



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104822800 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201380063298.4

R·杜芬 M·纳姆特比

(22)申请日 2013.11.20

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 104822800 A

代理人 陈晰

(43)申请公布日 2015.08.05

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C07C 25/18(2006.01)

12008226.8 2012.12.10 EP

C07C 69/017(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 43/225(2006.01)

2015.06.04

C09K 19/02(2006.01)

C09K 19/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/EP2013/003499 2013.11.20

Richard Buchecker et la..Some studies on liquid crystals incorporating three membered linking units combined with 1,3 linked rings.《Liquid crystals》.1996,第20卷(第6期),811-814.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/090372 EN 2014.06.19

(73)专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

审查员 孙力力

(72)发明人 K·阿德莱姆 O·L·帕里

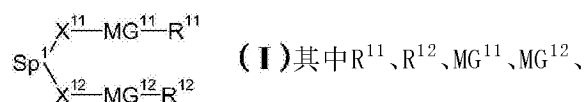
权利要求书4页 说明书60页

(54)发明名称

双介晶化合物和介晶介质

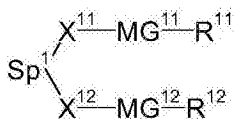
(57)摘要

本发明涉及式I的双介晶化合物



X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>和Sp<sup>1</sup>具有权利要求1中给出的含义,涉及式I的双介晶化合物在液晶介质中的用途,和特别涉及包含根据本发明的液晶介质的挠曲电液晶器件。

## 1. 式I的双介晶化合物

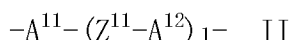
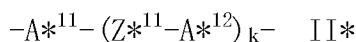


I

其中

$R^{11}$ 和 $R^{12}$ 各自独立地是H,F,Cl,CN,NCS或者具有1至25个C原子的可以是未取代的、被卤素或CN单或多取代的直链或支链烷基,一个或多个不相邻 $CH_2$ 基团在每次出现时还可以彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 以氧原子彼此不直接连接的方式替代,

$MG^{11}$ 选自分式II\*和 $MG^{12}$ 选自分式II



其中

$Z^{11}$ 和 $Z^{*11}$ 每次出现时彼此独立地是单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ ,任选地被一个或多个F取代,

$MG^{11}$ 中存在的 $A^{*11}$ 和 $A^{*12}$ 之一是1,3-亚苯基,其中任选地一个或两个不相邻的CH基团各自可以被N原子替代,并且其任选地被一个或多个卤素原子和/或被一个或多个各自独立地具有1至9个C原子的烷基和/或被一个或多个各自独立地具有1至9个C原子的烷氧基取代,

$MG^{11}$ 中存在的其他 $A^{*11}$ 和 $A^{*12}$ 以及 $A^{11}$ 和 $A^{12}$ 每次出现时各自独立地是1,4-亚苯基,此外其中一个或多个CH基团可被N替代,反式-1,4-亚环己基,此外其中一个或两个不相邻 $CH_2$ 基团可被O和/或S替代,1,4-亚环己烯基,1,4-双环-(2,2,2)-亚辛基,哌啶-1,4-二基,萘-2,6-二基,十氢-萘-2,6-二基,1,2,3,4-四氢-萘-2,6-二基,环丁烷-1,3-二基,螺[3.3]庚烷-2,6-二基或二螺[3.1.3.1]癸烷-2,8-二基,所有这些基团可以是未取代的,被F、Cl、CN或具有1至7个C原子的烷基、烷氧基、烷基羰基或烷氧基羰基单、二、三或四取代,其中一个或多个H原子可以被F或Cl取代,和

k和l彼此独立地是0、1、2、3或4,

$Sp^1$ 是5至15个C原子的直链或支链亚烷基,其中此外,一个或多个不相邻的和非末端 $CH_2$ 基团可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CH$ (卤素)-、 $-CH(CN)-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 替代,且

$X^{11}$ 和 $X^{12}$ 各自彼此独立地为选自 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-O-CF_2-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-S-$ 、 $-S-CS-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-S-CO-S-$ 和 $-S-CS-S-$ 的基团或单键,

然而,条件是在 $-X^{11}-Sp^1-X^{12}-$ 中,两个O原子彼此不相邻,两个 $-CH=CH-$ 基团彼此不相邻和两个选自 $-O-CO-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CO-O-$ 和 $-CH=CH-$ 的基团彼此不相邻。

2. 根据权利要求1的化合物,其特征在于,所述 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 

各自独立地是极性基团。

3. 根据权利要求1的化合物,其特征在于,所述 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 

各自独立地是F、Cl、CN、 $OCF_3$ 、 $CF_3$ 。

4. 根据权利要求1的化合物,其特征在于, $Z^{11}$ 和 $Z^{*11}$ 每次出现时彼此独立地是单键。

5. 根据权利要求1的化合物,其特征在于, $Sp^1$ 是 $-(CH_2)_n-$ ,即具有n个C原子的1,n-亚烷基,n为整数,其中 $-(CH_2)_n-$ 中一个或多个H原子可以彼此独立地任选地被F或 $CH_3$ 替代和/或一个或多个不相邻的 $-CH_2-$ 基团可以被 $-O-$ 代替。

6. 根据权利要求1的化合物,其特征在于 $MG^{11}$ 选自式II\*-1至II\*-26的基团及其镜像

- Phe\*-Z-Phe- II\*-1
- Phe-Z-Phe\*- II\*-1
- Phe\*-Z-Cyc- II\*-2
- Phe\*-Z-PheL- II\*-4
- Phe\*L-Z-Phe- II\*-5
- Phe\*L-Z-Cyc- II\*-6
- Phe\*L-Z-PheL- II\*-7
- Phe\*-Z-Phe-Z-Phe- II\*-8
- Phe\*-Z-Phe-Z-Cyc- II\*-9
- Phe\*-Z-Cyc-Z-Phe- II\*-10
- Cyc-Z-Phe\*-Z-Cyc- II\*-11
- Phe\*-Z-Cyc-Z-Cyc- II\*-12
- Phe\*-Z-Phe-Z-PheL- II\*-13
- Phe-Z-Phe\*-Z-PheL- II\*-14
- Phe\*-Z-PheL-Z-Phe- II\*-15
- Phe\*L-Z-Phe-Z-Phe- II\*-16
- Phe\*L-Z-Phe-Z-PheL- II\*-17
- Phe\*L-Z-PheL-Z-Phe- II\*-18
- Phe\*L-Z-PheL-Z-PheL- II\*-19
- Phe\*-Z-PheL-Z-Cyc- II\*-20
- Phe\*-Z-Cyc-Z-PheL- II\*-21
- Cyc-Z-Phe\*-Z-PheL- II\*-22
- Phe\*L-Z-Cyc-Z-PheL- II\*-23
- Phe\*L-Z-PheL-Z-Cyc- II\*-24
- Phe\*L-Z-Cyc-Z-Cyc- II\*-25
- Cyc-Z-Phe\*L-Z-Cyc- II\*-26

其中

Cyc是1,4-亚环己基,

Phe\*是1,3-亚苯基或烷基-1,3-亚苯基,

Phe是1,4-亚苯基或烷基-1,4-亚苯基,

Phe\*L是1,3-亚苯基,其被一个、两个或三个氟原子,被一个或两个Cl原子或被一个Cl原子和一个F原子取代,

PheL是1,4-亚苯基,其被一个、两个或三个氟原子,被一个或两个Cl原子或被一个Cl原子和一个F原子取代,和

Z选自 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、-

CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或-C≡C-，任选地被一个或多个F取代。

7. 根据权利要求6的化合物，其特征在于，Cyc是反式-1,4-亚环己基。

8. 根据权利要求1的化合物，其特征在于MG<sup>12</sup>选自式II-1至II-26的基团及其镜像

-Phe-Z-Phe- II-1

-Phe-Z-Cyc- II-2

-Cyc-Z-Cyc- II-3

-Phe-Z-PheL- II-4

-PheL-Z-Phe- II-5

-PheL-Z-Cyc- II-6

-PheL-Z-PheL- II-7

-Phe-Z-Phe-Z-Phe- II-8

-Phe-Z-Phe-Z-Cyc- II-9

-Phe-Z-Cyc-Z-Phe- II-10

-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc- II-11

-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc- II-12

-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc- II-13

-Phe-Z-Phe-Z-PheL- II-14

-Phe-Z-PheL-Z-Phe- II-15

-PheL-Z-Phe-Z-Phe- II-16

-PheL-Z-Phe-Z-PheL- II-17

-PheL-Z-PheL-Z-Phe- II-18

-PheL-Z-PheL-Z-PheL- II-19

-Phe-Z-PheL-Z-Cyc- II-29

-Phe-Z-Cyc-Z-PheL- II-21

-Cyc-Z-Phe-Z-PheL- II-22

-PheL-Z-Cyc-Z-PheL- II-23

-PheL-Z-PheL-Z-Cyc- II-24

-PheL-Z-Cyc-Z-Cyc- II-25

-Cyc-Z-PheL-Z-Cyc- II-26

其中

Cyc是1,4-亚环己基，

Phe是1,4-亚苯基或烷基-1,4-亚苯基，

PheL是1,4-亚苯基，其被一个、两个或三个氟原子，被一个或两个Cl原子，被一个Cl原子和一个F原子，或被一个具有1至9个C原子的烷基或烷氧基取代，和

Z具有如权利要求1中在分式II中所给出的Z<sup>11</sup>的含义。

9. 根据权利要求8的化合物，其特征在于Cyc是反式-1,4-亚环己基。

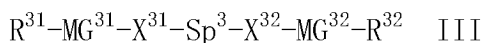
10. 根据权利要求1至9任一项的化合物，其特征在于R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>彼此独立地选自OCF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、F、Cl和CN。

11. 根据权利要求1至9任一项的化合物,其特征在于 $Sp^1$ 是 $-(CH_2)_o-$ 且 $o$ 是5至15的整数。

12. 一种或多种根据权利要求1至11任一项的双介晶化合物在液晶介质中的用途。

13. 液晶介质,其特征在于其包含一种或多种根据权利要求1至11任一项的双介晶化合物。

14. 根据权利要求13的液晶介质,其特征在于其额外包含一种或多种式III的化合物



其中

$R^{31}$ 和 $R^{32}$ 各自独立地是H、F、Cl、CN、NCS或具有1至25个C原子可以是未取代的、被卤素或CN单或多取代的直链或支链烷基,一个或多个不相邻 $CH_2$ 基团在各种情况中还可以彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 以氧原子彼此不直接连接的方式替代,

$MG^{31}$ 和 $MG^{32}$ 各自独立地是介晶基团,

$Sp^3$ 是包含5至40个C原子的间隔基团,其中一个或多个不相邻 $CH_2$ 基团还可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CH(卤素)-$ 、 $-CH(CN)-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 替代,和

$X^{31}$ 和 $X^{32}$ 各自独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键,和

条件是式I的化合物被排除在式III的化合物外。

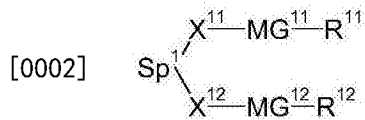
15. 根据权利要求13或14的液晶介质在液晶器件中的用途。

16. 包含液晶介质的液晶器件,所述液晶介质包含两种或更多种组分,所述组分的一种或多种是根据权利要求1至11任一项的式I的双介晶化合物。

17. 根据权利要求16的液晶器件,其特征在于其是挠曲电器件。

## 双介晶化合物和介晶介质

[0001] 本发明涉及式I的双介晶化合物



I

[0003] 其中 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $MG^{11}$ 、 $MG^{12}$ 和 $Sp^1$ 具有下文给出的含义,涉及式I的双介晶化合物在液晶介质中的用途和特别涉及包含根据本发明液晶介质的挠曲电液晶器件。

[0004] 液晶显示器(LCD)被广泛用于信息显示。LCD被用于直观式显示以及投影式显示。用于大多数显示器的电光模式还是具有各种变化的扭曲向列(TN)模式。除了该模式,超扭曲向列(STN)模式和近来光学补偿弯曲(OCB)模式和具有其各种变化的电控双折射(ECB)模式,例如垂面配向向列相(VAN)模式、带图案的ITO垂面配向向列相(PVA)模式、聚合物稳定化的垂面配向向列相(PSVA)模式和多域垂面配向向列相(MVA)模式,以及其它的模式已经被越来越多地使用。所有这些模式都使用实质上分别垂直于基板或垂直于液晶层的电场。除了这些模式,还有使用实质上分别平行于基板或平行于液晶层的电场的电光模式,像例如平面切换(短IPS)模式(如例如DE 40 00 451和EP 0 588 568中公开的)和边缘场切换(FFS)模式。特别是在后提及的电光模式具有良好的视角特性和改进的响应时间,被越来越多地用于现代桌面监视器的LCD,甚至用于TV和用于多媒体应用的显示器,因此与TN-LCD竞争。

[0005] 继这些显示器之后,使用具有相对短的胆甾醇相螺距的胆甾醇型液晶的新型显示模式已经被提议用于利用所谓的“挠曲电”效应的显示器中。术语“液晶”、“介晶基元(mesomorphic)化合物”或“介晶化合物”(也被简称为“介晶”)是指在合适的温度、压力和浓度条件下可以以介晶相(向列相、近晶相等),或者特别是作为LC相存在的化合物。非两性介晶化合物包含例如一种或多种棒状、香蕉形或碟形的介晶基团。

[0006] 挠曲电液晶材料是本领域已知的。Chandrasekhar,“Liquid Crystals”,第2版, Cambridge University Press(1992) and P.G.deGennes等,“The Physics of Liquid Crystals”,第2版,Oxford Science Publications(1995)尤其描述了挠曲电效应。

[0007] 在这些显示器中,胆甾醇型液晶以“均匀地横放的螺旋”设置(ULH)定向,也由此给该显示类型命名。出于该目的,与向列相材料混合的手性物质诱导螺旋扭曲转化,将材料转化成为手性向列相材料,其相当于胆甾醇型材料。术语“手性”通常用于描述不可与其镜像叠加的对象。“非手性的”(无手性的)对象是与其镜像相同的对象。除非另外明确地指出,术语手性向列相和胆甾醇型在本申请中以相同的意义使用。由手性物质诱导的螺距( $P_0$ )处在与使用的手性材料的浓度( $c$ )成反比的第一近似值中。这种关系的比例常数被称为手性物质的螺旋扭曲力(HTP),并由公式(1)定义。

[0008] 
$$HTP \equiv 1/(c \cdot P_0) \quad (1)$$

[0009] 其中,

[0010]  $c$ 为手性化合物的浓度。

[0011] 使用具有一般范围在 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ ,优选为 $1.0\mu\text{m}$ 或更小,特别是 $0.5\mu\text{m}$ 或更小的短

螺距的手性向列相液晶实现了均一横放的螺旋织构,其以其螺旋轴平行于液晶盒的基板,例如玻璃板单向配向。在这种构型中,手性向列相液晶的螺旋轴等同于双折射板的光轴。

[0012] 如果向该正交于螺旋轴的构型施用电场,那么光轴在盒平面内旋转,类似于铁电液晶的指向矢在表面稳定化的铁电液晶显示器中旋转。挠曲电效应的特征在于一般范围在6 $\mu$ s至100 $\mu$ s的快速响应时间。其另外的特征是出色的灰阶能力。

[0013] 场诱导了指向矢中的展开弯曲结构,其与光轴中的倾角相适应。轴的旋转角处于与电场强度成线性正比的第一近似值中。当液晶盒位于交叉偏振光镜之间且在未启动状态下光轴与偏光镜之一的吸收轴成22.5°角时,见到最佳的光学效应。这个22.5°的角也是理想的电场旋转角,这样通过反转电场,光轴旋转45°,并且通过适当的选择螺旋轴的优选方向的相对取向、偏光镜的吸收轴和电场的方向,光轴可以由平行于一个偏光镜切换至两个偏光镜之间的中心角。然后当光轴切换的总角度为45°时,达到最佳的对比度。在这种情况下,如果光延迟,即液晶和盒间隙的有效双折射的结果被选择作为波长的四分之一,那么设置可以用作可切换的四分之一波片。除非另外明确地指出,在本文中,波长是指550nm,就该波长而言,人眼的敏感度最高。

[0014] 光轴的旋转角( $\Phi$ )由公式(2)很近似地给出,

$$[0015] \quad \tan \Phi = \bar{\epsilon} P_0 E / (2\pi K) \quad (2)$$

[0016] 其中,

[0017]  $P_0$ 为未受干扰的胆甾醇型液晶的螺距,

[0018]  $\bar{\epsilon}$ 为展开挠曲电系数( $\epsilon_{\text{展开}}$ )和弯曲挠曲电系数( $\epsilon_{\text{弯曲}}$ )的平均值 [ $\bar{\epsilon} = 1/2 (\epsilon_{\text{展开}} + \epsilon_{\text{弯曲}})$ ]

