

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年12月13日(13.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/225520 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 307/77 (2006.01) **G02F 1/13** (2006.01)
C07D 311/58 (2006.01) **C07B 61/00** (2006.01)
C07D 493/04 (2006.01) **C09K 19/34** (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/019964

(22) 国際出願日: 2018年5月24日(24.05.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-111615 2017年6月6日(06.06.2017) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 櫻井 宗矩 (SAKURAI Munenori);
〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID CRYSTAL COMPOUND, AND COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: 液晶化合物及びその組成物

(57) Abstract: Provided are: a compound represented by general formula (i); and a composition and a liquid crystal display element which use said compound. The compound represented by general formula (i) is obtained by reacting a compound represented by general formula (i-r2) with a compound represented by general formula (i-r1) in the presence of a transition metal catalyst and a base to obtain a compound represented by general formula (i-r3), and subsequently inducing an intramolecular reaction by using the base to deprotonate $-Y^{i3}-H$ in the compound represented by general formula (i-r3) to generate an anion. According to the present invention, a compound which exhibits a high T_{ni} , and a large $\Delta\epsilon$, and a composition and a liquid crystal display element which use said compound can be provided. Furthermore, a method for producing the compound and a production intermediate of the compound can also be provided.

(57) 要約: 一般式(i)で表される化合物、及びこれを用いた組成物または液晶表示素子を提供する。一般式(i)で表される化合物は、一般式(i-r1)で表される化合物と、一般式(i-r2)で表される化合物を遷移金属触媒及び塩基存在下反応させることにより、一般式(i-r3)で表される化合物を得た後、一般式(i-r3)で表される化合物の $-Y^{i3}-H$ を塩基により脱プロトン化しアニオンを生成することで分子内反応させることにより得られる。本発明により、高い T_{ni} を示し、また、大きな $\Delta\epsilon$ を有する化合物、及びこれを用いた組成物または液晶表示素子を提供でき、併せて当該化合物の製造方法、及び当該化合物の製造中間体を提供できる。

WO 2018/225520 A1

明 細 書

発明の名称：液晶化合物及びその組成物

技術分野

[0001] 本発明は有機電子材料や医薬、特に液晶表示素子用材料として有用な縮合環を有する化合物及びこれらを用いた液晶組成物に関する。

背景技術

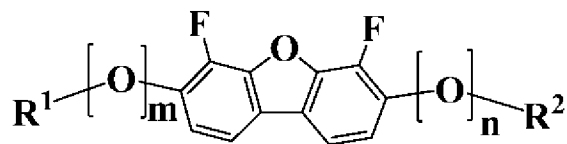
[0002] 液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワードプロセッサ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ、時計、広告表示板等に用いられている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN（ツイステッド・ネマチック）型、STN（スーパー・ツイステッド・ネマチック）型、TFT（薄膜トランジスタ）を用いた垂直配向型やIPS（イン・プレーン・スイッチング）型等の駆動方式がある。これらの液晶表示素子に用いられる液晶組成物は水分、空気、熱、光などの外的要因に対して安定であること、また、室温を中心としてできるだけ広い温度範囲で液晶相（ネマチック相、スメクチック相及びブルー相等）を示し、低粘性であり、かつ駆動電圧が低いことが求められる。更に液晶組成物は個々の表示素子にあわせて誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）及び屈折率異方性（ Δn ）等を最適な値とするために、数種類から数十種類の化合物を選択し、構成されている。

[0003] 液晶組成物を表示素子等として使用する際には、広い温度範囲において安定なネマチック相を示すことが求められる。広い温度範囲にてネマチック相を維持するためには、液晶組成物を構成する個々の成分が他の成分との高い混和性を持つこと、及び高い透明点（ T_{ni} ）を持つ事が求められる。また、液晶組成物を表示素子等として使用する際には、可能な限り回転粘性係数（ γ_1 ）が低いことが求められる。 γ_1 の低い液晶組成物を得るためには様々な方法があるが、その一つとして大きな $|\Delta\epsilon|$ （外挿値）を有する化合物を用いる事が知られている。この理由について以下に説明する。液晶組成物

の γ_1 を低下させるためには、 $|\Delta\epsilon|$ （外挿値）がほぼ0であり低い γ_1 （外挿値）を示す非極性化合物の使用量を可能な限り増やすことが有効である。一般的に必要とされる組成物の $\Delta\epsilon$ は液晶パネルごとに決まっており、 $\Delta\epsilon$ を付与するために γ_1 （外挿値）の大きな極性化合物を添加している。したがって、大きな $|\Delta\epsilon|$ （外挿値）を示す化合物に置き換える事で、非極性化合物の使用量を増やすことが出来るため、結果として液晶組成物の γ_1 低下を達成することが出来る。

[0004] このように、高い T_{ni} を示し、また、大きな $|\Delta\epsilon|$ （外挿値）を示す化合物の開発が求められている。これまで、ジベンゾフラン構造を有する下記のような化合物が報告されているが、 T_{ni} が十分に大きくないという課題があった（特許文献1及び特許文献2）。

[0005] [化1]



[0006] （式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して炭素原子数1から15のアルキル基、炭素原子数2から15のアルケニル基、炭素原子数2から15のアルキニル基を表し、 m 及び n は各々独立して0又は1を表す。）

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：独国特許出願公開第102015002298号明細書

特許文献2：独国特許出願公開第102015003411号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

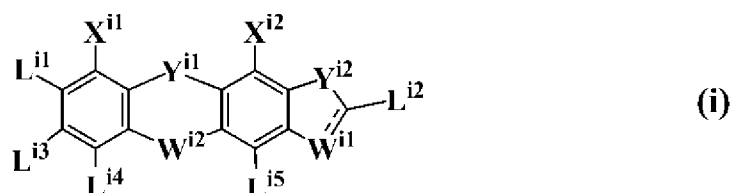
[0008] 本発明が解決しようとする課題は、高い T_{ni} を示し、また、大きな $\Delta\epsilon$ を有する化合物を提供し、併せて当該化合物を構成部材とする液晶組成物及び液晶表示素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するため、本願発明者らは種々の化合物の検討を行った結果、下記縮合環を有する化合物が効果的に課題を解決できることを見出し、本願発明の完成に至った。

[0010] 本願発明は、一般式 (i)

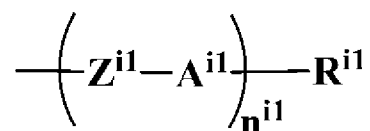
[0011] [化2]



[0012] (式中、 X^{i1} 及び X^{i2} はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基を表し、 Y^{i1} 及び Y^{i2} はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SOO-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CX^{i3}X^{i4}-$ を表し、ただし、 Y^{i1} 及び Y^{i2} のいずれか一つ以上は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SOO-$ を表し、 X^{i3} 、 X^{i4} はそれぞれ独立して X^{i1} と同じ意味を表し、破線は結合が存在しなくても良く、存在しても良いことを表し、 W^{i1} は破線が存在しない場合、 $-CL^{i6}L^{i7}-CL^{i8}L^{i9}-$ 、 $-CL^{i6}L^{i7}-O-$ 、 $-O-CL^{i8}L^{i9}-$ 、 $-CL^{i6}L^{i7}-S-$ 、 $-S-CL^{i8}L^{i9}-$ 、又は $-CL^{i6}=CL^{i8}-$ を表し、破線が存在する場合、 $-CL^{i6}L^{i7}-CL^{i8}=$ 、 $-O-CL^{i8}=$ 、 $-S-CL^{i8}=$ を表し、 W^{i2} は単結合又は $-CL^{i10}L^{i11}-$ を表し、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 、 L^{i5} 、 L^{i6} 、 L^{i7} 、 L^{i8} 、 L^{i9} 、 L^{i10} 及び L^{i11} はそれぞれ独立して水素原子、臭素原子、よう素原子、水酸基、炭素原子数1から15のアルキル基、炭素原子数2から15のアルケニル基又は

[0013]

[化3]



[0014] (式中、 R^{i1} は水素原子、臭素原子、よう素原子、水酸基、炭素原子数1から15のアルキル基又は炭素原子数2から15のアルケニル基を表し、

A^{i1} は

(a) 1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の $-\text{CH}_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ に置き換えられても良い。)

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個の $-\text{CH}=\text{}$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ に置き換えられても良く、この基中に存在する1つの水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

(c) 1,4-シクロヘキセニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基(これらの基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良く、また、ナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基中に存在する1個の $-\text{CH}=\text{}$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ に置き換えられても良い。)

からなる群より選ばれる基を表し、

Z^{i1} は、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は単結合を表し、

n^{i1} は1又は2を表すが、 n^{i1} が2を表し A^{i1} 及び Z^{i1} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

で表される基を表し、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 、 L^{i5} 、 L^{i6} 、 L^{i7} 、 L^{i8} 、 L^{i9} 、 L^{i10} 及び L^{i11} 中に存在する1個の $-\text{CH}_2-$ 又は隣接していない

2個以上の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{CO}-$ により置き換えられても良く、また、アルキル基又はアルケニル基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。）

で表される基を表す。）

で表される化合物を提供し、併せて当該化合物を含有する液晶組成物及び当該液晶組成物を用いた液晶表示素子、並びに当該化合物の製造方法及びその中間体を提供する。

発明の効果

- [0015] 本発明により提供される、一般式 (i) で表される化合物は、高い透明点 (T_{ni}) を有する。従って、一般式 (i) で表される化合物を液晶組成物の成分として用いる事により、広い温度範囲において安定なネマチック相を示すことができる。また、本発明により提供される、一般式 (i) で表される化合物は、大きな $|\Delta\epsilon|$ を示しさらに化学的に高い安定性を併せ持つ。従って、一般式 (i) で表される化合物を液晶組成物の成分として用いる事により、低い γ_1 を示す液晶組成物を得ることができる。このため、高速応答が求められる液晶表示素子用の液晶組成物の構成成分として非常に有用である。

発明を実施するための形態

- [0016] X^{i1} 及び X^{i2} はそれぞれ独立して、フッ素原子を表すことが好ましく、より負に大きな $\Delta\epsilon$ を示すには X^{i1} 及び X^{i2} が共にフッ素原子を表すことがより好ましい。
- [0017] Y^{i1} 及び Y^{i2} はそれぞれ独立して、酸素原子または硫黄原子を表すことが好ましく、より負に大きな $\Delta\epsilon$ を示すには Y^{i1} 及び Y^{i2} が共に酸素原子または硫黄原子を表すことがより好ましい。負に大きな $\Delta\epsilon$ を示しつつ液晶表示素子とした際の長期信頼性を向上させるには共に酸素原子であることが好ましい。 γ_1 を重視する場合には Y^{i1} 及び Y^{i2} のいずれかが $-\text{CH}_2-$ であることが好ましく、 Y^{i2} が $-\text{CH}_2-$ であることがより好ましい。より大きな Δn を示すには共に硫黄原子であることが好ましい。

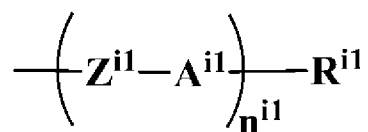
[0018] W^{i1} は $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH=$ 、 $-OCH=$ であることが好ましく、 T_{ni} 及び γ_1 を重視する場合には $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH=$ であることがより好ましく、他の液晶成分との混和性を上昇させるためには $-CH_2CH_2-$ であることがより好ましく、大きな Δn を示すには $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-CH=$ であることがより好ましい。

[0019] W^{i2} は単結合又は $-CH_2CH_2-$ を表すことが好ましい。

[0020] L^{i1} 及び L^{i2} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1から15のアルキル基、炭素原子数2から15のアルケニル基を表すことが好ましく、 γ_1 を低下させる為には、炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原子数2～8のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数2～5のアルケニル基であることが特に好ましい。また、直鎖状であることが好ましい。 $|\Delta\epsilon|$ を大きくさせるためには、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基であることが好ましく、炭素原子数1～5のアルコキシ基又は炭素原子数2～5のアルケニルオキシ基であることが特に好ましい。他の液晶成分との混和性を上昇させるためには、 L^{i1} 及び L^{i2} が異なることが好ましく、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基は L^{i1} 及び L^{i2} のいずれか一方であることが好ましく、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基は L^{i1} であることが特に好ましい。 L^{i1} 及び L^{i2} 中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されていても良いが、フッ素原子に置換されていないことが好ましい。

[0021] また、 L^{i1} 及び L^{i2} は

[0022] [化4]



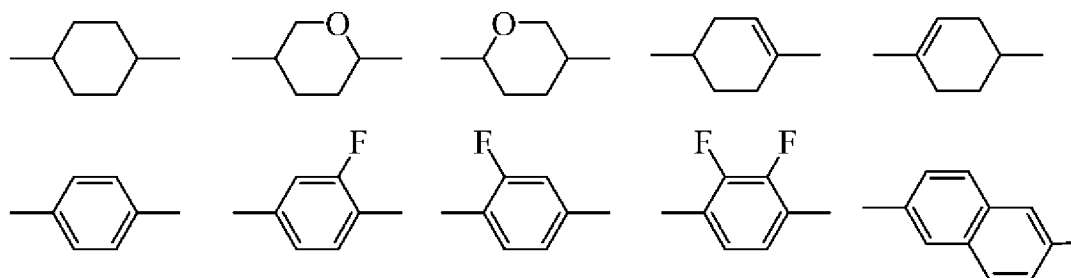
[0023] を表すことが好ましい。

[0024] R^{i1} は γ_1 を低下させる為には、炭素原子数1～8のアルキル基又は炭素原

子数 2～8 のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～5 のアルケニル基であることが特に好ましい。また、直鎖状であることが好ましい。 $|\Delta\epsilon|$ を大きくさせるためには、炭素原子数 1～8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2～8 のアルケニルオキシ基であることが好ましく、炭素原子数 1～5 のアルコキシ基又は炭素原子数 2～5 のアルケニルオキシ基であることが特に好ましい。 R^{i1} が複数存在する場合、他の液晶成分との混和性を上昇させるためには、 R^{i1} が互いに異なることが好ましく、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基は複数存在する R^{i1} のうちいずれか一つであることが好ましく、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基は L^{i1} 中の R^{i1} であることが特に好ましい。 R^{i1} 中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されていても良いが、フッ素原子に置換されていないことが好ましい。

[0025] A^{i1} は

[0026] [化5]



[0027] から選ばれる基を表すことが好ましい。具体的には、 A^{i1} は γ_1 を低下させる為にはトランス-1,4-シクロヘキシレン基、無置換の 1,4-フェニレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基又は 3-フルオロ-1,4-フェニレン基であることが好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが特に好ましい。他の液晶成分との混和性を向上させる為には、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、2-フルオロ-1,4-フェニレン基又は 3-フルオロ-1,4-フェニレン基であることが好ましい。 T_{ni} を上昇させる為には、無置換の 1,4-フェニレン基、無置換の 1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニレン基又は無置換のナフタレン

−2, 6−ジイル基であることが好ましい。負に大きな $\Delta\epsilon$ を示すためには、2−フルオロ−1, 4−フェニレン基、3−フルオロ−1, 4−フェニレン基又は2, 3−ジフルオロ−1, 4−フェニレン基であることが好ましい。負に大きな $\Delta\epsilon$ を示しながら、他の液晶成分との混和性を両立させるためには、Aⁱ¹中に存在するフッ素原子の数の合計は、1〜4であることが好ましく、1〜3であることが特に好ましい。

[0028] Zⁱ¹は、 γ_1 を低下させる為には単結合、−CH₂CH₂−、−CH₂O−又は−OCH₂−であることが好ましく、単結合又は−CH₂CH₂−であることが更に好ましい。T_{ni}を上昇させるためには、単結合、−COO−、−OCO−、−CH=CH−又は−C≡C−であることが好ましく、単結合、−CH=CH−又は−C≡C−であることが更に好ましい。他の液晶成分との混和性を向上させる為には、単結合、−CH₂CH₂−、−CH₂O−又は−OCH₂−であることが好ましい。液晶表示素子とした際の長期信頼性を向上させるには単結合であることが好ましい。

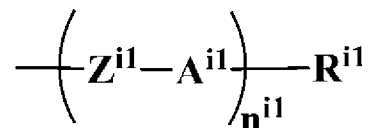
[0029] nⁱ¹が2を表す場合、複数存在するZⁱ¹のいずれか一つ以上が単結合を表すことが好ましい。nⁱ¹は γ_1 を重視する場合には1であることが好ましい。T_{ni}を重視する場合には2であることが好ましい。

[0030] Lⁱ³は水素原子、炭素原子数1から15のアルキル基、炭素原子数1から15のアルコキシ基、炭素原子数2から15のアルケニル基、炭素原子数2から15のアルケニルオキシ基を表すことが好ましく、 γ_1 を低下させる為には、炭素原子数1〜8のアルキル基又は炭素原子数2〜8のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数1〜5のアルキル基又は炭素原子数2〜5のアルケニル基であることが特に好ましい。また、直鎖状であることが好ましい。

[0031] また、Lⁱ¹が水素原子、炭素原子数1から15のアルキル基、炭素原子数1から15のアルコキシ基、炭素原子数2から15のアルケニル基、炭素原子数2から15のアルケニルオキシ基を表す場合、Lⁱ³は

[0032]

[化6]



[0033] を表すことが好ましい。

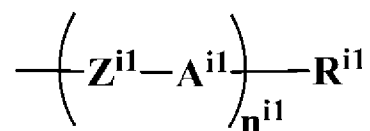
[0034] L^{i4} 及び L^{i5} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 から 15 のアルキル基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニル基を表すことが好ましく、水素原子を表すことがより好ましい。

[0035] L^{i6} 及び L^{i7} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 から 15 のアルキル基、炭素原子数 1 から 15 のアルコキシ基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニル基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニルオキシ基を表すことが好ましく、 γ_1 を低下させる為には、炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 8 のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 5 のアルケニル基であることが特に好ましい。また、直鎖状であることが好ましい。

[0036] L^{i8} 又は L^{i9} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 から 15 のアルキル基、炭素原子数 1 から 15 のアルコキシ基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニル基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニルオキシ基を表すことが好ましく、 γ_1 を低下させる為には、炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 8 のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 5 のアルケニル基であることが特に好ましい。また、直鎖状であることが好ましい。

[0037] また、 L^{i2} が水素原子、炭素原子数 1 から 15 のアルキル基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニル基を表す場合、 L^{i8} 又は L^{i9} のいずれか一方が、

[0038] [化7]

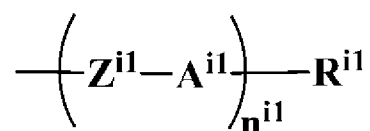


[0039] を表すことが好ましい。

[0040] L^{i10} 及び L^{i11} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 から 15 のアルキル基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニル基を表すことが好ましく、水素原子を表すことがより好ましい。

[0041] 一般式 (i) で表される化合物において

[0042] [化8]

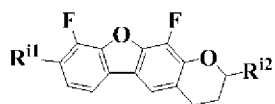


[0043] で表される基が存在する場合、他の液晶成分との混和性を高くする為に、当該基の数は 2 つ以下であることが好ましい。一般式 (i) 中に当該基の数が 2 つ存在する場合、 L^{i1} 及び L^{i2} 、 L^{i1} 及び L^{i8} 、 L^{i3} 及び L^{i2} 、又は L^{i3} 及び L^{i8} の位置に存在することが好ましい。一般式 (i) 中に当該基の数が 2 つ存在する場合、 L^{i1} 及び L^{i2} の位置に存在することが好ましい。なお、一般式 (i) で表される化合物において、ヘテロ原子同士が直接結合する構造となることはない。

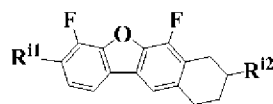
一般式 (i) の中では以下の一般式 (i-1) ~ 一般式 (i-1000) で表される各化合物が好ましい。その中で特に好ましい化合物は、(i-1)、(i-2)、(i-3)、(i-4)、(i-5)、(i-6)、(i-7)、(i-8)、(i-9)、(i-10)、(i-11)、(i-12)、(i-895)、(i-896)、(i-897)、(i-898)、(i-899)、(i-900) である。

[0044]

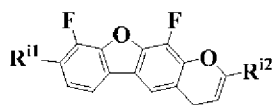
[化9]



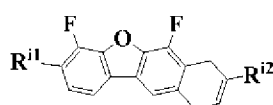
(i-1)



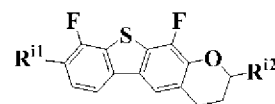
(i-2)



(i-3)



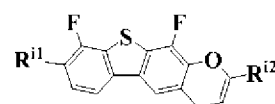
(i-4)



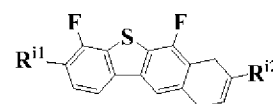
(i-5)



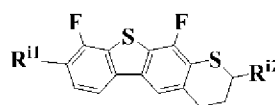
(i-6)



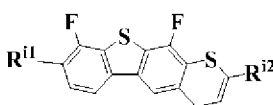
(i-7)



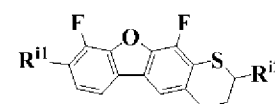
(i-8)



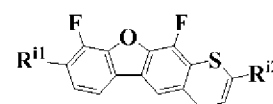
(i-9)



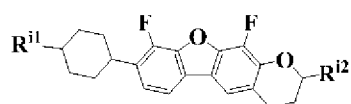
(i-10)



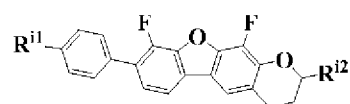
(i-11)



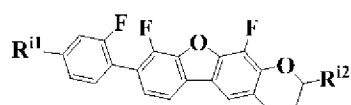
(i-12)



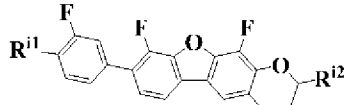
(i-13)



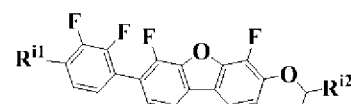
(i-14)



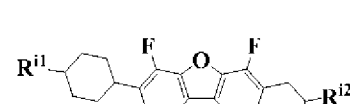
(i-15)



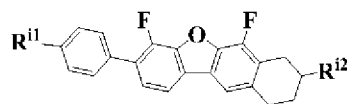
(i-16)



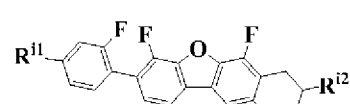
(i-17)



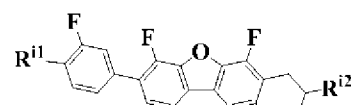
(i-18)



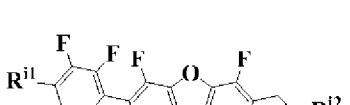
(i-19)



(i-20)



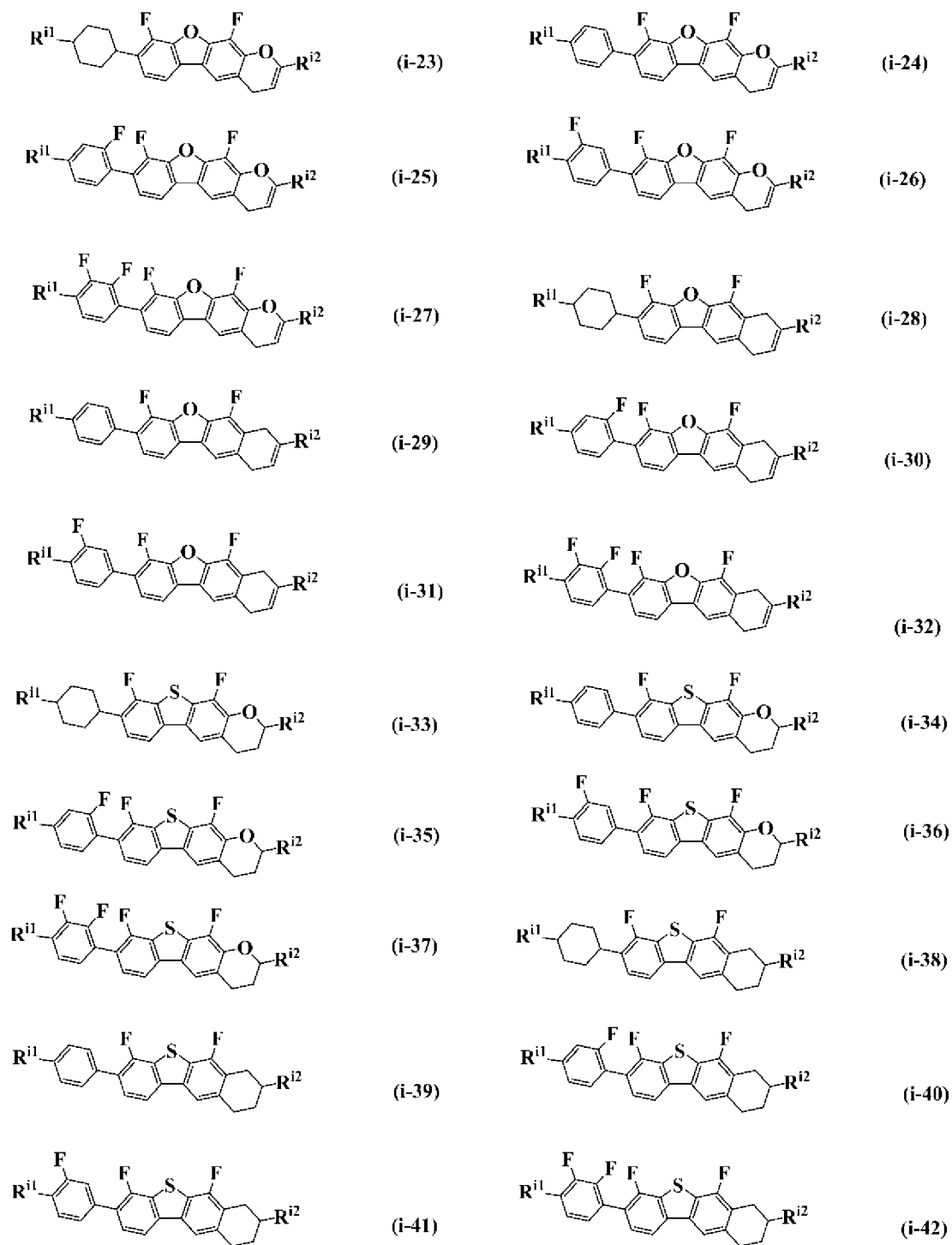
(i-21)



(i-22)

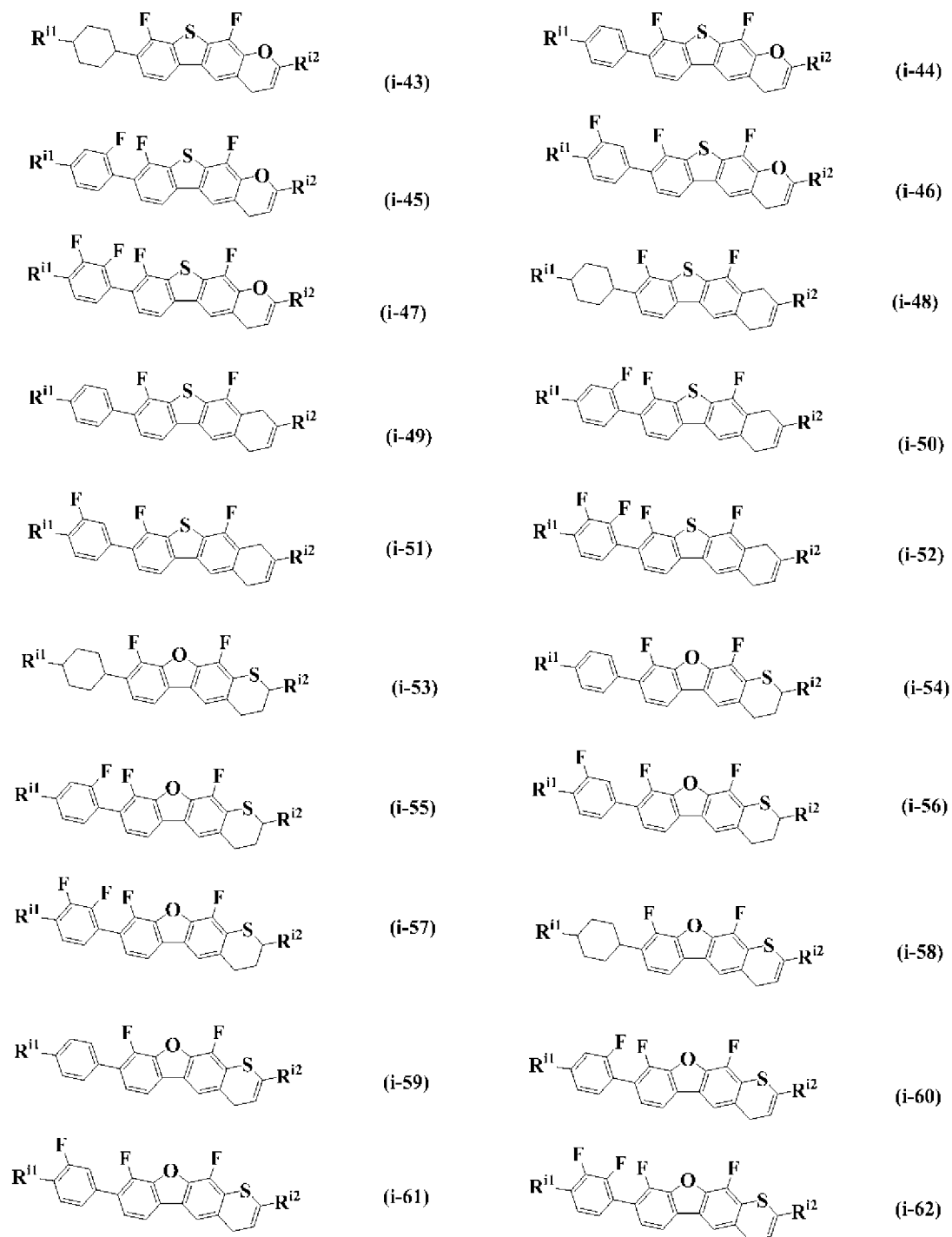
[0045] (式中、Rⁱ¹及びRⁱ²は、一般式(i)におけるRⁱ¹と同じ意味を表す。)

[0046] [化10]

[0047] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

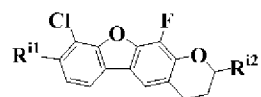
[0048]

[化11]

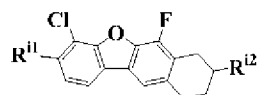
[0049] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0050]

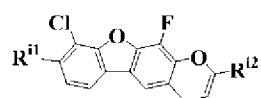
[化12]



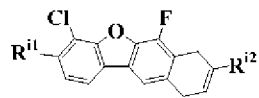
(i-63)



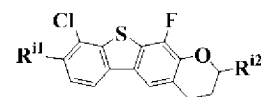
(i-64)



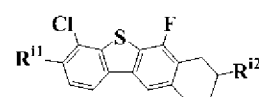
(i-65)



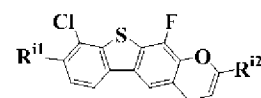
(i-66)



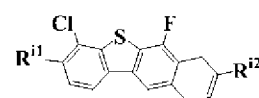
(i-67)



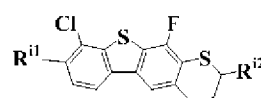
(i-68)



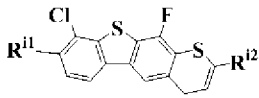
(i-69)



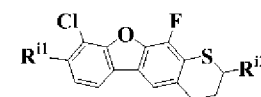
(i-70)



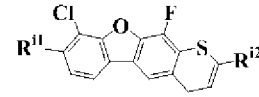
(i-71)



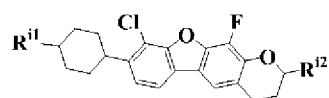
(i-72)



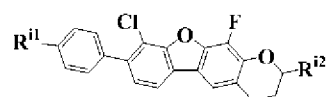
(i-73)



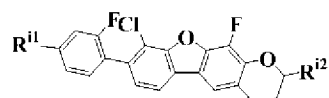
(i-74)



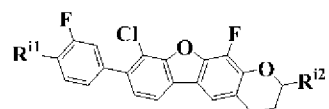
(i-75)



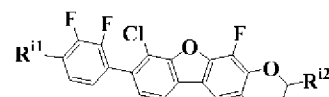
(i-76)



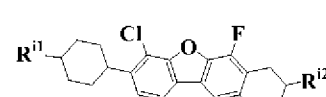
(i-77)



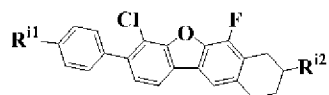
(i-78)



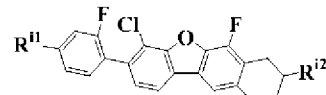
(i-79)



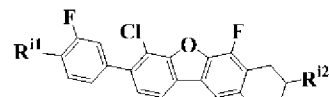
(i-80)



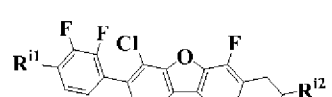
(i-81)



(i-82)



(i-83)

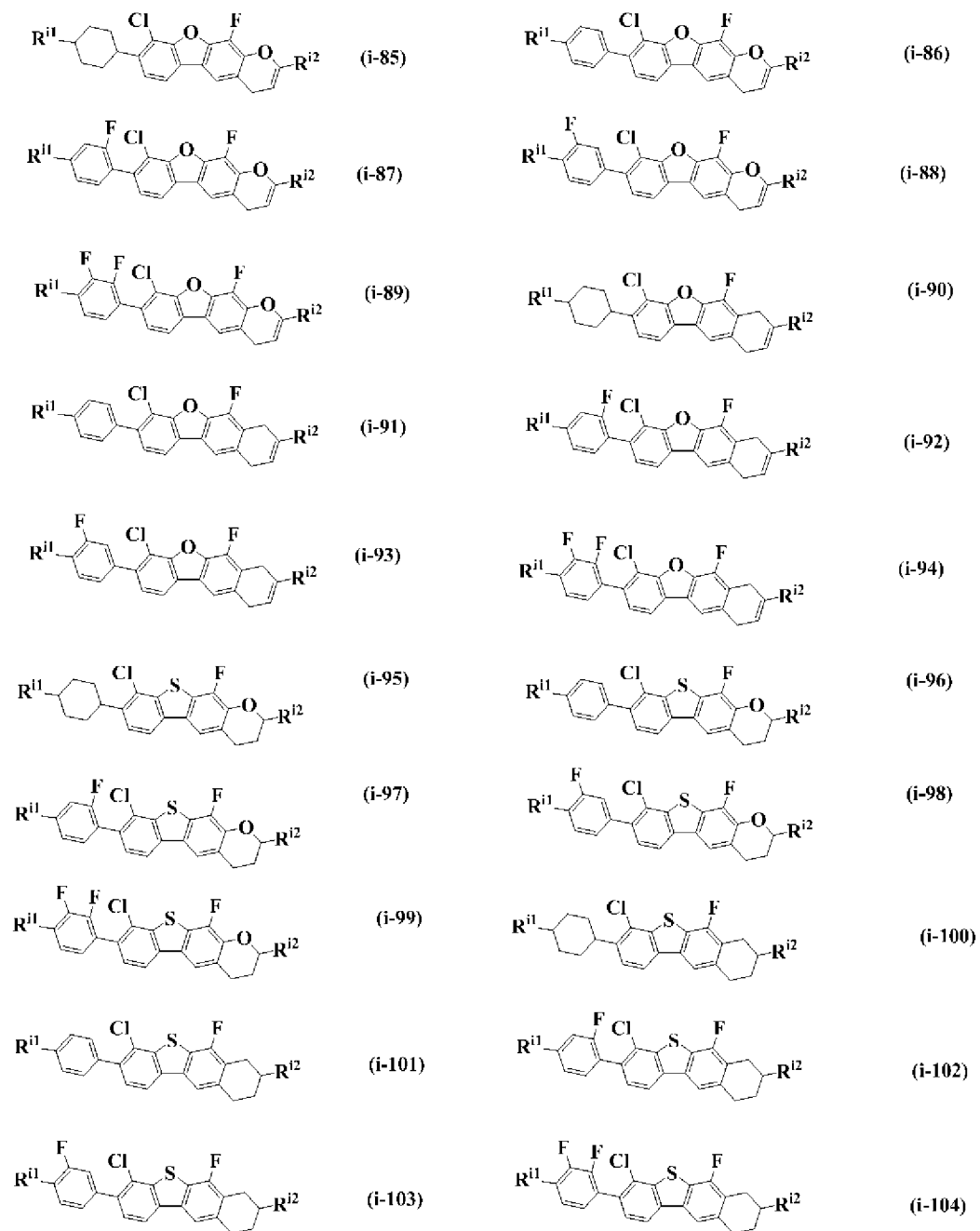


(i-84)

[0051] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0052]

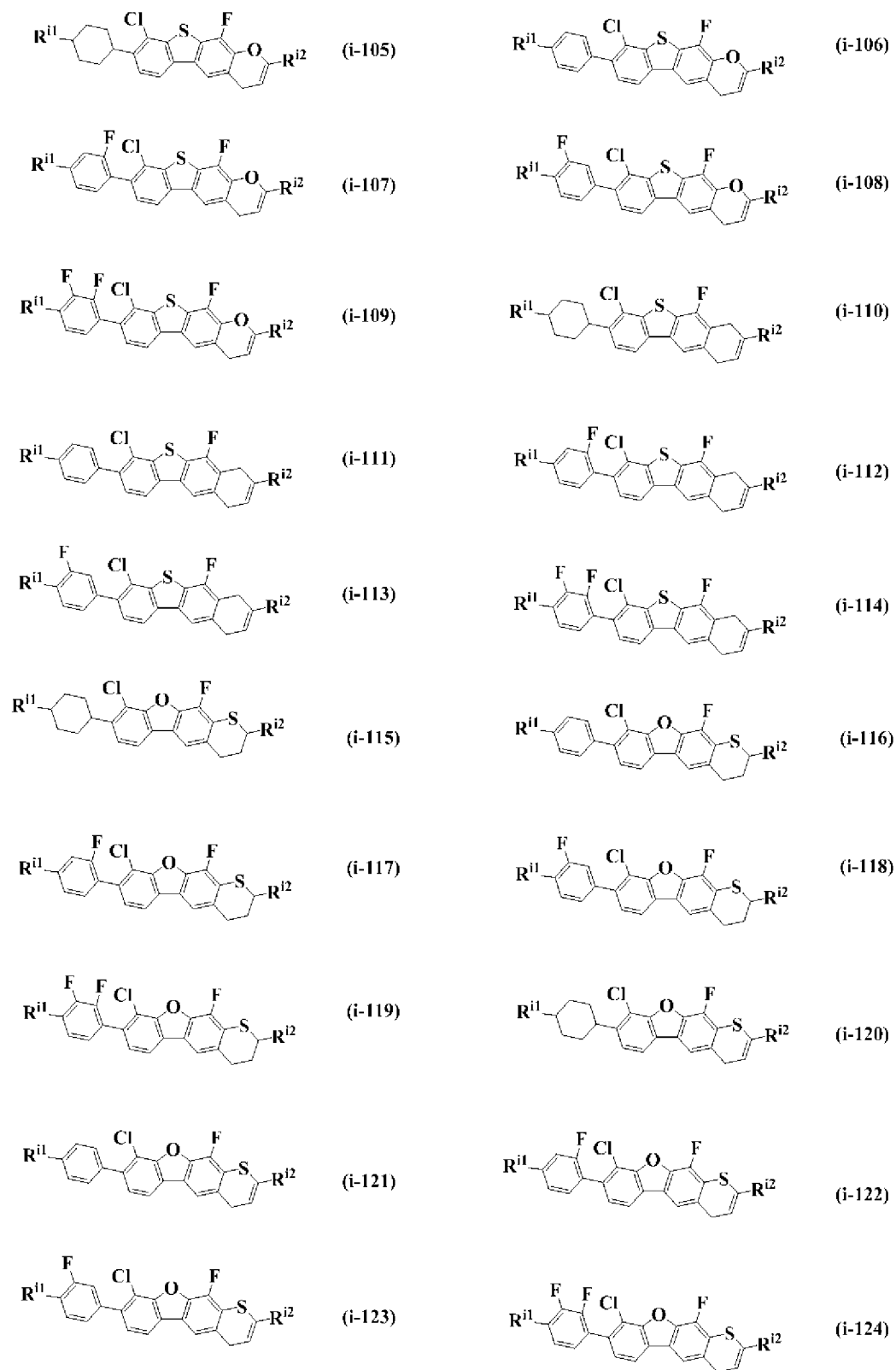
[化13]



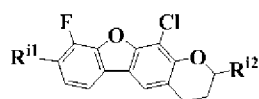
[0053] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0054]

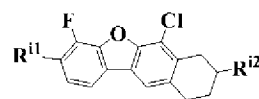
[化14]

[0055] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

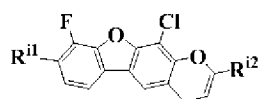
[0056] [化15]



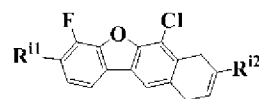
(i-125)



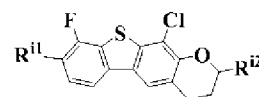
(i-126)



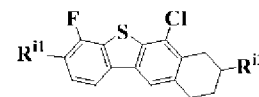
(i-127)



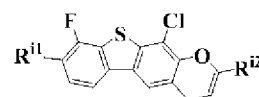
(i-128)



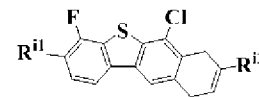
(i-129)



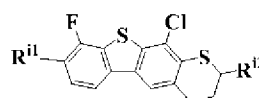
(i-130)



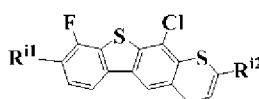
(i-131)



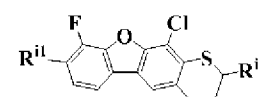
(i-132)



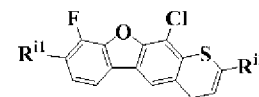
(i-133)



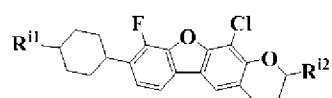
(i-134)



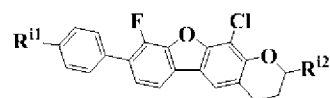
(i-135)



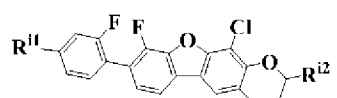
(i-136)



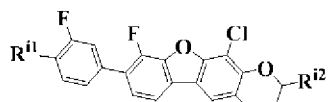
(i-137)



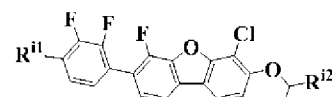
(i-138)



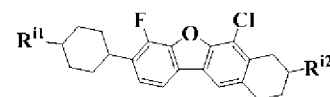
(i-139)



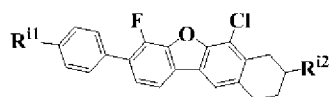
(i-140)



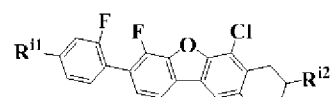
(i-141)



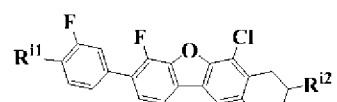
(i-142)



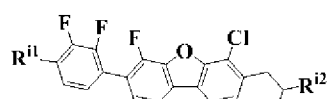
(i-143)



(i-144)



(i-145)

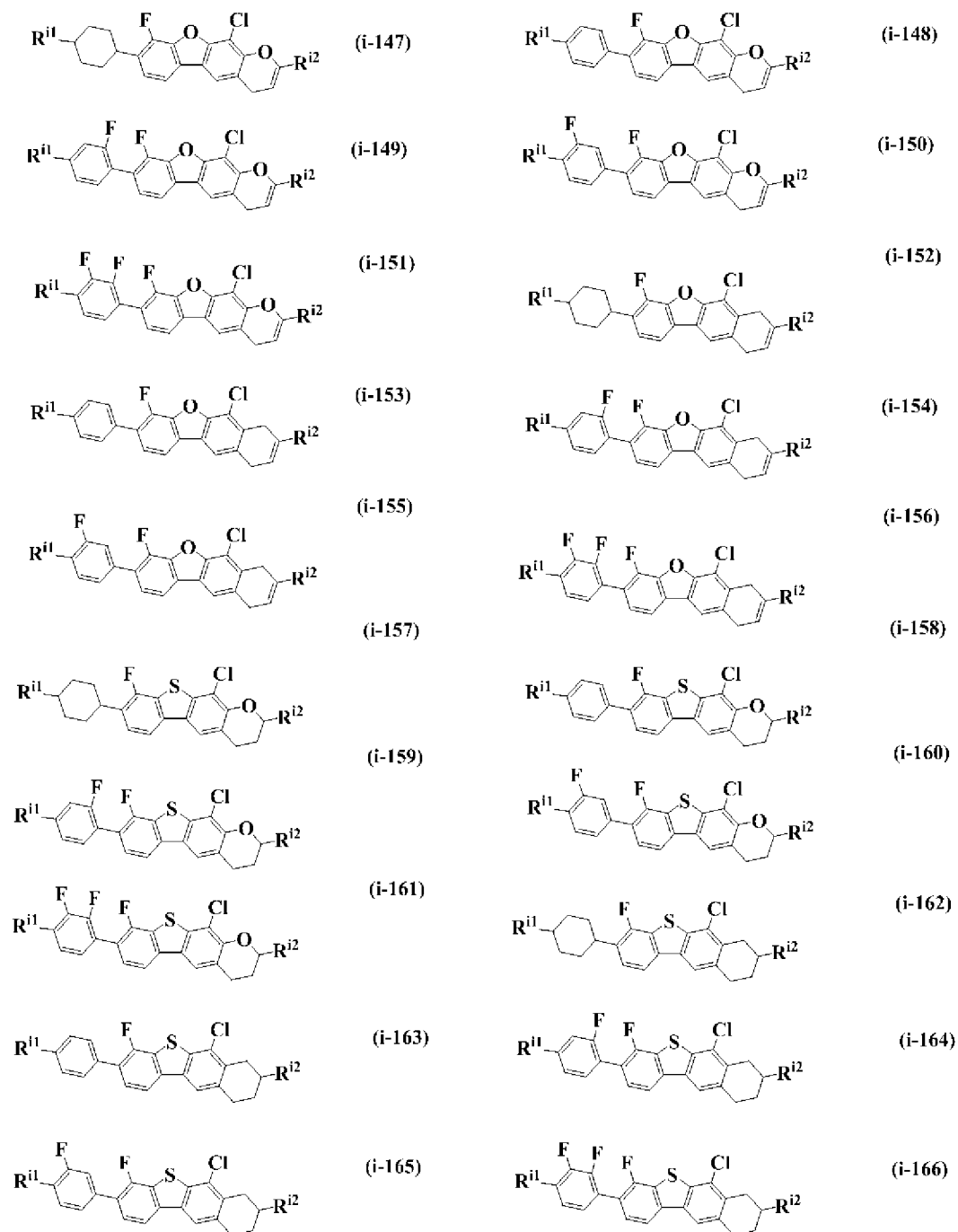


(i-146)

[0057] (式中、Rⁱ¹及びRⁱ²は、一般式(i)におけるRⁱ¹と同じ意味を表す。)

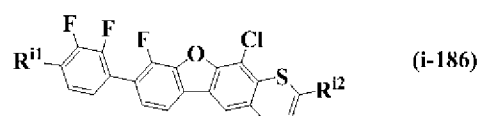
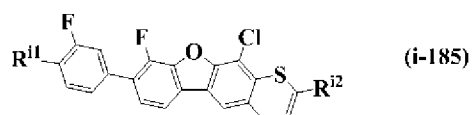
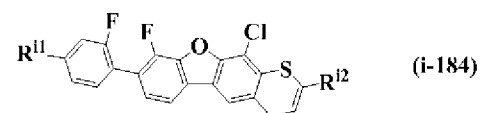
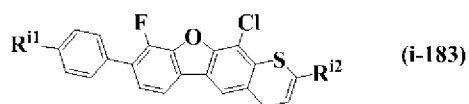
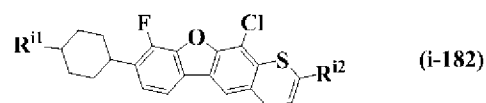
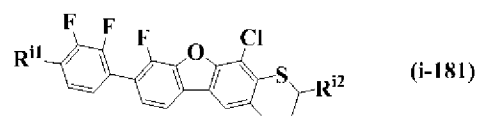
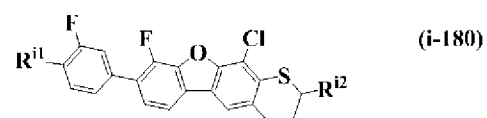
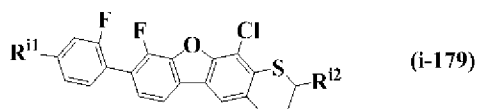
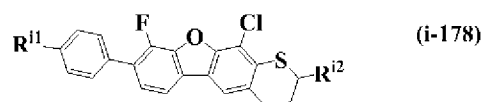
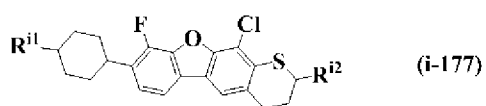
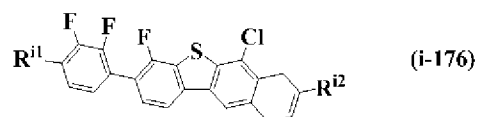
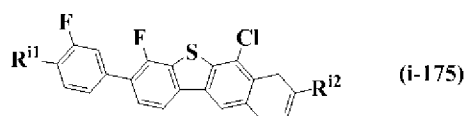
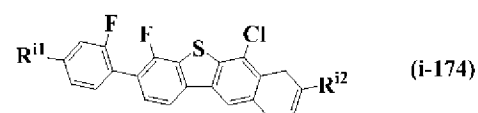
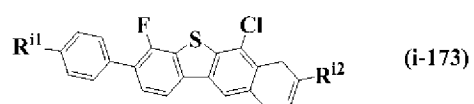
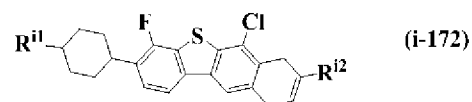
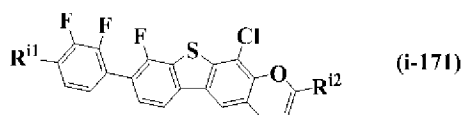
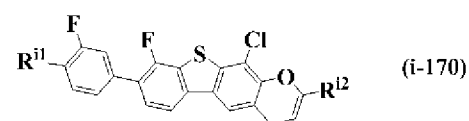
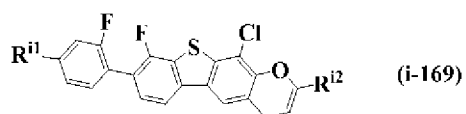
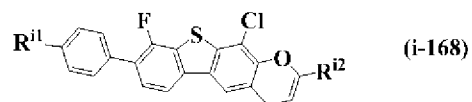
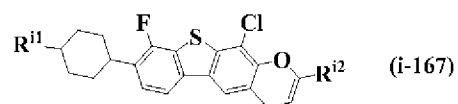
[0058]

