

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-516063

(P2005-516063A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C07C 43/225

C07C 41/16

C07C 67/08

C07C 69/94

C07C 253/30

F I

C O 7 C 43/225

C O 7 C 41/16

C O 7 C 67/08

C O 7 C 69/94

C O 7 C 253/30

テーマコード (参考)

4 H O O 6

4 H O 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-564004 (P2003-564004)

(86) (22) 出願日 平成15年1月27日 (2003.1.27)

(85) 翻訳文提出日 平成16年8月2日 (2004.8.2)

(86) 国際出願番号 PCT/GB2003/000305

(87) 国際公開番号 W02003/064381

(87) 国際公開日 平成15年8月7日 (2003.8.7)

(31) 優先権主張番号 0202201.0

(32) 優先日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 501297550

キネティック リミテッド

イギリス ロンドン エスタブリュー1イ

ー 6ピーディー バッキンガム ゲート

85

(74) 代理人 100082005

弁理士 熊倉 禎男

(74) 代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74) 代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74) 代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74) 代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

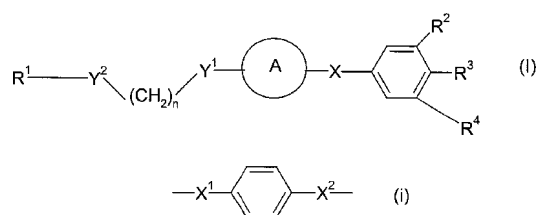
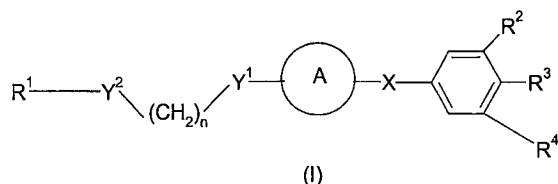
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶化合物

(57) 【要約】

下式(I)の化合物。

【化1】



(式中、 $R^1$ はアルキル又はアルケニルであり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は独立して酸素又は硫黄から選択され、 $n$ は1乃至5の整数であり、 $A$ は任意に置換されたフェニル又は任意に置換されたシクロアルキル環であり、 $X$ は直接結合、 $C_{1-4}$ アルキレン、 $C_{2-4}$ アルケニレン、アセチレン、 $-CO(O)-$ 、又は下式(i)の基であり、

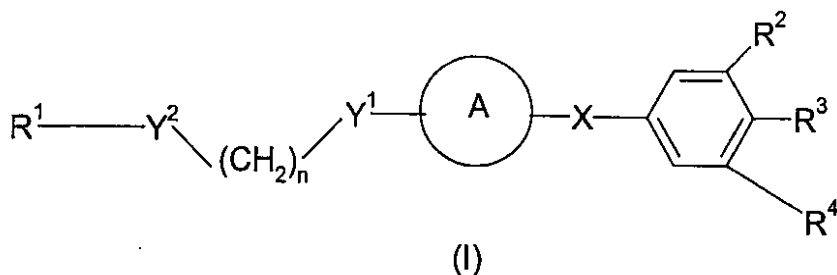
【化2】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下式 (I) の化合物。

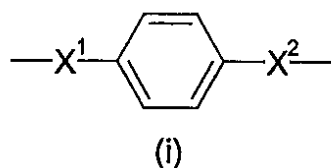
## 【化 1】



10

(式中、 $R^1$  は、アルキル又はアルケニルであり、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、独立して酸素又は硫黄から選択され、 $n$  は、1 乃至 5 の整数であり、 $A$  は、任意に置換されたフェニル又は任意に置換されたシクロアルキル環であり、 $X$  は、直接結合、 $C_{1-4}$  アルキレン、 $C_{2-4}$  アルケニレン、アセチレン、 $-CO(O)-$ 、又は下式 (i) の基であり、

## 【化 2】



20

(式中、 $X^1$  及び  $X^2$  は、独立して直接結合、 $C_{1-4}$  アルキレン、 $C_{2-4}$  アルケニレン、アセチレン又は  $CO(O)-$  から選択される。)

かつ、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、独立して水素、ハロ又はシアノから選択され、但し、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  の僅か 1 つまでが、水素であり、 $A$  が、未置換フェニルであり、 $Y^1$  及び  $Y^2$  が共に酸素である場合には、

(a)  $X$  が直接結合の場合には、 $R^2 \sim R^4$  は、 $R$  がエチルのときには 2 つのシアノ基又は 2 つのハロゲン原子以外を表し、

30

(b)  $X$  が  $-CO(O)-$  の場合には、 $R^2 \sim R^4$  は 1 つのハロゲン及び 1 つのシアノ基以外を表し、及び

(c)  $X$  がアセチレン基の場合には、 $R^2 \sim R^4$  は 1 つのシアノ基及び 2 つのハロゲン原子以外を表す。)

## 【請求項 2】

前記環  $A$  が、未置換 6 員環である請求項 1 記載の化合物。

## 【請求項 3】

前記環  $A$  が 1,4-フェニレン又は 1,4-シクロヘキシルである請求項 1 又は 2 記載の化合物

。

## 【請求項 4】

前記環  $A$  が、1,4-フェニレン基である請求項 3 記載の化合物。

40

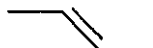
## 【請求項 5】

前記  $X$  が、請求項 1 記載の式 (i) の基であり、前記  $X^1$  及び  $X^2$  が、共に直接結合である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 6】

