

(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 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/161178 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 43/225 (2006.01) *C09K 19/32* (2006.01)
C07D 309/06 (2006.01) *C09K 19/34* (2006.01)
C09K 19/20 (2006.01) *G02F 1/13* (2006.01)
C09K 19/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063011
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 22 日(22.05.2012)
- (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 2011-117918 2011 年 5 月 26 日(26.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): D I C 株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 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): 東條 健太(TOJO Kenta) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 竹内 清文(TAKEUCHI Kiyofumi) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 大澤 政志(OSAWA Masashi) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 金親 昌和(KANEOYA Masakazu) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 楠本 哲生(KUSUMOTO

Tetsuo) [JP/JP]; 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 HAVING 2-FLUOROPHENYLOXYMETHANE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 2-フルオロフェニルオキシメタン構造を持つ化合物

(57) Abstract: The invention relates to a compound having a 2-fluorophenyloxymethane structure that is useful as an organic electronic material, pharmaceutical, or agrochemical, particularly a material for a liquid crystal display element. The problem to be solved by the invention is to provide a compound that has a relatively large $\Delta\epsilon$, a relatively high T_{-i} , and a low viscosity (η) and is highly miscible with other liquid crystal compounds, as well as a liquid crystal composition wherein the compound serves as a structural member. The invention provides a compound having a 2-fluorophenyloxymethane structure, a liquid crystal composition containing the compound, and a liquid crystal element that uses the liquid crystal composition.

(57) 要約: 本発明は有機電子材料や医薬品、特に液晶表示素子用材料として有用な 2-フルオロフェニルオキシメタン構造を持つ化合物に関するものである。本発明が解決しようとする課題は、比較的大きな $\Delta\epsilon$ 、比較的高い T_{-i} 、低い粘度 (η) 及び他の液晶化合物との高い混和性を併せ持つ化合物を提供し、併せて当該化合物を構成部材とする液晶組成物を提供することである。本願発明において 2-フルオロフェニルオキシメタン構造を持つ化合物を提供し、併せて当該化合物を含有する液晶組成物及び当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

WO 2012/161178 A1

明 細 書

発明の名称：

２－フルオロフェニルオキシメタン構造を持つ化合物

技術分野

[0001] 本発明は有機電子材料や医薬、特に液晶表示素子用材料として有用な２－フルオロフェニルオキシメタン構造を持つ化合物に関する。

背景技術

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

[0003] ＴＮ型、ＳＴＮ型又はＩＰＳ型等の水平配向型ディスプレイでは $\Delta \epsilon$ が正の液晶組成物が用いられている。また、 $\Delta \epsilon$ が正の液晶組成物を電圧無印加時に垂直に配向させ、横電界を印加する事で表示する駆動方式も報告されており、 $\Delta \epsilon$ が正の液晶組成物の必要性はさらに高まっている。一方、全ての駆動方式において応答速度の改善が求められており、この課題を解決するために現行よりも低粘度な液晶組成物が必要とされている。低粘度な液晶組成物を得るためには、液晶組成物を構成する個々の極性化合物自体の粘度を低下させることが有効である。また、液晶組成物を表示素子等として使用する

際には、広い温度範囲において安定な液晶相を示すことが求められる。広い温度範囲にて液晶相を維持するためには、液晶組成物を構成する個々の成分が他の成分との高い混和性と高い透明点 ($T_{\rightarrow i}$) を持つ事が求められる。

[0004] 一般的に、高い $T_{\rightarrow i}$ を持つ化合物を得る為には、1, 4-シクロヘキシレン基や1, 4-フェニレン基などの環構造を3個以上導入する事が好ましいことが知られている。一方、粘度が低い化合物を得るためには連結基を介さずに複数の環構造が直接結合した化合物、いわゆる直環系と呼ばれる化合物である事が好ましいとされている。しかし、環構造を3個以上持つ正の $\Delta \varepsilon$ を持つ直環系化合物は総じて結晶性が高く、液晶組成物への混和性に乏しい事が多い。このような問題点を改善するため、種々の連結基を導入した化合物が検討されている。連結基を導入する事により多少粘度は上昇するものの、液晶組成物への混和性を改善する事ができることが明らかとなっている（特許文献1～8）。しかし、連結基として $-CH_2O-$ 基を持つ化合物は化学的安定性も高く液晶組成物への高い溶解性を示すが、粘度が高い上に $T_{\rightarrow i}$ を著しく低下させるという難点があった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平10-101599
特許文献2：特表平2-501311
特許文献3：特開平9-157202
特許文献4：特表2005-517079
特許文献5：特開平2-233626
特許文献6：特表平4-501575
特許文献7：特表平6-504032
特許文献8：WO98/23564

発明の概要

発明が解決しようとする課題

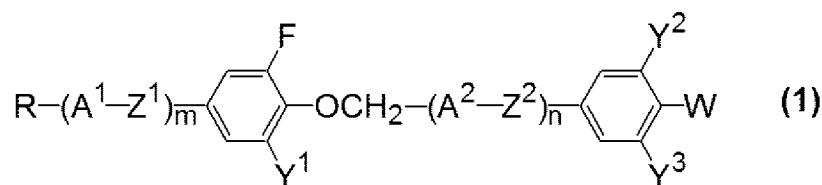
[0006] 本発明が解決しようとする課題は、比較的大きな $\Delta\epsilon$ 、比較的高い $T_{\rightarrow i}$ 、低い粘度（ η ）及び他の液晶化合物との高い混和性を併せ持つ化合物を提供し、併せて当該化合物を構成部材とする液晶組成物及び液晶表示素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するため、本願発明者らは種々の化合物の検討を行った結果、2-フルオロフェニルオキシメタン構造を持つ化合物が効果的に課題を解決できることを見出し本願発明の完成に至った。

[0008] 本願発明は、一般式（1）

[0009] [化1]



[0010] （式中、Rは炭素原子数1から15のアルキル基又は炭素原子数2から15のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の $-\text{CH}_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{CO}-$ により置き換えられても良く、

A^1 及び A^2 は各々独立して

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

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

（c）ナフタレン-2，6-ジエン基（この基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。）

からなる群より選ばれる基であり、

Z^1 及び Z^2 は各々独立して $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は単結合を表し、

Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は各々独立して水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、
 W はフッ素原子、塩素原子、シアノ基、 $-CF_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-OCHF_2$ 又は $-OCF_3$ を表し、

m 及び n は各々独立して 0、1 又は 2 を表すが、 $m+n$ は 0、1 又は 2 であり、 A^1 、 A^2 、 Z^1 及び Z^2 が複数存在する場合、同一であっても異なっているいてもよい。) で表される化合物を提供し、併せて当該化合物を含有する液晶組成物及び当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明により提供される、一般式 (1) で表される新規液晶化合物は工業的にも容易に製造することができ、得られた一般式 (1) で表される化合物は、比較的大きな $\Delta\epsilon$ 、比較的高い T_{90} 、低い粘度及び液晶組成物への高い溶解性を併せ持つ。

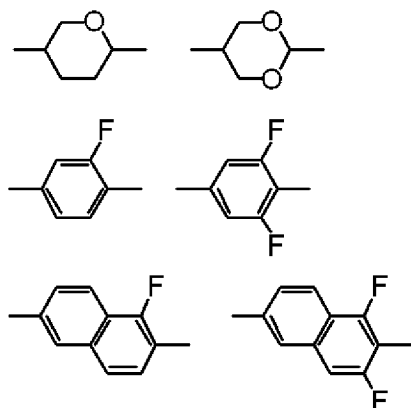
[0012] 従って、一般式 (1) で表される化合物を液晶組成物の成分として用いる事により、低粘度、広い温度範囲で液晶相を示す液晶組成物を得ることができる。このため、高速応答が求められる液晶表示素子用の液晶組成物の構成成分として非常に有用である。

発明を実施するための形態

[0013] 一般式 (1) において、 R は粘度を低下させる為には、炭素原子数 1～8 のアルキル基又は炭素原子数 2～8 のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～5 のアルケニル基であることが特に好ましい。また、直鎖状であることが好ましい。

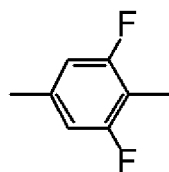
[0014] A^1 及び A^2 は各々独立して、粘度を低下させるためにはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基又は無置換の 1, 4-フェニレン基であることが好ましく、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、 $\Delta\epsilon$ を大きくするためには

[0015] [化2]



[0016] が好ましく、

[0017] [化3]



[0018] が更に好ましく、液晶相上限温度を高くするにはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基又は無置換の1, 4-フェニレン基であることが好ましい。

[0019] Z^1 及び Z^2 は各々独立して、粘度を低下させるためには $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は単結合であることが好ましく、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 又は単結合であることが更に好ましい。

[0020] Y^1 は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、粘度を低下させるためには水素原子又はフッ素原子であることが好ましく、 $\Delta\epsilon$ を大きくするためにはフッ素原子であることが好ましい。

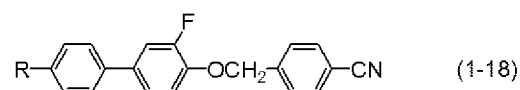
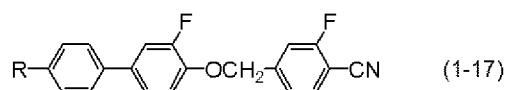
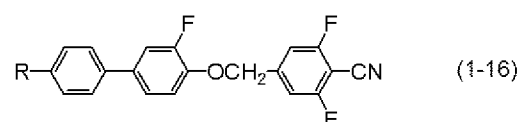
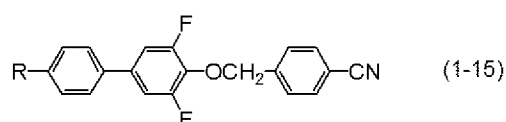
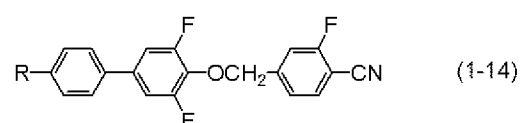
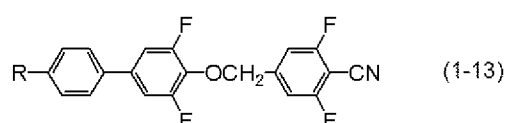
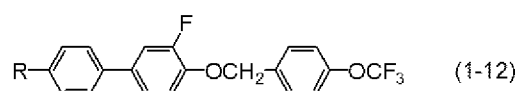
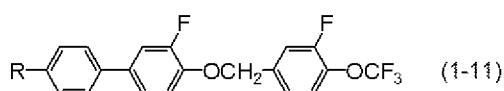
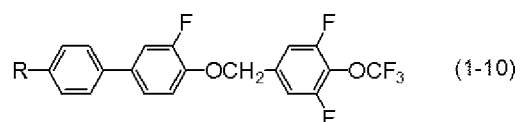
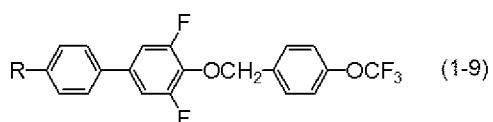
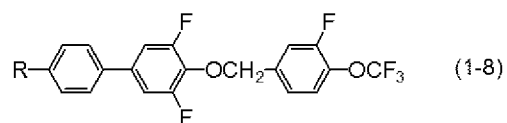
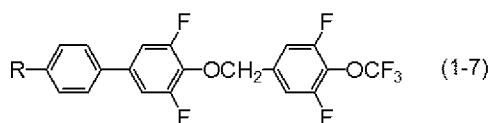
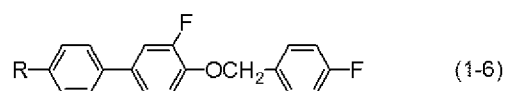
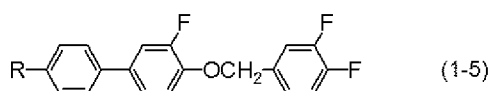
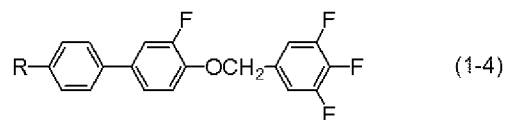
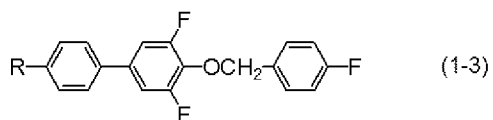
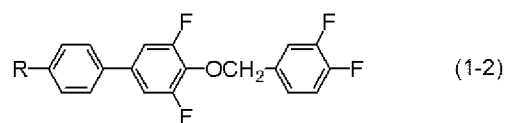
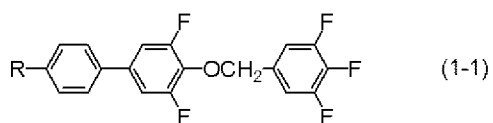
[0021] Y^2 及び Y^3 は各々独立して、粘度を低下させるためには水素原子である事が好ましく、 $\Delta\epsilon$ を大きくするためには少なくとも1個がフッ素原子であることが好ましく、2個が共にフッ素原子であることが好ましい。

[0022] W は、 $\Delta\epsilon$ を大きくするためにはフッ素原子、シアノ基、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ であることが好ましく、粘度を低下させるためにはフッ素原子であることが好ましい。

- [0023] $\Delta \varepsilon$ 、 $T_{\rightarrow i}$ 及び粘度のバランスをとるには Y^2 、 Y^3 及び W がフッ素原子であるか、又は W が $-OCF_3$ 基であり Y^2 及び Y^3 が共に水素原子であることが好ましく、 $\Delta \varepsilon$ を重視する場合には Y^2 、 Y^3 及び W がフッ素原子であることが好ましく、 $T_{\rightarrow i}$ 及び粘度を重視する場合には W が $-OCF_3$ 基であり Y^2 及び Y^3 が共に水素原子であることが好ましい。
- [0024] m は η を重視する場合には0又は1であることが好ましく、 $T_{\rightarrow i}$ を重視する場合には1又は2であることが好ましい。 n は η を重視する場合には0又は1であることが好ましく、 $T_{\rightarrow i}$ を重視する場合には1又は2であることが好ましい。 $m+n$ は η を重視する場合には0又は1であることが好ましく、 $T_{\rightarrow i}$ を重視する場合には1又は2であることが好ましく、 η と $T_{\rightarrow i}$ のバランスを重視する場合には1又は2であることが好ましく、 m が1又は2及び n が0であることが特に好ましい。液晶組成物としたときに析出を抑えるには、 m が0で、 n が1又は2であることが好ましい。
- [0025] m が2を表す場合には A^1 及び Z^1 はそれぞれ2個存在するが、この場合、2個の A^1 は同一であっても異なってもよく、2個の Z^1 は同一であっても異なってもよい。
- [0026] n が2を表す場合には A^2 及び Z^2 はそれぞれ2個存在するが、この場合、2個の A^2 は同一であっても異なってもよく、2個の Z^2 は同一であっても異なってもよい。
- [0027] なお、一般式(1)で表される化合物において、ヘテロ原子同士が直接結合する構造となることはない。
- [0028] 好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。一般式(1)の中では以下の一般式(1-1)～一般式(1-54)、一般式(2-1)～一般式(2-18)、一般式(3-1)～一般式(3-18)、一般式(4-1)～一般式(4-18)、一般式(5-1)～一般式(5-18)、一般式(6-1)～一般式(6-18)、一般式(7-1)～一般式(7-18)、一般式(8-1)～一般式(8-18)、一般式(9-1)～一般式(9-18)、一般式(10-1)～一般式(

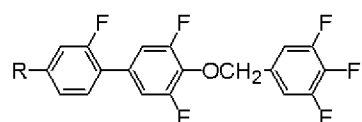
10-18)、一般式(11-1)～一般式(11-18)及び一般式(12-1)～一般式(12-18)で表される各化合物が好ましい。

[0029] [化4]

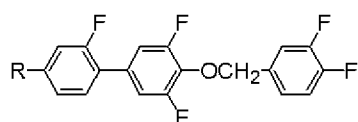


[0030]

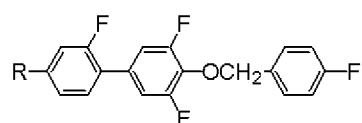
[化5]



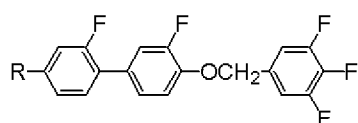
(1-19)



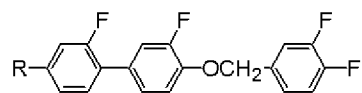
(1-20)



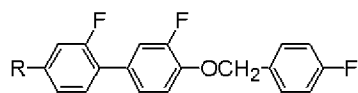
(1-21)



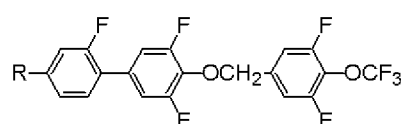
(1-22)



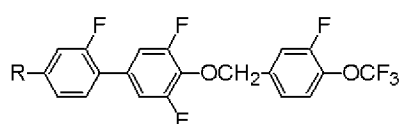
(1-23)



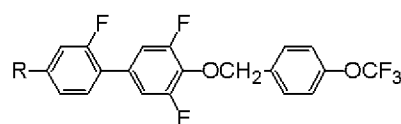
(1-24)



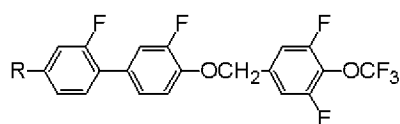
(1-25)



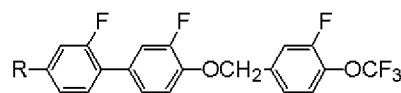
(1-26)



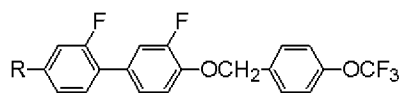
(1-27)



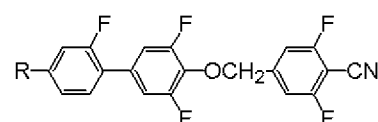
(1-28)



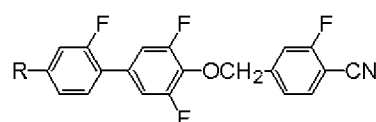
(1-29)



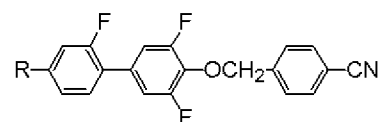
(1-30)



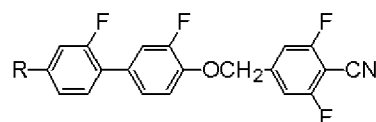
(1-31)



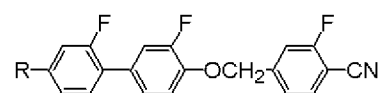
(1-32)



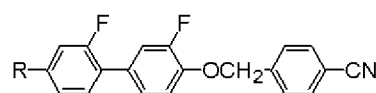
(1-33)



(1-34)



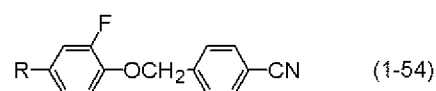
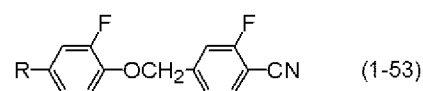
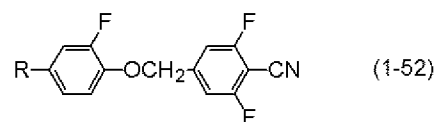
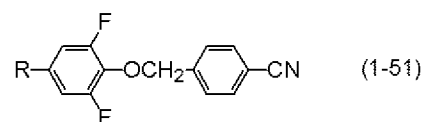
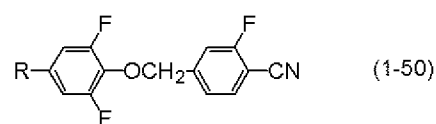
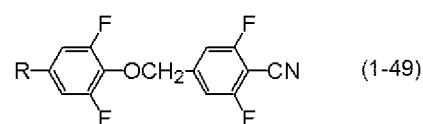
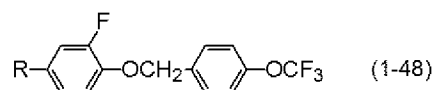
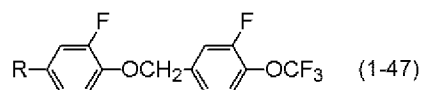
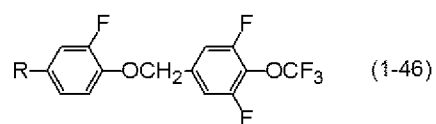
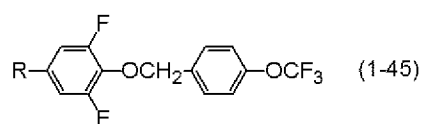
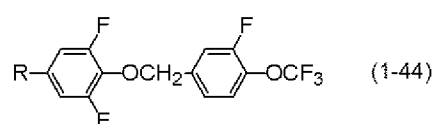
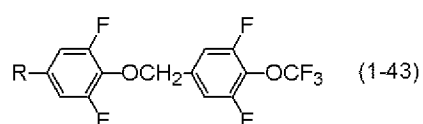
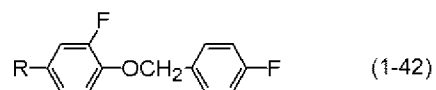
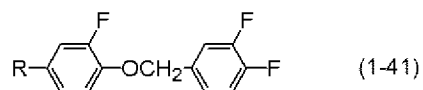
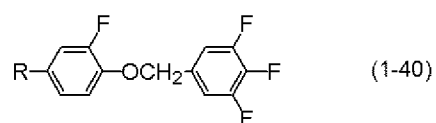
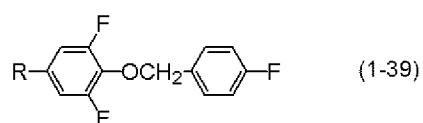
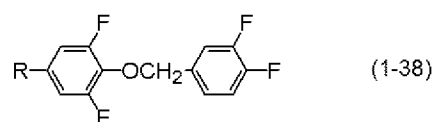
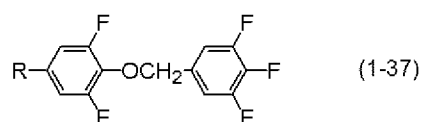
(1-35)



(1-36)

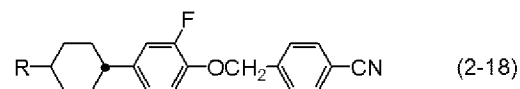
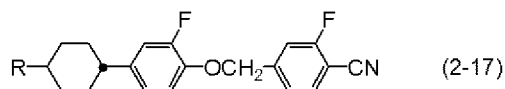
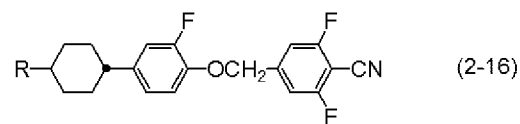
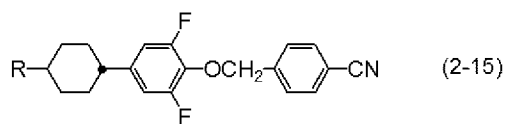
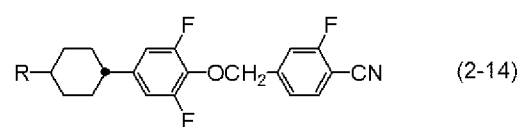
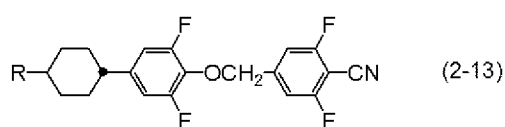
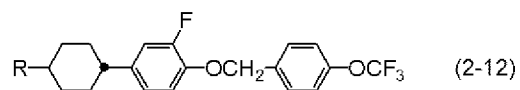
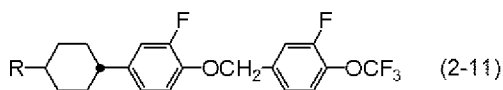
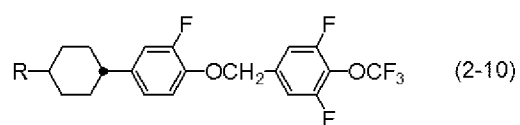
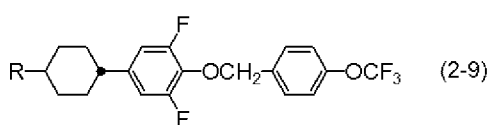
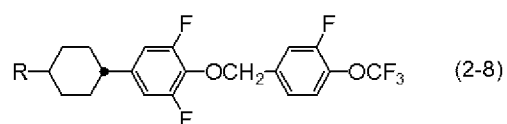
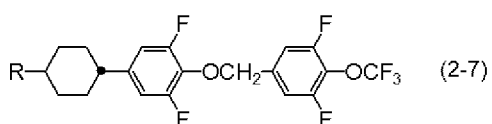
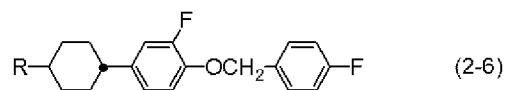
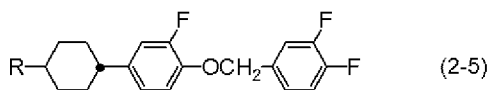
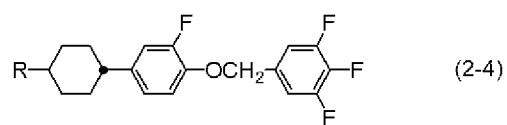
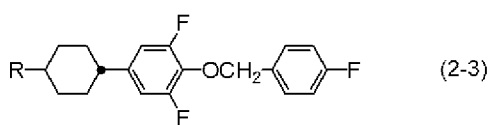
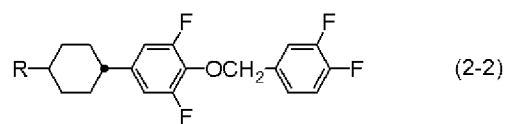
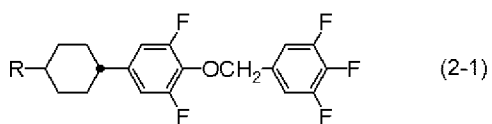
[0031]

