

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4333032号
(P4333032)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int.Cl.	F I
C07C 43/225 (2006.01)	C O 7 C 43/225 C
C07C 25/18 (2006.01)	C O 7 C 43/225 D
C07C 69/74 (2006.01)	C O 7 C 25/18
C07C 69/76 (2006.01)	C O 7 C 69/74 Z
C07D 309/06 (2006.01)	C O 7 C 69/76 Z

請求項の数 19 (全 71 頁) 最終頁に続く

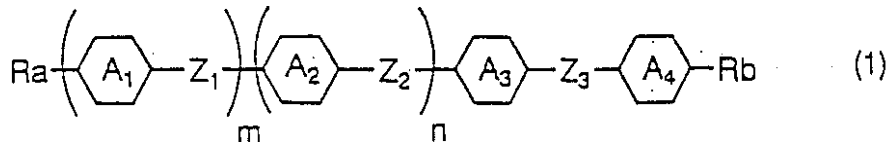
(21) 出願番号 特願2000-517927 (P2000-517927)
 (86) (22) 出願日 平成10年10月26日(1998.10.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP1998/004833
 (87) 国際公開番号 W01999/021815
 (87) 国際公開日 平成11年5月6日(1999.5.6)
 審査請求日 平成17年9月29日(2005.9.29)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-309919
 (32) 優先日 平成9年10月24日(1997.10.24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002071
 チッソ株式会社
 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
 (74) 代理人 100076587
 弁理士 川北 武長
 (72) 発明者 宮沢 和利
 千葉県市原市ちはら台3丁目27番地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 八木 寛雄
 千葉県千葉市稲毛区稲毛台町11番8号
 (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】 負の誘電率異方性を有する2, 3-ジフルオロフェニル誘導体、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)



(RaおよびRbは各々独立して炭素数1~7の直鎖または分岐のアルキル基、または炭素数1~6の直鎖または分岐のアルコキシ基を示し、これらの基中の任意のメチレン基は-O-、-CH=CH-、または-C-C-で置換されていてもよいが、-O-が連続することはなく、ただしRaおよびRbの少なくとも一方は基中の任意の1個以上のメチレン基がシクロプロパン-1, 2-ジイル、-CF₂-または-CFH-で置換されており; 環A₁~環A₄は各々独立してシクロヘキサン-1, 4-ジイルまたは1, 4-フェニレンを示すが、これらの環上の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく、またシクロヘキサン環中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-で置換されていてもよく、ただし環A₃および環A₄の少なくとも一方は2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンであり; Z₁、Z₂、およびZ₃は各々独立して単結合、-(CH₂)_p-、-CO₂-、-CF₂O-、または-CH₂O-を示し、ただし、pは2~4の整数を示し; mおよびn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。) で表される2, 3-ジフルオロフェニル誘導体。

【請求項 2】

一般式(1)において、環A₃が2,3-ジフルオロフェニレンである請求の範囲1に記載の2,3-ジフルオロフェニル誘導体。

【請求項 3】

一般式(1)において、環A₄が2,3-ジフルオロフェニレンである請求の範囲1に記載の2,3-ジフルオロフェニル誘導体。

【請求項 4】

一般式(1)において、R_aおよびR_bの少なくともいずれか一方が炭素数3~10のフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基である請求の範囲2に記載の2,3-ジフルオロフェニル誘導体。

10

【請求項 5】

一般式(1)において、R_aおよびR_bの少なくともいずれか一方が炭素数3~10のフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基である請求の範囲3に記載の2,3-ジフルオロフェニル誘導体。

【請求項 6】

一般式(1)において、R_aおよびR_bの少なくともいずれか一方が末端にシクロプロピル基を有するアルキル基またはアルコキシ基である請求の範囲2に記載の2,3-ジフルオロフェニル誘導体。

【請求項 7】

一般式(1)において、R_aおよびR_bの少なくともいずれか一方が末端にシクロプロピル基を有するアルキル基またはアルコキシ基である請求の範囲3に記載の2,3-ジフルオロフェニル誘導体。

20

【請求項 8】

一般式(1)において、R_aおよびR_bの少なくともいずれか一方が末端に2-メチルシクロプロピル基を有するアルキル基またはアルコキシ基である請求の範囲2に記載の2,3-ジフルオロフェニル誘導体。

【請求項 9】

一般式(1)において、R_aおよびR_bの少なくともいずれか一方が末端に2-メチルシクロプロピル基を有するアルキル基またはアルコキシ基である請求の範囲3に記載の2,3-ジフルオロフェニル誘導体。

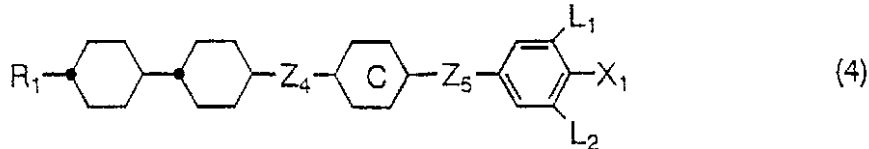
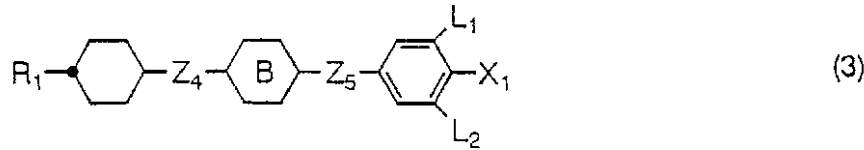
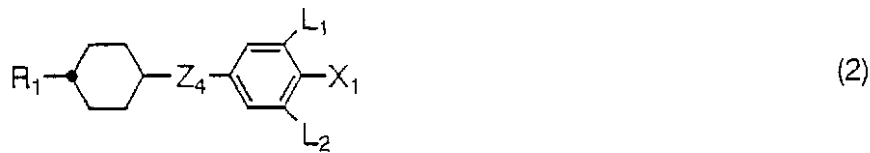
30

【請求項 10】

請求の範囲1に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項 11】

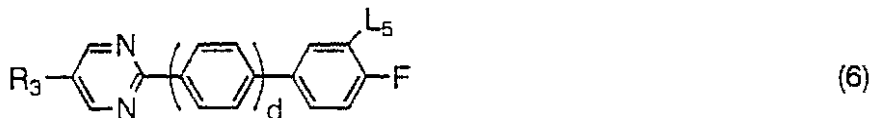
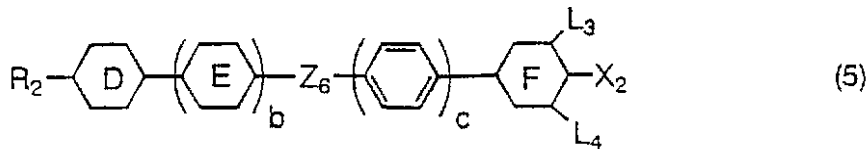
第一成分として、請求の範囲1に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、一般式(2)、(3)および(4)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。



(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いてもよく； X_1 はフッ素原子、塩素原子、 $- OCF_3$ 、 $- OCF_2H$ 、 $- CF_3$ 、 $- CF_2H$ 、 $- CFH_2$ 、 $- OCF_2CF_2H$ または $- OCF_2CFHCF_3$ 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_3 および Z_4 は各々独立して、 $- CH_2CH_2 -$ 、 $- (CH_2)_4 -$ 、 $- COO -$ 、 $- CF_2O -$ 、 $- OCF_2 -$ 、 $- CH = CH -$ または単結合を示し；環 B はシクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、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 はシクロヘキサン - 1, 4 - 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；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 1 2】

第一成分として、請求の範囲 1 に記載の液晶性化合物を少なくとも 1 種類含有し、第二成分として、一般式 (5) 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 種類含有することを特徴とする液晶組成物。



(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 または - C(C) - CN を示し；環 D はシクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、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 はシクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、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 はシクロヘキサン - 1, 4 - ジイルまたは 1, 4 - フェニレンを示し； Z_5 は $- CH_2CH_2 -$ 、 $- COO -$ 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。)

10

20

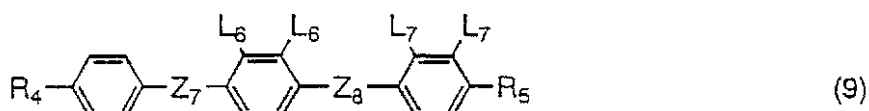
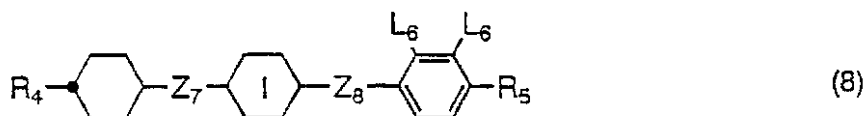
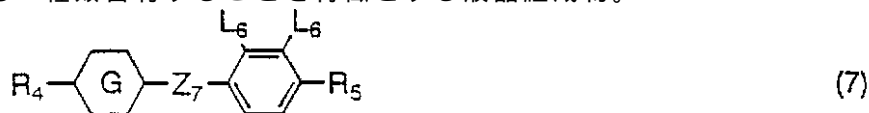
30

40

50

【請求項 13】

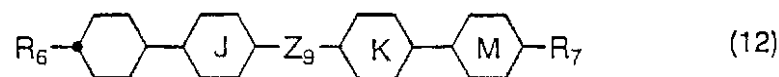
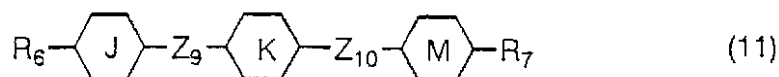
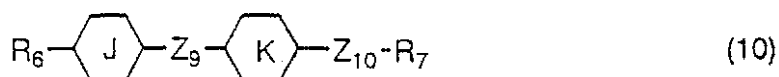
第一成分として、請求の範囲 1 に記載の液晶性化合物を少なくとも 1 種類含有し、第二成分として、一般式 (7)、(8) および (9) からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも 1 種類含有することを特徴とする液晶組成物。



(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、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイルまたは 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、シアノ基またはフッ素原子を示すが同時に水素原子であることはなく； Z_6 および Z_7 は各々独立して $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ 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 14】

第一成分として、請求の範囲 1 に記載の液晶性化合物を少なくとも 1 種類含有し、第二成分として、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 種類含有し、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 種類含有することを特徴とする液晶組成物。



(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 J、環 K および環 M は各々独立して、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル

10

20

30

40

50

、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；Z₈およびZ₉は各々独立して、-CH₂CH₂-、-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15】

第一成分として、請求の範囲1に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、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種類含有し、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種類含有することを特徴とする液晶組成物。

10

【請求項16】

第一成分として、請求の範囲1に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、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種類含有し、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種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項17】

第一成分として、請求の範囲1に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、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種類含有し、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種類含有し、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種類含有することを特徴とする液晶組成物。

20

【請求項18】

請求の範囲10～17のいずれか1項に記載の液晶組成物に、さらに1種類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19】

請求の範囲10～18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】

30

技術分野

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、フッ素原子が導入されたアルキル基あるいはアルコキシ基、シクロプロパン-1,2-ジイル基が導入されたアルキル基あるいはアルコキシ基、またはフッ素原子とシクロプロパン-1,2-ジイル基とが共に導入されたアルキル基あるいはアルコキシ基を、分子の末端位に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

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）を用いた液晶表示素子は、コンピューター、テレビジョン等のディスプレイに広く活用されている。

40

液晶組成物には低消費電力化、漏洩電磁波の減少を目的に、駆動電圧を低くすることが求められている。駆動電圧（しきい値電圧）は下式に従い、誘電率異方性値と弾性定数の関数であることが知られている（M. F. Leslie, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12, 57 (1970)）。

$$V_{th} = \left(K / \epsilon_0 \right)^{1/2}$$

（上式において、V_{th}はしきい値電圧、ε₀は真空の誘電率、Kは弾性定数、は誘電率異方性をそれぞれ示す。）

すなわち、駆動電圧を低くするためには、1) 誘電率異方性値を大きくする、2) 弾性定

50

数を小さくする、ことが必要ことがわかる。一般には化合物の弾性定数の値を調整することは困難とされ、駆動電圧の低電圧化にはもっぱら誘電率異方性値を大きくする方が採られている。したがって、特に大きな誘電率異方性値を有する新規液晶性化合物が待望されていた。

以前から液晶表示素子の視野角が狭いという特性が最大の問題点とされており、近年その改善を目的に種々の表示方式が提案されている。1995年に提案されたインプレーン・スイッチング (IPS) 表示素子は、従来の表示素子に比較して視野角を格段に広くした (液晶討論会 2A07 (1995)、ASIA DISPLAY '95、557 (1995)、ASIA DISPLAY '95、707 (1995))。

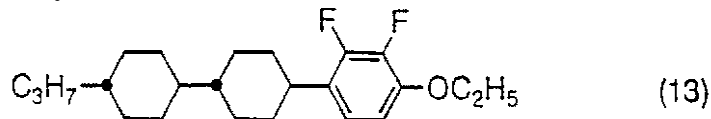
また、1997年には垂直配向 (VA) セルを活用した試みが報告され (SID97 DIGEST、845 (1997))、この方式の表示素子においても従来の表示素子に比較して視野角が格段に広い。

IPSおよびVAいずれの方式においても、液晶組成物に要求される特性は、1) 低駆動電圧化のための大きな負の誘電率異方性値 () と、2) $n \cdot d$ (光学異方性値とセル厚の積) を最適値に保つための小さな光学異方性値 (n) である。しかし現在までに知られている化合物の中では、大きな負の誘電率異方性値と小さな光学異方性値を有する液晶性化合物は知られておらず、このような特性を有する新規な液晶性化合物が待望されていた。

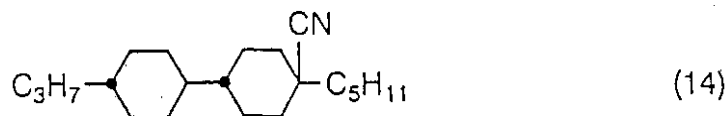
液晶分子の分子間の相互作用の程度を表わし、その物質に固有の値としてオーダーパラメーターがある。誘電率異方性値および光学異方性値はオーダーパラメーターの関数であるとされており (W. Maier and G. Meier Z. Naturf. (a), 16, 262 (1961))、オーダーパラメーターを減少させれば光学異方性値を減少させることが可能である。しかし、光学異方性と誘電率異方性はトレード・オフの関係にあり、オーダーパラメーターの減少は誘電率異方性値をも減少させる。

このため、誘電率異方性値の大幅な減少を引き起こさず光学異方性値のみを低下させた、特異的な性質を持つ新規化合物が待望されていた。

大きな負の誘電率異方性値と比較的小さな光学異方性値を有する化合物として、下記の化合物 (13) が知られている (V. Reiffenrathら、Liq. Cryst., 5 (1), 159 (1989))。この化合物は誘電率異方性値は ($\epsilon = -4.4$)、光学異方性値は ($n = 0.13$) と報告されている。化合物 (13) は大きな誘電率異方性値を示すが、光学異方性値が大きく、IPS方式あるいはVA方式の要求値を満たすことができなかった。



光学異方性値が小さい化合物として、シアノ基が導入された化合物 (14) も知られている (R. Eidschinkら、Angew. Chem., 96, 151 (1984))。この化合物は大きな誘電率異方性値と小さな光学異方性値を併せもつ化合物である。しかし化学的な安定性が極めて低く、比抵抗値および電圧保持率が極めて低く、これを用いたIPS方式用の液晶組成物およびVA方式用の液晶組成物はコントラストが極めて低く、このような用途の液晶組成物に用いる液晶性化合物としては不適合であった。



発明の開示

本発明の目的は、前記の液晶性化合物に要求される諸特性に鑑み、負に極めて大きな誘電率異方性値と小さな光学異方性値とを同時に有する液晶性化合物、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。

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) で表される液晶性化合物が所期の特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

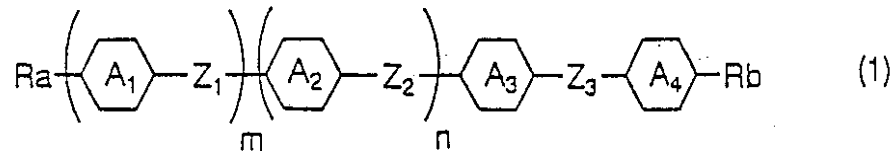
10

20

30

40

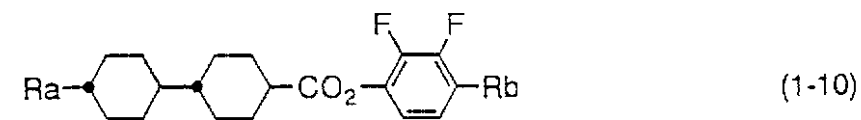
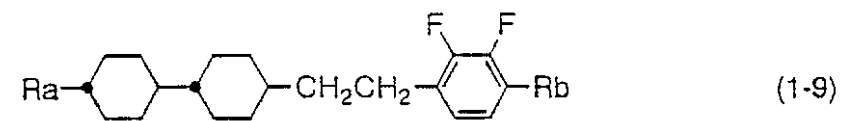
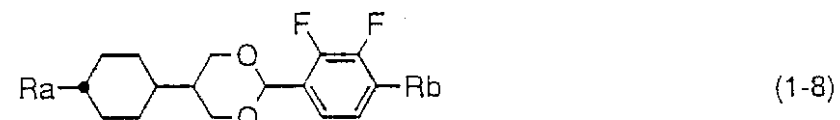
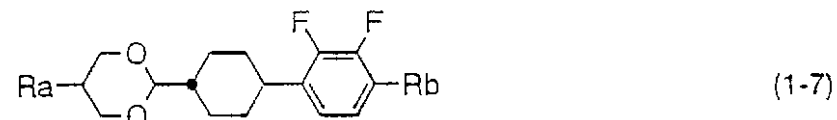
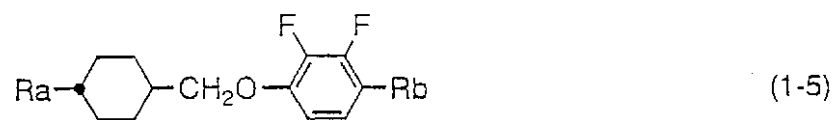
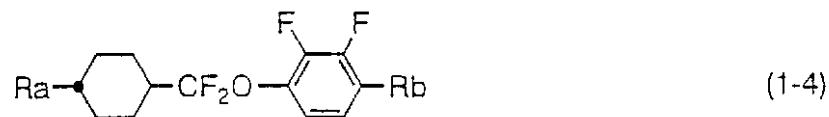
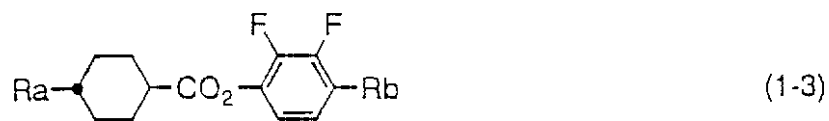
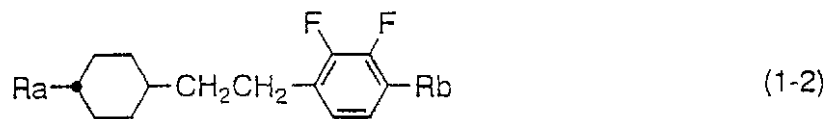
50



(R a および R b は各々独立して炭素数 1 ~ 7 の直鎖または分岐のアルキル基、または炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルコキシ基を示し、これらの基中の任意のメチレン基は - O - 、 - C H = C H - 、または - C C - で置換されていてもよいが、 - O - が連続することはなく、ただし R a および R b の少なくとも一方は基中の任意の 1 個以上のメチレン基がシクロプロパン - 1 , 2 - ジイル、 - C F ₂ - または - C F H - で置換されており ; 環 A ₁ ~ 環 A ₄ は各々独立してシクロヘキサン - 1 , 4 - ジイルまたは 1 , 4 - フェニレンを示すが、これらの環上の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく、またシクロヘキサン環中の連続しない任意のメチレン基は - O - で置換されていてもよく、ただし環 A ₃ および環 A ₄ の少なくとも一方は 2 , 3 - ジフルオロ - 1 , 4 - フェニレンであり ; Z ₁ 、 Z ₂ 、および Z ₃ は各々独立して単結合、 - (C H ₂) p - 、 - C O ₂ - 、 - C F ₂ O - 、または - C H ₂ O - を示し、ただし、 p は 2 ~ 4 の整数を示し ; m および n 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。)

10

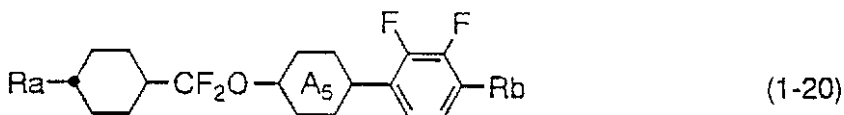
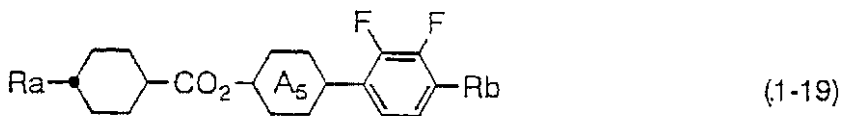
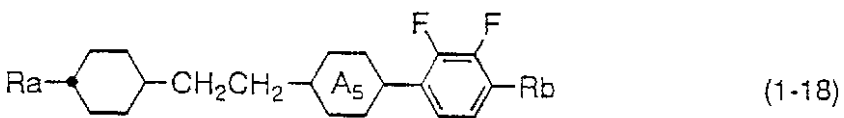
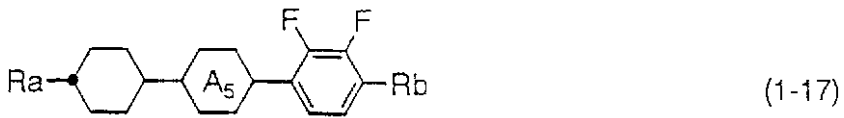
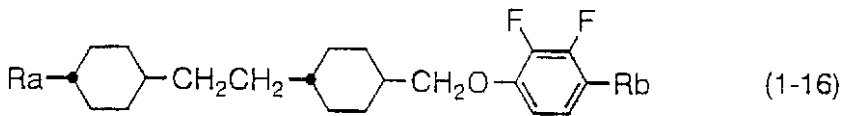
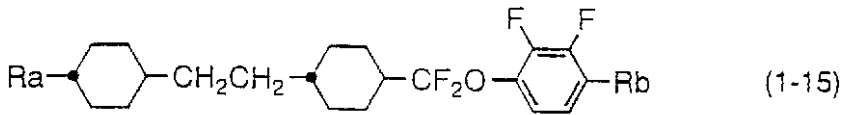
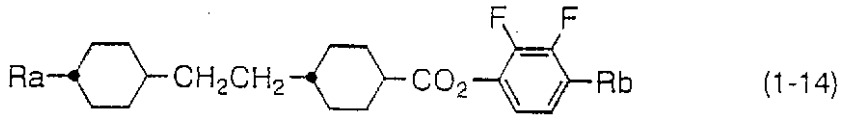
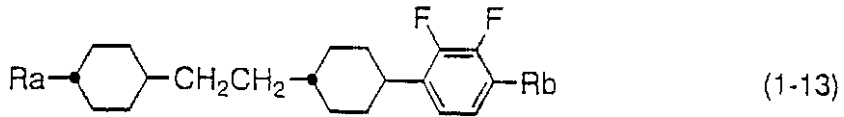
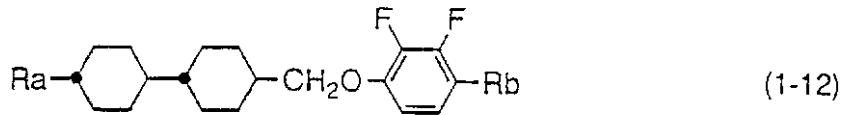
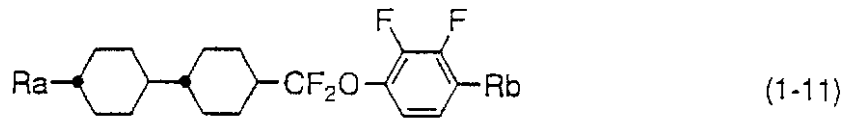
一般式 (1) で表される液晶性化合物のうち特に好ましい特性を示す化合物は一般式 (1 - 1) ~ (1 - 3 0) で表される下記の化合物である。



10

20

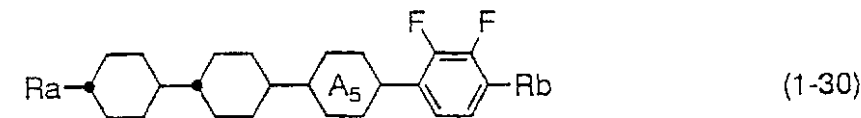
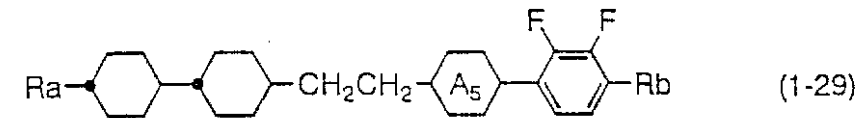
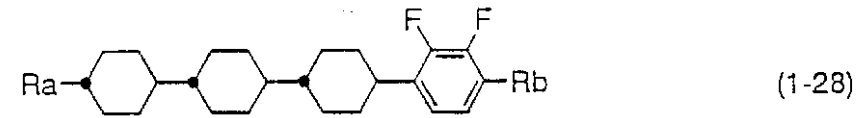
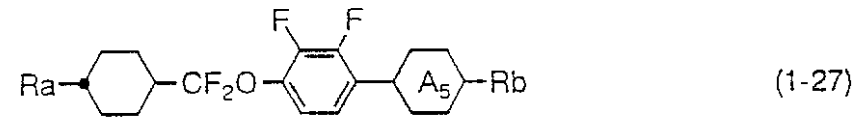
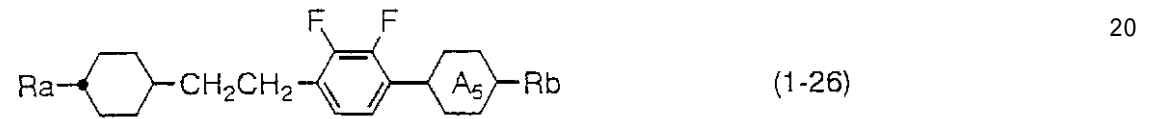
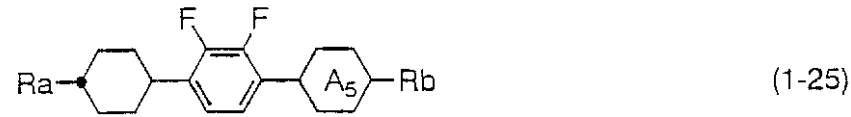
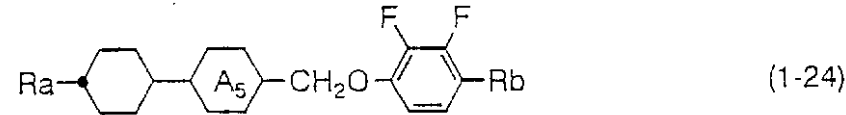
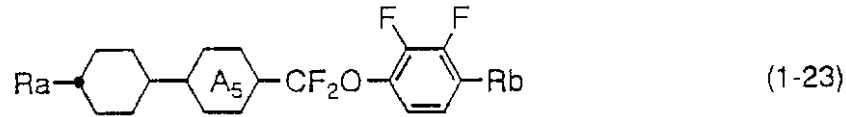
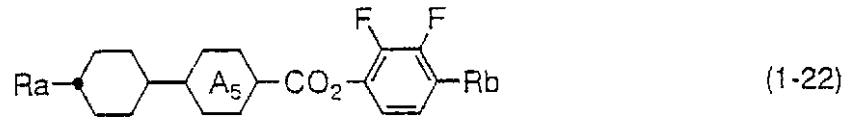
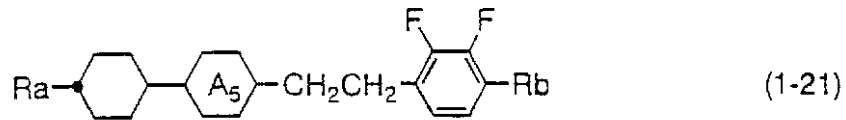
30



