

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6524699号

(P6524699)

(45) 発行日 令和1年6月5日 (2019. 6. 5)

(24) 登録日 令和1年5月17日 (2019. 5. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 43/225 (2006. 01)

C O 7 C 43/225

C S P C

C O 9 K 19/30 (2006. 01)

C O 9 K 19/30

C O 9 K 19/10 (2006. 01)

C O 9 K 19/10

C O 9 K 19/14 (2006. 01)

C O 9 K 19/14

C O 9 K 19/54 (2006. 01)

C O 9 K 19/54

Z

請求項の数 11 (全 84 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-33914 (P2015-33914)
 (22) 出願日 平成27年2月24日 (2015. 2. 24)
 (65) 公開番号 特開2016-155772 (P2016-155772A)
 (43) 公開日 平成28年9月1日 (2016. 9. 1)
 審査請求日 平成29年10月4日 (2017. 10. 4)

前置審査

(73) 特許権者 311002067
 J N C株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (73) 特許権者 596032100
 J N C石油化学株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (74) 代理人 110002860
 特許業務法人秀和特許事務所
 (72) 発明者 後藤 泰行
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 J
 N C株式会社内
 (72) 発明者 木村 敬二
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 J N C
 石油化学株式会社 市原研究所内

最終頁に続く

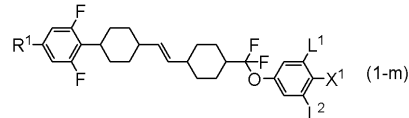
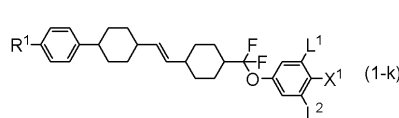
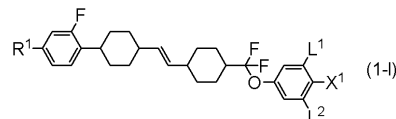
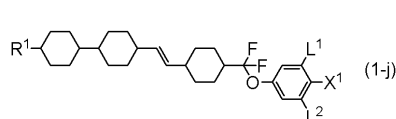
(54) 【発明の名称】 ビニレン基を有する液晶性化合物、液晶組成物および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1-j) から (1-m) のいずれか 1 つで表される化合物。

【化 1】



10

式 (1-j) から (1-m) において、

R¹ は、炭素数 1 から 5 のアルキルまたは炭素数 2 から 5 のアルケニルであり、このアルキルまたはアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は -O- で置き換えられてもよく；

X¹ は、フッ素、-CF₃、または -OCF₃ であり；

20

L^1 および L^2 はフッ素である。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の式 (1-j) から (1-m) において、 R^1 は、炭素数 1 から 5 のアルキルまたは炭素数 2 から 5 のアルケニルであり； X^1 は、フッ素である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の式 (1-j) から (1-m) において、 R^1 は、炭素数 1 から 5 のアルキルまたは炭素数 2 から 5 のアルケニルであり； X^1 は、 $-CF_3$ である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の式 (1-j) から (1-m) において、 R^1 は、炭素数 1 から 5 のアルキルまたは炭素数 2 から 5 のアルケニルであり； X^1 は、 $-OCF_3$ である、請求項 1 に記載の化合物。

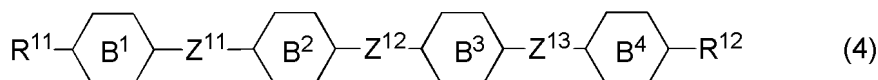
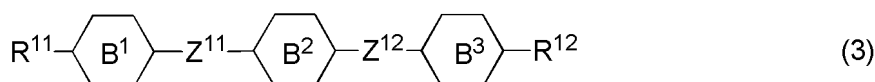
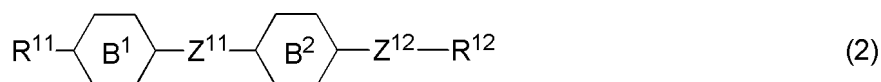
【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の化合物を少なくとも 1 つ含有する液晶組成物。

【請求項 6】

式 (2) から (4) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物をさらに含有する、請求項 5 に記載の液晶組成物。

【化 2】



式 (2) から (4) において、

R^{11} および R^{12} は独立して、炭素数 1 から 10 のアルキルまたは炭素数 2 から 10 のアルケニルであり、このアルキルまたはアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

環 B^1 、環 B^2 、環 B^3 、および環 B^4 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、またはピリミジン-2, 5-ジイルであり；

Z^{11} 、 Z^{12} 、および Z^{13} は独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、または $-COO-$ である。

【請求項 7】

式 (5) から (7) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物をさらに含有する、請求項 5 または 6 に記載の液晶組成物。

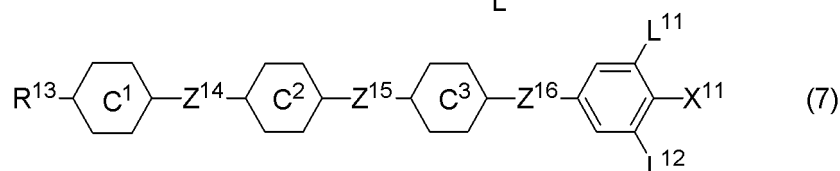
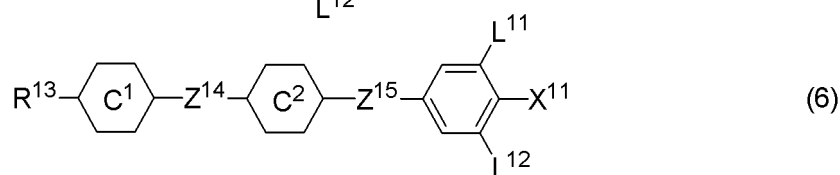
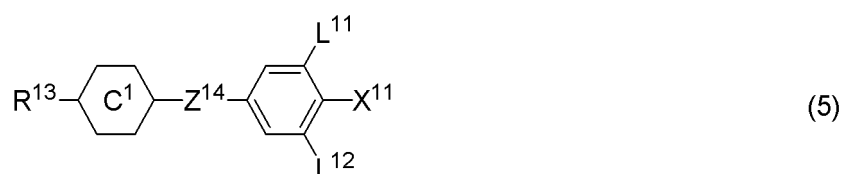
10

20

30

40

【化 3】



式 (5) から (7) において、

R^{13} は炭素数 1 から 10 のアルキルまたは炭素数 2 から 10 のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

X^{11} は、フッ素、塩素、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-OCF_2CHF_2$ 、または $-OCF_2CHF_2CF_3$ であり；

環 C^1 、環 C^2 、および環 C^3 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、少なくとも 1 つの水素がフッ素で置き換えられてもよい 1, 4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル、またはピリミジン-2, 5-ジイルであり；

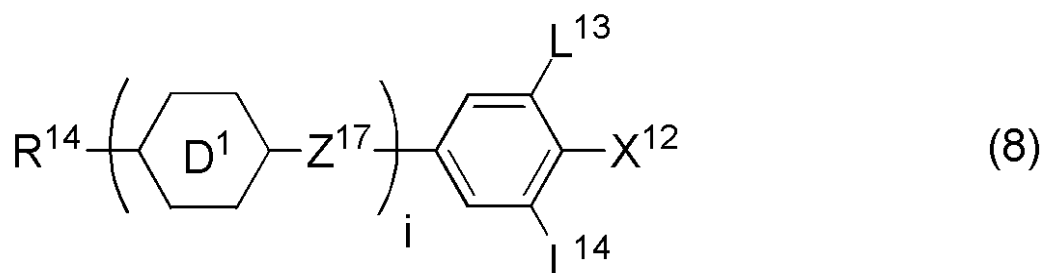
Z^{14} 、 Z^{15} 、および Z^{16} は独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、または $-(CH_2)_4-$ であり；

L^{11} および L^{12} は独立して、水素またはフッ素である。

【請求項 8】

式 (8) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物をさらに含有する、請求項 5 から 7 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

【化 4】



10

20

30

40

50

R¹⁻⁴ は炭素数 1 から 10 のアルキルまたは炭素数 2 から 10 のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は -O- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

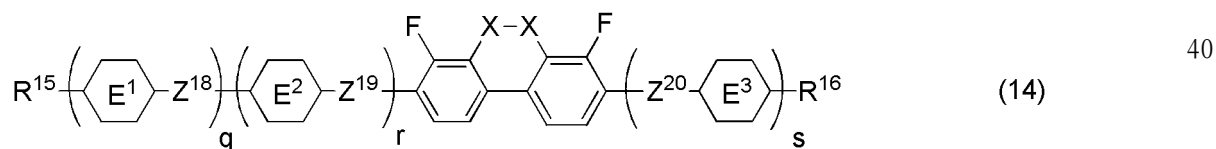
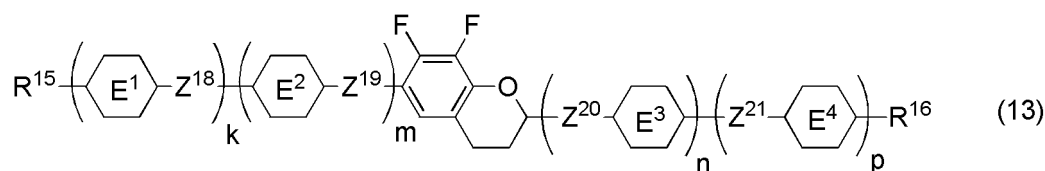
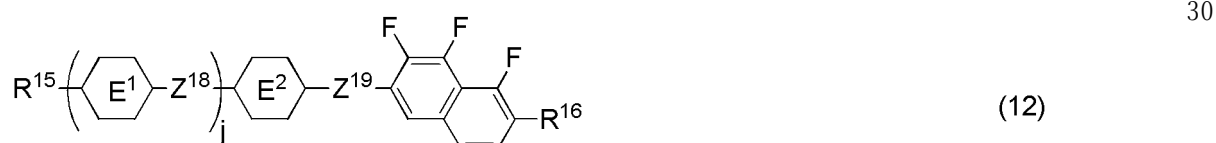
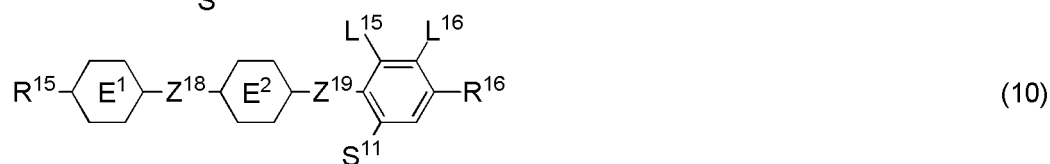
環 D¹ は、1, 4-シクロヘキシレン、少なくとも 1 つの水素がフッ素で置き換えられてもよい 1, 4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル、またはピリミジン-2, 5-ジイルであり；

10

i は、1、2、3、または4である。

式(9)から(15)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有する、請求項5から8のいずれか1項に記載の液晶組成物。

(9) 20



式(9)から(15)において、

R^{15} および R^{16} は独立して、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

R^{17} は、水素、フッ素、炭素数1から10のアルキル、または炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

環 E^1 、環 E^2 、環 E^3 、および環 E^4 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、またはデカヒドロナフタレン-2,6-ジイルであり；

環 E^5 および環 E^6 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、またはデカヒドロナフタレン-2,6-ジイルであり；

Z^{18} 、 Z^{19} 、 Z^{20} 、および Z^{21} は独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-OCF_2CH_2CH_2-$ であり；

L^{15} および L^{16} は独立して、フッ素または塩素であり；

S^{11} は、水素またはメチルであり；

Xは、 $-CHF-$ または $-CF_2-$ であり；

j、k、m、n、p、q、r、およびsは独立して、0または1であり、k、m、n、およびpの和は、1または2であり、q、r、およびsの和は、0、1、2、または3であり、tは、1、2、または3である。

【請求項10】

重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、色素、および消泡剤の少なくとも1つをさらに含有する、請求項5から9のいずれか1項に記載の液晶組成物。

【請求項11】

請求項5から10のいずれか1項に記載の液晶組成物を含有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニレン基を有する液晶性化合物、液晶組成物および液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、シクロヘキサン環-ビニレン基-シクロヘキサン環の構造を有する液晶性化合物、この化合物を含有し、ネマチック相を有する液晶組成物、およびこの組成物を含む液晶表示素子に関する。

【0002】

液晶表示素子は、パソコン、テレビなどのディスプレイに広く利用されている。この素子は、液晶性化合物の光学異方性、誘電率異方性などの物性を利用したものである。液晶表示素子の動作モードとしては、PC (phase change)、TN (twisted nematic)、STN (super twisted nematic)、BTN (bistable twisted nematic)、ECB (electrically controlled birefringence)、OCB (optically compensated bend)、IPS (in-plane switching)、VA (vertical alignment)、FFS (fringe field switching)、PSA (polymer sustained alignment)などのモードがある。

【0003】

このような液晶表示素子では、適切な物性を有する液晶組成物が使われている。素子の特性をさらに向上させるには、この組成物に含まれる液晶性化合物が、次の(1)から(8)で示す物性を有するのが好ましい。(1)熱や光に対する高い安定性、(2)高い透

10

20

30

40

50

明点、(3) 液晶相の低い下限温度、(4) 小さな粘度 (η)、(5) 適切な光学異方性 (Δn)、(6) 大きな誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$)、(7) 適切な弾性定数 (K)、(8) 他の液晶性化合物との優れた相溶性。

【0004】

液晶性化合物の物性が素子の特性に及ぼす効果は、次のとおりである。(1) のように、熱や光に対する高い安定性を有する化合物は、素子の電圧保持率を上げる。これによって、素子の寿命が長くなる。(2) のように、高い透明点を有する化合物は、素子の使用可能な温度範囲を広げる。(3) のように、ネマチック相、スメクチック相などのような液晶相の低い下限温度、特にネマチック相の低い下限温度を有する化合物も、素子の使用可能な温度範囲を広げる。(4) のように、粘度の小さな化合物は、素子の応答時間を短くする。

10

【0005】

素子の設計に応じて、適切な光学異方性、すなわち大きな光学異方性または小さな光学異方性、を有する化合物が必要である。素子のセルギャップを小さくすることにより応答時間を短くする場合には、大きな光学異方性を有する化合物が適している。(6) のように大きな誘電率異方性を有する化合物は、素子のしきい値電圧を下げる。これによって、素子の消費電力が小さくなる。一方、小さな誘電率異方性を有する化合物は、組成物の粘度を下げることによって、素子の応答時間を短くする。この化合物は、ネマチック相の上限温度を上げることによって素子の使用可能な温度範囲を広げる。

20

【0006】

(7) に関しては、大きな弾性定数を有する化合物は、素子の応答時間を短くする。小さな弾性定数を有する化合物は、素子のしきい値電圧を下げる。したがって、向上させたい特性に応じて適切な弾性定数が必要になる。(8) のように他の液晶性化合物との優れた相溶性を有する化合物が好ましい。これは、異なった物性を有する液晶性化合物を混合して、組成物の物性を調節するからである。

【0007】

これまでに、大きな誘電率異方性を有する液晶性化合物が種々合成されてきた。大きな光学異方性を有する液晶性化合物も種々合成されてきた。新規な化合物には、従来の化合物にはない優れた物性が期待されるからである。新規な化合物を液晶組成物に添加することによって、組成物において少なくとも2つの物性の間で適切なバランスが得られると期待されるからである。このような状況から、上記の物性(1)から(8)に関して優れた物性と適切なバランスを有する化合物が望まれている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第1996/011897号

【特許文献2】特開平10-204016号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

40

第一の課題は、熱や光に対する高い安定性、高い透明点(またはネマチック相の高い上限温度)、液晶相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、大きな誘電率異方性、適切な弾性定数、他の液晶性化合物との優れた相溶性などの物性の少なくとも1つを充足する液晶性化合物を提供することである。特に他の液晶性化合物との優れた相溶性を有する化合物を提供することである。第二の課題は、この化合物を含有し、熱や光に対する高い安定性、ネマチック相の高い上限温度、ネマチック相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、大きな誘電率異方性、大きな比抵抗、適切な弾性定数などの物性の少なくとも1つを充足する液晶組成物を提供することである。この課題は、少なくとも2つの物性に関して適切なバランスを有する液晶組成物を提供することである。第三の課題は、この組成物を含み、素子を使用できる広い温度範囲、短い応答時間、大きな電圧保持率

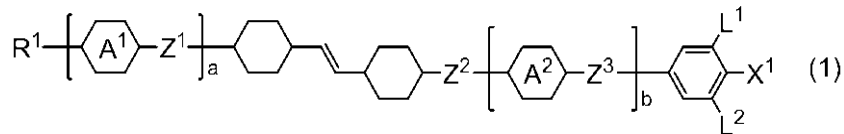
50

、低いしきい値電圧、大きなコントラスト比、および長い寿命を有する液晶表示素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、式（１）で表される化合物、この化合物を含有する液晶組成物、およびこの組成物を含む液晶表示素子に関する。



10

式（１）において、

R^1 は、水素、フッ素、または炭素数１から１０のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも１つの $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ で置き換えられてもよく、少なくとも１つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも１つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

環 A^1 および環 A^2 は独立して、１，４-シクロヘキシレン、１，４-フェニレン、少なくとも１つの水素がフッ素で置き換えられた１，４-フェニレン、テトラヒドロピラン-２，５-ジイル、１，３-ジオキサソ-２，５-ジイル、ピリジン-２，５-ジイル、またはピリミジン-２，５-ジイルであり；

20

Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ であり、そして Z^1 、 Z^2 および Z^3 の少なくとも１つは、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ であり；

X^1 は、水素、フッ素、 $-\text{CF}_3$ 、または $-\text{OCF}_3$ であり；

L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素であり；

a は、０または１であり、 b は、０または１であり、そして a と b の和は、０または１である。

【発明の効果】

30

【0011】

第一の長所は、熱や光に対する高い安定性、高い透明点（またはネマチック相の高い上限温度）、液晶相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、大きな誘電率異方性、適切な弾性定数、他の液晶性化合物との優れた相溶性などの物性の少なくとも１つを充足する液晶性化合物を提供することである。特に他の液晶性化合物との優れた相溶性を有する化合物を提供することである（比較例２を参照）。第二の長所は、この化合物を含有し、熱や光に対する高い安定性、ネマチック相の高い上限温度、ネマチック相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、大きな誘電率異方性、大きな比抵抗、適切な弾性定数などの物性の少なくとも１つを充足する液晶組成物を提供することである。この長所は、少なくとも２つの物性に関して適切なバランスを有する液晶組成物を提供することである。第三の長所は、この組成物を含み、素子を使用できる広い温度範囲、短い応答時間、大きな電圧保持率、低いしきい値電圧、大きなコントラスト比、および長い寿命を有する液晶表示素子を提供することである。

40

【発明を実施するための形態】

【0012】

この明細書における用語の使い方は、次のとおりである。「液晶性化合物」、「液晶組成物」、および「液晶表示素子」の用語をそれぞれ「化合物」、「組成物」、および「素子」と略すことがある。「液晶性化合物」は、ネマチック相、スメクチック相などの液晶相を有する化合物、および液晶相を有しないが、上限温度、下限温度、粘度、誘電率異方性のような組成物の物性を調節する目的で添加する化合物の総称である。この化合物は、

50

1, 4-シクロヘキシレンや1, 4-フェニレンのような六員環を有し、その分子構造は棒状 (rod like) である。「液晶表示素子」は液晶表示パネルおよび液晶表示モジュールの総称である。「重合性化合物」は、組成物中に重合体を生成させる目的で添加する化合物である。

【0013】

液晶組成物は、複数の液晶性化合物を混合することによって調製される。液晶性化合物の割合 (含有量) は、この液晶組成物の重量に基づいた重量百分率 (重量%) で表される。この組成物に、重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、色素、消泡剤のような添加物が必要に応じて添加される。添加物の割合 (添加量) は、液晶性化合物の割合と同様に、液晶組成物の重量に基づいた重量百分率 (重量%) で表される。重量百万分率 (ppm) が用いられることもある。重合開始剤または重合禁止剤の割合は、例外的に重合性化合物の重量に基づいて表される。

10

【0014】

「透明点」は、液晶性化合物における液晶相-等方相の転移温度である。「液晶相の下限温度」は、液晶性化合物における固体-液晶相 (スメクチック相、ネマチック相など) の転移温度である。「ネマチック相の上限温度」は、液晶性化合物と母液晶との混合物または液晶組成物におけるネマチック相-等方相の転移温度であり、「上限温度」と略すことがある。「ネマチック相の下限温度」を「下限温度」と略すことがある。「誘電率異方性を上げる」の表現は、誘電率異方性が正である組成物のときは、その値が正に増加することを意味し、誘電率異方性が負である組成物のときは、その値が負に増加することを意味する。

20

【0015】

式 (1) で表される化合物を化合物 (1) と略すことがある。式 (1) で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物を化合物 (1) と略すことがある。「化合物 (1)」は、式 (1) で表される1つの化合物、2つの化合物の混合物、または3つ以上の化合物の混合物を意味する。これらのルールは、他の式で表される化合物についても適用される。式 (1) から (15) において、六角形で囲んだ A^1 、 B^1 、 C^1 などの記号はそれぞれ環 A^1 、環 B^1 、環 C^1 などの環に対応する。六角形は、シクロヘキサンやベンゼンのような六員環を表す。六角形がナフタレンのような縮合環や、アダマンタンのような架橋環を表すことがある。

30

【0016】

成分化合物の化学式において、末端基 R^1 の記号を複数の化合物に用いた。これらの化合物において、任意の2つの R^1 が表す2つの基は同一であってもよく、または異なってもよい。例えば、化合物 (1-1) の R^1 がエチルであり、化合物 (1-2) の R^1 がエチルであるケースがある。化合物 (1-1) の R^1 がエチルであり、化合物 (1-2) の R^1 がプロピルであるケースもある。このルールは、 R^{11} 、 Z^{11} などの記号にも適用される。化合物 (8) において、 i が2のとき、2つの環 D^1 が存在する。この化合物において2つの環 D^1 が表す2つの基は、同一であってもよく、または異なってもよい。 i が2より大きいとき、任意の2つの環 D^1 にも適用される。このルールは、他の記号にも

40

【0017】

置き換えられた、の英訳は、現在完了形にしました。

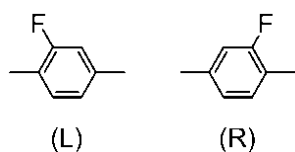
「少なくとも1つの 'A'」の表現は、「'A' の数が任意であることを意味する。「少なくとも1つの 'A' は、「B' で置き換えられてもよい」の表現は、「'A' の数が1つのとき、「'A' の位置は任意であり、「'A' の数が2つ以上のときも、それらの位置は制限なく選択できることを意味する。このルールは、「少なくとも1つの 'A' が、「B' で置き換えられた」の表現にも適用される。「少なくとも1つの 'A' が、「B'、'C'、または 'D' で置き換えられてもよい」という表現は、任意の 'A' が 'B' で置き換えられた場合、任意の 'A' が 'C' で置き換えられた場合、および任意の 'A' が

50

D'で置き換えられた場合、さらに複数の'A'が'B'、'C'、および/または'D'の少なくとも2つで置き換えられた場合を含むことを意味する。例えば、「少なくとも1つの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキル」には、アルキル、アルコキシ、アルコシアルキル、アルケニル、アルコシアルケニル、アルケニルオシアルキルが含まれる。なお、連続する2つの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられて、 $-\text{O}-\text{O}-$ のようになることは好ましくない。アルキルなどにおいて、メチル部分($-\text{CH}_2-\text{H}$)の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられて $-\text{O}-\text{H}$ になることも好ましくない。

【0018】

ハロゲンはフッ素、塩素、臭素およびヨウ素を意味する。好ましいハロゲンは、フッ素および塩素である。さらに好ましいハロゲンはフッ素である。液晶性化合物のアルキルは直鎖状または分岐状であり、環状アルキルを含まない。直鎖状アルキルは、一般的に分岐状アルキルよりも好ましい。これらのことは、アルコキシ、アルケニルなどの末端基についても同様である。1, 4-シクロヘキシレンに関する立体配置は、上限温度を上げるためにシスよりもトランスが好ましい。2-フルオロ-1, 4-フェニレンは、下記の2つの二価基を意味する。化学式において、フッ素は左向き(L)であってもよいし、右向き(R)であってもよい。このルールは、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイルのような、環から水素を2つ除くことによって生成した非対称な二価基にも適用される。

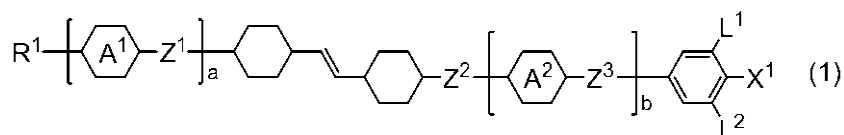


【0019】

本発明は、下記の項などである。

【0020】

項1. 式(1)で表される化合物。



式(1)において、

R^1 は、水素、フッ素、または炭素数1から10のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

環 A^1 および環 A^2 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた1, 4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、またはピリミジン-2, 5-ジイルであり；

Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ であり、そして Z^1 、 Z^2 および Z^3 の少なくとも1つは、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ であり；

X^1 は、水素、フッ素、 $-\text{CF}_3$ 、または $-\text{OCF}_3$ であり；

L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素であり；

a は、0または1であり、 b は、0または1であり、そして a と b の和は、0または1である。

【0021】

項2. 項1に記載の式(1)において、

R^1 は、水素、フッ素、または炭素数1から10のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2CH_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

環 A^1 および環 A^2 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；

Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、または $-CH=CH-$ であり、そして Z^1 、 Z^2 および Z^3 の少なくとも1つは、 $-CF_2O-$ であり；

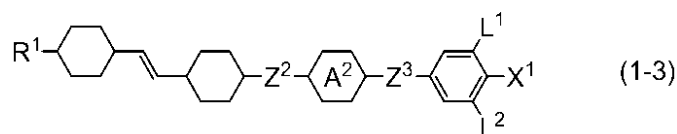
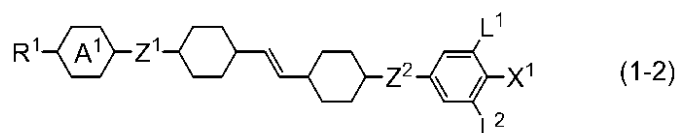
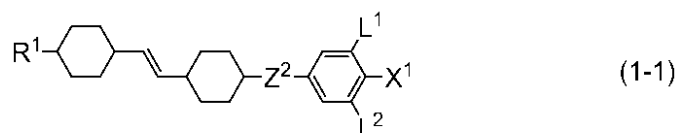
X^1 は、水素、フッ素、 $-CF_3$ 、または $-OCF_3$ であり；

L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素であり；

aは、0または1であり、bは、0または1であり、そしてaとbの和は、0または1である、項1に記載の化合物。

【0022】

項3. 式(1-1)から(1-3)のいずれか1つで表される、項1または2に記載の化合物。



式(1-1)から(1-3)において、

R^1 は、炭素数1から10のアルキル、または炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；

環 A^1 および環 A^2 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた1,4-フェニレン、またはテトラヒドロピラン-2,5-ジイルあり；

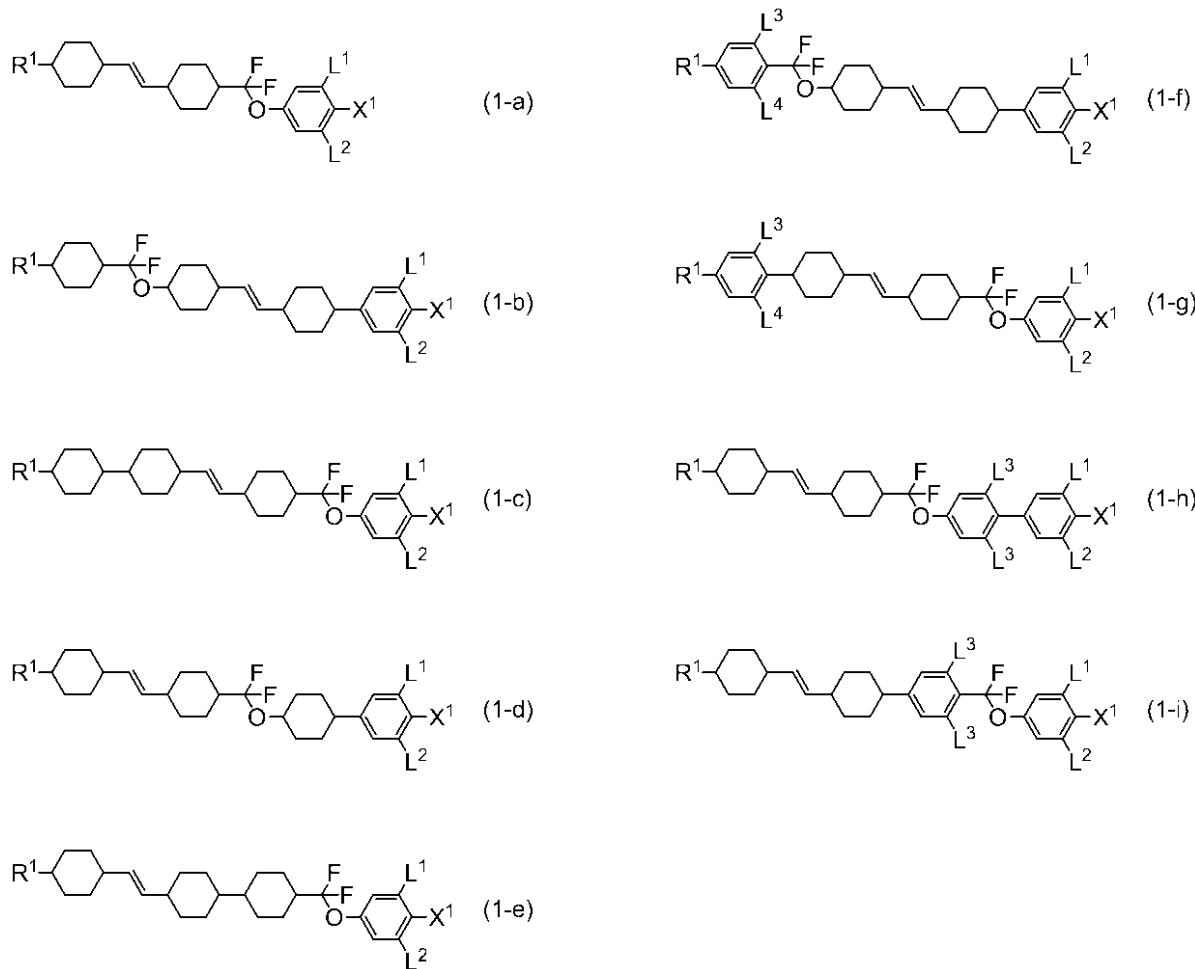
Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、または $-CH=CH-$ であり、そして Z^1 、 Z^2 および Z^3 の少なくとも1つは、 $-CF_2O-$ であり；

X^1 は、水素、フッ素、 $-CF_3$ 、または $-OCF_3$ であり；

L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素である。

【0023】

項4. 式(1-a)から(1-i)のいずれか1つで表される、項1から3のいずれか1項に記載の化合物。



式(1-a)から(1-i)において、

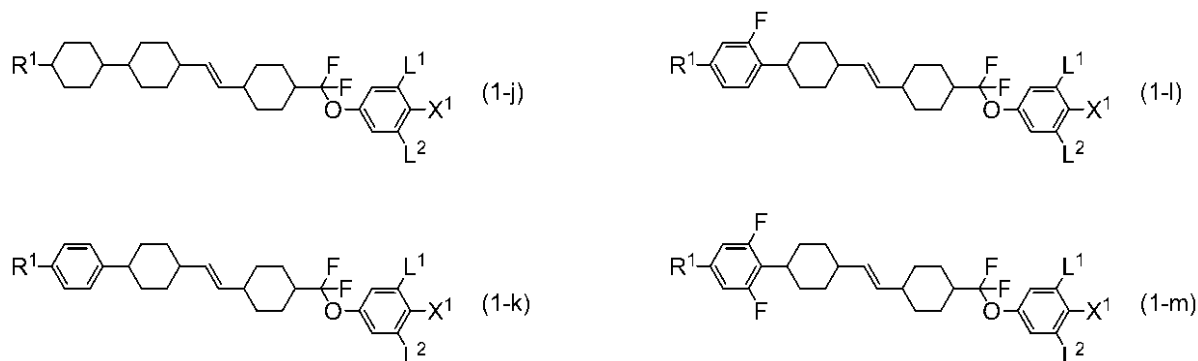
R¹は、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく；

X¹は、水素、フッ素、-CF₃、または-OCF₃であり；

L¹、L²、L³、およびL⁴は独立して、水素またはフッ素である。

【0024】

項5. 式(1-j)から(1-m)のいずれか1つで表される、項1から4のいずれか1項に記載の化合物。



式 (1-j) から (1-m) において、

R^1 は、炭素数 1 から 5 のアルキルまたは炭素数 2 から 5 のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；

X^1 は、水素、フッ素、 $-CF_3$ 、または $-OCF_3$ であり；

L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素である。

【0025】

項 6. 項 5 に記載の式 (1-j) から (1-m) において、 R^1 は、炭素数 1 から 5 のアルキルまたは炭素数 2 から 5 のアルケニルであり； X^1 は、フッ素であり； L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素である、項 5 に記載の化合物。

10

【0026】

項 7. 項 5 に記載の式 (1-j) から (1-m) において、 R^1 は、炭素数 1 から 5 のアルキルまたは炭素数 2 から 5 のアルケニルであり； X^1 は、 $-CF_3$ であり； L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素である、項 5 に記載の化合物。

【0027】

項 8. 項 5 に記載の式 (1-j) から (1-m) において、 R^1 は、炭素数 1 から 5 のアルキルまたは炭素数 2 から 5 のアルケニルであり； X^1 は、 $-OCF_3$ であり； L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素である、項 5 に記載の化合物。

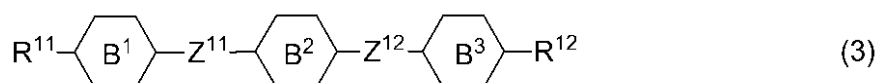
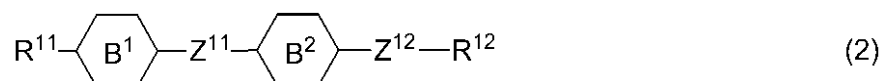
20

【0028】

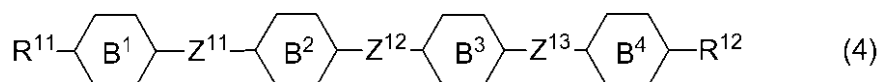
項 9. 項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の化合物を少なくとも 1 つ含有する液晶組成物。

【0029】

項 10. 式 (2) から (4) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物をさらに含有する、項 9 に記載の液晶組成物。



30



式 (2) から (4) において、

R^{11} および R^{12} は独立して、炭素数 1 から 10 のアルキルまたは炭素数 2 から 10 のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

40

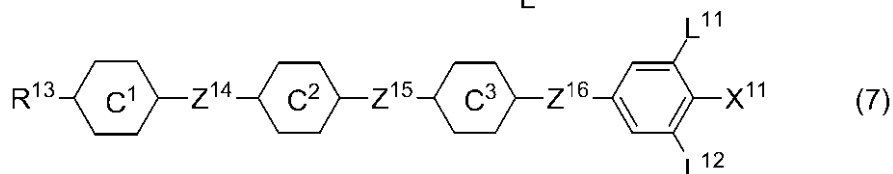
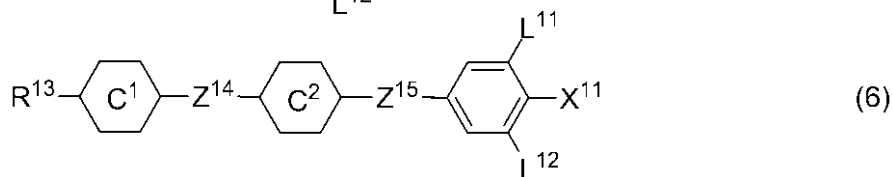
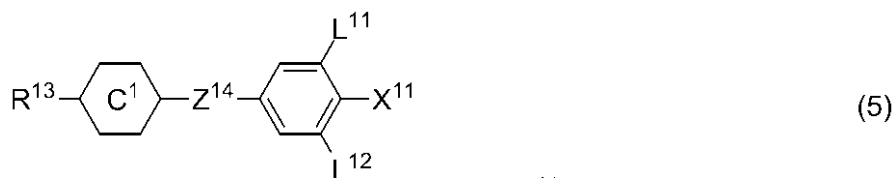
環 B^1 、環 B^2 、環 B^3 、および環 B^4 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、またはピリミジン-2, 5-ジイルであり；

