

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 8 월 30 일 (30.08.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/115369 A2

- (51) 국제특허분류:
C07C 15/62 (2006.01) C09K 19/04 (2006.01)
C07C 43/02 (2006.01) G02F 1/061 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/000955
- (22) 국제출원일: 2012 년 2 월 9 일 (09.02.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0016412 2011 년 2 월 24 일 (24.02.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국 화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 한국화학연구원 유성구 창동 100 번지, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **가재원 (KA, Jae Won)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 431 번지 공동관리아파트 8-103 호, 305-340 Daejeon (KR). **이미혜 (YI, Mihye)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 207-304, 305-761 Daejeon (KR). **정혜인 (JUNG, Hye In)** [KR/KR]; 경기도 고양시 덕양구 화정동 986-6 동도센트리움 1003 호, 412-270 Gyeonggi-do (KR). **박정**

신 (PARK, Jung Shin) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 126-12 보금빌라 305 호, 305-345 Daejeon (KR). **김진수 (KIM, Jin Soo)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 탑립동 758 번지, 305-510 Daejeon (KR). **이계형 (LEE, Ge Hyeong)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 119 동 1104 호, 305-755 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **권오식 (KWON, Oh-Sig)** 등; 대전광역시 서구 둔산동 921 주은리더스텔 4 층, 302-120 Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

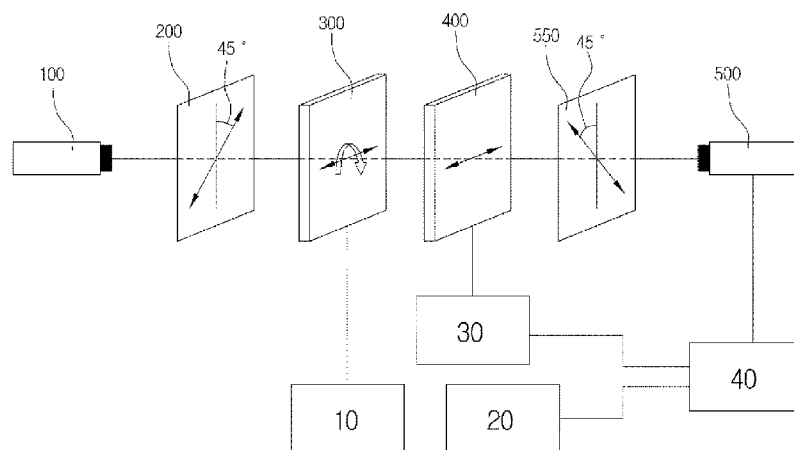
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: TRIPHENYLENE-BASED REACTIVE MESOGEN CONTAINING ACETYLENE

(54) 발명의 명칭 : 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a liquid crystal compound for a compensation film for a liquid crystal display device, and more particularly to a triphenylene-based reactive mesogen containing acetylene. According to the present invention, the triphenylene-based reactive mesogen containing acetylene can be formed into a thin film for a compensation film due to the high birefringence thereof, and a liquid crystal device using said compensation film is advantageous in that it can provide a wide viewing angle for a large screen.

(57) 요약서: 본 발명은 액정표시장치의 보상필름용 액정화합물로, 보다 상세하게는 아세틸렌을 포함하는 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물에 관한 것이다. 본 발명에서 제조한 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물은 복굴절율이 높아 보상필름을 박막으로 제조할 수 있으며 이 보상필름을 채용한 액정장치는 대화면의 광시야각을 구현할 수 있는 장점이 있다.

WO 2012/115369 A2



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 기술분야

- [1] 본 발명은 자외선(UV) 조사에 의한 광가교 반응을 통해 필름 형성이 가능한 광반응성기를 함유하고 고복굴절을 위한 아세틸렌을 함유하는 원반상 메조겐(mesogen) 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 고도의 디지털화, 정보화가 가속화 되면서 많은 IT 기기들이 생활속에서 이용되고 있으며 그를 위한 디스플레이 기술도 많은 발전을 하고 있다. 과거 사용되었던 전자 디스플레이중 가장 대표적인 것은 TV나 컴퓨터 모니터 등에 사용되었던 CRT(cathod ray tube)모니터 이다. 그러나 CRT 모니터는 부피가 크고 중량이 무겁기 때문에 대형화와 휴대화에 어려움이 있고 소비전력이 높으며, 높은 구동전압으로 점차 다른 평판 디스플레이가 그 자리를 대체하고 있다. CRT의 한계를 극복하기 위한 평판 디스플레이로는 LCD, PDP, OLED등이 대표적이며, 이중 현재 가장 보편적인 것이 LCD이다. 액정과 반도체 기술이 접목된 LCD는 얇고 가벼우며 소비전력이 낮은 장점으로 인해 현재 대형 TV, PC 모니터, 각종 측정장치의 표시소자, PMP나 mp3기기, 자동차의 네비게이션 장치, 휴대폰 등에 널리 응용되고 있다. 고품질의 대형 LCD를 구현하기 위해서는 광시야각, 고휘도, 높은 콘트라스트비, 빠른 응답속도가 요구된다.
- [3] 현재 알려져 있는 LCD 동작 모드 중 실용화 되어 널리 사용되고 있는 것은 TN (twisted nematic), STN (super twisted nematic), VA (Vertical alignment) 그리고 IPS (Inplane switching)이다. 이러한 LCD에서 사용되는 막대형 액정분자는 고분자 배향막 위에 한쪽 방향으로 배향되게 되고 이러한 배향은 각각의 LCD에서 시야각에 따른 액정의 겉보기 Δn_d 의 변화를 일으켜 LCD에서의 광 시야각을 제한하는 원인이 된다. 전기장의 인가에 의해 액정분자의 배열이 변화하는 경우 진행하는 빛은 다른 각도로 액정분자와 만나게 되고 이에 따라 투과되는 빛의 편광 상태에 차이가 발생하게 된다. 그 결과 투과된 빛이 LCD 표면의 편광판을 통과할 경우 일부의 빛이 누출된다. 이 경우 정면에서와 경사각에서 휘도의 차이가 나거나 콘트라스트의 역전이 일어난다. 이러한 현상을 극복하고 광시야각을 확보하려는 다양한 시도가 있었다. 이러한 시도 중 현재는 보상필름을 이용하는 방법이 비교적 널리 사용되어지고 있다. 보상 필름은 시야각의 증가에 따른 위상차의 변화값을 가지면서 방향이 반대인 필름을 사용하여 보상하는 원리이다. 현재 TN 모드의 LCD에 사용되고 있는 광시야각용 보상 필름은 음의 복굴절율을 갖는 원반상 반응성 액정을 포함하는 혼합물을 필름화한 것으로 상용화되고 있으나 복굴절율값이 낮고 필름의 두께가 두꺼운 단점이 있다.

- [4] 이러한 현재의 문제점을 극복하고 고효율의 초박막 보상필름을 구현하기 위해선 높은 복굴절을 갖는 반응성 액정 화합물이 절실히 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

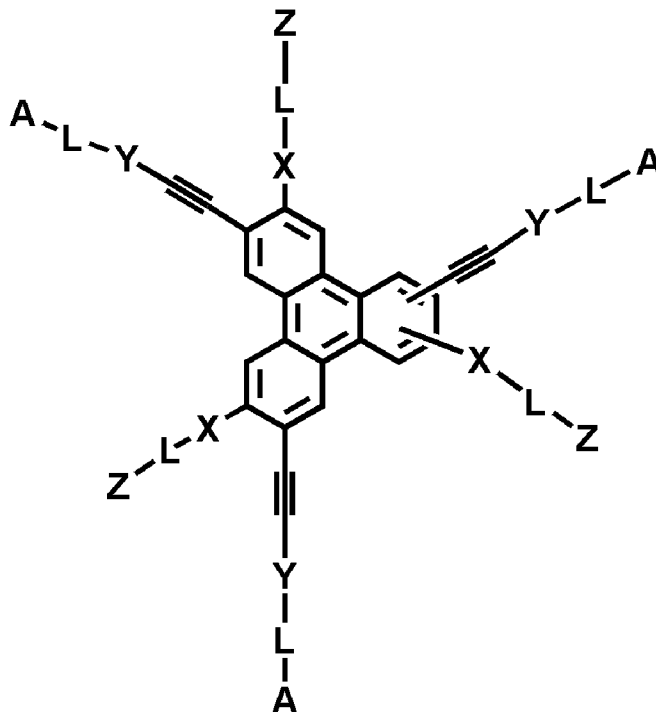
- [5] 본 발명은 대화면 광시야각 액정 표시장치에 핵심 소재인 보상필름을 제작할 수 있는 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 제공하며 상기 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 포함하여 제조되는 보상필름을 제공한다.
- [6] 또한, 상기 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 이용하여 제조된 보상필름을 구비하는 전자기기, 특히 액정표시장치를 제공한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 광가교에 의해 필름형성이 가능한 광반응성기를 갖고 고복굴절율을 위한 아세틸렌을 포함하는 하기 화학식 1의 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 제공한다.

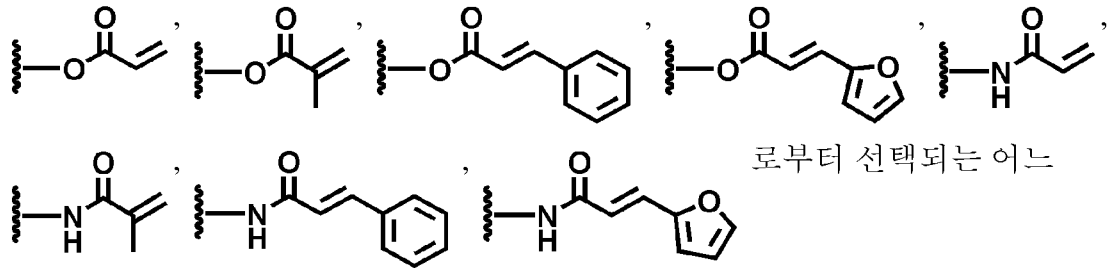
[8] [화학식 1]

[9]



- [10] [상기 화학식 1에서,
- [11] X는 O, NH, S중에서 선택되는 어느 하나이며,
- [12] L은 -R-, -C(=O)-R-, -C(=O)-Ar-OR- 및 -C(=O)-Ar-NH-R-로부터 선택되며,
- [13] Y는 -CH₂-, -Ar-, -Ar-O-, -Ar-S-, -Ar-NH-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -C(=O)-Ar-, -C(=O)-Ar-O-, -C(=O)-Ar-S-, -C(=O)-Ar-NH-, -Ar-C(=O)-, -Ar-C(=O)-O-, -Ar-C(=O)-S-, -Ar-C(=O)-NH-로부터 선택되며,

[14]

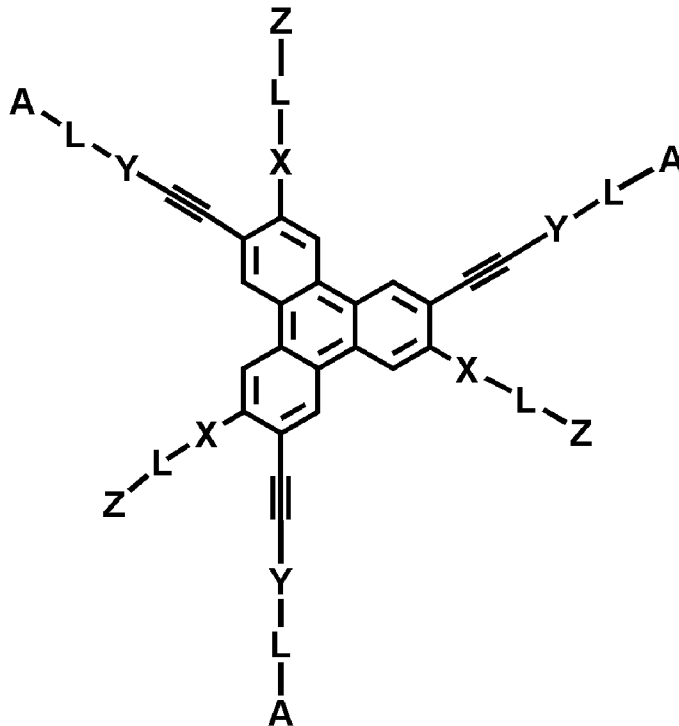


하나이며,

- [15] A는 $-R'$, $-C(=O)R'$, $-R'-Z$ 로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 R은 C_1-C_{20} 알킬렌이고, Ar는 C_6-C_{30} 아릴렌이며, R' 은 C_1-C_{20} 알킬이다.]
- [16] 바람직하게는 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물로 예시될 수 있다.

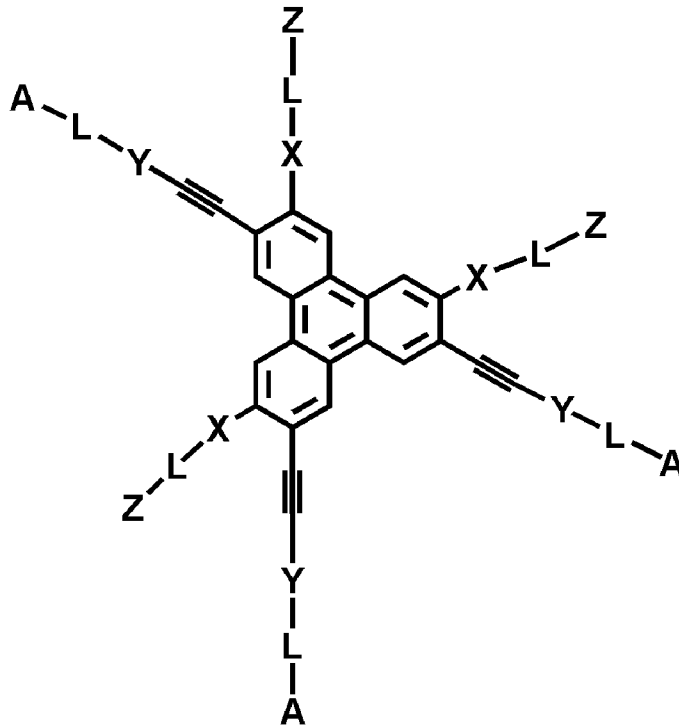
[17] [화학식 2]

[18]



[19] [화학식 3]

[20]



- [21] [상기 화학식 2 또는 화학식 3에 있어서, X, Y, L, Z, A의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.]
- [22] 보다 바람직하게는 상기 R은 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₁₂알킬렌기이고, Ar는 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 벤조피레닐렌, 피레닐렌, 페난트릴렌 또는 플루오레닐렌인 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물로 예시될 수 있으나, 이것은 본 반응의 화합물을 제한하는 것은 아니다.
- [23] 또한 본 발명은 화학식 1로 표시되는 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 포함하는 액정 조성물을 포함하며 상기 액정 조성물을 포함하는 보상필름을 제공한다.
- [24] 또한 상기 보상필름을 구비한 액정표시장치를 제공한다.

발명의 효과

- [25] 본 발명은 고복굴절율을 위한 아세틸렌과 액정상 온도 조절을 위한 곁가지를 도입하여 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 제공한다.
- [26] 또한, 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 포함하여 제조되는 보상필름으로부터 이를 구비하는 전자기기, 특히 액정표시장치에 효과적으로 사용될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1는 실시예 2를 통해 제조한 아세틸렌을 포함하는 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 배향막 위에서 배향시킨 후 필름화 한 후 관찰한 편광 광학현미경 사진이다.
- [28] 도 2는 제조예 3의 광경화에 의해 제조된 필름의 복굴절율 측정 장치(PEM)를 나타낸 것으로, 각 부호의 설명은 다음과 같다.

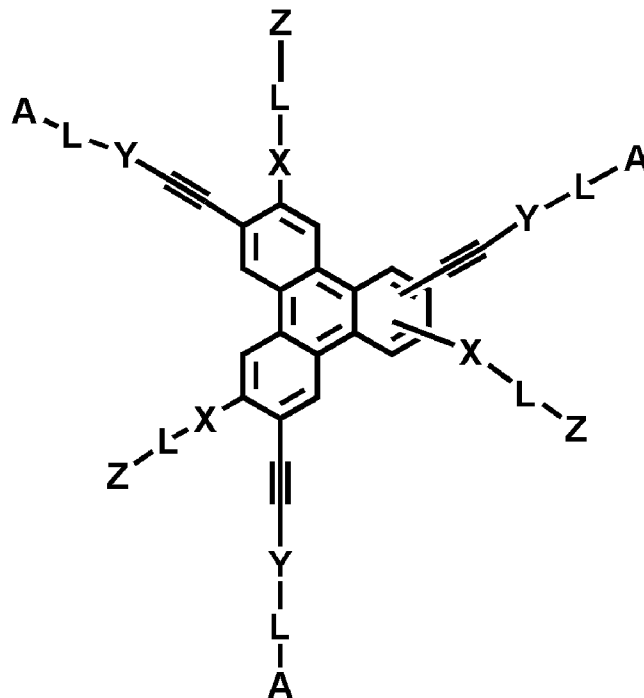
- [29] 10: 동작제어기 20: 컴퓨터
 [30] 30: PEM-90 제어기 40: 락-인 증폭기
 [31] 100: 헬륨-네온 레이저(632.8nm) 200, 500:편광판
 [32] 300: 시료 400: 모듈레이터
 [33] 600: 포토다이오드 디텍터
 [34] 도 3은 제조에 3의 광경화에 의해 제조된 필름의 두께에 따라 측정된
 복굴절율을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 본 발명은 액정 표시장치의 핵심 소재인 보상필름을 제작할 수 있는 아세틸렌
 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물을 제공한다.
 [36] 본 발명의 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물은 트리페닐렌을
 중심으로 고복굴절율을 위한 아세틸렌을 포함하고 화합물의 끝가지 말단에
 광반응에 의해 가교될 수 있는 아크릴로일기, 메타아크릴로일기,
 페닐아크릴로일기(신나모일기) 또는 퓨릴아크릴로일기가 도입되었다.
 [37] 본 발명의 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물은 하기 화학식
 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

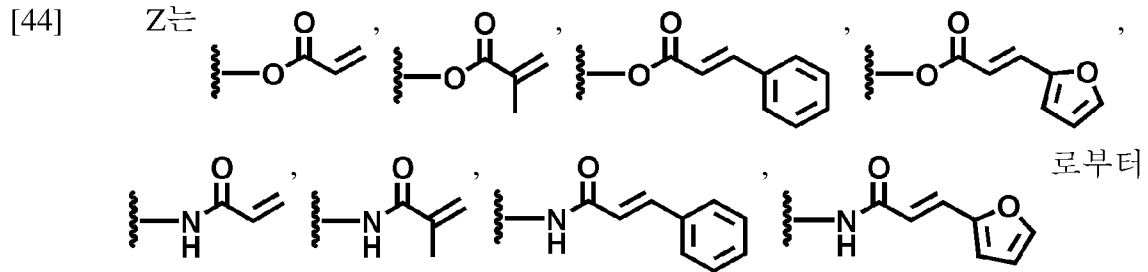
[38] [화학식 1]

[39]



- [40] [상기 화학식 1에서,
 [41] X는 O, NH, S중에서 선택되는 어느 하나이며,
 [42] L 은 -R-, -C(=O)-R-, -C(=O)-Ar-OR- 및 -C(=O)-Ar-NH-R-로부터 선택되며,
 [43] Y 는 -CH₂-, -Ar-, -Ar-O-, -Ar-S-, -Ar-NH-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-,
 -C(=O)-Ar-, -C(=O)-Ar-O-, -C(=O)-Ar-S-, -C(=O)-Ar-NH-, -Ar-C(=O)-,

-Ar-C(=O)-O-, -Ar-C(=O)-S-, -Ar-C(=O)-NH-로부터 선택되며,

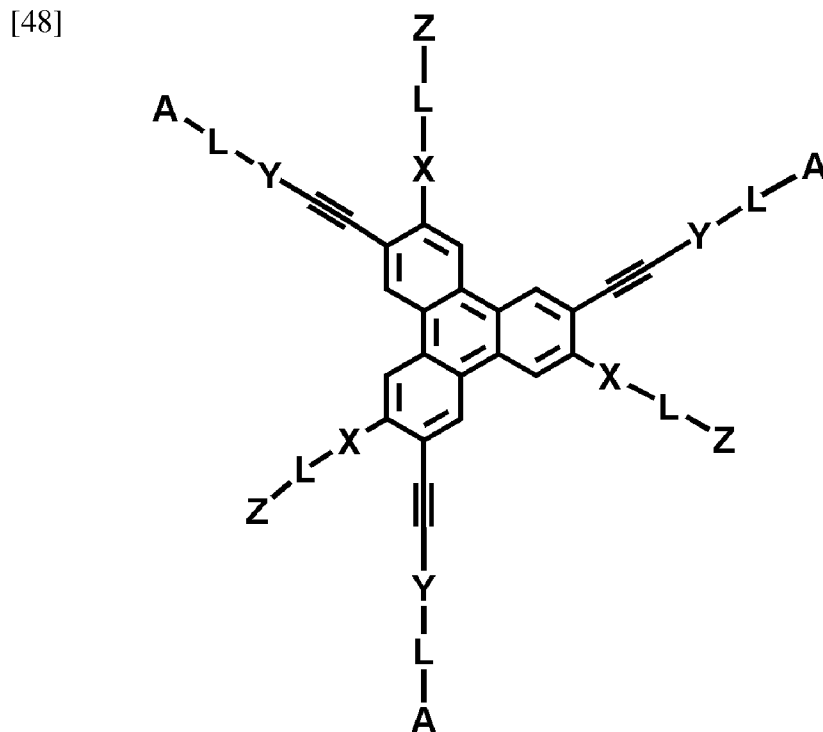


선택되는 어느 하나이며,

[45] A는 -R', -C(=O)R', -R'-Z로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 R은 C₁-C₂₀ 알킬렌이고, Ar는 C₆-C₃₀ 아릴렌이며, R'은 C₁-C₂₀ 알킬이다.]

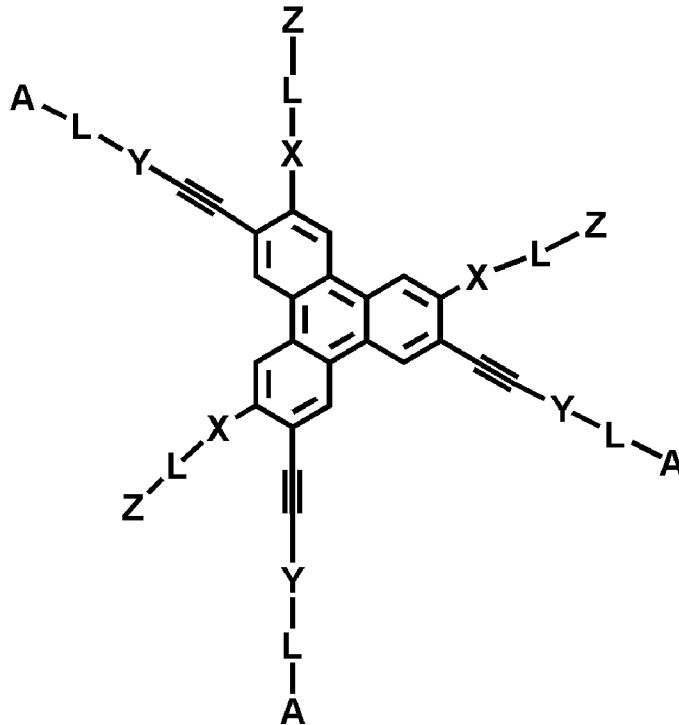
[46] 바람직하게는 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물로 예시될 수 있다.

[47] [화학식 2]



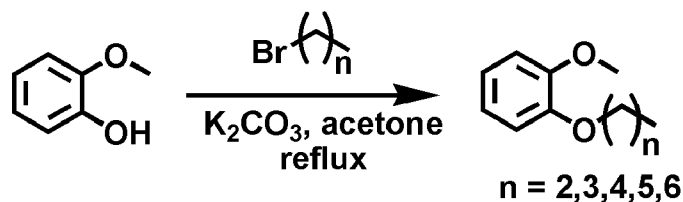
[49] [화학식 3]

[50]



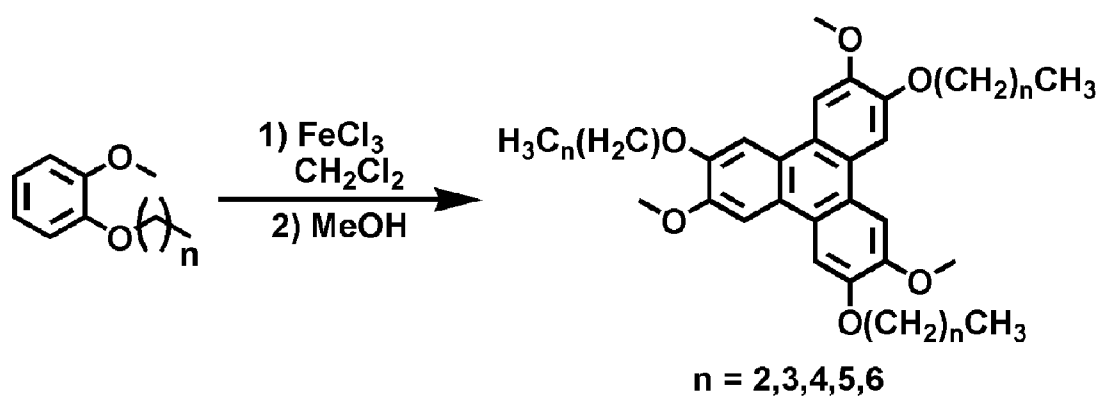
- [51] [상기 화학식 2 또는 화학식 3에 있어서, X, Y, L, Z, A의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.]
- [52] 보다 바람직하게는 상기 R은 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₁₂알킬렌기이고, Ar는 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 벤조피레닐렌, 피레닐렌, 페난트릴렌 또는 플루오레닐렌인 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물로 예시될 수 있으나, 이것은 본 반응의 화합물을 제한하는 것은 아니다.
- [53] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 포함하는 액정 조성물을 제공하며 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물을 포함하는 액정 조성물은 특별히 한정되어 있는 것은 아니나 액정표시 장치의 보상필름, IPS를 포함한 각종 모드에서 액정 매질, 액정형 유기반도체 재료층 등으로 유용하게 사용되어 질 수 있다.
- [54] 또한 본 발명은 상기 액정 조성물을 포함하는 보상필름을 제공하며 이러한 보상필름은 복굴절율이 높아 이를 구비한 액정표시장치는 대화면의 광시야각을 구현할 수 있는 장점이 있다.
- [55] 본 발명의 상기 화학식 1의 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물은 하기 반응식 1~221에 기재된 반응에 의해 제조할 수 있다.
- [56] [반응식1]

[57]



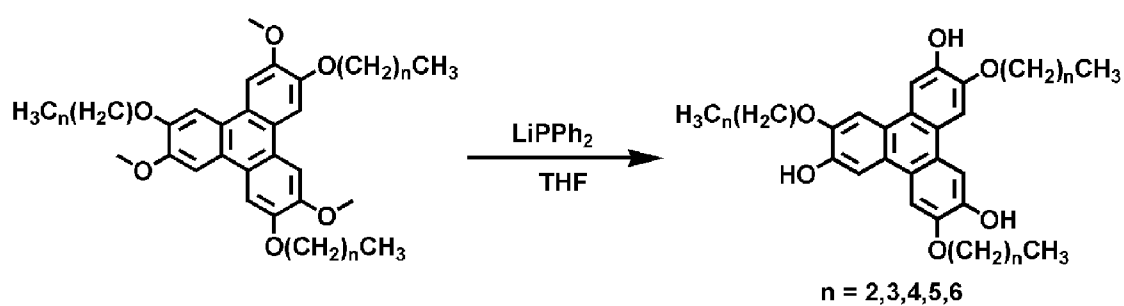
[58] [반응식2]

[59]



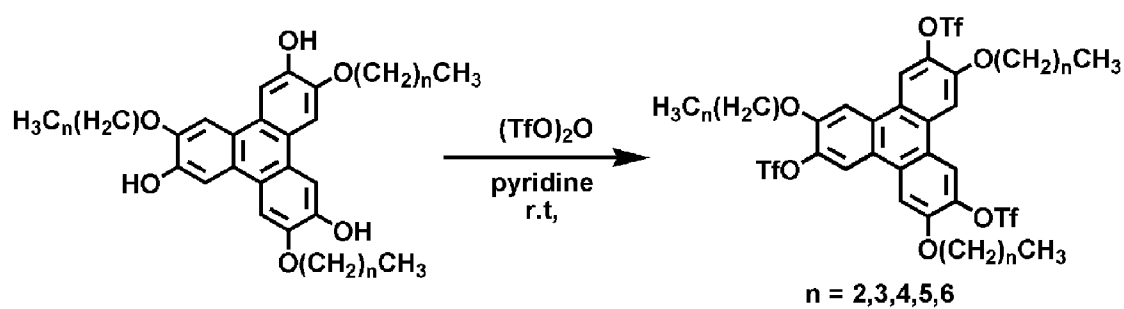
[60] [반응식3]

[61]



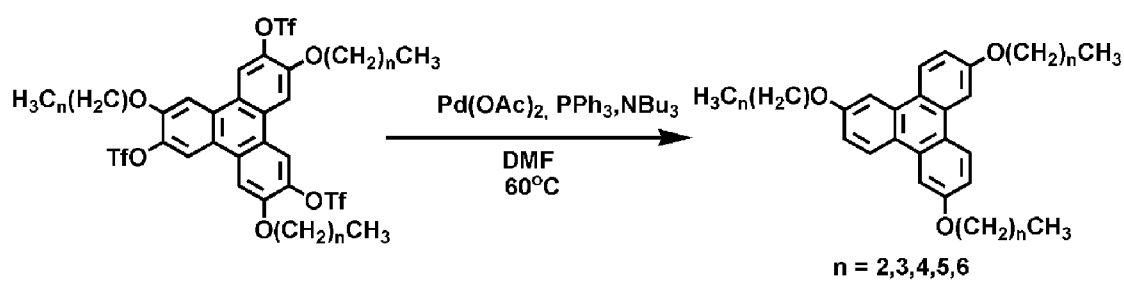
[62] [반응식4]

[63]



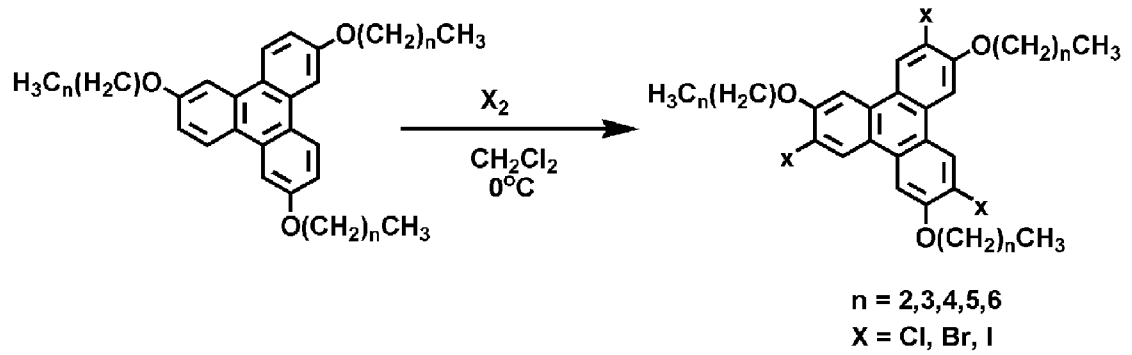
[64] [반응식5]

[65]



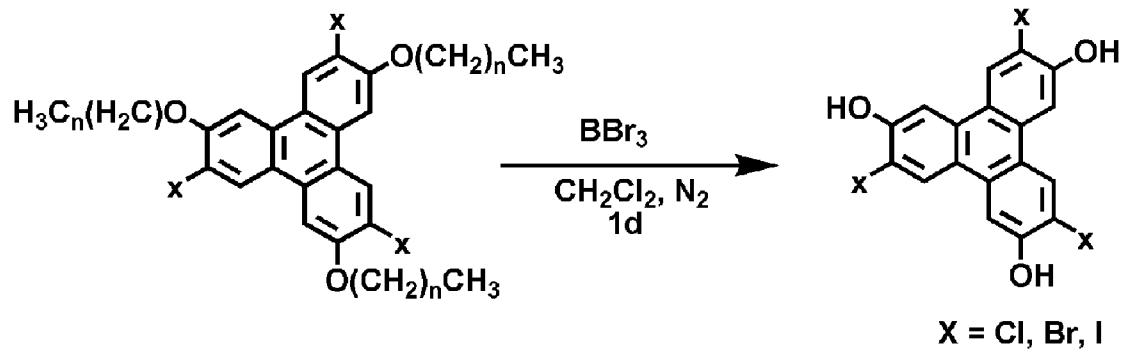
[66] [반응식6]

[67]



[68] [반응식7]

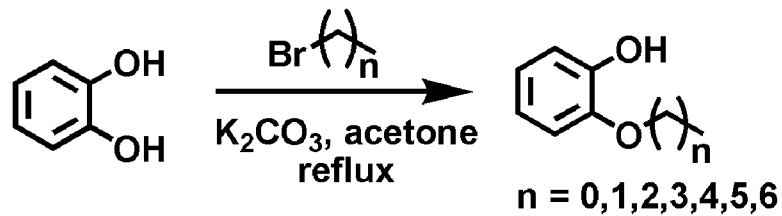
[69]



[70] 상기 반응식 1~7을 통해 대칭형의 트리할로젠트리페닐렌트리올을 제조할 수 있다.

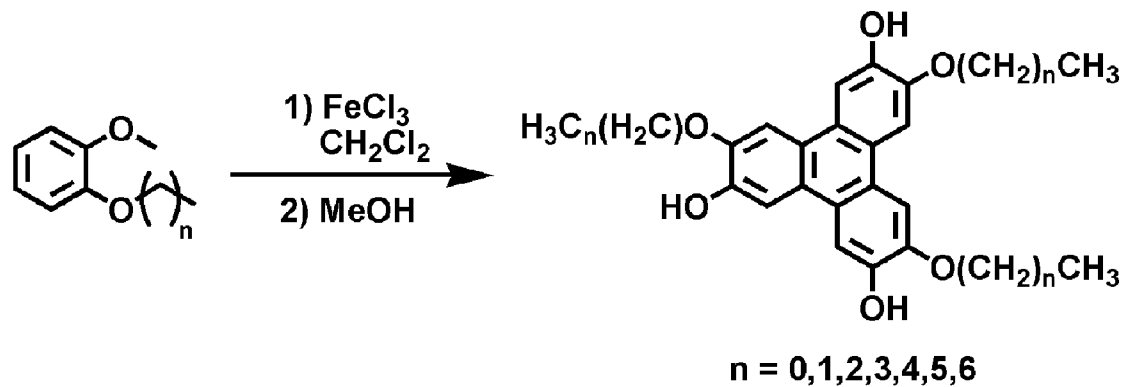
[71] [반응식8]

[72]



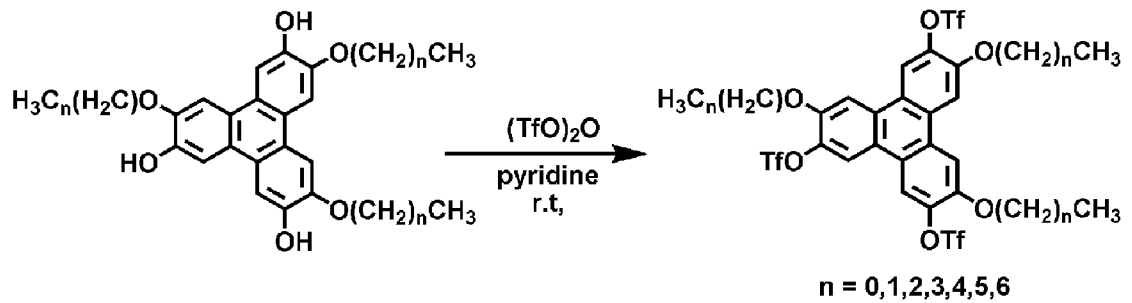
[73] [반응식9]

[74]



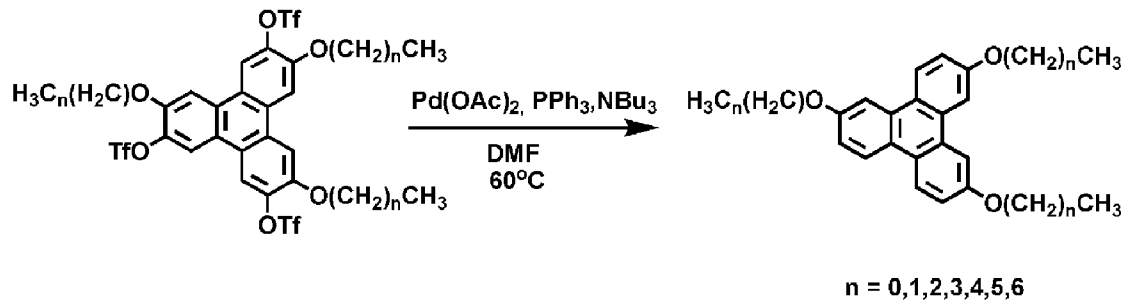
[75] [반응식10]

[76]



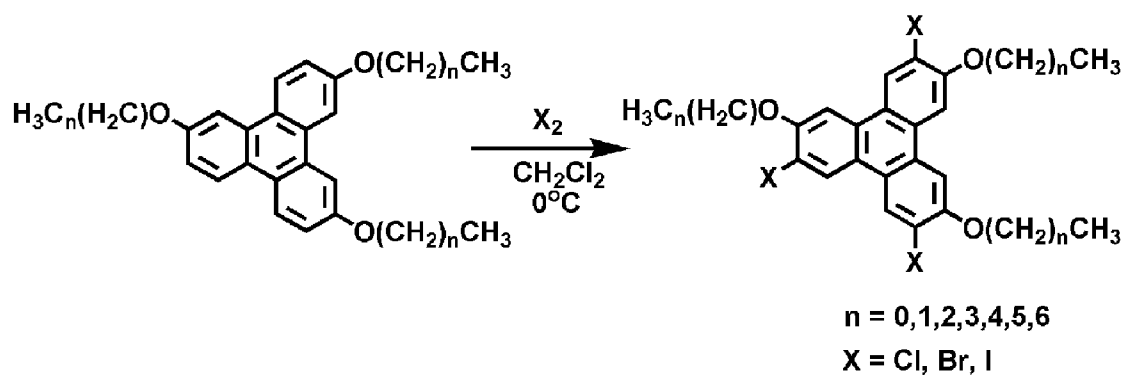
[77] [반응식 11]

[78]



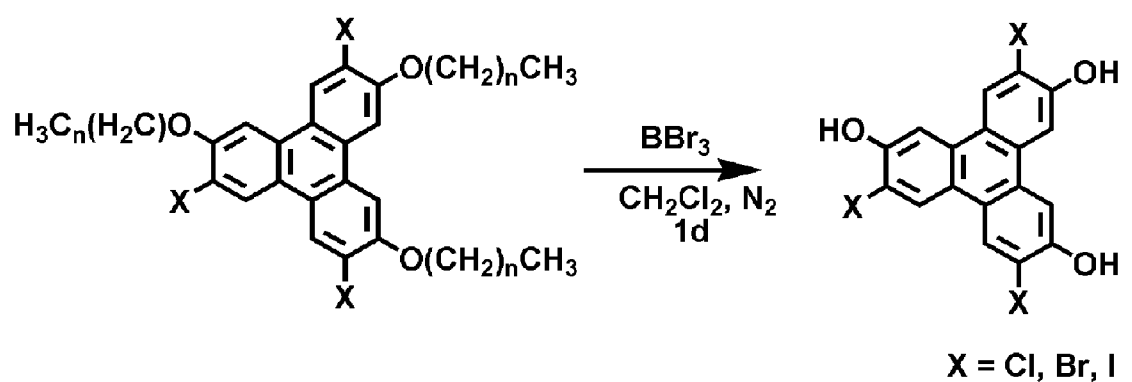
[79] [반응식 12]

[80]



[81] [반응식 13]

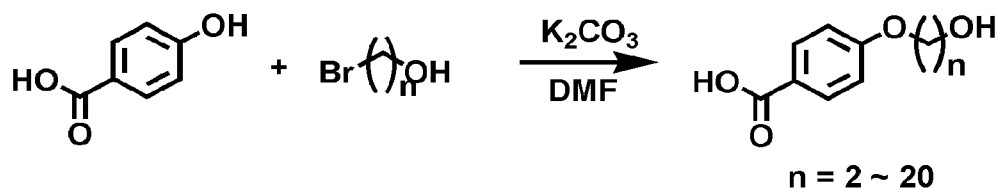
[82]



[83] 상기 반응식 8~13을 통해 비대칭형의 트리할로겐트리페닐렌트리올을 제조할 수 있다.

