

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-106969
(P2012-106969A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(51) Int.Cl.

C07C 22/00 (2006.01)
C09K 19/30 (2006.01)
C09K 19/16 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 22/08 (2006.01)

F 1

C07C 22/00
C09K 19/30
C09K 19/16
C07C 17/25
C07C 22/08

テーマコード(参考)

4H006
4H027

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号
(22) 出願日特願2010-258633 (P2010-258633)
平成22年11月19日 (2010.11.19)

(71) 出願人 000108030
A G C セイミケミカル株式会社
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
(74) 代理人 100080159
弁理士 渡辺 望穂
(74) 代理人 100090217
弁理士 三和 晴子
(72) 発明者 ▲高▼畠 恵一
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
A G C セイミケミカル株式会社内
(72) 発明者 深井 智之
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
A G C セイミケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶化合物、その製造方法、液晶組成物および液晶電気光学素子

(57) 【要約】

【課題】 粘性が低く、透明点が高く、化学的に安定な新規な液晶化合物、その製造方法、高速応答性、広い動作温度範囲などの条件を満たした液晶組成物、広い温度範囲で高速応答性に優れる液晶電気光学素子の提供。

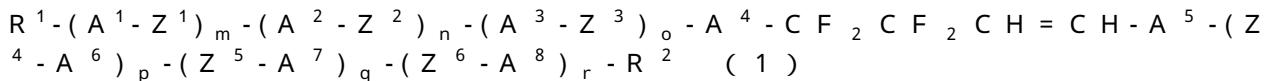
【解決手段】 式(1) $R^1 - (A^1 - Z^1)_m - (A^2 - Z^2)_n - (A^3 - Z^3)_o - A^4 - C_2 F_2 C F_2 C H = C H - A^5 - (Z^4 - A^6)_p - (Z^5 - A^7)_q - (Z^6 - A^8)_r - R^2$ で示される液晶化合物。 R^1 、 R^2 : 水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1~10の一価の非環式脂肪族炭化水素基。 A^1 ~ A^8 : トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基などの環基。 Z^1 ~ Z^6 : 単結合、-O-、-S-、-COO-または炭素数1~4の二価の非環式脂肪族炭化水素基。 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r : 相互に独立して0または1(ただし、 $m + n + o + p + q + r = 3$)。上記各基中の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよい。一または二価の非環式脂肪族炭化水素基中の炭素-炭素原子間または基の結合末端に-O-または-S-が挿入されていてもよい。環基中の=C H-基は窒素原子で、-CH₂-基は-O-または-S-で置換されていてもよい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式(1)で表される含フッ素化合物。



上記式中の記号は以下の意味を示す。

R¹、R²：相互に独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～10の一価の非環式脂肪族炭化水素基。ただし、該脂肪族炭化水素基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基中の炭素-炭素原子間または該脂肪族炭化水素基の結合末端に、-O-または-S-が挿入されていてもよい。

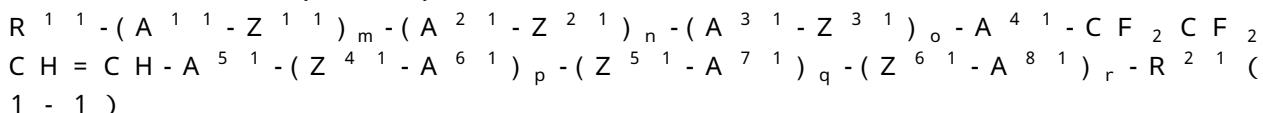
A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷、A⁸：相互に独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-シクロブチレン基、1,2-シクロプロピレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、または1,4-フェニレン基。該基中の1つ以上の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく、該基中に存在する1つまたは2つの=CH-基は窒素原子で置換されていてもよく、1つまたは2つの-CH₂-基は-O-または-S-で置換されていてもよい。

Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵、Z⁶：相互に独立して、単結合、-O-、-S-、-COO-または炭素数1～4の二価の非環式脂肪族炭化水素基。ただし、該脂肪族炭化水素基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基中の炭素-炭素原子間または該脂肪族炭化水素基の結合末端に、-O-または-S-が挿入されていてもよい。

m、n、o、p、q、r：相互に独立して0または1。ただし、m+n+o+p+q+rは3以下である。

【請求項 2】

前記化合物が下式(1-1)で表される、請求項1に記載の含フッ素液晶化合物。



上記式中の記号は以下の意味を示す。

R^{1,1}、R^{2,1}：相互に独立して、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、または炭素数2～10のアルキニル基。ただし、基中の1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、基中の炭素-炭素原子間または基の結合末端に-O-または-S-が挿入されていてもよい。

A^{1,1}、A^{2,1}、A^{3,1}、A^{4,1}、A^{5,1}、A^{6,1}、A^{7,1}、A^{8,1}：相互に独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基。ただし該1,4-フェニレン基中に存在する水素原子の1つ以上がフッ素原子に置換されていてもよい。

Z^{1,1}、Z^{2,1}、Z^{3,1}、Z^{4,1}、Z^{5,1}、Z^{6,1}：相互に独立して、単結合、-O-、-S-、または炭素数1～4のアルキレン基。ただし、該基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、該基中の炭素-炭素原子間または該基の結合末端に、-O-または-S-が挿入されていてもよい。

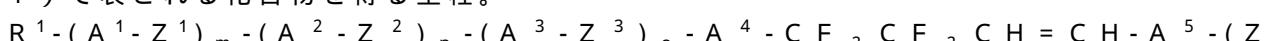
m、n、o、p、qおよびrは前記と同じ意味を示す。

【請求項 3】

下記工程1および工程2を含む、請求項1に記載の式(1)で表される化合物の製造方法。

工程1：下式(2)で表される化合物と下式(3)で表される化合物との付加反応により、下式(4)で表される化合物を製造する工程。

工程2：下式(4)で表される化合物を塩基の存在下で脱ハロゲン化水素して、下式(1)で表される化合物を得る工程。



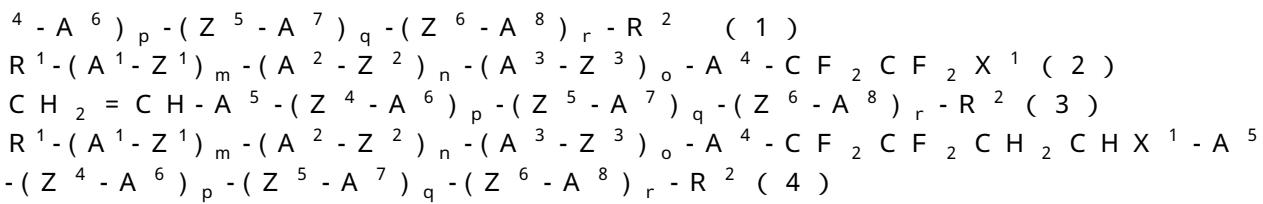
10

20

30

40

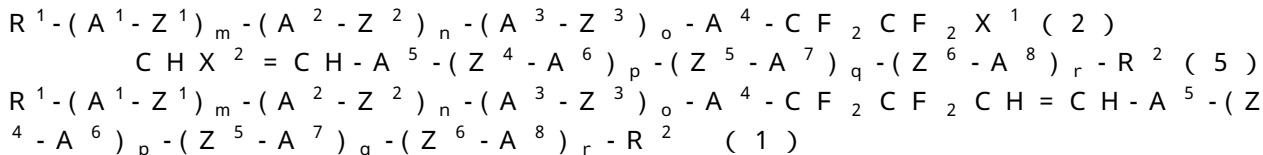
50



上記各式中、 X^1 は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 、 A^8 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r は、請求項 1 における各記号と同じ意味を示す。