Z^{11} 、 Z^{12} 、および Z^{13} は独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、または $-COO-$ である。

【0030】

項 11. 式 (5) から (7) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物をさらに含有する、項 9 または 10 に記載の液晶組成物。

50



式 (5) から (7) において、

R^{13} は炭素数 1 から 10 のアルキルまたは炭素数 2 から 10 のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

X^{11} は、フッ素、塩素、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、または $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ であり；

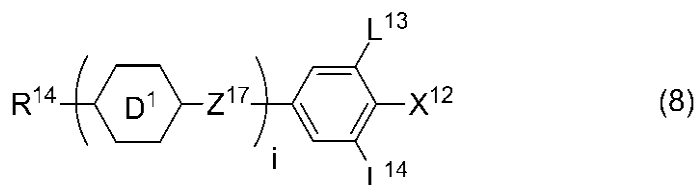
環 C^1 、環 C^2 、および環 C^3 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、少なくとも 1 つの水素がフッ素で置き換えられてもよい 1, 4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、またはピリミジン-2, 5-ジイルであり；

Z^{14} 、 Z^{15} 、および Z^{16} は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_4-$ であり；

L^{11} および L^{12} は独立して、水素またはフッ素である。

【0031】

項 12. 式 (8) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物をさらに含有する、項 9 から 11 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。



式 (8) において、

R^{14} は炭素数 1 から 10 のアルキルまたは炭素数 2 から 10 のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

X^{12} は $-\text{C}\equiv\text{N}$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ であり；

環 D^1 は、1, 4-シクロヘキシレン、少なくとも 1 つの水素がフッ素で置き換えられてもよい 1, 4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、またはピリミジン-2, 5-ジイルであり；

Z^{17} は、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり；

L^{13} および L^{14} は独立して、水素またはフッ素であり；

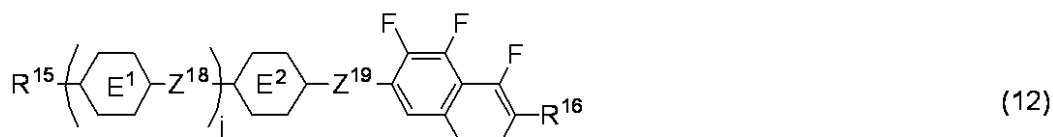
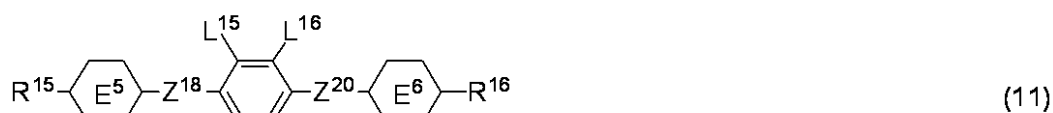
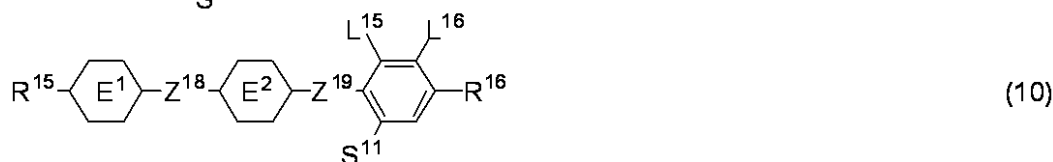
i は、1、2、3、または4である。

【0032】

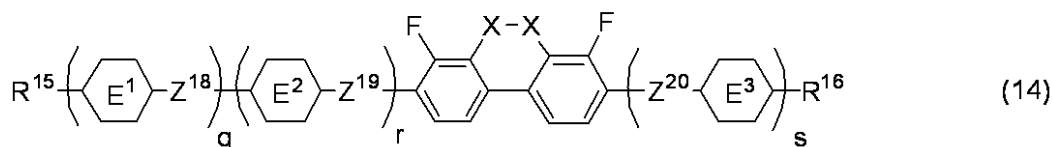
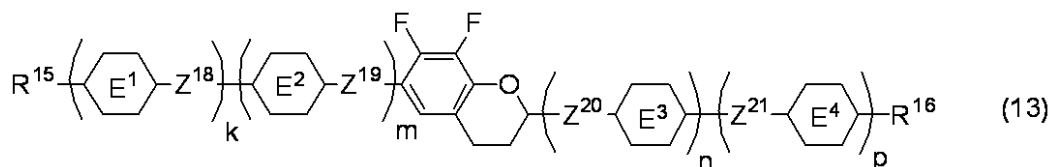
項13. 式(9)から(15)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有する、項9から12のいずれか1項に記載の液晶組成物。



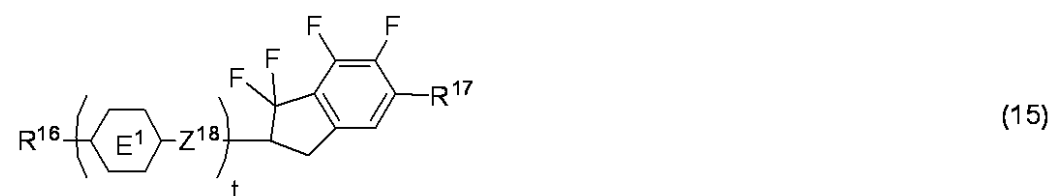
10



20



30



式(9)から(15)において、

R^{15} および R^{16} は独立して、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

40

R^{17} は、水素、フッ素、炭素数1から10のアルキル、または炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

環 E^1 、環 E^2 、環 E^3 、および環 E^4 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、またはデカヒドロナフタレン-2

50

、6-ジイルであり；

環E⁵および環E⁶は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、またはデカヒドロナフタレン-2,6-ジイルであり；

Z¹⁸、Z¹⁹、Z²⁰、およびZ²¹は独立して、単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-CH₂O-、-OCF₂-、または-OCF₂CH₂CH₂-であり；

L¹⁵およびL¹⁶は独立して、フッ素または塩素であり；

S¹¹は、水素またはメチルであり；

Xは、-CHF-または-CF₂-であり；

j、k、m、n、p、q、r、およびsは独立して、0または1であり、k、m、n、およびpの和は、1または2であり、q、r、およびsの和は、0、1、2、または3であり、tは、1、2、または3である。

10

【0033】

項14. 重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、色素、および消泡剤の群から選択された少なくとも1つの添加物をさらに含有する、項9から13のいずれか1項に記載の液晶組成物。

【0034】

項15. 項9から14のいずれか1項に記載の液晶組成物を含有する液晶表示素子。

【0035】

本発明は、次の項をも含む。(a)重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、色素、および消泡剤の群から選択された、1つ、2つ、または少なくとも3つの添加物をさらに含有する、上記の組成物。(b)ネマチック相の上限温度が70℃以上であり、波長589nmにおける光学異方性(25℃で測定)が0.07以上であり、そして周波数1kHzにおける誘電率異方性(25℃で測定)が2以上である、上記の液晶組成物。(c)液晶表示素子の動作モードが、TNモード、ECBモード、OCBモード、IPSモード、またはFPAモードであり、液晶表示素子の駆動方式がアクティブマトリックス(AM)方式である、上記の液晶表示素子。

20

【0036】

化合物(1)の態様、化合物(1)の合成法、液晶組成物、および液晶表示素子について、順に説明する。

30

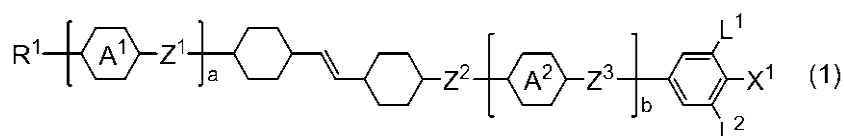
【0037】

置換基、の用語はここだけなので、「L¹およびL²」を追記しました。

1. 化合物(1)の態様

本発明の化合物(1)は、シクロヘキサン環-ビニレン基-シクロヘキサン環の構造を有する。化合物(1)は、特に他の液晶性化合物との優れた相溶性を有するという特徴がある(比較例2を参照)。化合物(1)の好ましい例について説明をする。化合物(1)における末端基R¹およびX¹、環A¹およびA²、結合基Z¹、Z²、およびZ³、および置換基L¹およびL²の好ましい例は、化合物(1)の下位式にも適用される。化合物(1)において、これらの基を適切に組み合わせることによって、物性を任意に調整することが可能である。化合物の物性に大きな差異がないので、化合物(1)は、²H(重水素)、¹³Cなどの同位体を天然存在比の量より多く含んでもよい。なお、化合物(1)の記号の定義は、項1に記載したとおりである。

40



【0038】

式(1)において、R¹は、水素、フッ素、または炭素数1から10のアルキルであり

50

、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【0039】

R^1 の例は、水素、アルキル、アルコキシ、アルコシアルキル、アルコシアルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、アルケニルオシアルキル、アルコシアルケニル、アルキルチオ、アルキルチオアルキル、アルケニルチオ、アルケニルチオアルキル、およびアルキルチオアルケニルである。好ましい R^1 は、アルキル、アルコキシ、アルコシアルキル、アルコシアルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、アルケニルオシアルキル、またはアルコシアルケニルである。さらに好ましい R^1 は、アルキル、アルコキシ、アルコシアルキル、アルケニル、またはアルケニルオキシである。特に好ましい R^1 は、アルキルまたはアルケニルである。最も好ましい R^1 は、アルキルである。

10

【0040】

好ましいアルキルは、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、または $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ である。

【0041】

好ましいアルコキシは、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 、または $-\text{OC}_7\text{H}_{15}$ である。

【0042】

好ましいアルコシアルキルは、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_3$ 、または $-(\text{CH}_2)_5-\text{OCH}_3$ である。

20

【0043】

好ましいアルケニルは、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、または $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ である。

【0044】

好ましいアルケニルオキシは、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、または $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ である。

30

【0045】

好ましい R^1 は、水素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、または $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ である。さらに好ましい R^1 は、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ である。

【0046】

R^1 が直鎖であるときは、液晶相の温度範囲が広く、そして粘度が小さい。 R^1 が分岐鎖であるときは、他の液晶性化合物との相溶性がよい。 R^1 が光学活性である化合物は、キラルドーパントとして有用である。この化合物を組成物に添加することによって、液晶表示素子に発生するリバース・ツイスト・ドメイン (reverse twisted domain) を防止することができる。 R^1 が光学活性でない化合物は、組成物の成分として有用である。 R^1 がアルケニルであるとき、好ましい立体配置は二重結合の位置に依存する。好ましい立体配置を有するアルケニル化合物は、小さい粘度、高い上限温度または液晶相の広い温度範囲を有する。

40

【0047】

アルケニルにおける $-\text{CH}=\text{CH}-$ の好ましい立体配置は、二重結合の位置に依存する

50

。 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、および $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ のような奇数位に二重結合をもつアルケニルにおいてはトランス配置が好ましい。 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、および $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ のような偶数位に二重結合をもつアルケニルにおいてはシス配置が好ましい。好ましい立体配置を有するアルケニル化合物は、高い透明点または液晶相の広い温度範囲を有する。Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 131, 109およびMol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 131, 327、に詳細な説明がある。

【0048】

式(1)において、環 A^1 および環 A^2 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた1, 4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキササン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、またはピリミジン-2, 5-ジイルである。

10

【0049】

好ましい環 A^1 または環 A^2 は、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2, 6-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3, 5-トリフルオロ-1, 4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキササン-2, 5-ジイル、またはピリミジン-2, 5-ジイルである。さらに好ましい環 A^1 または環 A^2 は、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 6-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、またはテトラヒドロピラン-2, 5-ジイルである。特に好ましい環 A^1 または環 A^2 は、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、または2, 6-ジフルオロ-1, 4-フェニレンである。

20

【0050】

環 A^1 または環 A^2 が1, 4-シクロヘキシレンであるときは、透明点が高く、粘度が小さい。環 A^1 または環 A^2 が1, 4-フェニレンであるとき、または少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた1, 4-フェニレンであるときは、光学異方性が大きく、そして配向秩序パラメーター(orientational order parameter)が比較的大きい。環 A^1 または環 A^2 が少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた1, 4-フェニレンであるときは、誘電率異方性が大きい。

30

【0051】

式(1)において、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、または $-(\text{CH}_2)_4-$ であり、そして Z^1 、 Z^2 および Z^3 の少なくとも1つは、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ である。

【0052】

好ましい Z^1 、 Z^2 または Z^3 は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ である。さらに好ましい Z^1 、 Z^2 または Z^3 は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ である。特に好ましい Z^1 、 Z^2 または Z^3 は、単結合または $-\text{CF}_2\text{O}-$ である。最も好ましい Z^1 、 Z^2 または Z^3 は、単結合である。

40

【0053】

Z^1 、 Z^2 または Z^3 が単結合であるときは、化学的安定性が高く、そして粘度が小さい。 Z^1 、 Z^2 または Z^3 が $-\text{CF}_2\text{O}-$ であるときは、粘度が小さく、誘電率異方性が大きく、そして上限温度が高い。

【0054】

式(1)において、 X^1 は、水素、フッ素、 $-\text{CF}_3$ 、または $-\text{OCF}_3$ である。好ましい X^1 は、フッ素、 $-\text{CF}_3$ 、または $-\text{OCF}_3$ である。さらに好ましい X^1 は、フッ素または $-\text{OCF}_3$ である。

【0055】

50

X^1 がフッ素であるときは、粘度が小さい。 X^1 が $-CF_3$ であるときは、誘電率異方性が大きい。 X^1 が $-OCF_3$ であるときは、他の液晶性化合物との相溶性が優れている。

【0056】

式(1)において、 L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素である。好ましい L^1 および L^2 は、水素およびフッ素の組み合わせである。さらに好ましい L^1 および L^2 は、フッ素およびフッ素の組み合わせである。

【0057】

L^1 および L^2 が水素およびフッ素の組み合わせであるときは、誘電率異方性が大きい。 L^1 および L^2 がフッ素およびフッ素の組み合わせであるときは、特に誘電率異方性が

10

【0058】

式(1)において、 a は、0 または 1 であり、 b は、0 または 1 であり、そして a と b の和は、0 または 1 である。好ましい a は 1 である。好ましい b は 0 である。 a と b の和は、好ましくは 1 である。

【0059】

a と b の和が 0 であるときは、粘度が小さい。 a と b の和が 1 であるときは、透明点が高い。

【0060】

好ましい化合物(1)の例は、項3に記載した化合物(1-1)から(1-3)である。より好ましい化合物(1)の例は、項4に記載された化合物(1-a)から(1-i)である。最も好ましい化合物(1)の例は、項5に記載された化合物(1-j)から(1-m)である。

20

【0061】

化合物(1-a)は、熱や光に対する高い安定性および小さな粘度という観点から好ましい。化合物(1-b)から(1-e)は、高い透明点および優れた相溶性という観点から好ましい。化合物(1-f)から(1-i)は、高い透明点および大きな光学異方性という観点から好ましい。

【0062】

2. 化合物(1)の合成

30

化合物(1)の合成法を説明する。化合物(1)は、有機合成化学の方法を適切に組み合わせることによって合成できる。出発物に目的の末端基、環および結合基を導入する方法は、「オーガニック・シンセシス」(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、「オーガニック・リアクションズ」(Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc.)、「コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス」(Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、「新実験化学講座」(丸善)などの成書に記載されている。

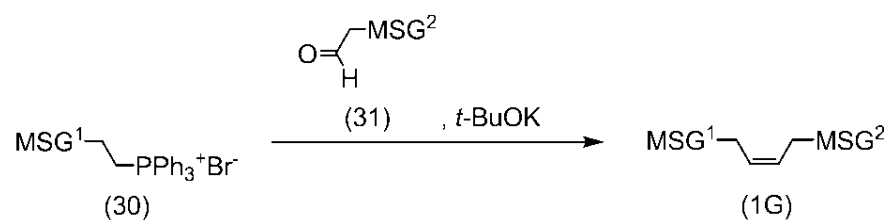
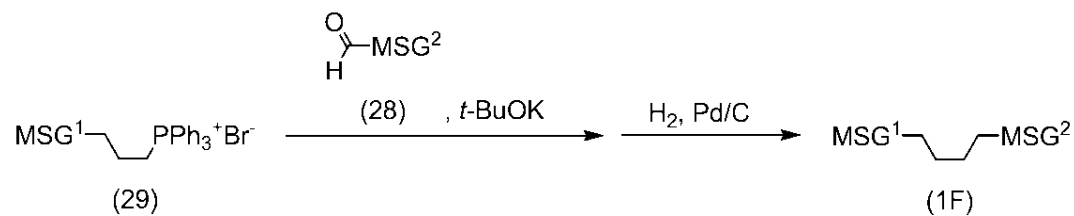
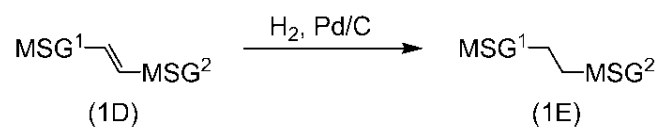
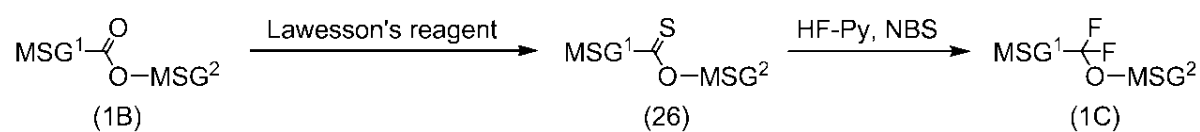
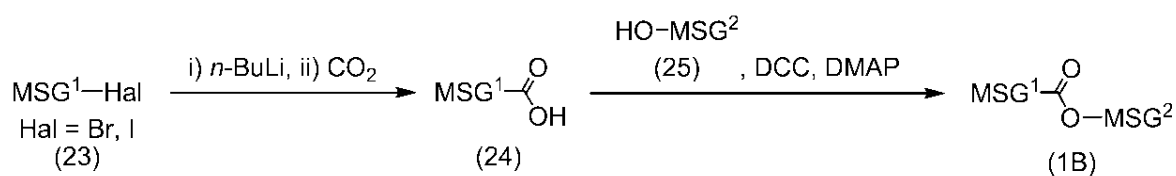
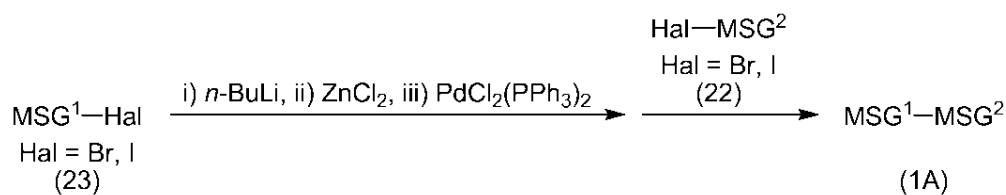
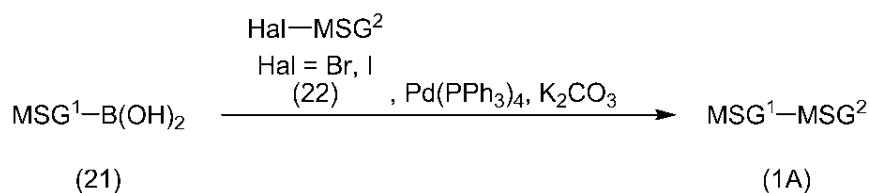
【0063】

2-1. 結合基Zの生成

結合基 Z^1 から Z^3 を生成する方法に関して、最初にスキームを示す。次に、方法(1)から(11)でスキームに記載した反応を説明する。このスキームにおいて、 MSG^1 (または MSG^2) は少なくとも1つの環を有する1価の有機基である。スキームで用いた複数の MSG^1 (または MSG^2) が表わす1価の有機基は、同一であってもよいし、または異なってもよい。化合物(1A)から(1J)は化合物(1)に相当する。

40

【0064】

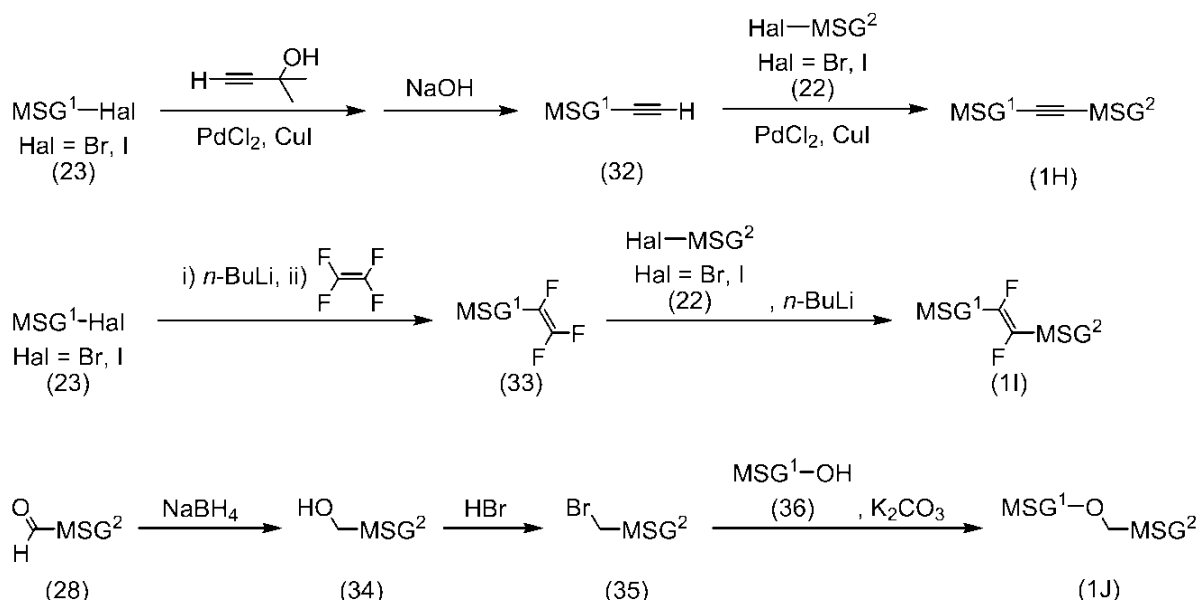


10

20

30

40



10

【0065】

(1) 単結合の生成

公知の方法で合成されるアリールホウ酸(21)とハロゲン化物(22)とを、炭酸塩およびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムのような触媒の存在下で反応させて化合物(1A)を合成する。この化合物(1A)は、公知の方法で合成されるハロゲン化物(23)に*n*-ブチルリチウムを、次いで塩化亜鉛を反応させ、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムのような触媒の存在下でハロゲン化物(22)を反応させることによって合成される。

20

【0066】

ハロゲン化物(23)に*n*-ブチルリチウムを、続いて二酸化炭素を反応させてカルボン酸(24)を得る。公知の方法で合成される化合物(25)とカルボン酸(24)とをDCC(1, 3-ジシクロヘキシルカルボジイミド)とDMA P(4-ジメチルアミノピリジン)の存在下で脱水させて化合物(1B)を合成する。

【0067】

(3) -CF₂O-の生成

化合物(1B)をローソン試薬のような硫黄化剤で処理してチオノエステル(26)を得る。チオノエステル(26)をフッ化水素ピリジン錯体とNBS(N-ブロモスクシンイミド)でフッ素化し、化合物(1C)を合成する。M. Kuroboshi et al., Chem. Lett., 1992, 827.を参照。化合物(1C)はチオノエステル(26)をDAST((ジエチルアミノ)サルファートリフルオリド)でフッ素化しても合成される。W. H. Bunnelle et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 768.を参照。Peer. Kirsch et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480.に記載の方法によってこの結合基を生成させることも可能である。

30

【0068】

(4) -CH=CH-の生成

ハロゲン化物(22)を*n*-ブチルリチウムで処理した後、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)などのホルムアミドと反応させてアルデヒド(28)を得る。公知の方法で合成されるホスホニウム塩(27)をカリウム*tert*-ブトキシドのような塩基で処理してリンイリドを発生させる。このリンイリドをアルデヒド(28)に反応させて化合物(1D)を合成する。反応条件によってはシス体が生成するので、必要に応じて公知の方法によりシス体をトランス体に異性化する。

40

【0069】

(5) -(CH₂)₂-の生成

化合物(1D)をパラジウム炭素のような触媒の存在下で水素化することにより、化合物(1E)を合成する。

50

【0070】

(6) $-(CH_2)_4-$ の生成

ホスホニウム塩(27)の代わりにホスホニウム塩(29)を用い、方法(4)の方法に従って $-(CH_2)_2-CH=CH-$ を有する化合物を得る。これを接触水素化して化合物(1F)を合成する。

【0071】

(7) $-CH_2CH=CHCH_2-$ の生成

ホスホニウム塩(27)の代わりにホスホニウム塩(30)を、アルデヒド(28)の代わりにアルデヒド(31)を用い、方法(4)の方法に従って化合物(1G)を合成する。反応条件によってはトランス体が生成するので、必要に応じて公知の方法によりトランス体をシス体に異性化する。

10

【0072】

(8) $-C\equiv C-$ の生成

ジクロロパラジウムとハロゲン化銅との触媒存在下で、ハロゲン化物(23)に2-メチル-3-ブチン-2-オールを反応させたのち、塩基性条件下で脱保護して化合物(32)を得る。ジクロロパラジウムとハロゲン化銅との触媒存在下、化合物(32)をハロゲン化物(22)と反応させて、化合物(1H)を合成する。

【0073】

(9) $-CF=CF-$ の生成

ハロゲン化物(23)をn-ブチルリチウムで処理したあと、テトラフルオロエチレンを反応させて化合物(33)を得る。ハロゲン化物(22)をn-ブチルリチウムで処理したあと化合物(33)と反応させて化合物(1I)を合成する。

20

【0074】

(10) $-OCH_2-$ の生成

アルデヒド(28)を水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤で還元して化合物(34)を得る。化合物(34)を臭化水素酸などで臭素化して臭化物(35)を得る。炭酸カリウムなどの塩基存在下で、臭化物(35)を化合物(36)と反応させて化合物(1J)を合成する。

【0075】

(11) $-(CF_2)_2-$ の生成

30

J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5414. に記載された方法に従い、ジケトン($-COC(O)-$)をフッ化水素触媒の存在下、四フッ化硫黄でフッ素化して $-(CF_2)_2-$ を有する化合物を得る。

【0076】

2-2. 環A¹および環A²の生成

1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 6-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、またはピリジン-2, 5-ジイルなどの環に関しては出発物が市販されているか、または合成法がよく知られている。

40

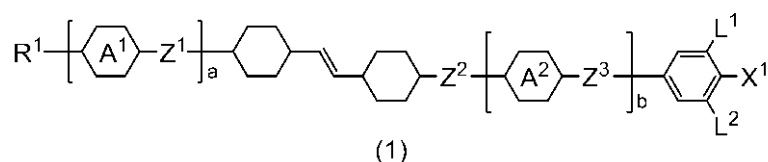
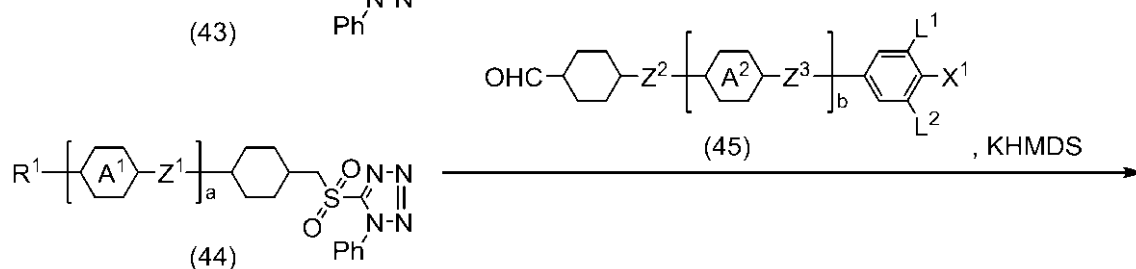
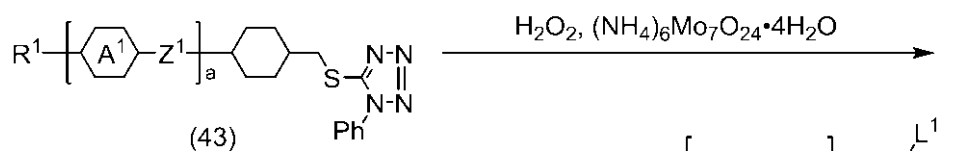
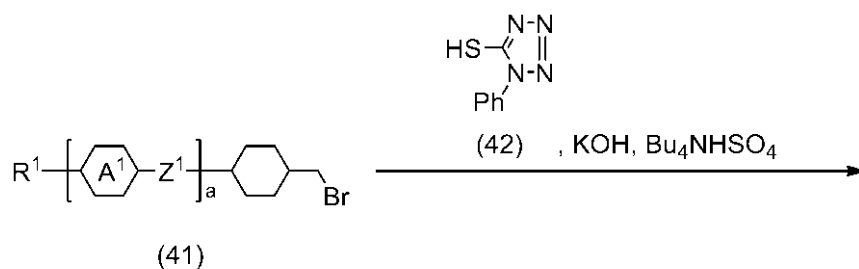
【0077】

2-3. 化合物(1)を合成する方法

化合物(1)を合成する方法の例は、次のとおりである。公知の方法により合成される臭化物(41)とメルカプトフェニルテトラゾール(42)を、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩および水酸化カリウムの存在下で反応させてスルフィド(43)を得る。スルフィド(43)を、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物の存在下、過酸化水素で酸化してスルホン(44)を得る。スルホン(44)を、KHMD S(ヘキサメチルジシラザンカリウム)の存在下、公知の方法により合成されるアルデヒド(45)と反応させて化合物(1)を合成する。これらの化合物において、R¹、環A¹などの記号の定義は、項1に記載した記号の定義と同一である。

50

【0078】



【0079】

3. 液晶組成物

3-1. 成分化合物

本発明の液晶組成物について説明をする。この組成物は、少なくとも1つの化合物(1)を成分Aとして含む。この組成物は、2つまたは3つ以上の化合物(1)を含んでもよい。組成物の成分が化合物(1)のみであってもよい。組成物は、化合物(1)の少なくとも1つを1重量%から99重量%の範囲で含有することが、優良な物性を発現させるために好ましい。誘電率異方性が正である組成物において、化合物(1)の好ましい含有量は5重量%から60重量%の範囲である。誘電率異方性が負である組成物において、化合物(1)の好ましい含有量は30重量%以下である。組成物は、化合物(1)と、本明細書中に記載しなかった液晶性化合物とを含んでもよい。

【0080】

この組成物は、化合物(1)を成分Aとして含み、下に示す成分B、C、D、およびEから選択された液晶性化合物をさらに含むことが好ましい。成分Bは、化合物(2)から(4)である。成分Cは化合物(5)から(7)である。成分Dは、化合物(8)である。成分Eは、化合物(9)から(15)である。この組成物は、化合物(2)から(15)とは異なる、その他の液晶性化合物を含んでもよい。この組成物を調製するときには、誘電率異方性の正負と大きさを考慮して成分B、C、D、およびEを選択することが好ましい。成分を適切に選択した組成物は、熱や光に対する高い安定性、高い上限温度、低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性(すなわち、大きな光学異方性または小さな光学異方性)、大きな誘電率異方性、大きな比抵抗、および適切な弾性定数(すなわち、大きな弾性定数または小さな弾性定数)を有する。

【0081】

成分Bは、2つの末端基がアルキルなどである化合物である。成分Bの好ましい例とし

10

20

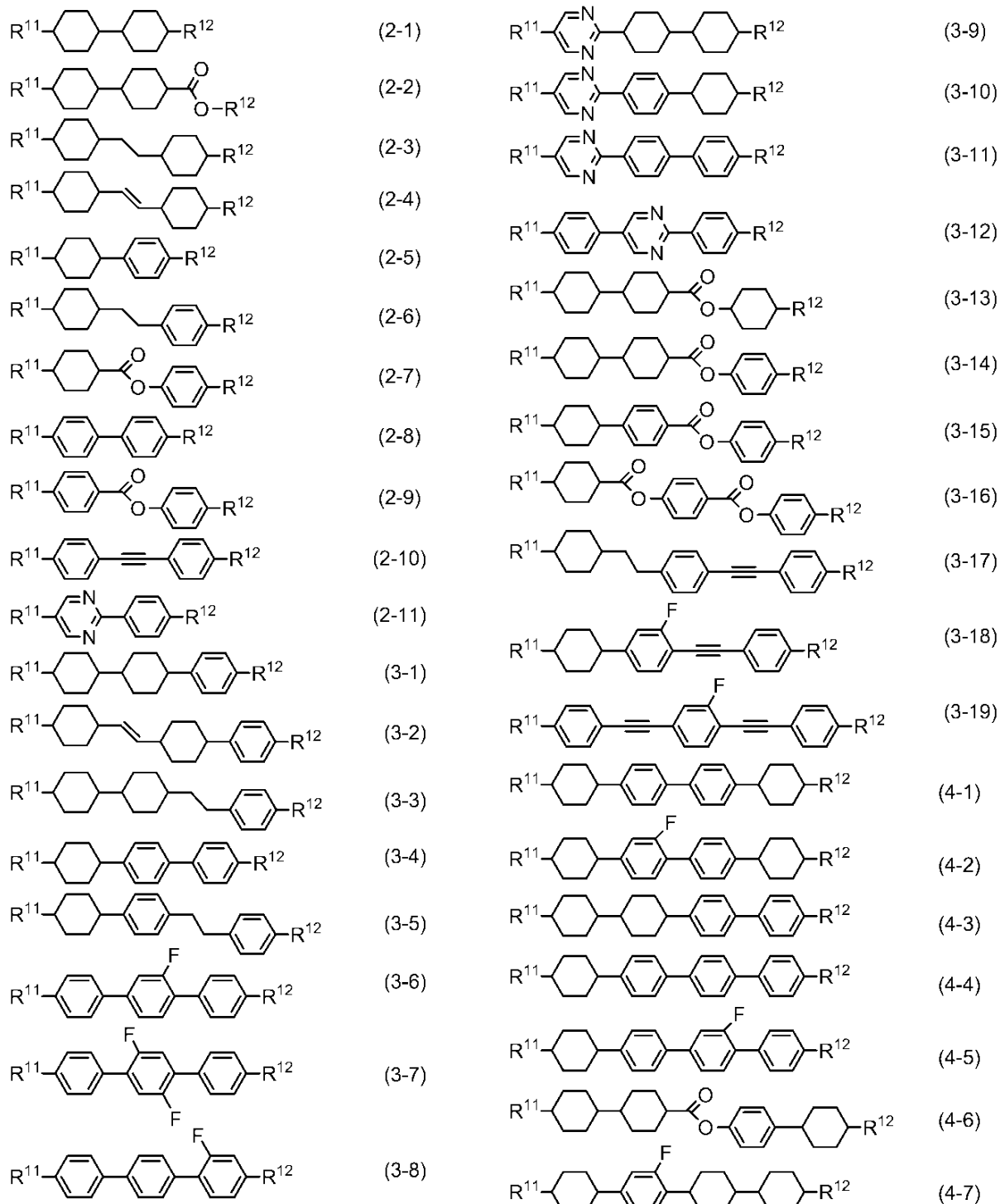
30

40

50

て、化合物(2-1)から(2-11)、化合物(3-1)から(3-19)、および化合物(4-1)から(4-7)を挙げることができる。これらの化合物において、 R^{11} および R^{12} は独立して、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【0082】



