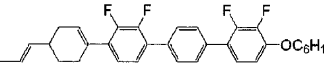
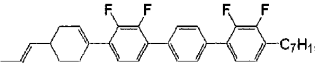
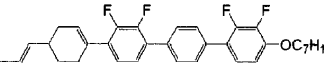
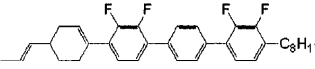
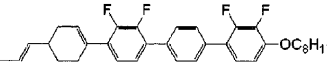
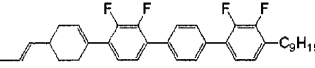
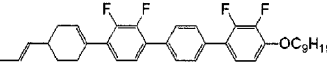
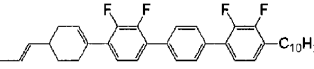
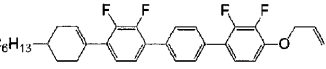
No.		No.	
841		851	
842		852	
843		853	
844		854	
845		855	
846		856	
847		857	
848		858	
849		859	
850		860	

[0689]

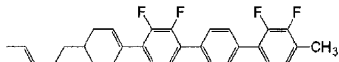
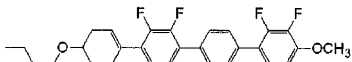
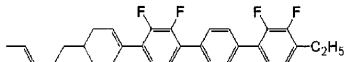
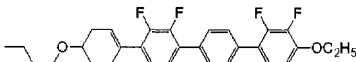
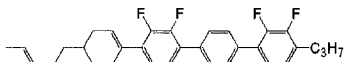
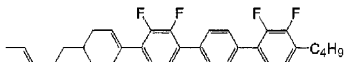
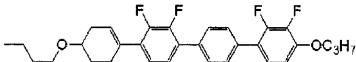
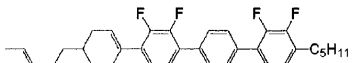
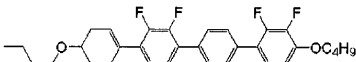
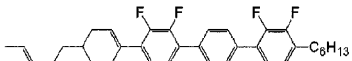
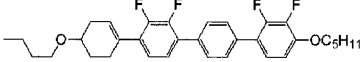
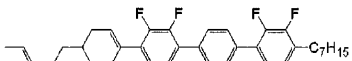
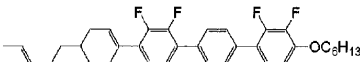
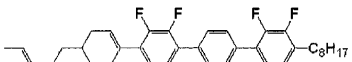
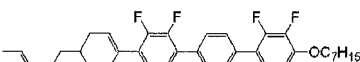
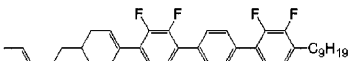
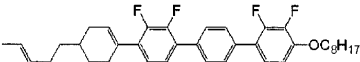
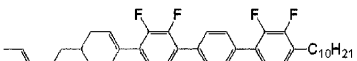
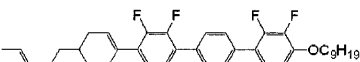
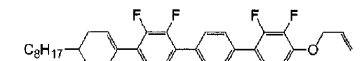
No.		No.	
861		871	
862		872	
863		873	
864		874	
865		875	
866		876	
867		877	
868		878	
869		879	
870		880	

[0690]

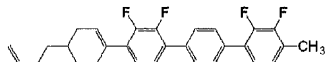
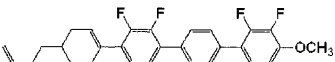
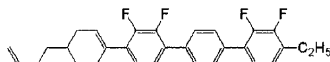
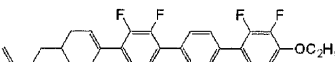
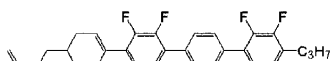
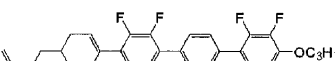
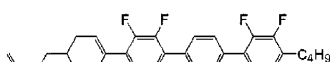
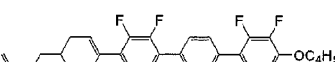
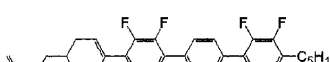
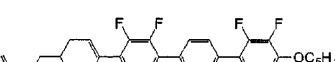
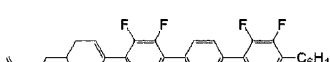
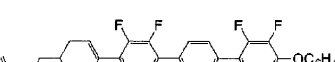
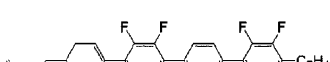
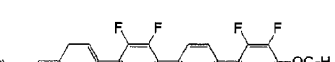
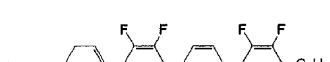
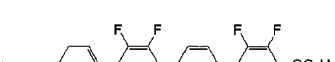
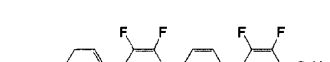
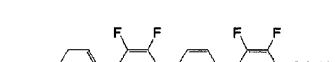
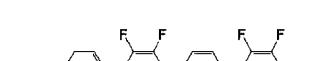
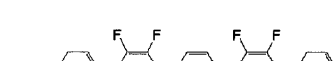


No.		No.	
881		891	
882		892	
883		893	
887		894	
885		895	
886		896	
887		897	
888		898	
889		899	
890		900	

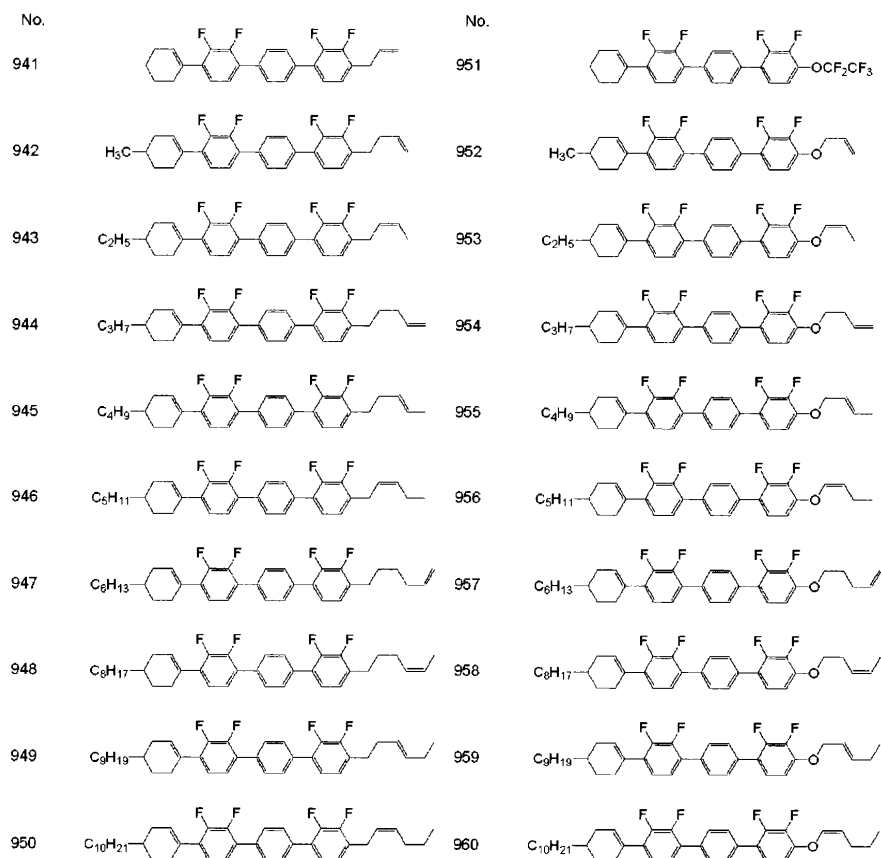
[0691]

No.		No.	
901		911	
902		912	
903		C 121.2 N 250.5 l T <sub>NI</sub> : 189.6°C, Δε: -6.38, Δn: 0.267	
904		913	
905		914	
906		915	
907		916	
908		917	
909		918	
910		919	
		920	

[0692]

No.		No.	
921		931	
922		932	
923		933	
924		934	
925		935	
926		936	
927		937	
928		938	
929		939	
930		940	

[0693]



[0694]

No.		No.	
961		971	
962		972	
963		973	
964		974	
965		975	
966		976	
967		977	
968		978	
969		979	
970		980	

[0695]

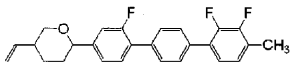
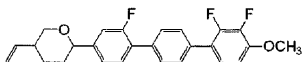
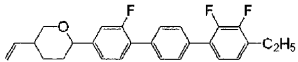
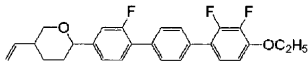
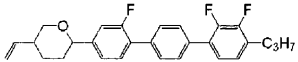
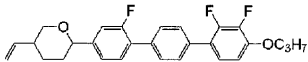
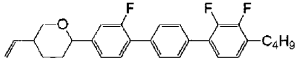
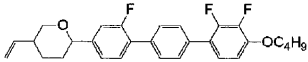
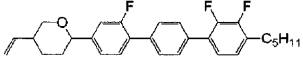
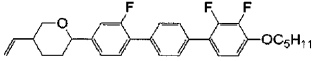
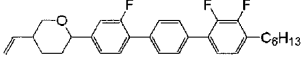
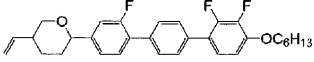
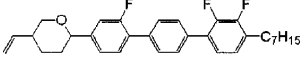
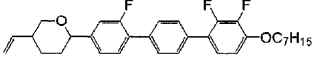
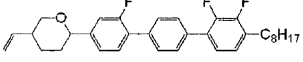
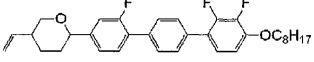
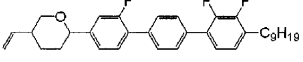
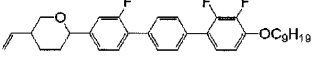
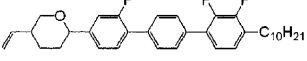
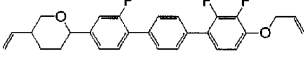
No.		No.	
981		991	
982		992	
983		993	
984		994	
985		995	
986		996	
987		997	
988		998	
989		999	
990		1000	

C 97.3 N 282.0 I  
T<sub>NI</sub>: 232.6°C, Δε: -4.62, Δn: 0.247

[0696]

No.		No.	
1001		1011	
1002		1012	
1003		1013	
1004		1014	
1005		1015	
1006		1016	
1007		1017	
1008		1018	
1009		1019	
1010		1020	

[0697]

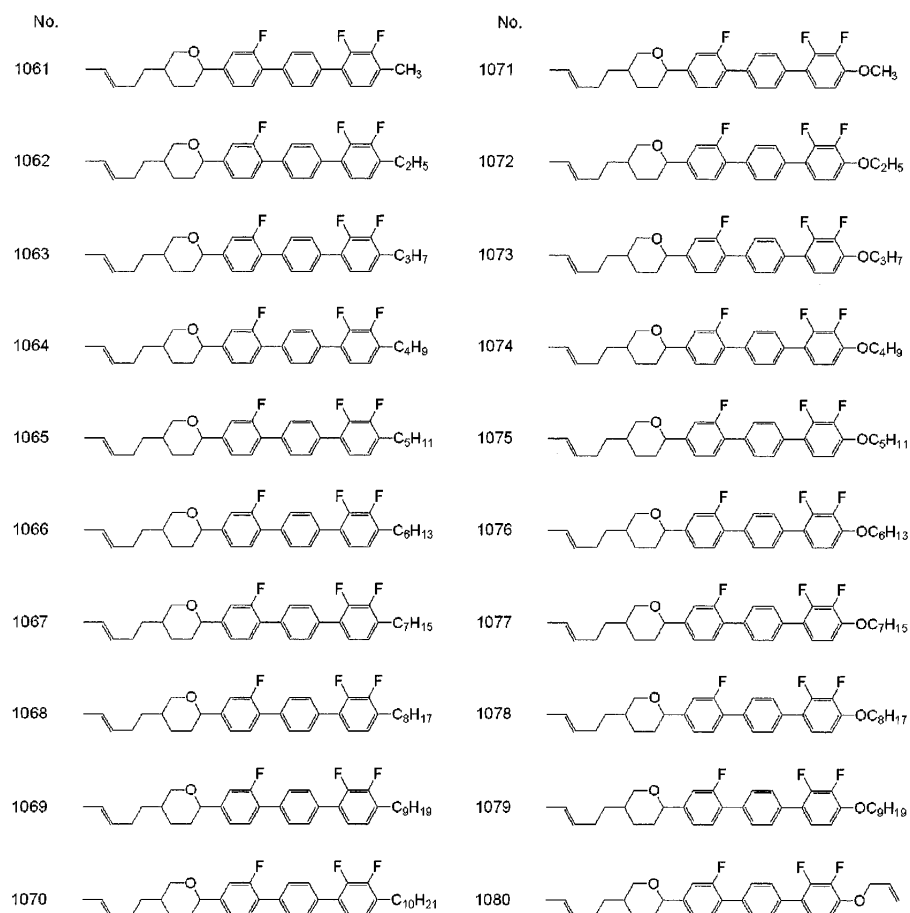
No.		No.	
1021		1031	
1022		1032	
1023		1033	
1024		1034	
1025		1035	
1026		1036	
1027		1037	
1028		1038	
1029		1039	
1030		1040	

[0698]



No.		No.	
1041		1051	
1042		1052	
1043		1053	
1044		1054	
1045		1055	
1046		1056	
1047		1057	
1048		1058	
1049		1059	
1050		1060	

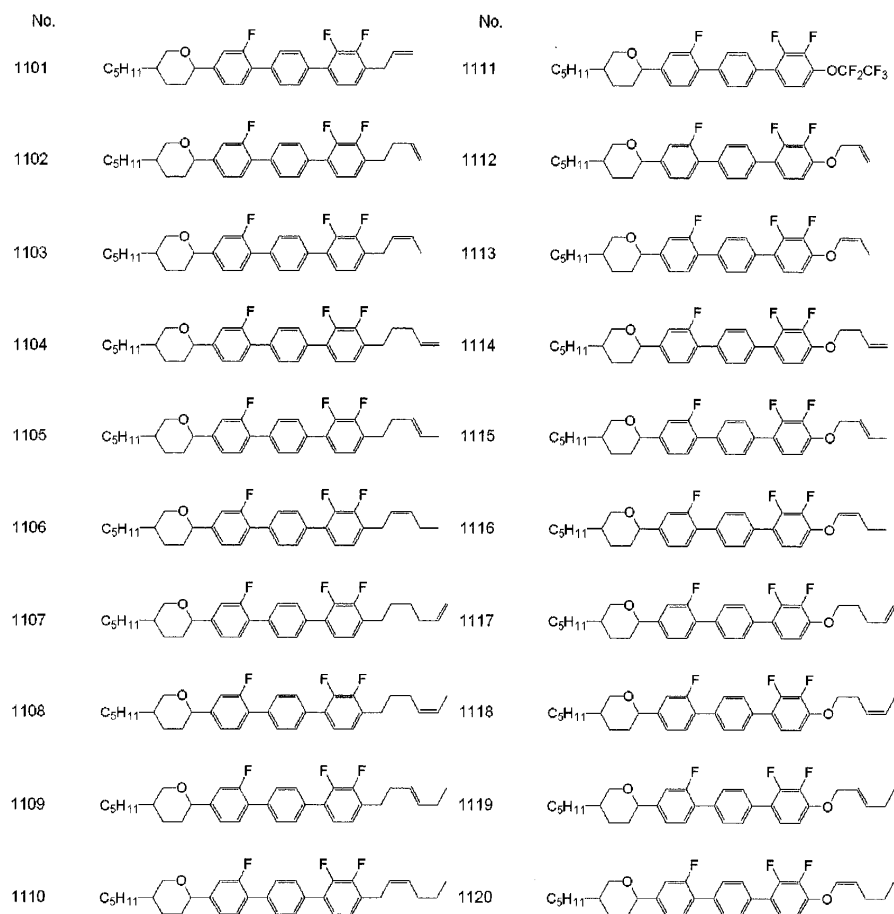
[0699]



[0700]

No.		No.	
1081		1091	
1082		1092	
1083		1093	
1084		1094	
1085		1095	
1086		1096	
1087		1097	
1088		1098	
1089		1099	
1090		1100	

[0701]



[0702]

No.		No.	
1121		1131	
1122		1132	
1123		1133	
1124		1134	
1125		1135	
1126		1136	
1127		1137	
1128		1138	
1129		1139	
1130		1140	

[0703]

No.		No.	
1141		1151	
1142		1152	
1143		C 89.1 N 278.3 I T <sub>NI</sub> : 224.6°C, Δε: -4.28, Δn: 0.257	
1144		1153	
1145		1154	
1146		1155	
1147		1156	
1148		1157	
1149		1158	
1150		1159	
		1160	

[0704]

No.		No.	
1161		1171	
1162		1172	
1163		1173	
1164		1174	
1165		1175	
1166		1176	
1167		1177	
1168		1178	
1169		1179	
1170		1180	

[0705]

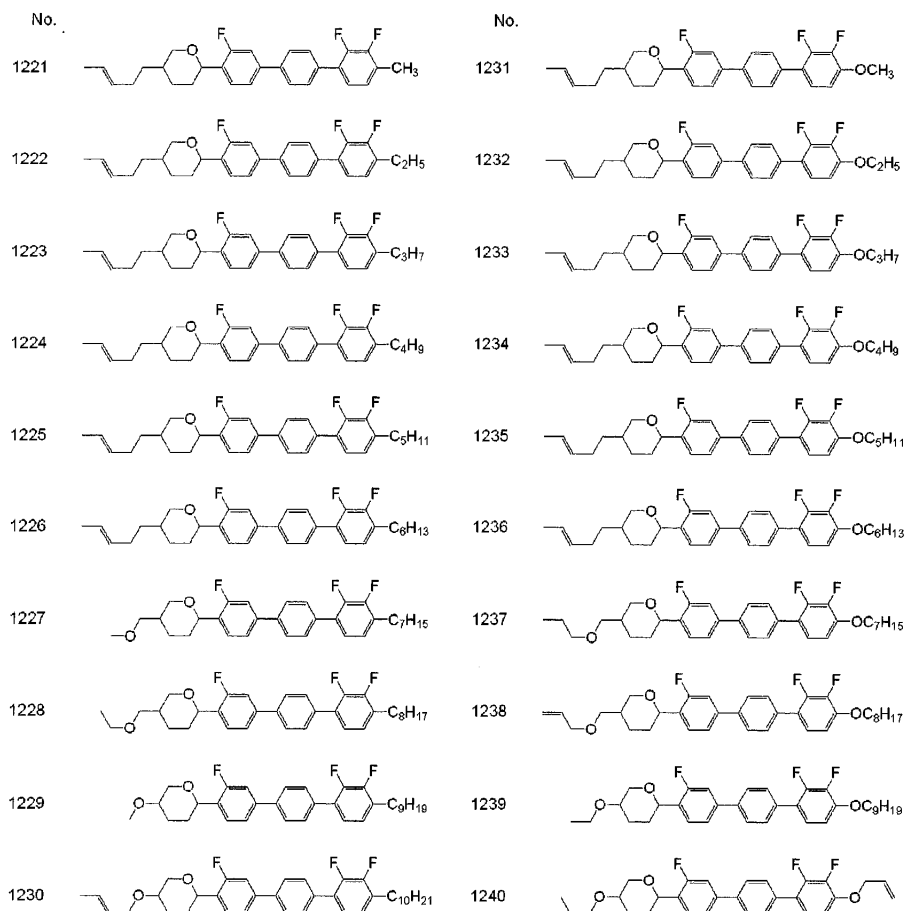
No.		No.	
1181		1191	
1182		1192	
1183		1193	
1184		1194	
1185		1195	
1186		1196	
1187		1197	
1188		1198	
1189		1199	
1190		1200	

[0706]



No.		No.	
1201		1211	
1202		1212	
1203		1213	
1204		1214	
1205		1215	
1206		1216	
1207		1217	
1208		1218	
1209		1219	
1210		1220	

[0707]



[0708]

No.		No.	
1241		1251	
1242		1252	
1243		1253	
1244		1254	
1245		1255	
1246		1256	
1247		1257	
1248		1258	
1249		1259	
1250		1260	

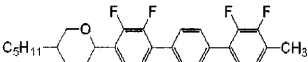
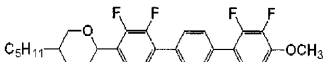
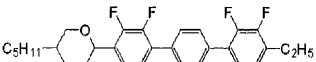
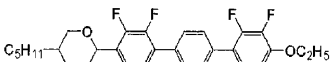
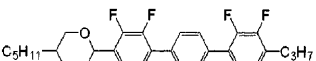
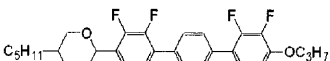
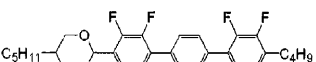
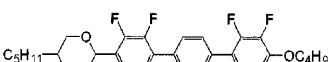
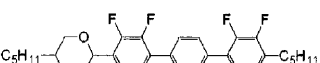
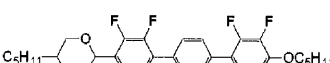
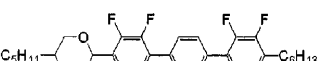
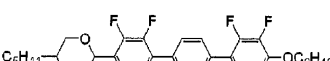
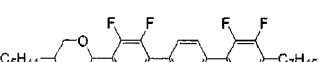
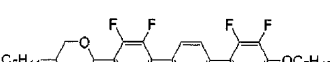
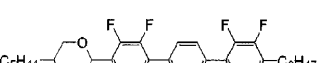
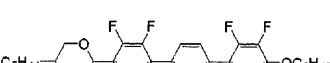
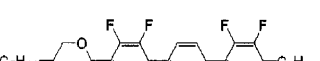
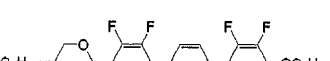
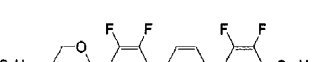
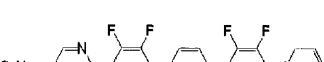
[0709]

No.		No.	
1261		1271	
1262		1272	
1263		1273	
1264		1274	
1265		1275	
1266		1276	
1267		1277	
1268		1278	
1269		1279	
1270		1280	

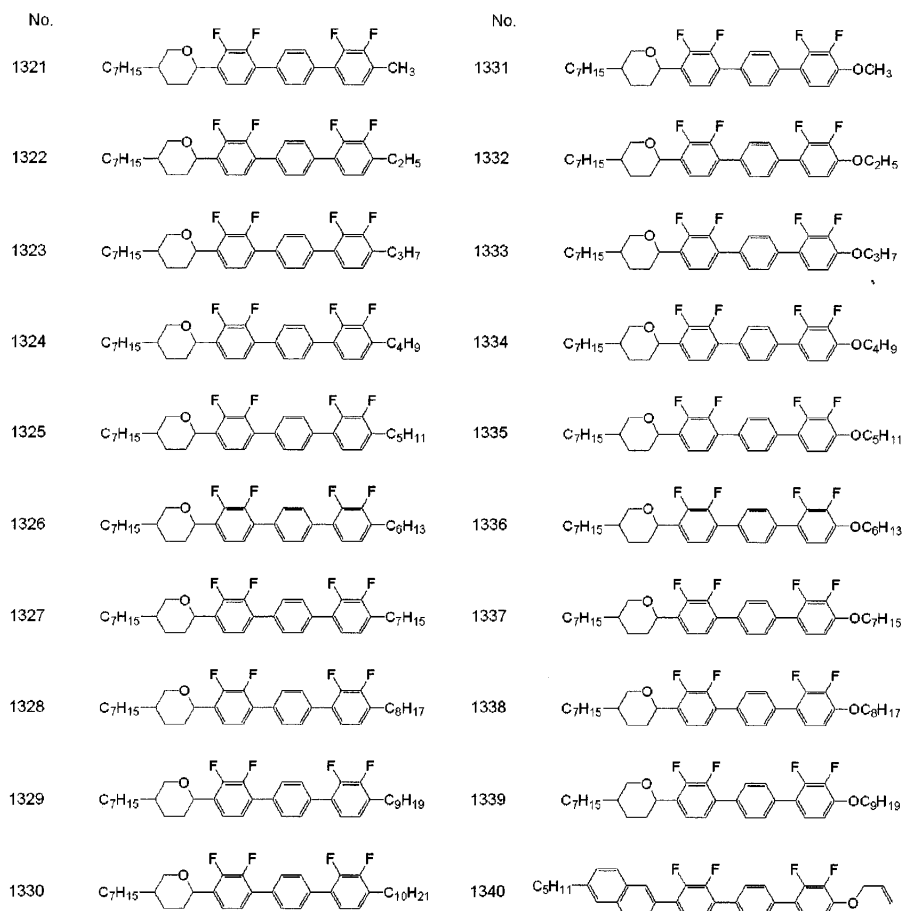
[0710]

No.		No.	
1281		1291	
1282		1292	
1283		1293	
1284		1294	
1285		1295	
1286		1296	
1287		1297	
1288		1298	
1289		1299	
1290		1300	

[0711]

No.		No.	
1301		1311	
1302		1312	
1303		1313	
1304		1314	
1305		1315	
1306		1316	
1307		1317	
1308		1318	
1309		1319	
1310		1320	

[0712]

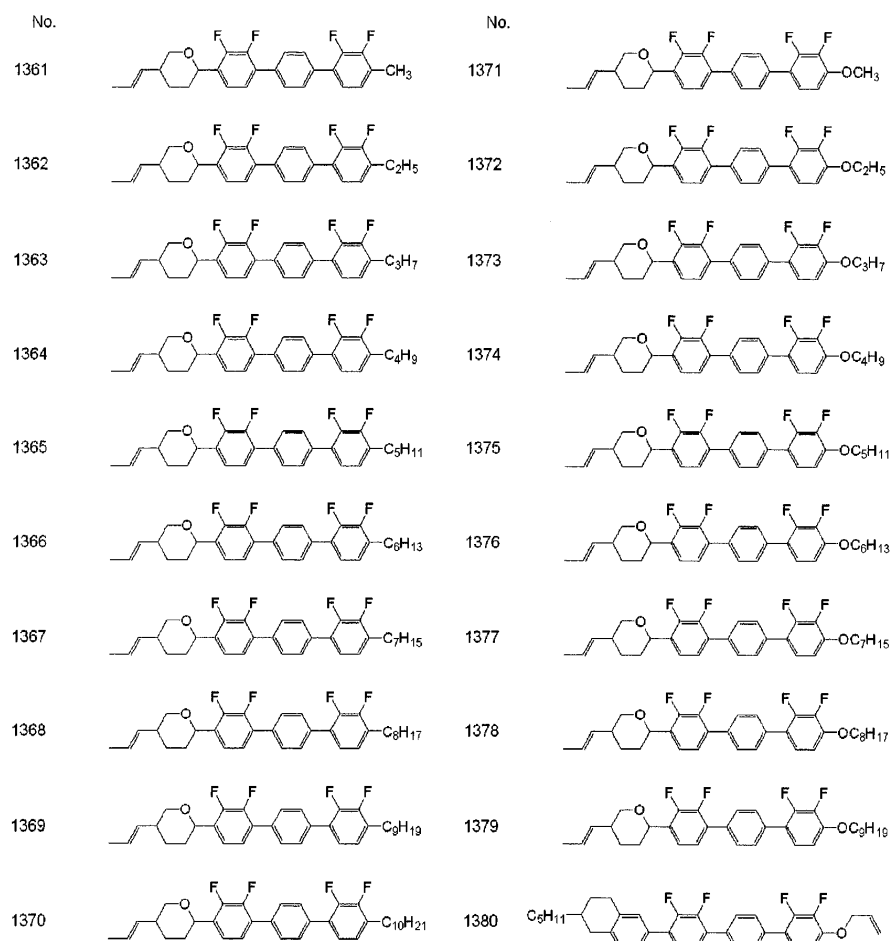


[0713]

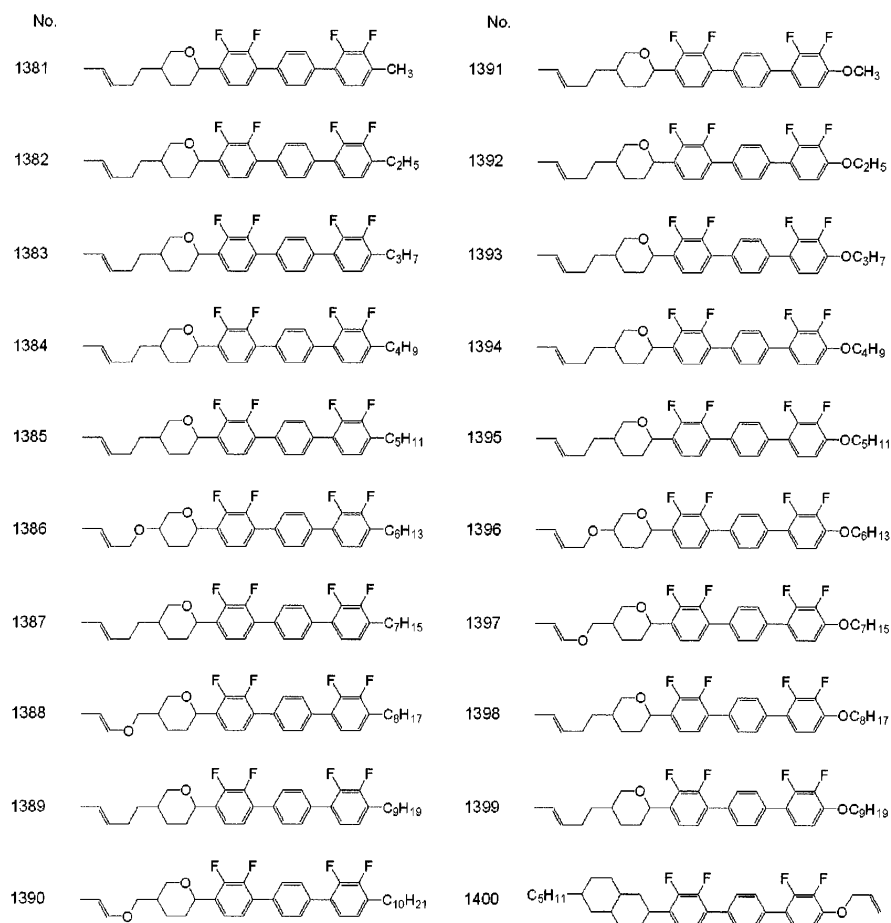
No.		No.	
1341		1351	
1342		1352	
1343		1353	
1344		1354	
1345		1355	
1346		1356	
1347		1357	
1348		1358	
1349		1359	
1350		1360	

[0714]





[0715]



[0716]

No.		No.	
1401		1411	
1402		1412	
1403		1413	
1404		1414	
1405		1415	
1406		1416	
1407		1417	
1408		1418	
1409		1419	
1410		1420	

[0717]

No.		No.	
1421		1431	
1422		1432	
1423		1433	
1424		1434	
1425		1435	
1426		1436	
1427		1437	
1428		1438	
1429		1439	
1430		1440	
		1441	

[0718]

No.		No.	
1441		1451	
1442		1452	
1443		1453	
1444		1454	
1445		1455	
1446		1456	
1447		1457	
1448		1458	
1449		1459	
1450		1460	

[0719]

No.		No.	
1461		1471	
1462		1472	
1463		1473	
1464		1474	
1465		1475	
1466		1476	
1467		1477	
1468		1478	
1469		1479	
1470		1480	

