

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5374904号
(P5374904)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 43/225 (2006.01)
 C O 9 K 19/30 (2006.01)
 C O 9 K 19/12 (2006.01)
 C O 9 K 19/20 (2006.01)
 C O 9 K 19/32 (2006.01)

C O 7 C 43/225 C S P C
 C O 9 K 19/30
 C O 9 K 19/12
 C O 9 K 19/20
 C O 9 K 19/32

請求項の数 24 (全 92 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-96799 (P2008-96799)
 (22) 出願日 平成20年4月3日 (2008.4.3)
 (65) 公開番号 特開2008-273957 (P2008-273957A)
 (43) 公開日 平成20年11月13日 (2008.11.13)
 審査請求日 平成22年11月4日 (2010.11.4)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-100437 (P2007-100437)
 (32) 優先日 平成19年4月6日 (2007.4.6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (72) 発明者 山下 淳一
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
 石油化学株式会社 五井研究所内

審査官 前田 憲彦

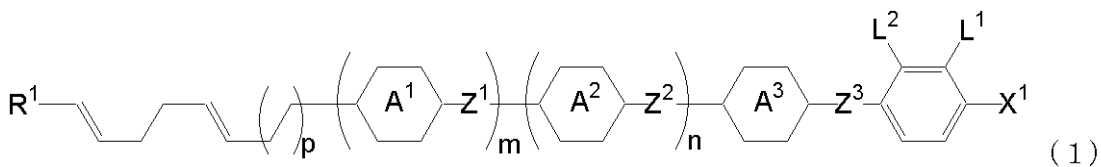
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカジエニル基を有する化合物およびこれを用いた液晶組成物

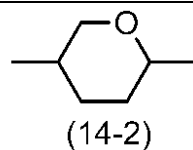
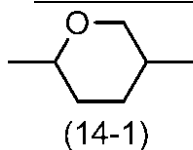
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表される化合物。



[式中、 R^1 は水素または炭素数1のアルキルであり；
 環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、環(1,4-1)、または環(1,4-2)であり、；



Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-\text{OCH}_2-$ であり；

Z^3 が単結合である場合は、環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 のうち少なくとも1つは、1,

10

20

4-フェニレンであり；

L^1 および L^2 は独立して、フッ素または塩素であり；

X^1 は炭素数 1～10 のアルキル、炭素数 1～10 のアルコキシ、炭素数 2～10 のアルケニルまたは炭素数 2～10 のアルケニルオキシであり；

m 、 n は独立に 0 または 1 であり、 p は 0 または 1 である。]

【請求項 2】

環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 が独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、環 (1 4-1)、または環 (1 4-2) であり、環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 のうち少なくとも 1 つは 1, 4-フェニレンであり；

Z^1 、 Z^2 および Z^3 がいずれも単結合である、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 3】

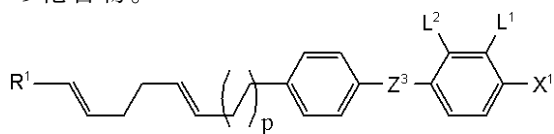
L^1 および L^2 がいずれもフッ素である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

L^1 および L^2 の一方が塩素であり、他方がフッ素である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

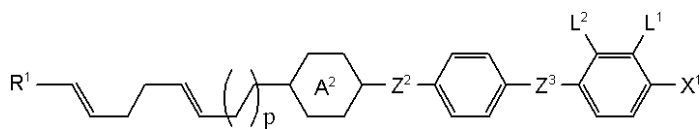
【請求項 5】

式 (1-a)、(1-b) および (1-c) のいずれか 1 つで表される請求項 1 に記載の化合物。

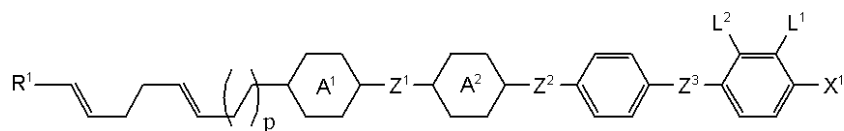


(1-a)

20



(1-b)



(1-c)

30

[式中、 R^1 は水素であり；

環 A^1 および環 A^2 は独立して、1, 4-フェニレンまたは 1, 4-シクロヘキシレンであり；

Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、または $-OCH_2-$ であり；

L^1 および L^2 は独立して、フッ素または塩素であり；

X^1 は炭素数 1～10 のアルキル、炭素数 1～10 のアルコキシ、炭素数 2～10 のアルケニル、または炭素数 2～10 のアルケニルオキシであり；

40

p は 0 または 1 である。]

【請求項 6】

Z^1 、 Z^2 および Z^3 がいずれも単結合である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 7】

L^1 および L^2 がいずれもフッ素である、請求項 5 または 6 に記載の化合物。

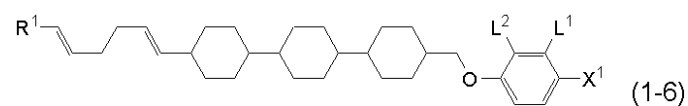
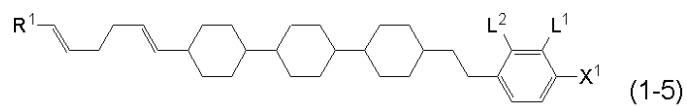
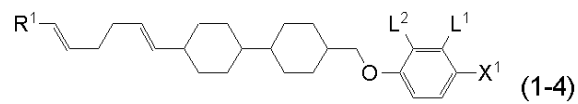
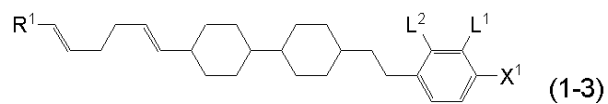
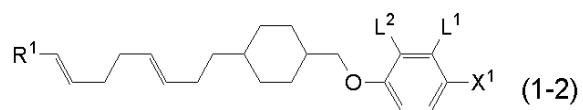
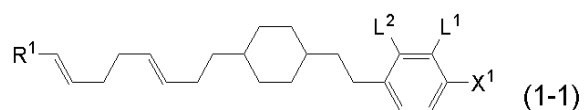
【請求項 8】

L^1 および L^2 の一方が塩素であり、他方がフッ素である、請求項 5 または 6 に記載の化合物。

【請求項 9】

式 (1-1)～(1-6) のいずれか 1 つの式で表される請求項 1 に記載の化合物。

50



10

〔式中、R¹ は水素であり；

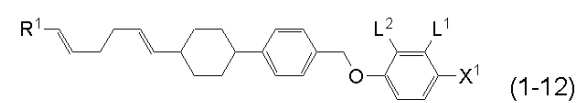
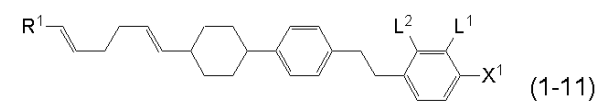
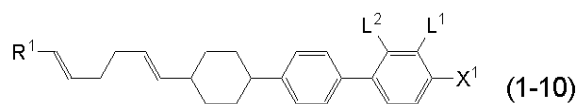
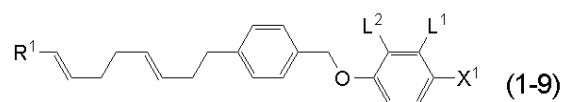
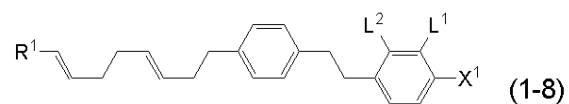
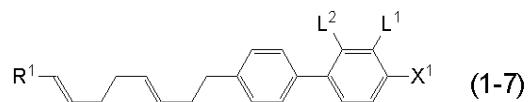
L¹ および L² は独立して、フッ素または塩素であり；

X¹ は炭素数 1 ～ 5 のアルコキシまたは炭素数 2 ～ 5 のアルケニルオキシである。〕

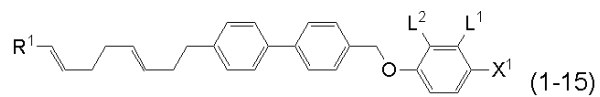
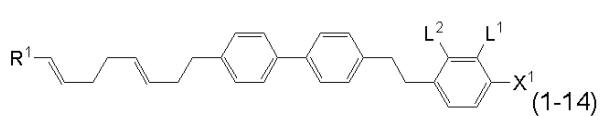
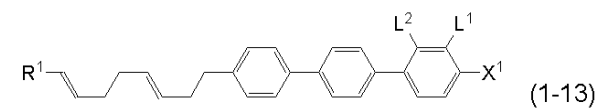
【請求項 10】

20

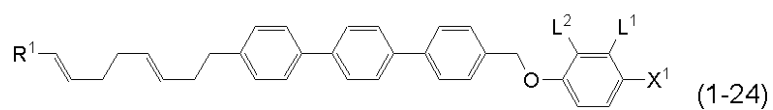
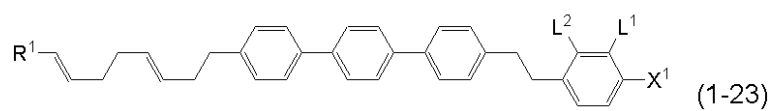
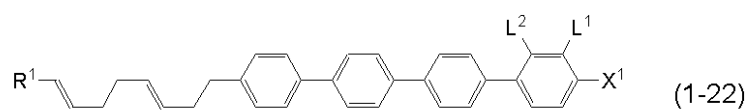
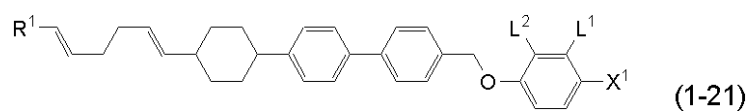
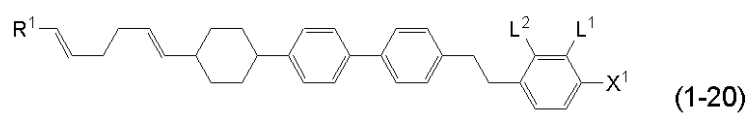
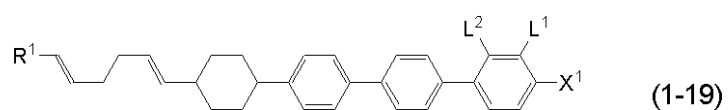
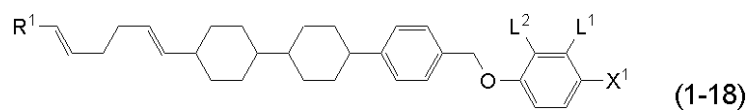
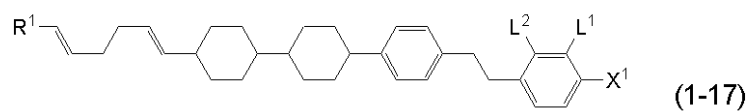
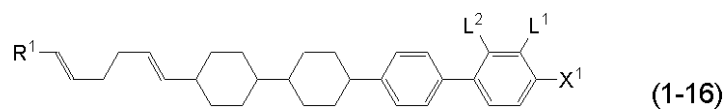
式 (1-7) ～ (1-24) のいずれか 1 つの式で表される請求項 5 に記載の化合物。



30



40



[式中、R¹ は水素であり；
L¹ および L² は独立して、フッ素または塩素であり；
X¹ は炭素数 1 ～ 5 のアルコキシまたは炭素数 2 ～ 5 のアルケニルオキシである。]

【請求項 11】

式 (1-25) ～ (1-28) のいずれか 1 つの式で表される請求項 1 に記載の化合物

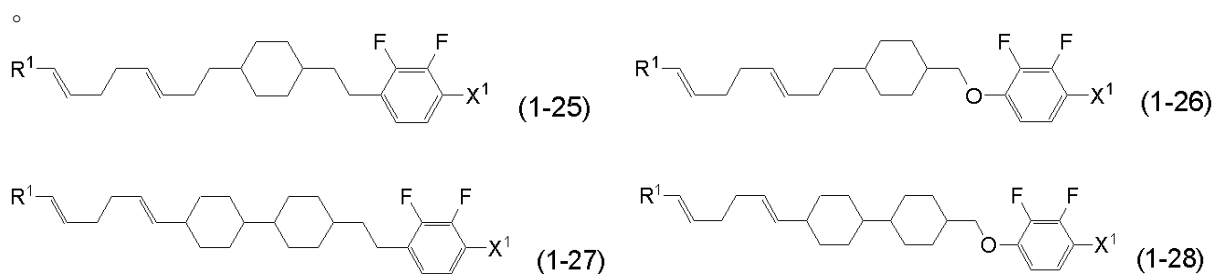
10

20

30

40

50

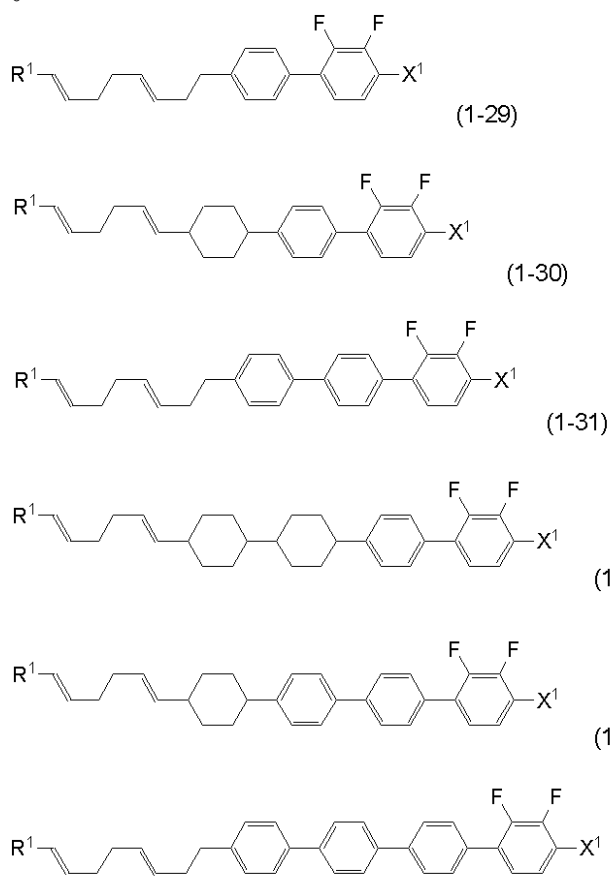


[式中、R¹ は水素であり；
X¹ は炭素数 1 ～ 5 のアルコキシまたは炭素数 2 ～ 5 のアルケニルオキシである。]

10

【請求項 1 2】

式 (1-29) ～ (1-34) のいずれか 1 つの式で表される請求項 5 に記載の化合物



20

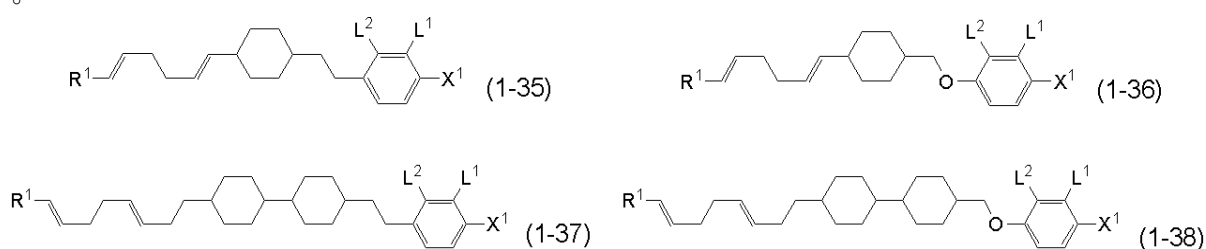
30

[式中、R¹ は水素であり；
X¹ は炭素数 1 ～ 5 のアルコキシまたは炭素数 2 ～ 5 のアルケニルオキシである。]

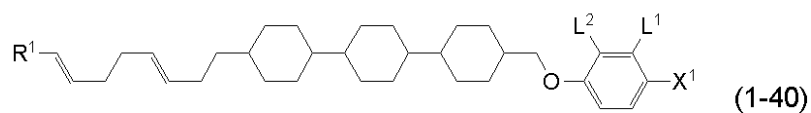
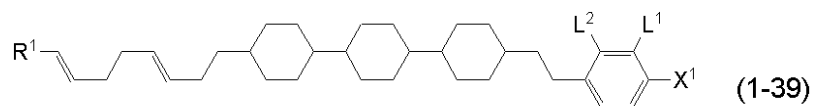
40

【請求項 1 3】

式 (1-35) ～ (1-40) のいずれか 1 つの式で表される請求項 1 に記載の化合物



50



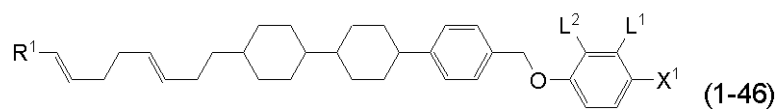
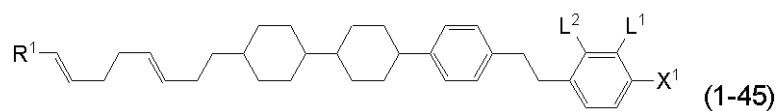
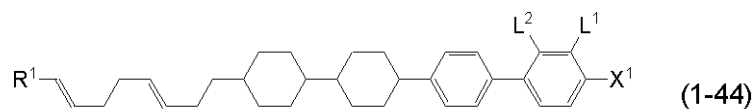
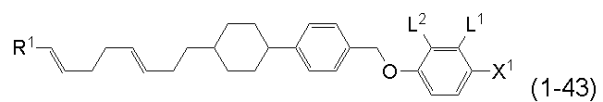
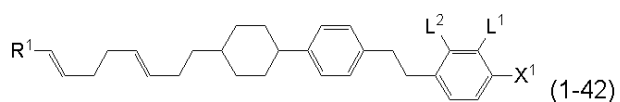
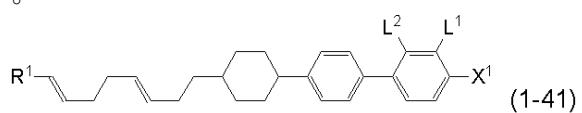
[式中、R¹ は水素であり；

L¹ および L² は独立して、フッ素または塩素であり；

X¹ は炭素数 1～5 のアルコキシまたは炭素数 2～5 のアルケニルオキシである。]

【請求項 14】

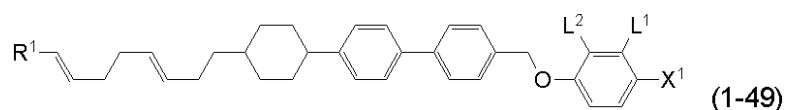
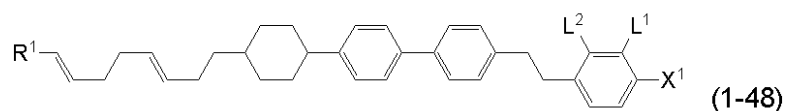
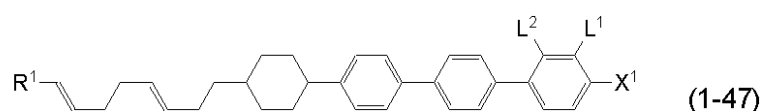
式 (1-41)～(1-49) のいずれか 1 つの式で表される請求項 5 に記載の化合物



10

20

30



10

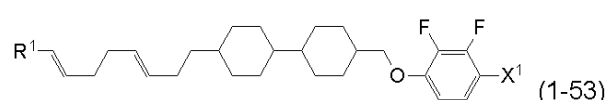
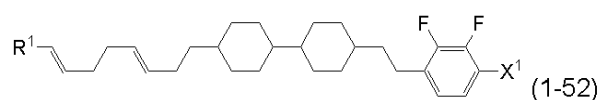
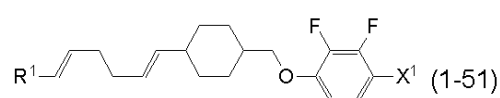
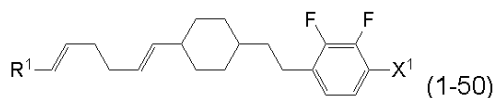
[式中、R¹は水素であり；

L¹およびL²は独立して、フッ素または塩素であり；

X¹は炭素数1～5のアルコキシまたは炭素数2～5のアルケニルオキシである。]

【請求項15】

式(1-50)～(1-53)のいずれか1つの式で表される請求項1に記載の化合物 20

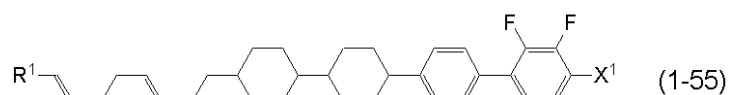
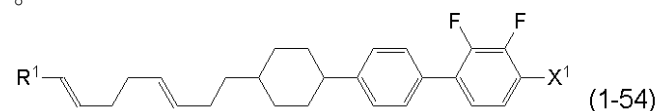


[式中、R¹は水素であり；

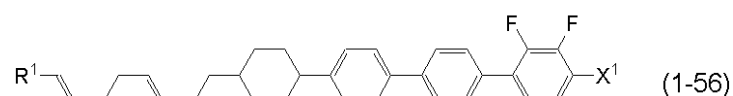
X¹は炭素数1～5のアルコキシまたは炭素数2～5のアルケニルオキシである。]

【請求項16】

式(1-54)～(1-56)のいずれか1つの式で表される請求項5に記載の化合物 30



40



[式中、R¹は水素であり；

X¹は炭素数1～5のアルコキシまたは炭素数2～5のアルケニルオキシである。]

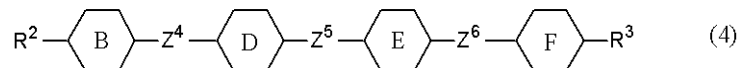
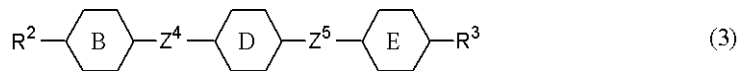
【請求項17】

請求項1～16のいずれか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有することを特徴 50

とする、2成分以上からなる液晶組成物。

【請求項18】

請求項1～16のいずれか1項に記載される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなる第一成分、および式(2)、(3)および(4)で表される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなる第二成分とを含有する誘電率異方性が負である液晶組成物。



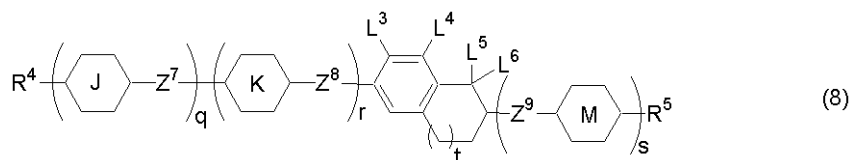
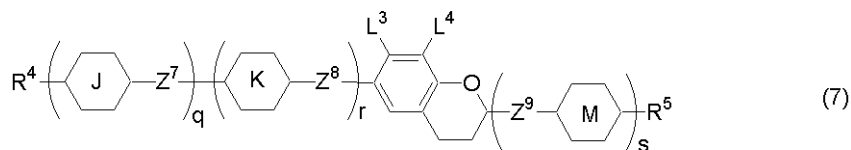
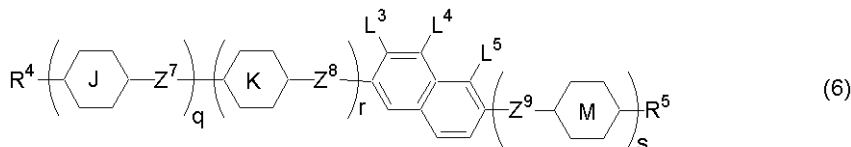
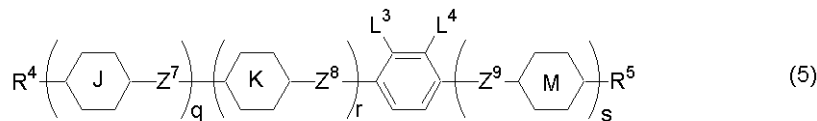
[式中、 R^2 および R^3 は独立して、炭素数1～10のアルキルであり、アルキルにおいて、相隣接しない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、相隣接しない $-(\text{CH}_2)_2-$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられていてもよく、水素はフッ素で置き換えられていてもよく；

環B、環D、環Eおよび環Fは独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン、または環上の1つの水素がハロゲンで置き換えられていてもよい1,4-フェニレンであるが、これら6員環中の $-(\text{CH}_2)-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、また $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ で置き換えられていてもよく；

Z^4 、 Z^5 および Z^6 は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ である。]

【請求項19】

式(5)、(6)、(7)および(8)で表される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなる第三成分を含有する請求項17または18に記載の誘電率異方性値が負である液晶組成物。



[式中、 R^4 および R^5 は独立して、水素、炭素数1～10のアルキル、または炭素数2

10

20

30

40

50

～10のアルケニルであり、アルキルにおいて、相隣接しない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、水素はフッ素で置き換えられていてもよく；

環J、環Kおよび環Mは独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、または環上の1つまたは2つの水素がハロゲンで置き換えられていてもよい1, 4-フェニレンであり、これら6員環中の $-(\text{CH}_2)-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、また $-\text{CH}=\text{N}-$ は $-\text{N}=\text{C}-$ で置き換えられていてもよく；

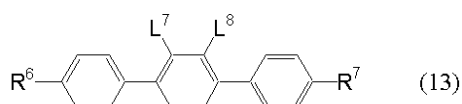
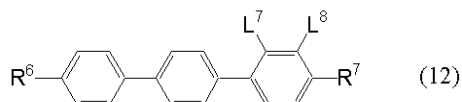
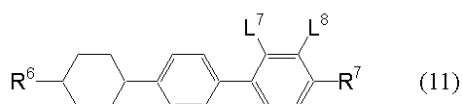
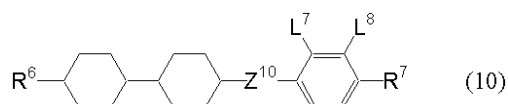
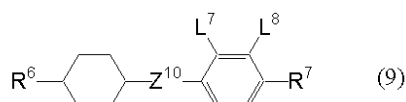
Z^7 、 Z^8 および Z^9 は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり；

L^3 、 L^4 、 L^5 および L^6 は独立して、フッ素または塩素であり；

q 、 r および s は、独立して0、1、または2であるが、 $q+r+s$ は1、2または3であり、 t は0、1または2である。]

【請求項20】

第三成分が、式(9)、(10)、(11)、(12)および(13)で表される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなることを特徴とする請求項17または18に記載の液晶組成物。



[式中、 R^6 は、炭素数1～8の直鎖アルキル、または炭素数2～8の直鎖アルケニルであり；

R^7 は、炭素数1～8の直鎖アルキル、炭素数2～8の直鎖アルケニル、または炭素数1～7のアルコキシであり；

Z^{10} は、単結合または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり；

L^7 および L^8 は、いずれもフッ素であるか、または一方がフッ素で他方が塩素である。]

【請求項21】

液晶組成物の全重量に基づいて、第一成分の含有割合が5～80重量%であり、第二成分の含有割合が10～80重量%であり、第三成分の含有割合が10～80重量%であり、誘電率異方性値が負である請求項19または20に記載の液晶組成物。

【請求項22】

少なくとも1つの光学活性化合物をさらに含有し、誘電率異方性値が負である請求項17～21のいずれか1項に記載の液晶組成物。

【請求項 2 3】

少なくとも 1 つの酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を含み、誘電率異方性値が負である請求項 1 7 ～ 2 2 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

【請求項 2 4】

請求項 1 7 ～ 2 3 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】

【0 0 0 1】

本発明は液晶表示素子用の材料として有用な新規液晶性化合物およびこの化合物を含有する液晶組成物に関する。詳しくは低い粘性、他の液晶性化合物との良好な相溶性を持ち、加えて適切な大きさの屈折率異方性値および誘電率異方性値を有し、液晶表示素子に使用した場合には急峻な電気光学特性を得ることができる新規液晶性化合物およびこの化合物を含有する液晶組成物ならびにこの液晶組成物を含有する液晶表示素子に関する。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

液晶表示素子において、液晶の動作モードに基づいた分類は、P C (phase change)、T N (twisted nematic)、S T N (super twisted nematic)、B T N (Bistable twisted nematic)、E C B (electrically controlled birefringence)、O C B (optically compensated bend)、I P S (in-plane switching)、V A (vertical alignment) などである。素子の駆動方式に基づいた分類は、P M (passive matrix) と A M (active matrix) である。P M (passive matrix) はスタティック (static) とマルチプレックス (multiplex) などに分類され、A M は T F T (thin film transistor)、M I M (metal insulator metal) などに分類される。

20

【0 0 0 3】

これら動作モードの中でも E C B モード、I P S モード、V A モードなどは、液晶分子の垂直配向性を利用した動作モードであり、特に I P S モードおよび V A モードは、T N モード、S T N モード等の従来の表示モードの欠点である視野角の狭さを改善可能であることが知られている。