【0083】

成分Bは、小さな誘電率異方性を有する。成分Bは中性に近い。化合物(2)は、粘度を下げるまたは光学異方性を調整する効果がある。化合物(3)および(4)は、上限温度を上げることによってネマチック相の温度範囲を広げる、または光学異方性を調整する効果がある。

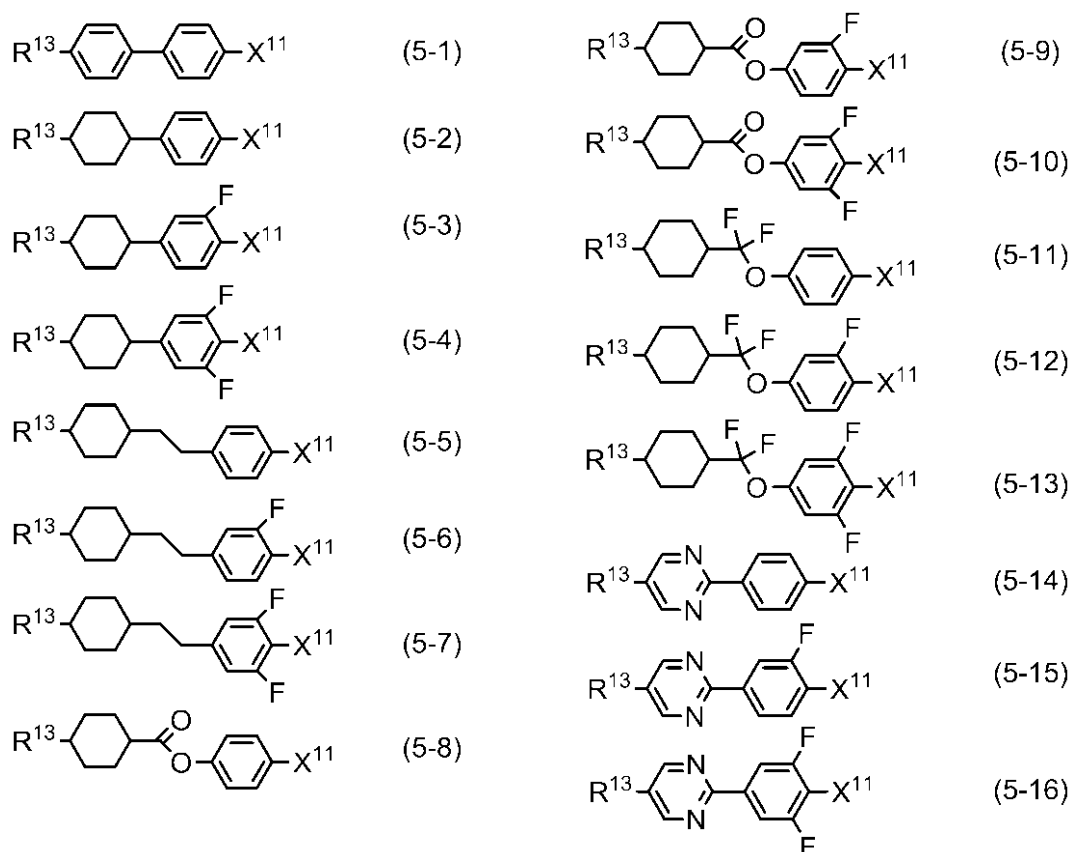
【0084】

成分Bの含有量を増加させるにつれて組成物の粘度は小さくなるが誘電率異方性が小さくなる。そこで、素子のしきい値電圧の要求値を満たす限り、含有量が多いほうが好ましい。IPS、VAなどのモード用の組成物を調製する場合には、成分Bの含有量は、液晶組成物の重量に基づいて、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。

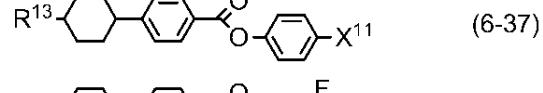
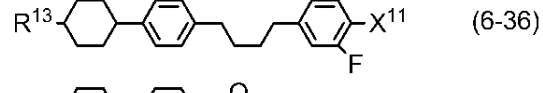
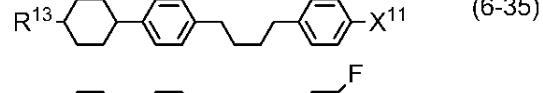
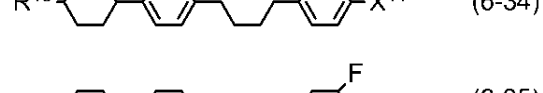
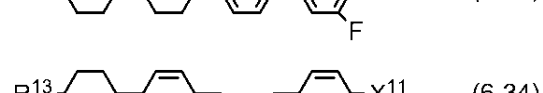
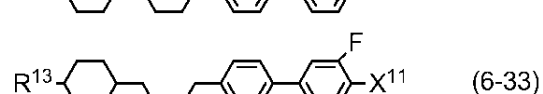
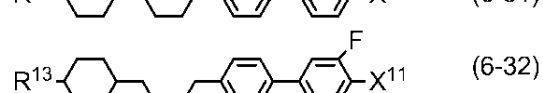
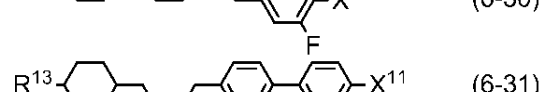
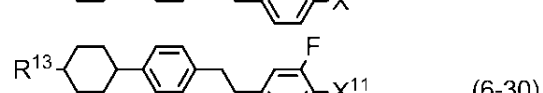
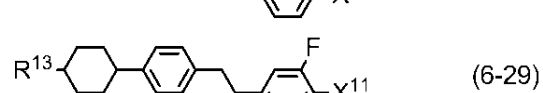
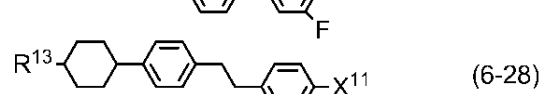
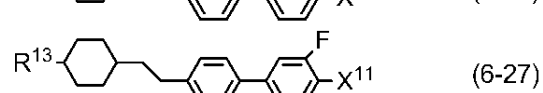
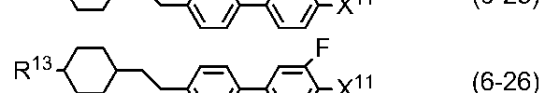
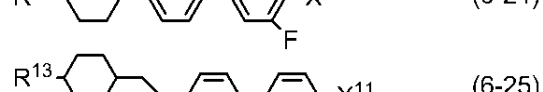
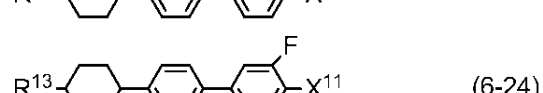
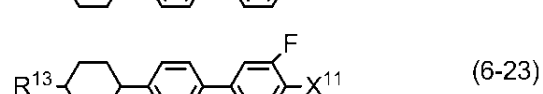
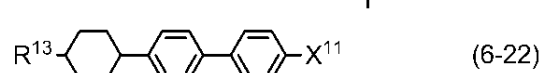
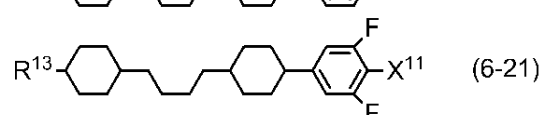
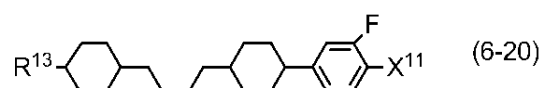
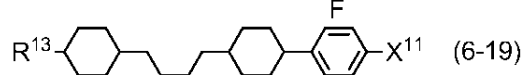
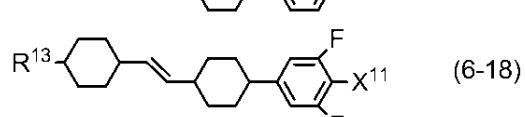
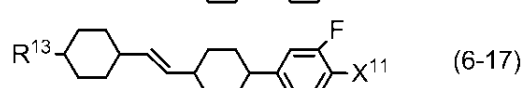
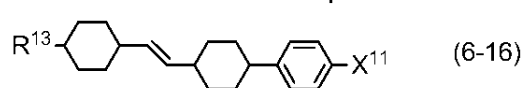
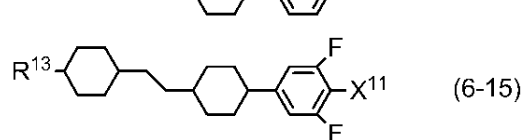
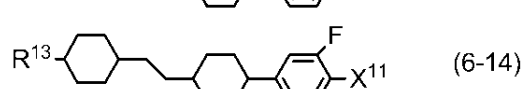
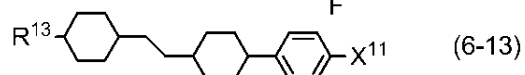
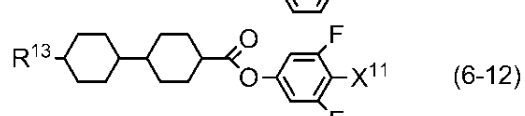
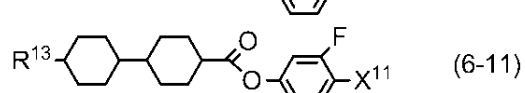
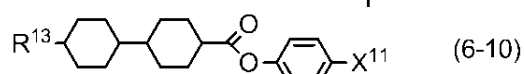
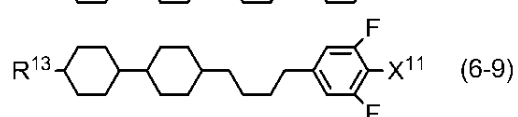
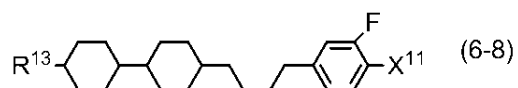
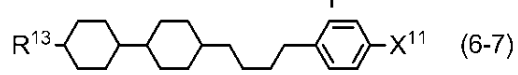
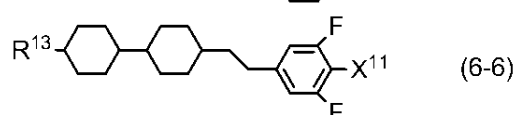
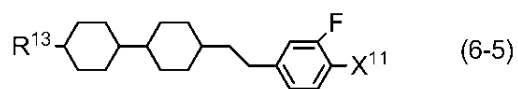
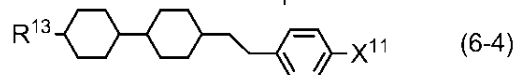
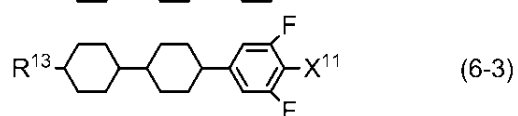
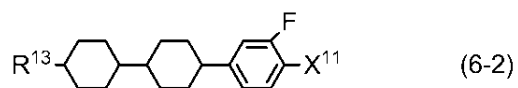
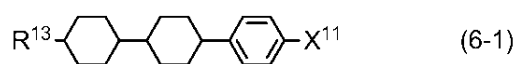
【0085】

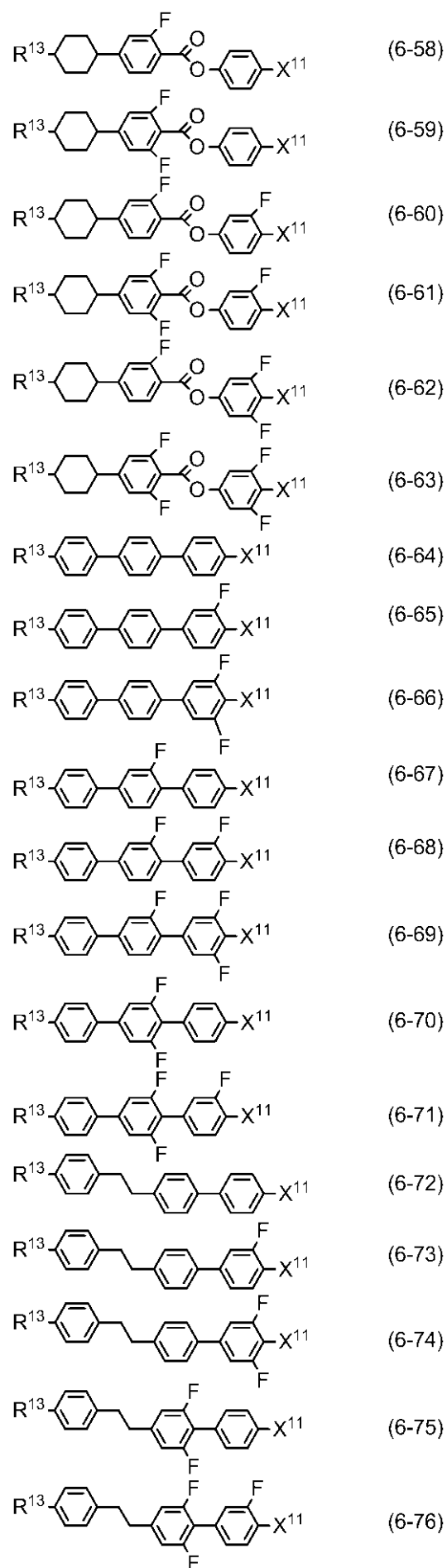
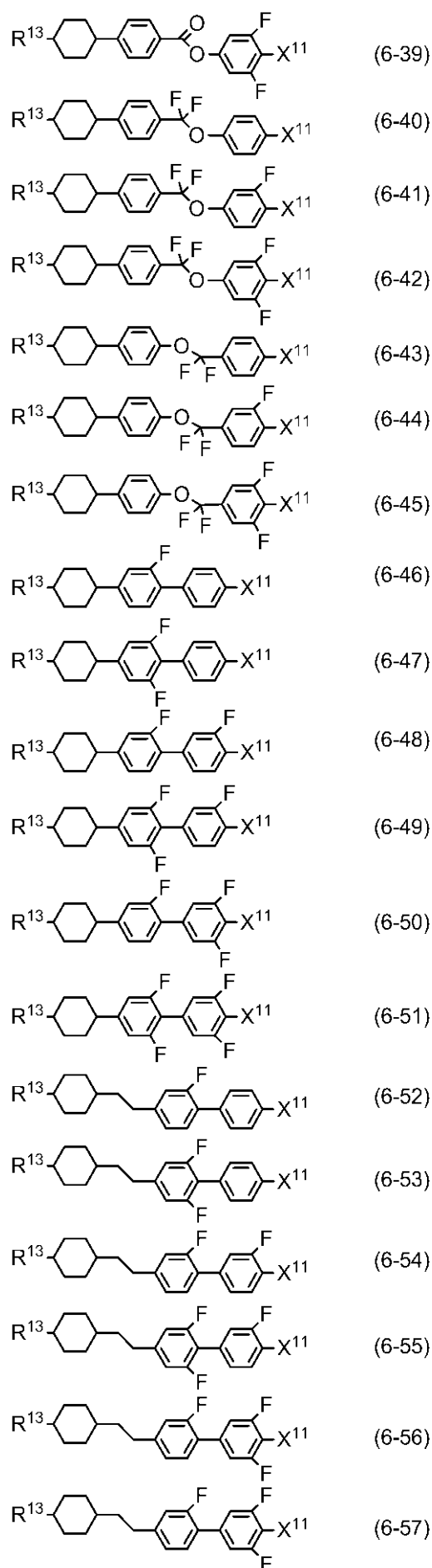
成分Cは、右末端にハロゲンまたはフッ素含有基を有する化合物である。成分Cの好ましい例として、化合物(5-1)から(5-16)、化合物(6-1)から(6-113)、化合物(7-1)から(7-57)を挙げることができる。これらの化合物において、 R^{13} は炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^{11} は、フッ素、塩素、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-OCF_2CH_2F$ 、または $-OCF_2CH_2CF_3$ である。

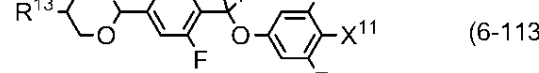
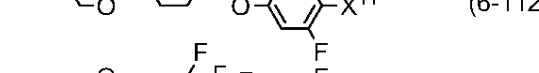
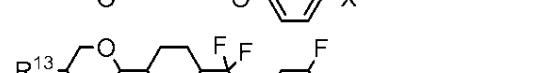
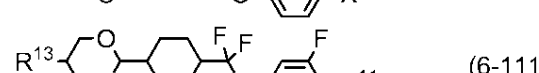
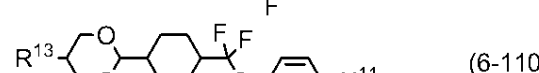
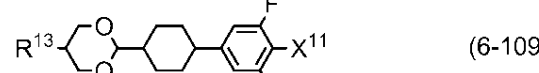
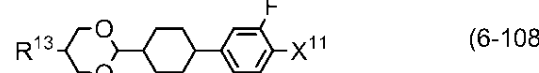
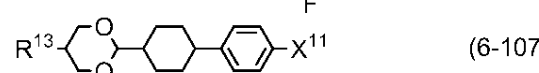
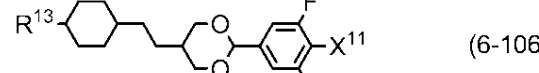
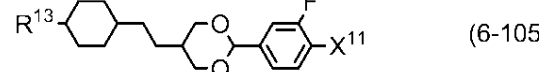
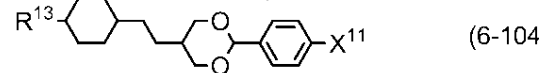
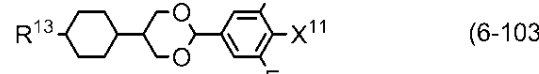
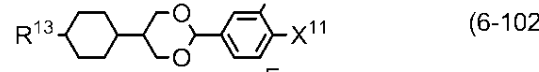
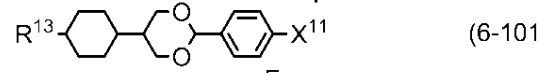
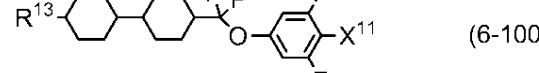
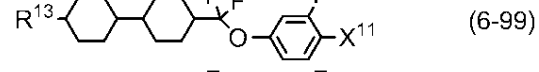
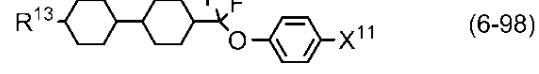
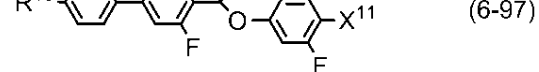
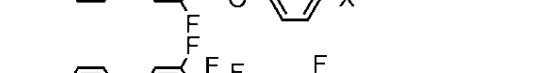
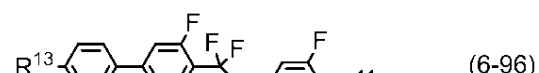
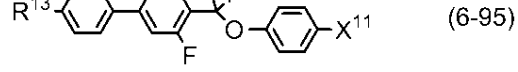
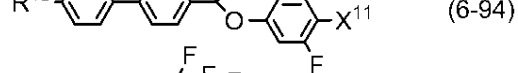
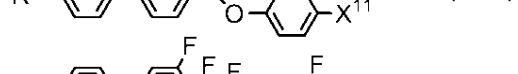
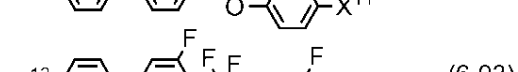
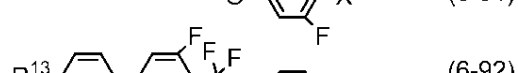
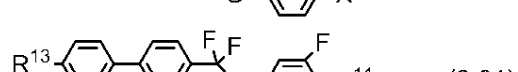
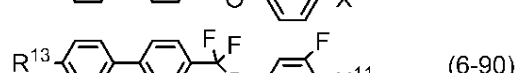
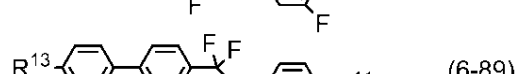
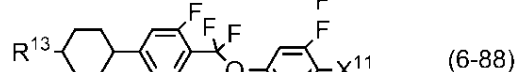
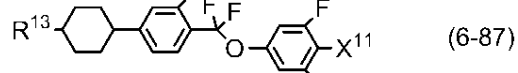
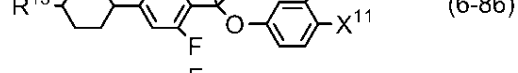
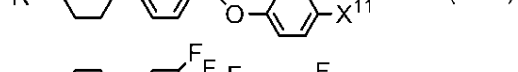
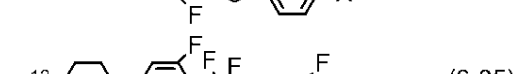
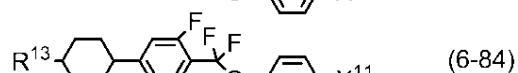
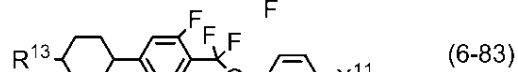
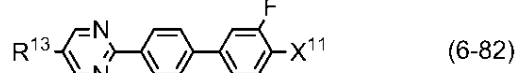
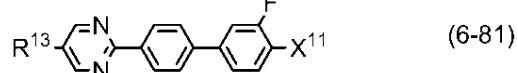
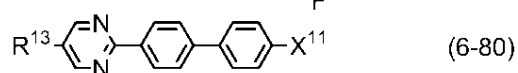
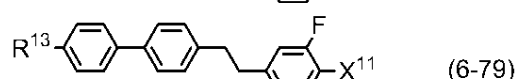
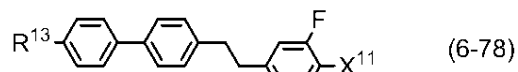
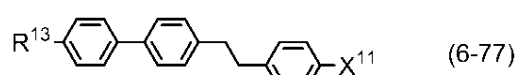
【0086】

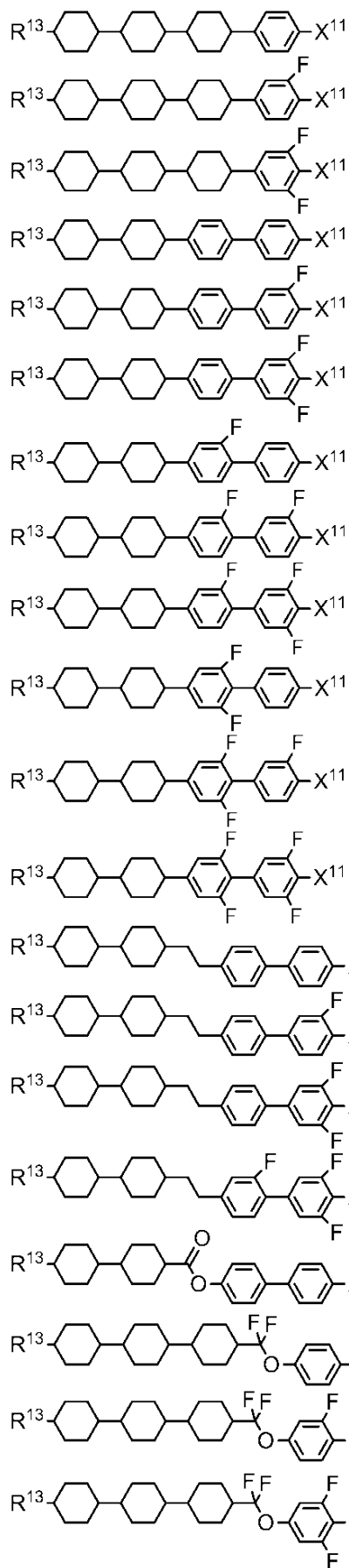


【0087】

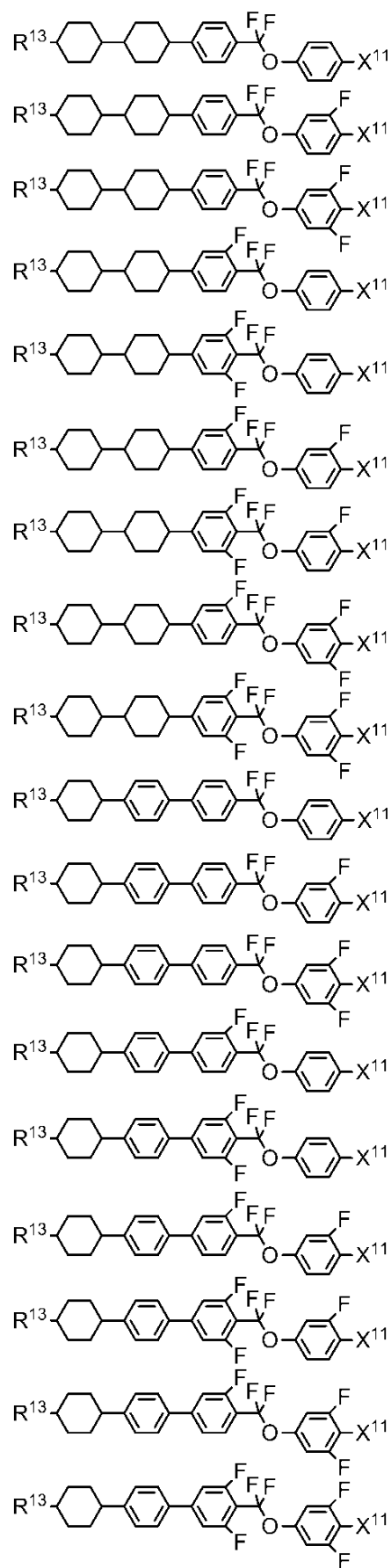








(7-1)
 (7-2)
 (7-3)
 (7-4)
 (7-5)
 (7-6)
 (7-7)
 (7-8)
 (7-9)
 (7-10)
 (7-11)
 (7-12)
 (7-13)
 (7-14)
 (7-15)
 (7-16)
 (7-17)
 (7-18)
 (7-19)
 (7-20)



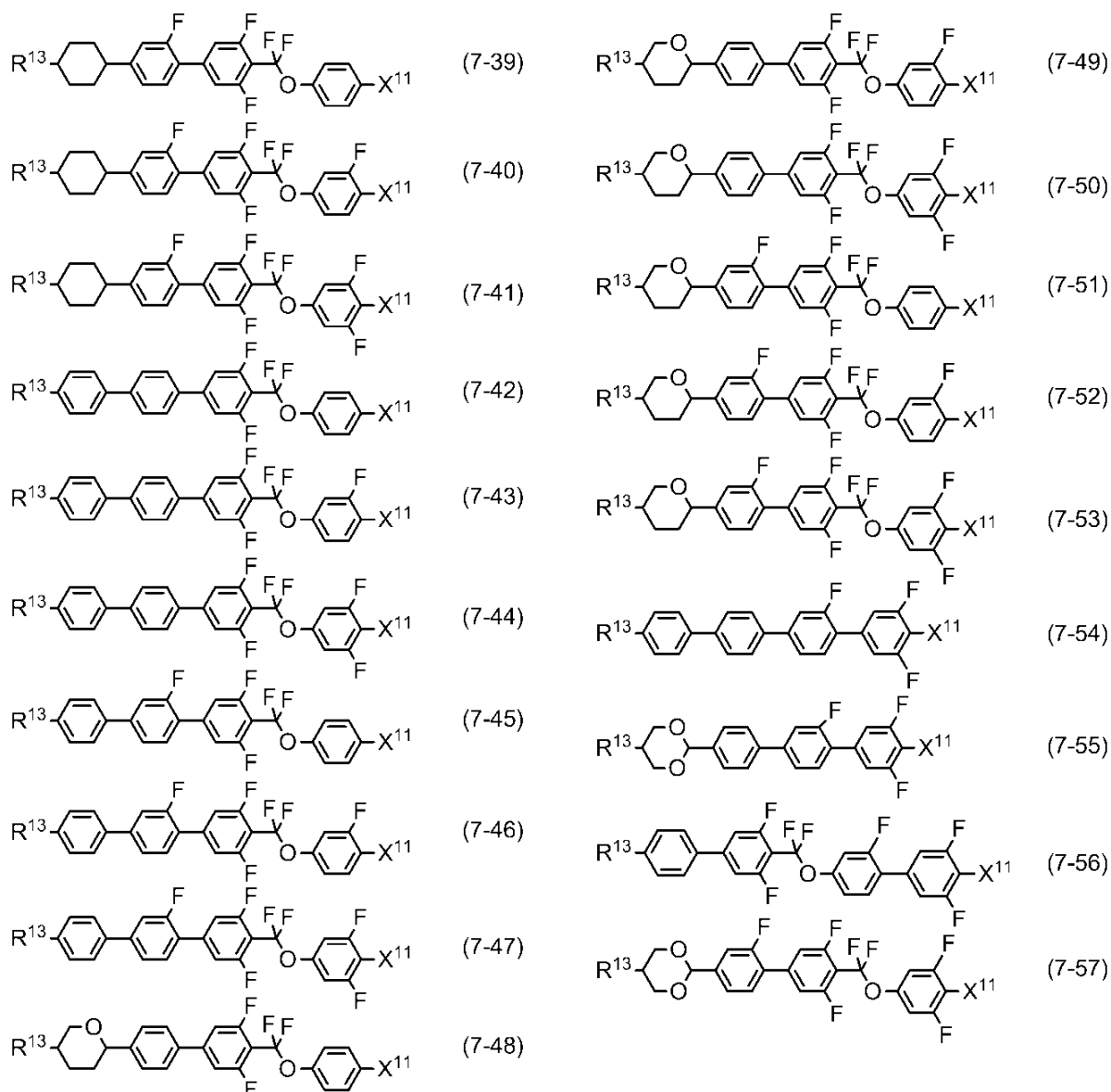
(7-21)
 (7-22)
 (7-23)
 (7-24)
 (7-25)
 (7-26)
 (7-27)
 (7-28)
 (7-29)
 (7-30)
 (7-31)
 (7-32)
 (7-33)
 (7-34)
 (7-35)
 (7-36)
 (7-37)
 (7-38)

10

20

30

40



【0092】

成分Cは、誘電率異方性が正であり、熱や光に対する安定性が非常に優れているので、IPS、FFS、OCBなどのモード用の組成物を調製する場合に用いられる。成分Cの含有量は、液晶組成物の重量に基づいて1重量%から99重量%の範囲が適しており、好ましくは10重量%から97重量%の範囲、さらに好ましくは40重量%から95重量%の範囲である。成分Cを誘電率異方性が負である組成物に添加する場合、成分Cの含有量は30重量%以下が好ましい。成分Cを添加することにより、組成物の弾性定数を調整し、素子の電圧-透過率曲線を調整することが可能となる。

【0093】

成分Dは、右末端基が $-C \equiv N$ または $-C \equiv C - C \equiv N$ である化合物(8)である。成分Dの好ましい例として、化合物(8-1)から(8-64)を挙げることができる。これらの化合物において、 R^{1-4} は炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^{1-2} は $-C \equiv N$ または $-C \equiv C - C \equiv N$ である。

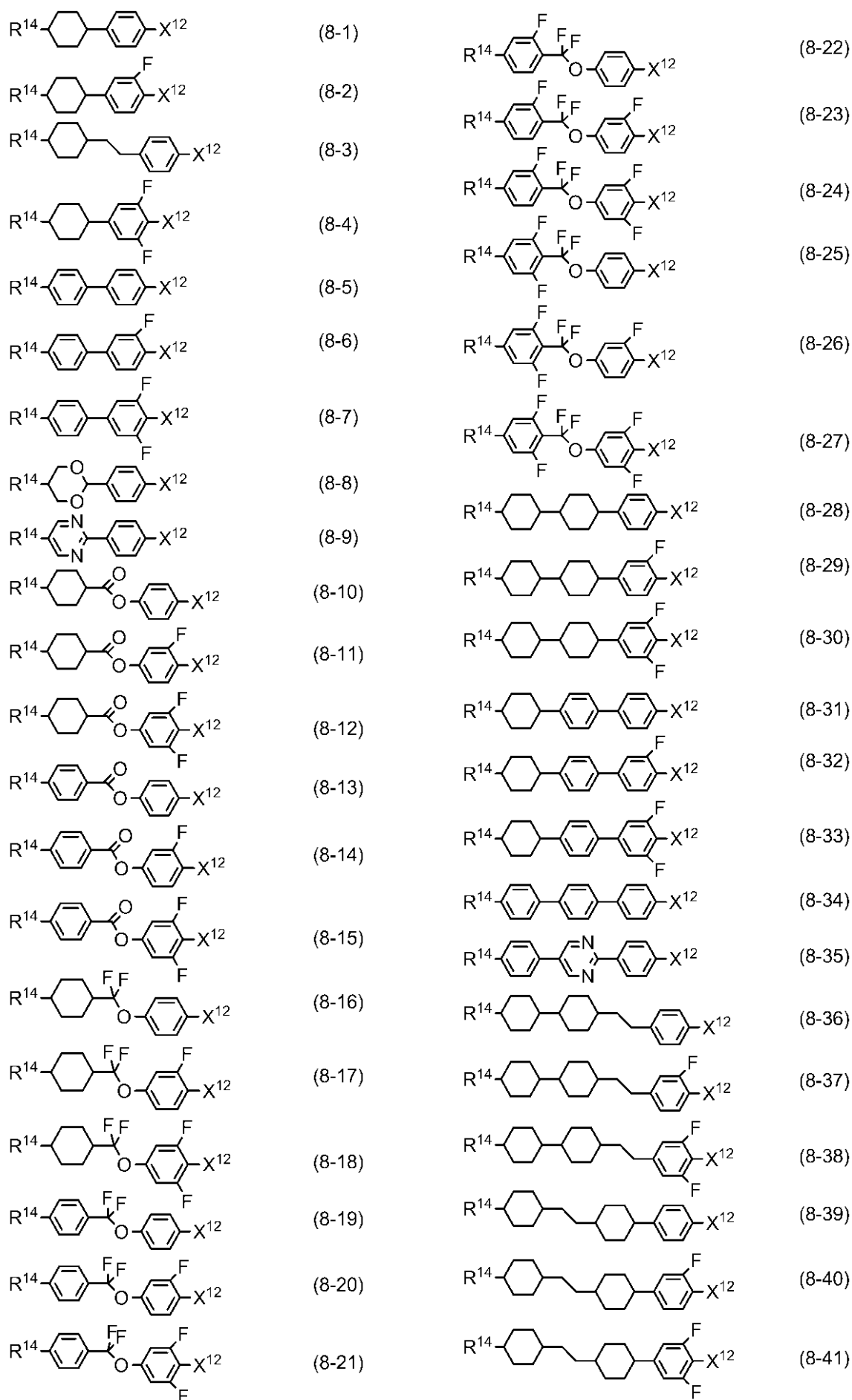
【0094】

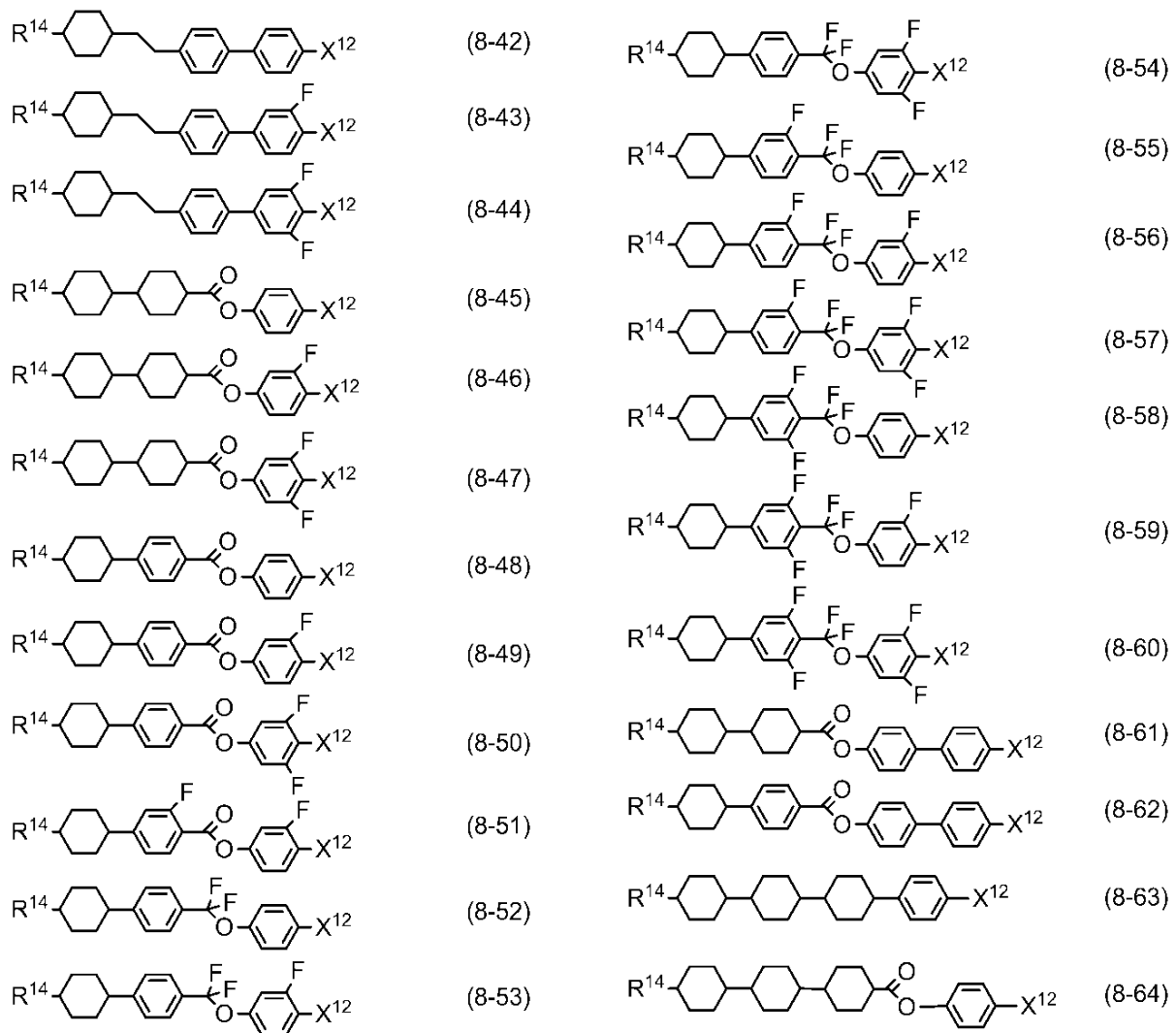
10

20

30

40





【0096】

成分Dは、誘電率異方性が正であり、その値が大きいので、TNなどのモード用の組成物を調製する場合に用いられる。この成分Dを添加することにより、組成物の誘電率異方性を上げることができる。成分Dは、液晶相の温度範囲を広げる、粘度を調整する、または光学異方性を調整する、という効果がある。成分Dは、素子の電圧－透過率曲線の調整にも有用である。

