



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110573490 B

(45) 授权公告日 2023.01.13

(21) 申请号 201880028149.7  
 (22) 申请日 2018.05.29  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110573490 A  
 (43) 申请公布日 2019.12.13  
 (30) 优先权数据  
 2017-115118 2017.06.12 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2019.10.28  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2018/020478 2018.05.29  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02018/230322 JA 2018.12.20  
 (73) 专利权人 DIC株式会社  
 地址 日本东京都  
 (72) 发明人 细野礼贵 林正直  
 (74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243  
 专利代理师 钟晶 陈彦  
 (51) Int. Cl.  
 C07C 69/54 (2006.01)  
 C07D 319/06 (2006.01)  
 C09K 19/54 (2006.01)

(56) 对比文件  
 JP 2002123921 A, 2002.04.26  
 CN 105916900 A, 2016.08.31  
 JP 2002502982 A, 2002.01.29  
 JP H09157340 A, 1997.06.17  
 JP H07206974 A, 1995.08.08  
 JP H0792674 A, 1995.04.07  
 JP H04316890 A, 1992.11.09  
 JP H044215 A, 1992.01.08  
 JP H03244615 A, 1991.10.31  
 JP H02232602 A, 1990.09.14  
 JP H02240128 A, 1990.09.25  
 JP H02173031 A, 1990.07.04  
 WO 2013047523 A1, 2013.04.04  
 CN 1236115 A, 1999.11.24  
 US 3774305 A, 1973.11.27  
 US 3755420 A, 1973.08.28  
 JP 2015535814 A, 2015.12.17  
 WO 2014106799 A2, 2014.07.10  
 JP 2005206579 A, 2005.08.04  
 CN 1283614 A, 2001.02.14  
 US 2014175342 A1, 2014.06.26  
 WO 02064662 A1, 2002.08.22  
 WO 0218313 A1, 2002.03.07  
 CN 106397752 A, 2017.02.15  
 JP 2009215189 A, 2009.09.24

审查员 孙颖帼

权利要求书3页 说明书34页

(54) 发明名称  
 聚合性化合物和液晶组合物

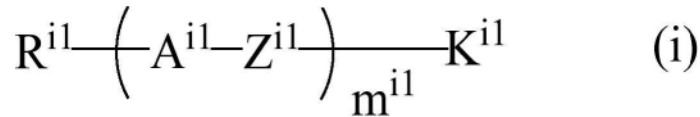
### (57) 摘要

本发明的式(i)所表示的化合物特别是作为式(i)中的K<sup>11</sup>具有式(K-1)~式(K-3)中的任一者所表示的结构的化合物,因此在用于液晶组合物时,能够吸附于夹持有液晶组合物(液晶层)的基板,而保持使液晶分子在垂直方向上取向的状态。因而,根据使用了本发明化合物的液晶组合物,在不设置PI层的情况下也能使液晶分子取向

(未施加电压时诱发液晶分子的垂直取向,施加电压时实现液晶分子的水平取向)。根据本发明,能够提供保存性优异、在不设置PI层的情况下也能进行液晶分子的均匀垂直取向的聚合性化合物,液晶组合物,以及使用了该液晶组合物的液晶显示元件。

CN 110573490 B

1. 通式 (i) 所表示的化合物,



式中,

$R^{i1}$  表示氢原子、碳原子数 1~40 的直链或支链的烷基或  $P^{i1}-Sp^{i1}$ -, 该烷基中的  $-CH_2-$  可以以氧原子不直接邻接的方式被  $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$  或  $-OCO-$  取代,

$A^{i1}$  表示选自 1,4-亚苯基、1,4-亚环己基的环结构, 这些环结构中的氢原子可以被碳原子数 1~12 的烷基、碳原子数 1~12 的卤化烷基、碳原子数 1~12 的烷氧基、碳原子数 1~12 的卤化烷氧基、卤原子、氰基、硝基或  $P^{i1}-Sp^{i1}$ - 取代,

$Z^{i1}$  表示单键或碳原子数 2~10 的亚烷基, 该亚烷基中的 1 个或不邻接的 2 个以上  $-CH_2-$  可被  $-O-$  取代,

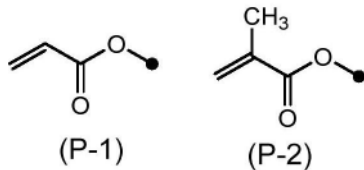
$K^{i1}$  表示通式 (K-1') ~ (K-2') 所表示的基团,

$S^1$ 、 $S^3$ 、 $S^4$  和  $S^5$  为碳数 1~6 的亚烷基或单键,

$S^2$  表示 C 或 Si,

P 和  $P^{i1}$  表示聚合性基,

所述聚合性基表示选自以下的通式 (P-1) ~ 通式 (P-2) 所表示的基团,

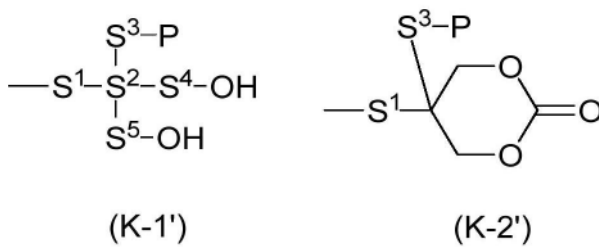


式中, 右端的黑点表示连接键,

$Sp^{i1}$  表示碳原子数 1~18 的直链状亚烷基或单键,

$m^{i1}$  表示 2~4 的整数,

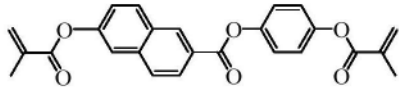
通式 (i) 中  $A^{i1}$ 、 $Z^{i1}$ 、 $P^{i1}$  和  $Sp^{i1}$  存在多个时, 它们可以相同或不同,



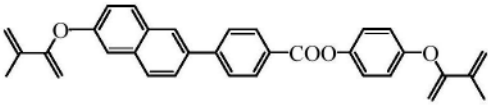
2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 通式 (i) 中的  $K^{i1}$  为 (K-1')。

3. 一种液晶组合物, 含有权利要求 1 或 2 所述的化合物、聚合性化合物和非聚合性液晶化合物。

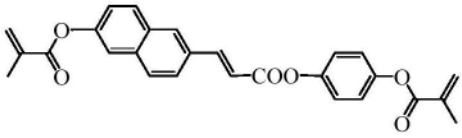
4. 根据权利要求 3 所述的液晶组合物, 所述聚合性化合物含有 1 种或 2 种以上的下述式 (P-2-1) ~ (P-2-20) 所表示的化合物,



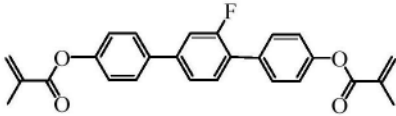
(P-2-1)



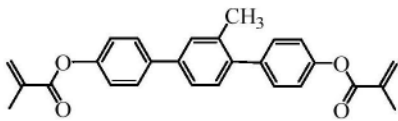
(P-2-2)



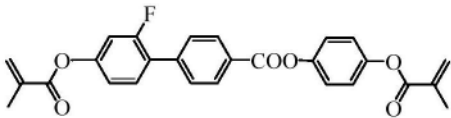
(P-2-3)



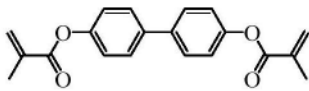
(P-2-4)



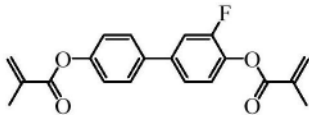
(P-2-5)



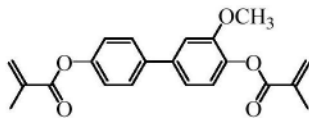
(P-2-6)



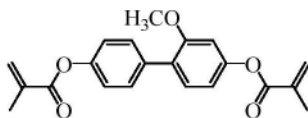
(P-2-7)



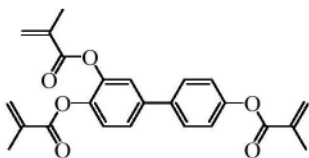
(P-2-8)



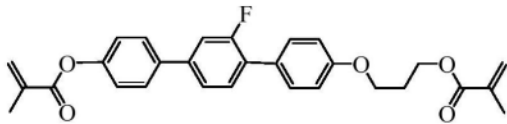
(P-2-9)



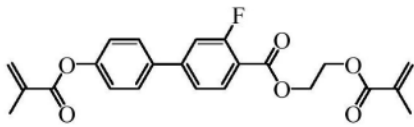
(P-2-10)



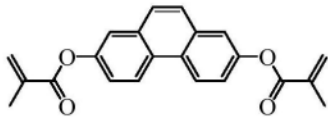
(P-2-11)



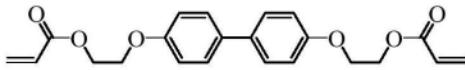
(P-2-12)



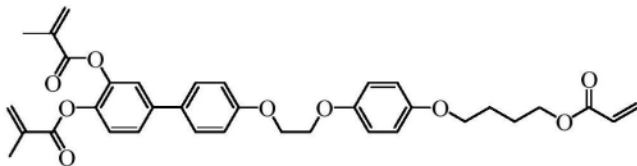
(P-2-13)



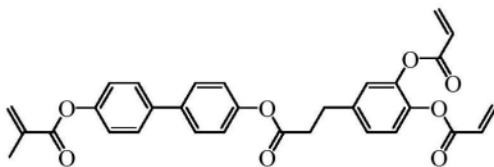
(P-2-14)



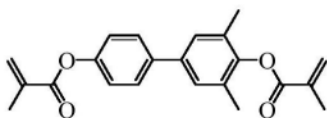
(P-2-15)



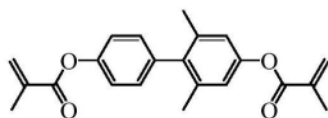
(P-2-16)



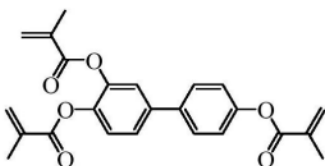
(P-2-17)



(P-2-18)



(P-2-19)



(P-2-20)

5. 一种液晶显示元件,使用了权利要求3或4所述的液晶组合物且两个基板中至少一方的基板不具有取向膜。

## 聚合性化合物和液晶组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚合性化合物、液晶组合物和液晶显示元件。

### 背景技术

[0002] 以往,就VA方式的液晶显示器而言,为了在未施加电压时诱发液晶分子的垂直取向、在施加电压时实现液晶分子的水平取向,在电极上设置有聚酰亚胺取向膜(PI)层。但是,PI层的制膜需要耗费大量的成本,因而近年来研究了即便省去PI层也能用于实现液晶分子的取向的方法。

[0003] 例如专利文献1中,公开了一种液晶介质,其特征在于,以具有负的介电各向异性的极性化合物的混合物为基础、含有至少1种自发取向性添加剂,记载了该液晶介质高度适合于在完全不含有取向层的显示器中使用的内容。并且,专利文献1中使用了具有羟基的特定化合物作为自发取向性添加剂。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2014-524951号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的课题

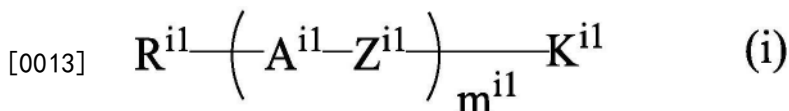
[0008] 然而,根据本发明人等的研究,判明了专利文献1中记载的使用了自取向性添加剂时,使液晶分子垂直取向的取向约束力和取向不均等电光学特性尚不充分,另外,含有该自发取向性添加剂的液晶组合物的保存性方面有改善的余地。

[0009] 对此,本发明的目的在于提供一种能够在添加至液晶组合物时确保保存性、即使不设置PI层也能实现液晶分子的取向的具有极性基的聚合性化合物。另外,本发明的另一目的在于提供保存性优异、即使不设置PI层也能实现液晶分子的垂直取向的液晶组合物,以及使用该液晶组合物的液晶显示元件。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明提供通式(i)所表示的化合物。

[0012] [化1]

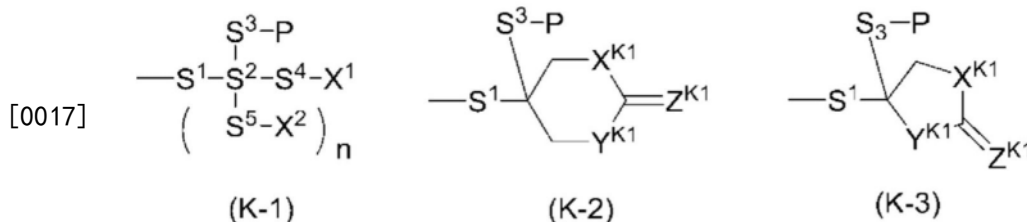


[0014] (式中,

[0015]  $R^{i1}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~40的直链或支链的烷基、卤化烷基或 $P^{i1}-Sp^{i1}-$ ,该烷基中的 $-CH_2-$ 可以以氧原子不直接邻接的方式被 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 取代, $A^{i1}$ 表示单键、二价的六元环芳香族基、二价的六元环杂芳香族基、二价的六元环脂肪族基或二价的六元环杂脂肪族基,这些环结构中的氢原子可以被卤原子、 $P^{i1}-Sp^{i1}-$ 、具有由 $K^{i1}$ 表示的取代基的一价有机基、 $K^{i1}$ 或 $R^{i1}$ 取代, $Z^{i1}$ 表示单键、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=$

CF-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-OOCO-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH=C(CH<sub>3</sub>)COO-、-OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)COO-、-OCOCH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-或碳原子数2~20的亚烷基,该亚烷基中的1个或不邻接的2个以上-CH<sub>2</sub>-可被-O-、-COO-或-OCO-取代,K<sup>i1</sup>表示通式(K-1)~(K-3)所表示的基团,X<sup>K1</sup>和Y<sup>K1</sup>各自独立地表示-CH<sub>2</sub>-、氧原子或硫原子,Z<sup>K1</sup>表示氧原子或硫原子,S<sup>1</sup>、S<sup>3</sup>、S<sup>4</sup>和S<sup>5</sup>为碳数1~6的烷基和单键,S<sup>2</sup>表示C、N、和Si,X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>表示OH、NH<sub>2</sub>、NHR<sup>i1</sup>、CHO、COOH、SH、R<sup>i1</sup>或P且至少任一者表示OH、NH<sub>2</sub>、NHR<sup>i1</sup>、CHO、COOH、SH、P和P<sup>i1</sup>表示聚合性基,Sp<sup>i1</sup>表示间隔基或单键,m<sup>i1</sup>表示1~4的整数,n表示0或1,通式(i)中R<sup>i1</sup>、A<sup>i1</sup>、Z<sup>i1</sup>、K<sup>i1</sup>、X<sup>K1</sup>、Y<sup>K1</sup>、Z<sup>K1</sup>、S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、S<sup>3</sup>、S<sup>4</sup>、S<sup>5</sup>、P<sup>i1</sup>、Sp<sup>i1</sup>和n存在多个时,它们可以相同或不同,但当S<sup>4</sup>表示单键且X<sup>1</sup>表示OH时n为1.)

