

(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
2012年6月28日(28.06.2012)

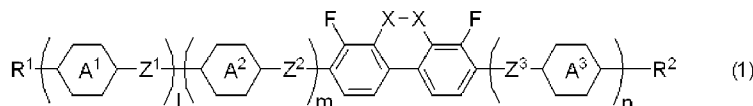


(10) 国際公開番号
WO 2012/086437 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 25/22 (2006.01) *C07C 69/76* (2006.01)
C07C 43/192 (2006.01) *C07C 69/94* (2006.01)
C07C 43/225 (2006.01) *C09K 19/32* (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01) *G02F 1/13* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078551
- (22) 国際出願日: 2011年12月9日(09.12.2011)
- (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 2010-284260 2010年12月21日(21.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JNC株式会社(JNC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP). JNC石油化学株式会社(JNC PETRO-CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平田 健治(HIRATA Kenji) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (JP). 大川 裕樹(OOKAWA Hiroki) [JP/JP]; 〒2908551 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC石油化学株式会社市原研究所内 Chiba (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: COMPOUND CONTAINING DIHYDROPHENANTHRENE, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称: ジヒドロフェナントレンを有する化合物、液晶組成物および液晶表示素子



(57) Abstract: Provided are a liquid crystalline compound having a large negative dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$) and having at least one property such as a high stability for heat, light and the like, a high clearing point, an appropriate refractive index anisotropy (Δn) and an excellent compatibility with other liquid crystal compounds; and the intermediate thereof. [Solution] A compound represented by general formula (1). For example, R^1 and R^2 each represent alkyl having 1 to 12 carbon atoms, alkoxy having 1 to 12 carbon atoms or alkenyl having 2 to 12 carbon atoms; ring A^1 , ring A^2 and ring A^3 each represent 1,4-cyclohexylene or 1,4-phenylene; Z^1 , Z^2 and Z^3 each represent a single bond or $-(CH_2)_2-$; X represents $-CF_2-$ or $-CHF-$; and l, m and n each represent either 0 or 1.

(57) 要約: 大きな負の誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) を有し、熱、光などに対する高い安定性、高い透明点、適切な屈折率異方性 (Δn)、および他の液晶性化合物との優れた相溶性などの少なくとも1つの特性を有する液晶性化合物、およびその中間体を提供する。【解決手段】 式(1)で表される化合物。例えば、 R^1 および R^2 は、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、または炭素数2から12のアルケニルであり; 環 A^1 、環 A^2 、および環 A^3 は、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり; Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、単結合または $-(CH_2)_2-$ であり; X は $-CF_2-$ または $-CHF-$ であり; l、m、および n は、0 または 1 である。



WO 2012/086437 A1

明 細 書

発明の名称：

ジヒドロフェナントレンを有する化合物、液晶組成物および液晶表示素子
技術分野

[0001] 本発明は、新規な液晶性化合物および液晶組成物に関する。更に詳しくは誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) が負の液晶性化合物、これを含有する液晶組成物および該液晶組成物を含む液晶表示素子である。

背景技術

[0002] 液晶性化合物を用いた表示素子は、時計、電卓、ワープロなどのディスプレイに広く利用されている。これらの表示素子は液晶性化合物の屈折率異方性、誘電率異方性などを利用したものである。

[0003] 液晶相には、ネマチック液晶相、スメクチック液晶相、コレステリック液晶相があるが、ネマチック液晶相を利用したものが最も広く用いられている。また表示方式としては動的散乱 (DS) モード、配向相変形 (DAP) モード、ゲスト/ホスト (GH) モード、ねじれネマチック (TN) モード、超ねじれネマチック (STN) モード、薄膜トランジスタ (TFT) モード、垂直配向 (VA) モード、インプレーンスイッチング (IPS) モード、高分子支持配向 (PSA) モードなどがある。

[0004] これらの表示方式で用いられる液晶性化合物は、室温を中心とする広い温度範囲で液晶相を示し、表示素子が使用される環境下で十分に安定であり、さらに表示素子を駆動させるに十分な特性を持たなくてはならないが、現在のところ単一の液晶性化合物でこの条件を満たすものは見いだされていない。

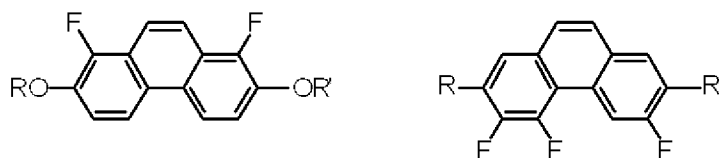
[0005] このため数種類から数十種類の液晶性化合物を混合することにより要求特性を備えた液晶組成物を調製しているのが実状である。これらの液晶組成物は、表示素子が使用される条件下で通常存在する水分、光、熱、空気に対して安定であり、また電場や電磁放射に対しても安定であるうえ、混合される

化合物に対し化学的にも安定であることが要求される。また、液晶組成物には、その屈折率異方性 (Δn) および誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) などの諸物性が表示方式や表示素子の形状に依存して適切な値をもつことが要求される。さらに液晶組成物中の各成分は、相互に良好な溶解性を持つことが重要である。

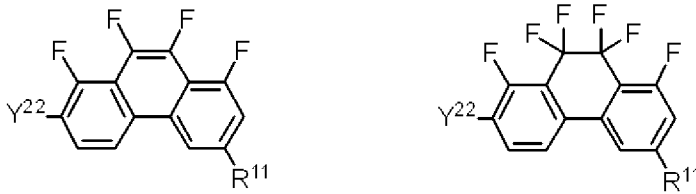
[0006] 近年、液晶表示素子の最大の問題点である視野角の狭さを克服する表示方式として、表示方式の中でも、IPS、VA、OCB、PSAなどのモードが注目されている。これらモードの液晶表示素子の中でも、特にVAモードやIPSモードの液晶表示素子は、視野角の広さに加え応答性にも優れ、さらに高コントラストな表示が得られるため開発が盛んに行われている。これら表示方式の液晶表示素子に使用される液晶組成物の特徴は、誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) が負である点にある。そして、負の誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) が大きい液晶組成物は、その液晶組成物を含有する液晶表示素子の駆動電圧を低くできることが知られている（非特許文献1）。そのため、その液晶組成物の構成成分である液晶性化合物についても、より大きな負の誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) を有することが求められている。

[0007] 従来から、負の誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) を有する液晶組成物の成分として、フッ素置換フェナントレン環、またはフッ素置換ジヒドロフェナントレン環を有する液晶性化合物が検討されている（特許文献1、2、3、4、5）。

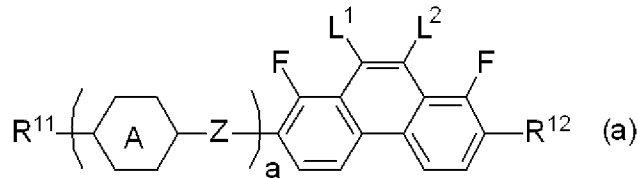
[0008] 特開平8-53672号公報（特許文献1）では、下記の化合物が提案されているが、誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) は大きくない。



[0009] 特開2005-325113号公報（特許文献2）では、下記のような化合物が提案されているが、分子の形状が直線でないため液晶性化合物として不向きである。

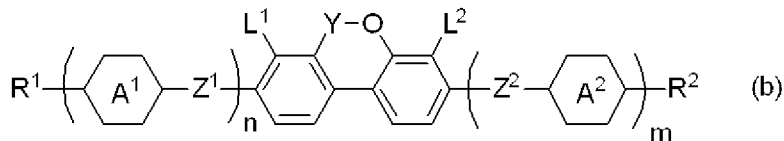


[0010] 米国特許第6, 929, 834号(特許文献3)では式(a)で表される化合物を用いた液晶組成物が提案されている。



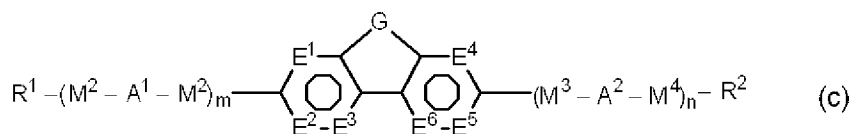
[0011] 式中、L¹およびL²は独立して、水素またはフッ素である。式(a)で表される化合物は、大きな負の誘電率異方性(Δε)を有するものの、VAモード、IPSモードなどの液晶表示素子の駆動電圧を低下させるためには十分ではない。また一般的に溶解性が極めて低く、光に対して不安定である。

[0012] 特表2006-520327号公報(特許文献4)では、ベンゾクロメン誘導体(b)が提案されている。



式中、Yは、-CO-、-CS-、-CH₂-、-CF₂-、または-CHF-であり、L¹およびL²は独立して、水素、フッ素、塩素、または-CNである。Yが-CF₂-であり、L¹およびL²がフッ素であるときは、大きな負の誘電率異方性(Δε)を有するが、本願とは基本骨格が異なる。

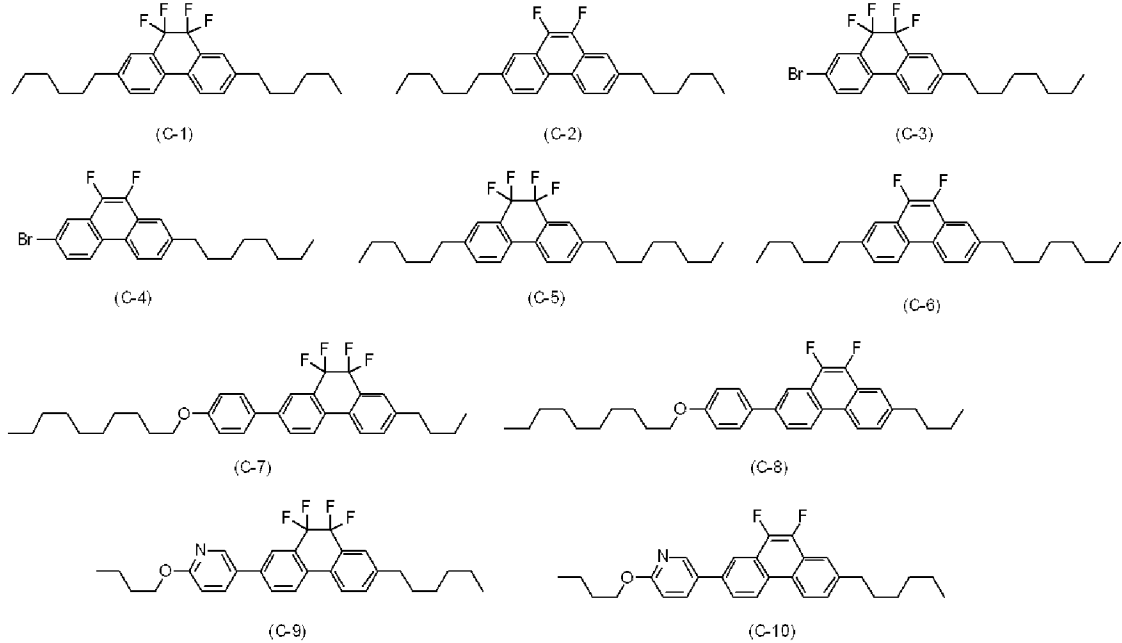
[0013] 特表平11-508890号公報(特許文献5)では、式(c)で表されるフッ素置換ジヒドロフェナントレン誘導体が提案されている。



式中、E¹、E²、E³、E⁴、E⁵およびE⁶は、独立して、-CF-または-

C Hーであり、Gは $-CF_2CF_2-$ または $-CF=CF-$ である。

[0014] 同公報の実施例では以下の化合物が開示されているが、9, 10-ジヒドロフェナントレン環の1位および8位にフッ素を有する実施例はなく、その物性も明らかになっていない。



[0015] VAモード、IPSモードなどの液晶表示素子の駆動電圧を低下させるために、さらに誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) が負に大きい液晶性化合物、液晶組成物および液晶表示素子が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開平8-53672号公報

特許文献2：特開2005-325113号公報

特許文献3：米国特許第6,929,834号

特許文献4：特表2006-520327号公報

特許文献5：特表平11-508890号公報

非特許文献

[0017] 非特許文献1：Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12, 57 (1970)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

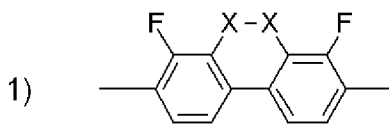
[0018] 本発明の第一の目的は、大きな負の誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) を有し、熱、光などに対する高い安定性、高い透明点、適切な屈折率異方性 (Δn)、および他の液晶性化合物との優れた相溶性などの特性の少なくとも1つを有する液晶性化合物、およびその中間体を提供することである。

[0019] 本発明の第二の目的は、この化合物を含有し、粘度が低く、適切な屈折率異方性 (Δn)、および適切な負の誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) を有し、しきい値電圧が低く、ネマチック相の上限温度（ネマチック相－等方相の相転移温度）が高く、ネマチック相の下限温度が低いなどの特性の少なくとも1つを有し、または少なくとも2つの特性に関して適切なバランスを有する液晶組成物を提供することである。

[0020] 本発明の第三の目的は、この組成物を含有し、応答時間が短い、消費電力および駆動電圧が小さい、大きなコントラストを有する、広い温度範囲で使用可能であるなどの特性の少なくとも1つを有し、または少なくとも2つの特性に関して適切なバランスを有する液晶表示素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0021] 上記課題に対して研究を行った結果、

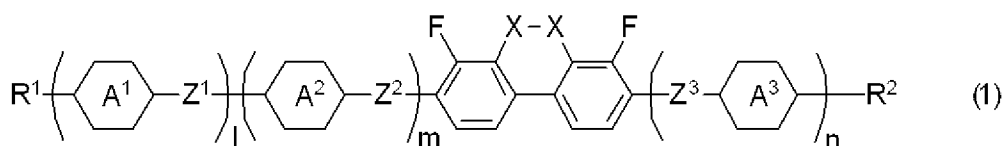


(式中、Xは独立して、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、または $-\text{CF}_2-$ である。)

の要素を含むことにより、他の液晶性化合物との優れた相溶性、特に誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) の値が負に大きくなるという優れた効果が発現することを見出した。この効果を活用することで、課題を解決できるという知見を見出すことができ、本発明を完成するに至った。

[0022] 本発明は、項 [1] ~ [14] などの構成を有する。

[1] 式 (1) で表される化合物。



式(1)において、 R^1 および R^2 は独立して、水素、炭素数1~10のアルキル、炭素数2~10のアルケニル、炭素数1~9のアルコキシ、炭素数2~9のアルコキシアルキル、または炭素数2~9のアルケニルオキシであり、これらのアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキル、およびアルケニルオキシにおいて、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられていてもよく；

環 A^1 、環 A^2 、および環 A^3 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、または1,3-ジオキササン-2,5-ジイルであり、これらの環において少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられていてもよく；

Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は独立して、単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、または $-OCF_2-$ であり；

X は独立して、 $-C(=O)-$ 、 $-CHF-$ 、または $-CF_2-$ であり；

l 、 m 、および n は独立して、0または1である。

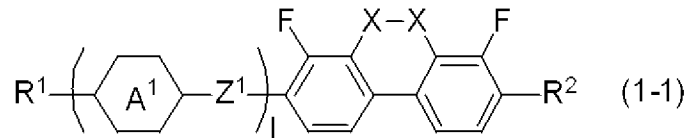
[0023] [2] 式(1)において、 R^1 および R^2 が独立して、炭素数1~10のアルキル、炭素数2~10のアルケニル、炭素数1~9のアルコキシであり；環 A^1 、環 A^2 、および環 A^3 が独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキササン-2,5-ジイル、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、または2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンである項[1]に記載の化合物。

[0024] [3] 式(1)において、環 A^1 、環 A^2 、および環 A^3 が独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、

または2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンである項 [2] に記載の化合物。

[0025] [4] 式 (1) において、 l 、 m 、および n の和が、0、1、または2である項 [1] ~ [3] のいずれか1項に記載の化合物。

[0026] [5] 式 (1-1) で表される項 [1] に記載の化合物。



式 (1-1) において、環 A^1 は、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、または2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンであり；

R^1 および R^2 は独立して、炭素数1~10のアルキル、炭素数2~10のアルケニル、炭素数1~9のアルコキシであり；

Z^1 は、単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、または $-\text{OCF}_2-$ であり；

X は独立して、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、または $-\text{CF}_2-$ であり；

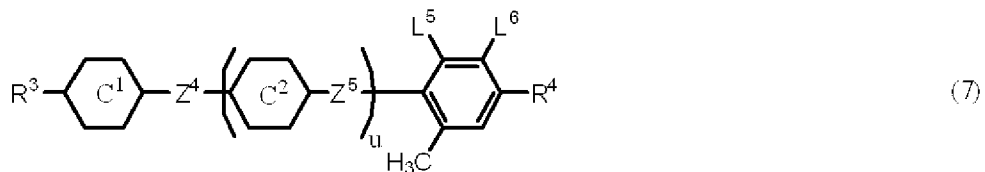
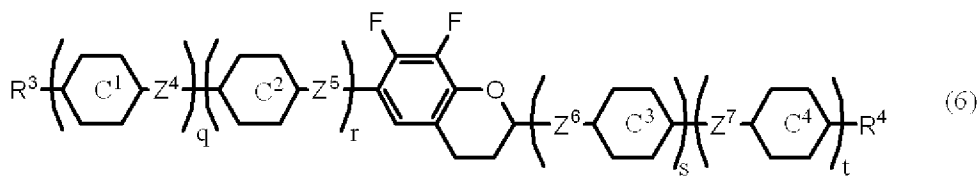
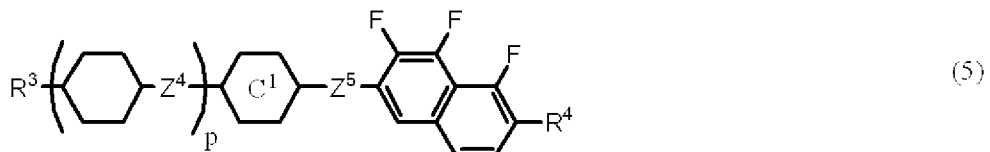
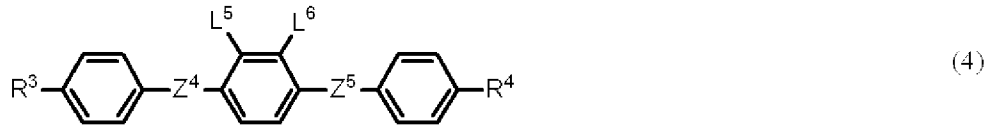
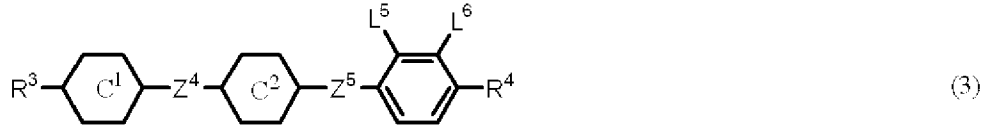
l は0または1である。

[0027] [6] 式 (1-1) において、 Z^1 が、単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{CF}_2\text{O}-$ である項 [5] に記載の化合物。

[0028] [7] 式 (1-1) において、環 A^1 が、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、または2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンである項 [5] または項 [6] に記載の化合物。

[0029] [8] 項 [1] ~ [7] のいずれか1項に記載の化合物を少なくとも1つ含有する液晶組成物。

[0030] [9] 式 (2)、(3)、(4)、(5)、(6) および (7) で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有する項 [8] に記載の液晶組成物。



式中、 R^3 および R^4 は独立して、炭素数1～10のアルキルまたは炭素数2～10のアルケニルであり、アルキルおよびアルケニルにおいて少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく、これらにおいて少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；

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

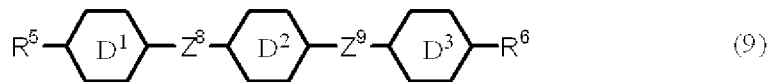
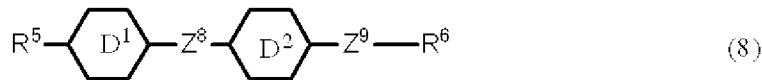
Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、および Z^7 は独立して、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH$

$_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-OCF_2(CH_2)_2-$ 、または単結合であり；

L^5 および L^6 は独立してフッ素または塩素であり；

p 、 q 、 r 、 s 、 t 、および u は独立して、0または1であり、 q 、 r 、 s 、および t の和は1または2である。

[0031] [10] 式(8)、(9)および(10)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有する項[8]に記載の液晶組成物。



式中、 R^5 および R^6 は独立して、炭素数1~10のアルキルまたは炭素数2~10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；

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

Z^8 および Z^9 は独立して、 $-C \equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、または単結合である。

[0032] [11] 式(8)、(9)および(10)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有する項[9]に記載の液晶組成物。

[0033] [12] 少なくとも1つの光学活性化合物および/または重合可能な化合

物をさらに含有する項 [8] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

[0034] [1 3] 少なくとも 1 つの酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を含有する項 [8] ~ [1 2] のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

[0035] [1 4] 項 [8] ~ [1 3] のいずれか 1 項に記載の液晶組成物を含有する液晶表示素子。

発明の効果

[0036] 本発明によれば、大きな負の誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) を有し、熱、光などに対する高い安定性、高い透明点、適切な屈折率異方性 (Δn)、広い温度範囲でネマチック相、および他の液晶性化合物との優れた相溶性などの特性の少なくとも 1 つを有する液晶性化合物、およびその中間体を得られる。

[0037] また本発明によれば、低粘度、適切な屈折率異方性 (Δn)、適切な負の誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$)、低いしきい値電圧、およびネマチック相の上限温度が高く、ネマチック相の下限温度が低いなどの特性の少なくとも 1 つを有する液晶組成物を得られる。

[0038] さらに本発明の液晶表示素子は、応答時間が短い、消費電力および駆動電圧が小さい、大きなコントラストを有する、広い温度範囲で使用可能などの特性の少なくとも 1 つを有し、PCモード、TNモード、STNモード、ECBモード、OCBモード、IPSモード、VAモード、PSAモードなどの表示モードの液晶表示素子に好適に使用することができ、特に、IPSモード、VAモード、およびPSAモードの液晶表示素子に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

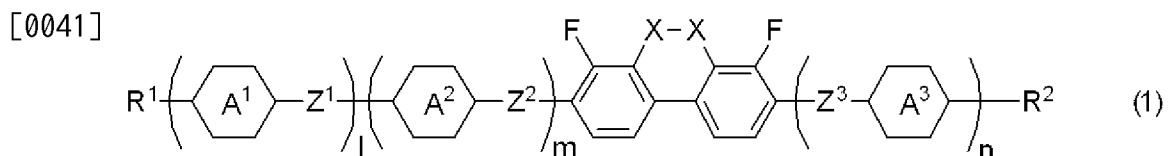
[0039] この明細書における用語の使い方は次のとおりである。本発明の液晶性化合物、液晶組成物をそれぞれ「化合物」、「組成物」と略すことがある。また、液晶表示素子を「表示素子」または「素子」と略すことがある。液晶表示素子は液晶表示パネルおよび液晶表示モジュールの総称である。「液晶性化合物」は、ネマチック相、スメクチック相などの液晶相を有する化合物、

または液晶相を有さないが組成物の成分として有用な化合物を意味する。この有用な化合物は例えば1,4-シクロヘキシレンや1,4-フェニレンのような六員環を含有し、棒状 (rod like) の分子構造を有する。光学活性な化合物は組成物に添加されることがある。この化合物が液晶性化合物であったとしても、ここでは添加物として分類される。式(1)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を「化合物(1)」と略すことがある。「化合物(1)」は、式(1)で表される1つの化合物または2つ以上の化合物を意味する。他の式で表される化合物についても同様である。

「Aおよび/またはB」という表現は、「AおよびB」という選択と、「AまたはB」という選択を任意に行なうことができることを意味する。「置き換えられてもよく(い)」の「少なくとも1つの」は、位置だけでなく個数についても任意であることを示す。「少なくとも1つのAが、B、CまたはDで置き換えられてもよい」という表現は、任意のAがBで置き換えられる場合、任意のAがCで置き換えられる場合、および任意のAがDで置き換えられる場合に加えて、複数のAがB~Dの少なくとも2つで置き換えられる場合をも含むことを意味する。例えば、少なくとも1つの $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキルには、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキル、アルコキシアルケニル、アルケニルオキシアルキルが含まれる。

[0040] 以下、本発明をさらに具体的に説明する。

本発明の化合物は以下の式(1)で表される液晶性化合物またはその中間体である。



[0042] 式(1)において、 R^1 および R^2 は独立して、水素、炭素数1~10のアルキル、炭素数2~10のアルケニル、炭素数1~9のアルコキシ、炭素数2~9のアルコキシアルキル、または炭素数2~9のアルケニルオキシであ

り、これらのアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキル、およびアルケニルオキシにおいて、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられていてもよい。

[0043] これら基のアルキル鎖は、直鎖であることが好ましい。アルキル鎖が直鎖であると、液晶相の温度範囲を広くすることができ、粘度を小さくすることができる。またアルケニルとしては、その二重結合が奇数位にあり、立体配置がトランス配置であることが好ましい。アルケニルにおいて複数の二重結合がある場合には、共役していない方が好ましい。

[0044] アルキルとしては、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、および $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ などが挙げられ；
アルケニルとしては、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、および $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ などが挙げられ；
アルコキシとしては、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 、および $-\text{OC}_7\text{H}_{15}$ などが挙げられ；
アルコキシアルキルとしては、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ 、および $-(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ などが挙げられ；
アルケニルオキシとしては、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、および $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ などが挙げられる。；

[0045] これら R^1 および R^2 の中でも、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、および $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ が好ましい。

[0046] より好ましい R^1 および R^2 は、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}$

H_2 、 $-(CH_2)_2CH=CHCH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、および $-OC_4H_9$ である。

[0047] 式(1)において、環 A^1 、環 A^2 、および環 A^3 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、または1,3-ジオキサソ-2,5-ジイルであり、これらの環において少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられていてもよい。

[0048] これらの環が1,4-シクロヘキシレンであるときには、屈折率異方性(Δn)を小さくし、粘度を小さくすることができ、さらに、この液晶性化合物を液晶組成物に添加すると、ネマチック相の上限温度を高くすることができる。

[0049] またこれらの環が、水素がハロゲンで置き換えられてもよい1,4-フェニレンであるときには、屈折率異方性(Δn)を比較的大きくすることができるとともに、配向秩序パラメータを大きくすることができる。

[0050] 環 A^1 、環 A^2 、および環 A^3 としては、これらの中でも、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、またはテトラヒドロピラン-2,5-ジイルが好ましい。

[0051] より好ましい環 A^1 、環 A^2 、または環 A^3 は、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、または2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンである。

[0052] 式(1)において、 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は独立して、単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、または $-OCF_2-$ である。

[0053] これらの結合基が、単結合であるときには、液晶相の温度範囲を広くし、粘度を下げる観点から好ましい。

[0054] またこれらの結合基が、 $-(CH_2)_2-$ であるときには、他の液晶性化合

物への高い溶解性、粘度を下げる観点から好ましい。

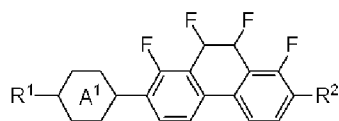
[0055] またこれらの結合基が、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、または $-\text{OCF}_2-$ であるときには、大きな負の誘電率異方性、他の液晶性化合物との優れた相溶性、粘度を下げる観点から好ましい。

[0056] 式(1)において、Xは独立して、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CHF}-$ 、または $-\text{CF}_2-$ である。Xが $-\text{CHF}-$ 、または $-\text{CF}_2-$ であるときは、大きな負の誘電率異方性、他の液晶性化合物との優れた相溶性の観点から好ましい。

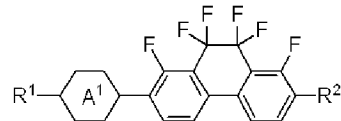
[0057] l、m、およびnは独立して、0または1である。

[0058] これら式(1)で示される液晶性化合物は、末端基 R^1 および R^2 、環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 、結合基 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 を上記範囲で適宜選択することにより、屈折率異方性(Δn)、誘電率異方性($\Delta \epsilon$)、粘度などの物性を所望の物性に調整することも可能である。

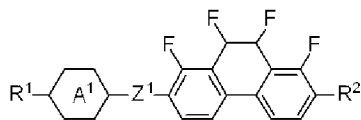
[0059] 式(1)で示される液晶性化合物の特に好ましい例としては、化合物(1-1-1)～(1-1-6)を挙げることができる。



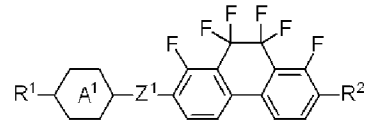
(1-1-1)



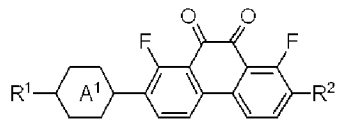
(1-1-2)



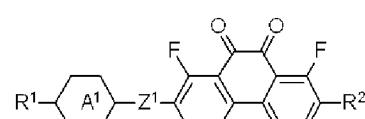
(1-1-3)



(1-1-4)



(1-1-5)



(1-1-6)

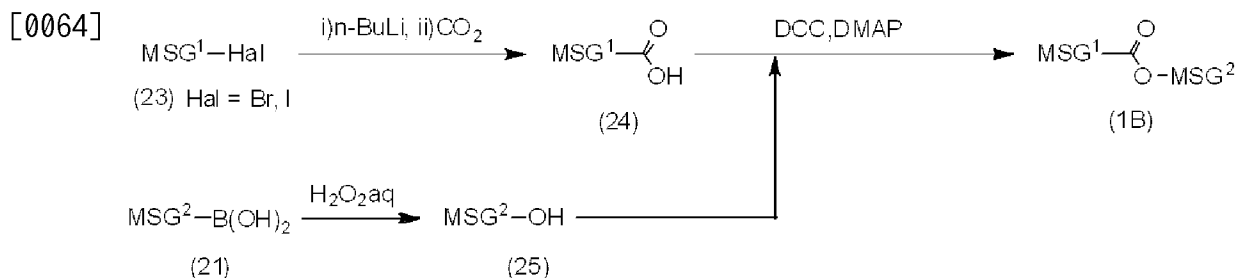
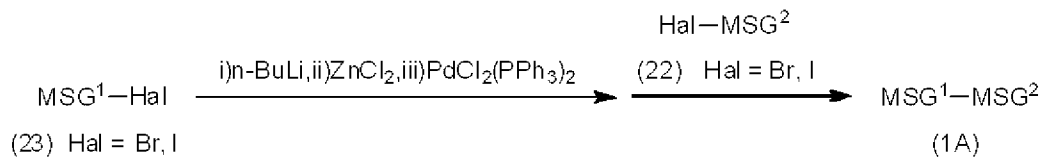
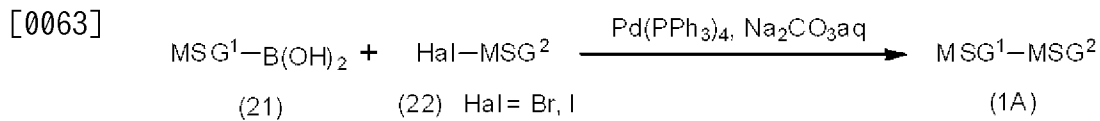
[0060] 式中、 R^1 および R^2 は独立して、炭素数1～10のアルキル、炭素数2～10のアルケニル、炭素数1～9のアルコキシであり；