【0097】

TNなどのモード用の組成物を調製する場合には、成分Dの含有量は、液晶組成物の重量に基づいて1重量%から99重量%の範囲が適しており、好ましくは10重量%から97重量%の範囲、さらに好ましくは40重量%から95重量%の範囲である。成分Dを誘電率異方性が負である組成物に添加する場合、成分Dの含有量は30重量%以下が好ましい。成分Dを添加することにより、組成物の弾性定数を調整し、素子の電圧－透過率曲線を調整することが可能となる。

【0098】

成分Eは、化合物(9)から(15)である。これらの化合物は、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンのように、ラテラル位が2つのハロゲンで置換されたフェニレンを有する。成分Eの好ましい例として、化合物(9-1)から(9-8)、化合物(10-1)から(10-17)、化合物(11-1)、化合物(12-1)から(12-3)、化合物(13-1)から(13-11)、化合物(14-1)から(14-3)、および化合物(15-1)から(15-3)を挙げることができる。これらの化合物において、R¹⁵およびR¹⁶は独立して、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの-CH₂

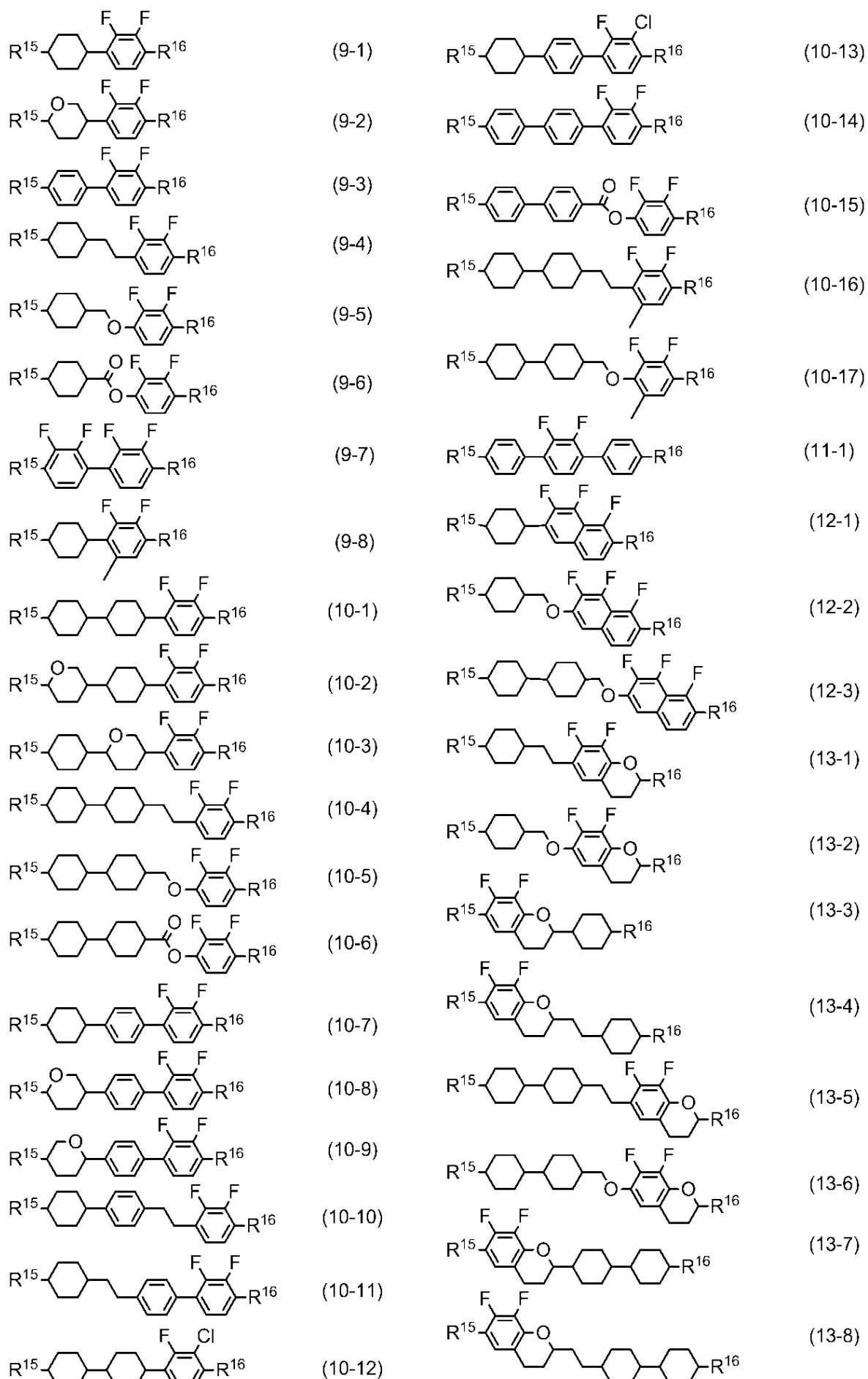
30

40

50

—は—O—で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；R¹⁻⁷は、水素、フッ素、炭素数1から10のアルキル、または炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの—CH₂—は—O—で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【0099】



【 0 1 0 0 】

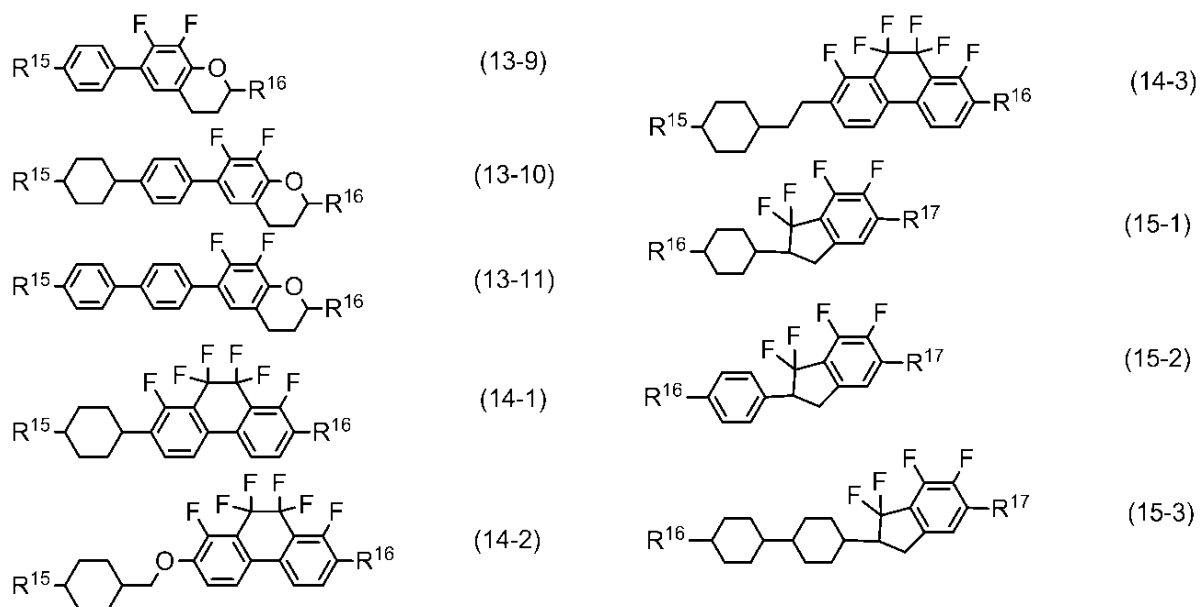
10

20

30

40

50



【0101】

成分Eは、誘電率異方性が負に大きい。成分Eは、IPS、VA、PSAなどのモード用の組成物を調製する場合に用いられる。成分Eの含有量を増加させるにつれて組成物の誘電率異方性が負に大きくなるが、粘度が大きくなる。そこで、素子のしきい値電圧の要求値を満たす限り、含有量は少ないほうが好ましい。誘電率異方性が－5程度であることを考慮すると、十分な電圧駆動をさせるには、含有量が40重量%以上であることが好ましい。

【0102】

成分Eのうち、化合物(9)は二環化合物であるので、粘度を下げる、光学異方性を調整する、または誘電率異方性を上げる効果がある。化合物(10)および(11)は三環化合物であるので、上限温度を上げる、光学異方性を上げる、または誘電率異方性を上げるという効果がある。化合物(12)から(15)は、誘電率異方性を上げるという効果がある。

【0103】

IPS、VA、PSAなどのモード用の組成物を調製する場合には、成分Eの含有量は、液晶組成物の重量に基づいて、好ましくは40重量%以上であり、さらに好ましくは50重量%から95重量%の範囲である。成分Eを誘電率異方性が正である組成物に添加する場合は、成分Eの含有量は30重量%以下が好ましい。成分Eを添加することにより、組成物の弾性定数を調整し、素子の電圧－透過率曲線を調整することが可能となる。

【0104】

以上に述べた成分B、C、D、およびEを適切に組み合わせることによって熱や光に対する高い安定性、高い上限温度、低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、大きな誘電率異方性、大きな比抵抗、適切な弾性定数などの物性の少なくとも1つを充足する液晶組成物を調製することができる。必要に応じて、成分B、C、D、およびEとは異なる液晶性化合物を添加してもよい。

【0105】

3-2. 添加物

液晶組成物は公知の方法によって調製される。例えば、成分化合物を混合し、そして加熱によって互いに溶解させる。用途に応じて、この組成物に添加物を添加してよい。添加物の例は、重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、色素、消泡剤などである。このような添加物は当業者によく知られており、文献に記載されている。

【0106】

PSA (polymer sustained alignment) モードを有する液晶表示素子では、組成物が

10

20

30

40

50

重合体を含有する。重合性化合物は、組成物中に重合体を生成させる目的で添加される。電極間に電圧を印加した状態で紫外線を照射して、重合性化合物を重合させることによって、組成物の中に重合体を生成させる。この方法によって、適切なプレチルトが達成されるので、応答時間が短縮され、画像の焼き付きが改善された素子が作製される。

【0107】

重合性化合物の好ましい例は、アクリレート、メタクリレート、ビニル化合物、ビニルオキシ化合物、プロペニルエーテル、エポキシ化合物（オキシラン、オキセタン）、およびビニルケトンである。さらに好ましい例は、少なくとも1つのアクリロイルオキシを有する化合物および少なくとも1つのメタクリロイルオキシを有する化合物である。さらに好ましい例には、アクリロイルオキシとメタクリロイルオキシの両方を有する化合物も含まれる。

10

【0108】

さらに好ましい例は、化合物（M-1）から（M-17）である。これらの化合物において、 R^{25} から R^{31} は独立して、水素またはメチルであり；s、v、およびxは独立して、0または1であり；tおよびuは独立して、1から10の整数である。 L^{21} から L^{26} は独立して、水素またはフッ素であり； L^{27} および L^{28} は独立して、水素、フッ素、またはメチルである。

【0109】



重合性化合物は、重合開始剤を添加することによって、速やかに重合させることができる。反応温度を最適化することによって、残存する重合性化合物の量を減少させることができる。光ラジカル重合開始剤の例は、BASF社のダロキュアシリーズからTPO、1173、および4265であり、イルガキュアシリーズから184、369、500、651、784、819、907、1300、1700、1800、1850、および2959である。

【0111】

光ラジカル重合開始剤の追加例は、4-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(4-ブトキシスチリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9,10-ベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラズケトン混合物、ヘキサアリールビイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール混合物、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン/メチルトリエタノールアミン混合物である。

【0112】

液晶組成物に光ラジカル重合開始剤を添加したあと、電場を印加した状態で紫外線を照射することによって重合を行うことができる。しかし、未反応の重合開始剤または重合開始剤の分解生成物は、素子に画像の焼き付きなどの表示不良を引き起こすかもしれない。これを防ぐために重合開始剤を添加しないまま光重合を行ってもよい。照射する光の好ましい波長は150nmから500nmの範囲である。さらに好ましい波長は250nmから450nmの範囲であり、最も好ましい波長は300nmから400nmの範囲である。

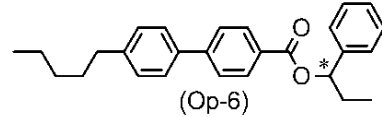
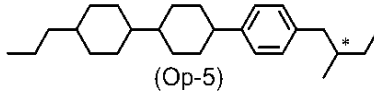
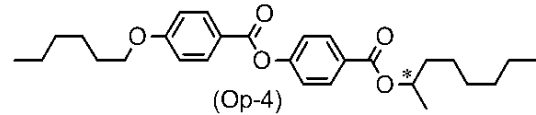
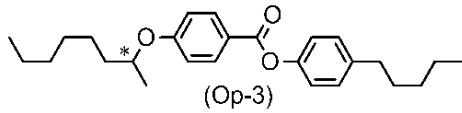
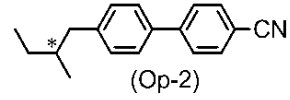
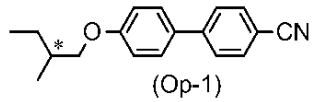
【0113】

重合性化合物を保管するとき、重合を防止するために重合禁止剤を添加してもよい。重合性化合物は、通常は重合禁止剤を除去しないまま組成物に添加される。重合禁止剤の例は、ヒドロキノン、メチルヒドロキノンのようなヒドロキノン誘導体、4-tert-ブチルカテコール、4-メトキシフェノール、フェノチアジンなどである。

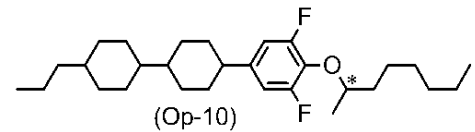
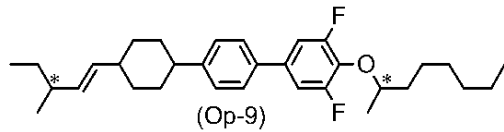
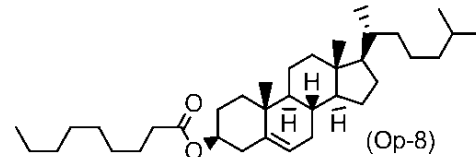
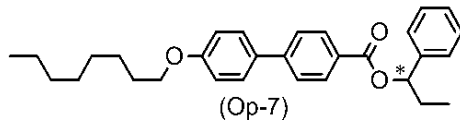
【0114】

光学活性化合物は、液晶分子にらせん構造を誘起して必要なねじれ角を与えることによって逆ねじれを防ぐ、という効果を有する。光学活性化合物を添加することによって、らせんピッチを調整することができる。らせんピッチの温度依存性を調整する目的で2つ以上の光学活性化合物を添加してもよい。光学活性化合物の好ましい例として、下記の化合物(Op-1)から(Op-18)を挙げることができる。化合物(Op-18)において、環Jは1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、R²⁸は炭素数1から10のアルキルである。*印は不斉炭素を表す。

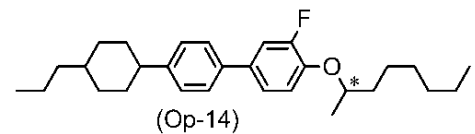
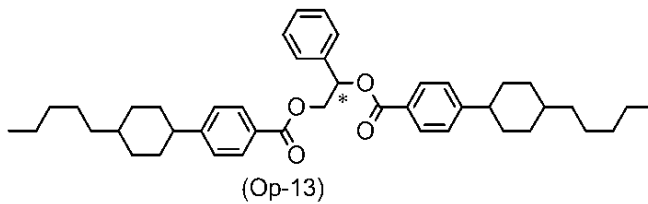
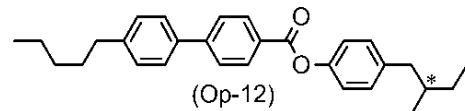
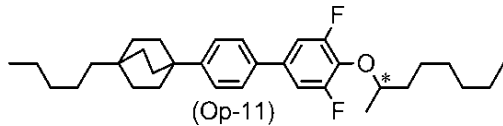
【0115】



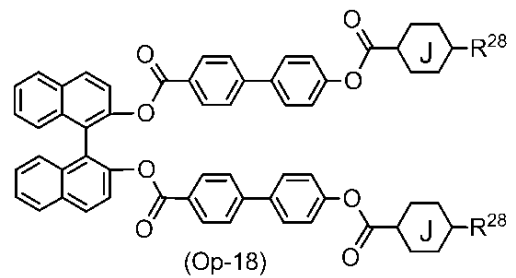
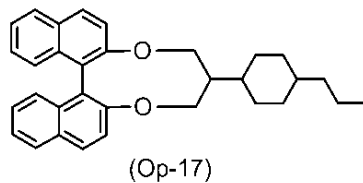
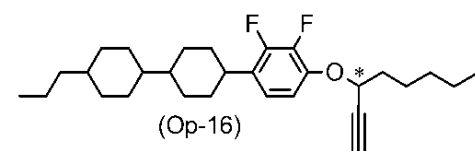
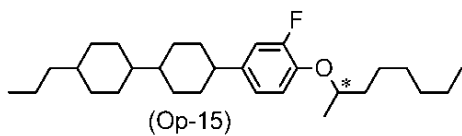
10



20



30



40

【0116】

酸化防止剤は、大きな電圧保持率を維持するために有効である。酸化防止剤の好ましい例として、下記の化合物（AO-1）および（AO-2）；IRGANOX 415、IRGANOX 565、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 3114、およびIRGANOX 1098（商品名；BASF社）を挙げる

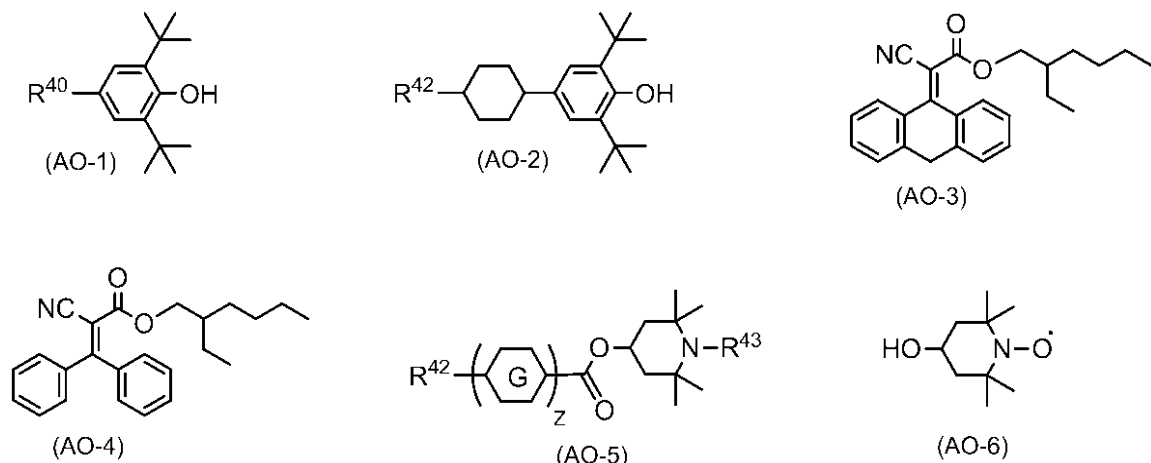
50

ことができる。紫外線吸収剤は、上限温度の低下を防ぐために有効である。紫外線吸収剤の好ましい例は、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、トリアゾール誘導体などであり、具体例として下記の化合物（AO-3）および（AO-4）；TINUVIN 329、TINUVIN P、TINUVIN 326、TINUVIN 234、TINUVIN 213、TINUVIN 400、TINUVIN 328、およびTINUVIN 99-2（商品名；BASF社）；および1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン（DABCO）を挙げることができる。

【0117】

立体障害のあるアミンのような光安定剤は、大きな電圧保持率を維持するために好ましい。光安定剤の好ましい例として、下記の化合物（AO-5）および（AO-6）；TINUVIN 144、TINUVIN 765、およびTINUVIN 770DF（商品名；BASF社）を挙げることができる。熱安定剤も大きな電圧保持率を維持するために有効であり、好ましい例としてIRGAFOS 168（商品名；BASF社）を挙げることができる。GH（guest host）モードの素子に適合させるために、アゾ系色素、アントラキノン系色素などのような二色性色素（dichroic dye）が組成物に添加される。消泡剤は、泡立ちを防ぐために有効である。消泡剤の好ましい例は、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどである。

【0118】



【0119】

化合物（AO-1）において、R⁴⁰は炭素数1から20のアルキル、炭素数1から20のアルコキシ、-COOR⁴¹、または-CH₂CH₂COOR⁴¹であり、ここでR⁴¹は炭素数1から20のアルキルである。化合物（AO-2）および（AO-5）において、R⁴²は炭素数1から20のアルキルである。化合物（AO-5）において、R⁴³は水素、メチルまたはO[•]（酸素ラジカル）であり；環Gは1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり；zは、1、2、または3である。

【0120】

4. 液晶表示素子

液晶組成物は、PC、TN、STN、OCB、PSAなどの動作モードを有し、アクティブマトリックスで駆動する液晶表示素子に使用できる。この組成物は、PC、TN、STN、OCB、VA、IPSなどの動作モードを有し、パッシブマトリックス方式で駆動する液晶表示素子にも使用することができる。これらの素子は、反射型、透過型、半透過型のいずれのタイプにも適用ができる。

【0121】

@英訳中に気づいたミス

この組成物は、NCAP（nematic curvilinear aligned phase）素子にも適しており、ここでは組成物がマイクロカプセル化されている。この組成物は、ポリマー分散型液晶表示素子（PDLCD）や、ポリマーネットワーク液晶表示素子（PNLCD）にも使用

できる。これらの組成物においては、多量の重合性化合物が添加される。一方、重合性化合物の添加量が液晶組成物の重量に基づいて10重量%以下であるとき、PSAモードの液晶表示素子が作製される。好ましい割合は0.1重量%から2重量%の範囲である。さらに好ましい割合は、0.2重量%から1.0重量%の範囲である。PSAモードの素子は、アクティブマトリックス、パッシブマトリックスのような駆動方式で駆動させることができる。このような素子は、反射型、透過型、半透過型のいずれのタイプにも適用ができる。

【実施例】

【0122】

実施例（合成例、使用例を含む）により本発明をさらに詳しく説明する。本発明はこれらの実施例によっては制限されない。本発明は、使用例1の組成物と使用例2の組成物との混合物を含む。本発明は、使用例の組成物の少なくとも2つを混合することによって調製した組成物をも含む。

【0123】

1. 化合物(1)の実施例

化合物(1)は、下記の手順により合成した。合成した化合物は、NMR分析などの方法により同定した。化合物や組成物の物性、および素子の特性は、下記の方法により測定した。

【0124】

NMR分析：測定には、ブルカーバイオスピン社製のDRX-500を用いた。¹H-NMRの測定では、試料をCDCl₃などの重水素化溶媒に溶解させ、室温、500MHz、積算回数16回の条件で測定した。テトラメチルシランを内部標準として用いた。¹⁹F-NMRの測定では、CFCl₃を内部標準として用い、積算回数24回で行った。核磁気共鳴スペクトルの説明において、sはシングレット、dはダブルット、tはトリプレット、qはカルテット、quinはクインテット、sexはセクステット、mはマルチプレット、brはブロードであることを意味する。

【0125】

ガスクロマト分析：測定には、島津製作所製のGC-2010型ガスクロマトグラフを用いた。カラムは、Agilent Technologies Inc.製のキャピラリカラムDB-1（長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25μm）を用いた。キャリアーガスとしてはヘリウム（1ml/分）を用いた。試料気化室の温度を300℃、検出器（FID）部分の温度を300℃に設定した。試料はアセトンに溶解して、1重量%の溶液となるように調製し、得られた溶液1μlを試料気化室に注入した。記録計には島津製作所製のGC Solutionシステムなどを用いた。

【0126】

HPLC分析：測定には、島津製作所製のProminence（LC-20AD；SPD-20A）を用いた。カラムはワイエムシー製のYMC-Pack ODS-A（長さ150mm、内径4.6mm、粒子径5μm）を用いた。溶出液はアセトニトリルと水を適宜混合して用いた。検出器としてはUV検出器、RI検出器、CORONA検出器などを適宜用いた。UV検出器を用いた場合、検出波長は254nmとした。試料はアセトニトリルに溶解して、0.1重量%の溶液となるように調製し、この溶液1μlを試料室に導入した。記録計としては島津製作所製のC-R7Applusを用いた。

【0127】

紫外可視分光分析：測定には、島津製作所製のPharmaSpec UV-1700を用いた。検出波長は190nmから700nmとした。試料はアセトニトリルに溶解して、0.01mmol/Lの溶液となるように調製し、石英セル（光路長1cm）に入れて測定した。

【0128】

測定試料：相構造および転移温度（透明点、融点、重合開始温度など）を測定するときには、化合物そのものを試料として用いた。ネマチック相の上限温度、粘度、光学異方性

10

20

30

40

50

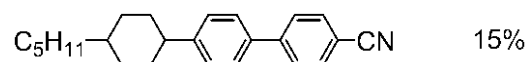
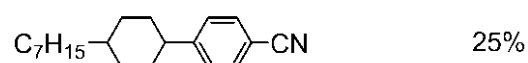
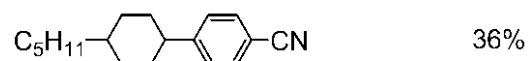
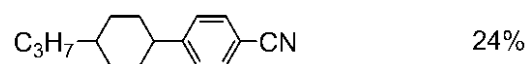
、誘電率異方性などの物性を測定するときには、化合物と母液晶との混合物を試料として用いた。

【0129】

化合物を母液晶と混合した試料を用いた場合は、次の式によって外挿値を算出し、この値を記載した。〈外挿値〉＝（100×〈試料の測定値〉－〈母液晶の重量％〉×〈母液晶の測定値〉）／〈化合物の重量％〉

【0130】

母液晶（A）：化合物の誘電率異方性がゼロまたは正であるときは、下記の母液晶（A）を用いた。各成分の割合を、重量％で表した。



【0131】

化合物と母液晶（A）との割合は、15重量％：85重量％にした。この割合で結晶（または、スメクチック相）が25℃で析出した場合、化合物と母液晶（A）との割合を10重量％：90重量％、5重量％：95重量％、1重量％：99重量％の順に変更をしていき、結晶（または、スメクチック相）が25℃で析出しなくなった割合で試料の物性を測定した。なお、特に断りのない限り、化合物と母液晶（A）との割合は、15重量％：85重量％であった。

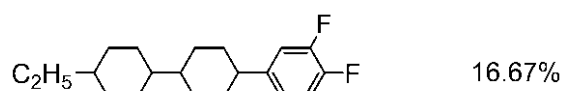
【0132】

母液晶（B）：比較例2では、下記のフッ素系化合物を成分とする母液晶（B）も用いた。母液晶（B）の成分の割合を重量％で表した。

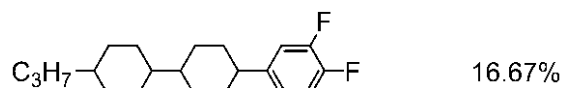
10

20

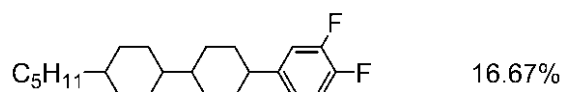
30



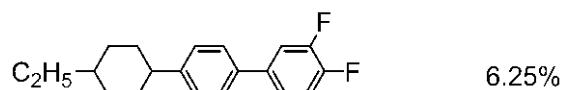
16.67%



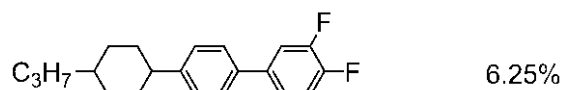
16.67%



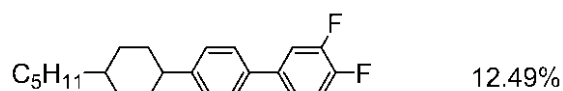
16.67%



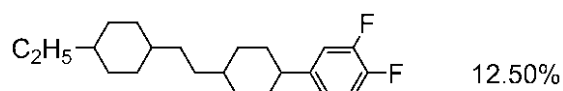
6.25%



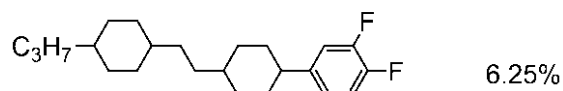
6.25%



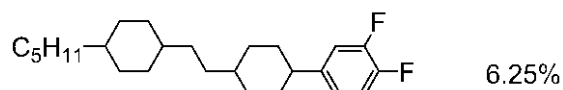
12.49%



12.50%



6.25%



6.25%

【0133】

化合物と母液晶（B）の割合は、20重量％：80重量％にした。この割合で結晶（または、スメクチック相）が25℃で析出する場合には、化合物と母液晶（B）との割合を15重量％：85重量％、10重量％：90重量％、5重量％：95重量％、1重量％：99重量％の順に変更をしていき、結晶（または、スメクチック相）が25℃で析出しなくなった割合で試料の物性を測定した。なお、特に断りのない限り、化合物と母液晶（B）との割合は、20重量％：80重量％である。

【0134】

測定方法：物性の測定は下記の方法で行った。これらの多くは、社団法人電子情報技術産業協会（JEITA；Japan Electronics and Information Technology Industries Association）で審議制定されるJEITA規格（JEITA・ED-2521B）に記載されている。これを修飾した方法も用いた。測定に用いたTN素子には、薄膜トランジスタ（TFT）を取り付けなかった。

【0135】

（1）相構造：偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレート（メトラ社FP-52型ホットステージ）に試料を置いた。この試料を、3℃／分の速度で加熱しながら相状態とその変化を偏光顕微鏡で観察し、相の種類を特定した。

【0136】

（2）転移温度（℃）：測定には、パーキンエルマー社製の走査熱量計、Diamond DSCシステムまたはエスアイアイ・ナノテクノロジー社製の高感度示差走査熱量計、

10

20

30

40

50

X-DSC7000を用いた。試料は、3℃/分の速度で昇降温し、試料の相変化に伴う吸熱ピークまたは発熱ピークの開始点を外挿により求め、転移温度を決定した。化合物の融点、重合開始温度もこの装置を使って測定した。化合物が固体からスメクチック相、ネマチック相などの液晶相に転移する温度を「液晶相の下限温度」と略すことがある。化合物が液晶相から液体に転移する温度を「透明点」と略すことがある。

【0137】

結晶はCと表した。結晶の種類の違いがつかう場合は、それぞれをC₁またはC₂と表した。スメクチック相はS、ネマチック相はNと表した。スメクチック相の中で、スメクチックA相、スメクチックB相、スメクチックC相、またはスメクチックF相の違いがつかう場合は、それぞれS_A、S_B、S_C、またはS_Fと表した。液体（アイソトロピック）はIと表した。転移温度は、例えば、「C 50.0 N 100.0 I」のように表記した。これは、結晶からネマチック相への転移温度が50.0℃であり、ネマチック相から液体への転移温度が100.0℃であることを示す。

10

【0138】

(3) 低温相溶性：化合物の割合が、20重量%、15重量%、10重量%、5重量%、3重量%、および1重量%となるように母液晶と化合物とを混合した試料を調製し、試料をガラス瓶に入れた。このガラス瓶を、-10℃または-20℃のフリーザー中に一定期間保管したあと、結晶またはスメクチック相が析出したか否かを観察をした。

【0139】

(4) ネマチック相の上限温度 (T_{N I} またはN I ;℃) : 偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレートに試料を置き、1℃/分の速度で加熱した。試料の一部がネマチック相から等方性液体に変化したときの温度を測定した。試料が化合物(1)と母液晶との混合物であるときは、T_{N I}の記号で示した。試料が化合物(1)と成分B、C、Dのような化合物との混合物であるときは、N Iの記号で示した。ネマチック相の上限温度を「上限温度」と略すことがある。

20

【0140】

(5) ネマチック相の下限温度 (T_C ;℃) : ネマチック相を有する試料をガラス瓶に入れ、0℃、-10℃、-20℃、-30℃、および-40℃のフリーザー中に10日間保管したあと、液晶相を観察した。例えば、試料が-20℃ではネマチック相のままであり、-30℃では結晶またはスメクチック相に変化したとき、T_Cを<-20℃と記載した。ネマチック相の下限温度を「下限温度」と略すことがある。

30

【0141】

(6) 粘度 (バルク粘度 ; η ; 20℃で測定 ; mPa・s) : 測定には東京計器株式会社製のE型回転粘度計を用いた。

【0142】

(7) 粘度 (回転粘度 ; γ₁ ; 25℃で測定 ; mPa・s) : 測定は、M. Imai et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 259, 37 (1995) に記載された方法に従った。ツイスト角が0°であり、そして2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が5 μmであるTN素子に試料を入れた。この素子に16 Vから19.5 Vの範囲で0.5 V毎に段階的に印加した。0.2秒の無印加のあと、ただ1つの矩形波 (矩形パルス ; 0.2秒) と無印加 (2秒) の条件で印加を繰り返した。この印加によって発生した過渡電流 (transient current) のピーク電流 (peak current) とピーク時間 (peak time) を測定した。これらの測定値とM. Imaiらの論文、40頁の計算式 (8) とから回転粘度の値を得た。この計算に必要な誘電率異方性の値は、この回転粘度を測定した素子を用い、下に記載した方法で求めた。

40

【0143】

(8) 光学異方性 (屈折率異方性 ; 25℃で測定 ; Δn) : 測定は、波長589 nmの光を用い、接眼鏡に偏光板を取り付けたアップ屈折計により行なった。主プリズムの表面を一方方向にラビングしたあと、試料を主プリズムに滴下した。屈折率 (n_{||}) は偏光の方向がラビングの方向と平行であるときに測定した。屈折率 (n_⊥) は偏光の方向がラビング

50

の方向と垂直であるときに測定した。光学異方性 (Δn) の値は、 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 、の式から計算した。

【0144】

(9) 誘電率異方性 ($\Delta \varepsilon$; 25℃で測定) : 2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $9 \mu\text{m}$ であり、そしてツイスト角が 80 度である TN 素子に試料を入れた。この素子にサイン波 (10 V、1 kHz) を印加し、2 秒後に液晶分子の長軸方向における誘電率 ($\varepsilon_{\parallel}$) を測定した。この素子にサイン波 (0.5 V、1 kHz) を印加し、2 秒後に液晶分子の短軸方向における誘電率 ($\varepsilon_{\perp}$) を測定した。誘電率異方性の値は、 $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ 、の式から計算した。

【0145】

(10) 弾性定数 (K; 25℃で測定; pN) : 測定には横河・ヒューレットパッカード株式会社製の HP4284A 型 LCR メータを用いた。2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $20 \mu\text{m}$ である水平配向素子に試料を入れた。この素子に 0 ボルトから 20 ボルト電荷を印加し、静電容量および印加電圧を測定した。測定した静電容量 (C) と印加電圧 (V) の値を「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社)、75 頁にある式 (2.98)、式 (2.101) を用いてフィッティングし、式 (2.99) から K_{11} および K_{33} の値を得た。次に 171 頁にある式 (3.18) に、先ほど求めた K_{11} および K_{33} の値を用いて K_{22} を算出した。弾性定数 K は、このようにして求めた K_{11} 、 K_{22} 、および K_{33} の平均値で表した。

【0146】

(11) しきい値電圧 (V_{th} ; 25℃で測定; V) : 測定には大塚電子株式会社製の LCD5100 型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプであった。2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $0.45 / \Delta n (\mu\text{m})$ であり、ツイスト角が 80 度であるノーマリーホワイトモード (normally white mode) の TN 素子に試料を入れた。この素子に印加する電圧 (32 Hz、矩形波) は 0 V から 10 V まで 0.02 V ずつ段階的に増加させた。この際に、素子に垂直方向から光を照射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときに透過率 100% であり、この光量が最小であったときに透過率 0% である電圧-透過率曲線を作成した。しきい値電圧は透過率が 90% になったときの電圧で表した。

【0147】

(12) 電圧保持率 ($VHR-1$; 25℃で測定; %) : 測定に用いた TN 素子はポリイミド配向膜を有し、そして 2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) は $5 \mu\text{m}$ であった。この素子は試料を入れたあと紫外線で硬化する接着剤で密閉した。この素子に 25℃でパルス電圧 (5 V で 60 マイクロ秒) を印加して充電した。減衰する電圧を高速電圧計で 16.7 ミリ秒のあいだ測定し、単位周期における電圧曲線と横軸との間の面積 A を求めた。面積 B は減衰しなかったときの面積であった。電圧保持率は面積 B に対する面積 A の百分率で表した。

【0148】

(13) 電圧保持率 ($VHR-2$; 80℃で測定; %) : 25℃の代わりに、80℃で測定した以外は、上記の方法で電圧保持率を測定した。得られた結果を $VHR-2$ の記号で示した。

【0149】

(14) 比抵抗 (ρ ; 25℃で測定; Ωcm) : 電極を備えた容器に試料 1.0 mL を注入した。この容器に直流電圧 (10 V) を印加し、10 秒後の直流電流を測定した。比抵抗は次の式から算出した。(比抵抗) = { (電圧) $\times$ (容器の電気容量) } / { (直流電流) $\times$ (真空の誘電率) }

【0150】

(15) 応答時間 (τ ; 25℃で測定; ms) : 測定には大塚電子株式会社製の LCD5100 型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプであった。ローパス・フィルター (Low-pass filter) は 5 kHz に設定した。2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が 5.

