

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.科野 裕克

SHINANO, HIROKATSU

2.大塚 孝洋

OTSUKA, TAKAHIRO

3.入澤 正福

IRISAWA, MASATOMI

住居所地址：(中文/英文)

1.-3.均日本國埼玉縣埼玉市南區白幡5丁目2番13號旭電化工業股份有限公司內

C/O ASAHI DENKA CO., LTD., 2-13, SHIRAHATA 5-CHOME,  
MINAMI-KU, SAITAMA-SHI, SAITAMA, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1.-3.均日本 JAPAN

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 日本；2002年12月24日；特願2002-372303

2. 日本；2003年01月16日；特願2003-008467

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002年12月24日；特願2002-372303

2. 日本；2003年01月16日；特願2003-008467

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新穎全氟烯丙氧基化合物及含有該化合物之液晶組合物，本發明之全氟烯丙氧基化合物係有用做為液晶材料者。

### 【先前技術】

利用液晶化合物特性之光學(折射率)各異方性( $\Delta n$ )(以下有時只稱( $\Delta n$ ))或介電率各異方性( $\Delta \epsilon$ )(以下有時只稱( $\Delta \epsilon$ ))之液晶顯示元件，迄今多數被製造，廣泛利用在從時鐘到計算機、各種測定儀器、汽車用儀錶、打字機、電子記事本、行動電話、印表機、電腦、電視機等，需求亦年年提高。於液晶化合物，固相與液相之中間位置有固有之液晶相，其相形態被大致分為向列相、層列相及膽固醇相，但其中於顯示元件用者中向列相現在最廣泛被利用。又，於液晶顯示被應用之顯示方式及驅動方式中，作為顯示方式，迄今多數者被設計，已知例如：動態散射型(DS型)、客主型(GH型)、扭轉向列型(TN型)、超扭轉向列型(STN型)、薄膜電晶體型(TFT型)及鐵電性液晶(FLC)等，作為驅動方式，已知靜止驅動方式、分時驅動方式、主動矩陣驅動方式及雙頻驅動方式等。

一般介電率之各異方性( $\Delta \epsilon$ )使用正液晶組合物之電場效果型液晶顯示裝置之限值電壓，係已知與該液晶組合物 $\Delta \epsilon$ 之平方根成反比。特別於近年，扭轉向列(TN)液晶元件以電池驅動式成為主流，特別是限值低之液晶材料被需

求，爲此，具大之正 $\Delta\epsilon$ 之液晶材料變得重要。

4-(對-烷基環己基)苜睛等睛化合物，因具有大的 $\Delta\epsilon$ ，作爲TN液晶元件或超扭轉向列(STN)元件用之液晶材料被使用。然而，該等睛化合物因易包含離子性雜質，不能用於要求高電阻率( $10^{12}\Omega\text{ cm}$ 以上)之主矩陣驅動。故，具高電阻率、大 $\Delta\epsilon$ 之液晶材料被尋求。

又，液晶組合物之粘度影響液晶之響應速度，低粘度者其響應速度越大。故，作爲液晶組合物之添加劑，低粘度者爲佳。

再者，折射率之各異方性，於液晶顯示元件之視覺特性影響大，具有其越大對比度越清晰，越小視野範圍越大之特徵，但近年，有視野範圍寬、小 $\Delta n$ 之液晶材料爲佳之趨勢。

尚，NI點係於表示液晶狀態之溫度範圍之影響者，若NI點變高，即使於高溫亦表示液晶狀態。

作爲端基含有氟代烷(含氧)基之化合物，因具正之介電各異方性且不易包含離子性雜質，特別是，被主動矩陣驅動方式要求，發現高電阻率、高電壓保留常數(VHR)、低離子密度等作爲液晶材料爲已知，迄今，導入氟代烷(含氧)基之化合物各種被提案。例如，於特開昭55-72143號公報、特開昭55-40660號公報、特開昭61-197563號公報、特開昭56-12322號公報、特開昭58-154532號公報、特開昭58-177939號公報、特開昭58-210045號公報、特開昭59-78129號公報、特表平6-500343號公報等、具氟代烷基之

化合物種種被提案，又，於特表平1-503145號公報、使用具氟代烷基化合物之光電顯示元件被提案，再者，於特表平3-502942號公報及特開平10-67989號公報等、使用具氟代烷(含氧)基化合物等之主矩陣液晶顯示體被提案。

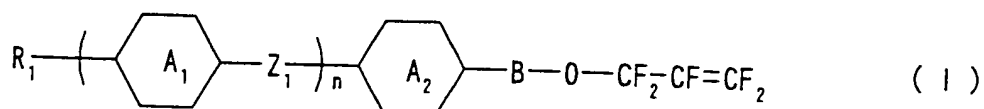
然而，於該些中被具體記載之具氟代烷基之化合物，於低粘度且具寬幅之向列相方面，尚未能滿足。

### 【發明內容】

本發明之目的係提供一種新型液晶材料，其與向列液晶材料混合、能形成具低粘度、低折射率之各異方性( $\Delta n$ )、高介電率之各異方性( $\Delta \epsilon$ )及高NI點(寬幅向列相)之液晶組合物。

本發明者們銳意進行研究之結果，發現全氟烯丙氧基化合物能達到上述之目的。

本發明係基於上述見識得出，提供用下述一般式(I)表示之全氟烯丙氧基化合物及含有該化合物之液晶組合物。



(式中， $R_1$ 表示R、RO、ROCO或RCOO，R表示烷基。該烷基具不飽和鍵亦佳，該基中 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-COO-$ 取代亦佳，又，一部分或全部氫原子被鹵素原子或氟基取代亦佳。 $A_1$ 及 $A_2$ 分別獨立表示1,4-伸苯基( $-CH=$ 被 $-N=$ 取代亦佳，又，一部分或全部氫原子被鹵素原子或氟基取代亦佳)、1,4-伸環己基( $-CH_2-$ 被 $-O-$ 或 $-S-$ 取代亦佳，又，一部分或全部氫原子被鹵素原子或氟基取代亦佳)、2,6-伸苯基

或2,6-十氫伸萘。Z<sub>1</sub>表示單鍵、-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O-、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、-CH=CHCH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>CH=CH-、-C≡C-、-CF<sub>2</sub>O-或-OCF<sub>2</sub>-。B表示單鍵或伸烷基，該基團中一部分氫原子被鹵素原子或氫基取代亦佳。n係1~3之數值，n為2或3時A<sub>1</sub>及Z<sub>1</sub>各不同亦佳。)

### 【實施方式】

於表示本發明之全氟烯丙氧基化合物之上述一般式(I)，R<sub>1</sub>表示R、RO、ROCO或RCOO。作為以R表示之烷基，可舉例為：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、芳基、丁烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、丁氧甲基、甲氧乙基、乙氧乙基、全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、氟甲基、二氟甲基、2,2,2-三氟甲基、全氟乙烯基、全氟芳基、異丙基、1-甲丙基、2-甲丙基、2-丁甲基、3-甲丁基、2-甲戊基、3-甲戊基、2-乙己基、2-丙戊基、1-甲戊基等。R<sub>1</sub>係未取代之烷基、未取代之鏈烯基或基團-O-CF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>為佳。

以下表示於上述一般式(I)之基團-(A<sub>1</sub>-Z<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-A<sub>2</sub>-之更具體之結構，但本發明之全氟烯丙氧基化合物並非受該些之限定者。

-CY-CY-

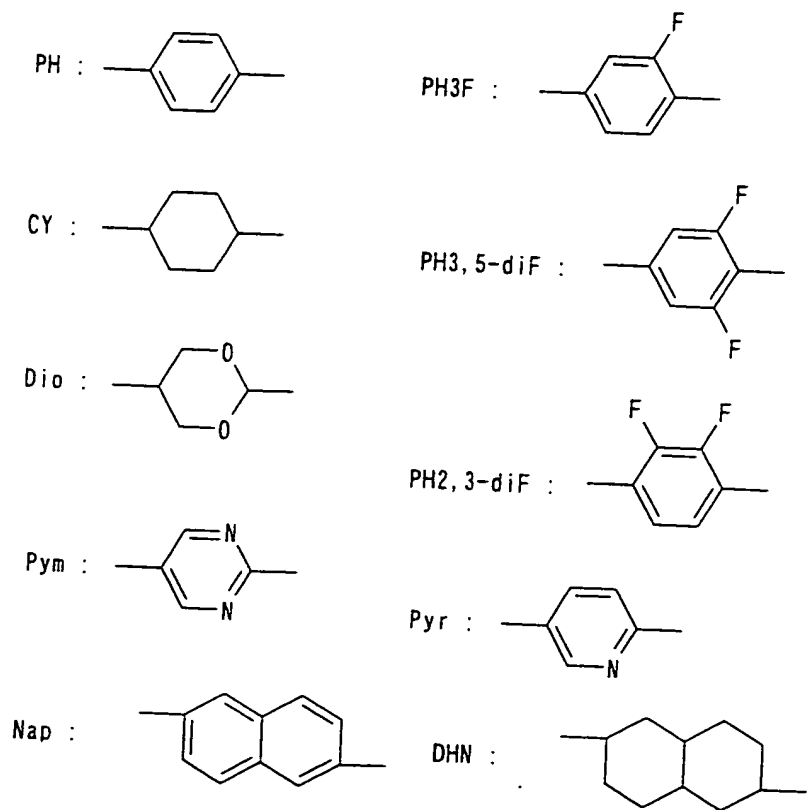
-CY-PH-

-PH-PH-

-CY-PH3F-  
-CY-PH3,5-diF-  
-CY-PH2,3-diF-  
-CY-CY-CY-  
-CY-CY-PH-  
-CY-PH-PH-  
-PH-PH-PH-  
-CY-CY-PH3F-  
-CY-CY-PH3,5-diF-  
-CY-CY-PH2,3-diF-  
-CY-PH3F-PH-  
-CY-PH3,5-di-F-PH-  
-CY-PH2,3-diF-PH-  
-CY-PH-PH-CY-  
-PH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CY-CY-  
-CY-PH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PH-  
-CY-CY-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PH-  
-CY-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CY-  
-PH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CY-  
-PH-C≡C-PH-  
-CY-PH-C≡C-PH-  
-PH-COO-PH-  
-CY-COO-PH-  
-CY-CY-COO-PH-

- PH-COO-PH-PH-
- Pym-PH-
- Dio-PH-
- PH-Pym-
- PH-Dio-
- PH-Pyr-
- PH-CF<sub>2</sub>O-PH-
- PH-CH<sub>2</sub>O-PH-
- PH-CH=CHCH<sub>2</sub>O-PH-
- PH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O-PH-
- CY-COO-Nap-
- CY-COO-DHN-

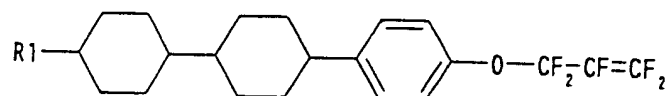
且上述式中之省略號分別表示下述之環狀結構。



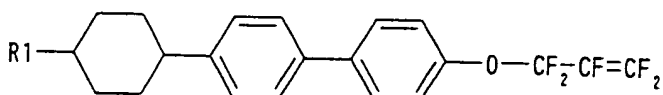
於上述一般式(I)中， $A_1$ 及 $A_2$ 係分別獨立之未取代之1,4-伸苯基或未取代之1,4-伸環己基，或 $A_1$ 及 $A_2$ 中至少一個以上係由氟原子單或雙取代之1,4-伸苯基為佳。又， $Z_1$ 係單鍵或 $-CF_2O-$ 者為佳。

又，於上述一般式(I)中作為以B表示之伸烷基，可舉例為：亞甲基、伸乙基、氟亞甲基、氟伸乙基、1,2-二氟伸乙基、1,1,2-三氟伸乙基等。

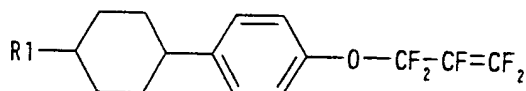
作為以上述一般式(I)表示之本發明之全氟烯丙氧基化合物為佳之具體例，被舉例為下述化合物No.1~21，但並非受該些之化合物限定者。又，於下述化合物No.1~21之 $R_1$ 係與上述一般式(I)之情況相同者。