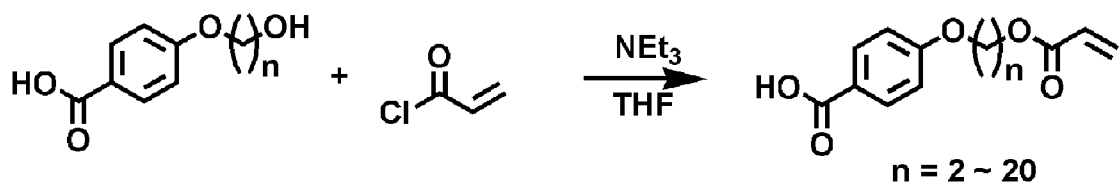
[84] [반응식 14]

[85]



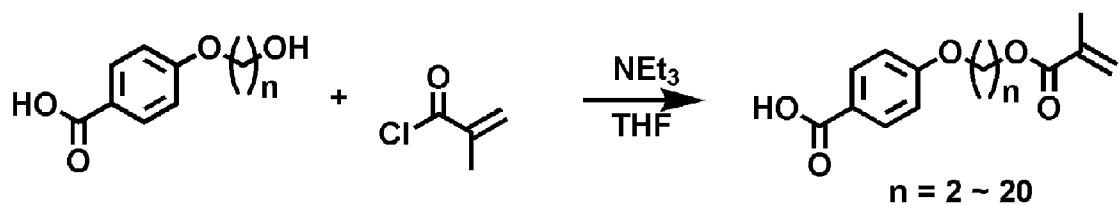
[86] [반응식15]

[87]



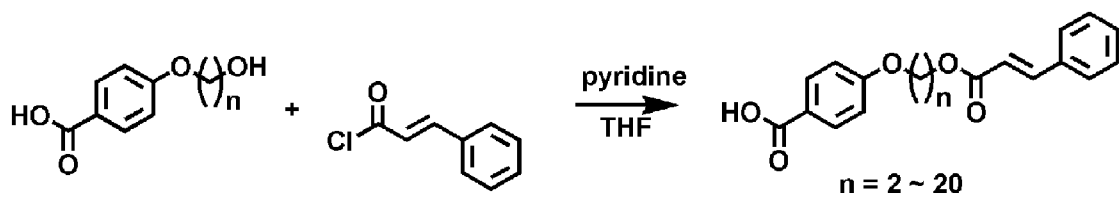
[88] [반응식16]

[89]



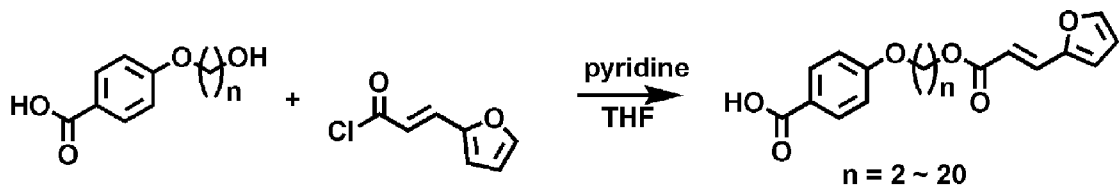
[90] [반응식17]

[91]



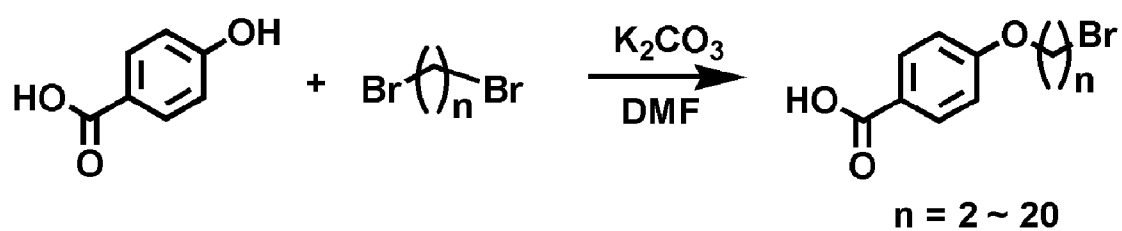
[92] [반응식18]

[93]



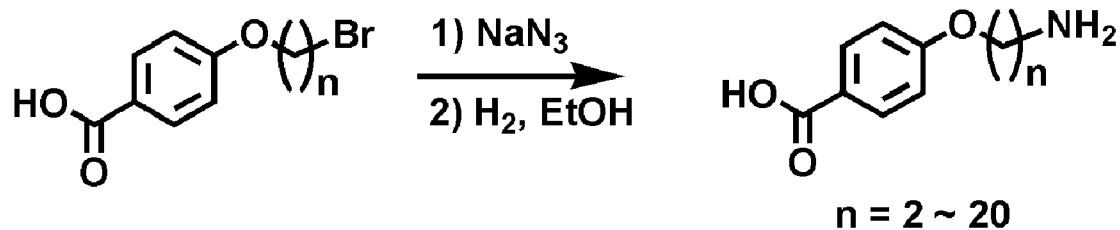
[94] [반응식19]

[95]



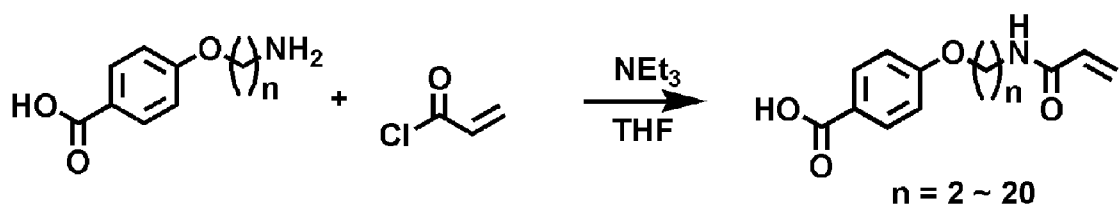
[96] [반응식20]

[97]



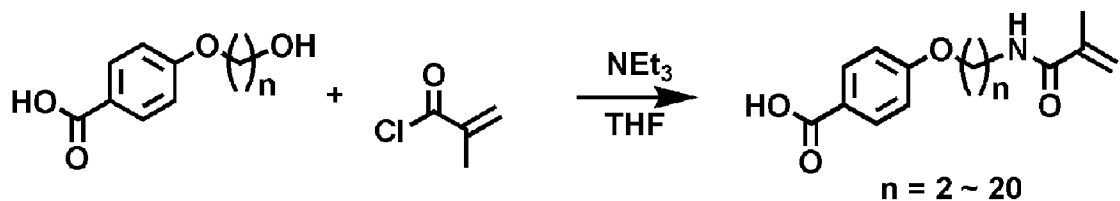
[98] [반응식21]

[99]



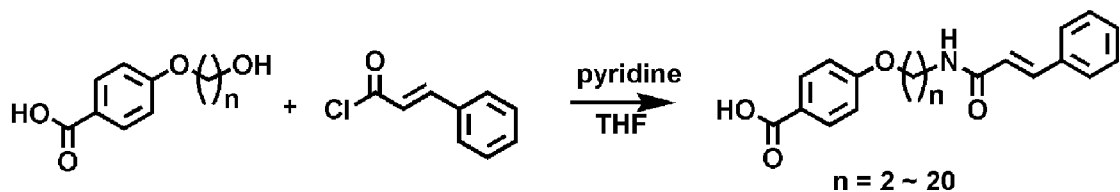
[100] [반응식22]

[101]



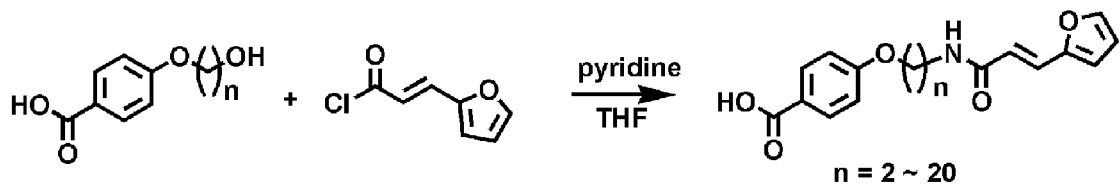
[102] [반응식23]

[103]



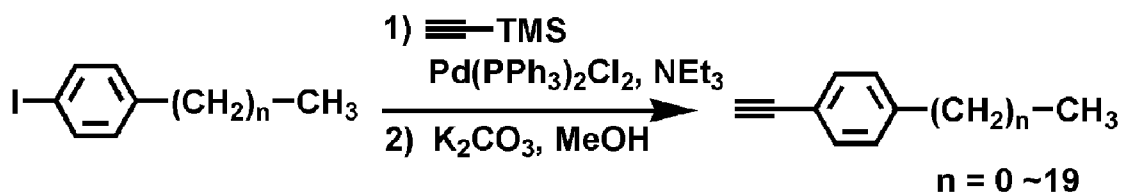
[104] [반응식24]

[105]



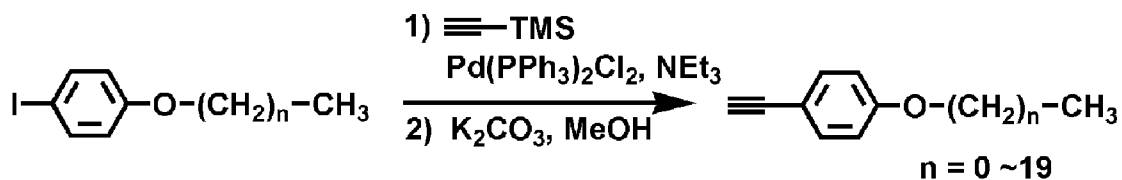
[106] [반응식25]

[107]



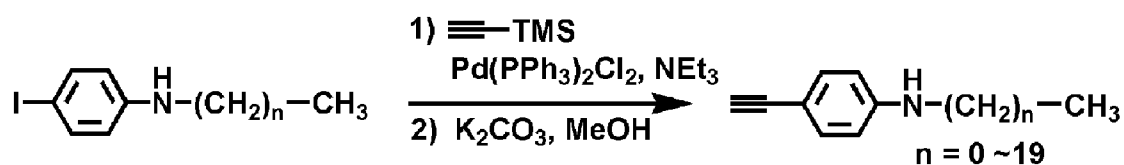
[108] [반응식26]

[109]



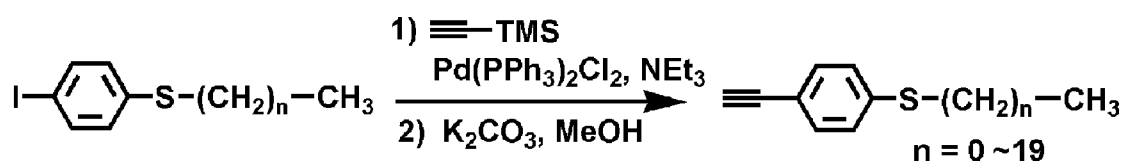
[110] [반응식 27]

[111]



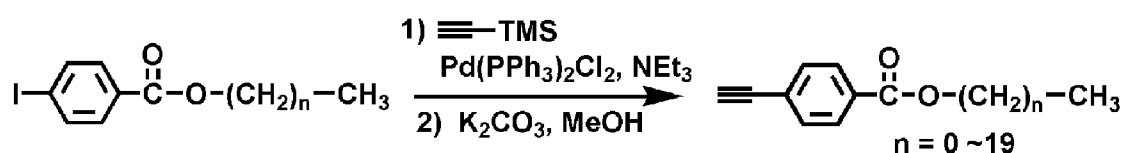
[112] [반응식 28]

[113]



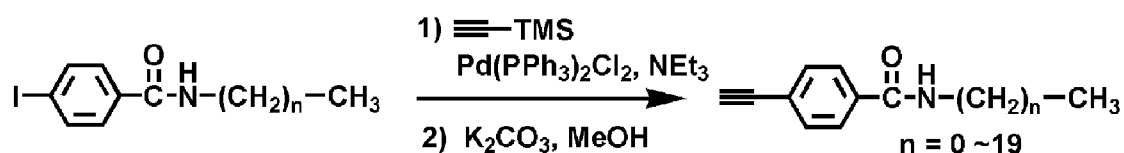
[114] [반응식 29]

[115]



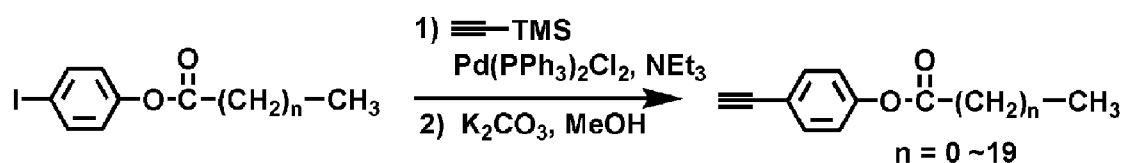
[116] [반응식 30]

[117]



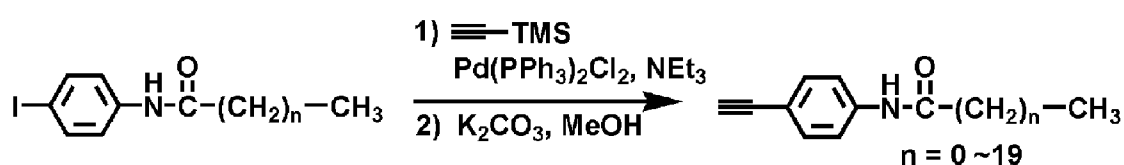
[118] [반응식 31]

[119]



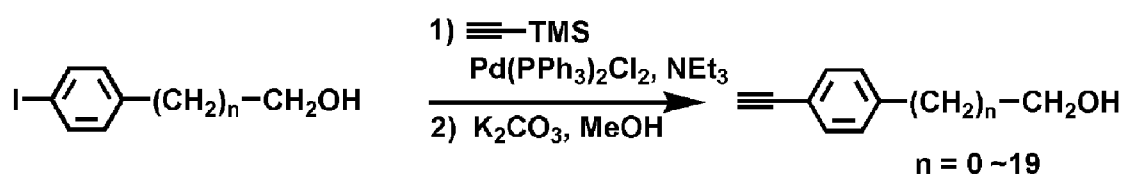
[120] [반응식 32]

[121]



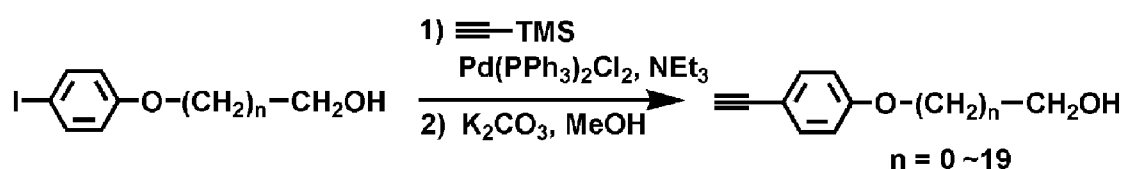
[122] [반응식 33]

[123]

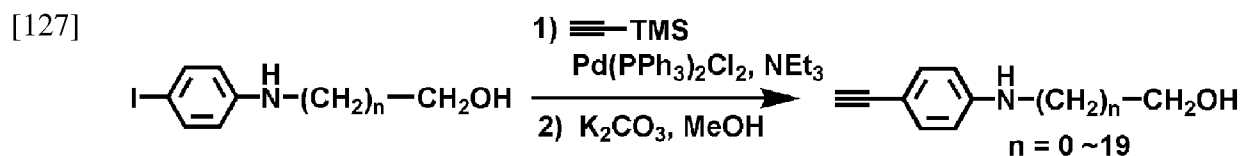


[124] [반응식 34]

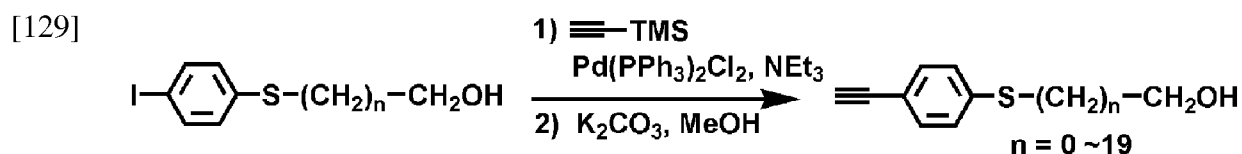
[125]



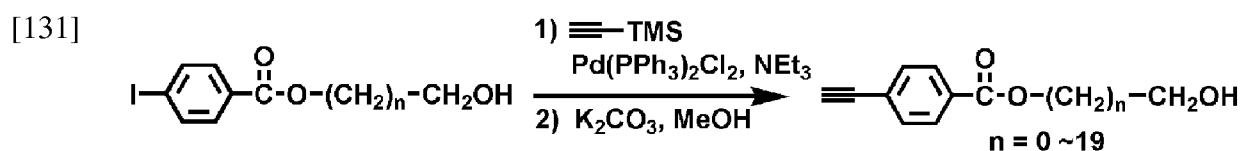
[126] [반응식 35]



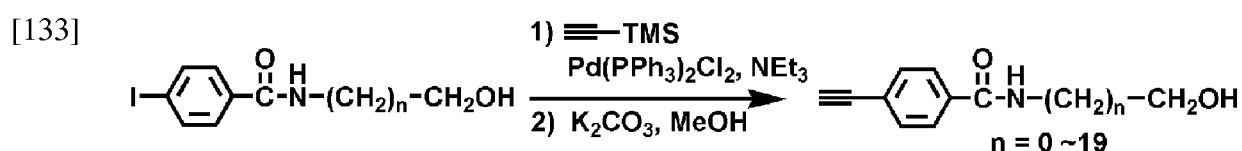
[128] [반응식 36]



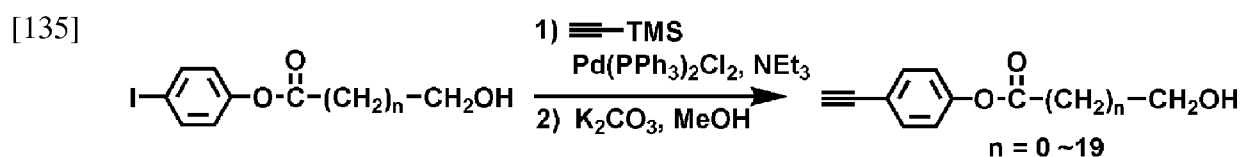
[130] [반응식 37]



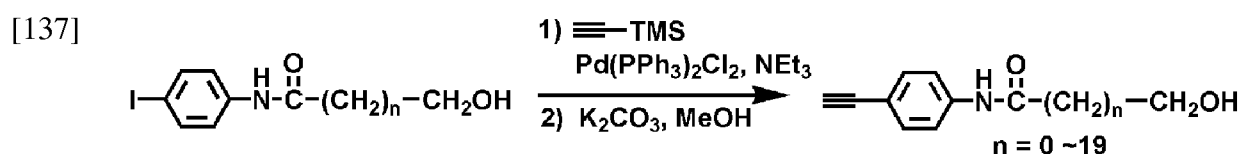
[132] [반응식 38]



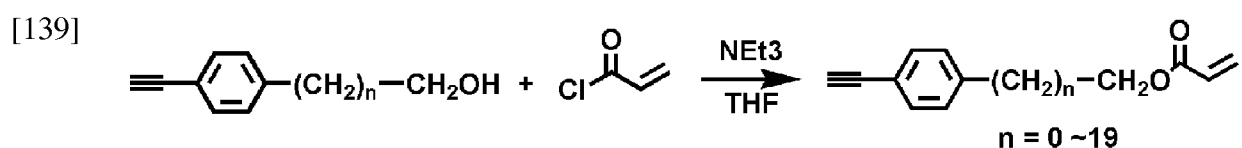
[134] [반응식 39]



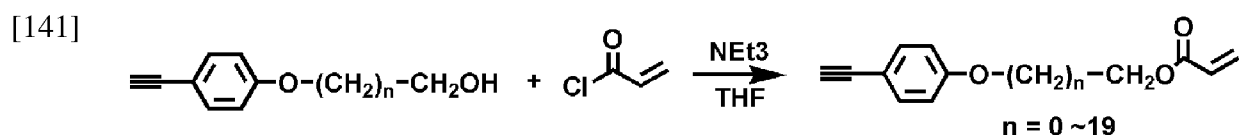
[136] [반응식 40]



[138] [반응식 41]

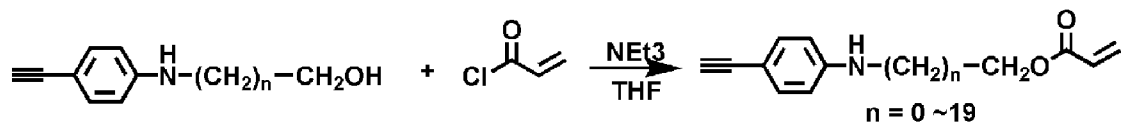


[140] [반응식 42]

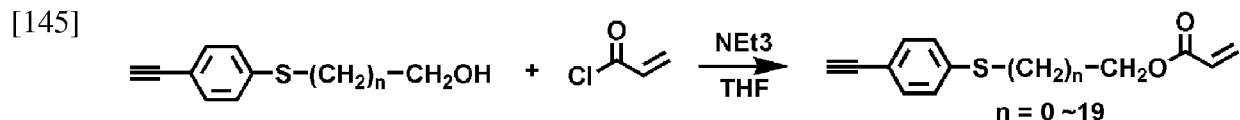


[142] [반응식 43]

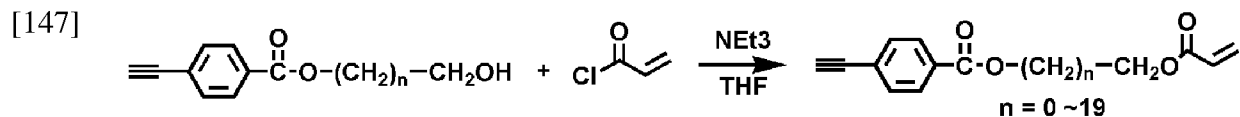
[143]



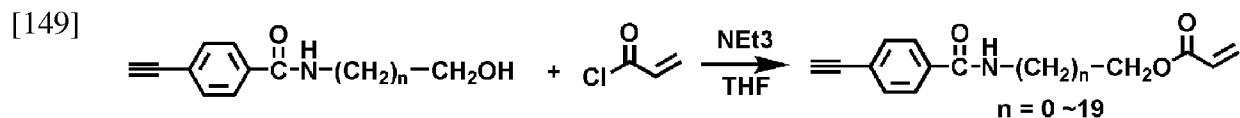
[144] [반응식 44]



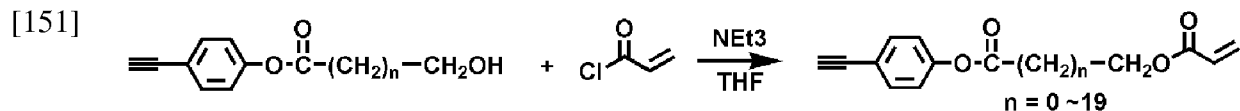
[146] [반응식 45]



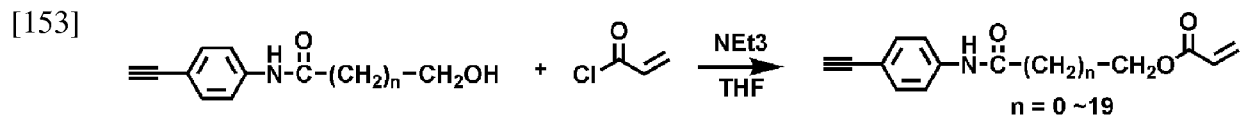
[148] [반응식 46]



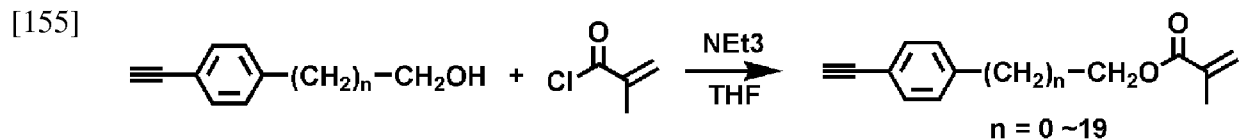
[150] [반응식 47]



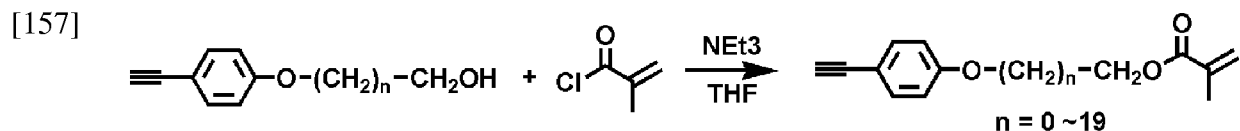
[152] [반응식 48]



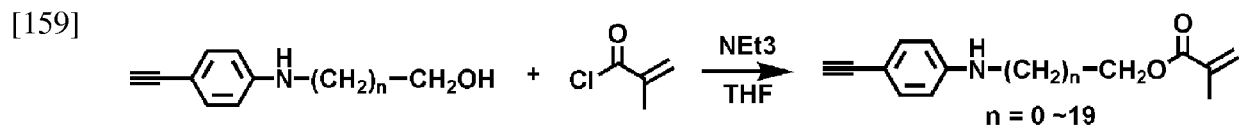
[154] [반응식 49]



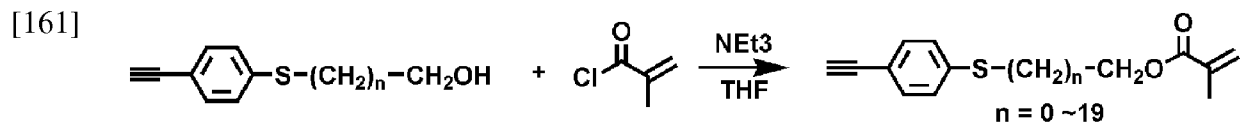
[156] [반응식 50]



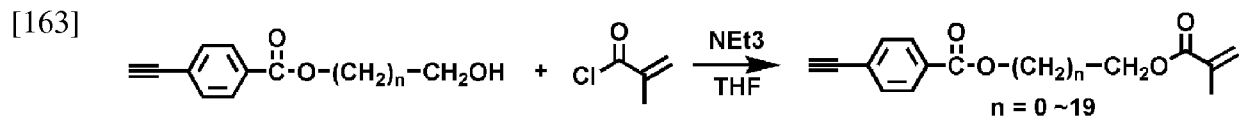
[158] [반응식 51]



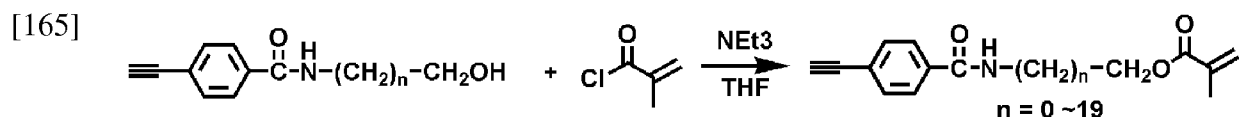
[160] [반응식 52]



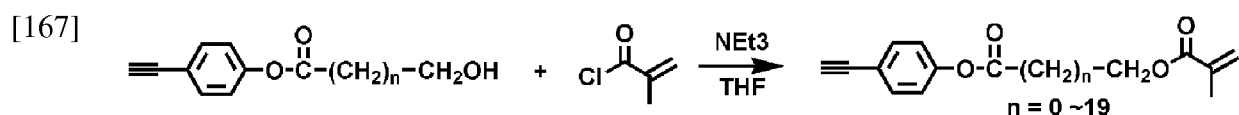
[162] [반응식 53]



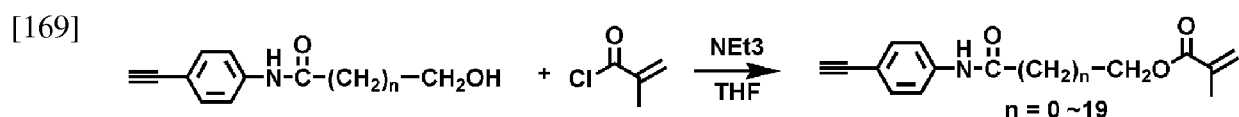
[164] [반응식 54]



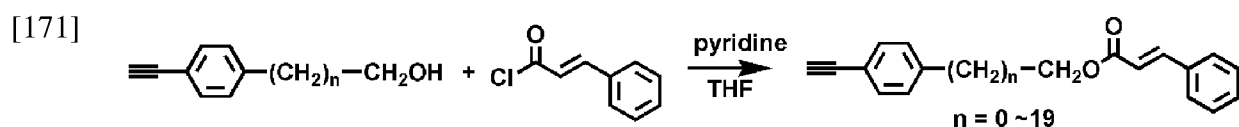
[166] [반응식 55]



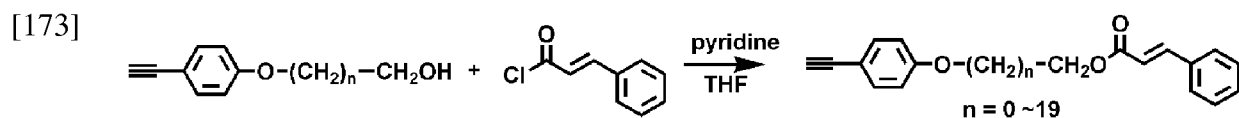
[168] [반응식 56]



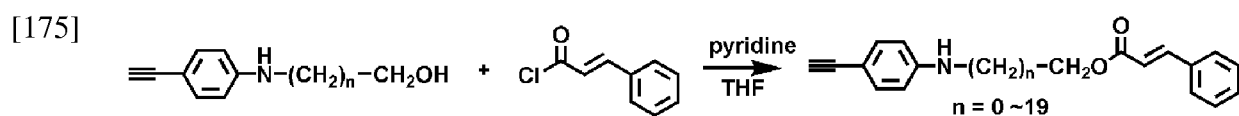
[170] [반응식 57]



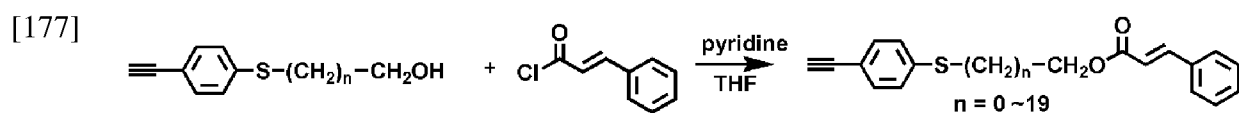
[172] [반응식 58]



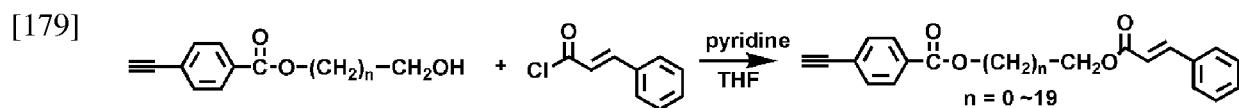
[174] [반응식 59]



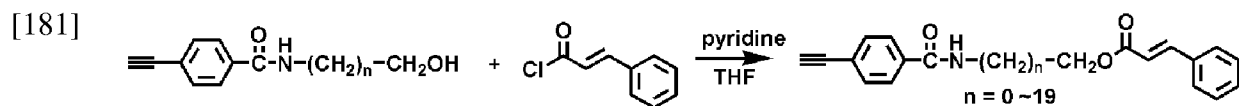
[176] [반응식 60]



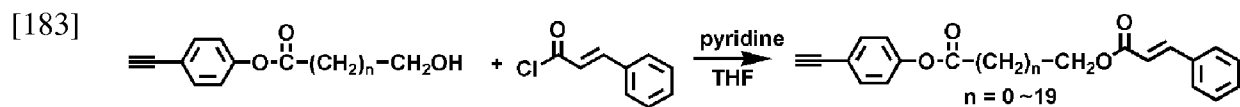
[178] [반응식 61]



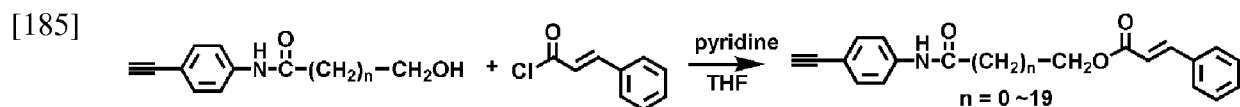
[180] [반응식 62]



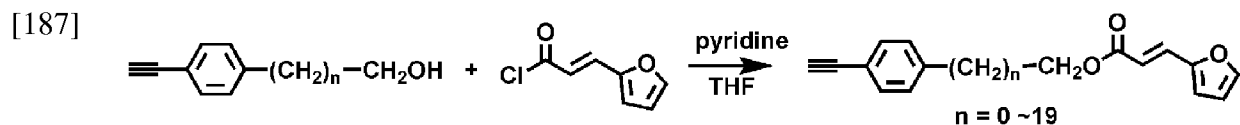
[182] [반응식 63]



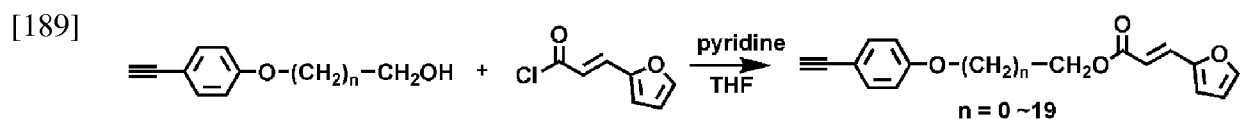
[184] [반응식 64]



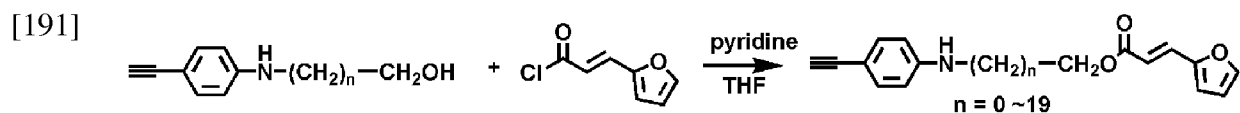
[186] [반응식 65]



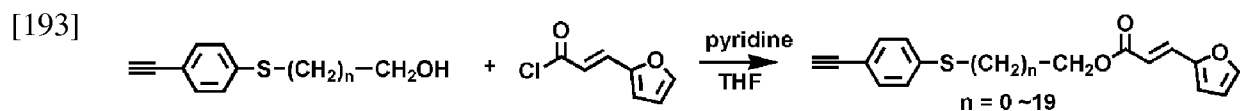
[188] [반응식 66]



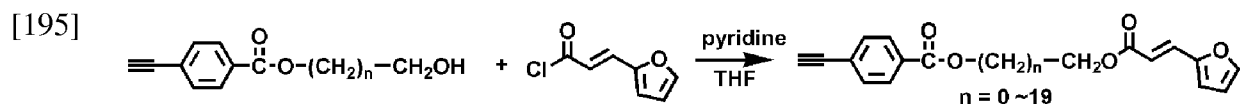
[190] [반응식 67]



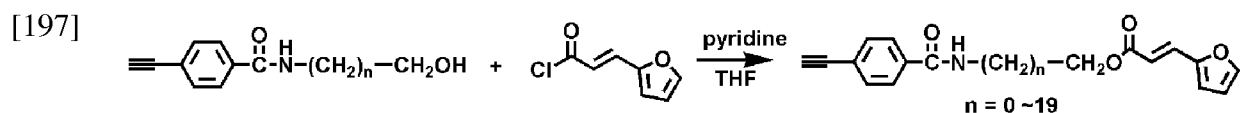
[192] [반응식 68]



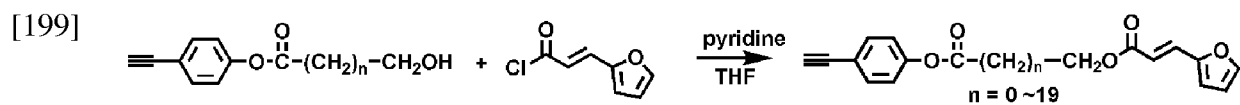
[194] [반응식 69]



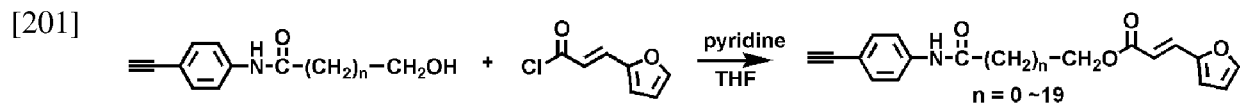
[196] [반응식 70]



[198] [반응식 71]

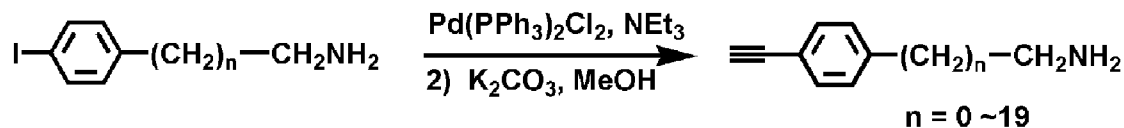


[200] [반응식 72]

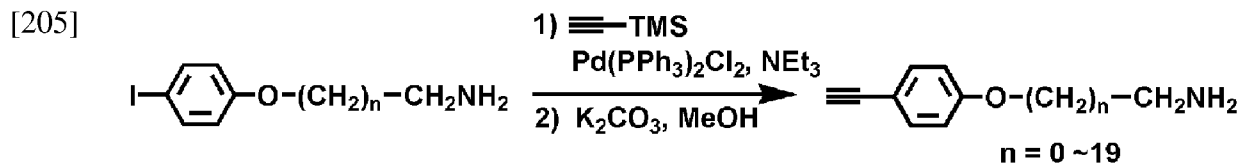


[202] [반응식 73]

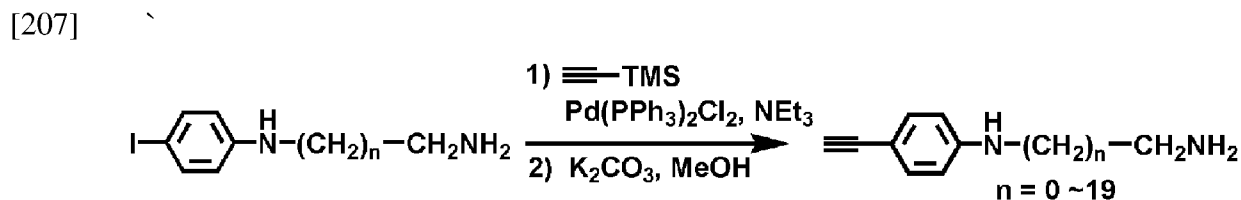
[203]



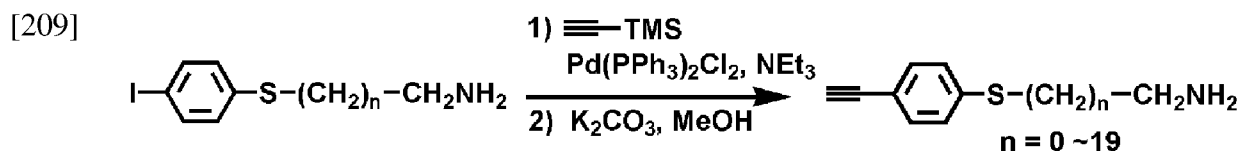
[204] [반응식 74]



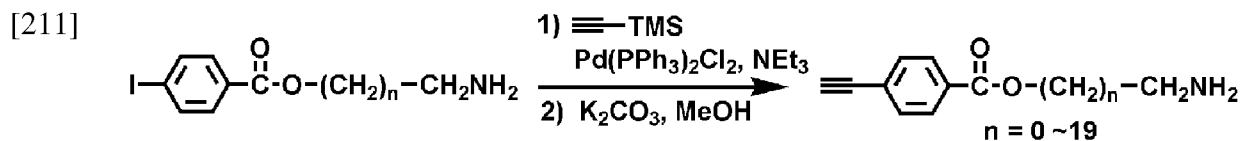
[206] [반응식 75]



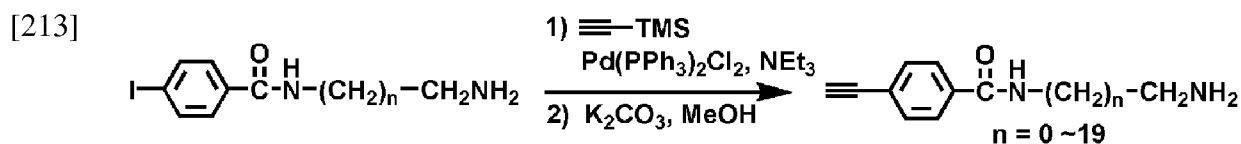
[208] [반응식 76]



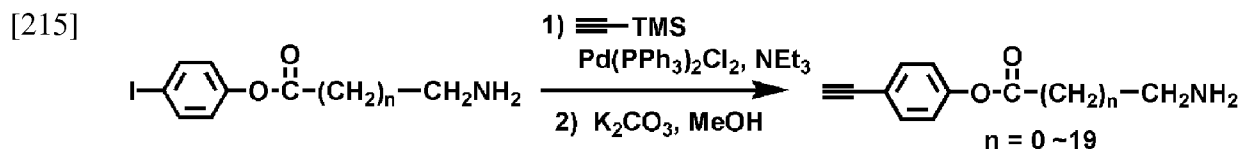
[210] [반응식 77]



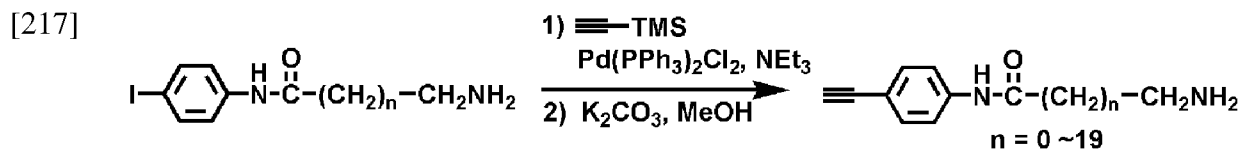
[212] [반응식 78]



[214] [반응식 79]

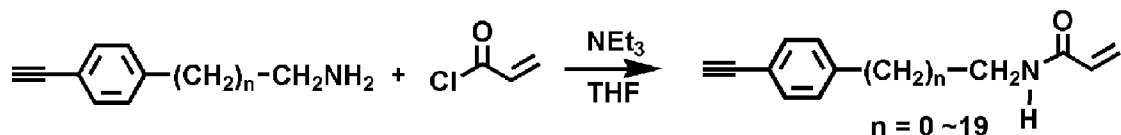


[216] [반응식 80]

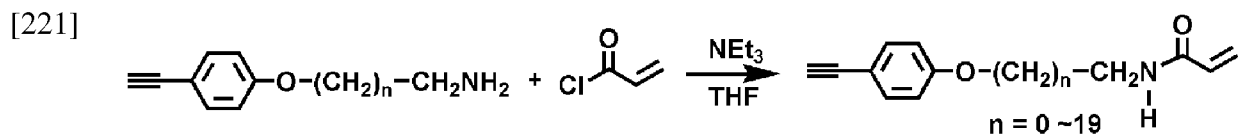


[218] [반응식 81]

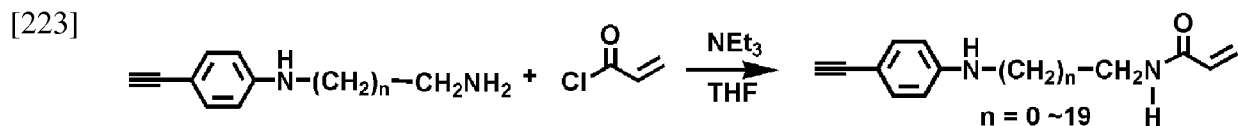
[219]



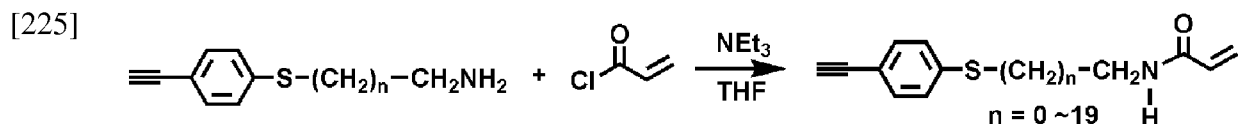
[220] [반응식 82]



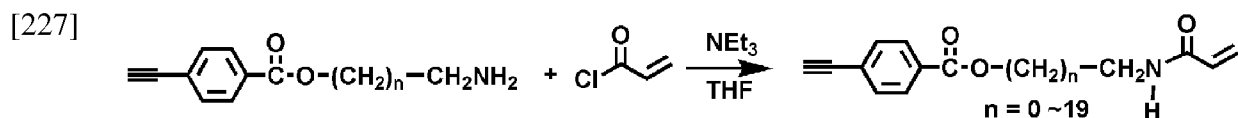
[222] [반응식 83]



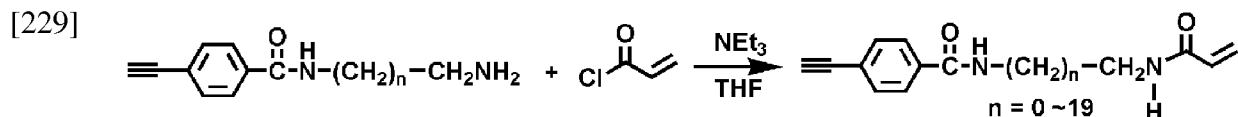
[224] [반응식 84]



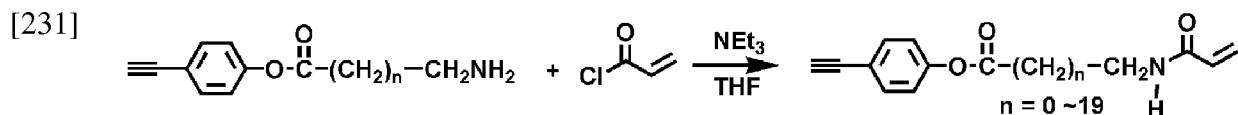
[226] [반응식 85]



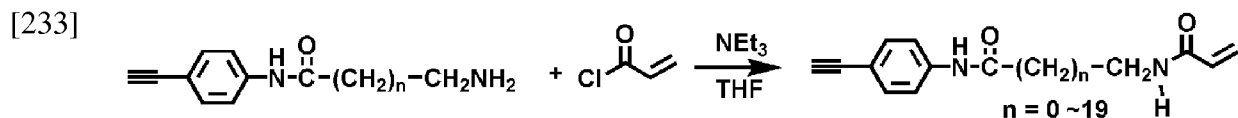
[228] [반응식 86]