[0720]

No.		No.	
1481		1491	
1482		1492	
1483		1493	
1484		1494	
1485		1495	
1486		1496	
1487		1497	
1488		1498	
1489		1499	
1490		1500	

[0721]

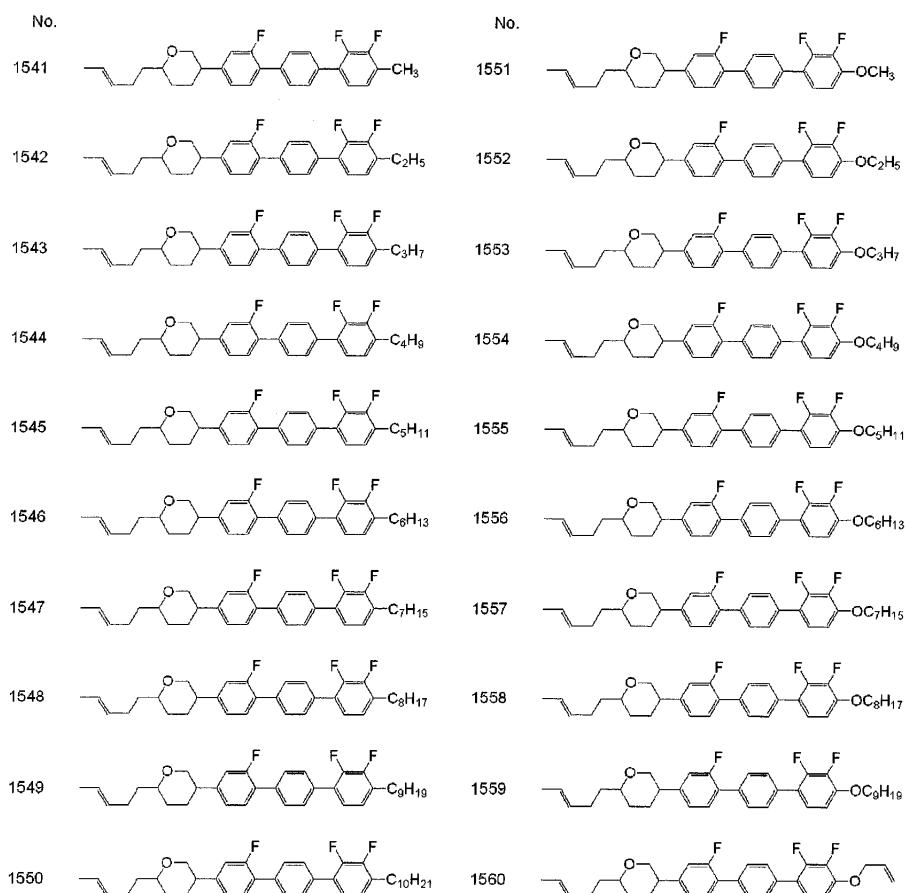
No.		No.	
1501		1511	
1502		1512	
1503		1513	
1504		1514	
1505		1515	
1506		1516	
1507		1517	
1508		1518	
1509		1519	
1510		1520	

[0722]



No.		No.	
1521		1531	
1522		1532	
1523		1533	
1524		1534	
1525		1535	
1526		1536	
1527		1537	
1528		1538	
1529		1539	
1530		1540	

[0723]



[0724]

No.		No.	
1561		1571	
1562		1572	
1563		1573	
1564		1574	
1565		1575	
1566		1576	
1567		1577	
1568		1578	
1569		1579	
1570		1580	

[0725]

No.		No.	
1581		1591	
1582		1592	
1583		1593	
1584		1594	
1585		1595	
1586		1596	
1587		1597	
1588		1598	
1589		1599	
1590		1600	

[0726]

No.		No.	
1601		1611	
1602		1612	
1603		1613	
1604		1614	
1605		1615	
1606		1616	
1607		1617	
1608		1618	
1609		1619	
1610		1620	

[0727]

No.		No.	
1621		1631	
1622		1632	
1623		1633	
1624		1634	
1625		1635	
1626		1636	
1627		1637	
1628		1638	
1629		1639	
1630		1640	

[0728]

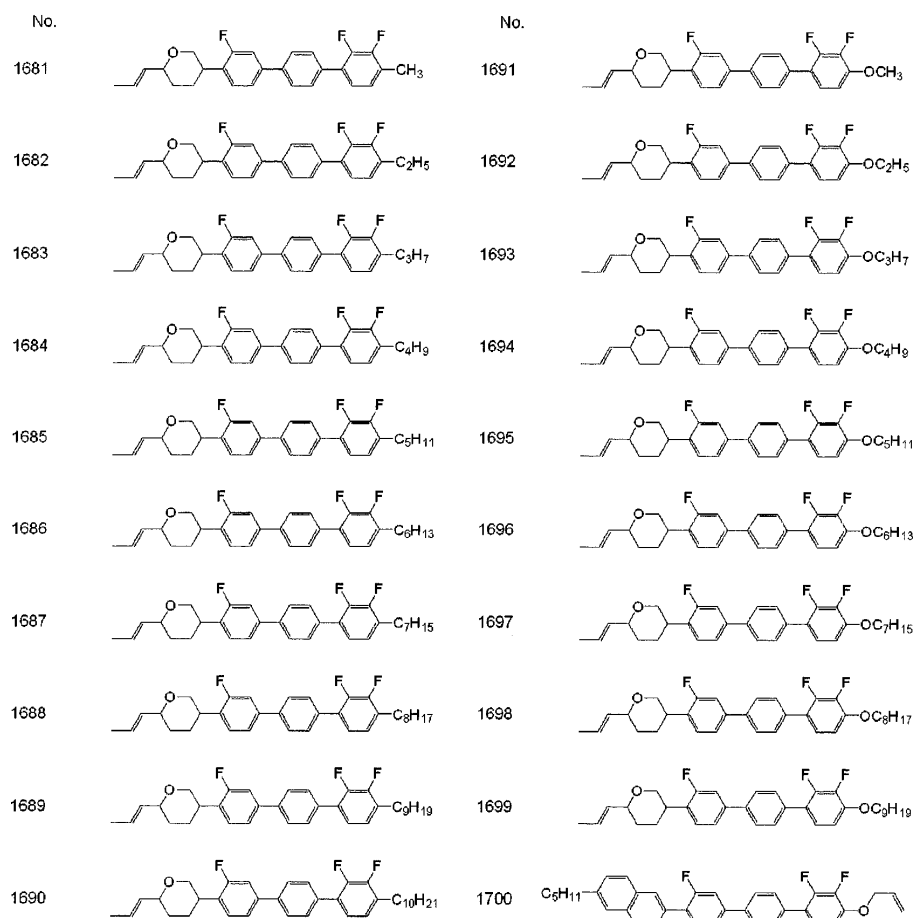
No.		No.	
1641		1651	
1642		1652	
1643		1653	
1644		1654	
1645		1655	
1646		1656	
1647		1657	
1648		1658	
1649		1659	
1650		1660	

[0729]

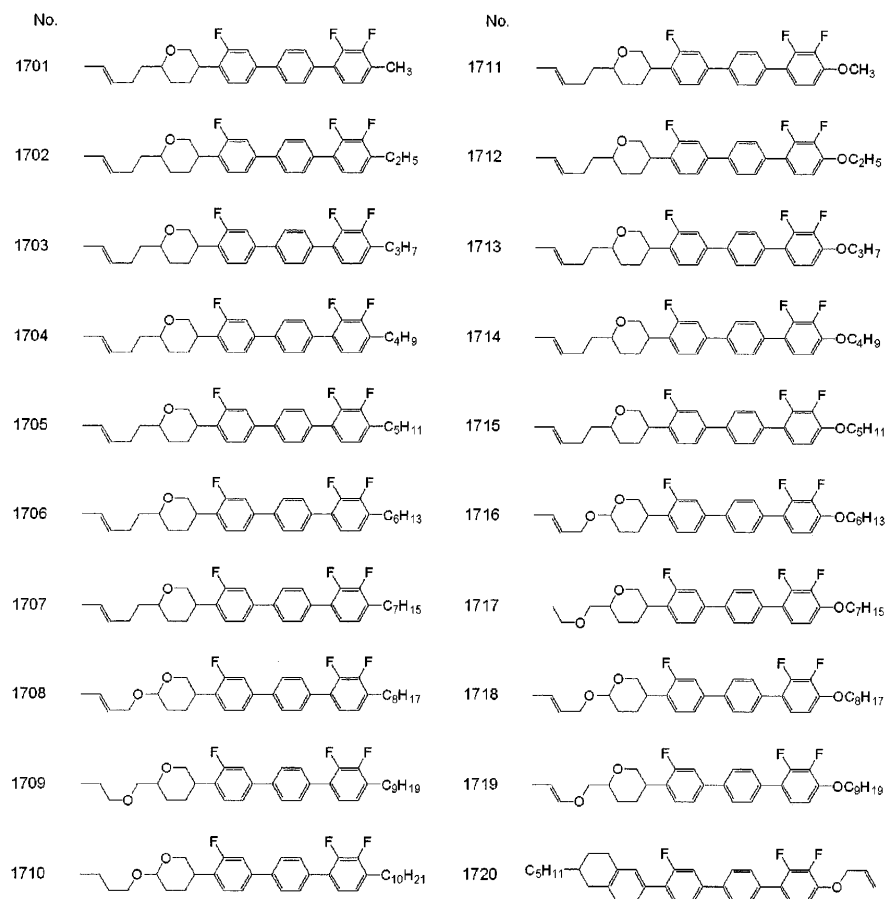
No.		No.	
1661		1671	
1662		1672	
1663		1673	
1664		1674	
1665		1675	
1666		1676	
1667		1677	
1668		1678	
1669		1679	
1670		1680	

[0730]





[0731]



[0732]

No.		No.	
1721		1731	
1722		1732	
1723		1733	
1724		1734	
1725		1735	
1726		1736	
1727		1737	
1728		1738	
1729		1739	
1730		1740	

[0733]

No. 1741		No. 1751	
1742		1752	
1743		1753	
1744		1754	
1745		1755	
1746		1756	
1747		1757	
1748		1758	
1749		1759	
1750		1760	

[0734]

No.		No.	
1761		1771	
1762		1772	
1763		1773	
1764		1774	
1765		1775	
1766		1776	
1767		1777	
1768		1778	
1769		1779	
1770		1780	

[0735]

No.		No.	
1781		1791	
1782		1792	
1783		1793	
1784		1794	
1785		1795	
1786		1796	
1787		1797	
1788		1798	
1789		1799	
1790		1800	

[0736]

No.		No.	
1801		1811	
1802		1812	
1803		1813	
1804		1814	
1805		1815	
1806		1816	
1807		1817	
1808		1818	
1809		1819	
1810		1820	

[0737]

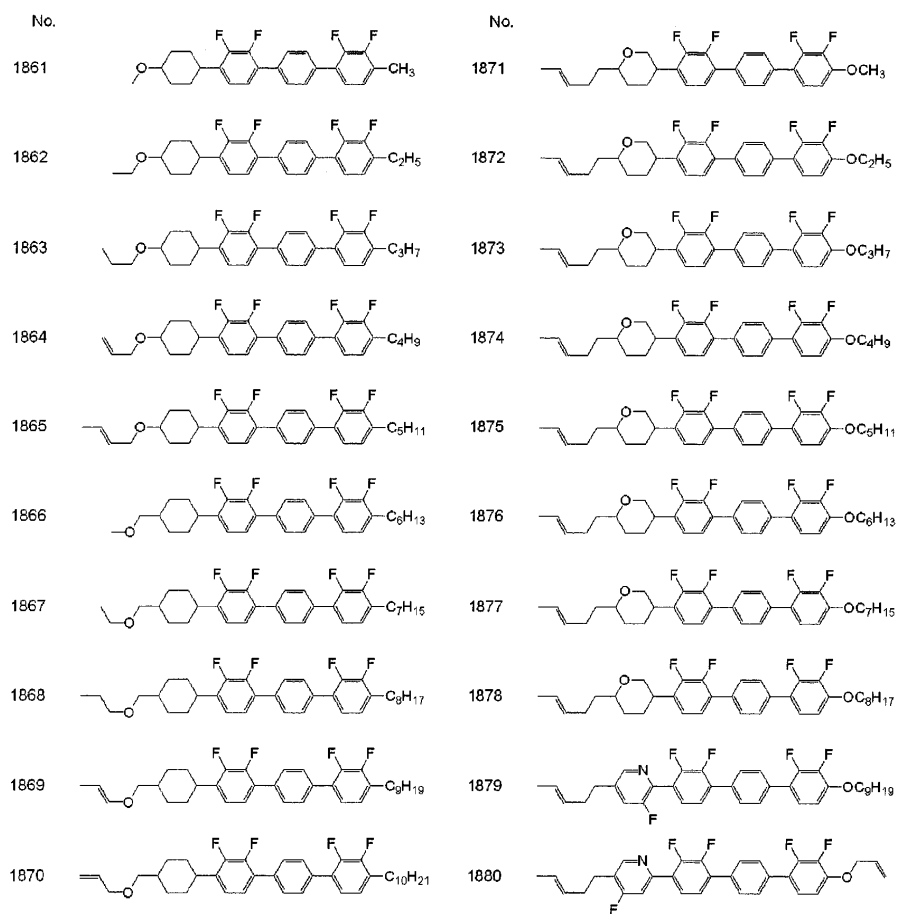
No.		No.	
1821		1831	
1822		1832	
1823		1833	
1824		1834	
1825		1835	
1826		1836	
1827		1837	
1828		1838	
1829		1839	
1830		1840	

[0738]



No.		No.	
1841		1851	
1842		1852	
1843		1853	
1844		1854	
1845		1855	
1846		1856	
1847		1857	
1848		1858	
1849		1859	
1850		1860	

[0739]



[0740]

No.		No.	
1881		1891	
1882		1892	
1883		1893	
1884		1894	
1885		1895	
1886		1896	
1887		1897	
1888		1898	
1889		1899	
1890		1900	

[0741]

No.		No.	
1901		1911	
1902		1912	
1903		1913	
1904		1914	
1905		1915	
1906		1916	
1907		1917	
1908		1918	
1909		1919	
1910		1920	

[0742]

No.		No.	
1921		1931	
1922		1932	
1923		1933	
1924		1934	
1925		1935	
1926		1936	
1927		1937	
1928		1938	
1929		1939	
1930		1940	

[0743]

No.		No.	
1941		1951	
1942		1952	
1943		1953	
1944		1954	
1945		1955	
1946		1956	
1947		1957	
1948		1958	
1949		1959	
1950		1960	

[0744]

No.		No.	
1961		1971	
1962		1972	
1963		1973	
1964		1974	
1965		1975	
1966		1976	
1967		1977	
1968		1978	
1969		1979	
1970		1980	

[0745]

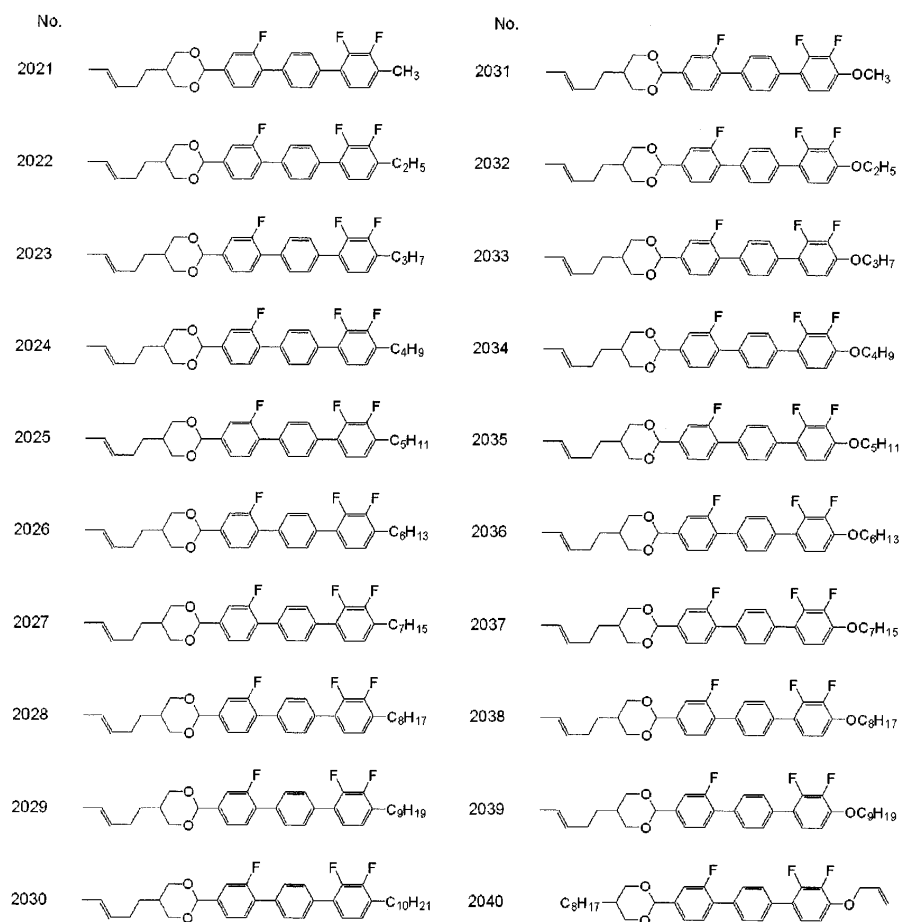
No.		No.	
1981		1991	
1982		1992	
1983		1993	
1984		1994	
1985		1995	
1986		1996	
1987		1997	
1988		1998	
1989		1999	
1990		2000	

[0746]



No.		No.	
2001		2011	
2002		2012	
2003		2013	
2004		2014	
2005		2015	
2006		2016	
2007		2017	
2008		2018	
2009		2019	
2010		2020	

[0747]



[0748]

No.		No.	
2041		2051	
2042		2052	
2043		2053	
2044		2054	
2045		2055	
2046		2056	
2047		2057	
2048		2058	
2049		2059	
2050		2060	

[0749]

No.		No.	
2061		2071	
2062		2072	
2063		2073	
2064		2074	
2065		2075	
2066		2076	
2067		2077	
2068		2078	
2069		2079	
2070		2080	

[0750]

No.		No.	
2081		2091	
2082		2092	
2083		2093	
2084		2094	
2085		2095	
2086		2096	
2087		2097	
2088		2098	
2089		2099	
2090		2100	

[0751]

No.		No.	
2101		2111	
2102		2112	
2103		2113	
2104		2114	
2105		2115	
2106		2116	
2107		2117	
2108		2118	
2109		2119	
2110		2120	

[0752]

No.		No.	
2121		2131	
2122		2132	
2123		2133	
2124		2134	
2125		2135	
2126		2136	
2127		2137	
2128		2138	
2129		2139	
2130		2140	

[0753]

No.		No.	
2141		2151	
2142		2152	
2143		2153	
2144		2154	
2145		2155	
2146		2156	
2147		2157	
2148		2158	
2149		2159	
2150		2160	

[0754]



No.		No.	
2161		2171	
2162		2172	
2163		2173	
2164		2174	
2165		2175	
2166		2176	
2167		2177	
2168		2178	
2169		2179	
2170		2180	

[0755]

No.		No.	
2181		2191	
2182		2192	
2183		2193	
2184		2194	
2185		2195	
2186		2196	
2187		2197	
2188		2198	
2189		2199	
2190		2200	

[0756]

No.		No.	
2201		2211	
2202		2212	
2203		2213	
2204		2214	
2205		2215	
2206		2216	
2207		2217	
2208		2218	
2209		2219	
2210		2220	

[0757]

No.		No.	
2221		2231	
2222		2232	
2223		2233	
2224		2234	
2225		2235	
2226		2236	
2227		2237	
2228		2238	
2229		2239	
2230		2240	

[0758]

No.		No.	
2241		2251	
2242		2252	
2243		2253	
2244		2254	
2245		2255	
2246		2256	
2247		2257	
2248		2258	
2249		2259	
2250		2260	

[0759]

No.		No.	
2261		2271	
2262		2272	
2263		2273	
2264		2274	
2265		2275	
2266		2276	
2267		2277	
2268		2278	
2269		2279	
2270		2280	

[0760]

No.		No.	
2281		2291	
2282		2292	
2283		2293	
2284		2294	
2285		2295	
2286		2296	
2287		2297	
2288		2298	
2289		2299	
2290		2300	

[0761]

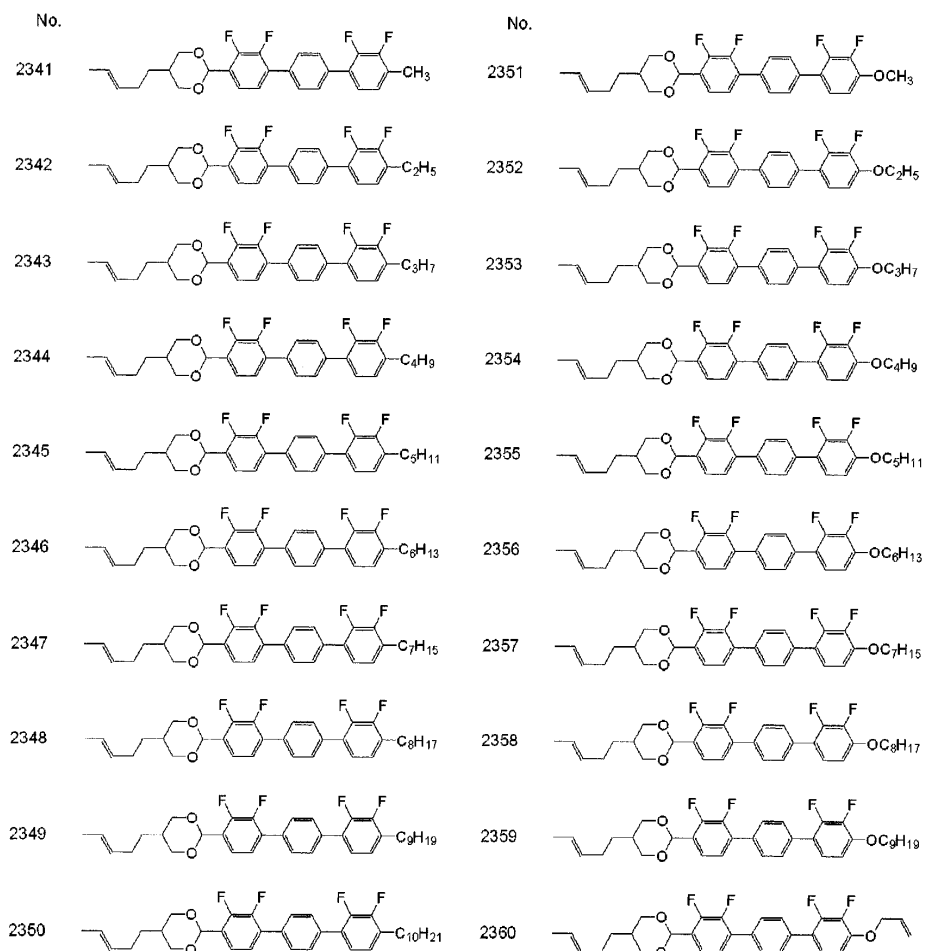
No.		No.	
2301		2311	
2302		2312	
2303		2313	
2304		2314	
2305		2315	
2306		2316	
2307		2317	
2308		2318	
2309		2319	
2310		2320	

[0762]

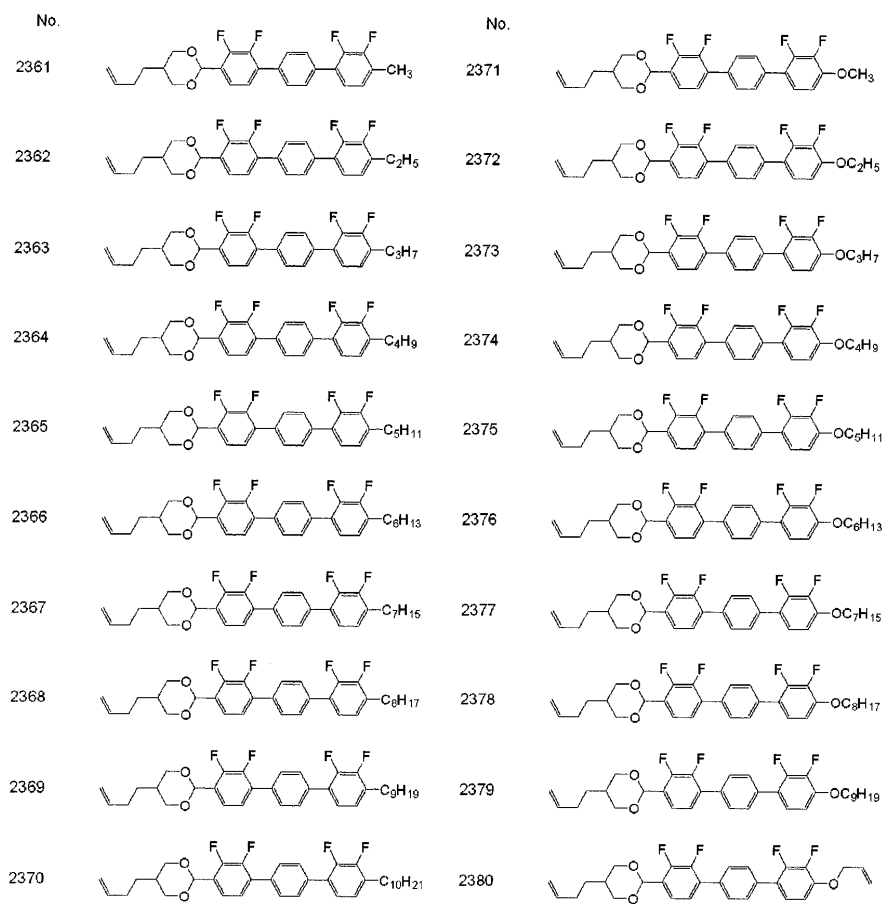


No.		No.	
2321		2331	
2322		2332	
2323		2333	
2324		2334	
2325		2335	
2326		2336	
2327		2337	
2328		2338	
2329		2339	
2330		2340	

[0763]



[0764]



[0765]

No.		No.	
2381		2391	
2382		2392	
2383		2393	
2384		2394	
2385		2395	
2386		2396	
2387		2397	
2388		2398	
2389		2399	
2390		2400	

[0766]

No.		No.	
2401		2411	
2402		2412	
2403		2413	
2404		2414	
2405		2415	
2406		2416	
2407		2417	
2408		2418	
2409		2419	
2410		2420	

[0767]

No.		No.	
2421		2431	
2422		2432	
2423		2433	
2424		2434	
2425		2435	
2426		2436	
2427		2437	
2428		2438	
2429		2439	
2430		2440	

[0768]

No.		No.	
2441		2451	
2442		2452	
2443		2453	
2444		2454	
2445		2455	
2446		2456	
2447		2457	
2448		2458	
2449		2459	
2450		2460	

[0769]

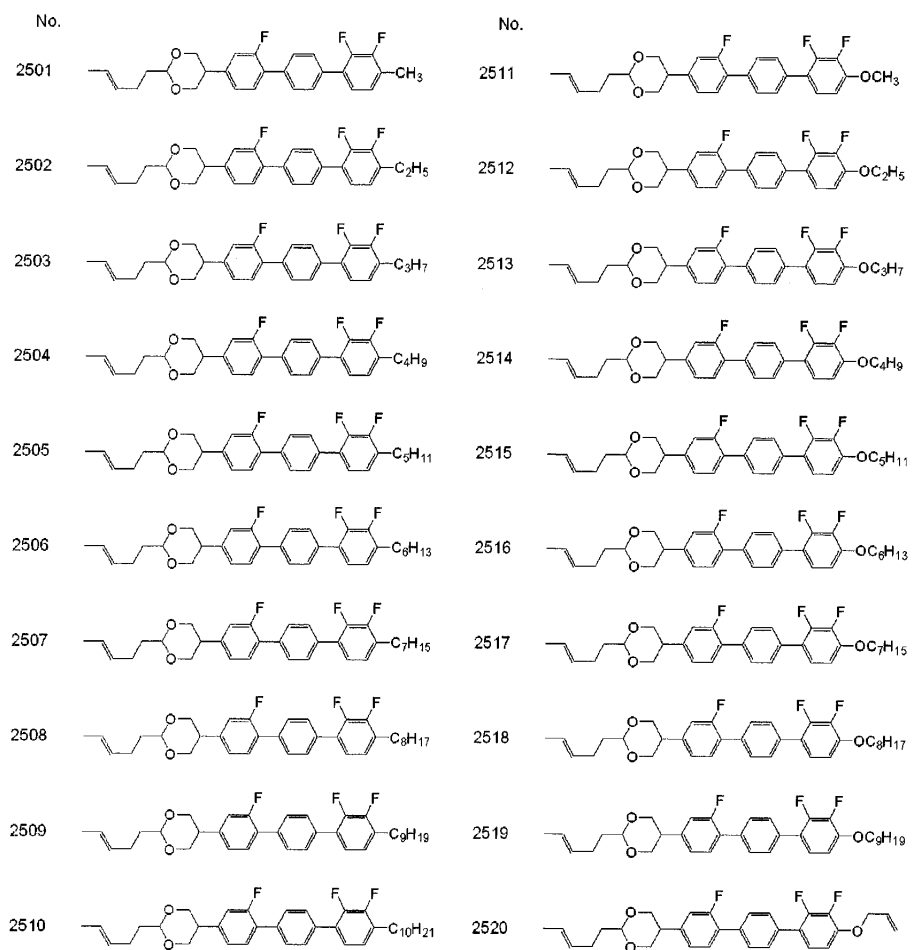
No.		No.	
2461		2471	
2462		2472	
2463		2473	
2464		2474	
2465		2475	
2466		2476	
2467		2477	
2468		2478	
2469		2479	
2470		2480	

[0770]



No.		No.	
2481		2491	
2482		2492	
2483		2493	
2484		2494	
2485		2495	
2486		2496	
2487		2497	
2488		2498	
2489		2499	
2490		2500	

[0771]



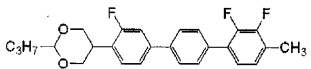
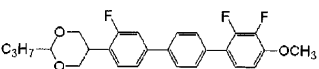
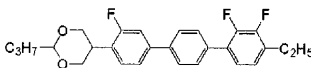
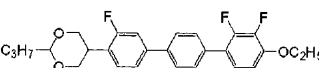
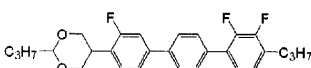
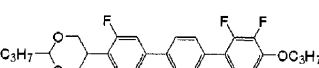
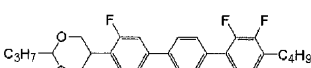
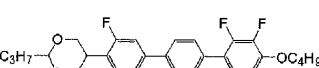
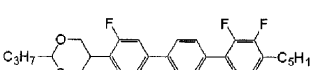
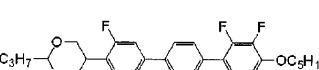
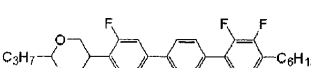
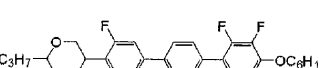
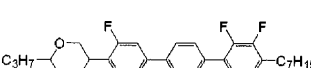
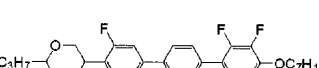
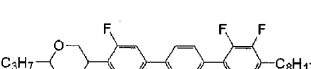
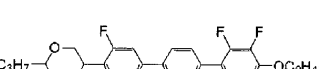
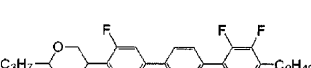
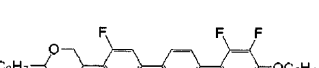
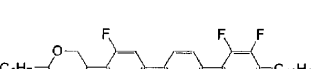
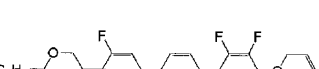
[0772]