[0016] [化2]



[0018] 另外,本发明提供含有1种或2种以上的通式(i)所表示的化合物的液晶组合物。

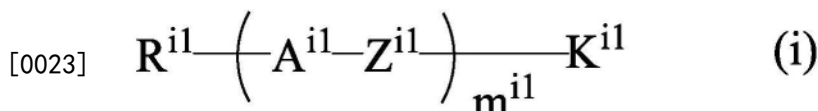
[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,能够提供保存性优异、即使不设置PI层也能实现液晶分子的均匀垂直取向的聚合性化合物、液晶组合物和使用该液晶组合物的液晶显示元件。

具体实施方式

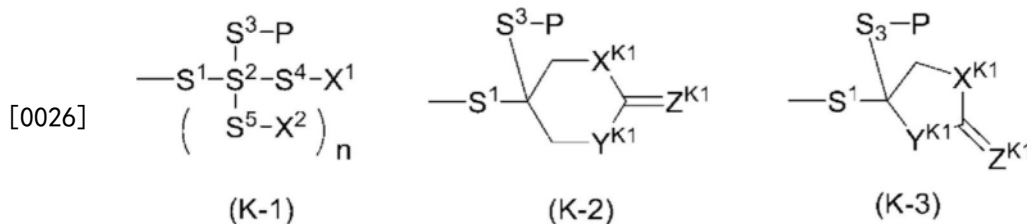
[0021] 本实施方式的聚合性化合物为通式(i)所表示的化合物。

[0022] [化3]



[0024] 通式(i)中的K<sup>i1</sup>表示以下的通式(K-1)~(K-3)所表示的基团。

[0025] [化4]



[0027] 通式(i)所表示的化合物由于特别是具有通式(K-1)~(K-3)所表示的部分结构,因此在用于液晶组合物时,能够在夹持液晶组合物(液晶层)的基板上取向、保持使液晶分子在垂直方向上取向的状态。因而,根据使用了本实施方式的聚合性化合物的液晶组合物,即使不设置PI层也能使液晶分子取向(未施加电压时诱发液晶分子的垂直取向,施加电压时实现液晶分子的水平取向)。如此一来,化合物(i)有助于液晶组合物中液晶分子的垂直取向因而可适宜地使用。

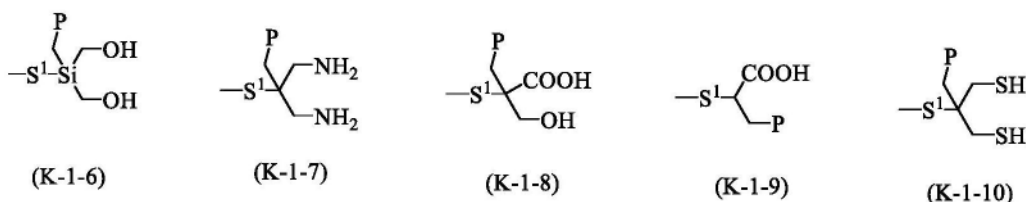
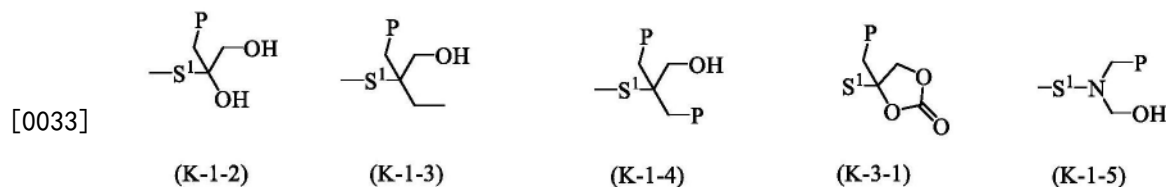
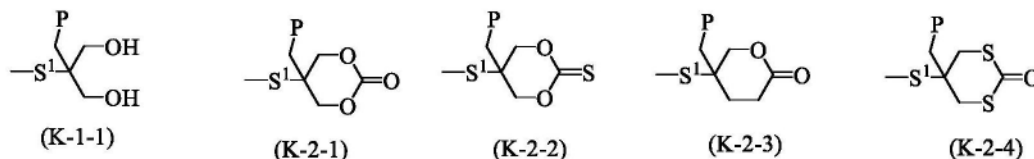
[0028] 此外,本发明人等还发现,通过使本实施方式的式(i)所表示的聚合性化合物具有通式(K-1)~(K-3)所表示的部分结构,从而不仅能够实现液晶分子的取向,还能够确保液晶组合物的保存性稳定性。

[0029] 基于以上的观点,本实施方式的聚合性化合物在分子的末端、优选分子主链的末端具有通式(K-1)~(K-3)所表示的部分结构即可,通式(K-1)~(K-3)所表示的部分结构所连接的连接端的化学结构只要在不损害液晶组合物的功能的范围,则没有特别限制。

[0030] 式(i)中的 $K^{11}$ 是用于使液晶组合物垂直取向的重要结构,通过极性基与聚合基邻接从而可以得到良好的取向性,另外表现出对液晶组合物的良好的溶解性。另外,重视可靠性的情况下,通过向 $A^{11}$ 部分导入聚合基,能够容易地实现多官能化,构建坚固的聚合物。重视液晶的取向性的情况下,优选为通式(K-1),重视对液晶化合物的溶解性的情况下,优选为通式(K-2)和通式(K-3)。 $S^1$ 、 $S^3$ 、 $S^4$ 和 $S^5$ 优选为碳数1~3的烷基和单键, $S^2$ 优选为碳, $X^{K1}$ 和 $Y^{K1}$ 优选为氧原子。 $Z^{K1}$ 表示氧原子或硫原子,从VHR的观点考虑,优选为氧原子, $X^1$ 和 $X^2$ 优选为-OH、-CHO、-COOH、-SH和-P,尤其更优选为OH。 $n$ 表示0或1,优选表示1。 $n$ 表示0且 $S^2$ 表示C或Si的情况下, $S^2$ 表示CH或SiH。

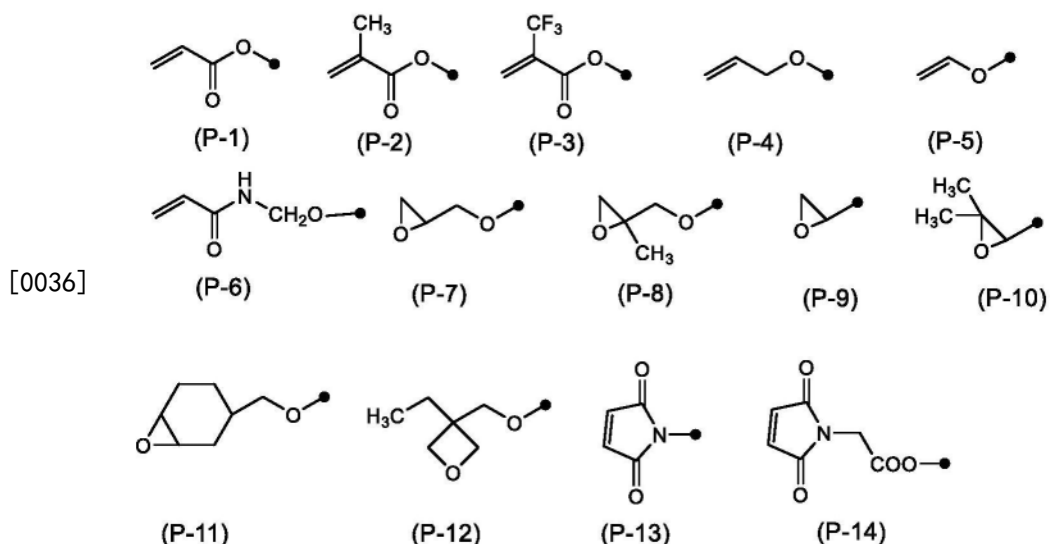
[0031] 作为通式(K-1)~(K-3)的优选例,可列举以下的(K-1-1)~(K-1-10),从取向性、反应性方面考虑,优选式(K-1-1)、(K-2-1)、(K-1-2)~(K-1-4)、(K-3-1)和(K-1-10),特别优选可列举式(K-1-1)、(K-2-1)、(K-1-3)和(K-1-4)。

[0032] [化5]



[0034] 式(i)中,P和 $P^{11}$ 各自独立地优选表示选自以下的通式(P-1)~通式(P-14)所表示的组的取代基。从操作的处理的简便性、反应性方面考虑,进一步优选式(P-1)、(P-2)。

[0035] [化6]



[0037] (式中,右端的黑点表示连接键。)

[0038] 式(i)中, $Sp^{i1}$ 优选表示碳原子数1~18的直链状亚烷基或单键,更优选表示碳原子数2~15的直链状亚烷基或单键,进一步优选表示碳原子数2~8的直链状亚烷基或单键。

[0039] 式(i)中, $Z^{i1}$ 优选表示单键、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OOCO-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH=C(CH_3)COO-$ 、 $-OCOC(CH_3)=CH-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)COO-$ 、 $-OCOCH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、碳原子数1~40的直链状或支链状的亚烷基、或该亚烷基中的1个或不邻接的2个以上 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 取代的基团,更优选表示单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH=C(CH_3)COO-$ 、 $-OCOC(CH_3)=CH-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)COO-$ 、 $-OCOCH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、碳原子数1~10的直链状或支链状的亚烷基、或该亚烷基中的1个或不邻接的2个以上 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 取代的基团,更优选表示单键、碳原子数2~15的直链状的亚烷基、或该亚烷基中的1个或不邻接的2个以上 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 取代的基团,进一步优选为单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OOCO-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、或碳原子数2的亚烷基(亚乙基( $-CH_2CH_2-$ ))或亚乙基中的1个 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 取代的基团( $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ )、或亚乙基中的1个 $-CH_2-$ 被 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 取代的基团( $-CH-CHCOO-$ 、 $-OCOCH-CH-$ )。

[0040]  $R^{i1}$ 优选表示氢原子、碳原子数1~20的直链或支链的烷基、卤化烷基或 $P-Sp$ ,该烷基中的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、或 $-COO-$ 、 $-C=C-$ 取代(但 $-O-$ 不连续),更优选表示碳原子数1~18的直链或支链的烷基、或 $P^{i1}-Sp^{i1}$ ,该烷基中的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-OCO-$ 取代(但 $-O-$ 不连续)。

[0041]  $A^{i1}$ 表示单键、或选自1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、蒽-2,6-二基、菲-2,7-二基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、萘-2,6-二基、茚满-2,5-二基、1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基和1,3-二噁烷-2,5-二基的环结构,该环结构优选表示未被取代或可被碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的卤化烷基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的卤化烷氧基、卤原子、氰基、硝基或 $P^{i1}-Sp^{i1}$ 取代的基团。优选表示二价的六元环芳香族基或二价的六元环脂肪族基,优选为二价的未被取代的六元环芳香族基、二价的未被取代的六元环脂肪族基、或这些环结构中的氢原子被碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、卤原子或 $P-Sp$ 取代的基团,优选为二价的未被取代的六元环芳香族基或该环结构中的氢原子被氟原子取代的基团、或二价的未被取代的六元环脂肪族基,更优选取代基上的氢原子可被卤原子、烷

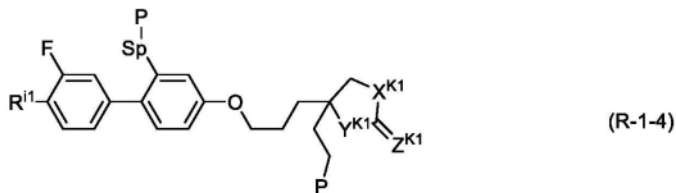
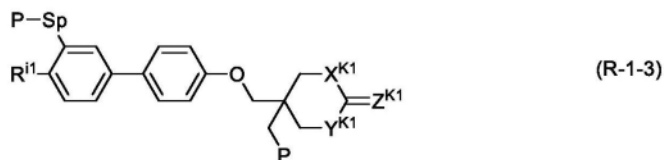
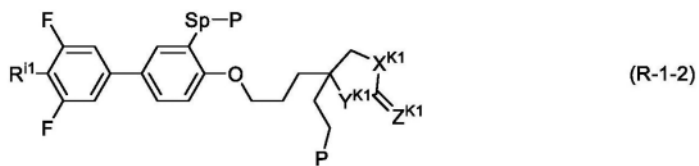
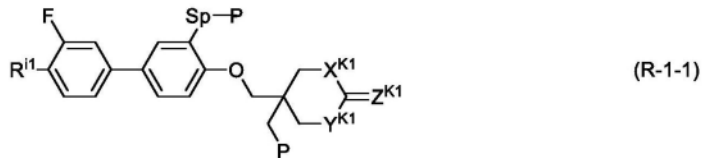
基或烷氧基、P-Sp-取代的1,4-亚苯基、2,6-亚萘基或1,4-环己基。 $m^{i1}$  优选表示2~5的整数，进一步优选表示2~3的整数。

[0042] P表示聚合性基，另外作为聚合性基的P优选为(P-1)~(P-3)、(P-13)、(P-14)中的任一取代基。

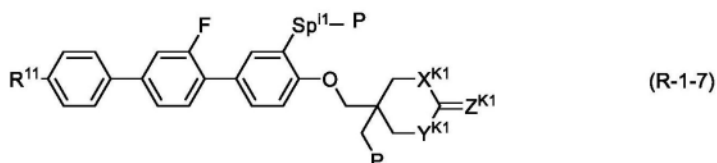
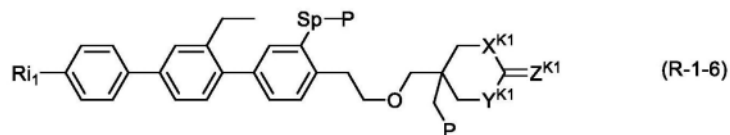
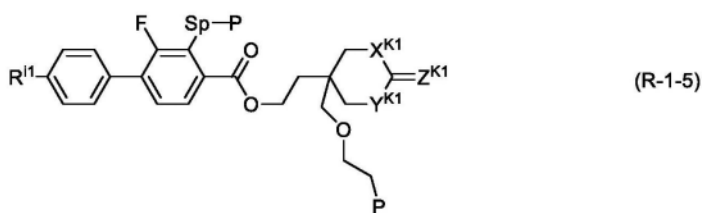
[0043] 通式(i)中，作为 $Z^{i1}$ 与 $K^{i1}$ 中的与 $S^1$ 的连接部分的“- $Z^{i1}-S^1-$ ”优选表示-0-( $CH_2$ ) $n$ -、-( $CH_2$ ) $n$ -0-( $CH_2$ ) $m$ -、-COO-( $CH_2$ ) $n$ -、-OCO-( $CH_2$ ) $n$ - (n和m表示1~6的整数。)

[0044] 作为通式(i)的更具体例，表示为下述式(R-1-1)~(R-1-25)，但不限于此。

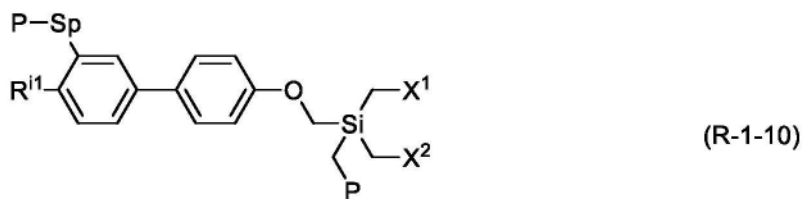
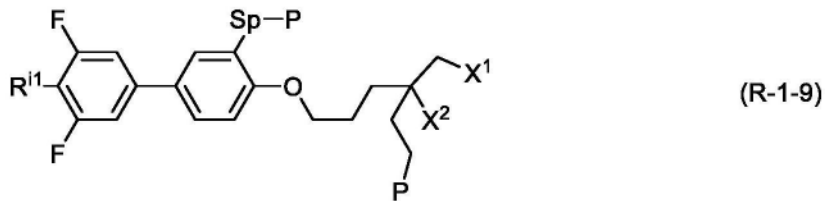
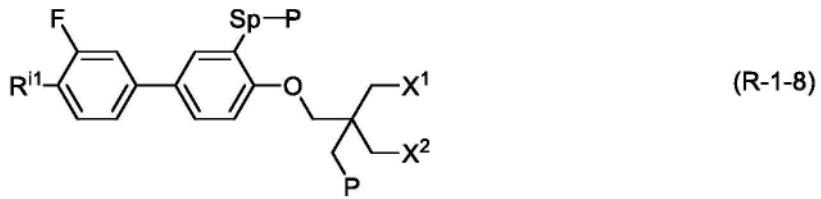
[0045] [化7]



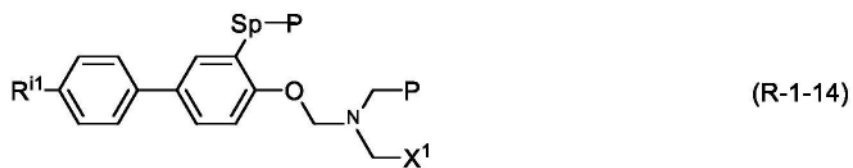
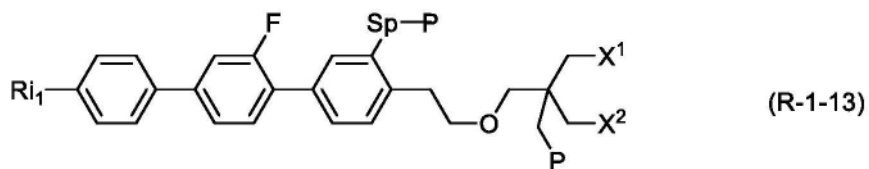
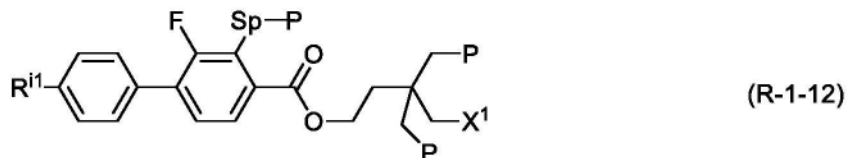
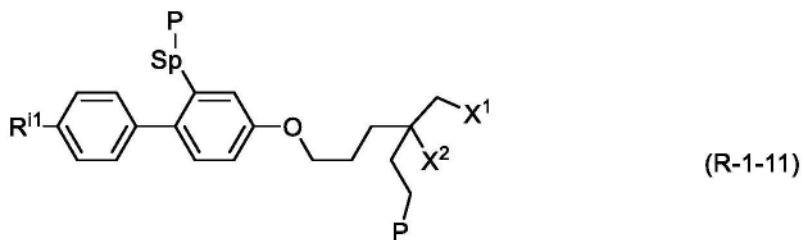
[0046]



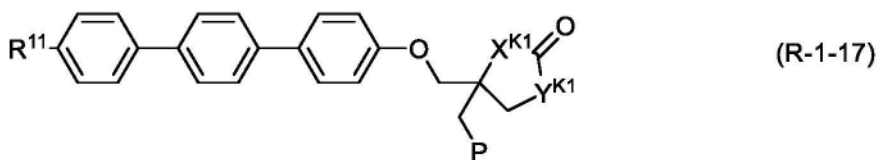
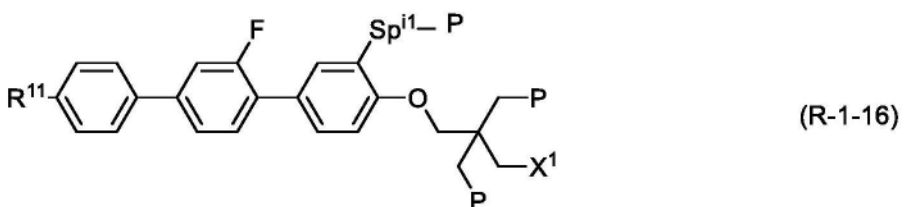
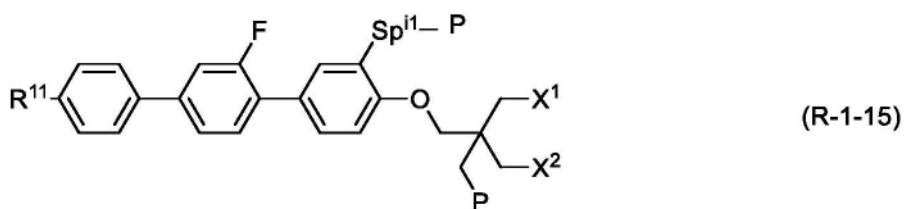
[0047] [化8]



