世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 **C07C 43/225, 255/54, C09K 19/20, 19/30, 19/42, G02F 1/13**	**A1**	(11) 国際公開番号	**WO97/37960**
		(43) 国際公開日	1997年10月16日(16.10.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01214

(22) 国際出願日 1997年4月9日(09.04.97)

(30) 優先権データ
特願平8/89448 1996年4月11日(11.04.96) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP]
〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
松井秋一(MATSUI, Shuichi)[JP/JP]
〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP)
小泉靖幸(KOIZUMI, Yasuyuki)[JP/JP]
〒290 千葉県市原市五井6358番地1号
アミティ市原206 Chiba, (JP)
宮沢和利(MIYAZAWA, Kazutoshi)[JP/JP]
〒290-01 千葉県市原市ちはら台3-27-7 Chiba, (JP)
関口靖子(SEKIGUCHI, Yasuko)[JP/JP]
〒290 千葉県市原市松ケ島641-1 Chiba, (JP)
中川悦男(NAKAGAWA, Etsuo)[JP/JP]
〒290 千葉県市原市五井8890番地 Chiba, (JP)

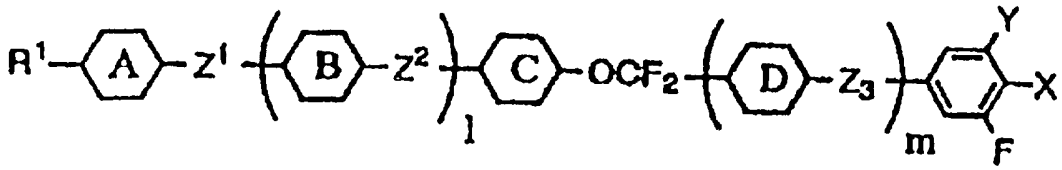
(74) 代理人
弁理士 川北武長(KAWAKITA, Takenaga)
〒103 東京都中央区日本橋茅場町二丁目3番6号
宗和ビルディング Tokyo, (JP)

(81) 指定国 AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: α,α-DIFLUOROBENZYL ETHER DERIVATIVES, LIQUID CRYSTAL COMPOSITIONS, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICES

(54)発明の名称 α、α－ジフルオロベンジルエーテル誘導体、液晶組成物および液晶表示素子



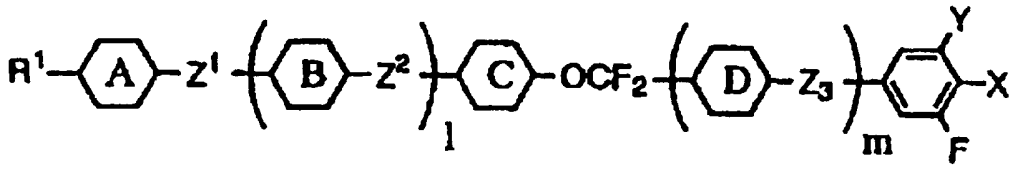
(1)

(57) Abstract

Liquid crystal compounds of general formula (1) which have a low threshold voltage and a low viscosity, keep or lower the dielectric anisotropy when added to liquid crystal compositions, and are excellent in compatibility with other liquid crystal compounds particularly at low temperature; liquid crystal compositions containing the compounds; and liquid crystal display devices made by using the compositions. In said formula R^1 is alkyl or the like; A and B are each 1,4-cyclohexylene or the like; C and D are each 1,4-phenylene or the like; Z^1, Z^2 and Z^3 are each $-CH_2CH_2-$ or the like; X is halogeno or the like; Y is hydrogen or halogeno; and l and m are each 0 to 1, with the proviso that l and m must satisfy the relationship: $l + m \leq 1$.

（５７）要約

低いしきい値電圧を示し、低粘性であり、液晶組成物に添加した場合、誘電異方性を維持あるいは低下させ、さらに他の液晶性化合物との相溶性、特に低温相溶性に優れた下記一般式（１）で表される液晶性化合物、これを含有する液晶組成物、およびこれを使用した液晶表示素子を提供する。



(1)

〔式中Ｒ^{1}はアルキル基等、環Ａ，Ｂは 1,4- シクロヘキシレン基等、環Ｃ，Ｄは 1,4-フェニレン基等、Ｚ^{1}，Ｚ^{2}，Ｚ^{3}は -ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$- 等、Ｘはハロゲン原子等、Ｙは水素またはハロゲン原子、ｌ，ｍは０～１、ｌ＋ｍ≦１である。〕

参考情報

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボズニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルギナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴー	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴィェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明 細 書

α，α－ジフルオロベンジルエーテル誘導体、液晶組成物および液晶表示素子

技術分野

本発明は、主としてＴＮ、ＳＴＮおよびＴＦＴ用液晶組成物において好適な諸物性を発現させる新規液晶性化合物であるα，α－ジフルオロベンジルエーテル誘導体、およびこの新規液晶性化合物を用いた、好適な諸物性を有する液晶組成物、ならびにそれら液晶組成物を使用した液晶表示素子に関する。

背景技術

液晶表示素子は、液晶物質が有する光学異方性および誘電率異方性を利用するもので、時計をはじめとして電卓、ワープロ、テレビ等に広く利用され、その需要も年々増加傾向にある。液晶相は、固体相と液体相の中間に位置し、ネマチック相、スメクチック相およびコレステリック相に大別される。中でもネマチック相を利用した表示素子が現在最も広く使用されている。一方表示方式はこれまで多数の方式が考案されてきたが、現在はツイストネマチック（ＴＮ）型、スーパーツイストネマチック（ＳＴＮ）型および薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）型の３種類が主流となっている。これら種々の液晶表示素子に必要とされる液晶性物質の性質はその使用用途に応じて種々異なるが、いずれの液晶物質も水分、空気、熱、光等外的環境因子に対して安定であること、また、室温を中心としてできるだけ広い温度範囲で液晶相を示し、低粘性でありかつ駆動電圧が低いことが要求される。しかし、これらの条件を同時に満たす単一の液晶物質は見いだされていない。

液晶表示素子に用いられる液晶物質は、通常個々の表示素子に要求される最適な誘電率異方性値（△ε）、屈折率異方性値（△ｎ）、粘度および弾性定数比Ｋ３３／Ｋ１１（Ｋ３３：ベンド弾性定数、Ｋ１１：スプレイ弾性定数）の値等の諸物性値を調製するために、通常、数種類から数十種類の液晶性化合物および必要によりさらに数種類の非液晶性化合物を混合することにより液晶組成物を調製し、表示素子に使用しているのが現状である。このため他の液晶化合物との相溶性、特に最近では種々の環境下での使用への要求から低温相溶性に関しても良好であることが要求される。

ところで近年、コントラスト、表示容量、応答時間等の表示性能の面からアク

ティブマトリックス方式、中でも薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）方式がテレビジョンやビューファインダー等の表示モードとして盛んに採用されている。また、大きな表示容量を持ちながらアクティブマトリックス方式の表示素子と比較し、表示素子の構造が比較的簡単で安価で製造できるＳＴＮ方式もパーソナルコンピューター等のディスプレーとして多く採用されている。

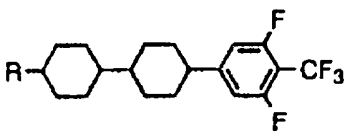
これら分野における近年の開発傾向は、携帯できることを特徴とした小型テレビやノート型パーソナルコンピューターに代表されるように液晶表示素子の小型化、携帯化が中心に進められており、液晶材料の面からはＩＣの耐電圧との絡みから駆動電圧の低い、すなわちしきい値電圧の低い液晶性化合物および液晶組成物を中心に開発が行われている。

しきい値電圧（Ｖｔｈ）は以下の式（H. J. Deuling et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 27(1975) 81）にて表されることが知られている。

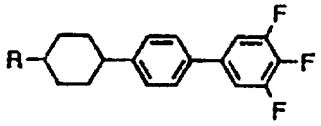
$$Vth = \pi (K / \varepsilon_0 \Delta\varepsilon)^{1/2}$$

上式においてＫは弾性定数、ε_0は真空の誘電率である。この式から判るようにしきい値電圧を低下させるには誘電率異方性（$\Delta\varepsilon$）を大きくするか、あるいは弾性定数を小さくするかの２通りの方法が考えられる。しかし実際には弾性定数のコントロールは非常に困難であるところから、通常は誘電率異方性（$\Delta\varepsilon$）の大きな液晶材料を用いているのが現状であり、以上の事実を背景として誘電率異方性（$\Delta\varepsilon$）の大きな液晶性化合物の開発が盛んに行われてきた。

現在、ＴＦＴ方式の表示素子に使用されている液晶組成物のほとんどはフッ素系の液晶材料から構成されている。これはＴＦＴ方式においては素子の構成上高い電圧保持率（V.H.R.）を必要とし、またその温度依存性が小さな材料でなければならず、フッ素系以外の材料ではこれら要求を満たせないからである。従来のフッ素系低電圧用材料として以下の化合物が知られている。



(a) DE-4027840A1

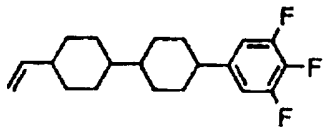


(b) USP-5,032,313

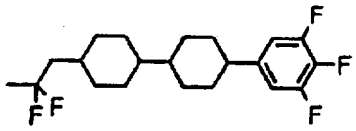
（上記構造式においてＲはアルキル基を示す）

化合物（ａ）および（ｂ）はいずれも化合物分子末端に数個のフッ素原子を有し、比較的大きな誘電率異方性を示すことが報告されているが、その透明点（ＮＩ点）は低く、またその粘度は比較的大きいことが知られている。通常当該業者の間では、フッ素原子の置換数と透明点の関係および粘度との関係については、単純ではないがそれぞれ反比例的および比例的な関係があることが経験的に知られている。この為これら一連の化合物のみで液晶組成物を調製した場合、要求される透明点ならびに粘度（応答速度）を達成できないばかりか、その大きな極性のため実際の使用において外部環境からイオン性不純物等を取り込み易く、その為に電圧保持率が低下してしまう等問題が多々あった。

上述の問題解決の為に極最近では弾性定数比をコントロールし、低電圧化に対処した化合物が特許公報等で報告されている。その一例として下記の化合物が開示されている。



(c) 特開平6-211711号



(d) 特開平6-192142号

化合物（ｃ）は同骨格を有する化合物と比較し比較的低粘性ではあるが、側鎖の不飽和結合基の外部環境の変化（熱、光等）に対する安定性が側鎖の飽和型のものに対して低く、さらに誘電率異方性値が大きなところから、上述の問題解決には不適当である。一方、化合物（ｄ）については同骨格を有する化合物と比較し高い透明点を有し、かつ弾性定数が小さい特長を有することが明細書に開示されているが、本発明者らの考察では側鎖に置換された２つのフッ素原子によりその粘度は非常に大きく、高速応答を必要とする組成物への使用は不適当と考えら

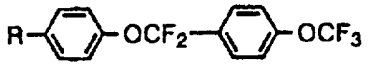
れる。

このように小さな弾性定数を有し、高い電圧保持率および低い粘度を兼ね備え、低電圧駆動および高速応答が可能な液晶性化合物は見いだされていないのが現状であり、これら課題を解決する改善された特性を有する化合物が待望されている。

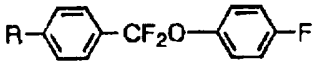
発明の開示

本発明の課題は、低電圧駆動および高速応答可能な液晶材料として1）低いしきい値電圧を有し、2）低粘性であり、3）液晶組成物に添加した場合、誘電率異方性を維持または低下させ、さらに4）他の既知の液晶性化合物との相溶性、特に低温相溶性に優れた新規な液晶性化合物およびこれを含有する液晶組成物、さらにそれらを使用した液晶表示素子を提供することにある。

従来2つのフェニレン基を－CF_2O－結合基で架橋した部分構造を有する化合物については既に化合物（e）および（f）がそれぞれ特開平2－289529号公報および特開平5－112778号公報にその構造式が開示されている。しかし上記公報中には構造式の記載はあるものの、化合物の物理データならびに液晶性化合物としての有用性を評価する具体的な物性値等は全く開示されておらず、その特徴は全く知られていなかった。



(e) 特開平2-289529号



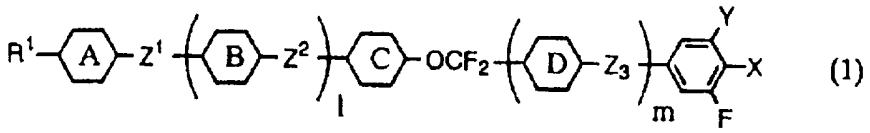
(f) 特開平5-112778号

そこで発明者らは、2つの1，4－フェニレン基を－OCF_2－結合基で架橋した部分構造を有し、α，α－ジフルオロベンジル基の3位にフッ素原子、5位に水素原子あるいはハロゲン原子、4位にハロゲン原子、CF_3、OCF_3、$OCHF_2$またはCN基を置換した一般式（1）で表される化合物を考案し、その物性を種々検討したところ、外部環境に対して非常に安定であるばかりか、当初発明者らが予想したよりも極めて低粘性であることを見い出した。また、本発明の化合物の誘電率異方性値は従来の項に示した化合物（a）、（b）および（c）と比較し小さいにもかかわらず、そのしきい値電圧はほぼ同等であり、小さな弾性定数に起因すると考察される低いしきい値電圧を示すこと、さらに既知の化合

物との相溶性、特に低温相溶性に優れた化合物であることを見いだした。さらに本発明の化合物として置換基R'にアルキル基、XにCN基以外を選択したものは高い電圧保持率を示し、TFT方式の表示素子用の液晶材料、特に低電圧駆動、高速応答用に好ましい特性を示し、一方置換基R'にアルケニル基、あるいはXにCN基を選択したものは極めて低粘性あるいは高い透明点を有し、STN表示素子用の減粘剤として非常に有用であることを見いだし、新規液晶性物質として請求の範囲に掲げる化合物を発明するに至った。

すなわち、上記課題を解決するため、本願で特許請求される発明は以下の通りである。

[1] 一般式(1)



(1)

(式中R' は炭素数1～15の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数2～15のアルケニル基を表し、この基中の1つまたは隣接しない1個以上のCH_2基を酸素原子で置換されていてもよく、環Aおよび環Bは、相互に独立して環上の1個以上のCH_2基が酸素原子または硫黄原子で置換されていてもよい1，4－シクロヘキシレン基、または環上の1個以上のCH基が窒素原子で置換されていてもよく、また環上の1個以上の水素原子がハロゲン原子が置換されていてもよい1，4－フェニレン基を表し、環Cおよび環Dは、相互に独立して環上の1個以上の水素原子がハロゲン原子が置換されていても良い1，4－フェニレン基を表し、Z^1、Z^2およびZ^3は相互に独立して$-CH_2CH_2-$、-CH=CH-、-C≡C-または単結合を表し、Xはハロゲン原子、CF_3、OCF_3、$OCHF_2$、またはCN基を表し、Yは水素またはハロゲン原子を表し、lおよびmは0または1であり、l＋m≦1であり、また化合物を構成する元素はその同位体元素で置換されていてもよい)で表されるα，α－ジフルオロベンジルエーテル誘導体。

[2] 一般式(1)においてl＝m＝0で表される[1]に記載の化合物。

[3] 一般式(1)において環Aが1，4－シクロヘキシレン基であり、環Cが1，4－フェニレン基で表される[2]に記載の化合物。

［４］一般式（１）においてＸがフッ素原子、ＣＦ３、またはＯＣＦ３基であり、Ｙが水素原子で表される［３］に記載の化合物。

［５］一般式（１）においてＸがフッ素原子、ＣＦ３、またはＯＣＦ３基であり、Ｙがハロゲン原子で表される［３］に記載の化合物。

［６］一般式（１）においてｌ＝０、ｍ＝１で表される［１］に記載の化合物。

［７］一般式（１）において環Ａが１，４－シクロヘキシレン基であり、環Ｃおよび環Ｄが１，４－フェニレン基で表される［６］に記載の化合物。

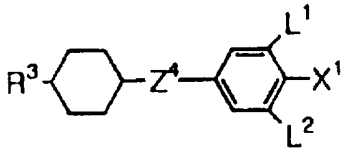
［８］一般式（１）においてｌ＝１、ｍ＝０で表される請求項１に記載の化合物。

［９］一般式（１）において環Ａおよび環Ｂが１，４－シクロヘキシレン基であり、環Ｃが１，４－フェニレン基で表される［８］に記載の化合物。

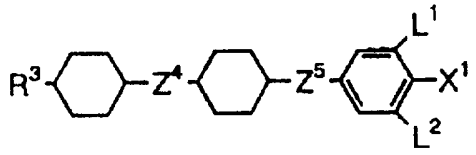
［１０］一般式（１）においてＲ１がアルケニル基で表される［１］に記載の化合物。

［１１］一般式（１）で示される化合物を少なくとも１成分含む、２成分以上からなる液晶組成物。

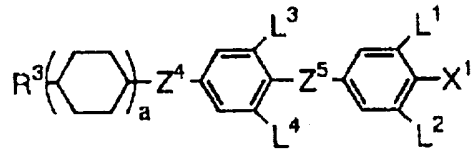
［１２］第一成分として［１］～［１０］のいずれか１項に記載の液晶性化合物を少なくとも１種類含有し、第二成分として、一般式（２）、（３）および（４）



(2)



(3)

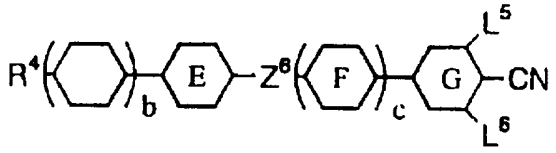


(4)

（式中、Ｒ３は炭素数１～１０のアルキル基を示し、Ｘ１はＦ、Ｃｌ、ＯＣＦ３、ＯＣＦ２Ｈ、ＣＦ３、ＣＦ２ＨまたはＣＦＨ２を示し、Ｌ１、Ｌ２、Ｌ３、およびＬ４は

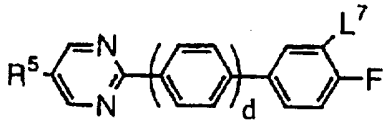
相互に独立してHまたはFを示し、Z^4およびZ^5は相互に独立して－（CH_2）$_2$－、－CH＝CH－または単結合を示し、aは1または2を示す）からなる群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

［13］第一成分として、［1］～［10］のいずれか1項に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、一般式（5）、（6）、（7）、（8）および（9）



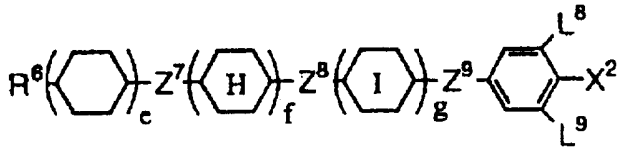
(5)

（式中、R^4はF、炭素数1～10のアルキル基または炭素数2～10のアルケニル基を示し、該アルキル基またはアルケニル基中の任意のメチレン基（－CH_2－）が酸素原子（－O－）によって置換されていてもよいが、2つ以上のメチレン基が連続して酸素原子に置換されることはなく、環Eはトランス－1，4－シクロヘキシレン基、1，4－フェニレン基、ピリミジン－2，5－ジイル基または1，3－ジオキサン－2，5－ジイル基を示し、環Fはトランス－1，4－シクロヘキシレン基、1，4－フェニレン基またはピリミジン－2，5－ジイル基を示し、環Gはトランス－1，4－シクロヘキシレン基または1，4－フェニレン基を示し、Z^6は－（CH_2）$_2$－、－COO－または単結合を示し、L^5およびL^6は相互に独立してHまたはFを示し、bおよびcは相互に独立して0または1を示す）、



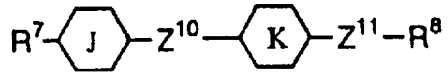
(6)

（式中、R^5は炭素数1～10のアルキル基を示し、L_7はHまたはFを示し、dは0または1を示す）、



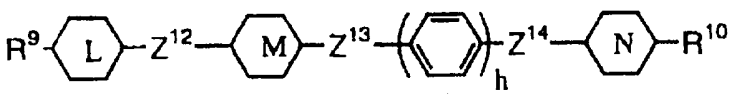
(7)

(式中、R^6は炭素数１～１０のアルキル基を示し、環Hおよび環Ｉは相互に独立してトランス－１，４－シクロヘキシレン基または１，４－フェニレン基を示し、Z^7およびZ^8は相互に独立して－ＣＯＯ－または単結合を示し、Z^9は－ＣＯＯ－または－Ｃ≡Ｃ－を示し、L^8およびL^9は相互に独立してＨまたはＦを示し、X^2はＦ、OCF_3、OCF_2H、CF_3、CF_2HまたはCFH_2を示すが、X^2がOCF_3、OCF_2H、CF_3、CF_2HまたはCFH_2を示す場合はL^8およびL^9は共にＨを示し、ｅ、ｆおよびｇは相互に独立して０または１を示す）、



(8)

(式中、R^7およびR^8は相互に独立して炭素数１～１０のアルキル基または炭素数２～１０のアルケニル基を示し、いずれにおいてもそのうちの任意のメチレン基（$-CH_2-$）は酸素原子（－Ｏ－）によって置換されていてもよいが、２つ以上のメチレン基が連続して酸素原子に置換されることはなく、環Ｊはトランス－１，４－シクロヘキシレン基、１，４－フェニレン基またはピリミジン－２，５－ジイル基を示し、環Ｋはトランス－１，４－シクロヘキシレン基または１，４－フェニレン基を示し、Z^{10}は－Ｃ≡Ｃ－、－ＣＯＯ－、$-(CH_2)_2-$、－ＣＨ＝ＣＨ－Ｃ≡Ｃ－または単結合を示し、Z^{11}は－ＣＯＯ－または単結合を示す）、



(9)

(式中、R^9およびR^{10}は相互に独立して炭素数１～１０のアルキル基または炭素数２～１０のアルケニル基を示し、いずれにおいてもそのうちの任意のメチレ

ン基（－CH_2－）は酸素原子（－O－）によって置換されていてもよいが、2つ以上のメチレン基が連続して酸素原子に置換されることはなく、環Lはトランス－1，4－シクロヘキシレン基、1，4－フェニレン基またはピリミジン－2，5－ジイル基を示し、環Mはトランス－1，4－シクロヘキシレン基、環上の1つ以上の水素原子がFで置換されていてもよい1，4－フェニレン基またはピリミジン－2，5－ジイル基を示し、環Nはトランス－1，4－シクロヘキシレン基または1，4－フェニレン基を示し、Z^{12}およびZ^{14}は相互に独立して－COO－、－$(CH_2)_2$－または単結合を示し、Z_{13}は－CH＝CH－、－C≡C－、－COO－または単結合を示し、hは0または1を示す）からなる群から選択される化合物を少なくとも1種類含有する液晶組成物。

［14］第一成分として、［1］～［10］のいずれか1項に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分の一部分として、一般式（2）、（3）および（4）からなる群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分の他の部分として、一般式（5）、（6）、（7）、（8）および（9）からなる群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

［15］［11］～［14］のいずれかに記載の液晶組成物を用いて構成した液晶表示素子。

本発明の（1）式の化合物は、外部環境に対して非常に安定であり、かつ非常に低粘性であり、また弾性定数に起因すると考察される低いしきい値電圧を示す。さらに他の液晶化合物との相溶性、特に低温相溶性に優れた化合物である。さらに本発明の化合物として置換基R^1にアルキル基、XにCN基以外を選択したものは高い電圧保持率を示し、TFT方式の表示素子用の液晶材料、特に低電圧駆動、高速応答用に好ましい特性を示し、一方置換基R^1にアルケニル基、またはXにCN基を選択したものは極めて低粘性または高い透明点を有し、STN表示素子用の減粘剤として非常に有用である。さらに、従来の技術の項にも示した公知の化合物と比較してもその誘電率異方性値は小さく、化合物分子の極性が小さいことから、TFT方式において特に問題となるイオン性不純物等の取り込みが極めて少なく、温度依存性が小さく安定した高い電圧保持率を示す。

本発明の化合物の使用により外部環境の変化に対して安定であり、低電圧駆動、かつ高速応答の可能な新規な液晶組成物および液晶表示素子を提供することができる。

実施例中の比較例から明らかなように、本発明の化合物の優れた特性、特に低い粘性および小さな弾性定数に起因すると考察される低いしきい値電圧は、２つの１，４－フェニレン基中に挿入された中央結合基であるオキシジフルオロメチレン（－ＯＣＦ$_2$－）基に起因する。

中央結合基を持たない化合物または中央結合基に飽和アルキレンやオキシメチレン基を有する化合物は、従来の技術の項でも示したように既にＤＥ－４０２７８４０Ａ１号およびＵＳＰ－５，０３２，３１３号に開示されている。しかしながら、それら化合物は液晶材料として１）大きな分子極性に由来し、外部環境からイオン性不純物等を取り込み易い、２）比較的大きな粘性を示す等の欠点があった。さらに特開平６－２１１７１１号および特開平６－１９２１４２号で開示されている弾性定数をコントロールした化合物についても上記２）の要因および３）外部環境の変化に対する安定性（高温における電圧保持率）が低い等の欠点が未解決のままである。

本発明の化合物は、（１）式のＲ^1、環Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｚ^1、Ｚ^2、Ｚ^3、１およびｍを適切に選択した化合物を使用することで種々の目的に応じた液晶組成物を調製できる。

すなわち特に液晶温度範囲がより高温側になければならない液晶組成物に使用する場合は１またはｍ＝１である４環系の化合物を、そうでない場合は３環系を用いれば良い。

アクティブマトリックス用の液晶組成物等の特に高い電圧保持率を必要とする場合には側鎖Ｒ^{1}にアルキル基、置換基ＸにＣＮ基以外を選択し、またＳＴＮ用等の減粘材として使用する場合には側鎖Ｒ^{1}にアルケニル基を選択すれば良い。

さらに誘電率異方性値が比較的大きな化合物を得る為には、置換基Ｙにハロゲン原子、置換基ＸにＣＮ、ＣＦ$_3$、ＯＣＦ$_3$またはＯＣＨＦ$_2$を選択すれば良く、さらに大きな誘電率異方性値の要求に対しては中央結合基であるオキシジフルオロメチレン基のオキソ側フェニル環（環Ｃ）のオルト位に１つまたは２つのフッ

ソ原子を置換すれば良く、双極子が同一方向に向くように導入することで目的が達成できる。さらに環A、環B、環Cあるいは環Dの側方位にフッ素原子が置換したものは無いものと比較し、相溶性、特に低温相溶性に優れた特徴を有する。

屈折率異方性値も（1）式のR^1、環A、C、Z^1、Z^2、Xおよびmを適切に選択することで任意に調製できる。すなわち大きな屈折率異方性値が必要な場合には1，4－フェニレン環を多く含み、Z^{1}およびZ^{2}が単結合である化合物あるいは置換基Xが塩素原子である化合物を選択すれば良く、小さな屈折率異方性値必要な場合にはトランス－1，4－シクロヘキシレンを多く含む化合物を選択すれば良い。

本発明の「アルキル基」という用語は1～15個の炭素原子を有する直鎖または枝別れしたアルキル基を意味し、特に低粘性という観点から1～5個の炭素原子を有する基が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソアミル基、イソヘキシル基、2－メチルブチル基、2－メチルペンチル基、3－メチルペンチル基等が好ましいが、ラセミ体、S体、R体をも網羅するものとする。

本発明の「アルケニル基」という用語は2～15個の炭素原子を有する直鎖のアルケニル基を意味し、1E－アルケニル、2Z－アルケニル、3E－アルケニル、4－アルケニル基が好ましく、さらに具体的には1－エテニル、1E－プロペニル、1E－ブテニル、1E－ヘキセニル、2－プロペニル、2Z－ブテニル、2Z－ペンテニル、2Z－ヘキセニル、3－ブテニル、3E－ペンテニル、3E－ヘキセニル基を掲げることができる。

環Aとしてはベンゼン環、シクロヘキサン環、ピリミジン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ジオキサン環、ジチアン環、またはそれのハロゲン置換された環が掲げられるが、特に好ましくはベンゼン環、シクロヘキサン環またはそれらのハロゲン置換された環である。

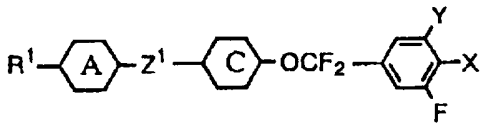
図面の簡単な説明

図1は、本発明の化合物No．1の^{19}F－NMRスペクトルの実測チャートを示す図である。

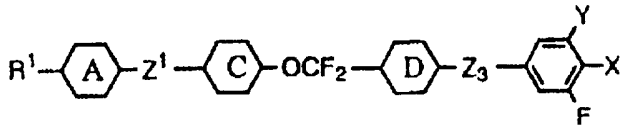
発明を実施するための最良の形態

本発明の第一において、一般式（1）で表されるアルキルシクロヘキサン誘導体の好ましい態様は、次の（1-a）から（1-c）の一般式により表される化合物である。

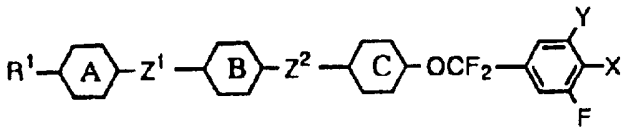
（式中R^1、環A、環B、環C、環D、Z^1、Z^2およびZ^3は前記と同一の意味を示す。）



(1-a)

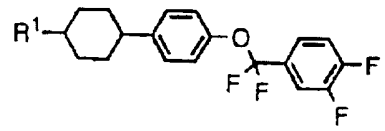


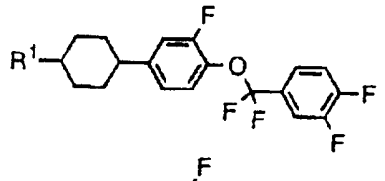
(1-b)

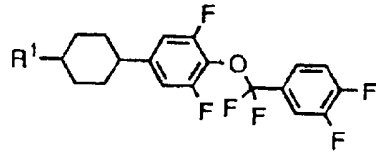


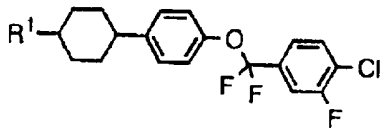
(1-c)

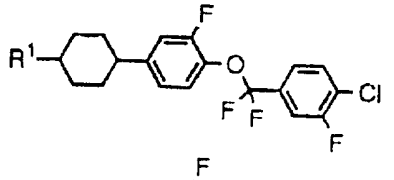
さらに好ましい化合物は一般式群（1－a－1）～（1－a－108）、（1－b－1）～（1－b－144）および（1－c－1）～（1－c－108）により表される化合物である。ただしR^1は前記と同一の意味を表す。

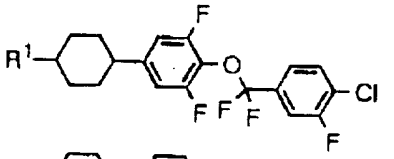

(1-a-1)

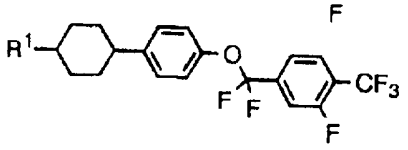

(1-a-2)

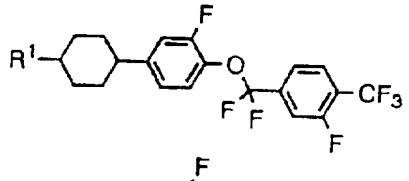

(1-a-3)

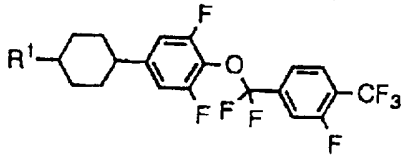

(1-a-4)

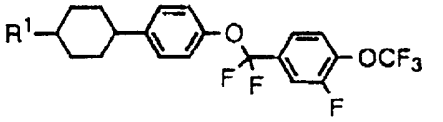

(1-a-5)

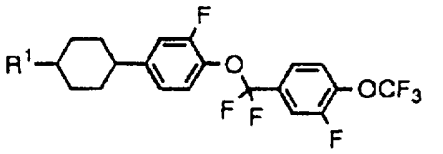

(1-a-6)

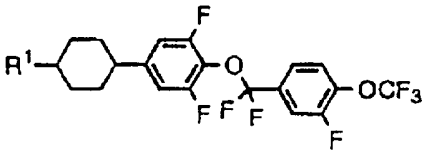

(1-a-7)

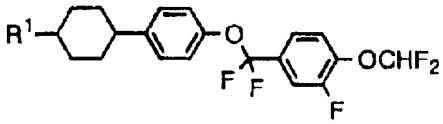

(1-a-8)

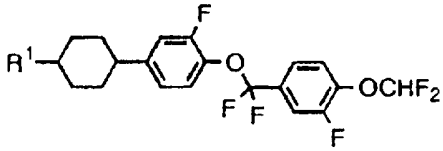

(1-a-9)

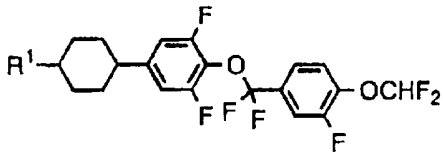

(1-a-10)

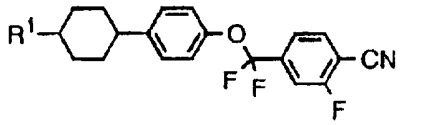

(1-a-11)

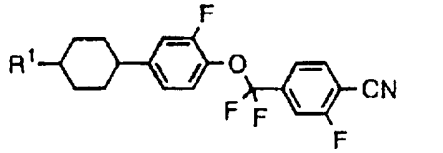

(1-a-12)

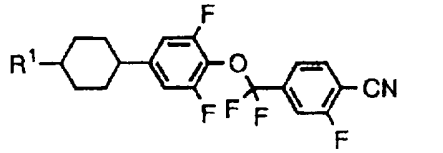

(1-a-13)

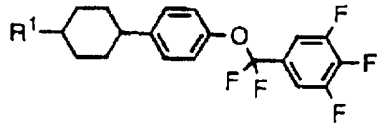

(1-a-14)

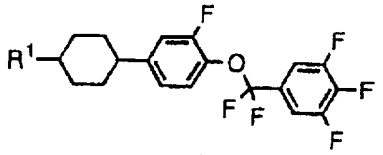

(1-a-15)

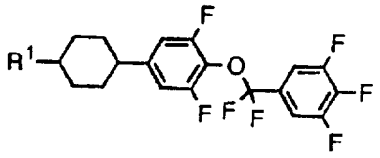

(1-a-16)

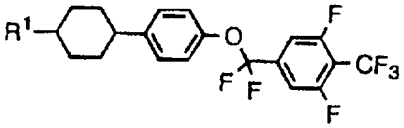

(1-a-17)

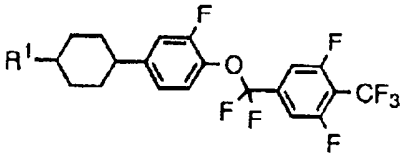

(1-a-18)

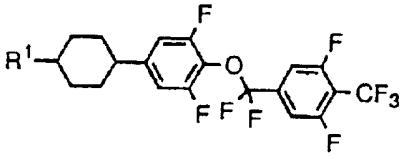

(1-a-19)

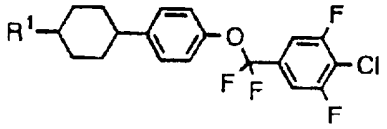

(1-a-20)

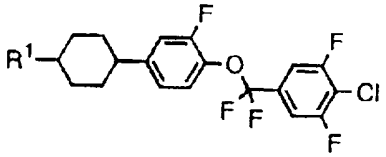

(1-a-21)

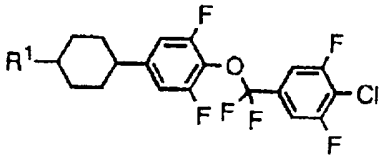

(1-a-22)

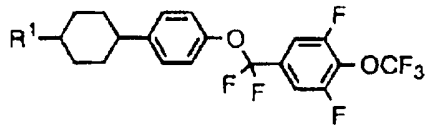

(1-a-23)

