

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4742218号
(P4742218)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int.Cl.	F I		
C07C 25/18 (2006.01)	C07C 25/18	CSP	
C09K 19/10 (2006.01)	C09K 19/10		
C09K 19/30 (2006.01)	C09K 19/30		
C09K 19/34 (2006.01)	C09K 19/34		
C09K 19/40 (2006.01)	C09K 19/40		

請求項の数 11 (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-324578 (P2007-324578)
(22) 出願日	平成19年12月17日(2007.12.17)
(62) 分割の表示	特願平10-524525の分割
原出願日	平成9年11月27日(1997.11.27)
(65) 公開番号	特開2008-156352 (P2008-156352A)
(43) 公開日	平成20年7月10日(2008.7.10)
審査請求日	平成19年12月18日(2007.12.18)
(31) 優先権主張番号	特願平8-332766
(32) 優先日	平成8年11月28日(1996.11.28)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	311002067 JNC株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(72) 発明者	近藤 智之 千葉県市原市辰巳台東3丁目27番地2号
(72) 発明者	松井 秋一 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地
(72) 発明者	宮沢 和利 千葉県市原市ちはら台3-27-7
(72) 発明者	竹内 弘行 千葉県市原市西広353番地1
(72) 発明者	竹下 房幸 千葉県君津市中富939番地5
(72) 発明者	中川 悦男 千葉県市原市五井8890番地

最終頁に続く

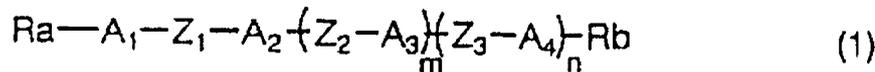
(54) 【発明の名称】 クロロベンゼン誘導体、液晶組成物および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(式中、Raは炭素数1~20の直鎖または分岐アルキル基を示し、これらの基中の任意のメチレン基(-CH₂-)は-O-、または-CH=CH-で置き換えられてもよいが、-O-が連続することはなく、Ra中の1つ以上の水素原子は、塩素原子またはフッ素原子で置換されていてもよく；RbはRaから選ばれる基、塩素原子またはフッ素原子を示し；mおよびnは0であり；A₁はトランス-1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、または1個の塩素原子、1個のフッ素原子、1個の塩素原子と1個のフッ素原子、または2個のフッ素原子で置換されていてもよい1,4-フェニレンであり、A₂は1個の塩素原子、1個のフッ素原子、1個の塩素原子と1個のフッ素原子、または2個のフッ素原子で置換されていてもよい1,4-フェニレンであり、そして化合物を構成するすべての、1,4-フェニレンの水素原子のうち少なくとも2個が塩素原子またはフッ素原子で置換されているが、そのうち少なくとも1個は塩素原

子で置換されており； Z_1 、 Z_2 および Z_3 は各々独立して単結合または基中の水素原子の1つ以上がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～4のアルキレン基を示し、アルキレン基中の任意のメチレン基(-CH₂-)は-O-、-CO-、または-CH=CH-で置き換えられてもよいが、-O-が連続することはなく、また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されてもよい。)で表されるクロロベンゼン誘導体。

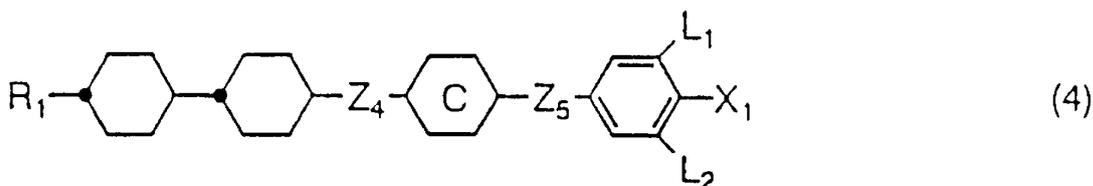
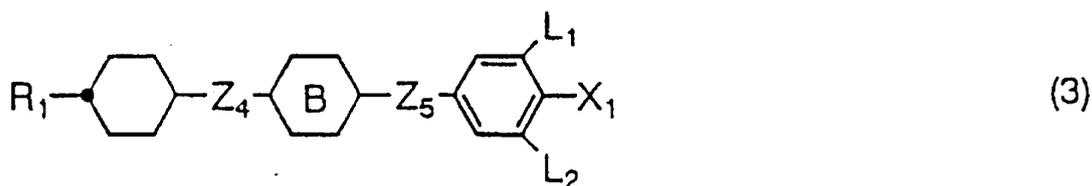
【請求項2】

請求項1に記載のクロロベンゼン誘導体を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項3】

請求項1に記載のクロロベンゼン誘導体を少なくとも1種含有し、第二成分として、一般式(2)、(3)および(4)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

【化2】

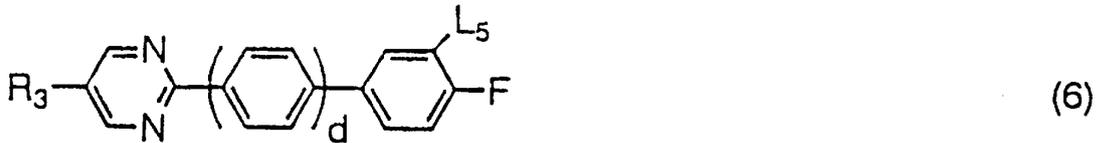
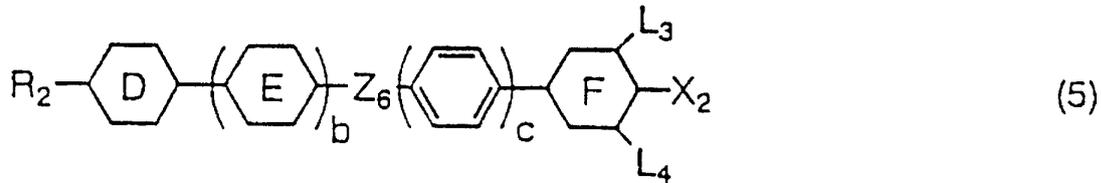


(式中、 R_1 は炭素数1～10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく； X_1 はフッ素原子、塩素原子、-OCF₃、-OCF₂H、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₂CF₂Hまたは-OCF₂CFHCF₃を示し； L_1 および L_2 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し； Z_4 および Z_5 は各々独立して1,2-エチレン、1,4-ブチレン、-COO-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH=CH-または単結合を示し；環Bはトランス-1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、または水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1,4-フェニレンを示し；環Cはトランス-1,4-シクロヘキシレンまたは水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1,4-フェニレンを示し；また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されていてもよい。)

【請求項4】

第一成分として、請求項1に記載のクロロベンゼン誘導体を少なくとも1種含有し、第二成分として、一般式(5)および(6)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

【化3】



10

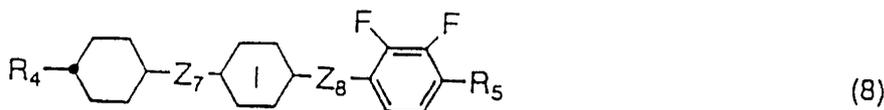
(式中、 R_2 および R_3 は各々独立して炭素数1~10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく； X_2 は-CN基または-C(C)-CNを示し；環Dはトランス-1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイルまたはピリミジン-2,5-ジイルを示し；環Eはトランス-1,4-シクロヘキシレン、水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1,4-フェニレン、またはピリミジン-2,5-ジイルを示し；環Fはトランス-1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンを示し； Z_6 は1,2-エチレン、-COO-または単結合を示し； L_3 、 L_4 および L_5 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し； b 、 c および d は各々独立して0または1を示し；また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されていてもよい。)

20

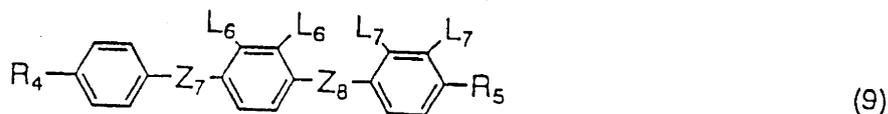
【請求項5】

第一成分として、請求項1に記載のクロロベンゼン誘導体を少なくとも1種含有し、第二成分として、一般式(7)、(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

【化4】



40



(式中、 R_4 および R_5 は各々独立して炭素数1~10のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環Gおよび環Iは各々独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンを示し； L_6 および L_7 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示すが同時に水素原子を示すこ

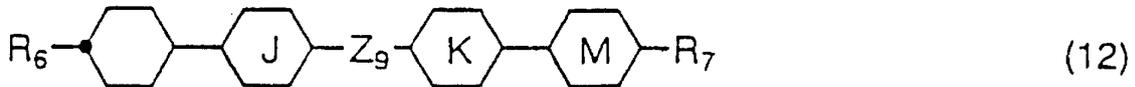
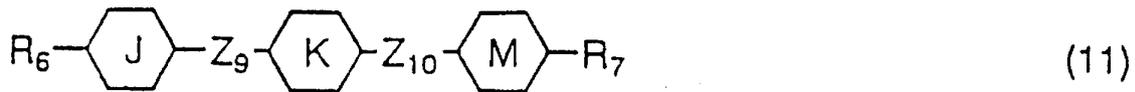
50

とはなく； Z_7 および Z_8 は各々独立して1, 2-エチレン、-COO-または単結合を示し；また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されていてもよい。）

【請求項6】

第一成分として、請求項1に記載のクロロベンゼン誘導体を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(2)、(3)および(4)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、一般式(10)、(11)および(12)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

【化5】



(式中、 R_6 および R_7 は各々独立して炭素数1~10のアルキル基を示し、この基中の隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置換されていてもよく、また、この基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環J、環Kおよび環Mは各々独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し； Z_9 および Z_{10} は各々独立して、1, 2-エチレン、-C-C-、-COO-、-CH=CH-または単結合を示し；また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されていてもよい。)

【請求項7】

第一成分として、請求項1に記載のクロロベンゼン誘導体を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(5)および(6)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、前記一般式(10)、(11)および(12)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項8】

第一成分として、請求項1に記載のクロロベンゼン誘導体を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(7)、(8)および(9)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、前記一般式(10)、(11)および(12)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項9】

第一成分として、請求項1に記載のクロロベンゼン誘導体を少なくとも1種含有し、第二成分として、前記一般式(2)、(3)および(4)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第三成分として、前記一般式(5)および(6)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種含有し、第四成分として、前記一般式(10)、(11)および(12)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1

10

20

30

40

50

種含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項 10】

請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物に、さらに 1 種以上の光学活性化合物を含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項 11】

請求項 2 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物を用いて構成した液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規液晶性化合物および液晶組成物に関し、さらに詳しくは、塩素置換 - 1, 4 - フェニレン基を有する液晶性化合物、この化合物を含有する液晶組成物およびこの液晶組成物を用いて構成した液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶性化合物（本願において、液晶性化合物なる用語は、液晶相を示す化合物および液晶相を示さないが液晶組成物の構成成分として有用である化合物の総称として用いられる。）を用いた表示素子は、時計、電卓、ワープロ等のディスプレイに広く利用されている。近年では、安価に視野角の改善ができるインプレーンスイッチング（IPS）方式およびヴァーティカルアラインメント（VA）方式の研究が盛んに行われている。

【0003】

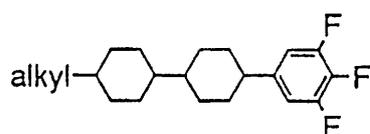
これらの方式に用いる液晶組成物には、高い電圧保持率および低いしきい値電圧を有し、かつ、それらの温度依存性が小さく、小さな屈折率異方性値（ n ）および広い液晶相温度範囲を有し、他の液晶材料との相溶性に優れ、低粘性であること等の物性が求められている。

【0004】

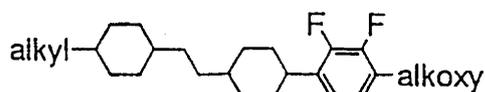
このような特性を有する液晶組成物の成分として側方位がフッ素置換された液晶性化合物が数多く検討され、例えば、下記の化合物が開示された文献がある。

【0005】

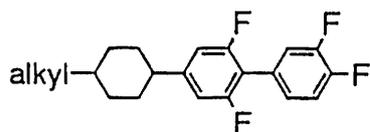
【化 6】



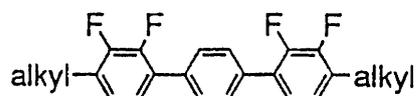
1) (特開平 2 - 2 3 3 6 2 6)



2) (特表平 2 - 5 0 3 4 4 1)



3) (特表平 6 - 5 0 4 0 3 2)



4) (DE 3 8 3 9 2 1 3 A 1)

しかし、1) および 2) の化合物は小さい n を有するが、しきい値電圧が高く、また、3) および 4) の化合物は低いしきい値電圧を有するが、 n が大きいためこれらの化合物は前記した要求を十分に満たしているとは言い難かった。塩素置換された化合物は、例えば 5) DE 2 9 3 3 5 6 3 および 6) DE 4 2 1 9 8 1 9 等で開示されている。

【0006】

一般式 (1) で表される化合物の一部は、前記先行文献 5) および 6) 等に形式的には

10

20

30

40

50

包含されが、これら先行文献には本発明の化合物に関しては物性値等のデータが一切記載されておらず、その特性について具体的な言及もなく、本発明の有用性を示唆するものではなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、前記の要求特性に鑑み、極めて高い電圧保持率および低いしきい値電圧を有し、それらの温度依存性が極めて小さく、小さな n を有する上、他の液晶材料との相溶性に優れた液晶性化合物、これを含む液晶組成物および該液晶組成物を用いて構成した液晶表示素子を提供することにある。

10

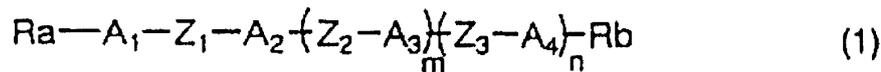
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題の解決のため鋭意研究の結果、一般式(1)

【0009】

【化7】



(式中、 Ra は炭素数1~20の直鎖または分岐アルキル基を示し、これらの基中の任意のメチレン基(- CH_2 -)は-O-、または- $CH=CH$ -で置き換えられてもよいが、-O-が連続することはない、 Ra 中の1つ以上の水素原子は、塩素原子またはフッ素原子で置換されていてもよく； Rb は Ra から選ばれる基、塩素原子またはフッ素原子を示し； m および n は0であり； A_1 はトランス-1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、または1個の塩素原子、1個のフッ素原子、1個の塩素原子と1個のフッ素原子、または2個のフッ素原子で置換されていてもよい1,4-フェニレンであり、 A_2 は1個の塩素原子、1個のフッ素原子、1個の塩素原子と1個のフッ素原子、または2個のフッ素原子で置換されていてもよい1,4-フェニレンであり、そして化合物を構成するすべての、1,4-フェニレンの水素原子のうち少なくとも2個が塩素原子またはフッ素原子で置換されているが、そのうち少なくとも1個は塩素原子で置換されており； Z_1 、 Z_2 および Z_3 は各々独立して単結合または基中の水素原子の1つ以上がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数2~4のアルキレン基を示し、アルキレン基中の任意のメチレン基(- CH_2 -)は-O-、-CO-、または- $CH=CH$ -で置き換えられてもよいが、-O-が連続することはない、また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されてもよい。)で表されるクロロベンゼン誘導体が所期の性能を有することを知り本発明を完成するに至った。

20

30

【0010】

一般式(1)において、 Ra は炭素数1~20の直鎖若しくは分岐したアルキル基であるが、具体的には直鎖アルキル基としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、デシル、ペンタデシル、イコシル等を、また分岐アルキル基としてイソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-メチルブチル、イソペンチル、イソヘキシル、3-エチルオクチル、3,8-ジメチルテトラデシル、5-エチル-5-メチルノナデシル等を示すことができる。

40

【0011】

これらのアルキル基は-O-が連続しない限り、基中の任意のメチレン基(- CH_2 -)が-O-、- $CH=CH$ -、-C-C-、-SiH₂-またはシクロブタン-1,3-ジイルで置換されていてもよい。

【0012】

これらの例としてアルコキシ基、アルコシアルキル基、アルケニル基、アルカジエニ

50

ル基、アルケニルオキシ基、アルコキシアルケニル基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アルコキシアルキニル基、シラニル基類、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アルキルシリルアルキル基、アルコキシシリルアルキル基、アルキルジシラニル基、アルキルジシラニルアルキル基およびアルキルトリシラニル基等を示すことができる。また、これらの基中の1つ以上の水素原子がハロゲン原子で置換されてもよく、その例としてハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルコキシ基、ハロゲン置換アルケニル基およびハロゲン置換アルキニル基等を示すことができる。

【0013】

これらの中で好ましい基を具体的に例示する。

基中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換された基として、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ノニルオキシ等のアルコキシ基、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル、メトキシペンチル、メトキシオクチル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、エトキシヘキシル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、プロポキシプロピル、プロポキシペンチル、ブトキシメチル、ブトキシエチル、ブトキシブチル、ペンチルオキシメチル、ペンチルオキシブチル、ヘキシルオキシメチル、ヘキシルオキシエチル、ヘキシルオキシプロピル、ヘプチルオキシメチル、オクチルオキシメチル等のアルコキシアルキル基、分岐アルコキシ基として2-メチルプロポキシ、2-メチルペントキシ、1-メチルヘプトキシメチル等を示すことができる。

【0014】

基中の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置換された基としてビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニルおよびデセニル等のアルケニル基、メトキシプロペニル、エトキシプロペニル、ペンチルオキシプロペニル、メトキシブテニル、エトキシブテニル、ペンチルオキシブテニル、メトキシペンテニル、プロポキシペンテニル、メトキシヘキセニル、プロポキシヘキセニル、メトキシヘプテニルおよびメトキシオクテニル等のアルコキシアルケニル基、プロペニルオキシ、ブテニルオキシ、ペンテニルオキシ、オクテニルオキシおよびプロペニルオキシメチル等のアルケニルオキシ基、プロペニルオキシエチル、プロペニルオキシブチル、ブテニルオキシメチル、ブテニルオキシエチル、ブテニルオキシペンチル、ペンテニルオキシメチル、ペンテニルオキシプロピル、ヘキセニルオキシメチル、ヘキセニルオキシエチル、ヘプテニルオキシメチルおよびオクテニルオキシメチル等の基、ブタジエニル、ヘプタジエニル、ヘキサジエニル、ヘプタジエニル、オクタジエニルおよびイコサジエニル等のアルカジエニル基を示すことができる。

【0015】

基中の $-CH_2-$ が $-C=C-$ で置換された基としてエチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニルおよびオクチニル等のアルキニル基、エチニルオキシ、プロピニルオキシ、ブチニルオキシ、ペンチニルオキシおよびテトラデシニルオキシ等のアルキニルオキシ基、メトキシプロピニル、メトキシペンチニル、エトキシブチニル、プロポキシプロピニル、ヘキシルオキシヘプチニル、メトキシメチルブチニル、メトキシプロピルエチニル、ブトキシメチルプロピニル等のアルコキシアルキニル基を示すことができる。

【0016】

基中の $-CH_2-$ が $-SiH_2-$ で置換された基として、メチルシリル、エチルシリル、プロピルシリル、ブチルシリル、ペンチルシリルおよびノニルシリル等のアルキルシリル基、メチルシリルメチル、メチルシリルエチル、メチルシリルプロピル、メチルシリルブチル、メチルシリルヘプチル、エチルシリルメチル、エチルシリルエチル、エチルシリルプロピル、エチルシリルヘキシル、プロピルシリルメチル、プロピルシリルエチル、プロピルシリルプロピル、ブチルシリルメチル、ブチルシリルエチル、ブチルシリルプロピル、ペンチルシリルメチル、ヘキシルシリルメチル、ヘキシルシリルエチル、ヘプチルシリルメチルおよびオクチルシリルメチル等のアルキルシリルアルキル基、メトキシシリル、エトキシシリル、プロポキシシリル、ブトキシシリル、ペンチルオキシシリルおよびオクチルオキシシリル等のアルコキシシリル基、シラニル、ジシラニル、トリシラニル、テ

10

20

30

40

50

トラシラニル、ペンタシラニルおよびデカシラニル等のシラニル基類、メチルジシラニル、エチルジシラニル、プロピルジシラニル、ブチルジシラニルおよびペンチルジシラニル等のアルキルジシラニル基、メチルトリシラニル、エチルトリシラニル、プロピルトリシラニルおよびヘキシルトリシラニル等のアルキルトリシラニル基、メチルノナシラニル、メチルジシラニルメチル、メチルジシラニルエチル、メチルジシラニルペンチル、エチルジシラニルメチル、エチルジシラニルエチル、エチルジシラニルブチル、エチルジシラニルヘキシル、プロピルジシラニルメチル、ブチルジシラニルペンチル、ペンチルジシラニルメチル、ヘキシルジシラニルエチル、ヘプチルジシラニルメチル等のアルキルジシラニルアルキル基、メチルトリシラニルメチル、メチルトリシラニルペンチル、エチルトリシラニルメチル、エチルトリシラニルプロピル、プロピルトリシラニルメチル、プロピルトリシラニルブチル、ブチルトリシラニルメチル、ペンチルトリシラニルメチルおよびヘキシルトリシラニルメチル等のアルキルトリシラニルアルキル基、並びにメチルヘキサシラニルメチル、エチルヘプタシラニルメチル、メチルオクタシラニルメチル、2 - フルオロエチルシリル、3, 3 - ジフルオロプロピルシリル、1, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルシリル基等を示すことができる。

【0018】

また、これらの基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく、具体的にはフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2 - フルオロエチル、1, 2 - ジフルオロエチル、2 - プロモ - 1, 2 - ジフルオロエチル、3 - フルオロプロピル、1, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル、4 - フルオロブチル、1, 1, 2, 4 - テトラフルオロブチル、5 - フルオロペンチル、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル、2, 3, 3, 4, 5 - ペンタフルオロペンチル、6 - フルオロヘキシル、2, 3, 4, 6 - テトラフルオロヘキシル、7 - フルオロヘプチル、8, 8 - ジフルオロオクチル等のハロゲン置換アルキル基、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、1, 1 - ジフルオロエトキシ、2, 2 - ジフルオロエトキシ、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ、ペルフルオロエトキシ、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロポキシ、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロポキシ、ペルフルオロプロポキシ等のハロゲン置換アルコキシ基、3 - フルオロプロペニル、4 - フルオロ - 1 - ブテニル、4 - フルオロ - 2 - ブテニル、5 - フルオロ - 1 - ペンテニル、5 - フルオロ - 2 - ペンテニル、5 - フルオロ - 3 - ペンテニル、6 - フルオロ - 1 - ヘキセニル、6 - フルオロ - 3 - ヘキセニル、7 - フルオロ - 5 - ヘプテニル、2, 2 - ジフルオロビニル、1, 2 - ジフルオロビニル、2 - クロロ - 2 - フルオロビニル、2 - プロモ - 2 - フルオロビニル、3, 3 - ジフルオロ - 2 - プロペニル、3 - クロロ - 3 - フルオロ - 1 - プロペニル、2, 3 - ジフルオロ - 1 - プロペニル、1, 3 - ジフルオロ - 2 - プロペニル、1, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - プロペニル、1, 2, 4, 4 - テトラフルオロ - 3 - ブテニル、5, 5 - ジフルオロ - 4 - ペンテニル、3, 3 - ジフルオロヘキセニルおよび8, 8 - ジフルオロ - 7 - オクテニル等のハロゲン置換アルケニル基を示すことができる。

【0019】

これらの中でアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルケニル基、アルキルシリル基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アルコキシ基およびハロゲン置換アルケニル基がより好ましい。

【0020】

次に、R bは上記R aから選ばれる基並びにF、Cl、BrおよびIを含むハロゲン原子群から選ばれるが、安定性等の点からBrおよびIを除く基であることが好ましい。

【0021】

A₁、A₂、A₃およびA₄は相互に独立して、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、テトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル、シラシクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、またはピラジン - 2,

10

20

30

40

50

5 - ジイルであり、1, 4 - フェニレンの1個または2個の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0022】

これらの中で好ましい基として、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレンおよびこのものの環上の1個または2個の水素原子がハロゲン原子で置換された2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、3 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、3, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、3 - クロロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジクロロ - 1, 4 - フェニレン、3, 5 - ジクロロ - 1, 4 - フェニレン、2 - クロロ - 3 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、3 - クロロ - 2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、3 - フルオロ - 5 - クロロフェニレンを、ヘテロ原子を含む六員環の2価基ではピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、テトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - ジオキサン - 2, 5 - ジイルおよび1 - シラ - 1, 4 - シクロヘキサジイルを挙げることができる。また、より好ましくは、これらの六員環でシス - トランス異性体が存在する場合には、環の立体はトランス型である。

10

【0023】

Z_1 、 Z_2 および Z_3 は単結合または含有水素原子の1つ以上がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキレン基であるが、好ましくは、単結合、エチレンまたはブチレンである。また、該アルキレン基はその構成メチレン基(-CH₂-)が-SiH₂-、-O-、-CH=CH-または-C-C-等で置換されていてもよいが、その際-O-が連続することはない。このような基として、好ましくは1, 2 - ジシランジイル、1, 4 - テトラシランジイル、1 - シラエチレン、2 - シラエチレン、1 - シラ - 1, 4 - ブチレン、2 - シラ - 1, 4 - ブチレンおよび3 - シラ - 1, 4 - ブチレン等の-SiH₂-を有する基、オキシメチレン、メチレンオキシ、1 - オキシ - 1, 4 - ブチレン、2 - オキシ - 1, 4 - ブチレン、3 - オキシ - 1, 4 - ブチレン、4 - オキシ - 1, 4 - ブチレンおよびエステル結合等の-O-を有する基、ビニレン、1 - ブテニレン、2 - ブテニレンおよび3 - ブテニレン等の-CH=CH-を有する基、エチニレン、1 - ブチニレン、2 - ブチニレンおよび3 - ブチニレン等の-C-C-を有する基、並びに前記各基中の1個以上の水素原子がハロゲン原子で置換された基、例えばフルオロメチレンオキシ、オキシフルオロメチレン、ジフルオロメチレンオキシ、オキシジフルオロメチレン、1, 1 - ジフルオロエチレン、2, 2 - ジフルオロエチレン、1, 2 - ジフルオロビニレン、1 - フルオロビニレン、1 - プロモ - 2 - フルオロビニレン、1 - クロロ - 2 - フルオロビニレン、1, 2 - ジフルオロ - 1 - ブテニレン、2, 3 - ジフルオロ - 2 - ブテニレン、3, 4 - ジフルオロ - 3 - ブテニレン、その他3 - オキシ - 1 - ブテニレンおよび4 - オキシ - 1 - ブテニレン等を示すことができる。

20

30

【0024】

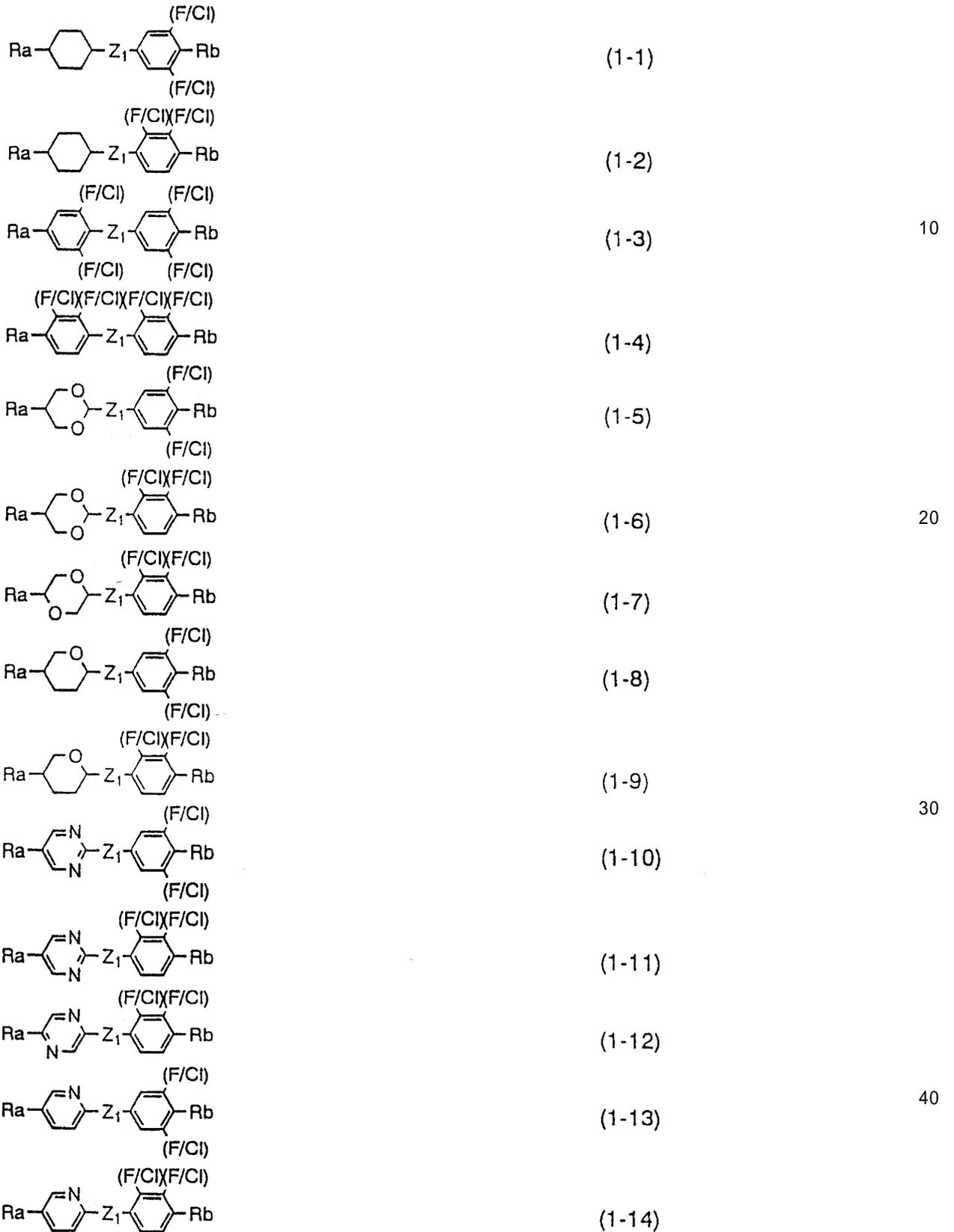
前記のRa、Rb、A₁~A₄およびZ₁~Z₃の各々から選択される基の組み合わせからなる、全ての本発明化合物は、本発明化合物固有の特性を有する好ましい化合物であるが、より好ましくはヘテロ原子を含む環を2つ以上含まない化合物である。

