

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09K 19/40

(45) 공고일자 1999년04월01일

(11) 등록번호 특0178428

(24) 등록일자 1998년11월23일

(21) 출원번호	특1995-020465	(65) 공개번호	특1996-004488
(22) 출원일자	1995년07월12일	(43) 공개일자	1996년02월23일
(30) 우선권 주장	94-182903	1994년07월12일	일본(JP)

(73) 특허권자 신에쓰 가가꾸 고오교오 가부시기 가이샤 가네가와 지히로
일본국 도오교오도 지요다구 오오데마찌 2쵸오메 6-1

(72) 발명자 긴쇼오 다께시
일본국 니이гада켄 나까구비끼군 구비끼무라 오오아자니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고오교오 가부시기 가이샤 고오세이 기쥬쓰 켄꾸우쇼 내
시미즈 다까야끼
일본국 니이гада켄 나까구비끼군 구비끼무라 오오아자니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고오교오 가부시기 가이샤 고오세이 기쥬쓰 켄꾸우쇼 내
오기하라 쓰도무
일본국 니이гада켄 나까구비끼군 구비끼무라 오오아자니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고오교오 가부시기 가이샤 고오세이 기쥬쓰 켄꾸우쇼 내
가네꼬 다쓰시
일본국 니이гада켄 나까구비끼군 구비끼무라 오오아자니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고오교오 가부시기 가이샤 고오세이 기쥬쓰 켄꾸우쇼 내
나까시마 무쓰오
일본국 니이гада켄 나까구비끼군 구비끼무라 오오아자니시 후쿠시마 28-1 신에쓰 가가꾸 고오교오 가부시기 가이샤 고오세이 기쥬쓰 켄꾸우쇼 내

(74) 대리인 최재철, 김기중, 권동용

심사관 : 윤경애

(54) 실라시클로hexan형 액정 화합물의 제조방법

요약

내용없음

명세서

[발명의 명칭]

실라시클로hexan형 액정 화합물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 실라시클로hexan(silacyclohexane)형 액정 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 액정 표시소자는 액정물질의 광학적 비등방성과 유전 비등방성을 이용하고 있는 것이다. 표시방법에 따라 트위스트 네마틱형(twist nematic type : TN형), 슈퍼트위스트 네마틱형(super twisted nematic type :STN형), 초복굴절형(super-birefringence type : SBE 형), 동적 산란형(dynamic scattering type : DS 형), 게스트/호스트형(guest/host type), 정열상 변형형(a type of deformation of aligned phase : DAP형), 폴리머 분산형(polymer dispersion type :PD 형) 및 광학 방식 간섭형(optical mode interference type: OMI형) 등의 것들을 비롯하여 여러가지 표현방식이 있다.

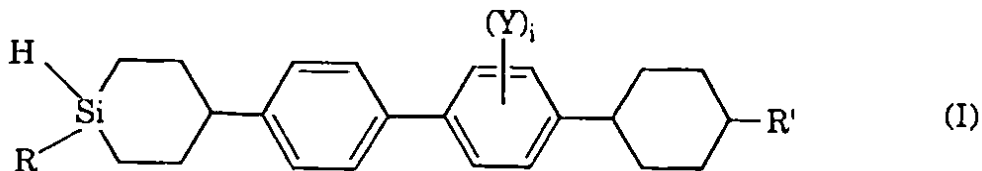
이중에서 가장 보편적인 표시소자는 샤프트-헬프리히 효과(schadt- Helfrich effect)에 근거한 것으로서 트위스트 네마틱 구조를 가진 것이다, 이들 액정소자에 사용된 액정물질의 성질은 표시 방식에 따라 다소 달라지지만 액정 물질은 액정 작동온도 범위가 넓어야 하고 수분, 공기, 광, 열, 전계 등에 대하여 안정해야 할 것이 요구되고 있다.

더욱이 액정물질은 점도가 낮아야 하고 셀 중에서 어드레스 시간, 낮은 임계 전압 및 높은 콘트라스트를 가져야 한다. 액정 표시소자는 근년에 와서 그 용도가 점차 확대되고 있으므로 액정재료에 요구되는 특성은 더욱 엄격해지고 있다. 더욱이 종래의 액정물질에서는 요구되지 않고 있었던 보다 낮은 구동전압, 차량장착 요건을 충족시킬 수 있는 넓은 작동온도 범위 및 저온에서의 성능 향상 등의 특성이 현재 요구되고 있다.

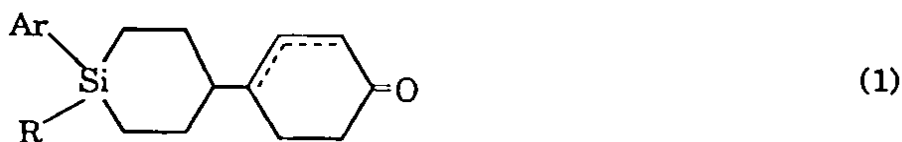
이러한 상황을 고려하여본 발명자들은 분자중에 실리콘 원자를 함유함으로써 액정 물질로서의 용도를 위한 여러 가지 특성이 향상된 신규의 액정 화합물을 개발하였다. 실제로 본 발명자들은 동시 계속출원인 미합중국 출원 제 08/36964호 및 제 08/23195호 (대응 유럽 특허출원 제 94/20414.1 및 제 94/17287.2호와 대한민국 특허출원 제 94-35603 호 및 제 94-28226호)에서 이들 액정 화합물을 제안하였다.

본 발명의 목적은 실라시클로헥산형 액정 화합물의 신규의 제조방법을 제공함에 있다. 위에 나온 목적을 본 발명의 한가지 실시 태양에 따라 아래의 일반식 (1)의 실라시클로헥산형 액정 화합물의 제조방법에 의해 달성할 수 있는데, 즉 이 제조 방법은 아래의 일반식 (1)의 케톤 화합물과 아래의 일반식 (2)의 유기 금속 시약을 반응시켜 아래의 일반식 (3)의 화합물을 제조하고, 일반식 (3)의 화합물을 탈수후 산화, 즉 탈수소 반응 (dehydrogenation) 처리하여 아래서 일반식 (4)의 화합물을 제조한 후, 일반식 (4)의 화합물을 탈실릴화 (de-silylation)한 다음 환원 시켜 위에 나온 일반식 (1)의 실라시클로헥산형 액정 화합물을 제조하는 단계로 되어 있다.

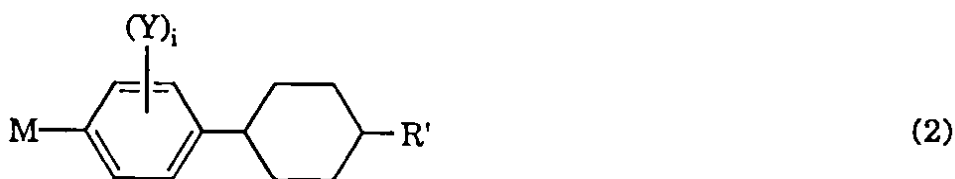
화학식 1



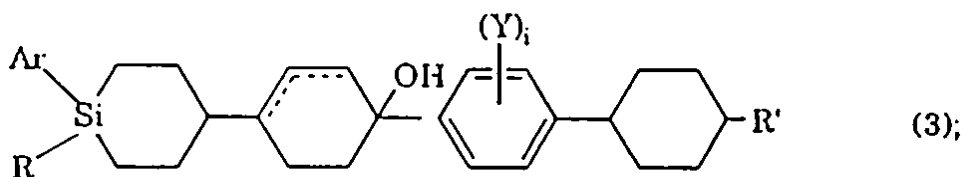
화학식 2



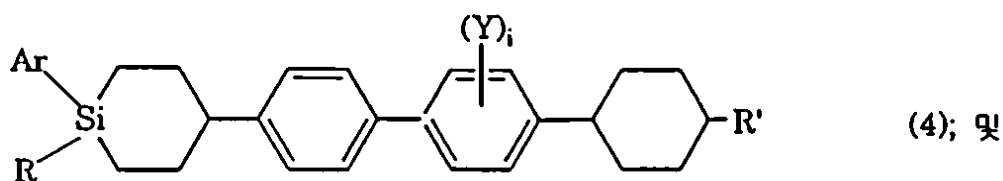
화학식 3



화학식 4

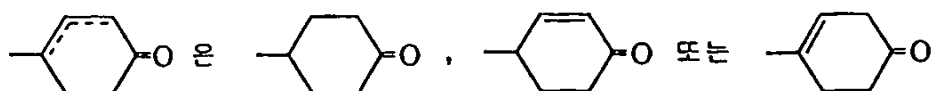


화학식 5



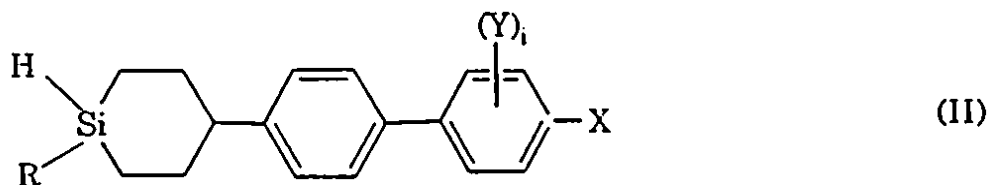
위의 식들에 있어서, R은 페닐기, 톨릴기, 탄소원자수 1-10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1-10의 모노 또

는 디플루오알킬기, 탄소원자 3-8의 측쇄달린 알킬기, 또는 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기를 나타내고, Y는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 혹은 CH_3 를 나타내고, i는 0, 1, 2 또는 3의 값이고, R'은 탄소원자수 1-10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1-10의 모노 또는 디플루오알킬기, 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기를 나타내고,

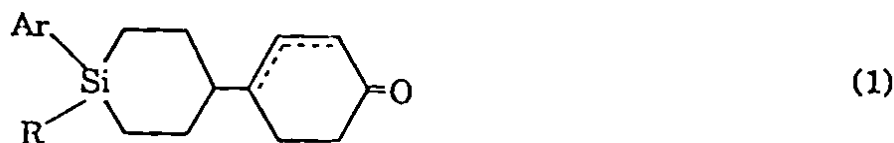


를 나타내며, Ar은 페닐기 또는 톨릴기를 나타내고, M은 Li, MgU, ZnU 또는 $\text{TiUk}(\text{OW})_{3-k}$ (여기서 U는 할로겐, 바람직하게는 Cl, 또는 I를 나타내고, W는 탄소원자수 1-6의 알킬기이며, k는 0 또는 1-3의 정수)를 나타낸다. 본 발명의 또 다른 실시태양에 의하여 또 다른 종류의 아래의 일반식 (II)의 실라시클로헥산형 액정 화합물의 제조방법을 제공하는데, 즉 이 제조방법은 아래의 일반식(I)의 케톤화합물을 아래의 일반식 (5)의 유기금속시약과 반응시켜 아래의 일반식 (6)의 화합물을 제조하고, 일반식 (6)의 화합물을 탈실릴화한 후 환원시켜 위에 나온 일반식(II)의 실라시클로헥산형 액정 화합물을 제조하는 단계로 되어있다.