【請求項 4】

下式 (2) で表される化合物を下式 (5) で表される化合物に反応させることによる、
10 請求項 1 に記載の式 (1) で表される化合物の製造方法。



上記各式中、 X^1 および X^2 は相互に独立して塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 、 A^8 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r は、請求項 1 における各記号と同じ意味を示す。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載の含フッ素化合物を含有する液晶組成物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の液晶組成物を電極付き基板間に挟持した液晶電気光学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な含フッ素液晶化合物、該化合物を含有する液晶組成物、該液晶組成物を含有する液晶電気光学素子、および該化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶素子は携帯電話や P D A のような携帯機器、複写機やパソコンモニタのような O A 機器用表示装置、液晶テレビなどの家電製品用表示装置をはじめ、時計、電卓、測定器、自動車用計器、カメラなどの用途に使用されており、広い動作温度範囲、低動作電圧、高速応答性、化学的安定性等の種々の性能が要求されている。

このような液晶素子には液晶相を示す材料が使用されているが、現在のところ、これら全ての特性を単独の化合物で満たすわけではなく、一つまたは二つ以上の特性の優れた複数の液晶化合物や非液晶性化合物を混合して液晶組成物として要求性能を満たしている。

液晶素子の分野において、液晶組成物に使用される化合物に要求される種々の特性の中でも、他の液晶材料または非液晶材料との相溶性に優れ、化学的にも安定であり、かつ液晶素子に用いた場合に広い温度範囲で高速応答性に優れ低電圧駆動できる性質を有する化合物を提供することは重要な課題である。

【0003】

このような課題の解決策として、例えば、 $-C F = C F -$ 連結基を有するスチルベン化合物などが報告されている（特許文献 1）。この化合物は粘性が低く液晶表示素子に用いた場合は応答速度が速いという特長が有るが、光に対して不安定であり紫外線カットフィルターなどを併用しなければならないという問題が有る。

また、 $-C H = C H C H_2 C H_2 -$ 連結基を有する化合物なども報告されている（特許文献 2、特許文献 3）。この化合物も粘性が低いなどの特長を有するとされているが、 $-C H = C H -$ 部位を有するため、cis - trans の異性化が生じやすいと考えられる。

10

20

30

40

50

【0004】

このように、液晶組成物などに用いられる化合物は、特定の性能を向上させると他の性能が犠牲になることが多いため、特定の性能を向上させつつ他の性能が大幅に低下しない化合物の開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平03-294386号公報

【特許文献2】特開平4-330019号公報

【特許文献3】特開平10-7598号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、液晶材料として有用な、新規な含フッ素液晶化合物を提供することを目的とする。また、該化合物を含有する液晶組成物および該液晶組成物を含有する液晶電気光学素子を提供することも目的とする。さらに、該化合物の工業的に利用可能な製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記し、他の式で表される化合物も同様に記す。また、本明細書において、特に断りのない限り、式(1)におけるR¹に近いほうを常に1位とする。

20

【0008】

本発明は、上記の目的を達成するため、化合物(1)を提供する。

$R^1 - (A^1 - Z^1)_m - (A^2 - Z^2)_n - (A^3 - Z^3)_o - A^4 - CF_2 - CF_2 - CH = CH - A^5 - (Z^4 - A^6)_p - (Z^5 - A^7)_q - (Z^6 - A^8)_r - R^2 \quad (1)$

上記式中の記号は以下の意味を示す。

R¹、R²：相互に独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～10の一価の非環式脂肪族炭化水素基。ただし、該脂肪族炭化水素基中の1以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、該脂肪族炭化水素基中の炭素-炭素原子間または該脂肪族炭化水素基の結合末端に、-O-または-S-が挿入されてもよい。

30

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷、A⁸：相互に独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-シクロブチレン基、1,2-シクロプロピレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、または1,4-フェニレン基。該基中の1つ以上の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、該基中に存在する1つまたは2つの=CH-基は窒素原子で置換されてもよく、1つまたは2つの-CH₂-基は-O-または-S-で置換されてもよい。

30

Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵、Z⁶：相互に独立して、単結合、-O-、-S-、-COO-または炭素数1～4の二価の非環式脂肪族炭化水素基。ただし、該脂肪族炭化水素基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、該脂肪族炭化水素基中の炭素-炭素原子間または該脂肪族炭化水素基の結合末端に、-O-または-S-が挿入されてもよい。

40

m、n、o、p、q、r：相互に独立して0または1。ただし、m+n+o+p+q+rは3以下である。

なお、化合物全体中で上記-O-または-S-が連続することはない。

【0009】

前記化合物(1)は、好ましくは下記式(1-1)で示される。

$R^{1-1} - (A^{1-1} - Z^{1-1})_m - (A^{2-1} - Z^{2-1})_n - (A^{3-1} - Z^{3-1})_o - A^{4-1} - CF_2 - CF_2 - CH = CH - A^{5-1} - (Z^{4-1} - A^{6-1})_p - (Z^{5-1} - A^{7-1})_q - (Z^{6-1} - A^{8-1})_r - R^{2-1} \quad (1-1)$

50

1 - 1)

上記式 (1 - 1) 中の記号は以下の意味を示す。

R^{1-1} 、 R^{2-1} : 相互に独立して、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、または炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基。ただし、基中の 1 つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されてもよく、基中の炭素 - 炭素原子間または基の結合末端に - O - または - S - が挿入されていてもよい。

A^{1-1} 、 A^{2-1} 、 A^{3-1} 、 A^{4-1} 、 A^{5-1} 、 A^{6-1} 、 A^{7-1} 、 A^{8-1} : 相互に独立して、トランス - 1 , 4 - シクロヘキシレン基または 1 , 4 - フェニレン基。ただし該 1 , 4 - フェニレン基中に存在する水素原子の 1 つ以上がフッ素原子に置換されてもよい。

Z^{1-1} 、 Z^{2-1} 、 Z^{3-1} 、 Z^{4-1} 、 Z^{5-1} 、 Z^{6-1} : 相互に独立して、単結合、 - O - 、 - S - 、または炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基。ただし、該基中の 1 つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、該基中の炭素 - 炭素原子間または該基の結合末端に、 - O - または - S - が挿入されていてもよい。

m 、 n 、 o 、 p 、 q および r は前記と同じ意味を示す。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、下記工程 1 および工程 2 を含む、上記化合物 (1) の製造方法を提供する。

工程 1 : 下記化合物 (2) と下記化合物 (3) との付加反応により、下記化合物 (4) を製造する工程。

工程 2 : 下記化合物 (4) を塩基の存在下で脱ハロゲン化水素して、上記化合物 (1) を得る工程。

$R^{1-}(A^{1-Z^1})_m-(A^{2-Z^2})_n-(A^{3-Z^3})_o-A^{4-CF_2CF_2X^1}$ (2)

$CH_2=CH-A^5-(Z^{4-A^6})_p-(Z^{5-A^7})_q-(Z^{6-A^8})_r-R^2$ (3)

$R^{1-}(A^{1-Z^1})_m-(A^{2-Z^2})_n-(A^{3-Z^3})_o-A^{4-CF_2CF_2CH_2CH_2CHX^1-A^5}$
 $-(Z^{4-A^6})_p-(Z^{5-A^7})_q-(Z^{6-A^8})_r-R^2$ (4)

上記各式中、 X^1 は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 、 A^8 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r は前記と同じ意味を示す。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、化合物 (2) と下記化合物 (5) とを反応させることによる、化合物 (1) の製造方法も提供する。

$R^{1-}(A^{1-Z^1})_m-(A^{2-Z^2})_n-(A^{3-Z^3})_o-A^{4-CF_2CF_2X^1}$ (2)

$CHX^2=CH-A^5-(Z^{4-A^6})_p-(Z^{5-A^7})_q-(Z^{6-A^8})_r-R^2$ (5)