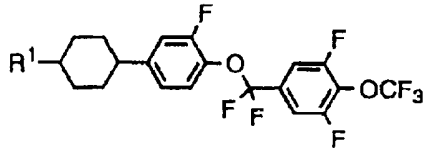

(1-a-24)

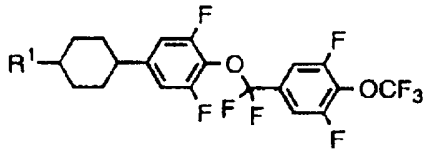

(1-a-25)

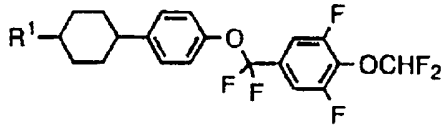

(1-a-26)

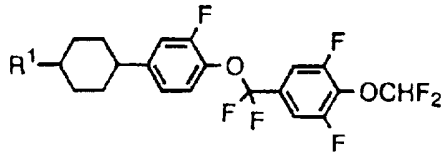

(1-a-27)

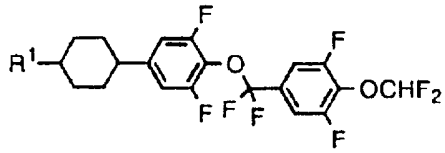

(1-a-28)

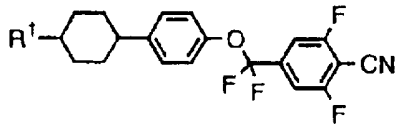

(1-a-29)

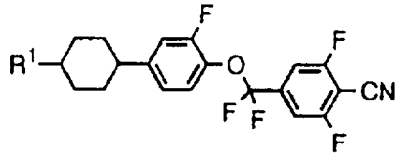

(1-a-30)

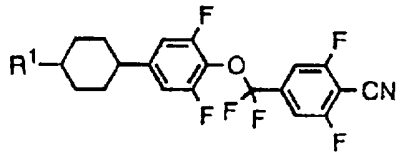

(1-a-31)

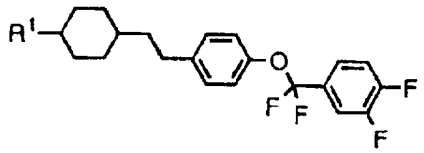

(1-a-32)

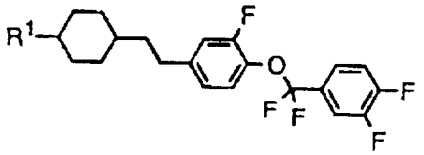

(1-a-33)

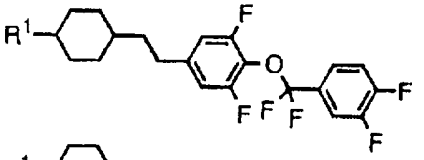

(1-a-34)

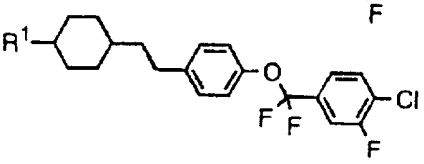

(1-a-35)

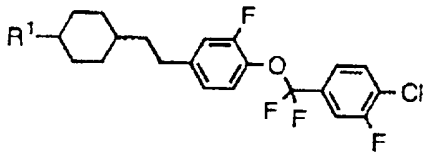

(1-a-36)

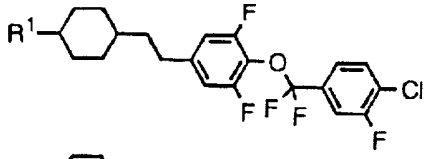

(1-a-37)

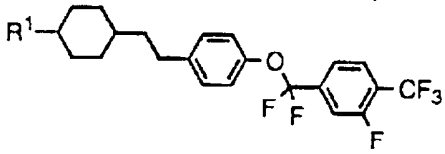

(1-a-38)

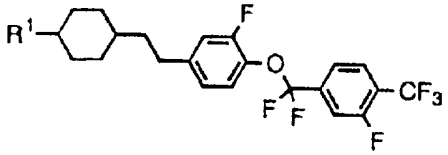

(1-a-39)

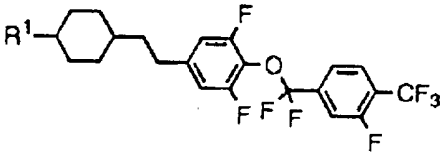

(1-a-40)

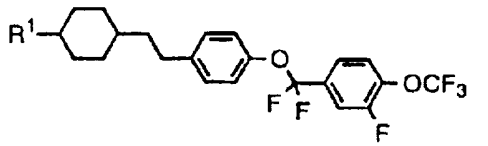

(1-a-41)

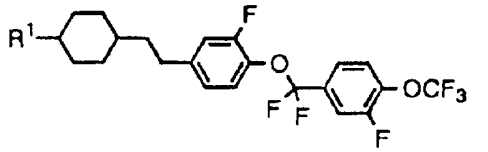

(1-a-42)

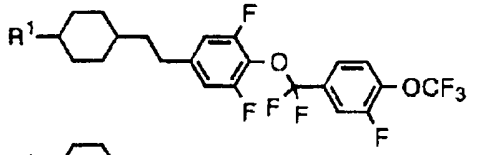

(1-a-43)

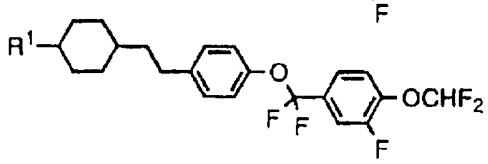

(1-a-44)

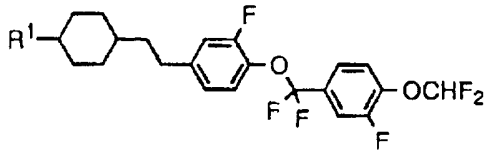

(1-a-45)

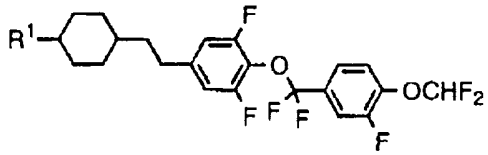

(1-a-46)

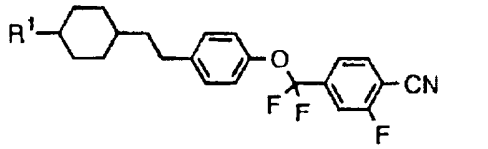

(1-a-47)

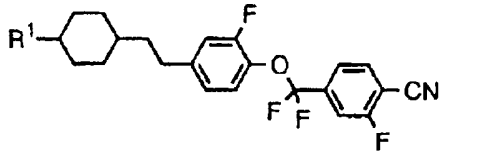

(1-a-48)

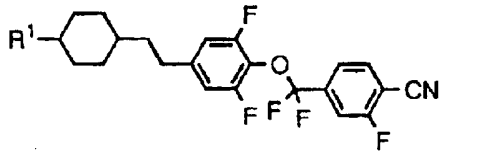

(1-a-49)

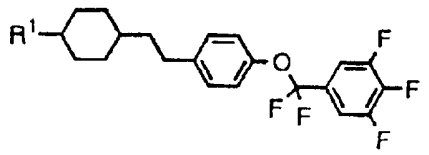

(1-a-50)

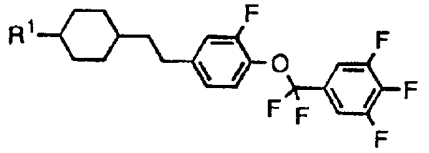

(1-a-51)

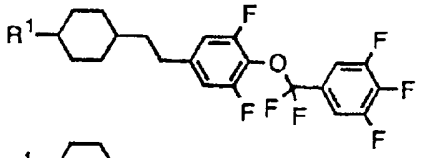

(1-a-52)

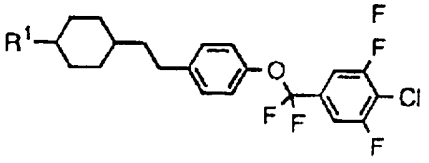

(1-a-53)

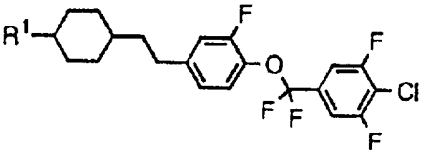

(1-a-54)

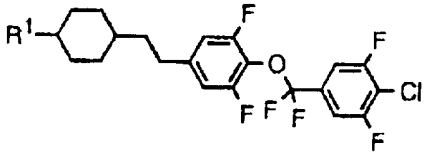

(1-a-55)

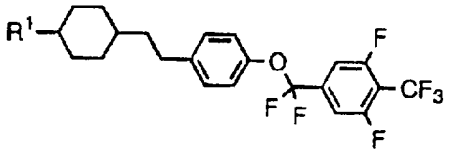

(1-a-56)

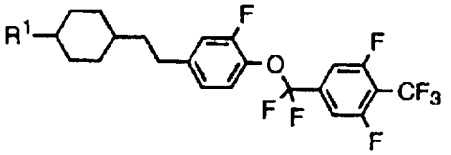

(1-a-57)

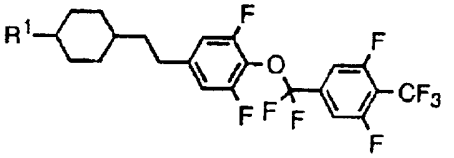

(1-a-58)

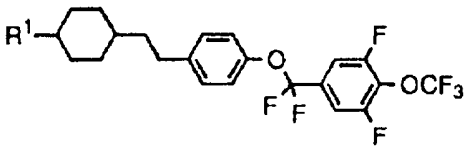

(1-a-59)

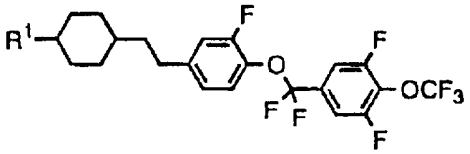

(1-a-60)

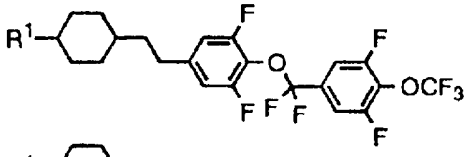

(1-a-61)

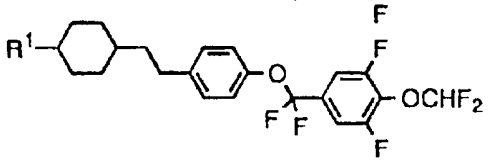

(1-a-62)

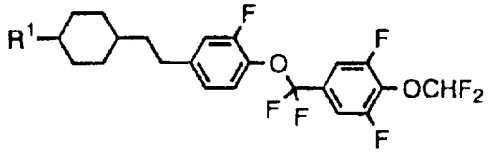

(1-a-63)

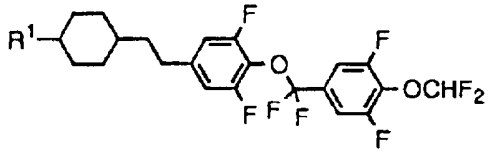

(1-a-64)

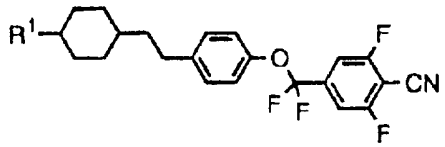

(1-a-65)

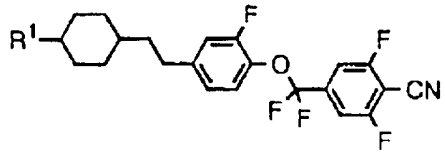

(1-a-66)

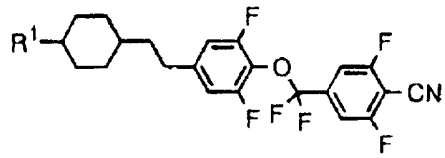

(1-a-67)

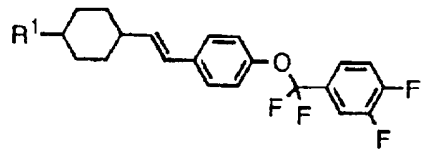

(1-a-68)

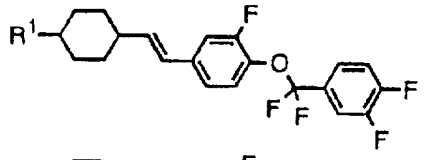

(1-a-69)

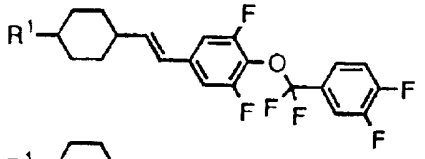

(1-a-70)

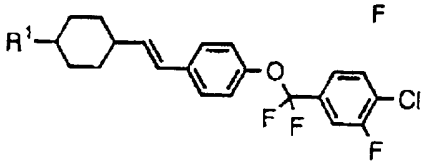

(1-a-71)

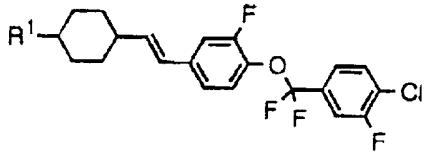

(1-a-72)

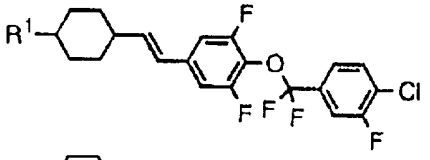

(1-a-73)

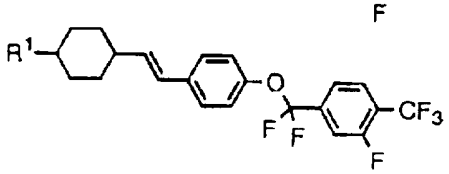

(1-a-74)

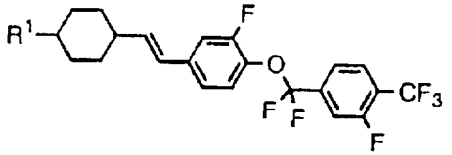

(1-a-75)

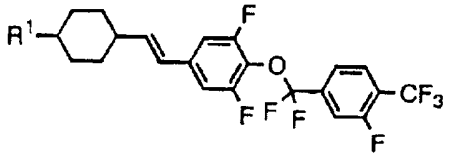

(1-a-76)

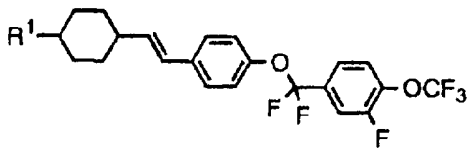

(1-a-77)

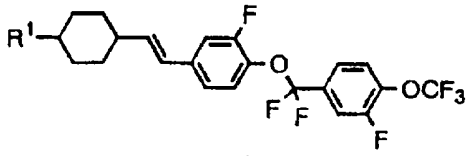

(1-a-78)

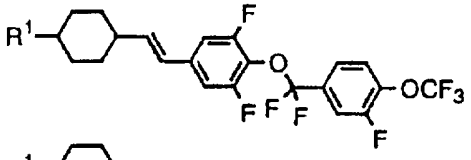

(1-a-79)

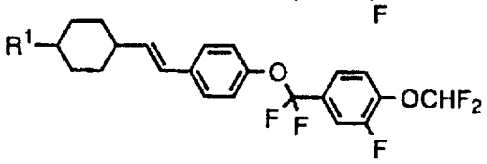

(1-a-80)

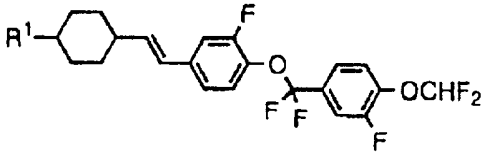

(1-a-81)

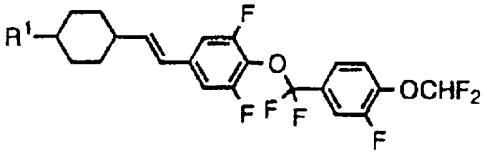

(1-a-82)

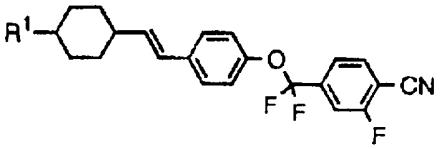

(1-a-83)

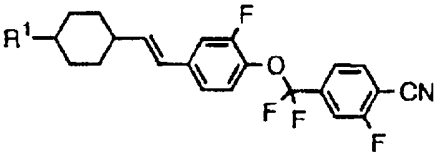

(1-a-84)

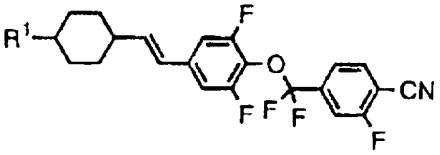

(1-a-85)

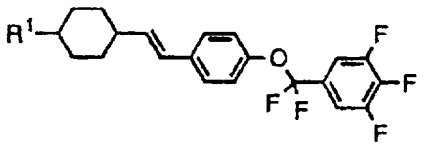

(1-a-86)

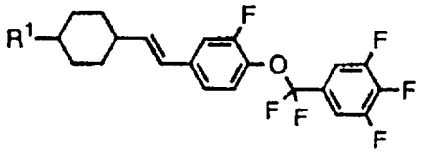

(1-a-87)

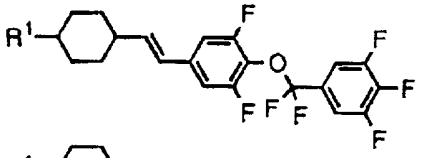

(1-a-88)

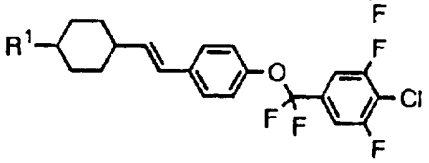

(1-a-89)

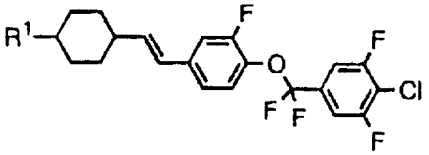

(1-a-90)

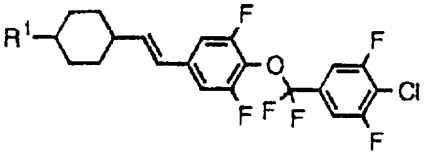

(1-a-91)

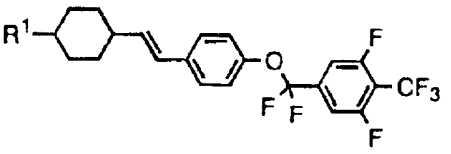

(1-a-92)

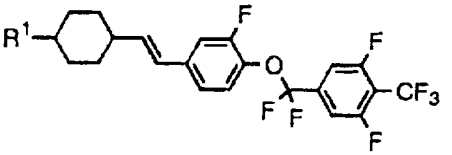

(1-a-93)

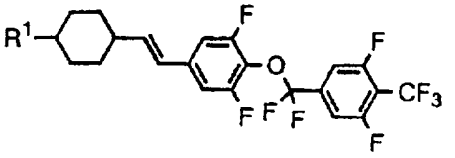

(1-a-94)

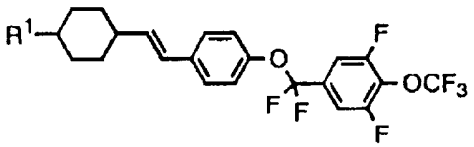

(1-a-95)

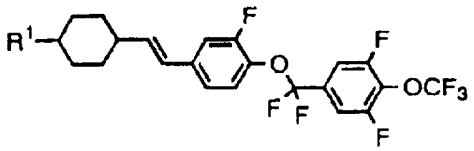

(1-a-96)

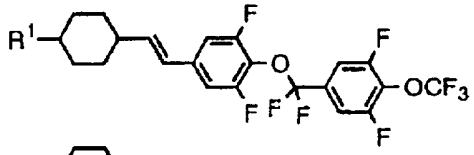

(1-a-97)

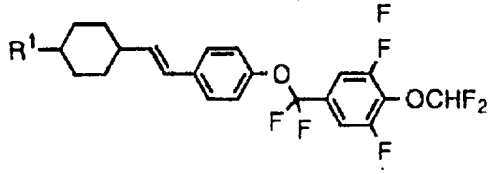

(1-a-98)

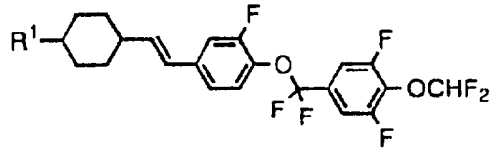

(1-a-99)

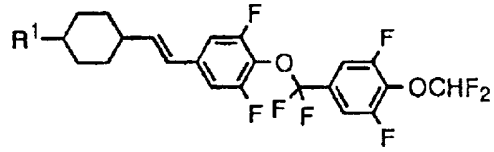

(1-a-100)

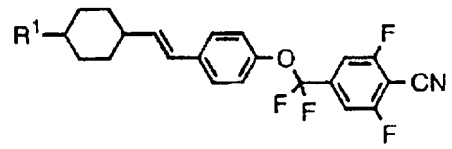

(1-a-101)

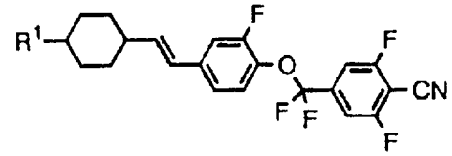

(1-a-102)

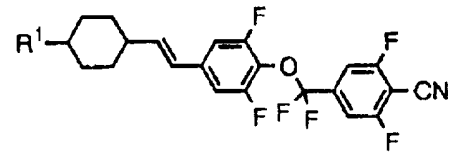

(1-a-103)

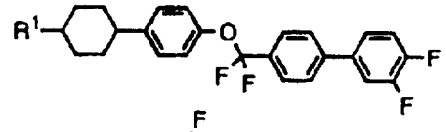

(1-a-104)

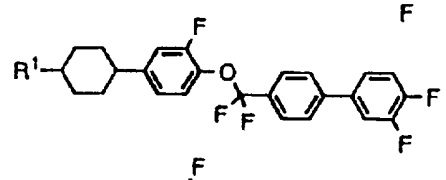

(1-a-105)

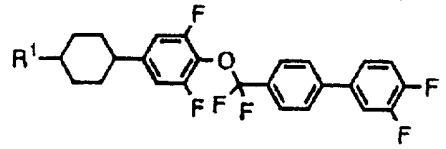

(1-a-106)

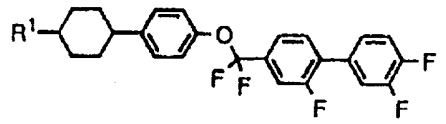

(1-a-107)

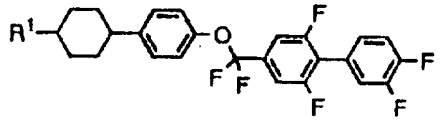

(1-a-108)

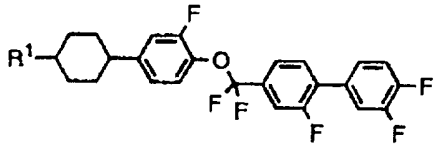

(1-b-1)

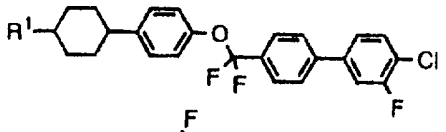

(1-b-2)

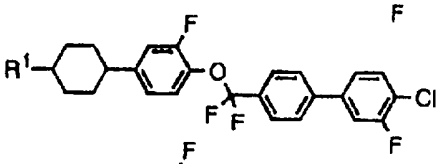

(1-b-3)

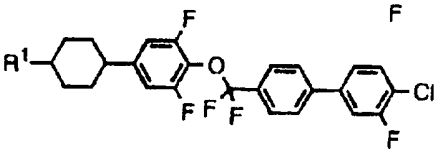

(1-b-4)

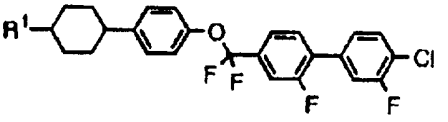

(1-b-5)

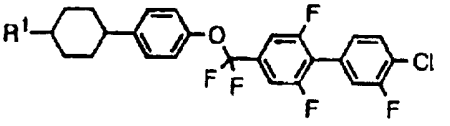

(1-b-6)

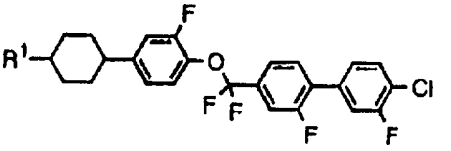

(1-b-7)

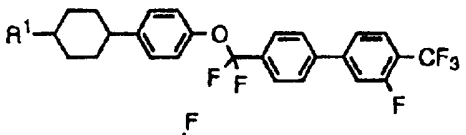

(1-b-8)

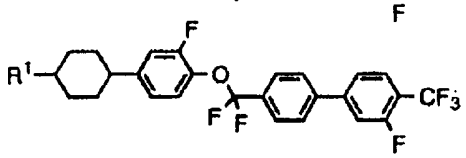

(1-b-9)

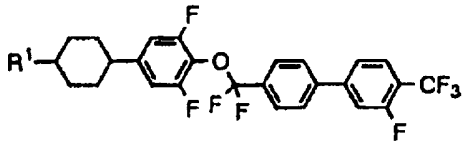

(1-b-10)

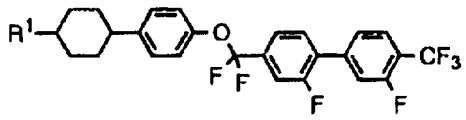

(1-b-11)

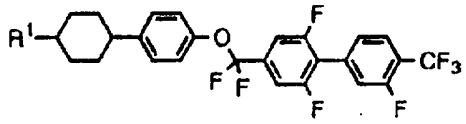

(1-b-12)

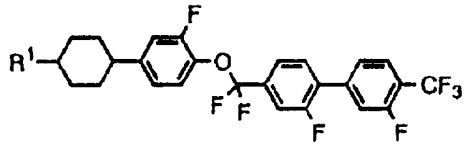

(1-b-13)

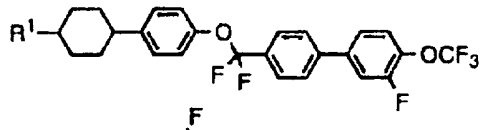

(1-b-14)

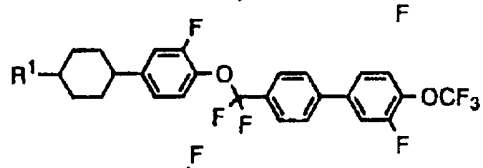

(1-b-15)

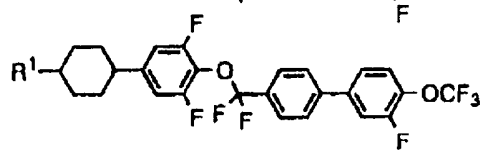

(1-b-16)

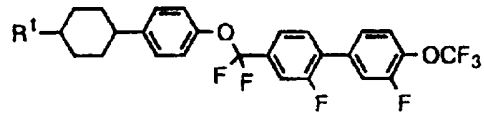

(1-b-17)

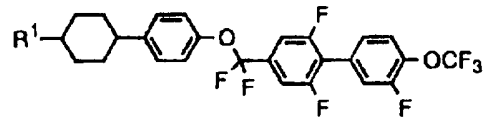

(1-b-18)

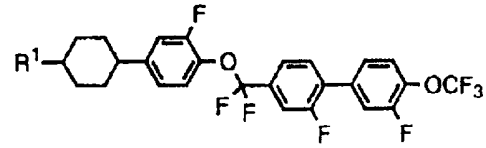

(1-b-19)

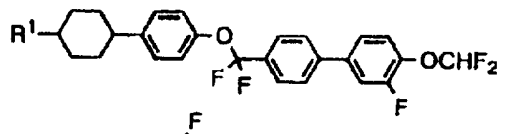

(1-b-20)

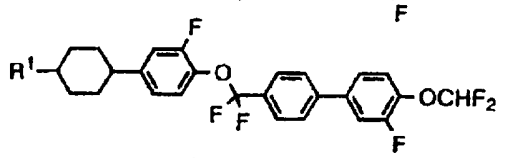

(1-b-21)

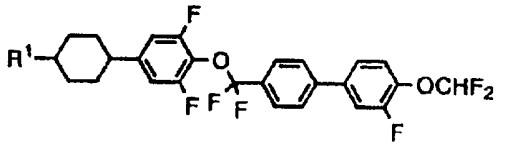

(1-b-22)

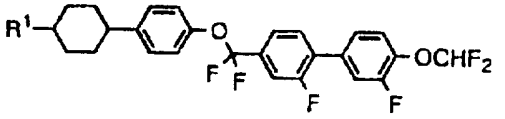

(1-b-23)

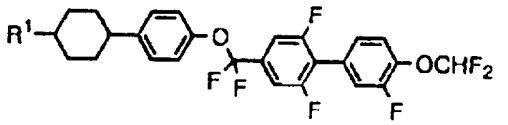

(1-b-24)

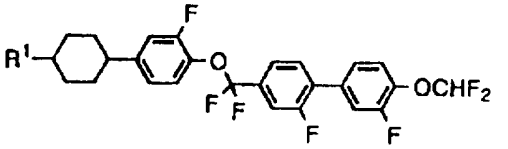

(1-b-25)

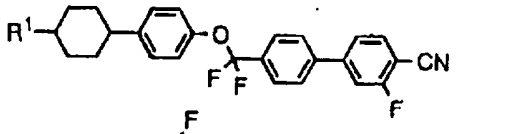

(1-b-26)

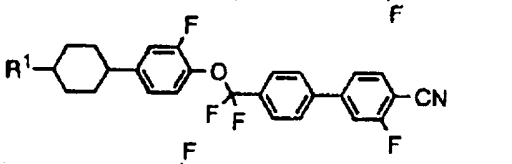

(1-b-27)

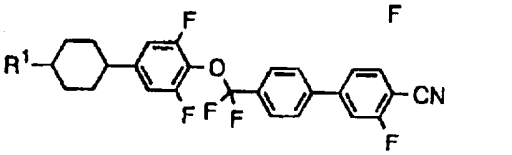

(1-b-28)

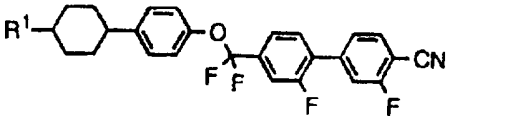

(1-b-29)

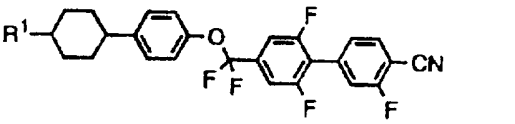

(1-b-30)

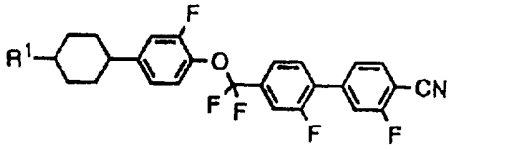

(1-b-31)

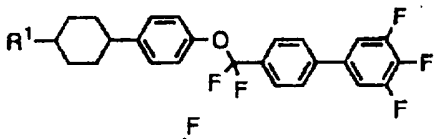

(1-b-32)

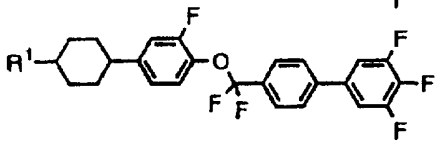

(1-b-33)

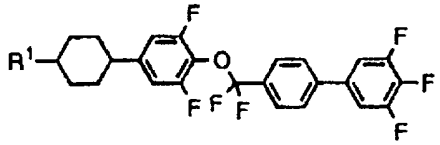

(1-b-34)

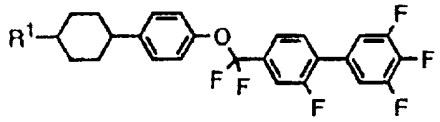

(1-b-35)

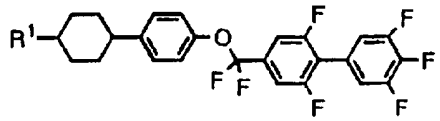

(1-b-36)

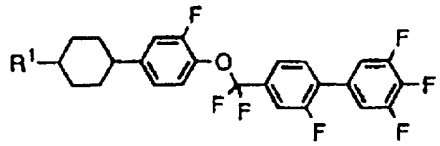

(1-b-37)

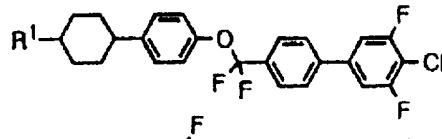

(1-b-38)

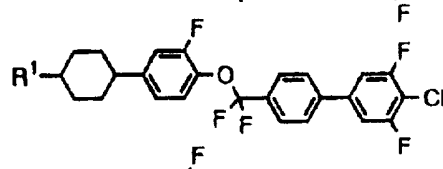

(1-b-39)

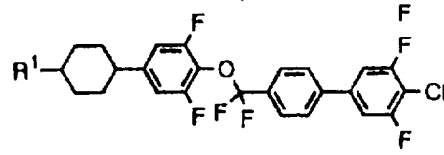

(1-b-40)

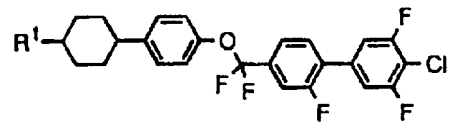

(1-b-41)

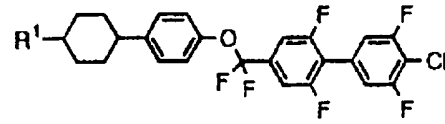

(1-b-42)

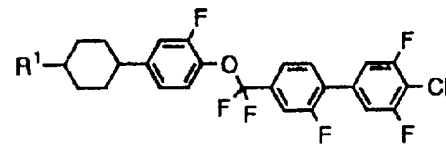

(1-b-43)

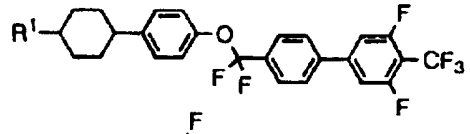

(1-b-44)

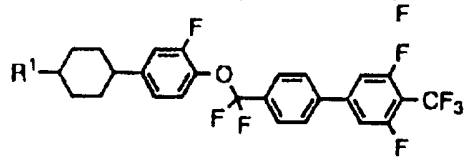

(1-b-45)

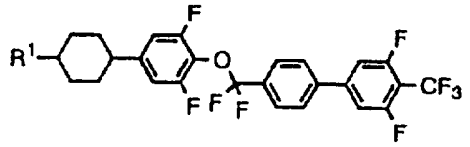

(1-b-46)

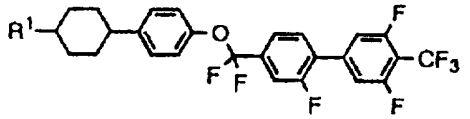

(1-b-47)

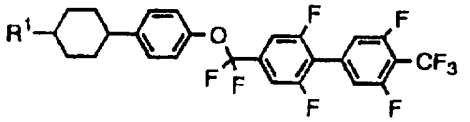

(1-b-48)

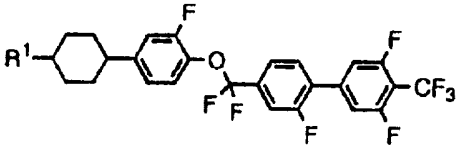

(1-b-49)

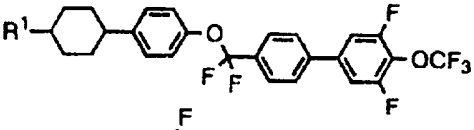

(1-b-50)

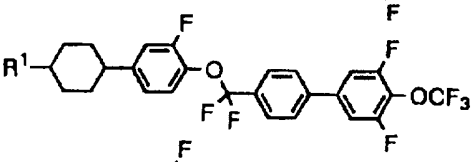

(1-b-51)

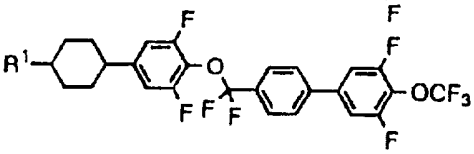

(1-b-52)