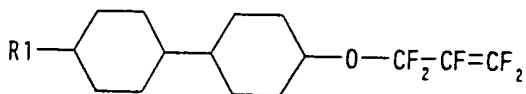
化合物No. 1



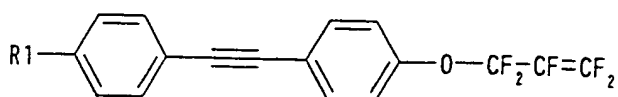
化合物No. 2



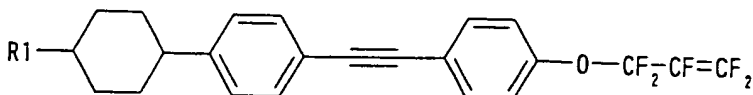
化合物No. 3



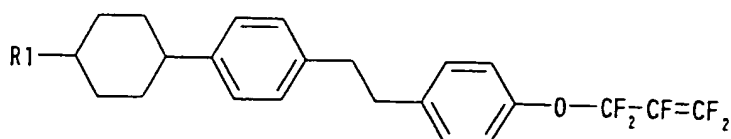
化合物No. 4



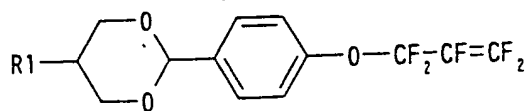
化合物No. 5



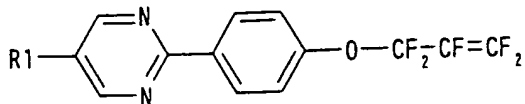
化合物No. 6



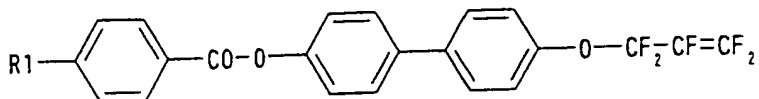
化合物No. 7



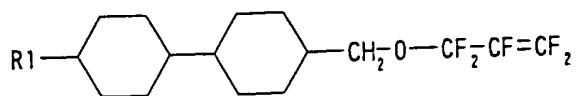
化合物No. 8



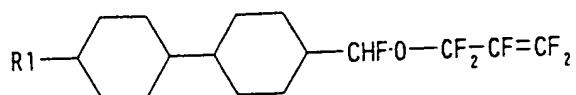
化合物No. 9



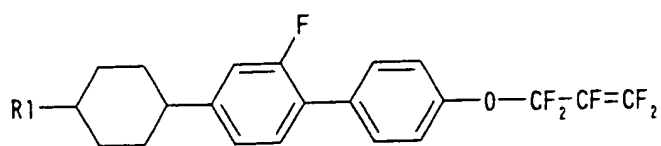
化合物No. 10



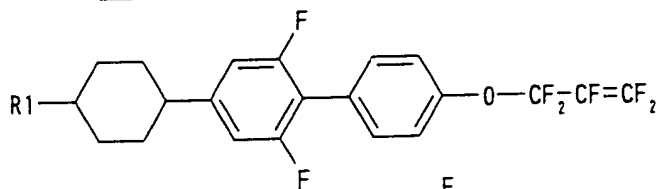
化合物No. 11



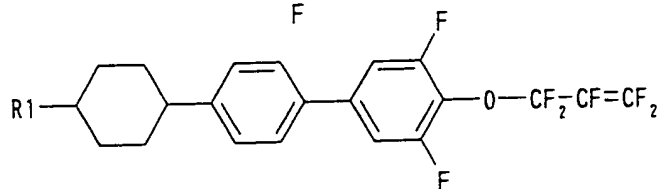
化合物No. 12



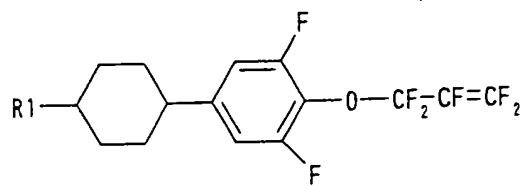
化合物No. 13



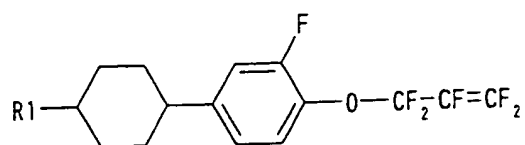
化合物No. 14



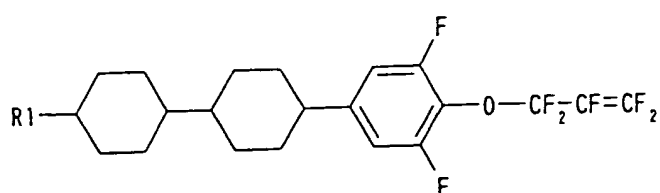
化合物No. 15



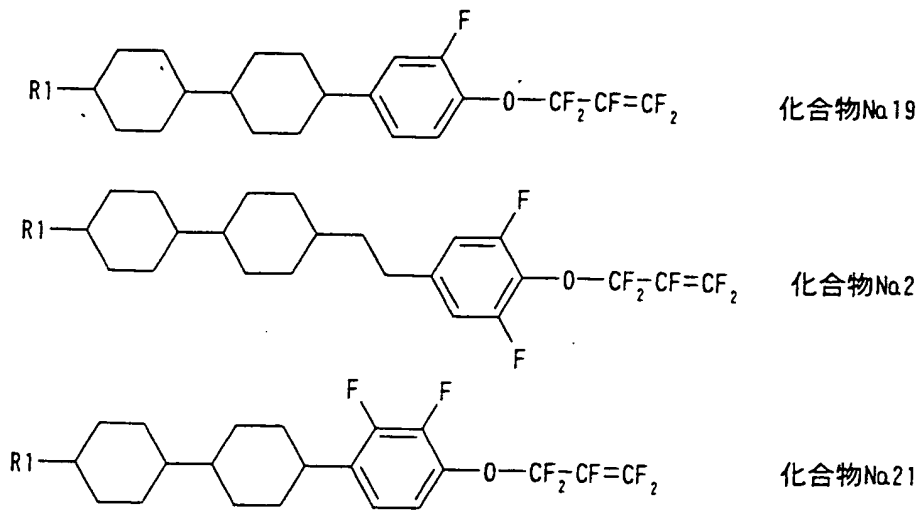
化合物No. 16



化合物No. 17

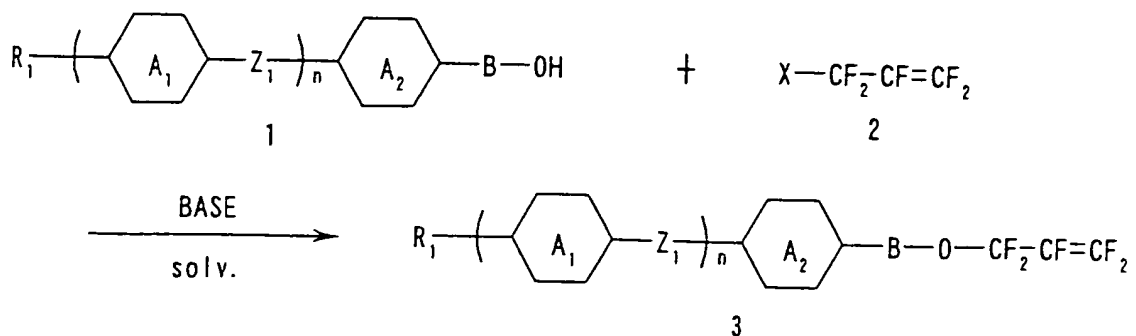


化合物No. 18



於本發明之全氟烯丙氧基化合物中，由未取代之苯環及 / 或未取代之環己烷環組成之化合物 (例如：化合物 No.1~4、11及12) 係低粘度、具高NI點者。又，具有於側位被氟原子取代之苯環化合物 (例如：化合物 No.13~21)，作為表示寬液晶相範圍者有用；該些中具有2、3位同時被氟原子取代之苯環化合物 (例如：化合物 No.21)，因具負  $\Delta\epsilon$ ，作為垂直取向型或客主型光電元件用之材料有用。其他化合物亦係具種種有用特性之化合物。

製造本發明之全氟烯丙氧基化合物之方法，並非被特別限定者，但例如籍由下述表示之反應式被表示之製造方法可製造。



(上述反應式中， $R_1$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $Z_1$ 、 $n$ 及 $B$ 表示與一般式(I)同樣者， $X$ 表示鹵素原子或 $FSO_2O^-$ ， $BASE$ 表示鹼， $solv.$ 表示溶劑。)

該處，作為於上述反應式被使用之鹼，被舉例為氫氧化鈉、氫氧化鉀等金屬氧化物；氫化鋰、氫化鈉等金屬氫化物；三乙胺、乙二甲胺、丙二甲胺、 $N,N'$ -二甲基哌嗪、吡啶、甲基吡啶、1,8-二重氮雙環(5.4.0)十一碳烯(DBU)、苄基二甲胺、2-(二甲胺乙基)苯酚(DMP-10)、2,4,6-三(二甲胺甲基)苯酚(DMP-30)等之胺等。

於以上述反應式表示樣之醚化中，由醇化合物(苯酚化合物)與氫氧化鈉製成鈉醇鹽(酚鹽)，使之與鹵化烷基反應之威廉森法被廣泛使用，但於本發明中，胺化合物，特別是於三乙胺等叔胺存在下，使苯酚化合物與全氟丙稀之鹵化物或氟代亞硫化物反應，因可得高轉化率為佳。於該反應時，由反應溫度 $-80\sim 80^\circ C$ 、反應時間 $0\sim 20$ 小時之範圍，分別適當選擇之為佳。

又，作為於上述反應式中可使用之溶劑被舉例為二甲基咪唑啉、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、二乙醚、二甲碲等極性溶劑；甲苯、乙酸乙酯等低極性溶劑等。

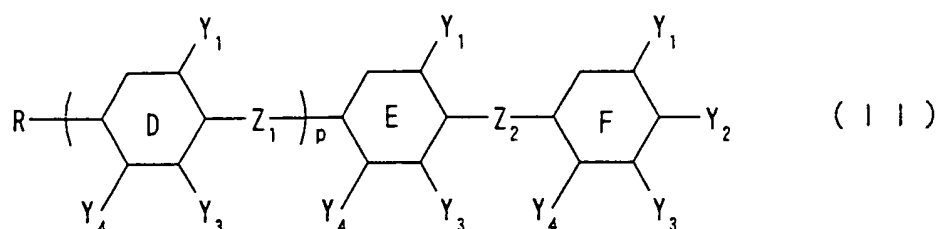
於上述反應式表示之製造方法中，羥基化合物(1)及全氟化合物(2)依質量比(前者/後者)較佳為 $20/1\sim 1/20$ 、更佳為 $1/1\sim 1/10$ 之範圍被使用。

鹼對羥基化合物(1)較佳為 $0.1\sim 5.0$ 莫耳%、更佳為 $1.0\sim 2.0$ 莫耳%被使用。

溶劑之使用量，並非被特別限定者，但對羥基化合物(1)及全氟化合物(2)之總量100質量部，較佳為10~500質量部之範圍酌量使用。

藉由本發明之全氟烯丙氧基化合物與以往既知之液晶化合物或液晶類似化合物或該些之混合物(母液晶)混合，組成本發明之液晶組合物。又，本發明之液晶組合物僅由本發明之全氟烯丙氧基化合物組成亦佳。