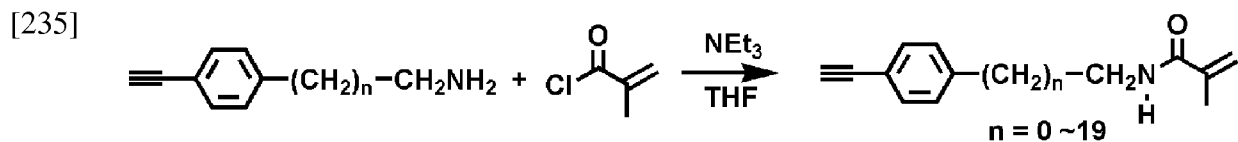
[230] [반응식 87]



[232] [반응식 88]

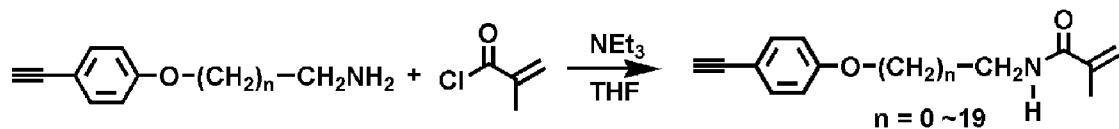


[234] [반응식 89]

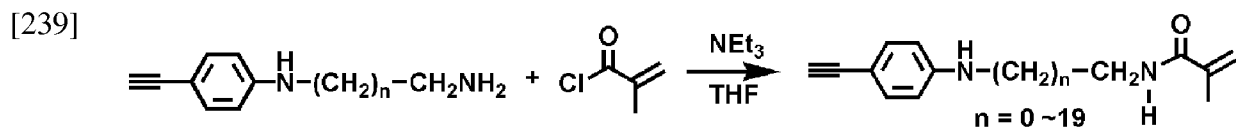


[236] [반응식 90]

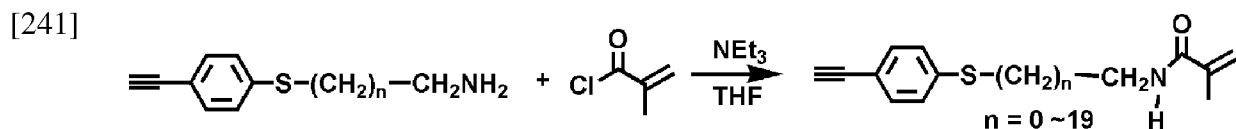
[237]



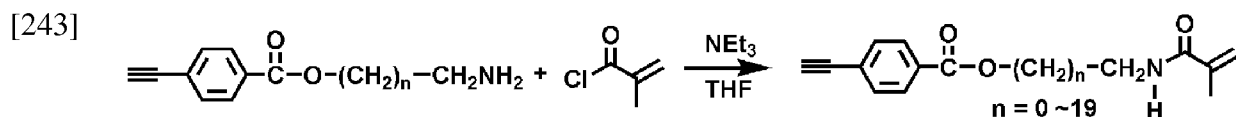
[238] [반응식 91]



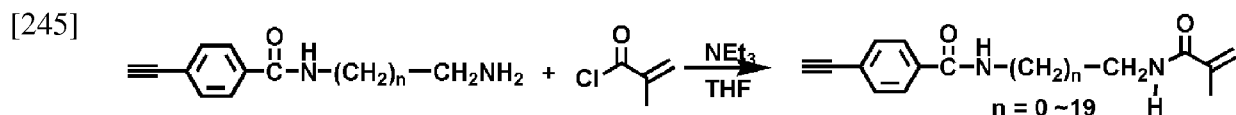
[240] [반응식 92]



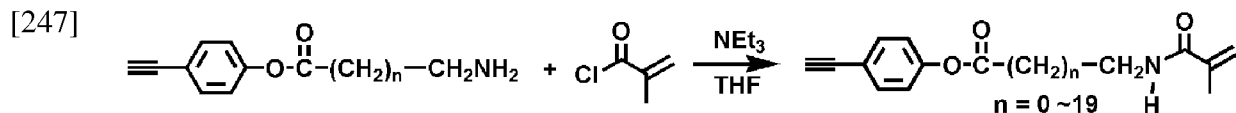
[242] [반응식 93]



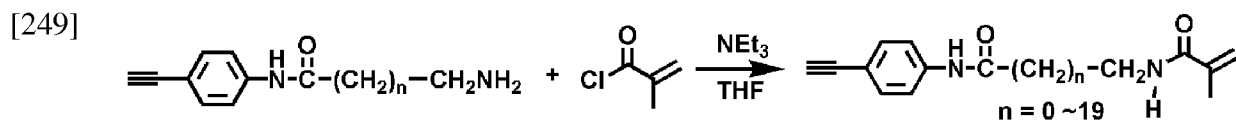
[244] [반응식 94]



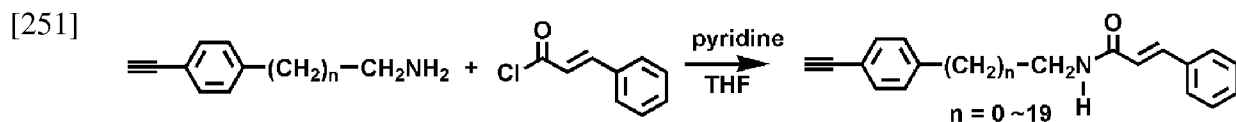
[246] [반응식 95]



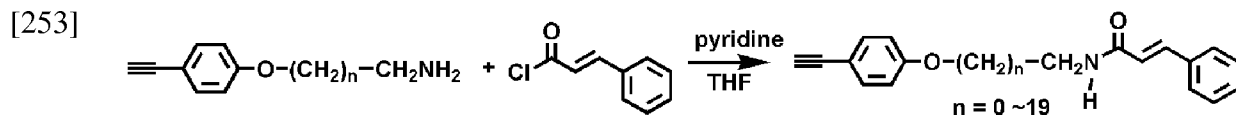
[248] [반응식 96]



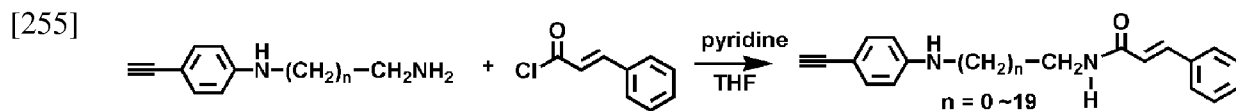
[250] [반응식 97]



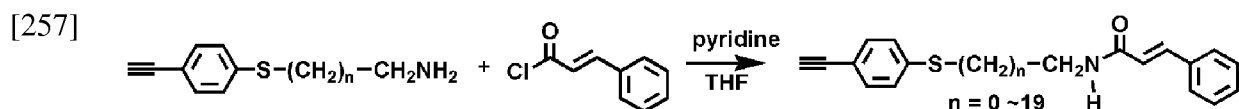
[252] [반응식 98]



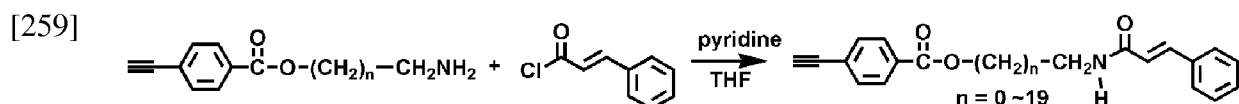
[254] [반응식 99]



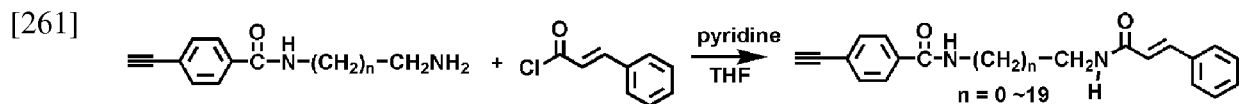
[256] [반응식 100]



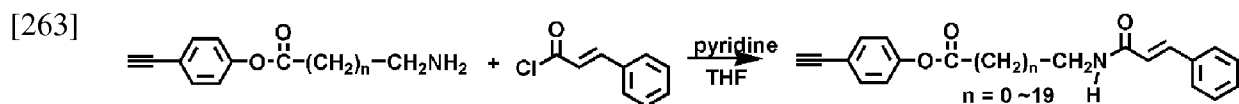
[258] [반응식 101]



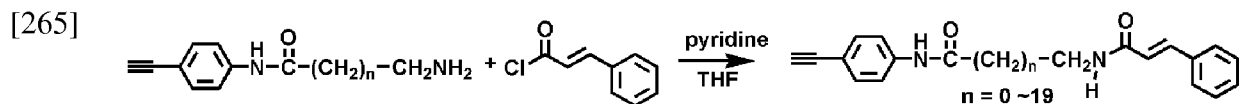
[260] [반응식 102]



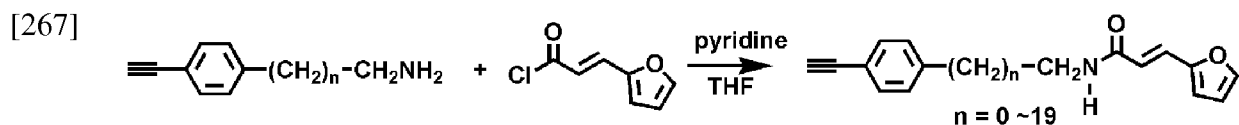
[262] [반응식 103]



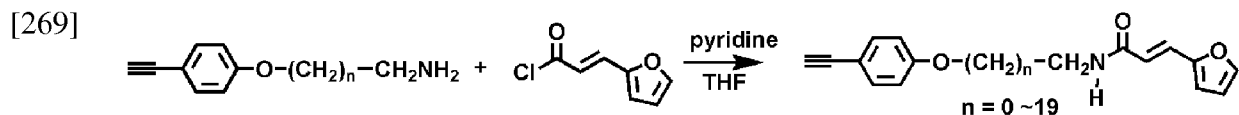
[264] [반응식 104]



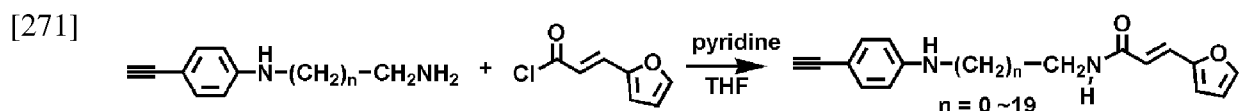
[266] [반응식 105]



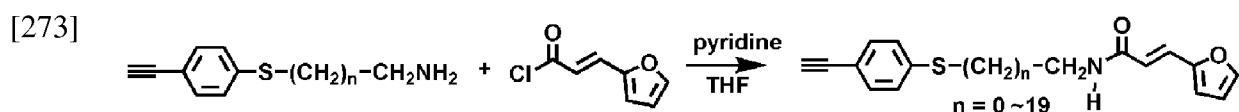
[268] [반응식 106]



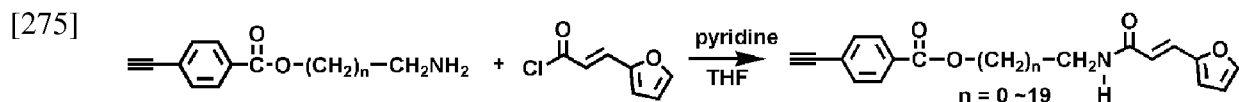
[270] [반응식 107]



[272] [반응식 108]

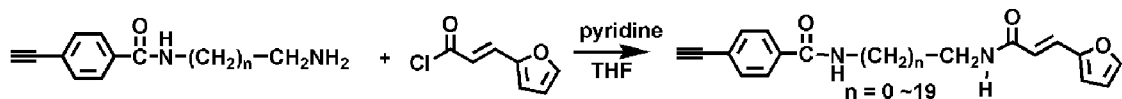


[274] [반응식 109]

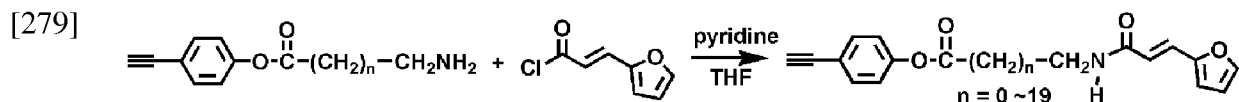


[276] [반응식 110]

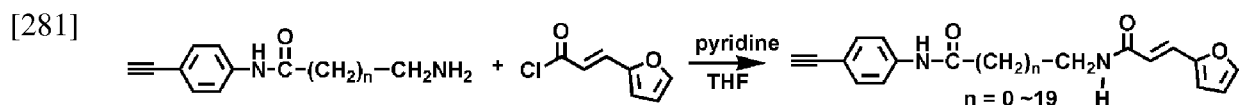
[277]



[278] [반응식 111]



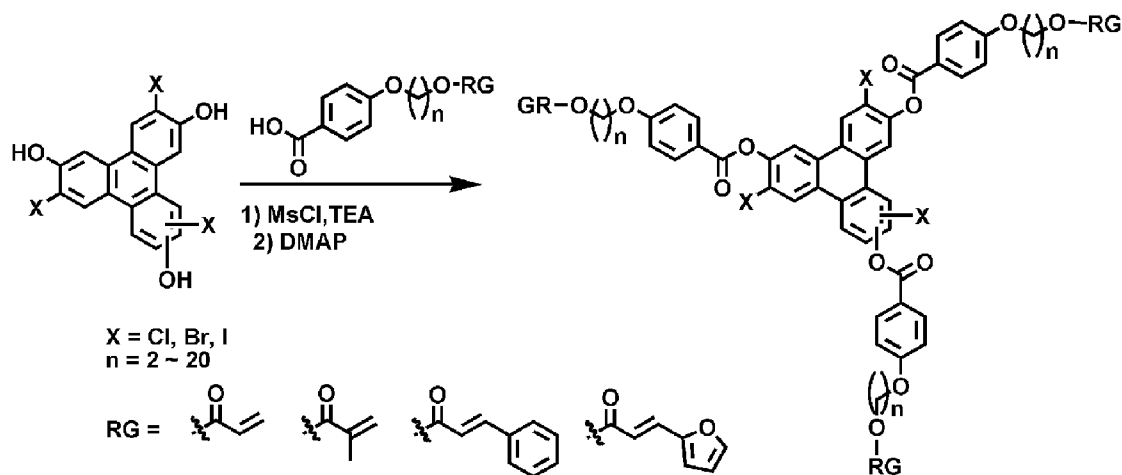
[280] [반응식 112]



[282] 상기 반응식 25~112를 통해 고복굴절을 원반상 메조겐을 위한 아세틸렌 포함 결가지를 제조할 수 있다.

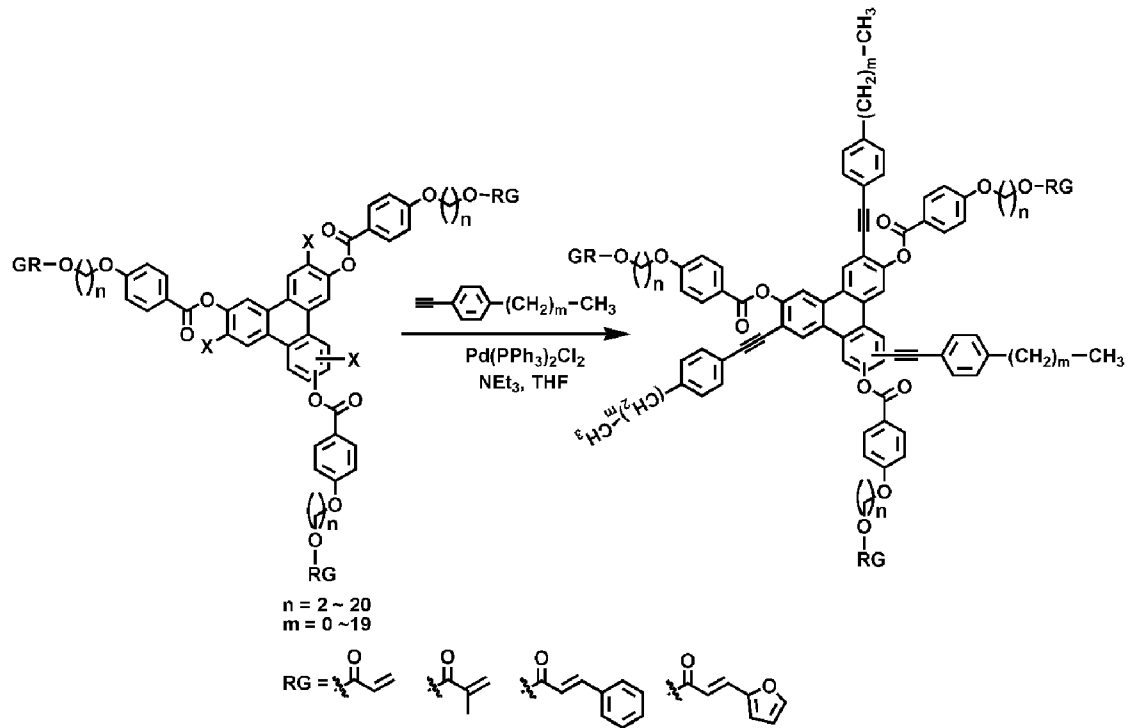
[283] [반응식 113]

[284]



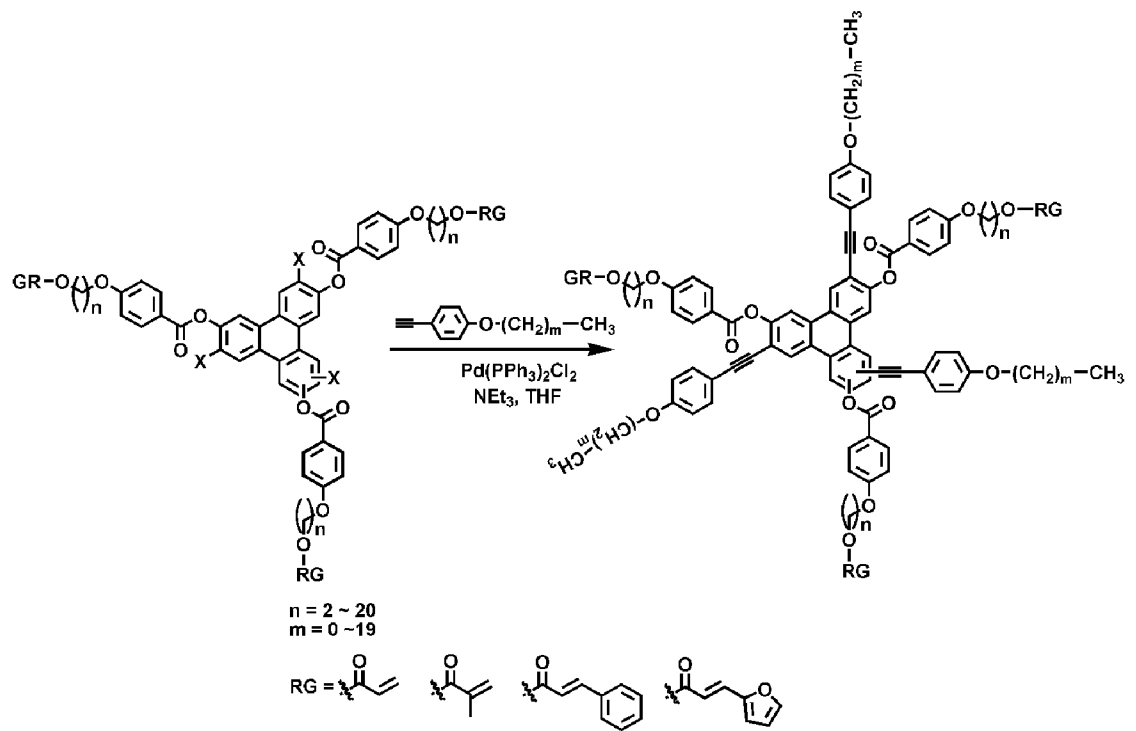
[285] [반응식 114]

[286]



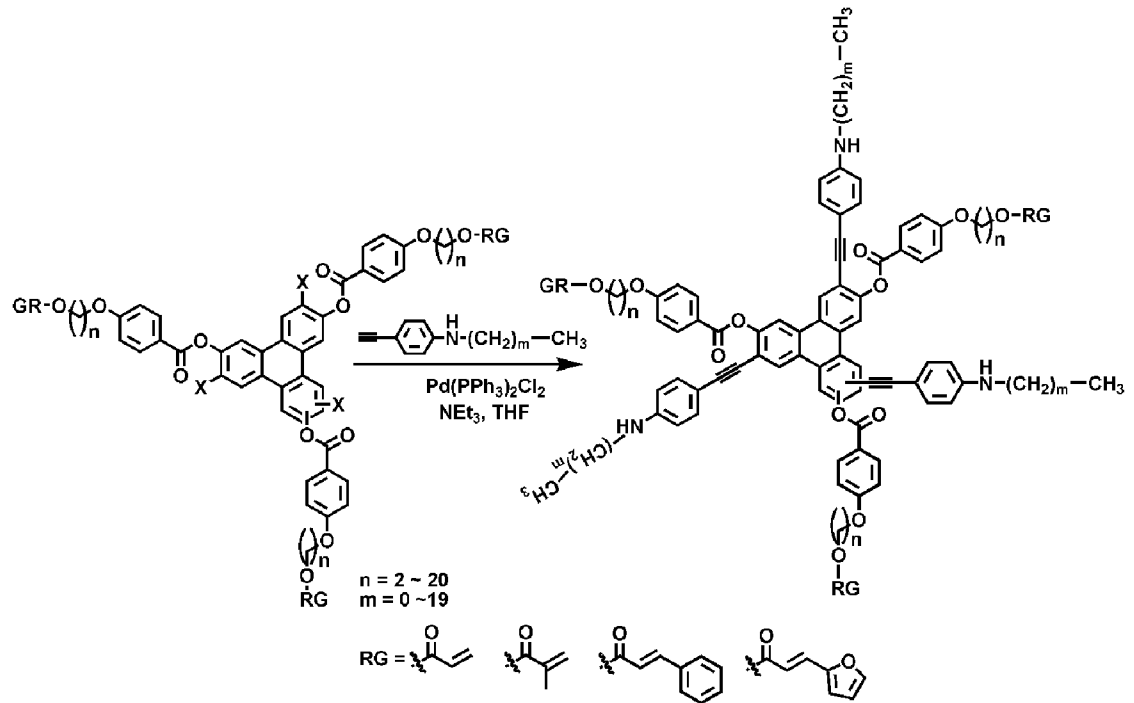
[287] [반응식 115]

[288]



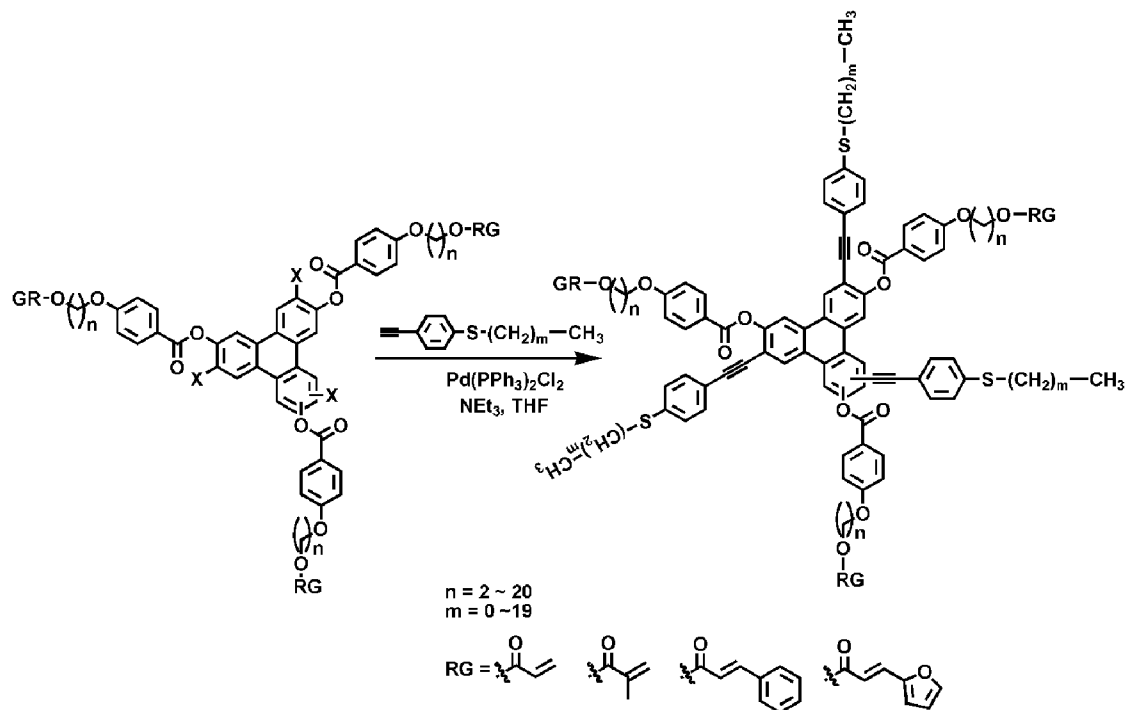
[289] [반응식 116]

[290]



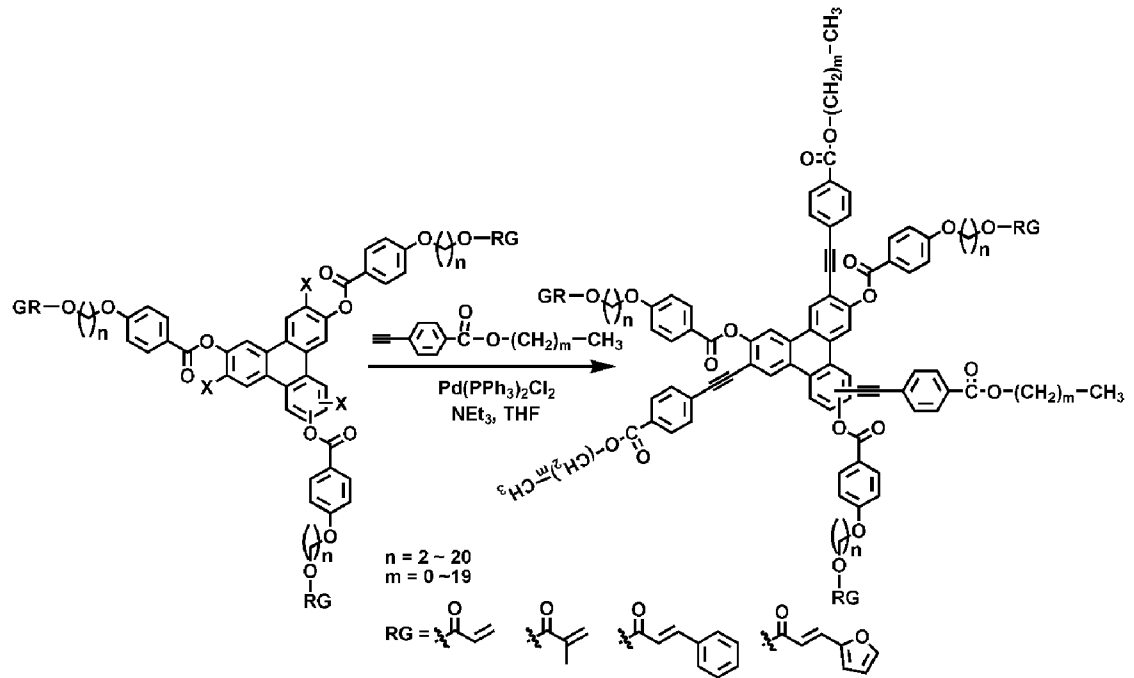
[291] [반응식 117]

[292]



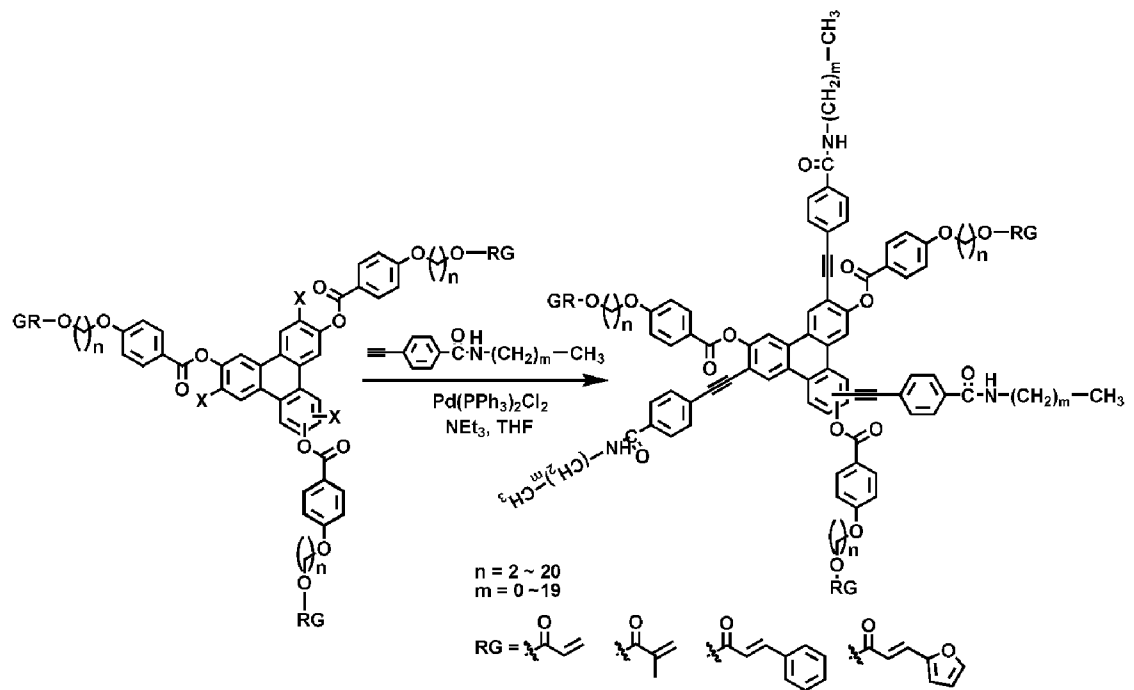
[293] [반응식 118]

[294]



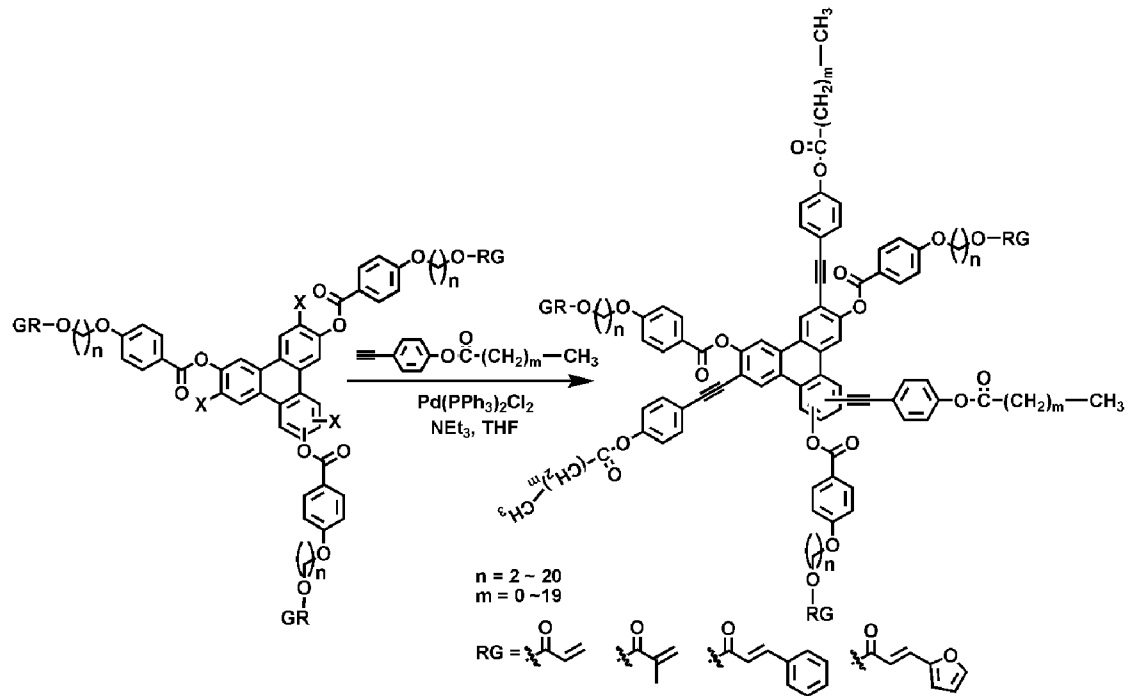
[295] [반응식 119]

[296]



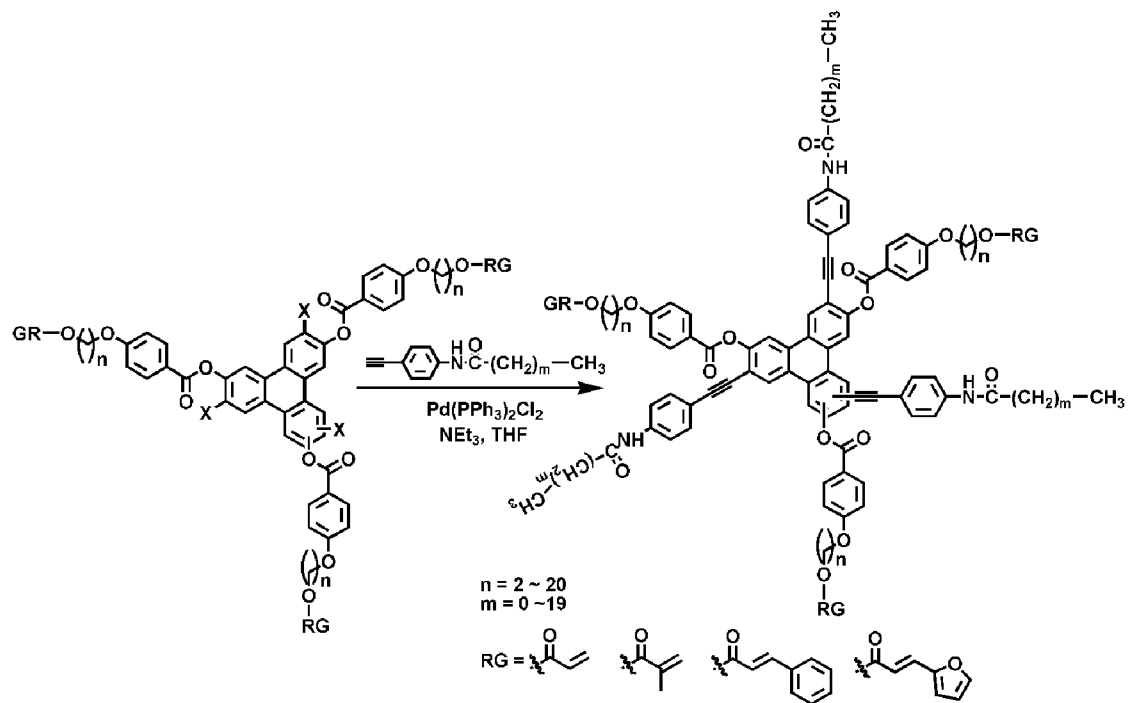
[297] [반응식 120]

[298]



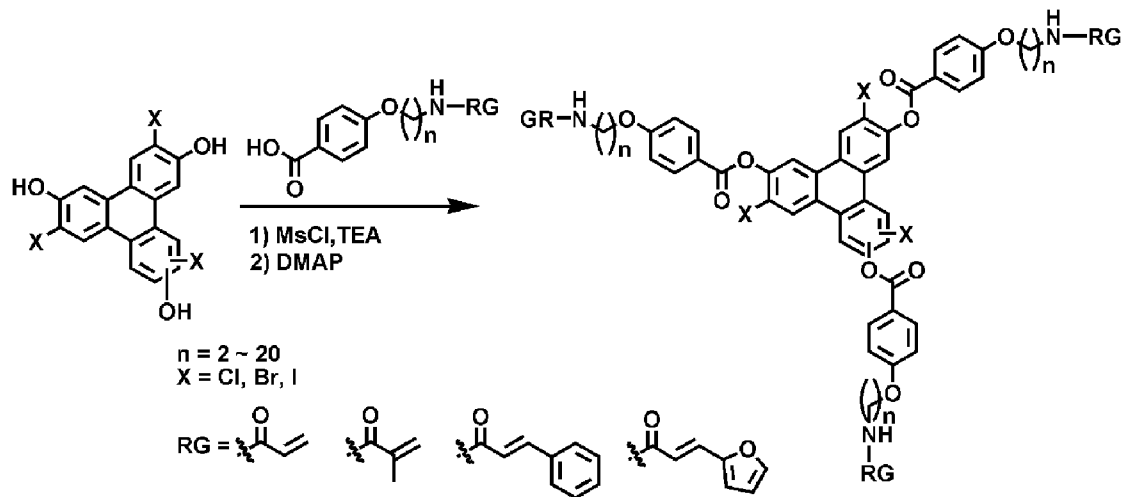
[299] [반응식 121]

[300]



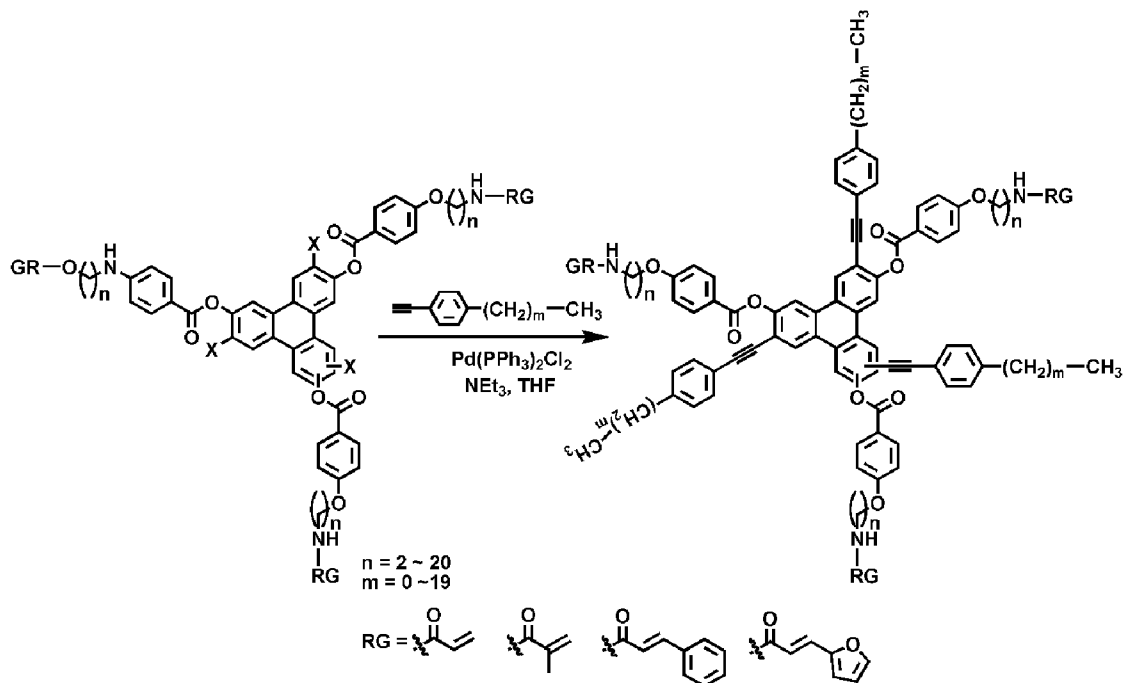
[301] [반응식 122]

[302]



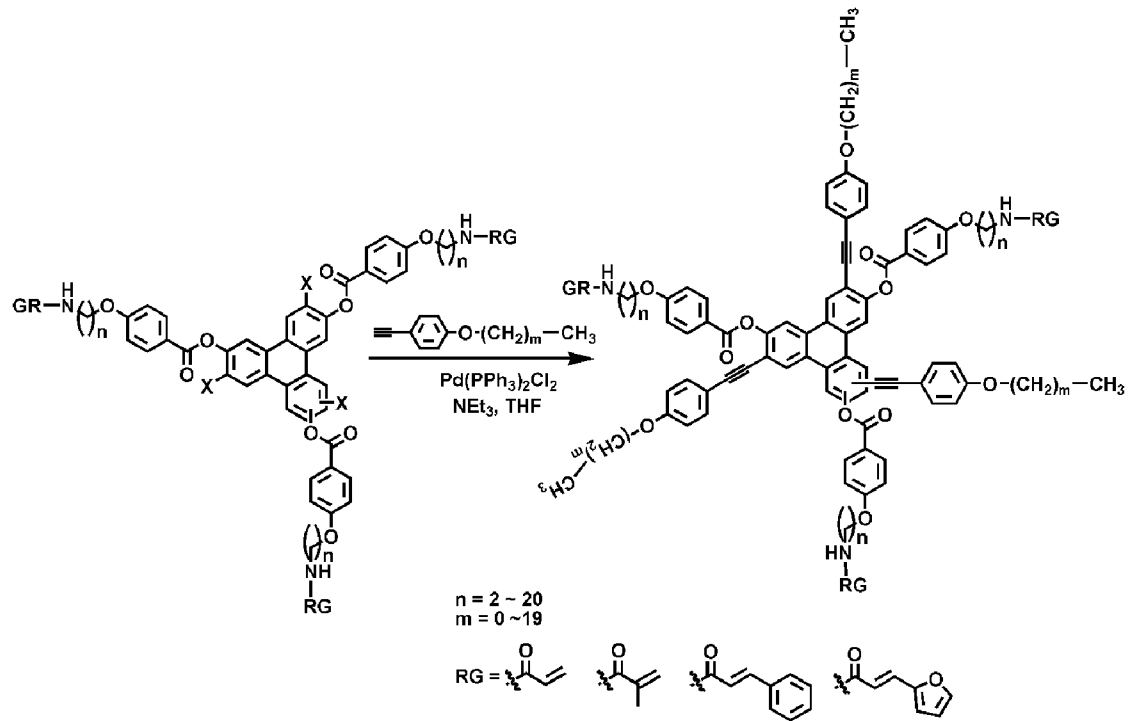
[303] [반응식 123]

[304]



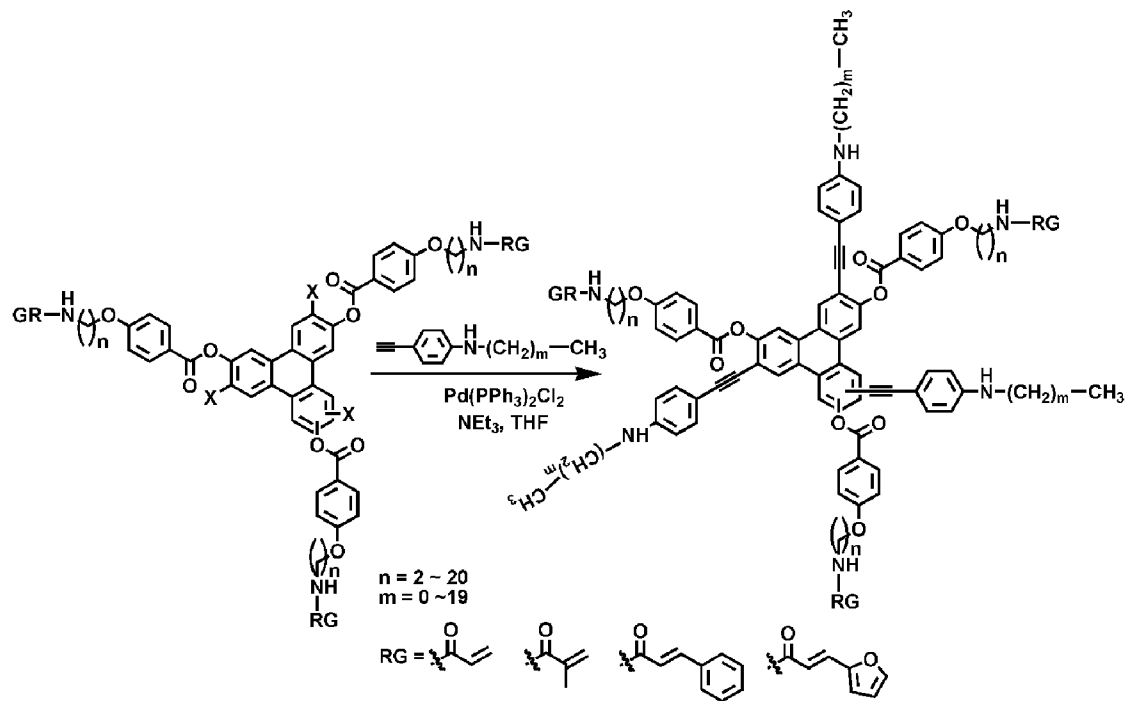
[305] [반응식 124]

