(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3856508号
(P3856508)
(45)発行日　平成18年12月13日(2006.12.13)　(24)登録日　平成18年9月22日(2006.9.22)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 43/225	(2006.01)	C07C	43/225	C
C09K 19/18	(2006.01)	C09K	19/18	
G02F 1/13	(2006.01)	G02F	1/13	500

請求項の数 5　(全 30 頁)

(21)出願番号　特願平8-287088
(22)出願日　平成8年10月29日(1996.10.29)
(65)公開番号　特開平10-130188
(43)公開日　平成10年5月19日(1998.5.19)
審査請求日　平成15年3月11日(2003.3.11)

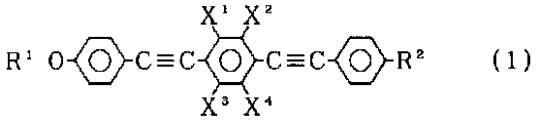
(73)特許権者　000108030
セイミケミカル株式会社
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎３丁目２番１０号
(74)代理人　100080159
弁理士　渡辺　望稔
(74)代理人　100090217
弁理士　三和　晴子
(74)代理人　100103584
弁理士　角田　衛
(72)発明者　橘　多聞
神奈川県茅ケ崎市茅ケ崎３丁目２番１０号
セイミケミカル株式会社内

審査官　藤原　浩子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トラン誘導体化合物およびその用途

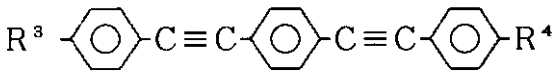
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下式（１）で表されるトラン誘導体化合物。ただし、式（１）におけるR^1、R^2、およびX^1～X^4は下記の意味を示す。
R^1：炭素数１～１０の直鎖の脂肪族炭化水素基。
R^2：水素原子または炭素数１～１０の直鎖の脂肪族炭化水素基。
X^1、X^2、X^3、およびX^4：それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子であり、かつ、X^1～X^4の１つ以上はフッ素原子。
【化１】



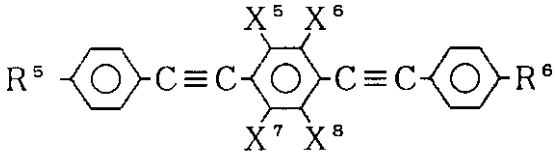
(1)

【請求項２】
前記脂肪族炭化水素基が、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基である請求項１に記載のトラン誘導体化合物。
【請求項３】
前記R^1およびR^2が炭素数１～１０の直鎖のアルキル基である請求項１または２のトラン誘導体化合物。
【請求項４】

請求項１～３のいずれかのトラン誘導体化合物を含有する液晶組成物。
【請求項５】
請求項４の液晶組成物を、電極付の基板間に挟持してなる、液晶電気光学素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、新規なトラン誘導体化合物およびそれを含有する液晶組成物、さらに該組成物を用いた液晶電気光学素子に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液晶電気光学素子は、時計、電卓をはじめ、近年では測定器、自動車用計器、複写器、カメラ、ＯＡ機器用表示装置、家電製品用表示装置等種々の用途に使用され始めており、各機種の動作環境に適応するために、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。
【０００３】
しかし、現在のところ、これらすべての特性を単独の材料で満たす材料はないため、複数の液晶、および、非液晶の材料を混合して液晶組成物としている。このため、各種特性のすべてではなく、１または２以上の特性に優れた液晶または非液晶の材料開発が望まれている。
【０００４】
液晶を用いた電気光学素子分野において、ツイストネマチック（ＴＮ）型セルでは、セル外観を損なう原因となるセル面での干渉縞の発生を防止するために、セルに充填される液晶材料の屈折率異方性値（Δｎ）とセル厚さ（ｄ：単位はμｍ）の積（Δｎｄ）をある特定の値に設定する必要がある。
【０００５】
Δｎｄの値が一定値に設定された場合、Δｎ値の大きな材料を使用すれば、ｄ値を小ならしめることができる。ｄ値が小となれば、応答時間（τ）は、よく知られた$\tau \propto d^2$の関係式に従って小となる。したがって、Δｎ値が大きな液晶材料は、応答速度が速く、しかも干渉縞のない液晶表示セルを製作するのに極めて有用である。
【０００６】
ところで、実用可能な液晶材料の多くは、通常、室温付近にネマチック相を有する化合物と、室温より高い温度領域にネマチック相を有する化合物とからなる数種またはそれ以上の成分を混合することにより調製されている。
【０００７】
また、最近では、液晶表示セルの応用製品の多様化に伴い、動作温度範囲を高温側に拡大した液晶材料が要求されており、このため、特にネマチック相－等方性液体相（Ｎ－Ｉ）転移温度（透明点；Ｔｃ）の高い化合物が必要とされている。
【０００８】
したがって、Δｎ値が大きく、Ｔｃが高く、さらに他の液晶または非液晶との相溶性に優れ、化学的にも安定な化合物を提供することは、応答速度が速く、動作温度範囲が広く、しかも干渉縞のない液晶表示セルを製作する上で極めて重要な課題である。
【０００９】
このような課題を解決するために、下記式（２）で表されるトラン誘導体化合物（特開平１－３０５０４０号公報）や、下記式（３）で表されるトラン誘導体化合物（特開平６－３１６５４１号公報）等が提案されている。なお式（２）において、R^3およびR^4はそれぞれ独立に炭素原子数１～１０のアルキル基を表し、式（３）において、R^5およびR^6はそれぞれ独立に炭素原子数１～１０の直鎖アルキル基を表し、X^5～X^8はそれぞれ独立にフッ素原子または水素原子を表す。
【００１０】
【化２】

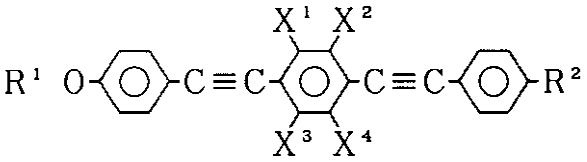


(2)



(3)

【００１１】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、式（２）で表される化合物は、他の液晶または非液晶との相溶性の点で不十分であり、液晶組成物への添加量が限定されるという問題があり、式（３）で表される化合物は、Ｔｃが低下してしまうという問題がある。
【００１２】
【課題を解決するための手段】
本発明は、上述の問題を解決すべくなされたものであり、Δｎ値が大きく、化学的にも安定であり、かつ高いＴｃを有すると同時に他の液晶または非液晶との相溶性にも優れた新規な材料を提供するものである。
【００１３】
すなわち、本発明は、下式（１）で表されるトラン誘導体化合物、および該化合物を含有する液晶組成物、さらに該組成物を用いた液晶電気光学素子を提供する。
【００１４】
ただし、式（１）におけるR^1、R^2、およびX^1～X^4は下記の意味を示す。
R^1：炭素数１～１０の直鎖の脂肪族炭化水素基。
R^2：水素原子または炭素数１～１０の直鎖の脂肪族炭化水素基。
X^1、X^2、X^3、およびX^4：それぞれ独立に、フッ素原子または水素原子であり、かつ、X^1～X^4の１つ以上はフッ素原子。
【００１５】
【化３】



(1)

【００１６】
【発明の実施の形態】
以下、本発明について詳述する。
本発明のトラン誘導体化合物は式（１）で表される。
式（１）において、R^1 は炭素原子数１～１０の脂肪族炭化水素基を表し；R^2 は水素原子または炭素原子数１～１０の脂肪族炭化水素基を表す。
ここで「脂肪族炭化水素基」とは、特に記載しない限り炭素原子と水素原子からなる基をいい、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基が好ましく用いられ、これらは直鎖、分岐鎖、環構造のいずれの構造であってもよいが、直鎖状の炭素原子数１～６のアルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基が特に好ましい。R^1 およびR^2 の具体例としては、実施例中に記載したものが挙げられる。
【００１７】
式（１）において、X^1 、X^2 、X^3 、およびX^4 はそれぞれ独立にフッ素原子または水素原子を表すが、X^1 ～X^4 のうち少なくとも１つはフッ素原子を表す。X^1 ～X^4 が結合する１，４－フェニレン基におけるフッ素原子の置換位置は、特に限定されない。
本発明の式（１）で表されるトラン誘導体化合物の具体例としては後述する実施例中に記