[化6]



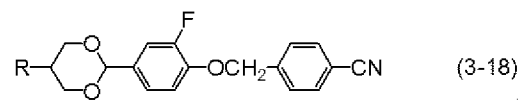
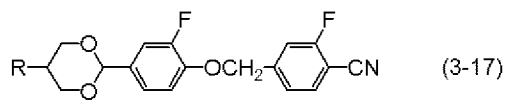
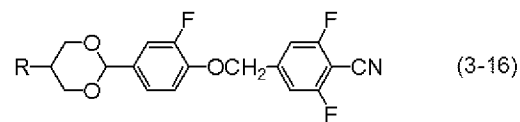
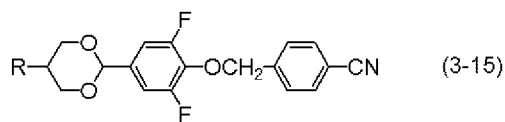
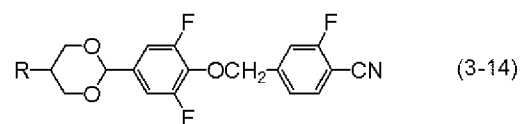
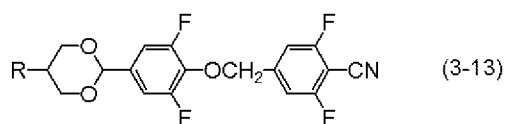
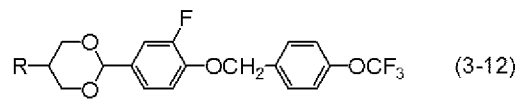
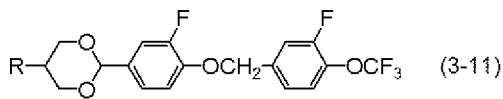
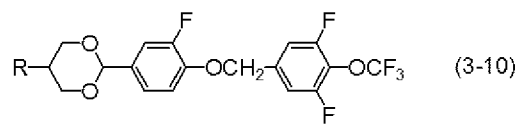
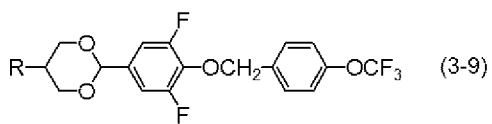
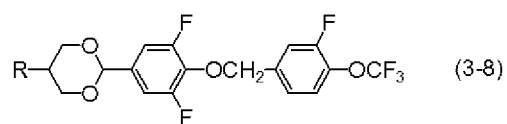
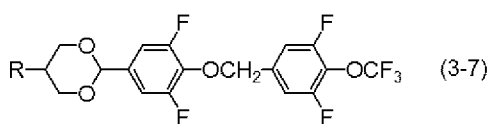
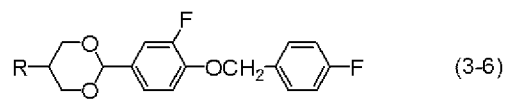
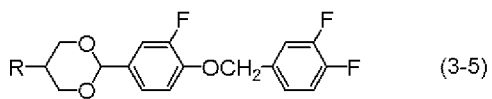
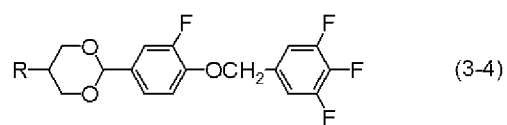
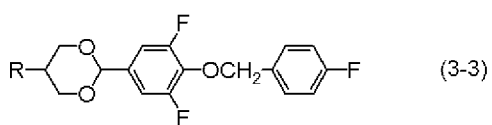
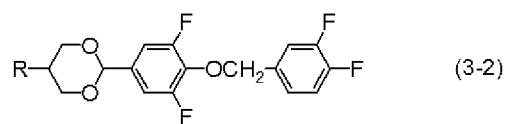
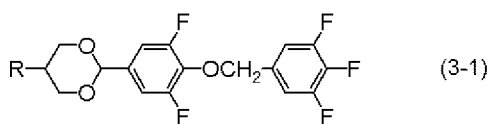
[0032]

[化7]



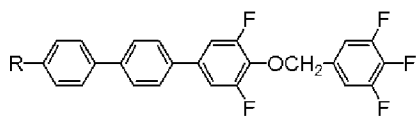
[0033]

[化8]

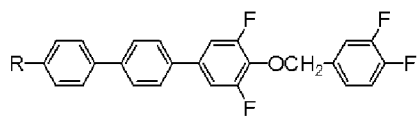


[0034]

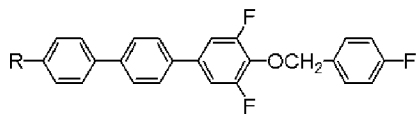
[化9]



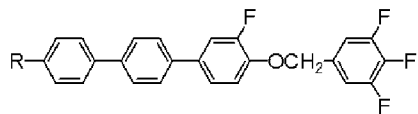
(4-1)



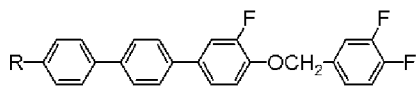
(4-2)



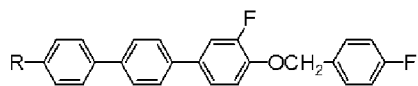
(4-3)



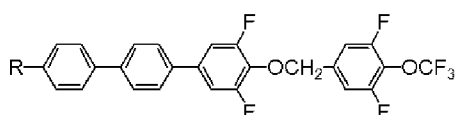
(4-4)



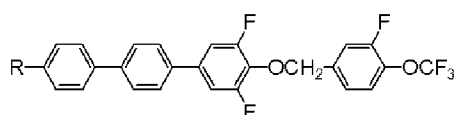
(4-5)



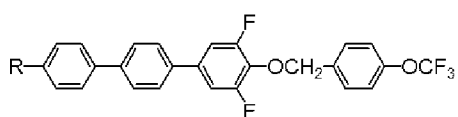
(4-6)



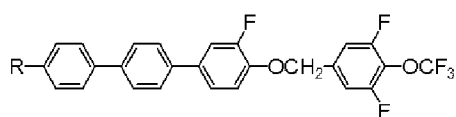
(4-7)



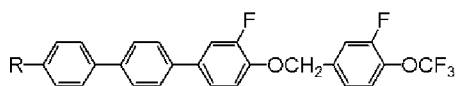
(4-8)



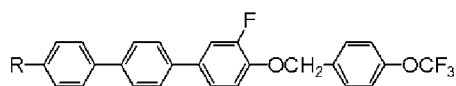
(4-9)



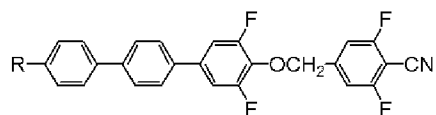
(4-10)



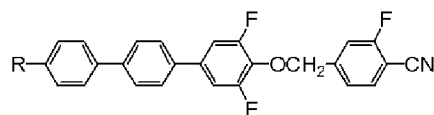
(4-11)



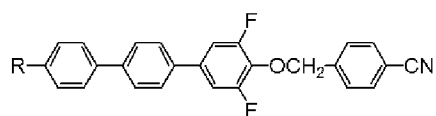
(4-12)



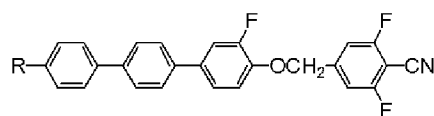
(4-13)



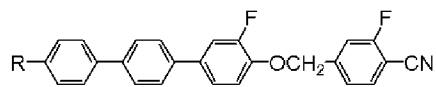
(4-14)



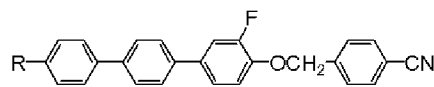
(4-15)



(4-16)



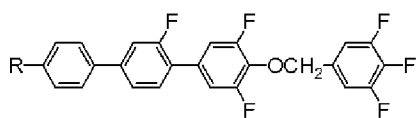
(4-17)



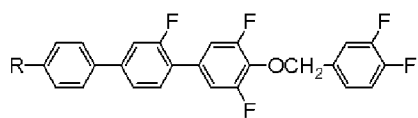
(4-18)

[0035]

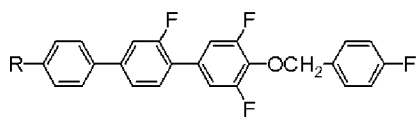
[化10]



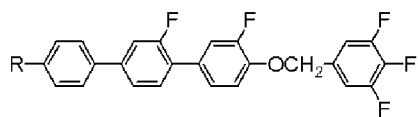
(5-1)



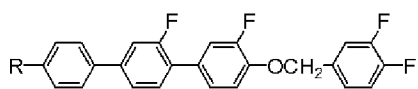
(5-2)



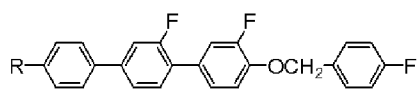
(5-3)



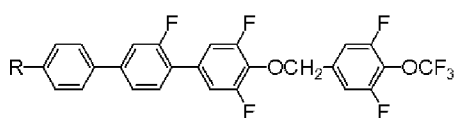
(5-4)



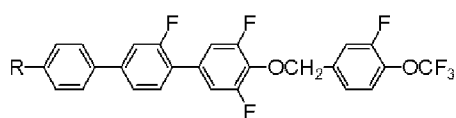
(5-5)



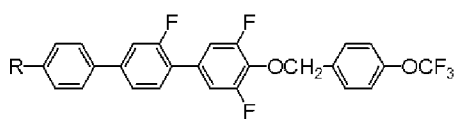
(5-6)



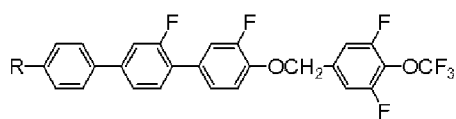
(5-7)



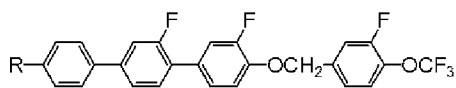
(5-8)



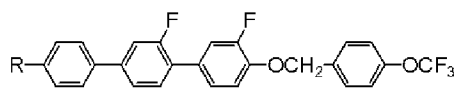
(5-9)



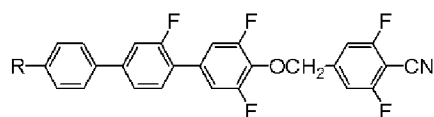
(5-10)



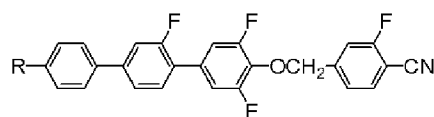
(5-11)



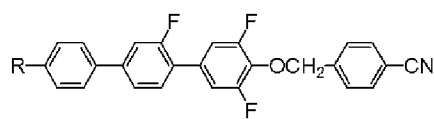
(5-12)



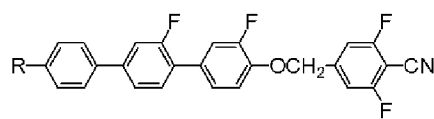
(5-13)



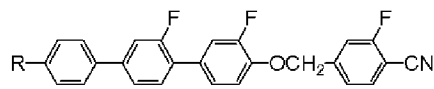
(5-14)



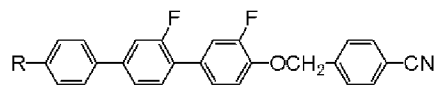
(5-15)



(5-16)



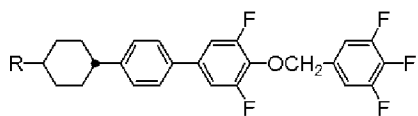
(5-17)



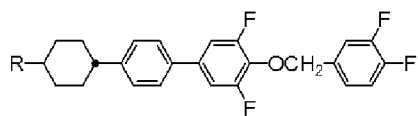
(5-18)

[0036]

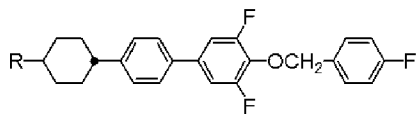
[化11]



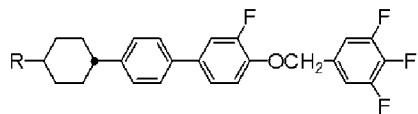
(6-1)



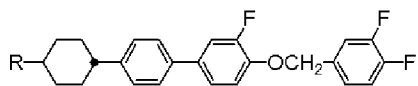
(6-2)



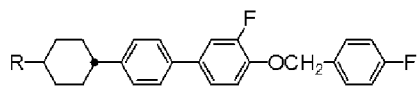
(6-3)



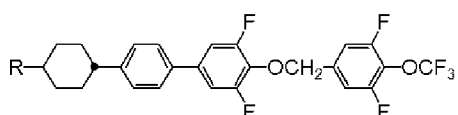
(6-4)



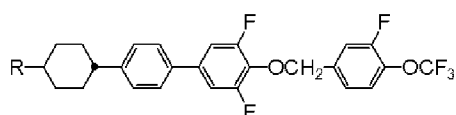
(6-5)



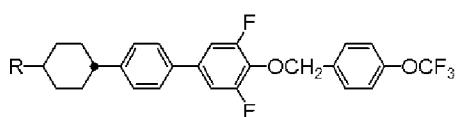
(6-6)



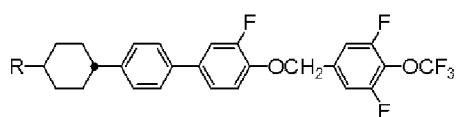
(6-7)



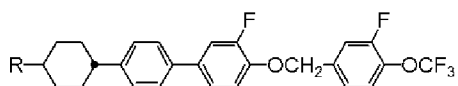
(6-8)



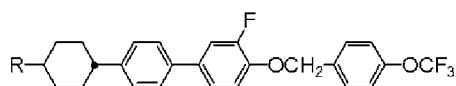
(6-9)



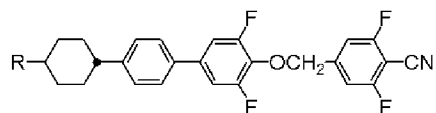
(6-10)



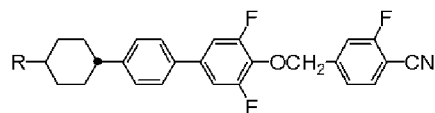
(6-11)



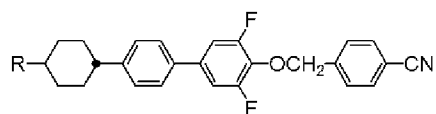
(6-12)



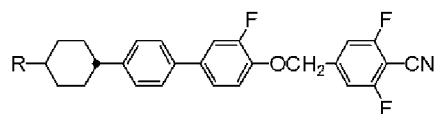
(6-13)



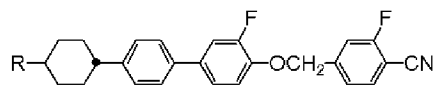
(6-14)



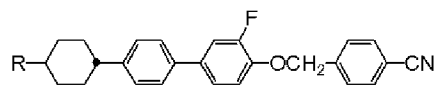
(6-15)



(6-16)



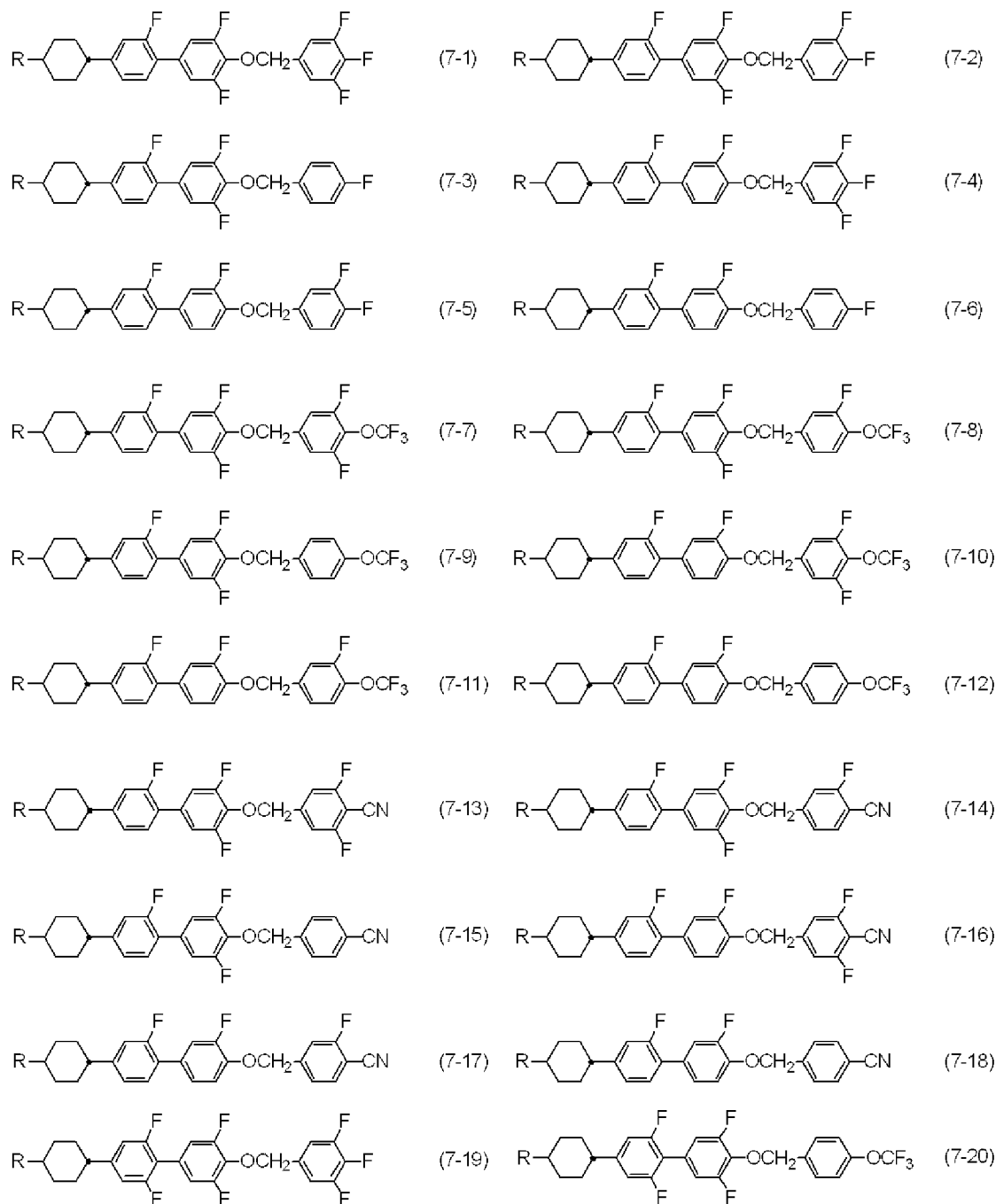
(6-17)



(6-18)

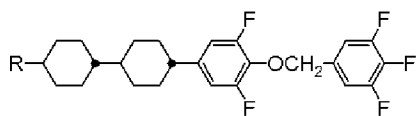
[0037]

[化12]

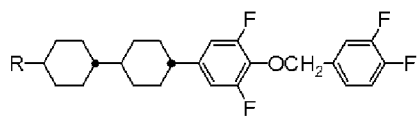


[0038]

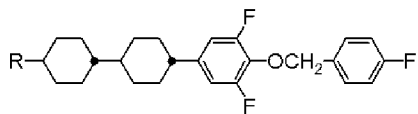
[化13]



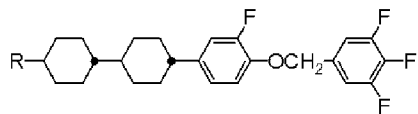
(8-1)



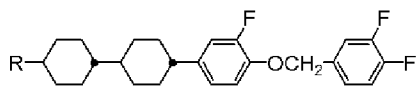
(8-2)



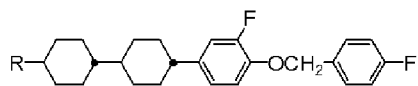
(8-3)



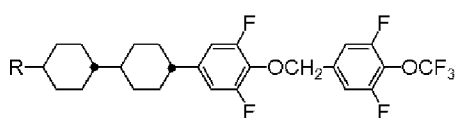
(8-4)



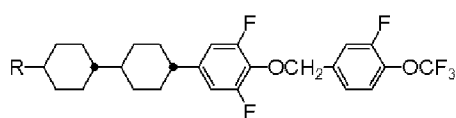
(8-5)



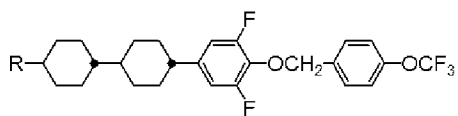
(8-6)



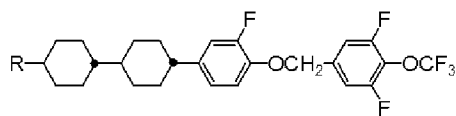
(8-7)



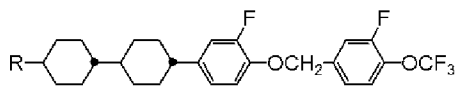
(8-8)



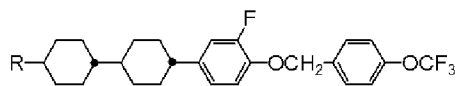
(8-9)



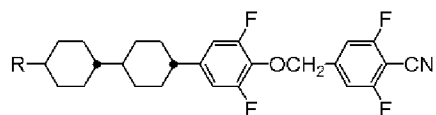
(8-10)



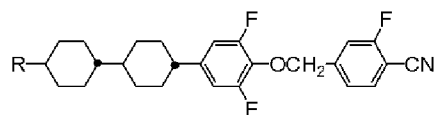
(8-11)



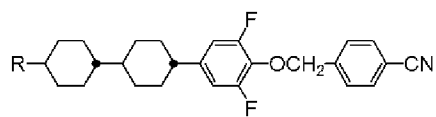
(8-12)



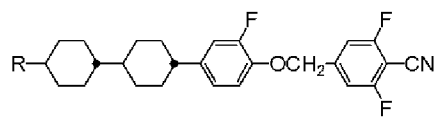
(8-13)



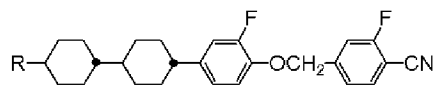
(8-14)