[306]



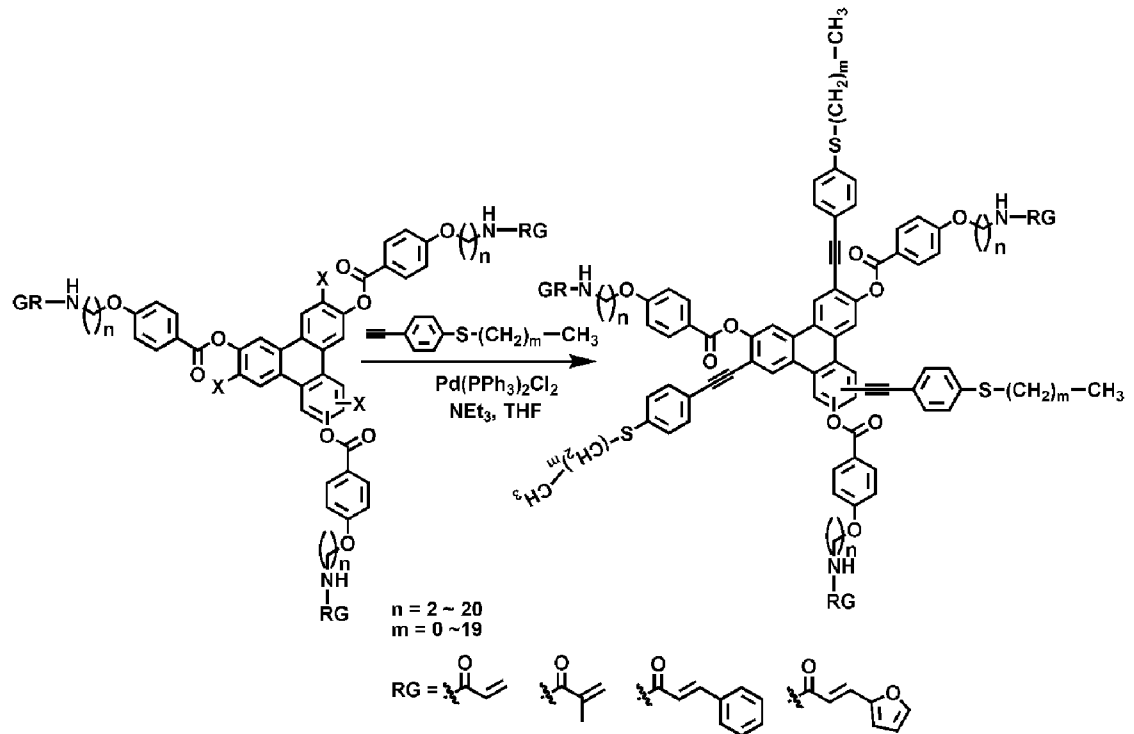
[307] [반응식 125]

[308]



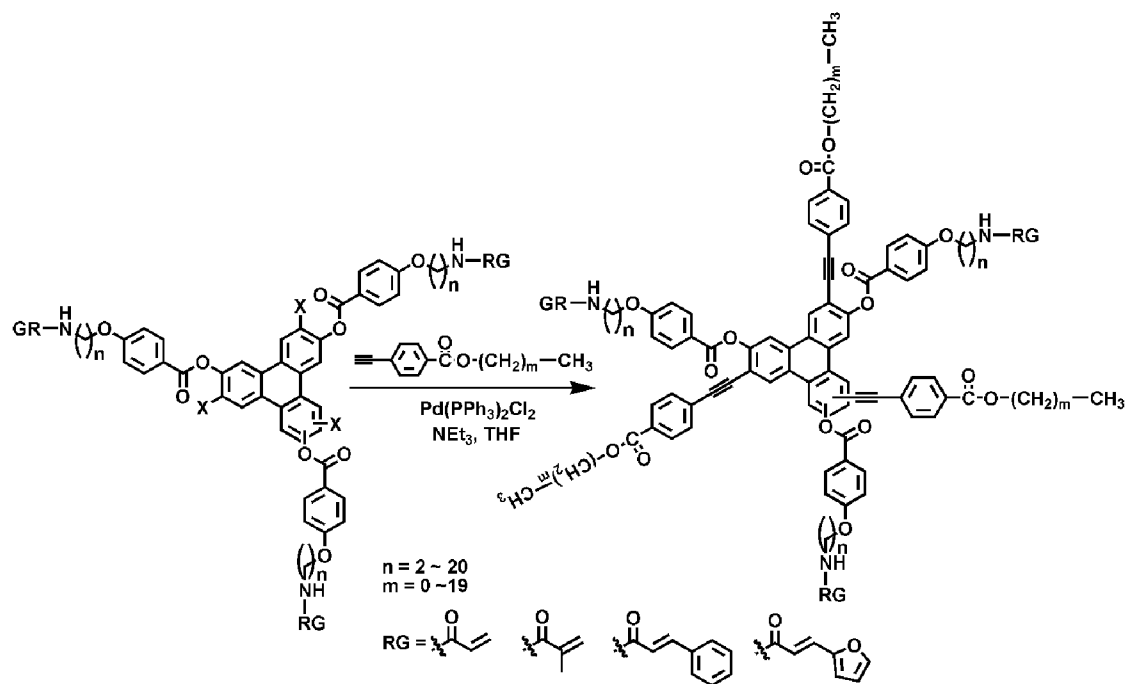
[309] [반응식 126]

[310]



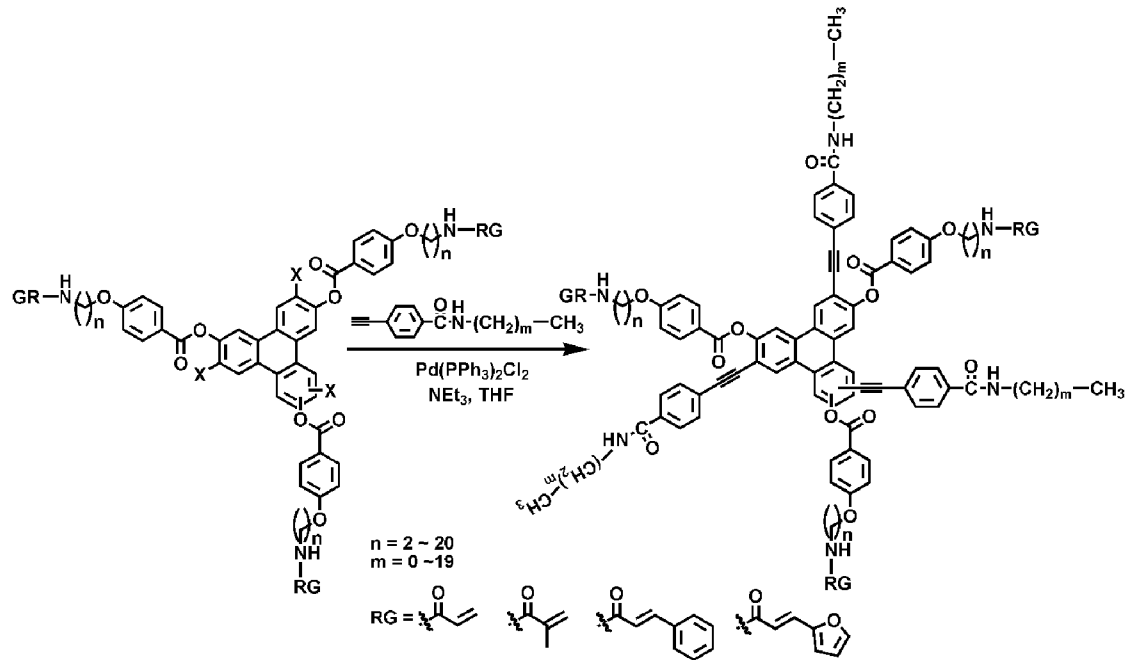
[311] [반응식 127]

[312]



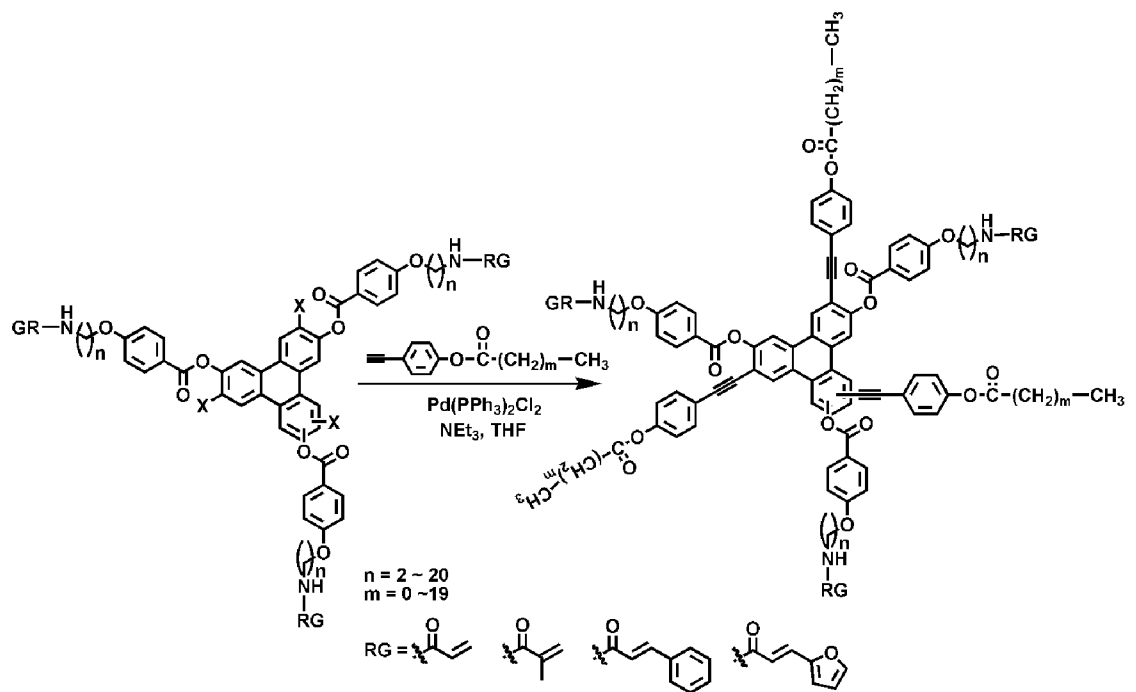
[313] [반응식 128]

[314]



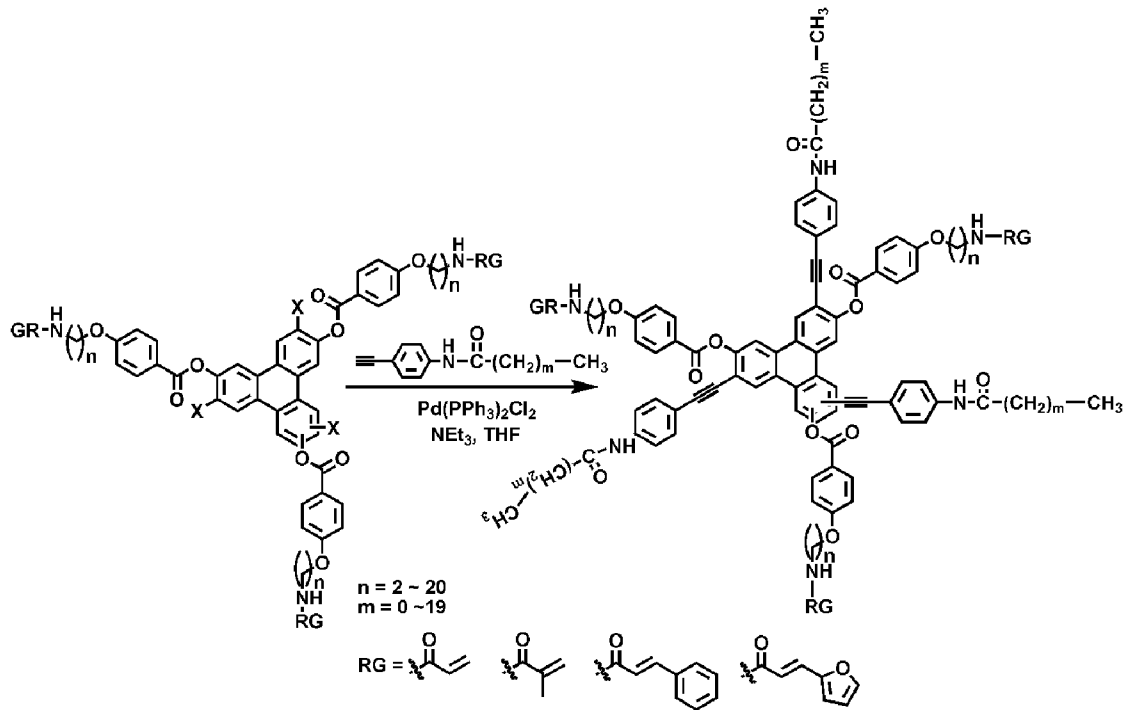
[315] [반응식 129]

[316]



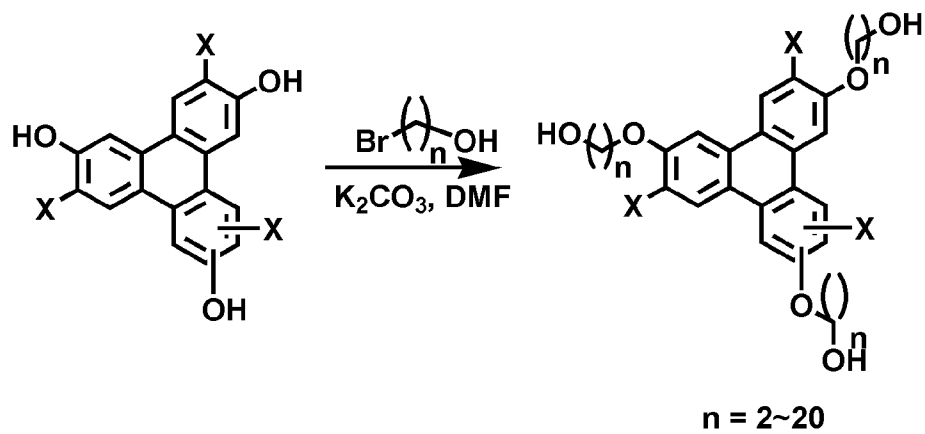
[317] [반응식 130]

[318]



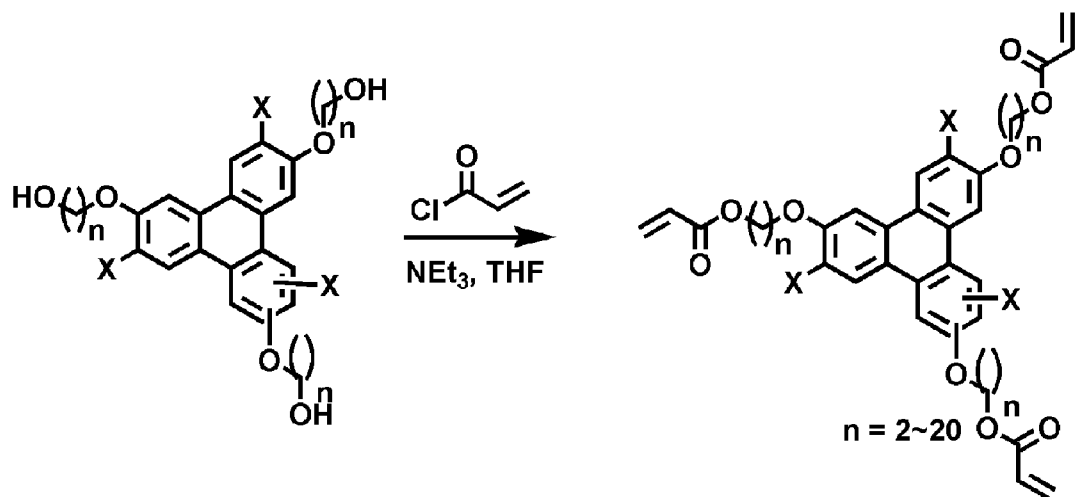
[319] [반응식 131]

[320]



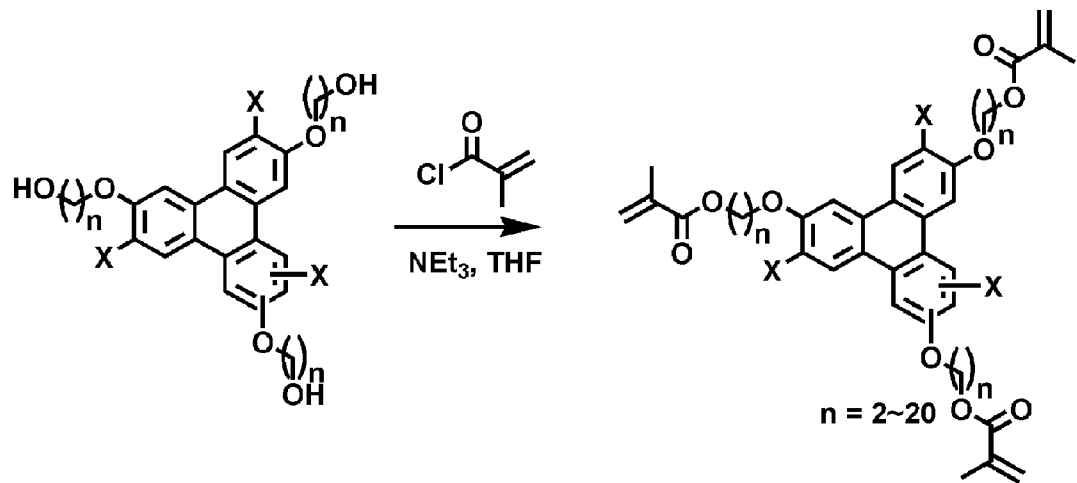
[321] [반응식 132]

[322]



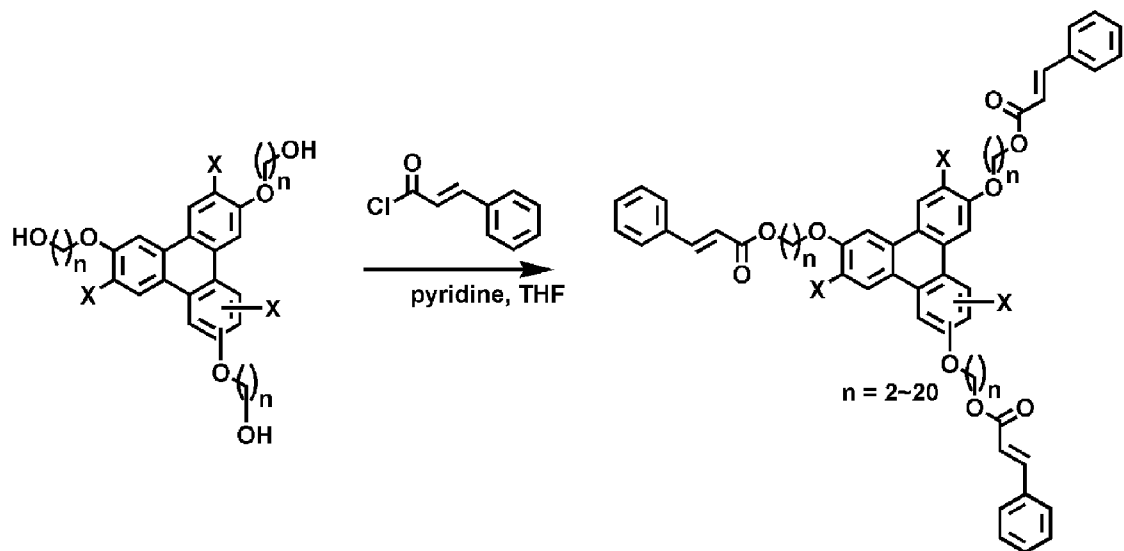
[323] [반응식 133]

[324]



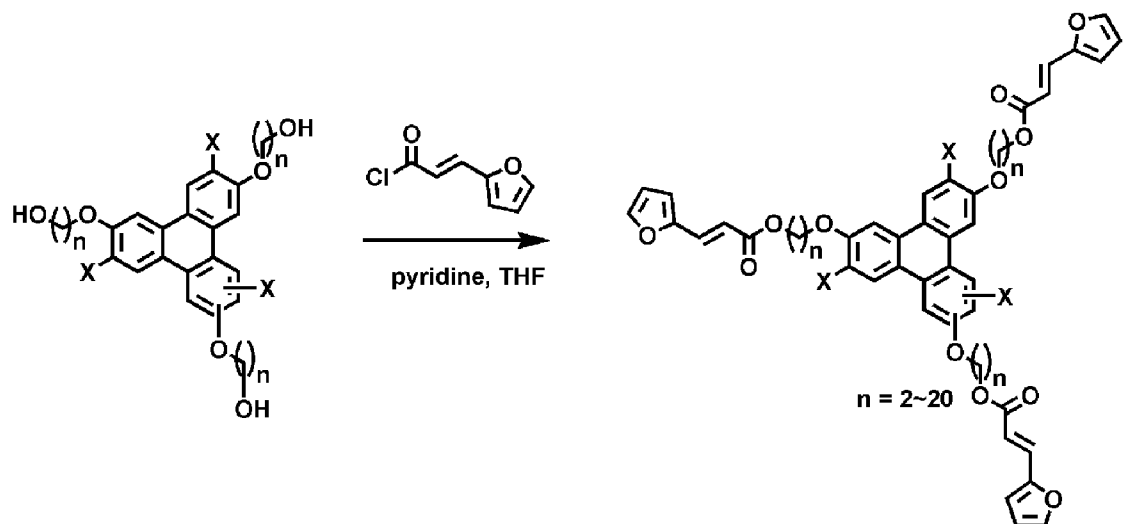
[325] [반응식 134]

[326]



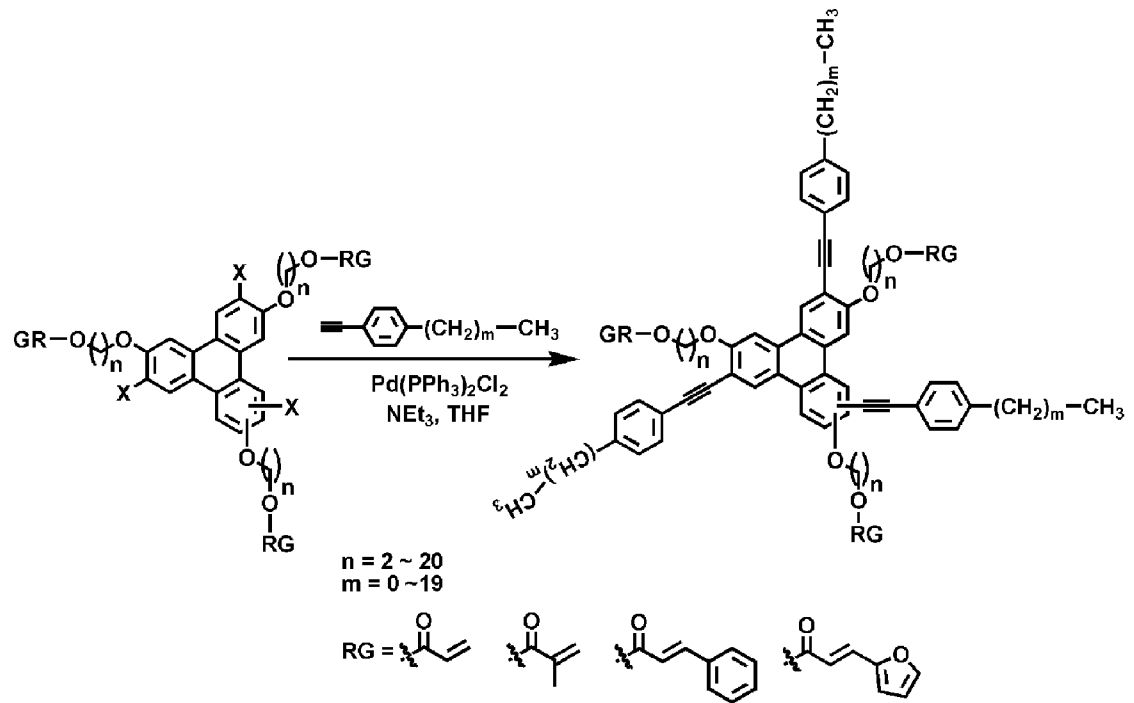
[327] [반응식 135]

[328]



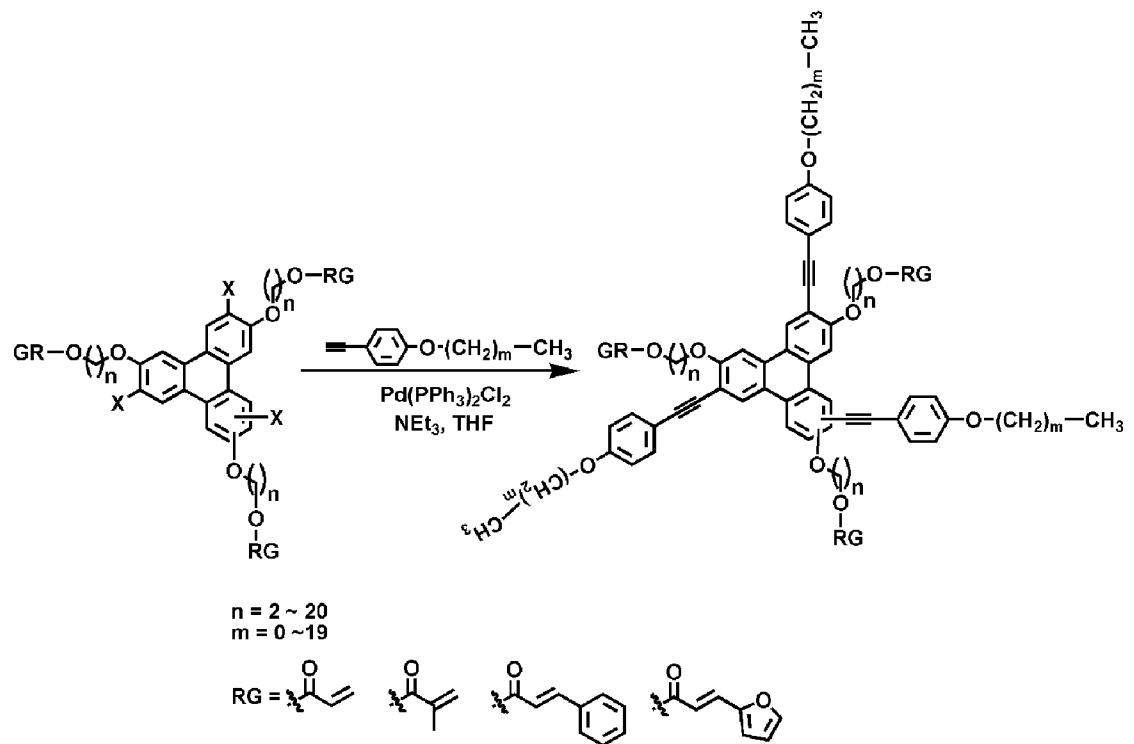
[329] [반응식 136]

[330]



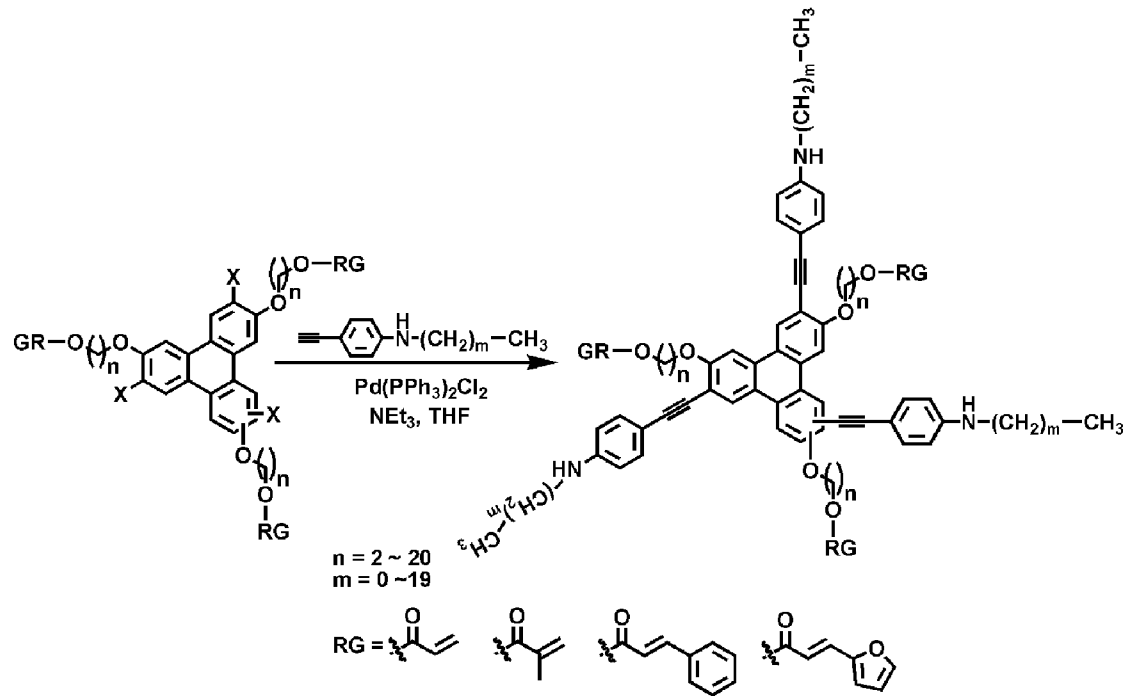
[331] [반응식 137]

[332]



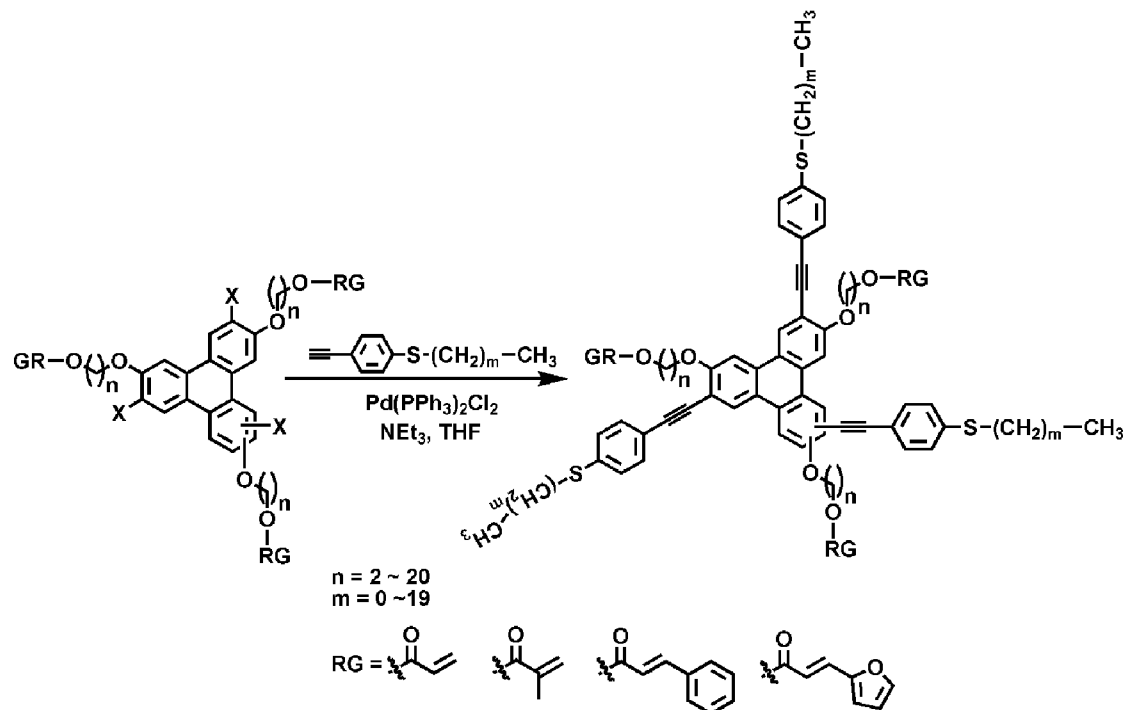
[333] [반응식 138]

[334]



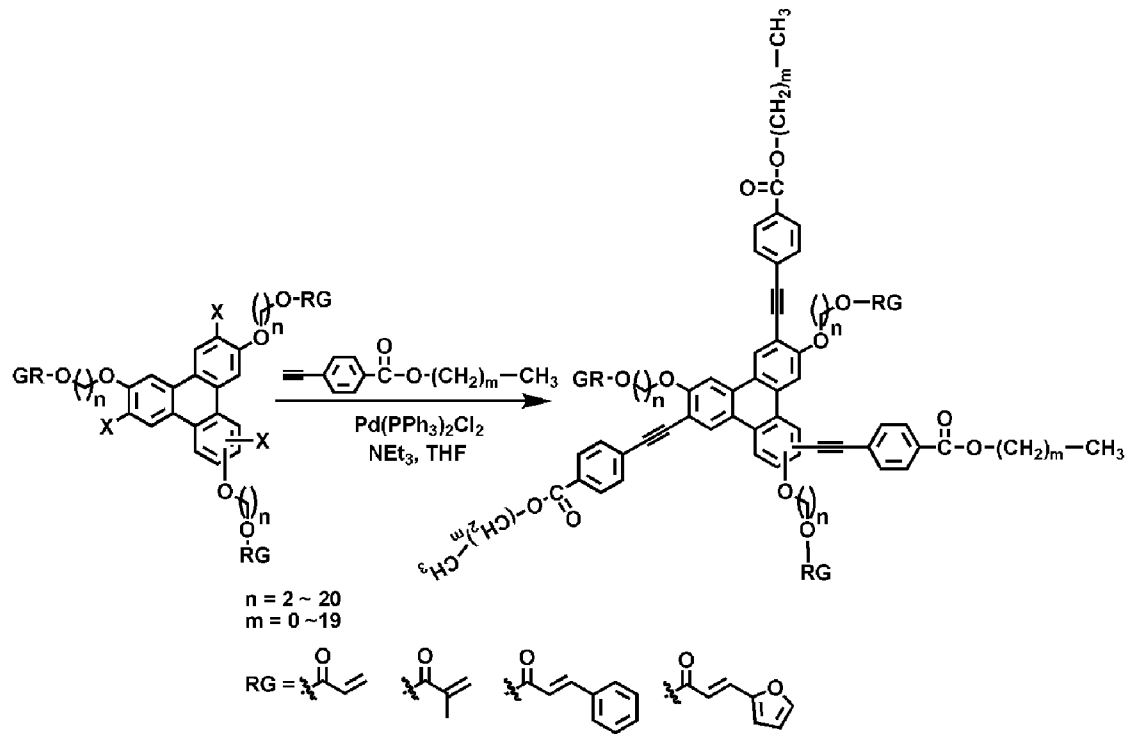
[335] [반응식 139]

[336]



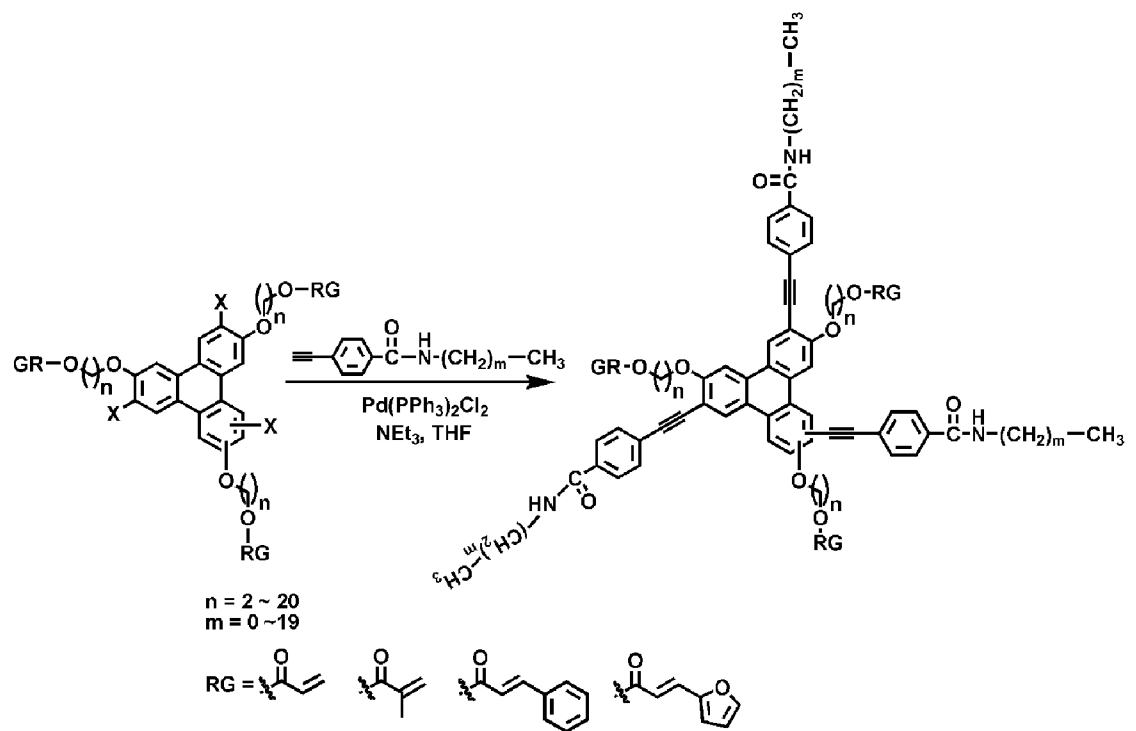
[337] [반응식 140]

[338]



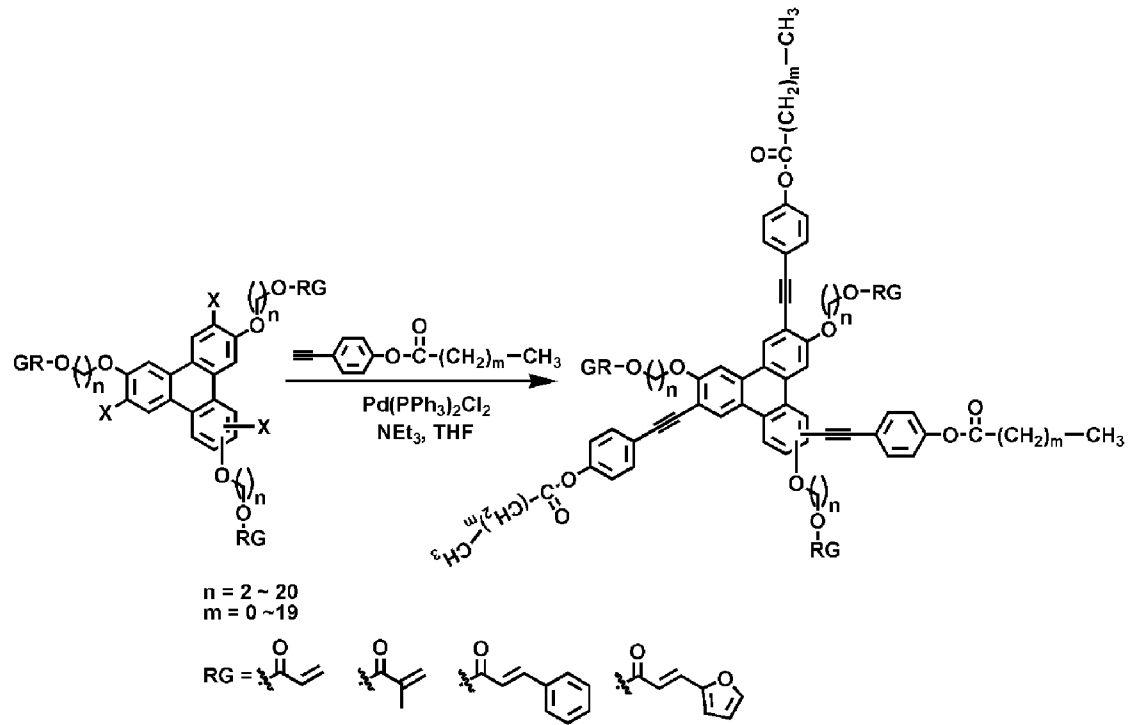
[339] [반응식 141]

[340]



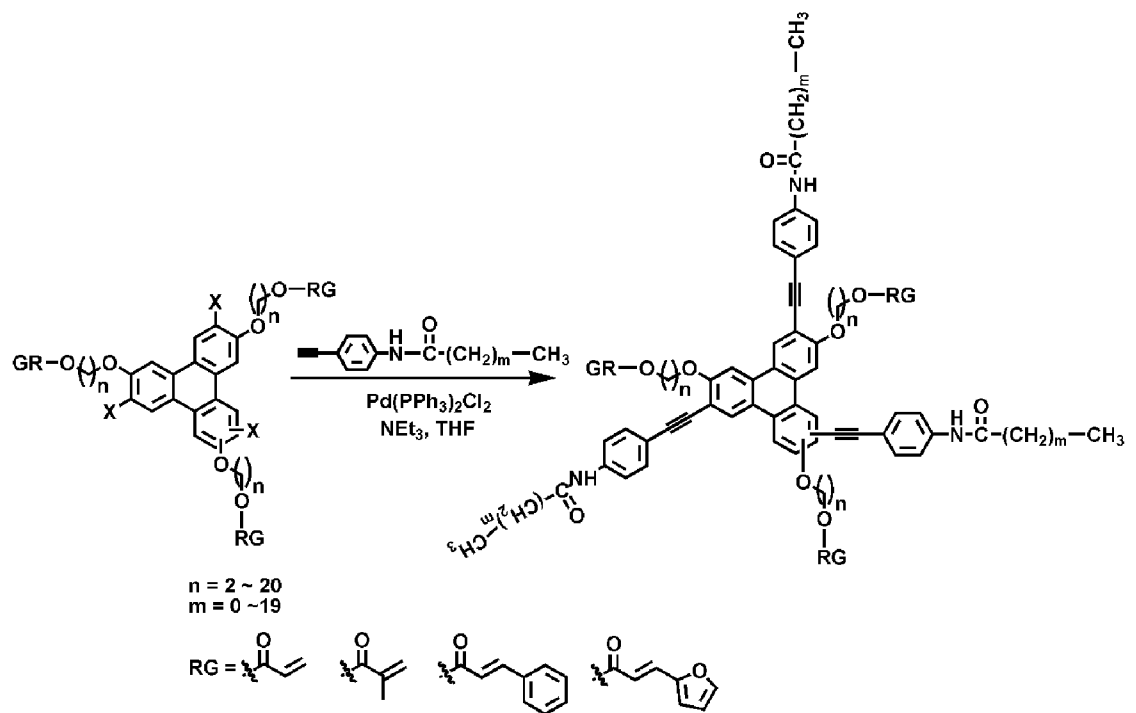
[341] [반응식 142]

[342]



