

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 3 月 9 日(09.03.2017)



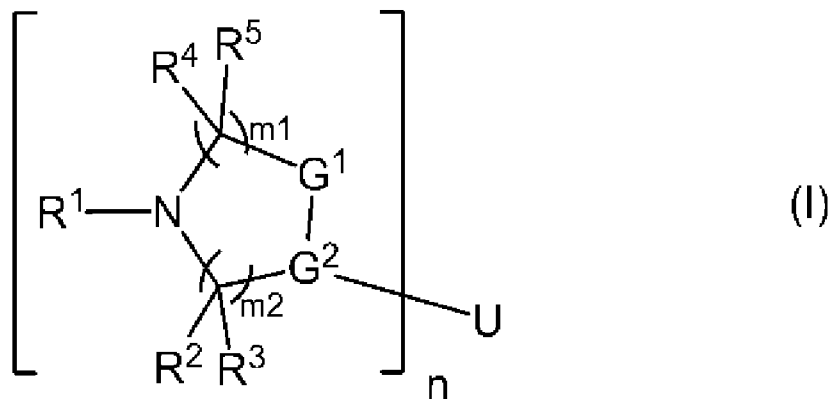
(10) 国際公開番号

WO 2017/038552 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 207/08 (2006.01) C07D 207/46 (2006.01)
C07D 207/16 (2006.01) C09K 19/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074474
- (22) 国際出願日: 2016 年 8 月 23 日(23.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-174809 2015 年 9 月 4 日(04.09.2015) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青木 良夫(AOKI Yoshio); 〒3628577 埼玉
県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D
I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 細野
礼貴(HOSONO Ayaki); 〒3628577 埼玉県北足立郡
伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会
社 埼玉工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C
株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, 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,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
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, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: STABILIZER COMPOUND, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, AND DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 安定剤化合物、液晶組成物および表示素子



(57) Abstract: The present invention provides a compound represented by general formula (I). The compound pertaining to the present invention prevents degradation of a liquid crystal composition by light, has high compatibility with a liquid crystal composition, and does not compromise the storage stability of a liquid crystal composition, and is therefore useful as a constituent member of a liquid crystal composition. A liquid crystal composition and liquid crystal display element containing this compound exhibit UV-resistant properties and have high VHR, and a liquid crystal display element is therefore obtained which has excellent display quality and in which display defects such as ghosting or uneven display do not occur or are suppressed.

(57) 要約: 本発明は、一般式 (I) で表される化合物を提供する。本発明に係る化合物は、液晶組成物の光による劣化を防止し、液晶組成物との相溶性が高く、液晶組成物の保存安定性を損なうことがないため、液晶組成物の構成部材として有用である。本願発明の化合物を含有する液晶組成物および液晶表示素子は、耐UV性が発現し、高いVHRを有するため、焼き付きや表示ムラ等の表示不良が発生しない又は抑制された、表示品位の優れた液晶表示素子を得られる。

WO 2017/038552 A1

明 細 書

発明の名称：安定剤化合物、液晶組成物および表示素子

技術分野

[0001] 本発明は安定剤化合物に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、糧用各種電気機器、各種測定機器、自動車用パネル、ワードプロセッサ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ、時計、広告表示板等に用いられている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN（捩れネマチック）型、STN（超捩れネマチック）型、DS（動的光散乱）型、GH（ゲスト・ホスト）型、IPS（インプレーンスイッチング）型、OCB（光学補償複屈折）型、ECB（電圧制御複屈折型）、VA（垂直配向）型、及びCSH（カラースーパーホメオトロピック）型等を挙げることができる。また駆動方式としてもスタティック駆動、マルチプレックス駆動、単純マトリックス方式、TFT（薄膜トランジスタ）及びTFD（薄膜ダイオード）等により駆動されるアクティブマトリックス（AM）方式を挙げることができる。

[0003] これらの中で特にAM駆動によるIPS型及VA型等の表示方式は、高速で高視野角の溶融される表示素子、例えばテレビ等の用途に使用されている。

[0004] これらの表示方式に用いられるネマチック液晶組成物には、低電圧駆動、高速応答及び広い動作温度範囲が要求される。すなわち、 $\Delta\epsilon$ の絶対値が大きく、粘度（ η ）が低く、高いネマチック相－等方性液体相転移温度（ T_{ni} ）が要求されている。また、屈折率異方性（ Δn ）とセルギャップ（ d ）との積である $\Delta n \times d$ の設定から、液晶組成物の Δn をセルギャップに合わせて適当な範囲に調節する必要がある。加えて液晶表示素子をテレビ等へ応用する場合においては高速応答性が重視されるため、粘度（ η ）が低く、 γ_1 の小さい液晶組成物が要求される。

[0005] これら液晶組成物の物性における要求に加え、液晶表示素子に用いられる液晶組成物は、水分、空気、熱、光などの外的刺激に対して安定であることが求められる。外的刺激に対する安定性が損なわれると、液晶表示素子に焼き付きや表示ムラ等の表示不良が発生してしまう。焼き付きや表示ムラ等の表示不良が発生しない、又は発生し難い液晶組成物及び液晶表示素子を得るためには、電圧保持率（VHR）が高いことが必須であると考えられており、そのために、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤又は光安定剤を液晶組成物に添加することで、VHRを高く維持することができることが知られている（特許文献1～3参照）。

[0006] 以上のことから、液晶組成物の物性における要求を満たしつつ、高いVHRを達成する液晶組成物が求められており、これを達成するにあたり、VHR低下を抑制する新規の酸化防止剤、紫外線吸収剤又は光安定剤が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-256267号

特許文献2：特表2014-505745号

特許文献3：特表2014-505746号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

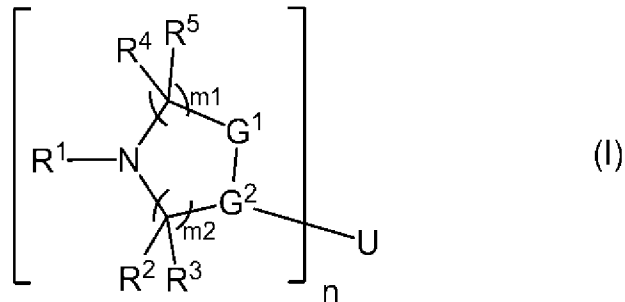
[0008] 本願発明が解決しようとする課題は、液晶組成物に添加することにより液晶組成物の劣化を防止し、液晶組成物との相溶性が高く、液晶組成物の保存安定性を損なうことのない化合物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本願発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本願発明の完成に至った。

すなわち、本発明は、一般式（I）

[0010] [化1]

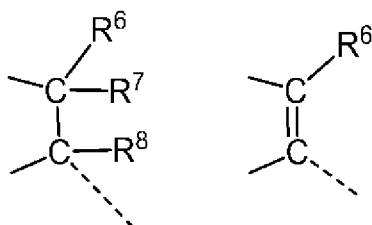


[0011] (式中、 R^1 は、水素原子、水酸基、 $-O-$ 、又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する1個又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ で、 R^1 に隣接する窒素原子に直接結合しない $-CH_2-$ は、それぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、トランス1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基又はナフタレン-2,6-ジイル基に置換されてもよく、 R^1 中の1個又は2個以上の水素原子はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子又はシアノ基で置換されていてもよく、

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表すが、環構造中に存在する窒素原子に直接結合する炭素原子に結合する R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はアルキル基を表し、 R^2 と R^3 及び／又は R^4 と R^5 がアルキル基を表す場合、該 R^2 と R^3 及び／又は R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成してもよく、

$-G^1-G^2-$ は

[0012] [化2]



[0013] (式中、破線は一般式 (I) 中の U への結合を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子、水酸基又は炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、トランス 1, 4-シクロヘキシレン基、1, 4-フェニレン基又はナフタレン-2, 6-ジイル基で置換されてもよく、アルキル基の 1 個又は 2 個以上の水素原子はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。)

で表される基であり、

U は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基又は 1 ～ 10 価の有機基を表すが、U の価数は n が表す数と同じ数であり、

m_1 及び m_2 はそれぞれ独立して 0 ～ 3 の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は 1, 2, 4 ～ 6 の整数を表し、

n は 1 ～ 10 の整数を表すが、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m^1 、 m^2 及び G^1-G^2- が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

で表される化合物を提供し、併せて当該化合物を含有する組成物及び表示素子を提供する。

発明の効果

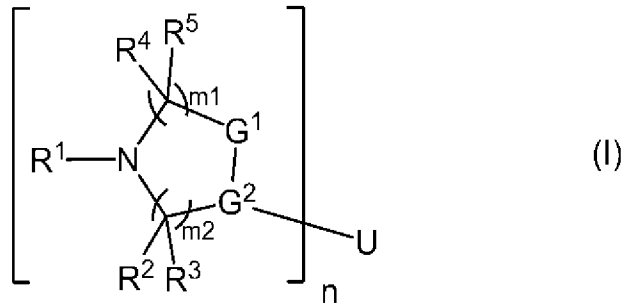
[0014] 本発明に係る化合物は、液晶組成物の光による劣化を防止し、液晶組成物との相溶性が高く、液晶組成物の保存安定性を損なうことがないため、液晶組成物の構成部材として有用である。本願発明の化合物を含有する液晶組成物および液晶表示素子は、耐 UV 性が発現し、高い VHR を有するため、焼き付きや表示ムラ等の表示不良が発生しない又は抑制された、表示品位の優れ

た液晶表示素子を得られる。

発明を実施するための形態

[0015] 本願発明における液晶組成物は、一般式（I）で表される化合物を1種又は2種以上含有する。

[0016] [化3]



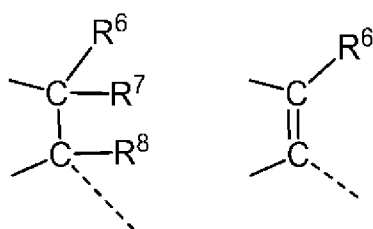
[0017] 一般式（I）において、 R^1 は液晶組成物との相溶性の観点から、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基又は炭素原子数2～20のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数1～12のアルコキシ基又は炭素原子数3～12のアルケニル基であることがより好ましい。アルキル基、アルコキシ基又はアルケニル基は直鎖状又は分子状であることが好ましく、直鎖状であることが好ましい。製造の簡便さから、水素原子又は炭素原子数1～5の直鎖状のアルキル基であることが特に好ましい。また、光劣化防止能を高めるには水素原子又は水酸基であることが好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

[0018] R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 のうち、環構造中に存在する窒素原子に直接結合する炭素原子に結合する R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数1～4のアルキル基であることが好ましく、原料の入手の容易さ及び化合物の安定性の観点からメチル基であることが特に好ましい。また、製造時に混入する極性不純物の除去を容易にするためには R^2 と R^3 及び／又は R^4 と R^5 は互いに結合して環構造を形成することが好ましい。 $m1$ 及び／又は $m2$ が2又は3を表す場合、環構造中に存在する窒素原子に直接結合しない炭素原

子に直接結合する R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基であることが好ましく、原料の入手の容易さ及び化合物の安定性の観点から水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

[0019] $G^1 - G^2$ は、

[0020] [化4]



[0021] で表される基であり、当該基中の R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1～12 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素原子数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であることが好ましく、製造の容易さから水素原子であることが特に好ましい。アルキル基は直鎖状又は分子状であることが好ましく、直鎖状であることが好ましい。製造の容易さの観点から、 $G^1 - G^2$ は $-CH_2-CH-$ または $-CH=C-$ であることが好ましく、化合物の安定性の観点から、 $-CH_2-CH-$ であることが特に好ましい。 $m_1 = 0$ 及び $m_2 = 1$ の場合は、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して炭素原子数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数 1～4 のアルキル基であることがより好ましく、原料の入手の容易さ及び化合物の安定性の観点からメチル基であることが特に好ましい。 m_1 及び m_2 はそれぞれ独立して 1～3 の整数を表すことが好ましく、1 を表すことが好ましい。 $m_1 + m_2$ は 2, 4～6 を表すことが好ましく、2, 4, 5 を表すことが好ましく、2 を表すことがより好ましい。 $m_1 + m_2$ が 1 を表す場合、 m_1 が 0 を表し且つ m_2 が 1 を表すことが好ましい。 $m_1 + m_2$ が 2 を表す場合、 m_1 が 1 を表し且つ m_2 が 1 を表すことが好ましい。 $m_1 + m_2$ が 4 を表す場合、 m_1 が 2 を表し且つ m_2 が 2 を表すことが好ましい。 $m_1 + m_2$ が 5 を表す場合、 m_1 が 2 を

表し且つ m_2 が 3 を表すことが好ましい。 $m_1 + m_2$ が 6 を表す場合、 m_1 が 3 を表し且つ m_2 が 3 を表すことが好ましい。

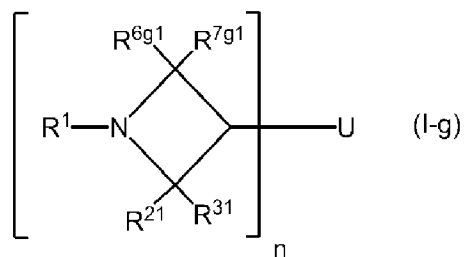
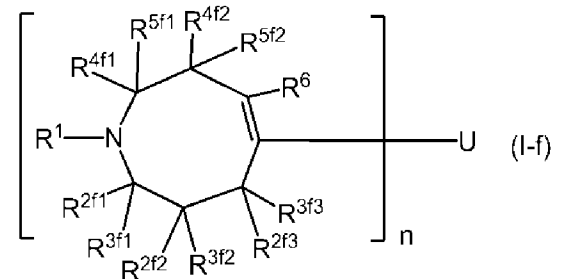
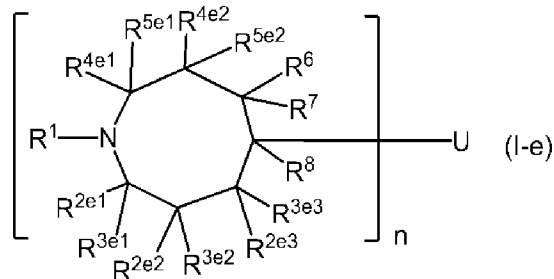
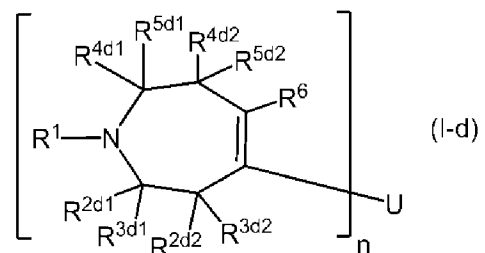
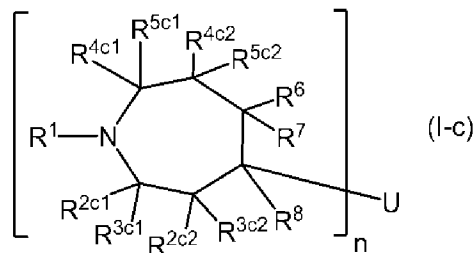
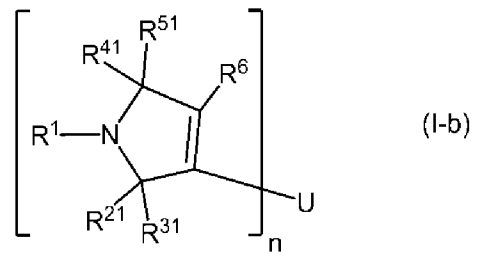
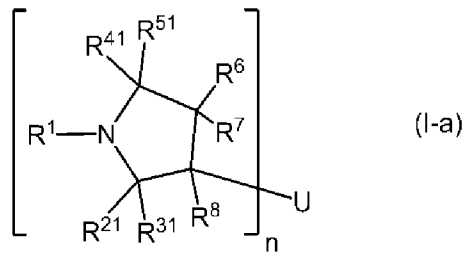
n は液晶組成物との相溶性の観点から 1 ～ 4 の整数であることが好ましい。液晶組成物の保存安定性を高めるためには n は 1 又は 2 であることが好ましい。また、光劣化防止能を高めるためには、単位重量あたりのヒンダードアミン構造の数が多くなることから 3 又は 4 であることが好ましい。

[0022] U は水素原子又は 1 ～ 4 価の有機基を表すことが好ましい。

[0023] 一般式 (I) で表される化合物は、一般式 (I-a) ～ 一般式 (I-g) で表される化合物であることが好ましい。

[0024]

[化5]

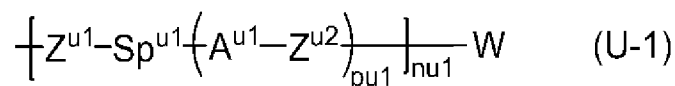


[0025] (式中、 R^1 、 $R^6 \sim R^8$ 、 n 及び U はそれぞれ独立して一般式(I)中の R^1 、 $R^6 \sim R^8$ 、 n 及び U と同じ意味を表し、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} 、 $R^{2c1} \sim R^{2f1}$ 、 $R^{3c1} \sim R^{3f1}$ 、 $R^{4c1} \sim R^{4f1}$ 、 $R^{5c1} \sim R^{5f1}$ 、 R^{6g1} 及び R^{7g1} はそれぞれ独立して炭素原子数1～8のアルキル基を表し、 $R^{2c2} \sim R^{2f2}$ 、 $R^{3c2} \sim R^{3f2}$ 、 $R^{4c2} \sim R^{4f2}$ 、 $R^{5c2} \sim R^{5f2}$ 、 R^{2e3} 、 R^{2f3} 、 R^{3e3} 及び R^{3f3} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表す

。)

一般式 (I) において、U は、一般式 (U-1) で表される基であることが好ましい。

[0026] [化6]



[0027] (式中、 Z^{u1} 及び Z^{u2} はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は単結合を表し、

A^{u1} は

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個の $-CH_2-$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ に置き換えられてもよい。)

(b) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の $-CH=$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。) 及び

(c) ナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又はデカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基 (ナフタレン-2, 6-ジイル基又は 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基中に存在する 1 個の $-CH=$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。)

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (a)、基 (b) 及び基 (c)

はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、チオイソシアノ基又は炭素原子数 1 から 12 のアルキル基で置換されていてもよく、該アルキル基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよく、 Sp^{u1} は単結合又は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ で、 Sp^{u1} に隣接する Z^{u1} に直接結合しない $-CH_2-$ は、それぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよく、

W は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基又は 1 ～ 10 価の有機基を表すが、W の価数は一般式 (I) 中の n が表す数と同じ数であり、

p_{u1} は 0 から 8 の整数を表し、

n_{u1} は 1 ～ 10 の整数を表すが、 n_{u1} 及び一般式 (I) 中の n は同じ数であり、

Z^{u1} 、 Z^{u2} 、 Sp^{u1} 及び A^{u1} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。）

一般式 (U-1) において、 Z^{u1} 及び Z^{u2} は製造の容易さの観点から $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は単結合であることが好ましく、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-NH-$ 又は単結合であることがより好ましい。

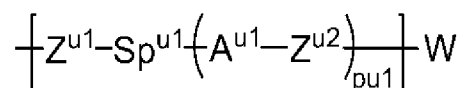
Sp^{u1} は単結合又は炭素原子数 1 から 8 のアルキレン基であることが好ましく、単結合又は炭素原子数 1 から 6 のアルキレン基であることがより好ましく、該アルキレン基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ で、 Sp^{u1} に隣接する Z^{u1} に直接結合しない $-CH_2-$ は、それぞれ独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されていてもよい。原料の入手の容易さおよび合成の容易さから、 Sp^{u1} は単結合であることが好ましい。

[0028] A^{u1} は 1, 4-フェニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又は 1, 3-ジオキサ-2, 5-ジイル基を表すことが好ましく、これらの基はそれぞれ独立して無置換であることが好ましく、又、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、メチル基又はメトキシ基で置換されていてもよい。

[0029] $pu1$ は液晶組成物との相溶性及び製造の容易さから 0~3 の整数であることが好ましく、1~3 の整数であることが好ましい。

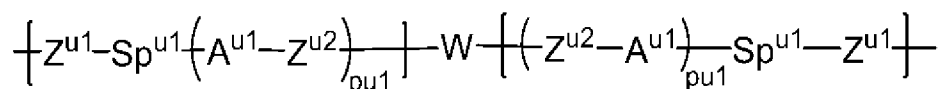
$nu1$ は一般式 (I) 中の n と同じ数を表す。 W は水素原子又は 1~4 価の有機基を表すことが好ましいが、 W の価数は一般式 (I) 中の n が表す数と同じ数である。例えば、一般式 (I) 中の n が 1 を表す場合、すなわち、一般式 (U-1) 中の $nu1$ が 1 であり、 W の価数が 1 の場合、一般式 (U-1) は

[0030] [化7]



[0031] を表し、一般式 (I) 中の n が 2 を表す場合、すなわち、一般式 (U-1) 中の n_{u1} が 2 であり、 W の価数が 2 のときは一般式 (U-1) は

[0032] [化8]



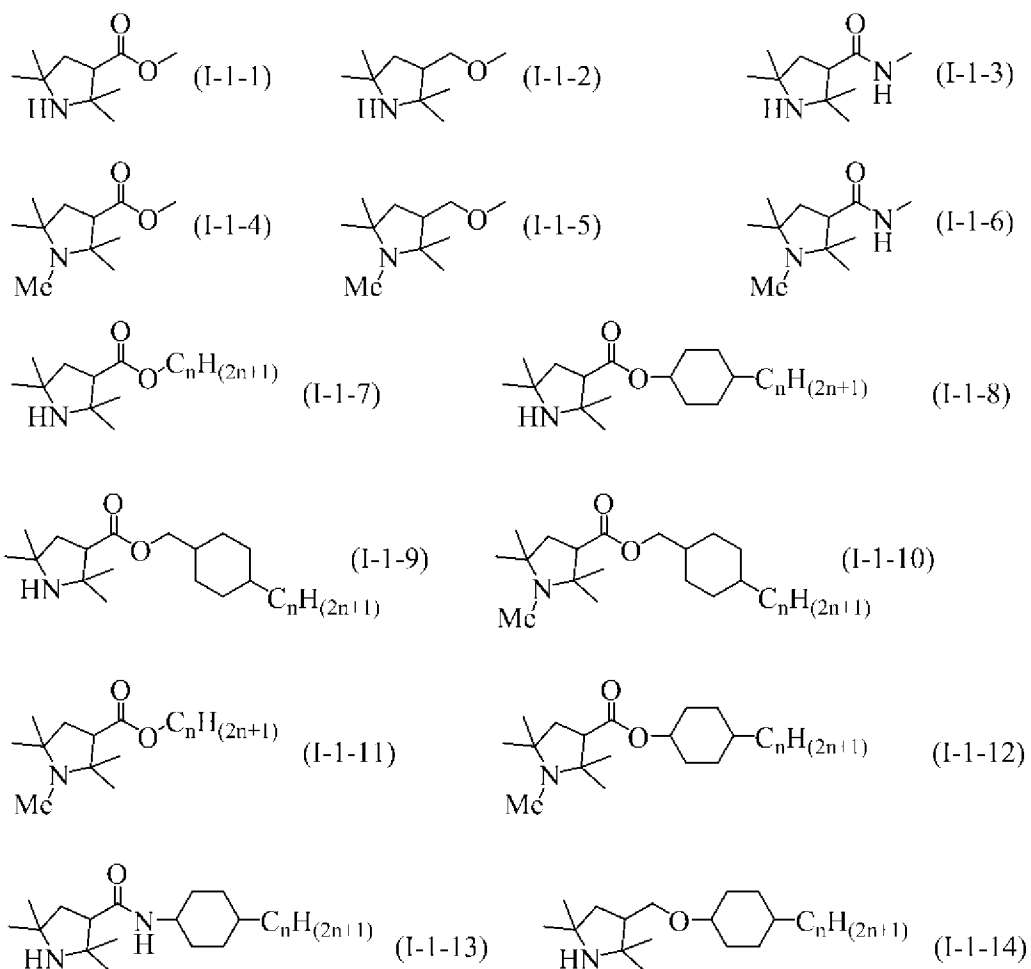
[0033] を表す。

[0034] 一般式 (U-1) 中の Z^{u1} は、一般式 (I) 中の G^2 と結合する。なお、 Z^{u1} が単結合であり、 Sp^{u1} が単結合であり、 $pu1$ が 0 を表す場合は、一般式 (I) 中の G^2 と一般式 (U-1) 中の W が結合する構造となるし、また、 Z^{u1} が単結合であり、 Sp^{u1} が単結合であり、 $pu1$ が 1～3 の整数を表す場合は、一般式 (I) 中の G^2 と一般式 (U-1) 中の A^{u1} が結合する構造となる。また、一般式 (U-1) において、 $-O-O-$ 、 $-NH-O-$ 、 $-O-NH-$ 、 $-O-S-$ 及び $-S-O-$ 基を含む構造となることはない。

[0035] 一般式 (I) において、一般式 (I) 中の n が 1 を表す場合、すなわち、一般式 (U-1) 中の n_{u1} が 1 であり、 W の価数が 1 の場合、一般式 (U-1) 中の W が水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基又は炭素原子数 1 から 12 のアルキル基を表すことが好ましく、該アルキル基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されていてもよい。製造の容易さから、 W は、炭素原子数 1 から 8 のアルキル基を表すことが好ましく、該アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよいが、直鎖状であることが好ましい。

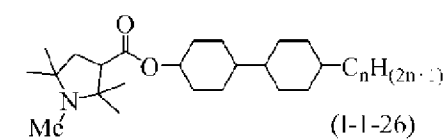
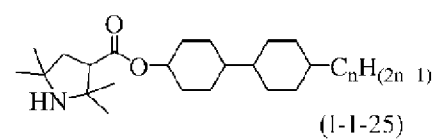
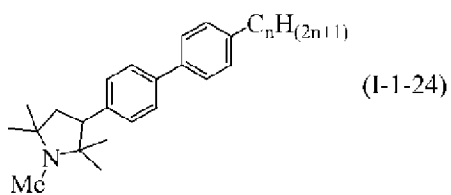
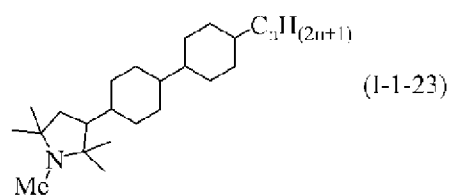
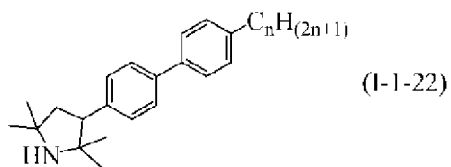
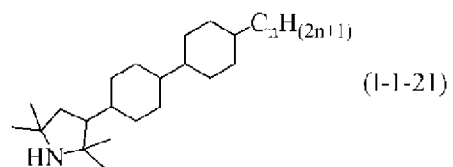
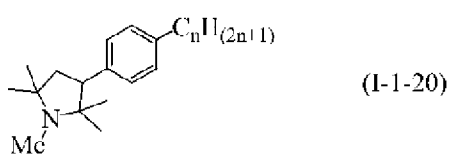
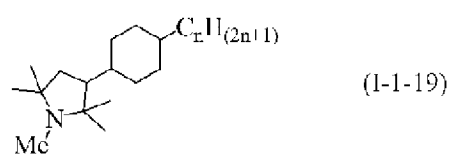
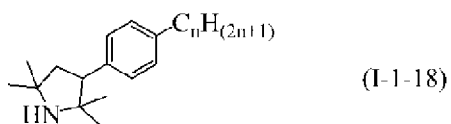
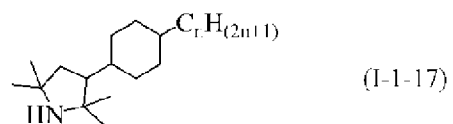
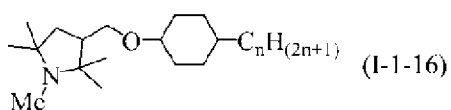
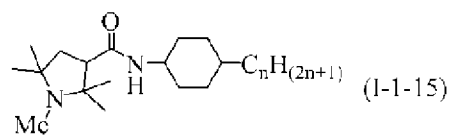
[0036] 一般式 (I) 中の n が 1 を表す化合物として、具体的には、下記の式 (I-1-1) から式 (I-1-109) で表される化合物が好ましい。

[0037] [化9]



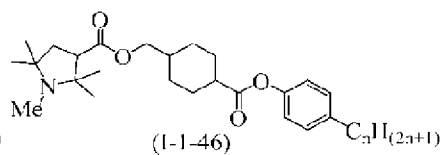
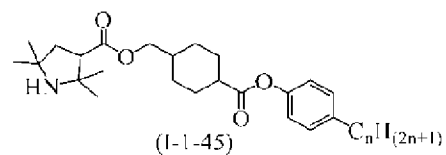
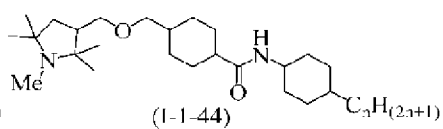
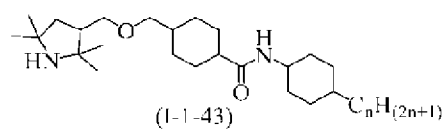
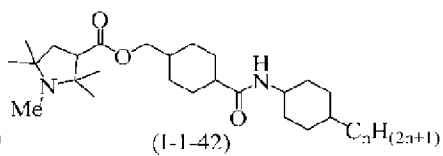
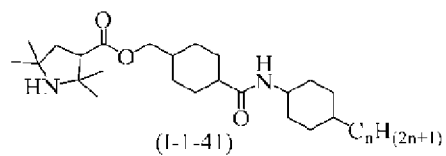
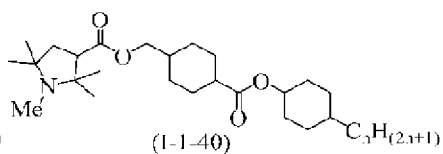
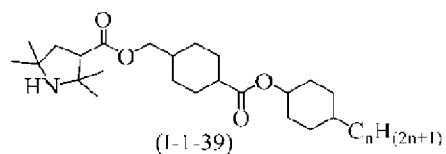
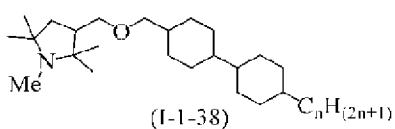
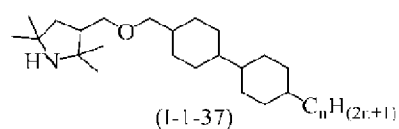
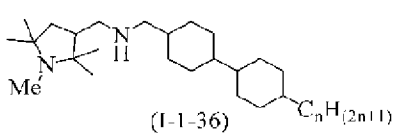
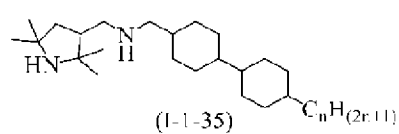
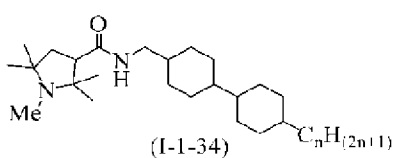
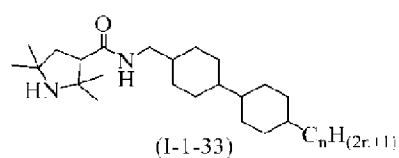
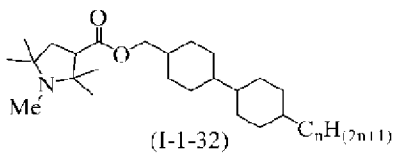
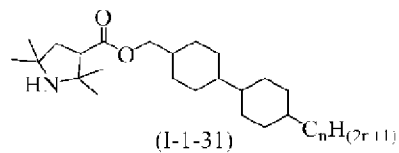
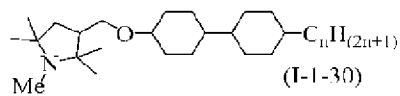
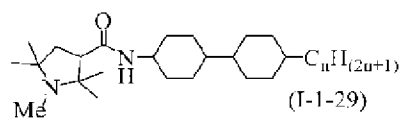
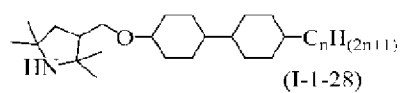
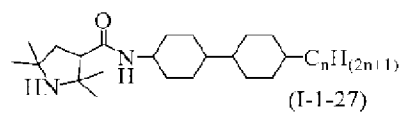
[0038]