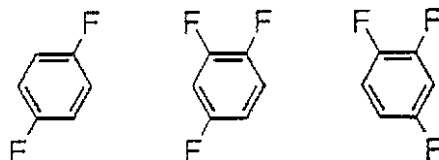
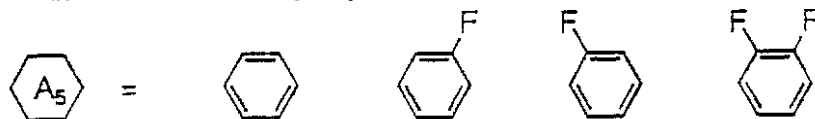
10

20

30



上記の一般式(1-17)~(1-27)、(1-29)および(1-30)において、環A₅は下記の構造のいずれかを示す。



一般式(1)において、R_aおよびR_bは、アルキル基、アルコキシ基、アルコシアル

10

20

30

40

50

キル基、アルコキシアルコキシ基、アルケニル基、またはアルキニル基である。

R aおよびR bが、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、またはアルコキシアルコキシ基である化合物は化学的に安定であり、アルケニル基またはアルキニル基である化合物はやや大きな光学異方性を示す。

また、R aおよびR bがフッ素原子で置換された基である化合物は、誘電率異方性値が大きく、粘性が低い上、他の液晶化合物との相溶解性が優れている。

一般式(1)において、R aおよびR bがシクロプロパン-1,2-ジイル基で置換された基である化合物は、誘電率異方性値が大きく、他の液晶化合物との相溶解性において特に優れている。

また、R aおよびR bが、アルキル基、アルコキシ基、またはアルケニル基である化合物は低い粘性を有するので好ましい。

10

また、IPS方式あるいはVA方式の表示素子に使用する場合は、高い化学的な安定性と小さな光学異方性値が要求されるので、R aおよびR bがアルキル基またはアルコキシ基である化合物が最適である。

Z₁、Z₂およびZ₃は単結合、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CO₂-、-CF₂O-、または-CH₂O-であるが、単結合または-CO₂-である化合物がより低い粘性を有し、-CH₂CH₂-である化合物はより広いネマチック相温度範囲を有し、-CF₂O-である化合物は特に低い粘性を示す。

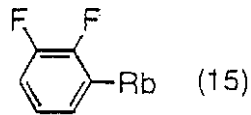
環A₁~環A₄は2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、シクロヘキサン-1,4-ジイル、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、または1,4-フェニレンであるが、環A₃および環A₄の少なくとも一方は2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンである。

20

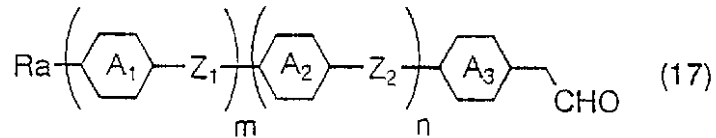
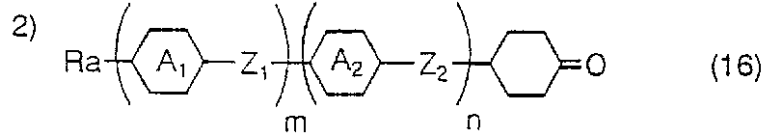
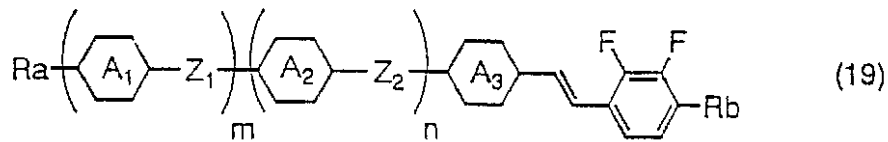
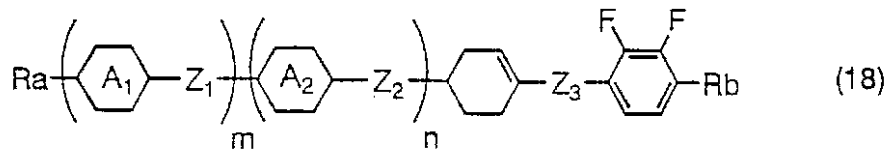
粘性の低い化合物を得る場合、環A₁~環A₄にはシクロヘキサン-1,4-ジイルが最適である。環A₁~環A₄に1,3-ジオキサン-2,5-ジイルを導入した化合物は弾性定数値Kが減少するので、TNモード(IPS、VAモードも含む)の液晶表示素子の駆動電圧を低下せしめ、好ましい。また、特に小さな光学異方性値の化合物を提供したい場合には、1,4-フェニレン環の使用数が少ない方がよい。

一般式(1)で表される本発明の化合物は、公知の有機合成化学的手法を適切に組み合わせ用いることで製造できる。公知の有機化学的手法はOrganic Synthesis、Organic Reactions、新実験化学講座等の成書を参照することで知ることができる。下記にその代表例を示す。

30



1) n-BuLi

3) H⁺

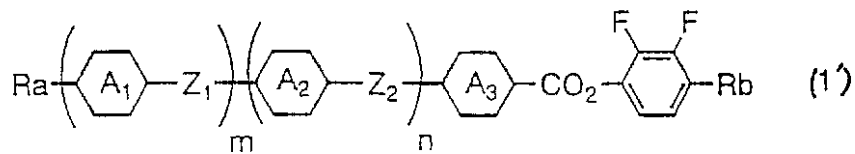
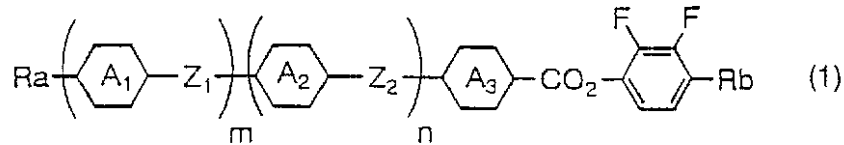
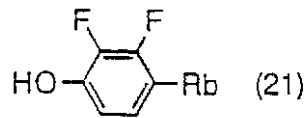
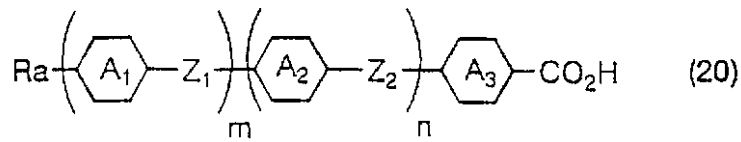
(1)

すなわち、4 - 置換 - 2, 3 - ジフルオロベンゼン (15) に n -、sec -、あるいは t - ブチルリチウムを作用させた後、シクロヘキサノン誘導体 (16) あるいはアルデヒド誘導体 (17) を作用させ、さらに酸性条件下、脱水反応を行うことでシクロヘキセン誘導体 (18) あるいはビニレン誘導体 (19) を製造できる。(18) あるいは (19) の二重結合を水素添加することで一般式 (1) の化合物を製造できる。水素添加は水素雰囲気下、触媒の存在下、接触還元反応により実施できる。

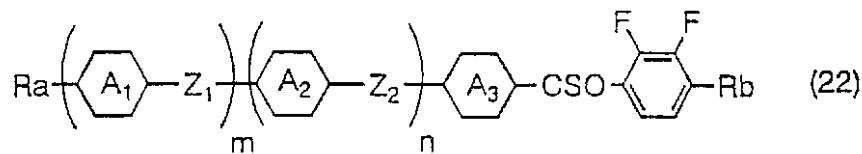
10

20

30



Lawesson's reagent



DAST

(1)

文献公知の方法で製造できるカルボン酸誘導体(20)に種々の4-置換-2,3-ジフルオロフェノールを作用させた後、脱水縮合反応を行うことにより、結合基がエステル基である一般式(1)の化合物を製造できる。脱水縮合反応は公知の脱水剤(例えばジシクロヘキシルカルボジイミド等)によって好適に実施できるが、カルボン酸誘導体(20)を酸塩化物に誘導し、塩基性条件下フェノール(21)を作用させることでも好適に製造

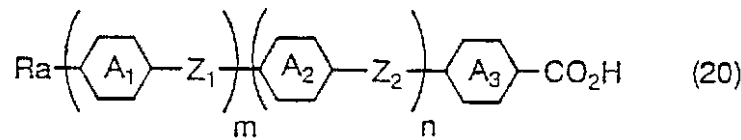
できる。
エステル誘導体(1')をローソン試薬等の公知の硫黄化剤により化合物(22)へと誘導できる。(22)のチオカルボニル基を種々のフッ素化剤でフッ素化することで結合基がCF₂O基である一般式(1)の化合物を製造できる。

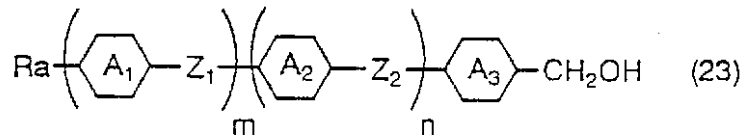
10

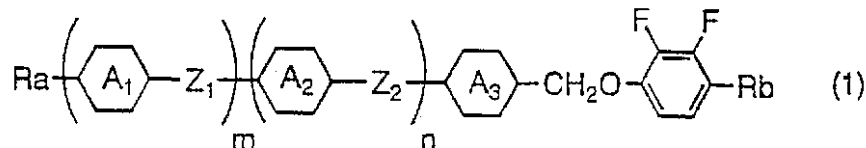
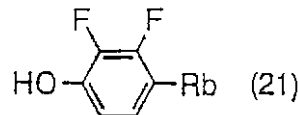
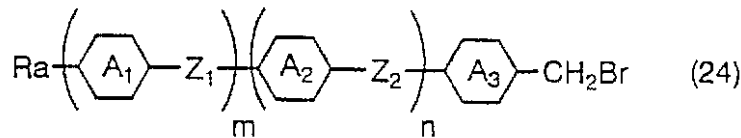
20

30

40



$$\downarrow \text{LiAlH}_4$$


$$\downarrow \text{HBr}$$


カルボン酸(20)を水素化リチウムアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム等の還元剤で還元しアルコール体(23)を製造できる。水酸基を種々のハロゲン化剤でハロゲン化し、更にフェノール(21)を作用させてエーテル化することで、結合基がCH₂O基である一般式(1)の化合物を製造できる。

環A₁～環A₄の位置へ1,3-ジオキサン-2,5-ジイルあるいはテトラヒドロピラン-2,5-ジイルを導入することは、例えば、H.M.Vorbrodt、R.Eidenschinkらの開示した方法(H.M.Vorbrodt、J.Prakt.Chem., 323, 902(1981)、R.Eidenschink、DE-OS3306960(1983))に従い、容易に実施できる。

末端基へのフッ素原子の導入は文献既知の方法に従って実施することができる。例えば、対応する水酸基あるいはカルボニル基をジエチルアミノサルファートリフルオリド(J.Org.Chem., 58, 3800(1993)、Tetrahedron Lett., 32, 5963(1991)、Tetrahedron Asymmetry, 4, 161(1993))に代表されるフッ素化剤でフッ素化することで目的を達成することができる。

また、末端基へのシクロプロパン環の導入は文献既知の方法に従って実施することができる。例えば、対応するアルケニル化合物の2重結合部位を、例えばSimmons-Smithの方法(H.E.Simmonsら、Org.React., 20, 1(1973)

10

20

30

40

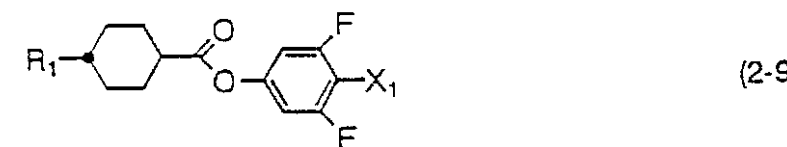
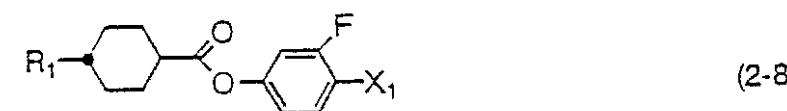
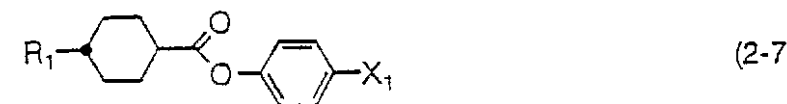
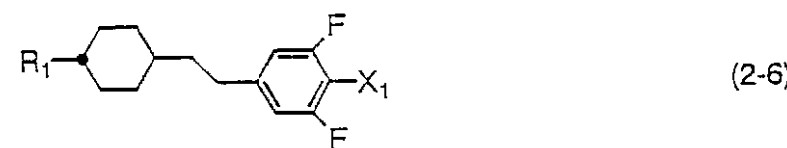
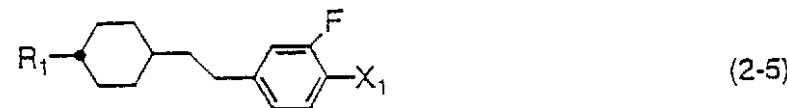
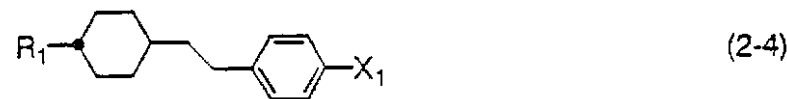
50

))に従ってcyclopropanationすることで目的を達成することができる。

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種類を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。

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種類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。

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。

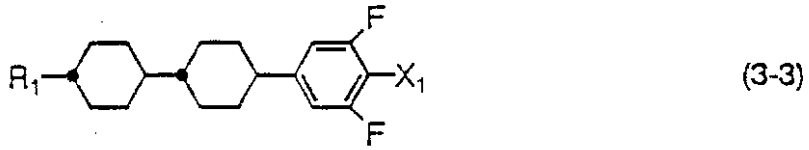
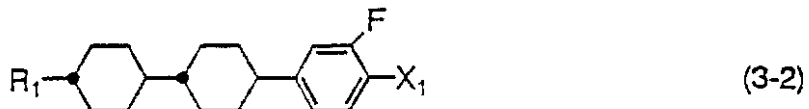
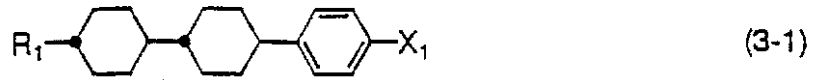


10

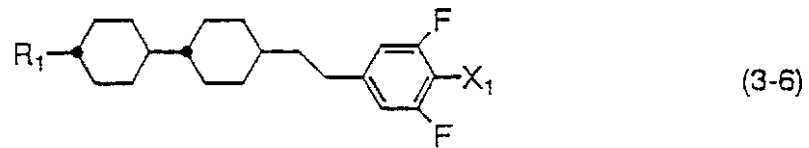
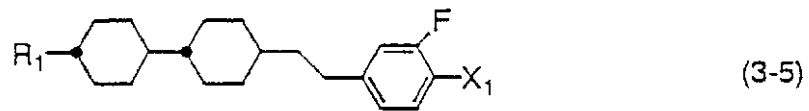
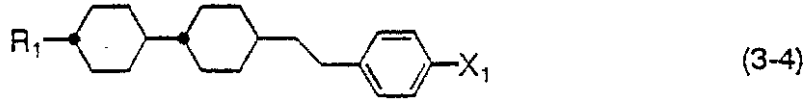
20

30

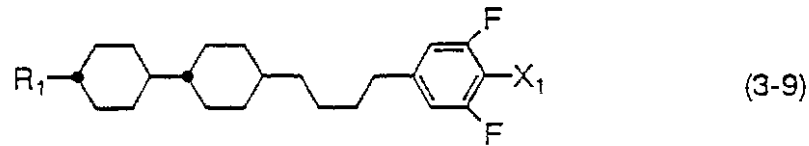
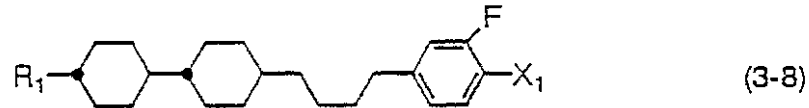
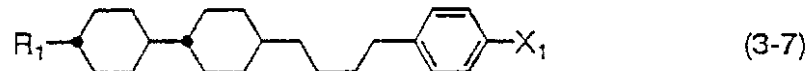
40



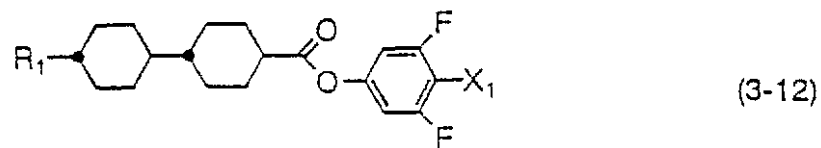
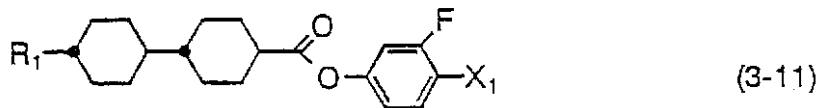
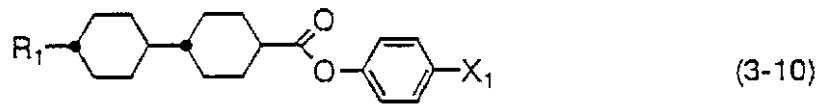
10



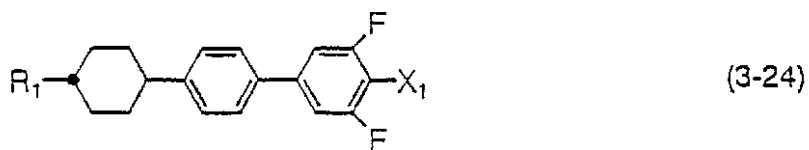
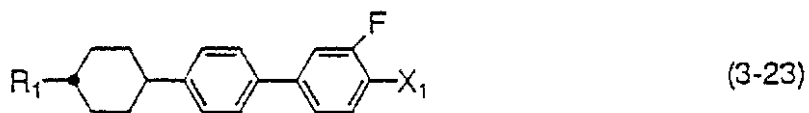
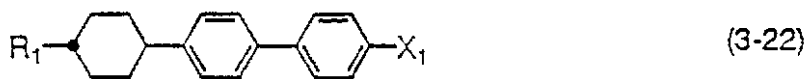
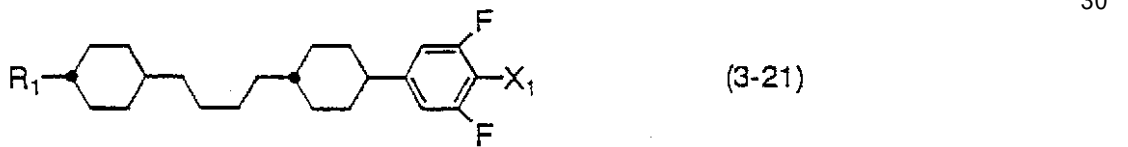
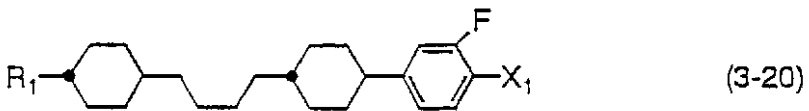
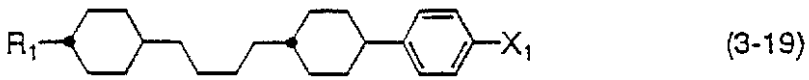
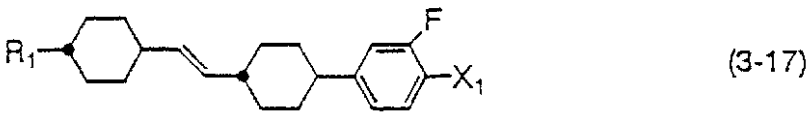
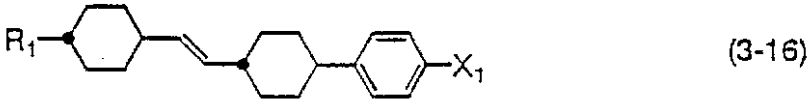
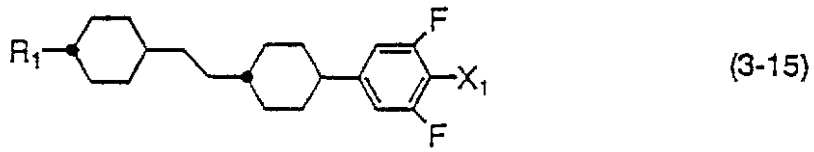
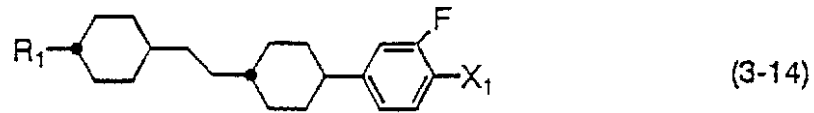
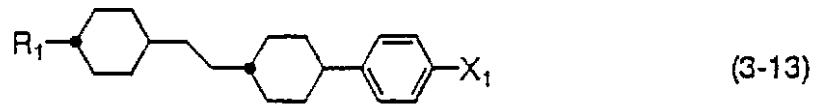
20



30



40

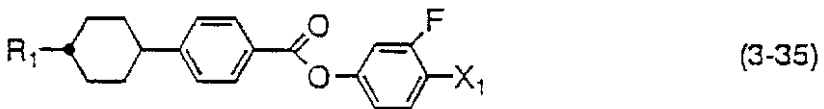
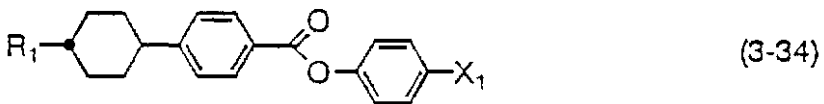
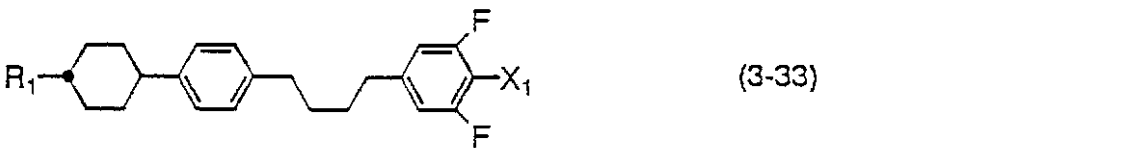
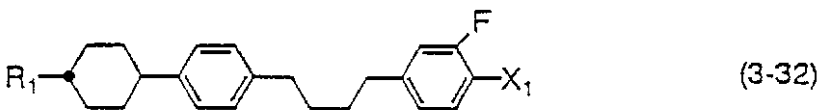
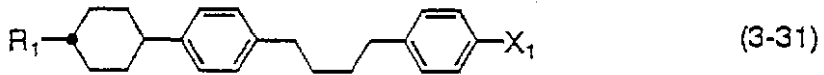
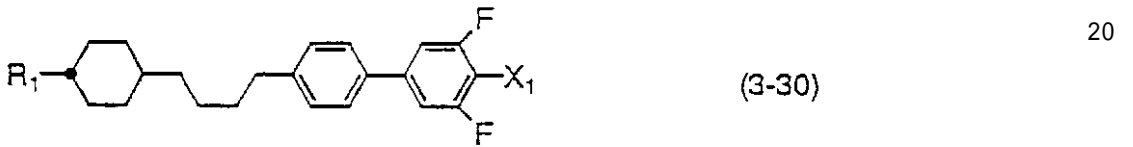
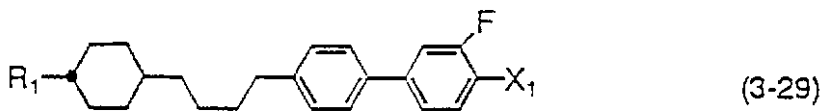
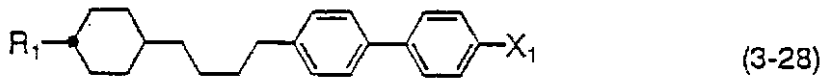
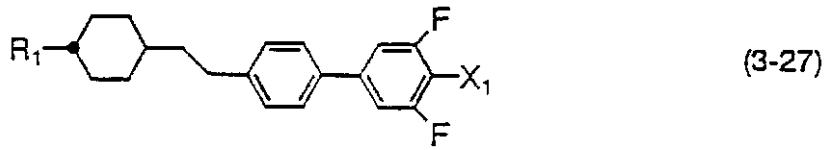
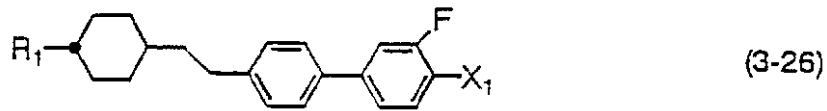
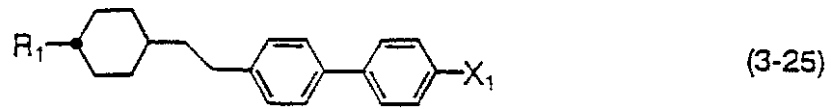