[化16]

[0059] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0060]

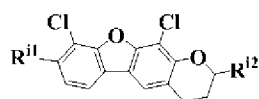
[化17]



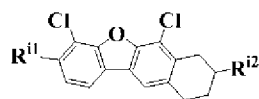
[0061] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0062]

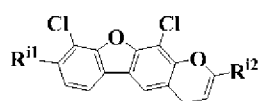
[化18]



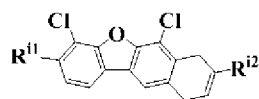
(i-187)



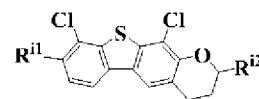
(i-188)



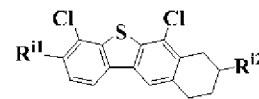
(i-189)



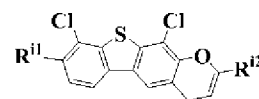
(i-190)



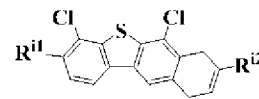
(i-191)



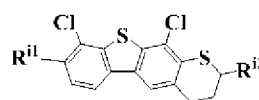
(i-192)



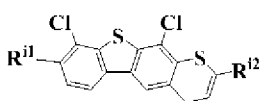
(i-193)



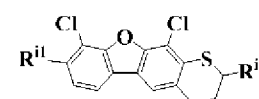
(i-194)



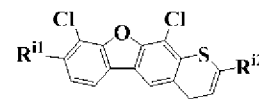
(i-195)



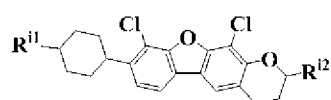
(i-196)



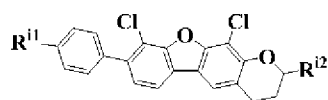
(i-197)



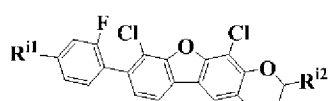
(i-198)



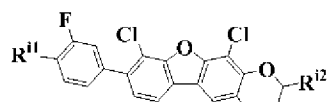
(i-199)



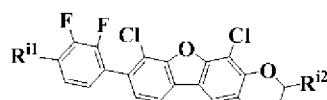
(i-200)



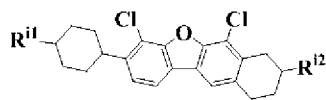
(i-201)



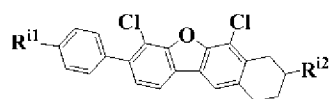
(i-202)



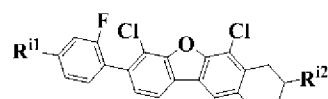
(i-203)



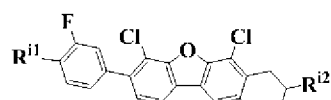
(i-204)



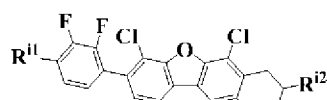
(i-205)



(i-206)



(i-207)

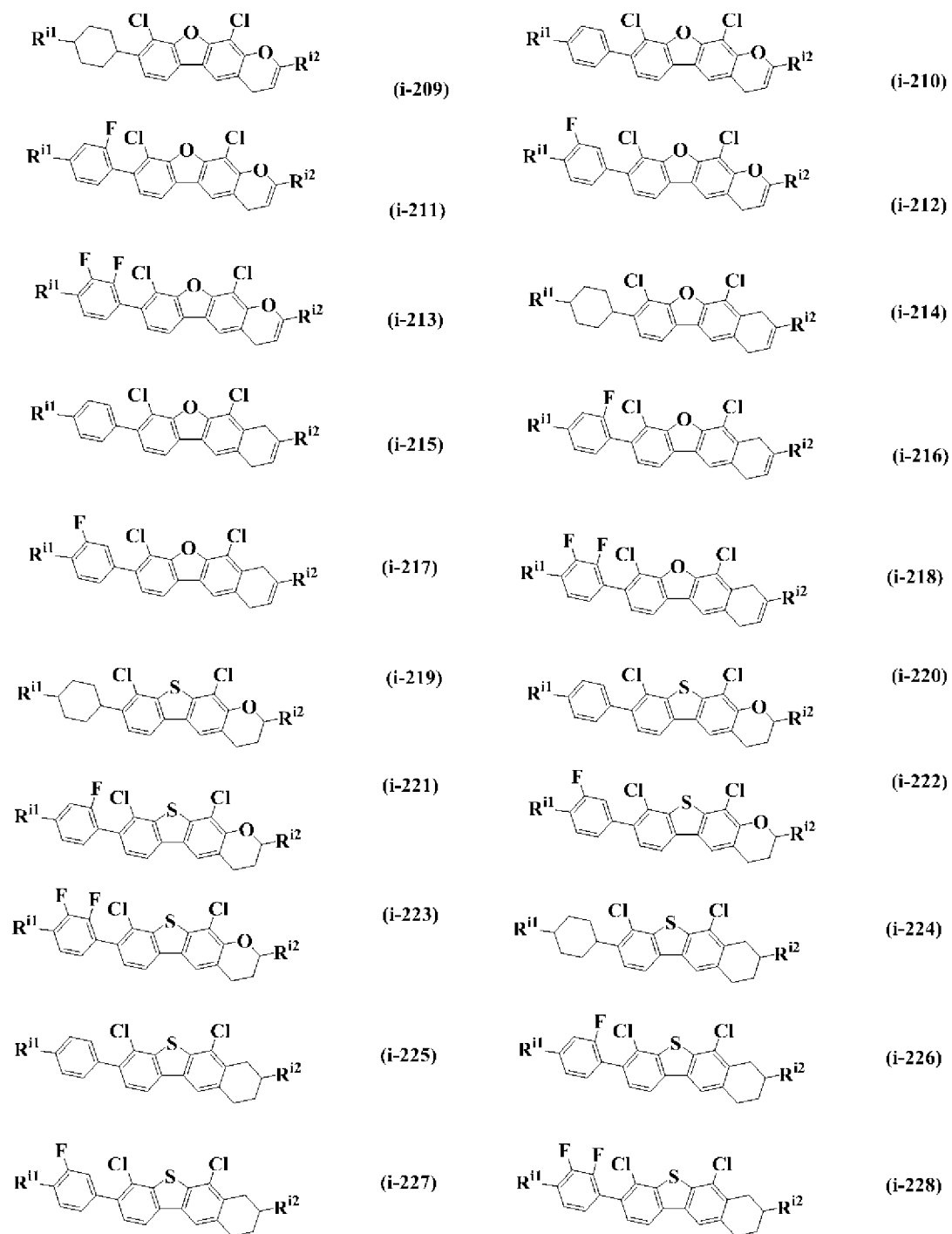


(i-208)

[0063] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

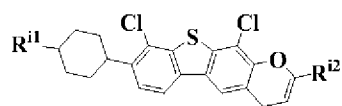
[0064]

[化19]

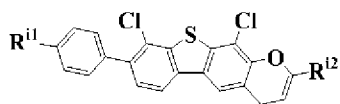
[0065] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0066]

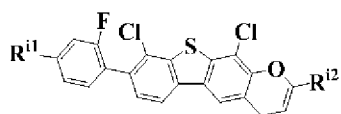
[化20]



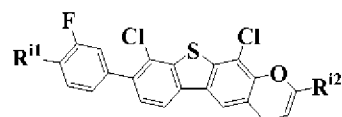
(i-229)



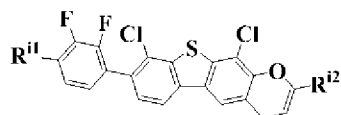
(i-230)



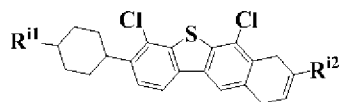
(i-231)



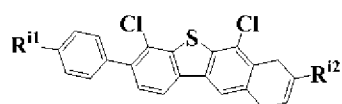
(i-232)



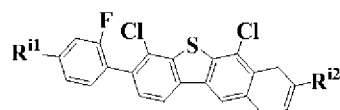
(i-233)



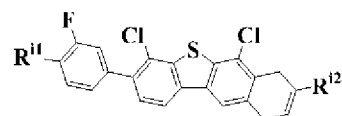
(i-234)



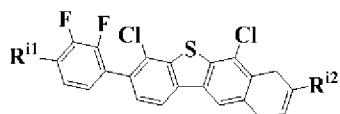
(i-235)



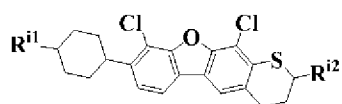
(i-236)



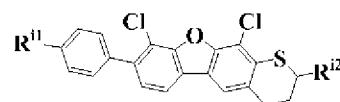
(i-237)



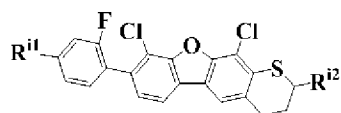
(i-238)



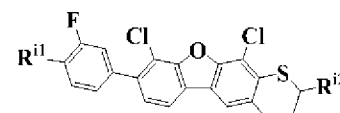
(i-239)



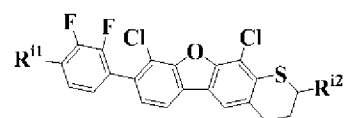
(i-240)



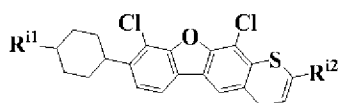
(i-241)



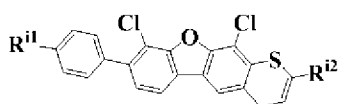
(i-242)



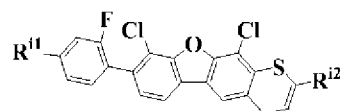
(i-243)



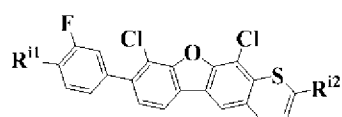
(i-244)



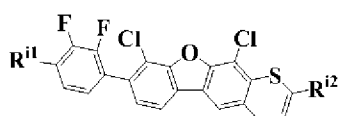
(i-245)



(i-246)



(i-247)

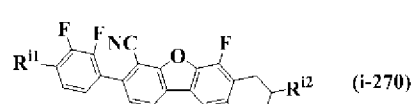
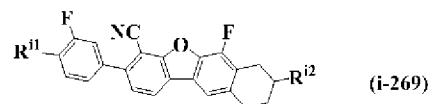
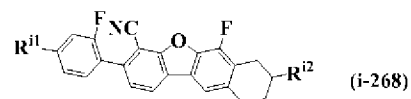
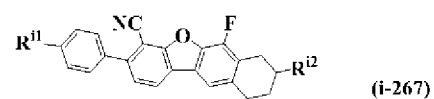
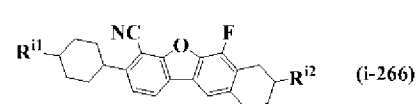
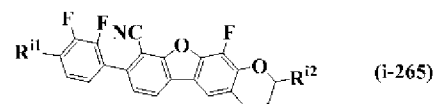
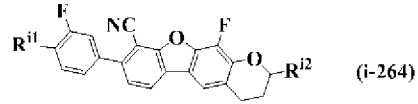
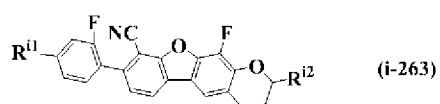
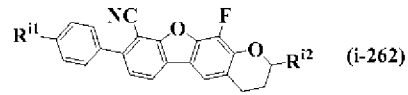
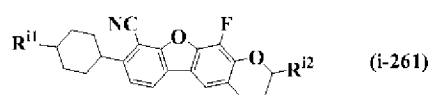
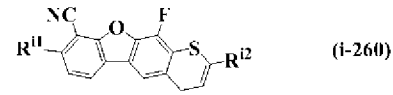
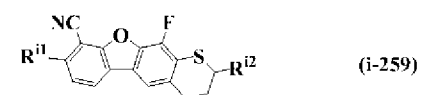
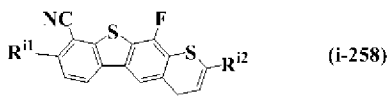
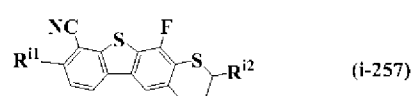
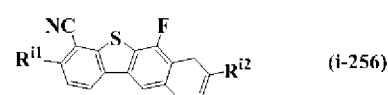
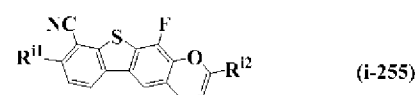
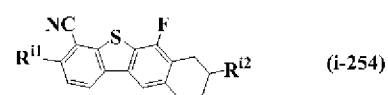
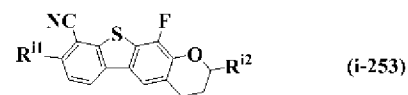
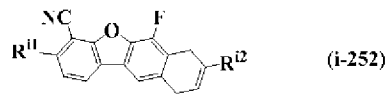
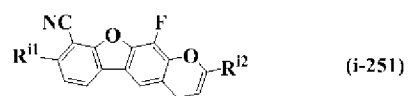
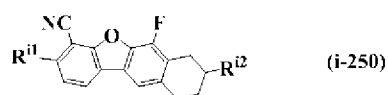
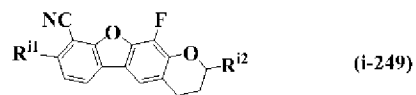


(i-248)

[0067] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0068]

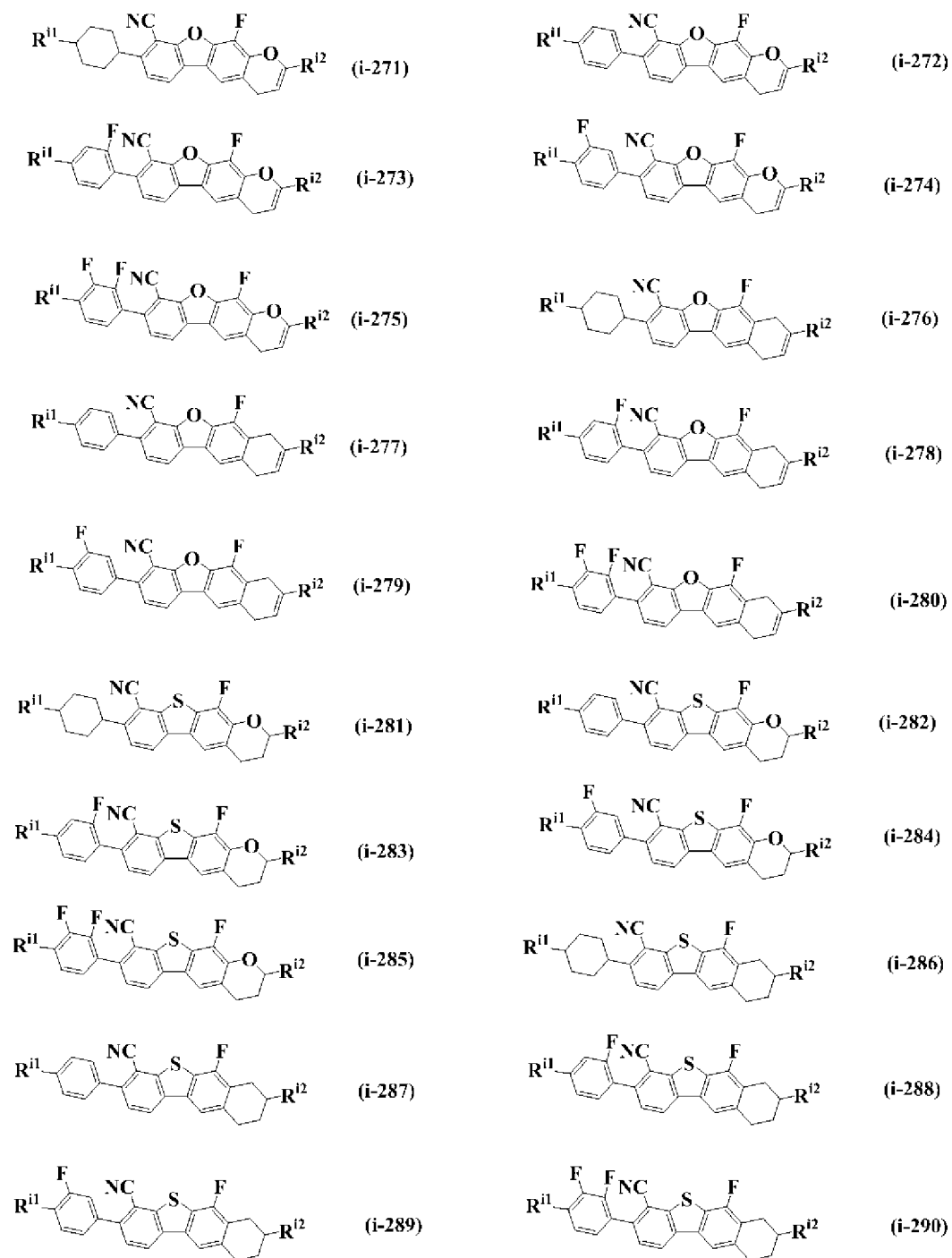
[化21]



[0069] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

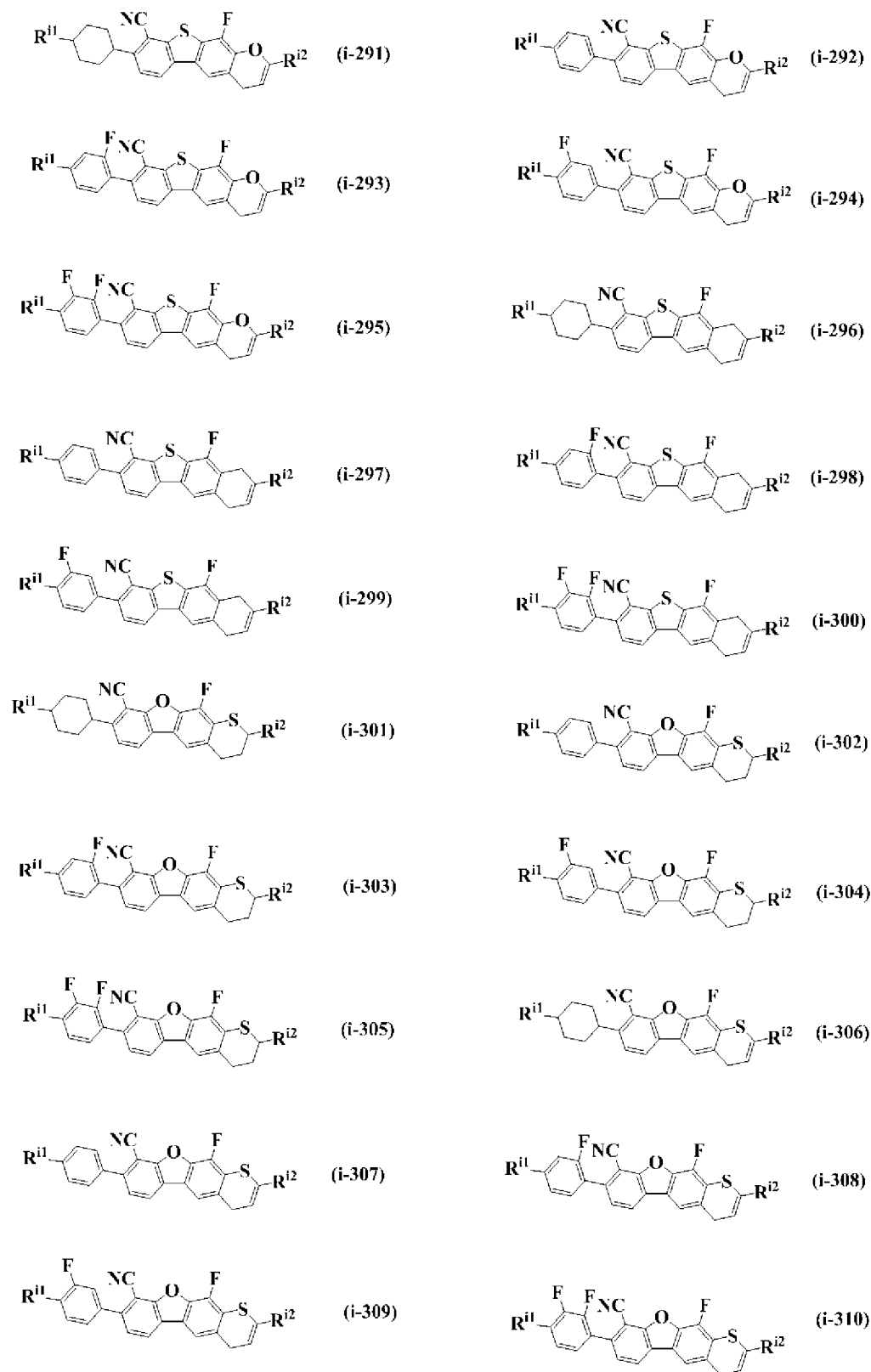
[0070]

[化22]

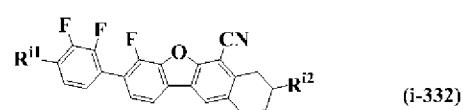
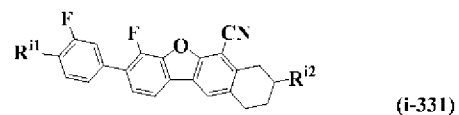
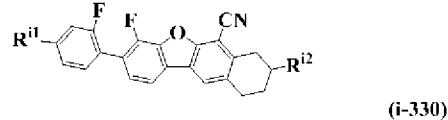
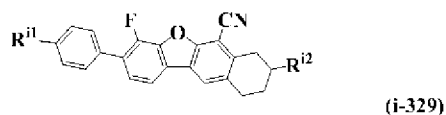
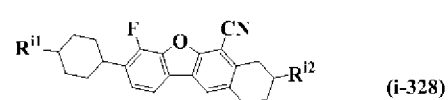
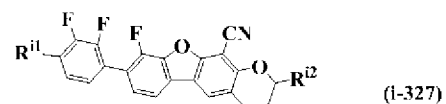
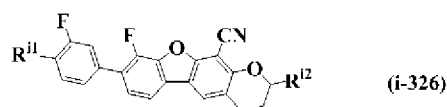
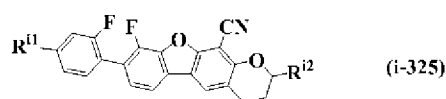
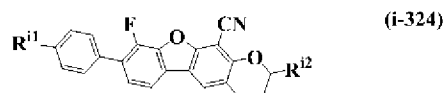
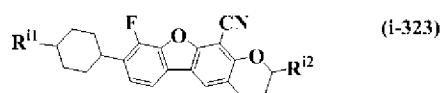
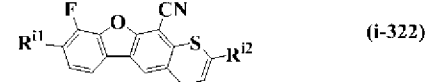
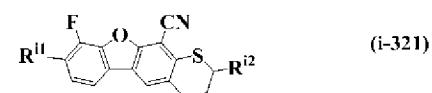
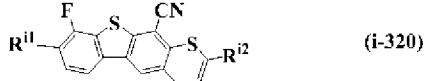
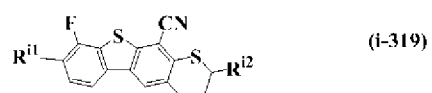
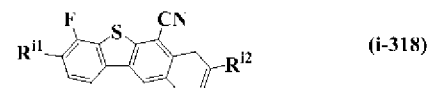
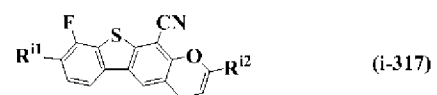
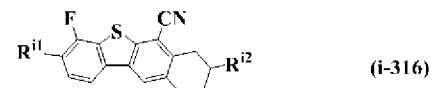
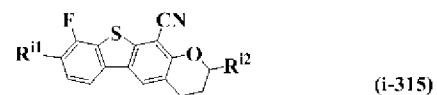
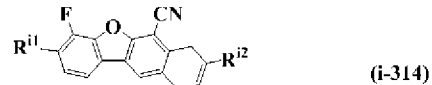
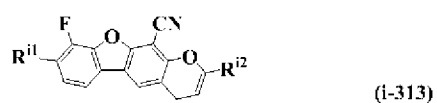
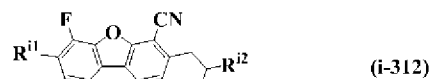
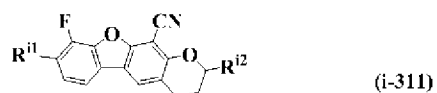
[0071] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0072]

[化23]

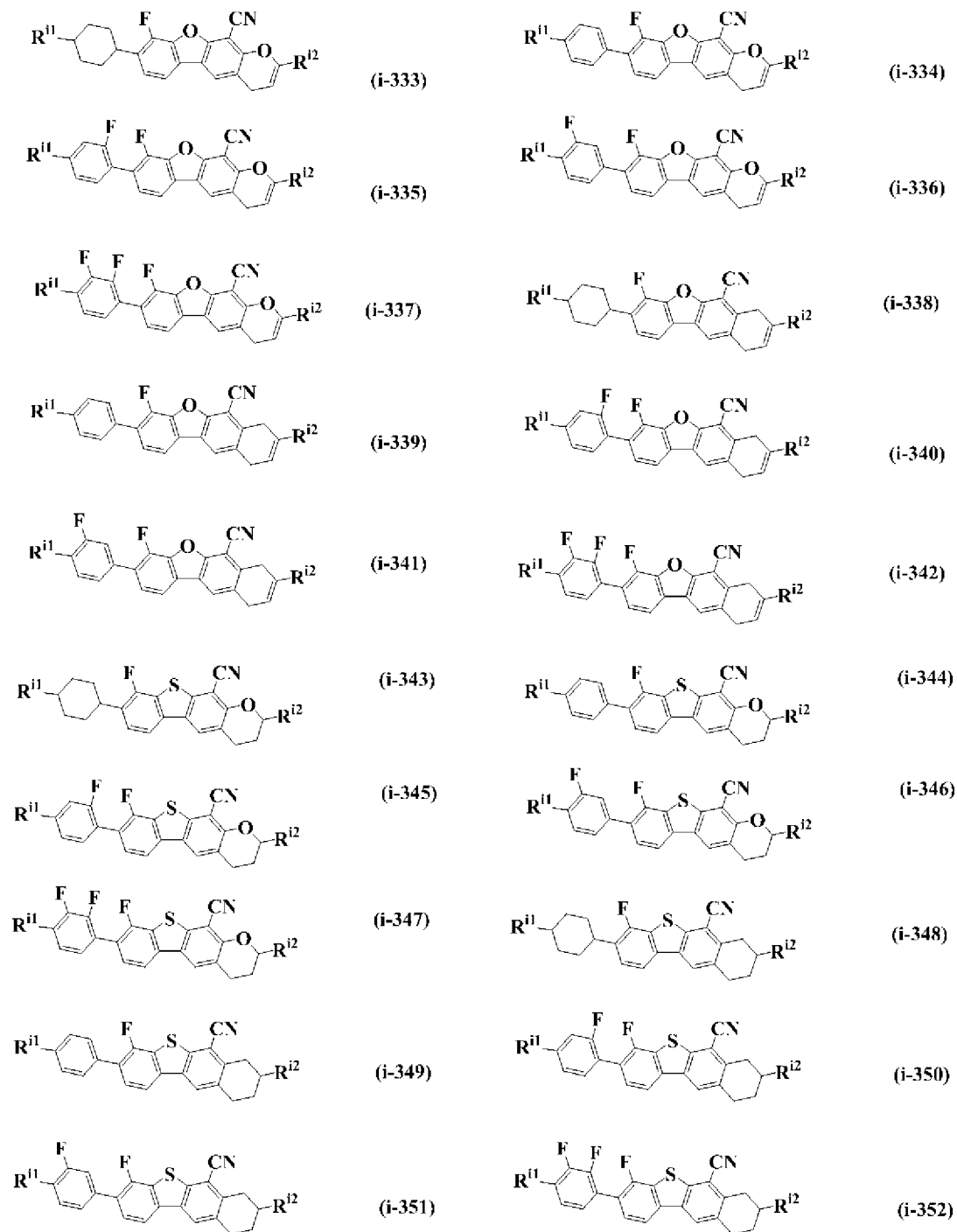
[0073] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0074] [化24]

[0075] (式中、Rⁱ¹及びRⁱ²は、一般式(i)におけるRⁱ¹と同じ意味を表す。)

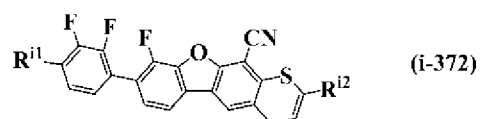
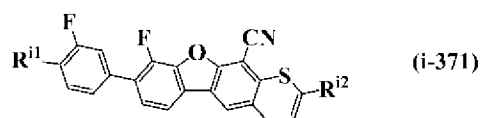
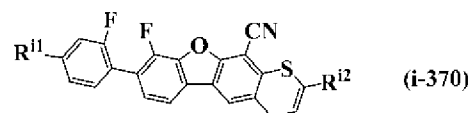
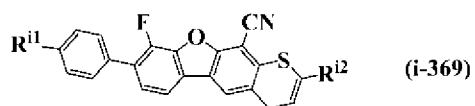
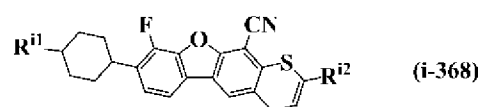
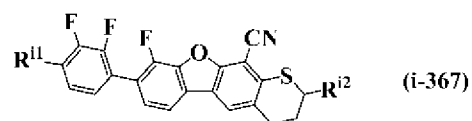
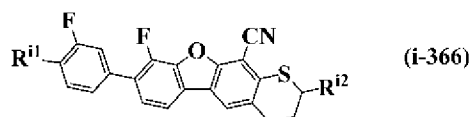
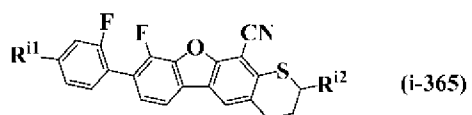
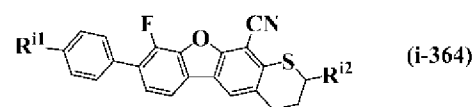
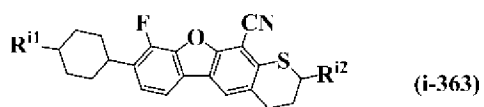
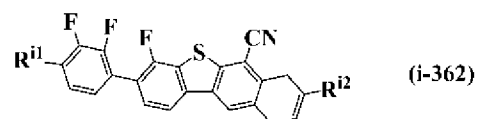
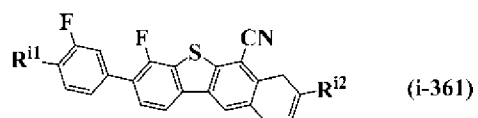
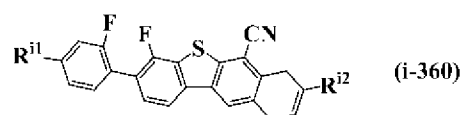
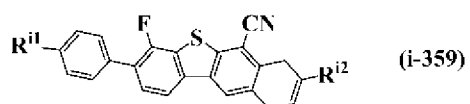
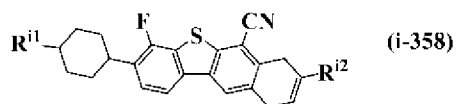
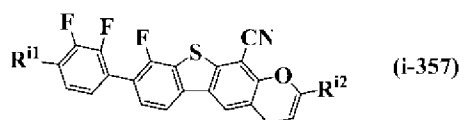
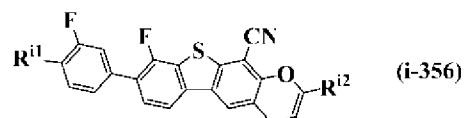
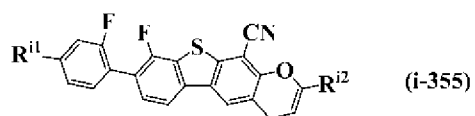
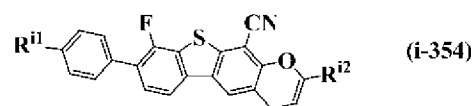
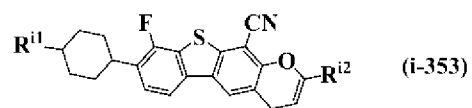
[0076]

[化25]

[0077] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

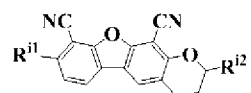
[0078]

[化26]

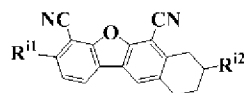
[0079] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0080]

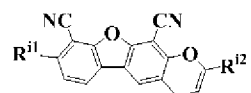
[化27]



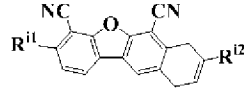
(i-373)



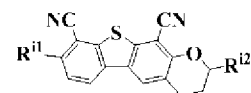
(i-374)



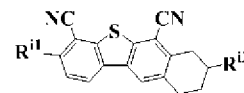
(i-375)



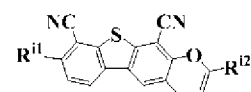
(i-376)



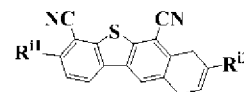
(i-377)



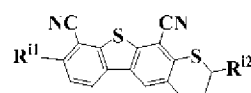
(i-378)



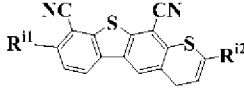
(i-379)



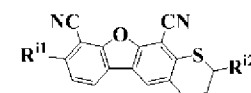
(i-380)



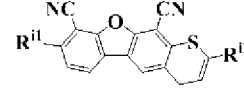
(i-381)



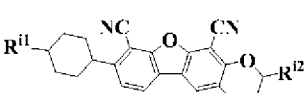
(i-382)



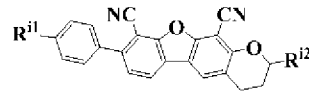
(i-383)



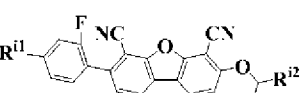
(i-384)



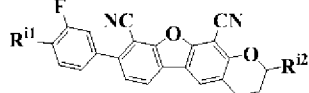
(i-385)



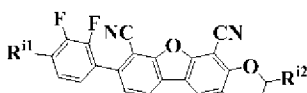
(i-386)



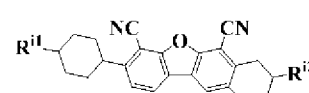
(i-387)



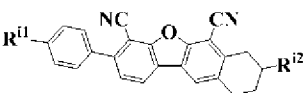
(i-388)



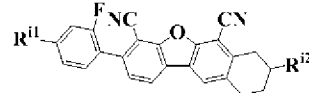
(i-389)



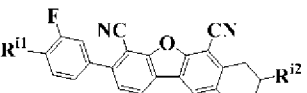
(i-390)



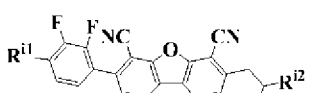
(i-391)



(i-392)



(i-393)

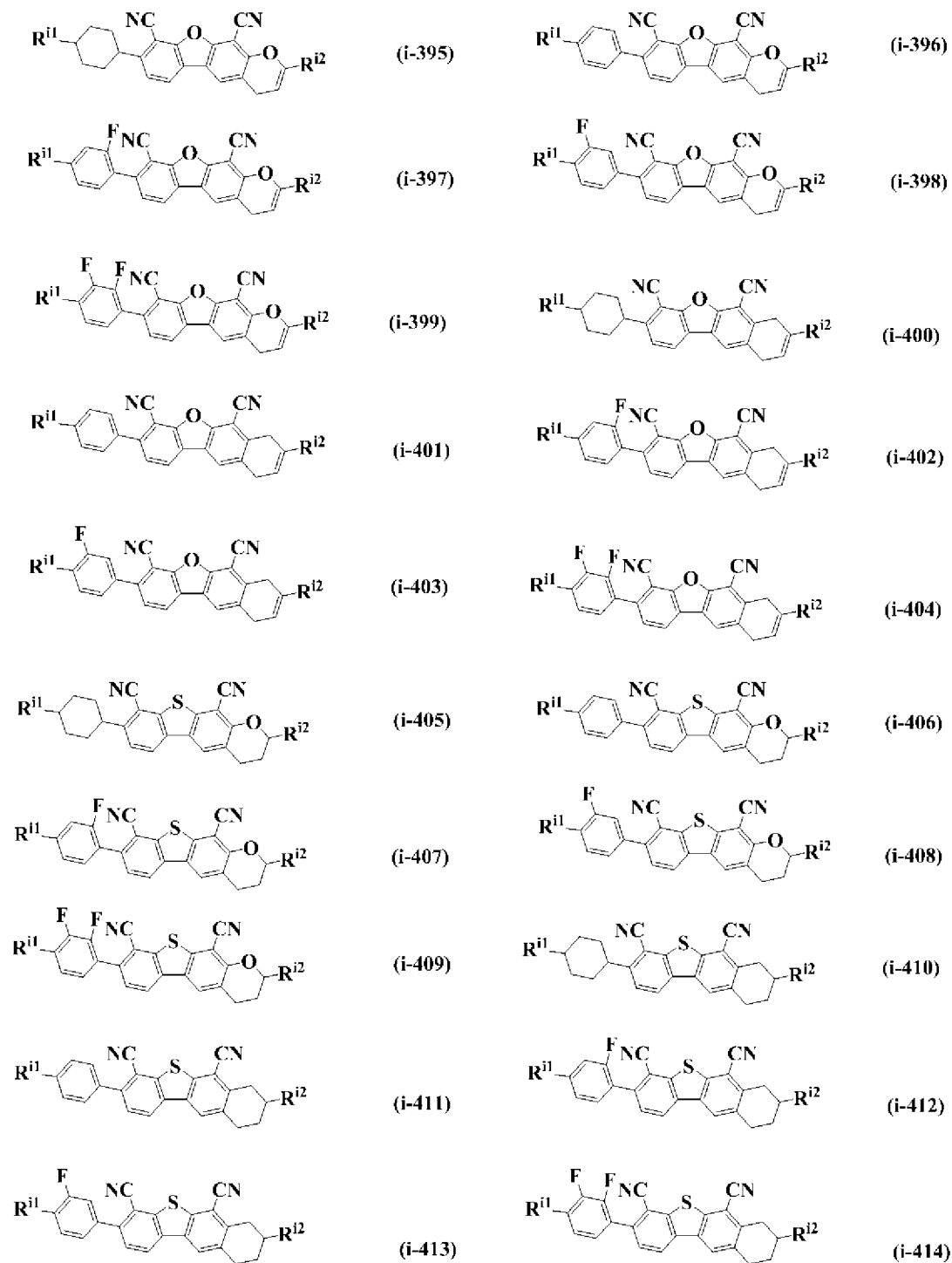


(i-394)

[0081] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

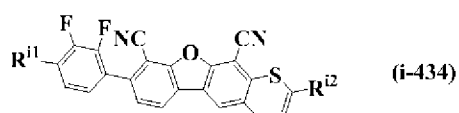
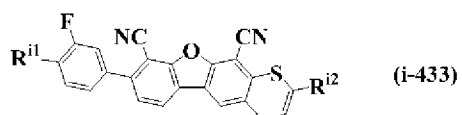
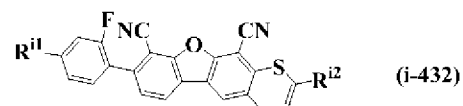
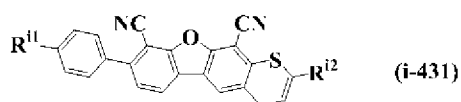
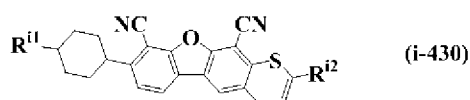
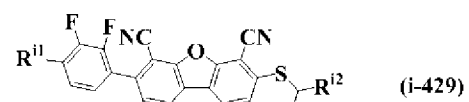
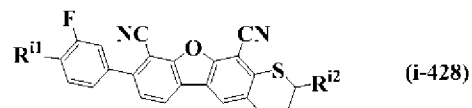
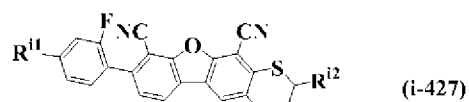
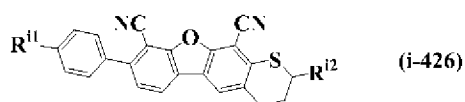
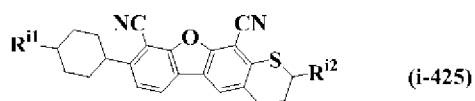
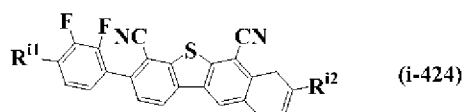
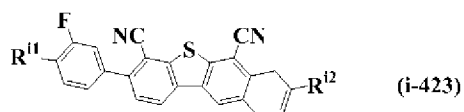
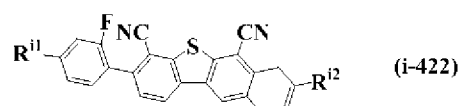
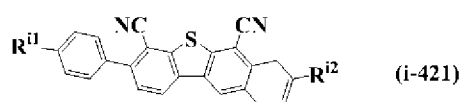
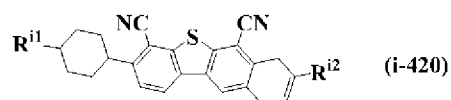
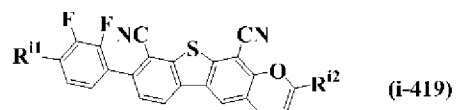
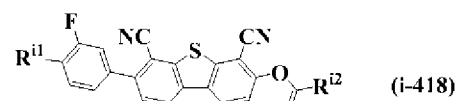
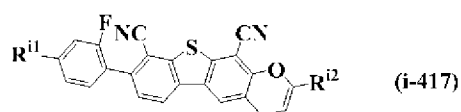
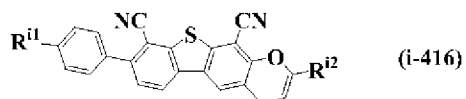
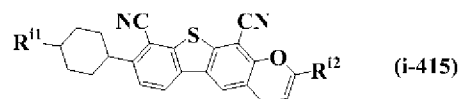
[0082]

[化28]

[0083] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0084]

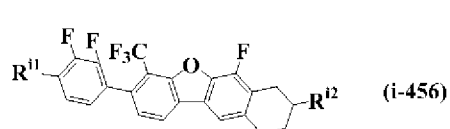
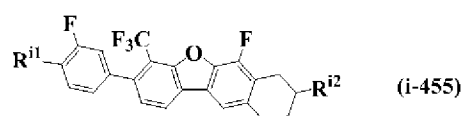
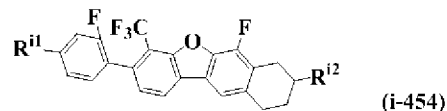
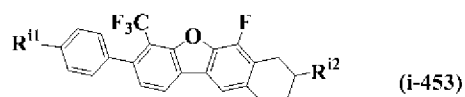
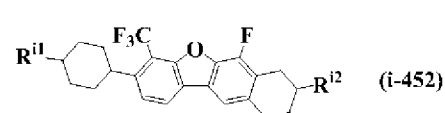
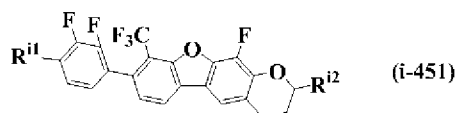
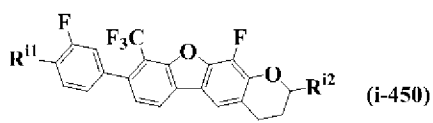
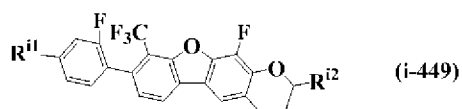
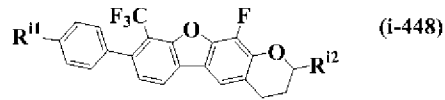
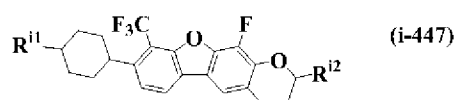
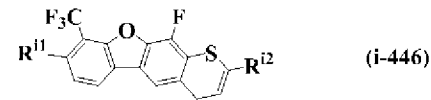
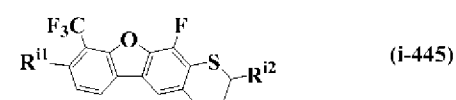
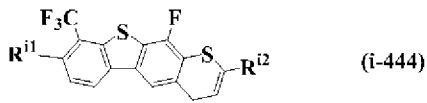
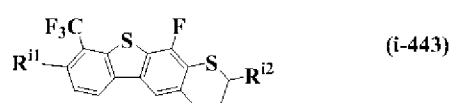
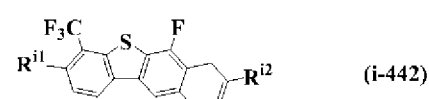
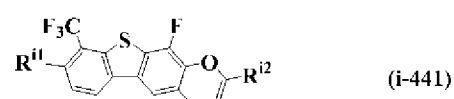
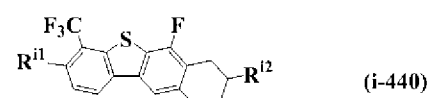
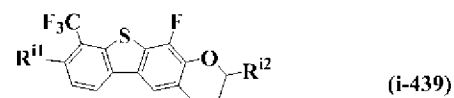
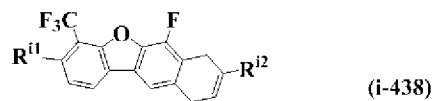
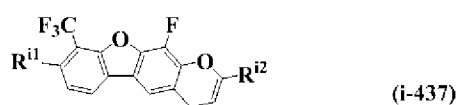
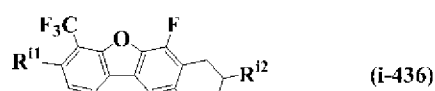
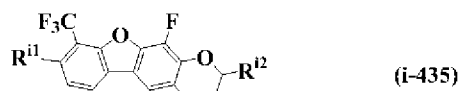
[化29]



[0085] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

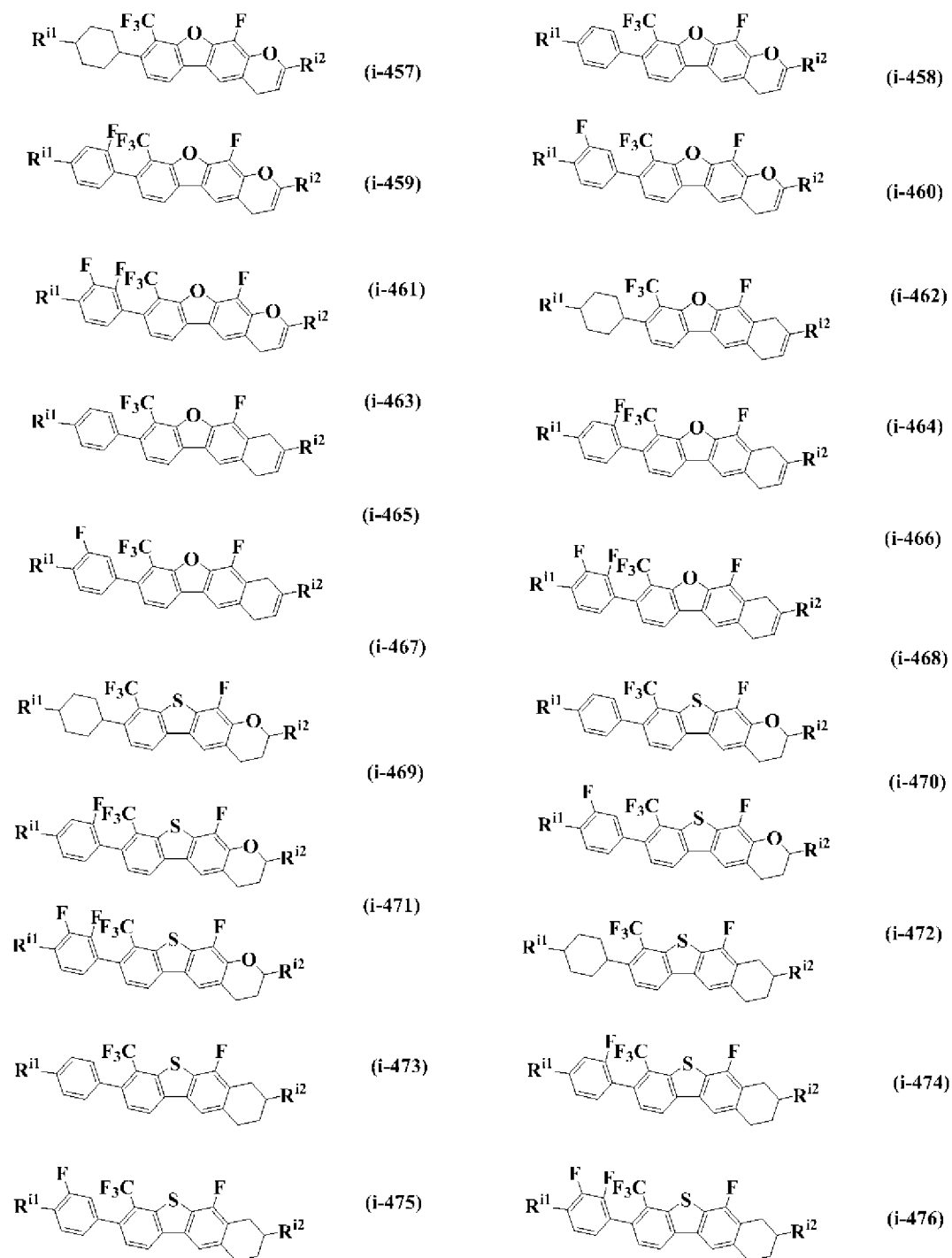
[0086]