前記  $X$  が、下式 (iii)、(iv) 又は (v) の  $C_{2-4}$  アルケニレン連鎖である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の化合物。

## 【化 3】



(iii)



(iv)



(v)

## 【請求項 7】

前記Xが、直接結合、-C(=O)-又はアセチレンである請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 8】

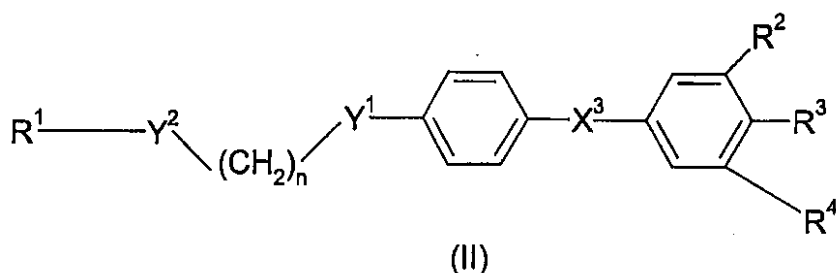
10

前記Xが、直接結合又はC(=O)-基である請求項 7 記載の化合物。

## 【請求項 9】

下式(II)の請求項 1 記載の化合物。

## 【化 4】



20

(式中、 $R^1$ 、 $Y^2$ 、 $n$ 、 $Y^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、請求項 1 記載のとおりであり、 $X^3$ は、直接結合、-C(=O)-又はアセチレンであり、請求項 1 に示された該当する但し書きに従う。)

## 【請求項 10】

前記 $X^3$ が、直接結合又はC(=O)-基である請求項 9 記載の化合物。

## 【請求項 11】

前記 $R^1$ が、 $C_{1-3}$ アルキルである請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 12】

前記 $Y^1$ 及び $Y^2$ が、酸素である請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の化合物。

30

## 【請求項 13】

前記 $n$ が 2 である請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 14】

前記 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の少なくとも 1 つが、フルオロである請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 15】

前記 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ が、すべてフルオロである請求項 14 記載の化合物。

## 【請求項 16】

前記 $R^3$ が、水素以外である請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 17】

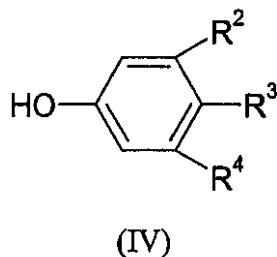
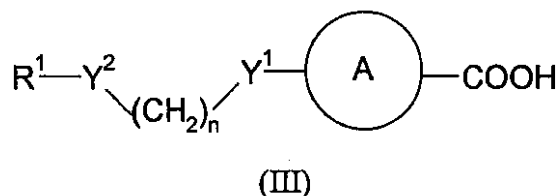
40

前記 $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ の 1 つが、シアノである請求項 1 乃至 14 又は 16 のいずれかに記載の化合物。

## 【請求項 18】

前記Xが、式-C(=O)-の基である請求項 1 記載の式(I)の化合物を調製する方法であって、下式(III)の化合物を下式(IV)の化合物と反応させることを含む方法。

## 【化 5】



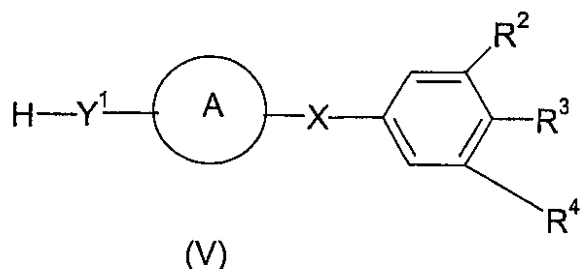
10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $A$ 及び $n$ は、式(I)に関して前述したとおりである。)

## 【請求項 19】

下式(V)の化合物

## 【化 6】

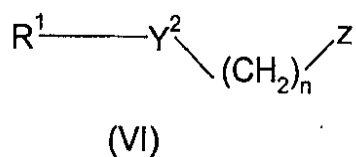


20

(式中、 $Y^1$ 、 $A$ 、 $X$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、請求項 1 記載のとおりである。)

を下式(VI)の化合物

## 【化 7】



30

(式中、 $R^1$ 、 $Y^2$ 及び $n$ は、式(I)に関して定義したとおりであり、 $Z$ は脱離基である。)  
と反応させることを含む、請求項 1 記載の式(I)の化合物を調製する方法。

## 【請求項 20】

請求項 1 乃至 17 のいずれかに記載の化合物を含む液晶混合物。

## 【請求項 21】

請求項 1 乃至 17 のいずれかに記載の化合物又は請求項 20 記載の混合物を含む液晶デバイス。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶の性質を有する新規化合物並びにその製法及びそれを含む液晶デバイスに関する。

“液晶”という用語は公知である。好ましくは使用温度、例えば -40 乃至 200 において、その構造が同様な方向に配列する化合物を言う。これらの物質は、種々のデバイス、特に液晶ディスプレイ、即ち、LCDに有用である。