10

20

30

40

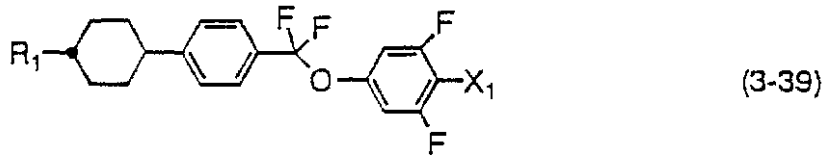
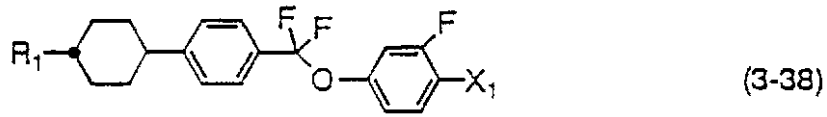
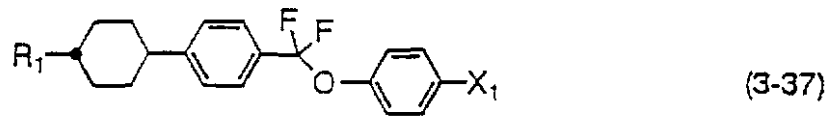


10

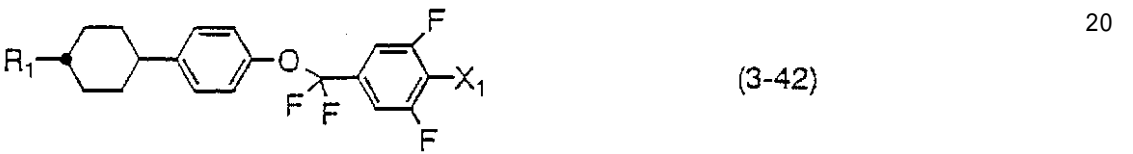
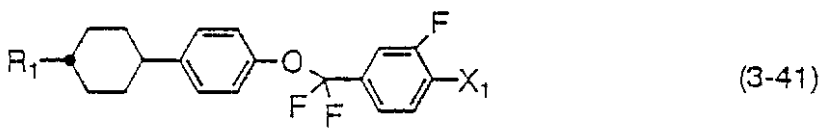
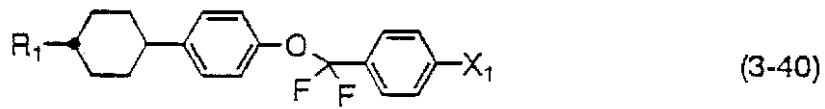
20

30

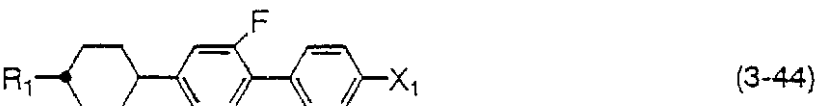
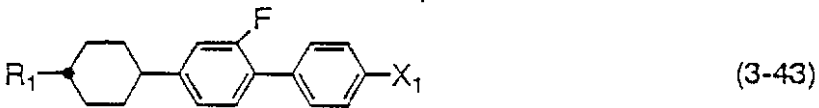
40



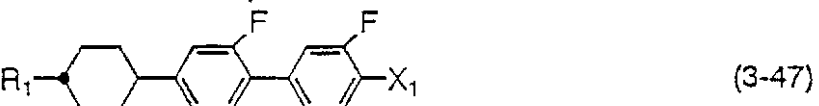
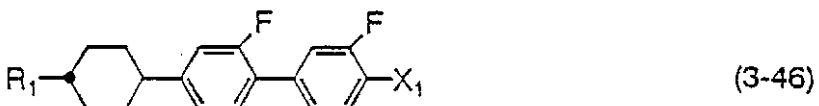
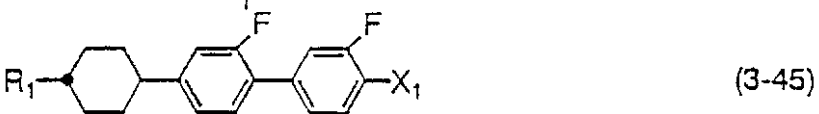
10



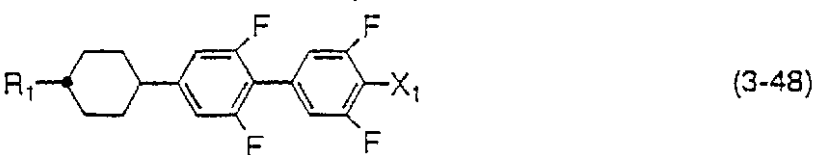
20

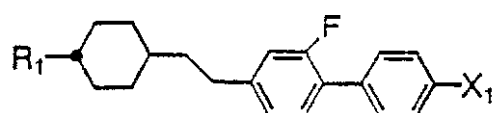


30

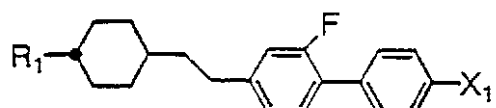


40

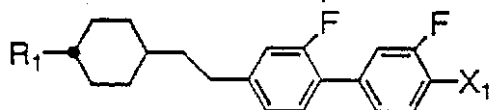




(3-49)

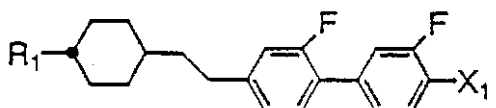


(3-50)

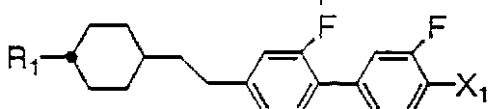


(3-51)

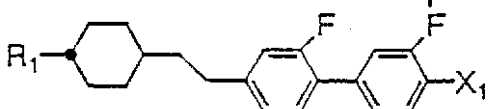
10



(3-52)

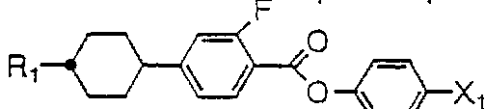


(3-53)

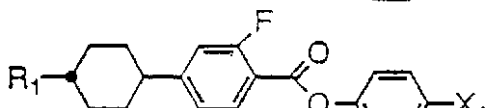


(3-54)

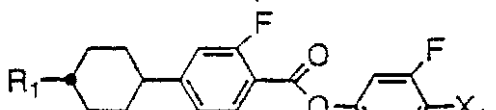
20



(3-55)

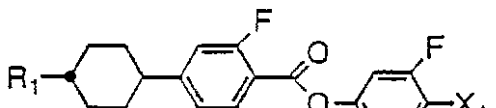


(3-56)

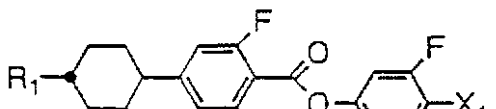


(3-57)

30

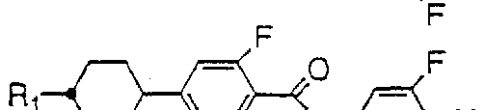


(3-58)

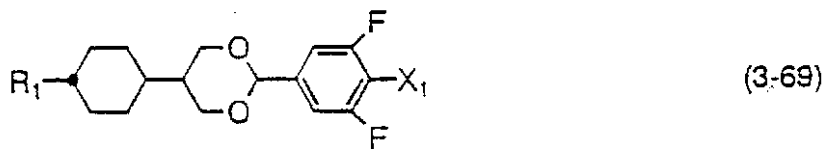
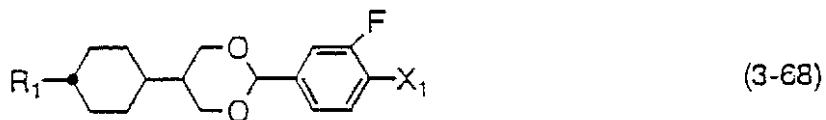
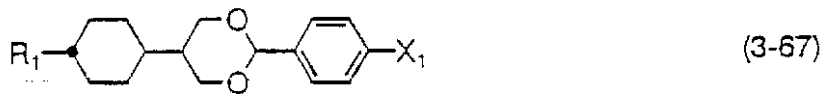
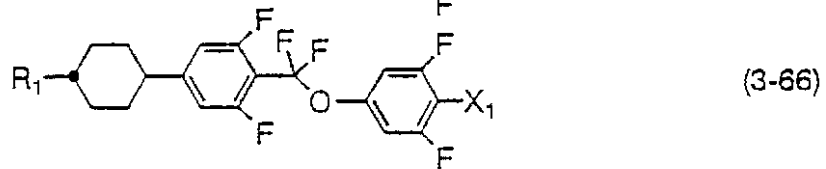
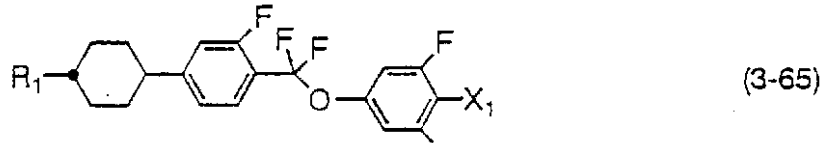
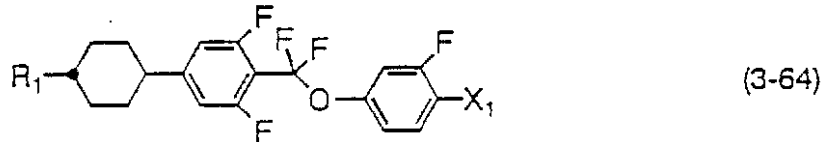
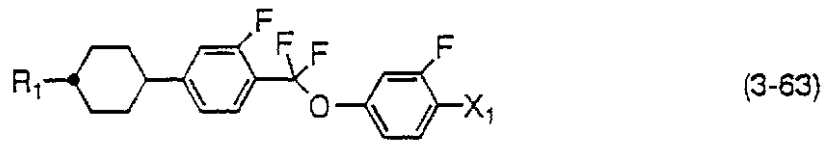
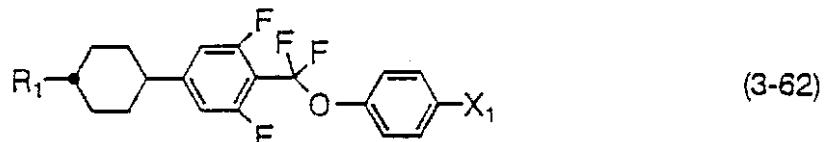
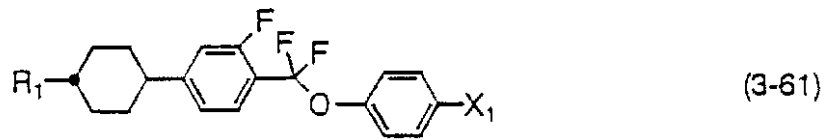


(3-59)

40



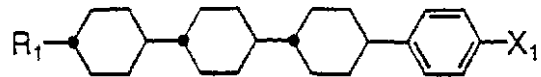
(3-60)



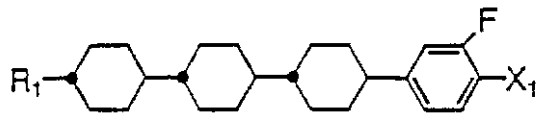
10

20

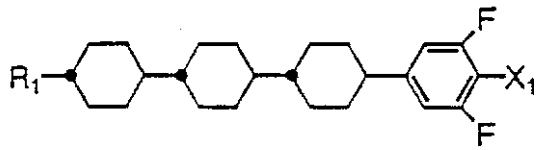
30



(4-1)

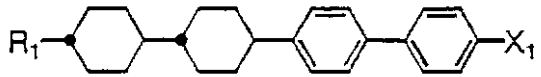


(4-2)

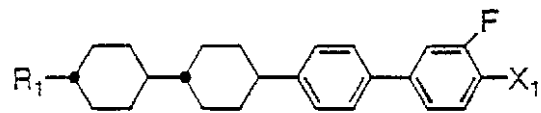


(4-3)

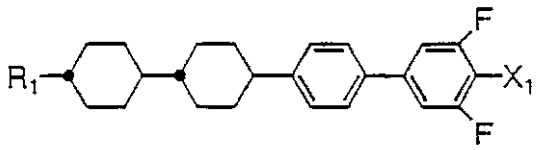
10



(4-4)

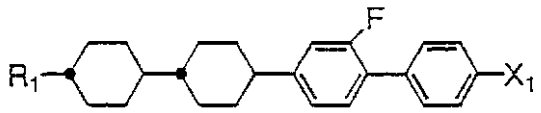


(4-5)

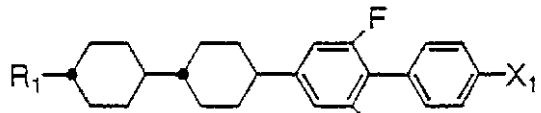


(4-6)

20

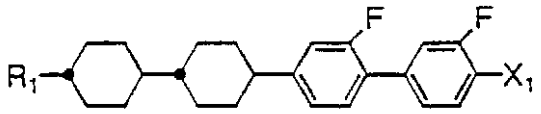


(4-7)

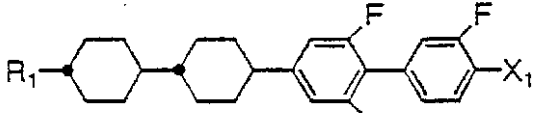


(4-8)

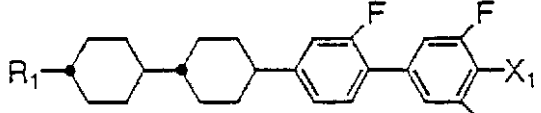
30



(4-9)

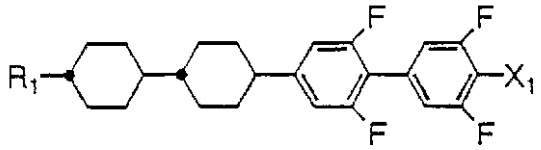


(4-10)

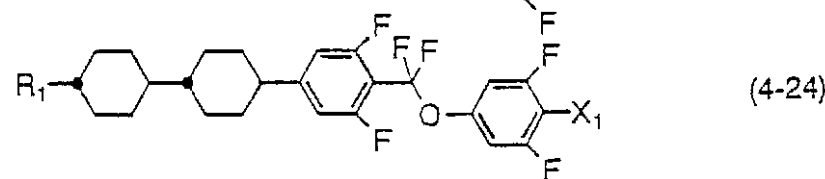
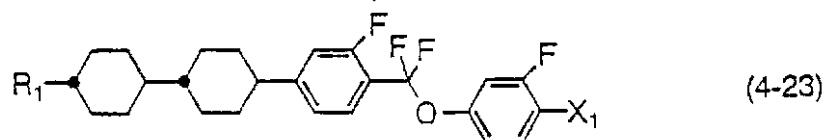
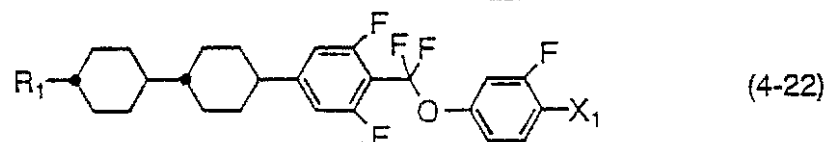
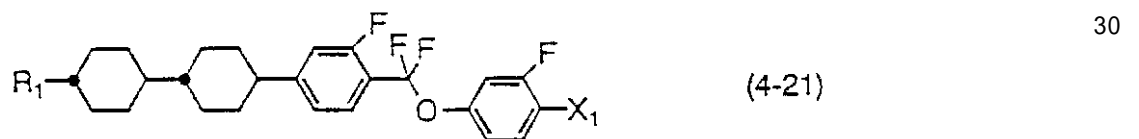
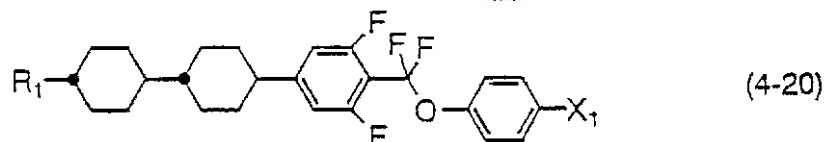
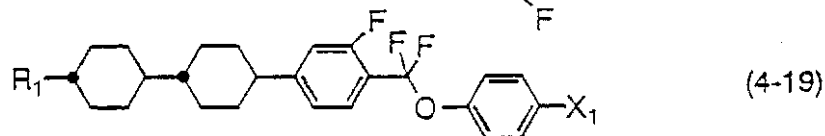
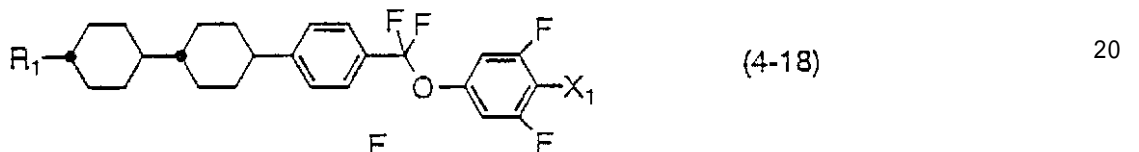
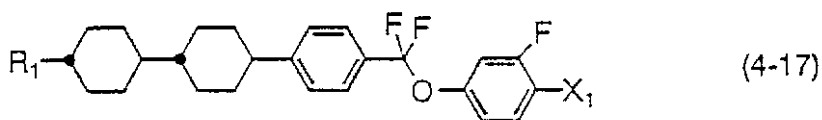
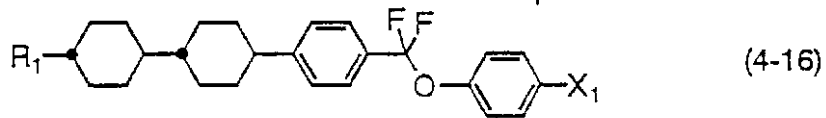
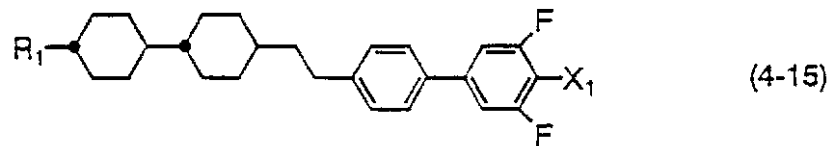
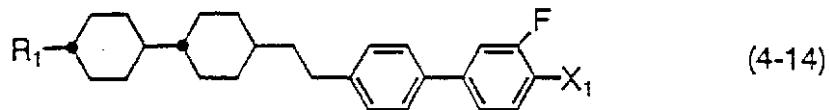
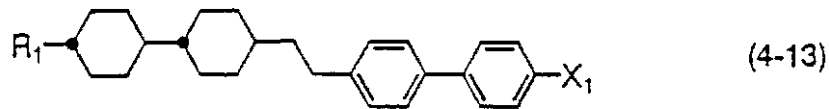


(4-11)

40



(4-12)



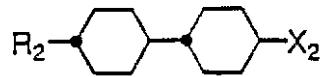
(式中、 R_1 および X_1 は前記と同様の意味を示す。)

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きいといった高信頼性が要求されるAM(アクティブマトリクス)用、特にTPT(薄膜トランジスター)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。

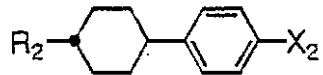
A M用の液晶組成物を調製する場合、一般式(2)~(4)で表される化合物は、液晶組成物の全重量に対して0.1~99.9重量%の範囲で使用できるが、好ましくは10~97重量%、より好ましくは40~95重量%である。また、一般式(10)~(12)で表される化合物を、粘度調整の目的でさらに含有してもよい。

S T N用およびT N用の液晶組成物を調製する場合にも一般式(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%以下であることが好ましい。

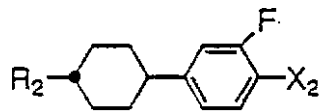
本発明の液晶組成物に用いられる一般式(5)および(6)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げるることができる。



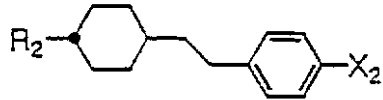
(5-1)



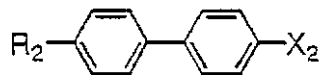
(5-2)



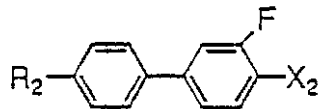
(5-3)



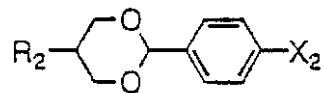
(5-4)



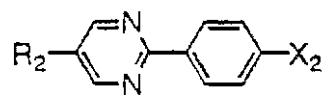
(5-5)



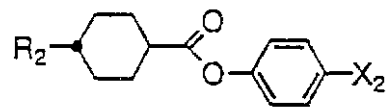
(5-6)



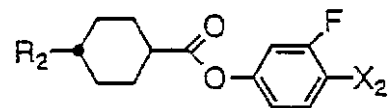
(5-7)



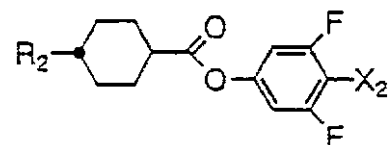
(5-8)



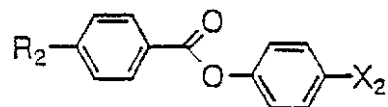
(5-9)



(5-10)



(5-11)



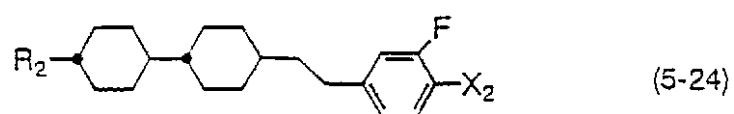
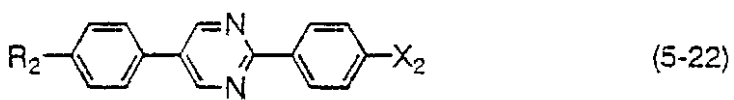
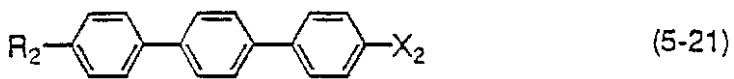
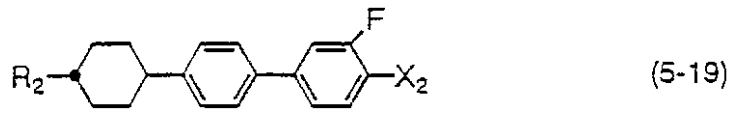
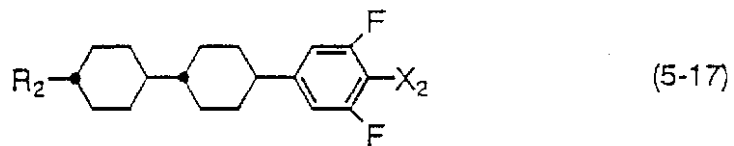
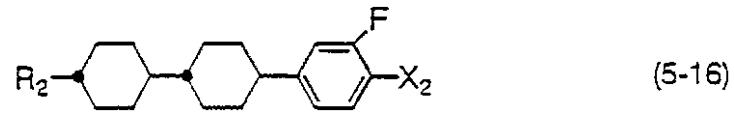
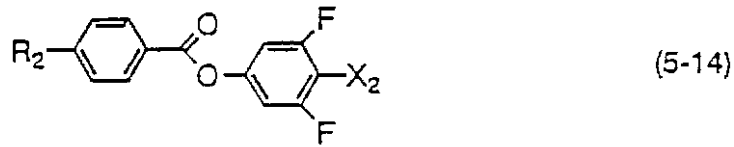
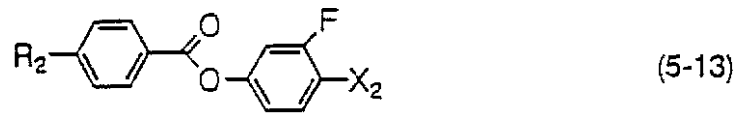
(5-12)

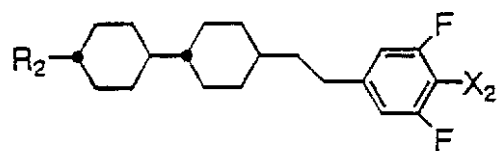
10

20

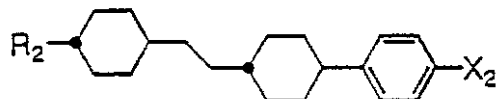
30

40

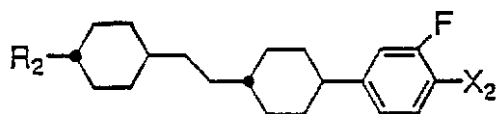




(5-25)

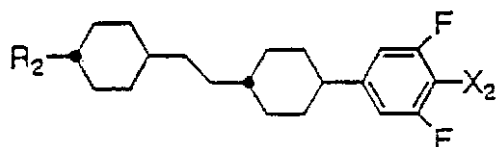


(5-26)

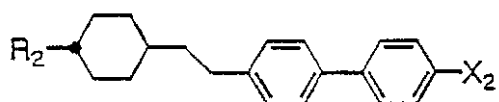


(5-27)

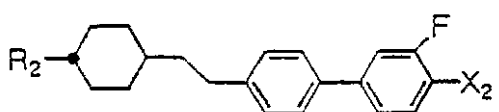
10



(5-28)

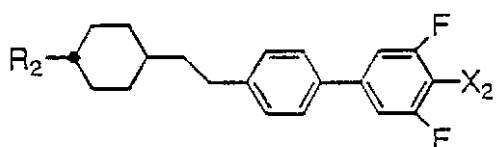


(5-29)

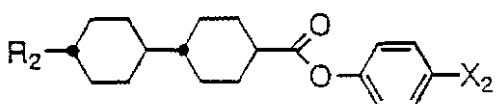


(5-30)

20

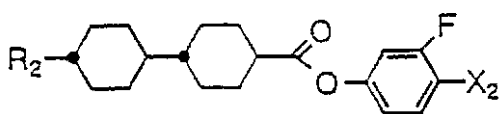


(5-31)