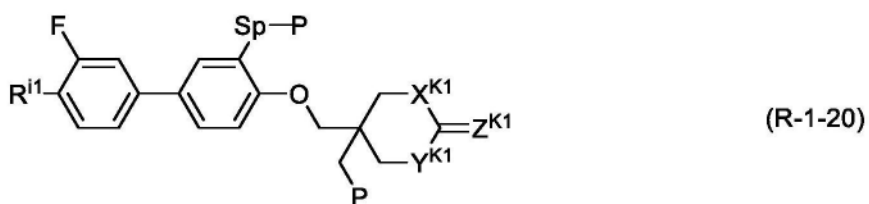
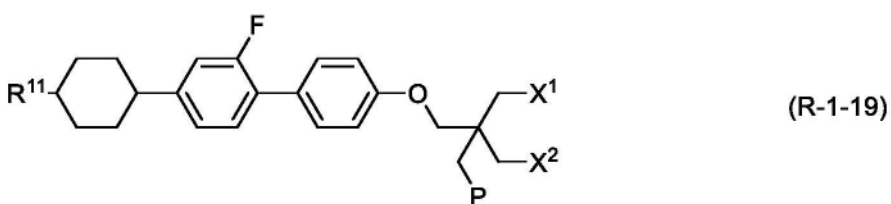
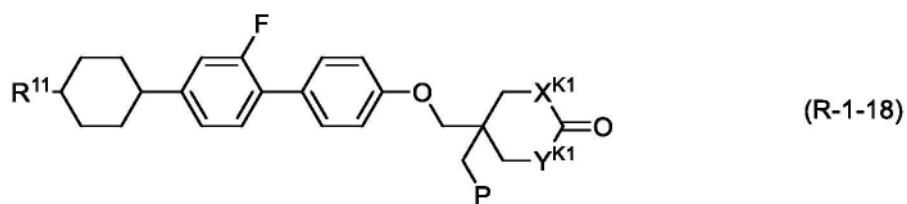
[0048]



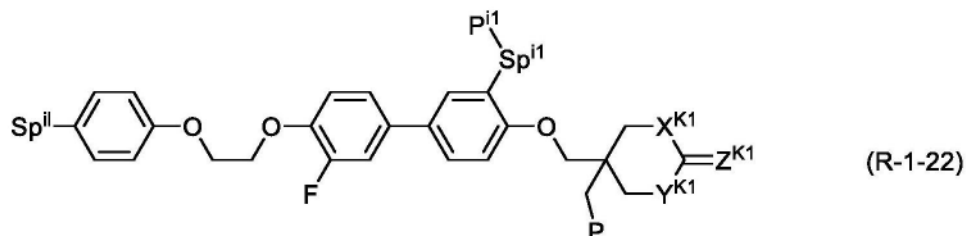
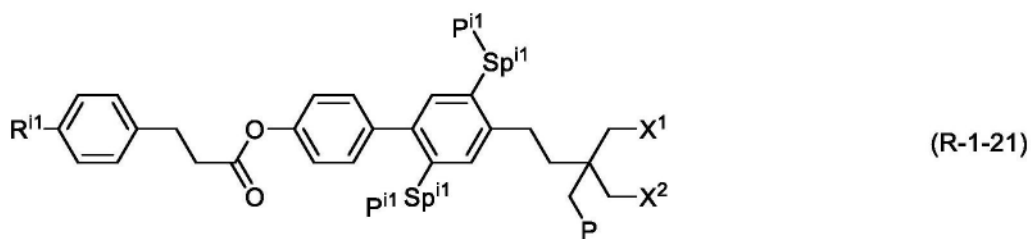
[0049] [化9]



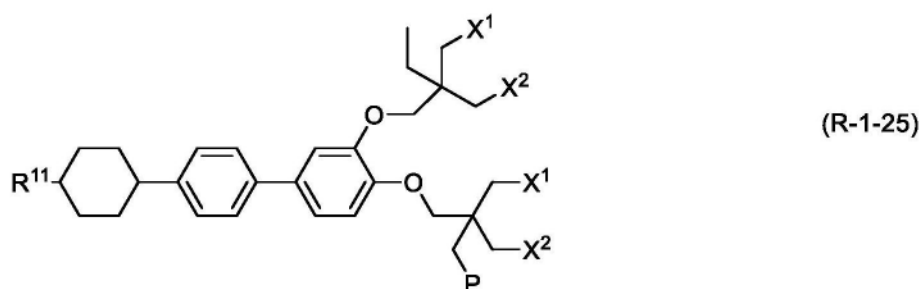
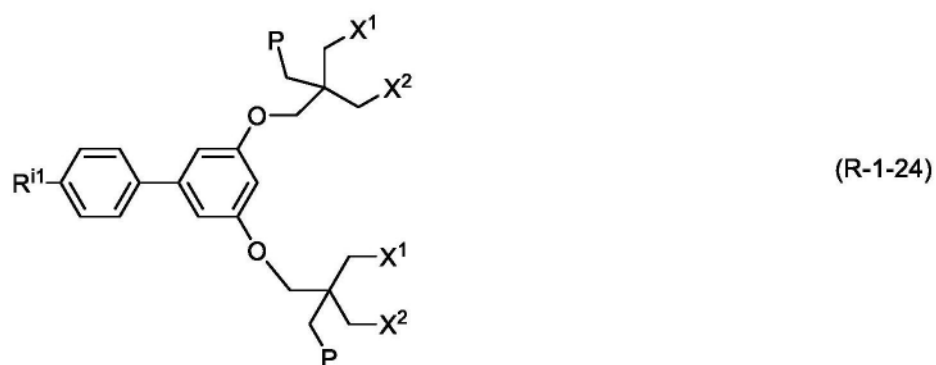
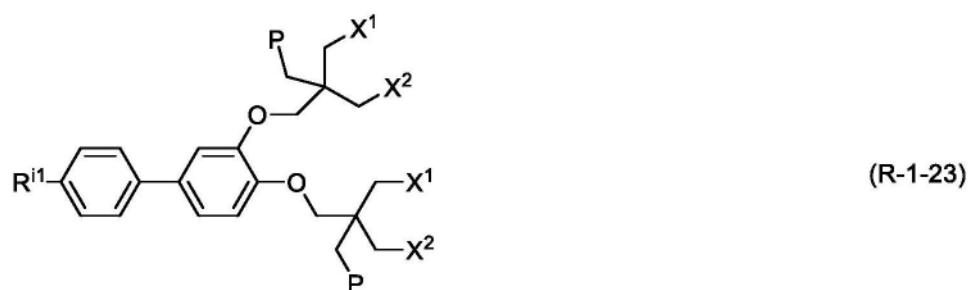
[0050]



[0051] [化10]

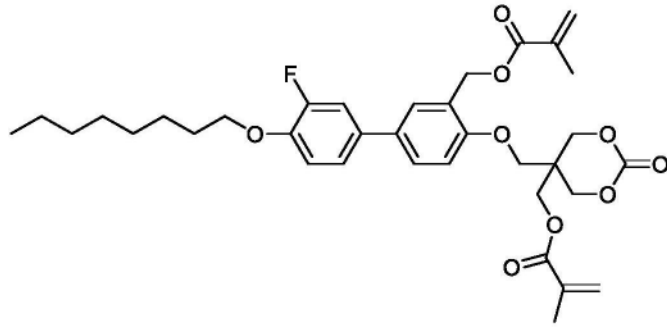


[0052]

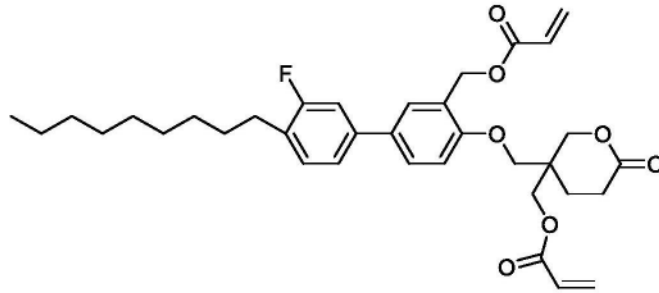


[0053] 作为通式 (i) 所表示的化合物的更具体的化合物例, 以下示出下述 (P-1-1) 至 (P-1-27)。

[0054] [化11]

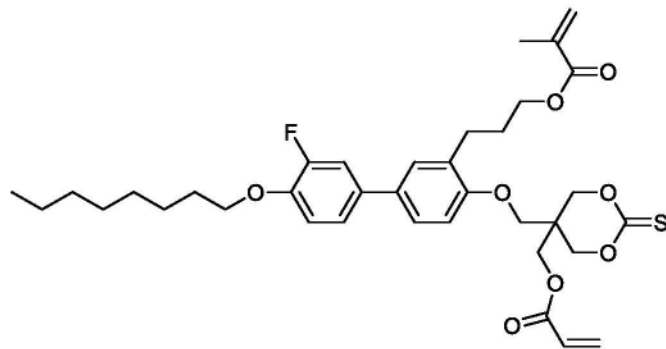


(P-1-1)

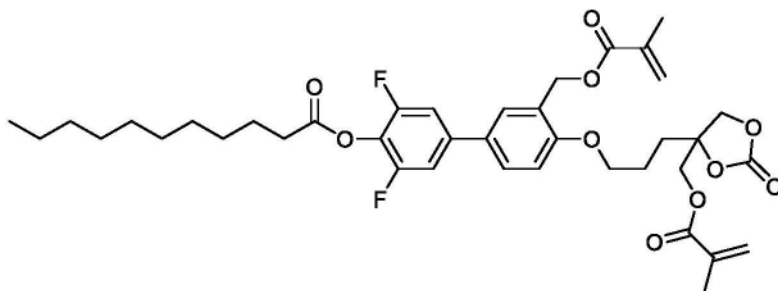


(P-1-2)

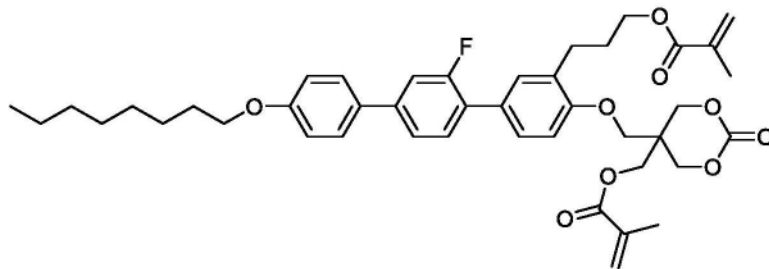
[0055]



(P-1-3)

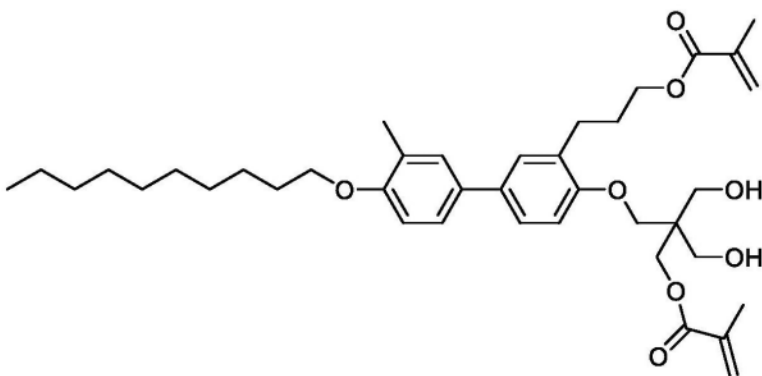
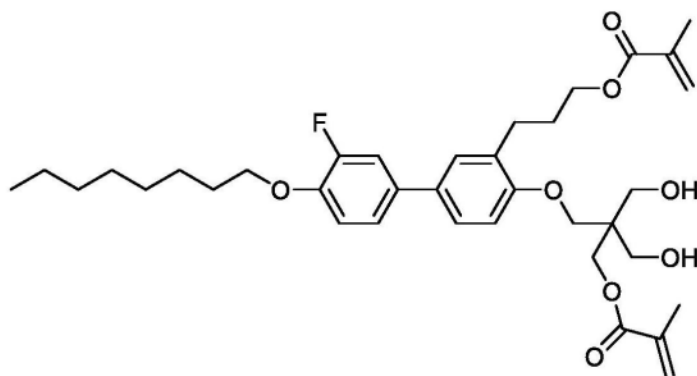


(P-1-4)

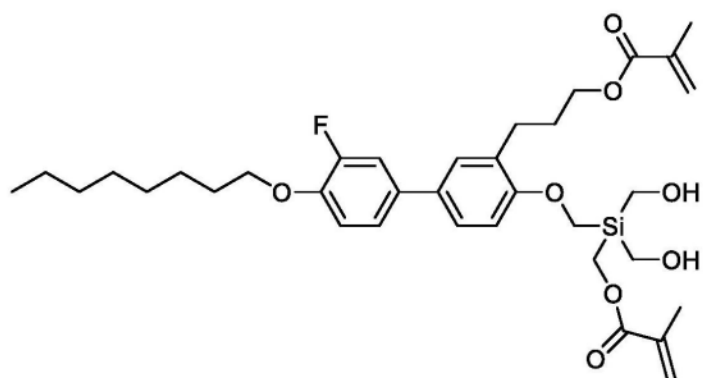
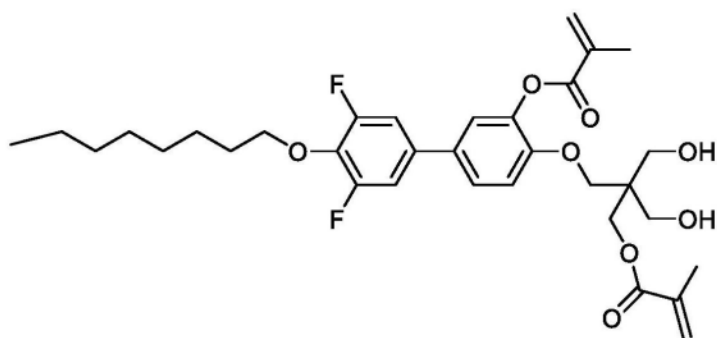


(P-1-5)

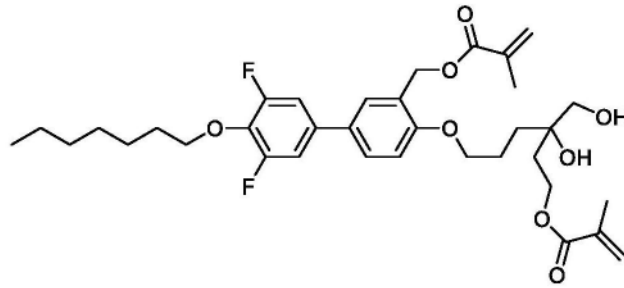
[0056] [化12]



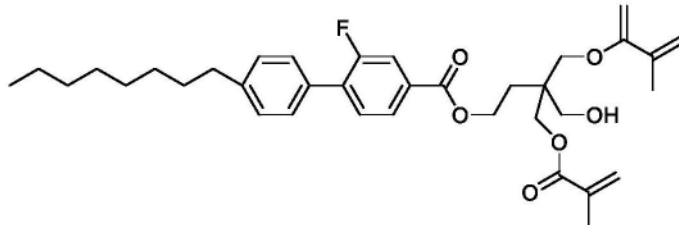
[0057]



[0058] [化13]

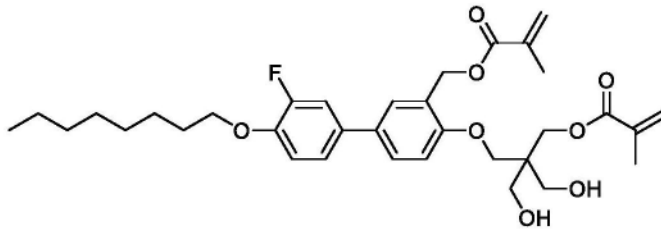


(P-1-10)

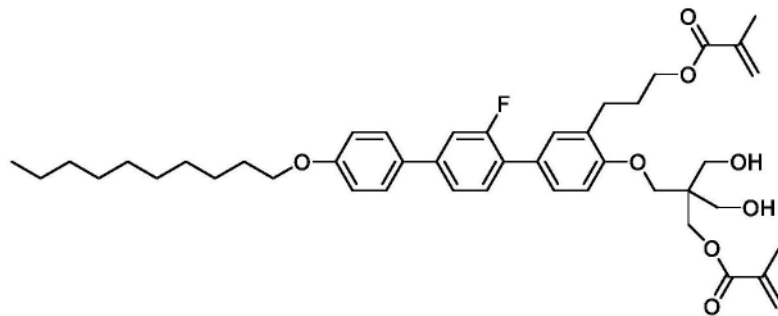


(P-1-11)

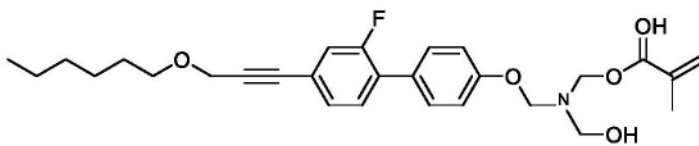
[0059]



(P-1-12)