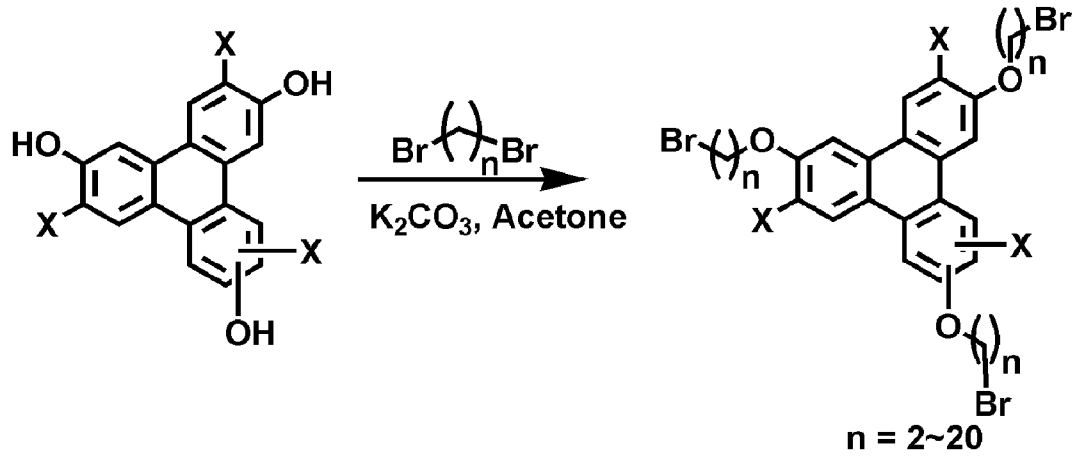
[343] [반응식 143]

[344]



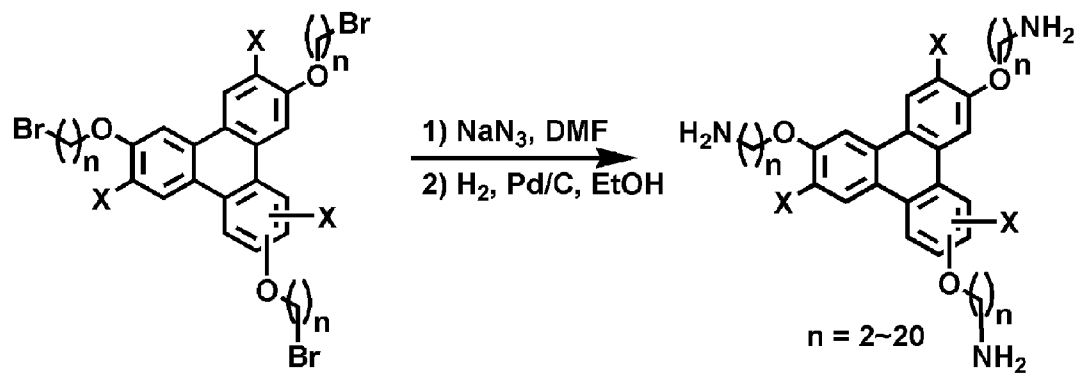
[345] [반응식 144]

[346]



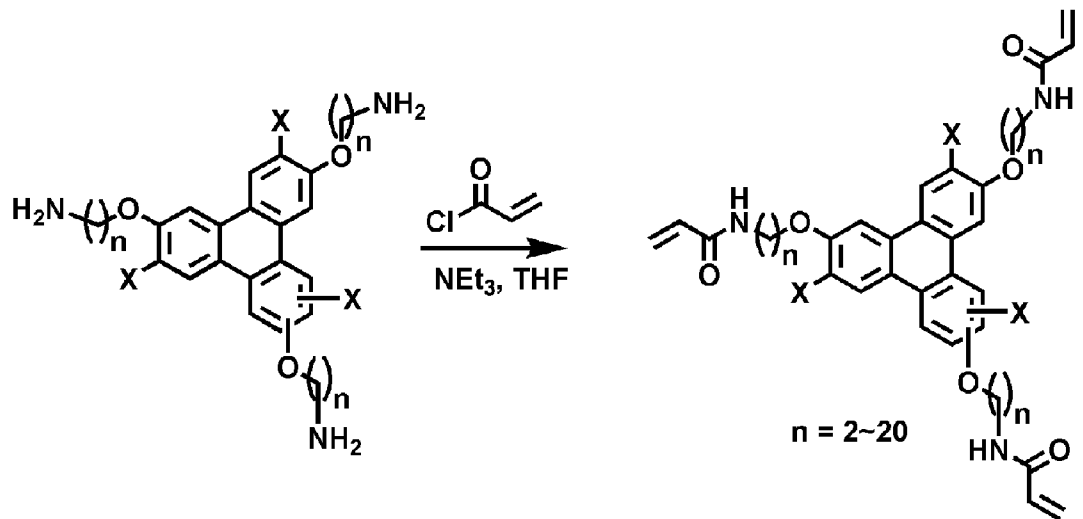
[347] [반응식 145]

[348]



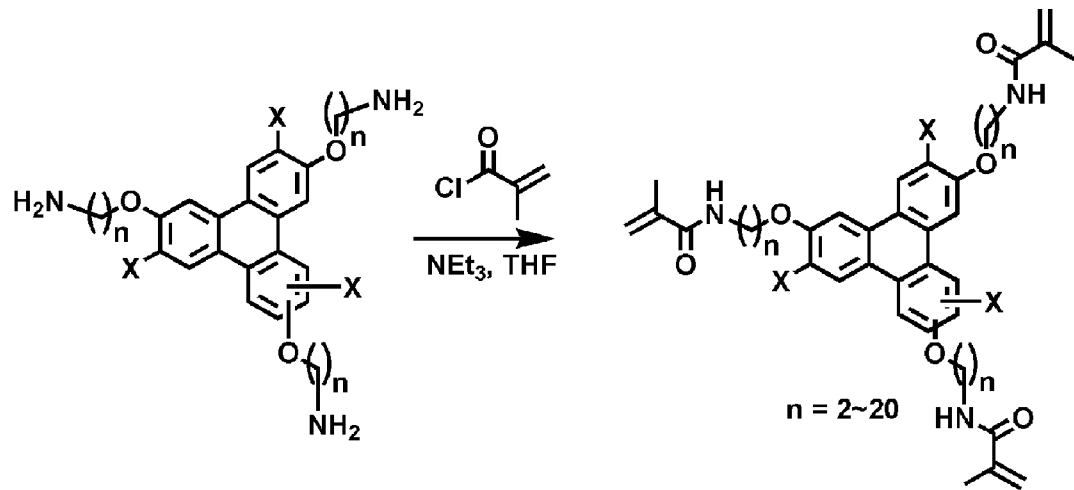
[349] [반응식 146]

[350]



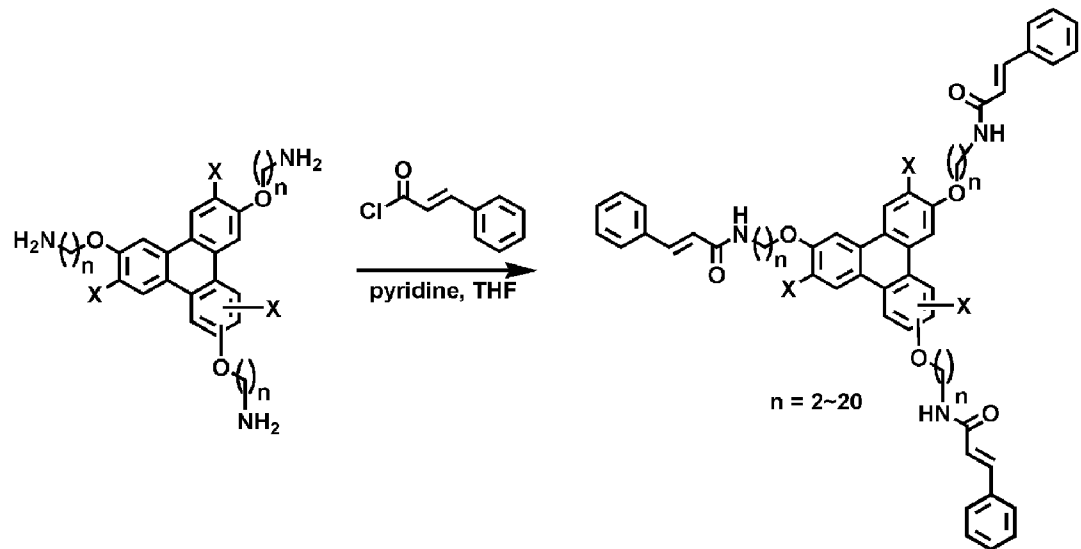
[351] [반응식 147]

[352]



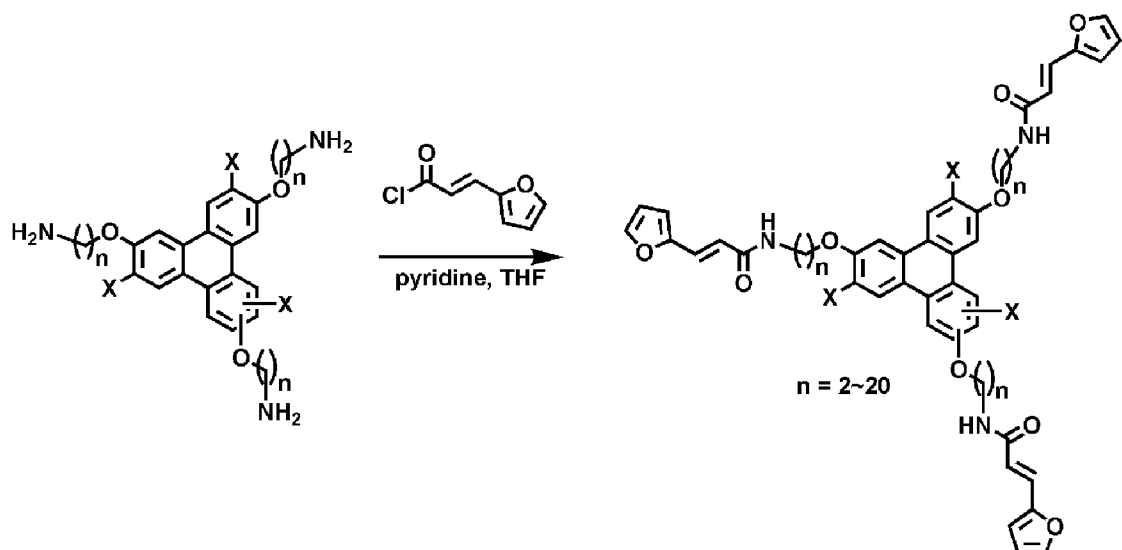
[353] [반응식 148]

[354]



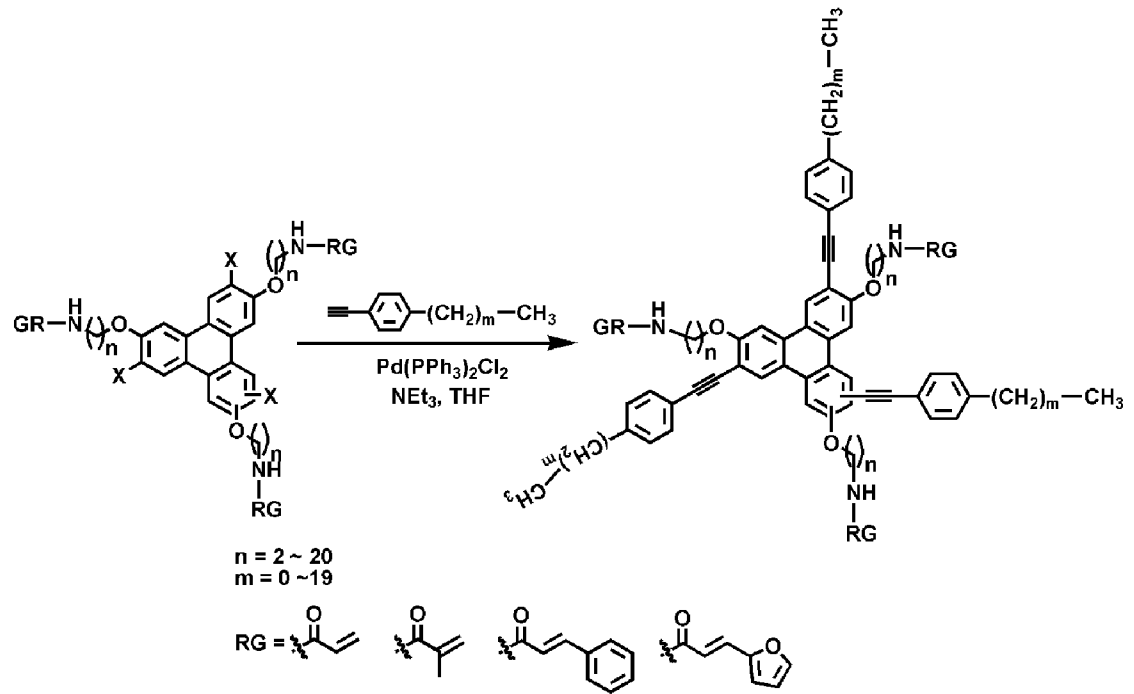
[355] [반응식 149]

[356]



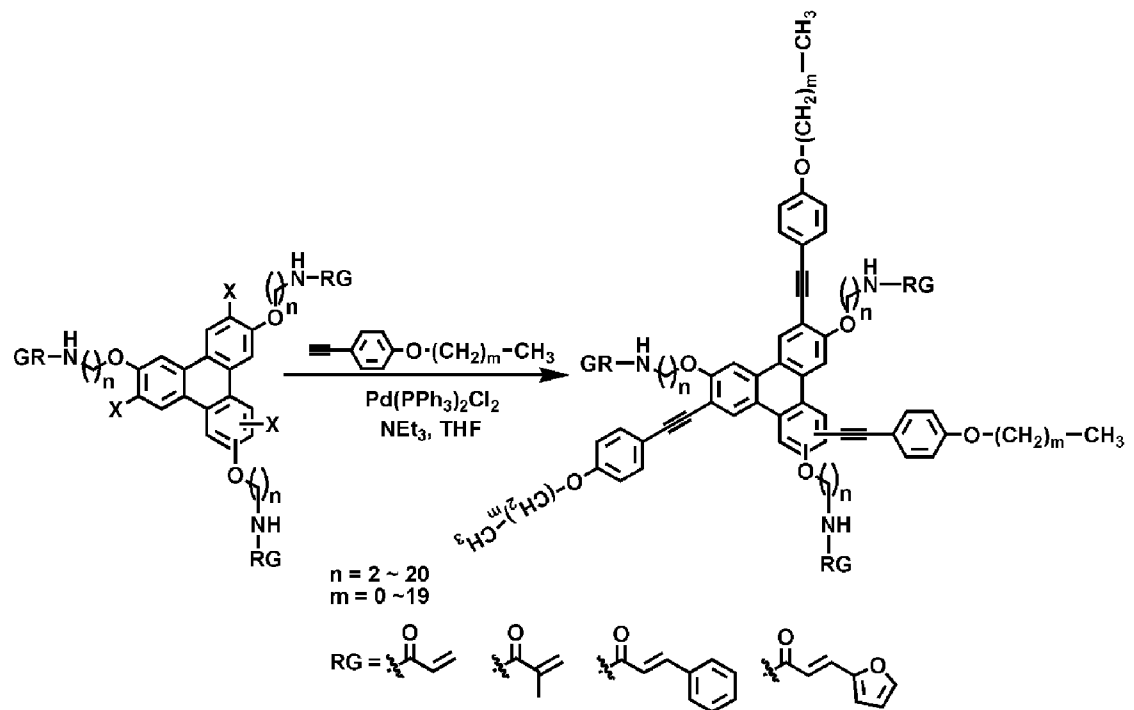
[357] [반응식 150]

[358]



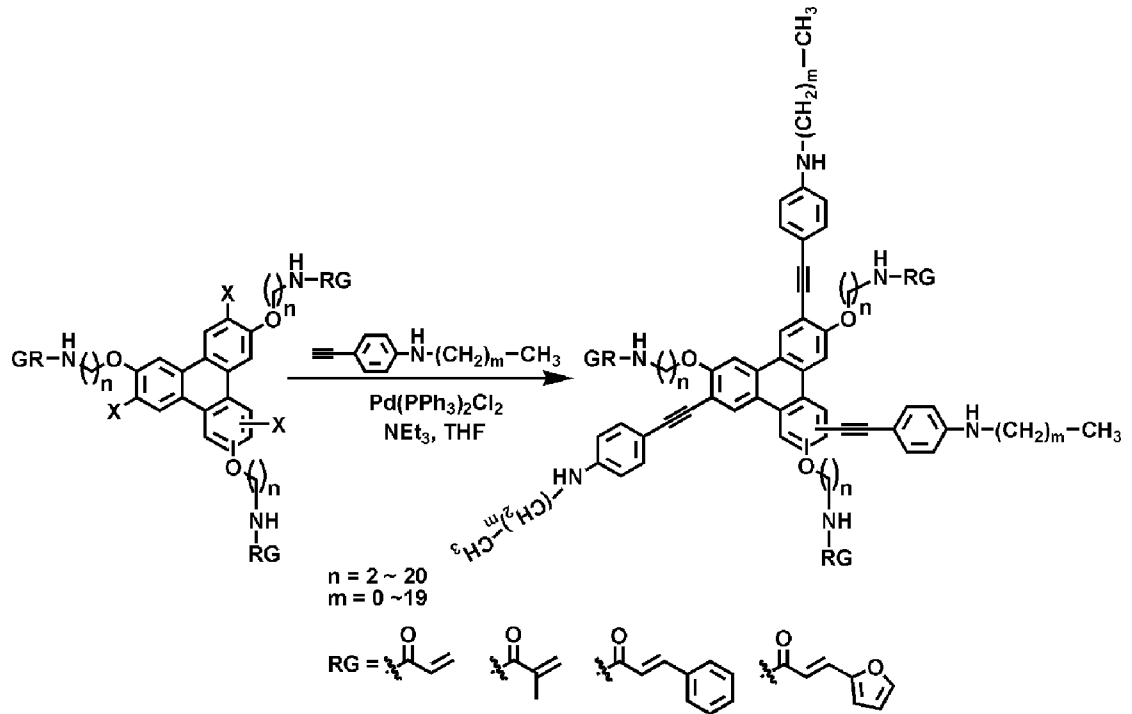
[359] [반응식 151]

[360]



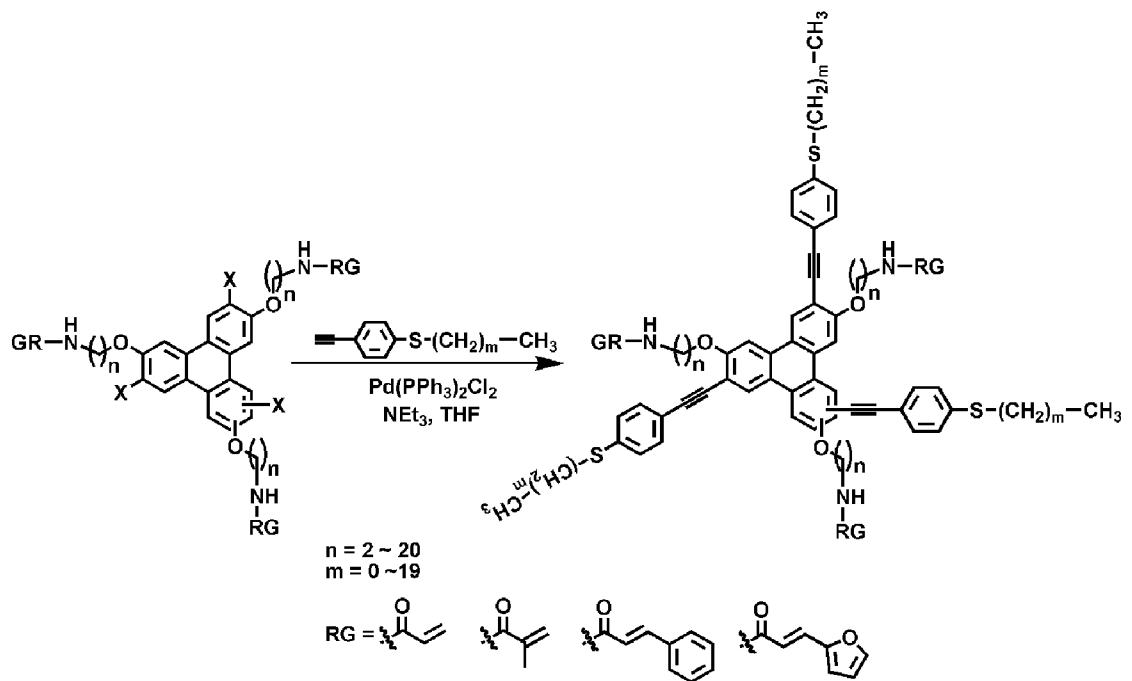
[361] [반응식 152]

[362]



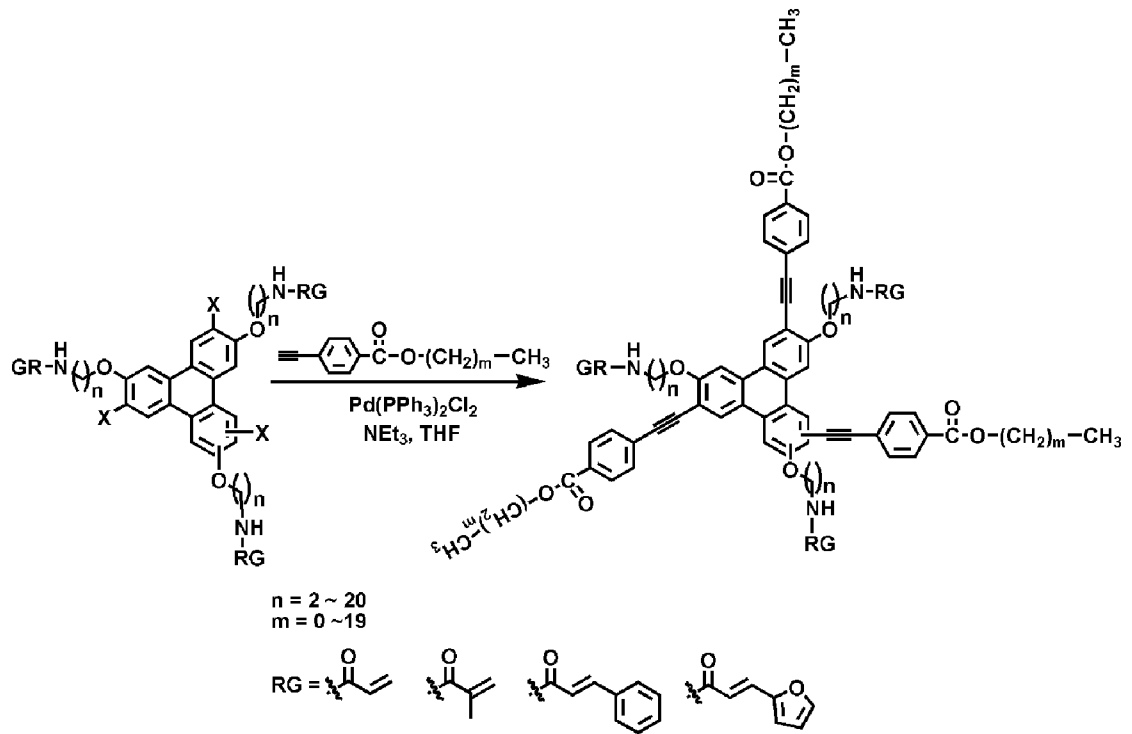
[363] [반응식 153]

[364]



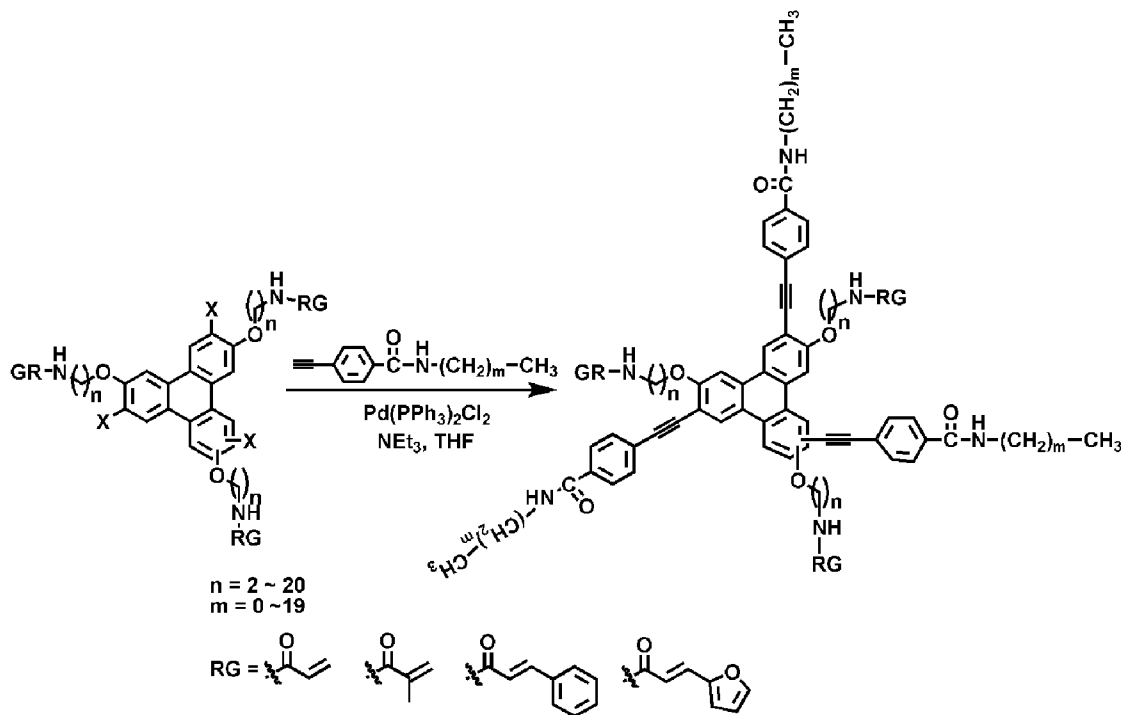
[365] [반응식 154]

[366]



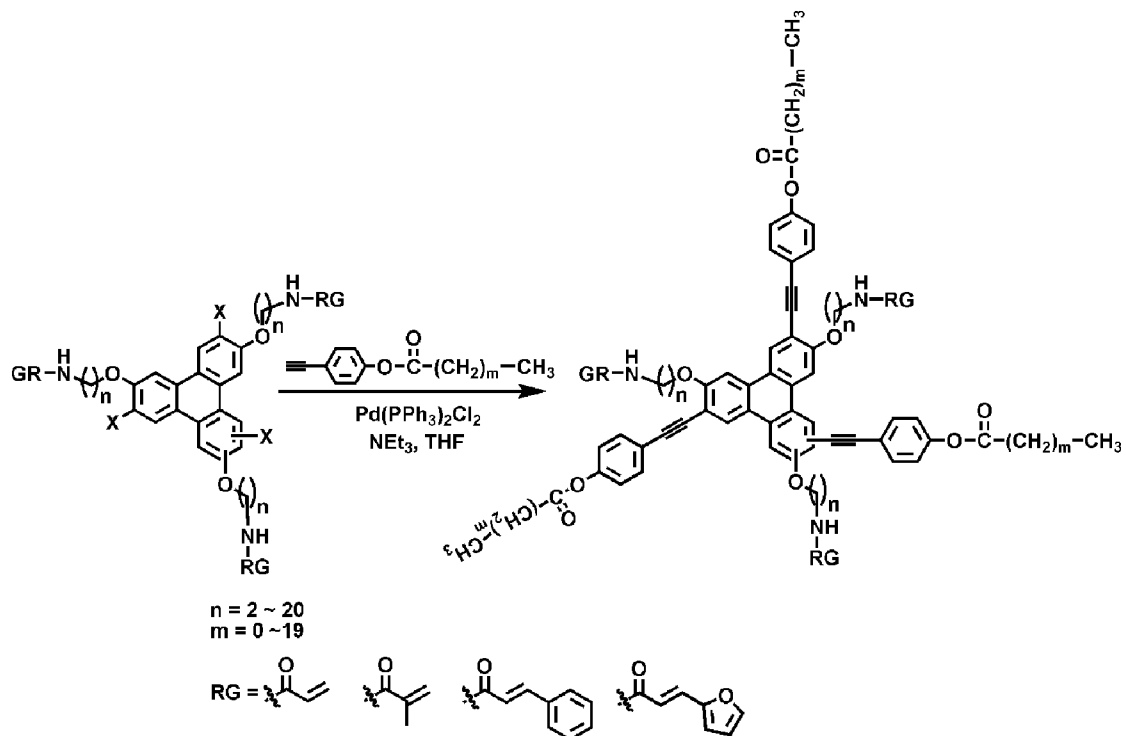
[367] [반응식 155]

[368]



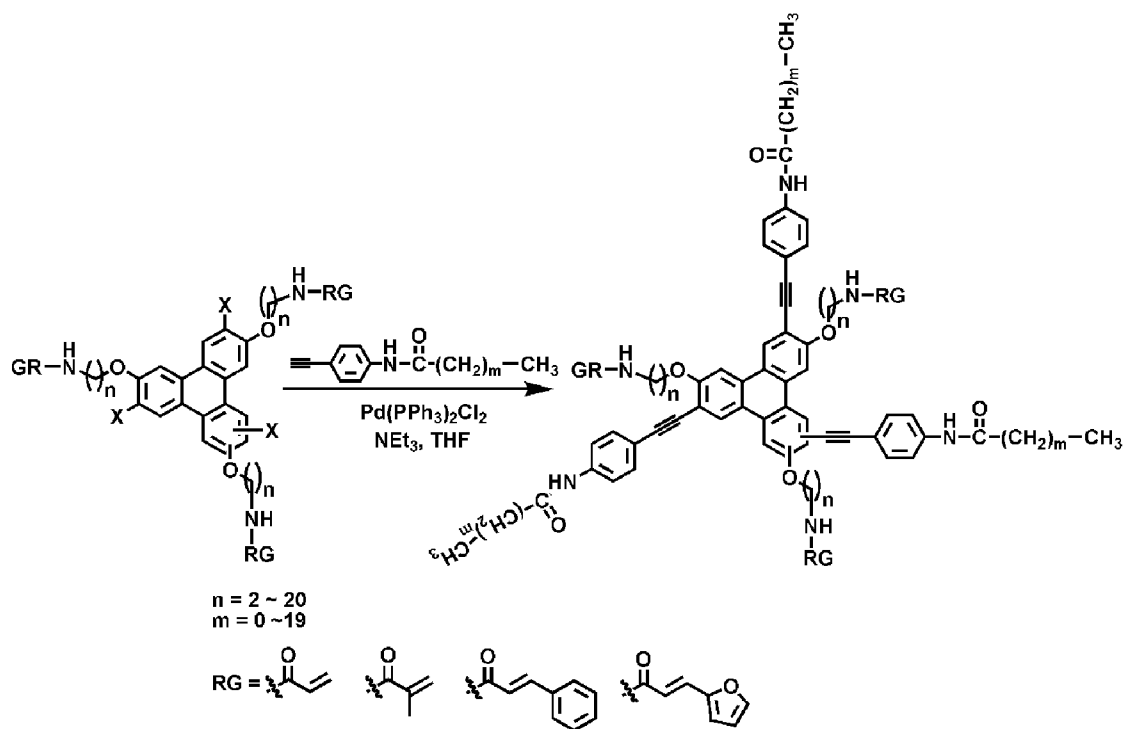
[369] [반응식 156]

[370]



[371] [반응식 157]

[372]

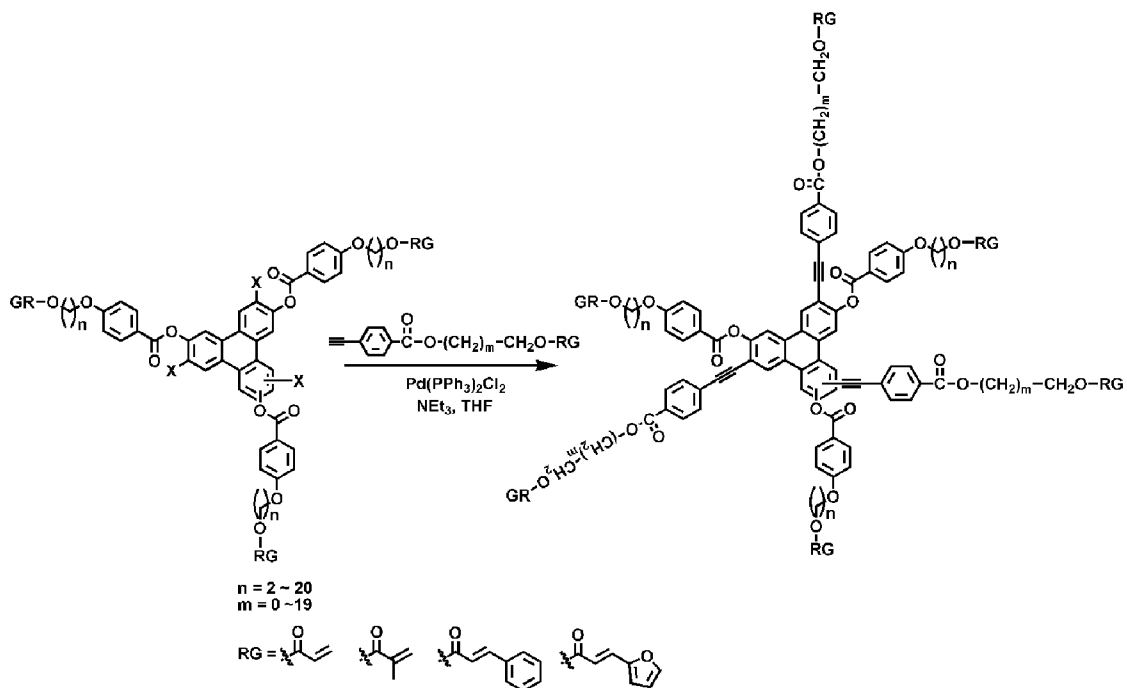


[373] [반응식 158]

[374]

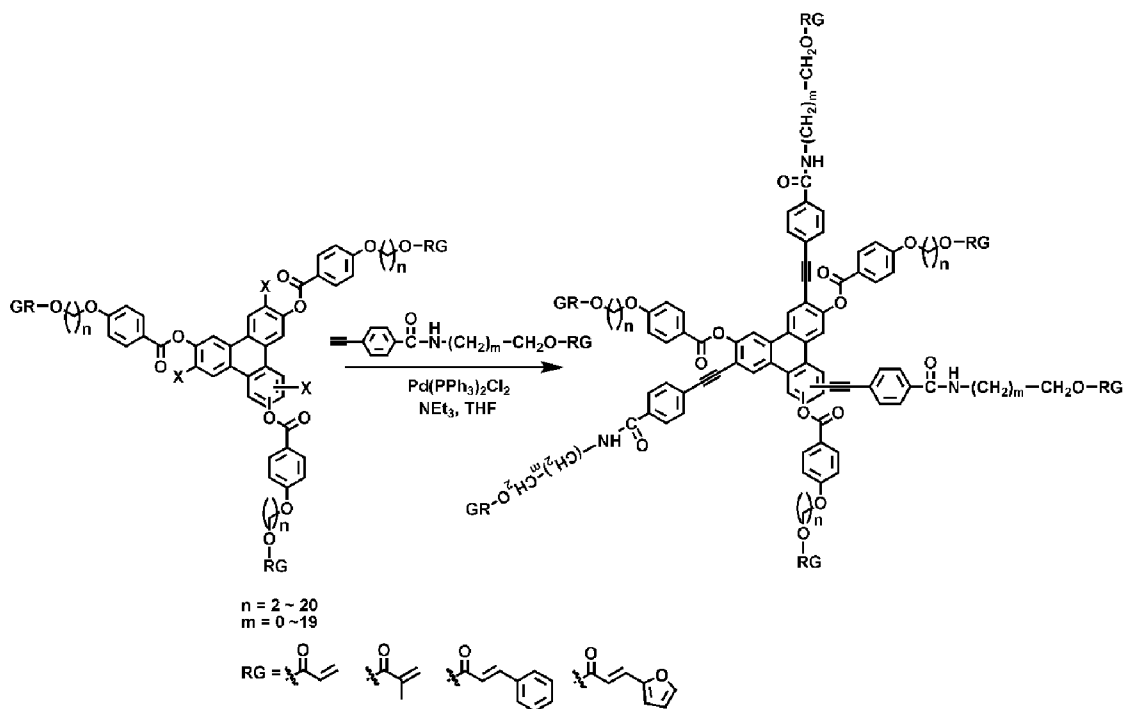






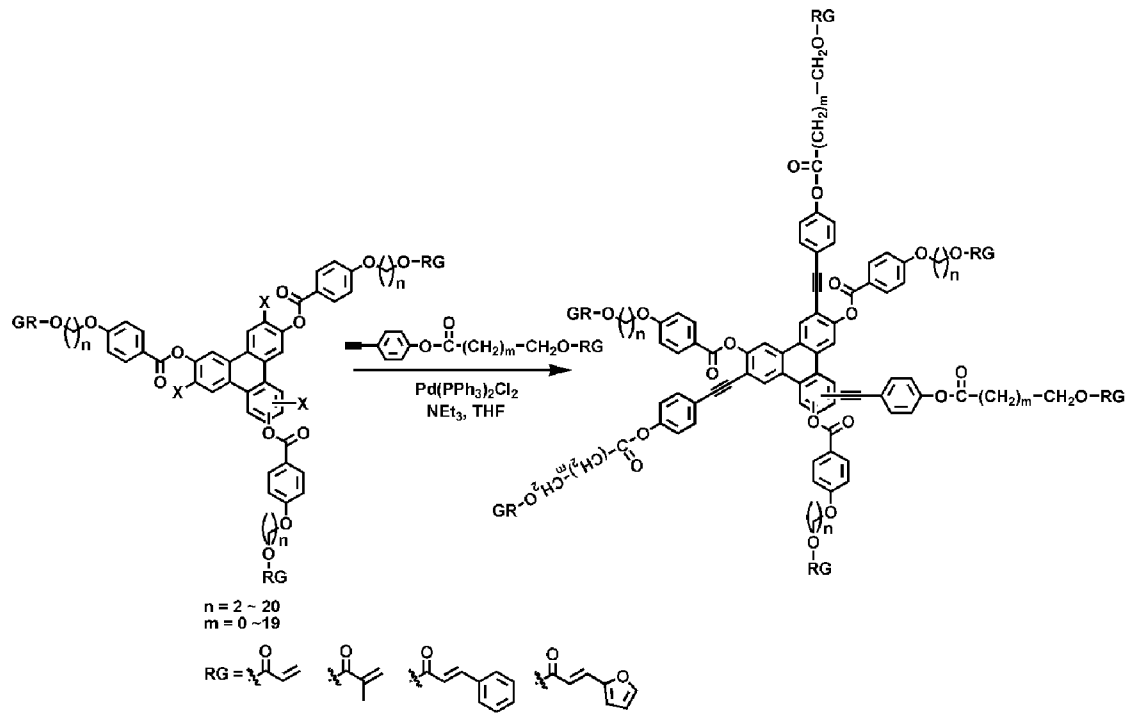
[383] [반응식 163]

[384]



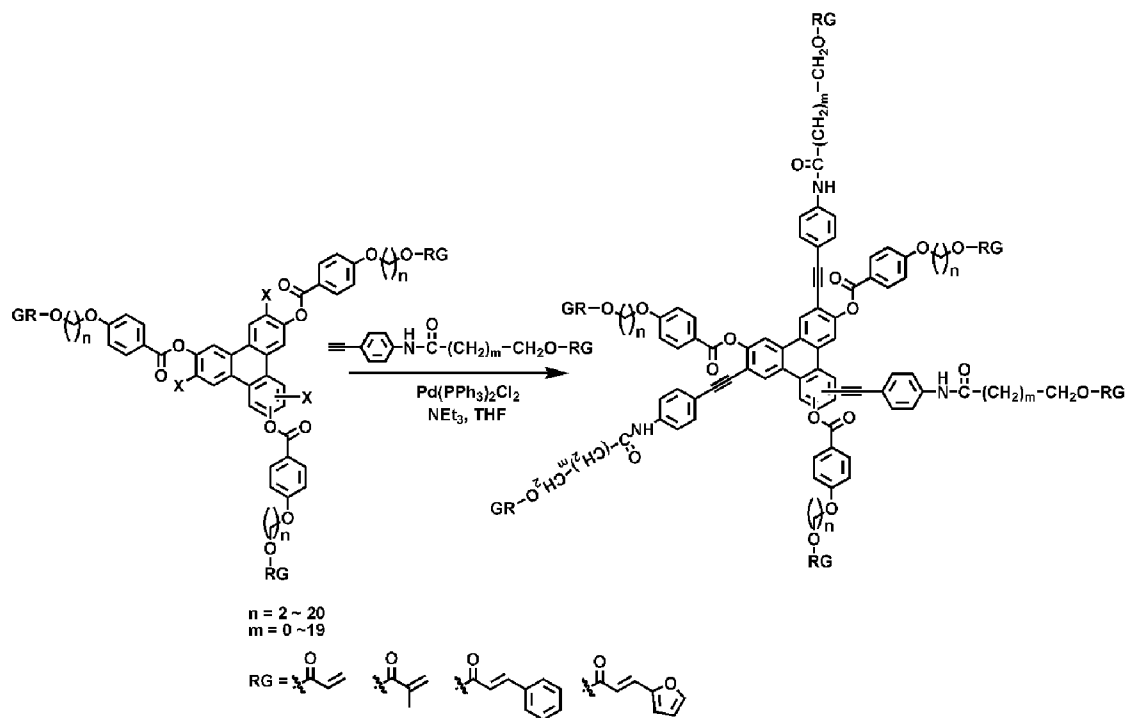
[385] [반응식 164]

[386]



[387] [반응식 165]

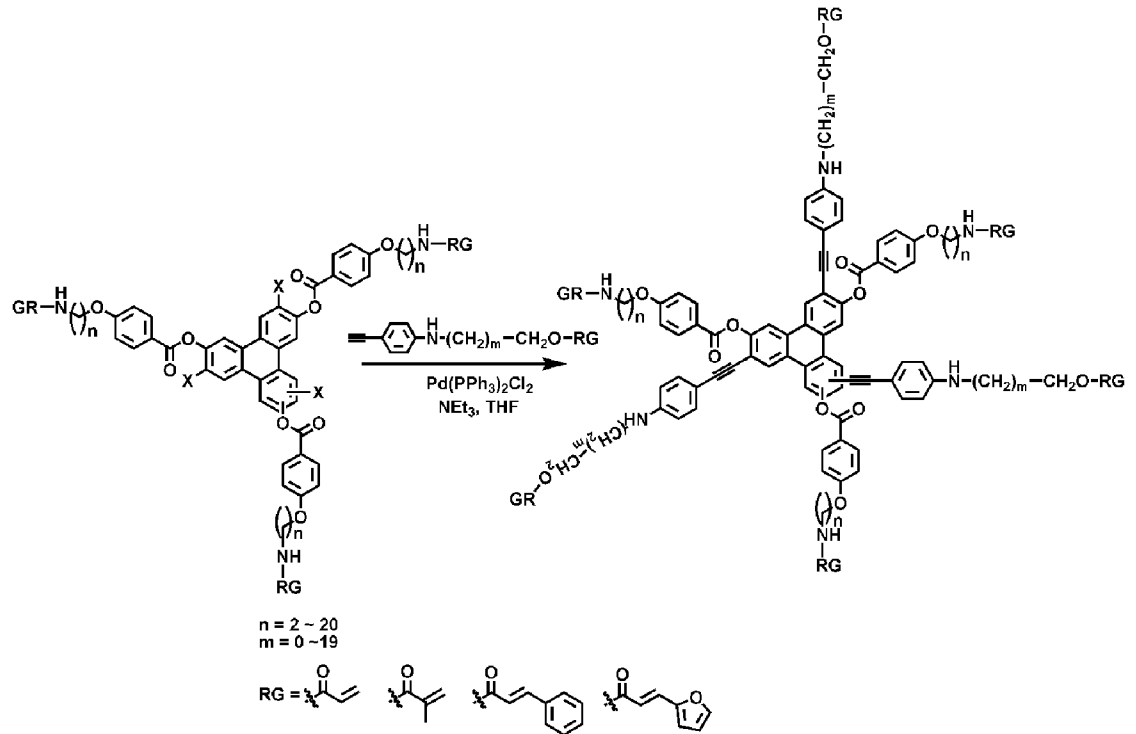
[388]