[0019]  $E$ 为电场强度以及

[0020]  $K$ 为展开弹性常数( $k_{11}$ )和弯曲弹性常数( $k_{33}$ )的平均值 [ $K = 1/2 (k_{11} + k_{33})$ ]

[0021] 以及其中,

[0022]  $\bar{\epsilon}/K$ 被称为挠曲-弹性比。

[0023] 该旋转角为挠曲电切换元件中的半切换角。

[0024] 该电光效应的响应时间( $\tau$ )由公式(3)很近似地给出,

$$[0025] \quad \tau = [P_0 / (2\pi)]^2 \cdot \gamma / K \quad (3)$$

[0026] 其中,

[0027]  $\gamma$ 为与螺旋的扭曲有关的有效粘度系数。

[0028] 存在解开螺旋的临界电场( $E_c$ ),其可以由公式(4)获得,

$$[0029] \quad E_c = (\pi^2 / P_0) \cdot [k_{22} / (\epsilon_0 \cdot \Delta \epsilon)]^{1/2} \quad (4)$$

[0030] 其中,

[0031]  $k_{22}$ 为扭曲弹性系数,

[0032]  $\epsilon_0$ 真空介电常数,和

[0033]  $\Delta \epsilon$ 为液晶的介电各向异性。

[0034] 然而在该模式中,几个问题仍不得不解决,除其它之外,这些问题是在获得所需的均一取向中的困难,寻址所需的不适宜的高电压与普通的驱动电子设备不相容,并非真正黑暗的“关闭状态”对对比度的损害,最后但并非最不重要的,电光特性中明显的迟滞现象。

[0035] 相对新的显示模式,即所谓的“均一竖立螺旋(USH)”模式可以被认为是继承IPS的替代模式,因为其与其它提供宽视角的显示模式(例如IPS、VA等)相比甚至可以显示出改进

的黑电平。

[0036] 对于USH模式,像对于ULH模式而言,已经建议采用双介晶液晶材料进行挠曲电切换。双介晶化合物一般是根据文献已知的(还参见Hori,K.,Iimuro,M.,Nakao,A.,Toriumi,H.,J.Mol.Struc.2004,699,23-29)。术语“双介晶化合物”涉及分子中包含两个介晶基团的化合物。就像普通的介晶一样,它们可以根据其结构形成许多介晶相。特别是当式I的化合物加入向列相液晶介质时诱导了第二向列相。

[0037] 在上下文中,术语“介晶基团”是指具有诱导液晶(LC)相行为的能力的基团。包含介晶基团的化合物不必须自身表现出LC相。也可能是它们仅在与其它化合物的混合物中显示出LC相行为。为了简便,下文中针对介晶和LC材料都使用术语“液晶”。

[0038] 然而,由于所需的不利的高驱动电压,手性向列相材料相对窄的相范围以及它们不可逆的切换性质,因此现有技术材料不适合与现在的LCD驱动方式一起使用。

[0039] 对于USH和ULH模式的显示器,需要具有改进性质的新型液晶介质。特别是应该针对光学模式将双折射率( $\Delta n$ )最优化。这里的双折射率 $\Delta n$ 以公式(5)来定义。

$$[0040] \quad \Delta n = n_e - n_o \quad (5)$$

[0041] 其中, $n_e$ 为非常折射率, $n_o$ 为寻常折射率,平均折射率 $n_{av}$ 。通过以下公式(6)给出。

$$[0042] \quad n_{av} = [(2n_o^2 + n_e^2) / 3]^{1/2} \quad (6)$$

[0043] 非常折射率 $n_e$ 和寻常折射率 $n_o$ 可以使用Abbe折射仪测定。然后 $\Delta n$ 可以由公式(5)来计算。

[0044] 而且,对于使用USH或ULH模式的显示器,液晶介质的光延迟 $d * \Delta n$ (有效的)应优选地符合公式(7)。

$$[0045] \quad \sin^2(\pi \cdot d \cdot \Delta n / \lambda) = 1 \quad (7)$$

[0046] 其中,

[0047]  $d$ 为盒间隙以及

[0048]  $\lambda$ 为光的波长

[0049] 公式(7)右边允许的偏差为 $\pm 3\%$ 。

[0050] 在本申请中,除非另外明确地指出,光的波长一般是指550nm。

[0051] 优选地,盒的盒间隙范围为 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ,特别是在 $2.0\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 范围内。

[0052] 对于ULH/USH模式,介电各向异性( $\Delta \epsilon$ )应尽可能小,以避免应用寻址电压时螺旋解开。优选地, $\Delta \epsilon$ 应略高于0,且非常优选为0.1或更高,但是优选为10或更低,更优选7或更低,最优选5或更低。在本申请中,术语“正介电”用于说明 $\Delta \epsilon > 3.0$ 的化合物或组分,“中性介电”用于说明 $-1.5 \leq \Delta \epsilon \leq 3.0$ 的化合物或组分,“负介电”用于说明 $\Delta \epsilon < -1.5$ 的化合物或组分。在1kHz的频率和 $20^\circ\text{C}$ 下确定 $\Delta \epsilon$ 。各化合物的介电各向异性是根据10%各单一化合物在向列相主体混合物的溶液的结果来确定的。如果各化合物在主体介质中的溶解度低于10%,则其浓度降低2倍直到得到的介质足够稳定从而至少能够确定其性质。然而,浓度优选地保持在至少5%,以保持结果的意义尽可能大。在具有垂直取向和水平取向的盒中确定测试混合物的电容。两种类型盒的盒间隙为约 $20\mu\text{m}$ 。施用的电压为频率为1kHz且均方根值一般为0.5V至1.0V的矩形波,然而总是选择其低于各测试混合物的电容阈值。

[0053]  $\Delta \epsilon$ 被定义为 $(\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp})$ ,而 $\epsilon_{av}$ 为 $(\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp}) / 3$ 。化合物的介电常数由主体介质在加入目标化合物时各个值的变化来确定。将数值外推至目标化合物浓度为100%的情况。



H. J. Coles等, J. Appl. Phys. 2006, 99, 034104中公开了的典型主体混合物, 其具有表中给出的组成。

[0054]

化合物	浓度
F-PGI-ZI9Z-GP-F	25%
F-PGI-ZI11Z-GP-F	25%
F-PGI-050-PP-N	9.5%
F-PGI-070-PP-N	39%
CD-1	1.5%

[0055] 表1: 主体混合物组成

[0056] 除了上文提及的参数, 介质必须表现出适当宽范围的向列相, 相当小的旋转粘度和至少适度高的特异性抗性。

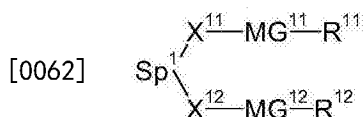
[0057] 根据EP 0 971 016、GB 2 356 629和Coles, H. J., Musgrave, B., Coles, M. J., 和 Willmott, J., J. Mater. Chem., 11, 第2709-2716页 (2001) 已知用于挠曲电器件的具有短胆甾醇相螺距的相似液晶组合物。EP 0 971 016报导了介晶雌二醇, 其同样具有高挠曲电系数。GB 2 356 629建议在挠曲电器件中使用双介晶化合物。到目前为止, 本文的挠曲电效应仅在纯胆甾醇相液晶化合物和均一的化合物的混合物中被研究过。大多数这些化合物用于二元混合物, 该二元混合物由手性添加剂和作为简单的常规单介晶材料或者双介晶材料的向列相液晶材料组成。这些材料的实际应用确实有几个缺点, 像手性向列相或胆甾醇相的温度范围不够宽, 挠曲电比率太小, 旋转角小。

[0058] 显示液晶行为的对称二聚化合物公开在Joo-Hoon Park等的“Liquid Crystalline Properties of Dimers Having o-, m- and p-Positional Molecular structures”, Bull. Korean Chem. Soc., 2012, 第33卷, No. 5, 第1647-1652页中。

[0059] 本发明的一个目的是提供表现出高切换角度和快速响应时间的改进的挠曲电器件。另一个目的是提供具有有利性质, 特别是用于能在显示盒的整个区域实现良好的均一配向而不使用机械剪切过程, 还具有在低温下良好的对比度、高切换角度和快速响应时间的液晶材料。液晶混合物和优选的单个化合物应表现出低熔点、宽手性向列相范围、短的与温度无关的螺距长度和高挠曲电系数。根据以下详述, 本发明的其它目的对于本领域技术人员立刻显而易见。

[0060] 本发明人已经发现通过提供根据本发明的双介晶化合物可以令人惊奇地实现上述目的。当这些化合物用在手性向列相液晶混合物中时, 获得低熔点、宽手性向列相。特别地, 它们表现出相对高的弹性常数 $k_{11}$ 值、低的弯曲弹性常数 $k_{33}$ 值和高的挠曲电系数值。

[0061] 因此, 本发明涉及式I的双介晶化合物



I

[0063] 其中

[0064]  $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 各自独立地是H, F, Cl, CN, NCS或可以是未取代、被卤素或CN单或多取代的, 具有1至25个C原子的直链或支链烷基, 一个或多个不相邻 $CH_2$ 基团每次出现时还可以被

此独立地被-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-或-C≡C-以氧原子不彼此直接连接的方式替代,优选极性基团,更优选F、Cl、CN、OCF<sub>3</sub>或CF<sub>3</sub>,更优选F或Cl,最优选F,

[0065] MG<sup>11</sup>和MG<sup>12</sup>各自独立地为介晶基团,其包含一个、两个或更多个六原子环,在包含两个或更多个六原子环的情况下,这些中至少两个可以通过2原子的连接基团连接,优选选自-CO-O-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-O-和-O-CF<sub>2</sub>-的连接基团,

[0066] MG<sup>11</sup>是或者包含(即一个)1,3-亚苯基,其中任选地一个或两个不相邻的CH基团各自可以被N原子替代,并且其任选地被一个或多个卤素原子、优选F和/或Cl,和/或被一个或多个各自独立地具有1至9个C原子的烷基,优选被一个具有1至9个C原子的烷基,和/或被一个或多个各自独立地具有1至9个C原子的烷氧基取代,优选被一个具有1至9个C原子的烷氧基取代,任选地所述1,3-亚苯基被至少一个具有1至5个C原子的烷基,优选被CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,和/或被至少一个具有1至4个C原子的烷氧基-O-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(即n=1、2、3或4)取代,优选该环连接至或与基团Sp<sup>1</sup>相邻,

[0067] Sp<sup>1</sup>是包含1、2、3、4或5至40个C原子的间隔基团,然而其中一个或多个不相邻和非末端CH<sub>2</sub>基团还可以被-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(卤素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-以两个O原子彼此不相邻,两个-CH=CH-彼此不相邻和两个选自-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-和-CH=CH-的基团彼此不相邻的方式替代,优选-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (即具有n个C原子的1,n-亚烷基),n为整数,优选2至19,更优选2至11,最优选偶数整数(即2、4、6、8或10),其中-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-中一个或多个H原子可以彼此独立地任选地被F或CH<sub>3</sub>替代和/或一个或多个不相邻的-CH<sub>2</sub>-基团可以被-O-代替,

[0068] X<sup>11</sup>和X<sup>12</sup>各自彼此独立地是选自-CH=CH-、-C≡C-、-O-、-CF<sub>2</sub>-O-、-O-CF<sub>2</sub>-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-S-、-CS-S-、-S-CS-、-CO-S-、-S-CO-、-S-CO-S-和-S-CS-S-的基团或单键,优选选自-O-、-CO-O-、-O-CO-、-S-CO-和-CO-S-或单键,最优选-CO-S-、-S-CO-、-O-CO-或-CO-O-,然而条件是-X<sup>11</sup>-Sp<sup>1</sup>-X<sup>12</sup>-中两个O原子不彼此相邻,两个-CH=CH-基团彼此不相邻和两个选自-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-和-CH=CH-的基团彼此不相邻。

[0069] 优选MG<sup>11</sup>是1,3-亚苯基或包含1,3-亚苯基结构。

[0070] 优选地在式I中

[0071] -X<sup>11</sup>-Sp<sup>1</sup>-X<sup>12</sup>-是-O-CO-Sp<sup>1</sup>-CO-O-、-O-Sp<sup>1</sup>-O-、-Sp<sup>1</sup>-或-S-CO-Sp<sup>1</sup>-CO-S-,

[0072] Sp<sup>1</sup>是-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-,其中

[0073] n为1、2、3、4或从5至15的整数,最优选偶数整数,且最优选6或8,

[0074] 其中-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-中的一个或多个H原子可以彼此独立地任选地被F或CH<sub>3</sub>替代和/或一个或多个不相邻的-CH<sub>2</sub>-基团可以被-O-代替。

[0075] 优选的式I的化合物是这样的化合物,其中

[0076] MG<sup>11</sup>是(分)式II\*的基团

[0077] -A\*<sup>11</sup>-(Z\*<sup>11</sup>-A\*<sup>12</sup>)<sub>k</sub>- II\*

[0078] 和

[0079] MG<sup>12</sup>式(分)式II的基团

[0080] -A<sup>11</sup>-(Z<sup>11</sup>-A<sup>12</sup>)<sub>1</sub>- II

[0081] 其中

[0082]  $Z^{11}$ 和 $Z^{*11}$ 每次出现时彼此独立地是单键、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或-C≡C-，任选地被一个或多个F取代，优选单键，

[0083]  $MG^{11}$ 中存在的 $A^{*11}$ 和 $A^{*12}$ 之一是1,3-亚苯基，其中任选地一个或两个不相邻的CH基团各自可以被N原子替代，并且其任选地被一个或多个卤素原子和/或被一个或多个各自独立地具有1至9个C原子的烷基、优选被一个具有1至9个C原子的烷基，或被一个或多个各自独立地具有1至9个C原子的烷氧基、优选被一个具有1至9个C原子的烷氧基取代，

[0084] 任选地所述1,3-亚苯基被至少一个具有1至5个C原子的烷基、优选被CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>，和/或被至少一个烷基取代，和

[0085]  $MG^{11}$ 中存在的其他 $A^{*11}$ 和 $A^{*12}$ 以及 $A^{11}$ 和 $A^{12}$ 每次出现时各自独立地是1,4-亚苯基，此外其中一个或多个CH基团可被N替代，反式-1,4-亚环己基，此外其中一个或两个不相邻CH<sub>2</sub>基团可被O和/或S替代，1,4-亚环己烯基，1,4-双环-(2,2,2)-亚辛基，哌啶-1,4-二基，萘-2,6-二基，十氢-萘-2,6-二基，1,2,3,4-四氢-萘-2,6-二基，环丁烷-1,3-二基，螺[3.3]庚烷-2,6-二基或二螺[3.1.3.1]癸烷-2,8-二基，所有这些基团可以是未取代的，被F、Cl、CN或具有1至7个C原子的烷基、烷氧基、烷基羰基或烷氧基羰基单、二、三或四取代，其中一个或多个H原子可以被F或Cl，优选F、Cl、CH<sub>3</sub>或CF<sub>3</sub>取代，和

[0086]  $k$ 和 $l$ 彼此独立地是0、1、2、3或4，优选1、2或3，且最优选1或2。

[0087] 尤其优选的是式I的化合物，其中介晶基团 $MG^{11}$ 和 $MG^{12}$ 在每次出现时彼此独立地包含一种、两种或三种六元环，优选两种或三种六元环。

[0088] 下文列出了较小组的优选的式II的介晶基团 $MG^{12}$ 。出于简化的原因，这些基团中的Phe为1,4-亚苯基或者烷基-1,4-亚苯基，PheL为被1至4个基团L取代的1,4-亚苯基，其中L优选为F、Cl、CN、OH、NO<sub>2</sub>或任选氟代的具有1至7个C原子的烷氧基或烷酰基，非常优选为F、Cl、CN、OH、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>、OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>，特别是F、Cl、CN、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>和OCF<sub>3</sub>，最优选为F、Cl、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>和COCH<sub>3</sub>，且Cyc为1,4-亚环己基。该列表包含了下文显示的子式以及它们的镜像