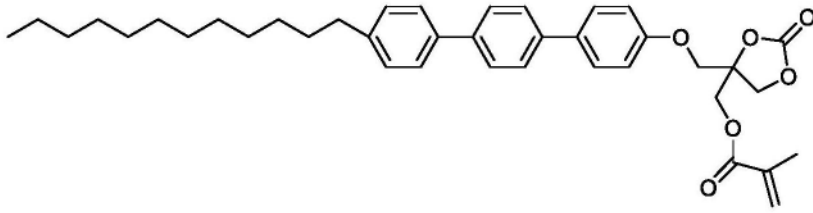


(P-1-13)

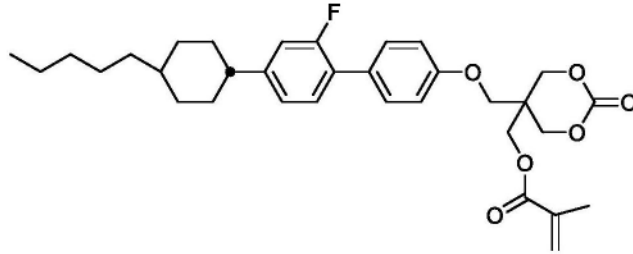


(R-1-14)

[0060] [化14]

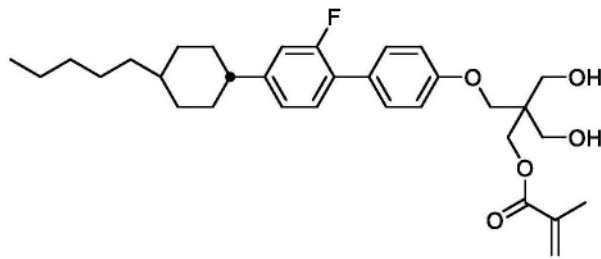


(P-1-15)

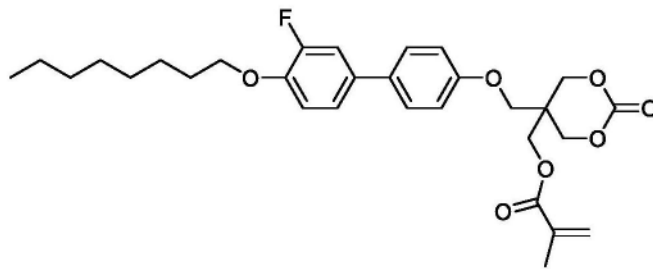


(P-1-16)

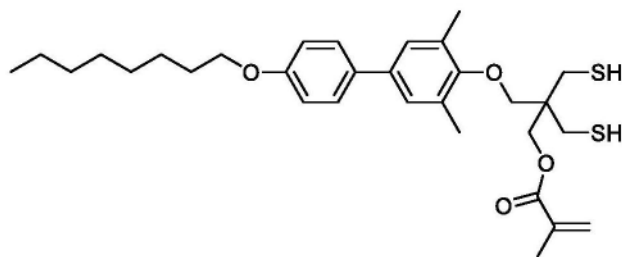
[0061]



(P-1-17)

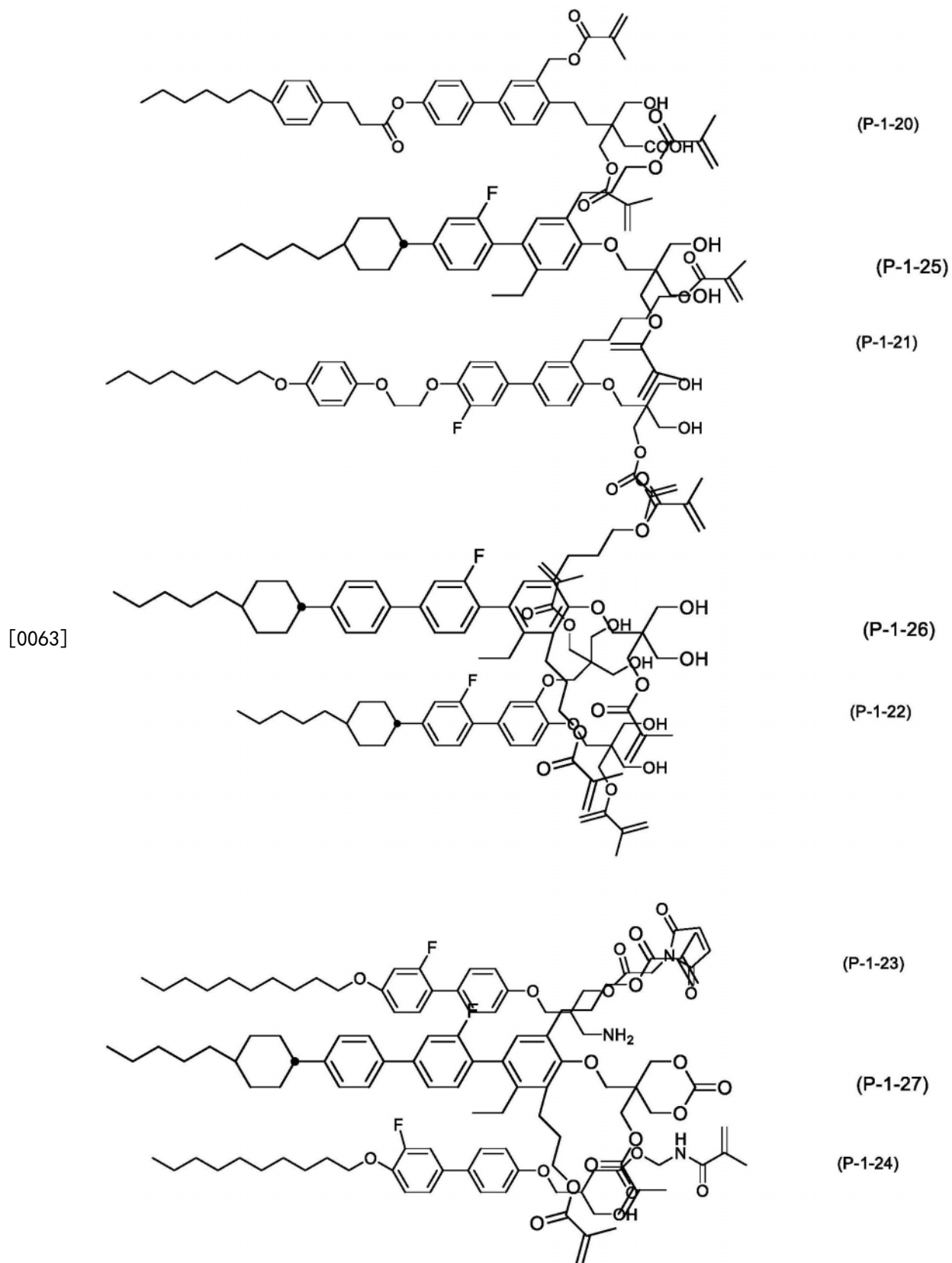


(P-1-18)



(R-1-19)

[0062] [化15]

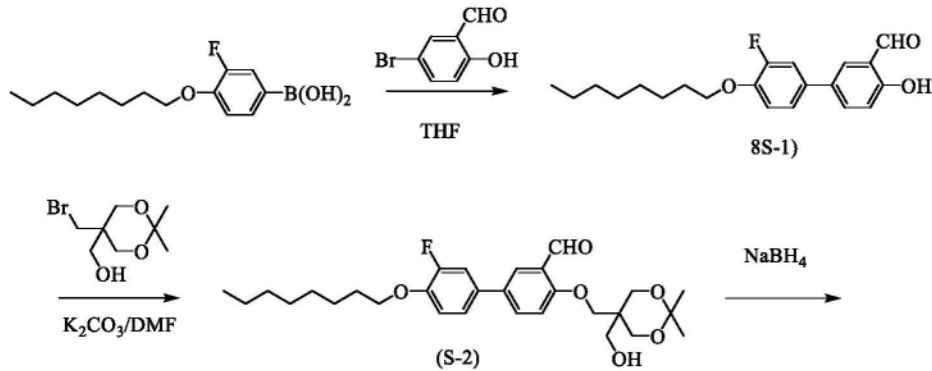


[0064] (制法1) 通式 (P-1-1) 和 (P-1-12) 所表示的化合物的制造

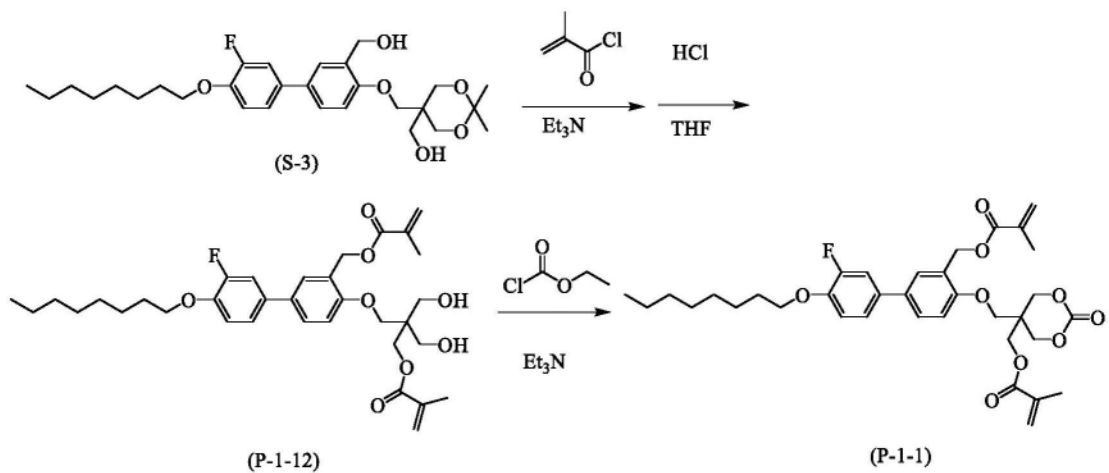
[0065] 进行3-氟-4-(辛氧基)苯基硼酸和4-溴水杨醛的使用了钯催化剂的铃木偶联反应,得到(S-1)。接下来,通过与(5-(溴甲基)-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-5-基)甲醇的醚化反应和利用硼氢化钠的还原反应,得到乙醇衍生物(S-3)。进一步通过与甲基丙烯酰氯的酯化

反应、利用盐酸的脱缩酮反应,得到具有本发明的聚合基的二醇化合物(P-1-12)。进一步通过利用氯甲酸乙酯的碳酸酯化反应,能够得到目标物(P-1-1)。

[0066] [化16]



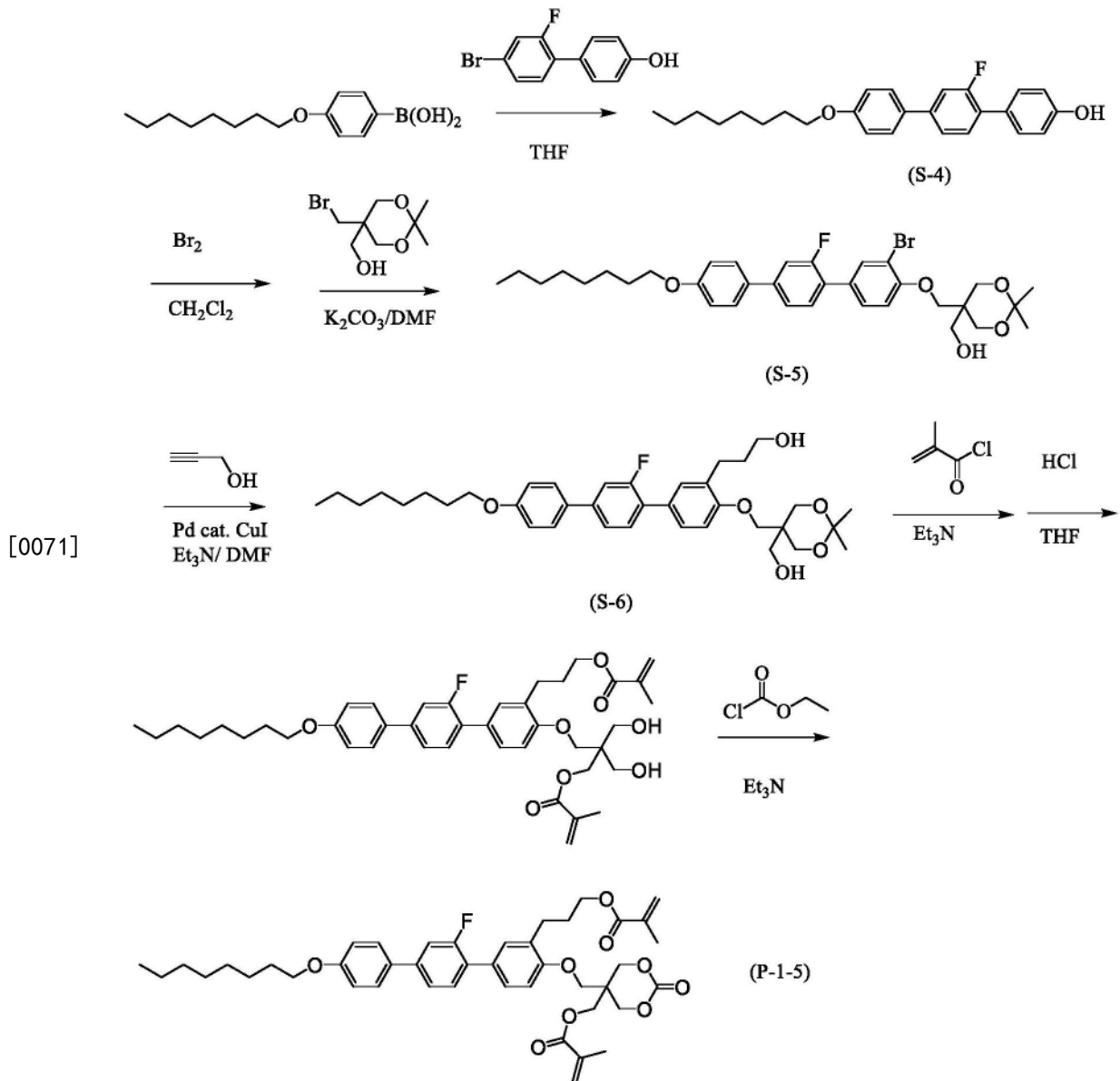
[0067]



[0068] (制法2) 通式(P-1-5)所表示的化合物的制造

[0069] 进行4-(辛氧基)苯基硼酸与4-(4-溴-2-氟)苯基苯酚的铃木偶联反应,得到(S-4)。接下来,通过利用溴的溴化、和与(5-(溴甲基)-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-5-基)甲醇的醚化反应,得到乙醇衍生物(S-5)。进一步通过与丙炔醇的菌头反应,得到乙醇衍生物(S-6)。接下来进行与甲基丙烯酰氯的酯化反应、利用盐酸的脱缩酮反应后,通过利用氯甲酸乙酯的碳酸酯化反应,能够得到目标物(P-1-5)。

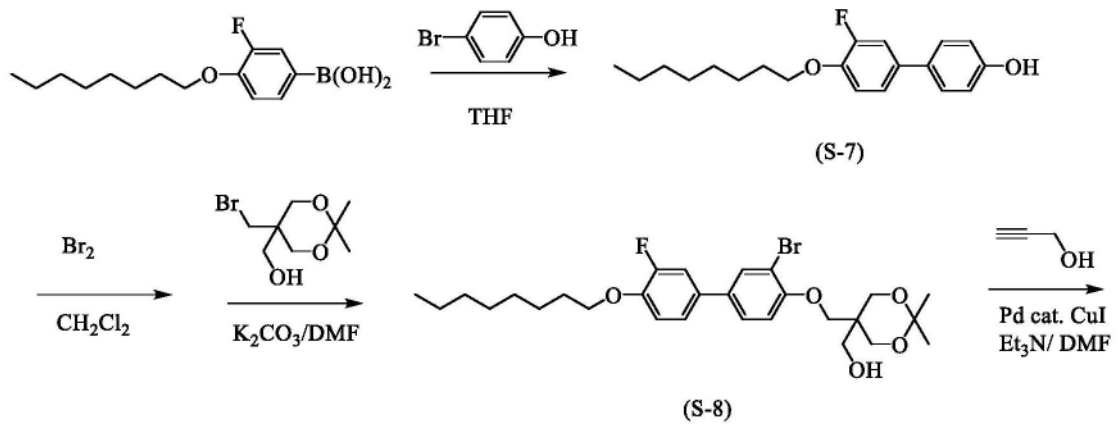
[0070] [化17]



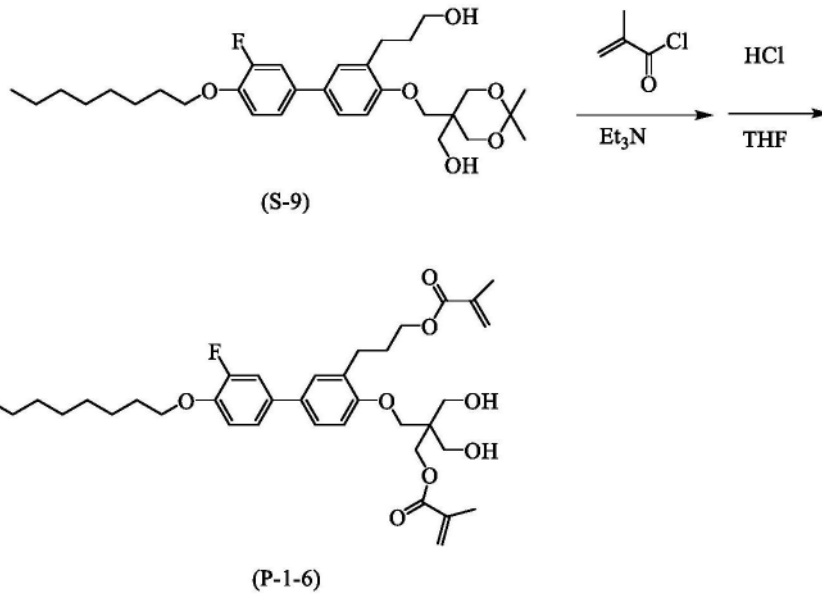
[0072] (制法3) 通式 (P-1-6) 所表示的化合物的制造

[0073] 进行3-氟-4-(辛氧基)苯基硼酸与4-溴苯酚的铃木偶联反应,得到(S-7)。接下来,通过利用溴的溴化、和与(5-(溴甲基)-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-5-基)甲醇的醚化反应,得到乙醇衍生物(S-8)。进一步利用与丙炔醇的菌头反应,得到乙醇衍生物(S-6)。接下来进行与甲基丙烯酰氯的酯化反应后,进行利用盐酸的脱缩酮反应,能够得到目标物(P-1-6)。