No.		No.	
2521		2531	
2522		2532	
2523		2533	
2524		2534	
2525		2535	
2526		2536	
2527		2537	
2528		2538	
2529		2539	
2530		2540	

[0773]

No.		No.	
2541		2551	
2542		2552	
2543		2553	
2544		2554	
2545		2555	
2546		2556	
2547		2557	
2548		2558	
2549		2559	
2550		2560	

[0774]

No.		No.	
2561		2571	
2562		2572	
2563		2573	
2564		2574	
2565		2575	
2566		2576	
2567		2577	
2568		2578	
2569		2579	
2570		2580	

[0775]

No.		No.	
2581		2591	
2582		2592	
2583		2593	
2584		2594	
2585		2595	
2586		2596	
2587		2597	
2588		2598	
2589		2599	
2590		2600	

[0776]

No.		No.	
2601		2611	
2602		2612	
2603		2613	
2604		2614	
2605		2615	
2606		2616	
2607		2617	
2608		2618	
2609		2619	
2610		2620	

[0777]

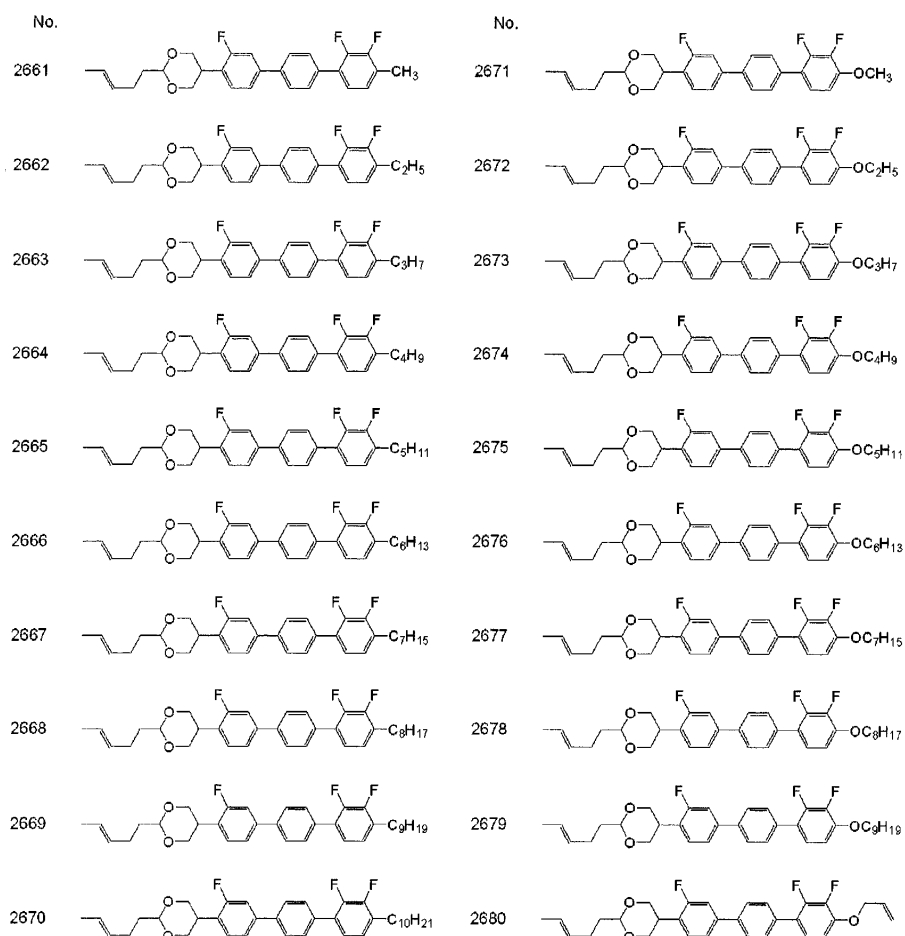
No.		No.	
2621		2631	
2622		2632	
2623		2633	
2624		2634	
2625		2635	
2626		2636	
2627		2637	
2628		2638	
2629		2639	
2630		2640	

[0778]



No.		No.	
2641		2651	
2642		2652	
2643		2653	
2644		2654	
2645		2655	
2646		2656	
2647		2657	
2648		2658	
2649		2659	
2650		2660	

[0779]



[0780]

No.		No.	
2681		2691	
2682		2692	
2683		2693	
2684		2694	
2685		2695	
2686		2696	
2687		2697	
2688		2698	
2689		2699	
2690		2700	

[0781]

No.		No.	
2701		2711	
2702		2712	
2703		2713	
2704		2714	
2705		2715	
2706		2716	
2707		2717	
2708		2718	
2709		2719	
2710		2720	

[0782]

No.		No.	
2721		2731	
2722		2732	
2723		2733	
2724		2734	
2725		2735	
2726		2736	
2727		2737	
2728		2738	
2729		2739	
2730		2740	

[0783]

No.		No.	
2741		2751	
2742		2752	
2743		2753	
2744		2754	
2745		2755	
2746		2756	
2747		2757	
2748		2758	
2749		2759	
2750		2760	

[0784]

No.		No.	
2761		2771	
2762		2772	
2763		2773	
2764		2774	
2765		2775	
2766		2776	
2767		2777	
2768		2778	
2769		2779	
2770		2780	

[0785]

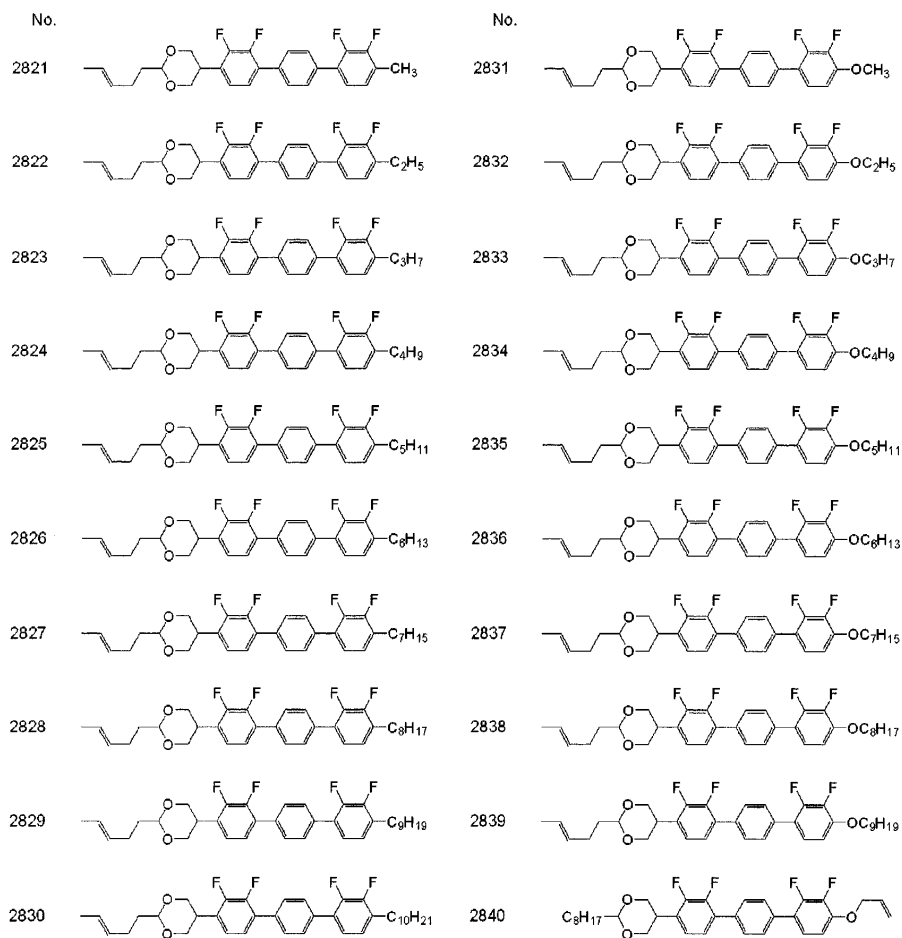
No.		No.	
2781		2791	
2782		2792	
2783		2793	
2784		2794	
2785		2795	
2786		2796	
2787		2797	
2788		2798	
2789		2799	
2790		2800	

[0786]



No.		No.	
2801		2811	
2802		2812	
2803		2813	
2804		2814	
2805		2815	
2806		2816	
2807		2817	
2808		2818	
2809		2819	
2810		2820	

[0787]



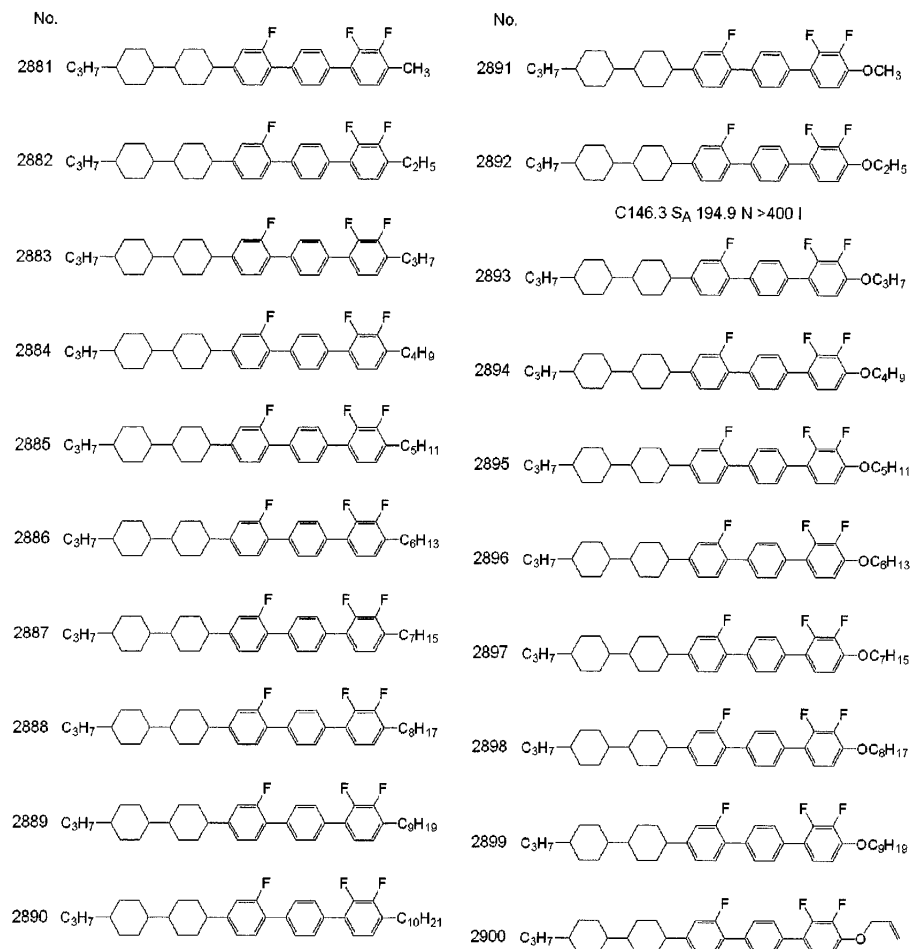
[0788]

No.		No.	
2841		2851	
2842		2852	
2843		2853	
2844		2854	
2845		2855	
2846		2856	
2847		2857	
2848		2858	
2849		2859	
2850		2860	

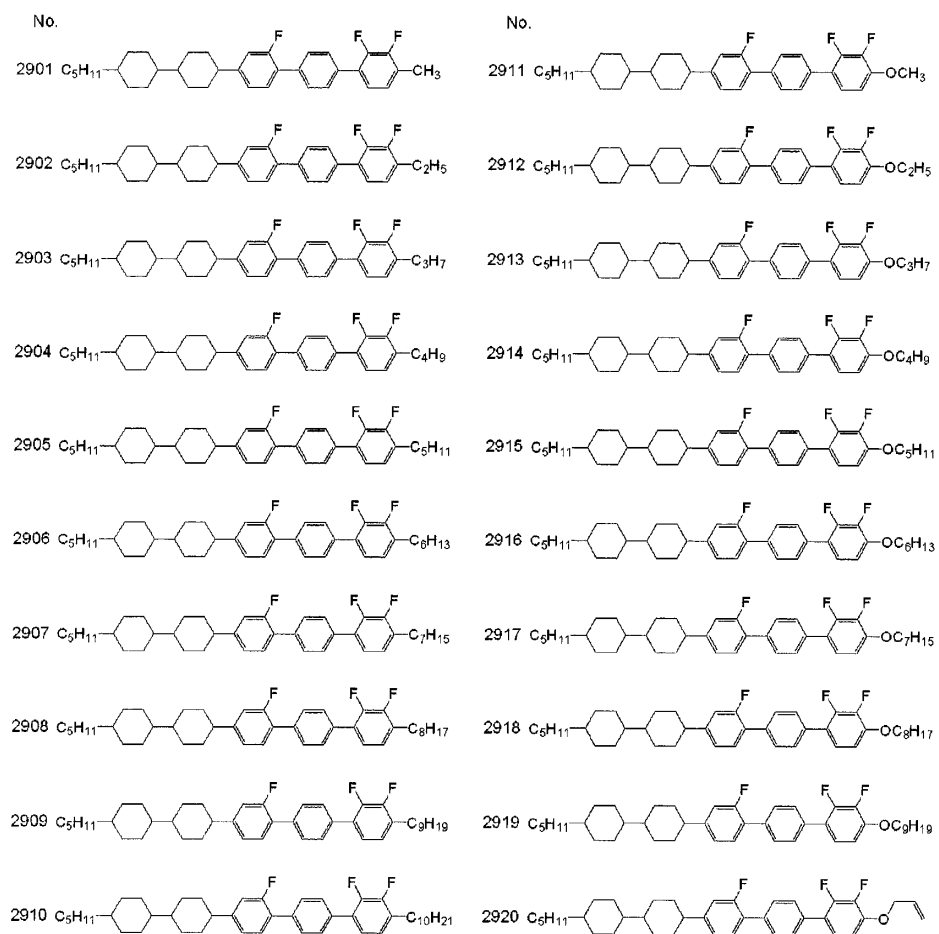
[0789]

No. 2861		No. 2871	
2862		2872	
2863		2873	
2864		2874	
2865		2875	
2866		2876	
2867		2877	
2868		2878	
2869		2879	
2870		2880	

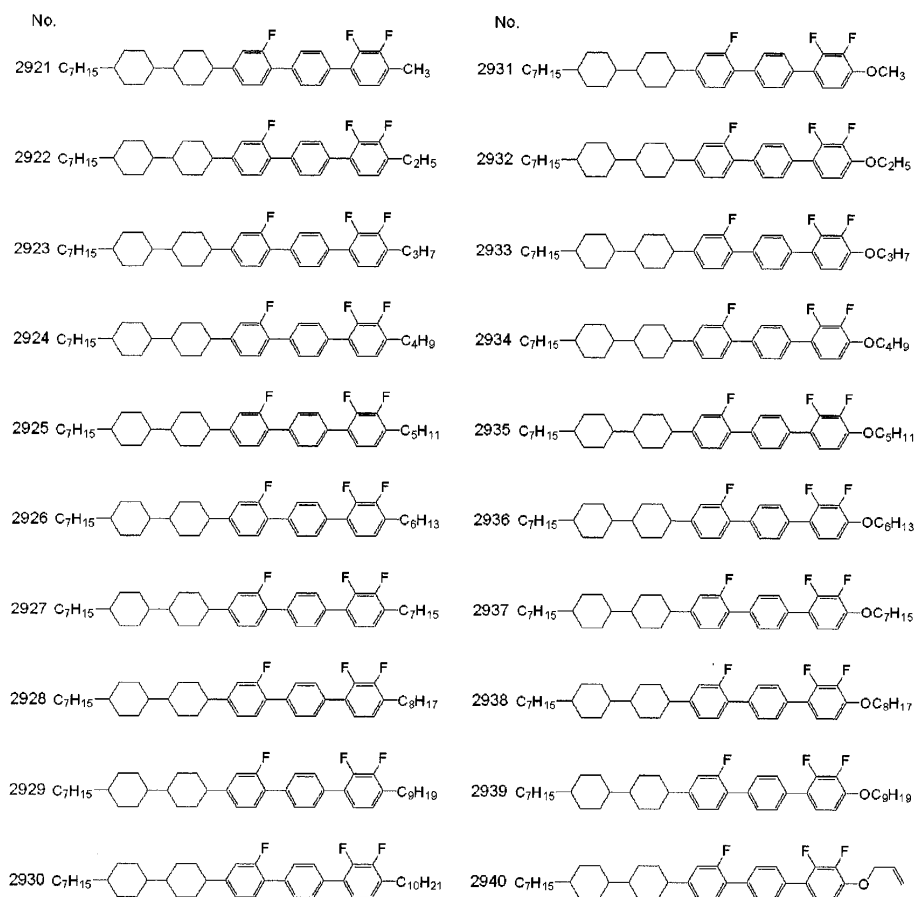
[0790]



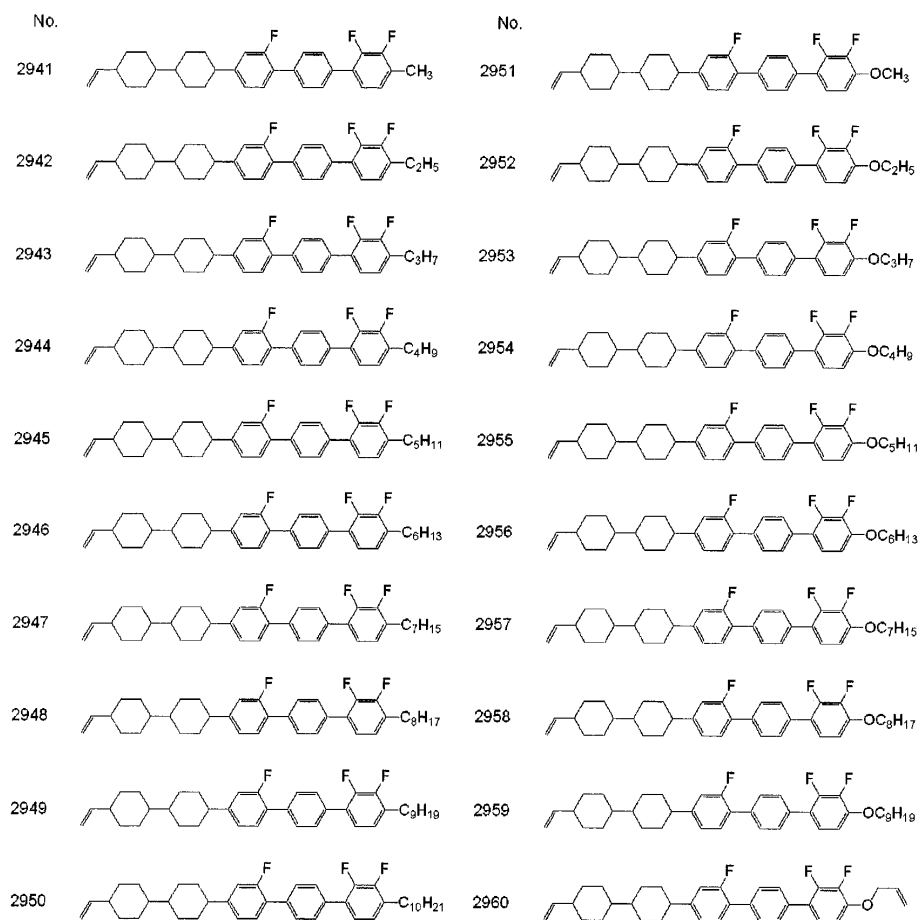
[0791]



[0792]

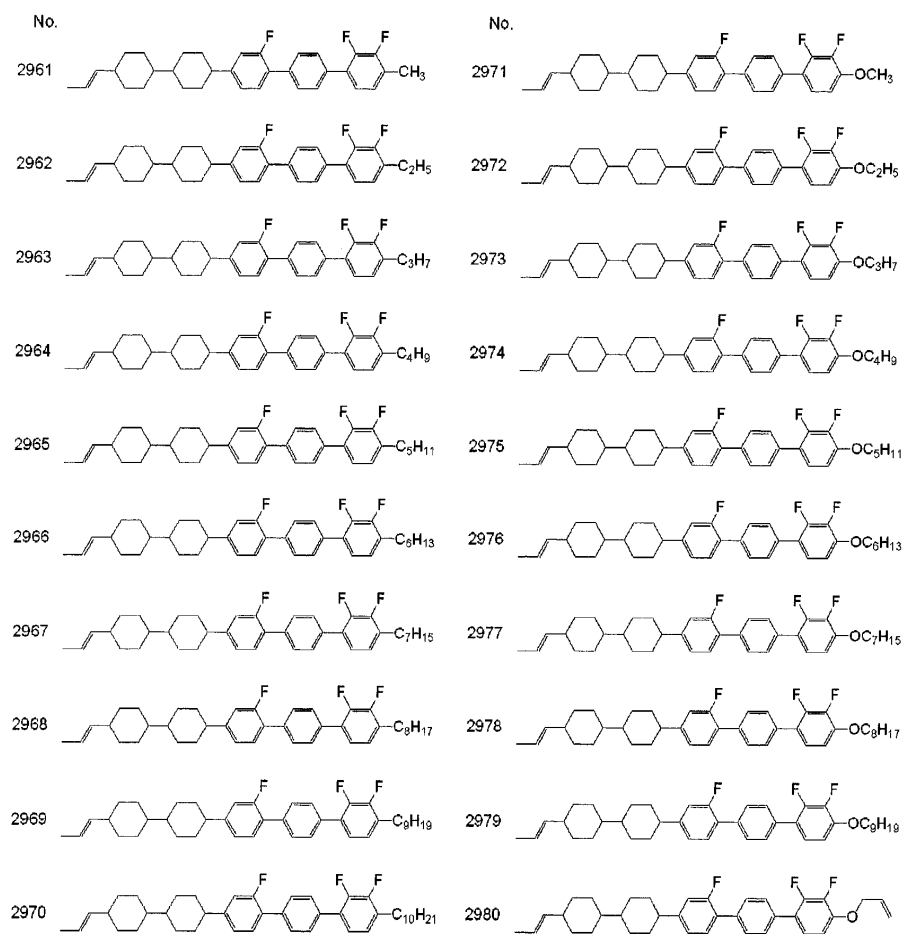


[0793]

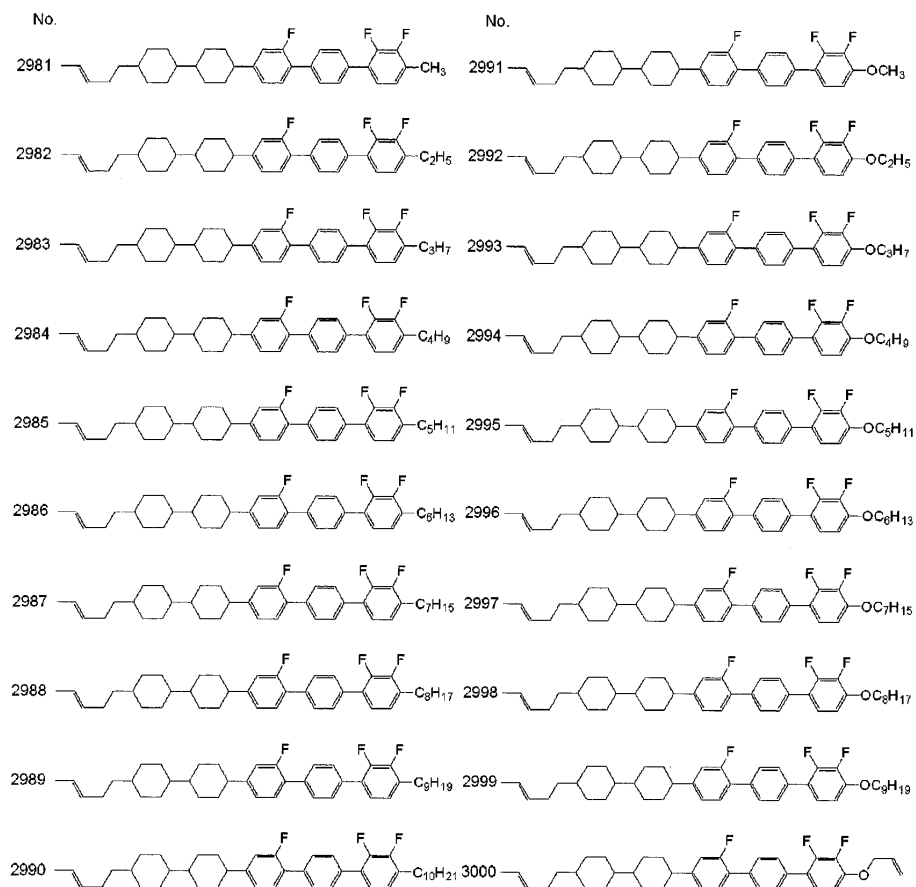


[0794]

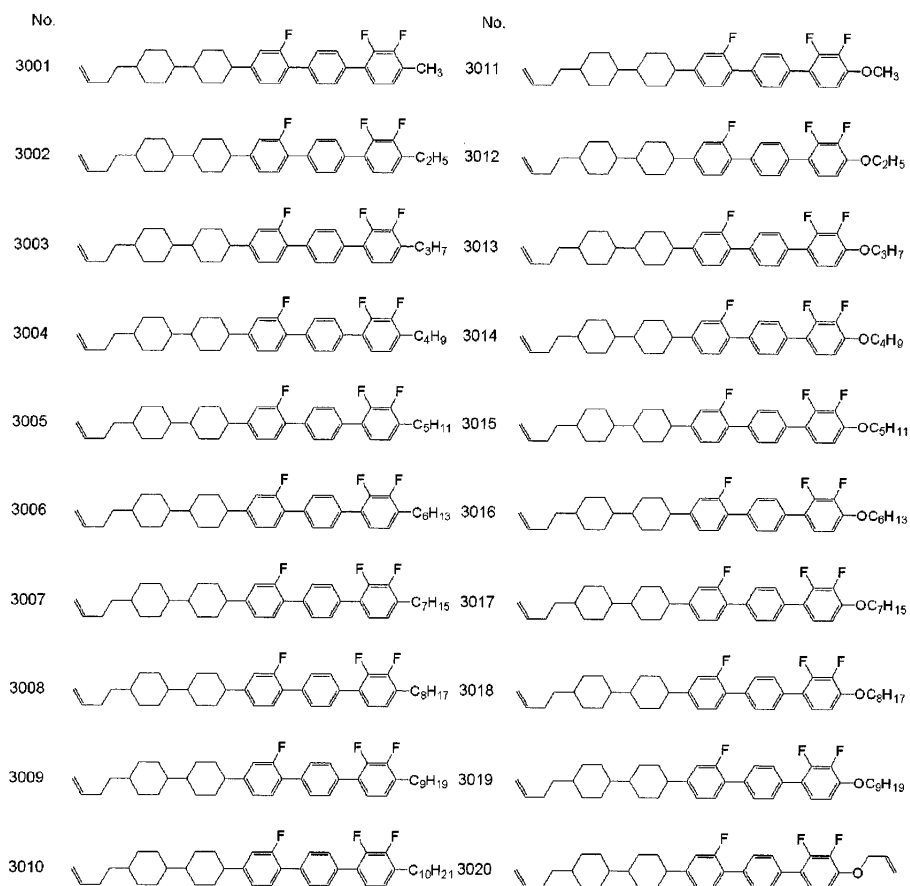




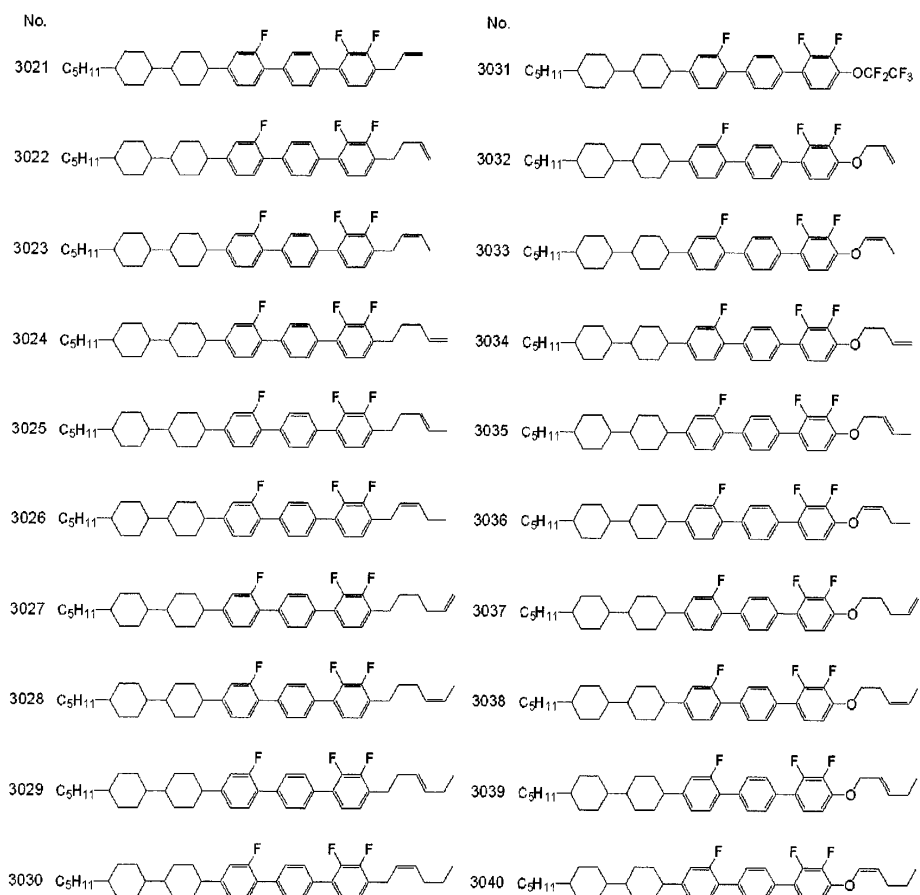
[0795]