10

20

30

40

50

0 μm であり、ツイスト角が80度であるノーマリーホワイトモード (normally white mode) のTN素子に試料を入れた。この素子に矩形波 (60 Hz、5 V、0.5 秒) を印加した。この際に、素子に垂直方向から光を照射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときに透過率100%であり、この光量が最小であったときに透過率0%であるとみなした。立ち上がり時間 (τ_r : rise time; ミリ秒) は、透過率が90%から10%に変化するのに要した時間であった。立ち下がり時間 (τ_f : fall time; ミリ秒) は透過率10%から90%に変化するのに要した時間であった。応答時間は、このようにして求めた立ち上がり時間と立ち下がり時間との和で表した。

【0151】

@NMR分析などと同じような書式にしました。

10

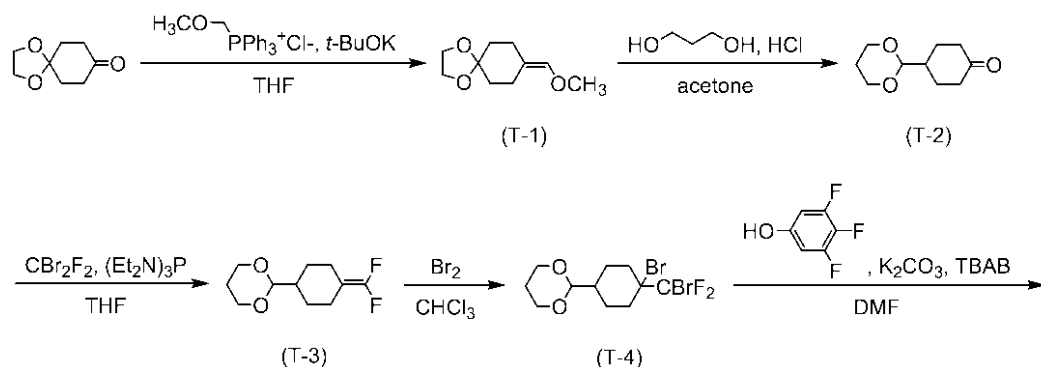
原料：ソルミックス (登録商標) A-11 は、エタノール (85.5%)、メタノール (13.4%) とイソプロパノール (1.1%) の混合物であり、日本アルコール販売 (株) から入手した。テトラヒドロフランをTHFと略すことがある。テトラブチルアンモニウムプロミドをTBABと略すことがある。N,N-ジメチルホルムアミドをDMFと略すことがある。2-プロパノールをIPAと略すことがある。1,2-ジメトキシエタンをDMEと略すことがある。ヘキサメチルジシラザンカリウムをKHMDsと略すことがある。

【0152】

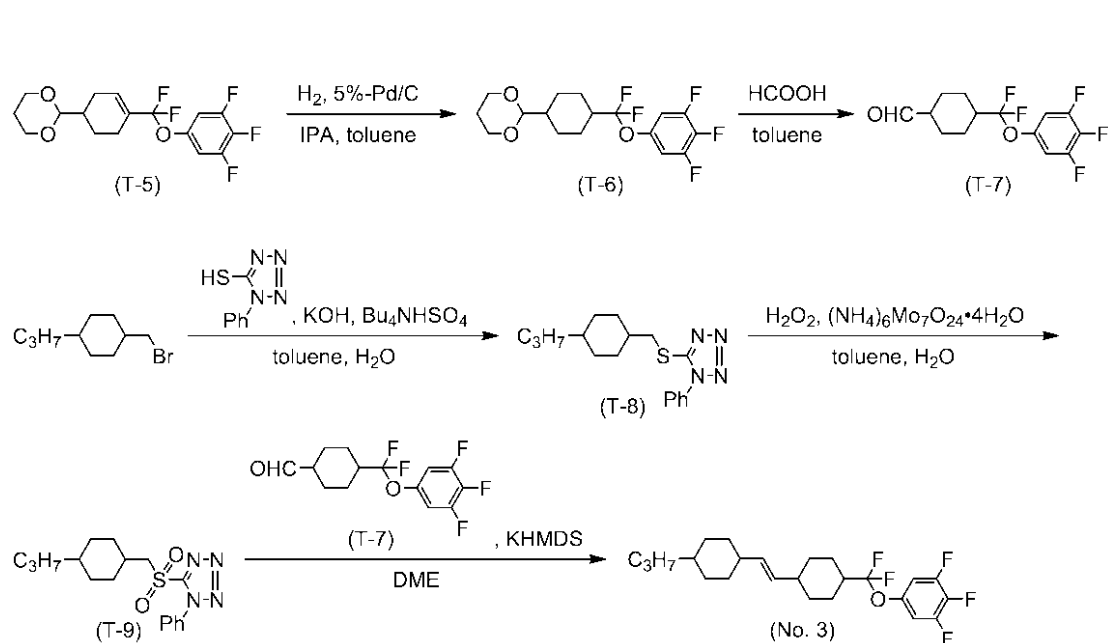
[合成例1]

化合物 (No. 3) の合成

20



30



40

【0153】

第1工程

50

窒素雰囲気下、(メトキシメチル)トリフェニルホスホニウムクロリド(131.69 g、381.17 mmol)およびTHF(1000 ml)を反応器に入れて、-30℃に冷却した。そこへカリウムt-ブトキシド(43.11 g、381.17 mmol)を加え、-30℃を維持して1時間攪拌した。次に1,4-シクロヘキサジオンモノエチレンケタール(50.00 g、320.15 mmol)のTHF(250 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温した。反応混合物を水へ注ぎ込み、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=9/1、体積比)で精製して、化合物(T-1)(54.73 g、収率92.8%)を得た。

10

【0154】

第2工程

窒素雰囲気下、化合物(T-1)(54.73 g、297.09 mmol)、1,3-プロパンジオール(24.87 g、326.80 mmol)、6N塩酸(75 ml)、およびアセトン(150 ml)を反応器に入れて、室温で24時間攪拌した。反応混合物を水へ注ぎ込み、炭酸水素ナトリウムで中和した。水層をトルエンで抽出し、合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=7/3、体積比)で精製して、化合物(T-2)(39.74 g、収率72.6%)を得た。

20

【0155】

@反応容器→反応器、に統一した。かっこ×2、を避けた。

第3工程

窒素雰囲気下、ジブロモジフルオロメタン(67.89 g、323.58 mmol)およびTHF(100 ml)を反応器に入れて、0℃に冷却した。そこへトリス(ジエチルアミノ)ホスフィン(165.42 g、668.74 mmol)のTHF(300 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後0℃を維持して1時間攪拌した。次に化合物(T-2)(39.74 g、215.72 mmol)のTHF(150 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温し、さらに室温で12時間攪拌した。反応混合物を水へ注ぎ込み、水層を酢酸エチルで抽出した。合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=19/1、体積比)で精製して、化合物(T-3)(35.73 g、収率75.9%)を得た。

30

【0156】

第4工程

窒素雰囲気下、化合物(T-3)(35.73 g、163.72 mmol)およびクロロホルム(700 ml)を反応器に入れて、-60℃に冷却した。そこへ臭素(28.78 g、180.09 mmol)のクロロホルム(300 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後-60℃を維持して3時間攪拌した。反応混合物を飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液へ注ぎ込み、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=9/1、体積比)で精製して、化合物(T-4)(58.28 g、収率94.2%)を得た。

40

【0157】

第5工程

窒素雰囲気下、3,4,5-トリフルオロフェノール(34.24 g、231.24 mmol)、炭酸カリウム(63.92 g、462.48 mmol)、TBAB(2.48 g、7.71 mmol)、およびDMF(250 ml)を反応器に入れて、70℃に加熱し1時間攪拌した。そこへ化合物(T-4)(58.28 g、154.16 mmol)のDMF(120 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後70℃を維持して10時間攪拌した。反応混合物を水へ注ぎ込み、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を水で洗浄

50

し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン／酢酸エチル＝19／1、体積比）で精製した。さらにIPAからの再結晶により精製して、化合物（T-5）（22.58 g、収率40.2%）を得た。

【0158】

第6工程

化合物（T-5）（22.58 g、61.98 mmol）、5%パラジウム炭素（2.26 g）、IPA（100 ml）、およびトルエン（100 ml）をオートクレーブに入れて、水素加圧下40℃に加熱し4日間攪拌した。5%パラジウム炭素を除去し、ろ液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン／酢酸エチル＝19／1、体積比）で精製した。さらにIPAからの再結晶により精製して、化合物（T-6）（8.70 g、収率38.3%）を得た。

【0159】

第7工程

窒素雰囲気下、化合物（T-6）（8.70 g、23.75 mmol）、ギ酸（45 ml）、およびトルエン（85 ml）を反応器に入れて、還流下で3時間攪拌した。有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン）で精製し、化合物（T-7）（7.20 g、収率98.3%）を得た。

【0160】

第8工程

窒素雰囲気下、1-（ブロモメチル）-4-プロピルシクロヘキサン（20.00 g、91.25 mmol）、メルカプトフェニルテトラゾール（17.89 g、100.39 mmol）、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩（1.55 g、4.57 mmol）、およびトルエン（200 ml）を反応器に入れ、室温で攪拌した。そこへ水酸化カリウム（6.14 g、109.43 mmol）の水（120 ml）溶液をゆっくりと滴下し、滴下後70℃で6時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、化合物（T-8）（27.43 g、収率95.0%）を得た。

【0161】

第9工程

窒素雰囲気下、化合物（T-8）（27.43 g、86.67 mmol）およびソルミックスA-11（250 ml）を反応器に入れ、0℃に冷却した。そこへ七モリブデン酸六アンモニウム四水和物（10.71 g、8.67 mmol）の35%過酸化水素水（84.22 g、866.72 mmol）溶液をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温し、さらに室温で12時間攪拌した。その後50℃に加熱し12時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（トルエン）で精製した。さらにエタノール／トルエン＝1／1（体積比）の混合溶媒からの再結晶により精製して、化合物（T-9）（24.07 g、収率79.7%）を得た。

【0162】

第10工程

窒素雰囲気下、化合物（T-7）（3.00 g、9.73 mmol）、化合物（T-9）（4.41 g、12.65 mmol）、およびDME（50 ml）を反応器に入れて、-70℃に冷却した。そこへKHMDs（1.00 M；THF溶液；14.60 ml）をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温した。その後還流下で7時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（ヘプタン）で精製した。さらにエタノールからの再結晶により精製して、化合物（No. 3）（2

18 g、収率52.0%)を得た。

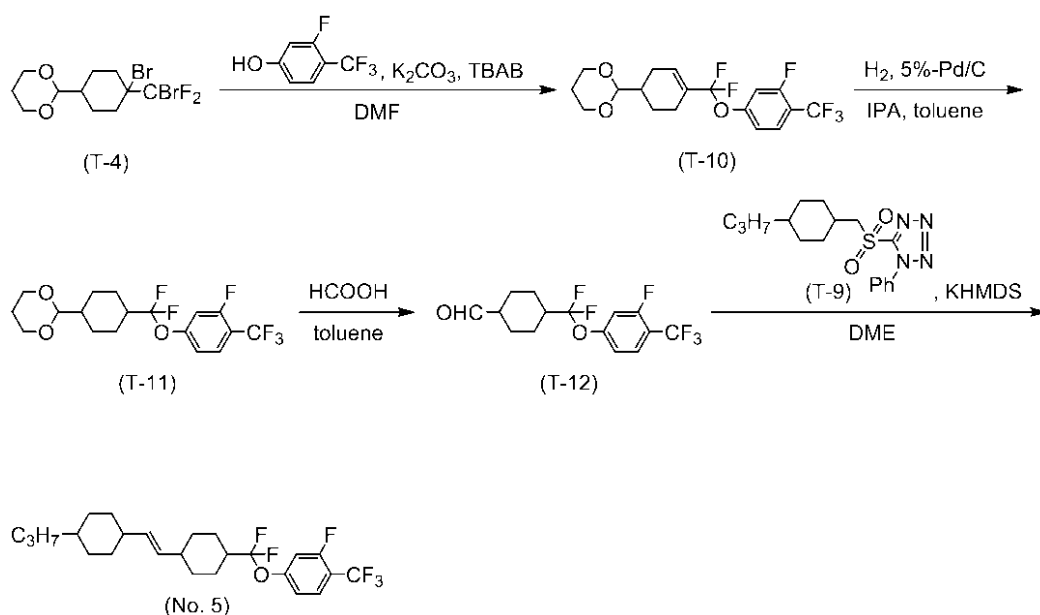
【0163】

$^1\text{H-NMR}$ (ppm; CDCl_3): δ 6.83 (dd, $J=8.1\text{ Hz}$, $J=6.0\text{ Hz}$, 2H)、5.35 (dd, $J=15.6\text{ Hz}$, $J=6.1\text{ Hz}$, 1H)、5.29 (dd, $J=15.7\text{ Hz}$, $J=5.9\text{ Hz}$, 1H)、2.02–1.94 (m, 3H)、1.92–1.78 (m, 4H)、1.75–1.69 (m, 4H)、1.38 (dddd, $J=13.0\text{ Hz}$, $J=13.0\text{ Hz}$, $J=13.0\text{ Hz}$, $J=3.3\text{ Hz}$, 2H)、1.31 (sex, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H)、1.17–1.13 (m, 3H)、1.12 (dddd, $J=11.8\text{ Hz}$, $J=11.8\text{ Hz}$, $J=11.8\text{ Hz}$, $J=2.9\text{ Hz}$, 2H)、1.04 (dddd, $J=12.7\text{ Hz}$, $J=12.7\text{ Hz}$, $J=12.7\text{ Hz}$, $J=3.0\text{ Hz}$, 2H)、0.89 (dddd, $J=12.5\text{ Hz}$, $J=12.5\text{ Hz}$, $J=2.6\text{ Hz}$, 2H)、0.87 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 3H)。

【0164】

[合成例2]

化合物 (No. 5) の合成



【0165】

第1工程

窒素雰囲気下、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェノール (100.00 g、555.25 mmol)、炭酸カリウム (215.00 g、1555.65 mmol)、TBAB (4.86 g、15.08 mmol)、およびDMF (650 ml) を反応器に入れて、70℃に加熱し1時間攪拌した。そこへ化合物 (T-4) (190.00 g、502.58 mmol) のDMF (380 ml) 溶液をゆっくりと滴下し、滴下後70℃を維持して10時間攪拌した。反応混合物を水へ注ぎ込み、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/酢酸エチル=19/1、体積比) で精製した。さらにIPAからの再結晶により精製して、化合物 (T-10) (82.00 g、収率41.2%) を得た。

【0166】

第2工程

化合物 (T-10) (82.00 g、206.90 mmol)、5%パラジウム炭素 (8.20 g)、IPA (400 ml)、およびトルエン (400 ml) をオートクレーブに入れて、水素加圧下40℃に加熱して4日間攪拌した。5%パラジウム炭素を除去し、

ろ液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン／酢酸エチル＝19／1、体積比）で精製した。さらにIPAからの再結晶により精製して、化合物（T-11）（23.70 g、収率28.8%）を得た。

【0167】

第3工程

窒素雰囲気下、化合物（T-11）（23.70 g、59.50 mmol）、ギ酸（130 ml）、およびトルエン（250 ml）を反応器に入れて、還流下で3時間撹拌した。有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン）で精製し、化合物（T-12）（17.60 g、収率87.0%）を得た。

10

【0168】

第4工程

窒素雰囲気下、化合物（T-12）（3.00 g、8.82 mmol）、化合物（T-9）（3.99 g、11.46 mmol）、およびDME（50 ml）を反応器に入れて、 -70°C に冷却した。そこへKHMDs（1.00 M；THF溶液；13.23 ml）をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温した。その後還流下で7時間撹拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（ヘプタン）で精製した。さらにエタノールからの再結晶により精製して、化合物（No. 5）（2.07 g、収率50.8%）を得た。

20

【0169】

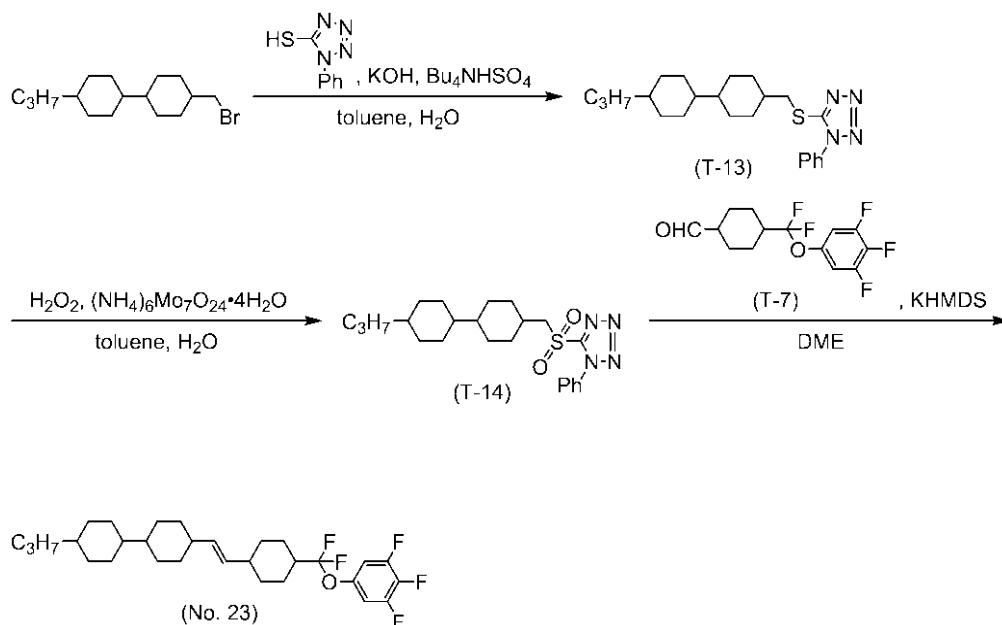
$^1\text{H-NMR}$ (ppm; CDCl_3): δ 7.56 (dd, $J=8.3\text{ Hz}$, $J=8.3\text{ Hz}$, 1H)、7.06–7.04 (m, 2H)、5.35 (dd, $J=15.6\text{ Hz}$, $J=6.2\text{ Hz}$, 1H)、5.29 (dd, $J=15.6\text{ Hz}$, $J=5.8\text{ Hz}$, 1H)、2.04–2.02 (m, 3H)、1.93–1.84 (m, 4H)、1.75–1.69 (m, 4H)、1.40 (dddd, $J=13.1\text{ Hz}$, $J=13.1\text{ Hz}$, $J=13.1\text{ Hz}$, $J=2.5\text{ Hz}$, 2H)、1.31 (sex, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H)、1.16–1.00 (m, 7H)、0.93–0.86 (m, 5H)。

【0170】

30

[合成例3]

化合物（No. 23）の合成



40

50

【0171】

第1工程

窒素雰囲気下、4-(ブロモメチル)-4'-プロピル-1,1'-ビ(シクロヘキサン)(96.56 g、320.47 mmol)、メルカプトフェニルテトラゾール(62.82 g、352.51 mmol)、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩(5.44 g、16.02 mmol)、およびトルエン(1000 ml)を反応器に入れ、室温で攪拌した。そこへ水酸化カリウム(25.39 g、384.63 mmol)の水(500 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後70℃で6時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、化合物(T-13)(117.46 g、収率92.0%)を得た。

10

【0172】

第2工程

窒素雰囲気下、化合物(T-13)(117.46 g、294.67 mmol)、およびソルミックスA-11(1000 ml)を反応器に入れ、0℃に冷却した。そこへセモリブデン酸六アンモニウム四水和物(36.78 g、29.46 mmol)の35%過酸化水素水(286.34 g、2946.75 mmol)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温し、さらに室温で12時間攪拌した。その後50℃に加熱し12時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(トルエン)で精製した。さらにエタノール/トルエン=1/1(体積比)の混合溶媒からの再結晶により精製して、化合物(T-14)(103.93 g、収率81.9%)を得た。

20

【0173】

第3工程

窒素雰囲気下、化合物(T-7)(4.19 g、13.59 mmol)、化合物(T-14)(7.61 g、17.67 mmol)、およびDME(50 ml)を反応器に入れて、-70℃に冷却した。そこへKHMDs(1.00 M; THF溶液; 20.39 ml)をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温した。その後還流下で7時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(ヘプタン)で精製した。さらにエタノール/ヘプタン=3/2(体積比)の混合溶媒からの再結晶により精製して、化合物(No. 23)(0.58 g、収率8.3%)を得た。

30

【0174】

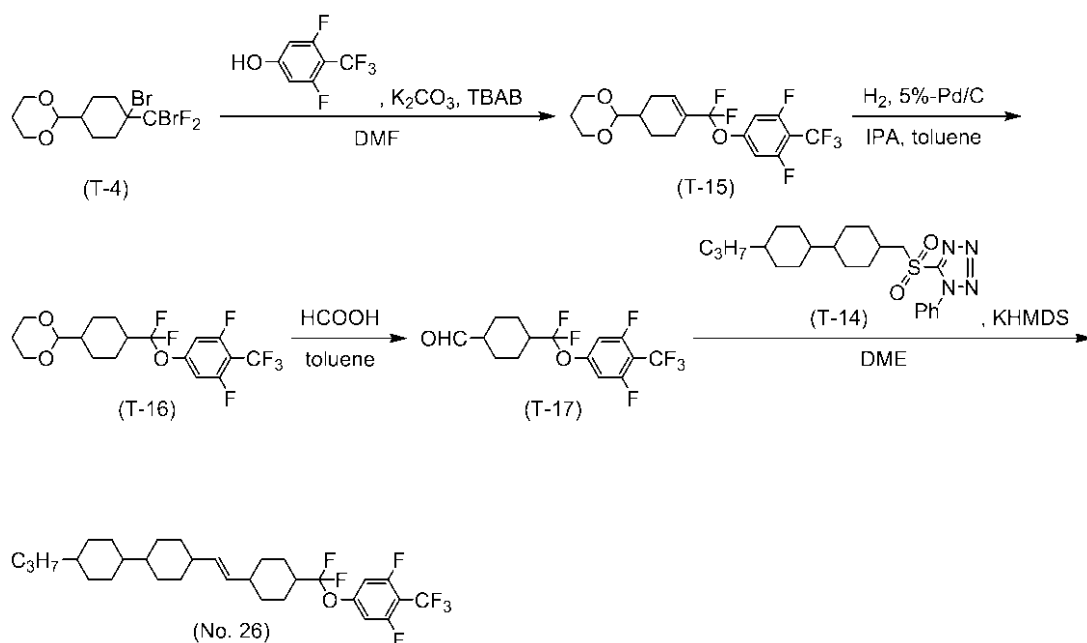
$^1\text{H-NMR}$ (ppm; CDCl_3): δ 6.84 (dd, $J=8.0\text{ Hz}$, $J=5.9\text{ Hz}$, 2H)、5.34 (dd, $J=15.6\text{ Hz}$, $J=6.1\text{ Hz}$, 1H)、5.28 (dd, $J=15.6\text{ Hz}$, $J=5.9\text{ Hz}$, 1H)、1.99-1.68 (m, 15H)、1.38 (dddd, $J=13.1\text{ Hz}$, $J=13.1\text{ Hz}$, $J=13.1\text{ Hz}$, $J=3.0\text{ Hz}$, 2H)、1.30 (sex, $J=7.1\text{ Hz}$, 2H)、1.14-0.92 (m, 13H)、0.88-0.80 (m, 5H)。

【0175】

40

[合成例4]

化合物(No. 26)の合成



10

【0176】

第1工程

窒素雰囲気下、3, 5-ジフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェノール (60.00 g、302.89 mmol)、炭酸カリウム (83.73 g、605.82 mmol)、TBAB (3.25 g、10.08 mmol)、およびDMF (400 ml) を反応器に入れて、70℃に加熱し1時間撹拌した。そこへ化合物 (T-4) (76.34 g、201.93 mmol) のDMF (150 ml) 溶液をゆっくりと滴下し、滴下後70℃を維持して10時間撹拌した。反応混合物を水へ注ぎ込み、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/酢酸エチル=19/1、体積比) で精製した。さらにIPAからの再結晶により精製して、化合物 (T-15) (32.80 g、収率39.2%) を得た。

20

【0177】

第2工程

化合物 (T-15) (32.80 g、79.17 mmol)、5%パラジウム炭素 (3.28 g)、IPA (160 ml)、およびトルエン (160 ml) をオートクレープに入れて、水素加圧下40℃に加熱し4日間撹拌した。5%パラジウム炭素を除去し、ろ液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/酢酸エチル=19/1、体積比) で精製した。さらにIPAからの再結晶により精製して、化合物 (T-16) (11.63 g、収率35.3%) を得た。

30

【0178】

第3工程

窒素雰囲気下、化合物 (T-16) (11.63 g、27.93 mmol)、ギ酸 (60 ml)、およびトルエン (120 ml) を反応器に入れて、還流下で3時間撹拌した。有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で精製し、化合物 (T-17) (9.65 g、収率96.4%) を得た。

40

【0179】

第4工程

窒素雰囲気下、化合物 (T-17) (9.28 g、25.90 mmol)、化合物 (T-14) (14.50 g、33.67 mmol)、およびDME (100 ml) を反応器に入れて、-70℃に冷却した。そこへKHMDS (1.00 M; THF 溶液; 38.8

50

6 ml) をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温した。その後還流下で7時間攪拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（ヘプタン）で精製した。さらにエタノール／ヘプタン＝2／1（体積比）の混合溶媒からの再結晶により精製して、化合物（No. 26）（1.14 g、収率7.8%）を得た。

【0180】

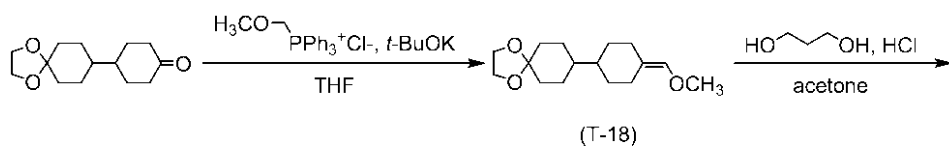
$^1\text{H-NMR}$ (ppm; CDCl_3): δ 6.86 (d, $J=10.3\text{ Hz}$, 2H)、5.34 (dd, $J=15.6\text{ Hz}$, $J=6.2\text{ Hz}$, 1H)、5.28 (dd, $J=15.7\text{ Hz}$, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H)、2.02–1.68 (m, 15H)、1.38 (dddd, $J=12.9\text{ Hz}$, $J=12.9\text{ Hz}$, $J=12.9\text{ Hz}$, $J=2.8\text{ Hz}$, 2H)、1.30 (sex, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H)、1.14–0.92 (m, 13H)、0.88–0.80 (m, 5H)。

10

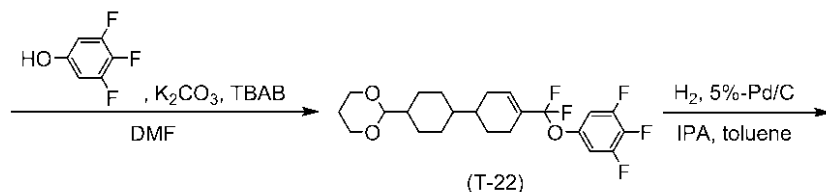
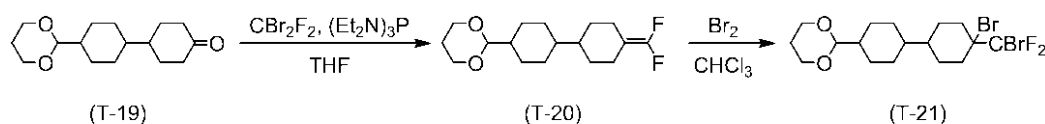
【0181】

[合成例5]

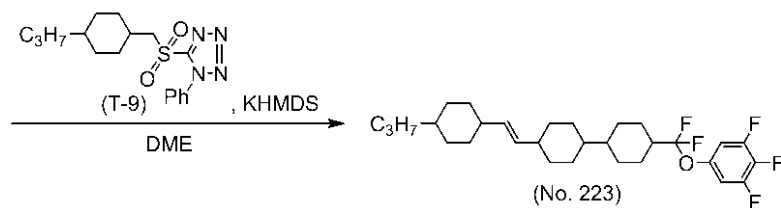
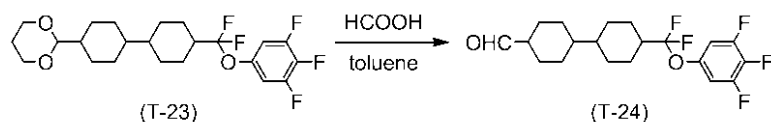
化合物（No. 223）の合成



20



30



40

【0182】

第1工程

窒素雰囲気下、（メトキシメチル）トリフェニルホスホニウムクロリド（86.30 g、251.75 mmol）およびTHF（850 ml）を反応器に入れて、−30℃に冷却した。そこへカリウムt-ブトキシド（28.25 g、251.76 mmol）を加え

50

、 -30°C を維持して1時間攪拌した。次にビシクロヘキサン-4, 4'-ジオンモノエチレンケタール(50.00 g、209.79 mmol)のTHF(250 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温した。反応混合物を水へ注ぎ込み、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=9/1、体積比)で精製して、化合物(T-18)(49.23 g、収率88.1%)を得た。

【0183】

第2工程

窒素雰囲気下、化合物(T-18)(49.23 g、184.81 mmol)、1, 3-プロパンジオール(15.47 g、203.31 mmol)、6 N塩酸(45 ml)、およびアセトン(150 ml)を反応器に入れて、室温で24時間攪拌した。反応混合物を水へ注ぎ込み、炭酸水素ナトリウムで中和した。水層をトルエンで抽出し、合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=7/3、体積比)で精製して、化合物(T-19)(38.69 g、収率78.6%)を得た。

【0184】

第3工程

窒素雰囲気下、ジブロモジフルオロメタン(45.71 g、217.85 mmol)、およびTHF(70 ml)を反応器に入れて、 0°C に冷却した。そこへトリス(ジエチルアミノ)ホスフィン(111.37 g、450.23 mmol)のTHF(200 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後 0°C を維持して1時間攪拌した。次に化合物(T-19)(38.69 g、145.24 mmol)のTHF(150 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温し、さらに室温で12時間攪拌した。反応混合物を水へ注ぎ込み、水層を酢酸エチルで抽出した。合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=19/1、体積比)で精製して、化合物(T-20)(30.67 g、収率70.3%)を得た。

【0185】

第4工程

窒素雰囲気下、化合物(T-20)(30.67 g、102.10 mmol)、およびクロロホルム(600 ml)を反応器に入れて、 -60°C に冷却した。そこへ臭素(17.95 g、112.32 mmol)のクロロホルム(180 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後 -60°C を維持して3時間攪拌した。反応混合物を飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液へ注ぎ込み、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=9/1、体積比)で精製して、化合物(T-21)(45.29 g、収率96.4%)を得た。

【0186】

第5工程

窒素雰囲気下、3, 4, 5-トリフルオロフェノール(21.86 g、147.62 mmol)、炭酸カリウム(40.80 g、295.20 mmol)、TBAB(2.48 g、7.71 mmol)、およびDMF(250 ml)を反応器に入れて、 70°C に加熱し1時間攪拌した。そこへ化合物(T-21)(45.29 g、98.41 mmol)のDMF(120 ml)溶液をゆっくりと滴下し、滴下後 70°C を維持して10時間攪拌した。反応混合物を水へ注ぎ込み、水層をトルエンで抽出した。合わせた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=19/1、体積比)で精製した。さらにIPAからの再結晶により精製して、化合物(T-22)(19.99 g、収率45.5%)を得た。

【0187】

第6工程

化合物(T-22)(19.99g、44.77mmol)、5%パラジウム炭素(2.00g)、IPA(100ml)、およびトルエン(100ml)をオートクレープに入れて、水素加圧下40℃に加熱し4日間撹拌した。5%パラジウム炭素を除去し、ろ液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=19/1、体積比)で精製した。さらにIPAからの再結晶により精製して、化合物(T-23)(6.20g、収率30.9%)を得た。

【0188】

第7工程

窒素雰囲気下、化合物(T-23)(6.20g、13.82mmol)、ギ酸(30ml)、およびトルエン(60ml)を反応器に入れて、還流下で3時間撹拌した。有機層を分離し、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で精製し、化合物(T-24)(4.86g、収率90.1%)を得た。

【0189】

第8工程

窒素雰囲気下、化合物(T-24)(4.86g、12.45mmol)、化合物(T-9)(5.64g、16.19mmol)、およびDME(50ml)を反応器に入れて、-70℃に冷却した。そこへKHMDs(1.00M; THF溶液; 18.68ml)をゆっくりと滴下し、滴下後室温まで昇温した。その後還流下で7時間撹拌した。反応混合物をトルエンで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を減圧下で濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(ヘプタン)で精製した。さらにエタノール/ヘプタン=3/2(体積比)の混合溶媒からの再結晶により精製して、化合物(No. 223)(0.69g、収率10.8%)を得た。

【0190】

$^1\text{H-NMR}$ (ppm; CDCl_3): δ 6.83 (dd, $J=8.0\text{Hz}$, $J=6.0\text{Hz}$, 2H)、5.33–5.26 (m, 2H)、2.02–1.68 (m, 15H)、1.36–1.27 (m, 4H)、1.16–0.98 (m, 13H)、0.88 (dddd, $J=13.0\text{Hz}$, $J=13.0\text{Hz}$, $J=13.0\text{Hz}$, $J=2.3\text{Hz}$, 2H)、0.87 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 3H)。

転移温度: $C_{69.6}$ S_B 127.8 N 254.7 I 。

上限温度(T_{NI}) = 195.0℃; 誘電率異方性($\Delta\epsilon$) = 12.2; 光学異方性(Δn) = 0.104; 粘度(η) = 59.4 mPa·s。

【0191】

比較例

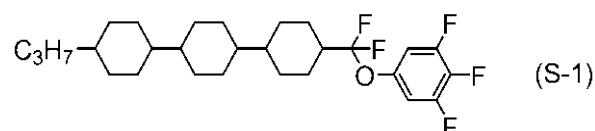
化合物(1)と類似の化合物とを物性の観点から比較した。試料が化合物と母液晶との混合物であるとき、その割合は、「母液晶(A)」または「母液晶(B)」の段落に記載した方法によって決定した。

【0192】

[比較例1]

物性の比較

比較化合物として下記の化合物(S-1)を選んだ。この化合物の結合基が全て単結合であり、この点で本発明の化合物とは異なるからである。この化合物は特開平10-204016号公報に記載された方法に従って合成した。



10

20

30

40

50

【0193】

$^1\text{H-NMR}$ (ppm; CDCl_3) : δ 6.86 (dd, $J=8.0\text{ Hz}$, $J=6.0\text{ Hz}$, 2H)、2.04–1.95 (m, 3H)、1.88–1.85 (m, 2H)、1.77–1.70 (m, 8H)、1.39–1.29 (m, 4H)、1.17–0.94 (m, 15H)、0.91–0.82 (m, 5H) .