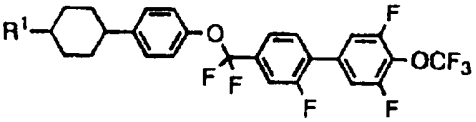

(1-b-53)

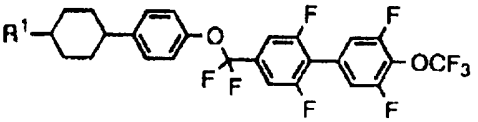

(1-b-54)

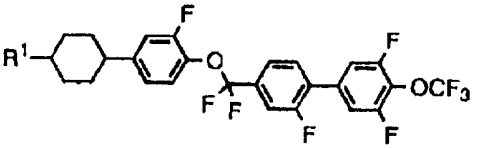

(1-b-55)

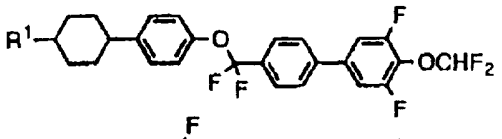

(1-b-56)

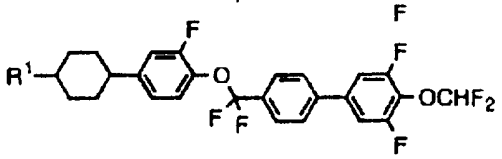

(1-b-57)

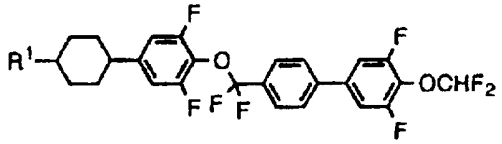

(1-b-58)

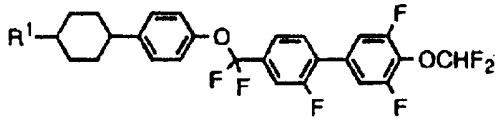

(1-b-59)

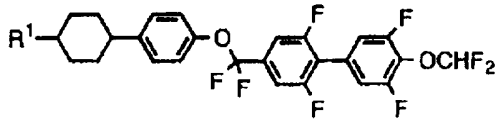

(1-b-60)

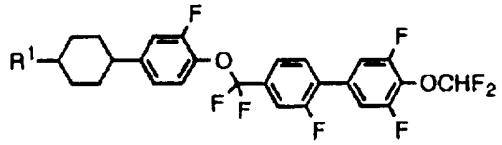

(1-b-61)

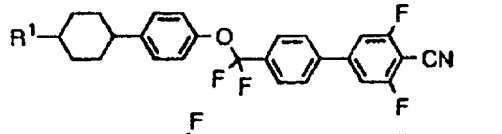

(1-b-62)

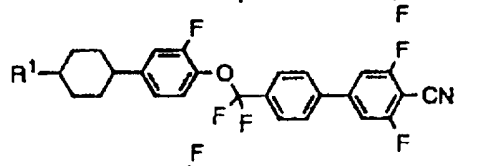

(1-b-63)

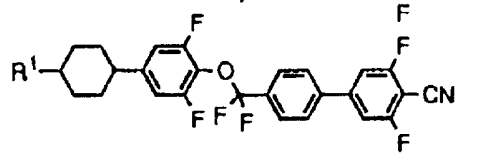

(1-b-64)

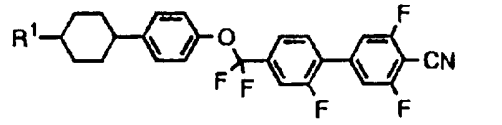

(1-b-65)

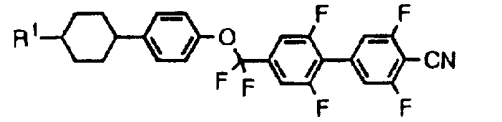

(1-b-66)

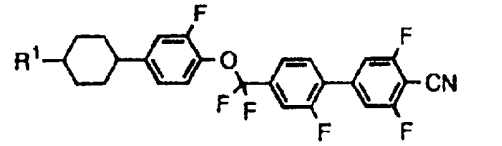

(1-b-67)

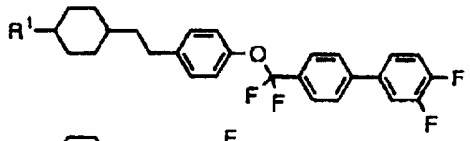

(1-b-68)

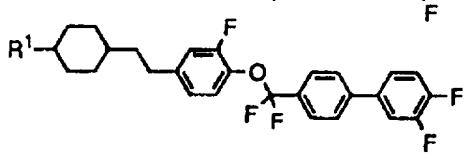

(1-b-69)

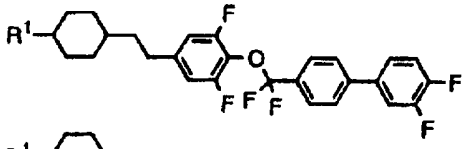

(1-b-70)

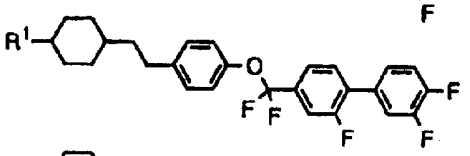

(1-b-71)

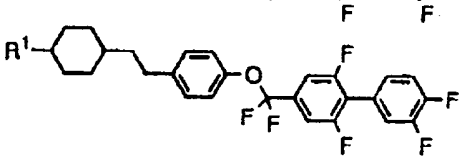

(1-b-72)

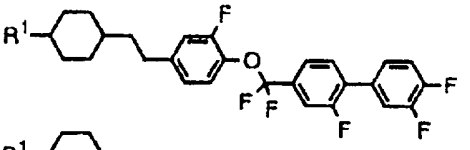

(1-b-73)

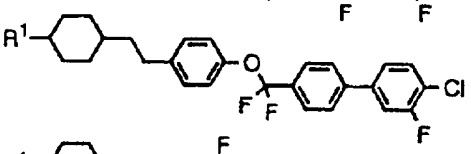

(1-b-74)

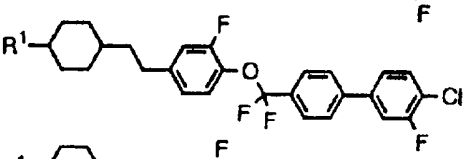

(1-b-75)

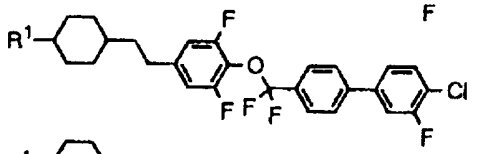

(1-b-76)

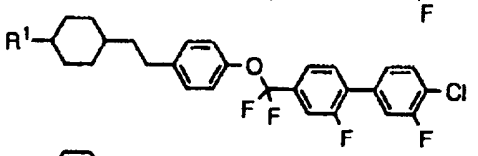

(1-b-77)

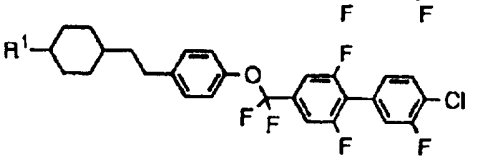

(1-b-78)

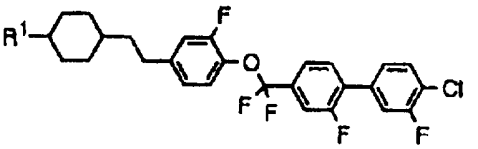

(1-b-79)

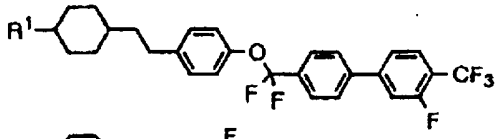

(1-b-80)

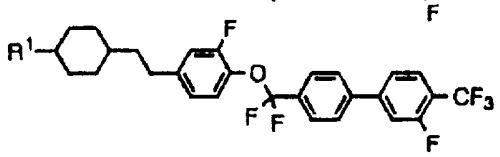

(1-b-81)

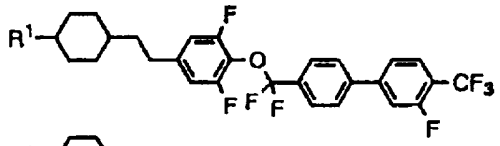

(1-b-82)

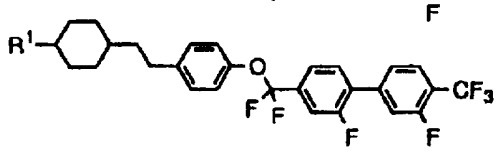

(1-b-83)

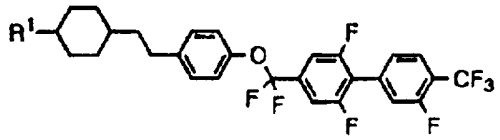

(1-b-84)

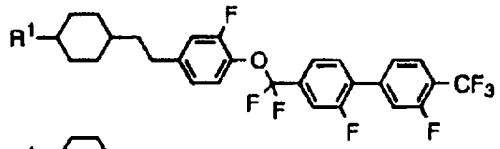

(1-b-85)

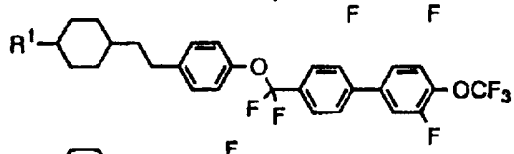

(1-b-86)

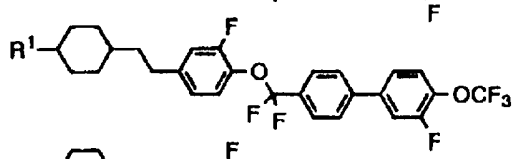

(1-b-87)

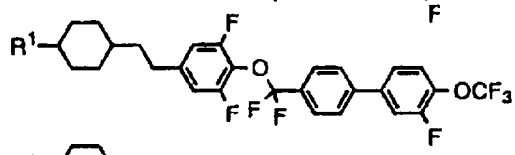

(1-b-88)

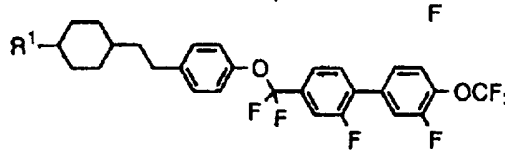

(1-b-89)

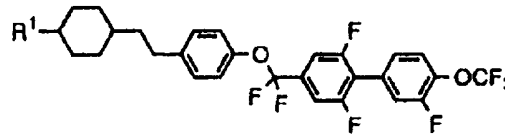

(1-b-90)

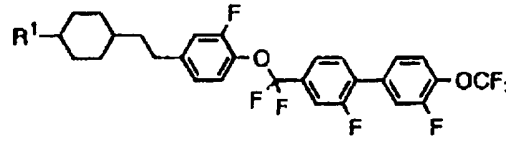

(1-b-91)

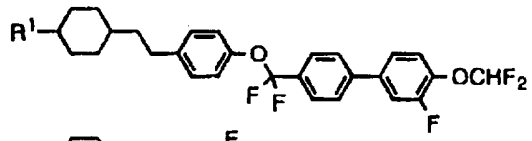

(1-b-92)

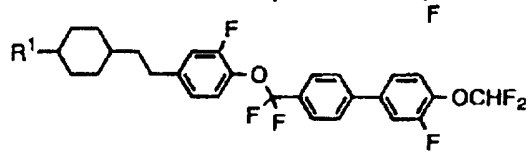

(1-b-93)

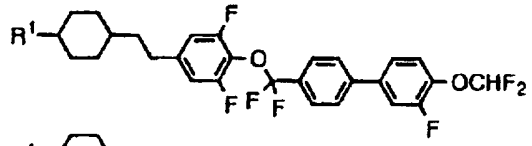

(1-b-94)

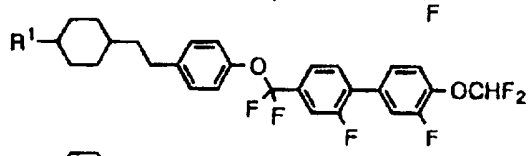

(1-b-95)

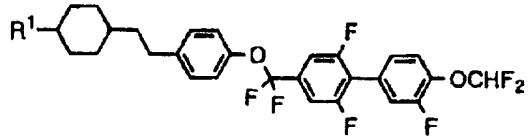

(1-b-96)

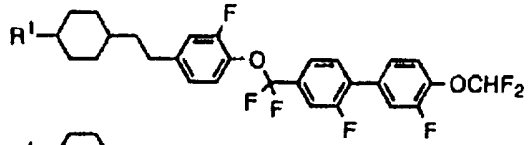

(1-b-97)

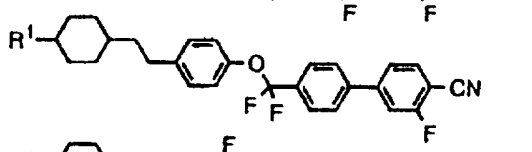

(1-b-98)

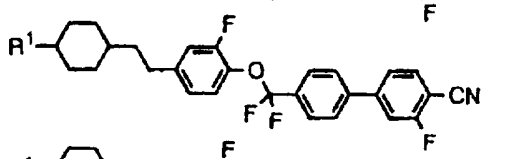

(1-b-99)

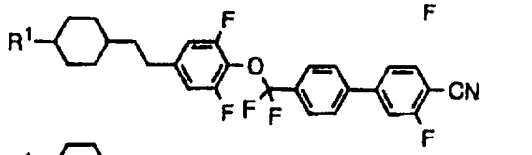

(1-b-100)

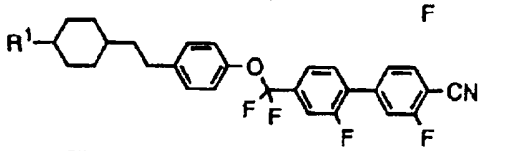

(1-b-101)

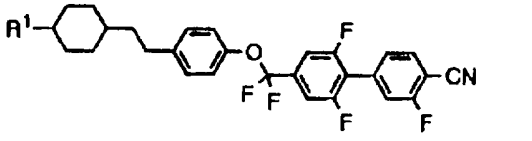

(1-b-102)

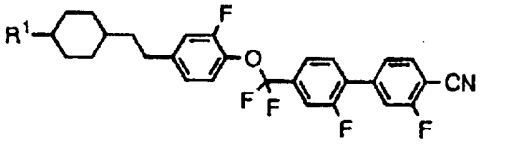

(1-b-103)

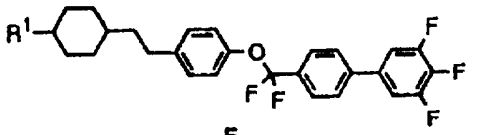

(1-b-104)

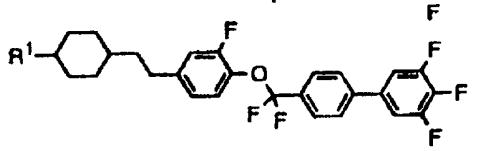

(1-b-105)

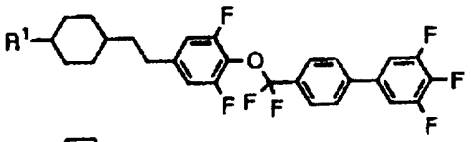

(1-b-106)

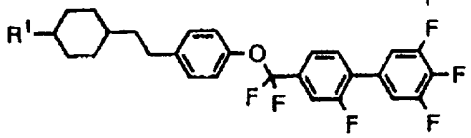

(1-b-107)

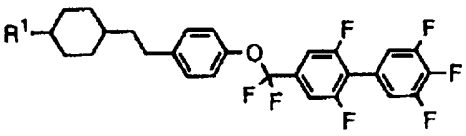

(1-b-108)

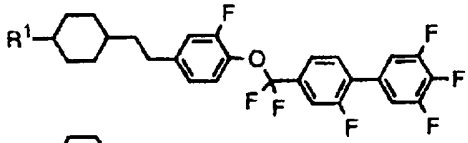

(1-b-109)

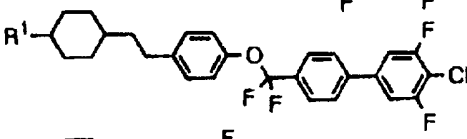

(1-b-110)

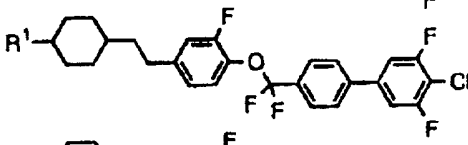

(1-b-111)

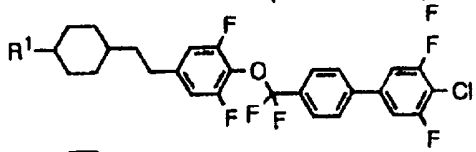

(1-b-112)

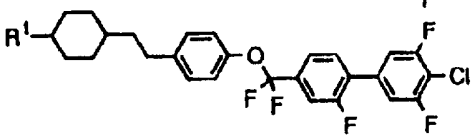

(1-b-113)

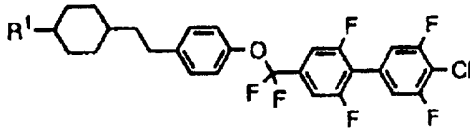

(1-b-114)

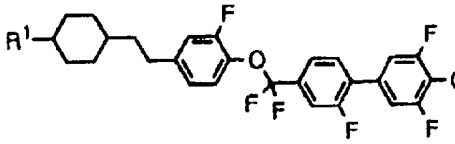

(1-b-115)

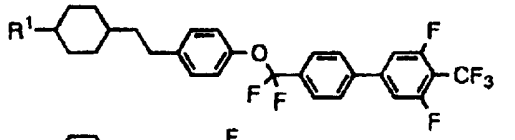

(1-b-116)

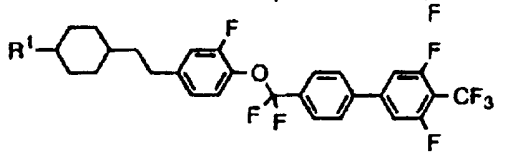

(1-b-117)

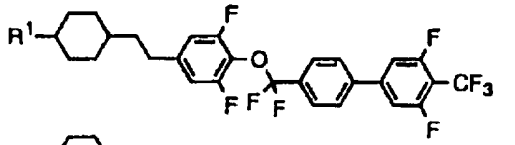

(1-b-118)

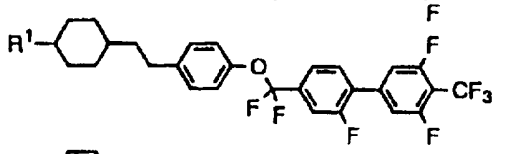

(1-b-119)

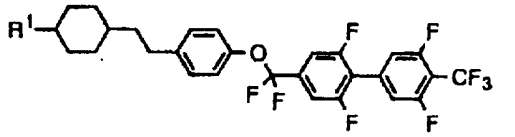

(1-b-120)

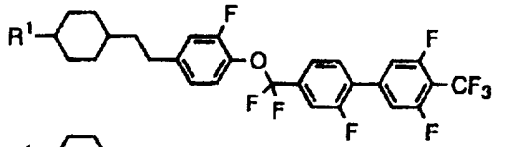

(1-b-121)

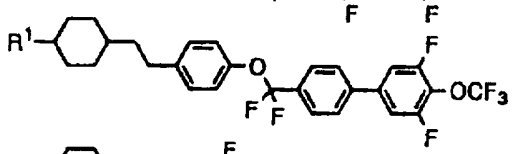

(1-b-122)

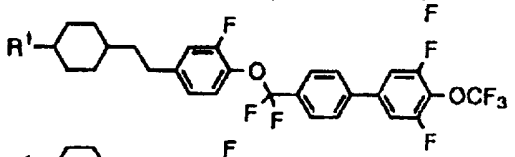

(1-b-123)

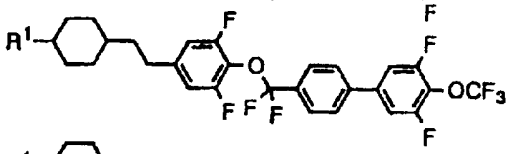

(1-b-124)

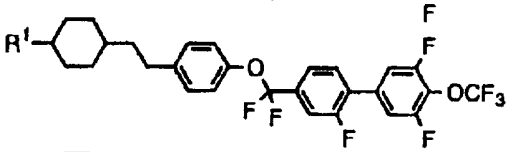

(1-b-125)

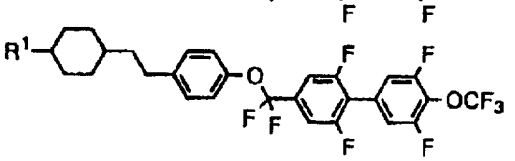

(1-b-126)

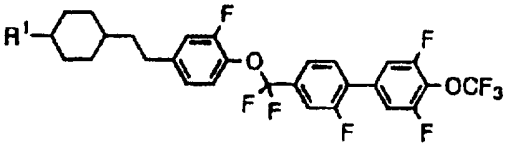

(1-b-127)

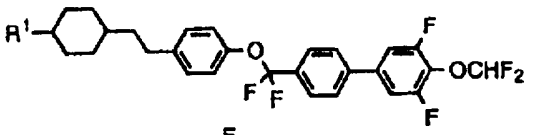

(1-b-128)

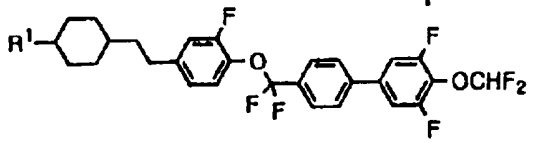

(1-b-129)

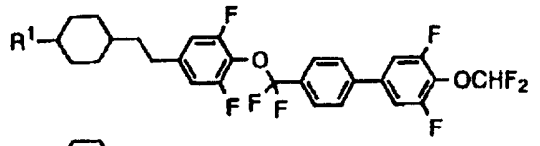

(1-b-130)

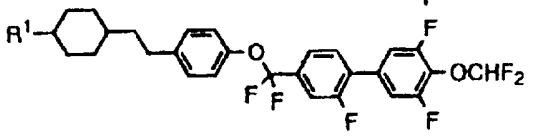

(1-b-131)

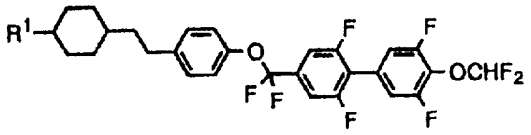

(1-b-132)

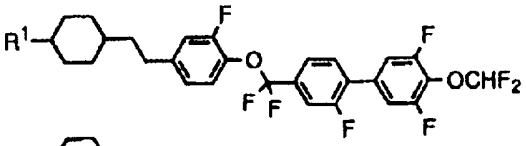

(1-b-133)

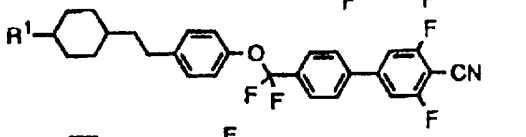

(1-b-134)

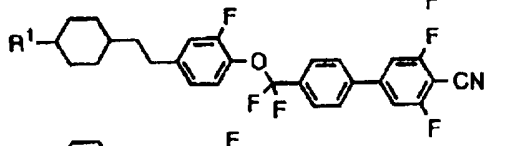

(1-b-135)

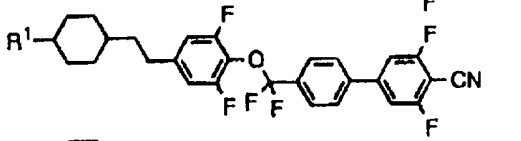

(1-b-136)

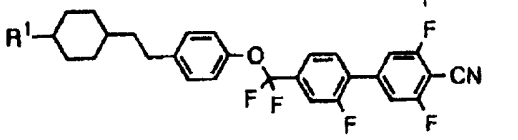

(1-b-137)

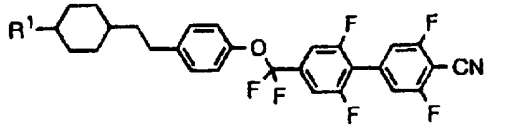

(1-b-138)

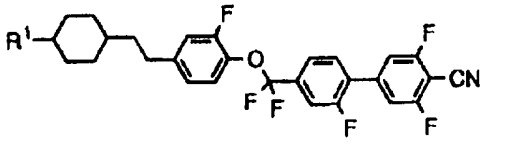

(1-b-139)

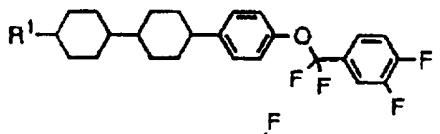

(1-b-140)

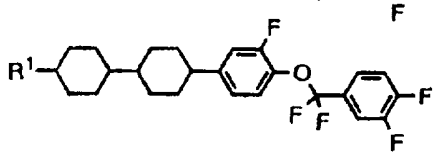

(1-b-141)

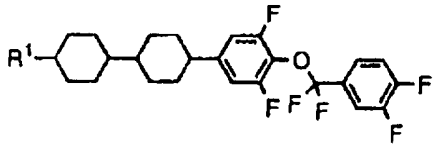

(1-b-142)

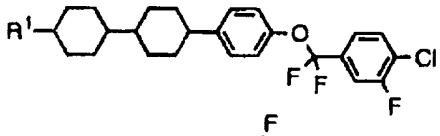

(1-b-143)

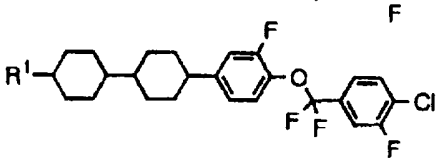

(1-b-144)

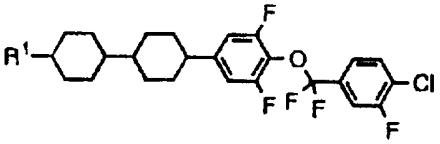

(1-c-1)

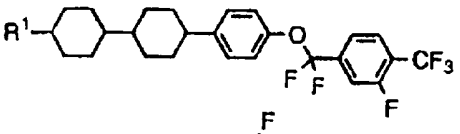

(1-c-2)

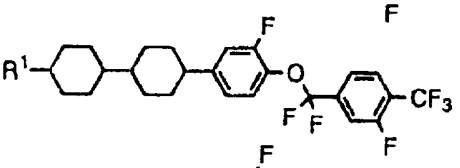

(1-c-3)

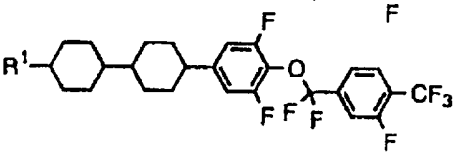

(1-c-4)

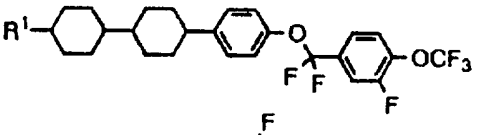

(1-c-5)

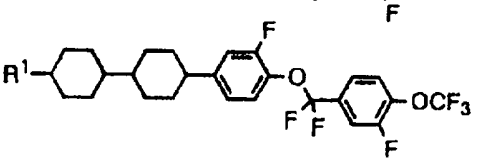

(1-c-6)

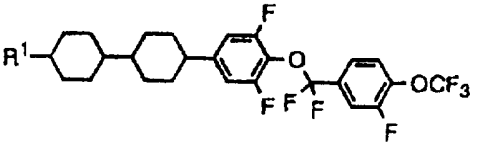

(1-c-7)

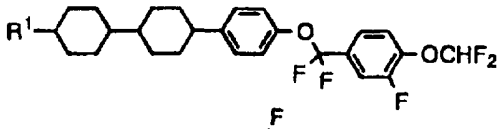

(1-c-8)

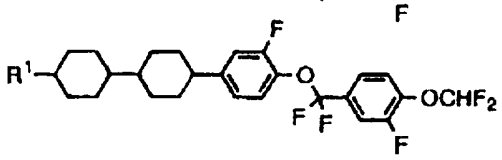

(1-c-9)

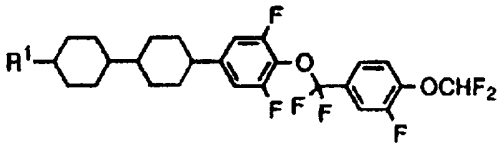

(1-c-10)

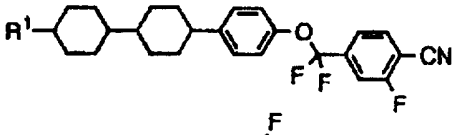

(1-c-11)

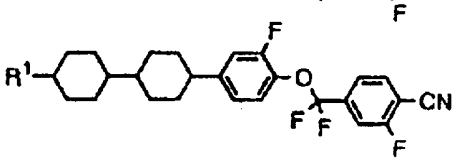

(1-c-12)

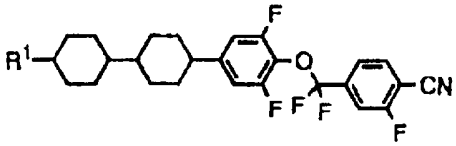

(1-c-13)

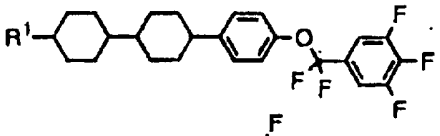

(1-c-14)

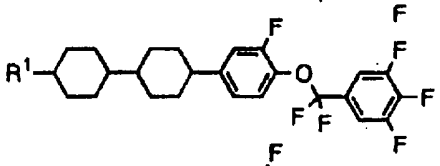

(1-c-15)

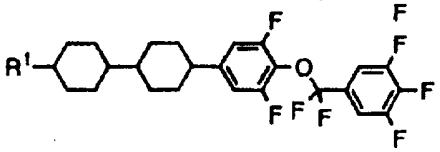

(1-c-16)

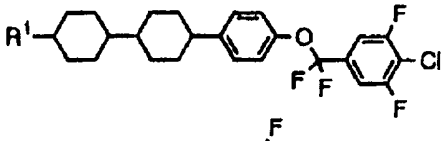

(1-c-17)

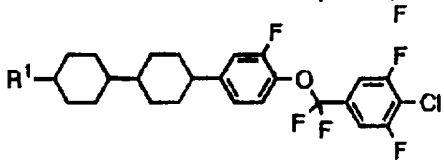

(1-c-18)

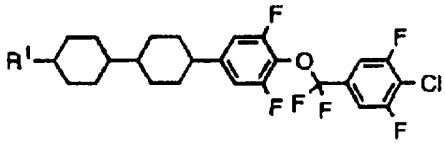

(1-c-19)

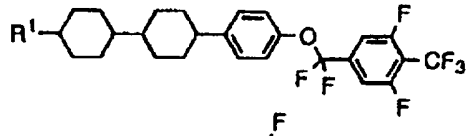

(1-c-20)

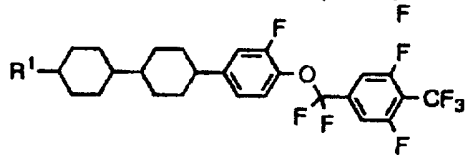

(1-c-21)

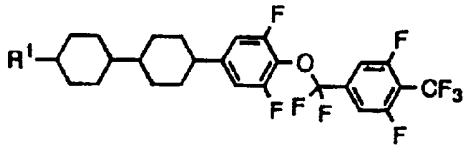

(1-c-22)

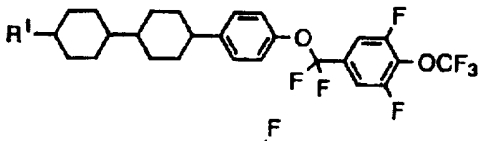

(1-c-23)

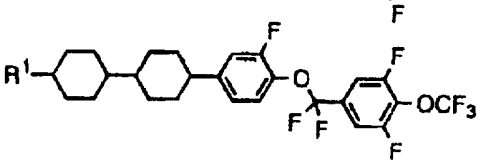

(1-c-24)

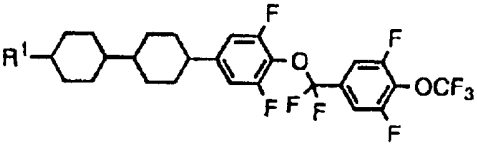

(1-c-25)

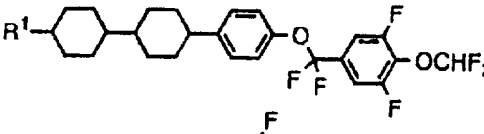

(1-c-26)

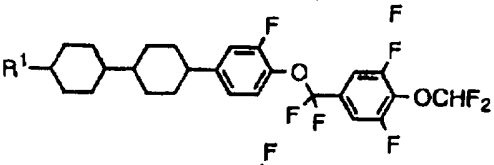

(1-c-27)

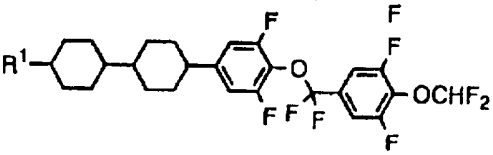

(1-c-28)

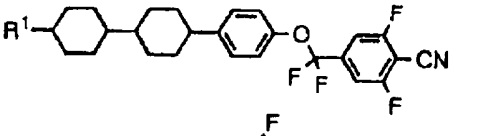

(1-c-29)

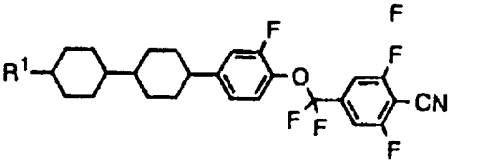

(1-c-30)

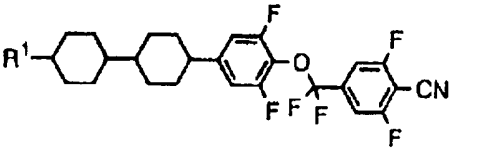

(1-c-31)

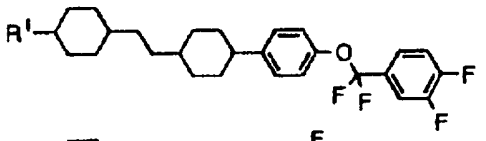

(1-c-32)

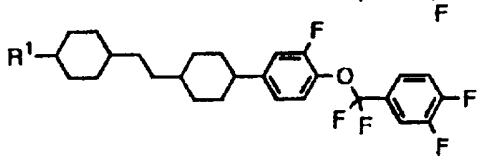

(1-c-33)

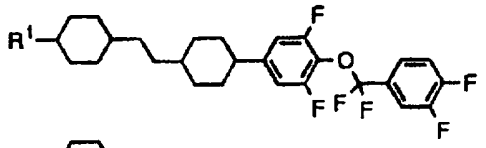

(1-c-34)

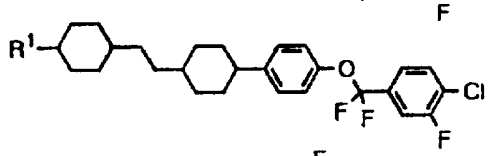

(1-c-35)

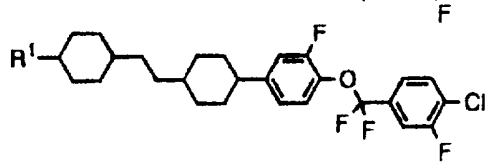

(1-c-36)

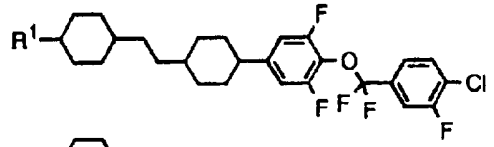

(1-c-37)

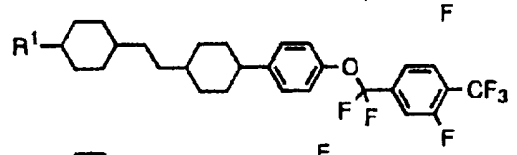

(1-c-38)

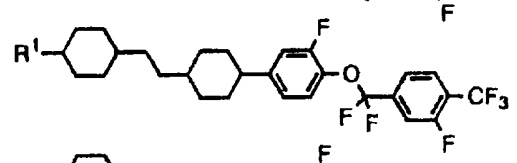

(1-c-39)

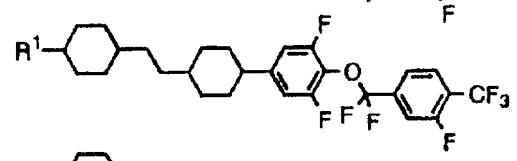

(1-c-40)