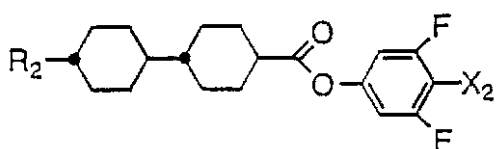


(5-32)

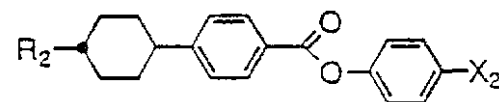
30



(5-33)

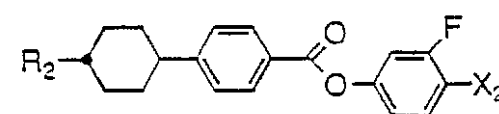


(5-34)

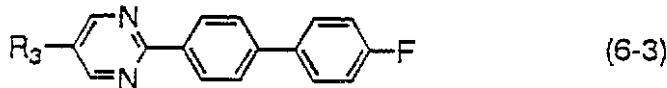
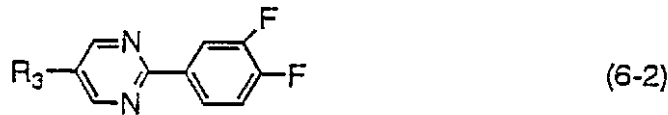
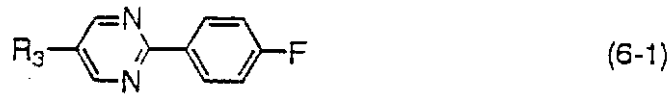
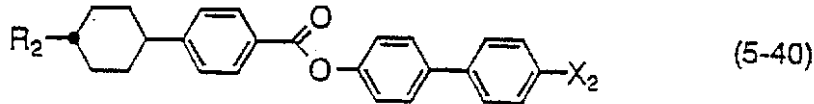
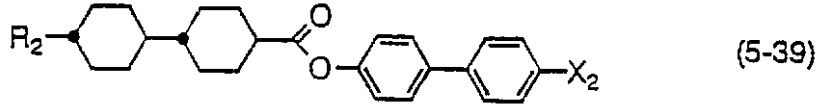
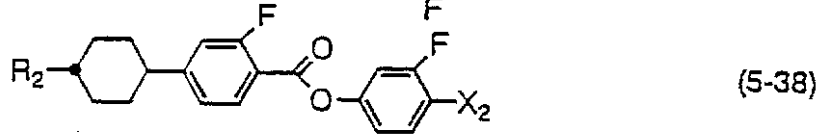
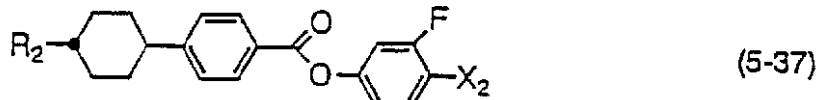


(5-35)

40



(5-36)



(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用およびTN用の液晶組成物の電圧-透過率曲線の急峻性を改良する目的にも使用される。

一般式(5)および(6)で表される化合物は、STN用および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。

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。STN用またはTN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。

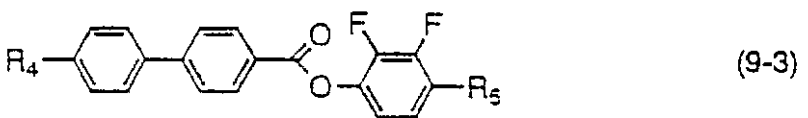
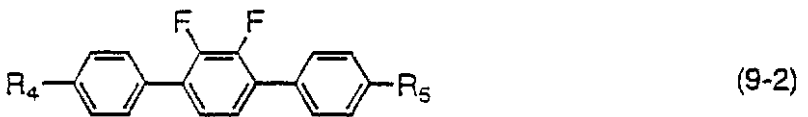
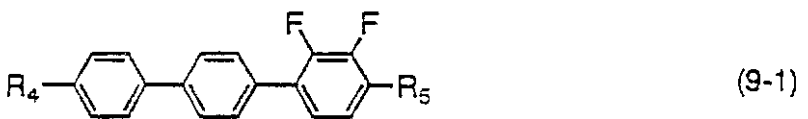
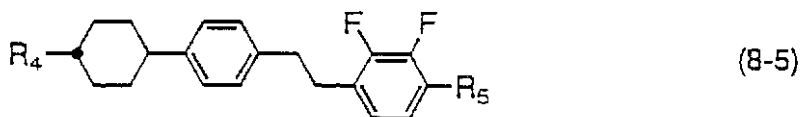
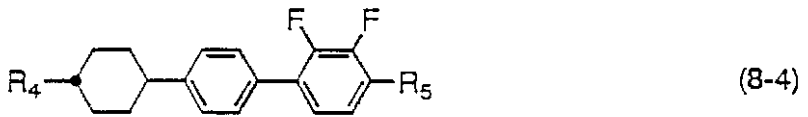
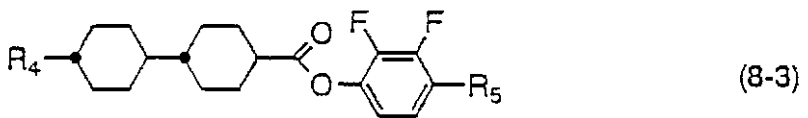
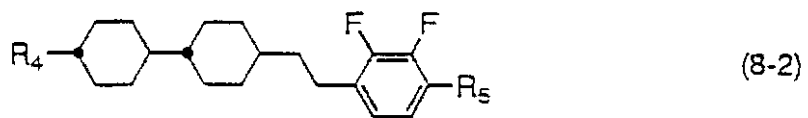
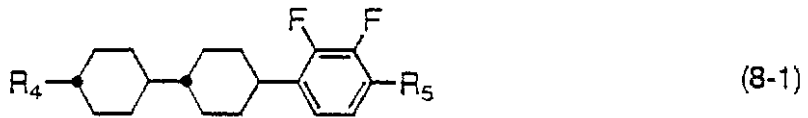
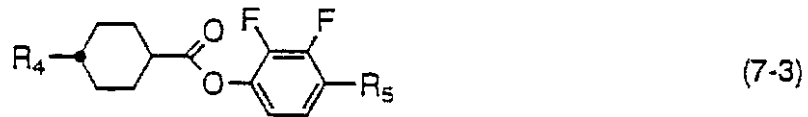
本発明の液晶組成物に用いられる一般式(7)~(9)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げる事ができる。

10

20

30

40



(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で、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屈折率異方性値を調整する目的で使用される。

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。液晶組成物中に一般式(7)~(9)で表される化合物の量が増加すると

10

20

30

40

50

、液晶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、一般式(7)~(9)で表される化合物の誘電率異方性の絶対値が5以下であるので、40重量%より少なくなると低電圧駆動ができなくなる場合がある。

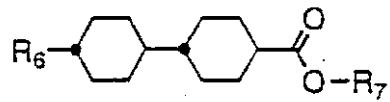
誘電率異方性値が負であるTFT用の組成物を調製する場合に、一般式(7)~(9)で表される化合物は、液晶組成物の全重量に対して40重量%以上の範囲で使用することが好ましく、50~95重量%が好適である。

また、弾性定数をコントロールすることにより電圧-透過率曲線の急峻性を改善する目的で、誘電率異方性値が正である組成物に一般式(7)~(9)で表される化合物を混合する場合もある。この場合、一般式(7)~(9)で表される化合物は液晶組成物中に30重量%以下であることが好ましい。

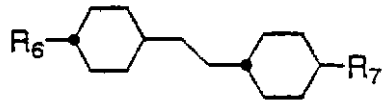
本発明の液晶組成物に用いられる一般式(10)~(12)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げるができる。



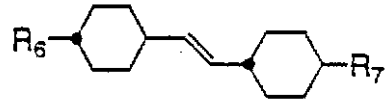
(10-1)



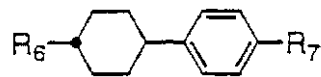
(10-2)



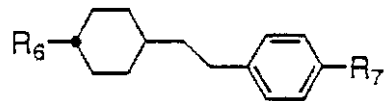
(10-3)



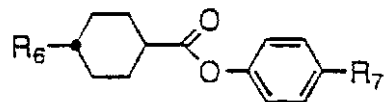
(10-4)



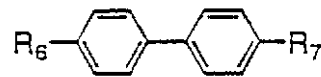
(10-5)



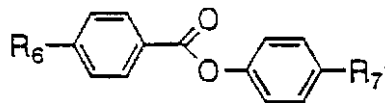
(10-6)



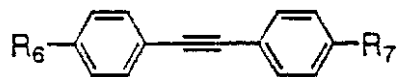
(10-7)



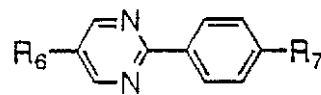
(10-8)



(10-9)



(10-10)



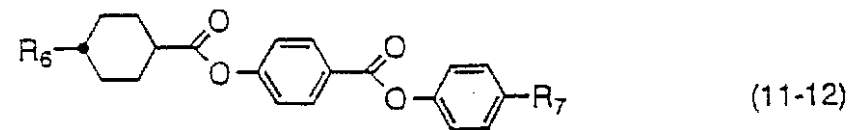
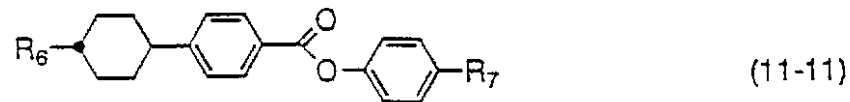
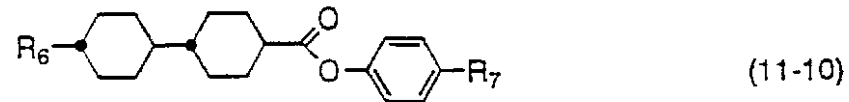
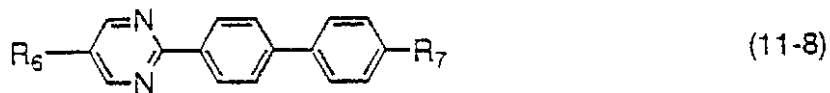
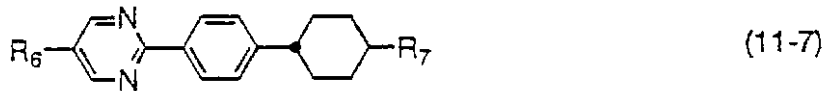
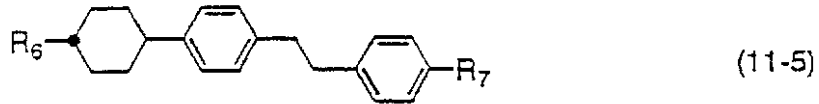
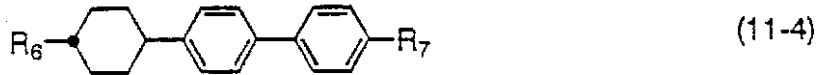
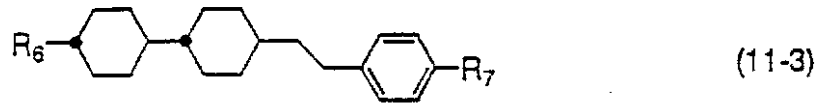
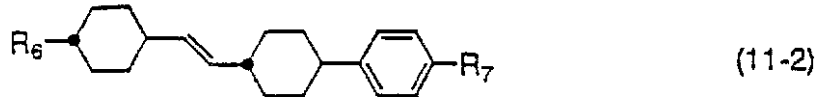
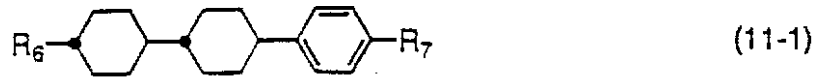
(10-11)

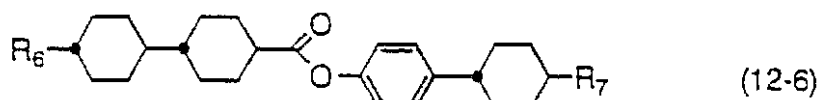
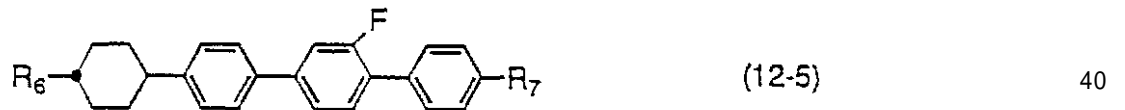
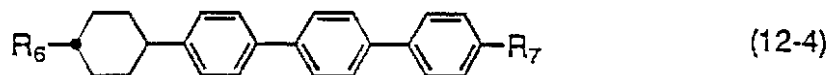
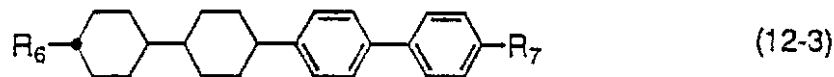
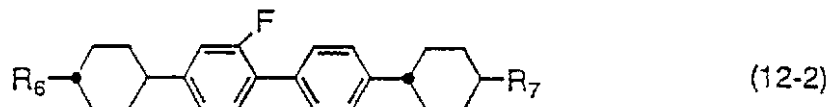
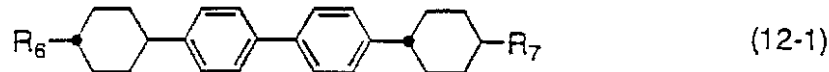
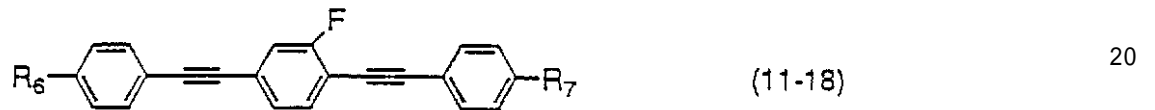
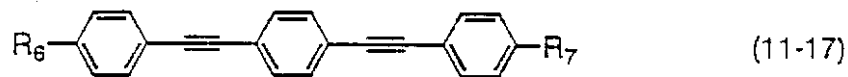
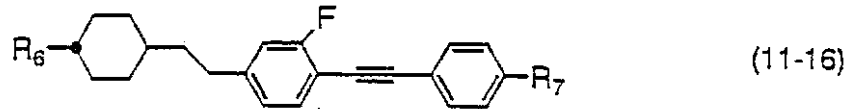
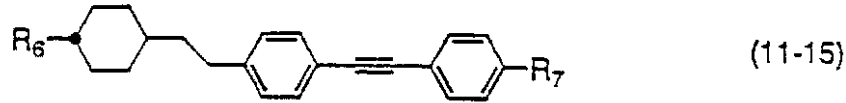
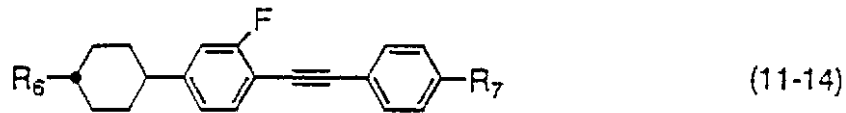
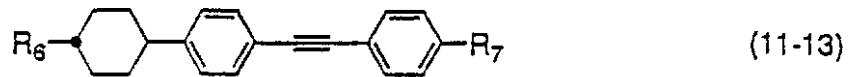
10

20

30

40





(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、ゼロ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。

10

20

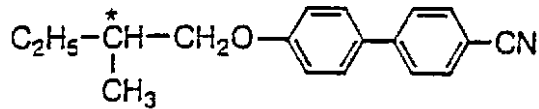
30

40

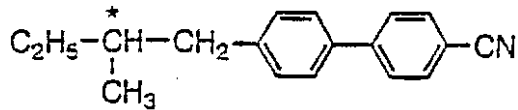
50

液晶組成物中に一般式(10)~(12)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範囲で、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)で表される化合物は、液晶組成物中に40重量%以下であることが好ましく、より好ましくは35重量%以下である。また、STN用またはTN用の液晶組成物を調製する場合には、一般式(10)~(12)で表される化合物は、液晶組成物中に70重量%以下であることが好ましく、より好ましくは60重量%以下である。

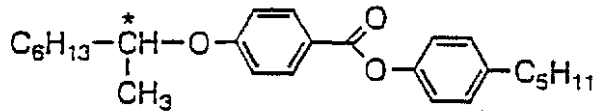
STN用、TFT用等の液晶組成物においては、液晶のらせん構造を誘起し、必要なねじれ角を調整し、逆ねじれ(reverse twist)を防ぐ目的で、通常、光学活性化合物を添加する。本発明の液晶組成物にもこのような目的で公知のいずれの光学活性化合物も使用できる。好ましい光学活性化合物の例として以下の化合物を挙げるこ



記号：C15

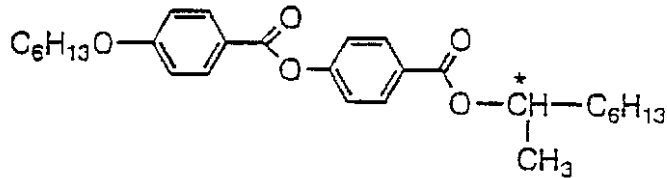


記号：CB15

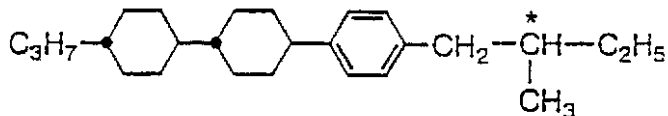


記号：CM 2 1

10

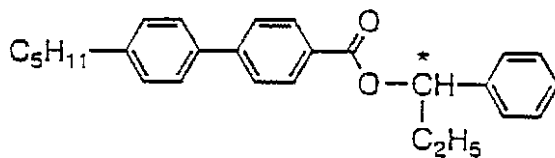


記号：CM 3 3

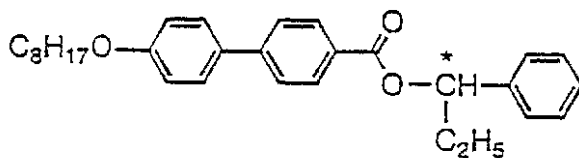


記号：CM 4 3 L

20

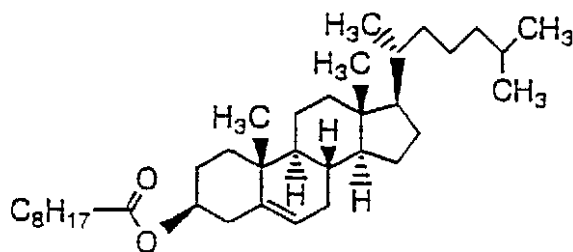


記号：CM 4 5



記号：CM 4 7

30



記号：CN

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) 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種類以上の光学活性化合物を添加してもよい。

40

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GHモード用の液晶組成物としても使用できる。また、ネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製したNCA Pや、液晶中に高分子の三次元網目状構造を作製したポリマーネットワーク液晶表示素子(PN LCD)に代表されるポリマー分散型液晶表示素子(PD LCD)用の液晶組成物としても使用できる。その他、ECBモードや動的散乱(DS)

50

モード用の液晶組成物としても使用できる。

本発明の液晶組成物は、慣用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。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。

実施例 1

1 - (4 - プロピルシクロヘキシル) - 4 - (2, 3 - ジフルオロ - 4 - (3 - フルオロプロピルオキシ)フェニル)シクロヘキサン

((1) 式において、R_aがプロピル基、R_bが3 - フルオロプロピルオキシ基、A₂、A₃がシクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、A₄が2, 3 - ジフルオロフェニル、Z₂、Z₃が単結合、m = 0、n = 1である化合物)の製造。

2, 3 - ジフルオロアニソール (0.5 mol) を THE (300 ml) に溶解し、-65 まで冷却した。ここに sec - ブチルリチウム (1.06 M の THE 溶液) の 0.55 mol 相当を同温度を越えない範囲内でゆっくり滴下した。1時間攪拌した後、4 - (4 - プロピルシクロヘキシル)シクロヘキサノン (0.55 mol) の THE (100 ml) 溶液を滴下し、徐々に室温 (約 18) まで昇温し、3時間攪拌した。

反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液 (100 ml) を加え10分間攪拌した。酢酸エチル (300 ml で2回) で抽出し、有機層を飽和食塩水 (50 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を濾別除去し、減圧下で濃縮した。得られた赤色のタール状の残留物にトルエン (200 ml) と p - トルエンスルホン酸 (0.3 mol) とを加え、発生する水を反応系外に除去しつつ、3時間加熱還流した。

反応液を氷冷し、飽和食塩水 (100 ml) で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を濾別除去し、濾液を減圧下で濃縮して、赤色のタール状残留物を得た。このものにエタノール (300 ml)、酢酸エチル (200 ml)、及びラネーニッケル (15 g) を加え、水素雰囲気下 (1気圧) で7時間攪拌した。反応溶液が水素ガスを吸収しないことを確認した後、触媒を濾別除去し、濾液を濃縮した。

得られた残留物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)、次いで再結晶 (エタノール 50 ml で3回) で精製し、1 - (4 - プロピルシクロヘキシル) - 4 - (2, 3 - ジフルオロ - 4 - メトキシフェニル)シクロヘキサン (0.12 mol) を得た。この化合物は液晶相を示し、その相転移点 () は

C r 8 9 . 1 N 1 7 8 . 0 I であつた。

1 - (4 - プロピルシクロヘキシル) - 4 - (2, 3 - ジフルオロ - 4 - メトキシフェニル)シクロヘキサン (0.10 mol) のジクロロメタン (200 ml) 溶液を -71 に冷却し、ここへ三臭化ホウ素 (0.12 mol) をゆっくり滴下し、そのまま5時間攪拌した。反応物をゆっくりと水 (300 ml) に投入し、ジエチルエーテル (200 ml で3回) で抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固形物を濾別除去し、濾液を濃縮して白色固体の残留物を得た。

得られた残留物を再結晶 (トルエン 100 ml) で精製して、2, 3 - ジフルオロ - 4 - (4 - (4 - プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェノール (0.041 mol) を得た。

上で得られた2, 3 - ジフルオロ - 4 - (4 - (4 - プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェノール (0.04 mol) に、3 - フルオロプロピルプロミド (0.05 mol)、炭酸カリウム (0.06 mol)、及びエタノール (100 ml) を加えた混合物を6時間加熱還流した。減圧下溶媒の大部分を除去して得られた残留物にトルエンを加え十分攪拌した。トルエン層を水 (500 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固形物を濾別除去し、濾液を減圧下濃縮し、白色固体の残留物を得た。

このもの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)、次いで再結晶 (ヘプタン 30 ml で2回) により精製して、標題化合物 (0.023 mol) を得た。

¹H - NMR (CDCl₃) : 6.95 - 6.57 (m, 2H)、4.65 (td, 2H)、(t, 2H)、2.72 (bt, 1H)、2.45 - 0.79 (m, 28H)

10

20

30

40

50

このものは液晶性を示しその相転移点は次の通りであった。

融点 (Cr) = 109.3

ネマチック相 - 等方性液体相 (T_{NI}) = 168.3

実施例 2 (使用例 1)

下記の液晶化合物からなる液晶組成物 (A) を調製した。:

4 - エトキシフェニル = 4 - プロピルシクロヘキサンカルボキシレート
17.2%

4 - ブトキシフェニル = 4 - プロピルシクロヘキサンカルボキシレート
27.6%

4 - エトキシフェニル = 4 - ブチルシクロヘキサンカルボキシレート
20.7%

4 - メトキシフェニル = 4 - ペンチルシクロヘキサンカルボキシレート
20.7%

4 - エトキシフェニル = 4 - ペンチルシクロヘキサンカルボキシレート
13.8%

この液晶組成物の物性値は、

T_{NI} = 74.0、

= -1.3、

n : 0.087 であつた。

上記において T_{NI} はネマチック相 - 等方性液体相転移温度を示す。

この液晶組成物 (A) 85 重量%と、実施例 1 で得られた 1 - (4 - プロピルシクロヘキシル) - 4 - (2, 3 - ジフルオロ - 4 - (3 - フルオロプロピル) フェニル) シクロヘキサン 15 重量%とからなる液晶組成物 (B) の物性値は次の通りであった。カッコ内の値は混合比から外挿法で算出した 1 - (4 - プロピルシクロヘキシル) - 4 - (2, 3 - ジフルオロ - 4 - (3 - フルオロプロピル) フェニル) シクロヘキサンの値を示す。

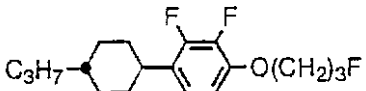
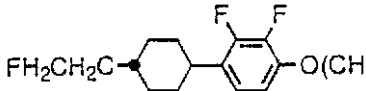
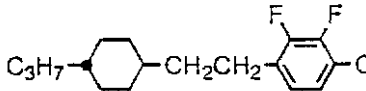
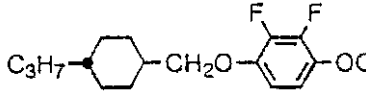
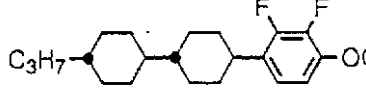
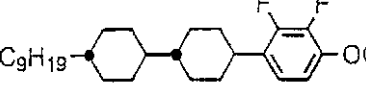
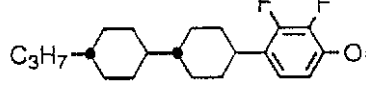
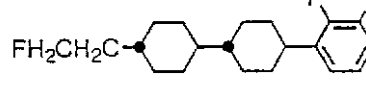
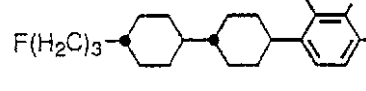
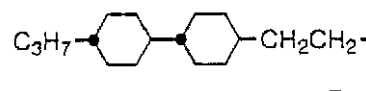
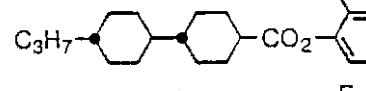
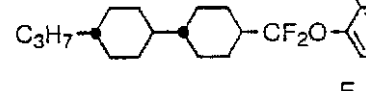
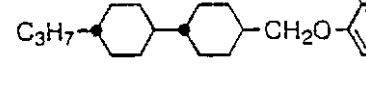
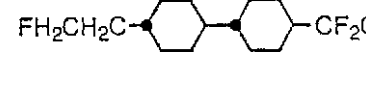
T_{NI} = 83.0、