上記各式中、 X^1 および X^2 は相互に独立して塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 、 A^8 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r は前記と同じ意味を示す。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、化合物 (1) を含有する液晶組成物を提供する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、化合物 (1) を含有する液晶組成物を、電極付き基板間に挟持した液晶電気光学素子を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明の化合物 (1) は、粘性が低く、透明点が高く、化学的に安定という特長を有することから、高速応答性、広い動作温度範囲などの条件を満たした液晶組成物を調製できる。また、該液晶組成物を液晶電気光学素子に用いた場合にも、広い温度範囲で高速応答性に優れる。

また、本発明の製造方法に従えば、本発明の化合物 (1) を工業的にも容易かつ簡便に合成することができる。

【 発明を実施するための形態 】

10

20

30

40

50

【0015】

化合物(1)において、R¹およびR²は、相互に独立して、水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～10の一価の非環式脂肪族炭化水素基である。ただし、該脂肪族炭化水素基は1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。また、該脂肪族炭化水素基中の炭素-炭素原子間または該脂肪族炭化水素基の結合末端に、-O-または-S-が挿入されていてもよい。なお、ハロゲン原子による置換と、-O-または-S-の挿入は、同一の脂肪族炭化水素基に同時に行われていてもよい。

【0016】

炭素数1～10の一価の非環式脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。また、これらの基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子に置換した基としては、フルオロアルキル基、クロロアルキル基が挙げられる。更に、これらの基中の炭素-炭素原子間に-O-や-S-が挿入された基としてはアルコキシアルキル基またはアルキルチオアルキル基が挙げられる。また、基の結合末端に-O-または-S-が挿入された基としてはアルコキシ基またはアルキルチオ基が挙げられる。また、ハロゲン原子による置換と-O-の挿入が同一の脂肪族炭化水素基に行われた基としてはフルオロアルコキシ基が挙げられる。これらの基は、直鎖状と分岐状のどちらでもかまわないが直鎖状が好ましい。

10

【0017】

上記のうちでも、R¹およびR²としては、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、または炭素数2～10のアルキニル基が好ましく挙げられる。該アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基中の1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、基中の炭素-炭素原子間または基の結合末端に-O-または-S-が挿入されていてもよい。

20

ハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が好ましく、特にフッ素原子が好ましい。

【0018】

特に好ましいR¹およびR²は、フッ素原子、直鎖状で炭素数1～10、特に炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基である。この炭素数1～5のアルキル基のうちでも、特にエチル基、プロピル基、またはペンチル基が好ましい。炭素数1～5のアルコキシ基のうちでも、特にメトキシ基またはエトキシ基が好ましい。炭素数1～5のフルオロアルキル基のうちでも、特にトリフルオロメチル基が好ましい。炭素数1～5のフルオロアルコキシ基のうちでも、特にトリフルオロメトキシ基が好ましい。

30

【0019】

式(1)において、A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷およびA⁸は、相互に独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-シクロブチレン基、1,2-シクロプロピレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、または1,4-フェニレン基である。ただし、該基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、該基中に存在する1つまたは2つの-CH=が窒素原子に置換されていてもよく、該基中に存在する1つまたは2つの-CH₂-が-O-または-S-に置換されていてもよい。上記置換のためのハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が好ましく、特にフッ素原子が好ましい。

40

【0020】

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷およびA⁸は、化合物が直線的な構造となり、液晶用として用いやすいことから、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基が好ましい。また、液晶用として用いた場合の相溶性や誘電率異方性の観点からは、1,4-フェニレン基の少なくとも1つは1つ以上のフッ素原子で置換されていることも好ましい。1つ以上のフッ素原子で置換された1,4-フェニレン基としては、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基、

50

2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基が好ましい。

【0021】

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 は、相互に独立して、単結合、-O-、-S-、-COO-または炭素数1~4の二価の非環式脂肪族炭化水素基である。ただし、該脂肪族炭化水素基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、該脂肪族炭化水素基中の炭素-炭素原子間または該脂肪族炭化水素基の結合末端に、-O-または-S-が挿入されていてもよい。なお、ハロゲン原子による置換と、-O-または-S-の挿入は、同一の脂肪族炭化水素基に同時に行われていてもよい。

【0022】

Z^1 が単結合である場合には Z^1 の両側の環基は直接結合することを意味する。例えば¹⁰、 m および o が1であり Z^1 が単結合であり n が0の場合は A^1 と A^3 とは直接結合する。また、 m が1であり Z^1 が単結合であり n が1の場合は A^1 と A^2 とは直接結合する。 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 においても同様である。

【0023】

炭素数1~4の二価の非環式脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~4のアルキレン基、炭素数2~4のアルケニレン基、または炭素数2~4のアルキニレン基が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が挙げられ、これらの基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基としては、フルオロアルキレン基、クロロアルキレン基、またはフルオロアルケニレン基が挙げられる。更に、これらの基中の炭素-炭素原子間または基の結合末端に、-O-または-S-が挿入された基としては、オキシアルキレン基、アルキルオキシアルキレン基、チオアルキレン基、オキシフルオロアルキレン基、またはチオフルオロアルキレン基が挙げられる。²⁰

【0024】

炭素数1~4のアルキレン基としては、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-¹⁰、および-CH₂CH₂CH₂CH₂-などが挙げられ、特に-CH₂-または-CH₂CH₂-が好ましい。

【0025】

炭素数2~4のアルケニレン基としては、-CH=CH-、-CH=CH-CH₂-、-CH=CH-CH₂-CH₂-³⁰、-CH=CH-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH=CH-CH=CH-、および-CH₂-CH=CH-CH₂-などが挙げられ、これらの基は逆向きでも構わない。特に-CH=CH-が好ましい。

【0026】

炭素数2~4のアルキニレン基としては、-C=C-、-C=C-CH₂-、-C=C-CH₂-CH₂-、-C=C-CH₂-CH₂-CH₂-、-C=C-C=C-、および-CH₂-C=C-CH₂-などが挙げられ、さらには、-CH=CH-C=C-のように、二重結合と三重結合が混在した基も挙げられる。これらの基は逆向きでも構わない。特に-C=C-が好ましい。

【0027】

炭素数1~4のフルオロアルキレン基、クロロアルキレン基およびフルオロアルケニレン基としては、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂CF₂CF₂CF₂-⁴⁰、-CH₂CF₂-、-CF=CF-、-CCl₂CH₂-、および-CF=CF-C=C-などが挙げられ、特に-CF₂CF₂-または-CF=CF-が好ましい。

【0028】

炭素数1~4のオキシアルキレン基、チオアルキレン基、アルキルオキシアルキレン基、オキシフルオロアルキレン基およびチオフルオロアルキレン基としては、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CH₂CH₂OCH₂-、-OCF₂-、-SCF₂-、-CF₂O-、および-CF₂S-などが挙げられ、-OCF₂-または-CF₂O-が好ましい。

【0029】

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 は、化合物の安定性と合成の容易さから、単結合、-O-、-S-、または炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基

10

20

30

40

50

中の1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、該基中の炭素-炭素原子間または基の結合末端に-O-または-S-が挿入されていてもよい。特に単結合または炭素数1~4のアルキレン基が好ましく、単結合がより好ましい。

【0030】

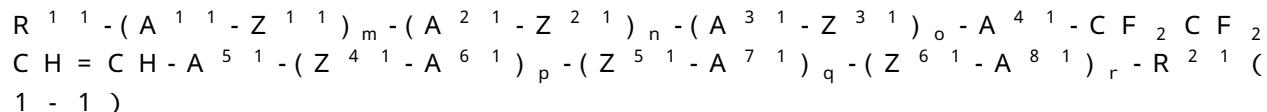
化合物(1)において、m、n、o、p、qおよびrは相互に独立して0または1である。ただし、m+n+o+p+q+rは3以下である。粘性があまり高くならないことから、m+n+o+p+q+rは2以下であることが好ましい。