載するものが挙げられる。

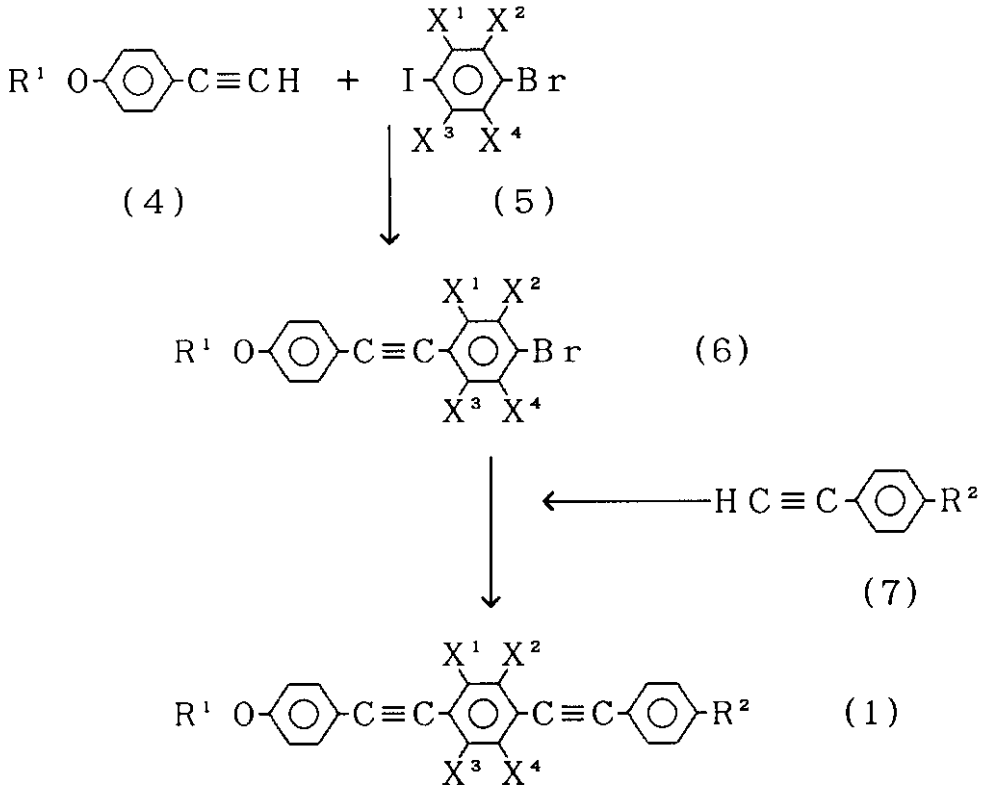
【００１８】

本発明の式（１）で表されるトラン誘導体化合物は、例えば、次の方法１または方法２に従って製造することができる。なお、下記式中、R^1、R^2、X^1、X^2、X^3、X^4は、式（１）における意味と同じ意味を示す。

【００１９】

【化４】

［方法１］



【００２０】

すなわち、方法１においては、目的化合物に対応するフェニルアセチレン誘導体（４）と４－ブロモヨードベンゼン誘導体（５）とを、トリエチルアミン等の塩基の存在下、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム等のパラジウム触媒およびヨウ化第一銅を触媒として、－５０～５０℃で反応させることにより、４－ブロモヨードベンゼン誘導体（５）のヨウ素部位と選択的に反応させて化合物（６）を得る。

【００２１】

次いで、得られた化合物（６）と、目的化合物に対応するフェニルアセチレン誘導体（７）とを、トリエチルアミン等の塩基の存在下、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム等のパラジウム触媒およびヨウ化第一銅を触媒として、室温付近の温度で反応させることにより、目的とする式（１）の化合物を得ることができる。

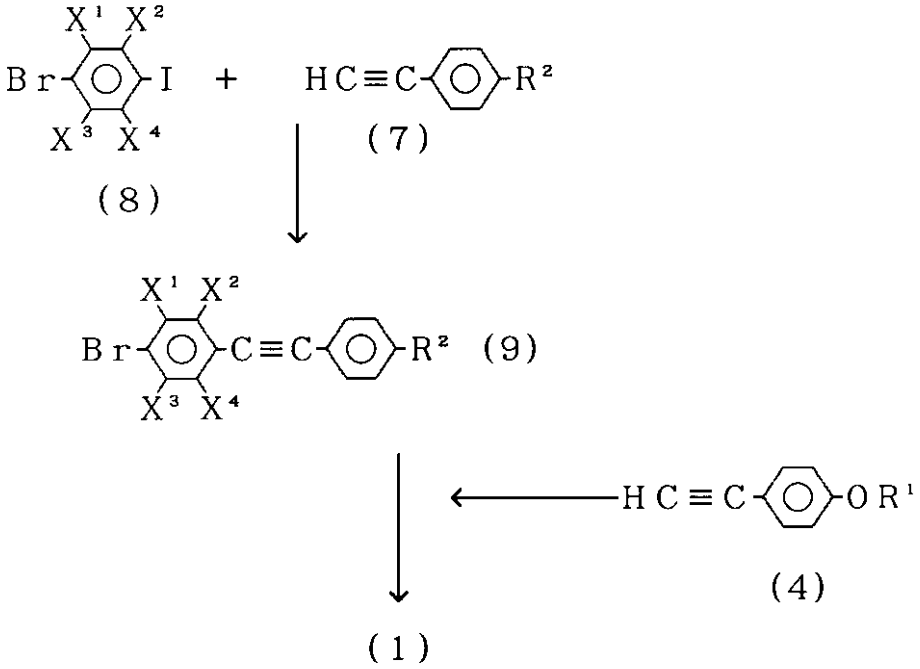
【００２２】

また、方法２においては、目的化合物に対応するフェニルアセチレン誘導体（７）と、４－ブロモヨードベンゼン誘導体（８）とを－５０～５０℃で反応させることにより、ヨウ素部位と選択的に反応させて化合物（９）を得る。得られた化合物（９）と目的化合物に対応するフェニルアセチレン誘導体（４）とを室温付近の温度で反応させることにより、目的とする式（１）の化合物を得ることができる。

【００２３】

【化５】

［方法２］



【００２４】
なお、本発明の式（１）のトラン誘導体化合物の製造方法は、上記の製造方法に限定されず、種々の製造方法が採用され得る。
【００２５】
式（１）のトラン誘導体化合物は、液晶化合物として有用な化合物である。該化合物は、Δｎ値が大であるとともに、Ｔｃ値が高く、また、化学的にも安定なだけでなく、特に他の液晶、または、非液晶等の他の材料との相溶性に優れる新規な材料である。したがって、該化合物を液晶組成物に含ませることによって、優れた液晶組成物とすることができる。例えば、従来の液晶組成物に式（１）のトラン誘導体化合物を含ませた液晶組成物は、Δｎを大きくし、動作温度範囲を高温側に拡大することができる。
【００２６】
液晶組成物とする場合には、通常は、式（１）のトラン誘導体化合物の少なくとも１種を、他の液晶化合物、非液晶質化合物、またはこれらの混合物に含ませる。液晶組成物中の式（１）のトラン誘導体化合物の量は、用途、使用目的、他の化合物の種類等によって適宜変更され得るが、通常の場合には、組成物の１００重量部中に０．１～５０重量部程度が好ましく、特に０．１～１０重量部が好ましい。
【００２７】
液晶組成物中に含ませる他の化合物としては、液晶組成物の用途、要求性能等により異なるが、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。
【００２８】
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製する成分、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せ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R^7、R^8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は１，４－フェニレン基、Ｃｙはトランス－１，４－シクロヘキシレン基を表す。

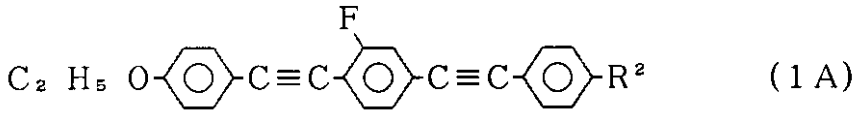
【００２９】
【化６】
$R^7-Cy-Cy-R^8$ 、
$R^7-Cy-Ph-R^8$ 、
$R^7-Ph-Ph-R^8$ 、
$R^7-Ph-C\equiv C-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-COO-Ph-R^8$ 、
$R^7-Ph-COO-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-CH=CH-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-CH^2\ CH^2-Ph-R^8$ 、
$R^7-Ph-CH^2\ CH^2-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-Ph-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-Ph-C\equiv C-Ph-R^8$ 、
$R^7-Ph-Ph-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-Ph-Ph-Cy-R^8$ 、
$R^7-Ph-Ph-C\equiv C-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-COO-Ph-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-Ph-COO-Ph-R^8$ 、
$R^7-Cy-COO-Ph-COO-Ph-R^8$ 、
$R^7-Ph-COO-Ph-COO-Ph-R^8$ 、
$R^7-Ph-COO-Ph-OCO-Ph-R^8$ 。
【００３０】
また、液晶組成物中に含ませ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。
【００３１】
本発明のトラン誘導体化合物を含む液晶組成物は、注入等の方法で液晶セルに導入し、さらに電極付の基板間に挟持されて液晶電気光学素子とせしめる。該液晶電気光学素子は、ツイストネマチック（ＴＮ）方式、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、二周波駆動方式、強誘電性液晶表示方式等の種々のモードで使用することができる。
【００３２】
代表的な液晶電気光学素子としては、ＴＮ型液晶電気光学素子が挙げられる。なお、ここでいう液晶電気光学素子は、表示用途以外、例えば、調光窓、光シャッタ、偏光変換素子等の用途にも使用することができる。
上記の液晶電気光学素子は、以下の方法で得ることができる。まず、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、その上に$In_2O_3-SnO_2$（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、配向処理する。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。
【００３３】
さらこの空セルに、本発明の液晶組成物を注入し、注入口を封止剤で封止して液晶セルを構成する。液晶セルには、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等を積層し、次に、文字、図形等を印刷したり、ノングレア加工等をして液晶電気光学素子とする。