화학식 6



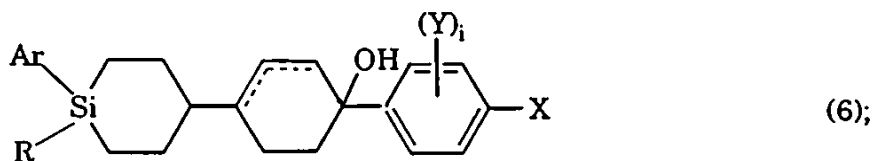
화학식 7



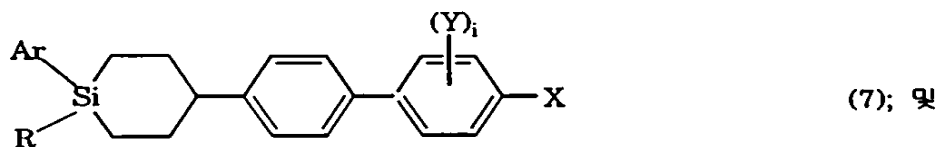
화학식 8



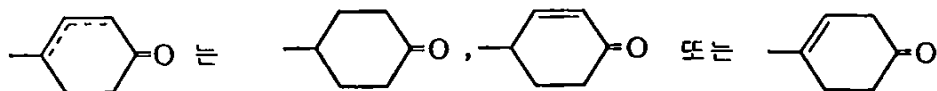
화학식 9



화학식 10



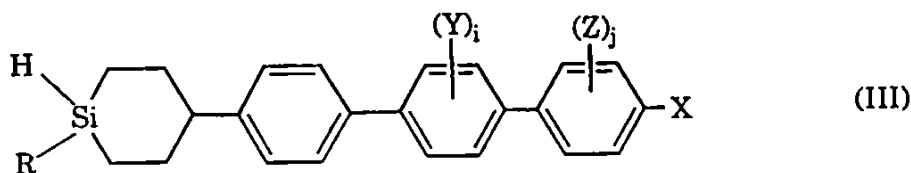
위의 식들에 있어서, R, Y, X 및 I는 각각 식 (1)에 대해 정의한 바와 같은데, 즉 R은 페닐기, 톨릴기, 탄소원자수 1-19의 모노 또는 디플루오로알킬기, 탄소원자수 3-8의 측쇄달린 알킬기, 또는 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기를 나타내고, Y는 할로겐, 바람직하게는 F또는 Cl, 혹은 CH₃를 나타내고, I는 0, 1, 2 또는 3의 값이고, X는 R또는 OR(여기서 R은 앞서 정의한 바와 같음), CN, F, Cl, Br, CF₃, OCF₃, OCHF₂, OCFCl, OCF₂Cl, CF₂Cl, -(O)m-CY₁=CX₁X₂ (여기서 m은 0또는 1의 값이고, Y₁과 X₁은 각각 H, F또는 Cl을 나타내며, X₂는 F또는 Cl을 나타냄), 또는 -O-(CH₂)_r(CF₂)_sX₃ (여기서 r과 s는 각각 0, 1 또는 2의 값인데, 단 r+s=2, 3또는 4이며, X₃는 H, 또는 Cl을 나타냄)을 나타내며,



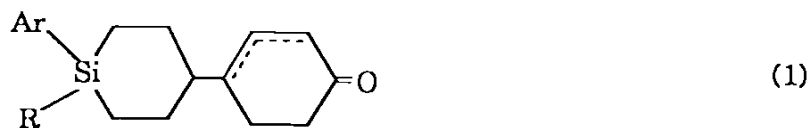
페닐기 또는 톨릴기를 나타내고, M은 Li, MgU, ZnU 또는 TiU_k(OW)_{3-k} (여기서 U는 할로겐, 바람직하게는 Cl, Br또는 I를 나타내고, W는 탄소원자수 1-6의 알킬기이며, k는 0 또는 1-3의 정수를 나타낸다).

본 발명의 추가의 실시태양에 의하여 다른 종류의 아래의 일반식 (III)의 실라시클로헥산형 액정 화합물의 제조방법을 제공하는데, 즉 아래의 일반식 (1)의 케톤화합물을 아래의 일반식(8)의 유기금속 시약과 반응시켜 아래의 일반식 (9)의 화합물을 제조한 다음, 일반식 (9)의 화합물을 탈수후 산화, 즉 탈수소 반응 처리하여 아래의 일반식 (10)의 화합물을 탈실리화한 다음 환원시켜 일반식 (III)의 실라클로헥산형 액정 화합물을 제조하는 단계로 되어 있다.

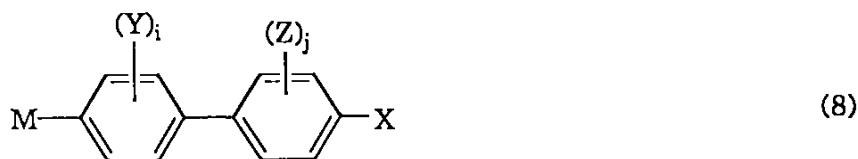
화학식 11



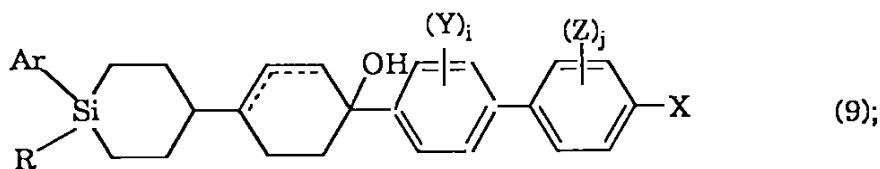
화학식 12



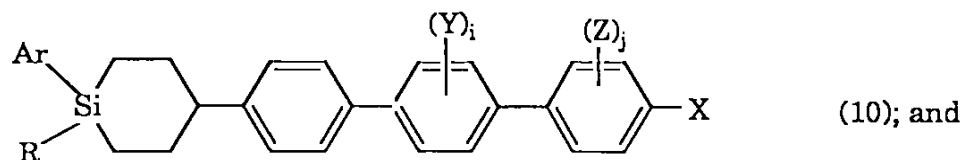
화학식 13



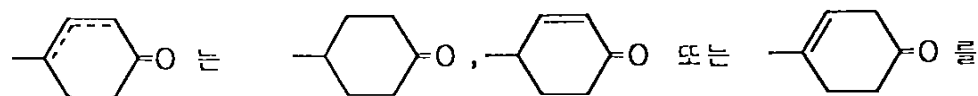
화학식 14



화학식 15



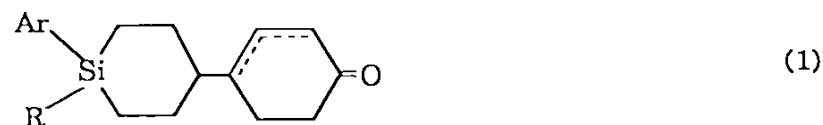
위의 식들에 있어서, R, Y 및 i는 앞서 나온 식들에서 정의한 바와 같은데, 즉 R은 페닐기, 톨릴기, 탄소원자수 1~10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1~10의 모노 또는 디플루오알킬기, 탄소원자수 3~8의 측쇄달린 알킬기, 또는 탄소원자수 2~7의 알콕시알킬기를 나타내고, Y는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 혹은 CH₃를 나타내고, i는 0, 1, 2 또는 3의 값이고, X는 R 또는 OR(여기서 R은 앞서 정의한 바와 같음), CN, F, Cl, Br, CF₃, OCF₃, OCHF₂CL, OC₂CL, -(O)_m-CY=CX₁X₂ (여기서 m은 0또는 1의 값이고, Y₁과 X₁은 각각 H, F 또는 Cl을 나타내며, X₂는 F또는 Cl을 나타냄), 또는 -O-(CH₂)_r(CF₂)_sX₃(여기서 r과 s는 각각 0, 1 또는 3을 나타냄)을 나타내며, Z는 할로겐, 바람직하게는 F또는 Cl, 혹은 CH₃를 나타내며, j는 0, 1, 2 또는 3 값이고,



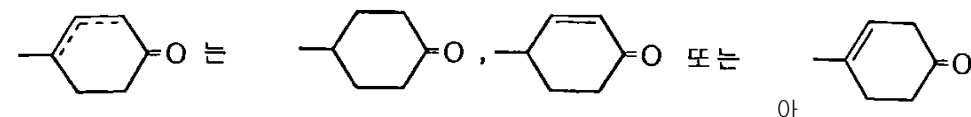
페닐기 또는 톨릴기를 나타내고, M은 Li, MgU, ZnU 또는 TiUk(OW)_{3-k} (여기서 U는 할로겐, 바람직하게는 Cl, Br 또는 I를 나타내고, W는 탄소원자수 1~6의 알킬기이며, K는 0또는 13의 정수를 나타낸다).