[0089] -Phe-Z-Phe- II-1

[0090] -Phe-Z-Cyc- II-2

[0091] -Cyc-Z-Cyc- II-3

[0092] -Phe-Z-PheL- II-4

[0093] -PheL-Z-Phe- II-5

[0094] -PheL-Z-Cyc- II-6

[0095] -PheL-Z-PheL- II-7

[0096] -Phe-Z-Phe-Z-Phe- II-8

[0097] -Phe-Z-Phe-Z-Cyc- II-9

[0098] -Phe-Z-Cyc-Z-Phe- II-10

[0099] -Cyc-Z-Phe-Z-Cyc- II-11

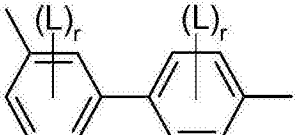
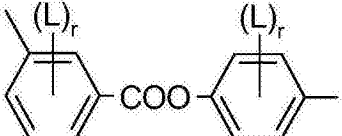
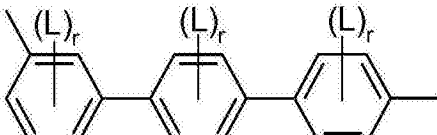
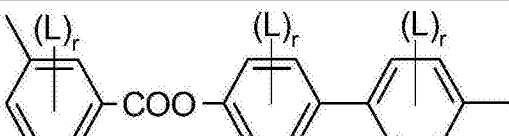
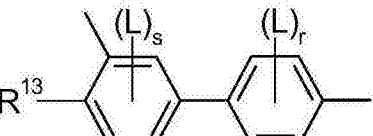
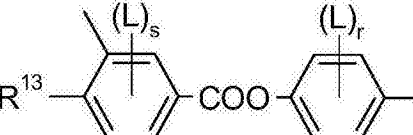
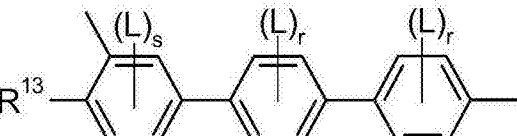
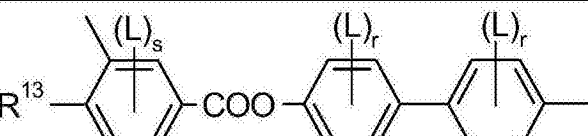
[0100] -Phe-Z-Cyc-Z-Cyc- II-12

[0101] -Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc- II-13

[0102] -Phe-Z-Phe-Z-PheL- II-14

- [0103] -Phe-Z-PheL-Z-Phe- II-15
- [0104] -PheL-Z-Phe-Z-Phe- II-16
- [0105] -PheL-Z-Phe-Z-PheL- II-17
- [0106] -PheL-Z-PheL-Z-Phe- II-18
- [0107] -PheL-Z-PheL-Z-PheL- II-19
- [0108] -Phe-Z-PheL-Z-Cyc- II-20
- [0109] -Phe-Z-Cyc-Z-PheL- II-21
- [0110] -Cyc-Z-Phe-Z-PheL- II-22
- [0111] -PheL-Z-Cyc-Z-PheL- II-23
- [0112] -PheL-Z-PheL-Z-Cyc- II-24
- [0113] -PheL-Z-Cyc-Z-Cyc- II-25
- [0114] -Cyc-Z-PheL-Z-Cyc- II-26
- [0115] 其中优选
- [0116] Cyc是1,4-亚环己基,优选反式-1,4-亚环己基,
- [0117] Phe是1,4-亚苯基或烷基-1,4-亚苯基,
- [0118] PheL是1,4-亚苯基,其被一个、两个或三个氟原子,被一个或两个Cl原子,被一个Cl原子和一个F原子取代,
- [0119] Z具有在分式II下所给出的Z<sup>11</sup>的含义之一,至少一个优选选自-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-或-CF<sub>2</sub>O-。
- [0120] 特别优选的是子式II-1、II-4、II-5、II-7、II-8、II-14、II-15、II-16、II-17、II-18和II-19,且最优选的是子式II-1。
- [0121] 下文列出了较小组的优选的式II\*的介晶基团MG<sup>11</sup>。其中相同的缩写具有上述式II-1至II-26下给出的各个含义,且出于简化的原因,这些基团中的Phe\*为1,3-亚苯基、4-烷基-1,3-亚苯基或4-烷氧基-1,3-亚苯基,Phe\*L为被1至4个基团L、优选一个或两个基团L取代的1,3-亚苯基,或4-烷基-1,3-亚苯基或4-烷氧基-1,3-亚苯基,其被1至3个基团L、优选被1个基团L取代,其中L在每种情况下独立地优选为F、Cl、CN、OH、NO<sub>2</sub>或任选氟代的具有1至7个C原子的烷氧基或烷酰基(alkanoyl),非常优选为F、Cl、CN、OH、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>、OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>,特别是F、Cl、CN、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>和OCF<sub>3</sub>,最优选为F、Cl、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>和COCH<sub>3</sub>,且Cyc为1,4-亚环己基。该列表包含了下文显示的子式以及它们的镜像
- [0122] -Phe\*-Z-Phe- II\*-1
- [0123] -Phe-Z-Phe\*- II\*-1
- [0124] -Phe\*-Z-Cyc- II\*-2
- [0125] -Phe\*-Z-PheL- II\*-4
- [0126] -Phe\*L-Z-Phe- II\*-5
- [0127] -Phe\*L-Z-Cyc- II\*-6
- [0128] -Phe\*L-Z-PheL- II\*-7
- [0129] -Phe\*-Z-Phe-Z-Phe- II\*-8
- [0130] -Phe\*-Z-Phe-Z-Cyc- II\*-9

- [0131] -Phe\*-Z-Cyc-Z-Phe- II\*-10
- [0132] -Cyc-Z-Phe\*-Z-Cyc- II\*-11
- [0133] -Phe\*-Z-Cyc-Z-Cyc- II\*-12
- [0134] -Phe\*-Z-Phe-Z-PheL- II\*-13
- [0135] -Phe-Z-Phe\*-Z-PheL- II\*-14
- [0136] -Phe\*-Z-PheL-Z-Phe- II\*-15
- [0137] -Phe\*L-Z-Phe-Z-Phe- II\*-16
- [0138] -Phe\*L-Z-Phe-Z-PheL- II\*-17
- [0139] -Phe\*L-Z-PheL-Z-Phe- II\*-18
- [0140] -Phe\*L-Z-PheL-Z-PheL- II\*-19
- [0141] -Phe\*-Z-PheL-Z-Cyc- II\*-20
- [0142] -Phe\*-Z-Cyc-Z-PheL- II\*-21
- [0143] -Cyc-Z-Phe\*-Z-PheL- II\*-22
- [0144] -Phe\*L-Z-Cyc-Z-PheL- II\*-23
- [0145] -Phe\*L-Z-PheL-Z-Cyc- II\*-24
- [0146] -Phe\*L-Z-Cyc-Z-Cyc- II\*-25
- [0147] -Cyc-Z-Phe\*L-Z-Cyc- II\*-26
- [0148] 其中优选地
- [0149] Cyc是1,4-亚环己基,优选反式-1,4-亚环己基,
- [0150] Phe\*是1,3-亚苯基或者烷基-1,3-亚苯基,
- [0151] Phe是1,4-亚苯基或者烷基-1,4-亚苯基,包括1,3-亚苯基
- [0152] Phe\*L是1,3-亚苯基,其被一个、两个或三个氟原子取代,被一个或两个C1原子取代,或者被一个C1原子和一个F原子取代,
- [0153] PheL是1,4-亚苯基,其被一个、两个或三个氟原子取代,被一个或两个C1原子取代,或者被一个C1原子和一个F原子取代,和
- [0154] Z具有对于分式II\*中的Z<sup>11</sup>所给出的含义之一,并且至少一个优选选自-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-或-CF<sub>2</sub>O-。
- [0155] 特别优选的是子式II\*-1、II\*-4、II\*-5、II\*-7、II\*-8、II\*-14、II\*-15、II\*-16、II\*-17、II\*-18和II\*-19,且最优选子式II\*-1。
- [0156] 在这些优选的基团中,Z在每种情况下独立地具有在式I中给出的Z<sup>11</sup>的含义之一。优选地,Z中的一个为-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>O-、-O-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-或-O-CF<sub>2</sub>- ,更优选-COO-、-O-CH<sub>2</sub>-或-CF<sub>2</sub>O-,且其它优选是单键。
- [0157] 非常优选地,介晶基团MG<sup>11</sup>选自下式II\*a1至II\*d2及其镜像。

		<b>II*a1</b>
[0158]		<b>II*b1</b>
		<b>II*c1</b>
		<b>II*d1</b>
		<b>II*a2</b>
[0159]		<b>II*b2</b>
		<b>II*c2</b>
		<b>II*d2</b>

[0160] 其中

[0161] Z具有在分式II\*下给出的Z\*<sup>11</sup>的含义之一,至少一个优选选自-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-或-CF<sub>2</sub>O-。

[0162] L在每次出现时各自彼此独立地为R、F或Cl,优选R或F,

[0163] r在每次出现时彼此独立地为0、1、2或3,优选为0、1或2。

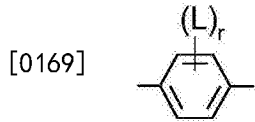
[0164] s是0、1或2,优选0或1。

[0165] R是具有1至5个C原子的烷基,优选正烷基、更优选甲基或乙基,和

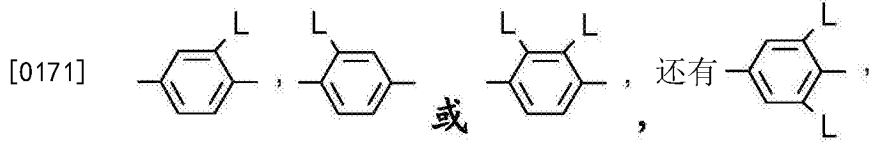
[0166] R<sup>13</sup>是具有1至9个C原子的烷基,或具有1至9个C原子的烷氧基,优选具有1至5个C原子的烷基,优选正烷基、更优选甲基或乙基。

[0167] 优选的是式II\*a1、II\*b1和II\*c1,且特别优选II\*a1。

[0168] 在这些优选的式中,基团



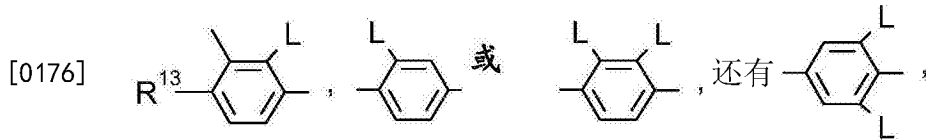
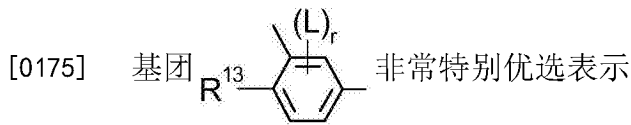
[0170] 非常优选表示



[0172] 其中

[0173] L每次出现时各自彼此独立地是如上所定义的R、F或Cl。

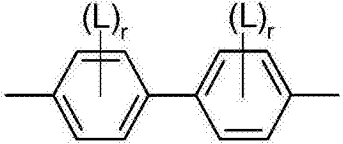
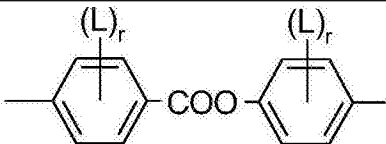
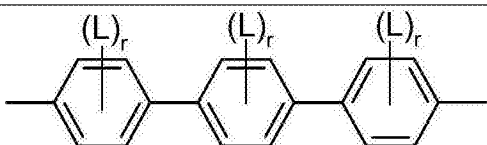
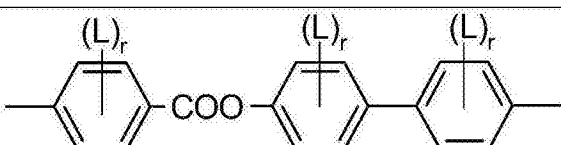
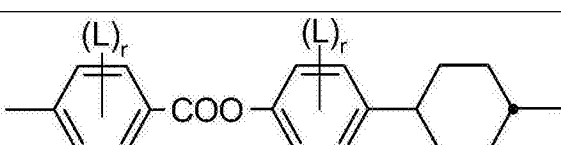
[0174] 在这些优选的式中的

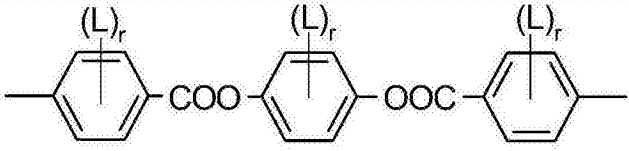
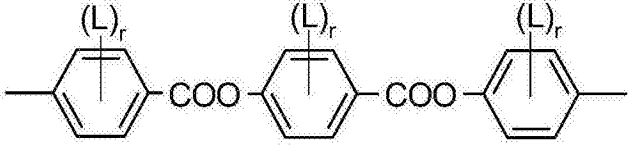
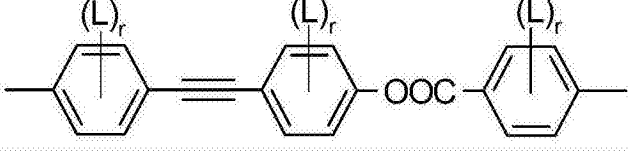
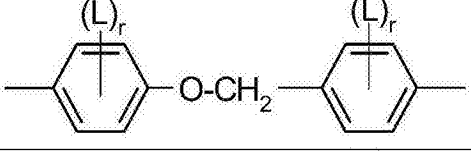
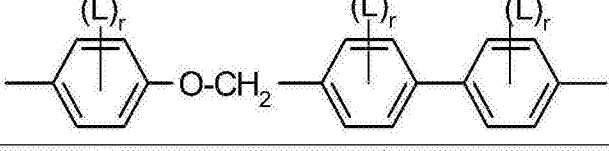
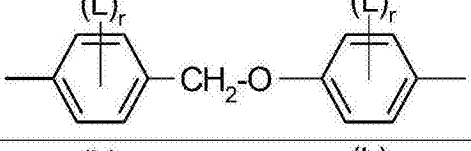
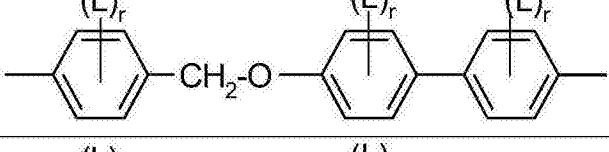
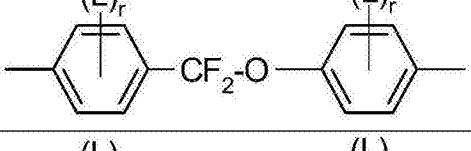
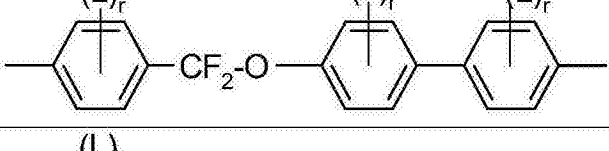
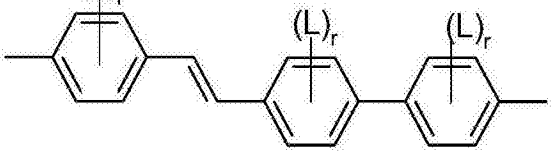


[0177] 其中

[0178] L在每次出现时各自彼此独立地为如上所定义的R、F或Cl,和R<sup>13</sup>如上所定义,且优选烷基或烷氧基。

[0179] 非常优选地,介晶基团MG<sup>12</sup>选自下式IIa至IIo及其镜像

		<b>IIa</b>
		<b>IIb</b>
[0180]		<b>IIc</b>
		<b>II d</b>
		<b>IIe</b>

	<b>II f</b>
	<b>II g</b>
	<b>II h</b>
	<b>II i</b>
	<b>II j</b>
	<b>II k</b>
	<b>II l</b>
	<b>II m</b>
	<b>II n</b>
	<b>II o</b>

[0181]