[化30]

[0087] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

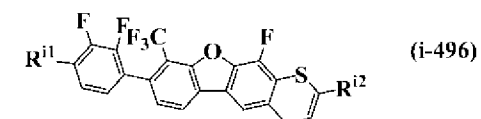
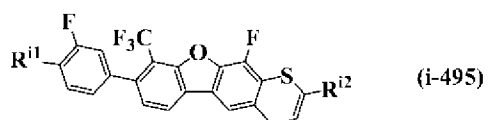
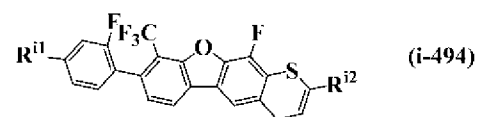
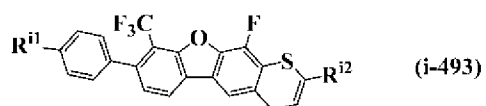
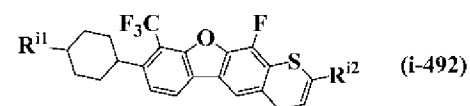
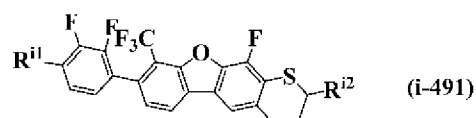
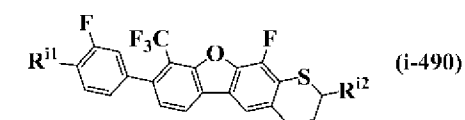
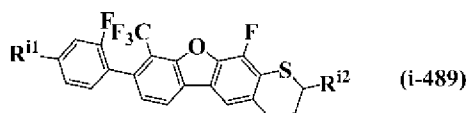
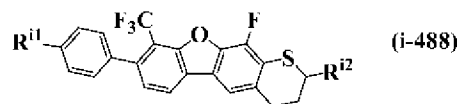
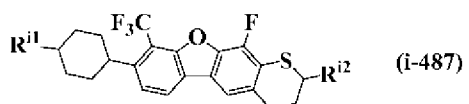
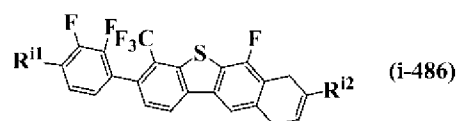
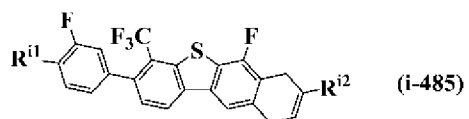
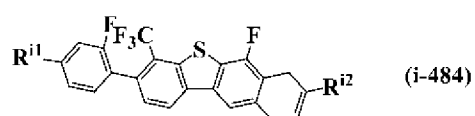
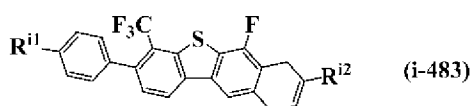
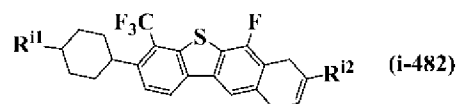
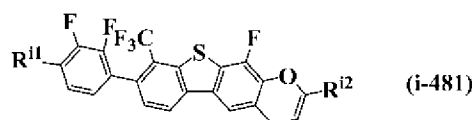
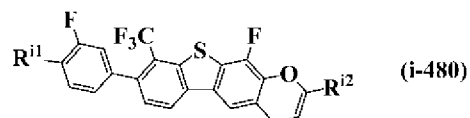
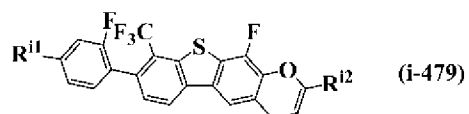
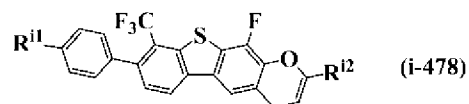
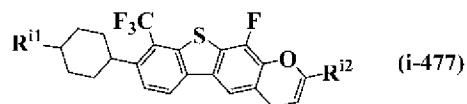
[0088]

[化31]

[0089] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0090]

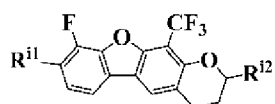
[化32]



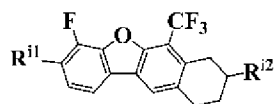
[0091] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0092]

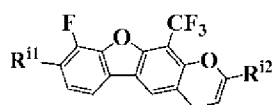
[化33]



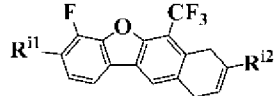
(i-497)



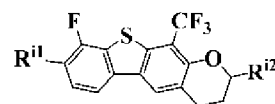
(i-498)



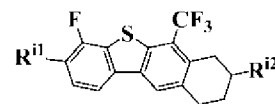
(i-499)



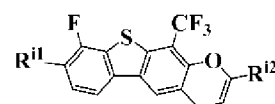
(i-500)



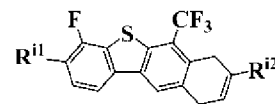
(i-501)



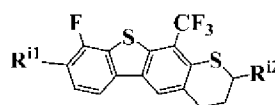
(i-502)



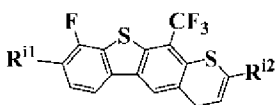
(i-503)



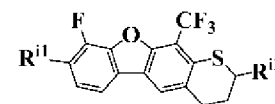
(i-504)



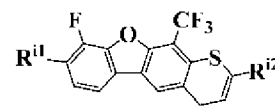
(i-505)



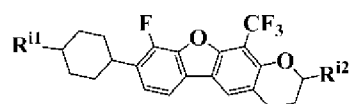
(i-506)



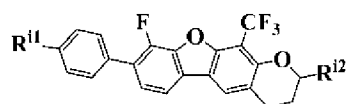
(i-507)



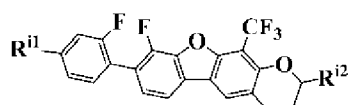
(i-508)



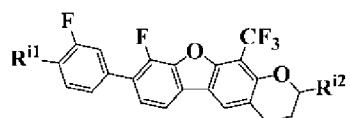
(i-509)



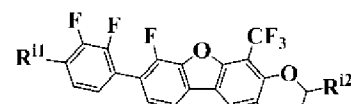
(i-510)



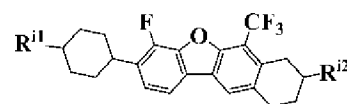
(i-511)



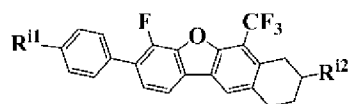
(i-512)



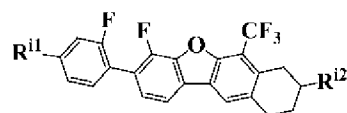
(i-513)



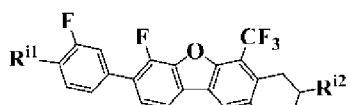
(i-514)



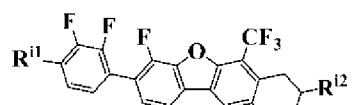
(i-515)



(i-516)



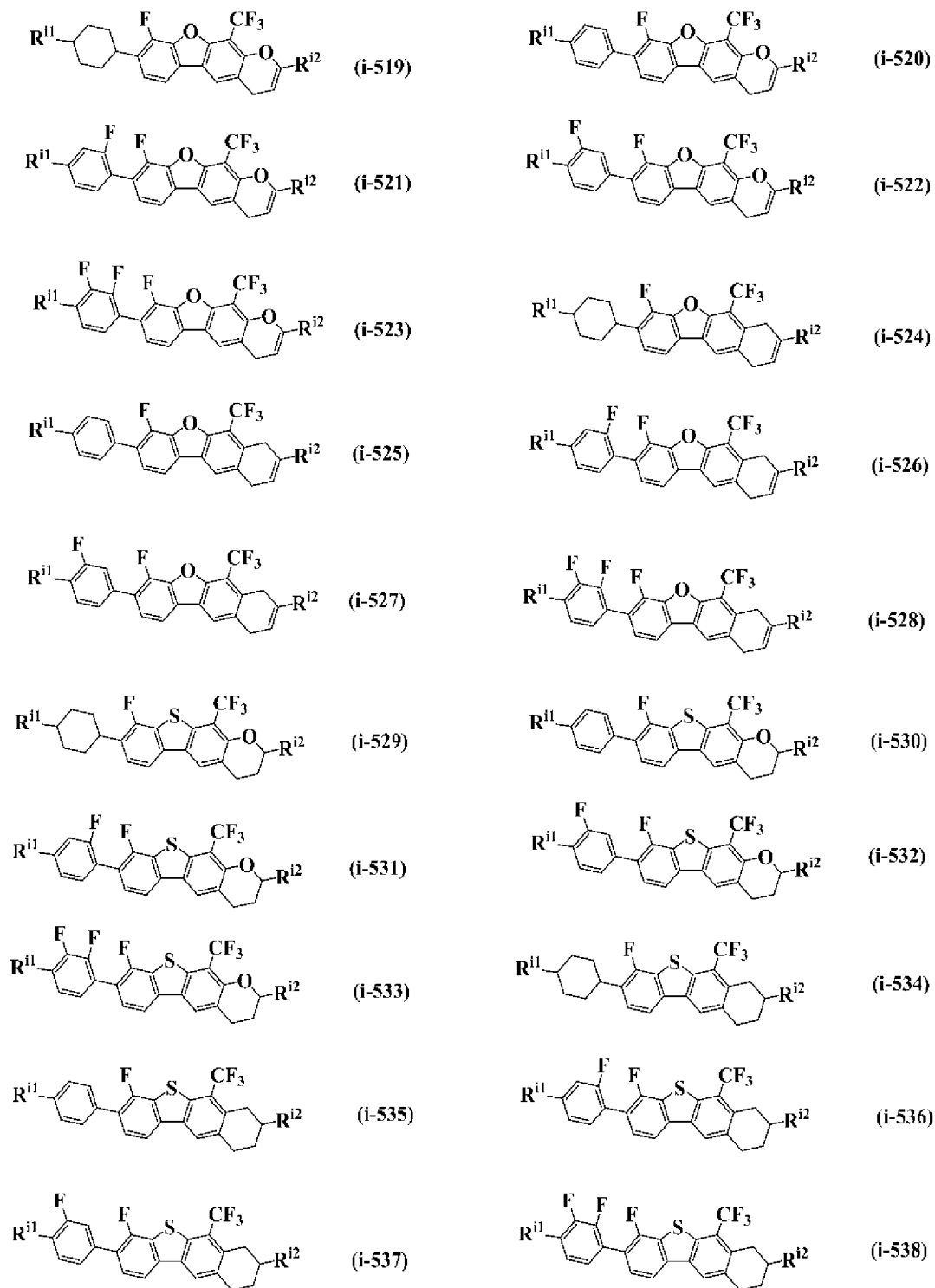
(i-517)



(i-518)

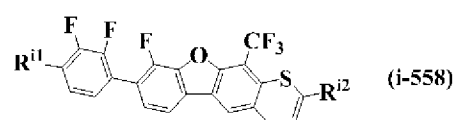
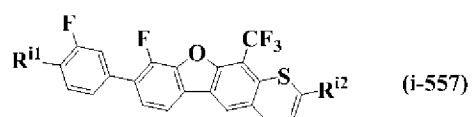
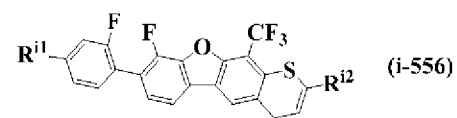
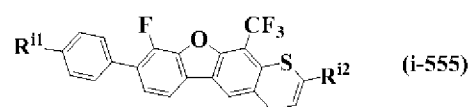
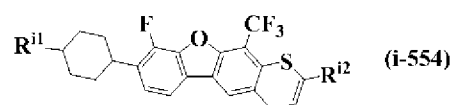
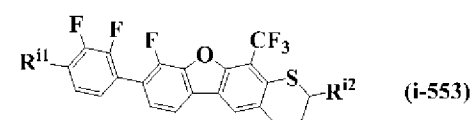
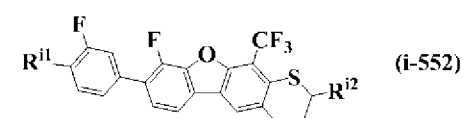
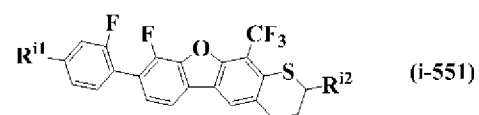
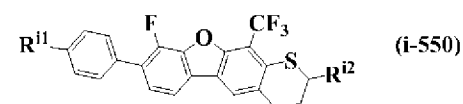
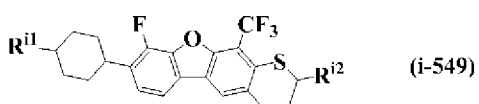
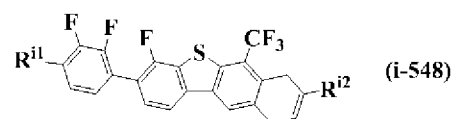
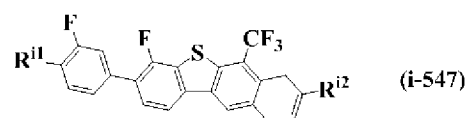
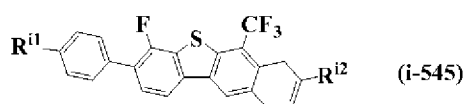
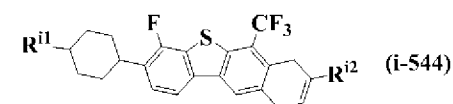
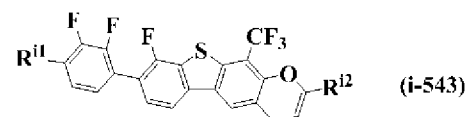
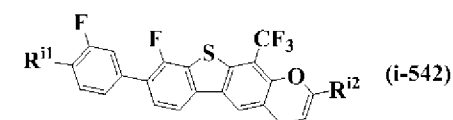
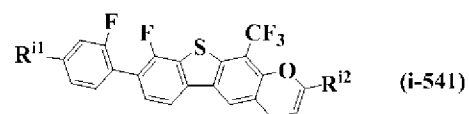
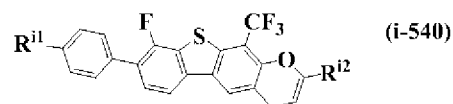
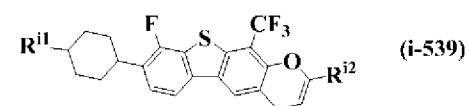
[0093] (式中、Rⁱ¹及びRⁱ²は、一般式(i)におけるRⁱ¹と同じ意味を表す。)

[0094] [化34]

[0095] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0096]

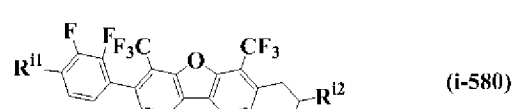
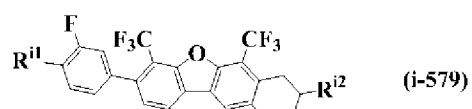
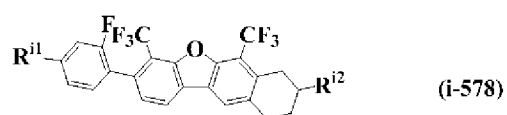
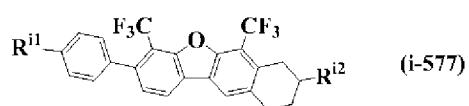
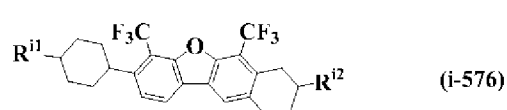
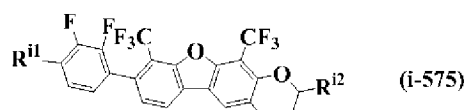
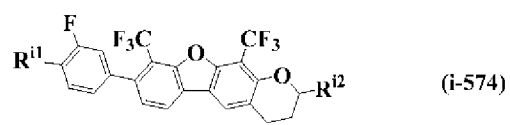
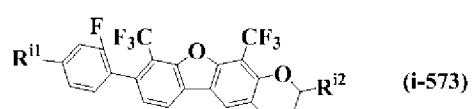
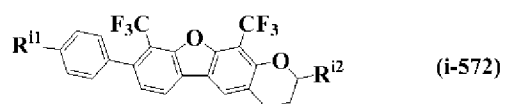
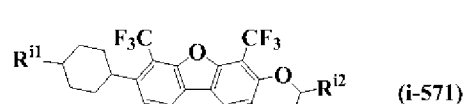
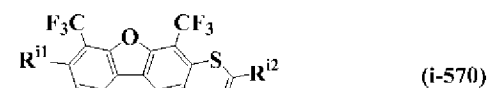
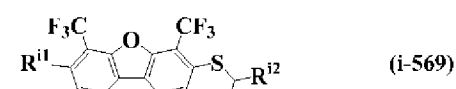
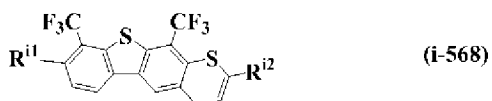
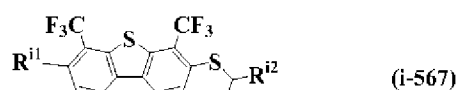
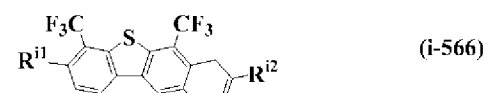
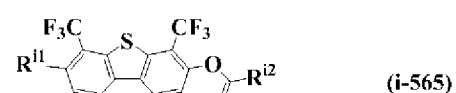
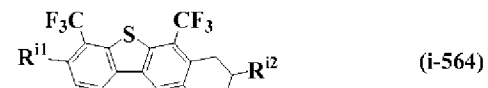
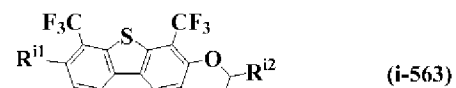
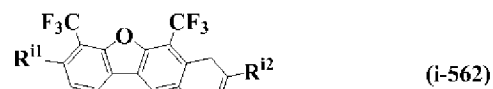
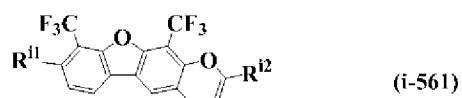
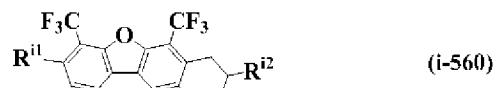
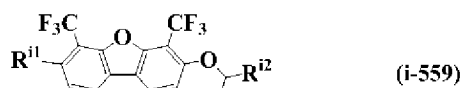
[化35]



[0097] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0098]

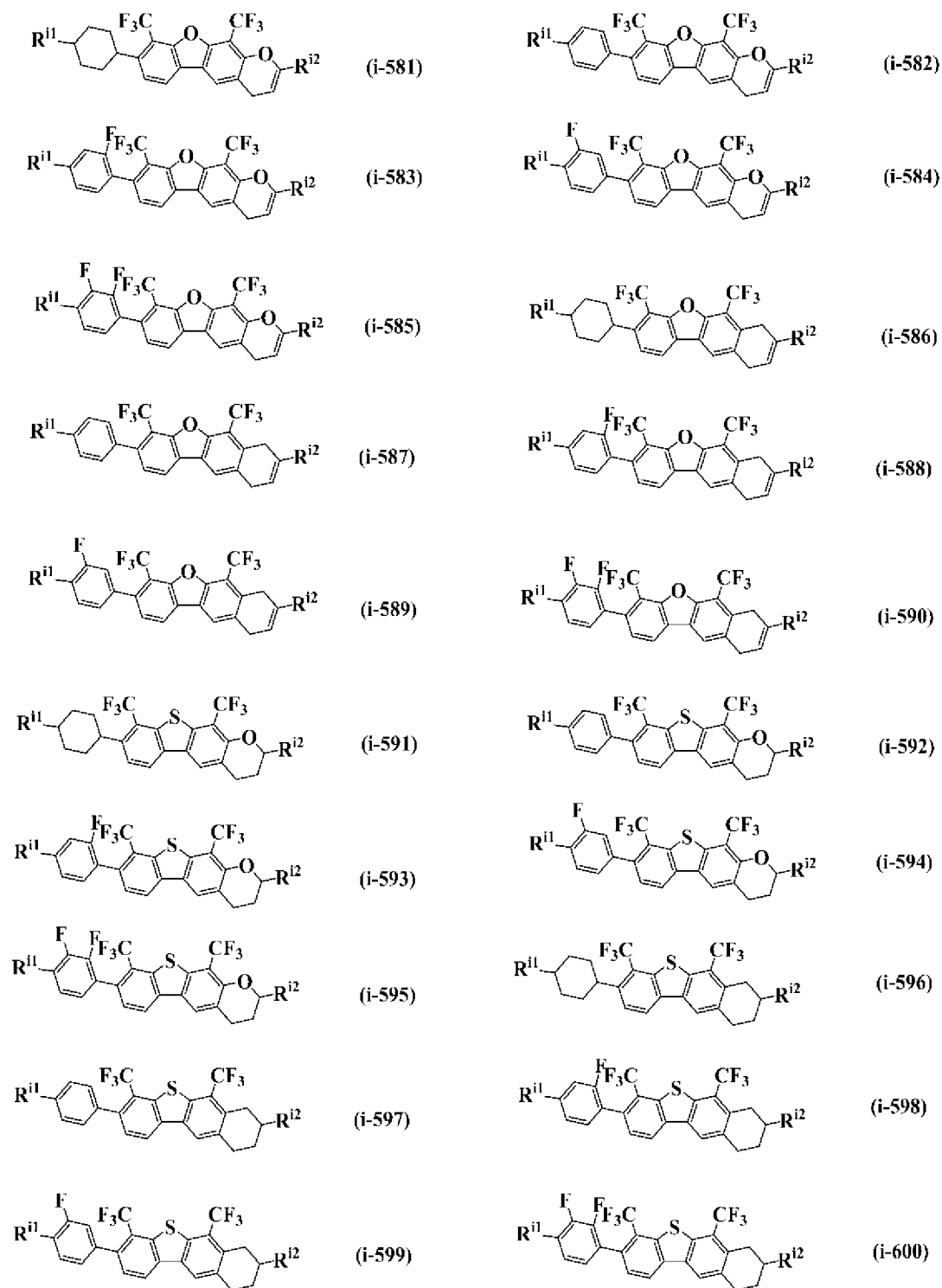
[化36]



[0099] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

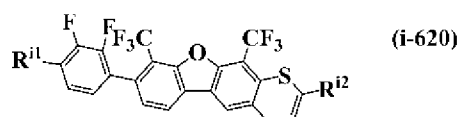
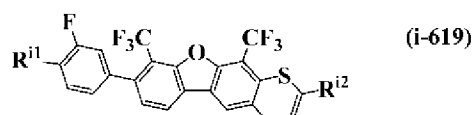
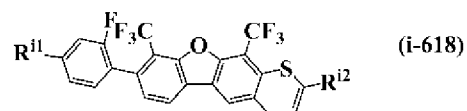
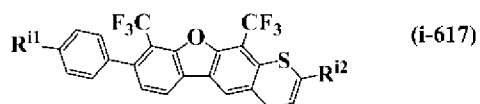
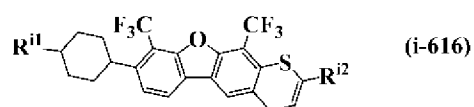
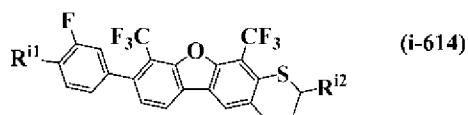
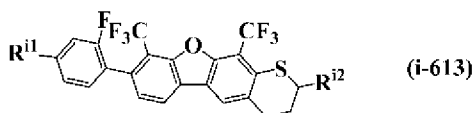
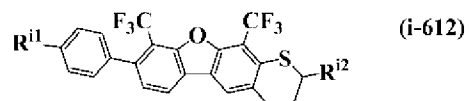
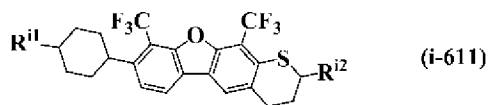
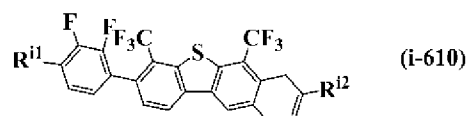
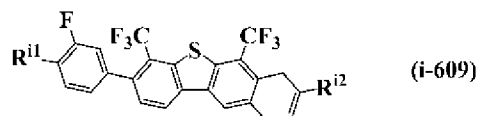
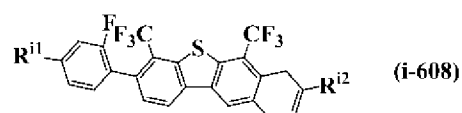
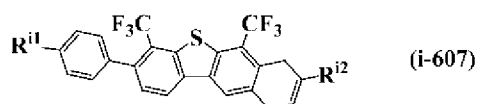
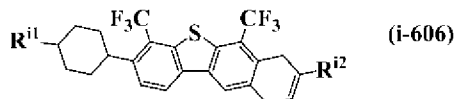
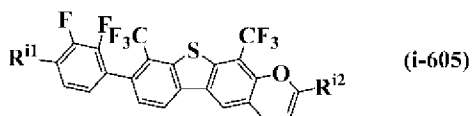
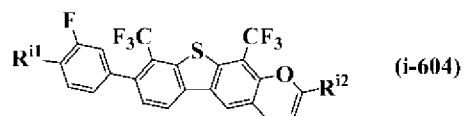
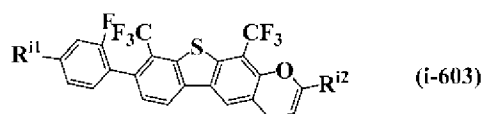
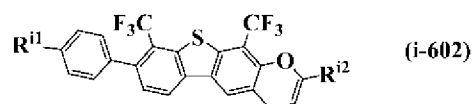
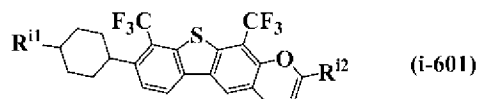
[0100]

[化37]

[0101] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0102]

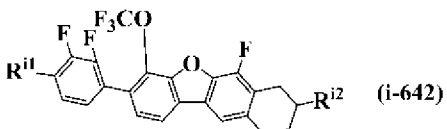
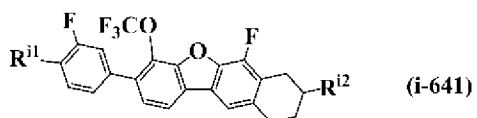
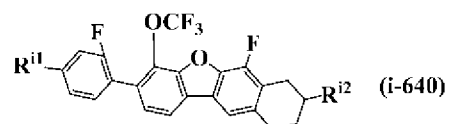
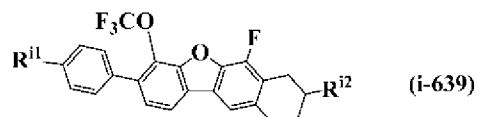
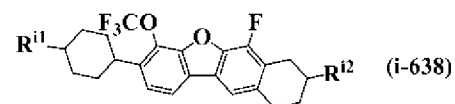
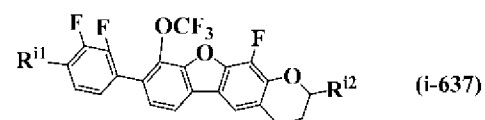
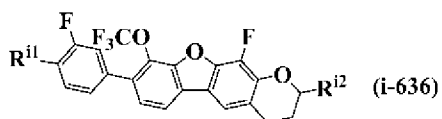
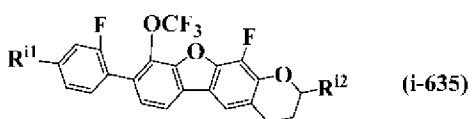
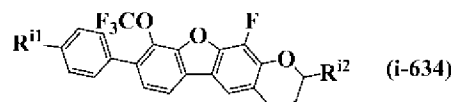
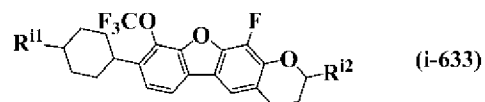
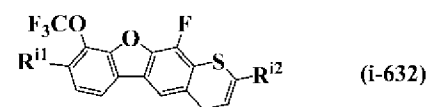
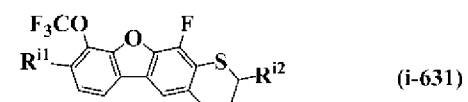
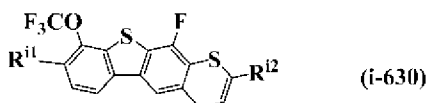
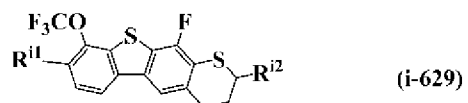
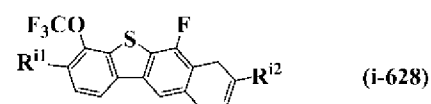
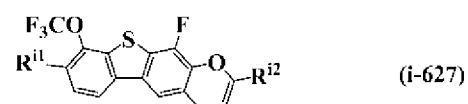
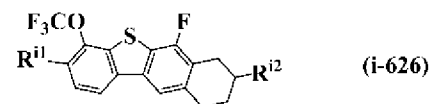
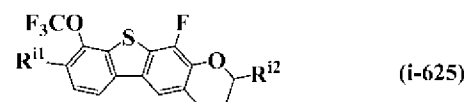
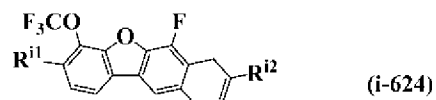
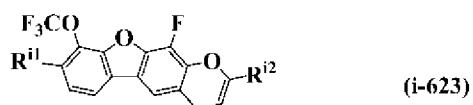
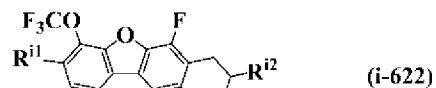
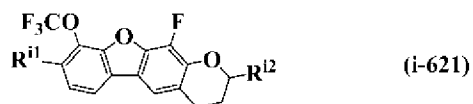
[化38]



[0103] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

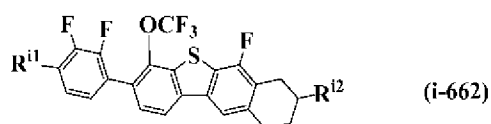
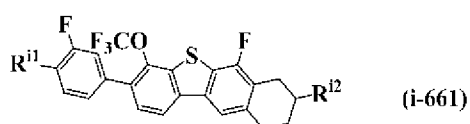
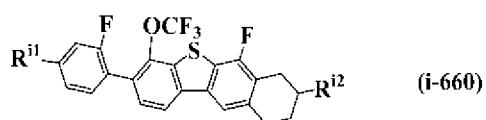
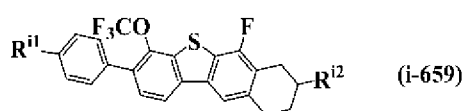
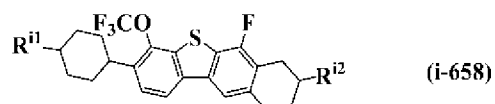
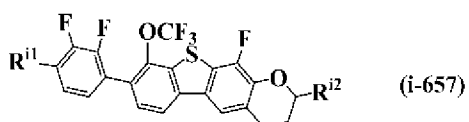
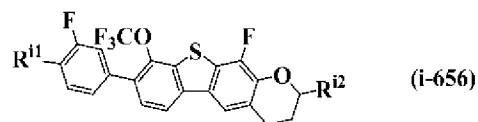
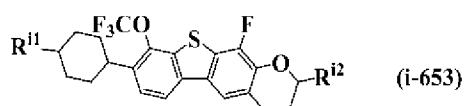
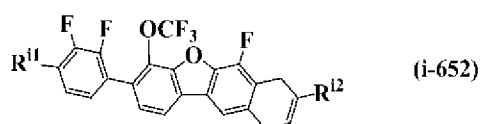
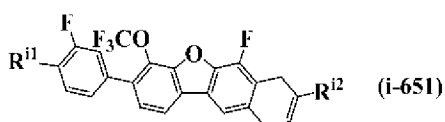
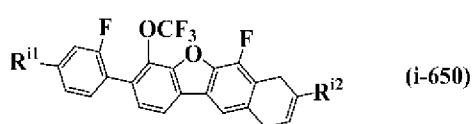
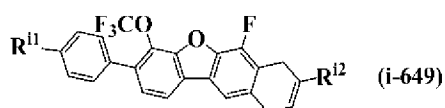
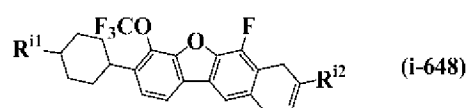
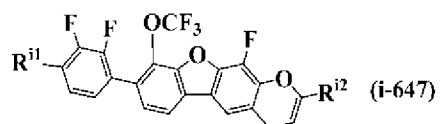
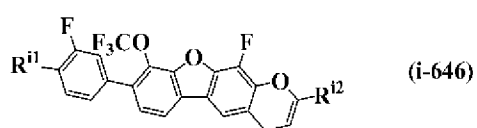
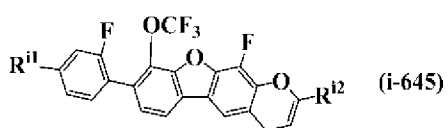
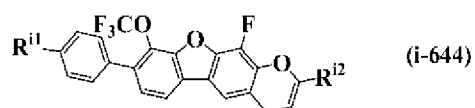
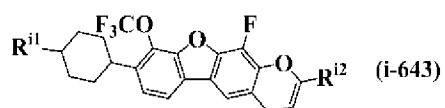
[0104]

[化39]



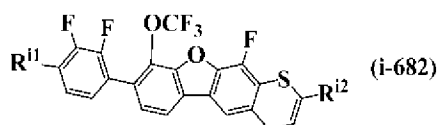
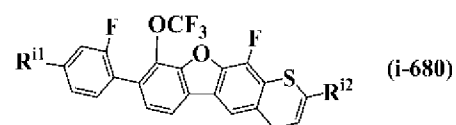
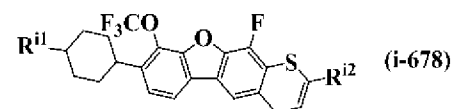
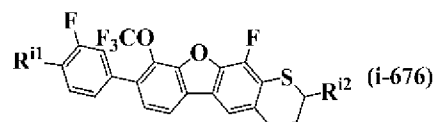
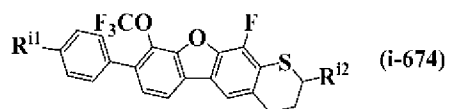
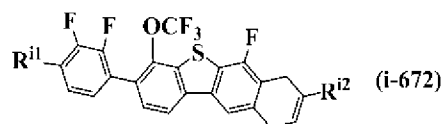
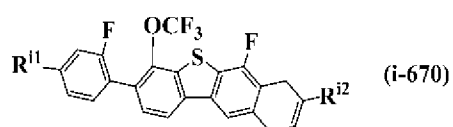
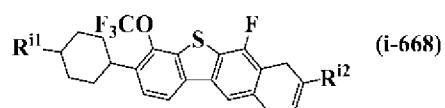
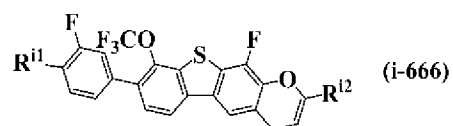
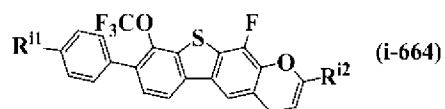
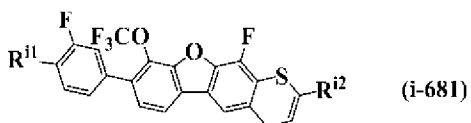
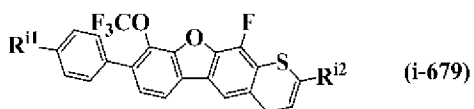
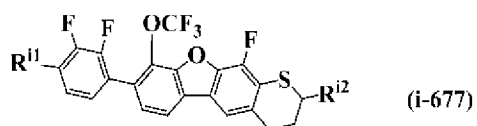
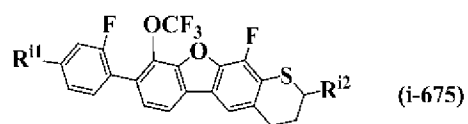
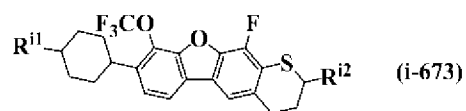
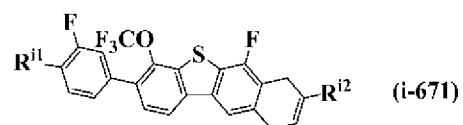
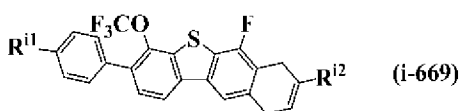
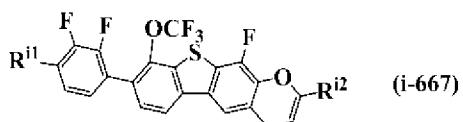
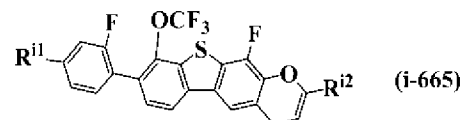
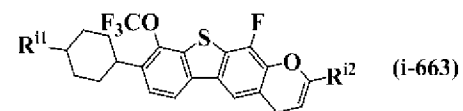
[0105] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0106] [化40]

[0107] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0108]

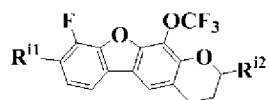
[化41]



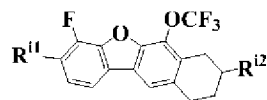
[0109] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0110]

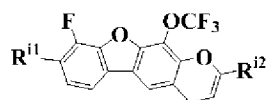
[化42]



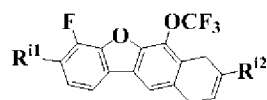
(i-683)



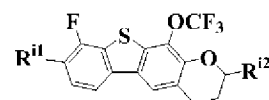
(i-684)



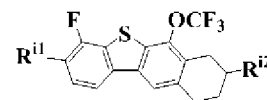
(i-685)



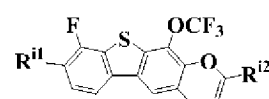
(i-686)



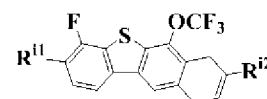
(i-687)



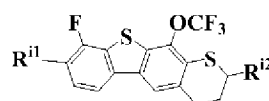
(i-688)



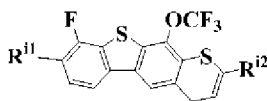
(i-689)



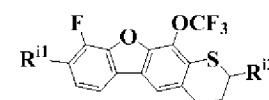
(i-690)



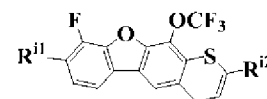
(i-691)



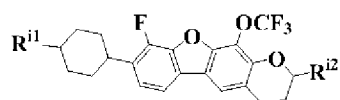
(i-692)



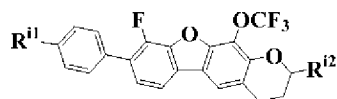
(i-693)



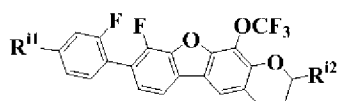
(i-694)



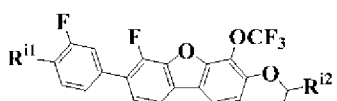
(i-695)



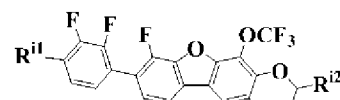
(i-696)



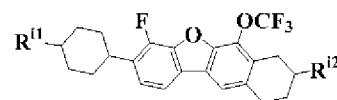
(i-697)



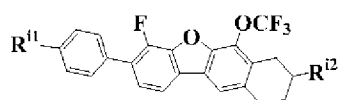
(i-698)



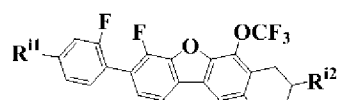
(i-699)



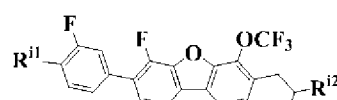
(i-700)



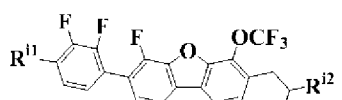
(i-701)



(i-702)



(i-703)

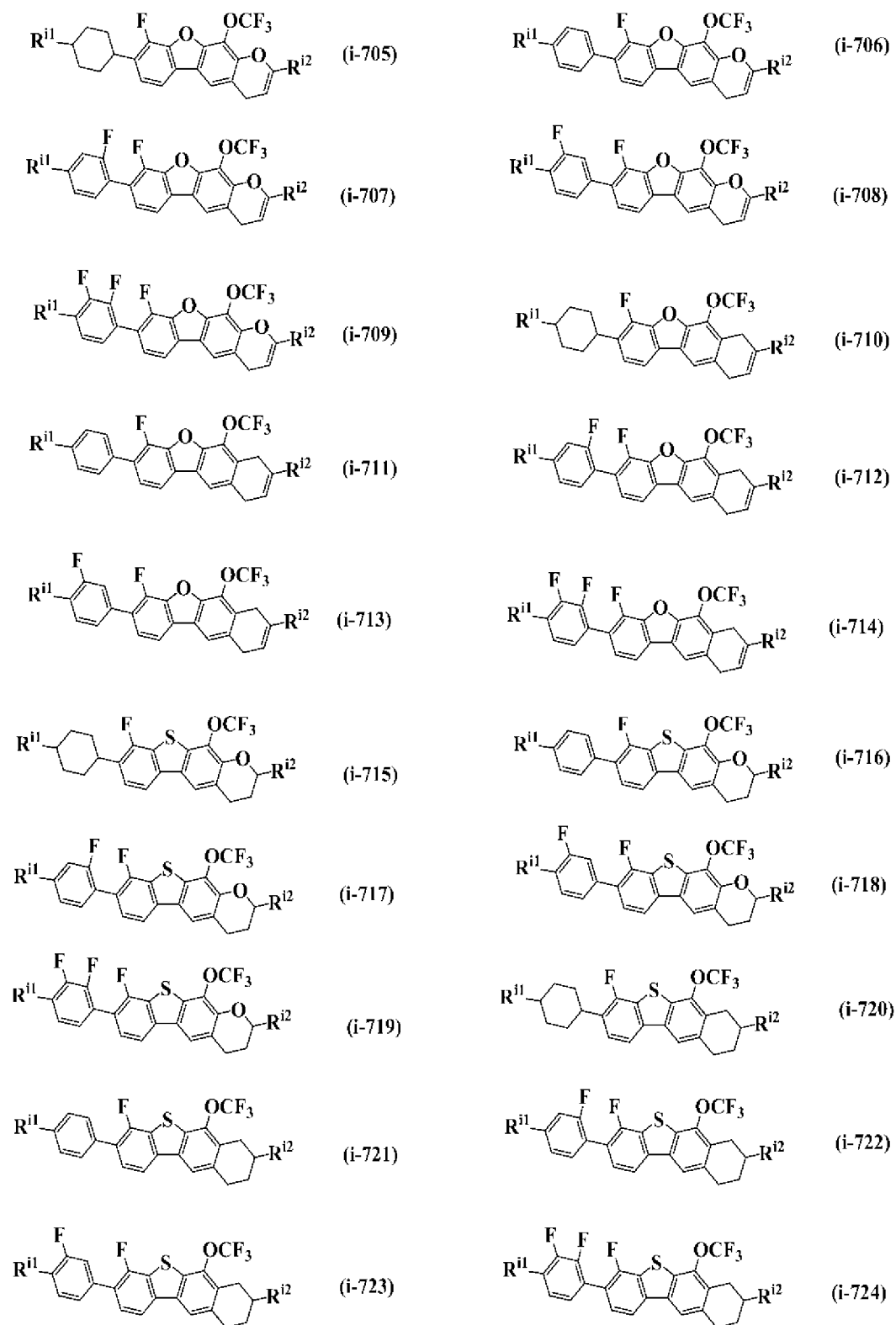


(i-704)

[0111] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

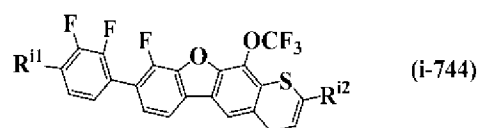
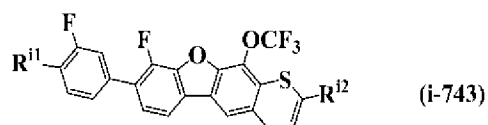
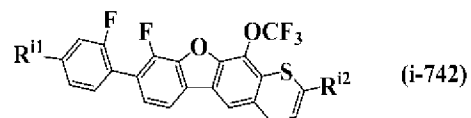
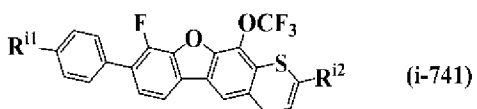
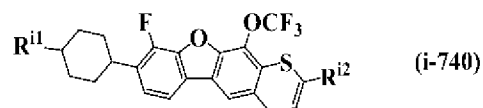
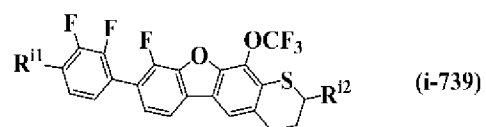
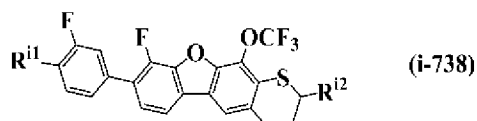
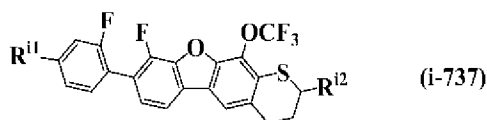
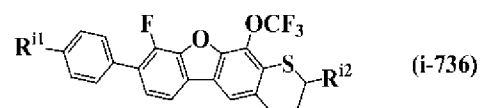
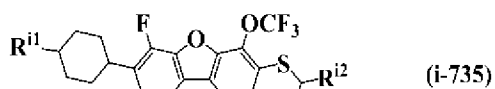
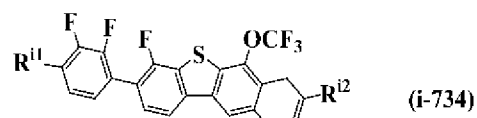
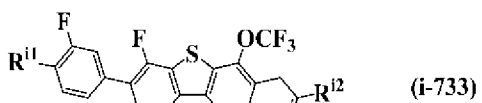
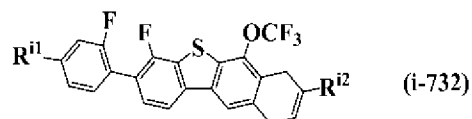
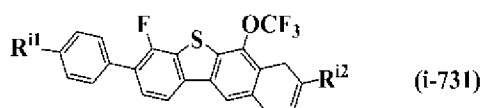
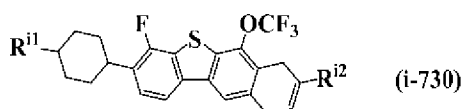
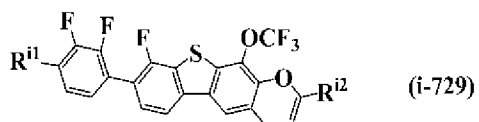
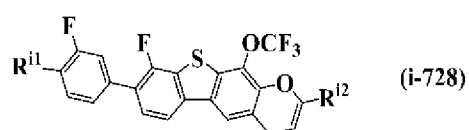
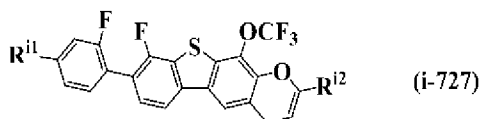
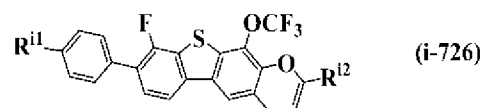
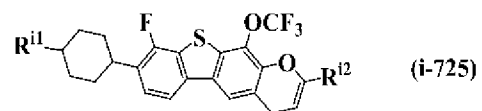
[0112]