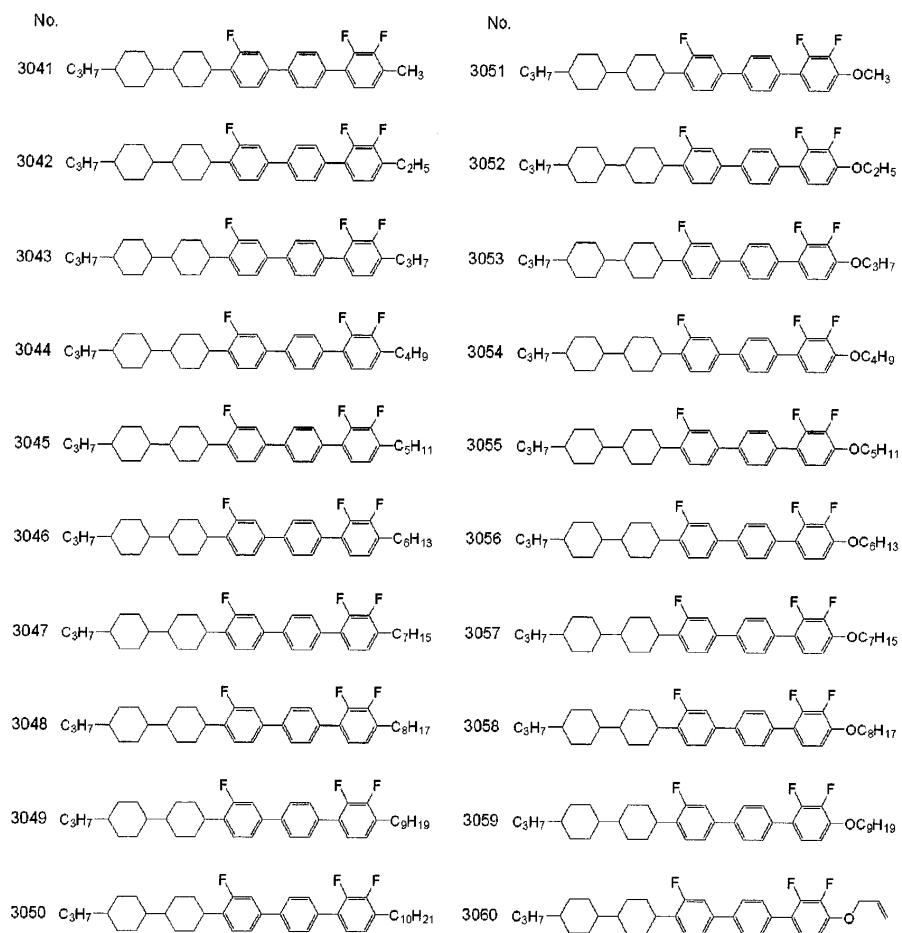
[0796]



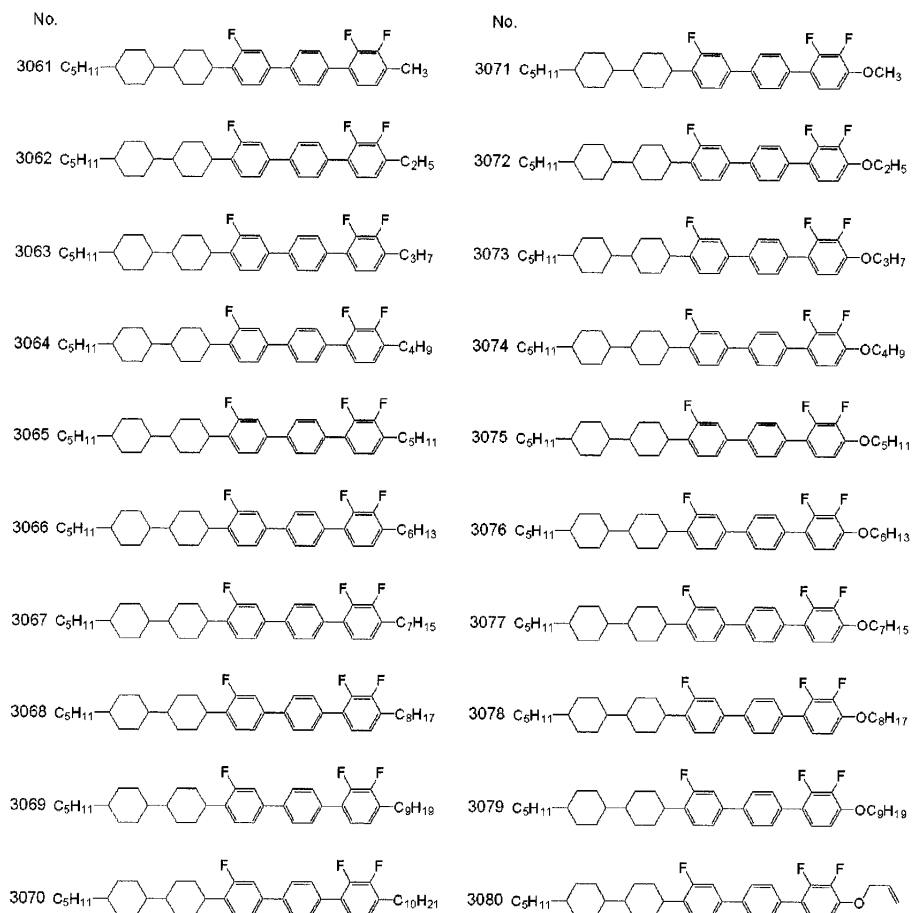
[0797]



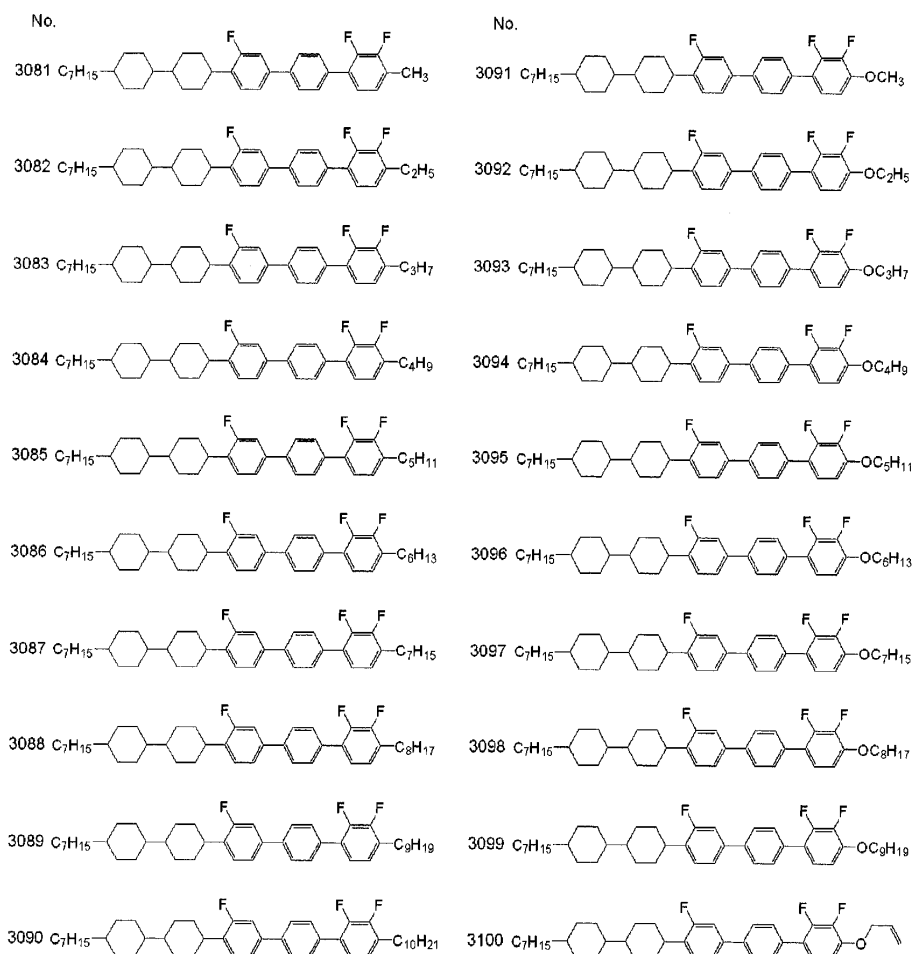
[0798]



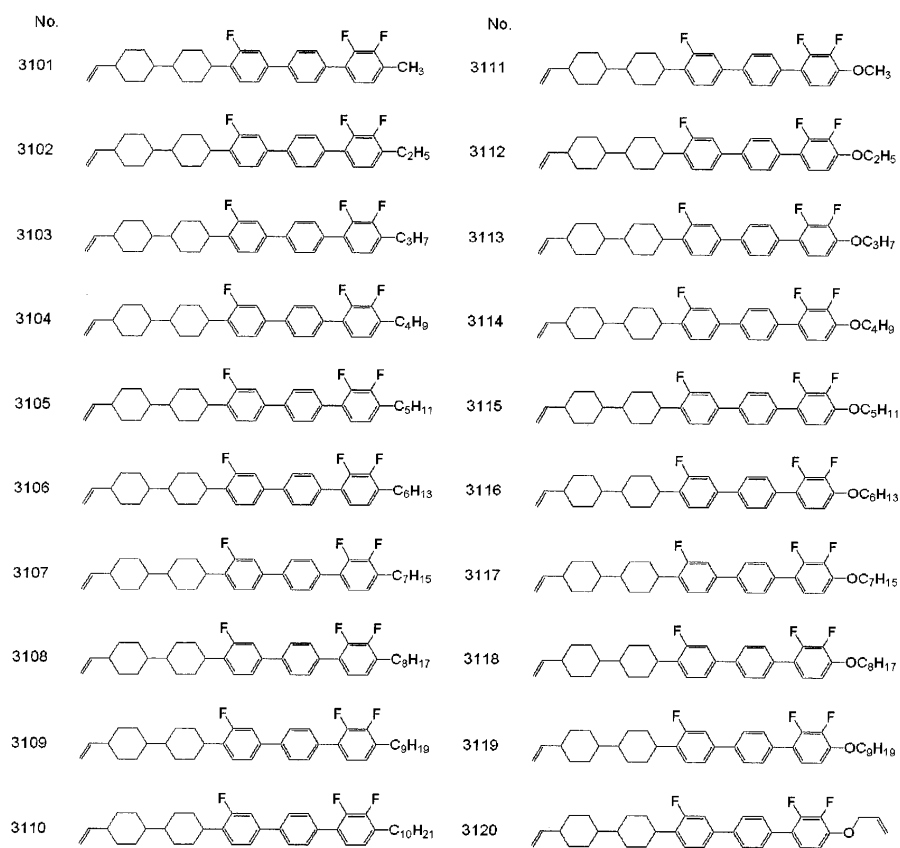
[0799]



[0800]

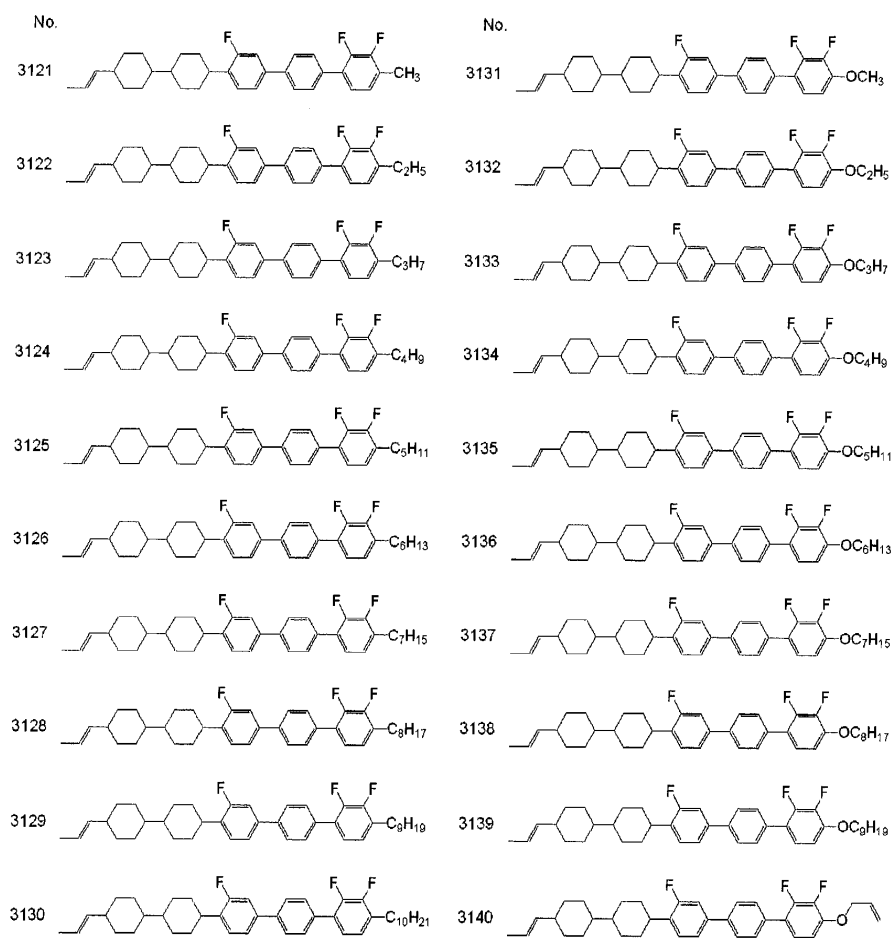


[0801]

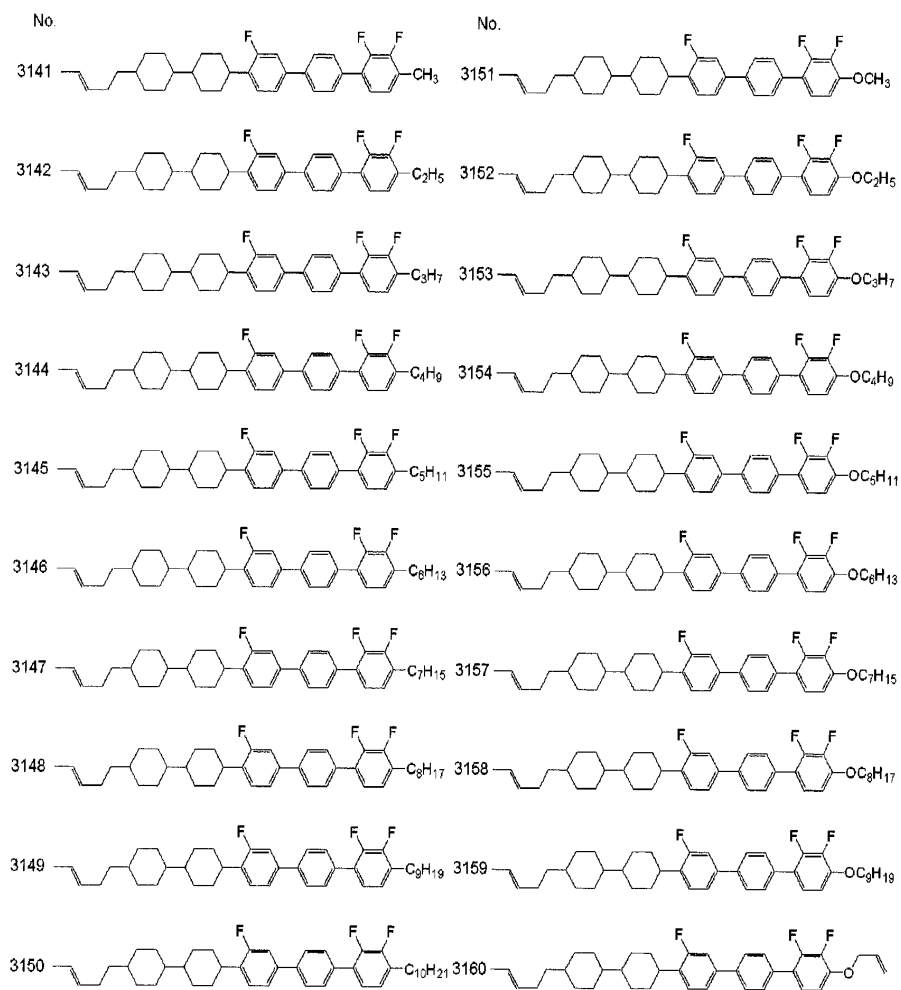


[0802]

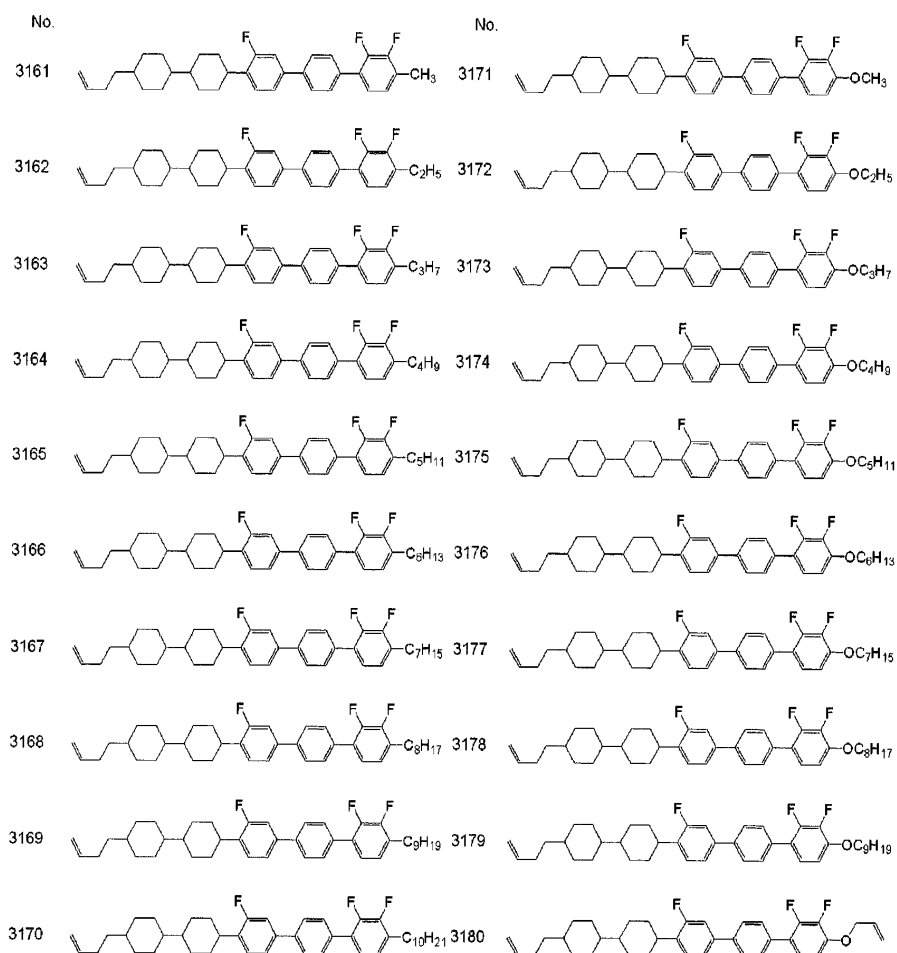




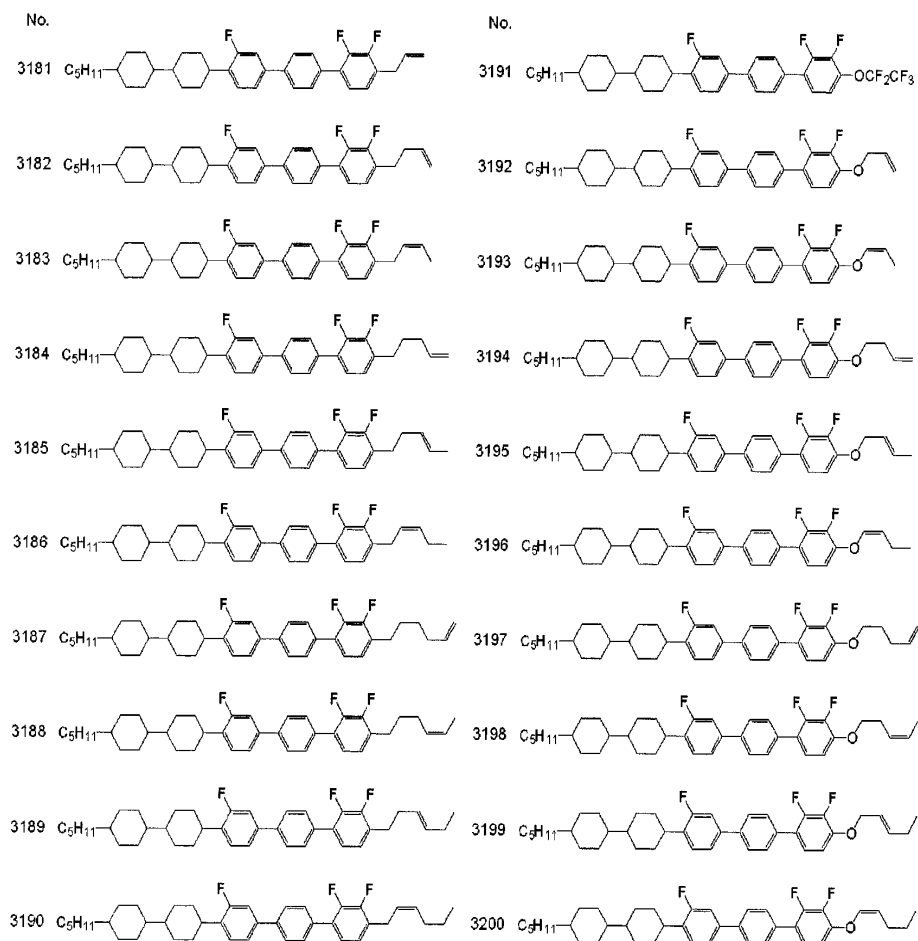
[0803]



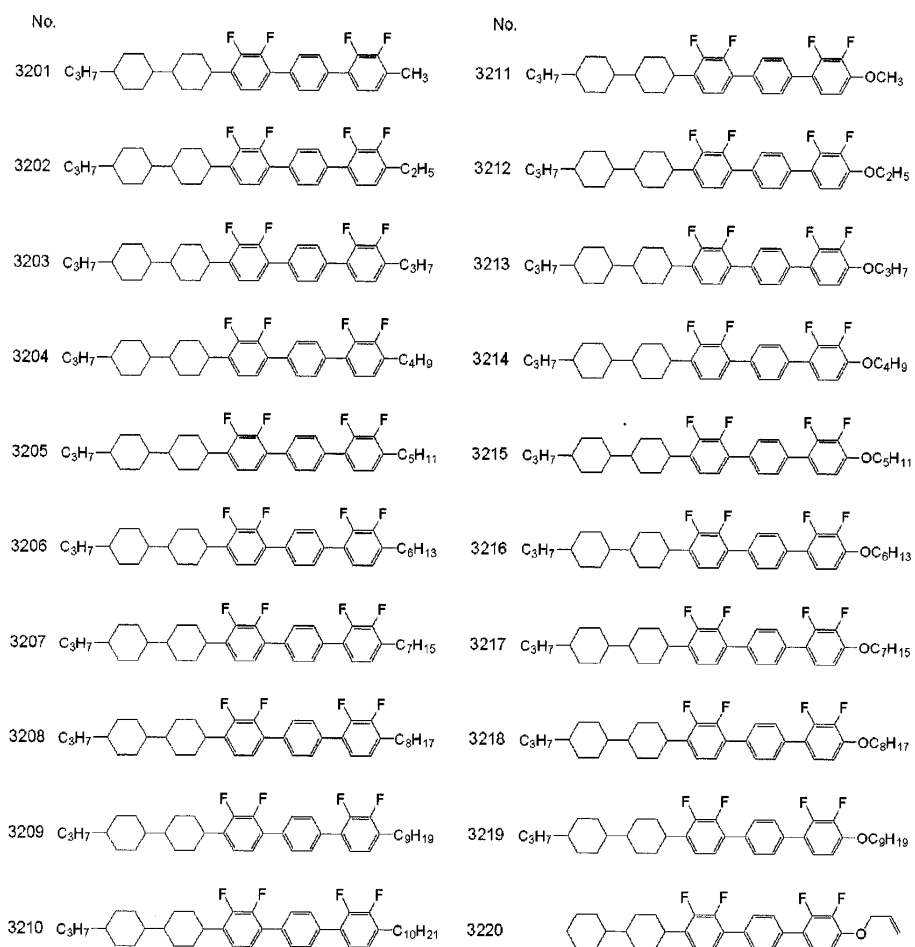
[0804]



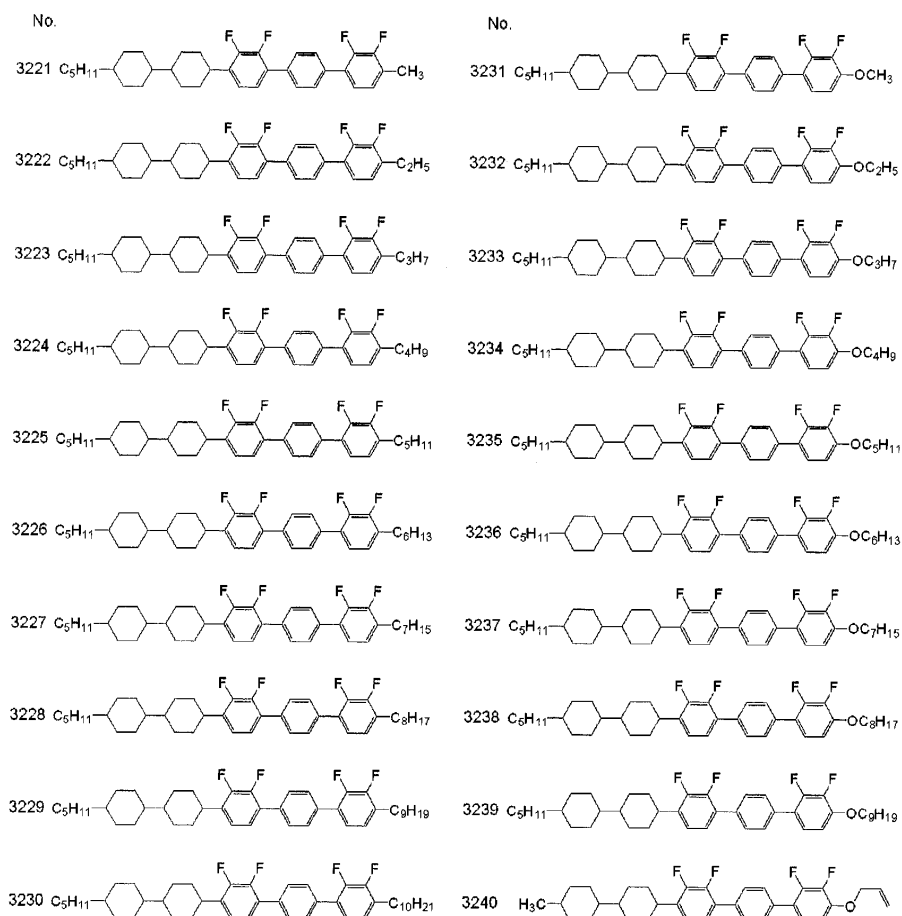
[0805]



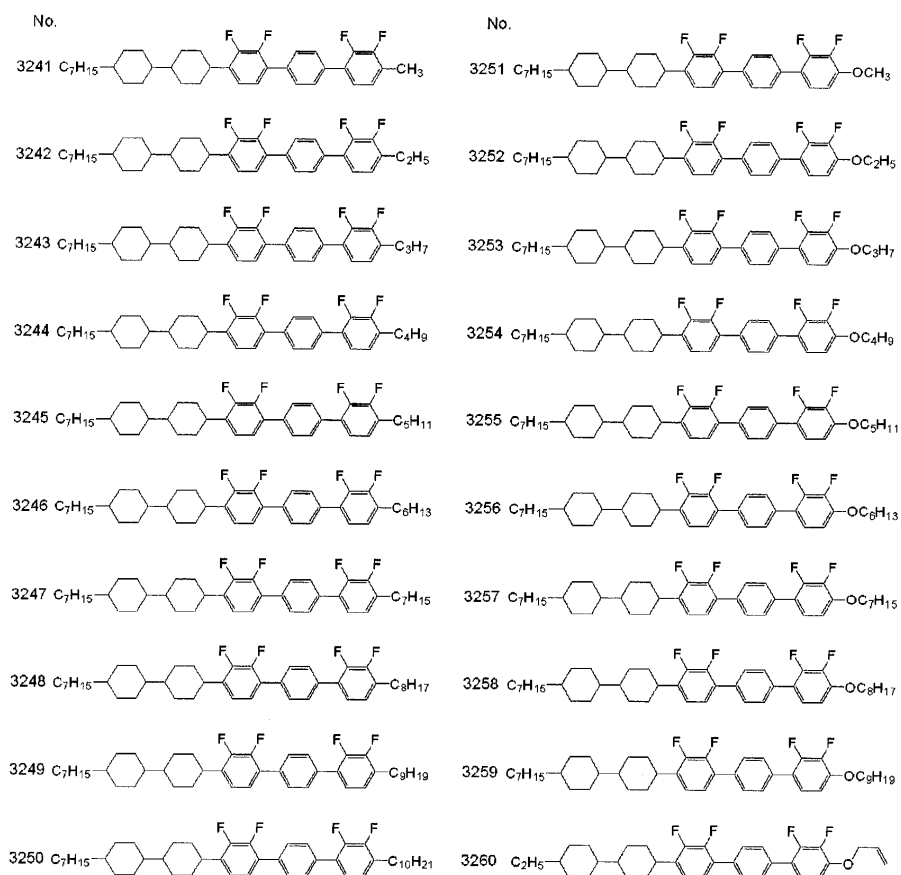
[0806]



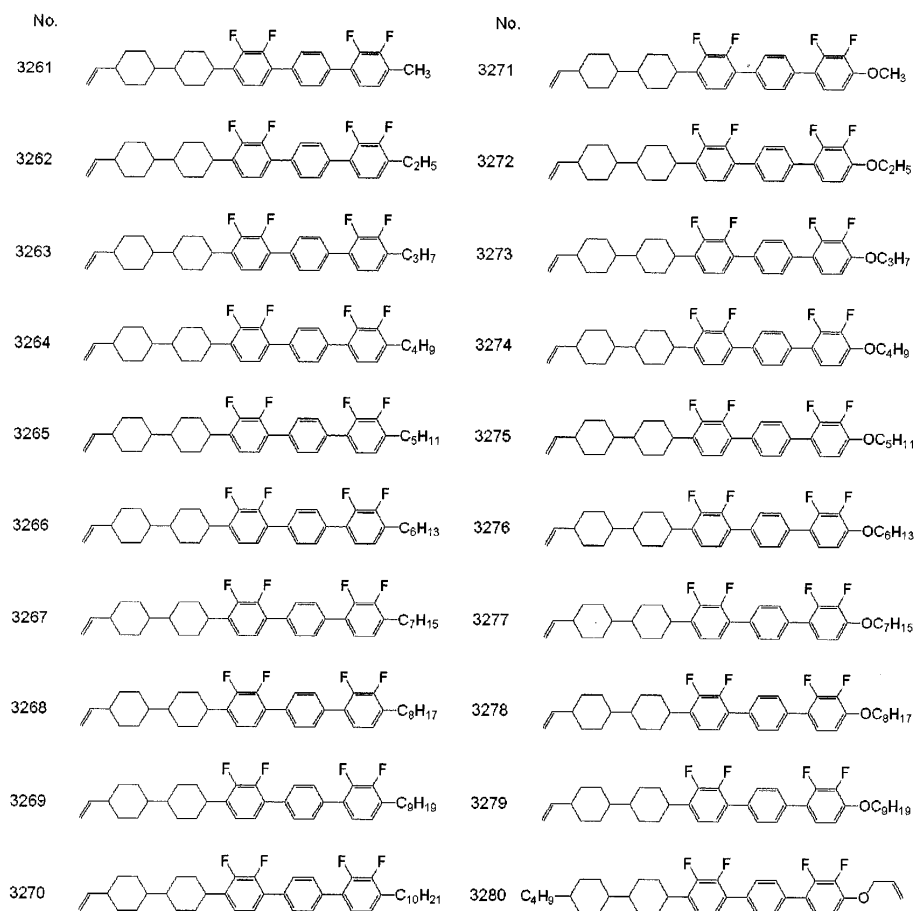
[0807]