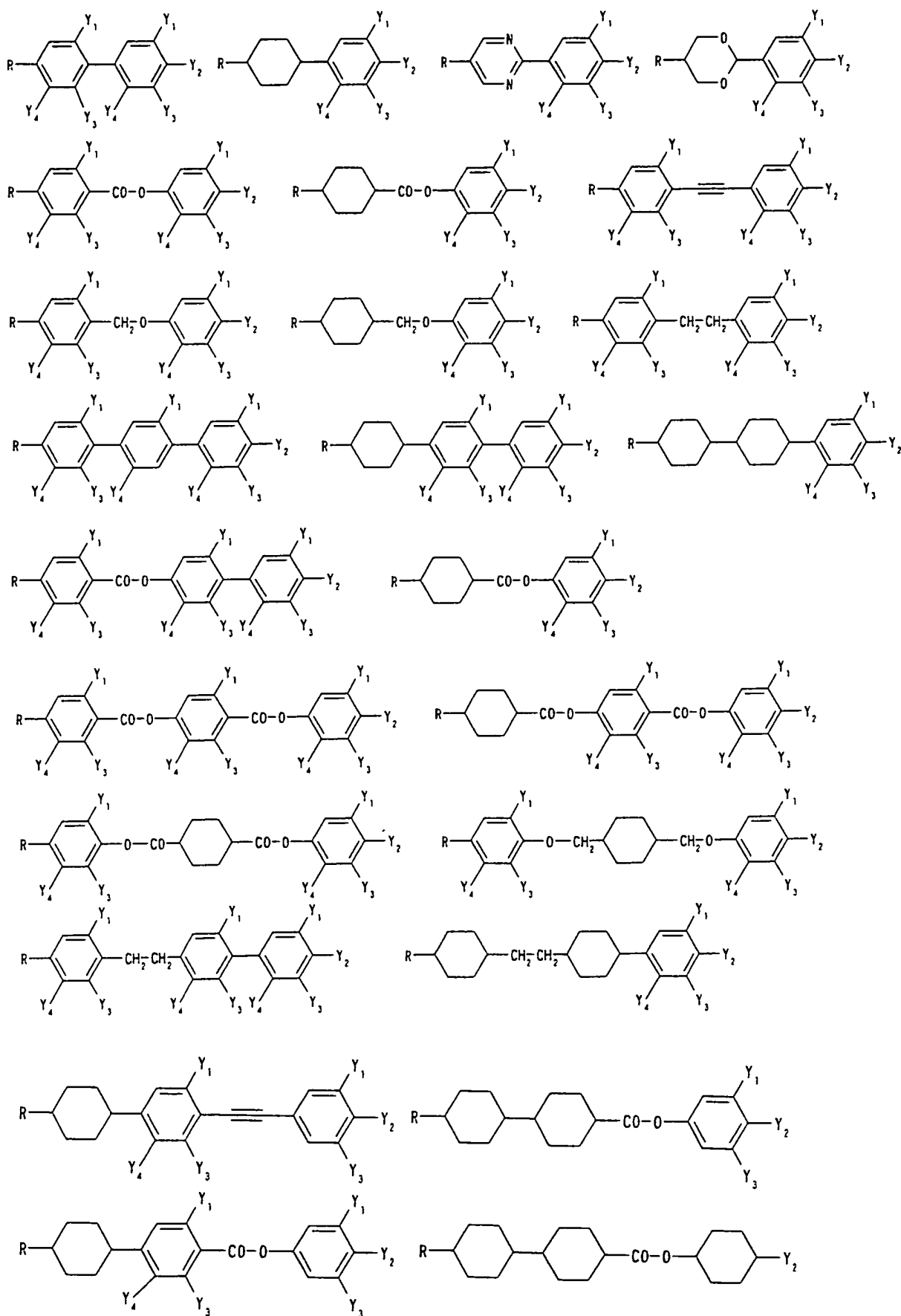
作為該母液晶被舉例為以下述一般式(II)表示之化合物或該些之混合物。

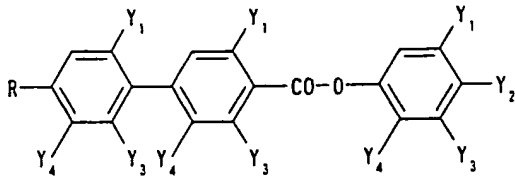


(式中，R表示氫原子、碳原子數為1~8之烷基、烷氧基、鏈烯基、鏈烯氧基、炔基、炔氧基、烷氧烷基、烷醯氧基或烷氧羰基，或該些被鹵素原子、氟基等取代亦佳；Y<sub>2</sub>表示氟基、鹵素原子、或以R表示之基團；Y<sub>1</sub>、Y<sub>3</sub>及Y<sub>4</sub>表示氫原子、鹵素原子或氟基；Z<sub>1</sub>及Z<sub>2</sub>分別獨立表示直接鍵合、-CO-O-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CHCH<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-或-C≡C-；P表示0、1或2；環D、環E及環F分別獨立表示苯環、環己烷環、環己烯環、嘓啶環或二氧六環。)

故，作為上述一般式(II)表示之化合物之具體例，舉例下述化合物。又，於下述化合物中R、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>及Y<sub>4</sub>係

與於上述一般式(II)中者具同樣之意義。





於本發明之液晶組合物中本發明之全氟烯丙氧基化合物之含量，並非被特別限定者，為能得到目的特性可選擇適當之量，但從1~100質量%、特別從5~90質量%之範圍選擇為佳。

含有本發明之全氟烯丙氧基化合物之液晶組合物被封入液晶胞內，能組成各種光電顯示元件。作為光電顯示元件，例如動態散射型(DS)、客主型(GH)、扭轉向列型(TN)、超扭轉向列型(STN)、薄膜電晶體型(TFT)、薄膜二極體型(TFD)、鐵電液晶型(FLC)、反鐵電液晶型(AFLC)、高分子分散液晶型(PDLC)、垂直取向(VA)、面內切換(IPS)等種種顯示方式被應用，又，靜止驅動方式、分時驅動方式、主矩陣驅動方式、雙頻驅動方式等種種驅動方式被應用。

本發明之全氟烯丙氧基化合物與眾所周知之各種液晶材料混合，能用於扭轉角、傾斜角、介電率各異方性( $\Delta\epsilon$ )、電阻值、向列相範圍、粘度、平均介電率、粘度率、電壓保留常數等各種特性值、定相膜種類不同之種種光電顯示元件。

關於光電顯示元件或於其使用之液晶組合物、例如於特開平10-67989號公報、特表平3-502942號公報、特開平3-

85532號公報、特開平4-296387號公報、特表平6-501517號公報、特表平10-512914號公報、特開平9-125063公報、特開平11-29771號公報、特開平10-245559號公報、特開2000-351972號公報、特開2002-285157號公報、特開2002-302673號公報、特表2002-533526號公報、特開2002-114978號公報、特表平5-501735號公報、特開2002-193853號公報、特開2002-193852號公報、特表5-500683號公報、特開2002-201474號公報、特開平10-204016公報、特開2000-73062號公報、特開2000-96056號公報、特開2001-31971號公報、特開2000-80371號公報、特開2001-354967號公報、特開2000-351972號公報、國際公開第99/21815號冊子、國際公開第99/21816號冊子、國際公開第97/36847號冊子、美國專利第5456860號說明書、美國專利第5578241號說明書、歐洲專利第662502號說明書、德國專利第10117224號說明書等各種被提案，本發明之全氟烯丙氧基化合物係能與該些被提案之光電元件或液晶組合物組合使用者。

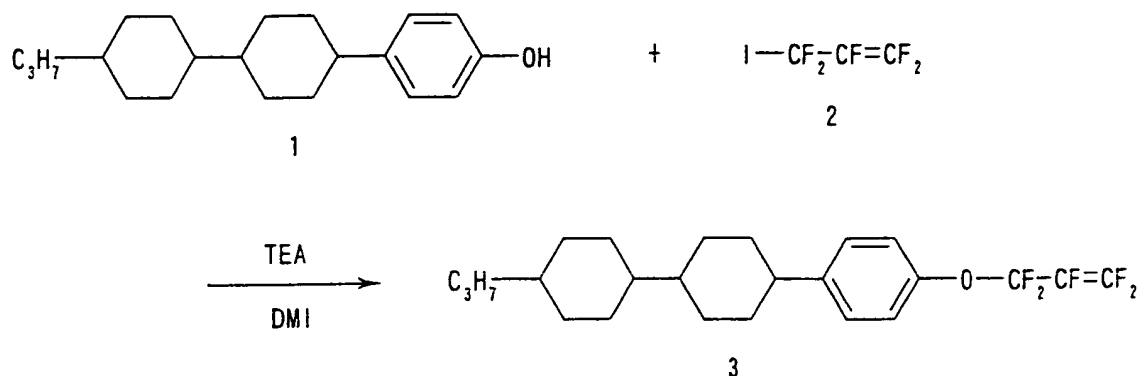
使用本發明之全氟烯丙氧基化合物之光電顯示元件，可用於從時鐘、計算機到測定儀器、汽車用儀錶、影印機、照相機、辦公機器、手提電腦、行動電話等用途。又，其外之用途，例如於調光窗、光快門、偏振光交換元件等亦可使用。

以下以實施例更詳細地說明本發明。但，本發明並非受以下實施例限定者。

<實施例 1> 化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成方法

按下述表示之反應式 1，依以下方法進行化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成。

## 反應式 1



於氮氣流下，加入 1.2 g (4 毫莫耳) 4-[4-(4-n-丙基環己基)環己基]苯酚 (1) 及 7 g 二甲基咪唑啉二酮 (DMI) 溶解後，加入 1.03 g (4 毫莫耳) 3-碘全氟丙烯-1 (2)，於此添加 0.48 g (4.8 毫莫耳) 三乙胺 (TEA)，使之反應 2 小時。

由反應液之氣相層析之面積百分率求得反應轉化率，原料 (1) 係 9%、產物 (3) 係 91%。

其後，按於反應液中加入乙酸乙酯和鹽酸中和、水洗並確認其中性，繼而以硫酸鎂脫水、過濾後，於甲苯置換溶劑，氧化矽處理後、減壓濃縮、庫格爾若蒸餾及結晶 (第一段：乙酸乙酯/甲醇 = 1/18、第二段：丙酮) 順序進行精製，得到產物 (3) (白色結晶，產量 0.8 g (產率 47%)、純度 99.9%)。

所得產物 (3)，按紅外光譜 (IR) 及  $^1\text{H-NMR}$  分析之結果，鑒定為化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。分析結果分別係如下。

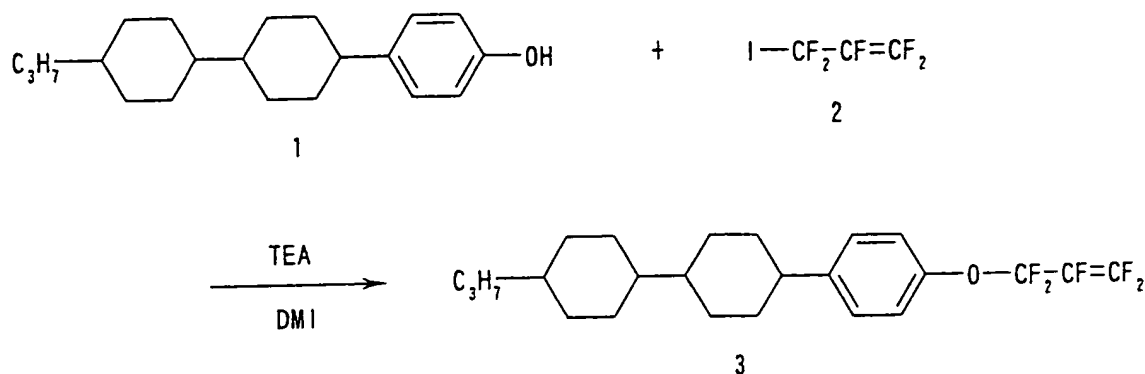


為化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。

<實施例 3> 化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成方法

按下述表示之反應式 3，依以下方法進行化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成。

反應式 3



於氮氣流下，加入 13 g (43.5 毫莫耳) 4-[4-(4-n-丙基環己基)環己基]苯酚 (1)、24 g (200 毫莫耳) 三乙胺及 84 g 二甲基咪唑啉 (DMI)、升溫至 40°C 溶解後，滴下 9.2 g (40 毫莫耳) 3-碘全氟丙烯-1 (2)，使之反應 3 小時。