[化43]

[0113] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

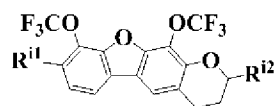
[0114]

[化44]

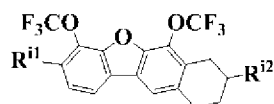


[0115] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

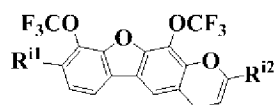
[0116] [化45]



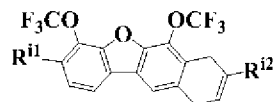
(i-745)



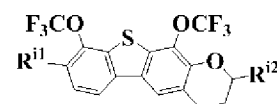
(i-746)



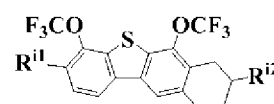
(i-747)



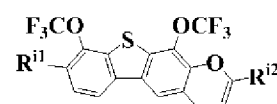
(i-748)



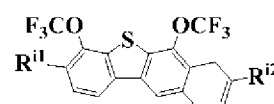
(i-749)



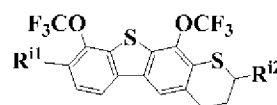
(i-750)



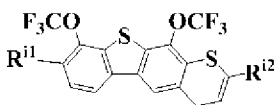
(i-751)



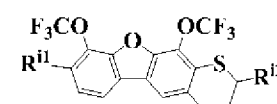
(i-752)



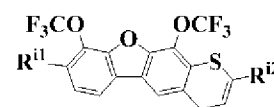
(i-753)



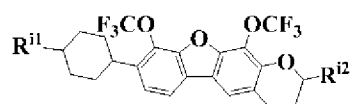
(i-754)



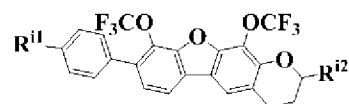
(i-755)



(i-756)



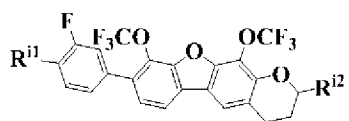
(i-757)



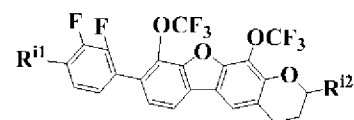
(i-758)



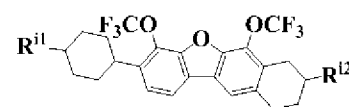
(i-759)



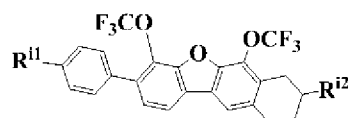
(i-760)



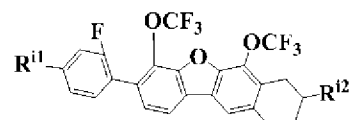
(i-761)



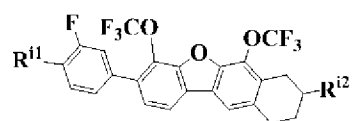
(i-762)



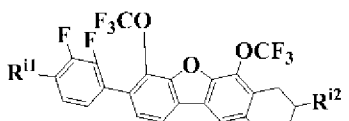
(i-763)



(i-764)



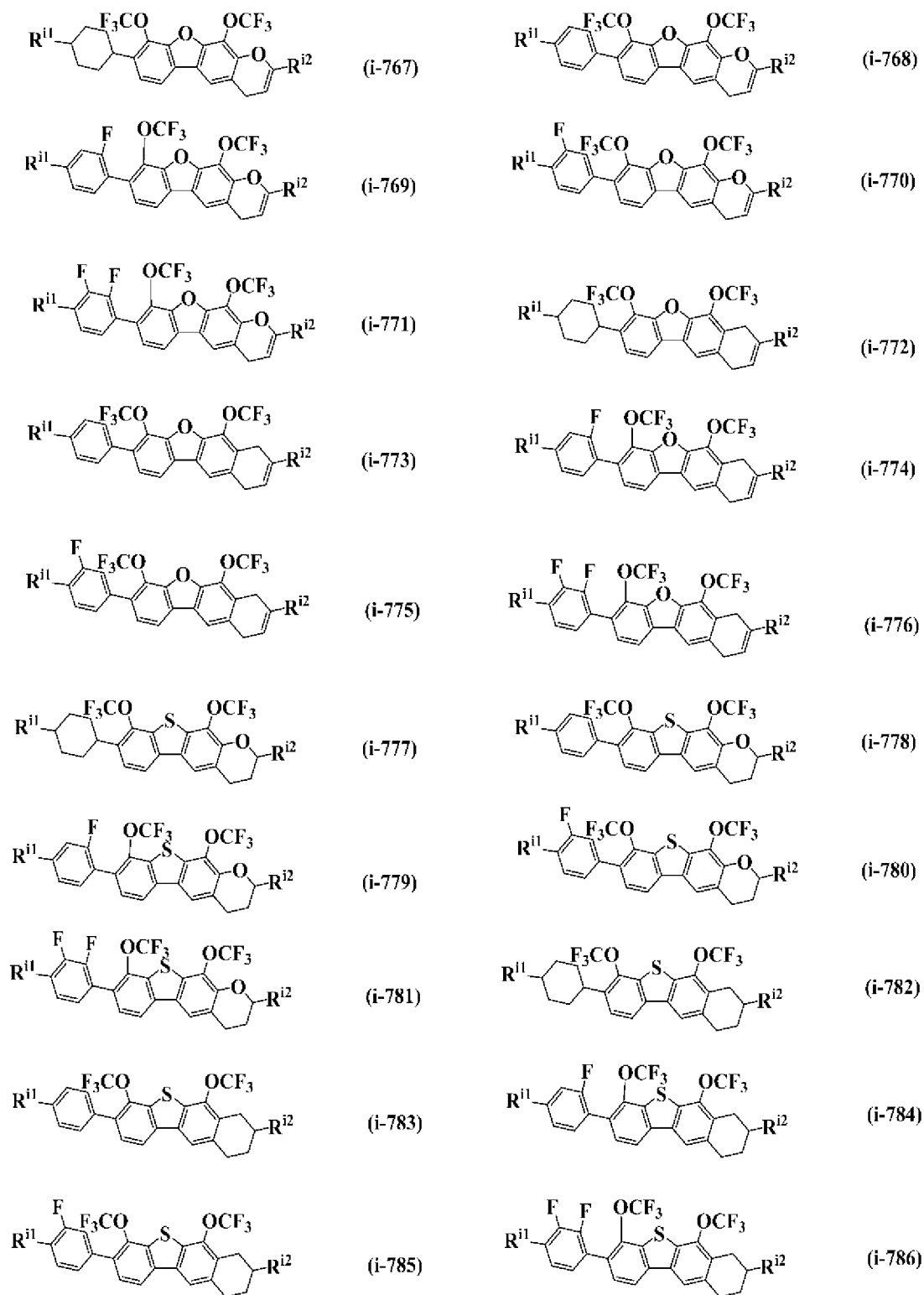
(i-765)



(i-766)

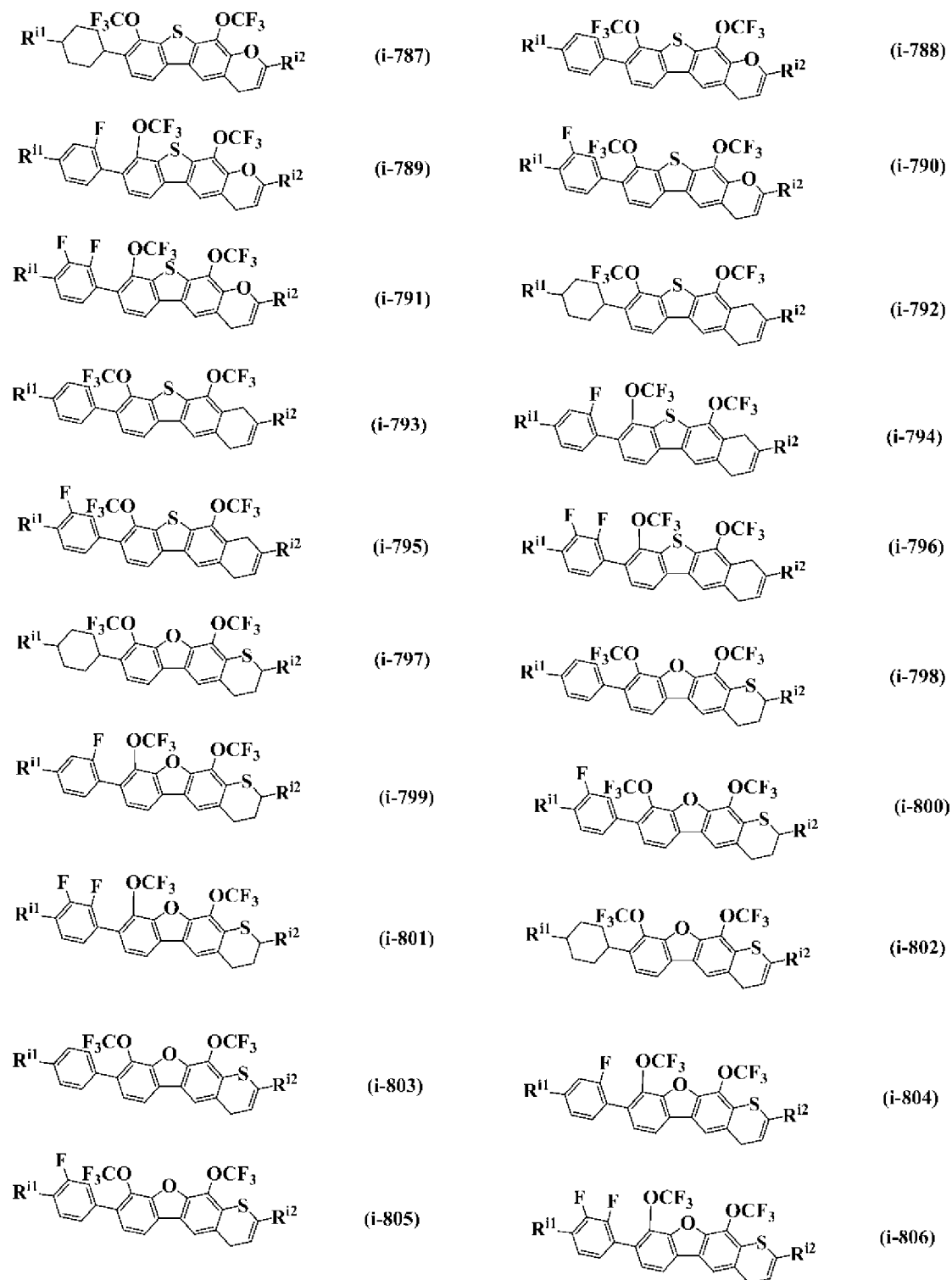
[0117] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0118] [化46]

[0119] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

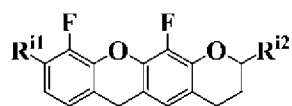
[0120]

[化47]

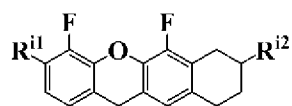
[0121] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0122]

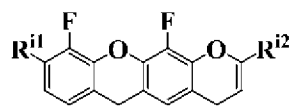
[化48]



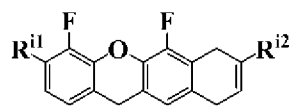
(i-807)



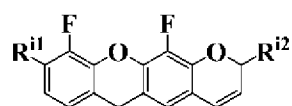
(i-808)



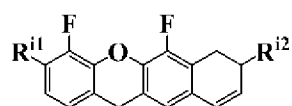
(i-809)



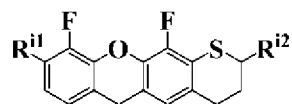
(i-810)



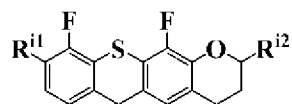
(i-811)



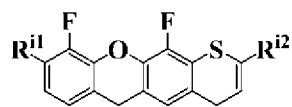
(i-812)



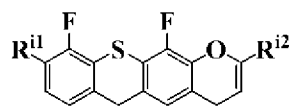
(i-813)



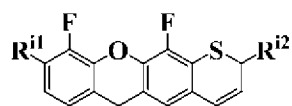
(i-814)



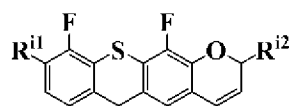
(i-815)



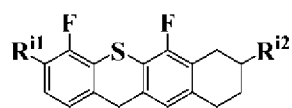
(i-816)



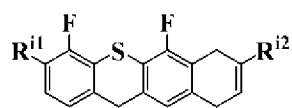
(i-817)



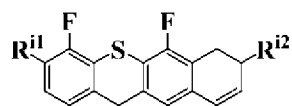
(i-818)



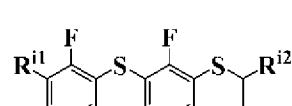
(i-819)



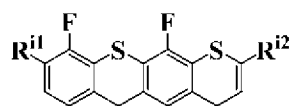
(i-820)



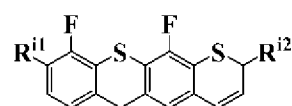
(i-821)



(i-822)



(i-823)

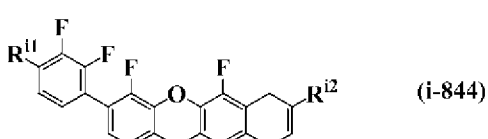
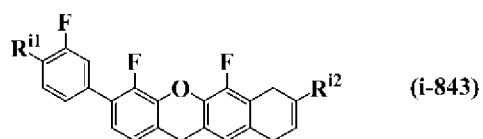
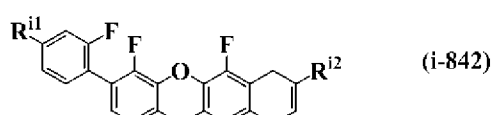
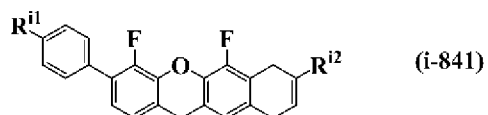
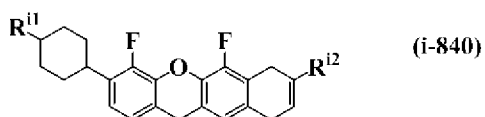
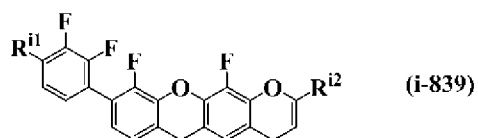
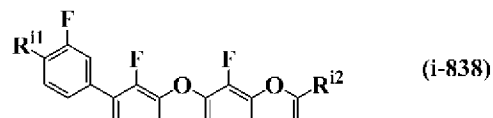
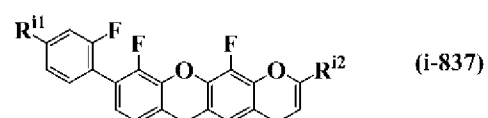
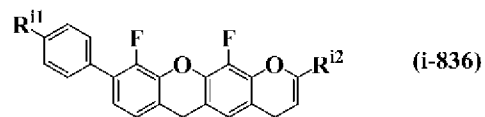
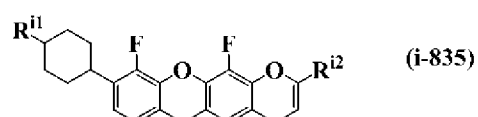
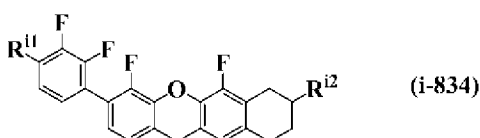
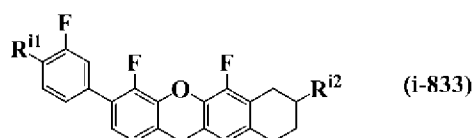
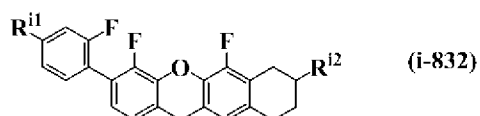
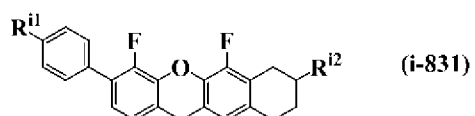
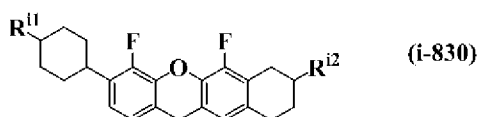
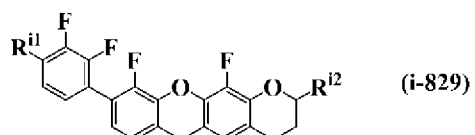
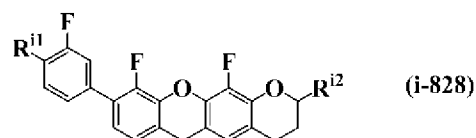
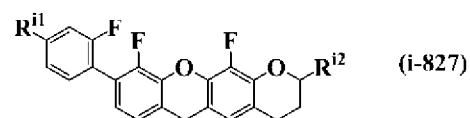
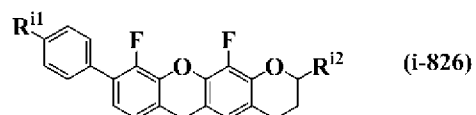
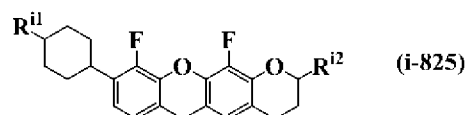


(i-824)

[0123] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

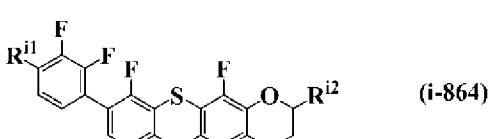
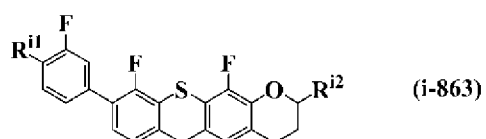
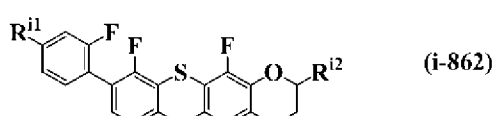
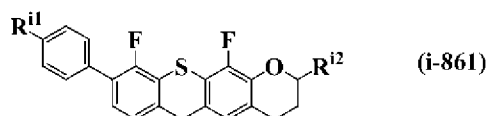
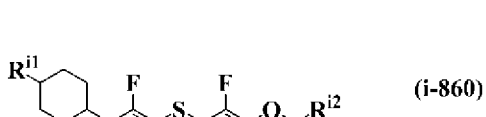
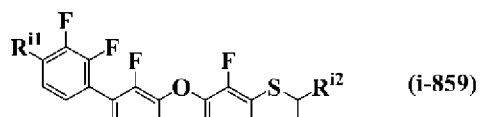
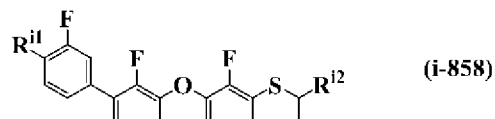
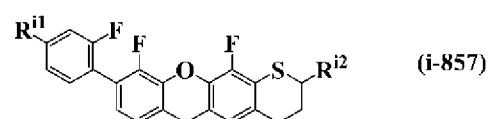
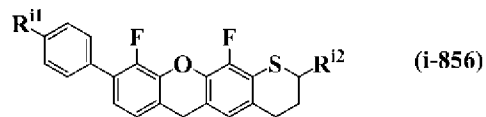
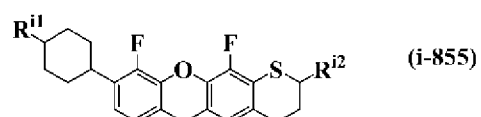
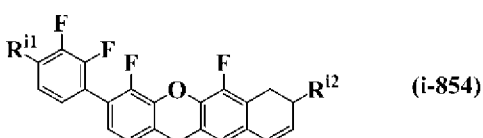
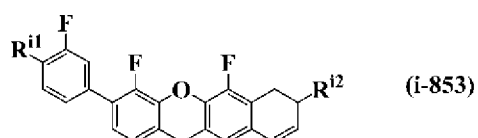
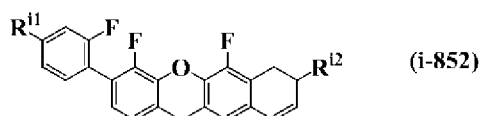
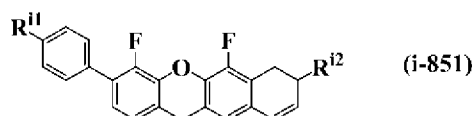
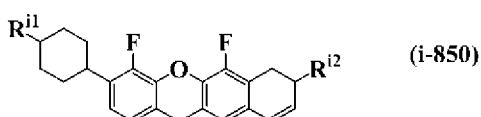
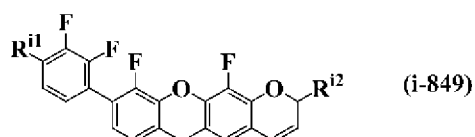
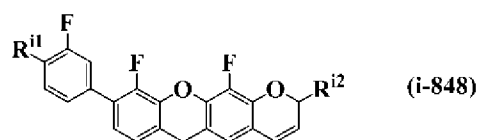
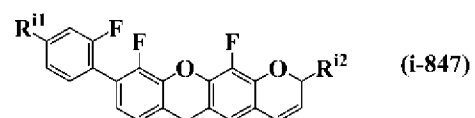
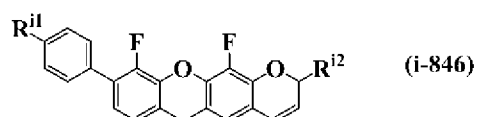
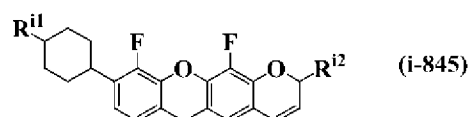
[0124]

[化49]

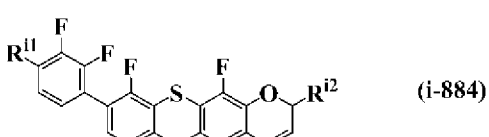
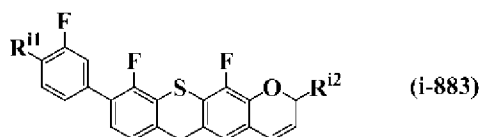
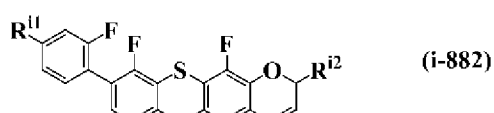
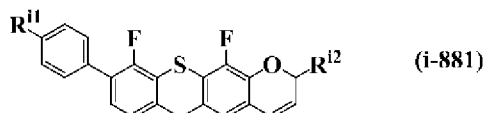
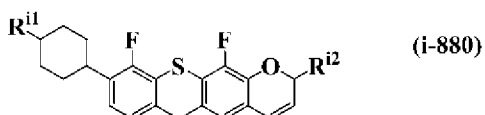
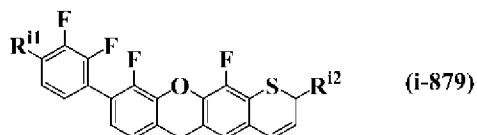
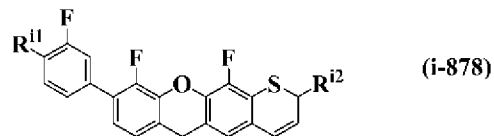
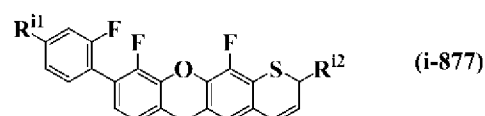
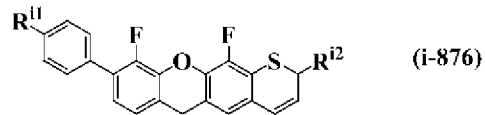
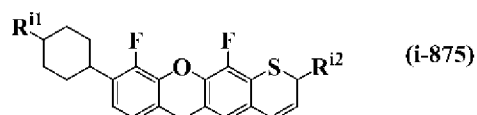
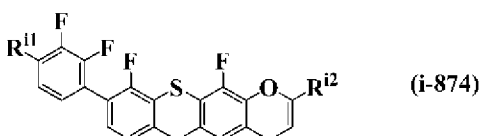
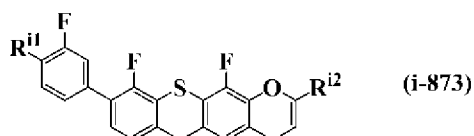
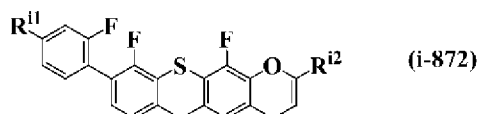
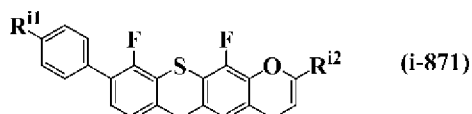
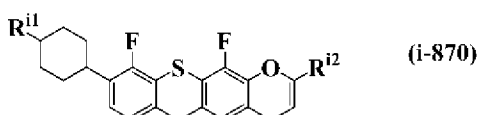
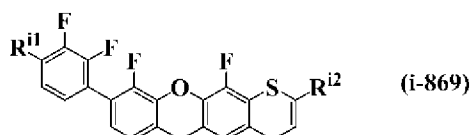
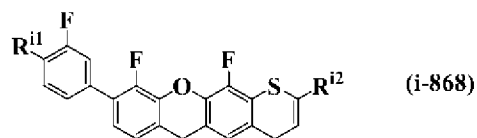
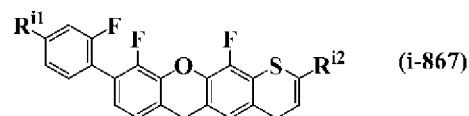
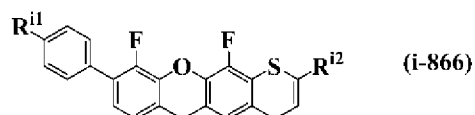
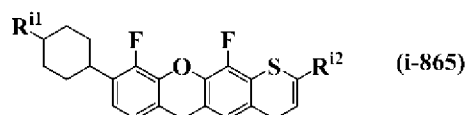


[0125] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

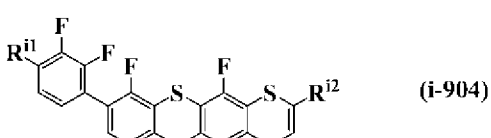
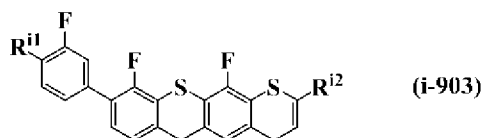
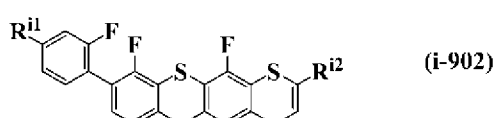
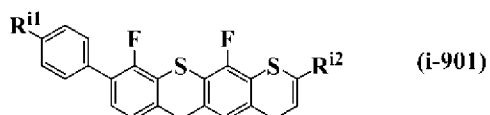
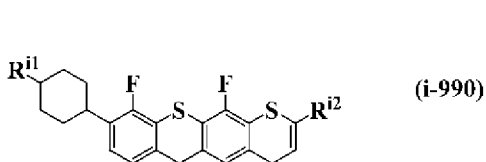
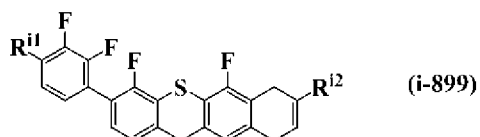
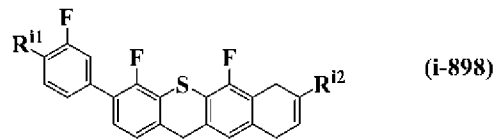
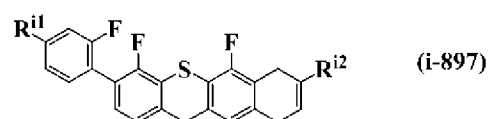
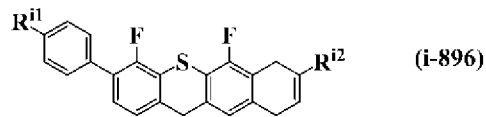
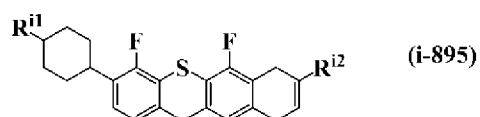
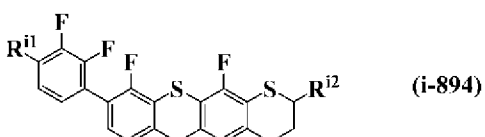
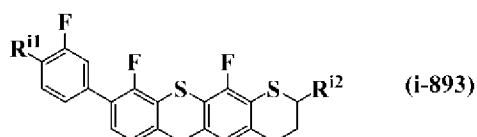
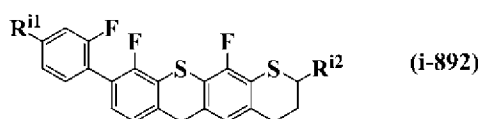
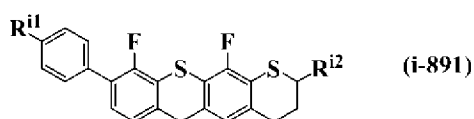
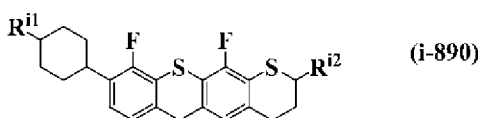
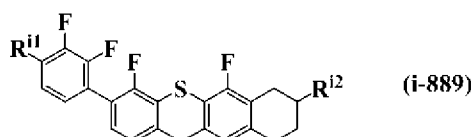
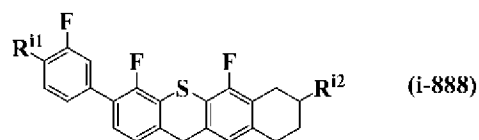
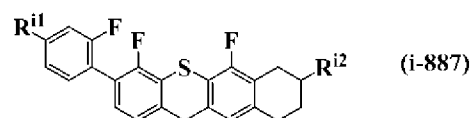
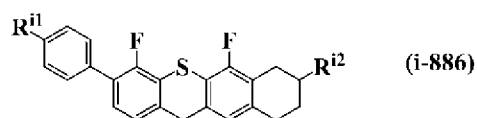
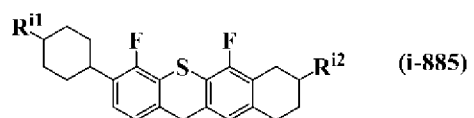
[0126] [化50]

[0127] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

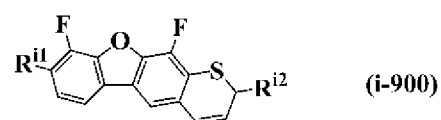
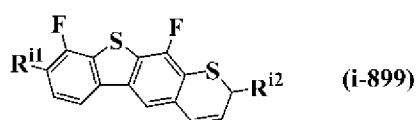
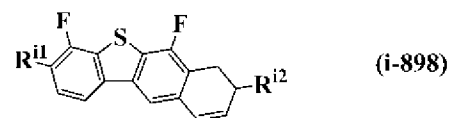
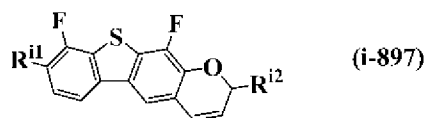
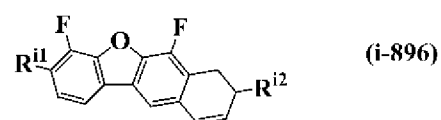
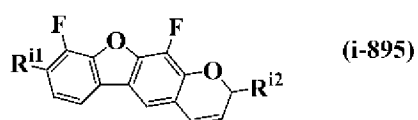
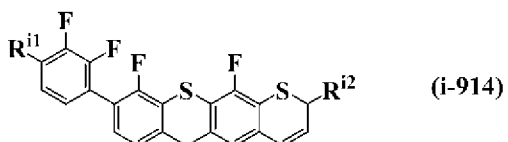
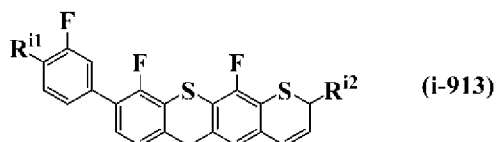
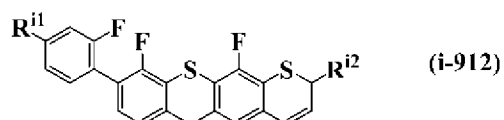
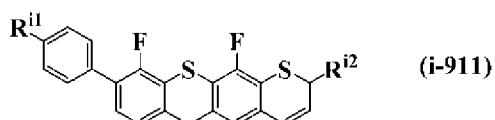
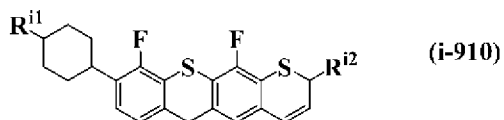
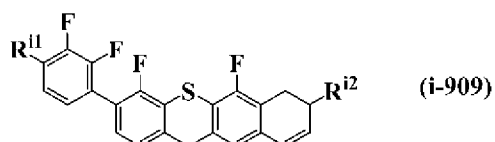
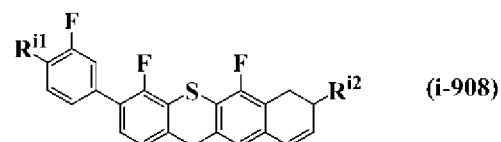
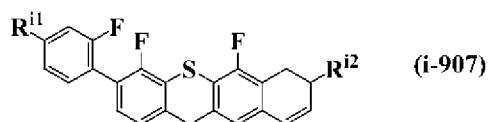
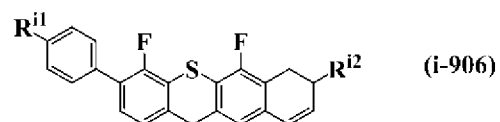
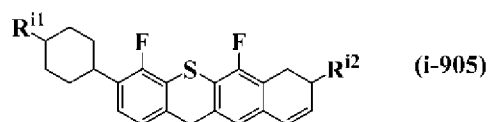
[0128] [化51]

[0129] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0130] [化52]

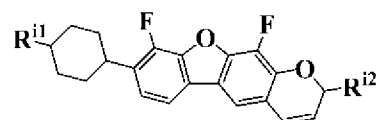
[0131] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0132] [化53]

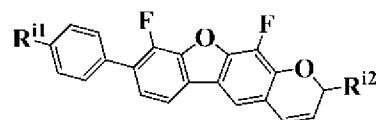
[0133] (式中、Rⁱ¹及びRⁱ²は、一般式(i)におけるRⁱ¹と同じ意味を表す。)

[0134]

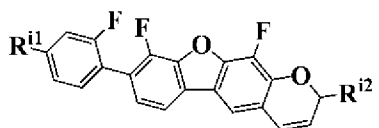
[化54]



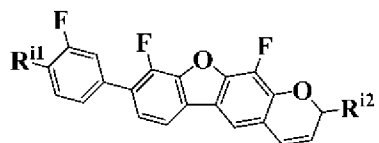
(i-901)



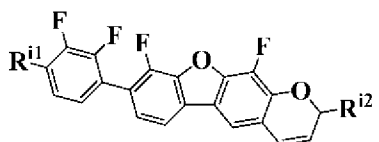
(i-902)



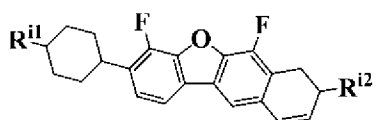
(i-903)



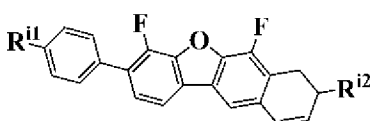
(i-904)



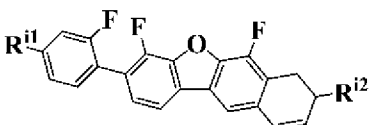
(i-905)



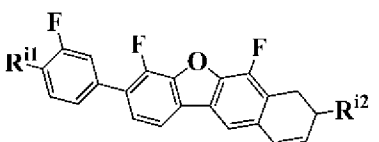
(i-906)



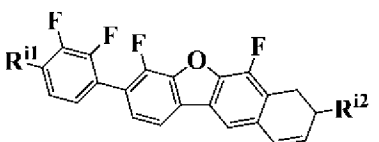
(i-907)



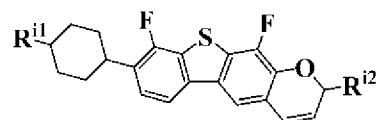
(i-908)



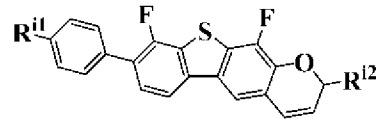
(i-909)



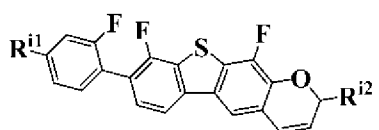
(i-910)



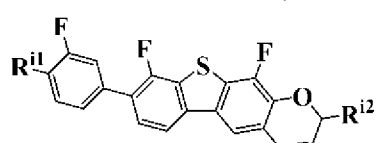
(i-911)



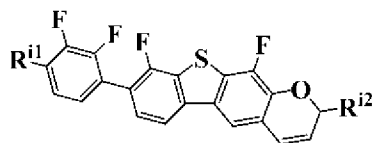
(i-912)



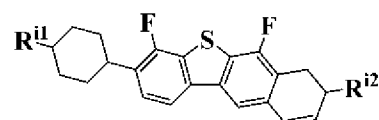
(i-913)



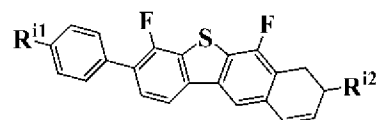
(i-914)



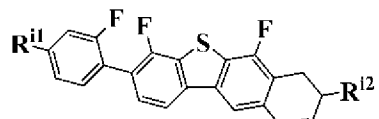
(i-915)



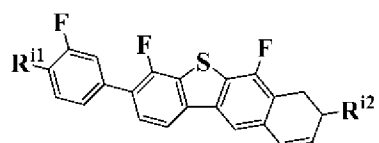
(i-916)



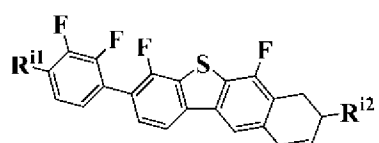
(i-917)



(i-918)



(i-919)

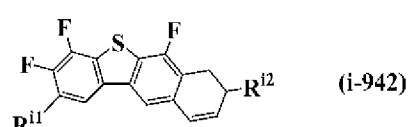
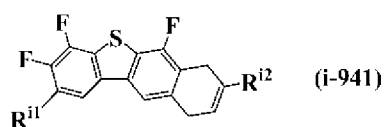
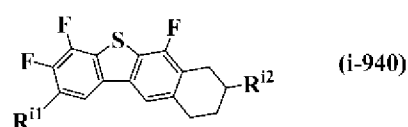
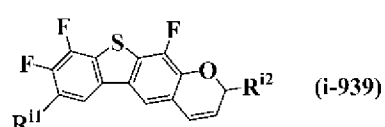
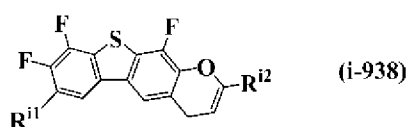
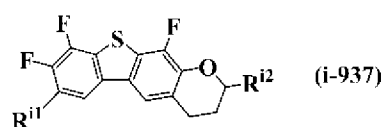
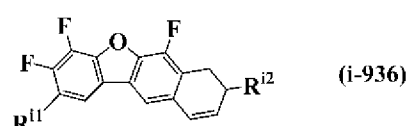
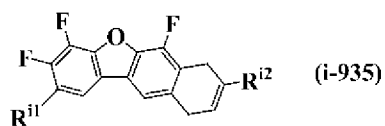
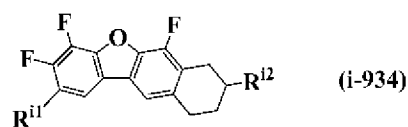
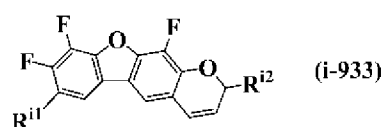
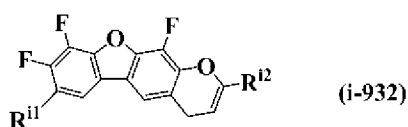
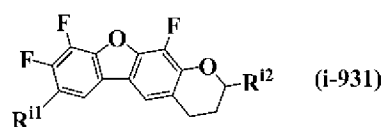
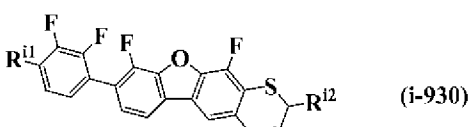
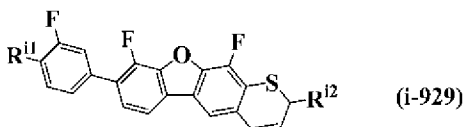
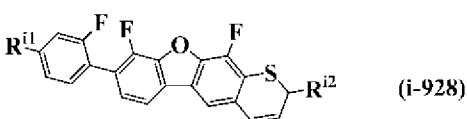
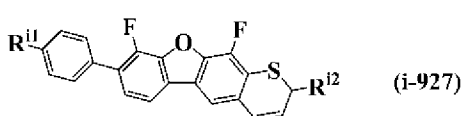
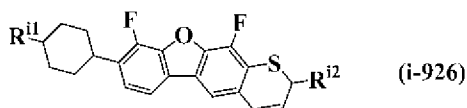
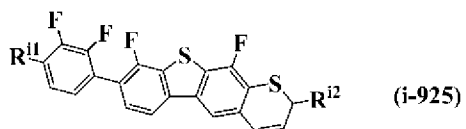
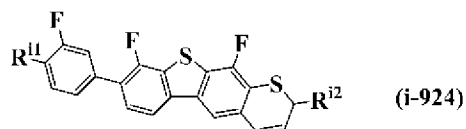
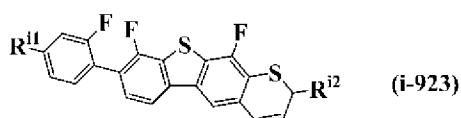
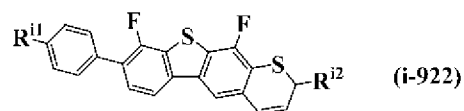
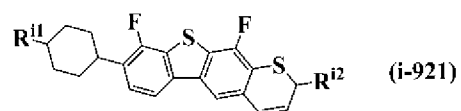


(i-920)

[0135] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

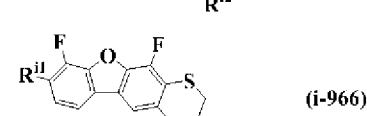
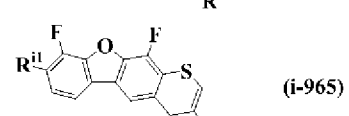
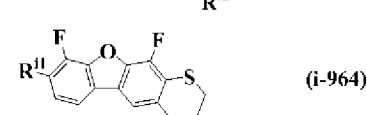
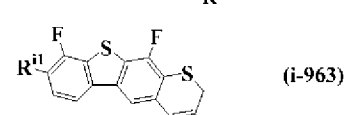
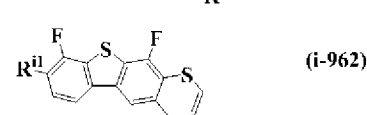
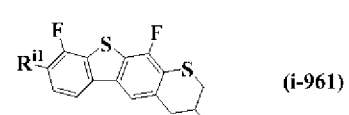
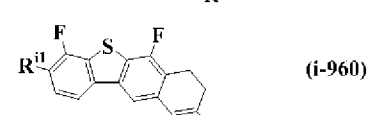
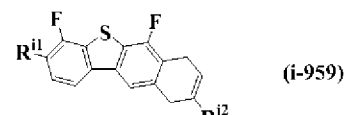
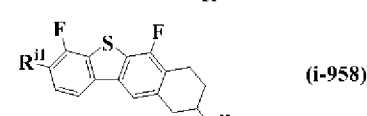
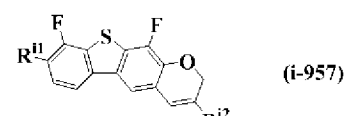
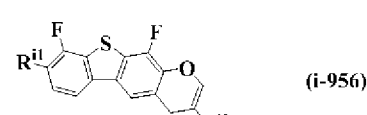
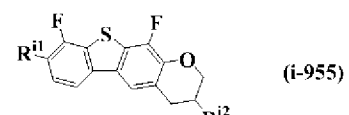
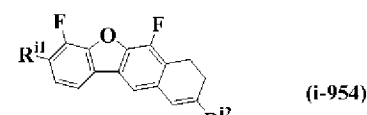
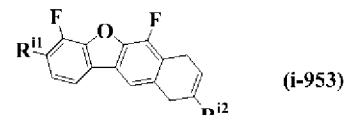
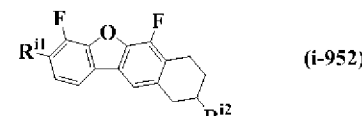
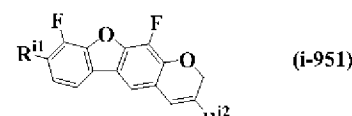
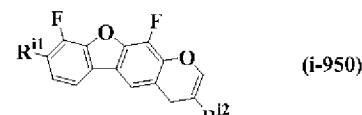
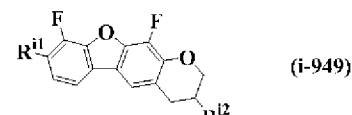
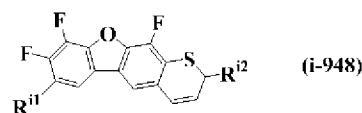
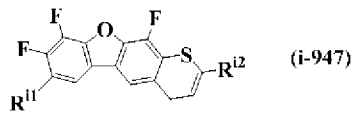
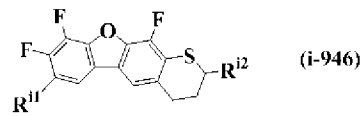
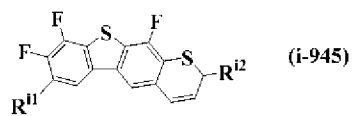
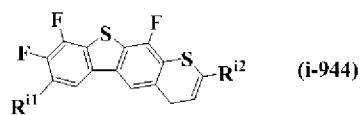
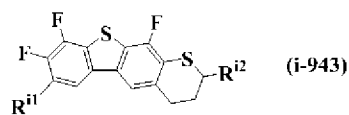
[0136]

[化55]



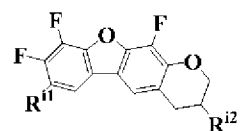
[0137] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

[0138] [化56]

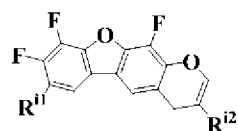


[0139] (式中、 R^{i1} 及び R^{i2} は、一般式(i)における R^{i1} と同じ意味を表す。)

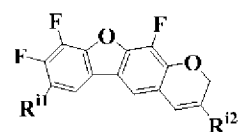
[0140] [化57]



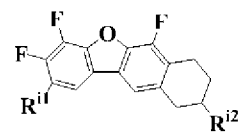
(i-967)



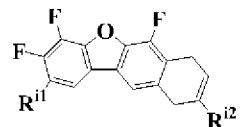
(i-968)



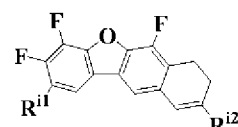
(i-969)



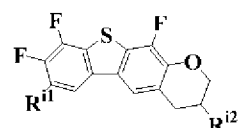
(i-970)



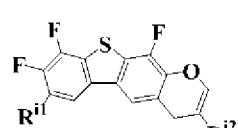
(i-971)



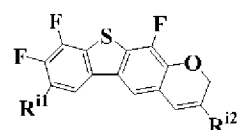
(i-972)



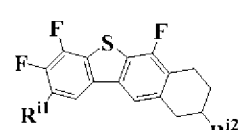
(i-973)



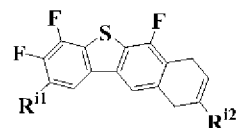
(i-974)



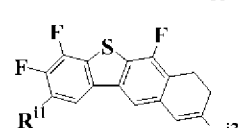
(i-975)



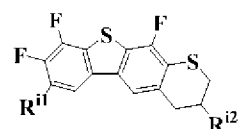
(i-976)



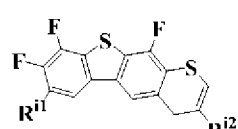
(i-977)



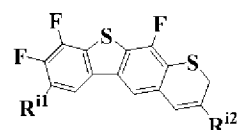
(i-978)



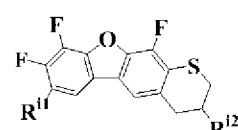
(i-979)



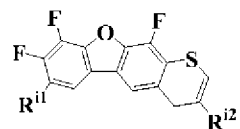
(i-980)



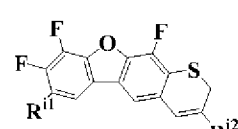
(i-981)



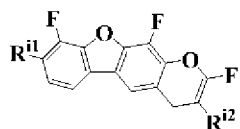
(i-982)



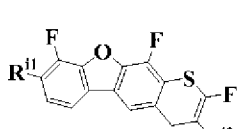
(i-983)



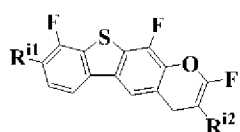
(i-984)



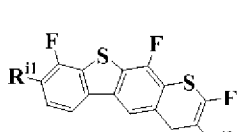
(i-985)