본 발명의 실시태양에 대해 설명한다. Ar, R, R', X, Y, Z, i 및 j는 각각 앞서 나온 식들에서 정의한 바 있으므로 이후에 나오는 식들에 있어서 이들을 재차 정의하지 않을때도 있다. 본 발명의 실시태양에 의한 실라시클로헥산형 액정 화합물의 제조방법에서 사용되는 출발물질 중의 한가지는 아래의 일반식 (1)의 케톤 화합물이다.

화학식 16



위의 식에서



아 을 나타내고, Ar은 페닐기 또는 톨릴기를 나타내며, R은 페닐기, 톨릴기, 탄소원자수 1~10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1~10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1~10의 모노 또는 디플루오알킬기를 나타낸다. 이 케톤 화합물의 제조방법은 본 발명자들이 1994년 6월 13일자로 출원한 일본국 특허출원 제 6-154219 호 대응 대한민국 특허출원 제 1995-15496 호 (출원일: 1995년 6월 13일)에 기재되어 있다.

R로 나타내어지는 탄소원자수 1~10의 직쇄상 알킬기의 예로서는 메틸, 에틸, N-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-노닐 및 n-데실 등이 있다.

탄소원자수 1~10 의 모노 또는 디플루오로알킬기의 특수한 예로서는 플루오로
메틸, 1-플루오로에틸, 1-플루오로프로필, 1-플루오로부틸, 1-플루오로펜틸, 1-플루
오로헥실, 1-플루오로헵틸, 1-플루오로옥틸, 1-플루오로노닐, 1-플루오로데실, 2-
플루오로에틸, 2-플루오로프로필, 2-플루오로부틸, 2-플루오로펜틸, 2-플루오로헥실,
2-플루오로헵틸, 2-플루오로옥틸, 2-플루오로노닐, 2-플루오로데실, 3-플루오로
프로필, 3-플루오로부틸, 3-플루오로펜틸, 3-플루오로헥실, 3-플루오로헵틸, 3-
플루오로옥틸, 3-플루오로노닐, 3-플루오로데실, 4-플루오로부틸, 4-플루오로펜틸,
4-플루오로헥실, 4-플루오로헵틸, 4-플루오로옥틸, 4-플루오로노닐, 4-플루오로데실,
5-플루오로펜틸, 5-플루오로헥실, 5-플루오로헵틸, 5-플루오로옥틸, 5-플루오로노닐,
5-플루오로데실, 6-플루오로헥실, 6-플루오로헵틸, 6-플루오로노닐, 6-플루오로데실,
7-플루오로헵틸, 7-플루오로옥틸, 7-플루오로노닐, 7-플루오로데실, 8-플루오로옥틸,
8-플루오로노닐, 8-플루오로데실, 9-플루오로노닐, 9-플루오로데실, 10-플루오로
데실, 디플루오로메틸, 1,1-디플루오로에틸, 1,1-디플루오로프로필, 1,1-디플루오로
부틸, 1,1-디플루오로펜틸, 1,1-디플루오로헥실, 1,1-디플루오로헵틸, 1,1-디플루
오로옥틸, 1,1-디플루오로노닐, 1,1-디플루오로데실, 2,2-디플루오로에틸, 2,2-
디플루오로프로필, 2,2-디플루오로부틸, 2,2-디플루오로펜틸, 2,2-디플루오로헥실,
2,2-디플루오로헵틸, 2,2-디플루오로옥틸, 2,2-디플루오로노닐, 2,2-디플루오로데실,
3,3-디플루오로프로필, 3,3-디플루오로부틸, 3,3-디플루오로펜틸, 3,3-디플루오로
헥실, 3,3-디플루오로헵틸, 3,3-디플루오로옥틸, 3,3-디플루오로노닐, 3,3-디플루
오로데실, 4,4-디플루오로부틸, 4,4-디플루오로펜틸, 4,4-디플루오로헥실, 4,4-
디플루오로헵틸, 4,4-디플루오로옥틸, 4,4-디플루오로노닐, 4,4-디플루오로데실,

5,5-디플루오로펜틸, 5,5-디플루오로헥실, 5,5-디플루오로헵틸, 5,5-디플루오로옥틸,
 5,5-디플루오로노닐, 5,5-디플루오로데실, 6,6-디플루오로헥실, 6,6-디플루오로헵틸,
 6,6-디플루오로옥틸, 6,6-디플루오로노닐, 6,6-디플루오로데실, 7,7-디플루오로헵틸,
 7,7-디플루오로옥틸, 7,7-디플루오로노닐, 7,7-디플루오로데실, 8,8-디플루오로옥틸,
 8,8-디플루오로노닐, 8,8-디플루오로데실, 9,9-디플루오로노닐, 9,9-디플루오로데실,
 및 10,10-디플루오로데실 등이 있다.

탄소원자수 3~8의 측쇄달린 알킬기의 예로서는 이소프로필, 1-메틸프로필,
 2-메틸프로필, sec-부틸, 이소부틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1-메틸
 펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 1-에틸펜틸, 1-메틸헥실, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실,
 2-에틸헥실, 3-에틸헥실, 1-메틸헵틸, 2-메틸헵틸 및 3-메틸헵틸 등이 있다.

탄소 원자수 2~7의 알콕시알킬기의 예로서는 메톡시메틸, 에톡시메틸, 프로
 폭시메틸, 부톡시메틸, 펜톡시메틸, 헥실옥시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 프로
 폭시에틸, 부톡시에틸, 메톡시프로필 에톡시프로필, 프로폭시프로필, 부톡시프로필,
 메톡시부틸, 에톡시부틸, 프로폭시부틸, 메톡시펜틸 및 에톡시펜틸 등이 있다.

이들 중에서 바람직한 직쇄상 알킬기는 탄소원자수 3~7의 것들인데, 그
 예로서는 n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실 및 n-헵틸 등이 있다. 마찬
 가지로 바람직한 모노 또는 디플루오로알킬기로서는 2-플루오로에틸, 2-플루오로

프로필, 2-플루오로부틸, 2-플루오로펜틸, 2-플루오로헥실, 2-플루오로헵틸, 4-

플루오로부틸, 4-플루오로펜틸, 4-플루오로헥실, 4-플루오로헵틸, 5-플루오로헵틸,

6-플루오로헥실, 7-플루오로헵틸, 2,2-디플루오로에틸, 2,2-디플루오로프로필, 2,2-

디플루오로부틸, 2,2-디플루오로펜틸, 2,2-디플루오로헥실, 2,2-디플루오로헵틸,

4,4-디플루오로부틸, 4,4-디플루오로펜틸, 4,4-디플루오로디헥실, 4,4-디플루오로

헵틸, 5,5-디플루오로펜틸, 5,5-디플루오로헥실, 5,5-디플루오로헵틸, 6,6-디플루

오로헥실, 6,6-디플루오로헵틸 및 7,7-디플루오로헵틸 등이 있다.

바람직한 측쇄달린 알킬기로서는 예컨대 이소프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸펜틸, 1-메틸펜틸 및 2-에틸헥실 등이 있다.

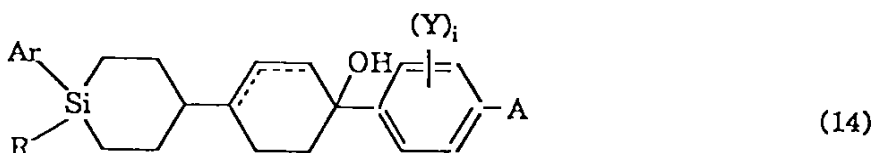
바람직한 알콕시알킬기로서는 메톡시메틸, 메톡시에틸, 메톡시프로필, 메톡시펜틸, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 프로폭시메틸 및 펜톡시메틸 등이 있다.

본 발명에 의하여 식 (1)의 케톤 화합물을 아래의 일반식 (11)으로 나타내어지는 유기금속 시약과 반응시켜 아래의 일반식(14)의 알콜 화합물을 제조한다.

화학식 17



화학식 18



위의 식들에 있어서, M은 Li, MgU, ZnU 또는 $\text{TiU}_k(\text{OW})_{3-k}$ (여기서 U는 할로겐, 바람직하게는 Cl, Br 또는 I를 나타내고, W는 탄소원자수 1-6의 알킬기이며, K는 0 또는 1-3의 정수)을 나타내고, Y는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 혹은 CH_3 을 나타내며, i는 0, 1, 2 또는 3의 값이고, A는 아래의 (a), (B)또는 (C)로 정의되는 기를 나타낸다. (a)아래의 식 (12)의 기를 나타낸다.