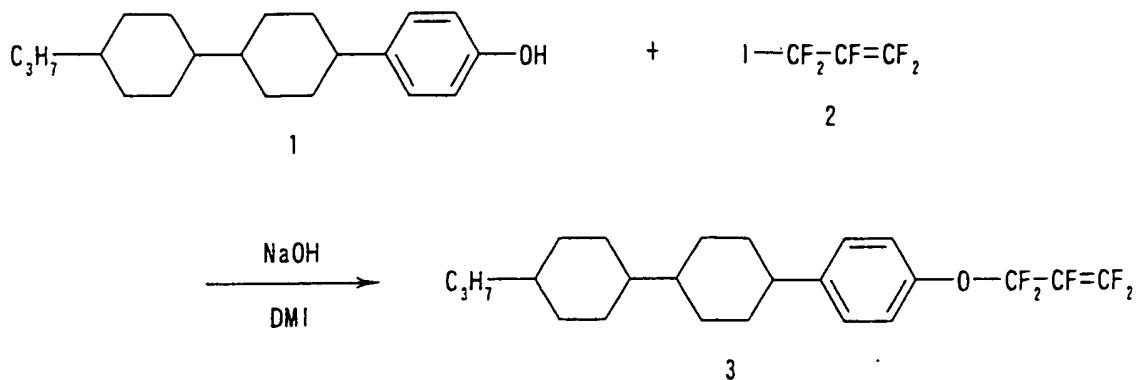
由反應液之氣相層析之面積百分率求得反應轉化率，原料 (1) 係 0%、產物 (3) 係 100%。

按實施例 1 同樣之方法精製，由反應液得到產物 (3)。關於得到之產物 (3) 依紅外吸收光譜 (IR) 及  $^1\text{H-NMR}$  進行分析後，實質上得到與實施例 1 同樣之分析結果，產物 (3) 鑒定為化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。

<實施例 4> 化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成方法

按下述表示之反應式 4，依以下方法進行化合物 No.1 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成。

反應式 4



於氮氣流下，加入 12 g(40 毫莫耳)4-[4-(4-n-丙基環己基)環己基]苯酚(1)、19 g(40 毫莫耳)氫氧化鈉及 50 g 二甲基咪唑啉二酮(DMI)溶解後，加入 10.3 g(40 毫莫耳)3-碘全氟丙烯-1(2)，使之反應 3 小時。

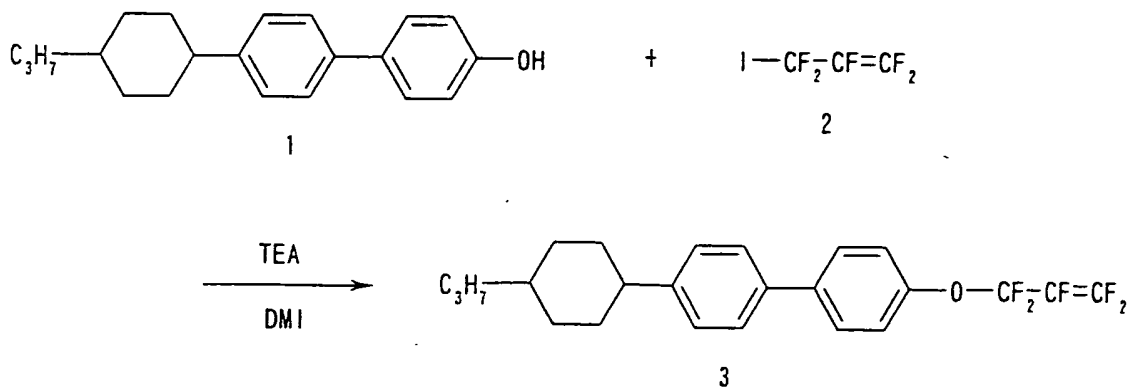
由反應液之氣相層析之面積百分率求得反應轉化率，原料(1)係 66%、產物(3)係 34%。

按實施例 1 同樣之方法精製，由反應液得到產物(3)。關於得到之產物(3)依紅外吸收光譜(IR)及  $^1\text{H-NMR}$  進行分析後，實質上得到與實施例 1 同樣之分析結果，產物(3)鑒定為化合物 No.1 ( $\text{R}_1 = n\text{-C}_3\text{H}_7$ )。

#### <實施例 5> 化合物 No.2 ( $\text{R}_1 = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) 之合成方法

按下述表示之反應式 5，依以下方法進行化合物 No.2 ( $\text{R}_1 = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) 之合成。

#### 反應式 5



使 2.35 g (8 毫莫耳) 4-[4-(4-n-丙基環己基)苯基]苯酚(1) 於二甲基咪唑啉二酮(DMI) 中溶解後，加入 2.41 g (9.36 毫莫耳；1.17 當量) 3-碘全氟丙烯-1(2)，於水冷卻下，1.37 g (13.5 毫莫耳；1.7 當量) 三乙胺於 5 分鐘滴下後，使之反應 2 小時。

於反應液中加入乙酸乙酯及鹽酸中和、水洗後以硫酸鎂脫水、過濾濃縮得咖啡色固體。藉由管柱處理(甲苯/己烷 = 1/1)、蒸餾及結晶(乙酸乙酯/甲醇 = 4/6) 順序進行精製咖啡色固體，得產物(3)(白色結晶、產量 1.5 g (產率 44%)、純度 100%)。

所得產物(3)，由紅外光譜(IR) 及  $^1\text{H-NMR}$  分析之結果，鑒定為化合物 No.2 ( $\text{R}_1 = \text{n-C}_3\text{H}_7$ )。分析結果分別係如下。

[IR]

$2923\text{ cm}^{-1}$ 、 $2851\text{ cm}^{-1}$ 、 $1790\text{ cm}^{-1}$ 、 $1609\text{ cm}^{-1}$ 、 $1497\text{ cm}^{-1}$ 、 $1385\text{ cm}^{-1}$ 、 $1315\text{ cm}^{-1}$ 、 $1219\text{ cm}^{-1}$ 、 $1153\text{ cm}^{-1}$ 、 $1011\text{ cm}^{-1}$ 、 $826\text{ cm}^{-1}$ 、 $791\text{ cm}^{-1}$

[ $^1\text{H-NMR}$ ]

7.7-7.1(m、8H)、2.7-2.3(m、1H)、2.1-0.8(m、16H)

<實施例 6> 化合物 No.3 ( $\text{R}_1 = \text{n-C}_3\text{H}_7$ ) 之合成方法

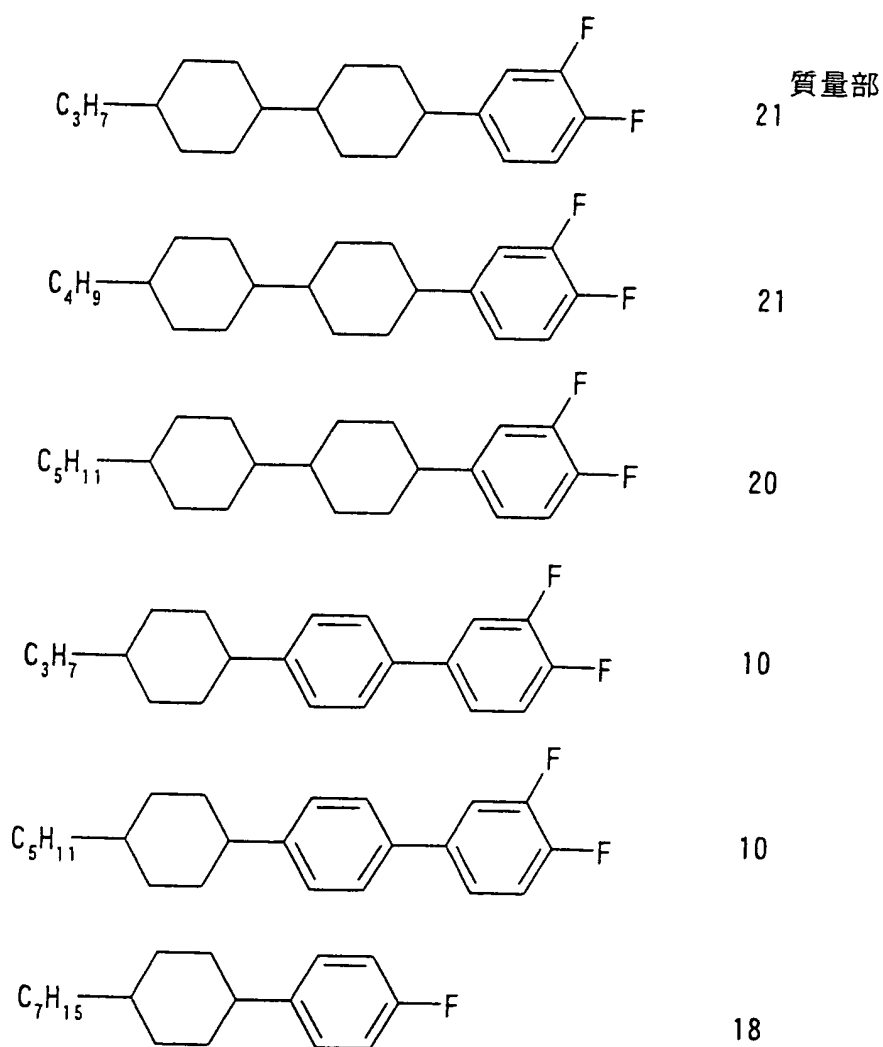
按下述表示之反應式 6，依以下方法進行化合物 No.3( $\text{R}_1 = \text{n-C}_3\text{H}_7$ ) 之合成。

反應式 6

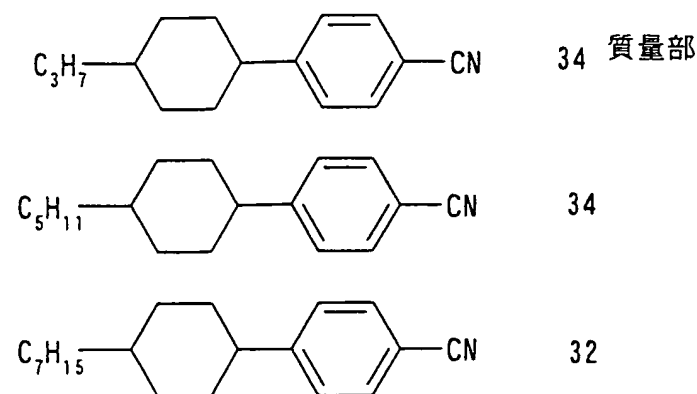


物，對於各得到之液晶組合物，測定NI點、光學各異方性( $\Delta n$ )、粘度( $\eta$ )、介電率各異方性( $\Delta\epsilon$ )，進而求得該些之外插值。於[表1]表示測定結果、[表2]表示外插值。又，於[表1]及[表2]中，[NI $\uparrow$ ]表示升溫時之NI點、[NI $\downarrow$ ]表示降溫時之NI點。

## 母液晶 1



## 母液晶 2



[表 1]

母液晶	化合物No.	NI ↑	NI ↓	Δn	η	Δε
2	—	52	52	0.119	23	10.8
2	No.1(實施例1)	58	57	0.112	22	10.2
1	—	84.3	83.4	0.0866	23.3	4.95
1	No.1(實施例1)	91.8	91.0	0.0872	21.4	4.88
1	No.2(實施例5)	90.1	89.6	0.0939	22.2	4.96
1	No.3(實施例6)	73.9	73.0	0.0837	18.5	4.72

[表 2]

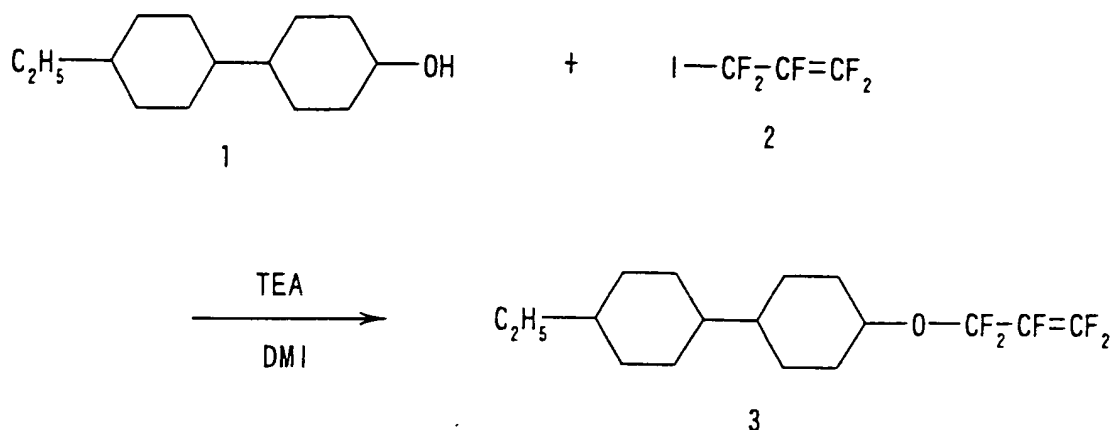
母液晶	化合物No.	NI ↑	NI ↓	Δn	η	Δε
1	No.1(實施例1)	159	159	0.0926	4.14	4.3
2	No.1(實施例1)	110	102	0.049	12.6	4.8
1	No.2(實施例5)	142	145	0.1596	12.5	5.0
1	No.3(實施例6)	-19.7	-20.7	0.0576	-25.5	2.7