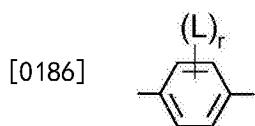
[0182] 其中

[0183] L在每次出现时彼此独立地为R、F或Cl, 优选R或F,

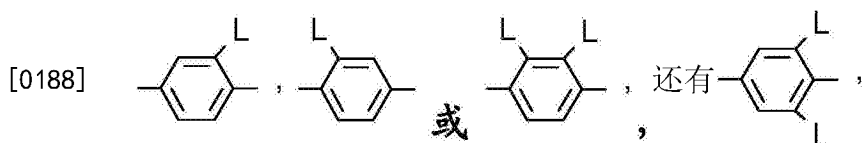
[0184] r在每次出现时彼此独立地为0、1、2或3, 优选为0、1或2。

[0185] 在这些优选的式中, 基团





[0187] 非常优选表示



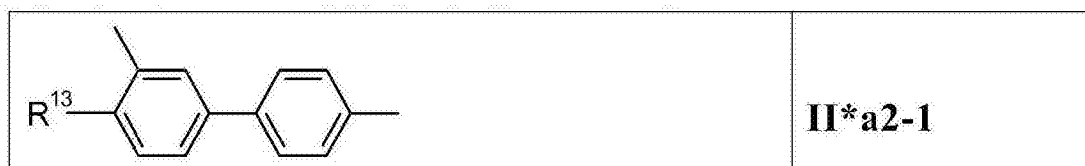
[0189] 其中

[0190] L每次出现时彼此独立地是R、F或Cl，

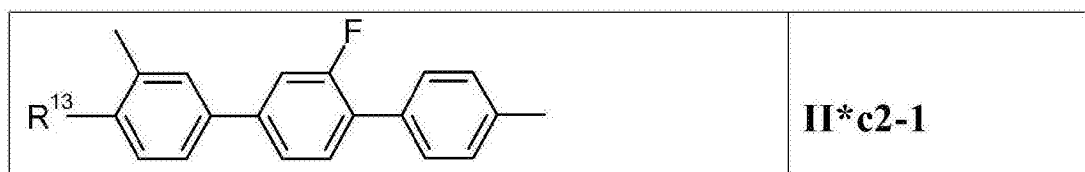
[0191] R是具有1至5个C原子的烷基，优选正烷基、更优选甲基或乙基。

[0192] 特别优选的是子式IIa、IIb和IIc。

[0193] 最优选地，MG<sup>11</sup>选自下列式II\*a2-1和II\*c2-1



[0194]



[0195] 其中

[0196] R<sup>13</sup>具有上述给出的含义，或者任选地可以是H，且优选是具有1至5个C原子的烷基，或具有1至5个C原子的烷氧基，优选正烷基或正烷氧基，更优选甲基或乙基或具有1至3个C原子的烷氧基，且最优选甲基。

[0197] 在具有非极性基团的化合物的情况下，R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>优选是具有至多15个C原子的烷基或具有1至15个C原子的烷氧基。

[0198] 如果R<sup>11</sup>或R<sup>12</sup>为烷基或烷氧基，即其中末端CH<sub>2</sub>基团被-O-替代，其可以是直链或支链的。其优选为直链的，具有2、3、4、5、6、7或8个碳原子，相应地优选为例如乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基，还有甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

[0199] 氧杂烷基，即其中一个CH<sub>2</sub>基团被-O-替代，优选为例如直链2-氧杂丙基(=甲氧基甲基)、2-(=乙氧基甲基)或3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧杂戊基、2-、3-、4-或5-氧杂己基、2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基、2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。

[0200] 在化合物具有末端极性基团的情况下，R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>选自CN、NO<sub>2</sub>、卤素、OCH<sub>3</sub>、OCN、SCN、COR<sup>x</sup>、COOR<sup>x</sup>或单、寡或多氟代的具有1至4个C原子的烷基或烷氧基。R<sup>x</sup>任选为氟代的具有1至4个、优选为1至3个C原子的烷基。卤素优选为F或Cl，更优选F。

[0201] 特别优选地,式I中的 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 选自H、F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>和OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>,特别是H、F、Cl、CN、OCH<sub>3</sub>和OCF<sub>3</sub>,特别是H、F、CN和OCF<sub>3</sub>。

[0202] 此外,包含非手性支链基团 $R^{11}$ 和/或 $R^{12}$ 的式I的化合物有时是重要的,例如因为向结晶的趋势减小。这类支链基团一般不包含超过一种的支链。优选的非手性支链基团为异丙基、异丁基(=甲基丙基)、异戊基(=3-甲基丁基)、异丙氧基、2-甲基-丙氧基和3-甲基-丁氧基。

[0203] 间隔基团 $Sp^1$ 优选为具有1、3或者5至40个C原子,特别是1、3或者5至25个C原子,非常优选1、3或者5至15个C原子,且最优选5至15个C原子的直链或支链亚烷基,其中此外,一个或多个不相邻的和非末端CH<sub>2</sub>基团可以被-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(卤素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-替代。

[0204] “末端”CH<sub>2</sub>基团为连接各连接基团“X<sup>11</sup>”和/或“X<sup>11</sup>”或直接连接各介晶基团MG<sup>11</sup>和/或MG<sup>12</sup>的那些。于是,“非末端”CH<sub>2</sub>基团不连接各连接基团“X<sup>11</sup>”和/或“X<sup>11</sup>”或不直接连接各介晶基团MG<sup>11</sup>和/或MG<sup>12</sup>。

[0205] 典型的间隔基团为例如-(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,其中<sub>o</sub>为5至40,特别是5至25,非常优选5至15的整数,且<sub>p</sub>为1至8的整数,特别是1、2、3或4。

[0206] 优选的间隔基团为例如亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十八烷基、二亚乙基氧亚乙基、二亚甲基氧亚丁基、亚戊烯基、亚庚烯基、亚壬烯基和亚十一碳烯基。

[0207] 特别优选的是本发明的式I的化合物,其中 $Sp$ 表示具有5至15个C原子的亚烷基。直链亚烷基是特别优选的。

[0208] 优选的是具有奇数个、优选具有5、7、9、11、13或15个C原子的直链亚烷基的间隔基团。非常优选为具有7、9和11个C原子的直链亚烷基间隔基团。

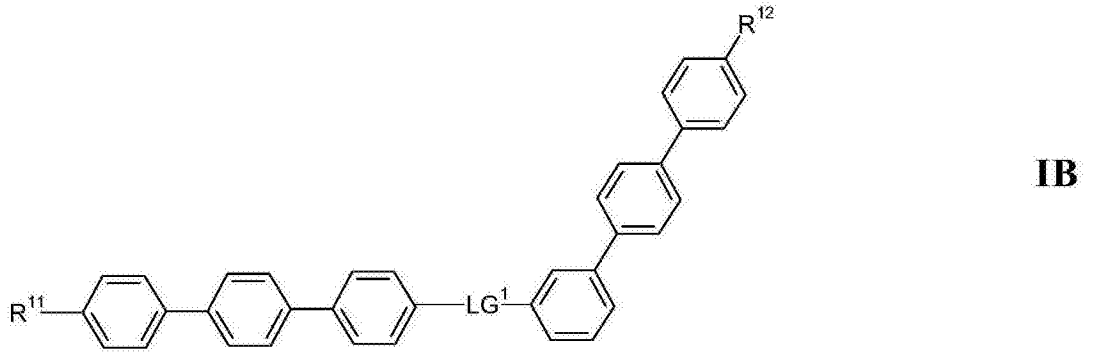
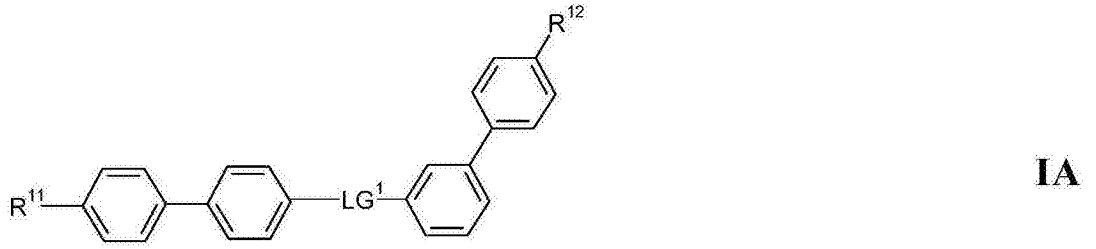
[0209] 在本发明的另一实施方案中,间隔基团是具有偶数个C原子、优选具有6、8、10、12和14个C原子的直链亚烷基。这个实施方案是特别优选的,如果X<sup>11</sup>和X<sup>12</sup>之一由一个原子,即,为-S-或-O-组成,或者由三个原子即,-S-CO-、-S-CO-S-或-S-CS-S-组成,并且其它不由一个或三个C原子组成。

[0210] 本发明的优选实施方案中,本发明的式I的化合物包含完全氘代的具有5至15个C原子的亚烷基 $Sp^1$ 。非常优选的是氘代的直链亚烷基。最优选的是部分氘代的直链亚烷基。

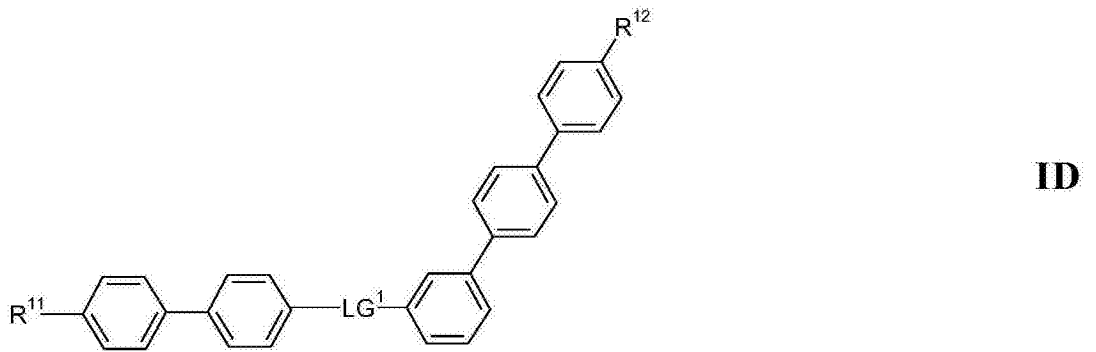
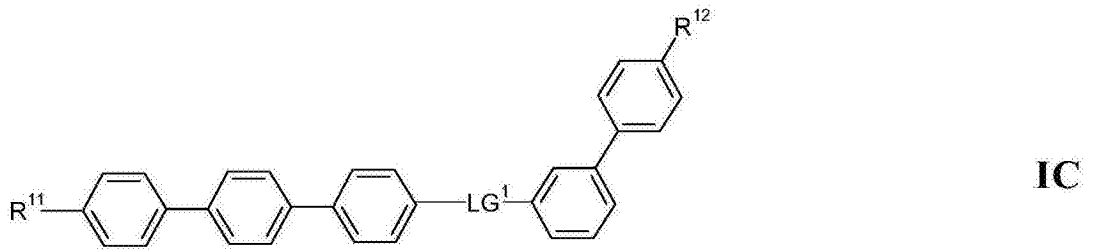
[0211] 本发明的一个优选实施方案是式I的化合物,其中介晶基团 $R^{11}$ -MG<sup>11</sup>-X<sup>11</sup>-和 $R^{12}$ -MG<sup>12</sup>-X<sup>12</sup>-彼此相同。

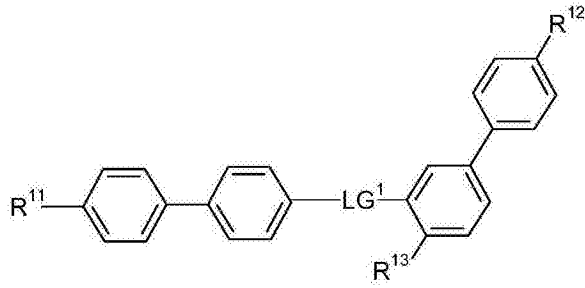
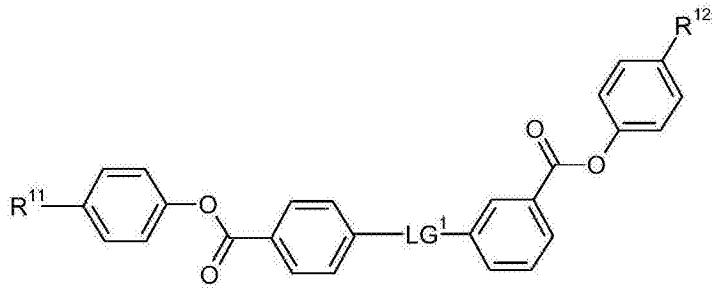
[0212] 本发明的另一优选实施方案是式I的化合物,其中式I中 $R^{11}$ -MG<sup>11</sup>-X<sup>11</sup>-和 $R^{12}$ -MG<sup>12</sup>-X<sup>12</sup>-彼此不同。

[0213] 优选的式I化合物选自式IA至IE和IA'至IE'的化合物,优选式IA和/或IC,

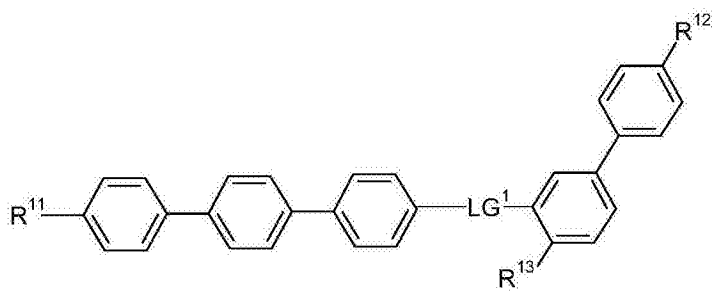
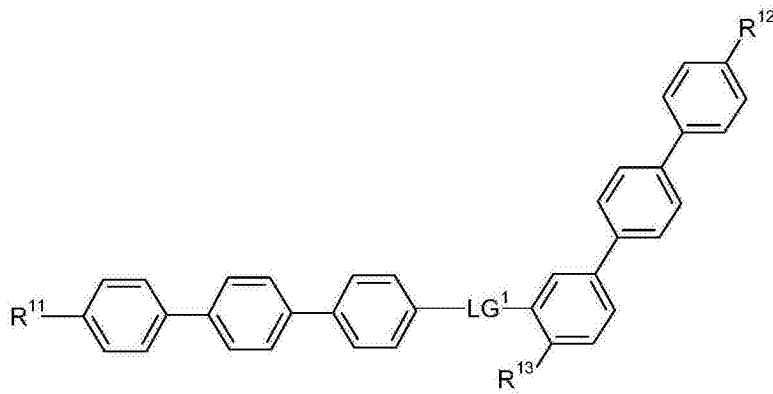


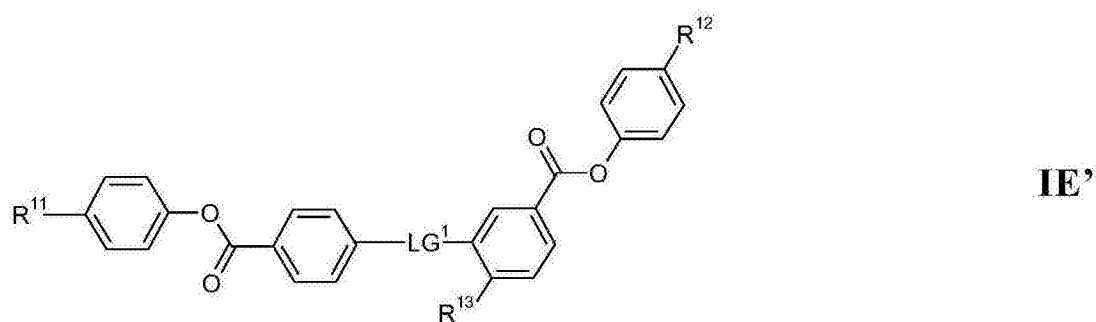
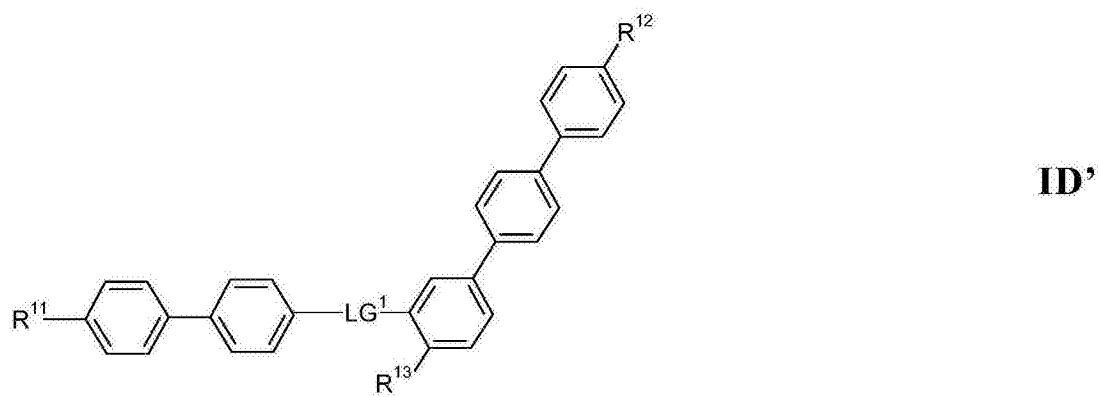
[0214]





[0215]