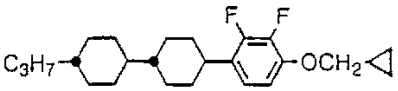
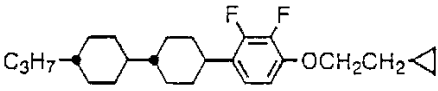
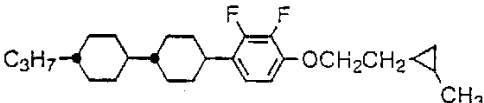
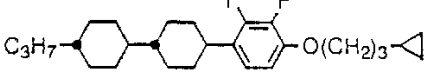
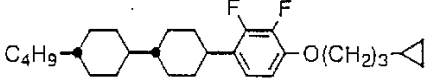
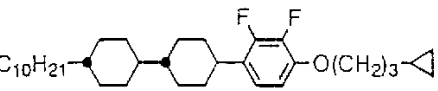
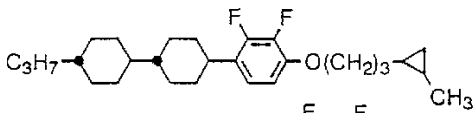
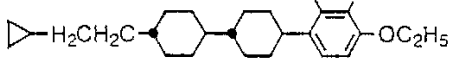
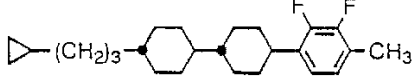
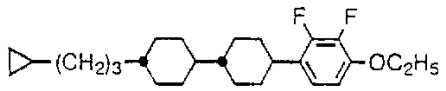
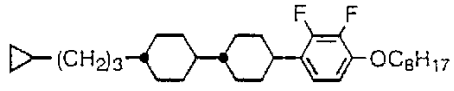
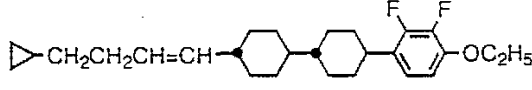
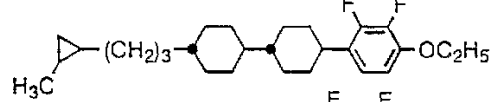
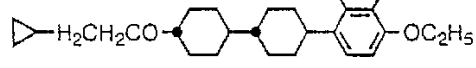
= -1.95 (-4.5)、

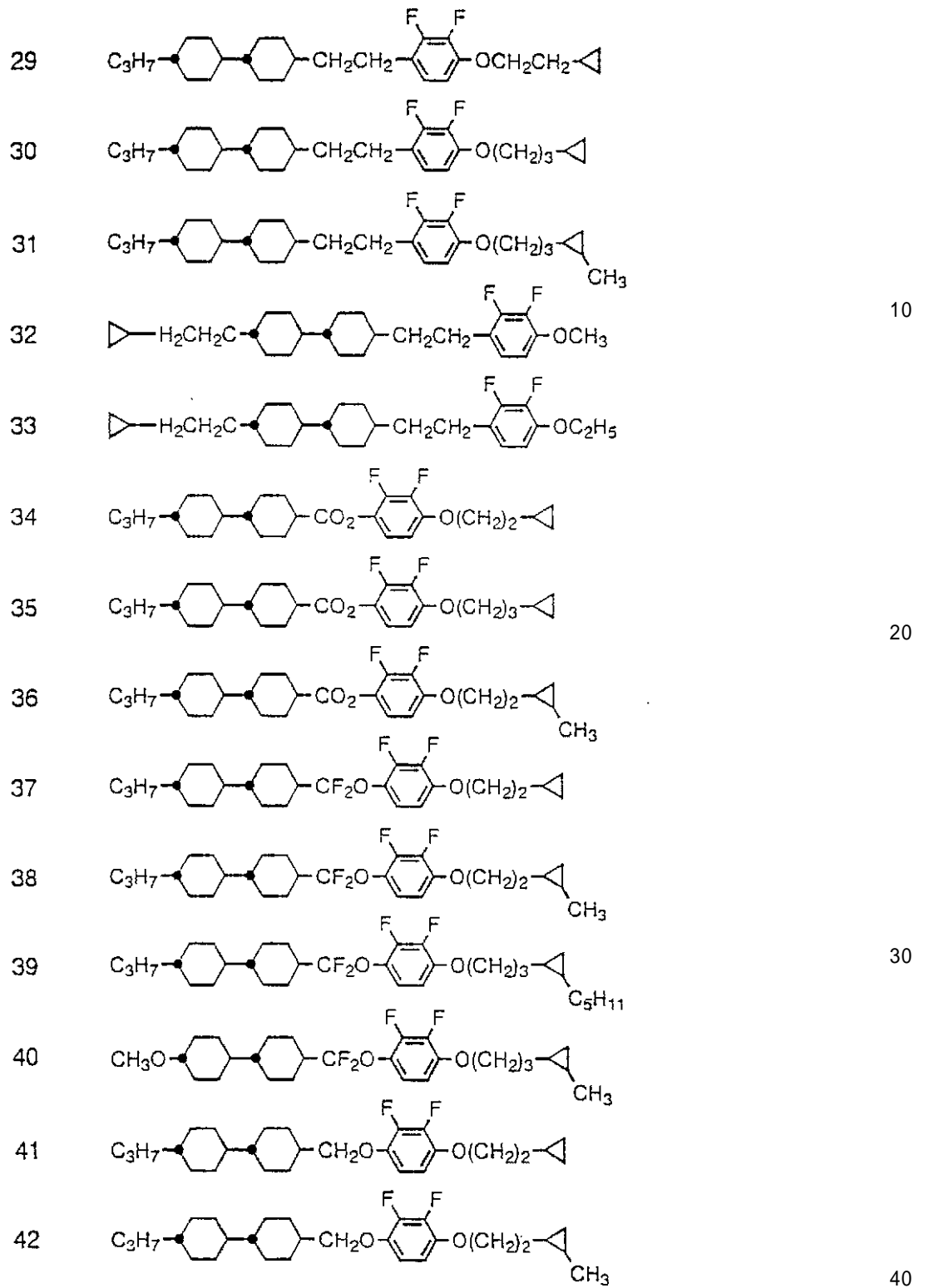
n = 0.097 (0.092)。

実施例 3

実施例 1 および前述の製造法に従い次の化合物 (化合物番号 1 ~ 化合物番号 308) を製造した。併記した転移温度は化合物自身の相転移温度を示し、および n は、前述の組成物 (A) に 15 重量%混合して得た液晶組成物の物性値から算出した外挿値を示す。

- 1  C 36.3 I $\Delta\epsilon: -4.64, \Delta n: 0.054$
- 2 
- 3 
- 4  10
- 5 
- 6 
- 7  C 109.3 N 168.3 I $\Delta\epsilon: -4.5, \Delta n: 0.092$ 20
- 8  C 75.9 N 152.9 I $\Delta\epsilon: -6.71, \Delta n: 0.100$
- 9 
- 10 
- 11  30
- 12 
- 13 
- 14 

15			
16		C 75.8 SA 87.7 N 157.3 I $\Delta\epsilon: -4.97, \Delta n: 0.100$	
17		SA 91.6 N 135.0 I	
18			10
19			
20			
21		C 78.4 SA 109.0 N 1 39.5 I	
22			20
23			
24			
25			
26			30
27			
28		C 72.6 N 155.0 I $\Delta\epsilon: -6.91, \Delta n: 0.100$	