このような化合物群のうち格別に好ましい特性を有する1群の化合物は、以下の(1 - 1) ~ (1 - 131) に示される化合物である。

40

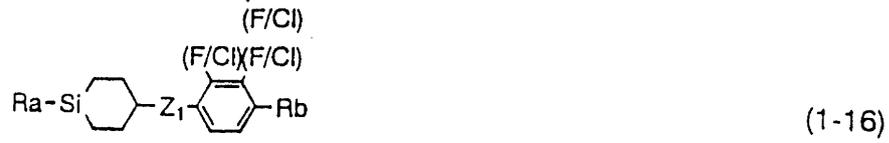
【0025】

【化 8】



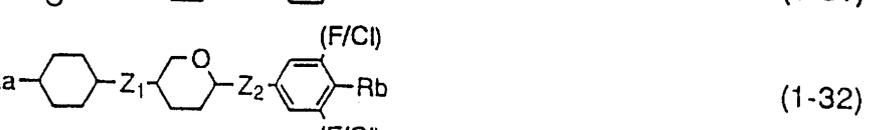
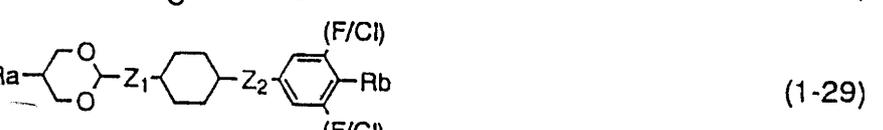
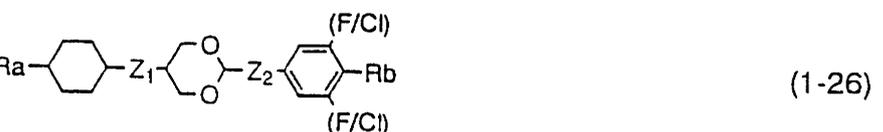
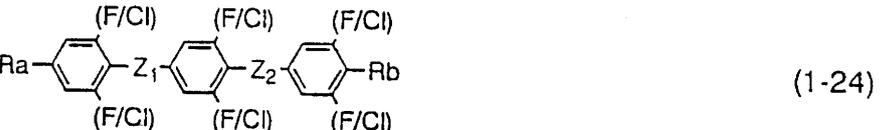
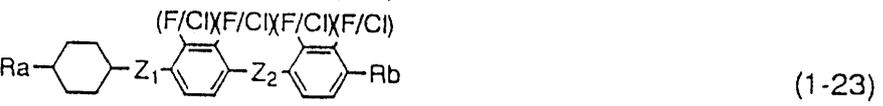
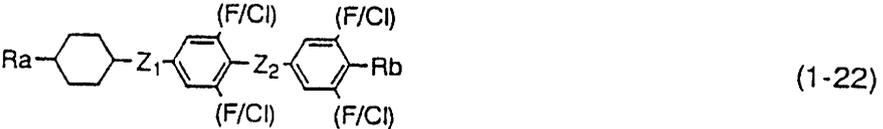
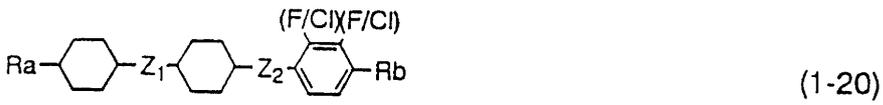
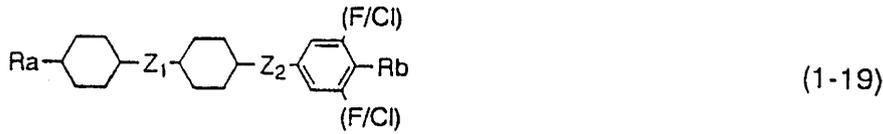
【 0 0 2 6 】

【化9】



【0027】

【化 1 0】



【 0 0 2 8 】

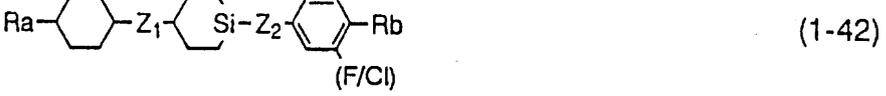
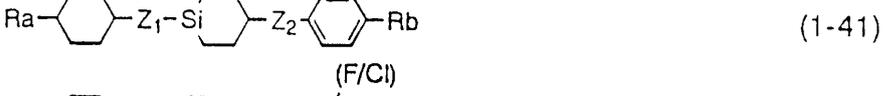
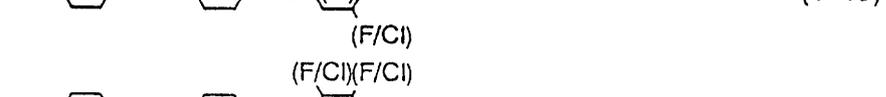
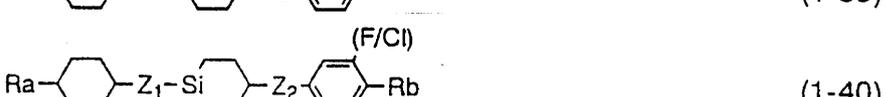
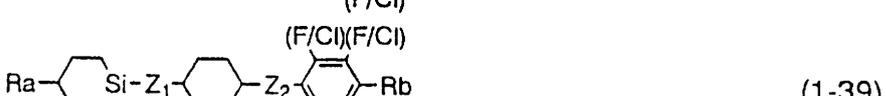
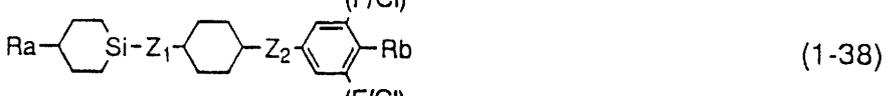
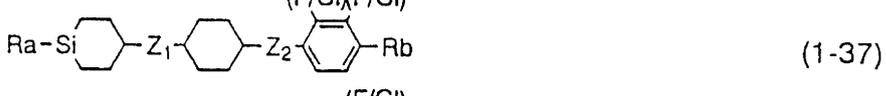
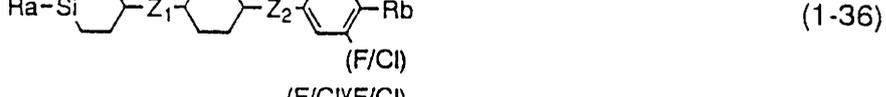
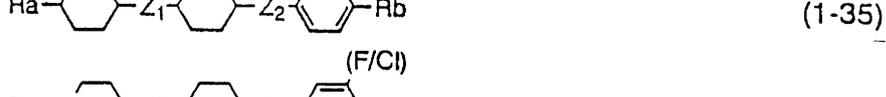
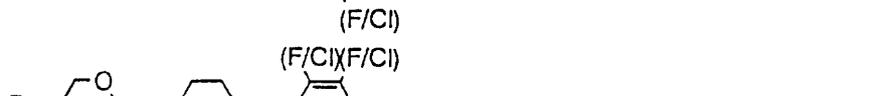
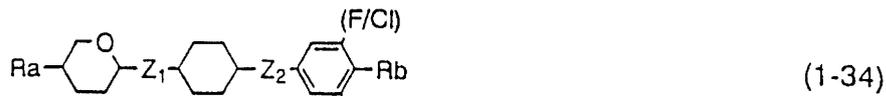
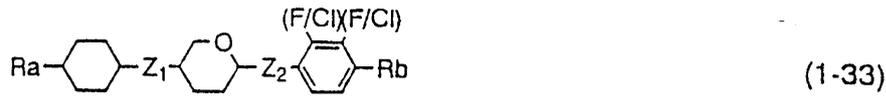
10

20

30

40

【化 1 1】



【 0 0 2 9 】

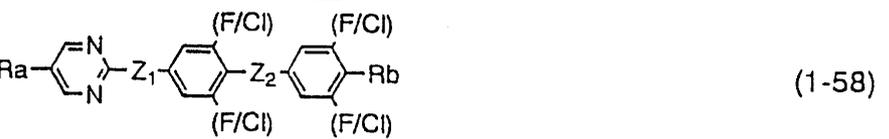
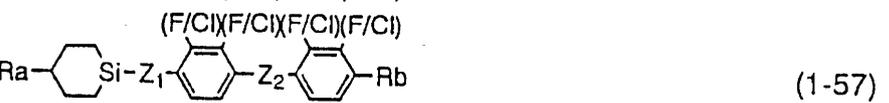
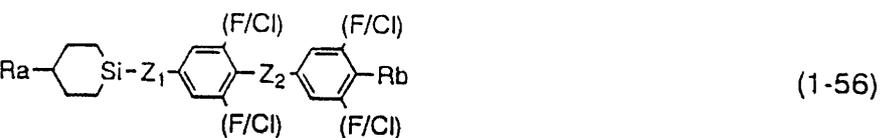
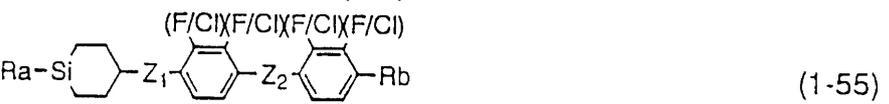
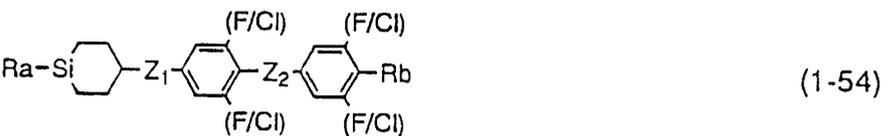
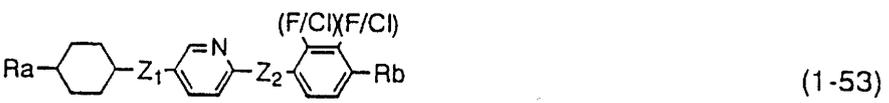
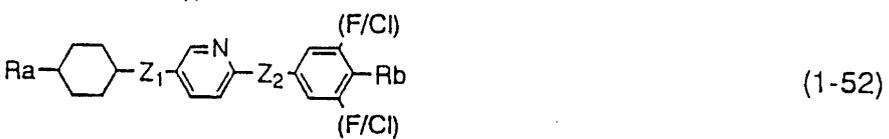
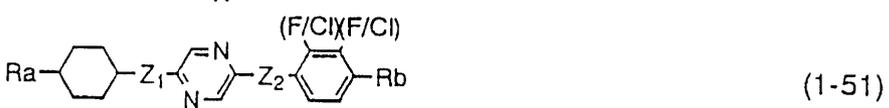
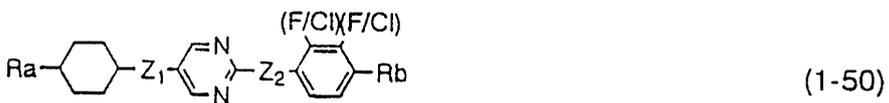
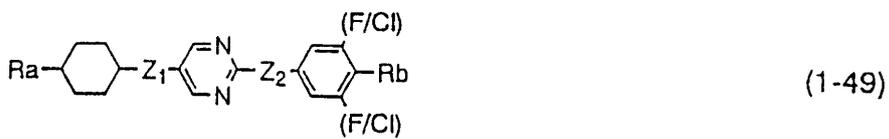
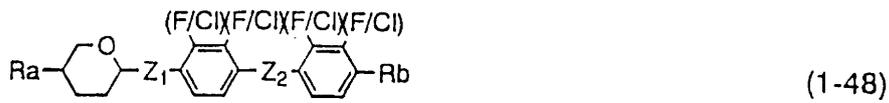
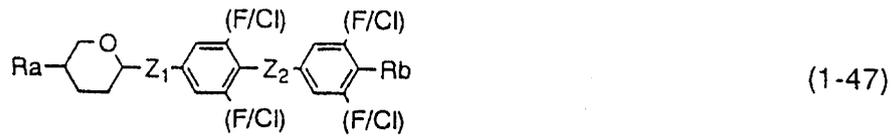
10

20

30

40

【化 1 2】



【 0 0 3 0 】

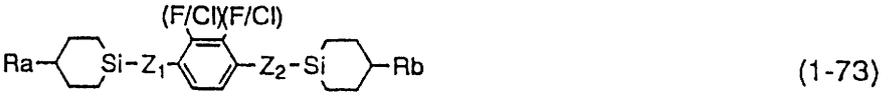
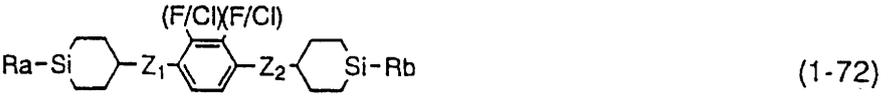
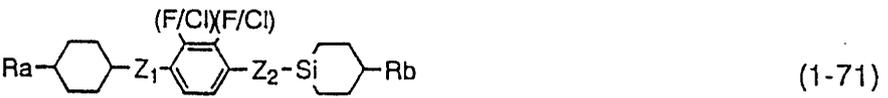
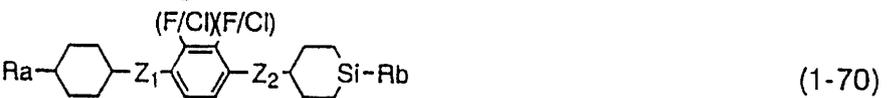
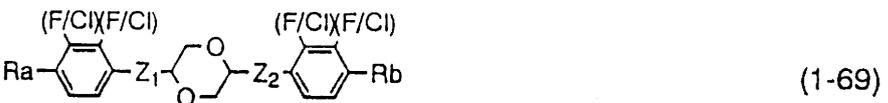
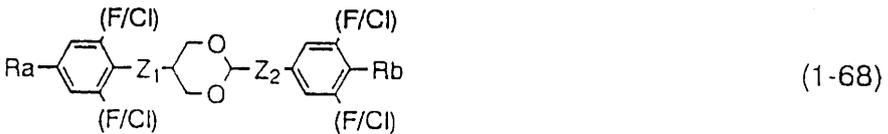
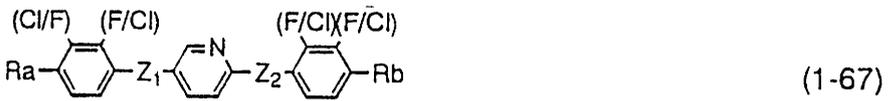
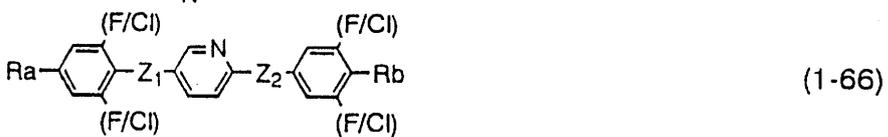
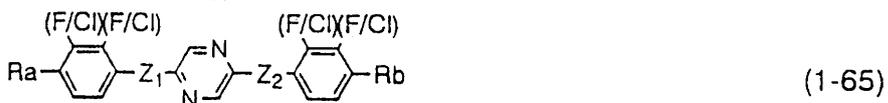
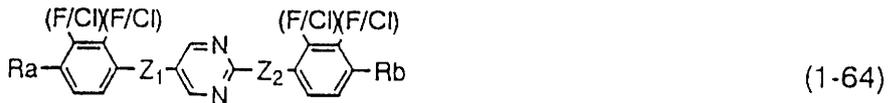
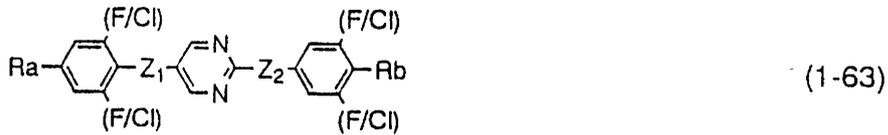
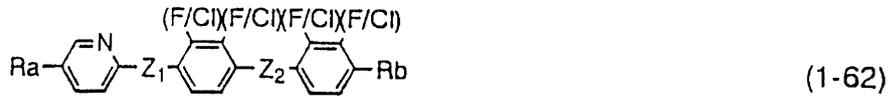
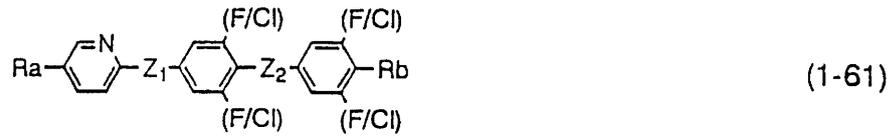
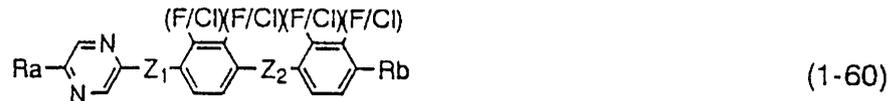
10

20

30

40

【化 1 3】



【 0 0 3 1 】

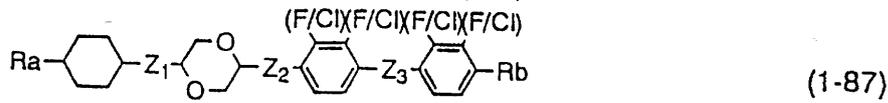
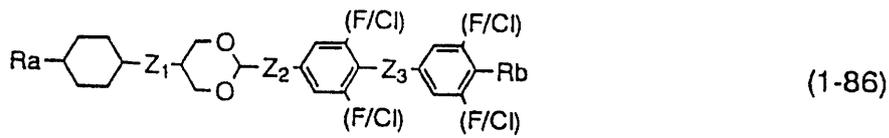
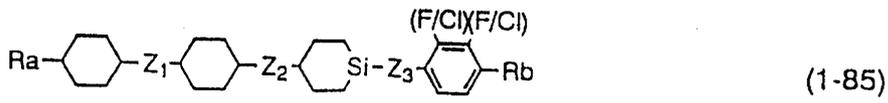
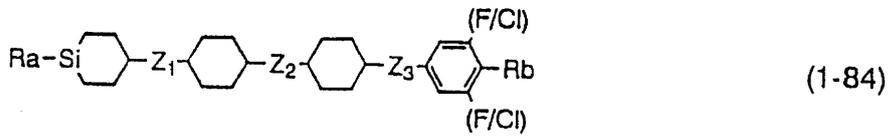
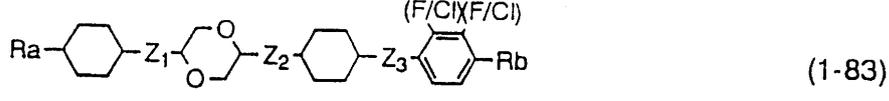
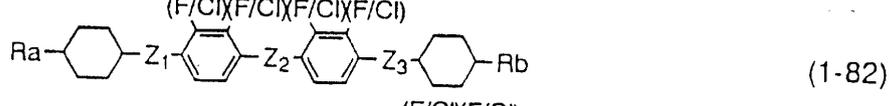
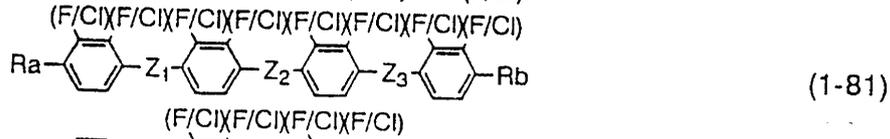
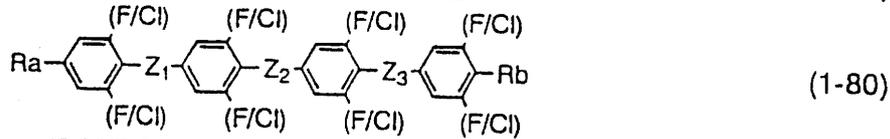
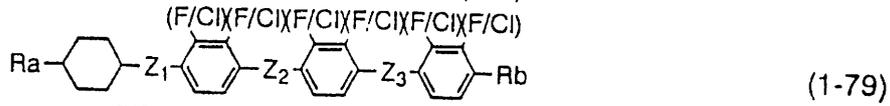
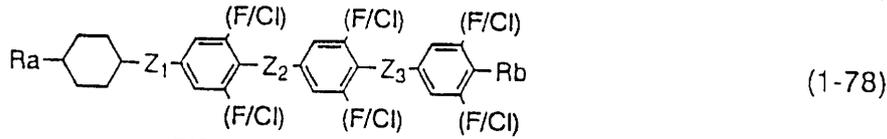
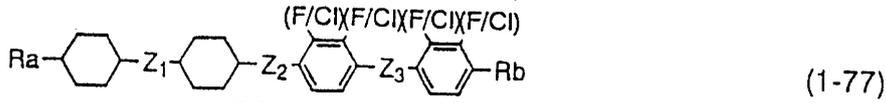
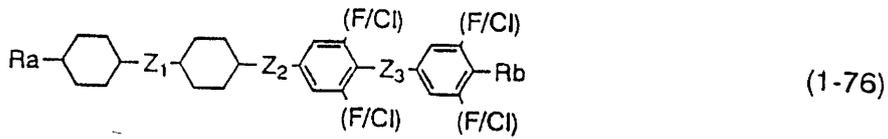
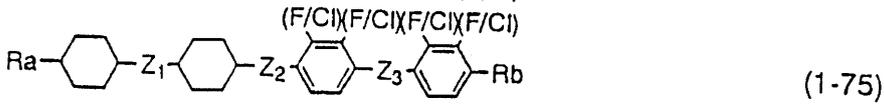
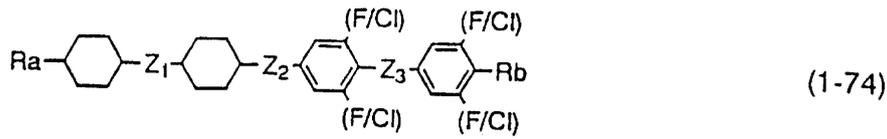
10

20

30

40

【化 1 4】



10

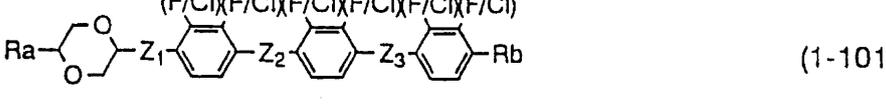
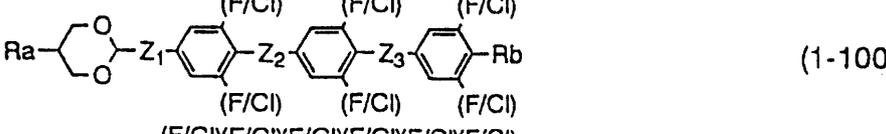
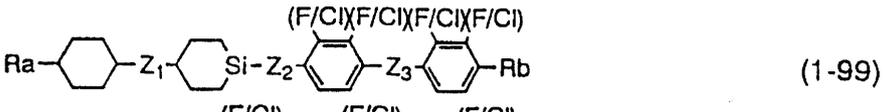
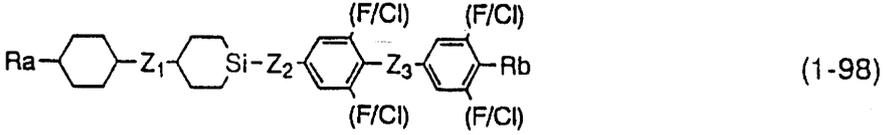
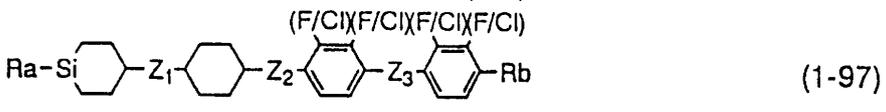
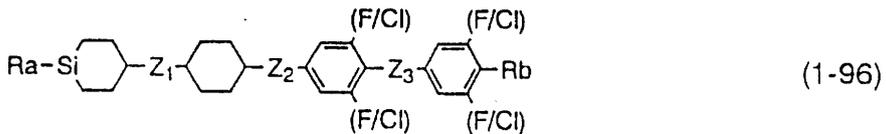
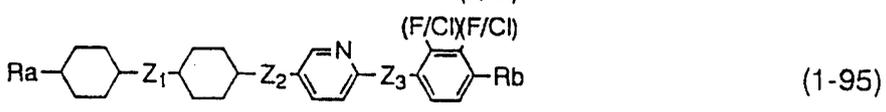
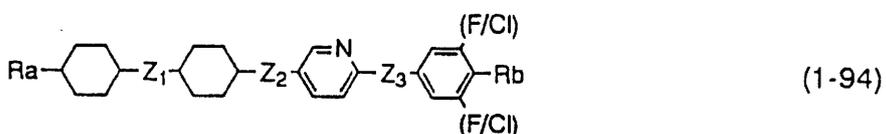
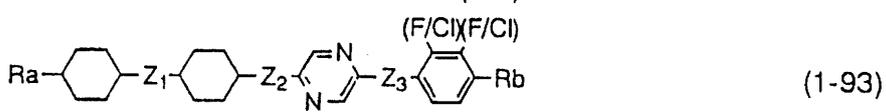
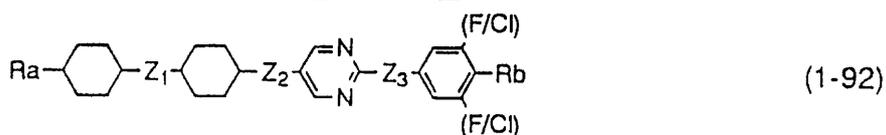
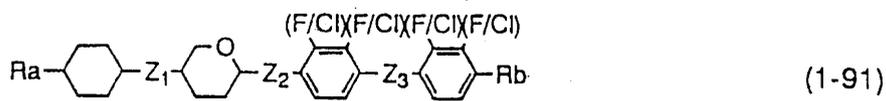
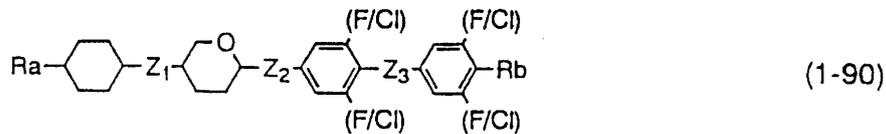
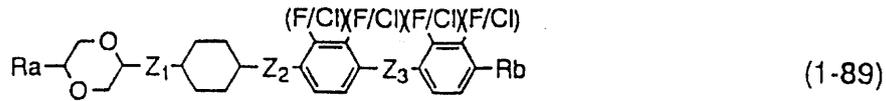
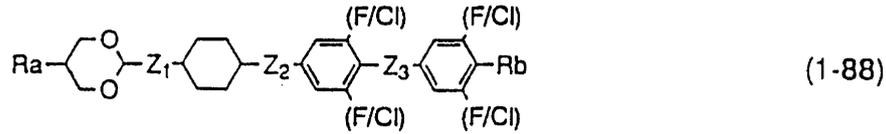
20

30

40

【 0 0 3 2 】

【化 1 5】



10

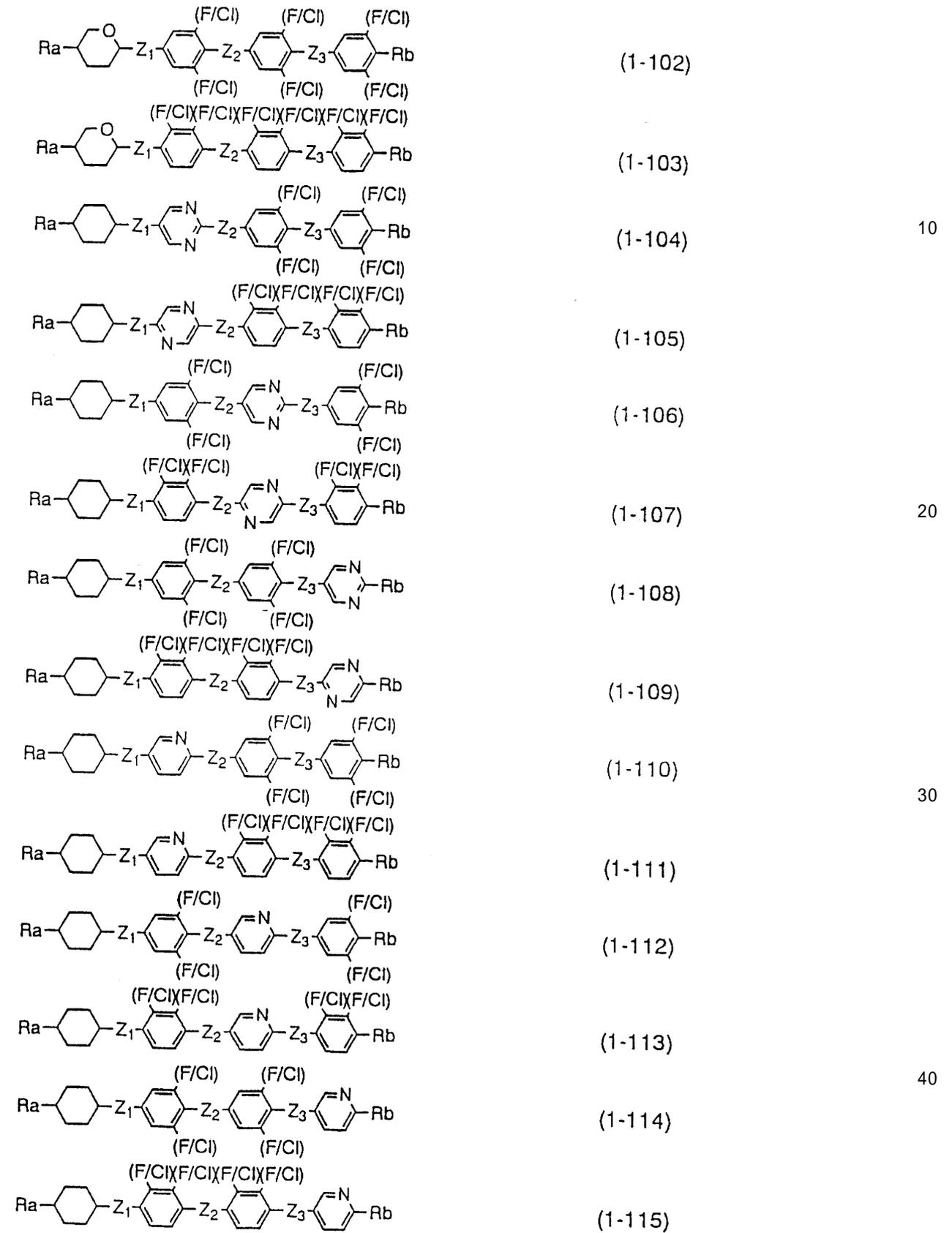
20

30

40

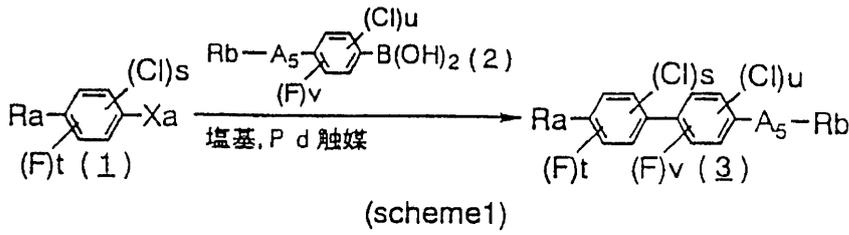
【 0 0 3 3 】

【化 1 6】

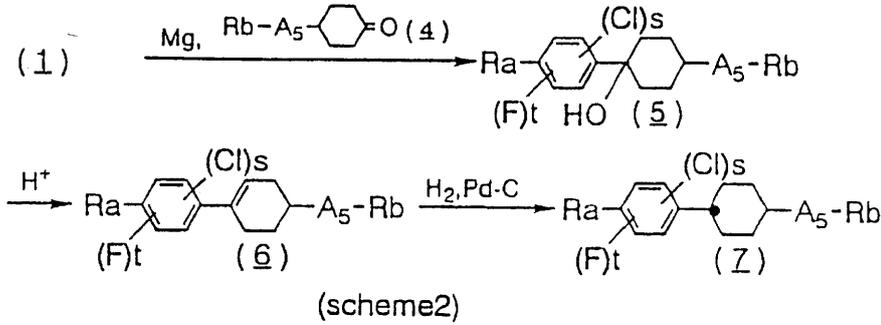


【 0 0 3 4 】

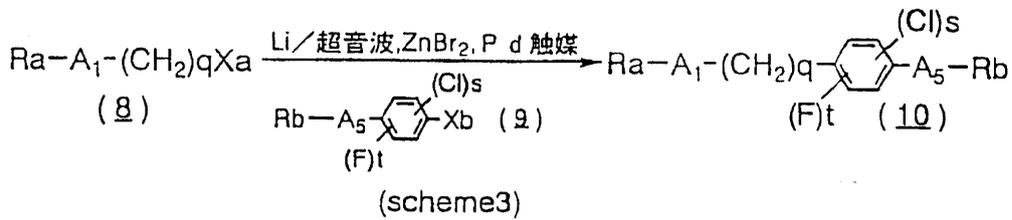
【化 1 9】



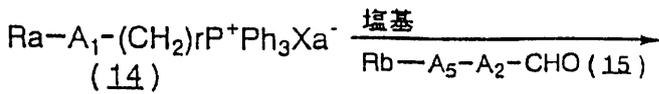
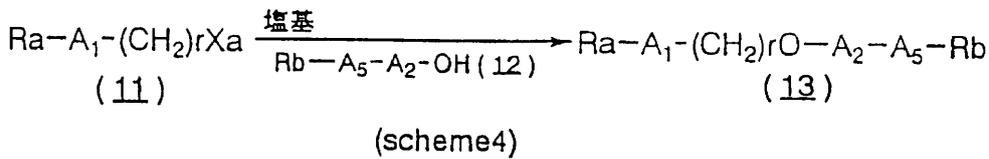
10