[0074] [化18]



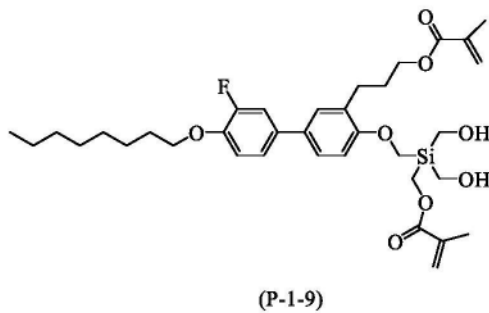
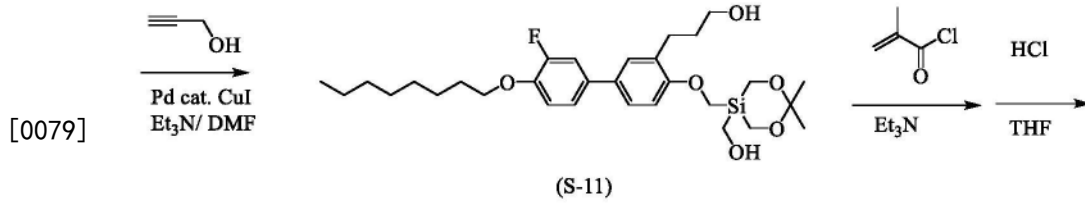
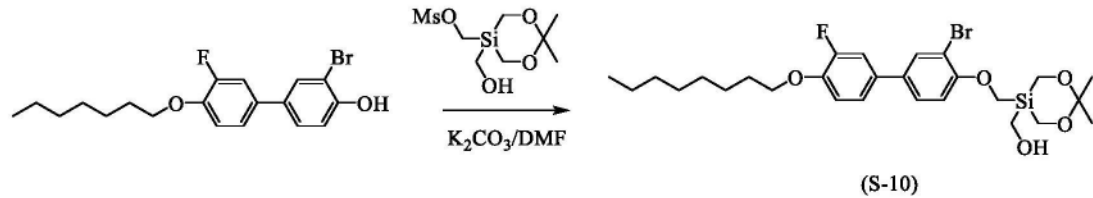
[0075]



[0076] (制法4) 通式 (P-1-9) 所表示的化合物的制造

[0077] 通过3-溴-4-(3'-氟-4'-(辛氧基)苯基)苯酚与二(5-羟基甲基-2,2-二甲基-1,3,5-二噁硅烷-5-基)甲烷磺酸的醚化反应,得到乙醇衍生物(S-10)。进一步通过与丙炔醇的菌头反应,得到乙醇衍生物(S-11)。接下来进行与甲基丙烯酰氯的酯化反应后,进行利用盐酸的脱缩酮反应,能够得到目标物(P-1-9)。

[0078] [化19]



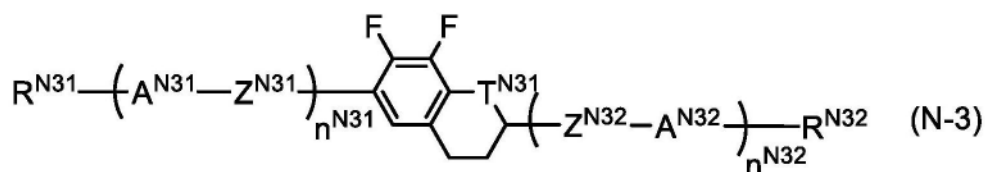
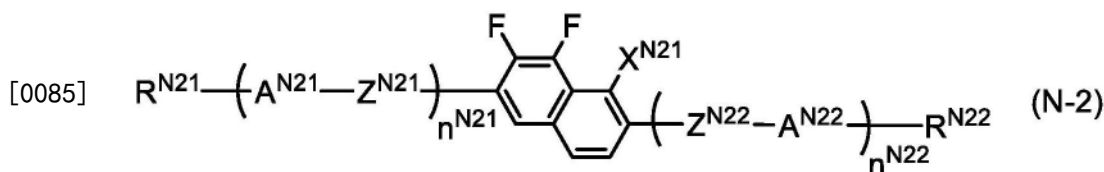
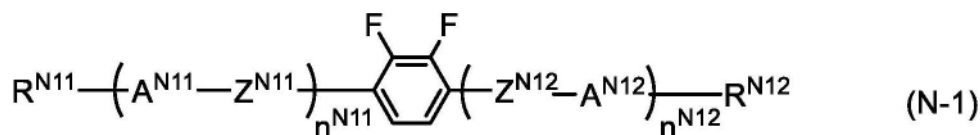
[0080] (液晶组合物)

[0081] 本实施方式的液晶组合物含有1种或2种以上的上述通式(i)所表示的化合物。该液晶组合物优选具有负的介电常数各向异性( $\Delta\epsilon$ )。需说明的是,液晶组合物所含有的通式(i)所表示的化合物包含式(R-1-1)~(R-1-25)所示的化合物,与上述的化合物(i)相同,因此此处省略说明。

[0082] 通式(i)所表示的化合物的含量优选为0.01~50质量%,从使得液晶分子进一步适宜地取向的观点考虑,以液晶组合物总量为基准,其下限值优选为0.01质量%以上,0.1质量%以上,0.5质量%以上,0.7质量%以上或1质量%以上。从响应特性优异的观点考虑,以液晶组合物总量为基准,化合物(i)的含量的上限值优选为50质量%以下,30质量%以下,10质量%以下,7质量%以下,5质量%以下,4质量%以下或3质量%以下。

[0083] 液晶组合物可进一步含有选自通式(N-1)、(N-2)和(N-3)中的任一者所表示的化合物组的化合物。

[0084] [化20]



[0086] 式 (N-1)、(N-2) 和 (N-3) 中,

[0087]  $R^{N11}$ 、 $R^{N12}$ 、 $R^{N21}$ 、 $R^{N22}$ 、 $R^{N31}$  和  $R^{N32}$  各自独立地表示碳原子数 1~8 的烷基, 该烷基中的 1 个或不邻接的 2 个以上  $-\text{CH}_2-$  各自独立地可被  $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$  或  $-\text{OCO}-$  取代,

[0088]  $A^{N11}$ 、 $A^{N12}$ 、 $A^{N21}$ 、 $A^{N22}$ 、 $A^{N31}$  和  $A^{N32}$  各自独立地表示选自如下组成的组中的基团,

[0089] (a) 1,4-亚环己基 (存在于该基团中的 1 个  $-\text{CH}_2-$  或不邻接的 2 个以上  $-\text{CH}_2-$  可被  $-\text{O}-$  取代。)、

[0090] (b) 1,4-亚苯基 (存在于该基团中的 1 个  $-\text{CH}=\text{CH}-$  或不邻接的 2 个以上  $-\text{CH}=\text{CH}-$  可被  $-\text{N}=\text{N}-$  取代。)、

[0091] (c) 萘-2,6-二基、1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基或十氢萘-2,6-二基 (萘-2,6-二基或 1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基中存在的 1 个  $-\text{CH}=\text{CH}-$  或不邻接的 2 个以上  $-\text{CH}=\text{CH}-$  可被  $-\text{N}=\text{N}-$  取代。)、和

[0092] (d) 1,4-亚环己烯基

[0093] 前述的基团 (a)、基团 (b)、基团 (c) 和基团 (d) 各自独立地可被氰基、氟原子或氯原子取代,

[0094]  $Z^{N11}$ 、 $Z^{N12}$ 、 $Z^{N21}$ 、 $Z^{N22}$ 、 $Z^{N31}$  和  $Z^{N32}$  各自独立地表示单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,

[0095]  $X^{N21}$  表示氢原子或氟原子,

[0096]  $T^{N31}$  表示  $-\text{CH}_2-$  或氧原子,

[0097]  $n^{N11}$ 、 $n^{N12}$ 、 $n^{N21}$ 、 $n^{N22}$ 、 $n^{N31}$  和  $n^{N32}$  各自独立地表示 0~3 的整数,  $n^{N11}+n^{N12}$ 、 $n^{N21}+n^{N22}$  和  $n^{N31}+n^{N32}$  各自独立地为 1、2 或 3,

[0098]  $A^{N11} \sim A^{N32}$ 、 $Z^{N11} \sim Z^{N32}$  分别存在多个时, 彼此可以相同也可以不同。

[0099] 通式 (N-1)、(N-2) 和 (N-3) 中的任一者所表示的化合物优选为  $\Delta \epsilon$  为负且其绝对值大于 3 的化合物。

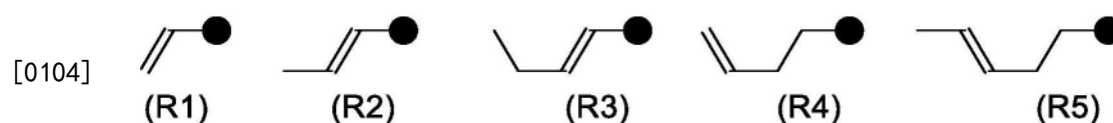
[0100] 通式 (N-1)、(N-2) 和 (N-3) 中,  $R^{N11}$ 、 $R^{N12}$ 、 $R^{N21}$ 、 $R^{N22}$ 、 $R^{N31}$  和  $R^{N32}$  各自独立地优选碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 1~8 的烷氧基、碳原子数 2~8 的烯基或碳原子数 2~8 的烯氧基, 优选碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 1~5 的烷氧基、碳原子数 2~5 的烯基或碳原子数 2~5 的

烯氧基,进一步优选碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,进一步优选碳原子数2~5的烷基或碳原子数2~3的烯基,特别优选碳原子数3的烯基(丙烯基)。

[0101] 另外,当其所连接的环结构为苯基(芳香族)时,优选直链状的碳原子数1~5的烷基、直链状的碳原子数1~4的烷氧基和碳原子数4~5的烯基,当其所连接的环结构为环己烷、吡喃和二噁烷等饱和的环结构时,优选直链状的碳原子数1~5的烷基、直链状的碳原子数1~4的烷氧基和直链状的碳原子数2~5的烯基。为了使向列相稳定化,碳原子和存在时的氧原子的合计优选为5以下,优选为直链状。

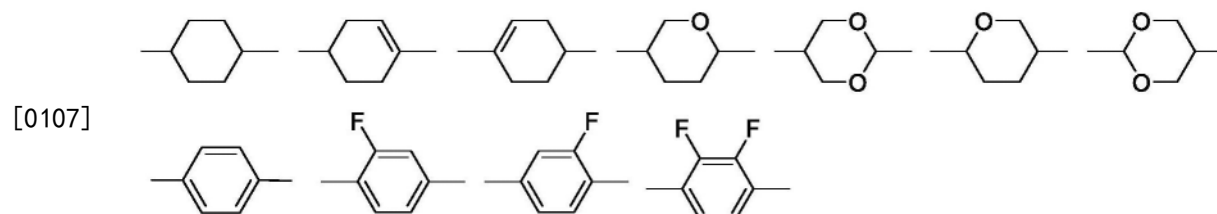
[0102] 作为烯基,优选选自式(R1)至式(R5)中的任一者所表示的基团(各式中的黑点表示连接键)。

[0103] [化21]



[0105]  $A^{N11}$ 、 $A^{N12}$ 、 $A^{N21}$ 、 $A^{N22}$ 、 $A^{N31}$ 和 $A^{N32}$ 各自独立地在要求增大 $\Delta n$ 时优选为芳香族,为了改善响应速度而优选为脂肪族,优选表示反式-1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基、3,5-二氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、1,4-亚环己烯基、1,4-双环[2.2.2]亚辛基、哌啶-1,4-二基、萘-2,6-二基、十氢萘-2,6-二基或1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基,更优选表示下述的结构,

[0106] [化22]



[0108] 更优选表示反式-1,4-亚环己基、1,4-亚环己烯基或1,4-亚苯基。

[0109]  $Z^{N11}$ 、 $Z^{N12}$ 、 $Z^{N21}$ 、 $Z^{N22}$ 、 $Z^{N31}$ 和 $Z^{N32}$ 各自独立地优选表示 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 或单键,进一步优选 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或单键,特别优选 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键。

[0110]  $X^{N21}$  优选氟原子。

[0111]  $T^{N31}$  优选氧原子。

[0112]  $n^{N11}+n^{N12}$ 、 $n^{N21}+n^{N22}$ 和 $n^{N31}+n^{N32}$ 优选1或2,优选 $n^{N11}$ 为1且 $n^{N12}$ 为0的组合、 $n^{N11}$ 为2且 $n^{N12}$ 为0的组合、 $n^{N11}$ 为1且 $n^{N12}$ 为1的组合、 $n^{N11}$ 为2且 $n^{N12}$ 为1的组合、 $n^{N21}$ 为1且 $n^{N22}$ 为0的组合、 $n^{N21}$ 为2且 $n^{N22}$ 为0的组合、 $n^{N31}$ 为1且 $n^{N32}$ 为0的组合、 $n^{N31}$ 为2且 $n^{N32}$ 为0的组合。

[0113] 相对于本实施方式的组合物的总量,式(N-1)所表示的化合物的优选含量的下限值为1质量%以上,10质量%以上,20质量%以上,30质量%以上,40质量%以上,50质量%以上,55质量%以上,60质量%以上,65质量%以上,70质量%以上,75质量%以上,80质量%以上。优选含量的上限值为95质量%以下,85质量%以下,75质量%以下,65质量%以下,55质量%以下,45质量%以下,35质量%以下,25质量%以下,20质量%以下。

[0114] 相对于本实施方式的组合物的总量,式(N-2)所表示的化合物的优选含量的下限值为1质量%以上,10质量%以上,20质量%以上,30质量%以上,40质量%以上,50质量%

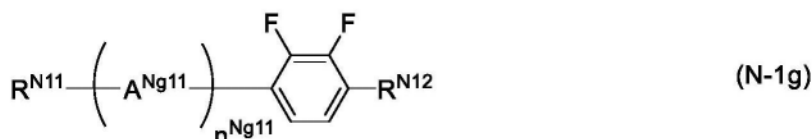
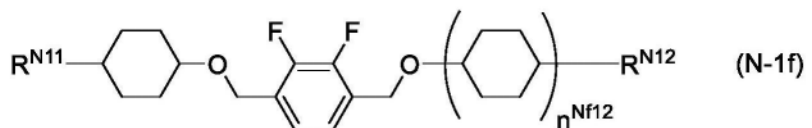
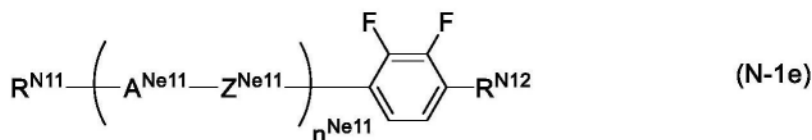
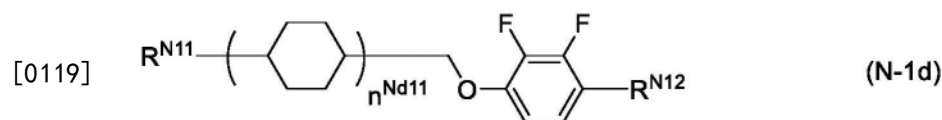
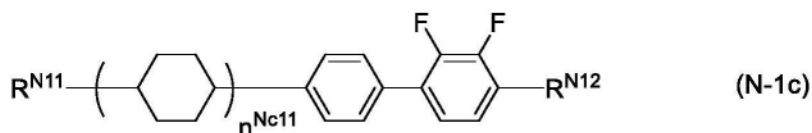
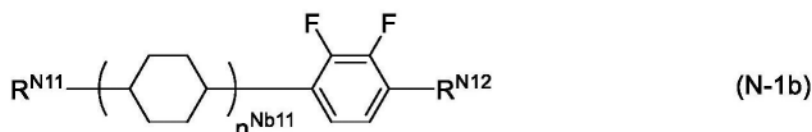
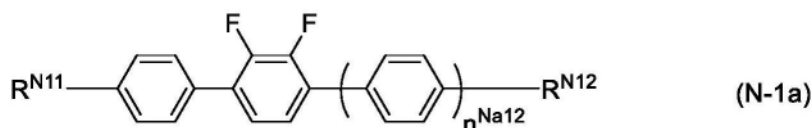
以上,55质量%以上,60质量%以上,65质量%以上,70质量%以上,75质量%以上,80质量%以上。优选含量的上限值为95质量%以下,85质量%以下,75质量%以下,65质量%以下,55质量%以下,45质量%以下,35质量%以下,25质量%以下,20质量%以下。

[0115] 相对于本实施方式的组合物的总量,式(N-3)所表示的化合物的优选含量的下限值为1质量%以上,10质量%以上,20质量%以上,30质量%以上,40质量%以上,50质量%以上,55质量%以上,60质量%以上,65质量%以上,70质量%以上,75质量%以上,80质量%以上。优选含量的上限值为95质量%以下,85质量%以下,75质量%以下,65质量%以下,55质量%以下,45质量%以下,35质量%以下,25质量%以下,20质量%以下。