[化10]

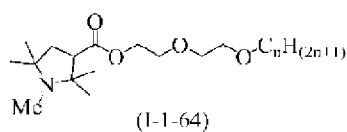
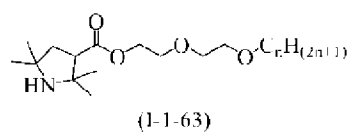
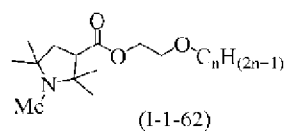
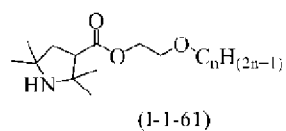
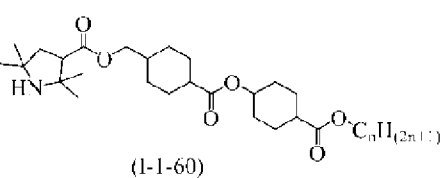
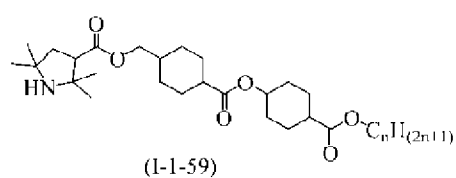
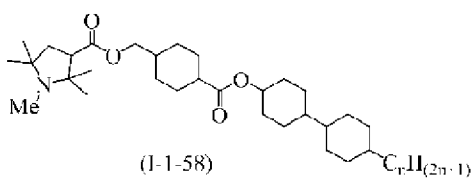
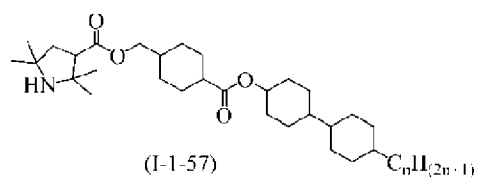
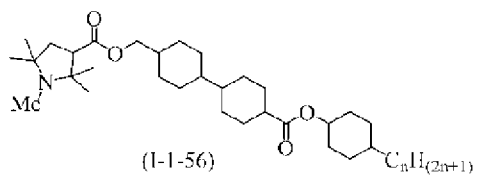
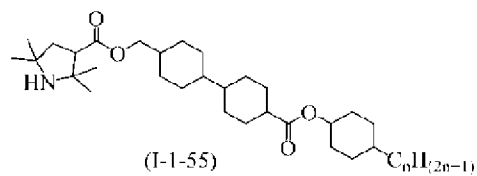
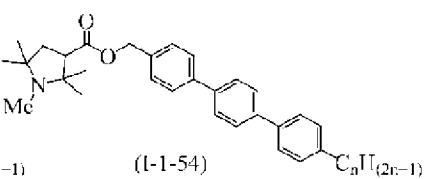
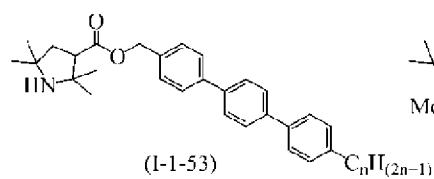
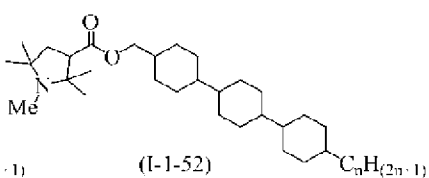
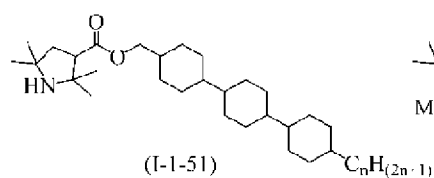
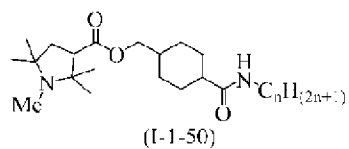
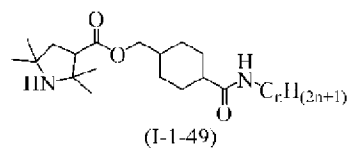
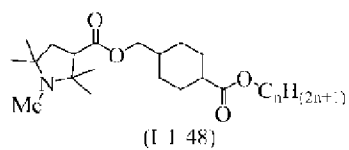
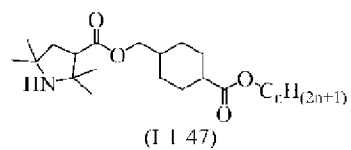


[0039]

[化11]

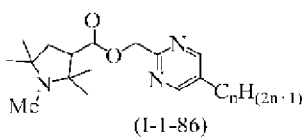
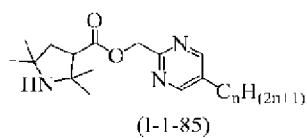
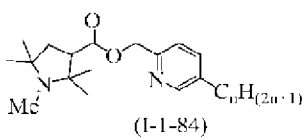
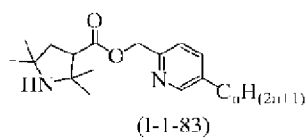
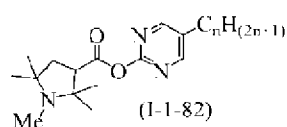
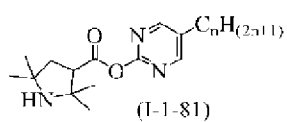
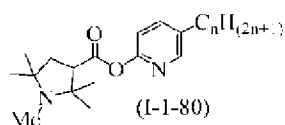
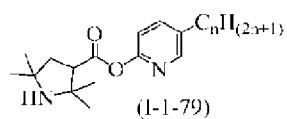
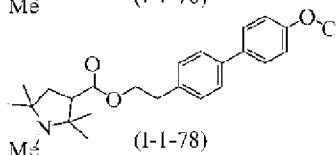
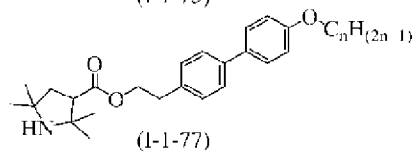
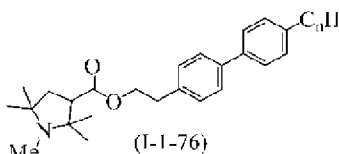
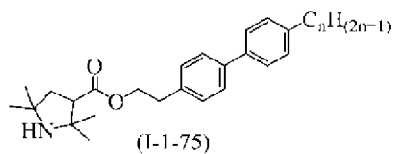
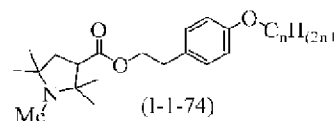
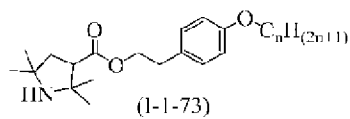
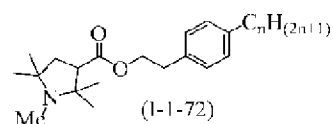
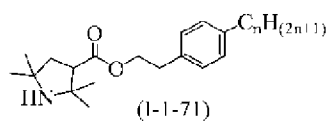
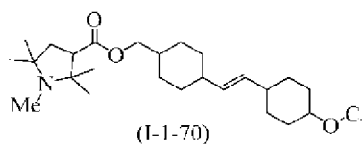
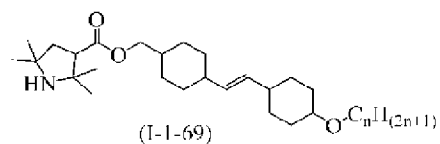
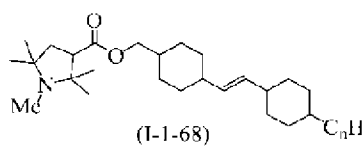
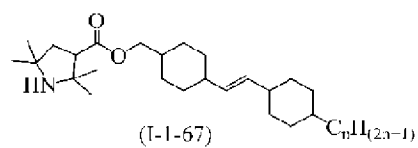
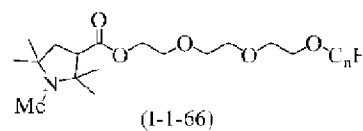
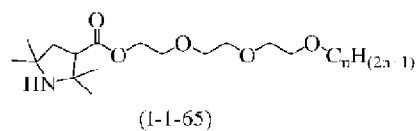


[0040] [化12]



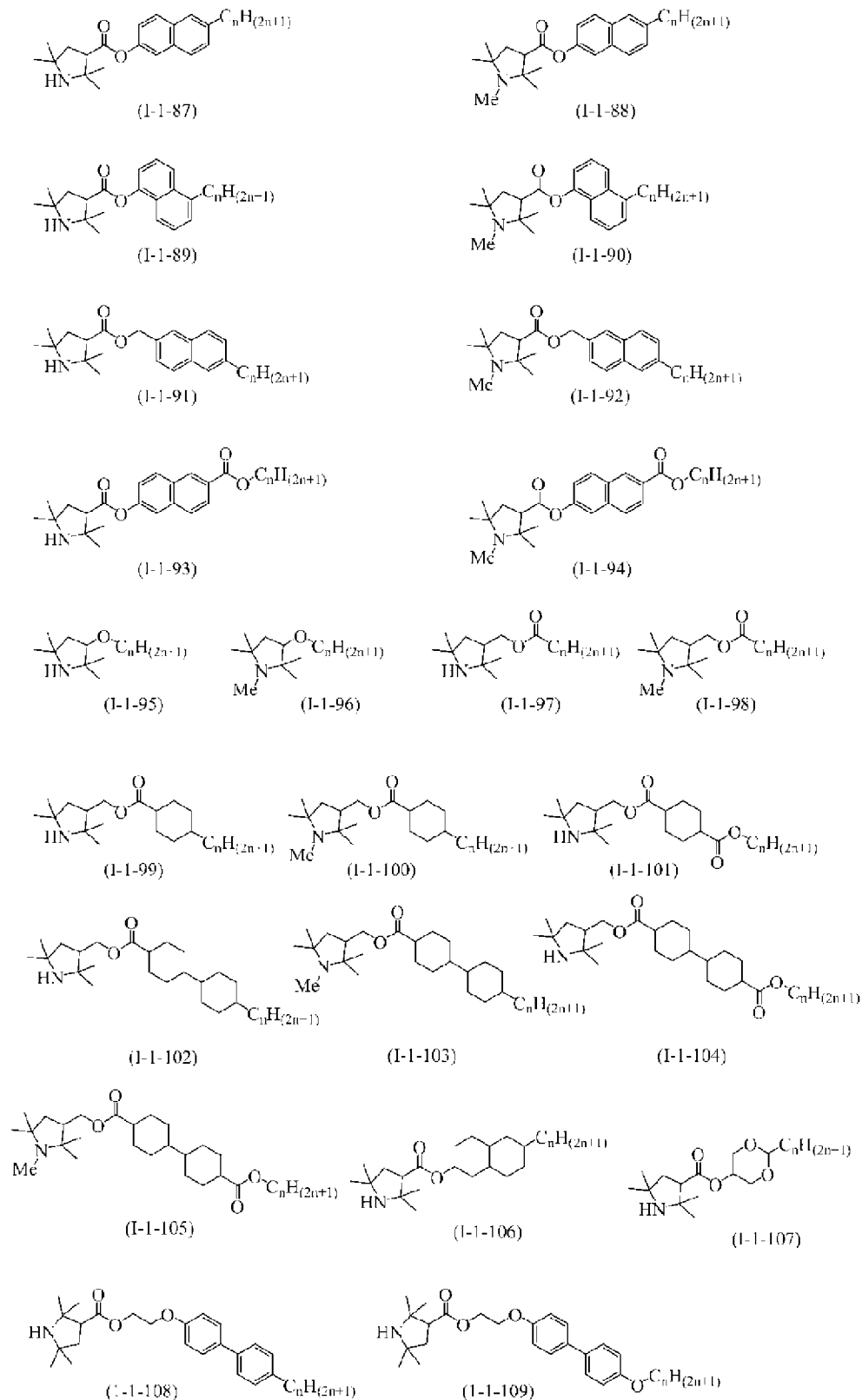
[0041]

[化13]



[0042]

[化14]



[0043] (式中、Meはメチル基を表し、 $C_n C_{(2n+1)}$ 中のnは1～8の整数を表す

。)

上記式中の $C_n C_{(2n+1)}$ は、直鎖状であっても分岐していてもよい。

[0044] 一般式 (I) において、一般式 (I) 中の n が 2 を表す場合、すなわち、一般式 (U-1) 中の n が 2 であり、 W の価数が 2 の場合、一般式 (U-1) 中の W が炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基を表すことが好ましく、該アルキレン基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよい。

[0045] また、 W が

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個の $-CH_2-$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ に置き換えられてもよい。)

(b) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の $-CH=$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。) 及び

(c) ナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又はデカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基 (ナフタレン-2, 6-ジイル基又は 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基中に存在する 1 個の $-CH=$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。)

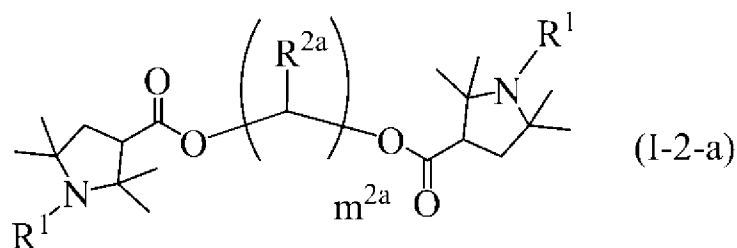
からなる群より選ばれる基を表すことが好ましく、上記の基 (a)、基 (b) 及び基 (c) はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、チオイソシアノ基又は炭素原子数 1 から 12 のアルキル基で

置換されていてもよく、該アルキル基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-\text{CH}_2-$ はそれぞれ独立して $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO-S}-$ 、 $-\text{S-CO}-$ 、 $-\text{O-CO-O}-$ 、 $-\text{CO-NH}-$ 、 $-\text{NH-CO}-$ 、 $-\text{CH=CH-COO}-$ 、 $-\text{CH=CH-OCO}-$ 、 $-\text{COO-CH=CH}-$ 、 $-\text{OCO-CH=CH}-$ 、 $-\text{CH=CH}-$ 、 $-\text{CF=CF}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置換されてもよい。

[0046] W の価数が 2 の場合、一般式 (U-1) 中の W は炭素原子数 1 から 8 のアルキレン基を表すことが好ましく炭素原子数 1 から 6 のアルキレン基であることがより好ましく、該アルキレン基は直鎖状でも分枝状でもよいが、直鎖状であることが好ましい。また、該アルキレン基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-\text{CH}_2-$ は、それぞれ独立して $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH=CH}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置換されていてもよい。また、W は 1, 4-フェニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又は 1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基を表すことが好ましく、これらの基はそれぞれ独立して無置換であることが好ましく、又、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、メチル基又はメトキシ基で置換されていてもよい。

[0047] 一般式 (I) 中の n が 2 を表す化合物として、以下の一般式 (I-2-a) で表される化合物が好ましい。

[0048] [化15]



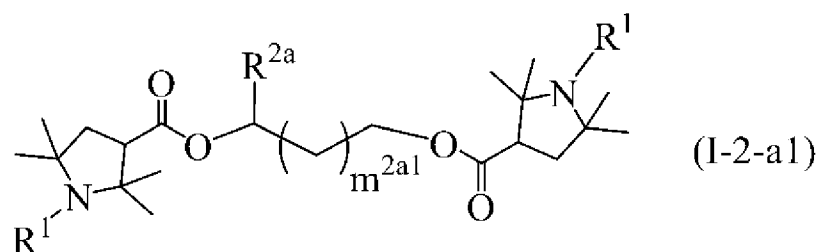
[0049] (式中、 R^1 は一般式(1)中の R^1 と同じ意味を表し、 R^{2a} は水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 m^{2a} は0～10の整数を表すが、 m^{2a} が2～10を表す場合、複数存在する R^{2a} はそれぞれ独立して同一であっても異なってもよい。)

一般式(1-2-a)において、 R^{2a} は水素原子又はメチル基又はエチル基を表すことが好ましい。

[0050] m^{2a} は1～7の整数を表すことが好ましい。

[0051] 一般式(1-2-a)は、以下の一般式(1-2-a1)を表すことがより好ましい。

[0052] [化16]

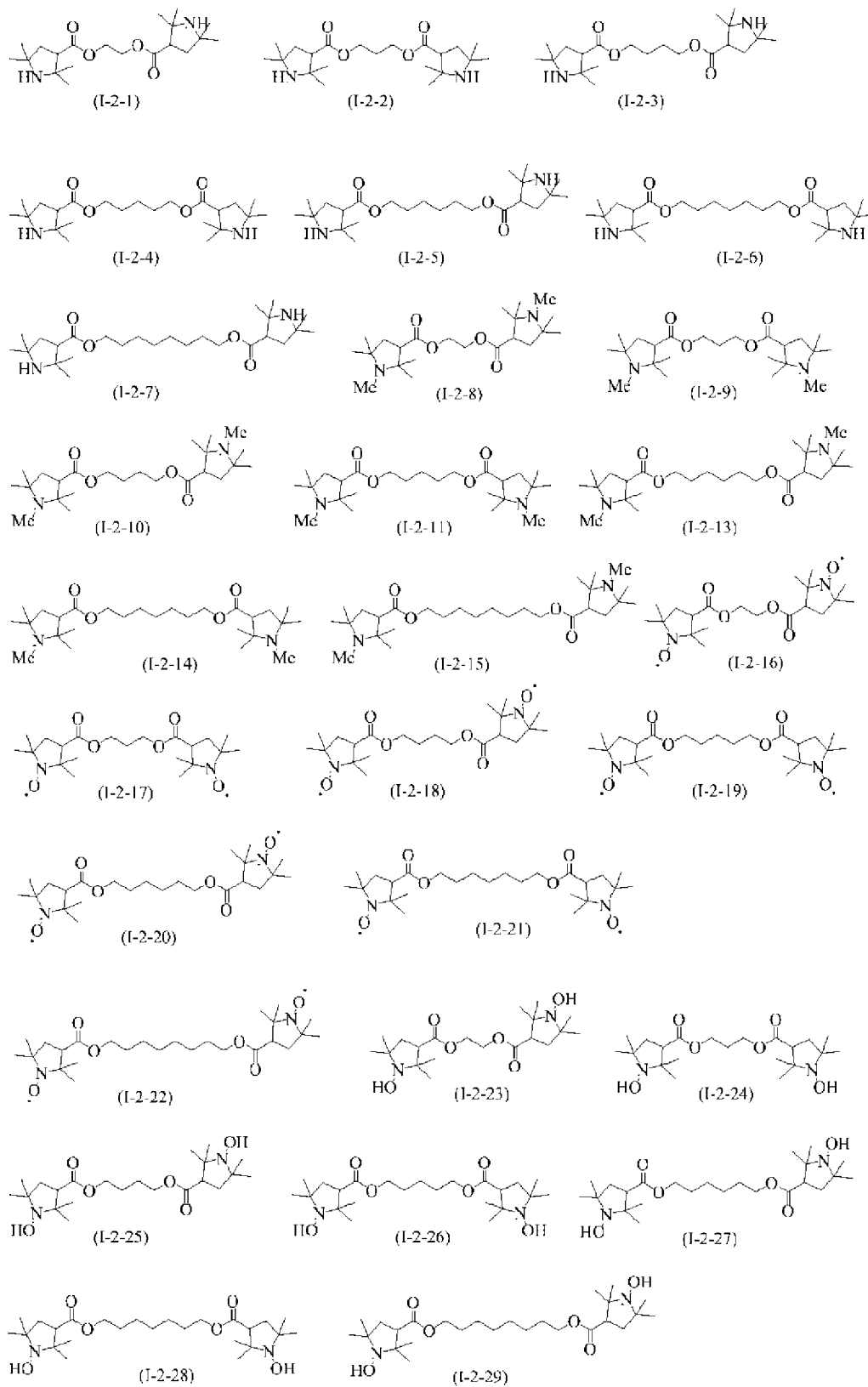


[0053] (式中、 R^1 は一般式(1)中の R^1 と同じ意味を表し、 R^{2a} は一般式(1-2-a)中の R^{2a} と同じ意味を表し、 m^{2a1} は0～9の整数を表す。)

一般式(1)中の n が2を表す化合物として、具体的には、下記の式(1-2-1)から式(1-2-129)で表される化合物が好ましい。

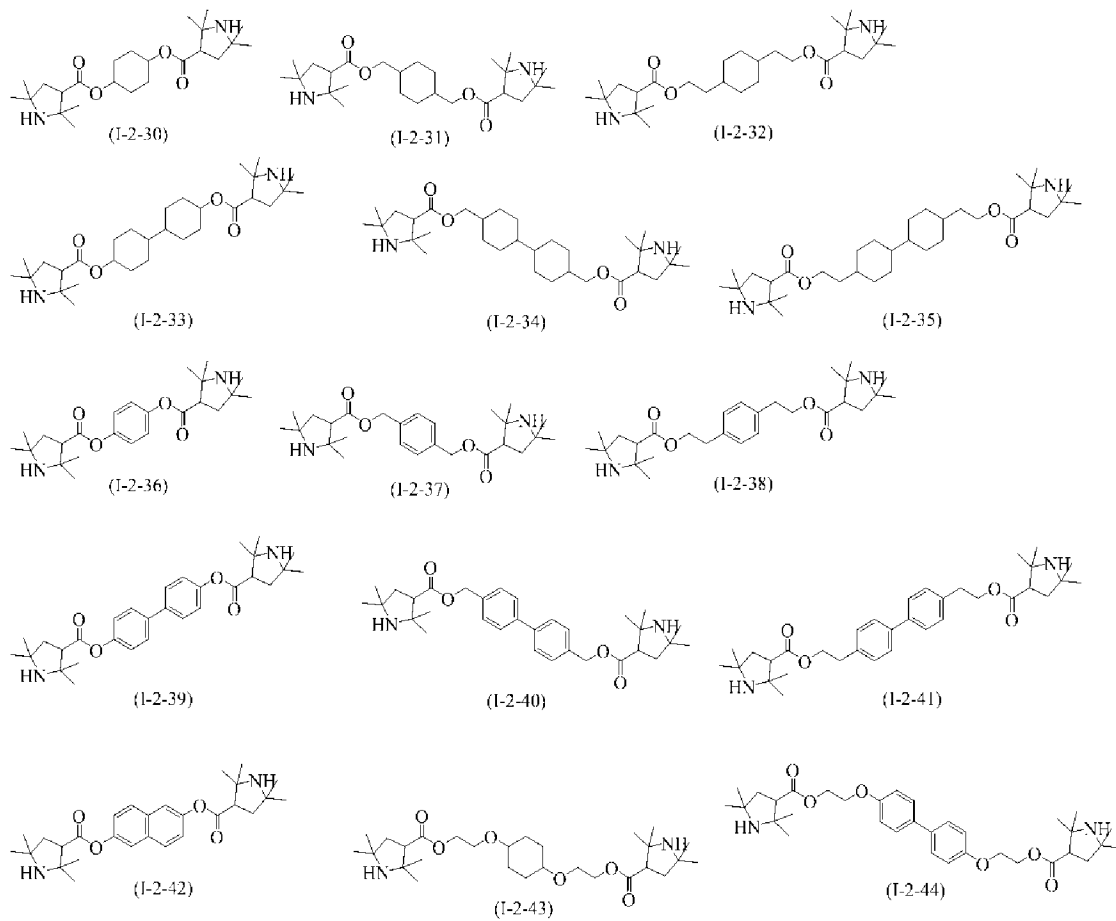
[0054]

[化17]



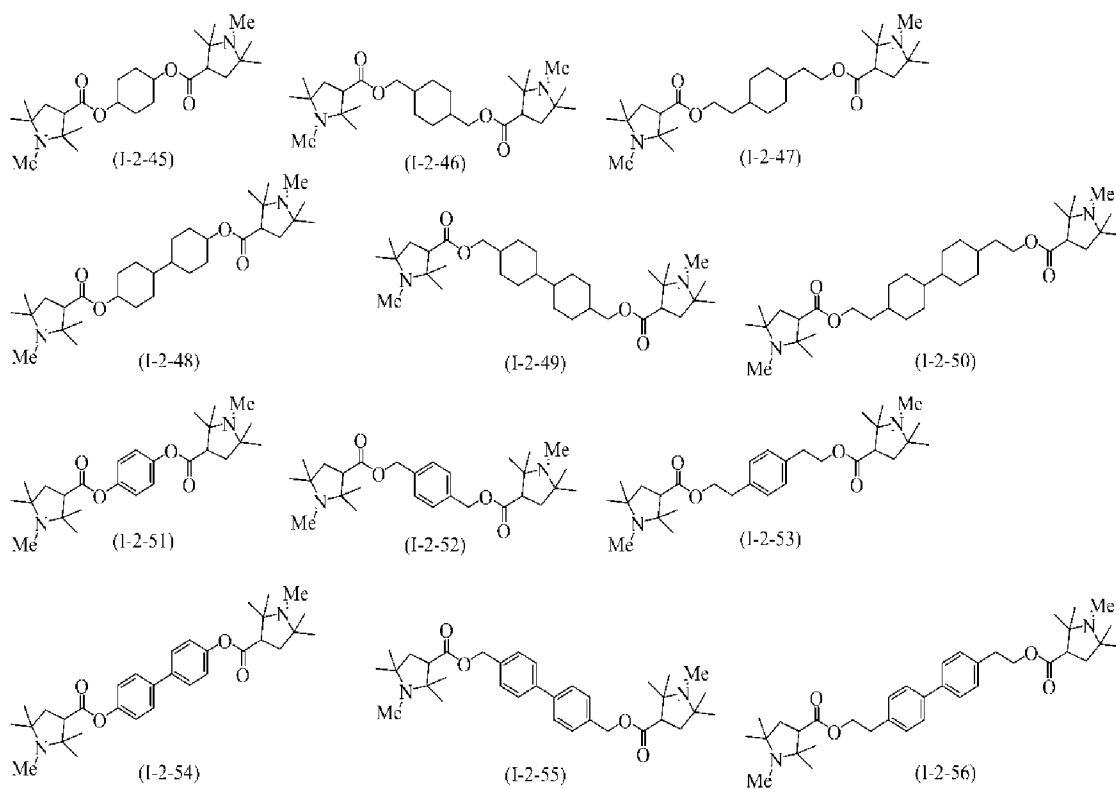
[0055]

[化18]



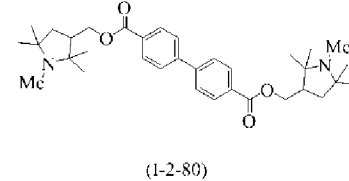
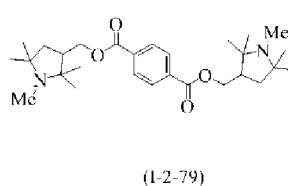
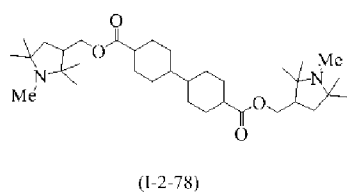
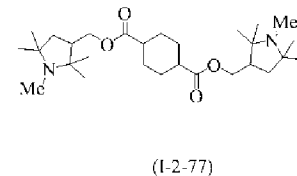
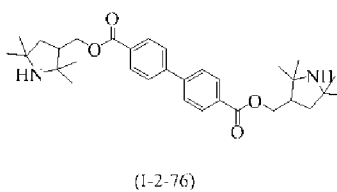
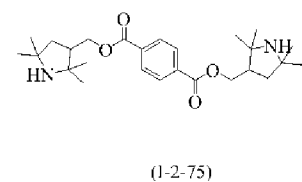
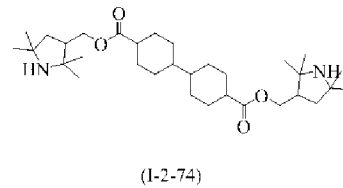
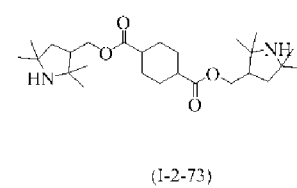
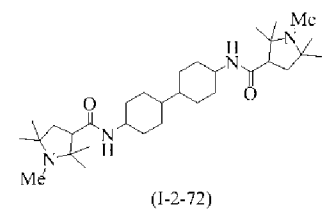
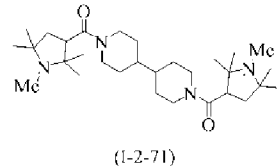
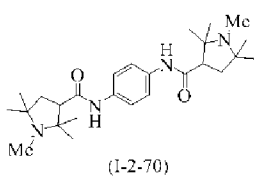
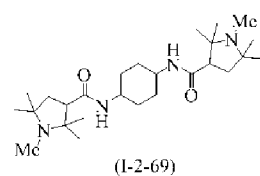
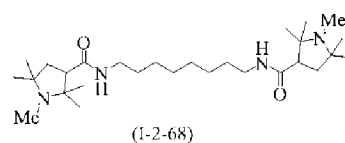
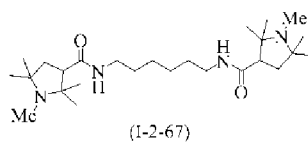
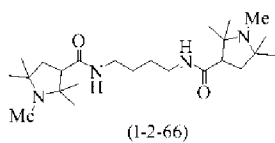
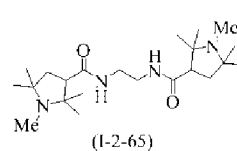
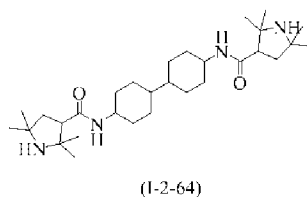
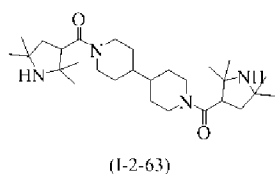
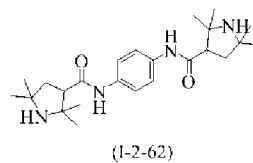
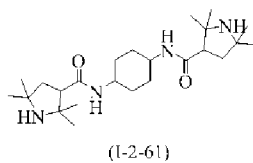
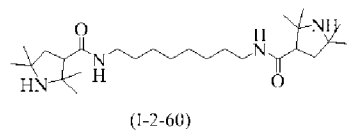
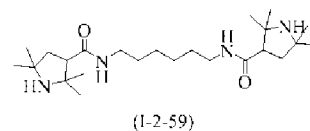
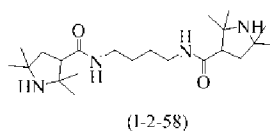
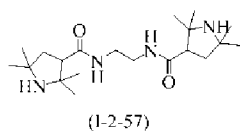
[0056]