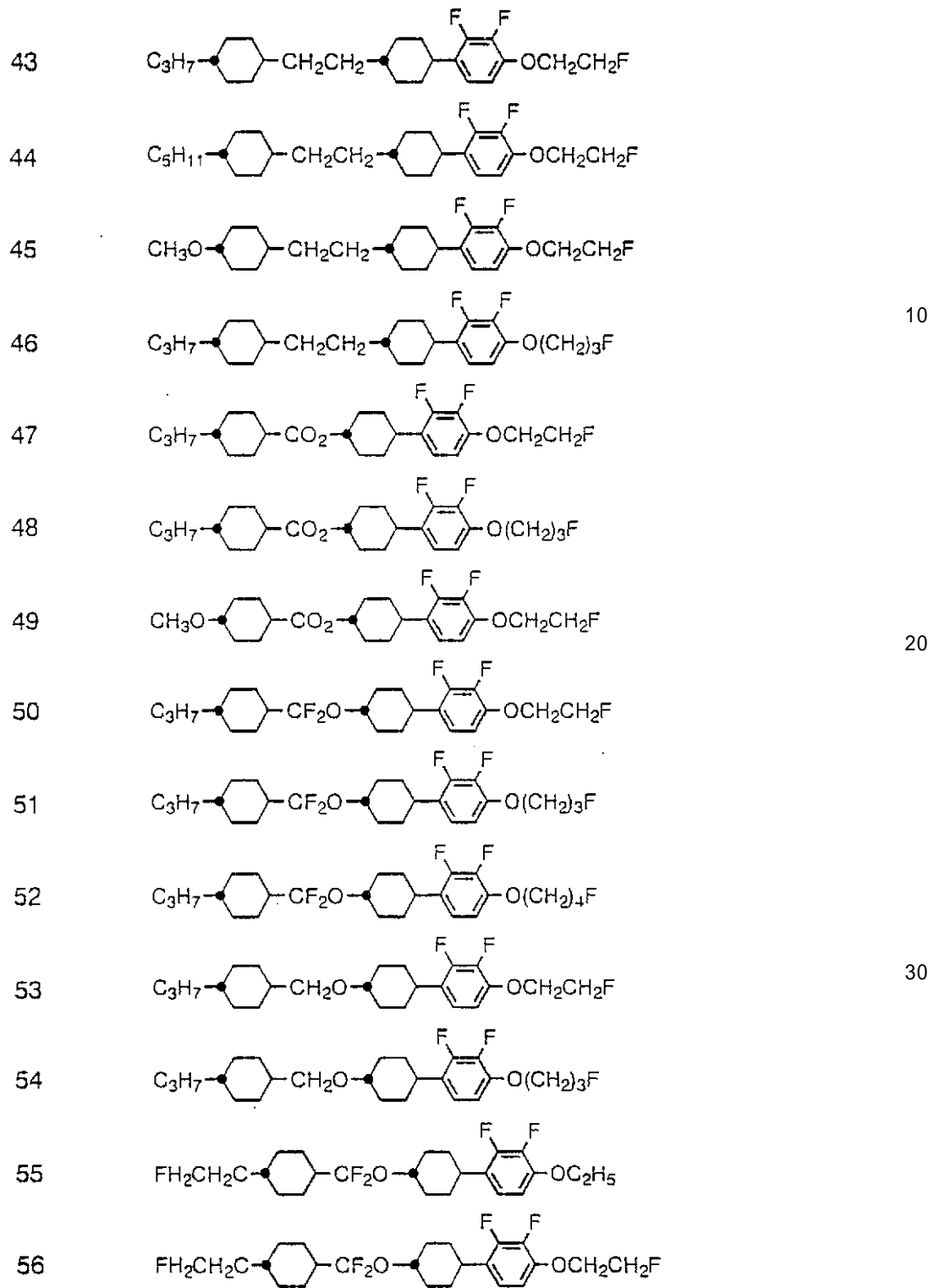


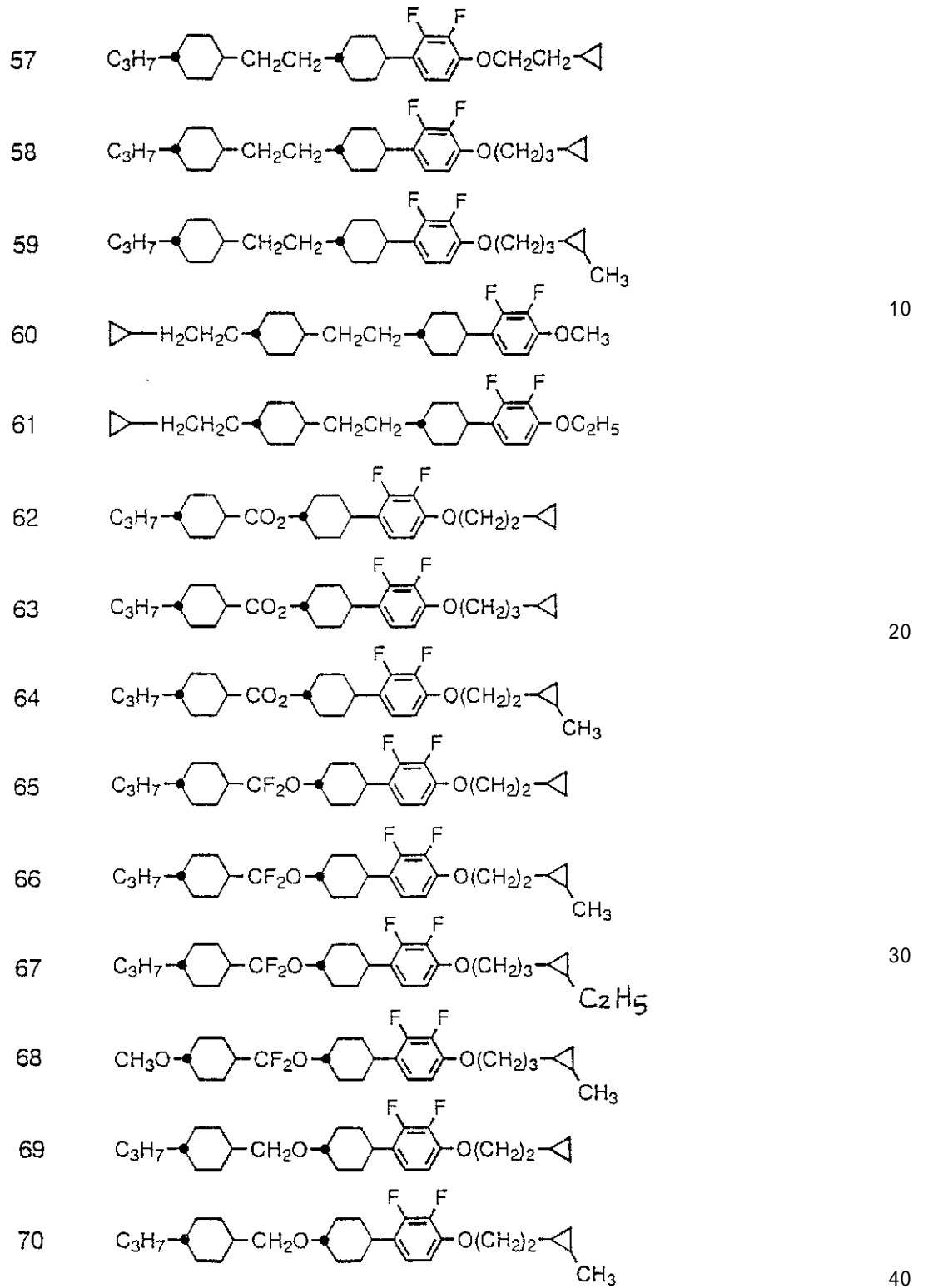
10

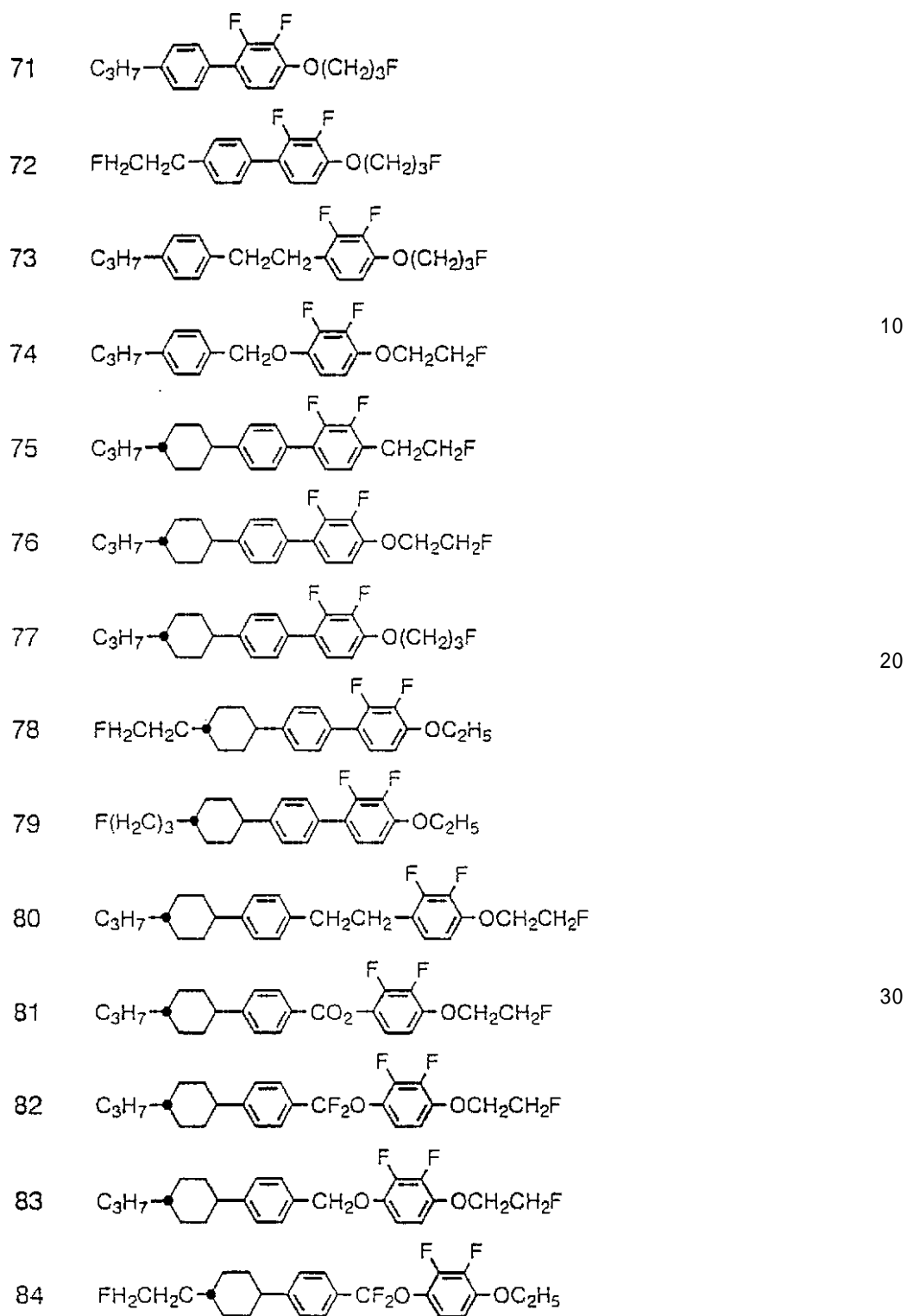
20

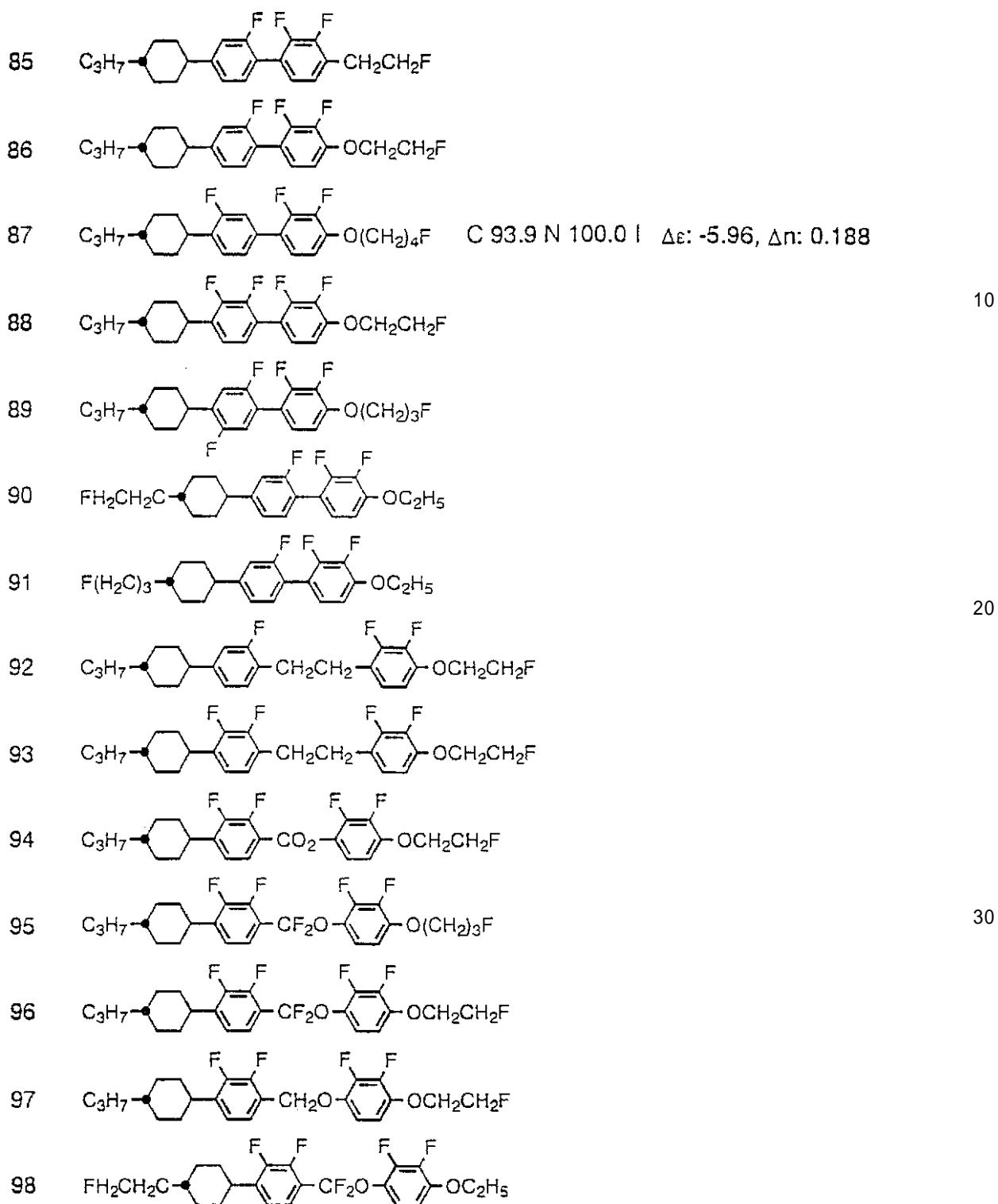
30

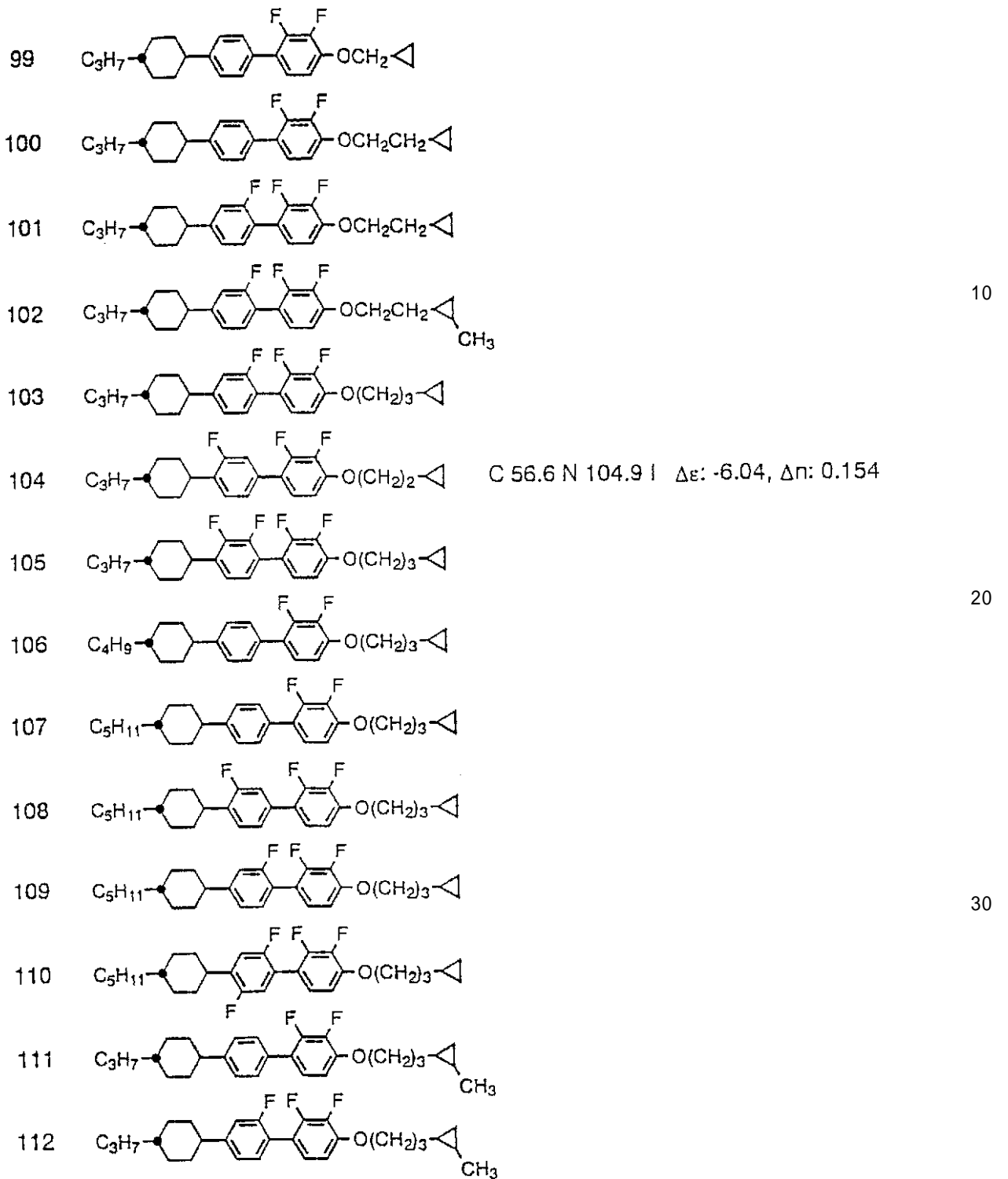
40

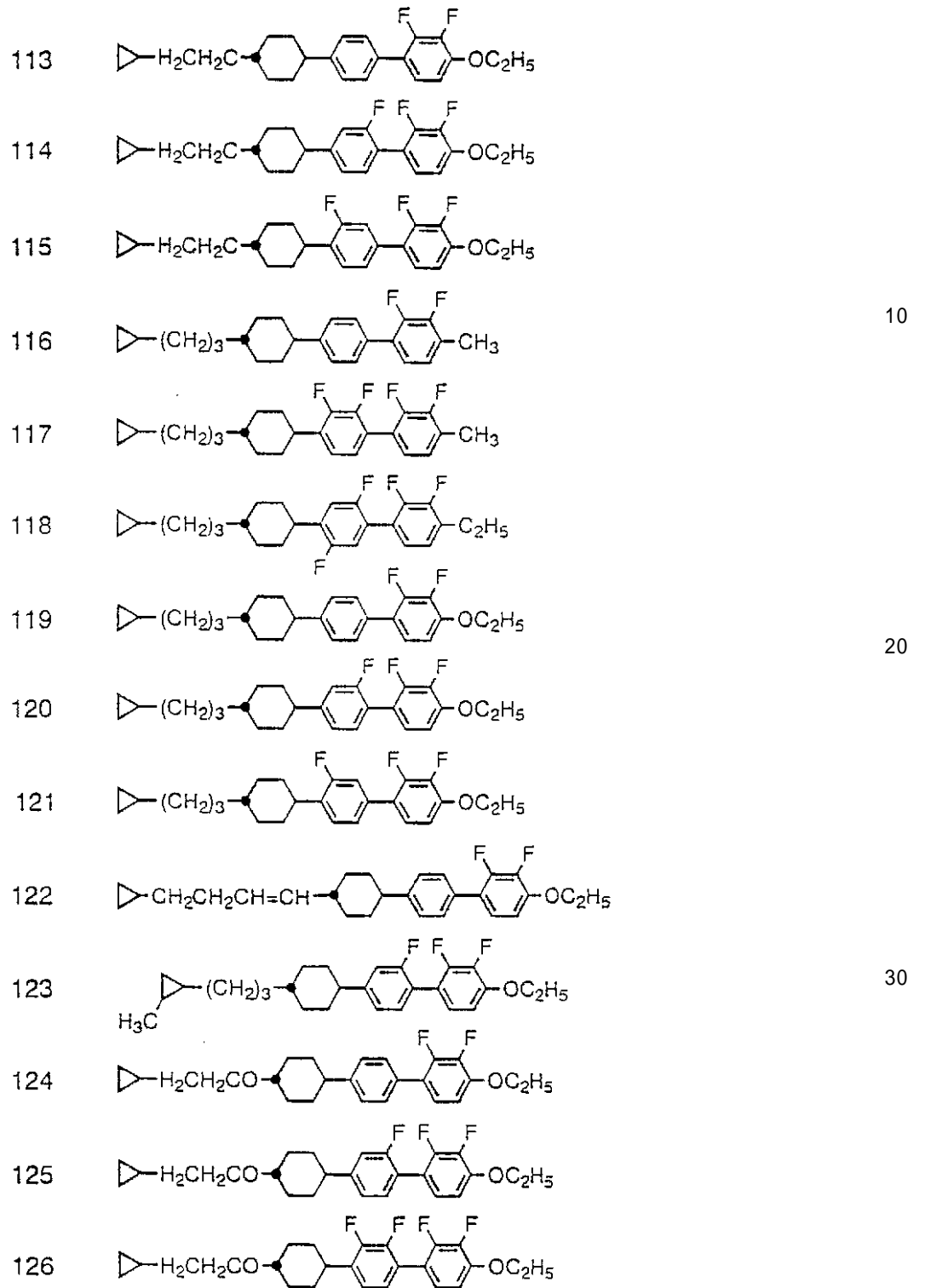


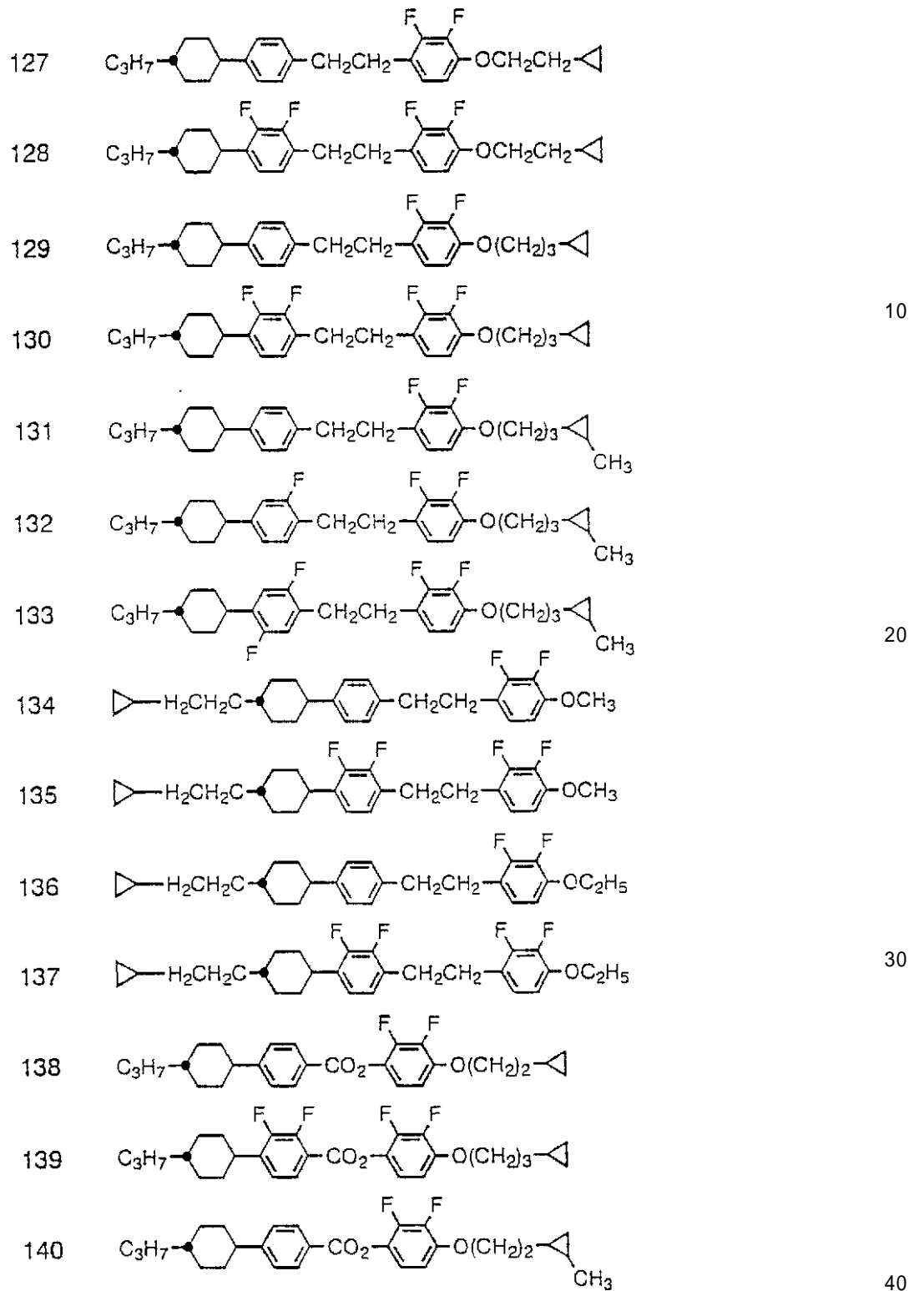










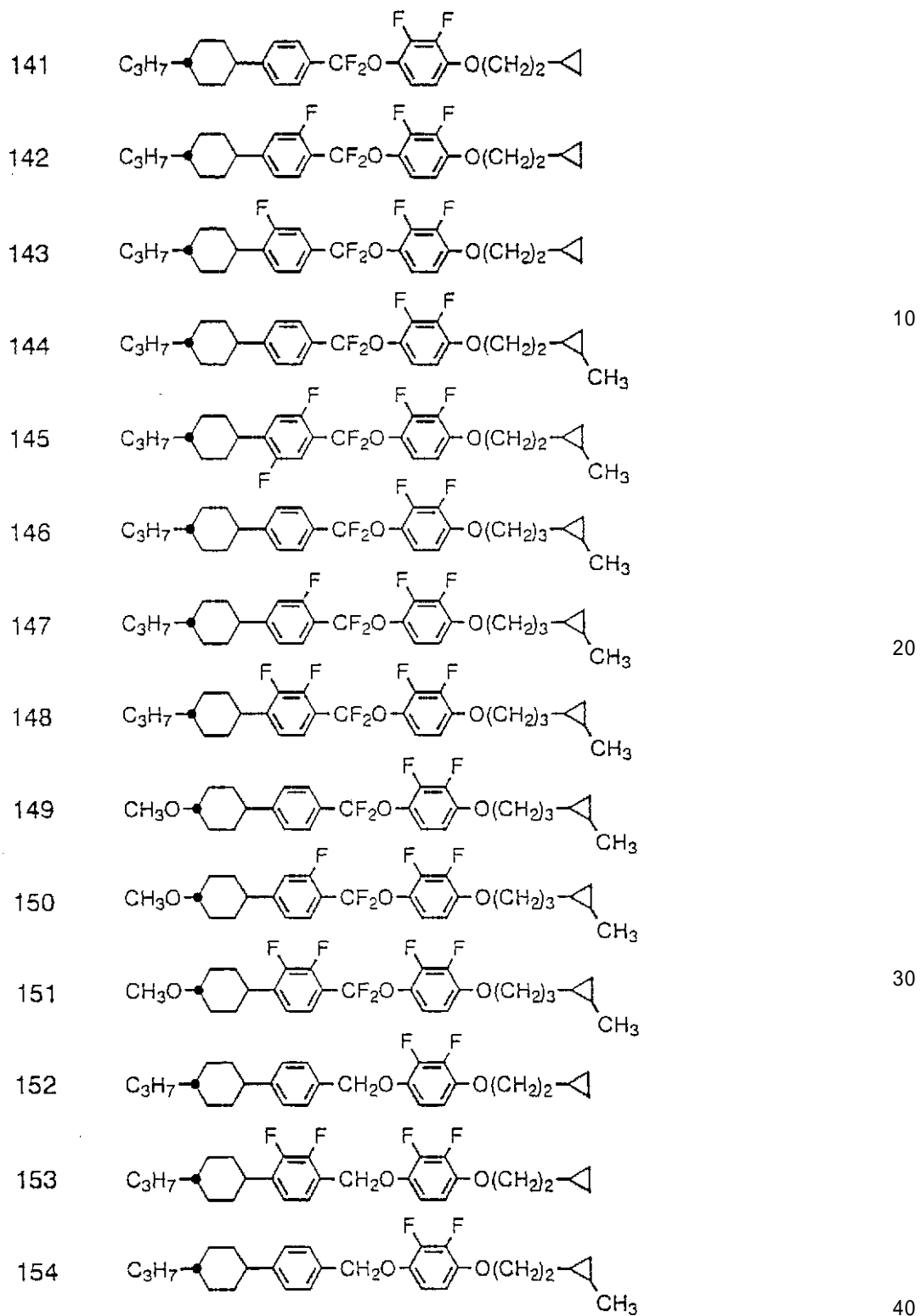


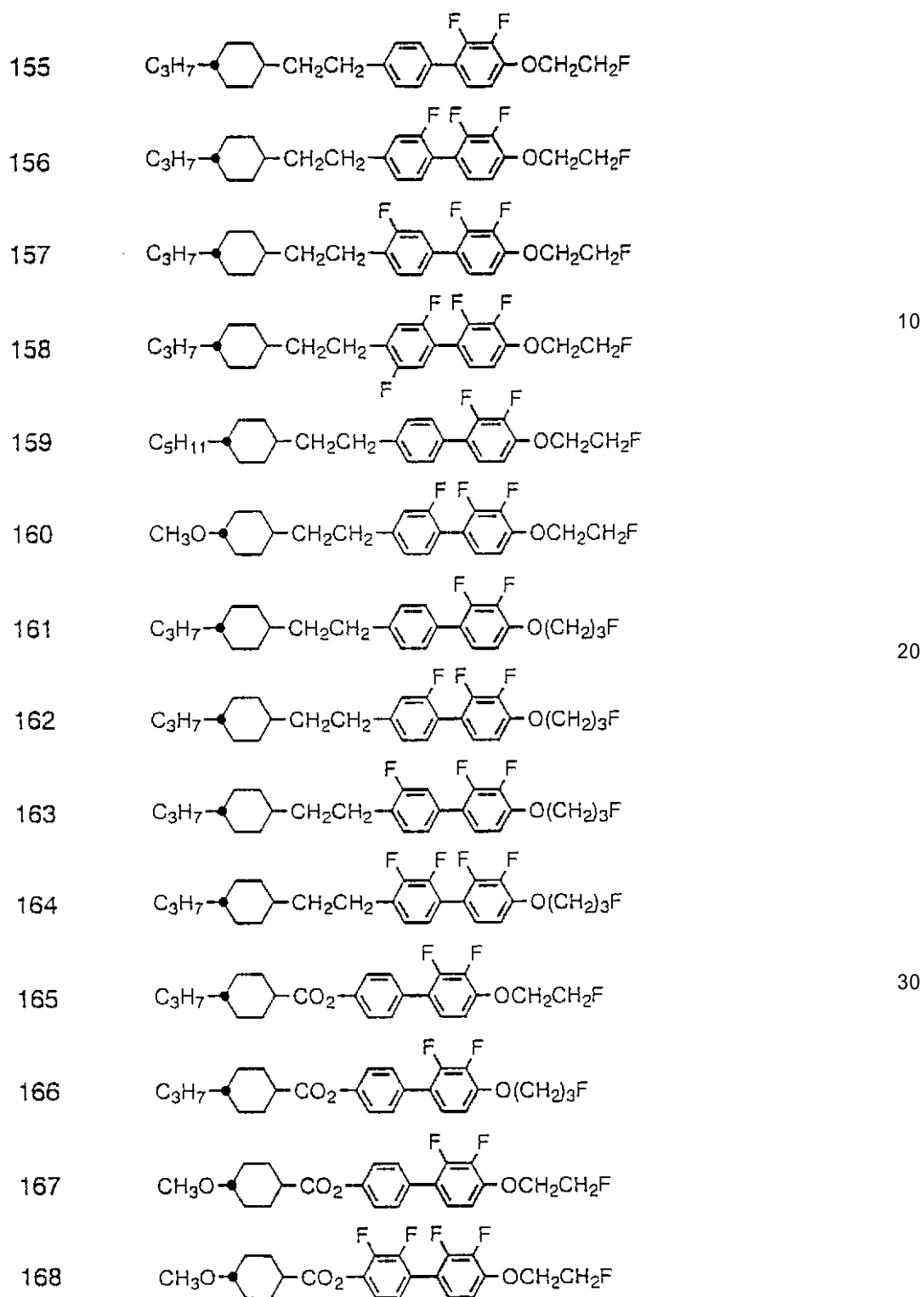
10

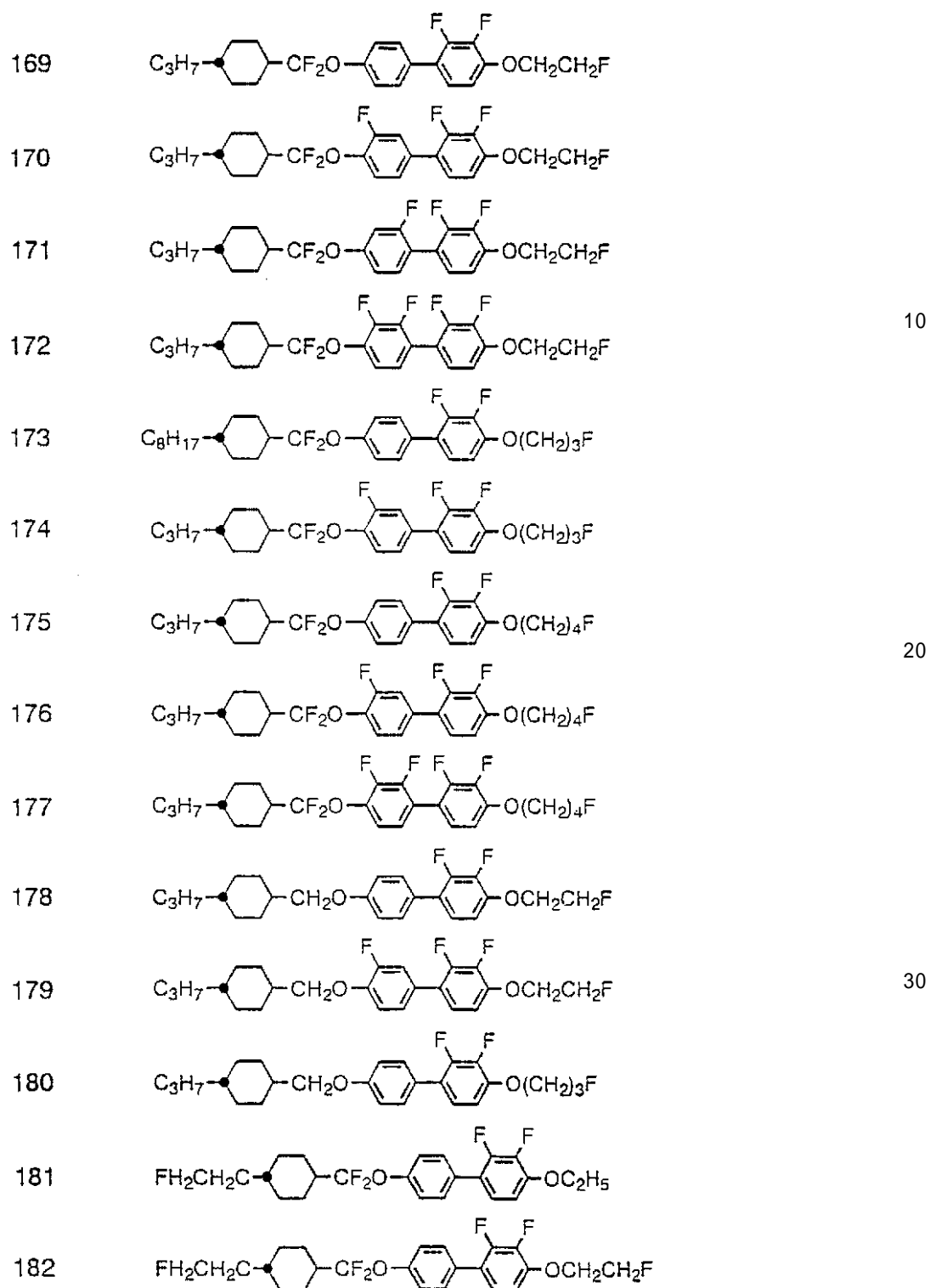
20

30

40



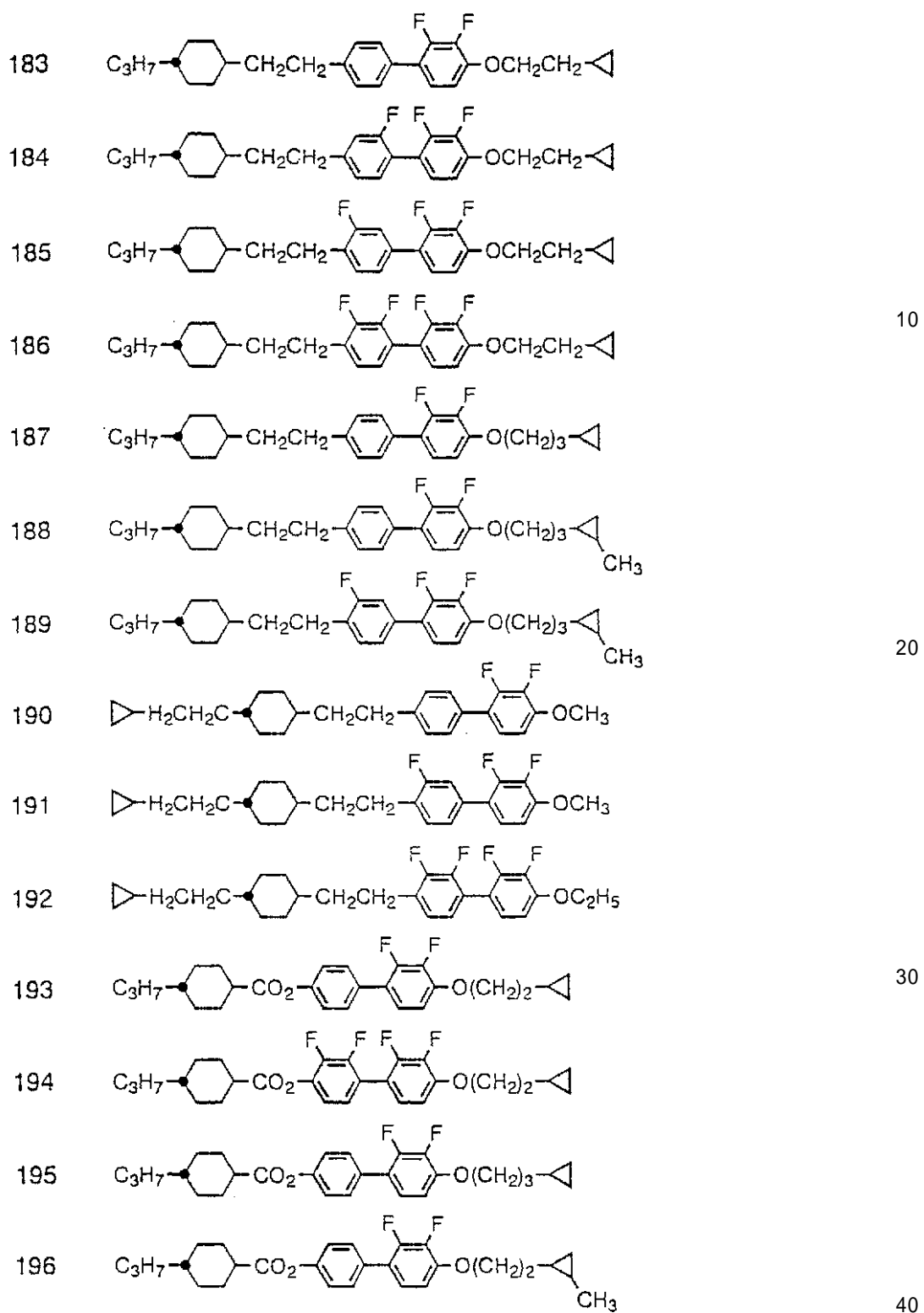




10

20

30

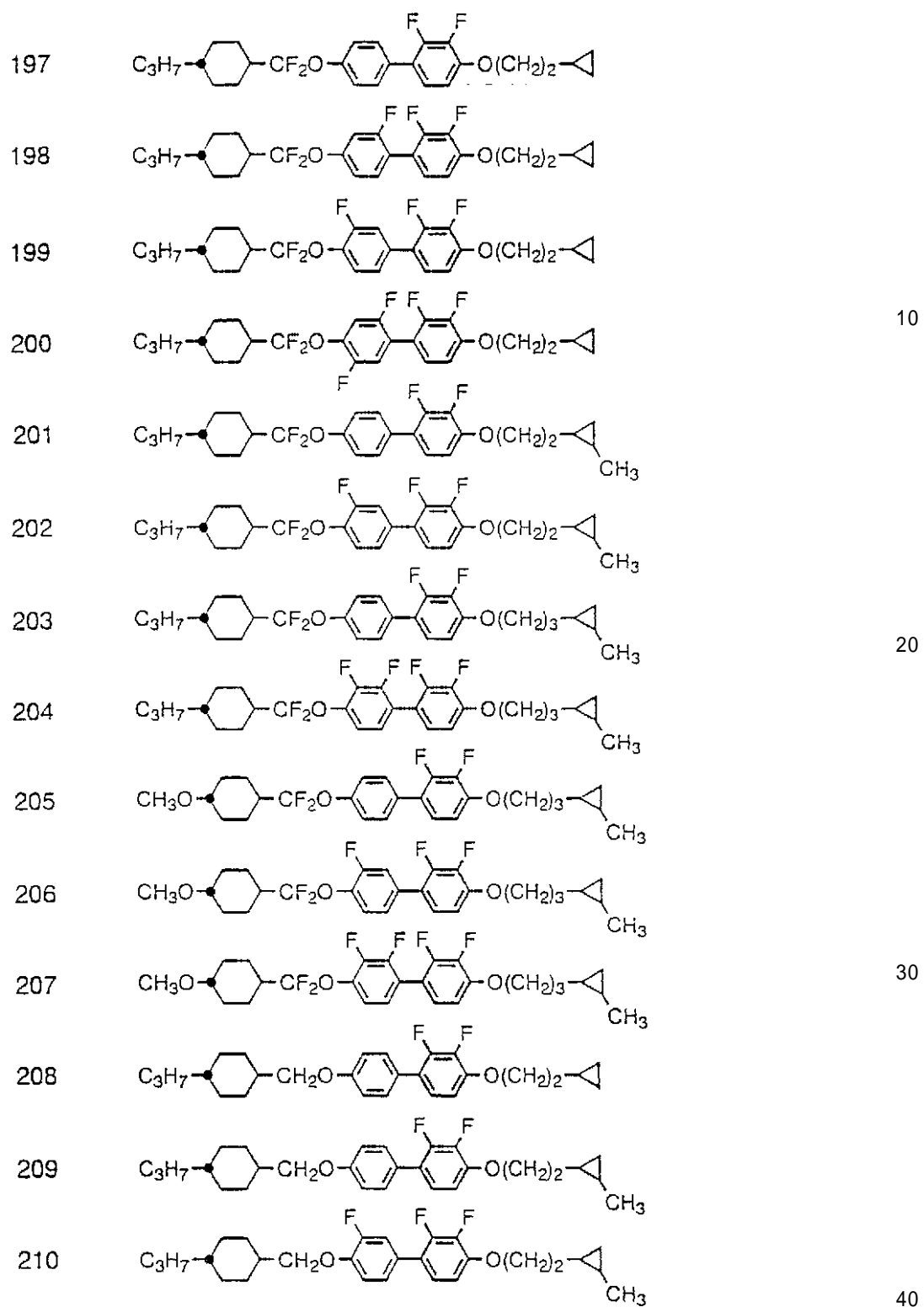


10

20

30

40

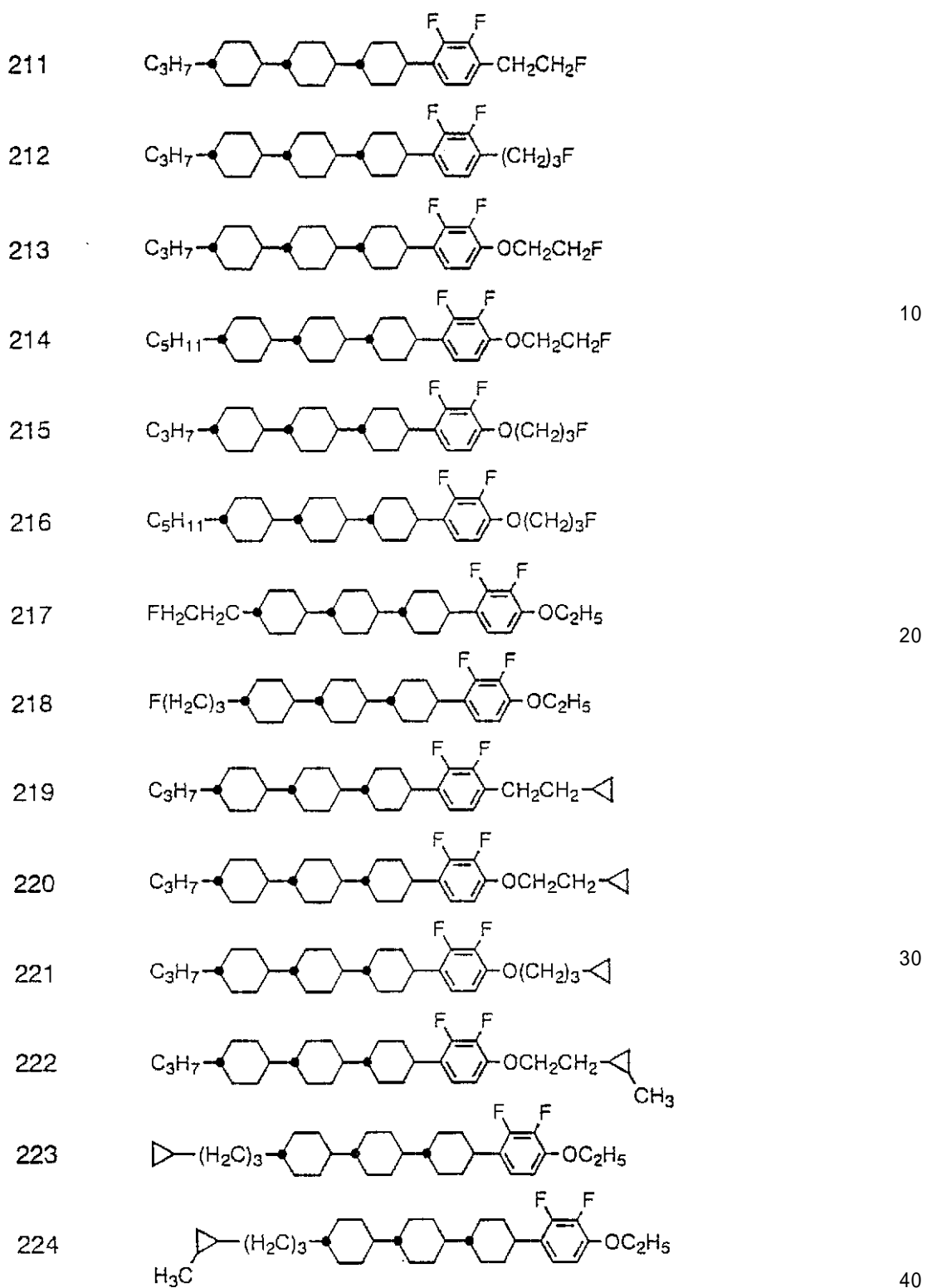


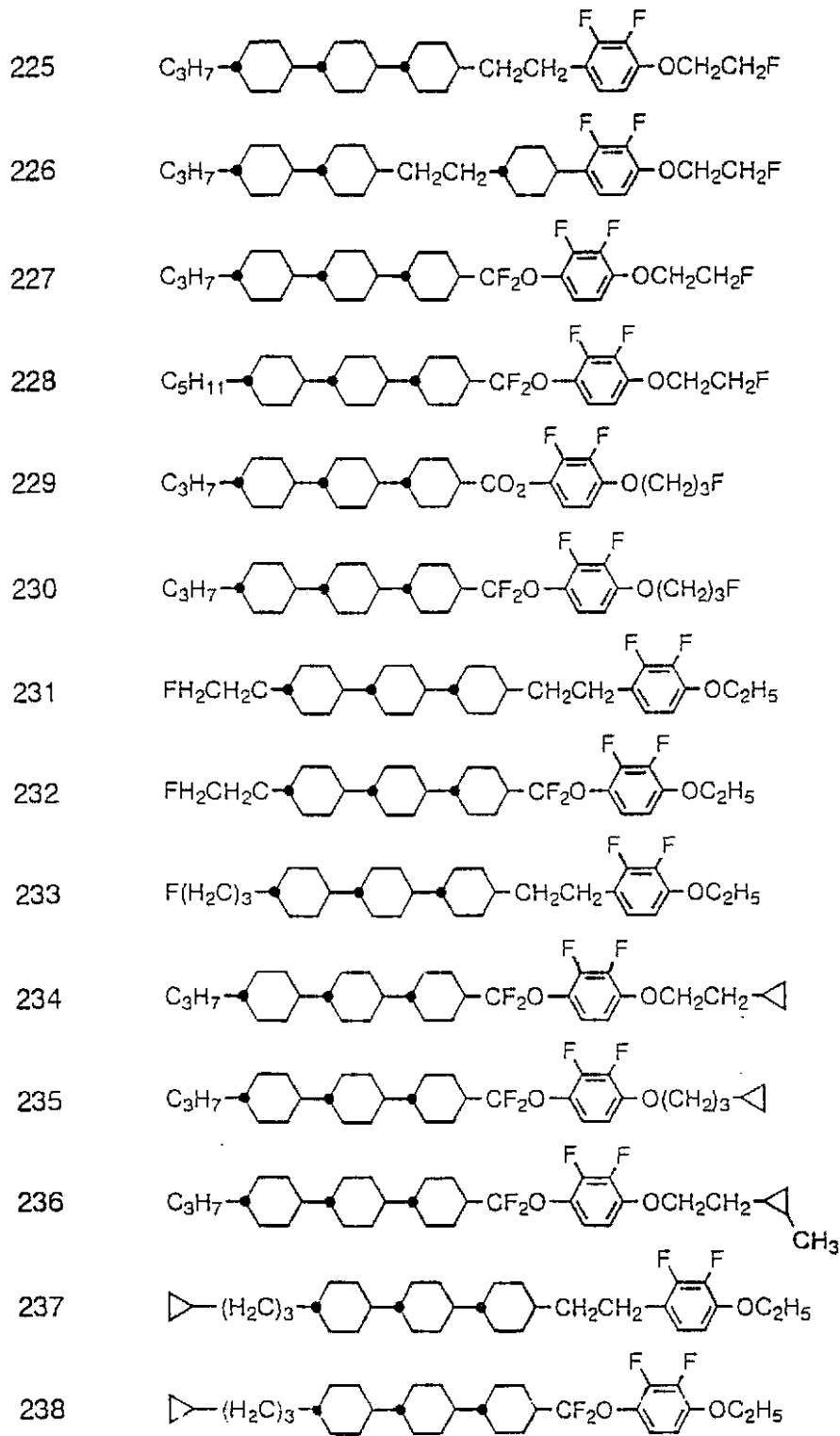
10

20

30

40

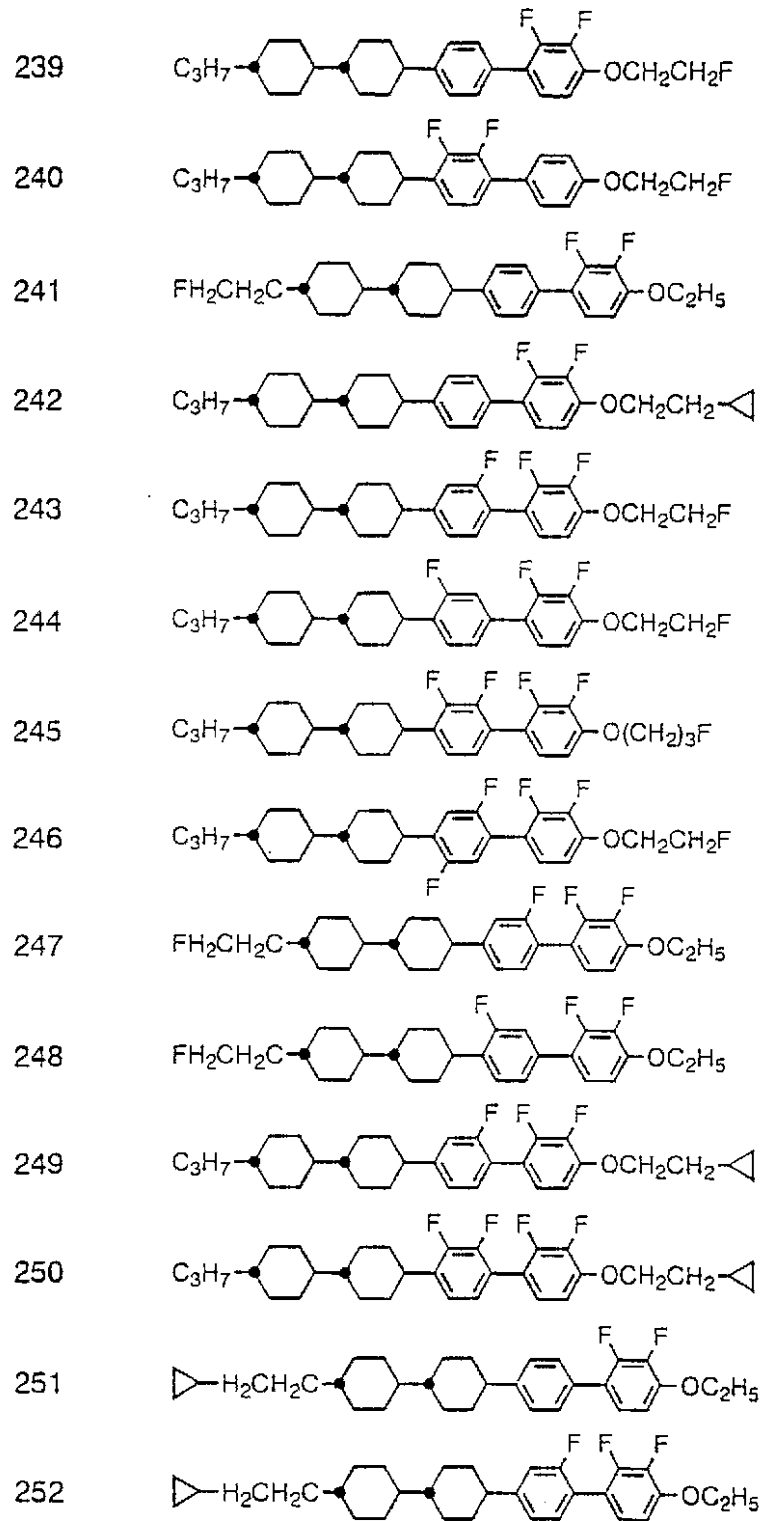




10

20

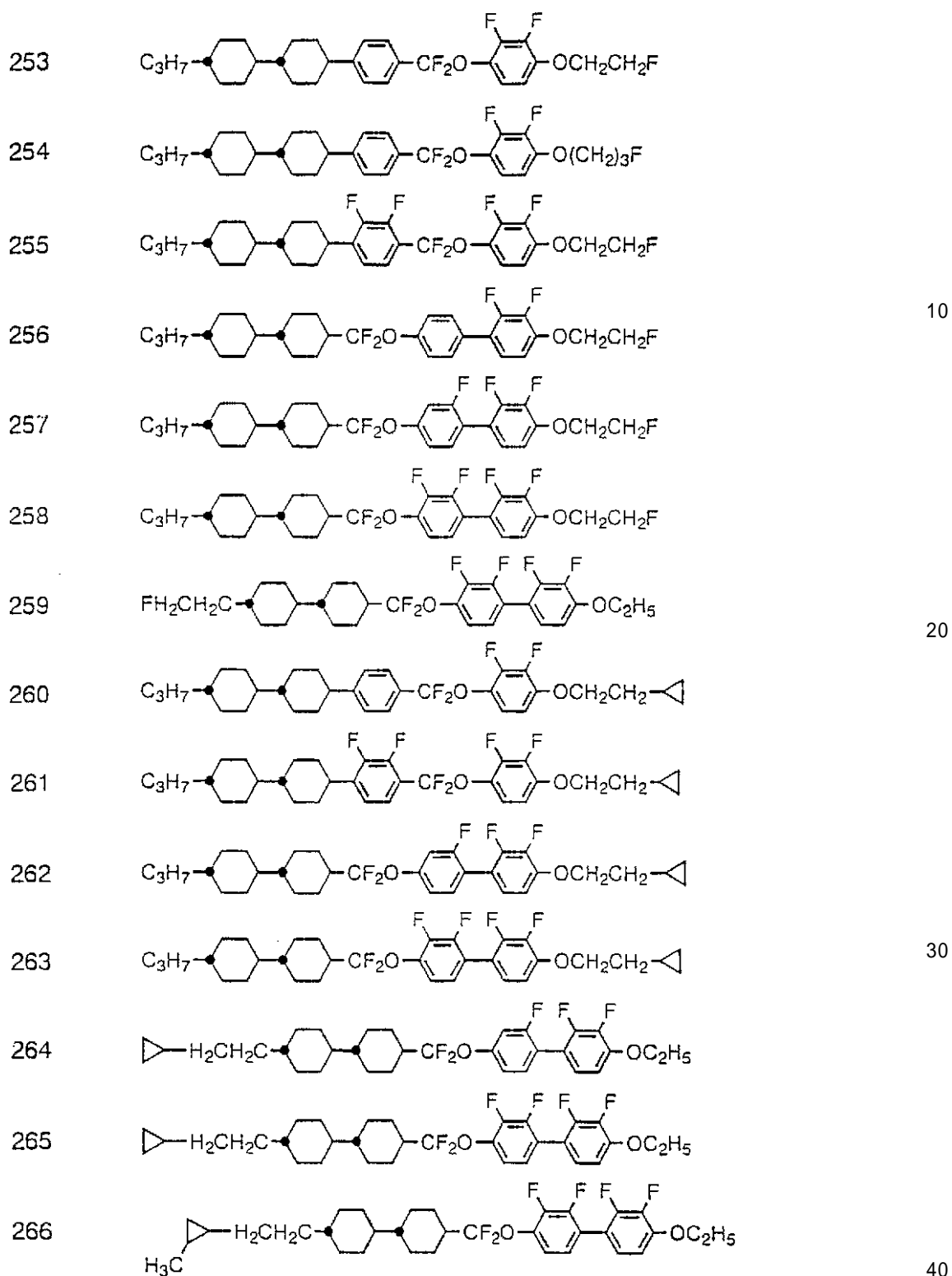
30

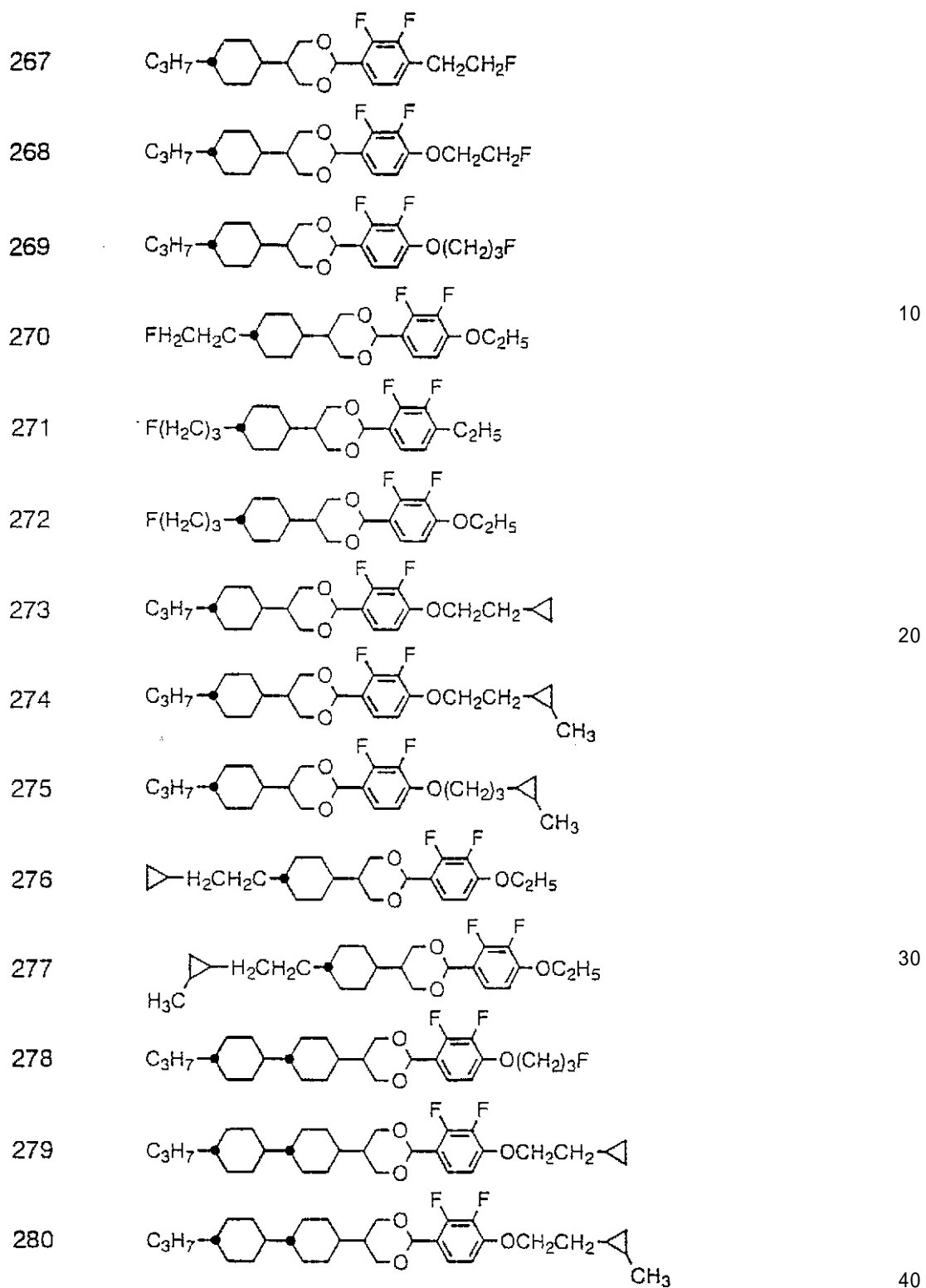


10

20

30



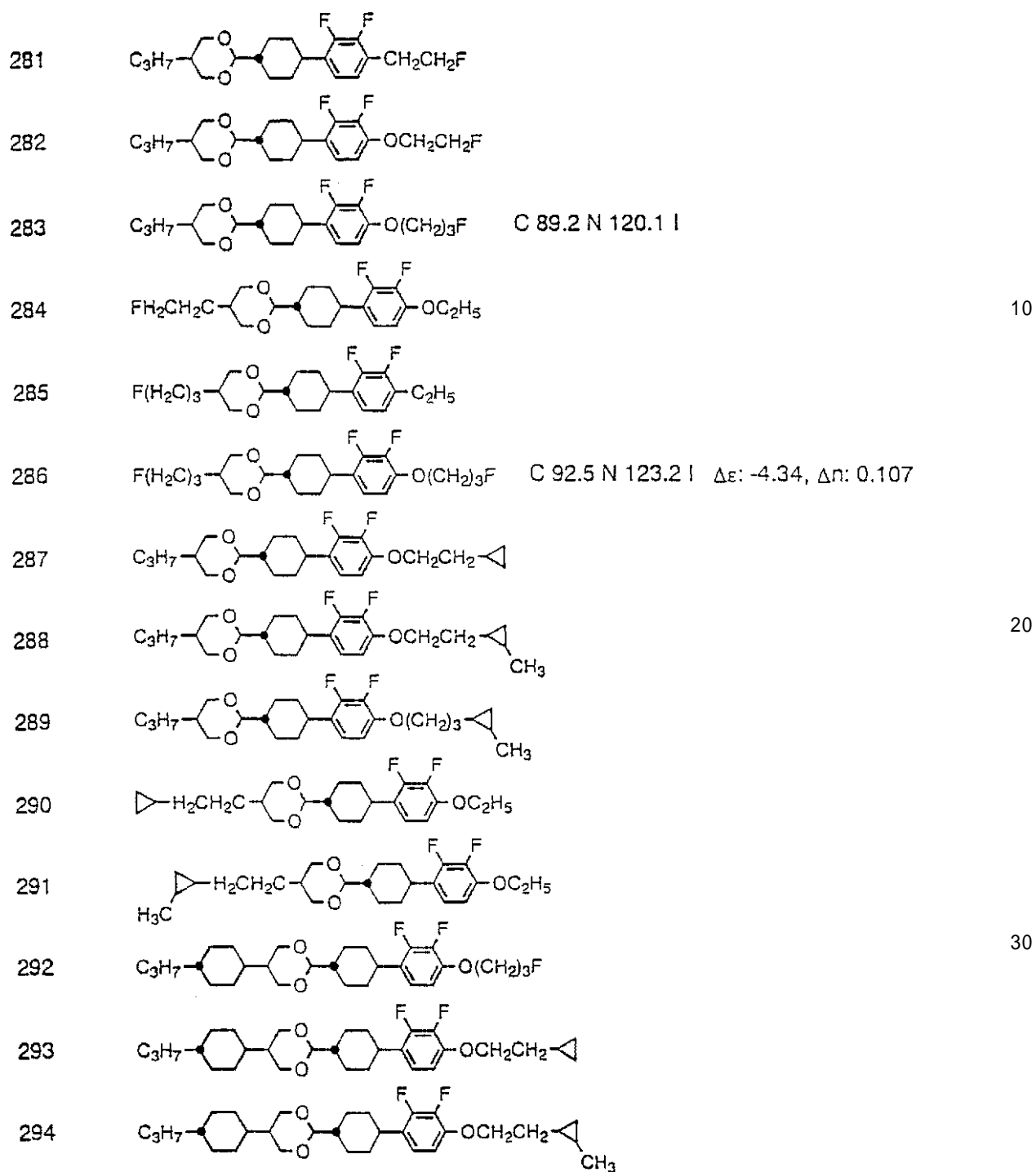


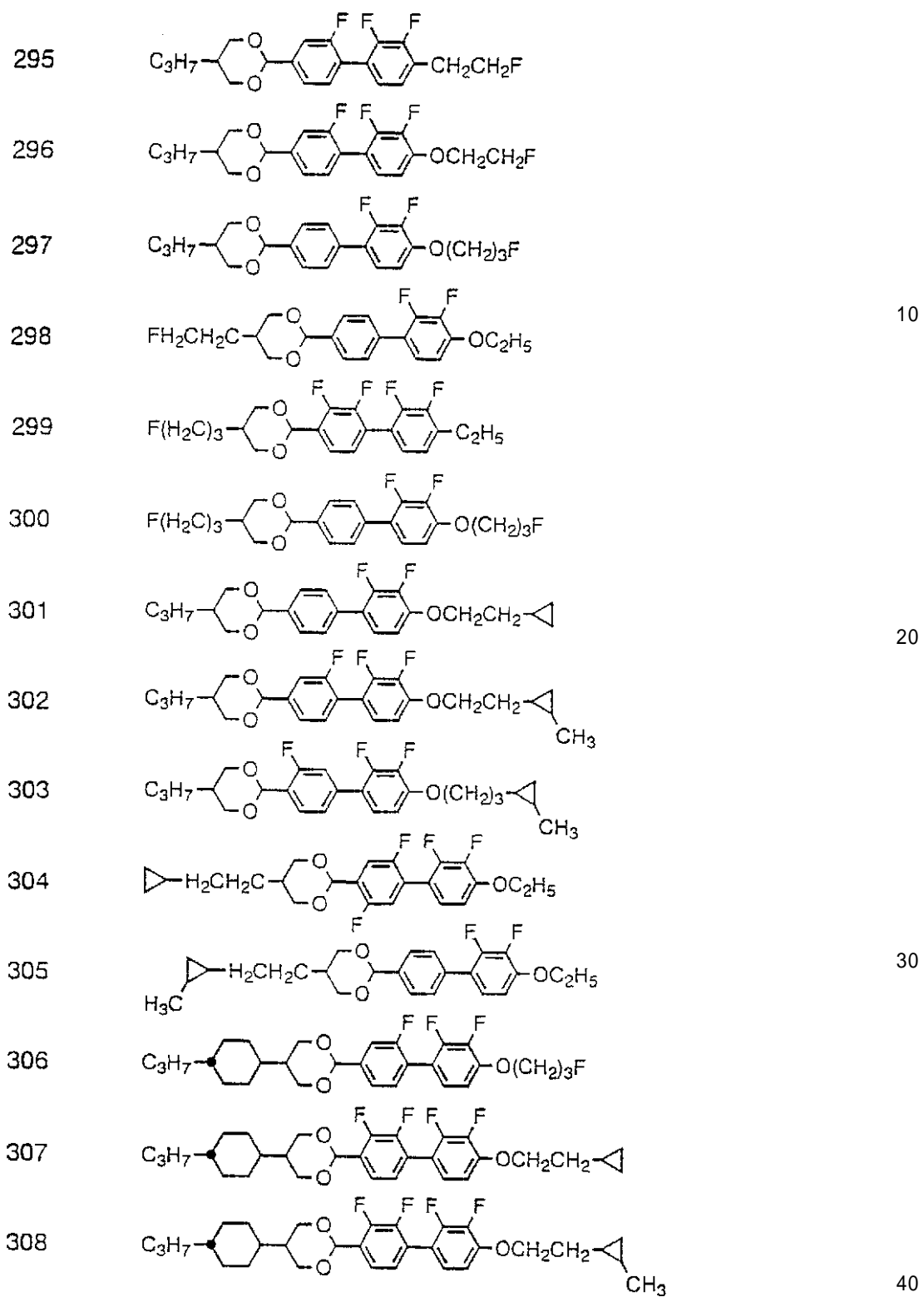
10

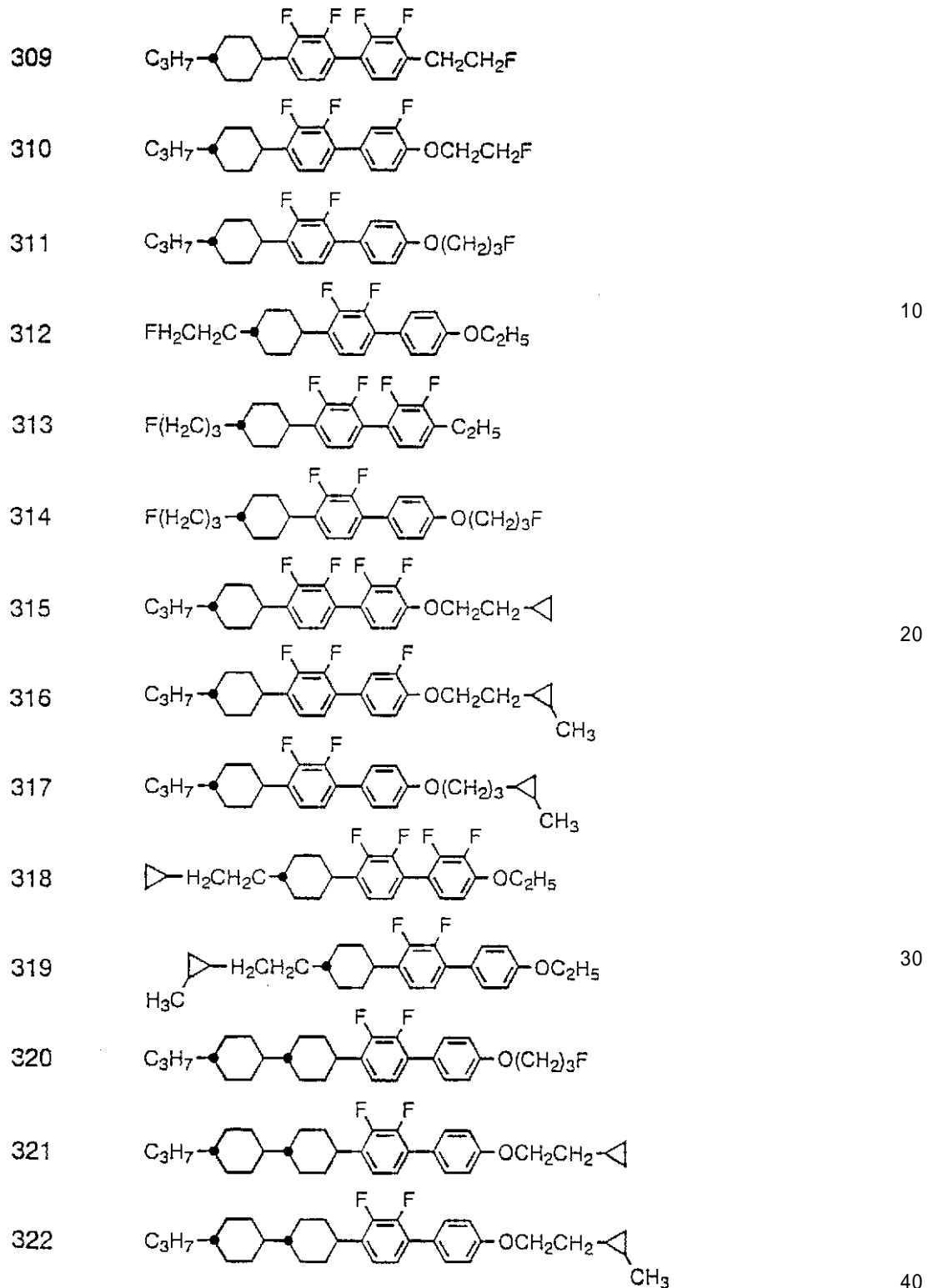
20

30

40







比較例 1

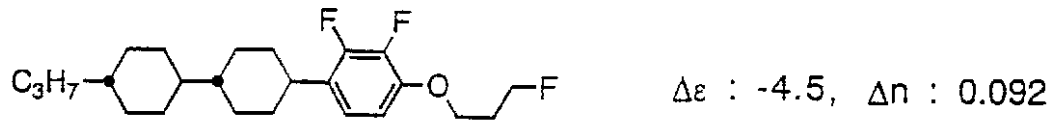
前述の V. Reiffenrathらの開示した方法に従い、2,3-ジフルオロ-4-(4-(4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)-1-エトキシベンゼン(化合物13)を製造した。このものの相転移温度は、
C76.1SB79.9N184.9I であった。

また、実施例2(使用例1)で示した組成物(A)に15重量%混合し得られた液晶組成物から算出した外挿値は、

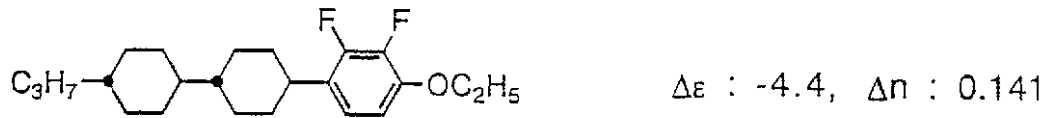
$$= -4.40, \quad n = 0.141 \quad \text{であった。}$$

実施例2で示した1-(4-プロピルシクロヘキシル)-4-(2,3-ジフルオロ-4-(3-フルオロプロピル)フェニル)シクロヘキサン(15%)の値がそれぞれ = -

4.5、 $n = 0.092$ であったことから、本発明の化合物が従来公知の化合物に比較し、大きな誘電率異方性値と小さな光学異方性値を同時に示すことが確認できた。



実施例1の化合物



(13)

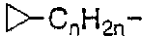
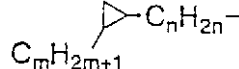
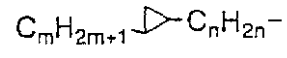
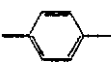
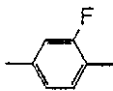
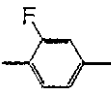
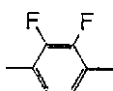
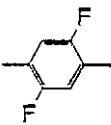
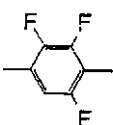
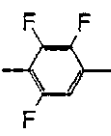
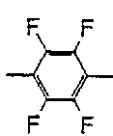
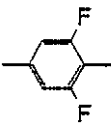
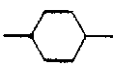
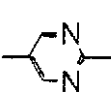
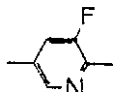
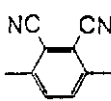
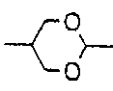
実施例5（使用例2～使用例16）

一般式(1)で表される各種の化合物を用いて、使用例2から使用例16に示す液晶組成物を調製した。なお、以下の使用例において、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。また、使用例中の化合物は、下記の表1及び表2に示した定義による記号で表記した。粘度()は20 で測定した。

10

20

表 1

左末端基	記号	結合基	記号
$C_nH_{2n+1}-$	$n-$	$-CH_2CH_2-$	2
$C_nH_{2n+1}O-$	$nO-$	$-(CH_2)_4-$	4
$C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m}-$	$nOm-$	$-COO-$	E
$CH_2=CH-$	$V-$	$-C\equiv C-$	T
$CH_2=CHC_nH_{2n}-$	$Vn-$	$-CH=CH-$	V
$C_nH_{2n+1}CH=CH-$	$nV-$	$-CF_2O-$	CF2O
$C_nH_{2n+1}CH=CHC_mH_{2m}-$	$nVm-$	$-OCF_2-$	OCF2
$C_nH_{2n+1}CH=CHC_mH_{2m}CH=CHC_kH_{2k}-$	$nVmVk-$		
$CF_2=CH-$	$VFF-$		
	$<3>n-$		
	$m<3>n-$		
	$m<3>n-$ (cis)		
環構造	記号	環構造	記号
	B		B(F)
	B(2F)		B(2F,3F)
	B(2F,5F)		B(2F,3F,5F)
	B(2F,3F,6F)		B(2F,3F,5F,6F)
	B(F,F)		H
	Py		Pr(F)
	B(2CN,3CN)		G


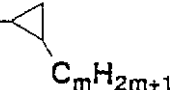
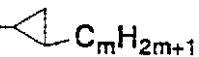
10

20

30

40

表 2

右末端基	記号	
-F	- F	
-Cl	- Cl	
-CN	- C	10
-CF ₃	- CF ₃	
-OCF ₃	- OCF ₃	
-OCF ₂ H	- OCF ₂ H	
-C _n H _{2n+1}	- n	
-OC _n H _{2n+1}	- On	
-COOCH ₃	- EMe	
-CH=CH ₂	- V	20
-(CH ₂) _n CH=CH ₂	- nV	
-(CH ₂) _n CH=CHC _m H _{2m+1}	- nVm	
-C≡C-CN	- TC	
-CH=CF ₂	- VFF	
-(CH ₂) _n CH=CF ₂	- nVFF	
-CH=CHC _n H _{2n} F	- VnF	
-C _n H _{2n} 	- n<3>	30
-C _n H _{2n} 	- n<3>m	
-C _n H _{2n} 	- n<3>m (cis)	

使用例 2

5 - HHB (2 F , 3 F) - O 3 F	3 . 0 %	
F 2 - HHB (2 F , 3 F) - O 2	3 . 0 %	40
3 - HB (2 F) B (2 F , 3 F) - O 4 F	3 . 0 %	
3 - HB (2 F , 3 F) - O 3 F	5 . 0 %	
F 3 - GHB (2 F , 3 F) - O 2 < 3 >	2 . 0 %	
3 - HHB (2 F , 3 F) - O 2 < 3 >	3 . 0 %	
< 3 > 2 - HHB (2 F , 3 F) - O 2	3 . 0 %	
3 HB (2 F) B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 >	3 . 0 %	
< 3 > 2 O - HHB (2 F , 3 F) - O 2	3 . 0 %	
4 - HEB - O 2	2 0 . 0 %	
5 - HEB - O 1	2 0 . 0 %	
3 - HEB - O 2	1 8 . 0 %	50

5 - H E B - O 2 1 4 . 0 %
 $T_{N I} = 8 2 . 1 ()$
 $= 2 3 . 9 (m P a \cdot s)$
 $n = 0 . 1 1 7$
 $= - 2 . 1$

使用例 3

F 2 - H H B (2 F , 5 F) - O 2 1 4 . 0 %
 3 - H H - 2 5 . 0 %
 3 - H H - 4 6 . 0 %
 3 - H H - O 1 4 . 0 % 10
 3 - H H - O 3 5 . 0 %
 5 - H H - O 1 4 . 0 %
 3 - H B (2 F , 3 F) - O 2 1 2 . 0 %
 5 - H B (2 F , 3 F) - O 2 1 1 . 0 %
 5 - H H B (2 F , 3 F) - O 2 1 5 . 0 %
 3 - H H B (2 F , 3 F) - 2 2 4 . 0 %
 $T_{N I} = 7 9 . 7 ()$
 $n = 0 . 0 8 0$
 $= - 4 . 1$

使用例 4

< 3 > 2 O - H H B (2 F , 3 F) - O 2 1 2 . 0 %
 3 - H H - 5 5 . 0 %
 3 - H H - 4 5 . 0 %
 3 - H H - O 1 6 . 0 %