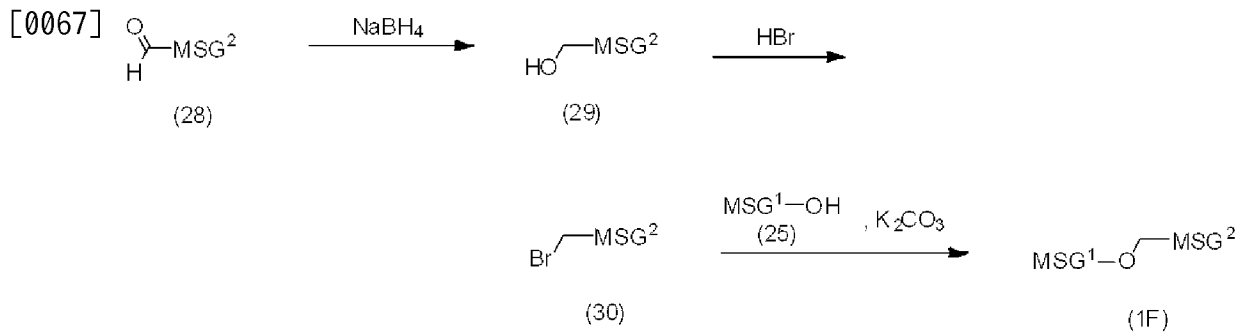
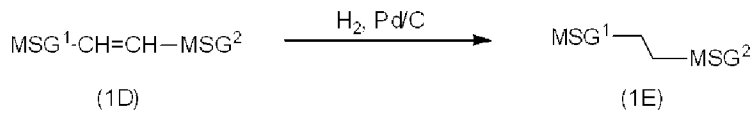
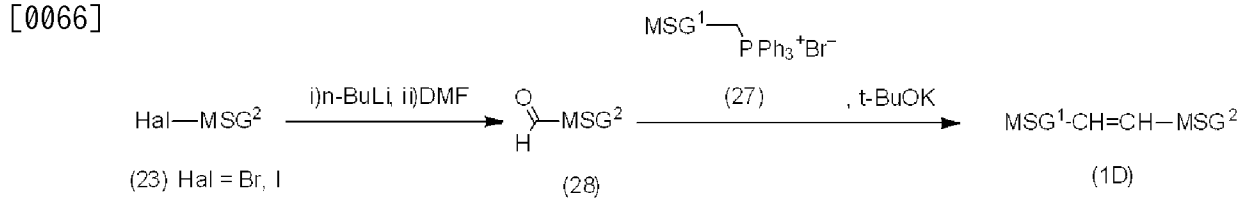
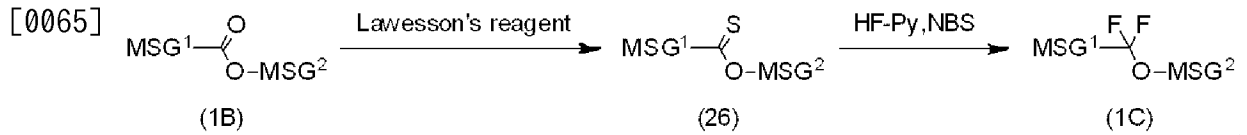
環 A^1 は、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-

ーフェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、または2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンであり；
Z¹は、-(CH₂)₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-CF₂O-、または-OCF₂-である。

[0061] 化合物(1)は有機合成化学における手法を適切に組み合わせることにより合成することができる。出発物に目的の末端基、環構造および結合基を導入する方法は、オーガニックシンセシス(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc)、オーガニック・リアクションズ(Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス(Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座(丸善)などの成書に記載されている。

[0062] 結合基Z¹、Z²またはZ³を生成する方法の一例に関して、最初にスキームを示し、次に項(I)～項(V)でスキームを説明する。このスキームにおいて、MSG¹またはMSG²は少なくとも一つの環を有する1価の有機基である。スキームで用いた複数のMSG¹(またはMSG²)は、同じであってもよいし、異なってもよい。化合物(1A)から(1F)は化合物(1)に相当する。





[0068] (I) 単結合の生成

アリールホウ酸 (21) と公知の方法で合成される化合物 (22) とを、炭酸塩水溶液とテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム触媒の存在下で反応させて化合物 (1A) が合成できる。この化合物 (1A) は、公知の方法で合成される化合物 (23) に *n*-ブチルリチウムを、次いで塩化亜鉛を反応させ、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム触媒の存在下で化合物 (22) を反応させることによっても合成できる。

[0069] (II) -COO-と-OCO-の生成

化合物 (23) に *n*-ブチルリチウムを、続いて二酸化炭素を反応させてカルボン酸 (24) が得られる。化合物 (24) と、公知の方法で合成されるフェノール (25) とをDDC (1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド) とDMAPI (4-ジメチルアミノピリジン) の存在下で脱水させることにより、-COO-を有する化合物 (1B) が合成できる。この方法によって-OCO-を有する化合物も合成できる。

[0070] (III) $-CF_2O-$ と $-OCF_2-$ の生成

化合物(1B)をローソン試薬のような硫黄化剤で処理して化合物(26)が得られる。化合物(26)をフッ化水素ピリジン錯体とNBS(N-ブロモスクシンイミド)でフッ素化することで、 $-CF_2O-$ を有する化合物(1C)が合成できる(M. Kuroboshi et al., Chem. Lett., 1992, 827.)。化合物(1C)は化合物(26)をDAST((ジエチルアミノ)サルファートリフルオリド)でフッ素化することでも合成できる(W. H. Bunnelle et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 768.)。この方法によって $-OCF_2-$ を有する化合物も合成できる。Peer. Kirsch et al., Anbew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480.に記載の方法によってこれらの結合基を生成させることも可能である。

[0071] (IV) $-(CH_2)_2-$ の生成

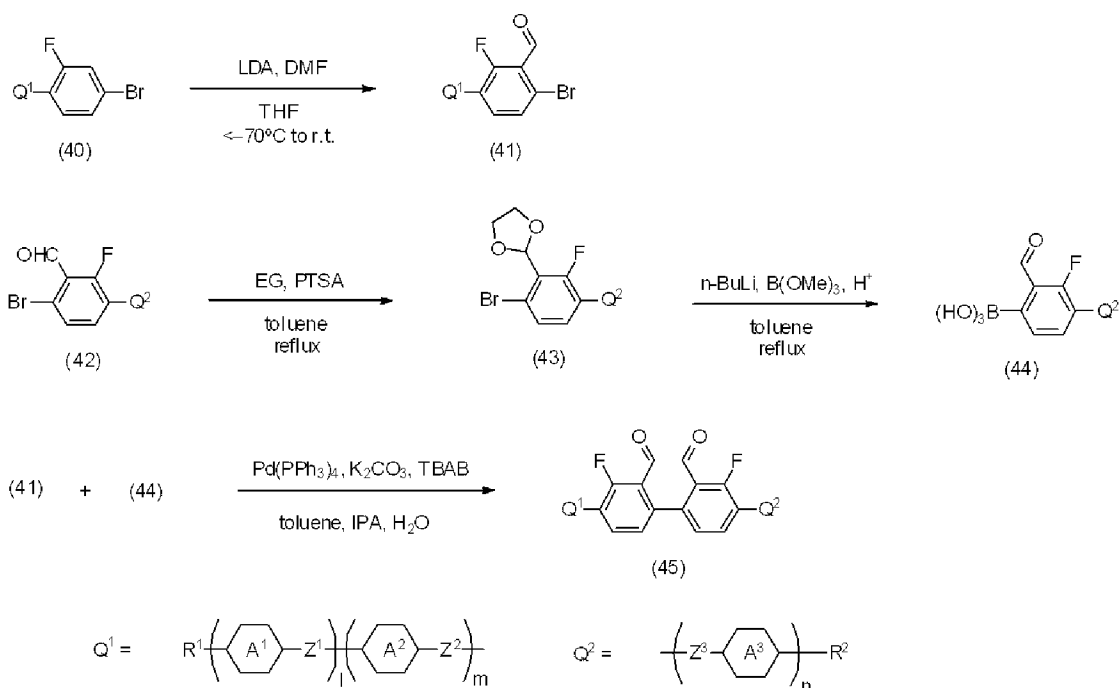
化合物(23)をn-ブチルリチウムで処理した後、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)などのホルムアミドと反応させることにより、アルデヒド(28)が得られる。公知の方法で合成されるホスホニウム塩(27)をカリウムtert-ブトキシドのような塩基で処理して発生させたリンイリドを、アルデヒド(28)に反応させることにより、化合物(1D)が合成できる。化合物(1D)をパラジウム炭素触媒の存在下で水素化することにより、化合物(1E)が合成できる。

[0072] (V) $-CH_2O-$ または $-OCH_2-$ の生成

化合物(28)を水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤で還元して化合物(29)を得る。これを臭化水素酸などでハロゲン化することにより化合物(30)が得られる。炭酸カリウムの存在下で、化合物(30)を化合物(25)と反応させることにより、化合物(1F)が合成できる。

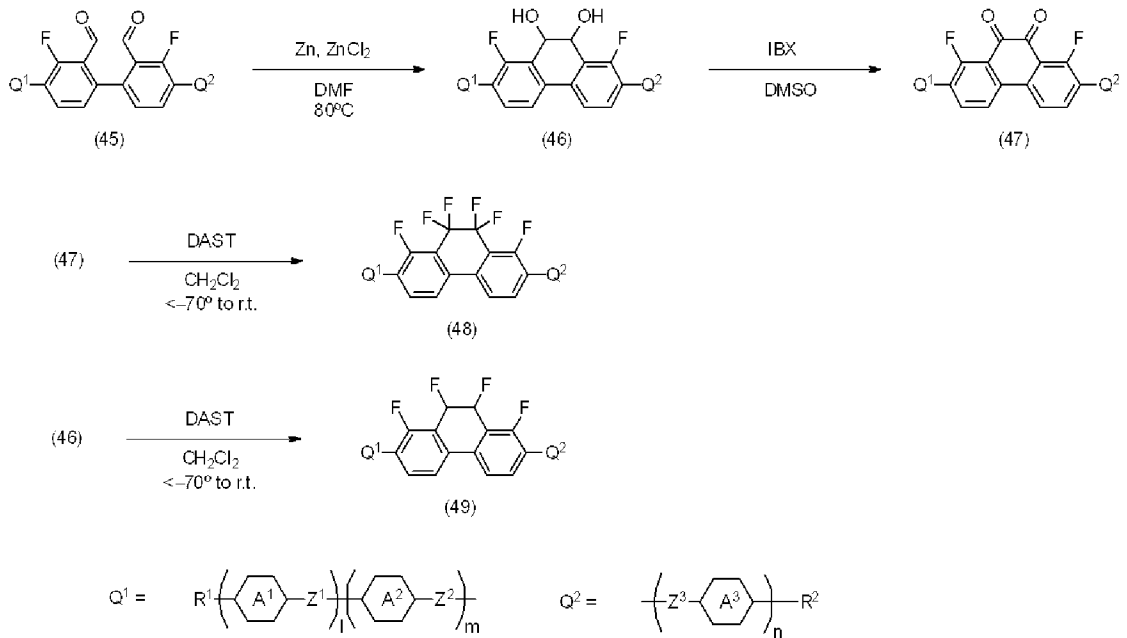
[0073] 次に式(1)で表される化合物を合成する方法の一例をスキームに示す。
はじめに中間体(45)を合成するスキームを説明する。

[0074]



[0075] 化合物(41)は、化合物(40)とLDA(リチウムジイソプロピルアミド)を反応させた後、DMFと反応させることによって合成できる。この反応は、テトラヒドロフラン溶媒中、 -70°C 以下の温度で行った後、室温までゆっくり昇温させることが好ましい。化合物(43)は、化合物(42)とEG(エチレングリコール)をPTSA(パラトルエンスルホン酸-水和物)存在下、トルエン溶媒中、Dean-Starkコンデンサーを装着させ、還流することによって合成できる。化合物(43)をテトラヒドロフラン溶媒中、*n*-ブチルリチウムと反応させた後、トリメトキシボランと反応させる。この反応は、 -60°C 以下の温度で行った後、室温までゆっくり昇温させることが好ましい。ついで、酸で処理することにより化合物(44)が得られる。化合物(45)は、化合物(41)と化合物(44)をテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム触媒および塩基存在下、反応させることによって合成できる。この反応は、トルエン-アルコール-水の混合溶媒中、TBAB(テトラブチルアンモニウムブロミド)などの相転移触媒存在下、還流させることによって行うことが好ましい。

[0076] 次いで合成中間体(45)を出発物質とした化合物(47)、化合物(48)および化合物(49)を合成する方法の一例を述べる。



[0077] 化合物(46)は、化合物(45)をDMF中、ZnおよびZnCl₂存在下反応させることによって合成できる(Tetrahedron, 64(2008), 9906-9910)。化合物(47)は化合物(46)をDMSO(ジメチルスルホオキシド)中、IBX(1-ヒドロキシ-1,2-ベンゾヨードキシル-3(1H)-オン)と反応させることにより合成できる。化合物(48)は、化合物(47)とジクロロメタン中、DASTと反応させることにより合成できる。この反応は、-70°C以下の温度で行った後、室温までゆっくり昇温させることが好ましい。同様に、化合物(46)から化合物(49)が得られる。

[0078] 化合物(40)~(49)において、Q¹、Q²は式(1)の構造単位である。構造単位はスキームに示した。これらの化合物におけるR¹、R²、A¹、A²、A³、Z¹、Z²、Z³、l、mおよびnの記号の定義は、項[1]に記載した記号と同じである。

[0079] 本発明の化合物は、類似の構造を有する化合物に比べ、他の液晶性化合物との相溶性に優れかつ低粘度であり、液晶温度範囲も広い。また、類似の化合物と比較し、低いしきい値電圧を有するうえ比較的low粘度を示す。さらに本発明化合物は液晶表示素子が通常使用される環境下において物理的および化学的に十分安定であり、ネマチック液晶組成物の構成成分として極めて優

れ、TNモード、STNモード、TFTモード、VAモード、IPSモード、およびPSAモード用の液晶組成物の構成成分として好適に使用することができる。

[0080] 本発明の液晶組成物は、化合物(1)を成分Aとして含む必要がある。この成分Aのみの組成物、または成分Aと本明細書中で特に成分名を示していないその他の成分との組成物でもよいが、この成分Aに以下に示す成分B、およびCから選ばれた成分を加えることにより種々の特性を有する本発明の液晶組成物が提供できる。

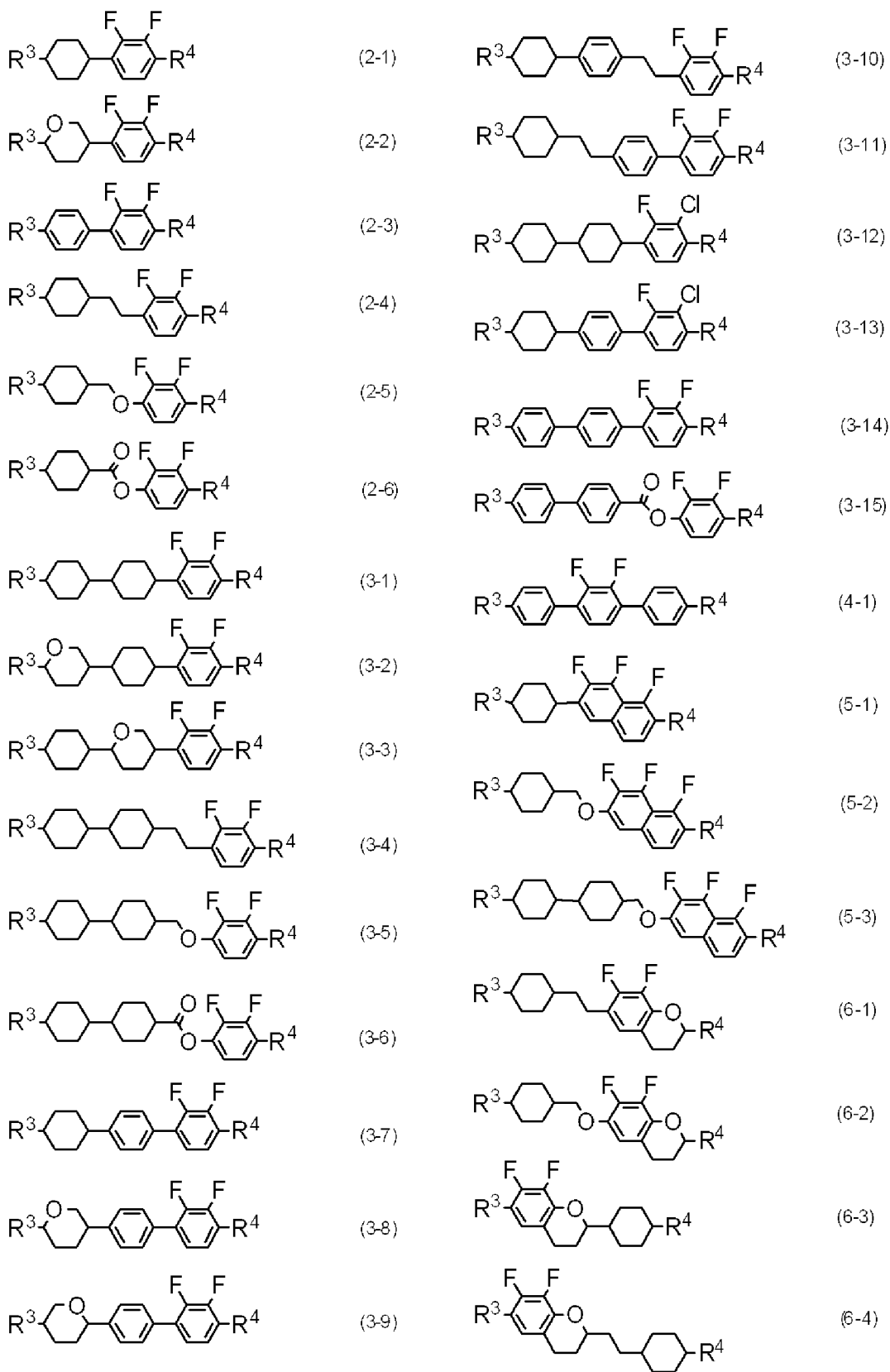
[0081] 成分Aに加える成分として、式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、および(7)からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物からなる成分Bが好ましい。さらに式(8)、(9)および(10)からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物からなる成分Cを混合することによりしきい値電圧、液晶相温度範囲、屈折率異方性、誘電率異方性および粘度等を調整することができる。

[0082] また、本発明に使用される液晶組成物の各成分は、各元素の同位体元素からなる類縁体でもその物理特性に大きな差異がない。

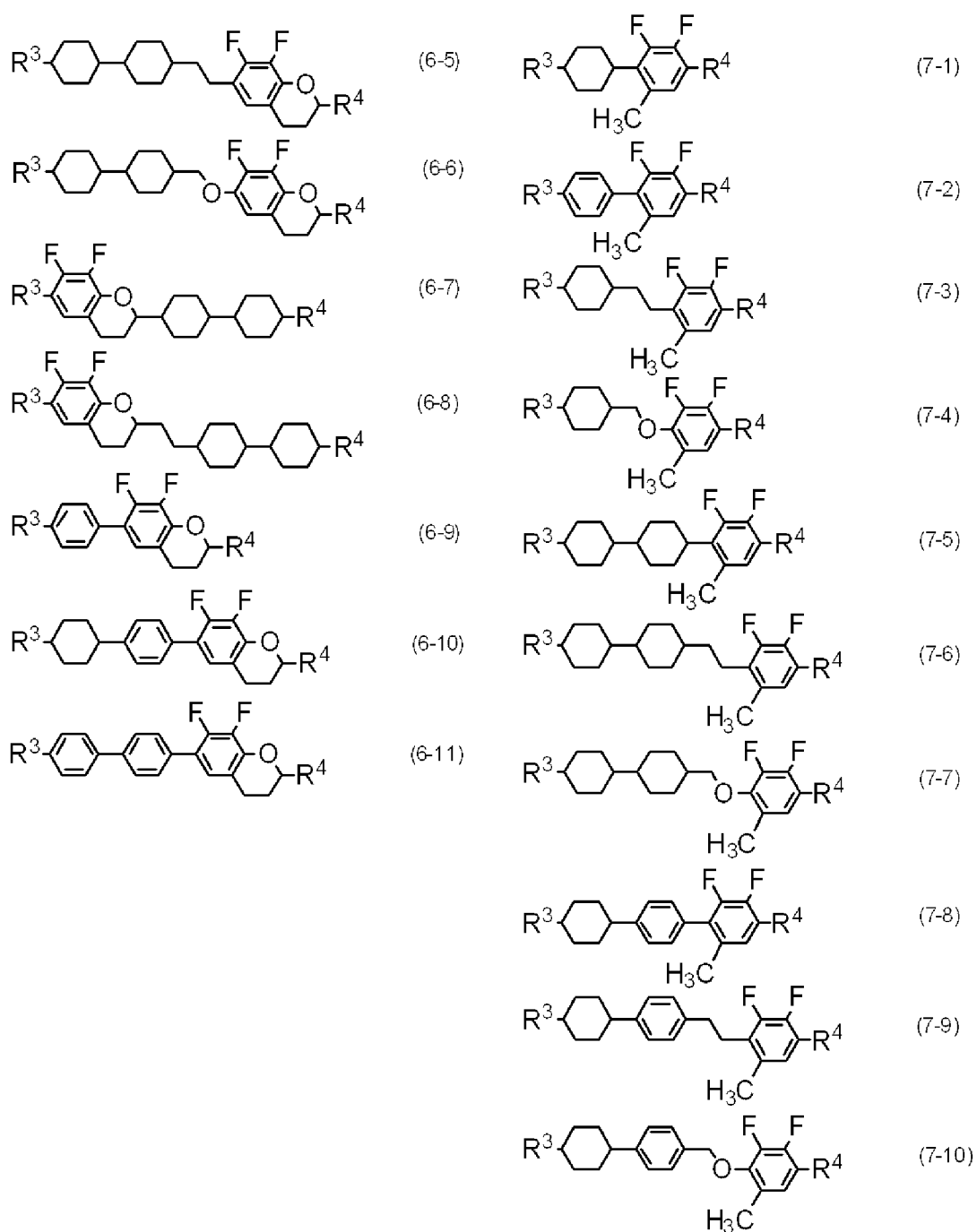
[0083] 化合物(2)～(7)からなる成分Bは、垂直配向モード(VAモード)、高分子支持配向モード(PSAモード)などに用いられる誘電率異方性が負の本発明の液晶組成物を調製する場合に、好ましい成分である。

[0084] 成分Bである化合物(2)～(7)の好適例として、化合物(2-1)～(2-6)、(3-1)～(3-15)、(4-1)、(5-1)～(5-3)、(6-1)～(6-11)、および(7-1)～(7-10)を挙げることができる。

[0085]



[0086]



[0087] 式中、 R^3 および R^4 は前記と同じ定義である。

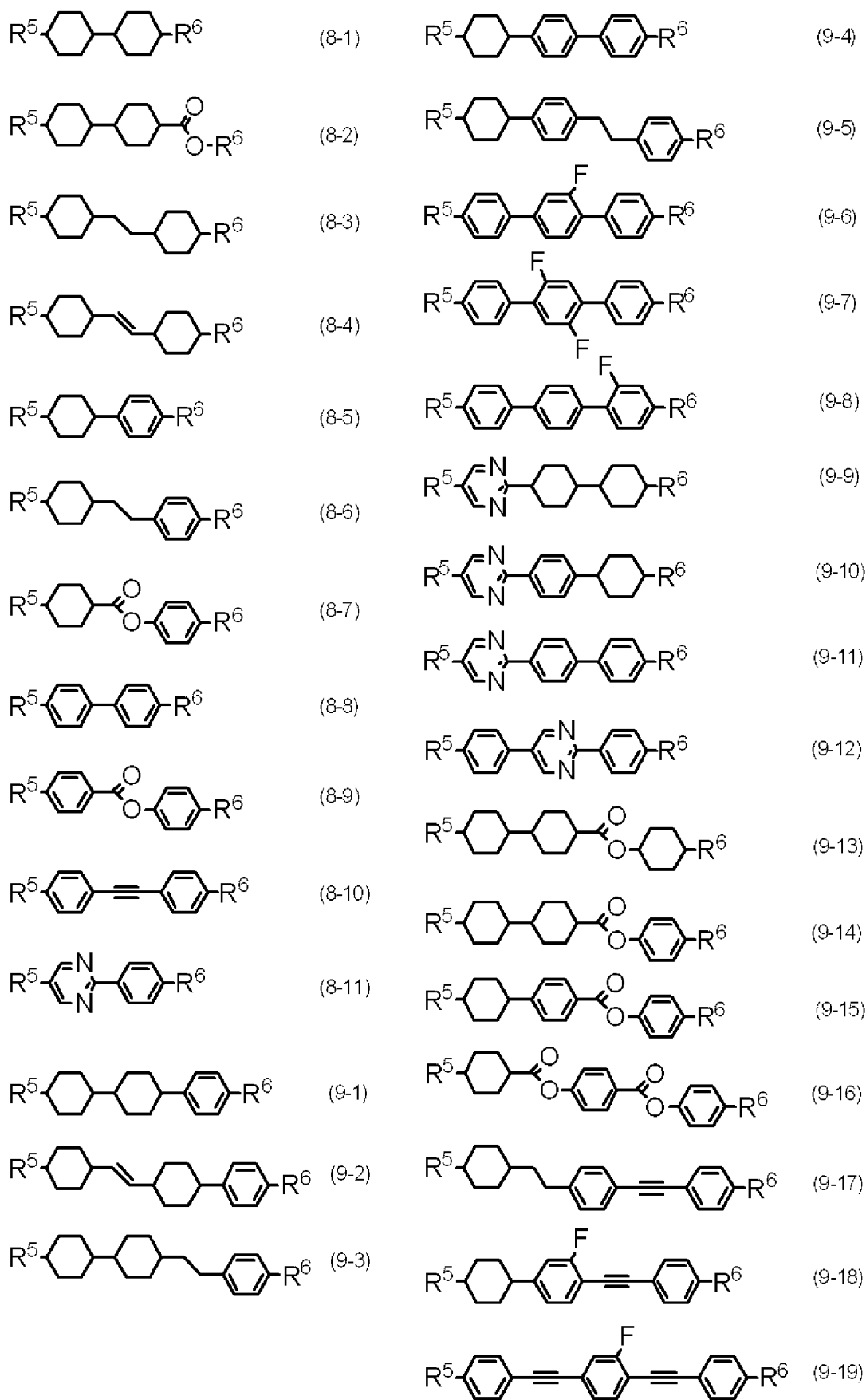
これら成分Bの化合物は主として誘電率異方性の値が負であるVAモード、PSAモード用の液晶組成物に用いられる。その含有量を増加させると組成物のしきい値電圧が低くなるが、粘度が大きくなるので、しきい値電圧の要求値を満足している限り含有量を少なくすることが好ましい。しかしながら、誘電率異方性の絶対値が5程度であるので、含有量が40重量%より少なくなると電圧駆動ができなくなる場合がある。

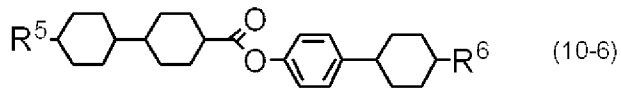
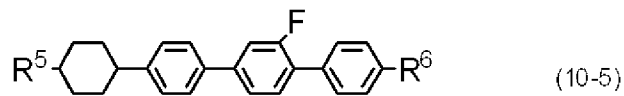
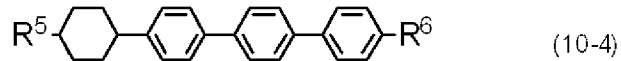
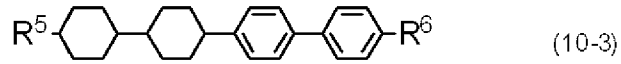
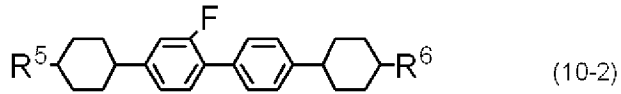
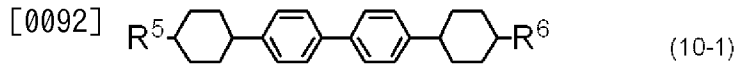
[0088] 成分Bのうち化合物(2)は2環化合物であるので、主としてしきい値電圧の調整、粘度調整または屈折率異方性の調整の効果がある。また、化合物(3)および(4)は3環化合物であるので透明点を高くする、ネマチックレンジを広くする、しきい値電圧を低くする、屈折率異方性を大きくするなどの効果が得られる。また、化合物(5)、(6)および(7)はしきい値電圧を低くするなどの効果が得られる。

[0089] 成分Bの含有量は、VAモード、PSAモード用の組成物を調製する場合には、組成物全量に対して好ましくは40重量%以上、より好ましくは50～95重量%である。また、成分Bを混合することにより、弾性定数をコントロールし、素子の電圧透過率曲線を制御することが可能となる。

[0090] 成分Cである化合物(8)、(9)および(10)の好適例として、化合物(8-1)～(8-11)、(9-1)～(9-19)、および(10-1)～(10-6)を挙げることができる。