[化19]

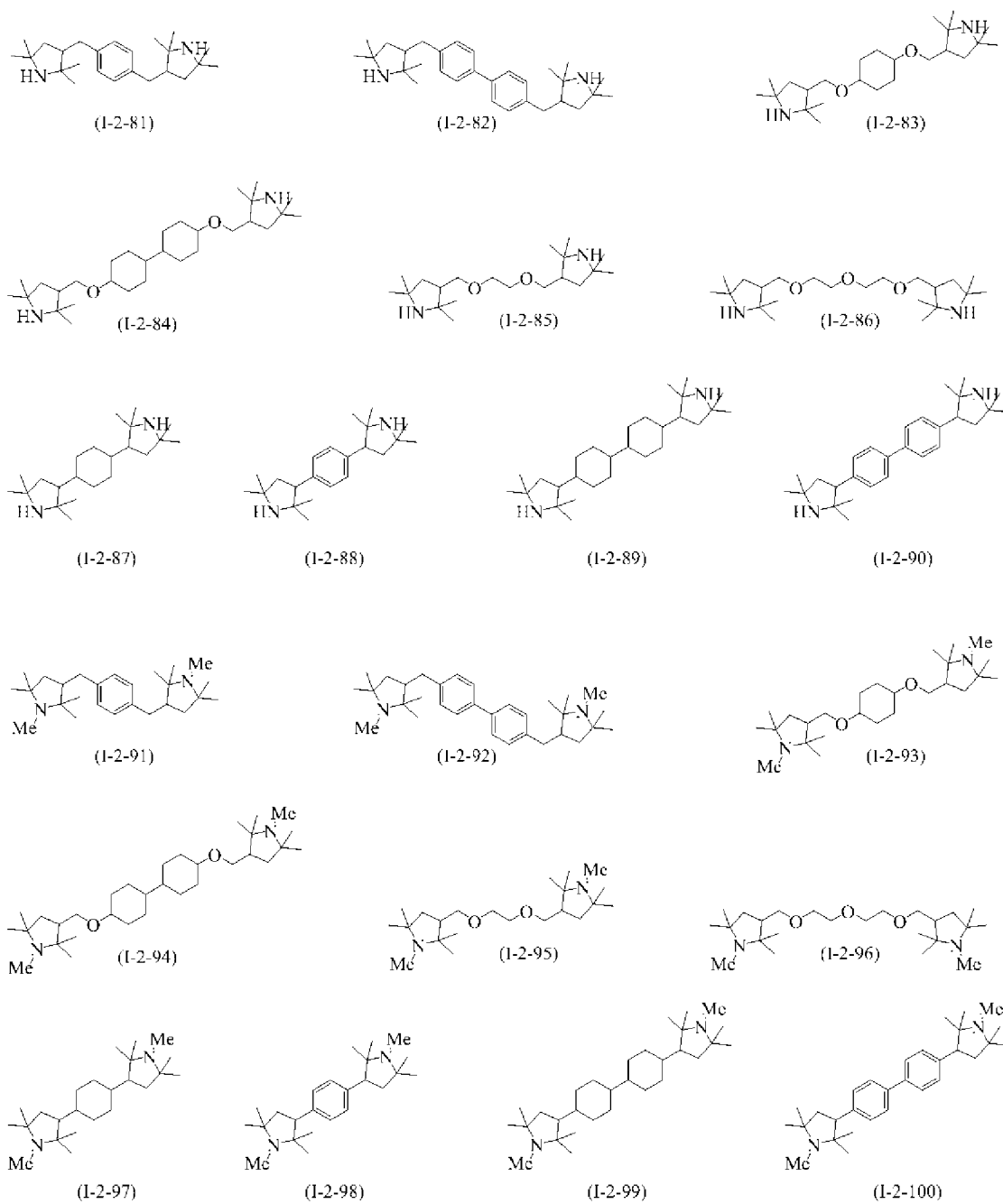


[0057]

[化20]

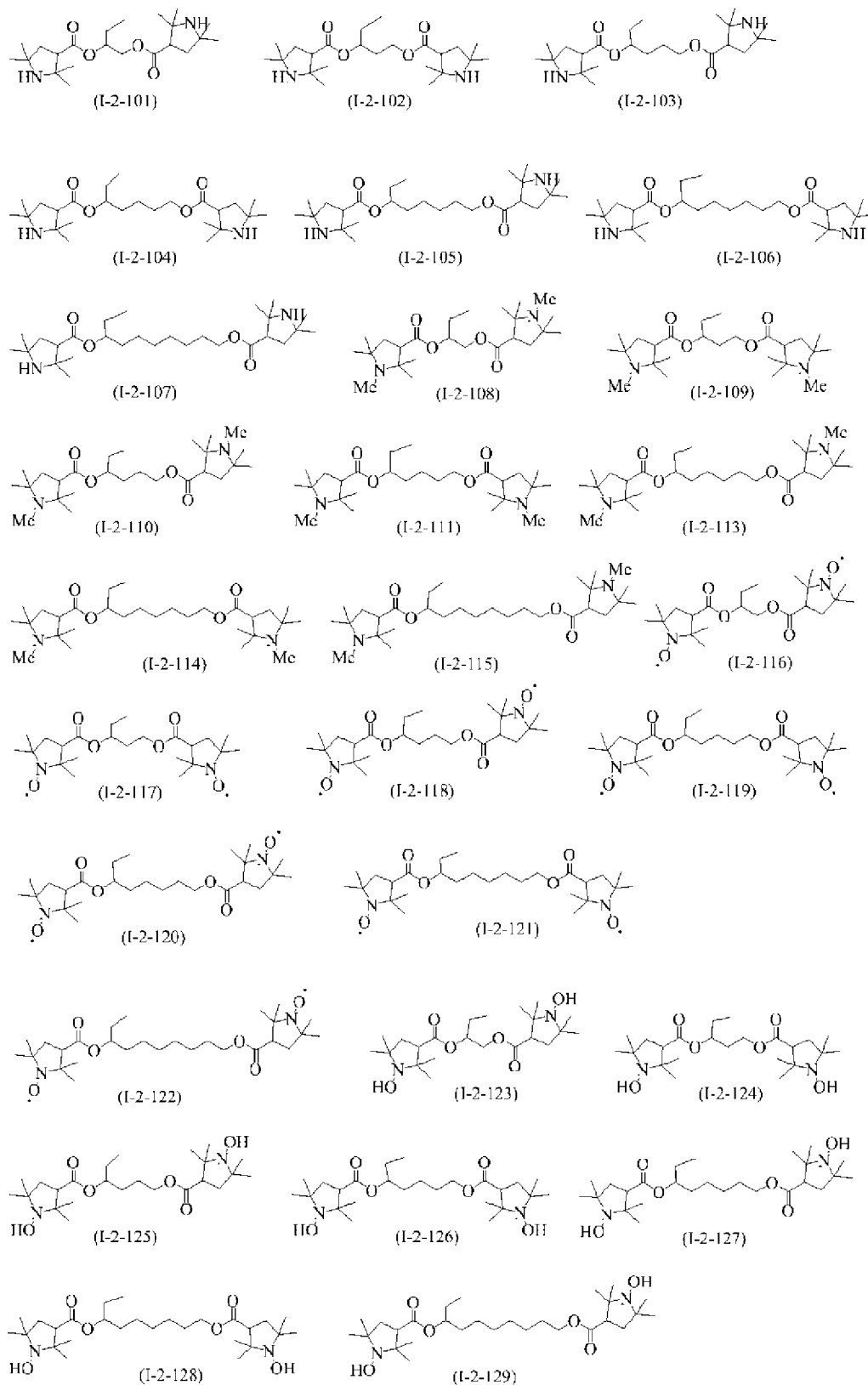


[0058] [化21]



[0059]

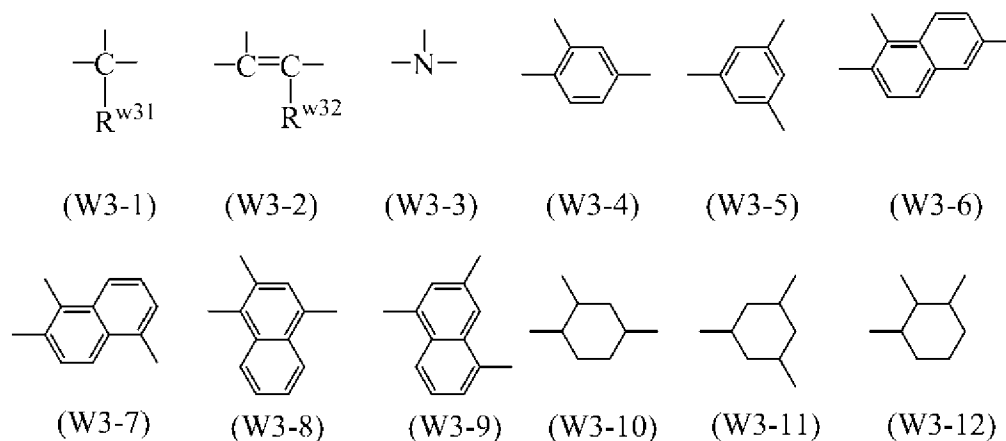
[化22]



[0060] (式中、Meはメチル基を表す。)

一般式 (I) において、一般式 (I) 中の n が 3 を表す場合、すなわち、一般式 (U-1) 中の n_{u1} が 3 であり、 W の価数が 3 の場合、一般式 (U-1) 中の W が炭素原子数 1 から 15 の炭化水素基を表すことが好ましく、当該炭化水素基中の炭素原子中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよい。 W は、式 (W3-1) ~ 式 (W3-12) で表される基から選択される基であることがより好ましい。

[0061] [化23]



[0062] (式中の、 R^{w31} 及び R^{w32} は、水素原子、水酸基又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する 1 個又は 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ に置換されてもよい。また、環状構造中の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルファニル基、ニトロ基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、チオイソシアノ基又は炭素原子数 1 から 12 のアルキル基で置換されていてもよく、該

アルキル基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-\text{CH}_2-$ はそれぞれ独立して $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置換されてもよい。）

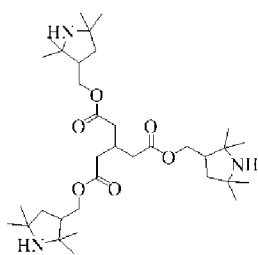
$\text{R}^{\text{w}31}$ 及び $\text{R}^{\text{w}32}$ は、水素原子、水酸基又は炭素原子数 1～8 のアルキル基を表すことが好ましく、直鎖状であることが好ましい。また、式 (W3-4) ～式 (W3-12) はそれぞれ独立して無置換であることが好ましく、又、式 (W3-4) ～式 (W3-12) 中の水素原子はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、メチル基又はメトキシ基で置換されていてもよい。

[0063] 原料の入手容易さ及び製造の容易さの観点から、式 (W3-1)、式 (W3-2)、及び無置換の式 (W3-3) ～ (W3-12) から選ばれる基を表すことが特に好ましい。

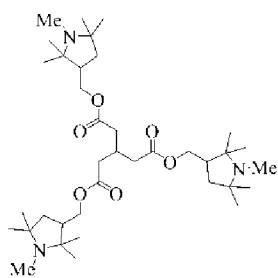
[0064] 一般式 (I) 中の n が 3 を表す化合物として、具体的には、下記の式 (I-3-1) から式 (I-3-69) で表される化合物が好ましい。

[0065]

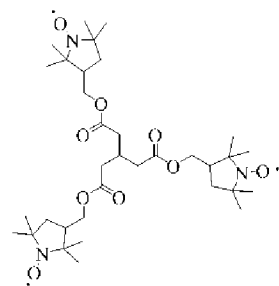
[化24]



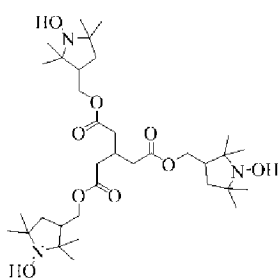
(I-3-1)



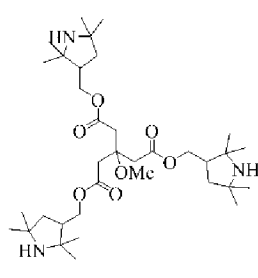
(I-3-2)



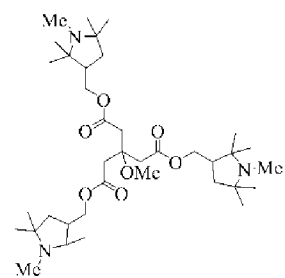
(I-3-3)



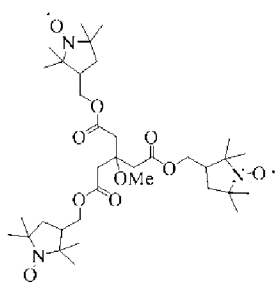
(I-3-4)



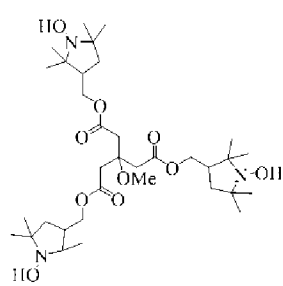
(I-3-5)



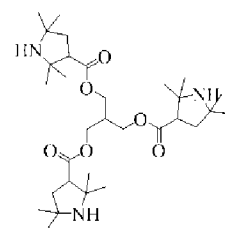
(I-3-6)



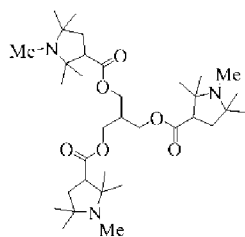
(I-3-7)



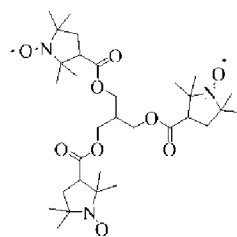
(I-3-8)



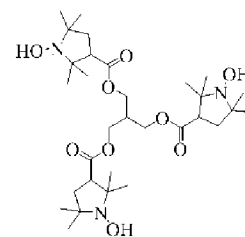
(I-3-9)



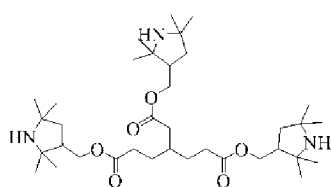
(I-3-10)



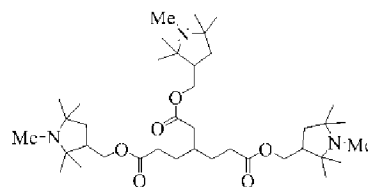
(I-3-11)



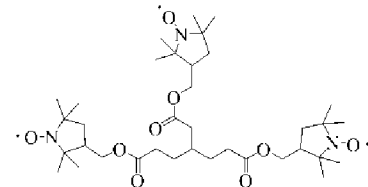
(I-3-12)



(I-3-13)



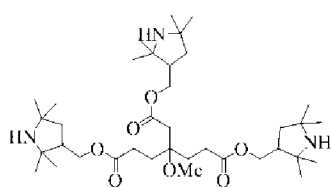
(I-3-14)



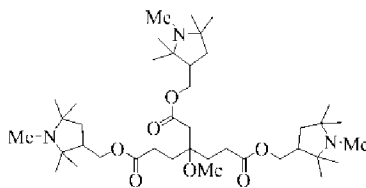
(I-3-15)

[0066]

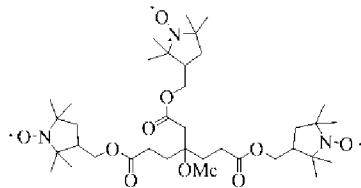
[化25]



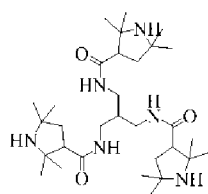
(I-3-16)



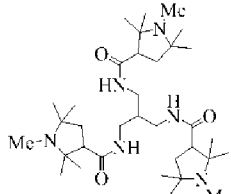
(I-3-17)



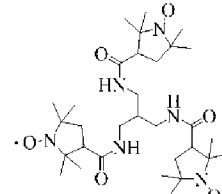
(I-3-18)



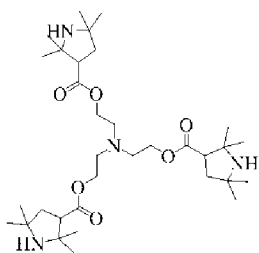
(I-3-19)



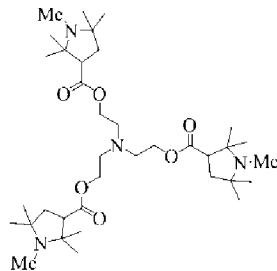
(I-3-20)



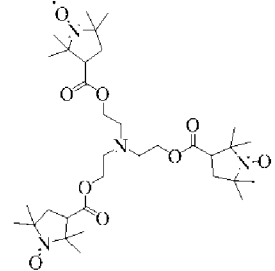
(I-3-21)



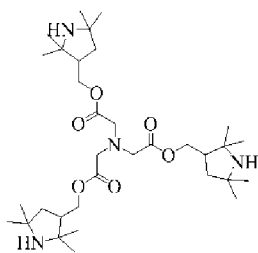
(I-3-22)



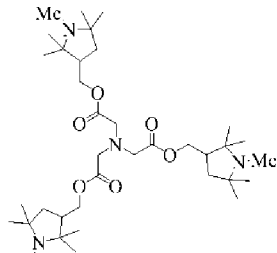
(I-3-23)



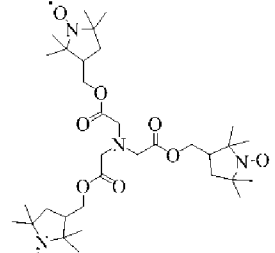
(I-3-24)



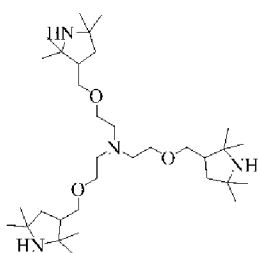
(I-3-25)



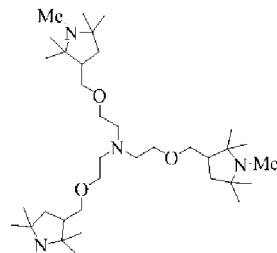
(I-3-26)



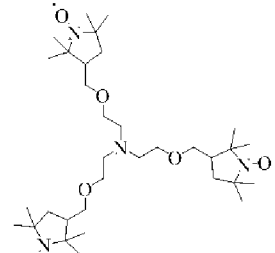
(I-3-27)



(I-3-28)



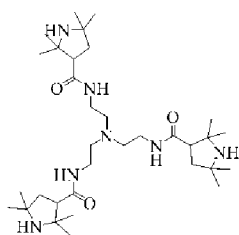
(I-3-29)



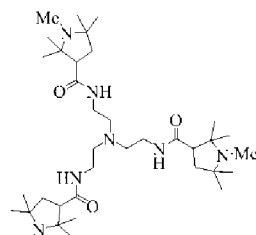
(I-3-30)

[0067]

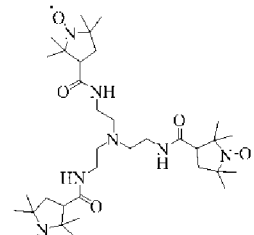
[化26]



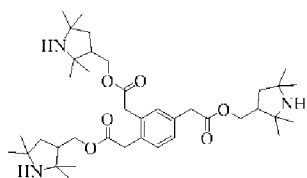
(I-3-31)



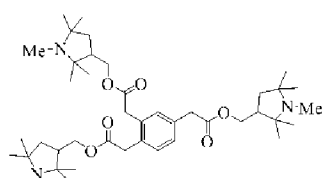
(I-3-32)



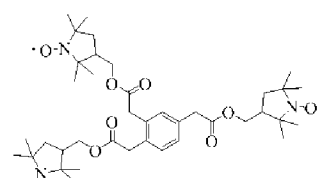
(I-3-33)



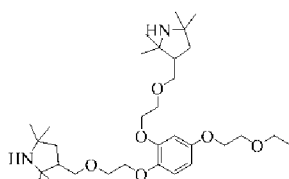
(I-3-34)



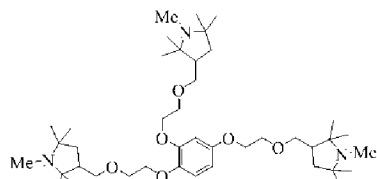
(I-3-35)



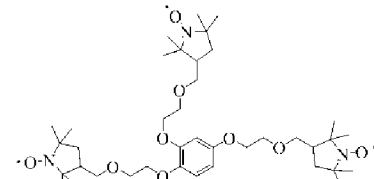
(I-3-36)



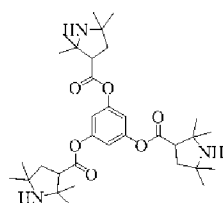
(I-3-37)



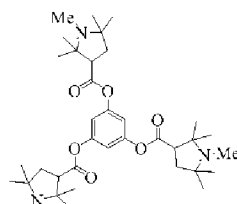
(I-3-38)



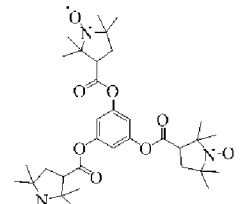
(I-3-39)



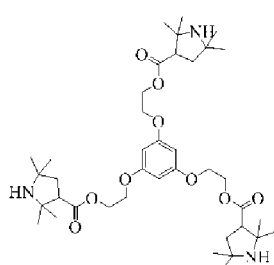
(I-3-40)



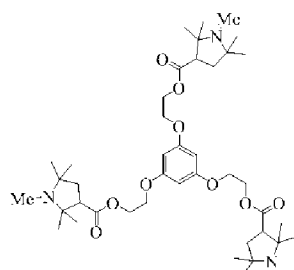
(I-3-41)



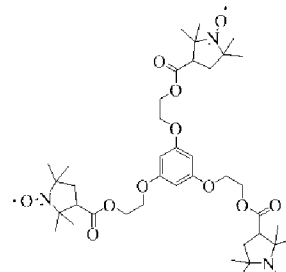
(I-3-42)



(I-3-43)



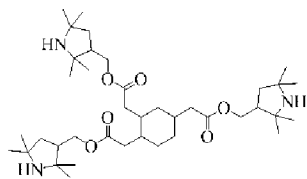
(I-3-44)



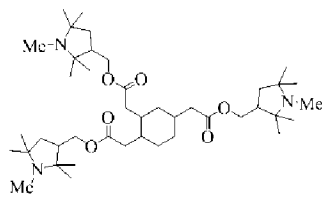
(I-3-45)

[0068]

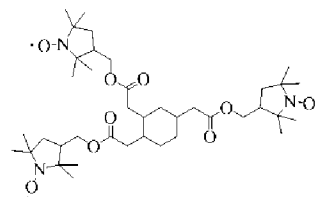
[化27]



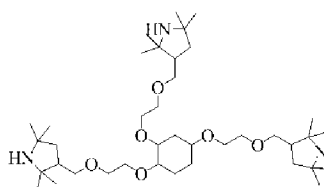
(I-3-46)



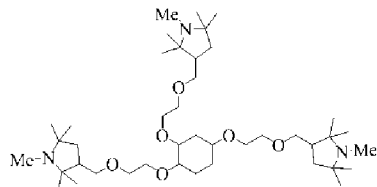
(I-3-47)



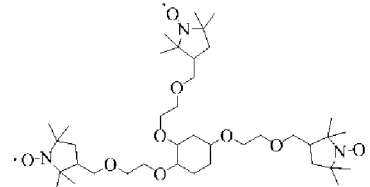
(I-3-48)



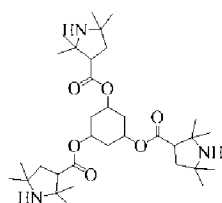
(I-3-49)



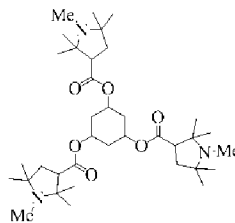
(I-3-50)



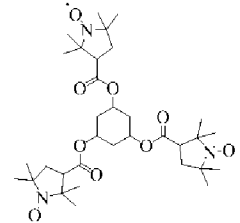
(I-3-51)



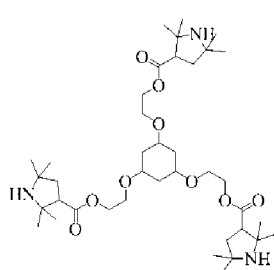
(I-3-52)



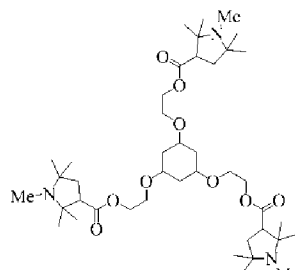
(I-3-53)



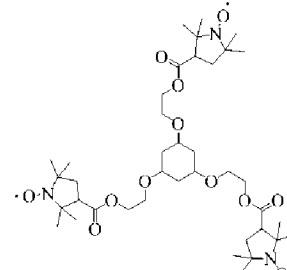
(I-3-54)



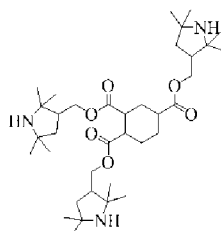
(I-3-55)



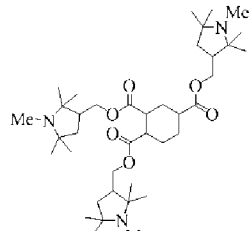
(I-3-56)



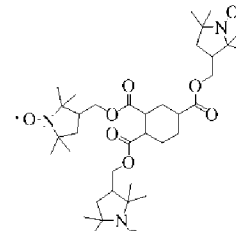
(I-3-57)



(I-3-58)



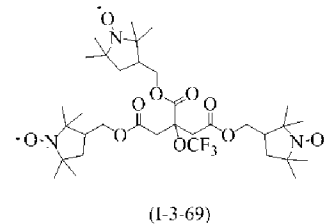
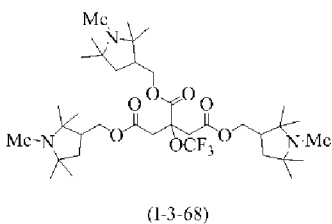
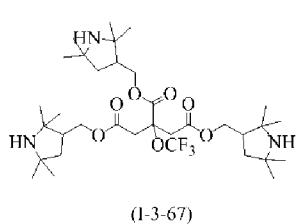
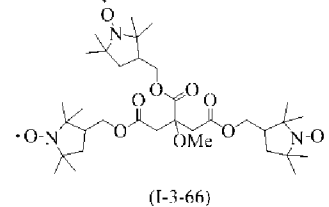
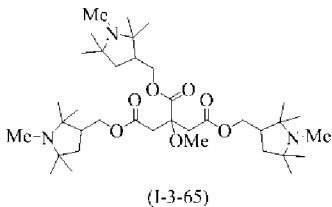
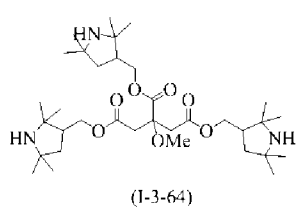
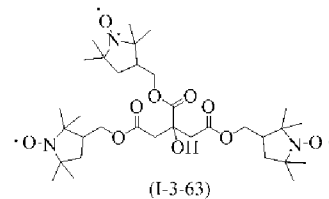
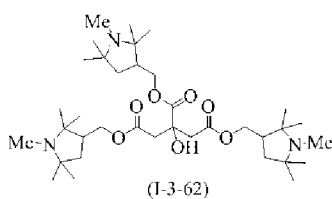
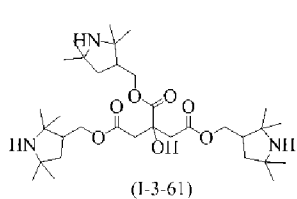
(I-3-59)



(I-3-60)

[0069]

[化28]

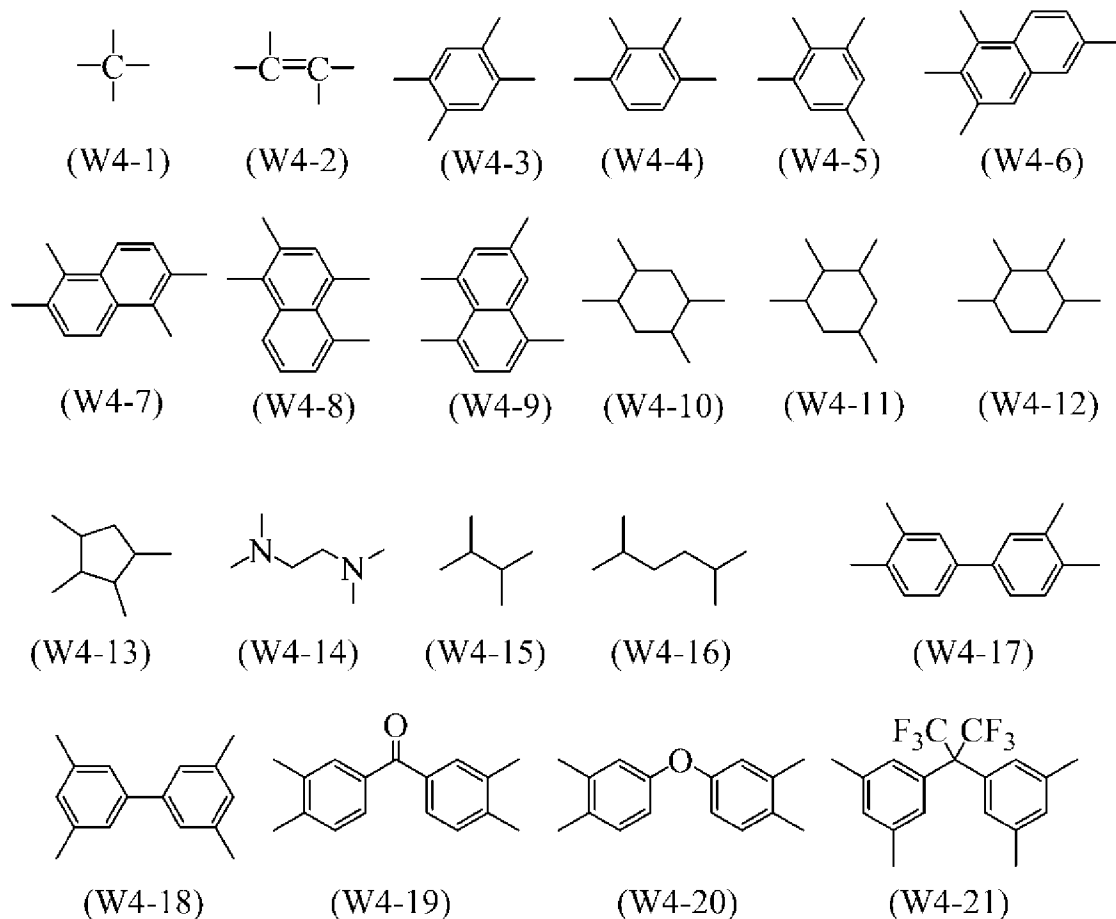


[0070] (式中、Meはメチル基を表す。)