[0217] 其中

[0218]  $LG^1$ 是 $-X^{11}-Sp^1-X^{12}-$ , 和

[0219] 参数具有以上给出的包括优选含义的各含义,

[0220] 优选地, 1, 3-亚苯基环的至少一个被烷基R和/或烷氧基(R-O)和/或一个或多个F或Cl原子取代, 优选被一个烷基和/或一个或多个F原子取代, 和所有1, 4-亚苯基环任选还被一个或多个F或Cl原子, 优选至多被一个Cl或一个或两个F原子各自取代, 和

[0221]  $LG^1$ 优选地是 $-O-CO-Sp^1-CO-O-$ 、 $-O-Sp^1-O-$ 、 $-Sp^1-$ 或

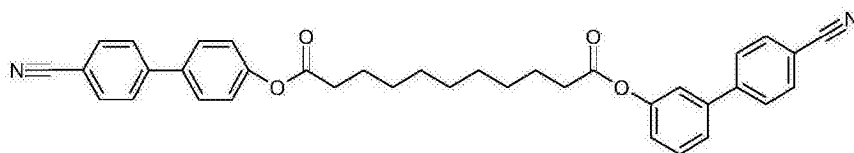
[0222]  $-S-CO-Sp^1-CO-S-$ , 更优选 $-O-CO-Sp^1-CO-O-$ 、

[0223]  $-O-Sp^1-O-$ 或 $-Sp^1-$ ,

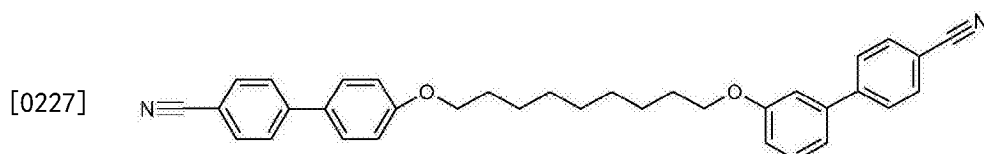
[0224]  $Sp^1$ 优选地是 $-(CH_2)_n-$ , 和

[0225] n为1至15的整数, 最优选偶数, 且最优选2、4、6或8。

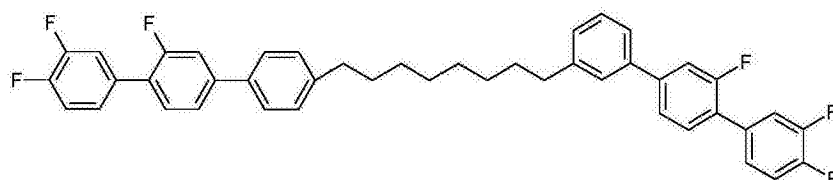
[0226] 特别优选的式IA的化合物选自式IA-1至IA-3的化合物



IA-1



IA-2



IA-3

[0228] 其中参数具有以上给出的包括优选含义的各含义,和

[0229] 优选地,  $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 彼此独立地如上定义的是 $OCF_3$ 、 $CF_3$ 、F或CN,更优选F或CN和最优选CN。

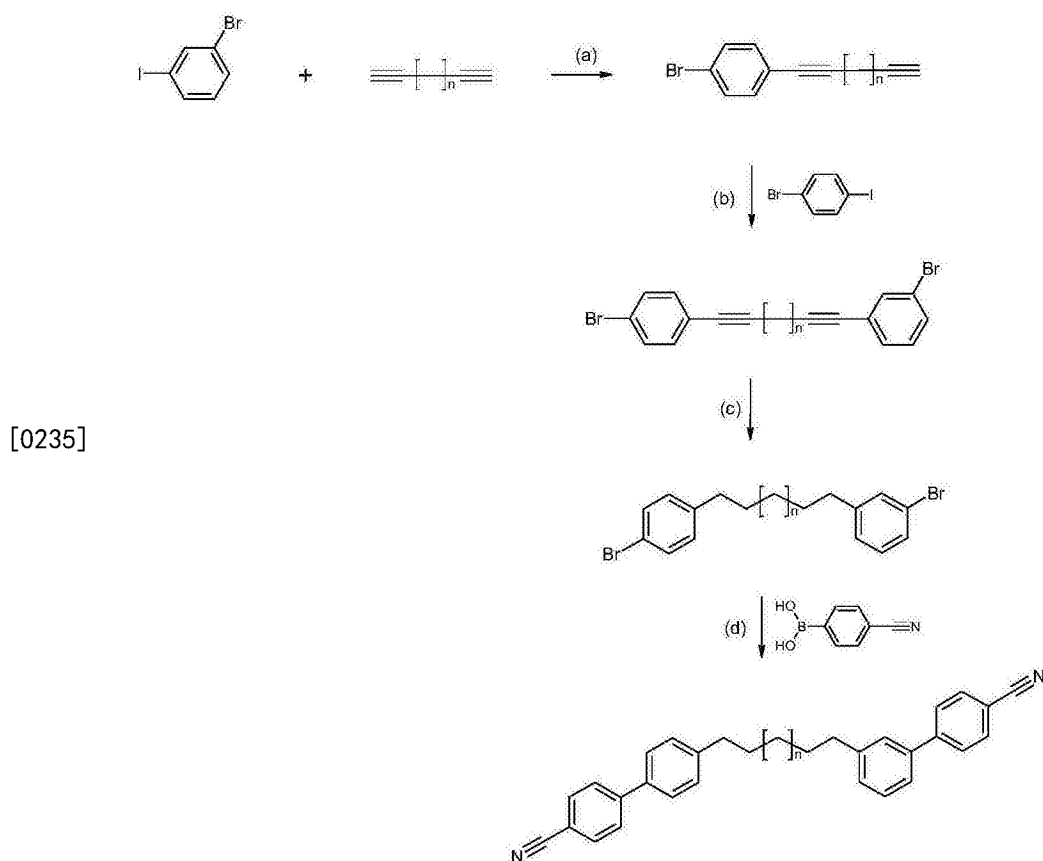
[0230] 特别优选的化合物选自以上给出的式,其在侧位(即如L位)带有0、2或4个F原子。

[0231] 在本发明的优选实施方案中, $R^{11}$ 是 $OCF_3$ 或CN,优选CN,和 $R^{12}$ 是 $OCF_3$ 、F或CN,也优选CN。

[0232] 式I的化合物可以根据本身已知的且记载在有机化学标准著作,如Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart中的方法或者以类似的方法合成。优选的制备方法可以取自以下合成方案。

[0233] 式I的化合物优选可根据下列一般反应方案获得。

[0234] 反应方案I



[0236] 其中n是2至15的整数,优选2、4、6或8,优选偶数,且最优选6或8,R在每次出现时独立地具有针对R<sup>11</sup>所给出的含义之一并且在第二次出现时替代地可具有对R<sup>12</sup>给出的另外的含义之一,包括这些基团优选的含义,并且连续反应的条件如下:

[0237] a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CuI、二异丙胺(NH(iPr.)<sub>2</sub>)、THF;

[0238] b) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CuI、(NH(iPr.)<sub>2</sub>)、THF;

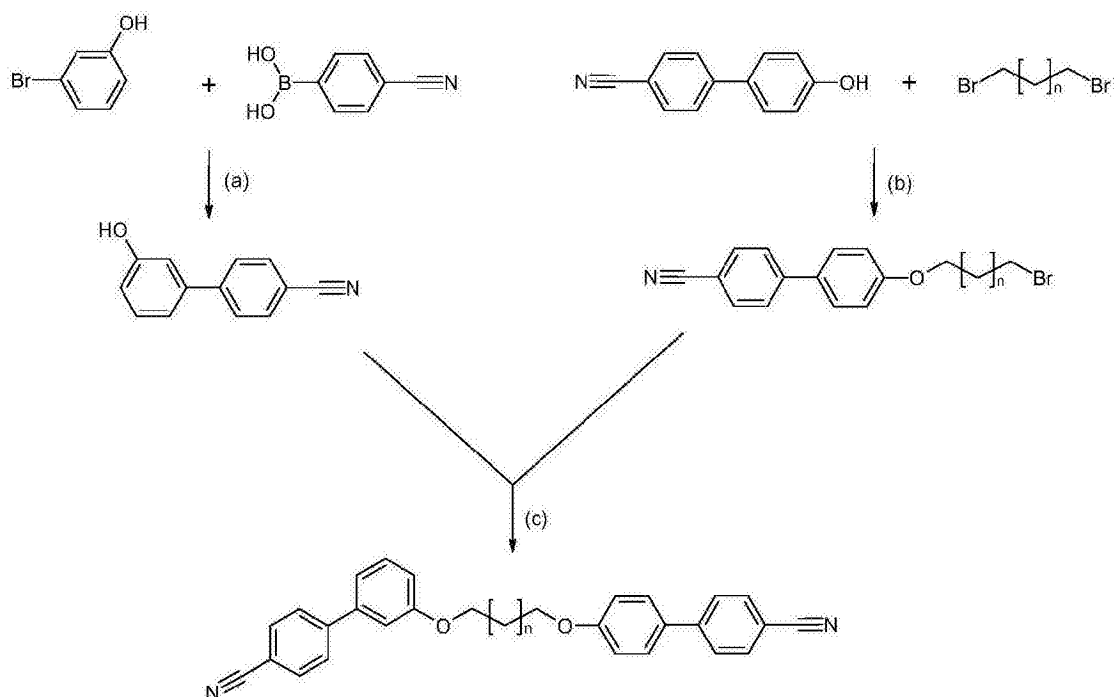
[0239] c) Pt/C、H<sub>2</sub>;和

[0240] d) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、THF、NaCO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O。

[0241] 在此方案和以下方案中所示所有的亚苯基部分可彼此独立地任选地带有一个、两个或三个,优选无或一个F或Cl原子,优选F原子。

[0242] 这类氟化化合物的制备的示例性反应方案示于以下方案中。

[0243] 反应方案II



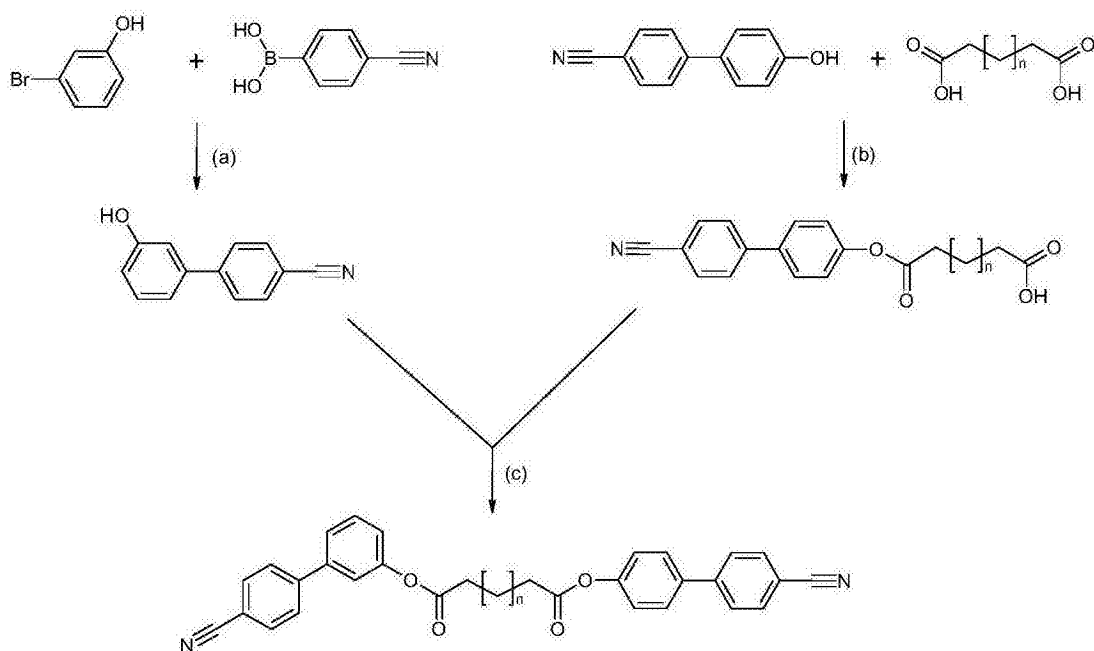
[0245] 其中n是0、1、2、3或4至15的整数,优选3、4、5、6、7或8,并且连续反应的条件如下:

[0246] a) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、二噁烷;

[0247] b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; 和

[0248] c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO。

[0249] 反应方案III



[0251] 其中n是0、1、2、3、4或5至15的整数,优选3、4、5、6、7或8,并且连续反应的条件如下:

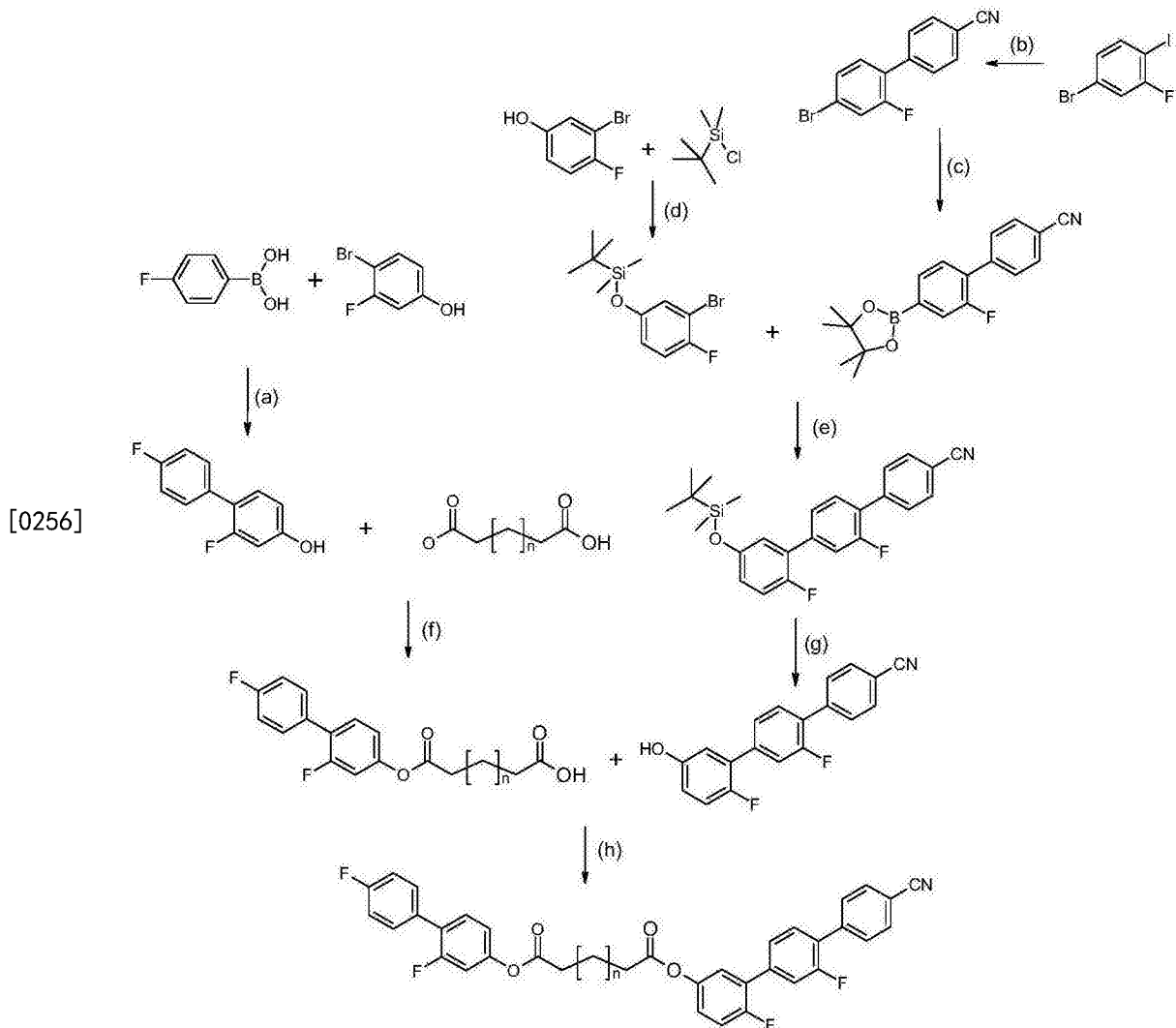
[0252] a) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、二噁烷;

[0253] b) DCC、DMAP、DCM; 和



[0254] c) DCC、DMAP、DCM。

[0255] 反应方案IV(非对称化合物)



[0257] 其中n是0、1或2至15的整数,优选3、4、5、6、7或8,并且连续反应的条件如下:

[0258] a) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, 二噁烷;

[0259] b) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, NaCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O;

[0260] c) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF;

[0261] d) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, THF;