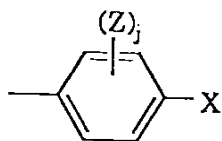
화학식 19



(위의 식에서 R'은 탄소원자수 1-10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1-10의 모노 또는 디플루오로알킬기, 탄소원자수 3-8의 측쇄달린 알킬기, 또는 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기를 나타냄) : (b)-X가 R또는 OR 여기서 은 일반식 (1)에 대해 정의한 바와 같음], CN, F, Cl, Br, CF_3 , OCF_3 , OCHF_2 , OCHFCl , CF_2Cl ,

$-(O)_m-CY_1=CX_1X_2$ (여기서 m 은 0 또는 1의 값이고, Y_1 과 X_1 은 각각 H, F 또는 Cl을 나타내며, X_2 는 F 또는 Cl을 나타냄), 또는 $-O-(CH_2)_r(CF_2)_sX_3$ (여기서 r 과 s 는 각각 0, 1 또는 2의 값인데, 단 $r+s=2, 3$, 또는 4이며, X_3 는 H, F 또는 Cl을 나타냄)을 나타내는 기; 또는 (C)아래의 일반식 (13)으로 나타내어 지는 기

화학식 20



(13)

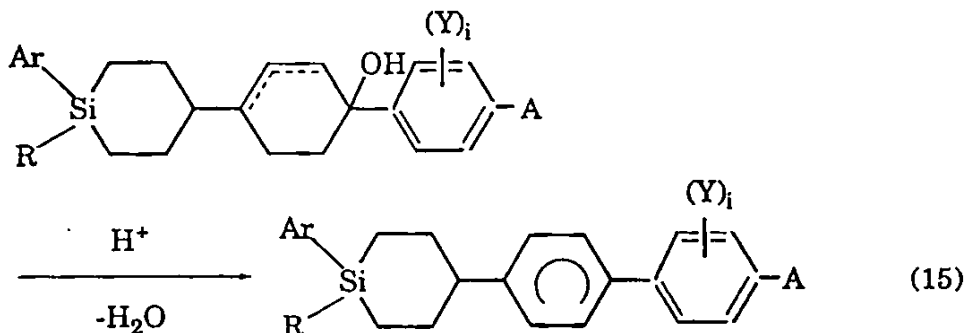
(위의 식에서 Z는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 혹은 CH_3 을 나타내고, j 는 0, 1, 2, 또는 3의 값이며, X는 바로위에서 정의한 바와 같음) 여기서 알아 두어야 할 것은 R'로 나타내어지는 탄소원자수 1-10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1-10의 모노 또는 디플루오로알킬기, 탄소원자수 3-8의 측쇄달린 알킬기, 또는 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기 등은 R에 대해 정의한 바와 같은 것이다.

일반식 (11)로 나타내어지는 유기금속 시약으로서의 예컨대 그리니아르시약(Grignard reagent) 유기 아연 시약, 유기 리튬 시약, 유기 티타늄 시약 등이 있다. 한정된 것은 아니지만 특수한 예는 아래에 나오는 각 실시예에 기재되어 있다. 이들 시약중 어느것을 사용해도 반응은 고수율로 진행한다. 반응은 통상적으로 용매중에서 실시한다. 용매의 예로써는 디에틸 에틸, 테트라히드로푸란, 디-n-부틸 에테르, 1, 4-디옥산 등의 에테르류를 단독으로 사용하거나, 또는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄 등의 탄화수소류 또는 N, N-디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스트릭 트리아미드, 1, 3-디메틸-2-이미다졸리딘, N, N'-디메틸프로필렌우레아 등의 극성 용매와 병용하여도 좋다.

반응조건은 임계적이 아니며 사용되는 유기금속의 구조와 케톤의 종류에 따라 달라질 수도 있는데, $-70^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 및 30분 ~ 5시간이 바람직하다. 보다 바람직하게는 유기 리튬 시약의 경우에서의 반응 온도는 $-70^{\circ}C \sim 0^{\circ}C$ 의 범위이고, Mg, Ti 및 Zn를 함유한 시약의 경우에서의 반응 온도는 실온 $\sim 150^{\circ}C$ 의 범위다.

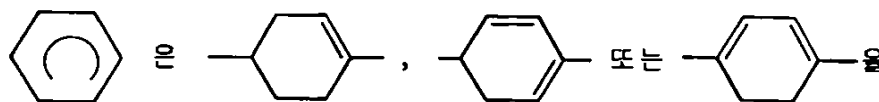
이어서 아래의 반응식 (15)에 따라 알코올 화합물을 산성 촉매 존재하에 탈수 반응시켜 모노엔 (monoene) 또는 (diene) 화합물을 얻는다.

반응식 1



(15)

위의 식에서



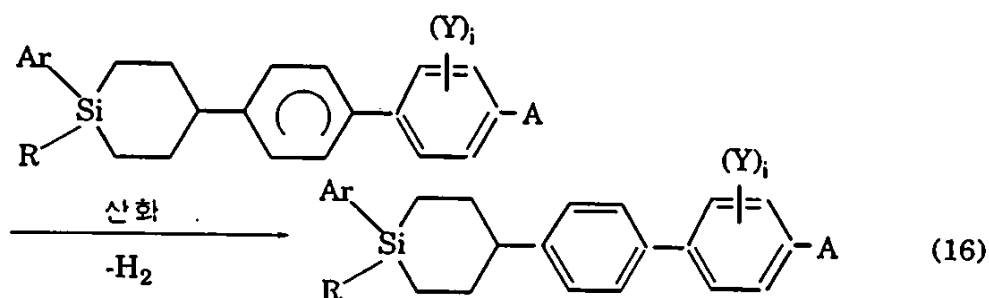
나타낸다.

탈수반응용의 산성 물질의 예로서는 염산, 황산, 질산 등의 무기산과 이들의 염 및 p-톨루엔설폰산, 트리플루오로아세트산 등의 유기산이 있다.

반응 도중 생성하는 물을 신속히 제거하기 위해 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 헥산, 이소옥탄 등의 탄화수소를 용매로 사용하는 것이 바람직하다. 이들 탄화수소는 공비현상에 의해 반응속도를 증가시켜 준다.

이어서 반응 생성물을 아래의 반응식 (16)에 있는 바와 같이 산화 또는 탈수소 처리함으로써 방향족화 (aromatization) 한다.

반응식 2



이 산화반응은 (1) 통상적인 접촉 환원반응에 사용되는 금속 촉매를 사용하는 접촉 탈수소 반응 ; (2) 퀴논을 사용하는 탈수소 반응 ; 및 (3) 할로겐화제에 의한 할로겐화 반응과 탈할로겐화 수소 반응의 2단계 반응을 포함하는 방식에 따라 실시한다.

(1) 접촉 탈수소 반응은 50 ~ 200℃의 온도범위에서 가열조건하에 금속촉매 존재하에 진행한다. 이 반응에 사용되는 금속촉매로는 팔라듐, 백금, 로듐, 니켈, 루테튬 등이 있는데 이들의 산화물을 사용해도 좋다. 실제로 팔라듐-탄소, 팔라듐-황산 바름, 팔라듐-규조토, 산화 백금, 백금-탄소, 로듐-탄소, 라네이 니켈, 산화 팔라듐, 니켈-규조토, 기타 팔라듐과 Ni촉매를 사용하면 양호한 결과를 얻는다. 생성된 수소를 흡수하기위해 반응계에 산소, 공기 등의 가스를 공존시키거나 헥신, 옥탄, 데신 등의 알칸류 또는 헥신, 데신, 시클로헥센 등의 알켄류를 공존시켜도 된다.

(2) 탈수소 반응에 사용되는 퀴논으로는 2, 3-디클로로-5, 6-디시아노-1, 4-벤조퀴논, p-클로라닐, 9, 10-페난트라퀴논 또는 이들의 니트로 유도체, 혹은 3, 3', 5, 5'-테트라클로로-4-4'-디페노퀴논 등의 디페노퀴논류가 있다.

반응은 통상적으로 모노엔(monoene) 또는 디엔(diene)과 퀴논을 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 헥산, 이소옥탄, 디옥산 등의 비활성 용매중에서 환류하에 가열함으로써 실시한다.

(3) 할로겐화-탈할로겐화 수소반응에 사용되는 할로겐화제의 바람직한 예로서는 N-브로모숙신이미드, N-클로로숙신이미드 N-브로모아세트아미드, N-부로모프탈이미드 등의 N-할로이미드, 브롬화 이소시아누르, 염화 이소시아누르, N-브로모카프로락탐 등이 있다. 라디칼 개시제를 할로겐화 촉매로서 첨가해도 좋는데, 그 예로서는 과산화 벤조일, 2, 2-아조비스(이소부티로니트릴)등이 있다.

할로겐화 반응을 가시광 또는 UV광의 활성 광선의 조사에 의해 쉽사리 진행시킬 수도 있다.

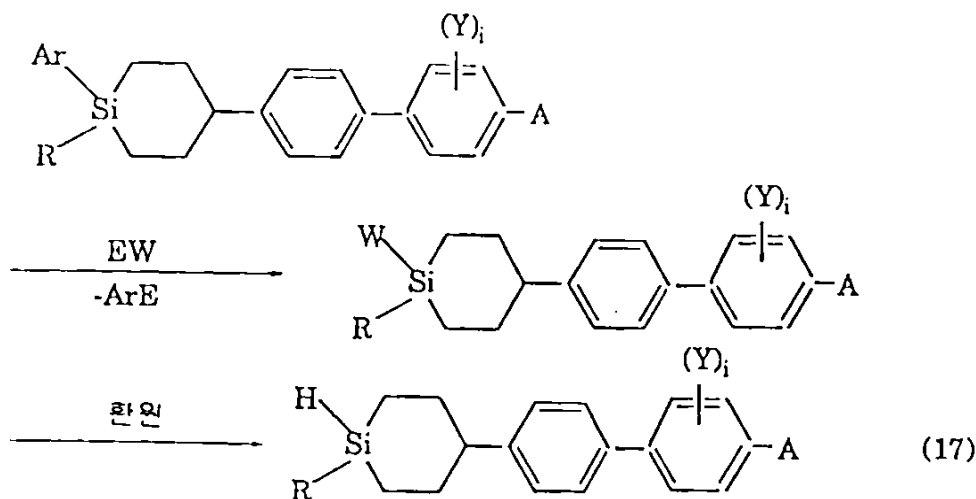
이들 화학제 및/또는 조건을 사용하여 사염화 탄소, 크로로포름, 에테르, 메탄올, 에탄올, 아세톤 등의 용매 중에서 할로겐화 될 화합물의 알릴(ALLYL)위치에서 할로겐화 시킨다.