一般式 (I) において、一般式 (I) 中の n が 4 を表す場合、すなわち、一般式 (U-1) 中の n_{u1} が 4 であり、 W の価数が 4 の場合、一般式 (U-1) 中の W が炭素原子数 1 から 15 の炭化水素基を表すことが好ましく、当該炭化水素基中の炭素原子中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよい。 W は、式 (W4-1) ~ 式 (W4-21) で表される基から選択される基であることがより好ましい。

[0071]

[化29]



[0072] 環状構造中の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、チオイソシアノ基又は炭素原子数1から12のアルキル基で置換されていてもよく、該アルキル基中に存在する1個又は隣接していない2個以上の $\text{—CH}_2\text{—}$ はそれぞれ独立して —O— 、 —S— 、 —CO— 、 —COO— 、 —OCO— 、 —CO—S— 、 —S—CO— 、 —O—CO—O— 、 —CO—NH— 、 —NH—CO— 、 —CH=CH—COO— 、 —CH=CH—OCO— 、 —COO—CH=CH— 、 —OCO—CH=CH— 、 —CH=CH— 、 —CF=CF— 、 $\text{—OCF}_2\text{—}$ 、 $\text{—CF}_2\text{O—}$ 、又は $\text{—C}\equiv\text{C—}$ で置換されてもよい。また、式(W4-3)～式(W4-21)はそれぞれ独立して

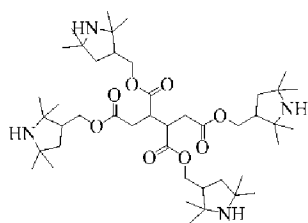
無置換であることが好ましく、又、式(W4-3)～式(W4-21)中の水素原子はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、メチル基又はメトキシ基で置換されていてもよい。

[0073] 原料の入手容易さ及び製造の容易さの観点から、式(W4-1)、式(W4-2)、及び無置換の式(W-3)～(W-21)から選ばれる基を表すことが特に好ましい。

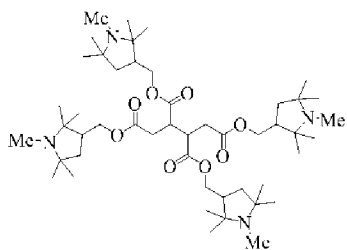
[0074] 一般式(1)中のnが4を表す化合物として、具体的には、下記の式(1-4-1)から式(1-4-95)で表される化合物が好ましい。

[0075]

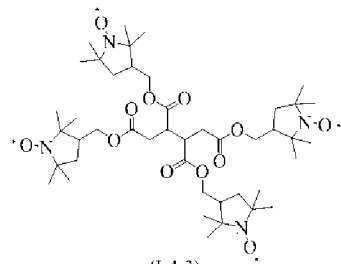
[化30]



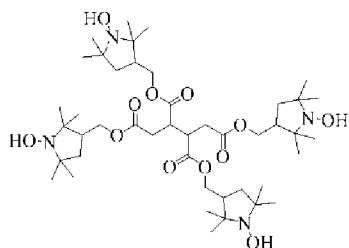
(I-4-1)



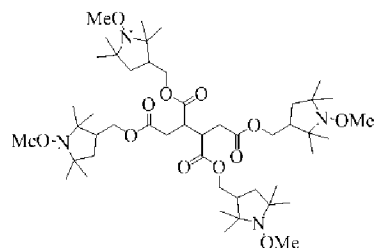
(I-4-2)



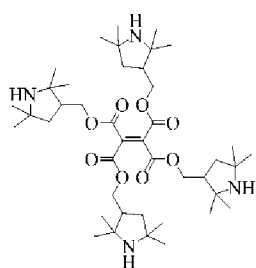
(I-4-3)



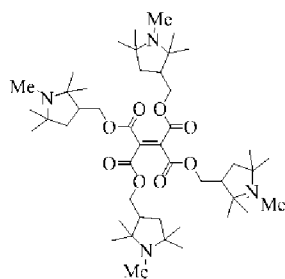
(I-4-4)



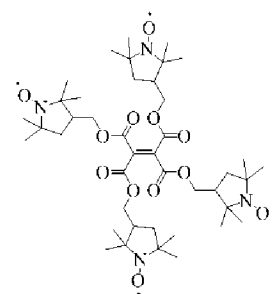
(I-4-5)



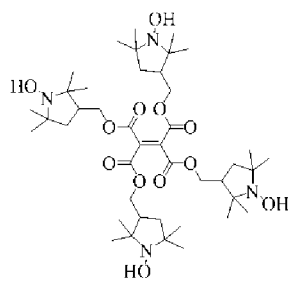
(I-4-6)



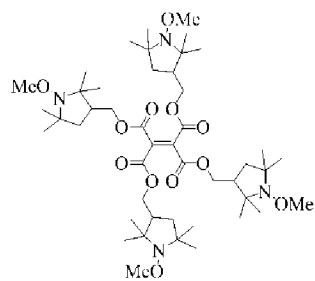
(I-4-7)



(I-4-8)



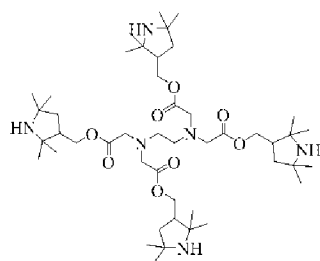
(I-4-9)



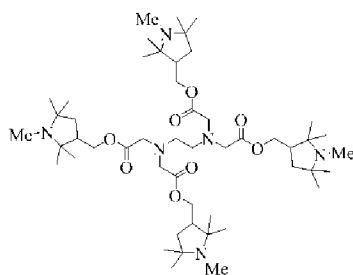
(I-4-10)

[0076]

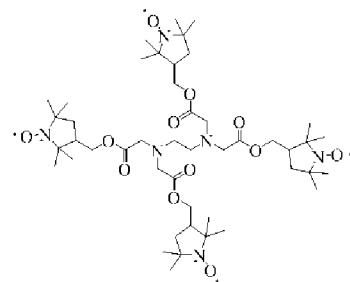
[化31]



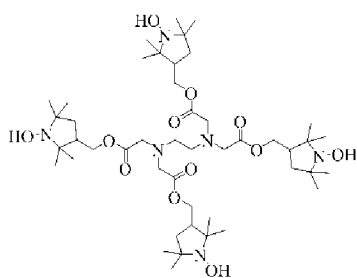
(I-4-11)



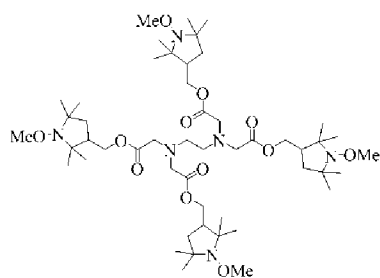
(I-4-12)



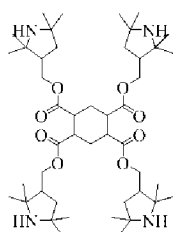
(I-4-13)



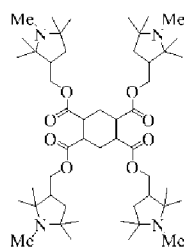
(I-4-14)



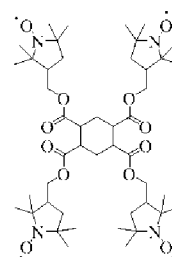
(I-4-15)



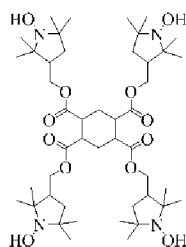
(I-4-16)



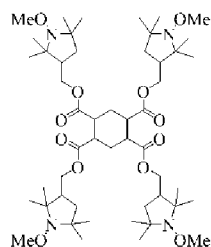
(I-4-17)



(I-4-18)



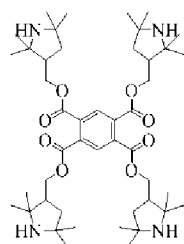
(I-4-19)



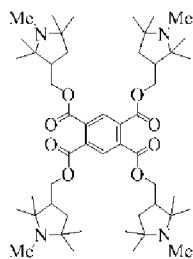
(I-4-20)

[0077]

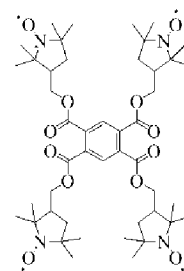
[化32]



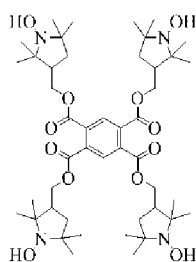
(I-4-21)



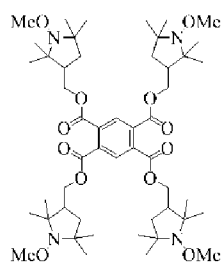
(I-4-22)



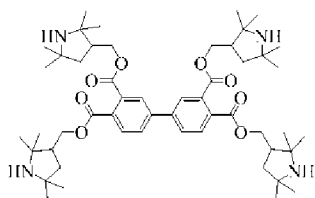
(I-4-23)



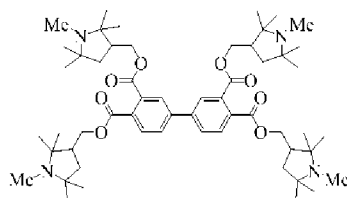
(I-4-24)



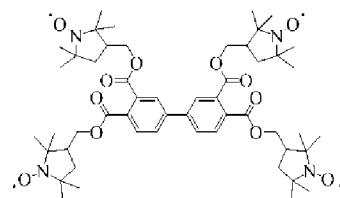
(I-4-25)



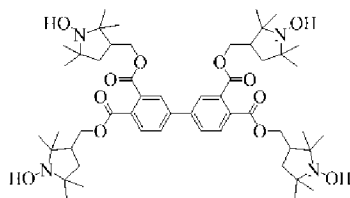
(I-4-26)



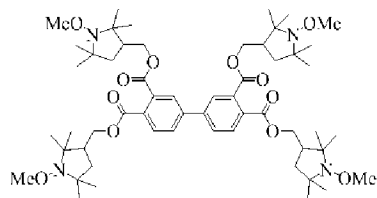
(I-4-27)



(I-4-28)



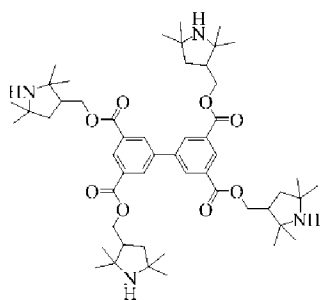
(I-4-29)



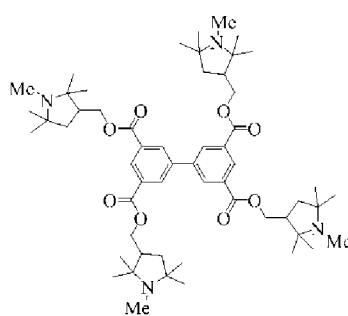
(I-4-30)

[0078]

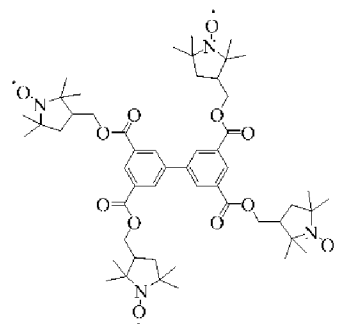
[化33]



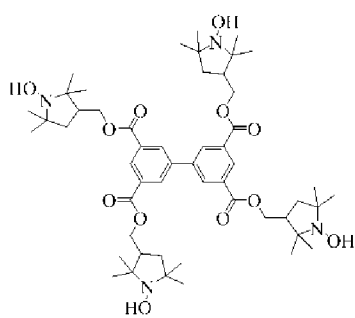
(I-4-31)



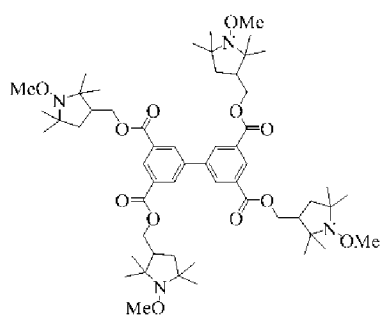
(I-4-32)



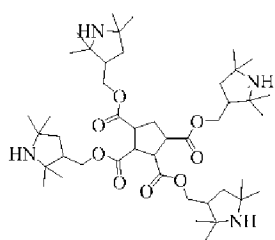
(I-4-33)



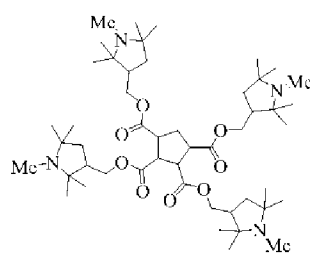
(I-4-34)



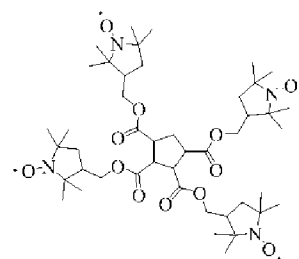
(I-4-35)



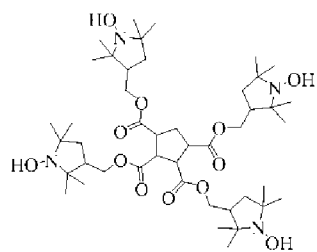
(I-4-36)



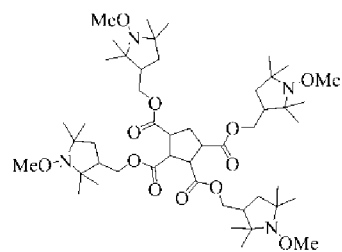
(I-4-37)



(I-4-38)



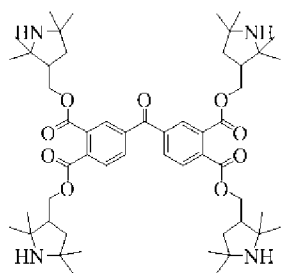
(I-4-39)



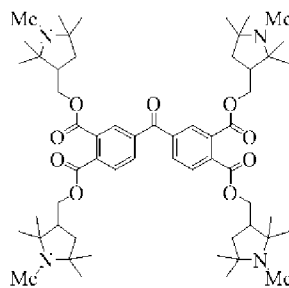
(I-4-40)

[0079]

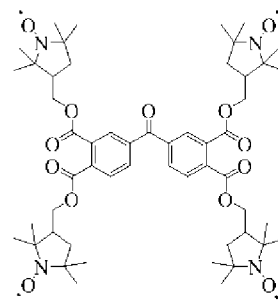
[化34]



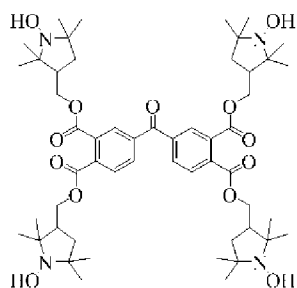
(I-4-41)



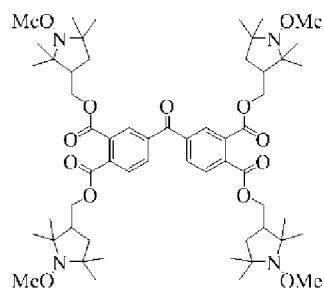
(I-4-42)



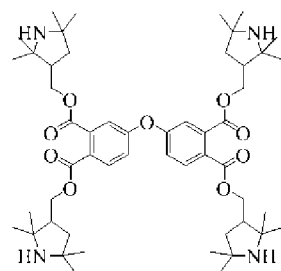
(I-4-43)



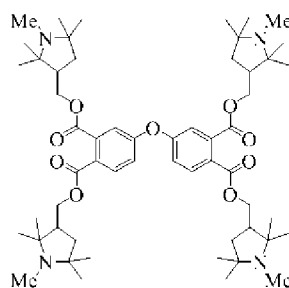
(I-4-44)



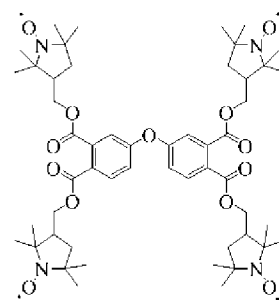
(I-4-45)



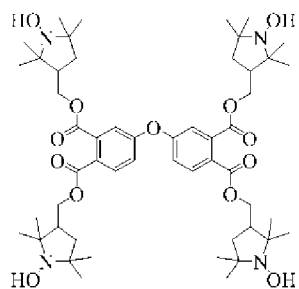
(I-4-46)



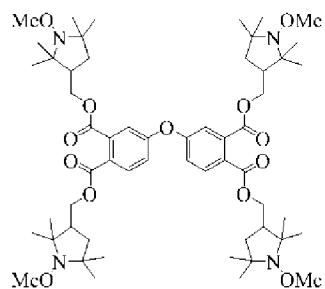
(I-4-47)



(I-4-48)



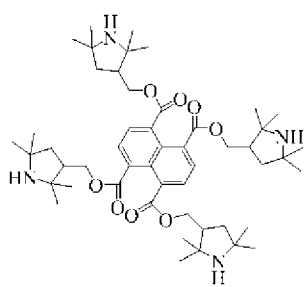
(I-4-49)



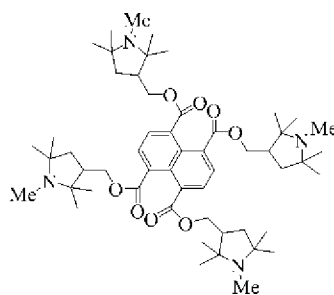
(I-4-50)

[0080]

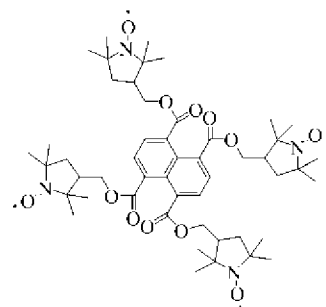
[化35]



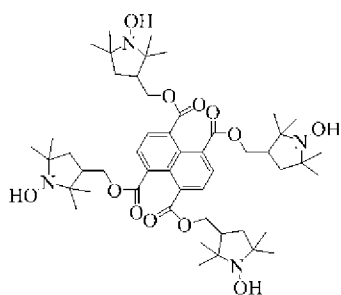
(I-4-51)



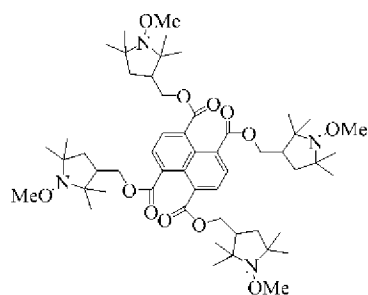
(I-4-52)



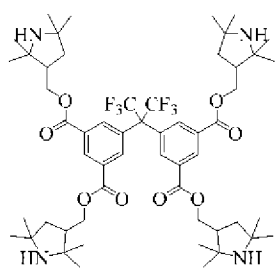
(I-4-53)



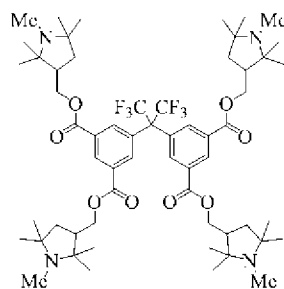
(I-4-54)



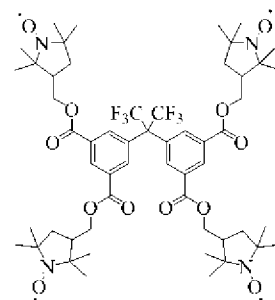
(I-4-55)



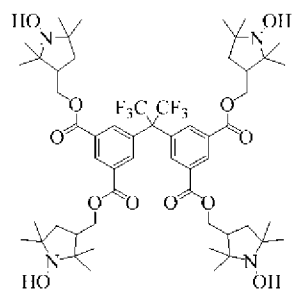
(I-4-56)



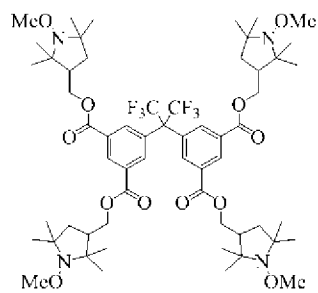
(I-4-57)



(I-4-58)



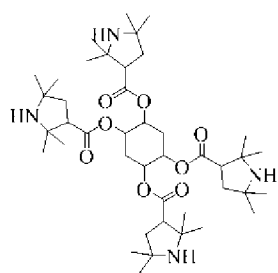
(I-4-59)



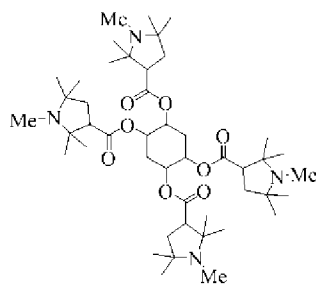
(I-4-60)

[0081]

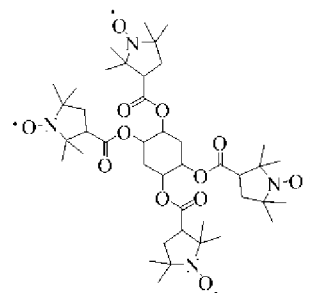
[化36]



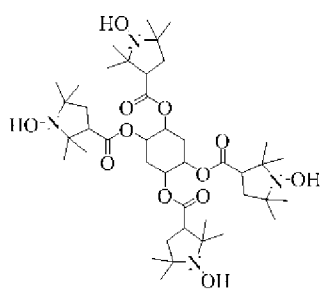
(1-4-61)



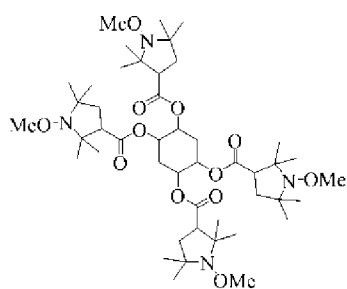
(1-4-62)



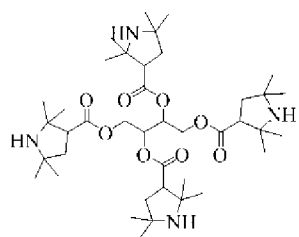
(1-4-63)



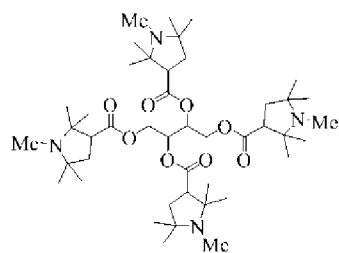
(1-4-64)



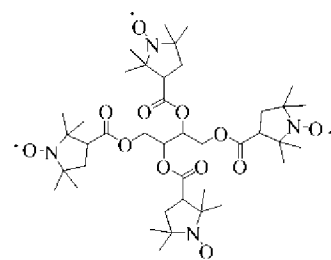
(1-4-65)



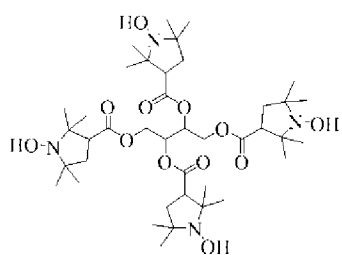
(1-4-66)



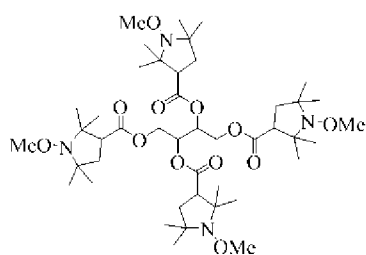
(1-4-67)



(1-4-68)



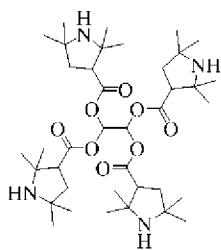
(1-4-69)



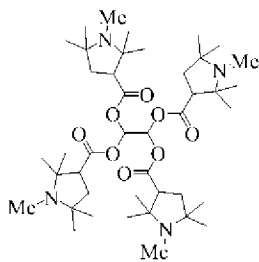
(1-4-70)

[0082]

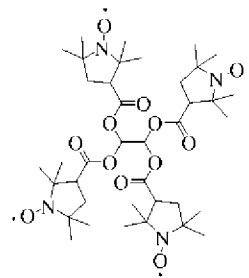
[化37]



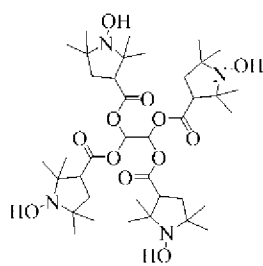
(I-4-71)



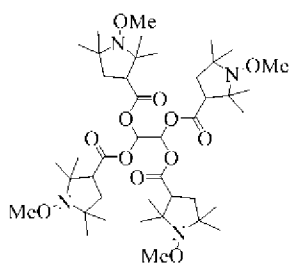
(I-4-72)



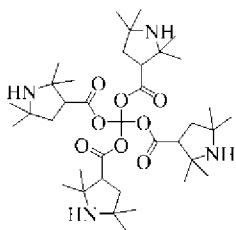
(I-4-73)



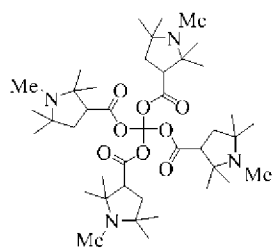
(I-4-74)



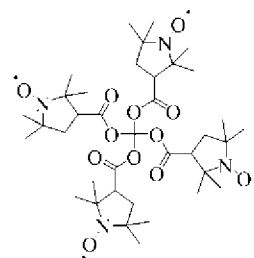
(I-4-75)



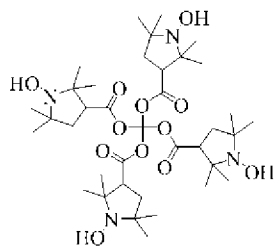
(I-4-76)



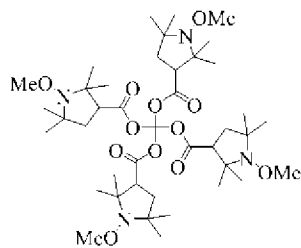
(I-4-77)



(I-4-78)



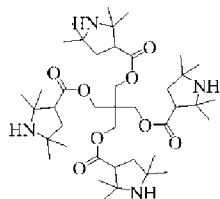
(I-4-79)



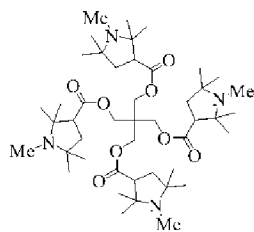
(I-4-80)

[0083]

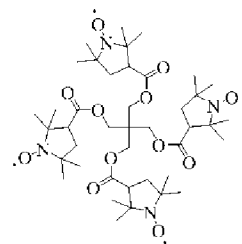
[化38]



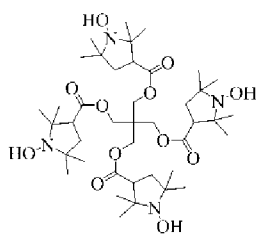
(I-4-81)



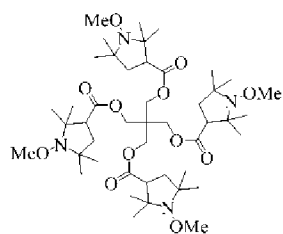
(I-4-82)



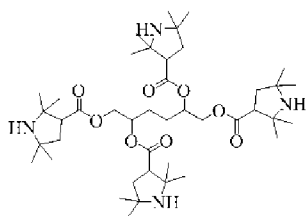
(I-4-83)



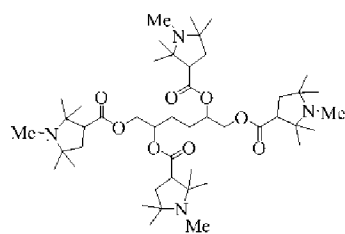
(I-4-84)



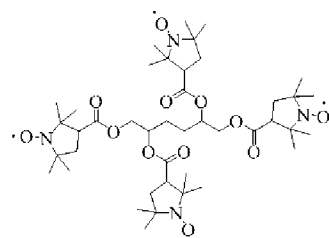
(I-4-85)



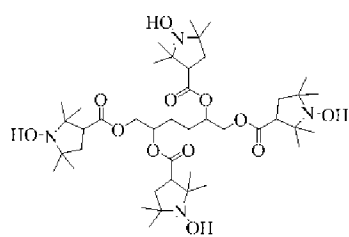
(I-4-86)



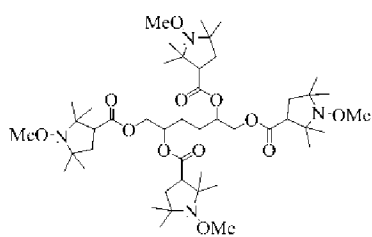
(I-4-87)



(I-4-88)



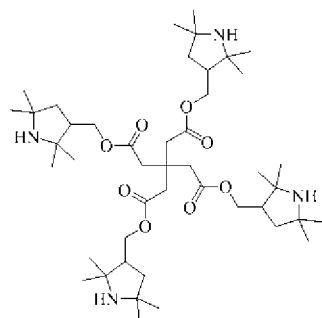
(I-4-89)



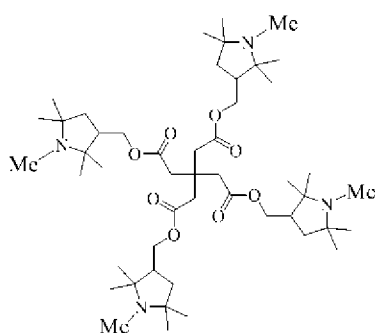
(I-4-90)

[0084]

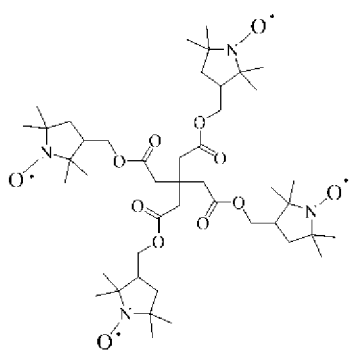
[化39]