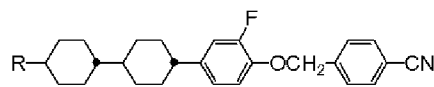
(8-15)



(8-16)



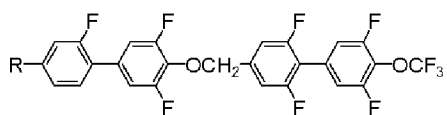
(8-17)



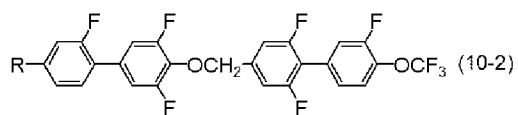
(8-18)

[0039]

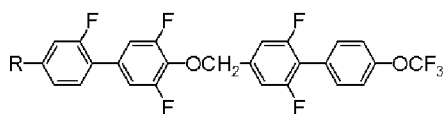
[化15]



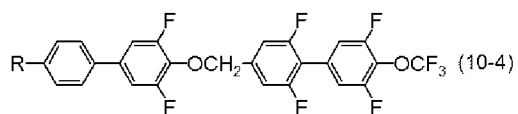
(10-1)



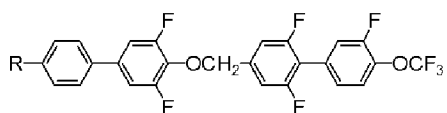
(10-2)



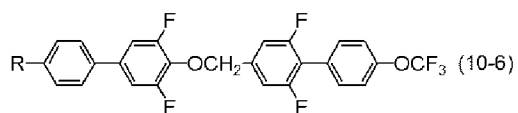
(10-3)



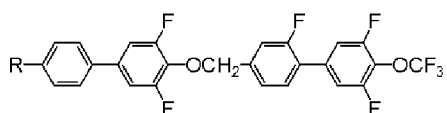
(10-4)



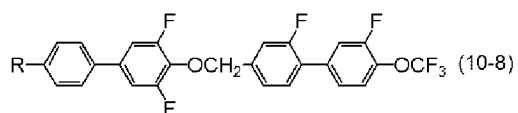
(10-5)



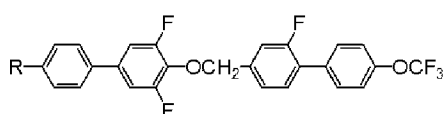
(10-6)



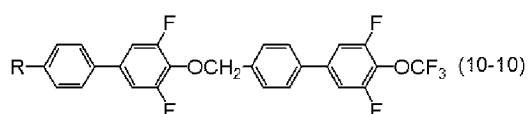
(10-7)



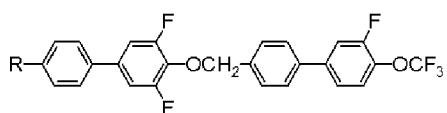
(10-8)



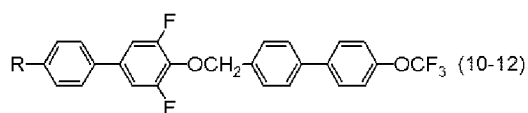
(10-9)



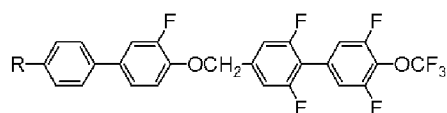
(10-10)



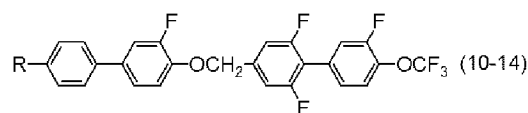
(10-11)



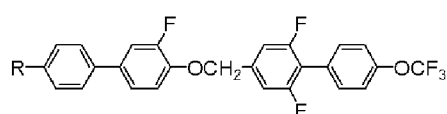
(10-12)



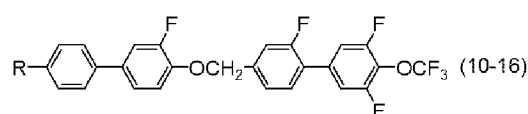
(10-13)



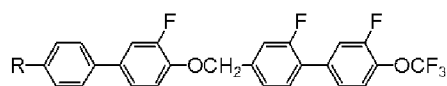
(10-14)



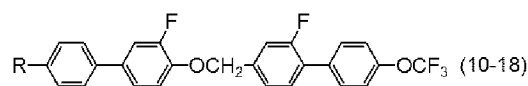
(10-15)



(10-16)



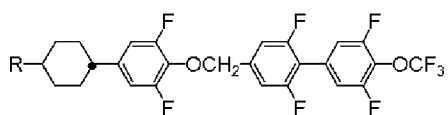
(10-17)



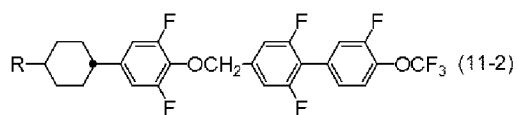
(10-18)

[0041]

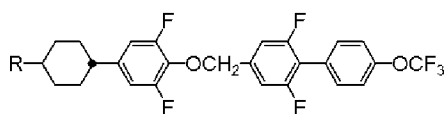
[化16]



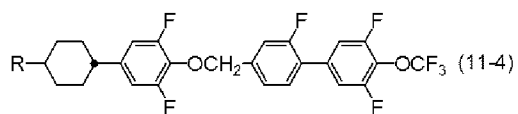
(11-1)



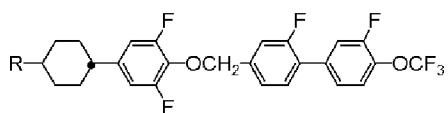
(11-2)



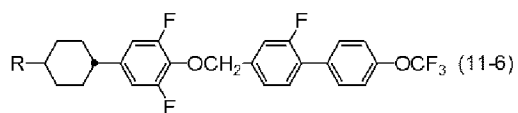
(11-3)



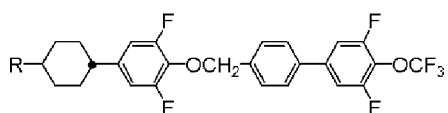
(11-4)



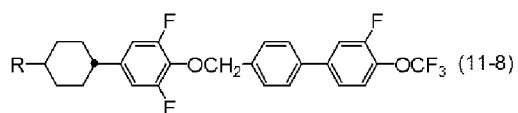
(11-5)



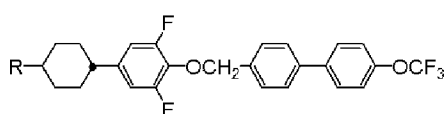
(11-6)



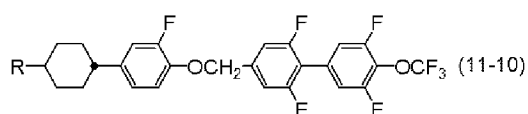
(11-7)



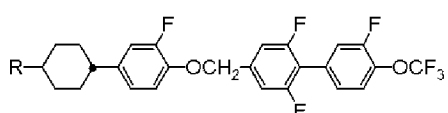
(11-8)



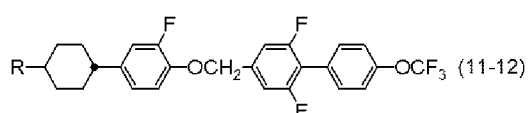
(11-9)



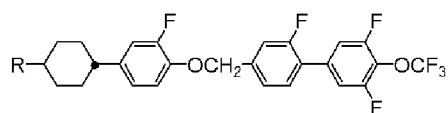
(11-10)



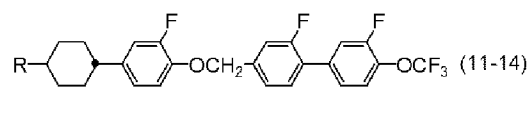
(11-11)



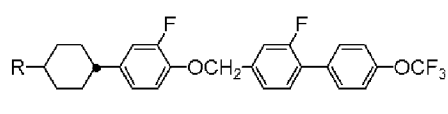
(11-12)



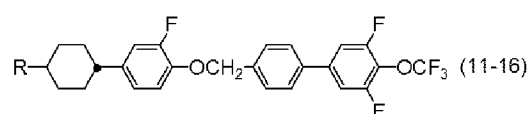
(11-13)



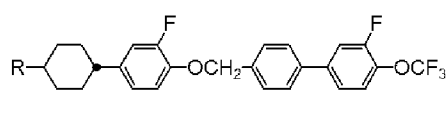
(11-14)



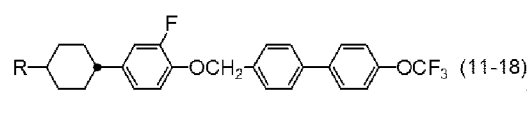
(11-15)



(11-16)



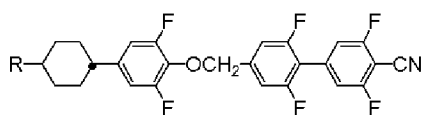
(11-17)



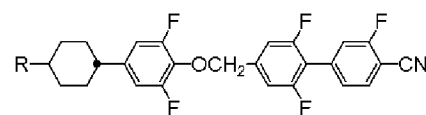
(11-18)

[0042]

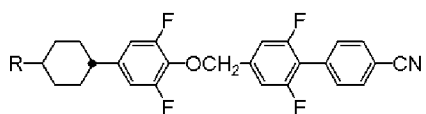
[化17]



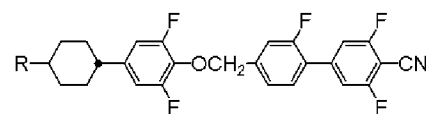
(12-1)



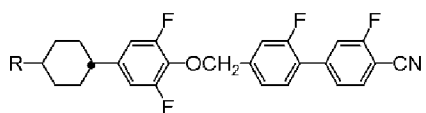
(12-2)



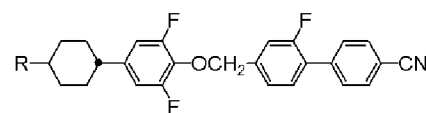
(12-3)



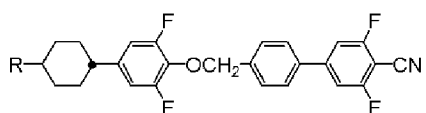
(12-4)



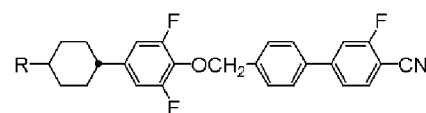
(12-5)



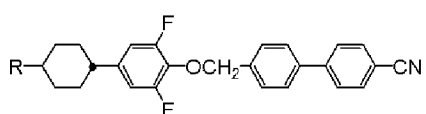
(12-6)



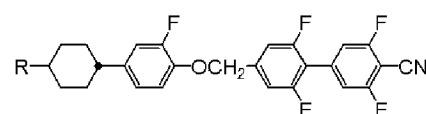
(12-7)



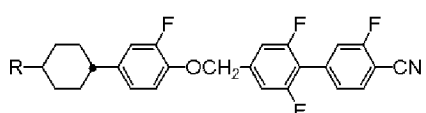
(12-8)



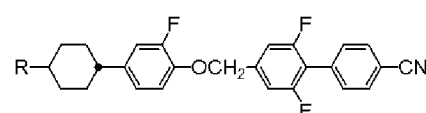
(12-9)



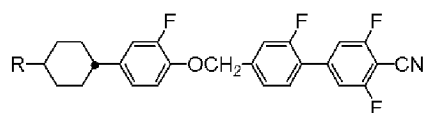
(12-10)



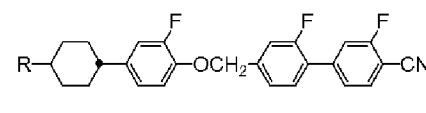
(12-11)



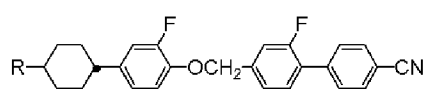
(12-12)



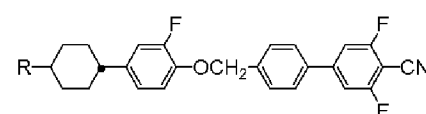
(12-13)



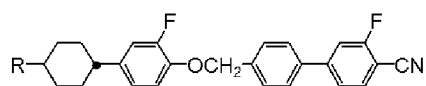
(12-14)



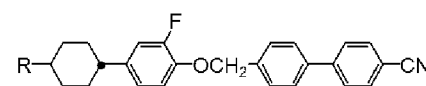
(12-15)



(12-16)



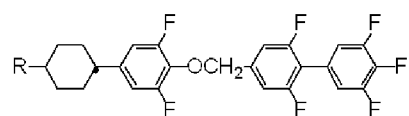
(12-17)



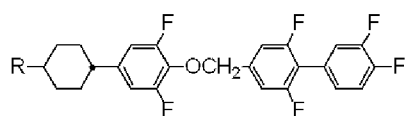
(12-18)

[0043]

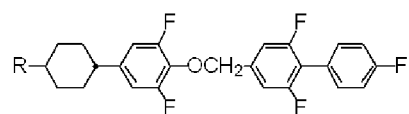
[化18]



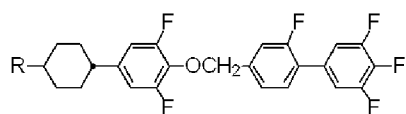
(13-1)



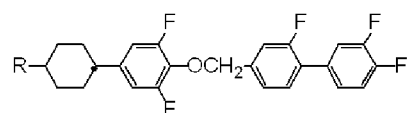
(13-2)



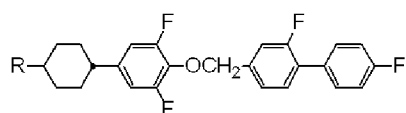
(13-3)



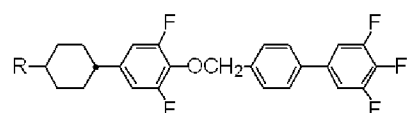
(13-4)



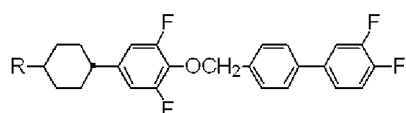
(13-5)



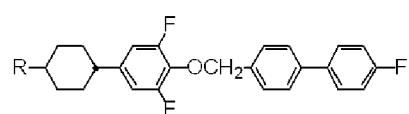
(13-6)



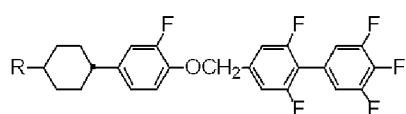
(13-7)



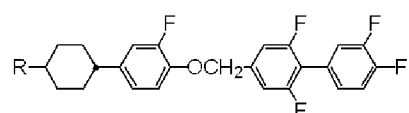
(13-8)



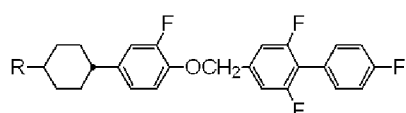
(13-9)



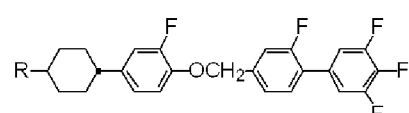
(13-10)



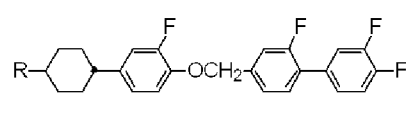
(13-11)



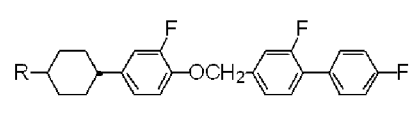
(13-12)



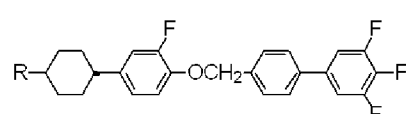
(13-13)



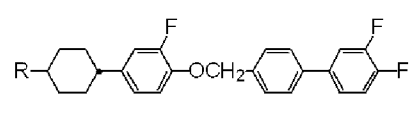
(13-14)



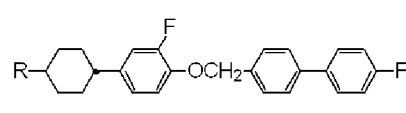
(13-15)



(13-16)



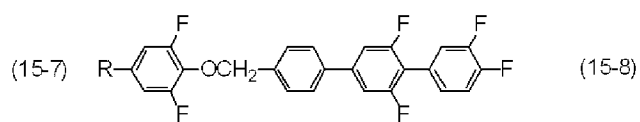
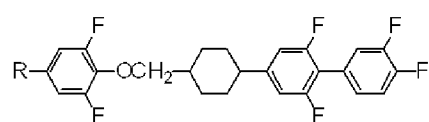
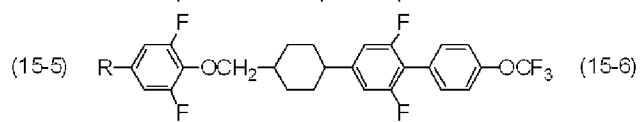
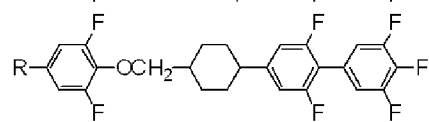
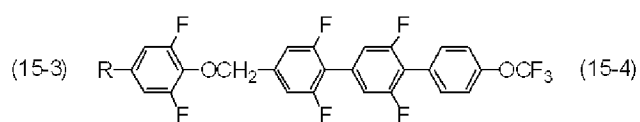
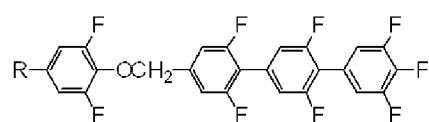
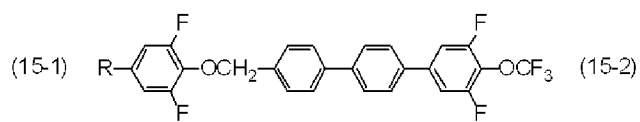
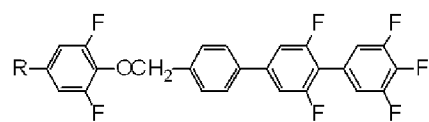
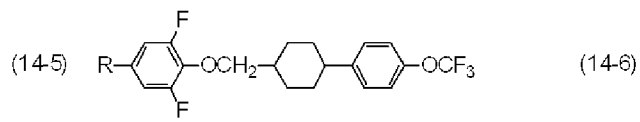
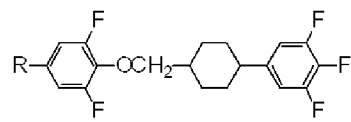
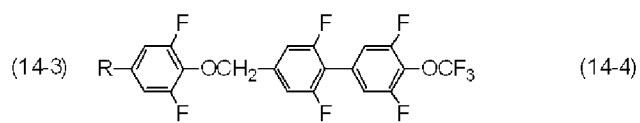
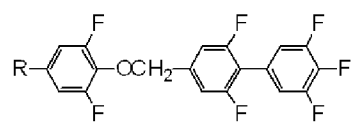
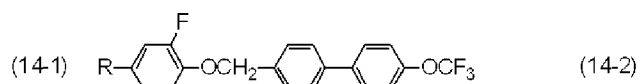
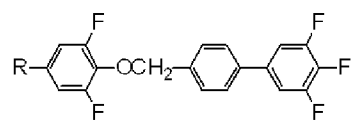
(13-17)



(13-18)

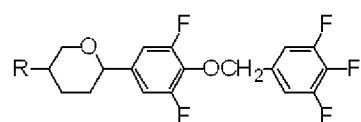
[0044]

[化19]

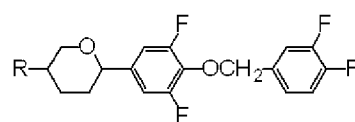


[0045]

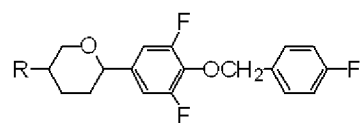
[化20]



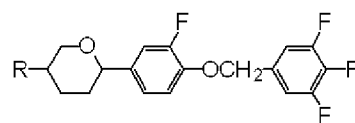
(16-1)



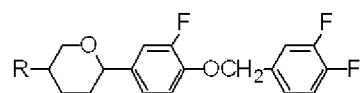
(16-2)



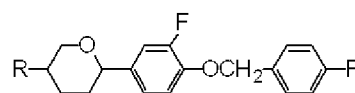
(16-3)



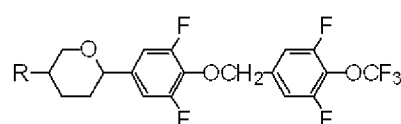
(16-4)



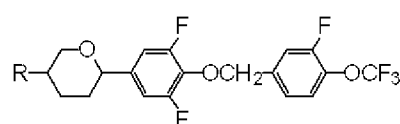
(16-5)



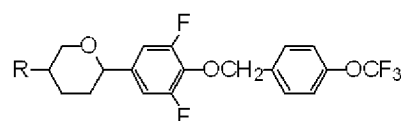
(16-6)



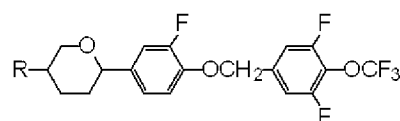
(16-7)



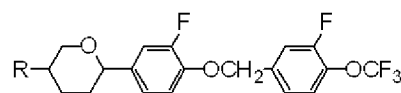
(16-8)



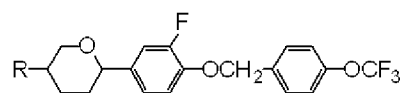
(16-9)



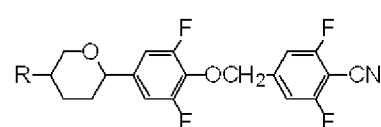
(16-10)



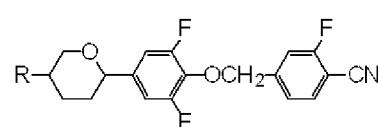
(16-11)



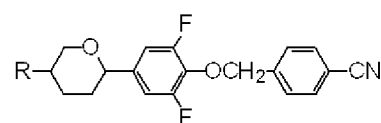
(16-12)



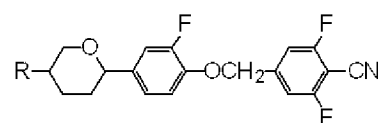
(16-13)



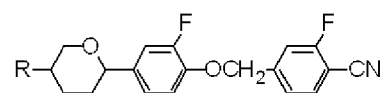
(16-14)



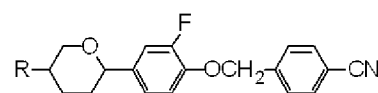
(16-15)



(16-16)



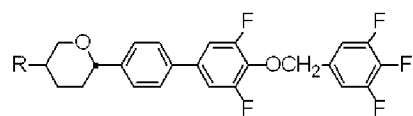
(16-17)



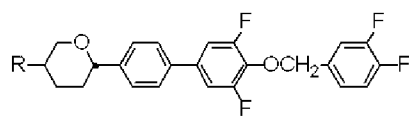
(16-18)

[0046]

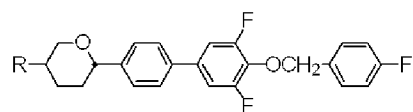
[化21]



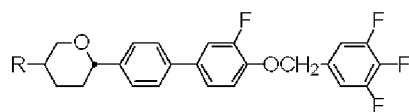
(17-1)



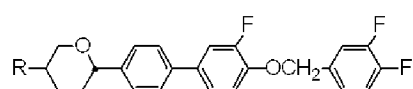
(17-2)



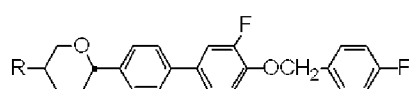
(17-3)



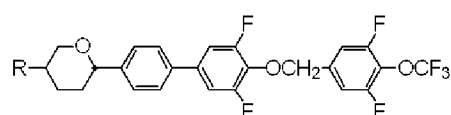
(17-4)



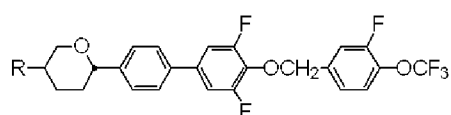
(17-5)



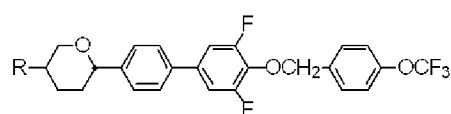
(17-6)