[0262] e) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 二噁烷;

[0263] f) TFAA, DCM;

[0264] g) TBAF, THF; 和

[0265] h) TFAA, DCM

[0266] 本发明的另一目的是式I的双介晶化合物在液晶介质中的用途。

[0267] 当将式I的化合物加入向列相液晶混合物时,产生向列相之下的相。在上下文中, Barnes, P. J., Douglas, A. G., Heeks, S. K., Luckhurst, G. R., Liquid Crystals, 1993, 第13卷, 第4期, 603-613报导了双介晶化合物对向列相液晶混合物的影响的首次指示。该参考文献列举了强极性烷基间隔的二聚体并认识到向列相之下的相, 结论是它是一类近晶相。

[0268] 向列相之下存在的介晶相的照片证据由Henderson,P.A.,Niemeyer,O.,Imrie,C.T.in Liquid Crystals,2001,第28卷,第3期,463-472公开,其未作进一步考察。

[0269] 在Liquid Crystals,2005,第32卷,第11-12期,1499-1513Henderson,P.A.,Seddon,J.M.和Imrie,C.T.中报导了归于某些近晶C相的特定实例的向列相之下的新相。Panov,V.P.,Ngaraj,M.,Vij,J.K.,Panarin,Y.P.,Kohlmeier,A.,Tamba,M.G.,Lewis,R.A.和Mehl,G.H.in Phys.Rev.Lett.2010,105,1678011-1678014报导了第一向列相之下另外的向列相。

[0270] 在上下文中,包含新的本发明的式I的双介晶化合物的液晶混合物还显示出被认定为第二向列相的新的介晶相。该介晶相存在于比原始向列相液晶相低的温度下,且已经在本申请提出的独特的混合物概念中观察到。

[0271] 因此,根据本发明的式I的双介晶化合物使得在通常不具有该相的向列相混合物中诱导第二向列相。而且,改变式I的化合物的量使得第二向列相的相行为调整至所需的温度。

[0272] 因此,本发明涉及包含至少一种式I的化合物的液晶介质。

[0273] 根据本发明的混合物的一些优选实施方案如下文所显示。

[0274] 优选的是式I的化合物,其中介晶基团MG<sup>11</sup>和MG<sup>12</sup>在每次出现时彼此独立地包含一个、两个或三个六元环,优选两个或三个六元环。

[0275] 特别优选的是分式II-1、II-4、II-6、II-7、II-13、II-14、II-15、II-16、II-17和II-18。

[0276] 式I中的R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>优选选自H、F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>和OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>,特别是H、F、Cl、CN、OCH<sub>3</sub>和OCF<sub>3</sub>,特别是H、F、CN和OCF<sub>3</sub>。

[0277] 根据本发明的介质优选包含一种、两种、三种、四种或更多种,优选为一种、两种或三种式I的化合物。

[0278] 基于总混合物的重量计,液晶介质中式I的化合物的量优选为1至50%,特别是5至40%,非常优选为10至30%。

[0279] 在优选的实施方案中,根据本发明的液晶介质还包含与GB2356629相似的或根据GB 2 356 629已知的一种或多种式III的化合物。

[0280]  $R^{31}-MG^{31}-X^{31}-Sp^3-X^{32}-MG^{32}-R^{32}$  III

[0281] 其中,

[0282] R<sup>31</sup>和R<sup>32</sup>各自独立地为H、F、Cl、CN、NCS或具有1至25个C原子的、可以是未取代的、被卤素或CN单或多取代的直链或支链烷基,一个或多个不相邻的CH<sub>2</sub>基团在每种情况下也可以彼此独立地被-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-或-C≡C-以氧原子彼此不直接连接的方式替代,

[0283] 卤素优选是F或Cl,更优选F,

[0284] MG<sup>31</sup>和MG<sup>32</sup>各自独立地为介晶基团,

[0285] Sp<sup>3</sup>为包含5至40个C原子的间隔基团,其中一个或多个不相邻的CH<sub>2</sub>基团还可以被-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(卤素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-替代,以及

[0286] X<sup>31</sup>和X<sup>32</sup>各自独立地为-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-

CO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-C≡C-或单键,和

[0287] 条件是式I的化合物被排除在外。

[0288] 介晶基团MG<sup>31</sup>和MG<sup>32</sup>优选地选自式II。

[0289] 特别优选的是式III的化合物,其中R<sup>31</sup>-MG<sup>31</sup>-X<sup>31</sup>-和R<sup>32</sup>-MG<sup>32</sup>-X<sup>32</sup>-是相同的。

[0290] 本发明的另一优选实施方案涉及式III的化合物,其中R<sup>31</sup>-MG<sup>31</sup>-X<sup>31</sup>-和R<sup>32</sup>-MG<sup>32</sup>-X<sup>32</sup>-是不同的。

[0291] 特别优选的是式III的化合物,其中介晶基团MG<sup>31</sup>和MG<sup>32</sup>包含一个、两个或三个六元环。非常优选的是选自如下文列出式II的介晶基团。

[0292] 对于式III中的MG<sup>31</sup>和MG<sup>32</sup>而言,特别优选的是子式II-1、II-4、II-5、II-8、II-15和II-19。在这些优选的基团中,Z在每种情况下独立地具有如式II中给出的Z<sup>1</sup>的含义之一。优选地,Z为-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-C≡C-或单键。

[0293] 介晶基团MG<sup>31</sup>和MG<sup>32</sup>非常优选地选自式IIa至IIo和它们的镜像。

[0294] 在化合物具有非极性基团的情况下,R<sup>31</sup>和R<sup>32</sup>优选为具有至多15个C原子的烷基或具有2至15个C原子的烷氧基。

[0295] 如果R<sup>31</sup>或R<sup>32</sup>为烷基或烷氧基,即其中末端CH<sub>2</sub>基团被-O-替代,其可以是直链或支链的。其优选为直链的,具有2、3、4、5、6、7或8碳原子,且因此优选为例如乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基,还有甲基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

[0296] 氧杂烷基,即其中一个CH<sub>2</sub>基团被-O-替代,优选为例如直链2-氧杂丙基(=甲氧基甲基)、2-(=乙氧基甲基)或3-氧杂丁基(=2-甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧杂戊基、2-、3-、4-或5-氧杂己基、2-、3-、4-、5-或6-氧杂庚基、2-、3-、4-、5-、6-或7-氧杂辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧杂壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧杂癸基。

[0297] 在化合物具有末端极性基团的情况下,R<sup>31</sup>和R<sup>32</sup>选自CN、NO<sub>2</sub>、卤素、OCH<sub>3</sub>、OCN、SCN、COR<sup>x</sup>、COOR<sup>x</sup>或单、寡或多氟代的具有1至4个C原子的烷基或烷氧基。R<sup>x</sup>任选为氟代的具有1至4个,优选为1至3个C原子的烷基。卤素优选为F或Cl,更优选F。

[0298] 特别优选地,式III中的R<sup>31</sup>和R<sup>32</sup>选自F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>和OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>,特别是F、Cl、CN、OCH<sub>3</sub>和OCF<sub>3</sub>。

[0299] 就式III中的间隔基团Sp<sup>3</sup>而言,本领域技术人员已知的用于该目的的所有基团都可以使用。间隔基团Sp<sup>3</sup>优选为具有5至40个C原子,特别是5至25个C原子,非常优选5至15个C原子的直链或支链亚烷基,其中此外,一个或多个不相邻的CH<sub>2</sub>基团可以被-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(卤素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-替代。

[0300] 典型的式III的间隔基团为例如-(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,其中o为5至40,特别是5至25,非常优选是5至15的整数,和p为1至8的整数,特别1、2、3或4。

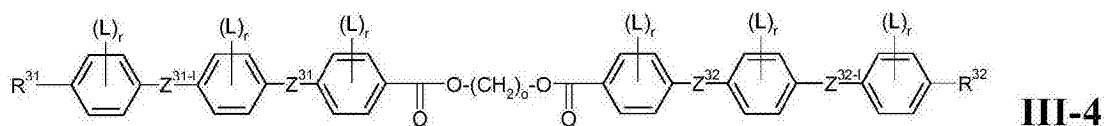
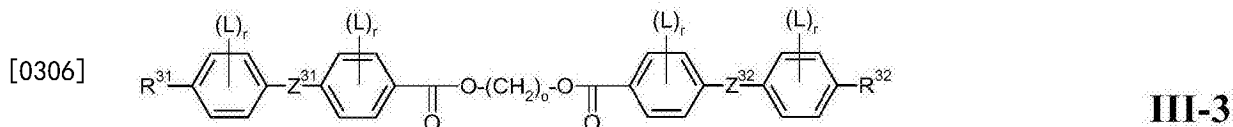
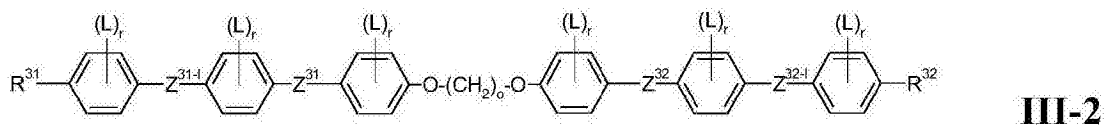
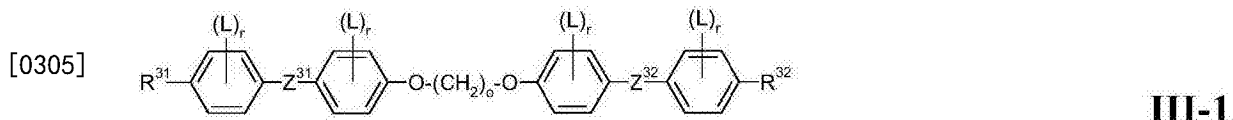
[0301] 优选的间隔基团为例如亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十八烷基、二亚乙基氧亚乙基、二亚甲基氧亚丁基、亚戊烯基、亚庚烯

基、亚壬烯基和亚十一碳烯基。

[0302] 特别优选的是本发明的式III的化合物,其中 $Sp^3$ 表示具有5至15个C原子的亚烷基。直链亚烷基是特别优选的。

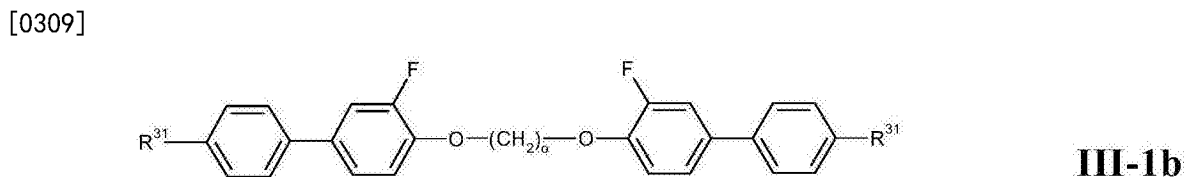
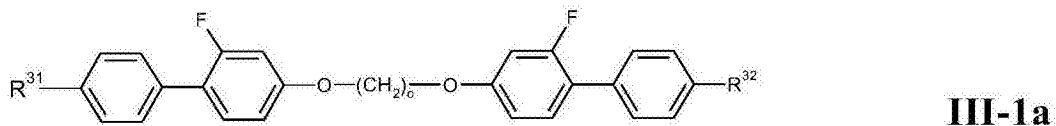
[0303] 在本发明的另一优选的实施方案中,式III的手性化合物包含至少一个作为式IV的手性基团的间隔基团 $Sp^1$ 。

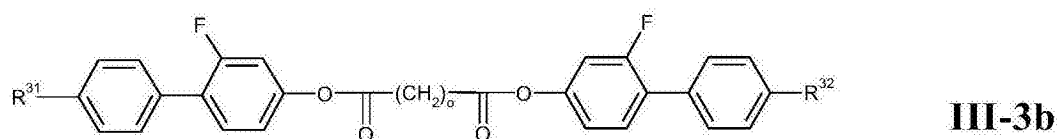
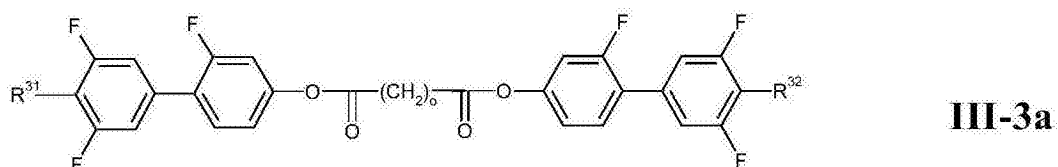
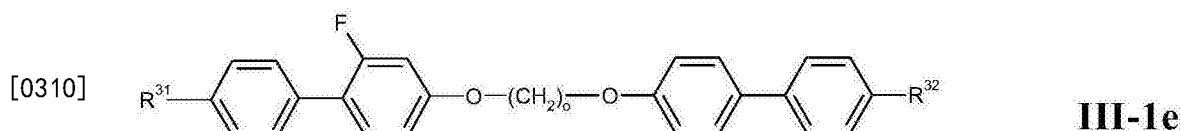
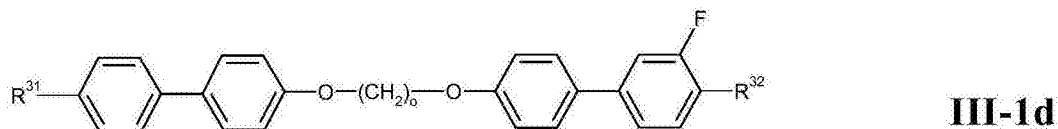
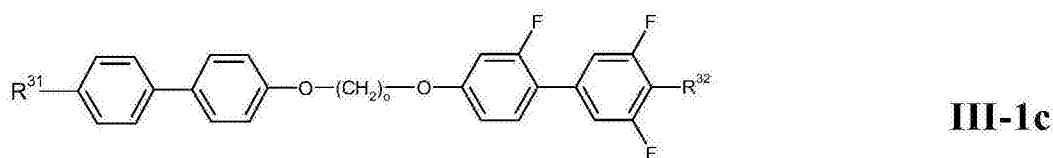
[0304] 式III中的 $X^{31}$ 和 $X^{32}$ 优选表示 $-O-$ , $-CO-$ , $-COO-$ , $-OCO-$ , $-O-CO-O-$ 或单键。特别优选的是,选自式III-1至III-4的以下化合物:



[0307] 其中, $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 具有式III中给出的含义,在式III中, $Z^{31}$ 和 $Z^{31-I}$ 如 $Z^{31}$ 所定义, $Z^{32}$ 和 $Z^{32-I}$ 分别是 $Z^{31}$ 和 $Z^{31-I}$ 的相反基团(reverse group),且o和r在每次出现时独立地如上文所定义,包括这些基团优选的定义,且其中L在每次出现时彼此独立地优选为F、Cl、CN、OH、 $NO_2$ 或任选氟代的具有1至7个C原子的烷基、烷氧基或烷酰基,非常优选为F、Cl、CN、OH、 $NO_2$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $COCH_3$ 、 $COC_2H_5$ 、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 $CF_3$ 、 $OCF_3$ 、 $OCHF_2$ 、 $OC_2F_5$ ,特别是F、Cl、CN、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $OCH_3$ 、 $COCH_3$ 和 $OCF_3$ ,最优选为F、Cl、 $CH_3$ 、 $OCH_3$ 和 $COCH_3$ ,且式I的化合物被排除在外。

[0308] 特别优选的根据本发明的混合物包含一种或多种式III-1a至III-1e和III-3a至III-3b的化合物。





[0311] 其中参数如上所定义。

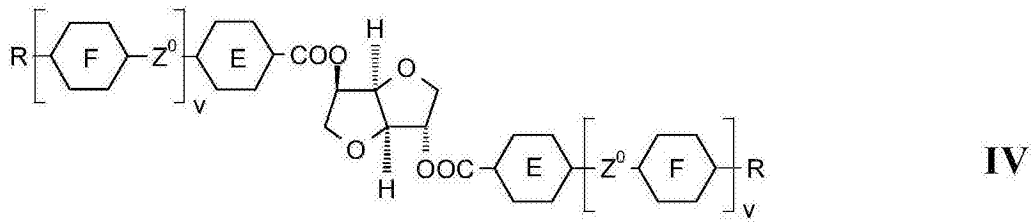
[0312] 在本发明的优选实施方案中，液晶介质由2至25，优选为3至15种式III的化合物组成。