(i-986)



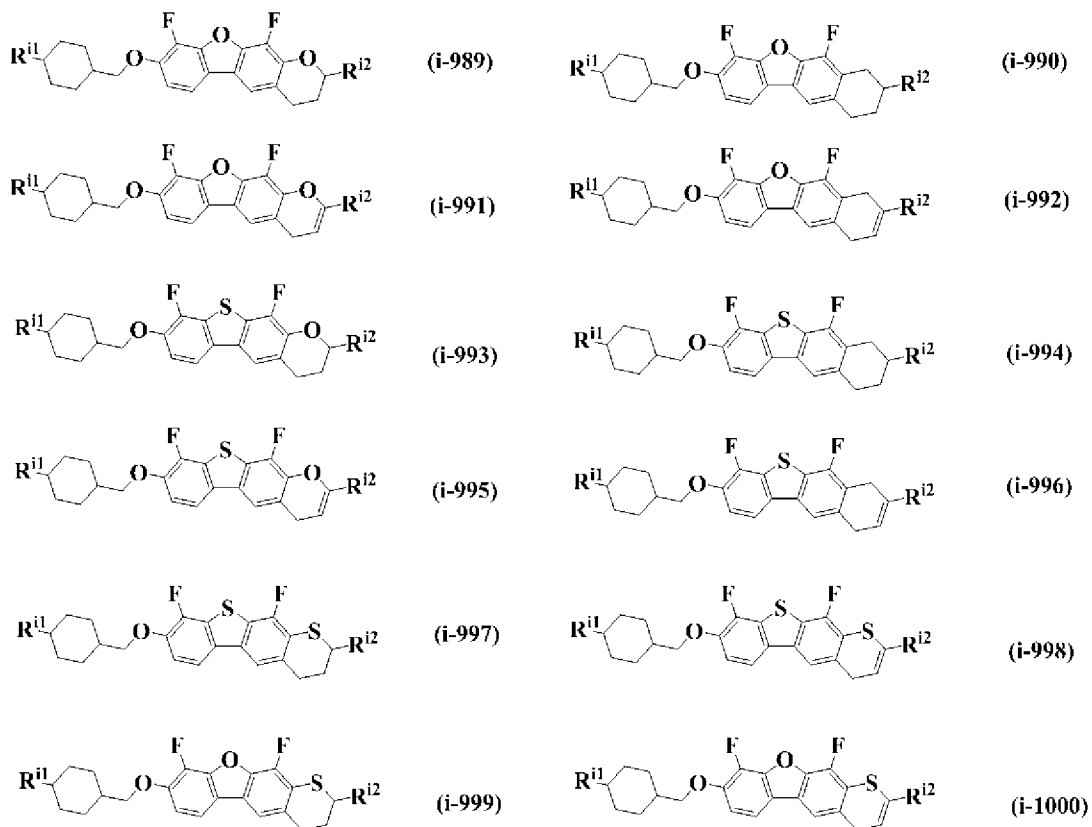
(i-987)



(i-988)

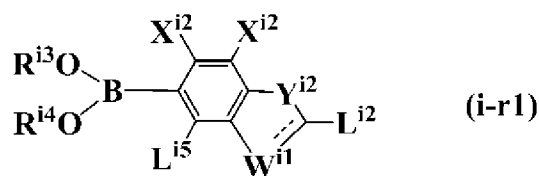
[0141] (式中、Rⁱ¹及びRⁱ²は、一般式(i)におけるRⁱ¹と同じ意味を表す。)

[0142] [化58]



[0143] 本発明において、一般式 (i) で表される化合物は、例えば、一般式 (i-r1)

[0144] [化59]



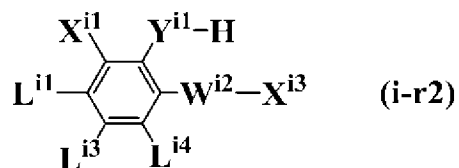
[0145] (式中 X^{i2} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 L^{i2} 及び L^{i5} は一般式 (i) における X^{i2} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 L^{i2} 及び L^{i5} とそれぞれ同じ意味を表すが、複数存在する X^{i2} は同一であっても異なってもよく、

R^{i3} 及び R^{i4} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、もしくはプロピル基を表すか、または R^{i3} 及び R^{i4} は互いに結合して環状の構造となり $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ を表し、

破線は結合が存在しなくても良く、存在しても良いことを表す。)

で表される化合物と、一般式 (i-r2)

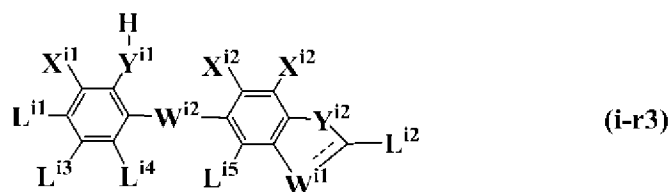
[0146] [化60]



[0147] (式中 X^{i1} 、 Y^{i1} 、 L^{i1} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 及び W^{i2} は一般式 (i) における X^i 、 Y^i 、 L^i 、 L^3 、 L^4 及び W^2 とそれぞれ同じ意味を表し、 X^{i3} は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す。)

で表される化合物を遷移金属触媒及び塩基存在下反応させることにより、一般式 (i-r3)

[0148] [化61]



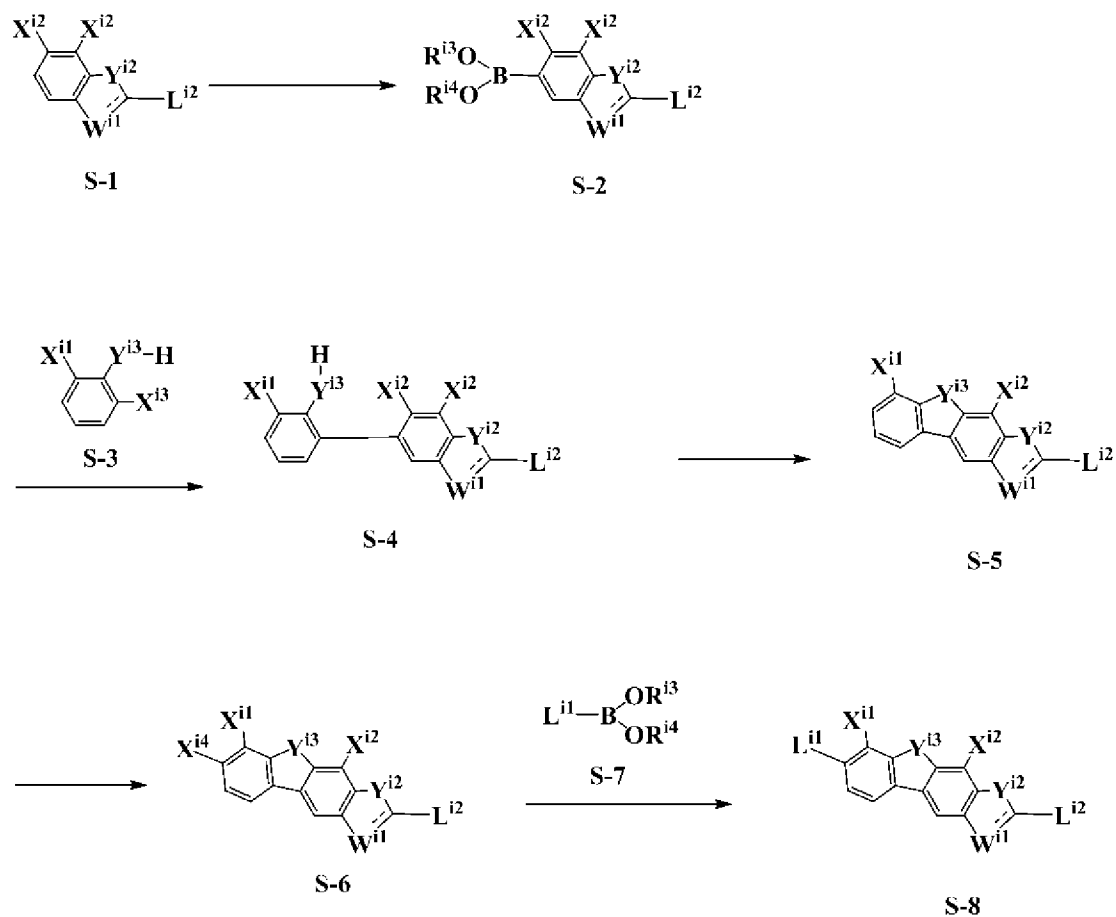
[0149] (式中 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i1} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 W^{i2} 、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 及び L^{i5} は一般式 (i) における X^i 、 X^i 、 Y^i 、 Y^i 、 W^i 、 W^i 、 L^i 、 L^i 、 L^i 、 L^i 及び L^i とそれぞれ同じ意味を表すが、複数存在する X^{i2} は同一であっても異なってもよく、

破線は結合が存在しなくても良く、存在しても良いことを表す。)

で表される化合物を得た後、該一般式 (i-r3) 中の $-Y^{i1}-H$ を塩基により脱プロトン化しアニオンを生成することで分子内反応させることによって得られる。より具体的には、以下のようにして製造することができる。勿論本発明の趣旨及び適用範囲は、これら製造例により制限されるものではない。

(製造方法 1)

[0150] [化62]



[0151] (式中、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i2} 及び W^{i1} は、一般式(i)における L^{i1} 、 L^{i2} 、 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i2} 及び W^{i1} と同じ意味を表し、

R^{i3} 及び R^{i4} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、もしくはプロピル基を表すか、または R^{i3} 及び R^{i4} は互いに結合して環状の構造となり $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ を表し、

X^{i3} は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表し、

X^{i4} は臭素原子又はヨウ素原子を表し、

Y^{i3} は $-O-$ 又は $-S-$ を表す。)

一般式 (S-1) で表される化合物をほう素化することにより一般式 (S-2) で表される化合物を得ることができる。このほう素化は、有機金属試薬により脱プロトン化した後、ほう酸トリアルキルと反応させてほう素化合物とすることによって行うことができる。

反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒および炭化水素系溶媒等を挙げることができる。エーテル系溶媒としては、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよび *t*-ブチルメチルエーテル等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンおよびオクタン等が挙げられ、中でもテトラヒドロフランが好ましい。

[0152] 有機金属試薬としては *n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、メチルリチウム、リチウム ジイソプロピルアミドおよびリチウム 2, 2, 4, 4-テトラメチルピペリジド等を挙げることができ、入手および取り扱いの容易さから *n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムおよびリチウム ジイソプロピルアミドが好ましく、効率的に脱プロトン化が可能である *sec*-ブチルリチウムおよびリチウム ジイソプロピルアミドがより好ましい。また、脱プロトン化の際には、上記有機金属試薬と共にカリウム-*t*-ブトキシド、テトラメチルエチレンジアミン等の塩基を添加剤として用いてもよい。脱プロトン化の際の反応温度は -100℃ から -20℃ が好ましく、-78℃ から -40℃ がより好ましい。

[0153] ほう酸トリアルキルとしては、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピルおよびほう酸トリイソプロピルを用いるのが好ましいが、入手および取り扱いの容易さからほう酸トリメチルおよびほう酸トリイソプロピルがより好ましい。ほう酸トリアルキルと有機金属試薬の組み合わせとしては、上記で挙げたいずれの組み合わせも可能であるが、*sec*-ブチルリチウムとほう酸トリメチルの組み合わせ、およびリチウム ジイソプロピルアミドとほう酸トリイソプロピルの組み合わせが好ましく、リチウム ジイソプロピルアミドとほう酸トリイソプロピルの組み合わせがより好ましい。

。ほう素化の際の反応温度は -100°C から -20°C が好ましく、 -78°C から -40°C がより好ましい。

一般式 (S-2) で表される化合物を (S-3) で表される化合物と遷移金属触媒及び塩基存在下反応させることにより一般式 (S-4) で表される化合物を得ることができる。

使用する遷移金属触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0)、酢酸パラジウム (II)、二塩化ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II)、二塩化 [1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) 又は二塩化ビス [ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン] パラジウム (II) が好ましく、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0)、二塩化 [1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) 又は二塩化ビス [ジ-tert-ブチル (4-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン] パラジウム (II) であることが更に好ましい。また、反応を好適に進行させるため、必要に応じてトリフェニルホスフィン等のホスフィン系配位子を添加しても良い。

[0154] 使用する反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、エタノール、トルエンが更に好ましい。また、反応を好適に進行させるため、必要に応じて水を用いても良い。

[0155] 使用する塩基としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、りん酸三カリウム、りん酸二水素カリウム等のりん酸塩が好ましく、炭酸カリウム、炭酸セシウム、りん酸三カリウムが更に好ましい。

[0156] 反応温度としては、反応を好適に進行させるものであれば何度でも構わな

いが、室温から使用している溶媒が還流する温度までが好ましく、40℃から溶媒が還流するまでの温度が更に好ましく、60℃から溶媒が還流するまでの温度であることが特に好ましい。

一般式(S-4)で表される化合物を分子内反応させることによって一般式(S-5)で表される化合物を得ることができる。この分子内反応は一般式(S-4)の $-Y^{i3}-H$ を塩基により脱プロトン化しアニオンを生成することで行うことができる。

この場合に使用する塩基としては金属水素化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属水酸化物、金属カルボン酸塩、金属アミド及び金属等を挙げることができ、中でもアルカリ金属水素化物、アルカリ金属りん酸塩、アルカリ金属りん酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アミド及びアルカリ金属が好ましく、アルカリ金属りん酸塩、アルカリ金属水素化物及びアルカリ金属炭酸塩は更に好ましい。アルカリ金属水素化物としては水素化リチウム、水素化ナトリウム及び水素化カリウムを、アルカリ金属りん酸塩としてはりん酸三カリウムを、アルカリ金属炭酸塩としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムをそれぞれ好ましく挙げることができる。

[0157] 反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒、塩素系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒及び極性溶媒等を好ましく用いることができる。エーテル系溶媒としては、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒としてはジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン及び四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及びオクタン等を、芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン等を、極性溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等を好例として挙げることができる。中でも、テトラヒドロフラン、ジエチルエー

テル等のエーテル系溶媒及びN，N－ジメチルホルムアミド等の極性溶媒がより好ましい。また、前記の各溶媒を単独で使用しても、2種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。

[0158] 反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、0℃から150℃が好ましく、30℃から120℃がより好ましい。

一般式（S－5）で表される化合物をハロゲン化することにより一般式（S－6）で表される化合物を得ることができる。このハロゲン化は、有機金属試薬により脱プロトン化した後、臭素又はよう素と反応させてハロゲン化合物とすることによって行うことができる。

反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒および炭化水素系溶媒等を挙げることができる。エーテル系溶媒としては、1，4－ジオキサン、1，3－ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびt－ブチルメチルエーテル等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンおよびオクタン等が挙げられ、中でもテトラヒドロフランが好ましい。

[0159] 有機金属試薬としてはn－ブチルリチウム、sec－ブチルリチウム、tert－ブチルリチウム、メチルリチウム、リチウム ジイソプロピルアミドおよびリチウム 2，2，4，4－テトラメチルピペリジド等を挙げることができ、入手および取り扱いの容易さからn－ブチルリチウム、sec－ブチルリチウムおよびリチウム ジイソプロピルアミドが好ましく、効率的に脱プロトン化が可能であるsec－ブチルリチウムおよびリチウム ジイソプロピルアミドがより好ましい。また、脱プロトン化の際には、上記有機金属試薬と共にカリウム－t－ブトキシド、テトラメチルエチレンジアミン等の塩基を添加剤として用いてもよい。脱プロトン化の際の反応温度は－100℃から－20℃が好ましく、－78℃から－40℃がより好ましい。

一般式（S－6）で表される化合物を（S－7）で表される化合物と遷移金属触媒及び塩基存在下反応させることにより一般式（S－8）で表される化合物を得ることができる。

使用する遷移金属触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）、二塩化ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）、二塩化[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）又は二塩化ビス[ジ-tert-ブチル（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン]パラジウム（II）が好ましく、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、二塩化[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）又は二塩化ビス[ジ-tert-ブチル（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン]パラジウム（II）であることが更に好ましい。また、反応を好適に進行させるため、必要に応じてトリフェニルホスフィン等のホスフィン系配位子を添加しても良い。

[0160] 使用する反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、エタノール、トルエンが更に好ましい。また、反応を好適に進行させるため、必要に応じて水を用いても良い。

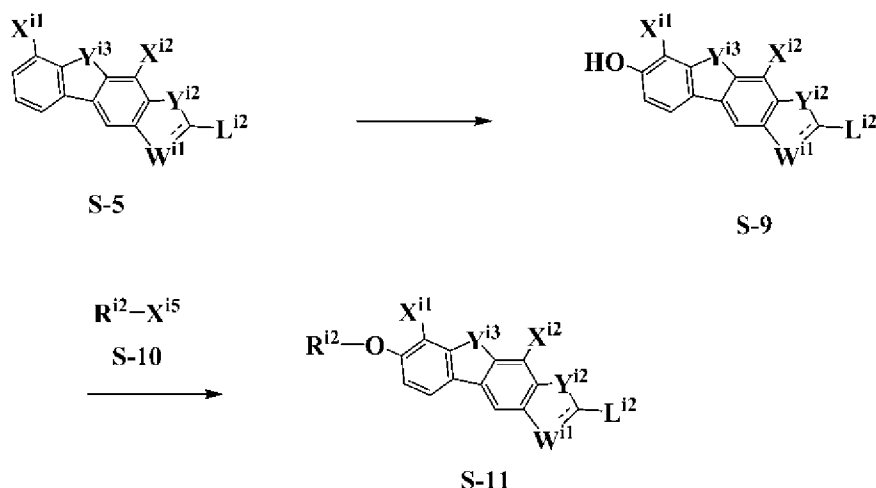
[0161] 使用する塩基としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、りん酸三カリウム、りん酸二水素カリウム等のりん酸塩が好ましく、炭酸カリウム、炭酸セシウム、りん酸三カリウムが更に好ましい。

[0162] 反応温度としては、反応を好適に進行させるものであれば何度でも構わないが、室温から使用している溶媒が還流する温度までが好ましく、40℃から溶媒が還流するまでの温度が更に好ましく、60℃から溶媒が還流するまでの温度であることが特に好ましい。

（製造方法2）

[0163]

[化63]



[0164] (式中、 L^{i2} 、 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i2} 及び W^{i1} は、一般式(i)における L^{i2} 、 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i2} 及び W^{i1} と同じ意味を表し、

X^{i5} は塩素、臭素、よう素、ベンゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基又はトリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表し、

Y^{i3} は-O-又は-S-を表し、

R^{i2} は炭素原子数1から15のアルキル基又は炭素原子数2から15のアルケニル基を表す。)

一般式(S-5)で表される化合物を酸化することにより一般式(S-9)で表される化合物を得ることができる。この酸化は、有機金属試薬により脱プロトン化した後、ほう酸トリアルキルと反応させてほう素化合物とし、その後酸化剤を作用させることによって行うことができる。

反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒および炭化水素系溶媒等を挙げることができる。エーテル系溶媒としては、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびt-ブチルメチルエーテル等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンおよびオクタン等が挙げられ、中でもテトラヒドロフランが好ましい。有機金属試薬としてはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチ

ルリチウム、メチルリチウム、リチウム ジイソプロピルアミドおよびリチウム 2, 2, 4, 4-テトラメルペリジド等を挙げることができ、入手および取り扱いの容易さから *n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムおよびリチウム ジイソプロピルアミドが好ましく、効率的に脱プロトン化が可能である *sec*-ブチルリチウムおよびリチウム ジイソプロピルアミドがより好ましい。また、脱プロトン化の際には、上記有機金属試薬と共にカリウム-*t*-ブトキシド、テトラメチルエチレンジアミン等の塩基を添加剤として用いてもよい。脱プロトン化の際の反応温度は -100°C から -20°C が好ましく、 -78°C から -40°C がより好ましい。

[0165] ほう酸トリアルキルとしては、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピルおよびほう酸トリイソプロピルを用いるのが好ましいが、入手および取り扱いの容易さからほう酸トリメチルおよびほう酸トリイソプロピルがより好ましい。ほう酸トリアルキルと有機金属試薬の組み合わせとしては、上記で挙げたいずれの組み合わせも可能であるが、*sec*-ブチルリチウムとほう酸トリメチルの組み合わせ、およびリチウム ジイソプロピルアミドとほう酸トリイソプロピルの組み合わせが好ましく、リチウム ジイソプロピルアミドとほう酸トリイソプロピルの組み合わせがより好ましい。ほう素化の際の反応温度は -100°C から -20°C が好ましく、 -78°C から -40°C がより好ましい。得られたほう素化合物は一度単離してもよく、単離せずそのまま酸化剤と反応させてもよい。また、得られたほう素化合物を加水分解してほう酸化合物へと変換した後に酸化剤と反応させても構わない。

[0166] 酸化剤としては、過酸化水素水、過酢酸または過ギ酸を用いるのが好ましい。反応温度は -78°C から 70°C が好ましく、 0°C から 50°C がより好ましい。また、酸化剤との反応時には、溶媒に水が含まれていても構わない。

[0167] 一般式 (S-9) で表される化合物に一般式 (S-10) で表される化合物を反応させることによって一般式 (S-11) で表される化合物を得ることができる。この反応は一般式 (S-9) の水酸基を塩基によりフェノラー

トとして一般式 (S-10) と反応させることで行うことができる

この場合に使用する塩基としては金属水素化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属水酸化物、金属カルボン酸塩、金属アミド及び金属等を挙げることができ、中でもアルカリ金属水素化物、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アミド及びアルカリ金属が好ましく、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属水素化物及びアルカリ金属炭酸塩は更に好ましい。アルカリ金属水素化物としては水素化リチウム、水素化ナトリウム及び水素化カリウムを、アルカリ金属リン酸塩としてはリン酸三カリウムを、アルカリ金属炭酸塩としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムをそれぞれ好ましく挙げることができる。

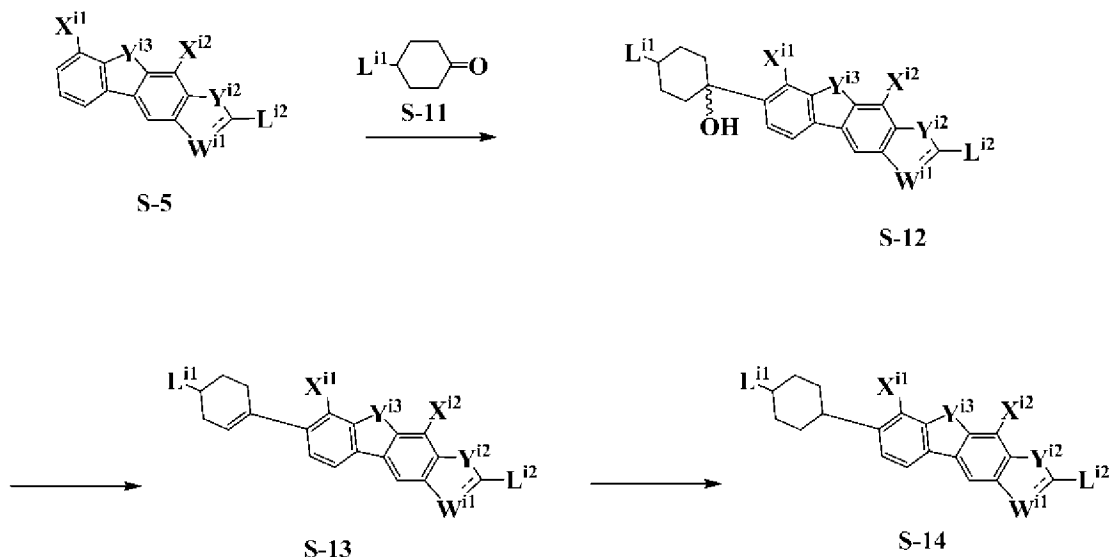
反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒、塩素系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒及び極性溶媒等を好ましく用いることができる。エーテル系溶媒としては、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒としてはジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン及び四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及びオクタン等を、芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン等を、極性溶媒としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等を好例として挙げることができる。中でも、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒及びN, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒がより好ましい。また、前記の各溶媒を単独で使用しても、2種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。

[0168] 反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、0℃から150℃が好ましく、30℃から120℃がより好ましい。なお、生成したフェノラートを一度単離してから一般式 (S-5) で表される化合物と反

応させてもよく、単離せずに反応させてもよいが、作業の容易さから単離せずに反応させたほうがよい。

(製造方法3)

[0169] [化64]



[0170] (式中、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i2} 及び W^{i1} は、一般式(i)における L^{i1} 、 L^{i2} 、 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i2} 及び W^{i1} と同じ意味を表し、 Y^{i3} は—O—又は—S—を表す。)

一般式(S-5)で表される化合物を一般式(S-11)で表される化合物と反応させることにより一般式(S-12)で表される化合物を得ることができる。この反応は、有機金属試薬により脱プロトン化した後、一般式(S-11)と反応させることによって行うことができる。

反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒および炭化水素系溶媒等を挙げることができる。エーテル系溶媒としては、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびt-ブチルメチルエーテル等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンおよびオクタン等が挙げられ、中でもテトラヒドロフランが好ましい。

有機金属試薬としてはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、メチルリチウム、リチウム ジイソプロピルアミド

およびリチウム 2, 2, 4, 4-テトラメチルピペリジド等を挙げることができ、入手および取り扱いの容易さから *n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムおよびリチウム ジイソプロピルアミドが好ましく、効率的に脱プロトン化が可能である *sec*-ブチルリチウムおよびリチウム ジイソプロピルアミドがより好ましい。また、脱プロトン化の際には、上記有機金属試薬と共にカリウム-*t*-ブトキシド、テトラメチルエチレンジアミン等の塩基を添加剤として用いてもよい。脱プロトン化の際の反応温度は -100°C から -20°C が好ましく、 -78°C から -40°C がより好ましい。

[0171] 一般式 (S-12) で表される化合物を脱水することにより一般式 (S-13) で表される化合物を得ることができる。脱水の方法としては、酸の存在下で加熱する方法が挙げられる。酸としては、例えば塩酸、硫酸、重硫酸カリウムなどの無機酸や、酢酸、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸などの有機酸、トリフッ化ホウ素などのルイス酸が挙げられる。あるいは、脱水の方法として、水酸基を *p*-トルエンスルホン酸クロリド、トリフルオロメタンスルホン酸クロリド、トリホスゲンなどと反応させて脱離基に変換した後、脱離反応を行うことで脱水することもできる。

一般式 (S-13) で表される化合物を有機溶媒中、金属触媒存在下、水素ガスと反応させる事で一般式 (S-14) で表される化合物を得ることが出来る。

[0172] 使用する有機溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、1, 4-ジオキサン又はテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、トルエン又はキシレン等の炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール又はブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸エチル又は酢酸ブチル等のエステル系溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、エタノール又は酢酸エチルが好ましい。また、必要に応じて塩酸、酢酸又は硫酸等の酸を添加する事も好ましい。

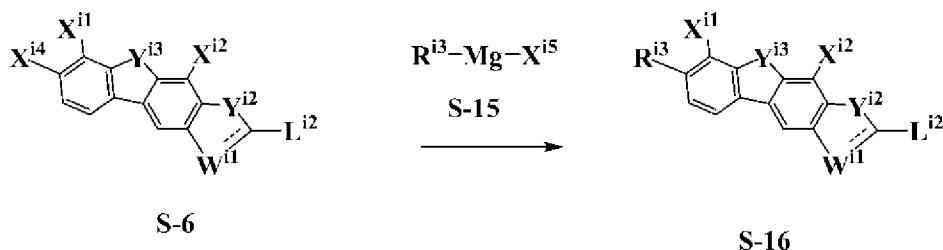
[0173] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、0℃から80℃が好ましく、室温から60℃が更に好ましい。

[0174] 使用する金属触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、パラジウム炭素、ルテニウム炭素、白金黒又は酸化白金が好ましく、パラジウム炭素が更に好ましい。

[0175] 反応する際の水素圧は、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、大気圧から0.5MPaであることが好ましく、0.2MPaから0.5MPaであることが更に好ましい。

(製造方法4)

[0176] [化65]



[0177] (式中、 L^{i2} 、 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i2} 及び W^{i1} は、一般式(i)における L^{i2} 、 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i2} 及び W^{i1} と同じ意味を表し、

R^{i3} は炭素原子数1から15のアルキル基又は炭素原子数2から15のアルケニル基を表し、アルキル基又はアルケニル基中に存在する1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ は $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-CO-$ により置き換えられても良く、アルキル基又はアルケニル基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良く、

X^{i4} は臭素原子又はヨウ素原子を表し、

X^{i5} は塩素原子又は臭素原子を表し、

Y^{i3} は $-O-$ 又は $-S-$ を表す。)

一般式(S-6)で表される化合物を(S-15)で表される化合物と遷移金属触媒存在下反応させることにより一般式(S-16)で表される化合物を得ることができる。

使用する遷移金属触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、二塩化ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（ⅠⅠ）、二塩化〔1，2－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン〕ニッケル（ⅠⅠ）、二塩化〔1，2－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン〕ニッケル（ⅠⅠ）、二塩化〔1，1’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕ニッケル（ⅠⅠ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（ⅠⅠ）、二塩化ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ⅠⅠ）、二塩化〔1，1’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕パラジウム（ⅠⅠ）又は二塩化ビス〔ジ－t e r t－ブチル（4－ジメチルアミノフェニル）ホスフィン〕パラジウム（ⅠⅠ）が好ましく、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、二塩化〔1，1’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕パラジウム（ⅠⅠ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）又は二塩化ビス〔ジ－t e r t－ブチル（4－ジメチルアミノフェニル）ホスフィン〕パラジウム（ⅠⅠ）であることが更に好ましい。また、反応を好適に進行させるため、必要に応じてトリフェニルホスフィン等のホスフィン系配位子を添加しても良い。

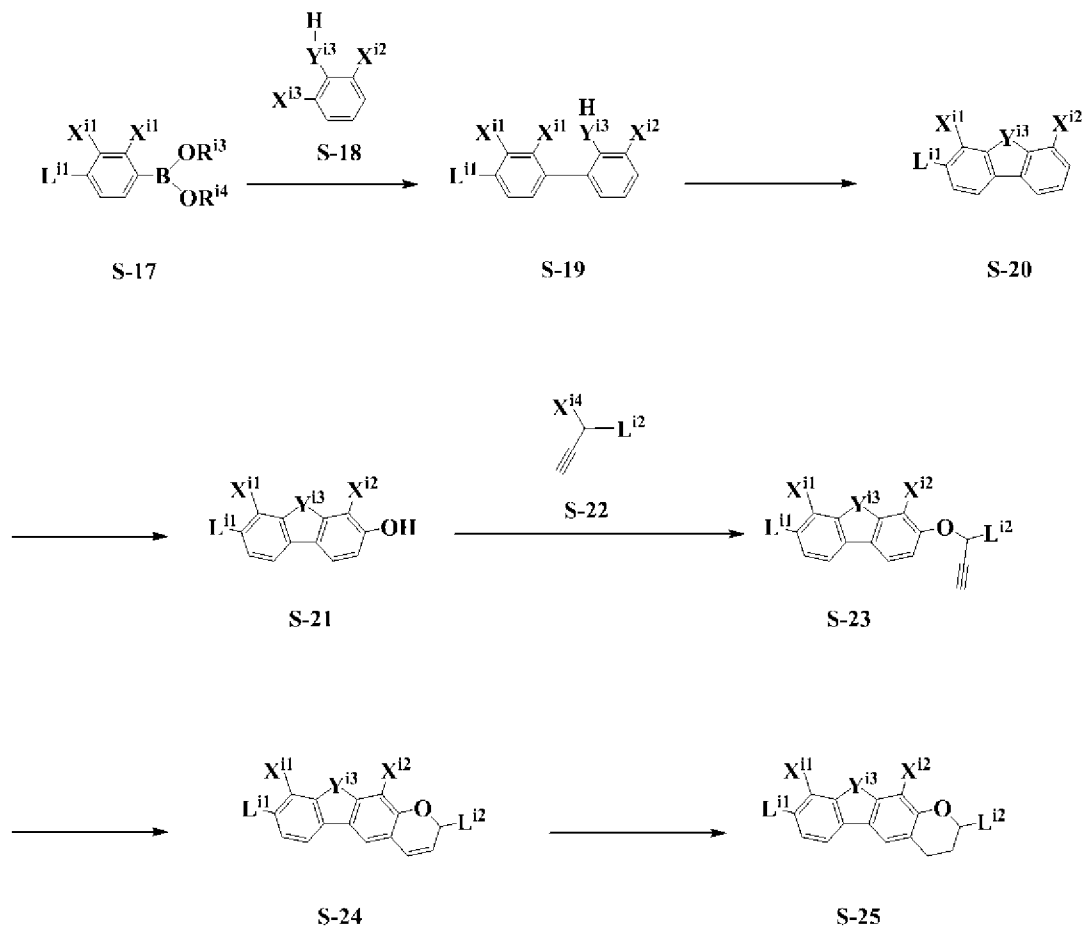
[0178] 使用する反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、t e r t－ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、エタノール、トルエンが更に好ましい。

[0179] 反応温度としては、反応を好適に進行させるものであれば何度でも構わないが、室温から使用している溶媒が還流する温度までが好ましく、40℃から溶媒が還流するまでの温度が更に好ましく、60℃から溶媒が還流するまでの温度であることが特に好ましい。

（製造方法5）

[0180]

[化66]



[0181] (式中、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 X^{i1} 及び X^{i2} は、一般式(i)における L^{i1} 、 L^{i2} 、 X^{i1} 及び X^{i2} と同じ意味を表し、

R^{i3} 及び R^{i4} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、もしくはブ
ロピル基を表すか、または R^{i3} 及び R^{i4} は互いに結合して環状の構造となり
— CH_2-CH_2- 、— $CH_2-CH_2-CH_2-$ 、又は— $CH_2-C(CH_3)_2-$
— CH_2- を表し、

X^{i3} は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、p-
トルエンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表
し、

X^{i4} は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、p-
トルエンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基また
は水酸基を表し、

Yⁱ³は-O-又は-S-を表す。)

一般式(S-17)で表される化合物を(S-18)で表される化合物と遷移金属触媒及び塩基存在下反応させることにより一般式(S-19)で表される化合物を得ることができる。

使用する遷移金属触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、酢酸パラジウム(II)、二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、二塩化[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)又は二塩化ビス[ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン]パラジウム(II)が好ましく、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、二塩化[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)又は二塩化ビス[ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン]パラジウム(II)であることが更に好ましい。また、反応を好適に進行させるため、必要に応じてトリフェニルホスフィン等のホスフィン系配位子を添加しても良い。

[0182] 使用する反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、エタノール、トルエンが更に好ましい。また、反応を好適に進行させるため、必要に応じて水を用いても良い。

[0183] 使用する塩基としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、りん酸三カリウム、りん酸二水素カリウム等のりん酸塩が好ましく、炭酸カリウム、炭酸セシウム、りん酸三カリウムが更に好ましい。

[0184] 反応温度としては、反応を好適に進行させるものであれば何度でも構わないが、室温から使用している溶媒が還流する温度までが好ましく、40℃か

ら溶媒が還流するまでの温度が更に好ましく、60℃から溶媒が還流するまでの温度であることが特に好ましい。

一般式(S-19)で表される化合物を分子内反応させることによって一般式(S-20)で表される化合物を得ることができる。この分子内反応は一般式(S-19)の $-Y^{i3}-H$ を塩基により脱プロトン化しアニオンを生成することで行うことができる。

この場合に使用する塩基としては金属水素化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属水酸化物、金属カルボン酸塩、金属アミド及び金属等を挙げることができる。中でもアルカリ金属水素化物、アルカリ金属りん酸塩、アルカリ金属りん酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アミド及びアルカリ金属が好ましく、アルカリ金属りん酸塩、アルカリ金属水素化物及びアルカリ金属炭酸塩は更に好ましい。アルカリ金属水素化物としては水素化リチウム、水素化ナトリウム及び水素化カリウムを、アルカリ金属りん酸塩としてはりん酸三カリウムを、アルカリ金属炭酸塩としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムをそれぞれ好ましく挙げることができる。

[0185] 反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒、塩素系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒及び極性溶媒等を好ましく用いることができる。エーテル系溶媒としては、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒としてはジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン及び四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及びオクタン等を、芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン等を、極性溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等を好例として挙げることができる。中でも、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒及びN,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が

より好ましい。また、前記の各溶媒を単独で使用しても、2種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。

[0186] 反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、0℃から150℃が好ましく、30℃から120℃がより好ましい。

[0187] 一般式(S-20)で表される化合物を酸化することにより一般式(S-21)で表される化合物を得ることができる。この酸化は、有機金属試薬により脱プロトン化した後、ほう酸トリアルキルと反応させてほう素化合物とし、その後酸化剤を作用させることによって行うことができる。

反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒および炭化水素系溶媒等を挙げることができる。エーテル系溶媒としては、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびt-ブチルメチルエーテル等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンおよびオクタン等が挙げられ、中でもテトラヒドロフランが好ましい。有機金属試薬としてはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、メチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミドおよびリチウム2,2,4,4-テトラメルピペリジド等を挙げることができ、入手および取り扱いの容易さからn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムおよびリチウムジイソプロピルアミドが好ましく、効率的に脱プロトン化が可能であるsec-ブチルリチウムおよびリチウムジイソプロピルアミドがより好ましい。また、脱プロトン化の際には、上記有機金属試薬と共にカリウム-t-ブトキシド、テトラメチルエチレンジアミン等の塩基を添加剤として用いてもよい。脱プロトン化の際の反応温度は-100℃から-20℃が好ましく、-78℃から-40℃がより好ましい。

[0188] ほう酸トリアルキルとしては、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピルおよびほう酸トリイソプロピルを用いるのが好ましいが、入手および取り扱いの容易さからほう酸トリメチルおよびほう酸トリイソプロピルがより好ましい。ほう酸トリアルキルと有機金属試薬の組み合わせと

しては、上記で挙げたいずれの組み合わせも可能であるが、*sec*-ブチルリチウムとほう酸トリメチルの組み合わせ、およびリチウム ジイソプロピルアミドとほう酸トリイソプロピルの組み合わせが好ましく、リチウム ジイソプロピルアミドとほう酸トリイソプロピルの組み合わせがより好ましい。ほう素化の際の反応温度は -100°C から -20°C が好ましく、 -78°C から -40°C がより好ましい。得られたほう素化合物は一度単離してもよく、単離せずそのまま酸化剤と反応させてもよい。また、得られたほう素化合物を加水分解してほう酸化合物へと変換した後に酸化剤と反応させても構わない。

[0189] 酸化剤としては、過酸化水素水、過酢酸または過ギ酸を用いるのが好ましい。反応温度は -78°C から 70°C が好ましく、 0°C から 50°C がより好ましい。また、酸化剤との反応時には、溶媒に水が含まれていても構わない。

[0190] 一般式 (S-21) で表される化合物に一般式 (S-22) で表される化合物を反応させることによって一般式 (S-23) で表される化合物を得るが、一般式 (S-22) における X^{i4} の置換基の選択により幾つかの反応を用いることが可能である。

[0191] X^{i4} が塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、*p*-トルエンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表す化合物を用いた場合、一般式 (S-21) の水酸基を塩基によりフェノラートとして一般式 (S-22) と反応させる方法を用いることができる。この場合に使用する塩基としては金属水素化物、金属炭酸塩、金属リン酸塩、金属水酸化物、金属カルボン酸塩、金属アミド及び金属等を挙げることができ、中でもアルカリ金属水素化物、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アミド及びアルカリ金属が好ましく、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属水素化物及びアルカリ金属炭酸塩は更に好ましい。アルカリ金属水素化物としては水素化リチウム、水素化ナトリウム及び水素化カリウムを、アルカリ金属リン酸塩としてはリン酸三カリウムを、アルカリ金属炭酸塩としては炭酸ナ

トリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムをそれぞれ好ましく挙げることができる。

[0192] 反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒、塩素系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒及び極性溶媒等を好ましく用いることができる。エーテル系溶媒としては、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒としてはジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン及び四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及びオクタン等を、芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン等を、極性溶媒としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等を好例として挙げることができる。中でも、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒及びN, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒がより好ましい。また、前記の各溶媒を単独で使用しても、2種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。

[0193] 反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、0℃から150℃が好ましく、30℃から120℃がより好ましい。なお、生成したフェノラートを一度単離してから一般式(S-22)で表される化合物と反応させてもよく、単離せずに反応させてもよいが、作業の容易さから単離せずに反応させたほうがよい。

[0194] X^{i4} が水酸基を表す場合、光延反応を用いることが可能である。光延反応はアルコールと活性プロトンを持つ多種多様な求核剤とを脱水的に縮合させる反応であり、トリフェニルホスフィンと、アゾジカルボン酸誘導体又はマレイン酸誘導体を組み合わせて用いる。具体的には、一般式(S-21)で表される化合物と一般式(S-22)で表されるアルコール誘導体を三置換ホスフィン誘導体及びアゾジカルボン酸誘導体存在下に反応させることにより一般式(S-23)で表される化合物を得る。

[0195] 三置換ホスフィン誘導体としては、トリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が挙げられるがトリフェニルホスフィンが好ましい。又、アゾジカルボン酸誘導体としては種々の化合物が用いられており、アゾジカルボン酸誘導体に替えてマレイン酸誘導体を用いることが可能であるが、取り扱いの容易さよりトリフェニルホスフィンとアゾジカルボン酸誘導体の組み合わせが望ましい。アゾジカルボン酸誘導体としてはジエチル アゾジカルボキシレート、ジイソプロピル アゾジカルボキシレート、テトラメチルアゾジカルボキシアミド、テトラプロピル アゾジカルボキシアミド、1, 1'-（アゾジカルボニル）ジピペリジンが挙げられるが、入手の容易さよりジエチル アゾジカルボキシレートおよびジイソプロピル アゾジカルボキシレートが好ましく、取り扱いの容易さよりジイソプロピル アゾジカルボキシレートがより好ましい。

[0196] 反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒、塩素系溶媒、炭化水素系溶媒および芳香族系溶媒等を好ましく用いることができる。エーテル系溶媒としては、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびt-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒としてはジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンおよび四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンおよびオクタン等を、芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼンおよびジクロロベンゼン等を好例として挙げるができる。中でも、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒およびトルエン等の芳香族系溶媒等がより好ましい。また、前記の各溶媒を単独で使用しても、2種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。

[0197] 反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、0℃から150℃が好ましく、0℃から30℃がより好ましい。

[0198] 一般式（S-23）で表される化合物をシグマトロピー転位させることによって一般式（S-24）で表される化合物を得ることができる。

- [0199] 反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、エーテル系溶媒、塩素系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒及び極性溶媒等を好ましく用いることができる。エーテル系溶媒としては、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル等を、塩素系溶媒としてはジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン及び四塩化炭素等を、炭化水素系溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及びオクタン等を、芳香族系溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン等を、極性溶媒としてはN, N-ジエチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等を好例として挙げる事ができる。中でも、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン等の極性溶媒がより好ましい。また、前記の各溶媒を単独で使用しても、2種もしくはそれ以上の溶媒を混合して使用してもよい。
- [0200] 反応温度は溶媒の凝固点から還流温度範囲で行うことができるが、100℃から250℃が好ましく、150℃から250℃がより好ましい。
- [0201] 一般式(S-24)で表される化合物を有機溶媒中、金属触媒存在下、水素ガスと反応させることにより一般式(S-25)で表される化合物を得ることができる。
- [0202] 使用する有機溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、1, 4-ジオキサン又はテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、トルエン又はキシレン等の炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール又はブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸エチル又は酢酸ブチル等のエステル系溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、エタノール又は酢酸エチルが好ましい。また、必要に応じて塩酸、酢酸又は硫酸等の酸を添加する事も好ましい。

[0203] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、0℃から80℃が好ましく、室温から60℃が更に好ましい。

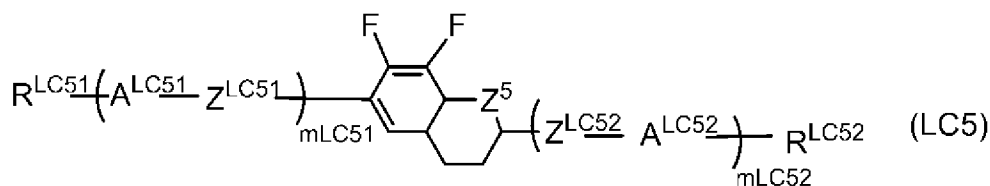
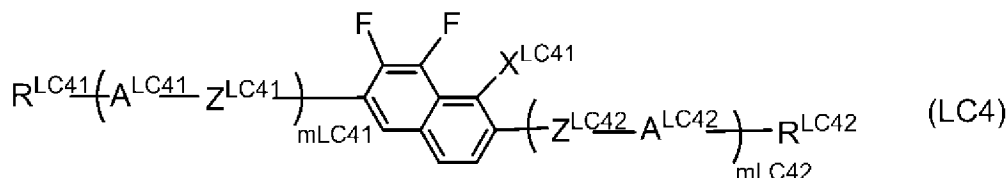
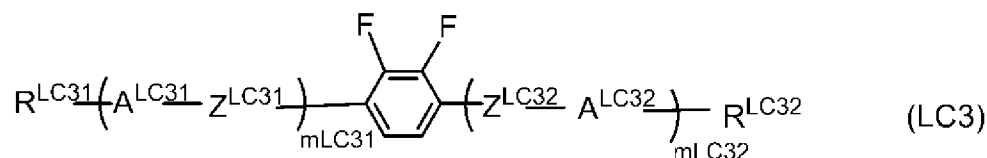
[0204] 使用する金属触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、パラジウム炭素、ルテニウム炭素、白金黒又は酸化白金が好ましく、パラジウム炭素が更に好ましい。

[0205] 反応する際の水素圧は、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、大気圧から0.5MPaであることが好ましく、0.2MPaから0.5MPaであることが更に好ましい。

[0206] このように、一般式(i)で表される化合物と混合して使用することのできる化合物の好ましい代表例としては、本発明の提供する組成物においては、その第一成分として一般式(i)で表される化合物を少なくとも1種含有するが、その他の成分として特に以下の第二から第四成分から少なくとも1種含有することが好ましい。

[0207] 即ち、第二成分は誘電率異方性が負のいわゆるn型液晶化合物であって、以下の一般式(LC3)～一般式(LC5)で示される化合物を挙げることができる。

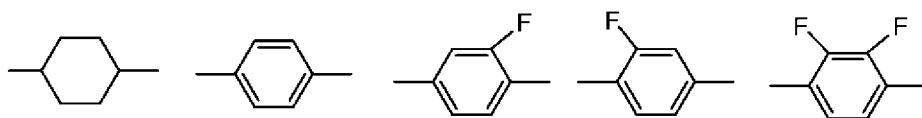
[0208] [化67]



[0209] (式中、 R^{LC31} 、 R^{LC32} 、 R^{LC41} 、 R^{LC42} 、 R^{LC51} 及び R^{LC52} はそれぞれ

れ独立して炭素原子数 1 ～ 15 のアルキル基を表し、該アルキル基中の 1 つ又は 2 つ以上の $-\text{CH}_2-$ は、酸素原子が直接隣接しないように、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置換されてよく、該アルキル基中の 1 つ又は 2 つ以上の水素原子は任意にハロゲン原子によって置換されていてもよく、 $\text{A}^{\text{LC}31}$ 、 $\text{A}^{\text{LC}32}$ 、 $\text{A}^{\text{LC}41}$ 、 $\text{A}^{\text{LC}42}$ 、 $\text{A}^{\text{LC}51}$ 及び $\text{A}^{\text{LC}52}$ はそれぞれ独立して下記の何れかの構造

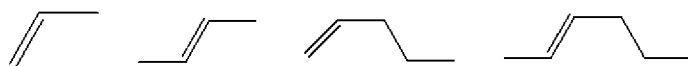
[0210] [化68]



[0211] (該構造中シクロヘキシレン基中の 1 つ又は 2 つ以上の $-\text{CH}_2-$ は酸素原子で置換されていてもよく、1, 4-フェニレン基中の 1 つ又は 2 つ以上の $-\text{CH}-$ は窒素原子で置換されていてもよく、また、該構造中の 1 つ又は 2 つ以上の水素原子はフッ素原子、塩素原子、 $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{OCF}_3$ で置換されていてもよい。) のいずれかを表し、 $\text{Z}^{\text{LC}31}$ 、 $\text{Z}^{\text{LC}32}$ 、 $\text{Z}^{\text{LC}41}$ 、 $\text{Z}^{\text{LC}42}$ 、 $\text{Z}^{\text{LC}51}$ 及び $\text{Z}^{\text{LC}52}$ はそれぞれ独立して単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{O}-$ を表し、 Z^5 は $-\text{CH}_2-$ 又は酸素原子を表し、 $\text{X}^{\text{LC}41}$ は水素原子又はフッ素原子を表し、 $\text{m}^{\text{LC}31}$ 、 $\text{m}^{\text{LC}32}$ 、 $\text{m}^{\text{LC}41}$ 、 $\text{m}^{\text{LC}42}$ 、 $\text{m}^{\text{LC}51}$ 及び $\text{m}^{\text{LC}52}$ はそれぞれ独立して 0 ～ 3 を表し、 $\text{m}^{\text{LC}31} + \text{m}^{\text{LC}32}$ 、 $\text{m}^{\text{LC}41} + \text{m}^{\text{LC}42}$ 及び $\text{m}^{\text{LC}51} + \text{m}^{\text{LC}52}$ は 1、2 又は 3 であり、 $\text{A}^{\text{LC}31} \sim \text{A}^{\text{LC}52}$ 、 $\text{Z}^{\text{LC}31} \sim \text{Z}^{\text{LC}52}$ が複数存在する場合は、それらは同一であっても異なっても良い。)