【0 0 0 4】

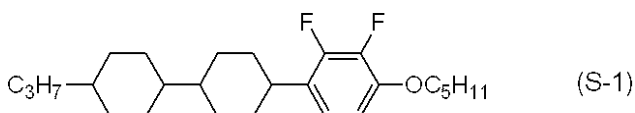
そして、従来からこれら動作モードの液晶表示素子に使用可能な、負の誘電率異方性を有する液晶組成物の成分として、ベンゼン環上の水素がフッ素で置き換えられた液晶性化合物が数多く検討されてきている (例えば、特許文献 1 ～ 5 参照。) 。

30

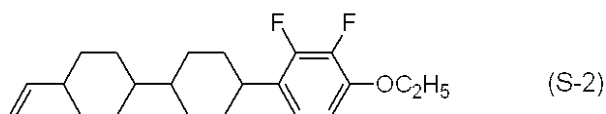
【0 0 0 5】

例えば、特許文献 1 にはベンゼン環上の水素がフッ素で置き換えられた式 (s - 1) で示される化合物が、また、特許文献 2 にはベンゼン環上の水素がフッ素で置き換えられ、アルケニルを有する化合物 (s - 2) が検討されている。

【0 0 0 6】



40



【0 0 0 7】

しかし、式 (s - 1) で示されるベンゼン環上の水素がフッ素で置き換えられた化合物は光学異方性が小さく、式 (s - 2) で示される化合物でも光学異方性は十分に大きくない。

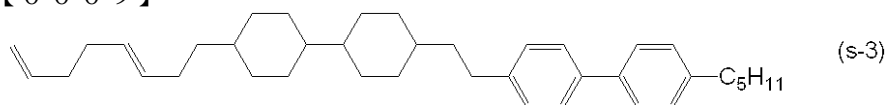
【0 0 0 8】

50

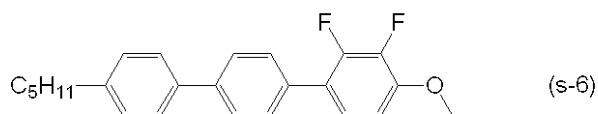
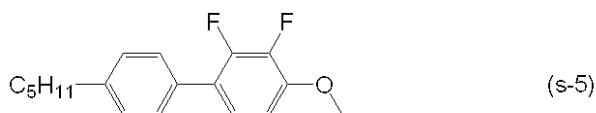
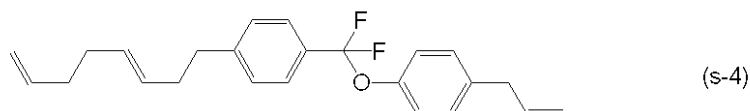
また、アルカジエニル基を側鎖に有する化合物として特許文献 3 に式 (s-3) で示される化合物が、特許文献 4 に式 (s-4) で示される化合物が開示されている。

その他にも、特許文献 5 には式 (s-5) および式 (s-6) で示される側方基がハロゲン等の極性基である化合物が開示されているが、アルカジエニル基とを同時に持つ化合物は開示されていない。

【0009】



10



20

【0010】

そのうえ、式 (s-3) および式 (s-4) で示される化合物はいずれも誘電率異方性値が小さく、これらを含む液晶組成物ではその駆動電圧を下げるできない。さらに、式 (s-3) で示される化合物は粘性が高い上に屈折率異方性値も小さく、式 (s-4) で示される化合物においては安定性が極端に悪い。また、式 (s-5) および式 (s-6) で示される化合物は、弾性定数比 (K_{33}/K_{11}) が小さい、相溶性が充分でない、ネマチック相の上限温度が低い等のさらに改良の求められる点がある。

【0011】

30

【特許文献 1】特開平 02-4725 号公報

【特許文献 2】特開 2000-53602 号公報

【特許文献 3】国際公開第 96/022261 号パンフレット

【特許文献 4】特表 2001-500894 号公報

【特許文献 5】特表 2000-3111048 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、IPS モードおよび VA モード等の動作モードで使用する液晶表示素子であっても、CRT と比較すれば表示素子としてはいまだ問題があり、例えば、応答速度の向上、コントラストの向上、駆動電圧の低下が望まれている

40

【0013】

上述した IPS モード、あるいは VA モードで動作する表示素子は、主として、負の誘電率異方性を有する液晶組成物から構成されているが、上記特性等をさらに向上させるためには、上記液晶組成物に含まれる液晶性化合物が、以下 (1) ~ (8) で示す特性を有することが必要である。すなわち、

(1) 化学的な安定性と物理的な安定性を有すること。

(2) 高い透明点を有すること。透明点は、液晶相一等方相の転移温度である。

(3) 液晶相の低い下限温度を有すること。液晶相は、ネマチック相、スメクチック相などを意味する。

50

(4) 小さな粘度を有すること。

(5) 適切な光学異方性を有すること。

(6) 適切な負の誘電率異方性を有すること。大きな誘電率異方性を有する化合物は、大きな粘度を有することが多い。

(7) 適切な弾性定数 K_{33} および K_{11} (K_{33} : ベンド弾性定数、 K_{11} : スプレッド弾性定数) を有すること、および

(8) 他の液晶性化合物との相溶性に優れること。

【0014】

(1) のように化学的、物理的に安定な液晶性化合物を含む組成物を表示素子に用いると、電圧保持率を大きくすることができる。

10

また、(2)、(3) のように、高い透明点、あるいは液晶相の低い下限温度を有する液晶性化合物を含む組成物ではネマチック相の温度範囲を広げることが可能となり、幅広い温度領域で表示素子として使用することが可能となる。

【0015】

さらに、(4) のように粘度の小さい化合物、(7) のように大きな弾性定数 K_{33} を有する化合物を含む組成物を表示素子として用いると応答速度を向上することができ、(5) のように適切な光学異方性を有する化合物を含む組成物を用いた表示素子の場合、表示素子のコントラストの向上を図ることができる。また、表示素子の設計次第では、光学異方性は小さいものから大きなものまで必要であるが、最近では応答速度を改善するために、セル厚が薄くなる傾向にあり、それに伴い、大きな光学異方性を有する組成物が必要となっている。

20

【0016】

加えて、液晶性化合物が負の大きな誘電率異方性を有する場合には、この化合物を含む液晶組成物のしきい値電圧を低くすることができるので、(6) のように適切な負の誘電率異方性を有する化合物を含む組成物を用いた表示素子の場合には、表示素子の駆動電圧を低くし、消費電力も小さくすることができる。さらに(7) のように適切な弾性定数 K_{33} を有する化合物を含む組成物を表示素子として用いることで表示素子の駆動電圧を調整することができ、消費電力も調整することができる。

【0017】

液晶性化合物は、単一の化合物では発揮することが困難な特性を発現させるために、他の多くの液晶性化合物と混合して調製した組成物として用いることが一般的である。したがって、表示素子に用いる液晶性化合物は、(8) のように、他の液晶性化合物等との相溶性が良好であることが好ましい。また、表示素子は、氷点下を含め幅広い温度領域で使用することもあるので、低い温度領域から良好な相溶性を示す化合物であることが好ましい場合もある。

30

【0018】

本発明の第一の目的は、液晶性化合物に必要な一般的物性、すなわち熱、光などに対する安定性、小さな粘度、適切な大きさの屈折率異方性値、適切な大きさの負の誘電率異方性値、適切な大きさの弾性定数 K_{33} 、 K_{11} および急峻な電気光学特性、ネマチック相の広い温度範囲、および他の液晶性化合物との優れた相溶性を有する液晶性化合物を提供することであり、特にネマチック相の広い温度範囲を有する液晶性化合物を提供することである。

40

【0019】

第二の目的は、この液晶性化合物を含有し、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、および低いしきい値電圧を有する液晶組成物を提供することであり、特にネマチック相の高い上限温度およびネマチック相の低い下限温度を有する液晶組成物を提供することである。

【0020】

第三の目的は、この組成物を含有し、使用できる広い温度範囲、短い応答時間、小さな消費電力、大きなコントラスト、および低い駆動電圧を有する液晶表示素子を提供すること

50

であり、特に、使用できる広い温度範囲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】

【0021】

本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討した結果、分子の一方の末端にアルカジェニル基を、側方基にハロゲン等の極性基を有する化合物が極めて大きな弾性定数比 (K_{33}/K_{11})、非常に低い粘性、高い化学的安定性、広いネマチック相温度範囲、大きな屈折率異方性値および負の誘電率異方性値を持つことを見出した。さらに上記化合物を含有する液晶組成物を用いると、急峻な電気光学特性、短い応答時間、広い動作温度範囲および駆動電力が小さい液晶表示素子を作製できることを見出した。従って、上記化合物は液晶表示素子、特に現在広く利用されている ECB、IPS、VA などの液晶表示素子に好適であることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

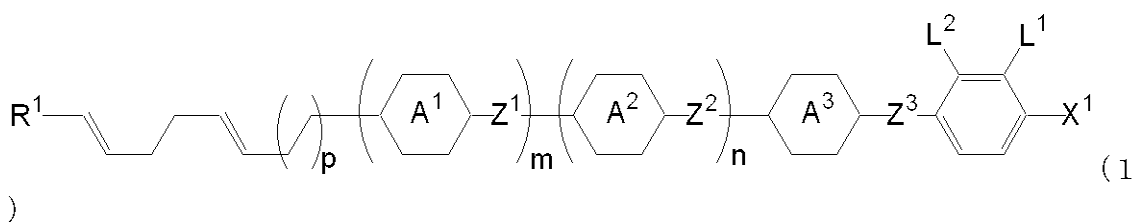
10

【0022】

本発明の要旨は下記の項などのとおりである。

1. 式(1)で表される化合物。

【0023】



20

【0024】

[式中、 R^1 は水素、炭素数 1～5 のアルキル、または炭素数 2～5 のアルケニルであり；

環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 は独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ により置き換えられていてもよく；

Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、または $-OCH_2-$ であり；

30

Z^3 が単結合である場合は、環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 のうち少なくとも 1 つは、1, 4-フェニレンであり；

L^1 および L^2 は独立して、フッ素または塩素であり；

X^1 は炭素数 1～10 のアルキル、炭素数 1～10 のアルコキシ、炭素数 2～10 のアルケニルまたは炭素数 2～10 のアルケニルオキシであり；

m 、 n は独立に 0 または 1 であり、 p は 0、1 または 2 である。]

【0025】

2. 環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ により置き換えられていてもよく、環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 がうち少なくとも 1 つは 1, 4-フェニレンであり；

40

Z^1 、 Z^2 および Z^3 がいずれも単結合である、項 1 に記載の化合物。

【0026】

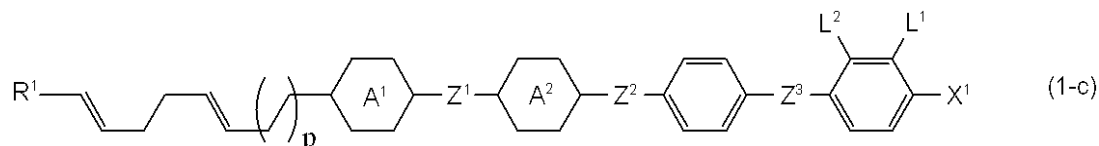
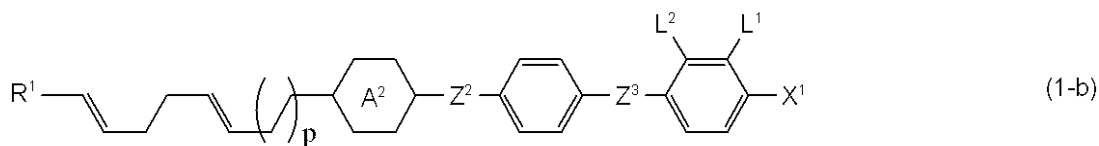
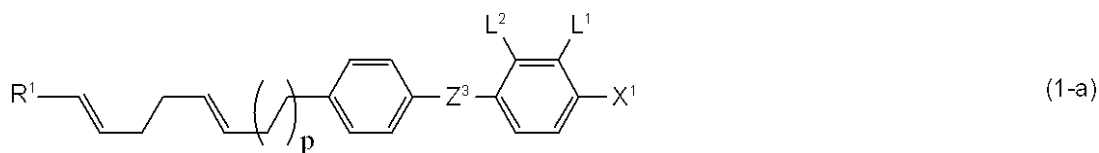
3. L^1 および L^2 がいずれもフッ素である、項 1 または 2 に記載の化合物。

4. L^1 および L^2 の一方が塩素であり、他方がフッ素である、項 1 または 2 に記載の化合物。

5. 式(1-a)、(1-b) および (1-c) のいずれか 1 つで表される項 1 に記載の化合物。

【0027】

50



10

【0028】

[式中、 R^1 は水素または炭素数 1 ～ 3 のアルキルであり；
環 A^1 および環 A^2 は独立して、1，4-フェニレンまたは 1，4-シクロヘキシレンで
あり；
 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}$
 $\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-\text{OCH}_2-$ であり；
 L^1 および L^2 は独立して、フッ素または塩素であり；
 X^1 は炭素数 1 ～ 10 のアルキル、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ、炭素数 2 ～ 10 のアル
ケニル、または炭素数 2 ～ 10 のアルケニルオキシであり；
 p は 0 または 1 である。]

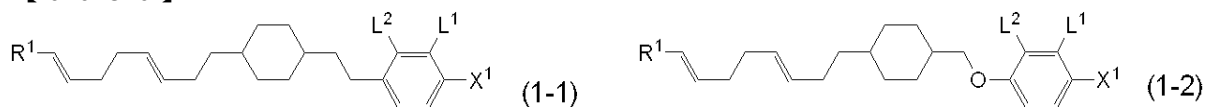
20

【0029】

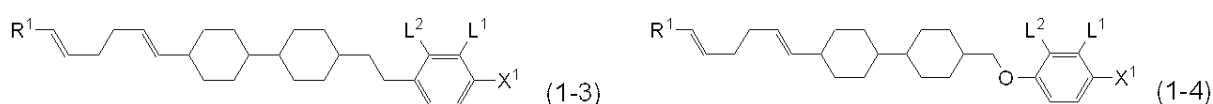
6. Z^1 、 Z^2 および Z^3 がいずれも単結合である、項 5 に記載の化合物。
7. L^1 および L^2 がいずれもフッ素である、項 5 または 6 に記載の化合物。
8. L^1 および L^2 の一方が塩素であり、他方がフッ素である、項 5 または 6 に記載の
化合物。
9. 式 (1-1) ～ (1-6) のいずれか 1 つの式で表される項 1 に記載の化合物。

30

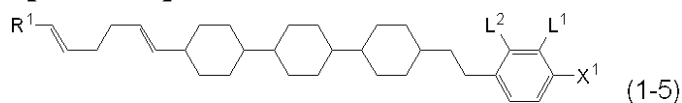
【0030】



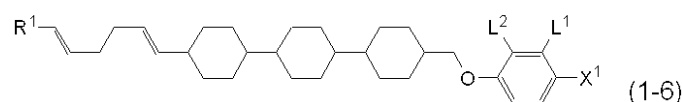
【0031】



【0032】



40



【0033】

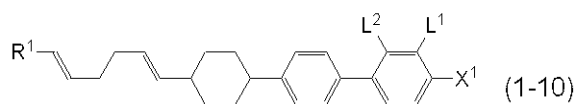
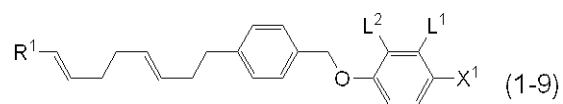
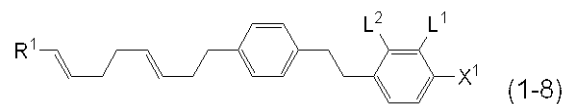
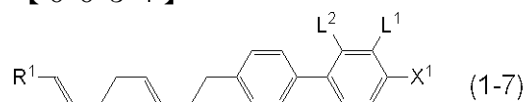
[式中、 R^1 は水素、メチルまたはエチルであり；
 L^1 および L^2 は独立して、フッ素または塩素であり；

50

X^1 は炭素数 1～5 のアルコキシまたは炭素数 2～5 のアルケニルオキシである。]

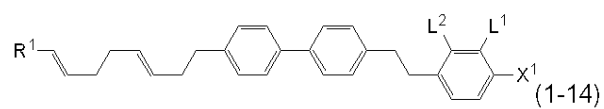
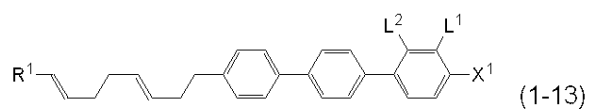
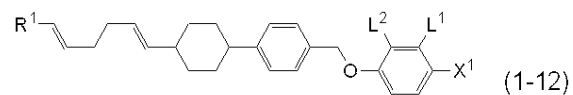
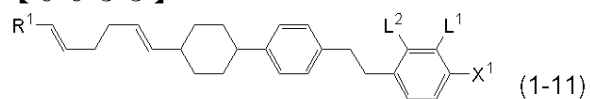
10. 式 (1-7)～(1-24) のいずれか 1 つの式で表される項 5 に記載の化合物。

【0034】

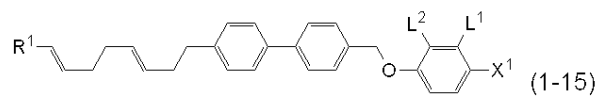


10

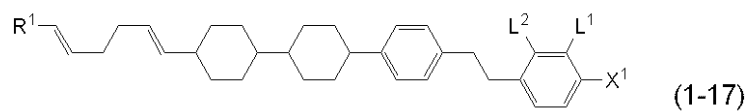
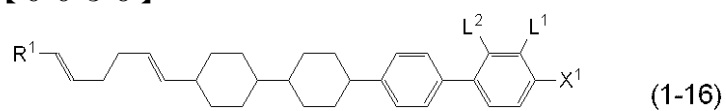
【0035】



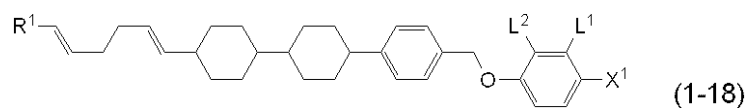
20



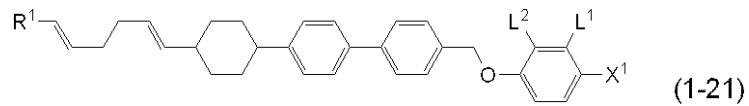
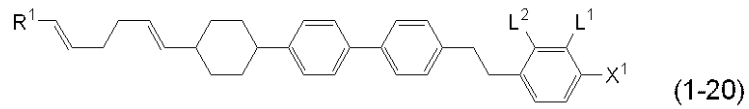
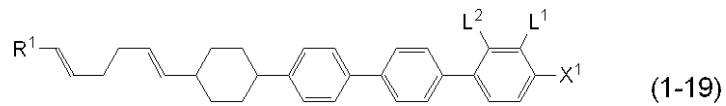
【0036】



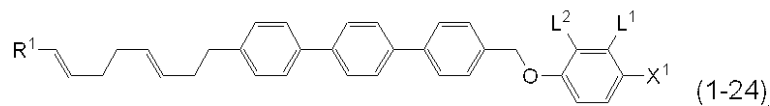
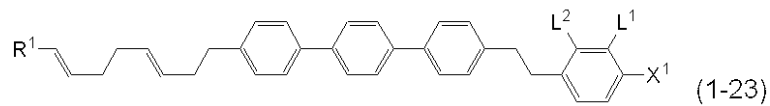
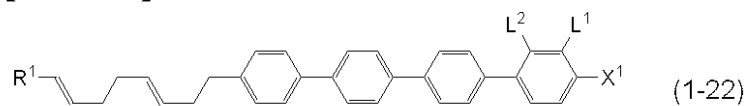
30



【0037】



【 0 0 3 8 】



【 0 0 3 9 】

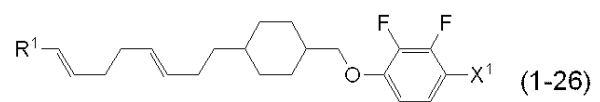
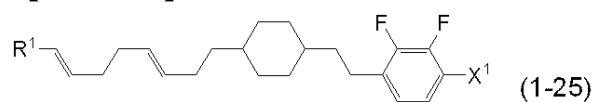
[式中、R¹ は水素、メチルまたはエチルであり；

L¹ および L² は独立して、フッ素または塩素であり；

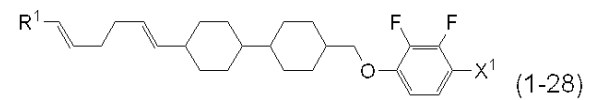
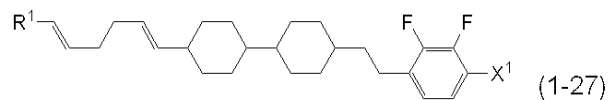
X¹ は炭素数 1 ～ 5 のアルコキシまたは炭素数 2 ～ 5 のアルケニルオキシである。]

11. 式 (1-25) ～ (1-28) のいずれか 1 つの式で表される項 1 に記載の化合物。

【 0 0 4 0 】



【 0 0 4 1 】



【 0 0 4 2 】

[式中、R¹ は水素またはメチルであり；

X¹ は炭素数 1 ～ 5 のアルコキシまたは炭素数 2 ～ 5 のアルケニルオキシである。]

12. 式 (1-29) ～ (1-34) のいずれか 1 つの式で表される項 5 に記載の化合物。

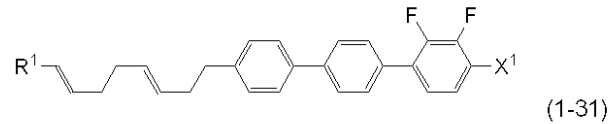
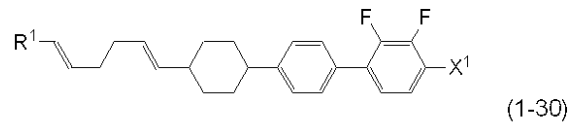
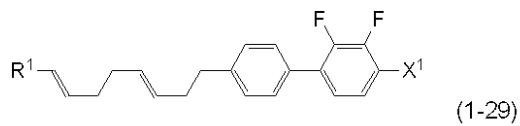
【 0 0 4 3 】

10

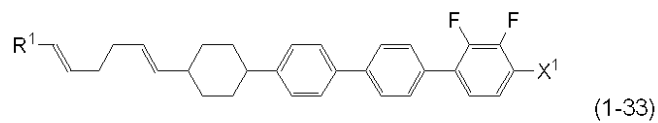
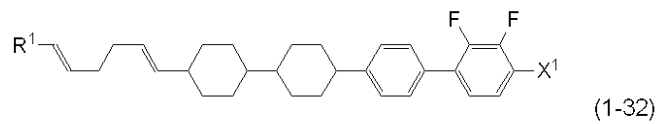
20

30

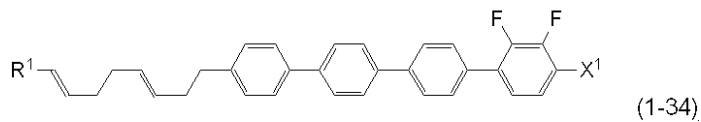
40



10



20

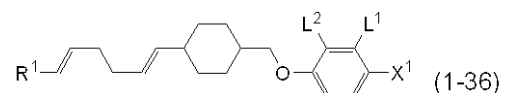
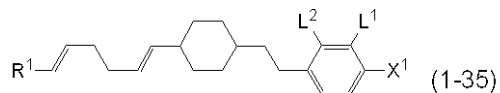


【0044】

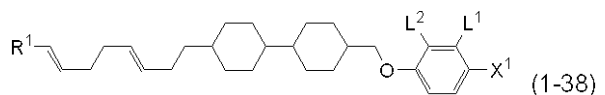
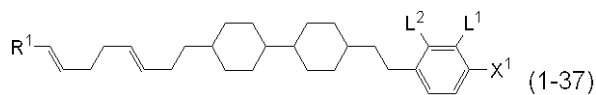
[式中、R¹ は水素またはメチルであり；

X¹ は炭素数1～5のアルコキシまたは炭素数2～5のアルケニルオキシである。]

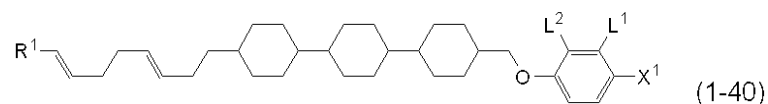
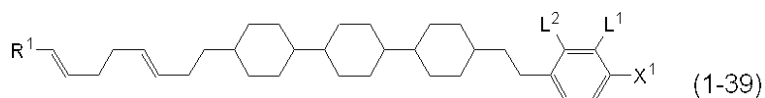
13. 式(1-35)～(1-40)のいずれか1つの式で表される項1に記載の化合物。



30



【0045】



40

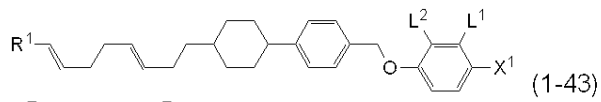
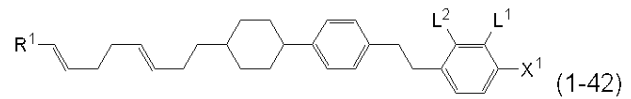
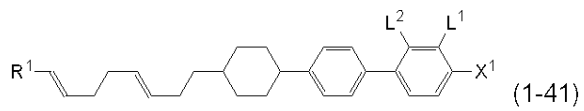
【0046】

[式中、R¹ は水素、メチルまたはエチルであり；

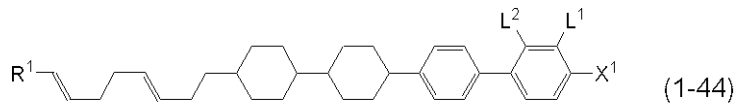
L¹ および L² は独立して、フッ素または塩素であり；

X¹ は炭素数1～5のアルコキシまたは炭素数2～5のアルケニルオキシである。]

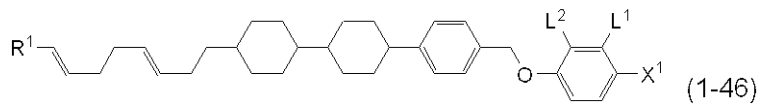
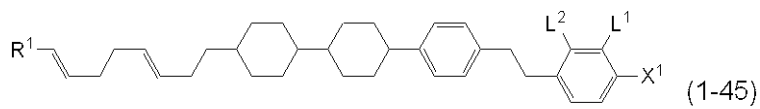
14. 式(1-41)～(1-49)のいずれか1つの式で表される項5に記載の化合物。



【 0 0 4 7 】

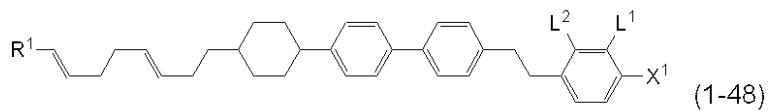
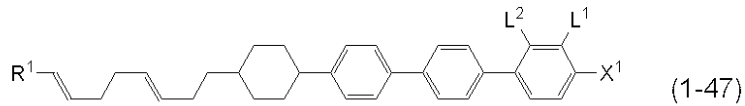


10

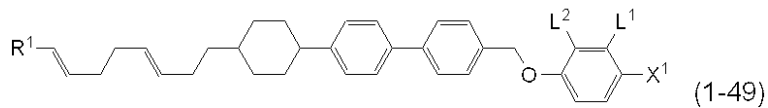


20

【 0 0 4 8 】



30



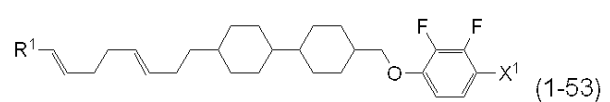
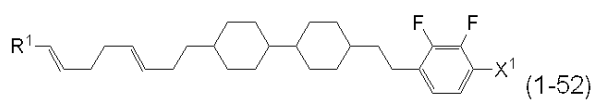
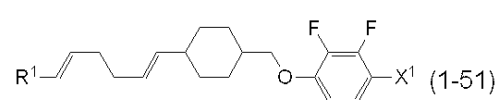
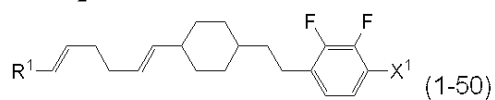
【 0 0 4 9 】

[式中、R¹ は水素、メチルまたはエチルであり；L¹ および L² は独立して、フッ素または塩素であり；X¹ は炭素数 1～5 のアルコキシまたは炭素数 2～5 のアルケニルオキシである。]

40

15. 式(1-50)～(1-53)のいずれか1つの式で表される項1に記載の化合物。

【 0 0 5 0 】



50

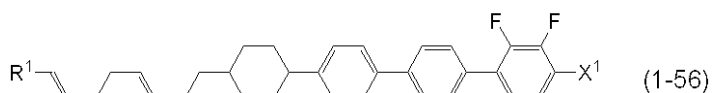
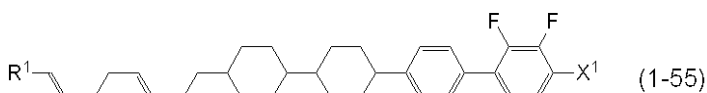
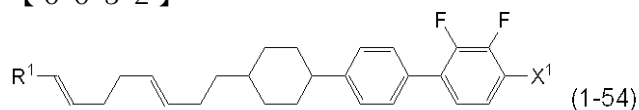
【0051】