依[表 1]及[表 2]之結果，於本發明之全氟烯丙氧基化合物中，3環之化合物具低粘度、高NI點，又，確認2環之化合物其母液晶之粘度降低效果被期望。

<實施例8>化合物No.4( $R_1=C_2H_5$ )之合成方法

按下述表示之反應式7，依以下方法進行化合物No.4( $R_1=C_2H_5$ )之合成。

## 反應式7



於氬氣置換之燒瓶中，加入0.57 g(2.71毫莫耳)4-(4-乙基環己基)環己醇(1)及1.65 g(16.3毫莫耳、6.0當量)三乙胺(TEA)、加熱回流1小時。其後冷卻至 $-20^{\circ}\text{C}$ ，用1小時滴下0.70 g(1.6毫莫耳、4.3當量)3-碘全氟丙烯-1(2)於1 ml二甲基咪唑啉二酮(DMI)中溶解之溶液，於室溫攪拌14小時。其後，加入4%鹽酸水溶液及甲苯並分液、水洗後，用碳酸氫鈉溶液洗淨，再用水洗、確認為中性。用硫酸鎂乾燥後，蒸餾除去溶劑。進行矽膠柱處理(己烷)精製，得到產物(3)(無色液體，產量0.26 g、純度99.9%、產率27.3%)。

所得產物(3)，由紅外光譜(IR)及 $^1\text{H-NMR}$ 分析之結果，鑒定為化合物No.4( $R_1=C_2H_5$ )。分析結果分別係如下。

[IR]

$2924\text{ cm}^{-1}$ 、 $2855\text{ cm}^{-1}$ 、 $2360\text{ cm}^{-1}$ 、 $2341\text{ cm}^{-1}$ 、 $1790\text{ cm}^{-1}$ 、 $1450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1381\text{ cm}^{-1}$ 、 $1315\text{ cm}^{-1}$ 、 $1223\text{ cm}^{-1}$ 、 $1173\text{ cm}^{-1}$ 、

1026  $\text{cm}^{-1}$ 、991  $\text{cm}^{-1}$ 、960  $\text{cm}^{-1}$ 、934  $\text{cm}^{-1}$ 、899  $\text{cm}^{-1}$ 、795  $\text{cm}^{-1}$ 、  
664  $\text{cm}^{-1}$

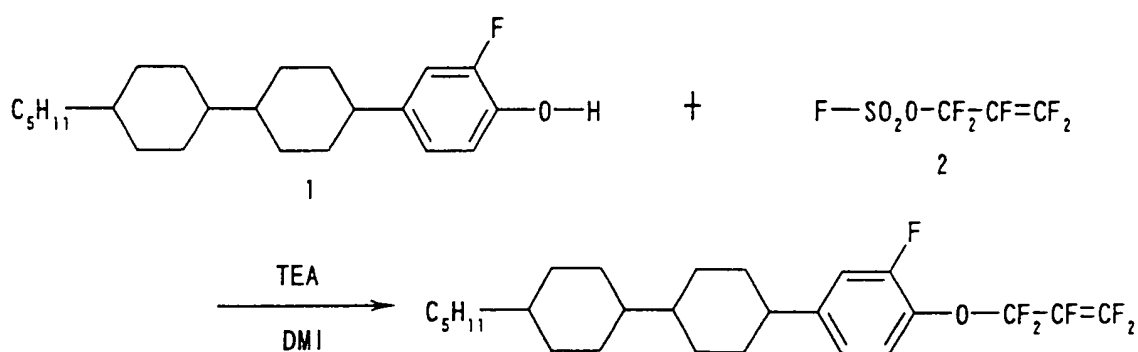
[ $^1\text{H-NMR}$ ]

4.5-4.0(m、1H)、2.2-0.4(m、24H)

<實施例9>化合物 No.19 ( $\text{R}_1=\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ )之合成方法

按下述表示之反應式8，依以下方法進行化合物 No.19 ( $\text{R}_1=\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ )之合成。

反應式8



於確實乾燥之燒瓶中，加入2 g(5.77毫莫耳)4-[4-(4-n-戊基環己基)環己基-2-氟代苯酚(1)及14 g二甲基咪唑啉(DMI)與4 g(3.95毫莫耳)三乙胺(TEA)，冰冷並同時攪拌，冷卻至3°C，緩慢滴下2.4 g(1.8當量)全氟烯丙基氟代亞硫化物(2)。滴下15分鐘後，混合乙酸乙酯與水進行油水分離。用硫酸鎂乾燥後，除去溶劑，加入己烷濾除殘渣後，藉由柱處理及乙醇結晶之順序進行精製，得到產物(3)(無色固體，產量0.6 g、純度99.9%、產率21.5%)。

所得產物(3)，由紅外光譜(IR)及 $^1\text{H-NMR}$ 分析之結果，鑒定為化合物 No.19 ( $\text{R}_1=\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ )。分析結果分別係如下。

[IR]

2920  $\text{cm}^{-1}$ 、2851  $\text{cm}^{-1}$ 、1790  $\text{cm}^{-1}$ 、1597  $\text{cm}^{-1}$ 、1512  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1447  $\text{cm}^{-1}$ 、1385  $\text{cm}^{-1}$ 、1319  $\text{cm}^{-1}$ 、1265  $\text{cm}^{-1}$ 、1211  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1150  $\text{cm}^{-1}$ 、1115  $\text{cm}^{-1}$ 、1018  $\text{cm}^{-1}$ 、953  $\text{cm}^{-1}$ 、864  $\text{cm}^{-1}$ 、  
795  $\text{cm}^{-1}$

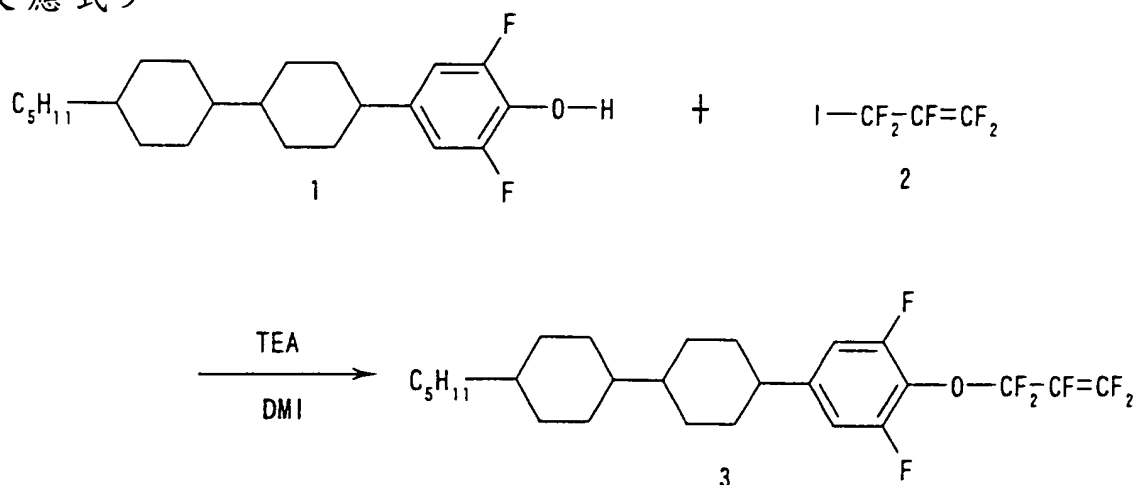
[ $^1\text{H-NMR}$ ]

7.6-6.8(m、3H)、2.6-2.2(m、1H)、2.1-0.7(m、1H)

<實施例10>化合物 No.18 ( $\text{R}_1=\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ )之合成方法

按下述表示之反應式9，依以下方法進行化合物  
No.18( $\text{R}_1=\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ )之合成。

反應式9



於燒瓶中，加入5 g(13.7毫莫耳、1.00當量)4-[4-(4-n-戊基環己基)環己基-1,6-氟代苯酚(1)、2.08 g(20.6毫莫耳、1.50當量)三乙胺(TEA)及25 g二甲基咪唑啉(DMI)溶解為混合液，冰冷卻該混合液，在冰冷卻下於被攪拌之上述混合液中滴下3.54 g(13.7毫莫耳、1.00當量)3-碘全氟丙烯-1(2)，再於冰冷卻下使之反應10分鐘。其後，滴下鹽酸，油水分離後，水洗、接著用硫酸鎂乾燥、除去溶劑。矽膠

柱處理(己烷)之、庫格爾若蒸餾(158-215°C、0.7-1.0 mmHg)、以乙酸乙酯/甲醇(1/1)結晶、得到產物(3)(無色固體，產量2.07 g、純度99.8%、產率30.5%)。

所得產物(3)，由紅外光譜(IR)及<sup>1</sup>H-NMR分析之結果，鑒定為化合物No.18 (R<sub>1</sub>=n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)。分析結果分別係如下。

[IR]

2924 cm<sup>-1</sup>、2853 cm<sup>-1</sup>、1790 cm<sup>-1</sup>、1630 cm<sup>-1</sup>、1601 cm<sup>-1</sup>、1514 cm<sup>-1</sup>、1447 cm<sup>-1</sup>、1385 cm<sup>-1</sup>、1346 cm<sup>-1</sup>、1319 cm<sup>-1</sup>、1202 cm<sup>-1</sup>、1148 cm<sup>-1</sup>、1113 cm<sup>-1</sup>、1018 cm<sup>-1</sup>、959 cm<sup>-1</sup>、943 cm<sup>-1</sup>、895 cm<sup>-1</sup>、851 cm<sup>-1</sup>、824 cm<sup>-1</sup>、725 cm<sup>-1</sup>、708 cm<sup>-1</sup>、665 cm<sup>-1</sup>、646 cm<sup>-1</sup>、619 cm<sup>-1</sup>、527 cm<sup>-1</sup>

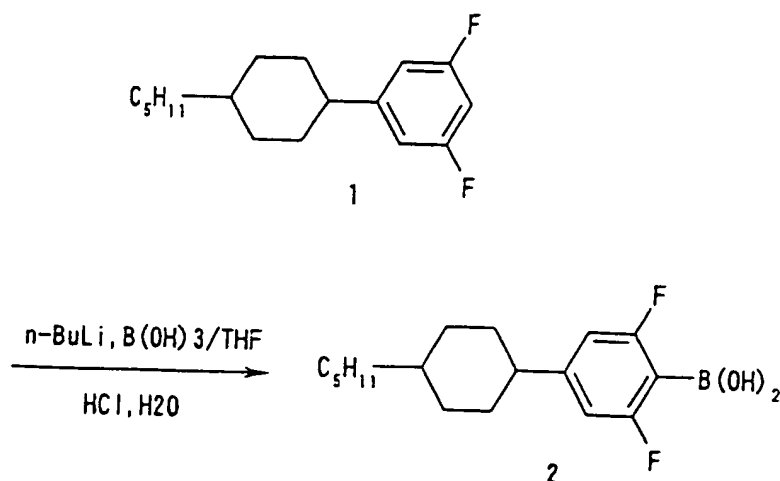
[<sup>1</sup>H-NMR]