[0091]





[0093] 式中、 R^5 および R^6 は前記と同じ定義である。

成分Cである化合物(8)～(10)は、誘電率異方性の絶対値が小さく、中性に近い化合物である。化合物(8)は主として粘度調整または屈折率異方性の調整の効果があり、また化合物(9)および(10)は透明点を高くするなどのネマチックレンジを広げる効果、または屈折率異方性の調整の効果がある。

[0094] 成分Cの含有量を増加させると液晶組成物のしきい値電圧が高くなり、粘度が低くなるので、液晶組成物のしきい値電圧の要求値を満たす限り、含有量は多いほうが望ましい。TFT用、PSA用の液晶組成物を調製する場合に、成分Cの含有量は、組成物全量に対して好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。また、TN用、STN用またはPSA用の液晶組成物を調製する場合には、成分Cの含有量は、組成物全量に対して好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上である。

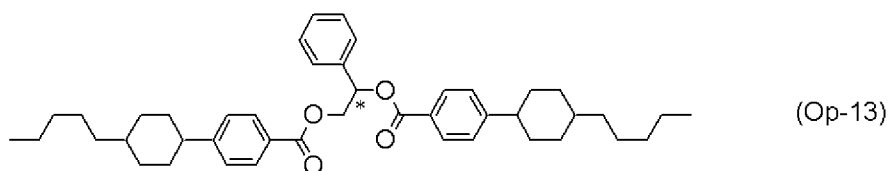
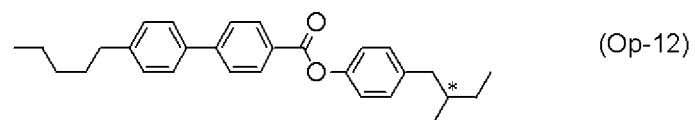
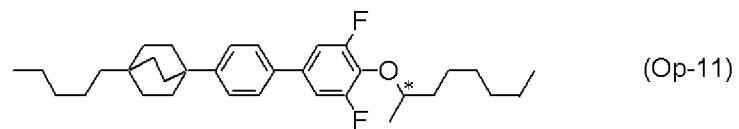
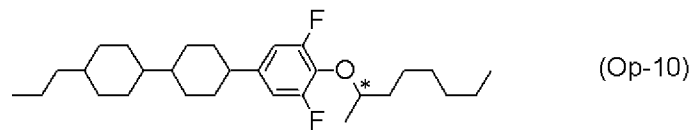
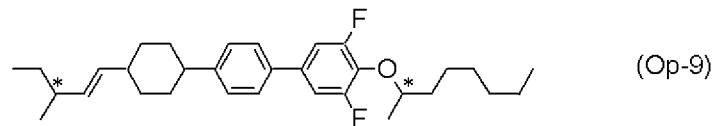
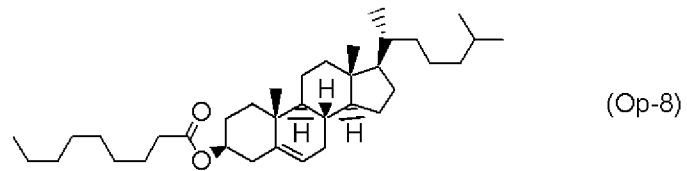
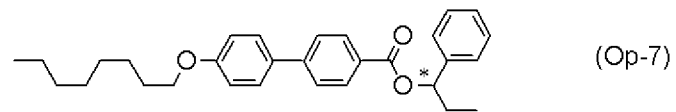
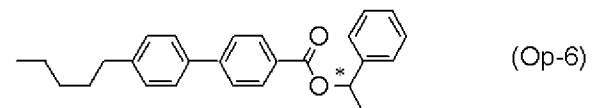
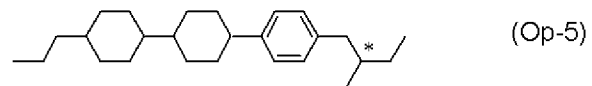
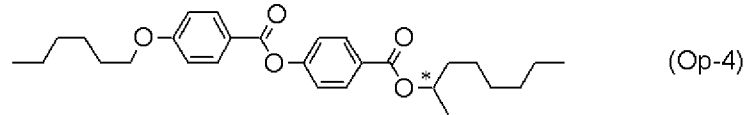
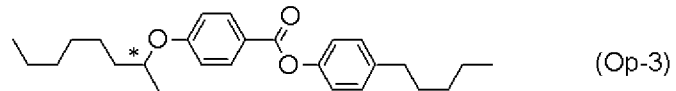
[0095] 本発明の液晶組成物は、本発明の化合物(1)の少なくとも1つを0.1～99重量%の割合で含有することが、優良な特性を発現せしめるために好

ましい。

本発明の液晶組成物の調製は、公知の方法、例えば必要な成分を高温度下で溶解させる方法などにより一般に調製される。また、用途に応じて当業者によく知られている添加物を添加して、例えばつぎに述べるような光学活性化合物、または重合可能な化合物、重合開始剤を含む液晶組成物、染料を添加したGHモード用の液晶組成物を調製することができる。通常、添加物は当該業者によく知られており、文献などに詳細に記載されている。

[0096] 本発明の液晶組成物は、さらに1つ以上の光学活性化合物を含有してもよい。光学活性化合物として、公知のキラルドープ剤を添加する。このキラルドープ剤は液晶のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれを防ぐといった効果を有する。キラルドープ剤の例として以下の光学活性化合物 (Op-1) ~ (Op-13) を挙げるができる。

[0097]



[0098] 本発明の液晶組成物は、通常これらの光学活性化合物を添加して、ねじれのピッチを調整する。ねじれのピッチはTFT用およびTN用の液晶組成物であれば40～200 μm の範囲に調整するのが好ましい。STN用の液晶組成物であれば6～20 μm の範囲に調整するのが好ましい。また、双安定ねじれネマチック（BTN）モード用の場合は、1.5～4 μm の範囲に調整するのが好ましい。また、ピッチの温度依存性を調整する目的で2種以上の光学活性化合物を添加しても良い。

[0099] 本発明の液晶組成物は、メロシアン系、スチリル系、アゾ系、アゾメチン系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノ系、テトラジン系などの二色性色素を添加すれば、GHモード用の液晶組成物として使用することもできる。

本発明の液晶組成物は、ネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製したNCAPや、液晶中に三次元網目状高分子を形成して作製したポリマー分散型液晶表示素子（PDLCD）、例えばポリマーネットワーク液晶表示素子（PNLCD）用をはじめ、複屈折制御（ECB）型やDS型用の液晶組成物としても使用できる。

[0100] また、本発明の液晶組成物は重合可能な化合物を添加してPSA（Polymer sustained alignment）モード用の液晶組成物として使用することもできる。重合可能な化合物の例はアクリレート、メタクリレート、ビニル、ビニルオキシ、プロペニルエーテル、エポキシ、ビニルケトン、およびオキセタンなどの重合可能な基を有する化合物である。重合可能な化合物は、好ましくは光重合開始剤などの適切な開始剤存在下でUV照射などにより重合される。重合のための適切な条件、開始剤の適切なタイプ、および適切な量は、当業者には既知であり、文献に記載されている。例えば光重合開始剤であるIrgacure 651（登録商標）、Irgacure 184（登録商標）、またはDarocure 1173（登録商標）（Ciba Japan K. K.）がラジカル重合に対して適切である。

実施例

[0101] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。本発明はこれら実施例によっては制限されない。各実施例中において、Cは結晶を、SAはスメクチックA相を、SBはスメクチックB相を、SXは相構造未解析のスメクチック相を、Nはネマチック相を、Iは等方相を示し、相転移温度の単位はすべて°Cである。なお特に断りのない限り、「%」は「重量%」を意味する。

[0102] 得られた化合物は、¹H-NMR分析、マスペクトル解析などにより同定した。まず分析方法について説明をする。

[0103] ¹H-NMR分析

測定装置は、DRX-500（ブルカーバイオスピン（株）社製）を用いた。測定は、実施例等で製造したサンプルを、CDCl₃等のサンプルが可溶性な重水素化溶媒に溶解し、室温で、500MHz、積算回数24回の条件で行った。化学シフトδ値のゼロ点の基準物質としてはテトラメチルシラン（TMS）を用いた。

[0104] GC分析

測定装置は、島津製作所製のGC-2014型ガスクロマトグラフを用いた。カラムは、Agilent Technologies Inc.製のキャピラリカラムDB-1（長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm；固定液相：ジメチルポリシロキサン；無極性）を用いた。キャリアーガスとしてはヘリウムを用い、流量は1ml/分に調整した。試料気化室の温度を300°C、検出器（FID）部分の温度を300°Cに設定した。

[0105] 試料はトルエンに溶解して、1重量%の溶液となるように調製し、得られた溶液1μlを試料気化室に注入した。

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

[0106] なお、試料の希釈溶媒としては、例えば、クロロホルム、ヘキサンを用いてもよい。また、カラムとしては、島津製作所製のキャピラリカラムCB

P1-M25-025（長さ25m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m）、Agilent Technologies Inc.製のHP-1（長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m）、Restek Corporation製のRtx-1（長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μ m）、SGE International Pty. Ltd製のBP-1（長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μ m）などを用いてもよい。

[0107] ガスクロマトグラムにおけるピークの面積比は成分化合物の割合に相当する。一般には、分析サンプルの成分化合物の重量%は、分析サンプルの各ピークの面積%と完全に同一ではないが、本発明において上述したカラムを用いる場合には、実質的に補正係数は1であるので、分析サンプル中の成分化合物の重量%は、分析サンプル中の各ピークの面積%に対応をしている。

[0108] GCMS分析

測定装置は、島津製作所製のGCMS-QP2010型ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。カラムは、Agilent Technologies Inc.製のキャピラリーカラムDB-1MS（長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m）を用いた。キャリアーガスとしてはヘリウムを用い、流量は1ml/分に調整した。試料気化室の温度を300 $^{\circ}$ C、イオン源部分の温度を200 $^{\circ}$ Cに、イオン化電圧を70eV、エミッション電流を150 μ Aに設定した。

[0109] [物性値の測定試料]

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

[0110] 化合物を母液晶と混合した試料を用いる場合には、以下の方法で測定を行った。まず、得られた液晶性化合物15重量%と母液晶85重量%とを混合して試料を作製した。そして、得られた試料の測定値から、下記式に示す外挿法にしたがって、外挿値を計算し、この外挿値を化合物の物性値とした。

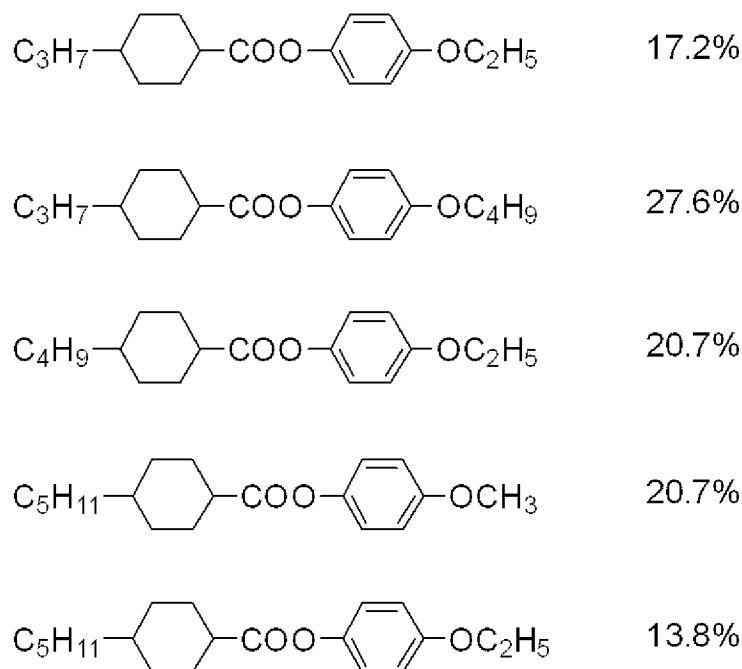
[0111] $\langle \text{外挿値} \rangle = (100 \times \langle \text{試料の測定値} \rangle - \langle \text{母液晶の重量\%} \rangle \times \langle \text{母液晶の測定値} \rangle) / \langle \text{液晶性化合物の重量\%} \rangle$

[0112] 液晶性化合物と母液晶との割合がこの割合であっても、25 $^{\circ}$ Cでスメクチ

ック相である場合、または25℃で結晶が析出する場合には、液晶性化合物と母液晶との割合を10重量%：90重量%、5重量%：95重量%、1重量%：99重量%の順に変更をしていき、25℃でスメクチック相でなくなった割合、または25℃で結晶が析出しなくなった割合で試料を測定した。そして得られた試料の測定値から、上記式にしたがって外挿値を求めて、これを液晶性化合物の物性値とした。

[0113] 測定に用いる母液晶としては様々な種類が存在するが、本願において、母液晶Aは以下の組成のものを用いた。

[0114] 母液晶A：



[0115] なお、液晶組成物の物性値を測定する試料としては、液晶組成物そのものを用いた。

[0116] [物性値の測定方法]

物性値の測定は後述する方法で行った。これら測定方法の多くは、日本電子機械工業会規格 (Standards of Electric Industries Association of Japan) E I A J ・ E D - 2 5 2 1 A に記載された方法、またはこれを修飾した方法である。また、測定に用いた T N 素子または V A 素子には、T F T を取り付けなかった。

[0117] 測定値のうち、液晶性化合物そのものを試料として得られた値と、液晶組成物そのものを試料として得られた値は、そのままの値を記載した。化合物を母液晶に混合し測定した場合には、外挿法で得られた値を物性値とした。

[0118] 相構造および転移温度 (°C)

以下 (1)、および (2) の方法で測定を行った。

(1) 偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレート (メトラー社 F P - 5 2 型ホットステージ) に化合物を置き、3°C/分の速度で加熱しながら相状態とその変化を偏光顕微鏡で観察し、相の種類を特定した。

(2) パーキンエルマー社製走査熱量計 D S C - 7 システム、または D i a m o n d D S C システムを用いて、3°C/分速度で昇降温し、試料の相変化に伴う吸熱ピーク、または発熱ピークの開始点を外挿により求め (o n s e t)、転移温度を決定した。

[0119] 以下、結晶は C と表した。結晶の区別がつく場合は、それぞれ C₁ または C₂ と表した。また、スメクチック相は S、ネマチック相は N と表した。液体 (アイソトロピック) は I s o と表した。スメクチック相の中で、スメクチック B 相、またはスメクチック A 相の区別がつく場合は、それぞれ S_B、または S_A と表した。転移温度の表記として、例えば、「C 50.0 N 100.0 I s o」とは、結晶からネマチック相への転移温度 (C N) が 50.0°C であり、ネマチック相から液体への転移温度 (N I) が 100.0°C であることを示す。他の表記も同様である。

[0120] ネマチック相の上限温度 (T_{N I}; °C)

偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレート (メトラー社 F P - 5 2 型ホットステージ) に、試料 (液晶組成物、または液晶化性化合物と母液晶との混合物) を置き、1°C/分の速度で加熱しながら偏光顕微鏡を観察した。試料の一部がネマチック相から等方性液体に変化したときの温度をネマチック相の上限温度とした。ネマチック相の上限温度を、単に「上限温度」と略すことがある。

[0121] 低温相溶性

母液晶と液晶性化合物とを、液晶性化合物が、20重量%、15重量%、10重量%、5重量%、3重量%、および1重量%の量となるように混合した試料を作製し、試料をガラス瓶に入れる。このガラス瓶を、 -10°C または -20°C のフリーザー中に一定期間保管したあと、結晶もしくはスメクチック相が析出しているかどうか観察をした。

[0122] 粘度 (バルク粘度; η ; 20°C で測定; $\text{mPa}\cdot\text{s}$)

バルク粘度は、E型回転粘度計を用いて測定した。

[0123] 粘度 (回転粘度; γ_1 ; 25°C で測定; $\text{mPa}\cdot\text{s}$)

測定はM. Imai et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 259, 3

7 (1995) に記載された方法に従った。2枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $20\mu\text{m}$ のVA素子に試料 (液晶組成物、または液晶性化合物と母液晶との混合物) を入れた。この素子に30ボルトから50ボルトの範囲で1ボルト毎に段階的に印加した。0.2秒の無印加のあと、ただ1つの矩形波 (矩形パルス; 0.2秒) と無印加 (2秒) の条件で印加を繰り返した。この印加によって発生した過渡電流 (transient current) のピーク電流 (peak current) とピーク時間 (peak time) を測定した。これらの測定値とM. Imaiらの論文、40頁の計算式 (8) とから回転粘度の値を得た。

なお、この計算に必要な誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) は、下記誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) で測定した値を用いた。

[0124] 屈折率異方性 (Δn ; 25°C で測定)

測定は、 25°C の温度下で、波長 589nm の光を用い、接眼鏡に偏光板を取り付けた

アッペ屈折計により行った。主プリズムの表面を一方向にラビングしたあと、試料 (液晶組成物、または液晶性化合物と母液晶との混合物) を主プリズムに滴下した。屈折率 (n_{\parallel}) は偏光の方向がラビングの方向と平行であるときに測定した。屈折率 (n_{\perp}) は偏光の方向がラビングの方向と垂直であるときに測定した。屈折率異方性 (Δn) の値は、 $(\Delta n) = (n_{\parallel}) - ($

n_{\perp})

の式から算出した。

[0125] 誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$; 25°Cで測定)

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

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

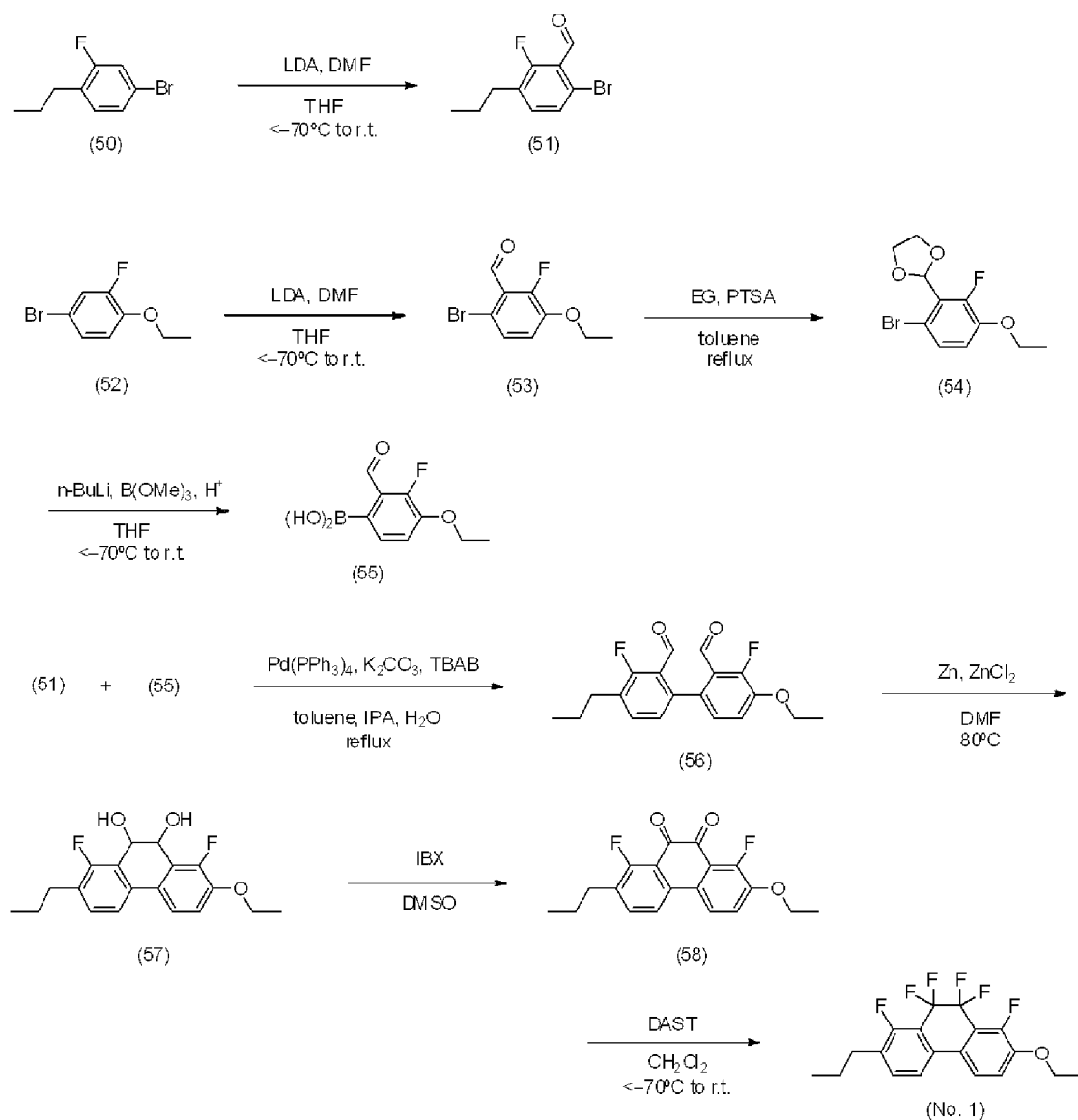
得られたVA素子に試料 (液晶組成物、または液晶性化合物と母液晶との混合物) を入れ、0.5ボルト (1kHz、サイン波) を印加して、液晶分子の長軸方向における誘電率 (ϵ_{\parallel}) を測定した。

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

誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) の値は、 $(\Delta \epsilon) = (\epsilon_{\parallel}) - (\epsilon_{\perp})$ の式から算出した。

[0126] <液晶性化合物および中間体の合成例>

[実施例1および2] 2-エトキシ-1, 8-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレン-9, 10-ジオン (58) および2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-プロピル-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 1) の合成



[0127] [実施例 1]

第一工程

窒素雰囲気下、4-ブromo-2-フルオロ-1-プロピルベンゼン (50) (11.1 g, 51.13 mmol) の THF (100 ml) 溶液に、 -70°C 以下で、LDA (50.7 ml, 56.25 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を -70°C 以下で 1 時間攪拌後、DMF (6.15 g, 76.70 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、1 N 塩酸水溶液 100 ml でクエンチし、トルエン 60 ml で 3 回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。

。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、6-ブロモ-2-フルオロ-3-プロピルベンズアルデヒド (51) を得た (5.0 g, 収率36%)。

[0128] 第二工程

化合物 (51) と同様の方法で、4-ブロモ-1-エトキシ-2-フルオロベンゼン (52) (20.0 g, 91.30 mmol) から6-ブロモ-3-エトキシ-2-フルオロベンズアルデヒド (53) を得た (17.0 g, 収率75.4%)。

[0129] 第三工程

化合物 (53) (17.0 g, 68.81 mmol)、EG (12.8 g, 200.2 mmol) およびPTSA (0.17 g, 1 wt%) の混合物をトルエン200 ml 溶媒中、Dean-starkコンデンサーを装着させ、3時間還流した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターでトルエンを留去し、2-(6-ブロモ-3-エトキシ-2-フルオロフェニル)-1,3-ジオキソラン (54) を得た (19.8 g, 収率98.8%)。

[0130] 第四工程

窒素雰囲気下、化合物 (54) (19.8 g, 68.02 mmol) のTHF (200 ml) 溶液に、 -70°C 以下でn-BuLi (43.3 ml, 71.42 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を -70°C 以下で1時間攪拌後、ホウ酸トリメチル (10.6 g, 102.0 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、2N-塩酸水溶液200 ml でクエンチし、トルエン100 ml で3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をヘプタンで洗浄することにより、(4-エトキシ-3-フルオロ-2-ホルミルフェニル) ボロン酸 (55) を得た (9.85 g, 収率68.3%)。

[0131] 第五工程

窒素雰囲気下、化合物(51)(4.9g, 19.99mmol)、化合物(55)(4.9g, 23.12mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0.23g, 0.199mmol)、炭酸ナトリウム(4.9g, 46.23mmol)およびTBAB(0.96g, 2.978mmol)の混合物を、トルエン30ml-エタノール20ml-水50ml溶媒中、5時間還流した。反応液をトルエン30mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、4-エトキシ-3,3'-ジフルオロ-4'-プロピル-[1,1'-ビフェニル]-2,2'-ジカルボアルデヒド(56)を得た(5.35g, 収率80.5%)。

[0132] 第六工程

窒素雰囲気下、化合物(56)(0.5g, 1.504mmol)のDMF(5ml)溶液に、亜鉛粉末(0.295g, 4.513mmol)および塩化亜鉛(0.1g, 0.752mmol)を加え、80℃で8時間攪拌した。反応液を1N-塩酸水溶液20mlでクエンチし、トルエン10mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-エトキシ-1,8-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-9,10-ジオール(57)を得た(0.3g, 収率59.7%)。

[0133] 第七工程

DMSO100mlにIBX(31.5g, 112.5mmol)を加え室温で30分攪拌した後、化合物(57)(9.4g, 28.11mmol)を加え、さらに3時間攪拌した。反応液をろ過し、ろ液に水200mlを加え、酢酸エチル100mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭

酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をトルエンから再結晶することにより、2-エトキシ-1, 8-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレン-9, 10-ジオン (58) を得た (3.2 g, 収率34.5%)。

[0134] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-1, 8-ジフルオロ-7-プロピルフェナントレン-9, 10-ジオン (58) であることが同定できた。

[0135] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.68 (d, 1H)、7.61 (d, 1H)、7.52-7.47 (m, 1H)、7.28-7.23 (m, 1H)、4.18 (q, 2H)、2.65 (t, 2H)、1.66 (tq, 2H)、1.49 (t, 3H)、0.98 (t, 3H)

[0136] 化合物 (58) 1重量%と、母液晶A 99重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物No. 1の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (N_I) = 4.6°C ; 誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) = -28.4 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.187 ; 粘度 (η) = 247.8 mPa·s

[0137] [実施例2]

窒素雰囲気下、実施例1で合成した化合物 (58) (1.0 g, 3.027 mmol) のジクロロメタン (10 ml) 懸濁液に、-70°C以下で、DAST (2.93 g, 18.16 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温までゆっくり戻したのち、水10 mlでクエンチした。ジクロロメタン層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-プロピル-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 1) を得た (0.8 g, 収率70.6%)。

[0138] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、得られた

化合物が、2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-プロピル-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 1) であることが同定できた。

[0139] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.50 (d, 1H)、7.45 (d, 1H)、7.40-7.36 (m, 1H)、7.16-7.11 (m, 1H)、4.17 (q, 2H)、2.66 (t, 2H)、1.67 (tq, 2H)、1.49 (t, 3H)、0.99 (t, 3H)

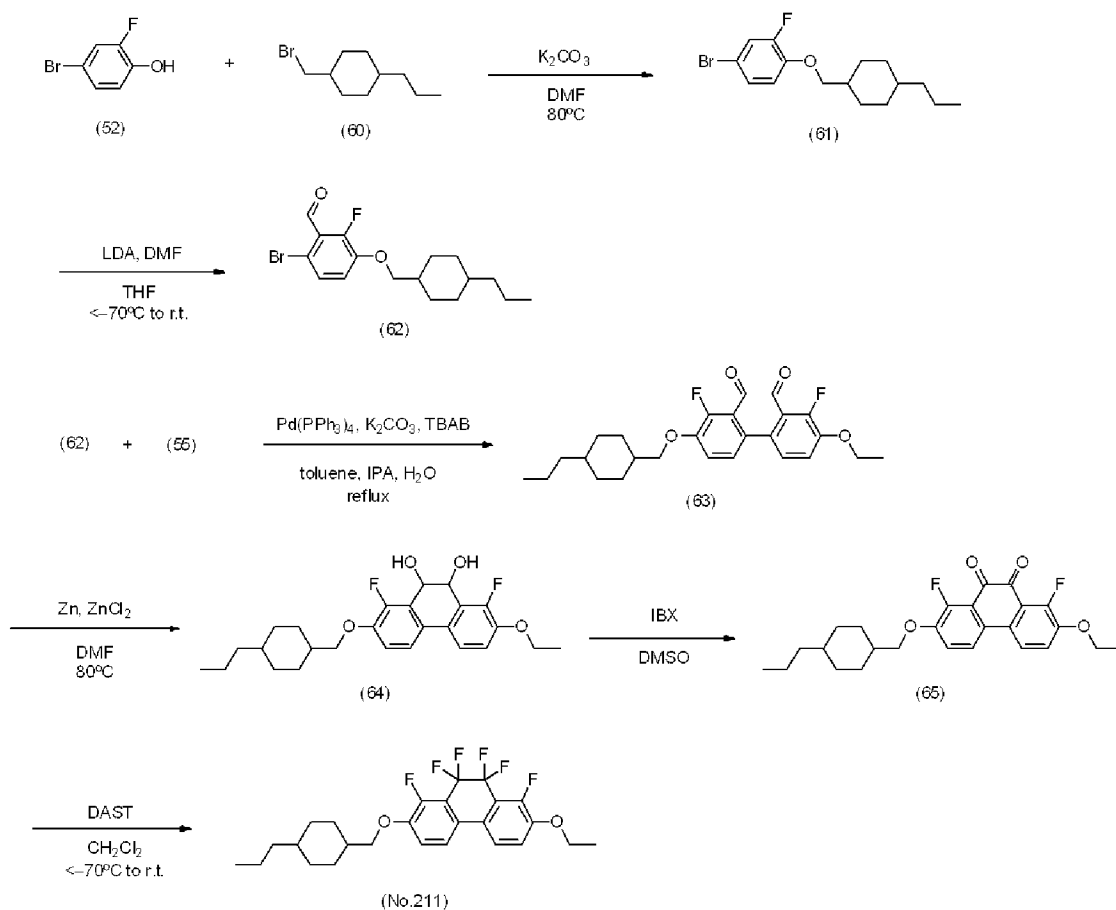
[0140] 得られた化合物 No. 1 の相転移温度は以下の通りであった。

相転移温度 : C 89.5 Iso。

[0141] 化合物 No. 1 15重量%と、母液晶 A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物 No. 1 の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = -18.1°C ; 誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) = -18.2 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.1197 ; 粘度 (η) = 139.8 mPa·s

[0142] [実施例3および4] 2-エトキシ-1, 8-ジフルオロ-7-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)フェナントレン-9, 10-ジオン (65) および2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 211) の合成



[0143] [実施例3]