液晶は種々の相において存在しうる。基本的には、特徴的な分子配列を有する 3 種類の 50

液晶物質が存在する。これらの種類は、ネマチック、キラルなネマチック（コレステリック）及びスメクチックである。

大ざっぱに言えば、ネマチック化合物の分子はバルク材料において特別な方向に配列（又は整列）する。スメクチック物質は、同様な方向に配列する上に、層内においても厳密に配列する。

幅広い範囲のスメクチック層にはスメクチックA及びスメクチックCが存在する。前者においては、分子は支持体に対して垂直に配列（配向）しているが、後者においては分子は支持体に傾斜している。温度の変化に伴って多くの液晶相を有する液晶物質もある。逆に一つの相しか持たない液相もある。例えば、液晶物質は等方相から冷却されると、等方性、ネマチック、スメクチックA、スメクチックC、固体の順に相を示す物質もある。物質がスメクチックAであると記載される場合には、物質は通常の使用温度範囲でスメクチックA相を有することを意味する。

そのような物質は、配列する能力及び電圧の影響下で配列を変化させうる能力が偏光の経路に影響を及ぼし、その結果液晶ディスプレイとなるディスプレイデバイスに特に有用である。これらは、腕時計、電卓、ディスプレイ板、コンピュータの画面、特にラップトップ型コンピュータの画面等のようなデバイスに幅広く使用されている。化合物が電圧の変化に応答する速度に影響を及ぼす化合物の性質には、分子寸法、粘度（ $\eta$ ）、双極子モーメント（ $\mu$ ）、導電率等が含まれる。

【背景技術】

【0002】

分子の片末端にアルコキシアルコキシ基を含む液晶化合物が、第EP-A-0047453号、第EP 0731155号、第EP-A-0385471号及び米国特許第4 707 296号のような多くの先行特許及び特許願に記載されている。

本出願人は、分子の一端におけるアルコキシアルコキシ基と、分子の他端における極性の高い多重置換環との組合せが特に良好な双極子モーメントを提供し、それがあつた種の液晶デバイスに特に有用であることを見いだした。

【発明の開示】

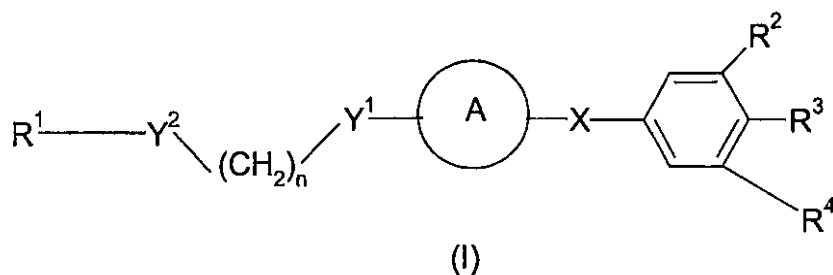
【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明によれば、下式(I)の化合物が提供される。

【0004】

【化1】



（式中、 $R^1$ はアルキル又はアルケニルであり、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は独立して酸素又は硫黄から選択され、 $n$ は1乃至5の整数であり、 $A$ は任意に置換されたフェニル又は任意に置換されたシクロアルキル環であり、 $X$ は直接結合、 $C_2$ 又は $C_4$ アルキレン、 $C_2$ 又は $C_4$ アルケニレン、アセチレン、 $-CO(O)-$ 、又は下式(i)の基であり、

【0005】

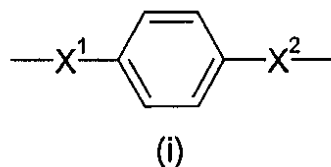
10

20

30

40

## 【化 2】



(式中、 $X^1$  及び  $X^2$  は独立して直接結合、 $C_{1-4}$  アルキレン、 $C_{2-4}$  アルケニレン、アセチレン又は  $CO(0)-$  から選択される。)

## 【0006】

10

かつ、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、独立して水素、ハロゲン又はシアノから選択され、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  の僅か 1 つまでが、水素であり、A が、未置換フェニルであり、 $Y^1$  及び  $Y^2$  が、共に酸素である場合には、

(a) X が直接結合の場合には、 $R^2 \sim R^4$  は、R がエチルのときには 2 つのシアノ基又は 2 つのハロゲン原子以外を表し、

(b) X が  $-CO(0)-$  の場合には、 $R^2 \sim R^4$  は 1 つのハロゲン及び 1 つのシアノ基以外を表し、及び

(c) X がアセチレン基の場合には、 $R^2 \sim R^4$  は 1 つのシアノ基及び 2 つのハロゲン原子以外を表す。)

## 【0007】

20

式 (I) の化合物は E 値が高い化合物であり、従って、液晶化合物、特にネマチック混合物の E 値を増大させるドーパントとして特に有用である。ある種の化合物、特に 3 個の環を有するそれらは、それ自体が液晶性を有する。

本明細書において使用されている“アルキル”という用語は、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を言い、20 個までの炭素原子を有する基が適し、10 個までの炭素原子を有する基が更に適し、6 個までの炭素原子を有する基が好ましい。“アルキレン”という用語は 2 価のアルキル基を言い、“シクロアルキル”は 3 個以上の炭素原子を有する環状構造のアルキル基を言う。“アルケニル”という用語は 2 乃至 20 個、好ましくは 2 乃至 10 個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状の不飽和連鎖を言う。“アルケニレン”という用語は 2 価のアルケニル基を言う。“アリール”という用語はフェニル及びナフチルのような芳香族環を言うが、好ましくはフェニルである。