[式中、 R^1 は水素またはメチルであり；

X^1 は炭素数 1～5 のアルコキシまたは炭素数 2～5 のアルケニルオキシである。]

16. 式(1-54)～(1-56)のいずれか1つの式で表される項5に記載の化合物。

【0052】



【0053】

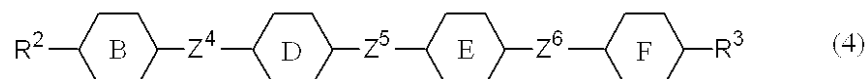
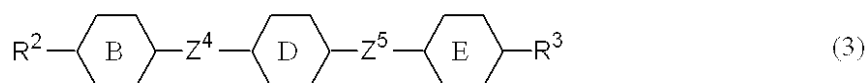
[式中、 R^1 は水素またはメチルであり；

X^1 は炭素数 1～5 のアルコキシまたは炭素数 2～5 のアルケニルオキシである。]

17. 項1～16のいずれか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする、2成分以上からなる液晶組成物。

18. 項1～16のいずれか1項に記載される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなる第一成分、および式(2)、(3)および(4)で表される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなる第二成分とを含有する誘電率異方性が負である液晶組成物。

【0054】



【0055】

[式中、 R^2 および R^3 は独立して、炭素数 1～10 のアルキルであり、アルキルにおいて、相隣接しない $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられていてもよく、相隣接しない $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられていてもよく、水素はフッ素で置き換えられていてもよく；

環 B、環 D、環 E および環 F は独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン、または環上の 1 つの水素がハロゲンで置き換えられていてもよい 1,4-フェニレンであるが、これら 6 員環中の $-(CH_2)-$ は $-O-$ で置き換えられていてもよく、また $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられていてもよく；

Z^4 、 Z^5 および Z^6 は独立して、単結合、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、または $-CH_2O-$ である。]

【0056】

19. 式(5)、(6)、(7)および(8)で表される化合物群から選択される少な

10

20

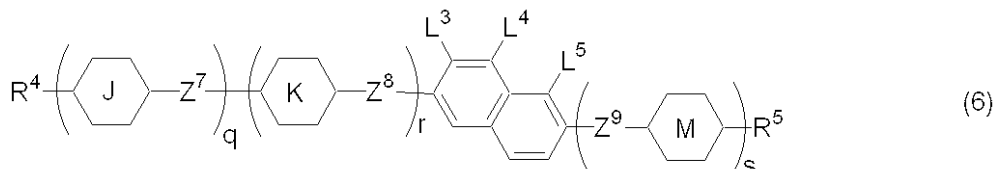
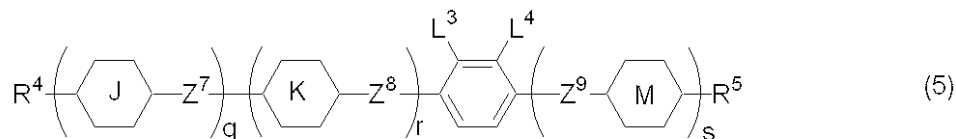
30

40

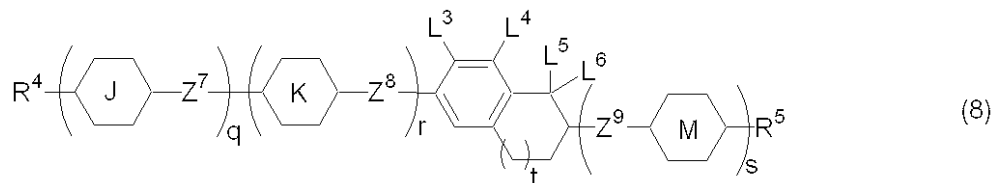
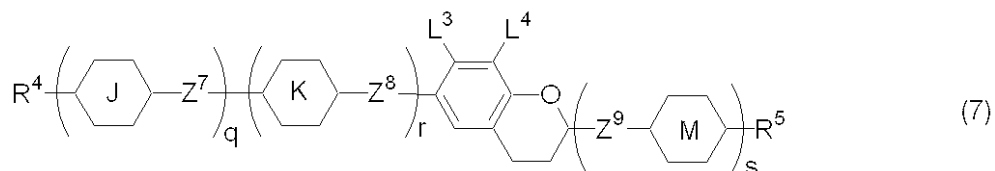
50

くとも1つの化合物からなる第三成分を含有する項17または18に記載の誘電率異方性値が負である液晶組成物。

【0057】



10



20

【0058】

[式中、 R^4 および R^5 は独立して、水素、炭素数1～10のアルキル、または炭素数2～10のアルケニルであり、アルキルにおいて、相隣接しない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、水素はフッ素で置き換えられていてもよく；

環J、環Kおよび環Mは独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン、または環上の1つまたは2つの水素がハロゲンで置き換えられていてもよい1,4-フェニレンであり、これら6員環中の $-(\text{CH}_2)-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、また $-\text{CH}=-$ は $-\text{N}=-$ で置き換えられていてもよく；

30

Z^7 、 Z^8 および Z^9 は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり、；

L^3 、 L^4 、 L^5 および L^6 は独立して、フッ素または塩素であり；

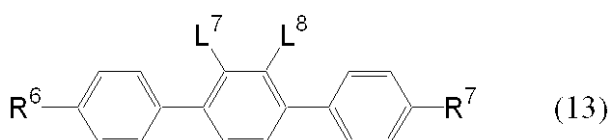
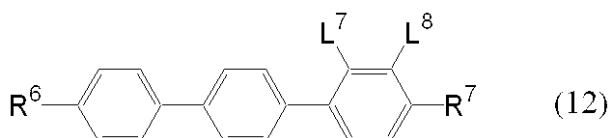
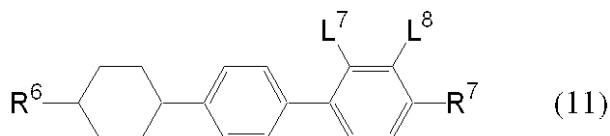
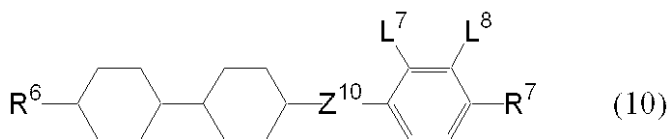
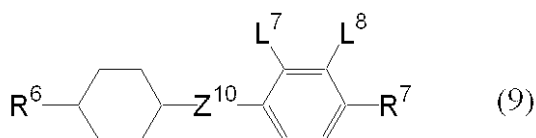
q 、 r および s は、独立して0、1、または2であるが、 $q+r+s$ は1、2または3であり、 t は0、1または2である。]

【0059】

20. 第三成分が、式(9)、(10)、(11)、(12)および(13)で表される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなることを特徴とする項17または18に記載の液晶組成物。

40

【0060】



【0061】

[式中、 R^6 は、炭素数 1～8 の直鎖アルキル、または炭素数 2～8 の直鎖アルケニルであり；

R^7 は、炭素数 1～8 の直鎖アルキル、炭素数 2～8 の直鎖アルケニル、または炭素数 1～7 のアルコキシであり；

Z^{10} は、単結合または $-CH_2CH_2-$ であり；

L^7 および L^8 は、いずれもフッ素であるか、または一方がフッ素で他方が塩素である。

]

【0062】

21. 液晶組成物の全重量に基づいて、第一成分の含有割合が 5～80 重量％であり、第二成分の含有割合が 10～80 重量％であり、第三成分の含有割合が 10～80 重量％であり、誘電率異方性値が負である項 19 または 20 に記載の液晶組成物。

22. 少なくとも 1 つの光学活性化合物をさらに含有し、誘電率異方性値が負である項 17～21 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

【0063】

23. 少なくとも 1 つの酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を含み、誘電率異方性値が負である項 17～22 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

24. 項 17～23 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。

【発明の効果】

【0064】

本発明の化合物は、液晶性化合物に必要な一般的物性、熱、光などに対する安定性、小さな粘度、適切な大きさの光学異方性、適切な大きさの負の誘電率異方性、および他の液晶性化合物との優れた相溶性を有する。本発明の液晶組成物は、これらの化合物の少なくとも一つを含有し、そして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、適切な大きさの光学異方性、適切な弾性定数 K_{33} (K_{33} ：ベンド弾性定数)

10

20

30

40

50

および低いしきい値電圧を有する。本発明の液晶表示素子は、この組成物を含有し、そして使用できる広い温度範囲、短い応答時間、小さな消費電力、大きなコントラスト比、および低い駆動電圧を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

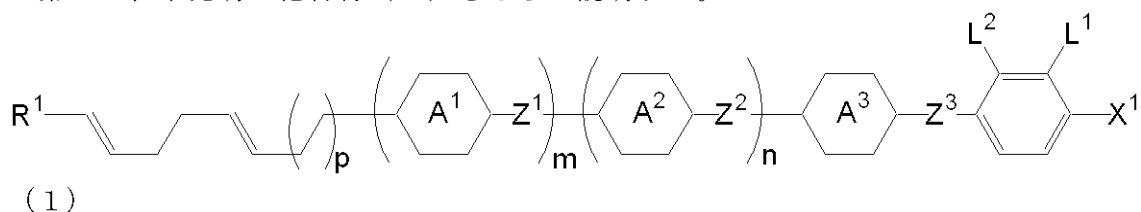
【0065】

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液晶組成物の成分として有用な化合物の総称である。液晶性化合物、液晶組成物、液晶表示素子をそれぞれ化合物、組成物、素子と略すことがある。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。ネマチック相の上限温度はネマチック相－等方相の相転移温度であり、そして単に上限温度と略すことがある。ネマチック相の下限温度を単に下限温度と略すことがある。式(1)で表わされる化合物を化合物(1)と略すことがある。この略記は式(2)などで表される化合物にも適用することがある。式(1)～(8)において、六角形で囲んだ A^1 、B、D、Eなどの記号はそれぞれ環 A^1 、環B、環D、環Eなどに対応する。百分率で表した化合物の量は組成物の全重量に基づいた重量百分率(重量%)である。以下に本発明をさらに説明する。

[液晶化合物]

【0066】

第一に、本発明の化合物(1)をさらに説明する。



【0067】

化合物(1)について後述の実施例における[表16]に記載したように、左末端基、結合基、環構造、および右末端基の構造に分けて、各構造について説明する。化合物(1)はアルカジエニル基を有する二環、三環または四環の化合物である。この化合物は、素子が通常使用される条件下において物理的および化学的に極めて安定であり、そして他の液晶性化合物との相溶性がよい。この化合物を含有する組成物は素子が通常使用される条件下で安定である。この組成物を低い温度で保管しても、この化合物が結晶(またはスメクチック相)として析出することがない。この化合物は、化合物に必要な一般的物性、適切な光学異方性、そして適切な負の誘電率異方性を有する。

【0068】

化合物(1)の末端基、環構造および結合基を適切に選択することによって、光学異方性、誘電率異方性などの物性を任意に調整することが可能である。化合物(1)における好ましい末端基、環 A^1 、環 A^2 、環 A^3 、結合基 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 とそれらの種類が、化合物(1)の物性に与える効果を以下に説明する。

【0069】

化合物(1)における左末端基において、 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 が光学活性基である化合物は、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、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 が光学活性基でない化合物は組成物の成分として有用である。

【0070】

左末端基において、 R^1 は、水素または炭素数1～5のアルキルである。 R^1 が、アルキルである場合、分岐よりも直鎖の方が好ましい。 R^1 が分岐の基であっても光学活性であるときは好ましい。

【0071】

左末端基において、 p は0～2のいずれかの整数であり、好ましい p は0または1である。アルカジエニルが直接1，4-フェニレンに結合する場合、例えば $m=n=0$ 、 A^3 が1，4-フェニレンである場合、 p は1が好ましい。

【0072】

化合物(1)における右末端基において、 X^1 は炭素数1～10のアルキル、炭素数1～10のアルコキシ、炭素数2～10のアルケニルまたは炭素数2～10のアルケニルオキシである。右末端基に関しては、化合物の用途に応じて下記の具体例を参照し選択することができる。ここでアルケニルまたはアルケニルオキシは、アルキルにおいて任意の $-(CH_2)_2-$ が $-CH=CH-$ などで置き換えられた基であり、一例で示す。 $CH_3-(CH_2)_3-$ において任意の $-(CH_2)_2-$ を $-CH=CH-$ で置き換えた基の例は、 $H_2C=CH-(CH_2)_2-$ 、 $CH_3-CH=CH-CH_2-$ などである。このように「任意の」語は、「区別なく選択された少なくとも一つの」を意味する。化合物の安定性を考慮して、二重結合が隣接した $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-$ よりも、二重結合が隣接しない $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-$ の方が好ましい。

【0073】

アルケニルにおける $-CH=CH-$ の好ましい立体配置は、二重結合の位置に依存する。 $-CH=CHCH_3$ 、 $-CH=CHC_2H_5$ 、 $-CH=CHC_3H_7$ および $-CH=CHC_4H_9$ 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。上述のような好ましい立体配置を有するアルケニル化合物は、液晶相の温度範囲が広く、大きな弾性定数比 K_{33}/K_{11} (K_{33} :ベンド弾性定数、 K_{11} :スプレイ弾性定数)を有し、化合物の粘度を小さくすることができ、さらに、この液晶性化合物を液晶組成物に添加すると、ネマチック相の上限温度(T_{NI})を高くすることができる。また、 $-CH_2CH=CHCH_3$ 、 $-CH_2CH=CHC_2H_5$ 、および $-CH_2CH=CHC_3H_7$ 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。

【0074】

好ましい X^1 の具体的な例は、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-C_4H_9$ 、 $-C_5H_{11}$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-CH=CHCH_3$ 、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH=CHC_2H_5$ 、 $-CH_2CH=CHCH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH=CH_2$ 、 $-CH=CHC_3H_7$ 、 $-CH_2CH=CHC_2H_5$ 、 $-(CH_2)_2CH=CHCH_3$ 、 $-(CH_2)_3CH=CH_2$ 、 $-OCH=CH_2$ 、 $-OCH=CHCH_3$ 、 $-OCH_2CH=CH_2$ 、 $-OCH=CHC_2H_5$ 、 $-OCH_2CH=CHCH_3$ 、 $-O(CH_2)_2CH=CH_2$ 、 $-OCH=CHC_3H_7$ 、 $-OCH_2CH=CHC_2H_5$ 、 $-O(CH_2)_2CH=CHCH_3$ 、 $-O(CH_2)_3CH=CH_2$ 、 $-(CH_2)_2CH=CH(CH_2)_2CH=CH_2$ 、 $-(CH_2)_2CH=CH(CH_2)_2CH=CHCH_3$ 、 $-OCH_2CH=CH(CH_2)_2CH=CH_2$ 、および $-OCH_2CH=CH(CH_2)_2CH=CHCH_3$ である。

【0075】

さらに好ましい X^1 の具体的な例は、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OCH=CH_2$ 、 $-OCH=CHCH_3$ 、 $-OCH_2CH=CH_2$ 、 $-OCH=CHC_2H_5$ 、 $-OCH_2CH=CHCH_3$ 、 $-O(CH_2)_2CH=CH_2$ 、 $-OCH=CHC_3H_7$ 、 $-OCH_2CH=CHC_2H_5$ 、 $-O(CH_2)_2CH=CHCH_3$ 、および $-O(CH_2)_3CH=CH_2$ である。

【0076】

最も好ましい X^1 の具体的な例は、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OCH_2CH=CH_2$ 、 $-OCH_2CH=CHCH_3$ 、および $-O(CH_2)_3CH=CH_2$ である。

【0077】

右末端基の結合する環構造において、 L^1 および L^2 は独立して、フッ素または塩素である。

10

20

30

40

50

【0078】

化合物(1)は、誘電率異方性が負に大きい。大きな誘電率異方性を有する化合物は、組成物のしきい値電圧を下げるための成分として有用である。

【0079】

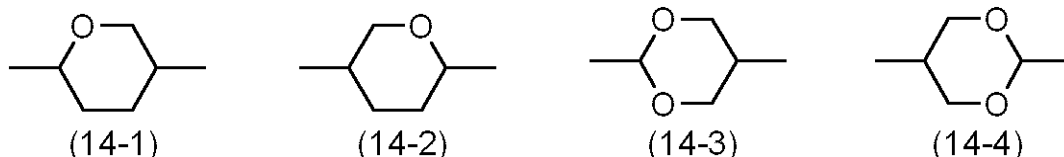
化合物(1)における環構造としては、環A¹、環A²および環A³は独立して、1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、これらの環において任意の-CH₂-は、-O-に置き換えられてもよい。

【0080】

「これらの環において任意の-CH₂-は、-O-に置き換えられてもよい」の具体的な例は、下記の環(14-1)～(14-4)である。

10

【0081】



【0082】

1,4-シクロヘキシレンにおいてその立体配置はシスよりもトランスが好ましい。このような立体配置であることにより、この液晶性化合物の液晶相のネマチック相の上限温度(T_{NI})を高くすることができる。

20

【0083】

少なくとも二つの環が1,4-シクロヘキシレンであるときは、上限温度が高く、光学異方性が小さく、そして粘度が小さい。少なくとも一つの環が1,4-フェニレンのときは、光学異方性が比較的大きく、そして配向秩序パラメーター(orientational order parameter)が大きい。少なくとも二つの環が1,4-フェニレンであるときは、光学異方性が大きく、液晶相の温度範囲が広く、そして上限温度が高い。

【0084】

化合物(1)における結合基である、Z¹、Z²およびZ³は独立して、単結合、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂O-、または-OCH₂-である。-CH=CH-のような結合基の二重結合に関する立体配置はシスよりもトランスが好ましい。このような立体配置であることにより、この液晶性化合物の液晶相の温度範囲を広げることができ、さらに、この液晶性化合物を液晶組成物に添加すると、ネマチック相の上限温度(T_{NI})を高くすることができる。

30

【0085】

好ましいZ¹、Z²およびZ³は、単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-CH₂O-、-CF₂O-、および-CH=CH-である。

【0086】

最も好ましいZ¹、Z²およびZ³は、単結合、-CH₂CH₂-および-CH₂O-である。

40

【0087】

結合基Z¹、Z²、およびZ³のいずれかまたは全てが、単結合、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、または-CH=CH-であるときは粘度が小さい。結合基のいずれかまたは全てが単結合、-CH₂CH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、または-CH=CH-であるときは粘度がより小さい。結合基のいずれかまたは全てが-CH=CH-であるときは液晶相の温度範囲が広く、そして弾性定数比K₃₃/K₁₁(K₃₃:ベンド弾性定数、K₁₁:スプレイ弾性定数)が大きい。結合基のいずれかまたは全てが-C≡C-のときは屈折率異方性が大きい。また、結合基Z¹、Z²、およびZ³のいずれかまたは全てが-CH₂CH₂-であるときは、他の液晶化合物との相溶性が良く、結合基Z³が-CH₂O-であるときは光学異方性が負に大きい。

50

【0088】

液晶性化合物がこれら液晶性化合物（１）で示される構造を有する場合には、適切な負の誘電率異方性を有し、他の液晶性化合物との相溶性が極めてよい。さらに、熱、光などに対する安定性を有し、広い温度範囲でネマチック相となり、粘度が小さく、大きな光学異方性、および適切な弾性定数 K_{33} を有している。化合物（１）が二環または三環を有するときは粘度が小さい。化合物（１）が三環または四環を有するときは上限温度が高い。以上のように、末端基、環構造および結合基の種類、環の数を適当に選択することにより目的の物性を有する化合物を得ることができる。また、この液晶性化合物（１）を含有する液晶組成物は、液晶表示素子が通常使用される条件下で安定であり、低い温度で保管してもこの化合物が結晶（またはスメクチック相）として析出することがない。

10

【0089】

したがって、液晶性化合物（１）は、PC、TN、STN、ECB、OCB、IPS、VAなどの表示モードの液晶表示素子に用いる液晶組成物に好適に適用することができ、IPS、VAなどの表示モードの液晶表示素子に用いる液晶組成物に、特に好適に適用することができる。

【0090】

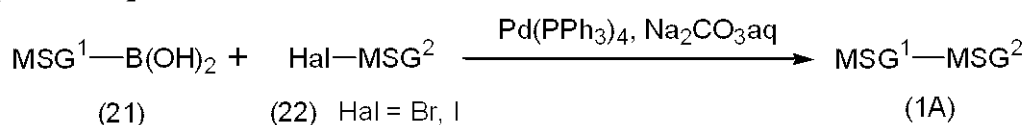
この明細書において構造が明らかにされた化合物（１）は有機合成化学における手法を適切に組み合わせることにより合成することができる。出発物に目的の末端基、環構造および結合基を導入する方法は、オーガニックシンセシス（Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc）、オーガニック・リアクションズ（Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc）、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス（Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press）、新実験化学講座（丸善）などの成書に記載されている。

20

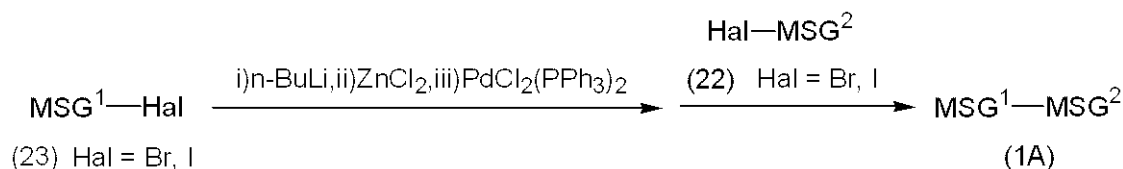
【0091】

結合基 Z^1 、 Z^2 または Z^3 を生成する方法の一例に関して、最初にスキームを示し、次に項（I）～項（VII）でスキームを説明する。このスキームにおいて、MSG¹またはMSG²は少なくとも一つの環を有する１価の有機基である。スキームで用いた複数のMSG¹（またはMSG²）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）～（1K）は化合物（１）に相当する。

【0092】

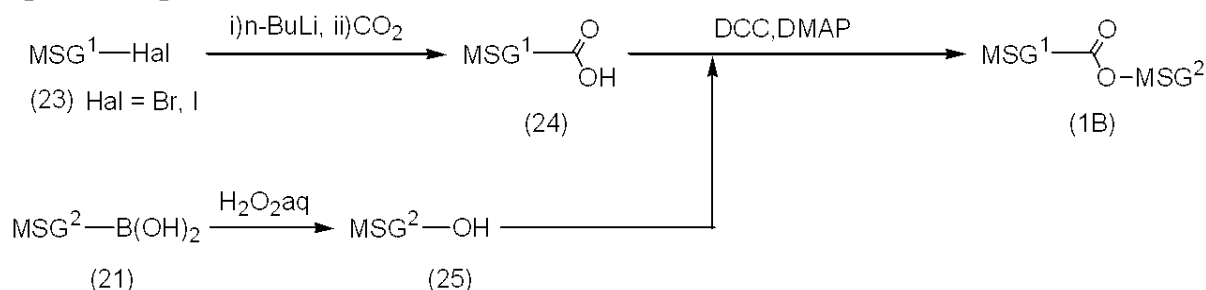


30



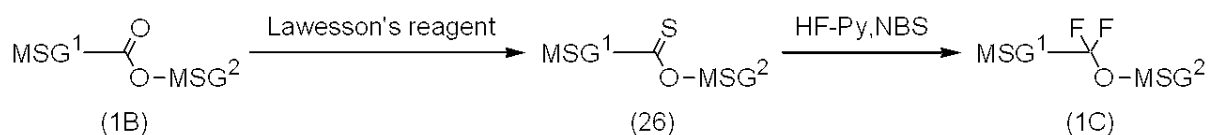
40

【0093】

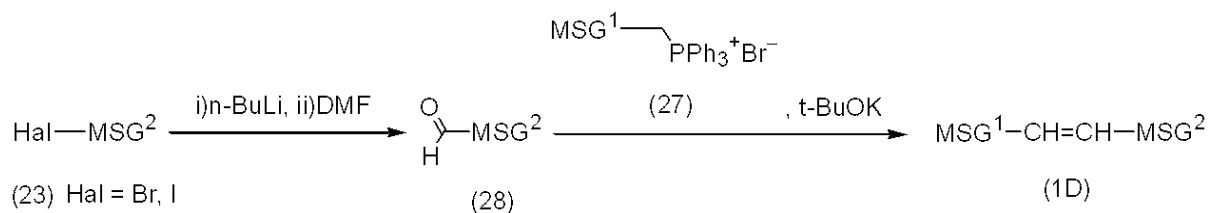


【0094】

50

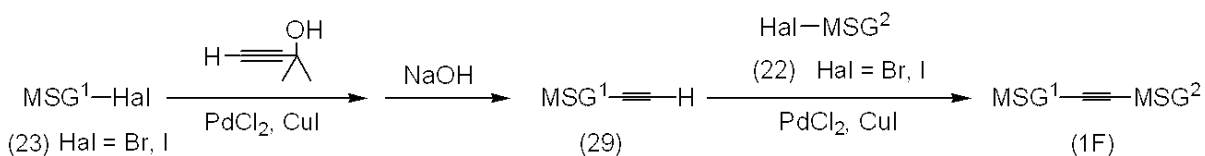
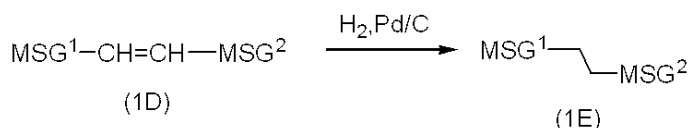


【0095】



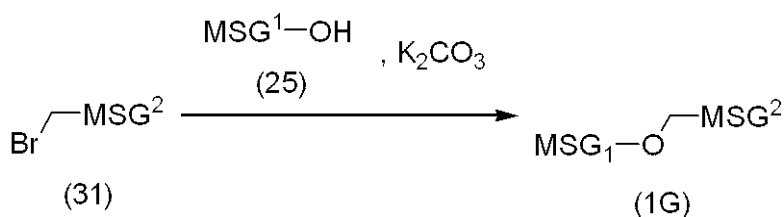
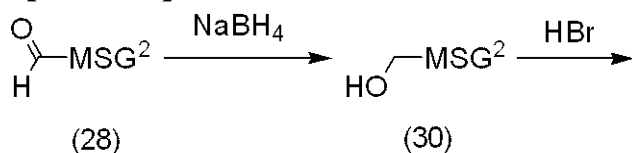
10

【0096】



20

【0097】



30

【0098】

(I) 単結合の生成

アリールホウ酸 (21) と公知の方法で合成される化合物 (22) とを、炭酸塩水溶液とテトラキス (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化合物 (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化合物 (22) を反応させることによって合成される。

40

【0099】

(II) -COO- と -OCO- の生成

化合物 (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。化合物 (24) と、公知の方法で合成されるフェノール (25) とを DDC (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 -COO- を有する化合物 (1B) を合成する。この方法によって -OCO- を有する化合物も合成する。

【0100】

(III) -CF₂O- と -OCF₂- 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化合物 (26) を得る。化

50

合物(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、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ を有する化合物(1C)を合成する。さらにM. Kuroboshi et al., Chem. Lett., 1992, 827.を参照。化合物(1C)は化合物(26)を(ジエチルアミノ)サルファートリフルオリド(DAST)でフッ素化しても合成される。さらにW. H. Bunelle et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 768.を参照。この方法によって $-\text{OCF}_2-$ を有する化合物も合成する。Peer. Kirsch et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480.に記載の方法によってこれらの結合基を生成させることも可能である。

【0101】

(IV) $-\text{CH}=\text{CH}-$ の生成

化合物(23)をn-ブチルリチウムで処理した後、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)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発生させたリンイリドを、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。

10

【0102】

(V) $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 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。

【0103】

20

(VI) $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 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、化合物(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(30)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(29)を化合物(22)と反応させて、化合物(1F)を合成する。