그 다음의 할로겐화 수소반응은 탈할로겐화 수소제를 첨가하지 않고 앞서 나온 할로겐화 반응 조건하에서 도 일어난다. 물론 탈할로겐화 수소제를 가하여 반응시켜도 좋다.

이러한 탈 할로겐화 수소제의 예로서는 피리딘, 퀴놀린, 콜리딘, 트리에틸아민, 트리-n-부틸아민, 디메틸 아닐린, 1, 5-디아자비시클로[4.3.0]노벤-5, 1, 8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7, 1, 4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄등의 유기염기 및 아세트산칼륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산리튬 등의 유기 혹은 무기염류, 트리에틸 포스파이트, 트리에틸 포스파이트 등의 포스파이트류가 있다.

이어서 산화 혹은 탈수소 처리된 화합물을 아래의 반응식(17)에 의하여 친전자 시약으로 탈실릴화 반응시켜 할로실라시클로헥산 화합물을 제조한 다음 환원 반응 시킨다.

반응식 3



위의 식에서 EW는 친전자 시약을 나타내고 W는 할로겐, 바람직하게는 Cl, i 또는 BR을 나타낸다.

친전자 시약의 예로서는 할로겐, 할로겐화 수소, 할로겐화 금속, 술폰산 유도체, 산 할라이드, 알킬 할라이드 등이 있다. 바람직한 예로써는 요오드, 브롬, 염소, 1 염화요오드, 염화수소, 브롬화수소, 염수 (11), 트리메틸실릴 클로로술포네이트, 아세틸 클로라이드, 아세틸 브로마이드, 벤조일 클로라이드, t-부틸 클로라이드 등이 있다.

반응속도를 증가시키기 위해서는 염화 알루미늄, 염화 아연, 4염화티탄, 3플루오르화 붕소 등의 루이스산을 첨가하거나 가시광선 또는 자외선을 조사하는 것이 효과적이다.

탈실릴화 반응은 넓은 온도 범위에서 실시할 수 있다. 반응온도는 0-80°C, 보다 바람직하게는 10-40°C의 범위가 바람직하다. 친전자 시약은 실라시클로hex산 화합물 단위 당량당 1-5당량, 보다 바람직하게는 1-2당량을 사용한다.

수득한 할로실라시클로hex산 화합물의 환원용 시약의 예로서는 수소화 나트륨, 수소화 칼슘, 트리알킬실란, 보란, 디알킬 알루미늄 화합물 등의 금속의 수소화물, 리튬 알루미늄하이드라이드, 소듐 보로하이드라이드, 리튬 보로하이드라이드, 포타슘 보로하이드라이드, 트리부틸암모늄 보로하이드라이드 등의 착 수소화물 및 이들의 치환된 수소화물(예 : 리튬 트리알콕시알루미늄하이드라이드, 소듐 디메톡시메틸알루미늄하이드라이드, 리튬 트리메틸보로하이드라이드, 소듐 시아노보로하이드라이드 등)을 들 수 있다.

한정된 것은 아니지만 할로실라시클로hex산은 바람직하게는 0-150°C, 보다 바람직하게는 20-100에서 환원시킨다.

위의 방법에 의해서 일반식 (I), (II) 및 (III)의 실라시클로hex산형 액정 화합물을 효율적으로 제조할 수 있다. 본 발명의 실시예에 더욱 상세히 설명한다

[실시예 1]

[트랜스, 트랜스-4-(4-n-펜틸-4-실라시클로hex실)-4'-(4-n-프로필시클로hex실)비페닐제조]

트랜스-(4-n-프로필 시클로hex실)페닐마그네슘 클로라이드 0.5몰의 테트라 히드로푸란 용액 250ml에 4-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로hex실)-3-시클로hex세는 34.1g을 적하한 다음 실온에서 5시간 교반하였다. 수득한 혼합물을 묽은 염산에 가하고 에테르로 추출하였다. 수득한 에테르 용액을 염수로 세정하고 건조하여 농축한 다음 잔류물에다 벤젠 300ml와 p-톨루엔술폰산 1수화물 800mg을 가하고 생성된 물을 환류하에 제거하였다.

물의 생성이 없을 때 벤젠을 염수로 세정하고 건조한 후에 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써 1-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로hex실)-4-(트랜스-4-n-프로필시클로hex실)-페닐-1, 3-시클로hex사디엔 36.8g을 70%의 수율로 얻었다.

이 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과는 아래와 같다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.50-2.75 (41H, m), 5.62-5.90 (1H, m), 6.18-6.36 (1H, m),

7.05-7.70 (9H, m) ppm

이 화합물 5.00g을 벤젠 100ml 중에 용해하고, 여기에 p-클로라닐 22.0g을 가한 다음 환류하에 3시간 교반하였다. 이 혼합물을 염화 메틸렌으로 희석하고 석출한 결정을 여과하여 분리하였다. 여액을 농축하고 수득한 잔류물을 칼럼 크로마토그래피로 정제함으로써 4-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로hex실)-4'-(트랜스-n-프로필시클로hex실)비페닐 4.82g(수율 : 97%)을 얻었다.

비페닐 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과는 아래와 같다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.50-2.75 (37H, m), 7.05-7.70 (13H, m) ppm

이 화합물 3.00g을 사염화 탄소 50ml에 용해한 다음 1 염화브롬 1.20g을 가하고 실온실에서 3시간 교반하였다.

반응 혼합물을 농축하고 잔류물을 테트라히드로푸란 20ml중에 용해한 다음 리튬 알루미늄하이드라이드 250mg과 테트라히드로푸란 10ml로 된 혼합물에다 적하하였다. 실온에서 20시간 교반한 뒤에 혼합물을 묽은 염산에 가하고 에틸 아세테이트로 추출하였다. 수득한 에틸 아세테이트 용액을 염수로 세정하고 건조하여 농축한 다음 칼럼크로마토그래피함으로써 목적화합물 1.33g(수율 : 52%)을 얻었다. IR 및 NMR 분석은 아래와 같다.

IR (KBr disc) ν_{max} : 2956, 2918, 2848, 2102, 1903, 1497, 1446, 985, 812 cm^{-1}

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 10.59 (s), 12.09 (s), 13.99 (s), 14.41 (s), 20.03 (s), 22.35 (s), 24.06 (s), 33.24 (s), 33.58 (s), 34.33 (s), 35.37 (s), 37.03 (s), 39.73 (s), 44.25 (s), 47.27 (s), 126.85 (s), 127.00 (s), 127.14 (s), 138.65 (s), 146.64 (s), 147.44 (s) ppm

[실시에 2]

[트랜스, 트랜스 -4-(4-n-프로필 -4-실라시클로헥실)-4'-(4-n-프로필시클로헥실)비페닐 제조]

4-(4-n-프로필-4-페닐-4-실라시클로헥실)-3-시클로헥세논 32.7g을 사용하여 실시예 1의 방법으로 표제 화합물을 제조하였다. IR, NMR 및 GC-MS분석 결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) ν_{max} : 2954, 2918, 2848, 2104, 1901, 1497, 1444, 984, 810 cm^{-1}

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 10.63 (s), 14.43 (s), 14.71 (s), 17.82 (s), 17.92 (s), 20.05 (s), 33.27 (s), 33.60 (s), 34.35 (s), 37.05 (s), 39.75 (s), 44.26 (s), 47.28 (s), 126.83 (s), 127.00 (s), 127.14 (s), 138.65 (s), 146.62 (s), 147.42 (s) ppm

GC-MS (70 eV) (m/z) $^+$: 69, 97, 193, 219, 320, 375, 418 (M^+)

[실시에 3]

[트랜스, 트랜스-4-(n-프로필-4-실라시클로헥실)-4'-(4-n-펜틸시클로헥실)비페닐제조]

4-(4-n-프로필-4-페닐-4-실라시클로헥실)-3-시클로헥세논 32.7g과, 트랜스-(4-n-펜틸시클로헥실)페닐마그네슘 브로마이드 0.5몰의 테트라히드로푸란 용액 250ml을 사용하여 실시예 1의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다.

IR 및 NMR의 분석결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) ν_{max} : 2956, 2920, 2850, 2102, 1903, 1497, 1446, 985, 812 cm^{-1}

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 10.62 (s), 14.12 (s), 14.70 (s), 17.81 (s), 17.91 (s), 22.73 (s), 26.66 (s), 32.23 (s), 33.26 (s), 33.63 (s), 34.35 (s), 37.34 (s), 37.41 (s), 44.27 (s), 47.28 (s), 126.88 (s), 127.02 (s), 127.15 (s), 138.68 (s), 146.67 (s), 147.47 (s) ppm

[실시에 4]

[트랜스, 트랜스-4-(n-펜틸-4-시클로헥실)-4'-(4-N-펜틸시클로헥실)비페닐제조]

트랜스-4-(트랜스-4-n-펜틸시클로헥실)페닐 마그네슘 브로마이드 0.5몰의 테트라히드로푸란 용액 250ml을 사용하여 실시예 1의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. IR, NMR분석결과는 다음과 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2956, 2920, 2850, 2104, 1498, 1456, 985, 887, 812 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.60 (s), 12.11, 14.00 (s), 14.12 (s), 22.36 (s), 22.72 (s), 24.07 (s), 26.66 (s), 32.22 (s), 33.26 (s), 33.63 (s), 34.35 (s), 35.37 (s), 37.33 (s), 37.40 (s), 44.27 (s), 47.28 (S), 126.85 (s), 126.88 (s), 127.02 (s), 127.15 (s), 138.68 (s), 146.68 (s), 147.48 (s) ppm

[실시에 5]