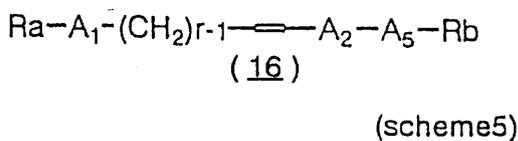
20



30

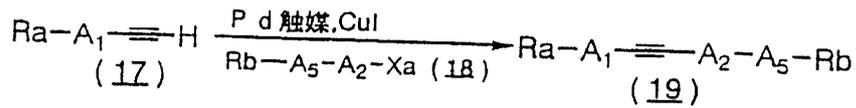


40

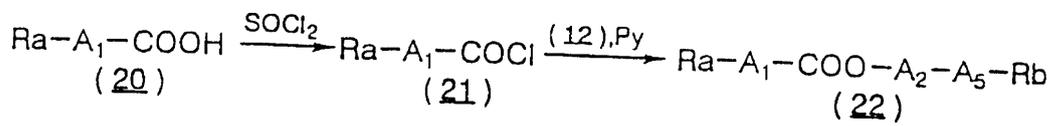


【 0 0 3 7】

【化20】

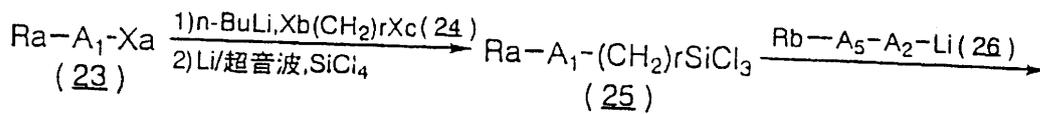
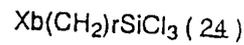


(scheme6)

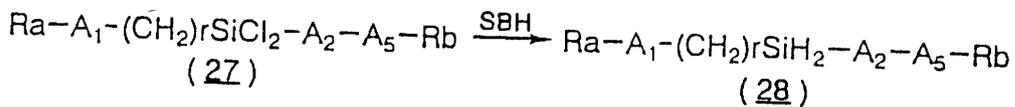


10

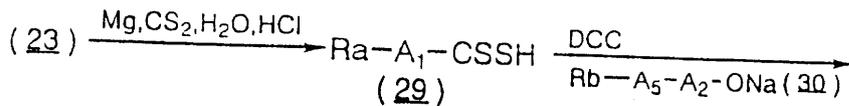
(scheme7)



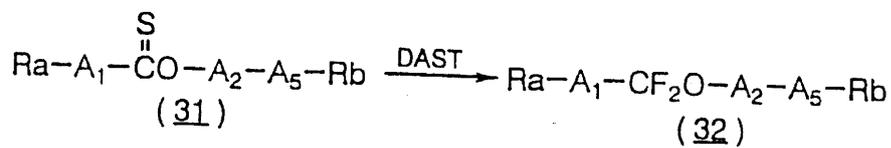
20



(scheme8)



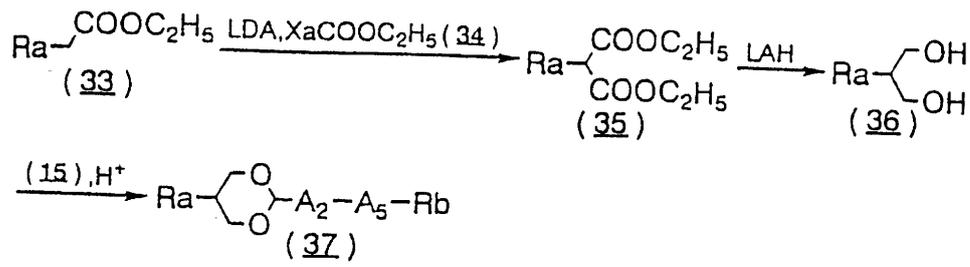
30



(scheme9)

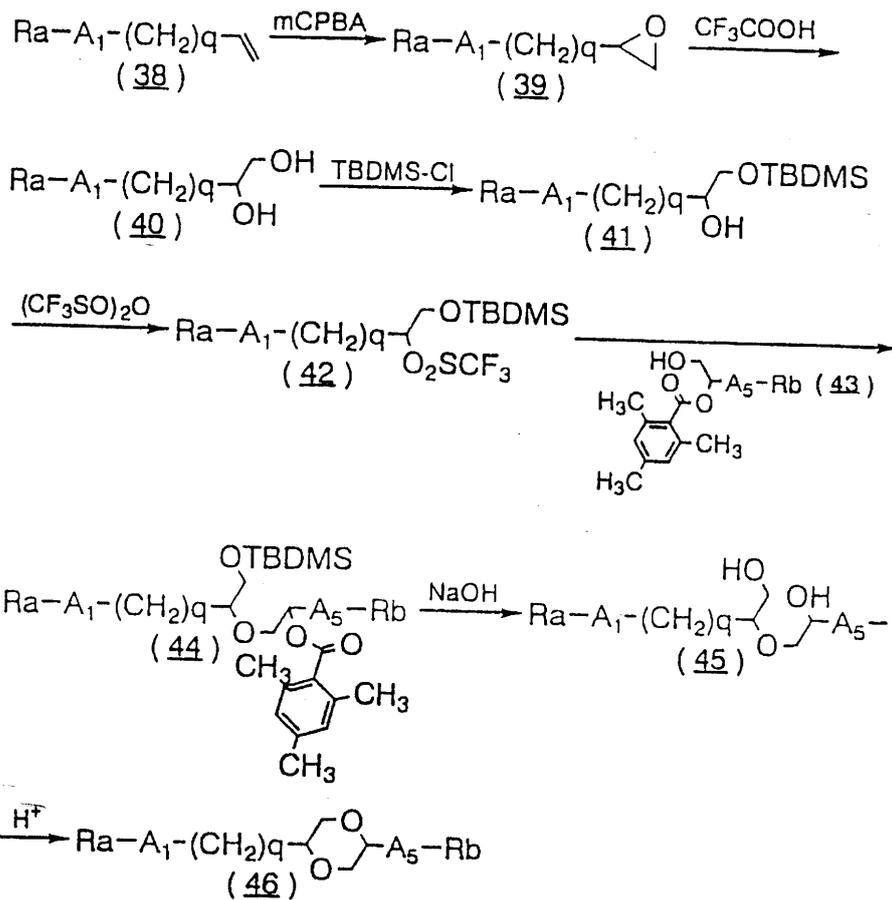
【0038】

【化 2 1】



(scheme10)

10



(scheme11)

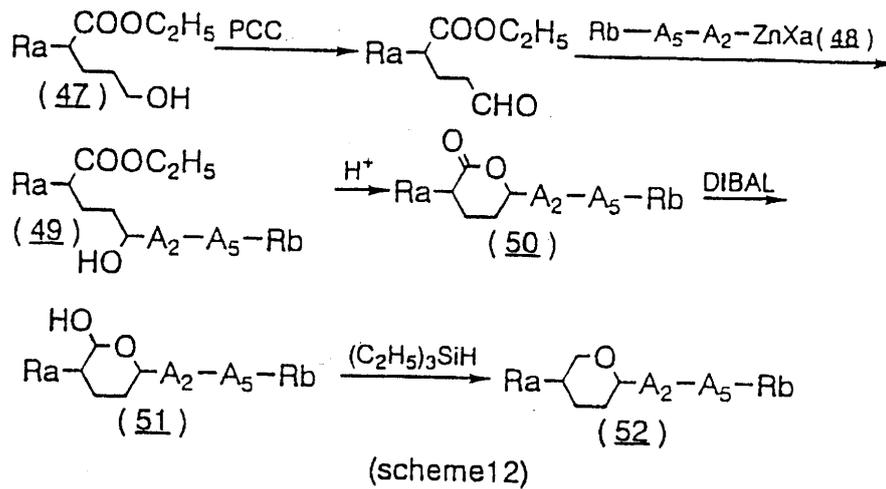
20

30

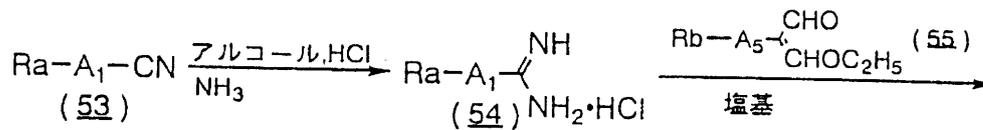
40

【 0 0 3 9 】

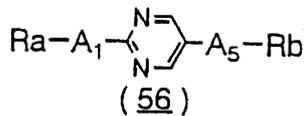
【化22】



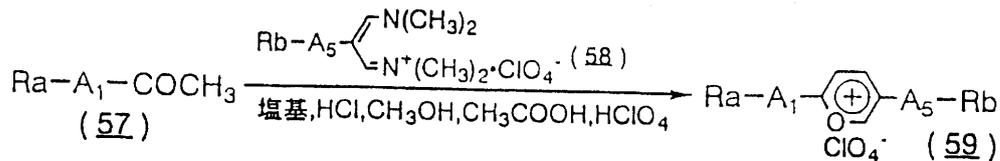
10



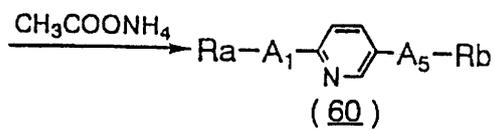
20



(scheme13)



30



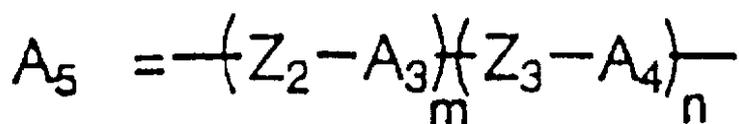
(scheme14)

(式中、Ra、RbおよびA₁およびA₂は前記と同様の意味を示し、XaおよびXbはハロゲン原子(特に臭素およびヨウ素が好ましい。)を示し、qは0~4の整数を示し、rは1~3の整数を示し、(Cl)_s、(Cl)_u、(F)_tおよび(F)_vは、それぞれ環上の水素原子がフッ素原子または/および塩素原子で置換されていることを示し、s、t、uおよびvは相互に独立して0、1または2を示すが、s+t=u+v-2であり、A₅は以下の基を示す。)

40

【0040】

【化23】



すなわち、scheme 1 に示したごとく、トルエンあるいはキシレン等とエタノール等のアルコール類および水の混合溶媒中、 K_2CO_3 あるいは Na_2CO_3 等の塩基および炭素担持パラジウム (Pd-C)、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 等の触媒存在下、化合物 (1) とジヒドロキシボラン誘導体 (2) を反応 (M. HIRD 等, Liq. Cryst., 18 (1), 1 (1995)) させることにより本発明化合物例の (3) を製造することができる。

10

【0041】

scheme 2 に示したごとく、今本等の方法 (J. Am. Chem. Soc., 111, 4392 (1989)) により化合物 (5) とした後、p-トルエンスルホン酸 (PTS) 等の酸性触媒存在下、脱水反応を行い、次いで、Pd-C またはラネーニッケル等の触媒存在下、水素還元することにより本発明の化合物 (7) を製造することができる。

【0042】

scheme 3 に示したごとく、化合物 (8) とリチウムおよび亜鉛化合物を反応させた後、パラジウム触媒存在下、化合物 (9) を反応 (林等, J. Am. Chem. Soc., 106, 158 (1984)) させることにより本発明の化合物 (10) を製造することができる。

20

【0043】

scheme 4 に示したごとく、化合物 (11) と化合物 (12) をナトリウムアミド (J. B. ライト等, J. Am. Chem. Soc., 70, 3098 (1948))、炭酸カリウム (W. T. Olson 等, J. Am. Chem. Soc., 69, 2451 (1947))、トリエチルアミン (R. L. Merker 等, J. Org. Chem., 26, 5180 (1961))、水酸化ナトリウム (C. Wilkins, Synthesis, 156 (1973))、水酸化カリウム (J. Rebek 等, J. Org. Chem., 44, 1485 (1979))、水酸化バリウム (カワベ等, J. Org. Chem., 37, 4210 (1972)) または水素化ナトリウム (NaH) (C. J. Stark, Tetrahedron Lett., 22, 2089 (1981))、K. タカイ等, Tetrahedron Lett., 21, 1657 (1980)) 等の塩基の存在下、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたはトルエン等の溶媒中で反応させることにより本発明の化合物 (13) を製造することができる。

30

【0044】

scheme 5 に示したごとく、化合物 (14) と化合物 (15) をカリウム-tert-ブトキシド、ナトリウムメトキシドまたは n-ブチルリチウム等の塩基の存在下、Wittig 反応 (A. Maercker, Org. React., 14, 270) を行うことにより本発明化合物例の (16) を製造することができる。また、引き続き、ベンゼンスルフィン酸または p-トルエンスルフィン酸等により異性化反応を行うこともできる。

40

【0045】

scheme 6 に示したごとく、化合物 (17) と化合物 (18) をヨウ化銅および $Pd(PPh_3)_4$ 、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ または $Pd(OAc)_2 \cdot (PPh_3)_2$ 等の Pd 触媒存在下、カップリング反応 (L. Cassar, J. Organomet. Chem., 93, 253 (1975)) を行うことにより本発明の化合物 (19) を製造することができる。

50

【0046】

scheme 7 に示したごとく、化合物 (20) をトルエンまたはベンゼン等の溶媒中あるいは無溶媒中、塩化チオニル等のハロゲン化剤により化合物 (21) とし、これを化合物 (12) と反応 (E. J. Corey 等, J. Org. Chem., 38, 3223 (1973)) させることにより本発明の化合物 (22) を製造することができる。この反応は、反応促進のためピリジン (Py)、トリエチルアミン (B. Iselin 等, Helv. Chim. Acta., 40, 373 (1957))、ジメチルアニリン (C. Raha, Org. Synth., ··, 263 (1963)) またはテトラメチル尿素 (M. S. Newman 等, Tetrahedron. Lett., 3267 (1967)) 等の塩基の存在下で行われることが好ましい。

10

【0047】

ケイ素原子を有する化合物を製造する方法については E. W. Colvin 等 (Silicon in Organic Synthesis, Butterworths, London (1981))、W. P. Weber (Silicon Reagents for Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin (1983)) および E. W. Colvin (Silicon Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, London (1988)) 等の成書に詳細に記載されているが、例えば scheme 8 に示したような方法により製造することができる。

20

【0048】

すなわち、scheme 8 に示したごとく、化合物 (23) を n-ブチルリチウム (n-BuLi) および化合物 (24) と反応させて得られたハロゲン化合物をリチウムでチオ化した後、テトラクロロシランと反応させて化合物 (25) とする。化合物 (25) を化合物 (26) と反応させた後、水素化ホウ素ナトリウム (SBH) または水素化リチウムアルミニウム (LAH) 等の還元剤で還元することにより本発明の化合物 (28) を製造することができる。

【0049】

scheme 9 に示したごとく、化合物 (23) を J. Houben 等 (Chem. Ber., 40, 1303 (1907)) の方法により化合物 (29) とした後、加藤等 (Liebig's Ann. Chem., 7, 1229 (1982)) の方法により化合物 (31) とする。次いで、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) (W. H. Bunnett 等, J. Org. Chem., 55, 768 (1990))、二水素三フッ化テトラブチルアンモニウム / N-プロモコハク酸イミド (特開平5-255165) または (HF) n-ピリジン等のフッ素化剤でフッ素化することにより本発明の化合物 (32) を製造することができる。

30

【0050】

scheme 10 に示したごとく、化合物 (33) を N. Petraganani 等 (Synthesis, 112 (1977)) の方法により化合物 (35) とした後、LAH、SBH / AlCl₃、水素化ホウ素リチウムまたは水素化ビス(2-メキシエトキシ)アルミニウムナトリウム等の還元剤で還元し、次いで、PTS 等の酸性触媒存在下、化合物 (15) と脱水反応を行うことにより本発明の化合物 (37) を製造することができる。

40

【0051】

scheme 11 に示したごとく、化合物 (38) を過酢酸 (D. Swern 等, J. Am. Chem. Soc., 68, 1504 (1946))、過安息香酸 (J. Grigor 等, J. Chem. Soc., 2333, (1954))、トリフルオロ過酢酸 (E. J. Corey 等, J. Am. Chem. Soc., 101, 5841 (1979))、m-クロロ過安息香酸 (mCPBA) (A. G. Hortmann 等, J. Org. Chem., 35, 4920 (1970))、M. Sworin 等, J. Am. Chem. Soc., 111, 1815 (1989)) 等の過酸化物により化合物 (39) とし、トリ

50

フルオロ酢酸 (A. C. Cope 等, J. Am. Chem. Soc., 85, 3752 (1963))、トリクロロ酢酸 (G. Berti 等, Tetrahedron Lett., 3421, (1965))、トリニトロベンゼンスルホン酸 (M. A. Khuddus 等, J. Am. Chem. Soc., 95, 8393 (1973)) 等で加水分解して化合物 (40) とする。

【0052】

化合物 (40) の末端 -OH を、tert - ブチルジメチルシリルクロリド (TBDMSCl) (K. K. Oglivie 等, Tetrahedron Lett., 317 (1973)、S. K. Chaudhary 等, Tetrahedron Lett., 99 (1979)) 等で保護し、次いで、トリフルオロメタンスルホン酸エステル (T. Gramstad 等, J. Chem. Soc., 4069 (1957))、スルホン酸エステル (小倉等, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1257 (1983)) またはシュウ酸エステル (E. E. Smisssman 等, J. Org. Chem., 37, 3944 (1972)) 等に誘導した後、化合物 (43) と反応を行い化合物 (44) とする。

10

【0053】

化合物 (44) の TBDM S 部を脱保護 (I. J. Bolton 等, J. Chem. Soc., 2944 (1971)) した後、PTS 等の酸触媒存在下、脱水反応を行うことにより本発明の化合物 (46) を製造することができる。

【0054】

scheme 12 に示したごとく、化合物 (47) をクロロクロム酸ピリジニウム (PCC) (G. Melvin 等, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 599 (1981)) または二クロム酸ピリジニウム等の酸化剤で酸化した後、化合物 (48) と反応させて化合物 (49) を得る。次いで塩酸、硫酸等の鉍酸または PTS (W. J. Johnson 等, J. Am. Chem. Soc., 83, 606 (1961)) 等の酸触媒存在下、脱水して化合物 (50) を得る。化合物 (50) を水素化ジソブチルアルミニウム (DIBAL) (E. J. Corey 等, J. Am. Chem. Soc., 91, 5675 (1969)) または水素化ビス (2 - メトキシエトキシ) アルミニウムナトリウム (トコロヤマ等, Tetrahedron Lett., 36, 3377 (1980)) 等の還元剤で還元して化合物 (51) を得る。さらに化合物 (51) をトリエチルシラン (G. A. Kraus 等, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1568 (1986)) 等のヒドロシランで還元することによって本発明の化合物 (52) を製造することができる。

20

30

【0055】

scheme 13 に示したごとく、化合物 (53) を A. W. Dox (Org. Synth., 1, 5 (1941)) の方法により化合物 (54) とした後、A. Boller 等 (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 42, 215 (1977)) の方法により本発明の化合物 (56) を製造することができる。

【0056】

scheme 14 に示したごとく、特開昭 61 - 58474 に記載の方法により本発明の化合物 (60) を製造することができる。

40

一般式 (1) 中にシラシクロヘキサン環を含む化合物は、特開平 7 - 70148、特開平 7 - 112990、特開平 7 - 173176 および特開平 7 - 252273 等で開示されている方法に従って、容易に製造することができる。

【0057】

ベンゼン環に塩素原子が導入された原料 (例えば、1 - ブロモ - 3 - クロロベンゼンあるいは 1 - ブロモ - 3 - クロロ - 5 - フルオロベンゼン等) は市販されており、これらを購入して使用することができるが、例えば、ヒドロキシル基の塩素化 (G. A. Wiley 等, J. Am. Chem. Soc., 86, 964 (1946))、Sandmeyer 反応 (H. Becker 等, "Organikum", VEB Deutscher V

50

erlag der Wissenschaften, 591 (1973))、DE 42 198 19に記載の方法またはV. Bezborodov等(Liq. Cryst., 20 (1) 1 (1996))の方法等により、scheme 1 ~ 13の任意の段階でA₁ ~ A₄に塩素原子を導入することもできる。

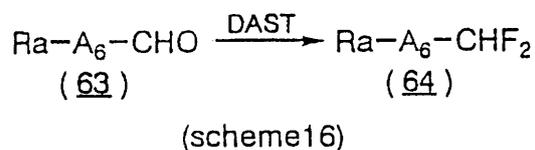
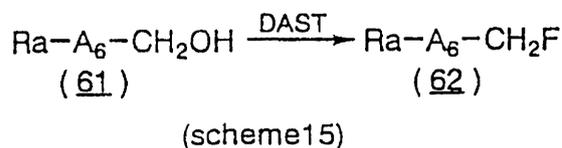
【0058】

また、アルキル基にフッ素原子が導入された原料も種々の化合物が市販されているが、例えば、Raおよび/またはRb中にフッ素原子を導入する方法としては、以下のような方法を示すことができる。

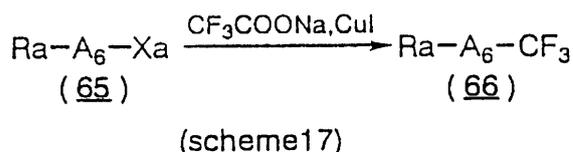
【0059】

【化24】

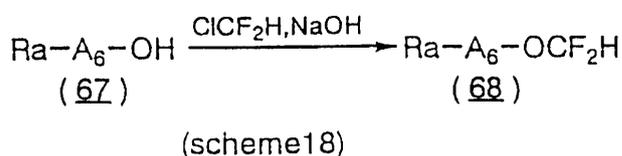
10



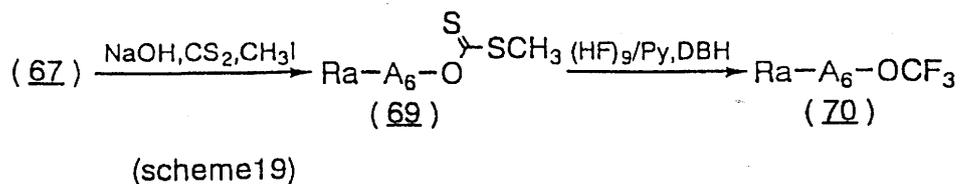
20



30



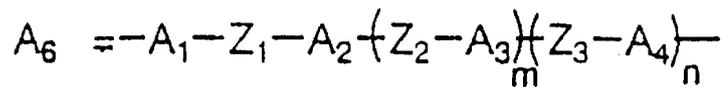
40



(scheme 15 ~ 19において、RaおよびXaは前記と同様の意味を示し、A₆は以下の基を示す。)

【0060】

【化25】



(基中、 $A_1 \sim A_4$ 、 $Z_1 \sim Z_3$ 、 m および n は前記と同様の意味を示す。)

すなわち、scheme 15 に示したごとく化合物 (61) を三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) (W. J. Middleton 等, J. Org. Chem., 40, 574 (1975)、S. Rozen 等, Tetrahedron Lett., 41, 111 (1985)、M. Hudlicky, Org. React., 35, 513 (1988)、P. A. Messina 等, J. Fluorine Chem., 42, 137 (1989)、三フッ化モルホリノ硫黄 (K. C. Mänge 等, J. Fluorine Chem., 43, 405 (1989)) またはジエチルアミン-ヘキサフルオロプロペン (石川等, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52 (11), 3377 (1979)) 等のフッ素化剤でフッ素化することにより化合物 (62) を製造することができる。

10

【0061】

scheme 16 に示したごとく、化合物 (63) を DAST 等でフッ素化して化合物 (64) を製造することができる。

【0062】

scheme 17 に示したごとく、化合物 (65) とトリフルオロ酢酸ナトリウム/ヨウ化銅 (・) (G. E. Carr 等, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 921, (1988)) またはフルオロスルホニルジフルオロ酢酸メチル/ヨウ化銅 (・) (Q. Y. Chen 等, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 705 (1989)) とを反応させることにより化合物 (66) を製造することができる。

20

【0063】

scheme 18 に示したごとく化合物 (67) とクロロジフルオロメタン/水酸化ナトリウム (特表平3-500413) とを反応させて、化合物 (68) を製造することができる。または、Chen 等の方法 (J. Fluorine Chem., 44, 433 (1989)) によっても化合物 (68) を製造することができる。

30

【0064】

scheme 19 に示したごとく、化合物 (67) をアルバート等の方法 (Synth. Commun., 19, 547 (1989)) により化合物 (69) とする。これを黒星等の方法 (Tetrahedron Lett., 33 (29), 4173 (1992)) でフッ素化して、化合物 (70) を製造することができる。

【0065】

前述の反応を化合物の性質に応じて任意に組み合わせることによって本発明化合物を製造することができる。

また、前述の反応は全て公知のものであるが、必要によりさらに他の既知反応を使用できることは言うまでもない。

40

【0066】

このようにして得られる本発明の液晶性化合物は、極めて高い電圧保持率および低いしきい値電圧を有し、それらの温度依存性が極めて小さく、小さな n を有する上、種々の液晶材料と容易に混合し、低温下でも非常に優れた相溶性を有する。

また、これらの本発明液晶性化合物は、液晶表示素子が通常使用される条件下において物理的および化学的に十分安定であり、ネマチック液晶組成物の構成成分として極めて優れている。

【0067】

本発明の液晶性化合物は、TN、STN、TFT およびその他の表示方式用の液晶組成

50

物においても、その構成成分として好適に使用することができる。

また、本発明の液晶性化合物のいくつかは、負の誘電率異方性値()を示すが、これらの化合物はIPS方式およびVA方式用の液晶組成物の構成成分として特に好適に使用することができる。

【0068】

一般式(1)で表される化合物のうち、2個の六員環を有する化合物は比較的低い等方相転移温度と低粘性を示し、3個および4個の六員環を有する化合物は高い等方相転移温度とやや高い粘性を示す。分子内にシクロヘキサン環、ジオキサン環、テトラヒドロピラン環またはシラシクロヘキサン環を有する化合物は小さな n を示し、シクロヘキサン環、シラシクロヘキサン環またはベンゼン環を有する化合物は低粘性を示し、ベンゼン環、ピリジン環またはピリミジン環を有する化合物は広い液晶相温度範囲および大きな n を示し、ピリジン環、ピリミジン環またはジオキサン環を有する化合物は比較的大きな n を示す。

10

【0069】

Ra、Rbおよび/またはZ₁~Z₃中に二重結合を含む化合物は大きな弾性定数比(バンド弾性定数/スプレイ弾性定数)および低粘性を示すので、STN用組成物の構成成分として用いるとT-V曲線の透過率の変化が急峻である組成物を調製でき、高コントラストの表示素子を提供することができる。三重結合を含む化合物は大きな n および低粘性を示す。ジヒドロシリル基(-SiH₂-)を含む化合物は低いしきい値電圧および低粘性を示す。

20

【0070】

Raおよび/またはRbが光学活性基である化合物は、キラルドーブ剤として特に有用である。また、Rbがハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基またはハロゲン置換アルコキシ基である場合は大きな n を示す。

環構造中の水素原子をフッ素原子に置換することによって、より大きな n とすることが可能であり、同時に相溶性も改善され得る。

【0071】

Z₁~Z₃中にジフルオロメチレンオキシ基(-CF₂O-)またはオキシジフルオロメチレン基(-OCF₂-)を含む化合物は、比較的大きな n と低粘性を示し、1,2-ジフルオロビニレン(-CF=CF-)である化合物は著しい低粘性を示す。

30

また、本発明化合物中の原子が、その同位体で置換された化合物も同様の特性を示すことから好ましいものといえる。

これらのことから環、置換基および結合基を適当に選択することにより所望の物性を有する新たな液晶性化合物を得ることができる。

【0072】

以下、本発明の液晶組成物に関して説明する。本発明に係る液晶組成物は、一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を0.1~99.9重量%の割合で含有することが、優良な特性を発現せしめるために好ましく、より好ましくは、その割合は1~60重量%である。

【0073】

さらに詳しくは、本発明で提供される液晶組成物は、一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有する第一成分に加え、一般式(2)~(12)で表される化合物群から液晶組成物の目的に応じて選択される化合物を混合することにより完成する。

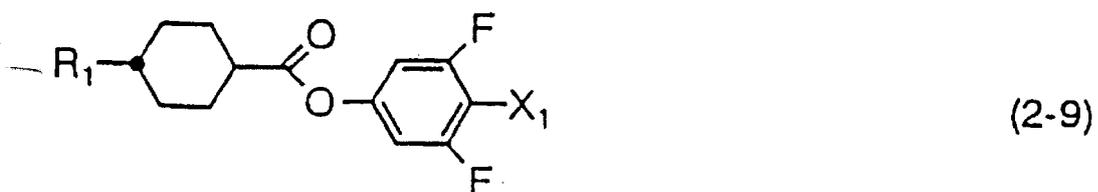
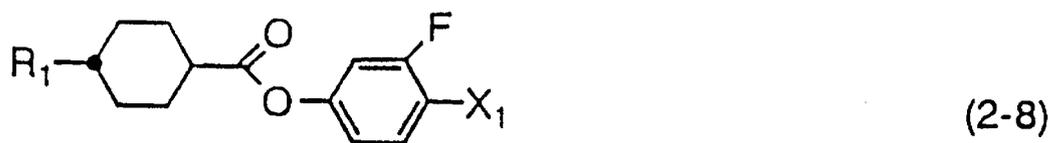
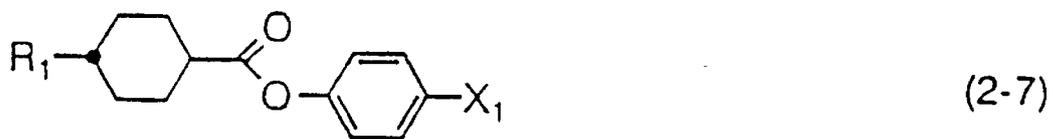
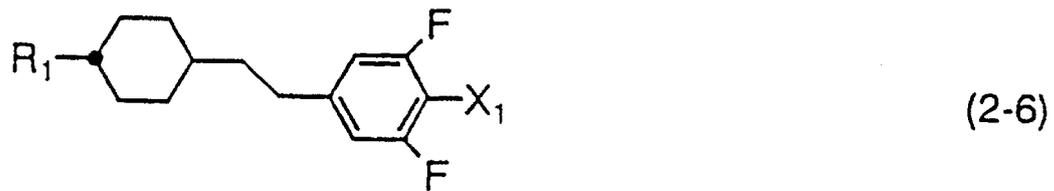
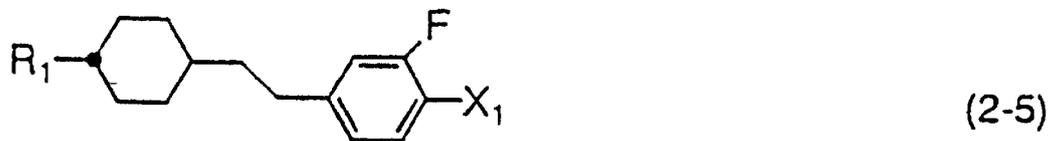
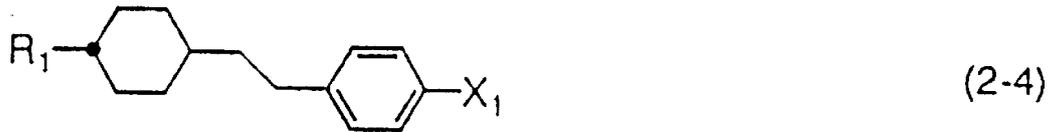
40