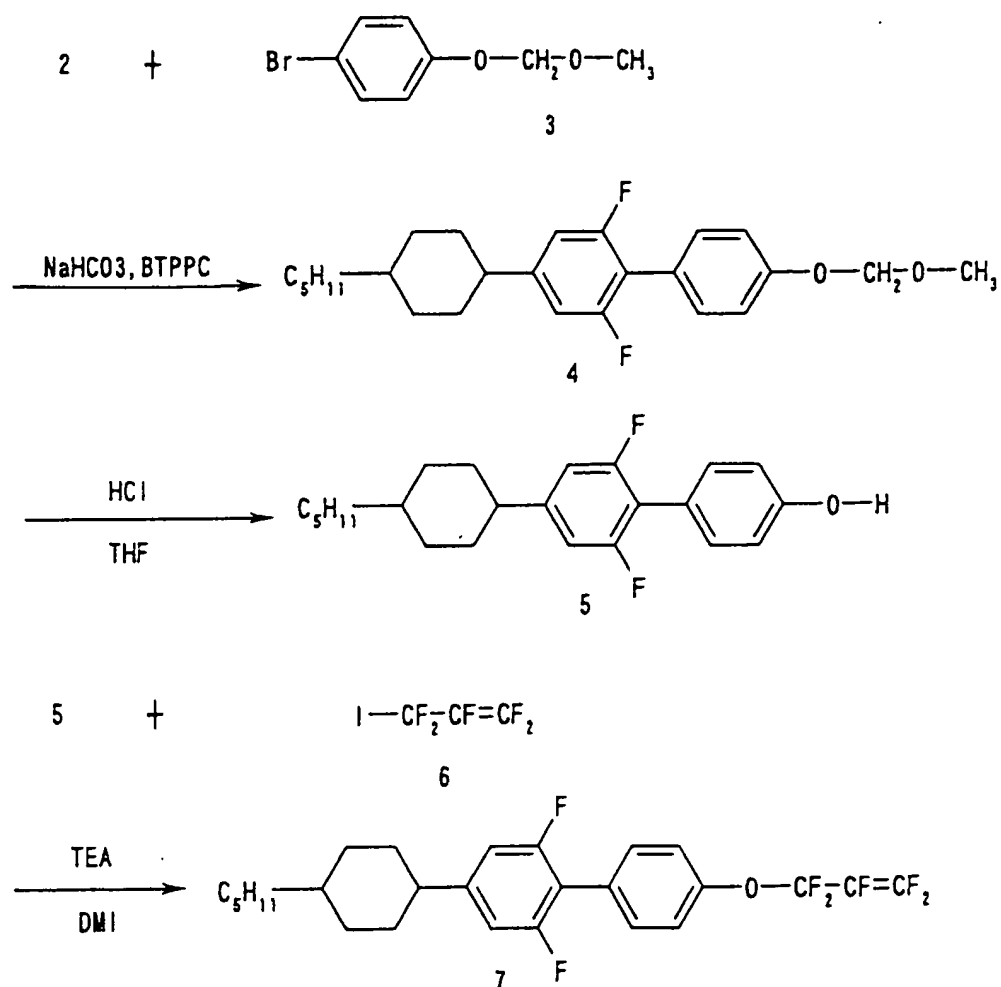
6.9-6.7(d、2H)、2.6-0.5(m、31H)

<實施例11>化合物No.14 (R<sub>1</sub>=n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)之合成方法

按下述表示之反應式10，依以下方法進行化合物No.14 (R<sub>1</sub>=n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)之合成。

反應式10





於氫氣置換之燒瓶中，加入 7.98 g (0.03 莫耳) 5-(4-n-戊基環己基)-1,3-二氟苯(1) 及 65 ml 四氫呋喃 (THF)、以甲醇-碳酸冷卻至  $-50^\circ\text{C}$  以下，加入 13.5 ml (0.0351 莫耳) n-丁基鋰-己烷溶液 (2.6 莫耳/l) 攪拌 1 小時。其後，於  $-50^\circ\text{C}$  以下滴下 3.57 g (0.0343 莫耳、1.14 當量) 二甲氧基硼攪拌 1 小時。其後，恢復至室溫，滴下 11 ml 鹽酸水溶液 (1.2 莫耳/l) 並油水分離後，進行三次鹽水洗淨，用硫酸鎂乾燥後，除去溶劑，得到 6.62 g 4-(4-n-戊基環己基)-2,6-二氟苯基硼酸 (2)。

於氫氣流下，於燒瓶中加入 4.56 g (0.021 莫耳) 4-甲氧甲

氧基-1-溴苯(3)、5.3 g(0.021莫耳)碳酸氫鈉、0.147 g(0.021莫耳) $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_2\text{Cl}_2$ 配位化合物、20 ml甲苯及40 ml水，升溫至75~78°C，滴下於20 ml乙醇中溶解之6.51 g(0.021莫耳)硼酸(2)溶液，進而使之反應1小時。冷卻後，進行油水分離，確認爲中性，用硫酸鎂乾燥、除去溶劑，得到8.64 g 4-[4-(4-n-戊基環己基)-2,6-氟代苯基]-1-甲氧基甲氧基苯(4)。

於燒瓶中加入8.45 g甲氧基甲氧基體(4)，4.38 g鹽酸及35 ml四氫呋喃(THF)，於70°C攪拌使之反應2小時。以甲苯-水進行油水分離，確認爲中性，用硫酸鎂乾燥、除去溶劑，以乙酸乙酯結晶，得到4.9 g 4-[4-(4-n-戊基環己基)-2,6-氟代苯基]苯酚(5)。

於燒瓶中加入2.87 g(8毫莫耳)苯酚體(5)及15 g二甲咪唑啉(DMI)並溶解，於此加入2.06 g(8毫莫耳)3-碘全氟丙烯-1(6)，於29~33°C滴下1.21 g(8毫莫耳)三乙胺(TEA)，於25~30°C使之反應2小時。冷卻後，以乙酸乙酯-水進行油水分離，水洗、確認爲中性，用硫酸鎂乾燥，除去溶劑。柱處理(己烷)之，庫格爾若蒸餾(215°C、0.35 mmHg)，以乙酸乙酯/甲醇(1/3)結晶，得到產物(7)(無色固體，產量0.44 g、純度99.8%、產率10.2%)。

所得產物(7)，由紅外光譜(IR)及 $^1\text{H-NMR}$ 分析之結果，鑒定爲化合物No.14 ( $\text{R}_1=\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ )。分析結果分別係如下。

[IR]



99.8%、產率 21.6%)。

所得產物(3)，由紅外光譜(IR)及<sup>1</sup>H-NMR分析之結果，鑒定為化合物No.11 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。分析結果分別係如下。

[IR]

2920  $cm^{-1}$ 、2851  $cm^{-1}$ 、2623  $cm^{-1}$ 、1790  $cm^{-1}$ 、1450  $cm^{-1}$ 、1412  $cm^{-1}$ 、1377  $cm^{-1}$ 、1315  $cm^{-1}$ 、1211  $cm^{-1}$ 、1173  $cm^{-1}$ 、1033  $cm^{-1}$ 、964  $cm^{-1}$ 、941  $cm^{-1}$ 、899  $cm^{-1}$ 、806  $cm^{-1}$ 、783  $cm^{-1}$ 、741  $cm^{-1}$ 、664  $cm^{-1}$ 、613  $cm^{-1}$ 、513  $cm^{-1}$

[<sup>1</sup>H-NMR]

3.9-3.7(d、2H)、2.2-0.5(m、27H)

<實施例 13>

於下述[表3]表示本發明之全氟烯丙氧基化合物之相轉移溫度(°C)、光學各異方性( $\Delta n$ )及介電率各異方性( $\Delta \epsilon$ )。且光學各異方性( $\Delta n$ )及介電率各異方性( $\Delta \epsilon$ )，係於上述母液晶1中添加10質量%得之液晶組合物測定得之外插值。

又，於下述[表3]中，化合物No.1 ( $R_1=n-C_5H_{11}$ )、5、8、9及10係按上述實施例1得到者。化合物No. 17、19 ( $R_1=n-C_3H_7$ )及21係按上述實施例9得到者。化合物No. 15、16、18( $R_1=n-C_3H_7$ )及20係按上述實施例10得到者。

[表 3]

化合物No.	$R_1$	相轉移溫度(°C)	$\Delta n$	$\Delta \epsilon$
No.1(實施例1)	$n-C_3H_7$	Sm→157.3→N→174.2→I	0.0926	4.3
No.1	$n-C_5H_{11}$	Sm→171.7→N→178.7→I		4.3
No.2(實施例5)	$n-C_3H_7$	C→45.5→Sm→169.6→N→	0.1596	5.0

		180.4→I		
No.3(實施例6)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	液體	0.0576	2.7
No.4(實施例8)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	液體	0.0331	2.97
No.5	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C→77→I		
No.8	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C→59.6→I		
No.9	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C→33→Sm→53.4→I		
No.10	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Sm→195→I		
No.11(實施例12)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	液體	0.0141	0.238
No.14(實施例11)	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C→67.1→Sm→84.9→N→114.1 →I	0.126	8.47
No.15	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C→31.8→N→132.4→I	0.1458	8.00
No.16	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	液體	0.0536	5.24
No.17	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	液體	0.061	4.55
No.18	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Sm→41.2→N→166.6→I	0.1006	7.3
No.18(實施例10)	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	N→165.2→I	0.0916	7.35
No.19	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Sm→49.8→N→170.8→I	0.1036	5.0
No.19(實施例9)	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Sm→44.4→N→170.3→I	0.101	6.0
No.20	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N→146.2→I		
No.21	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Sm→101.5→N→168.3→I		

C：固相、Sm：層列相、N：向列相、I：各向同性液相

根據[表3]之結果，確認本發明之全氟烯丙氧基化合物作為液晶材料有用者。

#### <實施例14>

使用本發明之全氟烯丙氧基化合物依[表4]所示之配方調製液晶組合物，測定NI點、光學各異方性( $\Delta n$ )、介電率各

異方性( $\Delta\varepsilon$ )及粘度( $\eta$ )。該些之測定結果表示於[表4]。

[表4]

液晶化合物	液晶組合物*1			
	1	2	3	4
C2-CY-CY-PH-3,4-diF	16	13		11
C3-CY-CY-PH-3,4-diF	17	14		12
C5-CY-CY-PH-3,4-diF	16	13		12
C3-CY-PH-PH-3,4-diF	14	5		
C5-CY-PH-PH-3,4-diF	14	5		
C2-CY-C≡C-PH-3,4-diF	2			
C5-CY-PH-C1	7			
C3-CY-PH-OCH <sub>3</sub>	5			
C7-CY-PH-F	4			
C5-CY-PH-F		5		
C3-CY-PH-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub> (化合物No.3)		14	10	5
C3-CY-PH3F-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub> (化合物No.17)			15	
C5-CY-PH3F-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub> (化合物No.17)		13	15	25
C3-CY-CY-PH3F-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub> (化合物No.19)			16	
C5-CY-CY-PH3F-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub> (化合物No.19)			16	
C3-CY-CY-PH3,5-diF- OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub> (化合物No.18)			14	11
C5-CY-CY-PH3,5-diF- OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub> (化合物No.18)	3	18	14	12
C3-CY-PH-PH3,5-diF- OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub> (化合物No.15)	2			12

測定結果	NI點(°C)	83.0	94.7	88.8	85.2
	$\Delta n$ (25°C)	0.0991	0.0870	0.0852	0.0872
	$\Delta \epsilon$ (25°C)	5.1	4.9	4.9	5.4
	$\eta$ (mPa·s)	20	17	14	17

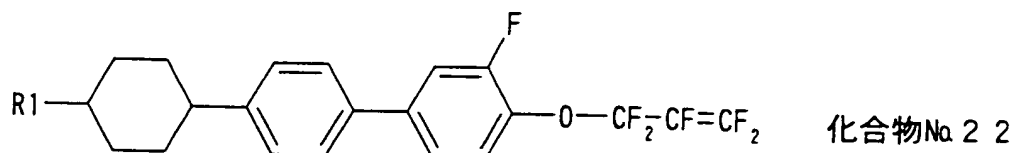
CY：1,4-亞環己基、PH：1,4-亞苯基、C<sub>n</sub>：碳原子數n之直鏈烷基，取代位置未指定者表示4-位之取代。

\*1：數值表示質量部。

由表[4]可知，藉由使用本發明之全氟烯丙氧基化合物，能形成低粘度、具低折射率之各異方性( $\Delta n$ )、高介電率之各異方性( $\Delta \epsilon$ )及高NI點(寬幅向列相)之液晶組合物。