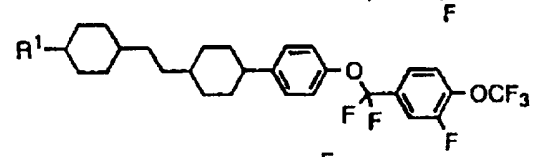

(1-c-41)

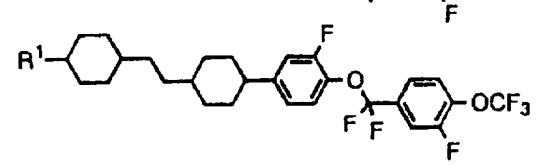

(1-c-42)

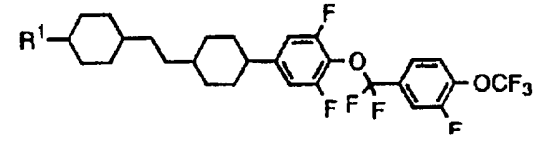

(1-c-43)

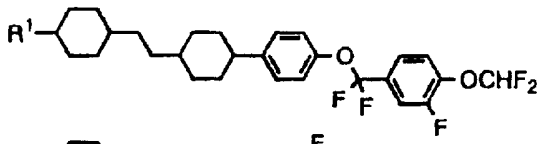

(1-c-44)

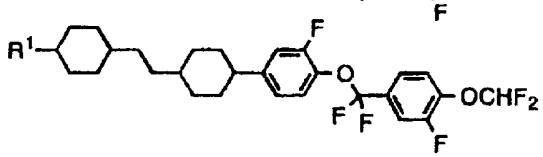

(1-c-45)

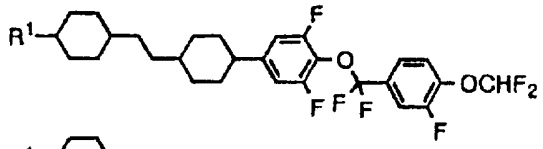

(1-c-46)

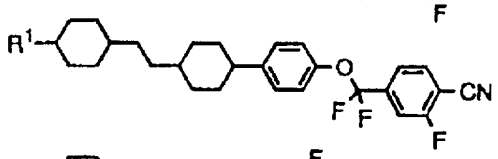

(1-c-47)

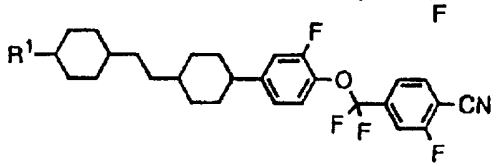

(1-c-48)

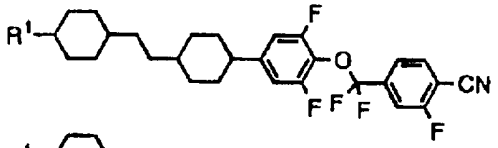

(1-c-49)

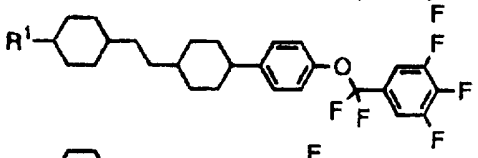

(1-c-50)

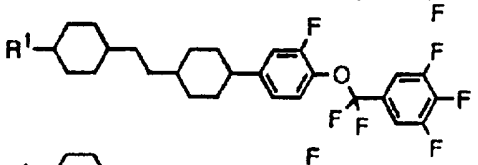

(1-c-51)

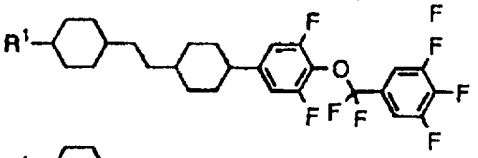

(1-c-52)

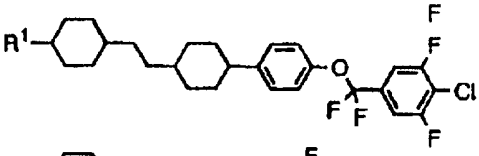

(1-c-53)

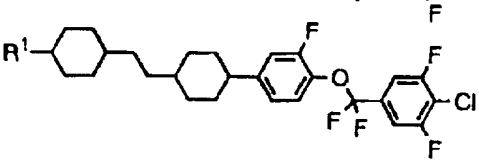

(1-c-54)

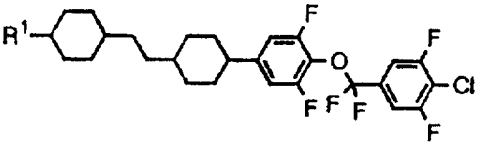

(1-c-55)

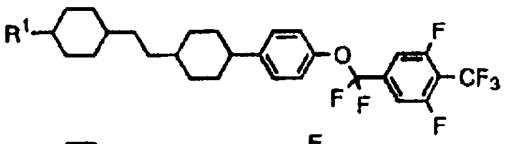

(1-c-56)

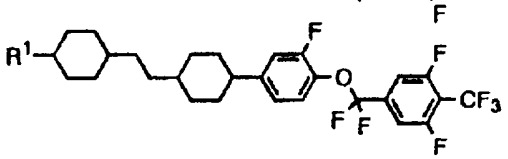

(1-c-57)

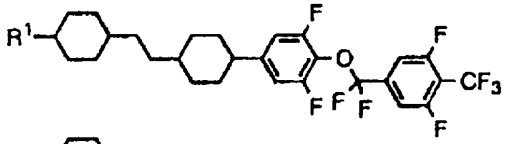

(1-c-58)

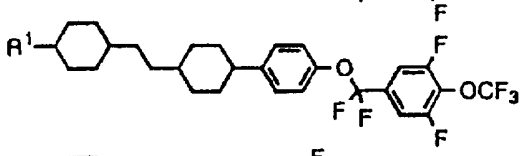

(1-c-59)

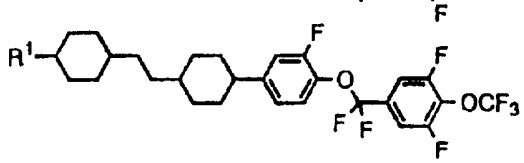

(1-c-60)

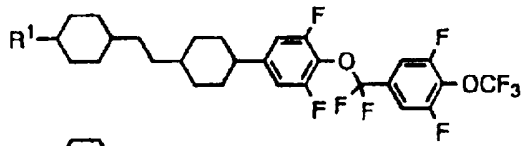

(1-c-61)

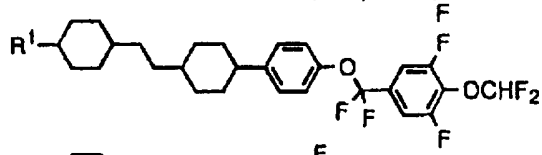

(1-c-62)

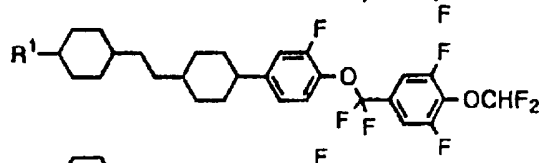

(1-c-63)

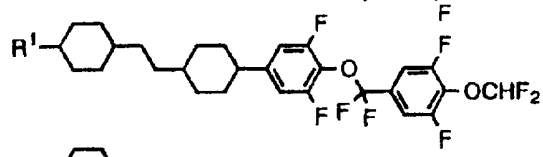

(1-c-64)

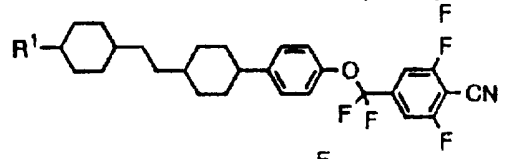

(1-c-65)

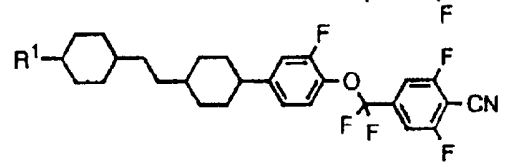

(1-c-66)

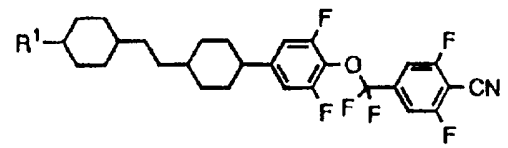

(1-c-67)

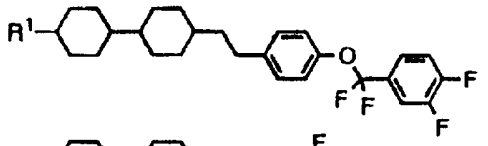

(1-c-68)

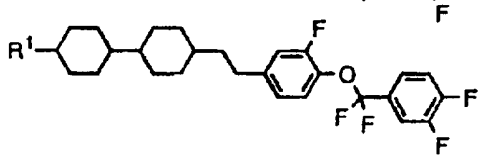

(1-c-69)

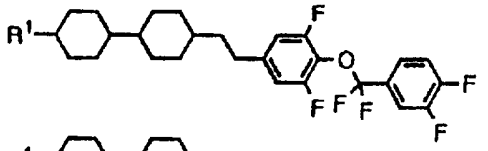

(1-c-70)

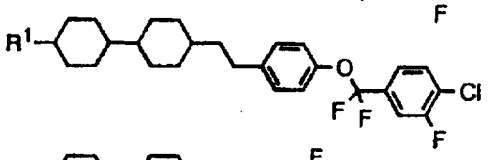

(1-c-71)

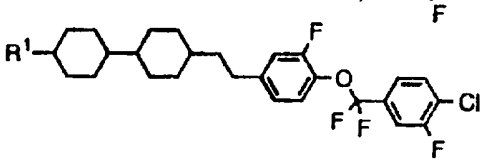

(1-c-72)

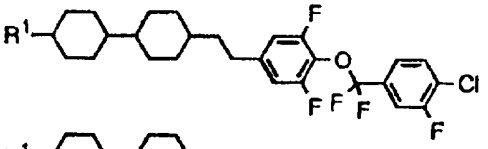

(1-c-73)

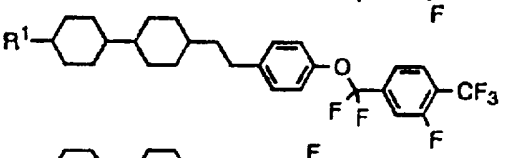

(1-c-74)

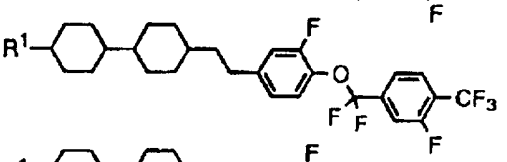

(1-c-75)

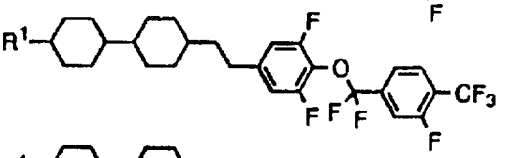

(1-c-76)

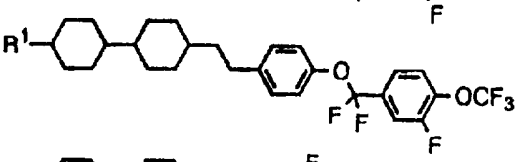

(1-c-77)

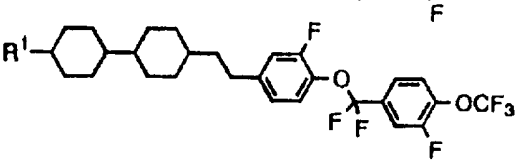

(1-c-78)

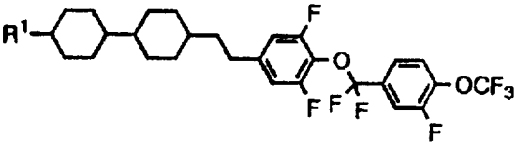

(1-c-79)

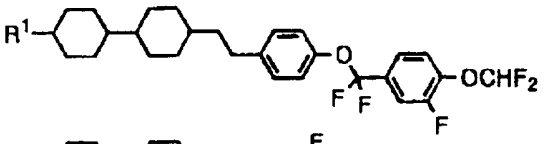

(1-c-80)

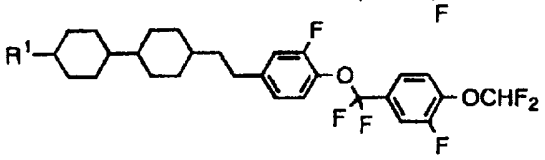

(1-c-81)

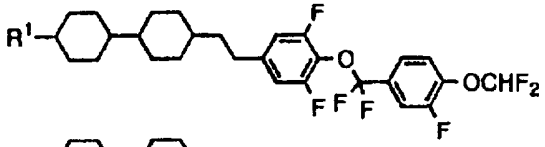

(1-c-82)

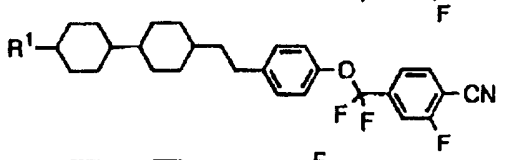

(1-c-83)

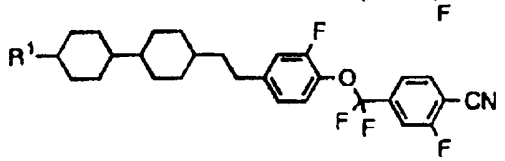

(1-c-84)

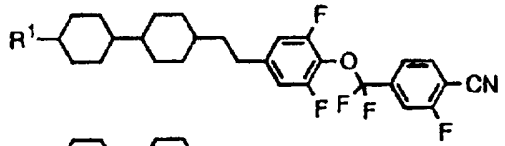

(1-c-85)

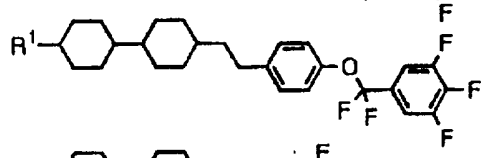

(1-c-86)

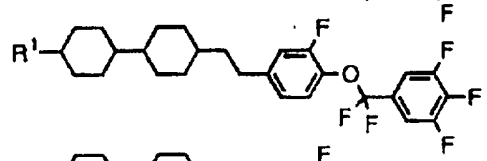

(1-c-87)

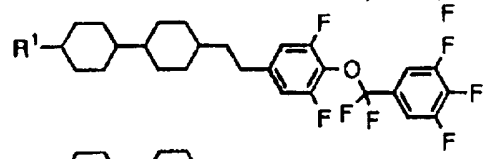

(1-c-88)

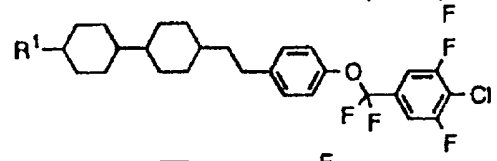

(1-c-89)

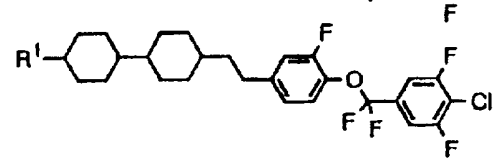

(1-c-90)

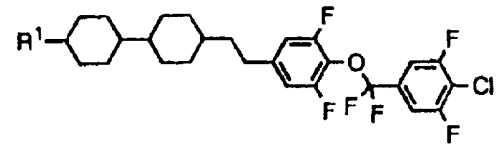

(1-c-91)

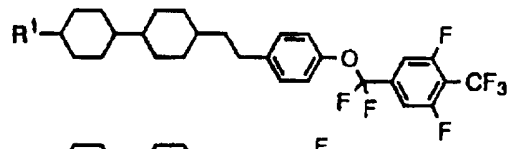

(1-c-92)

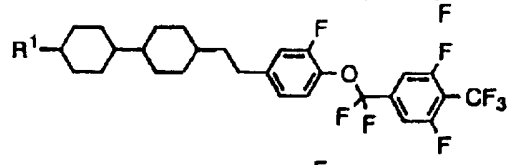

(1-c-93)

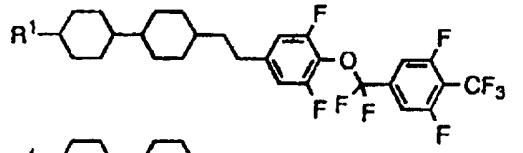

(1-c-94)

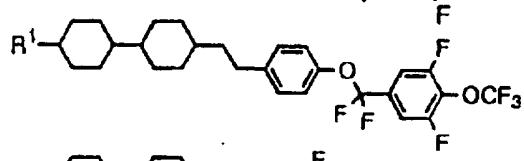

(1-c-95)

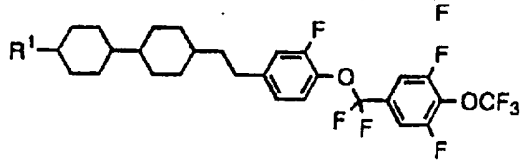

(1-c-96)

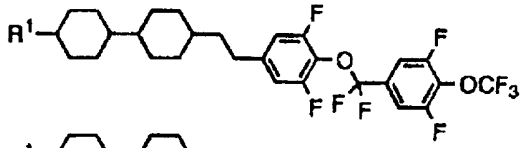

(1-c-97)

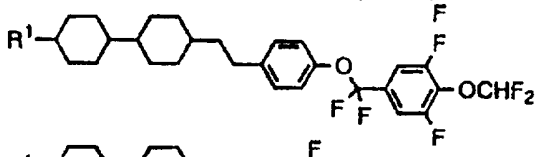

(1-c-98)

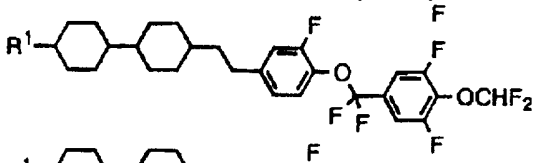

(1-c-99)

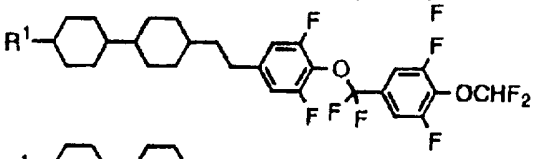

(1-c-100)

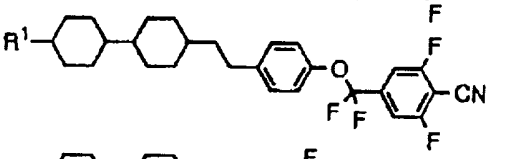

(1-c-101)

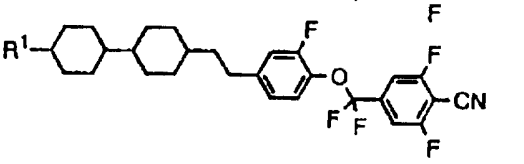

(1-c-102)

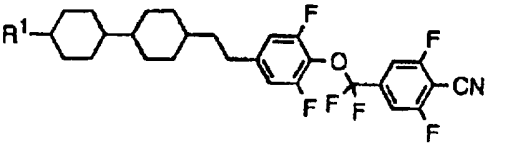

(1-c-103)


(1-c-104)


(1-c-105)


(1-c-106)


(1-c-107)


(1-c-108)

上記一般式（１－ａ－１）～（１－ａ－１０８）、（１－ｂ－１）～（１－ｂ－１４４）および（１－ｃ－１）～（１－ｃ－１０８）で表される化合物はいずれも比較的低粘性であり、かつ中程度（～７．０）の誘電率異方性を示す。中でも一般式（１－ａ－１）～（１－ａ－１０８）で表される３環系化合物は既知の中程度（～７．０）の誘電率異方性を示す化合物と比較し、非常に低粘性であり、かつ低温相溶性に優れている。さらに小さな弾性定数値に起因すると考察される低いしきい値電圧を示すことから本発明化合物を例えば誘電率異方性の大きな低電圧用の組成物に成分として添加した場合、しきい値電圧を上昇させないで、誘電率異方性および粘度を著しく低下させることができる。

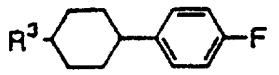
また、一般式（１－ｂ－１）～（１－ｂ－１４４）および（１－ｃ－１）～（１－ｃ－１０８）で表される４環系化合物は比較的広いネマチック相温度領域を有すると共に低粘性であり、比較的低いしきい値電圧を示すことから、本化合物を組成物の成分として添加した場合、しきい値電圧および粘度を上昇させずに透明点のみを向上させることができる。

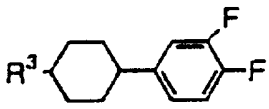
上述のように本発明の３環系および４環系化合物から組成物を調製するか、あるいは既知の液晶性化合物と併用して使用することにより、イオン性不純物等の取り込みが少なく、外部環境の変化に対して非常に安定であり、低電圧駆動、高速応答可能な液晶組成物および液晶表示素子の提供が可能である。

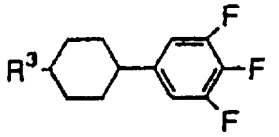
本発明の液晶組成物は、一般式（１）で示される液晶性化合物の少なくとも１種類を０．１～９９重量%の割合で含有することが、優良な特性を発現せしめるために好ましい。

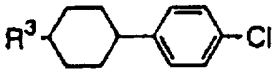
さらに本発明の液晶組成物は、一般式（１）で示される液晶性化合物に加え、第二成分として既述参照の一般式（２）、（３）および（４）からなる群から選ばれる少なくとも１種類の化合物（以下第二Ａ成分と称する）および／または一般式（５）、（６）、（７）、（８）および（９）からなる群から選ばれる少なくとも１種類の化合物（以下第二Ｂ成分と称する）を混合したものが好ましく、さらに、しきい値電圧、液晶相温度範囲、屈折率異方性値、誘電率異方性値および粘度等を調整する目的で、公知の化合物を第三成分として混合することもできる。

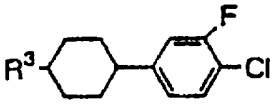
上記第二A成分のうち、一般式（2）、（3）および（4）に含まれる化合物の好適例として、それぞれ（2－1）～（2－15）、（3－1）～（3－48）および（4－1）～（4－55）を挙げることができる。

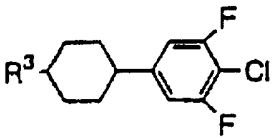

(2-1)

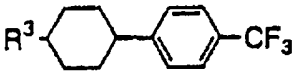

(2-2)

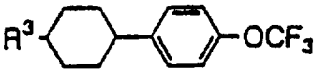

(2-3)

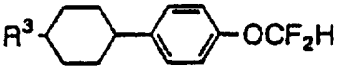

(2-4)

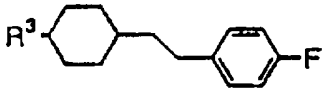

(2-5)

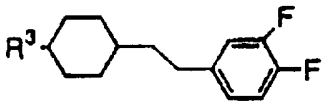

(2-6)

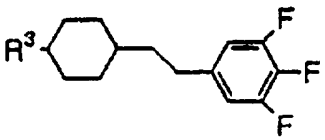

(2-7)

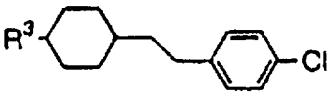

(2-8)

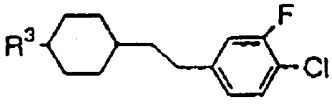

(2-9)

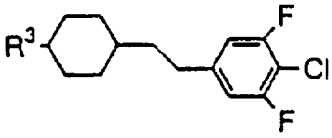

(2-10)

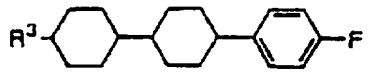

(2-11)

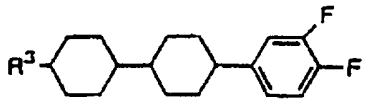

(2-12)

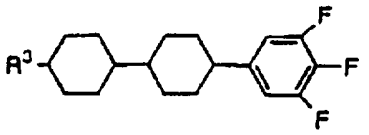

(2-13)

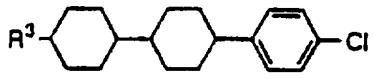

(2-14)

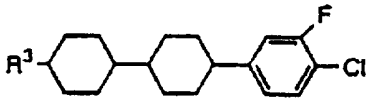

(2-15)

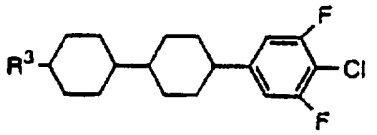

(3-1)

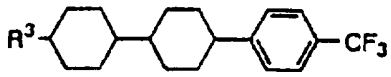

(3-2)

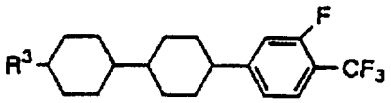

(3-3)

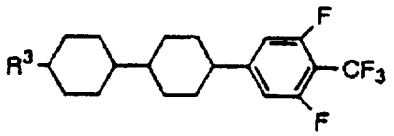

(3-4)

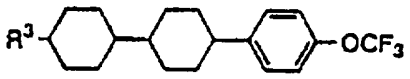

(3-5)

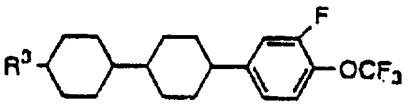

(3-6)

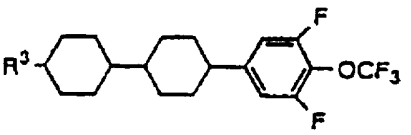

(3-7)

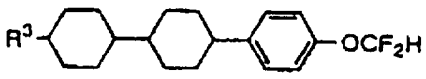

(3-8)

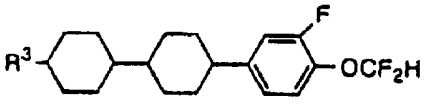

(3-9)

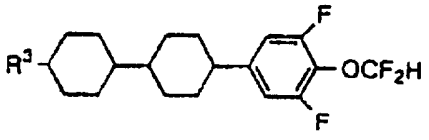

(3-10)

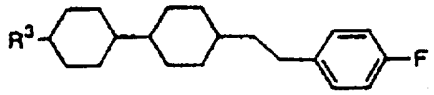

(3-11)

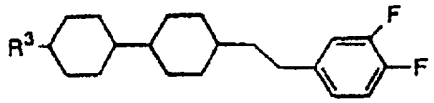

(3-12)

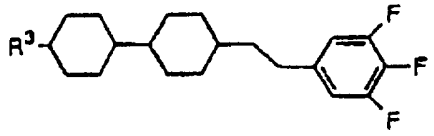

(3-13)

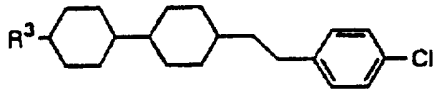

(3-14)

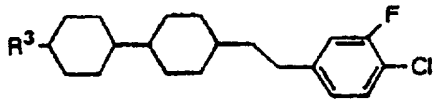

(3-15)

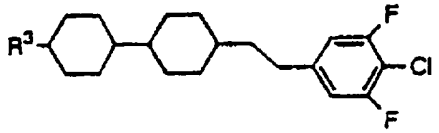

(3-16)

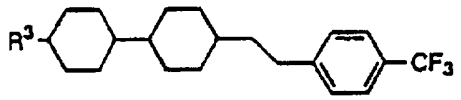

(3-17)

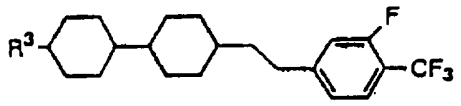

(3-18)

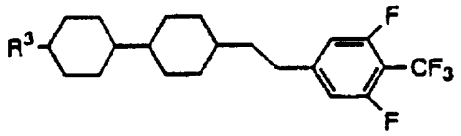

(3-19)

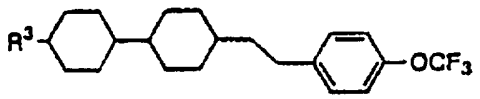

(3-20)

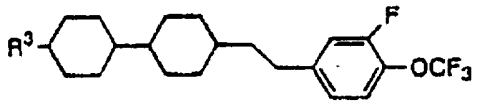

(3-21)

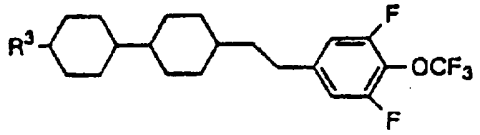

(3-22)

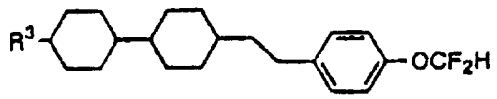

(3-23)

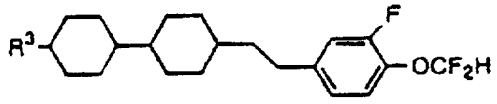

(3-24)

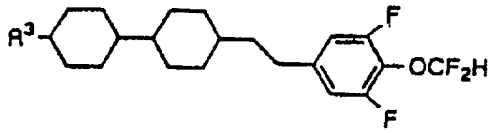

(3-25)

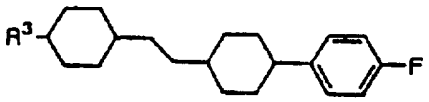

(3-26)

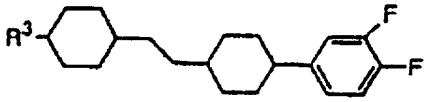

(3-27)

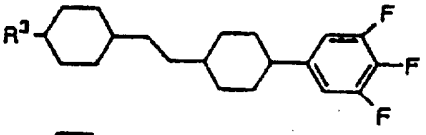

(3-28)

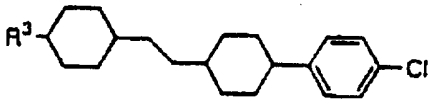

(3-29)

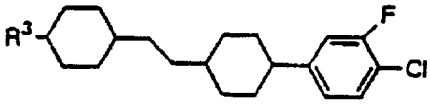

(3-30)

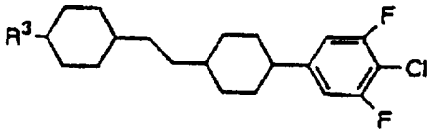

(3-31)

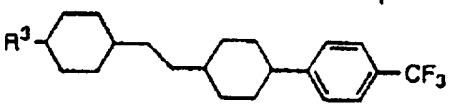

(3-32)

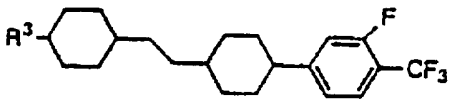

(3-33)

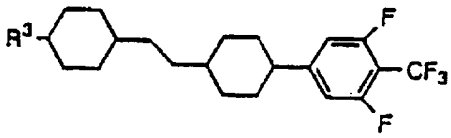

(3-34)

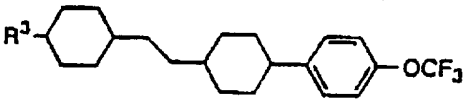

(3-35)

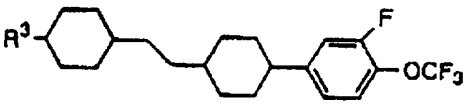

(3-36)

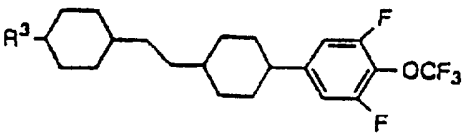

(3-37)

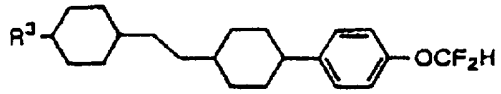

(3-38)

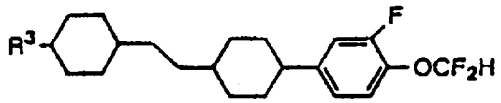

(3-39)

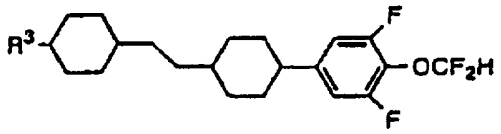

(3-40)

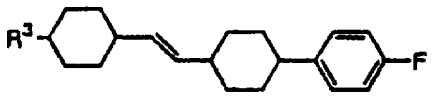

(3-41)

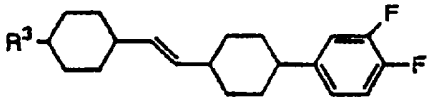

(3-42)

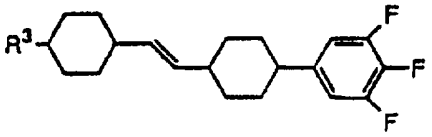

(3-43)


(3-44)

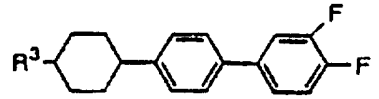

(3-45)

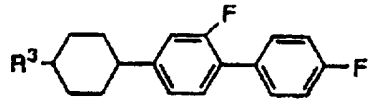

(3-46)

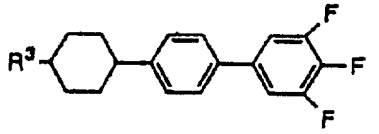

(3-47)

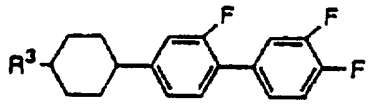

(3-48)

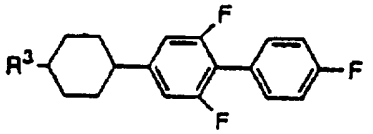

(4-1)

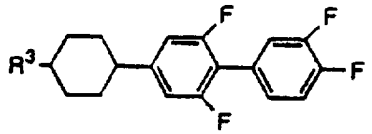

(4-2)

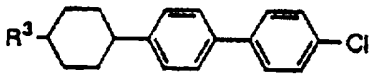

(4-3)

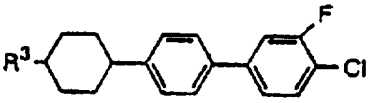

(4-4)

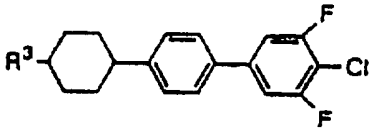

(4-5)

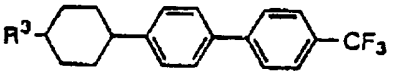

(4-6)

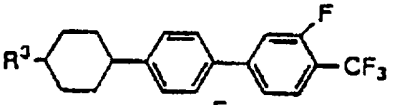

(4-7)

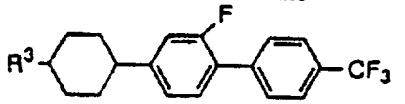

(4-8)

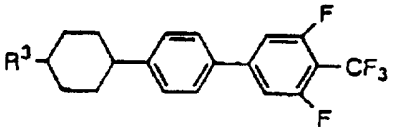

(4-9)

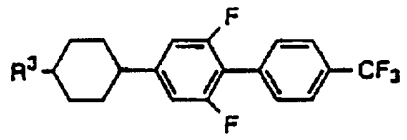

(4-10)

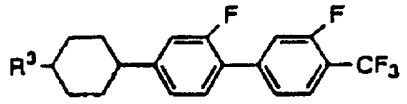

(4-11)

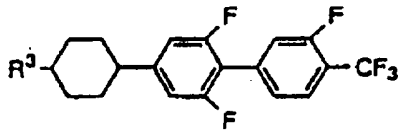

(4-12)

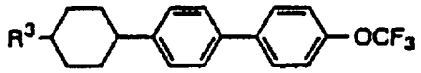

(4-13)

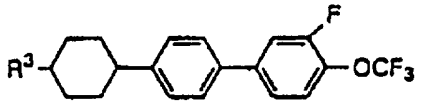

(4-14)

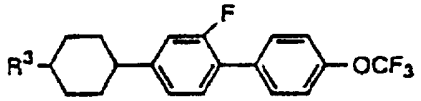

(4-15)

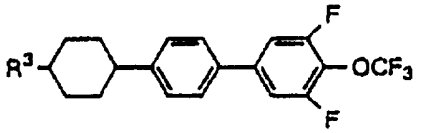

(4-16)

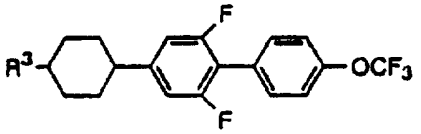

(4-17)