 3 - H H - O 3 6 . 0 %
 3 - H B - O 1 5 . 0 %
 3 - H B - O 2 5 . 0 %
 3 - H B (2 F , 3 F) - O 2 1 0 . 0 %
 5 - H B (2 F , 3 F) - O 2 1 0 . 0 %
 5 - H H B (2 F , 3 F) - O 2 1 3 . 0 % 30
 3 - H H B (2 F , 3 F) - 2 4 . 0 %
 3 - H H B (2 F , 3 F) - 2 4 . 0 %
 3 - H H E H - 3 5 . 0 %
 3 - H H E H - 5 5 . 0 %
 4 - H H E H - 3 5 . 0 %
 $T_{N I} = 7 9 . 8 ()$
 $n = 0 . 0 7 8$
 $= - 3 . 4$

使用例 5

3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 4 F 1 0 . 0 % 40
 3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 > 1 0 . 0 %
 3 - B B (2 F , 3 F) - O 2 1 2 . 0 %
 3 - B B (2 F , 3 F) - O 4 1 0 . 0 %
 5 - B B (2 F , 3 F) - O 4 1 0 . 0 %
 2 - B B (2 F , 3 F) B - 3 5 . 0 %
 3 - B B (2 F , 3 F) B - 5 1 3 . 0 %
 5 - B B (2 F , 3 F) B - 5 1 4 . 0 %
 5 - B B (2 F , 3 F) B - 7 1 6 . 0 %
 $T_{N I} = 7 4 . 7 ()$
 $n = 0 . 1 7 4$

10

20

30

40

50

= - 4 . 4

使用例 6

F 2 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	6 . 0 %	
3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 4 F	6 . 0 %	
3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 >	6 . 0 %	
< 3 > 2 O - H H B (2 F , 3 F) - O 2	6 . 0 %	
3 - B B (2 F , 3 F) - O 2	1 0 . 0 %	
5 - B B - 5	9 . 0 %	
5 - B B - O 6	9 . 0 %	
3 - B E B - 5	6 . 0 %	10
3 - H E B - O 2	1 3 . 0 %	
5 - B B B (2 F , 3 F) - 7	9 . 0 %	
3 - H 2 B B (2 F) - 5	2 0 . 0 %	
T _{N I} = 9 4 . 6 ()		
n = 0 . 1 3 0		
= - 4 . 2		

使用例 7

< 3 > 2 O - H H B (2 F , 3 F) - O 2	6 . 0 %	
3 - H H B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 > 1	3 . 0 %	
3 - H H B (2 F , 3 F) - O 3 < 3 > 1	3 . 0 %	20
3 - H B - O 1	1 5 . 0 %	
3 - H B - O 2	6 . 0 %	
3 - H E B (2 F , 3 F) - O 2	9 . 0 %	
4 - H E B (2 F , 3 F) - O 2	9 . 0 %	
5 - H E B (2 F , 3 F) - O 2	9 . 0 %	
2 - B B 2 B - O 2	6 . 0 %	
3 - B B 2 B - O 2	6 . 0 %	
1 - B 2 B B (2 F) - 5	7 . 0 %	
3 - B 2 B B (2 F) - 5	7 . 0 %	
3 - B B (2 F , 3 F) B - 3	7 . 0 %	30
T _{N I} = 8 1 . 2 ()		
n = 0 . 1 5 6		

実施例 8

3 - H H B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 >	5 . 0 %	
< 3 > 2 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	5 . 0 %	
< 3 > 3 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	4 . 0 %	
< 3 > 2 V - H H B (2 F , 3 F) - O 2	3 . 0 %	
3 - H B - O 1	9 . 0 %	
3 - H B - O 2	9 . 0 %	
3 - H B - O 4	9 . 0 %	40
2 - B T B - O 1	5 . 0 %	
1 - B T B - O 2	5 . 0 %	
3 - B T B (2 F , 3 F) - O 2	1 3 . 0 %	
3 - B (2 F , 3 F) T B (2 F , 3 F) - O 4	4 . 0 %	
3 - H B T B - O 1	5 . 0 %	
3 - H B T B - O 2	5 . 0 %	
3 - H B T B - O 3	5 . 0 %	
3 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	6 . 0 %	
5 - H B B (2 F , 3 F) - O 2	5 . 0 %	
5 - B P r (F) - O 2	3 . 0 %	50

$$T_{NI} = 79.2 ()$$

$$n = 0.201$$

実施例 9

F 2 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	8 . 0 %	
F 3 - G H B (2 F , 3 F) - O 3 F	5 . 0 %	
< 3 > 2 O - H H B (2 F , 3 F) - O 2	9 . 0 %	
3 - H B - O 2	1 0 . 0 %	
5 - H B - 3	8 . 0 %	
5 - B B (2 F , 3 F) - O 2	1 0 . 0 %	
5 - H B (2 F , 3 F) - O 2	8 . 0 %	10
5 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	4 . 0 %	
5 - H H B (2 F , 3 F) - 1 O 1	4 . 0 %	
2 - H H B (2 F , 3 F) - 1	5 . 0 %	
3 - H H B (2 F , 3 F) - 1	5 . 0 %	
3 - H B B - 2	6 . 0 %	
3 - B B (2 F , 3 F) B - 3	8 . 0 %	
5 - B 2 B B (2 F , 3 F) - O 2	1 0 . 0 %	

$$T_{NI} = 77.6 ()$$

$$n = 0.130$$

$$= - 4.0$$

20

使用例 1 0

5 - H H B (2 F , 3 F) - O 3 F	3 . 0 %	
3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 4 F	3 . 0 %	
F 3 - G H B (2 F , 5 F) - O 3 F	3 . 0 %	
3 - H 2 B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 >	3 . 0 %	
< 3 > 2 O - H H B (2 F , 3 F) - O 2	3 . 0 %	
3 - H B - O 2	2 0 . 0 %	
1 O 1 - H H - 3	6 . 0 %	
3 - H H - E M e	1 2 . 0 %	
4 - H E B - O 1	9 . 0 %	30
4 - H E B - O 2	7 . 0 %	
5 - H E B - O 1	8 . 0 %	
3 - H H B - 1	6 . 0 %	
3 - H H B - 3	6 . 0 %	
3 - H E B (2 C N , 3 C N) - O 5	4 . 0 %	
4 - H E B (2 C N , 3 C N) - O 5	3 . 0 %	
5 - H E B (2 C N , 3 C N) - O 5	2 . 0 %	
2 - H B E B (2 C N , 3 C N) - O 2	2 . 0 %	

$$T_{NI} = 82.3 ()$$

$$= 29.0 (\text{mPa} \cdot \text{s})$$

$$n = 0.085$$

$$= - 3.6$$

40

使用例 1 1

3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 4 F	4 . 0 %	
3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 >	3 . 0 %	
< 3 > 2 V - H H B (2 F , 3 F) - O 2	2 . 0 %	
1 V 2 - B E B (F , F) - C	5 . 0 %	
3 - H B - C	2 0 . 0 %	
V 2 - H B - C	6 . 0 %	
1 - B T B - 3	5 . 0 %	50

2 - B T B - 1	1 0 . 0 %	
1 O 1 - H H - 3	3 . 0 %	
3 - H H - 4	1 1 . 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 B (F) T B - 2	6 . 0 %	
3 - H H B - C	3 . 0 %	
$T_{N I} = 84 . 4 ()$		10
$= 18 . 1 (m P a \cdot 8)$		
$n = 0 . 154$		
$= 6 . 6$		
$V t h = 2 . 31 (V)$		
使用例 1 2		
< 3 > 2 O - H H B (2 F , 3 F) - O 2	1 0 . 0 %	