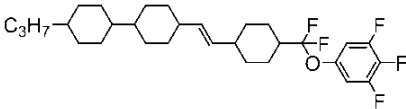
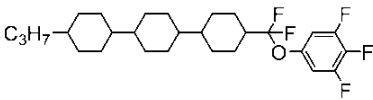
転移温度 : $C_{83.9}$ S_B 166.7 N 266.6 I .

上限温度 (T_{NI}) = 197.7°C ; 誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) = 14.1 ; 光学異方性 (Δn) = 0.117 ; 粘度 (η) = 52.9 mPa·s .

なお、測定試料は、5重量%の化合物 (S-1) と95重量%の母液晶 (A) とから調製した。通常の割合 (15重量% : 85重量%) では、結晶が析出したからである。

【0194】

表1. 化合物(No. 23)と比較化合物(S-1)の物性

	化合物(No. 23)	比較化合物(S-1)
		
上限温度(T_{NI})	203.0°C	197.7°C
誘電率異方性($\Delta\epsilon$)	12.2	14.1
光学異方性(Δn)	0.104	0.117
粘度(η)	48.0 mPa·s	52.9 mPa·s

【0195】

合成例3で得られた化合物 (No. 23) と比較化合物 (S-1) の物性を表1にまとめた。表1から、化合物 (No. 23) は、上限温度が高く、粘度が小さい点で優れていることが分かった。

【0196】

[比較例2]

低温相溶性の比較

10重量%の化合物 (No. 23) と90重量%の母液晶 (A) とから組成物 (X-1) を調製した。10mlのバイアル瓶に組成物 (X-1) 0.5mlとガラス製の毛细管を入れ、窒素気流下でキャップをした。キャップ部分をパラフィルムで密閉した後、-20°Cのフリーザー中に保管した。次に、20重量%の化合物 (No. 23) と80重量%の母液晶 (B) とから組成物 (X-2) を調製した。この組成物を同様の手順でバイアル瓶に密閉し、-20°Cのフリーザー中に保管した。30日後に2つの組成物を観察したところ、ネマチック相を維持しており、スメクチック相の出現または結晶の析出を確認できなかった。

【0197】

5重量%の比較化合物 (S-1) と95重量%の母液晶 (A) とから組成物 (X-3) を調製した。5重量%の比較化合物 (S-1) と95重量%の母液晶 (B) とから組成物 (X-4) を調製した。組成物 (X-3)、組成物 (X-4) を前述の手順と同様にして -20°Cのフリーザー中に保管したところ、組成物 (X-3) は5日後に結晶の析出が確認された。また組成物 (X-4) は10日後に結晶の析出が確認された。

【0198】

以上の結果を表2にまとめた。本発明の化合物 (No. 23) を含有する液晶組成物は、低温下でもネマチック相を維持することが可能である。本発明の化合物は、他の液晶性化合物との優れた相溶性を有することから、極めて有用であると結論できる。

【0199】

表2. 低温相溶性の比較

測定用試料	試料の成分		条件(−20℃、30日)
	組成物(X-1)	組成物(X-2)	
組成物(X-1)	10重量%の化合物(No. 23)	90重量%の母液晶(A)	ネマチック相を維持
組成物(X-2)	20重量%の化合物(No. 23)	80重量%の母液晶(B)	ネマチック相を維持
組成物(X-3)	5重量%の比較化合物(S-1)	95重量%の母液晶(A)	5日後、結晶が析出
組成物(X-4)	5重量%の比較化合物(S-1)	95重量%の母液晶(B)	10日後、結晶が析出

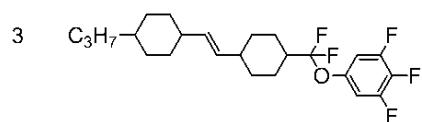
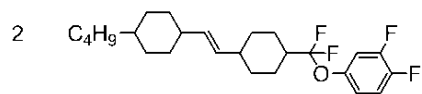
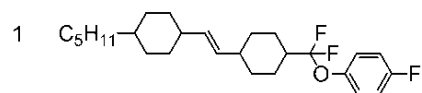
【0200】

10

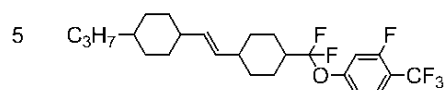
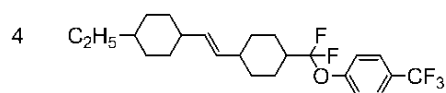
上に記載した化合物(1)の合成法および合成例1から5に記載した合成手順に従って合成する化合物の例として、以下に示す化合物(No. 1)から(No. 370)を挙げることができる。

【0201】

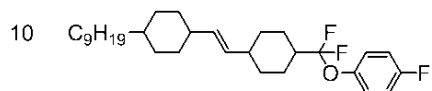
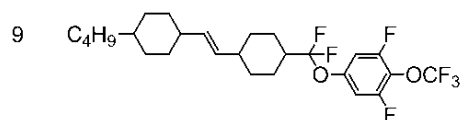
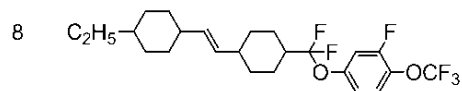
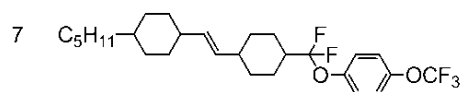
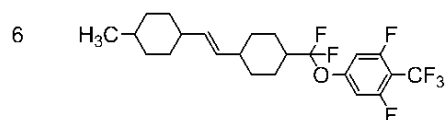
No.



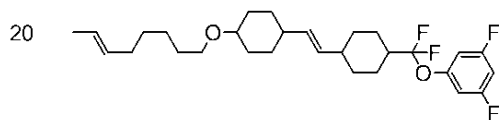
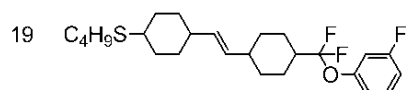
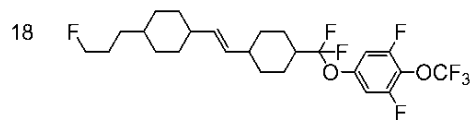
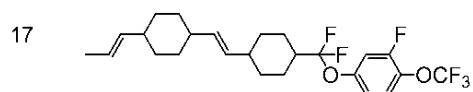
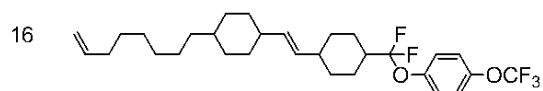
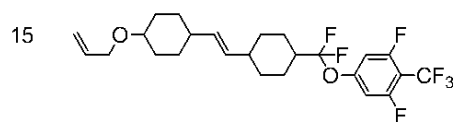
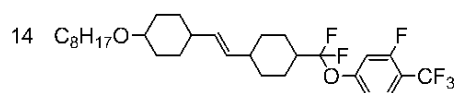
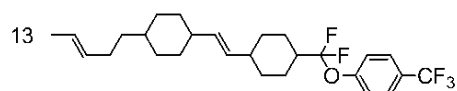
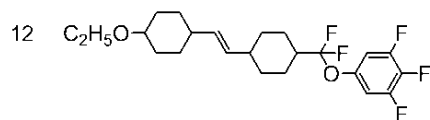
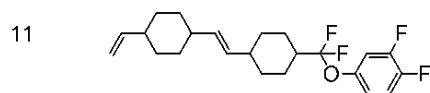
C 32.0 N 106.7 I
 $T_{NI}=85.7^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon=12.2$ $\Delta n=0.077$, $\eta=18.0\text{mPa}\cdot\text{s}$



C 71.6 N 119.1 I
 $T_{NI}=91.0^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon=15.5$ $\Delta n=0.084$, $\eta=34.6\text{mPa}\cdot\text{s}$



No.



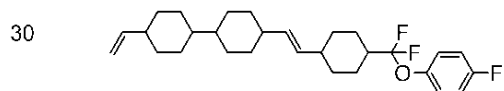
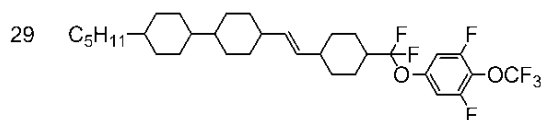
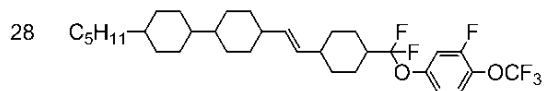
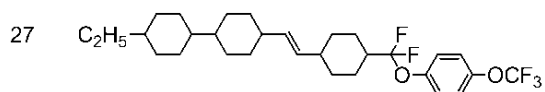
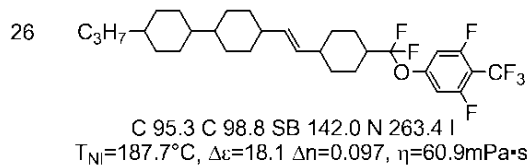
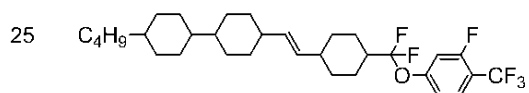
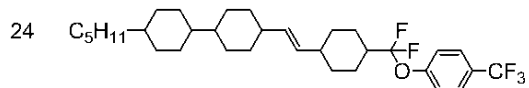
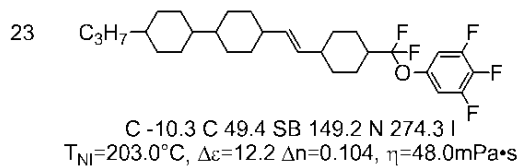
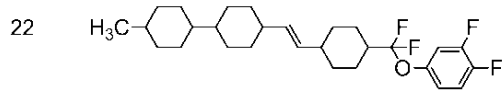
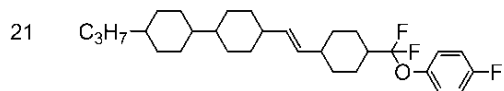
10

20

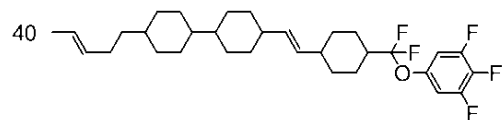
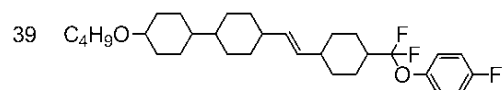
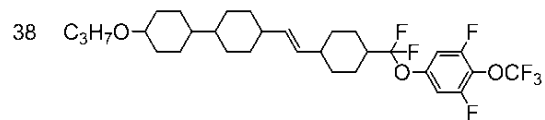
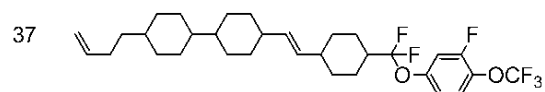
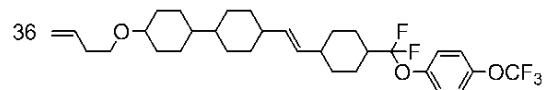
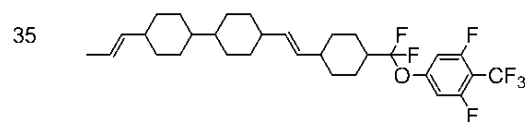
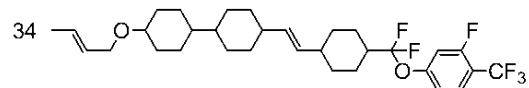
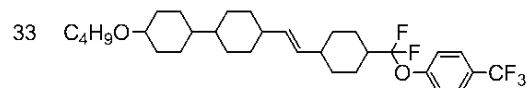
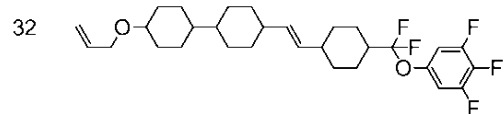
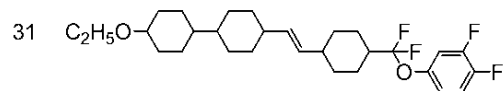
30

40

No.

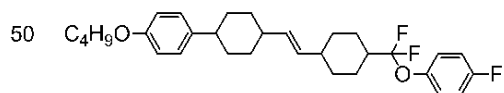
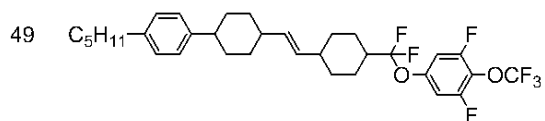
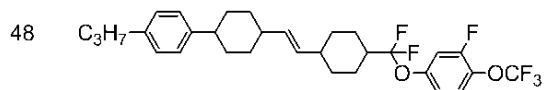
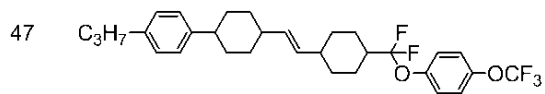
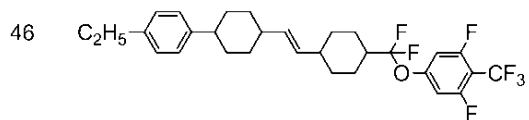
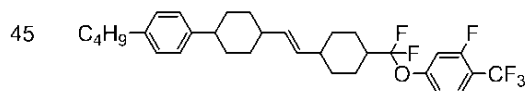
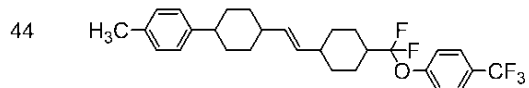
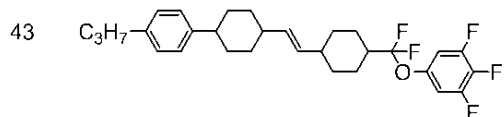
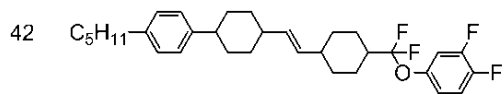
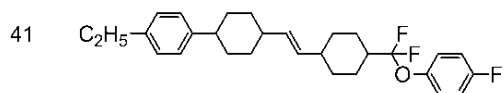


No.

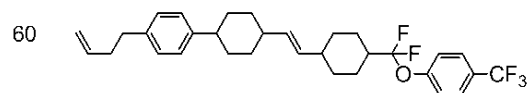
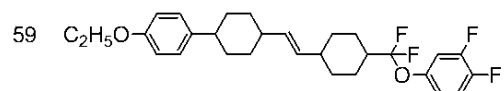
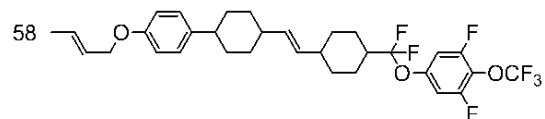
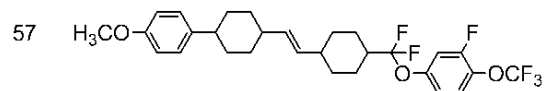
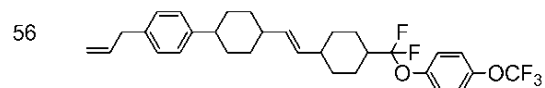
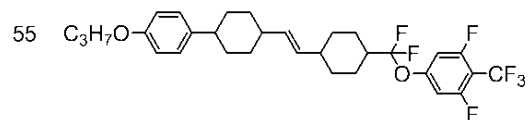
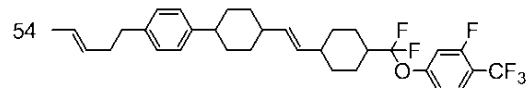
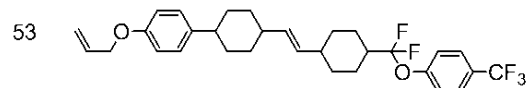
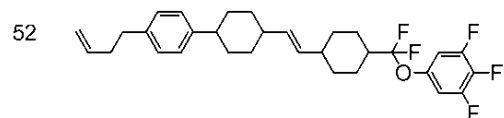
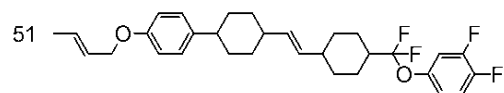


【 0 2 0 3 】

No.



No.



10

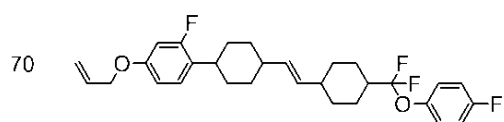
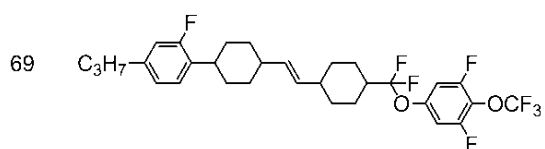
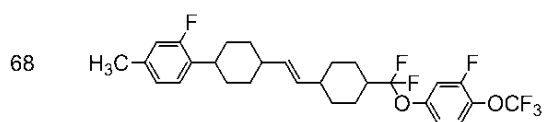
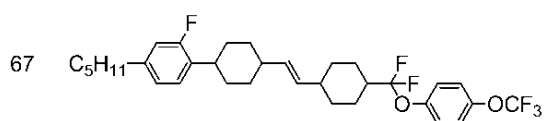
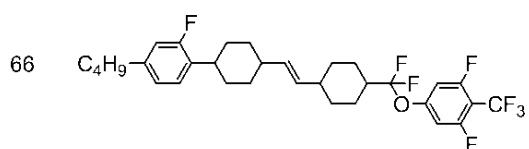
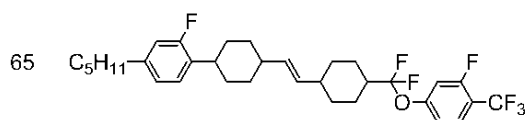
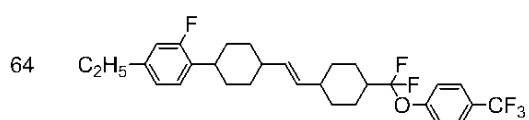
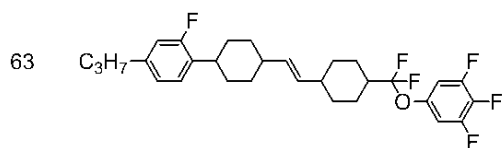
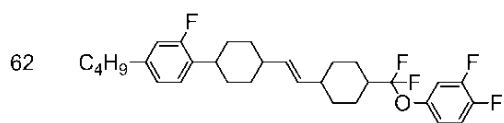
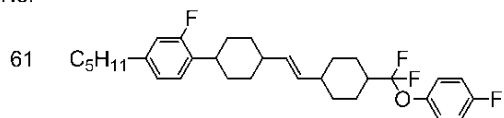
20

30

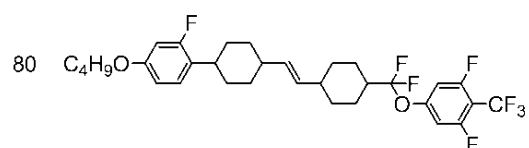
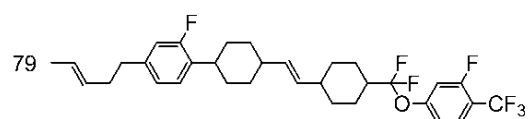
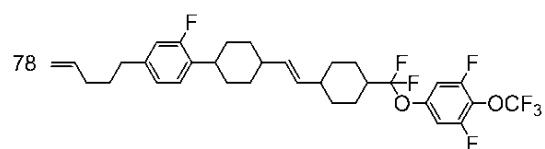
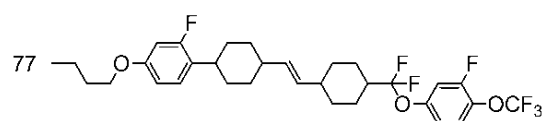
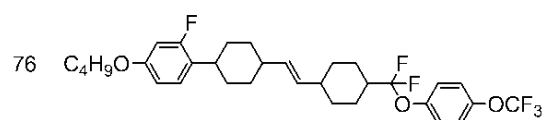
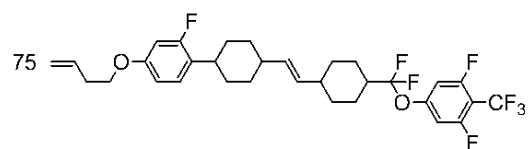
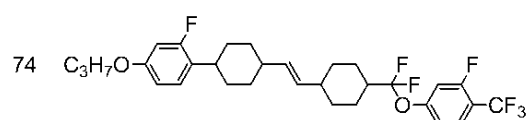
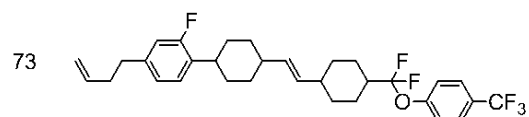
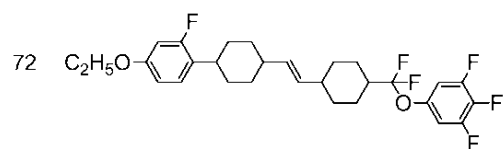
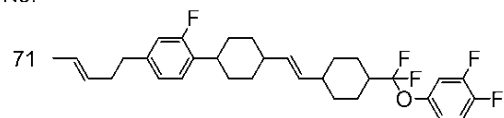
40

【 0 2 0 4 】

No.



No.



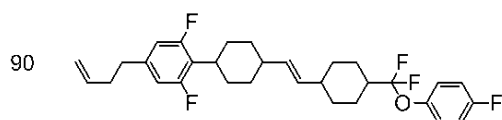
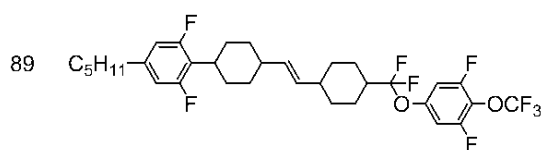
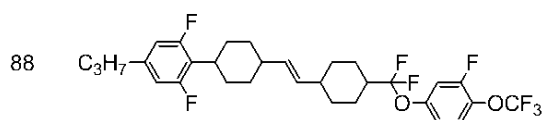
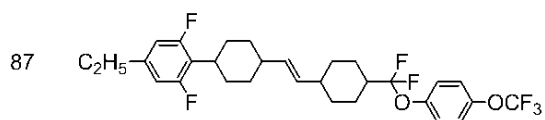
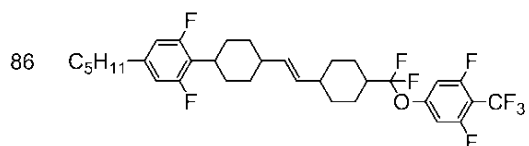
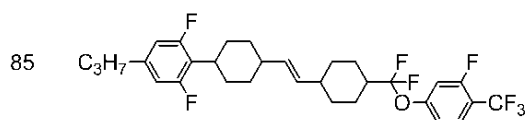
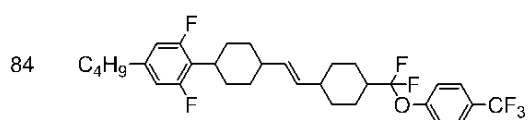
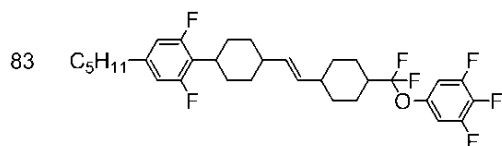
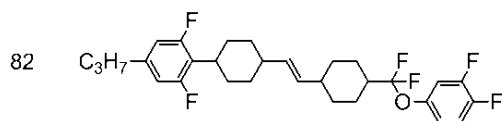
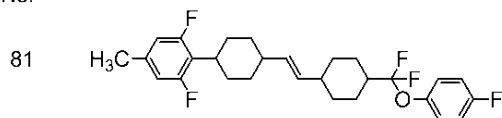
10

20

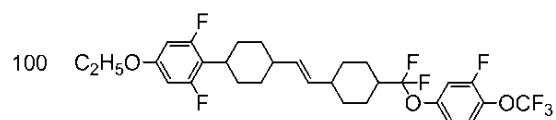
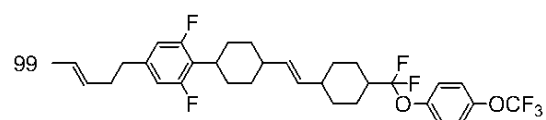
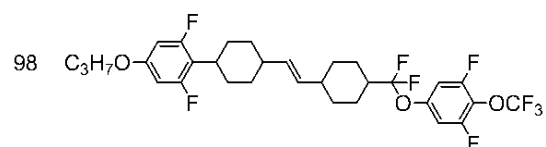
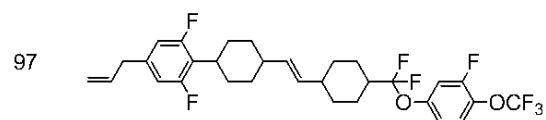
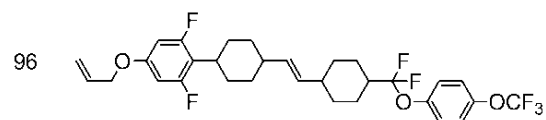
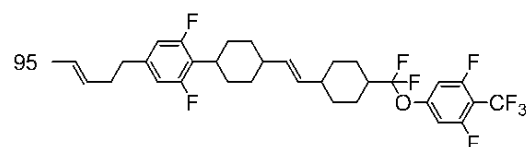
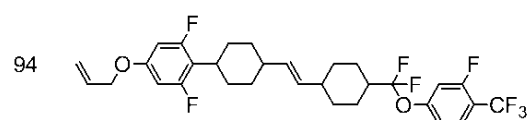
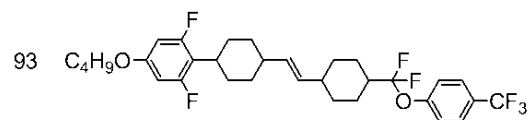
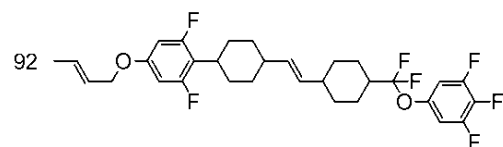
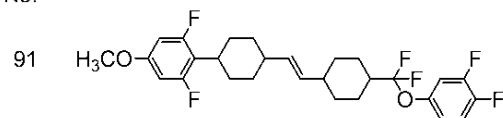
30

40

No.



No.



10

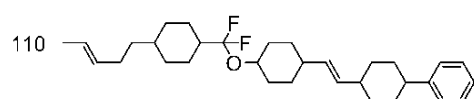
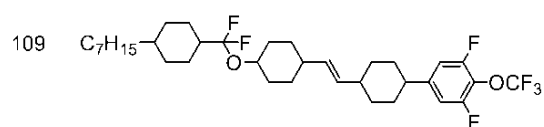
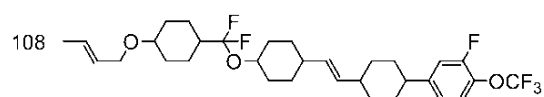
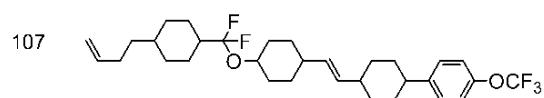
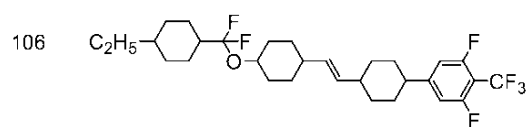
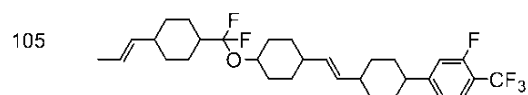
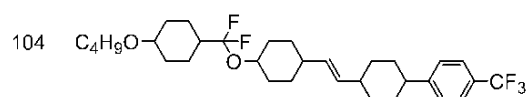
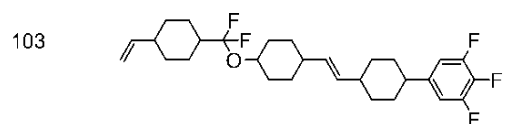
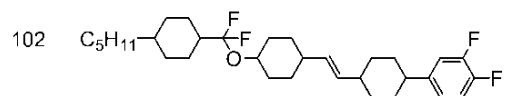
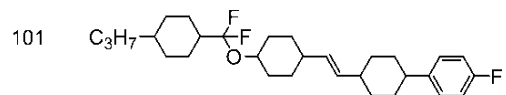
20

30

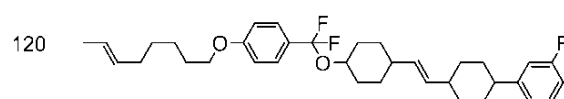
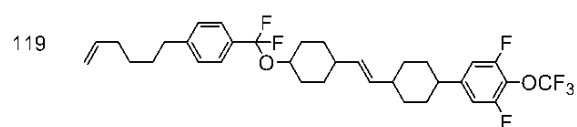
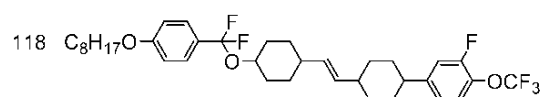
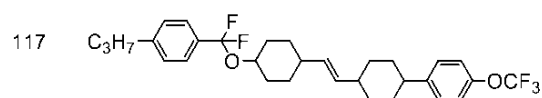
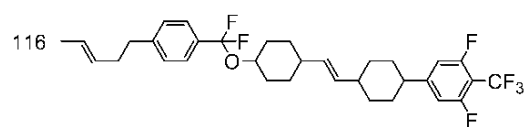
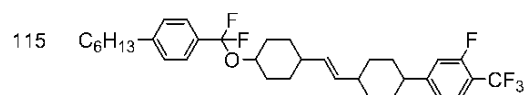
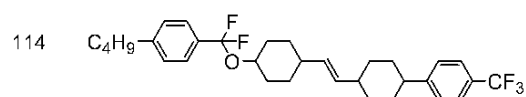
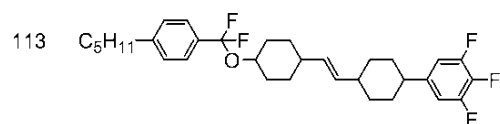
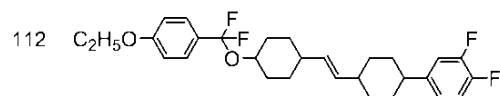
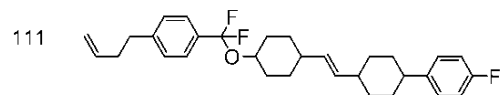
40

【 0 2 0 6 】

No.



No.



10

20

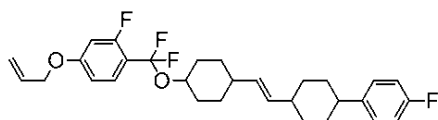
30

40

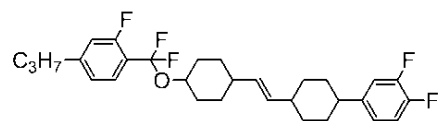
【 0 2 0 7 】

No.

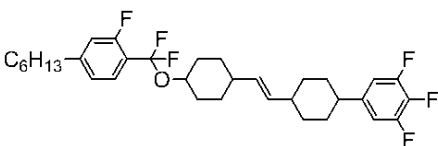
121



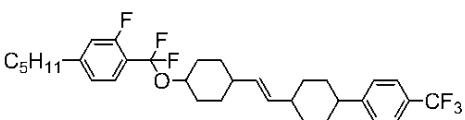
122



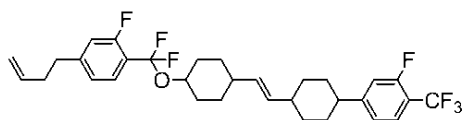
123



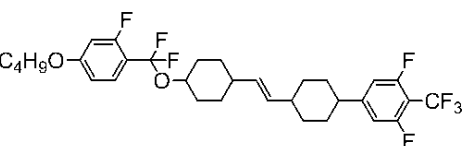
124



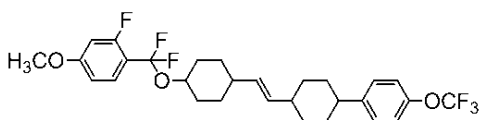
125



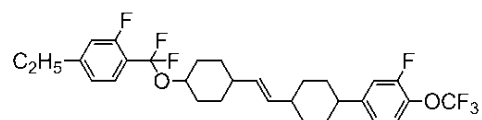
126



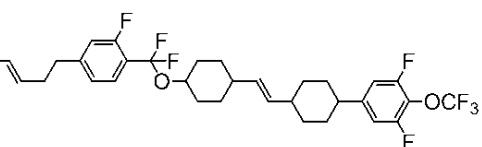
127



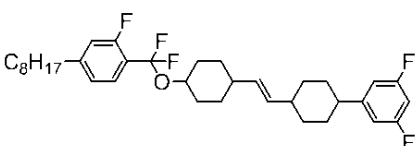
128



129

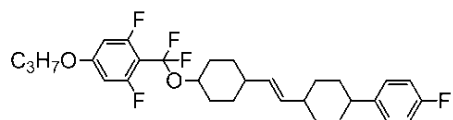


130

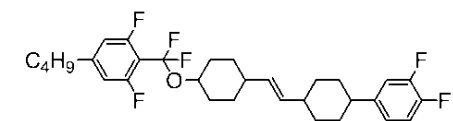


No.