[0808]

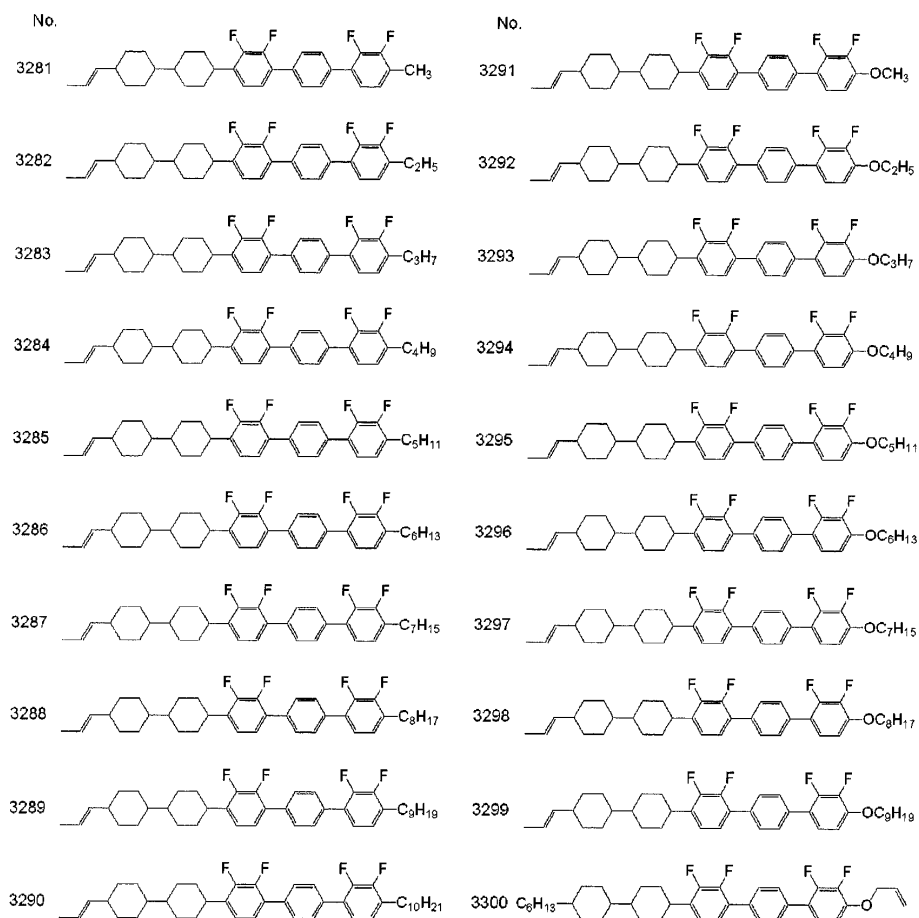


[0809]

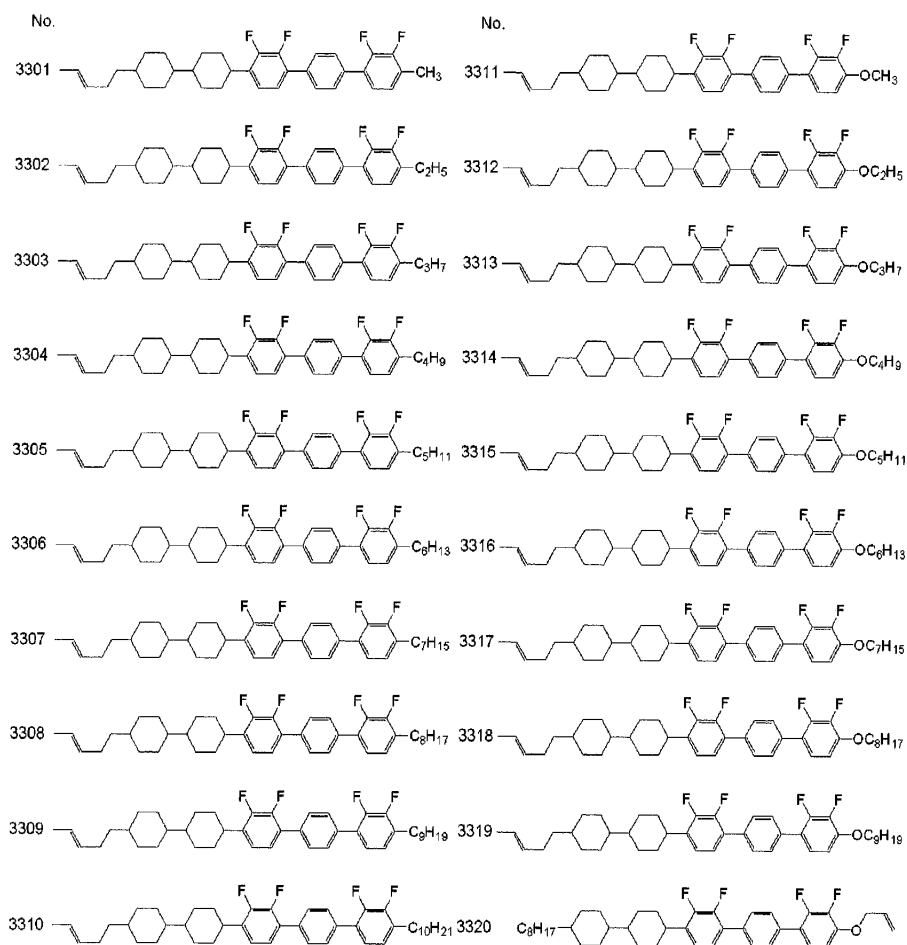


[0810]

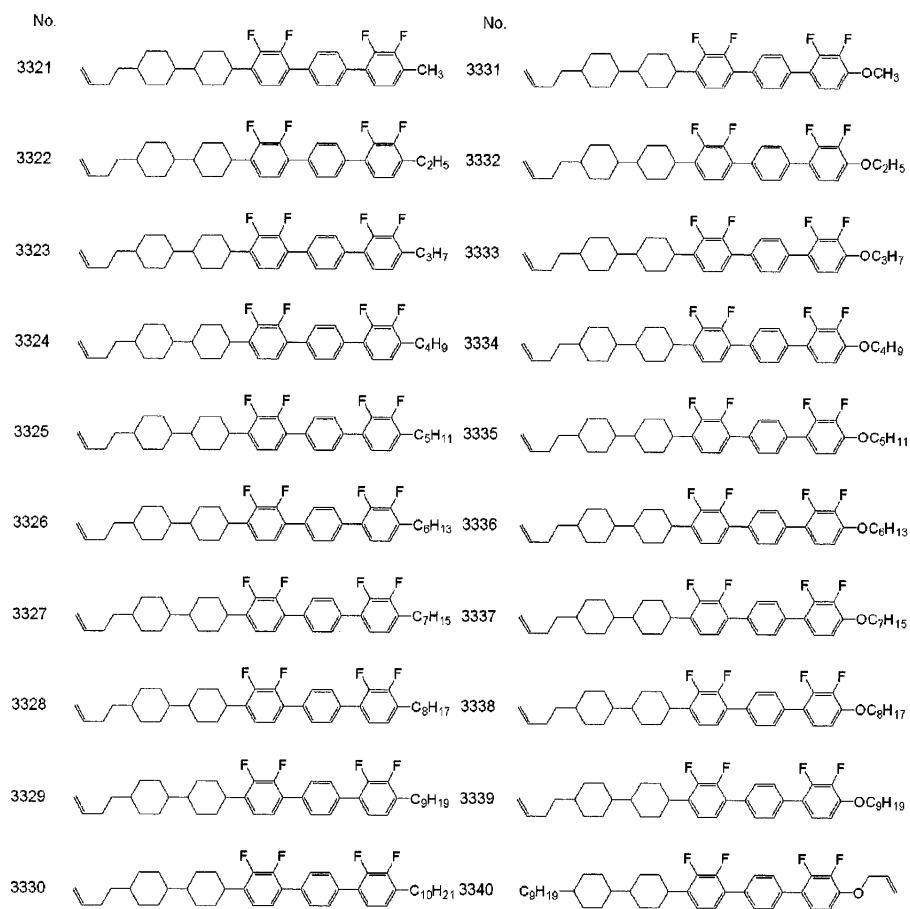




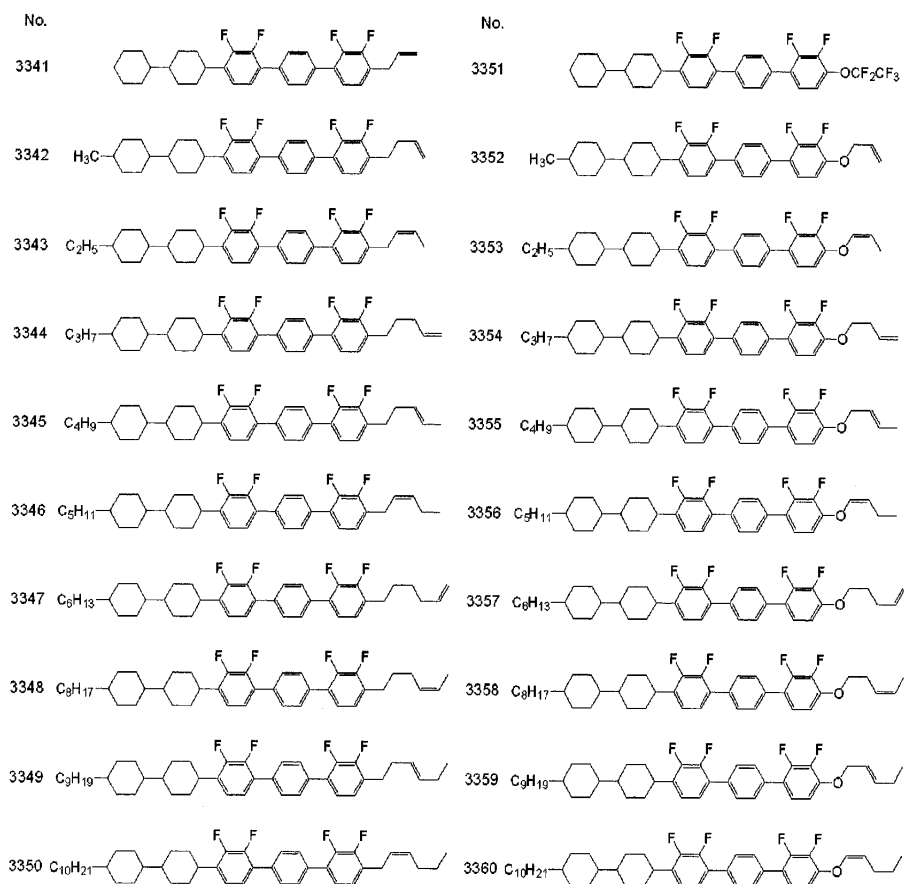
[0811]



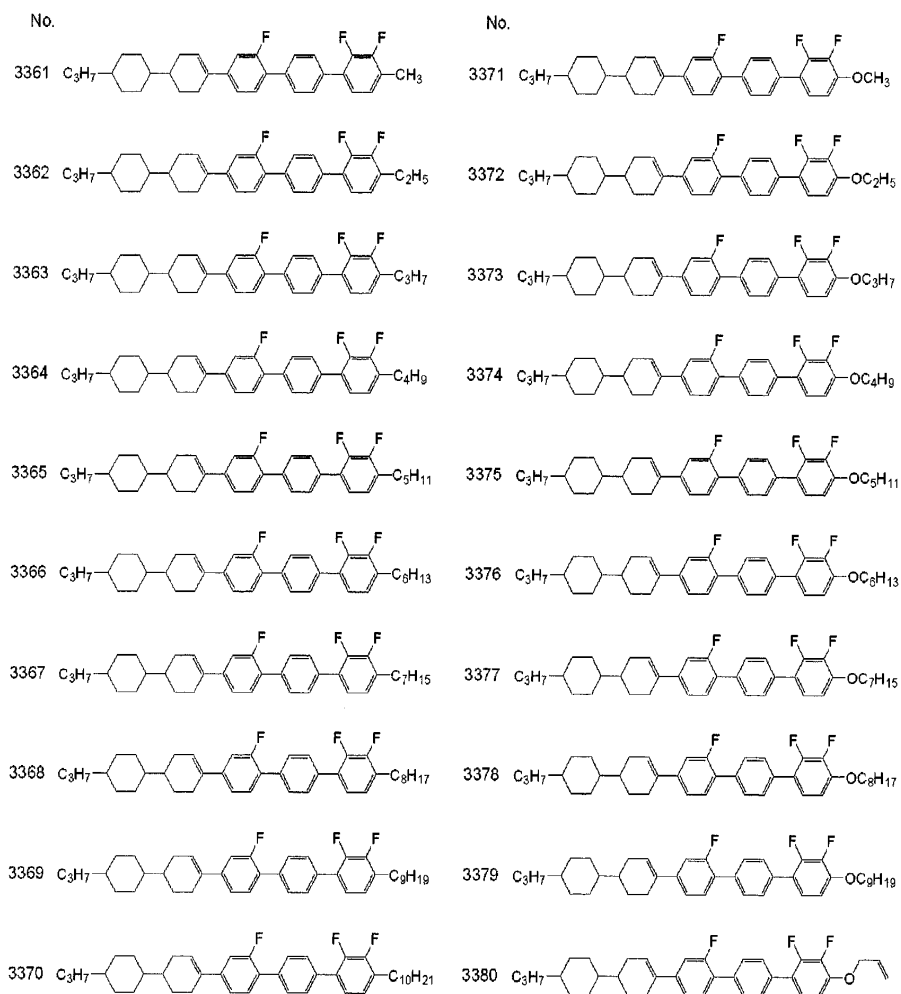
[0812]



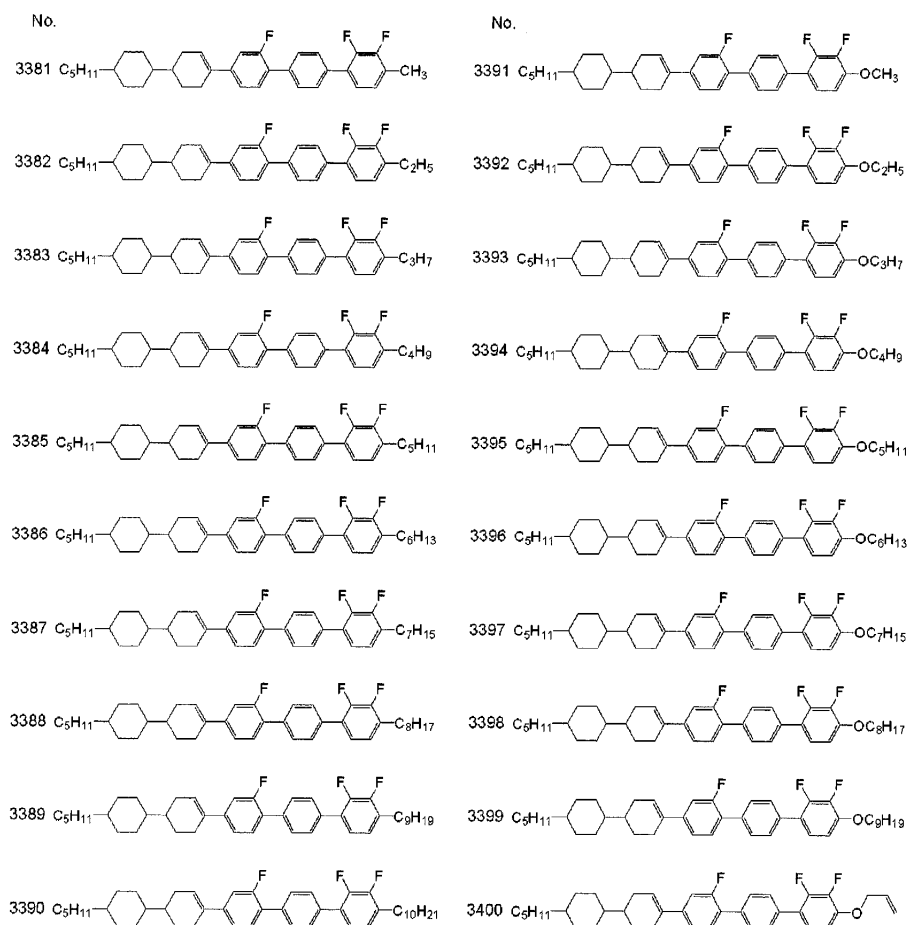
[0813]



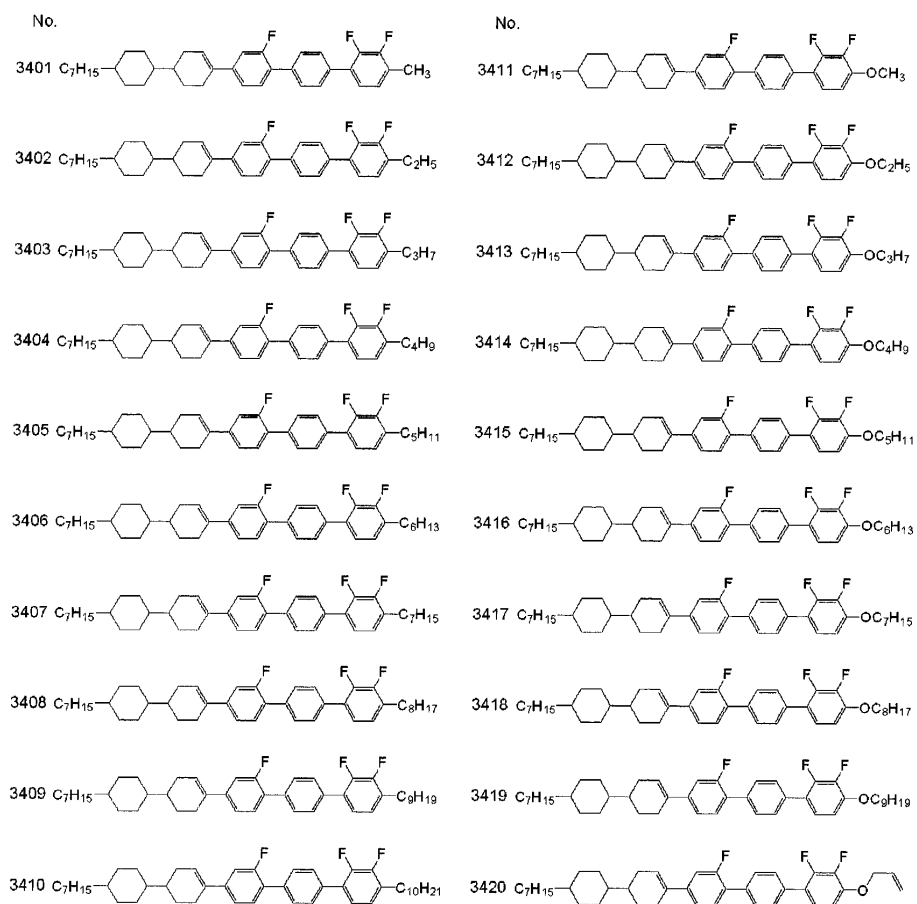
[0814]



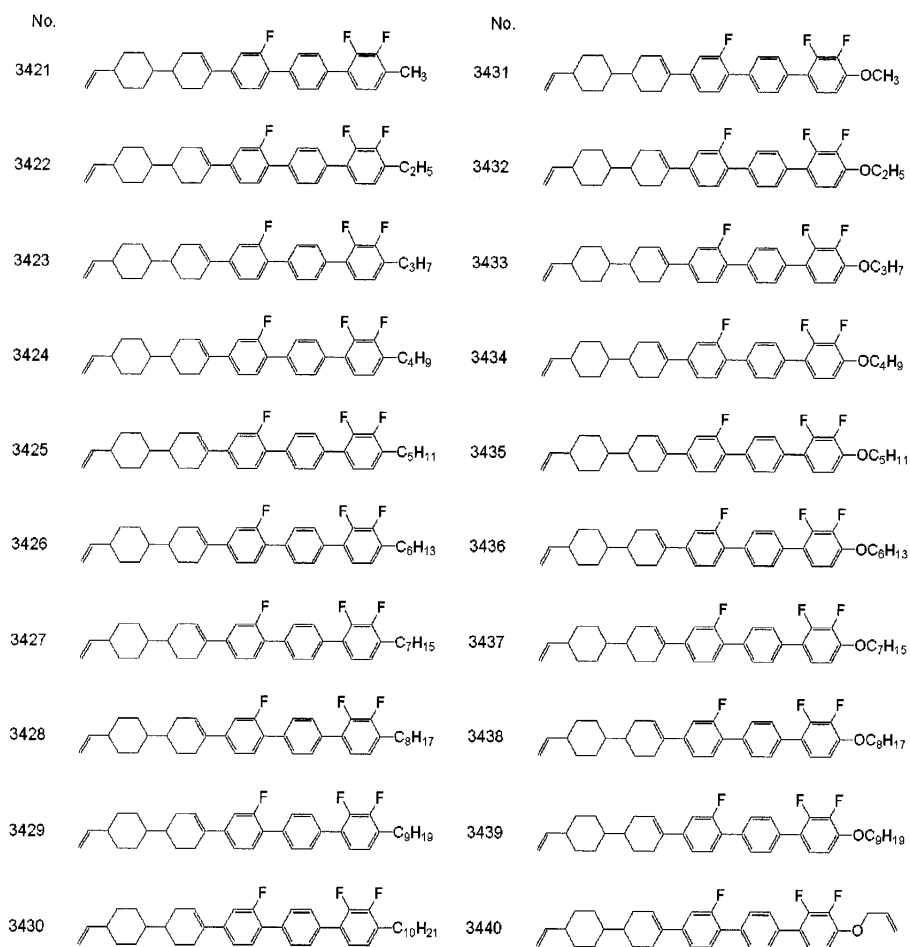
[0815]



[0816]

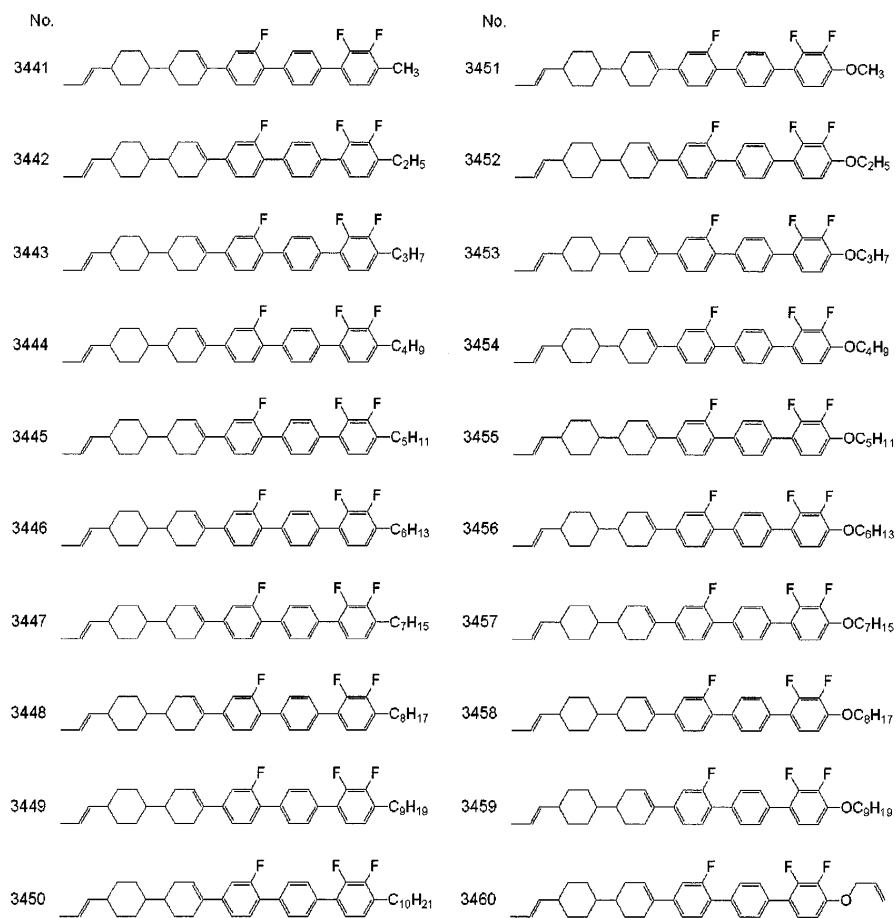


[0817]

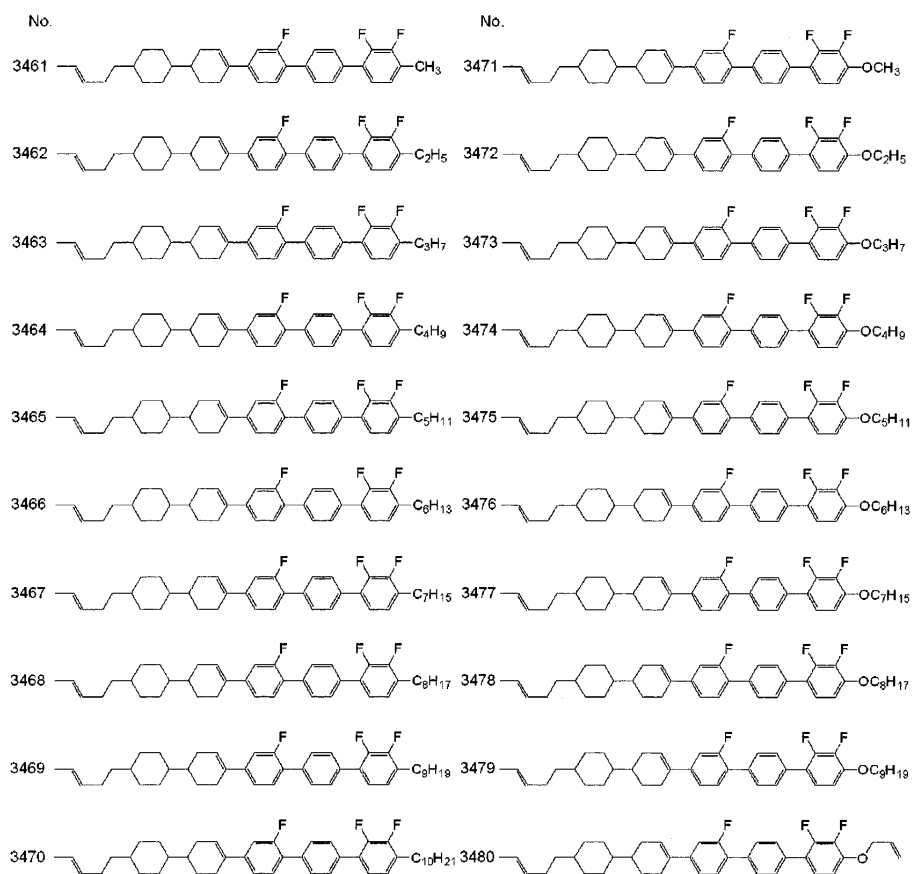


[0818]

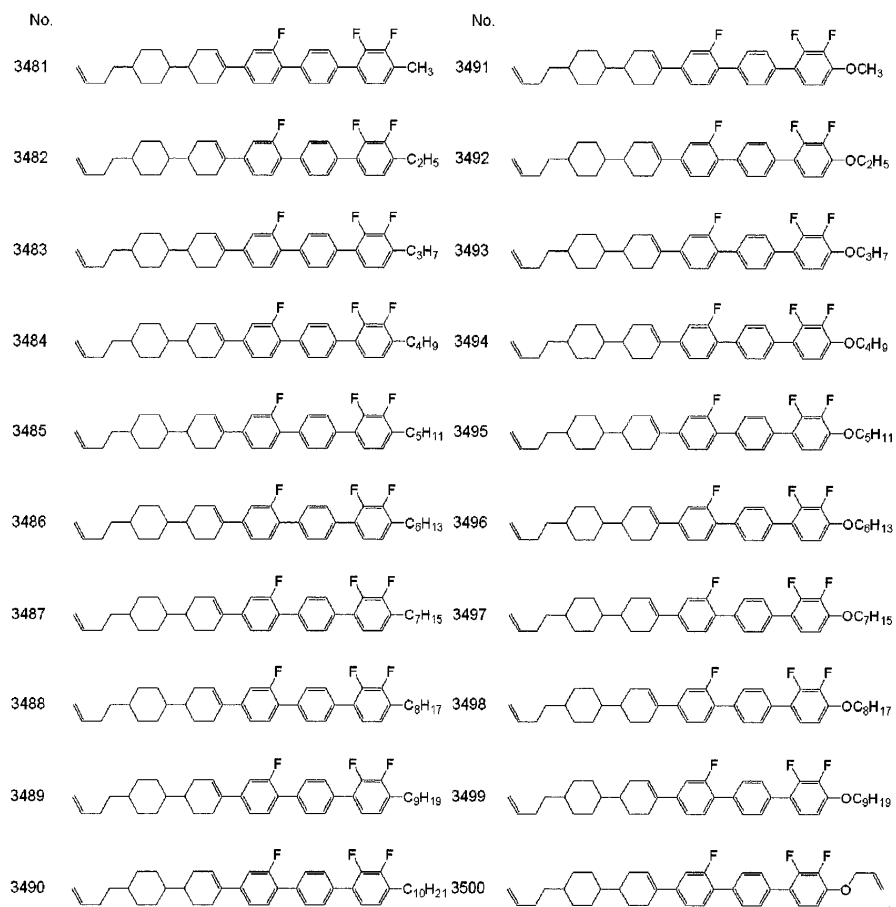




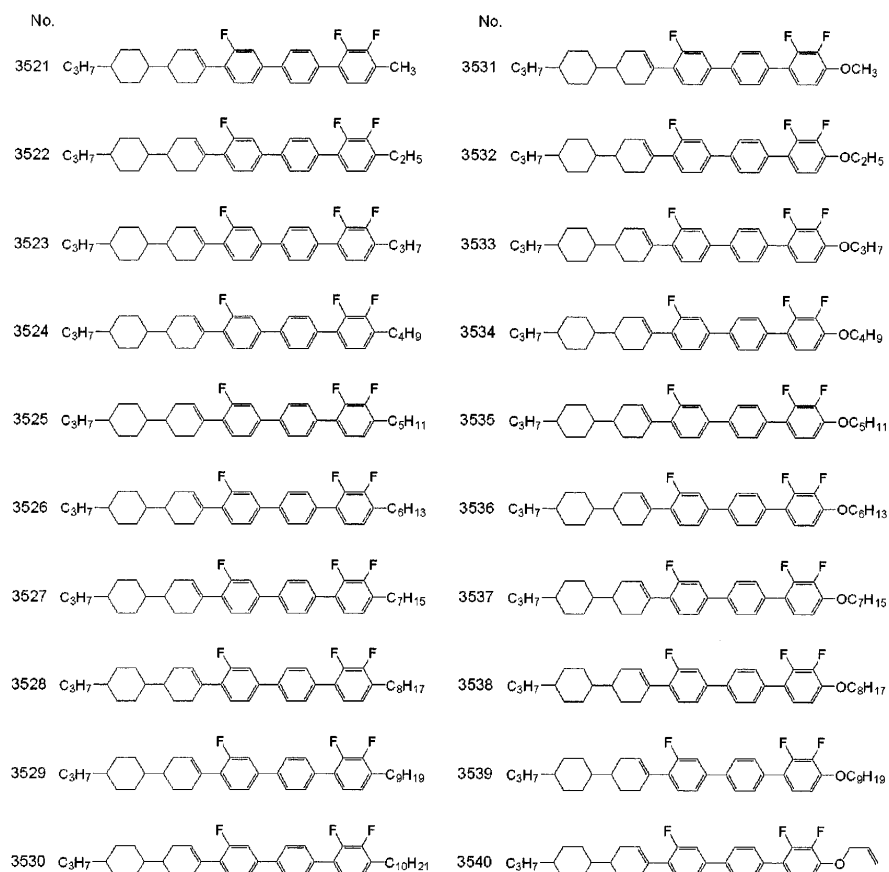
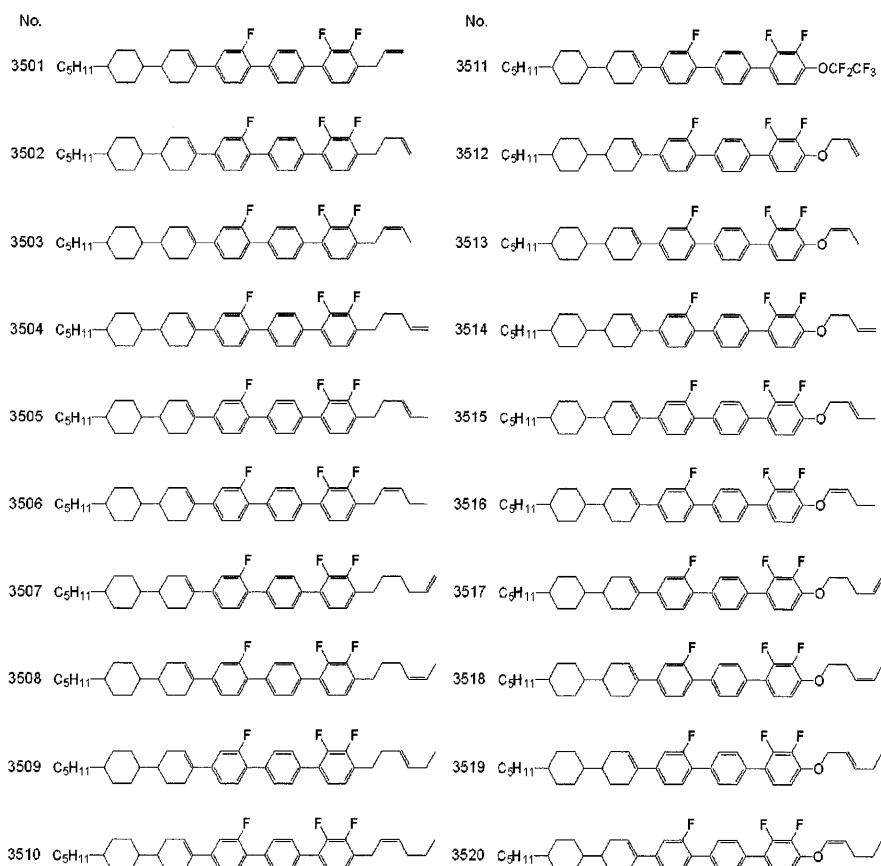
[0819]