30

“ハロ”という用語には、フルオロ、クロロ、プロモ又はヨードが含まれる。

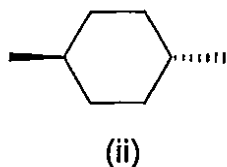
環 A の適する任意の置換基にはフルオロのようなハロが含まれる。好ましくは環 A は未置換である。

環 A は 6 員環が適し、特にフェニル又はシクロヘキシルが適する。基が芳香族である場合には、好ましくはそれらはパラ配向で結合しており、環が非芳香族である場合には 1,4-配向で結合している。従って、好ましい基 A は、1,4-フェニレン又は 1,4-シクロヘキシルである。A がシクロヘキシルのようなシクロアルキル環である場合には、利用可能な結合は、好ましくは下式 (ii) に表されるようなトランス関係である。

40

## 【0008】

## 【化 3】



## 【0009】

特に、式(I)の化合物においては、Aは1,4-フェニレン基である。

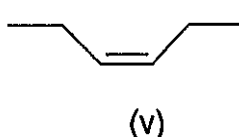
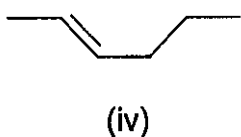
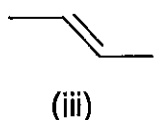
Xが式(i)の基の場合には、式(I)の化合物は、2個しか環を含まない式(I)の化合物と比較して低粘度である。しかしながら、そのような化合物の透明点は比較的高いであろう。 10

好ましくは、そのような化合物においては $X^1$ 及び $X^2$ は共に直接結合である。

Xが $C_{2-4}$ アルケニレン連鎖の場合には、それは下式(iii)、(iv)又は(v)の基が適する。

## 【0010】

## 【化 4】



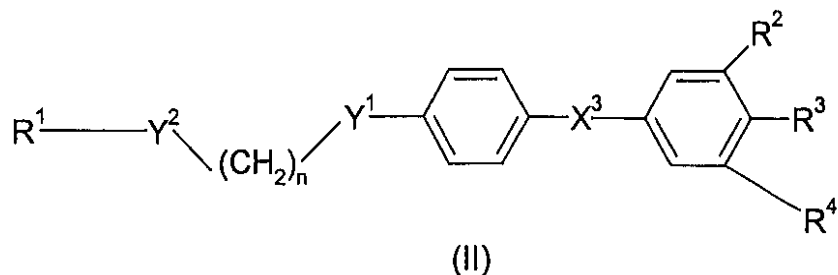
## 【0011】

特に、Xは直接結合、 $-CO(O)-$ 又はアセチレンであり、最も好ましくはXは直接結合又は基 $-CO(O)-$ である。特に、Xは基 $-CO(O)-$ である。

従って、式(I)の化合物の好ましい群は下式(II)の化合物である。

## 【0012】

## 【化 5】



(式中、 $R^1$ 、 $Y^2$ 、 $n$ 、 $Y^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は前述のとおりであり、 $X^3$ は直接結合、 $-CO(O)-$ 、アセチレンであり、最も好ましくは直接結合又は基 $-CO(O)-$ である。特に、 $X^3$ は基 $-CO(O)-$ である。)

## 【0013】

$R^1$ は $C_{1-10}$ アルキルが適し、好ましくは $C_{1-6}$ アルキルであり、最も好ましくはメチルのような $C_{1-3}$ アルキルである。

好ましくは $Y^1$ 及び $Y^2$ は酸素である。

好ましくは $n$ は2である。

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $/$ 又は $R^4$ がハロの場合には、クロロ又はフルオロが適し、最も好ましくはフルオロである。

好ましくは $R^3$ は水素以外である。

一実施態様においては、 $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ の一はシアノである。

特に好ましい実施態様においては、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は全てハロであり、特に全てフルオロである。

特に好ましい式(I)の化合物を以下の表1に示す。

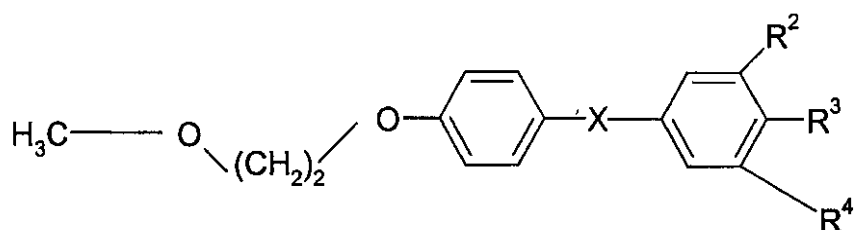
## 【0014】

20

30

40

## 【化6】



## 【0015】

## 【表1】

化合物番号	X	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
1	結合	F	CN	H
2	結合	CN	F	H
3	結合	F	F	H
4	C(O)O	F	CN	F
5	C(O)O	F	F	F

10

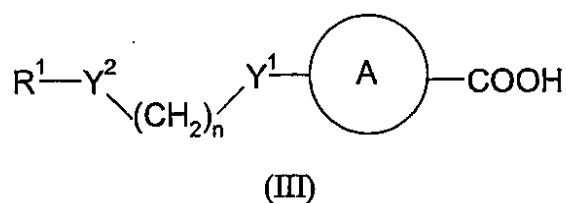
## 【0016】

式(I)の化合物は当業者に公知の方法により調製しうる。例えば、Xが式-C(O)O-のエステル結合の場合には、化合物は適する酸をフェノールと反応させることにより調製しうる。例えばこれらの化合物は、下式(III)の化合物を下式(IV)の化合物と反応させることにより調製しうる。