[389] [반응식 166]

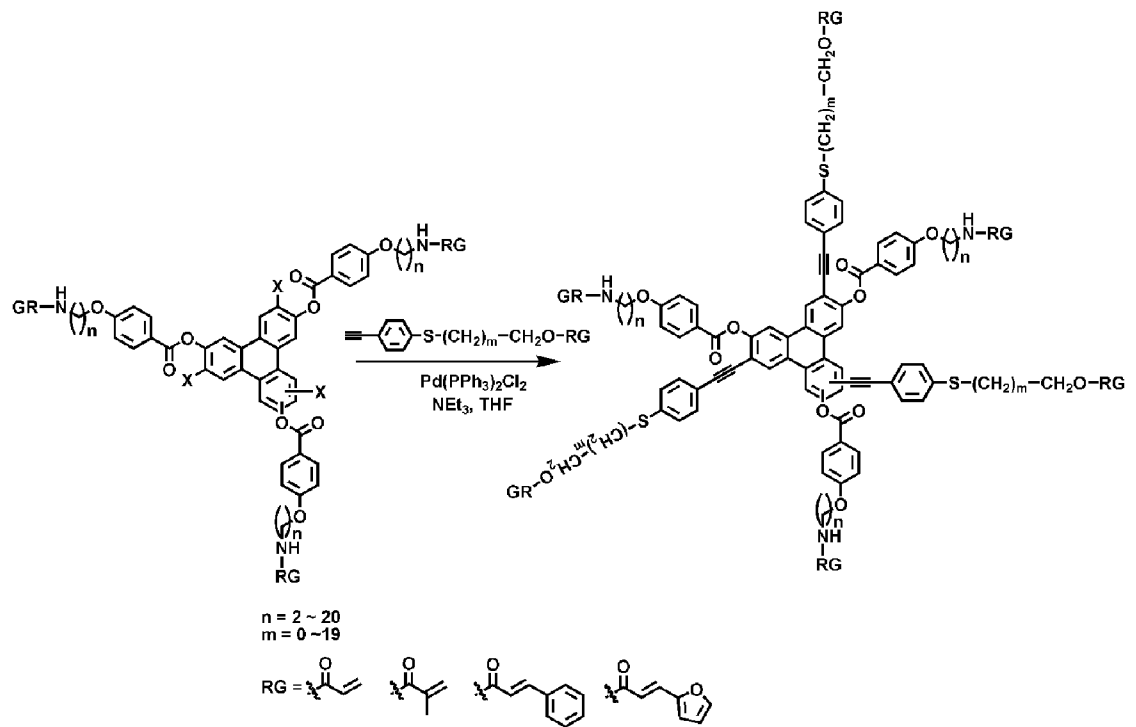
[390]





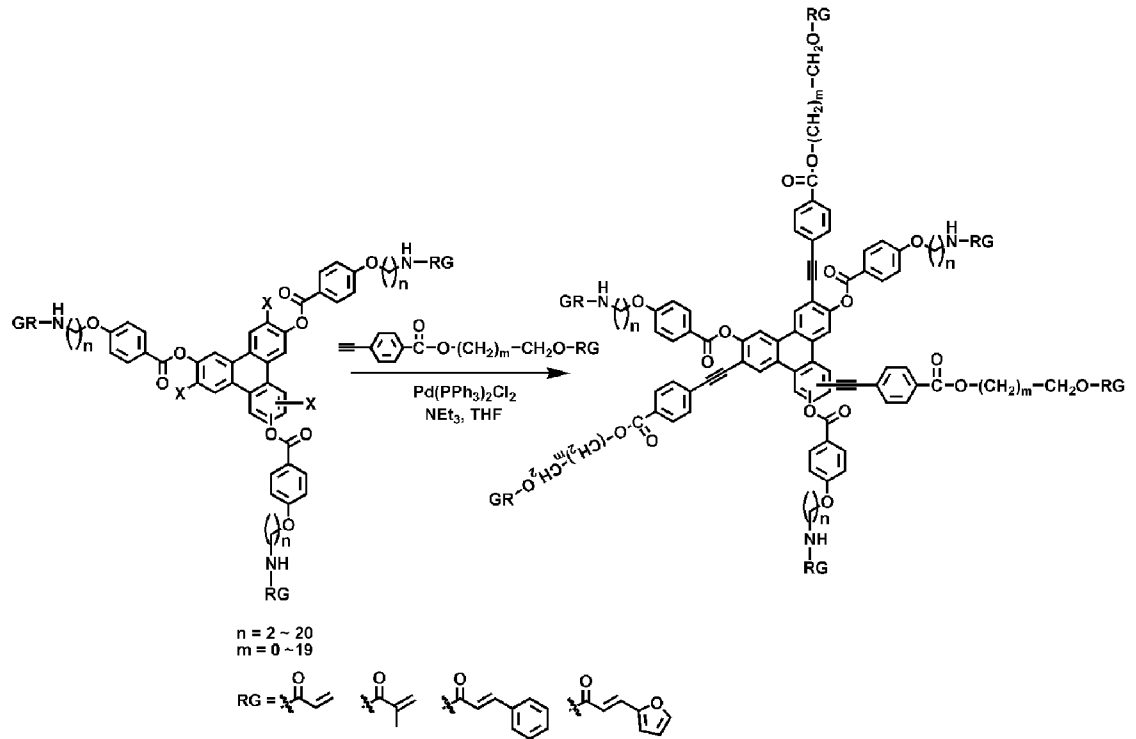
[395] [반응식 169]

[396]

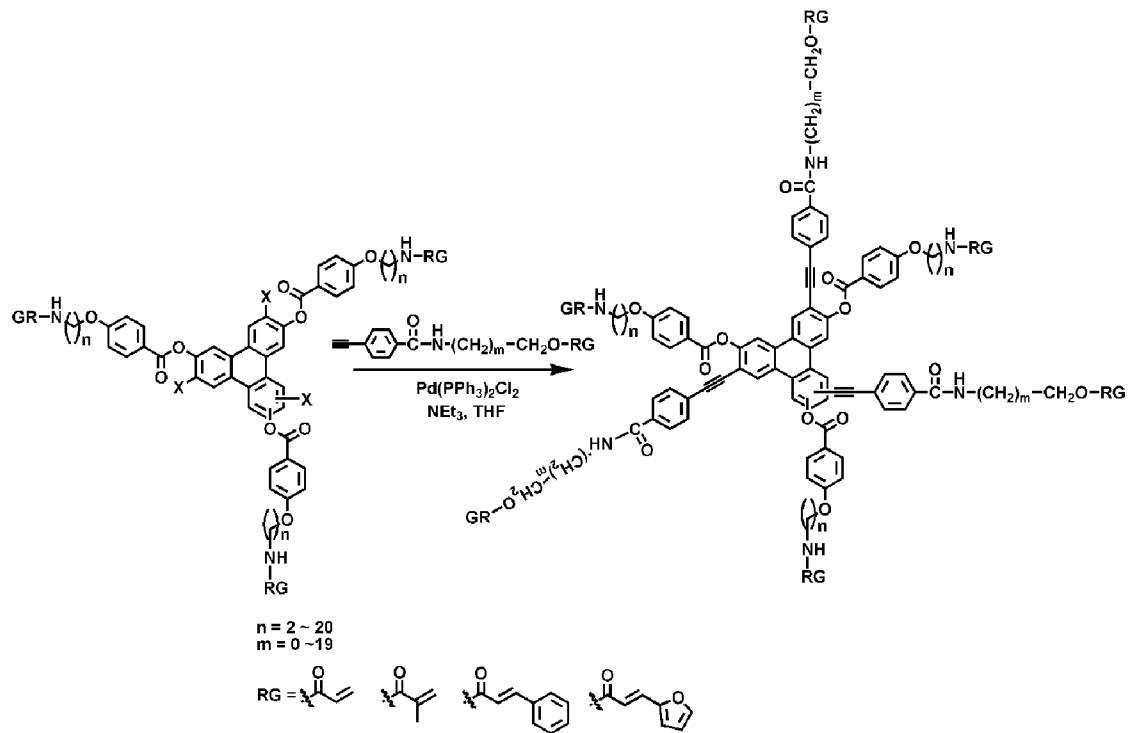


[397] [반응식 170]

[398]

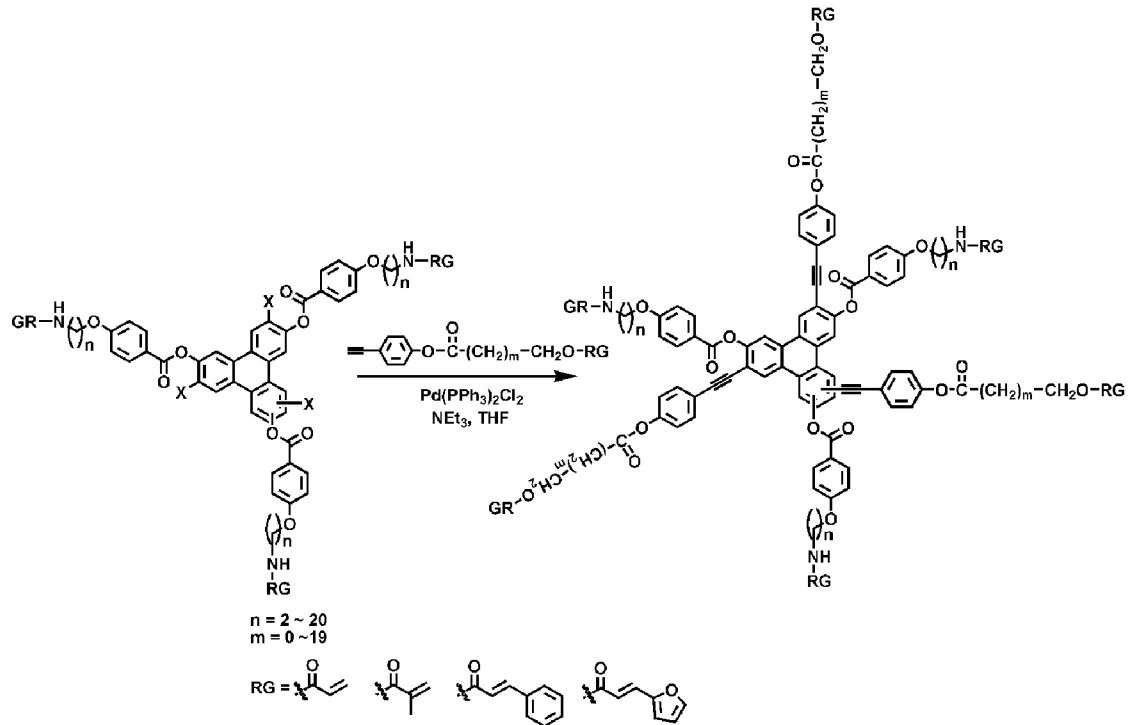


[399] [반응식 171]



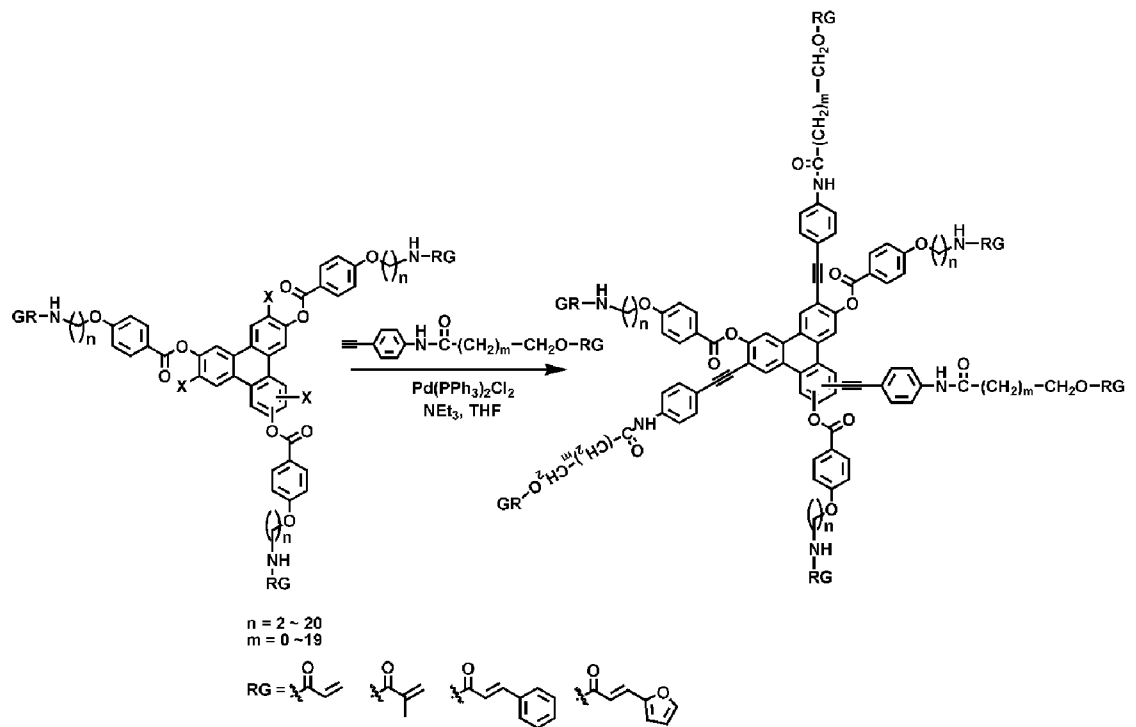
[400] [반응식 172]

[401]



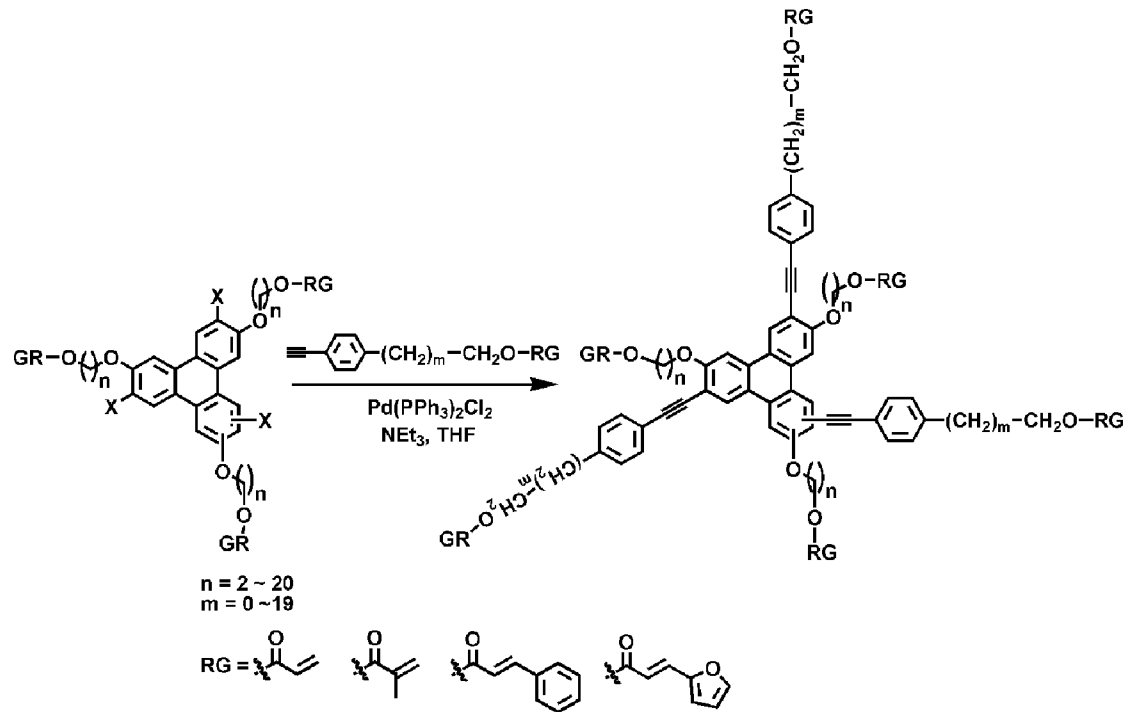
[402] [반응식 173]

[403]



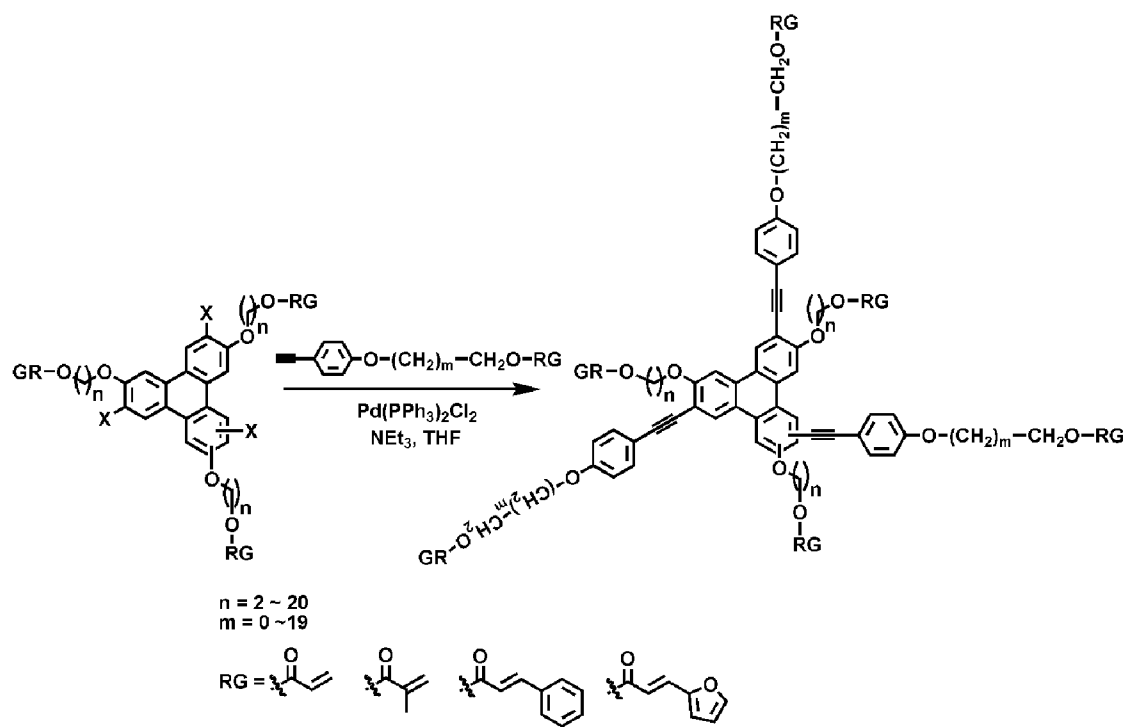
[404] [반응식 174]

[405]



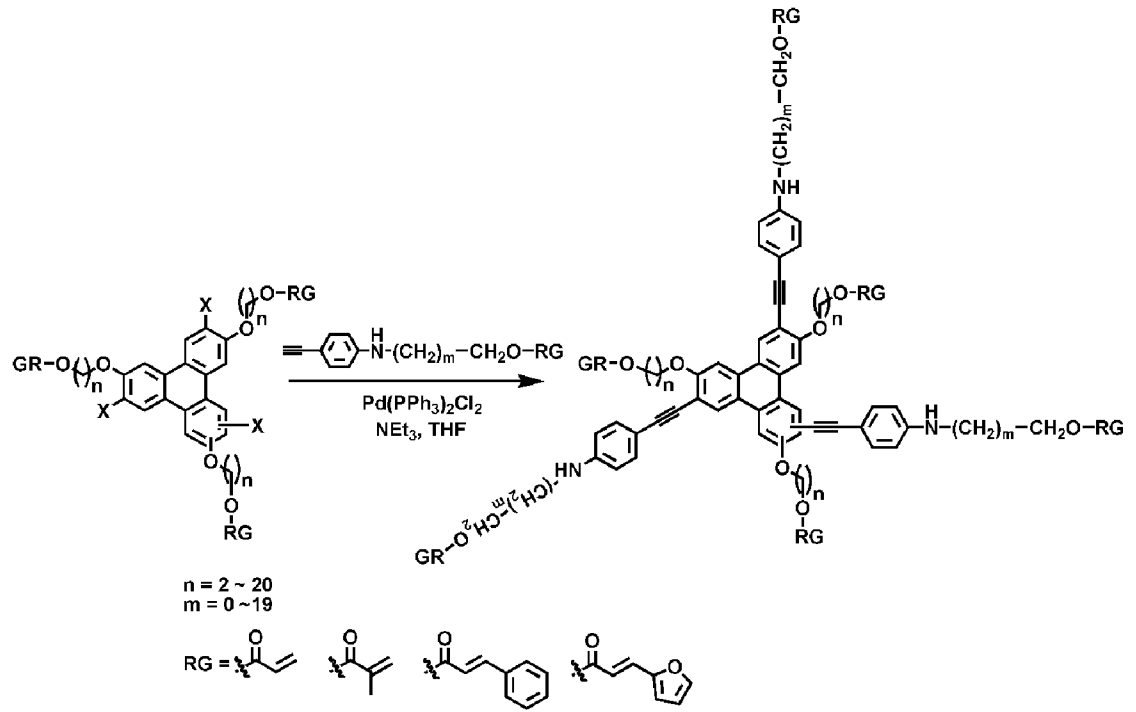
[406] [반응식 175]

[407]



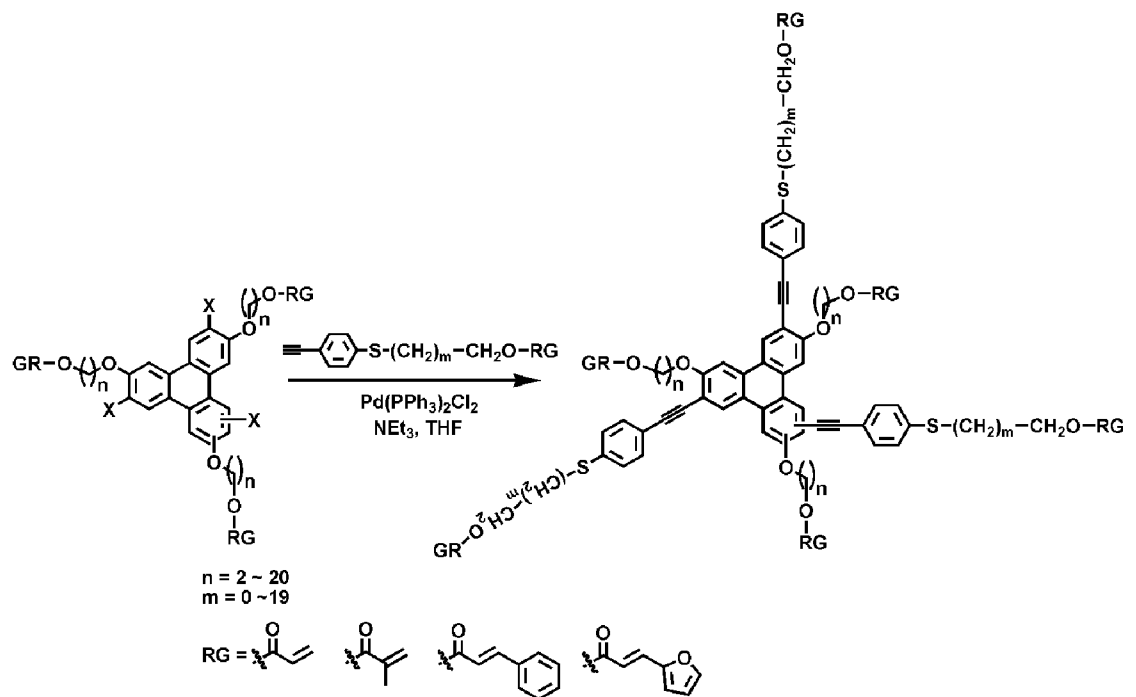
[408] [반응식 176]

[409]



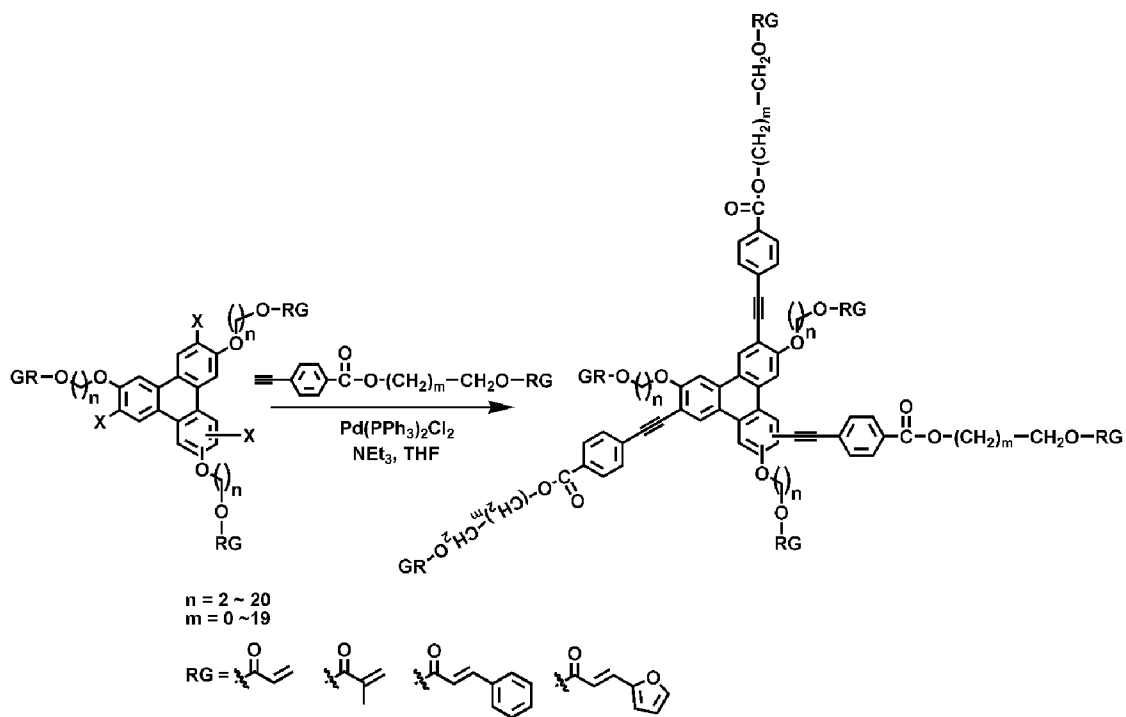
[410] [반응식 177]

[411]



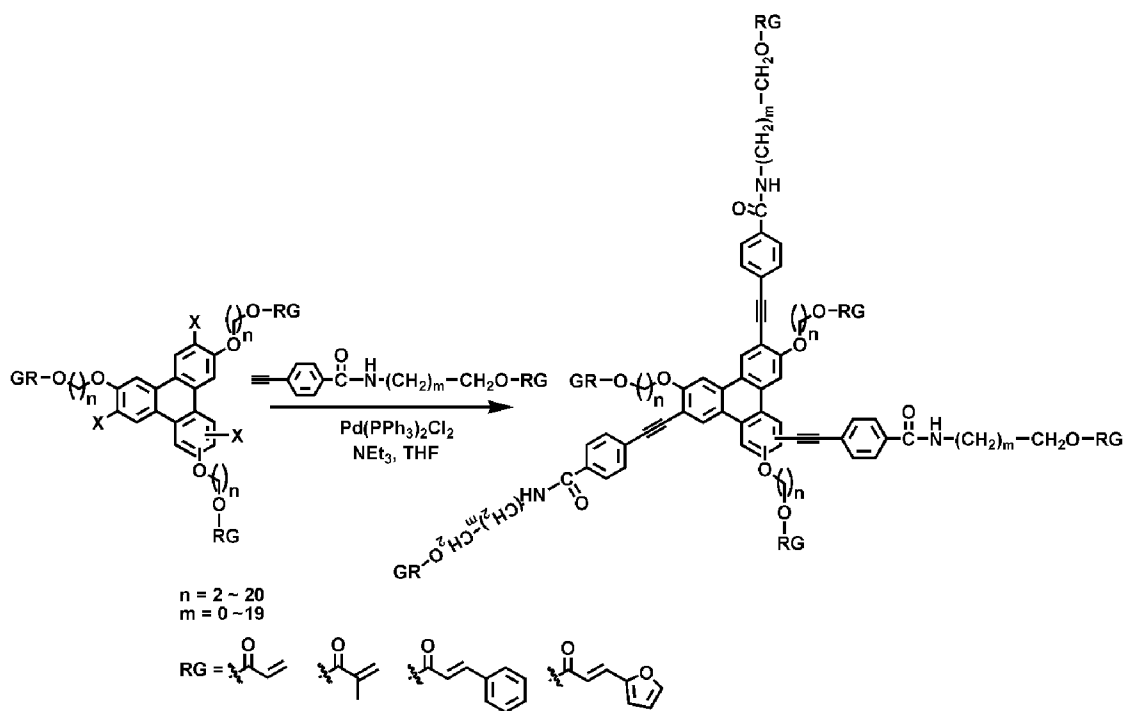
[412] [반응식 178]

[413]



[414] [반응식 179]

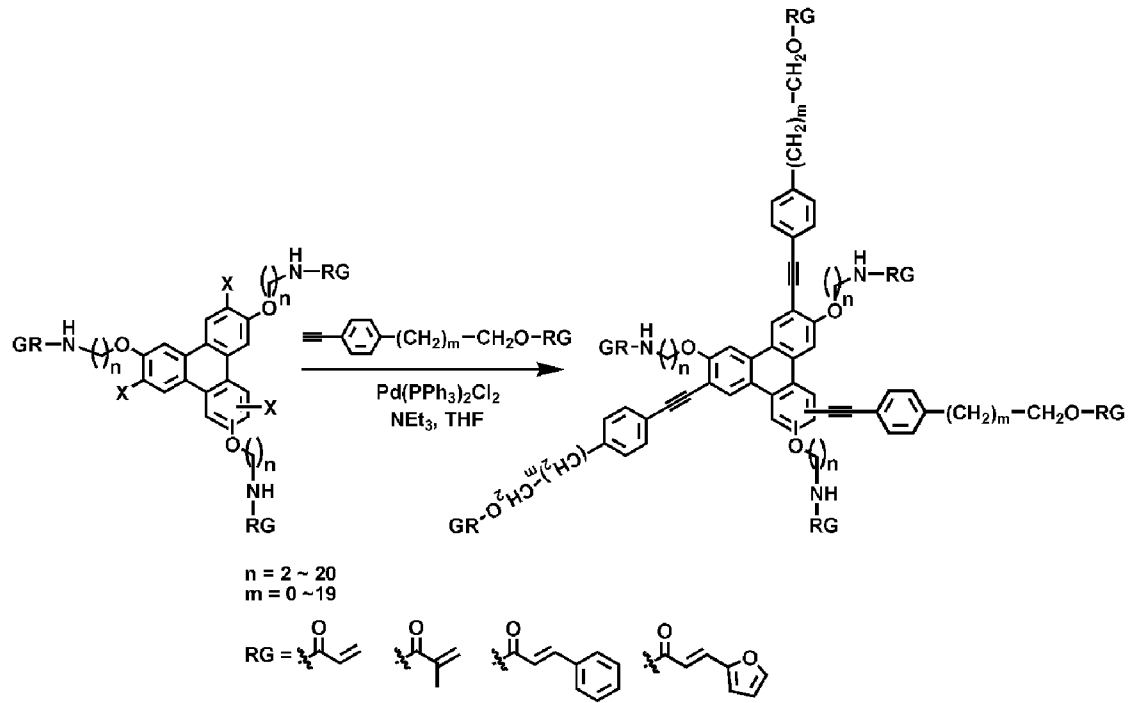
[415]



[416] [반응식 180]

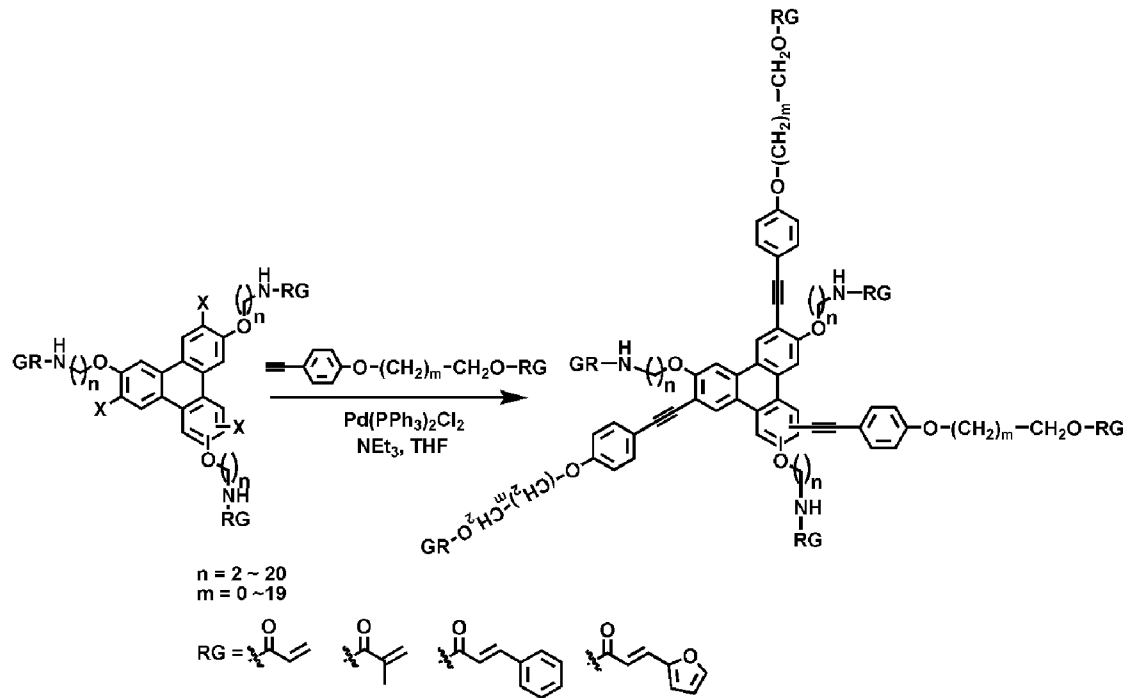
[417]





[422] [반응식 183]

[423]

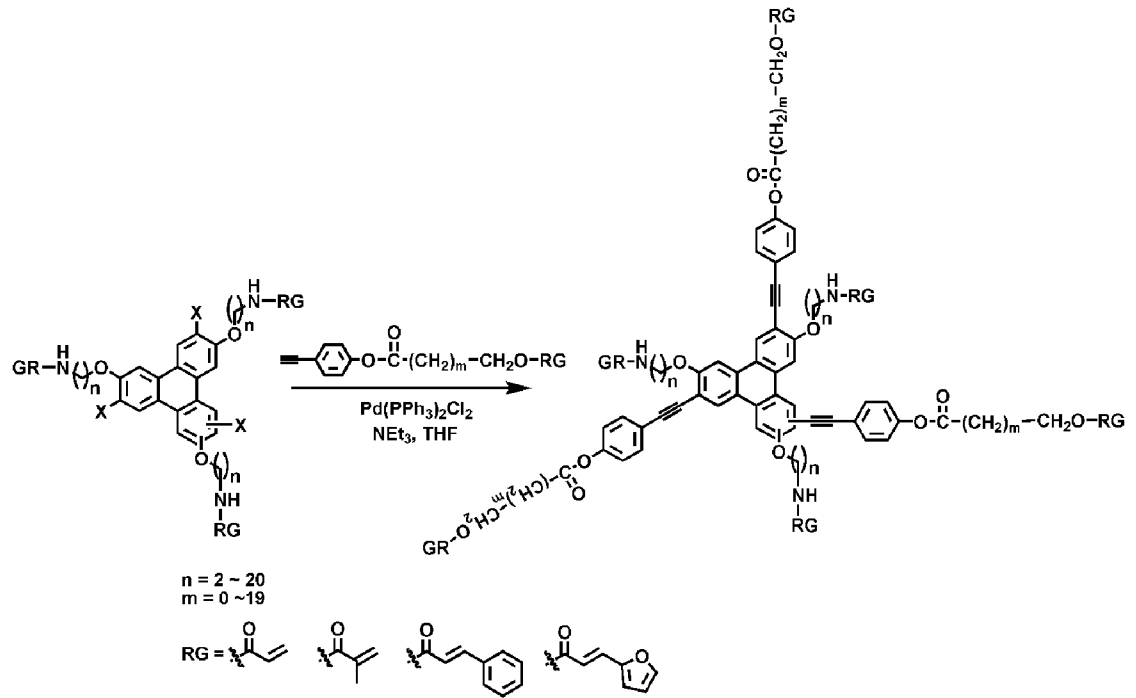


[424]



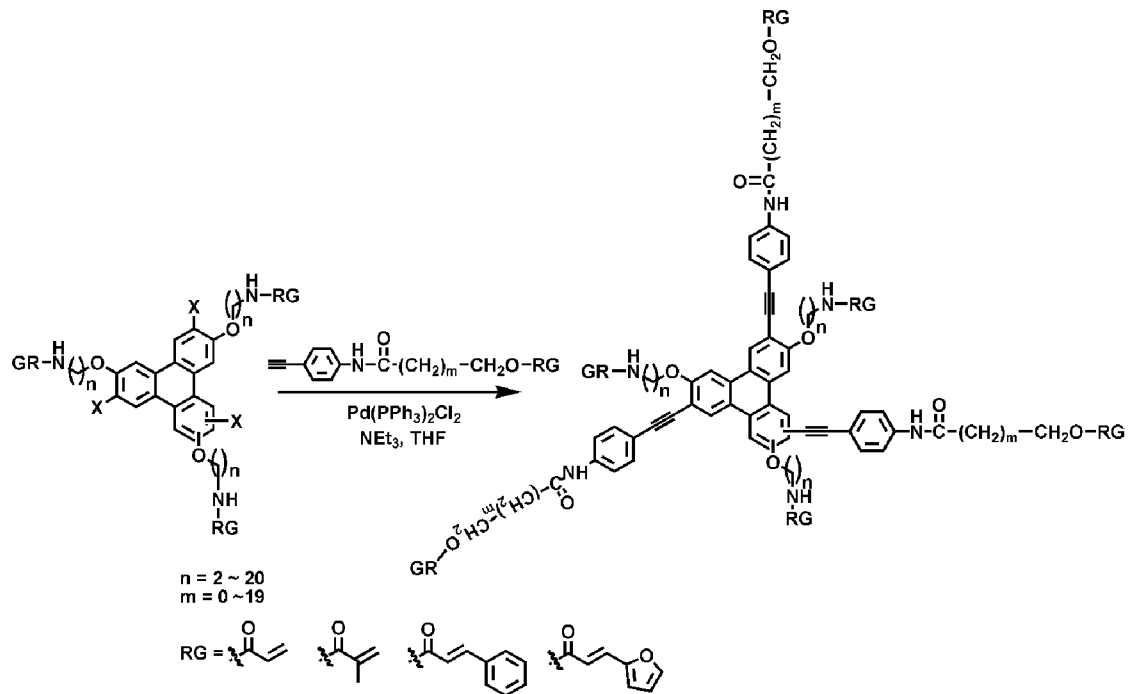
[430]

[432]



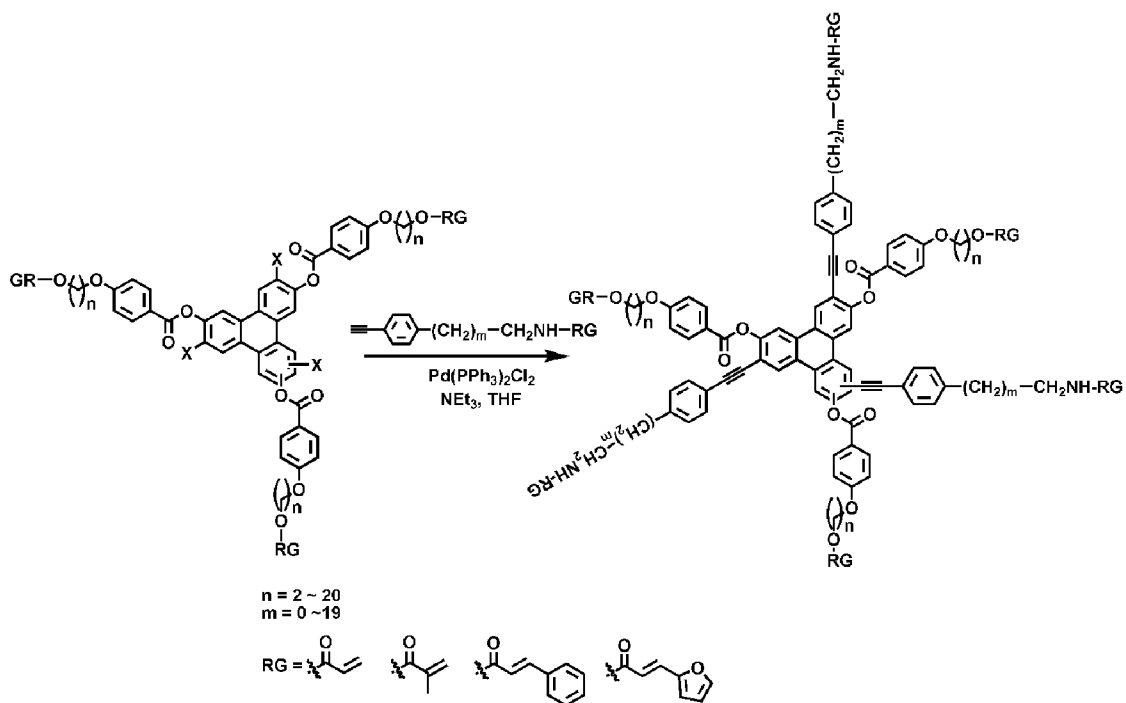
[433] [반응식 189]

[434]



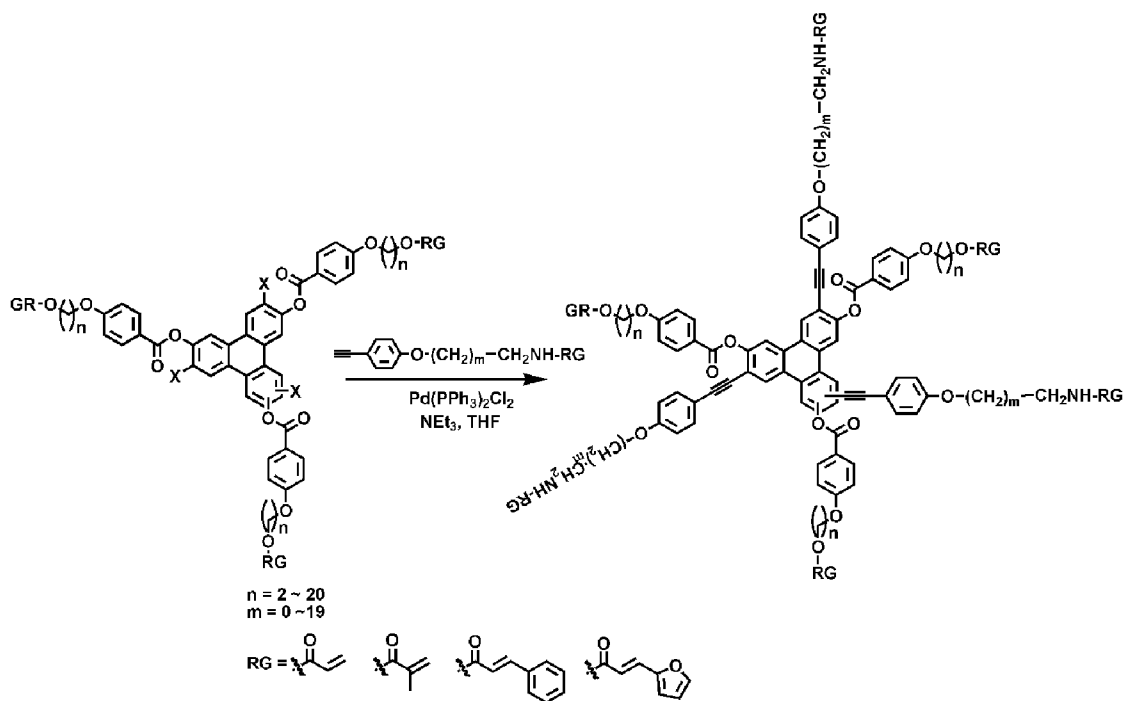
[435] [반응식 190]