【0104】

(VII) $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{OCH}_2-$ の生成

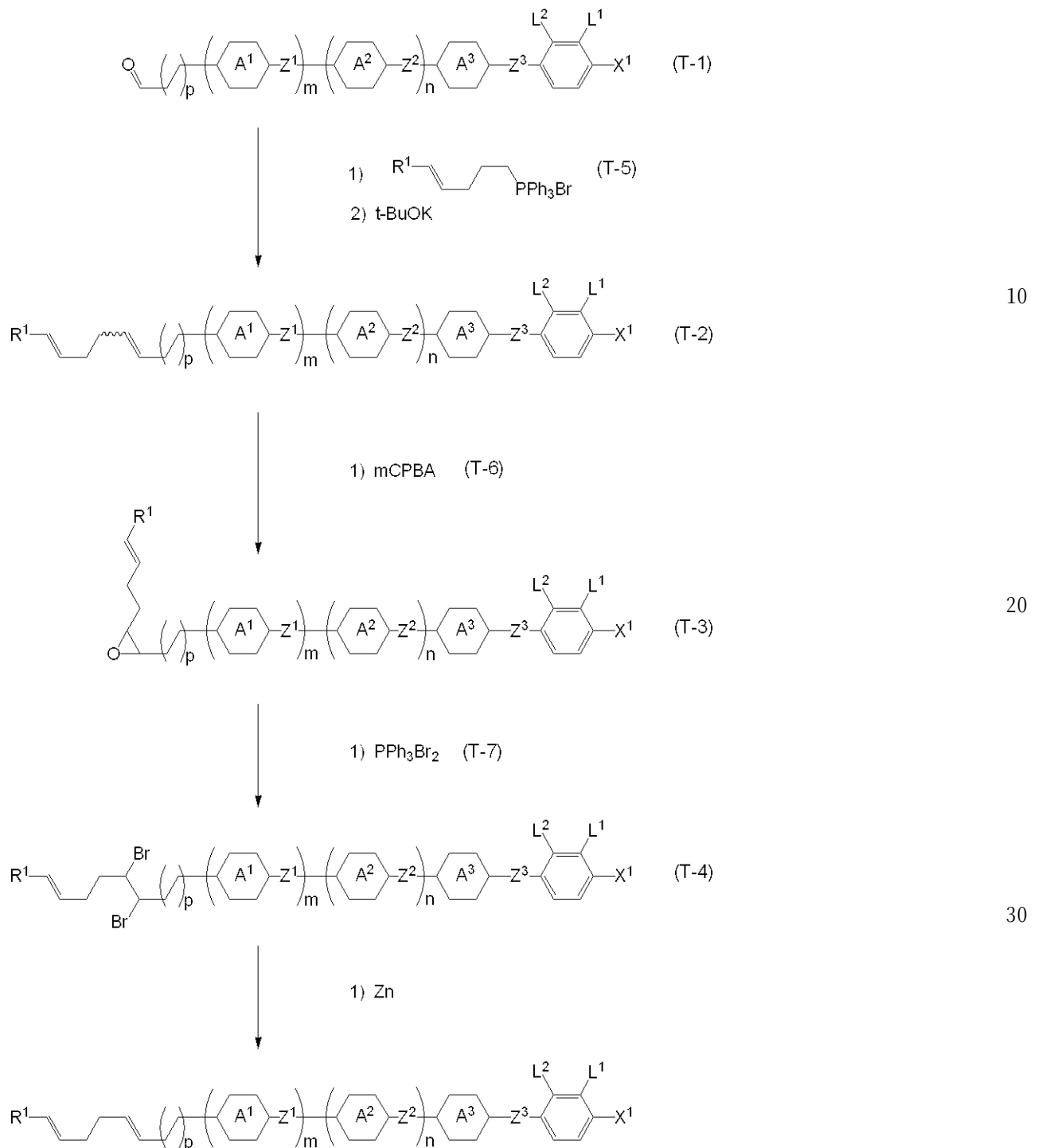
化合物(28)を水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤で還元して化合物(30)を得る。これを臭化水素酸などでハロゲン化して化合物(31)を得る。炭酸カリウムなどの存在下で、化合物(31)を化合物(25)と反応させて化合物(1G)を合成する。

30

【0105】

次に式(T-1)で表される化合物にアルカジェニル基を導入する方法の具体例を下記のスキームに示す。なお、下記反応経路において R^1 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 L^1 、 L^2 、 X^1 、n、m、およびpは前記と同一の意味である。

【0106】



【0107】

特公平7-2653号、特公平7-2654号、特開平5-286873号、および特願平7-310039号等の方法に準じて製造したアルデヒド体（T-1）を製造する。 40

ついで、製造したアルデヒド体（T-1）にアルケニルハライドのホスホニウム塩（T-5）とカリウム-*t*-ブトキシドから調整したイリドを作用させてシスオレフィン（T-2）を製造する。

【0108】

シスオレフィン（T-2）にメタクロロ過安息香酸（T-6）を作用させてエポキシド（T-3）に変換した後、このエポキシド（T-3）にジブロモトリフェニルホスホラン（T-7）を作用させて *anti*-ジブロミド（T-4）とし、次いで還元的に脱臭素反応を行い本発明の化合物（1）を製造することができる。

【0109】

[液晶組成物]

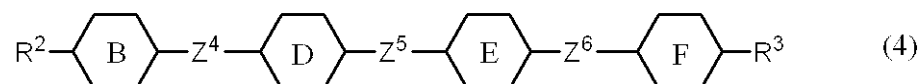
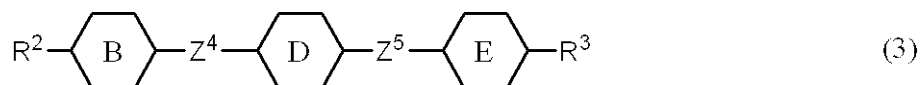
第二に、本発明の組成物をさらに説明する。この液晶組成物の成分は、少なくとも一種の液晶性化合物（１）を含むことを特徴とするが、液晶性化合物（１）を２種以上含んでもよく、液晶性化合物（１）のみから構成されていてもよい。また本発明の液晶組成物を調製するときには、例えば、液晶性化合物（１）の誘電率異方性を考慮して成分を選択することもできる。上記液晶組成物は、粘度が低く、適切な負の誘電率異方性を有し、適切な弾性定数 K_{33} を有し、しきい値電圧が低く、さらに、ネマチック相の上限温度（ネマチック相－等方相の相転移温度）が高く、ネマチック相の下限温度が低い。

【０１１０】

〔液晶組成物（１）〕

本発明の液晶組成物は液晶性化合物（１）に加え、第二成分として式（２）～（４）で表される液晶性化合物（以下、化合物（２）～（４）ともいう。）の群から選択された少なくとも１つの化合物をさらに含有する組成物が好ましい（以下、液晶組成物（１）ともいう。）。 10

【０１１１】



【０１１２】

式（２）～（４）中、 R^2 および R^3 は独立して、炭素数１～１０のアルキルであるが、上記アルキル中において、相隣接しない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、相隣接しない $-(\text{CH}_2)_2-$ は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられていてもよく、水素はフッ素で置き換えられていてもよい。 30

【０１１３】

式（２）～（４）中、環Ｂ、環Ｄ、環Ｅおよび環Ｆは独立して、トランス－１，４－シクロヘキシレン、または環上の１つの水素がハロゲンで置き換えられていてもよい１，４－フェニレンであるが、これら６員環中の $-(\text{CH}_2)-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、また $-\text{CH}=\text{CH}-$ は $-\text{N}=\text{N}-$ で置き換えられていてもよい。

【０１１４】

式（２）～（４）中、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ である。

【０１１５】

液晶性化合物（１）に、第二成分を含有させることにより、その液晶組成物の粘度を小さくすることができ、ネマチック相の領域を広げることができる。 40

例えば、化合物（２）は、それを含有する液晶組成物の粘度を小さく、比抵抗値を高くすることに有効な化合物である。

【０１１６】

化合物（３）は、それを含有する液晶組成物のネマチック相の上限温度を高くし、比抵抗値を高くすることに有効な化合物である。

さらに、化合物（４）は、それを含有する液晶組成物のネマチック相の上限温度をより高くし、比抵抗値を高くすることに有効な化合物である。

【０１１７】

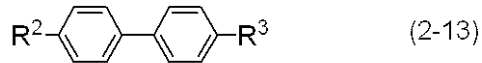
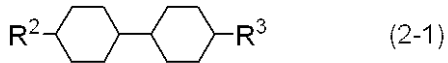
環Ｂ、環Ｄ、環Ｅおよび環Ｆにおいて、２つ以上の環がトランス－１，４－シクロヘキ 50

シレンの場合は、それを含有する液晶組成物のネマチック相の上限温度を高くすることができ、2つ以上の環が1, 4-フェニレンの場合は、それを含有する組成物の光学異方性を大きくすることができる。

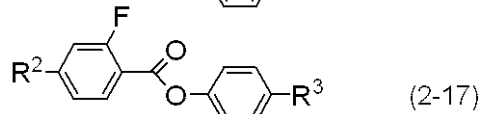
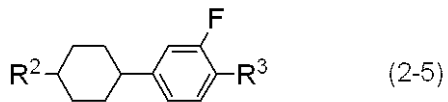
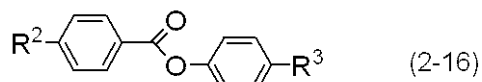
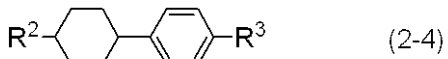
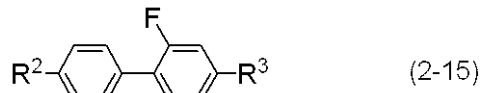
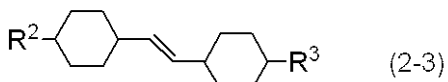
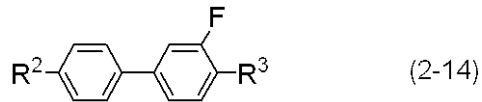
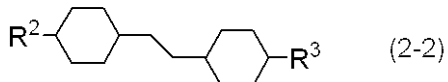
【0118】

第二成分の中でもより好ましい化合物は、式(2-1)～(4-6)で示される化合物である(以下、化合物(2-1)～(4-6)ともいう。)。これらの化合物において R^2 および R^3 は、化合物(2)～(4)の場合と同一の意味である。

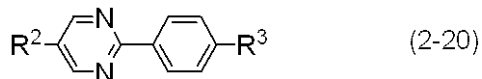
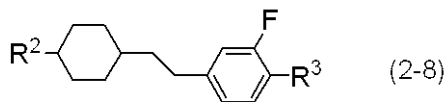
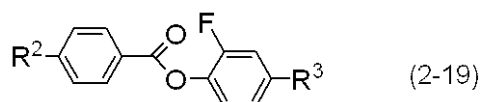
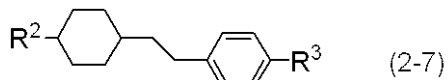
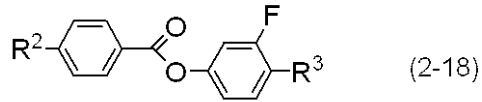
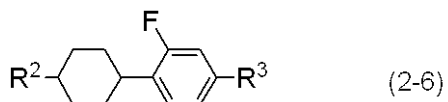
【0119】



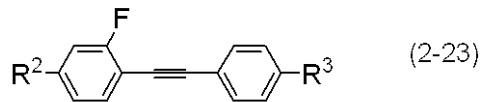
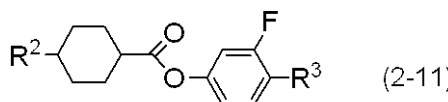
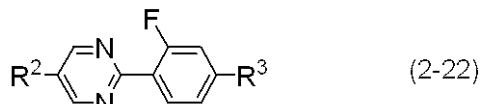
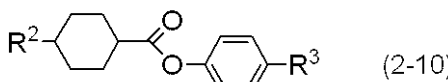
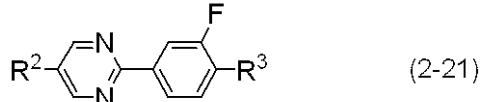
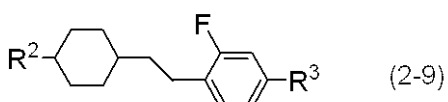
10



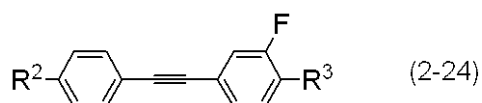
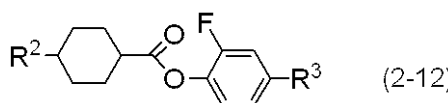
20



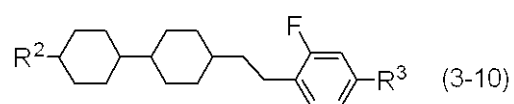
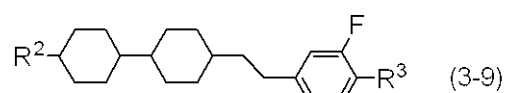
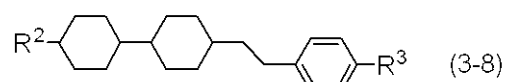
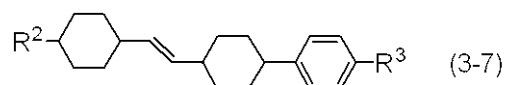
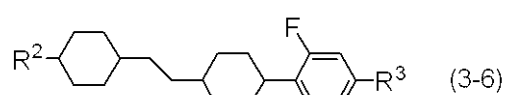
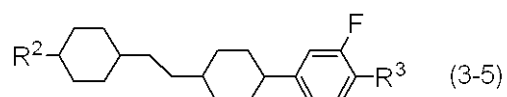
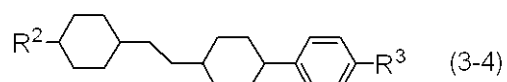
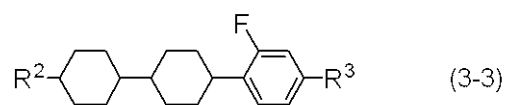
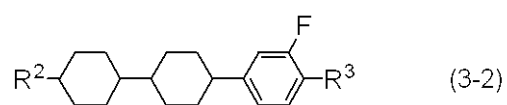
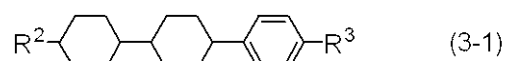
30



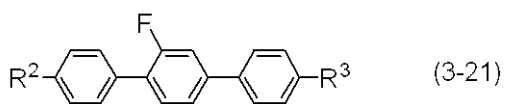
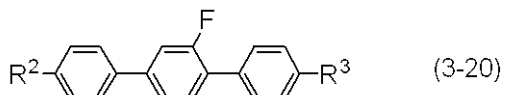
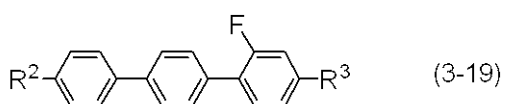
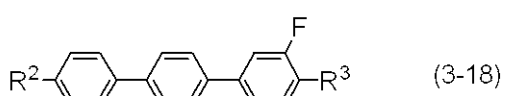
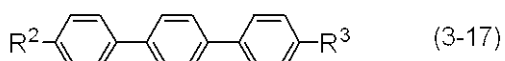
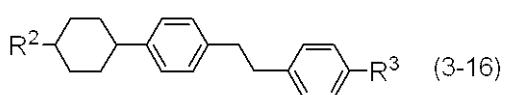
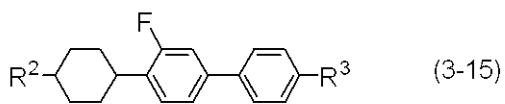
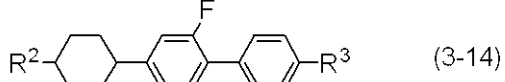
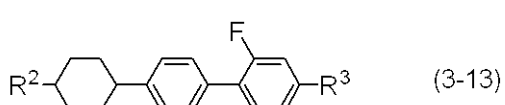
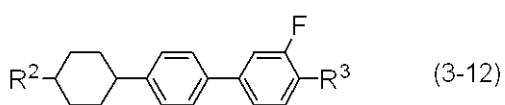
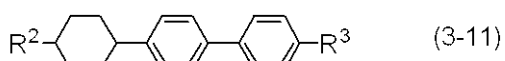
40



【0120】



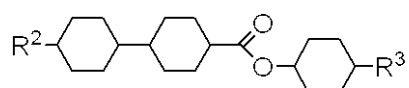
【 0 1 2 1 】



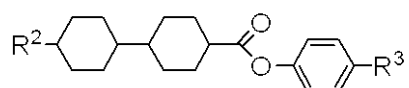
10

20

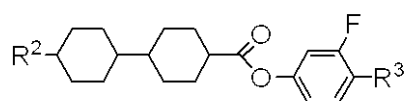
30



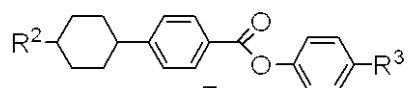
(3-22)



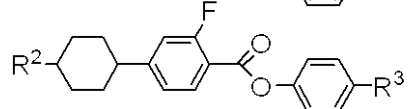
(3-23)



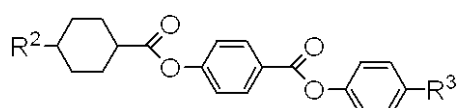
(3-24)



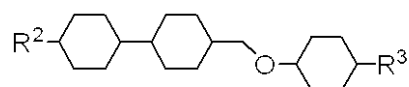
(3-25)



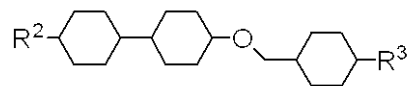
(3-26)



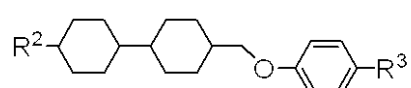
(3-27)



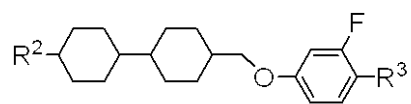
(3-28)



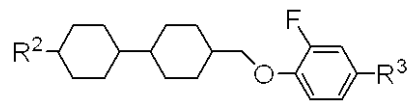
(3-29)



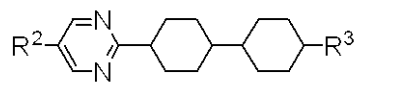
(3-30)



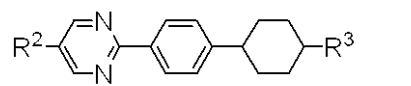
(3-31)



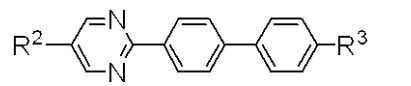
(3-32)



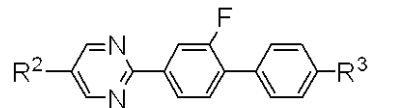
(3-33)



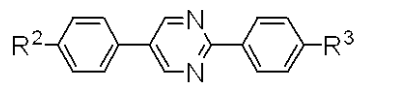
(3-34)



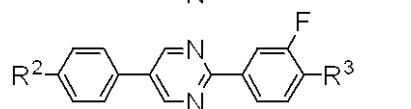
(3-35)



(3-36)

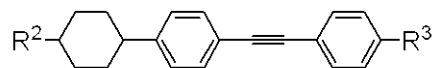


(3-37)

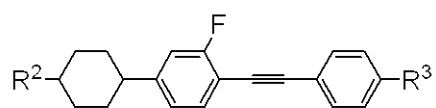


(3-38)

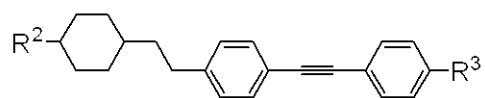
【 0 1 2 2 】



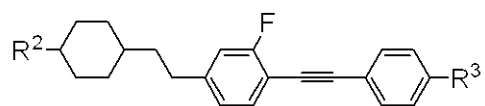
(3-39)



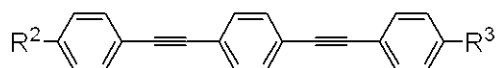
(3-40)



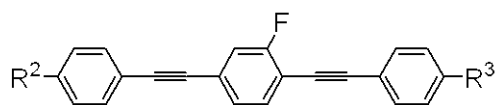
(3-41)



(3-42)



(3-43)



(3-44)

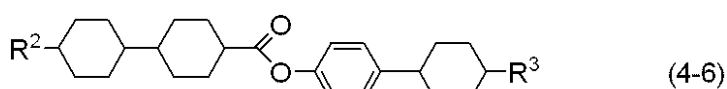
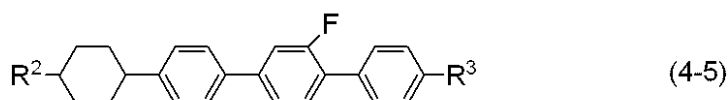
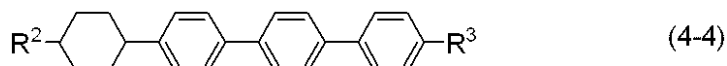
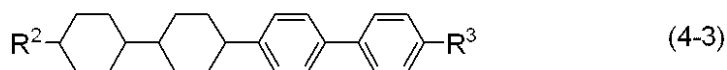
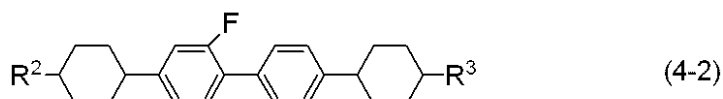
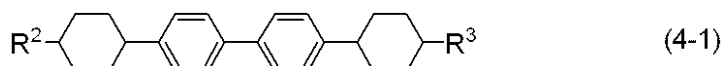
【 0 1 2 3 】

10

20

30

40



【0124】

第二成分が化合物(2-1)～(4-6)である場合には、耐熱性、および耐光性に優れ、より高い比抵抗値を有し、ネマチック相の広い液晶組成物を調製することができる。

【0125】

本発明の液晶組成物(1)における第二成分の含有量は特に制限はないが、粘度を低くする観点からは含有量を多くすることが好ましい。、第二成分の含有量を多くすると液晶組成物のしきい値電圧が高くなる傾向にあるので、例えば、本発明の液晶組成物をVAモードの液晶素子に使用する場合には、第二成分の含有量は、液晶組成物(1)中に含まれる液晶性化合物の全重量に対して、15～70重量%の範囲が好ましく、第一成分の含有量は、液晶組成物(1)中に含まれる液晶性化合物の全重量に対して、30～85重量%の範囲が好ましい。

【0126】

特に、第一成分が、上記式(1)において、 R^1 が水素、炭素数1～5のアルキルであり、 X^1 が炭素数1～10のアルキル、または炭素数1～9のアルコキシルである化合物群から選択される少なくとも1つの化合物であり、第二成分が化合物(2)～(4)で表される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物である液晶組成物(1)は、耐熱性、および耐光性に優れ、幅広いネマチック相を有し、比抵抗値が大きく、粘度が小さく、そして、適切な弾性定数 K_{33} を示す。

【0127】

〔液晶組成物(2)〕

本発明の液晶組成物としては、第一成分および第二成分に加えてさらに、第三成分として式(5)～(8)で表される液晶性化合物(以下、化合物(5)～(8)ともいう。)の群から選択される少なくとも1つの化合物を含有させた液晶組成物も好ましい(以下、液晶組成物(2)ともいう。))。

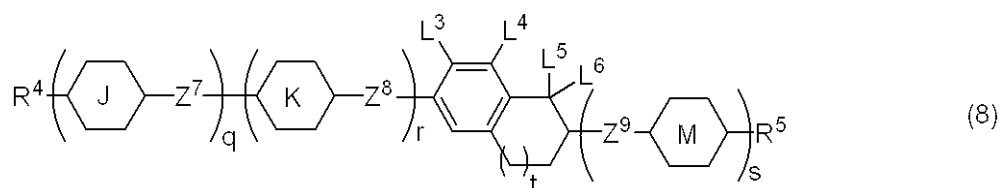
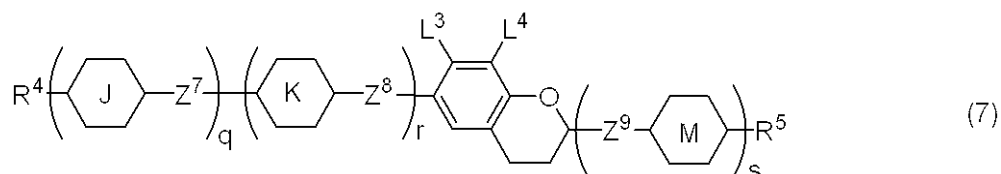
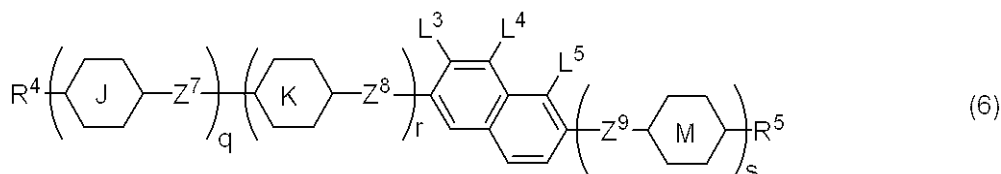
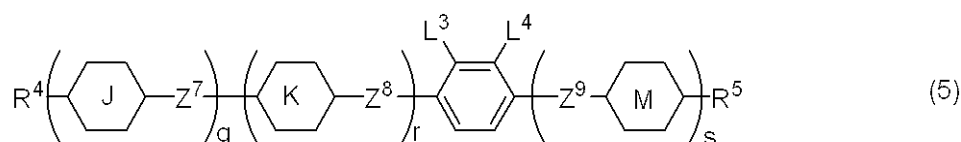
【0128】

10

20

30

40



【0129】

式(5)～(8)中、 R^4 および R^5 は独立して、水素、または炭素数1～10のアルキルまたは炭素数2～10のアルケニルであり、アルキルにおいて、相隣接しない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、水素はフッ素で置き換えられていてもよい。

【0130】

式(5)～(8)中、環J、環Kおよび環Mは独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン、または環上の1つまたは2つの水素がハロゲンで置き換えられていてもよい1,4-フェニレンであるが、これら6員環中の $-(\text{CH}_2)-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられていてもよく、また $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ で置き換えられていてもよい。

【0131】

式(5)～(8)中、 Z^7 、 Z^8 および Z^9 は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり、 L^3 、 L^4 、 L^5 および L^6 は独立して、フッ素または塩素である。

【0132】

式(5)～(8)中、 q 、 r 、および s は、独立して0、1、または2であるが、 $q+r+s$ は1、2、または3であり、 t は0、1、または2である。

第三成分をさらに含有する液晶組成物(2)は誘電率異方性が負に大きい。

【0133】

また、液晶組成物のネマチック相の温度範囲が広く、粘度が小さく、誘電率異方性が負に大きく、比抵抗値が大きな液晶組成物が得られ、さらにこれら物性が適切にバランスした液晶組成物が得られる。

【0134】

また、記第三成分の中でも、低粘性、耐熱性、および耐光性という観点からは、下記式(9)～(13)で表される化合物(以下、化合物(9)～(13)ともいう。)の群から選択される少なくとも1つの化合物が好ましい。

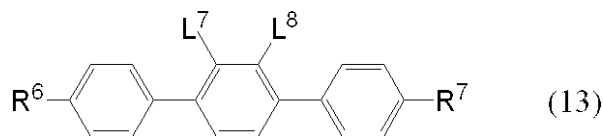
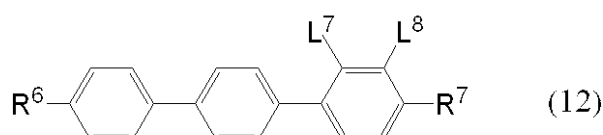
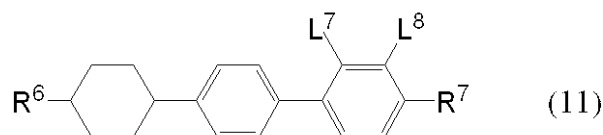
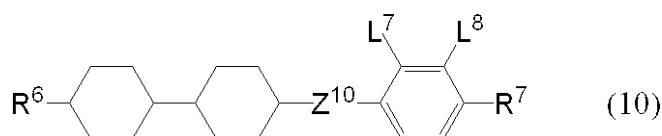
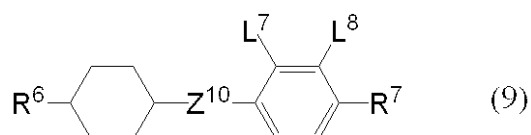
【0135】

10

20

30

40



【0136】

式(9)～(13)中、 R^6 は、炭素数1～8の直鎖アルキル、または炭素数2～8の直鎖アルケニルであり、 R^7 は、炭素数1～8の直鎖アルキル、炭素数2～8の直鎖アルケニル、または炭素数1～7のアルコキシであり、 Z^{10} は、単結合または $-CH_2CH_2-$ である。

【0137】

式(9)～(13)中、 L^7 および L^8 は、いずれもフッ素であるか、または一方がフッ素で他方が塩素である。

例えば、化合物(6)～(8)のような縮合環を有する化合物は、しきい値電圧値を低くすることができる。

【0138】

例えば、化合物(9)および(10)は、それを含有する液晶組成物の粘度を小さくし、しきい値電圧値をより低くすることができる。

化合物(10)および(11)は、それを含有する液晶組成物のネマチック相の上限温度を高くし、しきい値電圧値をより低くすることができる。

【0139】

化合物(12)および(13)は、それを含有する液晶組成物のネマチック相の上限温度を高くし、光学異方性を大きくし、しきい値電圧値をより低くすることができる。

【0140】

特に、液晶組成物(2)の中でも、式(1)において、 R^1 が水素、炭素数1～10のアルキル、または炭素数2～10のアルケニルであり、 X^1 が炭素数1～10のアルキル、または炭素数1～9のアルコシルである化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなる第一成分と、上記式(2)、(3)、および(4)からなる化合物群から選択される少なくとも1つの化合物からなる第二成分と、式(9)、(10)、(11)、(12)、および(13)で表される化合物群から選択される少なくとも1つの化合物か