第一工程

窒素雰囲気下、4-ブromo-2-フルオロ-1-フェノール (52) (10.8 g, 56.58 mmol)、1-(ブromoメチル)-4-プロピルシクロヘキサン (60) (12.4 g, 56.58 mmol) および炭酸カリウム (15.6 g, 112.9 mmol) の混合物をDMF 100 ml 中 $80^\circ C$ で5時間攪拌した。反応液を水 100 ml でクエンチし、トルエン 60 ml で3回抽出した。一緒にした有機層を、2N-水酸化ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、4-ブromo-2-フルオロ-1-((4-プロピルシクロヘキシル)ベンゼン (61) を得た (11.4 g, 収率 61.2%)。

[0144] 第二工程

窒素雰囲気下、化合物(61) (11.4 g, 34.62 mmol) の THF (100 ml) 溶液に -70°C 以下で、LDA (34.4 ml, 38.18 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を -70°C 以下で1時間攪拌後、DMF (4.17 g, 52.07 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、1N-塩酸水溶液100 ml でクエンチし、トルエン60 ml で3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、6-ブロモ-2-フルオロ-3-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)ベンズアルデヒド(62)を得た(4.20 g, 収率33.9%)。

[0145] 第三工程

窒素雰囲気下、化合物(62) (4.20 g, 11.76 mmol)、実施例1で合成した化合物(55) (2.74 g, 12.93 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0.14 g, 0.121 mmol)、炭酸カリウム(3.25 g, 23.51 mmol) およびTBAB (0.76 g, 2.351 mmol) の混合物を、トルエン20 ml-エタノール10 ml-水50 ml 溶媒中、5時間還流した。反応液をトルエン20 ml で3回抽出し、一緒にした有機層を、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、4-エトキシ-3,3'-ジフルオロ-4'-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)-[1,1'-ビフェニル]-2,2'-ジカルブアルデヒド(63)を得た(4.20 g, 収率80.3%)。

[0146] 第四工程

窒素雰囲気下、化合物(63) (4.20 g, 9.449 mmol) の DMF (50 ml) 溶液に、亜鉛粉末(1.85 g, 28.30 mmol) および塩化亜鉛(0.64 g, 4.696 mmol) を加え、 80°C で8時間

攪拌した。1 N-塩酸水溶液100 mlでクエンチし、トルエン50 mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-エトキシ-1, 8-ジフルオロ-7-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)-9, 10-ジヒドロフェナントレン-9, 10-ジオール(64)を得た(3.6 g, 収率85.4%)。

[0147] 第五工程

DMSO 100 mlにIBX(9.03 g, 32.25 mmol)を加え室温で30分攪拌した後、化合物(64)(3.6 g, 8.062 mmol)を加え、さらに3時間攪拌した。反応液をろ過し、ろ液に水200 mlを加え、酢酸エチル100 mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をトルエンから再結晶することにより、2-エトキシ-1, 8-ジフルオロ-7-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)フェナントレン-9, 10-ジオン(65)を得た(3.2 g, 収率34.5%)。

[0148] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm)は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-1, 8-ジフルオロ-7-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)フェナントレン-9, 10-ジオン(65)であることが同定できた。

[0149] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.58-7.55 (m, 2H)、7.24-7.19 (m, 2H) 4.17 (q, 2H)、3.87 (d, 2H)、1.92-1.88 (m, 2H)、1.85-1.75 (m, 3H)、1.48 (t, 3H)、1.37-1.28 (m, 2H)、1.28-1.15 (m, 3H)、1.13-1.02 (m, 2H)、1.01-0.86 (m, 5H)

[0150] [実施例4]

窒素雰囲気下、実施例3で合成した化合物(65)(1.2g, 2.712mmol)のジクロロメタン(10ml)懸濁液に、 -70°C 以下で、DAST(2.16g, 13.56mmol)をゆっくり滴下した。反応液を室温までゆっくり戻し、水10mlでクエンチした。ジクロロメタン層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)-9,10-ジヒドロフェナントレン(No.211)を得た(0.73g, 収率55.4%)。

[0151] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm)は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-((4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)-9,10-ジヒドロフェナントレン(No.211)であることが同定できた。

[0152] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.45-7.41(m, 2H)、7.14-7.08(m, 2H)4.16(q, 2H)、3.86(d, 2H)、1.95-1.89(m, 2H)、1.85-1.77(m, 3H)、1.49(t, 3H)、1.38-0.91(m, 9H)0.89(t, 3H)

[0153] 得られた化合物No.211の相転移温度は以下の通りであった。

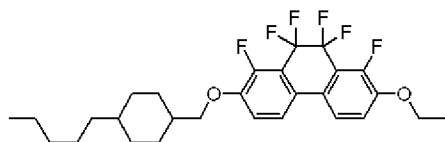
相転移温度： $\text{C } 115.0 \text{ Iso}$ 。

[0154] 化合物No.211 15重量%と、母液晶A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物No.211の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度(NI)= 99.3°C ；誘電率異方性($\Delta\epsilon$)= -24.4 ；屈折率異方性(Δn)= 0.167 ；粘度(η)= $174.8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

[0155] [実施例5] 2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-((4-ペンチルシクロヘキシル)メトキシ)-9,10-ジヒドロ

フェナントレン (No. 513) の合成



(No.513)

実施例3に記載の1-(ブロモメチル)-4-プロピルシクロヘキサン(60)を1-(ブロモメチル)-4-ペンチルシクロヘキサンに変え、実施例3および4に記載と同様の反応を行うことで、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-((4-ペンチルシクロヘキシル)メトキシ)-9,10-ジヒドロフェナントレン(No.513)を得た。

[0156] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm)は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-((4-ペンチルシクロヘキシル)メトキシ)-9,10-ジヒドロフェナントレン(No.513)であることが同定できた。

[0157] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.49-7.37 (m, 2H)、7.18-7.05 (m, 2H)、4.15 (q, 2H)、3.85 (d, 2H)、1.97-1.87 (m, 2H)、1.87-1.75 (m, 3H)、1.48 (t, 3H)、1.38-1.15 (m, 9H)、1.14-1.02 (m, 2H)、1.01-0.85 (m, 5H)

[0158] 得られた化合物No.513の相転移温度は以下の通りであった。

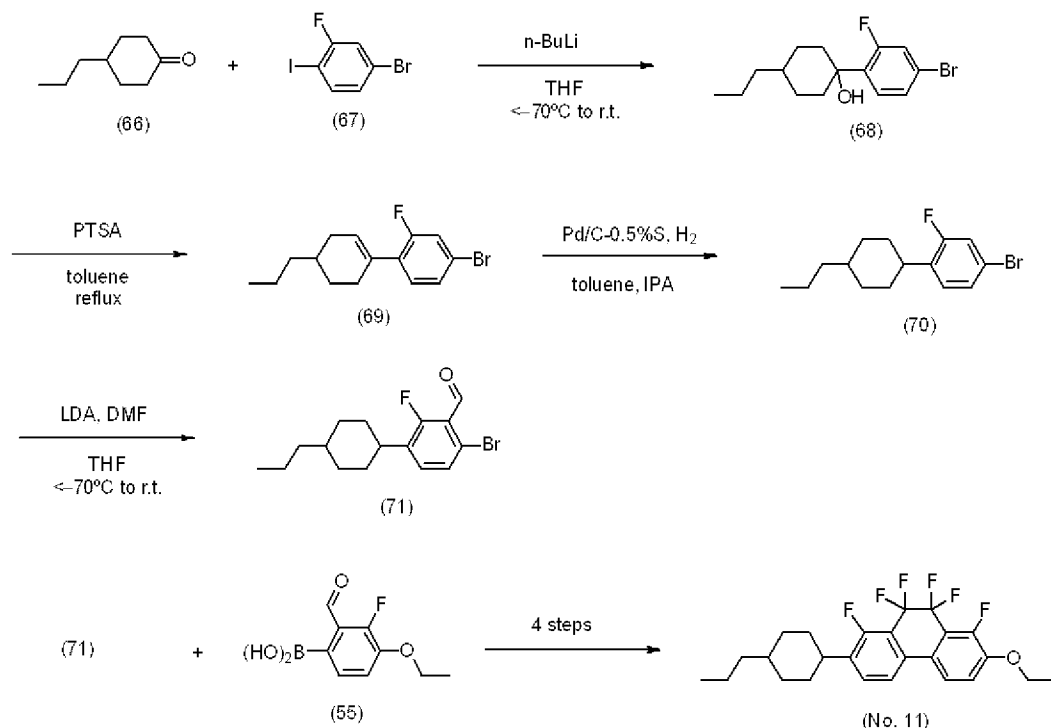
相転移温度: C 109.7 Iso。

[0159] 化合物No.513 15重量%と、母液晶A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物No.513の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度(NI) = 101.3°C ; 誘電率異方性($\Delta\epsilon$) = -23.7 ; 屈折率異方性(Δn) = 0.158 ; 粘度(η) = 169.3 mPa·s

[0160] [実施例6] 2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ

− 7 − (4 − プロピルシクロヘキシル) − 9 , 10 − ジヒドロフェナントレン (No. 11) の合成



[0161] 第一工程

窒素雰囲気下、4-ブロモ-2-フルオロ-1-ヨードベンゼン (67) (50.0 g, 166.0 mmol) の THF (300 ml) 溶液に − 70 °C 以下で、n-BuLi (108.0 ml, 174.0 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を − 70 °C 以下で 1 時間攪拌後、4-プロピルシクロヘキサノン (66) (24.5 g, 174.0 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、1 N-塩酸水溶液 200 ml でクエンチし、トルエン 100 ml で 3 回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、1-(4-ブロモ-2-フルオロフェニル)-4-プロピルシクロヘキサノール (68) を得た (42.0 g, 収率 80.2%)。

[0162] 第二工程

化合物(68) (42.0 g, 133.2 mmol) およびPTSA (0.42 g, 1 wt%) の混合物をトルエン300 ml 溶媒中、Dean-Starkコンデンサーを装着させ、3時間還流した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターでトルエンを留去し、4'-ブromo-2'-フルオロ-4-プロピル-2,3,4,5-テトラヒドロ-1,1'-ビフェニル(69)を得た(39.2 g, 収率99.0%)。

[0163] 第三工程

化合物(69) (39.2 g, 131.9 mmol) および5%-パラジウム炭素(0.5%硫黄、50%含水量) (1.18 g, 3 wt%) の混合物を、トルエン200 ml、IPA100 ml 溶媒中、水素雰囲気下で18時間攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに通したのち、蒸留にて低沸点物を留去することにより、4'-ブromo-2'-フルオロ-1-(4-プロピルシクロヘキシル)ベンゼン(70)を得た(30.8 g, 収率78.1%)。

[0164] 第四工程

窒素雰囲気下、化合物(70) (3.5 g, 11.70 mmol) のTHF(30 ml) 溶液に、-70℃以下で、LDA(11.6 ml, 12.87 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を-70℃以下で1時間攪拌後、DMF(1.28 g, 17.55 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、1N-塩酸水溶液50 ml でクエンチし、トルエン200 ml で3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、6'-ブromo-2'-フルオロ-3-(4-プロピル)シクロヘキシル)ベンズアルデヒド(71)を得た(2.3 g, 収率89.7%)。

[0165] 第五工程

化合物(71)と実施例1で合成した化合物(55)から、実施例1および2に記載と同様の反応を行うことで、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-(4-プロピルシクロヘキシル)-9,10-ジヒドロフェナントレン(No.11)を得た。

[0166] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm)は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-(4-プロピルシクロヘキシル)-9,10-ジヒドロフェナントレン(No.11)であることが同定できた。

[0167] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.52-7.40(m, 3H)、7.15-7.10(m, 1H)、4.17(q, 2H)、2.89(tt, 1H)、1.93-1.86(m, 4H)、1.53-1.42(m, 5H)、1.40-1.27(m, 3H)、1.27-1.20(m, 2H)、1.15-1.05(m, 2H)、0.91(t, 3H)

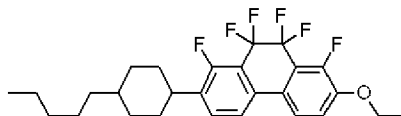
[0168] 得られた化合物No.11の相転移温度は以下の通りであった。

相転移温度：C 100.7 N 110.7 Iso。

化合物No.11 15重量%と、母液晶A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物No.11の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度(NI) = 101.9°C ; 誘電率異方性($\Delta\epsilon$) = -20.1 ; 屈折率異方性(Δn) = 0.163 ; 粘度(η) = 154.5 mPa·s

[0169] [実施例7] 2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-(4-ペンチルシクロヘキシル)-9,10-ジヒドロフェナントレン(No.514)の合成



(No. 514)

実施例6に記載の4-プロピルシクロヘキサノン(66)を4-ペンチルシクロヘキサノンに変え、実施例6と同様の反応を行うことで、2-エトキ

シー-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-(4-ペンチルシクロヘキシル)-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 514) を得た。

[0170] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-(4-ペンチルシクロヘキシル)-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 514) であることが同定できた。

[0171] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.55-7.37 (m, 3H)、7.13 (m, 1H)、4.17 (q, 2H)、2.95-2.82 (m, 1H)、1.95-1.84 (m, 4H)、1.52-1.40 (m, 5H)、1.38-1.19 (m, 9H)、1.17-1.03 (m, 2H)、0.90 (t, 3H)

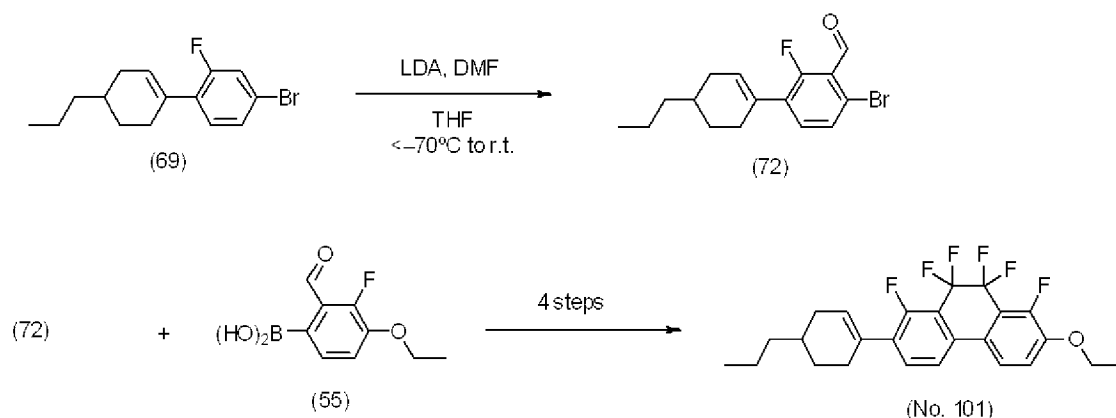
[0172] 得られた化合物 No. 514 の相転移温度は以下の通りであった。

相転移温度 : C 107.5 N 122.2 Iso。

[0173] 化合物 No. 514 15重量%と、母液晶 A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物 No. 514 の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = 111.3°C ; 誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) = -19.2 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.161 ; 粘度 (η) = 154.5 mPa·s

[0174] [実施例8] 2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-(4-プロピルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 101)



[0175] 第一工程

窒素雰囲気下、実施例6で合成した化合物(69)(27.8g, 93.54mmol)のTHF(300ml)溶液に、 -70°C 以下で、LDA(93.6ml, 103.9mmol)をゆっくり滴下した。反応液を -70°C 以下で1時間攪拌後、DMF(11.2g, 139.8mmol)をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、1N-塩酸水溶液300mlでクエンチし、トルエン100mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、4-プロモ-2-フルオロ-4'-プロピル-2', 3', 4', 5'-テトラヒドロ-[1, 1'-ビフェニル]-3-カルボアルデヒド(72)を得た(28.2g, 収率92.7%)。

[0176] 第二工程

化合物(72)と実施例1で合成した化合物(55)から、実施例6と同様の反応を行うことで、2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-(4-プロピルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)-9, 10-ジヒドロフェナントレン(No. 101)を得た。

[0177] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm)は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-(4-プロピルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)-9, 10-ジヒドロフェナントレン(No. 101)であることが同定できた。

[0178] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.52–7.48 (m, 1H)、7.47–7.39 (m, 2H)、7.16–7.11 (m, 1H)、6.00–5.96 (m, 1H)、4.17 (q, 2H)、2.53–2.42 (m, 1H)、2.41–2.29 (m, 2H)、1.92–1.79 (m, 2H)、1.70–1.59 (m, 1H)、1.49 (t, 3H)、1.45–1.26 (m, 5H)、0.93 (t, 3H)

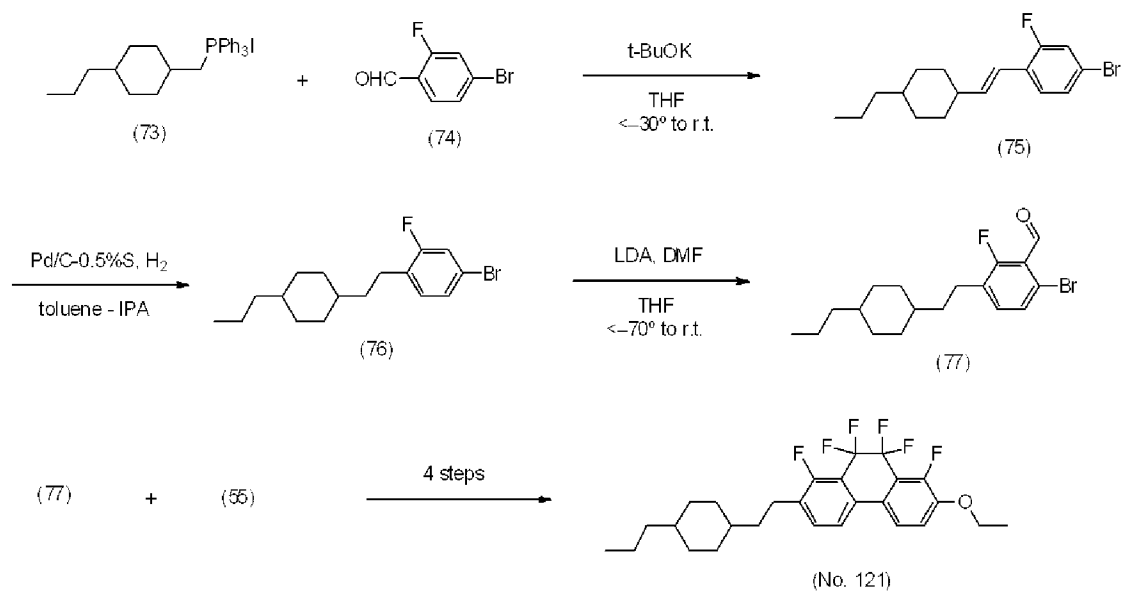
[0179] 得られた化合物 No. 101 の相転移温度は以下の通りであった。

相転移温度 : C 93.3 N 103.1 Iso。

[0180] 化合物 No. 101 15重量%と、母液晶 A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物 No. 101 の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = 97.9°C ; 誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) = -19.5 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.194 ; 粘度 (η) = 141.3 mPa·s

[0181] [実施例9] 2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-(2-(4-プロピルシクロヘキシル)エチル)-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 121) の合成



[0182] 第一工程

窒素雰囲気下、ヨードトリフェニル（（4-プロピルシクロヘキシル）メチル）ホスフィン（73）（143.0g, 271.0mmol）のTHF（500ml）懸濁液に、 -30°C 以下で、カリウムt-ブトキシド（30.4g, 271.0mmol）を添加した。反応液を -30°C 以下で1時間攪拌後、4-ブロモ-2-フルオロベンズアルデヒド（50.0g, 246.0mmol）のTHF（100ml）溶液を滴下した。反応液を室温まで戻したのち、水500mlでクエンチし、トルエン200mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、4-ブロモ-2-フルオロ-1-（2-（4-プロピルシクロヘキシル）ビニル）ベンゼン（75）を得た（75.0g, 収率94.0%）。

[0183] 第二工程

化合物（75）（75.0g, 231.0mmol）および5%-パラジウム炭素（0.5%硫黄、50%含水量）（2.82g, 3wt%）の混合物を、トルエン300ml、IPA100ml溶媒中、水素雰囲気下で18時間攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに通し、ヘプタン-エタノールから再結晶することにより、4-ブロモ-2-フルオロ-1-（2-（4-プロピルシクロヘキシル）エチル）ベンゼン（76）を得た（57.1g, 収率75.5%）。

[0184] 第三工程

窒素雰囲気下、化合物（76）（89.7g, 274.1mmol）のTHF（400ml）溶液に、 -70°C 以下で、LDA（299.0ml, 328.9mmol）をゆっくり滴下した。反応液を -70°C 以下で1時間攪拌後、DMF（30.1g, 411.1mmol）をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、1N-塩酸水溶液400mlでクエンチし、トルエン200mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナト

リウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィにて精製し、6-ブロモ-2-フルオロ-3-(2-(4-プロピルシクロヘキシル)エチル)ベンズアルデヒド(77)を得た(61.4g, 収率63.1%)。

[0185] 第四工程

化合物(77)と実施例1で合成した化合物(55)から、実施例1および2と同様の反応を行うことで、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-(2-(4-プロピルシクロヘキシル)エチル)-9,10-ジヒドロフェナントレン(N o. 121)を得た。

[0186] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm)は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-7-(2-(4-プロピルシクロヘキシル)エチル)-9,10-ジヒドロフェナントレン(N o. 121)であることが同定できた。

[0187] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.51-7.48(m, 1H)、7.46-7.42(m, 1H)、7.40-7.35(m, 1H)、7.15-7.11(m, 1H)、4.17(q, 2H)、2.71-2.66(m, 2H)、1.84-1.72(m, 4H)、1.54-1.47(m, 5H)、1.36-1.12(m, 6H)、1.00-0.84(m, 7H)

[0188] 得られた化合物N o. 121の相転移温度は以下の通りであった。

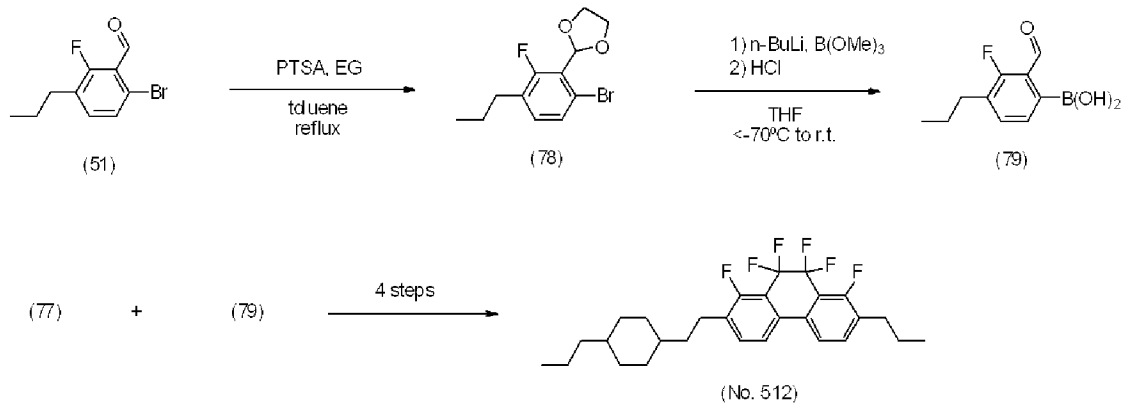
相転移温度: C 87.8 N 101.7 Iso。

[0189] 化合物N o. 121 15重量%と、母液晶A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物N o. 121の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度(N I) = 97.9°C ; 誘電率異方性($\Delta\epsilon$) = -17.7 ; 屈折率異方性(Δn) = 0.158 ; 粘度(η) = 144.4 mPa·s

[0190] [実施例10] 1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-2-プロピ

ルー 7 - (2 - (4 - プロピルシクロヘキシル) エチル) - 9 , 10 - ジヒドロフェナントレン (No . 512) の合成



[0191] 第一工程

実施例 1 で合成した化合物 (51) (52.4 g, 213.8 mmol)、EG (39.8 g, 641.4 mmol) および PTSA (0.52 g, 1 wt %) の混合物をトルエン 300 ml 溶媒中、Dean-Stark コンデンサーを装着させ、3 時間還流した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターでトルエンを留去し、2-(6-ブロモ-2-フルオロ-3-プロピルフェニル)-1,3-ジオキサラン (78) を得た (61.2 g, 収率 99.0%)。

[0192] 第二工程

窒素雰囲気下、化合物 (78) (61.2 g, 213.0 mmol) の THF (500 ml) 溶液に、-70°C 以下で n-BuLi (141.1 ml, 232.8 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を -70°C 以下で 1 時間攪拌後、ホウ酸トリメチル (33.0 g, 317 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、2N-塩酸水溶液 400 ml でクエンチし、トルエン 200 ml で 3 回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をヘプタンで洗浄することにより、(3-フルオロ-2-ホルミル-4-エトキシフェニル)ボロ

ン酸 (79) を得た (38.1 g, 収率 86.0%)。

[0193] 第四工程

実施例 9 で合成した化合物 (77) と化合物 (79) から、実施例 1 および 2 と同様の反応を行うことで、1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-2-プロピル-7-(2-(4-プロピルシクロヘキシル)エチル)-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 512) を得た。

[0194] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、得られた化合物が、1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-2-プロピル-7-(2-(4-プロピルシクロヘキシル)エチル)-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 512) であることが同定できた。

[0195] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.52-7.48 (m, 2H)、7.42-7.33 (m, 2H)、2.72-2.65 (m, 4H)、1.85-1.73 (m, 4H)、1.72-1.64 (m, 2H)、1.57-1.49 (m, 2H) 1.36-1.12 (m, 6H)、1.01-0.83 (m, 10H)

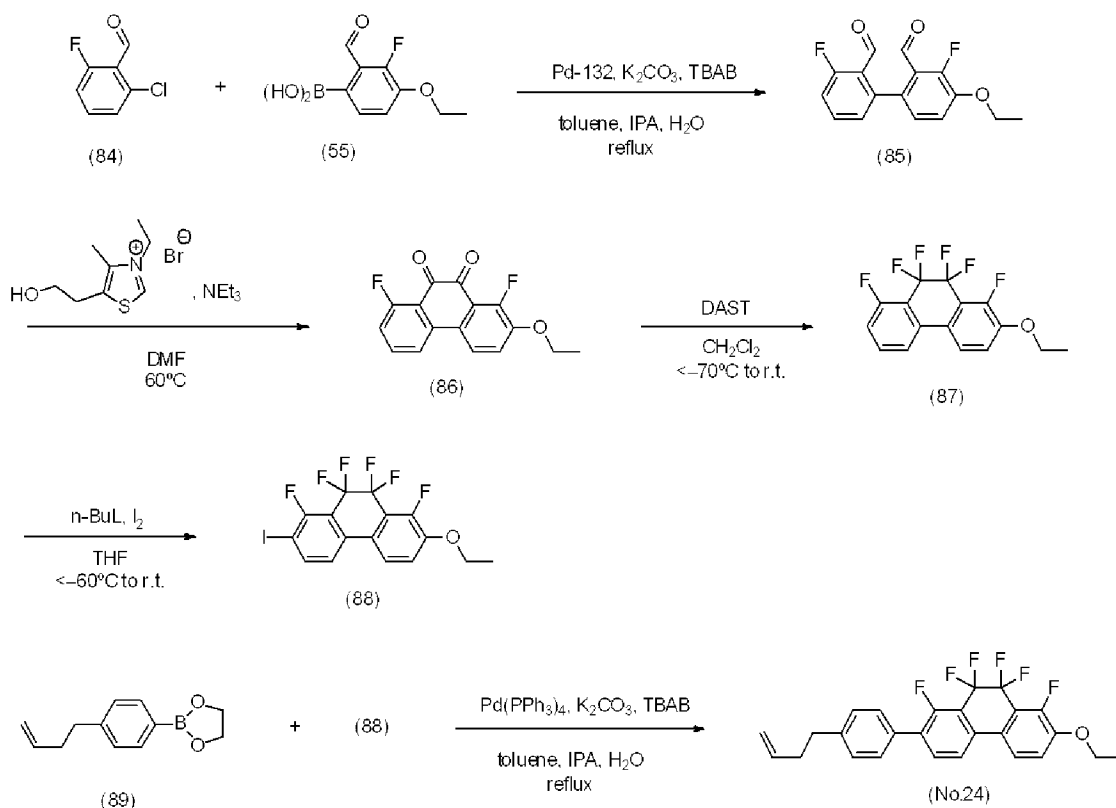
[0196] 得られた化合物 No. 512 の相転移温度は以下の通りであった。

相転移温度 : C 76.4 Iso。

[0197] 化合物 No. 512 15 重量%と、母液晶 A 85 重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物 No. 512 の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = 65.9°C ; 誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) = -13.4 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.1297 ; 粘度 (η) = 119.4 mPa·s

[0198] [実施例 11] 2-(4-(ブター3-エン-1-イル)フェニル)-7-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 24) の合成



第一工程

窒素雰囲気下、2-クロロ-6-フルオロベンズアルデヒド (84) (50.0 g, 315 mmol)、化合物 (55) (73.5 g, 347 mmol)、Pd-132 (ジョンソンマッセイ社製) (0.223 g, 0.315 mmol)、炭酸カリウム (87 g, 631 mmol) および TBAB (20.33 g, 63.1 mmol) の混合物を、トルエン 500 ml - エタノール 100 ml - 水 500 ml 溶媒中、5 時間還流した。反応液をトルエン 300 ml で 3 回抽出した。一緒にした有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、4-エトキシ-3,3'-ジフルオロ-[1,1'-ビフェニル]-2,2'-ジカルボアルデヒド (85) を得た (77.25 g, 収率 84%)。

[0199] 第二工程

窒素雰囲気下、化合物 (85) (10.0 g, 3.45 mmol)、3-

エチル-5-(2-ヒドロキシエチル)-4-メチルチアゾール-3-イウム
ブロミド (1.74 g, 6.89 mmol) およびトリエチルアミン (1.05 g, 10.34 mmol) のDMF (50 ml) 溶液を60°Cで6時間攪拌した。反応液を水150 mlでクエンチし、ジクロロメタン50 mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、1 N-塩酸水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をトルエンで洗浄し、2-エトキシ-1,8-ジフルオロフェナントレン-9,10-ジオン (86) を得た (7.0 g, 70.5%)。