20

## 【0017】

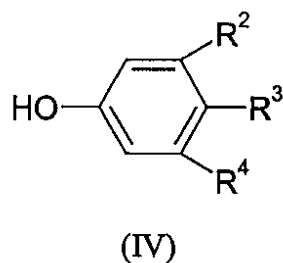
## 【化7】



30

## 【0018】

## 【化8】



40

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、A及びnは式(I)に関して前述したとおりである。)

## 【0019】

反応は、ジクロロメタンのような有機溶媒中、塩基及び/又はカップリング剤の存在下で実施するのが適する。特に反応はカップリング剤N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド、及び4-(ジメチルアミノ)ピリジンのような弱塩基の組合せを用いて実施しうる。

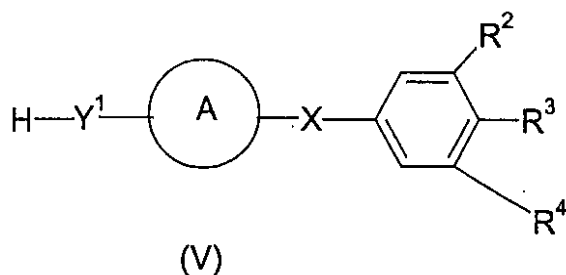
あるいは、式(I)の化合物は、下式(V)の化合物、

## 【0020】

50



## 【化 9】



(式中、 $Y^1$ 、 $A$ 、 $X$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は式(I)に関して前述したとおりである。)

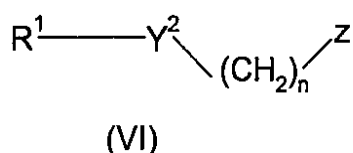
10

## 【0021】

を下式(VI)の化合物、

## 【0022】

## 【化10】



(式中、 $R^1$ 、 $Y^2$ 及び $n$ は式(I)に関して前述したとおりであり、 $Z$ は脱離基である。)

20

## 【0023】

と反応させることにより調製しうる。

反応は、ブタノン又はテトラヒドロフランのような有機溶媒中、炭酸カリウムのようなアルカリ金属の炭酸塩、及びヨウ化カリウムのようなアルカリ金属ヨダイドのような塩基、並びにアルカリ金属水素化物(例えば水素化ナトリウム)のような強塩基の存在下で実施するのが適する。適する脱離基 $Z$ には、クロロ、ブロモ又はヨードのようなハロ、メシレート及びトシレートが含まれ、特にブロモのようなハロ基である。

式(III)、(IV)、(V)及び(VI)の化合物は公知の化合物であるか又は文献に記載されている方法により公知の化合物から調製しうる。

本発明の液晶化合物は、式(I)の化合物を含む又は含まない液晶化合物との混合物として使用しうる。式(I)の化合物は高いE値を有し、ネマチック混合物のE値を増大させるためにドーパントとして使用しうる。ドーパントとしてネマチック混合物に添加される場合には、その粘度を増大させ、それにより応答時間を増大させる混合物の液晶性を破壊することなく、限界電圧を低下させるであろう。従って、それらは液晶ディスプレイ(LCD)セルを含む種々の液晶デバイスに使用しうる。それらは特に、低限界電圧及び使用電圧が必要とされるツイストネマチック(TN)-LCD及びスーパーツイストネマチック(STN)-LCDに有用である。そのようなデバイスは本発明の更なる面を形成する。

30

本発明を実施例により記載する。

## 【実施例1】

## 【0024】

## 表1中の化合物5の調製

## 工程1

## 4-(2-メトキシエトキシ)安息香酸の合成

4-ヒドロキシ安息香酸(3.00g、 $2.17 \times 10^{-2}$ モル)をエタノール( $15 \text{ cm}^3$ )及び水酸化カリウム(3.22g、 $5.64 \times 10^{-2}$ モル)の水( $5 \text{ cm}^3$ )溶液の混合物中に溶解させた。次いで溶液を穏やかに加熱し攪拌した後、1-ブロモ-2-メトキシエタン(3.22g、 $2.39 \times 10^{-2}$ モル)及びヨウ化カリウム(0.01g、 $6.02 \times 10^{-5}$ モル)をゆっくり添加した。次いで得られた反応混合物を還流(15時間)して溶媒を蒸発させ、得られた固体残留物を水( $50 \text{ cm}^3$ )に溶解させた。溶液をエーテルで洗浄し、次いで塩酸で強酸性とした。得られた沈殿物を単離し、エタノールから再結晶させた。収