10

20

30

40

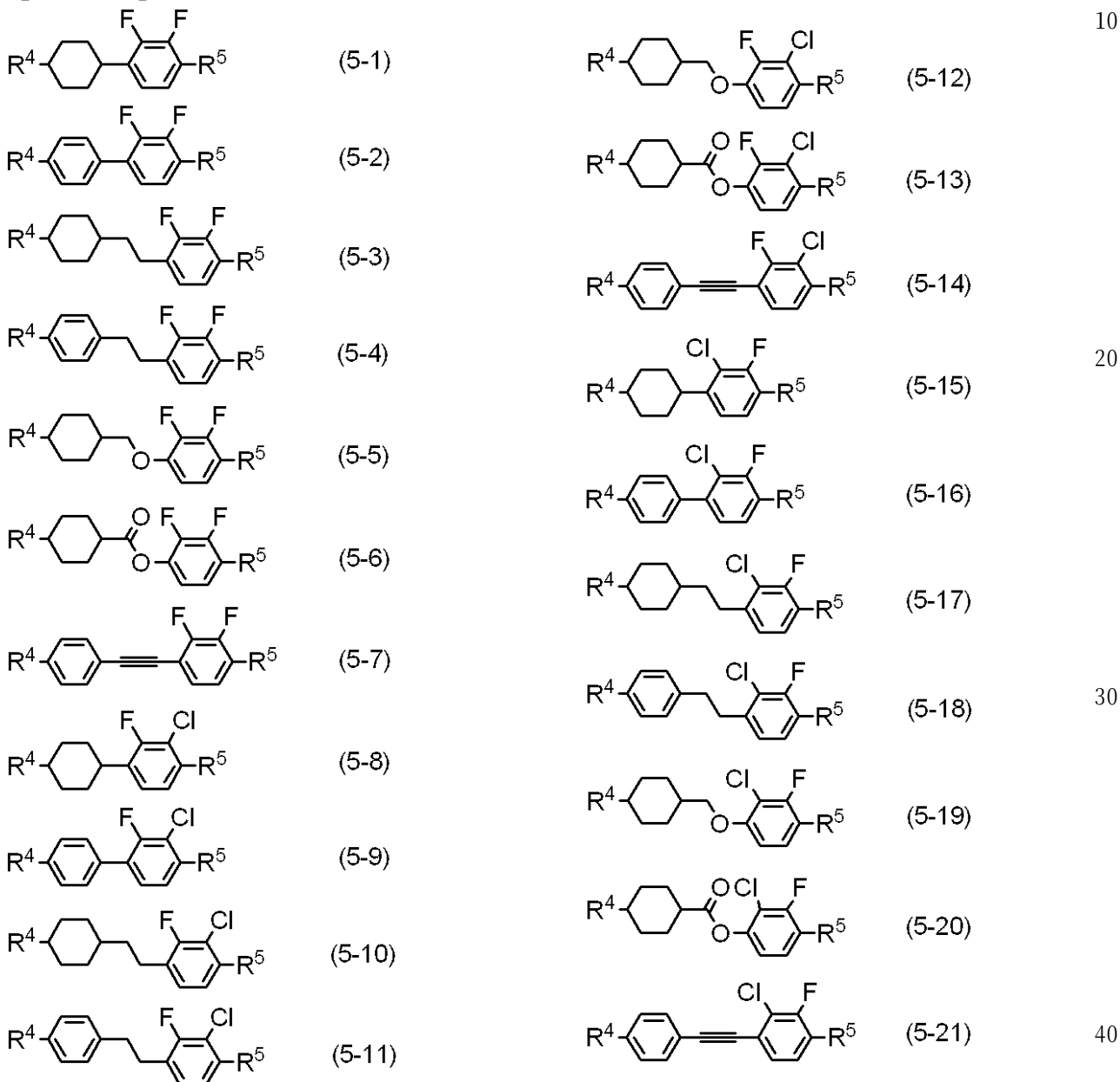
50

らなる第三成分を含有する液晶組成物は、熱耐性、および光耐性に優れ、ネマチック相の温度範囲が広く、粘度が小さく、誘電率異方性が負に大きく、比抵抗値が大きく、適切な弾性定数 K_{33} を示す。さらにこれら物性が適切にバランスした液晶組成物という点で好ましい。

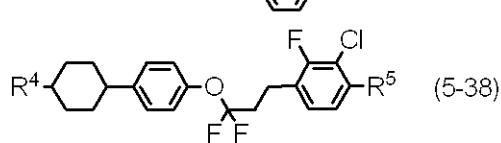
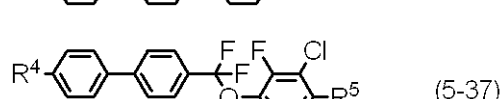
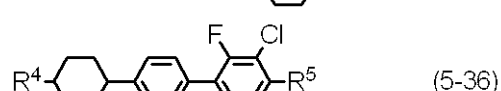
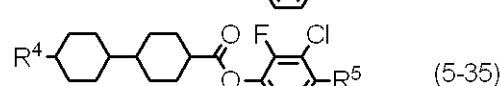
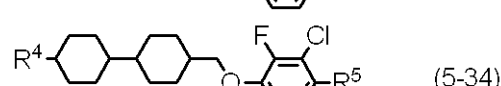
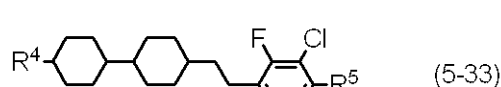
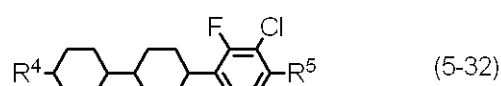
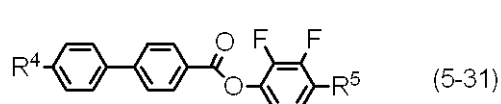
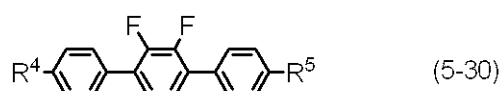
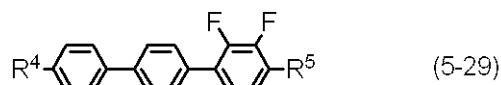
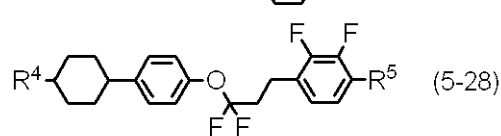
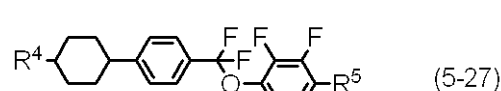
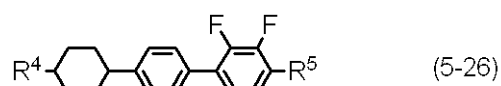
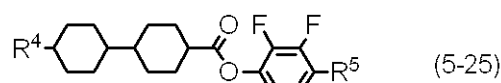
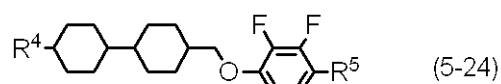
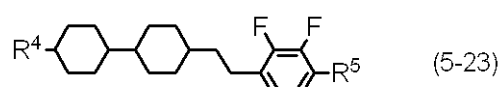
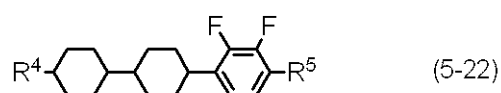
【0141】

第三成分の中でもより好ましい化合物は、化合物(5-1)～(8-4)である。これらの化合物において R^4 、および R^5 は、化合物(9)～(13)の場合と同一の意味である。

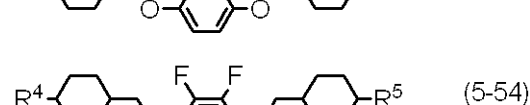
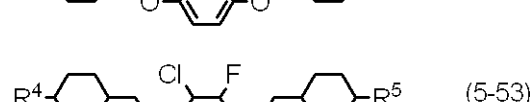
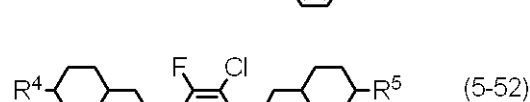
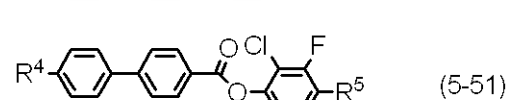
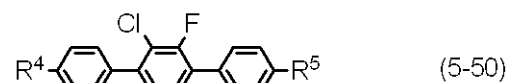
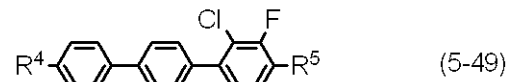
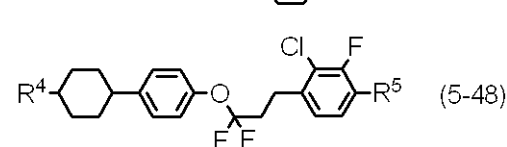
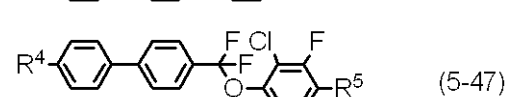
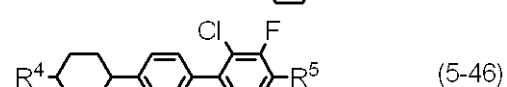
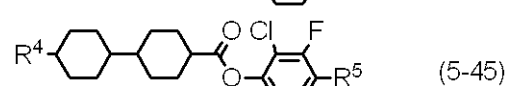
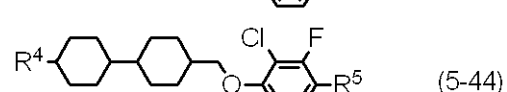
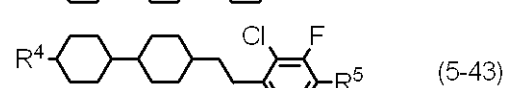
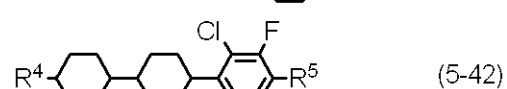
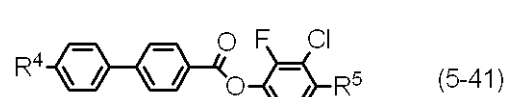
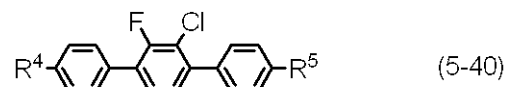
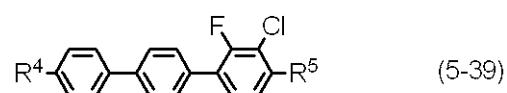
【0142】



【0143】



【 0 1 4 4 】

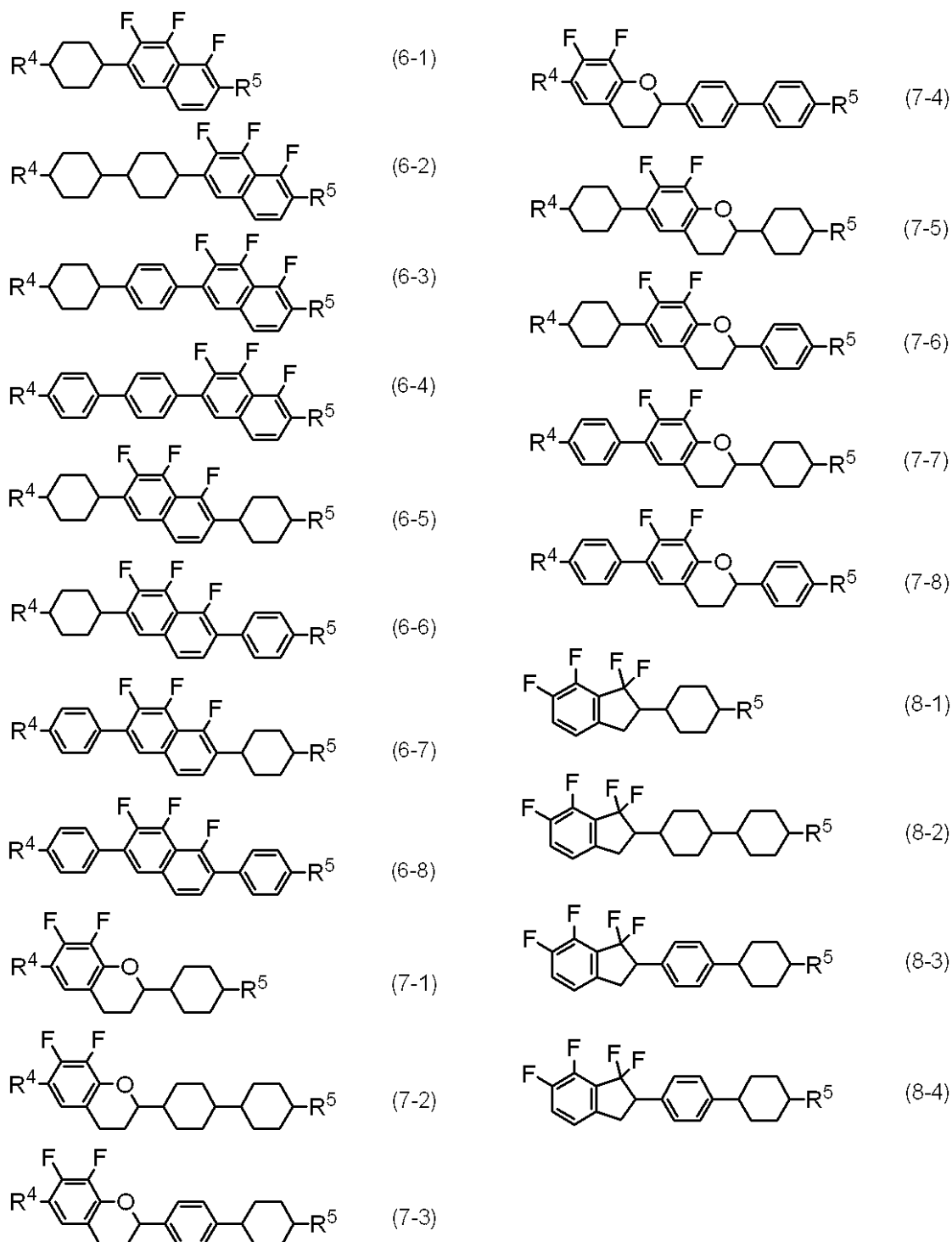


10

20

30

40



【0145】

本発明の液晶組成物における第三成分の含有量に特に制限はないが、負の誘電率異方性の絶対値を小さくしないといった観点からは、含有量を多くすることが好ましい。

本発明に係る上記液晶組成物（2）の第一成分、第二成分、および第三成分の含有割合は特に制限はされないが、上記液晶組成物（2）の全重量に基づいて、液晶性化合物（1）の含有割合が5～80重量%の範囲、第二成分の含有割合が10～80重量%の範囲、第三成分の含有割合が10～80重量%の範囲であることが好ましく、さらに、第一成分の含有割合が5～70重量%の範囲、第二成分の含有割合が10～50重量%の範囲、第三成分の含有割合が20～60重量%の範囲であることがより好ましい。

【0146】

上記液晶組成物（2）の第一成分、第二成分、および第三成分の含有割合が上記範囲にある場合には、耐熱性、耐光性に優れ、ネマチック相の温度範囲が広く、粘度が小さく、

10

20

30

40

50

誘電率異方性が負に大きく、比抵抗値が大きく、適切な弾性定数 K_{33} を示す。さらにこれら物性がより適切にバランスした液晶組成物が得られる。

【0147】

〔液晶組成物の態様等〕

本発明に係る液晶組成物では、第一成分、第二成分、および必要に応じて添加する第三成分を構成する液晶性化合物に加えて、例えば液晶組成物の特性をさらに調整する目的で、さらに他の液晶性化合物を添加して使用する場合がある。また、例えばコストの観点から、本発明の液晶組成物では、第一成分、第二成分、および必要に応じて添加する第三成分を構成する液晶性化合物以外の液晶性化合物は添加せずに使用する場合もある。

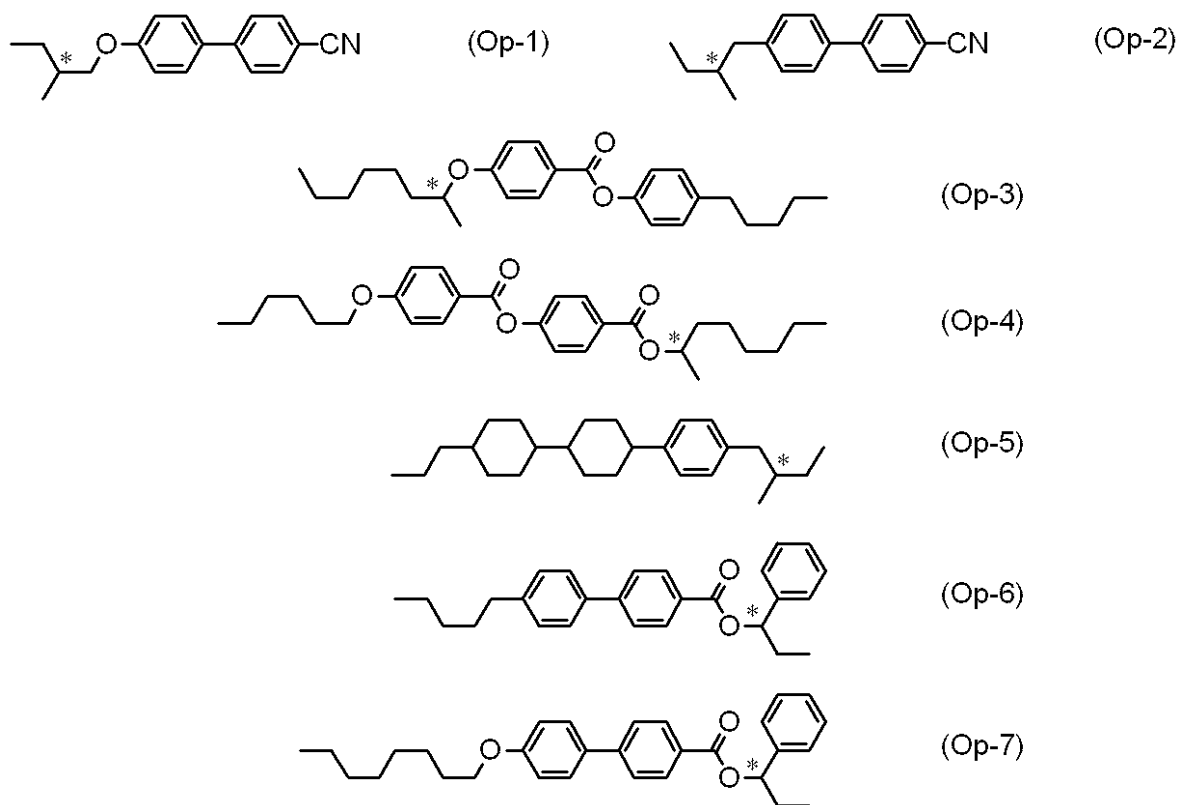
【0148】

また本発明に係る液晶組成物には、さらに、光学活性化合物、色素、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加物を添加してもよい。

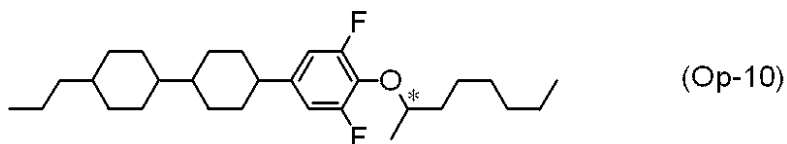
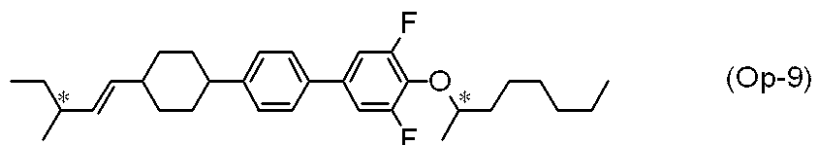
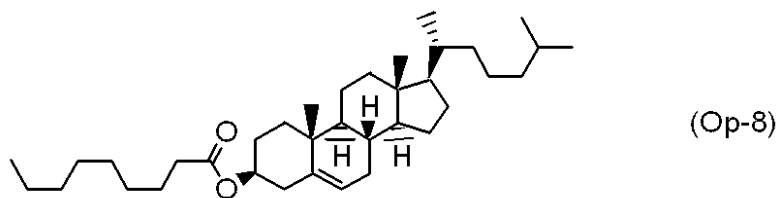
光学活性化合物を本発明に係る液晶組成物に添加した場合には、液晶にらせん構造を誘起して、ねじれ角を与えることなどができる。

光学活性化合物の例は、例えば、下記の化合物 (Op-1) ~ (Op-13) である。

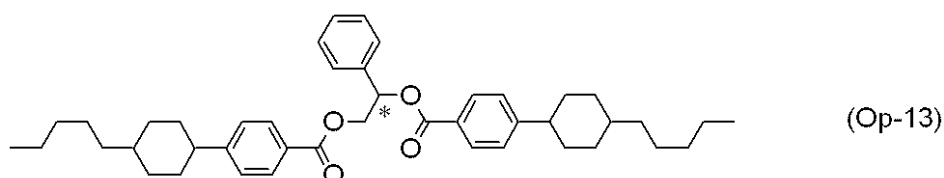
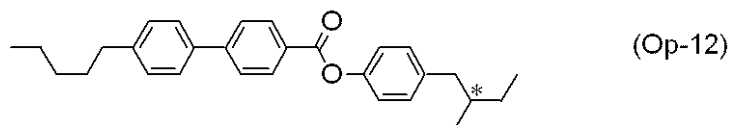
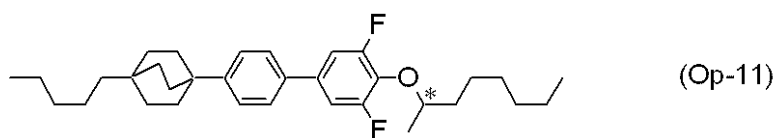
【0149】



【0150】



【0151】



【0152】

色素を本発明に係る液晶組成物に添加した場合には、液晶組成物をGH (Guest host) モードを有する液晶表示素子に適用することなどが可能となる。

消泡剤を本発明に係る液晶組成物に添加した場合には、液晶組成物の運搬中、あるいは該液晶組成物から液晶表示素子を製造工程中で、発泡を抑制することなどが可能となる。

【0153】

紫外線吸収剤、あるいは酸化防止剤を本発明に係る液晶組成物に添加した場合には、液晶組成物や該液晶組成物を含む液晶表示素子の劣化を防止することなどが可能となる。例えば酸化防止剤は、液晶組成物を加熱したときに比抵抗値の低下を抑制することが可能である。

【0154】

上記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、トリアゾール系紫外線吸収剤などを挙げることができる。

【0155】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の具体例は、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンである。

ベンゾエート系紫外線吸収剤の具体例は、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートである。

トリアゾール系紫外線吸収剤の具体例は、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロキシフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、および2-(3

10

20

30

40

50

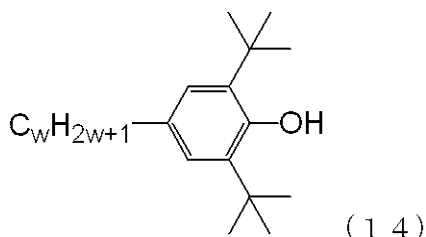
ーｔ-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールである。

【0156】

上記酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、有機硫黄系酸化防止剤などを挙げることができる。

特に、液晶組成物の物性値を変化させずに酸化防止効果が高いという観点からは、下記式で表される酸化防止剤が好ましい。

【0157】



10

【0158】

式(14)中、wは1から15の整数である。

フェノール系酸化防止剤の具体例は、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-プロピルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-ブチルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-ペンチルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-ヘキシルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-ヘプチルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-オクチルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-ノニルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-デシルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-ウンデシルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-ドデシルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-トリデシルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-テトラデシルフェノール、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-ペンタデシルフェノール、2, 2'-メチレンビス(6-ｔ-ブチル-4-メチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-ｔ-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 6-ジ-ｔ-ブチル-4-(2-オクタデシルオキシカルボニル)エチルフェノール、およびペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-ｔ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]である。

20

30

【0159】

有機硫黄系酸化防止剤の具体例は、ジラウリル-3, 3'-チオプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、および2-メルカプトベンズイミダゾールである。

【0160】

紫外線吸収剤、酸化防止剤などに代表される上記添加物の添加量は、本発明の目的を損なわず、かつ添加物を添加する目的を達成できる量の範囲で添加して用いることができる。

40

【0161】

例えば、上記紫外線吸収剤、あるいは酸化防止剤を添加する場合には、その添加割合は、本発明に係る液晶組成物の全重量に基づいて、通常10ppm～500ppmの範囲、好ましくは30～300ppmの範囲、より好ましくは40～200ppmの範囲である。

【0162】

なお、本発明に係る液晶組成物は、液晶組成物を構成する各化合物の合成工程、液晶組成物の調製工程等において混入する合成原料、副生成物、反応溶媒、合成触媒等の不純物を含んでいる場合もある。

【0163】

50

〔液晶組成物の製造方法〕

本発明に係る液晶組成物は、例えば、各成分を構成する化合物が液体の場合には、それぞれの化合物を混合し振とうさせることにより、また固体を含む場合には、それぞれの化合物を混合し、加熱溶解によってお互い液体にしてから振とうさせることにより調製することができる。また、本発明に係る液晶組成物はその他の公知の方法により調製することも可能である。

【0164】

〔液晶組成物の特性〕

本発明に係る液晶組成物では、ネマチック相の上限温度を70℃以上とすること、ネマチック相の下限温度は-20℃以下とすることができ、ネマチック相の温度範囲が広い。したがって、この液晶組成物を含む液晶表示素子は広い温度領域で使用することが可能である。

10

【0165】

本発明に係る液晶組成物では、組成等を適宜調整することで、光学異方性を0.10～0.13の範囲、0.05～0.18の範囲とすることもできる。

また、本発明に係る液晶組成物では、通常、-5.0～-2.0の範囲の誘電率異方性、好ましくは、-4.5～-2.5の範囲の誘電率異方性を有する液晶組成物を得ることができる。上記数値範囲にある液晶組成物は、IPSモード、およびVAモードで動作する液晶表示素子として好適に使用することができる。

20

【0166】

〔液晶表示素子〕

本発明に係る液晶組成物は、PCモード、TNモード、STNモード、OCBモード等の動作モードを有し、AM方式で駆動する液晶表示素子だけでなく、PCモード、TNモード、STNモード、OCBモード、VAモード、IPSモード等の動作モードを有しパッシブマトリクス(PM)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。

【0167】

これらAM方式、およびPM方式の液晶表示素子は、反射型、透過型、半透過型、いずれの液晶ディスプレイ等にも適用ができる。

また、本発明に係る液晶組成物は、導電剤を添加させた液晶組成物を用いたDS(dynamic scattering)モード素子や、液晶組成物をマイクロカプセル化して作製したNCAP(nematic curvilinear aligned phase)素子や、液晶組成物中に三次元の網目状高分子を形成させたPD(polymer dispersed)素子、例えばPN(polymer network)素子にも使用できる。

30

【0168】

中でも本発明に係る液晶組成物では、上述のような特性を有するので、VAモード、IPSモードなどの負の誘電率異方性を有する液晶組成物を利用した動作モードで駆動するAM方式の液晶表示素子に好適に用いることができ、特に、VAモードで駆動するAM方式の液晶表示素子に好適に用いることができる。

【0169】

なお、TNモード、VAモード等で駆動する液晶表示素子においては、電場の方向は、液晶層に対して垂直である。一方、IPSモード等で駆動する液晶表示素子においては、電場の方向は、液晶層に対して平行である。なお、VAモードで駆動する液晶表示素子の構造は、K. Ohmuro, S. Kataoka, T. Sasaki and Y. Koike, SID '97 Digest of Technical Papers, 28, 845 (1997) に報告されており、IPSモードで駆動する液晶表示素子の構造は、国際公開91/10936号パンフレット(ファミリー:US5576867)に報告されている。

40

【実施例】

【0170】

〔液晶性化合物(1)の実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。しかしながら、本発明はこれらの

50

実施例によって制限されない。なお特に断りのない限り、「%」は「重量%」を意味する。カラムクロマトグラフィーおよび再結晶に用いた混合溶媒の比「:」は容量比を意味する。得られた化合物は、 ^1H -NMR分析で得られる核磁気共鳴スペクトル、ガスクロマトグラフィー(GC)分析で得られるガスクロマトグラムなどにより同定した。これらによる測定方法は後述する方法に従った。