【００３４】
なお、上述の説明は、液晶電気光学素子の基本的な構成および製法を示したに過ぎず、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、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、種々の構成のものを使用することができる。
【００３５】
さらに、液晶電気光学素子は、上記のＴＮ型以外のモード以外のモードにも使用することができ、具体的には、例えば高ツイスト角のスーパーツイストネマチック（ＳＴＮ）型液晶電気光学素子、多色性色素を用いたゲスト－ホスト（ＧＨ）型液晶電気光学素子、強誘電性液晶電気光学素子等が挙げられる。また、電気的にではなく、熱による書き込みをするタイプのものにも用いられる。
【００３６】
【実施例】
［実施例１－１］　１－（４’－エトキシフェニルエチニル）－４－（４’’－プロピルフェニルエチニル）－２－フルオロベンゼンの合成例
２－フルオロ－４－ブロモヨードベンゼン５．４ｇ（１８ｍｍｏｌ）をトリエチルアミン３０ｍｌに溶解し、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム０．４２ｇ（０．３６ｍｍｏｌ）およびヨウ化第一銅０．１０ｇ（０．５４ｍｍｏｌ）を添加した後、４－エトキシフェニルアセチレン２．６ｇ（１８ｍｍｏｌ）を１０℃以下で滴下し、同温度で１時間撹拌した。
【００３７】
次いでこの反応液を氷水１００ｍｌおよび濃塩酸３０ｍｌの混合液中に撹拌しながら加え、トルエンにて抽出後、水洗、乾燥を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／トルエン展開）により精製し、溶媒留去後、エタノールにより再結晶を行い、２－フルオロ－４－ブロモ－４’－エトキシトラン３．５ｇ（１１ｍｍｏｌ）を得た（収率６１％）。この化合物の融点は７９．２℃であった。
【００３８】
この化合物２．５ｇ（７．８ｍｍｏｌ）および４－プロピルフェニルアセチレン１．７ｇ（１２ｍｍｏｌ）をトリエチルアミン３０ｍｌに溶解し、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム０．１８ｇ（０．１６ｍｍｏｌ）およびヨウ化第一銅０．０４５ｇ（０．２３ｍｍｏｌ）を添加した後、６５℃で２時間撹拌した。
【００３９】
次いでこの反応液を氷水１００ｍｌおよび濃塩酸３０ｍｌの混合液中に撹拌しながら加え、クロロホルムにて抽出後、水洗、乾燥を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／トルエン展開）により精製し、溶媒留去後、メタノール－トルエン混合溶媒により２回再結晶を行い、目的とする標記化合物１．９ｇ（５．０ｍｍｏｌ）を得た（収率６４％）。この化合物の融点（Ｃ－Ｎ転移温度）は１３３．１℃、Ｔｃ（Ｎ－Ｉ転移温度）は２５９．７℃であった。
【００４０】
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$ 溶媒、ＴＭＳ基準）　δ（ｐｐｍ）：０．８９（ｔｒｉｐｌｅｔ、$CH_3CH_2CH_2$－、３Ｈ）、１．３７（ｔｒｉｐｌｅｔ、CH_3CH_2O－、３Ｈ）、１．５２～１．６７（ｍｕｌｔｉｐｌｅｔ、$CH_3CH_2CH_2$－、２Ｈ）、２．５４（ｔｒｉｐｌｅｔ、$CH_3CH_2CH_2$－、２Ｈ）、３．９８（ｑｕａｒｔｅｔ、－CH_2O－、２Ｈ）、６．７６～７．４２（ｍｕｌｔｉｐｌｅｔ、ａｒｏｍａｔｉｃ、１１Ｈ）。
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（$CDCl_3$、$CFCl_3$ 基準）　δ（ｐｐｍ）：－１１０．６９～－１１０．７９（ｍｕｌｔｉｐｌｅｔ）。
ＭＳ　　ｍ／ｅ　３８２（M^+）。
【００４１】
［実施例１－２］

実施例１－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに、対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^{2}が表１に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ａに示す化合物を得た。ただし、式１Ａ中、R^{2}はそれぞれ表１に示す基を表す。
なお、以下の実施例中に記載される化合物の例示において、R^{1}またはR^{2}がアルキル基である場合の構造は直鎖構造であることを示す。

【００４２】

【化７】



(1A)

【００４３】

【表１】

式No.	R^2
1A−1	$-CH_3$
1A−2	$-C_2H_5$
1A−3	$-C_4H_9$
1A−4	$-C_5H_{11}$
1A−5	$-C_6H_{13}$
1A−6	$-C_7H_{15}$
1A−7	$-C_8H_{17}$
1A−8	$-C_9H_{19}$
1A−9	$-C_{10}H_{21}$
1A−10	$-CH_2CH=CH_2$
1A−11	$-CH_2CH_2CH=CH_2$
1A−12	$-CH_2CH_2CH=CHCH_3$
1A−13	$-C\equiv CCH_3$
1A−14	$-C\equiv CCH_2CH_3$
1A−15	$-C\equiv CCH_2CH_2CH_3$
1A−16	$-C\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_3$

【００４４】

［実施例１－３］

実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに、対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^{1}が表２に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｂに示す化合物を得た。ただし、式１Ｂ中、R^{1}はそれぞれ表２に示す基を表す。

【００４５】

【表２】

式No.	R^1
1B－1	H_3C-
1B－2	C_3H_7-
1B－3	C_4H_9-
1B－4	$C_5H_{11}-$
1B－5	$C_6H_{13}-$
1B－6	$C_7H_{15}-$
1B－7	$C_8H_{17}-$
1B－8	$C_9H_{19}-$
1B－9	$C_{10}H_{21}-$
1B－10	$CH_2=CHCH_2-$
1B－11	$CH_3CH=CHCH_2-$
1B－12	$CH_3CH_2CH=CHCH_2-$

【００４６】
［実施例１－４］
実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－メトキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1がメチル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）においてR^2が表３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｃに示す化合物を得た。ただし、式１Ｃ中、R^2はそれぞれ表３に示す基を表す。
【００４７】
［実施例１－５］
実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－プロポキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1がプロピル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2が表３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｄに示す化合物を得た。ただし、式１Ｄ中、R^2はそれぞれ表３に示す基を表す。
【００４８】
［実施例１－６］
実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ブトキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1がブチル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2が表３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｅに示す化合物を得た。ただし、式１Ｅ中、R^2はそれぞれ表３に示す基を表す。
【００４９】
［実施例１－７］
実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ペンチルオキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1がペンチル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2

が表３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｆに示す化合物を得た。ただし、式１Ｆ中、R^2 はそれぞれ表３に示す基を表す。

【００５０】

［実施例１－８］

実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ヘキシルオキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1 がヘキシル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｇに示す化合物を得た。ただし、式１Ｇ中、R^2 はそれぞれ表３に示す基を表す。

【００５１】

［実施例１－９］

実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ヘプチルオキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1 がヘプチル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｈに示す化合物を得た。ただし、式１Ｈ中、R^2 はそれぞれ表４に示す基を表す。

【００５２】

［実施例１－１０］

実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－オクチルオキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1 がオクチル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｊに示す化合物を得た。ただし、式１Ｊ中、R^2 はそれぞれ表４に示す基を表す。

【００５３】

［実施例１－１１］

実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ノニルオキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1 がノニル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｋに示す化合物を得た。ただし、式１Ｋ中、R^2 はそれぞれ表４に示す基を表す。

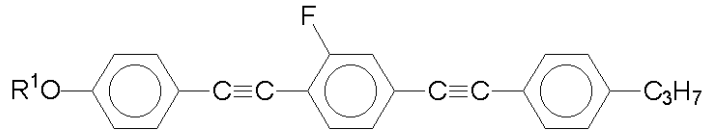
【００５４】

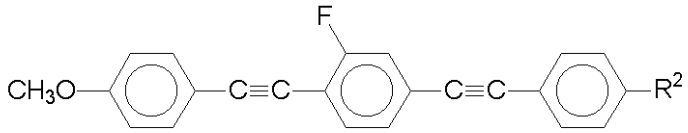
［実施例１－１２］

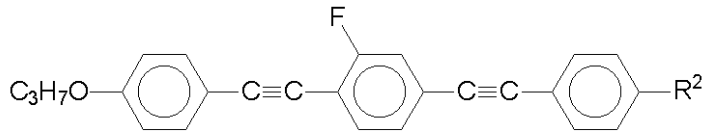
実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに４－デシルオキシフェニルアセチレン〔式（４）においてR^1 がデシル基である化合物〕を用い、さらに４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式１Ｌに示す化合物を得た。ただし、式１Ｌ中、R^2 はそれぞれ表４に示す基を表す。