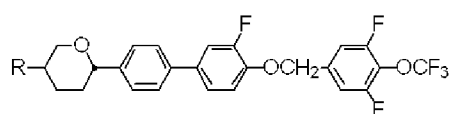
(17-7)



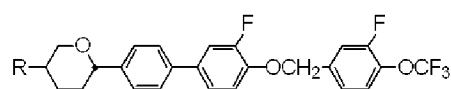
(17-8)



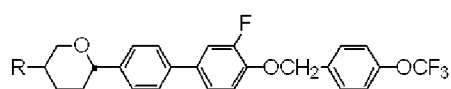
(17-9)



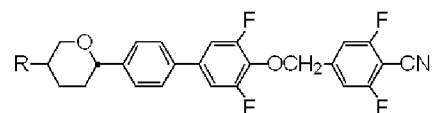
(17-10)



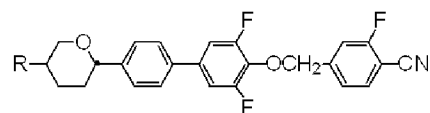
(17-11)



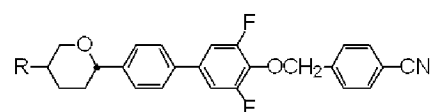
(17-12)



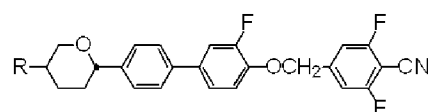
(17-13)



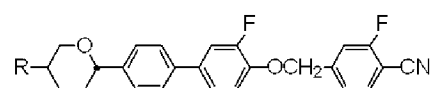
(17-14)



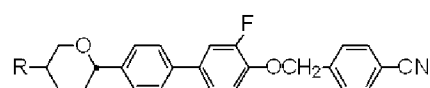
(17-15)



(17-16)



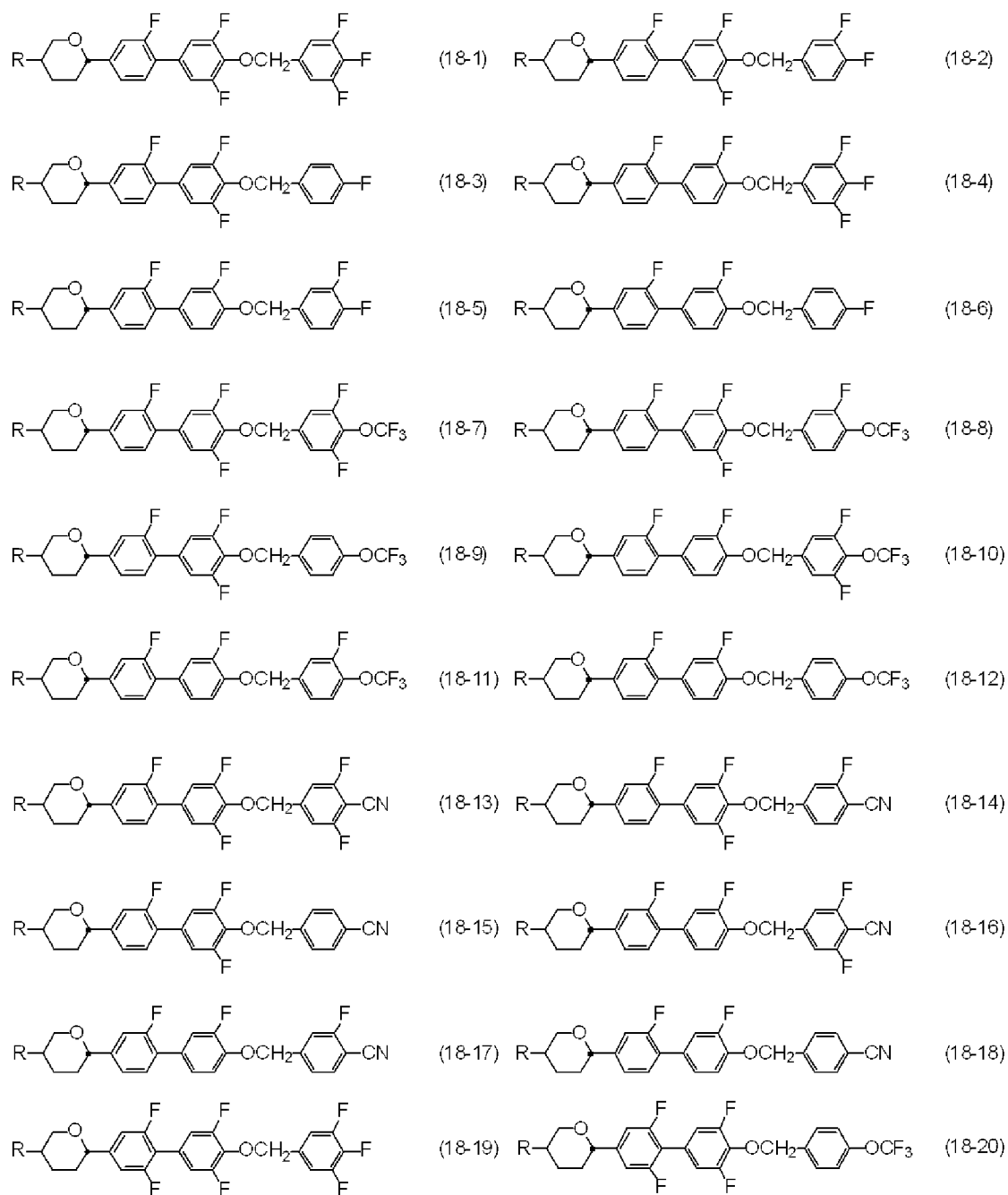
(17-17)



(17-18)

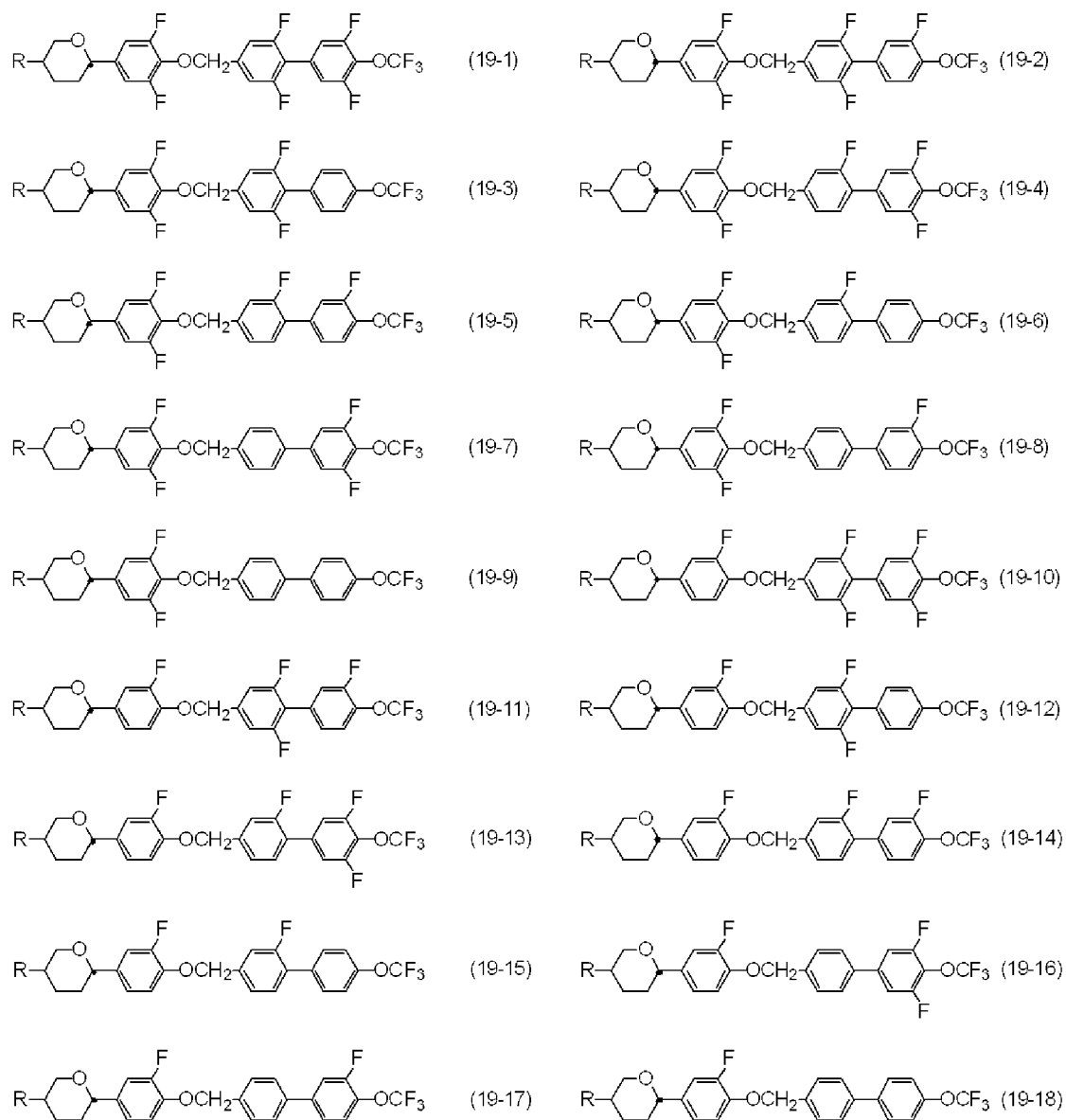
[0047]

[化22]



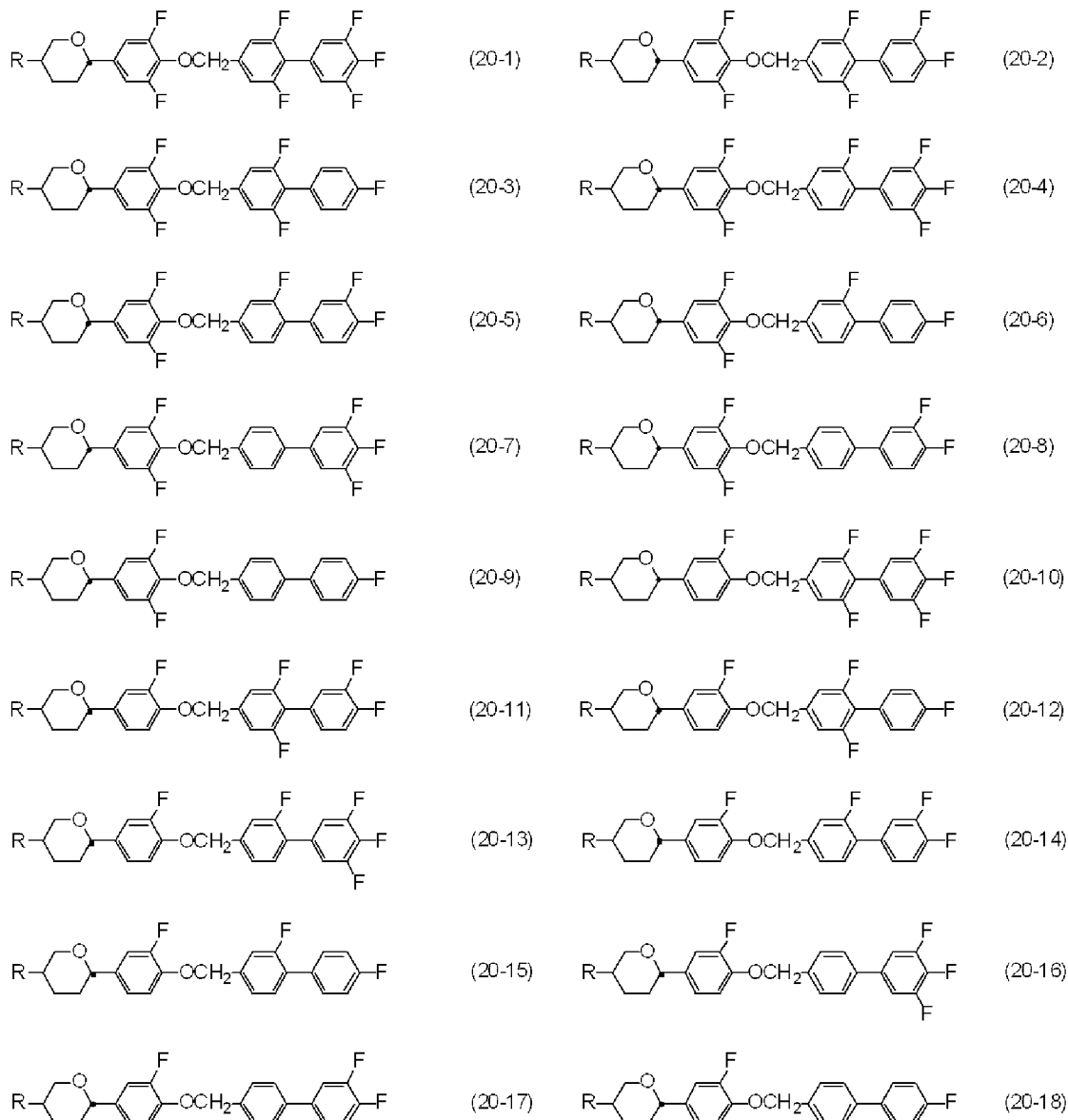
[0048]

[化23]



[0049]

[化24]



[0050] (式中、Rは各々独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルコキシ基又は炭素数2～12のアルケニルオキシ基を表す。)

本発明の液晶組成物において一般式(1)で表される化合物の含有量が少ないとその効果が現れないため、組成物中に下限値として、1質量%(以下組成物中の%は質量%を表す。)以上含有することが好ましく、2%以上含有することが好ましく、5%以上含有することが更に好ましい。又、含有量が多いと析出等の問題を引き起こすため、上限値としては、50%以下含有

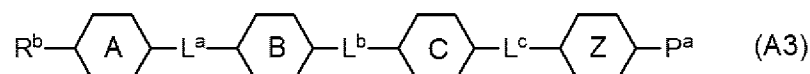
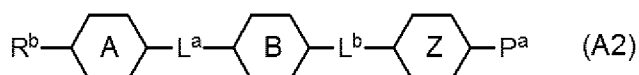
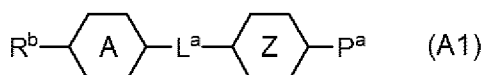
することが好ましく、３０％以下含有することがより好ましく、２０％以下含有することが更に好ましく、１０％以下含有することが特に好ましい。一般式（１）で表される化合物は１種のみで使用することもできるが、２種以上の化合物を同時に使用してもよい。

[0051] 液晶組成物の物性値を調整するために一般式（１）で表される化合物以外の化合物を使用してもよく、液晶相を持つ化合物以外にも必要に応じて液晶相を持たない化合物を添加することもできる。

[0052] このように、一般式（１）で表される化合物と混合して使用することのできる化合物の好ましい代表例としては、本発明の提供する組成物においては、その第一成分として一般式（１）で表される化合物を少なくとも１種含有するが、その他の成分として特に以下の第二から第四成分から少なくとも１種含有することが好ましい。

[0053] 即ち、第二成分はいわゆるフッ素系(ハロゲン系)のｐ型液晶化合物であって、以下の一般式（Ａ１）～（Ａ３）で示される化合物を挙げることができる。

[0054] [化25]



[0055] 上式中、 R^b は炭素原子数１～１２のアルキル基を表し、これらは直鎖状であっても分岐を有していてもよく、３～６員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 又は $-C\equiv C-$ により置換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子またはトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数１～７の直鎖状アルキル基、炭素原子数２～７の直鎖状１-アルケニル基、炭素原子数４～７の

直鎖状3-アルケニル基、末端が炭素原子数1～3のアルコキシ基により置換された炭素原子数1～5のアルキル基が好ましい。また、分岐により不斉炭素が生じる場合には、化合物として光学活性であってもラセミ体であってもよい。

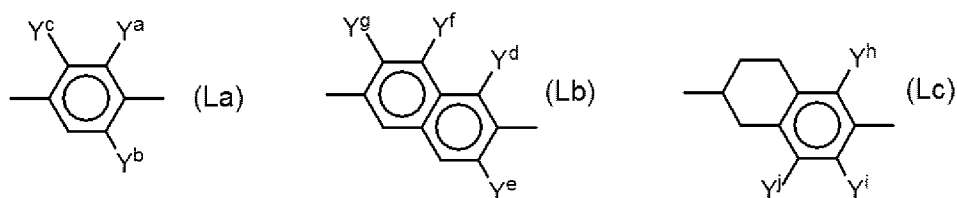
[0056] 環A、環B及び環Cは各々独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサ-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基またはピリジン-2,5-ジイル基を表すが、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基又は1～2個のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基が好ましい。特に環Bがトランス-1,4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基である場合に、環Aはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、環Cがトランス-1,4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基である場合に環B及び環Aはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。また、(A3)において環Aはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。

[0057] L^a 、 L^b 及び L^c は連結基であって、各々独立して単結合、エチレン基（ $-CH_2CH_2-$ ）、1,2-プロピレン基（ $-CH(CH_3)CH_2-$ 及び $-CH_2CH(CH_3)-$ ）、1,4-ブチレン基、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-CH=NN=CH-$ を表すが、単結

合、エチレン基、1,4-ブチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ が好ましく、単結合又はエチレン基が特に好ましい。また、(A2)においてはその少なくとも1個が、(A3)においてはその少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

[0058] 環Zは芳香環であり以下の一般式(La)～(Lc)のいずれかひとつを表す。

[0059] [化26]



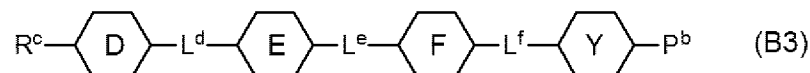
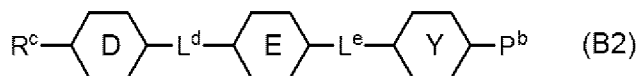
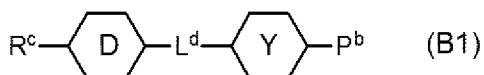
[0060] 式中、 $\text{Y}^a \sim \text{Y}^j$ は各々独立して水素原子あるいはフッ素原子を表すが、(La)において、 Y^a 及び Y^b の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、(Lb)において、 $\text{Y}^d \sim \text{Y}^f$ の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特に Y^d はフッ素原子であることがさらに好ましく、(Lc)において、 Y^h 及び Y^i の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特に Y^h はフッ素原子であることがさらに好ましい。

[0061] 末端基 P^a はフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基、2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2又は3のアルコキシ基、2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2又は3のアルキル基、2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2又は3のアルケニル基又は2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2又は3のアルケニルオキシ基を表すが、フッ素原子、トリフルオロメトキシ基又はジフルオロメトキシ基が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0062] 第三成分はいわゆるシアノ系のp型液晶化合物であって、以下の一般式(B1)～(B3)で示される化合物を挙げることができる。

[0063]

[化27]



[0064] 上式中、 R^c は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であっても分岐を有していてもよく、3～6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 又は $-C\equiv C-$ により置換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子又はトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4～7の直鎖状3-アルケニル基、末端が炭素原子数1～3のアルコキシ基により置換された炭素原子数1～5のアルキル基が好ましい。又、分岐により不斉炭素が生じる場合には、化合物として光学活性であってもラセミ体であってもよい。

[0065] 環D、環E及び環Fは各々独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基、1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサ-トランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基又はピリジン-2,5-ジイル基を表すが、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2,6-ジイル基又は1～2個のフッ素原子により置換されていてもよい。

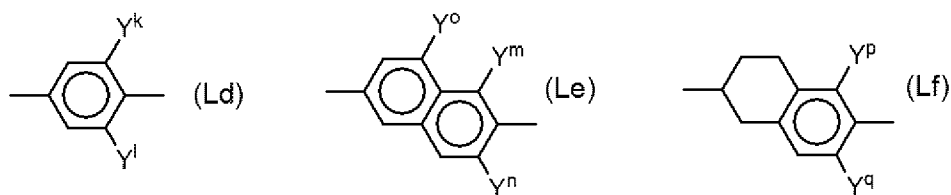
もよい1, 4-フェニレン基が好ましい。特に環Eがトランス-1, 4-シクロヘキシレン基又はトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基である場合に、環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、環Fがトランス-1, 4-シクロヘキシレン基又はトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基である場合に環D及び環Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。又、(B3)において環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。

[0066] L^d 、 L^e 及び L^f は連結基であって、各々独立して単結合、エチレン基($-CH_2CH_2-$)、1, 2-プロピレン基($-CH(CH_3)CH_2-$ 及び) $-CH_2CH(CH_3)-$ 、1, 4-ブチレン基、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-CH=NN=CH-$ を表すが、単結合、エチレン基、 $-COO-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CF=CF-$ 又は $-C\equiv C-$ が好ましく、単結合、エチレン基又は $-COO-$ が特に好ましい。又、一般式(B2)においては少なくとも1個が、一般式(B3)においては少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

[0067] P^b はシアノ基を表す。

[0068] 環Yは芳香環であり以下の一般式(Ld)～(Lf)のいずれかひとつを表す。

[0069] [化28]

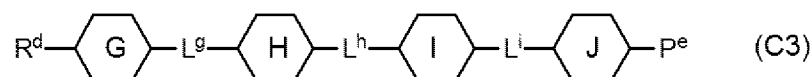
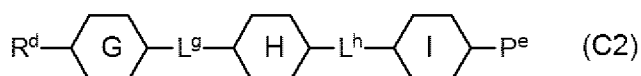
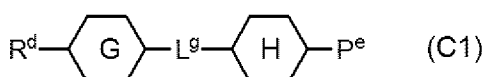


[0070] 式中、 $Y^k \sim Y^q$ は各々独立的して水素原子あるいはフッ素原子を表すが、(Ld)において、 Y^k 及び Y^l の少なくとも1個はフッ素原子であることが好

ましく、(L^e)において、Y^m~Y^oの少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特にY^mはフッ素原子であることがさらに好ましく、(L^f)において、Y^p及びY^qの少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特にY^pはフッ素原子であることがさらに好ましい。

[0071] 第四成分は誘電率異方性が0程度である、いわゆる非極性液晶化合物であり、以下の一般式(C1)~(C3)で示される化合物を挙げることができる。

[0072] [化29]



[0073] 上式中、R^d及びP^eは各々独立して炭素原子数1~12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であっても分岐を有していてもよく、3~6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-又は-C≡C-により置換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子又はトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基、炭素原子数1~3の直鎖状アルコキシ基又は末端が炭素原子数1~3アルコキシ基により置換された炭素原子数1~5の直鎖状アルキル基が好ましく、更に少なくとも一方は炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基又は炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基であることが特に好ましい。

[0074] 環G、環H、環I及び環Jは各々独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2,6-ジイル基

、 1～2個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい1, 4-フェニレン基、 1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2, 6-ジイル基、 1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、 1～2個のフッ素原子により置換されていてもよい1, 4-シクロヘキセニレン基、 1, 3-ジオキサントランス-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基又はピリジン-2, 5-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレントランス-2, 6-ジイル基、 1個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2, 6-ジイル基、 1～2個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、 フッ素原子により置換されていてもよい1, 4-シクロヘキセニレン基、 1, 3-ジオキサントランス-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基又はピリジン-2, 5-ジイル基は1個以内であることが好ましく、他の環はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基あるいは1～2個のフッ素原子又はメチル基により置換されていてもよい1, 4-フェニレン基であることが好ましい。環G、環H、環I及び環Jに存在するフッ素原子数の合計は2個以下が好ましく、0又は1個が好ましい。

[0075] L^g 、 L^h 及び L^i は連結基であって、各々独立して単結合、エチレン基（ $-CH_2CH_2-$ ）、1, 2-プロピレン基（ $-CH(CH_3)CH_2-$ 及び） $-CH_2CH(CH_3)-$ ）、1, 4-ブチレン基、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-CH=NN=CH-$ を表すが、単結合、エチレン基、1, 4-ブチレン基、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は $-CH=NN=CH-$ が好ましく、一般式（C2）においてはその少なくとも1個が、一般式（C3）においてはその少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