[트란스, 트란스-4-(n-프로필-4-실라시클로헥실)-2'-플루오르-4'-(4-n-프로필시클로헥실)비페닐 제조]

4-(4-n-프로필-4-페닐-4-실라시클로헥실)-3-시클로헥세논 32.7g과, 2-플루오로-4-(트란스-4-n-프로필시클로헥실)페닐마그네슘 브로마이드 0.5몰의 테트라히드로푸란 용액 250ml 을 사용하여 실시예 1의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. IR 및 NMR분석결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2954, 2922, 2850, 2098, 1493, 1404, 984, 887, 812 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.62 (s), 14.40 (s), 14.70 (s), 17.81 (s), 17.91 (s), 20.02 (s), 33.22 (s), 33.44 (s), 34.17 (s), 36.98 (s), 39.67 (s), 44.09 (s), 47.35 (s), 114.23 (d), 122.74 (d), 126.19 (d), 126.73 (s), 128.81 (d), 130.27 (d), 133.36 (s), 147.85 (s), 149.30 (d), 159.74 (d) ppm

[실시에 6]

[트란스, 트란스-4-(n-프로필-4-실라시클로헥실)-2'-플루오르-4'-(4-n-프로필시클로헥실)비페닐 제조]

4-(4-n-프로필-4-페닐-4-실라시클로헥실)-3-시클로헥세논 32.7g과, 2-플루오로-4-(트란스-4-n-프로필시클로헥실)페닐마그네슘 브로마이드 0.5몰의 테트라히드로푸란 용액 250ml 을 사용하여 실시예 1의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. IR 및 NMR분석결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2952, 2922, 2850, 2100, 1493, 1446, 1404, 984, 887, 812 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.62 (s), 14.12 (s), 14.70 (s), 17.81 (s), 17.92 (s), 22.72 (s), 26.65 (s), 32.21 (s), 33.22 (s), 33.47 (s), 34.17 (s), 37.27 (s), 37.34 (s), 44.10 (s), 47.35 (s), 114.23 (d), 122.74 (d), 126.19 (d), 126.73 (s), 128.80 (d), 130.27 (d), 133.36 (s), 147.84 (s), 149.29 (d), 159.74 (d) ppm

[실시에 7]

[트란스, 트란스-4-(n-펜틸-4-실라시클로헥실)-2'-플루오르-4'-(4-n-프로필시클로헥실)비페닐 제조]

2-플루오로-4-(트란스-4-n-프로필시클로헥실)페닐마그네슘 브로마이드 0.5몰의 테트라히드로푸란 용액 250ml 을 사용하여 실시예 1의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. IR 및 NMR분석결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2952, 2918, 2850, 2100, 1490, 1404, 985, 887, 879, 814 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.59 (s), 12.11 (s), 14.01 (s), 14.40 (s), 20.03 (s), 22.37 (s), 22.37 (s), 24.07 (s), 33.22 (s), 33.43 (s), 34.17 (s), 35.38 (s), 36.97 (s), 39.67 (s), 44.09 (s), 47.36 (s), 114.22 (d), 122.77 (d), 126.19 (d), 126.73 (s), 128.80 (d), 130.27 (d), 133.36 (s), 147.84 (s), 149.28 (d), 159.74 (d) ppm

[실시에 8]

[트랜스, 트랜스-4-(n-펜틸-4-실라시클로헥실)-2'-플루오르-4'-(4-n-프로필시클로헥실)비페닐 제조]

2-플루오로-4-(트랜스-4-n-프로필시클로헥실)페닐마그네슘 브로마이드 0.5몰의 테트라히드로푸란 용액 250ml 을 사용하여 실시예 1의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. IR 및 NMR분석결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2952, 2922, 2850, 2102, 1493, 1446, 1404, 985, 814 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.59 (s), 12.10 (s), 14.00 (s), 14.11 (s), 22.36 (s), 22.71

(s), 24.07 (s), 26.64 (s), 32.21 (s), 33.21 (s), 33.47 (s), 34.17 (s), 35.37 (s), 37.26

(s), 37.33 (s), 44.10 (s), 47.35 (s), 114.22 (d), 122.78 (d), 126.07 (d), 126.73 (s),

128.78 (d), 130.30 (d), 133.35 (s), 147.85 (s), 149.34 (d), 159.73 (d) ppm

[실시예 9]

[트랜스-4-(n-펜틸-4-실라시클로헥실)-4'-플루오르비페닐 제조]

4-(4-n-프로필-4-페닐-4-실라시클로헥실)-2-시클로헥세논 50.0g을 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 4-플루오로페닐리튬과 커플링 반응시켜 다음 산성 촉매의 존재하에 탈수반응시켜 1-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로헥실)-4-(4-플루오로페닐)-1, 3-시클로헥사디엔 45.5g(수율 :74%)을 제조하였다. IR 및 NMR분석결과는 아래와 같다.

IR (liquid film) $\nu_{\max}$: 2920, 2860, 1595, 1505, 1230, 1110, 980, 820 cm^{-1}

이렇게 해서 제조한 화합물 35g에 사염화탄소 200ml, N-브로모숙신이미드 13g 및 과산화 벤조일 50mg을 가하고 환류하에 3시간 교반하였다.

이 반응 혼합물을 탄산수소 나트륨 용액으로 세정하고 사염화 탄소 용액을 건조시켜 농축하였다. 수득한 잔류물을 정제하여 4-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로헥실)-4'-플루오로비페닐 28.9g(수율 :83%)을 얻었다. 이 화합물의 GC-MS분석결과는 아래와 같다.

GC-MS (70 eV) (m/z)⁺: 158, 240, 290, 338, 360, 416 (M^+)

이렇게 하여 제조한 화합물 25g을 실시예 1과 마찬가지로 1염화요오드 탈실릴화 반응시킨 다음 리튬 알루미늄 하이드로 환원처리하여 표제 화합물 13.1g (수율 :64%)을 얻었다.

IR 및 NMR분석 결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2916, 2852, 2096, 1495, 1238, 982, 883, 835, 810 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.58 (s), 12.08 (s), 14.00 (s), 22.36 (s), 24.06 (s), 33.25

(s), 35.37 (s), 47.27 (s), 115.49 (d), 126.89 (s), 127.16 (s), 128.46 (d), 137.72 (s),

147.87 (s), 162.27 (d) ppm

[실시예 10]

[트랜스-4-(n-펜틸-4-실라시클로헥실)-3'-플루오르-4'-클로로비페닐 제조]

3-플루오로-4-클로로페닐리튬을 사용하여 실시예 1의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. IR 분석결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2953, 2916, 2870, 2108, 1479, 1396, 1200, 985, 879, 812 cm^{-1}

[실시예 11]

[트랜스-4-(n-에틸-4-실라시클로헥실)-4'-플루오르비페닐 제조]

4-(4-에틸-4-페닐-4-실라시클로헥실)-2-시클로헥세논 30g을 사용하여 실시예 1의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. IR 및 NMR분석결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2956, 2916, 2873, 2096, 1495, 1238, 966, 887, 881, 814

cm^{-1}

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 4.03 (s), 7.90 (s), 9.98 (s), 33.15 (s), 47.25 (s), 115.48 (d),

126.87 (s), 127.14 (s), 128.43 (d), 137.22 (d), 137.68 (s), 147.81 (s), 162.26 (d)

ppm

[실시예 12]

[트랜스-4-(4-n-프로필-4-실라시클로헥실)-4'-플루오르비페닐 제조]

4-(4-n-프로필-4-페닐-4-실라시클로헥실)-2-시클로헥세논 35.0g과, 4-플루오로페닐마그네슘과 커플링 반응시켜 다음 산성 촉매의 존재하에 탈수반응시켜 4-(4-n-프로필-4-페닐-4-실라시클로헥실)-1-(4-플루오로페닐)-1-시클로헥세논 35.9g(수율 :82%)을 제조하였다. 이 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 의 분석 결과는 아래와 같다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.50-2.55 (23H, m), 5.90-6.14 (1H, m), 6.80-7.65 (9H, m)

ppm

이렇게 해서 제조한 화합물 30g을 1, 4-디옥산 600ml 용해하고 여기에 2, 3-디클로로-5, 6-디시아노-1, 4-벤조퀴논(ddq) 35g을 가하고 환류하에 8시간 교반하였다.

실시예 1과 마찬가지로 후처리 및 정제함으로써 4-(4-n-프로필-4-페닐-4-실라시클로헥실)-4'-플루오로비페닐 18.5g(수율 :62%)을 얻었다. 이 화합물의 NMR분석결과는 아래와 같다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.50-2.60 (16H, m), 6.88-7.65 (13H, m) ppm

이렇게 하여 제조한 화합물 12.8g을 실시예 1과 마찬가지로 1염화요오드 탈실릴화 반응시킨다음 리튬 알루미늄하이드로 환원처리하여 표제 화합물 6.62g(수율 :64%)을 얻었다.

IR 및 NMR분석 결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2954, 2918, 2856, 2087, 1497, 1238, 1163, 987, 889, 881,

816 cm^{-1}

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 10.60 (s), 14.67 (s), 17.79 (s), 17.90 (s), 33.25 (s), 47.26

(s), 115.49 (d), 126.88 (s), 127.16 (s), 128.46 (d), 137.25 (d), 137.72 (s), 147.86

(s), 162.28 (d) ppm

[실시예 13]

[트랜스-4-(4-n-프로필-4-실라시클로헥실)-4'-트리플루오르메톡시비페닐 제조]

4-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로헥실)시클로헥세논 34.3g과, 트리플루오로메톡시페닐마그네슘브로마이드를 사용하여 실시예12의 방법으로 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. 이 화합물의 IR 및 NMR의 분석 결과는 아래와 같다.