【0031】

一般に、-CH=CH-や-CF=CF-などの二重結合を有する基を連結基とする化合物において、該連結基にフェニル基が結合している場合は、紫外光や可視光によりシス-トランスの異性化が生じ易いという問題が有る。その典型はスチルベン構造を有する化合物である。これに対し、-CF₂CF₂CF=CF-を連結基とする本発明の化合物は、連結基の両端にフェニル基が結合していても、スチルベン化合物のように二重結合の両端にフェニル基が存在するのではないため、共役系が短くなり異性化が生じ難いと考えられる。また、-CH=CHCH₂CH₂-連結基と比べても、-CH₂CH₂-部分の水素原子がフッ素原子で置換されているため、異性化が生じ難いと考えられる。これらのことから、本発明の化合物は、既存の二重結合を有する基を連結基とする化合物に比べて、安定性に優れると考えられる。

【0032】

上記のような本発明の化合物(1)のうちでも、下記化合物(1-1)が好ましい。



上記式(1-1)式中の記号は以下の意味を示す。

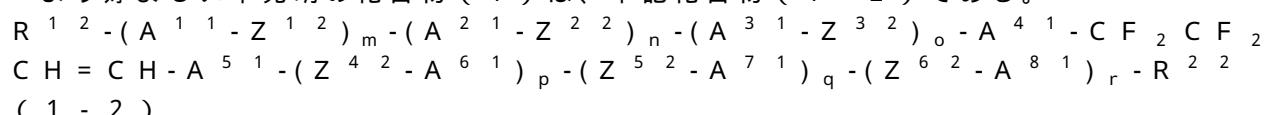
R^{1 1}、R^{2 1}：相互に独立して、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、または炭素数2~10のアルキニル基。ただし、基中の1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよく、基中の炭素-炭素原子間または基の結合末端に-O-または-S-が挿入されていてもよい。

A^{1 1}、A^{2 1}、A^{3 1}、A^{4 1}、A^{5 1}、A^{6 1}、A^{7 1}、A^{8 1}：相互に独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基。ただし該1,4-フェニレン基中に存在する水素原子の1つ以上がフッ素原子に置換されていてもよい。Z^{1 1}、Z^{2 1}、Z^{3 1}、Z^{4 1}、Z^{5 1}、Z^{6 1}：相互に独立して、単結合、-O-、-S-、または炭素数1~4のアルキレン基。ただし、該基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよく、該基中の炭素-炭素原子間または該基の結合末端に、-O-または-S-が挿入されていてもよい。

m、n、o、p、qおよびrは前記と同じ意味を示し、各基の具体的説明も前記のとおりである。

【0033】

より好ましい本発明の化合物(1)は、下記化合物(1-2)である。



上記式(1-2)中の記号は以下の意味を示す。R^{1 2}、R^{2 2}：相互に独立して、フッ素原子、直鎖状の炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、またはフルオロアルコキシ基。Z^{1 2}、Z^{2 2}、Z^{3 2}、Z^{4 2}、Z^{5 2}、Z^{6 2}：相互に独立して、単結合または炭素数1~4のアルキレン基。A^{1 1}、A^{2 1}、A^{3 1}、A^{4 1}、A^{5 1}、A^{6 1}、A^{7 1}、A^{8 1}、m、n、o、p、qおよびrは前記と同じ意味を示し、各基の具体的説明も前記のとおりである。

【0034】

特に好ましい本発明の化合物(1)は、下記化合物(1-3)である。

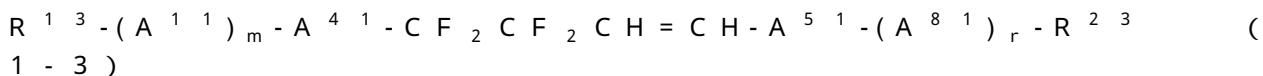
10

20

30

40

50



上記式(1-3)中の記号は以下の意味を示す。R¹⁻³、R²⁻³：相互に独立して、フッ素原子、直鎖状の炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基。A¹⁻¹、A⁴⁻¹、A⁵⁻¹、A⁸⁻¹し、m、rは、相互に独立して0または1であり、各基の具体的説明も前記のとおりである。

【0035】

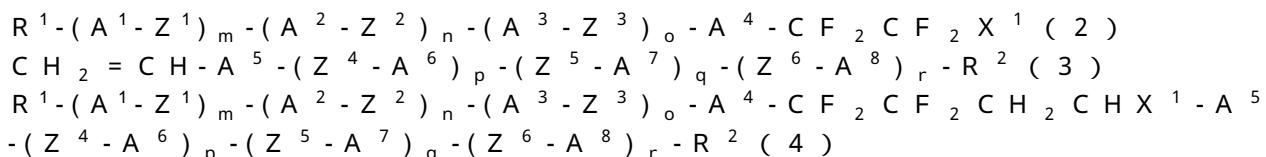
上記のような本発明の化合物(1)は、たとえば下記に示す製法1または製法2により製造することができる。

まず、製法1について説明する。

10

[製法1] 下記工程1および工程2を含む、化合物(1)の製造方法。

工程1：化合物(2)に、化合物(3)を付加させて、下記化合物(4)を製造する工程。



上記各式中の各記号は式(1)で前記のとおりであり、X¹は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

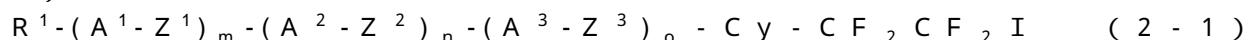
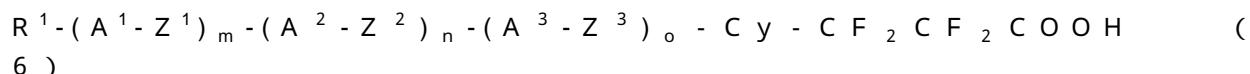
工程2：上記化合物(4)を、塩基の存在下で脱ハロゲン化水素する。

20

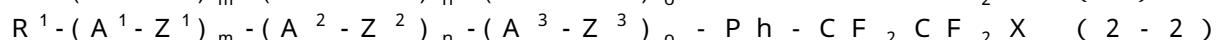
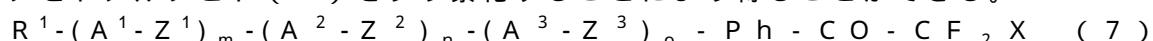
【0036】

上記化合物(2)は、公知の方法に基づいて得ることができ、たとえば特開2002-128776およびJournal of Fluorine Chemistry 2004, 125, 595-601に記載された方法に従い得ることができる。

例えば、化合物(2)が下記化合物(2-1)である場合、カルボン酸(6)を脱炭酸によりヨウ素化することにより得ることができる。



また、化合物(2)が下記化合物(2-2)の場合、2,2-ジフルオロ-2-ハロ-アセトアルデヒド(7)をフッ素化することにより得ることができる。



なお、-Cy-はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、-Ph-は1,4-フェニレン基を表し、Xはハロゲン原子を表す。他の記号は前記と同じ意味である。

【0037】

化合物(3)は、市販品としても入手可能である。また、特開平08-170078号公報、特開平10-114690号公報等の文献や、新実験化学講座(丸善株式会社出版)等、有機合成の成書に記載されている方法に基づいて得ることができる。