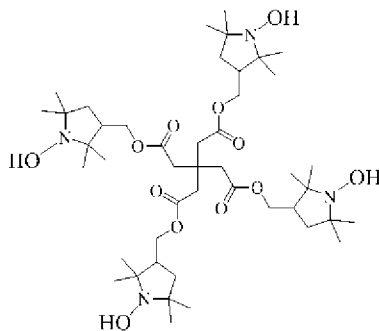
(I-4-91)



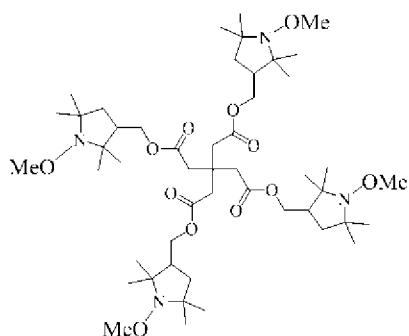
(I-4-92)



(1-4-93)



(I-4-94)



(I-4-95)

[0085] (式中、Meはメチル基を表す。)

一般式（１）で表される化合物を１種又は２種以上含有する組成物は、室温において液晶相を有することが好ましい。一般式（１）で表される化合物は、組成物中に下限値として、０．０１％以上含有することが好ましく、０．０２％以上含有することが好ましく、０．０３％以上含有することが好ましく、０．０５％以上含有することが好ましく、０．０７％以上含有することが好ましく、０．１％以上含有することが好ましく、０．１５％以上含有することが好ましく、０．２％以上含有することが好ましく、０．２５％以

上含有することが好ましく、0.3%以上含有することが好ましく、0.5%以上含有することが好ましく、1%以上含有することが好ましい。また、上限値として5%以下含有することが好ましく、3%以下含有することが好ましく、1%以下含有することが好ましく、0.5%以下含有することが好ましく、0.45%以下含有することが好ましく、0.4%以下含有することが好ましく、0.35%以下含有することが好ましく、0.3%以下含有することが好ましく、0.25%以下含有することが好ましく、0.2%以下含有することが好ましく、0.15%以下含有することが好ましく、0.1%以下含有することが好ましく、0.07%以下含有することが好ましく、0.05%以下含有することが好ましく、0.03%以下含有することが好ましい。

[0086] より具体的には、0.01から5質量%含有することが好ましく、0.01から0.3質量%であることが好ましく、0.02から0.3質量%であることが更に好ましく、0.05から0.25質量%であることが特に好ましい。更に詳述すると、低温における析出の抑制を重視する場合にはその含有量は0.01から0.1質量%が好ましい。

[0087] 一般式(1)で表される化合物を含有する組成物は、一般式(1)で表される化合物以外に、液晶相を有する化合物を含有してもよいし、液晶相を有さない化合物を含有してもよい。

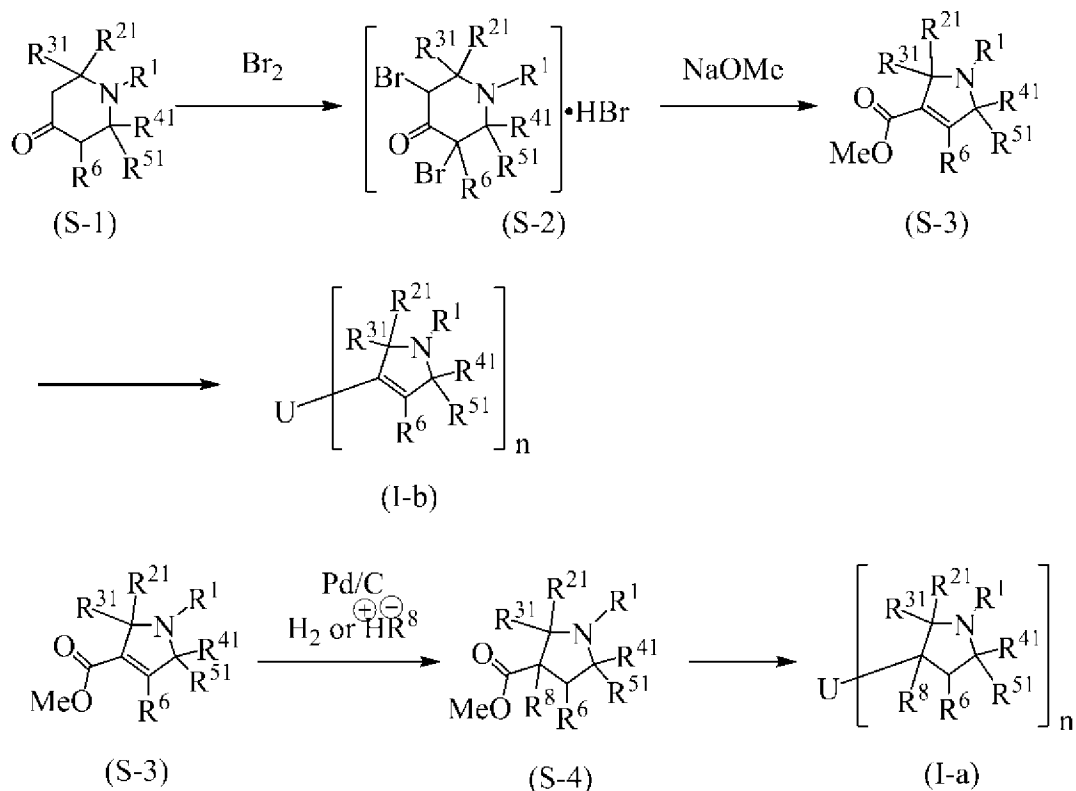
[0088] 本発明において、一般式(1)で表される化合物は、以下のようにして製造することができる。勿論本発明の趣旨及び適用範囲は、これら製造例により制限されるものではない。

以下式中、 R^1 、 $R^6 \sim R^8$ 、 n 及び U はそれぞれ独立して一般式(1)中の R^1 、 $R^6 \sim R^8$ 、 n 及び U と同じ意味を表し、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} 、 $R^{2c1} \sim R^{2f1}$ 、 $R^{3c1} \sim R^{3f1}$ 、 $R^{4c1} \sim R^{4f1}$ 、 $R^{5c1} \sim R^{5f1}$ 、 R^{6g1} 及び R^{7g1} はそれぞれ独立して炭素原子数1～8のアルキル基を表し、 $R^{2c2} \sim R^{2f2}$ 、 $R^{3c2} \sim R^{3f2}$ 、 $R^{4c2} \sim R^{4f2}$ 、 $R^{5c2} \sim R^{5f2}$ 、 R^{2e3} 、 R^{2f3} 、 R^{3e3} 及び R^{3f3} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表

す。

[0089] (製法1) 一般式(1-a)、(1-b)で表される化合物の製造方法

[0090] [化40]



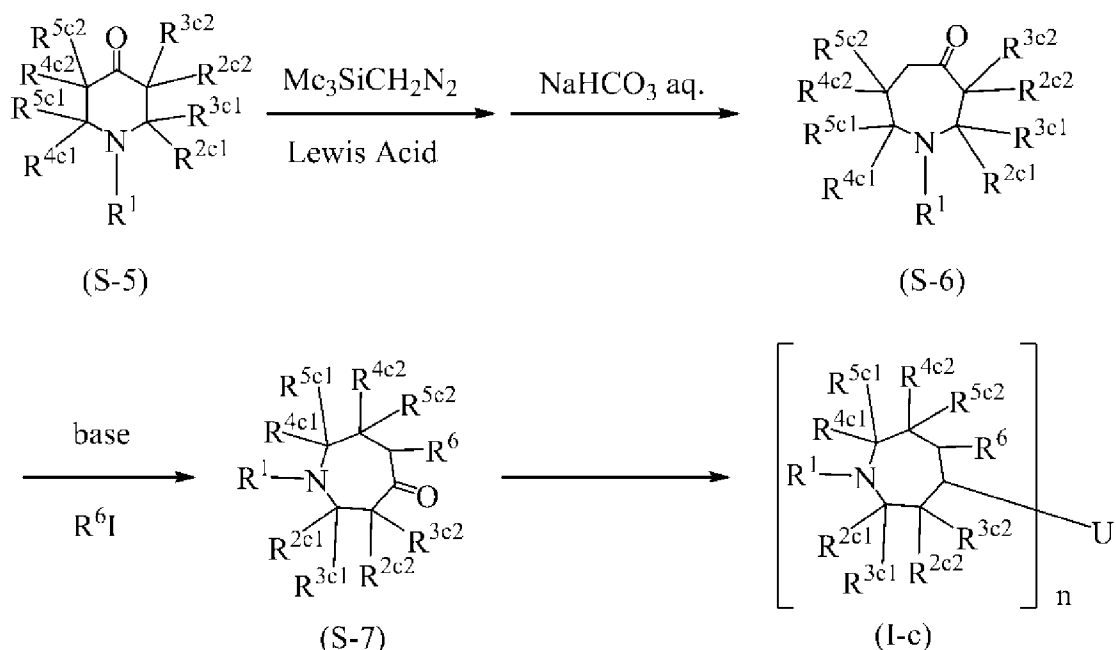
[0091] 一般式(S-1)で表される化合物を臭素と反応させることにより一般式(S-2)で表される化合物を得ることができる。一般式(S-2)で表される化合物に、塩基、例えばナトリウムメトキシドを作用させることで一般式(S-3)で表される化合物を得ることができる。もしくは、塩基としてUのアニオンを使用することで、一般式(S-4)で表される化合物を経由することなく、一般式(1-a)で表される化合物を直接得られる場合もある。一般式(S-3)で表される化合物に触媒量のパラジウム炭素存在下、水素もしくは R^8H を作用させることで、一般式(S-4)で表される化合物が得られる。

[0092] 一般式(S-3)及び(S-4)で表される化合物にヒドリド還元剤を作用させることで、アルコール体を得られる。また一般式(S-3)及び(S-4)を塩基で加水分解し、銀及び臭素を作用させることで、減炭した臭素

化体が得られる。また一般式 (S-4) を水素化ジイソブチルアルミニウムと反応させることで、アルデヒド体とし、その後種々ホスホニウム塩と反応させることでオレフィン体を得ることができ、水素圧下パラジウム炭素を作用させることで、単結合へと変換できる。この他にも種々官能基変換により、一般式 (1-b) 又は (1-a) が得られる。

[0093] (製法2) 一般式 (1-c) で表される化合物の製造方法

[0094] [化41]



[0095] 一般式 (S-5) で表される化合物とトリメチルシリルジアゾメタン及び触媒量のルイス酸、例えばトリフルオロボランエーテラートもしくは金属トリフラート等を反応させた後、炭酸水素ナトリウム水を反応させることで、一般式 (S-6) で表される化合物が得られる。一般式 (S-6) で表される化合物を塩基性化合物存在下、 R^6I と反応させることで一般式 (S-7) で表される化合物が得られる。塩基性化合物としては、アミン、アミド、カルバメート、イミド、スルホンアミド、グアニジン、ヒドラゾン、ヒドラジド、ヒドラジン、複素環アミン、それらの塩、炭酸塩、金属ヒドリド、金属アルコキシド又はアルキル金属類が好ましい。特に収率の観点から、金属ヒドリド、金属アルコキシド、ヒドラジド塩で、 pK_a 15.0 以上の塩基性

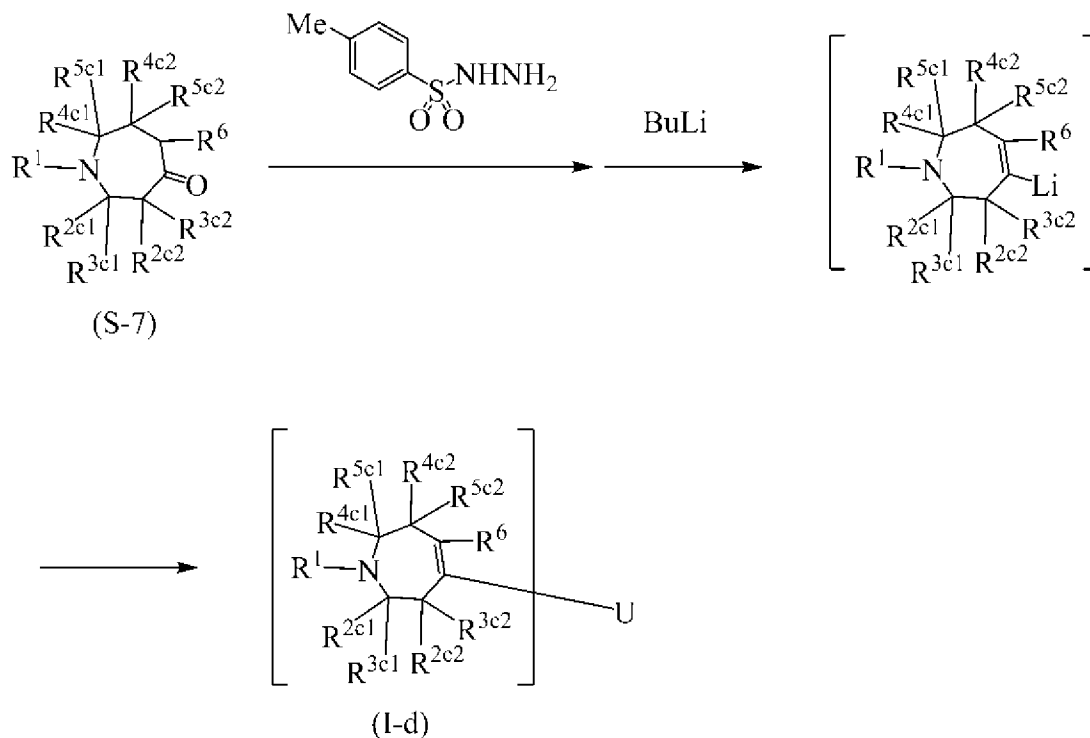
を有し、かつ求核性の少ない塩基がより好ましい。例えば、リチウムジイソプロピルアミド、水素化ナトリウム、tert-ブトキシカリウム、カリウムヘキサメチルジシラジド、リチウムヘキサメチルジシラジド、リチウムテトラメチルピペリジン等が挙げられる。また、塩基は一種類のみを用いても、二種類以上を用いても良い。

[0096] 一般式 (S-7) で表される化合物は、例えば、実験化学講座 (日本化学会編、丸善株式会社発行)、Organic Syntheses (A John Wiley & Sons, Inc., Publication)、Beilstein Handbook of Organic Chemistry (Beilstein-Institut fuer Literatur der Organischen Chemie、Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K)、Fiesers' Reagents for Organic Synthesis (John Wiley & Sons, Inc.) 等の文献に記載のもの又はSciFinder (Chemical Abstracts Service, American Chemical Society)、Reaxys (Elsevier Ltd.) 等のデータベースに収載の反応条件を使用することで一般式 (I-c) で表される化合物へ誘導できる。

[0097] (製法3) 一般式 (I-d) で表される化合物の製造方法

[0098]

[化42]

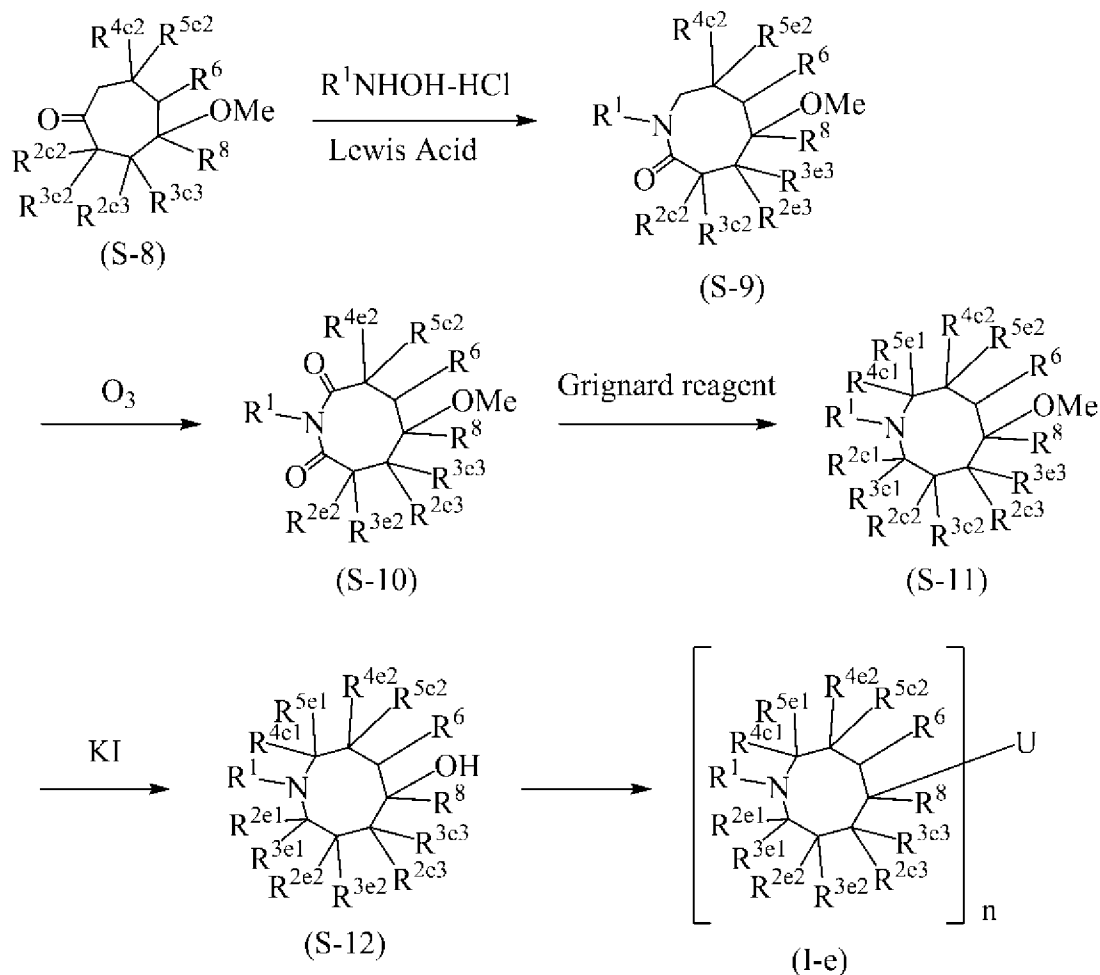


[0099] 一般式 (S-7) で表される化合物とパラトルエンスルホニルヒドラジンを反応させ、ヒドラゾンを得た後、ブチルリチウム等のアルキル金属類を作用させて、アルケニルリチウムを生成する。その後種々求電子剤を作用させる、あるいは官能基変換を実施することで、一般式 (I-d) で表される化合物を得ることができる。求電子剤及び官能基変換には、例えば、実験化学講座 (日本化学会編、丸善株式会社発行)、Organic Syntheses (A John Wiley & Sons, Inc., Publication)、Beilstein Handbook of Organic Chemistry (Beilstein-Institut fuer Literatur der Organischen Chemie、Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K)、Fiesers' Reagents for Organic Synthesis (John Wiley & Sons, Inc.) 等の文献に記載のもの又は SciFinder (Chemical Abstracts Service, Americ

an Chemical Society)、Reaxys (Elsevier Ltd.) 等のデータベースに収載の基質及び反応条件を使用できる。

[0100] (製法4) 一般式 (I-e) で表される化合物の製造方法

[0101] [化43]

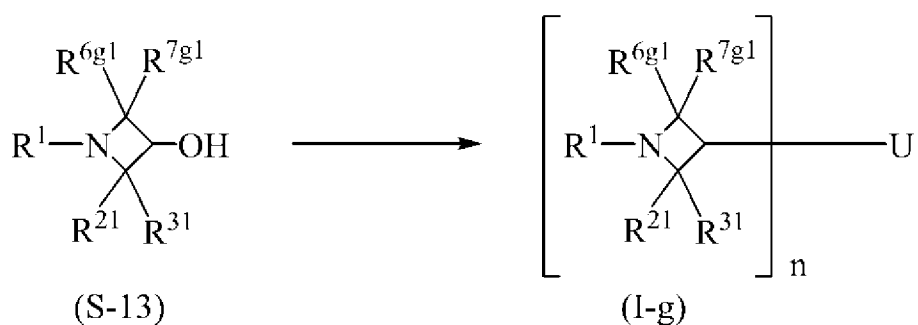


[0102] 一般式 (S-8) で表される化合物に触媒量のルイス酸、例えば、塩化鉄 (III) 等存在下、ヒドロキシアミンを反応させることで一般式 (S-9) で表される化合物が得られる。一般式 (S-9) で表される化合物とオゾンとを反応させることで、一般式 (S-10) で表される化合物が得られる。一般式 (S-10) で表される化合物に、対応するグリニヤール試薬を作用させることで、一般式 (S-11) で表される化合物を得ることができる。一般式 (S-11) で表される化合物とヨウ化カリウムを反応させた後、種

々官能基変換を、例えば、実験化学講座（日本化学会編、丸善株式会社発行）、Organic Syntheses (A John Wiley & Sons, Inc., Publication)、Beilstein Handbook of Organic Chemistry (Beilstein-Institut fuer Literatur der Organischen Chemie、Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K)、Fiesers' Reagents for Organic Synthesis (John Wiley & Sons, Inc.)等の文献に記載のもの又はSciFinder (Chemical Abstracts Service, American Chemical Society)、Reaxys (Elsevier Ltd.)等のデータベースに収載の反応条件を用いて実施することで、一般式(1-e)で表される化合物が得られる。

[0103] (製法5) 一般式(1-g)で表される化合物の製造方法

[0104] [化44]



[0105] 一般式(S-13)で表される化合物に種々官能基変換を、例えば、実験化学講座（日本化学会編、丸善株式会社発行）、Organic Syntheses (A John Wiley & Sons, Inc., Publication)、Beilstein Handbook of Organic Chemistry (Beilstein-Institut fuer Literatur der Organischen Che

mie、Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K)、Fiesers' Reagents for Organic Synthesis (John Wiley & Sons, Inc.)等の文献に記載のもの又はSciFinder (Chemical Abstracts Service, American Chemical Society)、Reaxys (Elsevier Ltd.)等のデータベースに収載の反応条件を用いて実施することで、一般式(1-g)で表される化合物が得られる。

前記各工程において記載した以外の反応条件として、例えば実験化学講座(日本化学会編、丸善株式会社発行)、Organic Syntheses (A John Wiley & Sons, Inc., Publication)、Beilstein Handbook of Organic Chemistry (Beilstein-Institut fuer Literatur der Organischen Chemie、Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K)、Fiesers' Reagents for Organic Synthesis (John Wiley & Sons, Inc.)等の文献に記載のもの又はSciFinder (Chemical Abstracts Service, American Chemical Society)、Reaxys (Elsevier Ltd.)等のデータベースに収載のものが挙げられる。

[0106] また、各工程において適宜反応溶媒を用いることができる。溶媒の具体例としてはエタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジクロロメタン、水等が挙げられる。有機溶媒及び水の二相系で反応を行う場合、相間移動触媒を添加することも可能である。相間移動触媒の具体例としてはベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

[0107] また、各工程において必要に応じて精製を行うことができる。精製方法と

してはクロマトグラフィー、再結晶、蒸留、昇華、再沈殿、吸着、分液処理等が挙げられる。精製剤の具体例としてはシリカゲル、 NH_2 シリカゲル、アルミナ、活性炭等が挙げられる。

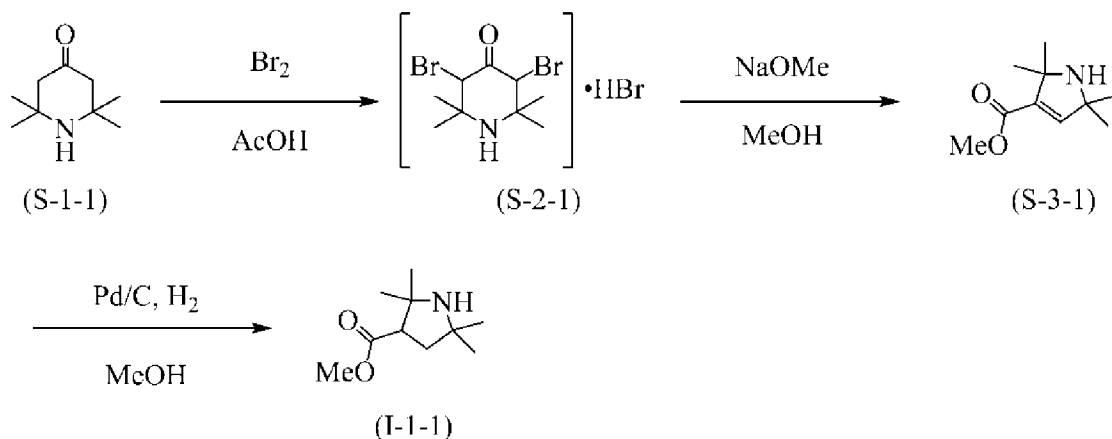
実施例

[0108] 以下、実施例を挙げて本発明を更に記述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。化合物の純度はGC又はUPLCによって分析した。化合物および反応溶媒の略称は以下の通りである。

: テトラヒドロフラン (THF)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン (TMP)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)

(実施例1) 化合物 (I-1-1) の製造

[0109] [化45]



[0110] (化合物 (S-2-1) の製造)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、冷却管を備えた反応容器に、TMP (100 g) 及び酢酸 (600 ml) を加え、反応系が 60°C を越えないように臭素 (100 ml) を滴下した。 55°C で3時間攪拌した後、室温まで冷却し、析出した固体を濾取し、減圧下加熱乾燥したところ、化合物 (S-2-1) (217 g) を得た。

[0111] (化合物 (S-3-1) の製造)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計を備えた反応容器に、ナトリウムメトキ

シド（２８％メタノール溶液）（４３０ｍｌ）とメタノール（４３０ｍｌ）を加え、氷冷下、化合物（Ｓ－２－１）（２１７ｇ）を少量ずつ加えた。その後室温に戻し、１時間攪拌した後、反応溶液を減圧下濃縮した。得られた残渣にヘキサン（５００ｍｌ）とＴＨＦ（５００ｍｌ）を加え、濾過して固体を除去し、１０％炭酸カリウム水溶液を加えて分層させ、有機層を得た。水層からヘキサン（２００ｍｌ）とＴＨＦ（２００ｍｌ）の混合溶媒で抽出し、先に得られた有機層と合わせ、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。得られた残渣にヘキサン（２４０ｍｌ）を加え、シリカゲルカラムにて精製し、減圧下濃縮することで、無色液体の化合物（Ｓ－３－１）（７６．９ｇ）を得た。

GC-MS : m/z 168.22 [M-15⁺]

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ : 1.35(s, 6H), 1.71(s, 6H), 5.49(s, 2H), 9.32-9.37(br, 1H)

[0112] （化合物（１－１－１）の製造）

１０００ｍｌ用の耐圧製オートクレーブに、化合物（Ｓ－３－１）（７６．９ｇ）とパラジウムカーボン（３．８ｇ）とメタノール（３２０ｍｌ）を加え、水素圧（０．３Ｍｐａ）をかけながら、室温下５時間攪拌した。反応溶液を濾過し、パラジウムカーボンを除去した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をヘキサン（７０ｍｌ）と酢酸エチル（１５）ｍｌに溶解させ、アミノシリカカラムを通過させ、減圧下濃縮したところ、化合物（１－１－１）（７４．６ｇ）を得た。

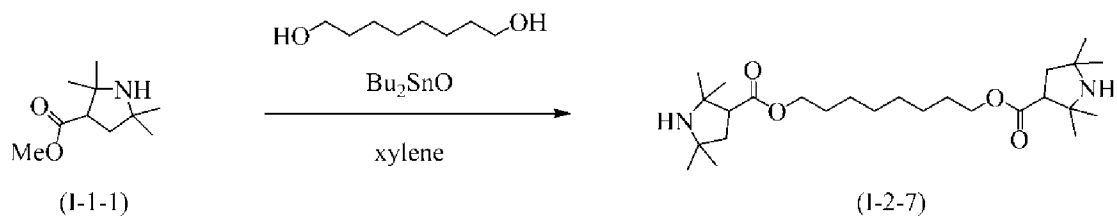
GC-MS : m/z 170.26 [M-15⁺]

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ : 1.24(s, 6H), 1.37(s, 6H), 1.71-1.75(br, 1H), 3.70(s, 3H), 6.59 (s, 1H)

（実施例２）化合物（１－２－７）の製造

[0113]

[化46]



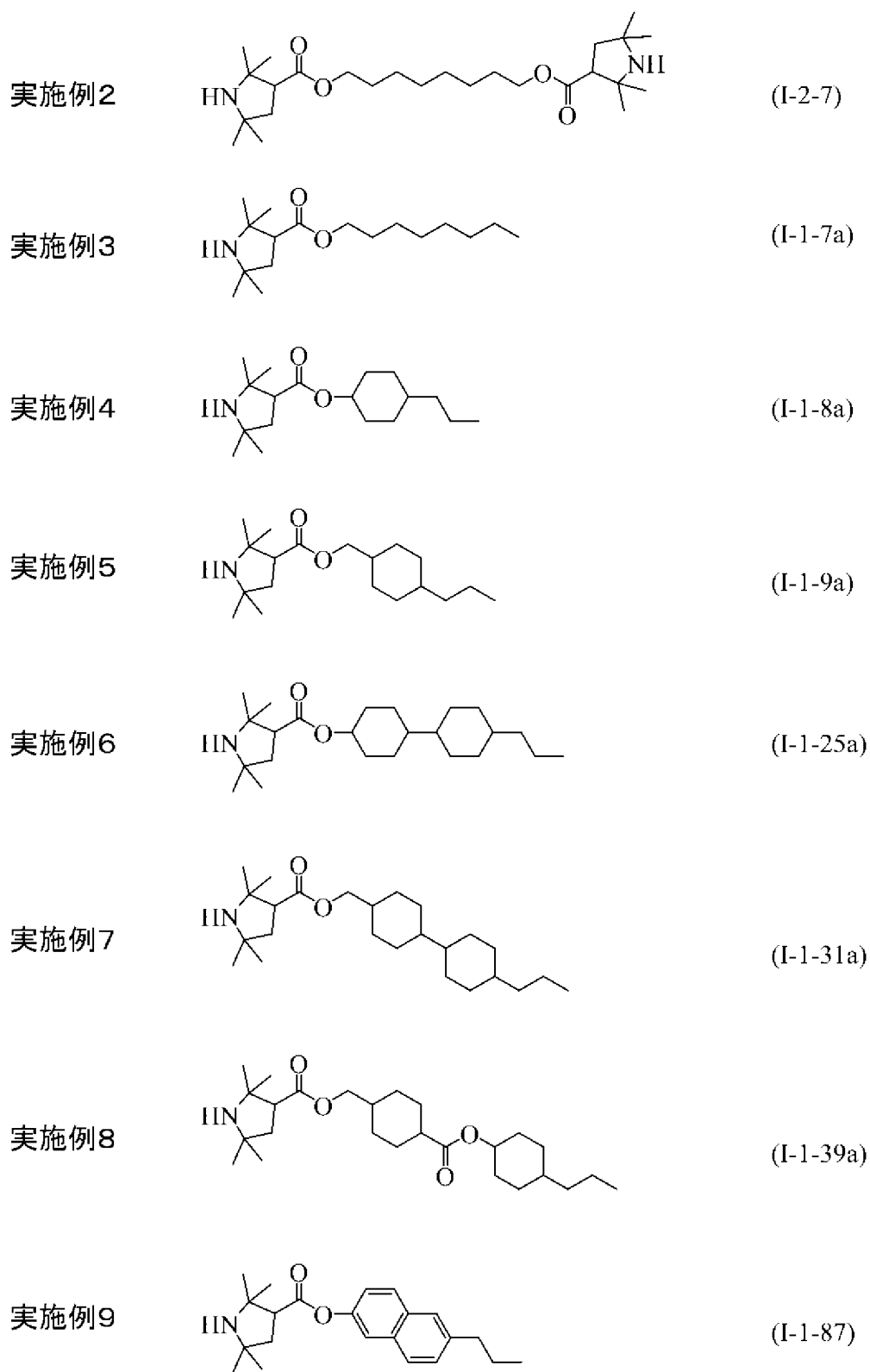
[0114] 窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、冷却管を備えた反応容器に、化合物（
 1-1-1）（20.4 g）と酸化ジブチルスズ（823 mg）と1,8-
 オクタンジオール（4.12 ml）とキシレン（200 ml）を加え、加熱
 還流下10時間攪拌した後、反応液を減圧下濃縮した。得られた残渣をヘキ
 サン（100 ml）に溶解させ、シリカゲルカラム及びアミノシリカカラム
 を数回通過させ、減圧下濃縮することで、無色液体の化合物（1-2-7）
 （6.02 g）を得た。