【0074】

本発明の液晶組成物に用いられる一般式(2)~(4)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げることができる。

【0075】

【化 2 6】



【 0 0 7 6】

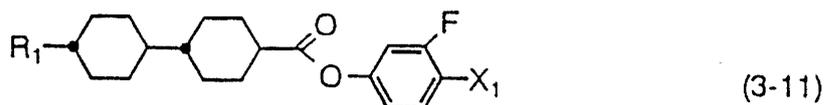
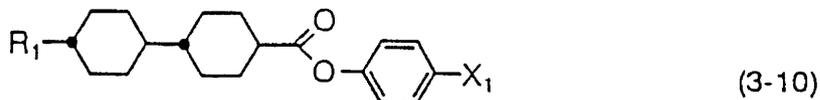
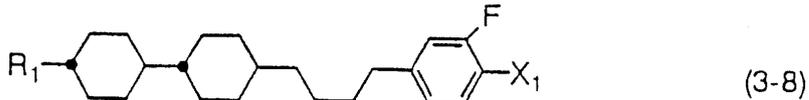
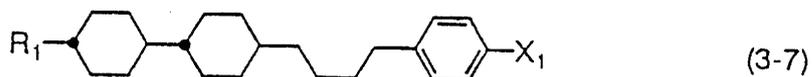
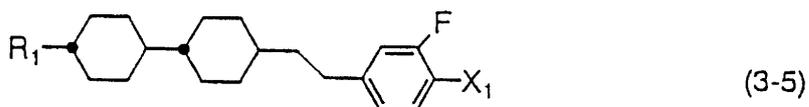
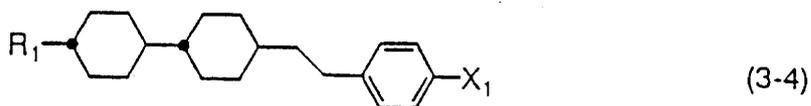
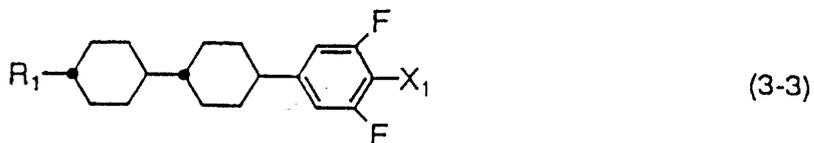
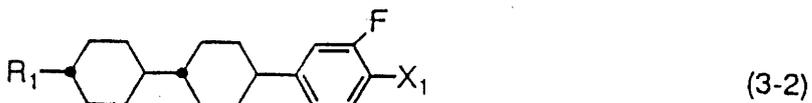
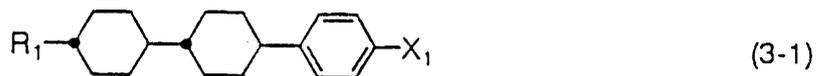
10

20

30

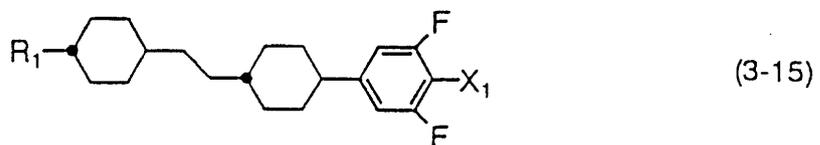
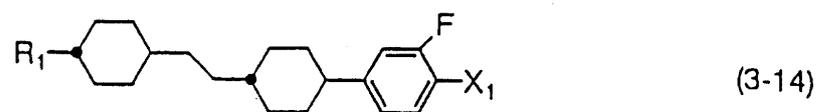
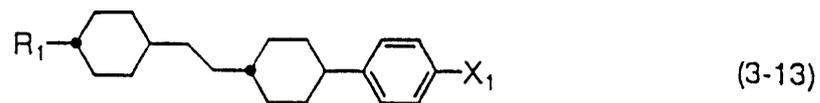
40

【化 2 7】

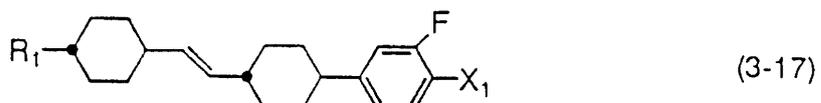
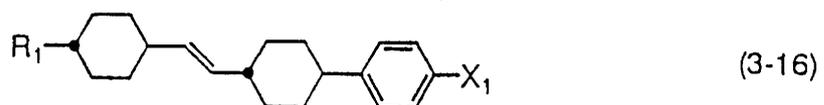


【 0 0 7 7 】

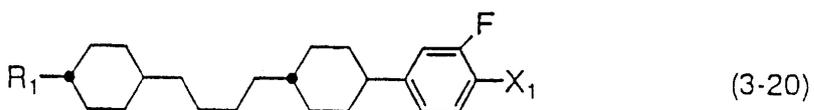
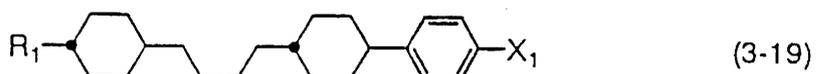
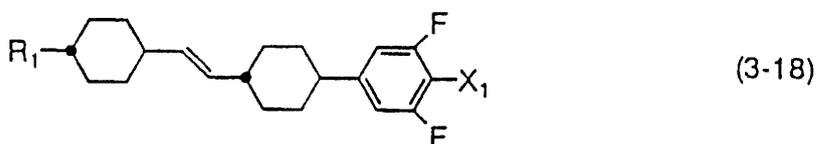
【化 2 8】



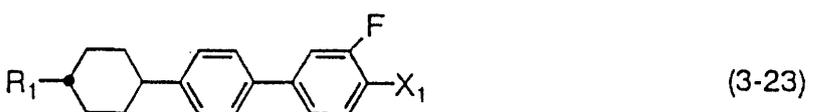
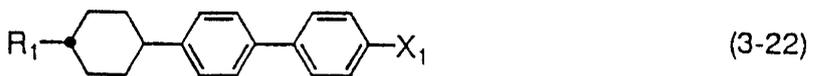
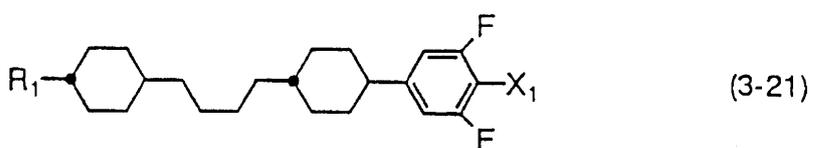
10



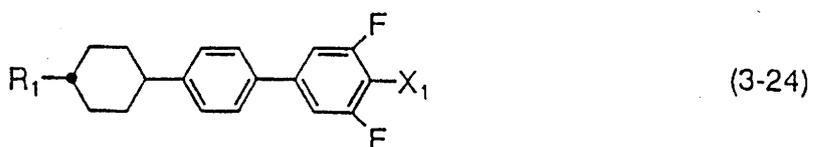
20



30

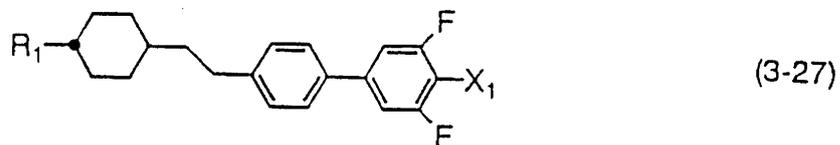
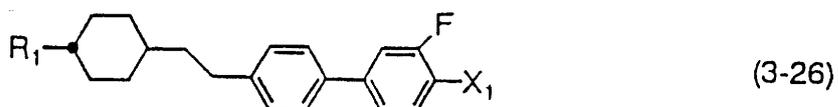
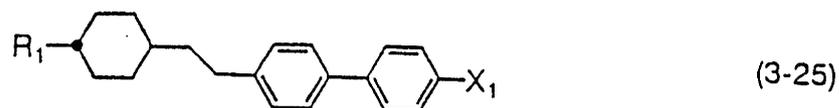


40

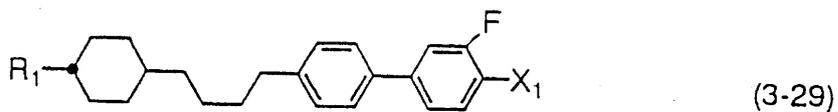
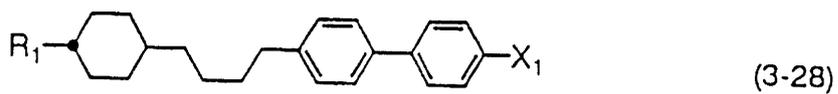


【 0 0 7 8】

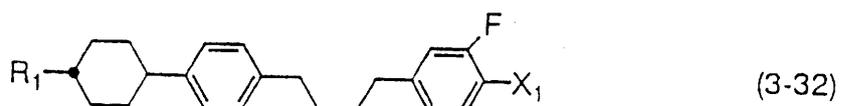
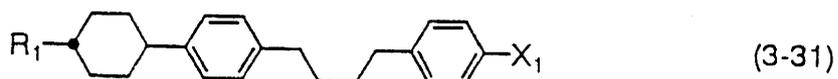
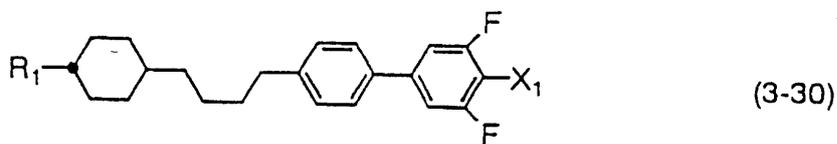
【化 2 9】



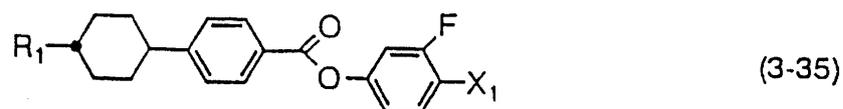
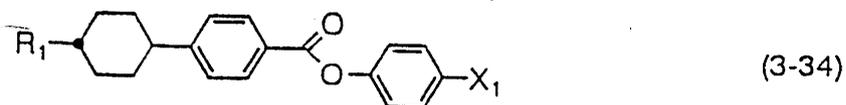
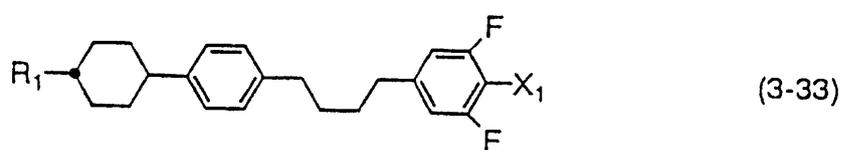
10



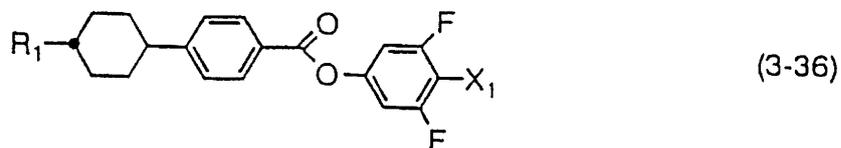
20



30

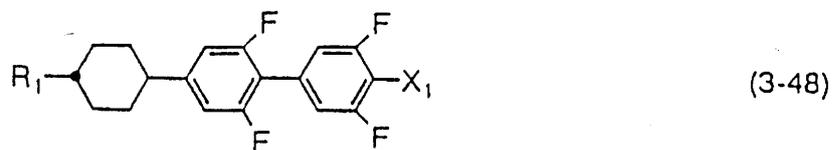
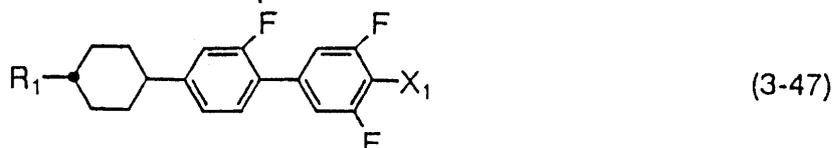
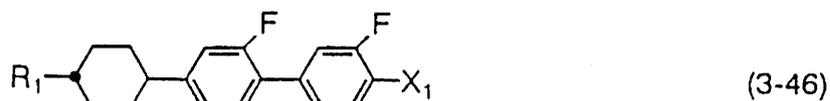
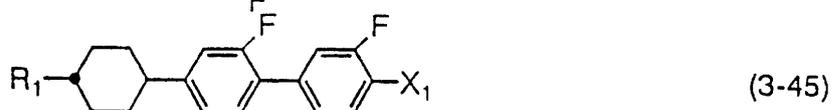
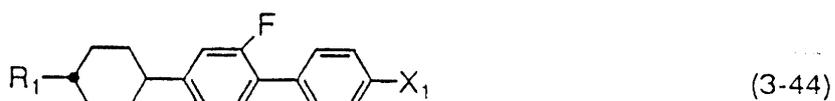
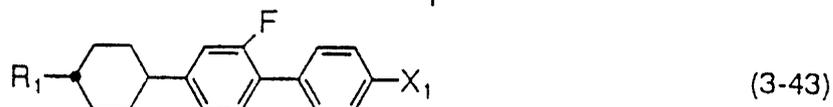
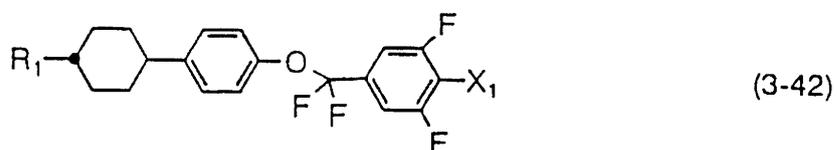
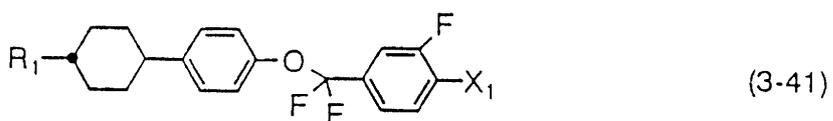
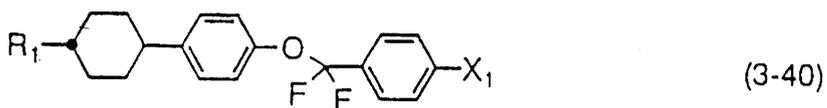
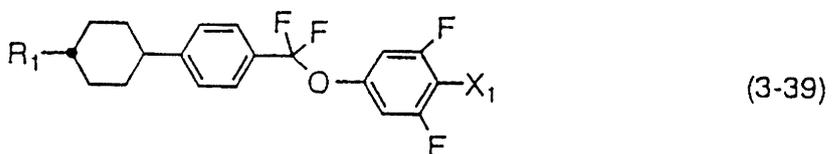
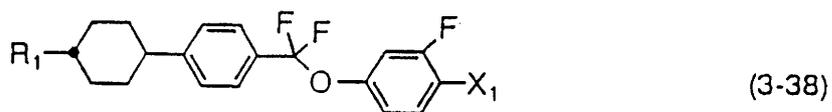
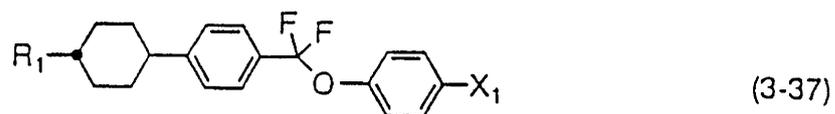


40



【 0 0 7 9】

【化 3 0】



【 0 0 8 0】

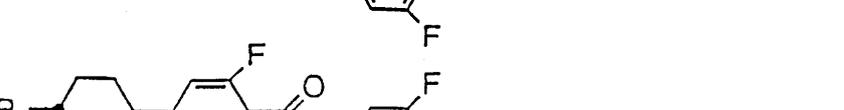
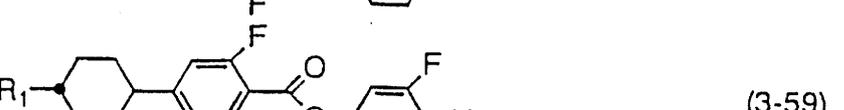
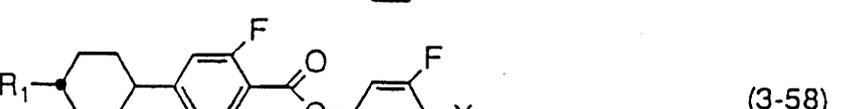
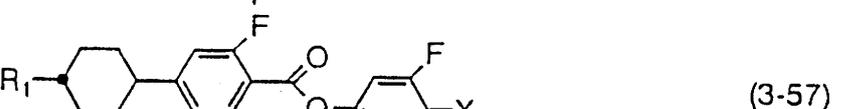
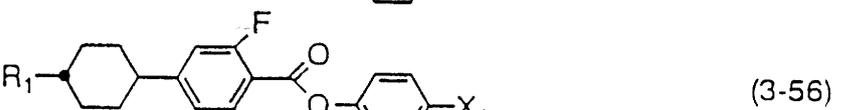
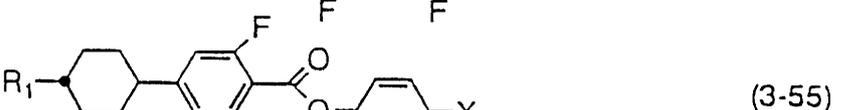
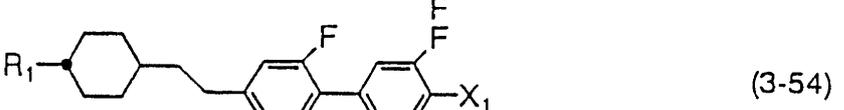
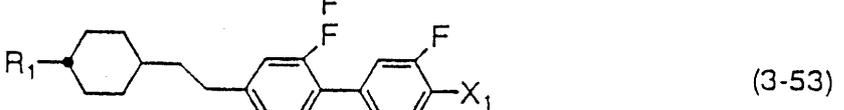
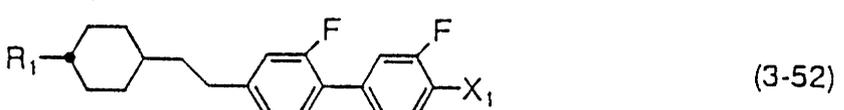
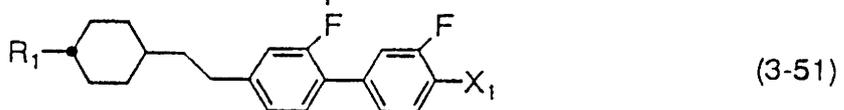
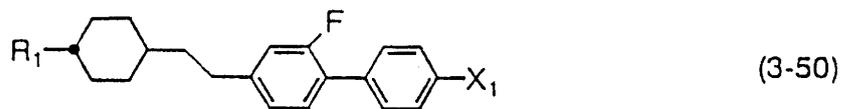
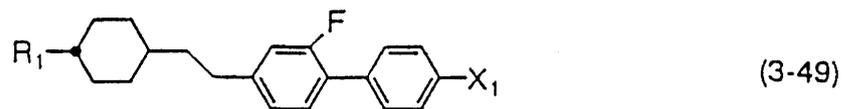
10

20

30

40

【化 3 1】



【 0 0 8 1 】

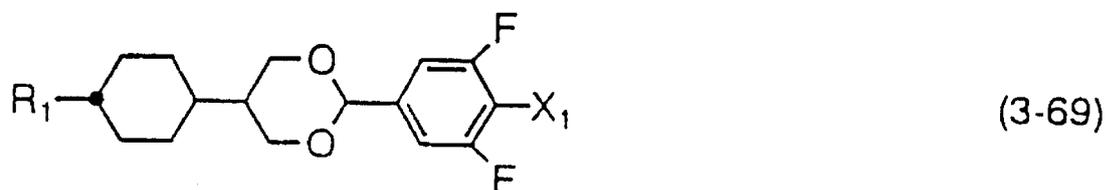
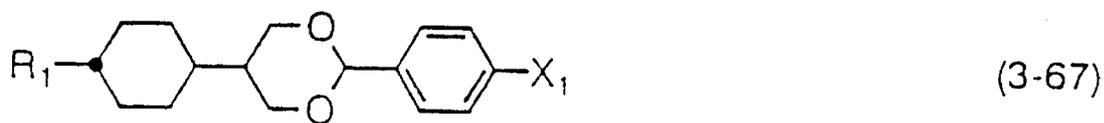
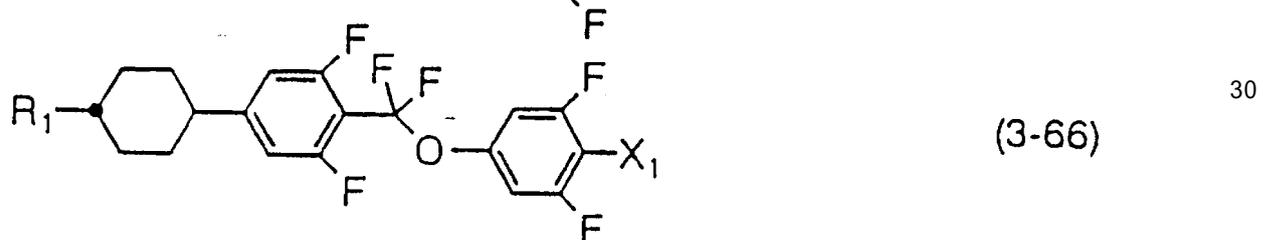
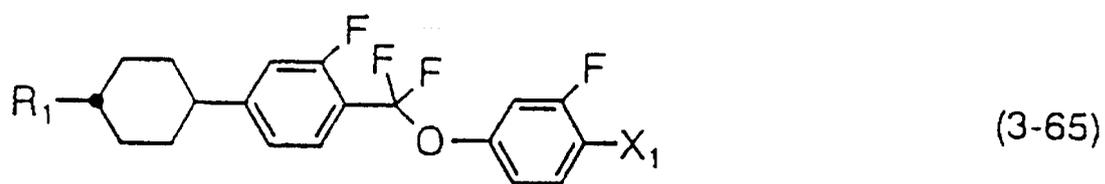
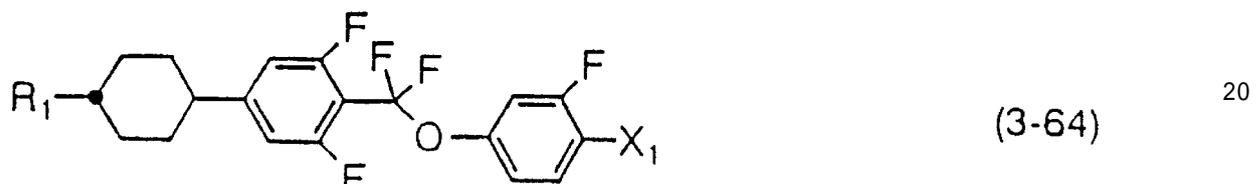
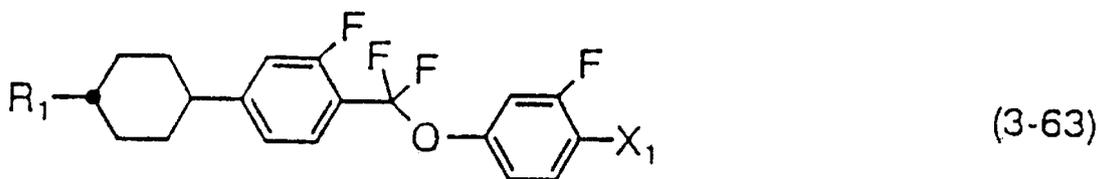
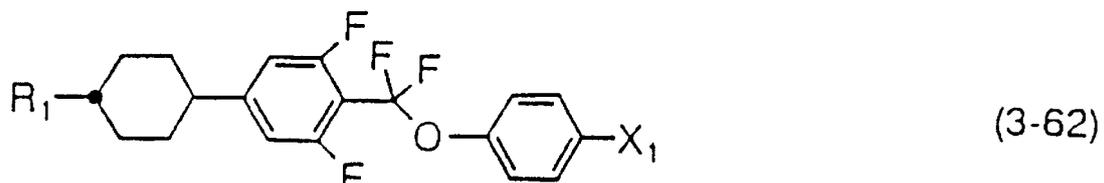
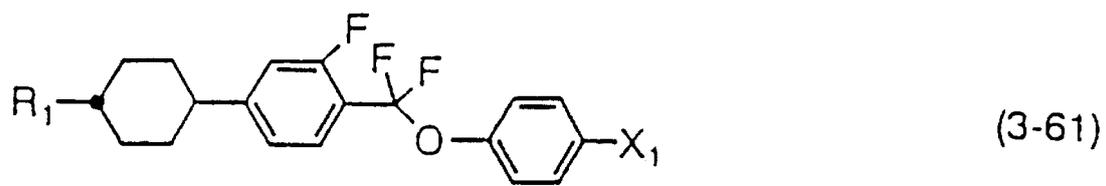
10

20

30

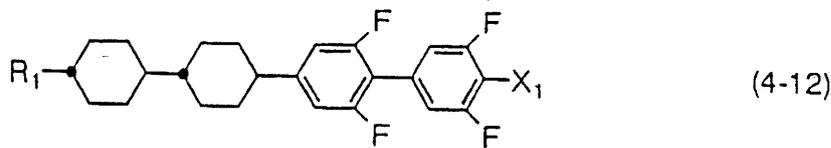
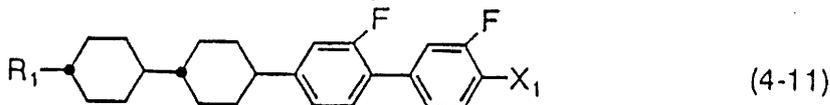
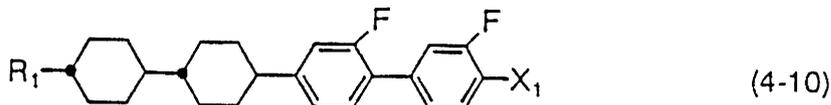
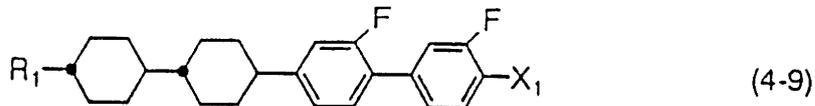
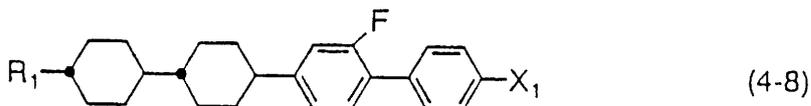
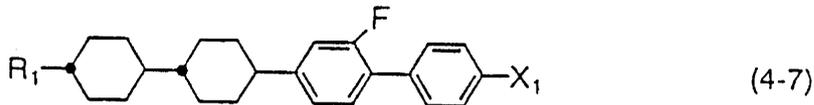
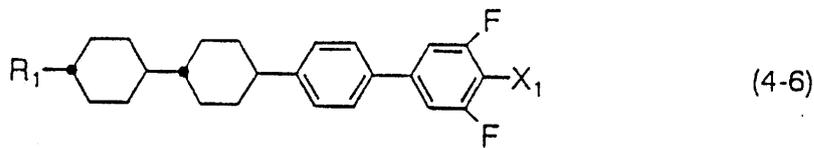
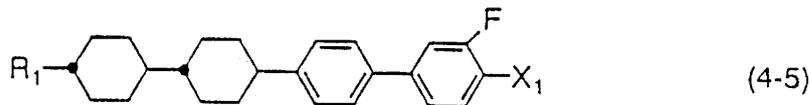
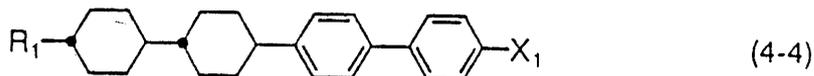
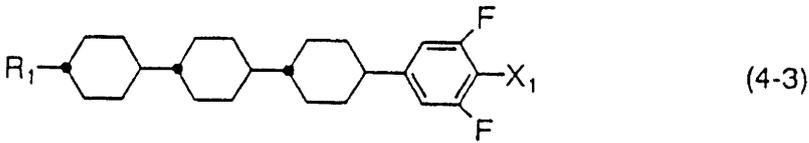
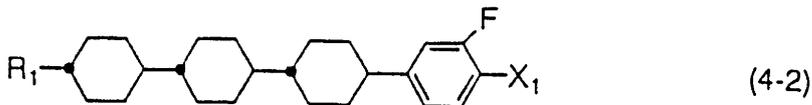
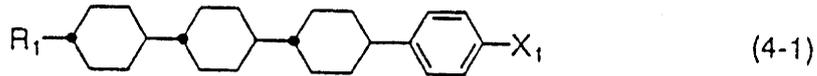
40