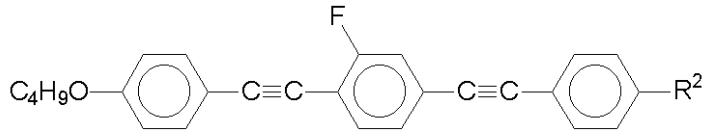
【００５５】

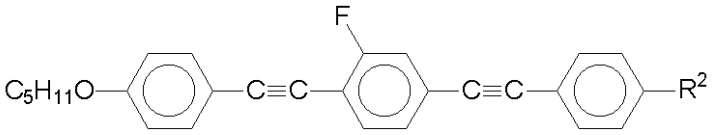
【化８】

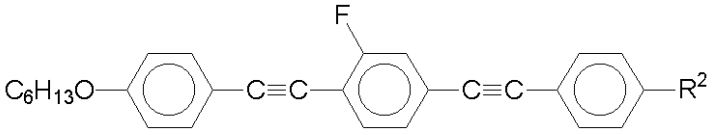

(1B)

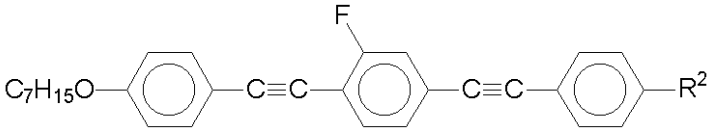

(1C)

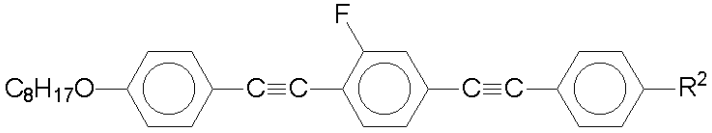

(1D)

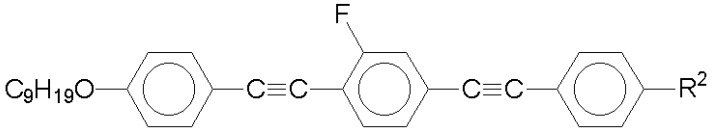

(1E)

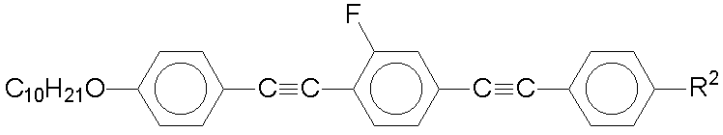

(1F)


(1G)


(1H)


(1J)


(1K)


(1L)

【００５６】

【表３】

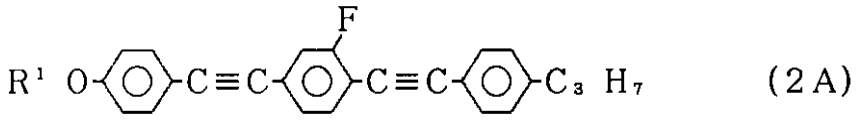
式No.	式No.	式No.	式No.	式No.	R^2
1C－1	1D－1	1E－1	1F－1	1G－1	$-CH_3$
1C－2	1D－2	1E－2	1F－2	1G－2	$-C_2H_5$
1C－3	1D－3	1E－3	1F－3	1G－3	$-C_4H_9$
1C－4	1D－4	1E－4	1F－4	1G－4	$-C_5H_{11}$
1C－5	1D－5	1E－5	1F－5	1G－5	$-C_6H_{13}$
1C－6	1D－6	1E－6	1F－6	1G－6	$-C_7H_{15}$
1C－7	1D－7	1E－7	1F－7	1G－7	$-C_8H_{17}$
1C－8	1D－8	1E－8	1F－8	1G－8	$-C_9H_{19}$
1C－9	1D－9	1E－9	1F－9	1G－9	$-C_{10}H_{21}$

【００５７】
【表４】

式No.	式No.	式No.	式No.	R^2
1H－1	1J－1	1K－1	1L－1	$-CH_3$
1H－2	1J－2	1K－2	1L－2	$-C_2H_5$
1H－3	1J－3	1K－3	1L－3	$-C_4H_9$
1H－4	1J－4	1K－4	1L－4	$-C_5H_{11}$
1H－5	1J－5	1K－5	1L－5	$-C_6H_{13}$
1H－6	1J－6	1K－6	1L－6	$-C_7H_{15}$
1H－7	1J－7	1K－7	1L－7	$-C_8H_{17}$
1H－8	1J－8	1K－8	1L－8	$-C_9H_{19}$
1H－9	1J－9	1K－9	1L－9	$-C_{10}H_{21}$

【００５８】
［実施例２－１］　１－（４’－エトキシフェニルエチニル）－４－（４’’－プロピルフェニルエチニル）－３－フルオロベンゼンの合成例
実施例１－１の４－エトキシフェニルアセチレン〔式（４）。R^1 がエチル基〕の代わりに４－プロピルフェニルアセチレン〔式（７）。R^2 がプロピル基〕を用い、実施例１－１と同様に反応させることにより、２－フルオロ－４－ブロモ－４’－プロピルトラン２．８ｇ（８．８ｍｍｏｌ）を得た（収率７２％）。
【００５９】
この化合物と、実施例１－１の４－プロピルフェニルアセチレン〔式（７）。R^2 がプロピル基〕の代わりに４－エトキシフェニルアセチレン〔式（４）。R^1 がエチル基〕を用

い、実施例１－１と同様の方法で反応させることにより、目的とする標記化合物２．０ｇ（５．１ｍｍｏｌ）を得た（収率５８％）。
ＭＳ　ｍ／ｅ　３８２（M^+）。
【００６０】
［実施例２－２］
実施例２－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに、対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表５に示される化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ａに示す化合物を得た。ただし、式２Ａ中、R^1はそれぞれ表５に示す基を表す。
【００６１】
【化９】



(2A)

【００６２】
【表５】

式No.	R^1
2A－1	CH_3 －
2A－2	C_3H_7 －
2A－3	C_4H_9 －
2A－4	C_5H_{11}－
2A－5	C_6H_{13}－
2A－6	C_7H_{15}－
2A－7	C_8H_{17}－
2A－8	C_9H_{19}－
2A－9	$C_{10}H_{21}$－
2A－10	$CH_2=CHCH_2$ －
2A－11	$CH_3CH=CHCH_2$ －
2A－12	$CH_3CH_2CH=CHCH_2$ －

【００６３】
［実施例２－３］
実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－メチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がメチル基である化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表６に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｂに示す化合物を得た。ただし、式２Ｂ中、R^1はそれぞれ表６に示す基を表す。
【００６４】
［実施例２－４］

実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－エチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^{2}がエチル基の化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^{1}が表６に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｃに示す化合物を得た。ただし、式２Ｃ中、R^{1}はそれぞれ表６に示す基を表す。

【００６５】

［実施例２－５］

実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ブチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^{2}がブチル基である化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^{1}が表６に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｄに示す化合物を得た。ただし、式２Ｄ中、R^{1}はそれぞれ表６に示す基を表す。

【００６６】

［実施例２－６］

実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ペンチルフェニルアセチレン〔式（７）においてＲ２がペンチル基である化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^{1}が表６に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｅに示す化合物を得た。ただし、式２Ｅ中、R^{1}はそれぞれ表６に示す基を表す。

【００６７】

［実施例２－７］

実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ヘキシルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^{2}がヘキシル基である化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^{1}が表６に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｆに示す化合物を得た。ただし、式２Ｆ中、R^{1}はそれぞれ表６に示す基を表す。

【００６８】

［実施例２－８］

実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ヘプチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^{2}がヘプチル基である化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^{1}が表７に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｇに示す化合物を得た。ただし、式２Ｇ中、R^{1}はそれぞれ表７に示す基を表す。

【００６９】

［実施例２－９］

実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－オクチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^{2}がオクチル基である化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^{1}が表７に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｈに示す化合物を得た。ただし、式２Ｈ中、R^{1}はそれぞれ表７に示す基を表す。

【００７０】

［実施例２－１０］

実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ノニルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^{2}がノニル基である化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^{1}が表７に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｊに示す化合物を得た。ただし、式２Ｊ中、R^{1}はそれぞれ表７に示す基を表す。