[0076] なお、一般式（C1）～（C3）で示される化合物は一般式（A1）～（A3）で示される化合物及び一般式（B1）～（B3）で示される化合物を

除く。

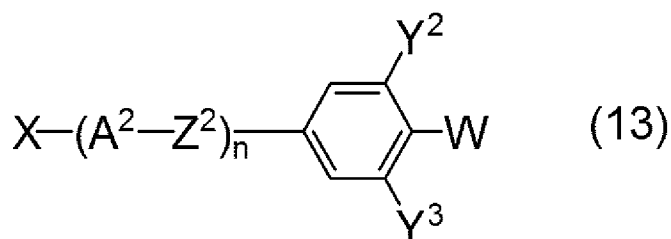
[0077] 一般式 (A 1) ~ (A 3) で示される化合物、一般式 (B 1) ~ (B 3) 及び一般式 (C 1) ~ (C 3) で示される化合物で示される化合物において、ヘテロ原子同士が直接結合する構造となることはない。

[0078] 本発明において、一般式 (1) で表される化合物は、以下のようにして製造することができる。勿論本発明の趣旨及び適用範囲は、これら製造例により制限されるものではない。

(製法 1)

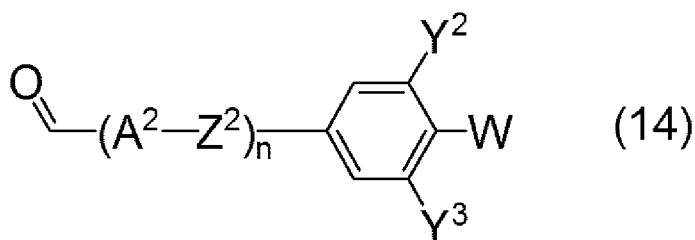
一般式 (1 3)

[0079] [化30]



[0080] (式中 A^2 は一つ以上のフッ素により置換されていても良い 1, 4-フェニレン基を表し、 Z^2 、 n 、 Y^2 、 Y^3 及び W は各々独立して一般式 (1) と同じ意味を表し、 X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。) で表される化合物を金属試薬又はアルキル金属と反応させて有機金属試薬とした後、 N 、 N -ジメチルホルムアミドと反応させた後、加水分解する事で、一般式 (1 4)

[0081] [化31]



[0082] (式中 A^2 は一つ以上のフッ素により置換されていても良い 1, 4-フェニレン基を表し、 Z^2 、 n 、 Y^2 、 Y^3 及び W は各々独立して一般式 (1) と同じ意味を表す。) で表されるベンズアルデヒド誘導体を得る事が出来る。

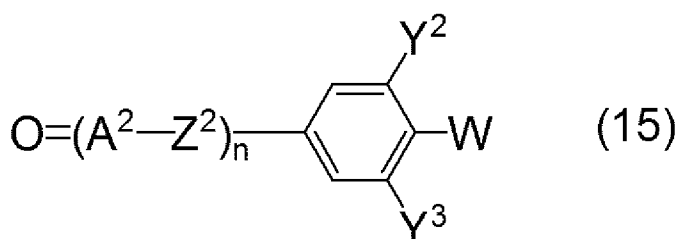
[0083] 溶媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましい。

[0084] 有機金属試薬を調製する際の試薬としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、金属試薬を用いる場合には金属マグネシウム、金属リチウム又は金属亜鉛が好ましく、アルキル金属試薬を用いる場合にはノルマルブチルリチウム、セカンダリーブチルリチウム、ターシャリーブチルリチウム又はリチウムジイソプロピルアミドが好ましい。

[0085] 有機金属試薬を調製する際の反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、 -76°C から溶媒が還流する程度が好ましい。ジメチルホルムアミドと反応させる際の反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、 -76°C から室温までの温度が好ましく、 -40°C から 10°C までの温度が更に好ましい。

[0086] また、一般式(14)において、 A^2 が1, 4-シクロヘキシレン基又は2, 6-ジオキサー1, 4-シクロヘキシレン基である化合物を製造する為には、メトキシメチルトリフェニルホスフィン塩と塩基を反応させて調製したリンイリドと、一般式(15)

[0087] [化32]



[0088] (式中 A^2 は1, 4-シクロヘキシレン基又は2, 6-ジオキサー1, 4-シクロヘキシレン基を表し、 Z^2 、 n 、 Y^2 、 Y^3 及び W は各々独立して一般式(1)と同じ意味を表す。)で表せられる化合物を反応させ、酸性水溶液により加水分解する事により得る事が出来る。

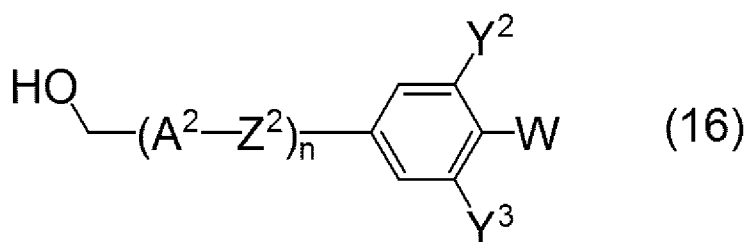
[0089] 溶媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒が好ましい。

[0090] 反応温度としては反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、 -40°C から室温までの範囲が好ましい。

[0091] 塩基としては水素化ナトリウム等の金属水素化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ターシャリーブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、ノルマルブチルリチウム、セカンダリーブチルリチウム等のアルキルリチウム等が好ましい。

[0092] 次に、一般式(14)で表される化合物を還元剤によりカルボニル基を還元する事で一般式(16)

[0093] [化33]



[0094] (式中 A^2 、 Z^2 、 n 、 Y^2 、 Y^3 及び W は各々独立して一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるメタノール誘導体を得る事が出来る。

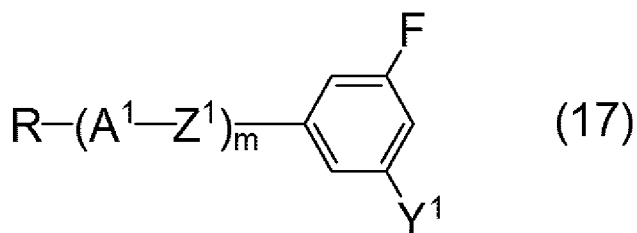
[0095] 還元剤としてはリチウムアルミニウムヒドライド、ビス(メトキシエトキシ)アルミニウムリチウムジヒドライド等の水素化リチウムアルミニウム類、テトラヒドロホウ素ナトリウム、テトラヒドロホウ素リチウム等の水素化ホウ素類が好ましい。

[0096] 水素化リチウムアルミニウム類を用いる際の溶媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましい。水素化ホウ素類を用いる際の溶媒としては反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒又はメタノール、エタノール等のアルコール系溶媒が好ましく、少量の水を添加する事が更に好ましい。

[0097] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、 0°C から溶媒が還流する温度が好ましい。

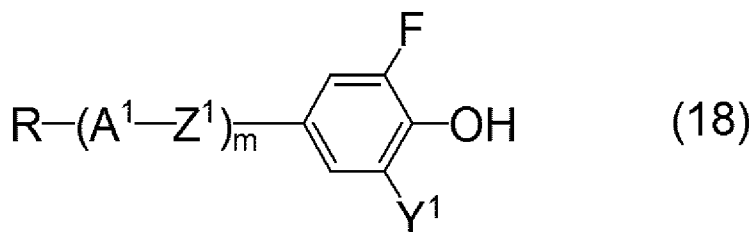
[0098] 次に、一般式 (17)

[0099] [化34]



[0100] (式中R、A¹、Z¹、m及びY¹は各々独立して一般式(1)と同じ意味を表す。)で表せられる化合物を塩基と反応させてフェニルリチウム類へ誘導した後、ホウ酸エステル類と反応させ、加水分解し、酸化剤により酸化する事で一般式(18)

[0101] [化35]



[0102] (式中R、A¹、Z¹、m及びY¹は各々独立して一般式(1)と同じ意味を表す。)で表せられるフェノール誘導体を得る事が出来る。

[0103] 溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましい。

[0104] フェニルリチウム類へ誘導する際の反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、-78℃から-10℃までが好ましく、-40℃から-20℃が更に好ましい。ホウ酸エステル類と反応させる際の反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、-40℃から-10℃までが好ましい。酸化する際の温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、-10℃から40℃までが好ましい。

[0105] 塩基としては反応を好適に進行させる物であればいずれでも構わないが、

ノルマルブチルリチウム、セカンダリーブチルリチウム等のアルキルリチウム類又はリチウムジイソプロピルアミド、リチウムジブチルアミド等のリチウムアミド類が好ましい。

[0106] ホウ酸エステル類としては、反応を好適に進行させる物であればいずれでも構わないが、ホウ酸トリメチル又はホウ酸トリイソプロピルが好ましい。

[0107] 酸化剤としては反応を好適に進行させる物であればいずれでも構わないが、過酸化水素、過蟻酸、過酢酸又は過安息香酸が好ましい。

[0108] 次に、一般式（１６）で表されるメタノール誘導体と一般式（１８）で表されるフェノール誘導体を、トリフェニルホスフィン、アゾジカルボン酸エステル類存在下縮合する事で、一般式（１）で表される化合物を得る事が出来る。

[0109] 溶媒としては、反応を好適に進行させる物であればいずれでも構わないが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒又はジクロロメタン、クロロホルム等の塩素系溶媒が好ましい。

[0110] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、 -20°C から室温が好ましい。

[0111] 使用するアゾジカルボン酸エステル類としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、アゾジカルボン酸ジエチル、アゾジカルボン酸ジイソプロピルが好ましい。

実施例

[0112] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0113] なお、相転移温度の測定は温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡及び示差走査熱量計（DSC）を併用して行った。

[0114] 以下の実施例及び比較例の組成物における「％」は『質量％』を意味する。

[0115] T_{n-i} はネマチック相－等方相の転移温度を表す。

[0116] 化合物記載に下記の略号を使用する。

[0117] THF：テトラヒドロフラン

DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

DIAD : アゾジカルボン酸ジイソプロピル

TPP : トリフェニルホスフィン

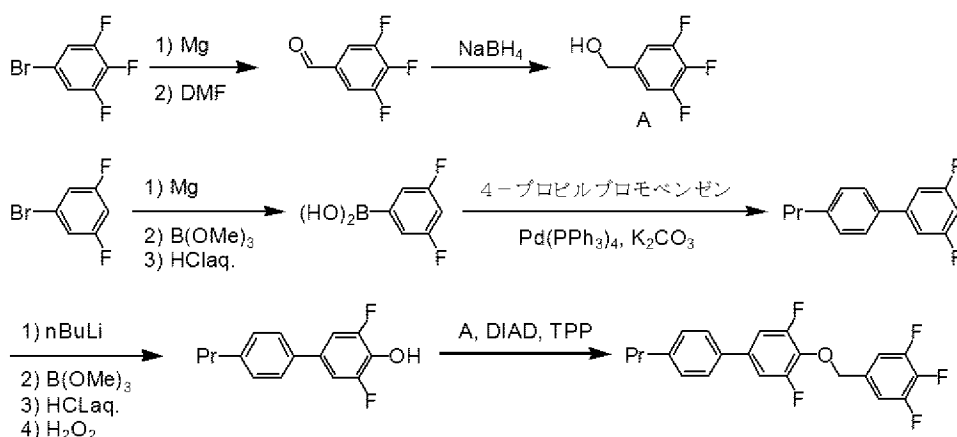
PTSA : p-トルエンスルホン酸 NBS : N-ブロモコハク酸イミド

BPO : 過酸化ベンゾイル

Me : メチル基、Pr : n-プロピル基、Bu : n-ブチル基

(実施例1) (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ] メタン (1-1) の製造

[0118] [化36]



[0119] (1-1) 窒素雰囲気下、マグネシウム6.34gとTHF60mLの混合溶液に、3, 4, 5-トリフルオロブロモベンゼン50gをTHF50mLに溶解させた溶液を穏やかに還流する速度で滴下した。滴下後40℃にて1時間攪拌した。氷冷下に、DMF34.64gをTHF60mLに溶解させた溶液を内温が20℃を超えない速度で滴下し、室温にて1時間攪拌した。10%塩酸を系内が酸性となるまで加え、1時間室温にて攪拌した。ヘキサンを加えて有機層を分取し、水層からヘキサンにより抽出し、有機層を併せ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥した後、溶媒を減圧留去する事で3, 4, 5-トリフルオロベンズアルデヒド37.91gを得た。

(1-2) 3, 4, 5-トリフルオロベンズアルデヒド 37.91 g、水 10 mL をエタノール 50 mL に溶解させ氷冷し、テトラヒドロホウ酸ナトリウム 2.69 g をゆっくりと加えた。室温にて 2 時間攪拌し、系内が酸性となるまで 10% 塩酸を加え、1 時間攪拌した。ヘキサンを加え、有機層を分取し、水層からヘキサンにより抽出し、有機層を併せ、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。減圧蒸留 (3.9 kPa、b. p. = 116~118°C) する事により 3, 4, 5-トリフルオロベンジルアルコール (A) 26.73 g を得た。

(1-3) 窒素雰囲気下、マグネシウム 13.85 g と THF 55 mL の混合溶液に 3, 5-ジフルオロブロモベンゼン 100 g を THF 150 mL に溶解させた溶液を穏やかに還流する速度で滴下した。滴下後 40°C にて 1 時間攪拌し、氷冷した。氷冷下、トリメトキシボラン 64.59 g を THF 130 mL に溶解させた溶液をゆっくりと滴下した後、室温にて 1 時間攪拌した。10% 塩酸を系内が酸性となるまで加え、室温にて 30 分攪拌した。有機層を分取し、水層からトルエンにより抽出し、有機層を併せ、飽和食塩水にて有機層を洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去する事により、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸を 71.65 g 得た。

(1-4) 窒素雰囲気下、4-プロピルブロモベンゼン 90.33 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 2.62 g、炭酸カリウム水溶液 (2 mol/L) 240 mL 及び THF 450 mL を混合させた溶液を 60°C に加熱し、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸 71.65 g を 30 分かけて加えた。60°C にて 3 時間攪拌した後、放冷し、ヘキサンを加え分液し、有機層を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製する事で、3, 5-ジフルオロ-1-(4-プロピルフェニル)ベンゼン 104.92 g を得た。

(1-5) 窒素雰囲気下、3, 5-ジフルオロ-1-(4-プロピルフェニル)ベンゼン 10.00 g を THF 50 mL に溶解させ -40°C に冷却し

、ブチルリチウム（1.6 mol/L、ヘキサン溶液）30 mLを内温が−35℃を超えない速度で加えた。−40℃にて1時間攪拌した後、トリメトキシボラン5.37 gを内温が−35℃を超えない速度で加え、−40℃にて1時間攪拌した後、内温を室温まで上昇させ、10%塩酸を系内が酸性となるまで加えた。有機層を分取し、水層からトルエンにより抽出した後、有機層を併せた。有機層を氷冷し、15%過酸化水素水溶液11.71 gを加え、室温にて15時間攪拌した。有機層を分取後、水層からトルエンにより抽出し、有機層を併せ、10%亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水にて有機層を洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。エタノールから再結晶する事により2,6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェノール10.24 gを得た。

(1-6) 窒素雰囲気下、(1-5)で得られた2,6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェノール10.24 g、(1-2)で得られた3,4,5-トリフルオロベンジルアルコール6.69 g、トリフェニルホスフィン12.44 gをTHF 40 mLに溶解させ−20℃に冷却し、DIAD 9.18 gを内温が−10℃を超えない速度で滴下した。室温にて1時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。ヘキサンを加え懸濁させ、トリフェニルホスフィンをろ過した。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エタノールから再結晶する事で、(3,4,5-トリフルオロフェニル)-[2,6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタン11.58 gを得た。

MS m/z : 392 $[M^+]$

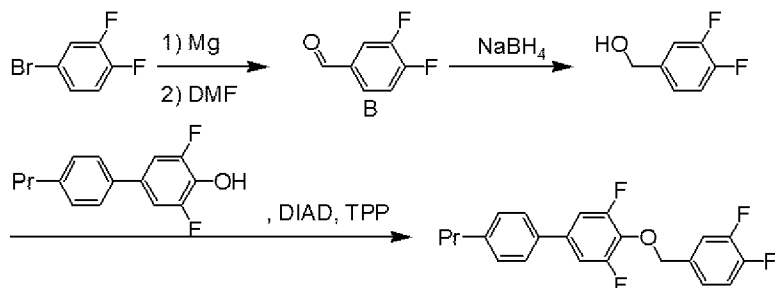
相転移温度 (°C): Cr 68.5 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.41 (2H, d, $J=8.4$ Hz), 7.25 (2H, d, $J=8.0$ Hz), 7.16–7.08 (4H, m), 5.10 (2H, s), 2.62 (2H, t, $J=7.6$ Hz), 1.72–1.63 (2H, m), 0.96 (3H, t,

J = 7. 2 Hz)

(実施例2) (3, 4-ジフルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ] メタン (1-2) の製造

[0120] [化37]

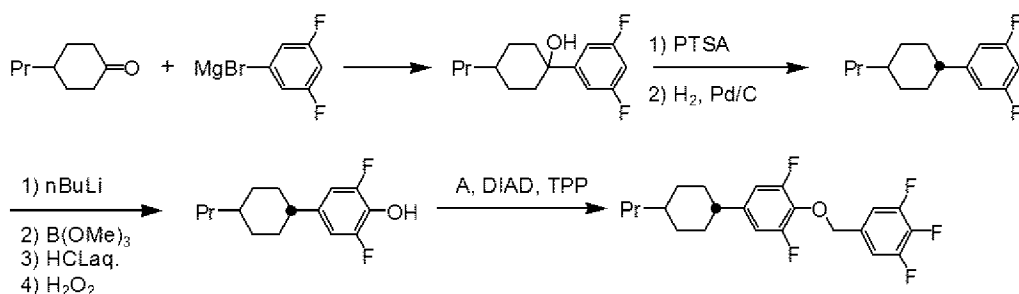


[0121] 実施例1で使用した3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンの替わりに3, 4-ジフルオロプロモベンゼンを使用する以外は、実施例1と同様な方法により、(3, 4-ジフルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ] メタンを9. 14 g得た。

[0122] MS m/z : 374 [M+]

(実施例3) (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルオキシ] メタン (2-1) の製造

[0123] [化38]



[0124] (3-1) 窒素雰囲気下、マグネシウム10. 03 gをTHF 50 mLに懸濁させた溶液に、3, 5-ジフルオロプロモベンゼン75. 85 gをTHF 150 mLに溶解させた溶液を穏やかに還流する速度で加え、その後40℃にて1時間攪拌した。室温まで放冷した後、内温が35℃を超えない速度で4-プロピルシクロヘキサノン60. 62 gをTHF 120 mLに溶解さ

せた溶液を加え、室温にて2時間攪拌した。系内が酸性となるまで10%塩酸を加え、有機層を分取した。水層からトルエンにより抽出し、先の有機層と併せ、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸ナトリウムを加え乾燥し、溶媒を減圧留去する事で粗製1-(1-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロベンゼンを132g得た。

(3-2) 窒素雰囲気下、粗製1-(1-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロベンゼンを132g及びp-トルエンスルホン酸1水和物2.99gをトルエン250mLに溶解させ、還流下生成する水を除去しながら2時間攪拌した。室温まで放冷後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水にて有機層を洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。続いて、得られた全量を酢酸エチル280mLに溶解し、5%パラジウム／炭素7.1gを加え、水素雰囲気下5MPaにて6時間攪拌した。パラジウム触媒をろ過別した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。続いて、得られた全量及びターシャリーブトキシカリウム3.39gをDMF350mLに溶解させ、室温にて4時間攪拌した。水とヘキサンを加え分液し、有機層を分取した。水層からヘキサンにより抽出し、有機層を併せ、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を留去し、減圧蒸留(206Pa、b. p. = 110~112℃)する事により、1-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロベンゼン58.05gを得た。

(3-3) 以下の工程は、実施例1で使用した3,5-ジフルオロ-1-(4-プロピルフェニル)ベンゼンの代わりに1-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-3,5-ジフルオロベンゼンを使用する以外は、実施例1と同様な方法により(3,4,5-トリフルオロフェニル)-[2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルオキシ]12.51gを得た。

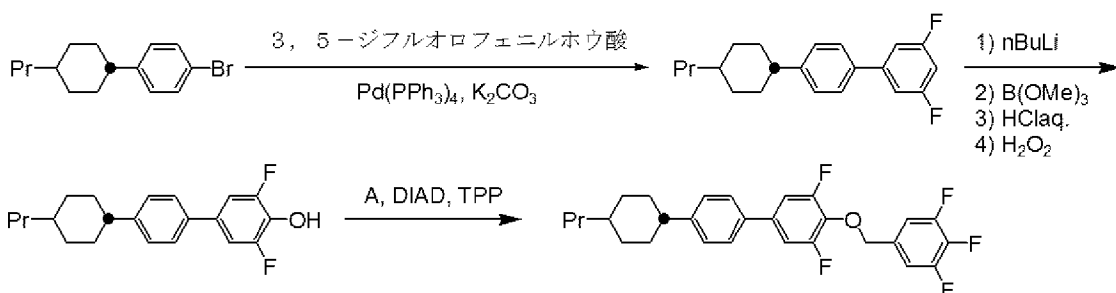
[0125] MS m/z : 398 [M⁺]

相転移温度(℃) Cr Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.08 (2H, d, $J=6.8\text{ Hz}$), 6.75 (2H, d, $J=9.6\text{ Hz}$), 5.03 (2H, s), 2.41–2.35 (1H, m), 1.87–1.83 (4H, m), 1.39–1.17 (7H, m), 1.07–0.93 (2H, m), 0.90 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(実施例4) (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) – [2, 6-ジフルオロ-4 – [4 – (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル] フェニルオキシ] メタン (6-1) の製造

[0126] [化39]



[0127] (4-1) 実施例1で使用した4-プロピルブロモベンゼンの代わりに4 – (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) ブロモベンゼンを使用する以外は、実施例1と同様な方法により、 α – [4 – (4 – (4-プロピルシクロヘキシル) フェニル) – 2, 6-ジフルオロフェニルオキシ] – 3, 4, 5-トリフルオロトルエンを9.14 g得た。

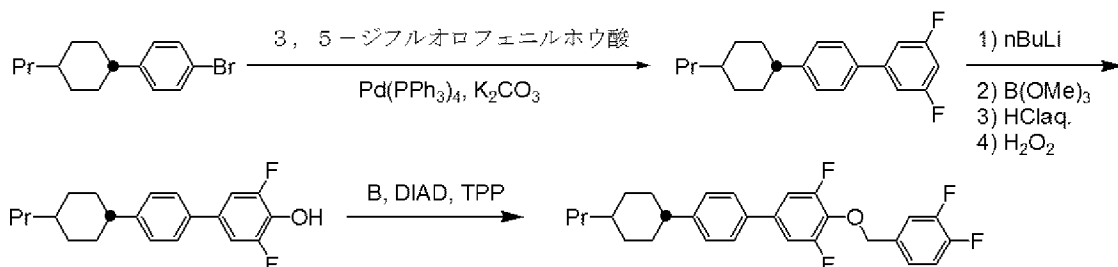
MS m/z : 474 [M^+]

相転移温度 ($^{\circ}\text{C}$) : Cr 83.4 N 146.2 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.42 (2H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.28 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.15–7.09 (4H, m), 5.10 (2H, s), 2.54–2.46 (1H, m), 1.90 (4H, t, $J=11.2\text{ Hz}$), 1.52–1.38 (2H, m), 1.37–1.26 (3H, m), 1.24–1.19 (2H, m), 1.12–1.01 (2H, m), 0.91 (3H, t, $J=6.8\text{ Hz}$)

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

[0128] [化40]



[0129] (5-1) 実施例4で使用した3, 4, 5-トリフルオロベンジルアルコール(A)の替わりに3, 4-ジフルオロベンジルアルコール(B)を使用する以外は、実施例4と同様な方法により、 α -[4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)-2, 6-ジフルオロフェニルオキシ]-3, 4-ジフルオロトルエンを8.52 g得た。