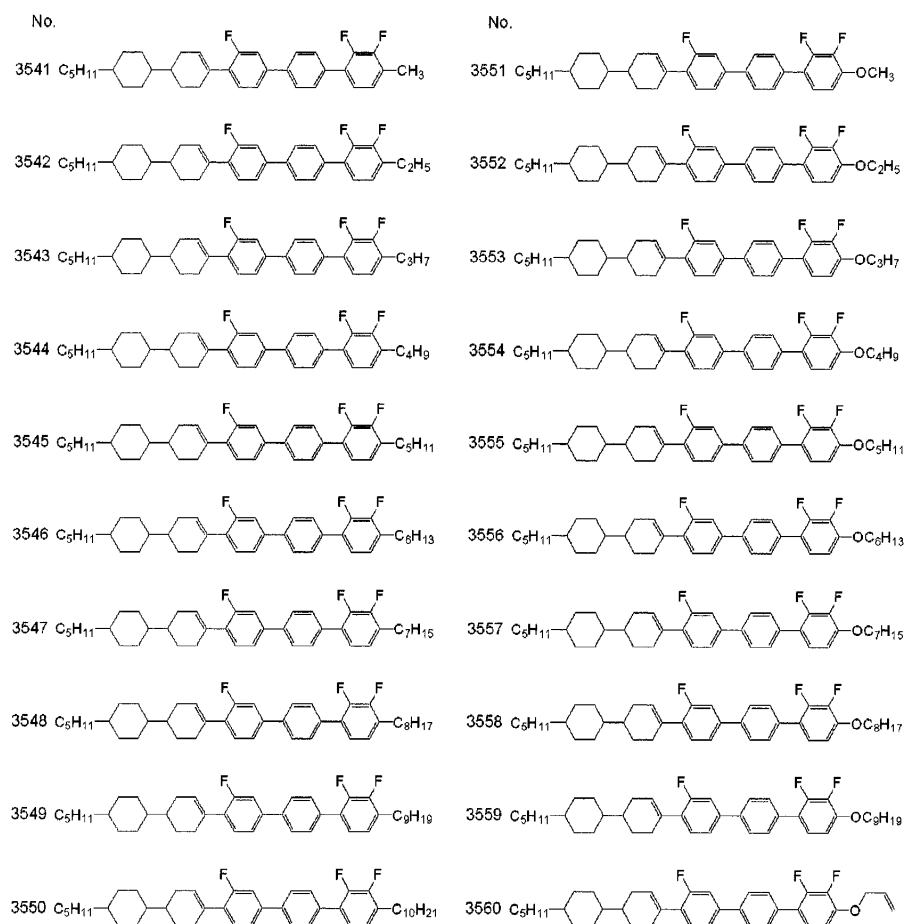


[0820]

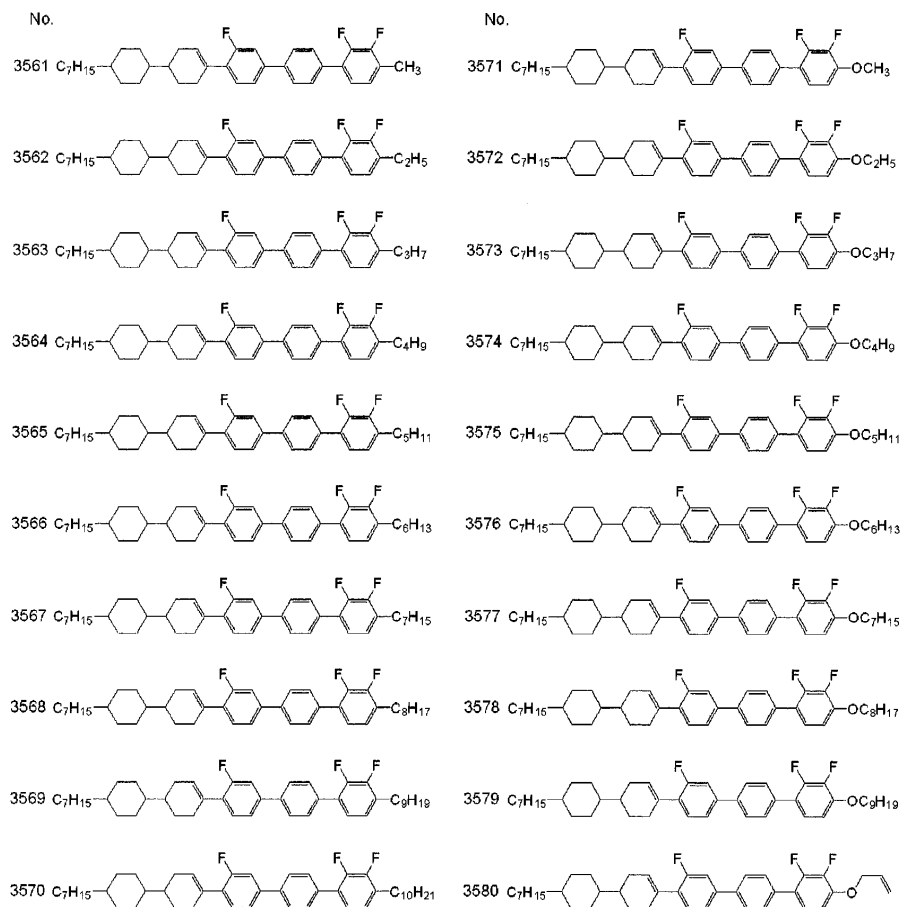


[0821]

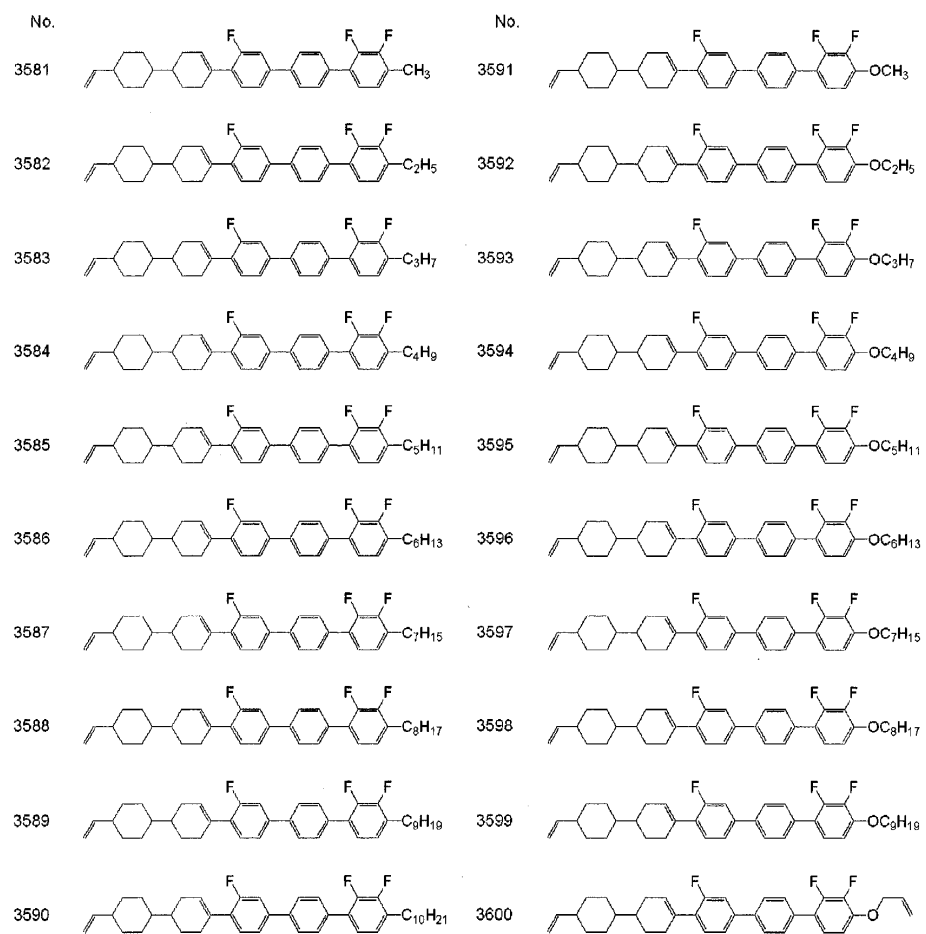




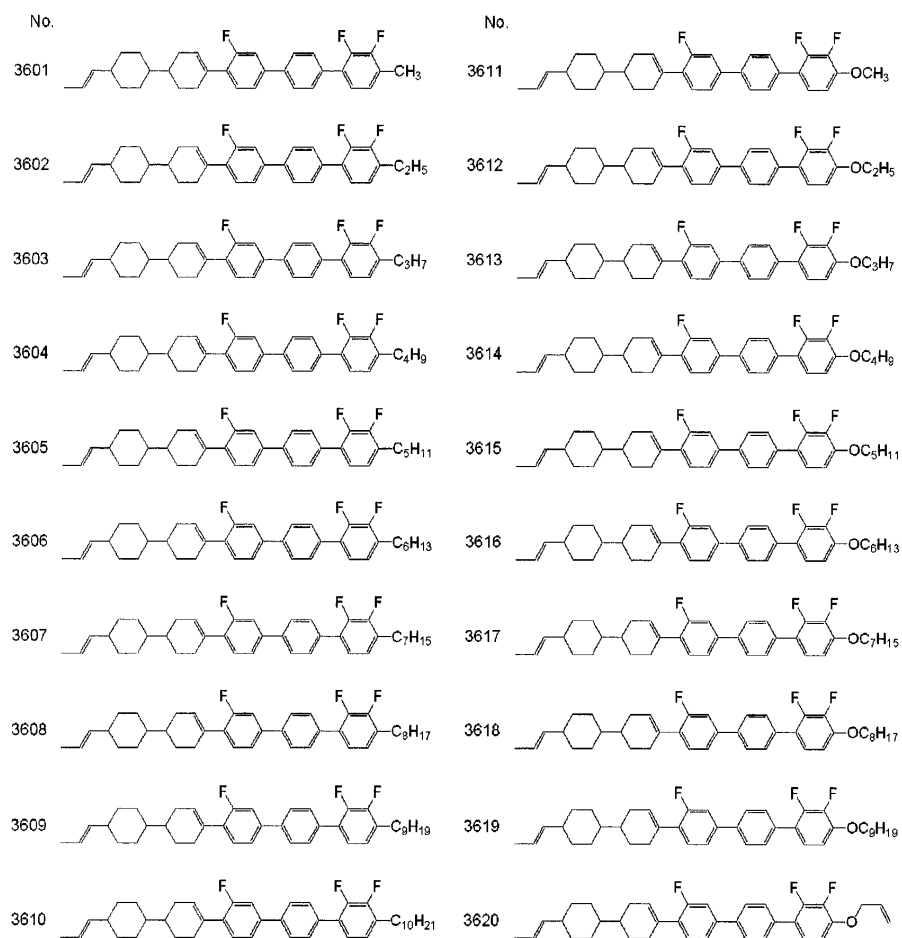
[0824]



[0825]

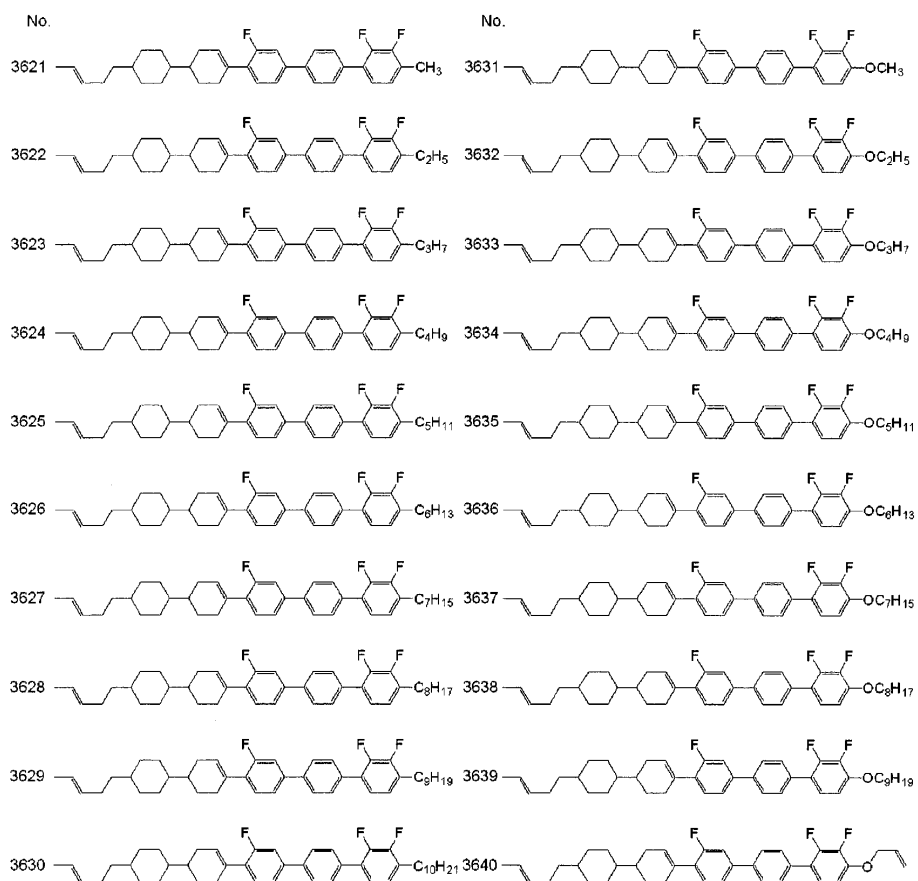


[0826]

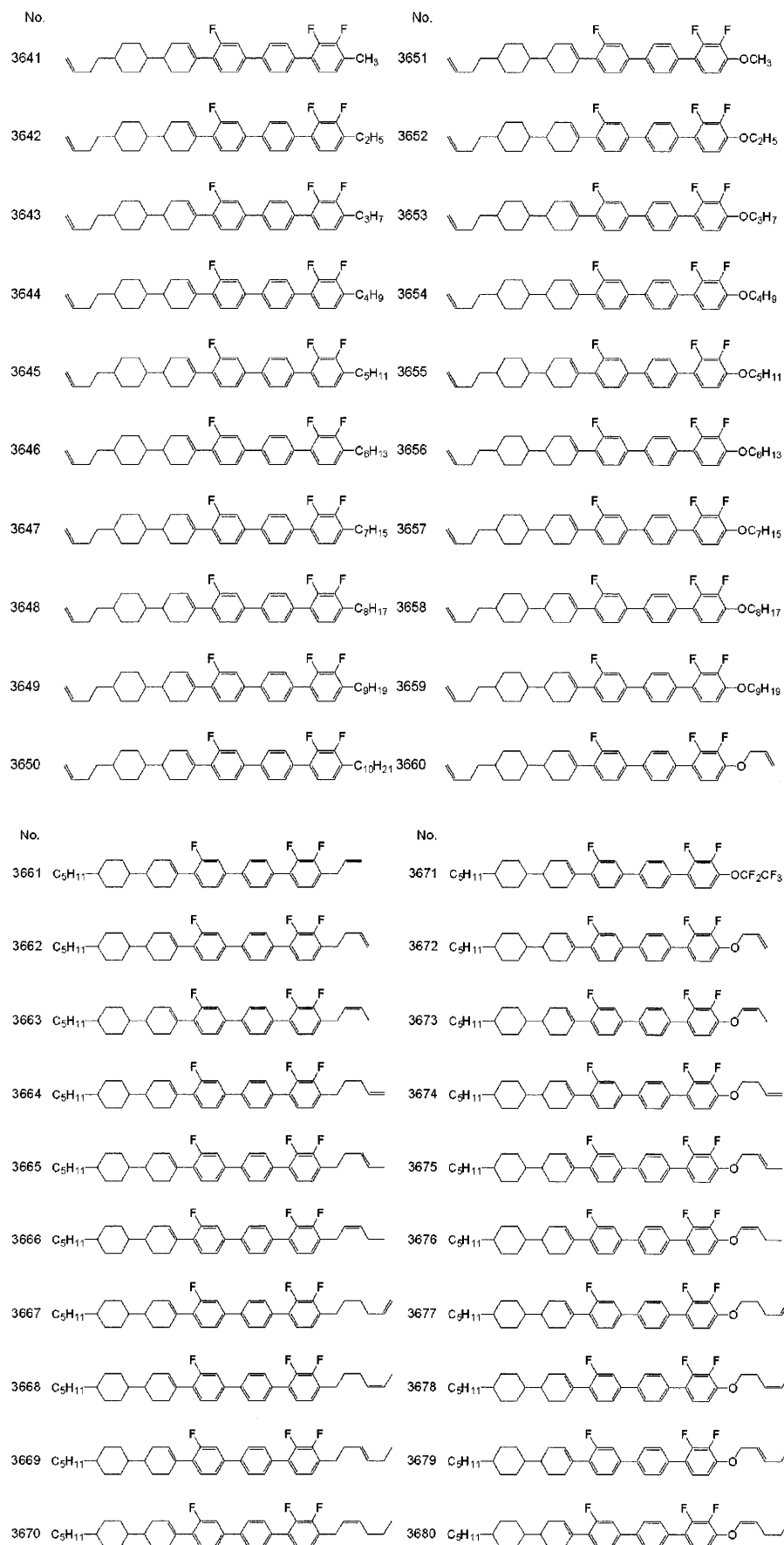


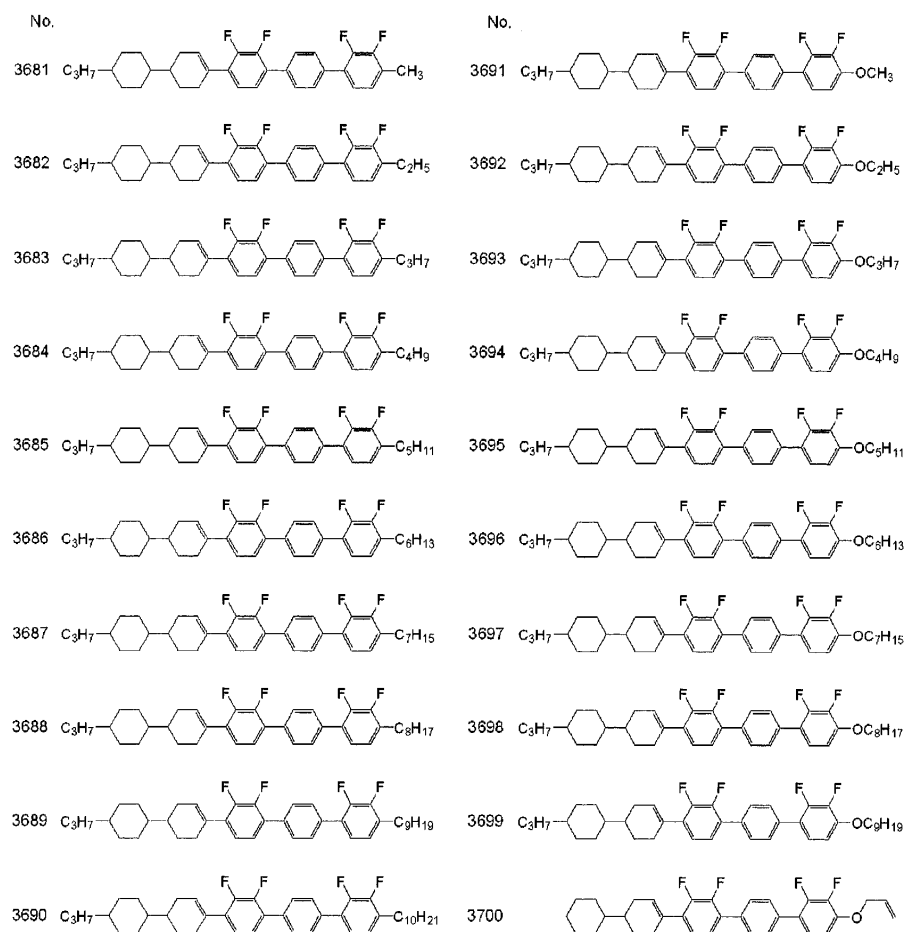
[0827]



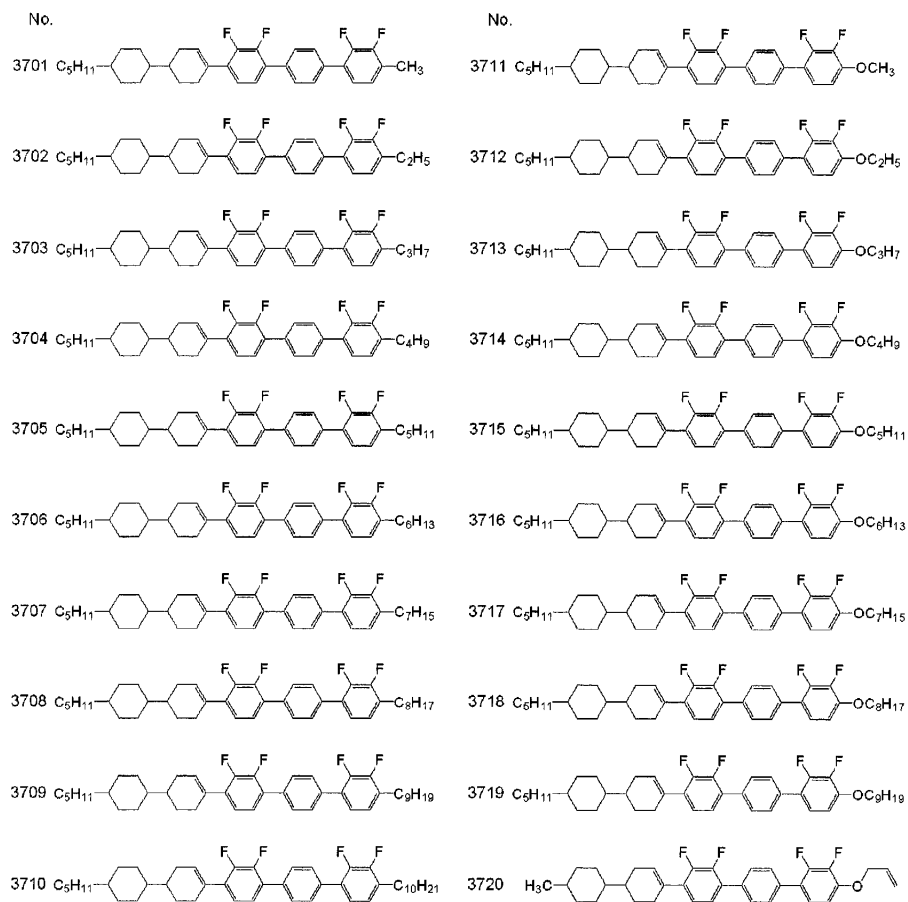


[0828]

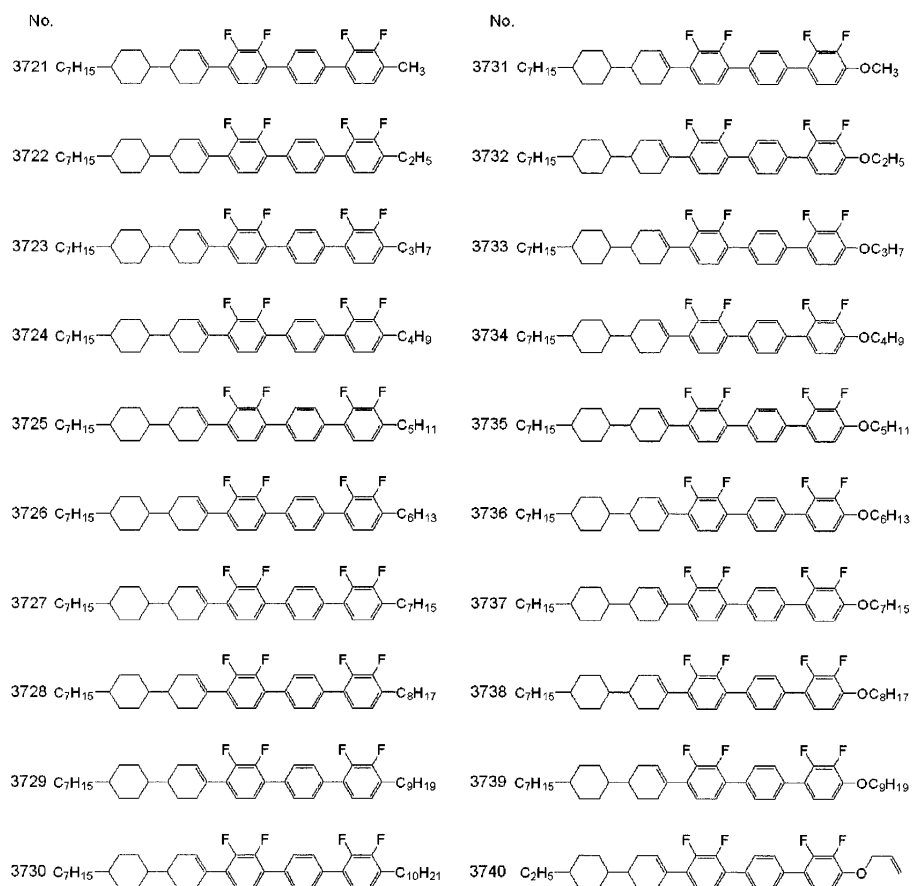




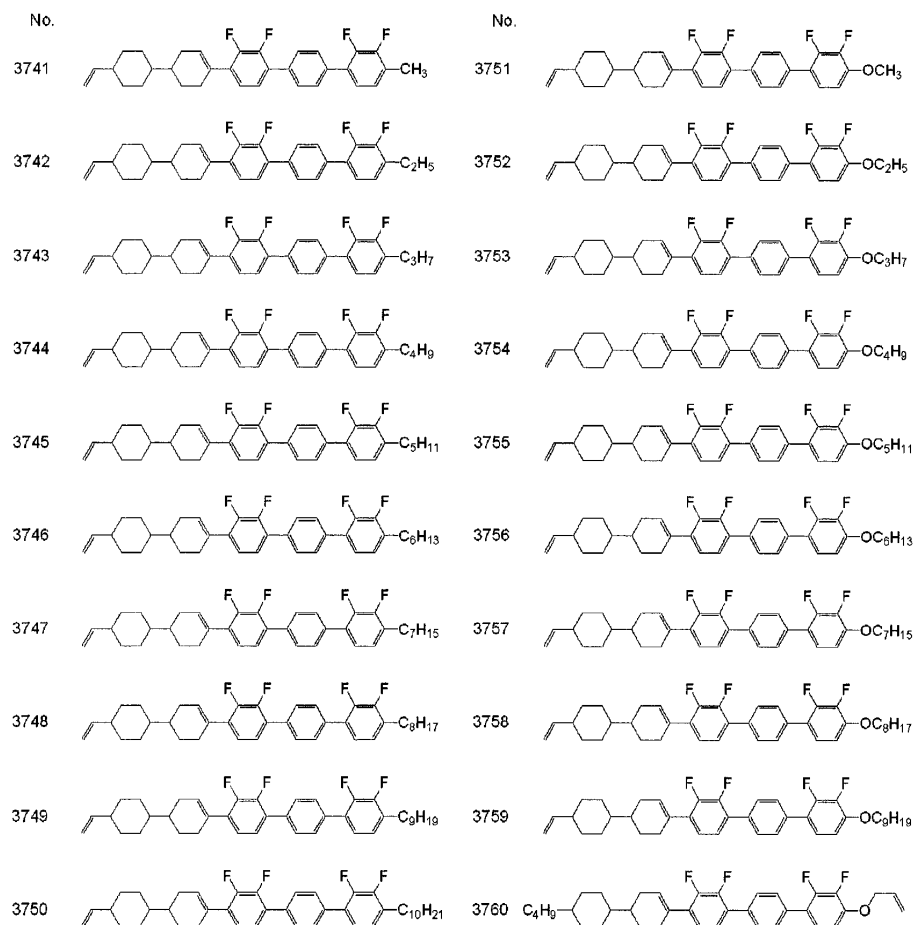
[0831]