【0171】

^1H -NMR分析:測定は、DRX-500(ブルカーバイオスピン(株)製)を用いた。 CDCl_3 など重水素化されたサンプルが可溶性溶媒に溶解させた溶液を、室温にて核磁気共鳴装置を用いて測定した。なお、 δ 値のゼロ点の基準物質にはテトラメチルシラン(TMS)を用い、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

10

【0172】

ガスクロマトグラフ分析:測定には島津製作所製のGC-14B型ガスクロマトグラフを用いた。キャリアーガスはヘリウム(2ml/分)である。試料気化室を280℃に、検出器(FID)を300℃に設定した。成分化合物の分離には、Agilent Technologies Inc.製のキャピラリカラムDB-1(長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μm ;固定液相はジメチルポリシロキサン;無極性)を用いた。このカラムは、180℃で2分間保持したあと、5℃/分の割合で280℃まで昇温した。試料はアセトン溶液(0.1質量%)に調製したあと、その1 μl を試料気化室に注入した。記録計は島津製作所製のC-R5A型Chromatopac、またはその同等品である。得られたガスクロマトグラムは、成分化合物に対応するピークの保持時間およびピークの面積を示した。

20

【0173】

試料はトルエンに溶解して、1重量%の溶液となるように調製し、得られた溶液1 μl を試料気化室に注入した。

記録計としては島津製作所製のC-R6A型Chromatopac、またはその同等品を用いた。得られたガスクロマトグラムには、成分化合物に対応するピークの保持時間およびピークの面積値が示されている。

【0174】

なお、試料の希釈溶媒としては、例えば、クロロホルム、ヘキサンを用いてもよい。また、カラムとしては、Agilent Technologies Inc.製のキャピラリカラムDB-1(長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μm)、Agilent Technologies Inc.製のHP-1(長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μm)、Restek Corporation製のRtx-1(長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μm)、SGE International Pty.Ltd製のBP-1(長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μm)などを用いてもよい。

30

【0175】

ガスクロマトグラムにおけるピークの面積比は成分化合物の割合に相当する。一般には、分析サンプルの成分化合物の重量%は、分析サンプルの各ピークの面積%と完全に同一ではないが、本発明において上述したカラムを用いる場合には、実質的に補正係数は1であるので、分析サンプル中の成分化合物の重量%は、分析サンプル中の各ピークの面積%とほぼ対応している。成分の液晶性化合物における補正係数に大きな差異がないからである。ガスクロマトグラムにより液晶組成物中の液晶化合物の組成比をより正確に求めるには、ガスクロマトグラムによる内部標準法を用いる。一定量正確に秤量された各液晶化合物成分(被検成分)と基準となる液晶化合物(基準物質)を同時にガスクロ測定して、得られた被検成分のピークと基準物質のピークとの面積比の相対強度をあらかじめ算出する。基準物質に対する各成分のピーク面積の相対強度を用いて補正すると、液晶組成物中の液晶化合物の組成比をガスクロ分析からより正確に求めることができる。

40

【0176】

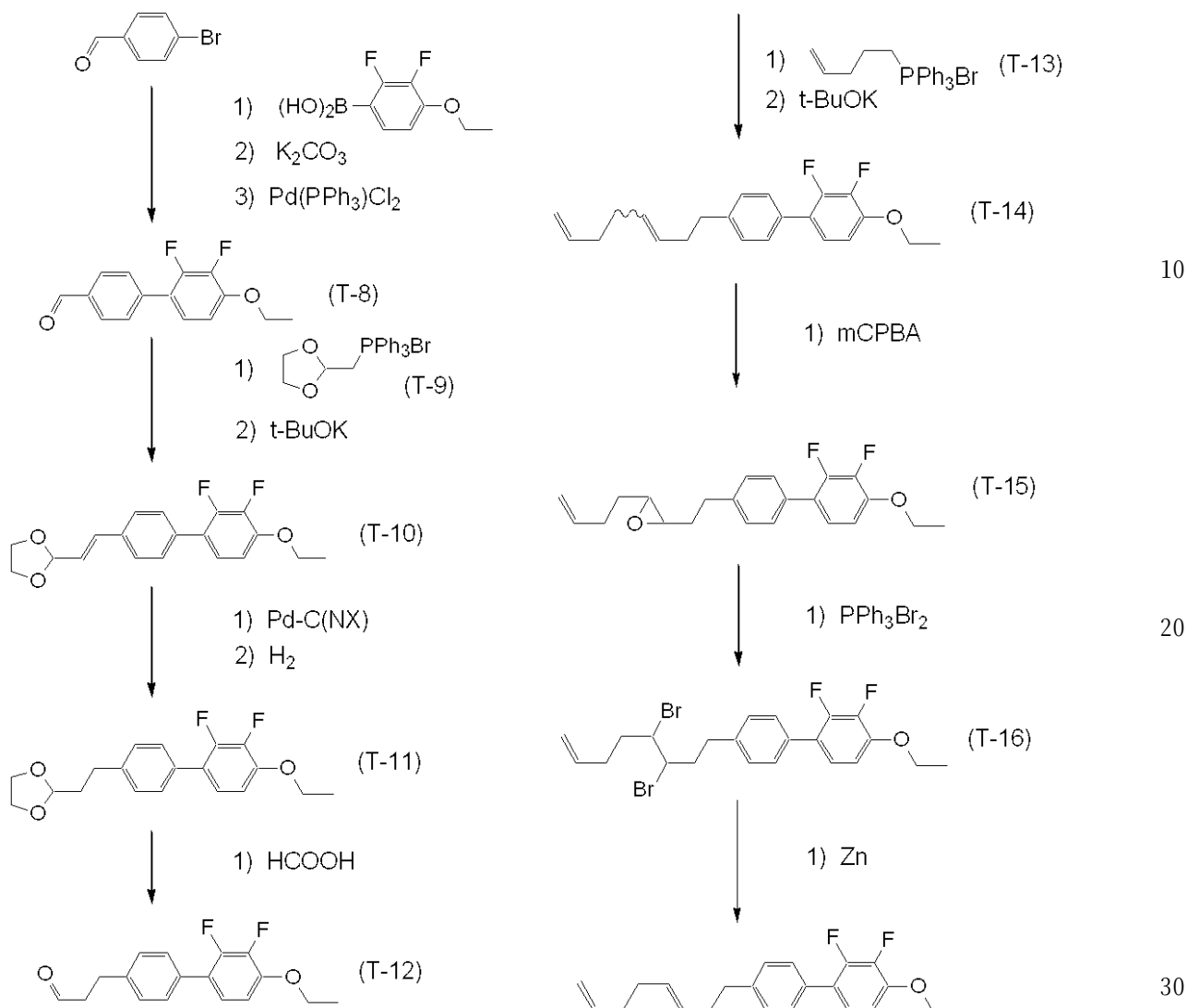
[実施例1]

4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4'-オクター-3,7-ジエニル-ビフェニル(

50

1-a-3-2) を下記に示す合成スキームに従って合成した。

【0177】



【0178】

4'-エトキシ-2', 3'-ジフルオロビフェニル-4-カルバルデヒド (T-8) の合成

4-ブロモベンズアルデヒド (55.5 g)、4-エトキシ-2, 3-ジフルオロフェニルボロン酸 (72.7 g)、炭酸カリウム (82.8 g) および $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1.05 g) をソルミックス (600 ml) に溶解させ、窒素雰囲気下4時間加熱還流した。反応終了後セライトろ過し、ろ液をトルエンにて抽出した。有機層を2N水酸化ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して黒色油状物を得た。このものをヘプタントルエンにて再結晶することにより、4'-エトキシ-2', 3'-ジフルオロビフェニル-4-カルバルデヒド (T-8) を白色粉末として (61.3 g) 得た。

【0179】

(T-10) の合成

1時間真空乾燥したホスホニウム塩 (T-9) (103.0 g) に乾燥テトラヒドロフラン (以下、dry THFという) (500 ml) を加え、 -70°C まで冷却した。窒素雰囲気下カリウム- t -ブトキシド (26.9 g) を少量ずつ分割して加え1時間攪拌した。その後4'-エトキシ-2', 3'-ジフルオロビフェニル-4-カルバルデヒド (52.5 g) のdry THF溶液を -70°C でゆっくりと滴下し、室温まで昇温して

4時間攪拌した。反応終了後トルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色固体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル=4：1)、及び再結晶(ヘプタン：トルエン=4：1)することにより、(T-10)を白色粉末として(48.6 g)得た。

【0180】

(T-11)の合成

上記操作で得られた化合物(T-10)(48.6 g)をトルエン(150 ml)、イソプロピルアルコール(IPA)(150 ml)に溶解させ、窒素雰囲気下Pd-C(NXタイプ)(1.46 g)を加えた後、反応系内を水素置換して室温で14時間攪拌した。反応終了後Pd-Cをろ別し減圧濃縮して淡黒色固体を得た。このものをヘプタンにて再結晶することにより、(T-11)を白色粉末として(42.5 g)得た。

10

【0181】

(T-12)の合成

上記操作で得られた化合物(T-11)(42.5 g)をギ酸(40.0 ml)、トルエン250 mlに溶解させ、窒素雰囲気下6時間加熱還流した。反応の進行が遅いため、途中でギ酸(20.0 ml)を2回追加した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を攪拌しながら少しずつ加え、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色固体を得た。このものを再結晶(ヘプタン：トルエン=4：1)することにより、(T-12)を淡黄色固体として(36.8 g)得た。

20

【0182】

(T-14)の合成

1時間真空乾燥したホスホニウム塩(T-13)(46.5 g)にdry THF 300 mlを加え、-70℃まで冷却した。窒素雰囲気下カリウム-*t*-ブトキシド(12.7 g)を分割して少量ずつ加え1時間攪拌した。その後、上記操作で得られた化合物(T-12)(27.4 g)のdry THF溶液をゆっくりと滴下し、室温まで昇温して4時間攪拌した。反応終了後水冷し攪拌しながら水を加え、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色液体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル=9：1)、およびヘプタンにて再結晶することにより、(T-14)を無色油状物として(15.7 g)得た。

30

【0183】

(T-15)の合成

上記操作で得られた化合物(T-14)(15.7 g)に、炭酸カリウム(15.7 g)、ジクロロメタン(200 ml)を加え水冷した後、メタクロロ過安息香酸(mCPBA)(15.7 g)を加え、窒素雰囲気下室温にて14時間攪拌した。反応の進行が遅いため、途中でmCPBA(15.7 g)を追加した。反応終了後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えジクロロメタンにて抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して(T-15)を淡黄色油状物として(21.5 g)得た。

40

【0184】

(T-16)の合成

上記操作で得られた化合物(T-15)(21.5 g)に、トリフェニルホスフィンジブロミド(38.0 g)、トルエン(200 ml)を加え、窒素雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、トルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して黒黄色油状物を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル=4：1)にて精製することにより、(T-16)を淡黄色固体として(18.4 g)得た。

【0185】

50

4-エトキシ-2, 3-ジフルオロ-4'-オクタ-3, 7-ジエニル-ビフェニルの合成

上記操作で得られた化合物 (T-16) (18.4 g) を酢酸 (100 ml) に溶解させ、亜鉛粉末 (9.60 g) を分割して少量ずつ加えた後、窒素雰囲気下室温で3時間攪拌した。反応終了後、不溶物をろ別し、ヘプタンにて抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して黒茶色油状物を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘプタン：酢酸エチル=20：1)、及び再結晶 (ヘプタン：エタノール=1：1) することにより、表題化合物 (1-a-3-2) を白色粉末として (0.9 g) 得た。

10

【0186】

物性値は下記組成例の項に記載した様に、15質量%の化合物および85質量%の母液晶Aを混合することによって試料を調製し、測定によって得られた値から外挿法によって算出した。外挿値 = (試料の測定値 - 0.85 × 母液晶Aの測定値) / 0.15。この化合物の物性値は、 $N_I = 25.3^\circ\text{C}$, $\Delta\varepsilon = -5.39$, $\Delta n = 0.157$, $\eta = 36.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $K_{33}/K_{11} = 1.350$, $C = 26.7$ (N 25.3) Iso であった。

【0187】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 7.42 (d, 2H)、7.25 (d, 2H)、7.08 (t, 1H)、6.78 (t, 1H)、5.75-5.85 (m, 1H)、5.43-5.54 (m, 2H)、5.00 (d, 1H)、4.95 (d, 1H)、4.15 (q, 2H)、2.70 (t, 2H)、2.34 (q, 2H)、2.10 (s, 4H)、1.48 (t, 3H)。

20

【0188】

[実施例2]

4-エトキシ-2, 3-ジフルオロ-4'- (4-ヘキサ-1, 5-ジエニル-シクロヘキシル) -ビフェニル (1-b-3-2) を下記に示す合成スキームに従って合成した。

【0189】



40

4-ブロモヨードベンゼン (84.9 g)、4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニル硼酸 (63.6 g)、炭酸カリウム (82.8 g) および Pd-C (NXタイプ) (0.21 g) をソルミックス (400 ml) に溶解させ、窒素雰囲気下 4 時間加熱還流した。反応終了後セライトろ過し、ろ液をトルエンにて抽出した。有機層を 2 N 水酸化ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して黒色油状物を得た。このものをヘプタントルエンにて再結晶することにより、4'-ブロモ-4-エトキシ-2,3-ジフルオロビフェニル (T-16) を淡黄色粉末として (54.6 g) 得た。

50

(T-18) の合成

上記操作で得られた化合物 (T-16) (31.4 g) を *dry* THF (300 ml) に溶解させ、 -50°C まで冷却した後、*n*-BuLi (70 ml) をゆっくりと滴下し、そのまま1時間攪拌した。その後シクロヘキサジオンモノエチレンケタール (T-17) (17.2 g) の *dry* THF (100 ml) 溶液をゆっくりと滴下し、室温まで昇温して5時間攪拌した。反応終了後、氷冷した塩化アンモニウム水溶液に加えトルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮することにより (T-18) を淡茶色固体として (38.3 g) 得た。

【0192】

10

(T-19) の合成

上記操作で得られた化合物 (T-18) (38.3 g)、*p*-トルエンスルホン酸 (0.178 g)、エチレングリコール (6.45 g) をトルエン 400 ml に溶解させ、留出する水を抜きながら5時間加熱還流させた。反応終了後、室温まで放冷し、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡茶色固体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘプタン：酢酸エチル=4：1)、及び再結晶 (ヘプタン：トルエン=4：1) することにより、(T-19) を白色粉末として (35.8 g) 得た。

【0193】

20

(T-20) の合成

上記操作で得られた化合物 (T-19) (35.8 g) をトルエン (150 ml)、イソプロピルアルコール (IPA) (150 ml) に溶解させ、窒素雰囲気下 Pd-C (NXタイプ) (1.07 g) を加えた後、反応系内を水素置換して室温で14時間攪拌した。反応終了後 Pd-C をろ別し減圧濃縮して淡黒色固体を得た。このものを再結晶 (ヘプタン：トルエン=4：1) することにより、(T-20) を白色粉末として (32.0 g) 得た。

【0194】

(T-21) の合成

上記操作で得られた化合物 (T-20) (32.0 g) をギ酸 (27.0 ml)、トルエン 250 ml に溶解させ、窒素雰囲気下6時間加熱還流した。反応の進行が遅いため、途中でギ酸 (9.0 ml) を1回追加した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を攪拌しながら少しずつ加え、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色固体を得た。このものを再結晶 (ヘプタン：トルエン=4：1) することにより、(T-21) を淡黄色固体として (27.6 g) 得た。

30

【0195】

(T-23) の合成

1時間真空乾燥したホスホニウム塩 (T-22) (17.3 g) に *dry* THF 300 ml を加え、 -30°C まで冷却した。窒素雰囲気下カリウム-*t*-ブトキシド (5.20 g) を分割して少量ずつ加え1時間攪拌した。その後、上記操作で得られた化合物 (T-21) (13.8 g) の *dry* THF 溶液をゆっくりと滴下し、室温まで昇温して4時間攪拌した。反応終了後氷冷し攪拌しながら水を加え、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色固体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘプタン：酢酸エチル=9：1)、および再結晶 (ヘプタン：トルエン=4：1) することにより、(T-23) を白色粉末として (11.0 g) 得た。

40

【0196】

(T-24) の合成

上記操作で得られた化合物 (T-23) (11.0 g) をギ酸 (10.0 ml)、トルエン 250 ml に溶解させ、窒素雰囲気下6時間加熱還流した。反応の進行が遅いため

50

、途中でギ酸（10.0 ml）を1回追加した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を攪拌しながら少しずつ加え、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色固体を得た。この化合物のソルミックス100 mlに溶液を、水酸化ナトリウム（40 mg）ソルミックス50 ml溶液に10℃以下で滴下し、異性化した。このものを再結晶（ヘプタン：トルエン＝4：1）することにより、（T-24）を淡黄色固体として（10.1 g）得た。

【0197】

（T-25）の合成

1時間真空乾燥したホスホニウム塩（T-13）（14.7 g）にdry THF 300 mlを加え、-30℃まで冷却した。窒素雰囲気下カリウム-*t*-ブトキシド（3.95 g）を分割して少量ずつ加え1時間攪拌した。その後、上記操作で得られた化合物（T-24）（10.1 g）のdry THF溶液をゆっくりと滴下し、室温まで昇温して4時間攪拌した。反応終了後水冷し攪拌しながら水を加え、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色固体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘプタン：酢酸エチル＝9：1）、およびヘプタンにて再結晶することにより、（T-25）を白色粉末として（9.72 g）得た。

【0198】

（T-26）の合成

上記操作で得られた化合物（T-25）（9.72 g）に、炭酸カリウム（8.45 g）、ジクロロメタン（200 ml）を加え水冷した後、メタクロロ過安息香酸（mCPBA）（8.46 g）を加え、窒素雰囲気下室温にて14時間攪拌した。反応の進行が遅いため、途中でmCPBA（8.46 g）を追加した。反応終了後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えジクロロメタンにて抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して（T-26）を淡黄色油状物として（14.6 g）得た。

【0199】

（T-27）の合成

上記操作で得られた化合物（T-26）（14.6 g）に、トリフェニルホスフィンジブロミド（29.4 g）、トルエン（200 ml）を加え、窒素雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、トルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して黒黄色油状物を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘプタン：酢酸エチル＝4：1）および再結晶（ヘプタン：トルエン＝4：1）することにより、（T-27）を淡赤色粉末として（2.60 g）得た。

【0200】

4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4'-(4-ヘキサ-1,5-ジエニル-シクロヘキシル)-ビフェニルの合成

上記操作で得られた化合物（T-27）（2.60 g）を酢酸（100 ml）に溶解させ、亜鉛粉末（1.22 g）を分割して少量ずつ加えた後、窒素雰囲気下室温で3時間攪拌した。反応終了後、不溶物をろ別し、ヘプタンにて抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して黒茶色油状物を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘプタン：酢酸エチル＝20：1）、及び再結晶（ヘプタン：エタノール＝1：1）することにより、表題化合物（1-b-3-2）を白色結晶として（0.8 g）得た。

【0201】

この化合物の物性値は、 $NI=161.3^{\circ}C$, $\Delta\epsilon=-5.45$, $\Delta n=0.194$, $\eta=47.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$, $K_{33}/K_{11}=1.515$, $C_{69.1}(S_C\ 40.3)S_A\ 1$

10

20

30

40

50

05. 2 N 193. 8 Iso であった。物性値は〔実施例1〕と同様にして測定した。

【0202】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 7.44 (d, 2H)、7.29 (d, 2H)、7.09 (t, 1H)、6.80 (t, 1H)、5.74–5.84 (m, 1H)、5.34–5.47 (m, 2H)、5.02 (d, 1H)、4.96 (d, 1H)、4.15 (q, 2H)、2.50 (t, 1H)、2.06–2.15 (m, 4H)、2.00 (s, 2H)、1.91 (d, 3H)、1.45 (t, 3H)、1.42–1.54 (m, 2H)、1.25–1.35 (m, 2H)。

【0203】

〔実施例3〕

4-エトキシ-2, 3-ジフルオロ-4'-(4-オクタ-3, 7-ジエニル-シクロヘキシル)-ビフェニル(1-b-4-2)を実施例2に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2-フルオロ-3-クロロフェニルボロン酸(68.7)、4-ブロモヨードベンゼン(84.9g)およびシクロヘキサンジオンモノエチレンケタール(T-17)(43.0g)より、白色粉末として(1.5g)得た。

【0204】

この化合物の物性値は、 $\text{NI}=140.6^\circ\text{C}$, $\Delta\epsilon=-4.93$, $\Delta n=0.175$, $\eta=56.7\text{mPa}\cdot\text{s}$, $K_{33}/K_{11}=0.986$, $C_{49.0}$ ($S_C 33.2$) $S_A 96.1$ N 155.1 Iso であった。物性値は〔実施例1〕と同様にして測定した。

【0205】

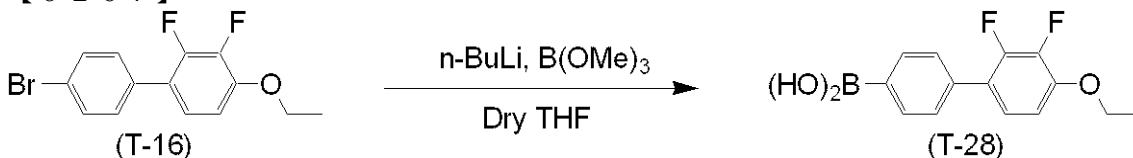
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 7.43 (d, 2H)、7.28 (d, 2H)、7.08 (t, 1H)、6.78 (t, 1H)、5.78–5.88 (m, 1H)、5.36–5.49 (m, 2H)、5.03 (d, 1H)、4.97 (d, 1H)、4.15 (q, 2H)、2.51 (t, 1H)、2.08–2.17 (m, 4H)、2.04 (s, 2H)、1.91 (t, 4H)、1.48 (t, 3H)、1.42–1.54 (m, 2H)、1.27–1.38 (m, 3H)、1.02–1.13 (m, 2H)。

【0206】

〔実施例4〕

4"-エトキシ-2", 3"-ジフルオロ-4-オクタ-3, 7-ジエニル-[1, 1'; 4', 1"]ターフェニル(1-b-5-2)を下記に示す合成スキームに従って得られた4'-エトキシ-2', 3'-ジフルオロビフェニル-4-ボロン酸(21.0g)(T-28)と、4-ブロモベンズアルデヒド(14.0g)より、実施例1に示した方法と同様にして、白色粉末として(0.7g)得た。

【0207】



【0208】

(T-28)の合成

実施例2で得られた化合物(T-16)(31.0g)をdry THF(300ml)に溶解させ、 -50°C まで冷却した後、n-BuLi(70ml)をゆっくりと滴下し、そのまま1時間攪拌した。その後、ホウ酸トリメチル(15.5g)のdry THF(100ml)溶液をゆっくりと滴下し、室温まで昇温して5時間攪拌した。反応終了後、氷冷した塩酸水溶液に加え酢酸エチルにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡茶色固体を得た。このものを再結晶(ヘプタン：トルエン=4：1)することにより(T-28)を白色粉末として(21.0g)得た。

10

20

30

40

50

【0209】

この化合物の物性値は、 $NI=168.6^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon=-5.85$, $\Delta n=0.267$, $\eta=57.8\text{mPa}\cdot\text{s}$, $K_{33}/K_{11}=1.883$, $C_{85.6}$, $C_{109.7}$, S_C , 112.9 , S_A , 170.8 , N , 190.3 Iso であった。物性値は〔実施例1〕と同様にして測定した。

【0210】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 7.66 (d, 2H)、7.56 (t, 4H)、7.27 (d, 2H)、7.14 (t, 1H)、6.81 (t, 1H)、5.76–5.85 (m, 1H)、5.38–5.55 (m, 2H)、5.01 (d, 1H)、4.95 (d, 1H)、4.17 (q, 2H)、2.72 (t, 2H)、2.36 (t, 2H)、2.10 (s, 4H)、1.49 (t, 3H)。

10

【0211】

〔実施例5〕

3-クロロ-4-エトキシ-2-フルオロ-4'-(4-ヘキサ-1, 5-ジエニル-シクロヘキシル)-ビフェニル(1-b-3-3)を実施例2に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2-フルオロ-3-クロロフェニルボロン酸(68.7)、4-ブロモヨードベンゼン(84.9g)およびシクロヘキサンジオンモノエチレンケタール(T-17)(43.0g)より、白色粉末として(1.1g)得た。

【0212】

〔実施例6〕

4-アリルオキシ-2, 3-ジフルオロ-4'-(4-ヘキサ-1, 5-ジエニル-シクロヘキシル)-ビフェニル(1-b-3-7)を実施例2に示した方法と同様にして、4-アリルオキシ-2, 3-ジフルオロフェニルボロン酸(67.1g)、4-ブロモヨードベンゼン(84.9g)およびシクロヘキサンジオンモノエチレンケタール(T-17)(45.7g)より、白色粉末として(1.7g)得た。

20

【0213】

〔実施例7〕

4-エトキシ-2, 3-ジフルオロ-4'-(4-ヘプタ-1, 5-ジエニル-シクロヘキシル)-ビフェニル(1-b-3-24)を実施例2に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2, 3-ジフルオロフェニルボロン酸(63.6g)、4-ブロモヨードベンゼン(84.9g)およびシクロヘキサンジオンモノエチレンケタール(T-17)(43.0g)より、白色粉末として(1.3g)得た。

30

【0214】

〔実施例8〕

4-エトキシ-2, 3-ジフルオロ-4'-(4-ヘキサ-1, 5-ジエニル-ビスシクロヘキシル-4-イル)-ビフェニル(1-c-3-2)を実施例2に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2, 3-ジフルオロフェニルボロン酸(63.6g)、4-ブロモヨードベンゼン(84.9g)およびビスシクロヘキシル-4, 4'-ジオンモノエチレンケタール(78.4g)より、白色粉末として(0.12g)得た。

【0215】

この化合物の物性値は、 $NI=238.6^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon=-5.44$, $\Delta n=0.207$, $\eta=71.4\text{mPa}\cdot\text{s}$, $K_{33}/K_{11}=1.155$, $C_{50.7}$, S_C , 200.5 , S_A , 256.6 , N , 317.2 Iso であった。物性値は〔実施例1〕と同様にして測定した。

40

【0216】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 7.43 (d, 2H)、7.27 (d, 2H)、7.08 (t, 1H)、6.78 (t, 1H)、5.78–5.87 (m, 1H)、5.35–5.45 (m, 2H)、5.03 (d, 1H)、4.95 (d, 1H)、4.15 (q, 2H)、2.49 (t, 1H)、2.05–2.14 (m, 4H)、1.96 (d, 2H)、1.86 (s, 2H)、1.77 (s, 4H)、1.48 (t, 3H)

50

)、1.42-1.53 (m, 3H)、1.17 (s, 4H)、1.06 (s, 4H)。

【0217】

[実施例9]

4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4'-(4-オクタ-3,7-ジエニル-ビシクロヘキシル-4-イル)-ビフェニル(1-c-4-2)を実施例2に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニルボロン酸(63.6g)、4-ブロモヨードベンゼン(84.9g)およびビシクロヘキシル-4,4'-ジオンモノエチレンケタール(78.4g)より、白色粉末として(0.21g)得た。

【0218】

[実施例10]

4"-エトキシ-2",3"-ジフルオロ-4-(4-ヘキサ-1,5-ジエニル-シクロヘキシル)-[1,1';4',1"]ターフェニル(1-c-5-2)を実施例2に示した方法と同様にして得られた1-クロロ-4-(ヘキサ-1,5-ジエニル-シクロヘキシル)-ベンゼン(24.7g)と4'-エトキシ-2',3'-ジフルオロ-ビフェニル-4-ボロン酸(19.3g)を実施例1に示した方法と同様にして、白色粉末として(0.24g)得た。

【0219】

この化合物の物性値は、NI=234.6℃、 $\Delta\epsilon=-5.64$ 、 $\Delta n=0.253$ 、 $K_{33}/K_{11}=1.212$ 、 $C_{59.4}$ S_C 162.5 S_A 253.8 N 297.4 Iso であった。物性値は[実施例1]と同様にして測定した。

【0220】

1H -NMR(CDCl₃): δ (ppm);7.65(d,2H)、7.56(d,4H)、7.30(d,2H)、7.14(t,1H)、6.81(t,1H)、5.79-5.88(m,1H)、5.40-5.48(m,2H)、5.03(d,1H)、4.97(d,1H)、4.17(q,2H)、2.52(t,1H)、2.07-2.17(m,4H)、1.93-2.04(m,3H)、1.88(d,2H)、1.50(t,3H)、1.47-1.59(m,2H)、1.11-1.32(m,2H)。

【0221】

[実施例11]

4"-エトキシ-2",3"-ジフルオロ-4-(4-オクタ-3,7-ジエニル-ヘキサ-1,5-ジエニル-シクロヘキシル)-[1,1';4',1"]ターフェニル(1-c-6-2)を実施例2に示した方法と同様にして得られた1-クロロ-4-(ヘキサ-1,5-ジエニル-シクロヘキシル)-ベンゼン(24.7g)と4'-エトキシ-2',3'-ジフルオロ-ビフェニル-4-ボロン酸(19.3g)を実施例1に示した方法と同様にして、白色粉末として(0.39g)得た。