【００７１】

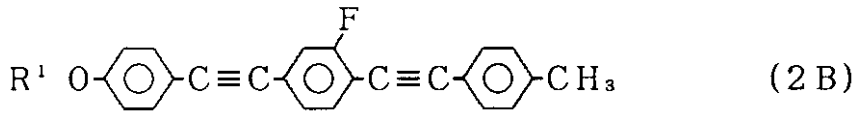
［実施例２－１１］

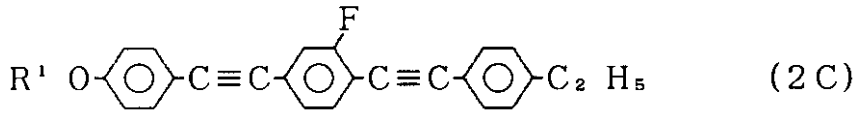
実施例２－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－デシルフェニルアセチレ

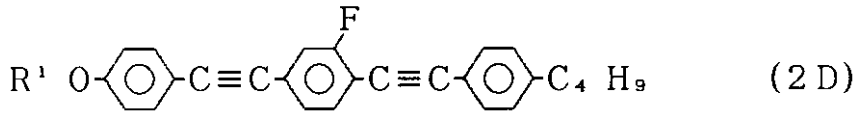
ン〔式（７）においてR[2]がデシル基である化合物〕を用い、また、４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR[1]が表７に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式２Ｋに示す化合物を得た。ただし、式２Ｋ中、R[1]はそれぞれ表７に示す基を表す。

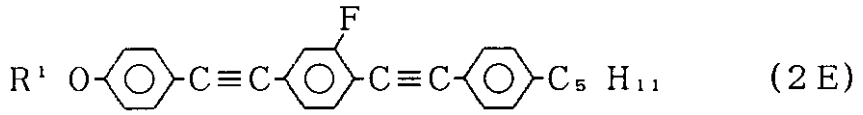
【００７２】

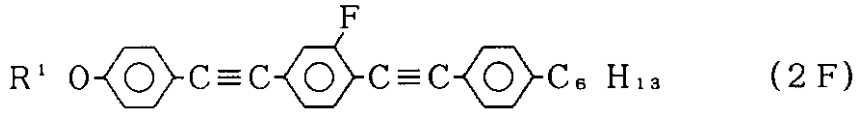
【化１０】

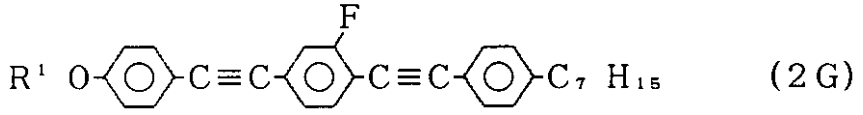

(2B)

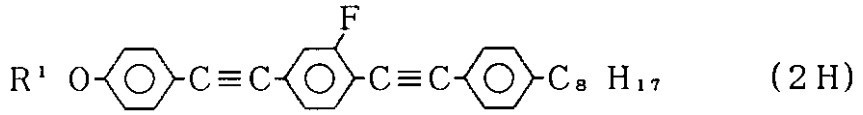

(2C)

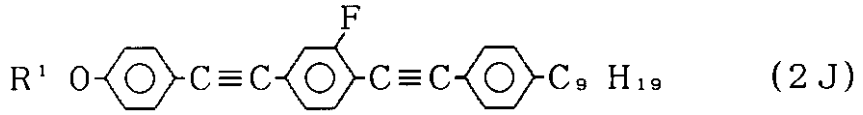

(2D)

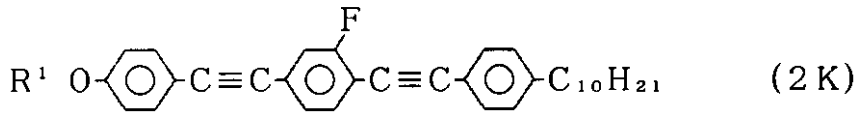

(2E)


(2F)


(2G)


(2H)


(2J)


(2K)

【００７３】

【表６】

式No.	式No.	式No.	式No.	式No.	R^1
2B－1	2C－1	2D－1	2E－1	2F－1	CH_3 －
2B－2	2C－2	2D－2	2E－2	2F－2	C_2H_5 －
2B－3	2C－3	2D－3	2E－3	2F－3	C_3H_7 －
2B－4	2C－4	2D－4	2E－4	2F－4	C_4H_9 －
2B－5	2C－5	2D－5	2E－5	2F－5	C_5H_{11}－
2B－6	2C－6	2D－6	2E－6	2F－6	C_6H_{13}－
2B－7	2C－7	2D－7	2E－7	2F－7	C_7H_{15}－
2B－8	2C－8	2D－8	2E－8	2F－8	C_8H_{17}－
2B－9	2C－9	2D－9	2E－9	2F－9	C_9H_{19}－
2B－10	2C－10	2D－10	2E－10	2F－10	$C_{10}H_{21}$－

【００７４】
【表７】

式No.	式No.	式No.	式No.	R^1
2G－1	2H－1	2J－1	2K－1	CH_3 －
2G－2	2H－2	2J－2	2K－2	C_2H_5 －
2G－3	2H－3	2J－3	2K－3	C_3H_7 －
2G－4	2H－4	2J－4	2K－4	C_4H_9 －
2G－5	2H－5	2J－5	2K－5	C_5H_{11}－
2G－6	2H－6	2J－6	2K－6	C_6H_{13}－
2G－7	2H－7	2J－7	2K－7	C_7H_{15}－
2G－8	2H－8	2J－8	2K－8	C_8H_{17}－
2G－9	2H－9	2J－9	2K－9	C_9H_{19}－
2G－10	2H－10	2J－10	2K－10	$C_{10}H_{21}$－

【００７５】
［実施例３－１］　１－（４’－エトキシフェニルエチニル）－４－（４’’－プロピルフェニルエチニル）－２，３－ジフルオロベンゼンの合成例
実施例１－１における２－フルオロ－４－ブロモヨードベンゼンの代わりに２，３－ジフルオロ－４－ブロモヨードベンゼンを用い、これを４－エトキシフェニルアセチレンを実施例１－１と同様の方法で反応させることにより、２，３－ジフルオロ－４－ブロモ－４

’－エトキシトラン　１．８ｇ（５．３ｍｍｏｌ）を得た（収率５８％）。
この化合物と、４－プロピルフェニルアセチレンを、実施例１－１と同様の方法で反応させることにより、目的とする標記化合物０．８ｇ（２．０ｍｍｏｌ）を得た（収率３８％）。
ＭＳ　　ｍ／ｅ　４００（M^+）。
【００７６】
［実施例３－２］
実施例３－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに、対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１１に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ａに示す化合物を得た。ただし、式３Ａ中、R^1はそれぞれ表１１に示す基を表す。
【００７７】
［実施例３－３］
実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－メチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がメチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１１に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ｂに示す化合物を得た。ただし、式３Ｂ中、R^1はそれぞれ表１１に示す基を表す。
【００７８】
［実施例３－４］
実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－エチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がエチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１１に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ｃに示す化合物を得た。ただし、式３Ｃ中、R^1はそれぞれ表１１に示す基を表す。
【００７９】
［実施例３－５］
実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ブチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がブチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１１に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ｄに示す化合物を得た。ただし、式３Ｄ中、R^1はそれぞれ表１１に示す基を表す。
【００８０】
［実施例３－６］
実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ペンチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がペンチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１１に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ｅに示す化合物を得た。ただし、式３Ｅ中、R^1はそれぞれ表１１に示す基を表す。
【００８１】
［実施例３－７］
実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ヘキシルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がヘキシル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１２に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ｆに示す化合物を得た。ただし、式３Ｆ中、R^1はそれぞれ表１２に示す基を表す。
【００８２】
［実施例３－８］
実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ヘプチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がヘプチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフ

ェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１２に示される基である〕を用いて同様に反応させ、式３Ｇに示す化合物を得た。ただし、式３Ｇ中、R^1はそれぞれ表１２に示す基を表す。

【００８３】

［実施例３－９］

実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－オクチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がオクチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１２に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ｈに示す化合物を得た。ただし、式３Ｈ中、R^1はそれぞれ表１２に示す基を表す。

【００８４】

［実施例３－１０］

実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ノニルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がノニル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１２に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ｊに示す化合物を得た。ただし、式３Ｊ中、R^1はそれぞれ表１２に示す基を表す。