$\text{R}^{\text{LC}31} \sim \text{R}^{\text{LC}52}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 7 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 7 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ～ 7 のアルケニル基が好ましく、アルケニル基としては下記構造を表すことが最も好ましく、

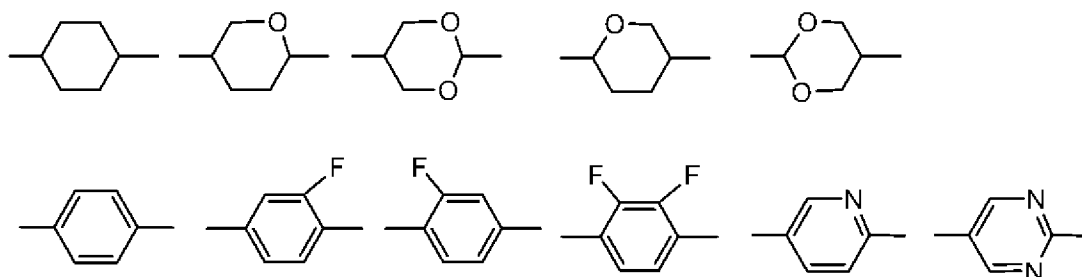
[0212] [化69]



[0213] (式中、環構造へは右端で結合するものとする。)

$A^{LC31} \sim A^{LC52}$ はそれぞれ独立して下記の構造が好ましく、

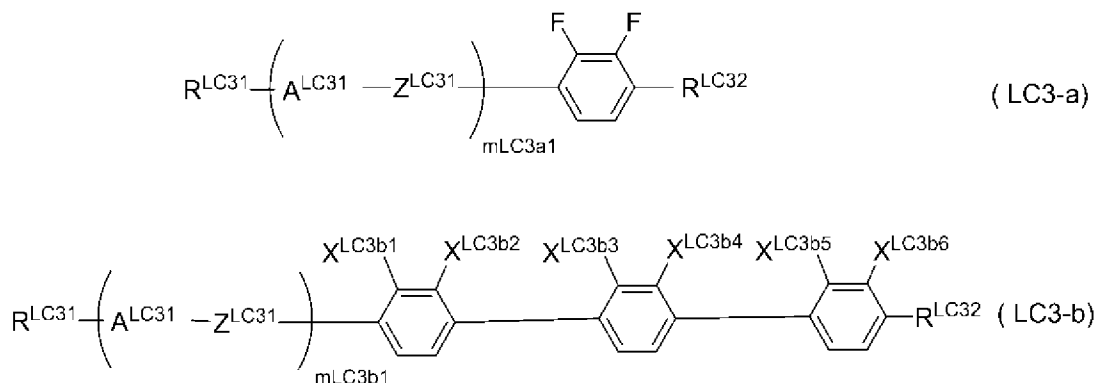
[0214] [化70]



[0215] $Z^{LC31} \sim Z^{LC51}$ はそれぞれ独立して単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 又は $-OCH_2-$ が好ましい。

[0216] 一般式 (LC3) は、下記一般式 (LC3-a) 及び一般式 (LC3-b)

[0217] [化71]



[0218] (式中、 R^{LC31} 、 R^{LC32} 、 A^{LC31} 及び Z^{LC31} はそれぞれ独立して前記一般式 (LC3) における R^{LC31} 、 R^{LC32} 、 A^{LC31} 及び Z^{LC31} と同じ意味を表し、 $X^{LC3b1} \sim X^{LC3b6}$ は水素原子又はフッ素原子を表すが、 X^{LC3b1} 及び X^{LC3b2} 又は X^{LC3b3} 及び X^{LC3b4} のうちの少なくとも一方の組み合わせは共にフッ素原子を表し、 m^{LC3a1} は1、2又は3であり、 m^{LC3b1} は0又は1を表し、 A^{LC31} 及び Z^{LC31} が複数存在する場合は、それらは同一であっても異なっても良い。ただし、一般式 (LC3-a) において一般式 (LC3-

b) で表される群より選ばれる化合物を除く。) で表される化合物群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物であることが好ましい。

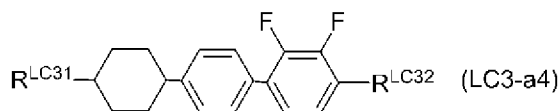
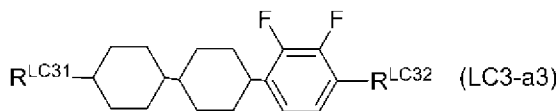
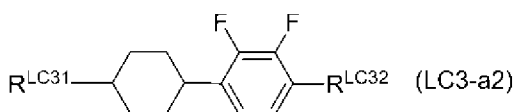
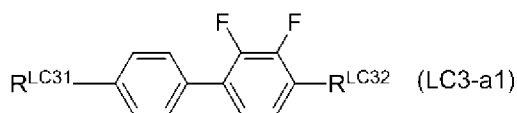
R^{LC31} 及び R^{LC32} はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ～ 7 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 7 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ～ 7 のアルケニル基又は炭素原子数 2 ～ 7 のアルケニルオキシ基を表すことが好ましい。

[0219] A^{LC31} は、1, 4-フェニレン基、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル基、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基を表すことが好ましく、1, 4-フェニレン基、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基を表すことがより好ましい。

[0220] Z^{LC31} は単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ を表すことが好ましく、単結合を表すことがより好ましい。

[0221] 一般式 (LC3-a) としては、下記一般式 (LC3-a1) ～ 一般式 (LC3-a4) を表すことが好ましい。

[0222] [化72]



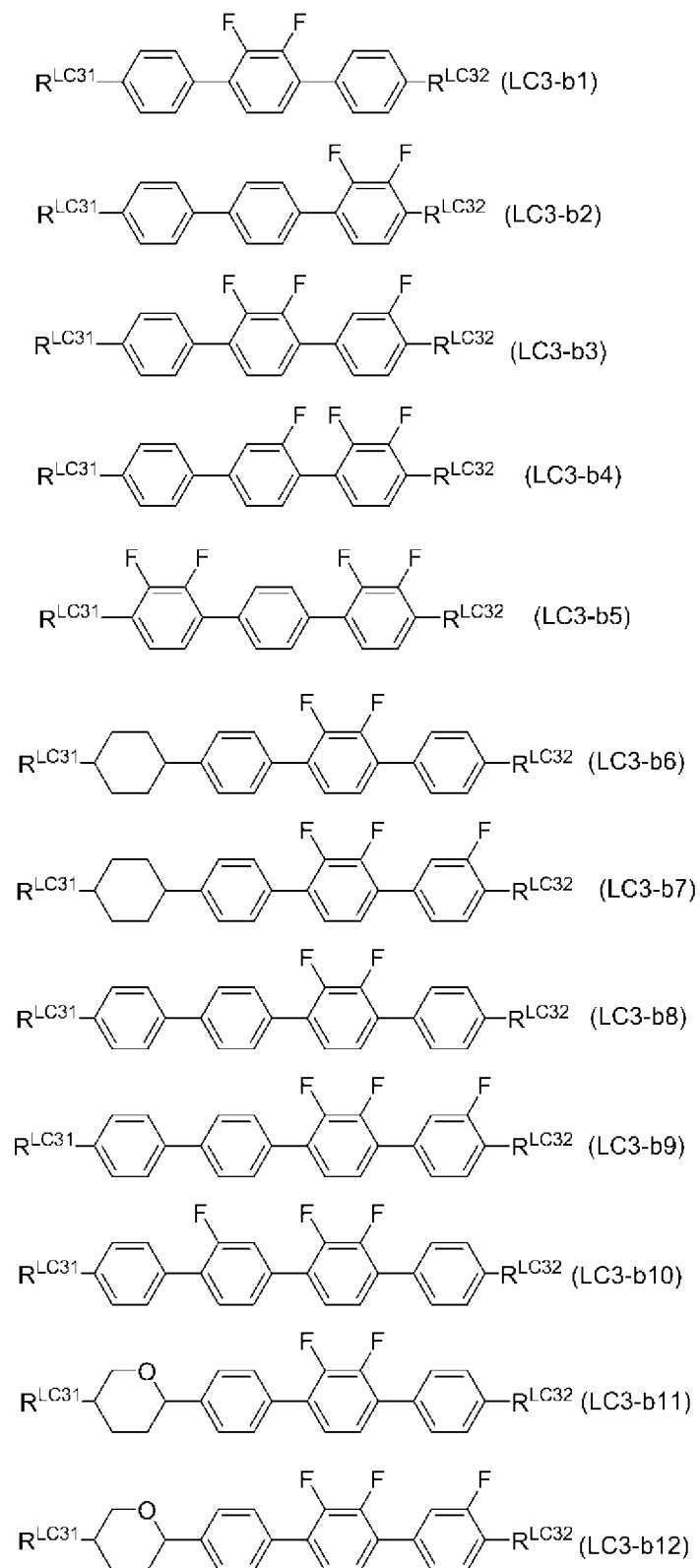
[0223] (式中、 R^{LC31} 及び R^{LC32} はそれぞれ独立して前記一般式 (LC3) における R^{LC31} 及び R^{LC32} と同じ意味を表す。)

R^{LC31} 及び R^{LC32} はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 7 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 7 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ～ 7 のアルケニル基が好ましく、 R^{LC31} が炭素原子数 1 ～ 7 のアルキル基を表し、 R^{LC32} が炭素原子数 1 ～ 7 のアルコキシ基を表すことがより好ましい。

[0224] 一般式 (LC3-b) としては、下記一般式 (LC3-b1) ~ 一般式 (LC3-b12) を表すことが好ましく、一般式 (LC3-b1)、一般式 (LC3-b6)、一般式 (LC3-b8)、一般式 (LC3-b11) を表すことがより好ましく、一般式 (LC3-b1) 及び一般式 (LC3-b6) を表すことがさらに好ましく、一般式 (LC3-b1) を表すことが最も好ましい。

[0225]

[化73]

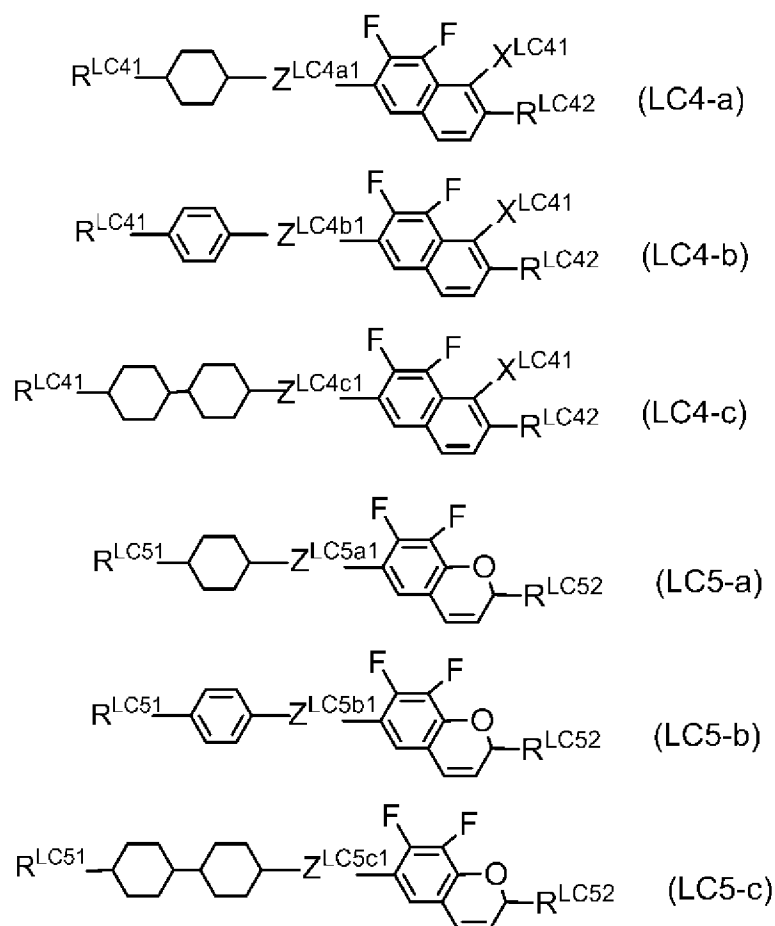


[0226] (式中、R^{LC31}及びR^{LC32}はそれぞれ独立して前記一般式(LC3)におけるR^{LC31}及びR^{LC32}と同じ意味を表す。)

R^{LC31} 及び R^{LC32} はそれぞれ独立して、炭素原子数 1～7 のアルキル基、炭素原子数 1～7 のアルコキシ基、炭素原子数 2～7 のアルケニル基が好ましく、 R^{LC31} が炭素原子数 2 又は 3 のアルキル基を表し、 R^{LC32} が炭素原子数 2 のアルキル基を表すことがより好ましい。

[0227] 一般式 (LC4) は下記一般式 (LC4-a) から一般式 (LC4-c)、一般式 (LC5) は下記一般式 (LC5-a) から一般式 (LC5-c)

[0228] [化74]



[0229] (式中、 R^{LC41} 、 R^{LC42} 及び X^{LC41} はそれぞれ独立して前記一般式 (LC4) における R^{LC41} 、 R^{LC42} 及び X^{LC41} と同じ意味を表し、 R^{LC51} 及び R^{LC52} はそれぞれ独立して前記一般式 (LC5) における R^{LC51} 及び R^{LC52} と同じ意味を表し、 Z^{LC4a1} 、 Z^{LC4b1} 、 Z^{LC4c1} 、 Z^{LC5a1} 、 Z^{LC5b1} 及び Z^{LC5c1} はそれぞれ独立して単結合、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF$

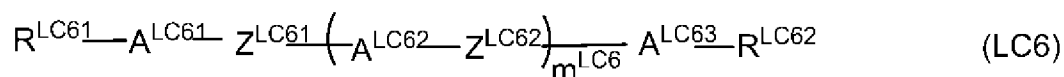
2-又は-CF₂O-を表す。)で表される化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物であるのがより好ましい。

[0230] R^{LC41}、R^{LC42}、R^{LC51}及びR^{LC52}はそれぞれ独立して炭素原子数1～7のアルキル基、炭素原子数1～7のアルコキシ基、炭素原子数2～7のアルケニル基又は炭素原子数2～7のアルケニルオキシ基を表すことが好ましい。

[0231] Z^{LC4a1}～Z^{LC5c1}はそれぞれ独立して単結合、-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-を表すことが好ましく、単結合を表すことがより好ましい。

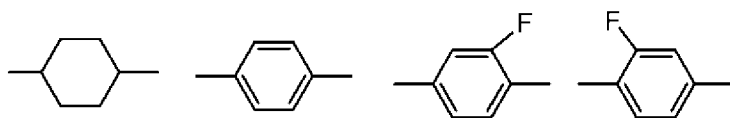
[0232] 第三成分は誘電率異方性が0程度である、いわゆる非極性液晶化合物であり、以下の一般式(LC6)で示される化合物を挙げることができる。

[0233] [化75]



[0234] (式中、R^{LC61}及びR^{LC62}はそれぞれ独立して炭素原子数1～15のアルキル基を表し、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の-CH₂-は、酸素原子が直接隣接しないように、-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-、-COO-又は-C≡C-で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン置換されていてもよく、A^{LC61}～A^{LC63}はそれぞれ独立して下記

[0235] [化76]

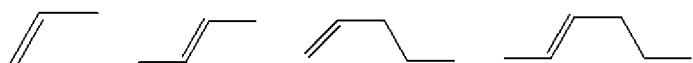


[0236] (該構造中シクロヘキシレン基中の1つ又は2つ以上の-CH₂CH₂-は-CH=CH-、-CF₂O-、-OCF₂-で置換されていてもよく、1,4-フェニレン基中1つ又は2つ以上のCH基は窒素原子で置換されていてもよい。)のいずれかを表し、Z^{LC61}及びZ^{LC62}はそれぞれ独立して単結合、-CH=CH-、-C≡C-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-COO

—、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{O}-$ を表し、 $m^{\text{LC}6}$ は0～3を表す。ただし、一般式(LC1)～一般式(LC5)で表される化合物、及び一般式(i)を除く。)

$R^{\text{LC}61}$ 及び $R^{\text{LC}62}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数1～7のアルキル基、炭素原子数1～7のアルコキシ基、炭素原子数2～7のアルケニル基が好ましく、アルケニル基としては下記構造を表すことが最も好ましく、

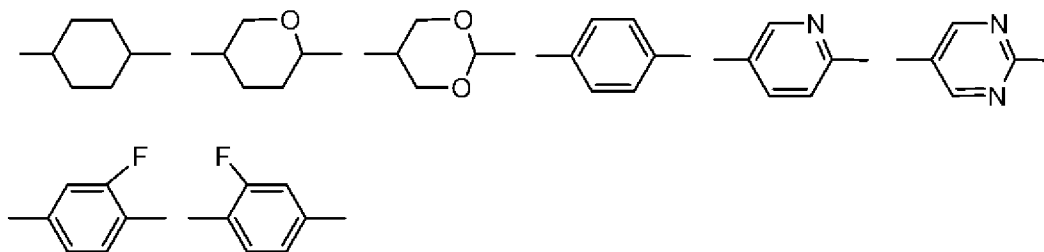
[0237] [化77]



[0238] (式中、環構造へは右端で結合するものとする。)

$A^{\text{LC}61} \sim A^{\text{LC}63}$ はそれぞれ独立して下記の構造が好ましく、

[0239] [化78]

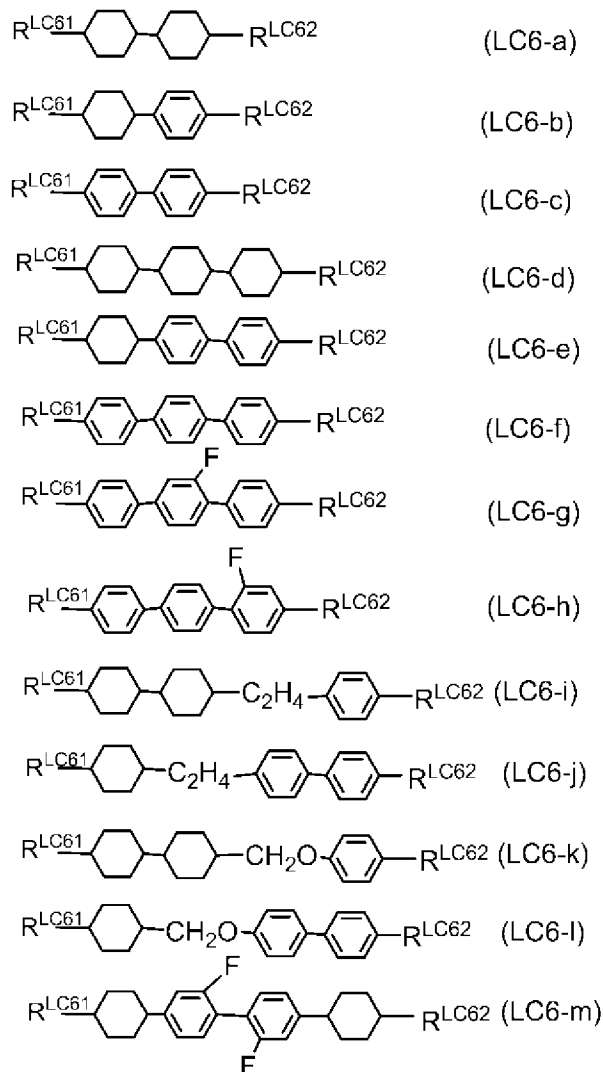


[0240] $Z^{\text{LC}61}$ 及び $Z^{\text{LC}62}$ はそれぞれ独立して単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{O}-$ が好ましい。

[0241] 一般式(LC6)は、一般式(LC6-a)から一般式(LC6-m)

[0242]

[化79]

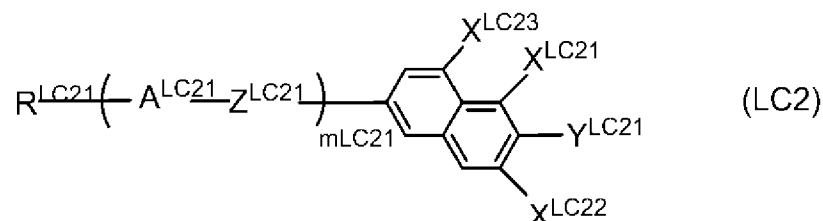
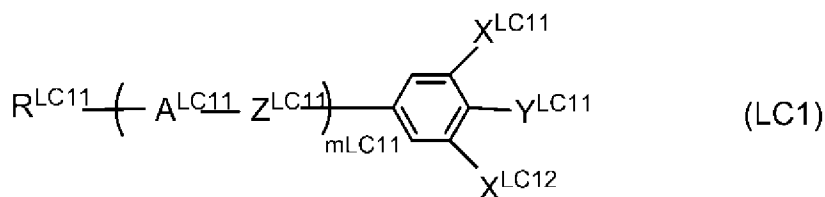


[0243] (式中、 R^{LC61} 及び R^{LC62} はそれぞれ独立して炭素原子数1～7のアルキル基、炭素原子数1～7のアルコキシ基、炭素原子数2～7のアルケニル基又は炭素原子数2～7のアルケニルオキシ基を表す。)で表される化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物であるのがより好ましい。

[0244] 第四成分は誘電率異方性が正のいわゆるp型液晶化合物であって、以下の一般式(LC1)及び一般式(LC2)で示される化合物を挙げることができる。

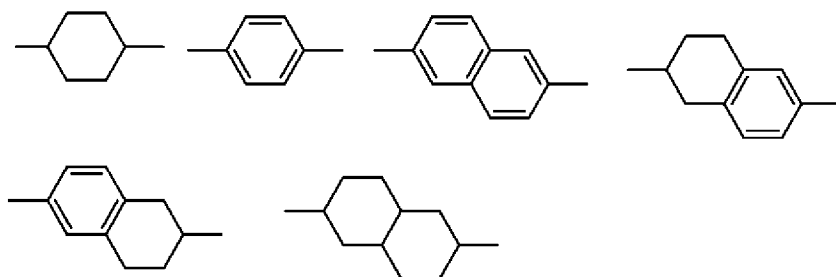
[0245]

[化80]



[0246] (式中、 R^{LC11} 及び R^{LC21} はそれぞれ独立して炭素原子数1～15のアルキル基を表し、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の $-\text{CH}_2-$ は、酸素原子が直接隣接しないように、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置換されてよく、該アルキル基中の1つ又は2つ以上の水素原子は任意にハロゲン原子によって置換されていてもよく、 A^{LC11} 、及び A^{LC21} はそれぞれ独立して下記の何れかの構造

[0247] [化81]

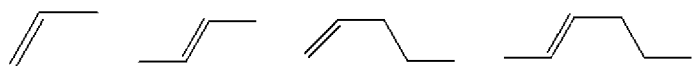


[0248] (該構造中、シクロヘキシレン基中の1つ又は2つ以上の $-\text{CH}_2-$ は酸素原子で置換されていてもよく、1,4-フェニレン基中の1つ又は2つ以上の $-\text{CH}-$ は窒素原子で置換されていてもよく、また、該構造中の1つ又は2つ以上の水素原子はフッ素原子、塩素原子、 $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{OCF}_3$ で置換されていてもよい。)を表し、 X^{LC11} 、 X^{LC12} 、 $X^{LC21}\sim X^{LC23}$ はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{OCF}_3$ を表し、 Y^{LC11} 及び Y^{LC21} はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、シ

アノ基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 又は $-\text{OCF}_3$ を表し、 $Z^{\text{LC}11}$ 及び $Z^{\text{LC}21}$ はそれぞれ独立して単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ を表し、 $m^{\text{LC}11}$ 及び $m^{\text{LC}21}$ はそれぞれ独立して1～4の整数を表し、 $A^{\text{LC}11}$ 、 $A^{\text{LC}21}$ 、 $Z^{\text{LC}11}$ 及び $Z^{\text{LC}21}$ が複数存在する場合は、それらは同一であっても異なっても良い。))

$R^{\text{LC}11}$ 及び $R^{\text{LC}21}$ はそれぞれ独立して炭素原子数1～7のアルキル基、炭素原子数1～7のアルコキシ基、炭素原子数2～7のアルケニル基が好ましく、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルケニル基がより好ましく、直鎖状であることが更に好ましく、アルケニル基としては下記構造を表すことが最も好ましい。

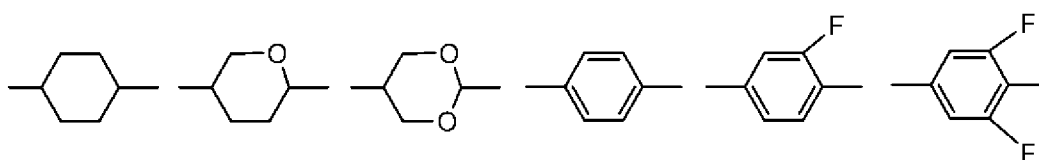
[0249] [化82]



[0250] (式中、環構造へは右端で結合するものとする。)

$A^{\text{LC}11}$ 及び $A^{\text{LC}21}$ はそれぞれ独立して下記の構造が好ましい。

[0251] [化83]



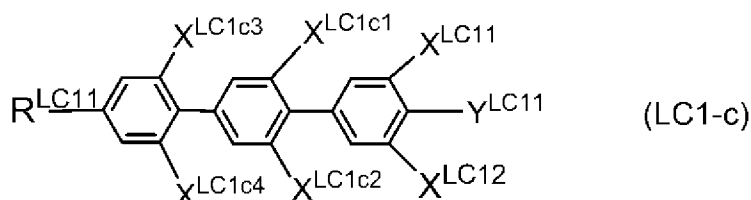
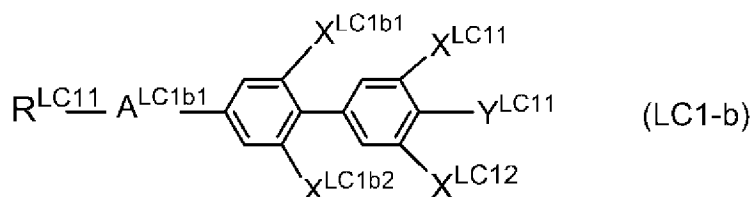
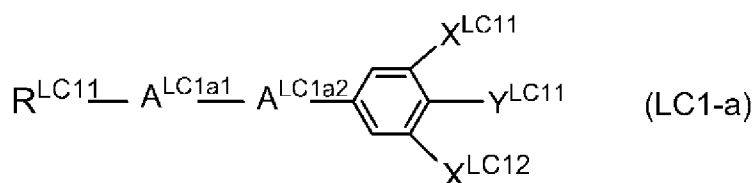
[0252] $Y^{\text{LC}11}$ 及び $Y^{\text{LC}21}$ はそれぞれ独立してフッ素原子、シアノ基、 $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{OCF}_3$ が好ましく、フッ素原子又は $-\text{OCF}_3$ が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0253] $Z^{\text{LC}11}$ 及び $Z^{\text{LC}21}$ は単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{O}-$ が好ましく、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{O}-$ が好ましく、単結合、 $-\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CF}_2\text{O}-$ がより好ましい。

[0254] m^{LC11} 及び m^{LC21} は 1、2 又は 3 が好ましく、低温での保存安定性、応答速度を重視する場合には 1 又は 2 が好ましく、ネマチック相上限温度の上限値を改善するには 2 又は 3 が好ましい。

[0255] 一般式 (LC1) は、下記一般式 (LC1-a) から一般式 (LC1-c)

[0256] [化84]



[0257] (式中、 R^{LC11} 、 Y^{LC11} 、 X^{LC11} 及び X^{LC12} はそれぞれ独立して前記一般式 (LC1) における R^{LC11} 、 Y^{LC11} 、 X^{LC11} 及び X^{LC12} と同じ意味を表し、 A^{LC1a1} 、 A^{LC1a2} 及び A^{LC1b1} は、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル基、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基を表し、 X^{LC1b1} 、 X^{LC1b2} 、 X^{LC1c1} ~ X^{LC1c4} はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ を表す。) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物であることが好ましい。

[0258] R^{LC11} はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 7 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 7 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 7 のアルケニル基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素原子数 2

～5のアルケニル基がより好ましい。

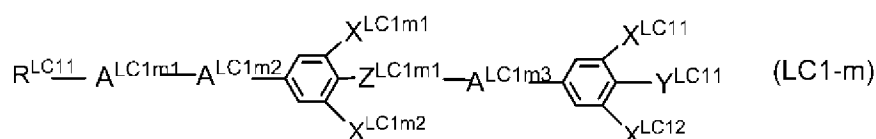
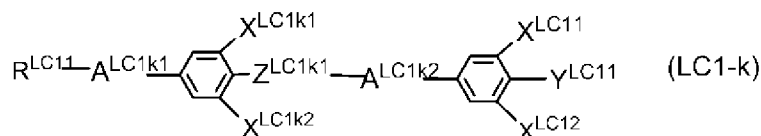
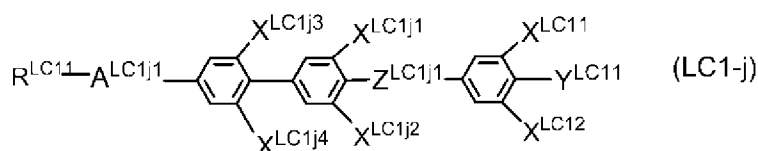
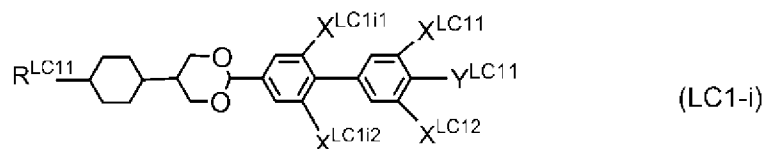
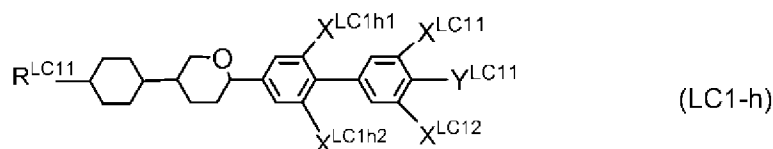
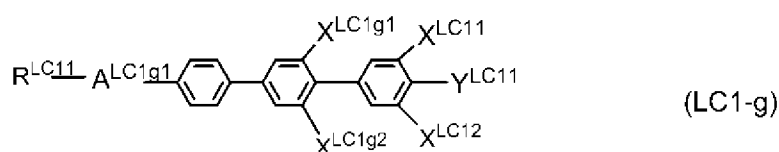
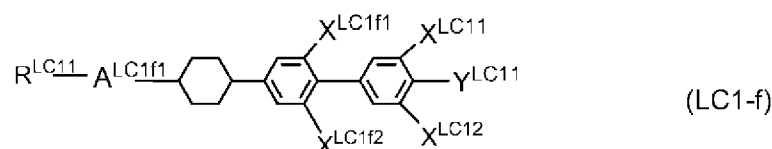
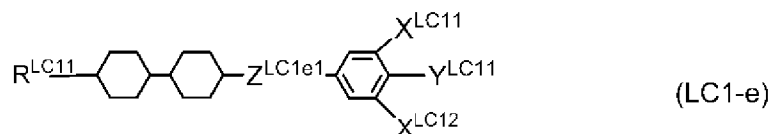
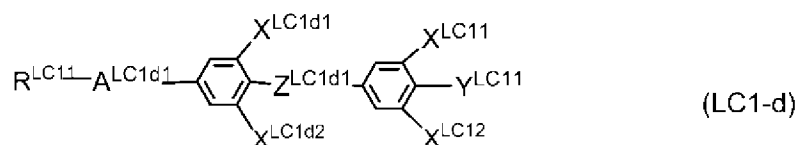
[0259] $X^{LC11} \sim X^{LC1c4}$ はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子が好ましい。
。

[0260] Y^{LC11} はそれぞれ独立してフッ素原子、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ が好ましい。
。

[0261] また、一般式(LC1)は、下記一般式(LC1-d)から一般式(LC1-m)

[0262]

[化85]



[0263] (式中、 R^{LC11} 、 Y^{LC11} 、 X^{LC11} 及び X^{LC12} はそれぞれ独立して前記一般式(LC1)における R^{LC11} 、 Y^{LC11} 、 X^{LC11} 及び X^{LC12} と同じ意味を表し、 A^{LC1d1} 、 A^{LC1f1} 、 A^{LC1g1} 、 A^{LC1j1} 、 A^{LC1k1} 、 A^{LC1k2} 、 A^{LC1m1}

$1 \sim A^{LC1m3}$ は、1, 4-フェニレン基、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル基、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基を表し、 X^{LC1d1} 、 X^{LC1d2} 、 X^{LC1f1} 、 X^{LC1f2} 、 X^{LC1g1} 、 X^{LC1g2} 、 X^{LC1h1} 、 X^{LC1h2} 、 X^{LC1i1} 、 X^{LC1i2} 、 $X^{LC1j1} \sim X^{LC1j4}$ 、 X^{LC1k1} 、 X^{LC1k2} 、 X^{LC1m1} 及び X^{LC1m2} はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ を表し、 Z^{LC1d1} 、 Z^{LC1e1} 、 Z^{LC1j1} 、 Z^{LC1k1} 、 Z^{LC1m1} はそれぞれ独立して単結合、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表す。)で表される化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物であるのが好ましい。

[0264] R^{LC11} はそれぞれ独立して炭素原子数1~7のアルキル基、炭素原子数1~7のアルコキシ基、炭素原子数2~7のアルケニル基が好ましく、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数1~5のアルコキシ基、炭素原子数2~5のアルケニル基がより好ましい。

[0265] $X^{LC11} \sim X^{LC1m2}$ はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子が好ましい。

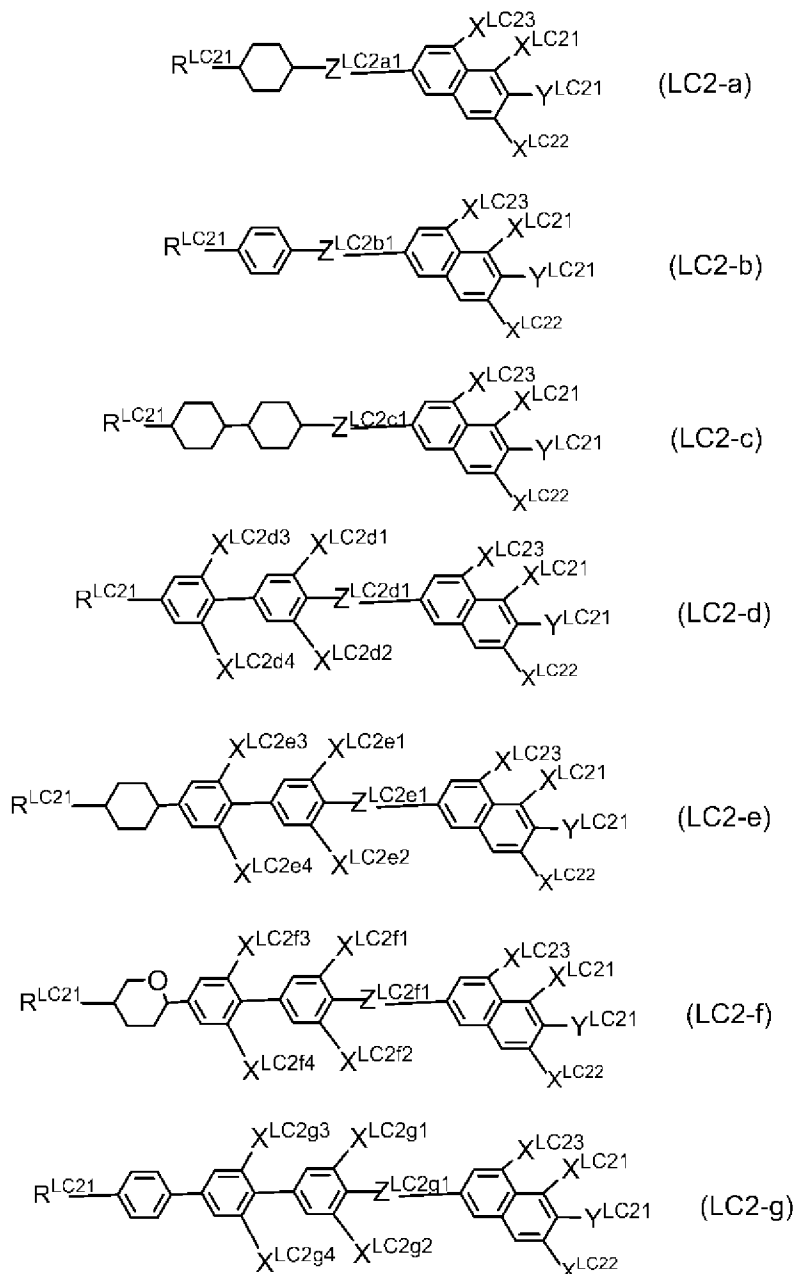
[0266] Y^{LC11} はそれぞれ独立してフッ素原子、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ が好ましい。

[0267] $Z^{LC1d1} \sim Z^{LC1m1}$ はそれぞれ独立して $-CF_2O-$ 、 $-OCH_2-$ が好ましい。

一般式(LC2)は、下記一般式(LC2-a)から一般式(LC2-g)

[0268]

[化86]



[0269] (式中、 R^{LC21} 、 Y^{LC21} 、 $X^{LC21} \sim X^{LC23}$ はそれぞれ独立して前記一般式 (LC2) における R^{LC21} 、 Y^{LC21} 、 $X^{LC21} \sim X^{LC23}$ と同じ意味を表し、 $X^{LC2d1} \sim X^{LC2d4}$ 、 $X^{LC2e1} \sim X^{LC2e4}$ 、 $X^{LC2f1} \sim X^{LC2f4}$ 及び $X^{LC2g1} \sim X^{LC2g4}$ はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ を表し、 Z^{LC2a1} 、 Z^{LC2b1} 、 Z^{LC2c1} 、 Z^{LC2d1} 、 Z^{LC2e1} 、 Z^{LC2f1} 及び Z^{LC2g1} はそれぞれ独立して単結合、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=$

CF—、—C≡C—、—CH₂CH₂—、—(CH₂)₄—、—OCH₂—、—CH₂O—、—OCF₂—、—CF₂O—、—COO—又は—OCO—を表す。)で表される化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物であるのが好ましい。

[0270] R^{LC21}はそれぞれ独立して炭素原子数1～7のアルキル基、炭素原子数1～7のアルコキシ基、炭素原子数2～7のアルケニル基が好ましく、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルケニル基がより好ましい。

[0271] X^{LC21}～X^{LC2g4}はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子が好ましく、
Y^{LC21}はそれぞれ独立してフッ素原子、—CF₃又は—OCF₃が好ましい。

[0272] Z^{LC2a1}～Z^{LC2g4}はそれぞれ独立して—CF₂O—、—OCH₂—が好ましい。本発明の組成物は、分子内に過酸(—CO—OO—)構造等の酸素原子同士が結合した構造を持つ化合物を含有しないことが好ましい。

[0273] 組成物の信頼性及び長期安定性を重視する場合にはカルボニル基を有する化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して5%以下とすることが好ましく、3%以下とすることがより好ましく、1%以下とすることが更に好ましく、実質的に含有しないことが最も好ましい。

[0274] UV照射による安定性を重視する場合、塩素原子が置換している化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して15%以下とすることが好ましく、10%以下とすることが好ましく、8%以下とすることが好ましく、5%以下とすることがより好ましく、3%以下とすることが好ましく、実質的に含有しないことが更に好ましい。

[0275] 組成物の酸化による劣化を抑えるためには、環構造としてシクロヘキセニレン基を有する化合物の含有量を少なくすることが好ましく、シクロヘキセニレン基を有する化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して10%以下とすることが好ましく、8%以下とすることが好ましく、5%以下とするこ

とがより好ましく、3%以下とすることが好ましく、実質的に含有しないことが更に好ましい。

[0276] 粘度の改善及び T_{NI} の改善を重視する場合には、水素原子がハロゲンに置換されていてもよい2-メチルベンゼン-1,4-ジイル基を分子内に持つ化合物の含有量を少なくすることが好ましく、前記2-メチルベンゼン-1,4-ジイル基を分子内に持つ化合物の含有量を前記組成物の総質量に対して10%以下とすることが好ましく、8%以下とすることが好ましく、5%以下とすることがより好ましく、3%以下とすることが好ましく、実質的に含有しないことが更に好ましい。

[0277] 本願において実質的に含有しないとは、意図せずに含有する物を除いて含有しないという意味である。

[0278] 本発明の第一実施形態の組成物に含有される化合物が、側鎖としてアルケニル基を有する場合、前記アルケニル基がシクロヘキサンに結合している場合には当該アルケニル基の炭素原子数は2～5であることが好ましく、前記アルケニル基がベンゼンに結合している場合には当該アルケニル基の炭素原子数は4～5であることが好ましく、前記アルケニル基の不飽和結合とベンゼンは直接結合していないことが好ましい。

[0279] 本発明に使用される液晶組成物の平均弾性定数(K_{AVG})は10から25が好ましいが、その下限値としては、10が好ましく、10.5が好ましく、11が好ましく、11.5が好ましく、12が好ましく、12.3が好ましく、12.5が好ましく、12.8が好ましく、13が好ましく、13.3が好ましく、13.5が好ましく、13.8が好ましく、14が好ましく、14.3が好ましく、14.5が好ましく、14.8が好ましく、15が好ましく、15.3が好ましく、15.5が好ましく、15.8が好ましく、16が好ましく、16.3が好ましく、16.5が好ましく、16.8が好ましく、17が好ましく、17.3が好ましく、17.5が好ましく、17.8が好ましく、18が好ましく、その上限値としては、25が好ましく、24.5が好ましく、24が好ましく、23.5が好ましく、23が好まし

く、22.8が好ましく、22.5が好ましく、22.3が好ましく、22が好ましく、21.8が好ましく、21.5が好ましく、21.3が好ましく、21が好ましく、20.8が好ましく、20.5が好ましく、20.3が好ましく、20が好ましく、19.8が好ましく、19.5が好ましく、19.3が好ましく、19が好ましく、18.8が好ましく、18.5が好ましく、18.3が好ましく、18が好ましく、17.8が好ましく、17.5が好ましく、17.3が好ましく、17が好ましい。消費電力削減を重視する場合にはバックライトの光量を抑えることが有効であり、液晶表示素子は光の透過率を向上させることが好ましく、そのためには K_{AVG} の値を低めに設定することが好ましい。応答速度の改善を重視する場合には K_{AVG} の値を高めに設定することが好ましい。本発明の液晶組成物は、20℃における屈折率異方性(Δn)が0.08から0.14であるが、0.09から0.13がより好ましく、0.09から0.12が特に好ましい。更に詳述すると、薄いセルギャップに対応する場合は0.10から0.13であることが好ましく、厚いセルギャップに対応する場合は0.08から0.10であることが好ましい。

[0280] 本発明の液晶組成物は、20℃における粘度(η)が10から30 mPa・sであるが、10から25 mPa・sであることがより好ましく、10から22 mPa・sであることが特に好ましい。

[0281] 本発明の液晶組成物は、20℃における回転粘性(γ_1)が60から200 mPa・sであるが、60から120 mPa・sであることがより好ましく、60から100 mPa・sであることが特に好ましい。

[0282] 本発明の液晶組成物は、ネマチック相－等方性液体相転移温度(T_{ni})が60℃から120℃であるが、70℃から100℃がより好ましく、70℃から85℃が特に好ましい。加えて、20℃においてネマチック液晶を示す事が好ましい。

[0283] 本発明の液晶組成物は、上述の化合物以外に、通常のネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線

吸収剤、重合性モノマー又は光安定剤等を含有してもよい。本発明の化合物を含有する液晶組成物を用いた液晶表示素子は、高速応答と表示不良の抑制を両立させた有用なものであり、特に、アクティブマトリックス駆動用液晶表示素子に有用であり、VAモード、PSVAモード、PSAモード、IPPSモード、FFSモード又はECBモード用等の種々のモードの液晶表示素子に適用できる。

実施例

[0284] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。相転移温度の測定は温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡及び示差走査熱量計（DSC）を併用して行った。

[0285] T_{n-i} はネマチック相－等方相の転移温度を表す。

[0286] 化合物記載に下記の略号を使用する。

THF：テトラヒドロフラン

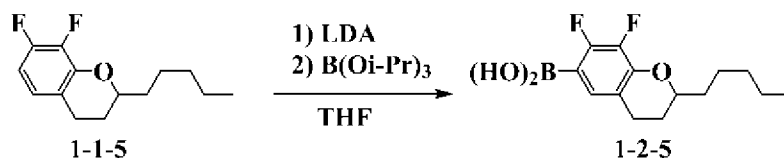
LDA：リチウム ジイソプロピルアミド

Me：メチル基、Et：エチル基、Pr：n－プロピル基、Bu：n－ブチル基、

Pent：n－ペンチル基

（実施例1）化合物1－2－5の合成

[0287] [化87]



[0288] （化合物1－2－5の合成）

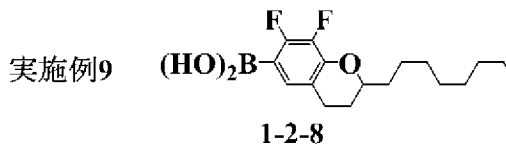
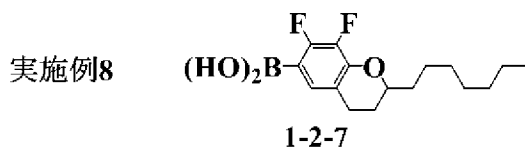
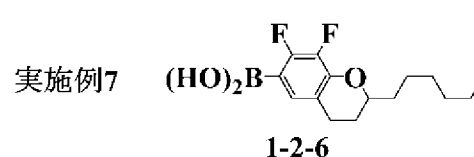
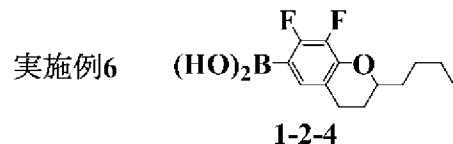
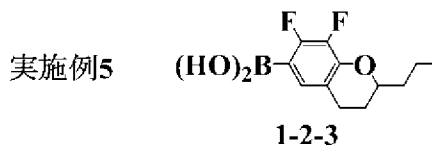
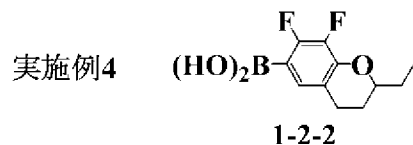
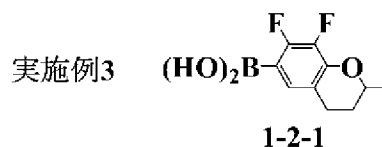
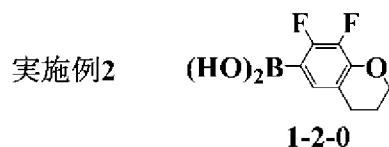
窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた反応容器に、LDA（15.8g）およびTHF（120ml）を加え、－15℃に冷却した。1.6Mブチルリチウム／ヘキサン溶液（86.7ml）を－15℃にて滴下し、1時間攪拌し、次にあらかじめTHF（25ml）に溶解しておい

た化合物 1-1-5 (25.0 g) およびホウ酸トリイソプロピル (29.4 g) を -5°C にて同時に滴下し、1 時間攪拌した。この反応混合物を 0°C に昇温した後、10%塩酸 (120 ml) を加えて攪拌し、有機層を分けとった。さらに水層をトルエン (100 ml) で抽出した。得られた有機層を合わせた後、水と飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。得られた溶液を濃縮し、化合物 2 の粗体 (31.0 g) を得た。ヘキサン／酢酸エチル混合溶媒を用いて再結晶を行うことで、化合物 1-2-5 (16.4 g) を得た。

(実施例 2～18) 化合物 1-2-0～化合物 4-2-8 の合成

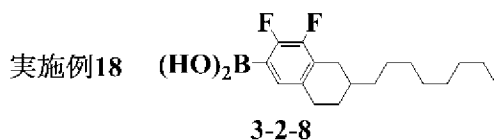
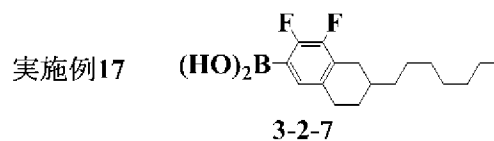
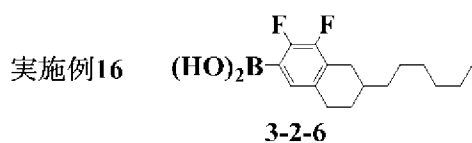
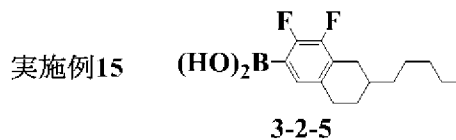
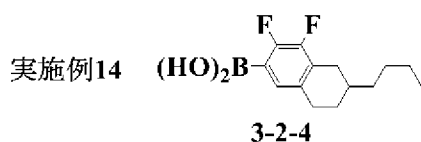
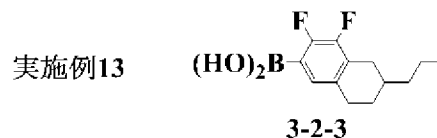
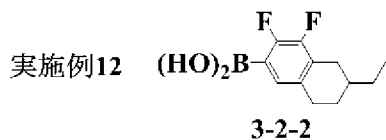
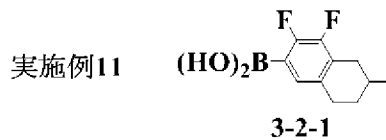
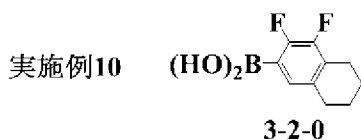
実施例 1 と同様の反応、および必要に応じて公知の方法に準拠した方法を用いて、実施例 2 (化合物 1-2-0)～実施例 18 (化合物 3-2-8) を合成した。