50

量 1.36 g (32%)。

融点 = 154。

## 工程 2

### 4-(2-メトキシエトキシ)安息香酸3,4,5-トリフルオロフェニル(表1中の化合物5)の合成

0 において、3,4,5-トリフルオロフェノール(0.38 g、 $2.55 \times 10^{-3}$ モル)のジクロロメタン( $10 \text{ cm}^3$ )溶液を、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド(0.63 g、 $3.06 \times 10^{-3}$ モル)、4-(2-メトキシエトキシ)安息香酸(0.50 g、 $2.55 \times 10^{-3}$ モル)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン(0.03 g、 $2.55 \times 10^{-4}$ モル)のジクロロメタン( $5 \text{ cm}^3$ )溶液に添加して一昼夜攪拌し、濾過して沈殿物質(DCU)を除去し、濾液を減圧下で蒸発させた。溶離剤として1:1ジクロロメタン-石油エーテル(40~60)混合物を用い、シリカゲル上で粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エタノールから再結晶させた。収量0.32 g(38%)、GC純度(99.76%)。

融点 = 75。

表1中の化合物4を同様にして調製した。

## 【実施例2】

### 【0025】

### 3,4-ジフルオロ-4'-(2-メトキシエトキシ)ビフェニル(表1中の化合物3)の合成

3,4-ジフルオロ-1,1'-ビフェニル-4-オール(0.50 g、 $2.43 \times 10^{-3}$ モル)、1-ブromo-2-メトキシエタン(0.34 g、 $2.43 \times 10^{-3}$ モル)、ヨウ化カリウム(0.04 g、 $2.43 \times 10^{-4}$ モル)、炭酸カリウム(1.34 g、 $9.72 \times 10^{-3}$ モル)及びブタノン( $20 \text{ cm}^3$ )の混合物を還流下で一昼夜加熱した。混合物を濾過して無機物質を除去し、濾液を減圧下で蒸発させた。溶離剤としてジクロロメタンを用い、シリカゲル上で粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、ヘキサンから再結晶させると、純粋な(GC:100%)所望の生成物(0.15 g、23%)が得られた。

融点 = 57。CHN:予想 C 68.17%, H 5.34%。実測 C 68.01%, H 5.22%。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $_{400}$ : 3.47(3H, s), 3.79(2H, t), 4.17(2H, t), 7.00(2H, d t,  $J \sim 8.7\text{Hz}$ ), 7.15-7.26(2H, m), 7.30-7.35(1H, m), 7.44(2H, d t,  $J \sim 8.7\text{Hz}$ )。IR  $_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3001, 2935, 1608, 1510, 1456, 1266, 1231, 1129, 1062, 1033, 925, 862, 820, 524。MS  $m/z$ : 264( $\text{M}^+$ ,  $\text{M}^{100}$ ), 233( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}^+$ ), 206( $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_2\text{O}^+$ ), 188( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_2^+$ )。

## 【実施例3】

### 【0026】

### 4-フルオロ-4'-(2-メトキシエトキシ)ビフェニル-3-カルボニトリル(表1中の化合物2)の合成

ブタノン( $20 \text{ cm}^3$ )中で、4-フルオロ-4'-ヒドロキシ-1,1'-ビフェニル-3-カルボニトリル(0.50 g、 $2.35 \times 10^{-3}$ モル)、1-ブromo-2-メトキシエタン(0.33 g、 $2.35 \times 10^{-3}$ モル)、ヨウ化カリウム(0.04 g、 $2.35 \times 10^{-4}$ モル)及び炭酸カリウム(1.30 g、 $9.40 \times 10^{-3}$ モル)の混合物を反応させ、実施例2の化合物3に関して記載したようにして精製した。収量0.26 g(40%)、GC純度(100%)。

融点 = 94。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $_{400}$ : 3.44(3H, s), 3.79(2H, t), 4.17(2H, t), 7.02(2H, d t,  $J \sim 8.5\text{Hz}$ ), 7.23-7.27(1H, m), 7.43(2H, d t,  $J \sim 8.5\text{Hz}$ ), 7.72-7.76(2H, m)。IR  $_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2929, 2239, 1610, 1494, 1450, 1242, 1121, 1065, 926, 827, 533。MS  $m/z$ : 271( $\text{M}^+$ ,  $\text{M}^{100}$ ), 240( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OFN}^+$ ), 213( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OFN}^+$ )。

## 【実施例4】

### 【0027】

### 3-フルオロ-4'-(2-メトキシエトキシ)ビフェニル-4-カルボニトリル(表1中の化合物1)の合成

ブタノン( $20 \text{ cm}^3$ )中で、3-フルオロ-4'-ヒドロキシ-1,1'-ビフェニル-4-カルボニトリル 50

リル ( 0 . 5 0 g、 $2.35 \times 10^{-3}$  モル )、1-ブロモ-2-メトキシエタン ( 0 . 3 3 g、 $2.35 \times 10^{-3}$  モル )、ヨウ化カリウム ( 0 . 0 4 g、 $2.35 \times 10^{-4}$  モル ) 及び炭酸カリウム ( 1 . 3 0 g、 $9.40 \times 10^{-3}$  モル ) の混合物を反応させ、実施例 2 の化合物 3 に関して記載したようにして精製した。収量 0 . 4 0 g ( 6 3 % )、GC 純度 ( 9 9 . 8 6 % )。

融点 = 8 3 。 CHN: 予想 C 70.84 % , H 5.20 % , N 5.16 % . 実測 C 71.01 % , H 5.25 % , N 5.26 % .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.47(3H, s), 3.79(2H, t), 4.18(2H, t), 7.04(2H, d t, J ~ 8.5Hz), 7.41(2H, d quartet, J ~ 8.2Hz), 7.52(2H, d t, J ~ 8.5Hz), 7.64(1H, d d). IR  $\text{max}/\text{cm}^{-1}$ : 2934, 2234, 1614, 1493, 1438, 1257, 1123, 1062, 928, 822, 522. MS  $m/z$ : 271( $\text{M}^+$ ,  $\text{M}^{100}$ ), 240( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OFN}^+$ ), 213( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OFN}^+$ ).