【0038】

工程1において、化合物(3)は、化合物(2)1モルに対し、通常0.5～2モルの量で用いられる。

【0039】

工程1は、通常、ラジカル付加反応が行われる。

工程1に用いることができるラジカル開始剤としては、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキサイドなどの有機化酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物、トリエチルボランなどのボラン化合物、銅紺、亜次チオン酸ナトリウムなどの無機塩、[Pd(PPh₃)₄]、AlMe₃などの金属錯体を用いることができる。また、光照射や加熱によっ

40

50

ても同様のラジカル付加反応を行うことができる。

【0040】

上記ラジカル開始剤の使用量としては、化合物(2)に対して0.00001倍モルから1.0倍モル、好ましくは0.001倍モルから0.1倍モルである。

【0041】

工程1は、無溶媒または溶媒中で実施される。反応溶媒としては、水、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、ピリジン、トリエチルアミン等のアミン系溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒または上記溶媒の適当な混合溶媒などを用いることができるが、特に、無溶媒または脂肪族炭化水素系溶媒中で行うことができる。

10

溶媒量は、合成の規模により大きく異なり、適宜変更することが可能である。

【0042】

工程1の温度は-100から250が好ましく、特に50から100が好ましい。

【0043】

工程1の反応時間は0.5時間から48時間が好ましく、特に0.5時間から8時間が好ましい。

20

【0044】

工程2は、工程1で得られた化合物(4)を、塩基を用いて脱ハロゲン化水素することで化合物(1)を得る工程である。

塩基としては、たとえばトリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等のアミン、カリウム、*tert*-ブトキシド、ナトリウムメトキシド等の金属アルコキサイド、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のアルキル化金属、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウムジイソプロピルアミド等の金属アミドを用いることができる。特に、ジアザビシクロウンデセンおよびカリウムヘキサメチルジシラジドが好ましい。

30

【0045】

上記塩基は、化合物(4)に対し、通常0.8~1.2倍モルの量で用いられる。

【0046】

工程2は、無溶媒または溶媒中で実施される。反応溶媒としては、水、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、ピリジン、トリエチルアミン等のアミン系溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒または上記溶媒の適当な混合溶媒などを用いることができるが、特に、脂肪族炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒中で行うことができる。

40

溶媒量は、合成の規模により大きく異なり、適宜変更することが可能である。

【0047】

工程2の温度は-100から250が好ましく、特に-75から0が好ましい。

【0048】

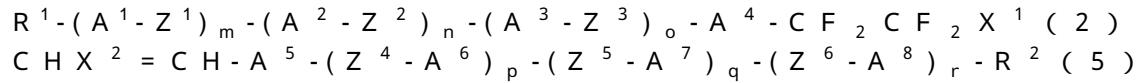
工程2の反応時間は0.5時間から48時間が好ましく、特に0.5時間から8時間が好ましい。

50

【0049】

次に、製法2について説明する。

[製法2] 化合物(2)と化合物(5)とを反応させることによる、化合物(1)の製造方法。



上記各式中の各記号は式(1)で前記のとおりであり、 X^1 および X^2 は相互に独立して塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

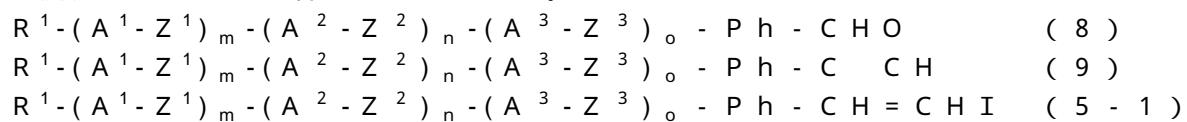
【0050】

化合物(2)の入手方法は、製法1において説明のとおりである。 10

化合物(5)も公知の方法に基づいて得ることができ、例えば下記の文献の方法に従い得ることができる。

Synlett 1999, No.8, 1268-1270、Journal of American Chemical Society 1986, 108, 7408-7410、Journal of American Chemical Society 1973, 95, 6456-5457、Journal of American Chemical Society 1973, 95, 5786-5787およびOrganic Letters 2008, 10, 5485-5488。

例えば、化合物(5)が下記化合物(5-1)の場合、下記化合物(8)をクロム化合物とヨードホルムを反応するか、下記化合物(9)にヒドロヨウ素化を行った後、ヨウ素を反応させることで得ることができる。



【0051】

製法2において、化合物(5)は、化合物(2)1モルに対し、通常0.5~2モルの量で用いられる。

【0052】

上記化合物(2)と化合物(5)との反応は、金属試薬を用いて行われる。金属試薬として、アルミニウム、鉛、銅、亜鉛、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン、マグネシウム等を用いることができる。特に、銅を使用することが好ましい。

【0053】

製法2は無溶媒または溶媒中で実施される。反応溶媒としては、水、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、ピリジン、トリエチルアミン等のアミン系溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒あるいは上記溶媒の適当な混合溶媒などを用いることができるが、特に、N,N-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド中で行うことが好ましい。

溶媒量は、合成の規模により大きく異なり、適宜変更することが可能である。

【0054】

製法2の反応温度は-100から250が好ましく、特に80から160が好ましい。 40

【0055】

反応時間は0.5時間から48時間が好ましく、特に2時間から16時間が好ましい。

【0056】

本発明の化合物(1)は、粘性が低く、透明点が高く、化学的に安定という特長を有することから、その少なくとも1種を、他の液晶化合物および/または非液晶化合物と混合することにより、高速応答性、広い動作温度範囲などの条件を満たした液晶組成物を調製できる。 50

【0057】

液晶組成物中の化合物(1)以外の化合物としては、液晶組成物の用途、要求性能などにより異なるが、通常は液晶化合物および該液晶化合物に類似の構造を有する化合物を主成分とし、これに必要に応じた他の化合物を添加するのが好ましい。

【0058】

他の化合物の具体例としては、誘電異方性を向上させる成分、高温で液晶性を示す成分、低粘性成分、屈折率異方性値を調整する成分、コレステリック性を付与する成分、2色性を示す成分、導電性を付与する成分等が挙げられる。液晶組成物中に含まれ得る他の化合物の例としては、以下の具体例が挙げられる。なお、下式におけるR³、R⁴は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはシアノ基等の基を表し、-Ph-および-Cy-は前記と同じ意味を示す。

10

【0059】

R³-Cy-Cy-R⁴
 R³-Cy-Ph-R⁴
 R³-Ph-Ph-R⁴
 R³-Ph-C-C-PH-R⁴
 R³-Cy-COO-Ph-R⁴
 R³-Ph-COO-Ph-R⁴
 R³-Cy-CH=CH-Ph-R⁴
 R³-Cy-CH₂CH₂-Ph-R⁴
 R³-Ph-CH₂CH₂-Ph-R⁴
 R³-Cy-Cy-Ph-R⁴
 R³-Cy-Ph-Ph-R⁴
 R³-Cy-Ph-C-C-Ph-R⁴
 R³-Ph-Ph-Ph-R⁴
 R³-Cy-Ph-Ph-Cy-R⁴
 R³-Ph-Ph-C-C-Ph-R⁴
 R³-Cy-COO-Ph-Ph-R⁴
 R³-Cy-Ph-COO-Ph-R⁴
 R³-Cy-COO-Ph-COO-Ph-R⁴
 R³-Ph-COO-Ph-COO-Ph-R⁴
 R³-Ph-COO-Ph-OCO-Ph-R⁴

20

30

40

【0060】

また、液晶組成物中に含まれる他の化合物としては、上記化合物に限定されない。例えば、上記化合物の環構造または末端基の水素原子は、ハロゲン原子、シアノ基、またはメチル基等へ置換されていてもよく、また、上記化合物の環構造または末端基の水素原子は、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ピリミジン環、またはジオキサン環等の他の六員環または五員環等へ置換されていてもよい。また、環と環との間に存在する結合基を他の結合基に変更してもよい。これらの置換または変更は、目的とする性能に合わせて適宜選択すればよい。