[0313] 基于总混合物的重量计，液晶介质中的式III的化合物的量优选为10至95%，特别是15至90%，非常优选20至85%。

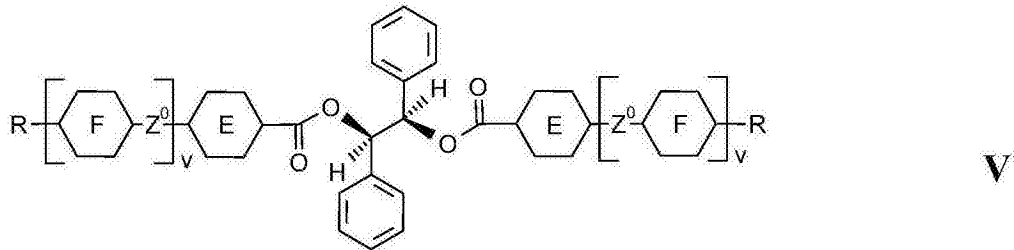
[0314] 优选地，式III-1a和/或III-1b和/或III-1c和/或III-1e和/或III-3a和/或III-3b的化合物在整个介质中的比例优选为至少70重量%。

[0315] 特别优选的根据本发明的介质包含至少一种或多种手性掺杂剂，其自身未必显示出液晶相且未必给出良好的均匀配向。

[0316] 特别优选的是选自式IV和式V的手性掺杂剂，



[0317]



[0318] 包括各自的 (S,S) 对映体,

[0319] 其中, E和F各自独立地为1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环己基, v为0或1, Z<sup>0</sup>为-COO-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或单键, 且R为具有1至12个C原子的烷基、烷氧基或烷酰基。

[0320] WO 98/00428中描述了式IV的化合物和它们的合成。特别优选的是化合物CD-1, 如以下表D所示。GB 2,328,207中描述了式V的化合物和它们的合成。

[0321] 特别优选的是具有高螺旋扭曲力(HTP)的手性掺杂剂, 特别是WO 98/00428中公开的那些。

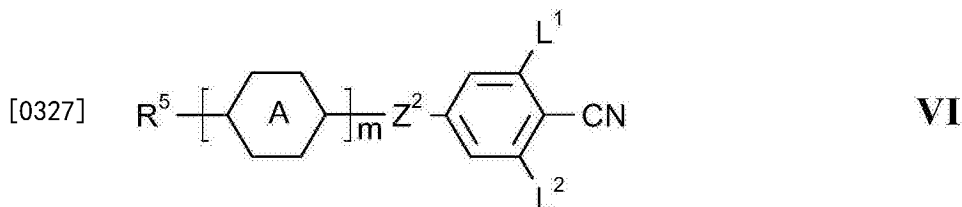
[0322] 而且, 通常使用的手性掺杂剂是例如可商购的R/S-5011、CD-1、R/S-811和CB-15 (来自Merck KGaA, Darmstadt, 德国)。

[0323] 上述的手性化合物R/S-5011和CD-1和式IV和V的化合物表现出非常高的螺旋扭曲力(HTP), 并因此特别用于本发明的目的。

[0324] 优选地, 液晶介质包含优选为1至5种, 特别是1至3种, 非常优选1或2种的手性掺杂剂, 其优选自上述式IV, 特别是CD-1, 和/或式V和/或R-5011或S-5011, 非常优选的手性化合物为R-5011、S-5011或CD-1。

[0325] 基于总混合物的重量计, 液晶介质中手性化合物的量优选为1至20%, 特别是1至15%, 非常优选为1至10%。

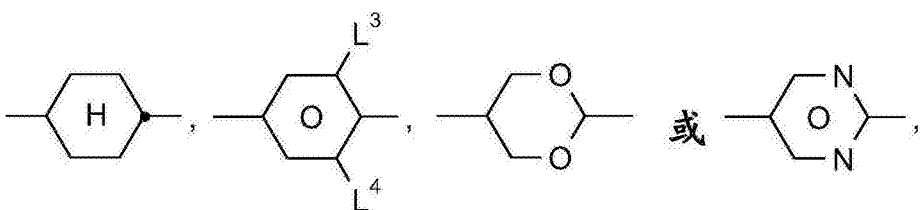
[0326] 进一步优选的是, 包含一种或多种选自以下式VI的添加剂的液晶介质,



[0328] 其中,

[0329] R<sup>5</sup>为具有至多12个C原子的烷基、烷氧基、烯基或烯氧基,

[0330]  是

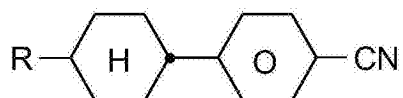
[0331] 

[0332]  $L^1$ 至 $L^4$ 各自独立地为H或F,

[0333]  $Z^2$ 为-COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或单键,

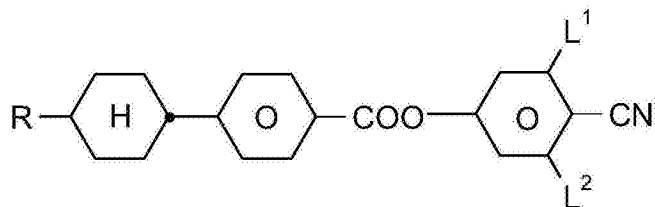
[0334] m为1或2。

[0335] 特别优选的是选自以下式的式VI的化合物,

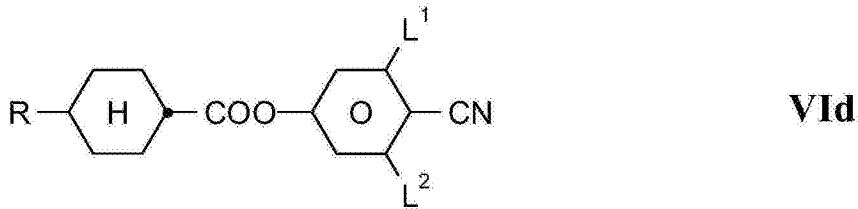
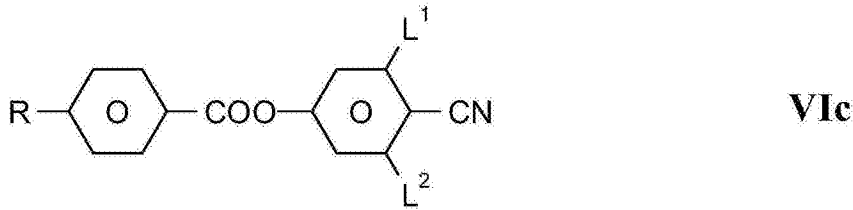


**VIa**

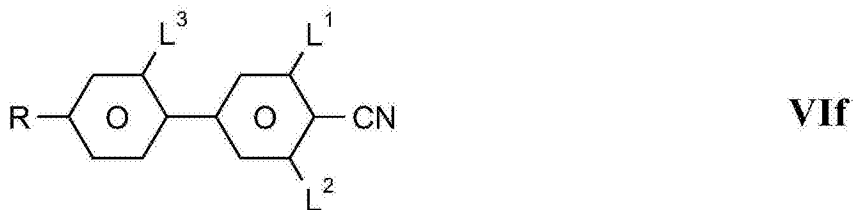
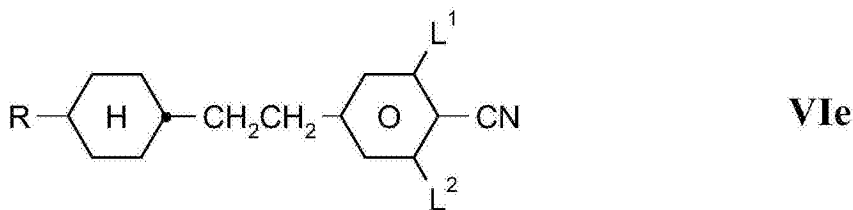
[0336]



**VIb**



[0337]



[0338] 其中,R具有上文中R<sup>5</sup>的含义之一,和L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>和L<sup>3</sup>具有上述含义。

[0339] 优选地,液晶介质包含优选为1至5种,特别是1至3种,非常优选为1或2种,优选自上述式VIa至VIIf,非常优选自式VIIf的化合物。

[0340] 基于总混合物的重量计,液晶介质中适合的式VI的添加剂的量优选为1至20%,特别是1至15%,非常优选为1至10%。

[0341] 根据本发明的液晶介质可以以常规浓度包含其它添加剂。基于总混合物,这些其它成分的总浓度范围为0.1%至10%,优选为0.1%至6%。使用的各化合物的浓度各自的范围优选为0.1%至3%。这些和类似的添加剂的浓度不计入本申请中液晶介质的液晶组分和化合物的浓度值和范围。这也适用于混合物中使用的二色性染料的浓度,当主体介质的化合物或组分的浓度被分别指定时,该浓度不计入。各添加剂的浓度总是相对于最终的掺杂的混合物给出。

[0342] 根据本发明的液晶介质由几种化合物,优选为3至30种,更优选为4至20种,最优选为4至16种化合物组成。这些化合物以常规方式混合。一般来说,将所需量的以较小量使用的化合物溶解在以较大量使用的化合物中。如果温度高于以较高浓度使用的化合物的清亮点,那么特别容易观察到溶解过程的完成。然而,也可以通过其它常规方式制备介质,例如使用所谓的预混合物,其可以是例如化合物的均一混合物或低共熔混合物,或者使用所谓



的多瓶系统,其成分准备使用混合物本身。

[0343] 特别优选的混合物概念如下文所显示:(表A中解释了使用的首字母缩略词)。

[0344] 根据本发明的混合物优选包含:

[0345] 一种或多种式I的化合物,基于总混合物的重量计,其总浓度范围为1至50%,特别是5至40%,非常优选10至30%,

[0346] 和/或

[0347] 一种或多种式III的化合物,基于总混合物的重量计,其总浓度范围为10至95%,特别是15至90%,非常优选为20至85%,这些化合物优选选自式III-1a至III-1e和III-3a至III-3b,它们特别优选地包含:

[0348] -N-PGI-ZInZ-GP-N,优选为N-PGI-ZI7Z-GP-N和/或N-PGI-ZI9Z-GP-N,基于整个混合物,其浓度优选>5%,特别是10-30%,

[0349] 和/或

[0350] -F-UIGI-ZInZ-GU-F,优选为F-UIGI-ZI9Z-GU-F,基于整个混合物,其浓度优选>5%,特别是10-30%,

[0351] 和/或

[0352] -F-PGI-OnO-PP-N,优选为F-PGI-O9O-PP-,基于整个混合物,其浓度优选>1%,特别是1-20%,

[0353] 和/或

[0354] -N-PP-OnO-PG-OT,优选为N-PP-O7O-PG-OT,基于整个混合物,其浓度优选>5%,特别是5-30%,

[0355] 和/或

[0356] -N-PP-OnO-GU-F,优选为N-PP-O9O-GU-F,基于整个混合物,其浓度优选>1%,特别是1-20%,

[0357] 和/或

[0358] -F-PGI-OnO-GP-F,优选为F-PGI-O7O-GP-F和/或F-PGI-O9O-GP-F,基于整个混合物,其浓度优选>1%,特别是1-20%,

[0359] 和/或

[0360] -N-GIGIGI-n-GGG-N,特别是N-GIGIGI-9-GGG-N,基于整个混合物,其浓度优选>5%,特别是10-30%,

[0361] 和/或

[0362] -N-PGI-n-GP-N,优选为N-PGI-9-GP-N,基于整个混合物,其浓度优选>5%,特别是15-50%,

[0363] 和/或

[0364] 一种或多种适合的式VI的添加剂,基于总混合物的重量计,其总浓度范围为1至20%,特别是1至15%,非常优选是1至10%,优选地的是选自式VIa至VI f的这些化合物,特别优选地,它们包含:

[0365] -PP-n-N,基于整个混合物,其浓度优选>1%,特别是1-20%,

[0366] 和/或

[0367] 一种或多种手性化合物,优选地,基于总混合物的重量,其浓度范围为1至20%,特

别是1至15%，非常优选为1至10%，这些化合物优选选自式IV、V和R-5011或S-5011，特别优选地，它们包含：

[0368] -R-5011、S-5011或CD-1，基于整个混合物，其浓度优选>1%，特别是1-20%。

[0369] 式I的双介晶化合物和包含它们的液晶介质可以用在液晶显示器中，如STN、TN、AMD-TN、温度补偿、宾主、相变化或表面稳定化的或聚合物稳定化的胆甾醇型织构(SSCT、PSCT)显示器中，特别是用在挠曲电器件，有源和无源光学元件(像偏振器、补偿器、反射器、配向层、滤色镜或全息元件)中，用在粘合剂，具有各向异性机械性能的合成树脂、化妆品、诊断试剂、液晶颜料中，用于装饰和安全应用，用在非线性光学，光学信息储存中或用作手性掺杂剂。

[0370] 式I的化合物和由其获得的混合物特别用于挠曲电液晶显示器。因此，本发明的另一目的是包含一种或多种式I的化合物，或包含含有一种或多种式I的化合物的液晶介质的挠曲电显示器。

[0371] 本发明的式I的双介晶化合物及其混合物可以通过专业人员已知的方法(如表面处理或电场)以它们的胆甾醇相排列成不同的取向状态。例如，它们可以排列成平面(Grandjean)状态，排列成焦锥态或排列成垂直状态。包含具有大偶极矩的极性基团的本发明的式I的化合物可以进一步经受挠曲电切换，并可以由此用于电光切换器或液晶显示器中。

[0372] 针对本发明的式I的化合物样品，以下详细地示例性地描述了根据本发明的优选实施方案的取向不同状态之间的切换。

[0373] 根据该优选的实施方案，将样品放入包括两个被电极层(例如ITO层)涂覆的成平行面的玻璃板的盒中，以其胆甾醇相排列成平面状态，其中胆甾醇螺旋的轴取向垂直于盒壁。该状态也被称为Grandjean态，并且例如在偏光显微镜下观察的样品织构被称为Grandjean织构。例如，通过对盒壁的表面处理(例如通过摩擦和/或用如聚酰亚胺的配向层涂覆)可以实现平面配向。

[0374] 具有高质量配向和仅具有很少的缺陷的Grandjean态可以进一步通过将样品加热至各向同性相，随后在接近手性向列相-各向同性相转变的温度下冷却至手性向列相，并摩擦盒来实现。

[0375] 在平面状态下，样品表现出入射光的选择性反射，且反射的中心波长取决于螺距和材料的平均折射率。

[0376] 当向电极施加电场时，例如采用10Hz至1kHz的频率和最高达12V<sub>rms</sub>/□m的振幅，将样品切换为垂直状态，其中螺旋被解开，且分子平行于电场取向，即垂直于电极的平面。在垂直状态下，当以正常日光观察时，样品是透射的，且当被置于交叉偏振光镜之间时呈现黑色。

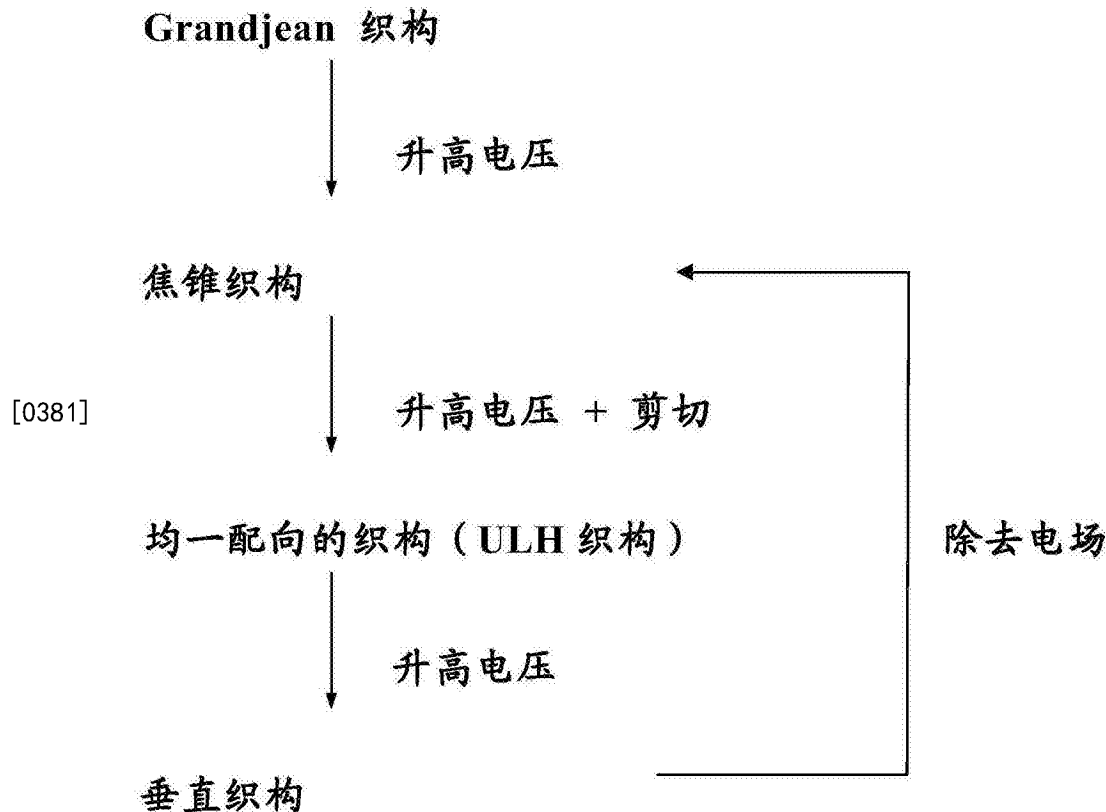
[0377] 一旦在垂直状态下减小或除去电场，样品就采取焦锥织构，其中分子表现出成螺旋的扭曲结构，且螺旋轴垂直于电场取向，即平行于电极的平面。焦锥态也可以通过向处于其平面状态的样品仅施加弱电场来实现。在焦锥态下，当在正常日光下观察，样品呈现散射，并且在交叉偏振光镜之间出现明亮。