【化 3 2】



【 0 0 8 2 】

【化 3 3】



【 0 0 8 3 】

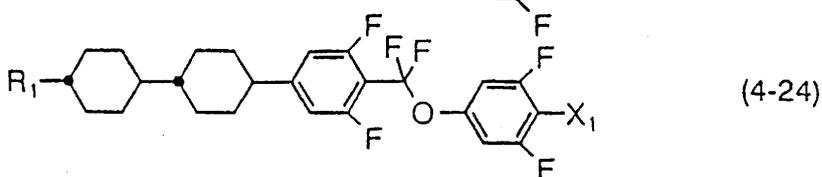
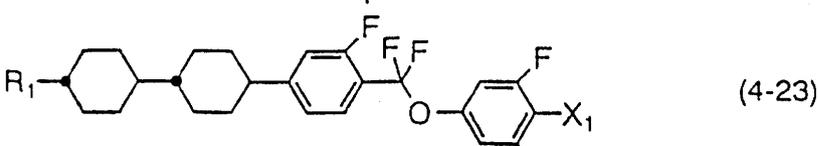
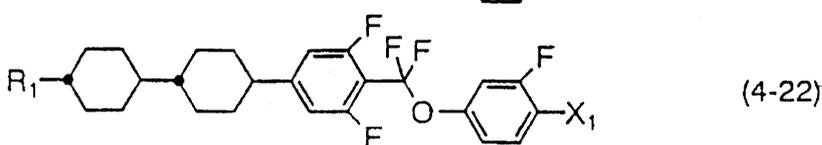
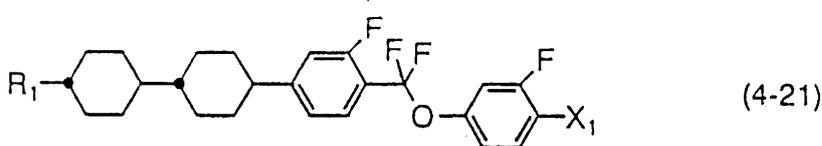
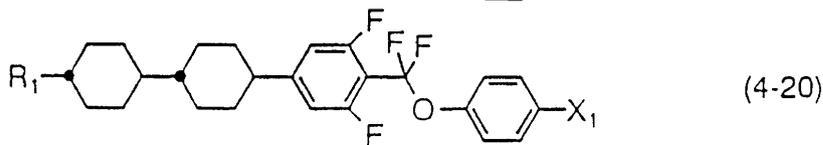
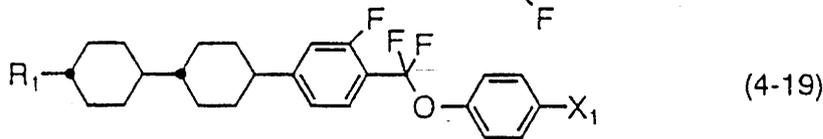
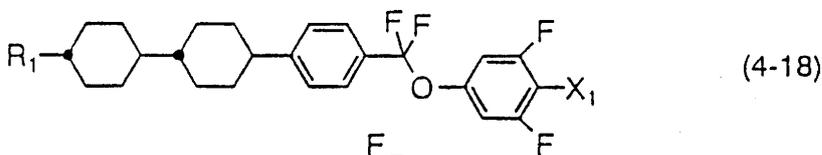
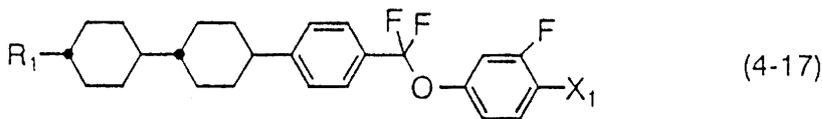
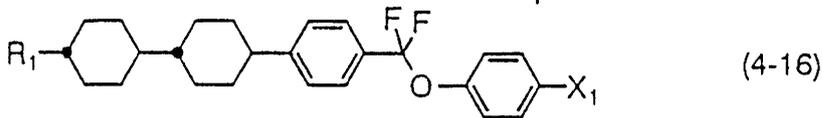
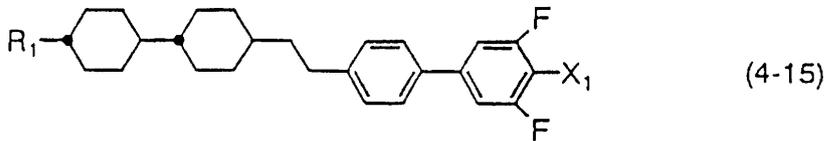
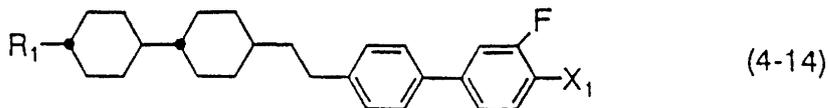
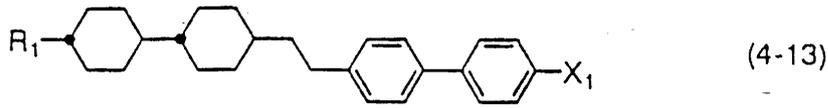
10

20

30

40

【化 3 4】



(式中、R₁ および X₁ は前記と同様の意味を示す。)

一般式(2)~(4)で表される化合物は誘電率異方性値が正の化合物であり、熱的安定性や化学的安定性が非常に優れており、特に電圧保持率の高い、あるいは比抵抗値の大

10

20

30

40

50

きいといった高信頼性が要求されるTFT用の液晶組成物を調製する場合に、極めて有用な化合物である。

【0084】

TFT用の液晶組成物を調製する場合、一般式(2)~(4)で表される化合物の使用量は、液晶組成物の全重量に対して0.1~99.9重量%の範囲で使用できるが、好ましくは10~97重量%、より好ましくは40~95重量%である。また、一般式(7)~(9)で表される化合物を、粘度調整の目的でさらに含有してもよい。

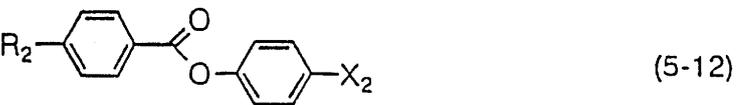
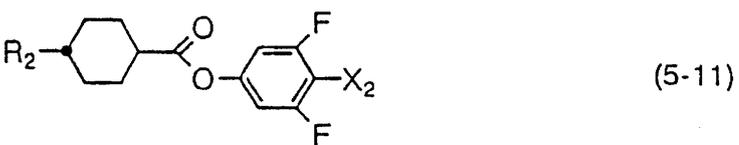
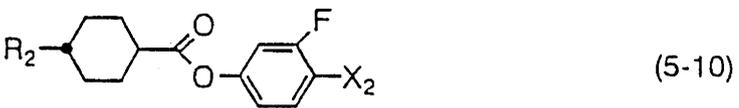
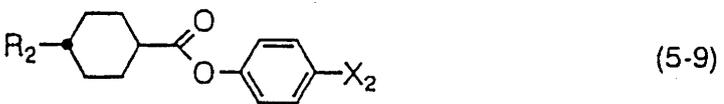
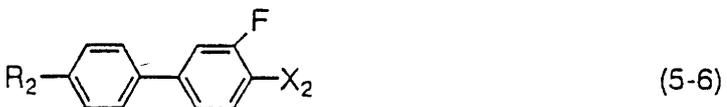
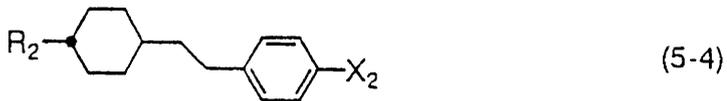
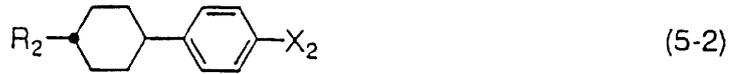
【0085】

STNまたはTN用の液晶組成物を調製する場合も一般式(2)~(4)で表される化合物を使用することができるが、50重量%以下の使用量が好ましい。

本発明の液晶組成物に用いられる一般式(5)および(6)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げるることができる。

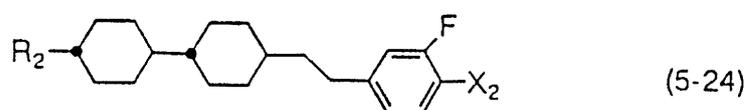
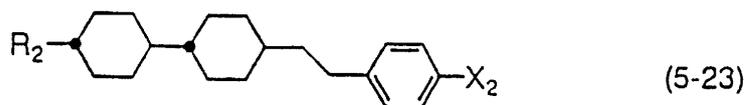
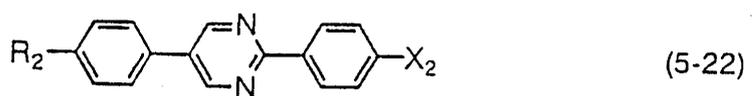
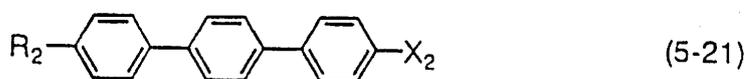
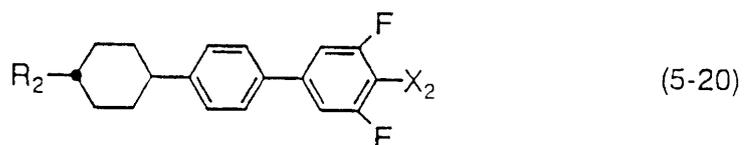
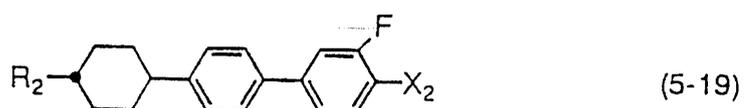
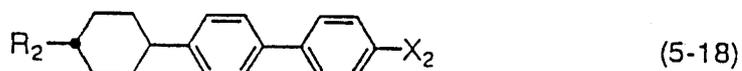
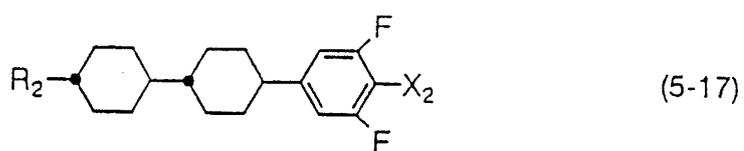
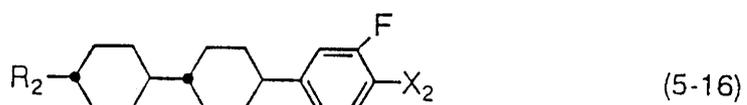
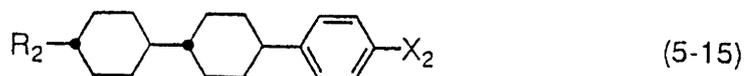
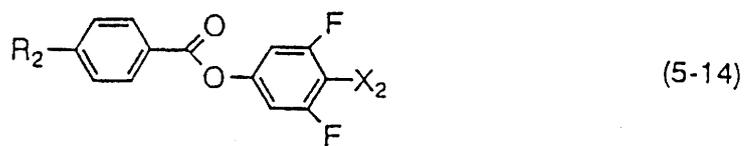
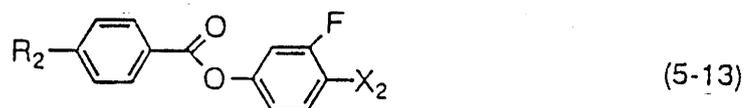
【0086】

【化 3 5】



【 0 0 8 7 】

【化 3 6】



【 0 0 8 8 】

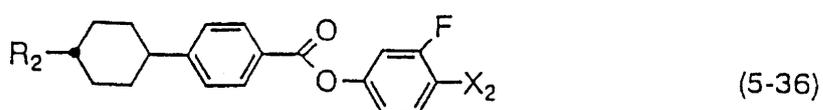
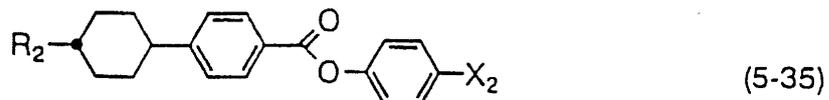
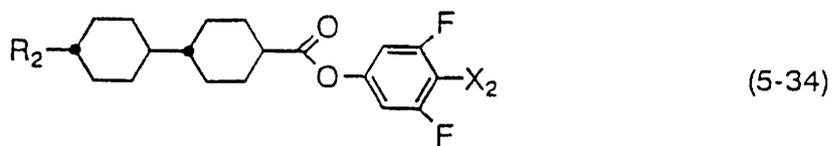
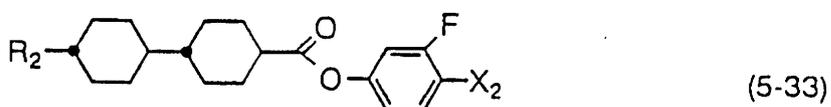
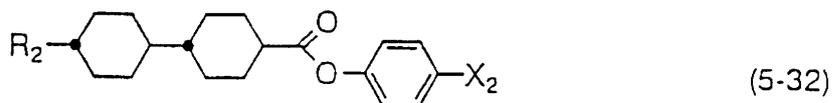
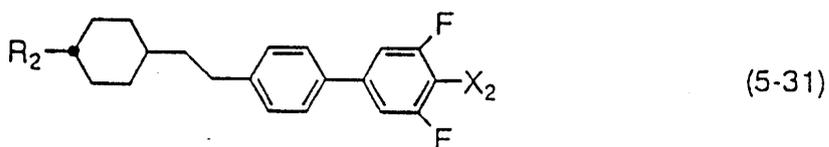
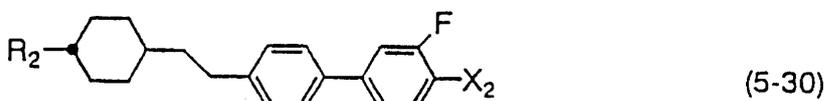
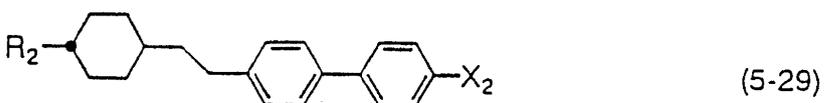
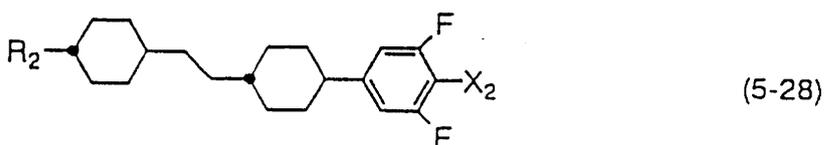
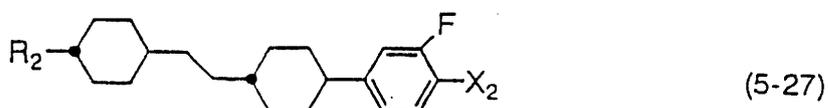
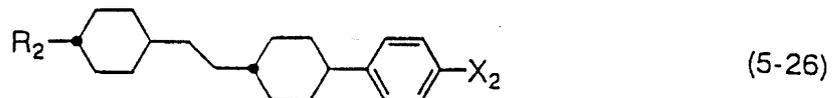
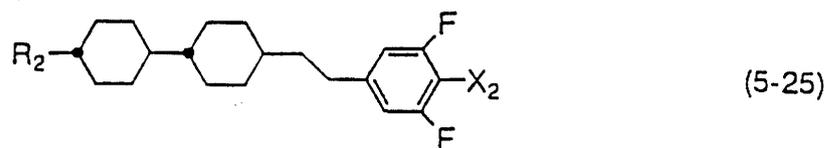
10

20

30

40

【化 3 7】



【 0 0 8 9 】

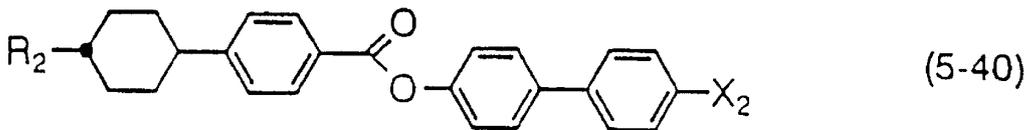
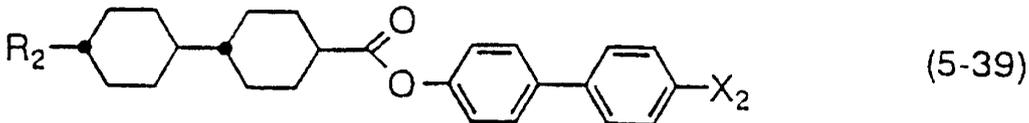
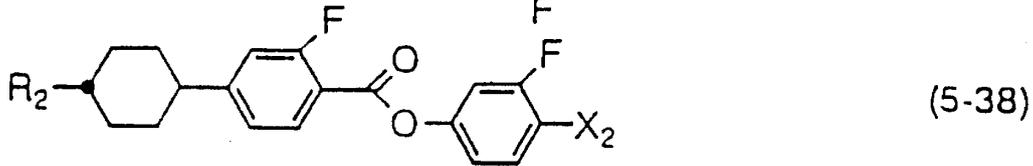
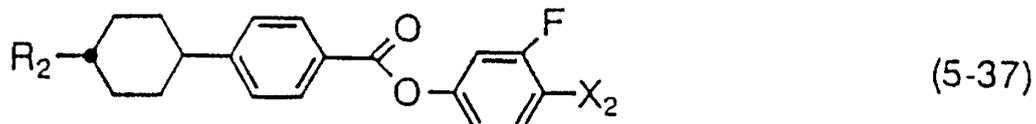
10

20

30

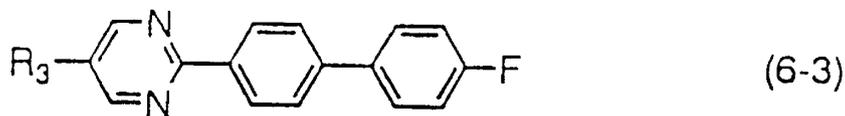
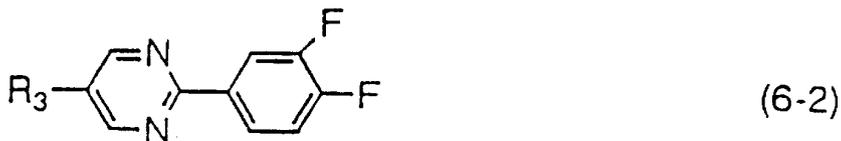
40

【化38】



【0090】

【化39】



(式中、 R_2 、 R_3 および X_2 は前記と同様の意味を示す。)

一般式(5)および(6)で表される化合物は誘電率異方性値が正でその値が大きく、特に液晶組成物のしきい値電圧を小さくする目的で使用される。また、屈折率異方性値の調整、透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的にも使用される。さらに、STNまたはTN用の液晶組成物の電圧-透過率特性の急峻性を改良する目的にも使用される。

【0091】

一般式(5)および(6)で表される化合物は、STNおよびTN用の液晶組成物を調製する場合には、特に有用な化合物である。

【0092】

液晶組成物中に一般式(5)および(6)で表される化合物の量が増加すると、液晶組成物のしきい値電圧は小さくなるが、粘度が上昇する。したがって、液晶組成物の粘度が

10

20

30

40

50

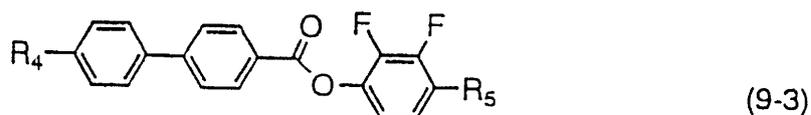
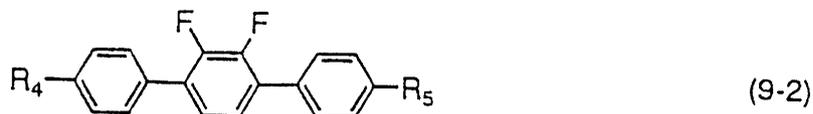
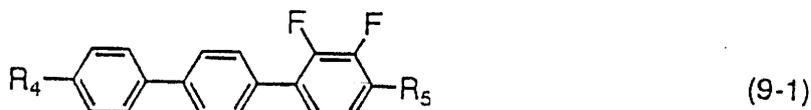
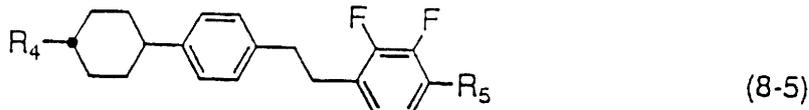
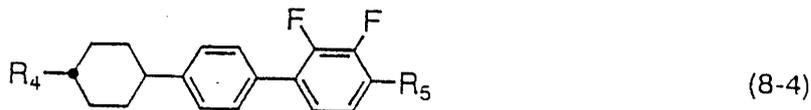
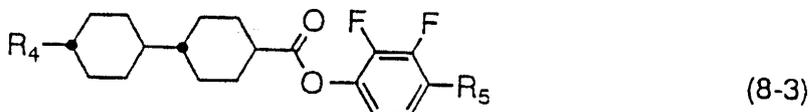
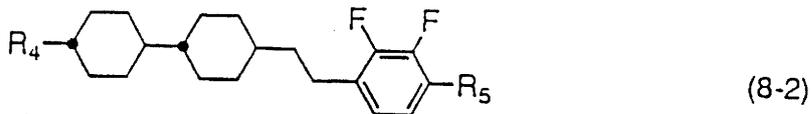
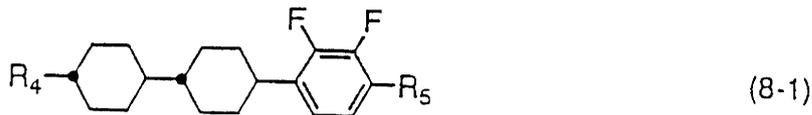
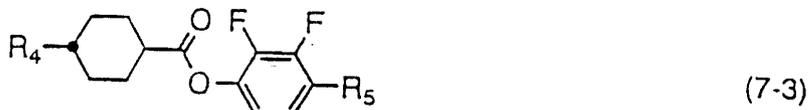
要求値を満足している限り、多量に使用した方が低電圧駆動できるので有利である。S T NまたはT N用の液晶組成物を調製する場合に、一般式(5)および(6)で表される化合物の使用量は0.1~99.9重量%の範囲で使用できるが、好ましくは10~97重量%、より好ましくは40~95重量%である。

【0093】

本発明の液晶組成物に用いられる一般式(7)~(9)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げることができる。

【0094】

【化 4 0】



(式中、 R_4 および R_5 は前記と同様の意味を示す。)

一般式(7)~(9)で表される化合物は、誘電率異方性値が負の化合物である。一般式(7)で表される化合物は2環化合物であるので、主としてしきい値電圧の調整、粘度調整または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式(8)で表される化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式(9)で表される化合物はネマチックレンジを広げる目的の他、しきい値電圧を小さくする目的および屈折率異方性値を大きくする目的で使用される。

10

20

30

40

50

【0095】

一般式(7)~(9)で表される化合物は主として誘電率異方性値が負である液晶組成物に使用される。その使用量を増加させると組成物のしきい値電圧が小さくなり、粘度が大きくなる。したがって、しきい値電圧の要求値を満足している限り、少なく使用することが望ましい。しかしながら、誘電率異方性の絶対値が5以下であるので、40重量%より少なくなると電圧駆動ができなくなる場合がある。一般式(7)~(9)の化合物の使用量は、誘電率異方性値が負であるTFT用の組成物を調製する場合には40重量%以上が好ましいが、50~95重量%が好適である。また弾性定数をコントロールし、組成物の電圧-透過率曲線を制御する目的で、一般式(7)~(9)で表される化合物を誘電率異方性値が正である組成物に混合する場合もある。この場合の一般式(7)~(9)で表される化合物の使用量は30重量%以下が好ましい。

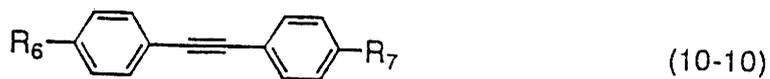
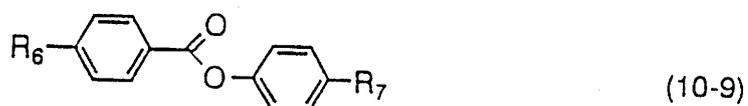
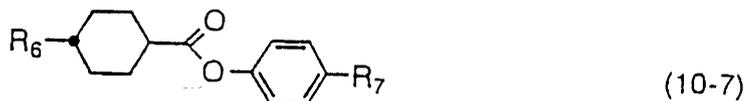
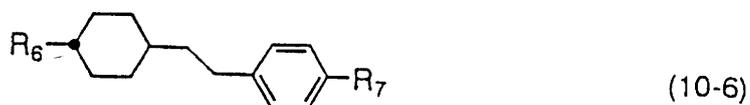
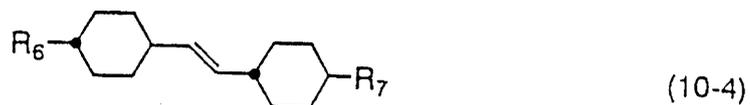
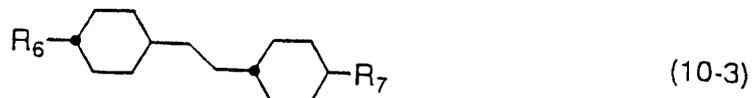
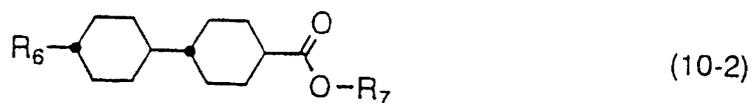
10

【0096】

本発明の液晶組成物に用いられる一般式(10)~(12)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げることができる。

【0097】

【化 4 1】



10

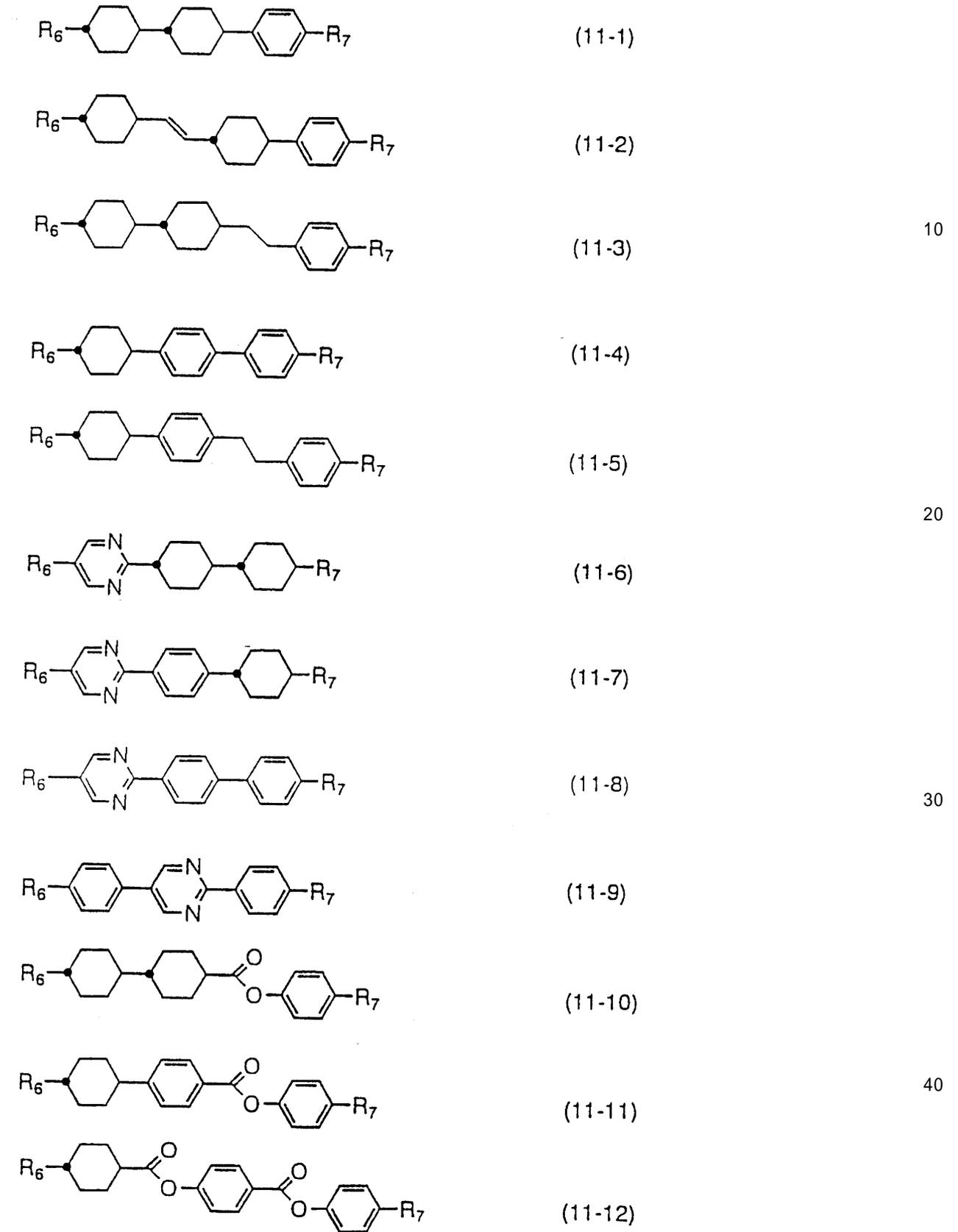
20

30

40

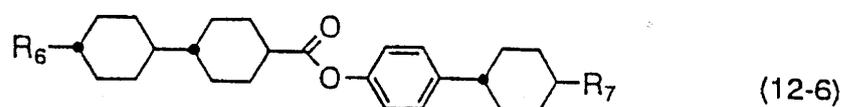
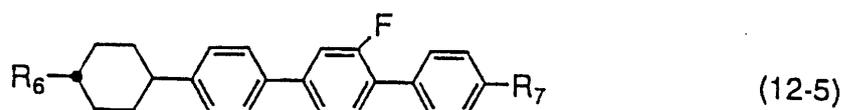
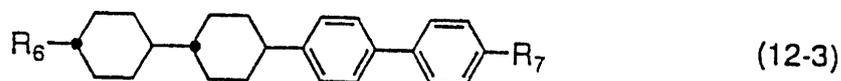
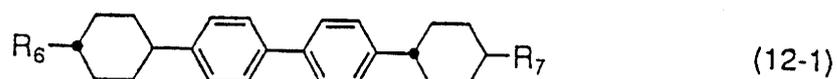
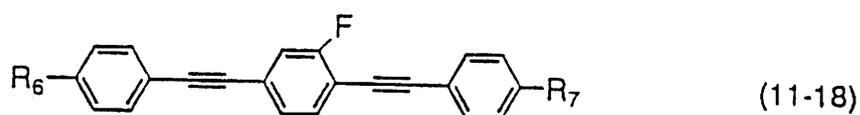
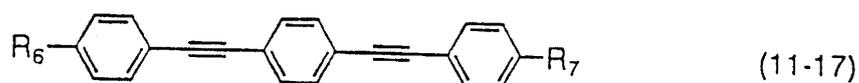
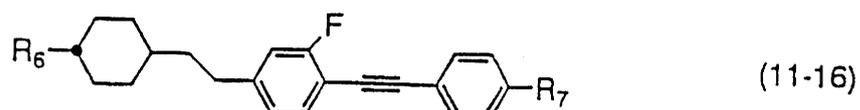
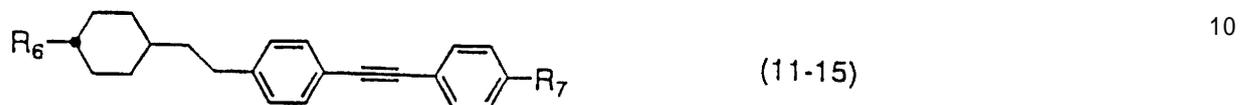
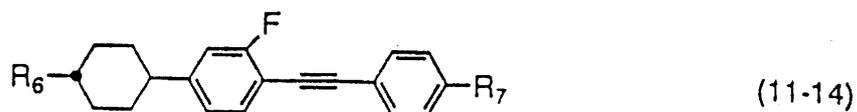
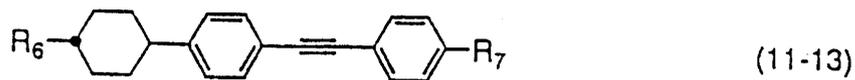
【 0 0 9 8 】

【化 4 2】



【 0 0 9 9 】

【化43】



【0100】

(式中、 R_6 および R_7 は前記と同様の意味を示す。)

一般式(10)~(12)で表される化合物は、誘電率異方性の絶対値が小さく、中性 50

に近い化合物である。一般式(10)で表される化合物は主として粘度調整または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。また、一般式(11)および(12)で表される化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。

【0101】

一般式(10)~(12)で表される化合物の使用量を増加させると液晶組成物のしきい値電圧が大きくなり、粘度が小さくなる。したがって、液晶組成物のしきい値電圧が要求値を満足している限り、多量に使用することが望ましい。TFT用の液晶組成物を調製する場合に一般式(10)~(12)で表される化合物の使用量は、好ましくは40重量%以下、より好ましくは35重量%以下である。また、STNまたはTN用の液晶組成物を調製する場合には、一般式(10)~(12)で表される化合物の使用量は、好ましくは70重量%以下、より好ましくは60重量%以下である。