<實施例15>化合物No.22 (R<sub>1</sub>=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)之合成及相轉移溫度

按<實施例9>製造下述表示之化合物No.22 (R<sub>1</sub>=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)。所得化合物，按紅外光譜(IR)及<sup>1</sup>H-NMR分析之結果，鑒定為產物No.22(R<sub>1</sub>=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)。分析結果係分別如下。



[IR]

2924 cm<sup>-1</sup>、2851 cm<sup>-1</sup>、1794 cm<sup>-1</sup>、1593 cm<sup>-1</sup>、1566 cm<sup>-1</sup>、  
1497 cm<sup>-1</sup>、1323 cm<sup>-1</sup>、1146 cm<sup>-1</sup>、1018 cm<sup>-1</sup>、903 cm<sup>-1</sup>、  
829 cm<sup>-1</sup>、802 cm<sup>-1</sup>、544 cm<sup>-1</sup>

[<sup>1</sup>H-NMR]

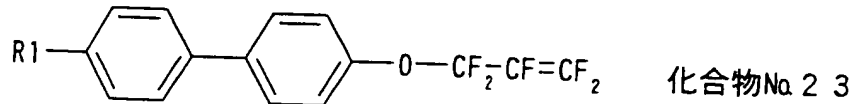
7.6-7.2(m、7H)、2.8-2.3(m、1H)、2.1-0.8(m、16H)

所得化合物No.22 (R<sub>1</sub>=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)之相轉移溫度(°C)如下。

C→46→Sm→129→N→152→I

<實施例 16> 化合物 No.23 ( $R_1=n-C_5H_{11}$ ) 之合成

按 <實施例 9> 製造下述表示之化合物 No.23 ( $R_1=n-C_5H_{11}$ )。所得化合物，按紅外光譜 (IR) 及  $^1H$ -NMR 分析之結果，鑒定為產物 No.23 ( $R_1=n-C_5H_{11}$ )。分析結果分別如下。



[IR]

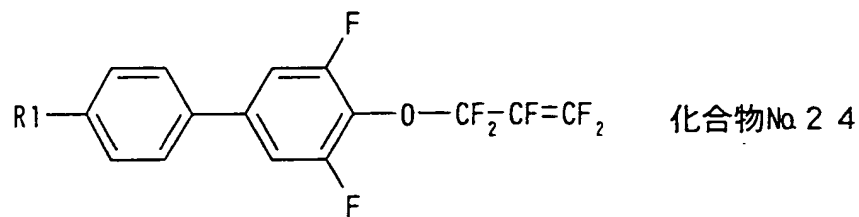
$3437\text{ cm}^{-1}$ 、 $2932\text{ cm}^{-1}$ 、 $2858\text{ cm}^{-1}$ 、 $1909\text{ cm}^{-1}$ 、 $1794\text{ cm}^{-1}$ 、 $1609\text{ cm}^{-1}$ 、 $1497\text{ cm}^{-1}$ 、 $1462\text{ cm}^{-1}$ 、 $1385\text{ cm}^{-1}$ 、 $1319\text{ cm}^{-1}$ 、 $1153\text{ cm}^{-1}$ 、 $1064\text{ cm}^{-1}$ 、 $1011\text{ cm}^{-1}$ 、 $818\text{ cm}^{-1}$ 、 $787\text{ cm}^{-1}$ 、 $733\text{ cm}^{-1}$ 、 $694\text{ cm}^{-1}$ 、 $664\text{ cm}^{-1}$ 、 $629\text{ cm}^{-1}$ 、 $574\text{ cm}^{-1}$ 、 $502\text{ cm}^{-1}$

[ $^1H$ -NMR]

7.7-7.1(m、8H)、2.8-2.5(t、2H)、1.9-0.7(m、9H)

<實施例 17> 化合物 No.24 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成

按 <實施例 9> 製造下述表示之化合物 No.24 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。所得化合物，按紅外光譜 (IR) 及  $^1H$ -NMR 分析之結果，鑒定為產物 No.24 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。分析結果分別如下。



[IR]

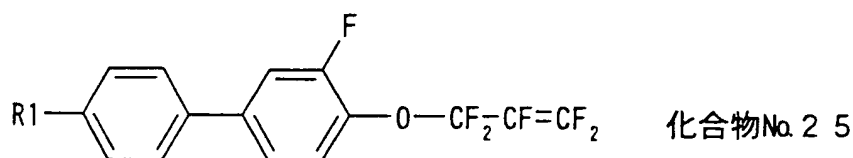
2963  $\text{cm}^{-1}$ 、2936  $\text{cm}^{-1}$ 、2874  $\text{cm}^{-1}$ 、1790  $\text{cm}^{-1}$ 、1628  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1601  $\text{cm}^{-1}$ 、1567  $\text{cm}^{-1}$ 、1528  $\text{cm}^{-1}$ 、1501  $\text{cm}^{-1}$ 、1443  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1385  $\text{cm}^{-1}$ 、1319  $\text{cm}^{-1}$ 、1277  $\text{cm}^{-1}$ 、1234  $\text{cm}^{-1}$ 、1207  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1146  $\text{cm}^{-1}$ 、1111  $\text{cm}^{-1}$ 、1042  $\text{cm}^{-1}$ 、1018  $\text{cm}^{-1}$ 、895  $\text{cm}^{-1}$ 、  
864  $\text{cm}^{-1}$ 、837  $\text{cm}^{-1}$ 、667  $\text{cm}^{-1}$ 、536  $\text{cm}^{-1}$

[ $^1\text{H-NMR}$ ]

7.5-7.1(m、6H)、2.7-2.5(t、2H)、1.9-1.5(m、2H)、1.1-  
0.9(t、3H)

<實施例 18> 化合物 No.25 ( $\text{R}_1=\text{n-C}_3\text{H}_7$ ) 之合成

按 <實施例 9> 製造下述表示之化合物 No.25 ( $\text{R}_1=\text{n-C}_3\text{H}_7$ )。所得化合物，按紅外光譜(IR)及  $^1\text{H-NMR}$  分析之結果，鑒定為產物 No.25 ( $\text{R}_1=\text{n-C}_3\text{H}_7$ )。分析結果分別如下。



[IR]

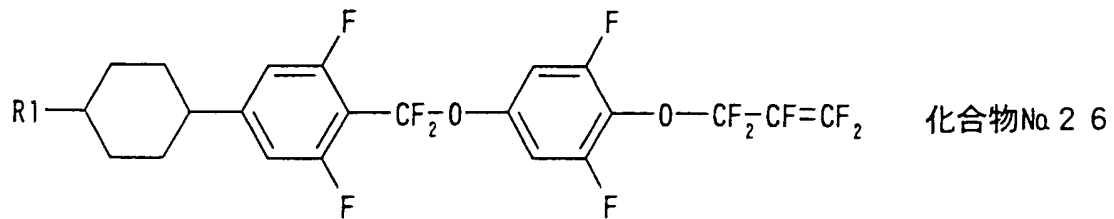
2963  $\text{cm}^{-1}$ 、2936  $\text{cm}^{-1}$ 、2874  $\text{cm}^{-1}$ 、1790  $\text{cm}^{-1}$ 、1593  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1566  $\text{cm}^{-1}$ 、1497  $\text{cm}^{-1}$ 、1466  $\text{cm}^{-1}$ 、1431  $\text{cm}^{-1}$ 、1385  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1319  $\text{cm}^{-1}$ 、1265  $\text{cm}^{-1}$ 、1200  $\text{cm}^{-1}$ 、1150  $\text{cm}^{-1}$ 、1119  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1018  $\text{cm}^{-1}$ 、903  $\text{cm}^{-1}$ 、876  $\text{cm}^{-1}$ 、833  $\text{cm}^{-1}$ 、795  $\text{cm}^{-1}$ 、667  $\text{cm}^{-1}$ 、  
532  $\text{cm}^{-1}$

[ $^1\text{H-NMR}$ ]

7.6-7.1(m、7H)、2.7-2.5(t、2H)、1.9-1.5(m、2H)、1.1-  
0.9(t、3H)

<實施例 19> 化合物 No.26 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成

按 <實施例 9> 製造下述表示之化合物 No.26 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。所得化合物，按紅外光譜 (IR) 及  $^1H$ -NMR 分析之結果，鑒定為產物 No.26 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。分析結果係分別如下。



[IR]

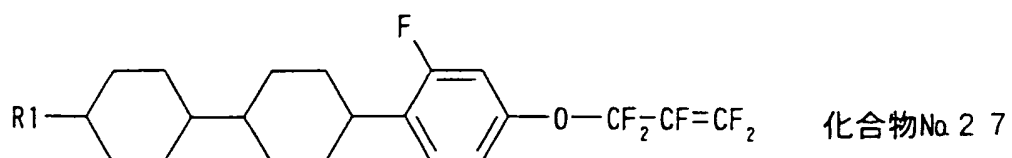
3445  $cm^{-1}$ 、2936  $cm^{-1}$ 、2858  $cm^{-1}$ 、1794  $cm^{-1}$ 、1639  $cm^{-1}$ 、  
1585  $cm^{-1}$ 、1504  $cm^{-1}$ 、1454  $cm^{-1}$ 、1389  $cm^{-1}$ 、1327  $cm^{-1}$ 、  
1300  $cm^{-1}$ 、1215  $cm^{-1}$ 、1196  $cm^{-1}$ 、1150  $cm^{-1}$ 、1107  $cm^{-1}$ 、  
1050  $cm^{-1}$ 、1018  $cm^{-1}$ 、949  $cm^{-1}$ 、856  $cm^{-1}$ 、822  $cm^{-1}$ 、  
799  $cm^{-1}$ 、710  $cm^{-1}$ 、663  $cm^{-1}$ 、629  $cm^{-1}$ 、606  $cm^{-1}$ 、571  $cm^{-1}$ 、  
544  $cm^{-1}$ 、525  $cm^{-1}$

[ $^1H$ -NMR]

7.2-6.4(m、4H)、2.7-0.5(m、17H)

<實施例 20> 化合物 No.27 ( $R_1=n-C_3H_7$ ) 之合成

按 <實施例 9> 製造下述表示之化合物 No.27 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。所得化合物，按紅外光譜 (IR) 及  $^1H$ -NMR 分析之結果，鑒定為產物 No.27 ( $R_1=n-C_3H_7$ )。分析結果係分別如下。



[IR]

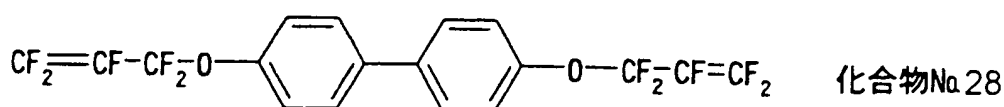
3437  $\text{cm}^{-1}$ 、2924  $\text{cm}^{-1}$ 、2851  $\text{cm}^{-1}$ 、1794  $\text{cm}^{-1}$ 、1593  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1504  $\text{cm}^{-1}$ 、1389  $\text{cm}^{-1}$ 、1319  $\text{cm}^{-1}$ 、1261  $\text{cm}^{-1}$ 、1207  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1150  $\text{cm}^{-1}$ 、1099  $\text{cm}^{-1}$ 、1022  $\text{cm}^{-1}$ 、957  $\text{cm}^{-1}$ 、872  $\text{cm}^{-1}$ 、  
795  $\text{cm}^{-1}$ 、621  $\text{cm}^{-1}$

[ $^1\text{H-NMR}$ ]

7.3-6.7(m、4H)、2.9-2.5(m、1H)、2.1-0.5(m、21H)

<實施例 21> 化合物 No.28 之合成

按<實施例 9>製造下述表示之化合物 No. 28。所得化合物，按紅外光譜 (IR) 及  $^1\text{H-NMR}$  分析之結果，鑒定為產物 No.28。分析結果分別如下。



[IR]

3433  $\text{cm}^{-1}$ 、1794  $\text{cm}^{-1}$ 、1497  $\text{cm}^{-1}$ 、1389  $\text{cm}^{-1}$ 、1319  $\text{cm}^{-1}$ 、  
1227  $\text{cm}^{-1}$ 、1150  $\text{cm}^{-1}$ 、1069  $\text{cm}^{-1}$ 、1015  $\text{cm}^{-1}$ 、787  $\text{cm}^{-1}$