[436]



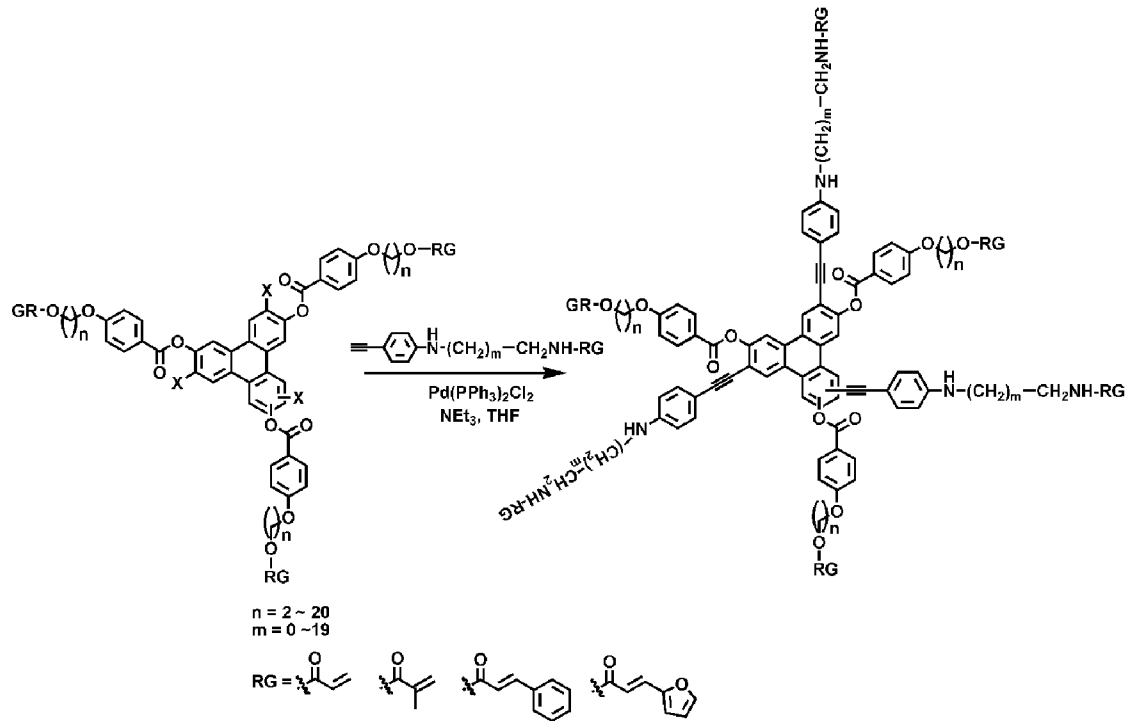
[437] [반응식 191]

[438]



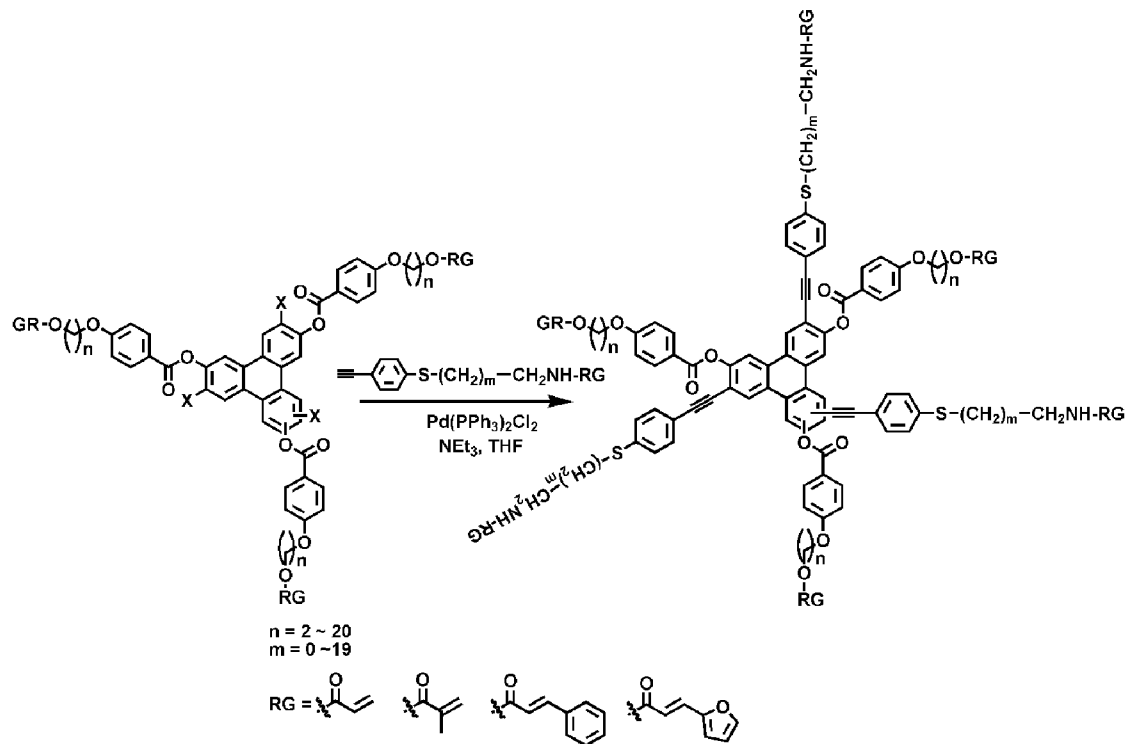
[439] [반응식 192]

[440]



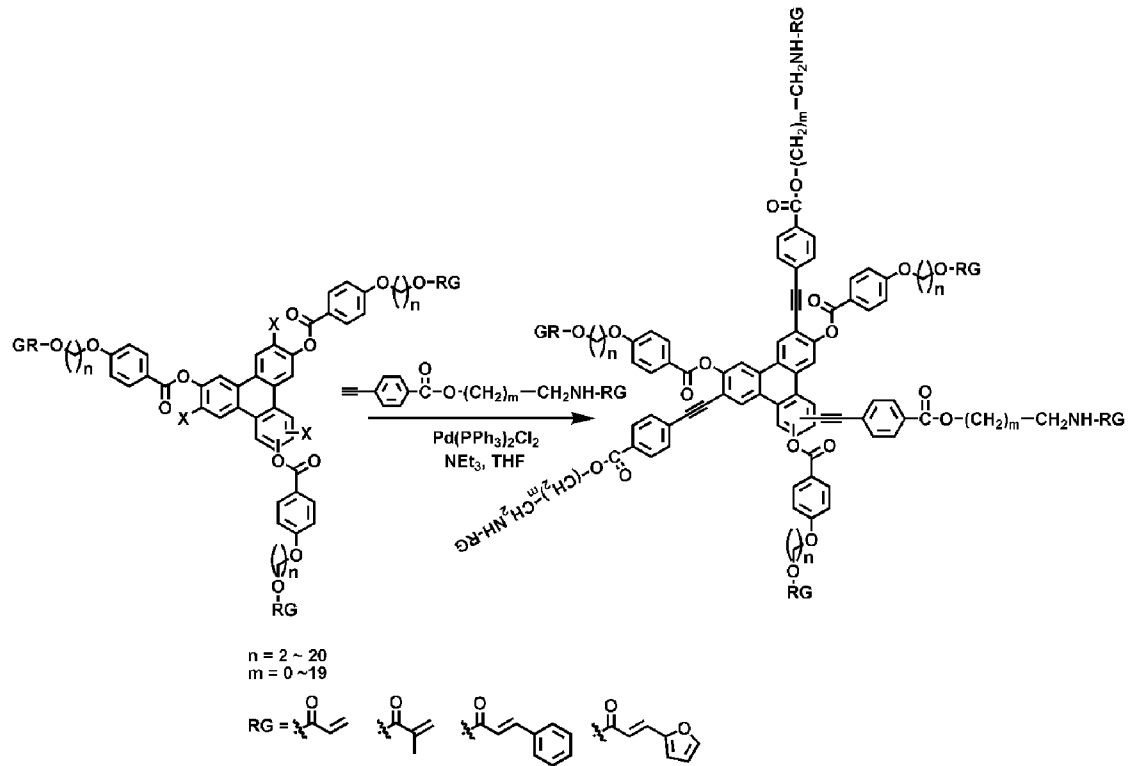
[441] [반응식 193]

[442]



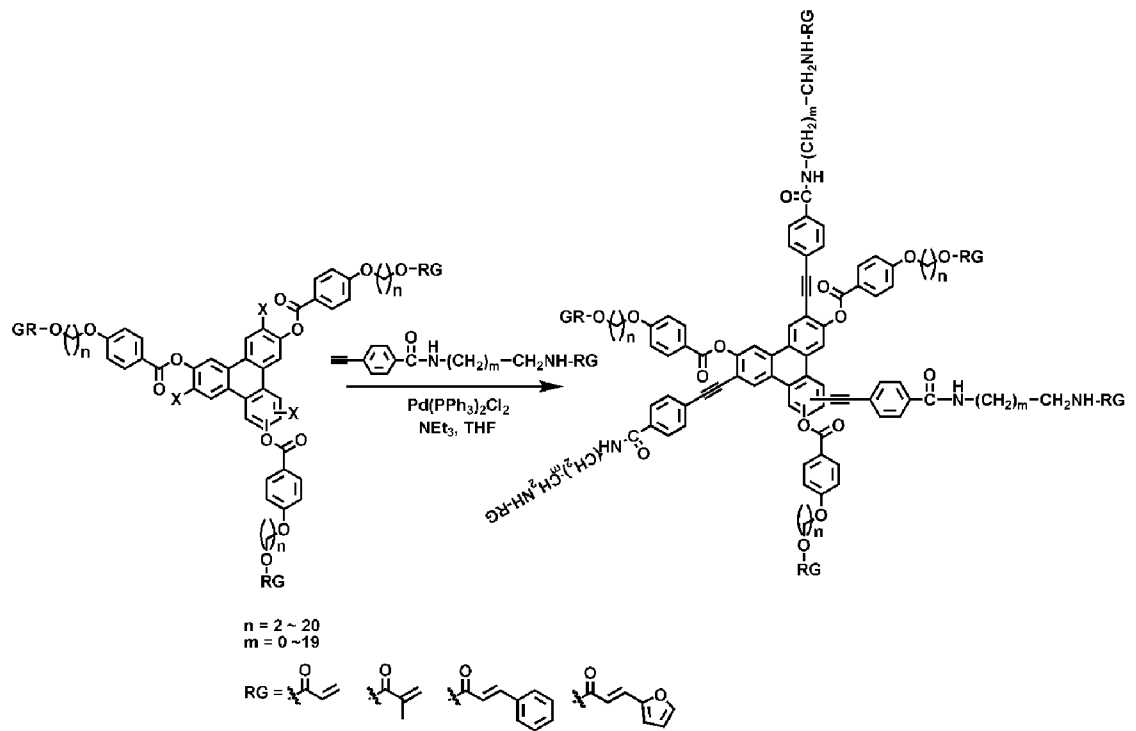
[443] [반응식 194]

[444]



[445] [반응식 195]

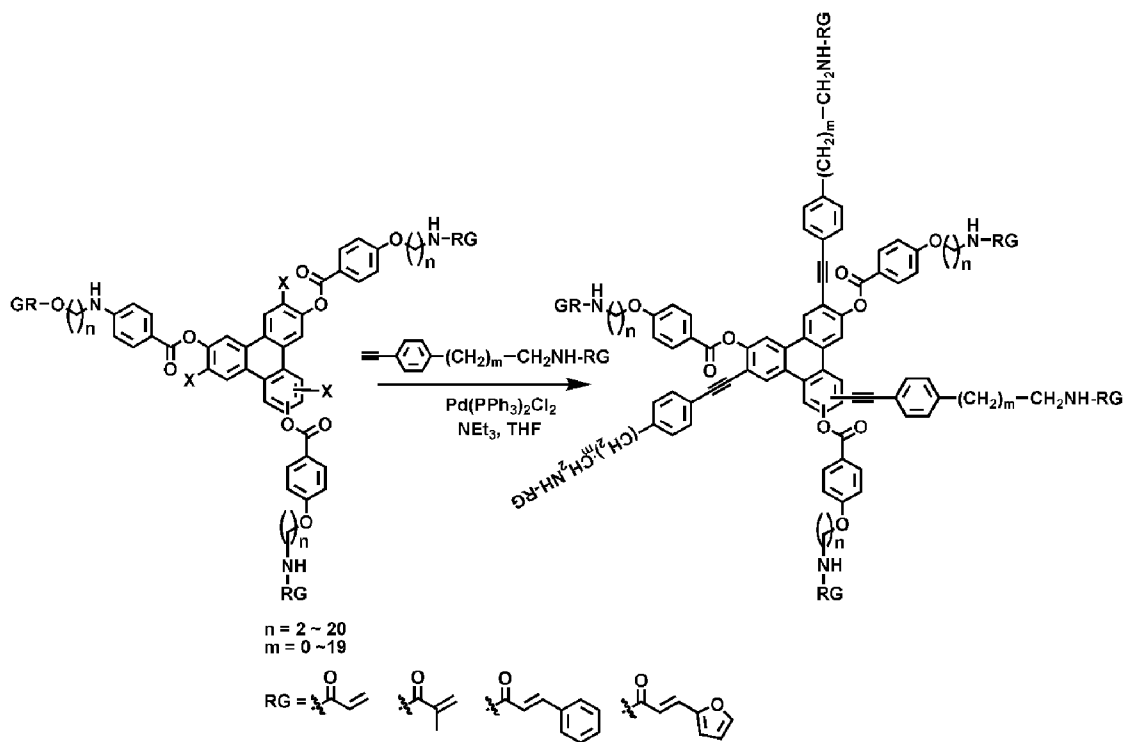
[446]



[447] [반응식 196]

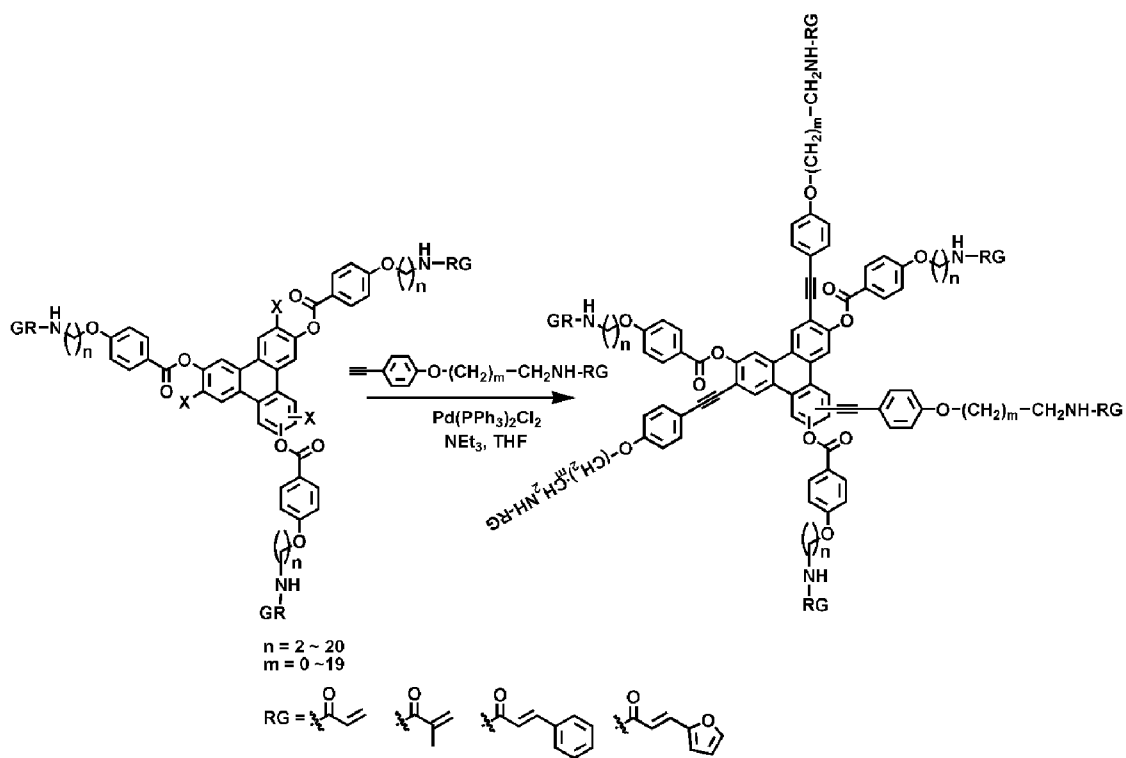
[448]





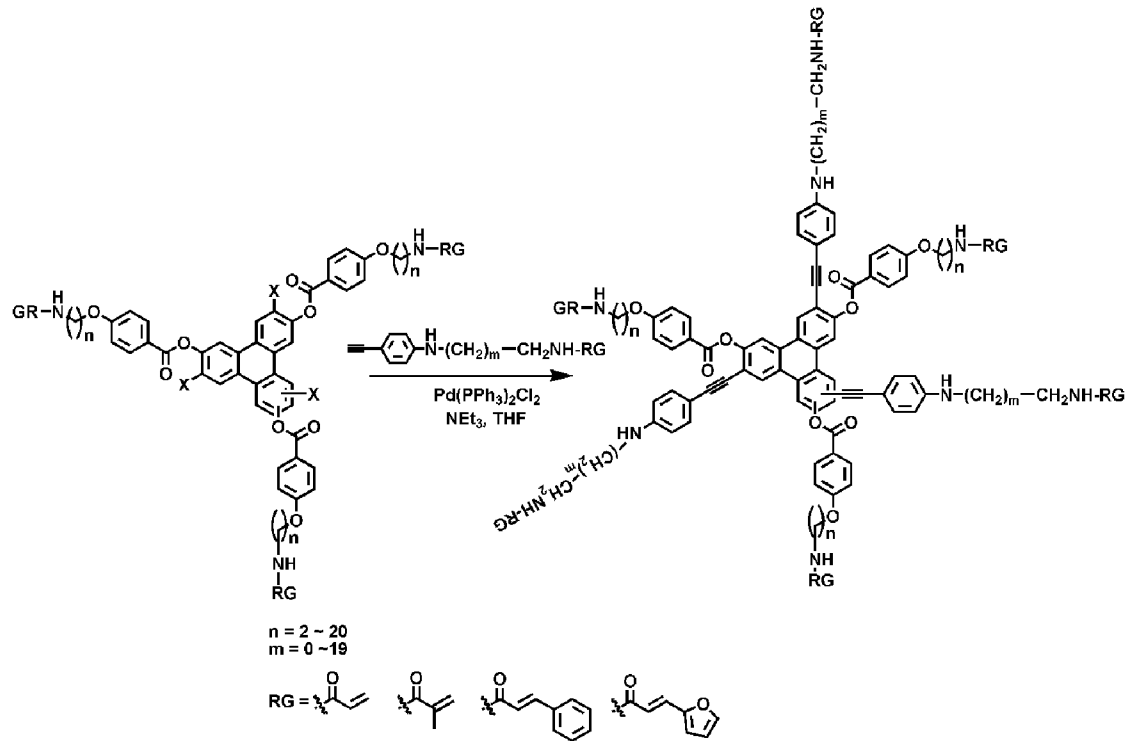
[453] [반응식 199]

[454]



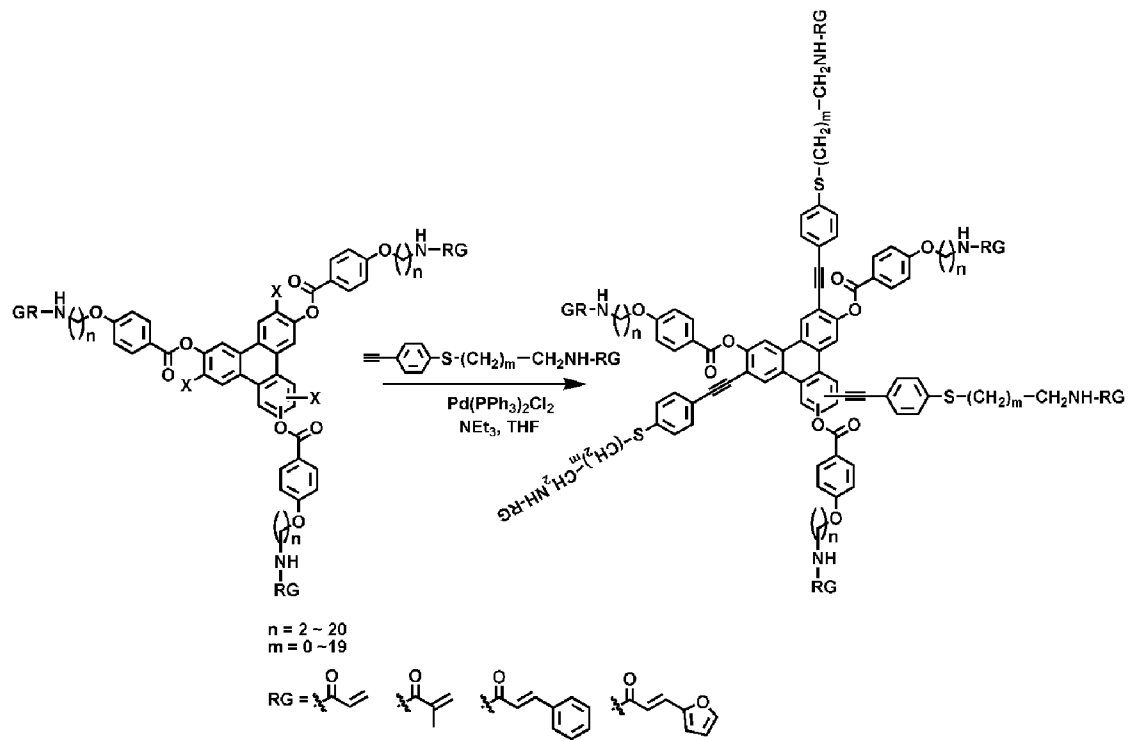
[455] [반응식 200]

[456]



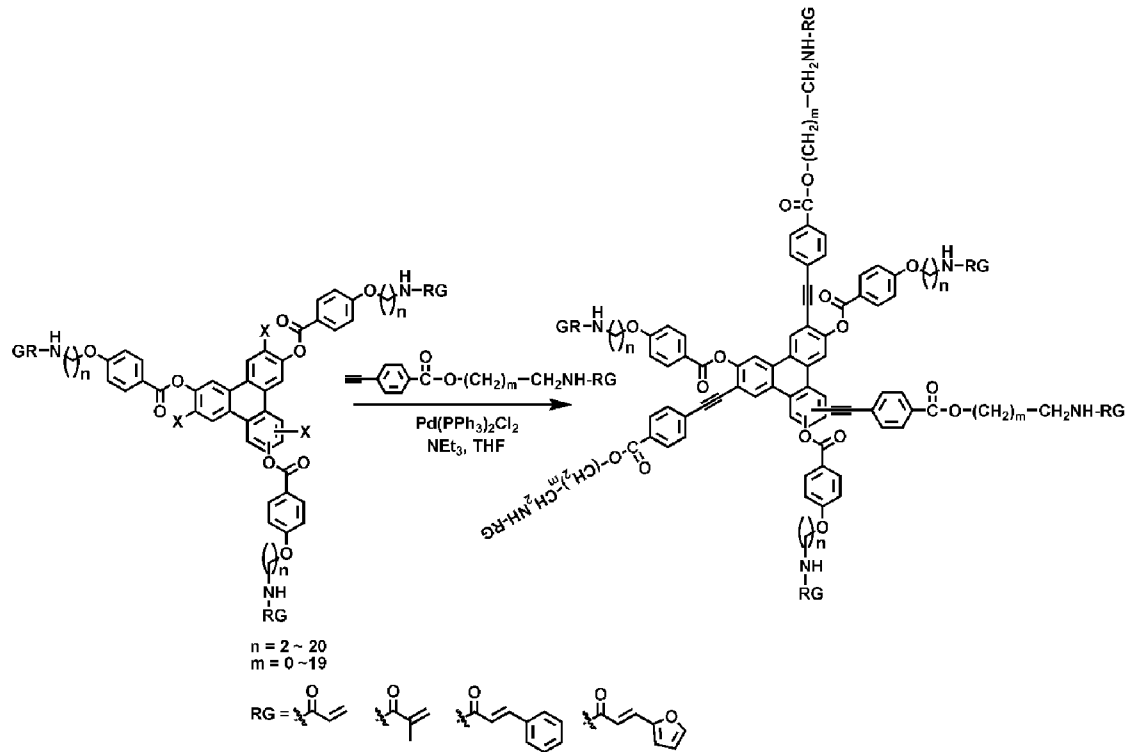
[457] [반응식 201]

[458]



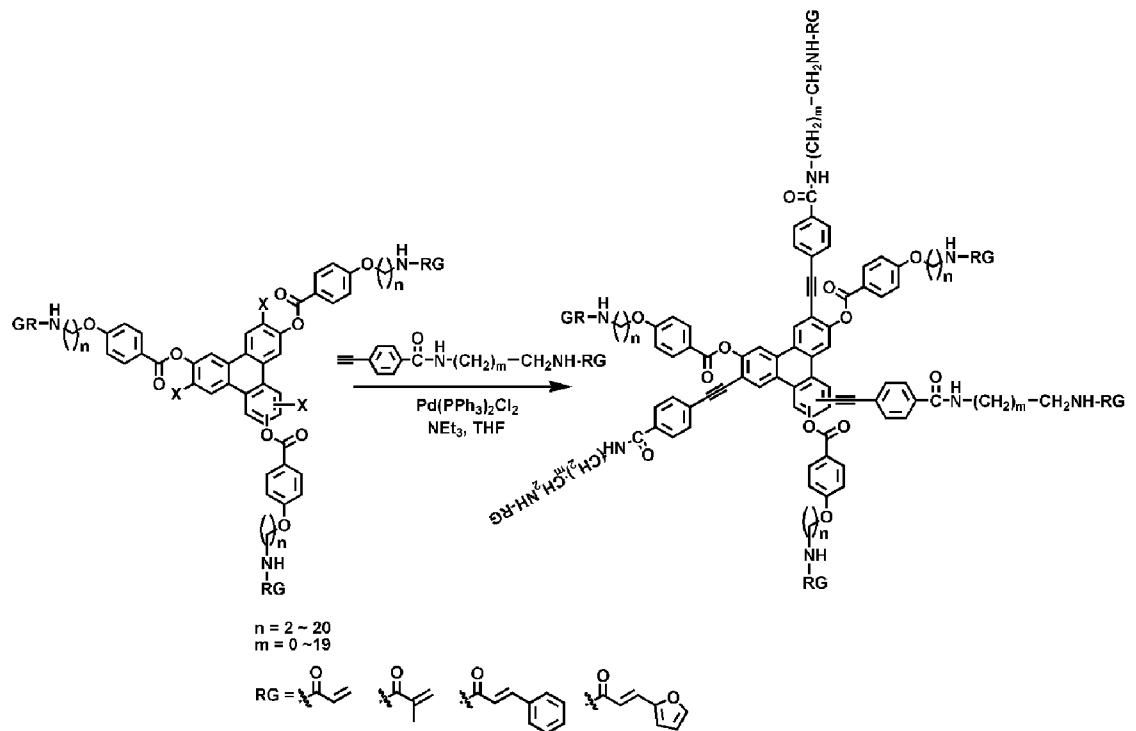
[459] [반응식 202]

[460]



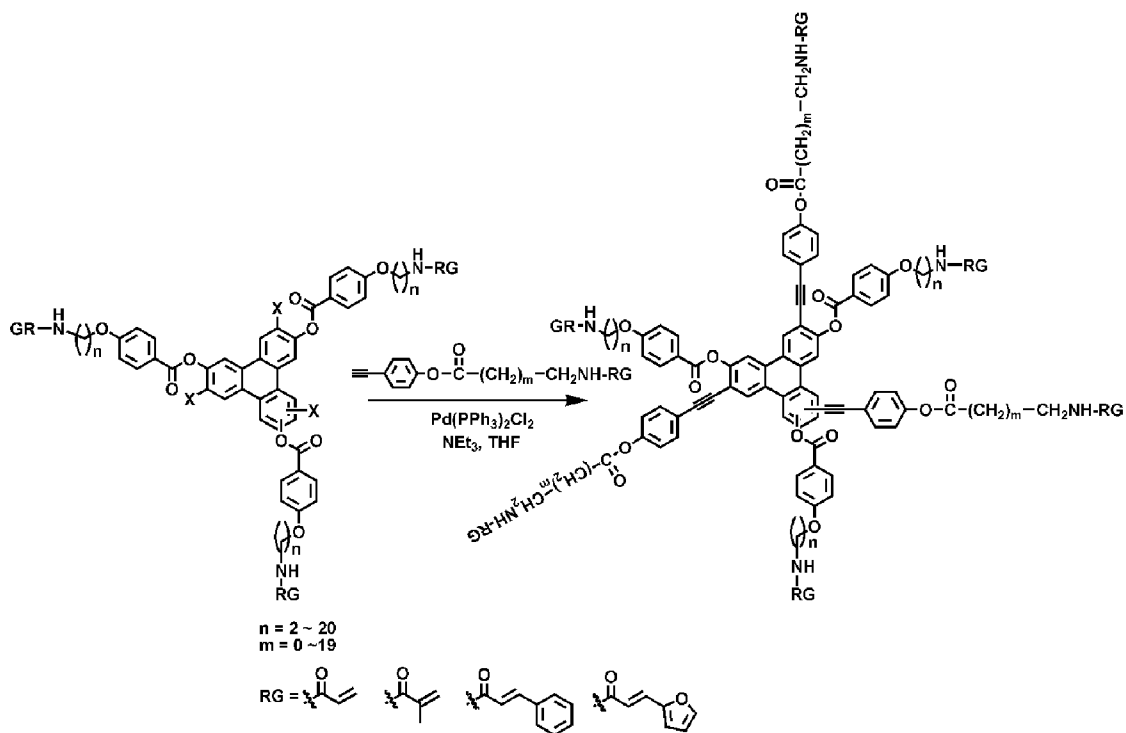
[461] [반응식 203]

[462]



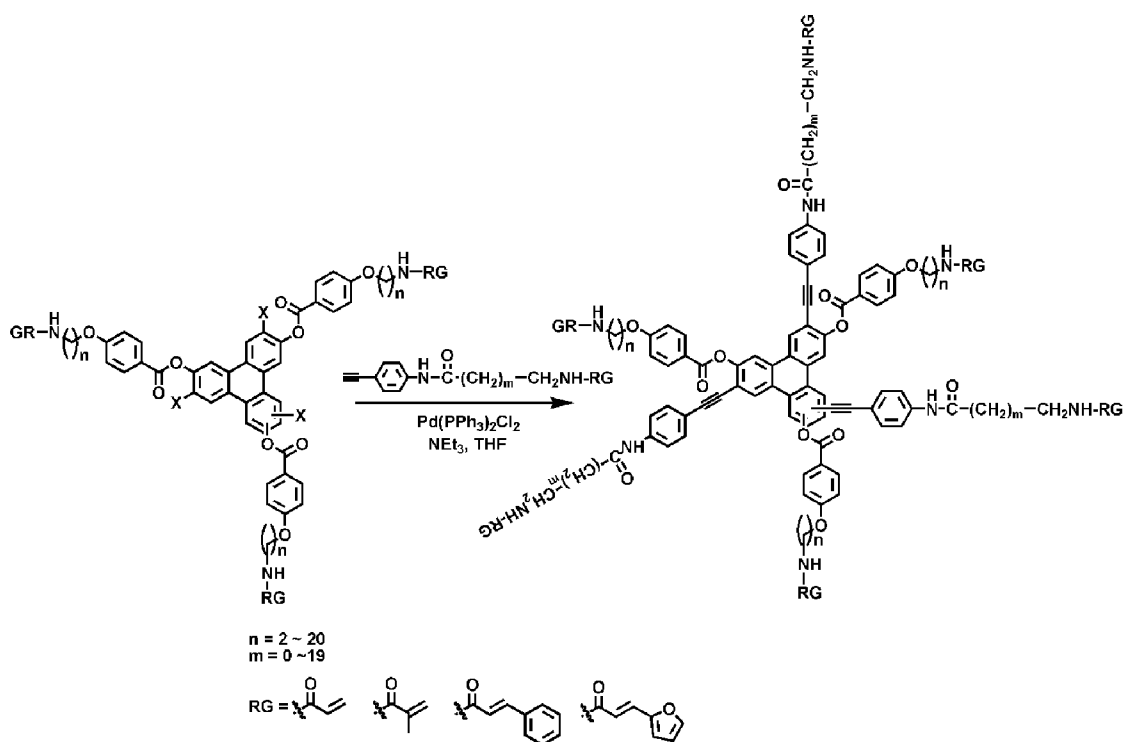
[463] [반응식 204]

[464]



[465] [반응식 205]

[466]

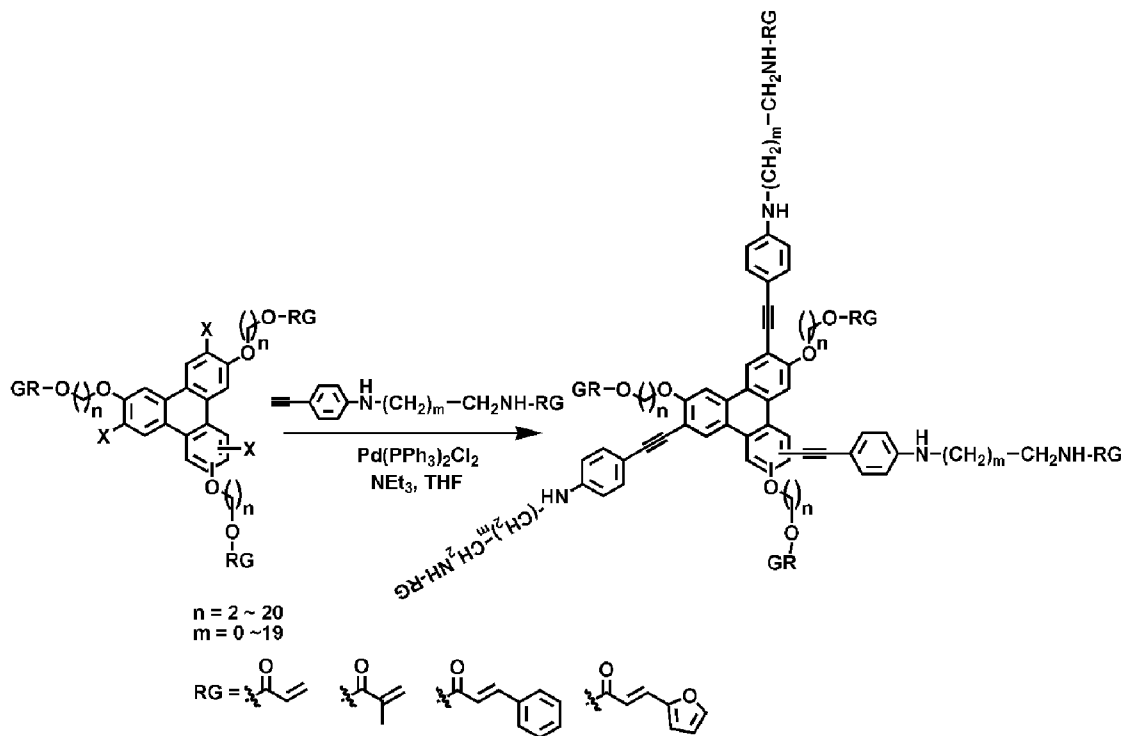


[467] [반응식 206]

[468]

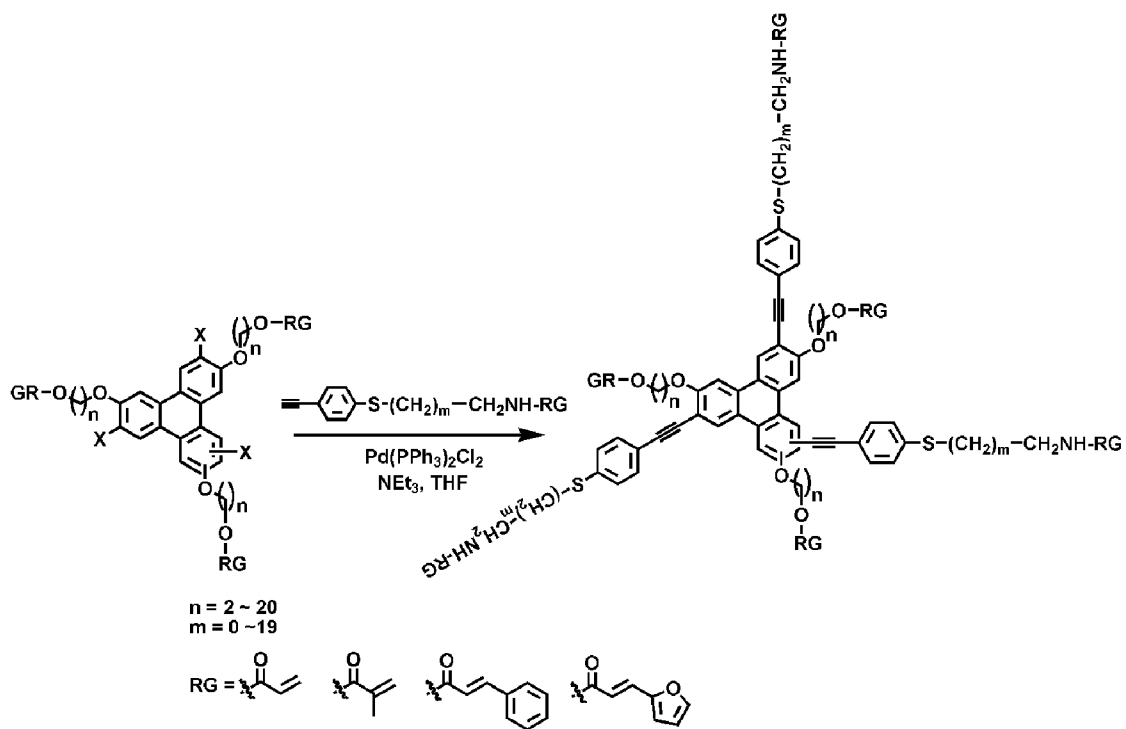
[470]

[472]



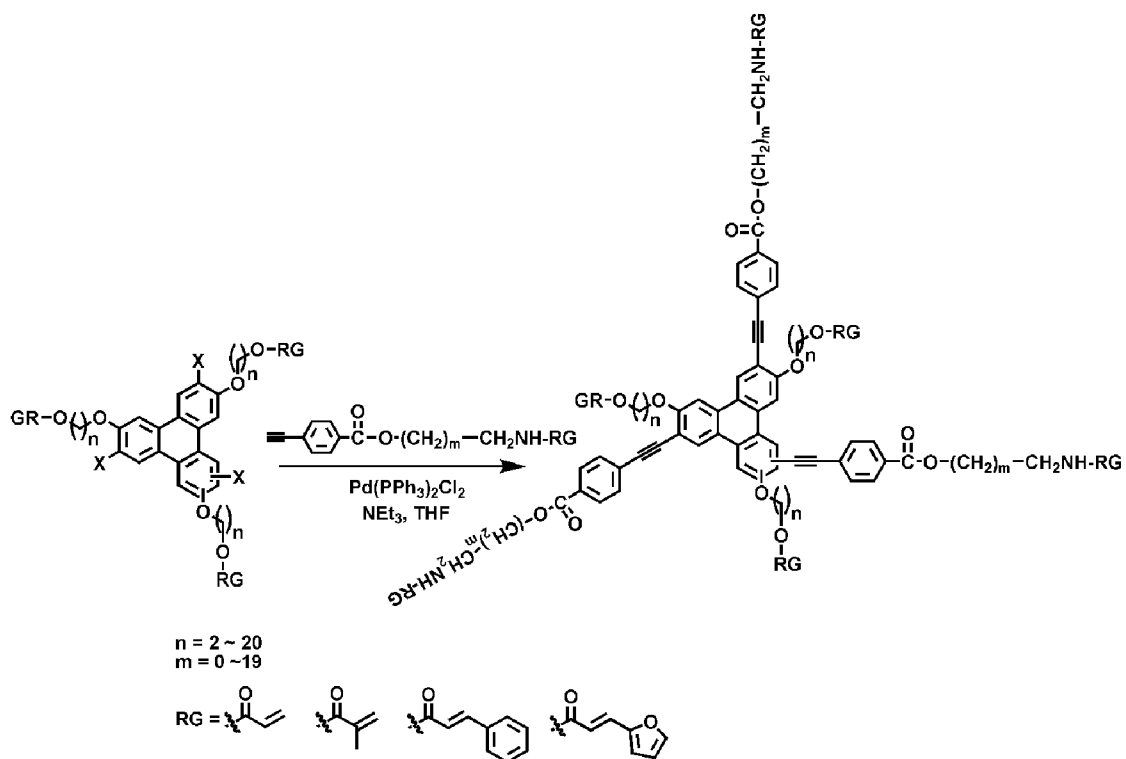
[473] [반응식 209]

[474]



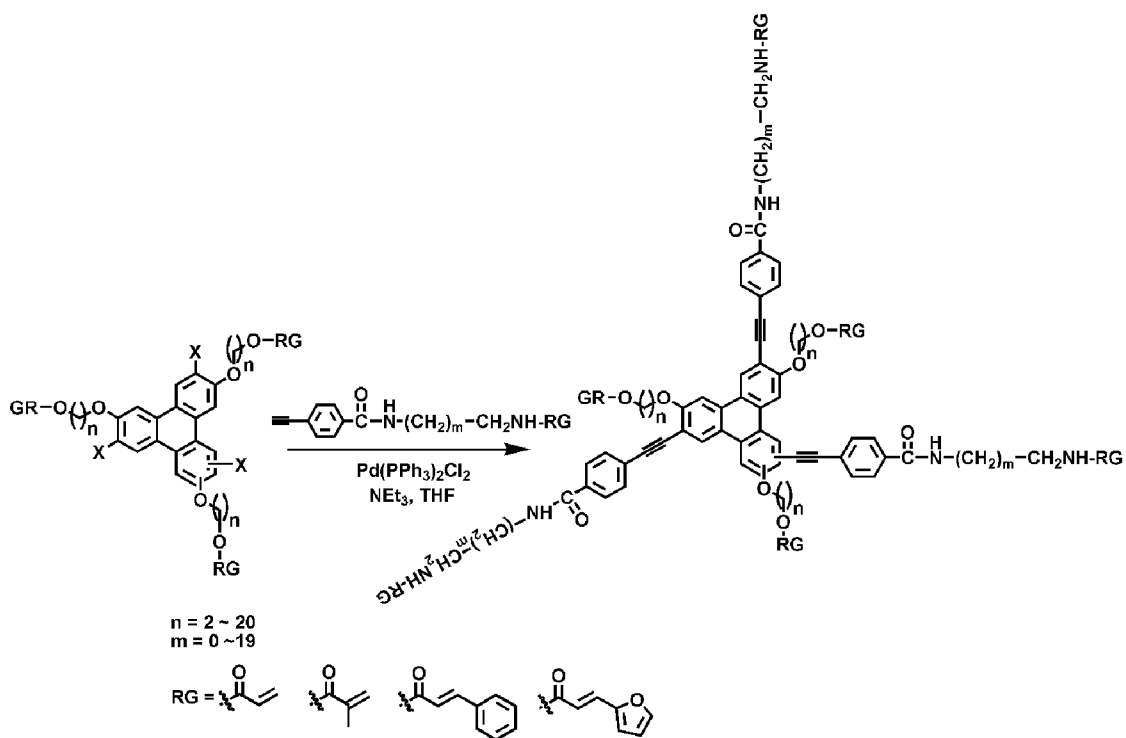
[475] [반응식 210]