GC-MS: m/z 437.59 [M-15⁺]

実施例2と同様の反応、および必要に応じて公知の方法に準拠した方法を用いて、実施例3（化合物（1-1-7a））～実施例26（化合物（1-4-86））を製造した。

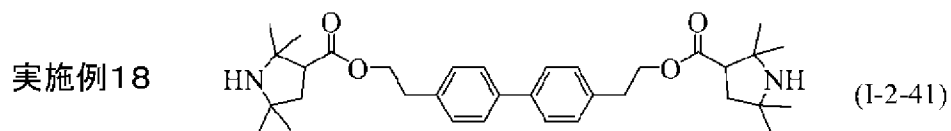
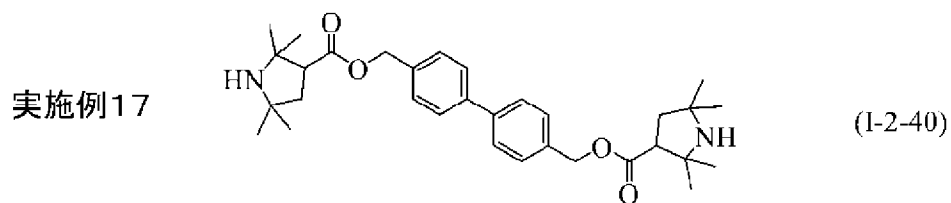
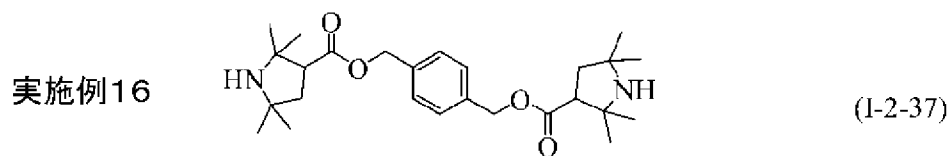
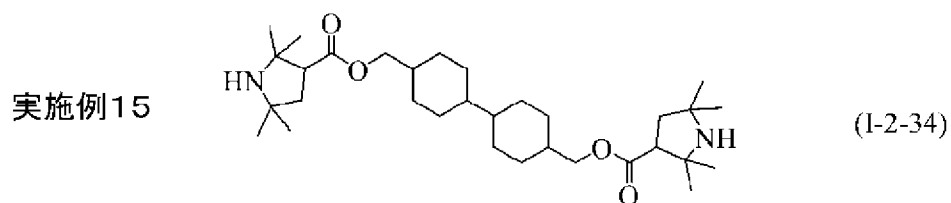
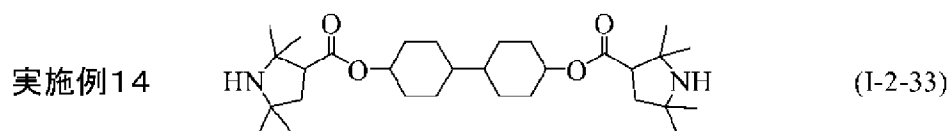
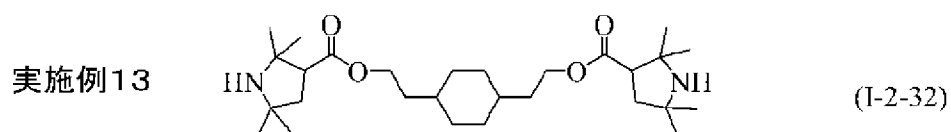
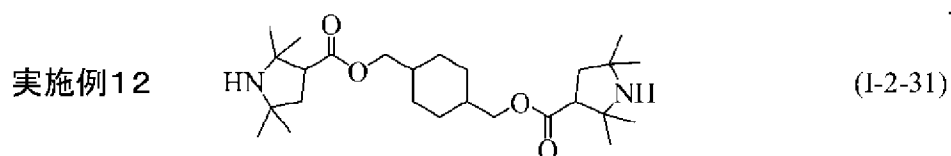
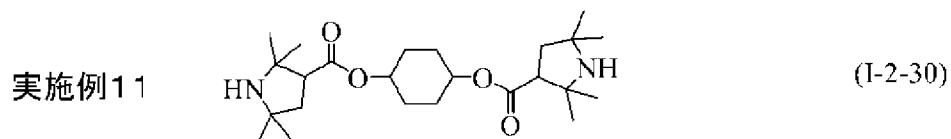
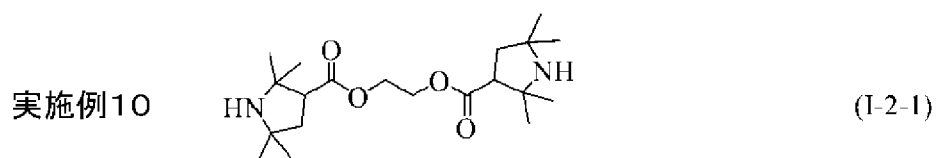
[0115]

[化47]



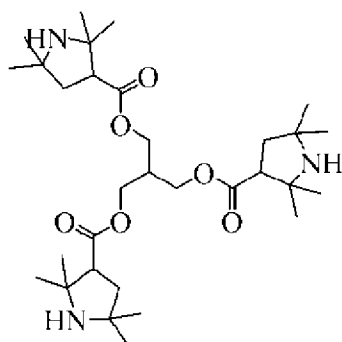
[0116]

[化48]



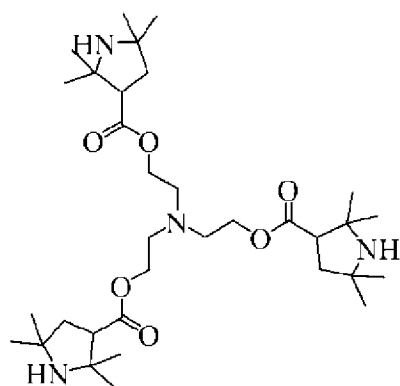
[0117] [化49]

実施例19



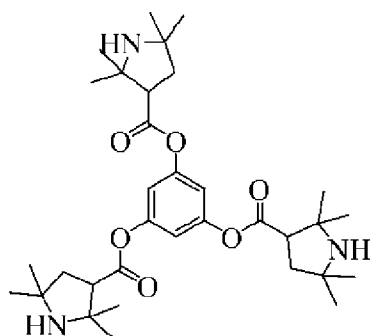
(I-3-9)

実施例20



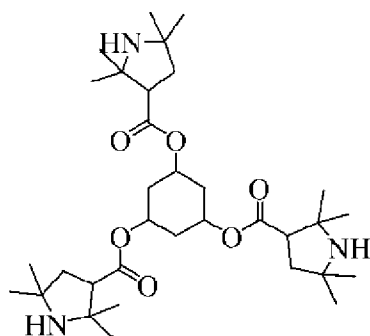
(I-3-22)

実施例21



(I-3-40)

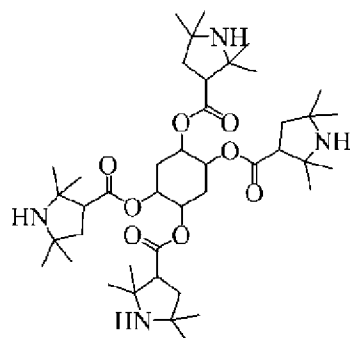
実施例22



(I-3-52)

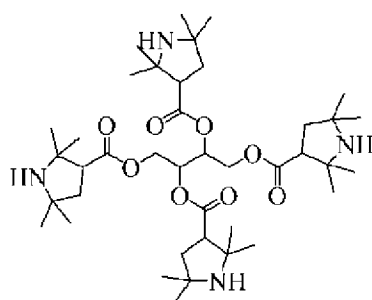
[0118] [化50]

実施例23



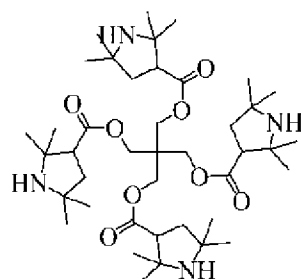
(I-4-61)

実施例24



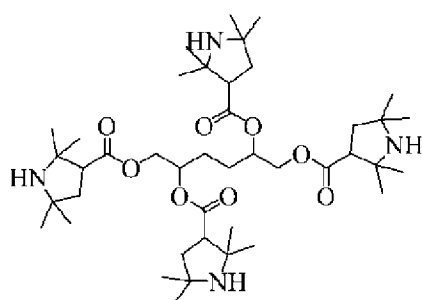
(I-4-66)

実施例25



(I-4-81)

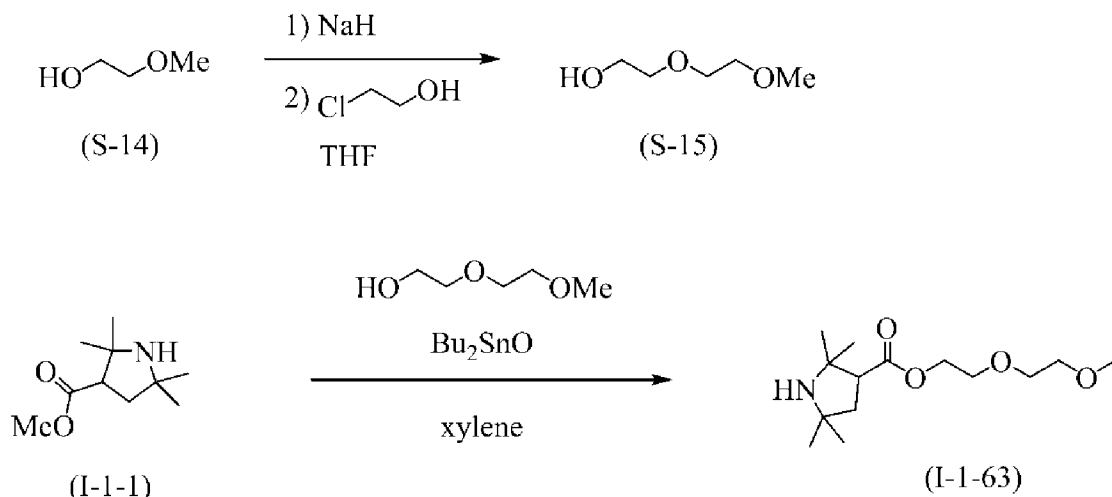
実施例26



(I-4-86)

[0119] (実施例27) 化合物 (I-1-63) の製造

[0120] [化51]



[0121] (化合物 (S-15) の製造)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計を備えた反応容器に、水素化ナトリウム (60%ディスパージョン) (21.0 g) と THF (200 ml) を加え、氷冷下攪拌しておき、そこに化合物 (S-14) (20.0 g) の THF (100 ml) 溶液をゆっくり滴下した。滴下後1時間攪拌した後、氷冷下1-クロロエタノール (23.3 g) を滴下し、ゆっくり室温まで昇温し、1時間攪拌した。水 (200 ml) を加えて反応停止した後、有機層を取り出し、水層から THF (100 ml) で4回抽出し、合わせた有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液 (400 ml) で洗浄し、続けて飽和食塩水 (400 ml) で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。得られた残渣を減圧下蒸留することで化合物 (S-15) (31.2 g) を得た。

[0122] (化合物 (I-1-63) の製造)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、冷却管を備えた反応容器に、化合物 (I-1-1) (18.5 g) と酸化ジブチルスズ (747 mg) と化合物 (S-15) (15.0 g) とキシレン (200 ml) を加え、加熱還流下10時間攪拌した後、反応液を減圧下濃縮した。得られた残渣をヘキサン (100 ml) に溶解させ、シリカゲルカラム及びアミノシリカカラムを数回通過させ、減圧下濃縮することで、無色液体の化合物 (I-1-36) (10.6 g) を得た。

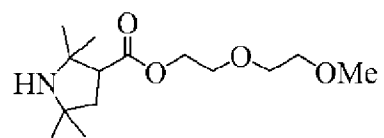
GC-MS : m/z 258.40 [M-15⁺]

実施例27と同様の反応、および必要に応じて公知の方法に準拠した方法を用いて、実施例28（化合物（1-2-43））～実施例32（化合物（1-3-55））を製造した。

[0123]

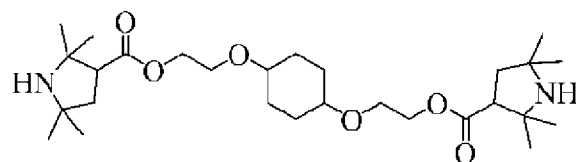
[化52]

実施例27



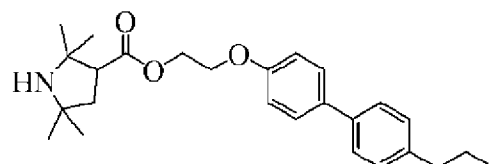
(1-1-63)

実施例28



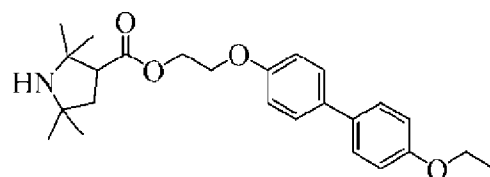
(1-2-43)

実施例29



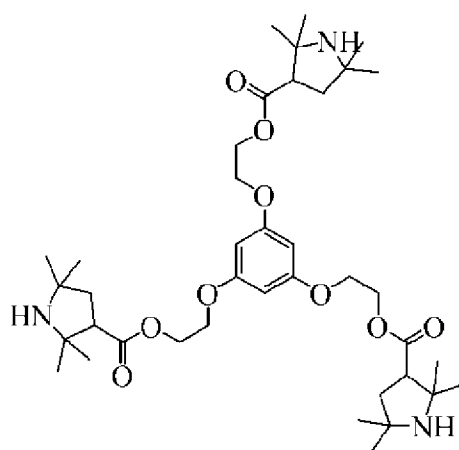
(1-1-108a)

実施例30



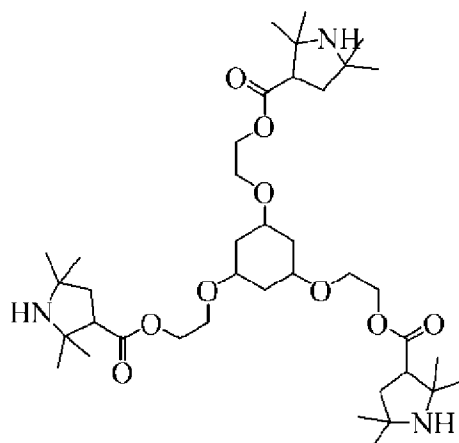
(I-1-109a)

実施例31



(1-3-43)

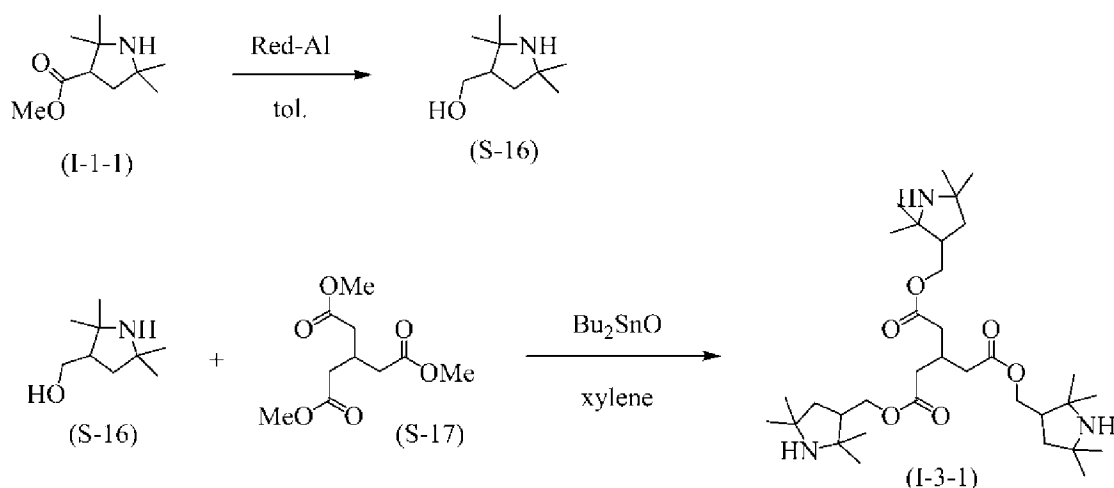
実施例32



(1-3-55)

[0124] (実施例 3 3) 化合物 (I-3-1) の製造

[0125] [化53]



[0126] (化合物 (S-16) の製造)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計を備えた反応容器に、化合物 (I-1-1) (10.4 g) とトルエン (42 ml) を加えて、氷冷下攪拌しておき、Red-Al (70%トルエン溶液) (34 g) をゆっくり滴下した。滴下後室温まで昇温し、1時間攪拌した後、再び氷冷下まで冷却し、10%水酸化ナトリウム水溶液 (100 ml) を滴下し、反応を停止させた。これにトルエン (40 ml) とTHF (80 ml) を加え、有機層を取り出し、水 (100 ml)、飽和食塩水 (100 ml) の順序で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮したところ、化合物 (S-16) (4.98 g) を得た。

[0127] (化合物 (I-3-1) の製造)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、冷却管を備えた反応容器に、化合物 (S-16) (4.98g) と酸化ジブチルスズ (393 mg) と化合物 (S-17) (2.41 g) とキシレン (50 ml) を加え、加熱還流下10時間攪拌した後、反応液を減圧下濃縮した。得られた残渣をヘキサン (50 ml) に溶解させ、シリカゲルカラム及びアミノシリカカラムを数回通過させ、減圧下濃縮することで、白色固体の化合物 (I-3-1) (1.03 g) を得た。

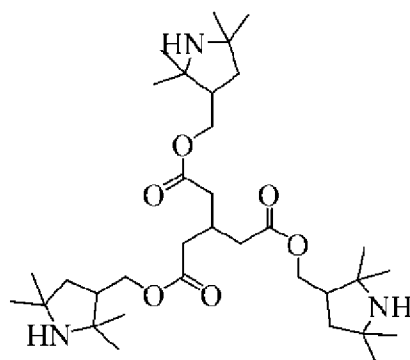
GC-MS : m/z 592.88 [M-15⁺]

実施例 3 3 と同様の反応、および必要に応じて公知の方法に準拠した方法を用いて、実施例 3 4（化合物（1-1-99a））～実施例 6 3（化合物（1-4-56））を製造した。

[0128]

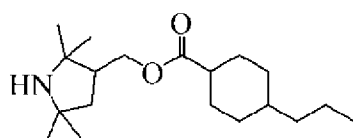
[化54]

実施例33



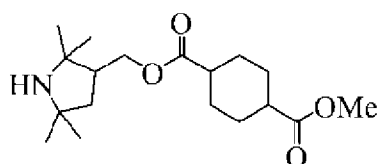
(I-3-1)

実施例34



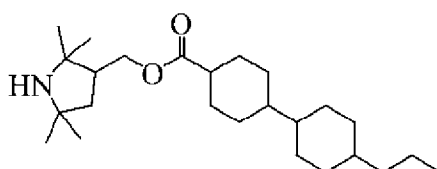
(I-1-99a)

実施例35



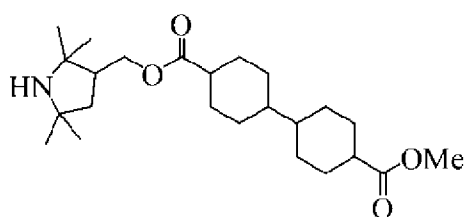
(I-1-101a)

実施例36



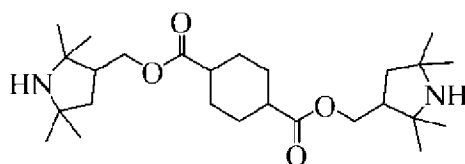
(I-1-102a)

実施例37



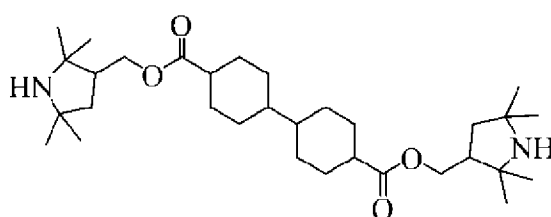
(I-1-104a)

実施例38



(I-2-73)

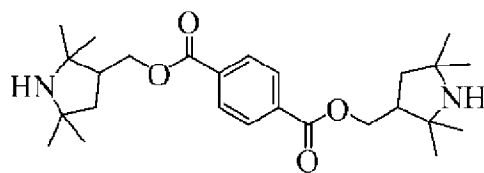
実施例39



(I-2-74)

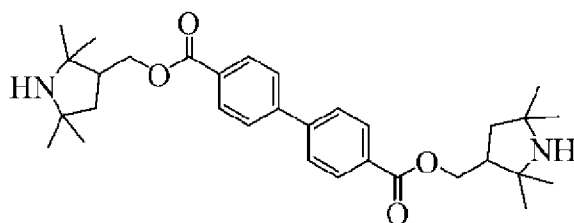
[0129] [化55]

実施例40



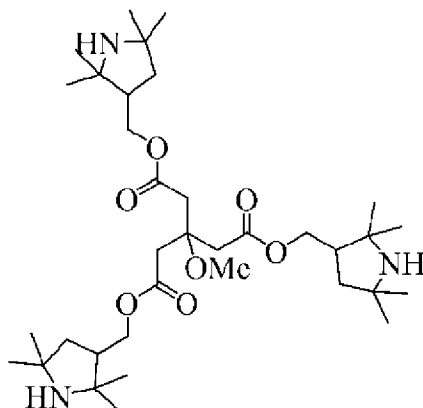
(I-2-75)

実施例41



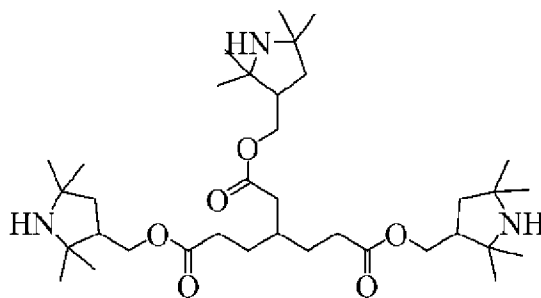
(I-2-76)

実施例42



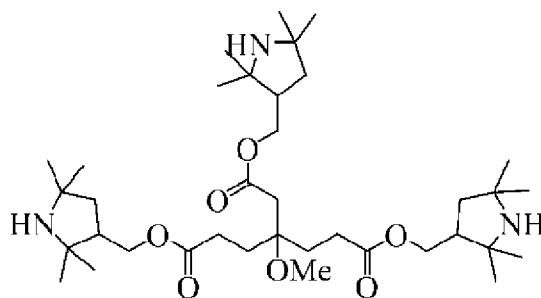
(I-3-5)

実施例43



(I-3-13)

実施例44

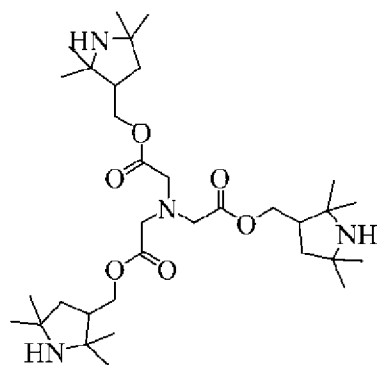


(I-3-16)

[0130]

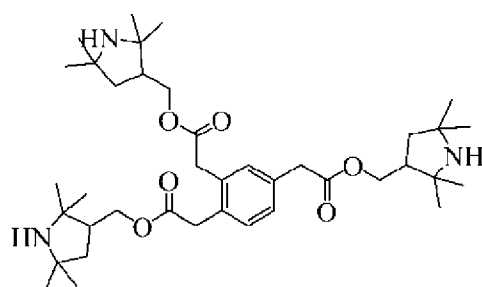
[化56]

実施例45



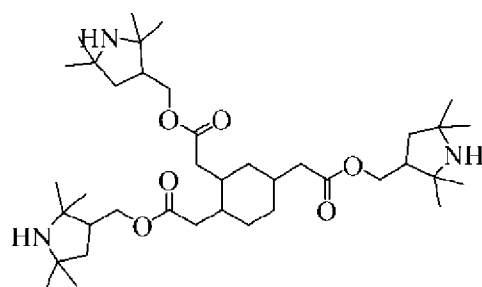
(I-3-25)

実施例46



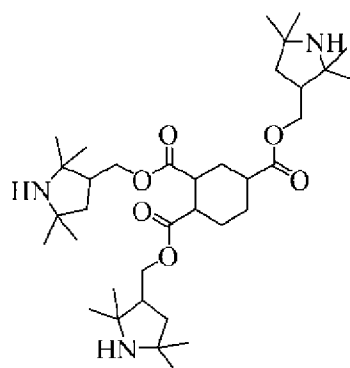
(I-3-34)

実施例47



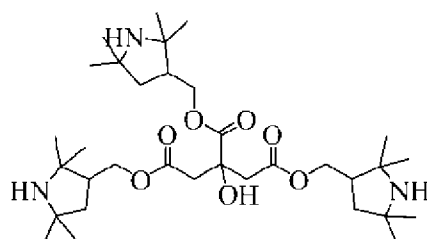
(I-3-46)

実施例48



(I-3-58)

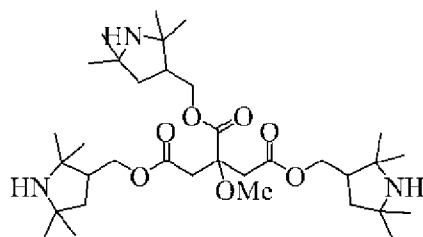
実施例49



(I-3-61)

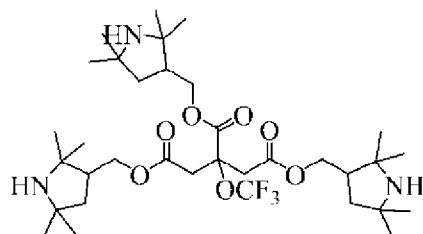
[0131] [化57]

実施例50



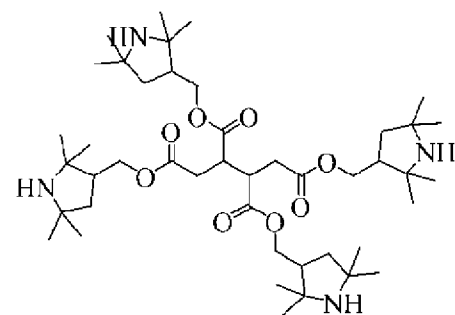
(I-3-64)

実施例51



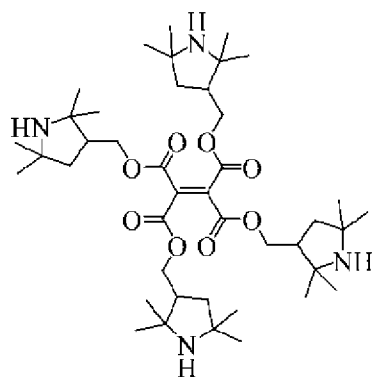
(I-3-67)

実施例52



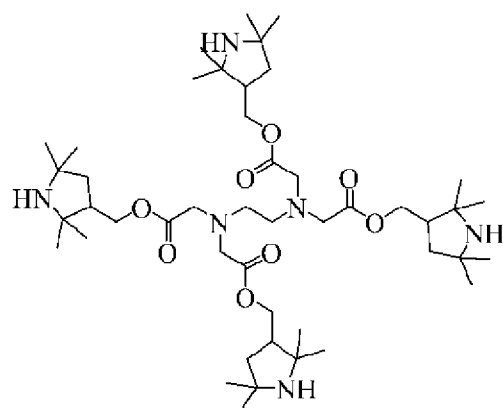
(I-4-1)

実施例53



(I-4-6)

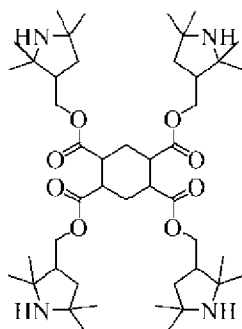
実施例54



(I-4-11)

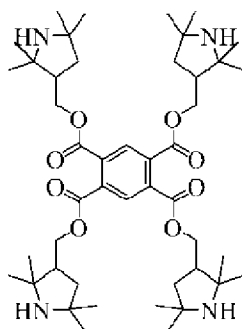
[0132] [化58]

实施例55



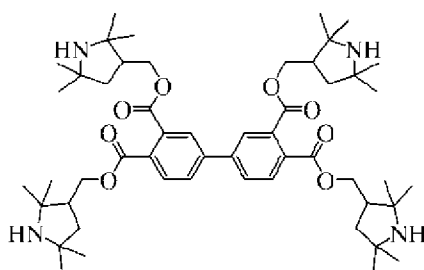
(I-4-16)

实施例56



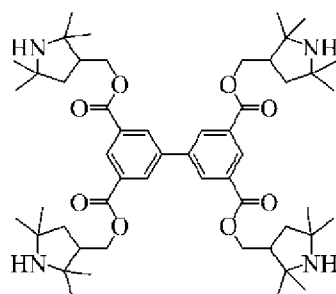
(I-4-21)

实施例57



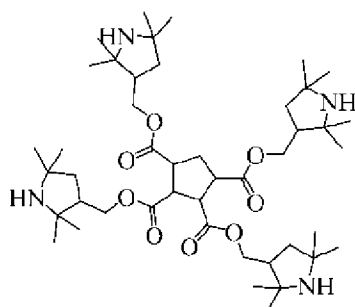
(I-4-26)