[0200] 第三工程

窒素雰囲気下、化合物 (86) (6.21 g, 21.54 mmol) のジクロロメタン (50 ml) 溶液に-70°C以下で、DAST (15.63 g, 97.00 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を室温までゆっくり戻したのち、水100 mlでクエンチした。ジクロロメタン層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (87) を得た (6.44 g, 収率90.0%)。

[0201] 第四工程

窒素雰囲気下、化合物 (87) (6.44 g, 19.38 mmol) のTHF (50 ml) 溶液に、-60°C以下で、n-ブチルリチウム (1.65 M, 14.1 ml, 23.26 mmol) をゆっくり滴下した。反応液を-60°C以下で1時間攪拌した後、ヨウ素 (5.9 g, 23.26 mmol) のTHF (30 ml) 溶液を滴下した。反応液を室温まで戻したのち、飽和塩化アンモニウム水溶液でクエンチし、トルエン50 mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー

にて精製し、2-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-7-ヨード-9, 10-ジヒドロフェナントレン (88) を得た (6.7 g, 収率74.5%)。

[0202] 第五工程

窒素雰囲気下、2-(4-(ブタ-3-エン-1-イル)フェニル)-1, 3, 2-ジオキソボロラン (89) (1.76 g, 8.73 mmol)、化合物 (88) (2.0 g, 4.37 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (5.04 mg, 4.37 μ mol)、炭酸カリウム (1.21 g, 8.73 mmol) およびTBAB (0.035 g, 0.11 mmol) の混合物を、トルエン10ml-エタノール5ml-水10ml 溶媒中、5時間還流した。反応液をトルエン10mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-(4-(ブタ-3-エン-1-イル)フェニル)-7-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 24) を得た (1.85 g, 収率87%)。

[0203] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、得られた化合物が、2-(4-(ブタ-3-エン-1-イル)フェニル)-7-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 24) であることが同定できた。

[0204] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.65-7.54 (m, 3H)、7.51-7.47 (m, 2H)、7.32-7.29 (m, 2H)、7.19-7.14 (m, 1H)、5.94-5.85 (m, 1H)、5.11-5.05 (m, 1H)、5.03-4.99 (m, 1H)、4.19 (q, 2H)、2.78 (t, 2H)、2.46-2.40 (m, 2H)、1.50 (t, 3H)

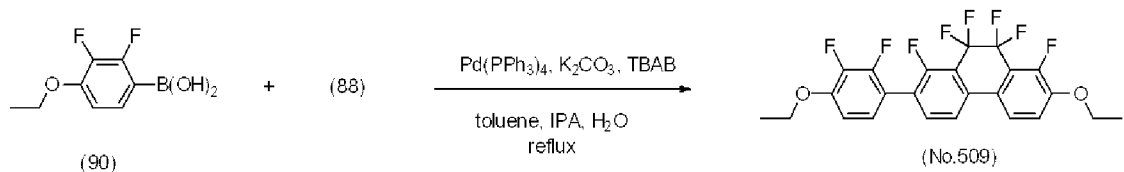
[0205] 得られた化合物No. 24の相転移温度は以下の通りであった。

相転移温度：C 108.0 N 118.8 Iso。

[0206] 化合物No. 24 15重量%と、母液晶A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物No. 24の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (N1) = 103.9℃ ; 誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) = -18.8 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.244 ; 粘度 (η) = 155.3 mPa·s

[0207] [実施例12] 2-エトキシ-7-(4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニル)-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (No. 509) の合成



実施例11の2-(4-(ブタ-3-エン-1-イル)フェニル)-1,3,2-ジオキソボロラン(89)を(4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニル)ボロン酸(90)に変え、実施例11と同様の反応を行うことで、2-エトキシ-7-(4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニル)-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン(No. 509)を得た。

[0208] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、得られた化合物が、2-エトキシ-7-(4-エトキシ-2,3-ジフルオロフェニル)-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン(No. 509)であることが同定できた。

[0209] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.61-7.54 (m, 3H)、7.19-7.14 (m, 1H)、7.12-7.06 (m, 1H)、6.86-6.81 (m, 1H)、4.22-4.15 (m, 4H)、1.53-1.47 (m, 6H)

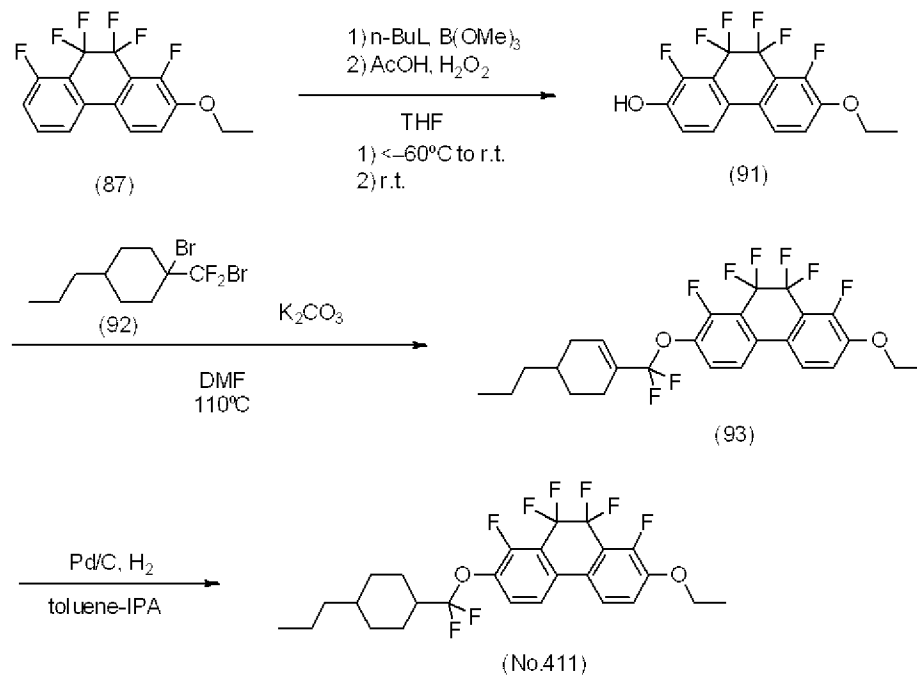
[0210] 得られた化合物No. 509の相転移温度は以下の通りであった。

相転移温度：C 154.5 Iso。

[0211] 化合物No. 509 5重量%と、母液晶A 95重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物No. 509の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = 106.6°C ; 誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) = -21.9 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.243 ; 粘度 (η) = 156.2 mPa·s

[0212] [実施例13] 2-(ジフルオロ(4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)-7-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (No. 411) の合成



第一工程

窒素雰囲気下、実施例11で合成した化合物(87) (4.29g, 12.91mmol)のTHF(40ml)溶液に、-60°C以下で、n-ブチルリチウム(1.63M, 8.71ml, 14.20mmol)をゆっくり滴下した。反応液を-60以下で1時間攪拌した後、ホウ酸トリメチル(1.61g, 15.49mmol)をゆっくり滴下した。反応液を室温まで戻したのち、酢酸(1.16g, 19.37mmol)、過酸化水素水(2.93g, 25.80mmol)を加え、3時間攪拌した。反応液を飽和塩化

アンモニウム水溶液でクエンチし、トルエン50mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、7-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2-オール (91) を得た (3.76g, 収率84.0%)。

[0213] 第二工程

窒素雰囲気下、化合物 (91) (3.76g, 10.80mmol) および炭酸カリウム (4.48g, 32.4mmol) の混合物をDMF 40ml 溶媒中、110°Cで1時間加熱攪拌した。次いで、1-ブロモ-1-(ブロモジフルオロメチル)-4-プロピルシクロヘキサン (92) (7.21g, 21.59mmol) を110度で反応液に滴下し、さらに3時間攪拌した。反応液を水でクエンチし、トルエン50mlで3回抽出した。一緒にした有機層を、水、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-(ジフルオロ(4-プロピルシクロヘキサ-1-エン-1-イル)メトキシ)-7-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン (93) を得た (4.40g, 収率78.0%)。

[0214] 第三工程

化合物 (93) (4.40g, 8.45mmol) および5%-パラジウム炭素 (50%含水量) (0.132g, 3wt%) の混合物を、トルエン 10ml、IPA 10ml 溶媒中、水素雰囲気下で24時間攪拌した。反応液をろ過し、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-(ジフルオロ(4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)-7-エトキシ-1, 8, 9, 9, 10, 10-ヘキサフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 411) を得た

。

[0215] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、得られた化合物が、2-(ジフルオロ(4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ)-7-エトキシ-1,8,9,9,10,10-ヘキサフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (No. 411) であることが同定できた。

[0216] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.54–7.45 (m, 3H)、7.17–7.12 (m, 1H)、4.17 (q, 2H)、2.16–2.03 (m, 3H)、1.92–1.85 (m, 2H)、1.54–1.17 (m, 10H)、1.00–0.87 (m, 5H)

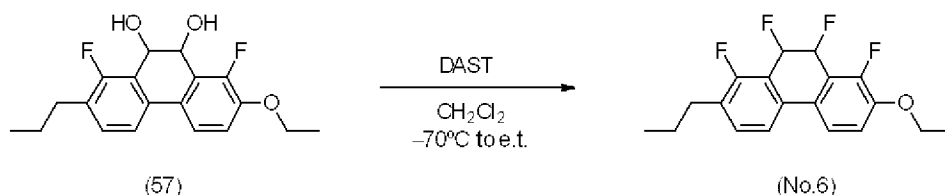
[0217] 得られた化合物 No. 411 の相転移温度は以下の通りであった。

相転移温度 : C 97.8 N 132.6 Iso。

[0218] 化合物 No. 411 15重量%と、母液晶 A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物 No. 411 の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = 115.3°C ; 誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) = -15.1 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.1483 ; 粘度 (η) = 137.5 mPa·s

[0219] [実施例14] 2-エトキシ-1,8,9,10-テトラフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン (No. 6) の合成



実施例1で合成した2-エトキシ-1,8-ジフルオロ-7-プロピル-9,10-ジヒドロフェナントレン-9,10-ジオール (57) (0.2 g, 0.598 mmol) のジクロロメタン (5 ml) 溶液に、-70°C以下でDAST (0.2 g, 1.26 mmol) をゆっくり滴下した。反応液をゆっくり室温まで戻した後、水5 mlでクエンチし、ジクロロメタン層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗浄した。ジクロロメタン層をGCM

Sで分析することにより、2-エトキシ-1, 8, 9, 10-テトラフルオロ-7-プロピル-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 6) の生成を確認した。

[0220] GCMS分析により得られたピークのフラグメントは以下の通りであり、2-エトキシ-1, 8, 9, 10-テトラフルオロ-7-プロピル-9, 10-ジヒドロフェナントレン (No. 6) の構造を支持している。

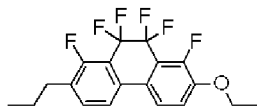
[0221] m/z (%) = 338.15 (M^+ , 38.46)、281.05 (100.00)、29.20 (72.58)、27.20 (35.61)、310.10 (25.08)、282.05 (19.46)

[0222] 実施例1～14に記載した合成法に準じて、以下の化合物が合成できる。

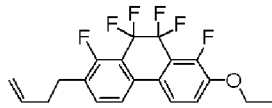
[0223]

No.

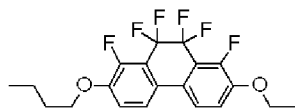
1



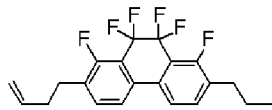
2



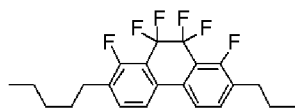
3



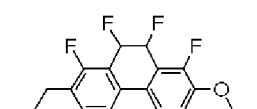
4



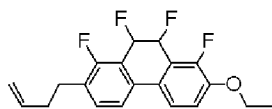
5



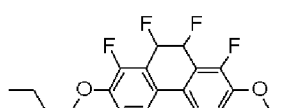
6



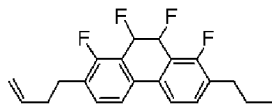
7



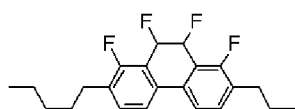
8



9

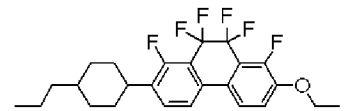


10

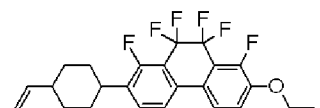


No.

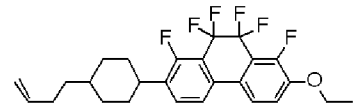
11



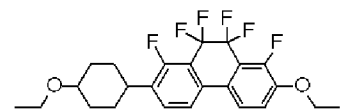
12



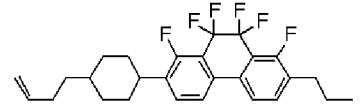
13



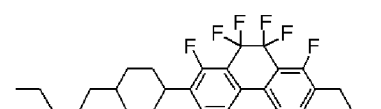
14



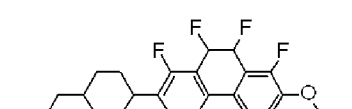
15



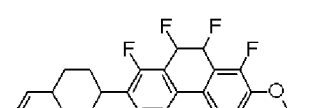
16



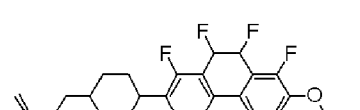
17



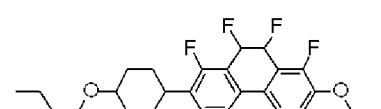
18



19



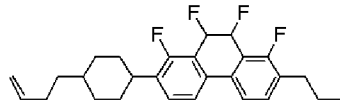
20



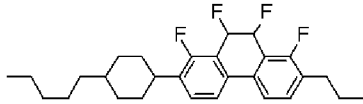
[0224]

No.

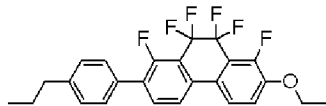
21



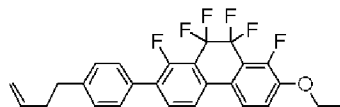
22



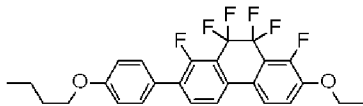
23



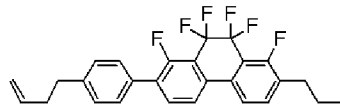
24



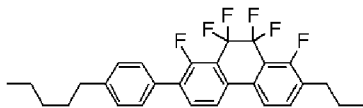
25



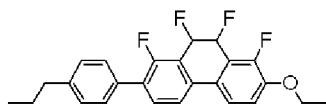
26



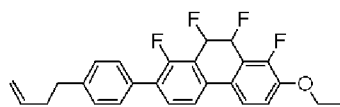
27



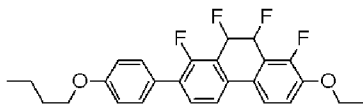
28



29

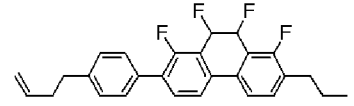


30

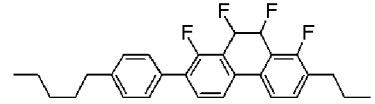


No.

31



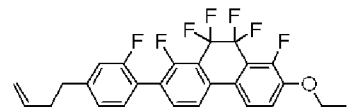
32



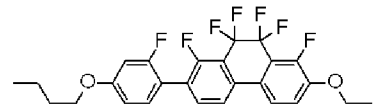
33



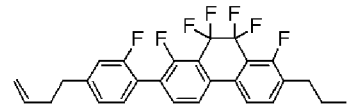
34



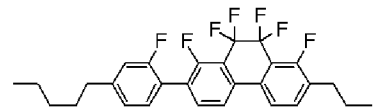
35



36



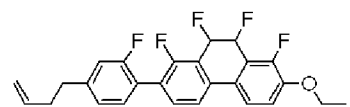
37



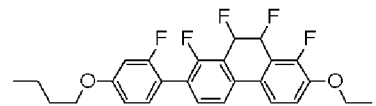
38



39



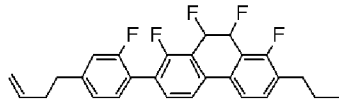
40



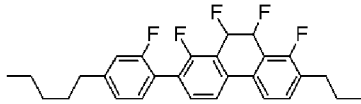
[0225]

No.

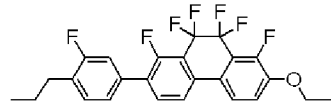
41



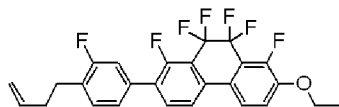
42



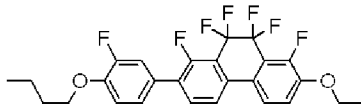
43



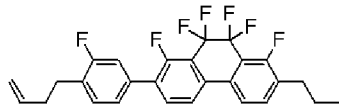
44



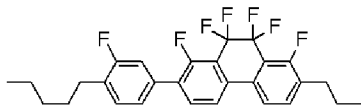
45



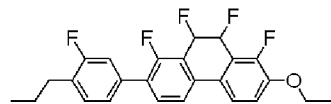
46



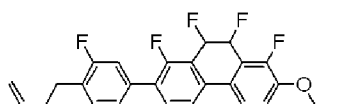
47



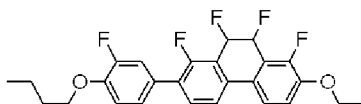
48



49

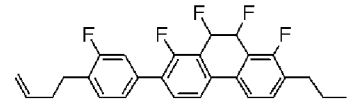


50

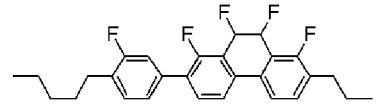


No.

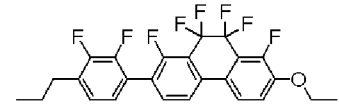
51



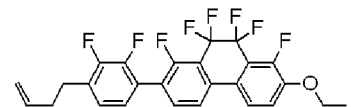
52



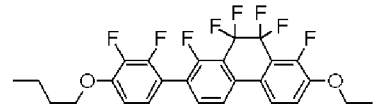
53



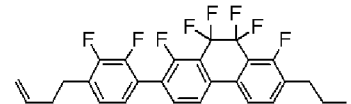
54



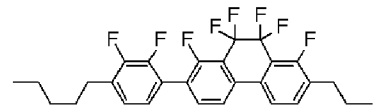
55



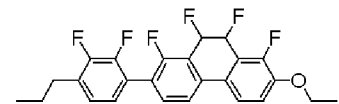
56



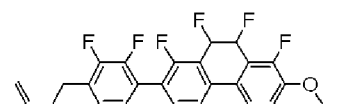
57



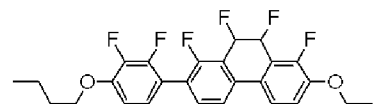
58



59



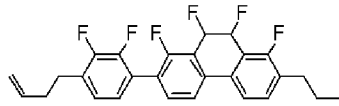
60



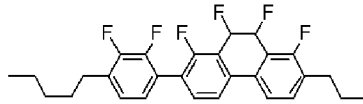
[0226]

No.

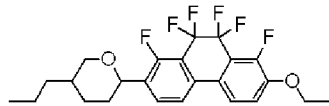
61



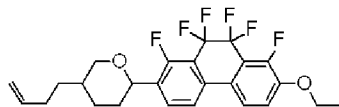
62



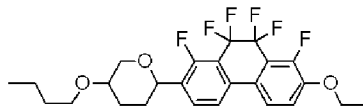
63



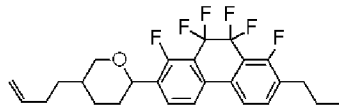
64



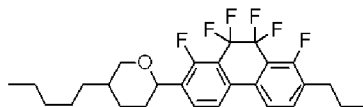
65



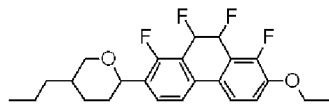
66



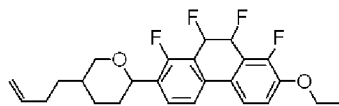
67



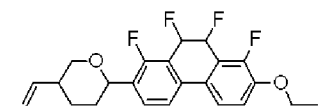
68



69

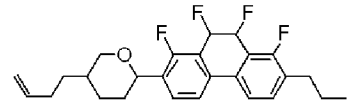


70

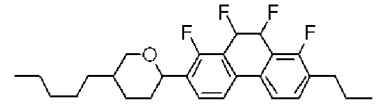


No.

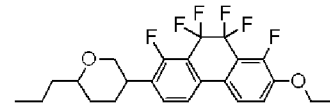
71



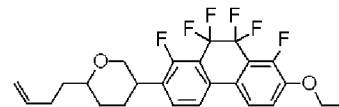
72



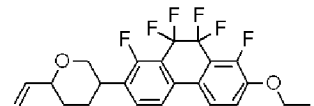
73



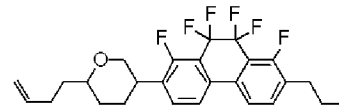
74



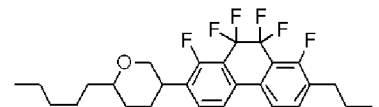
75



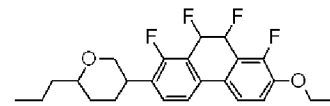
76



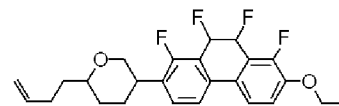
77



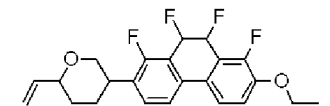
78



79



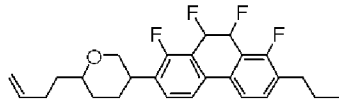
80



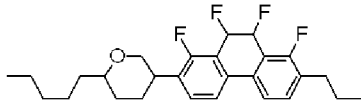
[0227]

No.

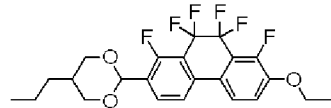
81



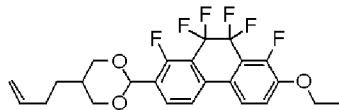
82



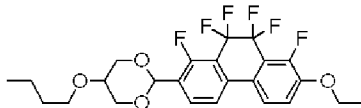
83



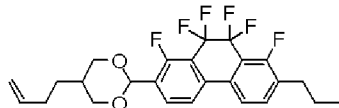
84



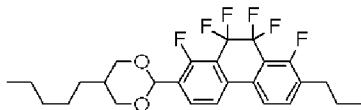
85



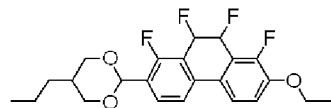
86



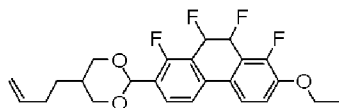
87



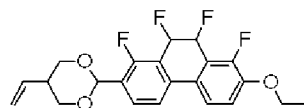
88



89

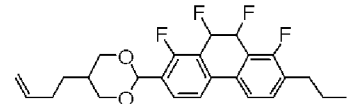


90

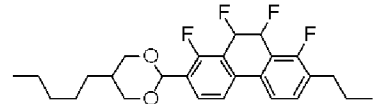


No.

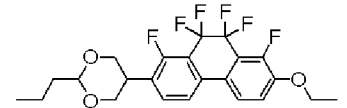
91



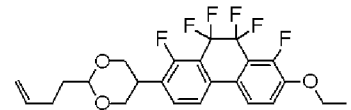
92



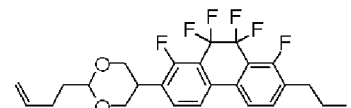
93



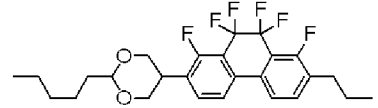
94



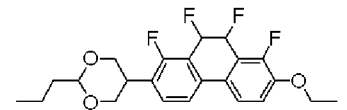
95



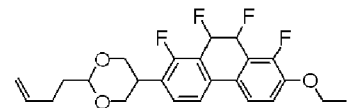
96



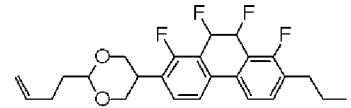
97



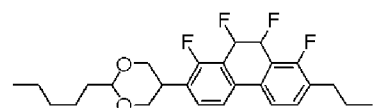
98



99



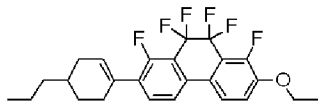
100



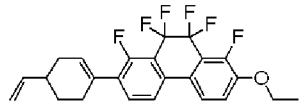
[0228]

No.

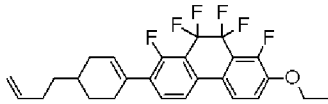
101



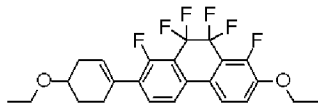
102



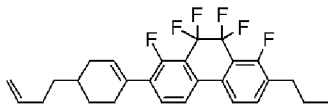
103



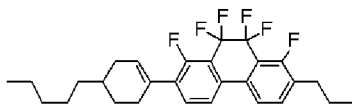
104



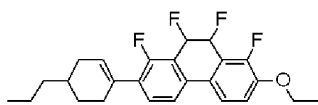
105



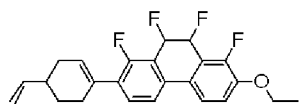
106



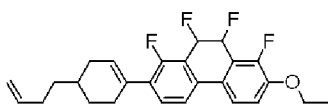
107



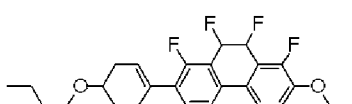
108



109

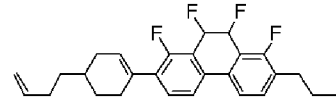


110

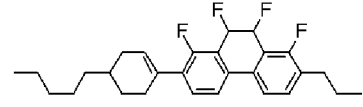


No.

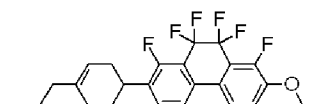
111



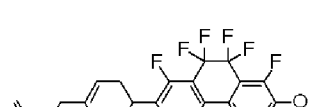
112



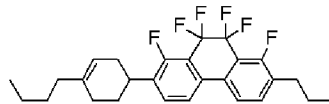
113



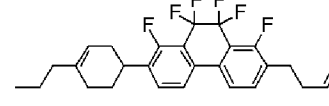
114



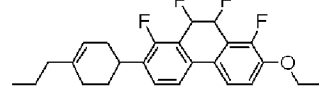
115



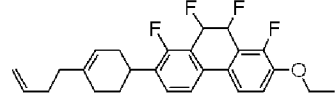
116



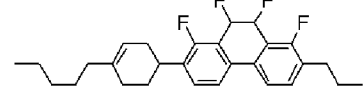
117



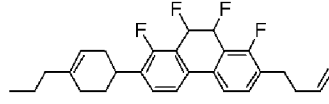
118



119



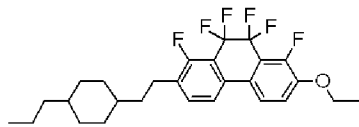
120



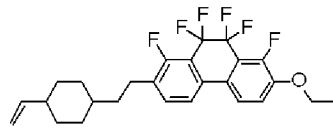
[0229]

No.

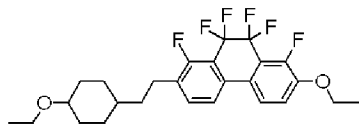
121



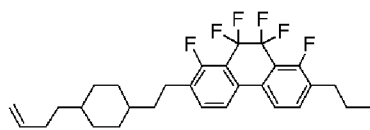
122



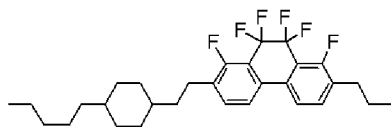
123



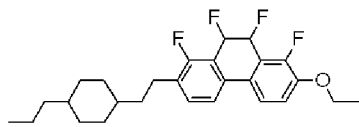
124



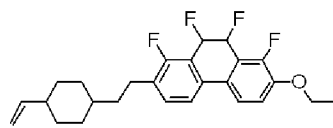
125



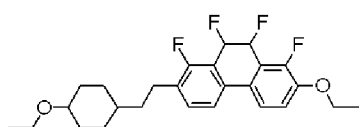
126



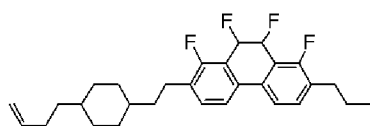
127



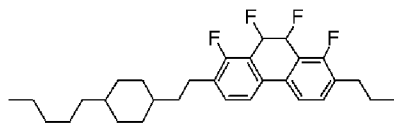
128



129

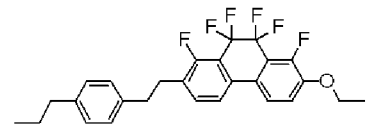


130

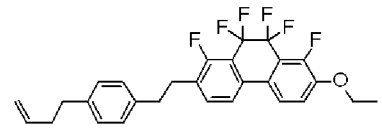


No.

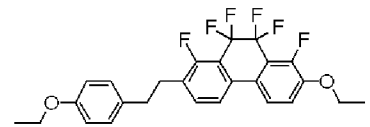
131



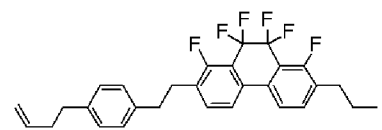
132



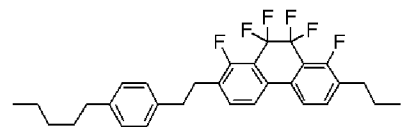
133



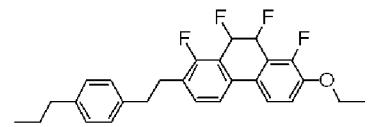
134



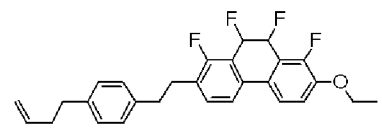
135



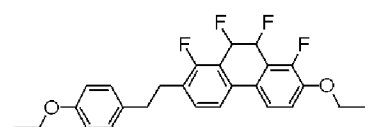
136



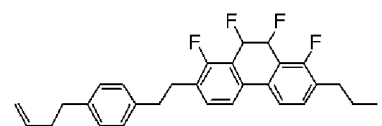
137



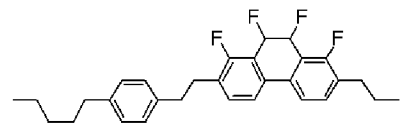
138



139



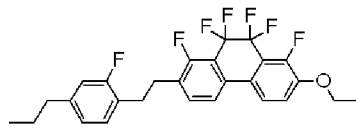
140



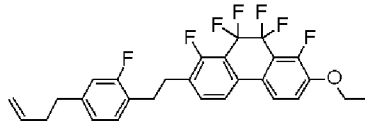
[0230]

No.