【0061】

本発明の化合物(1)を含む液晶組成物は、液晶セルに注入するなどして、電極付の基板間に挟持され、液晶電気光学素子を構成する。代表的な液晶セルとしては、TN型液晶電気光学素子がある。なお、ここで液晶電気光学素子と表現しているのは、表示用途以外、たとえば、調光窓、光シャッタ、偏光交換素子等にも使用できることを明らかにしているためである。

【0062】

上記液晶電気光学素子は、TN方式、STN方式、ECBモード、VAモード、ゲスト・ホスト(GH)方式、動的散乱方式、フェーズチェンジ方式、DAP方式、二周波駆動

50

方式、強誘電性液晶表示方式など種々のモードで使用できる。駆動モードとしては、パッシブ駆動、アクティブ駆動で使用できる。

【0063】

以下に、液晶電気光学素子の構成および製法の具体例を示す。プラスチック、ガラス等の基板上に、必要に応じて SiO_2 、 Al_2O_3 等のアンダーコート層やカラーフィルタ層を形成し、 In_2O_3 - SnO_2 (ITO)、 SnO_2 等の電極を設け、パターニングした後、必要に応じてポリイミド、ポリアミド、 SiO_2 、 Al_2O_3 等のオーバーコート層を形成し、配向処理し、これにシール材を印刷し、電極面が相対向するように配して周辺をシールし、シール材を硬化して空セルを形成する。

【0064】

この空セルに、本発明の化合物を含む組成物を注入し、注入口を封止剤で封止して液晶セルを構成する。この液晶セルに必要に応じて偏光板、カラー偏光板、光源、カラーフィルタ、半透過反射板、反射板、導光板、紫外線カットフィルター等を積層する、文字、図形等を印刷する、ノングレア加工するなどして液晶電気光学素子とする。

【0065】

なお、上記の説明は、液晶素子の基本的な構成及び製法を説明したものであり、他の構成も採用出来る。例えば、2層電極を用いた基板、2層の液晶層を形成した2層液晶セル、反射電極を用いた基板、TFT、MIM等の能動素子を形成したアクティブマトリクス基板を用いたアクティブマトリクス素子等、種々の構成のものが使用できる。特に本発明の組成物は、TFT、MIM等のアクティブマトリクス素子にも好適である。

【0066】

さらに、前記したTN型以外のモード、即ち、高ツイスト角のスーパーツイストネマチック(STN)型液晶素子や、多色性色素を用いたゲスト-ホスト(GH)型液晶素子、横方向の電界で液晶分子を基板に対して平行に駆動させるインプレーンスイッチング(IPS)型液晶素子、液晶分子を基板に対して垂直配向させるVA型液晶素子、強誘電性液晶素子等、種々の方式で使用することが出来る。また、電気的に書き込みをする方式ではなく、熱により書き込みをする方式に用いることもできる。

【実施例】

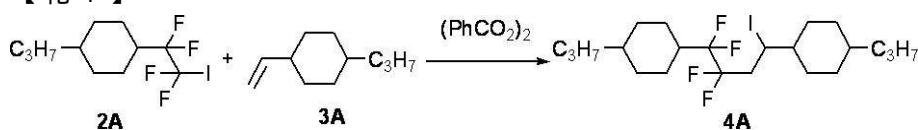
【0067】

以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。ただし、以下に示す実施例は本発明の例示を目的とするものであり、本発明はこれに限定されない。

【0068】

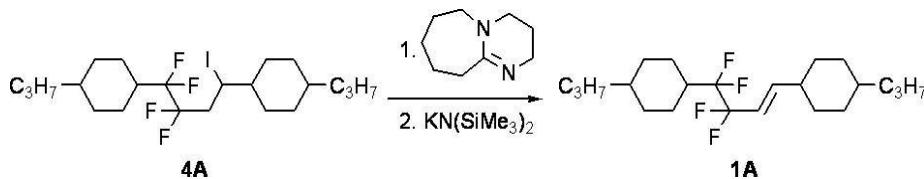
(実施例1)

【化1】



特開2002-128776号の記載に準じて合成した化合物(2A)12.79g、特開平8-170078号の記載に準じて合成した化合物(3A)7.40gおよび過酸化ベンゾイル(約25%水湿潤品)1.26gとを90で12時間攪拌した。水20m1、ヘキサン20m1を加えクエンチを行い、5%重炭酸ナトリウム水溶液および水で有機層を洗浄した後、濃縮をし化合物(4A)を粗生成物として20.60g得た。それ以上の精製を行うことなく、そのまま次工程に用いた。

【化2】



10

20

30

40

50

上記で得られた化合物(4A)24.61gとTHF120mlとを-70まで冷却後、ジアザビシクロウンデセン9.88gを滴下し、2時間攪拌した。さらに、カリウムヘキサメチルジシラジドの約0.5[mol/1]トルエン溶液130mlを滴下し、徐々に室温まで昇温させ一晩攪拌した。10%塩化アンモニウム水溶液100mlを用いクエンチを行った後、ヘキサンを加え、5%塩酸、5%重炭酸ナトリウム水溶液、水で洗浄し、濃縮を行った。得られた粗生成物をシリカクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)および、エタノールとヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶を行い化合物(1A)1.74gを得た。

【0069】

10

¹⁹F-NMR(282.6MHz、溶媒CDCl₃、基準:CFCl₃)(ppm):-110.60(m,F,CF₂)、-119.34(m,2F,CF₂)

¹H-NMR(282.6MHz、溶媒CDCl₃、基準:SiMe₄)(ppm):6.20(m,1H,vinyl),5.54(m,1H,vinyl),2.0-0.8(m,34H)

GC-MS M⁺=376

相系列:C65.3N77.3I(C:結晶、N:ネマチック相、I:等方相)

【0070】

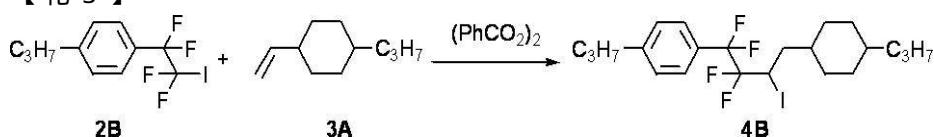
上記化合物(1A)10質量%と、メルク社製液晶組成物「ZLI-1565」90質量%とを混合して得られた組成物を用いて、25における屈折率異方性(n)を外挿により求めたところ、0.067であった。

20

【0071】

(実施例2)

【化3】

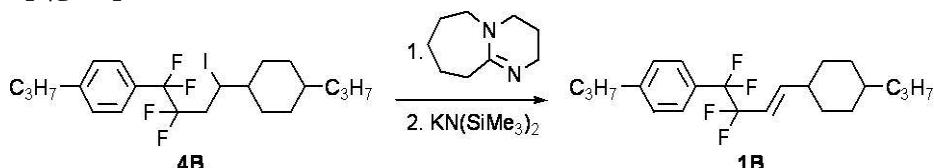


窒素雰囲気下、前述のJournal of Fluorine Chemistryの記載に準じて合成した化合物(2B)20.17g、実施例1と同様に合成した化合物(3A)11.45g、過酸化ベンゾイル(約25%水湿潤品)1.86gとを90で8時間加熱攪拌した。得られた粗油にヘキサンと水を加え、有機層を5%重炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄し、濃縮を行い化合物(4B)を粗生成物として30.63gを得た。それ以上の精製を行うことなく、そのまま次工程に用いた。