[0289] [化88]



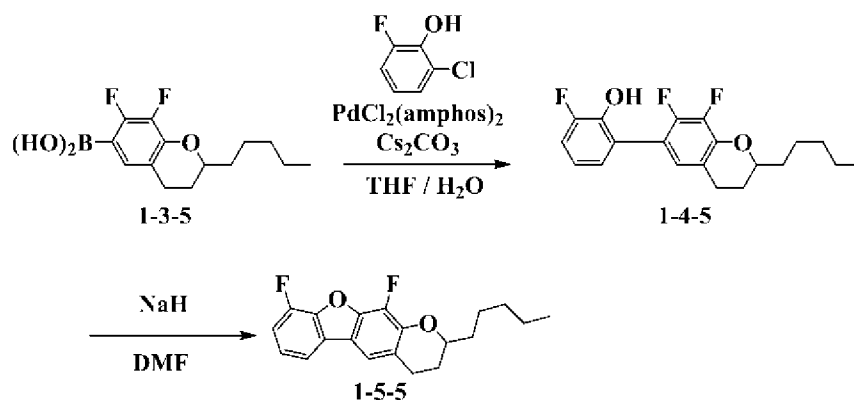
[0290]

[化89]



[0291] (実施例19) 化合物1-5-5の合成

[0292] [化90]



[0293] (化合物1-4-5の合成)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた反応容器に、3-フルオロ-2-ヒドロキシクロロベンゼン (6.1 g)、ビス(ジターシャリーブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン) 塩化パラジウム (11) 錯体 (0.88 g)、THF (50 ml) および 2 M 炭酸セ

シウム水溶液（40 ml）を加え、攪拌しながら60℃に昇温した。反応混合物にあらかじめTHF（45 ml）に溶解しておいた化合物1-3-5（15.2 g）を滴下した。60℃で7時間攪拌後、加熱を止め溶液温度を室温に戻した。その後、10%塩酸（50 ml）を加えた。有機層を分けとり、さらに水層をトルエン（50 ml）で再抽出した。得られた有機層を合わせた後、水、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。得られた溶液を濃縮後、トルエン（40 ml）を加えて溶解した溶液を、シリカゲル（10 g）を詰めたカラムを通過させ、さらにトルエン（60 ml）を通過させた。得られたカラム通過溶液を濃縮し、化合物1-4-5（17.6 g）を得た。

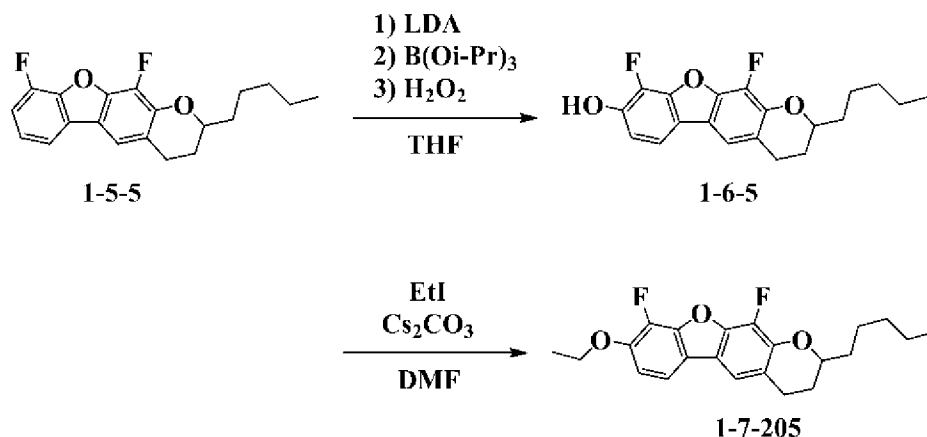
[0294] （化合物1-5-5の合成）

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた反応容器に、水素化ナトリウム（60%ミネラルオイル分散）（2.5 g）およびDMF（30 ml）を加え、攪拌しながら氷冷した。そこにあらかじめDMF（90 ml）に溶解しておいた化合物1-4-5（17.6 g）を滴下した。その後室温に戻し、1時間かけて溶液温度を50℃に加熱した。その後さらに1.5時間かけて溶液温度を105℃まで加熱した。105℃で8時間攪拌後、溶液温度を10℃以下まで冷却した。反応溶液に水（250 ml）を加えた。結晶をろ過し、メタノールで洗浄し、真空乾燥した。得られた結晶にトルエン（17 ml）を加えて溶解した溶液を、シリカゲル（10 g）を詰めたカラムを通過させ、さらにトルエン（60 ml）を通過させた。得られたカラム通過溶液を濃縮し、化合物1-5-5（7.2 g）を得た。

（実施例20）化合物1-7-205の合成

[0295]

[化91]



[0296] (化合物 1-6-5 の合成)

実施例 19 と同様の方法で、化合物 1-5-5 を得た。

[0297] 窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた反応容器に、ジイソプロピルアミン (3.3 g) および THF (30 ml) を加え、 -10°C に冷却した。1.6 M ブチルリチウム／ヘキサン溶液 (17.7 ml) を -10°C にて滴下し、1 時間攪拌し、次にあらかじめ THF (25 ml) に溶解しておいた化合物 1-5-5 (7.2 g) およびホウ酸トリイソプロピル (6.1 g) を -10°C にて同時に滴下し、1 時間攪拌した。この反応混合物を 0°C に昇温した後、10% 塩酸 (100 ml) を加えて攪拌し、有機層を分けとった。攪拌装置、温度計、滴下ロートを備えた反応容器に該有機層を加え、30% 過酸化水素水 (10 ml) を滴下した。室温で 1 時間攪拌後、溶液温度を 0°C に冷却し、15% チオ硫酸ナトリウム水溶液 (100 ml) を加えた。有機層を分け取り、さらに水層をトルエン (50 ml) で抽出した。得られた有機層を合わせた後、水と飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。得られた溶液を濃縮し、化合物 1-6-5 (7.3 g) を得た。

[0298] (化合物 1-7-205 の合成)

窒素雰囲気下、攪拌装置、温度計、滴下ロート、冷却管を備えた反応容器に、化合物 1-6-5 (5.0 g)、ヨウ化エチル (2.5 g)、炭酸セシウム (5.4 g) および DMF (15 ml) を加え、攪拌しながら 60°C に

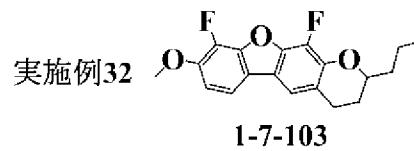
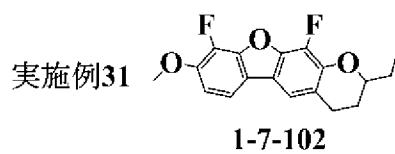
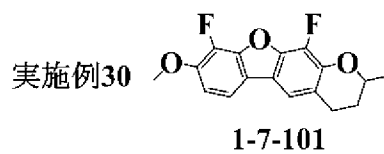
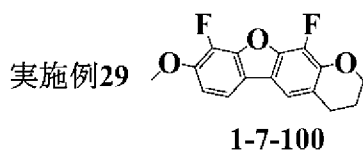
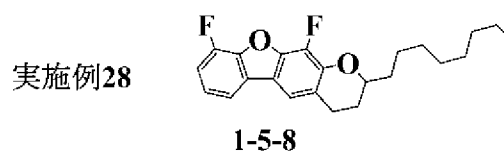
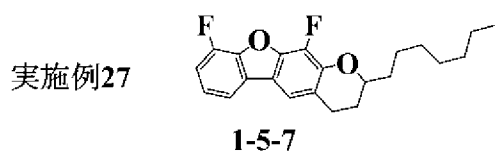
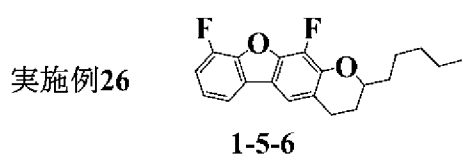
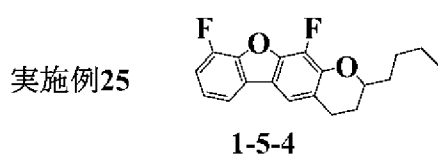
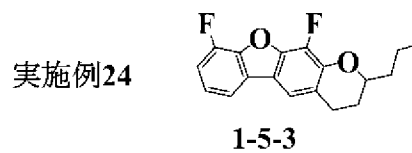
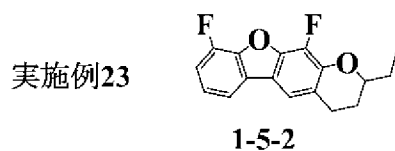
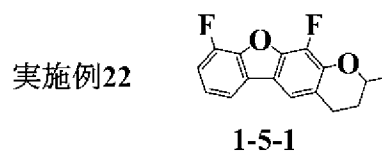
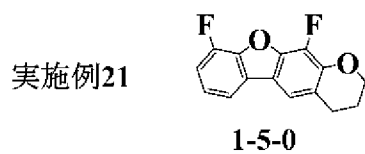
加熱した。60℃で1.5時間攪拌後、溶液温度を10℃以下まで冷却した。反応溶液に水(50ml)およびトルエン(30ml)を加えた。有機層を分けとり、さらに水層をトルエン(30ml)で再抽出した。得られた有機層を合わせた後、水、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。得られた溶液を濃縮後、ヘキサン／トルエン混合溶媒(体積比1／1)(20ml)を加えて50℃で溶解した溶液を、シリカゲル(5.5g)を詰め50℃に加温したカラムを通過させ、ヘキサン／トルエン混合溶媒(体積比1／1)(30ml)を通過させた。得られたカラム通過溶液を濃縮し、化合物1-7-205の粗体(5.0g)を得た。アセトン／メタノール混合溶媒を用いて再結晶を繰り返すことで、化合物1-7-205(1.0g)を得た。相転移温度はCr87Iso。

(実施例21～181) 化合物1-5-0～化合物3-7-808の合成

実施例19、実施例20と同様の反応、および必要に応じて公知の方法に準拠した方法を用いて、実施例21(化合物1-5-0)～実施例351(化合物4-7-808)を合成した。

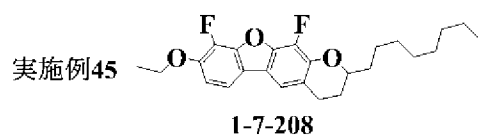
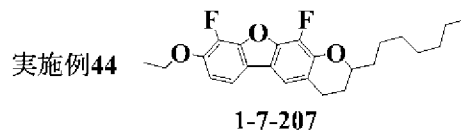
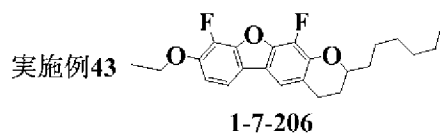
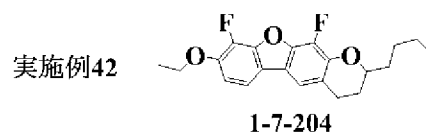
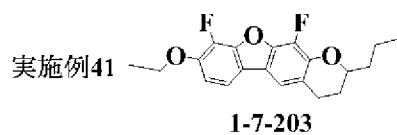
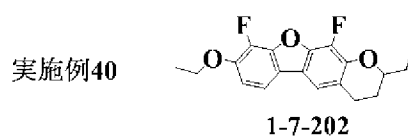
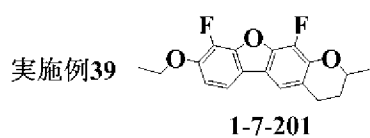
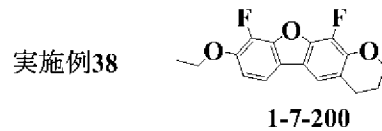
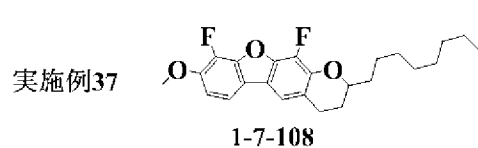
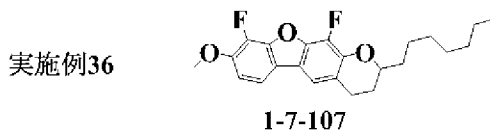
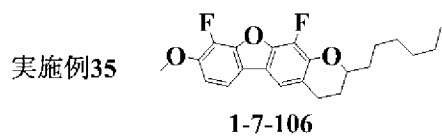
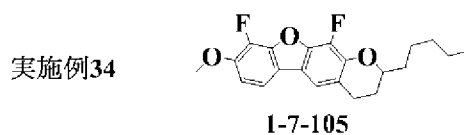
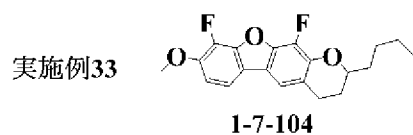
[0299]

[化92]



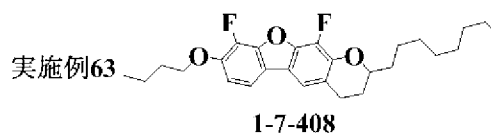
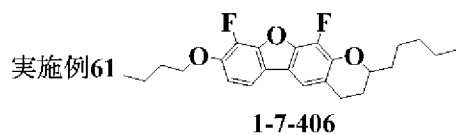
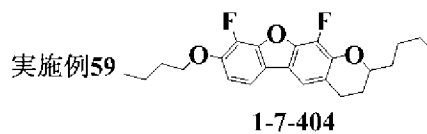
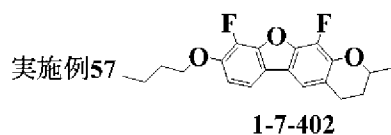
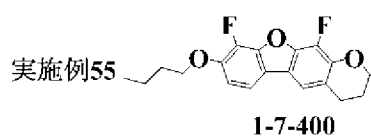
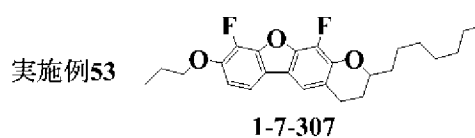
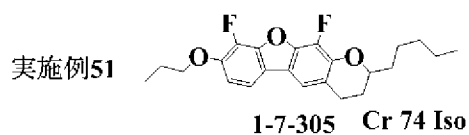
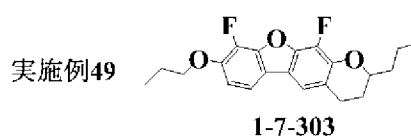
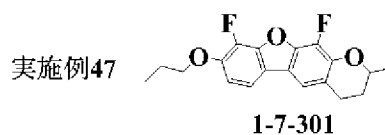
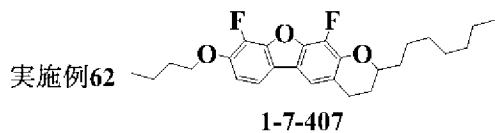
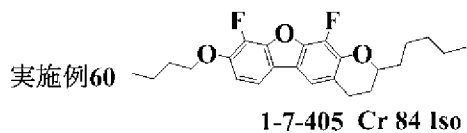
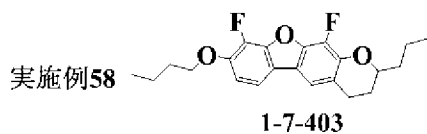
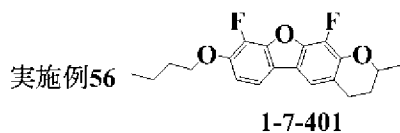
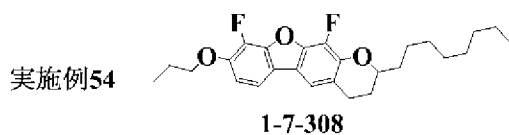
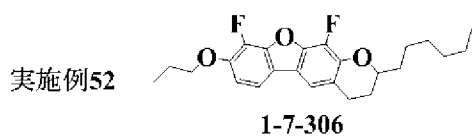
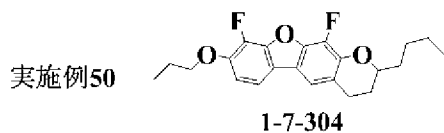
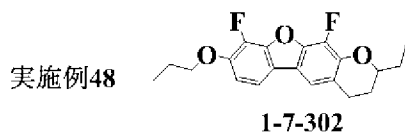
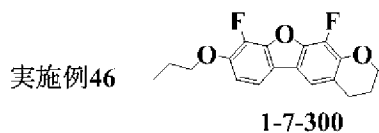
[0300]

[化93]



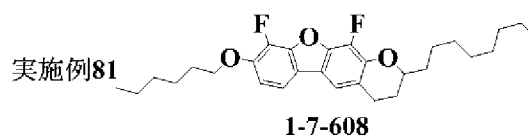
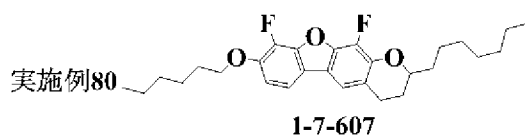
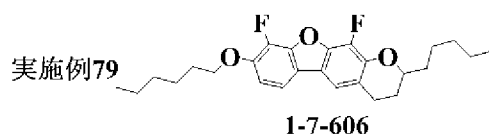
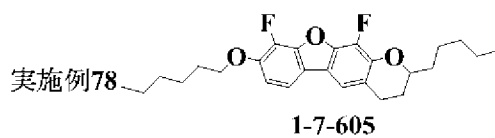
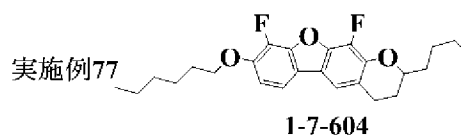
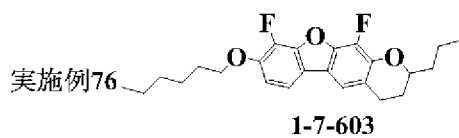
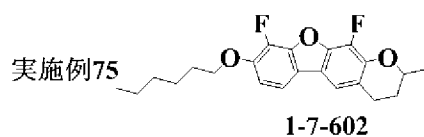
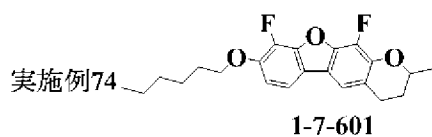
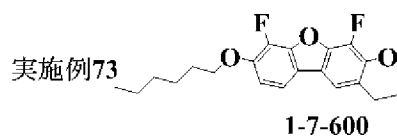
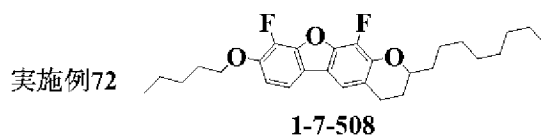
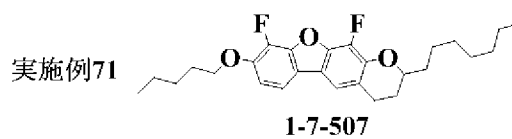
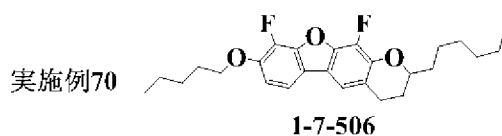
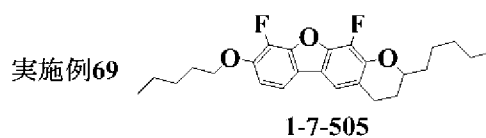
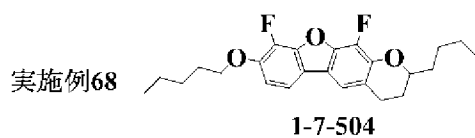
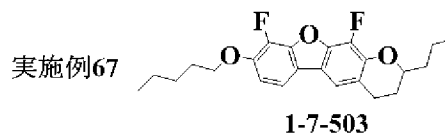
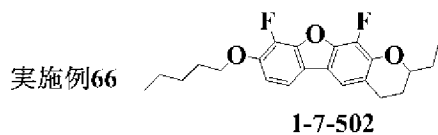
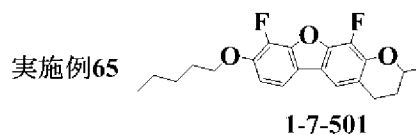
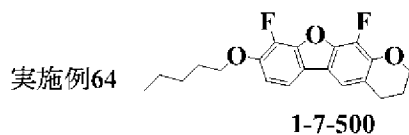
[0301]

[化94]



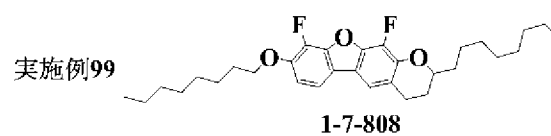
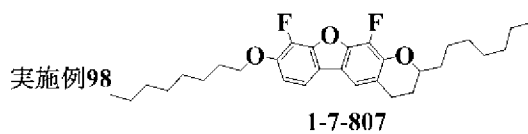
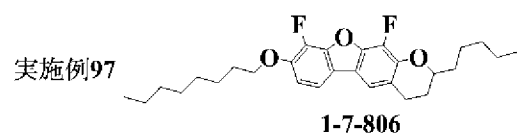
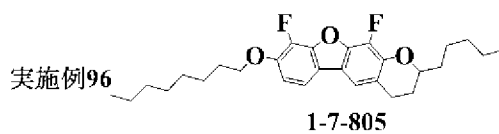
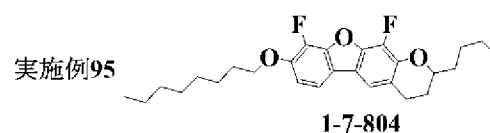
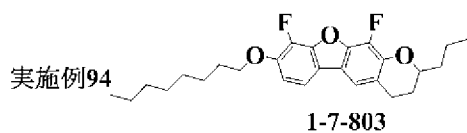
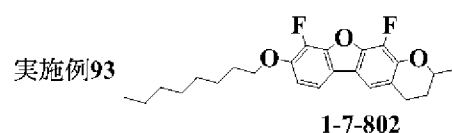
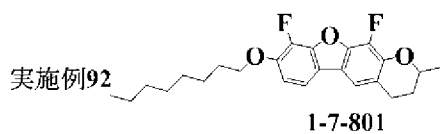
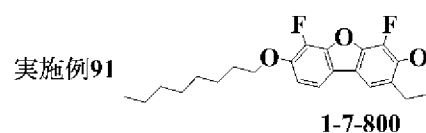
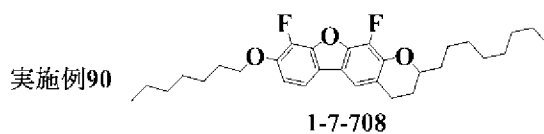
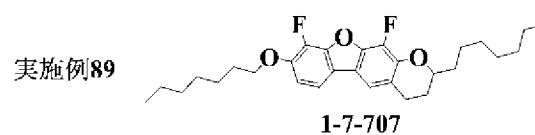
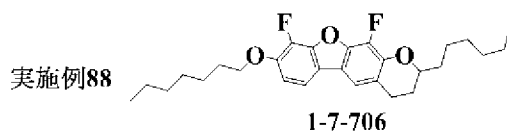
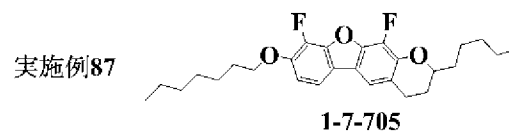
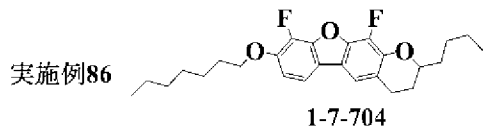
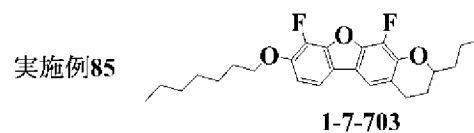
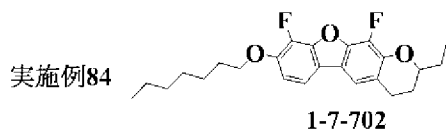
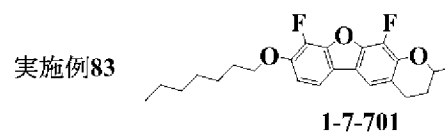
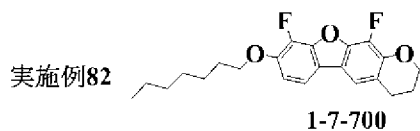
[0302]

[化95]



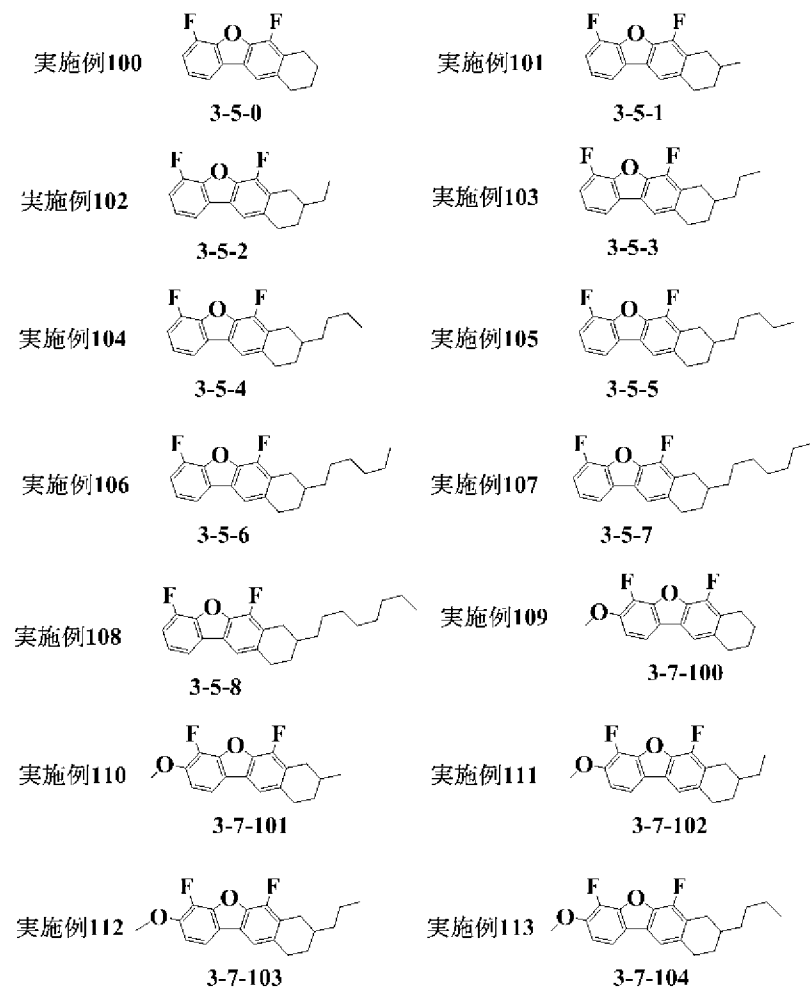
[0303]

[化96]



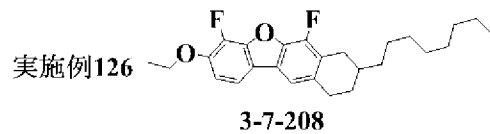
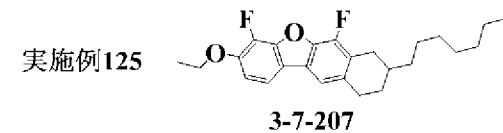
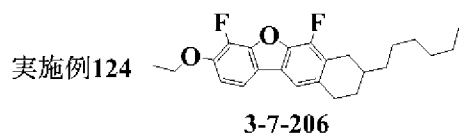
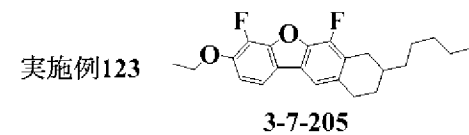
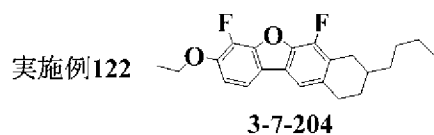
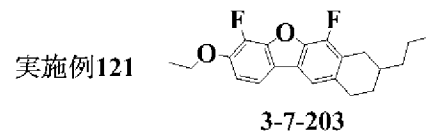
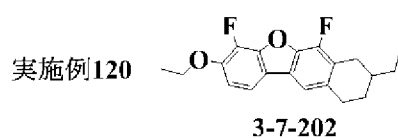
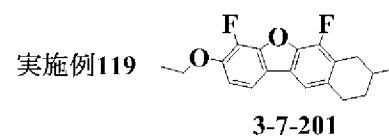
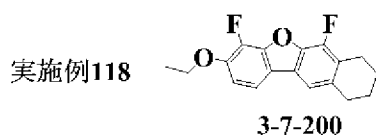
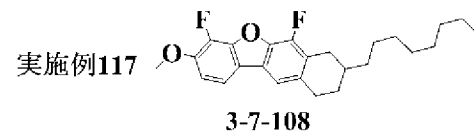
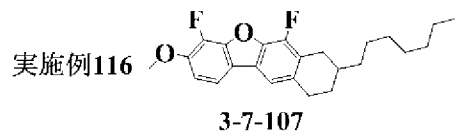
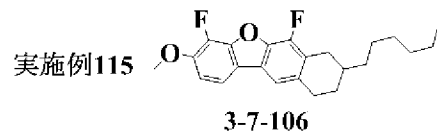
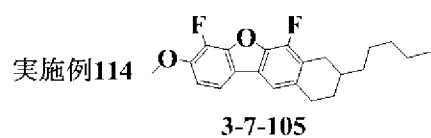
[0304]

[化97]



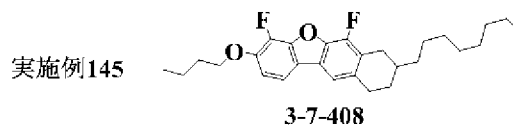
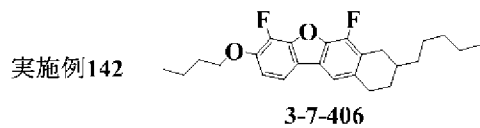
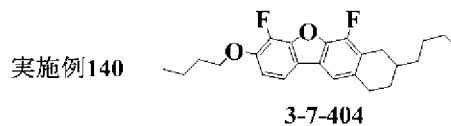
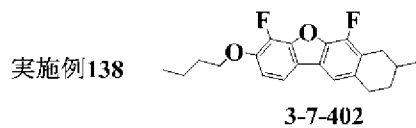
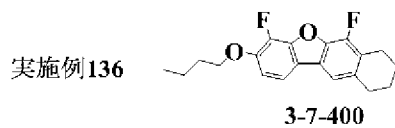
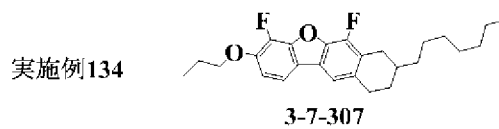
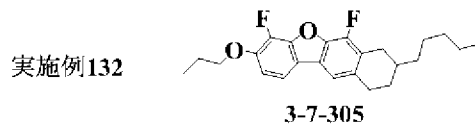
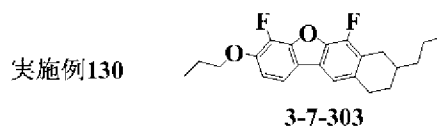
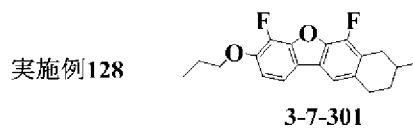
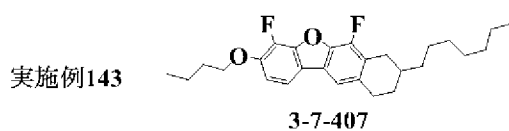
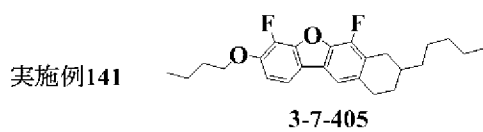
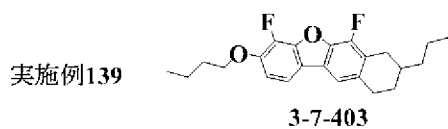
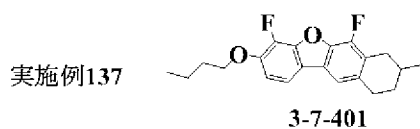
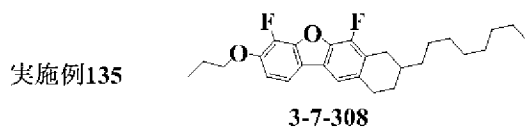
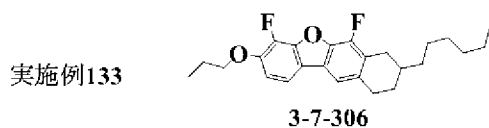
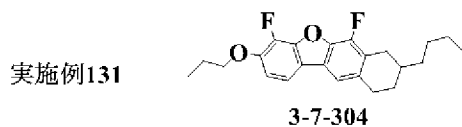
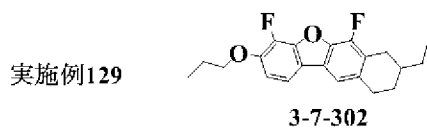
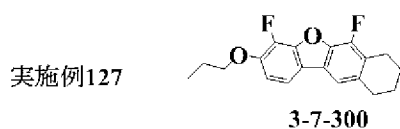
[0305]

[化98]



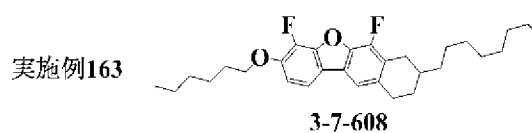
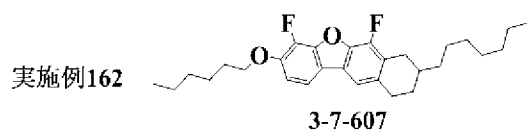
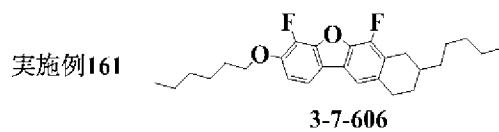
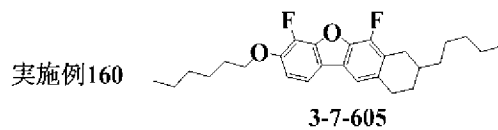
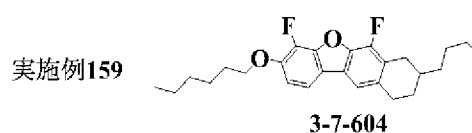
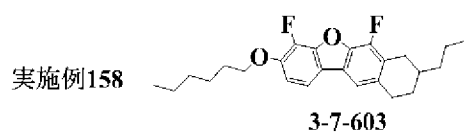
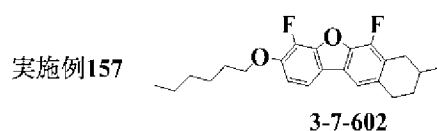
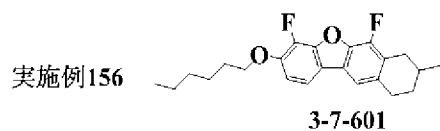
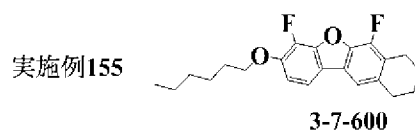
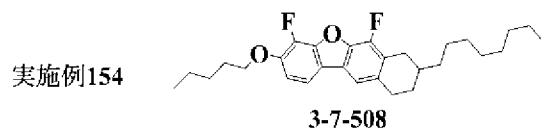
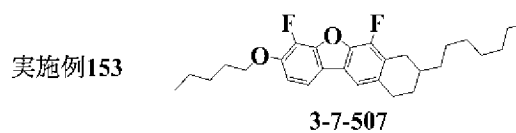
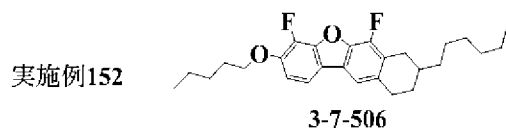
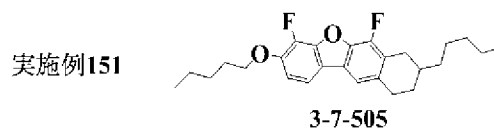
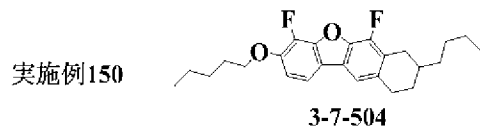
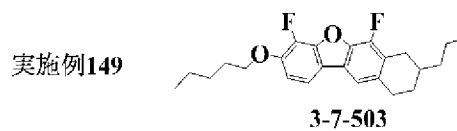
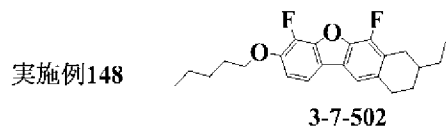
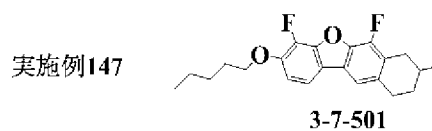
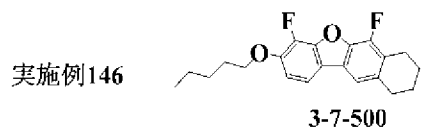
[0306]

[化99]



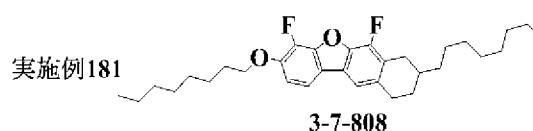
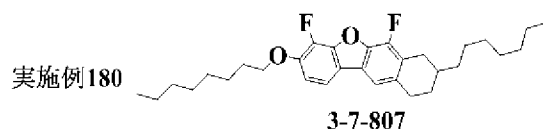
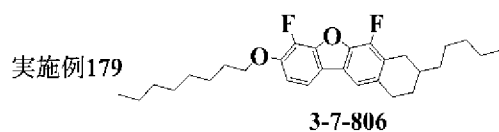
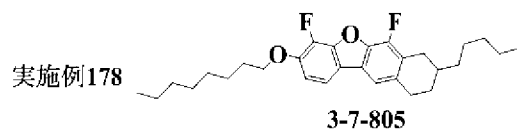
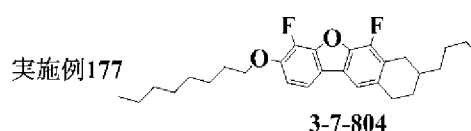
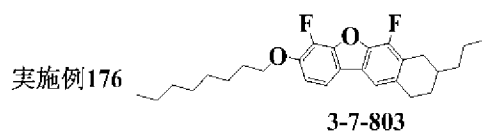
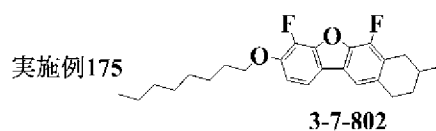
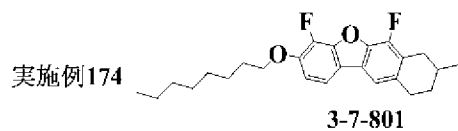
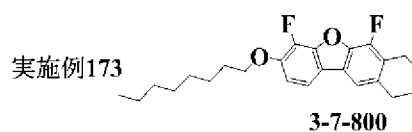
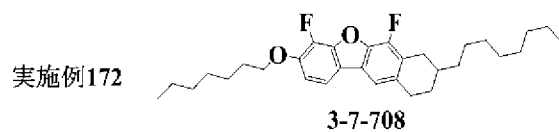
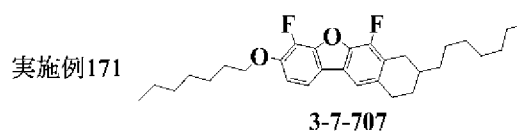
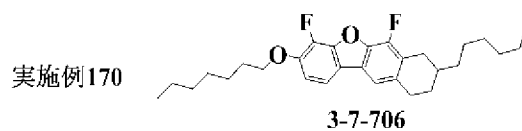
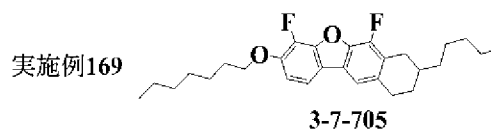
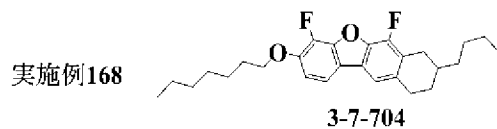
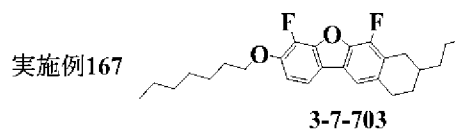
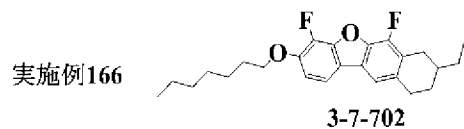
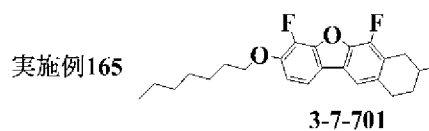
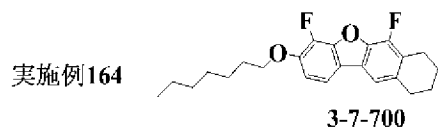
[0307]

[化100]



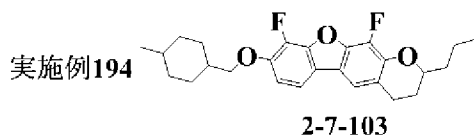
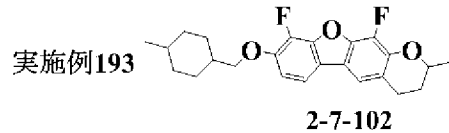
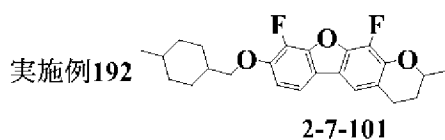
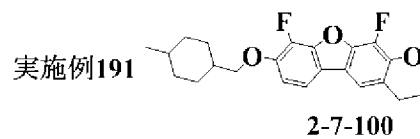
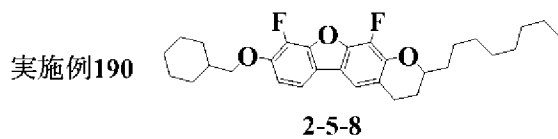
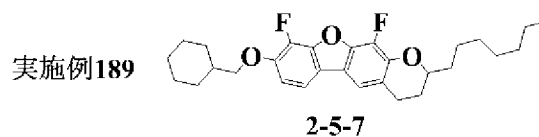
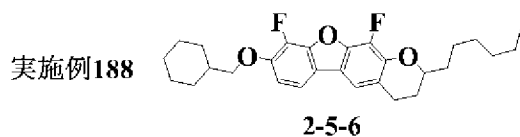
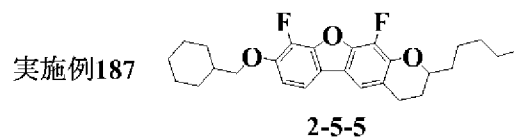
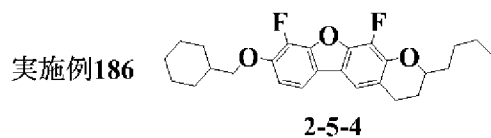
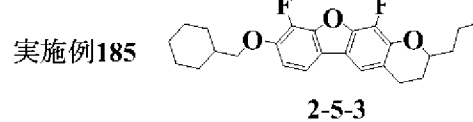
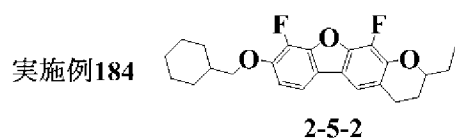
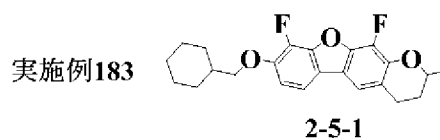
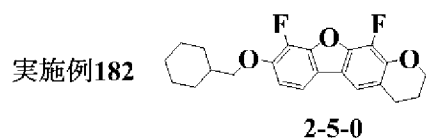
[0308]

[化101]



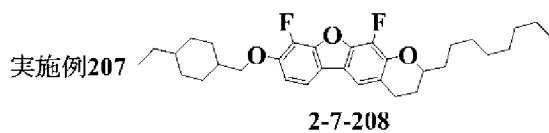
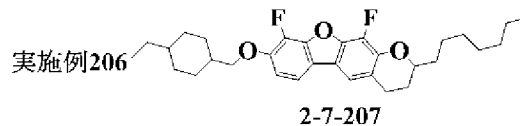
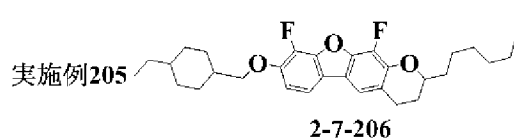
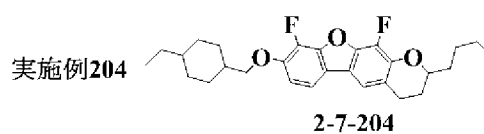
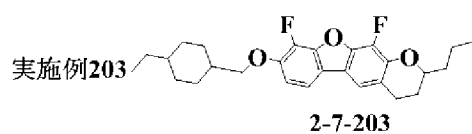
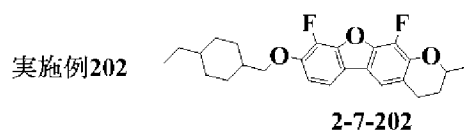
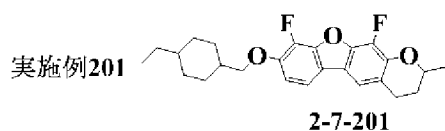
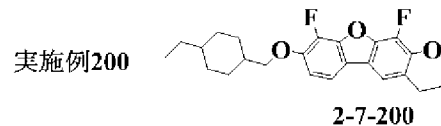
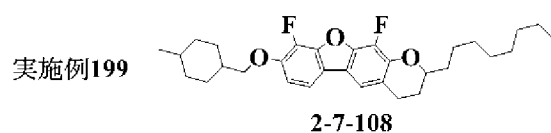
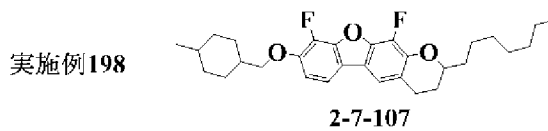
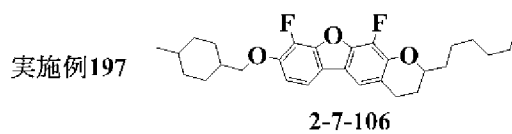
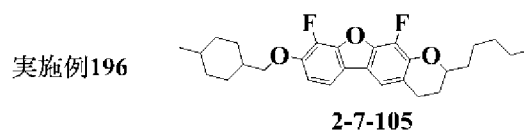
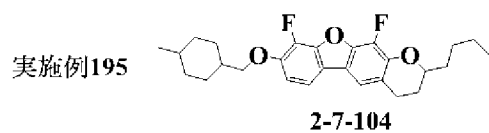
[0309]

[化102]



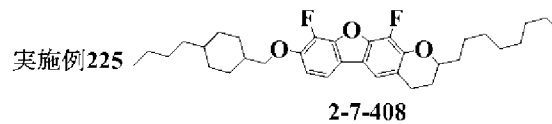
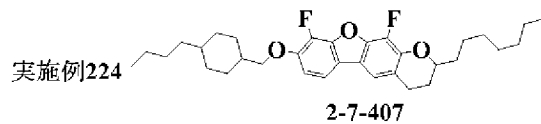
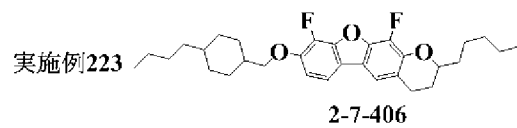
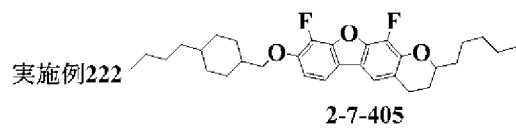
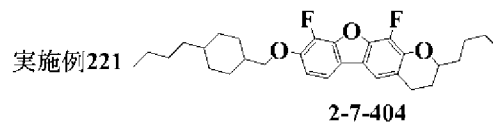
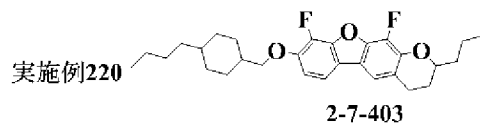
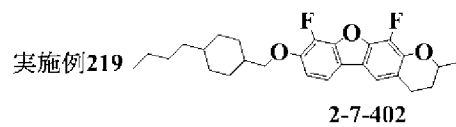
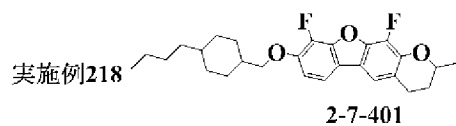
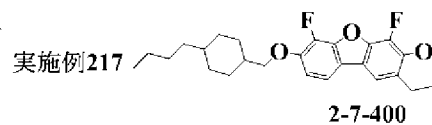
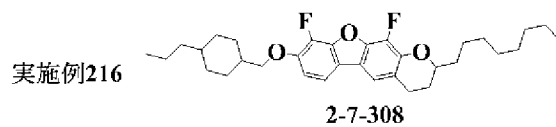
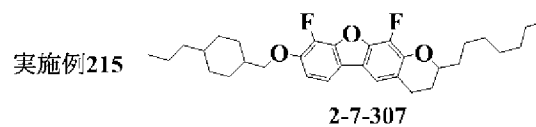
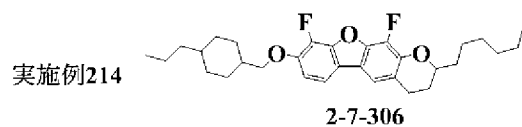
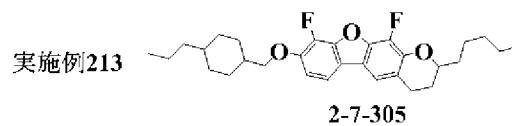
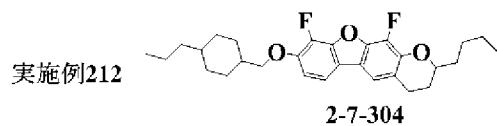
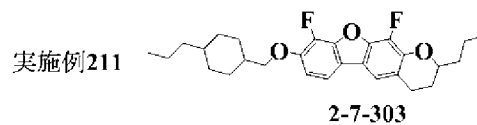
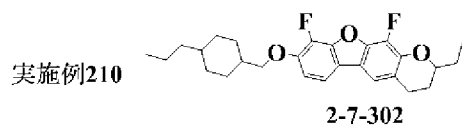
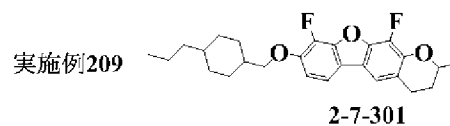
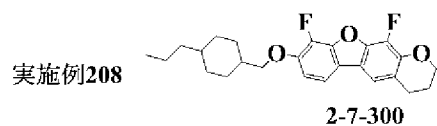
[0310]