10

#### 【実施例 5】

#### 【0028】

#### 性質

従来の方法及び装置を用いて、本発明の化合物の相転位温度 ( ) を調べた。結果を以下の表 2 にまとめる。

#### 【0029】

#### 【表 2】

化合物番号	Cr		I
1	•	83	•
2	•	94	•
3	•	57	•
4	•	72	•
5	•	75	•

20

#### 【0030】

#### 双極子モーメント

双極子モーメントを実験的に測定するか又は分子モデル化技術を用いて計算した。例えば、表 1 中の化合物 4 については、分子モデル化双極子モーメント  $\mu$  (D) は 8 . 5 0 であり、 $\mu$  は 7 . 6 3 デバイであると測定された。

30

#### 【実施例 6】

#### 【0031】

#### 混合物の液晶性

本発明の液晶を、エチル結合フェニルシクロヘキサンを含む一般的な液晶ホスト混合物に 1 0 % 添加し、従来の方法を用いて混合物の性質を調べた。

#### 透明点

透明点を測定し、結果を以下の表 3 に示した。

#### 【0032】

#### 【表 3】

混合物番号	混合物	透明点, °C
1	ホスト混合物	53.4
2	ホスト混合物 + 1 0 % 化合物 5	52.1
3	ホスト混合物 + 1 0 % 化合物 6	50.4

40

#### 【0033】

従って本発明の化合物は液晶混合物の透明点を低下させる効果を有する。

#### 複屈折測定

種々の温度における混合物の屈折率及び複屈折を測定し、結果を以下の表 4 及び 5 に示す。当業者には理解されるが、これらの表中の、“ne” は異常光屈折率を意味し、“no”

50

は常光線屈折率を意味する。測定はアッペ屈折計で測定した。

【 0 0 3 4 】

【 表 4 】

混合物 2 (表 3 参照)

温度, °C	ne	no	複屈折
50.91	1.48973	1.5492	0.05946
49.9	1.48896	1.55207	0.06311
44.96	1.48663	1.56377	0.07714
39.93	1.48625	1.57101	0.08476
34.98	1.48615	1.57782	0.09167
29.99	1.48675	1.58253	0.09578
25.06	1.48738	1.5876	0.10021
20.05	1.48801	1.5914	0.10338
15.06	1.48892	1.59548	0.10655
10.07	1.48996	1.59933	0.10937

10

【 0 0 3 5 】

【 表 5 】

混合物 3 (表 3 参照)

温度, °C	ne	no	複屈折
48.91	1.49196	1.54367	0.05171
44.95	1.48812	1.55547	0.06735
39.95	1.48665	1.56604	0.07939
34.98	1.48653	1.57292	0.08638
29.97	1.48667	1.57879	0.09212
25.06	1.48725	1.5838	0.09656
20.06	1.4879	1.58876	0.10085
15.05	1.4888	1.59258	0.10378
10.08	1.48962	1.59627	0.10665

20

30

【 0 0 3 6 】

これらの結果は、混合物に関して許容しうる複屈折の性質を示す。

#### スイッチング挙動

ポリイミド 3 2 アラインメントを用い、6  $\mu\text{m}$  のセル中で混合物のスイッチング挙動を測定した。結果を図 1 及び 2 に示す。図 1 は表 3 中の混合物 2 を用いた結果であり、図 2 は表 3 中の混合物 3 を用いた結果である。

#### 誘電異方性

前述の表 3 で定義した混合物の誘電異方性を測定し、結果を表 6 に示す。

40

【 0 0 3 7 】

【 表 6 】

混合物番号	Epar	$\epsilon_{\text{perp}}$	$\Delta \epsilon$
2	13.495	5.513	7.98
3		6.523	
1	12.95	5.13	7.82