[ $^1\text{H-NMR}$ ]

7.7-7.1(m、8H)

<實施例 22>

下述[表 5]表示本發明之全氟烯丙氧基化合物之相轉移溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) 及光學各異方性 ( $\Delta n$ ) 及介電率各異方性 ( $\Delta\epsilon$ )。且光學各異方性 ( $\Delta n$ ) 及介電率各異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) 係對於上述母液晶 1 添加 10 質量% 得之液晶組合物測定得到之外插值。

又，於下述[表5]中，化合物No.15、No.18及No.19係按上述實施例9得到者。

[表5]

化合物	R <sub>1</sub>	相轉移溫度	Δn	Δε
No.15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C→53.8→N→104.6→I	0.1374	7.1
No.15	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C→32.4→N→127.1→I	0.0924	6.17
No.15	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Sm→27.9→N→132.6→I	0.1508	8.27
No.18	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C→33.6→N→165.8→I	0.924	6.17
No.19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Sm→45.0→N→140.8→I	0.094	4.5
No.23(實施例16)	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C→98.2→I	0.1174	2.15
No.24(實施例17)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	液體	0.1024	6.3
No.25(實施例18)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C→33.4→I	0.11	3.7
No.26(實施例19)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C→37.6→N→60.4→I	0.0889	12.6
No.27(實施例20)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Sm→133.7→N→159.1→I	0.106	1.23
No.28(實施例21)	PFA	C→65.9→I	0.103	0.9

C：固相

Sm：層列相

N：向列相

I：各向同性液相

PFA：-OCF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>

<配方例>

於[表6]~[表11]表示使用本發明之全氟烯丙氧基化合物之液晶組合物之配方例。且於[表6]~[表11]中，CY表示1,4-伸環己基，PH表示1,4-伸苯基，Pym表示5,2-嘓啶，Cn

表示碳原子數n之直鏈烷基，取代位置未指定者表示於4-位之取代。

藉由[表6]~[表11]表示配方之液晶組合物，均具低粘度、低折射率之各異方性( $\Delta n$ )、高介電率之各異方性( $\Delta \epsilon$ )及高NI點(寬幅向列相)。

[表6]

液晶化合物	化合物No.	質量部
C5-CY-PH-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No.3	13
C7-CY-PH-F		10
C2-CY-CY-PH-OCF <sub>3</sub>		10
C3-CY-CY-PH-OCF <sub>3</sub>		13
C4-CY-CY-PH-OCF <sub>3</sub>		7
C5-CY-CY-PH3F-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No.19	11
C3-CY-CY-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -PH-3,4-diF		10
C5-CY-CY-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -PH-3,4-diF		8
C3-CY-CY-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -PH-F		11
C3-CY-PH-PH2F-CY-C3		3
C5-CY-PH-PH2F-CY-C3		2
C5-CY-PH-PH2F-CY-C5		2

[表7]

液晶化合物	化合物No.	質量部
C2-CY-CY-PH3F-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No.19	13
C3-CY-CY-PH3,4-diF		15
C2-CY-PH-CN		12
C3-CY-PH3,5-F-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No.16	10

CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> -CY-PH-CN		6
C2-PH-COO-PH-CN		6
C2-Pym-PH-C2		4
C6-Pym-PH-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 9	4
C3-CY-CY-PH-CN		6
C2-CY-CY-PH3F-CN		12
C3-CY-CY-PH3F-CN		12

[表 8]

液晶化合物	化合物No.	質量部
C3-CY-PH-CN		10
C3-CY-PH3,5-diF-CN		10
C2-PH-COO-PH3F-CN		2
C3-PH-COO-PH3F-CN		3
C5-CY-CY-CH=CH <sub>2</sub>		8
CH <sub>2</sub> =CH-CY-CY-PH-CH <sub>3</sub>		14.5
C5-CY-CY-PH-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 1	14
C3-PH-C≡C-PH-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 5	5
C2-O-PH-C≡C-PH-CH <sub>3</sub>		5
C3-O-PH-C≡C-PH-CH <sub>3</sub>		5
C2-O-PH-C≡C-PH-F		4
CH <sub>2</sub> =CH-CY-PH-C≡C-PH-C2		10
CH <sub>3</sub> CH=CH-CY-PH-C≡C-PH-C2		9.5

[表 9]

液晶化合物	化合物No.	質量部
C2-CY-CY-PH3,4-diF		8

C3-CY-CY-PH3,4-diF		8
C5-CY-CY-PH3F-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 19	8
C2-CY-PH-CN		8
C3-CY-PH-CN		2
C3-CY-PH-O-C2		7
CH <sub>3</sub> -CY-PH-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 3	7
C3-CY-COO-PH-O-C2		6
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> -CY-CY-C3		5
C2-CY-CY-PH-CH <sub>3</sub>		6
C3-CY-CY-PH-C3		14
C3-CY-CY-PH-OCH <sub>3</sub>		4
C3-CY-CY-COO-PH-F		3
C5-CY-CY-COO-PH-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	*	3
C3-CY-CY-PH-F		4

\* 本發明之全氟烯丙氧基化合物

[表 10]

液晶化合物	化合物No.	質量部
C3-CY-CY-C2		10
C3-CY-CY-C5		10
C7-CY-PH-F		5
C3-CY-PH-C4		9
C3-CY-PH2,3-diF-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	*	11
C5-CY-PH2,3-diF-O-C2		15
C3-CY-CY-PH-di2,3-diF-OCF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 21	10
C5-CY-CY-PH-2,3-diF-O-C2		12

C3-CY-CY-PH2,3-diF-CH <sub>3</sub>		7
C5-CY-CY-PH2,3-diF-CH <sub>3</sub>		11

[表 11]

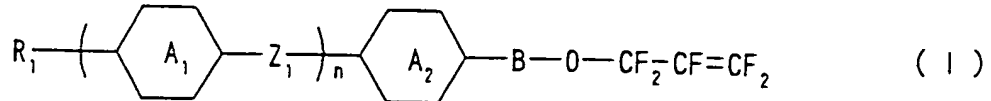
液晶化合物	化合物No.	質量部
C3-CY3E-CY-C3		5
C3-CY-CY-CF <sub>3</sub>		5
CH <sub>2</sub> =CH-CY-CY-C5		8
C3-CY-PH-O-CF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 3	12
C2-CY-CY-PH3F-O-CF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 19	11
C3-CY-CY-PH3F-O-CF <sub>2</sub> CF=CF <sub>2</sub>	No. 19	14
C3-CY-CY-PH3,4-diF		13
C3-CY-CY-PH3,5-diF-O-CF <sub>2</sub> CF=CH <sub>2</sub>	No. 18	17
C4-CY-CY-PH-CF <sub>2</sub> H		10
C2-CY-PH-PH3,4,5-triF		5

### 産業上利用之可能性

本發明之全氟烯丙氧基化合物係作為液晶材料有用者，其用於所有顯示方式及驅動方式之光電顯示元件之液晶組合物。

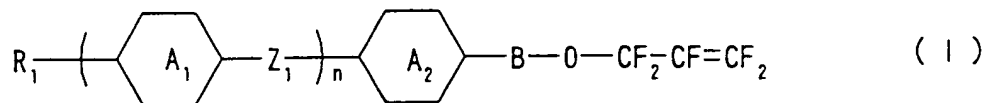
## 伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種以下述一般式(I)表示之新穎全氟烯丙氧基化合物及含有該化合物之液晶組合物，本發明之全氟烯丙氧基化合物係有用做為液晶材料者。



## 陸、日文發明摘要：

本發明は、下記一般式(I)で表される新規なパーフルオロアリルオキシ化合物及び該化合物を含有してなる液晶組成物に関するものであり、本發明のパーフルオロアリルオキシ化合物は液晶材料として有用なものである。

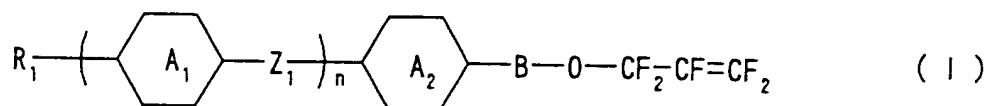


## 柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

## 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



公告本

發明專利說明書

95年7月

90068

中文說明書替換頁(95年7月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：092135403

※ 申請日期：92.12.15

※IPC 分類：

C.9k19/02

(2006.01)

壹、發明名稱：(中文/日文)

C.9k19/42

(2006.01)

全氟烯丙氧基化合物及含有該化合物液晶組合物

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商艾迪科股份有限公司

ADEKA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

中島 宏元

NAKAJIMA, HIROYUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號

2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME ARAKAWA-KU, TOKYO JAPAN

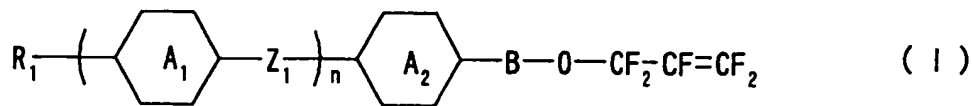
國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

## 拾、申請專利範圍：

公告本

一種全氟烯丙氧基化合物，其以下述一般式(I)表示者，



(式中， $R_1$ 表示R、RO、ROCO或RCOO，R表示烷基；該烷基具不飽和鍵亦佳，該基團中-CH<sub>2</sub>-被-O-、-CO-或-COO-取代亦佳，又，一部分或全部氫原子被鹵素原子或氟基取代亦佳； $A_1$ 及 $A_2$ 係分別獨立表示1,4-伸苯基(-CH=被-N=取代亦佳，又，一部分或全部氫原子被鹵素原子或氟基取代亦佳)、1,4-伸環己基(-CH<sub>2</sub>-被-O-或-S-取代亦佳，又，一部分或全部氫原子被鹵素原子或氟基取代亦佳)、2,6-伸萘基或2,6-十氫伸萘； $Z_1$ 表示單鍵、-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O-、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、-CH=CHCH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>CH=CH-、-C≡C-、-CF<sub>2</sub>O-或-OCF<sub>2</sub>-；B表示單鍵或伸烷基，該基團中一部分氫原子被鹵素原子或氟基取代亦佳；n係1~3之數值，n係2或3時， $A_1$ 及 $Z_1$ 各不同亦佳)。

2. 如申請專利範圍第1項之全氟烯丙氧基化合物，其中於上述一般式(I)中， $R_1$ 係未取代之烷基或未取代之鏈烯基。
3. 如申請專利範圍第1項之全氟烯丙氧基化合物，其中於上述一般式(I)中， $R_1$ 係基團-O-CF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>。
4. 如申請專利範圍第1~3項中任一項之全氟烯丙氧基化

- 物，其中於上述一般式(I)中， $A_1$ 及 $A_2$ 係分別獨立之未取代之1,4-伸苯基或未取代之1,4-伸環己基。
5. 如申請專利範圍第1~3項中任一項之全氟烯丙氧基化物，其中於上述一般式(I)中， $A_1$ 及 $A_2$ 中至少一個以上係藉由氟原子單或雙取代之1,4-伸苯基。
  6. 如申請專利範圍第1~3項中任一項之全氟烯丙氧基化物，其中於上述一般式(I)中， $Z_1$ 係單鍵。
  7. 如申請專利範圍第4項之全氟烯丙氧基化物，其中於上述一般式(I)中， $Z_1$ 係單鍵。
  8. 如申請專利範圍第5項之全氟烯丙氧基化物，其中於上述一般式(I)中， $Z_1$ 係單鍵。
  9. 如申請專利範圍第1~3項中任一項之全氟烯丙氧基化物，其中於上述一般式(I)中， $Z_1$ 係 $-CF_2O-$ 。
  10. 如申請專利範圍第4項之全氟烯丙氧基化物，其中於上述一般式(I)中， $Z_1$ 係 $-CF_2O-$ 。
  11. 如申請專利範圍第5項之全氟烯丙氧基化物，其中於上述一般式(I)中， $Z_1$ 係 $-CF_2O-$ 。
  12. 一種液晶組合物，其含有如申請專利範圍第1~11項中任一項之全氟烯丙氧基化合物。