[化103]



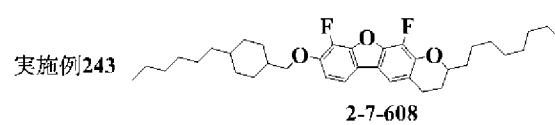
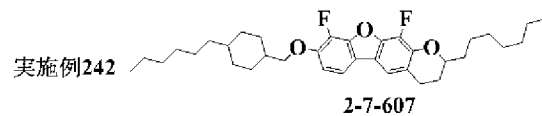
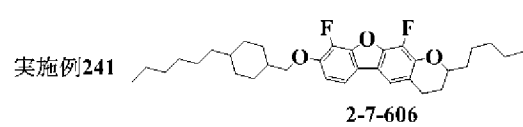
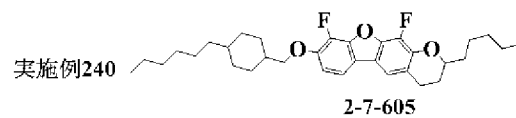
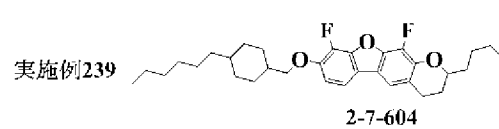
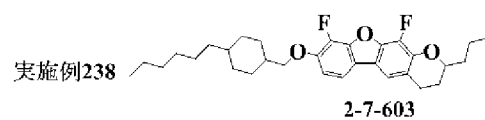
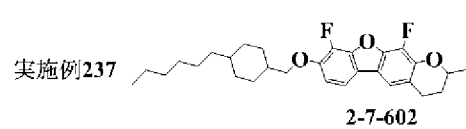
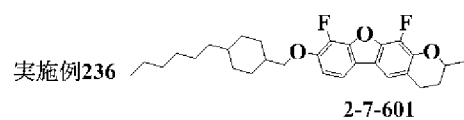
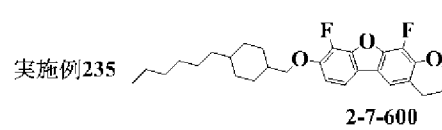
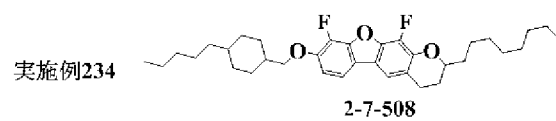
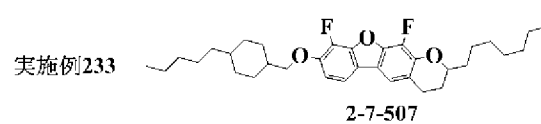
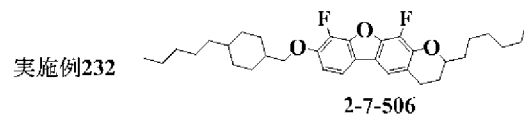
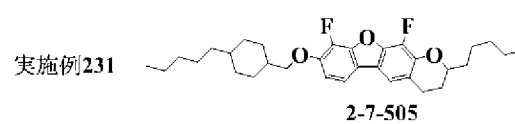
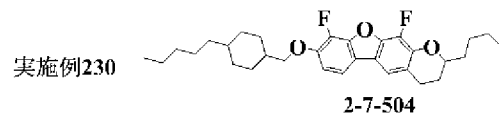
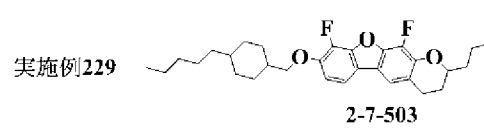
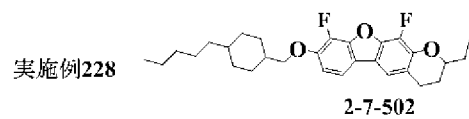
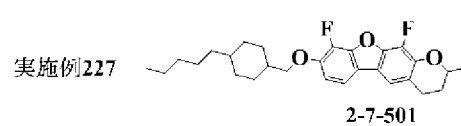
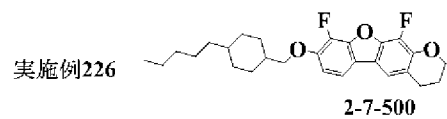
[0311]

[化104]



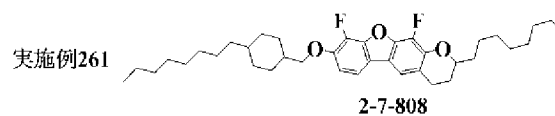
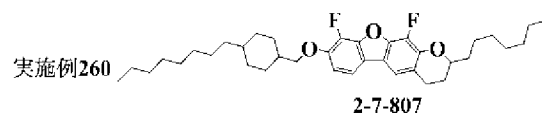
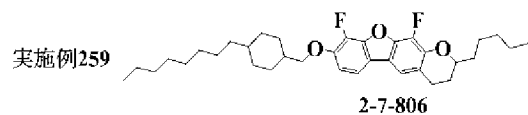
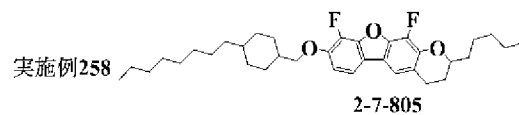
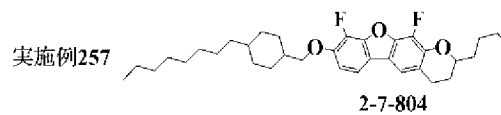
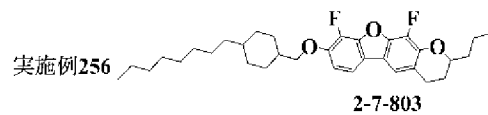
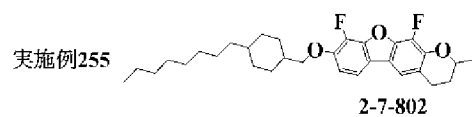
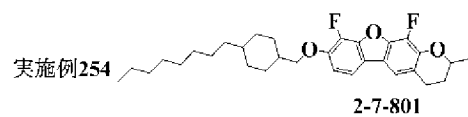
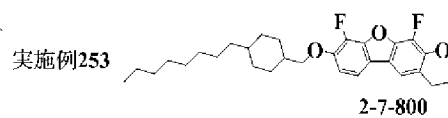
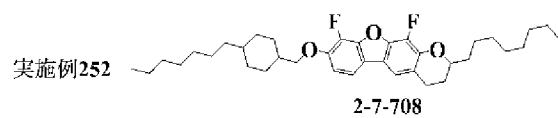
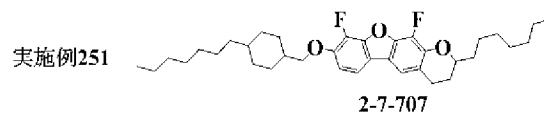
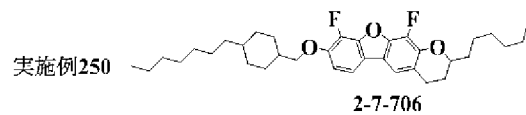
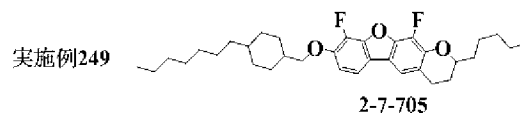
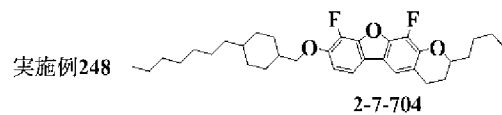
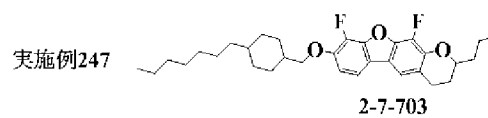
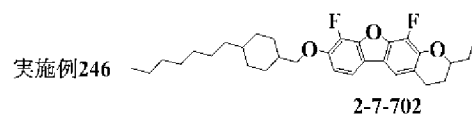
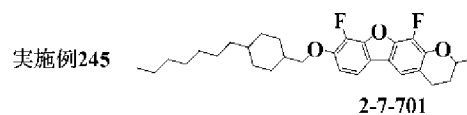
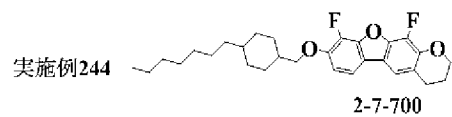
[0312]

[化105]

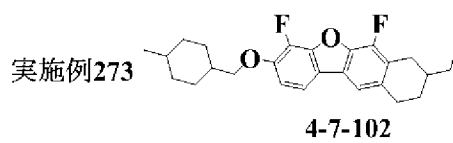
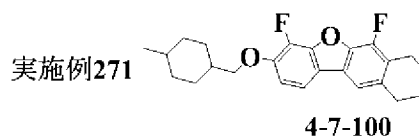
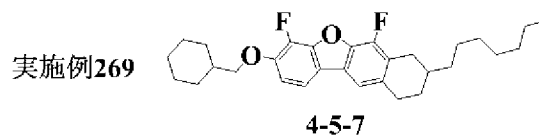
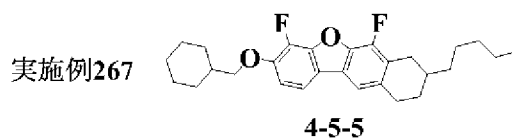
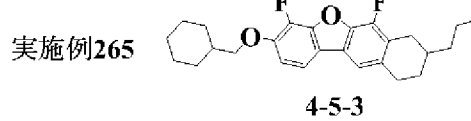
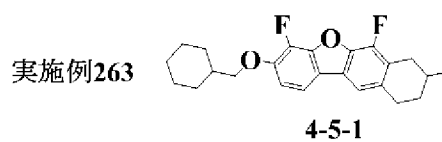
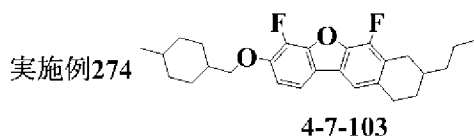
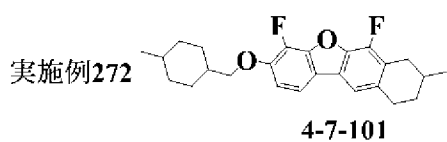
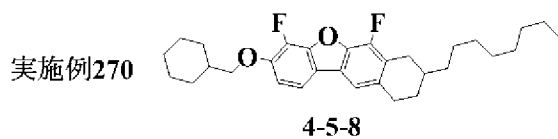
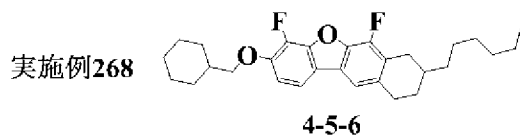
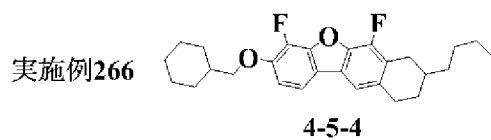
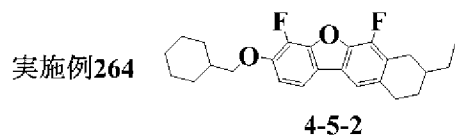
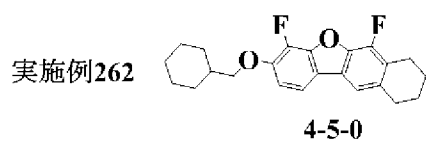


[0313]

[化106]

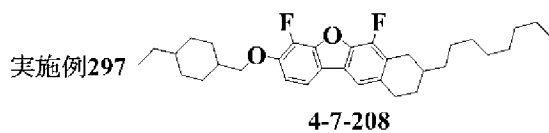
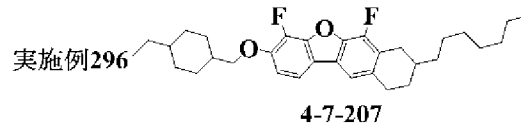
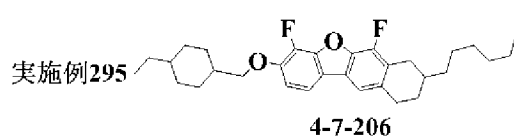
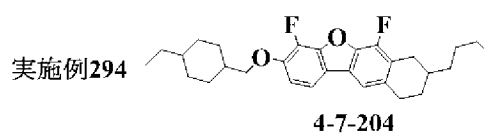
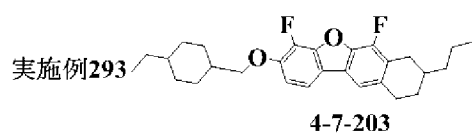
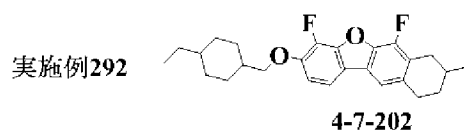
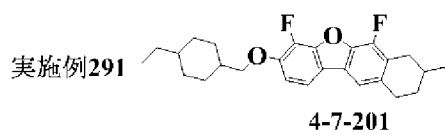
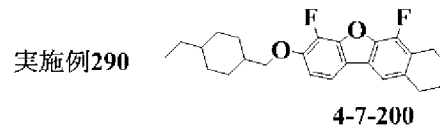
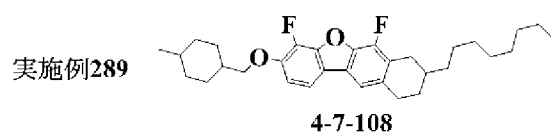
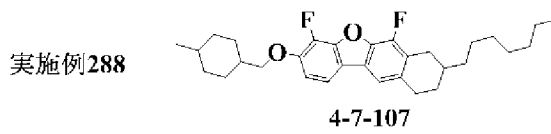
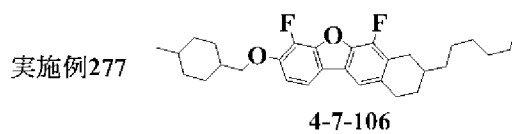
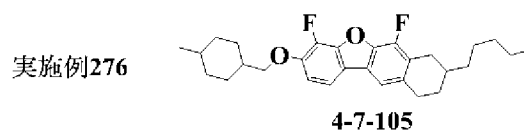
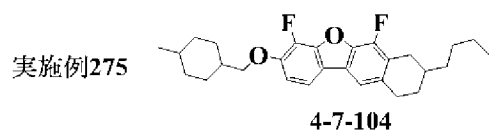


[0314]



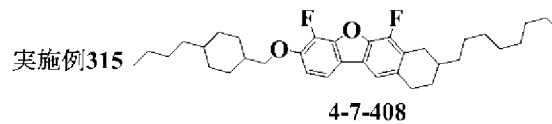
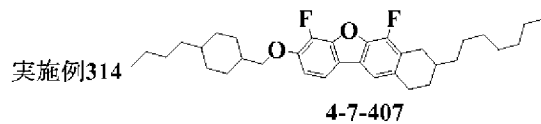
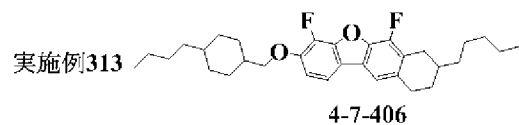
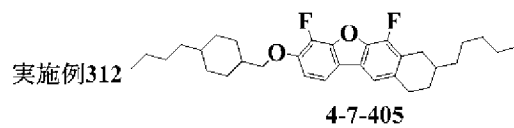
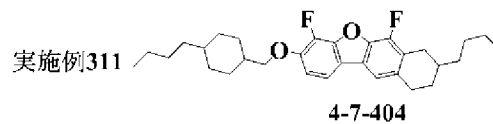
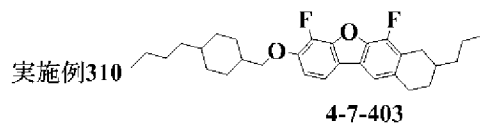
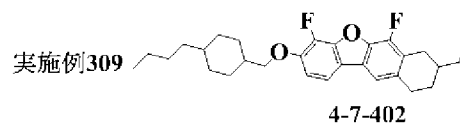
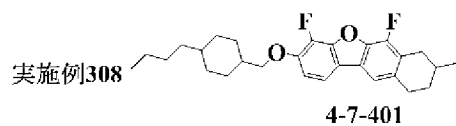
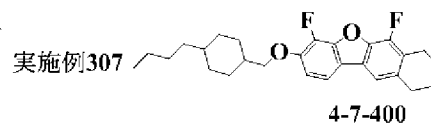
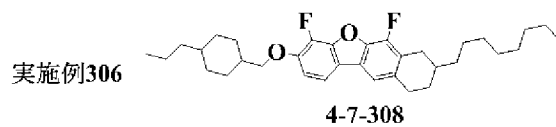
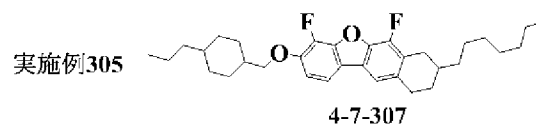
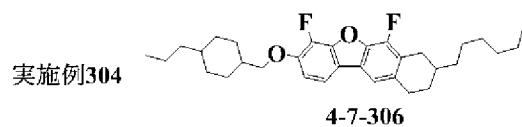
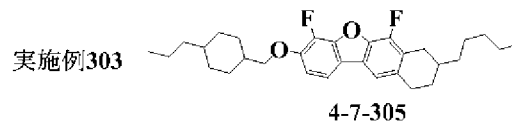
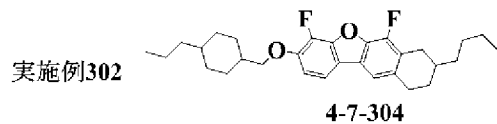
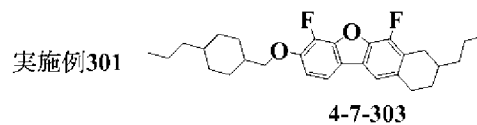
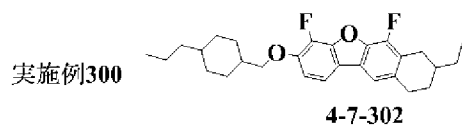
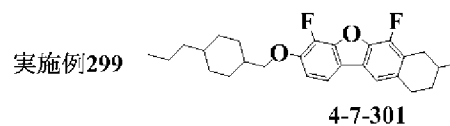
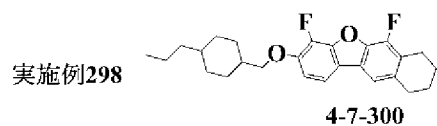
[0315]

[化107]



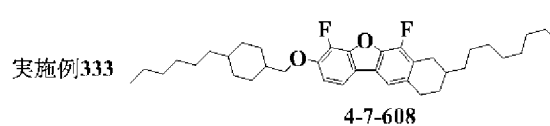
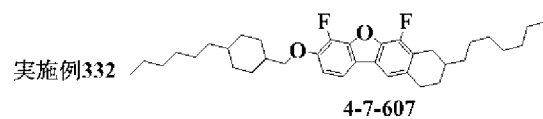
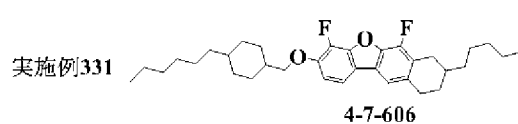
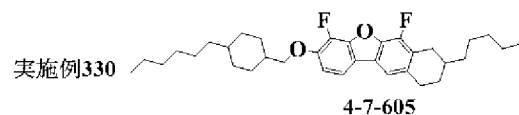
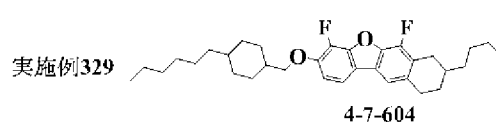
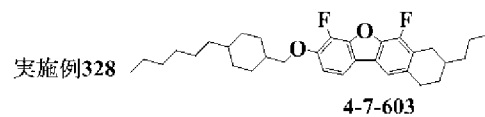
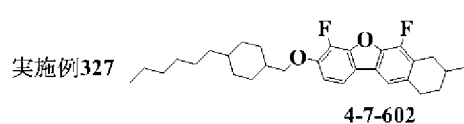
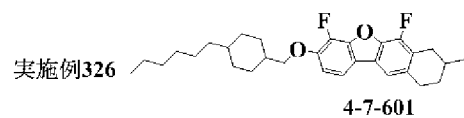
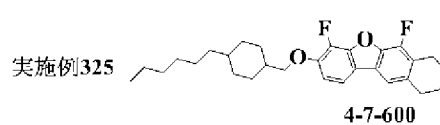
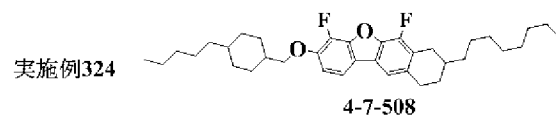
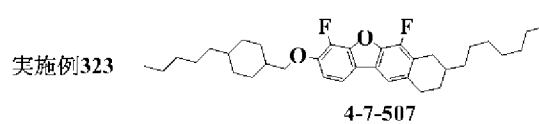
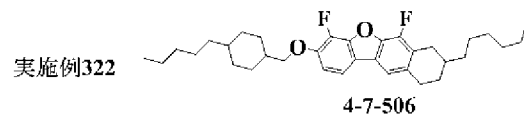
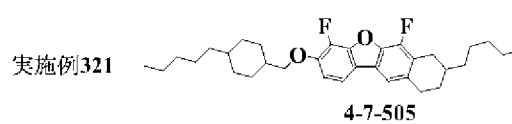
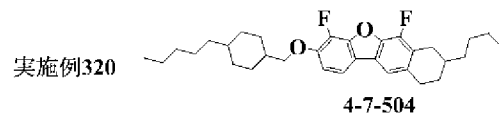
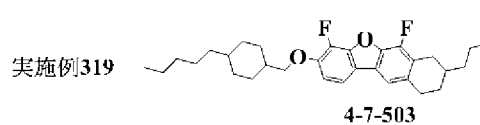
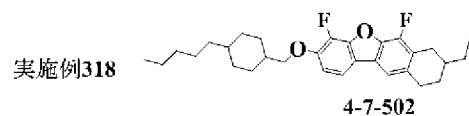
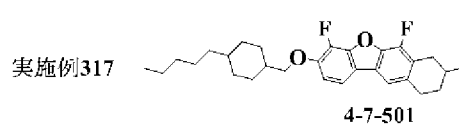
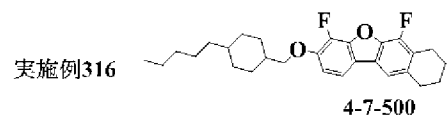
[0316]

[化108]



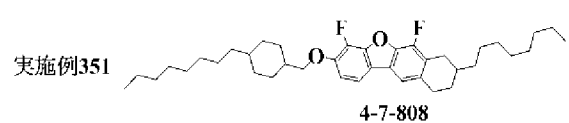
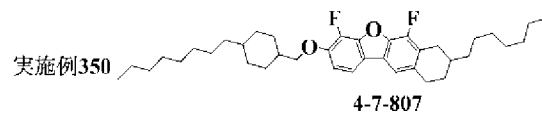
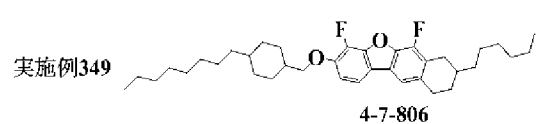
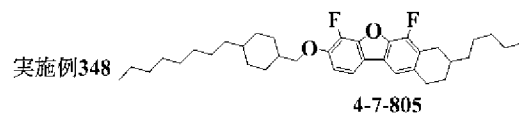
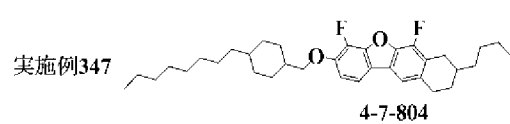
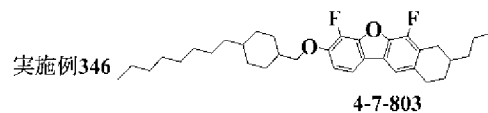
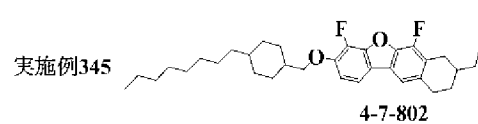
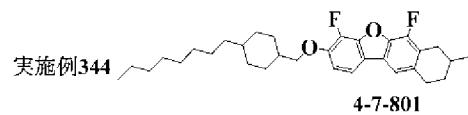
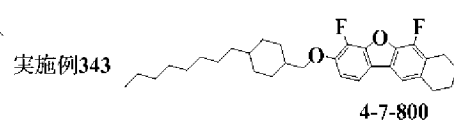
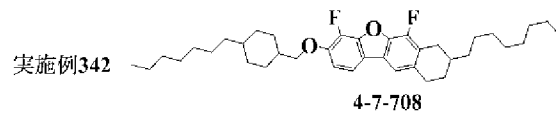
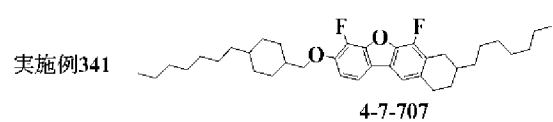
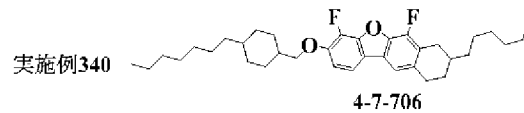
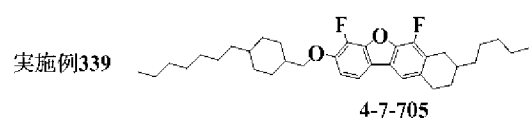
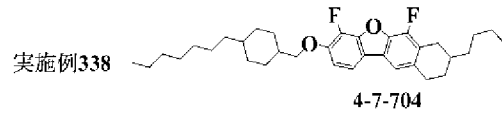
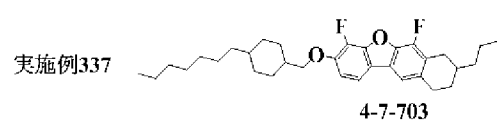
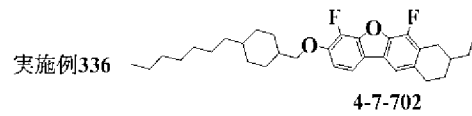
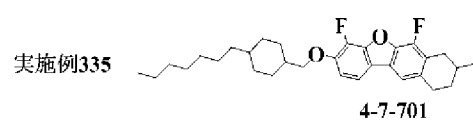
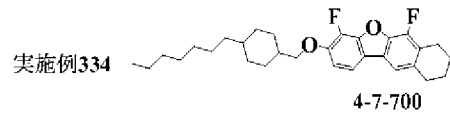
[0317]

[化109]



[0318]

[化110]



[0319] (実施例352) 液晶組成物の調製－1

以下の物性値を示すホスト液晶（H）

を調製した。値はいずれも実測値である。

[0320] T_{n-i} （ネマチック相－等方性液体相転移温度）：73.8℃

$\Delta\epsilon$ （25℃における誘電率異方性）：-2.79

Δn （25℃における屈折率異方性）：0.101

γ_1 （25℃における回転粘性係数）：118

この母体液晶（H）97%と、実施例1で得られた化合物（1-7-205）3%からなる液晶組成物（M-A）を調製した。この組成物（M-A）の

T_{n-i} 、 $\Delta \varepsilon$ 、 Δn 及び γ_1 の値を測定し母体液晶からの変化量をもとに、実施例1で得られた化合物(1-7-205)の各物性値の外挿値を求めると、以下のとおりであった。

- [0321] 外挿 T_{n-i} : 23.8℃
外挿 $\Delta \varepsilon$: -14.6
外挿 Δn : 0.167
外挿 γ_1 : 376 mPa·s

また、調製した液晶組成物(M-A)は、室温にて一ヶ月間以上均一なネマチック液晶状態を維持した。

- [0322] さらに、液晶組成物(M-A)を用いて作製した液晶表示装置は、優れた表示特性を示し、長期にわたり安定な表示特性を保ち、高い信頼性を示した。

- [0323] (実施例353) 液晶組成物の調製—2

母体液晶(H)95%と、実施例60で得られた化合物(1-7-405)5%からなる液晶組成物(M-B)を調製した。この組成物(M-B)より、実施例60で得られた化合物(1-7-405)の外挿 T_{n-i} 、外挿 $\Delta \varepsilon$ 、外挿 Δn 、外挿 γ_1 の値は以下のとおりである。

- [0324] 外挿 T_{n-i} : 21.8℃
外挿 $\Delta \varepsilon$: -14.0
外挿 Δn : 0.158
外挿 γ_1 : 360 mPa·s

また、調製した液晶組成物(M-B)は、室温にて一ヶ月間以上均一なネマチック液晶状態を維持した。

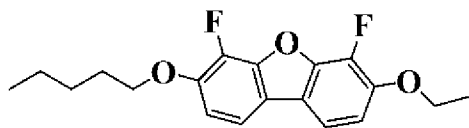
- [0325] さらに、液晶組成物(M-B)を用いて作製した液晶表示装置は、優れた表示特性を示し、長期にわたり安定な表示特性を保ち、高い信頼性を示した。

- [0326] (比較例1) 液晶組成物の調製—3

母体液晶(H)85%と、以下に示す化合物(A)15%からなる液晶組成

物 (M-C) を調製した。

[0327] [化111]



(A)

[0328] この組成物 (M-C) より、上記化合物 (A) の外挿 T_{n-i} 、外挿 $\Delta \varepsilon$ 、外挿 Δn 、外挿 γ_1 の値は以下のとおりである。

[0329] 外挿 T_{n-i} : 18.3 °C

外挿 $\Delta \varepsilon$: -15.7

外挿 Δn : 0.184

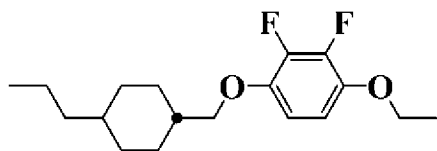
外挿 γ_1 : 241 mPa · s

上記結果を実施例 352 および実施例 353 と比較すると $\Delta \varepsilon$ は同程度でありながら、 T_{n-i} が低いことが分かる。

[0330] (比較例 2) 液晶組成物の調製—4

母体液晶 (H) 85% と、以下に示す化合物 (B) 15% からなる液晶組成物 (M-D) を調製した。

[0331] [化112]



(B)

[0332] この組成物 (M-D) より、上記化合物 (B) の外挿 T_{n-i} 、外挿 $\Delta \varepsilon$ 、外挿 Δn 、外挿 γ_1 の値は以下のとおりである。

[0333] 外挿 T_{n-i} : 3.2 °C

外挿 $\Delta \varepsilon$: -9.7

外挿 Δn : 0.073

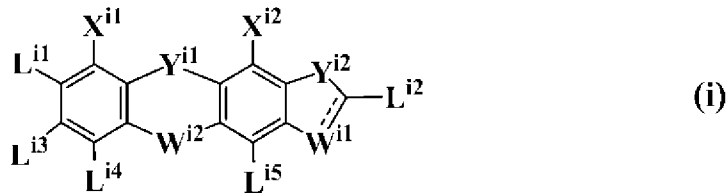
外挿 γ_1 : 94 mPa · s

上記結果を実施例 3 5 2 および実施例 3 5 3 と比較すると $|\Delta \varepsilon|$ が大幅に小さくなり、 T_{n-i} も大幅に低いことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (i)

[化1]



(式中、 X^{i1} 及び X^{i2} はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基を表し、

Y^{i1} 及び Y^{i2} はそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SOO-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CX^{i3}X^{i4}-$ を表し、ただし、 Y^{i1} 及び Y^{i2} のいずれか一つ以上は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SOO-$ を表し、

X^{i3} 、 X^{i4} はそれぞれ独立して X^{i1} と同じ意味を表し、

破線は結合が存在しなくても良く、存在しても良いことを表し、

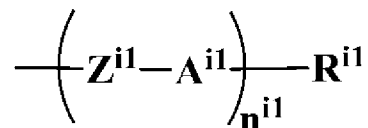
W^{i1} は破線が存在しない場合、 $-CL^{i6}L^{i7}-CL^{i8}L^{i9}-$ 、 $-CL^{i6}L^{i7}-O-$ 、 $-O-CL^{i8}L^{i9}-$ 、 $-CL^{i6}L^{i7}-S-$ 、 $-S-CL^{i8}L^{i9}-$ 、又は $-CL^{i6}=CL^{i8}-$ を表し、

破線が存在する場合、 $-CL^{i6}L^{i7}-CL^{i8}=$ 、 $-O-CL^{i8}=$ 、 $-S-CL^{i8}=$ を表し、

W^{i2} は単結合又は $-CL^{i10}L^{i11}-$ を表し、

L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 、 L^{i5} 、 L^{i6} 、 L^{i7} 、 L^{i8} 、 L^{i9} 、 L^{i10} 及び L^{i11} はそれぞれ独立して水素原子、臭素原子、よう素原子、水酸基、炭素原子数1から15のアルキル基、炭素原子数2から15のアルケニル基又は

[化2]



(式中、 R^{i1} は水素原子、臭素原子、よう素原子、水酸基、炭素原子数1から15のアルキル基又は炭素原子数2から15のアルケニル基を表し、

A^{i1} は

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の $-\text{CH}_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ に置き換えられても良い。)

(b) 1, 4-フェニレン基(この基中に存在する1個の $-\text{CH}=\text{}$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ に置き換えられても良く、この基中に存在する1つの水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

(c) 1, 4-シクロヘキセニレン基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基(これらの基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良く、また、ナフタレン-2, 6-ジイル基又は1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基中に存在する1個の $-\text{CH}=\text{}$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ に置き換えられても良い。)

からなる群より選ばれる基を表し、

Z^{i1} は、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は単結合を表し、

n^{i1} は1又は2を表すが、 n^{i1} が2を表し A^{i1} 及び Z^{i1} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

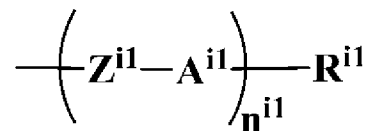
で表される基を表し、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 、 L^{i5} 、 L^{i6} 、 L^{i7} 、 L^{i8} 、 L^{i9} 、 L^{i10} 及び L^{i11} 中に存在する1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ は $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-CO-$ により置き換えられても良く、また、アルキル基又はアルケニル基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

で表される基を表す。)

で表される化合物。

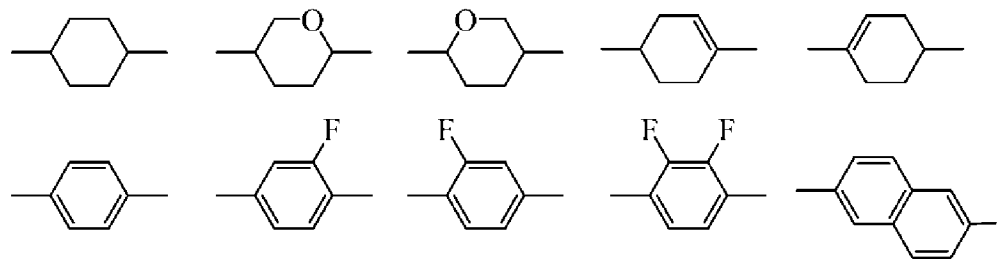
[請求項2] 一般式 (i) において、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 、 L^{i5} 、 L^{i6} 、 L^{i7} 、 L^{i8} 、 L^{i9} 、 L^{i10} 及び L^{i11} の少なくとも1つ以上が

[化3]



を表し、 A^{i1} が

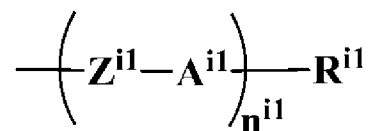
[化4]



から選ばれる基を表す、請求項1に記載の化合物。

[請求項3] 一般式 (i) において、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 、 L^{i5} 、 L^{i6} 、 L^{i7} 、 L^{i8} 、 L^{i9} 、 L^{i10} 及び L^{i11} の少なくとも1つ以上が

[化5]



を表し、 Z^{i1} の少なくとも1つ以上が $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$

、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、又は単結合を表す請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

[請求項4] 一般式 (i) において、 $\text{Y}^{\text{i}1}$ 及び $\text{Y}^{\text{i}2}$ が互いに $-\text{O}-$ を表す請求項 1 ～ 3 に記載の化合物。

[請求項5] 一般式 (i) において、 $\text{X}^{\text{i}1}$ 及び $\text{X}^{\text{i}2}$ が互いにフッ素原子を表す請求項 1 ～ 4 に記載の化合物。

[請求項6] 一般式 (i) において、 $\text{L}^{\text{i}1}$ 、 $\text{L}^{\text{i}2}$ 、 $\text{L}^{\text{i}3}$ 、 $\text{L}^{\text{i}8}$ 及び $\text{L}^{\text{i}9}$ はそれぞれ独立して水素原子、臭素原子、よう素原子、水酸基、炭素原子数 1 から 15 のアルキル基、炭素原子数 1 から 15 のアルコキシ基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニル基、炭素原子数 2 から 15 のアルケニルオキシ基を表し、 $\text{L}^{\text{i}4}$ 、 $\text{L}^{\text{i}5}$ 、 $\text{L}^{\text{i}6}$ 、 $\text{L}^{\text{i}7}$ 、 $\text{L}^{\text{i}10}$ 及び $\text{L}^{\text{i}11}$ はそれぞれ独立して水素原子を表す請求項 1 ～ 5 に記載の化合物。

[請求項7] 一般式 (i) において、 $\text{W}^{\text{i}1}$ が $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を表す請求項 1 ～ 6 に記載の化合物。

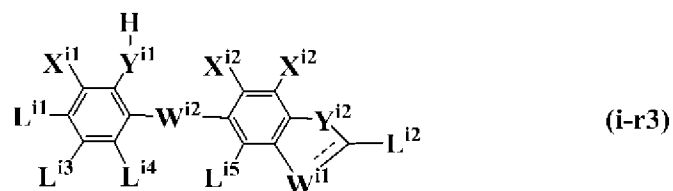
[請求項8] 一般式 (i) において、 $\text{W}^{\text{i}2}$ が単結合を表す請求項 1 ～ 7 に記載の化合物。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 に記載の化合物を一種又は二種以上含有する組成物。

[請求項10] 請求項 9 記載の組成物を使用した液晶表示素子。

[請求項11] 一般式 (i-r3)

[化6]



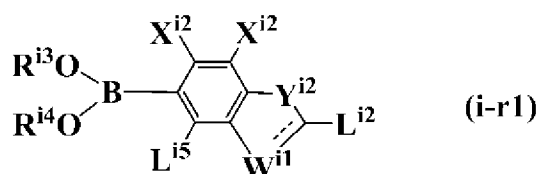
(式中 $\text{X}^{\text{i}1}$ 、 $\text{X}^{\text{i}2}$ 、 $\text{Y}^{\text{i}1}$ 、 $\text{Y}^{\text{i}2}$ 、 $\text{W}^{\text{i}1}$ 、 $\text{W}^{\text{i}2}$ 、 $\text{L}^{\text{i}1}$ 、 $\text{L}^{\text{i}2}$ 、 $\text{L}^{\text{i}3}$ 、 $\text{L}^{\text{i}4}$ 及び $\text{L}^{\text{i}5}$ は一般式 (i) における $\text{X}^{\text{i}1}$ 、 $\text{X}^{\text{i}2}$ 、 $\text{Y}^{\text{i}1}$ 、 $\text{Y}^{\text{i}2}$ 、 $\text{W}^{\text{i}1}$ 、 $\text{W}^{\text{i}2}$ 、 $\text{L}^{\text{i}1}$ 、 $\text{L}^{\text{i}2}$ 、 $\text{L}^{\text{i}3}$ 、 $\text{L}^{\text{i}4}$ 及び $\text{L}^{\text{i}5}$ とそれぞれ同じ意味を表すが、複数存在する $\text{X}^{\text{i}2}$ は同一であっても異なってもよく、

破線は結合が存在しなくても良く、存在しても良いことを表す。) で表される化合物中の $-Y^{i1}-H$ を塩基により脱プロトン化しアニオンを生成することで分子内反応させることによる、一般式 (i) で表される化合物の製造方法。

[請求項12]

一般式 (i-r1)

[化7]



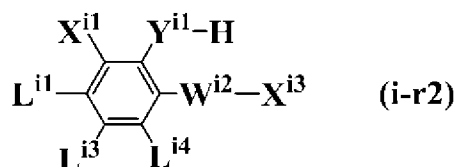
(式中 X^{i2} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 L^{i2} 及び L^{i5} は一般式 (i) における X^{i2} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 L^{i2} 及び L^{i5} とそれぞれ同じ意味を表すが、複数存在する X^{i2} は同一であっても異なってもよく、

R^{i3} 及び R^{i4} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、もしくはプロピル基を表すか、または R^{i3} 及び R^{i4} は互いに結合して環状の構造となり $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、又は $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ を表し、

破線は結合が存在しなくても良く、存在しても良いことを表す。)

で表される化合物と、一般式 (i-r2)

[化8]



(式中 X^{i1} 、 Y^{i1} 、 L^{i1} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 及び W^{i2} は一般式 (i) における X^{i1} 、 Y^{i1} 、 L^{i1} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 及び W^{i2} とそれぞれ同じ意味を表し、

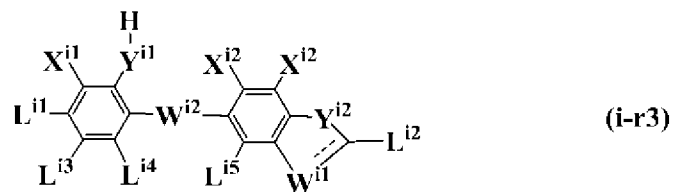
X^{i3} は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニ

ルオキシ基を表す。)

で表される化合物を遷移金属触媒及び塩基存在下反応させることにより、一般式 (i-r3) で表される化合物を得る、請求項 11 に記載の製造方法。

[請求項13] 一般式 (i-r3)

[化9]



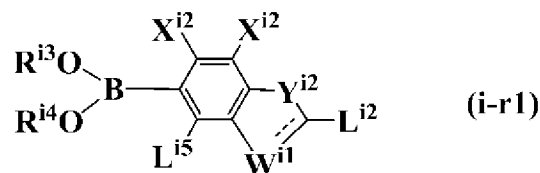
(式中 X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i1} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 W^{i2} 、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 及び L^{i5} は一般式 (i) における X^{i1} 、 X^{i2} 、 Y^{i1} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 W^{i2} 、 L^{i1} 、 L^{i2} 、 L^{i3} 、 L^{i4} 及び L^{i5} とそれぞれ同じ意味を表すが、複数存在する X^{i2} は同一であっても異なってもよく、

破線は結合が存在しなくても良く、存在しても良いことを表す。)

で表される化合物。

[請求項14] 一般式 (i-r1)

[化10]



(式中 X^{i2} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 L^{i2} 及び L^{i5} は一般式 (i) における X^{i2} 、 Y^{i2} 、 W^{i1} 、 L^{i2} 及び L^{i5} とそれぞれ同じ意味を表すが、複数存在する X^{i2} は同一であっても異なってもよく、

R^{i3} 及び R^{i4} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、もしくはプロピル基を表すか、または R^{i3} 及び R^{i4} は互いに結合して環状の構造となり $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、又

は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ を表し、
破線は結合が存在しなくても良く、存在しても良いことを表す。)
で表される化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07D307/77 (2006.01) i, C07D311/58 (2006.01) i, C07D493/04 (2006.01) i,
C07F5/02 (2006.01) i, G02F1/13 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n,
C09K19/34 (2006.01) n

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. C07D307/00, C07D311/00, C07D493/00, C07F5/00, G02F1/00, C09K19/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-97259 A (CLARIANT INTERNATIONAL, LTD.) 14 April 2005, claims 1, 3, 8, compound Ic of page 6 & US 2005/0056812 A1, claims 1, 3, 8, compound Ic of page 1 & DE 10336023 A1	1, 5-10 11-14
X	GUNDERMANN, Karl D. et al., "Contributions to the chemistry of dibenzothiophene. Dibenzothiophene, a model substance for organic sulfur groupings in coal", Erdoel und Kohle, Erdgas, Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 1976, 29 (1), pp. 23-27, compounds 13, 14, 15 of left column of page 24	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"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

09 July 2018 (09.07.2018)

Date of mailing of the international search report

07 August 2018 (07.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019964

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GOURIER, Jacques et al., "Intramolecular cyclization of 1-(4-pentaen)yl dibenzothiophenes and of bis[2, 3-(2-methy 1-4-penten)yl]dibenzothiophene", Bulletin de la Societe Chimique de France, 1973, (11, pt. 2), pp. 3110-3115, compound 7b of scheme 3 of page 3111	1
X	CAMPAIGNE, Ernest et al., "Methyl substituted benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophenes", Journal of Heterocyclic Chemistry, 1969, 6(6), pp. 885-889, compounds Xa, b, c of page 886	1
X	ROBINSON, Richard A. et al., "Amino ketones derived from tetrahydrobenzo[b]naphtho[2, 3-d]furan", Journal of the American Chemical Society, 1939, 61, pp. 1148-1151, second line from the bottom of right column of page 1149	1
X	CN 106479514 A (BEIJING YUJI TECH CO., LTD.) 08 March 2017, paragraphs [0132]-[0133] of page 18 (Family: none)	14
X	JP 2010-6742 A (DIC CORPORATION) 14 January 2010, formula (IV) of claim 2, example 1 (Family: none)	14
X	JP 2005-290349 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 20 October 2005, paragraph [0091] of example 2 & US 2006/0163536 A1, paragraph [0096] of page 14 & WO 2005/000995 A1 & EP 1640433 A1 & KR 10-2006-0037277 A & CN 1829786 A	14
Y	JP 2005-97258 A (CLARIANT INTERNATIONAL, LTD.) 14 April 2005, scheme 1 of page 9 & US 2005/0098762 A1, scheme 1 of pages 3-4 & DE 10336016 A1	11-14
A	JP 2016-199543 A (MERCK PATENT GMBH) 01 December 2016, claims 1-12 & US 2016/0298034 A1 & EP 3085753 A1 & KR 10-2016-0122081 A & CN 106045953 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D307/77(2006.01)i, C07D311/58(2006.01)i, C07D493/04(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C09K19/34(2006.01)n

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. C07D307/00, C07D311/00, C07D493/00, C07F5/00, G02F1/00, C09K19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-97259 A (クラリアント インターナショナル リミテッド) 2005.04.14, 請求項 1, 3, 8, 第 6 頁の化合物 I c & US 2005/0056812 A1, CLAIM 1, 3, 8, 第 1 頁の化合物 I c & DE 10336023 A1	1, 5-10 11-14
X	GUNDERMANN, Karl D. et al., Contributions to the chemistry of dibenzothiophene. Dibenzothiophene, a model substance for organic sulfur groupings in coal, Erdoel und Kohle, Erdgas, Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 1976, 29(1), p.23-27, 第 24 頁の左欄の化合物 13, 14, 15	1

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H

8318

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	GOURIER, Jacques et al., Intramolecular cyclization of 1-(4-pentaen)yl dibenzothiophenes and of bis[2,3-(2-methyl-4-penten)yl]dibenzothiophene, Bulletin de la Societe Chimique de France, 1973, (11, Pt. 2), p.3110-3115, 第 3 1 1 1 頁のスキーム 3 の化合物 7 b	1
X	CAMPAIGNE, Ernest et al., Methyl substituted benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophenes, Journal of Heterocyclic Chemistry, 1969, 6(6), p.885-889, 第 8 8 6 頁の化合物 Xa, b, c	1
X	ROBINSON, Richard A. et al., Amino ketones derived from tetrahydrobenzo[b]naphtho[2,3-d]furan, Journal of the American Chemical Society, 1939, 61, p.1148-1151, 第 1 1 4 9 頁の右欄の下から 2 行目	1
X	CN 106479514 A (北京云基科技有限公司) 2017.03.08, 第 1 8 頁の [0132] - [0133] (ファミリーなし)	14
X	JP 2010-6742 A (D I C 株式会社) 2010.01.14, 請求項 2 の式(IV)、実施例 1 (ファミリーなし)	14
X	JP 2005-290349 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005.10.20, 実施例 2 の [0091] & US 2006/0163536 A1, 第 1 4 頁の [0096] & WO 2005/000995 A1 & EP 1640433 A1 & KR 10-2006-0037277 A & CN 1829786 A	14
Y	JP 2005-97258 A (クラリアント インターナショナル リミテッド) 2005.04.14, 第 9 頁のスキーム 1 & US 2005/0098762 A1, 第 3 - 4 頁のスキーム 1 & DE 10336016 A1	11-14
A	JP 2016-199543 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2016.12.01, 請求項 1 - 1 2 & US 2016/0298034 A1 & EP 3085753 A1 & KR 10-2016-0122081 A & CN 106045953 A	1-14