[0116] 当将本实施方式的组合物的粘度保持为低、需要响应速度快的组合物的情况下,优选上述的下限值低且上限值低。进一步,当将本实施方式的组合物的 $T_{ni}$ 保持为高、需要温度稳定性好的组合物的情况下,优选上述的下限值低且上限值低。另外,为了将驱动电压保持为较低而想要增大介电常数各向异性时,优选使上述的下限值高且上限值高。

[0117] 作为通式(N-1)所表示的化合物,可列举下述的通式(N-1a)~(N-1g)所表示的化合物组。

[0118] [化23]



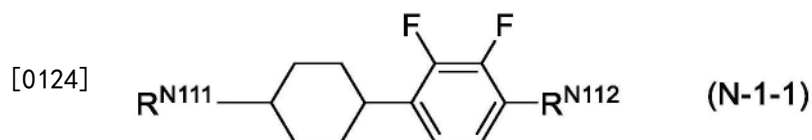
[0120] (式中, $\text{R}^{\text{N}11}$ 和 $\text{R}^{\text{N}12}$ 表示与通式(N-1)中的 $\text{R}^{\text{N}11}$ 和 $\text{R}^{\text{N}12}$ 相同的含义, $n^{\text{Na}11}$ 表示0或1, $n^{\text{Nb}11}$

表示0或1,  $n^{Nc11}$ 表示0或1,  $n^{Nd11}$ 表示0或1,  $n^{Ne11}$ 表示1或2,  $n^{Nf11}$ 表示1或2,  $n^{Ng11}$ 表示1或2,  $A^{Ne11}$ 表示反式-1,4-亚环己基或1,4-亚苯基,  $A^{Ng11}$ 表示反式-1,4-亚环己基、1,4-亚环己烯基或1,4-亚苯基且至少1个表示1,4-亚环己烯基,  $Z^{Ne11}$ 表示单键或亚乙基且至少1个表示亚乙基。)

[0121] 更具体而言,通式(N-1)所表示的化合物优选为选自通式(N-1-1)~(N-1-21)所表示的化合物组中的化合物。

[0122] 通式(N-1-1)所表示的化合物为下述化合物。

[0123] [化24]



[0125] (式中,  $R^{N111}$ 和 $R^{N112}$ 各自独立地表示与通式(N)中的 $R^{N11}$ 和 $R^{N12}$ 相同的含义。)

[0126]  $R^{N111}$ 优选碳原子数1~5的烷基或碳原子数2~5的烯基,优选丙基、戊基或乙烯基。 $R^{N112}$ 优选碳原子数1~5的烷基、碳原子数4~5的烯基或碳原子数1~4的烷氧基,优选乙氧基或丁氧基。

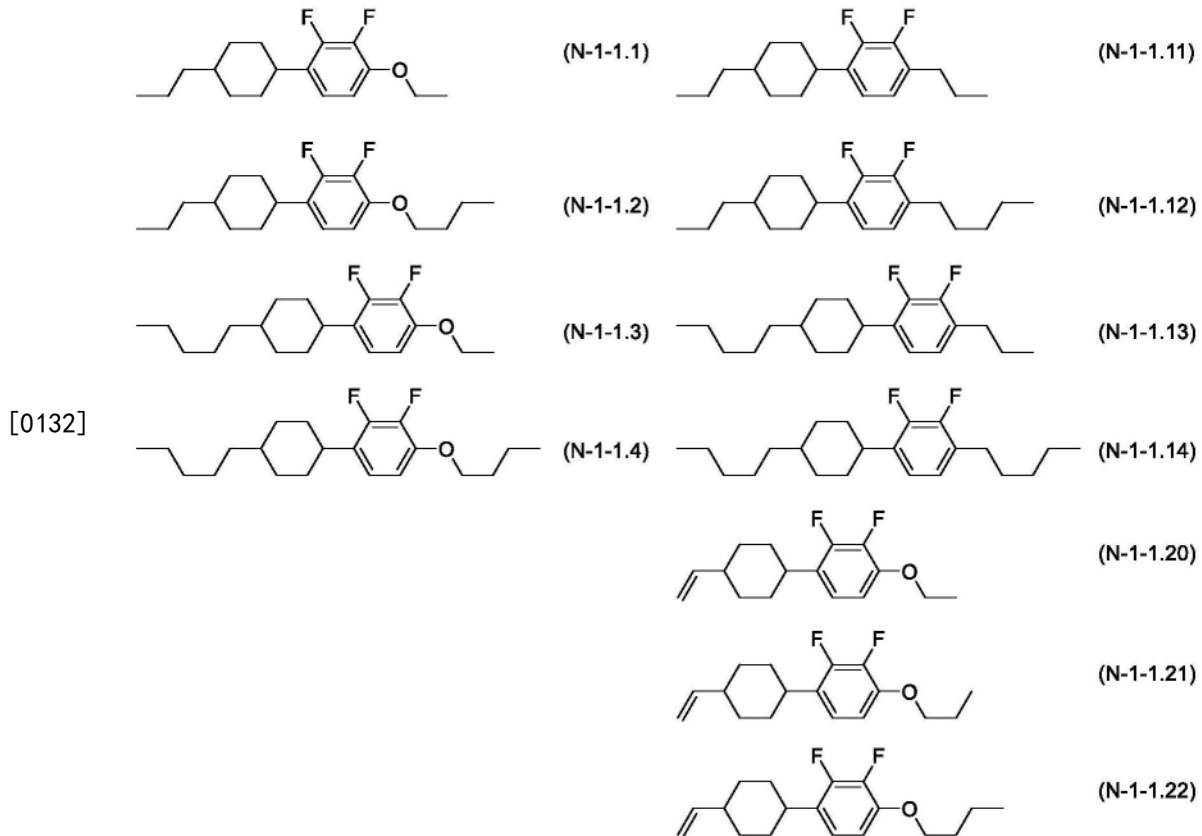
[0127] 通式(N-1-1)所表示的化合物可以单独使用,也可以组合使用2种以上的化合物。能够组合的化合物的种类没有特别限制,根据低温时的溶解性、转变温度、电可靠性、双折射率等所要求的性能适宜组合使用。所使用的化合物的种类例如作为一个实施方式为1种,为2种,为3种,为4种,为5种以上。

[0128] 重视 $\Delta\epsilon$ 的改善时,优选将含量设定得高一些,重视低温下的溶解性时,将含量设定得多一些则效果好,重视 $T_{NI}$ 时,将含量设定得少一些则效果好。进一步,改良滴痕、烧屏特性时,优选将含量的范围设定为居中。

[0129] 相对于本实施方式的组合物的总量,式(N-1-1)所表示的化合物的优选含量的下限值为5质量%以上,10质量%以上,13质量%以上,15质量%以上,17质量%以上,20质量%以上,23质量%以上,25质量%以上,27质量%以上,30质量%以上,33质量%以上,35质量%以上。优选含量的上限值相对于本实施方式的组合物的总量为50质量%以下,40质量%以下,38质量%以下,35质量%以下,33质量%以下,30质量%以下,28质量%以下,25质量%以下,23质量%以下,20质量%以下,18质量%以下,15质量%以下,13质量%以下,10质量%以下,8质量%以下,7质量%以下,6质量%以下,5质量%以下,3质量%以下。

[0130] 进一步,通式(N-1-1)所表示的化合物优选为选自式(N-1-1.1)至式(N-1-1.23)所表示的化合物组中的化合物,优选为式(N-1-1.1)~(N-1-1.4)所表示的化合物,优选式(N-1-1.1)和式(N-1-1.3)所表示的化合物。

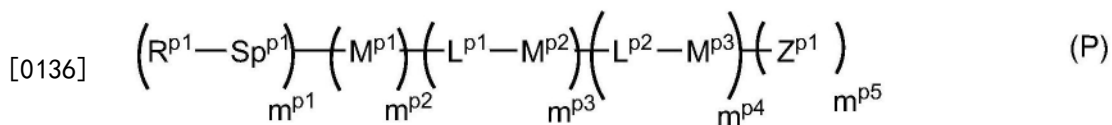
[0131] [化25]



[0133] 式(N-1-1.1)～(N-1-1.22)所表示的化合物可以单独使用,也可以组合使用,相对于本实施方式的组合物的总量,单独或这些化合物的优选含量的下限值为5质量%以上,上限值相对于本实施方式的组合物的总量为50质量%以下。

[0134] 另外,本发明的液晶组合物还可进一步含有聚合性化合物。聚合性化合物可以是液晶组合物中所使用的公知的聚合性化合物。作为聚合性化合物的例子,可列举通式(P)所表示的化合物。

[0135] [化26]

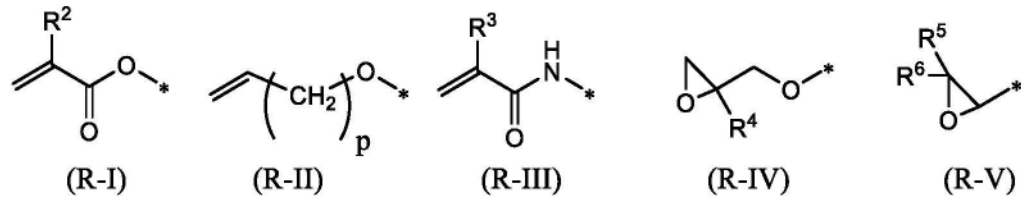


[0137] 式(P)中,

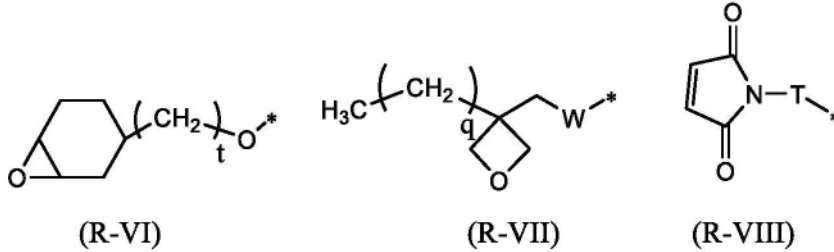
[0138]  $Z^{p1}$ 表示氟原子、氰基、氢原子、氢原子可被卤原子取代的碳原子数1～15的烷基、氢原子可被卤原子取代的碳原子数1～15的烷氧基、氢原子可被卤原子取代的碳原子数1～15的烯基、氢原子可被卤原子取代的碳原子数1～15的烯氧基或 $-S_{p^{d2}}-R^{p2}$ ,

[0139]  $R^{p1}$ 和 $R^{p2}$ 表示以下的式(R-I)～式(R-VIII)中的任一者,

[0140] [化27]



[0141]



[0142] (式中,

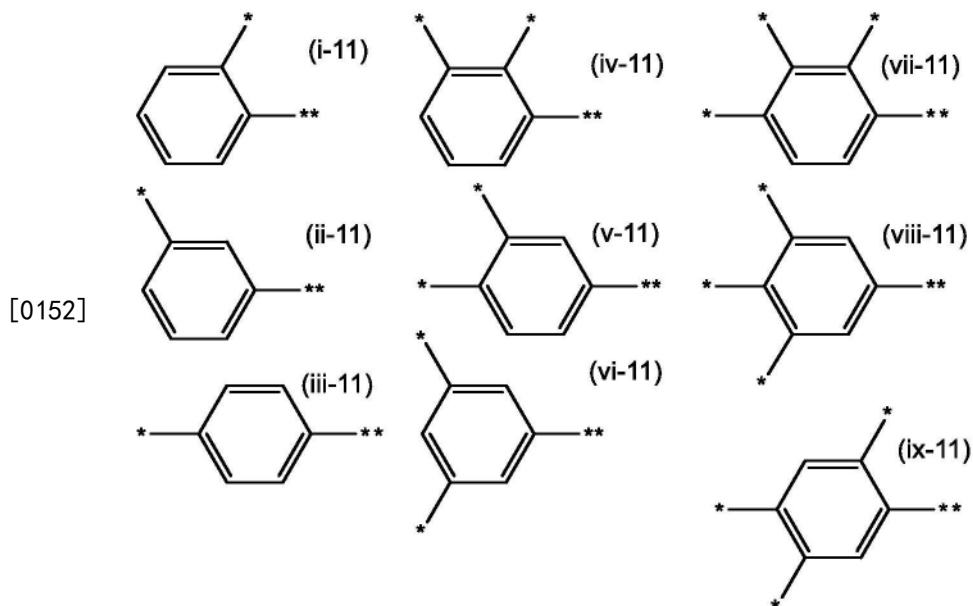
[0143] 在\*处与 $Sp^{p1}$ 连接,[0144]  $R^2 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5个的烷基或碳原子数1~5个的卤化烷基,

[0145] W表示单键、-O-或亚甲基,

[0146] T表示单键或-COO-,

[0147] p、t和q各自独立地表示0、1或2。)

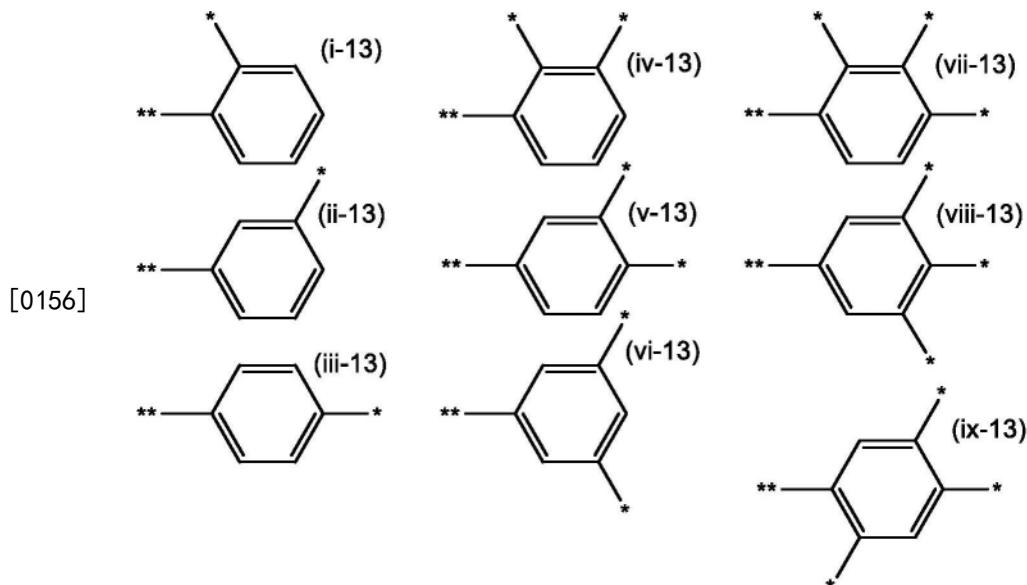
[0148]  $Sp^{p1}$ 和 $Sp^{p2}$ 表示间隔基,[0149]  $L^{p1}$ 和 $L^{p2}$ 各自独立地表示单键、-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CO-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-COO-、-OCO-、-OCOOCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCOO-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、-CO-NR<sup>a</sup>-、-NR<sup>a</sup>-CO-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CH=CR<sup>a</sup>-COO-、-CH=CR<sup>a</sup>-OCO-、-COO-CR<sup>a</sup>=CH-、-OCO-CR<sup>a</sup>=CH-、-COO-CR<sup>a</sup>=CH-COO-、-COO-CR<sup>a</sup>=CH-OCO-、-OCO-CR<sup>a</sup>=CH-COO-、-OCO-CR<sup>a</sup>=CH-OCO-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-C(=O)-O-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-O-(C=O)-、-O-(C=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-、-(C=O)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF=CH-、-CH=CF-、-CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-或-C≡C- (式中,R<sup>a</sup>各自独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基,z表示1~4的整数。),[0150]  $M^{p2}$ 表示1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、蒽-2,6-二基、菲-2,7-二基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、萘-2,6-二基、茛满-2,5-二基、1,2,3,4-四氢萘-2,6-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基或单键, $M^{p2}$ 未被取代或可被碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的卤化烷基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的卤化烷氧基、卤原子、氰基、硝基或-R<sup>p1</sup>取代,[0151]  $M^{p1}$ 表示以下的式(i-11)~(ix-11)中的任一者,[化28]



[0153] (式中,在\*处与 $Sp^{p1}$ 连接,在\*\*处与 $L^{p1}$ 、 $L^{p2}$ 或 $Z^{p1}$ 连接。)

[0154]  $M^{p1}$ 上的任意氢原子可被碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的卤化烷基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的卤化烷氧基、卤原子、氰基、硝基或 $-R^{p1}$ 取代,

[0155]  $M^{p3}$ 表示以下的式(i-13)~(ix-13)中的任一者,[化29]



[0157] (式中,在\*处与 $Z^{p1}$ 连接,在\*\*处与 $L^{p2}$ 连接。)

[0158]  $M^{p3}$ 上的任意氢原子可被碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的卤化烷基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的卤化烷氧基、卤原子、氰基、硝基或 $-R^{p1}$ 取代,