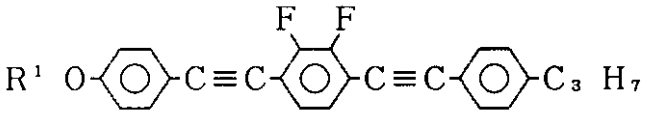
【００８５】

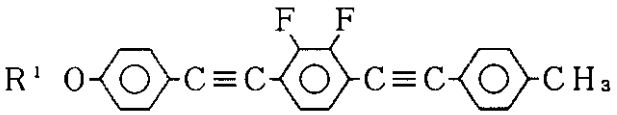
［実施例３－１１］

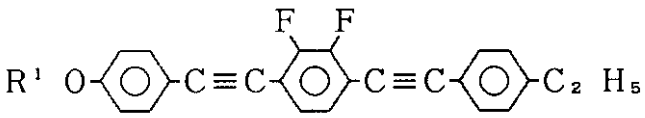
実施例３－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－デシルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がデシル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１２に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式３Ｋに示す化合物を得た。ただし、式３Ｋ中、R^1はそれぞれ表１２に示す基を表す。

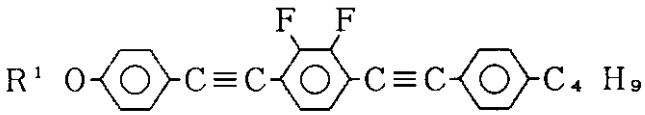
【００８６】

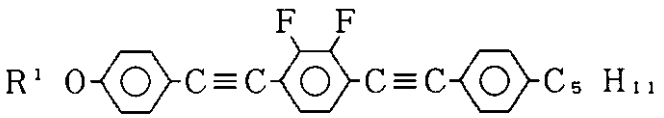
【化１１】

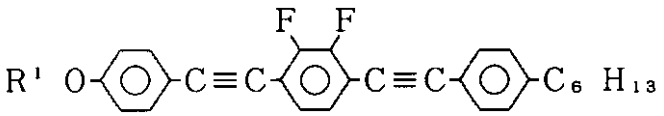

(3A)

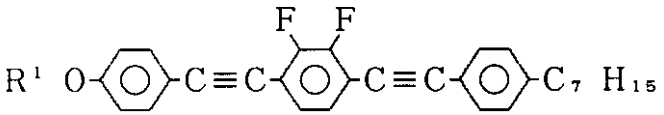

(3B)

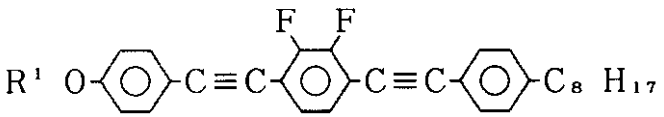

(3C)

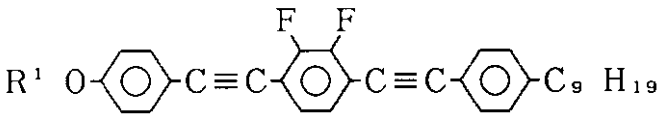

(3D)

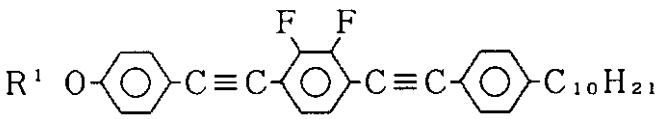

(3E)


(3F)


(3G)


(3H)


(3J)


(3K)

【００８７】
【表１１】

式No.	式No.	式No.	式No.	式No.	R^1
3A－1	3B－1	3C－1	3D－1	3E－1	CH_3 －
3A－2	3B－2	3C－2	3D－2	3E－2	C_2H_5 －
3A－3	3B－3	3C－3	3D－3	3E－3	C_3H_7 －
3A－4	3B－4	3C－4	3D－4	3E－4	C_4H_9 －
3A－5	3B－5	3C－5	3D－5	3E－5	C_5H_{11}－
3A－6	3B－6	3C－6	3D－6	3E－6	C_6H_{13}－
3A－7	3B－7	3C－7	3D－7	3E－7	C_7H_{15}－
3A－8	3B－8	3C－8	3D－8	3E－8	C_8H_{17}－
3A－9	3B－9	3C－9	3D－9	3E－9	C_9H_{19}－
3A－10	3B－10	3C－10	3D－10	3E－10	$C_{10}H_{21}$－

【００８８】
【表１２】

式No.	式No.	式No.	式No.	式No.	R^1
3F－1	3G－1	3H－1	3J－1	3K－1	CH_3 －
3F－2	3G－2	3H－2	3J－2	3K－2	C_2H_5 －
3F－3	3G－3	3H－3	3J－3	3K－3	C_3H_7 －
3F－4	3G－4	3H－4	3J－4	3K－4	C_4H_9 －
3F－5	3G－5	3H－5	3J－5	3K－5	C_5H_{11}－
3F－6	3G－6	3H－6	3J－6	3K－6	C_6H_{13}－
3F－7	3G－7	3H－7	3J－7	3K－7	C_7H_{15}－
3F－8	3G－8	3H－8	3J－8	3K－8	C_8H_{17}－
3F－9	3G－9	3H－9	3J－9	3K－9	C_9H_{19}－
3F－10	3G－10	3H－10	3J－10	3K－10	$C_{10}H_{21}$－

【００８９】
［実施例４－１］　１－（４’－エトキシフェニルエチニル）－４－（４’’－プロピルフェニルエチニル）－３，５－ジフルオロベンゼンの合成例
実施例１－１における２－フルオロ－４－ブロモヨードベンゼンの代わりに３，５－ジフルオロ－４－ブロモヨードベンゼンを用い、これを４－エトキシフェニルアセチレンを実施例１－１と同様の方法で反応させることにより、３，５－ジフルオロ－４－ブロモ－４

’－エトキシトラン　２．２ｇ（６．５ｍｍｏｌ）を得た（収率５２％）。
この化合物と、４－プロピルフェニルアセチレンを、実施例１－１と同様の方法で反応させることにより、目的とする標記化合物１．２ｇ（２．９ｍｍｏｌ）を得た（収率４５％）。
ＭＳ　　ｍ／ｅ　４００（M^+）。
【００９０】
［実施例４－２］
実施例４－１の４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに、対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ａに示す化合物を得た。ただし、式４Ａ中、R^1はそれぞれ表１３に示す基を表す。
【００９１】
［実施例４－３］
実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－メチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がメチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｂに示す化合物を得た。ただし、式４Ｂ中、R^1はそれぞれ表１３に示す基を表す。
【００９２】
［実施例４－４］
実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－エチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がエチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わり対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｃに示す化合物を得た。ただし、式４Ｃ中、R^1はそれぞれ表１３に示す基を表す。
【００９３】
［実施例４－５］
実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ブチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がブチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｄに示す化合物を得た。ただし、式４Ｄ中、R^1はそれぞれ表１３に示す基を表す。
【００９４】
［実施例４－６］
実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ペンチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がペンチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１３に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｅに示す化合物を得た。ただし、式４Ｅ中、R^1はそれぞれ表１３に示す基を表す。
【００９５】
［実施例４－７］
実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ヘキシルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がヘキシル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR^1が表１４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｆに示す化合物を得た。ただし、式４Ｆ中、R^1はそれぞれ表１４に示す基を表す。
【００９６】
［実施例４－８］
実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ヘプチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR^2がヘプチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフ

ェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR[1]が表１４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｇに示す化合物を得た。ただし、式４Ｇ中、R[1]はそれぞれ表１４に示す基を表す。

【００９７】

［実施例４－９］

実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－オクチルフェニルアセチレン〔式（７）においてR[2]がオクチル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR[1]が表１４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｈに示す化合物を得た。ただし、式４Ｈ中、R[1]はそれぞれ表１４に示す基を表す。

【００９８】

［実施例４－１０］

実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－ノニルフェニルアセチレン〔式（７）においてR[2]がノニル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR[1]が表１４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｊに示す化合物を得た。ただし、式４Ｊ中、R[1]はそれぞれ表１４に示す基を表す。

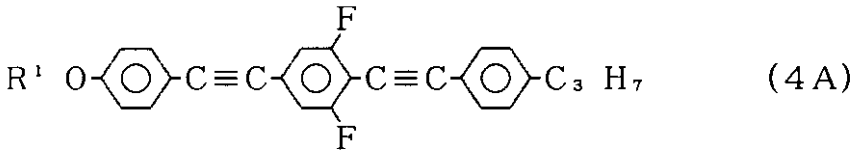
【００９９】

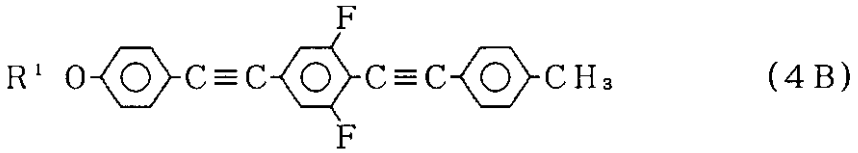
［実施例４－１１］

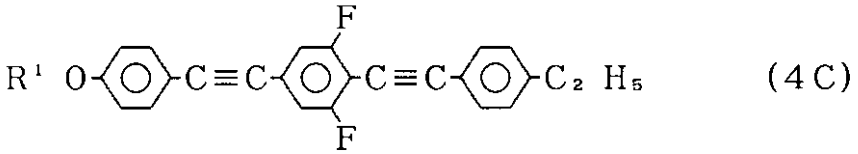
実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに４－デシルフェニルアセチレン〔式（７）においてR[2]がデシル基である化合物〕を用い、さらに４－エトキシフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（４）のR[1]が表１４に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式４Ｋに示す化合物を得た。ただし、式４Ｋ中、R[1]はそれぞれ表１４に示す基を表す。