IR (KBr disc) $\nu_{\max}$: 2916, 2852, 2092, 1497, 1263, 1211, 1163, 987, 890, 881,

808 cm^{-1}

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 10.57 (s), 12.08 (s), 13.99 (s), 22.37 (s), 24.06 (s), 33.24

(s), 35.37 (s), 47.30 (s), 120.54 (q), 121.13 (s), 126.99 (s), 127.24 (s), 128.23 (s),

137.30 (s), 139.91 (s), 148.32 (s), 148.42 (d) ppm

[실시예 14]

[트랜스-4-(4-(3-메틸부틸)-4-실라시클로헥실)-3', 4'-디플루오르비페닐 제조]

4-(4-(3-메틸부틸)-4-페닐-4-실라시클로헥실)시클로헥세논 34.3g과, 3, 4-디플루오로페닐마그네슘브로마이드를 사용하여 실시예12의 방법으로 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. 이 화합물을 제조하였다.

[실시예 15]

트랜스-4-(4-(3-메톡시프로필)-4-실라시클로헥실)-3', 4'-디플루오르비페닐 제조

4-(4-(3-메톡시프로필)-4-페닐-4-실라시클로헥실)시클로헥세논 34.3g과, 3, 4-디플루오로페닐마그네슘브로마이드를 사용하여 실시예12의 방법으로 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. 이 화합물을 제조하였다.

[실시예 16]

[트랜스-4-4-(3-펜테닐)-4-실라시클로헥실)-3', 4'-디플루오르비페닐 제조]

4-(4-(3-펜테닐)-4-페닐-4-실라시클로헥실)시클로헥세논 34.1g과, 3, 4-디플루오로페닐마그네슘브로마이드를 사용하여 실시예12의 방법으로 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. 이 화합물을 제조하였다.

[실시예 17]

[트랜스-4-(4-에틸-4-실라시클로헥실)-3'4'-디플루오르비페닐 제조]

4-(4-에틸-4-페닐-4-실라시클로헥실)시클로헥세논 30.2g과 3, 4-디플루오로페닐마그네슘을 이용하여 실시예 12의 방법을 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다.

[실시예 18]

[트랜스-4-(4-n-프로필-4-실라시클로헥실)-3', 4'-디플루오르비페닐 제조]

3, 4-디플루오로페닐마그네슘브로마이드를 사용하여 실시예12의 방법으로 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. 이 화합물의 IR 및 NMR 의 분석 결과는 아래와 같다.

IR (liquid film) $\nu_{\max}$: 2956, 2918, 2873, 2100, 1529, 1504, 1403, 1119, 985,

889, 877, 811 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.59 (s), 14.66 (s), 17.79 (s), 17.90 (s), 33.22 (s), 47.27

(s), 115.75 (d), 117.38 (d), 122.74 (dd), 126.83 (s), 127.29 (s), 136.61 (s), 138.28

(dd), 148.27 (dd), 148.49 (s), 151.92 (dd) ppm

[실시예 19]

[트랜스-4-(4-n-펜틸-4-실라시클로헥실)-3', 4'-디플루오르비페닐 제조]

4-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로헥실)시클로헥사논 34.3g과 3, 4-디플루오로페닐마그네슘브로마이드를 사용하여 실시예12의 방법으로 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. 이 화합물의 IR 및 NMR 의 분석 결과는 아래와 같다.

IR (KBr, disc) $\nu_{\max}$: 2958, 2916, 2850, 2108, 1605, 1527, 1506, 1269, 985,

879, 831, 812 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.57 (s), 12.06 (s), 13.99 (s), 22.36 (s), 24.05 (s), 33.22

(s), 35.37 (s), 47.28 (s), 115.75 (d), 117.38 (d), 122.74 (dd), 126.83 (s), 127.29 (s),

136.63 (s), 138.28 (dd), 148.27 (dd), 148.49 (s), 151.92 (dd) ppm

[실시예 20]

[트랜스-4-(4-n-펜틸-4-실라시클로헥실)-4-플루오로페닐 제조]

4-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로헥실)시클로헥사논 34.3g과 4-(4-플루오로페닐)페닐마그네슘브로마이드를 사용하여 실시예12의 방법으로 반복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. 이 화합물의 IR 및 NMR 의 분석 결과는 아래와 같다.

IR (KBr, disc) $\nu_{\max}$: 2954, 2916, 2852, 2098, 1493, 1240, 1160, 887, 883, 835, 811 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.59 (s), 12.09 (s), 14.00 (s), 22.37 (s), 24.07 (s), 33.25 (s), 35.37 (s), 47.31 (s), 115.65 (d), 126.91 (s), 127.19 (s), 127.27 (s), 127.36 (s), 128.52 (d), 136.88 (d), 138.04 (s), 138.78 (s), 140.07 (s), 148.05 (s), 162.46 (d)

ppm

[실시예 21]

[트랜스-4-(4-n-펜틸-4-실라시클로헥실)-3, 4-디플루오르페닐 제조]

4-(4-n-펜틸-4-페닐-4-실라시클로헥실)시클로헥산은 34.3g과 4-(3, 4-디플루오로페닐)페닐마그네슘브로마이드를 사용하여 실시예12의 방법으로 바복함으로써 표제 화합물을 제조하였다. 이 화합물의 IR 및 NMR의 분석 결과는 아래와 같다.

IR (KBr, disc) $\nu_{\max}$: 2956, 2916, 2854, 2110, 1495, 985, 887, 881, 810 cm^{-1}

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 10.58 (s), 12.08 (s), 14.00 (s), 22.37 (s), 24.06 (s), 33.24

(s), 35.37 (s), 47.31 (s), 115.80 (d), 117.52 (d), 122.81 (dd), 126.19 (s), 127.22 (s),

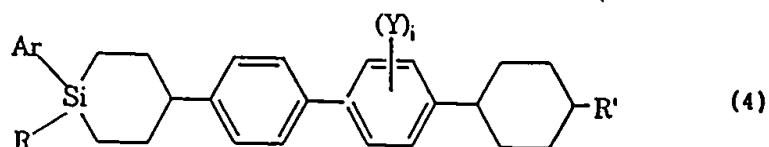
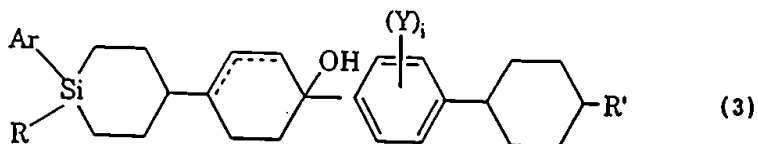
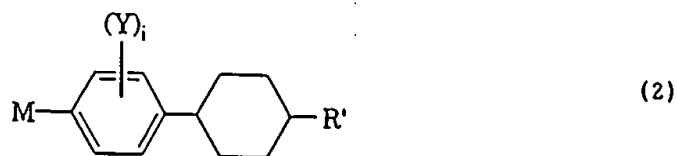
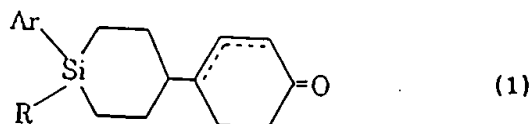
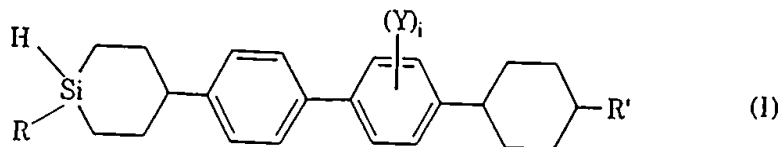
127.45 (s), 137.88 (s), 137.89 (dd), 140.63 (s), 148.21 (s), 148.39 (dd), 152.04

(dd) ppm

(57) 청구의 범위

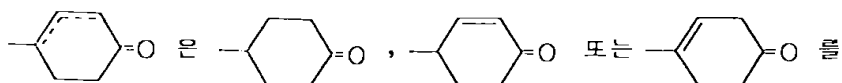
청구항 1

(가) 아래의 일반식 (1)의 케톤 화합물과 아래의 일반식 (2)의 유기금속 시약을 반응시켜 아래의 일반식 (3)의 화합물을 제조하고, (나) 일반식 (3)의 화합물을 탈수한 다음 산화하여 아래의 일반식 (4)의 화합물을 제조한 후, (다) 일반식 (4)의 화합물탈실릴화 (de-silylation)한 다음 환원시킴을 특징으로 하는 일반식 (1)의 실라시클로헥산형 액정 화합물의 제조방법.



위의 식들에 있어서, R은 페닐기, 톨릴기, 탄소원자수 1-10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1-10의 모노 또는 디플루오로 알킬기, 탄소원자수 3-8의 측쇄달린 알킬기, 또는 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기를 나타내고, Y는 할로겐 또는 CH_3 를 나타내고, i는 0, 1, 2, 3의 값이고, R'은 탄소원자수 1-10의 직쇄상

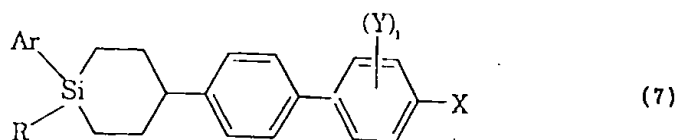
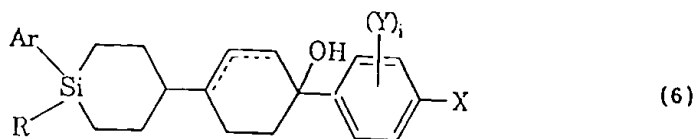
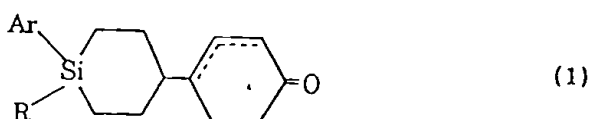
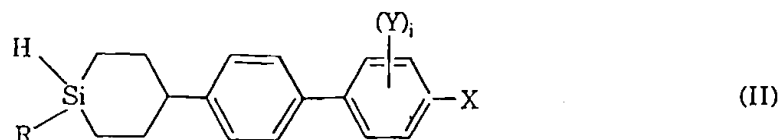
알킬기, 탄소원자수 1-10의 모노, 디플루오로알킬기, 탄소원자수 3-8의 측쇄달린 알킬기, 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기를 나타내고,



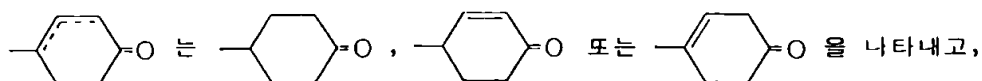
톨릴기를 나타내고, M은 Li, mgU, ZnU, $TiU_k(OW)_{3-k}$ (여기서 U는 할로겐을 나타내며, W는 알킬기를 나타내며, k는 0-3의 정수)를 나타낸다.