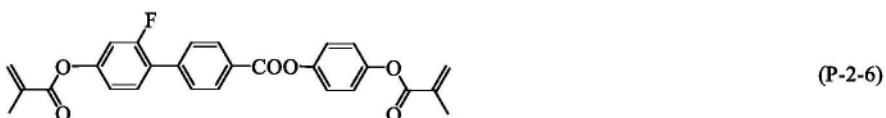
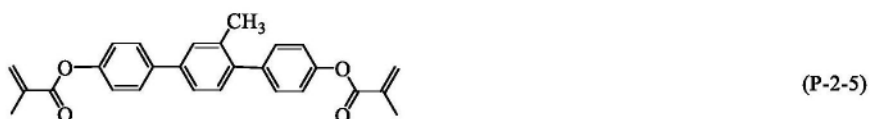
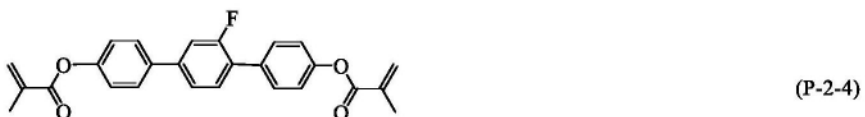
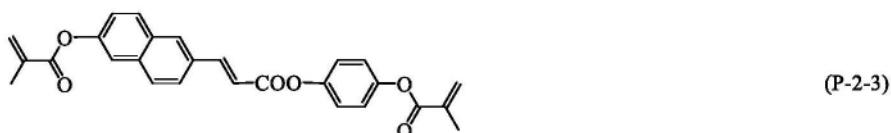
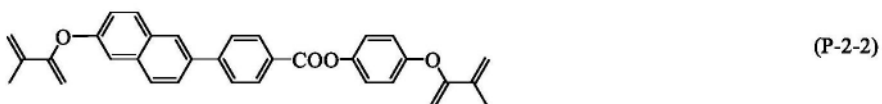
[0159]  $m^{p2} \sim m^{p4}$ 各自独立地表示0、1、2或3,

[0160]  $m^{p1}$ 和 $m^{p5}$ 各自独立地表示1、2或3,

[0161]  $Z^{p1}$ 存在多个时它们相互可以相同或不同, $R^{p1}$ 存在多个时它们相互可以相同或不同, $R^{p2}$ 存在多个时它们相互可以相同或不同, $Sp^{p1}$ 存在多个时它们相互可以相同或不同, $Sp^{p2}$ 存在多个时它们相互可以相同或不同, $L^{p1}$ 存在多个时它们相互可以相同或不同, $M^{p2}$ 存在多个时它们相互可以相同或不同。

[0162] 本实施方式的液晶组合物除了含有化合物 (i) 还进一步含有通式 (P) 所表示的聚合性化合物时,能够适宜地形成液晶分子的预倾角。作为通式 (P) 所表示的聚合性化合物的具体例,表示为 (P-2-1) ~ (P-2-20)。

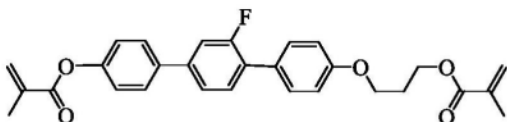
[0163] [化30]



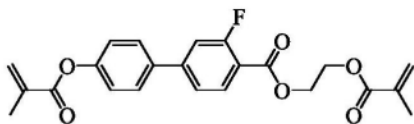
[0164]



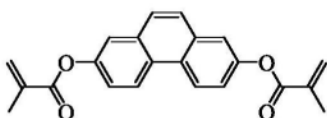
[0165] [化31]



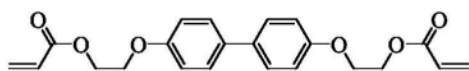
(P-2-12)



(P-2-13)

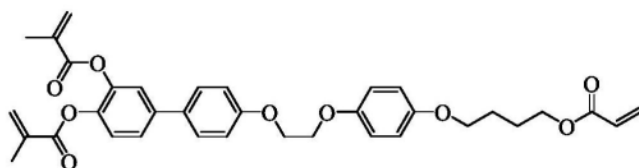


(P-2-14)

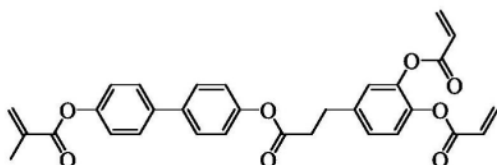


(P-2-15)

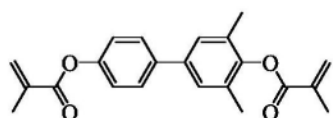
[0166]



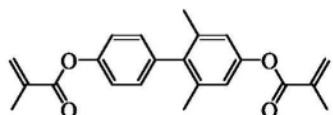
(P-2-16)



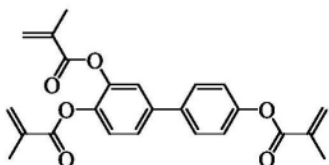
(P-2-17)



(P-2-18)



(P-2-19)



(P-2-20)

[0167] 另外进一步,本发明的液晶组合物除了含有通式(i)所表示的化合物之外,还可以

进一步含有公知的液晶组合物用自发取向助剂。

[0168] (液晶显示元件)

[0169] 本实施方式的液晶组合物适用于液晶显示元件。液晶显示元件可以为主动矩阵驱动用液晶显示元件。液晶显示元件1可以为PSA型、PSVA型、VA型、IPS型、FFS型或ECB型的液晶显示元件,优选为PSA型的液晶显示元件。

[0170] 就本实施方式的液晶显示元件而言,由于使用了含有通式(i)所表示的化合物的液晶组合物,因此不需要在第一基板和第二基板的液晶层侧设置聚酰亚胺取向膜等取向膜。即本实施方式的液晶显示元件可以采取在两个基板中的至少一方的基板不具有聚酰亚胺取向膜等取向膜的构成。

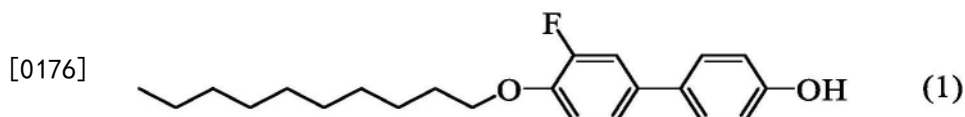
[0171] 实施例

[0172] 以下,基于实施例进一步具体说明本发明,但本发明不限于实施例。

[0173] (实施例1)

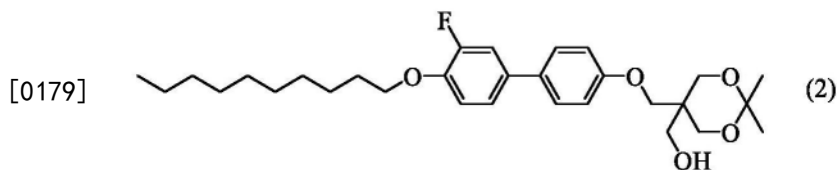
[0174] 在具备搅拌装置、冷却器和温度计的反应容器中,装入3-氟-4-(1-癸氧基氧基)苯基硼酸10g、溴苯酚5.3g、碳酸钾8.5g、四三苯基磷钨100mg、乙醇100ml,在90℃反应5小时。反应结束后,冷却,加入乙酸乙酯200ml,用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂,用甲苯进行再结晶,得到(1)所表示的化合物9g。

[0175] [化32]



[0177] 接下来,装入化合物(1)9g、(5-(溴甲基)-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-5-基)甲醇10g、碳酸钾8g、N,N-二甲基甲酰胺50ml,在90℃反应5小时。反应结束后,冷却,加入乙酸乙酯200ml,用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。之后,进行利用甲苯的分散清洗、利用氧化铝柱的精制,得到式(2)所表示的化合物11g。

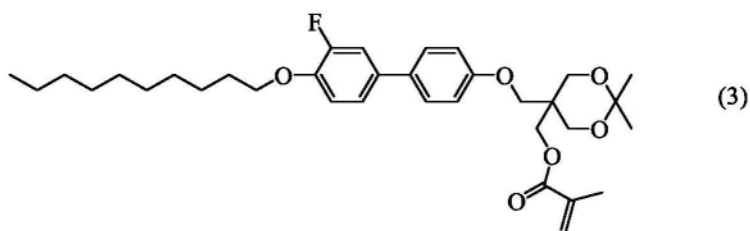
[0178] [化33]



[0180] 接下来,在具备搅拌装置、冷却器和温度计的反应容器中,装入上述的化合物(3)42g、三乙胺2.5g、二氯甲烷50ml,将反应容器冷却至10℃以下。之后,缓慢滴加甲基丙烯酰氯2.5g。滴加结束后,将反应容器恢复至室温,反应3小时。反应结束后,缓慢加入水,用二氯甲烷100ml、水、饱和食盐水清洗。蒸馏除去溶剂后,通过利用氧化铝柱的精制,得到(3)所表示的化合物12g。

[0181] [化34]

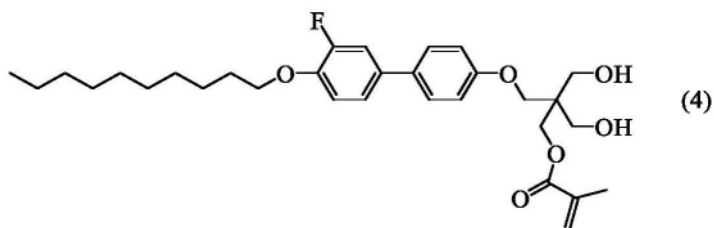
[0182]



[0183] 之后,在具备搅拌装置和温度计的反应容器中,加入上述的化合物(4)、THF 100ml,缓慢滴加10%盐酸20ml。反应结束后,冷却,用乙酸乙酯萃取目标物。用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。之后,进行利用甲苯的分散清洗、利用氧化铝柱的精制,得到式(4)所表示的目标化合物8g。

[0184] [化35]

[0185]



[0186] (物性值)

[0187] 熔点79°C

[0188]  $^1\text{H-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿) :  $\delta$ : 0.88 (t, 3H), 1.29-1.31 (m, 12H), 1.44-1.49 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 2.55 (s, 2H), 3.77-3.86 (m, 4H), 4.05 (t, 4H), 4.38 (s, 2H), 5.60 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 6.95 (m, 3H), 7.20-7.27 (m, 2H), 7.46 (d, 2H)

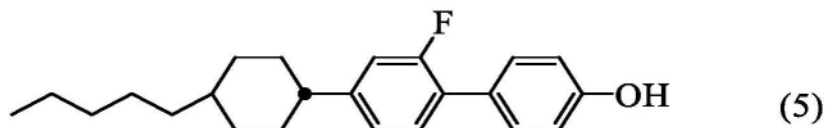
[0189]  $^{13}\text{C-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿) :  $\delta$ : 14.1, 17.3, 22.7, 25.9, 27.9, 29.6, 31.8, 45.3, 62.5, 64.0, 68.7, 114.7, 122.3, 125.2, 128.4, 135.5, 138.6, 146.7, 152.7, 158.3, 166.0

[0190] (实施例2)

[0191] 在具备搅拌装置、冷却器和温度计的反应容器中,装入2-氟-4-(反式-4-戊基环己基)苯基硼酸13g、溴苯酚12g、碳酸钾10g、四三苯基磷钨150mg、乙醇150ml,在90°C反应5小时。反应结束后,冷却,加入乙酸乙酯200ml,用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂,用甲苯进行再结晶,得到(5)所表示的化合物13.5g。

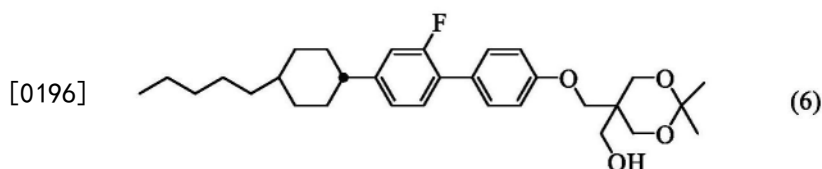
[0192] [化36]

[0193]



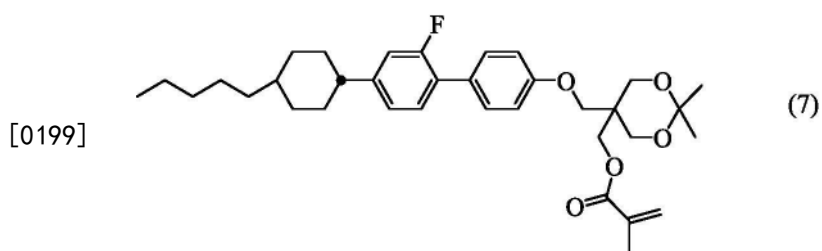
[0194] 接下来,装入化合物(5) 13.5g、(5-(溴甲基)-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-5-基)甲醇12g、碳酸钾4.5g、N,N-二甲基甲酰胺100ml,在90°C反应5小时。反应结束后,冷却,加入乙酸乙酯250ml,用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。之后,进行利用甲苯的分散清洗、利用氧化铝柱的精制,得到式(2)所表示的化合物11g。

[0195] [化37]



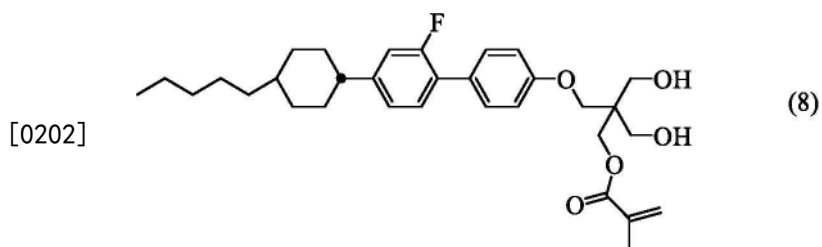
[0197] 接下来,在具备搅拌装置、冷却器和温度计的反应容器中,装入上述的化合物(6) 11g、三乙胺2.4g、二氯甲烷100ml,将反应容器冷却至10℃以下。之后,缓慢滴加甲基丙烯酰氯3.4g。滴加结束后,将反应容器恢复至室温,反应3小时。反应结束后,缓慢加入水,用二氯甲烷100ml、水、饱和食盐水清洗。蒸馏除去溶剂后,通过利用氧化铝柱的精制,得到(7)所表示的化合物12g。

[0198] [化38]



[0200] 之后,在具备搅拌装置和温度计的反应容器中,加入上述的化合物(4)、THF 100ml,缓慢滴加10%盐酸20ml。反应结束后,冷却,用乙酸乙酯萃取目标物。用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。之后,进行利用甲苯的分散清洗、利用氧化铝柱的精制,得到式(8)所表示的目标化合物8g。

[0201] [化39]



[0203] (物性值)

[0204] 熔点113℃

[0205]  $^1\text{H-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿):  $\delta$ : 0.88 (t, 3H), 1.28-1.31 (m, 8H), 1.34-1.38 (m, 4H), 1.49 (m, 1H), 1.83-1.86 (m, 4H), 1.97 (s, 3H), 2.55 (s, 2H), 2.72 (m, 1H), 3.77-3.86 (m, 4H), 4.05 (m, 2H), 4.38 (s, 2H), 5.60 (s, 1H), 6.14 (d, 2H), 6.95 (m, 2H), 7.20-7.27 (m, 3H)

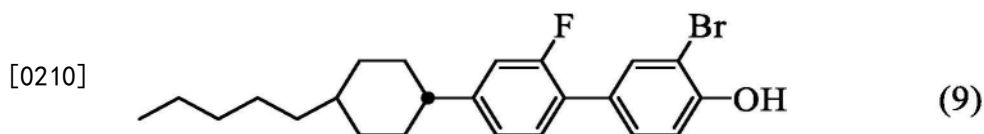
[0206]  $^{13}\text{C-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿):  $\delta$ : 14.1, 17.3, 22.7, 25.9, 27.9, 29.6, 31.8, 37.1, 31.0, 31.1, 45.3, 62.5, 64.5, 68.7, 114.0, 114.9, 125.3, 129.1, 129.7, 135.5, 136.0, 138.6, 158.3, 166.0

[0207] (实施例3)

[0208] 在具备搅拌装置、冷却器和温度计的反应容器中,接下来,将化合物(5) 13.5g溶解于二氯甲烷100ml。一边将反应容器加热至40℃,一边缓慢滴加溶解有7g溴的二氯甲烷溶液20ml。滴加结束后,在40℃反应4小时。反应结束后,用亚硫酸氢钠使过量的溴分解后,加入二氯甲烷200ml,用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。用甲苯进行再结晶,得到式

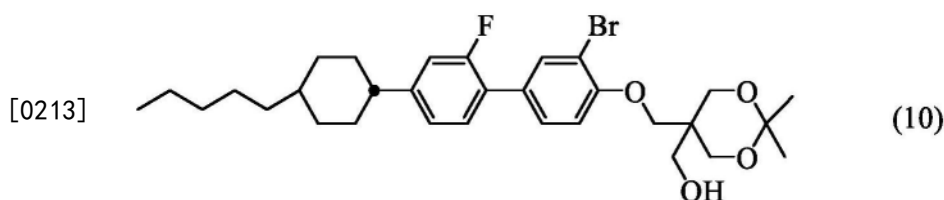
(9) 表示的化合物15g。

[0209] [化40]



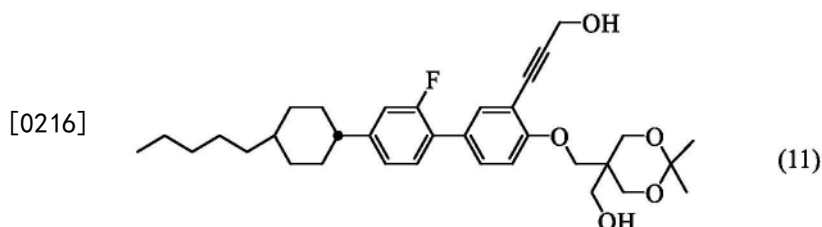
[0211] 接下来,装入化合物(9) 15g、(5-(溴甲基)-2,2-二甲基-1,3-二噁烷-5-基)甲醇 13g、碳酸钾8g、N,N-二甲基甲酰胺150ml,在90℃反应5小时。反应结束后,冷却,加入乙酸乙酯250ml,用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。之后,进行利用甲苯的分散清洗、利用氧化铝柱的精制,得到式(10)所表示的化合物16g。