【 図面の簡単な説明 】

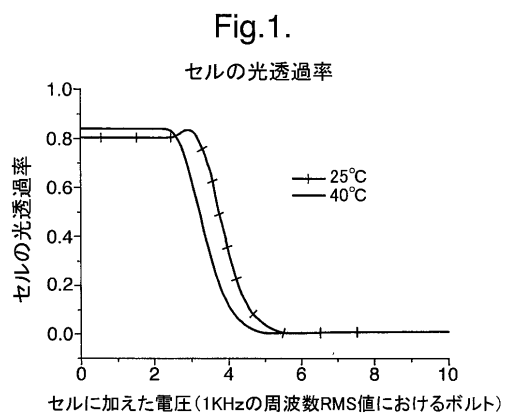
【 0 0 3 8 】

50

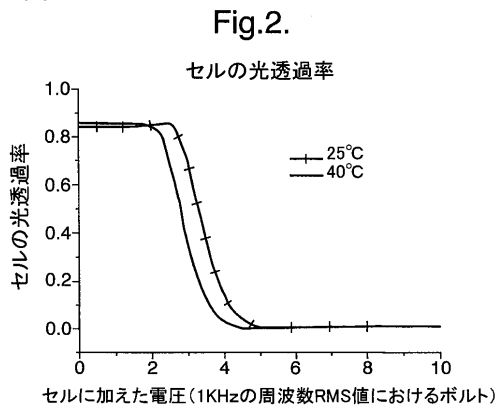
【図 1】表 3 中の混合物 2 を用いて測定したスイッチング挙動を示す。

【図 2】表 3 中の混合物 3 を用いて測定したスイッチング挙動を示す。

【図 1】



【図 2】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					International Application No PCT/GB 03/00305
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07C323/62 C07C323/12 C07C255/50 C07C255/55 C07C43/225 C07C43/192 C07C69/92 C07C69/757 C09K19/12 C09K19/14 C09K19/16 C09K19/18 C09K19/20 C09K19/30					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C09K					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
A	EP 0 047 453 A (CHISSO CORP) 17 March 1982 (1982-03-17) cited in the application claims; examples ---				1-21
A	US 4 707 296 A (SUGIMORI SHIGERU ET AL) 17 November 1987 (1987-11-17) cited in the application claims; examples ---				1-21
A	EP 0 731 155 A (CHISSO CORP) 11 September 1996 (1996-09-11) cited in the application claims; examples ---				1-21
-/--					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
24 April 2003			06/05/2003		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer  Serbetsoglou, A		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/GB 03/00305

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 385 471 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 5 September 1990 (1990-09-05) cited in the application claims; examples 1-12 ---	1
A	WO 87 07266 A (MERCK PATENT GMBH) 3 December 1987 (1987-12-03) page 4, line 20 -page 6, line 5; claims -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/GB 03/00305

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0047453	A	17-03-1982	JP 1477165 C	27-01-1989
			JP 57046952 A	17-03-1982
			JP 63021657 B	09-05-1988
			DD 201604 A5	27-07-1983
			DE 3162179 D1	15-03-1984
			EP 0047453 A1	17-03-1982
			US 4374748 A	22-02-1983
US 4707296	A	17-11-1987	JP 1042942 B	18-09-1989
			JP 1559780 C	31-05-1990
			JP 61076449 A	18-04-1986
EP 0731155	A	11-09-1996	JP 8245961 A	24-09-1996
			DE 69603760 D1	23-09-1999
			DE 69603760 T2	10-02-2000
			EP 0731155 A1	11-09-1996
EP 0385471	A	05-09-1990	JP 2229127 A	11-09-1990
			JP 2701426 B2	21-01-1998
			JP 2229129 A	11-09-1990
			JP 2701427 B2	21-01-1998
			JP 2233635 A	17-09-1990
			JP 2782762 B2	06-08-1998
			JP 2255636 A	16-10-1990
			JP 2701439 B2	21-01-1998
			JP 2273638 A	08-11-1990
			JP 2311441 A	27-12-1990
			JP 2715549 B2	18-02-1998
			JP 2715554 B2	18-02-1998
			JP 3017038 A	25-01-1991
			DE 69002775 D1	23-09-1993
			DE 69002775 T2	05-01-1994
			EP 0385471 A1	05-09-1990
			HK 1005313 A1	31-12-1998
			US 5178794 A	12-01-1993
WO 8707266	A	03-12-1987	DE 3617431 A1	26-11-1987
			WO 8707266 A2	03-12-1987
			EP 0270580 A1	15-06-1988



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 255/54	C 0 7 C 255/54	
C 0 9 K 19/12	C 0 9 K 19/12	
C 0 9 K 19/20	C 0 9 K 19/20	
C 0 9 K 19/30	C 0 9 K 19/30	
C 0 9 K 19/42	C 0 9 K 19/42	
G 0 2 F 1/13	G 0 2 F 1/13	5 0 0

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN, GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

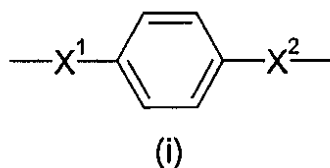
(72)発明者 ケリー スティーブン マルコム  
イギリス ハンプシャー エスオー１６ ７キューディー サウザンプトン チルワース ユニヴ  
ァーシティー パークウェイ チルワース サイエンス パーク メルク エヌビーエスシー

(72)発明者 ダフィー ウォーレン リー  
イギリス ハンプシャー エスオー１６ ７キューディー サウザンプトン チルワース ユニヴ  
ァーシティー パークウェイ チルワース サイエンス パーク メルク エヌビーエスシー

(72)発明者 キャンベル ニール レスター  
茨城県つくば市東光台５－９－９ ヨコヤマ ナノ ストラクチャード リキッド クリスタル  
プロジェクト

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB64 AC43 BB16 BE12 BE61 BJ50 BM30  
BM71 BP10 BP30 GN03 GP01 GP03 KA06 KC30 QN30  
4H027 BA01 BD19 BE05 CC04 CD04 CL04 CM04

## 【要約の続き】



(式中、 $X^1$  及び  $X^2$  は独立して直接結合、 $C_{1-4}$  アルキレン、 $C_{2-4}$  アルケニレン、アセチレン又は  $CO(O)$ -から選択される。)

かつ、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  の一より多くは水素ではないという条件で独立して水素、ハロ又はシアノから選択される。)

これらの化合物は双極子モーメントが高く、液晶混合物中にドーパントとして使用しうる。