MS m/z : 456 $[M^+]$

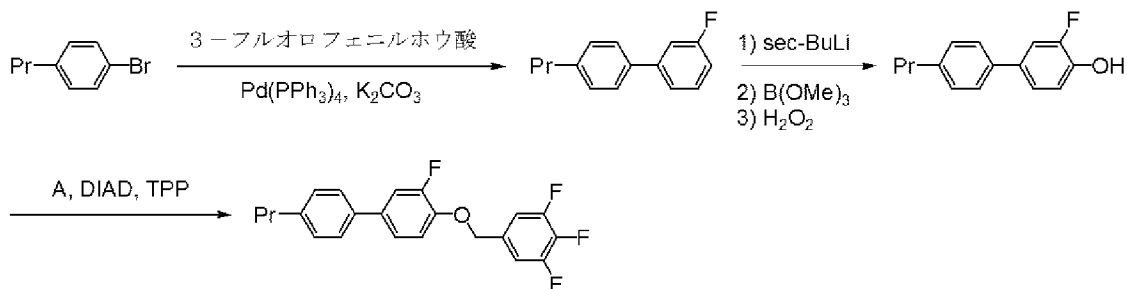
相転移温度(°C): Cr 70.8 N 166.9 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS内部標準) δ (ppm) = 7.42 (2H, d), 7.35-7.29 (1H, m), 7.27 (2H, d), 7.20-7.13 (2H, m), 7.11 (2H, d), 5.12 (2H, s), 2.50 (1H, tt), 1.89 (4H, t), 1.52-1.42 (2H, m), 1.38-1.26 (3H, m), 1.25-1.91 (2H, m), 1.11-1.01 (2H, m), 0.91 (3H, t)

(実施例6) (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - [2-フルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタン(1-4)の製造

[0130]

[化41]



[0131] (6-1) 窒素雰囲気下、4-プロピルブロモベンゼン50.00g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.87g、炭酸カリウム水溶液(2mol/L)60mL及びTHF150mLを混合させた溶液を60℃に加熱し、3-フルオロフェニルボロン酸35.14gを20分かけて加えた。60℃にて3時間攪拌した後、放冷し、ヘキサンを加え分液し、有機層を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製する事で、3-フルオロ-1-(4-プロピルフェニル)ベンゼン44.32gを得た。

(6-2) 窒素雰囲気下、3-フルオロ-1-(4-プロピルフェニル)ベンゼン44.32gをTHF220mLに溶解させ-74℃に冷却し、セカンダリーブチルリチウム(1.0mol/L、ヘキサン溶液)210mLを内温が-60℃を超えない速度で加えた。-74℃にて1時間攪拌した後、トリメトキシボラン23.64gを内温が-60℃を超えない速度で加え、-74℃にて1時間攪拌した後、内温を室温まで上昇させ、10%塩酸を系内が酸性となるまで加えた。有機層を分取し、水層からトルエンにより抽出した後、有機層を併せた。有機層を氷冷し、15%過酸化水素水溶液54gを加え、氷冷下3時間攪拌した。有機層を分取後、水層からトルエンにより抽出し、有機層を併せ、10%亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水にて有機層を洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。ヘキサンから再結晶する事により2-フルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェノール41.01gを得た。

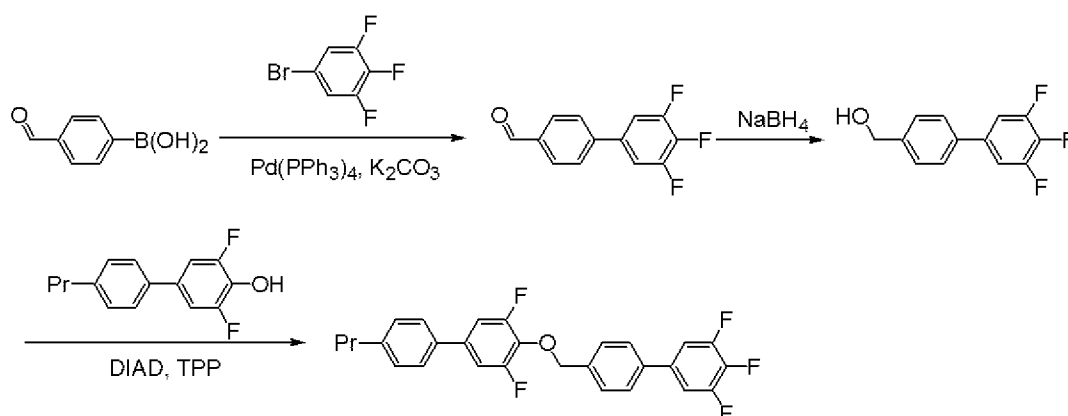
(6-3) 以下の工程は実施例1で使用した2,6-ジフルオロ-4-(4

ープロピルフェニル) フェノールの代わりに 2-フルオロ-4-(4-プロピルフェニル) フェノールを用いる以外は、実施例 1 と同様な方法にて (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - [2-フルオロ-4-(4-プロピルフェニル) フェニルオキシ] メタン 22.56 g を得た。

MS m/z : 374 $[M^+]$

(実施例 7) [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル) フェニルオキシ] - [4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) フェニル] メタン (9-10) の製造

[0132] [化42]



[0133] (7-1) 窒素雰囲気下、3, 4, 5-トリフルオロブロモベンゼン 15.00 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.25 g、炭酸カリウム水溶液 (2 mol/L) 30 mL 及び THF 75 mL を混合させた溶液を 60℃ に加熱し、4-ホルミルフェニルホウ酸 10.71 g を 20 分かけて加えた。60℃ にて 3 時間攪拌した後、放冷し、ヘキサンを加え分液し、有機層を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製する事で、4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ベンズアルデヒド 14.77 g を得た。

(7-2) 4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ベンズアルデヒド 14.77 g、水 15 mL をエタノール 70 mL に溶解させ氷冷し、テトラヒドロホウ酸ナトリウム 0.75 g をゆっくりと加えた。室温にて 2 時間攪拌

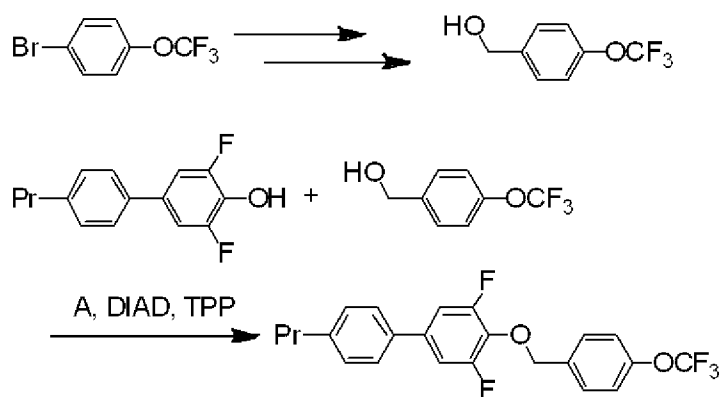
し、系内が酸性となるまで 10%塩酸を加え、1 時間攪拌した。トルエンを加え、有機層を分取し、水層からトルエンにより抽出し、有機層を併せ、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。ヘキサンから再結晶する事により 4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ベンジルアルコール 12.64 g を得た。

(7-3) 以下の工程は実施例 1 で使用した 3, 4, 5-トリフルオロベンジルアルコールの代わりに 4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ベンジルアルコールを用いる以外は実施例 1 と同様な方法にて、[2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]-[4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェニル]メタン 7.53 g を得た。

MS m/z : 468 $[M^+]$

(実施例 8) (4-トリフルオロメトキシフェニル)-[2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタン (1-9) の製造

[0134] [化43]



[0135] (8-1) 実施例 1 で使用した 3, 4, 5-トリフルオロブロモベンゼンの代わりに 4-トリフルオロメトキシブロモベンゼンを使用する以外は、実施例 1 と同様な方法により、(4-トリフルオロメトキシフェニル)-[2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタンを得た。

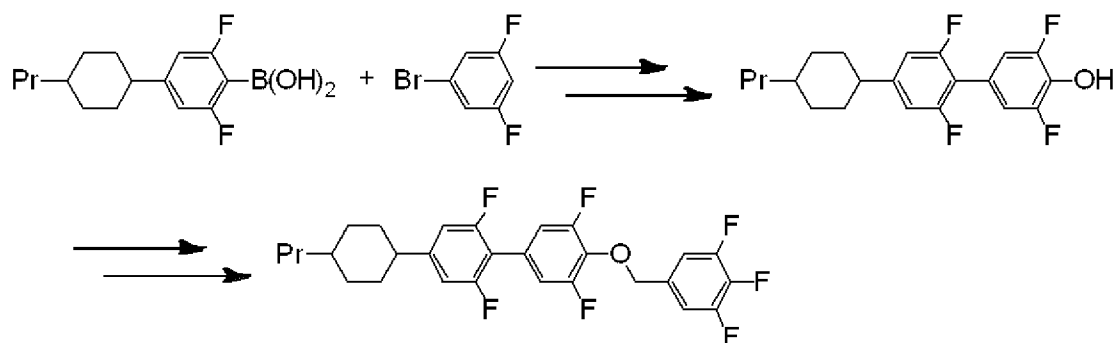
MS m/z : 422 $[M^+]$

相転移温度 (°C) : Cr (66.2 SmA) Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.51 (2H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.42 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.25–7.22 (4H, m), 7.12 (2H, d, $J=9.6\text{ Hz}$), 5.18 (2H, s), 2.62 (2H, t, $J=7.6\text{ Hz}$), 1.72–1.62 (2H, m), 0.96 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(実施例9) (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) – [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)フェニルオキシ]メタン (7-19) の製造

[0136] [化44]



[0137] 実施例1～8記載の製造方法と同様にして、(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) – [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)フェニルオキシ]メタンを得た。

MS m/z : 510 [M^+]

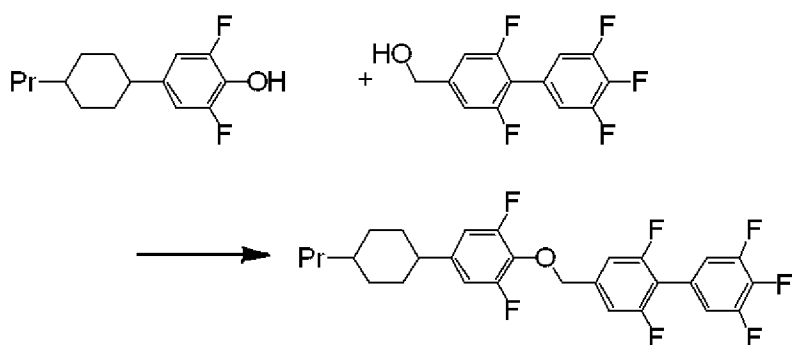
相転移温度 (°C) : Cr 95 N 104 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.13 (2H, dd, $J_1=7.4\text{ Hz}$, $J_2=6.7\text{ Hz}$), 7.05 (2H, d, $J=8.9\text{ Hz}$), 6.84 (4H, d, $J=9.3\text{ Hz}$), 5.13 (2H, s), 2.48 (1H, tt, $J_1=12.2\text{ Hz}$, $J_2=3.2\text{ Hz}$), 1.92–1.87 (4H, m), 1.47–1.87 (7H, m), 1.10–1.00 (2H, m), 0.90 (3H, t, $J=7.1\text{ Hz}$)

(実施例10) 3, 5-ジフルオロ-4-(3, 4, 5-トリフルオロフェ

ニル) フェニル- [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルシクロヘキシル) フェニルオキシ] メタン (13-1) の製造

[0138] [化45]



[0139] 実施例 1～8記載の製造方法と同様にして、3, 5-ジフルオロ-4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) フェニル- [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルシクロヘキシル) フェニルオキシ] メタンを得た。

MS m/z : 510 $[M^+]$

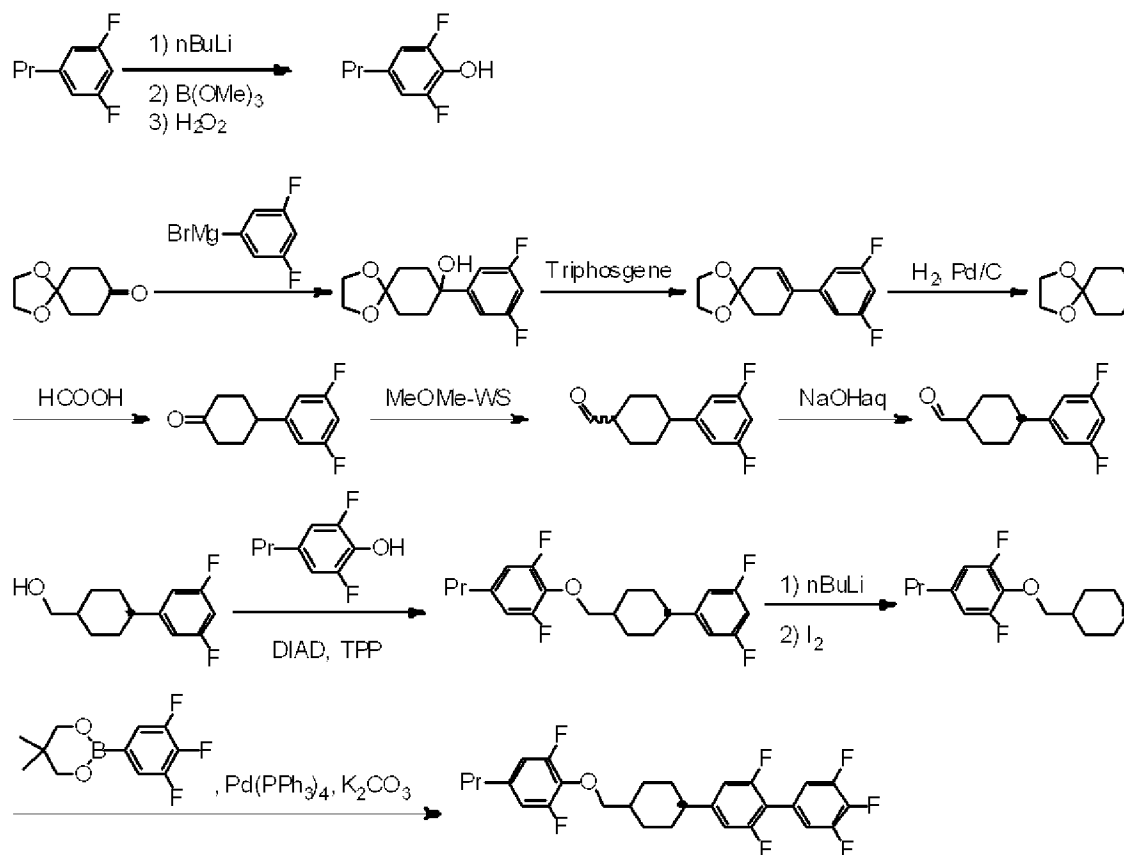
相転移温度 (°C) : Cr 110.5 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS内部標準) δ (ppm) = 7.16–7.08 (4H, m), 6.77 (2H, d, $J=9.6\text{ Hz}$), 5.11 (2H, s), 2.43–2.37 (1H, m), 1.86 (4H, d, $J=11.0\text{ Hz}$), 1.41–1.26 (5H, m), 1.23–1.17 (2H, m), 1.07–0.97 (2H, m), 0.90 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(実施例 11) 4-[3, 5-ジフルオロ-4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) フェニル] シクロヘキシル- (2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ) メタン (15-5) の製造

[0140]

[化46]



[0141] (11-1) 窒素雰囲気下、3,5-ジフルオロプロピルベンゼン (134 g, Molecular Crystals and Liquid Crystals、1995、260、93-106と同様な方法で合成した。)をTHF (650 mL)に溶解させ、 -40°C 以下に冷却した。内温が -35°C 以上の温度にならない速度で、 1.6 mol/L のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (640 mL)を加え、 -40°C にてさらに1時間撹拌した。続いて、 -40°C にてトリメチルホウ酸 (116 g)をTHF (350 mL)に溶解させた溶液を、内温が -35°C 以上にならない速度で加えた。ゆっくりと室温まで昇温し、室温にて更に30分撹拌した後、氷冷下10%塩酸 (400 mL)を加えて有機層を分取し、飽和食塩水にて洗浄した。続いて、15%過酸化水素水 (215 g)をゆっくりと加えた後、 40°C に加熱下6時間撹拌した。氷冷した後、20%亜硫酸ナトリウム水溶液 (300 mL)を内温が 20°C を超えない速度で加え、有機層を分取した。水層に

酢酸エチル（５００ｍＬ）を加えて抽出し、有機層を併せて飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去した後、ヘキサン（８００ｍＬ）を加えて不溶物を濾過により除去し、ろ過液を減圧濃縮する事で、黄色液体として２，６－ジフルオロ－４－プロピルフェノール（１２３ｇ）を得た。

MS m/z : 172 [M⁺]

¹H NMR (CDCl₃, TMS内部標準) δ (ppm) = 6.86 (2H, d, J = 8.4 Hz), 2.49 (2H, t, J = 7.2 Hz), 1.59 (2H, quintet, J = 7.4 Hz), 0.92 (3H, t, J = 7.3 Hz)

(11-2) アルゴン雰囲気下、マグネシウム２０．３ｇをTHF（４０ｍＬ）に懸濁し、３，５－ジフルオロブロモベンゼン（１４９ｇ）のTHF（４５０ｍＬ）溶液を内温４０～６５℃で滴下した。室温で１時間攪拌後、１，４－シクロヘキサジオンモノエチレンケタール（１００ｇ）のTHF（３００ｍＬ）溶液を内温４０～６０℃で滴下し、室温で１時間攪拌した。水（２５０ｍＬ）、１０％塩酸（２００ｍＬ）、トルエン７５０ｍＬの順で加え、室温で３０分攪拌後、有機層を分取した。これを飽和食塩水で２回洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、淡黄色固体として４－（３，５－ジフルオロフェニル）－４－ヒドロキシシクロヘキサノンエチレンケタールを１７８ｇ得た。

(11-3) アルゴン雰囲気下、４－（３，５－ジフルオロフェニル）－４－ヒドロキシシクロヘキサノンエチレンケタール（１７８ｇ）およびピリジン１２０ｇをトルエン７００ｍＬに溶解し、トリホスゲン６８ｇのトルエン（２７６ｍＬ）溶液を内温２２℃以下で滴下した。内温２０～２５℃で２時間攪拌後、水（８００ｍＬ）にあけた。有機層を水（３００ｍＬ）で２回、飽和食塩水（３００ｍＬ）２回の順で洗浄し、１－（３，５－ジフルオロフェニル）－４－シクロヘキサノンエチレンケタールのトルエン溶液を得た。

(11-4) 11-3で得られた溶液に5%パラジウム炭素(50%含水品) 15 gを加え、オートクレーブ中、水素圧0.4 MPa、外温40℃で4時間攪拌した。触媒をろ別し、得られた溶液ある程度濃縮し、4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキサノンエチレンケタールのトルエン溶液を得た。

(11-5) 11-4で得られた溶液にギ酸500 mLを加え、内温40℃で4時間攪拌した。水500 mLを加えて攪拌し、有機層を飽和食塩水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、淡黄色固体として4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキサノンを119 g得た。

(11-6) アルゴン雰囲気下、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリド263 gをTHF(800 mL)に懸濁し、カリウム-*t*-ブトキシド90 gを内温0℃以下で加え、内温0℃で20分攪拌した。4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキサノン(119 g)のTHF(300 mL)溶液を内温5℃以下で加え、内温-5~8℃で30分攪拌した。水(10 mL)を加えた後溶媒を減圧留去し、残渣に水(400 mL)、メタノール(400 mL)、ヘキサン(500 mL)および70%*t*-ブチルヒドロペルオキシド水溶液7.3 gを加え、室温で1時間攪拌した。有機層を分取し、水層をヘキサンで抽出した後有機層を合わせ、50%メタノール水溶液、水2回の順で洗浄し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣に10%塩酸(400 mL)およびTHF(400 mL)を加え、1時間加熱還流した。有機層を分取し、水層を酢酸エチルで抽出した後有機層を合わせ、飽和食塩水で2回洗浄した。溶媒を減圧留去し、残渣にメタノール(300 mL)および10%水酸化ナトリウム水溶液(20 mL)を加えて5~-15℃で1時間攪拌した。10%塩酸で中和した後、水(300 mL)、THF(200 mL)および酢酸エチル(400 mL)を加え、有機層を飽和食塩水で2回洗浄した後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、淡黄色オイルとしてトランス-4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキサ

ンカルバルデヒドを 112 g 得た。

(11-7) トランス-4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキサカルバルデヒド (112 g) をエタノール (224 mL)、THF (30 mL) および水 (30 mL) に溶解し、外温 5℃ で水素化ほう素ナトリウム (9.4 g) をゆっくり加え、外温 5℃ で 10 分攪拌した。反応溶液を 10% 塩酸 (450 mL) にゆっくりあけてしばらく攪拌した後、有機層を分取し、水層を酢酸エチルで抽出し、有機層を合わせて飽和食塩水で 2 回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後溶媒を減圧留去し、淡黄色オイルとしてトランス-4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキシルメタノールを 110 g 得た。

(11-8) アルゴン雰囲気下、11-1 で得られた 2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェノール (70 g)、11-7 で得られたトランス-4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキシルメタノール (82.6 g) 及びトリフェニルホスフィン (110 g) を THF (400 mL) に溶解し、DIAD (81.2 g) を内温 23℃ 以下で滴下した。室温で 10 分攪拌後水 10 mL を加え、溶媒を減圧留去した。残渣にヘキサン (200 mL)、水 (200 mL)、メタノール (300 mL) を加え、有機層を分取し、水層をヘキサンで抽出した後有機層を合わせ、50% メタノール水溶液 (200 mL) で 2 回、飽和食塩水 (200 mL) の順で洗浄した。得られた溶液をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ヘキサン) で精製し、溶媒を減圧留去して淡黄色固体 132.4 g を得た。これをエタノール (200 mL) から再結晶し、無色固体として 4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキシル-(2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ)メタンを 80.2 g 得た。

(11-9) アルゴン雰囲気下、11-8 で得られた 4-(3, 5-ジフルオロフェニル)シクロヘキシル-(2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ)メタン (40 g) を THF (400 mL) に溶解し、1.6 mol/L の n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (70 mL) を内温 -50 ~

−60℃で滴下した。−40℃に昇温した後再び冷却し、よう素（32g）のTHF（80mL）溶液を−50℃以下で滴下した。内温0℃まで昇温後、10%亜硫酸ナトリウム水溶液（100mL）を滴下し、室温で1時間攪拌し、有機層を分取した。水層を酢酸エチルで抽出し、有機層を合わせて5%亜硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水2回で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して、淡黄色固体として4-（3, 5-ジフルオロ-4-ヨードフェニル）シクロヘキシル-（2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ）メタンを52.8g得た。

（11-10） アルゴン雰囲気下、11-9で得られた4-（3, 5-ジフルオロ-4-ヨードフェニル）シクロヘキシル-（2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ）メタン（17.6g）、炭酸カリウム（7.2g）、5, 5-ジメチル-2-（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）-[1, 3, 2]ジオキサボリナン（13.6g, WO2003/105860に記載の方法により製造した）、およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（1.6g）をDMF（70mL）に懸濁し、内温100~115℃で18時間攪拌した。室温で水（700mL）および酢酸エチル（200mL）を加え、有機層を分取した。水層をヘキサンで抽出し、有機層を合わせて飽和食塩水で2回洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エタノールから再結晶する事で、無色結晶として4-[3, 5-ジフルオロ-4-（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）フェニル]シクロヘキシル-（2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ）メタンを8.8g得た。

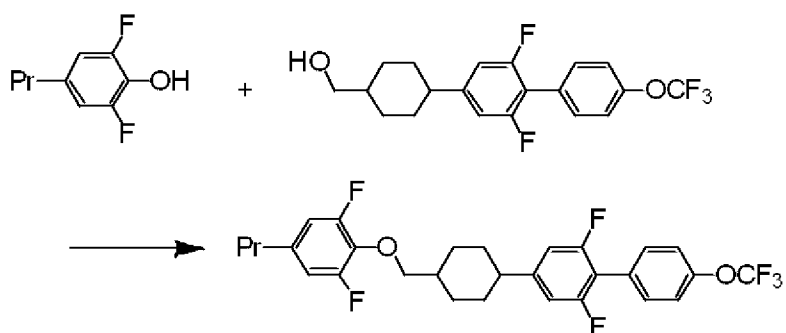
MS m/z : 510 $[M^+]$

相転移温度 (℃) : Cr 86 N 93.5 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS内部標準) δ (ppm) = 7.11 (2H, t, $J=7.6\text{ Hz}$), 6.86 (2H, d, $J=9.3\text{ Hz}$), 6.71 (2H, d, $J=9.2\text{ Hz}$), 3.94 (2H, d, $J=6.4\text{ Hz}$),