【0222】

この化合物の物性値は、NI=140.6℃、 $\Delta\epsilon=-6.44$ 、 $\Delta n=0.260$ 、 $\eta=53.7$ mPa·s、 $K_{33}/K_{11}=1.310$ 、 $C_{94.7}$ S_C 173.0 S_A 281.1 N 340.6 Iso であった。物性値は[実施例1]と同様にして測定した。

【0223】

1H -NMR(CDCl₃): δ (ppm);7.65(d,2H)、7.57(d,4H)、7.28(d,2H)、7.15(t,1H)、6.82(t,1H)、5.78-5.92(m,1H)、5.35-5.55(m,2H)、5.03(d,1H)、4.98(d,1H)、4.17(q,2H)、2.52(t,1H)、1.85-2.22(m,11H)、1.50(t,3H)、1.44-1.61(m,2H)、1.28-1.42(m,2H)、1.02-1.18(m,2H)。

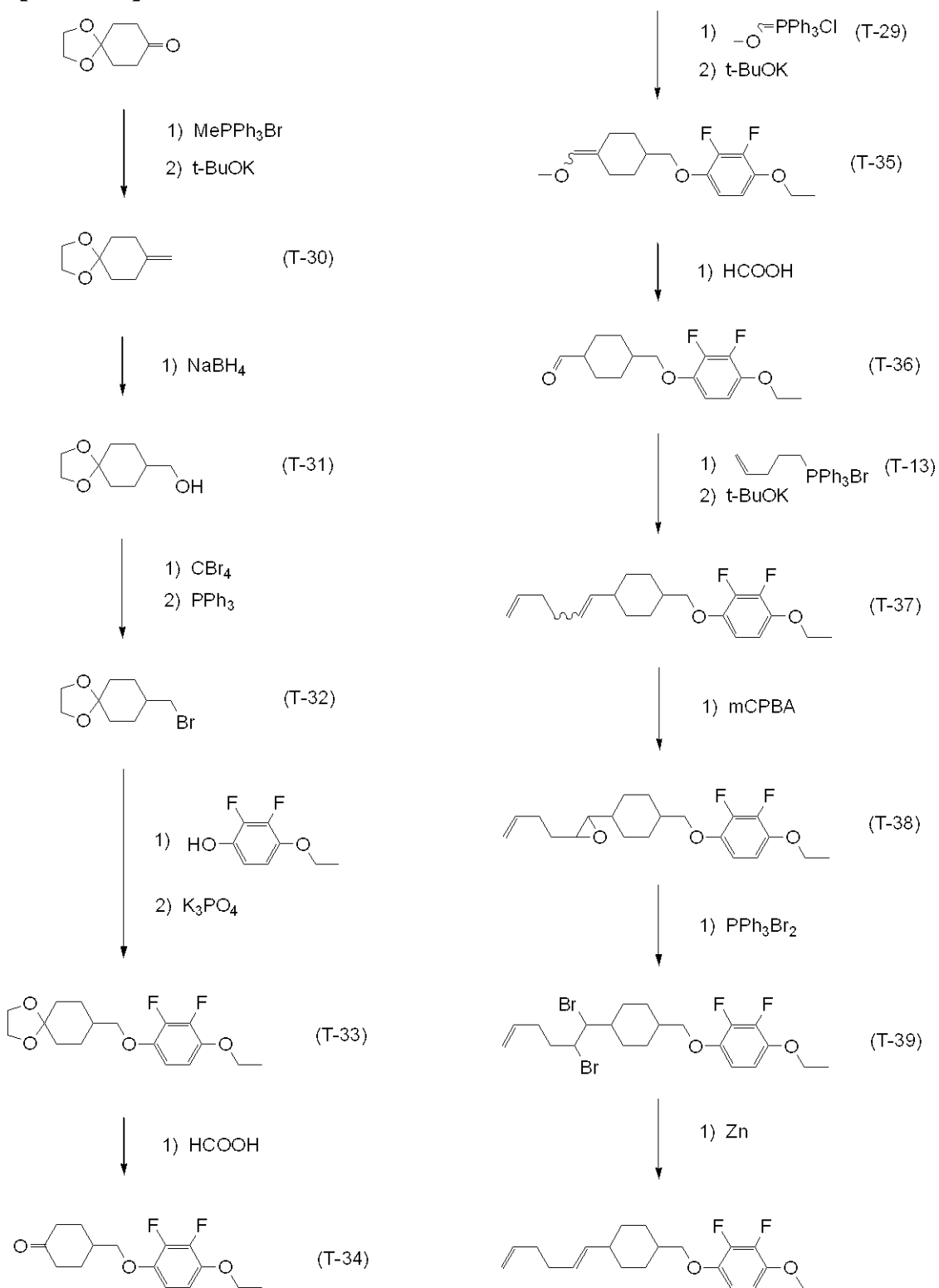
【0224】

[実施例12]

1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(ヘキサ-1,5-ジエニル-シクロヘキシル

ルメトキシ) -ベンゼン (1-a-1-7) を下記に示す合成スキームに従って合成した。

【0225】



【0226】

(T-30) の合成

1時間真空乾燥したメチルトリフェニルホスホニウムブロミド (161.3 g) に乾燥テトラヒドロフラン (THF) (800 ml) を加え、 -70°C まで冷却した。窒素雰囲気下カリウム-*t*-ブトキシド (80.8 g) を少量ずつ分割して加え1時間攪拌した。その後シクロヘキサジオンモノエチレンケタール (46.8 g) の dry THF 溶液を -70°C でゆっくりと滴下し、室温まで昇温して4時間攪拌した。反応終了後トルエンに

10

20

30

40

50

て抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色液体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル＝20：1)にて精製することにより、(T-30)を無色液体として(38.8 g)得た。

【0227】

(T-31)の合成

窒素置換したフラスコに水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4) (11.5 g)を加え、上記操作で得られた化合物(T-30) (38.8 g)の乾燥テトラヒドロフラン(THF) (300 ml)溶液を滴下した。次いで三フッ化ホウ素エチルエーテラート($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) (1.25 g)乾燥テトラヒドロフラン(THF) (50 ml)溶液を滴下した。温度は25℃以下を保った。窒素雰囲気下25℃以下を保ちながら1時間撹拌した。その後反応液中に、水、2N-水酸化ナトリウム水溶液を加え、次いで30%過酸化水素水溶液をゆっくりと滴下した。この溶液をトルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色液体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル＝20：1)にて精製することにより、(T-31)を無色液体として(38.3 g)得た。

【0228】

(T-32)の合成

上記操作で得られた化合物(T-31) (38.3 g)をジクロロメタン(300 ml)に溶解させ、窒素雰囲気下トリフェニルホスフィン(69.6 g)およびテトラプロモメタン(34.5 g)のジクロロメタン(100 ml)溶液を滴下し1時間撹拌した。反応終了後トルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色液体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル＝20：1)にて精製することにより、(T-32)を無色液体として(58.7 g)得た。

【0229】

(T-33)の合成

4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェノール(38.2 g)およびリン酸三カリウム(14.5 g)を乾燥テトラヒドロフラン(THF) (300 ml)に溶解させ、上記操作で得られた化合物(T-32) (58.7 g)を氷冷下ゆっくりと滴下し、窒素雰囲気下5時間撹拌した。反応終了後トルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色固体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル＝20：1)、及び再結晶(ヘプタン)することにより、(T-33)を白色粉末として(58.0 g)得た。

【0230】

(T-34)の合成

上記操作で得られた化合物(T-33) (58.0 g)をギ酸(56.0 ml)、トルエン200 mlに溶解させ、窒素雰囲気下6時間加熱還流した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を撹拌しながら少しずつ加え、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して無色液体(T-34)を(56.6 g)得た。このものは精製せずに次の反応に用いた。

【0231】

(T-35)の合成

1時間真空乾燥したホスホニウム塩(T-29) (81.9 g)に乾燥テトラヒドロフラン(THF) (300 ml)を加え、 -70°C まで冷却した。窒素雰囲気下カリウム-t-ブトキシド(26.8 g)を少量ずつ分割して加え1時間撹拌した。その後上記操作で得られた化合物(T-34) (56.6 g)のdry THF溶液を -70°C でゆっくりと滴下し、室温まで昇温して4時間撹拌した。反応終了後トルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して

淡黄色固体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル＝20：1)にて精製することにより、(T-35)を無色液体として(49.2 g)得た。

【0232】

(T-36)の合成

上記操作で得られた化合物(T-35)(49.2 g)をギ酸(50.0 ml)、トルエン200 mlに溶解させ、窒素雰囲気下6時間加熱還流した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を攪拌しながら少しずつ加え、トルエンにて抽出した。有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色液体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル＝20：1)にて精製することにより、(T-36)を無色液体として(47.0 g)得た。

10

【0233】

(T-37)の合成

1時間真空乾燥したホスホニウム塩(T-13)(26.3 g)に乾燥テトラヒドロフラン(THF)(200 ml)を加え、-70℃まで冷却した。窒素雰囲気下カリウム-t-ブトキシド(7.17 g)を少量ずつ分割して加え1時間攪拌した。その後、上記操作で得られた化合物(T-36)(15.9 g)のdry THF溶液を-70℃でゆっくりと滴下し、室温まで昇温して4時間攪拌した。反応終了後トルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して淡黄色固体を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル＝20：1)にて精製することにより、(T-37)を無色液体として(15.0 g)得た。

20

【0234】

(T-38)の合成

上記操作で得られた化合物(T-37)(15.0 g)に、炭酸カリウム(14.8 g)、ジクロロメタン(200 ml)を加え氷冷した後、メタクロロ過安息香酸(mCPBA)(14.8 g)を加え、窒素雰囲気下室温にて14時間攪拌した。反応の進行が遅いため、途中でmCPBA(7.4 g)を2回追加した。反応終了後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えジクロロメタンにて抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して(T-38)を黄色油状物として(17.6 g)得た。

30

【0235】

(T-39)の合成

上記操作で得られた化合物(T-38)(17.6 g)に、トリフェニルホスフィンジプロミド(30.4 g)、トルエン(200 ml)を加え、窒素雰囲気下8時間加熱還流した。反応終了後、トルエンにて抽出し、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して黒黄色油状物を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：トルエン＝20：1)にて精製することにより、(T-39)を黄色固体として(13.0 g)得た。

40

【0236】

1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(ヘキサ-1,5-ジエニル-シクロヘキシルメトキシ)-ベンゼンの合成

上記操作で得られた化合物(T-39)(13.0 g)を酢酸(50 ml)に溶解させ、亜鉛粉末(6.67 g)を分割して少量ずつ加えた後、窒素雰囲気下室温で3時間攪拌した。反応終了後、不溶物をろ別し、ヘプタンにて抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して黒茶色油状物を得た。このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン：酢酸エチル＝20：1)、及び再結晶(ヘプタン：エタノール＝1：1)することにより、表題化合物(1-a-1-7)を白色粉末として(2.1 g)得た。

50

【0237】

この化合物の物性値は、 $NI=19.3^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon=-7.53$, $\Delta n=0.088$, $\eta=37.9\text{mPa}\cdot\text{s}$, $K_{33}/K_{11}=1.205$, $C_{30.0}$ ($N_{11.8}$) I_{so} であった。物性値は〔実施例1〕と同様にして測定した。

【0238】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 6.56–6.68 (m, 2H)、5.77–5.86 (m, 1H)、5.34–5.44 (m, 2H)、5.01 (d, 1H)、4.95 (d, 1H)、4.05 (q, 2H)、3.77 (d, 2H)、2.04–2.14 (m, 4H)、1.86–1.94 (m, 3H)、1.70–1.82 (m, 3H)、1.42 (t, 3H)、1.03–1.18 (m, 4H) .

10

【0239】

〔実施例13〕

4'-(4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェノキシメチル)-4-オクタ-3,7-ジエニル-ビシクロヘキシル(1-a-2-7)を実施例12に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニルボロン酸(45.6g)およびシクロヘキサジオンモノエチレンケタール(46.8g)より、白色粉末として(1.0g)得た。

【0240】

この化合物の物性値は、 $NI=7.3^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon=-6.98$, $\Delta n=0.087$, $\eta=44.5\text{mPa}\cdot\text{s}$, $K_{33}/K_{11}=1.080$, $C_{22.6}$ I_{so} であった。物性値は〔実施例1〕と同様にして測定した。

20

【0241】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 6.55–6.68 (m, 2H)、5.77–5.87 (m, 1H)、5.32–5.52 (m, 2H)、5.01 (d, 1H)、4.95 (d, 1H)、4.05 (q, 2H)、3.76 (d, 2H)、2.04–2.14 (m, 4H)、1.97–2.04 (m, 2H)、1.86–1.93 (m, 2H)、1.70–1.84 (m, 3H)、1.42 (t, 3H)、1.18–1.29 (m, 3H)、0.87–1.09 (m, 4H) .

【0242】

〔実施例14〕

4'-(4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェノキシメチル)-4-ヘキサ-1,5-ジエニル-ビシクロヘキシル(1-b-1-7)を実施例12に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニルボロン酸(47.6g)およびビシクロヘキシル-4,4'-ジオンモノエチレンケタール(107.1g)より、白色粉末として(2.0g)得た。

30

【0243】

この化合物の物性値は、 $NI=143.3^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon=-7.16$, $\Delta n=0.118$, $\eta=43.5\text{mPa}\cdot\text{s}$, $K_{33}/K_{11}=1.235$, $C_{28.3}$ S_C 32.6 S_A 62.3 $N_{159.3}$ I_{so} であった。物性値は〔実施例1〕と同様にして測定した。

【0244】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) ; 6.57–6.64 (m, 2H)、5.76–5.86 (m, 1H)、5.32–5.41 (m, 2H)、5.01 (d, 1H)、4.95 (d, 1H)、4.05 (q, 2H)、3.75 (d, 2H)、2.03–2.14 (m, 4H)、1.88–1.97 (m, 2H)、1.68–1.87 (m, 8H)、1.42 (t, 3H)、0.96–1.12 (m, 10H) .

40

【0245】

〔実施例15〕

4'-(4-アリルオキシ-2,3-ジフルオロフェノキシメチル)-4-ヘキサ-1,5-ジエニル-ビシクロヘキシル(1-b-1-12)を実施例12に示した方法と同様にして、4-アリルオキシ-2,3-ジフルオロフェニルボロン酸(49.6g)お

50

よびビスクロヘキシル-4, 4'-ジオンモノエチレンケタール (63.0 g) より、白色粉末として (1.3 g) 得た。

【0246】

[実施例16]

4'-(4-エトキシ-2, 3-ジフルオロフェノキシメチル)-4-ヘプター1, 5-ジエニル-ビスクロヘキシル (1-b-1-16) を実施例12に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2, 3-ジフルオロフェニルボロン酸 (45.6 g) およびビスクロヘキシル-4, 4'-ジオンモノエチレンケタール (63.0 g) より、白色粉末として (1.1 g) 得た。

【0247】

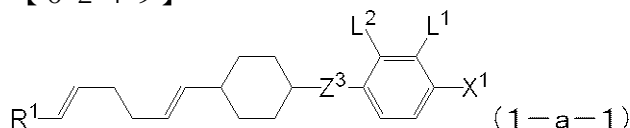
[実施例17]

4'-(4-エトキシ-2, 3-ジフルオロフェノキシメチル)-4-ヘキサー1, 5-ジエニル-[1, 1'; 4', 1''] ターシクロヘキサン (1-c-1-7) を実施例12に示した方法と同様にして、4-エトキシ-2, 3-ジフルオロフェニルボロン酸 (83.6 g) およびターシクロヘキシル-4, 4''-ジオンモノエチレンケタール (63.0 g) より、白色粉末として (2.1 g) 得た。

【0248】

[実施例1] ~ [実施例17] に記載した合成法をもとに、下記の[表1] ~ [表15] に示した化合物を合成する。式(1)で表される化合物のうち、 $p=0$ 、 $m=0$ 、 $n=0$ である化合物(1-a-1)の例を[表1]に示した。式(1)で表される化合物のうち、 $p=1$ 、 $m=0$ 、 $n=0$ である化合物(1-a-2および1-a-3)の例を[表2]および[表3]に示した。式(1)で表される化合物のうち、 $p=0$ 、 $m=0$ 、 $n=1$ である化合物(1-b-1および1-b-3)の例を[表4]および[表6]に示した。式(1)で表される化合物のうち、 $p=1$ 、 $m=0$ 、 $n=1$ である化合物(1-b-2、1-b-4および1-b-5)の例を[表5]、[表7]および[表8]に示した。式(1)で表される化合物のうち、 $p=0$ 、 $m=1$ 、 $n=1$ である化合物(1-c-1、1-c-3および1-c-5)の例を[表9]、[表11]および[表13]に示した。式(1)で表される化合物のうち、 $p=1$ 、 $m=1$ 、 $n=1$ である化合物(1-c-2、1-c-4、1-c-6および1-c-7)の例を[表10]、[表12]、[表14]および[表15]に示した。[実施例1] ~ [実施例17] で得られる化合物(1-a-1-7、1-a-2-7、1-a-3-2、1-b-1-7、1-b-1-12、1-b-1-16、1-b-3-2、1-b-3-3、1-b-3-7、1-b-3-24、1-b-5-2、1-c-1-7、1-c-3-2、1-c-5-2および1-c-6-2)も再掲した。

【0249】



【0250】

[表1]

10

20

30

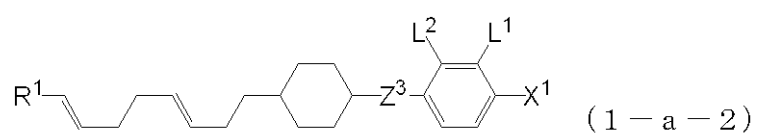
40

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹	
1-a-1-1	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅	
1-a-1-2	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉	
1-a-1-3	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-a-1-4	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅	
1-a-1-5	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅	
1-a-1-6	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃	
1-a-1-7	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	$\Delta \varepsilon = -7.53$, $\Delta n = 0.088$, $\eta = 37.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, C 30.0 (N 11.8) I
1-a-1-8	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-a-1-9	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇	
1-a-1-10	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉	
1-a-1-11	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁	
1-a-1-12	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-a-1-13	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	
1-a-1-14	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃	
1-a-1-15	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅	
1-a-1-16	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-a-1-17	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-a-1-18	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-a-1-19	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-a-1-20	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-a-1-21	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	

10

20

【 0 2 5 1 】



10

20

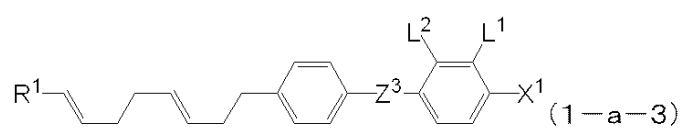
【0252】

[表2]

30

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹		
1-a-2-1	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅		
1-a-2-2	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉		
1-a-2-3	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂		
1-a-2-4	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅		
1-a-2-5	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅		
1-a-2-6	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃		
1-a-2-7	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	Δε=-6.98, Δn=0.087, η=44.5 mPa·s, C 22.6 °C	10
1-a-2-8	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅		
1-a-2-9	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇		
1-a-2-10	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉		
1-a-2-11	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁		
1-a-2-12	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂		
1-a-2-13	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂		
1-a-2-14	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃		
1-a-2-15	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅		
1-a-2-16	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅		20
1-a-2-17	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅		
1-a-2-18	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂		
1-a-2-19	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅		
1-a-2-20	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂		
1-a-2-21	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅		

【 0 2 5 3 】



10

20

【 0 2 5 4 】

[表 3]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹
1-a-3-1	H	—	F	F	OCH ₃
1-a-3-2	H	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-3	H	—	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-4	H	—	F	F	OC ₃ H ₇
1-a-3-5	H	—	F	F	OC ₄ H ₉
1-a-3-6	H	—	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-a-3-7	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-a-3-8	H	—	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-a-3-9	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-a-3-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-a-3-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-a-3-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-a-3-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-a-3-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-a-3-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-a-3-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-a-3-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-a-3-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-a-3-24	CH ₃	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-25	CH ₃	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-a-3-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-a-3-30	C ₂ H ₅	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-31	C ₂ H ₅	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-a-3-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-a-3-34	C ₃ H ₇	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-a-3-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

 $\Delta \varepsilon = -5.39, \Delta n = 0.157,$ $\eta = 36.5 \text{ mPa} \cdot \text{s},$

C 26.7 (N 25.3) I

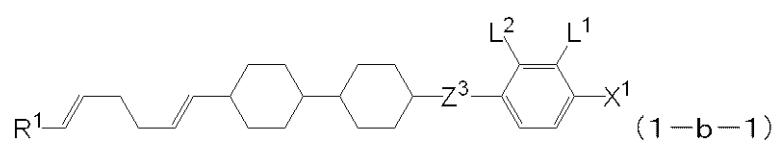
10

20

30

40

【 0 2 5 5 】



10

20

30

40

【0 2 5 6】

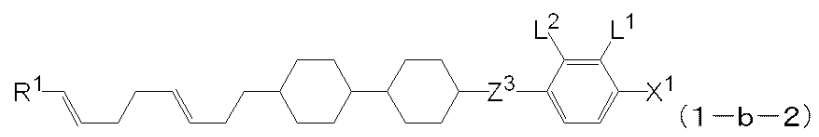
[表 4]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹
1-b-1-1	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-2	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-1-3	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-1-4	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-5	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-6	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
$\Delta \varepsilon = -7.16, \Delta n = 0.118,$ $\eta = 43.5 \text{ mPa} \cdot \text{s},$ C 28.3 S _C 32.6 S _A 62.3 N 159.3 I					
1-b-1-7	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-8	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-9	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-b-1-10	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-1-11	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-b-1-12	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-1-13	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-b-1-14	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-b-1-15	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-16	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-17	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-18	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-1-19	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-1-20	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-1-21	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

10

20

【 0 2 5 7 】



10

20

【 0 2 5 8 】

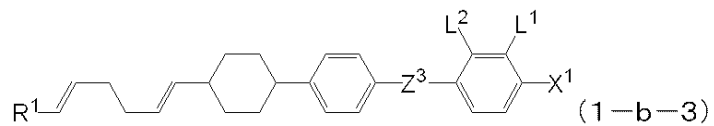
[表 5]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹
1-b-2-1	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-2	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-2-3	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-2-4	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-5	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-6	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-b-2-7	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-8	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-9	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-b-2-10	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-2-11	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-b-2-12	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-2-13	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-b-2-14	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-b-2-15	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-16	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-17	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-18	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-2-19	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-2-20	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-2-21	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

10

20

【 0 2 5 9 】



30

40

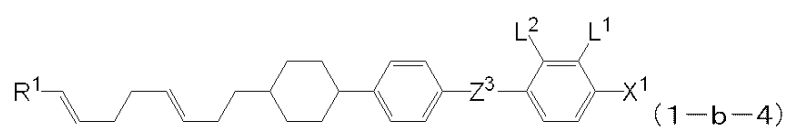
【 0 2 6 0 】

50

[表 6]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹	
1-b-3-1	H	—	F	F	OCH ₃	
1-b-3-2	H	—	F	F	OC ₂ H ₅	Δε = -5.50, Δn = 0.194, η = 47.8 mPa·s, C 69.1 (S _C 40.3) S _A 105.2 N 193.8 I
1-b-3-3	H	—	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-4	H	—	F	F	OC ₃ H ₇	
1-b-3-5	H	—	F	F	OC ₄ H ₉	10
1-b-3-6	H	—	F	F	OC ₅ H ₁₁	
1-b-3-7	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-b-3-8	H	—	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	
1-b-3-9	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃	
1-b-3-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉	
1-b-3-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-b-3-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅	20
1-b-3-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃	
1-b-3-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇	
1-b-3-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉	
1-b-3-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁	
1-b-3-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-b-3-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	
1-b-3-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃	
1-b-3-24	CH ₃	—	F	F	OC ₂ H ₅	30
1-b-3-25	CH ₃	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-b-3-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-b-3-30	C ₂ H ₅	—	F	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-31	C ₂ H ₅	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-b-3-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-b-3-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-b-3-34	C ₃ H ₇	—	F	F	OC ₂ H ₅	40
1-b-3-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	

【 0 2 6 1 】



10

20

30

40

【 0 2 6 2 】

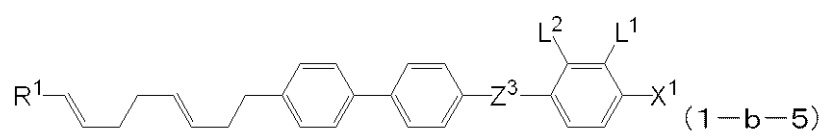
[表 7]

NO.	R ¹	Z ²	L ¹	L ²	X ¹
1-b-4-1	H	—	F	F	OCH ₃
1-b-4-2	H	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-3	H	—	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-4	H	—	F	F	OC ₃ H ₇
1-b-4-5	H	—	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-4-6	H	—	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-b-4-7	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-4-8	H	—	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-b-4-9	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-b-4-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₃ H ₇
1-b-4-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-4-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-b-4-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-b-4-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-4-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-b-4-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-4-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-b-4-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-b-4-24	CH ₃	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-25	CH ₃	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-4-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-4-30	C ₂ H ₅	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-31	C ₂ H ₅	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-4-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-4-34	C ₃ H ₇	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-4-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

 $\Delta \varepsilon = -4.93, \Delta n = 0.175,$ $\eta = 56.7 \text{ mPa} \cdot \text{s},$ C 49.0 (Sc 33.2) S_A 96.1N 155.1 I

10

20



10

20

30

40

【 0 2 6 4 】

[表 8]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹
1-b-5-1	H	—	F	F	OCH ₃
1-b-5-2	H	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-3	H	—	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-4	H	—	F	F	OC ₃ H ₇
1-b-5-5	H	—	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-5-6	H	—	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-b-5-7	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-5-8	H	—	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-b-5-9	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-b-5-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-5-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-5-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-b-5-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-b-5-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-b-5-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-b-5-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-5-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-b-5-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-b-5-24	CH ₃	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-25	CH ₃	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-5-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-5-30	C ₂ H ₅	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-31	C ₂ H ₅	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-5-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-b-5-34	C ₃ H ₇	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-b-5-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

 $\Delta \varepsilon = -5.85, \Delta n = 0.267,$
 $\eta = 57.8 \text{ mPa} \cdot \text{s},$
C 85.9 C 109.7 S_C 112.9
S_A 170.8 N 190.3 I

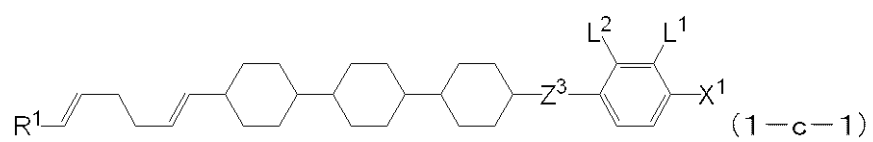
10

20

30

40

【 0 2 6 5 】



10

20

30

40

【0 2 6 6】

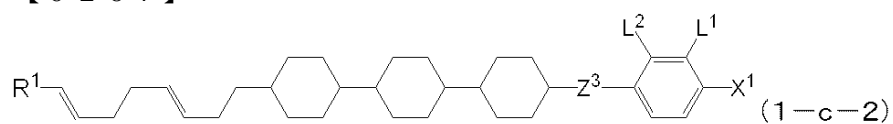
[表 9]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹
1-c-1-1	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-2	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-1-3	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-1-4	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-5	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-6	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-c-1-7	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-8	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-9	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-c-1-10	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-1-11	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-c-1-12	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-1-13	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-c-1-14	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-c-1-15	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-16	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-17	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-18	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-1-19	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-1-20	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-1-21	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

10

20

【 0 2 6 7 】



30

40

【 0 2 6 8 】

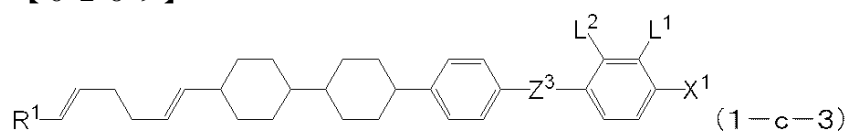
[表 1 0]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹
1-c-2-1	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-2	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-2-3	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-2-4	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-5	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-6	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-c-2-7	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-8	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-9	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-c-2-10	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-2-11	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-c-2-12	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-2-13	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-c-2-14	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-c-2-15	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-16	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-17	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-18	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-2-19	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-2-20	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-2-21	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

10

20

【 0 2 6 9 】



30

40

【 0 2 7 0 】

[表 1 1]