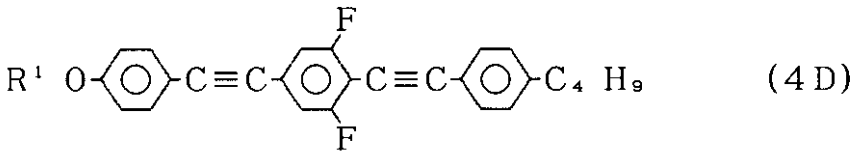
【０１００】

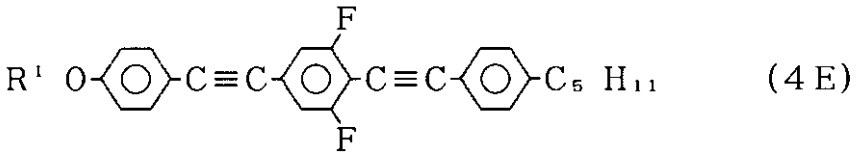
【化１２】

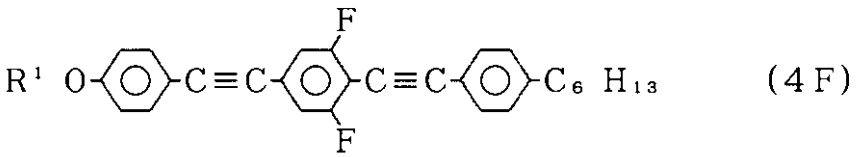

(4A)

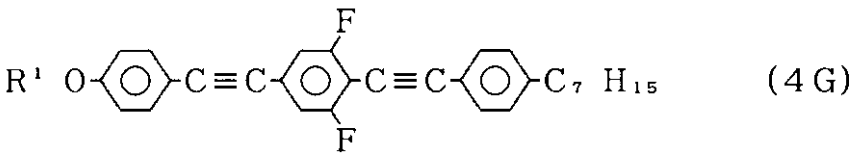

(4B)

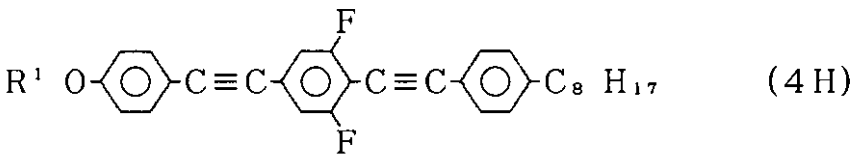

(4C)

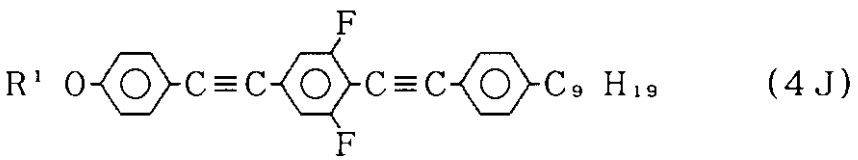

(4D)

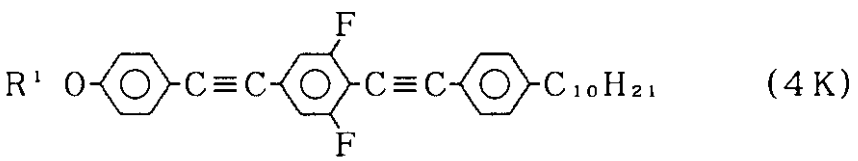

(4E)


(4F)


(4G)


(4H)


(4J)


(4K)

【０１０１】
【表１３】

式No.	式No.	式No.	式No.	式No.	R^1
4A－1	4B－1	4C－1	4D－1	4E－1	CH_3 －
4A－2	4B－2	4C－2	4D－2	4E－2	C_2H_5 －
4A－3	4B－3	4C－3	4D－3	4E－3	C_3H_7 －
4A－4	4B－4	4C－4	4D－4	4E－4	C_4H_9 －
4A－5	4B－5	4C－5	4D－5	4E－5	C_5H_{11}－
4A－6	4B－6	4C－6	4D－6	4E－6	C_6H_{13}－
4A－7	4B－7	4C－7	4D－7	4E－7	C_7H_{15}－
4A－8	4B－8	4C－8	4D－8	4E－8	C_8H_{17}－
4A－9	4B－9	4C－9	4D－9	4E－9	C_9H_{19}－
4A－10	4B－10	4C－10	4D－10	4E－10	$C_{10}H_{21}$－

【０１０２】
【表１４】

式No.	式No.	式No.	式No.	式No.	R^1
4F－1	4G－1	4H－1	4J－1	4K－1	CH_3 －
4F－2	4G－2	4H－2	4J－2	4K－2	C_2H_5 －
4F－3	4G－3	4H－3	4J－3	4K－3	C_3H_7 －
4F－4	4G－4	4H－4	4J－4	4K－4	C_4H_9 －
4F－5	4G－5	4H－5	4J－5	4K－5	C_5H_{11}－
4F－6	4G－6	4H－6	4J－6	4K－6	C_6H_{13}－
4F－7	4G－7	4H－7	4J－7	4K－7	C_7H_{15}－
4F－8	4G－8	4H－8	4J－8	4K－8	C_8H_{17}－
4F－9	4G－9	4H－9	4J－9	4K－9	C_9H_{19}－
4F－10	4G－10	4H－10	4J－10	4K－10	$C_{10}H_{21}$－

【０１０３】
［実施例５－１］　１－（４’－プロピルフェニルエチニル）－４－（４’’－メトキシフェニルエチニル）－３，５－ジフルオロベンゼンの合成例
実施例４－１の４－エトキシフェニルアセチレン〔式（４）。R^1 がエチル基〕の代わりに４－プロピルフェニルアセチレン〔式（７）。R^2 がプロピル基〕を用い、実施例４－１と同様に反応させることにより、３，５－ジフルオロ－４－ブロモ－４’－プロピルト

ラン２．４ｇ（７．２ｍｍｏｌ）を得た（収率４８％）。
【０１０４】
この化合物と、実施例４－１の４－プロピルフェニルアセチレン〔式（７）。R^2 がプロピル基〕の代わりに４－メトキシフェニルアセチレン〔式（４）。R^1 がメチル基〕を用い、実施例４－１と同様の方法で反応させることにより、目的とする標記化合物１．７ｇ（４．３ｍｍｏｌ）を得た（収率６０％）。
ＭＳ　　ｍ／ｅ　３８６（M^+）。
【０１０５】
［実施例５－２］
実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表１５に示される基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ａに示す化合物を得た。ただし、式５Ａ中、R^2 はそれぞれ表１５に示す基を表す。
【０１０６】
［実施例５－３］
実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表１５に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－エトキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^1 がエチル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｂに示す化合物を得た。ただし、式５Ｂ中、R^2 はそれぞれ表１５に示す基を表す。
【０１０７】
［実施例５－４］
実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表１５に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－プロピルオキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^1 がプロピル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｃに示す化合物を得た。ただし、式５Ｃ中、R^2 はそれぞれ表１５に示す基を表す。
【０１０８】
［実施例５－５］
実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表１５に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ブチルオキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^1 がブチル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｄに示す化合物を得た。ただし、式５Ｄ中、R^2 はそれぞれ表１５に示す基を表す。
【０１０９】
［実施例５－６］
実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表１５に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ペンチルオキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^1 がペンチル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｅに示す化合物を得た。ただし、式５Ｅ中、R^2 はそれぞれ表１５に示す基を表す。
【０１１０】
［実施例５－７］
実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^2 が表１６に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ヘキシルオキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^1 がヘキシル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｆに示す化合物を得た。ただし、式５Ｆ中、R^2 はそれぞれ表１６に示す基を表す。
【０１１１】
［実施例５－８］
実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン

誘導体〔式（７）のR^{2}が表１６に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ヘプチルオキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^{1}がヘプチル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｇに示す化合物を得た。ただし、式５Ｇ中、R^{2}はそれぞれ表１６に示す基を表す。

【０１１２】

［実施例５－９］

実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^{2}が表１６に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－オクチルオキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^{1}がオクチル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｈに示す化合物を得た。ただし、式５Ｈ中、R^{2}はそれぞれ表１６に示す基を表す。