2. 57–2. 49 (3 H, m), 2. 10–1. 98 (4 H, m), 1. 89–1. 81 (1 H, m), 1. 66–1. 43 (4 H, m), 1. 31–1. 21 (2 H, m), 0. 93 (3 H, t, J=7. 3 Hz) (実施例 12) 4- [3, 5-ジフルオロ-4-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フェニル] シクロヘキシル-(2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ) メタン (15-6) の製造

[0142] [化47]



[0143] 実施例 1～11 記載の製造方法と同様にして、4- [3, 5-ジフルオロ-4-(4-トリフルオロメトキシフェニル)フェニル] シクロヘキシル-(2, 6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ) メタンを得た。

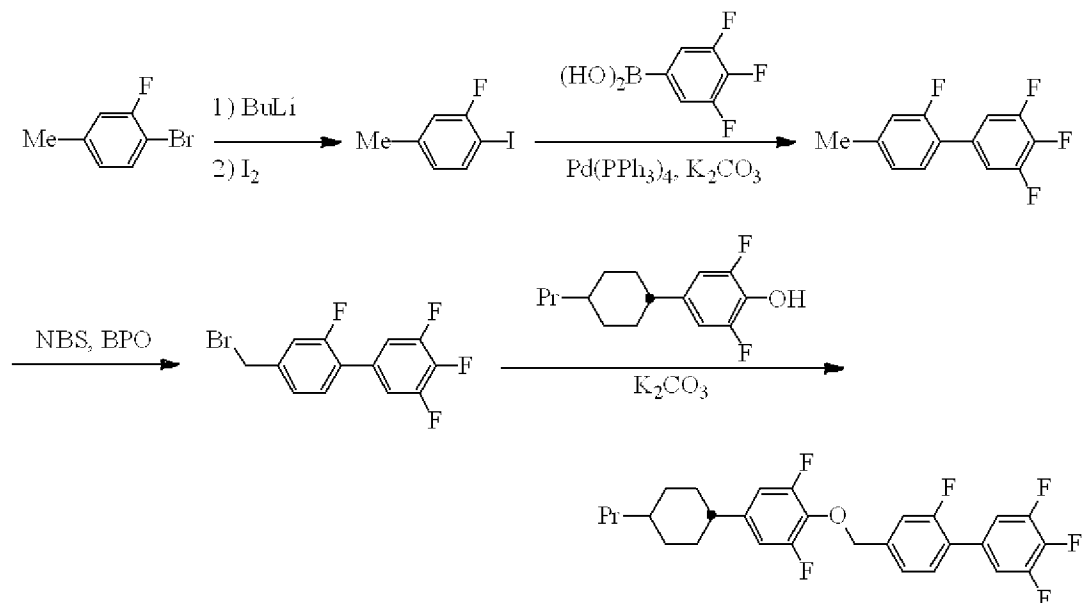
MS m/z : 540 $[M^+]$

相転移温度 (°C): Cr 80. 5 N 151 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS 内部標準) δ (ppm) = 7. 49 (2 H, d, J=8. 6 Hz), 7. 29 (4 H, d, J=8. 0 Hz), 6. 86 (2 H, d, J=9. 0 Hz), 6. 71 (2 H, d, J=9. 0 Hz), 3. 95 (2 H, d, J=6. 4 Hz), 2. 58–2. 49 (3 H, m), 2. 11–1. 99 (4 H, m), 1. 87–1. 82 (1 H, m), 1. 66–1. 45 (4 H, m), 1. 32–1. 21 (2 H, m), 0. 93 (3 H, t, J=7. 3 Hz)

(実施例 13) 3, 5-ジフルオロ-4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェニル-[2-フルオロ-4-(4-プロピルシクロヘキシル)フェニルオキシ] メタン (13-4) の製造

[0144] [化48]



[0145] (13-1) 乾燥窒素下、4-ブロモ-3-フルオロトルエン (10 g) を THF (50 mL) に溶解させた溶液を、 -72°C に冷却した。 -72°C にて 1.6 mol/L の *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (35 mL) を、内温が -65°C 以上とならない速度で加え、 -72°C にてさらに 1 時間攪拌した。 -72°C にてヨウ素 (14.8 g) を THF (30 mL) に溶解させた溶液を、内温が -60°C 以上とならない速度で加え、室温までゆっくりと昇温させた。室温にて飽和塩化アンモニウム水溶液及びヘキサンを加えて有機層を分取し、有機層を 10% 亜硫酸ナトリウム水溶液で二回、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した。硫酸ナトリウムをろ別し、有機溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製する事で、黄色液体として 3-フルオロ-4-ヨードトルエンを 13.0 g 得た。

(13-2) 13-1 で得られた 3-フルオロ-4-ヨードトルエン (12.0 g)、3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸 (9.0 g)、無水炭酸カリウム (4.1 g) 及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (0.33 g) をエタノール (60 mL) に懸濁させた溶液を、オートクレーブにて 100°C (2.5 MPa) に加熱して 17 時間攪拌した。

室温まで放冷後、トルエンと水を加えて有機層を分取した。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥した。硫酸ナトリウムをろ別し、有機溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製する事で、無色固体として4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)-3-フルオロトルエンを9.5 g得た。

(13-3) 乾燥窒素下、13-2で得られた4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)-3-フルオロトルエン(8.4 g)、N-ブロモスクシンイミド(6.2 g)、過酸化ベンゾイル(5 mg)を四塩化炭素(90 mL)に懸濁させ、還流下6時間攪拌した。室温まで放冷後、水を加えて有機層を分取した。有機層を水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。有機溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製する事で、黄色液体として4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)-3-フルオロベンジルブロミドを9.5 g得た。

(13-4) 乾燥窒素下、3-3の工程中で得られた1-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-3, 5-ジフルオロフェノール(5.2 g)、13-3で得られた4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)-3-フルオロベンジルブロミド(9.5 g)、無水炭酸カリウム(5.6 g)をDMF(20 mL)に懸濁させた溶液を70℃にて6時間攪拌した。室温まで放冷した後、水及びトルエンを加えて有機層を分取した。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。硫酸ナトリウムをろ別し、有機溶媒を減圧留去した。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た後、エタノールから再結晶する事で、白色固体として3, 5-ジフルオロ-4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェニル-[2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルシクロヘキシル)フェニルオキシ]メタンを2.1 g得た。

MS m/z : 492 $[M^+]$

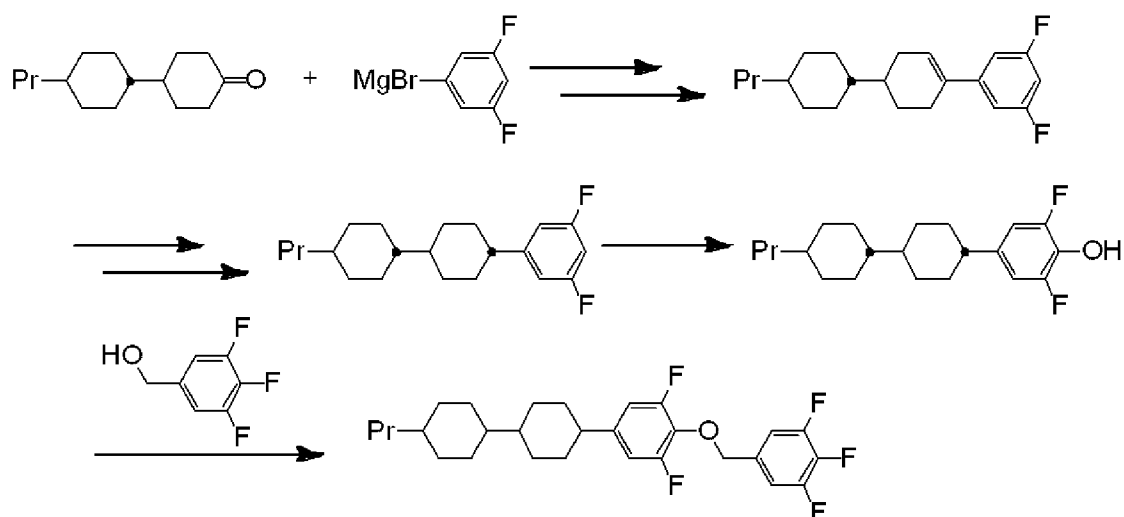
相転移温度(℃): Cr 70 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS内部標準) δ (ppm) = 7.29-7.2

5 (1 H, m), 7.15–7.08 (4 H, m), 7.01–6.98 (2 H, m), 5.11 (2 H, s), 2.53–2.45 (1 H, m), 1.93–1.86 (4 H, m), 1.48–1.27 (5 H, m), 1.25–1.19 (2 H, m), 1.11–1.00 (2 H, m), 0.91 (3 H, t, $J = 7.6 \text{ Hz}$)

(実施例14) (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) – [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニルオキシ]メタン(8-1)の製造

[0146] [化49]



[0147] 実施例1～8記載の製造方法と同様にして、(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) – [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニルオキシ]メタンを得た。

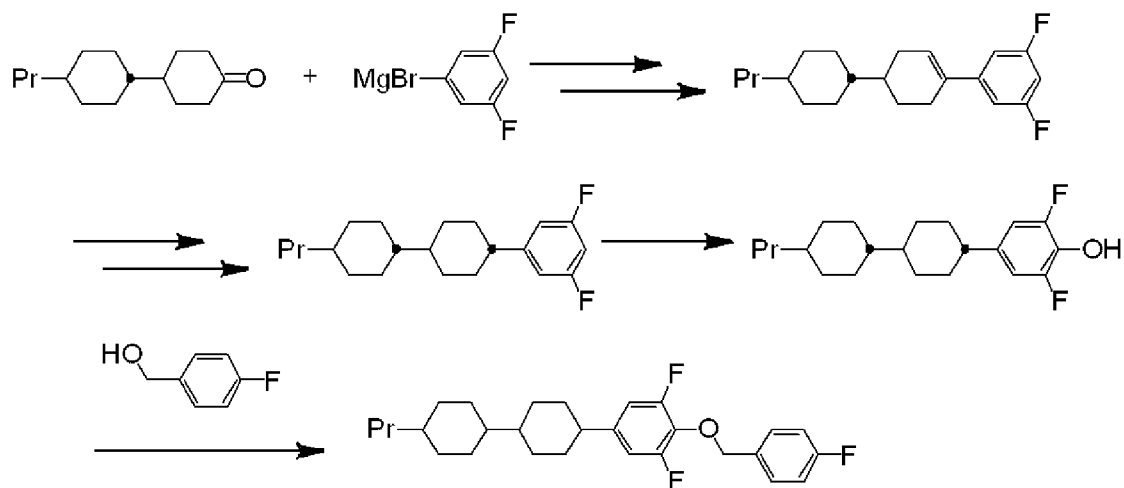
MS m/z : 480 $[M^+]$

相転移温度(°C): Cr 85.8 N 170.0 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS内部標準) δ (ppm) = δ (ppm) = 7.10 (2 H, d, $J = 6.8 \text{ Hz}$), 7.08 (2 H, d, $J = 6.8 \text{ Hz}$), 6.75 (2 H, d, $J = 9.6 \text{ Hz}$), 5.03 (2 H, s), 2.38–2.32 (1 H, m), 1.89–1.71 (8 H, m), 1.33–1.28 (4 H, m), 1.16–0.94 (9 H, m), 0.89–

0. 83 (5 H, m) (実施例 15) (4-フルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニルオキシ]メタン (8-3) の製造

[0148] [化50]



[0149] 実施例 1～8記載の製造方法と同様にして、(4-フルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニルオキシ]メタンを得た。

MS m/z : 444 $[M^+]$

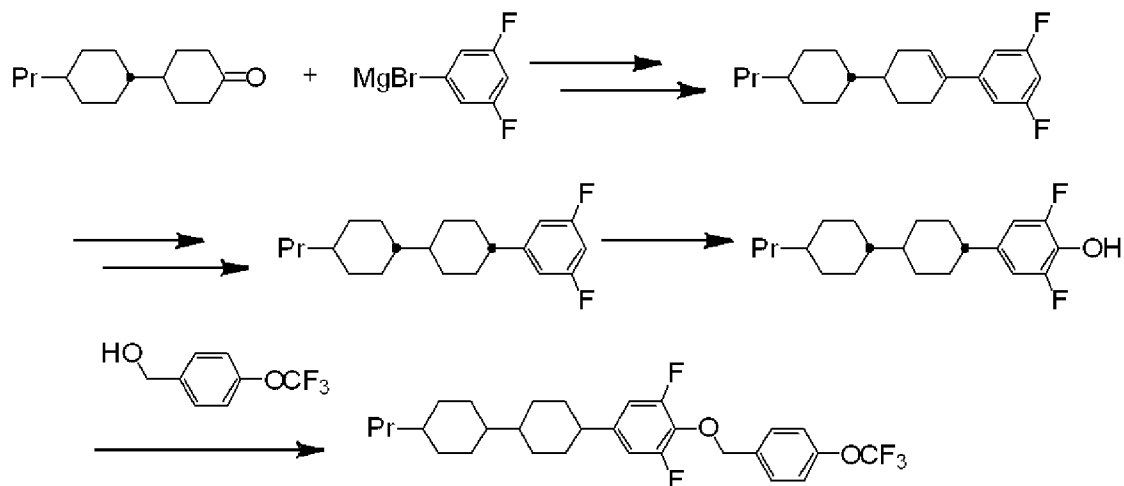
相転移温度 (°C) : Cr 83.0 N 197.8 Iso

^1H NMR (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.44–7.40 (2 H, m), 7.04 (2 H, t, $J=8.7$ Hz), 6.72 (2 H, d, $J=9.6$ Hz), 5.07 (2 H, s), 2.38–2.32 (1 H, m), 1.89–1.71 (8 H, m), 1.33–1.28 (4 H, m), 1.16–0.94 (9 H, m), 0.89–0.81 (5 H, m)

(実施例 16) (4-トリフルオロメトキシフルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニルオキシ]メタン (8-9) の製造

[0150]

[化51]



[0151] 実施例 1 ～ 8 記載の製造方法と同様にして、（４－トリフルオロメトキシフルオロフェニル）－〔２，６－ジフルオロ－４－（４－（４－プロピルシクロヘキシル）シクロヘキシル）フェニルオキシ〕メタンを得た。

MS m/z : 510 $[M^+]$

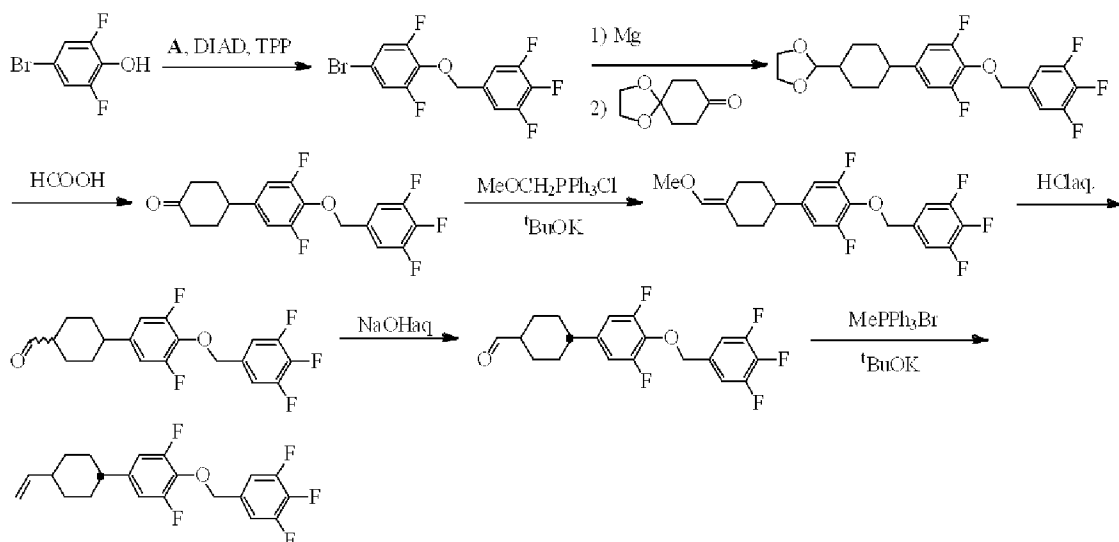
相転移温度 (°C) : Cr 68.5 S 91.3 N 190.3 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS 内部標準) δ (ppm) = 7.49 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$), 7.22 (2H, d, $J=8.1\text{ Hz}$), 6.73 (2H, d, $J=9.6\text{ Hz}$), 5.10 (2H, s), 2.39–2.33 (1H, m), 1.89–1.71 (8H, m), 1.33–1.26 (4H, m), 1.16–0.81 (14H, m)

（実施例 17）（４－トリフルオロフェニル）－〔２，６－ジフルオロ－４－（４－ビニルシクロヘキシル）フェニルオキシ〕メタン（２－１）の製造

[0152]

[化52]

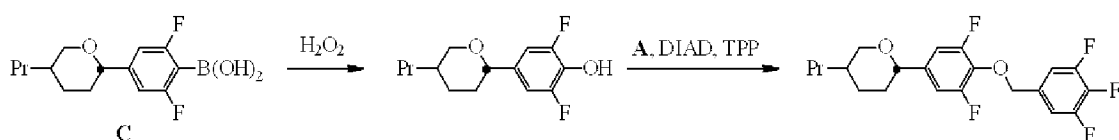


[0153] 実施例 1 ～ 11 記載の製造方法と同様にして、4-トリフルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-ビニルシクロヘキシル) フェニルオキシ] メタンを得た。MS m/z : 382 $[M^+]$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS 内部標準) δ (ppm) = 7.08 (2H, d, $J=6.8\text{ Hz}$), 6.75 (2H, d, $J=9.6\text{ Hz}$), 5.81–5.78 (1H, m), 5.02 (2H, s), 5.00–4.97 (2H, m), 2.41–2.35 (1H, m), 2.13–2.11 (1H, m), 1.87–1.83 (4H, m), 1.39–1.17 (4H, m)

(実施例 18) 5-プロピル-2-[4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルメチルオキシ)-3, 5-ジフルオロフェニル] テトラヒドロピラン (16-1) の製造

[0154] [化53]



[0155] C は文献 (Eur. J. Org. Chem. 2008, 3479–3487) 記載の方法で製造し、以降の工程は実施例 1–17 記載の製造方法と同様にして、5-プロピル-2-[4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルメチルオキシ)-3, 5-ジフルオロフェニル] テトラヒドロピランを得た

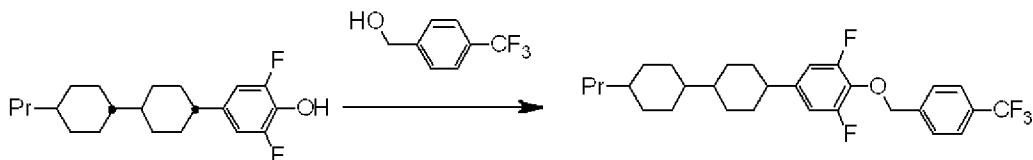
。

[0156] MS m/z : 400 $[M^+]$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.08 (2H, d, $J=6.8\text{ Hz}$), 6.75 (2H, d, $J=9.6\text{ Hz}$), 5.03 (2H, s), 4.89–4.86 (1H, m), 3.54–3.35 (2H, m), 1.76–1.41 (9H, m), 0.90 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(実施例19) (4-トリフルオロメチルフェニル) – [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニルオキシ]メタンの製造

[0157] [化54]



[0158] 実施例1～11に記載の製造方法と同様にして、(4-トリフルオロメチルフェニル) – [2, 6-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニルオキシ]メタンを得た。

[0159] MS m/z : 494 $[M^+]$

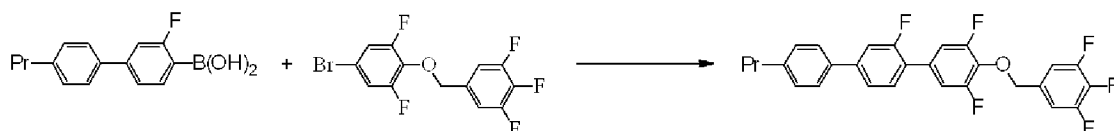
相転移温度 (°C) : Cr 112 N 174 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.35 (2H, d, $J=8.2\text{ Hz}$), 7.49 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$), 6.73 (2H, d, $J=9.6\text{ Hz}$), 5.10 (2H, s), 2.39–2.33 (1H, m), 1.89–1.71 (8H, m), 1.33–1.26 (4H, m), 1.16–0.81 (14H, m)

(実施例20) (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) – [2, 6-ジフルオロ-4-(2-フルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニル)フェニルオキシ]メタン (5-1) の製造

[0160]

[化55]



[0161] 実施例1～11に記載の製造方法と同様にして、（3，4，5-トリフルオロフェニル）－[2，6-ジフルオロ-4-（2-フルオロ-4-（4-プロピルフェニル）フェニル）フェニルオキシ]メタンを得た。

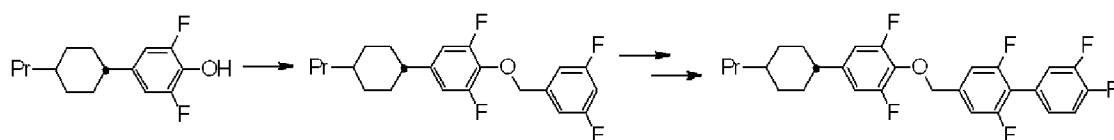
[0162] MS m/z : 486 $[M^+]$

相転移温度 (°C) : Cr 111.5 N 137.8 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.52 (2H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.46–7.36 (3H, m), 7.28 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.21–7.10 (4H, m), 5.13 (2H, s), 2.64 (1H, t, $J=7.6\text{ Hz}$), 1.73–1.64 (2H, m), 0.98 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(実施例21) 3，5-ジフルオロ-4-（3，4-ジフルオロフェニル）フェニル－[2，6-ジフルオロ-4-（4-プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ]メタン（13-2）の製造

[0163] [化56]



[0164] 実施例1～11に記載の製造方法と同様にして、3，5-ジフルオロ-4-（3，4-ジフルオロフェニル）フェニル－[2，6-ジフルオロ-4-（4-プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ]メタンを得た。

[0165] MS m/z : 492 $[M^+]$

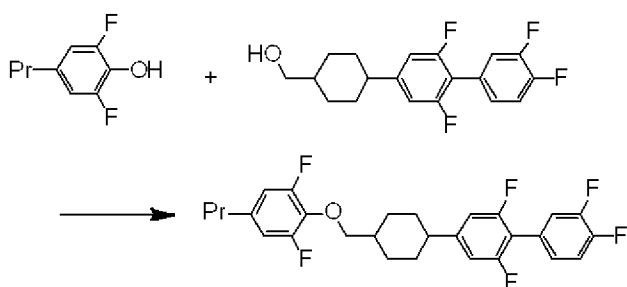
相転移温度 (°C) : Cr 87.6 N 97.8 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.32–7.26 (1H, m), 7.26 (1H, dd, $J_1=9.1\text{ Hz}$, $J_2=2.6\text{ Hz}$), 7.21–7.18 (1H, m), 7.12 (2H, d, $J=8.$

0 Hz), 6.76 (2H, d, $J=9.7$ Hz), 5.11 (2H, s), 2.42–2.36 (1H, m), 1.87–1.84 (4H, m), 1.40–1.17 (7H, m), 1.07–0.97 (2H, m), 0.90 (3H, t, $J=7.2$ Hz)

(実施例22) 4-[3,5-ジフルオロ-4-(3,4-ジフルオロフェニル)フェニル]シクロヘキシル-(2,6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ)メタン(15-7)の製造

[0166] [化57]



[0167] 実施例1～11に記載の製造方法と同様にして、4-[3,5-ジフルオロ-4-(3,4-ジフルオロフェニル)フェニル]シクロヘキシル-(2,6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ)メタンを得た。