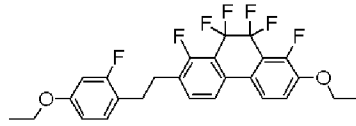
141



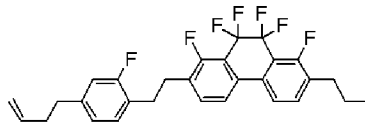
142



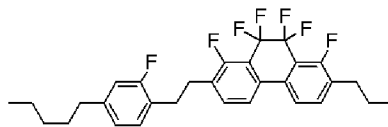
143



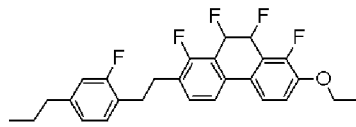
144



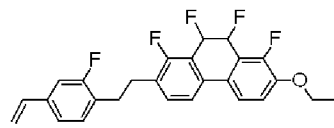
145



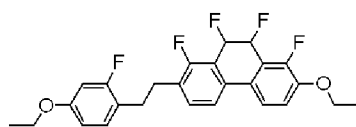
146



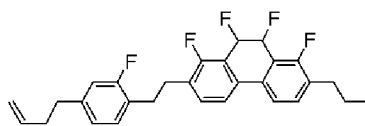
147



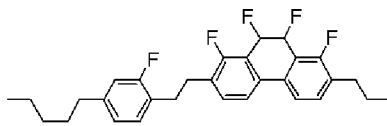
148



149

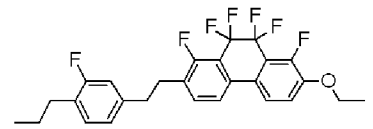


150

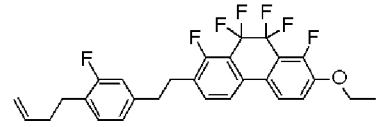


No.

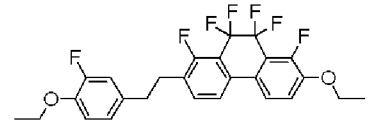
151



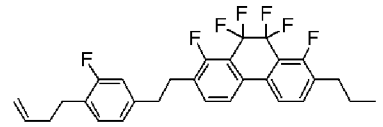
152



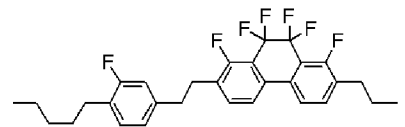
153



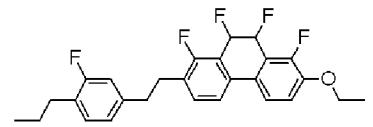
154



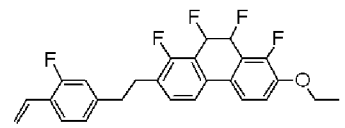
155



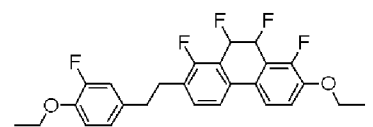
156



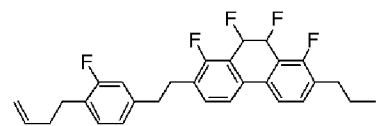
157



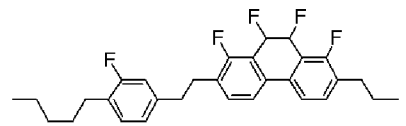
158



159



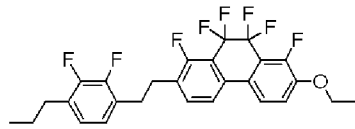
160



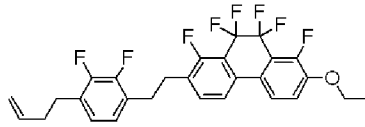
[0231]

No.

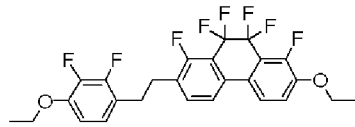
161



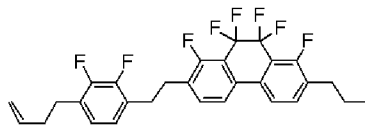
162



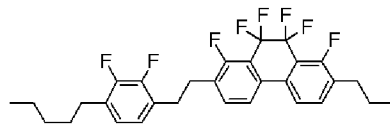
163



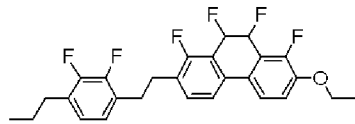
164



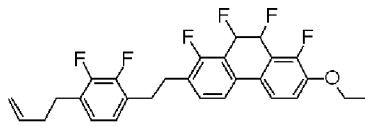
165



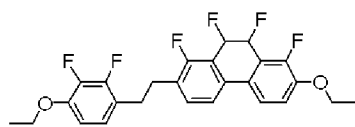
166



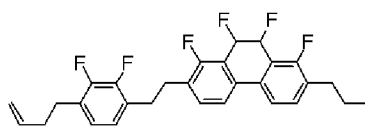
167



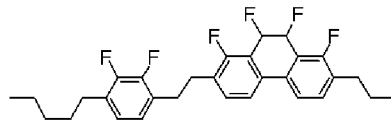
168



169

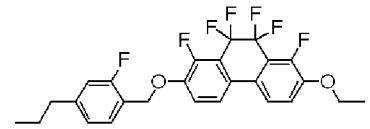


170

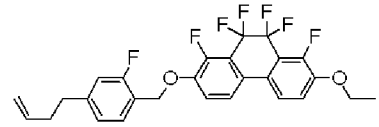


No.

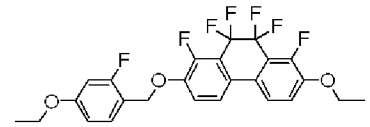
171



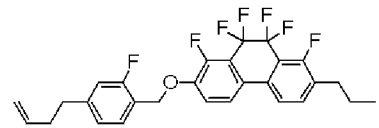
172



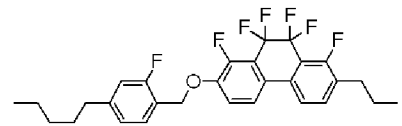
173



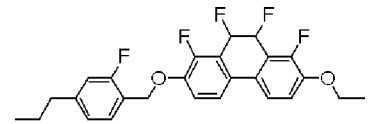
174



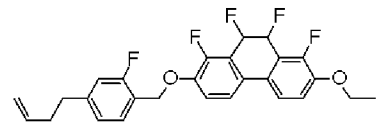
175



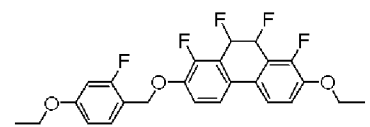
176



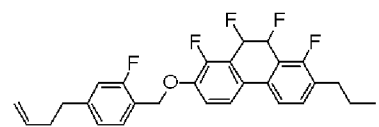
177



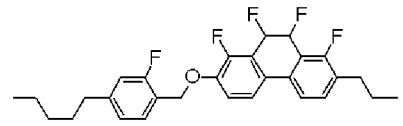
178



179



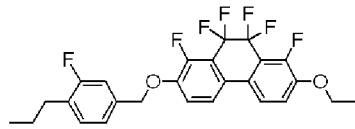
180



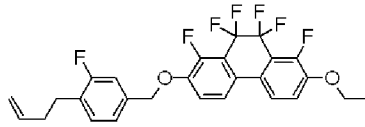
[0232]

No.

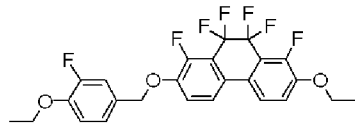
181



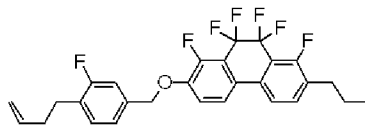
182



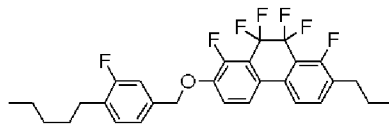
183



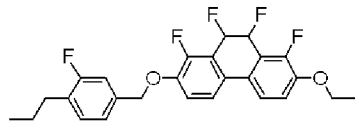
184



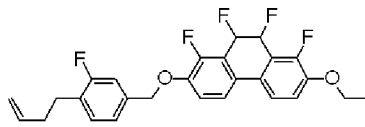
185



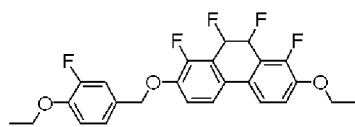
186



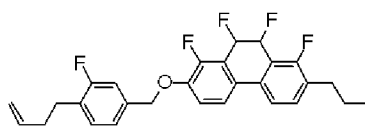
187



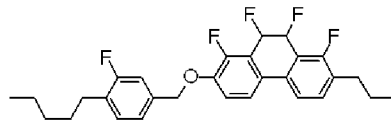
188



189

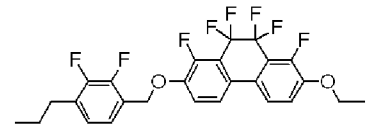


190

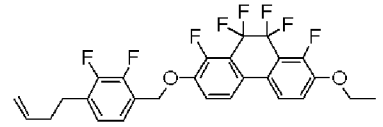


No.

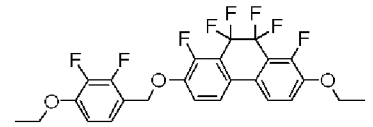
191



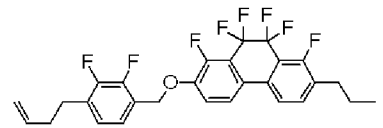
192



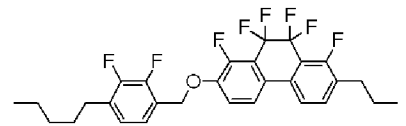
193



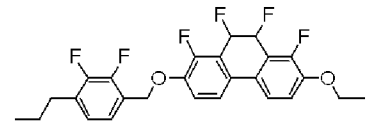
194



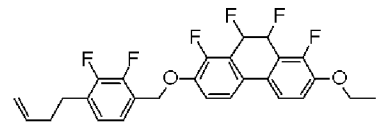
195



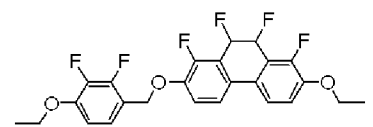
196



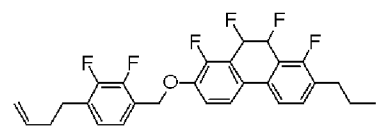
197



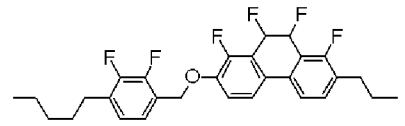
198



199

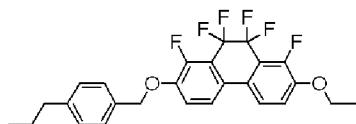


200

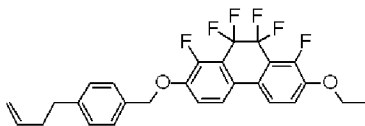


No.

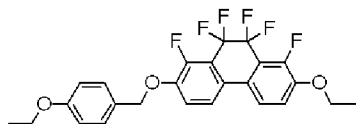
201



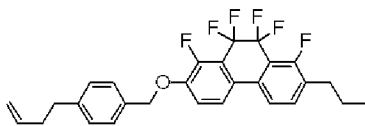
202



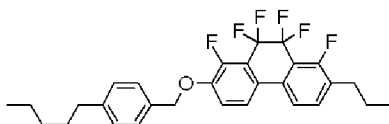
203



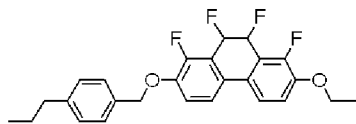
204



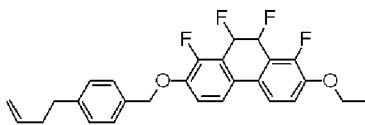
205



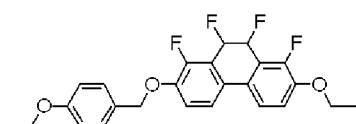
206



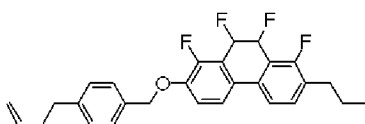
207



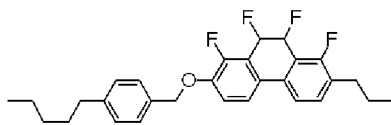
208



209

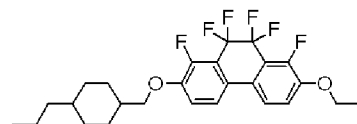


210

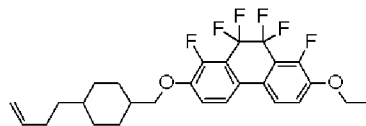


No.

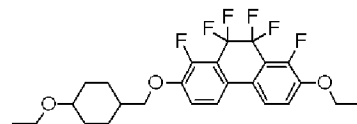
211



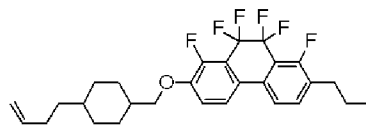
212



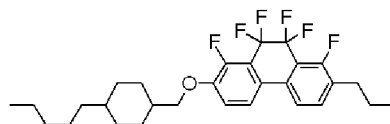
213



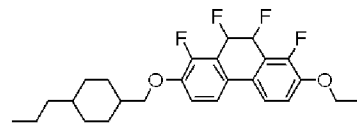
214



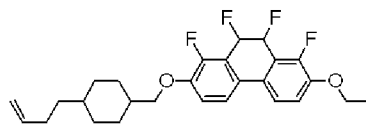
215



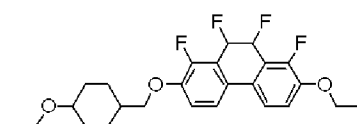
216



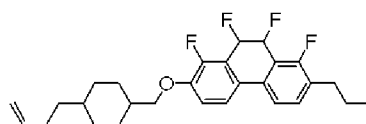
217



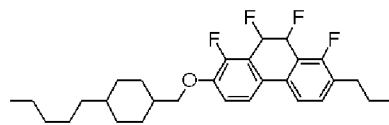
218



219



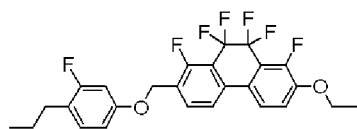
220



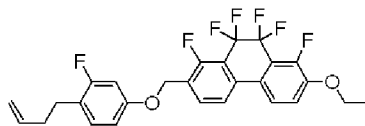
[0234]

No.

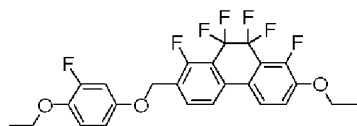
221



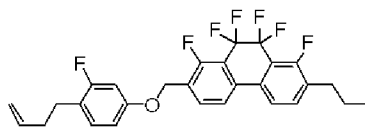
222



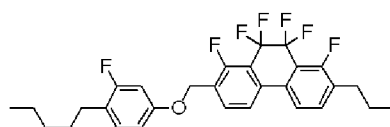
223



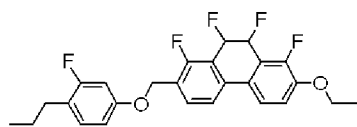
224



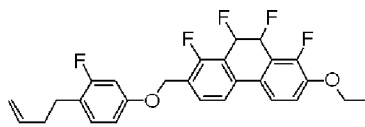
225



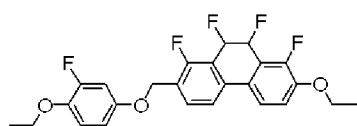
226



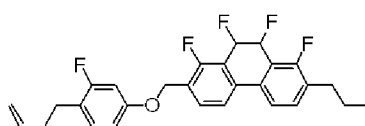
227



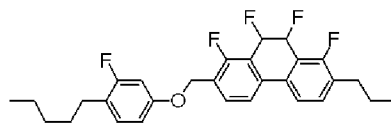
228



229

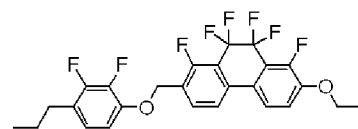


230

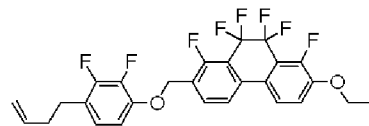


No.

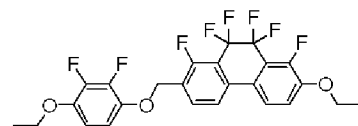
231



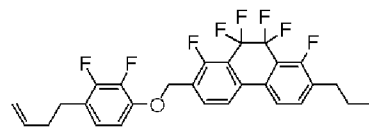
232



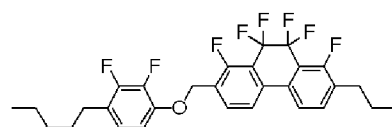
233



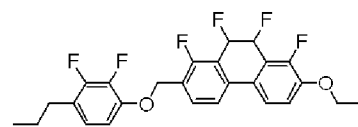
234



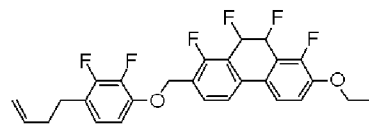
235



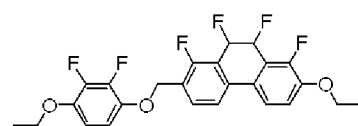
236



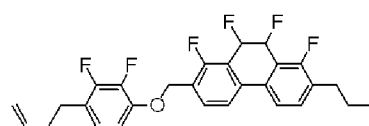
237



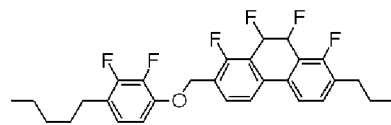
238



239



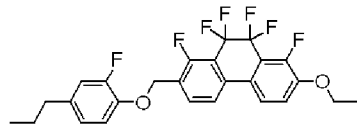
240



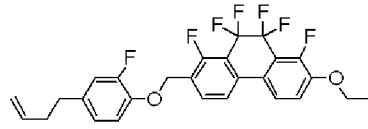
[0235]

No.

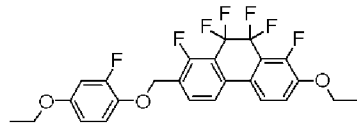
241



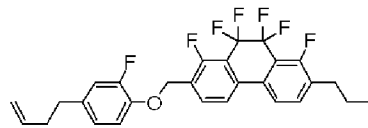
242



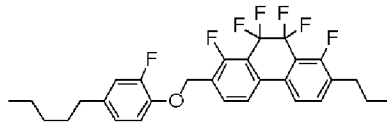
243



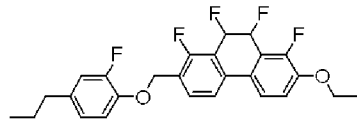
244



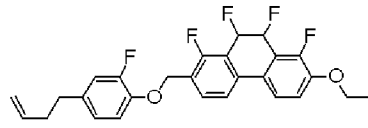
245



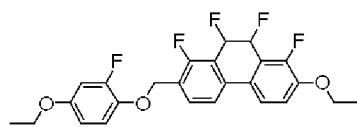
246



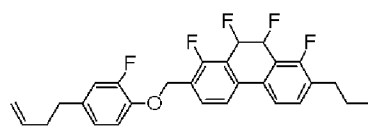
247



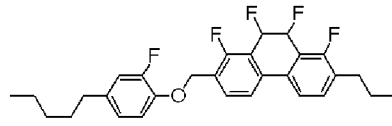
248



249

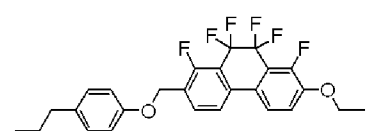


250

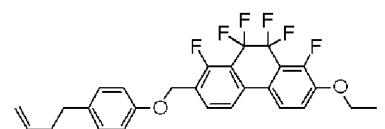


No.

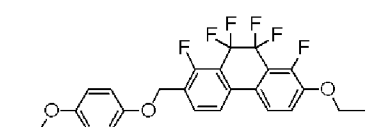
251



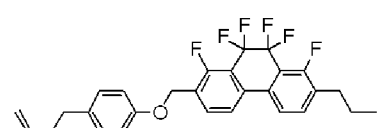
252



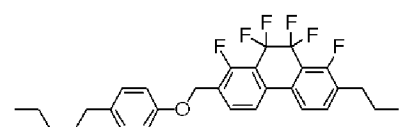
253



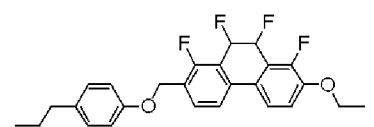
254



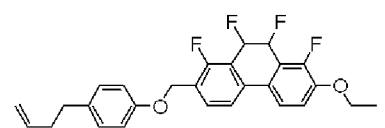
255



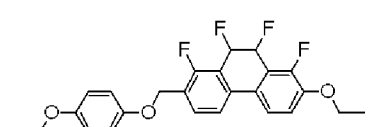
256



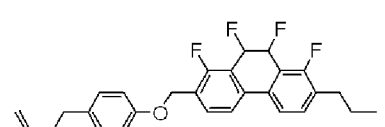
257



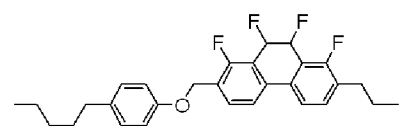
258



259

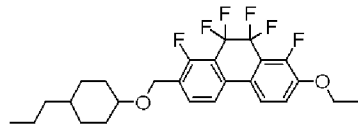


260

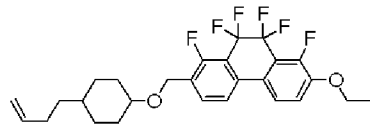


No.

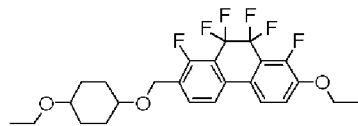
261



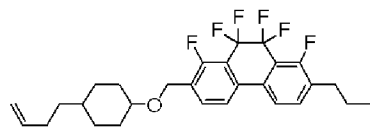
262



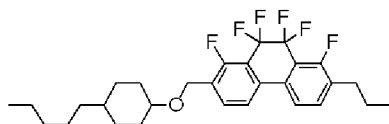
263



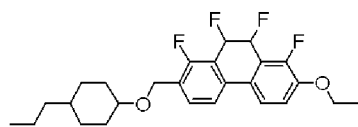
264



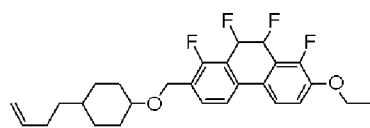
265



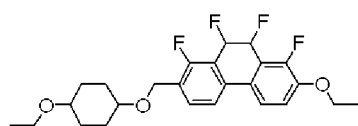
266



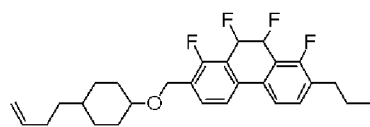
267



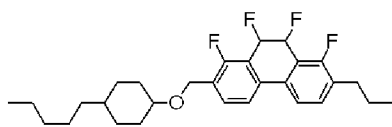
268



269

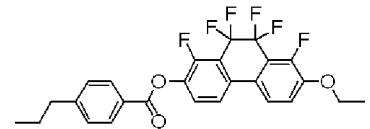


270

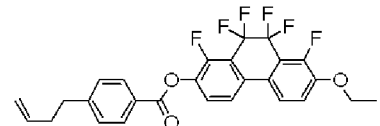


No.

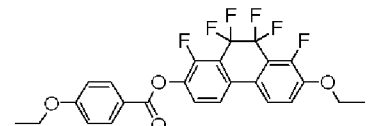
271



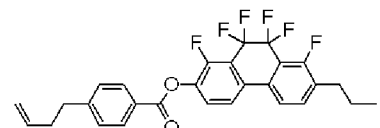
272



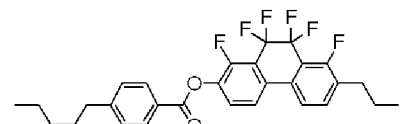
273



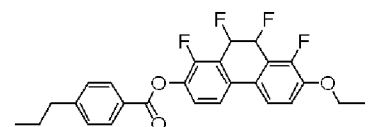
274



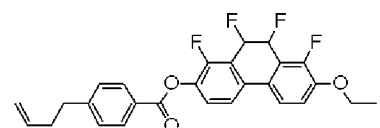
275



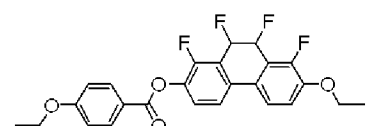
276



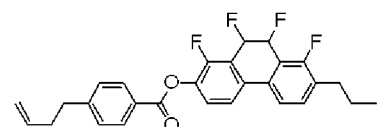
277



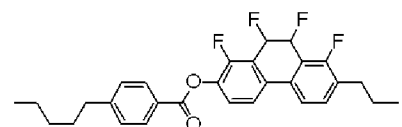
278



279



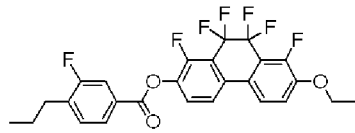
280



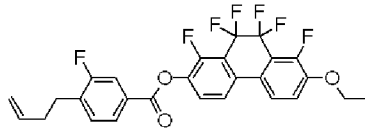
[0237]

No.

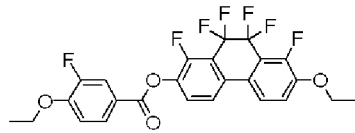
281



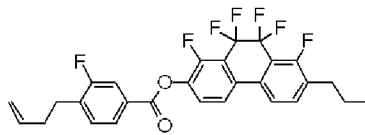
282



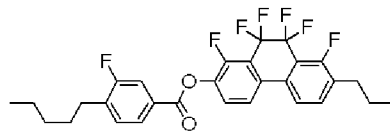
283



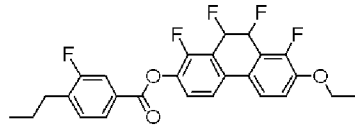
284



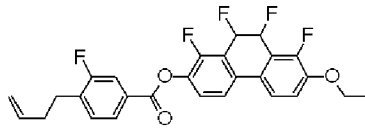
285



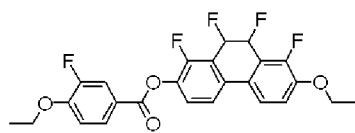
286



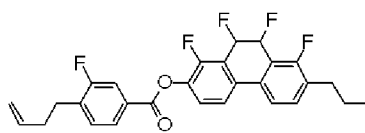
287



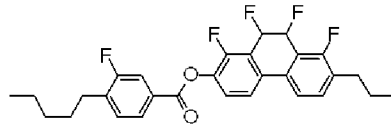
288



289

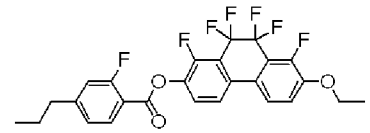


290

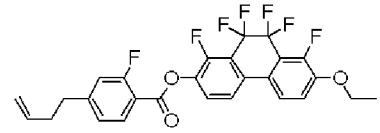


No.

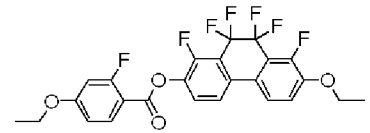
291



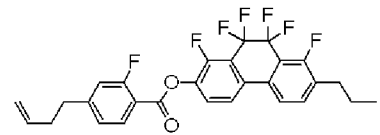
292



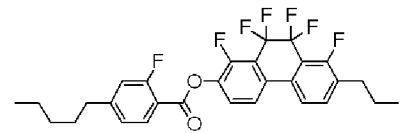
293



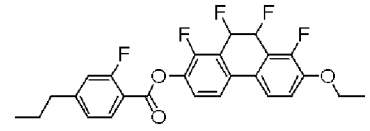
294



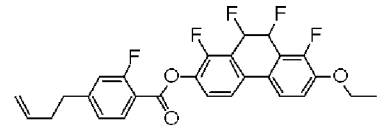
295



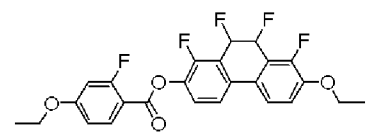
296



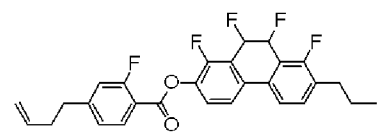
297



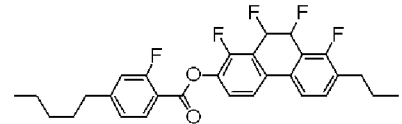
298



299

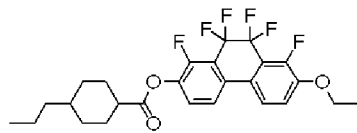


300

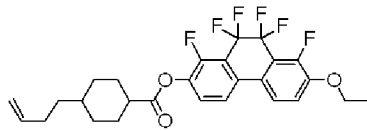


No.