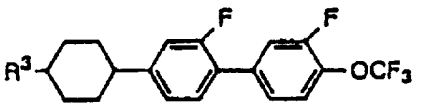

(4-18)

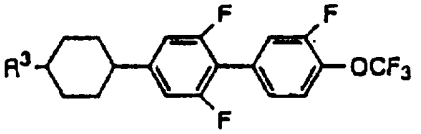

(4-19)

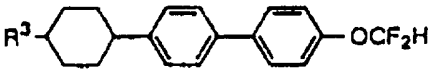

(4-20)

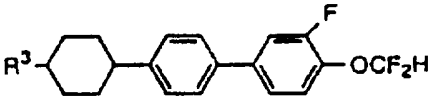

(4-21)

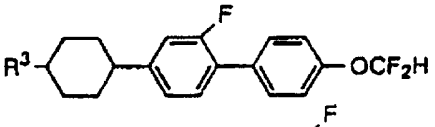

(4-22)

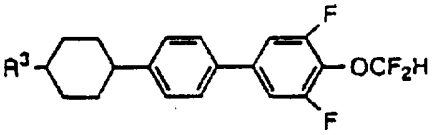

(4-23)

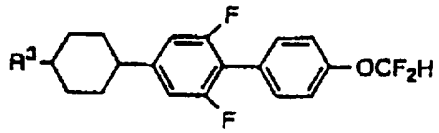

(4-24)

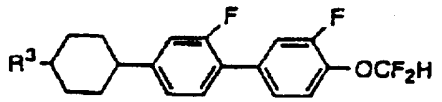

(4-25)

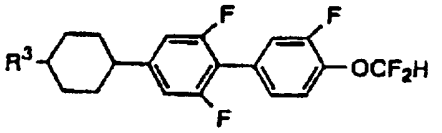

(4-26)

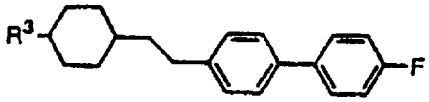

(4-27)

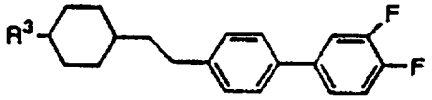

(4-28)

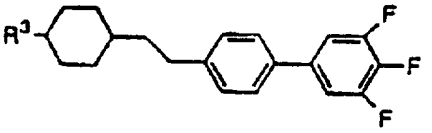

(4-29)

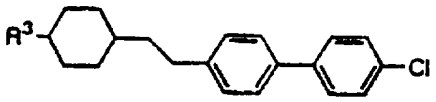

(4-30)

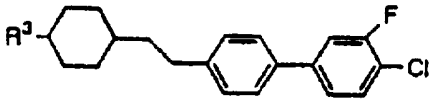

(4-31)

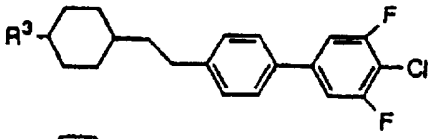

(4-32)

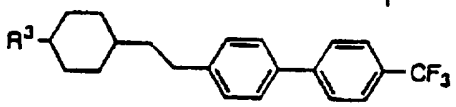

(4-33)

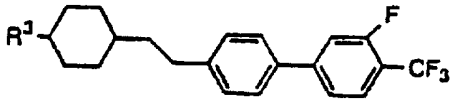

(4-34)

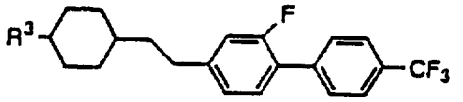

(4-35)

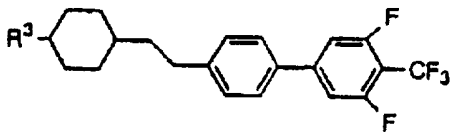

(4-36)

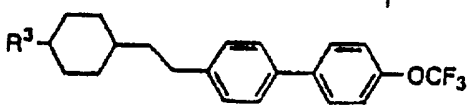

(4-37)

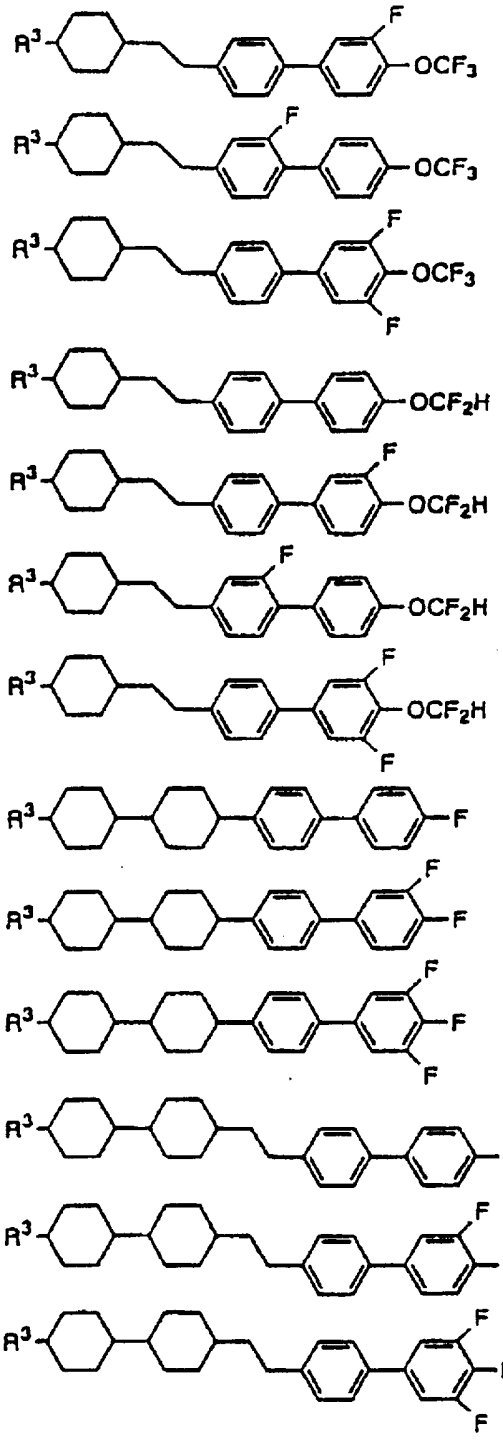

(4-38)


(4-39)


(4-40)


(4-41)


(4-42)



(4-43)

(4-44)

(4-45)

(4-46)

(4-47)

(4-48)

(4-49)

(4-50)

(4-51)

(4-52)

(4-53)

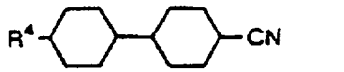
(4-54)

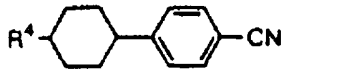
(4-55)

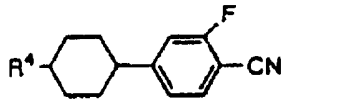
これらの一般式（２）～（４）で示される化合物は、誘電率異方性値が正を示し、熱安定性や化学的安定性が非常に優れている。

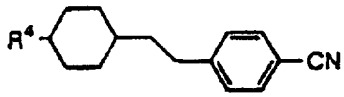
該化合物の使用量は、液晶組成物の全重量に対して１～９９重量%の範囲が適するが、好ましくは１０～９７重量%、より好ましくは４０～９５重量%である。

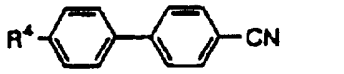
次に、前記第二B成分のうち、一般式（5）、（6）および（7）に含まれる化合物の好適例として、それぞれ（5－1）～（5－29）、（6－1）～（6－3）および（7－1）～（7－17）を挙げることができる。

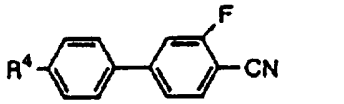

(5-1)

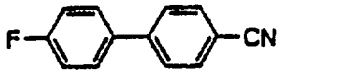

(5-2)

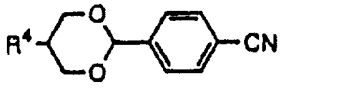

(5-3)

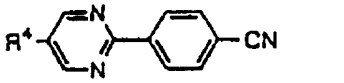

(5-4)

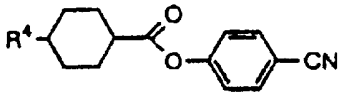

(5-5)

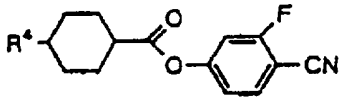

(5-6)

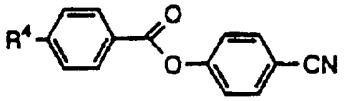

(5-7)

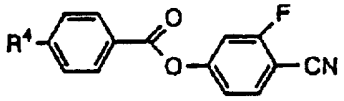

(5-8)

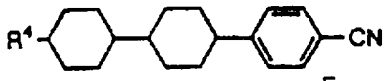

(5-9)

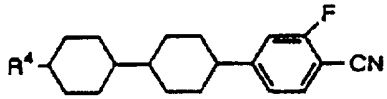

(5-10)

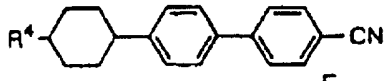

(5-11)

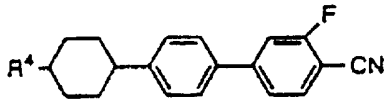

(5-12)

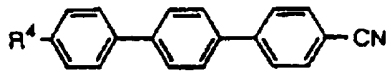

(5-13)

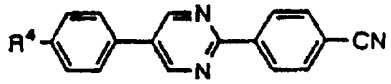

(5-14)

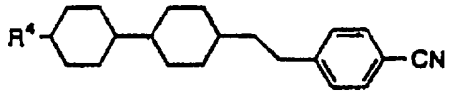

(5-15)

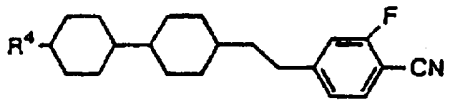

(5-16)

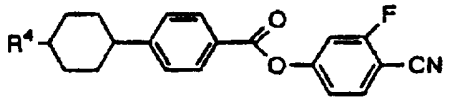

(5-17)

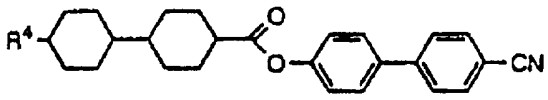

(5-18)

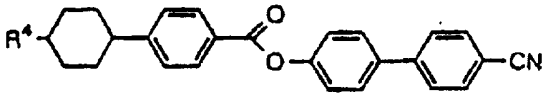

(5-19)

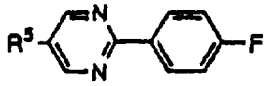

(5-20)

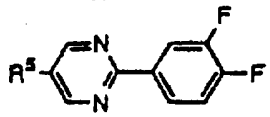

(5-21)

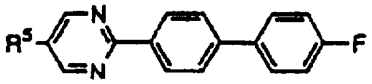

(5-22)

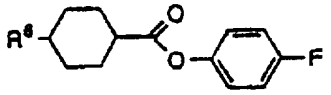

(5-23)

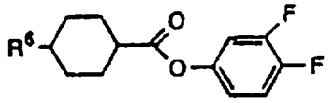

(5-24)

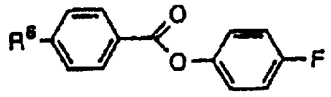

(6-1)

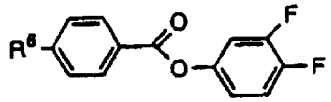

(6-2)

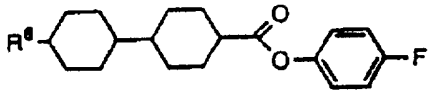

(6-3)

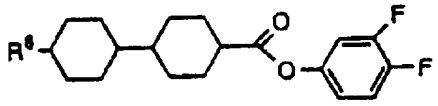

(7-1)

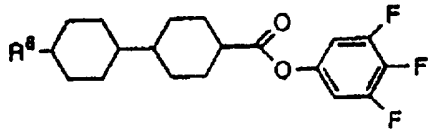

(7-2)

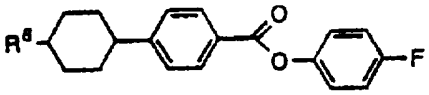

(7-3)

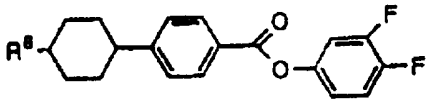

(7-4)

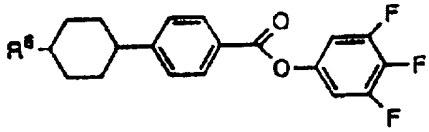

(7-5)

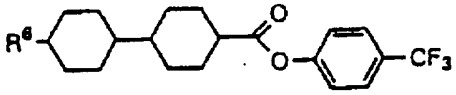

(7-6)

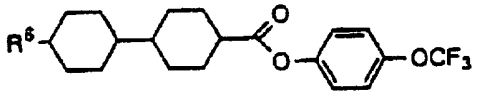

(7-7)

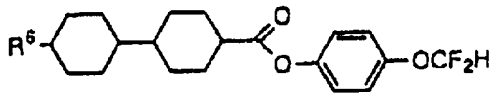

(7-8)

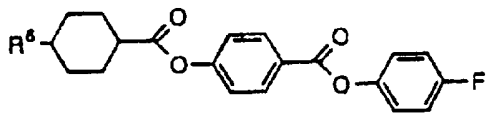

(7-9)

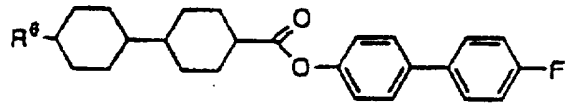

(7-10)


(7-11)

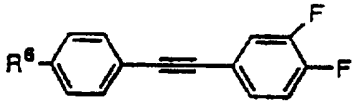

(7-12)


(7-13)


(7-14)

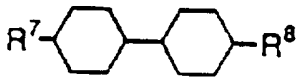

(7-15)

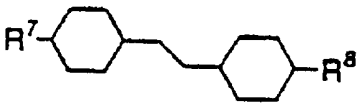

(7-16)

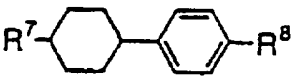

(7-17)

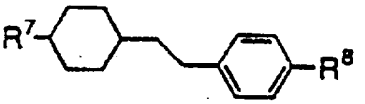
これらの一般式（５）～（７）で示される化合物は、誘電率異方性値が正でその値が大きく、組成物成分として特にしきい値電圧を小さくする目的で使用される。また、粘度の調整、屈折率異方性値の調整および液晶相温度範囲を広げる等の目的や、さらに急峻性を改良する目的にも使用される。

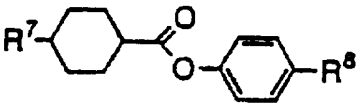
また第二Ｂ成分のうち、一般式（８）および（９）に含まれる化合物の好適例として、それぞれ（８－１）～（８－１６）および（９－１）～（９－１６）を挙げることができる。

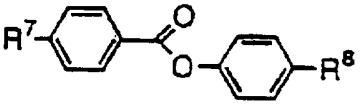

(8-1)


(8-2)


(8-3)

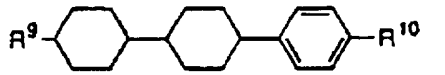

(8-4)

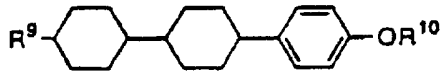

(8-5)

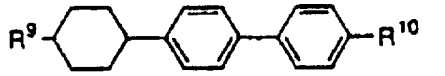

(8-6)

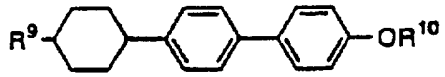

(8-7)

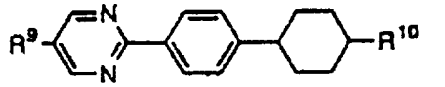

(8-8)

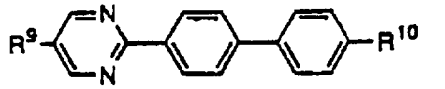

(9-1)

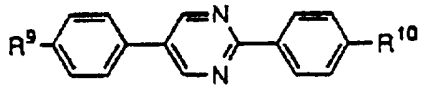

(9-2)

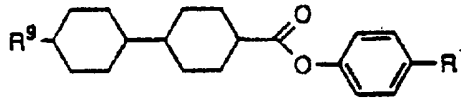

(9-3)

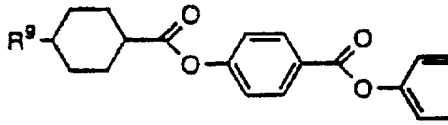

(9-4)

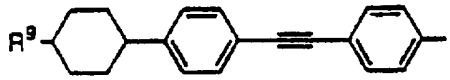

(9-5)

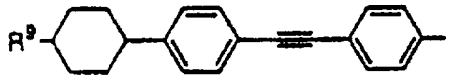

(9-6)

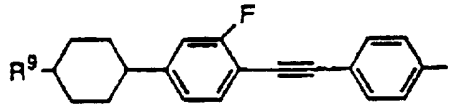

(9-7)

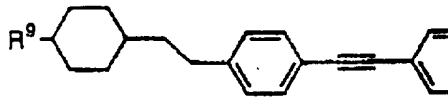

(9-8)

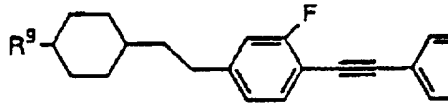

(9-9)

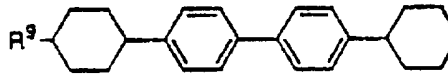

(9-10)

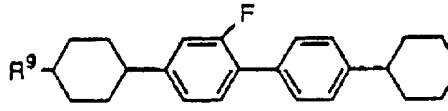

(9-11)


(9-12)


(9-13)


(9-14)


(9-15)


(9-16)

上記第二B成分の化合物の使用量は、液晶組成物の全重量に対して1～99重量%の範囲が適するが、好ましくは10～97重量%、より好ましくは40～9

5重量%である。

本発明に従い使用される液晶組成物は、それ自体公知または慣用的な方法で調製される。一般には、種々の成分を高い温度で互いに溶解、混合させる方法がとられている。また、本発明の液晶材料は、適当な添加物によって意図する用途に応じた改良がなされ、最適化される。このような添加物は当業者によく知られており、文献等に詳細に記載されている。例えば通常、液晶のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれ（ｒｅｖｅｒｓｅ－ｔｗｉｓｔ）を防ぐためキラルドープ材（ｃｈｉｒａｌ　ｄｏｐａｎｔ）などを添加することができる。

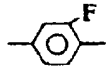
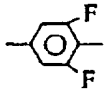
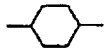
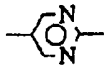
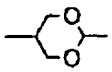
また、本発明に従い使用される液晶組成物は、メロシアニン系、スチリル系、アゾ系、アゾメチン系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノン系およびテトラジン系等の二色性色素を添加してゲストホスト（ＧＨ）モード用の液晶組成物としても使用できる。またネマチック液晶をマイクロカプセル化して作成したＮＣＡＰや液晶中に三次元編み目状高分子を作成したポリマーネットワーク液晶表示素子（ＰＮＬＣＤ）に代表されるポリマー分散型液晶表示素子（ＰＤＬＣＤ）用の液晶組成物としても使用できる。その他複屈折制御（ＥＣＢ）モードや動的散乱（ＤＳ）モード用の液晶組成物としても使用できる。

さらに本発明の化合物を含有するネマチック液晶組成物としては、以下に示すような組成例（組成例１～１９）を示すことができる。ただし組成物例中の化合物は次表に示す取り決めに従い略号で示した。

表１　記号を用いた化合物の表記方法

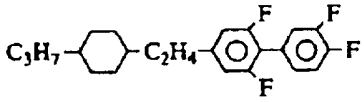
$R-(A_1)-Z_1-\cdots\cdots-Z_n-(A_n)-X$

1）左末端基　R－	記号	3）結合基　$-Z_1-$, $-Z_n-$	記号
$C_nH_{2n+1}-$	n—	$-C_2H_4-$	2
$C_nH_{2n+1}O-$	nO—	$-COO-$	E
$C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m}-$	nOm—	$-C\equiv C-$	T
$CH_2=CH-$	V—	$-CH=CH-$	V
$CH_2=CHC_nH_{2n}-$	Vn—	$-CF_2O-$	CF2O
$C_nH_{2n+1}CH=CHC_mH_{2m}-$	nVm—	$-OCF_2-$	OCF2

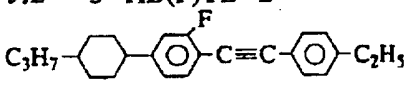
2）環構造$-(A_1)-$, $-(A_n)-$	記号	4）右末端基　－X	記号
	B	$-F$	—F
	B(F)	$-Cl$	—CL
	B(F,F)	$-CN$	—C
		$-CF_3$	—CF3
		$-OCF_3$	—OCF3
		$-OCF_2H$	—OCF2H
	H	$-C_nH_{2n+1}$	—n
		$-OC_nH_{2n+1}$	—On
	Py	$-COOCH_3$	—EMe
		$-C_nH_{2n}CH=CH_2$	—nV
	G	$-C_mH_{2m}CH=CHC_nH_{2n+1}$	—mVn
		$-CH=CF_2$	—VFF

5）表記例

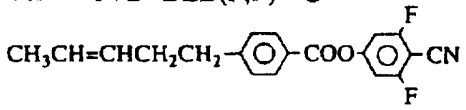
例１　3－H2B(F,F)B(F)－F



例2　3－HB(F)TB－2



例3　1V2－BEB(F,F)－C



組成例１

3－HBOCF2B（F）－OCF3	6．0％
7－HB（F）－F	12．0％
2－HHB（F）－F	13．0％
3－HHB（F）－F	13．0％

5－HHB (F) －F	13. 0%
2－H2HB (F) －F	6. 0%
3－H2HB (F) －F	3. 0%
5－H2HB (F) －F	6. 0%
2－HBB (F) －F	7. 0%
3－HBB (F) －F	7. 0%
5－HBB (F) －F	14. 0%

組成例2

3－HBOCF2B (F, F) －F	5. 0%
7－HB (F, F) －F	5. 0%
3－HHB (F, F) －F	7. 0%
3－H2HB (F, F) －F	6. 0%
3－HBB (F, F) －F	15. 0%
5－HBB (F, F) －F	15. 0%
3－H2BB (F, F) －F	6. 0%
4－H2BB (F, F) －F	6. 0%
5－H2BB (F, F) －F	6. 0%
3－HBEB (F, F) －F	2. 0%
5－HBEB (F, F) －F	2. 0%
3－HHEB (F, F) －F	15. 0%
4－HHEB (F, F) －F	5. 0%
5－HHEB (F, F) －F	5. 0%

組成例3

3－HBOCF2B (F, F) －F	10. 0%
3－H2BOCF2B (F, F) －F	10. 0%
3－H2HB (F, F) －F	5. 0%
5－H2HB (F, F) －F	4. 0%
3－HHB (F, F) －F	10. 0%
4－HHB (F, F) －F	6. 0%

3－HH2B (F, F) －F	12. 0%
5－HH2B (F, F) －F	8. 0%
3－HBB (F, F) －F	9. 0%
5－HBB (F, F) －F	9. 0%
3－HHEB (F, F) －F	9. 0%
4－HHEB (F, F) －F	2. 0%
5－HHEB (F, F) －F	2. 0%
3－HHBB (F, F) －F	2. 0%
3－HH2BB (F, F) －F	2. 0%

組成例4

3－HBOCF2B (F) －OCF3	8. 0%
3－HBOCF2B (F, F) －CF3	8. 0%
7－HB (F, F) －F	4. 0%
7－HB (F) －F	7. 0%
2－HHB (F) －F	10. 0%
3－HHB (F) －F	10. 0%
5－HHB (F) －F	10. 0%
2－H2HB (F) －F	4. 0%
3－H2HB (F) －F	2. 0%
5－H2HB (F) －F	4. 0%
4－H2HB (F, F) －F	5. 0%
5－H2HB (F, F) －F	5. 0%
3－HHB (F, F) －F	8. 0%
3－HH2B (F, F) －F	8. 0%
5－HH2B (F, F) －F	7. 0%

組成例5

3－HBOCF2B (F) －OCF3	8. 0%
5－HBOCF2B (F) －CL	6. 0%
3－HB－CL	4. 0%

5－HB－CL	4．0％
7－HB－CL	5．0％
2－HBB（F）－F	5．5％
3－HBB（F）－F	5．5％
5－HBB（F）－F	11．0％
2－HHB－CL	5．0％
4－HHB－CL	5．0％
5－HHB－CL	5．0％
3－HBB（F，F）－F	16．0％
5－HBB（F，F）－F	16．0％
3－HB（F）TB－2	4．0％

組成例6

3－HBOCF2B（F，F）－OCF3	4．0％
3－H2BOCF2B（F，F）－F	9．0％
2－HHB（F）－F	8．6％
3－HHB（F）－F	8．7％
5－HHB（F）－F	8．7％
3－HHB（F，F）－F	7．0％
5－HHB（F，F）－F	7．0％
3－H2HB（F，F）－F	4．0％
4－H2HB（F，F）－F	4．0％
5－H2HB（F，F）－F	4．0％
3－HH2B（F，F）－F	8．0％
5－HH2B（F，F）－F	8．0％
2－HBB－F	5．0％
3－HBB－F	5．0％
5－HBB－F	3．0％
3－HHB－1	6．0％

組成例7

2－HBOCF2B (F) －F	3．0%
3－HBOCF2B (F) －F	3．0%
5－HBOCF2B (F) －F	3．0%
7－HB (F) －F	10．0%
7－HB (F, F) －F	8．0%
5－H2B (F) －F	3．0%
2－HHB (F) －F	4．6%
3－HHB (F) －F	4．7%
5－HHB (F) －F	4．7%
2－HBB (F) －F	7．5%
3－HBB (F) －F	7．5%
5－HBB (F) －F	15．0%
2－HBB－F	4．0%
3－HBB－F	4．0%
3－HB (F) TB－2	6．0%
3－HB (F) TB－3	6．0%
3－HB (F) TB－4	6．0%

組成例8

3－HBOCF2B (F) －OCF3	7．0%
3－HBOCF2B (F) －OCHF2	5．0%
5－HEB－F	2．5%
7－HEB－F	2．5%
2－HHB (F) －F	9．0%
3－HHB (F) －F	9．0%
5－HHB (F) －F	9．0%
2－HBB (F) －F	4．0%
3－HBB (F) －F	4．0%
5－HBB (F) －F	8．0%
3－H2HB (F, F) －F	10．0%

3－HHB (F, F) －F	10. 0%
3－HH2B (F, F) －F	10. 0%
5－HH2B (F, F) －F	10. 0%

組成例9

3－HBOCF2B (F) －OCF3	6. 0%
3－H2BOCF2B (F, F) －F	5. 0%
3－HHBOCF2B (F, F) －F	2. 0%
2－HHB (F) －F	10. 0%
3－HHB (F) －F	10. 0%
5－HHB (F) －F	10. 0%
2－HBB (F) －F	5. 5%
3－HBB (F) －F	5. 5%
5－HBB (F) －F	11. 0%
3－HHB (F, F) －F	7. 0%
5－HHB (F, F) －F	4. 0%
3－HH2B (F, F) －F	5. 0%
5－HH2B (F, F) －F	5. 0%
5－H2HB (F, F) －F	5. 0%
5－HHEBB－F	2. 0%
3－HB－O2	5. 0%
3－HHB－O1	2. 0%

組成例10

1V2－HBOCF2B (F) －C	5. 0%
3－H2BOCF2B (F) －C	3. 0%
V2－HB－C	10. 0%
1V2－HB－C	10. 0%
3－HB－C	20. 0%
5－HB－C	10. 0%
3－HB (F) －C	8. 0%

2－ＢＥＢ－Ｃ	3．０％
Ｖ２－ＨＨＢ－１	8．０％
3－ＨＨＢ－Ｏ１	4．０％
3－ＨＨＢ－3	１０．０％
3－Ｈ２ＢＴＢ－２	3．０％
3－Ｈ２ＢＴＢ－３	3．０％
3－Ｈ２ＢＴＢ－４	3．０％

組成例１１

5－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｃ	5．０％
2－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ）－Ｃ	5．０％
3－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ）－Ｃ	5．０％
１Ｖ２－ＢＥＢ（Ｆ，Ｆ）－Ｃ	5．０％
２Ｏ１－ＢＥＢ（Ｆ）－Ｃ	5．０％
３Ｏ１－ＢＥＢ（Ｆ）－Ｃ	9．０％
3－ＨＢ（Ｆ）－Ｃ	１５．０％
3－ＨＨ－４	3．０％
１Ｏ１－ＨＨ－３	3．０％
4－ＢＴＢ－Ｏ２	5．０％
2－ＨＨＢ（Ｆ）－Ｃ	１０．０％
3－ＨＨＢ（Ｆ）－Ｃ	１０．０％
3－Ｈ２ＢＴＢ－２	4．０％
3－Ｈ２ＢＴＢ－３	3．０％
3－Ｈ２ＢＴＢ－４	3．０％
2－ＢＴＢ－１	1．０％
1－ＢＴＢ－６	2．０％
4－ＢＴＢ－４	1．０％
3－ＨＨ－２Ｖ	3．０％
4－ＨＨ－Ｖ	3．０％

組成例１２

V－H2BOCF2B（F，F）－C	6．0％
5－HBOCF2B（F）－C	10．0％
2－BB－C	5．0％
2O2O－BB－C	4．0％
1O1－HB－C	10．0％
2O1－HB－C	6．0％
2－BEB－C	10．0％
5－PyB－F	8．0％
2－PyB－2	2．0％
3－PyB－2	2．0％
4－PyB－2	2．0％
V－HHB－1	2．0％
3－HHB－1	3．0％
3－HHB－3	6．0％
2－PyBH－3	5．0％
3－PyBH－3	5．0％
4－PyBH－3	5．0％
3－PyBB－F	3．0％
4－PyBB－F	3．0％
6－PyBB－6	3．0％

組成例13

3－HBOCF2B（F）－OCF3	3．0％
3－H2HBOCF2B（F）－C	3．0％
3－PyB（F）－F	4．5％
3O2O－BEB－C	3．0％
3－BEB－C	6．0％
3－DB－C	10．0％
4－DB－C	10．0％
3－HEB－O4	12．0％

4－ＨＥＢ－Ｏ２	９．０％
５－ＨＥＢ－Ｏ１	９．０％
３－ＨＥＢ－Ｏ２	７．５％
５－ＨＥＢ－Ｏ２	６．０％
３－ＨＨＢ－１	５．０％
３－ＨＨＥＢＢ－Ｃ	２．０％
３－ＨＢＥＢＢ－Ｃ	２．０％
１Ｏ－ＢＥＢ－２	２．０％
４－ＨＥＢ－３	２．０％
５－ＨＥＢ－１	２．０％
６－ＰｙＢ－Ｏ２	２．０％

組成例１４

５－ＨＨ２ＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ）－Ｃ	２．０％
３－ＨＢＯＣＦ２ＢＢ（Ｆ）－Ｃ	２．０％
３－ＨＢ－Ｃ	２０．０％
３－ＨＨＢ－１	７．０％
３－ＨＨＢ－３	８．０％
５－ＨＥＢ－Ｆ	３．０％
７－ＨＥＢ－Ｆ	３．０％
３－ＨＨＥＢ－Ｆ	１．０％
５－ＨＨＥＢ－Ｆ	１．０％
３－ＨＥＢ－Ｏ４	４．０％
４－ＨＥＢ－Ｏ２	３．０％
５－ＨＥＢ－Ｏ１	３．０％
３－ＨＥＢ－Ｏ２	２．５％
５－ＨＥＢ－Ｏ２	２．０％
３－ＨＢ（Ｆ）ＴＢ－２	６．０％
３－ＨＢ（Ｆ）ＴＢ－３	６．０％
３－ＨＢ（Ｆ）ＶＢ－４	６．０％

3－H2BTB－2	4．0％
3－H2BTB－3	4．0％
3－H2BTB－4	4．0％
3－HHEBB－C	3．0％
3－HEBEB－F	3．0％
3－HH－EMe	2．5％

組成例15

2－HBOCF2B（F）－C	8．0％
3－HBOCF2B（F）－C	10．0％
5－HBOCF2B（F）－C	10．0％
5－PyB（F）－F	8．0％
2－HB（F）－C	9．0％
3－HB（F）－C	10．0％
3O－BB－C	7．0％
2－HHB－C	3．0％
3－HHB－C	3．0％
4－HHB－C	3．0％
5－HHB－C	3．0％
2－HHB（F）－C	5．0％
3－HHB（F）－C	5．0％
3－PyBB－F	3．0％
4－PyBB－F	3．0％
5－HBB－C	5．0％
3－HB（F）EB（F）－C	5．0％

組成例16

3－HBOCF2B（F）－OCF3	5．0％
3－HBOCF2B（F，F）－CF3	3．0％
5－HB－F	9．0％
6－HB－F	7．0％

7－HB－F	7．0%
5－HB－3	5．0%
3－HB－O1	5．0%
2－HHB－OCF3	5．0%
4－HHB－OCF3	5．0%
5－HHB－OCF3	4．0%
3－HH2B－OCF3	2．0%
5－HH2B－OCF3	3．0%
3－HH2B－F	3．0%
5－HH2B－F	3．0%
3－HBB（F）－F	6．0%
5－HBB（F）－F	5．0%
3－HH2B（F）－F	7．0%
5－HH2B（F）－F	9．0%
3－HB（F）BH－3	3．0%
5－HB（F）BH－3	2．0%
5－HB（F）BH－5	2．0%

組成例17

3－HBOCF2B（F，F）－OCHF2	8．0%
5－H2BOCF2B（F）－F	2．0%
5－HB－F	6．0%
7－HB－F	6．0%
2－HHB－OCHF2	4．0%
3－HHB－OCHF2	5．0%
3－HHB（F，F）－OCHF2	7．0%
5－HHB（F，F）－OCHF2	5．0%
2－HHB－OCF3	8．0%
3－HHB－OCF3	9．0%
5－HHB－OCF3	10．0%

3－HH2B (F) －F	10. 0%
5－HH2B (F) －F	10. 0%
3－HHEB (F) －F	5. 0%
5－HHEB (F) －F	5. 0%

組成例18

3－HBOCF2B (F) －C	5. 0%
5－HBOCF2B (F) －F	3. 0%
4－HEB (F) －F	10. 0%
5－HEB (F) －F	10. 0%
2－BEB (F) －C	5. 0%
3－BEB (F) －C	5. 0%
4－BEB (F) －C	8. 0%
5－BEB (F) －C	8. 0%
1O3－HB (F) －C	6. 0%
3－HHEB (F) －F	4. 0%
5－HHEB (F) －F	3. 0%
2－HBEB (F) －C	5. 0%
4－HBEB (F) －C	5. 0%
5－HBEB (F) －C	5. 0%
3－HBTB－2	10. 0%
V2－HH－3	4. 0%
V2－HHB－1	4. 0%