[0168] MS m/z : 492 $[M^+]$

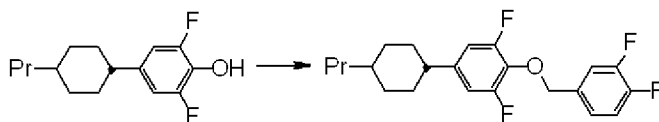
相転移温度 (°C): Cr 69.5 N 111.5 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS内部標準) δ (ppm) = 7.32–7.17 (3H, m), 6.86 (2H, d, $J=9.0$ Hz), 6.71 (2H, d, $J=9.1$ Hz), 3.95 (2H, d, $J=6.1$ Hz), 2.58–2.49 (3H, m), 2.17–2.01 (4H, m), 1.98–1.80 (1H, m), 1.66–1.31 (10H, m), 1.28–1.22 (2H, m), 0.91 (3H, t, $J=7.2$ Hz)

(実施例23) (3,4-ジフルオロフェニル)-[2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルオキシ]メタン(2-2)の製造

[0169]

[化58]



[0170] 実施例 1 ～ 11 に記載の製造方法と同様にして、3,4-ジフルオロフェニル) - [2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルオキシ]メタンを得た。

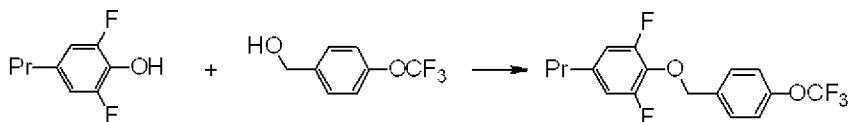
[0171] MS m/z : 380 $[M^+]$

相転移温度 (°C) : Cr 46 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS 内部標準) δ (ppm) = 7.33–7.27 (1H, m), 7.18–7.10 (2H, m), 6.73 (2H, d, $J=9.8\text{ Hz}$), 5.05 (2H, s), 2.41–2.35 (1H, m), 1.85 (4H, d, $J=12.3\text{ Hz}$), 1.38–1.24 (5H, m), 1.22–1.16 (2H, m), 1.06–0.96 (2H, m), 0.89 (3H, t, $J=7.1\text{ Hz}$)

(実施例 24) (4-トリフルオロメトキシフェニル) - (2,6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ)メタン (1-45) の製造

[0172] [化59]



[0173] 実施例 1 ～ 11 に記載の製造方法と同様にして、(4-トリフルオロメトキシフェニル) - (2,6-ジフルオロ-4-プロピルフェニルオキシ)メタンを得た。

[0174] MS m/z : 346 $[M^+]$

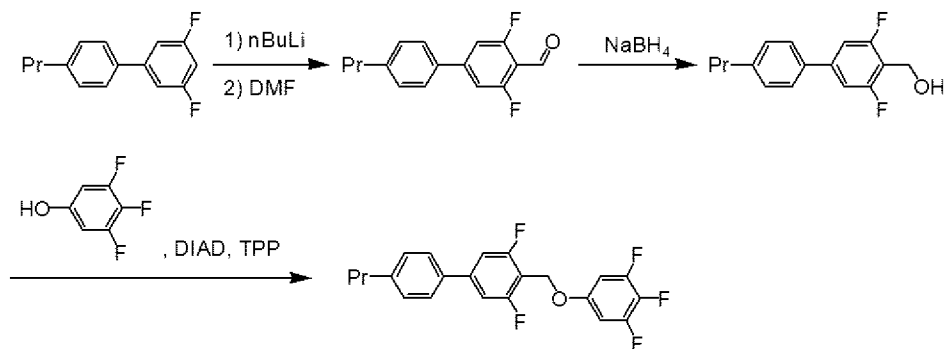
相転移温度 (°C) : 室温にて等方性液体

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS 内部標準) δ (ppm) = 7.49 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$), 7.21 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$), 6.70 (2H, d, $J=8.9\text{ Hz}$), 5.10 (2H, s), 2.50 (2H,

d, $J = 7.4 \text{ Hz}$), 1.59 (2H, quintet, $J = 7.6 \text{ Hz}$), 0.92 (3H, t, $J = 7.4 \text{ Hz}$)

(比較例1) (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニル] メタンの製造

[0175] [化60]



[0176] (1-1) 窒素雰囲気下、実施例1の途中段階で得た3, 5-ジフルオロ-1-(4-プロピルフェニル)ベンゼン50.00gをTHF300mLに溶解させた溶液を -40°C に冷却し、ブチルリチウム(1.6mol/L, ヘキサン溶液)150mLを内温が -35°C を超えない速度で加え、 -40°C にて1時間攪拌した。 -40°C にてDMF21gを内温が -35°C を超えない速度で加えた後室温にて2時間攪拌した。系内が酸性となるまで10%塩酸を加え、有機層を分取した。水層からトルエンにて抽出し、有機層を併せ、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去する事で2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)ベンズアルデヒドを50.01g得た。

(1-2) 2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)ベンズアルデヒド50.01g及び水7mLをエタノール35mLに溶解させ氷冷し、テトラヒドロホウ酸ナトリウム2.18gをゆっくりと加えた。室温にて2時間攪拌し、系内が酸性となるまで10%塩酸を加え、1時間攪拌した。トルエンを加え、有機層を分取し、水層からトルエンにて抽出し、有機層を併せ、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。エタノールから再結晶する事により2, 6-ジフルオロ-4-(

4-プロピルフェニル) ベンジルアルコール 48.02 g を得た。

(1-3) 窒素雰囲気下、2,6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル) ベンジルアルコール 10.00 g、3,4,5-トリフルオロフェノール 5.65 g、トリフェニルホスフィン 13.01 g を THF 30 mL に溶解させ -20℃ に冷却し、DIAD 8.48 g を内温が -10℃ を超えない速度で滴下した。室温にて 1 時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。ヘキサンを加え懸濁させ、析出したトリフェニルホスフィンをろ過した。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エタノールを用いて再結晶する事で、(3,4,5-トリフルオロフェニルオキシ)-[2,6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニル]メタン 11.32 g を得た。

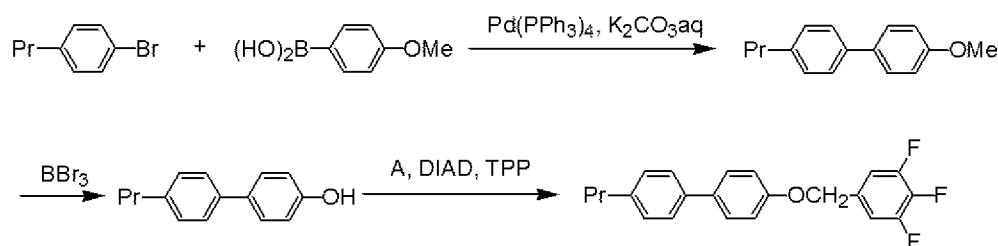
相転移温度 (℃) Cr 92.4 Iso

MS m/z : 392 $[M^+]$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS 内部標準) δ (ppm) = 7.47 (2H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.27 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.17 (2H, d, $J=8.8\text{ Hz}$), 6.68-6.60 (2H, m), 5.07 (2H, s), 2.64 (2H, t, $J=7.6\text{ Hz}$), 1.67 (2H, dt, $J_1=8.0\text{ Hz}$, $J_2=7.6\text{ Hz}$), 0.968 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(比較例 2) (3,4,5-トリフルオロフェニル)-[4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタンの製造

[0177] [化61]



[0178] (2-1) 窒素雰囲気下、4-プロピルブロモベンゼン 20.00 g、テト

ラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.58 g、炭酸カリウム水溶液 (2 mol/L) 55 mL をエタノール 100 mL に溶解させた溶液を 60 °C に加熱し、4-メトキシフェニルボロン酸 15.27 g をエタノール 60 mL に懸濁させた溶液を滴下した。60 °C にて 2 時間攪拌した後、室温まで放冷し、トルエンを加え分液した。水層からトルエンにて抽出し、有機層を併せ、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、エタノールから再結晶する事で 4-(4-プロピルフェニル)アニソールを 21.60 g 得た。

(2-2) 4-(4-プロピルフェニル)アニソール 21.60 g をジクロロメタン 45 mL に溶解し、氷冷した。三臭化ホウ素 35.79 g を内温が 10 °C を超えない速度で加え、室温にて 1 時間攪拌した。水を加え分液し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去し、エタノールから再結晶する事で 4-(4-プロピルフェニル)フェノールを 15.91 g 得た。

(2-3) 窒素雰囲気下、(1-2) 得た 3, 4, 5-トリフルオロベンジルアルコール (A) 12.15 g、4-(4-プロピルフェニル)フェノール 15.91 g、トリフェニルホスフィン 25.53 g を THF 50 mL に溶解させ、-20 °C に冷却した。冷却下、DIAD 16.67 g を内温が -10 °C を超えない速度で加え、その後室温にて 1 時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、ヘキサンを加え懸濁溶液とした後、析出したトリフェニルホスフィンオキシドをろ過により除去した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、エタノールから再結晶する事により、(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)-[4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタンを 22.52 g 得た。

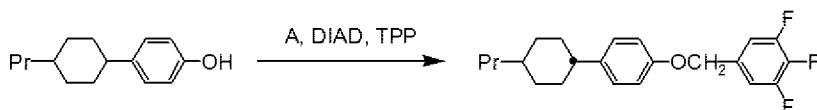
MS m/z : 356 [M⁺]

相転移温度 (°C) : Cr (SmA 93) 109 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) $\delta = 7.52$ (2H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$), 7.46 (2H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$), 7.23 (2H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$), 7.08 (2H, dd, $J_1 = 7.2 \text{ Hz}$, $J_2 = 8.0 \text{ Hz}$), 6.99 (2H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$), 5.02 (2H, s), 2.62 (2H, t, $J = 8.0 \text{ Hz}$), 1.67 (2H, dt, $J_1 = 7.6 \text{ Hz}$, $J_2 = 8.0 \text{ Hz}$), 0.97 (3H, t, $J = 7.6 \text{ Hz}$)

(比較例3) (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - [4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルオキシ]メタンの製造

[0179] [化62]



[0180] (3-1) 比較例2で使用した4-(4-プロピルフェニル)フェノールの代わりに、トランス-4-(4-プロピルシクロヘキシル)フェノールを用いる以外は、比較例2と同様な方法により(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - [4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルオキシ]メタンを35.50g得た。

MS m/z : 362 [M^+]

相転移温度 ($^{\circ}\text{C}$): Cr 71.5 Iso

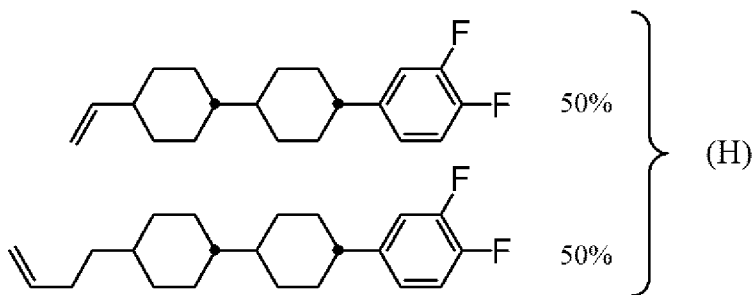
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) $\delta = 7.13$ (2H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$), 7.05 (2H, dd, $J_1 = 8.8 \text{ Hz}$, $J_2 = 8.8 \text{ Hz}$), 6.86 (2H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$), 4.96 (2H, s), $2.45 - 2.39$ (1H, m), $1.87 - 1.84$ (4H, m), $1.46 - 1.17$ (7H, m), $1.08 - 0.99$ (2H, m), 0.90 (3H, t, $J = 7.2 \text{ Hz}$)

(実施例25) 液晶組成物の調製-1

以下の組成からなるホスト液晶組成物(H)

[0181]

[化63]



[0182] を調製した。ここで、(H)の物性値は以下の通りである。

[0183] ネマチック相上限温度 (T_{n-i}) : 117.2℃

誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) : 4.38

屈折率異方性 (Δn) : 0.0899

粘度 (η_{20}) : 20.3 mPa·s

この母体液晶 (H) 90%と、実施例1で得られた(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタン(1-1) 10%からなる液晶組成物 (M-A) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0184] T_{n-i} : 102.6℃

$\Delta \epsilon$: 5.99

Δn : 0.0912

η_{20} : 20.2 mPa·s

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

(実施例26) 液晶組成物の調製-2

母体液晶 (H) 90%と実施例2で得られた(3, 4-ジフルオロフェニル) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタン 10%からなる液晶組成物 (M-B) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0185] T_{n-i} : 100.2℃

$\Delta \epsilon$: 5.14

$$\Delta n : 0.0902$$

$$\eta_{20} : 20.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

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

（実施例 27）液晶組成物の調製－3

母体液晶（H）90%と実施例3で得られた（3，4，5－トリフルオロフェニル）－[2，6－ジフルオロ－4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ]メタン10%からなる液晶組成物（M-C）を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0186] $T_{n-i} : 104.1^{\circ}\text{C}$

$$\Delta \varepsilon : 5.59$$

$$\Delta n : 0.0833$$

$$\eta_{20} : 19.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

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

（実施例 28）液晶組成物の調製－4

母体液晶（H）90%と実施例4で得られた（3，4，5－トリフルオロフェニル）－[2，6－ジフルオロ－4－[4－（トランス－4－プロピルシクロヘキシル）フェニル]フェニルオキシ]メタン10%からなる液晶組成物（M-D）を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0187] $T_{n-i} : 118.4^{\circ}\text{C}$

$$\Delta \varepsilon : 5.60$$

$$\Delta n : 0.0959$$

$$\eta_{20} : 22.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

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

（実施例 29）液晶組成物の調製－5

母体液晶（H）90%と実施例5で得られた（3，4－ジフルオロフェニル）

ル) - [2, 6-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]フェニルオキシ]メタン10%からなる液晶組成物(M-E)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0188] $T_{n-i} : 151.2^{\circ}\text{C}$

$\Delta\epsilon : 9.10$

$\Delta n : 0.0883$

$\eta_{20} : 21.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 調製した液晶組成物(M-E)は、室温にて一ヶ月間以上均一なネマチック液晶状態を維持した。

(比較例4) 液晶組成物の調製-6

母体液晶(H)90%と比較例1にて得られた(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) - [2, 6-ジフルオロ-4-(4-プロピルフェニル)フェニル]メタン10%からなる液晶組成物(M-F)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0189] $T_{n-i} : 98.2^{\circ}\text{C}$

$\Delta\epsilon : 6.12$

$\Delta n : 0.0908$

$\eta_{20} : 23.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

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

(比較例5) 液晶組成物の調製-7

母体液晶(H)90%と比較例2にて得られた(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - [4-(4-プロピルフェニル)フェニルオキシ]メタン10%からなる液晶組成物(M-G)を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0190] $T_{n-i} : 105.6^{\circ}\text{C}$

$\Delta\epsilon : 4.72$

$\Delta n : 0.0963$

$\eta_{20} : 21.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

調製した液晶組成物（M-G）は、室温にて1日後に結晶が析出した。

（比較例6）液晶組成物の調製－8

母体液晶（H）90%と比較例2にて得られた（3，4，5-トリフルオロフェニル）－[4－（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニルオキシ]メタン10%からなる液晶組成物（M-H）を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0191] $T_{n-i} : 105.7^{\circ}\text{C}$

$\Delta\varepsilon : 4.62$

$\Delta n : 0.0878$

$\eta_{20} : 21.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$

調製した液晶組成物（M-H）は、室温にて2週間後に結晶が析出した。

[0192] 実施例8と比較例4を比較する事により、エーテル結合の向きによって物性値を大きく改善出来る事が明らかとなり、本願化合物は比較的大きな $\Delta\varepsilon$ を維持しながらも、 T_{n-i} を低下させにくく、非常に低い η_{20} を示す事が判明した。一方、実施例8と比較例5、及び実施例10と比較例6を比較する事により、フッ素を導入する事によっても物性値を大きく改善出来る事が明らかとなり、本願化合物は T_{n-i} を低下させにくく、極めて低い η_{20} を示し、及び液晶組成物への溶解性が飛躍的に向上する事が判明した。実施例10～12においても比較的大きな $\Delta\varepsilon$ 、比較的高い T_{n-i} 、低い η_{20} 及び液晶組成物への高い溶解性を示すことから、2-フルオロフェニルオキシメタン構造を持つ本願化合物は特異的に優れた物性値を示す事が判明した。

（実施例30）液晶組成物の調製－6

実施例8～16及び18で得られた化合物を用い、実施例25と同様な方法で液晶組成物を調製し、物性値を測定した。得られた測定値から本願化合物を100%とした際の外挿値を求め、以下の表に示す。

[0193]

[表1]

化合物	$\Delta \epsilon$	Δn	T_{n-1}	η_{20}	溶解性
(1-1)	20.0	0.103	-27.8	19.3	◎
(1-2)	10.3	0.052	-1.2	19.3	◎
(2-1)	14.5	0.059	-23.8	13.4	◎
(6-1)	16.6	0.150	129.2	38.1	◎
(6-2)	9.10	0.074	151.2	36.6	◎
(1-4)	12.1	0.121	-5.1	29.2	○
(9-10)	14.7	0.099	104.2	32.5	△
(1-9)	11.0	0.139	8.2	8.8	◎
(7-19)	28.1	0.111	81.7	44.2	○
(13-1)	27.2	0.116	63.2	44.1	△
(15-5)	35.5	0.104	75.2	56.9	◎
(15-6)	20.4	0.127	122.2	46.0	◎
(13-4)	13.8	0.042	-78.8	80.0	◎
(8-1)	13.3	0.067	145.2	29.5	◎
(8-3)	6.0	0.092	188.2	38.0	◎
(8-9)	7.2	0.108	176.2	25.1	◎
(16-1)	18.6	0.052	-32.3	12.3	◎

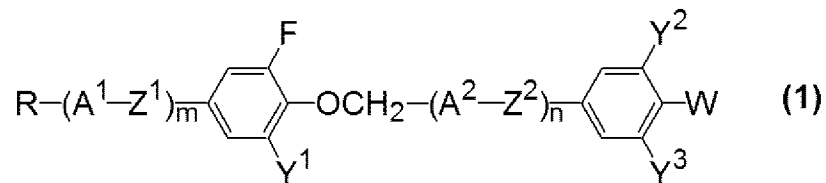
産業上の利用可能性

[0194] 本発明の2-フルオロフェニルオキシメタン構造を持つ化合物は有機電子材料や医農薬、特に液晶表示素子用材料として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1)

[化1]



(式中、Rは炭素原子数1から15のアルキル基又は炭素原子数2から15のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-CO-$ により置き換えられても良く、 A^1 及び A^2 は各々独立して

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基（この基中に存在する1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-S-$ に置き換えられても良い。）

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

(c) ナフタレン-2, 6-ジエン基 (この基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

からなる群より選ばれる基であり、

Z^1 及び Z^2 は各々独立して $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は単結合を表し、

Y¹、Y²及びY³は各々独立して水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、

Wはフッ素原子、塩素原子、シアノ基、 $-CF_3$ 、 $-OCH_2F$ 、-

OCHF_2 又は $-\text{OCF}_3$ を表し、

m 及び n は各々独立して 0、1 又は 2 を表すが、 $m+n$ は 0、1 又は 2 であり、 A^1 、 A^2 、 Z^1 及び $/$ 又は Z^2 が複数存在する場合、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物。

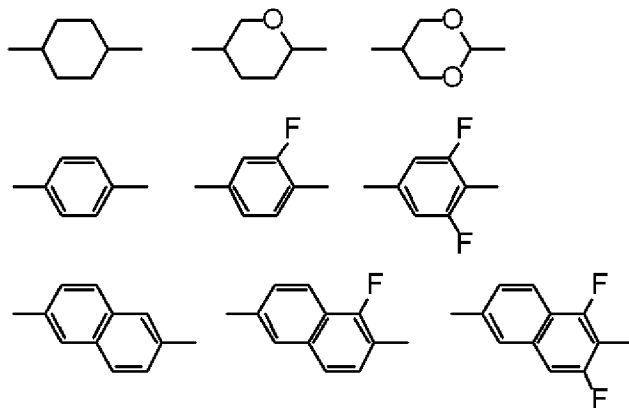
[請求項2] 一般式 (1) において、 m が 1 又は 2 を表し、 n が 0 を表す請求項 1 に記載の化合物。

[請求項3] 一般式 (1) において、 m が 0 を表し、 n が 1 又は 2 を表す請求項 1 に記載の化合物。

[請求項4] 一般式 (1) において、 Z^1 及び Z^2 が各々独立に $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は単結合を表す請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項5] 一般式 (1) において、 A^1 及び A^2 が各々独立に

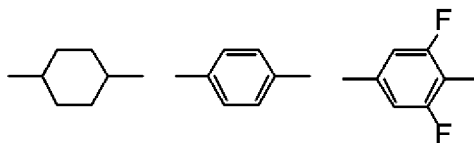
[化2]



から選ばれる基を表す、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の化合物。

[請求項6] 一般式 (1) において、 A^1 及び A^2 が各々独立に

[化3]



から選ばれる基を表す、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の化合

物。

- [請求項7] 一般式(1)において、 Y^1 がフッ素原子を表す請求項1から6のいずれか一項に記載の化合物。
- [請求項8] 一般式(1)において、 Y^2 及び Y^3 が共にフッ素原子を表す請求項1から7のいずれか一項に記載の化合物。
- [請求項9] 一般式(1)において、Wがフッ素原子、 $-OCF_3$ 基又はシアノ基を表す請求項1から8のいずれか一項に記載の化合物。
- [請求項10] 一般式(1)において、Wが $-OCF_3$ 基を表し、 Y^2 及び Y^3 が共に水素原子を表す請求項1から7のいずれか一項に記載の化合物。
- [請求項11] 請求項1から10のいずれか一項に記載の化合物を一種又は二種以上含有する液晶組成物。
- [請求項12] 請求項11に記載の液晶組成物を使用した液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C43/225(2006.01)i, C07D309/06(2006.01)i, C09K19/20(2006.01)i,
C09K19/30(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, G02F1/13
(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C43/225, C07D309/06, C09K19/20, C09K19/30, C09K19/32, C09K19/34,
G02F1/13

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-371033 A (Sankyo Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), claims; paragraph [0009]; example 30 & WO 2002/083616 A1	1, 4-9 2-3, 10-12
X A	CHAPMAN, James et al., Near-UV transparent nematics, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2004, 411, 1091-1098 (particularly, table 5)	1, 4-6, 9-12 2-3, 7-8
X	JP 2000-17263 A (Canon Inc.), 18 January 2000 (18.01.2000), claims; paragraphs [0024] to [0026]; examples (Family: none)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T"

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

"X"

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

"Y"

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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 July, 2012 (18.07.12)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063011

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/0302273 A1 (CHISSO CORP.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; examples (compound no.1-3-305) & EP 2284148 A1 & WO 2009/150963 A1 & KR 10-2011-0015605 A & CN 102056882 A	1-12
A	JP 8-120268 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 14 May 1996 (14.05.1996), claims; examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C43/225(2006.01)i, C07D309/06(2006.01)i, C09K19/20(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, C09K19/34(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 (I P C))

Int.Cl. C07C43/225, C07D309/06, C09K19/20, C09K19/30, C09K19/32, C09K19/34, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X A	JP 2002-371033 A (三共株式会社) 2002. 12. 26, 特許請求の範囲、 【0009】、実施例 30 等 & WO 2002/083616 A1	1, 4-9 2-3, 10-12
X A	CHAPMAN, James et al., Near-UV transparent nematics, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2004, 411, 1091-1098 (特に Table 5)	1, 4-6, 9-12 2-3, 7-8
X	JP 2000-17263 A (キヤノン株式会社) 2000. 01. 18, 特許請求の範囲、 【0024】～【0026】、実施例等 (ファミリーなし)	1-12

☒ 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

1 8 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

高橋 直子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

4 5 0 7

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	US 2009/0302273 A1 (CHISSO CORPORATION) 2009.12.10, Claims, Examples (化合物 No. 1-3-305 等) & EP 2284148 A1 & WO 2009/150963 A1 & KR 10-2011-0015605 A & CN 102056882 A	1-12
A	JP 8-120268 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996.05.14, 特許 請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-12