30

【0072】

【化4】



化合物(4B)30.63gとTHF150mlとを-70まで冷却後、ジアザビシクロウンデセン12.95gを滴下し、さらに、カリウムヘキサメチルジシラジドの約0.5mol/1トルエン溶液160mlを滴下し、徐々に室温まで昇温させ一晩攪拌した。10%塩化アンモニウム水溶液100mlを用いクエンチを行った後、ヘキサンを加え、5%塩酸、5%重炭酸ナトリウム水溶液、水で洗浄し、濃縮を行った。得られた粗生成物をシリカクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)および、エタノールとヘキサンの混合溶媒を用いて再結晶を行い化合物(1B)2.45gを得た。

40

50

【0073】

¹ ⁹ F - NMR (282.6 MHz, 溶媒 CDCl₃、基準: CFCl₃) (ppm) : -112.34 (m, 2F, CF₂)、-112.72 (m, 2F, CF₂)

¹ H - NMR (282.6 MHz, 溶媒 CDCl₃、基準: SiMe₄) (ppm) : 7.36 (d, 2H, Ar)、7.16 (d, 2H, Ar)、6.05 (m, 2H, vinyl)、5.47 (m, 2H, vinyl)、2.55 (t, 2H, CH₂)、1.69 - 0.78 (m, 2H)

GC - MS M⁺ = 370

相系列 : C17.6I (C : 結晶、I : 等方相)

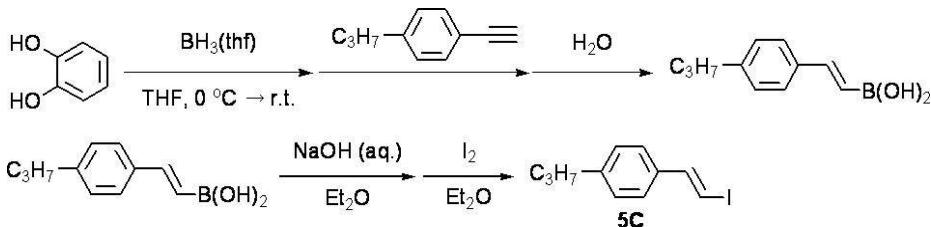
【0074】

上記化合物 (1B) 10質量%と、メルク社製液晶組成物「ZLI-1565」90質量%とを混合して得られた組成物を用いて、25における屈折率異方性 (n) を外挿により求めたところ、0.055であった。

【0075】

(合成例1)

【化5】



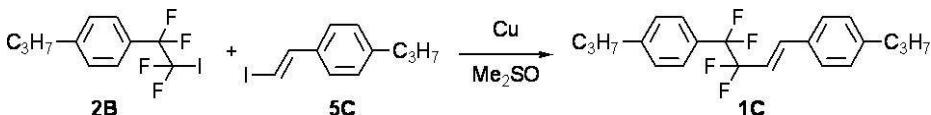
窒素気流下、カテコール18.65gとTHF90mlを氷冷したところに、0.9[mol/1]ボラン-テトラヒドロフラン錯体のTHF溶液168ml滴下し、室温まで徐々に昇温を行った。(4-プロピルフェニル)アセチレン20.05gを滴下し、40で3時間攪拌した。氷冷した後、水190mlを滴下し、一晩攪拌した。トルエンで抽出、濃縮しホウ酸誘導体の粗生成物35.71gを得た。精製を行うことなくそのまま次工程に用いた。

上記で得られたホウ酸誘導体35.71gとエーテル100mlを冷却し、水酸化ナトリウム12gと水100mlを滴下した。さらに、ヨウ素42.60gとエーテル300mlを滴下し、1時間攪拌した。10%チオ硫酸ナトリウムを用いてクエンチを行った後、ろ過、有機層をトルエンで抽出し、5%重炭酸ナトリウム水溶液、水で洗浄し、濃縮を行った。得られた粗生成物をシリカクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)で精製を行い化合物(5C)24.53gを得た。

【0076】

(実施例3)

【化6】



窒素気流下、化合物(2B)28.05g、合成例1と同様にして得た化合物(5C)32.41g、銅粉10.81gおよびジメチルスルホキシド200mlとを、130で5時間加熱後、140で8時間加熱を行った。得られた粗油を室温まで冷却し、水100mlを滴下した。有機層をヘキサンで抽出、中性になるまで水で洗浄し、濃縮を行った。得られた粗生成物をシリカクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)で精製後、ヘキサンから再結晶を行い化合物(1C)4.90gを得た。

【0077】

¹ ⁹ F - NMR (282.6 MHz, 溶媒 CDCl₃、基準: CFCl₃) (ppm)

10

20

30

40

50

... - 1 1 0 . 3 7 (m , 2 F , C F₂) , - 1 1 8 . 9 4 (m , 2 F , C F₂)

¹ H - N M R (2 8 2 . 6 M H z 、 溶媒 C D C l ₃ 、 基準 : S i M e ₄) (p p m) : 7 . 3 7 (d , 2 H , A r) 、 7 . 1 7 (d , 2 H , A r) 、 7 . 0 3 (d , 1 H , v i n y l) 、 6 . 1 9 (m , 1 H , v i n y l) 、 2 . 5 9 (t , 2 H , C H ₂) 、 2 . 0 - 1 . 0 (m , 2 2 H)

$$G_C - M_S M^+ \equiv 364$$

相系列：C 3 9 . 4 I (C : 結晶、 I : 等方相)

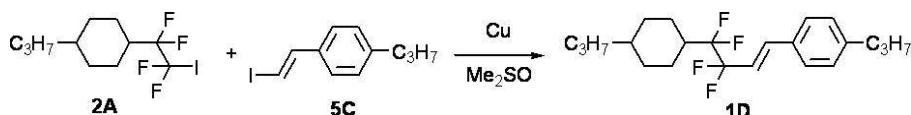
〔 0 0 7 8 〕

上記化合物(1C)10質量%と、メルク社製液晶組成物「ZLI-1565」90質量%とを混合して得られた組成物を用いて、25℃における屈折率異方性(n)を外挿により求めたところ、0.100であった。

〔 0 0 7 9 〕

(実施例 4)

【化 7】



窒素気流下、化合物(2A)28.05g、合成例1と同様にして得た化合物(5C)20.08g、銅粉11.02gおよびジメチルスルホキシド200mlとを、130で2時間半、140で6時間加熱を行った。得られた粗油を室温まで冷却し、水100mlを滴下した。有機層をヘキサンで抽出後、5%重炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄し、濃縮を行った。得られた粗生成物をシリカクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)で精製後、ヘキサンから再結晶を行い化合物(1D)8.34gを得た。

【 0 0 8 0 】

¹ ⁹ F - N M R (2 8 2 . 6 M H z 、 溶媒 C D C l ₃ 、 基準 : C F C l ₃) (p p m)
: - 1 1 0 . 3 3 (m , 2 F , C F ₂) , 1 1 8 . 8 4 (m , 2 F , C F ₂)

¹ H - N M R (2 8 2 . 6 M H z 、 溶 媒 C D C l ₃ 、 基 準 : S i M e ₄) (p p m) : 7 . 3 7 (d , 2 H , A r) , 7 . 1 7 (d , 2 H , A r) , 7 . 0 2 (m , 1 H , v i n y l) , 6 . 1 9 (m , 1 H , v i n y l) , 2 . 5 9 (t , 2 H , b e n z y l) , 2 . 6 - 0 . 8 5 (m , 2 2 H)

$$G\ C\ -\ M\ S\ \ M^+ = 3\ 6\ 0$$

相系列: C (4 3 . 1 N) 4 5 . 8 I (C : 結晶、N : ネマチック相、I : 等方相)

【 0 0 8 1 】

上記化合物(1D)10質量%と、メルク社製液晶組成物「ZLI-1565」90質量%とを混合して得られた組成物を用いて、25℃における屈折率異方性(n)を外挿により求めたところ、0.122であった。