청구항 2

(가) 아래의 일반식 (1)의 케톤화합물을 아래의 일반식 (5)의 유기금속 시약과 반응시켜 아래의 일반식 (6)의 화합물을 제조하고, (나) 일반식 (6)의 화합물을 탈수한 다음 산화하여 아래의 일반식 (7)의 화합물을 제조하고, (다)일반식 (7)의 화합물을 탈실릴화한 다음 후 환원시킴을 특징으로하는 일반식 (11)의 실라시클로헥산형 액정 화합물의 제조방법.



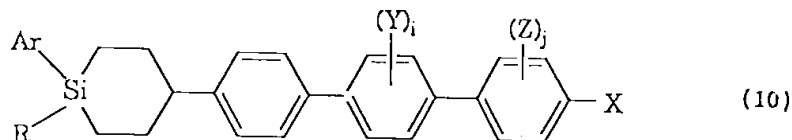
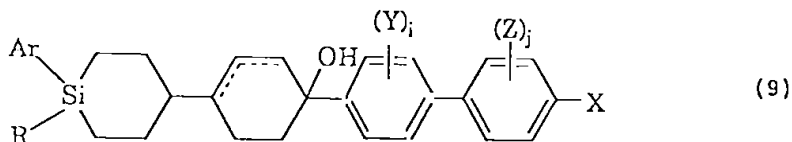
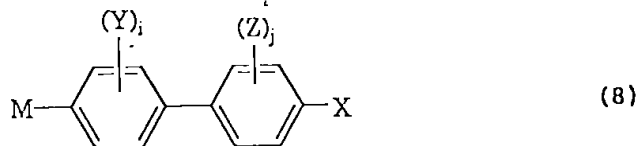
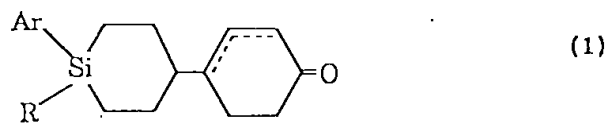
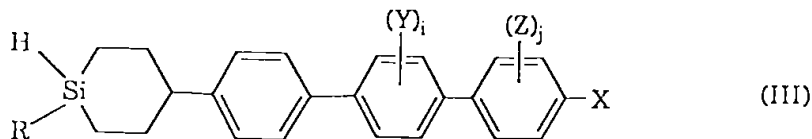
위의 식들에 있어서, R은 페닐기, 톨릴기, 탄소원자수 1-10의 직쇄상알킬기, 탄소원자수 1-10의 모노 또는 디플루오로알킬기, 탄소원자수 3-8의 측쇄달린 알킬기, 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기를 나타내고, Y는 할로겐 또는 CH_3 를 나타내고 i는 0, 1, 2, 3, 이고 X는 R또는 R(여기서 R은 앞서 정의한 바와 같음), CN, F, Cl, Br, CF_3 , OCF_3 , $OCFH_2$, $OCHFCl$, OCF_2Cl , $-(O)_m-CY_1-CX_1X_2$ (여기서 m은 0또는 1의 값이고 Y_1 과 X_1 은 각각 H, F, Cl을 나타내며, X_2 , F, Cl을 나타냄) 또는 $-O-(CH_2)_r(CH_2)_sX_3$ (여기서 r과 s는 각각 0, 1, 2, 값, 단 $r+s=2, 3$ 또는 4이며, X_3 는 H, F, Cl을 나타냄)을 나타내며,



는 톨릴기를 나타내고, M은 Li, mgU, ZnU, $TiU_k(OW)_{3-k}$ (여기서 U는 할로겐을 나타내고, W는 알킬기를 나타내며, k는 0-3의 정수)를 나타낸다.

청구항 3

(가) 아래의 일반식 (1)의 케톤화합물을 아래의 일반식 (8)의 유기금속 시약과 반응시켜 아래의 일반식 (9)의 화합물을 제조하고, (나) 일반식 (9)의 화합물을 탈수한 다음 산화하여 아래의 일반식 (10)의 화합물을 제조하고, (다)일반식 (10)의 화합물을 탈실릴화한 다음 후 환원시킴을 특징으로 하는 일반식 (11)의 실라시클로헥산형 액정 화합물의 제조방법.



위의 식들에 있어서, R은 페닐기, 톨릴기, 탄소원자수 1-10의 직쇄상 알킬기, 탄소원자수 1-10의 모노 또는 디플루오로 알킬기, 탄소원자수 3-8의 측쇄달린 알킬기, 또는 탄소원자수 2-7의 알콕시알킬기를 나타내고, Y는 할로겐 또는 CH₃를 나타내고, i는 0, 1, 2, 3의 값이고, X는 R 또는 R(여기서 R은 앞서 정의한 바와 같음), CN, F, Cl, Br, CF₃, OCF₃, OCFH₂, OCHFCl, OCF₂Cl, -(O)_m-CY₁=CX₁X₂(여기서 m은 0 또는 1의 값이고 Y₁과 X₁은 각각 H, F, Cl을 나타내며, X₂, F, Cl을 나타냄) 또는 -O-(CH₂)_r(CH₂)_sX₃ (여기서 r과 s는 각각 0, 1, 2, 값, 단 r=s=2, 3 또는 4이며, X₃는 H, F, Cl을 나타냄)을 나타내며 Z는 할로겐 또는 CH₃를 나타내며 j는 0, 1, 2, 3이다.



톨릴기를 나타내고, M은 Li, mgU, ZnU, TiU_k(OW)_{3-k} (여기서 U는 할로겐을 나타내고, W는 알킬기를 나타내며, k는 0-3의 정수)를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서, Y가 F 또는 Cl인 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제4항에 있어서, 유기금속 시약이 유리 리튬금속으로 되어있고 (가)단계의 반응을 -70℃-0℃의 범위에서 실시하는 경우와 유기금속 시약이 그리니어드 시약, 유기 아연 시약, 유기 티타늄 시약으로 된 군으로부터 선택되는 1종과 반응을 실온 내지 150℃의 온도 범위내에서 실시하는 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제4항에 있어서, (나)단계의 탈수 반응을 탄화수소 용매중에서 공비 조건하에서 실시함으로써 생성된 물을 반응계로부터 신속히 공비식으로 제거하는 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, (나)단계의 산화 반응을 금속 촉매 존재하에 접촉탈수소 반응에 의해 실시하는 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, (나)단계의 산화 반응을 퀴논을 사용하는 탈수소 반응에 의해 실시하는 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, (나)단계의 산화 반응을 할로겐화 반응과 탈화물겐화 수소 반응에 의해 실시하는 제조방법.

청구항 10

제2항에 있어서, Y 가 F 또는 Cl 인 제조방법.

청구항 11

제2항 또는 제10항에 있어서, 유기금속 시약이 유기리튬 금속으로 되어 있고 (가)단계의 반응을 -70°C ~ 0°C 의 온도범위에서 실시하는 경우와, 유기금속 시약이 그리니아르 시약, 유기아연 시약 및 유기 티타늄 시약으로된 군으로부터 선택되는 1종과 반응을 실온내지 150°C 의 범위에서 실시하는 경우와 제조방법.

청구항 12

제2항 또는 제10항에 있어서, (나)단계의 탈수 반응을 탄화수소 용매중에서 공비 조건하에 실시함으로써 생성되는 물을 반응계로부터 신속히 공비식으로 제거하는 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, (나)단계의 산화 반응을 금속촉매 존재하에 접촉 탈수소반응에 의해 실시하는 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어 (나)단계의 산화반응을 퀴논을 사용하는 탈수소 반응에 의해 실시하는 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, (나)단계의 산화반응을 할로겐화 반응과 탈할로겐화 수소반응에 의해 실시하는 제조방법.

청구항 16

제 3항에 있어서, Y가 F 또는 Cl 제조방법.

청구항 17

제3항 또는 제 16항에 있어서 유기금속 시약의 유기 리튬 금속으로 되어 있고, (가)단계의 반응을 $-70\sim 0^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 실시하는 경우와 유기금속 시약이 그리니아르 시약, 유기 아연 시약 및 유기 티타늄 시약으로 된 군으로부터 선택되는 1종과 반응을 실온내지 150°C 의 온도범위에서 실시하는 경우의 제조방법.

청구항 18

제3항 또는 제 16항에 있어서 (나)단계의 탈수반응을 탄화수소 용매중에서 공비조건하에 실시함으로써 생성된 물을 반응계로부터 신속히 공비식으로 제거하는 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서 (나)단계의 산화반응을 금속 촉매 존재하에 접촉탈수반응에 의해 실시하는 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서 (나)단계의 산화반응을 퀴논을 사용하는 탈수반응에 의해 실시하는 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서 (나)단계의 산화반응을 할로겐화 반응과 탈할로겐화 수소반응에 의해 실시하는 제조방법.