[0212] [化41]



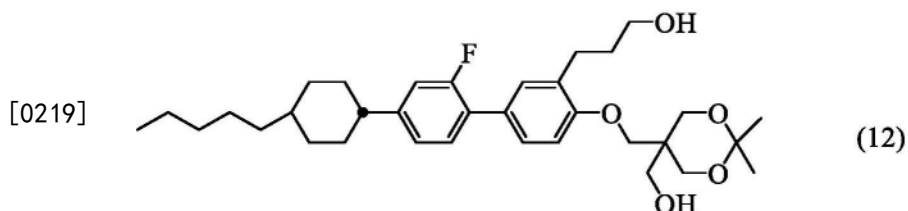
[0214] 在具备搅拌装置、冷却器和温度计的反应容器中,装入上述的化合物(10) 16g、三乙胺50ml、碘化铜0.5g,加热至60℃。接下来,缓慢滴加丙炔醇2.0g。滴加结束后,反应1小时。反应结束后,冷却,加入四氢呋喃100ml、乙酸乙酯250ml,用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。之后,进行利用甲苯的分散清洗、利用氧化铝柱的精制,得到式(11)所表示的化合物11g。

[0215] [化42]



[0217] 在300ml的高压反应釜中,加入化合物(11) 11g、5%钯碳(含水晶) 500mg、四氢呋喃 100ml,以0.5kPa的氢压进行催化氢还原。反应结束后,过滤钯碳,然后进行利用甲苯的分散清洗、利用氧化铝柱的精制,得到式(12)所表示的化合物10g。

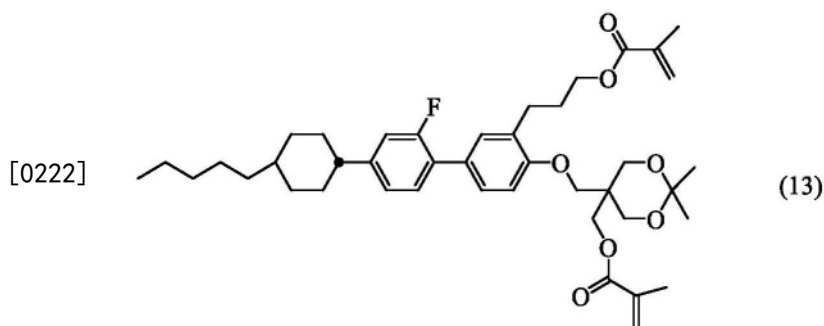
[0218] [化43]



[0220] 接下来,在具备搅拌装置、冷却器和温度计的反应容器中,装入上述的化合物(12) 11g、三乙胺2.0g、二氯甲烷100ml,将反应容器冷却至10℃以下。之后,缓慢滴加甲基丙烯酰氯2.2g。滴加结束后,将反应容器恢复至室温,反应3小时。反应结束后,缓慢加入水,用二氯甲烷100ml、水、饱和食盐水清洗。蒸馏除去溶剂后,通过利用氧化铝柱的精制,得到(13)所

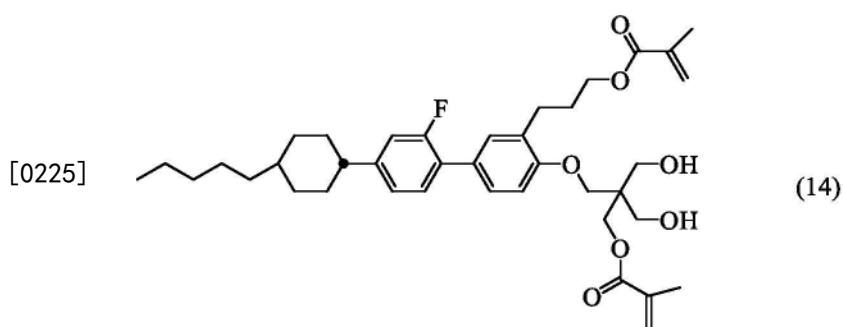
表示的化合物11g。

[0221] [化44]



[0223] 之后,在具备搅拌装置和温度计的反应容器中,加入上述的化合物(13) 11g、THF 100ml,缓慢滴加10%盐酸20ml。反应结束后,冷却,用乙酸乙酯萃取目标物。用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。之后,进行利用甲苯的分散清洗、利用氧化铝柱的精制,得到式(14)所表示的目标化合物9g。

[0224] [化45]



[0226] (物性值)

[0227] 油状

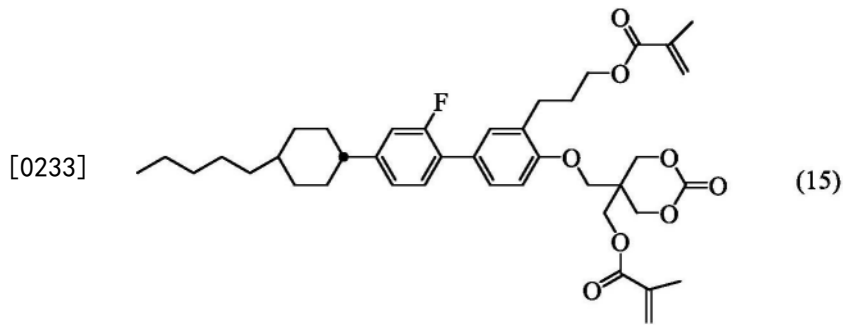
[0228]  $^1\text{H-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿):  $\delta$ : 0.88 (t, 3H), 1.28-1.31 (m, 8H), 1.34-1.38 (m, 4H), 1.49 (m, 1H), 1.83-1.86 (m, 6H), 1.97 (s, 6H), 2.55 (s, 2H), 2.63 (t, 2H), 2.72 (m, 1H), 3.77-3.86 (m, 4H), 4.05 (m, 2H), 4.20 (t, 2H), 4.38 (s, 2H), 5.60 (s, 1H), 6.14 (d, 2H), 6.95 (m, 2H), 7.20-7.27 (m, 1H), 7.82 (m, 1H)

[0229]  $^{13}\text{C-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿):  $\delta$ : 14.1, 17.3, 22.7, 25.9, 26.3, 27.9, 29.6, 30.6, 31.8, 37.1, 31.0, 31.1, 45.3, 62.5, 64.5, 68.7, 114.0, 114.9, 125.3, 129.1, 129.7, 135.5, 136.0, 138.6, 158.3, 166.0

[0230] (实施例4)

[0231] 在具备搅拌装置、冷却器和温度计的反应容器中,加入实施例3的化合物(14) 9g、二氯甲烷100ml,冷却至10℃以下。接下来,缓慢滴加氯甲酸乙酯3.5g。滴加结束后,搅拌30分钟。接下来,滴加三乙三乙胺3.6g。反应结束后。用水、饱和食盐水清洗有机层,蒸馏除去溶剂。之后,进行利用二氧化硅柱的精制,得到化合物(15)所表示的目标化合物8g。

[0232] [化46]



[0234] (物性值)

[0235] 熔点42℃

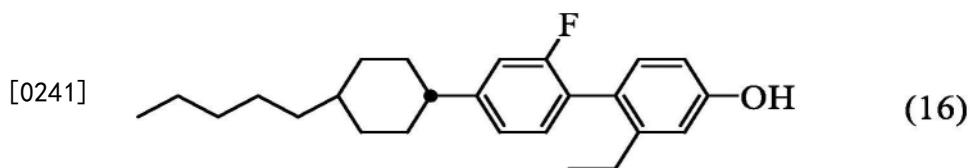
[0236]  $^1\text{H-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿):  $\delta$ : 0.88 (t, 3H), 1.28-1.31 (m, 8H), 1.34-1.38 (m, 4H), 1.49 (m, 1H), 1.83-1.86 (m, 6H), 1.97 (s, 6H), 2.63 (m, 1H), 2.72 (m, 2H), 3.77-3.89 (m, 4H), 4.05 (m, 2H), 4.20 (t, 2H), 4.38 (s, 2H), 5.55 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 6.14 (d, 2H), 6.83 (d, 1H), 6.95 (m, 2H), 6.90-7.09 (m, 2H), 7.30-7.34 (m, 1H), 7.36-7.48 (m, 2H)

[0237]  $^{13}\text{C-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿):  $\delta$ : 14.1, 17.3, 22.7, 25.9, 26.3, 27.9, 29.6, 30.6, 31.8, 37.1, 31.0, 31.1, 45.3, 62.5, 64.5, 68.7, 74.1, 114.0, 114.9, 125.3, 129.1, 129.7, 135.5, 136.0, 138.6, 158.3, 157.2, 166.0

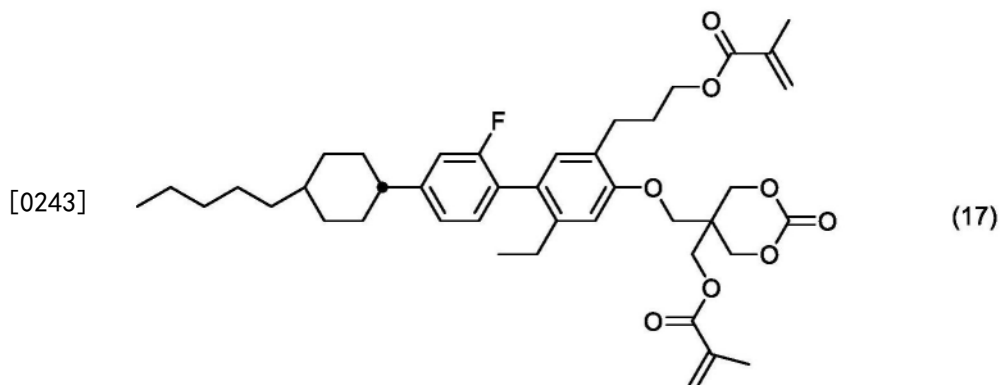
[0238] (实施例5)

[0239] 使用化合物(16) 15.5来代替实施例3中使用的化合物(5) 13.5g,除此之外,通过与实施例3同样的方法,得到化合物(17)所表示的目标化合物7g。

[0240] [化47]



[0242] [化48]



[0244] (物性值)

[0245] 熔点85℃

[0246]  $^1\text{H-NMR}$  (溶剂:氘代氯仿):  $\delta$ : 0.88 (t, 3H), 1.07-1.09 (m, 5H), 1.24-1.33 (m, 10H), 1.49 (m, 1H), 1.87-1.96 (m, 12H), 2.63 (m, 3H), 2.69 (m, 2H), 4.10 (s, 2H), 4.17 (t, 2H), 4.38 (s, 2H), 4.45-4.56 (m, 4H), 5.55 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 6.14 (d, 2H), 6.74 (s, 1H), 6.93-7.01

(m, 3H), 7.25 (t, 1H)

[0247]  $^{13}\text{C}$ -NMR (溶剂: 氘代氯仿):  $\delta$ : 14.1, 17.3, 22.7, 25.9, 26.3, 27.9, 28.4, 29.6, 30.4, 30.6, 31.8, 37.1, 31.0, 31.1, 45.3, 62.5, 64.5, 68.7, 74.1, 114.0, 114.9, 125.3, 129.1, 129.7, 135.5, 136.0, 138.6, 158.3, 157.2, 166.0

[0248] 使用所得的化合物, 调制以下那样的液晶组合物, 进行评价试验。评价试验如下。

[0249] (低温保存性的评价试验)

[0250] 用膜滤器 (Agilent Technologies 公司制、PTFE 13mm-0.2 $\mu\text{m}$ ) 对液晶组合物进行过滤, 在真空减压条件下静置15分钟, 进行溶解空气的除去。用丙酮清洗, 使其充分干燥, 在管形瓶中称取0.5g, 在-15 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下静置7日。之后, 通过目视观察析出的有无。

[0251] (垂直取向性的试验)

[0252] 向不具有取向膜的透明电极基板滴加液晶组合物, 与另一方的透明电极基板进行夹持后, 使密封材料固化, 得到单元间隙3.2 $\mu\text{m}$ 的液晶显示元件。目视观察此时的垂直取向性, 按照以下的4个阶段进行判定。

[0253] 水平A: 均匀地垂直取向

[0254] 水平B: 虽具有极少取向缺陷, 但为可允许的水平

[0255] 水平C: 具有取向缺陷, 为不可允许的水平

[0256] 水平D: 取向不良, 相当差

[0257] (实施例6) 液晶组合物的调制

[0258] 调制表现出以下物性值的母体液晶 (H)。值均为实测值。

[0259]  $T_{n-i}$  (向列相-各向同性液体相转变温度): 73.8 $^{\circ}\text{C}$

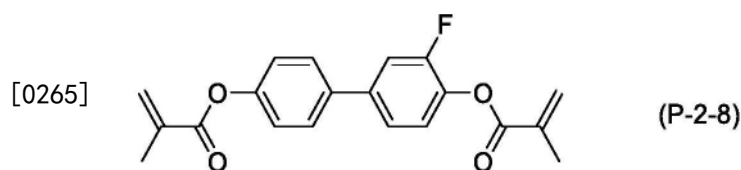
[0260]  $\Delta\epsilon$  (25 $^{\circ}\text{C}$ 时的介电常数各向异性): -2.79

[0261]  $\Delta n$  (25 $^{\circ}\text{C}$ 时的折射率各向异性): 0.101

[0262]  $\gamma_1$  (25 $^{\circ}\text{C}$ 时的旋转粘性系数): 118

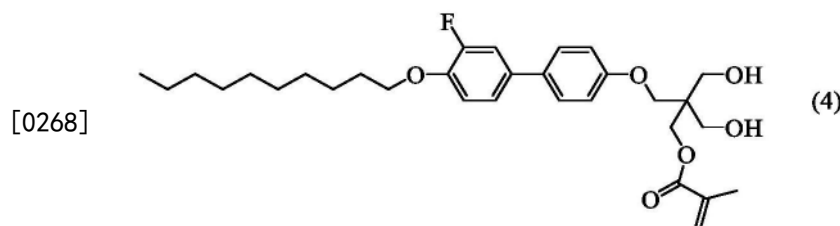
[0263] 将该母体液晶 (H) 设为100重量%时, 将添加了下述聚合性化合物 (P-2-8) 0.3重量%而成的组合物作为LC-1。

[0264] [化49]



[0266] 进一步, 对于液晶组合物 (LC-1) 100重量%, 添加由实施例1合成的化合物 (4) 0.5重量%, 调制液晶组合物 (LC-1M1)。

[0267] [化50]



[0269] 将该液晶组合物 (LC-1M1) 注入至不具有取向膜的玻璃单元, 在120 $^{\circ}\text{C}$ 加热1小时

后,观察取向性,其结果显示均匀的垂直取向(水平A)。进一步调查了低温保存稳定性,结果在-15℃保存1星期也没有看到析出,保存稳定性优异。

[0270] (实施例7) 液晶组合物的调制

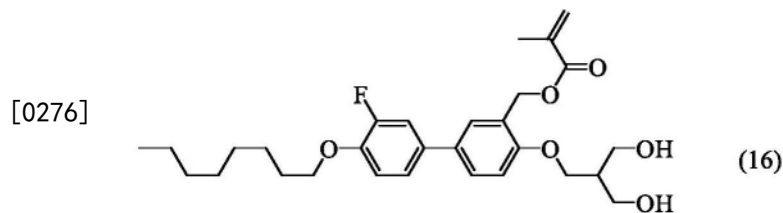
[0271] 在液晶组合物LC-1中,相对于液晶组合物(LC-1) 100重量%,添加由实施例5合成的化合物(17) 0.5重量%,调制液晶组合物(LC-1M2)。

[0272] 将该液晶组合物(LC-1M2)注入至不具有取向膜的玻璃单元,在120℃加热1小时后,观察取向性,其结果显示均匀的垂直取向(水平A)。进一步调查了低温保存稳定性,结果在-15℃保存1星期也没有看到析出,保存稳定性优异。

[0273] (比较例1)

[0274] 对于液晶组合物(LC-1) 100重量%,添加下述式(16)所表示的化合物0.5重量%,调制液晶组合物(LC-1M3)。

[0275] [化51]

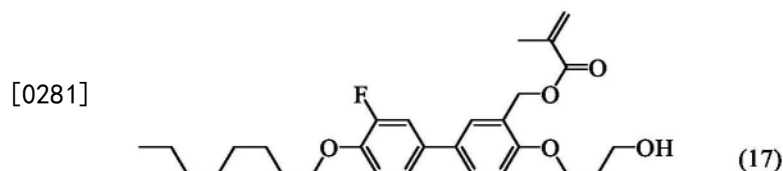


[0277] 将该液晶组合物(LC-1M3)注入至不具有取向膜的玻璃单元,在120℃加热1小时后,观察取向性,其结果显示垂直取向(水平B)。进一步调查了(LC-1M2)的保存稳定性,结果在-15℃时在第2日发生析出,为不充分的结果。

[0278] (比较例2)

[0279] 对于液晶组合物(LC-1) 100重量%,添加下述式(17)所表示的化合物0.5重量%,调制液晶组合物(LC-1M4)。

[0280] [化52]



[0282] 将该液晶组合物(LC-1M4)注入至不具有取向膜的玻璃单元,在120℃加热1小时后,观察取向性,其结果为有取向缺陷、为不可允许的水平取向(水平C)。进一步调查了LC-1M2的保存稳定性,结果在-15℃保存1星期也没有看到析出。

[0283] 以上那样的本发明的化合物兼具取向性和保存稳定性,能够提供优异的液晶组合物。