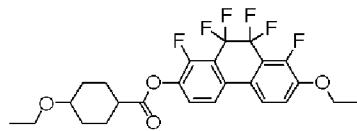
301



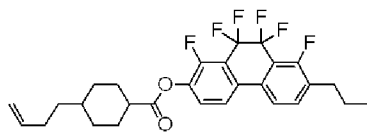
302



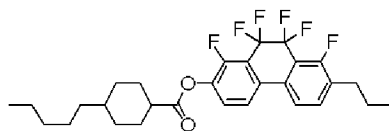
303



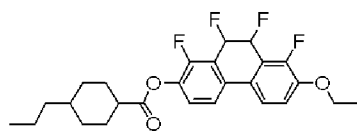
304



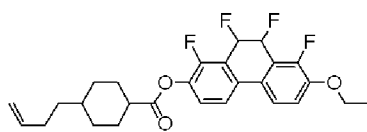
305



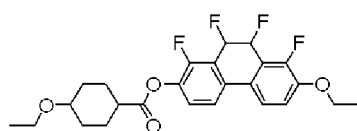
306



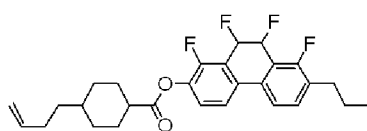
307



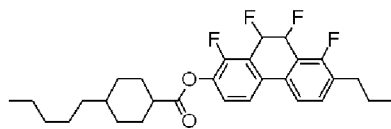
308



309

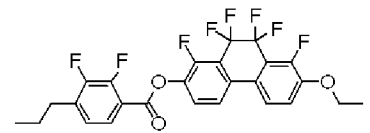


310

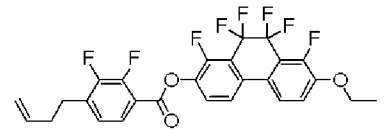


No.

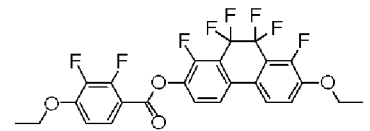
311



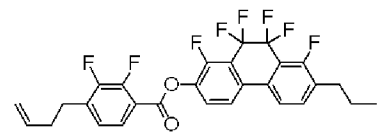
312



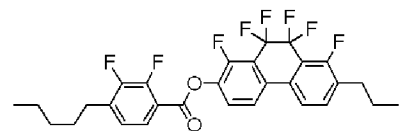
313



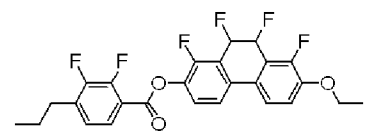
314



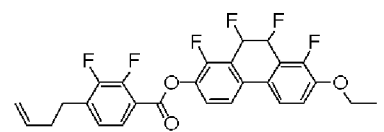
315



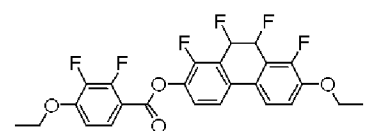
316



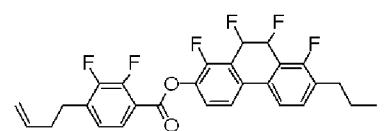
317



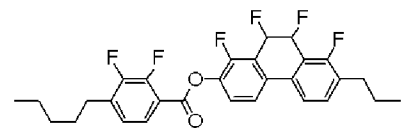
318



319

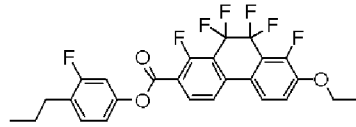


320

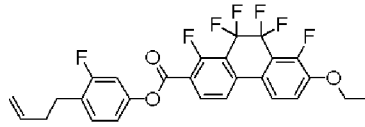


No.

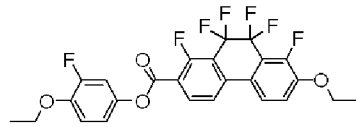
321



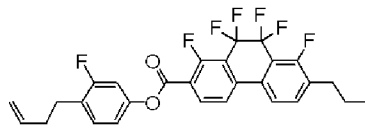
322



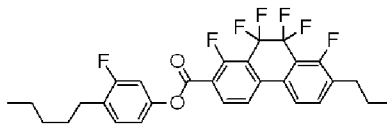
323



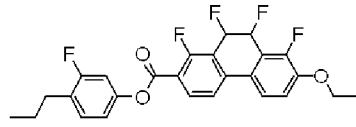
324



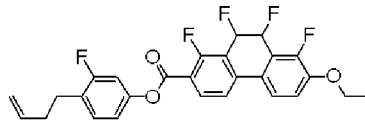
325



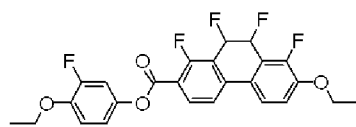
326



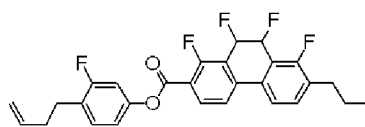
327



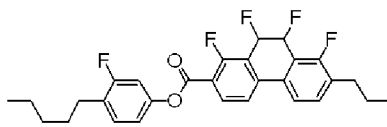
328



329

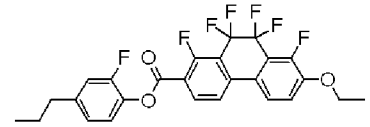


330

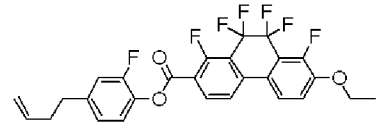


No.

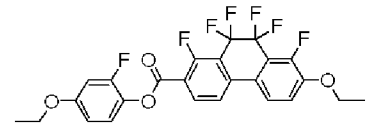
331



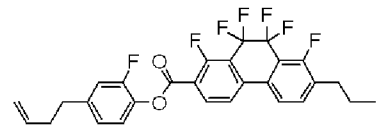
332



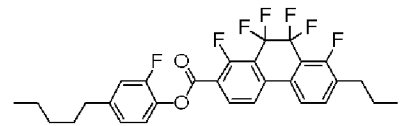
333



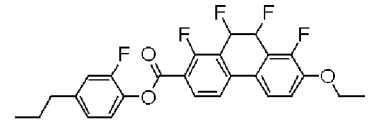
334



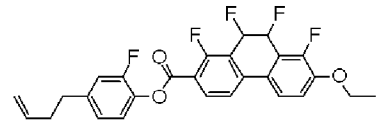
335



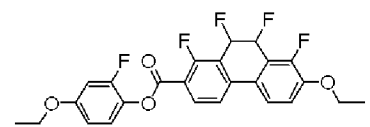
336



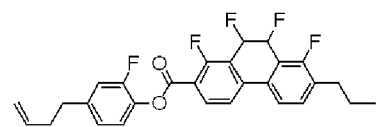
337



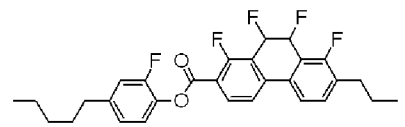
338



339



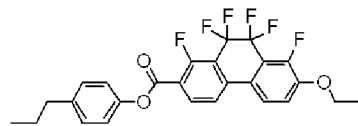
340



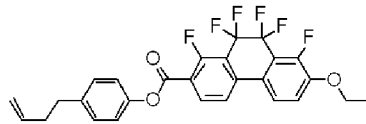
[0240]

No.

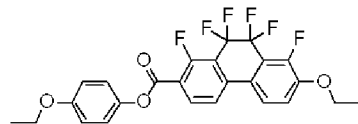
341



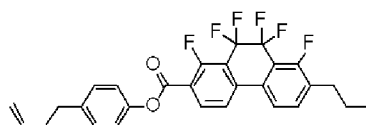
342



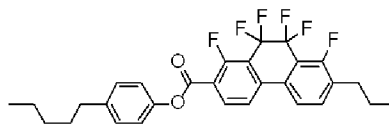
343



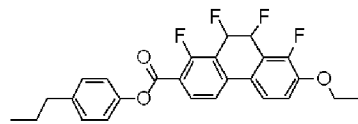
344



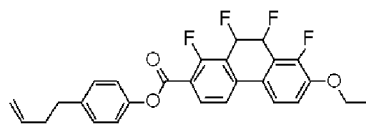
345



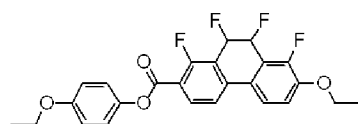
346



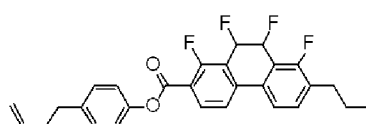
347



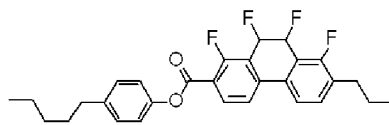
348



349

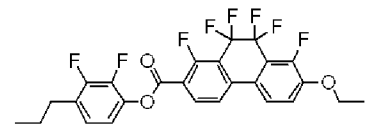


350

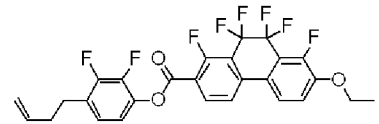


No.

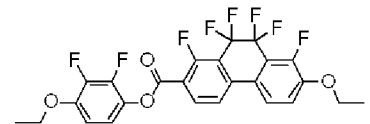
351



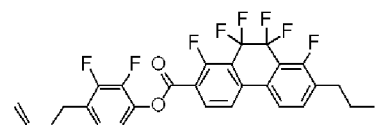
352



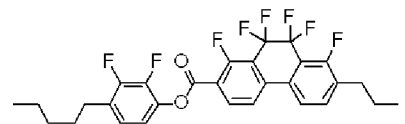
353



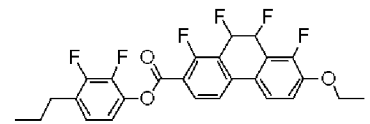
354



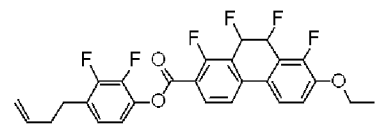
355



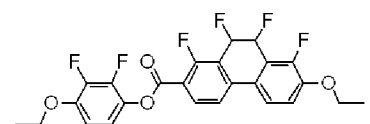
356



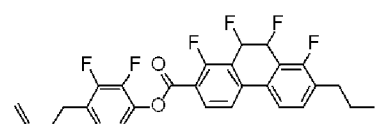
357



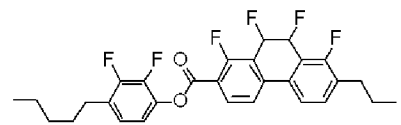
358



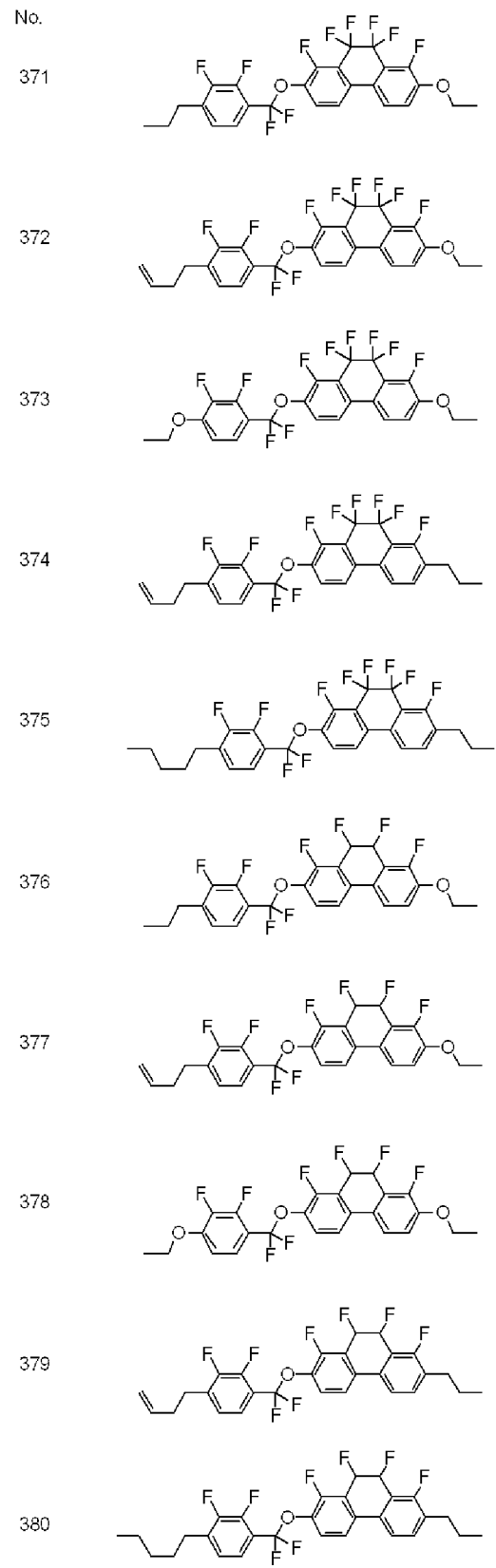
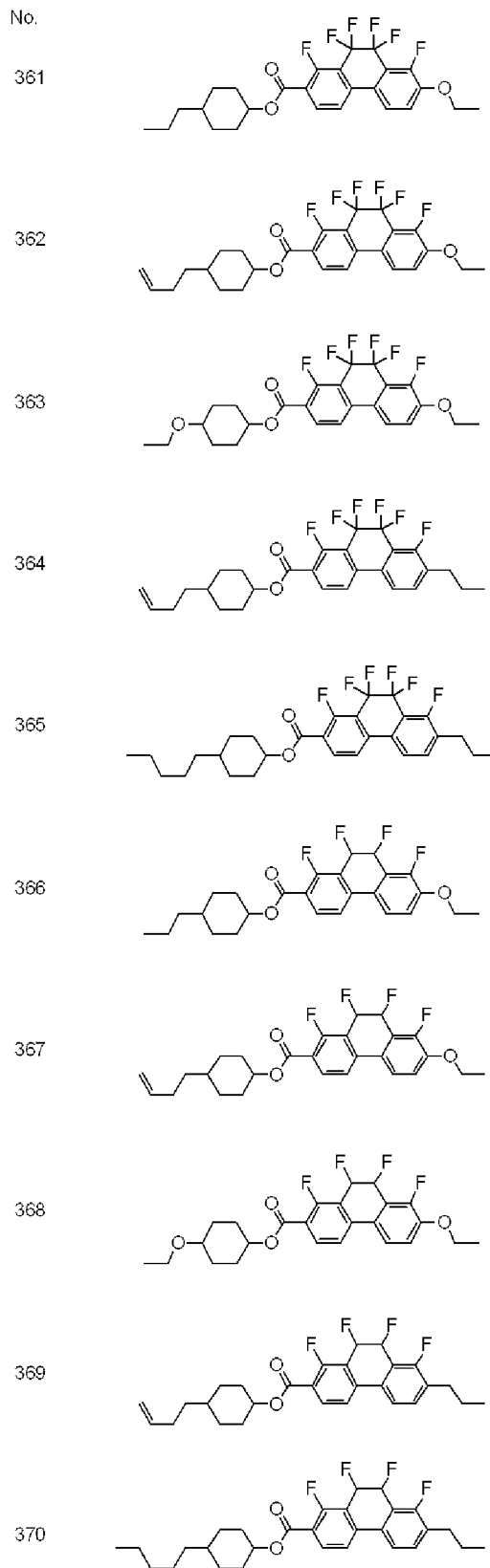
359



360

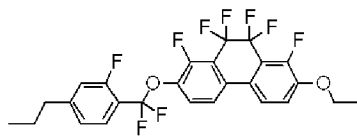


[0241]

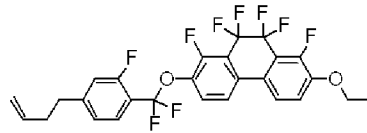


No.

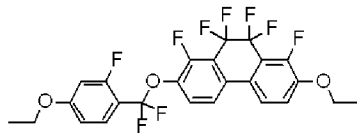
381



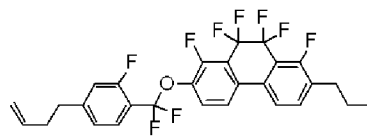
382



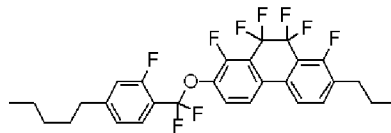
383



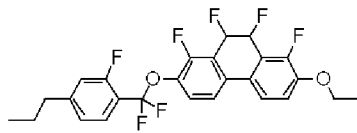
384



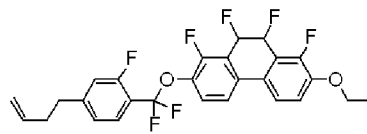
385



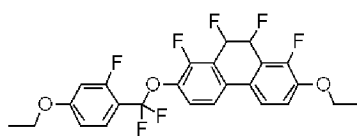
386



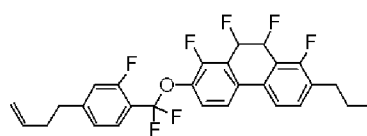
387



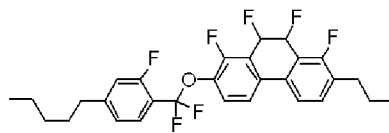
388



389

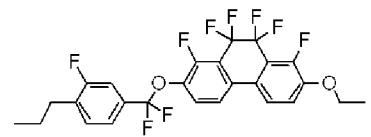


390

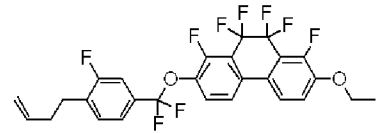


No.

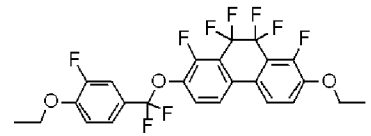
391



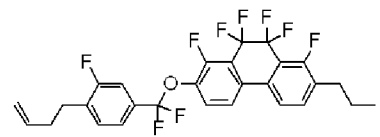
392



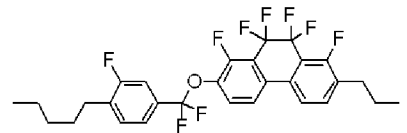
393



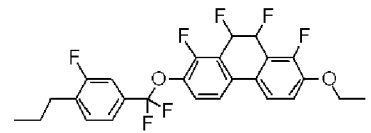
394



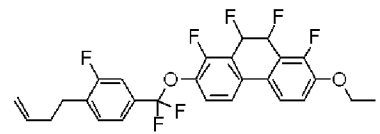
395



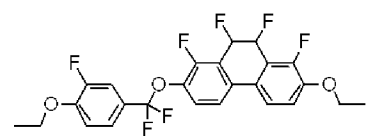
396



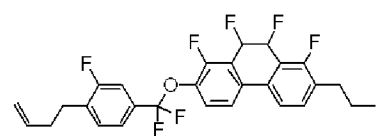
397



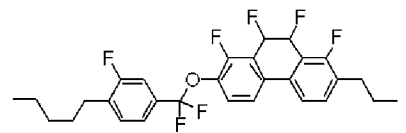
398



399

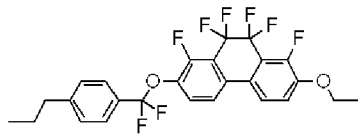


400

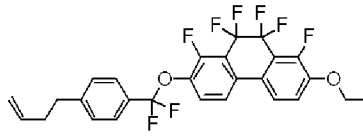


No.

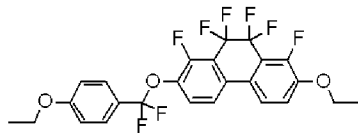
401



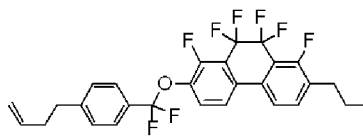
402



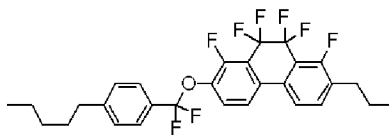
403



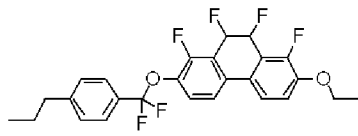
404



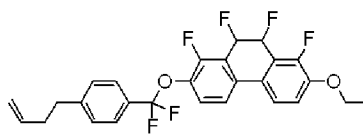
405



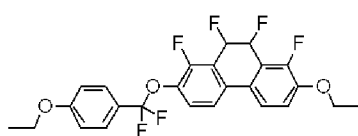
406



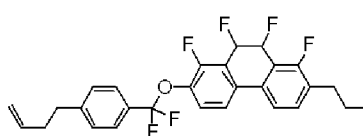
407



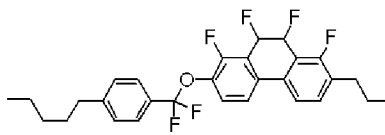
408



409

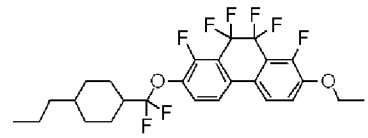


410

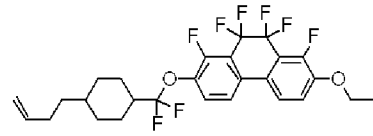


No.

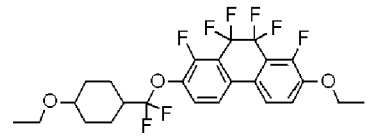
411



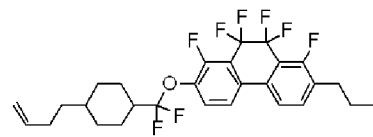
412



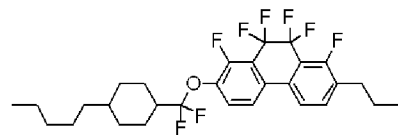
413



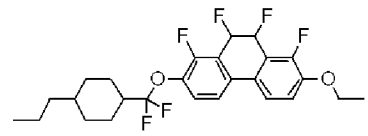
414



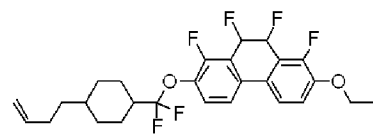
415



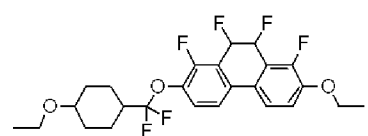
416



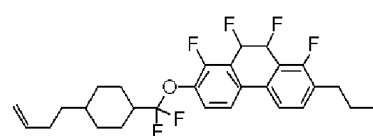
417



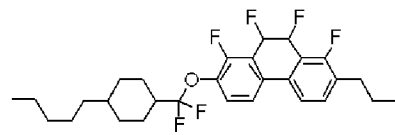
418



419



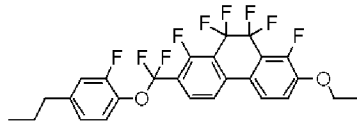
420



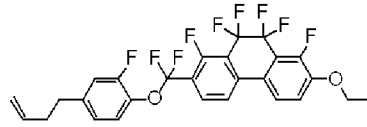
[0244]

No.

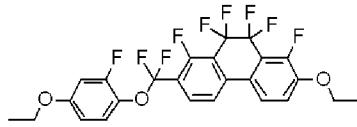
421



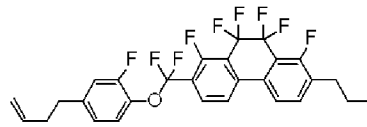
422



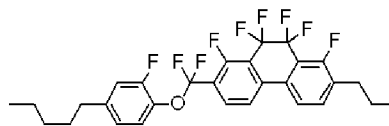
423



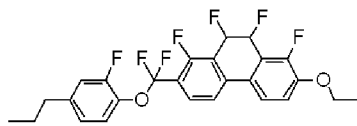
424



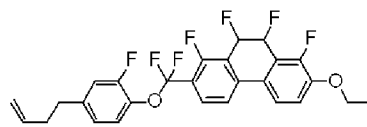
425



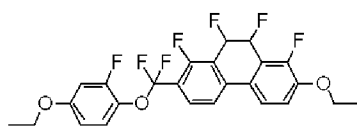
426



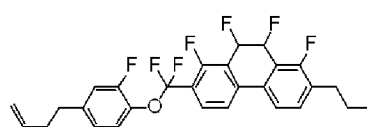
427



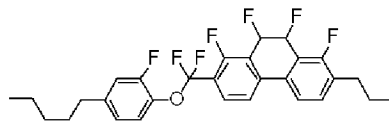
428



429

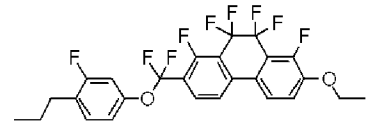


430

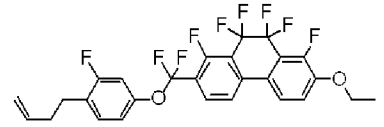


No.

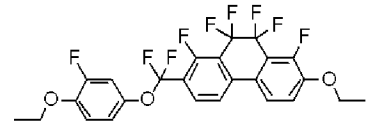
431



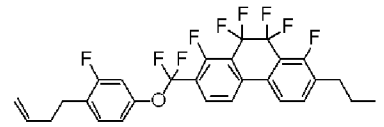
432



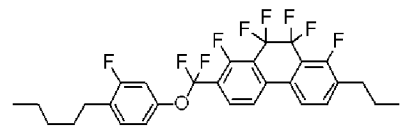
433



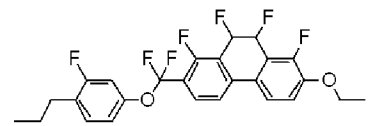
434



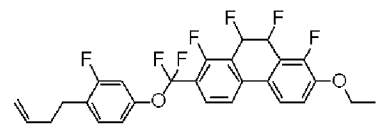
435



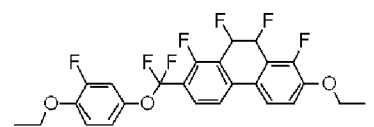
436



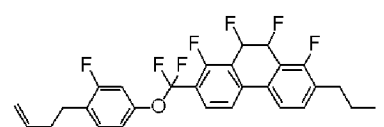
437



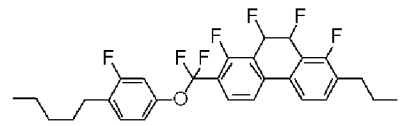
438



439



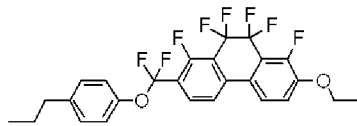
440



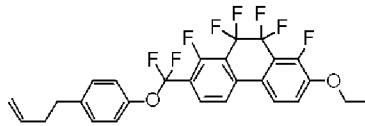
[0245]

No.

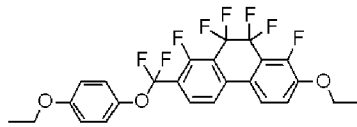
441



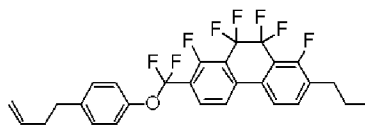
442



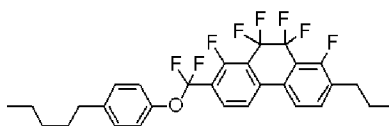
443



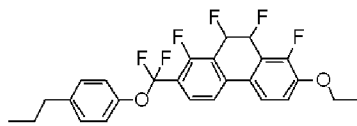
444



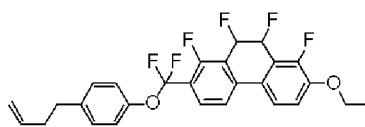
445



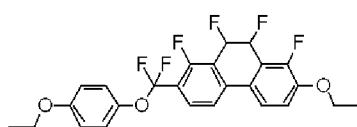
446



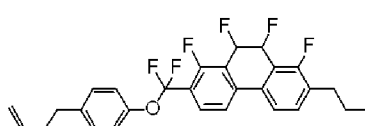
447



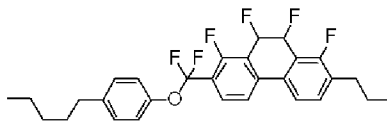
448



449

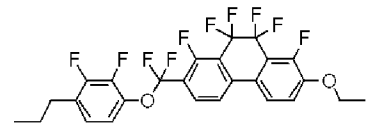


450

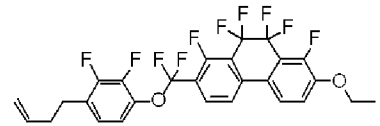


No.

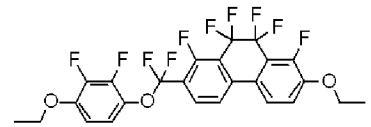
451



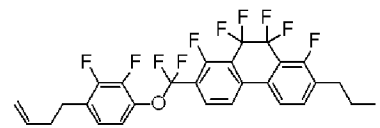
452



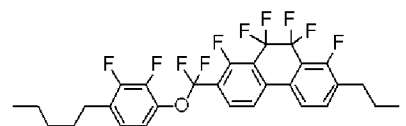
453



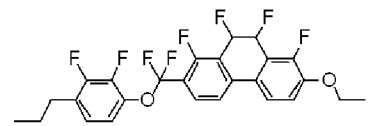
454



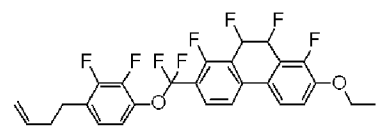
455



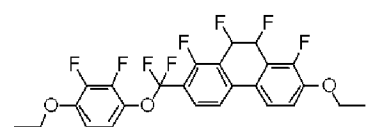
456



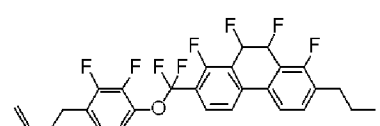
457



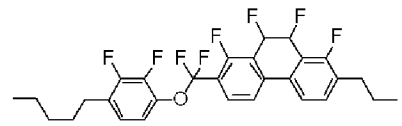
458



459



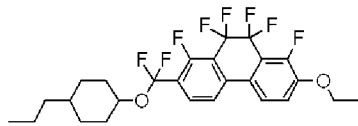
460



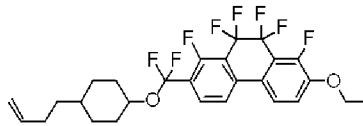
[0246]

No.

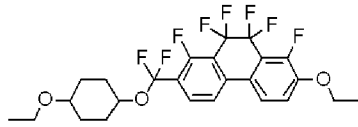
461



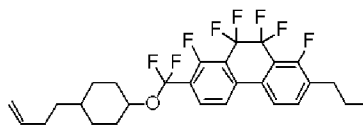
462



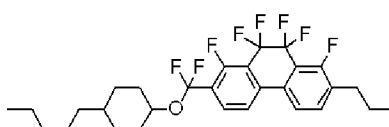
463



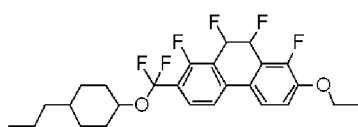
464



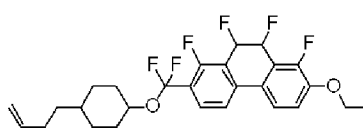
465



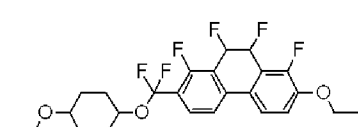
466



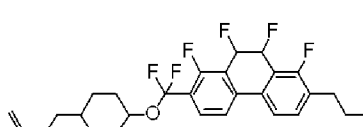
467



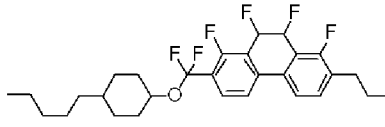
468



469

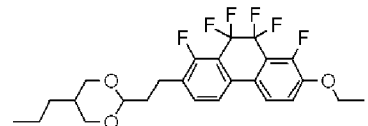


470

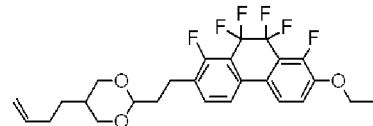


No.