实施例58



(I-4-31)

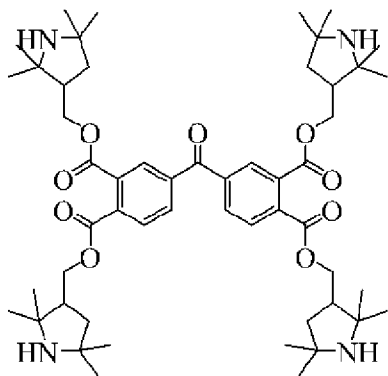
实施例59



(I-4-36)

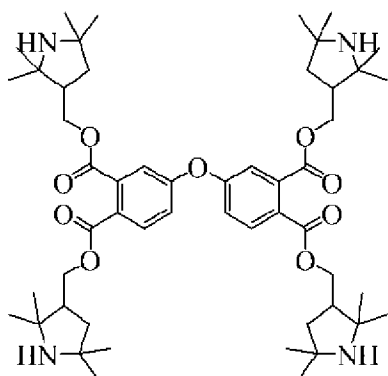
[0133] [化59]

実施例60



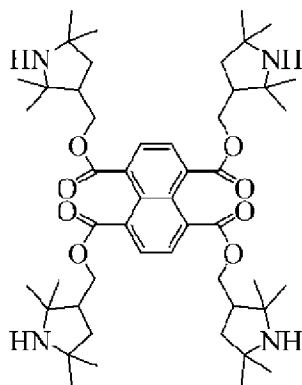
(I-4-41)

実施例61



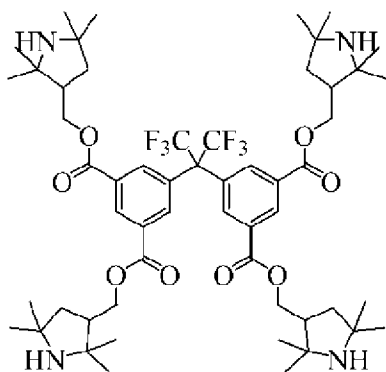
(I-4-46)

実施例62



(I-4-51)

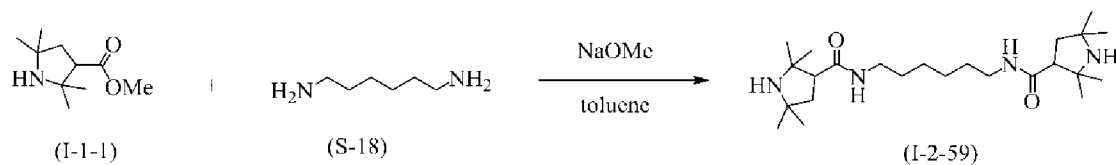
実施例63



(I-4-56)

[0134] (実施例64) 化合物(1-2-59)の製造

[0135] [化60]



[0136] 窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、冷却管を備えた反応容器に、化合物(1-1-1) (10.0 g)と酸化ジブチルスズ(146 mg)と化合物(S-18) (3.14 g)とトルエン(20 ml)を加え、加熱還流下10時間攪拌した後、反応液を減圧下濃縮した。得られた残渣をヘキサン(50 ml)に溶解させ、シリカゲルカラム及びアミノシリカカラムを数回通過させ、減圧下濃縮することで、白色固体の化合物(1-2-59) (2.26 g)を得た。

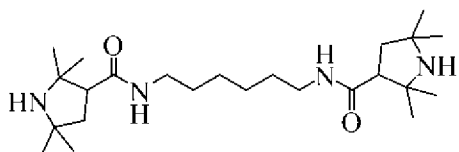
GC-MS: m/z 407.66 [M-15⁺]

実施例64と同様の反応、および必要に応じて公知の方法に準拠した方法を用いて、実施例65(化合物(1-1-33))～実施例74(化合物(1-3-31))を製造した。

[0137]

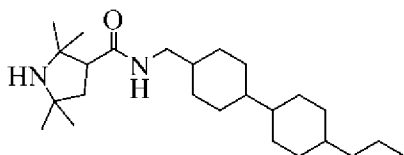
[化61]

実施例64



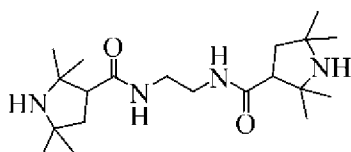
(I-2-59)

実施例65



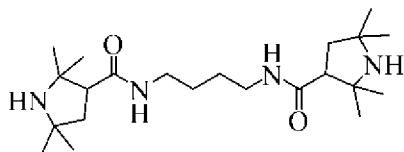
(I-1-33)

実施例66



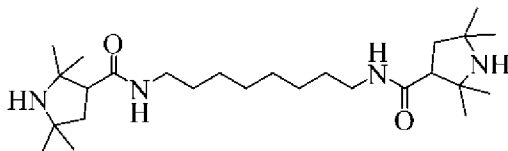
(I-2-57)

実施例67



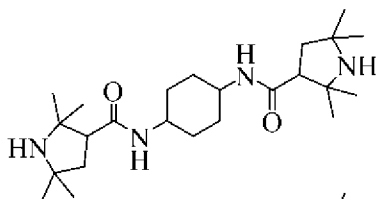
(I-2-58)

実施例68



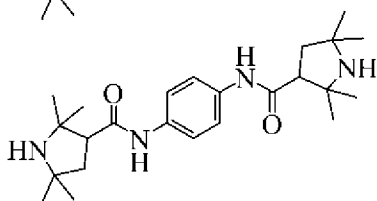
(I-2-60)

実施例69



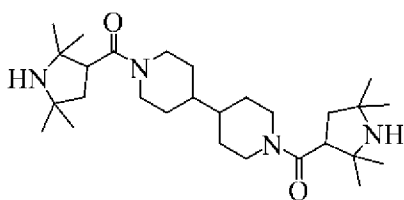
(I-2-61)

実施例70



(I-2-62)

実施例71

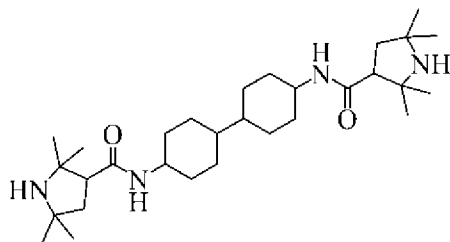


(I-2-63)

[0138]

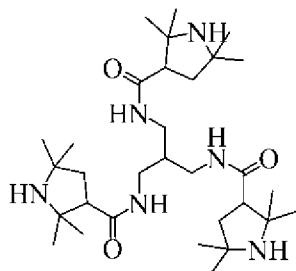
[化62]

実施例72



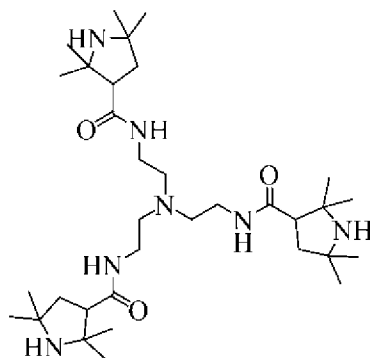
(I-2-64)

実施例73



(I-3-19)

実施例74



(I-3-31)

[0139] 上記、実施例1～74で得られた化合物のいずれかを含有する液晶組成物について、測定した特性は以下の通りである。

[0140] VHR：周波数60Hz，印加電圧1Vの条件下で333Kにおける電圧保持率（％）を3段階評価した。

[0141] A：98～100％

B：95～98％

C：95％以下

耐光VHR：液晶組成物に対して、厚さ0.5mmのガラスを介して超高圧水銀ランプを用いて紫外線を180J/m²照射する。紫外線照射後の液晶の電圧保持率を上述のVHR測定と同様の方法で測定する。但し、照射強度

は 366 nm で 0.1 W/m² とした。評価は以下の 3 段階で行った。

[0142] A : 90 ~ 100 %

B : 75 ~ 90 %

C : 75 % 以下

相溶性：液晶組成物に、実施例 1 ~ 74 で得られた化合物のいずれかを 500 ppm 添加した際の溶解の様子を目視で 3 段階評価した。

[0143] A : すべて溶解する

B : わずかに溶解せず分離している

C : 一部溶解せず分離している

保存安定性：液晶組成物を -20℃ で 1 週間保存し、析出物の有無を目視で 3 段階評価した。

[0144] A : 析出物なし

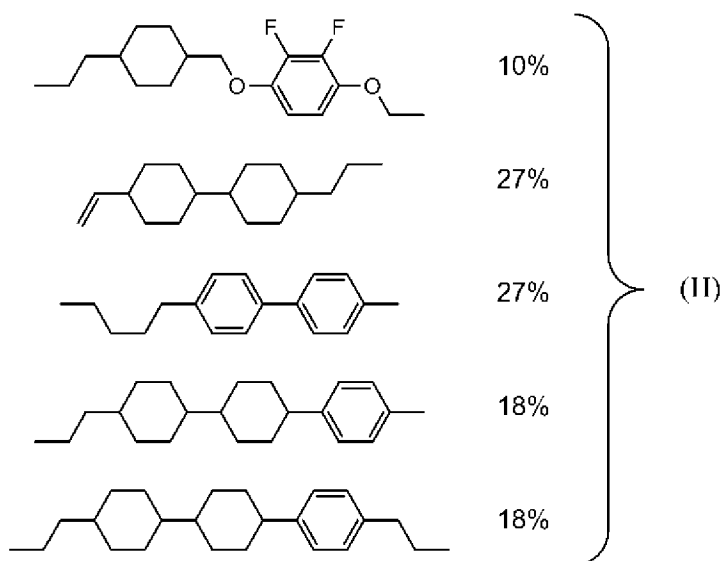
B : わずかに白濁が見られる

C : 析出物が明らかに確認できる

(実施例 75) 液晶組成物の調製 - 1

以下の組成からなるホスト液晶組成物 (H) を調製した。

[0145] [化63]



[0146] この母体液晶 (H) に対し、実施例 2 で得られた化合物 (1-2-7) を 500 ppm 添加した。

実施例中の組成例を、測定した特性は以下の通りである。

[0147] V H R : A

耐光 V H R : A

相溶性 : A

保存安定性 : A

以下、実施例 7 5 と同様にして、実施例 3 ～実施例 7 4 で製造した化合物を用いて、実施例 7 6 ～実施例 1 4 7 の測定を行った結果を以下に示す。

[0148] [表1]

実施例	ホスト液晶組成物	添加剤	添加量	VHR	耐光VHR	相溶性	保存安定性
76	H	実施例3	500ppm	A	A	A	A
77	H	実施例4	500ppm	A	A	A	A
78	H	実施例5	500ppm	A	A	A	A
79	H	実施例6	500ppm	A	A	A	A
80	H	実施例7	500ppm	A	A	A	A
81	H	実施例8	500ppm	A	A	A	A
82	H	実施例9	500ppm	A	A	A	B
83	H	実施例10	500ppm	A	A	A	A
84	H	実施例11	500ppm	A	A	A	A
85	H	実施例12	500ppm	A	A	A	A
86	H	実施例13	500ppm	A	A	A	A
87	H	実施例14	500ppm	A	A	A	A
88	H	実施例15	500ppm	A	A	A	A
89	H	実施例16	500ppm	A	A	A	A
90	H	実施例17	500ppm	A	A	A	A

[0149] [表2]

実施例	ホスト液晶組成物	添加剤	添加量	VHR	耐光VHR	相溶性	保存安定性
91	H	実施例18	500ppm	A	A	A	A
92	H	実施例19	500ppm	A	A	A	A
93	H	実施例20	500ppm	A	A	A	A
94	H	実施例21	500ppm	A	A	A	A
95	H	実施例22	500ppm	A	A	A	A
96	H	実施例23	500ppm	A	A	B	B
97	H	実施例24	500ppm	A	A	A	A
98	H	実施例25	500ppm	A	A	A	A
99	H	実施例26	500ppm	A	A	A	A
100	H	実施例27	500ppm	A	A	A	A
101	H	実施例28	500ppm	A	A	A	A
102	H	実施例29	500ppm	A	A	A	A
103	H	実施例30	500ppm	A	A	A	A
104	H	実施例31	500ppm	A	A	A	A
105	H	実施例32	500ppm	A	A	A	A

[0150]

[表3]

実施例	ホスト液晶組成物	添加剤	添加量	VHR	耐光VHR	相溶性	保存安定性
106	H	実施例33	500ppm	A	A	A	A
107	H	実施例34	500ppm	A	A	A	A
108	H	実施例35	500ppm	A	A	A	A
109	H	実施例36	500ppm	A	A	A	A
110	H	実施例37	500ppm	A	A	A	A
111	H	実施例38	500ppm	A	A	A	A
112	H	実施例39	500ppm	A	A	A	A
113	H	実施例40	500ppm	A	A	A	A
114	H	実施例41	500ppm	A	A	A	A
115	H	実施例42	500ppm	A	A	A	A
116	H	実施例43	500ppm	A	A	A	A
117	H	実施例44	500ppm	A	A	A	A
118	H	実施例45	500ppm	A	A	A	A
119	H	実施例46	500ppm	A	A	A	A
120	H	実施例47	500ppm	A	A	A	A

[0151] [表4]

実施例	ホスト液晶組成物	添加剤	添加量	VHR	耐光VHR	相溶性	保存安定性
121	H	実施例48	500ppm	A	A	A	A
122	H	実施例49	500ppm	A	A	A	A
123	H	実施例50	500ppm	A	A	A	A
124	H	実施例51	500ppm	A	A	A	A
125	H	実施例52	500ppm	A	A	A	A
126	H	実施例53	500ppm	A	A	B	B
127	H	実施例54	500ppm	A	A	A	A
128	H	実施例55	500ppm	A	A	A	A
129	H	実施例56	500ppm	A	A	A	A
130	H	実施例57	500ppm	A	A	B	B
131	H	実施例58	500ppm	A	A	B	B
132	H	実施例59	500ppm	A	A	A	A
133	H	実施例60	500ppm	A	A	B	B
134	H	実施例61	500ppm	A	A	B	B
135	H	実施例62	500ppm	A	A	B	B

[0152] [表5]

実施例	ホスト液晶組成物	添加剤	添加量	VHR	耐光VHR	相溶性	保存安定性
136	H	実施例63	500ppm	A	A	B	B
137	H	実施例64	500ppm	A	A	A	B
138	H	実施例65	500ppm	A	A	A	A
139	H	実施例66	500ppm	A	A	B	B
140	H	実施例67	500ppm	A	A	A	B
141	H	実施例68	500ppm	A	A	A	B
142	H	実施例69	500ppm	A	A	B	B
143	H	実施例70	500ppm	A	A	B	B
144	H	実施例71	500ppm	A	A	A	B
145	H	実施例72	500ppm	A	A	B	B
146	H	実施例73	500ppm	A	A	B	B
147	H	実施例74	500ppm	A	A	B	B

[0153] (比較例1)

比較例として、母体液晶（H）に対し、特にさらなる化合物を添加するこ

となく特性を測定した結果は以下の通りである。

[0154] V H R : A

耐光 V H R : C

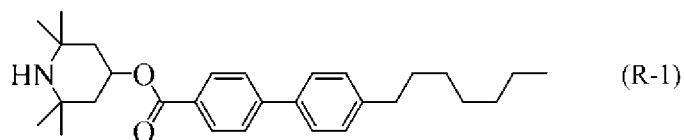
保存安定性 : A

この結果から、本願発明の化合物は、液晶組成物の保存安定性を損なうことなく、液晶組成物の光による劣化を防止する効果があることが分かる。

(比較例 2)

母体液晶 (H) に対し、化合物 (R-1) を 500 ppm 添加し、測定を測定した結果は以下の通りである。

[0155] [化64]



[0156] V H R : A

耐光 V H R : A

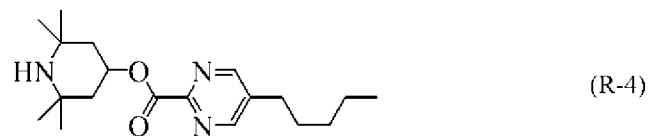
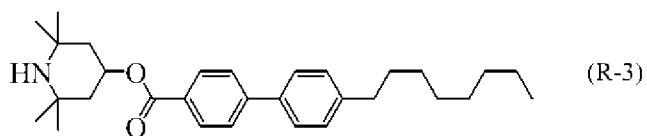
相溶性 : B

保存安定性 : C

(比較例 3, 4)

以下、比較例 2 と同様にして、比較例 3, 4 の測定を行った結果を以下に示す。

[0157] [化65]



[0158]

[表6]

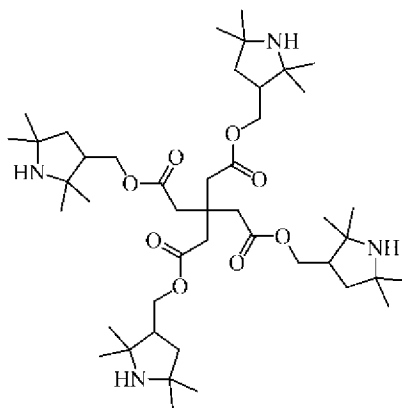
比較例	ホスト液晶組成物	添加剤	添加量	VHR	耐光VHR	相溶性	保存安定性
3	H	(R-3)	500ppm	A	A	B	C
4	H	(R-4)	500ppm	A	B	B	B

[0159] この結果から、本願発明の化合物は、液晶組成物の保存安定性を損なうことなく、液晶組成物との相溶性が高く、液晶組成物の光による劣化を防止する効果があることが分かる。

[0160] 実施例 1 ～ 7 4 と同様の反応、及び必要に応じて公知の方法に準拠した方法を用いて、実施例 1 4 8 ～実施例 1 7 0 の化合物を製造した。

[0161] [化66]

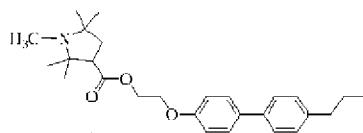
実施例148



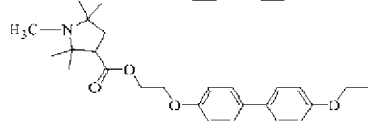
[0162]

[化67]

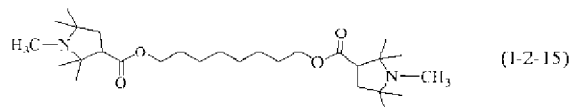
実施例149



実施例150

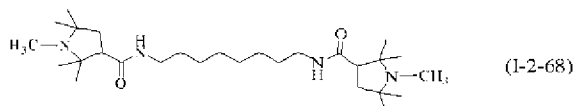


実施例151



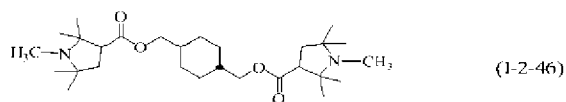
(1-2-15)

実施例152



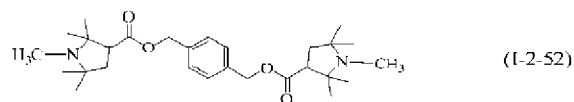
(1-2-68)

実施例153



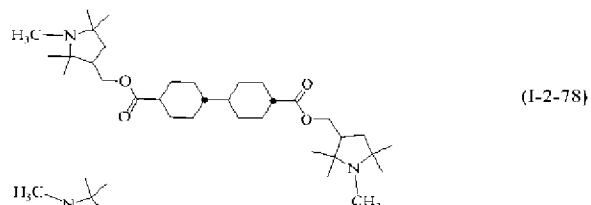
(1-2-46)

実施例154



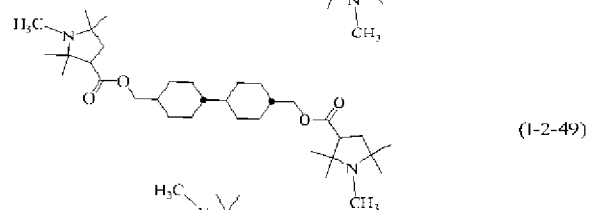
(1-2-52)

実施例155



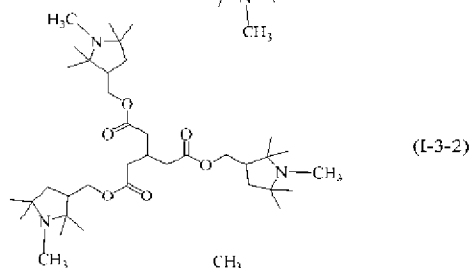
(1-2-78)

実施例156



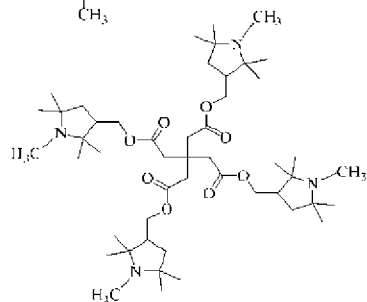
(1-2-49)

実施例157



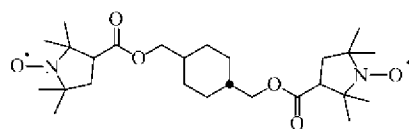
(1-3-2)

実施例158

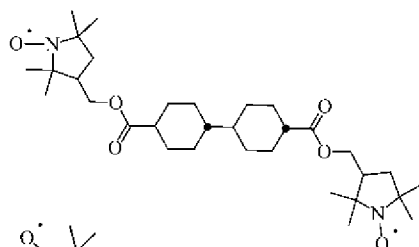


[0163] [化68]

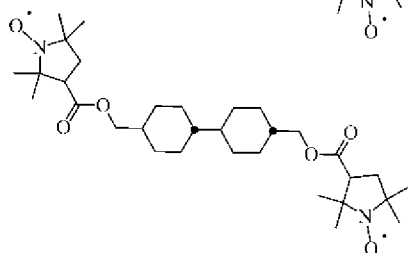
実施例159



実施例160

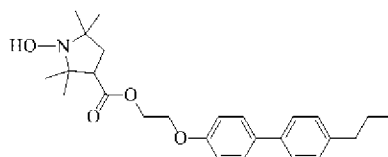


実施例161

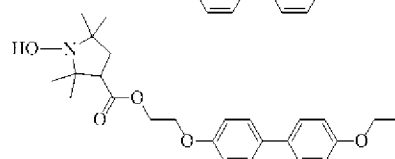


[0164] [化69]

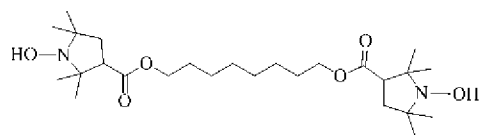
実施例162



実施例163

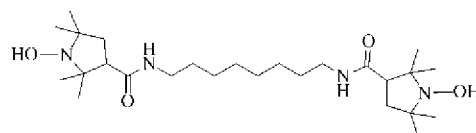


実施例164

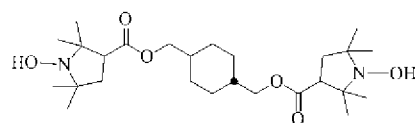


(1-2-29)

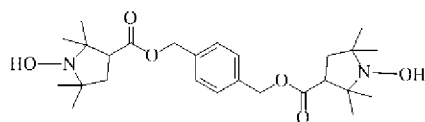
実施例165



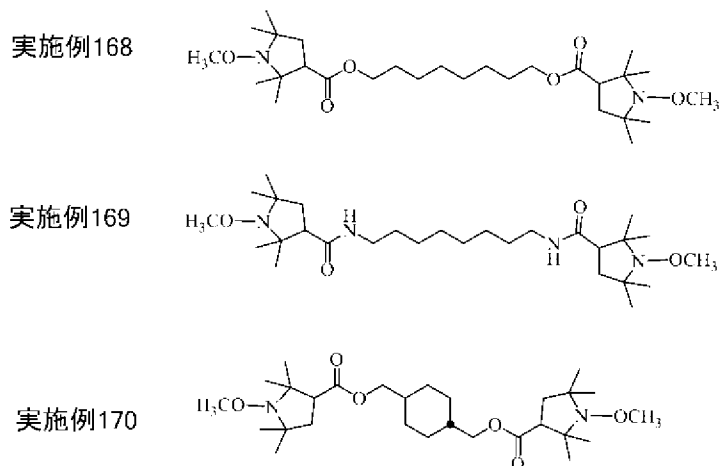
実施例166



実施例167



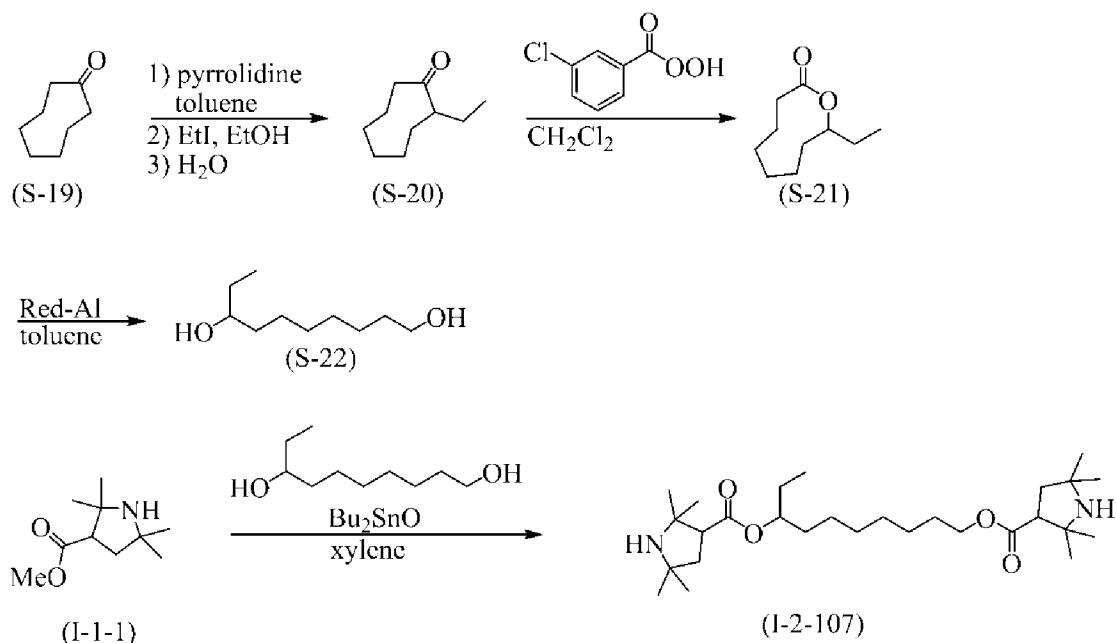
[0165] [化70]



[0166] 実施例148～実施例170で製造した化合物を用いて、実施例75と同様の測定を行った結果、実施例75～147と同様に高いVHR，対光VHRを示し、相溶性及び保存安定性も優れていることを確認した。

(実施例171) 化合物(1-2-107)の製造

[0167] [化71]



[0168] (化合物(S-20)の製造)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計を備えた反応容器に、化合物(S-19) (23.0g)とピロリジン(25.9g)とトルエン(150ml)を加え、加熱還流下6時間攪拌した後、減圧下濃縮し、トルエン、水、ピロリ

ジンを除去した。続いて、窒素雰囲気下、ヨウ化エチル（31.2 g）とエタノール（20 ml）をゆっくり加え、加熱還流下5時間攪拌した後、減圧下濃縮し、エタノールを除去した。得られた結晶に水（40 ml）を加え、加熱還流下3時間攪拌した後、有機層を取り出し、水層からトルエン（100 ml）で抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水（200 ml）で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。得られた残渣を減圧下蒸留することで化合物（S-20）（24.5 g）を得た。

[0169] （化合物（S-21）の製造）

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計を備えた反応容器に、化合物（S-20）（24.5 g）とジクロロメタン（200 ml）を加え、氷冷下攪拌しながら、m-クロロ過安息香酸（38.4 g）をゆっくり加え、室温まで加温した後、15時間攪拌した。析出した白色固体をジクロロメタンで洗浄しながら濾過し、濾液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液（100 ml）、10%亜硫酸ナトリウム水溶液（100 ml）、10%炭酸水素ナトリウム水溶液（100 ml）、水（100 ml）、飽和食塩水（100 ml）の順にて洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮した。得られた残渣を減圧下蒸留することで化合物（S-21）（26.5 g）を得た。

[0170] （化合物（S-22）の製造）

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計を備えた反応容器に、化合物（26.5 g）とトルエン（120 ml）を加えて、氷冷下攪拌しておき、Red-Al（70%トルエン溶液）（84.9 g）をゆっくり滴下した。滴下後室温まで昇温し、1時間攪拌した後、再び氷冷下まで冷却し、10%水酸化ナトリウム水溶液（300 ml）を滴下し、反応を停止させた。これにトルエン（160 ml）とTHF（160 ml）を加え、有機層を取り出し、飽和食塩水（100 ml）で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下濃縮したところ、化合物（S-22）（18.2 g）を得た。

[0171] （化合物（I-2-107）の製造）

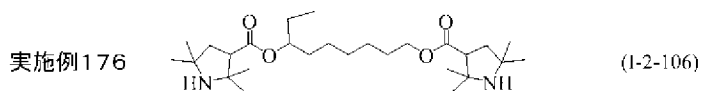
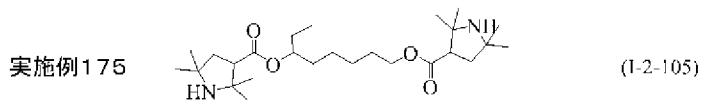
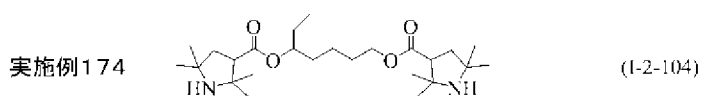
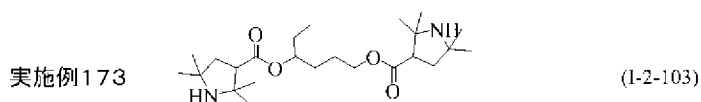
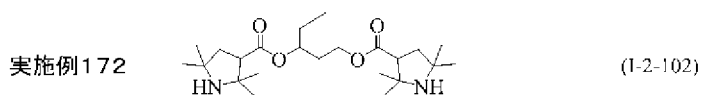
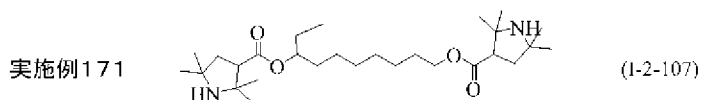
窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、冷却管を備えた反応容器に、化合物（

1-1-1) (18.5 g) と酸化ジブチルスズ (747 mg) と化合物 (S-22) (8.7 g) とキシレン (200 ml) を加え、加熱還流下 10 時間攪拌した後、反応液を減圧下濃縮した。得られた残渣をヘキサン (100 ml) に溶解させ、シリカゲルカラム及びアミノシリカカラムを数回通過させ、減圧下濃縮することで、無色液体の化合物 (1-2-107) (27.6 g) を得た。