10

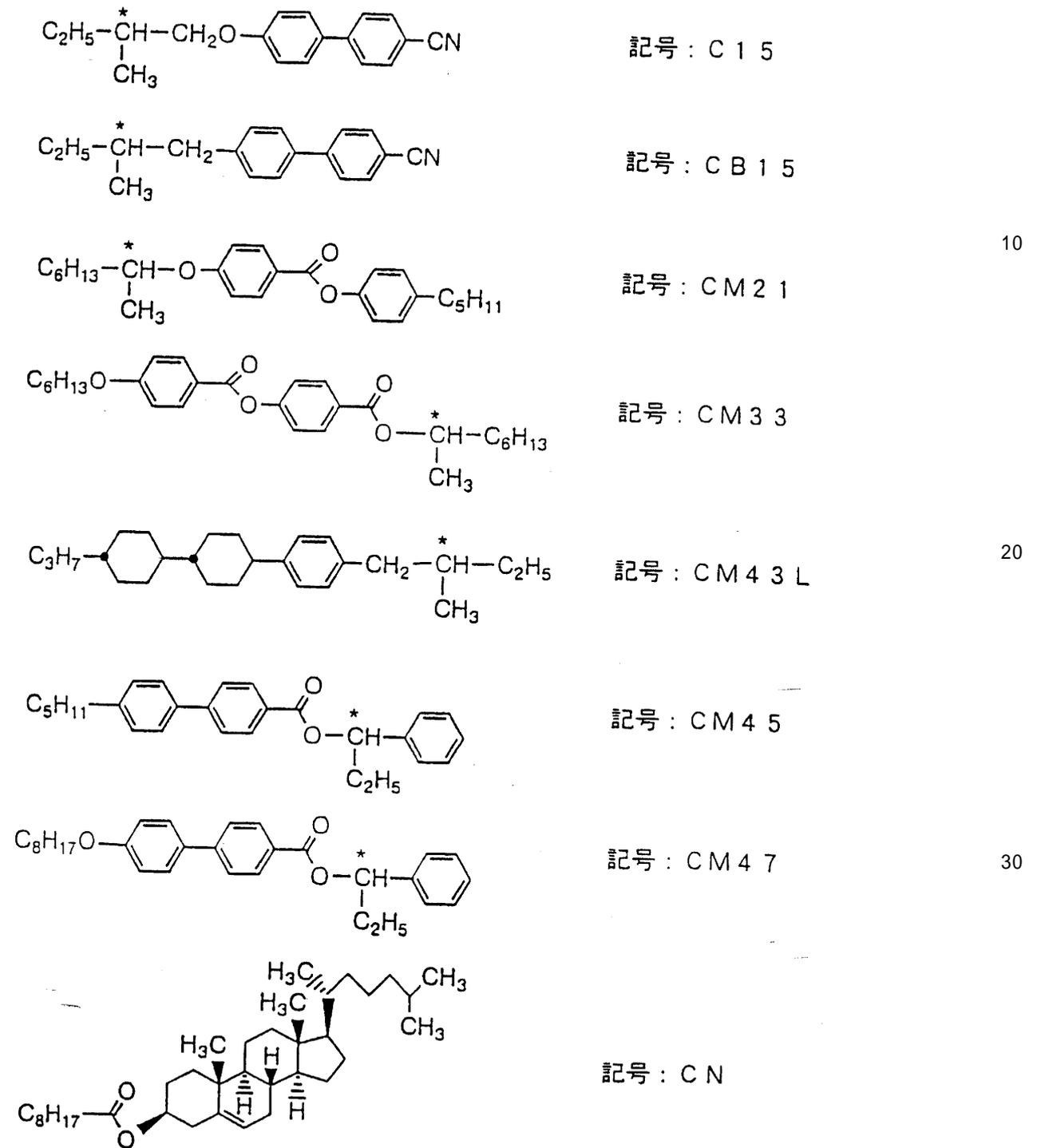
【0102】

また、本発明の液晶組成物では、OCB(Optically Compensated Birefringence)モード用液晶組成物等の特別な場合を除き、液晶組成物のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれ(reverse twist)を防ぐ目的で、通常、光学活性化合物を添加する。このような目的で公知のいずれの光学活性化合物も使用できるが、好ましい例として以下の光学活性化合物を挙げることができる。

【0103】

20

【化 4 4】



40

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

【0104】

本発明の液晶組成物は、慣用的な方法で調製される。一般には、種々の成分を高い温度で互いに溶解させる方法がとられている。

【0105】

50

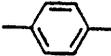
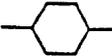
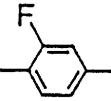
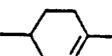
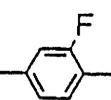
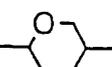
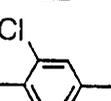
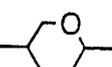
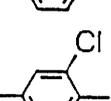
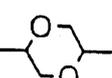
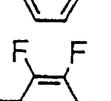
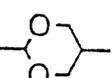
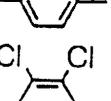
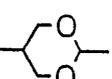
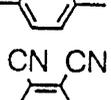
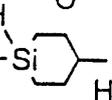
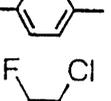
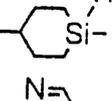
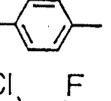
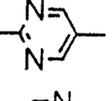
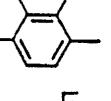
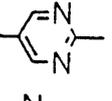
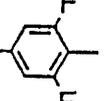
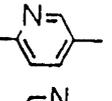
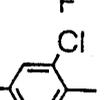
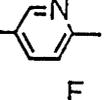
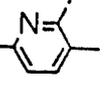
また、本発明の液晶組成物は、メロシアニン系、スチリル系、アゾ系、アゾメチン系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノン系、およびテトラジン系等の二色性色素を添加してゲストホスト（GH）モード用の液晶組成物としても使用できる。あるいは、ネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製したNCAPや液晶中に三次元網目状高分子を作製したポリマーネットワーク液晶表示素子（PNLCD）に代表されるポリマー分散型液晶表示素子（PDLCD）用の液晶組成物としても使用できる。その他、複屈折制御（ECB）モードや動的散乱（DS）モード用の液晶組成物としても使用できる。

【0106】

本発明の化合物を含有する液晶組成物例として以下のものを示すことができる。なお、組成物例および後述の実施例中の化合物は、以下に示される定義によって記号化して表記し、組成物例中の化合物No. は実施例中に示されるそれと同一である。

【0107】

【化 4 5】

環構造	記号	環構造	記号
	B		H
	B(2F)		Ch
	B(3F)		P(2)
	B(2Cl)		P(3)
	B(3Cl)		D(2,5)
	B(2,3F)		D(1,6)
	B(2,3Cl)		D(3,5)
	B(2,3CN)		Si(1)
	B(2F,3Cl)		Si(4)
	B(2Cl,3F)		Py(1,6)
	B(3,5F)		Py(2,5)
	B(2Cl,5F)		Pr(2)
	B(3Cl,5F)		Pr(3)
			Pr(3F)

10

20

30

40

【 0 1 0 8 】

【化46】

左末端基 $R_a, R_1 \sim R_4, R_6$	記号	
$C_aH_{2a+1}-$	a-	
$C_aH_{2a+1}O-$	aO-	
$C_aH_{2a+1}OC_bH_{2b}-$	aOb-	
$C_aH_{2a+1}OC_bH_{2b}O-$	aObO-	
$C_{a-1}H_{2(a-1)+1}C(C_bH_{2b+1})HC_cH_{2c}-$	a(b)c-	10
$CFH_2C_{a-1}H_{2(a-1)-}$	Fa-	
$CF_2HC_{a-1}H_{2(a-1)-}$	FFa-	
$CF_3C_{a-1}H_{2(a-1)-}$	FFFa-	
$CFH_2C_{a-1}H_{2(a-1)}O-$	FaO-	
$CFH_2C_{a-1}H_{2(a-1)}OC_bH_{2b}-$	FaOb-	
$C_aH_{2a+1}CFHC_bH_{2b}-$	a(F)b-	
$C_aH_{2a+1}CF_2C_bH_{2b}-$	a(FF)b-	
$C_aH_{2a+1}SiH_2C_bH_{2b}-$	a(Si)b-	20
$C_aH_{2a+1}CH=CHC_bH_{2b}-$	aVb-	
$C_aH_{2a+1}CH=CHC_bH_{2b}CH=CHC_cH_{2c}-$	aVbVc-	
$C_aH_{2a+1}CH=CHC_bH_{2b}OC_cH_{2c}-$	aVbOc-	
$C_aH_{2a+1}OC_bH_{2b}CH=CHC_cH_{2c}-$	aObVc-	
$CFH_2C_{a-1}H_{2(a-1)}CH=CHC_bH_{2b}-$	FaVb-	
$FFC=CHC_aH_{2a}-$	FFVa-	
$F(CN)C=CHC_aH_{2a}-$	FCVa-	
結合基 $Z_1 \sim Z_{10}$	記号	30
$-(CH_2)_a-$	a	
$-CH_2O-$	CH ₂ O	
$-OCH_2-$	OCH ₂	
$-C_3H_6O-$	C ₃ H ₆ O	
$-OC_3H_6-$	OC ₃ H ₆	
$-COO-$	E	
$-C \equiv C-$	T	40
$-CH=CH-$	V	
$-CF_2O-$	CF ₂ O	
$-OCF_2-$	OCF ₂	

【0109】

【化 4 7】

右末端基 R _b , R ₅ , R ₇ , X ₁ , X ₂	記号
-F	-F
-Cl	-Cl
-CN	-C
-CF ₃	-CF ₃
-OCF ₃	-OCF ₃
-OCF ₂ H	-OCF ₂ H
-CF ₂ CF ₂ H	-CF ₂ CF ₂ H
-CF ₂ CH ₂ CF ₃	-CF ₂ CH ₂ CF ₃
-CF ₂ CFHCF ₃	-CF ₂ CFHCF ₃
-OCH ₂ CF ₂ H	-OCH ₂ CF ₂ H
-OCF ₂ CF ₂ H	-OCF ₂ CF ₂ H
-OCF ₂ CH ₂ CF ₃	-OCF ₂ CH ₂ CF ₃
-OCF ₂ CFHCF ₃	-OCF ₂ CFHCF ₃
-C _w H _{2w+1}	-w
-OC _w H _{2w+1}	-Ow
-C _w H _{2w} OC _x H _{2x+1}	-wOx
-OC _w H _{2w} OC _x H _{2x+1}	-OwOx
-C _{w-1} H _{2(w-1)} CFH ₂	-wF
-C _w H _{2w} CH=CH ₂	-wV
-C _w H _{2w} CH=CHC _x H _{2x+1}	-wVx
-C _w H _{2w} CH=CHC _x H _{2x} CH=CH ₂	-wVxV
-COOCH ₃	-EMe
-C _w H _{2w} CH=CHC _{x-1} H _{2(x-1)} CFH ₂	-wVxF
-CH=CF ₂	-VFF
-C _w H _{2w} CH=CF ₂	-wVFF
-C≡C-CN	-TC

また、例えば下記の部分構造式において、トランス-1,4-シクロヘキシレンの水素原子が、Q₁、Q₂ およびまたは Q₃ の位置が重水素原子で置換された場合には、記号：H [1 D , 2 D , 3 D] とし、また Q₅、Q₆ および / または Q₇ の位置が置換された場合は、記号 H : [5 D , 6 D , 7 D] として [] 内の番号で重水素置換位置を示すこととする。

【 0 1 1 0 】

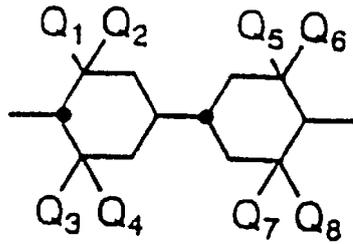
10

20

30

40

【化 4 8】



10

また、組成物例および実施例中において、特に断りのない限り「%」は「重量%」を示し、化合物にシス-トランス異性体が存在する場合には、その化合物はトランス型である。

【0111】

組成物例 1

3 - HB (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 1 9)	7 . 0 %	
3 - HB (3 , 5 F) B (3 C 1) - F (化合物 No . 3 1)	3 . 0 %	
1 V 2 - B E B (3 , 5 F) - C	5 . 0 %	
3 - HB - C	2 0 . 0 %	
V 2 - HB - C	6 . 0 %	20
1 - B T B - 3	5 . 0 %	
2 - B T B - 1	6 . 0 %	
1 O 1 - H H - 3	3 . 0 %	
3 - H H - 4	5 . 0 %	
3 - H H B - 1	1 1 . 0 %	
3 - H H B - 3	3 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 2	4 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 3	4 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 4	4 . 0 %	
3 - HB (3 F) T B - 2	6 . 0 %	30
3 - HB (3 F) T B - 3	5 . 0 %	
3 - H H B - C	3 . 0 %	

【0112】

組成物例 2

3 - HB (3 , 5 F) B (3 C 1) - F (化合物 No . 3 1)	4 . 0 %	
5 - P y B - F	4 . 0 %	
3 - P y B (3 F) - F	4 . 0 %	
2 - B B - C	5 . 0 %	
- B B - C	4 . 0 %	
5 - B B - C	5 . 0 %	40
2 - P y B - 2	2 . 0 %	
6 - P y B - O 5	3 . 0 %	
6 - P y B - O 6	3 . 0 %	
6 - P y B - O 7	3 . 0 %	
6 - P y B - O 8	3 . 0 %	
3 - P y B B - F	6 . 0 %	
4 - P y B B - F	6 . 0 %	
5 - P y B B - F	6 . 0 %	
3 - H H B - 1	6 . 0 %	
3 - H H B - 3	8 . 0 %	50

2 - H 2 B T B - 2	4 . 0 %	
2 - H 2 B T B - 3	4 . 0 %	
2 - H 2 B T B - 4	5 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 2	5 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 3	5 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 4	5 . 0 %	
【 0 1 1 3 】		
組成物例 3		
3 - H B (3 , 5 F) B (3 C 1) - F (化合物 N o . 3 1)	4 . 0 %	
3 - B B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F (化合物 N o . 8 8)	5 . 0 %	10
2 O 1 - B E B (3 F) - C	5 . 0 %	
3 O 1 - B E B (3 F) - C	1 2 . 0 %	
5 O 1 - B E B (3 F) - C	4 . 0 %	
1 V 2 - B E B (3 , 5 F) - C	1 0 . 0 %	
3 - H E B - O 4	4 . 0 %	
3 - H H - E M e	2 . 0 %	
3 - H B - O 2	1 8 . 0 %	
7 - H E B - F	2 . 0 %	
3 - H H E B - F	2 . 0 %	
5 - H H E B - F	2 . 0 %	20
3 - H B E B - F	4 . 0 %	
2 O 1 - H B E B (3 F) - C	2 . 0 %	
3 - H B (3 F) E B (3 F) - C	2 . 0 %	
3 - H B E B (3 , 5 F) - C	2 . 0 %	
3 - H H B - F	4 . 0 %	
3 - H H B - O 1	4 . 0 %	
3 - H H B - 3	4 . 0 %	
3 - H E B E B - F	2 . 0 %	
3 - H E B E B - 1	2 . 0 %	
3 - H H B (3 F) - C	4 . 0 %	30
【 0 1 1 4 】		
組成物例 4		
3 - H B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F (化合物 N o . 1 9)	2 . 0 %	
3 - H B (3 , 5 F) B (3 C 1) - F (化合物 N o . 3 1)	3 . 0 %	
3 - B B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F (化合物 N o . 8 8)	5 . 0 %	
5 - B E B (3 F) - C	5 . 0 %	
V - H B - C	1 1 . 0 %	
5 - P y B - C	6 . 0 %	
4 - B B - 3	6 . 0 %	
5 - H H - V 2 V	4 . 0 %	40
3 - H H - 2 V	1 0 . 0 %	
5 - H H - V	7 . 0 %	
V - H H B - 1	7 . 0 %	
V 2 - H H B - 1	1 5 . 0 %	
3 - H H B - 1	4 . 0 %	
1 V 2 - H B B - 2	1 0 . 0 %	
3 - H H E B H - 3	5 . 0 %	
【 0 1 1 5 】		
組成物例 5		
3 - H B (3 , 5 F) B (3 C 1) - F (化合物 N o . 3 1)	5 . 0 %	50

5 - B T B (3 F) T B - 3	1 0 . 0 %	
V 2 - H B - T C	1 0 . 0 %	
3 - H B - T C	1 0 . 0 %	
3 - H B - C	1 0 . 0 %	
5 - H B - C	7 . 0 %	
5 - B B - C	3 . 0 %	
2 - B T B - 1	5 . 0 %	
2 - B T B - O 1	5 . 0 %	
3 - H H - 4	5 . 0 %	
3 - H H B - 1	1 0 . 0 %	10
3 - H H B - 3	1 1 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 2	3 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 3	3 . 0 %	
3 - H B (3 F) T B - 2	3 . 0 %	

【 0 1 1 6 】

組成物例 6

3 - B B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F (化合物 N o . 8 8) 7 . 0 %		
1 V 2 - B E B (3 , 5 F) - C	6 . 0 %	
3 - H B - C	1 8 . 0 %	
2 - B T B - 1	1 0 . 0 %	20
5 - H H - V F F	3 0 . 0 %	
1 - B H H - V F F	8 . 0 %	
1 - B H H - 2 V F F	4 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 2	5 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 3	4 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 4	4 . 0 %	
3 - H H B - 1	4 . 0 %	

【 0 1 1 7 】

組成物例 7

3 - B B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F (化合物 N o . 8 8) 8 . 0 %		30
7 - H B (3 F) - F	5 . 0 %	
5 - H 2 B (3 F) - F	5 . 0 %	
3 - H B - O 2	1 0 . 0 %	
3 - H H - 4	2 . 0 %	
3 - H H [5 D , 6 D , 7 D] - 4	3 . 0 %	
2 - H H B (3 F) - F	1 0 . 0 %	
3 - H H B (3 F) - F	1 0 . 0 %	
5 - H H [5 D , 6 D , 7 D] B (3 F) - F	1 0 . 0 %	
3 - H 2 H B (3 F) - F	5 . 0 %	
2 - H B B (3 F) - F	3 . 0 %	40
3 - H B B (3 F) - F	3 . 0 %	
5 - H B B (3 F) - F	6 . 0 %	
2 - H 2 B B (3 F) - F	5 . 0 %	
3 - H 2 B B (3 F) - F	6 . 0 %	
3 - H H B - O 1	5 . 0 %	
3 - H H B - 3	4 . 0 %	

【 0 1 1 8 】

組成物例 8

3 - H B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F (化合物 N o . 1 9)	2 . 0 %	
3 - H B (3 , 5 F) B (3 C 1) - F (化合物 N o . 3 1)	3 . 0 %	50

3 - BB (3 F) B (3 C l , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 8 8)	4 . 0 %	
7 - HB (3 , 5 F) - F	2 . 0 %	
3 - H 2 HB (3 , 5 F) - F	1 2 . 0 %	
4 - H 2 HB (3 , 5 F) - F	4 . 0 %	
3 - HHB (3 , 5 F) - F	1 0 . 0 %	
4 - HHB (3 , 5 F) - F	5 . 0 %	
3 - HBB (3 , 5 F) - F	1 0 . 0 %	
3 - HHEB (3 , 5 F) - F	1 0 . 0 %	
4 - HHEB (3 , 5 F) - F	3 . 0 %	
5 - HHEB (3 , 5 F) - F	3 . 0 %	10
2 - HBE B (3 , 5 F) - F	3 . 0 %	
3 - HBE B (3 , 5 F) - F	5 . 0 %	
5 - HBE B (3 , 5 F) - F	3 . 0 %	
3 - HD (3 , 5) B (3 , 5 F) - F	1 5 . 0 %	
3 - HBC F ₂ O B - OCF ₃	4 . 0 %	
3 - HHBB (3 , 5 F) - F	2 . 0 %	

【 0 1 1 9 】

組成物例 9

3 - HB (3 , 5 F) B (3 C l) - F (化合物 No . 3 1)	6 . 0 %	
3 - BB (3 F) B (3 C l , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 8 8)	4 . 0 %	20
3 - HB - C L	1 0 . 0 %	
5 - HB - C L	4 . 0 %	
1 O 1 - HH - 5	3 . 0 %	
2 - HBB (3 F) - F	8 . 0 %	
3 - HBB (3 F) - F	8 . 0 %	
5 - HBB (3 F) - F	1 4 . 0 %	
4 - HHB - C L	8 . 0 %	
5 - HHB - C L	8 . 0 %	
3 - H 2 HB (3 F) - C L	4 . 0 %	
3 - HBB (3 , 5 F) - F	1 0 . 0 %	30
5 - H 2 BB (3 , 5 F) - F	9 . 0 %	
3 - HB (3 F) V B - 2	2 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 2	2 . 0 %	

【 0 1 2 0 】

組成物例 1 0

3 - HB (3 C l , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 1 9)	3 . 0 %	
3 - HB (3 , 5 F) B (3 C l) - F (化合物 No . 3 1)	4 . 0 %	
3 - BB (3 F) B (3 C l , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 8 8)	5 . 0 %	
3 - H 2 B (2 , 3 F) B (2 C l , 3 F) - 1 (化合物 No . 4 0)	2 . 0 %	
5 - HB - F	1 0 . 0 %	40
6 - HB - F	9 . 0 %	
2 - HHB - OCF ₃	7 . 0 %	
3 - HHB - OCF ₃	7 . 0 %	
4 - HHB - OCF ₃	7 . 0 %	
3 - HH 2 B - OCF ₃	4 . 0 %	
5 - HH 2 B - OCF ₃	4 . 0 %	
3 - HHB (3 , 5 F) - OCF ₃	5 . 0 %	
3 - HBB (3 F) - F	1 0 . 0 %	
5 - HBB (3 F) - F	1 0 . 0 %	
3 - HH 2 B (3 F) - F	3 . 0 %	50

3 - HB (3 F) BH - 3	3 . 0 %	
5 - HBBH - 3	3 . 0 %	
3 - HHB (3 , 5 F) - OCF ₂ H	4 . 0 %	

【 0 1 2 1 】

組成物例 1 1

3 - HB (3 Cl , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 1 9)	4 . 0 %	
3 - BB (3 F) B (3 Cl , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 8 8)	4 . 0 %	
5 - H4HB (3 , 5 F) - F	7 . 0 %	
5 - H4HB - OCF ₃	1 5 . 0 %	
5 - H4HB (3 , 5 F) - CF ₃	1 0 . 0 %	10
3 - HB - CL	6 . 0 %	
5 - HB - CL	4 . 0 %	
2 - H2BB (3 F) - F	5 . 0 %	
3 - H2BB (3 F) - F	1 0 . 0 %	
5 - HVHB (3 , 5 F) - F	5 . 0 %	
3 - HHB - OCF ₃	5 . 0 %	
3 - H2HB - OCF ₃	5 . 0 %	
V - HHB (3 F) - F	5 . 0 %	
3 - HHB (3 F) - F	5 . 0 %	
5 - HHEB - OCF ₃	2 . 0 %	20
3 - HBEB (3 , 5 F) - F	5 . 0 %	
5 - HH - V2F	3 . 0 %	

【 0 1 2 2 】

組成物例 1 2

3 - H2B (2 , 3 F) B (2 Cl , 3 F) - 1 (化合物 No . 4 0)	1 5 . 0 %	
3 - HEB - O4	2 4 . 0 %	
4 - HEB - O2	1 7 . 0 %	
5 - HEB - O1	1 7 . 0 %	
3 - HEB - O2	1 5 . 0 %	
5 - HEB - O2	1 2 . 0 %	30

【 0 1 2 3 】

組成物例 1 3

3 - H2B (2 , 3 F) B (2 Cl , 3 F) - 1 (化合物 No . 4 0)	6 . 0 %	
3 - HH - 2	5 . 0 %	
3 - HH - O1	4 . 0 %	
3 - HH - O3	5 . 0 %	
5 - HH - O1	4 . 0 %	
3 - HB (2 , 3 F) - O2	1 2 . 0 %	
5 - HB (2 , 3 F) - O2	1 1 . 0 %	
3 - HHB (2 , 3 F) - O2	1 4 . 0 %	40
5 - HHB (2 , 3 F) - O2	1 5 . 0 %	
3 - HHB (2 , 3 F) - 2	2 4 . 0 %	

【 0 1 2 4 】

組成物例 1 4

3 - HB (3 Cl , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 1 9)	1 0 . 0 %	
3 - HB (3 , 5 F) B (3 Cl) - F (化合物 No . 3 1)	1 0 . 0 %	
3 - BB (3 F) B (3 Cl , 5 F) B (3 F) - F (化合物 No . 8 8)	8 . 0 %	
3 - H2B (2 , 3 F) B (2 Cl , 3 F) - 1 (化合物 No . 4 0)	3 . 0 %	
2 - HHB (3 F) - F	2 . 0 %	
3 - HHB (3 F) - F	2 . 0 %	50

5 - H H B (3 F) - F	2 . 0 %
2 - H B B (3 F) - F	6 . 0 %
3 - H B B (3 F) - F	6 . 0 %
5 - H B B (3 F) - F	1 0 . 0 %
2 - H 2 B B (3 F) - F	9 . 0 %
3 - H 2 B B (3 F) - F	9 . 0 %
3 - H B B (3 , 5 F) - F	1 5 . 0 %
5 - H B B (3 , 5 F) - F	3 . 0 %
1 0 1 - H B B H - 4	5 . 0 %

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0125】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。なお、各実施例中において、Cは結晶を、S_AはスメクチックA相を、S_BはスメクチックB相を、S_Xは相構造未解析のスメクチック相を、Nはネマチック相を、I s oは等方相を示し、相転移温度の単位は全てである。

【実施例】

【0126】

実施例1

4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルベンゼン (3 O - H B (3 C 1 , 5 F) - C F ₃ (化合物 No . 1)) の製造。

20

(第一段) トランス - 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロベンゼンの製造

4 - プロポキシシクロヘキサノン 2 5 g (1 6 0 m m o l) のテトラヒドロフラン (T H F) 1 0 0 m l 溶液中に 3 - クロロ - 5 - フルオロフェニルマグネシウムプロミド [3 - クロロ - 5 - フルオロプロモベンゼン 4 0 . 2 g (1 9 2 . 0 m m o l) とマグネシウム 4 . 7 g (1 9 2 . 0 m m o l) から調製した。] の T H F 1 5 0 m l 溶液を室温、1 時間で滴下した。滴下終了後、5 0 で 1 時間攪拌した。反応溶液に希塩酸 1 5 0 m l を添加し、3 0 分攪拌後、ヘプタン 2 5 0 m l で抽出した。得られた有機層を希炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去して、黄色油状物 4 2 . 7 g を得た。

30

【0127】

黄色油状物 4 2 . 7 g 、 p - トルエンスルホン酸 2 . 0 g およびトルエン 2 0 0 m l の混合物を、留出する水を抜きながら 3 時間加熱還流させた。反応終了後、有機層を水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去して、黄色油状物 3 7 . 3 g を得た。

【0128】

黄色油状物 3 7 . 3 g 、 5 % P d - C 1 . 8 g およびエタノール 1 5 0 m l を混合して水素還元を行った。水素の吸収が停止した後、触媒を濾過して除去した。減圧下に溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ヘプタン) に付して、粗製の 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロベンゼン 3 6 . 8 g を得た。 (収率 : 8 4 . 9 %)

40

このものは、これ以上の精製を行わず次反応に使用した。

【0129】

(第二段) 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 4 - ヨード - 5 - フルオロベンゼンの製造

前段で得られたトランス - 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロベンゼン 3 6 . 8 g (1 3 5 . 9 m m o l) の T H F 1 5 0 m l 溶液中に n - B u L i 9 9 m l (1 . 6 4 M 、 T H F 溶液、 1 6 3 . 1 m m o l 相当) を - 6 0 以下を保ちながら滴下し、同温度で 1 時間攪拌した。次いで、反応混合物中にヨウ素 4 1 . 4 g (1 6 3 . 1 m m o l) の T H F 1 6 0 m l 溶液を - 6 0 以下を保ちながら滴下し、同温度で 1

50

時間攪拌した。反応溶液を希チオ硫酸ナトリウム水溶液 200 ml 中に注ぎ、ヘプタン 150 ml で抽出した。得られた有機層を水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：ヘプタン）に付し、黄色油状物 53.3 g を得た。（収率 96.5%）

このものは、これ以上の精製を行わずに次反応に使用した。

【0130】

（第三段）4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルベンゼンの製造

前段で得られたトランス - 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 4 - ヨード - 5 - フルオロベンゼン 10.0 g (25.2 mmol)、フルオロスルホニルジフルオロ酢酸メチル 24.2 g (126.0 mmol) ヨウ化銅 2.9 g (15.1 mmol) およびジメチルホルムアミド (DMF) 100 ml の混合物を 80 で 15 時間攪拌した。反応混合物を水 300 ml 中に注ぎ、ヘプタン 150 ml で抽出した。得られた有機層を希塩酸で 3 回、希炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：ヘプタン）に付し、粗製のトランス - 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルベンゼン 7.9 g を得た。このものをエタノール / 酢酸エチル混合溶媒から再結晶して標題化合物 2.8 g を得た。

（収率：32.9%）

¹H - NMR (CDCl₃, TMS 内部標準)

(ppm)

0.83 - 1.95 (m, 14H)

2.49 (tq, 1H)

3.56 (t, 2H)

6.90 - 7.12 (m, 2H)

【0131】

実施例 1 と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。

化合物 No. 2 : 5 - HB (3Cl, 5F) - C

化合物 No. 3 : 3O1 - HB (3Cl, 5F) - OCF₃

化合物 No. 4 : 1O5 - HB (3, 5Cl) - CFH₂

化合物 No. 5 : 5 - HB (2Cl, 3F) - 3

化合物 No. 6 : 4 - HB (2F, 3Cl) - O3

化合物 No. 7 : V - HB (2Cl, 3F) - 5

化合物 No. 8 : 3 - H2B (3Cl, 5F) - F

化合物 No. 9 : 17 - H2B (3Cl, 5F) - OCH₂CF₂H

化合物 No. 10 : F5 - H2B (3Cl, 5F) - CF₂H

化合物 No. 11 : 2 - H2B (2Cl, 3F) - O5

化合物 No. 12 : V2 - HVB (2F, 3Cl) - 2

化合物 No. 13 : 3O - H4B (2, 3Cl) - 3

化合物 No. 14 : 3 - HB (2Cl, 3F)H - 2

化合物 No. 15 : 3 - HB (2, 3Cl)H - 5

化合物 No. 16 : 3 - HHHB (3Cl, 5F) - CF₃

化合物 No. 17 : 3O - HHHB (3, 5Cl) - CF₂H

化合物 No. 18 : 5 - HHHB (2Cl, 3F) - 1

【0132】

実施例 2

4' - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2' - クロロ - 3, 4, 6' - トリフルオロビフェニル (3 - HB (3Cl, 5F)B (3F) - F

(化合物 No. 19) の製造。

【0133】

10

20

30

40

50

4 - プロピルシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - ヨードベンゼン〔実施例 1 の第二段において用いた 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロベンゼンに代えて 4 - プロピルシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロベンゼンを用いた点以外は実施例 1 の第二段と同様の方法により製造した。〕5.0 g (13.1 mmol)、ジヒドロキシ(3, 4 - ジフルオロフェニル)ボラン〔3, 4 - ジフルオロプロモベンゼンから調製した Grignard 試薬とトリメトキシボランを反応させた後、塩酸で加水分解して製造した。〕3.1 g (19.7 mmol)、炭酸カリウム 3.6 g (26.3 mmol)、5% Pd - C 0.5 g およびトルエン / エタノール / 水 (1 / 1 / 1) の混合溶媒 50 ml の混合物を 32 時間加熱還流させた。濾過により触媒を除去した後、トルエン 100 ml で抽出し、得られた有機層を水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘプタン) に付して、粗製の 4' - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2' - クロロ - 3, 4, 6' - トリフルオロビフェニル 4.4 g を得た。このものをエタノール / 酢酸エチル混合溶媒から再結晶して標題化合物 0.9 g を得た (収率: 18.3%)