組成例19

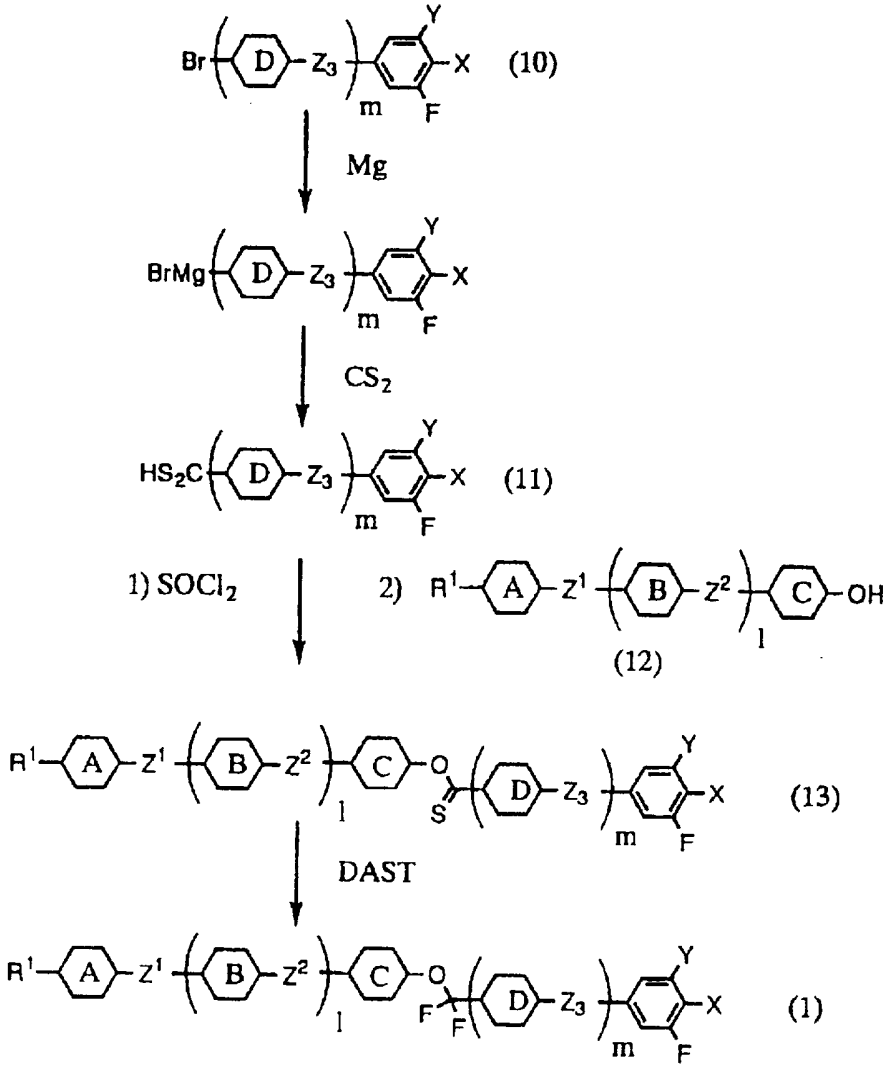
2－HBOCF2B (F, F) －F	10. 0%
3－HBOCF2B (F, F) －F	10. 0%
5－HBOCF2B (F, F) －F	10. 0%
2－H2BOCF2B (F, F) －F	10. 0%
3－H2BOCF2B (F, F) －F	10. 0%
5－H2BOCF2B (F, F) －F	10. 0%

3－HBOCF2B(F)－OCF3　　10.0%
3－HBOCF2B(F,F)－CF3　　10.0%
3－HBOCF2B(F)－OCHF2　　10.0%
3－HBOCF2BB(F)－OCF3　　10.0%

[化合物の製法]

本発明の化合物（1）は通常の有機合成化学的手法を駆使することで容易に製造できる。例えばオーガニック・シンセシス、オーガニック・リアクションズ、実験化学講座（丸善株式会社出版）等に記載の手法を適当に選択、組み合わせることで容易に合成できる。

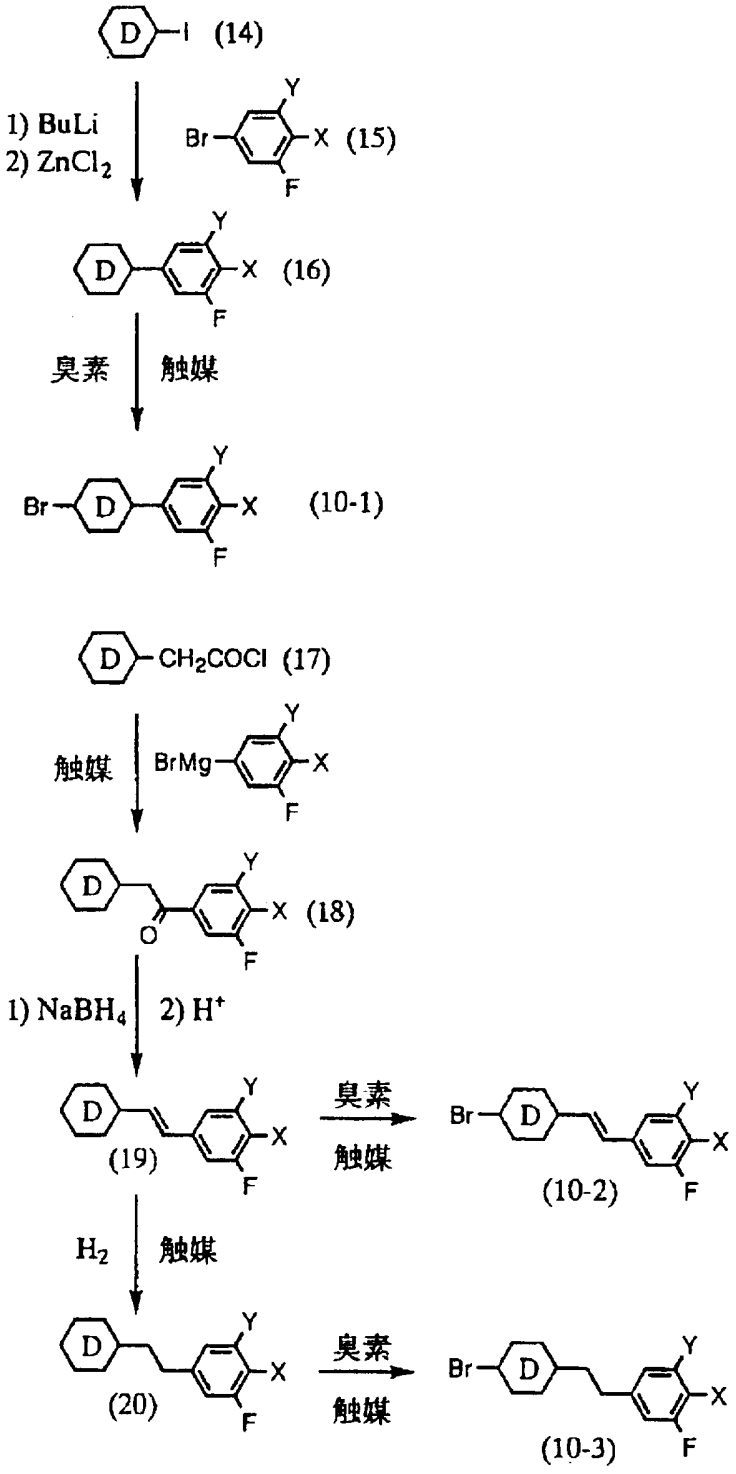
すなわち、一般式（1）で示される化合物はM. S. Kharasch等、“Grignard Reactions of Nonmetallic Substances”、Prentice－Hall（1954）の方法に準じ、ブロモベンゼン誘導体（10）からGrignard試薬を調製する。次いでA. S. Wheeler等、J. Am. Chem. Soc., 50, 3106（1928）に記載の方法に準じて、調製したGrignard試薬に二硫化炭素を作用させジチオカルボン酸誘導体（11）を製造する。（11）はジエチルエーテル中、塩化チオニルと加熱還流することでチオンカルボン酸クロリドとし、次いでフェノール誘導体（12）をピリジン等塩基の存在下で作用させチオンカルボン酸－O－エステル誘導体（13）とする。さらに（13）にジエチルアミノサルファートリフルオリド（以下DASTと省略する）を作用させるか、あるいは特開平5－255165号記載の方法に準じ、N－ブロモコハク酸イミドの存在下、二水素三フッ化四級アンモニウム塩を作用させることで（1）が製造できる。



（式中R¹、環A、B、C、D、Z¹、Z²、Z³、X、Y、lおよびmは前記と同一の意味を表す）

上述の製造方法において一般式で示したブロモベンゼン誘導体（１０）は既知の有機合成的手法にて製造することが可能であるが、以下の方法にて好適に製造できる。即ち結合基Z³が単結合であるものは、ヨードベンゼン誘導体（１４）をブチルリチウム等でリチオ化後、塩化亜鉛を作用させ有機亜鉛化合物を調製し、さらにブロモベンゼン誘導体（１５）とクロスカップリングを行うことでビフェニル誘導体（１６）を製造する。次に塩化第２鉄等の触媒存在下、（１６）に臭素を作用させることによりブロモベンゼン誘導体（１０－１）が製造できる。

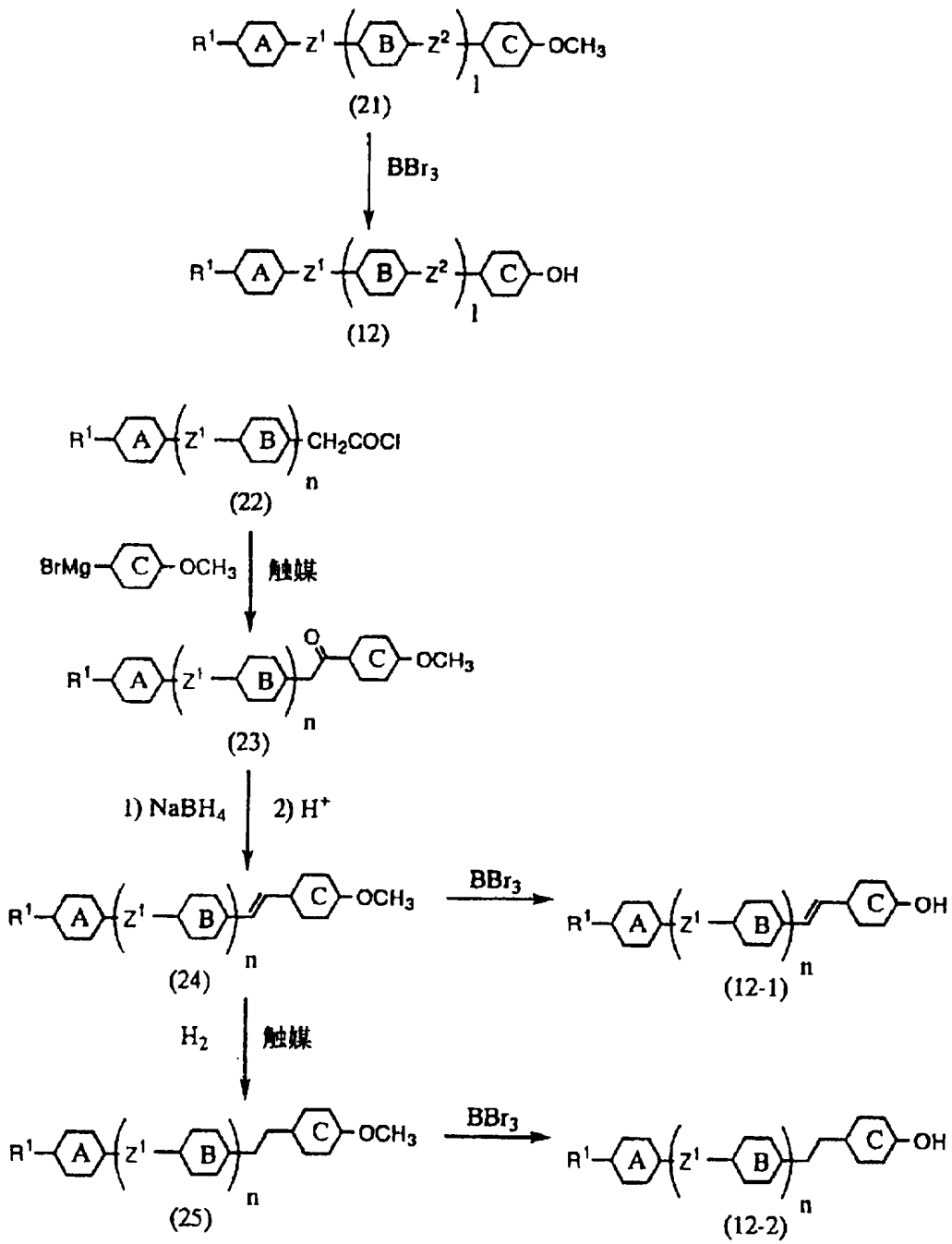
また、結合基Z^3がエテニレンあるいはエチレンであるものについては、酸クロリド（１７）に鉄＝アセチルアセトネートを触媒として（１５）より調製したＧｒｉｇｎａｒｄ試薬を作用させケトン誘導体（１８）を製造する。次いで（１８）のカルボニル基を水素化ホウ素ナトリウムにてアルコールまで還元し、さらに硫酸、塩酸等の鉱酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸あるいは非水性の酸性イオン交換樹脂等を触媒として脱水し、スチレン誘導体（１９）を製造する。（１９）は塩化第２鉄等の触媒存在下、臭素を作用させることによりZ^3がエテニル基であるブロモベンゼン誘導体（１０－２）が製造できる。さらに（１９）をパラジウム－炭素等の触媒存在下水素還元し、上記同様にブロム化を行うことでZ^3がエチレン基であるブロモベンゼン誘導体（１０－３）が製造できる。



(式中環D、XおよびYは前記と同一の意味を表す)

上述の製造方法において一般式で示したフェノール誘導体（１２）は既知の有機合成的手法にて製造することが可能であるが、以下の方法にて好適に製造できる。即ち特公昭６２－３９１３６号、特公平３－０３６４３号、特開昭５７－１５９７２５号、特開昭６０－０８４２３０号および特表平１－５０２２７４号等にその製造方法が記載されているアニソール誘導体（２１）をハロゲン系の溶媒中、三臭化ホウ素を作用させることでフェノール誘導体（１２）を製造することができる。

また、結合基Z^2が１，２－エテニレンあるいは１，２－エチレンであるものについては、酸クロリド（２２）に鉄＝アセチルアセトネートを触媒としてブロモアニソール誘導体から調製したＧｒｉｇｎａｒｄ試薬を作用させケトン誘導体（２３）を製造する。次いで（２３）のカルボニル基を水素化ホウ素ナトリウムにてアルコールまで還元し、さらに硫酸、塩酸等の鉱酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸あるいは非水性の酸性イオン交換樹脂等を触媒として脱水し、４（Ｅ）－ビニルアニソール誘導体（２４）を製造する。（２４）は塩化第２鉄等の触媒存在下、臭素を作用させることによりZ^2が１，２－エテニレンであるフェノール誘導体（１２－１）が製造できる。さらに（２４）をパラジウム－炭素等の触媒存在下水素還元し、上記同様にブロム化を行うことでZ^2が１，２－エチレンであるフェノール誘導体（１２－２）が製造できる。



(式中環A、B、C、および l は前記と同一の意味を表し、n は 0 または 1 を表す)

また、R 1がアルケニル基であるものについては種々の既知の有機合成的手法

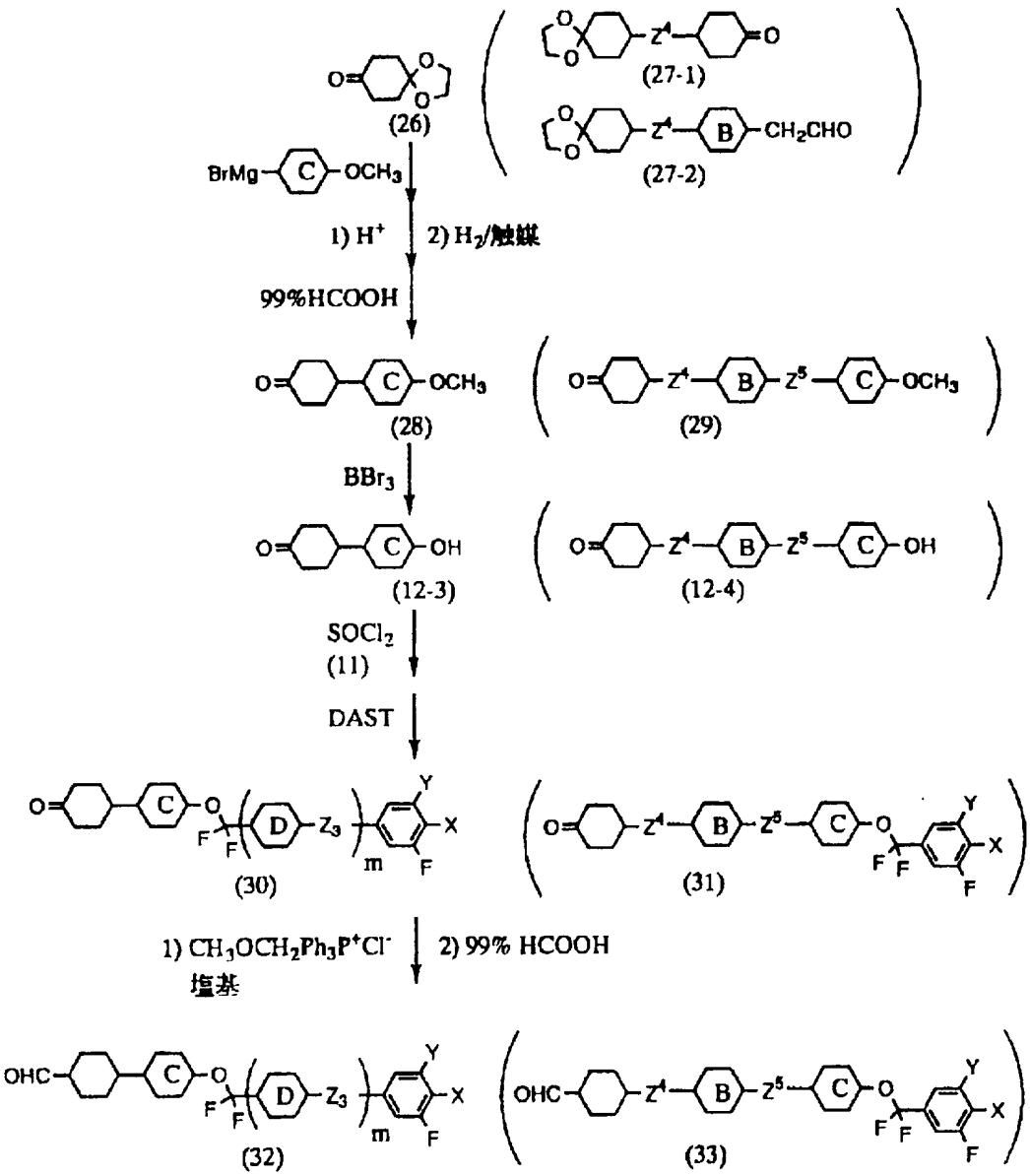
にて製造することが可能であるが、以下の方法にて好適に製造できる。即ち1，4－シクロヘキサンジオンモノエチレンケタール（２６）にブロモアニソール誘導体より調製したＧｒｉｇｎａｒｄ試薬を作用させた後、生成したアルコール誘導体を硫酸、塩酸等の鉱酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸あるいは非水性の酸性イオン交換樹脂等を触媒として脱水し、さらに得られたシクロヘキセン誘導体をパラジウム－炭素、ラネーニッケル等の触媒存在下水素還元を行う。次いでぎ酸にてケタールの脱保護を行うことにより、シクロヘキサノン誘導体（２８）が得られ、さらに（２８）に三臭化ホウ素を作用させることで、ケトーフェノール誘導体（１２－３）が得られる。また1，４－シクロヘキサンジオンモノエチレンケタール（２６）の代わりにシクロヘキサノン誘導体（２７－１）あるいはアルデヒド誘導体（２７－２）を使用することで、（１２－４）の一般式で表されるケトーフェノール誘導体を製造できる。

次いでケトーフェノール誘導体（１２－３）を前記に示した（１）製造の場合と同様に、チオンカルボン酸クロリドとのエステル化、さらにチオカルボニル基のジェミナルフッ素化を行うことでシクロヘキサノン中間体（３０）が製造できる。また同様に（１２－４）から（３１）が製造できる。

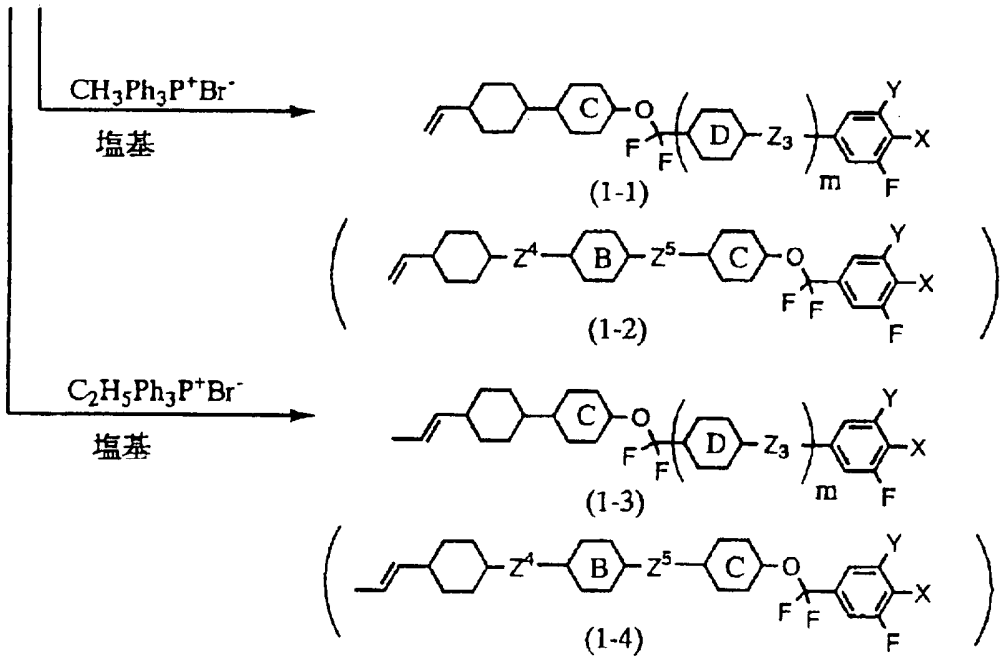
Ｒ'がエテニル基、または１（Ｅ）－プロペニル基であるものについては上記シクロヘキサノン中間体（３０）を合成中間体として以下の方法にて好適に製造できる。すなわちオーガニック・リアクションズ、Ｖｏｌ．１４、第３章に記載の方法に準じ、、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリドをＴＨＦ（以下ＴＨＦと略す）中、ナトリウムアルコキシドあるいはアルキルリチウム等の塩基を作用させ調製したイリドに、シクロヘキサノン中間体（３０）を作用させ、次いで生成物をぎ酸共存下で加熱還流することでアルデヒド中間体（３２）を製造する。次にアルデヒド中間体（３２）に対しメチルトリフェニルホスホニウムブロミドまたはエチルトリフェニルホスホニウムブロミドにナトリウムアルコキシド、アルキルリチウム等の塩基を作用させ調製したイリドを作用させることでＲ'がエテニル基である誘導体（１－１）およびＲ'が１－プロペニル基である誘導体（１－３）が製造できる。また、（１－３）については必要に応じて、特公平４－３０３８２号記載の方法に準じ、ベンゼンスルフィン酸またはｐ－ト

ルエンスルフィン酸を作用させ異性化するか、または特公平６－６２４６２号記載の方法に準じて、オレフィンの反転を行うことによりR'が１（E）－プロペニル基である誘導体を精製することができる。

また、以上の製造方法に準じてシクロヘキサノン中間体（３１）から一般式（１－２）および（１－４）で表されるアルケニル誘導体が製造できる。


(26)
(27-1)
(27-2)
1) H+ 2) H2/触媒
99%HCOOH
(28)
(29)
BBr3
(12-3)
(12-4)
SOCl2
(11)
DAST
(30)
(31)
1) CH3OCH2Ph3P+Cl-
塩基
2) 99% HCOOH
(32)
(33)

(32)((33))

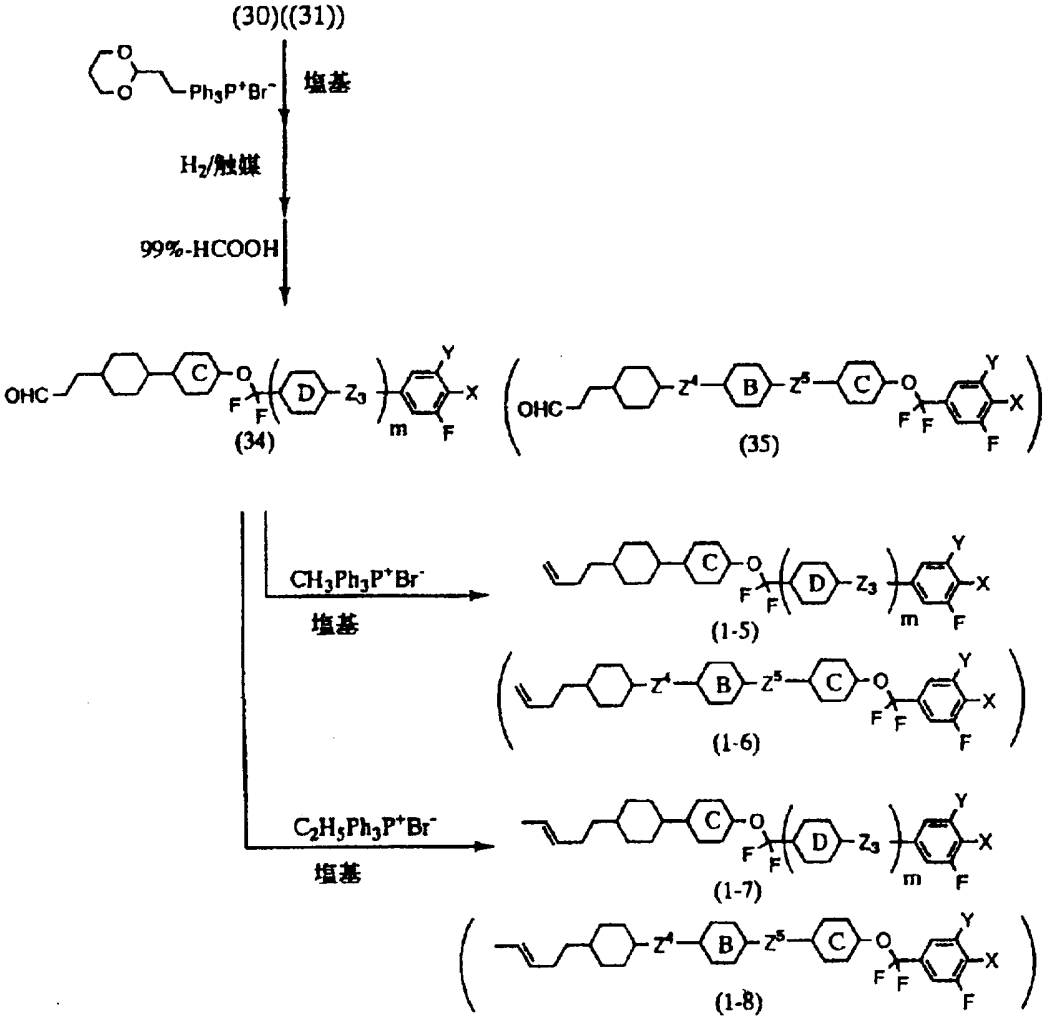


(式中環B、C、D、X、Yおよびmは前記と同一の意味を表し、Z^4およびZ^5は相互に独立して$-CH_2CH_2-$、単結合を表す)

また、R^1が3－ブテニル基、または3（E）－ペンテニル基であるものについても以下に示す製造方法にて好適に製造できる。即ち、2－（1、3－ジオキサン－2－イル）エチルトリフェニルホスホニウムブロミドにナトリウムアルコキシドあるいはアルキルリチウム等の塩基を作用させ調製したイリドに前記で製造方法を示したシクロヘキサノン中間体（30）を作用させた後、生成物をパラジウム－炭素触媒存在下、水素還元、続いてぎ酸にて加熱還流し、ケタールの脱保護を行うことによりアルデヒド中間体（33）を製造する。次いでアルデヒド中間体（33）に対しメチルトリフェニルホスホニウムブロミドまたはエチルトリフェニルホスホニウムブロミドにナトリウムアルコキシド、アルキルリチウム等の塩基を作用させ調製したイリドを作用させることでR^1が3－ブテニル基である誘導体（1－5）およびR^1が3－ペンテニル基である誘導体（1－7）が製造できる。また、（1－7）については必要に応じて、特公平4－30382

号記載の方法に準じ、ベンゼンスルフィン酸あるいはｐ－トルエンスルフィン酸を作用させ異性化するか、または特公平６－６２４６２号記載の方法に準じて、オレフィンの反転を行うことによりR'が３（Ｅ）－ペンテニル基である誘導体を精製することができる。

また、以上の製造方法に準じてシクロヘキサノン中間体（３１）から一般式（１－６）および（１－８）で表されるアルケニル誘導体が製造できる。



(式中環B、C、D、X、Yおよびmは前記と同一の意味を表し、Z^4およびZ^5は相互に独立して$-CH_2CH_2-$、単結合を表す)

〔実施例〕

以下、実施例により本発明の化合物の製造法および使用例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。なお、各実施例中においてCrは結晶を、Nはネマチック相を、Sはスメクチック相を、またIsoは等方性液体を示し、相転移温度の単位は全て℃である。

実施例1

ジフルオロ－（4－（トランス－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン（化合物No．1）（一般式（1）において環Aが1，4－シクロヘキシレン基、環Cが1，4－フェニレン基、l＝m＝0、R^1＝n-C_3H_7、Z^1は単結合、X＝Y＝Fであるもの）の製造

製造工程は大きく3工程に分けられる。各製造工程に分けて以下に詳述する。

第1工程

攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた500ml三つ口フラスコ中、窒素雰囲気下削り状マグネシウム4.8g(199.1mmol)をＴＨＦ100mlに攪拌しながら懸濁させ、3，4，5－トリフルオロブロモベンゼン40g(189.7mmol)のＴＨＦ溶液100mlを内温が５０℃を越えないように１．５時間を要して滴下した。反応溶液は温浴にて５０℃に加熱しながら、2時間攪拌し、熟成した。次いで氷浴にて内温を5℃まで冷却後、二硫化炭素57.8g(758.8mmol)を内温が１０℃を越えないように４０分を要して滴下した。反応溶液は１０℃以下を保ちながら３０分間攪拌後、室温まで昇温し、2時間攪拌した。反応溶液を再度5℃以下まで冷却後、6規定塩酸80mlを添加し反応を終了した。反応溶液はジエチルエーテル800mlで抽出後、氷水1000mlにて洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ジエチルエーテルを留去、濃縮して36.3gの濃赤紫色の固体を得た。これが3，4，5－トリフルオロフェニルジチオカルボン酸である。

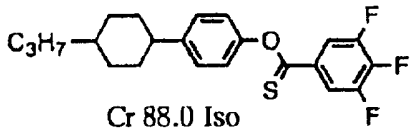
第2工程

上述の操作で得た3，4，5－トリフルオロフェニルジチオカルボン酸36.3gを500mlナス型フラスコ中ジエチルエーテル300mlに溶解し、室温下塩化チオニル

103.8gを添加後温浴上で加熱還流を8時間行った。ジエチルエーテルおよび未反応の塩化チオニルをアスピレーター減圧下、留去、濃縮し濃赤紫色の油状物質32.3gを得た。これが3，4，5－トリフルオロフェニルチオンカルボン酸クロリドである。次に撹拌機、温度計および窒素導入管を備えた500ml三つ口フラスコ中、窒素雰囲気下4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェノール27.9g(127.9mmol)およびピリジン12.1g(153.4mmol)をトルエン100mlに溶解し、室温で撹拌しながら上記操作で得た3，4，5－トリフルオロフェニルチオンカルボン酸クロリド32.3gのトルエン溶液90mlを40分を要して滴下した。滴下後反応溶液は温浴上内温を60℃まで加熱し、3時間撹拌熟成を行った。室温まで冷却後、反応溶液に水300ml、6規定塩酸60mlを添加しトルエン層を分離後、さらに水層をトルエン400mlで抽出した。抽出層は水500ml、2規定水酸化ナトリウム水溶液100mlおよび水500mlで順次洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下トルエンを留去、濃縮して濃赤紫色ペースト状物45.2g を得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを使用したカラムクロマトグラフィーにて精製後、さらにヘプタンから再結晶して淡黄色の針状結晶物20.3gを得た。これがチオンカルボン酸－O－エステル誘導体（36）である。

Cr 88.0 Iso

^{1}H－NMR（σppm）0.8-2.1(16H,m),2.5(1H,m),6.9(2H,d,J=9.0Hz),7.3(2H,d,J=9.0Hz) and 7.9(2H,m)



(36)

Cr 88.0 Iso

第3工程

300mlナス型フラスコ中窒素気流下、上記操作で得たチオンカルボン酸－O－エステル誘導体（36）10g(25.5mmol)をジクロロメタン60mlに溶解し、室温下DAST14.4g(89.2mmol)を添加し、室温下25時間撹拌した。反応溶液を氷水200mlに添加し、反応を終了後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメ

タン100mlで抽出した。抽出層は水200ml、２規定水酸化ナトリウム水溶液50mlおよび水200mlで順次洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ジクロロメタンを留去、濃縮して淡黄色結晶状の混合物9.1gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを使用したカラムクロマトグラフィーにて精製後、さらにヘプタンから再結晶して無色針状結晶物3.7gを得た。これが目的とするジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン（化合物Ｎｏ．１）である。

Ｃｒ　５９．２　Ｉｓｏ

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（σppm）0.8-2.0(16H,m),2.5(1H,m),6.9-7.2(4H,m) and 7.4(2H,m)

図１に化合物Ｎｏ．１の^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルの実測チャートを添付する。

上記製造方法に準じ、４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェノールに代えてアルキル基の鎖長の異なる４－（トランス－４－アルキルシクロヘキシル）フェノールを用いて、以下の化合物が製造できる。

（化合物Ｎｏ．２）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－メチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．４）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ヘキシルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．７）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ヘプチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．8）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－オクチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．9）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ノニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．10）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－デシルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

上記製造方法に準じ、4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェノールに代えて2－フルオロ－4－（トランス－4－アルキルシクロヘキシル）フェノールまたは2，6－ジフルオロ－4－（トランス－4－アルキルシクロヘキシル）フェノールを用いて、以下の化合物が製造できる。

（化合物No．11）

ジフルオロ－（2－フルオロ－4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

Cr 26．1 Iso

（化合物No．12）

ジフルオロ－（2－フルオロ－4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．13）

ジフルオロ－（2－フルオロ－4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．14）

ジフルオロ－（2，6－ジフルオロ－4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．15）

ジフルオロ－（2，6－ジフルオロ－4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．16）

ジフルオロ－（2，6－ジフルオロ－4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

また上記製造方法に準じ、3，4，5－トリフルオロブロモベンゼンに代えて種々の既知のブロモベンゼン誘導体を用いて、以下の化合物が製造できる。

（化合物No．17）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．18）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．19）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．20）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No．21）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No．22）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No．23）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No．24）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２７）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

Ｃｒ　１５．２　ＳＢ　６６．３　Ｉｓｏ

（化合物Ｎｏ．２８）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３２）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３３）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオ

キシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３４）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３７）

ジフルオロ－（４－（トランス－４ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３８）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３９）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．４０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．４１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．４２）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．４３）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．44）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－シアノフェニル）メタン

（化合物No．45）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－シアノフェニル）メタン

（化合物No．46）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－シアノフェニル）メタン

実施例2

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン（化合物No．47）（一般式（1）において環Aが1，4－シクロヘキシレン基、環Cが1，4－フェニレン基、l＝m＝0、R^1がn-C_3H_7、Z^1が1，2－エチレン、X＝Y＝Fであるもの）の製造

実施例1第2工程において4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェノールのかわりに4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェノールを使用し、以下、実施例1と同様に操作することにより、目的とするジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタンを合成した。

上記製造方法に準じて4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェノールにかえてアルキル基の鎖長の異なる4－（2－（トランス－4－アルキルシクロヘキシル）エチル）フェノールを用いて以下の化合物が製造できる。

（化合物No．48）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－メチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

(化合物No. 49)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－エチルシクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (3, 4, 5－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物No. 50)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－ブチルシクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (3, 4, 5－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物No. 51)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (3, 4, 5－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物No. 52)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－ヘキシルシクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (3, 4, 5－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物No. 53)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－ヘプチルシクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (3, 4, 5－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物No. 54)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－オクチルシクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (3, 4, 5－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物No. 55)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－ノニルシクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (3, 4, 5－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物No. 56)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－デシルシクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (3, 4, 5－トリフルオロフェニル) メタン

上記ならびに実施例1に示した製造方法に準じて3, 4, 5－トリフルオロブロモベンゼンに代えて種々の既知のブロモベンゼン誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