【 0 0 8 2 】

また、メルク社製液晶組成物 Z L I - 1 5 6 5 を母液晶として用い、下記物性を測定した。なお、化合物 C 1 および化合物 C 2 は、特開平 1 0 - 7 5 9 8 号公報記載の方法を参考に合成した。

【 0 0 8 3 】

〔 透 明 点 〕

偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレート（メトラー社 F P - 8 2 H T 型ホットステージ）に、試料（目的化合物と母液晶との混合物）を置き、1 / 分の速度で加熱しながら偏光顕微鏡を観察した。試料の一部が液晶相から等方性液体に変化したときの温度を透明点（T_c）として、外挿により求めた。試料として母液晶 90 質量%、化合物（1 A）10 質量% からなる液晶組成物と、母液晶 90 質量%、化合物（C 1）10 質量% からなる液晶組成物をそれぞれ調整し、透明点を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

【表1】

表1

	構造	T _c (°C)
1A	C ₃ H ₇ -Cy-CF ₂ CF ₂ CH=CH-Cy-C ₃ H ₇	34
C1	C ₃ H ₇ -Cy-CH ₂ CH ₂ CH=CH-Cy-C ₃ H ₇	29.3

【0085】

[バルク粘度]

10

母液晶90質量%、化合物(1A)10質量%からなる液晶組成物を調整し、ずり粘度計を用いて25にて測定後、外挿によって算出した。母液晶90質量%、比較化合物(C2)10質量%からなる液晶組成物を調製し、同様に測定と算出を行なった。結果を表2に示す。

【0086】

【表2】

表2

	構造	ずり粘度
		(25°C)
1D	C ₃ H ₇ -Cy-CF ₂ CF ₂ CH=CH-Ph-C ₃ H ₇	17.5
C2	C ₃ H ₇ -Cy-CH ₂ CH ₂ CH=CH-Ph-C ₃ H ₇	30.7

【0087】

実施例および合成例に基づいて、化合物(1)として下記の化合物を製造することができる。

下記に示す式中、-Ph-および-Cy-は前記と同様であり、他の記号は以下の意味を示す。

-Ph(3F)-: 3-フルオロ-1,4-フェニレン基。

-Ph(3F,5F)-: 3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基。

-Ph(2F,3F)-: 2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基。

30

【0088】

C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Cy-C₃H₇
 C₂H₅-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Cy-C₂H₅
 C₂H₅-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Cy-C₃H₇
 C₂H₅-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Cy-C₅H₁₁
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Cy-C₄H₉
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Cy-C₅H₁₁
 C₅H₁₁-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Cy-C₅H₁₁
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Cy-OCH₃

40

【0089】

C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-C₃H₇
 C₂H₅-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-C₃H₇
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-C₂H₅
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-C₄H₉
 C₅H₁₁-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-C₃H₇
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-OCH₃
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-CF₃
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-OCF₃
 C₃H₇-Cy-CF₂CF₂CH=CH-Ph-F

50

C₃H₇ - C₂H₅ - CH₃ - CH₂ - CH₃ = CH₂ - Ph (3F) - F
C₃H₇ - C₂H₅ - CH₃ - CH₂ - CH₃ = CH₂ - Ph (3F, 5F) - F
C₃H₇ - C₂H₅ - CH₃ - CH₂ - CH₃ = CH₂ - Ph (2F, 3F) - F

【0 0 9 0】
 C H₃ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - C₃ H₇
 C₂ H₅ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - C₃ H₇
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - C₂ H₅
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - C₃ H₇
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - C₄ H₉
 C₅ H₁₁ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - C₃ H₇ 10
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - O C H₃
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - C F₃
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - O C F₃
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h - F
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h (3 F) - F
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h (3 F, 5 F) - F
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h - P h (2 F, 3 F) - F
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - P h (3 F, 5 F) - P h (3 F, 5 F) - F

【 0 0 9 1 】 20
 C H₃ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - C₃ H₇
 C₂ H₅ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - C₃ H₇
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - C₂ H₅
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - C₃ H₇
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - C₄ H₉
 C₅ H₁₁ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - C₃ H₇
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - O C H₃
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - C F₃
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - O C F₃
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h - F 30
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h (3 F) - F
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h (3 F , 5 F) - F
 C₃ H₇ - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - P h (2 F , 3 F) - F

【0 0 9 2】
 C H₃ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₃ H₇
 C₂ H₅ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₂ H₅
 C₂ H₅ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₃ H₇
 C₂ H₅ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₅ H₁ 1
 C₃ H₇ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₂ H₅
 C₃ H₇ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₃ H₇ 40
 C₃ H₇ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₄ H₉
 C₃ H₇ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₅ H₁ 1
 C₅ H₁ 1 - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₂ H₅
 C₅ H₁ 1 - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₃ H₇
 C₅ H₁ 1 - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - C₅ H₁ 1
 C₃ H₇ - C y - C y - C F₂ C F₂ C H = C H - C y - O C H₃

【0 0 9 3】
 $\text{C H}_3 - \text{C y} - \text{C y} - \text{C F}_2 \text{ C F}_2 \text{ C H} = \text{C H} - \text{P h} - \text{C}_3\text{H}_7$
 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C y} - \text{C y} - \text{C F}_2 \text{ C F}_2 \text{ C H} = \text{C H} - \text{P h} - \text{C}_3\text{H}_7$
 $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C y} - \text{C y} - \text{C F}_2 \text{ C F}_2 \text{ C H} = \text{C H} - \text{P h} - \text{C}_2\text{H}_5$ 50

C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - C₄H₉
 C₅H₁₁ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - OCH₃
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - CF₃
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - OCF₃
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - F
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph (3F) - F
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph (3F, 5F) - F
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph (2F, 3F) - F

10

【0094】

CH₃ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₃H₇
 C₂H₅ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₂H₅
 C₂H₅ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₃H₇
 C₂H₅ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₅H₁₁
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₂H₅
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₄H₉
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₅H₁₁
 C₅H₁₁ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₂H₅
 C₅H₁₁ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₃H₇
 C₅H₁₁ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - Cy - C₅H₁₁
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - OCH₃
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - C₂H₅
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Cy - OCF₃

20

【0095】

CH₃ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₃H₇
 C₂H₅ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₂H₅
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₄H₉
 C₅H₁₁ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - OCH₃
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₂H₅
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - OCF₃
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - F
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph (3F) - F
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph (3F, 5F) - F
 C₃H₇ - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph (2F, 3F) - F

30

【0096】

CH₃ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₃H₇
 C₂H₅ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₂H₅
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₄H₉
 C₅H₁₁ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₃H₇
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - OCH₃
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - C₂H₅
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - OCF₃
 C₃H₇ - Cy - Cy - CF₂CF₂CH = CH - Ph - Ph - Ph - F

40

50

$C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph (3F) - F$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph (3F, 5F) - F$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph (2F, 3F) - F$
【0097】

$CH_3 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - C_3H_7$
 $C_2H_5 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - C_3H_7$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - C_2H_5$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - C_3H_7$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - C_4H_9$
 $C_5H_{11} - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - C_3H_7$ 10
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - OCH_3$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - CF_3$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - OCF_3$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph - F$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph (3F) - F$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph (3F, 5F) - F$
 $C_3H_7 - Cy - CF_2CF_2CH = CH - Ph - Ph - Ph - Ph (2F, 3F) - F$

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 02 F 1/13 (2006.01)	G 02 F 1/13	500
C 09 K 19/32 (2006.01)	C 09 K 19/32	
C 09 K 19/20 (2006.01)	C 09 K 19/20	

(72)発明者 高 英昌

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 A G C セイミケミカル株式会社内

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB64 AC13 BM10 BM71 EA16 EA33

4H027 BA01 BD01 BD02 BD03 BD05 BD24 CB04 CJ04 CK04 CN04
CR04 CV04 CW04 CX04