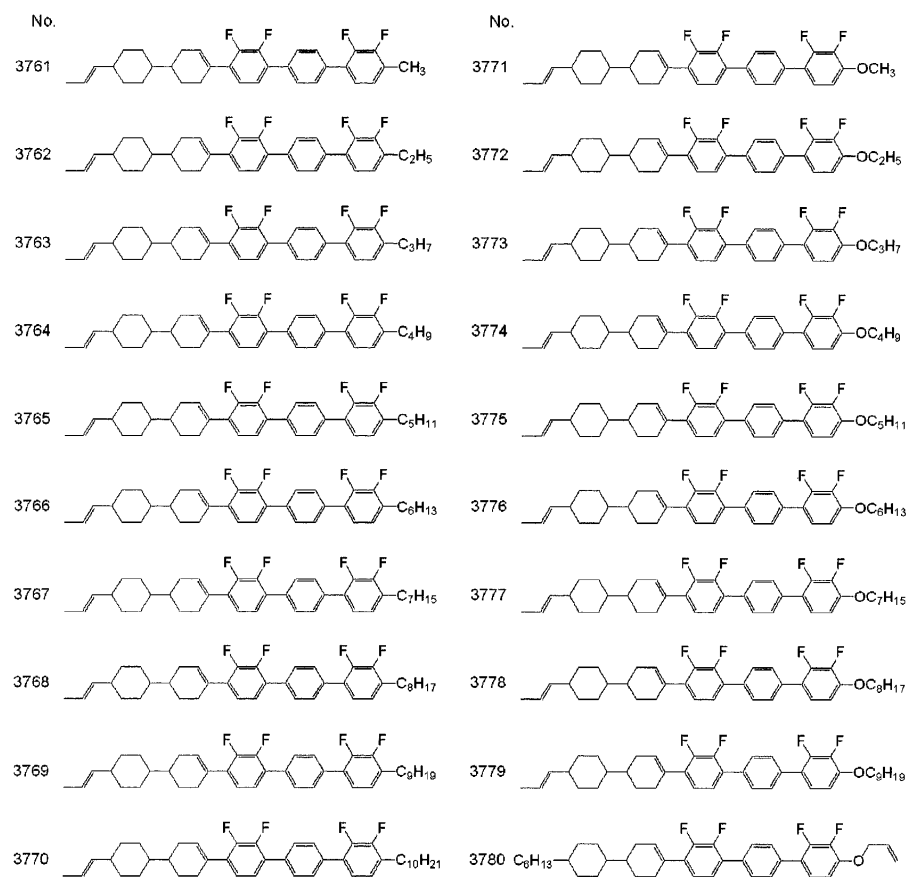
[0832]



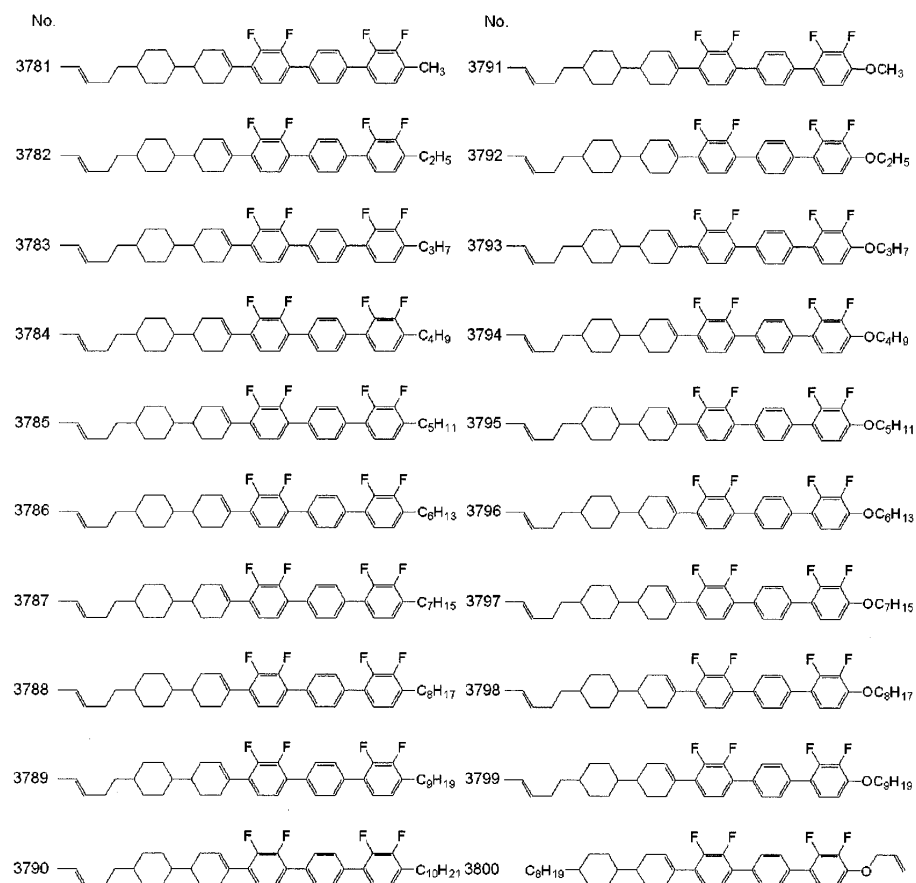
[0833]



[0834]

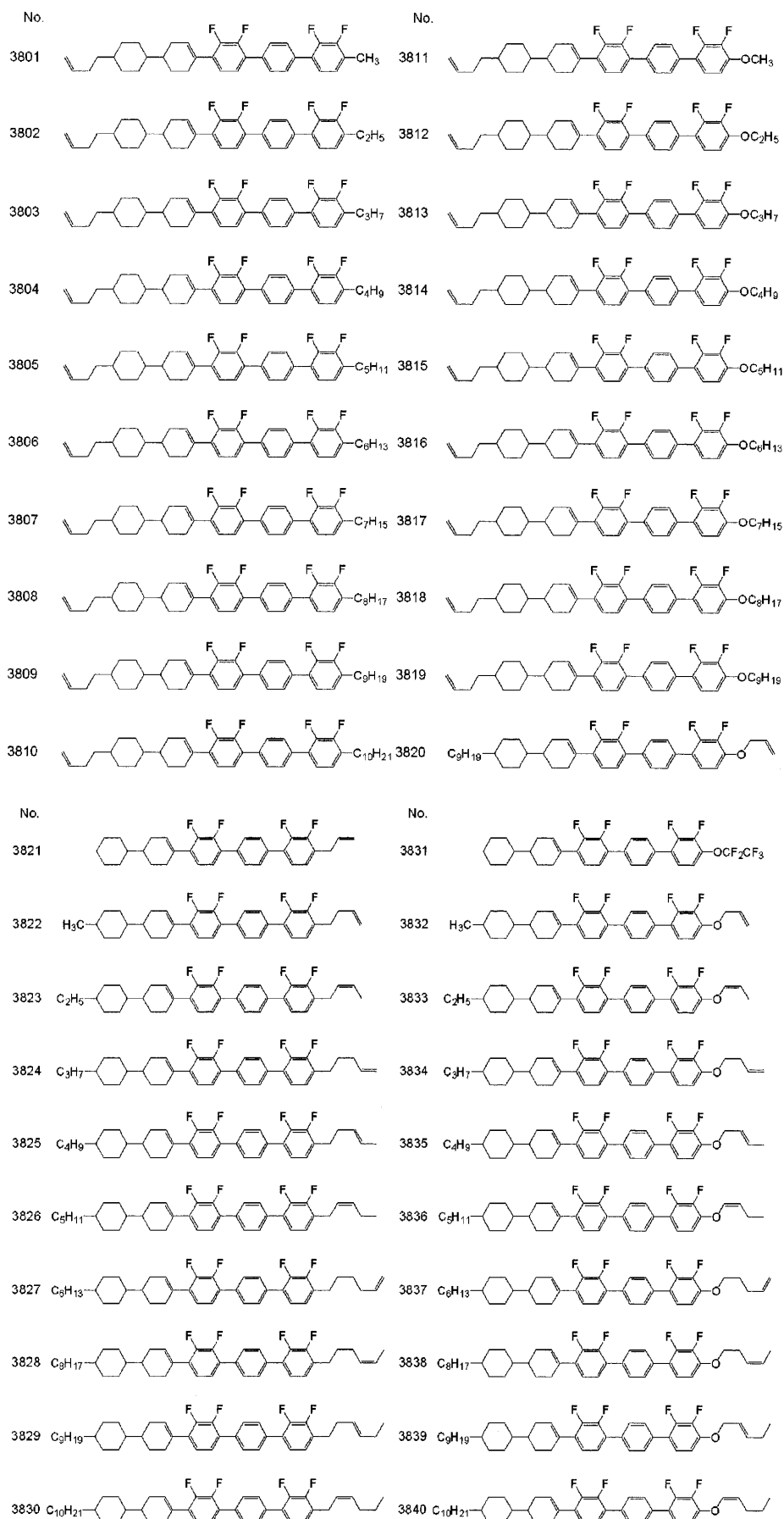


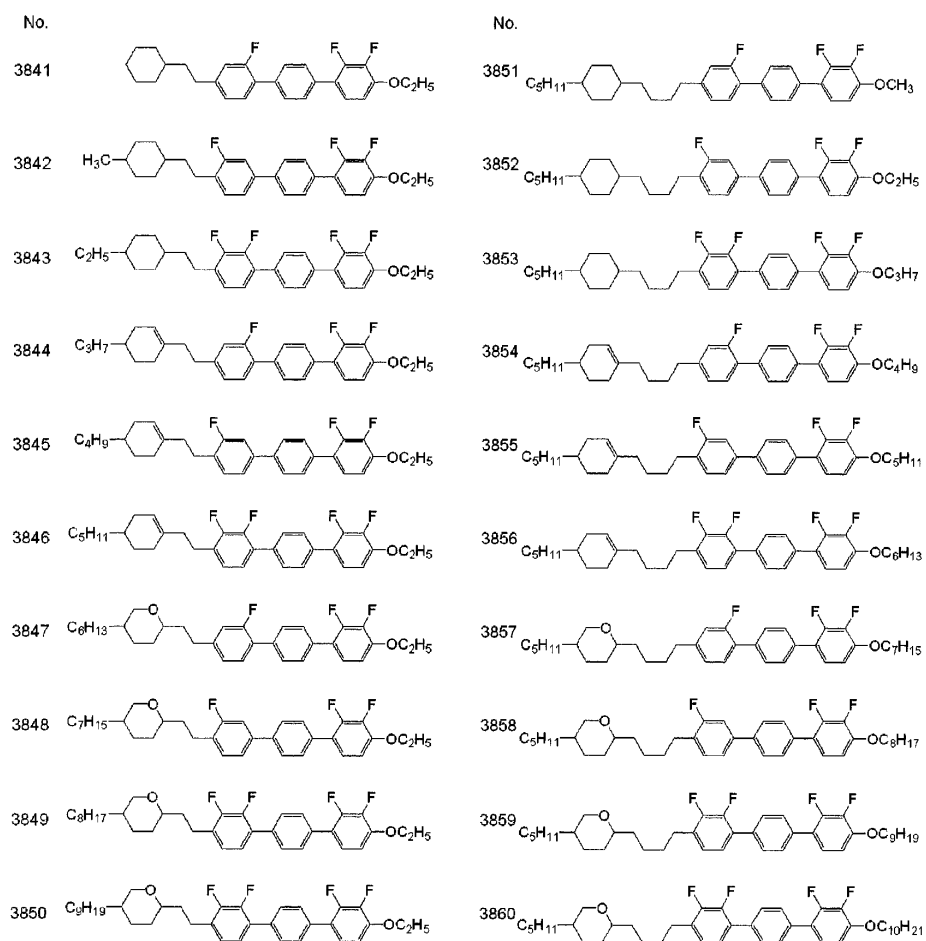
[0835]



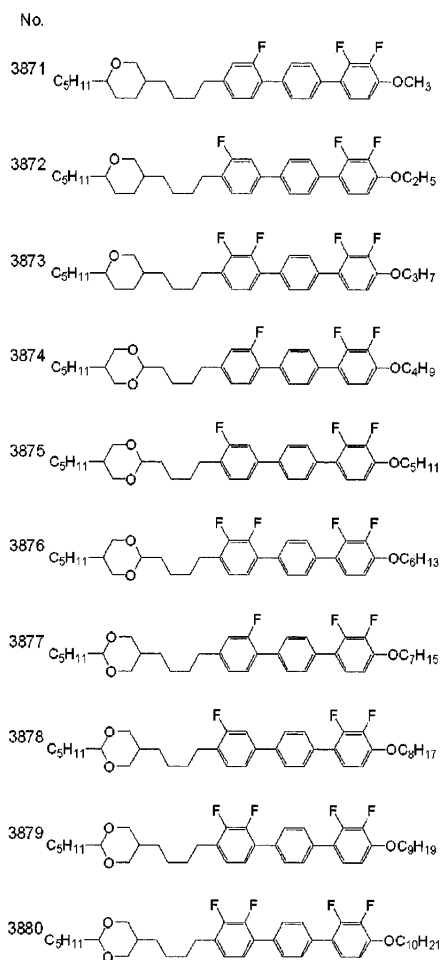
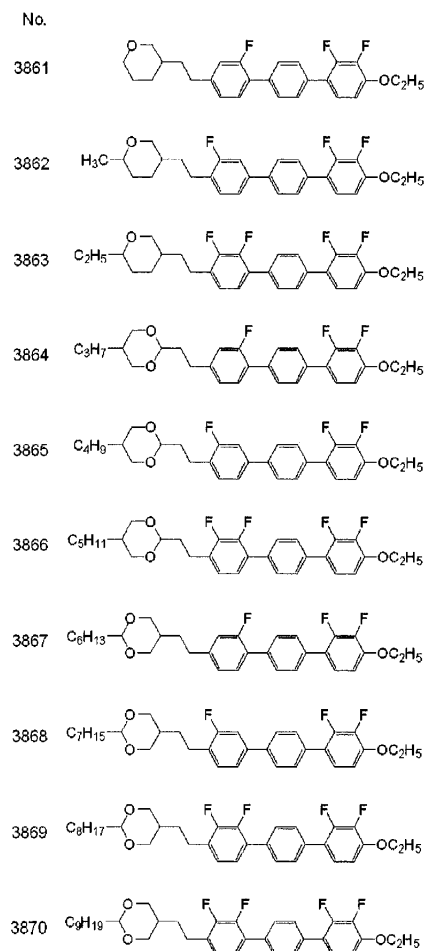
[0836]



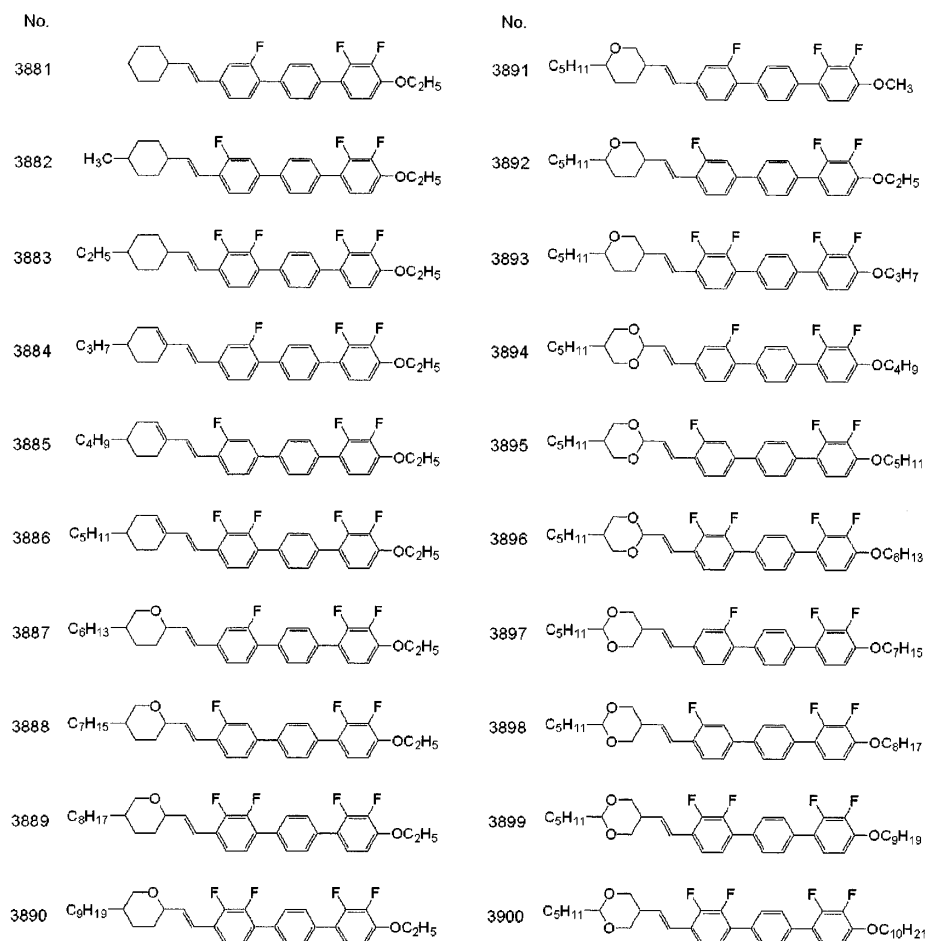




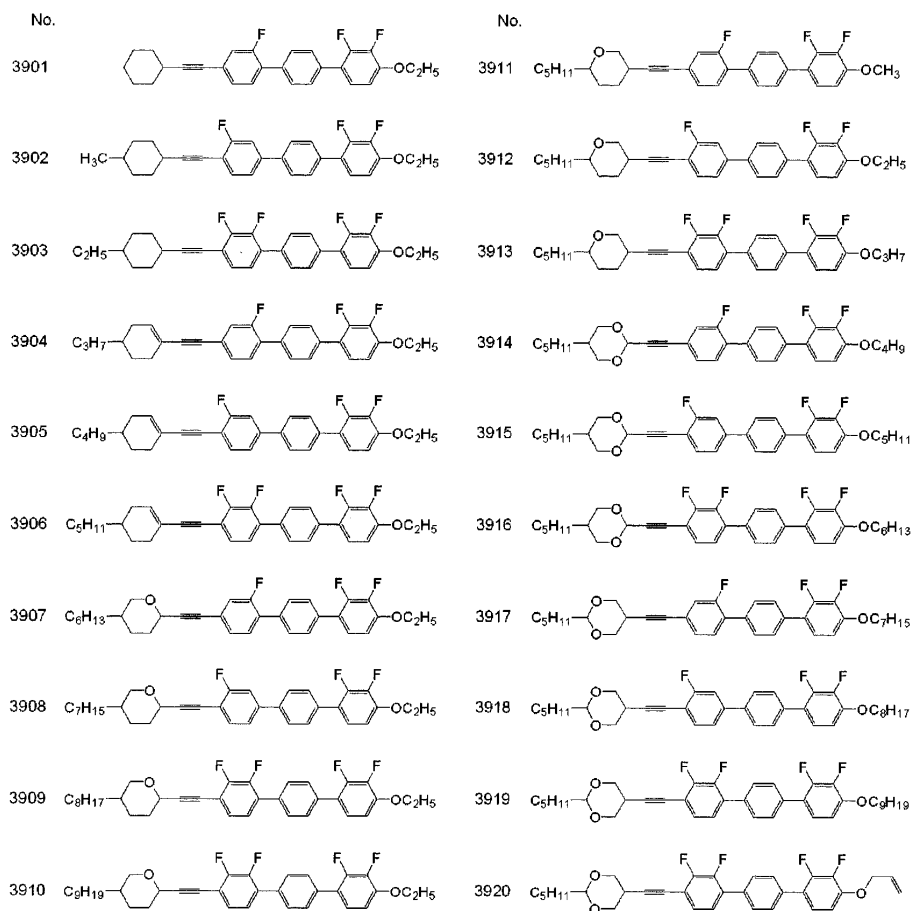
[0839]



[0840]



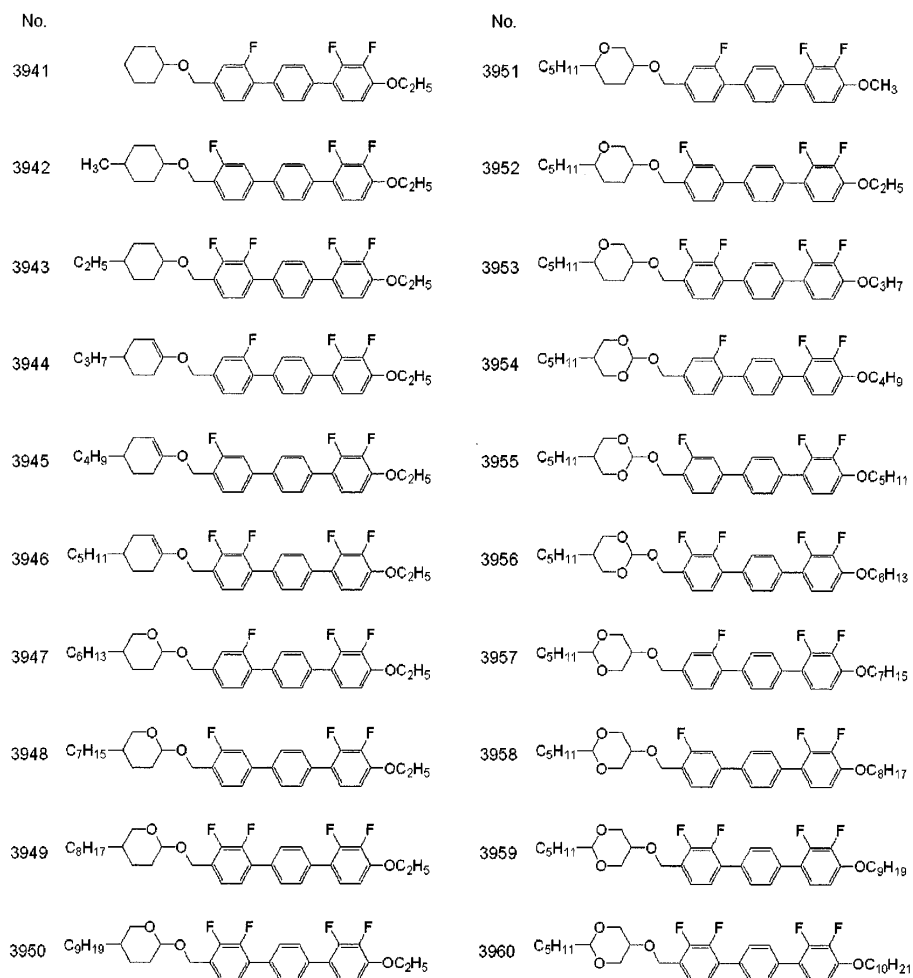
[0841]



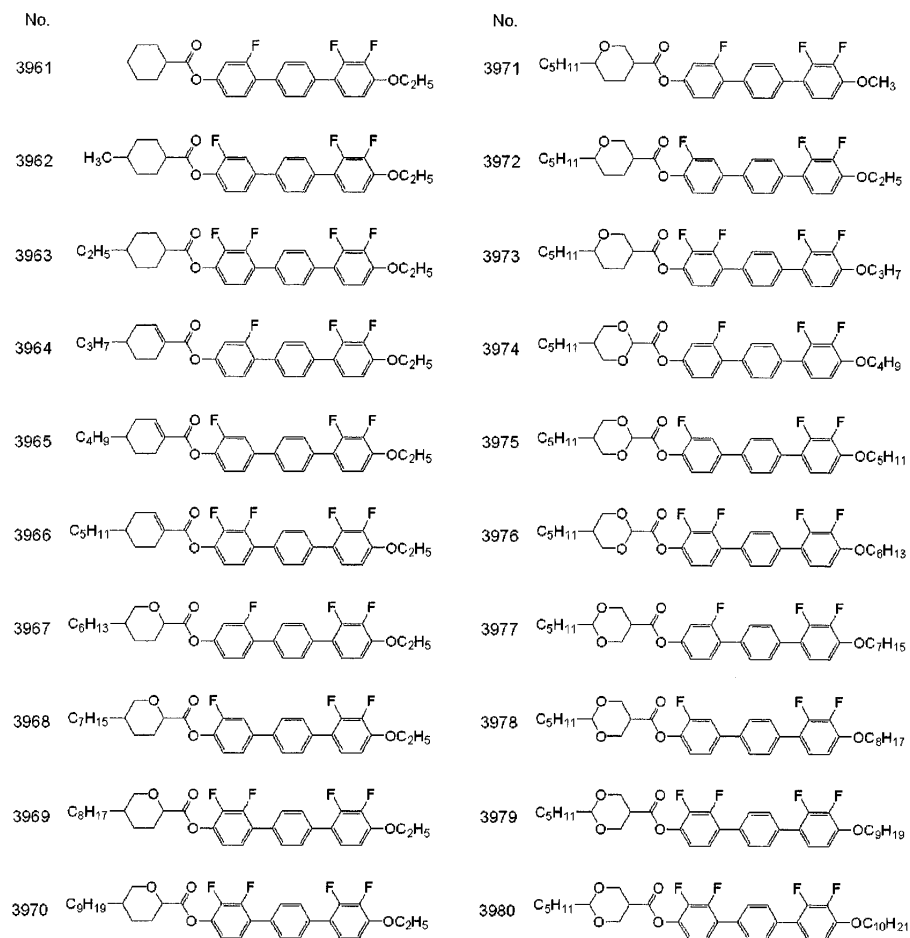
[0842]

No.		No.	
3921		3931	
	C 126.2 N 252.9 I T <sub>NI</sub> : 217.9°C. Δε: -3.43. Δn: 0.287	3932	
3922		3933	
	C 143.4 N 259.9 I	3934	
3923		3935	
	C 186.3 N 251.7 I	3936	
3924		3937	
3925		3938	
3926		3939	
3927		3940	
3928			
3929			
3930			

[0843]

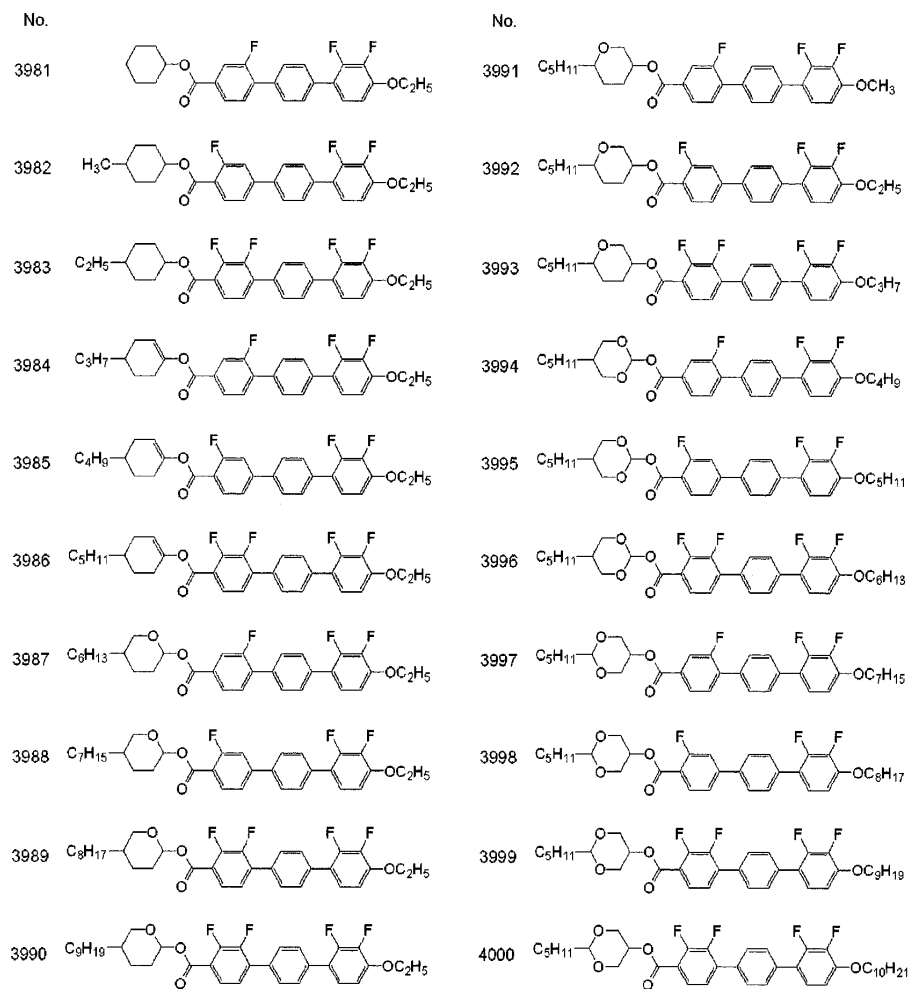


[0844]

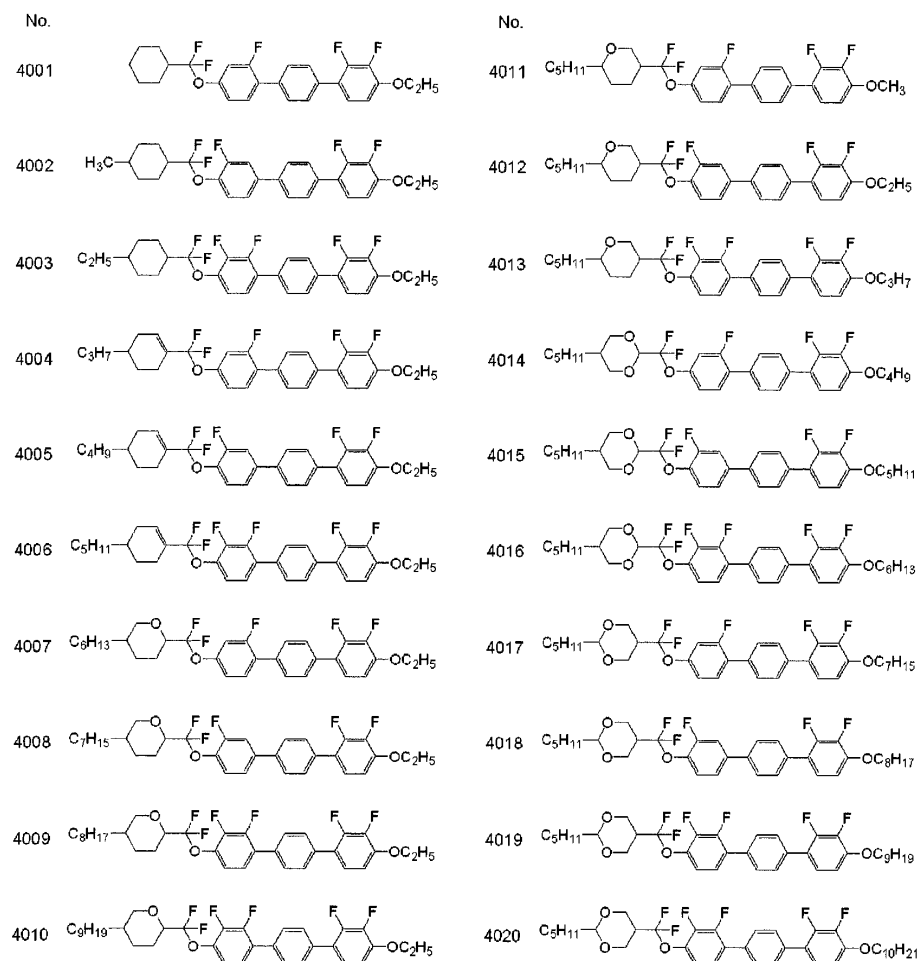


[0845]

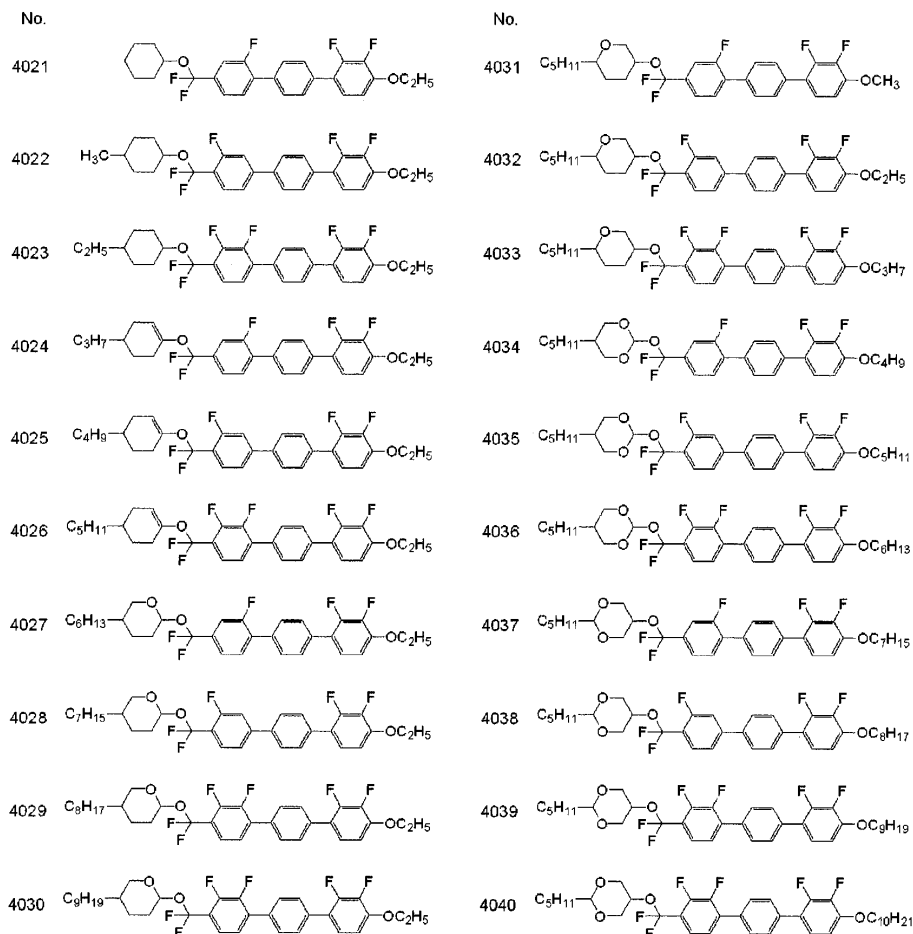




[0846]



[0847]



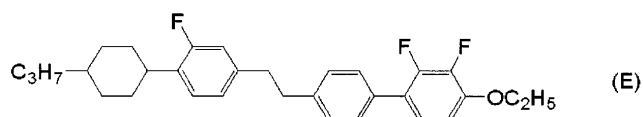
[0848]

[0849]

[0850]

[비교예 1]

비교예로서, 4-(2,3-디플루오로-4-에톡시-1,1'-비페닐에틸)-트랜스-4-프로필-(2-플루오로페닐)시클로헥산 (E)를 합성하였다.