(化合物No. 57)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－エチルシクロヘキシル) エチル)

フェニルオキシ）（3，4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No.58）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No.59）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No.60）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No.61）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No.62）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No.63）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No.64）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No.65）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No.66）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No.67）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．６８）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．６９）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．７０）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．７１）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．７２）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．７３）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．７４）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．７５）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．７６）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）

フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No．77）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No．78）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．79）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．80）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．81）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．82）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．83）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル）メ

タン

(化合物Ｎｏ．８４)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．８５)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．８６)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

実施例３

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン（化合物Ｎｏ．８７）（一般式（１）において環Ａが１，４－シクロヘキシレン基、環Ｃが１，４－フェニレン基、ｌ＝ｍ＝０、Ｒ^{1}がエテニル基、Ｚ^{1}は共有結合、Ｘ＝Ｙ＝Ｆであるもの）の製造

製造工程は大きく１）４－（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサノン（１２－３）の合成、２）シクロヘキサノン中間体（３０－１）の合成および３）ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタンの製造の３つの段階に大きく分けられる。各製造段階に分けて以下に詳述する。

「４－（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサノン（１２－３）の合成」

第１工程

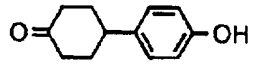
撹拌機、温度計および窒素導入管を備えた１Ｌ三つ口フラスコ中、窒素雰囲気下削り状マグネシウム5.9g(242.2mmol)をＴＨＦ100mlに撹拌しながら懸濁させ、４－ブロモアニソール43.1g(230.7mmol)のＴＨＦ溶液200mlを内温が５０℃を越えないように８０分を要して滴下した。反応溶液は温浴にて５０℃に加熱しながら、２時間撹拌し、熟成した。次いで室温下、１，４－シクロヘキサンジオンモノエチレンケタール30.0g(192.2mmol)を内温が６０℃を越えないように４０分を

要して滴下した。反応溶液は温浴上５０℃を保ちながら２時間撹拌した。反応溶液を氷水にて冷却後、飽和塩化アンモニウム水溶液100mlを添加し反応を終了した。反応溶液はトルエン400mlで抽出後、水1000mlにて洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。トルエンを減圧下、留去、濃縮して48.2gの茶褐色の固体を得た。次に反応物はディーンスタークの脱水管を付した１Ｌのナス型フラスコ中、トルエン240mlに溶解し、酸触媒として非水、酸性イオン交換樹脂（アンバーリスト）2.4gを添加し、撹拌しながら３時間加熱還流を行った。触媒をろ取分別後減圧下トルエンを留去、濃縮し、さらに反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてトルエン－酢酸エチル混合溶媒を使用したカラムクロマトグラフィーにて精製後、さらにトルエンから再結晶して結晶物35.5gを得た。

上記の操作で得た反応物35.5gは１Ｌナス型フラスコ中トルエン／エタノールの１／１混合溶液200mlに溶解し、５％パラジウム－炭素触媒1.8gを添加し、室温下水素圧１～２Kg/cm²で水素添加反応を７時間行った。反応溶液は触媒をろ取分別後、濃縮し、反応物32.6gを得た。反応物はそのまま撹拌機および温度計を備えた300ml三つ口フラスコ中、トルエン100mlに溶解し、さらに９９％－ぎ酸24.4gを添加し撹拌しながら２時間加熱還流を行った。反応物に水300mlを添加後トルエン層を分離、さらに水層をトルエン200mlで抽出した。抽出層は水800mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、トルエンを減圧下留去、濃縮して反応物21.2gを得た。これが４－（メトキシフェニル）シクロヘキサノンである。

撹拌機、温度計および窒素導入管を備えた１Ｌナスフラスコにジクロロメタン500mlを添加し、ドライアイス－アセトンバスにて－５０℃以下まで冷却後、三臭化ホウ素52.0g(207.6mmol)を－５０℃以下を保ちながら２０分を要して滴下後、上記操作で得た４－（メトキシフェニル）シクロヘキサノン21.2g（103.8mmol）のジクロロメタン溶液100mlを同温度を保ちながら３０分を要して滴下した。さらに同温度で１時間撹拌後、室温まで昇温しさらに３時間撹拌した。反応溶液を水１Ｌ中に徐々に滴下し、反応を終了後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン500mlで抽出した。抽出層は水500ml、２規定水酸化ナトリウム水溶液200mlおよび水500mlで順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。反応溶液はジクロロメタンを留去、濃縮して反応物19.5gを得た。反応物はトルエ

ン－ヘプタン混合溶媒から再結晶して無色結晶物14.8gを得た。これが４－（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサノン（１２－３）である。

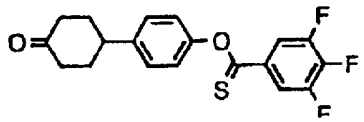


(12-3)

「シクロヘキサノン中間体（３０－１）の合成」

第３工程

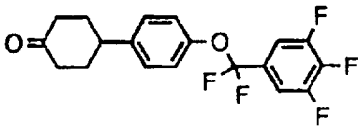
撹拌機、温度計および窒素導入管を備えた300ml三つ口フラスコ中、窒素雰囲気下４－（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサノン（１２－３）14.8g(78.0mmol）をトルエン30mlに溶解し、ピリジン8.0g(101.4mmol)を添加し、実施例１の第１および２工程に示した方法と同様の操作で合成した３，４，５－トリフルオロフェニルチオンカルボン酸クロリド21.3g(101.4mmol)のトルエン溶液50mlを１５分を要して滴下した。滴下後反応溶液は温浴上内温を６０度まで加熱し、３時間撹拌熟成を行った。室温まで冷却後、反応溶液に水100ml、６規定塩酸50mlを添加しトルエン層を分離後、さらに水層をトルエン200mlで抽出した。抽出層は水200ml、２規定水酸化ナトリウム水溶液50mlおよび水300mlで順次洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下トルエンを留去、濃縮して濃赤紫色ペースト状物28.4gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタン／トルエンの混合溶媒を使用したカラムクロマトグラフィーにて精製後、さらにヘプタンから再結晶して淡黄色の針状結晶物20.4gを得た。これがチオンカルボン酸－Ｏ－エステル誘導体（３７）である。



(37)

第４工程

窒素導入管を備えた300mlナス型フラスコ中、窒素雰囲気下、上記操作で得たチオンカルボン酸－Ｏ－エステル誘導体（３７）10.0g(27.5mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、室温下でＤＡＳＴ17.7g(109.8mmol)を添加し、室温下25時間撹拌した。反応溶液を氷水200mlに添加し反応を終了後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン100mlで抽出した。抽出層は水200ml、２規定水酸化ナトリウム水溶液50mlおよび水200mlで順次洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ジクロロメタンを留去、濃縮して淡黄色結晶状の混合物9.9gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンおよびトルエンの混合溶媒を使用したカラムクロマトグラフィーにて精製後、さらにヘプタンから再結晶して無色針状結晶物6.4gを得た。これがシクロヘキサノン中間体（３０－１）である。



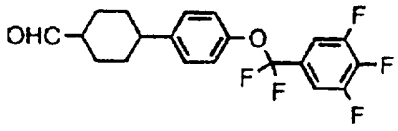
(30-1)

「ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタンの合成」

第５工程

撹拌機、温度計および窒素導入管を備えた300ml三つ口フラスコ中、窒素雰囲気下メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリド7.8g(22.6mmol)をＴＨＦ40mlに溶解し、ドライアイス－アセトン浴中－５０℃以下まで冷却後、カリウム－ｔ－ブトキシド2.7g(23.7mmol)を添加し、同－５０℃以下保ちつつ２時間撹拌しイリドを調製した。次いで同温度にて上述の操作で得たシクロヘキサノン中間体（３０－１）6.4g(17.4mmol)のＴＨＦ溶液20mlを１０分を要して滴下し、同温

度で1時間攪拌後室温まで昇温し、さらに8時間室温で攪拌した。反応溶液に水200mlを添加し反応を終了後、ＴＨＦ層を分離し、さらに水層をトルエン100mlで抽出した。抽出層は水500mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去、濃縮し反応物13.0g を得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてトルエンを使用したカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄褐色の反応物6.2gを得た。次に反応物は200mlのナス型スラスコ中トルエン50mlに溶解し、９９％－ぎ酸2.9g(62.8mmol)を添加し、２時間加熱還流を行った。反応溶液に水50mlを添加後、トルエン50mlで抽出し、抽出層は水100ml、２規定水酸化ナトリウム水溶液30mlおよび水100mlで順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下溶媒を留去、濃縮して反応物を得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてトルエンを使用したカラムクロマトグラフィーにて精製し、無色結晶物5.4gを得た。これがシクロヘキサンカルバルデヒド誘導体（３８）である。



(38)

第６工程

攪拌機、温度計および窒素導入管を備えた100ml三つ口フラスコ中、窒素雰囲気下メチルトリフェニルホスホニウムヨージド7.3g(18.2mmol)をＴＨＦ30mlに懸濁させ、攪拌しながらドライアイス－アセトン浴中－５０℃以下まで冷却後、カリウム－ｔ－ブトキシド2.1g(18.7mmol)を添加し、同－５０℃以下保ちつつ２時間攪拌しイリドを調製した。次いで同温度にて上述の操作で得たシクロヘキサンカルバルデヒド誘導体（３８）5.4g(13.9mmol)のＴＨＦ溶液15mlを５分を要して滴下し、同温度で１時間攪拌後室温まで昇温し、さらに８時間室温で攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し反応を終了後、ＴＨＦ層を分離し、さらに水層をトルエン50mlで抽出した。抽出層は水80mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去、濃縮し反応物4.8gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを使用したカラムクロマトグラフィーにて精製し、さら

にヘプタンから再結晶して無色針状化合物2.3gを得た。これが目的とするジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタンである。

上記製造方法に準じて、その第３工程において３，４，５－トリフルオロフェニルチオンカルボン酸クロリドにかえて種々の既知のブロモベンゼン誘導体から実施例１の第１および第２工程に示した操作で調整できるチオンカルボン酸クロリド誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

（化合物Ｎｏ．８８）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．８９）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－クロロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．９０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．９１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．９２）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．９３）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．９４）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．９５）

ジフルオロー（4－（トランス－4－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．96）

ジフルオロー（4－（トランス－4－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．97）

ジフルオロー（4－（トランス－4－エテニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－シアノフェニル）メタン

上記製造方法に準じて、その第6工程においてメチルトリフェニルホスホニウムヨージドにかえてエチルトリフェニルホスホニウムヨージドを使用し、さらに生成物を特公平4－30382号記載の方法に準じ、ベンゼンスルフィン酸あるいはp－トルエンスルフィン酸を作用させ異性化を行うか、あるいは特公平6－62462号記載の方法に準じて、オレフィンの立体反転を行うことで以下の化合物が製造できる。

（化合物No．98）

ジフルオロー（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．99）

ジフルオロー（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．100）

ジフルオロー（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No．101）

ジフルオロー（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No．102）

ジフルオロー（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキ

シル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No.103）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No.104）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－シアノフェニル）メタン

（化合物No.105）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No.106）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No.107）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No.108）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－1－プロペニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－シアノフェニル）メタン

実施例4

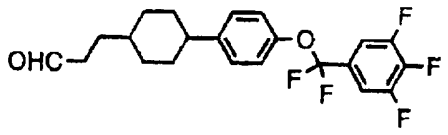
ジフルオロ－（4－（トランス－4－（3－ブテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン（化合物No.109）（一般式（1）において環Aが1，4－シクロヘキシレン基、環Cが1，4－フェニレン基、l＝m＝0、R¹が3－ブテニル基、Z¹は共有結合、X＝Y＝

Fであるもの）の製造

製造工程は大きく２つの段階に分けられる。各製造段階に分けて以下に詳述する。

第１工程

撹拌機、温度計および窒素導入管を備えた300ml三つ口フラスコ中、窒素雰囲気下２－（１、３－ジオキサン－２－イル）エチルトリフェニルホスホニウムブロミド16.8g(37.8mmol)をＴＨＦ50mlに溶解し、ドライアイス－アセトン浴中－５０℃以下まで冷却後、カリウム－ｔ－ブトキシド4.5g(39.8mmol)を添加し、同－５０℃以下保ちつつ２時間撹拌しイリドを調製した。次いで同温度にて実施例３第４工程に記載した方法で得たシクロヘキサノン中間体（３０－１）10g(27.0mmol)のＴＨＦ溶液30mlを１０分を要して滴下し、同温度で１時間撹拌後室温まで昇温し、さらに８時間室温で撹拌した。反応溶液に水200mlを添加し反応を終了後、ＴＨＦ層を分離し、さらに水層をトルエン100mlで抽出した。抽出層は水500mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去、濃縮し反応物23.1gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてトルエンを使用したカラムクロマト操作にて精製し、黄褐色の反応物11.1gを得た。以上の操作で得た反応物11.1gは300mlナス型フラスコ中トルエン／エタノールの１／１混合溶液100mlに溶解し、５％パラジウム－炭素触媒0.6gを添加し、室温下水素圧１～２Kg/cm²で水素添加反応を６時間行った。反応溶液は触媒をろ取分別後、濃縮し、反応物11.1gを得た。反応物はそのまま撹拌機および温度計を備えた300ml三つ口フラスコ中、トルエン50mlに溶解し、さらに９９％－ぎ酸4.4g(95.2mmol)を添加し撹拌しながら２間加熱還流を行った。反応物に水100mlを添加後トルエン層を分離、さらに水層をトルエン100mlで抽出した。抽出層は水400mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、トルエンを減圧下留去、濃縮して反応物8.5gを得た。これがアルデヒド誘導体（３９）である。



(39)

第２工程

撹拌機、温度計および窒素導入管を備えた100ml三つ口フラスコ中、窒素雰囲気下メチルトリフェニルホスホニウムヨージド10.9g(26.9mmol)をＴＨＦ50mlに懸濁させ、撹拌しながらドライアイス－アセトン浴中－５０℃以下まで冷却後、カリウム－ｔ－ブトキシド3.2g(28.2mmol)を添加し、同－５０℃以下保ちつつ２時間撹拌しイリドを調製した。次いで同温度にて上述の操作で得たアルデヒド誘導体（３９）8.5g(20.7mmol)のＴＨＦ溶液25mlを１０分を要して滴下し、同温度で１時間撹拌後室温まで昇温し、さらに８時間室温で撹拌した。反応溶液に水50mlを添加し反応を終了後、ＴＨＦ層を分離し、さらに水層をトルエン50mlで抽出した。抽出層は水80mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去、濃縮し反応物15.4gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを使用したカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにヘプタンから再結晶して無色針状化合物3.6gを得た。これが目的とするジフルオロ－（４－（トランス－４－（３－ブテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタンである。

上記製造方法に準じて、シクロヘキサノン誘導体（３０－１）の代わりに既知の種々のブロモベンゼン誘導体から製造したシクロヘキサノン誘導体（３０）を使用して以下の化合物が製造できる。

（化合物Ｎｏ．１１０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（３－ブテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１１１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（３－ブテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－クロロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１１２）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（３－ブテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１１３）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（３－ブテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１１４)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(３－ブテニル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．１１５)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(３－ブテニル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３－フルオロ－４－シアノフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．１１６)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(３－ブテニル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．１１７)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(３－ブテニル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．１１８)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(３－ブテニル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．１１９)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(３－ブテニル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル) メタン

上記製造方法に準じて、第２工程で使用したメチルトリフェニルホスホニウムヨージドの代わりにエチルトリフェニルホスホニウムヨージドを使用し、さらに生成物を特公平４－３０３８２号記載の方法に準じ、ベンゼンスルフィン酸あるいはｐ－トルエンスルフィン酸を作用させ異性化を行うか、または特公平６－６２４６２号記載の方法に準じて、オレフィンの立体反転を行うことで以下の化合物が製造できる。

(化合物Ｎｏ．１２０)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－((Ｅ)－３－ペンテニル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，４，５－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．１２１)

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．122）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No．123）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No．124）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．125）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．126）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－シアノフェニル）メタン

（化合物No．127）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No．128）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物No．129）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロトキシフェニル）メタン

（化合物No．130）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（（E）－3－ペンテニル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－シアノフェニル）メタン

実施例5

ジフルオロ－（4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，4，5－トリフルオロ）ビフェニル）メタン（化合物No．131）（一般式（1）において環Aが1，4－シクロヘキシレン基、環Cおよび環Dが1，4－フェニレン基、R^1がn-C_3H_7、Z^1およびZ^3が共有結合、l＝0，m＝1、X＝Y＝Fであるもの）の製造

実施例1の第1工程において3，4，5－トリフルオロブロモベンゼンの代わりに3，4，5－トリフルオロ－4’－ブロモビフェニルを使用し、以下実施例1に記載した同様の操作を実施することにより、ジフルオロ－（4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，4，5－トリフルオロ）ビフェニル）メタンを合成した。

上記製造方法ならびに実施例1に示した製造方法に準じて4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェノールに代えてアルキル鎖の異なる4－（トランス－4－アルキルシクロヘキシル）フェノールを使用するかあるいは3，4，5－トリフルオロ－4’－ブロモビフェニルの代わりに既知の種々の3－フルオロ－4’－ブロモビフェニル誘導体を使用して以下の化合物が製造できる。

（化合物No．132）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－メチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，4，5－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．133）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，4，5－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．134）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４，５－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１３５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４，５－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１３６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ヘキシルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４，５－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１３７）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ヘプチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４，５－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１３８）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－オクチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４，５－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１３９）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ノニルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４，５－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１４０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－デシルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４，５－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１４１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４－ジフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１４２）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４－ジフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１４３）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３，４－ジフルオロ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１４４)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－クロロ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１４５)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－クロロ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１４６)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－クロロ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１４７)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－トリフルオロメチル）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１４８)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－トリフルオロメチル）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１４９)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－トリフルオロメチル）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１５０)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１５１)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１５２)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（４’－（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１５３)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）

(4' －(3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシ) ビフェニル) メタン

(化合物No. 154)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－プロピルシクロヘキシル) フェニルオキシ) (4' －(3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシ) ビフェニル) メタン

(化合物No. 155)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル) フェニルオキシ) (4' －(3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシ) ビフェニル) メタン

(化合物No. 156)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－エチルシクロヘキシル) フェニルオキシ) (4' －(3－フルオロ－4－シアノ) ビフェニル) メタン

(化合物No. 157)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－プロピルシクロヘキシル) フェニルオキシ) (4' －(3－フルオロ－4－シアノ) ビフェニル) メタン

(化合物No. 158)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル) フェニルオキシ) (4' －(3－フルオロ－4－シアノ) ビフェニル) メタン

(化合物No. 159)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－エチルシクロヘキシル) フェニルオキシ) (4' －(3, 5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチル) ビフェニル) メタン

(化合物No. 160)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－プロピルシクロヘキシル) フェニルオキシ) (4' －(3, 5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチル) ビフェニル) メタン

(化合物No. 161)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル) フェニルオキシ) (4' －(3, 5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチル) ビフェニル) メタン

(化合物No. 162)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－エチルシクロヘキシル) フェニルオキシ)

（4’－（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１６３）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１６４）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，5－ジフルオロ－4－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１６５）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１６６）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１６７）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，5－ジフルオロ－4－ジフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１６８）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，5－ジフルオロ－4－シアノ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１６９）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（4’－（3，5－ジフルオロ－4－シアノ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．１７０）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）フェニルオキ

シ）（4’－（3，5－ジフルオロ－4－シアノ）ビフェニル）メタン

上記製造方法および実施例1に示した製造方法に準じて4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェノールに代えて4－（2－（トランス－4－アルキルシクロヘキシル）エチル）フェノールを使用し、さらに3，4，5－トリフルオロ－4’－ブロモビフェニルあるいは既知の種々の3－フルオロ－4’－ブロモビフェニル誘導体を使用して以下の化合物が製造できる。

（化合物No．171）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3，4，5－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．172）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3，4，5－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．173）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3，4，5－トリフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．174）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3，4－ジフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．175）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3，4－ジフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．176）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3，4－ジフルオロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．177）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－クロロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．178）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）

フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－クロロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．179）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－クロロ）ビフェニル）メタン

（化合物No．180）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－トリフルオロメチル）ビフェニル）メタン

（化合物No．181）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－トリフルオロメチル）ビフェニル）メタン

（化合物No．182）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－トリフルオロメチル）ビフェニル）メタン

（化合物No．183）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

（化合物No．184）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

（化合物No．185）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（4’－（3－フルオロ－4－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物No. 186)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－エチルシクロヘキシル)エチル)フェニルオキシ)(4'－(3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシ)ビフェニル)メタン

(化合物No. 187)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－プロピルシクロヘキシル)エチル)フェニルオキシ)(4'－(3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシ)ビフェニル)メタン

(化合物No. 188)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル)エチル)フェニルオキシ)(4'－(3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシ)ビフェニル)メタン

(化合物No. 189)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－エチルシクロヘキシル)エチル)フェニルオキシ)(4'－(3－フルオロ－4－シアノ)ビフェニル)メタン

(化合物No. 190)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－プロピルシクロヘキシル)エチル)フェニルオキシ)(4'－(3－フルオロ－4－シアノ)ビフェニル)メタン

(化合物No. 191)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル)エチル)フェニルオキシ)(4'－(3－フルオロ－4－シアノ)ビフェニル)メタン

(化合物No. 192)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－エチルシクロヘキシル)エチル)フェニルオキシ)(4'－(3, 5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチル)ビフェニル)メタン

(化合物No. 193)

ジフルオロ－(4－(2－(トランス－4－プロピルシクロヘキシル)エチル)フェニルオキシ)(4'－(3, 5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチル)ビフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．１９４)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチル）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１９５)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１９６)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１９７)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１９８)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．１９９)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．２００)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシ）ビフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．２０１)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－シアノ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２０２）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－シアノ）ビフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２０３）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（４’－（３，５－ジフルオロ－４－シアノ）ビフェニル）メタン

実施例６

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン（化合物Ｎｏ．２０４）（一般式（１）において環Ａおよび環Ｂが１，４－シクロヘキシレン基、環Ｃが１，４－フェニレン基、R^1がn-C_3H_7、Z^1およびZ^2が共有結合、ｌ＝１、ｍ＝０、Ｘ＝Ｙ＝Ｆであるもの）の製造

実施例１の第２工程において４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェノールの代わりに４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェノールを使用し、以下実施例１に記載した同様の操作を実施することにより、ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタンを合成した。

上記製造方法ならびに実施例１に示した製造方法に準じて４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェノールに代えてアルキル鎖の異なる４－（トランス－４－（トランス－４－アルキルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェノールを使用し、さらに３，４，５－トリフルオロブロモベンゼンあるいは既知の種々の３－フルオロブロモベンゼン誘導体を使用して以下の化合物が製造できる。

(化合物Ｎｏ．２０５)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－メチルシクロヘキシル)シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．２０６)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．２０７)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．２０８)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２０９)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ヘキシルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２１０)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ヘプチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２１１)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－オクチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２１２)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ノニルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２１３）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－デシルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２１４）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２１５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２１６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２１７）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－クロロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２１８）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－クロロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２１９）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－クロロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２２０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２２１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２２２）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２２３）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２２４）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２２５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２２６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２２７）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシ

ル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル) メタン

(化合物No. 228)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (3－フルオロ－4－ジフルオロメトキシフェニル) メタン

(化合物No. 229)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－(トランス－4－エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (3－フルオロ－4－シアノフェニル) メタン

(化合物No. 230)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－(トランス－4－プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (3－フルオロ－4－シアノフェニル) メタン

(化合物No. 231)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (3－フルオロ－4－シアノフェニル) メタン

(化合物No. 232)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－(トランス－4－エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (3, 5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル) メタン

(化合物No. 233)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－(トランス－4－プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (3, 5－ジフルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル) メタン

(化合物No. 234)

ジフルオロ－(4－(トランス－4－(トランス－4－ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (3, 5－ジフルオロ－4－トリフルオ

ロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２３５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２３６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２３７）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２３８）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２３９）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２４０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２４１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．２４２)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(トランス－４－プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．２４３)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(トランス－４－ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル) メタン

上記製造方法ならびに実施例１に示した製造方法に準じて４－(トランス－４－(トランス－４－プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル) フェノールに代えて４－(トランス－４－(２－(トランス－４－アルキルシクロヘキシル) エチル) シクロヘキシル) フェノールあるいは４－(２－(トランス－４－(トランス－４－アルキルシクロヘキシル) シクロヘキシル) エチル) フェノールを使用し、さらに３，４，５－トリフルオロブロモベンゼンあるいは既知の種々の３－フルオロブロモベンゼン誘導体を使用して以下の化合物が製造できる。

(化合物Ｎｏ．２４４)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－エチルシクロヘキシル) エチル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，４，５－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．２４５)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－プロピルシクロヘキシル) エチル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，４，５－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．２４６)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－ペンチルシクロヘキシル) エチル) シクロヘキシル) フェニルオキシ) (３，４，５－トリフルオロフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．２４７)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－エチルシクロヘ

キシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3、4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．248）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3、4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．249）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3、4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．250）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No．251）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No．252）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（2－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－クロロフェニル）メタン

（化合物No．253）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（2－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物No．254）

ジフルオロ－（4－（トランス－4－（2－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3－フルオロ－4－ト

リフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２５５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２５６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２５７）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２５８）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２５９）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２６０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２６１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．２６２)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－エチルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキシル)フェニルオキシ)(３－フルオロ－４－シアノフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２６３)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－プロピルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキシル)フェニルオキシ)(３－フルオロ－４－シアノフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２６４)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－ペンチルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキシル)フェニルオキシ)(３－フルオロ－４－シアノフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２６５)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－エチルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキシル)フェニルオキシ)(３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２６６)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－プロピルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキシル)フェニルオキシ)(３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２６７)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－ペンチルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキシル)フェニルオキシ)(３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２６８)

ジフルオロ－(４－(トランス－４－(２－(トランス－４－エチルシクロヘキシル)エチル)シクロヘキシル)フェニルオキシ)(３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル)メタン

(化合物Ｎｏ．２６９)

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２７０）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２７１）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２７２）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２７３）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２７４）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２７５）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２７６）

ジフルオロ－（４－（トランス－４－（２－（トランス－４－ペンチルシクロ

ヘキシル）エチル）シクロヘキシル）フェニルオキシ）（3，5－ジフルオロ－4－シアノフェニル）メタン

（化合物No．277）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．278）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．279）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3，4，5－トリフルオロフェニル）メタン

（化合物No．280）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－（トランス－4－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3、4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．281）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3、4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．282）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－（トランス－4－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（3、4－ジフルオロフェニル）メタン

（化合物No．283）

ジフルオロ－（4－（2－（トランス－4－（トランス－4－エチルシクロヘ

キシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－クロロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２８４）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－クロロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２８５）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－クロロフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２８６）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２８７）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２８８）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２８９）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９０）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ト

リフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９１）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９２）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９３）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９４）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９５）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９６）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．２９７）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３－フルオロ－４－シアノフェニル）メタン

(化合物Ｎｏ．２９８)

ジフルオロ－(４－(２－(トランス－４－(トランス－４－エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－クロロフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．２９９)

ジフルオロ－(４－(２－(トランス－４－(トランス－４－プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－クロロフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．３００)

ジフルオロ－(４－(２－(トランス－４－(トランス－４－ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－クロロフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．３０１)

ジフルオロ－(４－(２－(トランス－４－(トランス－４－エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．３０２)

ジフルオロ－(４－(２－(トランス－４－(トランス－４－プロピルシクロヘキシル) シクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．３０３)

ジフルオロ－(４－(２－(トランス－４－(トランス－４－ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメチルフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．３０４)

ジフルオロ－(４－(２－(トランス－４－(トランス－４－エチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) エチル) フェニルオキシ) (３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル) メタン

(化合物Ｎｏ．３０５)

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３０６）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－トリフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３０７）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３０８）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３０９）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－ジフルオロメトキシフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３１０）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３１１）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

（化合物Ｎｏ．３１２）

ジフルオロ－（４－（２－（トランス－４－（トランス－４－ペンチルシクロ

ヘキシル）シクロヘキシル）エチル）フェニルオキシ）（３，５－ジフルオロ－４－シアノフェニル）メタン

実施例７（使用例１）

４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）ベンゾニトリル　２４％（重量、以下同じ）

４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル　３６％

４－（トランス－４－ヘプチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル　２５％

４－（４－プロピルフェニル）ベンゾニトリル　１５％

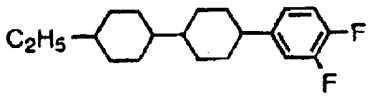
なる組成の液晶組成物のネマチック液晶の透明点（Ｃｐ）は７２．４℃であった。この液晶組成物をセル厚９μｍのＴＮセル（ねじれネマチックセル）に封入したものの動作しきい値電圧（Ｖｔｈ）は１．７８Ｖ、誘電率異方性値（△ε）は＋１１．０、屈折率異方性値（△ｎ）は０．１３７、また２０℃における粘度（η20）は２７．０ｍＰａ・ｓであった。この液晶組成物を母液晶（以下、母液晶Ａと略称する）としてその８５部に実施例１に示したジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン（化合物Ｎｏ．１）１５部を混合し、その物性値を測定した。その結果Ｃｐ：６６．４℃、Ｖｔｈ：１．５６Ｖ、△ε：１０．３、△ｎ：０．１２９、η20：２４．９ｍＰａ・ｓであった。また、この組成物を－２０℃のフリーザーに４０日間放置したが結晶の析出およびスメクチック相の発現等は認められなかった。

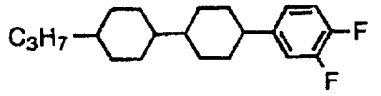
実施例８（使用例２）

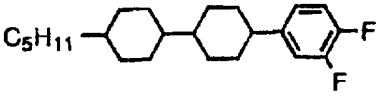
フッ素系の液晶組成物として表２に示す液晶組成物を調製した。

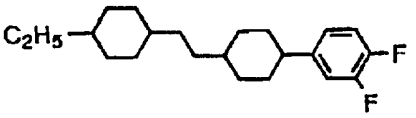
表　2

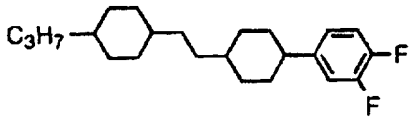
母液晶B

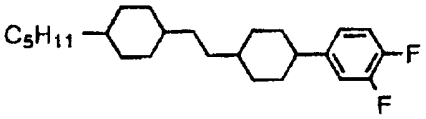

16.7重量部（以下同じ）

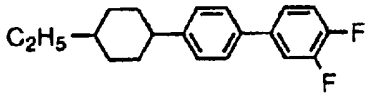

16.7

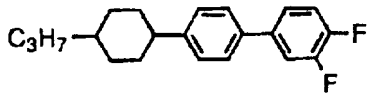

16.7

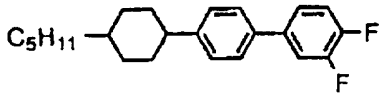

10.0


5.0


10.0


6.2


6.2


12.5

この液晶組成物のネマチック液晶の透明点（Ｃｐ）は１００．１℃であった。この液晶組成物をセル厚９μｍのＴＮセル（ねじれネマチックセル）に封入したものの動作しきい値電圧（Ｖｔｈ）は２．２０Ｖ、誘電率異方性値（△ε）は＋５．１、また２０℃における粘度（η20）は２５．６ｍＰａ・ｓであった。この液晶組成物を母液晶（以下、母液晶Ｂと略称する）としてその８０部に実施例１に示したジフルオロ－（４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ）（３，４，５－トリフルオロフェニル）メタン（化合物Ｎｏ．１）２０部を混合し、その物性値を測定した。その結果Ｃｐ：８６．４℃、Ｖｔｈ：２．０２Ｖ、△ε：５．２、η20：２２．１ｍＰａ・ｓであった。また、この組成物を－２０℃のフリーザーに２５日間放置したが結晶の析出およびスメクチック相の発現等は認められなかった。

以下に組成物実施例を示す。なお、実施例中の化合物は前記表１に示す取り決めに従い略号で示し、また、実施例中T_{NI}は透明点、ηは粘度、Ｐはピッチを表す。

実施例９（使用例３）

３－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ	５．０％
１Ｖ２－ＢＥＢ（Ｆ，Ｆ）－Ｃ	５．０％
３－ＨＢ－Ｃ	２５．０％
１－ＢＴＢ－３	５．０％
２－ＢＴＢ－１	１０．０％
３－ＨＨ－４	１１．０％
３－ＨＨＢ－１	６．０％
３－ＨＨＢ－３	９．０％
３－Ｈ２ＢＴＢ－２	４．０％
３－Ｈ２ＢＴＢ－３	４．０％
３－Ｈ２ＢＴＢ－４	４．０％
３－ＨＢ（Ｆ）ＴＢ－２	６．０％
３－ＨＢ（Ｆ）ＴＢ－３	６．０％

T_{NI}＝８５．４（℃）

η＝１４．４（ｍＰａ・ｓ）

Δn＝０．１５９

$\Delta \varepsilon$＝７．１

V_{th}＝２．１０（Ｖ）

上記組成物１００部に対しＣＭ３３を０．８部混合した場合のピッチを以下に示す。

Ｐ＝１１μｍ

実施例１０（使用例４）

３－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ）－ＯＣＦ３	５．０％
Ｖ２－ＨＢ－Ｃ	１２．０％
１Ｖ２－ＨＢ－Ｃ	１２．０％

3－HB－C	24．0％
3－HB（F）－C	5．0％
2－BTB－1	2．0％
3－HH－4	8．0％
3－HH－VFF	6．0％
2－HHB－C	3．0％
3－HHB－C	6．0％
3－HB（F）TB－2	8．0％
3－H2BTB－3	5．0％
3－H2BTB－4	4．0％

T_{NI}＝83．5（℃）

η＝17．4（mPa・s）

Δn＝0．145

$\Delta \varepsilon$＝8．9

V_{th}＝1．95（V）

実施例11（使用例5）

3－HB（F）OCF2B（F，F）－F	5．0％
2O1－BEB（F）－C	5．0％
3O1－BEB（F）－C	15．0％
4O1－BEB（F）－C	13．0％
5O1－BEB（F）－C	13．0％
2－HHB（F）－C	15．0％
3－HHB（F）－C	15．0％
3－HB（F）TB－2	4．0％
3－HB（F）TB－3	4．0％
3－HB（F）TB－4	4．0％
3－HHB－1	3．0％
3－HHB－O1	4．0％

T_{NI}＝85．3（℃）

η＝８７．３（ｍＰａ・ｓ）

Δｎ＝０．１４７

Δε＝３１．０

V_{th}＝０．８７（Ｖ）

実施例１２（使用例６）

３－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ	５．０％
３－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ）－ＯＣＦ３	４．０％
５－ＰｙＢ－Ｆ	４．０％
３－ＰｙＢ（Ｆ）－Ｆ	４．０％
２－ＢＢ－Ｃ	５．０％
４－ＢＢ－Ｃ	４．０％
５－ＢＢ－Ｃ	５．０％
２－ＰｙＢ－２	２．０％
３－ＰｙＢ－２	２．０％
４－ＰｙＢ－２	２．０％
６－ＰｙＢ－Ｏ５	３．０％
６－ＰｙＢ－Ｏ６	３．０％
６－ＰｙＢ－Ｏ７	３．０％
３－ＰｙＢＢ－Ｆ	６．０％
４－ＰｙＢＢ－Ｆ	６．０％
５－ＰｙＢＢ－Ｆ	６．０％
３－ＨＨＢ－３	８．０％
２－Ｈ２ＢＴＢ－２	４．０％
２－Ｈ２ＢＴＢ－３	４．０％
２－Ｈ２ＢＴＢ－４	５．０％
３－Ｈ２ＢＴＢ－２	５．０％
３－Ｈ２ＢＴＢ－３	５．０％
３－Ｈ２ＢＴＢ－４	５．０％