10

この化合物の転移温度は

C 50.6 ~ 51.7 Iso であった。

¹H - NMR (CDCl₃, TMS 内部標準)

(ppm)

0.83 - 1.96 (m, 16H)

2.48 (t, 1H)

6.86 - 7.38 (m, 5H)

【0134】

以下に本発明の化合物を液晶組成物の成分として用いた場合の例を示す。各使用例において、NI はネマチック相 - 等方相転移温度 () を、 ϵ は誘電率異方性値を、 n は屈折率異方性値を、 η は粘度 (mPa · s) を、V_{th} はしきい値電圧 (V) を、VHR は電圧保持率 (%) を示す。

なお、 ϵ は 20 で測定し、 η 、 n 、V_{th} およびねじれのピッチ長は各々 25 で測定し、VHR は左から順に 25、80 および 100 で測定した値を示した。

【0135】

実施例 3 (使用例 1)

下記のシアノフェニルシクロヘキサン系液晶化合物を含む液晶組成物 (A) :

3 - HB - C	24%
5 - HB - C	36%
7 - HB - C	25%
5 - HBB - C	15%

は、以下の物性を有する。

NI : 71.7、 ϵ : 11.0、 n : 0.137、 η : 26.7、V_{th} : 1.78。

【0136】

この液晶組成物 (A) 85% と、実施例 2 で得られた 4' - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2' - クロロ - 3, 4, 6' - トリフルオロビフェニル (化合物 No. 19) 15% とからなる液晶組成物 (B) の物性値は次の通りであった。

NI : 55.1、 ϵ : 11.1、 n : 0.125、 η : 35.5、V_{th} : 1.44。

この液晶組成物 (B) を -20 のフリーザー中に放置したが、60 日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【0137】

実施例 2 と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。なお、ここに示した物性値は実施例 3 に準じて測定した組成物の値である。

20

30

40

50

化合物 No. 20	: 3 - BB (3 C 1 , 5 F) - O C F ₂ C F ₂ H	
化合物 No. 21	: 7 - B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) - O C F ₂ C F H C F ₃	
化合物 No. 22	: F 3 - B (3 C 1 , 5 F) B (3 C 1 , 5 F) - C L	
化合物 No. 23	: 2 - BB (2 C 1 , 3 F) - O 2	
化合物 No. 24	: 5 - B (3 C 1) B (2 F , 3 C 1) - 1 O 5	
化合物 No. 25	: 2 - B (2 , 3 F) B (2 C 1 , 3 F) - O 5	
化合物 No. 26	: F F 3 - B (3 F) 2 B (2 C 1 , 3 F) - C	
化合物 No. 27	: 8 - B (3 , 5 F) 2 B (3 , 5 C 1) - C F ₃	
化合物 No. 28	: 5 O - B (2 , 3 F) 2 B (2 , 3 C 1) - 1	
化合物 No. 29	: 3 - B (3 , 5 F) C F ₂ O B (3 C 1) - F	10
化合物 No. 30	: 5 - B (2 , 3 C 1) 4 B (2 , 3 C 1) - F	
化合物 No. 31	: 3 - H B (3 , 5 F) B (3 C 1) - F	
NI : 59 . 5、	: 11 . 0、 n : 0 . 129、	: 34 . 4、 V t h : 1 . 45
。		
化合物 No. 32	: 5 - H B (2 , 3 F) B (3 C 1 , 5 F) - O C F ₃	
化合物 No. 33	: 7 - H [5 D , 6 D , 7 D] 2 B (3 C 1) B (3 , 5) - O C F ₃	
化合物 No. 34	: F 2 V - H B (2 , 3 C 1) B (3 , 5 F) - F	
化合物 No. 35	: 4 - H B (3 C 1) B (2 , 3 F) - O 2	
化合物 No. 36	: 5 - H B (2 C 1 , 3 F) B (2 C 1 , 3 F) - 3	
化合物 No. 37	: 2 - H 2 B (3 , 5 F) B (3 C 1) - F	20
化合物 No. 38	: 5 - H 2 B (3 C 1 , 5 F) B (3 C 1 , 5 F) - O C H ₂ C F ₂ H	
化合物 No. 39	: 7 - H 4 B (3 C 1) B (3 , 5 F) - F	
化合物 No. 40	: 3 - H 2 B (2 , 3 F) B (2 C 1 , 3 F) - 1	
NI : 61 . 3、	: 9 . 60、 n : 0 . 131、	: 36 . 1、 V t h : 1 . 66
。		
化合物 No. 41	: 3 - H 2 B (2 F , 3 C 1) B (2 , 3 F) - O 3	
化合物 No. 42	: V 2 V - H 4 B (3 C 1) B (2 , 3 C 1) - 3	
化合物 No. 43	: 6 - H B (3 , 5 F) 2 B (3 C 1) - F	
化合物 No. 44	: 2 - B B B (3 C 1 , 5 F) - C F ₃	
化合物 No. 45	: 5 - B B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - O C F ₃	30
化合物 No. 46	: 3 O - B (3 , 5 F) B B (3 C 1 , 5 F) - F	
化合物 No. 47	: 8 O - B (3 F) B (3 , 5 C 1) B (3 F) - C F ₃	
化合物 No. 48	: 4 O 1 - B (3 , 5 C 1) B (3 C 1) B (3 , 5 F) - O C F ₂ C F H C F ₃	
化合物 No. 49	: F 2 V - B B B (3 C 1 , 5 F) - V 2 F	
化合物 No. 50	: 2 (1) 1 - B B (2 C 1 , 3 F) B (3 C 1) - 7	
化合物 No. 51	: 5 - B (2 , 3 F) B (3 C 1) B - 2	
化合物 No. 52	: 4 - B B (2 F , 3 C 1) B (2 C 1 , 3 F) - O ₃	
化合物 No. 53	: 16 - B (2 F , 3 C 1) B B (2 , 3 F) - 1	
化合物 No. 54	: 3 O - B (2 , 3 F) B (2 , 3 C 1) B (2 , 3 F) - O 2	40
化合物 No. 55	: 3 - B 2 B (3 , 5 C 1) B (3 F) - F	
化合物 No. 56	: 5 - B 2 B (3 , 5 F) B (3 C 1) - F	
化合物 No. 57	: 11 O - B (3 , 5 F) 2 B (3 C 1) B (3 , 5 F) - F	
化合物 No. 58	: 8 O 8 - B (3 C 1) 2 B (3 , 5 F) B (3 , 5 F) - C	
化合物 No. 59	: 3 - B (3 C 1) 4 B (3 , 5 F) B - O C F ₃	
化合物 No. 60	: 4 - B (3 F) C F ₂ O B (3 C 1) B (3 F) - O C F ₃	
化合物 No. 61	: 3 - B 2 B (3 F) B (2 C 1 , 3 F) - 2	
化合物 No. 62	: 6 - B 2 B (2 , 3 C 1) B (2 , 3 C 1) - O 2	
化合物 No. 63	: 3 O - B (2 , 3 F) 2 B (2 C 1) B (2 , 3 F) - O 2	
化合物 No. 64	: 2 O 1 - B C F ₂ O B (3 C 1) B (2 , 3 F) - O 3	50

- 化合物 No. 65 : 5 - BB (3 C 1) 2 B (3 , 5 F) - C
 化合物 No. 66 : 5 - B (3 , 5 F) B (3 C 1) 2 B (3 C 1) - F
 化合物 No. 67 : 5 - BB (2 , 3 C 1) 4 B (3 F) - C L
 化合物 No. 68 : 3 - HHB (3 , 5 F) B (3 C 1) - O C H ₂ C F ₂ H
 化合物 No. 69 : 7 - HHB (3 F) B (3 C 1) - C
 化合物 No. 70 : 1 4 - HHB (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 F) - F
 化合物 No. 71 : 3 O - HHB (2 C 1 , 3 F) B (3 F) - O 2
 化合物 No. 72 : 5 - HH 2 B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - O C F ₃
 化合物 No. 73 : 4 - HH 2 B (3 , 5 C 1) B (3 , 5 F) - C F H ₂
 化合物 No. 74 : 5 - HH 2 B (2 , 3 C 1) B (2 , 3 F) - 1 O 1 10
 化合物 No. 75 : 3 - HBB (3 C 1) B (3 F) - C F ₂ H
 化合物 No. 76 : 5 - HB (3 C 1) BB (3 F) - O C F ₂ H
 化合物 No. 77 : 1 O - HB (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 C 1) B - O C F ₃
 化合物 No. 78 : 3 O 1 - HB (3 , 5 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - C F ₃
 化合物 No. 79 : 5 - HBB (2 C 1) B (2 , 3 F) - O 2
 化合物 No. 80 : F F F 3 - HB (2 , 3 F) B (3 C 1) B (2 , 3 F) - 2
 化合物 No. 81 : F F V - HB (2 F , 3 C 1) B (2 C 1) B (2 C 1 , 3 F) - 3
 化合物 No. 82 : 2 S i 2 - H 2 B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) B (3 F) - C F ₂ C
 H 2 C F ₃
 化合物 No. 83 : 3 - H 2 BB (2 , 3 C 1) B (2 , 3 F) - O 2 20
 化合物 No. 84 : 5 - H 4 B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) B (3 , 5 F) - C F H ₂
 化合物 No. 85 : 4 O - HB (3 F) 2 B (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 F) - C L
 化合物 No. 86 : 3 - BBB (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - C F ₂ H
 化合物 No. 87 : 7 - BB (3 C 1) B (3 , 5 C 1) B - C F ₃
 化合物 No. 88 : 3 - BB (3 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F
 N I : 7 4 . 4、 : 1 2 . 2、 n : 0 . 1 5 2、 : 4 0 . 6、 V t h : 1 . 5 6
 。
 化合物 No. 89 : 2 O - BB (3 C 1 , 5 F) B (3 F) B (3 F) - O C F ₃
 化合物 No. 90 : 1 O 1 O - B (3 C 1) B (3 , 5 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 F)
) - F 30
 化合物 No. 91 : 1 O - BBB (3 C 1 , 5 F) B (5 F) - 2
 化合物 No. 92 : 3 - BB (2 C 1) B (2 C 1 , 3 F) B (2 , 3 F) - 5
 化合物 No. 93 : 3 O - B (2 , 3 F) B (2 C 1) B (3 C 1) B (2 , 3 F) - O
 2
 化合物 No. 94 : 2 - B 2 B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) B - C
 化合物 No. 95 : 5 - B 2 B (3 C 1) B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - C F ₂ C F ₂
 H
 化合物 No. 96 : 4 - B (3 F) B (3 F) 2 B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - C F ₃
 化合物 No. 97 : 3 O - B (2 , 3 F) B 2 B (3 F) B (2 C 1 , 3 F) - 1
 化合物 No. 98 : 5 - BB (3 C 1 , 5 F) B (3 F) 2 B (3 , 5 F) - C 40
 化合物 No. 99 : 3 - HBB (2 C 1 , 3 F) H - 5
 化合物 No. 1 0 0 : 4 - HBB (2 , 3 C 1) H - 5
 化合物 No. 1 0 1 : 2 - HB (2 C 1 , 3 F) B (2 C 1 , 3 F) H - 5
 化合物 No. 1 0 2 : V - HB (2 , 3 F) B (2 C 1) H - V 1

【 0 1 3 8 】

実施例 4

2' - クロロ - 2 , 3 , 3' - トリフルオロ - 4' - メチル - 4 - ((トランス - 4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル) シクロヘキシル) メトキシ) ビフェニル (4 - H
 H C H ₂ O B (2 , 3 F) B (2 C 1 , 3 F) - 1 (化合物 No. 1 0 3)) の製造
 (第一段) 2' - クロロ - 2 , 3 , 3' - トリフルオロ - 4 - ヒドロキシ - 4' - メチル 50

ビフェニルの製造

3 - クロロ - 2 - フルオロトルエン 40.0 g (276.7 mmol) および THF 200 ml の溶液中に sec - BuLi 287 ml (1.06 M、シクロヘキサン溶液、304.3 mmol 相当) を -60 以下を保ちながら滴下し、同温度で1時間攪拌した。次いで、反応混合物中に塩化亜鉛 830 ml (0.5 M、THF 溶液、415.0 mmol) を -60 以下を保ちながら滴下し、同温度で1時間攪拌した。反応溶液に 2, 3 - ジフルオロ - 4 - メトキシメトキシヨードベンゼン 55.3 g (184.4 mmol) およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 6.4 g (5.5 mmol) を添加して7時間加熱還流させた。反応終了後、水 300 ml を加え、ヘプタン 200 ml で抽出した。得られた有機層を水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、茶色油状物 57.2 g を得た。

10

次いで、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘプタン) に付し、無色油状物 12.4 g を得た。

【0139】

上記の無色油状物 12.4 g、濃塩酸 10 ml およびメタノール 50 ml を混合して3時間加熱還流させた。反応混合物に水 50 ml を添加してジエチルエーテル 100 ml で抽出した。得られた有機層を希炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、粗製の 2' - クロロ - 2, 3, 3' - トリフルオロ - 4 - ヒドロキシ - 4' - メチルビフェニル 9.8 g を得た。(収率: 50.3%)

20

このものは、これ以上の精製を行わず次反応に使用した。

【0140】

(第二段) 2' - クロロ - 2, 3, 3' - トリフルオロ - 4' - メチル - 4 - ((トランス - 4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)メトキシ)ビフェニルの製造

水素化ナトリウム 0.7 g (60% 油性、17.6 mmol 相当) および DMF 5 ml の混合物中に、前段で得られた 2' - クロロ - 2, 3, 3' - トリフルオロ - 4 - ヒドロキシ - 4' - メチルビフェニル 4.0 g (14.7 mmol) の DMF 20 ml 溶液を室温で滴下し、同温度で1時間攪拌した。次いで、反応溶液にトランス - 4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル) - 1 - ヨードメチルシクロヘキサン 8.0 g (22.0 mmol) の DMF 20 ml 溶液を室温で滴下し、同温度で1時間攪拌後、3時間還流させた。反応終了後、反応液を希塩酸 50 ml 中に注ぎ、トルエン 150 ml で抽出した。得られた有機層を希水酸化ナトリウム水溶液で3回、水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘプタン/トルエン = 7/3) に付して、粗製の 2' - クロロ - 2, 3, 3' - トリフルオロ - 4' - メチル - 4 - ((トランス - 4 - (トランス - 4 - ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)メトキシ)ビフェニル 4.6 g を得た。このものをエタノール/酢酸エチル混合溶媒から再結晶して標題化合物 3.3 g を得た。(収率: 44.6%)

30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃、TMS 内部標準)

40

(ppm)

0.79 - 2.03 (m, 29H)

2.35 (d, 3H)

3.85 (d, 2H)

6.87 - 7.26 (m, 4H)

【0141】

実施例 4 と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。

化合物 No. 104: 3 - HCH₂OB(3Cl, 5F) - CF₃

化合物 No. 105: 3O - HCH₂OB(3Cl, 5F) - OCF₃

化合物 No. 106: V - HCH₂OB(3Cl, 5F) - CF₂H

50

化合物 No . 1 0 7 :	F F V - H C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - O C F ₂ H	
化合物 No . 1 0 8 :	5 - H C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - 1	
化合物 No . 1 0 9 :	3 - B (3 F) C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - F	
化合物 No . 1 1 0 :	5 - B (3 C 1 , 5 F) O C H ₂ B - F	
化合物 No . 1 1 1 :	7 - B (3 , 5 F) C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - C L	
化合物 No . 1 1 2 :	3 - B (3 F) C H ₂ O B (2 C 1 , 3 F) - O 2	
化合物 No . 1 1 3 :	7 O - B (2 C 1 , 3 F) C H ₂ O B (3 , 5 F) - O 1	
化合物 No . 1 1 4 :	2 - D (3 , 5) C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - O C F ₂ C F H C F ₃	
化合物 No . 1 1 5 :	4 - P y C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - O C F ₂ C F ₂ H	10
化合物 No . 1 1 6 :	6 - P r (3) C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - C F ₃	
化合物 No . 1 1 7 :	3 - H C H ₂ O H B (3 C 1 , 5 F) - F	
化合物 No . 1 1 8 :	5 - H C H ₂ O H B (2 C 1 , 3 F) - O 2	
化合物 No . 1 1 9 :	2 - H C H ₂ O B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) - C L	
化合物 No . 1 2 0 :	4 - H C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - O C F ₃	
化合物 No . 1 2 1 :	6 - H O C H ₂ B (3 , 5 C 1) B (3 C 1 , 5 F) - C F ₃	
化合物 No . 1 2 2 :	3 - H C H ₂ O B (2 , 3 F) B (3 C 1) - 2	
化合物 No . 1 2 3 :	3 - H C H ₂ O B (2 C 1 , 3 F) B (2 C 1 , 3 F) - O 2	
化合物 No . 1 2 4 :	2 - B (3 F) C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - F	
化合物 No . 1 2 5 :	3 - B (3 C 1 , 5 F) C H ₂ O B (3 , 5 C 1) B - O C F ₂ H	20
化合物 No . 1 2 6 :	4 - B (3 F) C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 F) - C F ₂ H	
化合物 No . 1 2 7 :	F 3 - B (3 F) C H ₂ O B (2 C 1 , 3 F) B (2 C 1) - 4 F	
化合物 No . 1 2 8 :	5 - B (2 , 3 C 1) C H ₂ O B (2 , 3 F) B - 3	
化合物 No . 1 2 9 :	2 O - B (2 , 3 C 1) C H ₂ O B (2 , 3 C 1) B (2 , 3 C 1) - O 1	
化合物 No . 1 3 0 :	1 7 O - D (3 , 5) C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - C L	
化合物 No . 1 3 1 :	3 - D (2 , 5) C H ₂ O B (2 , 3 F) B (2 C 1 , 3 F) - 1	
化合物 No . 1 3 2 :	5 - P y C H ₂ O B (3 C 1) B (3 , 5 F) - C	30
化合物 No . 1 3 3 :	7 - P r (3) C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 F) - F	
化合物 No . 1 3 4 :	3 - H H C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - O C H ₂ C F ₂ H	
化合物 No . 1 3 5 :	5 - H H C H ₂ O B (2 F , 3 C 1) - 3	
化合物 No . 1 3 6 :	4 - D (3 , 5) H C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - C F ₂ C F ₂ H	
化合物 No . 1 3 7 :	3 - H B (3 C 1 , 5 F) C H ₂ O B (3 F) - C L	
化合物 No . 1 3 8 :	3 - H B (2 C 1) C H ₂ O B (2 , 3 F) - O 2	
化合物 No . 1 3 9 :	4 - B B (3 , 5 F) C H ₂ O B (3 C 1) - F	
化合物 No . 1 4 0 :	5 - B (3 C 1 , 5 F) B (3 C 1 , 5 F) C H ₂ O B (3 F) - O C F ₃	
化合物 No . 1 4 1 :	5 - B B (2 , 3 C 1) C H ₂ O B (2 , 3 F) - 5	40
化合物 No . 1 4 2 :	4 - B (2 C 1 , 3 F) B (3 F) C H ₂ O B (2 , 3 F) - 1 O 3	
化合物 No . 1 4 3 :	2 O 1 - D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) C H ₂ O B - C L	
化合物 No . 1 4 4 :	6 - P y B (3 , 5 F) C H ₂ O B (3 C 1) - F	
化合物 No . 1 4 5 :	4 O - P r (3) B (3 , 5 F) C H ₂ O B (3 , 5 F) - O C F ₃	
化合物 No . 1 4 6 :	2 - H H H C H ₂ O B (3 C 1 , 5 F) - C	
化合物 No . 1 4 7 :	1 V 2 - H H H C H ₂ O B (2 C 1 , 3 F) - 3	
化合物 No . 1 4 8 :	5 - H H C H ₂ O H B (3 C 1 , 5 F) - C F ₃	
化合物 No . 1 4 9 :	4 - H C H ₂ O H H B (3 , 5 C 1) - O C F ₃	50

化合物 No. 150 : 6 - HHB (3 Cl , 5 F) CH₂ OB (3 Cl) - Cl
 化合物 No. 151 : 3 - HHCH₂ OB (2 , 3 F) B (3 , 5 Cl) - 3
 化合物 No. 152 : 5 O - HCH₂ OHB (3 Cl , 5 F) B (3 Cl) - F
 化合物 No. 153 : 3 - HB (3 Cl) B (3 , 5 F) CH₂ OB (3 Cl) - F
 化合物 No. 154 : 5 - HBB (2 Cl , 3 F) CH₂ OB (2 , 3 F) - 3
 化合物 No. 155 : 4 O - HB (3 F) CH₂ OB (3 Cl , 5 F) B (3 Cl) - C
 F₃
 化合物 No. 156 : 2 - HCH₂ OB (2 , 3 F) BB (2 Cl , 3 F) - 1
 化合物 No. 157 : 2 O₂ - BB (3 Cl , 5 F)) B (3 F) CH₂ OB (3 , 5 F)
) - OCF₃
 化合物 No. 158 : 5 - BBB (2 Cl , 3 F) CH₂ OB (2 , 3 F) - O₂
 化合物 No. 159 : FF₆ - B (3 F) B (3 F) CH₂ OB (3 Cl) B - CF₃
 化合物 No. 160 : 3 - BB (3 Cl) CH₂ OB (2 , 3 F) B (2 , 3 F) - O₃
 化合物 No. 161 : 4 - B (3 F) CH₂ OB (3 , 5 Cl) B (3 Cl , 5 F) B (3 F) - CFH₂
 化合物 No. 162 : 3 - D (3 , 5) D (3 , 5) HCH₂ OB (3 Cl , 5 F) - C
 F₃
 化合物 No. 163 : 3 - HD (3 , 5) CH₂ OB (3 Cl , 5 F) B (3 F) - OCF₃
 化合物 No. 164 : 4 - HPyCH₂ OB (3 Cl , 5 F) B (3 Cl) - F
 化合物 No. 165 : 4 - HPrCH₂ OB (3 , 5 Cl) B (3 F) - CF₂H
 化合物 No. 166 : 5 - B (3 F) CH₂ OPyB (3 Cl , 5 F) B (3 , 5 F) - C

10

20

【 0 1 4 2 】

実施例 5 (参考例)

3 , 5 - ジフルオロ - 4 - シアノフェニル = 2 - クロロ - 6 - フルオロ - 4 - ペンチル
 オキシメチルベンゾアート (5 O 1 - B (3 Cl , 5 F) EB (3 , 5 F) - C (化合物
 No. 167)) の製造。

【 0 1 4 3 】

2 - クロロ - 6 - フルオロ - 4 - ペンチルオキシメチル安息香酸 [3 - クロロ - 5 - フ
 ルオロペンチルオキシメチルベンゼンと n - BuLi および二酸化炭素を反応させて製造
 した。] 3 . 0 g (1 0 . 9 mmol) 、 塩化チオニル 1 . 9 g (1 6 . 4 mmol) 、
 ピリジン 0 . 1 ml およびトルエン 6 ml を混合し、 6 0 ° で 3 時間反応させた。減圧下
 に過剰の塩化チオニルとトルエンを留去して、黄色油状物 3 . 2 g を得た。

30

【 0 1 4 4 】

次いで、 3 , 5 - ジフルオロ - 4 - シアノフェノール 2 . 0 g (1 3 . 1 mmol) と
 ピリジン 1 . 3 g およびトルエン 5 ml を溶解した。この溶液に先に得られた黄色油状物
 のトルエン 3 ml 溶液を室温で滴下した。滴下終了後、 5 0 ° で 2 時間反応させた。反応
 終了後、反応混合物に水 1 0 ml を加え、次いでトルエン 3 0 ml で抽出した。得られた
 有機層を希塩酸で 3 回、希水酸化ナトリウム水溶液で 3 回、水で 3 回洗浄した後、無水硫
 酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグ
 ラフィー (溶出液 : トルエン) に付し、粗製の 3 , 5 - ジフルオロ - 4 - シアノフェニル
 = 2 - クロロ - 6 - フルオロ - 4 - ペンチルオキシメチルベンゾアート 4 . 0 g を得た。
 このものをヘプタン / エーテル混合溶媒から再結晶し、標題化合物 1 . 8 g を得た。 (収
 率 : 4 0 . 0 %)

40

¹H - NMR (CDCl₃ , TMS 内部標準)

(ppm)

0 . 9 7 (t , 3 H)

1 . 3 0 - 0 . 7 8 (m , 6 H)

3 . 5 3 (t , 2 H)

50

4.60 (s, 2H)

6.93 - 7.36 (m, 4H)

【0145】

実施例5と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。

- 化合物No. 168: 5-HEB(3Cl, 5F)-OCF₃
- 化合物No. 169: 3O-HEB(2F, 3Cl)-3
- 化合物No. 170: 5-B(3Cl, 5F)EB(3F)-CF₃
- 化合物No. 171: 4-D(3, 5)EB(3Cl, 5F)-CF₃
- 化合物No. 172: 6-Si(1)EB(3, 5Cl)-OCF₂CFHCF₃
- 化合物No. 173: 1V2-PyEB(3Cl, 5F)-C 10
- 化合物No. 174: F4-Pr(3)EB(2Cl, 3F)-O2
- 化合物No. 175: 2-HB(3F)EB(3Cl, 5F)-F
- 化合物No. 176: 3-HB(3Cl, 5F)EB(3F)-OCF₃
- 化合物No. 177: V-HB(3Cl, 5F)EB(3, 5F)-CN
- 化合物No. 178: 2V-HB(3Cl)EB(2, 3F)-O3
- 化合物No. 179: 5-Si(1)B(3Cl)EB(3, 5F)-CF₃
- 化合物No. 180: 3-D(2, 5)B(3F)EB(2F, 3Cl)-O2
- 化合物No. 181: 5O2-HEB(3Cl, 5F)B(3F)-CF₂H
- 化合物No. 182: 3-HEB(3, 5Cl)B(3, 5F)-C
- 化合物No. 183: 5-HEB(3Cl)B(2Cl, 3F)-1 20
- 化合物No. 184: 5-HEB(2F, 3Cl)B(2, 3F)-O2
- 化合物No. 185: 4-Si(4)EB(3Cl, 5F)B(3F)-OCF₂CH₂CF₃
- 化合物No. 186: 4-D(3, 5)EB(3, 5F)B(3Cl, 5F)-CF₃
- 化合物No. 187: 2-BB(3F)EB(3, 5Cl)-CF₃
- 化合物No. 188: 1O5-B(3Cl)B(3, 5F)EB(3Cl)-OCH₂CF₂H
- 化合物No. 189: 7-B(3F)B(3, 5F)EB(3Cl, 5F)-C
- 化合物No. 190: FFF3-BB(2Cl)EB(2, 3F)-O2
- 化合物No. 191: 5O-B(2, 3F)B(3Cl)EB(2Cl, 3F)-O2 30
- 化合物No. 192: 2-B(3, 5F)PyEB(3Cl, 5F)-Cl
- 化合物No. 193: 3-Pr(3)B(3Cl, 5F)EB(3F)-CF₂H
- 化合物No. 194: 5-B(3, 5F)Pr(2)EB(2Cl)-3
- 化合物No. 195: 4-B(3Cl)EB(3, 5F)B(3F)-OCF₂CF₂H
- 化合物No. 196: F5-B(3F)EB(3, 5Cl)B(3Cl)-Cl
- 化合物No. 197: 6-BEB(2F, 3Cl)B(2, 3F)-O2
- 化合物No. 198: 2O3-B(3Cl, 5F)EPyB(3Cl, 5F)-CF₃
- 化合物No. 199: 1-Pr(3)EB(3Cl, 5F)B(3F)-C
- 化合物No. 200: 4O-B(3F)EB(3Cl, 5F)EB(3F)-Cl
- 化合物No. 201: 12O-HHB(3Cl, 5F)EB(3F)-OCF₂H 40
- 化合物No. 202: 4-HSi(4)EB(2F, 3Cl)B(3, 5F)-O2
- 化合物No. 203: 3-HHEB(3Cl, 5F)B(3, 5F)-F
- 化合物No. 204: 4-Si(4)HEB(3, 5F)B(3Cl)-Cl
- 化合物No. 205: 5-HD(3, 5)EB(3Cl, 5F)B(3Cl, 5F)-CF₃
- 化合物No. 206: 8O-HEHB(3Cl, 5F)B(3F)-CF₂H
- 化合物No. 207: 2O3-HB(3Cl, 5F)B(3F)EB(3, 5F)-C
- 化合物No. 208: FFV-HB(3F)EB(3Cl, 5F)B(3F)-CFH₂
- 化合物No. 209: FF3-HEB(3, 5Cl)B(3F)B(3Cl, 5F)-OCF₂CFHCF₃ 50

化合物 No. 210 : 3 - BB (3 F) B (3 Cl , 5 F) EB (3 F) - CL

化合物 No. 211 : 7 - B (3 Cl) B (3 F) EB (3 Cl , 5 F) B (3 , 5 F) - F

化合物 No. 212 : 9 - BEB (2 , 3 F) B (2 Cl , 3 F) B - 3

化合物 No. 213 : 5 - PyEB (3 F) B (3 , 5 Cl) B (3 F) - OCF₃

化合物 No. 214 : 4 - B (3 F) B (3 Cl , 5 F) Pr (3) EB (3 Cl , 5 F) - CF₃

【 0 1 4 6 】

実施例 6 (参考例)

トランス - 2 - (2 - (2 , 6 - ジクロロ - 3 ' , 4 ' , 5 ' - トリフルオロビフェニル - 4 - イル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン (3 - D (3 , 5) 2 B (3 , 5 Cl) B (3 , 5 F) - F) (化合物 No. 215) の製造。

(第一段) トランス - 2 - (2 - (3 , 5 - ジクロロフェニル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサンの製造

2 - プロピル - 1 , 3 - プロパンジオール 18.3 g (155.1 mmol)、3 - (3 , 5 - ジクロロフェニル) プロピオンアルデヒド 30.0 g (147.7 mmol)、p - トルエンスルホン酸 1.5 g およびトルエン 300 ml からなる溶液を、留出する水を抜きながら 3 時間加熱還流させた。反応終了後、有機層を希炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : トルエン) に付し、粗製のトランス - 2 - (2 - (3 , 5 - ジクロロフェニル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン 32.3 g を得た。(収率 : 72.1%)

このものは、これ以上の精製を行わず次反応に使用した。

【 0 1 4 7 】

(第二段) トランス - 2 - (2 - (3 , 5 - ジクロロ - 4 - ヨードフェニル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサンの製造

実施例 1 の第二段において用いた 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロベンゼンに代えて、前段で得られたトランス - 2 - (2 - (3 , 5 - ジクロロフェニル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン 32.3 g (106.5 mmol) を用いた点以外は、実施例 1 の第二段と同様の方法により粗製のトランス - 2 - (2 - (3 , 5 - ジクロロ - 4 - ヨードフェニル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン 39.9 g を得た。(収率 : 87.3%)

このものは、これ以上の精製を行わず次反応に使用した。

【 0 1 4 8 】

(第三段) トランス - 2 - (2 - (2 , 6 - ジクロロ - 3 ' , 4 ' , 5 ' - トリフルオロビフェニル - 4 - イル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサンの製造