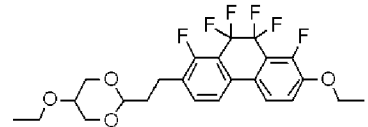
471



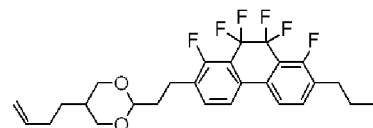
472



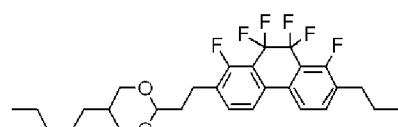
473



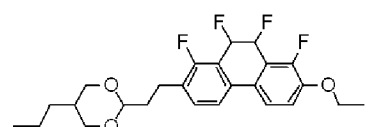
474



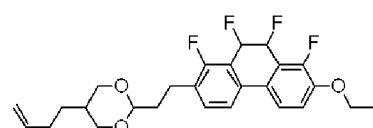
475



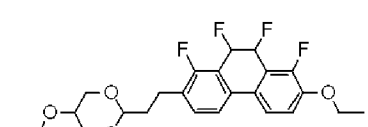
476



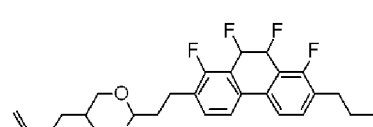
477



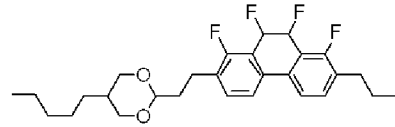
478



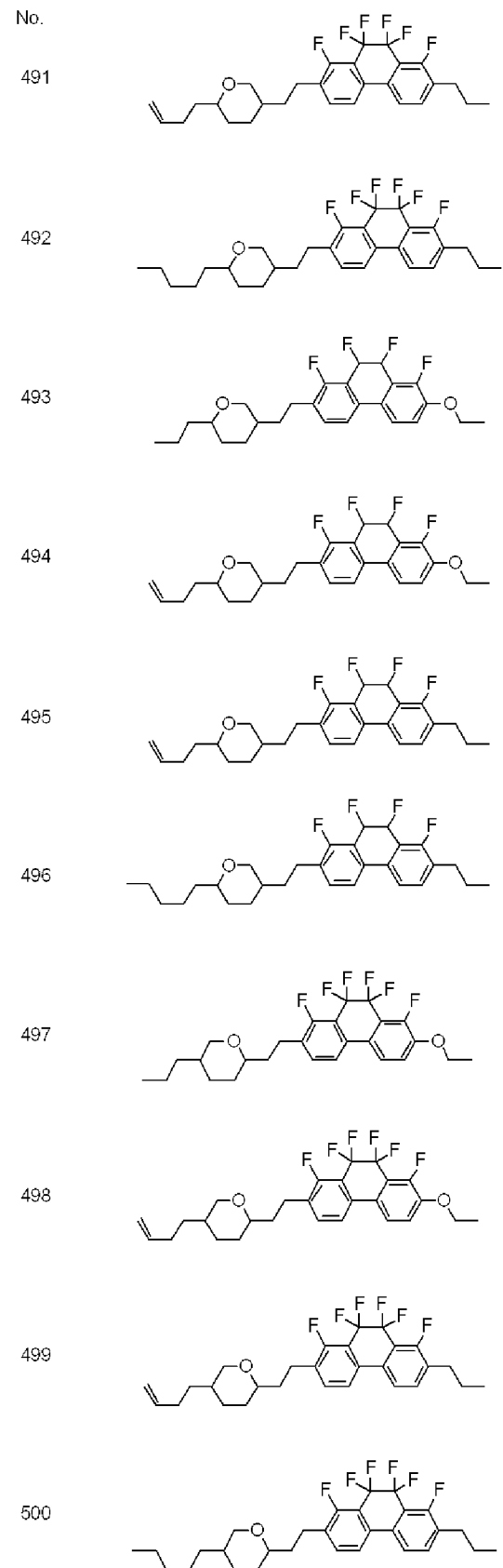
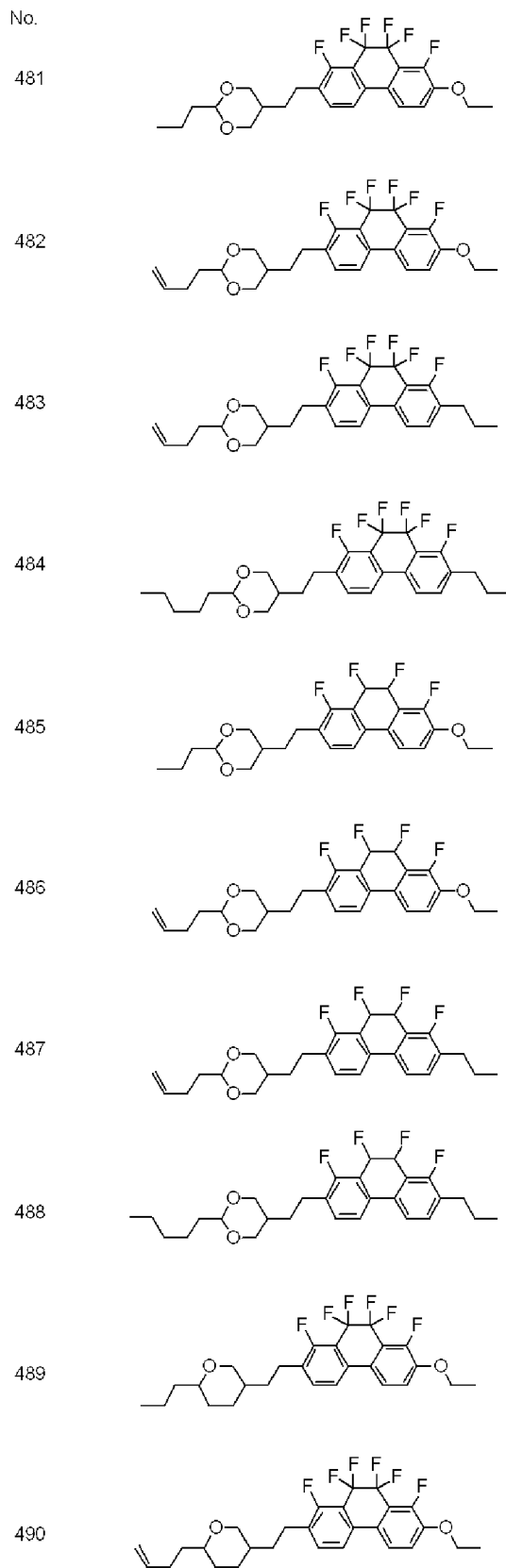
479



480

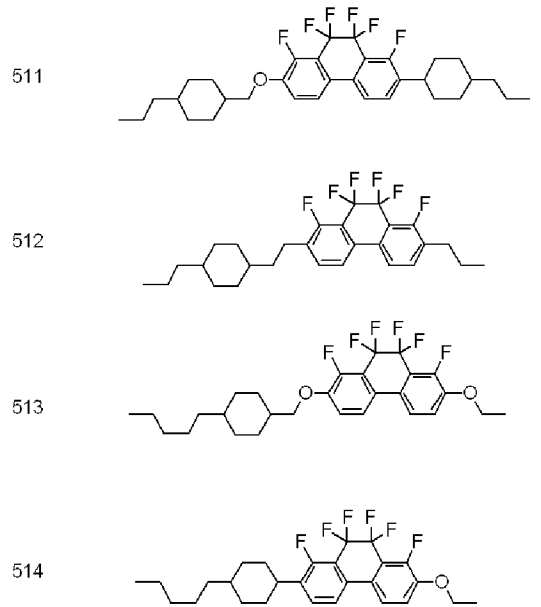
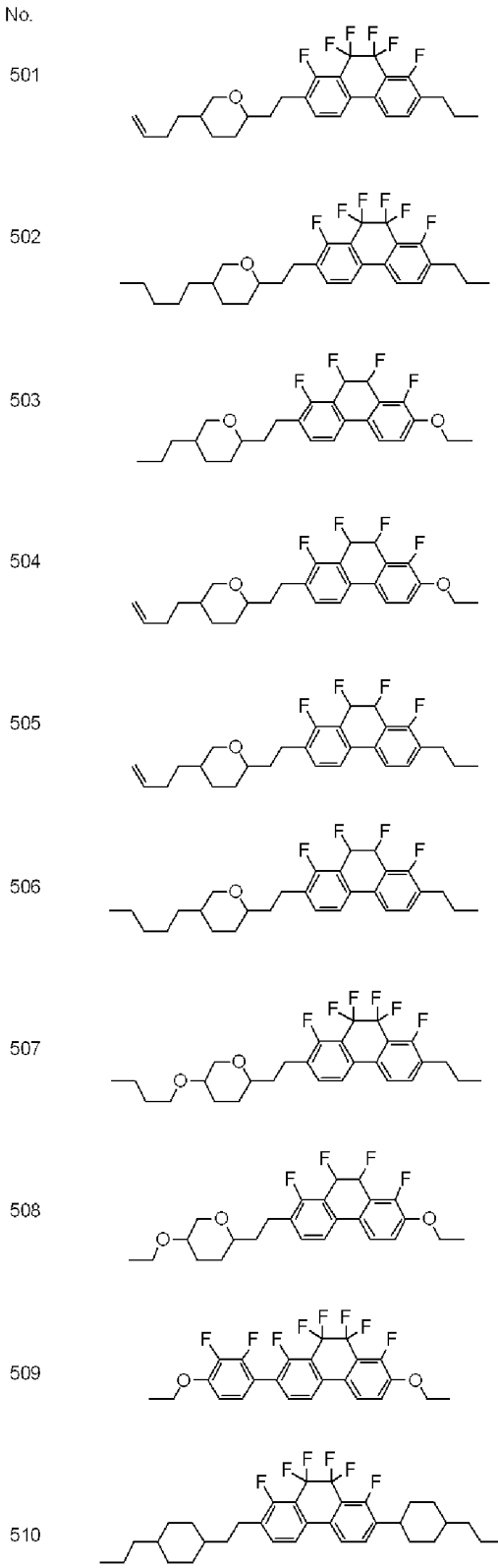


[0247]



[0248]

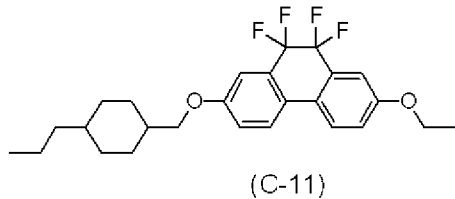
No.



[0249] [比較例 1]

特表平 1 1 - 5 0 8 8 9 0 号公報 (特許文献 5) に記載された一般式に含

まれる化合物 (C-11) を合成した。この化合物は本発明の化合物 (No. 211) に類似するが、ジヒドロフェナントレン環の1位と8位にフッ素を有していない。



[0250] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、化合物 (C-11) の構造を支持している。

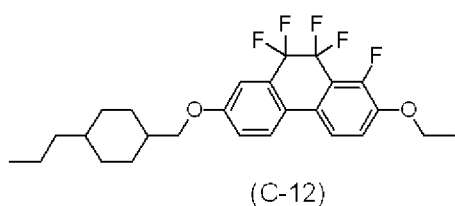
[0251] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.68–7.67 (m, 2H)、7.26 (d, 2H)、7.08–7.04 (dd, 2H)、4.11 (q, 2H)、3.82 (d, 2H)、1.94–1.88 (m, 2H)、1.85–1.72 (m, 3H)、1.45 (t, 3H)、1.38–1.16 (m, 5H)、1.13–1.03 (m, 2H)、1.01–0.86 (m, 5H)

[0252] 化合物 (C-11) 15重量%と、母液晶A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物 (C-11) の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = 67.9°C ; 誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) = -6.5 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.1603 ; 粘度 (η) = 170.3 mPa·s

[0253] [比較例2]

特許文献5に記載された一般式に含まれる化合物 (C-12) を合成した。この化合物は、ジヒドロフェナントレン環の8位にフッ素を有していない。



[0254] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、化合物 (

C-12) の構造を支持している。

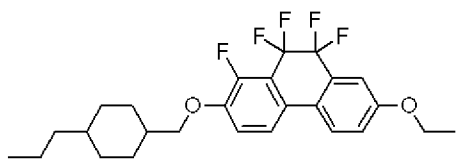
[0255] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.62 (d, 1H)、7.44 (d, 1H)、7.26 (d, 1H)、7.11 (dd, 1H)、7.06 (dd, 1H)、4.15 (q, 2H)、3.82 (d, 2H)、1.94–1.88 (m, 2H)、1.85–1.72 (m, 3H)、1.48 (t, 3H)、1.38–1.16 (m, 5H)、1.13–1.03 (m, 2H)、1.00–0.87 (m, 5H)

[0256] 化合物 (C-12) 15重量%と、母液晶A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物 (C-12) の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = 73.3°C ; 誘電率異方性 ($\Delta\epsilon$) = -12.7 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.1537 ; 粘度 (η) = 194.9 mPa·s

[0257] [比較例3]

特許文献5に記載された一般式に含まれる化合物 (C-13) を合成した。この化合物は、ジヒドロフェナントレン環の8位にフッ素を有していない。



(C-13)

[0258] $^1\text{H-NMR}$ 分析の化学シフト δ (ppm) は以下の通りであり、化合物 (C-13) の構造を支持している。

[0259] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.63 (d, 1H)、7.43 (d, 1H)、7.26 (d, 1H)、7.13–7.04 (m, 2H)、4.11 (q, 2H)、3.85 (d, 2H)、1.95–1.89 (m, 2H)、1.85–1.75 (m, 3H)、1.45 (t, 3H)、1.38–1.15 (m, 5H)、1.13–1.03 (m, 2H)、1.01–0.86 (m, 5H)

[0260] 化合物 (C-13) 15重量%と、母液晶A 85重量%とから液晶組成物を調製した。得られた液晶組成物の物性値を測定し、測定値を外挿することで化合物 (C-13) の物性値を算出した。結果は以下のとおりであった。

上限温度 (NI) = 79.9°C ; 誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) = -13.0 ; 屈折率異方性 (Δn) = 0.163 ; 粘度 (η) = 174.5 mPa·s

[0261] 比較例1から3の化合物と、実施例2の化合物 (No. 211) とを比較することにより、化合物 (No. 211) が高い上限温度 (NI)、負に大きい誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$)、低い粘度 (η) を有している点で優れていることがわかった。

[0262] このことから、本発明の特徴であるジヒドロフェナントレン環の1位と8位に同時にフッ素を有することが、極めて重要であることがわかる。


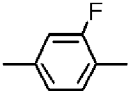
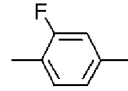
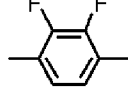
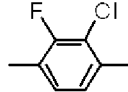
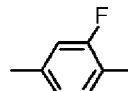
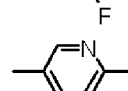
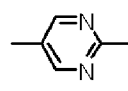
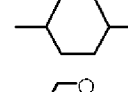
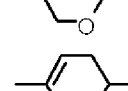
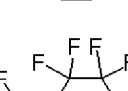
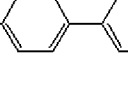
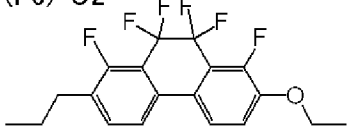
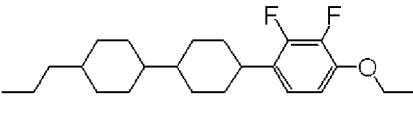
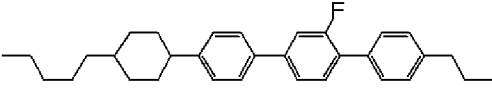
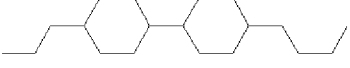
[0263] <液晶組成物の例>

本発明の代表的な組成物を実施例15および16に示す。最初に、組成物の成分である化合物とその量 (重量%) を示した。化合物は表の取り決めに従い、左末端基、結合基、環構造、および右末端基の記号によって表示した。

[0264]

表 記号を用いた化合物の表記法



1) 左末端基 R-	記号	4) 環構造 -A _n -	記号
$C_nH_{2n+1}-$	n-		B
$C_nH_{2n+1}O-$	nO-		B(F)
$C_mH_{2m+1}OC_nH_{2n}-$	mOn-		B(2F)
$CH_2=CH-$	V-		B(2F,3F)
$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	nV-		B(2F,3CL)
$CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	Vn-		B(F,F)
$C_mH_{2m+1}-CH=CH-C_nH_{2n}-$	mVn-		Pr
$CF_2=CH-$	VFF-		Py
$CF_2=CH-C_nH_{2n}-$	VFFn-		H
2) 右末端基 -R'			
$-C_nH_{2n+1}$	-n		G
$-OC_nH_{2n+1}$	-On		Ch
$-CH=CH_2$	-V		Pnr(F6)
$-CH=CH-C_nH_{2n+1}$	-Vn		
$-C_nH_{2n}-CH=CH_2$	-nV		
$-C_mH_{2m}-CH=CH-C_nH_{2n+1}$	-mVn		
$-CH=CF_2$	-VFF		
$-COOCH_3$	-EMe		
$-F$	-F		
$-Cl$	-CL		
$-CN$	-C		
$-OCF_3$	-OCF3		
3) 結合基 -Z_n-			
$-C_nH_{2n}-$	n		
$-COO-$	E		
$-CH=CH-$	V		
$-CH_2O-$	1O		
$-OCH_2-$	O1		
$-CF_2O-$	X		
$-C\equiv C-$	T		
5) 表記例			
例1	3-Pnr(F6)-O2	例2	3-HHB(2F,3F)-O2
			
例3	5-HBB(F)B-3	例4	3-HH-4
			

[0265] [実施例15]

3-Pnr (F6) - O2	(No. 1
) 3%	
3-HB-O1	(8-5
) 15%	
3-HH-4	(8-1
) 5%	
3-HB (2F, 3F) - O2	(2-1
) 9%	
5-HB (2F, 3F) - O2	(2-1
) 12%	
2-HHB (2F, 3F) - 1	(3-1
) 12%	
3-HHB (2F, 3F) - 1	(3-1
) 12%	
3-HHB (2F, 3F) - O2	(3-1
) 13%	
5-HHB (2F, 3F) - O2	(3-1
) 13%	
6-HEB (2F, 3F) - O2	(2-6
) 6%	

$NI = 81.0^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.088$; $\eta = 37.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; $\Delta \varepsilon = -4.1$

上記組成物100重量部に光学活性化合物 (Op-5) を0.25重量部添加したときのピッチは62.1 μm であった。

[0266] [実施例16]

3-Pnr (F6) - O2	(No. 1
) 3%	

2-HH-5	(8-1
) 3%	
3-HH-4	(8-1
) 15%	
3-HH-5	(8-1
) 4%	
3-HB-O2	(8-5
) 12%	
3-H2B (2F, 3F) -O2	(2-4
) 13%	
3-H2B (2F, 3F) -O2	(2-4
) 14%	
3-HHB (2F, 3CL) -O2	(3-1
2) 5%	
3-HBB (2F, 3F) -O2	(3-7
) 3%	
3-HBB (2F, 3F) -O2	(3-7
) 9%	
5-HBB (2F, 3F) -O2	(3-7
) 9%	
3-HHB-1	(9-1
) 3%	
3-HHB-3	(9-1
) 4%	
3-HHB-O1	(9-1
) 3%	

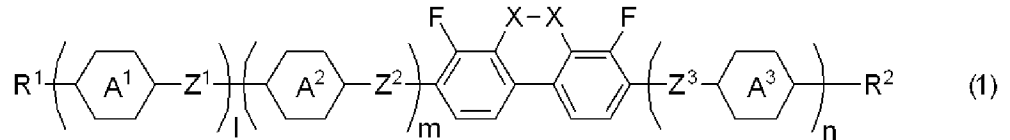
NI = 74.8°C ; Δn = 0.094 ; η = 22.8 mPa · s ; Δε = -4.4

産業上の利用可能性

[0267] 本発明は、他の液晶性化合物との相溶性に優れ、負に大きな誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) を有する液晶性化合物を提供する。この化合物を構成する末端基、結合基、環などを適切に選択することにより目的の物性を得ることができる。さらに本発明は、この化合物を含有する液晶組成物、この組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される化合物。



式(1)において、 R^1 および R^2 は独立して、水素、炭素数1~10のアルキル、炭素数2~10のアルケニル、炭素数1~9のアルコキシ、炭素数2~9のアルコキシアルキル、または炭素数2~9のアルケニルオキシであり、これらのアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキル、およびアルケニルオキシにおいて、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられていてもよく；

環 A^1 、環 A^2 、および環 A^3 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、または1,3-ジオキササン-2,5-ジイルであり、これらの環において少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられていてもよく；

Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は独立して、単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、または $-OCF_2-$ であり；

X は独立して、 $-C(=O)-$ 、 $-CHF-$ 、または $-CF_2-$ であり；

l 、 m 、および n は独立して、0または1である。

[請求項2] 式(1)において、 R^1 および R^2 が独立して、炭素数1~10のアルキル、炭素数2~10のアルケニル、炭素数1~9のアルコキシであり；

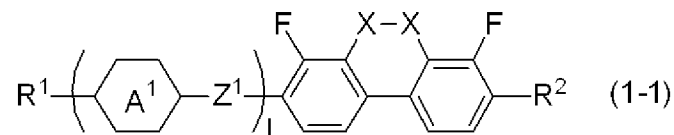
環 A^1 、環 A^2 、および環 A^3 が独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキササン-2,5-ジイル、2

ーフルオロー1, 4-フェニレン、3-フルオロー1, 4-フェニレン、または2, 3-ジフルオロー1, 4-フェニレンである請求項1に記載の化合物。

[請求項3] 式(1)において、環A¹、環A²、および環A³が独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロー1, 4-フェニレン、3-フルオロー1, 4-フェニレン、または2, 3-ジフルオロー1, 4-フェニレンである請求項2に記載の化合物。

[請求項4] 式(1)において、l、m、およびnの和が、0、1、または2である請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物。

[請求項5] 式(1-1)で表される請求項1に記載の化合物。



式(1-1)において、環A¹は、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロー1, 4-フェニレン、3-フルオロー1, 4-フェニレン、または2, 3-ジフルオロー1, 4-フェニレンであり；

R¹およびR²は独立して、炭素数1～10のアルキル、炭素数2～10のアルケニル、炭素数1～9のアルコキシであり；

Z¹は、単結合、-(CH₂)₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-COO-、-OCO-、-CF₂O-、または-OCF₂-であり；

Xは独立して、-C(=O)-、-CHF-、または-CF₂-であり；

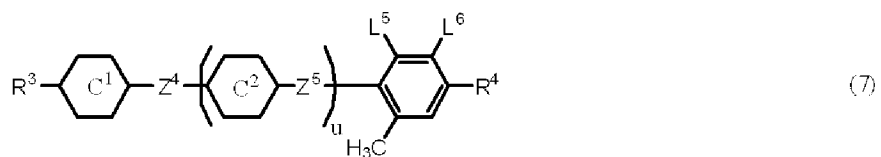
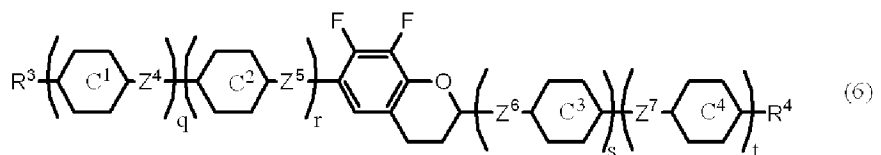
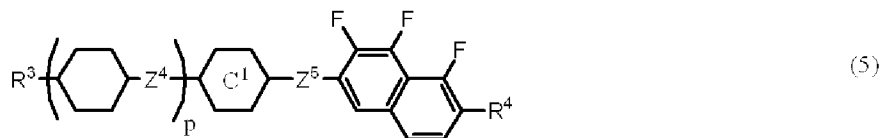
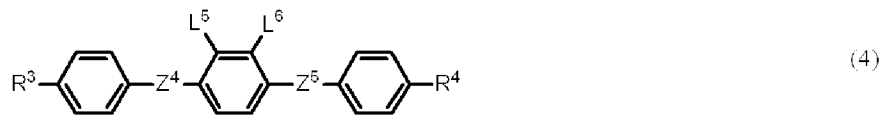
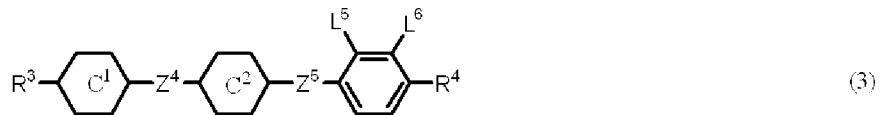
lは0または1である。

[請求項6] 式(1-1)において、Z¹が、単結合、-(CH₂)₂-、-CH₂O-、-COO-、または-CF₂O-である請求項5に記載の化合物。

[請求項7] 式(1-1)において、環A¹が、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、または2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンである請求項5または6に記載の化合物。

[請求項8] 請求項1~7のいずれか1項に記載の化合物を少なくとも1つ含有する液晶組成物。

[請求項9] 式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)および(7)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有する請求項8に記載の液晶組成物。



式中、R³およびR⁴は独立して、炭素数1~10のアルキルまたは炭素数2~10のアルケニルであり、アルキルおよびアルケニルにお

いて少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく、これらにおいて少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；

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

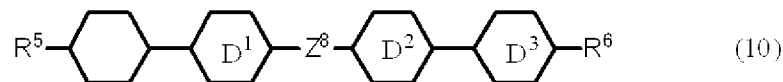
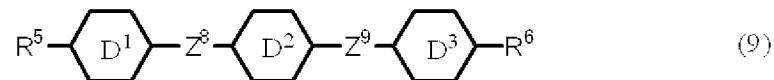
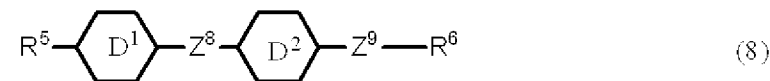
Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、および Z^7 は独立して、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-OCF_2(CH_2)_2-$ 、または単結合であり；

L^5 および L^6 は独立してフッ素または塩素であり；

p 、 q 、 r 、 s 、 t 、および u は独立して、0または1であり、 q 、 r 、 s 、および t の和は1または2である。

[請求項10]

式(8)、(9)および(10)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有する請求項8に記載の液晶組成物。



式中、 R^5 および R^6 は独立して、炭素数1~10のアルキルまたは炭素数2~10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；

環D¹、環D²および環D³は独立して、1,4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、または2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレンであり；
Z⁸およびZ⁹は独立して、-C≡C-、-COO-、-(CH₂)₂-、-CH=CH-、または単結合である。

- [請求項11] 式(8)、(9)および(10)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有する請求項9に記載の液晶組成物。
- [請求項12] 少なくとも1つの光学活性化合物および／または重合可能な化合物をさらに含有する請求項8～11のいずれか1項に記載の液晶組成物。
- [請求項13] 少なくとも1つの酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を含有する請求項8～12のいずれか1項に記載の液晶組成物。
- [請求項14] 請求項8～13のいずれか1項に記載の液晶組成物を含有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078551

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C25/22(2006.01)i, C07C43/192(2006.01)i, C07C43/225(2006.01)i, C07C69/75(2006.01)i, C07C69/76(2006.01)i, C07C69/94(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C07C25/22, C07C43/192, C07C43/225, C07C69/75, C07C69/76, C07C69/94, C09K19/32, G02F1/13</i></p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-206887 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 August 2006 (10.08.2006), claim 1; examples (Family: none)	1-14
A	US 2004/0099842 A1 (Melanie Klasen-Memmer, Heuchelheim), 27 May 2004 (27.05.2004), example 29 & WO 2002/051963 A1	1-14
A	JP 2001-064216 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 13 March 2001 (13.03.2001), claim 1; paragraph [0260] (Family: none)	1-14
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>		
<p>* 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</p>		
Date of the actual completion of the international search 05 March, 2012 (05.03.12)		Date of mailing of the international search report 13 March, 2012 (13.03.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-508890 A (Hoechst AG.), 03 August 1999 (03.08.1999), claims 1, 5; page 16 & US 5888422 A & EP 837851 A1 & WO 1997/002247 A1	1-14
A	JP 2003-096003 A (Merck Patent GmbH), 03 April 2003 (03.04.2003), claims 1, 5 & US 2003/0227000 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C25/22(2006.01)i, C07C43/192(2006.01)i, C07C43/225(2006.01)i, C07C69/75(2006.01)i, C07C69/76(2006.01)i, C07C69/94(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C25/22, C07C43/192, C07C43/225, C07C69/75, C07C69/76, C07C69/94, C09K19/32, G02F1/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

CA/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
A	JP 2006-206887 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2006.08.10, 請求項1、実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	US 2004/0099842 A1 (Melanie Klasen-Memmer, Heuchelheim) 2004.05.27, Example 29 & WO 2002/051963 A1	1-14

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

05.03.2012

国際調査報告の発送日

13.03.2012

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)

阿川 寛樹

4V

4437

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
A	JP 2001-064216 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 03. 13, 請求項 1、【0260】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-508890 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1999. 08. 03, 特許請求の範囲 1, 5、第 16 頁 & US 5888422 A & EP 837851 A1 & WO 1997/002247 A1	1-14
A	JP 2003-096003 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 ハフトング) 2003. 04. 03, 請求項 1, 5 & US 2003/0227000 A1	1-14