[476]



[477] [반응식 211]

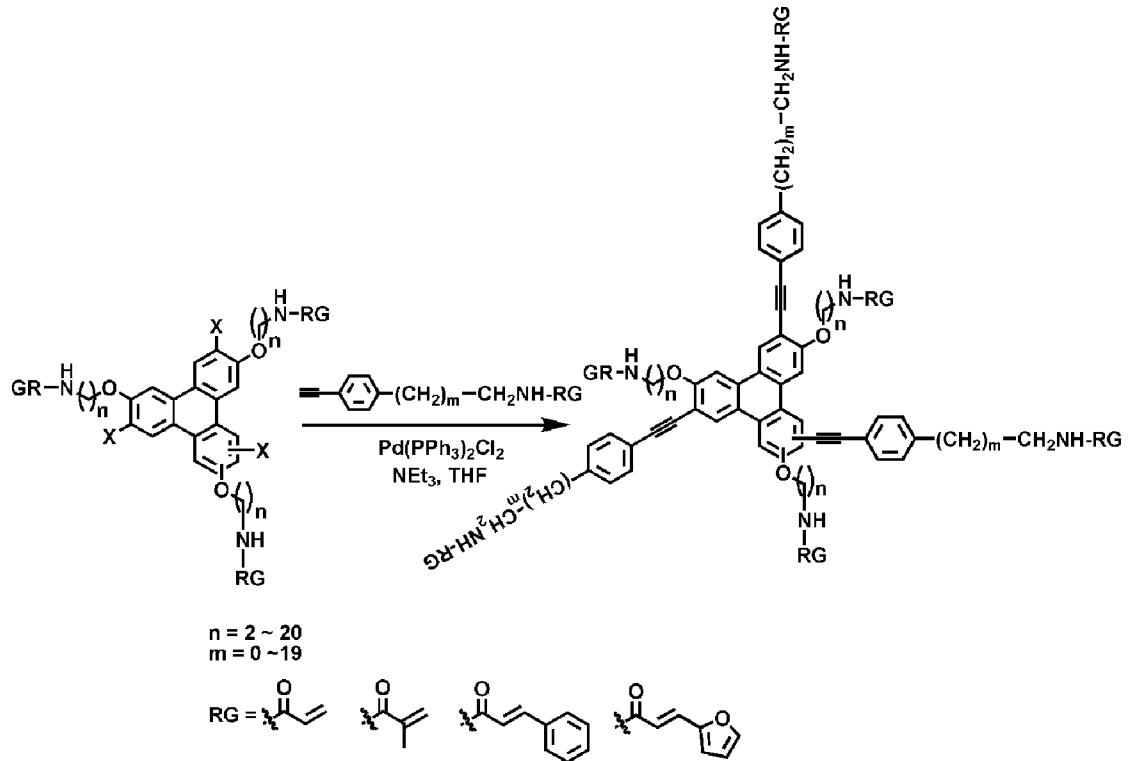
[478]



[479] [반응식 212]

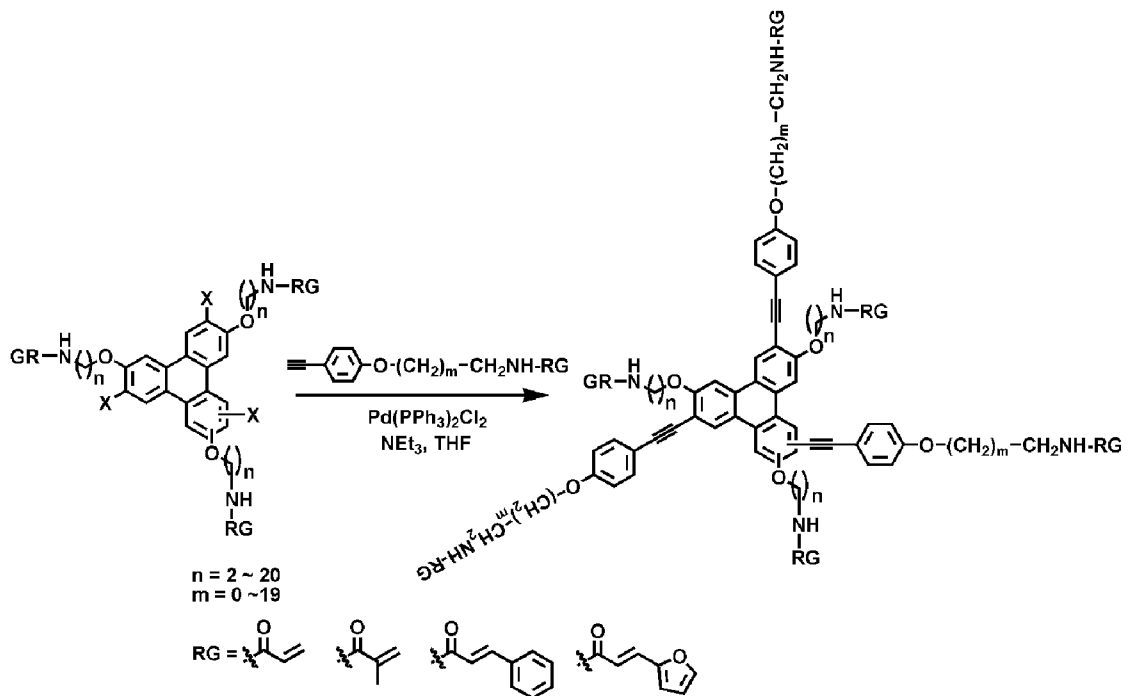
[480]





[485] [반응식 215]

[486]

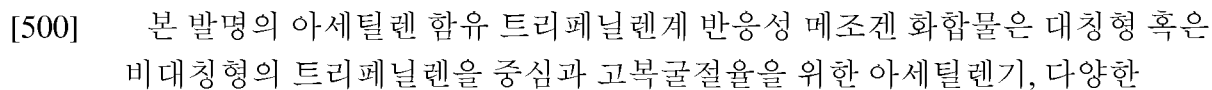


[487] [반응식 216]

[488]







액정상 온도 조절을 위한 결가지, 다양한 조건에서 광가교가 가능하도록 화합물의 결가지 말단에 아크릴로일기, 메타아크릴로일기, 페닐아크릴로일기(신나모일기) 또는 플릴아크릴로일기가 도입되었다.

[501] 본 발명의 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조겐 화합물은 고복굴절률을 갖기 때문에 액정 표시장치의 보상필름을 박막으로 제조할 수 있으며, 이러한 보상필름을 채용한 액정장치는 대화면 광시야각을 구현할 수 있는 장점이 있다.

[502]

[503] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

[504]

[505] [실시예1] 아세틸렌 포함 대칭형 위반형 반응성 메조겐

2,6,10-tris(4hexylphenylethynyl)-3,7,11-tris(4(6acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy)

[506] triphenylene의 합성

[507] 1-(Hexyloxy)-2-methoxybenzene의 합성

[508] 2-Methoxyphenol (20 g, 0.16 mol)을 아세톤 (500 mL)에 녹인 후, K_2CO_3 (111 g, 0.81 mol)을 첨가하여 30분 동안 교반한다. 1-브로모헥산 (25 mL, 0.18 mol)을 적가 한 후 질소 분위기 하에서 24시간 동안 환류한다. 반응 종료 후 아세톤을 제거 한 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/ CH_2Cl_2 = 5 / 1)로 분리하여 1-(Hexyloxy)-2-methoxybenzene (29 g, 88 %)을 얻었다.

[509] 1H NMR ($CDCl_3$, 300MHz) δ 6.88-6.82 (m, 4H, ArH), 3.99 (t, 2H, $ArOCH_2$), 3.80 (s, 3H, OCH_3) 1.83-1.76 (m, 2H, CH_2), 1.47-1.29 (m, 6H, CH_2), 0.91-0.88 (m, 3H, CH_3); MS m/z 208 (M^+)

[510] 2,6,10Trimethoxy-3,7,11tris(hexyloxy)triphenylene의 합성

[511] 1-(Hexyloxy)-2-methoxybenzene (29 g, 0.14 mol)을 디클로로메탄 (1 L)에 녹인 후 $FeCl_3$ (68 g, 0.42 mol)을 적가한다. 24시간 반응 진행 후 메탄올로 반응을 종료시킨다. 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/ CH_2Cl_2 = 2/3)로 분리하여 흰색 고체 (5.5 g, Yield 19 %)를 얻었다.

[512] 1H NMR ($CDCl_3$, 500MHz) δ 7.76 (d, 2H, ArH), 4.23 (t, 2H, $ArOCH_2$), 4.07 (s, 3H, OCH_3), 1.98-1.92 (m, 2H, CH_2), 1.58-1.52 (m, 2H, CH_2), 1.43-1.30 (m, 4H, CH_2), 0.93-0.86 (m, 3H, CH_3); MS m/z 618 (M^+)

[513]

[514] 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-tris(hexyloxy)triphenylene의 합성

[515] 2,6,10-Trimethoxy-3,7,11-tris(hexyloxy)triphenylene (0.5 g, 0.8 mmol)을 THF (200 mL)에 녹인 후 질소기체 하에서 0.5M 리튬 다이페닐포스핀 (6.5 mL, 3.2 mmol)을 첨가한다. 12 시간 반응 진행 후 2M 염산 수용액과 디클로로메탄으로 유기층을 추출한다. 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/ CH_2Cl_2 = 1/5)로 분리하여 흰색 고체 (434 mg, 94 %)를 얻었다.

- [516] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ = 7.93 (s, 3H, ArH), 7.65 (s, 3H, ArH), 5.82 (s, 3H, ArOH), 4.25 (t, 6H, ArOCH_2), 1.96 (m, 6H, CH_2), 1.53 (m, 6H, CH_2), 1.41-1.36 (m, 12H, CH_2), 0.96 (t, 9H, CH_3); MS m/z 576 (M^+)
- [517] 2,6,10-Tris(trifluoromethanesulfonyl)-3,7,11-tris(hexyloxy)triphenylene의 합성
- [518] 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-tris(hexyloxy)triphenylene (1.0 g, 1.7 mmol)을 피리딘 (15 mL)에 녹인다. 0 °C에서 trifluoromethanesulfonic anhydride (1.5 mL, 1.7 mmol)을 적가하고 24시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/ CHCl_3 = 2/1)로 분리하여 노란색 고체 (1.6 g, 92 %)를 얻었다.
- [519] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ 8.30 (s, 1H, ArH), 8.15 (d, 2H, ArH), 7.92 (d, 2H, ArH), 7.85 (s, 1H, ArH), 4.38 (m, 6H, ArOCH_2), 1.95 (m, 6H, CH_2), 1.53 (m, 6H, CH_2), 1.41-1.34 (m, 12H, CH_2), 0.95 (t, 9H, CH_3); MS m/z 972 (M^+)
- [520] 2,6,10-Tris(hexyloxy)triphenylene의 합성
- [521] 2,6,10-Tris(trifluoromethanesulfonyl)-3,7,11-tris(hexyloxy)triphenylene (0.5 g, 0.52 mmol), palladium(II) acetate (10 mg, 0.046 mmol), triphenylphosphine (30 mg, 0.115 mmol)에 DMF (10 mL), formic acid (0.1 mL, 3.09 mmol)을 넣고 질소분위기 하에서 24시간 동안 60 °C에서 교반한다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/ CH_2Cl_2 = 1/5)로 분리하여 노란색 고체 (275 mg, 99 %)를 얻었다.
- [522] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ 8.40-8.33 (m, 1H, ArH), 7.90 (m, 1H, ArH), 7.25-7.20 (m, 1H, ArH), 4.15 (t, 2H, ArOCH_2), 1.90 (m, 2H, CH_2), 1.50 (m, 2H, CH_2), 1.41-1.36 (m, 4H, CH_2), 0.93 (t, 3H, CH_3); MS m/z 528 (M^+)
- [523] 2,6,10-Tribromo-3,7,11-tris(hexyloxy)triphenylene의 합성
- [524] 2,6,10-Tris(hexyloxy)triphenylene (2.5 g, 4.73 mmol)을 디클로로메탄 (50 mL)에 녹인 후 0 °C에서 브롬 (65 mL, 14.92 mmol)을 적가한다. 2시간 후 sodium thiosulfate 수용액으로 반응 종결 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/ CH_2Cl_2 = 1/1)로 분리하여 노란색 고체 (3.6 g, 99%)를 얻었다.
- [525] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ 8.50 (s, 3H, ArH), 7.62(s, 3H, ArH), 4.25 (t, 6H, ArOCH_2), 1.96 (t, 6H, CH_2), 1.66-1.60 (m, 6H, CH_2), 1.43-1.39 (m, 12H, CH_2), 0.95 (t, 9H, CH_3); MS m/z 764 (M^+)
- [526] 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-tribromotriphenylene의 합성
- [527] 2,6,10-Tribromo-3,7,11-tris(hexyloxy)triphenylene (0.5 g 0.65 mmol)을 디클로로메탄 (10 mL)에 녹인다. 질소기체 하 -75 °C에서 BBr_3 (2.2 mL, 24.1 mmol)를 디클로로메탄 (10 mL)에 묶힌 용액을 적가 한다. 24시간 후 얼음물로 반응을 종결 시킨 후 생성된 고체를 여과하여 흰색 화합물을 얻었다 (268 mg, 80 %).
- [528] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ 11.0 (s, 3H, ArOH), 8.60 (s, 3H, ArH), 7.90 (s, 3H,

ArH); MS m/z 512 (M⁺)

- [529] 3,7,11-tribromo-2,6,10-tris(4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy)triphenylene의 합성
- [530] 4-(6-(Acryloyloxy)hexyloxy)benzoic acid (0.65 g, 2.21 mmol)을 DME (30 mL)와 트리에칠아민 (0.77 mL, 5.52 mmol)에 녹힌 후 0°C에서 methansulfonyl chloride (0.2 mL, 2.42 mmol)을 질소 분위기 하에서 적가한다. 3시간 후 상온으로 온도를 올려 4-디메칠아미노피리딘 (0.28 g, 0.23 mmol)과 2,6,10-trihydroxy-3,7,11-tribromotriphenylene (0.24 g, 0.46 mmol)을 첨가한다. 24시간 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매 제거 후 판 크로마토그래피 (실리카, CH₂Cl₂/MeOH = 60/1)로 분리하여 노란색 고체 (319 mg, 58%)를 얻었다.
- [531] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 8.62 (s, 3H, ArH), 8.44 (s, 3H, ArH), 8.22 (d, 6H, ArH), 6.90 (d, 6H, ArH), 6.45-6.37 (m, 3H, OAcr), 6.19-6.10 (m, 3H, OAcr), 5.85-5.81 (m, 3H, OAcr), 4.20 (t, 6H, ArOCH₂), 4.06 (t, 6H, ArOCH₂), 1.90-1.82 (m, 8H, CH₂), 1.76-1.66 (m, 6H, CH₂), 1.55-1.50 (m, 10H, CH₂) ; MS m/z 1336 (M⁺)
- [532] 1-Ethynyl-4-hexylbenzene의 합성
- [533] 1-Hexyl-4-iodobenzene (2 g, 6.94 mmol)을 THF (30 mL)와 트리에칠아민 (30 mL)에 녹힌 후 상온에서 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.28 g, 0.69 mmol), PPh₃ (91 mg, 0.35 mmol), CuI (0.13 g, 0.69 mmol)을 순서대로 첨가한 후 10분 동안 degassing 해준다. 90°C에서 ethynyltrimethylsilane (1.2 mL, 0.83 mmol)을 THF (10 mL)에 녹혀 적가 해준다. 12시간 후 용매 제거 후 판 크로마토그래피 (실리카, hexane)로 분리하여 중간체 노란색 액체 (1.5 g, 85%)를 얻었다. [(4-hexylphenyl)ethynyl]trimethylsilane (1.5 g, 5.81 mmol)을 THF (10 mL)와 MeOH (10 mL)에 녹혀 상온에서 K₂CO₃ (0.88 g, 6.39 mmol)에 첨가한다. 3시간 후 용매 제거 후 디클로로메탄으로 추출한다. 노란색 액체 (1 g, 95 %)를 얻었다.
- [534] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 7.39-7.37 (m, 2H, ArH), 7.11-7.08 (m, 2H, ArH), 2.95 (s, 1H, C≡C), 2.59-2.54 (m, 2H, CH₂), 1.61-1.52 (m, 2H, CH₂), 1.34-1.25 (m, 6H, CH₂), 0.89-0.84 (m, 3H, CH₃) ; MS m/z 186 (M⁺)
- [535] 3,7,11-tris(4hexylphenylethynyl)-2,6,10-tris(4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy)triphenylene의 합성
- [536] 3,7,11-Tribromo-2,6,10-tris(4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy)-triphenylene (0.90 g, 0.67 mmol)을 THF (25 mL)와 트리에칠아민 (20 mL)에 녹힌 후 상온에서 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (165 mg, 0.41 mmol), PPh₃ (53 mg, 0.20 mmol), CuI (78 mg, 0.41 mmol)을 순서대로 첨가한 후 30분 동안 degassing 해준다. 90°C에서 1-ethynyl-4-hexylbenzene (447 mg, 2.43 mmol)을 THF (10 mL)에 녹혀 3시간 동안 dropping 해준다. 12시간 후 용매 제거 후 판 크로마토그래피 (실리카, hexane/EA = 1/1)로 분리하여 흰색 고체(707 g, 50%)를 얻었다.
- [537] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 8.80-8.79 (d, 2H, ArH), 8.61 (s, 3H, ArH), 8.45 (s, 3H, ArH), 7.23-7.16 (m, 6H, ArH), 7.07-6.93 (d, 16H, ArH), 6.44-6.39 (m, 3H, OAcr),

6.18-6.10 (m, 3H, OAc), 5.85-5.82 (m, 3H, OAc), 4.20 (t, 6H, ArOCH₂), 4.08 (t, 6H, OCH₂), 2.57 (t, 6H, CH₂), 1.87-1.72 (m, 12H, CH₂), 1.55 (m, 20H, CH₂), 1.29-1.25 (m, 16H, CH₂), 0.87 (t, 9H, CH₃) ; MS m/z 1675 (M+Na)

[538]

[539] [실시예2] 아세틸렌 포함 비대칭형 원반형 반응성 메조젠

3,6,11-tris(4-hexylphenylethynyl)-2,7,10-tris(4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy)-triphenylene의 합성

[540] 2-Hexyloxyphenol의 합성

[541] 카테콜 (50 g, 0.45 mol)을 아세톤 (1 L)에 녹인 후, K₂CO₃ (250 g, 1.81 mol)을 첨가하여 30분 동안 교반한다. 1-브로모헥산 (95.6 mL, 0.68 mol)을 적가 한 후 질소분위기 하에서 24 시간 동안 환류한다. 반응 종료 후 아세톤을 제거하고 디클로로메탄으로 추출한다. 용매를 제거한 후 관크로마토그래피 (실리카, hexane/CH₂Cl₂ = 5/1)로 분리하여 무색의 오일 2-헥실옥시페놀 (25 g, 수득율 28 %)을 얻었다.

[542] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 6.93-6.89 (m, 1H, ArH), 6.85-6.77 (m, 3H, ArH), 5.76 (s, 1H, ArOH) 3.99 (t, 2H, ArOCH₂), 1.80-1.71 (m, 2H, CH₂), 1.46-1.26 (m, 6H, CH₂), 0.91 (m, 3H, CH₃); MS m/z 194 (M⁺)

[543] 2,7,10-Trihydroxy-3,6,11-tris(hexyloxy)triphenylene의 합성

[544] 2-헥실옥시페놀 (2 g, 0.01 mol)을 디클로로메탄 (250 mL)에 녹인 후 FeCl₃ (5 g, 0.03 mol)을 첨가한다. 24 시간 반응 진행 후 메탄올로 종료시킨다. 3시간 후 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/CH₂Cl₂ = 1/5)로 분리하여 흰색 고체를 얻었다 (0.8 g, 수득율 13%).

[545] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ = 7.93 (d, 3H, ArH), 7.78 (s, 1H, ArH), 7.73 (d, 2H, ArH), 5.88-5.85 (m, 3H, ArOH), 4.31-4.23 (m, 6H, ArOCH₂), 1.97-1.91 (m, 6H, CH₂), 1.57-1.54 (m, 6H, CH₂), 1.40-1.38 (m, 12H, CH₂), 0.94 (m, 9H, CH₃); MS m/z 576 (M⁺)

[546] 2,7,10-Tris(trifluoromethanesulfonyl)-3,6,11-tris(hexyloxy)triphenylene의 합성

[547] 2,7,10-Trihydroxy-3,6,11-tris(hexyloxy)triphenylene (0.7 g, 0.001 mol)을 피리딘 (10 mL)에 녹인다. 0 °C에서 trifluoromethanesulfonic anhydride (1.2 mL, 0.007 mol)을 적가하고 24시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/CHCl₃ = 2/1)로 분리하여 노란색 고체 (1.1 g, 94 %)를 얻었다.

[548] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 8.27 (s, 1H, ArH), 8.15 (d, 2H, ArH), 7.91 (d, 2H, ArH), 7.81 (s, 1H, ArH), 4.33-4.28 (m, 6H, ArOCH₂), 2.00-1.95 (m, 6H, CH₂), 1.62-1.61 (m, 6H, CH₂), 1.43-1.38 (m, 12H, CH₂), 0.94 (m, 9H, CH₃); MS m/z 972 (M⁺)

[549] 2,7,10-Tris(hexyloxy)triphenylene의 합성

[550] 2,7,10-Tris(trifluoromethanesulfonyl)-3,6,11-tris(hexyloxy)triphenylene (0.5 g, 0.52

mmol), palladium(II) acetate (10 mg, 0.046 mmol), triphenylphosphine (30 mg, 0.115 mmol)에 DMF (10 mL), formic acid (0.1 mL, 3.09 mmol)을 넣고 질소분위기 하에서 24시간 동안 60 °C에서 교반한다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/CH₂Cl₃=1/5)로 분리하여 노란색 고체 (270 mg, 99 %)를 얻었다.

[551] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 8.46-8.37 (m, 1H, ArH), 7.93-7.90 (m, 1H, ArH), 7.24-7.14 (m, 1H, ArH), 4.18-4.12 (m, 2H, ArOCH₂), 1.92-1.82 (m, 2H, CH₂), 1.54 (m, 2H, CH₂), 1.41-1.37 (m, 4H, CH₂), 0.95-0.91 (m, 3H, CH₃); MS m/z 528 (M⁺)

[552] 2,7,10-Tribromo-3,6,11-tris(hexyloxy)triphenylene의 합성

[553] 2,7,10-Tris(hexyloxy)triphenylene (0.24 g, 0.45 mmol)을 디클로로메탄 (10 mL)에 녹인 후 0 °C에서 브롬 (7.7 mL, 1.49 mmol)을 적가한다. 2시간 후 sodium thiosulfate 수용액으로 반응 종결 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, hexane/CH₂Cl₂=1/1)로 분리하여 노란색 고체 (345 mg, 99%)를 얻었다.

[554] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 8.53 (s, 1H, ArH), 8.49 (d, 2H, ArH), 7.69(d, 2H, ArH), 7.62 (m, 1H, ArH), 4.27-4.20 (m, 6H, ArOCH₂), 1.99-1.94 (m, 6H, CH₂), 1.64-1.60 (m, 6H, CH₂), 1.42-1.40 (m, 12H, CH₂), 0.97-0.92 (m, 9H, CH₃); MS m/z 764 (M⁺)

[555] 2,7,10-Trihydroxy-3,6,11-tribromotriphenylene의 합성

[556] 2,7,10-Tribromo-3,6,11-tris(hexyloxy)triphenylene (0.62 g 0.81 mmol)을 디클로로메탄 (10 mL)에 녹인다. 질소기체 하 -75 °C에서 BBr₃ (2.3 mL, 24.3 mmol)를 디클로로메탄 (10 mL)에 묶힌 후 적가 한다. 24시간 후 얼음물로 반응을 종결 시킨 후 생성된 고체를 여과하여 흰색 화합물을 얻었다 (297 mg, 72 %).

[557] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 10.96 (s, 1H, ArOH), 10.77 (s, 1H, ArOH), 10.50 (s, 1H, ArOH), 8.81-8.87 (d, 2H, ArH), 8.48 (s, 1H, ArH), 7.93-7.88 (t, 3H, ArH); MS m/z 512 (M⁺)

[558] 3,6,11-tribromo-2,7,10-tris(4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy)triphenylene의 합성

[559] 4-(6-(Acryloyloxy)hexyloxy)benzoic acid (0.65 g, 2.21 mmol)을 DME (30 mL)와 트리에틸아민 (0.77 mL, 5.52 mmol)에 묶힌 후 0 °C에서 methansulfonyl chloride (0.2 mL, 2.42 mmol)을 질소 분위기 하에서 적가한다. 3시간 후 상온으로 온도를 올려 4-디메틸아미노피리딘 (0.28 g, 0.23 mmol)과

2,7,10-trihydroxy-3,6,11-tribromotriphenylene (0.24 g, 0.46 mmol)을 첨가한다. 24시간 후 디클로로메탄으로 추출한다. 용매 제거 후 관 크로마토그래피 (실리카, CH₂Cl₂/MeOH = 60/1)로 분리하여 노란색 고체(0.38 g, 69%)를 얻었다.

[560] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 8.64-8.60 (d, 2H, ArH), 8.39 (s, 1H, ArH), 8.28-8.12 (m, 8H, ArH), 8.03 (s, 1H, ArH), 6.98-6.88 (m, 6H, ArH), 6.45-6.37 (m, 3H, OAcr), 6.18-6.08 (m, 3H, OAcr), 5.85-5.82 (m, 3H, OAcr), 4.22-4.16 (m, 6H, ArOCH₂),

4.08-4.02 (m, 6H, ArOCH₂), 1.87-1.83 (m, 8H, CH₂), 1.77-1.70 (m, 6H, CH₂), 1.55-1.51 (m, 10H, CH₂) ; MS m/z 1336 (M⁺)

[561] **3,6,11-tris(4-hexylphenylethynyl)-2,7,10-tris(4-(6-acryloyloxyhexyloxy)-benzoyloxy)triphenylene의 합성**

[562] 3,6,11-Tribromo-2,7,10-tris(4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy)-triphenylene (0.77 g, 0.57 mmol)을 THF (20 mL)와 트리에칠아민 (20 mL)에 녹힌 후 상온에서 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.14 g, 0.35 mmol), PPh₃ (45 mg, 0.17 mmol), CuI (66 mg, 0.35 mmol)을 순서대로 첨가한 후 30분 동안 degassing 해준다. 90°C에서 1-ethynyl-4-hexylbenzene(0.38 g, 2.07 mmol)을 THF (10 mL)에 녹혀 3시간 동안 dropping 해준다. 12시간 후 용매 제거 후 판 크로마토그래피 (실리카, hexane/EA = 1/1)로 분리하여 흰색 고체(0.6 g, 49%)를 얻었다.

[563] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ 8.80-8.79 (d, 2H, ArH), 8.64 (m, 1H, ArH), 8.47 (m, 1H, ArH), 8.38 (m, 1H, ArH), 8.33-8.23 (m, 7H, ArH), 7.23-7.16 (m, 6H, ArH), 7.07-6.93 (m, 12H, ArH), 6.45-6.38 (m, 3H, OAcr), 6.18-6.08 (m, 3H, OAcr), 5.85-5.81 (m, 3H, OAcr), 4.23-4.17 (m, 6H, ArOCH₂), 4.10-4.01 (m, 6H, OCH₂), 2.59-2.51 (m, 6H, CH₂), 1.87-1.72 (m, 12H, CH₂), 1.55 (m, 20H, CH₂), 1.291.25 (m, 16H, CH₂), 0.880.86 (m, 9H, CH₃) ; MS m/z 1675 (M+Na)

[564]

[565] **[실시예3] 실시예 2를 통해 제조한 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠을 포함하는 필름 제조**

[566] ITO유리기판, 유리기판 혹은 고분자 필름 기판에 배향막을 코팅하고 1회 러빙을 하였다. 러빙된 배향막 위에 실시예 2를 통해 제조한 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물을 사용하여 1000 nm 두께 필름 제조시 anisole에 실시예 2 화합물 24wt%, 250 nm 두께 필름 제조시 anisole에 실시예 2 화합물 7wt% 를 녹인 액정 용액을 제조하였다. 이 액정 용액에 광개시제로서 3-{4-[2,4-bis(trichloromethyl)-s-triazine-6-yl]phenylthio}propionic acid (아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물에 대해 3wt%)을 첨가한 혼합액을 스핀코팅(1500 rpm, 30 초)한 후, 140 °C 온도에서 10분 동안 유지하였다. 이후, 365 nm의 파장에서 0.01~2 J/cm²의 자외선을 조사하여 광경화시켜 필름을 제조하였다.

[567]

[568] **[비교예] 아세틸렌이 포함되어 있지 않은 트리페닐렌계 반응성 메조젠을 포함하는 필름 제조**

[569] 제조예 2의 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물 대신 아세틸렌이 포함되어 있지 않은 트리페닐렌계 반응성 메조젠(2,3,6,7,10,11-hexakis[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]triphenylene)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 필름을 제조하였다.

[570]

- [571] 실시예 2를 통해 합성한 배향 전 액정 화합물은 편광 광학현미경하에서 액정이 갖는 상을 확인 할 수 있으며, 배향 후 실시예 3과 같이 필름화를 하면 도 1의 편광 광학현미경 사진과 같이, 필름이 편광자 사이에 0도와 45도로 위치할 때 각각 검정색과 흰색의 단일상을 보임을 확인 할 수 있었다.
- [572] 실시예 3으로부터 얻어진 보상필름의 위상차를 측정하기 위해 도 2와 같이 PEM 장비를 이용하였다. 90° 직교된 편광자와 분석자 사이에 액정의 배향 방향이 편광자와 분석자의 편광축에 각각 45°가 되도록 고정시킨 다음, 평면상에서 360°회전시켜 빛의 투과도를 전압 변화량으로 측정하였다. 이 실험을 5회 반복하였다.
- [573] 그리고 이것을 도 2와 같이 위상차로 환산하여 액정의 두께로 나누어 복굴절율을 계산하여 하기 표 1에 나타내었으며, 표 1에서 보이는 바와 같이 실시예 2에 의해 합성된 아세틸렌 함유 반응성 메조겐을 이용하여 실시예 3에 의해 제조된 필름의 복굴절율값은 0.15 ~ 0.18의 고 복굴절률 값을 나타내었다. 이 값은 비교예의 아세틸렌을 함유하지 않는 트리페닐렌계 반응성 메조겐을 이용한 필름의 복굴절율인 0.10보다 큰 값이다.

[574] 표 1

[Table 1]

Retardation(nm)	149	40
LC thickness(μm)	1.0	0.26
Birefringence(Δn)	0.15	0.16

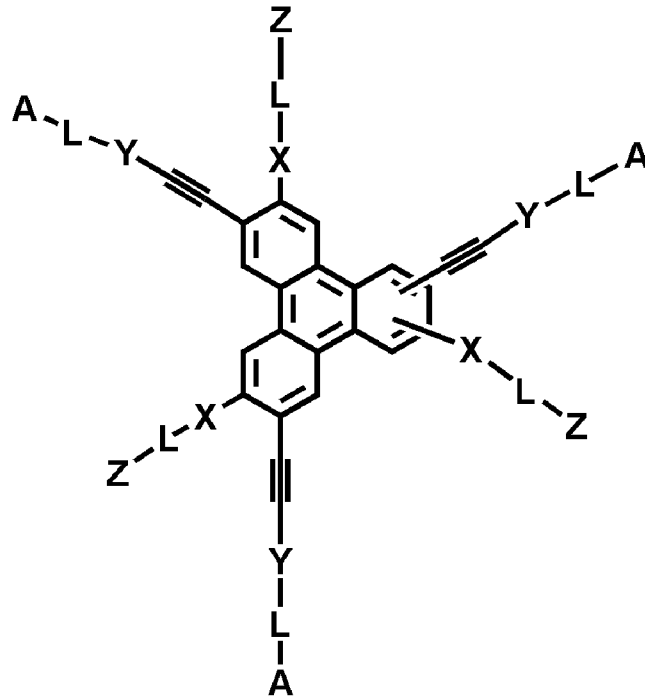
- [575] 이와 같은 결과에 근거하여, 리타레이션값(retardation = 복굴절율 x 필름의 두께)으로 비교하여 보면 일정한 리타레이션값을 갖는다면 비교예보다 본 발명에 따른 보상필름의 복굴절율이 높기 때문에 상대적으로 필름의 두께를 얇게 할 수 있는 장점이 있어 필름을 박막으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물.

[화학식 1]



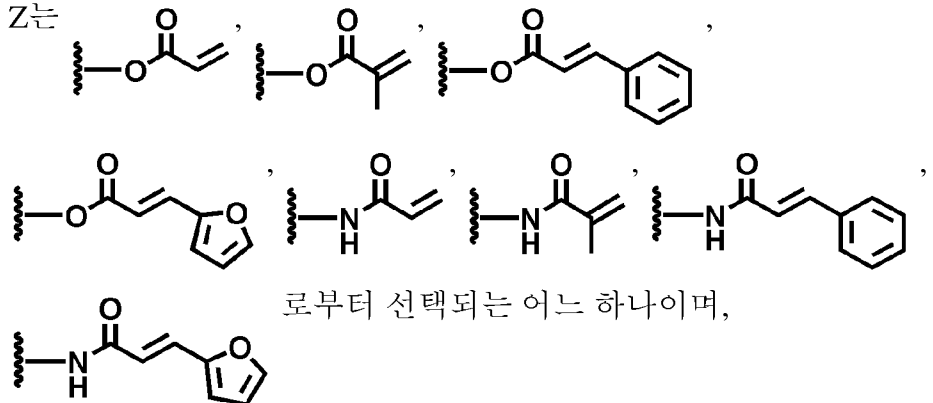
[상기 화학식 1에서,

X는 O, NH, S중에서 선택되는 어느 하나이며,

L은 -R-, -C(=O)-R-, -C(=O)-Ar-OR- 및 -C(=O)-Ar-NH-R-로부터 선택되며,

Y는 -CH₂-, -Ar-, -Ar-O-, -Ar-S-, -Ar-NH-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -C(=O)-Ar-, -C(=O)-Ar-O-, -C(=O)-Ar-S-, -C(=O)-Ar-NH-, -Ar-C(=O)-, -Ar-C(=O)-O-, -Ar-C(=O)-S-, -Ar-C(=O)-NH-로부터 선택되며,

Z는



로부터 선택되는 어느 하나이며,

A는 -R', -C(=O)R', -R'-Z로부터 선택되는 어느 하나이며, 상기 R은

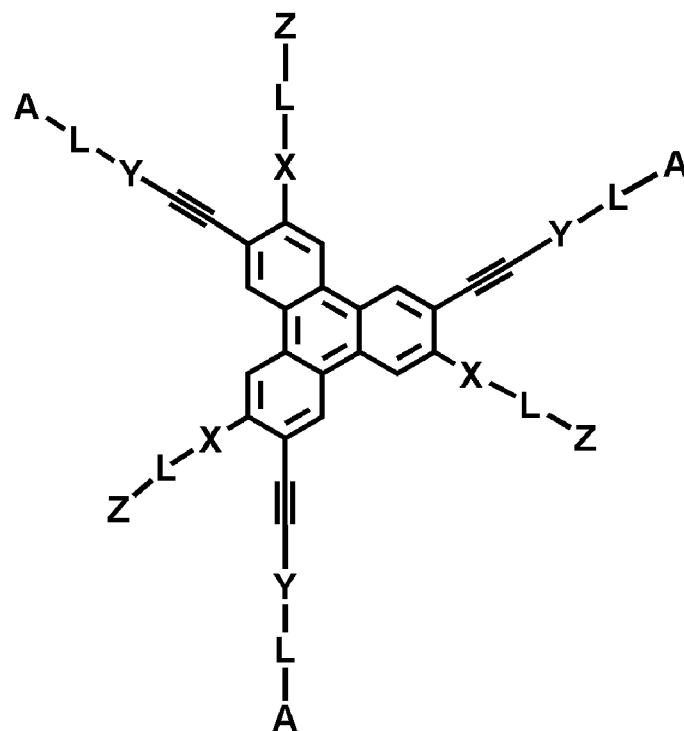
[청구항 2]

C_1-C_{20} 알킬렌이고, Ar는 C_6-C_{30} 아릴렌이며, R'은 C_1-C_{20} 알킬이다.]

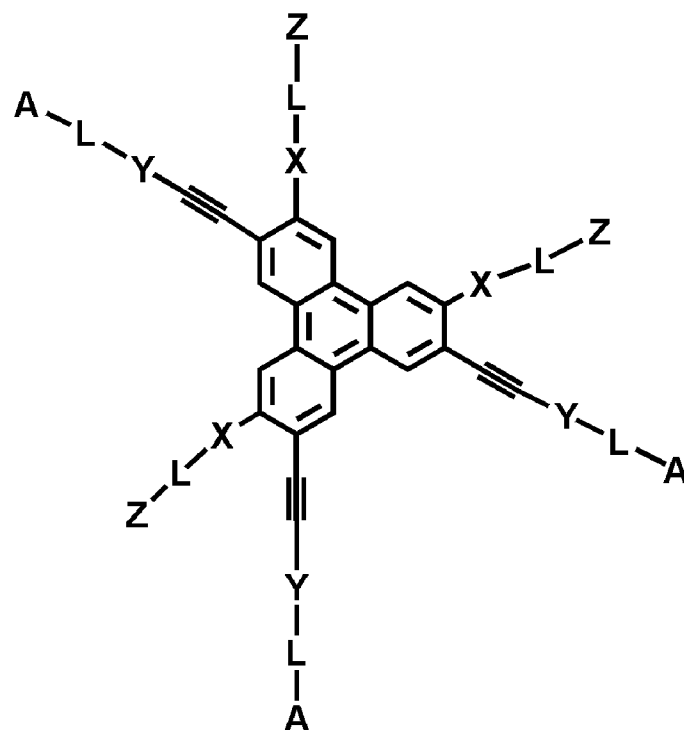
제 1항에 있어서,

화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 아세틸렌 함유
트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물.

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 또는 화학식 3에 있어서, X, Y, L, Z, A의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.]

[청구항 3]

제 1항에 있어서,

상기 R은 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₁₂ 알킬렌기이고, Ar는 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 벤조피레닐렌, 피레닐렌, 페난트릴렌 또는 플루오레닐렌인 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물.

[청구항 4]

제 1항 내지 제 3항중 어느 한 항에 따른 아세틸렌 함유 트리페닐렌계 반응성 메조젠 화합물을 포함하는 액정 조성물.

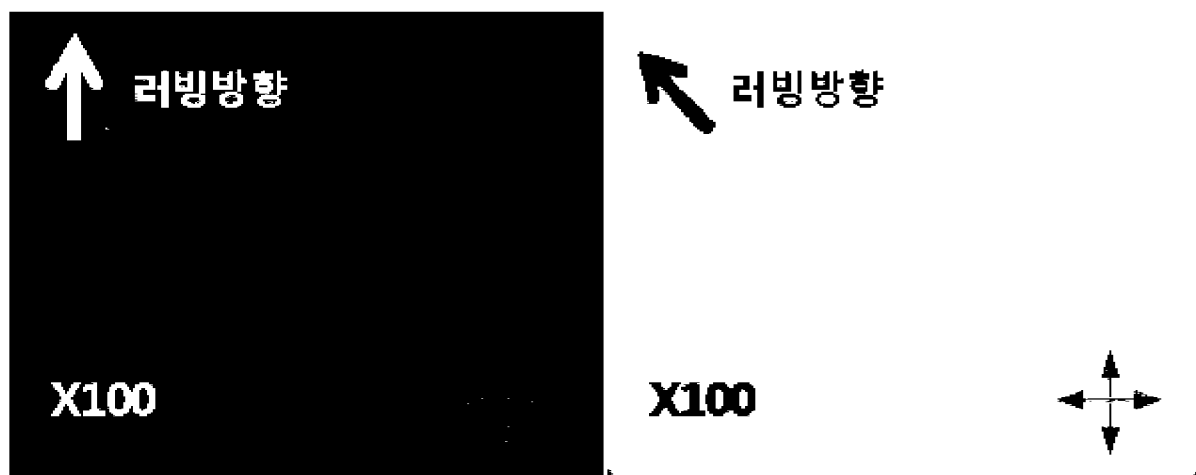
[청구항 5]

제 4항의 액정 조성물을 포함하여 제조되는 보상필름.

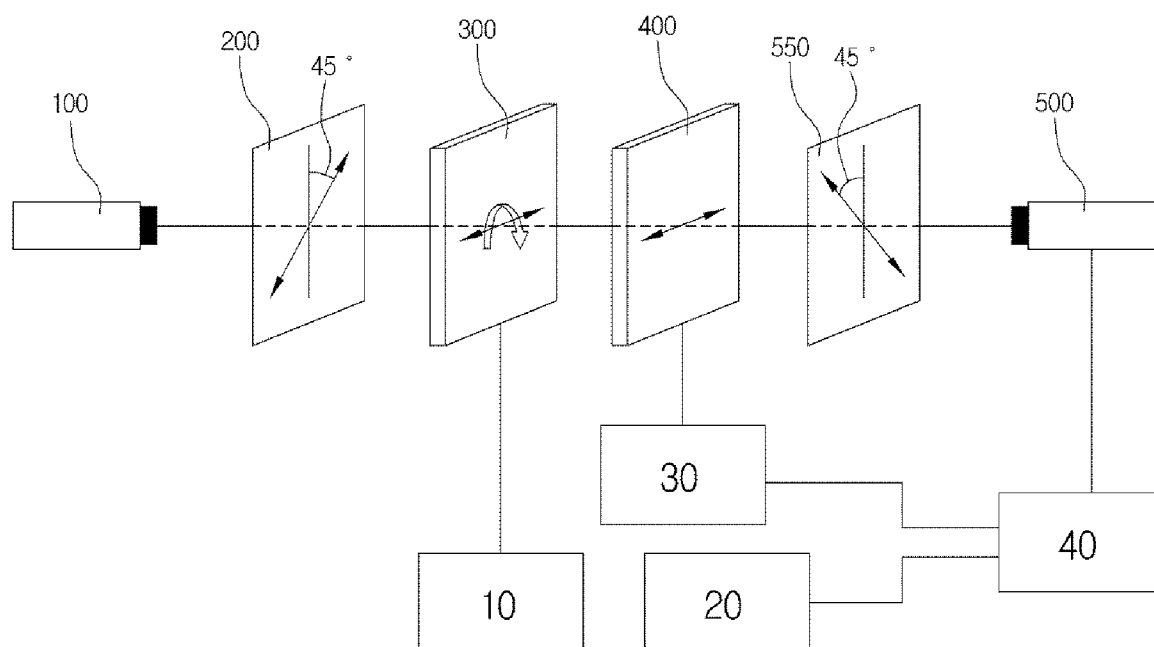
[청구항 6]

제 5항의 보상필름을 구비하는 액정표시장치.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