[0851]

[0852]

<sup>1</sup>H-NMR 분석의 화학 시프트 δ (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-(2,3-디플루오로-4-에톡시-1,1'-비페닐에틸)-트랜스-4-프로필-(2-플루오로페닐)시클로헥산 (E) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는 CDCl<sub>3</sub> 이다.

화학 시프트 δ (ppm); 7.43(d, 2H), 7.26(t, 3H), 7.14(t, 1H), 7.09(td, 1H), 6.93(d, 1H), 6.86(d, 1H), 6.79(t, 1H), 4.15(q, 2H), 2.93(m, 4H), 2.79(tt, 1H), 1.85(m, 4H), 1.53-1.41(m, 5H), 1.39-1.18(m, 5H), 1.12-1.02(m, 2H), 0.90(t, 3H).

[0853]

[0854]

화합물 (E) 의 전이 온도는 다음과 같았다.

[0855]

전이 온도 : C 81.5 N 209.5 I

[0856]

전술한 모액정 i 로서 기재된 5 개의 화합물을 혼합하여, 네마틱상을 갖는 모액정 i 를 조제하였다. 이 모액정 i 의 물성은 다음과 같았다.

- [0857] 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) = 74.6 °C ;
- [0858] 점도 ( $\eta_{20}$ ) = 18.9 mPa · s ;
- [0859] 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) = 0.087 ;
- [0860] 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) = -1.3.
- [0861] 이 모액정 i 85 중량% 와, 합성한 4-(2,3-디플루오로-4-에톡시-1,1'-비페닐에틸)-트랜스-4-프로필-(2-플루오로페닐)시클로헥산 (E) 의 15 중량% 로 이루어지는 액정 조성물 ii 를 조제하였다. 얻어진 액정 조성물 ii 의 물성값을 측정하고, 측정값을 외삽함으로써 비교예 화합물 (E) 의 물성의 외삽값을 산출하였다. 그 값은 다음과 같았다.
- [0862] 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) = 195.3 °C ;
- [0863] 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) = 0.207 ;
- [0864] 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) = -4.76 ;
- [0865] 실시예 23
- [0866] 액정성 화합물 (No.672) 의 물성
- [0867] 모액정 i 85 중량% 와, 실시예 9 에서 얻어진 4-에톡시-2,3-디플루오로-1,1'-비페닐벤조산-트랜스-4-펜틸시클로헥실-2,3-디플루오로페닐 에스테르 (No.672) 의 15 중량% 로 이루어지는 액정 조성물 iii 을 조제하였다. 얻어진 액정 조성물 iii 의 물성값을 측정하고, 측정값을 외삽함으로써 액정성 화합물 (No.672) 의 물성의 외삽값을 산출하였다. 그 값은 다음과 같았다.
- [0868] 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) = 245.3 °C ;
- [0869] 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) = 0.294 ;
- [0870] 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) = -5.23 ;
- [0871] 이것으로부터 액정성 화합물 (No.672) 는, 융점이 낮고, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 가 높고, 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) 을 크게, 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) 을 부로 크게 할 수 있는 화합물인 것을 알 수 있었다.
- [0872] 또한, 비교예 화합물 (E) 와 비교하여, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 가 높고, 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) 이 크고, 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) 이 부로 큰 화합물인 것을 알 수 있었다.
- [0873] [비교예 2]
- [0874] 비교예로서 전부 벤젠 고리로 이루어지는, 4-에톡시-4'''-프로필-2'',2,3-트리플루오로-1,1',4',1'',4'',1'''-퀴터페닐 (F) 를 합성하였다.
- (F)
- [0875]
- [0876]  $^1\text{H-NMR}$  분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-에톡시-4'''-프로필-2'',2,3-트리플루오로-1,1',4',1'',4'',1'''-퀴터페닐 (F) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.
- 화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7. 67(d, 2H), 7. 61(d, 2H), 7. 54(m, 3H), 7. 46(dd, 1H), 7. 40(dd, 1H), 7. 28(d, 2H), 7. 16(td, 1H), 6. 82(td, 1H), 4. 17 (q, 2H), 2. 65(t, 2H), 1. 69(sext, 2H), 1. 49(t, 3H), 0. 98(t, 3H).
- [0877]
- [0878] 화합물 (F) 의 전이 온도는 다음과 같았다.
- [0879] 전이 온도 : C 148.6 N 325.5 I

[0880] 이 모액정 i 95 중량% 와, 합성한 4-에톡시-4'''-프로필-2'',2,3-트리플루오로-1,1',4',1'',4'',1'''-퀴터페닐 (F) 의 5 중량% 로 이루어지는 액정 조성물 iv 를 조제하였다. 얻어진 액정 조성물 iv 의 물성값을 측정하고, 측정값을 외삽함으로써 비교예 화합물 (F) 의 물성의 외삽값을 산출하였다. 그 값은 다음과 같았다.

[0881] 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) = 248.6 °C ; 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) = -4.86 ;

[0882] 점도 ( $\eta$ ) = 82.6 mPa · s

[0883] 또한, 액정 조성물 iv 의 탄성 상수  $K_{33}$  은 15.18 pN 이었다.

[0884] 실시예 24

[0885] 액정성 화합물 (No.12) 의 물성

[0886] 모액정 i 95 중량% 와, 실시예 1 에서 얻어진 4-에톡시-2,3-디플루오로-2''-플루오로-4'''-(트랜스-4-프로필-시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.12) 의 5 중량% 로 이루어지는 액정 조성물 v 를 조제하였다. 얻어진 액정 조성물 v 의 물성값을 측정하고, 측정값을 외삽함으로써 액정성 화합물 (No.12) 의 물성의 외삽값을 산출하였다. 그 값은 다음과 같았다.

[0887] 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) = 238.6 °C ;

[0888] 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) = -7.22 ;

[0889] 점도 ( $\eta$ ) = 73.5 mPa · s

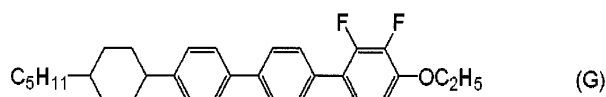
[0890] 또한, 액정 조성물 v 의 탄성 상수  $K_{33}$  은 17.07 pN 이었다.

[0891] 이것으로부터 액정성 화합물 (No.12) 는, 융점이 낮고, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 가 높으며, 광학 이방성 ( $\Delta n$ ) 을 크게, 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) 을 부로 크게 할 수 있는 화합물인 것을 알 수 있었다.

[0892] 또한, 비교예 화합물 (F) 와 비교하여, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 는 동등하지만, 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) 이 부로 크고, 융점이 낮고, 점도 ( $\eta$ ) 가 낮으며, 또 탄성 상수  $K_{33}$  이 큰 화합물인 것을 알 수 있었다.

[0893] [비교예 3]

[0894] 비교예로서, 4-에톡시-2,3-디플루오로-4'''-(트랜스-4-펜틸-시클로헥실)-1,1'-터페닐 (G) 를 합성하였다.



[0895]

[0896]  $^1\text{H-NMR}$  분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-에톡시-2,3-디플루오로-4'''-(트랜스-4-펜틸-시클로헥실)-1,1'-터페닐 (G) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.

화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7. 65(d, 2H), 7. 56(m, 4H), 7. 30(d, 2H), 7. 14(td, 1H), 6. 81(t, 1H), 4. 17(q, 2H), 2. 52(tt, 1H), 1. 97-1. 85(m, 4H), 1. 54-1. 44(m, 5H), 1. 38-1. 20(m, 9H), 1. 12-1. 02(m, 2H), 0. 90 (t, 3H).

[0897]

[0898] 화합물 (G) 의 전이 온도는 다음과 같았다.

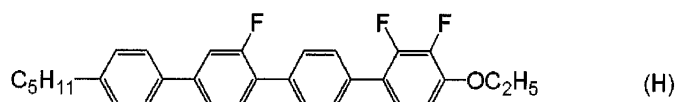
[0899] 전이 온도 :  $C_1$  83.9  $C_2$  95.4  $S_B$  158.5  $S_A$  255.6 N 324.9 I

[0900] 모액정 i 90 중량% 와, 4-에톡시-2,3-디플루오로-4'''-(트랜스-4-펜틸-시클로헥실)-1,1'-터페닐 (G) 의 10 중량% 로 이루어지는 액정 조성물 vi 를 조제하였다. 얻어진 액정 조성물 vi 의 물성값을 측정하고, 측정값을 외삽함으로써 비교예 화합물 (G) 의 물성의 외삽값을 산출하였다. 그 값은 다음과 같았다.

- [0901] 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) = 263.6 °C ;
- [0902] 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) = -5.18 ;
- [0903] 또한, 액정 조성물 vi 의 탄성 상수  $K_{33}$  은 17.88 pN 이었다.

[0904] [비교예 4]

- [0905] 비교예로서 전부 벤젠 고리로 이루어지는, 4-에톡시-4'''-펜틸-2'',2,3-트리플루오로-1,1',4',1'',4'',1'''-퀴터페닐 (H) 를 합성하였다.



[0906]

- [0907]  $^1\text{H-NMR}$  분석의 화학 시프트  $\delta$  (ppm) 은 이하와 같으며, 얻어진 화합물이, 4-에톡시-4'''-펜틸-2'',2,3-트리플루오로-1,1',4',1'',4'',1'''-퀴터페닐 (H) 인 것을 동정할 수 있었다. 또, 측정 용매는  $\text{CDCl}_3$  이다.

화학 시프트  $\delta$  (ppm); 7. 67(d, 2H), 7. 60(d, 2H), 7. 54(m, 3H), 7. 46(dd, 1H), 7. 40(dd, 1H), 7. 28(d, 2H), 7. 15(td, 1H), 6. 82(t, 1H), 4. 17(q, 2H), 2. 66(t, 2H), 1. 68(m, 2H), 1. 49(t, 3H), 1. 40-1. 32(m, 4H), 0. 91(t, 3H).

[0908]

- [0909] 화합물 (H) 의 전이 온도는 다음과 같았다.

[0910] 전이 온도 : C 129.0 S<sub>A</sub> 163.7 N 303.9 I

- [0911] 모액정 i 90 중량% 와, 합성한 4-에톡시-4'''-펜틸-2'',2,3-트리플루오로-1,1',4',1'',4'',1'''-퀴터페닐 (H) 의 10 중량% 로 이루어지는 액정 조성물 vii 을 조제하였다. 얻어진 액정 조성물 vii 의 물성값을 측정하고, 측정값을 외삽함으로써 비교예 화합물 (H) 의 물성의 외삽값을 산출하였다. 그 값은 다음과 같았다.

[0912] 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) = 242.4 °C ;

[0913] 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) = -5.35 ;

[0914] 또한, 액정 조성물 v 의 탄성 상수  $K_{33}$  은 17.20 pN 이었다.

[0915] 실시예 25

[0916] 액정성 화합물 (No.32) 의 물성

- [0917] 모액정 i 90 중량% 와, 실시예 4 에서 얻어진 4-에톡시-2,3,2''-트리플루오로-4'''-(트랜스-4-펜틸-시클로헥실)-1,1'-터페닐 (No.32) 의 10 중량% 로 이루어지는 액정 조성물 viii 을 조제하였다. 얻어진 액정 조성물 viii 의 물성값을 측정하고, 측정값을 외삽함으로써 액정성 화합물 (No.32) 의 물성의 외삽값을 산출하였다. 그 값은 다음과 같았다.

[0918] 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) = 238.6 °C ;

[0919] 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) = -5.54 ;

[0920] 또한, 액정 조성물 viii 의 탄성 상수  $K_{33}$  은 18.07 pN 이었다.

- [0921] 이것으로부터 액정성 화합물 (No.32) 는, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 가 높고, 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) 이 부로 크며, 또한 탄성 상수  $K_{33}$  를 크게 할 수 있는 화합물인 것을 알 수 있었다.

- [0922] 또한, 비교예 화합물 (G) 와 비교하여, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 는 거의 동등하지만, 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) 이 부로 크고, 또한 탄성 상수  $K_{33}$  이 큰 화합물인 것을 알 수 있었다.

[0923] 비교예 화합물 (H) 와 비교하여, 상한 온도 ( $T_{NI}$ ) 는 거의 동등하지만, 융점이 낮고, 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$ ) 이 부로 크며, 또한 탄성 상수  $K_{33}$  이 큰 화합물인 것을 알 수 있었다.

[0924] [액정 조성물의 실시예]













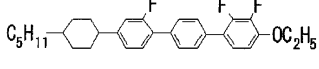
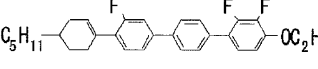
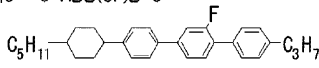
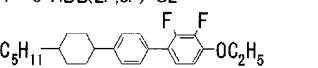
[0925] 이하, 본 발명에서 얻어지는 액정 조성물을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 또, 실시예에서 사용하는 액정 성 화합물은, 하기 표 1 의 정의에 기초하여 기호에 의해 나타낸다. 또, 표 1 중, 1,4-시클로헥실렌의 입체 배치는 트랜스 배치이다. 각 화합물의 비율 (백분율) 은, 특별히 기재하지 않는 한 액정 조성물의 전체 중량에 기초한 중량 백분율 (중량%) 이다. 각 실시예의 마지막에 얻어진 액정 조성물의 특성값을 나타낸다.

[0926] 또, 각 실시예에서 사용하는 액정성 화합물 부분에 기재한 번호는, 상기 서술한 본 발명의 제 1 성분에서부터 제 3 성분에서 사용하는 액정성 화합물을 나타내는 식 번호에 대응하고 있으며, 식 번호를 기재하지 않고서 간단히 「-」 로 기재하고 있는 경우에는, 이 화합물은 이들 성분에는 대응하지 않는 그 밖의 화합물인 것을 의미하고 있다.

[0927] 화합물의 기호에 의한 표기 방법을 이하에 나타낸다.

[0928] 표 1. 기호를 사용한 화합물의 표기 방법

[0929]  $R-(A_1)-Z_1-\cdots-Z_n-(A_n)-R'$

1) 좌말단기 R-	기호	4) 고리구조 -A <sub>n</sub> -	기호
$C_nH_{2n+1}-$	n-		H
$C_nH_{2n+1}O-$	nO-		Ch
$C_mH_{2m+1}OC_nH_{2n}-$	mOn-		Dh
$CH_2=CH-$	V-		dh
$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	nV-		G
$CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	Vn-		g
$C_mH_{2m+1}-CH=CH-C_nH_{2n}-mVn-$	mVn-		B
$CF_2=CH-$	VFF-		B(2F)
$CF_2=CH-C_nH_{2n}-$	VFFn-		B(3F)
			B(2F,3F)
			B(2F,3Cl)
			B(2Cl,3F)
2) 우말단기 -R'	기호		
$-C_nH_{2n+1}$	-n		
$-OC_nH_{2n+1}$	-On		
$-CH=CH_2$	-V		
$-CH=CH-C_nH_{2n+1}$	-Vn		
$-C_nH_{2n}-CH=CH_2$	-nV		
$-CH=CF_2$	-VFF		
$-COOCH_3$	-EMe		
3) 결합기 -Z <sub>n</sub> -	기호		
$-C_nH_{2n}-$	n		
$-COO-$	E		
$-CH=CH-$	V		
$-CH_2O-$	1O		
$-OCH_2-$	O1		
$-CF_2O-$	X		
5) 표기에			
예1 5-HB(3F)BB(2F,3F)-O2 		예2 5-ChB(2F)BB(2F,3F)-O2 	
예3 5-HBB(3F)B-3 		예4 5-HBB(2F,3F)-O2 	

[0930] 특성값의 측정은 이하의 방법에 따라서 실시하였다. 이들 측정 방법의 대부분은, 닛폰 전자기계 공업회 규격 (Standard of Electric Industries Association of Japan) EIAJ · ED-2521A 에 기재된 방법, 또는 이것을 수식한 방법이다.

[0932] (1) 네마틱상의 상한 온도 ( $T_{NI}$  ; °C)

- [0933] 편광 현미경을 구비한 융점 측정 장치의 핫 플레이트에 시료를 올려놓고, 1 °C/분의 속도로 가열하였다. 시료의 일부가 네마틱상에서 등방성 액체로 변화되었을 때의 온도를 측정하였다. 이하, 네마틱상의 상한 온도를 「상한 온도」로 약기하는 경우가 있다.
- [0934] (2) 네마틱상의 하한 온도 (TC ; °C)
- [0935] 네마틱상을 갖는 시료를 0 °C, -10 °C, -20 °C, -30 °C 및 -40 °C 의 프리저 내에 10 일간 보관한 후, 액정상을 관찰하였다. 예를 들어, 시료가 -20 °C 에서는 네마틱상 그대로이고, -30 °C 에서는 결정 또는 스멕틱상으로 변화되었을 때, TC 를  $\leq -20$  °C 로 기재하였다. 이하, 네마틱상의 하한 온도를 「하한 온도」로 약기하는 경우가 있다.
- [0936] (3) 광학 이방성 ( $\Delta n$  ; 25 °C 에서 측정)
- [0937] 파장이 589 nm 인 광을 사용하여, 접안경에 편광관을 장착한 아베 굴절계에 의해 측정하였다. 먼저, 주프리즘의 표면을 일 방향으로 러빙한 후, 시료를 주프리즘에 적하하였다. 그리고, 편광 방향이 러빙 방향과 평행할 때의 굴절률 ( $n_{\parallel}$ ), 및 편광 방향이 러빙 방향과 수직일 때의 굴절률 ( $n_{\perp}$ ) 을 측정하였다. 광학 이방성의 값 ( $\Delta n$ ) 은, ( $\Delta n$ ) = ( $n_{\parallel}$ ) - ( $n_{\perp}$ ) 의 식으로부터 산출하였다.
- [0938] (4) 점도 ( $\eta$  ; 20 °C 에서 측정 ; mPa · s)
- [0939] 측정에는 E 형 점도계를 사용하였다.
- [0940] (5) 유전율 이방성 ( $\Delta \epsilon$  ; 25 °C 에서 측정)
- [0941] 잘 세정한 유리 기판에 옥타데실트리에톡시실란 (0.16 ml) 의 에탄올 (20 ml) 용액을 도포하였다. 유리 기판을 스핀너로 회전시킨 후, 150 °C 에서 1 시간 가열하였다. 2 장의 유리 기판으로부터, 간격 (셀 갭) 이 20  $\mu\text{m}$  인 VA 소자를 조립하였다.
- [0942] 동일한 방법으로, 유리 기판에 폴리이미드의 배향막을 조제하였다. 얻어진 유리 기판의 배향막에 러빙 처리를 한 후, 2 장의 유리 기판의 간격이 9  $\mu\text{m}$  이고, 트위스트각이 80 도인 TN 소자를 조립하였다.
- [0943] 얻어진 VA 소자에 시료 (액정성 조성물, 또는 액정 화합물과 모액정의 혼합물) 를 넣고, 0.5 V (1 kHz, 사인파) 를 인가하여, 액정 분자의 장축 방향에서의 유전율 ( $\epsilon_{\parallel}$ ) 을 측정하였다.
- [0944] 또한, 얻어진 TN 소자에 시료 (액정성 조성물, 또는 액정 화합물과 모액정의 혼합물) 를 넣고, 0.5 V (1 kHz, 사인파) 를 인가하여, 액정 분자의 단축 방향에서의 유전율 ( $\epsilon_{\perp}$ ) 을 측정하였다.
- [0945] 유전율 이방성의 값은,  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  의 식으로부터 산출하였다.
- [0946] 이 값이 부인 조성물이, 부의 유전율 이방성을 갖는 조성물이다.
- [0947] (6) 전압 유지율 (VHR ; 25 °C 와 100 °C 에서 측정 ; %)
- [0948] 폴리이미드 배향막을 가지며, 그리고 2 장의 유리 기판의 간격 (셀 갭) 이 6  $\mu\text{m}$  인 셀에 시료를 넣어 TN 소자를 제조하였다. 25 °C 에 있어서, 이 TN 소자에 펄스 전압 (5 V 에서 60 마이크로초) 을 인가하여 충전하였다. TN 소자에 인가한 전압의 파형을 음극선 오실로스코프로 관측하고, 단위 주기 (16.7 밀리초) 에 있어서의 전압 곡선과 횡축 사이의 면적을 구하였다. TN 소자를 제거한 후 인가한 전압의 파형으로부터 동일하게 하여 면적을 구하였다. 전압 유지율 (%) 의 값은, (전압 유지율) = (TN 소자가 있는 경우의 면적값)/(TN 소자가 없는 경우의 면적값)  $\times$  100 의 값으로부터 산출하였다.
- [0949] 이렇게 해서 얻어진 전압 유지율을 「VHR-1」 로서 나타냈다. 다음으로, 이 TN 소자를 100 °C, 250 시간 가열하였다. 이 TN 소자를 25 °C 로 복귀시킨 후, 상기 서술한 방법과 동일한 방법에 의해 전압 유지율을 측정하였다. 이 가열 시험을 한 후에 얻은 전압 유지율을 「VHR-2」 로서 나타냈다. 또, 이 가열 테스트는 촉진 시험이고, TN 소자의 장시간 내구 시험에 대응하는 시험으로서 사용하였다.



[0950]

실시예 26

3-HB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-HB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
7-HB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
2-HH-5	5%
3-HH-4	10%
3-HH-5	6%
5-HB-O2	10%
V-HHB-1	10%
3-H2B(2F, 3F)-O2	5%
5-H2B(2F, 3F)-O2	10%
2-HBB(2F, 3F)-O2	5%
3-HBB(2F, 3F)-O2	12%
5-HBB(2F, 3F)-O2	12%
NI=112. 0℃; TC≤-20℃; Δn=0. 129; η=26. 4mPa·s; Δε=-3. 2.	

[0951]

[0952]

실시예 27

3-HB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-HB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3-HH-4	5%
3-HH-5	5%
3-HH-O1	10%
3-HB-O2	10%
V2-HHB-1	15%
5-H2B(2F, 3F)-O2	10%
5-HHB(2F, 3F)-O2	10%
2-HBB(2F, 3F)-O2	5%
3-HBB(2F, 3F)-O2	10%
5-HBB(2F, 3F)-O2	10%
NI=113. 1 ℃; TC≤-20℃; Δn=0. 121; η=25. 4mPa·s; Δε=-3. 1.	

[0953]

[0954]

실시예 28

3-ChB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-ChB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
7-ChB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3-HH-4	10%
3-HH-5	5%
5-HB-3	10%
3-HB-O2	10%
5-HB-O2	10%
3-H2B(2F, 3F)-O2	6%
5-HHB(2F, 3F)-O2	10%
3-HBB(2F, 3F)-O2	12%
5-HBB(2F, 3F)-O2	12%

[0955]

[0956]

실시예 29

3-ChB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-ChB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3-HH-4	10%
3-HH-5	6%
3-HB-O1	9%
3-HHB-1	6%
3-HHB-3	10%
3-HB(2F, 3F)-O2	10%
3-H2B(2F, 3F)-O2	5%
5-H2B(2F, 3F)-O2	5%
2-HBB(2F, 3F)-O2	5%
3-HBB(2F, 3F)-O2	12%
5-HBB(2F, 3F)-O2	12%

[0957]

[0958]

실시예 30

5-dhB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-dhB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
2-HH-3	5%
2-H2H-3	5%
3-HB-O1	10%
V-HHB-1	8%
3-HBB-2	5%
3-HB(2F, 3F)-O2	4%
3-H2B(2F, 3F)-O2	10%
2-HBB(2F, 3F)-O2	3%
3-HBB(2F, 3F)-O2	12%
5-HBB(2F, 3F)-O2	12%
3-HBB(2F, 3Cl)-O2	8%
3-HBB(2Cl, 3F)-O2	8%

[0959]

[0960]

실시예 31

5-gB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-GB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3-HH-4	10%
3-HB-O2	15%
2-BBB(2F)-3	5%
2-BBB(2F)-5	5%
5-HHEBH-3	5%
5-HHEBH-5	3%
5-HB(2F, 3F)-O2	5%
3-H2B(2F, 3F)-O2	7%
5-H2B(2F, 3F)-O2	10%
V-HHB(2F, 3F)-O2	12%
5-HHB(2F, 3F)-O2	13%

[0961]

[0962]

상기 조성물 100 부에 광학 활성 화합물 (Op-05) 를 0.25 부 첨가했을 때의 피치는 60.9  $\mu\text{m}$  였다.

[0963]

실시예 32

5-gB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-GB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
2-HH-5	5%
3-HH-4	10%
3-HH-5	5%
1V-HBB-2	5%
2-BB(3F)B-3	5%
2-BB(3F)B-5	5%
3-HB(2F, 3F)-O2	10%
5-HB(2F, 3F)-O2	10%
3-HH2B(2F, 3F)-O2	12%
5-HH2B(2F, 3F)-O2	12%
3-HBB(2F, 3F)-O2	5%
5-HBB(2F, 3F)-O2	6%

[0964]

[0965]

실시예 33

5-HB(2F, 3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-ChB(2F, 3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3-HH-4	10%
V-HHB-1	6%
V2-BB(3F)B-1	5%
3-HHEH-3	5%
3-HHEH-5	5%
3-HB(2F, 3F)-O2	10%
5-HB(2F, 3F)-O2	10%
5-HB(2F, 3Cl)-O2	5%
3-HB(2Cl, 3F)-O2	5%
5-HHB(2F, 3F)-O2	5%
3-HH2B(2F, 3F)-O2	12%
5-HH2B(2F, 3F)-O2	12%

[0966]

[0967]

실시예 34

V-HB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3V-HB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
V2-HB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3-HH-4	12%
3-HB-O1	10%
3-HBB-2	5%
1V-HBB-2	5%
3-HBBH-5	5%
1O1-HBBH-4	5%
3-HB(2F, 3F)-O2	10%
3-H2B(2F, 3F)-O2	3%
5-H2B(2F, 3F)-O2	10%
3-HB(2F, 3Cl)-O2	3%
3-HB(2Cl, 3F)-O2	3%
3-HBB(2F, 3F)-O2	4%
5-HBB(2F, 3F)-O2	5%
2-BB(2F, 3F)B-3	5%

[0968]

[0969]

실시예 35

V-HB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3V-HB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
V2-HB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
2-HH-3	10%
3-HH-4	8%
5-HB-O2	12%
5-HBB(3F)B-2	5%
5-HBB(3F)B-3	5%
3-HB(2F, 3F)-O2	10%
3-H2B(2F, 3F)-O2	10%
2-HHB(2F, 3F)-1	5%
3-HHB(2F, 3Cl)-O2	5%
3-HHB(2Cl, 3F)-O2	5%
3-HBB(2F, 3Cl)-O2	5%
3-HBB(2Cl, 3F)-O2	5%

[0970]

[0971]

실시예 36

5-DhB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
5-DhB(2F)BB(2F, 3F)-O2	5%
2-HH-3	16%
3-HH-4	10%
3-HHEBH-3	5%
3-HHEBH-5	5%
5-HB(2F, 3F)-O2	5%
V-HB(2F, 3F)-O2	5%
5-H2B(2F, 3F)-O2	10%
2-HBB(2F, 3F)-O2	6%
3-HBB(2F, 3F)-O2	10%
5-HBB(2F, 3F)-O2	10%
2-BB(2F, 3F)B-3	8%

[0972]

[0973]

실시예 37

3-HB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
7-HB(3F)BB(2F, 3F)-O2	5%
3-HH-4	10%
5-HB-3	5%
3-HB-O1	10%
2-BB(3F)B-3	5%
5-HBB(3F)B-2	5%
3-H2B(2F, 3F)-O2	10%
5-H2B(2F, 3F)-O2	10%
V-HHB(2F, 3F)-O2	5%
3-HHB(2F, 3F)-O2	10%
5-HHB(2F, 3F)-O2	10%
5-HBB(2F, 3F)-O2	10%

[0974]

**산업상 이용가능성**

[0975]

열, 광 등에 대한 안정성을 가지며, 넓은 온도 범위에서 네마틱상이 되고, 점도가 작고, 적절한 광학 이방성 및 적절한 탄성 상수  $K_{33}$  을 가지며, 또한 적절한 부의 유전율 이방성, 및 다른 액정성 화합물과의 우수한 상용성을 갖는 액정성 화합물이기 때문에, 이 액정성 화합물을 함유하는 조성물은, 예를 들어, 응답 속도의 향상, 콘트라스트의 향상, 구동 전압의 저하 등의 성능을 갖는 액정 패널에 사용할 수 있다.