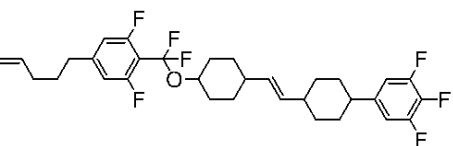
131



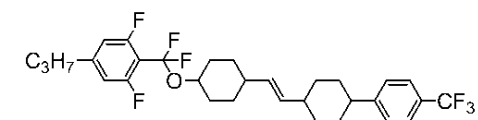
132



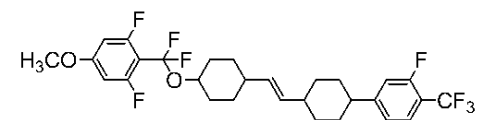
133



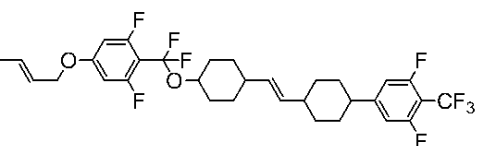
134



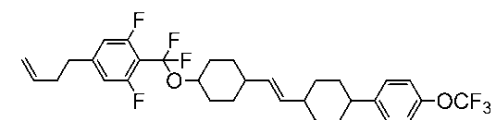
135



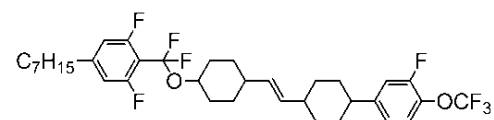
136



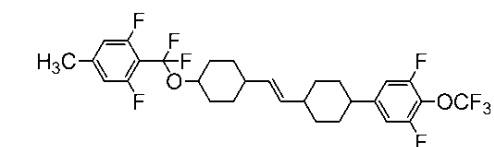
137



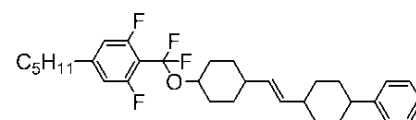
138



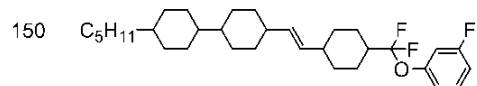
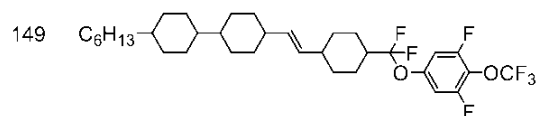
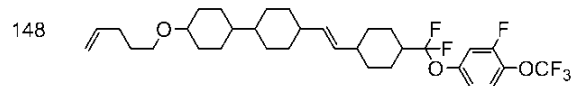
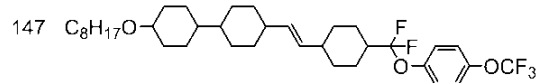
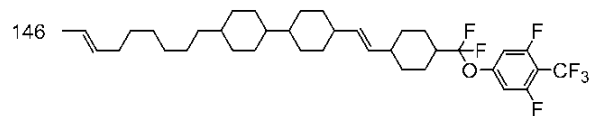
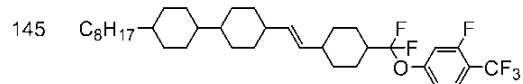
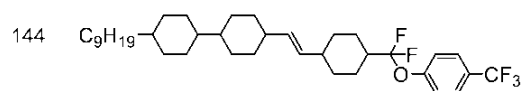
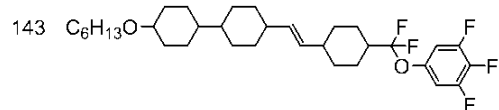
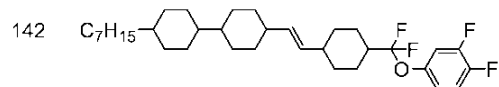
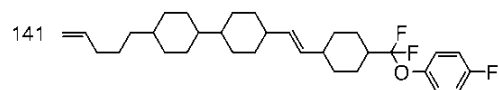
139



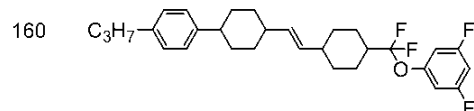
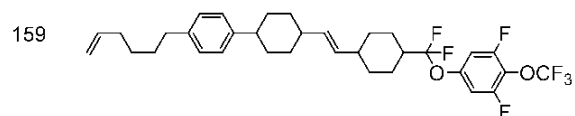
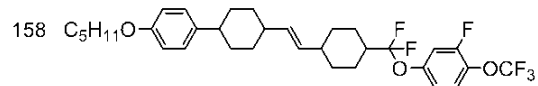
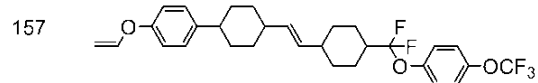
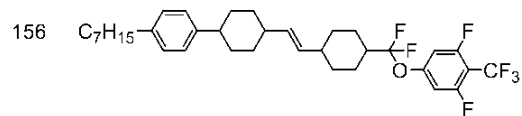
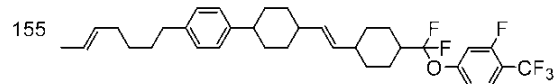
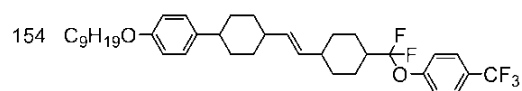
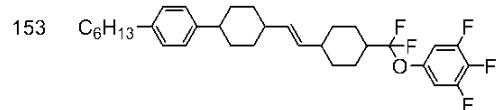
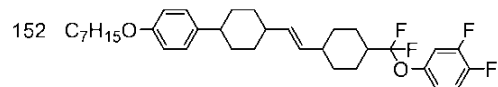
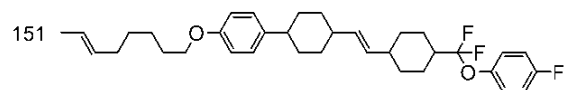
140



No.



No.



10

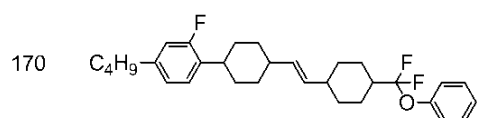
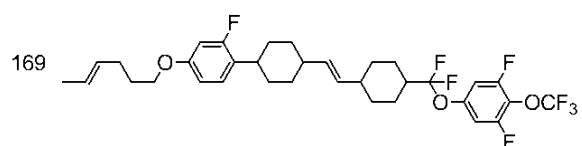
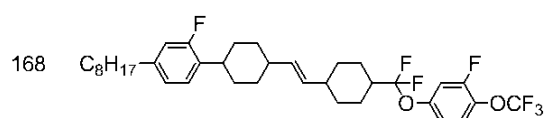
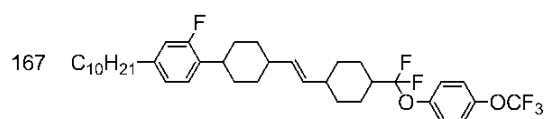
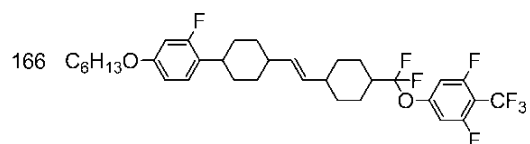
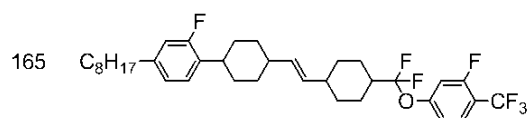
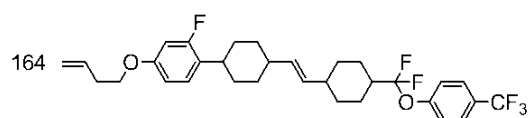
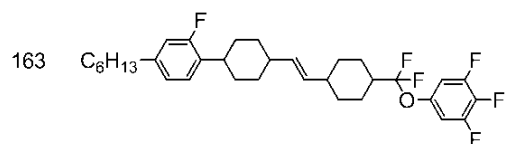
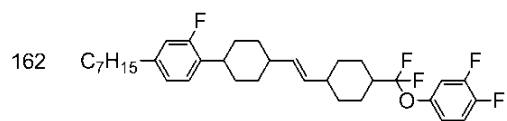
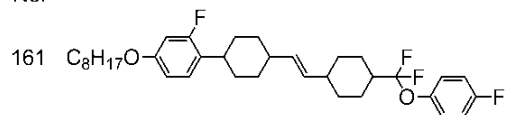
20

30

40

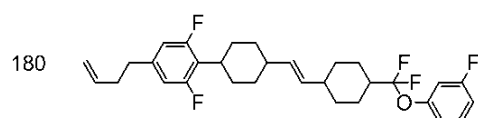
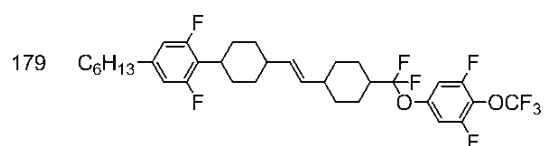
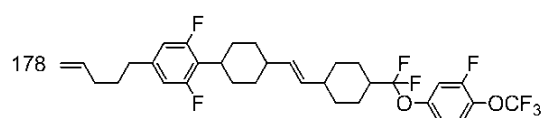
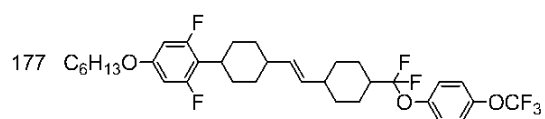
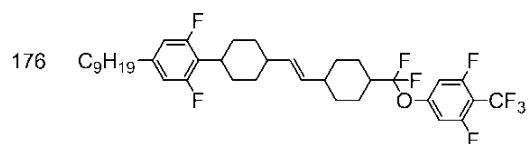
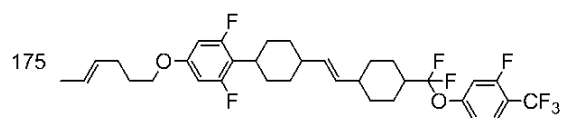
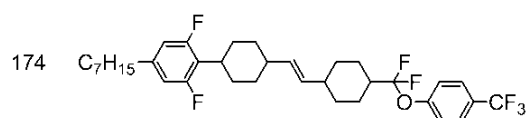
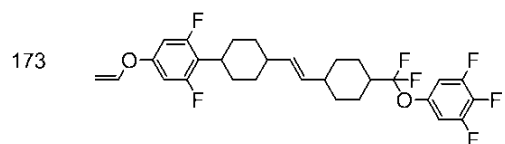
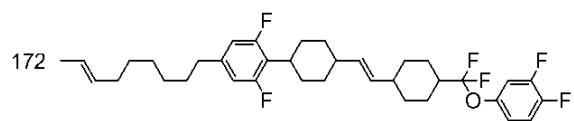
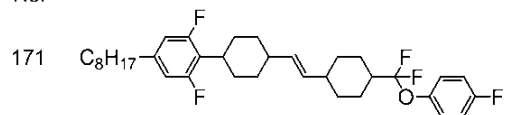
【 0 2 0 9 】

No.



【 0 2 1 0 】

No.



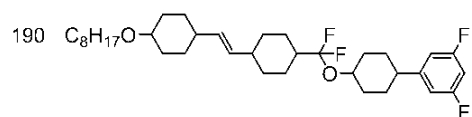
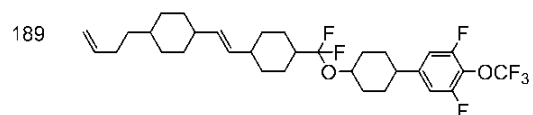
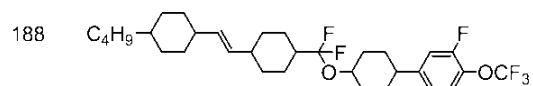
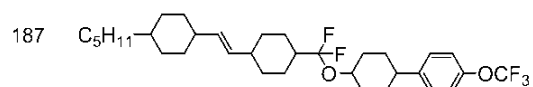
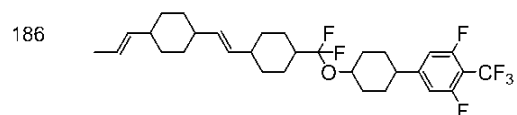
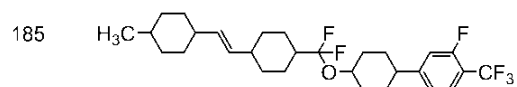
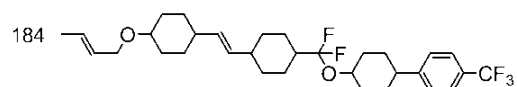
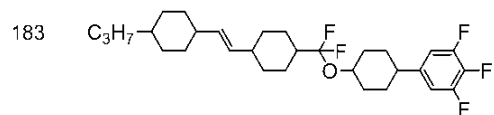
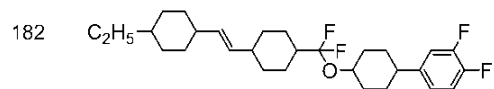
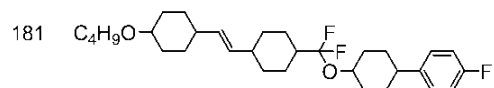
10

20

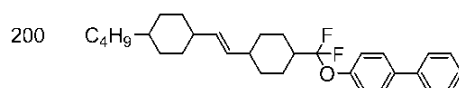
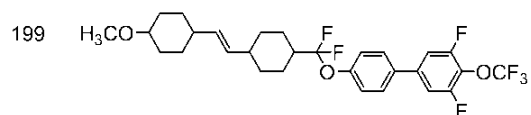
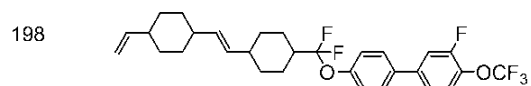
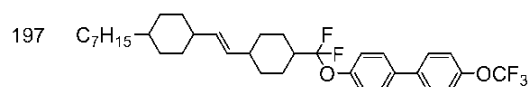
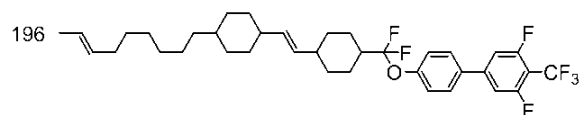
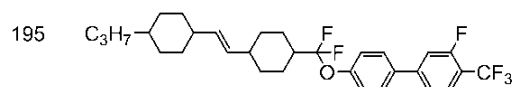
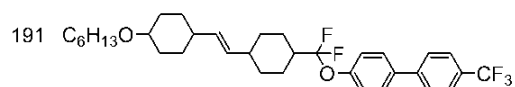
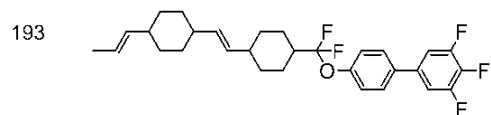
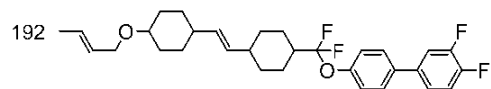
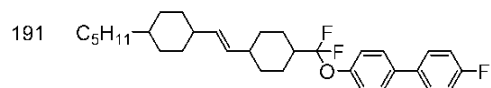
30

40

No.



No.



10

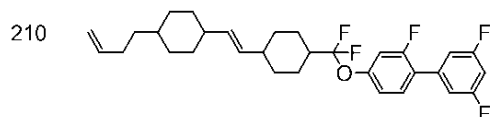
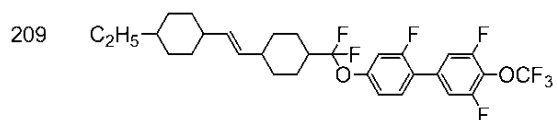
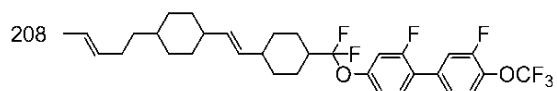
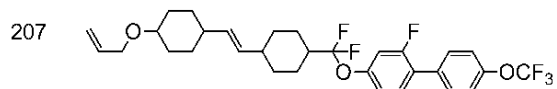
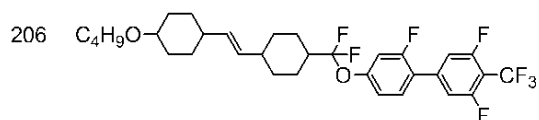
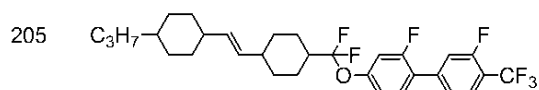
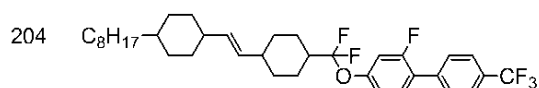
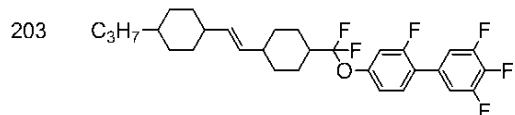
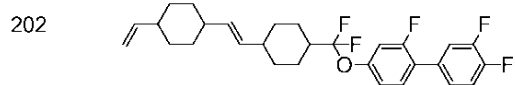
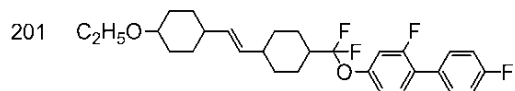
20

30

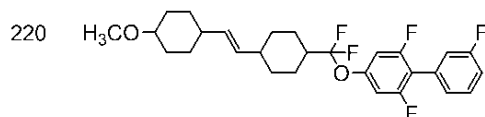
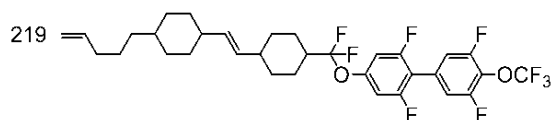
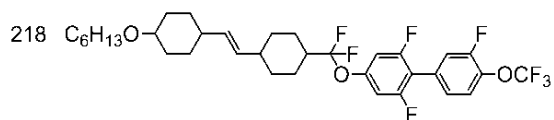
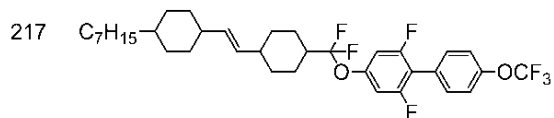
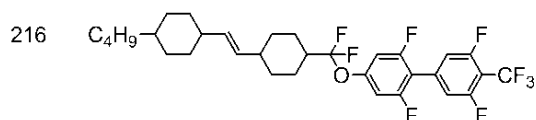
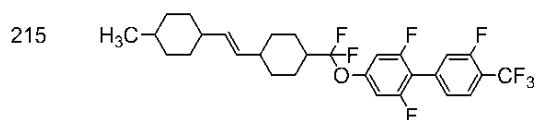
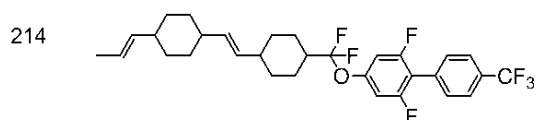
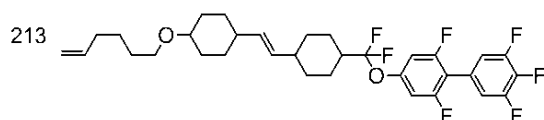
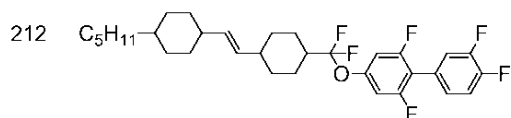
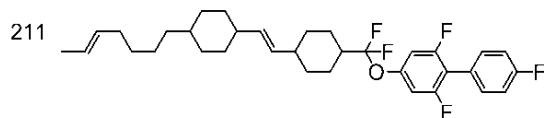
40

【 0 2 1 1 】

No.



No.



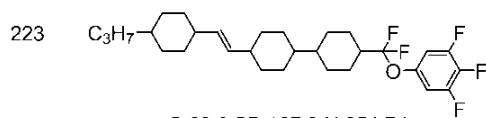
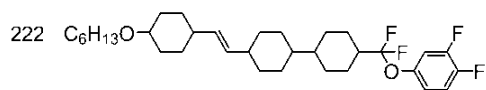
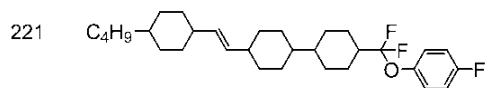
10

20

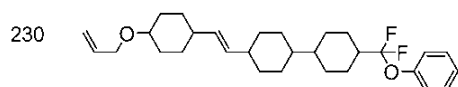
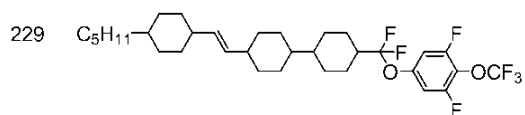
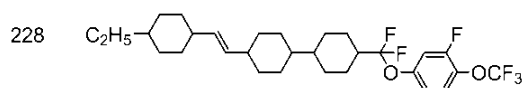
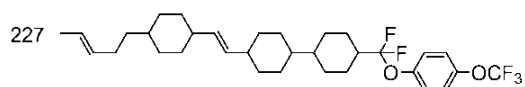
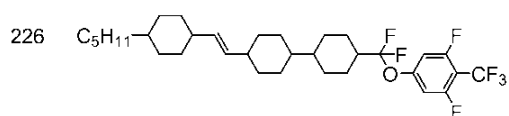
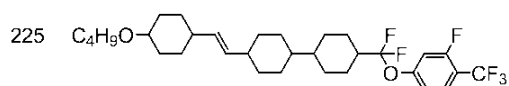
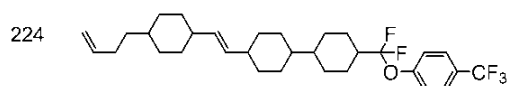
30

40

No.

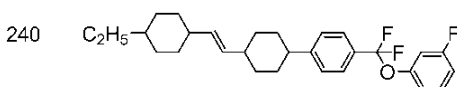
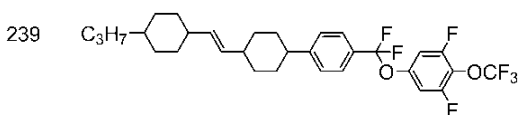
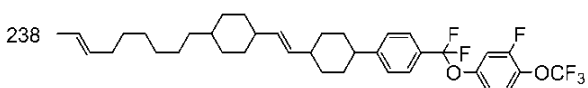
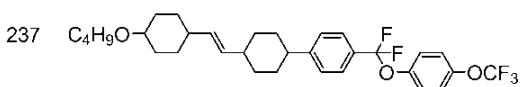
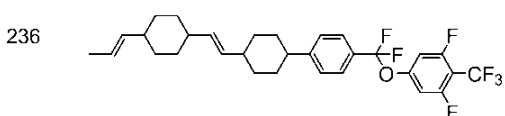
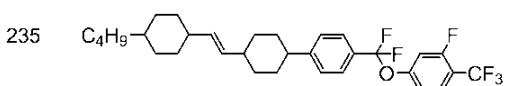
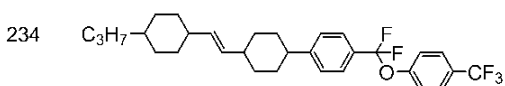
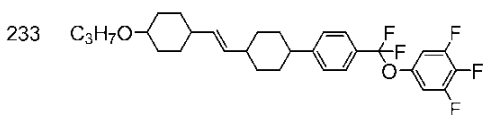
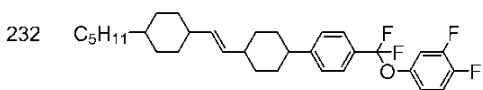
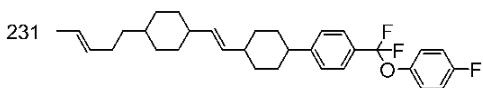


C 69.6 SB 127.8 N 254.7 l
T_{NI}=195.0°C, Δε=12.2 Δn=0.104, η=59.4mPa·s



【 0 2 1 3 】

No.



10

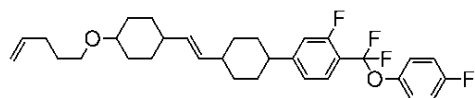
20

30

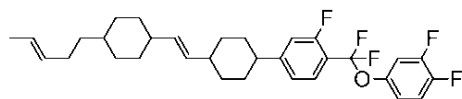
40

No.

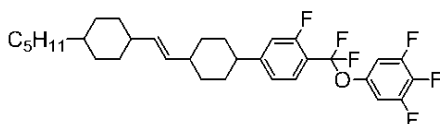
241



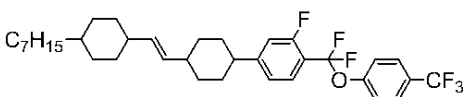
242



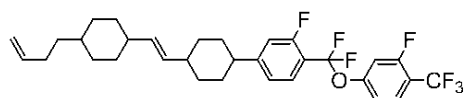
243



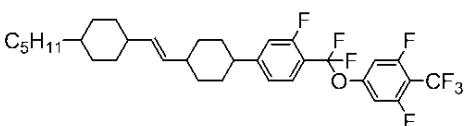
244



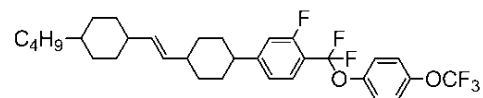
245



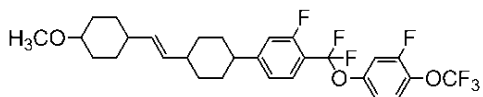
246



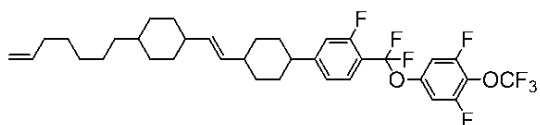
247



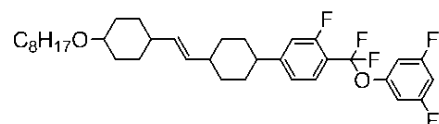
248



249

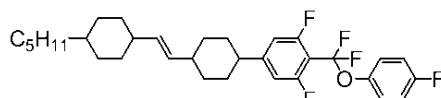


250

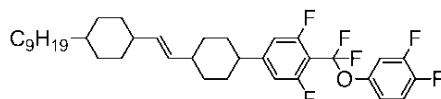


No.

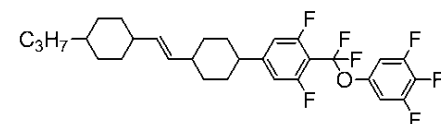
251



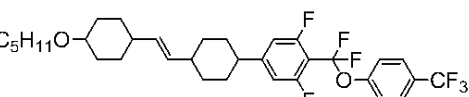
252



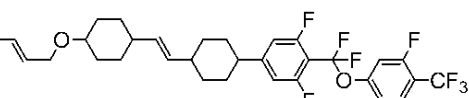
253



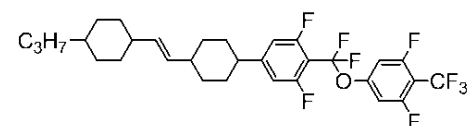
254



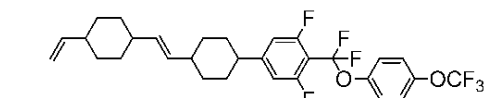
255



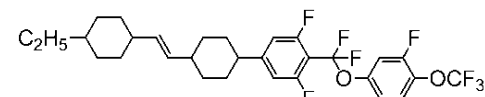
256



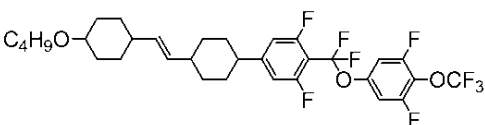
257



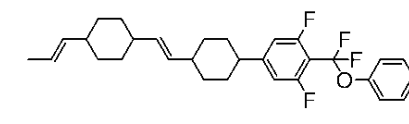
258



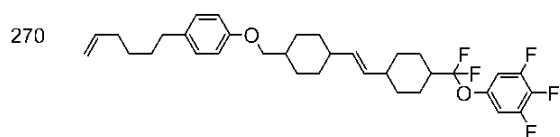
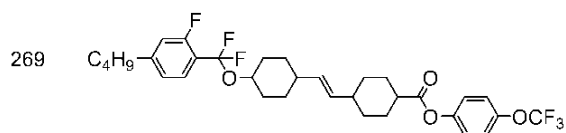
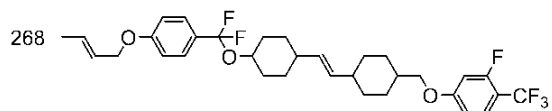
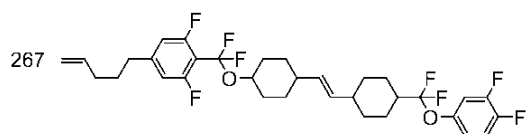
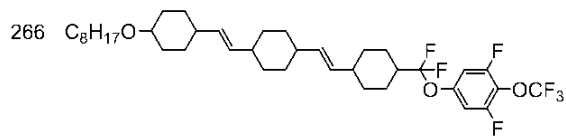
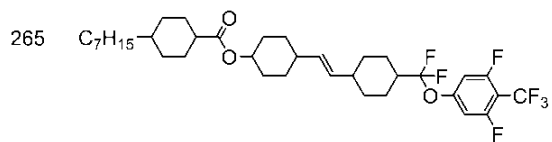
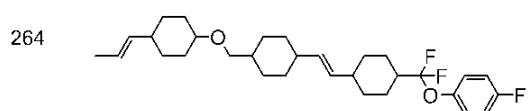
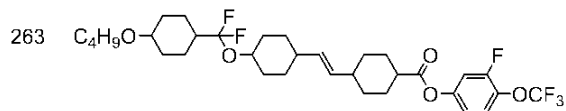
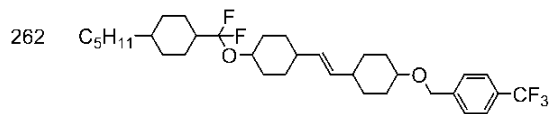
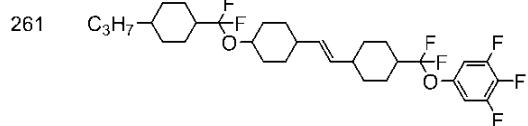
259



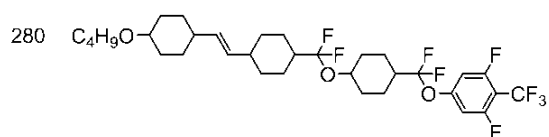
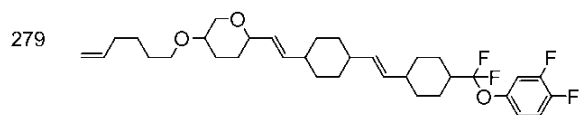
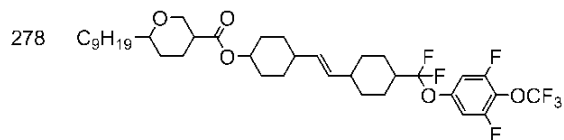
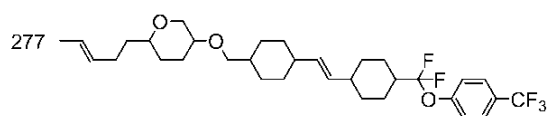
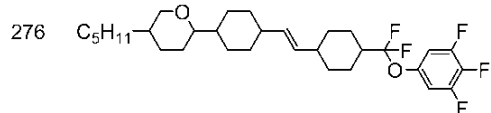
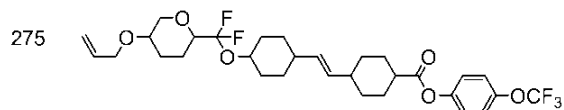
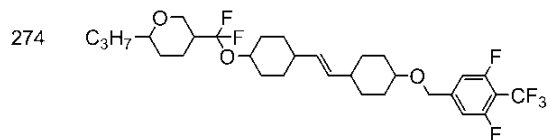
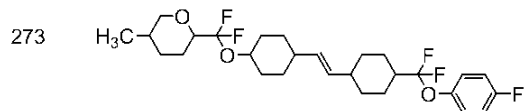
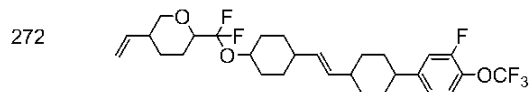
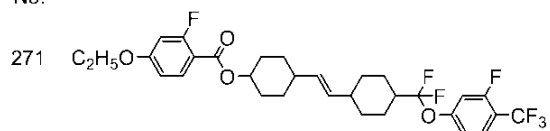
260



No.



No.



10

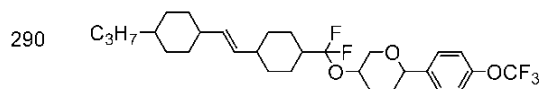
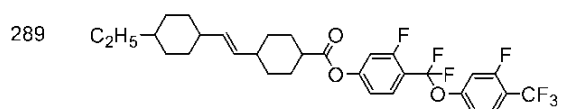
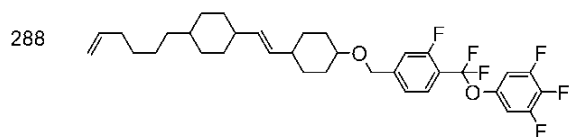
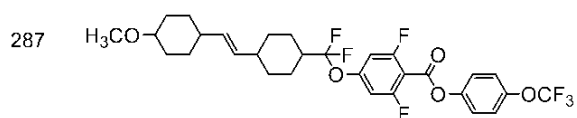
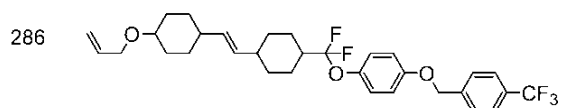
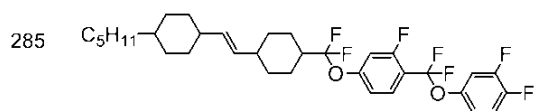
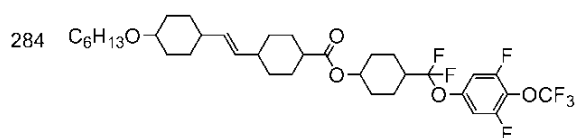
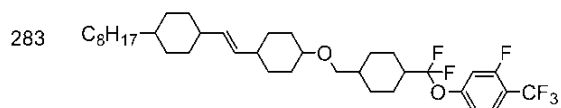
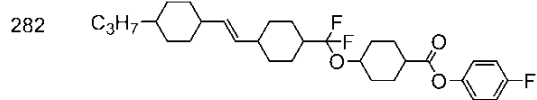
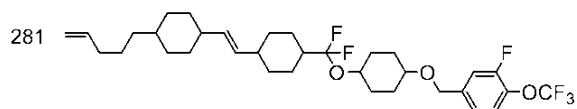
20

30

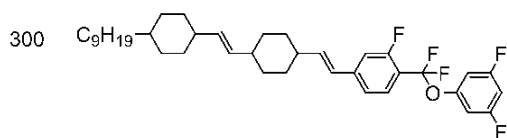
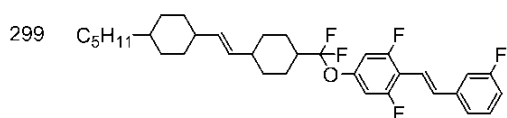
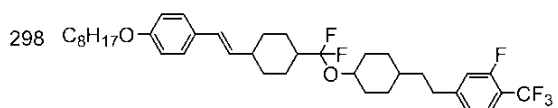
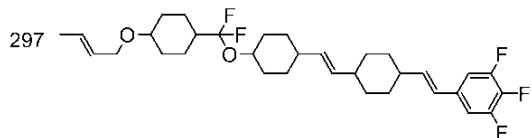
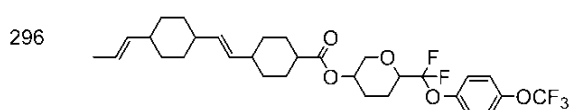
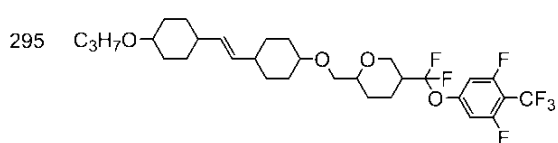
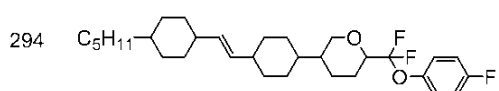
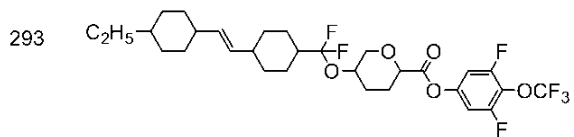
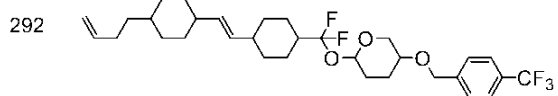
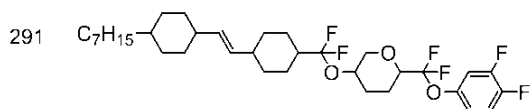
40

【 0 2 1 5 】

No.