実施例 2 において用いた、トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - ヨードベンゼンに代えて前段で得られたトランス - 2 - (2 - (3 , 5 - ジクロロ - 4 - ヨードフェニル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン 5 g (11.7 mmol) を用い、ジヒドロキシ (3 , 4 - ジフルオロフェニル) ボランに代えてジヒドロキシ (3 , 4 , 5 - トリフルオロフェニル) ボラン 2.7 g (15.1 mmol) を用いる以外、実施例 2 と同様の方法により粗製のトランス - 2 - (2 - (2 , 6 - ジクロロ - 3 ' , 4 ' , 5 ' - トリフルオロビフェニル - 4 - イル) エチル) - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン 3.9 g を得た。

【 0 1 4 9 】

このものをエタノール / 酢酸エチル混合溶媒から再結晶して、標題化合物 1.1 g を得た。(収率 : 22.0%)

¹H - NMR (CDCl₃、TMS 内部標準)

(ppm)

0.82 - 1.29 (m , 7 H)

10

20

30

40

50

1 . 8 2 - 2 . 2 3 (m , 3 H)
 2 . 7 5 (d d , 2 H)
 3 . 3 1 (d d , 2 H)
 4 . 1 0 (d d , 2 H)
 4 . 4 6 (d d , 1 H)
 6 . 7 8 - 6 . 9 2 (m , 2 H)
 0 . 7 4 (d , 2 H)

【 0 1 5 0 】

実施例 6 と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。

化合物 No . 2 1 6 : 3 - D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) - C F ₃ 10
 化合物 No . 2 1 7 : 5 - D (3 , 5) B (2 C 1 , 3 F) - 1
 化合物 No . 2 1 8 : 4 O - D (3 , 5) 2 B (3 C 1 , 5 F) - C
 化合物 No . 2 1 9 : 2 O 1 - D (2 , 5) 4 B (3 C 1 , 5 F) - F
 化合物 No . 2 2 0 : F 5 - D (3 , 5) H B (3 C 1 , 5 F) - O C F ₂ H
 化合物 No . 2 2 1 : F 3 V - H D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) - C F ₂ H
 化合物 No . 2 2 2 : 3 O - D (3 , 5) 2 H B (3 , 5 C 1) - C L
 化合物 No . 2 2 3 : 7 - D (3 , 5) H 2 B (3 C 1 , 5 F) - C F ₂ C H ₂ C F ₃
 化合物 No . 2 2 4 : 3 (F) 2 - H 4 D (2 , 5) B (2 F , 3 C 1) - O 2
 化合物 No . 2 2 5 : 5 - H D (3 , 5) 2 B (3 , 5 C 1) - C
 化合物 No . 2 2 6 : 4 - D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 F) - O C F ₃ 20
 化合物 No . 2 2 7 : 5 - D (2 , 5) B (2 , 3 C 1) B (3 , 5 F) - O 1
 化合物 No . 2 2 8 : 2 - D (3 , 5) 2 B (3 C 1) B (3 , 5 F) - C L
 化合物 No . 2 2 9 : 1 0 - D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) 2 (3 C 1 , 5 F)
 0 . 7 4 (d , 2 H)

【 0 1 5 1 】

実施例 6 と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。

化合物 No . 2 1 6 : 3 - D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) - C F ₃
 化合物 No . 2 1 7 : 5 - D (3 , 5) B (2 C 1 , 3 F) - 1
 化合物 No . 2 1 8 : 4 O - D (3 , 5) 2 B (3 C 1 , 5 F) - C
 化合物 No . 2 1 9 : 2 O 1 - D (2 , 5) 4 B (3 C 1 , 5 F) - F 30
 化合物 No . 2 2 0 : F 5 - D (3 , 5) H B (3 C 1 , 5 F) - O C F ₂ H
 化合物 No . 2 2 1 : F 3 V - H D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) - C F ₂ H
 化合物 No . 2 2 2 : 3 O - D (3 , 5) 2 H B (3 , 5 C 1) - C L
 化合物 No . 2 2 3 : 7 - D (3 , 5) H 2 B (3 C 1 , 5 F) - C F ₂ C H ₂ C F ₃
 化合物 No . 2 2 4 : 3 (F) 2 - H 4 D (2 , 5) B (2 F , 3 C 1) - O 2
 化合物 No . 2 2 5 : 5 - H D (3 , 5) 2 B (3 , 5 C 1) - C
 化合物 No . 2 2 6 : 4 - D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 F) - O C F ₃
 化合物 No . 2 2 7 : 5 - D (2 , 5) B (2 , 3 C 1) B (3 , 5 F) - O 1
 化合物 No . 2 2 8 : 2 - D (3 , 5) 2 B (3 C 1) B (3 , 5 F) - C L
 化合物 No . 2 2 9 : 1 0 - D (3 , 5) B (3 C 1 , 5 F) 2 (3 C 1 , 5 F) 40
) - O C H ₂ C F ₂ H
 化合物 No . 2 3 0 : 2 - B (2 C 1 , 3 F) D (2 , 5) B (2 F , 3 C 1) - 3
 化合物 No . 2 3 1 : 1 1 - D (3 , 5) H H B (3 C 1 , 5 F) - C
 化合物 No . 2 3 2 : 5 - H H D (2 , 5) B (2 C 1 , 3 F) - O 2
 化合物 No . 2 3 3 : 7 - D (3 , 5) H B (3 C 1 , 5 F) B (3 F) - C F H ₂
 化合物 No . 2 3 4 : 2 O - H D (3 , 5) B (3 , 5 C 1) B (3 C 1) - C L
 化合物 No . 2 3 5 : 4 - D (3 , 5) B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 F) -
 O C F ₃
 化合物 No . 2 3 6 : 5 - B (2 , 3 F) D (2 , 5) B (2 , 3 F) B (3 C 1) - 3
 化合物 No . 2 3 7 : 1 3 - D (3 , 5) H H 2 B (3 C 1 , 5 F) - C 50

化合物 No. 238 : 101 - D (3 , 5) 2 H H B (3 , 5 C l) - C F ₃

化合物 No. 239 : F 6 H - D (3 , 5) 2 B (3 C l , 5 F) B (3 F) - O C F ₂
H

化合物 No. 240 : 3 - D (2 , 5) B (2 , 3 F) B 2 B (2 F , 3 C l) - 2

【 0 1 5 2 】

実施例 7

2 - (2 - クロロ - 3 ' , 5 ' , 6 - トリフルオロ - 4 ' - トリフルオロメトキシピフェニル - 4 - イル) - 5 - ペンチルピリミジン (5 - P y B (3 C l , 5 F) B (3 , 5 F) - O C F ₃ (化合物 No. 241)) の製造。

(第一段) 2 - (3 - クロロ - 5 - フルオロフェニル) - 5 - ペンチルピリミジンの製造 10

2 - クロロ - 5 - ペンチルピリミジン 10 g (54 . 1 m m o l)、ジクロロ [1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム 0 . 4 g (0 . 5 m m o l) およびジエチルエーテル 300 m l の混合物中に、3 - クロロ - 5 - フルオロフェニルマグネシウムプロモド [3 - クロロ - 5 - フルオロ - プロモベンゼン 22 . 7 g (108 . 3 m m o l)、マグネシウム 2 . 7 g (111 . 0 m m o l) およびジエチルエーテル 100 m l から調製した。] のジエチルエーテル溶液を - 60 以下を保ちながら滴下し、同温度で 1 時間攪拌した後、10 で 10 時間攪拌した。反応混合物に希塩酸 300 m l を添加し、ヘプタン 250 m l で抽出した。得られた有機層を希炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ヘプタン / トルエン = 1 / 1 20) に付し、粗製の 2 - (3 - クロロ - 5 - フルオロフェニル) - 5 - ペンチルピリミジン 11 . 0 g を得た。(収率 : 72 . 8 %)

このものは、これ以上の精製を行わず次反応に使用した。

【 0 1 5 3 】

(第二段) 2 - (3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - ヨードフェニル) - 5 - ペンチルピリミジンの製造

実施例 1 の第二段において用いた 4 - プロポキシシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロベンゼンに代えて前段で得られた 2 - (3 - クロロ - 5 - フルオロフェニル) - 5 - ペンチルピリミジン 11 . 0 g (39 . 5 m m o l)、を用いた点以外は、実施例 1 の第二段と同様の方法により 2 - (3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - ヨードフェニル) - 5 30 - ペンチルピリミジン 14 . 3 g を得た。(収率 : 89 . 3 %)

このものは、これ以上の精製を行わず次反応に使用した。

【 0 1 5 4 】

(第三段) 2 - (2 - クロロ - 3 ' , 5 ' , 6 - トリフルオロ - 4 ' - トリフルオロメトキシピフェニル - 4 - イル) - 5 - ペンチルピリミジンの製造

実施例 2 において用いた 4 - プロピルシクロヘキシル - 3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - ヨードベンゼンに代えて前段で得られた 2 - (3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - ヨードフェニル) - 5 - ペンチルピリミジン 3 g (7 . 4 m m o l) を用い、ジヒドロキシ (3 , 4 - ジフルオロフェニル) ボランに代えてジヒドロキシ (3 , 5 - ジフルオロ - 4 - トリフルオロメトキシピフェニル) ボラン 2 . 3 g (9 . 6 m m o l) を用いた点以外は、実施例 2 と同様の方法により粗製の 2 - (2 - クロロ - 3 ' , 5 ' , 6 - トリフルオロ - 4 ' - トリフルオロメトキシピフェニル - 4 - イル) - 5 - ペンチルピリミジン 2 . 9 g を得た。 40

このものをエタノール / 酢酸エチル混合溶媒から再結晶して、標題化合物 2 . 1 g を得た。(収率 : 60 . 0 %)

¹H - NMR (C D C l ₃、TMS 内部標準)

(p p m)

0 . 9 1 (t , 3 H)

1 . 3 3 - 1 . 8 9 (m , 6 H)

2 . 6 5 (t , 2 H)

7.99 - 8.32 (m, 4H)

8.60 (s, 2H)

【0155】

実施例7と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。

- 化合物No. 242: 3-PyB(3Cl, 5F) - F
- 化合物No. 243: 5-PyB(3Cl, 5F) - C
- 化合物No. 244: 2-PyB(2F, 3Cl) - 3
- 化合物No. 245: 2O-Pr(3)B(3Cl, 5F) - CF₃
- 化合物No. 246: 5-Pr(3)B(2, 3Cl) - 3
- 化合物No. 247: 3O1-PyB(3Cl, 5F)B(3F) - CF₂H 10
- 化合物No. 248: 4-PyB(3F)B(3, 5Cl) - OCF₂H
- 化合物No. 249: 6-B(3, 5F)PyB(3Cl) - OCH₂CF₂H
- 化合物No. 250: 8-B(3, 5F)B(3Cl, 5F)Py - F
- 化合物No. 251: 7-B(3Cl, 5F)2PyB(3, 5F) - C
- 化合物No. 252: 9-Pr(3)B(3, 5Cl)B(3F) - OCF₃
- 化合物No. 253: 1-Pr(2)B(2Cl)B(2, 3F) - O5
- 化合物No. 254: 4O6-B(2Cl, 3F)Pr(3)B(2F, 3Cl) - 2
- 化合物No. 255: 4O-Pr(3)2B(3Cl, 5F)B - OCF₃
- 化合物No. 256: 3-B(3Cl, 5F)B(3, 5F)2Pr(3) - CL 20
- 化合物No. 257: 5-HPyB(3Cl, 5F) - CFH₂
- 化合物No. 258: 2O-HPr(3)B(3Cl, 5F) - F
- 化合物No. 259: 5-HPr(2)B(2, 3Cl) - 3
- 化合物No. 260: 5-HHPyB(3Cl, 5F) - OCF₂CH₂CF₃
- 化合物No. 261: 4-HHPyB(2F, 3Cl) - O2
- 化合物No. 262: 5-HHPr(3)B(3Cl, 5F) - CF₂H
- 化合物No. 263: 3-HHPr(2)B(2, 3Cl) - O3
- 化合物No. 264: 3-HHB(3, 5Cl)2Py - CF₃
- 化合物No. 265: 3O-HH2PyB(3Cl, 5F) - C
- 化合物No. 266: 3O1-HH4Pr(3)B(2Cl, 3F) - 3
- 化合物No. 267: F5V-HPyB(3, 5Cl)B(3F) - CL 30
- 化合物No. 268: 5-HB(3Cl, 5F)PyB(3, 5F) - OCF₃
- 化合物No. 269: 1V-HPr(3)(2, 3F)B(2Cl, 3F) - O2
- 化合物No. 270: 1O4-H2PyB(3Cl)B(3, 5F) - OCF₂H
- 化合物No. 271: FFV2-H2Pr(2)B(2, 3F)B(2, 3Cl) - 3
- 化合物No. 272: 3(2)1-HB(3, 5Cl)2PyB(3F) - OCF₂CF₂H
- 化合物No. 273: 2-PyB(3, 5F)B(3Cl)B(3, 5F) - CF₂H
- 化合物No. 274: 12O-B(3Cl)B(3Cl)PyB(3Cl, 5F) - CFH₂
- 化合物No. 275: 11O5-B(3F)2PyB(3Cl, 5F)B - OCF₃ 40
- 化合物No. 276: 4-B(3Cl, 5F)B(3Cl, 5F)2PyB - C
- 化合物No. 277: F2-BB(2F, 3Cl)B(2Cl, 3F)4Pr(2) - 3

【0156】

実施例8

トランス-2-(3-クロロ-5-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-プロピルテトラヒドロピラン(3-P(3)B(3Cl, 5F) - CF₃(化合物No. 278))の製造

(第一段)6-(3-クロロ-5-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-プロピルテトラヒドロ-2-ピロンの製造

エチル=5-(3-クロロ-5-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5- 50

ヒドロキシ - 2 - プロピルペンタノアート (3 - プロピル - 5 - ホルミルペンタン酸と 3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニルマグネシウムプロミドを反応させて製造した。) 12.0 g (31.2 mmol)、濃塩酸 25 ml およびエタノール 100 ml の溶液を 500 で 3 時間加熱攪拌した。反応溶液にトルエン 50 ml を添加し、得られた有機層を希炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ヘプタン / トルエン = 1 / 1) に付し、粗製の 6 - (3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 3 - プロピルテトラヒドロ - 2 - ピロン 7.7 g を得た。 (収率 : 73.3%)

このものは、これ以上の精製を行わず次反応に使用した。

10

【 0157 】

(第二段) トランス - 2 - (3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 5 - プロピルテトラヒドロピランの製造

前段で得られた 6 - (3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 3 - プロピルテトラヒドロ - 2 - ピロン 7.7 g (22.7 mmol)、トリエチルシラン 13.2 g (113.6 mmol) およびトリフルオロ酢酸 50 ml の混合物を室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水 30 ml を添加し、トルエン 50 ml で抽出した。得られた有機層を希炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液 : ヘプタン / トルエン = 9 / 1) に付し、粗製のトランス - 2 - (3 - クロロ - 5 - フルオロ - 4 - トリフルオロメチルフェニル) - 5 - プロピルテトラヒドロピラン 6.6 g を得た。

20

このものをエタノール / 酢酸エチル混合溶媒から再結晶して標題化合物 2.1 g を得た。 (収率 : 28.7%)

【 0158 】

実施例 8 と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。

化合物 No. 279 : 5 - P (3) B (2 , 3 C 1) - O 2

化合物 No. 280 : 5 - P (3) H B (3 C 1 , 5 F) - C

化合物 No. 281 : 12 - H P (3) B (2 C 1 , 3 F) - 1 O 3

化合物 No. 282 : 2 - P (3) 2 H B (3 C 1 , 5 F) - F

30

化合物 No. 283 : 2 - H P (2) 2 B (2 C 1 , 3 F) - 5

化合物 No. 284 : 4 - P (3) B (3 , 5 C 1) B (3 F) - C L

化合物 No. 285 : 6 - B (2 , 3 F) P (2) B (2 , 3 C 1) - O 5

化合物 No. 286 : 8 - P (3) B (3 C 1) B (3 , 5 F) - O C F 3

化合物 No. 287 : 3 O - P (3) 2 B (2 F , 3 C 1) B (2 , 3 F) - O 5

化合物 No. 288 : F 4 - B (3 C 1 , 5 F) B (3 C 1 , 5 F) 2 P (3) - C F 3

化合物 No. 289 : 2 V 3 V - P (3) H H B (3 C 1 , 5 F) - C

化合物 No. 290 : 4 - P (2) H H 2 B (2 , 3 C 1) - 3

化合物 No. 291 : 4 - H P (3) 4 H B (2 C 1 , 3 F) - 1

化合物 No. 292 : 3 - P (3) H B (3 , 5 C 1) B (3 , 5 F) - C F 2 C H 2 C F 3

40

化合物 No. 293 : 4 O - P (3) H B (3 , 5 F) 2 B (3 C 1) - F

化合物 No. 294 : 1 O 3 - H P (3) 2 B (3 C 1 , 5 F) B (3 C 1) - O C F 2 H

化合物 No. 295 : 5 - P (3) B (3 C 1) B (2 , 3 C 1) B (3 C 1) - C L

化合物 No. 296 : 3 (F F) 1 - P (3) B (2 , 3 F) B 2 B (2 F , 3 C 1) - 5

化合物 No. 297 : 7 - P (3) 2 B (3 F) B (3 C 1 , 5 F) B (3 , 5 F) - O C F 3

【 0159 】

50

実施例 9 (参考例)

トランス - 4 - (トランス - 4 - (2 - (2 - クロロ - 3 - フルオロ - 4 - メチルフェニル)エチル)シクロヘキシル) - 1 - プロピル - 1 - シラシクロヘキサン (3 - Si (1) H₂B (2 Cl, 3 F) - 1 (化合物 No. 298)) の製造

1 - クロロ - (トランス - 4 - (2 - (2 - クロロ - 3 - フルオロ - 4 - メチルフェニル)エチル)シクロヘキシル) - 1 - シラシクロヘキサン [3 - (トランス - 4 - (2 - (2 - クロロ - 3 - フルオロ - 4 - メチルフェニル)エチル)シクロヘキシル)ペンチル - ビス - 1, 5 - マグネシウムプロミドとトリクロロシランを用いて、特開平 7 - 112990 号公報に記載の方法と類似の方法により製造した。] 5.0 g (12.9 mmol) の THF 50 ml 溶液中にプロピルマグネシウムプロミド 14 ml (1 M、THF 溶液、14.2 mmol 相当) を室温で滴下した。滴下終了後、40 で 3 時間加熱攪拌した。反応溶液に希塩酸 15 ml を滴下し、ヘプタン 100 ml で抽出した。得られた有機層を希炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘプタン) に付し、粗製のトランス - 4 - (トランス - 4 - (2 - (2 - クロロ - 3 - フルオロ - 4 - メチルフェニル)エチル)シクロヘキシル) - 1 - プロピル - 1 - シラシクロヘキサン 3.8 g を得た。

このものをエタノール / 酢酸エチル混合溶媒から再結晶して標題化合物 1.9 g を得た。(収率: 37.2%)

【0160】

実施例 9 と類似の方法により以下の化合物を製造することができる。

化合物 No. 299: 3 - Si (1) B (3 Cl, 5 F) - C

化合物 No. 300: 5 - Si (4) B (2 F, 3 Cl) - O₂

化合物 No. 301: 5 - Si (1) HB (3 Cl, 5 F) - OCH₂CF₂H

化合物 No. 302: 2 O - HSi (1) B (2, 3 Cl) - 3

化合物 No. 303: 5 O - HSi (4) 2 B (3 Cl, 5 F) - Cl

化合物 No. 304: 2 - Si (1) 2 HB (3, 5 Cl) - CF₃

化合物 No. 305: 1 V - Si (1) VHB (2 Cl, 3 F) - 2

化合物 No. 306: 2 - Si (1) 4 Si (1) B (2 Cl, 3 F) - O₃

化合物 No. 307: F₅ - Si (4) B (3, 5 Cl) B (3 F) - OCF₃

化合物 No. 308: 4 - Si (4) B (3 Cl) B (2, 3 F) - O₂

化合物 No. 309: 4 - Si (1) B (3 Cl) 2 B (3 Cl, 5 F) - OCF₂H

化合物 No. 310: 3 - Si (1) 2 B (3 F) B (3 Cl, 5 F) - CF₂H

化合物 No. 311: 1 - Si (4) 2 B (2, 3 F) B (3 Cl) - F

化合物 No. 312: 3 - Si (1) HHB (3 Cl, 5 F) - CF₃

化合物 No. 313: 2 V - HHSi (4) B (3 Cl, 5 F) - Cl

化合物 No. 314: 5 - HSi (1) H₂B (2 Cl, 3 F) - 3

化合物 No. 315: 5 - Si (1) H₂HB (3, 5 Cl) - OCF₃

化合物 No. 316: 4 - Si (1) Si (1) 2 HB (2 Cl, 3 F) - O₂

化合物 No. 317: 4 - Si (4) HB (3, 5 Cl) B (3 F) - F

化合物 No. 318: 3 O - Si (4) Si (4) B (2, 3 Cl) B (2, 3 F) - O₂

化合物 No. 319: 3 - Si (1) HB (3 Cl, 5 F) 2 B (3 F) - Cl

化合物 No. 320: 2 - HSi (4) 2 B (3 F) B (3 Cl, 5 F) - OCF₂CH₂CF₃

化合物 No. 321: 2 - Si (4) Si (4) 2 B (3 Cl) B (2, 3 F) - O₃

化合物 No. 322: 7 - Si (1) BB (3 Cl, 5 F) B (3 F) - CF₂H

化合物 No. 323: 7 - Si (4) B (3 F) B (3 Cl, 5 F) B (3, 5 F) - OCF₃

化合物 No. 324: 3 - Si (1) BB (3 Cl) B (3, 5 F) - O₂

10

20

30

40

50

化合物 No. 325 : 4 - Si (1) B (3 Cl) 2 B (3 Cl , 5 F) B - CF₃

化合物 No. 326 : 2 - Si (4) 2 B B (2 Cl , 3 F) B (2 Cl , 3 F) - 5

化合物 No. 327 : 5 - Si (1) B (3 , 5 Cl) B (3 , 5 F) H - 4

化合物 No. 328 : 5 - Si (1) B (3 Cl) B (2 Cl) Si (4) - 3

化合物 No. 329 : 5 - Si (4) B (2 Cl) B (3 , 5 F) Si (1) - 2

【 0 1 6 1 】

実施例 10 (使用例 2)

組成物例 1 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 83.4、 : 8.7、 n : 0.161、 : 21.2、 Vth : 1.90。

この液晶組成物を - 20 のフリーザー中に放置したが、60日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

この液晶組成物 100部に対し、光学活性化合物 CM - 33を 0.8部溶解した液晶組成物のピッチは 10.6 μmであった。

【 0 1 6 2 】

実施例 11 (使用例 3)

組成物例 2 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 94.3、 : 6.7、 n : 0.200、 : 37.0、 Vth : 2.22。

この液晶組成物を - 20 のフリーザー中に放置したが、60日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【 0 1 6 3 】

実施例 12 (使用例 4)

組成物例 3 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 71.8、 : 25.7、 n : 0.119、 : 44.0、 Vth : 0.92

。

この液晶組成物を - 20 のフリーザー中に放置したが、60日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【 0 1 6 4 】

実施例 13 (使用例 5)

組成物例 4 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 88.2、 : 6.6、 n : 0.117、 : 21.4、 Vth : 2.18。

この液晶組成物を - 20 のフリーザー中に放置したが、60日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【 0 1 6 5 】

実施例 14 (使用例 6)

組成物例 5 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 100.2、 : 7.5、 n : 0.200、 : 17.6、 Vth : 1.98

。

この液晶組成物を - 20 のフリーザー中に放置したが、60日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【 0 1 6 6 】

実施例 15 (使用例 7)

組成物例 6 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 78.1、 : 7.8、 n : 0.137、 : 18.8、 Vth : 1.91。

この液晶組成物を - 20 のフリーザー中に放置したが、60日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【 0 1 6 7 】

実施例 16 (使用例 8)

組成物例 7 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 84.7、 : 4.9、 n : 0.102、 : 26.1、 Vth : 2.31。

この液晶組成物を - 20 のフリーザー中に放置したが、60日を越えてもスメクチック

10

20

30

40

50

ク相の出現および結晶の析出はみられなかった。

この液晶組成物 100 部に対し、光学活性化合物 CN を 0.3 部溶解した液晶組成物のピッチは 80 μm であった。

【0168】

実施例 17 (使用例 9)

組成物例 8 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 71.5、 : 13.8、 n : 0.089、 : 39.9、 Vth : 1.32

この液晶組成物を -20 のフリーザー中に放置したが、60 日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【0169】

実施例 18 (使用例 10)

組成物例 9 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 88.0、 : 6.3、 n : 0.131、 : 27.8、 Vth : 2.05。

この液晶組成物を -20 のフリーザー中に放置したが、60 日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【0170】

実施例 19 (使用例 11)

組成物例 10 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 87.2、 : 4.5、 n : 0.101、 : 24.1、 Vth : 2.07、
VHR : 98.4、 97.2、 96.7。

この液晶組成物を -20 のフリーザー中に放置したが、60 日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【0171】

実施例 20 (使用例 12)

組成物例 11 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 70.8、 : 8.4、 n : 0.102、 : 25.1、 Vth : 1.72。

この液晶組成物を -20 のフリーザー中に放置したが、60 日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【0172】

実施例 21 (使用例 13)

組成物例 12 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 68.0、 : -1.8、 n : 0.090、 : 27.5。

この液晶組成物を -20 のフリーザー中に放置したが、60 日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【0173】

実施例 22 (使用例 14)

組成物例 13 の液晶組成物の物性値は次の通りであった。

NI : 84.2、 : -4.2、 n : 0.086。

この液晶組成物を -20 のフリーザー中に放置したが、60 日を越えてもスメクチック相の出現および結晶の析出はみられなかった。

【0174】

実施例 23 (比較例 1)

実施例 3 において用いた 4' - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2' - クロロ - 3, 4, 6' - トリフルオロビフェニル (化合物 No. 19) に代えて、塩素原子がフッ素原子で置換された以外は (化合物 No. 19) と同様の構造を有する特表平 6 - 504032 に記載の化合物である 4' - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2', 6', 3, 4 - テトラフルオロビフェニルを用いる以外は実施例 3 と同様にして得た液晶組成物 (C) の物性値は次の通りであった。

NI : 64.3、 : 11.8、 n : 0.132、 : 29.6、 Vth : 1.57

10

20

30

40

50

。このことから本発明の化合物 4' - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2' - クロロ - 3, 4, 6' - トリフルオロビフェニル (化合物 No. 19) が公知のフッ素系化合物と比較して小さな n および低いしきい値電圧を有することがわかった。

【0175】

実施例 24 (比較例 2)

本発明の化合物 4'' - プロピル - 2' - クロロ - 2'', 6', 3, 4 - テトラフルオロクアテルフェニル (化合物 No. 88) の塩素原子がフッ素原子で置換された構造を有する 4'' - プロピル - 2'', 2', 6', 3, 4 - ペンタフルオロクアテルフェニルの 5% と実施例 3 で用いた液晶組成物 (A) の 95% とを 100 で溶解して得た液晶組成物 (D) を室温まで放冷しところ結晶が析出した。

これに対して本発明の化合物 4'' - プロピル - 2' - クロロ - 2'', 6', 3, 4 - テトラフルオロクアテルフェニル (化合物 No. 88) の 15% と液晶組成物 (A) の 85% との混合物は室温で容易に溶解した。このことから本発明の塩素置換された化合物は、塩素置換されていない化合物と比較して著しく相溶性に優れることがわかった。

【0176】

実施例 25 (比較例 3)

組成例 12 において用いた 4' - (2 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) エチル) - 2 - クロロ - 2', 3', 3 - トリフルオロ - 4 - メチルビフェニル (化合物 No. 40) に代えて特表平 2 - 503441 に記載の化合物である (トランス - 4 - (2 - (トランス - 4 - エチルシクロヘキシル) エチル) シクロヘキシル) - 4 - エトキシ - 2, 3 - ジフルオロベンゼン (3 - H₂HB(2, 3F) - O₂) を用いた以外は、組成例 12 と同様の組成の液晶組成物 (E) の物性値は次の通りであった。

NI: 69.8、 γ : -1.7、 n : 0.092、 Δn : 24.8。

このことから、本発明の化合物が公知の化合物と比較して大きな n および小さな n を有することがわかった。

【0177】

実施例 26 (比較例 4)

組成例 12 において用いた 4' - (2 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) エチル) - 2 - クロロ - 2', 3', 3 - トリフルオロ - 4 - メチルビフェニル (化合物 No. 40) に代えて DE383921A1 に記載の化合物である 4, 4' - ジメチル - 2, 2'', 3, 3'' テトラフルオロテルフェニル (1 - B(2, 3F)BB(2, 3F) - 1) を用いた以外は、組成例 12 と同様の組成の液晶組成物 (F) の物性値は次の通りであった。

NI: 74.6、 γ : -1.6、 n : 0.095、 Δn : 26.7。

【0178】

この液晶組成物 (F) を -20 のフリーザー中に放置したところ 5 日後にスメクチック相が出現した。

このことから、本発明の化合物が公知の化合物と比較して大きな n および小さな n および低温下でも良好な相溶性を有することがわかった。

【0179】

本発明の液晶性化合物は極めて高い電圧保持率および低いしきい値電圧を有し、それらの温度依存性が極めて小さく、小さな n を有する上、他の液晶材料との相溶性が改善されている。また、本発明の液晶性化合物は置換基を適当に選択することにより、所望の物性を有する新たな液晶性化合物を提供することができる。

【0180】

なお、上記の実施例において示した化合物の具体例のうち、次に示す No. の化合物は参考例である。

2、8、14 ~ 18、22、26、34、39、46、57、58、65、69、70、85、94、98、109、111、117 ~ 119、132 ~ 136、146 ~ 149

10

20

30

40

50

、 162、166、167、173、175、177、183、189、192、199
、 203、207、211、215、218～225、228、231、232、237
、 238、243、250、251、257～266、276、280～283、289
～291、298、299、301～306、および312～316。

【産業上の利用可能性】

【0181】

従って、本発明の液晶性化合物を液晶組成物の成分として用いることにより、極めて高い電圧保持率を有し、その温度依存性が極めて小さく、低いしきい値電圧、適切な大きさの n および Δn を有し、安定性および他の液晶材料との相溶性に優れている新たな液晶組成物を提供することができ、これを用いてインプレースイッチング (IPS) 方式やヴァーティカルアラインメント (VA) 方式の優れた液晶表示素子を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 D 319/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 319/06</i>	
<i>C 0 7 D 239/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 239/26</i>	
<i>C 0 7 D 309/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 309/20</i>	
<i>G 0 2 F 1/13</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 2 F 1/13</i>	5 0 0
<i>C 0 7 C 43/192</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 43/192</i>	
<i>C 0 7 C 43/225</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 43/225</i>	C
<i>C 0 7 C 255/55</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 255/55</i>	
<i>C 0 7 F 7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F 7/12</i>	V

審査官 田名部 拓也

- (56) 参考文献 特開昭 6 1 - 0 7 8 8 6 3 (J P , A)
 欧州特許出願公開第 0 0 0 2 3 7 2 8 (E P , A 1)
 特表平 0 2 - 5 0 1 3 1 1 (J P , A)
 特開平 0 6 - 2 6 3 6 8 6 (J P , A)
 特開平 0 7 - 1 9 6 5 4 7 (J P , A)
 特開昭 4 9 - 0 3 1 8 2 1 (J P , A)
 特開昭 5 6 - 0 1 6 4 4 7 (J P , A)
 特開平 0 7 - 1 8 8 0 8 8 (J P , A)
 J. Med. Chem. , 1 9 8 2 年 , Vol.25, No.1 , p.36-44

- (58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)