【０１１３】

［実施例５－１０］

実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^{2}が表１６に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－ノニルオキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^{1}がノニル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｊに示す化合物を得た。ただし、式５Ｊ中、R^{2}はそれぞれ表１６に示す基を表す。

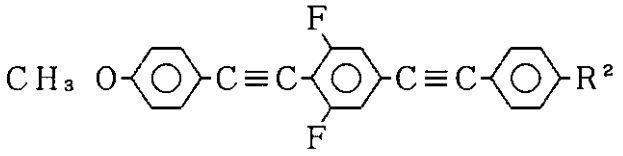
【０１１４】

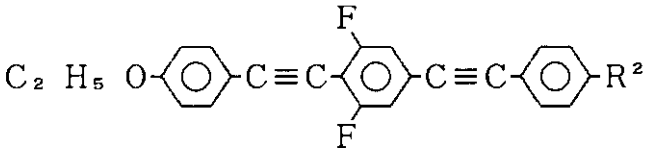
［実施例５－１１］

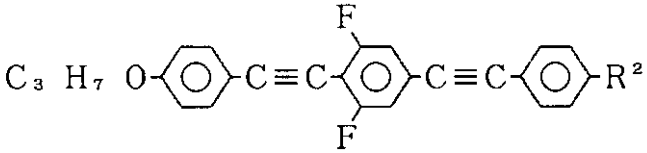
実施例５－１の４－プロピルフェニルアセチレンの代わりに対応するフェニルアセチレン誘導体〔式（７）のR^{2}が表１６に示される基である化合物〕を用い、また、４－メトキシフェニルアセチレンの代わりに４－デシルオキシフェニルアセチレン誘導体〔式（４）においてR^{1}がデシル基である化合物〕を用いて同様に反応させ、式５Ｋに示す化合物を得た。ただし、式５Ｋ中、R^{2}はそれぞれ表１６に示す基を表す。

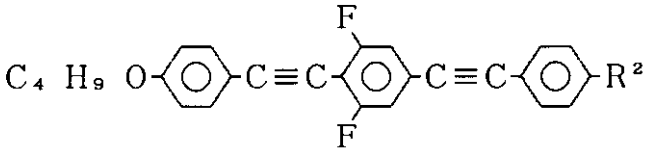
【０１１５】

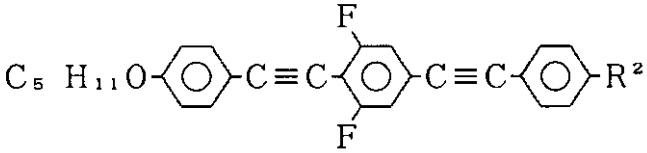
【化１３】

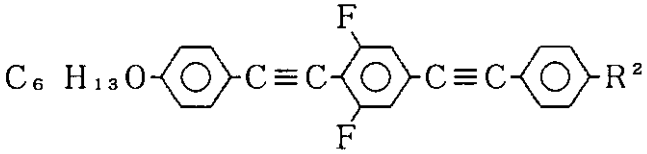

(5A)

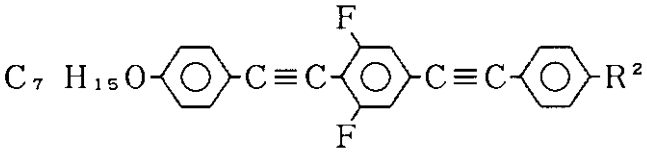

(5B)

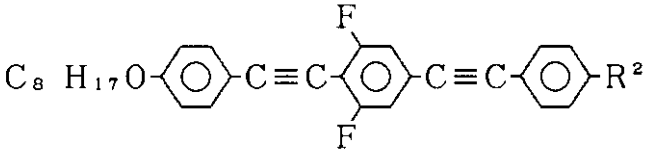

(5C)

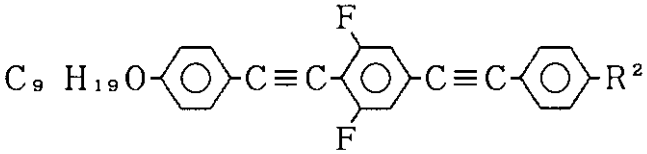

(5D)

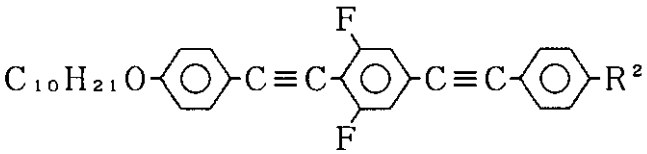

(5E)


(5F)


(5G)


(5H)


(5J)


(5K)

【０１１６】
【表１５】

式No.	式No.	式No.	式No.	式No.	R^2
5A－1	5B－1	5C－1	5D－1	5E－1	$-CH_3$
5A－2	5B－2	5C－2	5D－2	5E－2	$-C_2H_5$
5A－3	5B－3	5C－3	5D－3	5E－3	$-C_4H_9$
5A－4	5B－4	5C－4	5D－4	5E－4	$-C_5H_{11}$
5A－5	5B－5	5C－5	5D－5	5E－5	$-C_6H_{13}$
5A－6	5B－6	5C－6	5D－6	5E－6	$-C_7H_{15}$
5A－7	5B－7	5C－7	5D－7	5E－7	$-C_8H_{17}$
5A－8	5B－8	5C－8	5D－8	5E－8	$-C_9H_{19}$
5A－9	5B－9	5C－9	5D－9	5E－9	$-C_{10}H_{21}$

【０１１７】
【表１６】

式No.	式No.	式No.	式No.	式No.	R^2
5F－1	5G－1	5H－1	5J－1	5K－1	$-CH_3$
5F－2	5G－2	5H－2	5J－2	5K－2	$-C_2H_5$
5F－3	5G－3	5H－3	5J－3	5K－3	$-C_4H_9$
5F－4	5G－4	5H－4	5J－4	5K－4	$-C_5H_{11}$
5F－5	5G－5	5H－5	5J－5	5K－5	$-C_6H_{13}$
5F－6	5G－6	5H－6	5J－6	5K－6	$-C_7H_{15}$
5F－7	5G－7	5H－7	5J－7	5K－7	$-C_8H_{17}$
5F－8	5G－8	5H－8	5J－8	5K－8	$-C_9H_{19}$
5F－9	5G－9	5H－9	5J－9	5K－9	$-C_{10}H_{21}$

【０１１８】
［実施例６］
メルク社製液晶組成物ＺＬＩ－１５６５のＴｃは８５．９℃であり、２５℃での屈折率異方性値（Δｎ）は０．１２５である。この組成物９０重量部に、実施例１－１で合成した化合物である１－（４’－エトキシフェニルエチニル）－４－（４’’－プロピルフェニルエチニル）－２－フルオロベンゼンを１０重量部添加したところ、組成物のＴｃは１０３．４℃へと大幅に上昇し、Δｎ（２５℃）も０．１６０へと大幅に上昇した。また、この組成物を２５℃で１０日間放置したところ、結晶の析出はみられなかった。
【０１１９】
［比較例１］

メルク社製液晶組成物ＺＬＩ－１５６５の９０重量部に、公知化合物である、１－（４’－プロピルフェニルエチニル）－４－（４’’－プロピルフェニルエチニル）－２－フルオロベンゼン（特開平６－３１６５４１号公報記載の化合物）を１０重量部添加したところ、組成物のＴｃは９９．１℃となり、Δｎ（２５℃）は０．１５６となった。このことより、本発明の化合物を含有した液晶組成物の方が、Δｎが大きく、動作温度範囲もより高温側に拡大していることがわかった。

【０１２０】

［比較例２］

メルク社製液晶組成物ＺＬＩ－１５６５の９５重量部に、公知化合物である、４－プロピル－４’－（４’’－プロピルフェニルエチニル）トラン（特開平１－３０５０４０号公報記載の化合物）を５重量部添加し、２５℃で３日間放置したところ、結晶の析出がみられた。

【０１２１】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明のトラン誘導体化合物は、大きな屈折率異方性値（Δｎ）を有すると同時に、高いＮ－Ｉ転移温度（Ｔｃ）を有しており、また、化学的にも安定なだけでなく、特に他の液晶、または、非液晶等の他の材料との相溶性に優れる、新規な材料である。したがって、本発明のトラン誘導体化合物を他の材料に含ませることにより、その液晶組成物のΔｎを大きくし、動作温度範囲を高温側に拡大することが可能となり、化学的にも安定な液晶組成物を構成させ得る効果を生ずる。よって、本発明の液晶組成物を用いることにより、応答速度が速く、しかも干渉縞がなく、動作温度範囲の広い液晶電気光学素子を得ることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０４－１０３５５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１６５４１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 43/225
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)