NO.	R ¹	Z ²	L ¹	L ²	X ¹
1-c-3-1	H	-	F	F	OCH ₃
1-c-3-2	H	-	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-3	H	-	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-4	H	-	F	F	OC ₃ H ₇
1-c-3-5	H	-	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-3-6	H	-	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-c-3-7	H	-	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-3-8	H	-	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-c-3-9	H	-	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-c-3-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-3-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-3-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-c-3-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-c-3-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-3-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-c-3-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-3-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-c-3-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-c-3-24	CH ₃	-	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-25	CH ₃	-	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-3-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-3-30	C ₂ H ₅	-	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-31	C ₂ H ₅	-	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-3-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-3-34	C ₃ H ₇	-	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-3-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

$\Delta \epsilon = -5.44, \Delta n = 0.207,$

$\eta = 71.4 \text{ mPa} \cdot \text{s},$

C 50.7 S_C 200.5

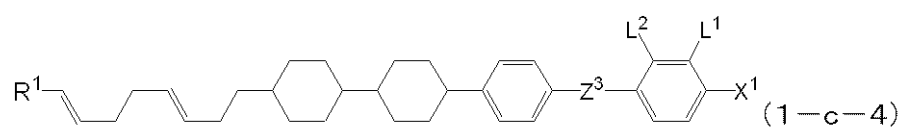
S_A 256.6 N 317.2 I

10

20

【 0 2 7 1 】

30



10

20

30

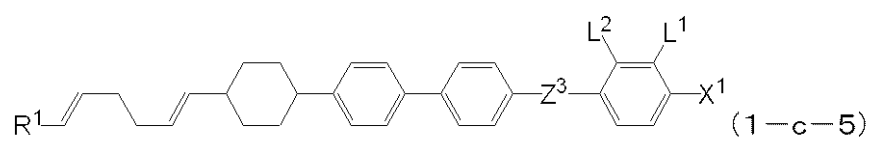
40

【0 2 7 2】

[表 1 2]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹	
1-c-4-1	H	—	F	F	OCH ₃	
1-c-4-2	H	—	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-3	H	—	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-4	H	—	F	F	OC ₃ H ₇	
1-c-4-5	H	—	F	F	OC ₄ H ₉	
1-c-4-6	H	—	F	F	OC ₅ H ₁₁	
1-c-4-7	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-4-8	H	—	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	
1-c-4-9	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃	10
1-c-4-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉	
1-c-4-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-4-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃	
1-c-4-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇	20
1-c-4-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉	
1-c-4-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁	
1-c-4-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-4-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	
1-c-4-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃	
1-c-4-24	CH ₃	—	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-25	CH ₃	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-4-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅	30
1-c-4-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-4-30	C ₂ H ₅	—	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-31	C ₂ H ₅	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-4-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-4-34	C ₃ H ₇	—	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-4-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	

【 0 2 7 3 】



10

20

30

40

【 0 2 7 4 】

[表 1 3]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹
1-c-5-1	H	—	F	F	OCH ₃
1-c-5-2	H	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-3	H	—	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-4	H	—	F	F	OC ₃ H ₇
1-c-5-5	H	—	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-5-6	H	—	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-c-5-7	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-5-8	H	—	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-c-5-9	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-c-5-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-5-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-5-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-c-5-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-c-5-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-5-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-c-5-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-5-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-c-5-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-c-5-24	CH ₃	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-25	CH ₃	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-5-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-5-30	C ₂ H ₅	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-31	C ₂ H ₅	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-5-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-5-34	C ₃ H ₇	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-5-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

 $\Delta \varepsilon = -6.44, \Delta n = 0.260,$ $\eta = 53.7 \text{ mPa} \cdot \text{s},$ C 94.7 S_C 173.0S_A 281.1 N 340.6 I

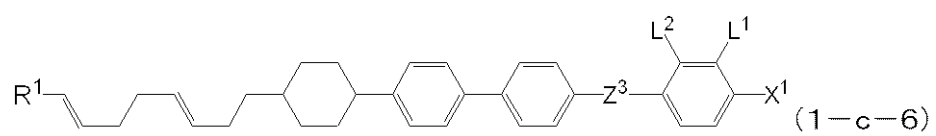
10

20

30

40

【 0 2 7 5 】



10

20

30

40

【0 2 7 6】

[表 1 4]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹
1-c-6-1	H	—	F	F	OCH ₃
1-c-6-2	H	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-3	H	—	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-4	H	—	F	F	OC ₃ H ₇
1-c-6-5	H	—	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-6-6	H	—	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-c-6-7	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-6-8	H	—	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-c-6-9	H	—	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-c-6-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-6-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-6-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃
1-c-6-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇
1-c-6-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉
1-c-6-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁
1-c-6-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-6-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂
1-c-6-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃
1-c-6-24	CH ₃	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-25	CH ₃	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-6-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-6-30	C ₂ H ₅	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-31	C ₂ H ₅	—	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-6-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂
1-c-6-34	C ₃ H ₇	—	F	F	OC ₂ H ₅
1-c-6-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅

 $\Delta \varepsilon = -5.64, \Delta n = 0.0253,$ C 59.4 S_C 162.5S_A 253.8 N 297.4 I

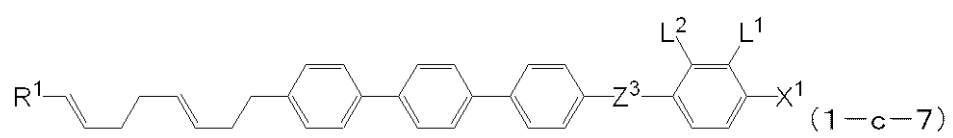
10

20

30

【 0 2 7 7 】

40



10

20

30

40

【 0 2 7 8 】

[表 1 5]

NO.	R ¹	Z ³	L ¹	L ²	X ¹	
1-c-7-1	H	-	F	F	OCH ₃	
1-c-7-2	H	-	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-3	H	-	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-4	H	-	F	F	OC ₃ H ₇	
1-c-7-5	H	-	F	F	OC ₄ H ₉	
1-c-7-6	H	-	F	F	OC ₅ H ₁₁	
1-c-7-7	H	-	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-7-8	H	-	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	10
1-c-7-9	H	-	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃	
1-c-7-10	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-11	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₄ H ₉	
1-c-7-12	H	CH ₂ CH ₂	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-7-13	H	CH=CH	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-14	H	COO	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-15	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₃	
1-c-7-16	H	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-17	H	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-18	H	CH ₂ O	F	F	OC ₃ H ₇	20
1-c-7-19	H	CH ₂ O	F	F	OC ₄ H ₉	
1-c-7-20	H	CH ₂ O	F	F	OC ₅ H ₁₁	
1-c-7-21	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-7-22	H	CH ₂ O	F	F	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	
1-c-7-23	H	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CHCH ₃	
1-c-7-24	CH ₃	-	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-25	CH ₃	-	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-7-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-27	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-28	CH ₃	CH ₂ O	Cl	F	OC ₂ H ₅	30
1-c-7-29	CH ₃	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-7-30	C ₂ H ₅	-	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-31	C ₂ H ₅	-	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-7-32	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-33	C ₂ H ₅	CH ₂ O	F	F	OCH ₂ CH=CH ₂	
1-c-7-34	C ₃ H ₇	-	F	F	OC ₂ H ₅	
1-c-7-35	C ₃ H ₇	CH ₂ O	F	F	OC ₂ H ₅	

【0279】

本発明の代表的組成の一例を以下に示す。物性値の測定方法は後述する方法に従った。 40

【0280】

液晶性化合物の物性値を測定する試料としては、化合物そのものを試料とする場合、化合物を母液晶と混合して試料とする場合の2種類がある。

【0281】

化合物を母液晶と混合した試料を用いる後者の場合には、以下の方法で測定を行う。まず、得られた液晶性化合物15重量%と母液晶85重量%とを混合して試料を作製する。そして、得られた試料の測定値から、下記式に示す式に示す外挿法にしたがって、外挿値を計算する。この外挿値をこの化合物の物性値とする。

【0282】

$$\langle \text{外挿値} \rangle = (100 \times \langle \text{試料の測定値} \rangle - \langle \text{母液晶の重量\%} \rangle \times \langle \text{母液晶の測定値} \rangle) \quad 50$$

）／〈液晶性化合物の重量％〉

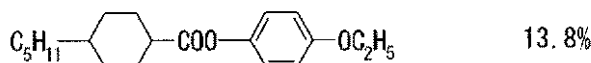
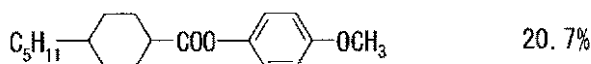
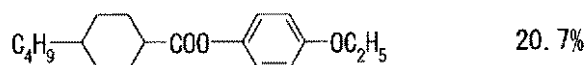
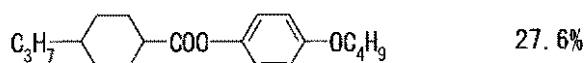
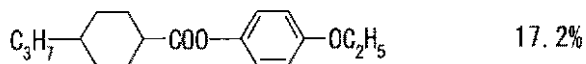
液晶性化合物と母液晶との割合がこの割合であっても、スメクチック相、または結晶が25℃で析出する場合には、液晶性化合物と母液晶との割合を10重量％：90重量％、5重量％：95重量％、1重量％：99重量％の順に変更をしていき、スメクチック相、または結晶が25℃で析出しなくなった組成で試料の物性値を測定し上記式にしたがって外挿値を求めて、これを液晶性化合物の物性値とする。

【0283】

上記測定に用いる母液晶としては様々な種類が存在するが、例えば、母液晶Aの組成は以下のとおりである。

母液晶A：

【0284】



【0285】

組成物Aの物性値は次のとおりであった。上限温度（NI）＝74.6℃；光学異方性（Δn）＝0.087；誘電率異方性（Δε）＝－1.3。

【0286】

この組成物Aに実施例1に記載の4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4'-オクター3,7-ジエニル-ビフェニルを15質量％添加して物性値を測定した。その結果、上限温度（NI）＝25.3℃；光学異方性（Δn）＝0.157；誘電率異方性（Δε）＝－5.39であった。

【0287】

〔比較例1〕

4-（4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニル）-4'-プロピル-ビシクロヘキシル（s-1）を合成し、この化合物の15％と母液晶Aの85％とからなる組成物を調製し、〔実施例1〕と同様にして物性値を測定した。その結果、この化合物のΔnは0.114となり、本願実施例2（1-b-3-2）、実施例3（1-b-4-2）および実施例4（1-b-5-2）の化合物の方が大きなΔnを有することが分かった。

【0288】

〔比較例2〕

4-（4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニル）-4'-ビニル-ビシクロヘキシル（s-2）を合成し、この化合物の15％と母液晶Aの85％とからなる組成物を調製し、〔実施例1〕と同様にして物性値を測定した。その結果、この化合物のΔnは0.120となり、本願実施例2（1-b-3-2）、実施例3（1-b-4-2）および実

10

20

30

40

50

施例 4 (1-b-5-2) の化合物の方が大きな Δn を有することが分かった。

【0289】

[比較例 3]

4-[2-(4'-オクタ-3,7-ジエニル-ビシクロヘキシル-4-イル)-エチル-フェニル-ビフェニル(s-3)および(s-4)]を合成し、この化合物の15%と組成物Aの85%とからなる組成物を調製し、物性値の測定を試みた。しかし、負の誘電率異方性値を示さないためか、物性値を測定することができなかった。よって、これらの化合物を用いても、負の誘電率異方性を有する液晶組成物は調製できないことが分かった。

【0290】

10

[比較例 4]

4-(4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4'-ペンチル-ビフェニル(s-5))を合成し、この化合物の15%と母液晶Aの85%とからなる組成物を調製し、[実施例1]と同様にして物性値を測定した。その結果、この化合物の弾性定数比(K_{33}/K_{11})は1.150、ネマチック相の上限温度(NI)は8.6℃であり、本願実施例1(1-a-3-2)の化合物の方がいずれも大きな値($K_{33}/K_{11}=1.350$ 、NI=25.3℃)を有することが分かった。

【0291】

[比較例 5]

4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4''-ペンチル-[1,1';4'1'']ターフェニル(s-6)を合成し、この化合物の15%と母液晶Aの85%とからなる組成物を調製し、[実施例1]と同様にして物性値を測定した。その結果、この化合物の弾性定数比(K_{33}/K_{11})は1.405となり、本願実施例2(1-b-3-2)の化合物の値(1.883)および実施例4(1-b-5-2)の化合物の方が大きな値(1.515)有することが分かった。

20

【0292】

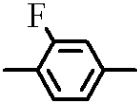
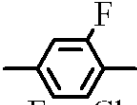
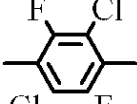
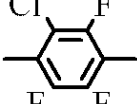
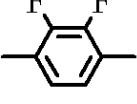
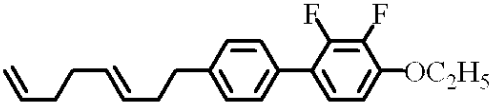
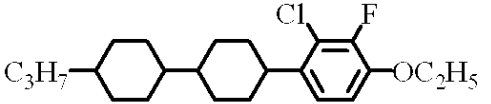
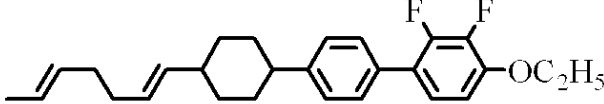
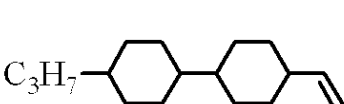
さらに本発明の代表的な組成物を[組成物例1]～[組成物例9]にまとめた。最初に、組成物の成分である化合物とその量(質量%)を示した。化合物は[表16]の取り決めに従い、左末端基、結合基、環構造、および右末端基の記号によって表示した。1,4-シクロヘキシレンの立体配置はトランスである。末端基の記号がない場合は、末端基が水素であることを意味する。次に組成物の物性値を示した。

30

【0293】

[表16] 記号を用いた化合物の表記方法



1)左末端基 R-	記号	3)結合基 -Z _n -	記号
C _n H _{2n+1} -	n-	-C ₂ H ₄ -	2
CH ₂ =CH-	V-	-CH ₂ O-	1O
CH ₂ =CHC _n H _{2n} -	Vn-	-OCH ₂ -	O1
CH ₂ =CHC _n H _{2n} CH=CH-	VnV-	-COO-	E
CH ₂ =CHC _m H _{2m} CH=CHC _n H _{2n} -	VmVn-		
C _m H _{2m+1} CH=CHC _n H _{2n} CH=CH-	mVnV-		
2)環構造 -A _n -	記号	4)右末端基 -X	記号
	B	-C _n H _{2n+1}	-n
	H	-OC _n H _{2n+1}	-On
	B(2F)	-CH=CH ₂	-V
	B(3F)	-C _n H _{2n} CH=CH ₂	-nV
	B(2F,3Cl)	-CH=CHC _n H _{2n+1}	-Vn
	B(2Cl,3F)	-OC _n H _{2n} CH=CH ₂	-OnV
	B(2F,3F)		
5)表記例			
例 1 V2V2-BB(2F,3F)-O2		例 3 3-HHB(2Cl,3F)-O2	
			
例 2 1V2V-HBB(2F,3F)-O2		例 4 3-HH-V	
			

【0294】

特性値の測定は下記の方法にしたがって行うことができる。それらの多くは、日本電子機械工業会規格 (Standard of Electric Industries Association of Japan) E I A J・E D-2521Aに記載された方法、またはこれを修飾した方法である。測定に用いたT N素子には、T F Tを取り付けなかった。

【0295】

転移温度 (°C) : 次のいずれかの方法で測定した。1) 偏光顕微鏡を備えた融点測定装

10

20

30

40

50

置のホットプレート（メトラー社FP-52型ホットステージ）に試料を置き、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱した。試料が相変化したときの温度を測定した。2）パーキンエルマー社製走査熱量計DSC-7システムを用い $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 速度で測定した。

【0296】

結晶はCと表した。結晶の区別がつく場合は、それぞれ C_1 または C_2 と表した。スメクチック相はSと表した。結晶はNと表した。液体（アイソトロピック）はIsoと表した。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B相、スメクチックC相またはスメクチックA相の区別がつく場合は、それぞれ S_B 、 S_C または S_A と表した。転移温度の表記として、「 $C\ 50.0\ N\ 100.0\ Iso$ 」とは、結晶からネマチック相への転移温度（CN）が 50.0°C であり、ネマチック相から液体への転移温度（NI）が 100.0°C であることを示す。他の表記も同様である。

10

【0297】

ネマチック相の上限温度（NI； $^{\circ}\text{C}$ ）：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、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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。ネマチック相の上限温度を「上限温度」と略すことがある。

【0298】

ネマチック相の下限温度（ T_C ； $^{\circ}\text{C}$ ）：ネマチック相を有する試料を 0°C 、 -10°C 、 -20°C 、 -30°C 、および -40°C 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°C ではネマチック相のままであり、 -30°C では結晶（またはスメクチック相）に変化したとき、 T_C を $<-20^{\circ}\text{C}$ と記載する。ネマチック相の下限温度を「下限温度」と略すことがある。

20

【0299】

化合物の相溶性：類似の構造を有する幾つかの化合物を混合してネマチック相を有する母液晶を調製した。測定する化合物とこの母液晶とを混合した組成物を得た。混合する割合の一例は、15%の化合物と85%の母液晶である。この組成物を -20°C 、 -30°C のような低い温度で30日間保管した。この組成物の一部が結晶（またはスメクチック相）に変化したか否かを観察した。必要に応じて混合する割合と保管温度とを変更した。このようにして測定した結果から、結晶（またはスメクチック相）が析出する条件および結晶（またはスメクチック相）が析出しない条件を求めた。これらの条件が相溶性の尺度である。

30

【0300】

粘度（ η ； 20°C で測定； $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）：測定にはE型回転粘度計を用いた。

【0301】

回転粘度（ γ_1 ； 25°C で測定； $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）：

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。2枚のガラス基板の間隔（セルギャップ）が $20\ \mu\text{m}$ のVA素子に試料を入れた。この素子に30ボルトから50ボルトの範囲で1ボルト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は、下記の誘電率異方性で測定した値を用いた。

40

【0302】

光学異方性（屈折率異方性； Δn ； 25°C で測定）：測定は、波長 $589\ \text{nm}$ の光を用い、接眼鏡に偏光板を取り付けたアッペ屈折計により行なった。主プリズムの表面を一方向にラビング（rubbing）したあと、試料を主プリズムに滴下した。屈折率（ $n_{\parallel}$ ）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（ $n_{\perp}$ ）は偏光の方向がラビングの方向と垂直であるときに測定した。光学異方性の値は、 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 、の式から計算した。試料が組成物のときはこの方法によって光学異方性を測定した。試料が

50

化合物のときは、化合物を適切な組成物に混合したあと光学異方性を測定した。化合物の光学異方性は外挿値である。

【0303】

誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$; 25℃で測定) : 試料が化合物のときは、化合物を適切な組成物に混合したあと誘電率異方性を測定した。化合物の誘電率異方性は外挿値である。

よく洗浄したガラス基板にオクタデシルトリエトキシシラン (0.16 mL) のエタノール (20 mL) 溶液を塗布した。ガラス基板をスピナーで回転させたあと、150℃で1時間加熱した。2枚のガラス基板から、間隔 (セルギャップ) が20 μm であるVA素子を組み立てた。

同様の方法で、ガラス基板にポリイミドの配向膜を調製した。得られたガラス基板の配向膜にラビング処理をした後、2枚のガラス基板の間隔が9 μm であり、ツイスト角が80度であるTN素子を組み立てた。

得られたVA素子に試料 (液晶性組成物、または液晶化合物と母液晶との混合物) を入れ、0.5 V (1 kHz、サイン波) を印加して、液晶分子の長軸方向における誘電率 ($\epsilon_{\parallel}$) を測定した。

また、得られたTN素子に試料 (液晶性組成物、または液晶化合物と母液晶との混合物) を入れ、0.5 V (1 kHz、サイン波) を印加して、液晶分子の短軸方向における誘電率 ($\epsilon_{\perp}$) を測定した。

誘電率異方性の値は、 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ の式から計算した。

この値が負である組成物が、負の誘電率異方性を有する組成物である。

【0304】

しきい値電圧 (V_{th} ; 25℃で測定; V) : 試料が化合物のときは、化合物を適切な組成物に混合したあとしきい値電圧を測定した。化合物のしきい値電圧は外挿値である。2枚のガラス基板の間隔 (ギャップ) が約9 μm であり、ホメオトロピック配向に処理したノーマリーブラックモード (normally black mode) の液晶表示素子に試料を入れた。この素子に周波数が32 Hzである矩形波を印加した。矩形波の電圧を上昇させ、素子を通過する光の透過率10%になったときの電圧の値を測定した。

【0305】

電圧保持率 (VHR; 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6 μm である。この素子は試料を入れたあと紫外線によって重合する接着剤で密閉した。このTN素子にパルス電圧 (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る。電圧保持率は面積Bに対する面積Aの百分率である。

【0306】

[組成例1]

V2V2-BB (2F, 3F) - O2 (1-a-3-2) 15%

3-HH-4 12%

3-HH-V 12%

3-HB (2F, 3F) - O2 11%

5-HB (2F, 3F) - O2 11%

2-HBB (2F, 3F) - O2 12%

3-HBB (2F, 3F) - O2 12%

5-HBB (2F, 3F) - O2 15%

NI = 75.4℃; $\Delta n = 0.116$; $\eta = 27.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $\Delta \epsilon = -4.1$.

【0307】

[組成例2]

V2V-HBB (2F, 3F) - O1V (1-b-3-7) 5%

1V2V-HBB (2F, 3F) - O2 (1-b-3-24) 5%

V 2 V 2 - B B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - b - 5 - 2)	5 %	
3 - H H - V		1 5 %	
3 - H H - V 1		7 %	
V - H H B - 1		5 %	
3 - H 2 B (2 F , 3 F) - O 2		1 9 %	
5 - H 2 B (2 F , 3 F) - O 2		1 9 %	
3 - H B B (2 F , 3 C 1) - O 2		1 0 %	
5 - H B B (2 F , 3 C 1) - O 2		1 0 %	
【 0 3 0 8 】			10
[組 成 例 3]			
V 2 V 2 - B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - a - 3 - 2)	1 0 %	
V 2 V - H 1 O B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - a - 1 - 7)	1 0 %	
V 2 V - H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - b - 3 - 2)	5 %	
V 2 V - H B B (2 F , 3 C 1) - O 2	(1 - b - 3 - 3)	5 %	
3 - H H - 4		1 0 %	
3 - H B - O 2		2 0 %	
5 - H B (2 F , 3 F) - O 2		1 0 %	
2 - H H B (2 F , 3 F) - 1		5 %	20
3 - H H B (2 F , 3 F) - O 2		1 5 %	
5 - H H B (2 F , 3 F) - O 2		1 0 %	
【 0 3 0 9 】			
[組 成 例 4]			
V 2 V 2 - B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - a - 3 - 2)	1 5 %	
V 2 V - H H 1 O B (2 F , 3 F) - O 1 V	(1 - b - 1 - 1 2)	1 0 %	
1 V 2 V - H H 1 O B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - b - 1 - 1 6)	1 0 %	
V 2 V - H H 1 O B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - b - 1 - 7)	5 %	
V 2 V - H H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - c - 4 - 2)	5 %	
			30
3 - H H - V		1 5 %	
2 - H 2 H - 3		5 %	
V 2 - B B - 1		5 %	
3 - H H B - 1		5 %	
V 2 - H H B - 1		5 %	
3 - H B B - 2		5 %	
2 - B B (3 F) B - 3		5 %	
1 - B B (3 F) B - 2 V		5 %	
5 - H B B (3 F) B - 2		5 %	
【 0 3 1 0 】			40
[組 成 例 5]			
V 2 V 2 - B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - a - 3 - 2)	1 5 %	
V 2 V - H 1 O B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - a - 1 - 7)	1 5 %	
V 2 V - H B B (2 F , 3 F) - O 1 V	(1 - b - 3 - 7)	1 0 %	
V 2 V - H H B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - c - 4 - 2)	5 %	
V 2 V - H B B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - c - 5 - 2)	5 %	
V 2 V - H H H 1 O B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - c - 1 - 7)	5 %	
3 - H H - 5		9 %	
3 - H H - V		1 0 %	50

3-HH-O 1	5 %
3-HHB-O 1	5 %
2-BBB (2 F) - 3	5 %
3-HHEH-3	3 %
3-HHEH-5	3 %
3-HHEBH-3	5 %

【0 3 1 1】

[組成例 6]

V 2 V 2-BB (2 F, 3 F) - O 2	(1-a-3-2)	1 5 %
-----------------------------	-----------	-------

10

3-HH-V	1 5 %
3-HHB-1	5 %
V-HHB-1	1 0 %
V 2-BB (3 F) B-1	5 %
5-HBB (3 F) B-2	5 %
3-HHEBH-3	5 %
3-HB (2 F, 3 F) - O 2	1 0 %
3-H 2 B (2 F, 3 F) - O 2	1 0 %
3-HHB (2 F, 3 F) - O 2	5 %
3-HH 2 B (2 F, 3 F) - O 2	5 %
2-HBB (2 F, 3 F) - O 2	5 %
2-BB (2 F, 3 F) B-3	5 %

20

上記組成物 1 0 0 部に光学活性化合物 (Op-0 5) を 0. 2 5 部添加したときのピッチは 6 1. 0 μm であった。

【0 3 1 2】

[組成例 7]

V 2 V-H 1 O B (2 F, 3 F) - O 2	(1-a-1-7)	1 0 %
1 V 2 V-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1-b-3-2 4)	1 0 %
V 2 V 2-BBB (2 F, 3 F) - O 2	(1-b-5-2)	5 %
V 2 V-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1-b-3-2)	1 0 %

30

2-HH-5	5 %
3-HH-V	1 0 %
3-HH-V 1	5 %
3-HHB-1	1 0 %
2-BB (3 F) B-3	5 %
5-HBB (3 F) B-2	5 %
3-HB (2 F, 3 C 1) - O 2	1 0 %
5-HB (2 F, 3 C 1) - O 2	5 %
3-HHB (2 F, 3 C 1) - O 2	5 %
3-HBB (2 F, 3 C 1) - O 2	5 %

40

【0 3 1 3】

[組成例 8]

V 2 V 2-BB (2 F, 3 F) - O 2	(1-a-3-2)	1 2 %
V 2 V-H 1 O B (2 F, 3 F) - O 2	(1-a-1-7)	1 0 %
V 2 V-HH 1 O B (2 F, 3 F) - O 1 V	(1-b-1-1 2)	5 %
1 V 2 V-HH 1 O B (2 F, 3 F) - O 2	(1-b-1-1 6)	5 %
V 2 V-HBB (2 F, 3 F) - O 2	(1-b-3-2)	5 %

3-HBB-2	1 0 %
---------	-------

50

2 - B B B (2 F) - 3	5 %
2 - B B (3 F) B - 3	5 %
5 - H B B (3 F) B - 2	5 %
3 - H H E B H - 3	7 %
3 - H H E B H - 5	5 %
3 - H B (2 C 1 , 3 F) - O 2	7 %
5 - H B (2 C 1 , 3 F) - O 2	7 %
3 - H H B (2 C 1 , 3 F) - O 2	5 %
3 - H B B (2 C 1 , 3 F) - O 2	7 %

【 0 3 1 4 】

10

[組成例 9]

V 2 V 2 - B B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - a - 3 - 2)	1 0 %
V 2 V - H 1 O B (2 F , 3 F) - O 2	(1 - a - 1 - 7)	1 0 %
V 2 V - H B B (2 F , 3 F) - O 1 V	(1 - b - 3 - 7)	5 %
V 2 V - H H 1 O B (2 F , 3 F) - O 1 V	(1 - b - 1 - 1 2)	5 %

5 - H H - V	1 5 %
5 - H B B (3 F) B - 2	5 %
3 - H H E B H - 3	5 %
3 - H 2 B (2 F , 3 F) - O 2	1 0 %
3 - H B (2 F , 3 C 1) - O 2	1 0 %
3 - H B (2 C 1 , 3 F) - O 2	1 0 %
3 - H H B (2 F , 3 C 1) - O 2	5 %
3 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	5 %
5 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	5 %

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 19/34 (2006.01) C 0 9 K 19/34
C 0 9 K 19/42 (2006.01) C 0 9 K 19/42
G 0 2 F 1/13 (2006.01) G 0 2 F 1/13 5 0 0

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 6 7 6 4 1 (J P, A)
国際公開第 9 6 / 0 2 2 2 6 1 (W O, A 1)
特表 2 0 0 1 - 5 0 0 8 9 4 (J P, A)
国際公開第 9 8 / 0 2 3 5 6 1 (W O, A 1)
特開平 0 9 - 3 2 3 9 4 4 (J P, A)
Liquid Crystals, 1 9 8 9 年, 5(1), 159-170

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C 0 7 C 4 3 / 0 0
C 0 9 K 1 9 / 0 0
G 0 2 F 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)