T_{NI}＝８７．９（℃）

η＝３３．７（ｍＰａ・ｓ）

Δｎ＝０．１９８

Δε＝６．６

V_{th}＝２．２０（Ｖ）

実施例１３（使用例７）

３－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ	３．０％
３－ＨＢ（Ｆ）ＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ	３．０％
３－ＧＢ－Ｃ	１０．０％
４－ＧＢ－Ｃ	１０．０％
２－ＢＥＢ－Ｃ	１２．０％
３－ＢＥＢ－Ｃ	４．０％
３－ＰｙＢ（Ｆ）－Ｆ	６．０％
３－ＨＥＢ－Ｏ４	８．０％
４－ＨＥＢ－Ｏ２	６．０％
３－ＨＥＢ－Ｏ２	５．０％
５－ＨＥＢ－Ｏ２	４．０％
５－ＨＥＢ－５	５．０％
４－ＨＥＢ－５	５．０％
１Ｏ－ＢＥＢ－２	４．０％
３－ＨＨＢ－１	６．０％
３－ＨＨＥＢＢ－Ｃ	３．０％
３－ＨＢＥＢＢ－Ｃ	３．０％
５－ＨＢＥＢＢ－Ｃ	３．０％

T_{NI}＝６７．０（℃）

η＝３９．３（ｍＰａ・ｓ）

Δｎ＝０．１２１

Δε＝１１．６

V_{th}＝１．２９（Ｖ）

実施例１４（使用例８）

3－HBOCF2B（F）－OCF3	3．0％
3－HB（F）OCF2B（F，F）－F	3．0％
3－HB－C	18．0％
7－HB－C	3．0％
1O1－HB－C	10．0％
3－HB（F）－C	10．0％
2－PyB－2	2．0％
3－PyB－2	2．0％
4－PyB－2	2．0％
1O1－HH－3	7．0％
2－BTB－O1	7．0％
3－HHB－1	7．0％
3－HHB－F	4．0％
3－HHB－O1	4．0％
3－HHB－3	2．0％
3－H2BTB－2	3．0％
3－H2BTB－3	3．0％
2－PyBH－3	4．0％
3－PyBH－3	3．0％
3－PyBB－2	3．0％

T_{NI}＝74．0（℃）

η＝25．7（mPa・s）

Δn＝0．137

$\Delta \varepsilon$＝8．1

V_{th}＝1．75（V）

実施例15（使用例9）

2－HBOCF2B（F，F）－F	3．0％
3－HBOCF2B（F，F）－F	3．0％
5－HBOCF2B（F，F）－F	3．0％

2O1－BEB (F) －C	5. 0%
3O1－BEB (F) －C	8. 0%
5O1－BEB (F) －C	4. 0%
1V2－BEB (F, F) －C	10. 0%
3－HH－EMe	10. 0%
3－HB－O2	18. 0%
7－HEB－F	2. 0%
3－HHEB－F	2. 0%
5－HHEB－F	2. 0%
3－HBEB－F	4. 0%
2O1－HBEB (F) －C	2. 0%
3－HB (F) EB (F) －C	2. 0%
3－HBEB (F, F) －C	2. 0%
3－HHB－F	4. 0%
3－HHB－O1	4. 0%
3－HHB－3	8. 0%
3－HEBEB－F	2. 0%
3－HEBEB－1	2. 0%

T_{NI}＝73. 0 (℃)

η＝33. 7 (mPa・s)

Δn＝0. 111

$\Delta \varepsilon$＝22. 3

V_{th}＝1. 00 (V)

実施例16 (使用例10)

2－HBOCF2B (F) －OCF3	4. 0%
3－HBOCF2B (F) －OCF3	4. 0%
5－HBOCF2B (F) －OCF3	4. 0%
2O1－BEB (F) －C	5. 0%
3O1－BEB (F) －C	9. 0%

5O1－BEB（F）－C	4．0％
1V2－BEB（F，F）－C	16．0％
3－HB－O2	10．0％
3－HH－4	3．0％
3－HHB－F	3．0％
3－HHB－1	8．0％
3－HHB－O1	4．0％
3－HBEB－F	4．0％
3－HHEB－F	7．0％
5－HHEB－F	2．0％
3－H2BTB－2	4．0％
3－H2BTB－3	4．0％
3－HB（F）TB－2	5．0％

T_{NI}＝82．6（℃）

η＝39．3（mPa・s）

Δn＝0．136

$\Delta \varepsilon$＝27．3

V_{th}＝1．02（V）

実施例17（使用例11）

3－HBOCF2B（F）－OCF3	4．0％
2－BEB－C	12．0％
3－BEB－C	4．0％
4－BEB－C	6．0％
3－HB－C	28．0％
3－HEB－O4	8．0％
4－HEB－O2	8．0％
5－HEB－O1	8．0％
3－HEB－O2	6．0％
5－HEB－O2	5．0％

3－ＨＨＢ－１　７．０％

3－ＨＨＢ－Ｏ１　４．０％

T_{NI}＝６２．６（℃）

η＝２５．６（ｍＰａ・ｓ）

Δn＝０．１１３

$\Delta \varepsilon$＝１０．２

V_{th}＝１．３１（Ｖ）

実施例１８（使用例１２）

3－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ　４．０％

2－ＢＥＢ－Ｃ　１０．０％

5－ＢＢ－Ｃ　１２．０％

7－ＢＢ－Ｃ　７．０％

1－ＢＴＢ－３　７．０％

2－ＢＴＢ－１　１０．０％

１Ｏ－ＢＥＢ－２　１０．０％

１Ｏ－ＢＥＢ－５　１２．０％

2－ＨＨＢ－１　４．０％

3－ＨＨＢ－Ｆ　４．０％

3－ＨＨＢ－１　７．０％

3－ＨＨＢ－Ｏ１　４．０％

3－ＨＨＢ－３　９．０％

T_{NI}＝６３．２（℃）

η＝１９．８（ｍＰａ・ｓ）

Δn＝０．１５９

$\Delta \varepsilon$＝６．６

V_{th}＝１．７７（Ｖ）

実施例１９（使用例１３）

3－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ　５．０％

3－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ）－ＯＣＦ３　５．０％

3－HB（F）OCF2B（F，F）－F	5．0％
2－HB－C	5．0％
3－HB－C	12．0％
3－HB－O2	15．0％
2－BTB－1	3．0％
3－HHB－1	8．0％
3－HHB－F	4．0％
3－HHB－O1	5．0％
3－HHB－3	8．0％
3－HHEB－F	4．0％
5－HHEB－F	4．0％
3－HHB（F）－F	7．0％
5－HHB（F）－F	5．0％
3－HHB（F，F）－F	5．0％

T_{NI}＝90．3（℃）

η＝18．4（mPa・s）

Δn＝0．097

$\Delta \varepsilon$＝4．4

V_{th}＝2．56（V）

実施例20（使用例14）

3－HBOCF2B（F，F）－F	5．0％
3－HBOCF2B（F）－OCF3	5．0％
3－HB（F）OCF2B（F，F）－F	5．0％
2－HHB（F）－F	8．0％
3－HHB（F）－F	17．0％
5－HHB（F）－F	16．0％
2－H2HB（F）－F	10．0％
3－H2HB（F）－F	5．0％
5－H2HB（F）－F	10．0％

3－ＨＢＢ（Ｆ）－Ｆ　6．0％

5－ＨＢＢ（Ｆ）－Ｆ　13．0％

T_{NI}＝95．4（℃）

η＝24．0（mPa・s）

Δn＝0．092

$\Delta \varepsilon$＝4．8

V_{th}＝2．26（Ｖ）

上記組成物100部に対しＣＮを0．3部混合した場合のピッチを以下に示す。

Ｐ＝78μm

実施例21（使用例15）

2－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ	4．0％
3－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ	4．0％
5－ＨＢＯＣＦ２Ｂ（Ｆ，Ｆ）－Ｆ	4．0％
7－ＨＢ（Ｆ）－Ｆ	5．0％
5－Ｈ２Ｂ（Ｆ）－Ｆ	5．0％
3－ＨＢ－Ｏ２	10．0％
3－ＨＨ－４	5．0％
3－ＨＨＢ（Ｆ）－Ｆ	10．0％
5－ＨＨＢ（Ｆ）－Ｆ	10．0％
3－Ｈ２ＨＢ（Ｆ）－Ｆ	5．0％
2－ＨＢＢ（Ｆ）－Ｆ	3．0％
3－ＨＢＢ（Ｆ）－Ｆ	3．0％
5－ＨＢＢ（Ｆ）－Ｆ	4．0％
2－Ｈ２ＢＢ（Ｆ）－Ｆ	5．0％
3－Ｈ２ＢＢ（Ｆ）－Ｆ	6．0％
3－ＨＨＢ－１	8．0％
3－ＨＨＢ－Ｏ１	5．0％
3－ＨＨＢ－３	4．0％

T_{NI}＝８３．９（℃）

η＝１７．１（mPa・s）

Δn＝０．０９１

Δε＝３．２

V_{th}＝２．６７（V）

実施例２２（使用例１６）

２－HBOCF２B（F）－OCF３	５．０％
３－HBOCF２B（F）－OCF３	５．０％
５－HBOCF２B（F）－OCF３	５．０％
７－HB（F，F）－F	３．０％
３－HB－O２	７．０％
２－HHB（F）－F	１０．０％
３－HHB（F）－F	１０．０％
５－HHB（F）－F	１０．０％
３－HBB（F）－F	９．０％
５－HBB（F）－F	１０．０％
２－HBB－F	４．０％
３－HBB－F	４．０％
５－HBB－F	３．０％
３－HBB（F，F）－F	５．０％
５－HBB（F，F）－F	１０．０％

T_{NI}＝８３．１（℃）

η＝２１．６（mPa・s）

Δn＝０．１０９

Δε＝５．８

V_{th}＝１．９９（V）

実施例２３（使用例１７）

３－HBOCF２B（F，F）－F	５．０％
３－HBOCF２B（F）－OCF３	５．０％

7－HB (F, F) －F	4．0%
3－H2HB (F, F) －F	12．0%
5－H2HB (F, F) －F	10．0%
3－HHB (F, F) －F	10．0%
4－HHB (F, F) －F	5．0%
3－HH2B (F, F) －F	15．0%
5－HH2B (F, F) －F	10．0%
3－HBB (F, F) －F	12．0%
5－HBB (F, F) －F	12．0%

T_{NI}＝68．8 (℃)

η＝26．6 (mPa・s)

Δn＝0．087

$\Delta \varepsilon$＝8．1

V_{th}＝1．64 (V)

実施例24 (使用例18)

3－HBOCF2B (F, F) －F	5．0%
3－HBOCF2B (F) －OCF3	5．0%
3－HB－CL	10．0%
5－HB－CL	4．0%
7－HB－CL	4．0%
1O1－HH－5	5．0%
2－HBB (F) －F	8．0%
3－HBB (F) －F	8．0%
5－HBB (F) －F	4．0%
4－HHB－CL	8．0%
5－HHB－CL	8．0%
3－H2HB (F) －CL	4．0%
3－HBB (F, F) －F	10．0%
5－H2BB (F, F) －F	9．0%

3－HB（F）VB－2　4．0％

3－HB（F）VB－3　4．0％

T_{NI}＝87．3（℃）

η＝17．7（mPa・s）

Δn＝0．122

Δε＝5．1

V_{th}＝2．29（V）

実施例25（使用例19）

3－HBOCF2B（F，F）－F　5．0％

3－HBOCF2B（F）－OCF3　5．0％

3－HB（F）OCF2B（F，F）－F　5．0％

3－HHB（F，F）－F　9．0％

3－H2HB（F，F）－F　8．0％

4－H2HB（F，F）－F　8．0％

3－HBB（F，F）－F　14．0％

5－HBB（F，F）－F　20．0％

3－H2BB（F，F）－F　10．0％

5－HHBB（F，F）－F　3．0％

5－HHEBB－F　2．0％

3－HH2BB（F，F）－F　3．0％

1O1－HBBH－4　4．0％

1O1－HBBH－5　4．0％

T_{NI}＝92．7（℃）

η＝31．9（mPa・s）

Δn＝0．114

Δε＝8．3

V_{th}＝1．85（V）

実施例26（使用例20）

2－HBOCF2B（F）－OCF3　4．0％

3－HBOCF2B (F) －OCF3	4．0%
5－HBOCF2B (F) －OCF3	4．0%
5－HB－F	12．0%
6－HB－F	9．0%
7－HB－F	7．0%
3－HHB－OCF3	7．0%
4－HHB－OCF3	7．0%
5－HHB－OCF3	5．0%
3－HH2B－OCF3	4．0%
5－HH2B－OCF3	4．0%
3－HHB (F, F) －OCF3	5．0%
3－HBB (F) －F	5．0%
5－HBB (F) －F	10．0%
3－HH2B (F) －F	3．0%
3－HB (F) BH－3	3．0%
5－HBBH－3	3．0%
3－HHB (F, F) －OCF2H	4．0%

T_{NI}＝82．0 (℃)

η＝13．5 (mPa・s)

Δn＝0．090

$\Delta \varepsilon$＝4．3

V_{th}＝2．43 (V)

実施例27（使用例21）

2－HBOCF2B (F) －OCF3	5．0%
3－HBOCF2B (F) －OCF3	5．0%
5－HBOCF2B (F) －OCF3	5．0%
2－HHB (F) －F	2．0%
3－HHB (F) －F	2．0%
5－HHB (F) －F	2．0%

2－HBB (F) －F	6．0％
3－HBB (F) －F	6．0％
5－HBB (F) －F	5．0％
2－H2BB (F) －F	9．0％
3－H2BB (F) －F	9．0％
3－HBB (F, F) －F	25．0％
5－HBB (F, F) －F	9．0％
101－HBBH－4	5．0％
101－HBBH－5	5．0％

T_{NI}＝93．8 (℃)

η＝32．0 (mPa・s)

Δn＝0．130

$\Delta \varepsilon$＝6．9

V_{th}＝1．96 (V)

実施例28 (使用例22)

2－HBOCF2B (F, F) －F	5．0％
3－HBOCF2B (F, F) －F	10．0％
5－HBOCF2B (F, F) －F	10．0％
2－HBOCF2B (F) －OCF3	5．0％
3－HBOCF2B (F) －OCF3	10．0％
5－HBOCF2B (F) －OCF3	10．0％
3－HHB (F) －F	17．0％
5－HHB (F) －F	16．0％
3－H2HB (F) －F	5．0％
2－HBB (F) －F	6．0％
3－HBB (F) －F	6．0％

T_{NI}＝81．9 (℃)

η＝24．0 (mPa・s)

Δn＝0．090

Δε＝5．0

V_{th}＝2．20（V）

実施例29（使用例23）

3－HBOCF2B（F，F）－F	5．0％
3－BEB（F）－C	8．0％
3－HB－C	8．0％
V－HB－C	8．0％
1V－HB－C	8．0％
3－HB－O2	3．0％
3－HH－2V	14．0％
3－HH－2V1	7．0％
V2－HHB－1	10．0％
3－HHB－1	5．0％
3－HHEB－F	7．0％
3－H2BTB－2	6．0％
3－H2BTB－3	6．0％
3－H2BTB－4	5．0％

T_{NI}＝93．3（℃）

η＝15．5（mPa・s）

Δn＝0．131

Δε＝8．5

V_{th}＝2．19（V）

実施例30（使用例24）

3－HBOCF2B（F，F）－F	10．0％
3－HBOCF2B（F）－OCF3	10．0％
3－HB（F）OCF2B（F，F）－F	5．0％
3－H2HB（F，F）－F	7．0％
5－H2HB（F，F）－F	8．0％
4－HHB（F，F）－F	5．0％

3－HH2B（F，F）－F	9．0％
5－HH2B（F，F）－F	9．0％
3－HBB（F，F）－F	10．0％
5－HBB（F，F）－F	15．0％
3－HBEB（F，F）－F	2．0％
4－HBEB（F，F）－F	2．0％
5－HBEB（F，F）－F	2．0％
4－HHEB（F，F）－F	3．0％
5－HHEB（F，F）－F	3．0％

T_{NI}＝70．7（℃）

η＝27．6（mPa・s）

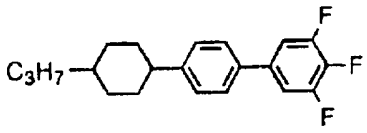
Δn＝0．0991

$\Delta \varepsilon$＝9．9

V_{th}＝1．88（V）

〔比較例1〕

本発明の比較化合物として従来の技術の項に示したＵＳＰ－5、032、313号記載の化合物（b－1）（R＝C_3H_7）を特許公報記載の製造方法にて実際に合成した。



(b-1)

Cr 40.7(N 33.2) Iso

上記化合物を比較化合物として上述の母液晶Ｂ80部に比較化合物20部を混合、新たに液晶組成物を調製し、物性値を測定した。また、相溶性を判断する目的にて調製した液晶組成物はそのまま－20℃のフリーザー中に放置し、放置開始から液晶組成物中に結晶物の析出あるいはスメクチック相が発現するまでの日数を測定した。実施例7の結果と併せて物性値を表3に示す（（）内の数値は母液晶からの外挿値である）。

表3

		Cp(℃)	Δε	η20(mPa・s)	Vth(V)	相溶性*1（日数）
	母液晶B	100.1	5.1	25.6	2.20	>25
比較例1	 (b-1)	90.4	6.3 (11.1)	25.4	1.95	15
実施例7	 (化合物No.1)	86.4	5.2 (5.6)	22.1	2.02	>25

*1 -20℃のフリーザー中に放置開始後、結晶（スメクチック相等固体）が析出するまでの日数

比較例1から化合物（b－1）は比較的大きな誘電率異方性を有し、粘度を変

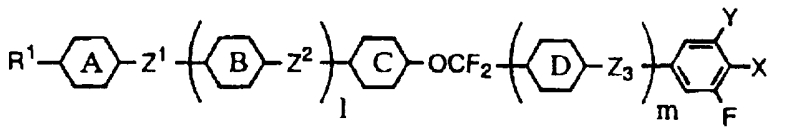
化させないでしきい値電圧のみを０．２５Ｖも低下させていることが判る。しかし調整した液晶組成物の誘電率異方性値は母液晶と比較し約２４％も上昇しており、従来の技術の項に示し　たイオン性不純物等の混入の問題を解決するには不適当と言える。これに対し本発明の化合物（化合物Ｎｏ．１）から調製した液晶組成物は比較化合物から調整した液晶組成物とほぼ同等の透明点を有しながら粘性は約１４％も低く、さらに驚くべきことに液晶組成物の誘電率異方性値は母液晶のものとほとんど変化していないにも関わらず、しきい値電圧のみが約０．２Ｖも低下している。また、相溶性についても比較化合物（ｂ－１）が－２０℃のフリーザー中で１５日で結晶の析出が確認されたのに対し、本発明の化合物は２５日以上にわたり結晶等の析出は認められず、非常に優れた低温相溶性を有することが確認された。この様に本発明の化合物は１）小さな弾性定数に起因すると考察される低いしきい値電圧を示し、２）低粘性であり、３）液晶組成物に添加した場合、誘電率異方性を維持あるいは低下させ、さらに４）他の既知の液晶性化合物との相溶性、特に低温相溶性に優れた新規な液晶性化合物であり、類似構造の３環系ならびに４環系化合物には見られない非常に有用な特長を有する。

産業上の利用可能性

本発明の（１）式の化合物は外部環境の変化に対して非常に安定であり、かつ非常に低粘性であり、また弾性定数に起因すると考察される低いしきい値電圧を示す。さらに他の液晶化合物との相溶性、特に低温相溶性に優れた化合物である。さらに本発明の化合物の利用として置換基Ｒ'にアルキル基、ＸにＣＮ基以外を選択したものは高い電圧保持率を示し、ＴＦＴ方式の表示素子用の液晶材料、特に低電圧駆動、高速応答用に好ましい特性を示し、一方置換基Ｒ'にアルケニル基、あるいはＸにＣＮ基を選択したものは極めて低粘性あるいは高い透明点を有し、ＳＴＮ表示素子用の減粘剤として非常に有用である。また、誘電率異方性値は小さく、化合物分子の極性が小さいことからＴＦＴ方式において特に問題となるイオン性不純物等の取り込みが極めて少なく、温度依存性が小さく安定した高い電圧保持率を示す。本発明の化合物の使用により外部環境の変化に対して安定であり、低電圧駆動、かつ高速応答の可能な新規な液晶組成物および液晶表示素子の提供が可能である。

請求の範囲

1．一般式（1）



(1)

（式中R^1は炭素数1～15の直鎖もしくは分岐のアルキル基、または炭素数2～15のアルケニル基を表し、この基中の1つまたは隣接しない1個以上のCH_2基を酸素原子で置換されていてもよく、環Aおよび環Bは、相互に独立して環上の1個以上のCH_2基が酸素原子または硫黄原子で置換されていてもよい1，4－シクロヘキシレン基、または環上の1個以上のCH基が窒素原子で置換されていてもよく、また環上の1個以上の水素原子がハロゲン原子が置換されていてもよい1，4－フェニレン基を表し、環Cおよび環Dは、相互に独立して環上の1個以上の水素原子がハロゲン原子が置換されていても良い1，4－フェニレン基を表し、Z^1、Z^2およびZ^3は相互に独立して$-CH_2CH_2-$、-CH=CH-、-C≡C-または単結合を表し、Xはハロゲン原子、CF_3、OCF_3、$OCHF_2$、またはCN基を表し、Yは水素またはハロゲン原子を表し、lおよびmは0または1であり、l＋m≦1であり、また化合物を構成する元素はその同位体元素で置換されていてもよい）で表されるα，α－ジフルオロベンジルエーテル誘導体。

2．一般式（1）においてl＝m＝0で表される請求の範囲第1項に記載の化合物。

3．一般式（1）において環Aが1，4－シクロヘキシレン基であり、環Cが1，4－フェニレン基で表される請求の範囲第2項に記載の化合物。

4．一般式（1）においてXがフッ素原子、CF_3、またはOCF_3基であり、Yが水素原子で表される請求の範囲第3項に記載の化合物。

5．一般式（1）においてXがフッ素原子、CF_3、またはOCF_3基であり、Yがハロゲン原子で表される請求の範囲第3項に記載の化合物。

6．一般式（1）においてl＝0、m＝1で表される請求の範囲第1項に記載の化合物。

7．一般式（1）において環Aが1，4－シクロヘキシレン基であり、環Cおよび環Dが1，4－フェニレン基で表される請求の範囲第6項に記載の化合物。

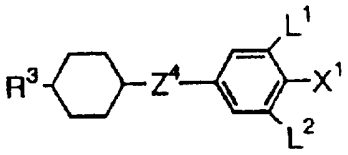
8．一般式（1）において l＝1、m＝0で表される請求の範囲第1項に記載の化合物。

9．一般式（1）において環Aおよび環Bが1，4－シクロヘキシレン基であり、環Cが1，4－フェニレン基で表される請求の範囲第8項に記載の化合物。

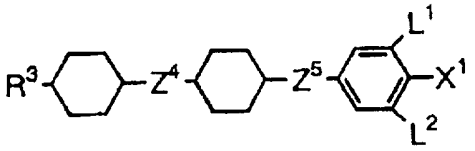
10．一般式（1）においてR¹がアルケニル基で表される請求の範囲第1項に記載の化合物。

11．一般式（1）で示される化合物を少なくとも1成分含む、2成分以上からなる液晶組成物。

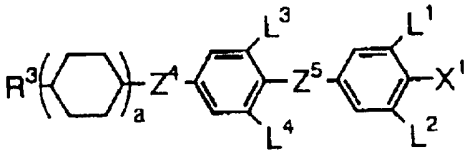
12．第一成分として請求の範囲第1～10項のいずれか1項に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、一般式（2）、（3）および（4）



(2)



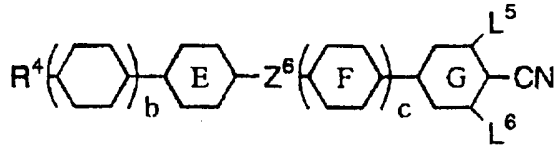
(3)



(4)

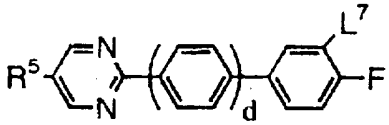
（式中、R^3は炭素数1～10のアルキル基を示し、X¹はF、Cl、OCF_3、OCF_2H、CF_3、CF_2HまたはCFH_2を示し、L^1、L^2、L^3、およびL^4は相互に独立してHまたはFを示し、Z^4およびZ^5は相互に独立して－$(CH_2)_2$－、－CH＝CH－または単結合を示し、aは1または2を示す）からなる群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

１３．第一成分として、請求の範囲第１～１０項のいずれか１項に記載の液晶性化合物を少なくとも１種類含有し、第二成分として、一般式（５）、（６）、（７）、（８）および（９）



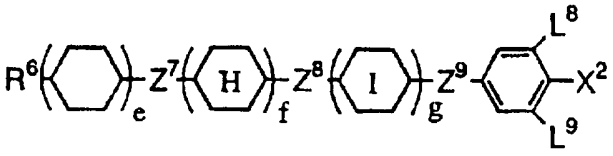
(5)

（式中、R^4はＦ、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数２～１０のアルケニル基を示し、該アルキル基またはアルケニル基中の任意のメチレン基（－CH_2－）が酸素原子（－Ｏ－）によって置換されていてもよいが、２つ以上のメチレン基が連続して酸素原子に置換されることはなく、環Ｅはトランス－１，４－シクロヘキシレン基、１，４－フェニレン基、ピリミジン－２，５－ジイル基または１，３－ジオキサン－２，５－ジイル基を示し、環Ｆはトランス－１，４－シクロヘキシレン基、１，４－フェニレン基またはピリミジン－２，５－ジイル基を示し、環Ｇはトランス－１，４－シクロヘキシレン基または１，４－フェニレン基を示し、Z^6は－（CH_2）$_2$－、－ＣＯＯ－または単結合を示し、L^5およびL^6は相互に独立してＨまたはＦを示し、ｂおよびｃは相互に独立して０または１を示す）、



(6)

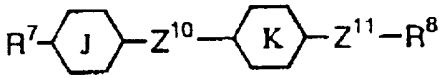
（式中、R^5は炭素数１～１０のアルキル基を示し、L_7はＨまたはＦを示し、ｄは０または１を示す）、



(7)

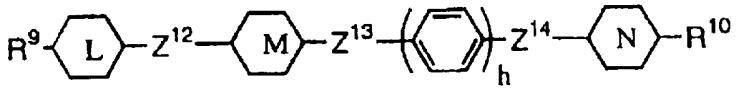
（式中、R^6は炭素数１～１０のアルキル基を示し、環Ｈおよび環Ｉは相互に独

立してトランス－１，４－シクロヘキシレン基または１，４－フェニレン基を示し、Z^7およびZ^8は相互に独立して－ＣＯＯ－または単結合を示し、Z^9は－ＣＯＯ－または－Ｃ≡Ｃ－を示し、L^8およびL^9は相互に独立してＨまたはＦを示し、X^2はＦ、OCF_3、OCF_2H、CF_3、CF_2HまたはCFH_2を示すが、X^2がOCF_3、OCF_2H、CF_3、CF_2HまたはCFH_2を示す場合はL^8およびL^9は共にＨを示し、ｅ、ｆおよびｇは相互に独立して０または１を示す）、



(8)

（式中、R^7およびR^8は相互に独立して炭素数１～１０のアルキル基または炭素数２～１０のアルケニル基を示し、いずれにおいてもそのうちの任意のメチレン基（$-CH_2-$）は酸素原子（－Ｏ－）によって置換されていてもよいが、２つ以上のメチレン基が連続して酸素原子に置換されることはなく、環Ｊはトランス－１，４－シクロヘキシレン基、１，４－フェニレン基またはピリミジン－２，５－ジイル基を示し、環Ｋはトランス－１，４－シクロヘキシレン基または１，４－フェニレン基を示し、Z^{10}は－Ｃ≡Ｃ－、－ＣＯＯ－、$-(CH_2)_2-$、－ＣＨ＝ＣＨ－Ｃ≡Ｃ－または単結合を示し、Z^{11}は－ＣＯＯ－または単結合を示す）、



(9)

（式中、R^9およびR^{10}は相互に独立して炭素数１～１０のアルキル基または炭素数２～１０のアルケニル基を示し、いずれにおいてもそのうちの任意のメチレン基（$-CH_2-$）は酸素原子（－Ｏ－）によって置換されていてもよいが、２つ以上のメチレン基が連続して酸素原子に置換されることはなく、環Ｌはトランス－１，４－シクロヘキシレン基、１，４－フェニレン基またはピリミジン－２，５－ジイル基を示し、環Ｍはトランス－１，４－シクロヘキシレン基、環上の１つ以上の水素原子がＦで置換されていてもよい１，４－フェニレン基またはピリミジン－２，５－ジイル基を示し、環Ｎはトランス－１，４－シクロヘキシレン

基または1，4－フェニレン基を示し、Z^{12}およびZ^{14}は相互に独立して－ＣＯＯ－、－（CH_2）$_2$－または単結合を示し、Z^{13}は－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、－ＣＯＯ－または共有結合を示し、ｈは０または１を示す）からなる群から選ン択される化合物を少なくとも１種類含有する液晶組成物。

１４．第一成分として、請求の範囲第１～１０項のいずれか１項に記載の液晶性化合物を少なくとも１種類含有し、第二成分の一部分として、一般式（２）、（３）および（４）からなる群から選択される化合物を少なくとも１種類含有し、第二成分の他の部分として、一般式（５）、（６）、（７）、（８）および（９）からなる群から選択される化合物を少なくとも１種類含有する液晶組成物。

１５．請求の範囲第１１項から第１４項のいずれか１項に記載の液晶組成物を用いて構成した液晶表示素子。

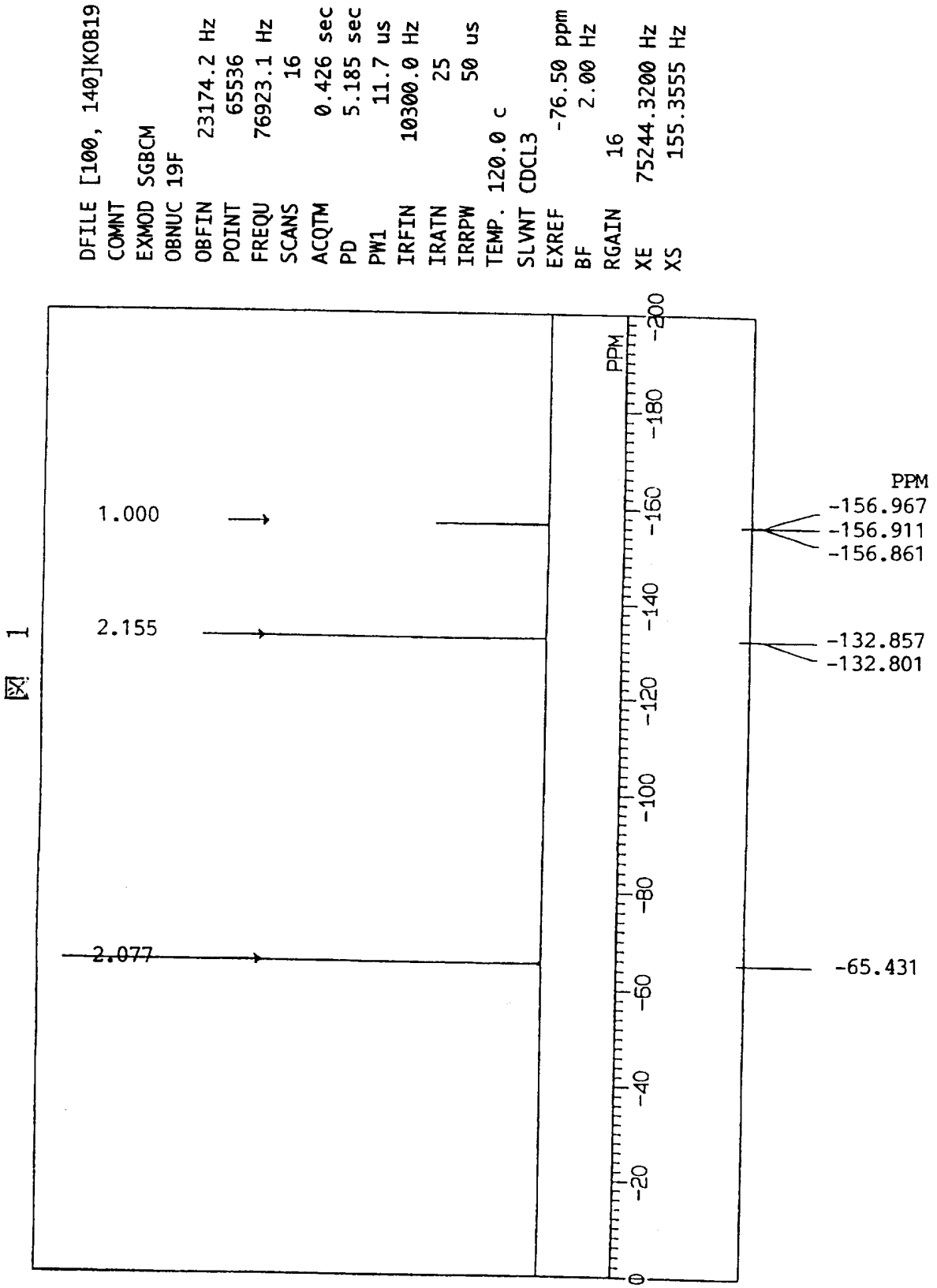

DFILE [100, 140]KOB19
COMNT
EXMOD SGBCM
OBNUC 19F
OBFIN 23174.2 Hz
POINT 65536
FREQU 76923.1 Hz
SCANS 16
ACQTM 0.426 sec
PD 5.185 sec
PW1 11.7 us
IRFIN 10300.0 Hz
IRATN 25
IRRPW 50 us
TEMP. 120.0 c
SLVNT CDCL3
EXREF -76.50 ppm
BF 2.00 Hz
RGAIN 16
XE 75244.3200 Hz
XS 155.3555 Hz
1.000
2.155
2.077
PPM
-156.967
-156.911
-156.861
-132.857
-132.801
-65.431
PPM
-200
-180
-160
-140
-120
-100
-80
-60
-40
-20
0

図 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/01214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C07C43/225, 255/54, C09K19/20, 30, 42, G02F1/13

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl^6 C07C43/225, 255/54, C09K19/20, 30, 42, G02F1/13

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

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

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, 19531165, A1 (Merck Patent GmbH.), March 7, 1996 (07. 03. 96) & US, 5589102, A	1 - 15
A	JP, 5-112778, A (Asahi Glass Co., Ltd., Seimi Chemical Co., Ltd.), May 7, 1993 (07. 05. 93)(Family: none)	1 - 15
A	JP, 2-289529, A (Merck Patent GmbH.), November 29, 1990 (29. 11. 90) & DE, 4006921, A1 & GB, 2229438, A & US, 5045229, A	1 - 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
June 17, 1997 (17. 06. 97)	July 1, 1997 (01. 07. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０１２１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl' Ｃ０７Ｃ４３／２２５，２５５／５４，Ｃ０９Ｋ１９／２０，３０，４２，Ｇ０２Ｆ１／１３

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl' Ｃ０７Ｃ４３／２２５，２５５／５４，Ｃ０９Ｋ１９／２０，３０，４２，Ｇ０２Ｆ１／１３

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

ＣＡＳ　ＯＮＬＩＮＥ

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＤＥ，１９５３１１６５，Ａ１（Ｍｅｒｃｋ　Ｐａｔｅｎｔ　ＧｍｂＨ）７．３月．１９９６（０７．０３．９６）＆ＵＳ，５５８９１０２，Ａ	１－１５
Ａ	ＪＰ，５－１１２７７８，Ａ（旭硝子株式会社、セイミケミカル株式会社）７．５月．１９９３（０７．０５．９３）（ファミリーなし）	１－１５
Ａ	ＪＰ，２－２８９５２９，Ａ（メルク・パテント・ゲゼルシヤフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング）２９．１１月．１９９０（２９．１１．９０）＆ＤＥ，４００６９２１，Ａ１＆ＧＢ，２２２９４３８，Ａ＆ＵＳ，５０４５２２９，Ａ	１－１５

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１７．０６．９７	01.07.97

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｈ	９３５７
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	藤森知郎		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４４		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）