No.



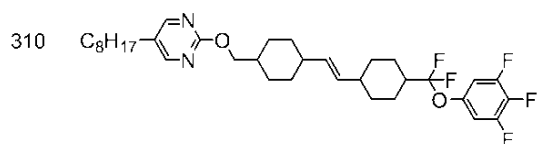
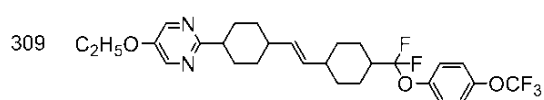
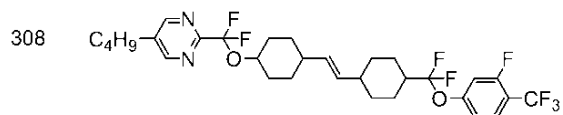
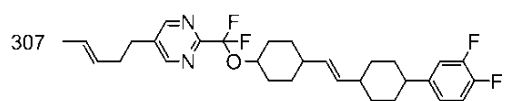
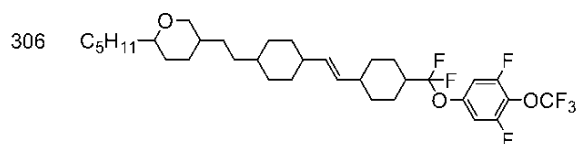
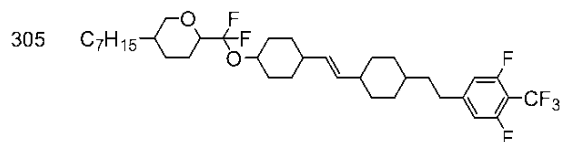
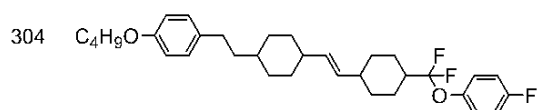
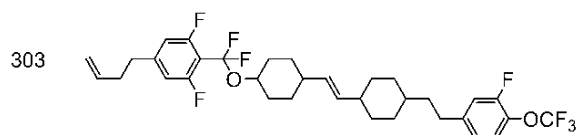
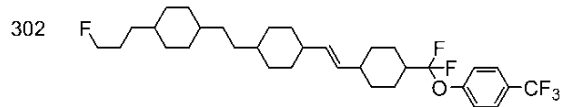
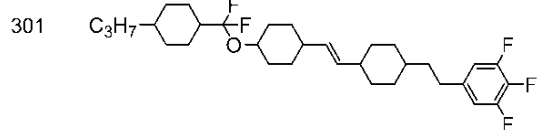
10

20

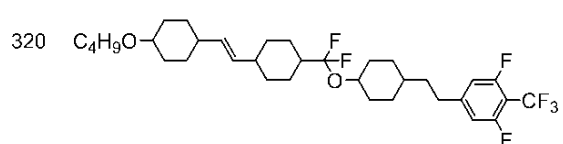
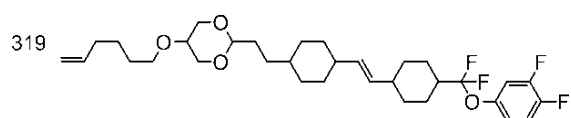
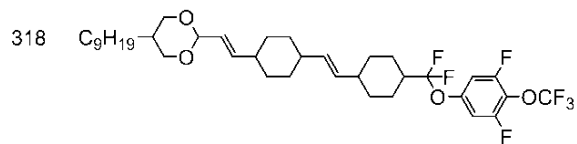
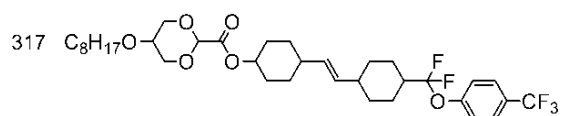
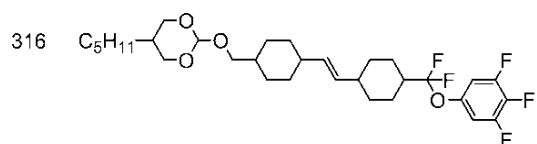
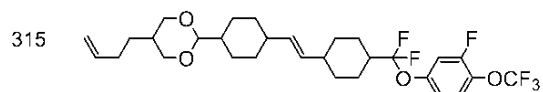
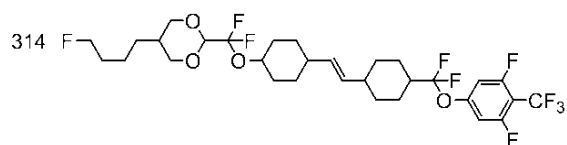
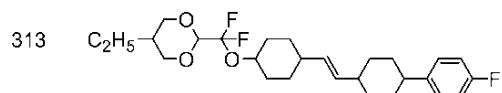
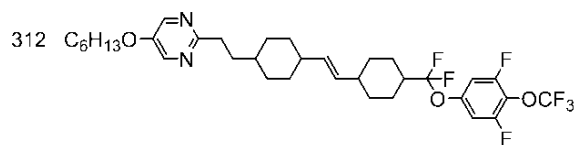
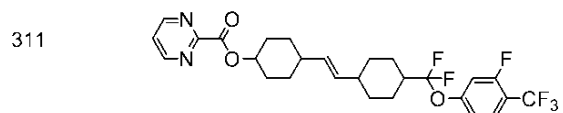
30

40

No.



No.



10

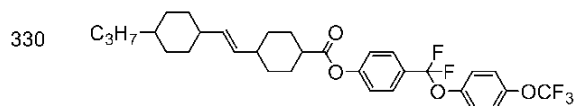
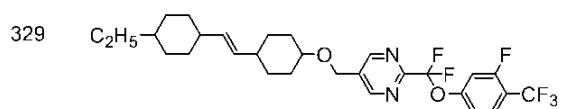
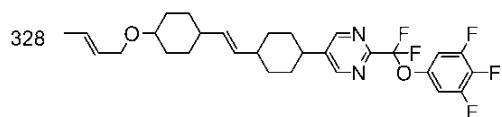
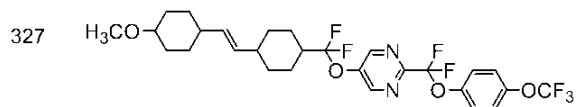
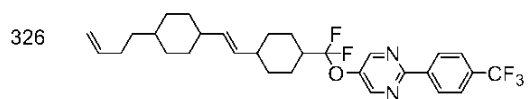
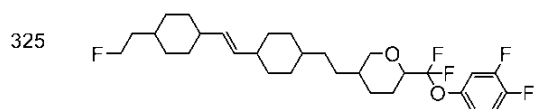
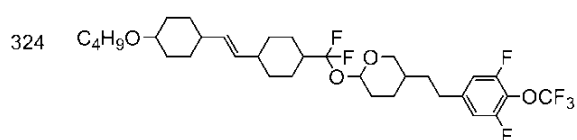
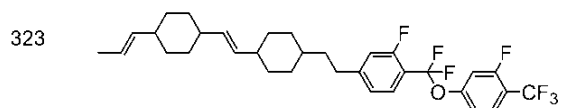
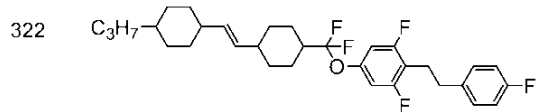
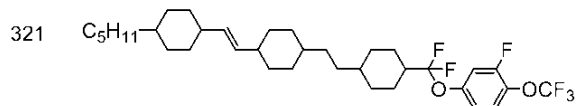
20

30

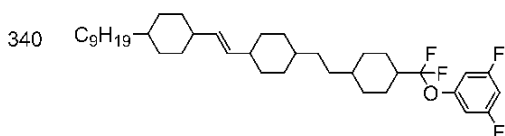
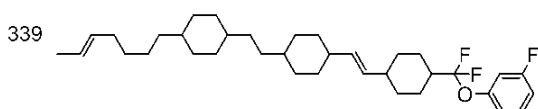
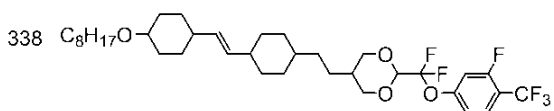
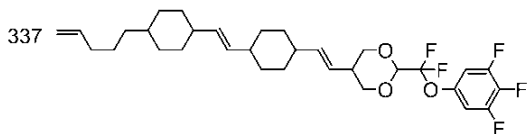
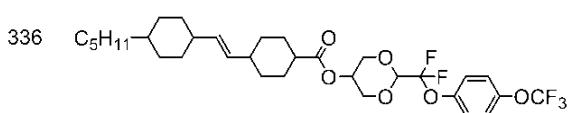
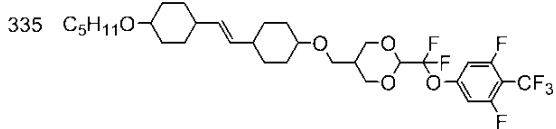
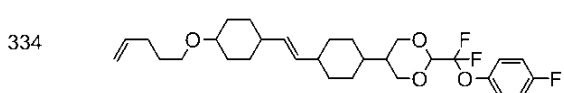
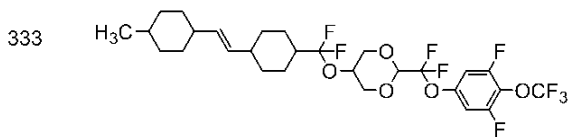
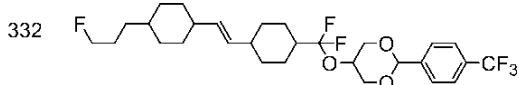
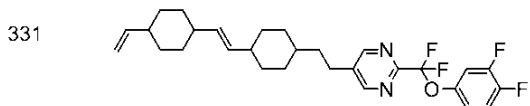
40

【 0 2 1 7 】

No.



No.



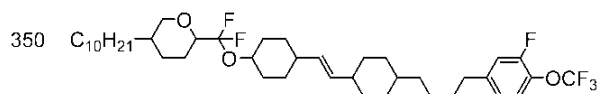
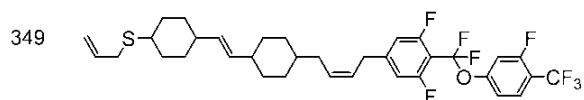
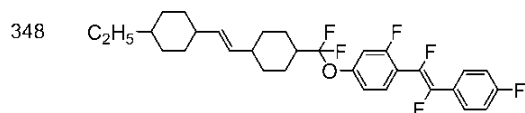
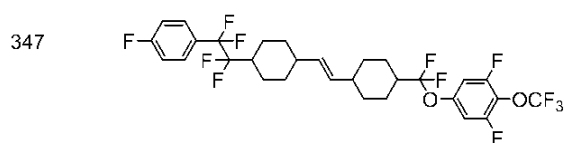
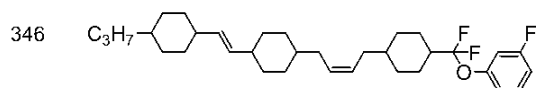
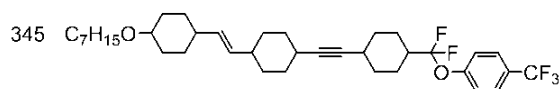
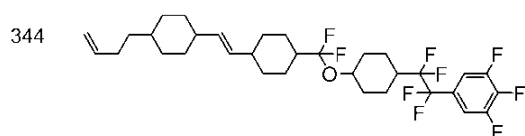
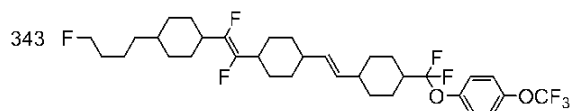
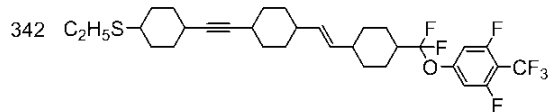
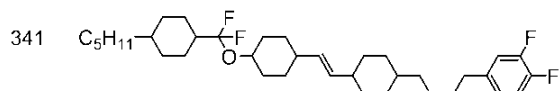
10

20

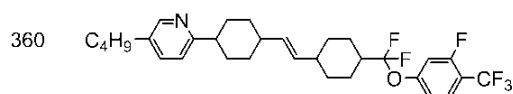
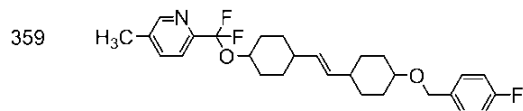
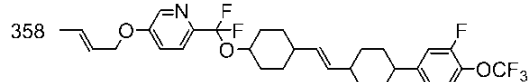
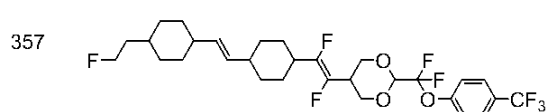
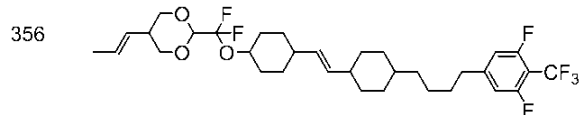
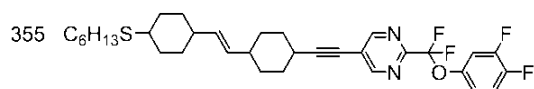
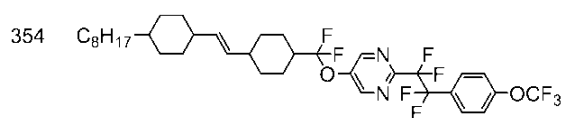
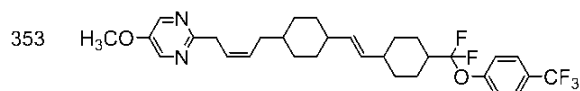
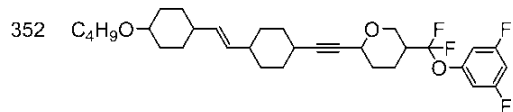
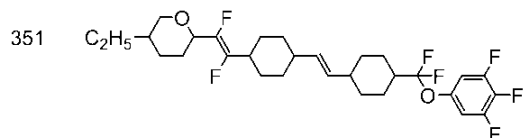
30

40

No.



No.



10

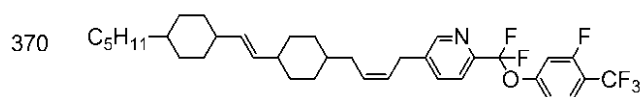
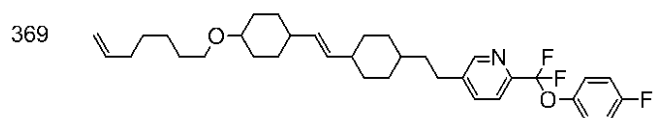
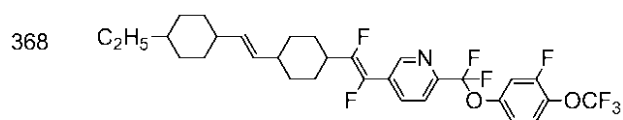
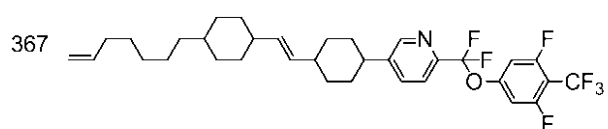
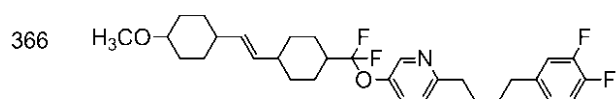
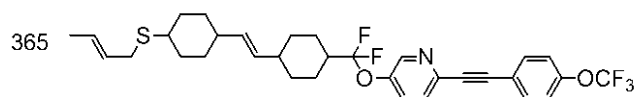
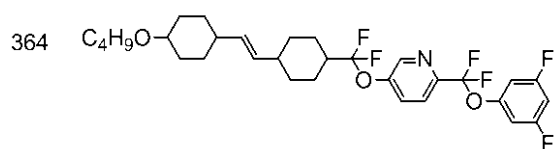
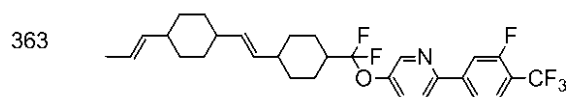
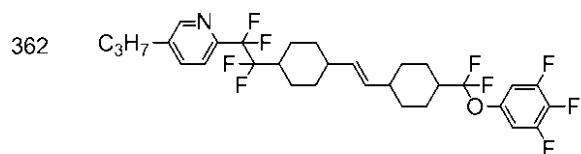
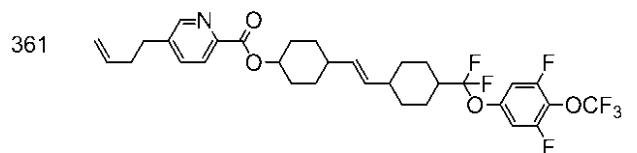
20

30

40

【 0 2 1 9 】

No.



【 0 2 2 0 】

10

20

30

40

50

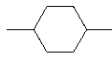
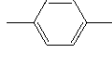
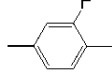
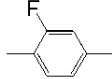
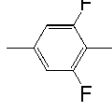
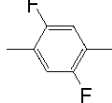
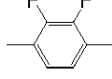
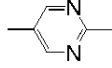
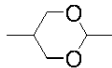
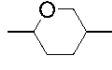
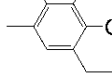
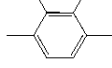
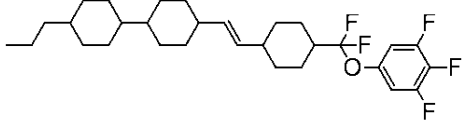
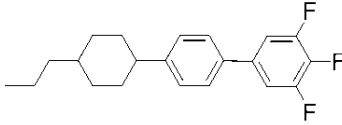
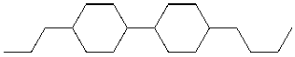
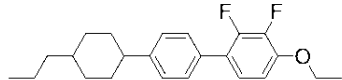
2. 組成物の実施例

実施例により本発明の組成物を詳細に説明する。本発明は、使用例 1 の組成物と使用例 2 の組成物との混合物を含む。本発明は、使用例の組成物の少なくとも 2 つを混合した混合物をも含む。使用例における化合物は、下記の表 3 の定義に基づいて記号により表した。表 3 において、1, 4-シクロヘキシレンに関する立体配置はトランスである。使用例において記号の後にあるかっこ内の番号は、化合物が属する化学式を表す。(一)の記号はその他の液晶性化合物を意味する。液晶性化合物の割合(百分率)は、液晶組成物の重量に基づいた重量百分率(重量%)である。最後に、組成物の物性値をまとめた。物性は、先に記載した方法にしたがって測定し、測定値を(外挿することなく)そのまま記載した。

【0 2 2 1】

表3. 記号を用いた化合物の表記法

R-(A₁)-Z₁-.....-Z_n-(A_n)-R'

1) 左末端基 R-	記号	4) 環構造 -A _n -	記号
C _n H _{2n+1} -	n-		H
C _n H _{2n+1} O-	nO-		B
C _m H _{2m+1} OC _n H _{2n} -	mOn-		B(F)
CH ₂ =CH-	V-		B(2F)
C _n H _{2n+1} -CH=CH-	nV-		B(F,F)
CH ₂ =CH-C _n H _{2n} -	Vn-		B(2F,5F)
C _m H _{2m+1} -CH=CH-C _n H _{2n} -	mVn-		B(2F,3F)
CF ₂ =CH-	VFF-		Py
CF ₂ =CH-C _n H _{2n} -	VFFn-		G
2) 右末端基 -R'	記号		Dh
-C _n H _{2n+1}	-n		Cro
-OC _n H _{2n+1}	-On		B(2F,3CL)
-COOCH ₃	-EMe		
-CH=CH ₂	-V		
-CH=CH-C _n H _{2n+1}	-Vn		
-C _n H _{2n} -CH=CH ₂	-nV		
-C _m H _{2m} -CH=CH-C _n H _{2n+1}	-mVn		
-CH=CF ₂	-VFF		
-F	-F		
-Cl	-CL		
-OCF ₃	-OCF3		
-OCF ₂ H	-OCF2H		
-CF ₃	-CF3		
-OCH=CH-CF ₃	-OVCF3		
-C≡N	-C		
3) 結合基 -Z _n -	記号		
-C _n H _{2n} -	n		
-COO-	E		
-CH=CH-	V		
-CH ₂ O-	1O		
-OCH ₂ -	O1		
-CF ₂ O-	X		
-C≡C-	T		
5) 表記例			
例1 3-HHVHXB(F,F)-F		例2 3-HBB(F,F)-F	
			
例3 3-HH-4		例4 3-HBB(2F,3F)-O2	
			

【 0 2 2 2 】

[使用例 1]

3-HVHXB(F,F)-F

(No. 3)

10% 50

3-HB-O 2	(2-5)	8 %	
5-HB-CL	(5-2)	9 %	
3-HBB (F, F) - F	(6-24)	7 %	
3-PyB (F) - F	(5-15)	10 %	
5-PyB (F) - F	(5-15)	10 %	
3-PyBB-F	(6-80)	10 %	
4-PyBB-F	(6-80)	10 %	
5-PyBB-F	(6-80)	10 %	
5-HBB (F) B-2	(4-5)	9 %	
5-HBB (F) B-3	(4-5)	7 %	10
NI = 98.1 °C ; η = 39.6 mPa · s ; Δn = 0.184 ; $\Delta \epsilon$ = 8.8.			
【0223】			
[使用例2]			
3-HVHXB (F) - CF3	(No. 5)	9 %	
2-HB-C	(8-1)	5 %	
3-HB-C	(8-1)	12 %	
3-HB-O 2	(2-5)	13 %	
2-BTB-1	(2-10)	3 %	
3-HHB-F	(6-1)	4 %	
3-HHB-1	(3-1)	7 %	20
3-HHB-O 1	(3-1)	5 %	
3-HHB-3	(3-1)	12 %	
3-HHEB-F	(6-10)	4 %	
5-HHEB-F	(6-10)	4 %	
2-HHB (F) - F	(6-2)	5 %	
3-HHB (F) - F	(6-2)	6 %	
5-HHB (F) - F	(6-2)	5 %	
3-HHB (F, F) - F	(6-3)	6 %	
NI = 99.6 °C ; η = 20.6 mPa · s ; Δn = 0.100 ; $\Delta \epsilon$ = 5.7.			
【0224】			30
[使用例3]			
3-HHVHXB (F, F) - F	(No. 23)	10 %	
7-HB (F, F) - F	(5-4)	3 %	
3-HB-O 2	(2-5)	7 %	
2-HHB (F) - F	(6-2)	9 %	
3-HHB (F) - F	(6-2)	8 %	
5-HHB (F) - F	(6-2)	9 %	
2-HBB (F) - F	(6-23)	8 %	
3-HBB (F) - F	(6-23)	9 %	
5-HBB (F) - F	(6-23)	15 %	40
2-HBB-F	(6-22)	4 %	
3-HBB-F	(6-22)	3 %	
5-HBB-F	(6-22)	3 %	
3-HBB (F, F) - F	(6-24)	4 %	
5-HBB (F, F) - F	(6-24)	8 %	
NI = 97.3 °C ; η = 26.5 mPa · s ; Δn = 0.114 ; $\Delta \epsilon$ = 6.2.			
【0225】			
[使用例4]			
3-HHVHXB (F, F) - CF3	(No. 26)	5 %	
5-HB-CL	(5-2)	14 %	50

3-HB-O 2	(2-5)	15%	
3-HHB-F	(6-1)	4%	
3-HHB-CL	(6-1)	3%	
4-HHB-CL	(6-1)	4%	
3-HHB(F)-F	(6-2)	10%	
4-HHB(F)-F	(6-2)	9%	
5-HHB(F)-F	(6-2)	8%	
7-HHB(F)-F	(6-2)	8%	
5-HBB(F)-F	(6-23)	3%	
1O1-HBBH-5	(4-1)	3%	10
3-HHBB(F, F)-F	(7-6)	2%	
4-HHBB(F, F)-F	(7-6)	3%	
5-HHBB(F, F)-F	(7-6)	3%	
3-HH2BB(F, F)-F	(7-15)	3%	
4-HH2BB(F, F)-F	(7-15)	3%	
NI = 113.7°C; $\eta = 21.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta n = 0.098$; $\Delta \varepsilon = 4.7$.			

【0226】

[使用例5]

3-HVHHXB(F, F)-F	(No. 223)	10%	
3-HHB(F, F)-F	(6-3)	9%	20
3-H2HB(F, F)-F	(6-15)	8%	
4-H2HB(F, F)-F	(6-15)	8%	
5-H2HB(F, F)-F	(6-15)	8%	
3-HBB(F, F)-F	(6-24)	17%	
5-HBB(F, F)-F	(6-24)	16%	
3-H2BB(F, F)-F	(6-27)	10%	
5-HHBB(F, F)-F	(7-6)	3%	
5-HHEBB-F	(7-17)	2%	
3-HH2BB(F, F)-F	(7-15)	3%	
1O1-HBBH-4	(4-1)	3%	30
1O1-HBBH-5	(4-1)	3%	

NI = 108.1°C; $\eta = 36.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta n = 0.113$; $\Delta \varepsilon = 9.2$.

上記組成物に化合物(Op-05)を0.25重量%の割合で添加したときのらせんピッチは65.4 μm であった。

【0227】

[使用例6]

3-BHVHXB(F, F)-F	(No. 43)	5%	
5-HB-F	(5-2)	12%	
6-HB-F	(5-2)	9%	
7-HB-F	(5-2)	7%	40
2-HHB-OCF3	(6-1)	6%	
3-HHB-OCF3	(6-1)	7%	
4-HHB-OCF3	(6-1)	7%	
5-HHB-OCF3	(6-1)	5%	
3-HH2B-OCF3	(6-4)	4%	
5-HH2B-OCF3	(6-4)	3%	
3-HHB(F, F)-OCF2H	(6-3)	4%	
3-HHB(F, F)-OCF3	(6-3)	4%	
3-HH2B(F)-F	(6-5)	3%	
3-HBB(F)-F	(6-23)	10%	50

5-HBB (F) - F	(6-23)	8%	
5-HBBH-3	(4-1)	3%	
3-HB (F) BH-3	(4-2)	3%	
【0228】			
[使用例7]			
3-HVHXHB (F, F) - F	(No. 183)	4%	
5-HB-CL	(5-2)	11%	
3-HB-O2	(2-5)	8%	
3-HHB-1	(3-1)	5%	
3-HHB (F, F) - F	(6-3)	8%	10
3-HBB (F, F) - F	(6-24)	19%	
5-HBB (F, F) - F	(6-24)	15%	
3-HHEB (F, F) - F	(6-12)	8%	
4-HHEB (F, F) - F	(6-12)	3%	
5-HHEB (F, F) - F	(6-12)	3%	
2-HBEB (F, F) - F	(6-39)	3%	
3-HBEB (F, F) - F	(6-39)	3%	
5-HBEB (F, F) - F	(6-39)	4%	
3-HHBB (F, F) - F	(7-6)	6%	
【0229】			20
[使用例8]			
3-HVHB (F, F) XB (F, F) - F	(No. 253)	3%	
3-HB-CL	(5-2)	6%	
5-HB-CL	(5-2)	4%	
3-HHB-OCF3	(6-1)	5%	
3-H2HB-OCF3	(6-13)	5%	
5-H4HB-OCF3	(6-19)	14%	
V-HHB (F) - F	(6-2)	5%	
3-HHB (F) - F	(6-2)	4%	
5-HHB (F) - F	(6-2)	5%	30
3-H4HB (F, F) - CF3	(6-21)	8%	
5-H4HB (F, F) - CF3	(6-21)	10%	
5-H2HB (F, F) - F	(6-15)	5%	
5-H4HB (F, F) - F	(6-21)	6%	
2-H2BB (F) - F	(6-26)	5%	
3-H2BB (F) - F	(6-26)	10%	
3-HBEB (F, F) - F	(6-39)	5%	
【0230】			
[使用例9]			
3-HHVHXB (F, F) - F	(No. 23)	8%	40
5-HB-CL	(5-2)	17%	
7-HB (F, F) - F	(5-4)	3%	
3-HB-O2	(2-5)	12%	
5-HB-O2	(2-5)	9%	
7-HB-1	(2-5)	5%	
3-HHB-1	(3-1)	8%	
3-HHB-O1	(3-1)	4%	
2-HHB (F) - F	(6-2)	7%	
3-HHB (F) - F	(6-2)	7%	
5-HHB (F) - F	(6-2)	7%	50

3-HHB (F, F) - F (6-3) 5 %
 3-H2HB (F, F) - F (6-15) 4 %
 4-H2HB (F, F) - F (6-15) 4 %
 NI = 75. 1 °C ; $\eta = 17.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta n = 0.080$; $\Delta \varepsilon = 4.0$.

【0231】

[使用例10]

3-HVHHXB (F, F) - F	(No. 223)	10 %	10
5-HB-CL	(5-2)	3 %	
7-HB (F) - F	(5-3)	6 %	
3-HB-O2	(2-5)	15 %	
5-HB-O2	(2-5)	14 %	
3-HHEB-F	(6-10)	8 %	
5-HHEB-F	(6-10)	7 %	
3-HHEB (F, F) - F	(6-39)	8 %	
4-HHEB (F, F) - F	(6-39)	5 %	
4-HGB (F, F) - F	(6-103)	5 %	
5-HGB (F, F) - F	(6-103)	5 %	20
2-H2GB (F, F) - F	(6-106)	4 %	
3-H2GB (F, F) - F	(6-106)	5 %	
5-HHB (F, F) - F	(6-109)	5 %	

NI = 79. 9 °C ; $\eta = 19.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta n = 0.074$; $\Delta \varepsilon = 6.8$.

【0232】

[使用例11]

3-HHVHXB (F, F) - F	(No. 23)	9 %	30
3-HB-O1	(2-5)	15 %	
3-HH-4	(2-1)	5 %	
3-HB (2F, 3F) - O2	(9-1)	10 %	
5-HB (2F, 3F) - O2	(9-1)	12 %	
2-HHB (2F, 3F) - 1	(10-1)	11 %	
3-HHB (2F, 3F) - 1	(10-1)	9 %	
3-HHB (2F, 3F) - O2	(10-1)	11 %	
5-HHB (2F, 3F) - O2	(10-1)	12 %	
3-HHB-1	(3-1)	6 %	

NI = 95. 2 °C ; $\eta = 36.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta n = 0.091$; $\Delta \varepsilon = -3.0$.

【0233】

[使用例12]

3-HHVHXB (F, F) - CF3	(No. 26)	4 %	40
2-HH-5	(2-1)	3 %	
3-HH-4	(2-1)	14 %	
3-HH-5	(2-1)	4 %	
3-HB-O2	(2-5)	12 %	
3-H2B (2F, 3F) - O2	(9-4)	15 %	
5-H2B (2F, 3F) - O2	(9-4)	15 %	
3-HHB (2F, 3CL) - O2	(10-12)	4 %	
2-HBB (2F, 3F) - O2	(10-7)	3 %	
3-HBB (2F, 3F) - O2	(10-7)	8 %	
5-HBB (2F, 3F) - O2	(10-7)	8 %	50
3-HHB-1	(3-1)	3 %	
3-HHB-3	(3-1)	4 %	
3-HHB-O1	(3-1)	3 %	

NI = 78. 0 °C ; $\eta = 20.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta n = 0.092$; $\Delta \varepsilon = -3.9$.

【0234】

[使用例13]

3-HVHHXB (F, F) - F	(No. 223)	7 %	
2-HH-3	(2-1)	21 %	
3-HH-4	(2-1)	9 %	
1-BB-3	(2-8)	9 %	
3-HB-O2	(2-5)	2 %	
3-BB (2F, 3F) - O2	(9-3)	9 %	
5-BB (2F, 3F) - O2	(9-3)	6 %	10
2-HH1OB (2F, 3F) - O2	(10-5)	11 %	
3-HH1OB (2F, 3F) - O2	(10-5)	18 %	
3-HHB-1	(3-1)	3 %	
3-HHB-O1	(3-1)	3 %	
5-B (F) BB-2	(3-8)	2 %	

NI = 78. 2 °C ; $\eta = 16.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta n = 0.097$; $\Delta \varepsilon = -2.8$.

【0235】

[使用例14]

3-BHVHHXB (F, F) - F	(No. 43)	5 %	
2-HH-3	(2-1)	16 %	20
7-HB-1	(2-5)	9 %	
5-HB-O2	(2-5)	8 %	
3-HB (2F, 3F) - O2	(9-1)	17 %	
5-HB (2F, 3F) - O2	(9-1)	16 %	
3-HHB (2F, 3CL) - O2	(10-12)	3 %	
4-HHB (2F, 3CL) - O2	(10-12)	3 %	
5-HHB (2F, 3CL) - O2	(10-12)	2 %	
3-HH1OCro (7F, 8F) - 5	(13-6)	4 %	
5-HBB (F) B-2	(4-5)	9 %	
5-HBB (F) B-3	(4-5)	8 %	30

【0236】

[使用例15]

3-HVHXHB (F, F) - F	(No. 183)	5 %	
1-BB-3	(2-8)	9 %	
3-HH-V	(2-1)	27 %	
3-BB (2F, 3F) - O2	(9-3)	12 %	
2-HH1OB (2F, 3F) - O2	(10-5)	20 %	
3-HH1OB (2F, 3F) - O2	(10-5)	14 %	
3-HHB-1	(3-1)	8 %	
5-B (F) BB-2	(3-8)	5 %	40

【0237】

[使用例16]

3-HVHB (F, F) XB (F, F) - F	(No. 253)	4 %	
2-HH-3	(2-1)	6 %	
3-HH-V1	(2-1)	10 %	
1V2-HH-1	(2-1)	8 %	
1V2-HH-3	(2-1)	7 %	
3-BB (2F, 3F) - O2	(9-3)	8 %	
5-BB (2F, 3F) - O2	(9-3)	4 %	
3-H1OB (2F, 3F) - O2	(9-5)	7 %	50

2-HH1OB (2F, 3F) - O2	(10-5)	8%
3-HH1OB (2F, 3F) - O2	(10-5)	18%
3-HDhB (2F, 3F) - O2	(10-3)	7%
3-HHB-1	(3-1)	3%
2-BB (2F, 3F) B-3	(11-1)	10%

【0238】

[使用例17]

3-HVHXB (F, F) - F	(No. 3)	8%
3-HHVHXB (F, F) - CF3	(No. 26)	5%
1V2-BEB (F, F) - C	(8-15)	4%
3-HB-C	(8-1)	15%
2-BTB-1	(2-10)	10%
3-HB-O2	(2-5)	15%
5-HB-O2	(2-5)	13%
3-HHB-1	(3-1)	5%
VFF-HHB-1	(3-1)	7%
VFF2-HHB-1	(3-1)	9%
3-H2BTB-2	(3-17)	3%
3-H2BTB-3	(3-17)	3%
3-H2BTB-4	(3-17)	3%

10

20

NI = 80.2°C; $\eta = 15.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta n = 0.129$; $\Delta \varepsilon = 7.0$.

【産業上の利用可能性】

【0239】

本発明の液晶性化合物は、優れた物性を有する。この化合物を含有する液晶組成物は、パソコン、テレビなどに用いる液晶表示素子に広く利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 0 2 F	1/13	(2006.01)	C 0 9 K	19/54	B
			C 0 9 K	19/54	C
			G 0 2 F	1/13	5 0 0

審査官 奥谷 暢子

(56)参考文献 特開平10-204016 (JP, A)
国際公開第96/011897 (WO, A1)
国際公開第2009/034867 (WO, A1)
国際公開第97/036847 (WO, A1)
国際公開第99/035118 (WO, A1)
国際公開第98/035924 (WO, A1)
国際公開第98/032722 (WO, A1)
特開平10-139778 (JP, A)
国際公開第98/017664 (WO, A1)
国際公開第97/035822 (WO, A1)
特開2006-328399 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 43/225
C 0 9 K 19/10
C 0 9 K 19/14
C 0 9 K 19/30
C 0 9 K 19/54
G 0 2 F 1/13
CAplus/REGISTRY (STN)