GC-MS: m/z 465.39 $[M-15]^+$

実施例 171 と同様の反応、および必要に応じて公知の方法に準拠した方法を用いて、実施例 172 (化合物 (1-2-103)) ~ 実施例 176 (化合物 (1-2-106)) を製造した。

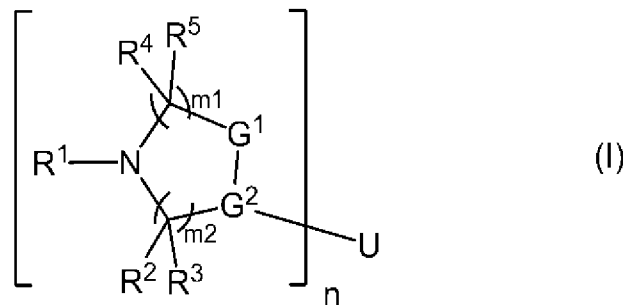
[0172] [化72]



請求の範囲

[請求項1] 一般式 (I)

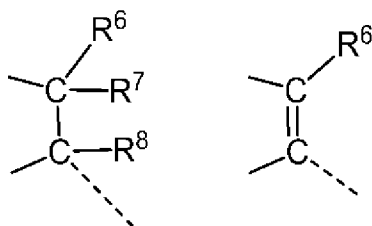
[化1]



(式中、 R^1 は、水素原子、水酸基、 $-O-$ 、又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する1個又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ で、 R^1 に隣接する窒素原子に直接結合しない $-CH_2-$ は、それぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、トランス1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基又はナフタレン-2,6-ジイル基に置換されてもよく、 R^1 中の1個又は2個以上の水素原子はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子又はシアノ基で置換されていてもよく、

R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表すが、環構造中に存在する窒素原子に直接結合する炭素原子に結合する R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はアルキル基を表し、 R^2 と R^3 及び／又は R^4 と R^5 がアルキル基を表す場合、該 R^2 と R^3 及び／又は R^4 と R^5 は互いに結合して環を形成してもよく、 $-G^1-G^2-$ は

[化2]



(式中、破線は一般式(1)中のUへの結合を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子、水酸基又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する1個又は隣接していない2個以上の2個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、トランス1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基又はナフタレン-2,6-ジイル基で置換されてもよく、アルキル基中の1個又は2個以上の水素原子はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。)

で表される基であり、

Uは水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペントフルオロスルフラニル基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基又は1～10価の有機基を表すが、Uの価数はnが表す数と同じ数であり、

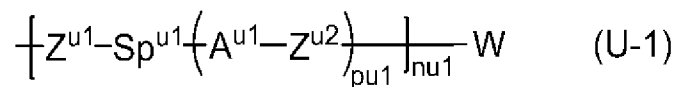
m_1 及び m_2 はそれぞれ独立して0～3の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は1, 2, 4～6の整数を表し、

nは1～10の整数を表すが、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m^1 、 m^2 及び $-G^1-G^2-$ が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

で表される化合物。

[請求項2] 一般式 (I) において、Uが一般式 (U-1)

[化3]



(式中、 Z^{u1} 及び Z^{u2} はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は単結合を表し、

A^{u1} は

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ に置き換えられてもよい。)

(b) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する1個の $-CH=$ 又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。) 及び

(c) ナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又はデカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基 (ナフタレン-2, 6-ジイル基又は1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基中に存在する1個の $-CH=$ 又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられ

ても良い。)

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (a)、基 (b) 及び基 (c) はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、チオイソシアノ基又は炭素原子数 1 から 12 のアルキル基で置換されていてもよく、該アルキル基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよく、

Sp^{u1} は単結合又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ で、 Sp^{u1} に隣接する Z^{u1} に直接結合しない $-CH_2-$ は、それぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよく、

W は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基又は 1 ~ 10 価の有機基を表すが、W の価数は一般式 (I) 中の n が表す数と同じ数であり、

p_{u1} は 0 から 8 の整数を表し、

n_{u1} は 1 ～ 10 の整数を表すが、 n_{u1} 及び一般式 (I) 中の n は同じ数であり、

Z_{u1} 、 Z_{u2} 、 $S_{p_{u1}}$ 及び A_{u1} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。）

で表される基を表す請求項 1 に記載の化合物。

[請求項3]

一般式 (U-1) において、W が水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基又は炭素原子数 1 から 12 のアルキル基であり、該アルキル基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよい、請求項 2 に記載の化合物。

[請求項4]

一般式 (U-1) において、W が炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する 1 個又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよく、又は、W は

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個の $-CH_2-$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ に置き換えられてもよい。)

(b) 1, 4-フェニレン基（この基中に存在する1個の $-CH=$ 又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。）及び

(c) ナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又はデカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基（ナフタレン-2, 6-ジイル基又は1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基中に存在する1個の $-CH=$ 又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられてもよい。）

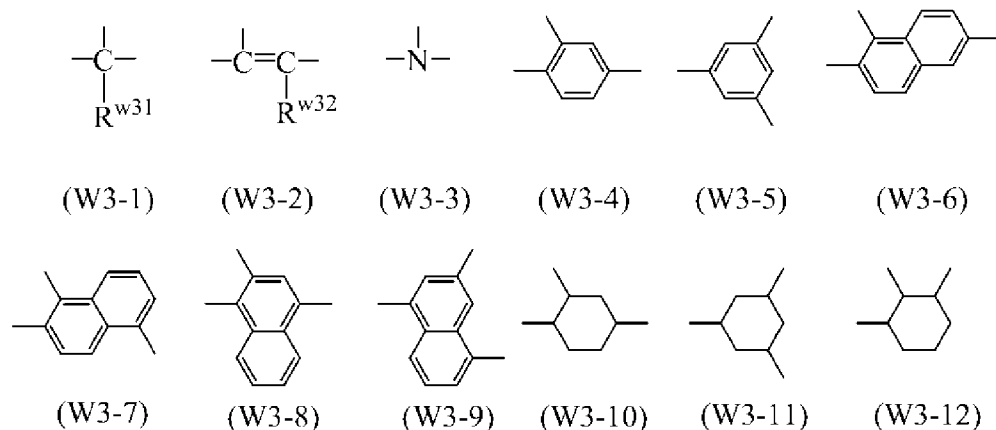
からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)及び基

(c) はそれぞれ独立してフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、チオイソシアノ基又は炭素原子数1から12のアルキル基で置換されていてもよく、該アルキル基中に存在する1個又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよい、請求項2に記載の化合物。

[請求項5]

一般式(U-1)において、Wが(W3-1)～(W3-12)

[化4]



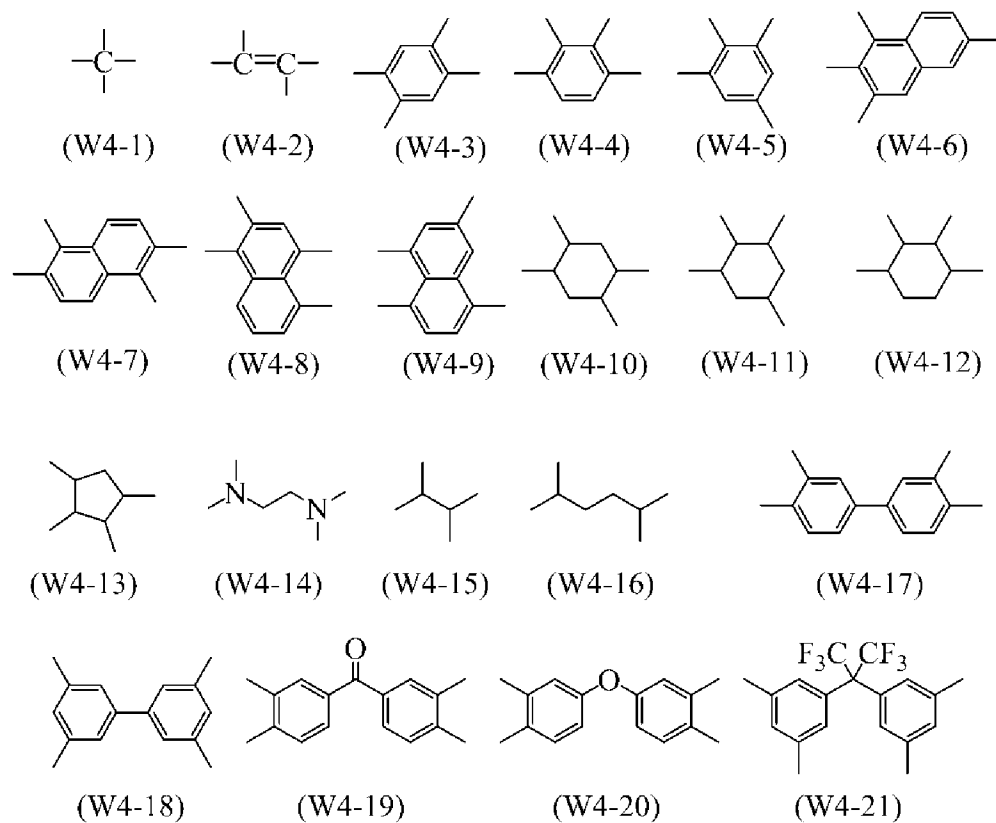
(式中の、 R^{w31} 及び R^{w32} は、水素原子、水酸基又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する1個又は2個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ に置換されてもよい。また、環状構造中の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ペンタフルオロスルフラニル基、ニトロ基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、チオイソシアノ基又は炭素原子数1から12のアルキル基で置換されていてもよく、該アルキル基中に存在する1個又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、又は $-C\equiv C-$ で置換されてもよい。)

で表される基から選択される基である請求項2に記載の化合物。

[請求項6]

一般式(U-1)において、Wが(W4-1)～(W4-21)

[化5]



で表される基から選択される基である請求項 2 に記載の化合物。

[請求項7] 請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の化合物を一種又は二種以上含有する組成物。

[請求項8] 室温において液晶相を有する請求項 7 記載の組成物。

[請求項9] 請求項 7 又は 8 記載の組成物を使用した表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D207/08(2006.01)i, C07D207/16(2006.01)i, C07D207/46(2006.01)i,
C09K19/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D207/08, C07D207/16, C07D207/46, C09K19/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2016-132678 A (JNC Corp.), 25 July 2016 (25.07.2016), & US 2016/0208172 A1	1-9
X/Y	WO 2014/066230 A1 (ROSEN, G. M.), 01 May 2014 (01.05.2014), examples 1, 2 & US 2015/0273087 A1	1-7/1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 October 2016 (26.10.16)

Date of mailing of the international search report
15 November 2016 (15.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	WO 2014/045783 A1 (Fujifilm Corp.), 27 March 2014 (27.03.2014), paragraph [0073], T-5; paragraph [0120], table 3 & US 2015/0192852 A1 paragraph [0093], T-5; paragraph [0147], table 3 & JP 5786098 B2 & EP 2899034 A1 & CN 104619512 A	1-7/1-9
X/Y	CAPROIU, M. T. et al, Synthesis and characterisation of several di-, tri-, and tetra-radicals linked by flexible or rigid linkers, ARKIVOC, 2008, No.14, pp.158-165	1-7/1-9
X/Y	JP 2004-524259 A (Rosen Gerald M.), 12 August 2004 (12.08.2004), claims; examples & US 2003/0215390 A1 claims; examples & WO 2001/041640 A1 & EP 1241986 A1	1-7/1-9
X/Y	MATSUMOTO, K. et al, Modification of nitroxyl contrast agents with multiple spins and their proton T1 relaxivity, Magnetic Resonance Imaging, 2008, Vol.26, No.1, pp.117-121	1-7/1-9
X/Y	BOSMAN, A. W. et al, Five Generations of Nitroxyl-Functionalized Dendrimers, Macromolecules, 1997, Vol.30, No.12, pp.3606- 3611	1-7/1-9
X/Y	WO 93/22662 A1 (MALLINCKRODT MEDICAL, INC.), 11 November 1993 (11.11.1993), pages 5 to 6 & US 5264204 A	1-7/1-9
X/Y	GALLEZ, B. et al, Evaluation of nonionic nitroxyl lipids as potential organ-specific contrast agents for magnetic resonance imaging, Magnetic Resonance Imaging, 1992, Vol.10, No.3, pp.445-455	1-7/1-9
X/Y	JP 60-190786 A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), 28 September 1985 (28.09.1985), examples 14 to 17, 19 (Family: none)	1-7/1-9
X/Y	VALERA, S. et al, A Modular Approach for the Synthesis of Nanometer-Sized Polynitroxide Multi-Spin Systems, Journal of Organic Chemistry, 2014, Vol.79, No.17, pp.8313-8323	1-7/1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	SCHUETZ, D. et al, 4,4',4''-(Methanetriyl) triphenyltris (2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-3-pyrroline-3-carboxylate) benzene trisolvate, Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 2010, Vol.66, No.4, pp.0729-0730	1-7/1-9
X/Y	SEN', V. D. et al, Synthesis and structure of products of hydroxylamine acylation with 3-carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolinoxyl derivatives, Russian Journal of Organic Chemistry, 2009, Vol.45, No.8, pp.1189-1199	1-7/1-9
X/Y	JASZBERENYI, Z. et al, Synthesis, equilibrium and kinetic properties of Gd ³⁺ complexes of three DTPA-bis(amide) derivatives containing stable nitroxide free radical substituents, European Journal of Inorganic Chemistry, 2003, No.19, pp.3601-3608	1-7/1-9
X/Y	US 5567411 A (STATE OF OREGON ACTING BY AND THROUGH THE STATE BOARD OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF OREGON), 22 October 1996 (22.10.1996), schemes 1 to 14 & US 5412148 A & US 5252317 A & US 5135737 A & US 4863717 A & WO 94/03593 A1	1-7/1-9
X/Y	MARTIN, V. V. et al, Novel pH-sensitive nitroxide di- and tri-radical spin labels, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, No.7, pp.723-4	1-7/1-9
X/Y	BRIK, M. E., Synthesis of di and polynitroxides by Favorskii rearrangement of polyamines on cis-3,5-dibromo-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, Synthetic Communications, 1990, Vol.20, No.10, pp.1487-95	1-7/1-9
X/Y	BRIK, M. E. et al, Evaluation of MRI contrast by using polynitroxides: application to magnetic resonance imaging of lungs and liver, Analysis, 1990, Vol.18, No.3, pp.179-84	1-7/1-9
X/Y	SHAPIRO, A. B. et al, Iminoxyl biradicals with polyene bridges, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1976, No.9, p.2124-7	1-7/1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	FERRUTI, P. et al, Synthesis of mono-, di-, and polynitroxides. Classification of electron spin resonance spectra of flexible dinitroxides dissolved in liquids and glasses, Journal of the American Chemical Society, 1970, Vol.92, No.12, pp.3704-13	1-7/1-9
X/Y	KRINITSKAYA, L. A. et al, Individual iminoxyl polyradicals of hydrogenated pyrrole, Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1966, Vol.2, No.7, pp.1301-5	1-7/1-9
X/Y	CORVAJA, C. et al, Electron spin resonance studies of nitroxide radicals and biradicals in nematic solvents, Journal of the American Chemical Society, 1970, Vol.92, No.13, pp.3919-3924	1-4,7-9/1-9
X/Y	YAMAOKA, K. et al, Spin-labeled metachromatic dyes. I. ESR and some optical properties of spin-labeled proflavine in solution, liquid crystal, and stretched film, Chemistry Letters, 1976, No.12, pp.1351-1354	1-4,7-9/1-9
X/Y	SETAKA, M. et al, Orientation of some nitroxide spin labels in the lamellar mesophases of Aerosol-OT-water and decanol-decanoate-water systems, Journal of the American Chemical Society, 1975, Vol.97, No.21, pp.6013-6018	1-4,7-9/1-9
X/Y	JP 48-97780 A (Hughes Aircraft Co.), 22 December 1973 (22.12.1973), page 6 & US 3838059 A column 5 & GB 1379365 A & DE 2307148 A & FR 2173138 A	1-3,7-9/1-9
X/Y	JP 2012-515206 A (Rigel Pharmaceuticals, Inc.), 05 July 2012 (05.07.2012), claims; examples & US 2010/0184755 A1 claims; examples & US 2013/0143875 A1 & US 2015/0376203 A1 & WO 2010/083207 A2 & EP 2387572 A2 & CN 102292333 A	1-3,7/1-9
X/Y	JP 60-500668 A (Alkaloida Vegyeszeti Gyar), 09 May 1985 (09.05.1985), claims; examples & US 4731376 A claims; examples & WO 1984/002906 A1 & EP 134795 A1	1-3,7/1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	JP 60-500669 A (Alkaloida Vegyeszeti Gyar), 09 May 1985 (09.05.1985), claims; examples & US 4703056 A claims; examples & US 4897413 A & US 5028609 A & US 5032600 A & WO 1984/002907 A1 & EP 134225 A1	1-3,7/1-9
X/Y	HATANO, B. et al, Facile synthesis of 3-methoxycarbonyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl and derivatives, Heterocycles, 2010, Vol.81, No.2, pp.349-356	1-3,7/1-9
X/Y	JP 2-265966 A (Sand AG.), 30 October 1990 (30.10.1990), claims; examples & US 5932640 A claims; examples & US 6218452 B1 & US 6441088 B1 & US 5470921 A & WO 1991/003511 A1 & EP 379470 A2 & EP 618256 A2 & KR 10-0199220 B & CN 1045109 A & JP 4-501881 A	1-3,7/1-9
X/Y	US 3020288 A (MAY & BAKER LTD.), 06 February 1962 (06.02.1962), claims; examples (Family: none)	1-3,7/1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074474

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Object to be covered by this search:

General formula (I) recited in claim 1 is composed of variable groups including U, therefore includes wide variety of great many compounds within its scope, and also includes many known compounds within its scope (see documents 1 to 30 cited in Box X, and others).

However, among the compounds represented by the above-mentioned general formula (I), those compounds which are produced actually in the description and evaluation data of whom liquid crystal compositions are shown are only the compounds of examples each of which has such a specific partial structural that U represents -COO, -CONH or -CH₂OCO, and in each of which the structure in the parentheses []n (i.e., the ring containing N, G¹ and G²) is 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine and n represents 1 to 4.

It is the common technical knowledge at the time of filing the present application that the difference in the chemical structure or size of a compound greatly affects properties of the compound, such as compatibility and storage stability. In light this fact, there is found no technical base on which the content disclosed in the description can be expanded or generalized to a compound in which the structure of U is greatly different from those of the compounds of examples.

Consequently, the inventions of claims 1-9 exceed the content set forth in the description of the present application, and do not comply with the requirement concerning the support prescribed under PCT Article 6.

In addition, when the above-mentioned statements in the description of the present application and the above-mentioned common technical knowledge at the time of filing the present application are taken into consideration, it is impossible even for persons skilled in the art to presume that, among wide variety of compounds represented by formula (I) shown above, compounds in each of which the structure of U is largely different from those in the compounds of examples can also be produced and used in the same manner.

Consequently, the description is not clearly and fully set forth to such a degree that a person skilled in the art can work the inventions of claims 1-9, and therefore does not comply with the requirement prescribed under PCT Article 5.

Such being the case, the search was carried out on a part which is disclosed in and supported by the description, i.e., compounds represented by general formula (I) recited in claim 1 wherein "-U" has a specific partial structure including "-COOC", "-CONHC" or "-CH₂OCOC" and the structure in parentheses []n (i.e., a ring containing N, G¹ and G²) is 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The inventions of claims 1-9 are classified into at least two inventions which have different technical features.

The inventions of claims 1-9 have a common technical feature which is relevant to the invention concerning the compound represented by general formula (I) in claim 1.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1-30.

(Continued to next extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074474

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

The above-said opinion is same even if the general formula (U-1) in claims 2-6 is deemed to be a common technical feature.

Then, the invention relating to the compound represented by general formula (I) recited in claim 1 is examined. A compound represented by general formula (I) wherein the ring containing N, G¹ and G² is a 6-membered ring is known and is excluded, because it is mentioned that "m1 + m2 is 1, 2 or 4 to 6" in general formula (I) recited in claim 1. Therefore, the inventions described in claim 1 are classified into Invention 1 in which the ring containing N, G¹ and G² is a 7- to 9-membered ring and Invention 2 in which the ring is a 4- to 5-membered ring.

The invention included in Invention 2 which relates to a 5-membered ring does not make a contribution over the prior art in light of the contents disclosed in documents 1 to 30. Therefore, this technical feature cannot be regarded as a special technical feature, either.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D207/08(2006.01)i, C07D207/16(2006.01)i, C07D207/46(2006.01)i, C09K19/54(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D207/08, C07D207/16, C07D207/46, C09K19/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
PX	JP 2016-132678 A (JNC株式会社) 2016.07.25 & US 2016/0208172 A1	1-9
X/ Y	WO 2014/066230 A1 (ROSEN, G. M.) 2014.05.01 Example 1, Example 2 & US 2015/0273087 A1	1-7/ 1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.10.2016

国際調査報告の発送日

15.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 倫世

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

9837

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X/ Y	WO 2014/045783 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 03. 27 段落 0073 T-5, 段落 0120 表 3 & US 2015/0192852 A1; 段落 0093 T-5, 段落 0147 表 3 & JP 5786098 B2 & EP 2899034 A1 & CN 104619512 A	1-7/ 1-9
X/ Y	CAPROIU, M. T. et al, Synthesis and characterisation of several di-, tri-, and tetra-radicals linked by flexible or rigid linkers, ARKIVOC, 2008, No.14, pp.158-165	1-7/ 1-9
X/ Y	JP 2004-524259 A (ローゼン、ジェラルド エム.) 2004. 08. 12 請求項、実施例 & US 2003/0215390 A1; claims, examples & WO 2001/041640 A1 & EP 1241986 A1	1-7/ 1-9
X/ Y	MATSUMOTO, K. et al, Modification of nitroxyl contrast agents with multiple spins and their proton T1 relaxivity, Magnetic Resonance Imaging, 2008, Vol.26, No.1, pp.117-121	1-7/ 1-9
X/ Y	BOSMAN, A. W. et al, Five Generations of Nitroxyl-Functionalized Dendrimers, Macromolecules, 1997, Vol.30, No.12, pp.3606-3611	1-7/ 1-9
X/ Y	WO 93/22662 A1 (MALLINCKRODT MEDICAL, INC.) 1993. 11. 11 第5-6 頁 & US 5264204 A	1-7/ 1-9
X/ Y	GALLEZ, B. et al, Evaluation of nonionic nitroxyl lipids as potential organ-specific contrast agents for magnetic resonance imaging, Magnetic Resonance Imaging, 1992, Vol.10, No.3, pp.445-455	1-7/ 1-9
X/ Y	JP 60-190786 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 1985. 09. 28 実施例 14-17, 19 (ファミリーなし)	1-7/ 1-9
X/ Y	VALERA, S. et al, A Modular Approach for the Synthesis of Nanometer-Sized Polynitroxide Multi-Spin Systems, Journal of Organic Chemistry, 2014, Vol.79, No.17, pp.8313-8323	1-7/ 1-9
X/ Y	SCHUETZ, D. et al, 4,4',4''-(Methanetriyl)triphenyltris (2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-3-pyrroline-3-carboxylate) benzene trisolvate, Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 2010, Vol.66, No.4, pp.o729-o730	1-7/ 1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X/ Y	SEN', V. D. et al, Synthesis and structure of products of hydroxylamine acylation with 3-carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolinoxyl derivatives, Russian Journal of Organic Chemistry, 2009, Vol.45, No.8, pp.1189-1199	1-7/ 1-9
X/ Y	JASZBERENYI, Z. et al, Synthesis, equilibrium and kinetic properties of Gd ³⁺ complexes of three DTPA-bis(amide) derivatives containing stable nitroxide free radical substituents, European Journal of Inorganic Chemistry, 2003, No.19, pp.3601-3608	1-7/ 1-9
X/ Y	US 5567411 A (STATE OF OREGON ACTING BY AND THROUGH THE STATE BOARD OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF OREGON) 1996. 10. 22 Scheme 1-14 & US 5412148 A & US 5252317 A & US 5135737 A & US 4863717 A & WO 94/03593 A1	1-7/ 1-9
X/ Y	MARTIN, V. V. et al, Novel pH-sensitive nitroxide di- and tri-radical spin labels, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, No.7, pp.723-4	1-7/ 1-9
X/ Y	BRIK, M. E., Synthesis of di and polynitroxides by Favorskii rearrangement of polyamines on cis-3,5-dibromo-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, Synthetic Communications, 1990, Vol.20, No.10, pp.1487-95	1-7/ 1-9
X/ Y	BRIK, M. E. et al, Evaluation of MRI contrast by using polynitroxides: application to magnetic resonance imaging of lungs and liver, Analusis, 1990, Vol.18, No.3, pp.179-84	1-7/ 1-9
X/ Y	SHAPIRO, A. B. et al, Iminoxyl biradicals with polyene bridges, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1976, No.9, p.2124-7	1-7/ 1-9
X/ Y	FERRUTI, P. et al, Synthesis of mono-, di-, and polynitroxides. Classification of electron spin resonance spectra of flexible dinitroxides dissolved in liquids and glasses, Journal of the American Chemical Society, 1970, Vol.92, No.12, pp.3704-13	1-7/ 1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X/ Y	KRINITSKAYA, L. A. et al, Individual iminoxyl polyradicals of hydrogenated pyrrole, Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1966, Vol. 2, No. 7, pp. 1301-5	1-7/ 1-9
X/ Y	CORVAJA, C. et al, Electron spin resonance studies of nitroxide radicals and biradicals in nematic solvents, Journal of the American Chemical Society, 1970, Vol. 92, No. 13, pp. 3919-3924	1-4, 7-9/ 1-9
X/ Y	YAMAOKA, K. et al, Spin-labeled metachromatic dyes. I. ESR and some optical properties of spin-labeled proflavine in solution, liquid crystal, and stretched film, Chemistry Letters, 1976, No. 12, pp. 1351-1354	1-4, 7-9/ 1-9
X/ Y	SETAKA, M. et al, Orientation of some nitroxide spin labels in the lamellar mesophases of Aerosol-OT-water and decanol-decanoate-water systems, Journal of the American Chemical Society, 1975, Vol. 97, No. 21, pp. 6013-6018	1-4, 7-9/ 1-9
X/ Y	JP 48-97780 A (ヒューズ・エアクラフト・カンパニー) 1973. 12. 22 第6頁等 & US 3838059 A ; 5 欄等 & GB 1379365 A & DE 2307148 A & FR 2173138 A	1-3, 7-9/ 1-9
X/ Y	JP 2012-515206 A (ライジェル ファーマシューティカルズ, インコーポレイテッド) 2012. 07. 05 請求項、実施例 & US 2010/0184755 A1; 請求項、実施例 & US 2013/0143875 A1 & US 2015/0376203 A1 & WO 2010/083207 A2 & EP 2387572 A2 & CN 102292333 A	1-3, 7/ 1-9
X/ Y	JP 60-500668 A (アルカロイダ ベギエスゼテイ ギヤル) 1985. 05. 09 請求項、実施例 & US 4731376 A; 請求項、実施例 & WO 1984/002906 A1 & EP 134795 A1	1-3, 7/ 1-9
X/ Y	JP 60-500669 A (アルカロイダ ベギエスゼテイ ギヤル) 1985. 05. 09 請求項、実施例 & US 4703056 A; 請求項、実施例 & US 4897413 A & US 5028609 A & US 5032600 A & WO 1984/002907 A1 & EP 134225 A1	1-3, 7/ 1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X/ Y	HATANO, B. et al, Facile synthesis of 3-methoxycarbonyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl and derivatives, Heterocycles, 2010, Vol. 81, No. 2, pp. 349-356	1-3, 7/ 1-9
X/ Y	JP 2-265966 A (サント アクチエンゲゼルシャフト) 1990.10.30 請求項、実施例 & US 5932640 A; 請求項、実施例 & US 6218452 B1 & US 6441088 B1 & US 5470921 A & WO 1991/003511 A1 & EP 379470 A2 & EP 618256 A2 & KR 10-0199220 B & CN 1045109 A & JP 4-501881 A	1-3, 7/ 1-9
X/ Y	US 3020288 A (MAY & BAKER LIMITED) 1962.02.06 請求項、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 7/ 1-9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

<調査の対象について>

請求項1に記載の一般式(I)は、Uをはじめとする可変基からなり、多岐にわたる非常に多数の化合物を包含し、公知化合物をも多数包含するものである(X文献1-30等参照)。

しかしながら、明細書において実際に製造され、配合した液晶組成物の評価データが示されるのは、上記一般式(I)で表される化合物のうち、上記Uが、 $-COO$ 、 $-CONH$ 、 $-CH_2OCO$ といった特定の部分構造を有し、 $[]_n$ で囲まれる構造(N, G^1 , G^2 を含む環)が、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジンである化合物であって、nが1~4である実施例化合物にとどまっている。

そして、化合物の化学構造やサイズが異なれば、相溶性や保存安定性といった性質に大きく影響することは、出願時の技術常識であるところ、上記実施例化合物とは上記Uの構造が大きく異なる化合物にまで、明細書に開示された内容を拡張ないし一般化するための技術的根拠は見いだせない。

したがって、請求項1~9に係る発明は、明細書に記載した範囲を超えるものであり、PCT第6条に規定される裏付けの要件を満たしていない。

また、上記のような本願明細書の記載、及び出願時の技術常識を考慮すると、上記式(I)で表される広範な化合物のうち、上記実施例化合物とは上記Uの構造が大きく異なる化合物であっても同様に製造され、同様に使用できるものとは、当業者であっても推認できない。

したがって、明細書は、請求項1~9に係る発明を当業者が実施できる程度に明確かつ十分に記載されておらず、PCT5条に規定される要件を満たしていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、請求項1に記載の一般式(I)において、「-U」が、「 $-COOC$ 」、「 $-CONHC$ 」、または「 $-CH_2OCO$ 」を含む特定の部分構造を有し、 $[]_n$ で囲まれる構造(N, G^1 , G^2 を含む環)が、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジンである化合物について行った。

<第 III 欄の続き>

請求項 1－9に係る発明は、異なる技術的特徴を有する少なくとも 2 の発明に区分される。

請求項 1－9に係る発明は、請求項 1 に一般式 (I) で表される化合物に関する発明であるという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1－30 等の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。請求項 2－6 の、一般式 (U－1) を共通の技術的特徴としても、同様である。

そこで、請求項 1 に一般式 (I) で表される化合物に関する発明について検討するに、N, G^1 , G^2 を含む環が 6 員環である化合物は公知であって請求項 1 の一般式 (I) における「 $m_1 + m_2$ は 1, 2, 4～6」であるとして除かれているから、N, G^1 , G^2 を含む環が 7～9 員環である発明群 1 と、4～5 員環である発明群 2 に分けられる。

なお、発明群 2 に含まれる 5 員環に関する発明について、さらに、文献 1－30 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴も、特別な技術的特徴であるとはいえない。