5 - P y B - F	4 . 0 %	
3 - P y B (F) - F	4 . 0 %	
2 - B B - C	5 . 0 %	
4 - B B - C	4 . 0 %	20
5 - B B - C	5 . 0 %	
2 - P y B - 2	2 . 0 %	
3 - P y B - 2	2 . 0 %	
4 - 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 %	30
5 - P y B B - F	6 . 0 %	
3 - H H B - 1	6 . 0 %	
3 - H H B - 3	8 . 0 %	
2 - H 2 B T B - 2	4 . 0 %	
2 - H 2 B T B - 3	4 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 2	5 . 0 %	
3 - H 2 B T B - 3	5 . 0 %	
$T_{N I} = 90 . 6 ()$		40
$= 37 . 8 (m P a \cdot s)$		
$n = 0 . 190$		
$= 5 . 8$		
$V t h = 2 . 56 (V)$		
使用例 1 3		
5 - H H B (2 F , 3 F) - O 3 F	3 . 0 %	
F 2 - H H B (2 F , 5 F) - O 2	3 . 0 %	
3 - H B (2 F , 3 F) - O 3 F	2 . 0 %	
< 3 > 3 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	2 . 0 %	
2 O 1 - B E B (F) - C	5 . 0 %	
3 O 1 - B E B (F) - C	1 2 . 0 %	
1 V 2 B E B (F , F) - C	1 0 . 0 %	50

3 - H E B - O 4	4 . 0 %	
3 - H H - E M e	6 . 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 %	
3 - H B E B - F	4 . 0 %	
2 O 1 - H B E B (F) - C	2 . 0 %	
3 - H B (F) E B (F) - C	2 . 0 %	
3 - H B E B (F , F) - C	2 . 0 %	10
3 - H H B - F	4 . 0 %	
3 - H H B - O 1	4 . 0 %	
3 - H H B - 3	3 . 0 %	
3 - H E B E B - F	2 . 0 %	
3 - H E B E B - 1	2 . 0 %	
3 - H H B (F) - C	4 . 0 %	
$T_{N I} = 74 . 0 ()$		
$= 36 . 2 (m P a \cdot s)$		
$n = 0 . 113$		
$= 22 . 1$		20
$V t h = 1 . 06 (V)$		
使用例 1 4		
3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 4 F	4 . 0 %	
F 3 - G H B (2 F , 3 F) - O 3 F	3 . 0 %	
3 - H B (2 F) B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 >	3 . 0 %	
1 V 2 - B E B (F , F) - C	6 . 0 %	
3 - H B - C	1 8 . 0 %	
2 - B T B - 1	1 0 . 0 %	
5 - H H - V F F	2 0 . 0 %	
1 - B H H - V F F	8 . 0 %	30
1 - B H H - 2 V F F	1 1 . 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 %	
$T_{N I} = 87 . 6 ()$		
$= 18 . 6 (m P a \cdot s)$		
$n = 0 . 134$		
$= 6 . 0$		40
$V t h = 2 . 29 (V)$		
使用例 1 5		
F 2 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	5 . 0 %	
< 3 > 2 O - H H B (2 F , 3 F) - O 2	5 . 0 %	
5 - H B - F	1 2 . 0 %	
6 - H B - F	9 . 0 %	
7 - H B - F	7 . 0 %	
2 - H H B - O C F 3	7 . 0 %	
3 - H H B - O C F 3	7 . 0 %	
4 - H H B - O C F 3	7 . 0 %	
5 - H H B - O C F 3	5 . 0 %	50

3 - H H 2 B - O C F 3	4 . 0 %
3 - H H 2 B - O C F 3	4 . 0 %
3 - H H B (F , F) - O C F 3	5 . 0 %
3 - H B B (F) - F	1 0 . 0 %
3 - H H 2 B (F) - F	3 . 0 %
3 - H B (F) B H - 3	3 . 0 %
5 - H B B H - 3	3 . 0 %
3 - H H B (F , F) - O C F 2 H	4 . 0 %
$T_{N I} = 89.3 ()$	
$= 18.6 (mPa \cdot 8)$	
$n = 0.090$	
$= 3.2$	

10

$$V_{th} = 2.76 (V)$$

使用例 16

F 3 - G H B (2 F , 3 F) - O 3 F	2 . 0 %
< 3 > 2 - H H B (2 F , 3 F) - O 2	2 . 0 %
< 3 > 2 V - H H B (2 F , 3 F) - O 2	2 . 0 %
3 - H H B (2 F , 3 F) - O 2 < 3 > 1	2 . 0 %
3 - H H B (2 F , 3 F) - O 3 < 3 > 1	2 . 0 %
7 - H B (F , F) - F	5 . 0 %
3 - H 2 H B (F , F) - F	1 2 . 0 %
4 - H 2 H B (F , F) - F	6 . 0 %
3 - H H B (F , F) - F	1 0 . 0 %
3 - H B B (F , F) - F	1 0 . 0 %
3 - H H E B (F , F) - F	1 0 . 0 %
4 - H H E B (F , F) - F	3 . 0 %
5 - H H E B (F , F) - F	3 . 0 %
3 - H G B (F , F) - F	1 5 . 0 %
3 - H B C F 2 O B - O C F 3	4 . 0 %
3 - H H B B (F , F) - F	6 . 0 %
$T_{N I} = 79.2 ()$	
$n = 0.092$	
$= 10.1$	

20

30

本発明の液晶性化合物は極めて大きな負の誘電率異方性値と小さな光学異方性値を同時に有する。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、低いしきい値電圧と小さな光学異方性値を示す液晶組成物が実現できる。更に、これを用いて優れた液晶表示素子を提供することができる。

ここに示した本発明の液晶性化合物の優れた特性は前述した従来の概念 (Maier and Meier の理論) に反するものである。このような優れた特性を有する液晶性化合物は現在までに全く知られていない。

40

本発明の液晶性化合物は、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。例えば、実施例 1 の化合物は従来公知のシアン化合物 (例えば化合物 (14)) に比較して極めて高い化学的安定性を示す。

産業上の利用可能性

本発明の化合物は、他の液晶材料との相溶性に優れ、低温下でも非常に優れた相溶性を有するので、IPS 方式あるいはVA 方式用の液晶組成物に好適に使用できる。またIPS およびVA モードのみならず ECB (複屈折制御) および GH (ゲスト・ホスト) モードにも好適に活用できる。また、TN (ツイステッド・ネマチック)、STN (スーパー・ツイステッド・ネマチック) および AM (アクティブ・マトリックス) モード用の液晶材

50

料としても好適に活用できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 7 D 319/06 (2006.01)
 C 0 9 K 19/10 (2006.01)
 C 0 9 K 19/20 (2006.01)
 C 0 9 K 19/30 (2006.01)
 C 0 9 K 19/34 (2006.01)
 C 0 9 K 19/42 (2006.01)
 G 0 2 F 1/13 (2006.01)

F I

C 0 7 D 309/06
 C 0 7 D 319/06
 C 0 9 K 19/10
 C 0 9 K 19/20
 C 0 9 K 19/30
 C 0 9 K 19/34
 C 0 9 K 19/42
 G 0 2 F 1/13 5 0 0

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 特開平 8 - 1 6 5 2 5 8 (J P , A)
 特開平 7 - 2 6 7 8 8 5 (J P , A)
 特開平 7 - 9 7 3 5 4 (J P , A)
 特開平 8 - 9 2 1 3 7 (J P , A)
 特開平 8 - 8 1 4 1 7 (J P , A)
 特開平 2 - 1 1 5 1 4 5 (J P , A)
 特表平 2 - 5 0 3 4 3 5 (J P , A)
 特表平 4 - 5 0 1 8 6 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07C
 C07D
 C09K 19/10
 C09K 19/20
 C09K 19/30
 C09K 19/34
 C09K 19/42
 G02F 1/13
 CA/REGISTRY(STN)