[0378] 不同取向状态下的本发明化合物的样品表现出不同的透光性。因此，各种取向状态以及其配向质量可以通过根据施用的电场强度测定样品的透光性来控制。因此，确定实

现特定取向状态所需的电场强度和这些不同状态之间的切换也是可能的。

[0379] 在本发明的式I的化合物的样品中,上述焦锥态由许多无序的双折射小区域组成。通过施用比用于焦锥织态成核的电场更大的电场(优选采用对盒另外的剪切),实现了在大的、有序配向的区域内螺旋轴平行于电极平面的均一配向的织构。根据现有技术关于手性向列相材料的文献,如P.Rudquist等,Liq.Cryst.23(4),503(1997),该织构也被称作均一横卧螺旋(ULH)织构。需要该织构来表征本发明化合物的挠曲电性质。

[0380] 在加大或减小电场时,在经摩擦的聚酰亚胺基板上的本发明的式I的化合物样品中观察到的典型织构顺序在下文给出:



[0382] 由ULH织构开始,本发明的挠曲电化合物和混合物可以通过施加电场进行挠曲电切换。这引起盒基板的平面中材料的光轴旋转,导致当将材料置于交叉偏振光镜之间时,透射发生变化。本发明的材料的挠曲电切换在以上的介绍和实施例中进一步详细描述。

[0383] 通过向样品施加高频电场(例如10kHz),同时由各向同性相缓慢冷却至胆甾醇相并剪切盒,也可能由焦锥织构开始获得ULH织构。不同化合物的电场频率可以不同。

[0384] 式I的双介晶化合物在挠曲电液晶显示器中特别有用,因为它们可以容易地排列成宏观均一的取向,并在液晶介质中得到高弹性常数 $k_{11}$ 和高挠曲电系数值。

[0385] 液晶介质优选表现出 $k_{11} < 1 \times 10^{-10} \text{N}$ , 优选 $< 2 \times 10^{-11} \text{N}$ , 和挠曲电系数 $e > 1 \times 10^{-11} \text{C/m}$ , 优选 $> 1 \times 10^{-10} \text{C/m}$ 。

[0386] 除了在挠曲电器件中的用途之外,本发明的双介晶化合物及其混合物还适合于其它类型的显示器和其它光学和电光学应用,如光学补偿或偏振片、滤光膜、反射式胆甾醇相、旋光强度和光学信息储存。

[0387] 本发明的又一方面涉及其中盒壁表现出混杂配向条件的显示盒。术语“混杂配向”

或显示盒中的或两块基板之间的液晶或介晶材料的取向意味着邻近第一盒壁或在第一基板上的介晶基团表现出垂直取向,而邻近第二盒壁或在第二基板上的介晶基团表现出平面取向。

[0388] 术语“垂面配向”或显示盒中或基板上的液晶或介晶材料的取向意味着液晶或介晶材料中的介晶基团分别实质上垂直于盒或基板的平面来取向。

[0389] 术语“平面配向”或显示盒中或基板上的液晶或介晶材料的取向意味着液晶或介晶材料中的介晶基团分别实质上平行于盒或基板的平面来取向。

[0390] 根据本发明优选实施方案的挠曲电显示器包括两个成平行平面的基板,优选为在其内表面覆盖透明导电层(如氧化铟锡(ITO))的玻璃板,和在基板之间提供的挠曲电液晶介质,其特征在于就液晶介质而言,基板内表面之一表现出垂面配向条件,而相对的基板内表面表现出平面配向条件。

[0391] 平面配向可以通过例如配向层,例如施加在基板顶部之上经摩擦的聚酰亚胺层或溅射的 $\text{SiO}_x$ 层的方式实现。

[0392] 可选择地,直接摩擦基板,即不施加另外的配向层也是可行的。例如,摩擦可以通过摩擦布(如天鹅绒布)或者采用摩擦布包裹的平条来实现。在本发明优选的实施方案中,摩擦通过至少一个摩擦辊(像例如刷过基板的快速旋压辊,或者通过将基板置于至少两个辊之间)的方式实现,其中在每种情况下,至少辊之一任选地被摩擦布包裹的方式实现。在本发明另一优选的实施方案中,摩擦通过至少部分地以限定的角围绕优选被摩擦布包裹的辊包覆基板来实现。

[0393] 垂面配向可以通过在基板顶部之上涂覆配向层的方式实现。适合的用在玻璃基板的配向剂为例如烷基三氯硅烷或卵磷脂,而对于塑料基板,可以使用卵磷脂、二氧化硅的薄层或高倾角聚酰亚胺的取向膜作为配向剂。在本发明优选的实施方案中,二氧化硅涂覆的塑料膜被用作基板。

[0394] 另外适合的实现平面或垂直取向的方法描述在例如J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1, 1-77 (1981)中。

[0395] 通过使用具有混杂配向条件的显示盒,可以实现非常高的挠曲电切换的切换角、快速响应时间和良好的对比度。

[0396] 根据本发明的挠曲电显示器还可以包括塑料基板以替代玻璃基板。塑料膜基板特别适合如上所述通过摩擦辊的摩擦处理。

[0397] 本发明的另一目的是式I的化合物,当其被加入向列相液晶混合物时,形成向列相之下的相。

[0398] 因此,根据本发明式I的双介晶化合物使得在正常情况不显示出该相的向列相混合物中诱导第二向列相。此外,改变式I的化合物的量使得将第二向列相的相行为调整至所需的温度。

[0399] 对此给出了实例,且可获得的其混合物特别用于挠曲电液晶显示器。因此,本发明的另一目的是包含一种或多种表现出第二向列相的式I的化合物的液晶介质。

[0400] 不用进一步阐述,相信本领域技术人员采用前述说明能够最充分地实施本发明。因此,以下实施例应仅被理解为说明性的,无论如何不以任何方式限制本发明的剩余部分。

[0401] 除非上下文另外清楚地指出,这里使用的复数形式的术语在此应被理解为包括单

数形式,反之亦然。

[0402] 贯穿本申请的说明书和权利要求书,词语“包含(comprise)”和“包含(contain)”以及词语的变化形式,例如“包含(comprising)”和“包含(comprises)”意味着“包含但不限于”,并不意欲(以及不)排除其它组分。

[0403] 贯穿本申请,应理解的是尽管在一些情况下在一些结构式中并未精确提供键角,但除非这些角度另有限制,例如为小环如3-、5-或5-原子环的一部分,否则与三个相邻原子结合的C原子处的键角(例如在C=C或C=O双键中或例如在苯环中)为 $120^\circ$ ,且与两个相邻原子结合的C原子处的键角(例如在C≡C或在C≡N三键中或在烯丙基位置C=C=C中)为 $180^\circ$ 。

[0404] 将理解的是,可以对本发明前述实施方案进行变化并仍然落入本发明的范围内。除非另外指出,本申请文件中公开的每个特征都可以被用于相同、等同或类似目的的可选择特征替代。因此,除非另外指出,公开的每个特征仅是一类系列等同或类似特征的实例。

[0405] 本申请文件中公开的所有特征都可以以任何组合方式组合,除了其中至少某些这样的特征和/或步骤彼此排斥。特别地,本发明优选的特征适用于本发明的所有方面,并可以以任何组合使用。同样地,不重要的组合中描述的特征可以分开使用(不组合)。

[0406] 在根据本申请的介质中所有化合物的总浓度为100%。

[0407] 在前述和以下实施例中,除非另外指出,所有的温度以摄氏度不加修饰的提出,且所有的份数和百分比都是基于重量的。

[0408] 以下的缩写用于说明化合物的液晶相行为:K=结晶;N=向列相;N2=第二向列相;S或Sm=近晶相;Ch=胆甾醇型;I=各向同性;Tg=玻璃化转变。符号之间的数字以 $^\circ\text{C}$ 显示了相转变温度。

[0409] 在本申请中且特别是在以下实施例中,液晶化合物的结构由缩写表示,其也被称为“首字母缩略词”。根据以下三个表A至C将缩写直接转化为相应的结构。

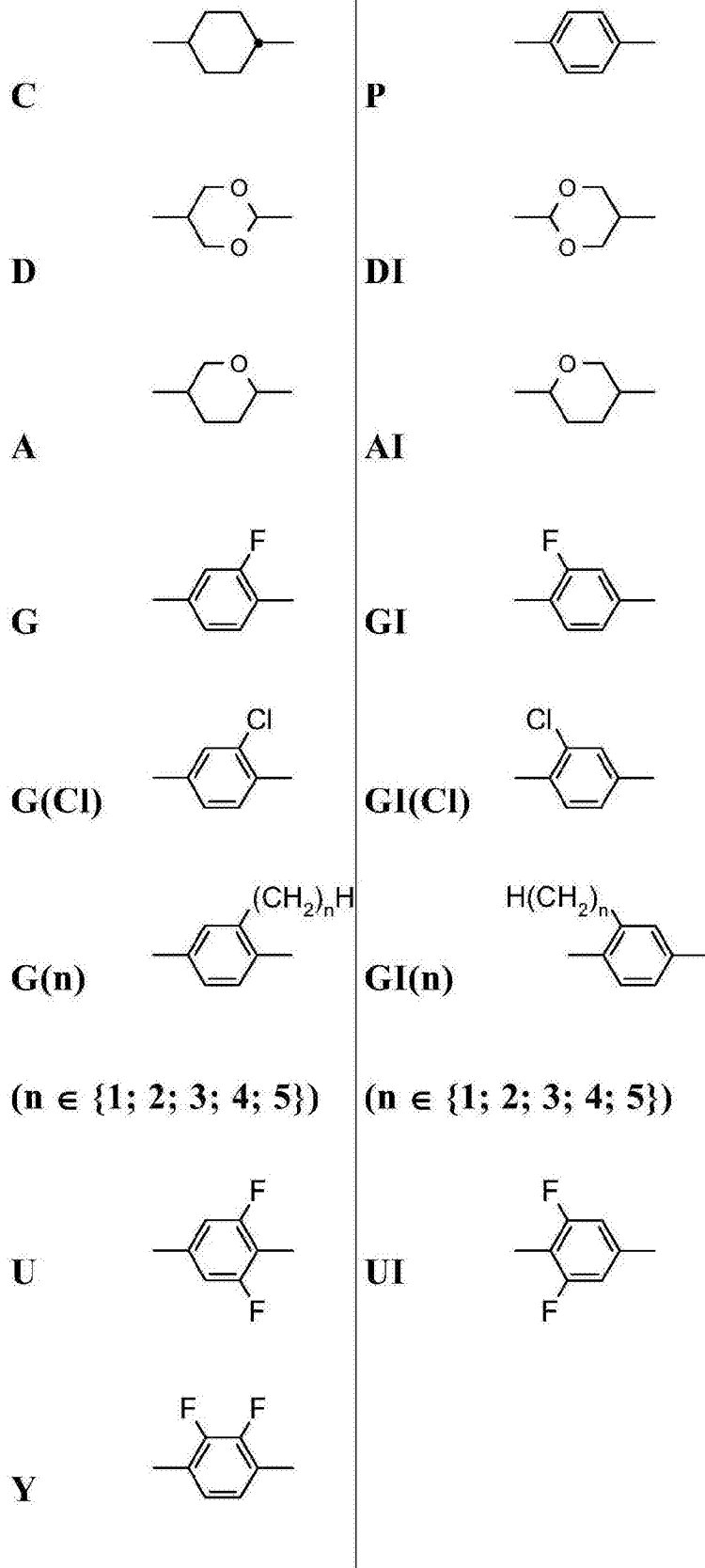
[0410] 所有的基团 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 和 $\text{C}_1\text{H}_{2+1}$ 优选为分别具有n、m和1个C原子的直链烷基,所有的基团 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 、 $\text{C}_m\text{H}_{2m}$ 和 $\text{C}_1\text{H}_{21}$ 分别优选为 $(\text{CH}_2)_n$ 、 $(\text{CH}_2)_m$ 和 $(\text{CH}_2)_1$ , $-\text{CH}=\text{CH}-$ 分别优选为反式E乙烯基。

[0411] 表A列出了环要素的符号,表B列出了连接基团的符号和表C列出了分子左手和右手末端基团的符号。

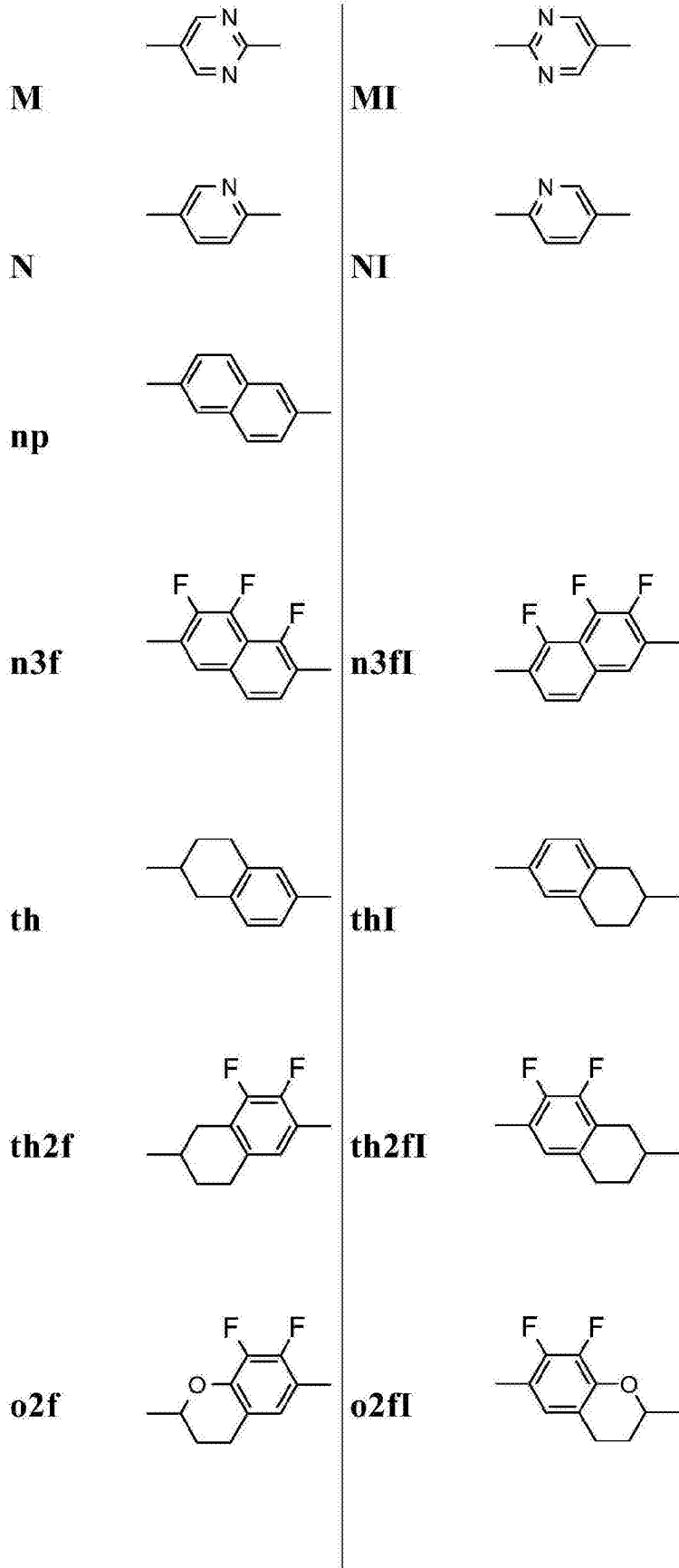
[0412] 表D列出了示例性分子结构与它们各自的代码。

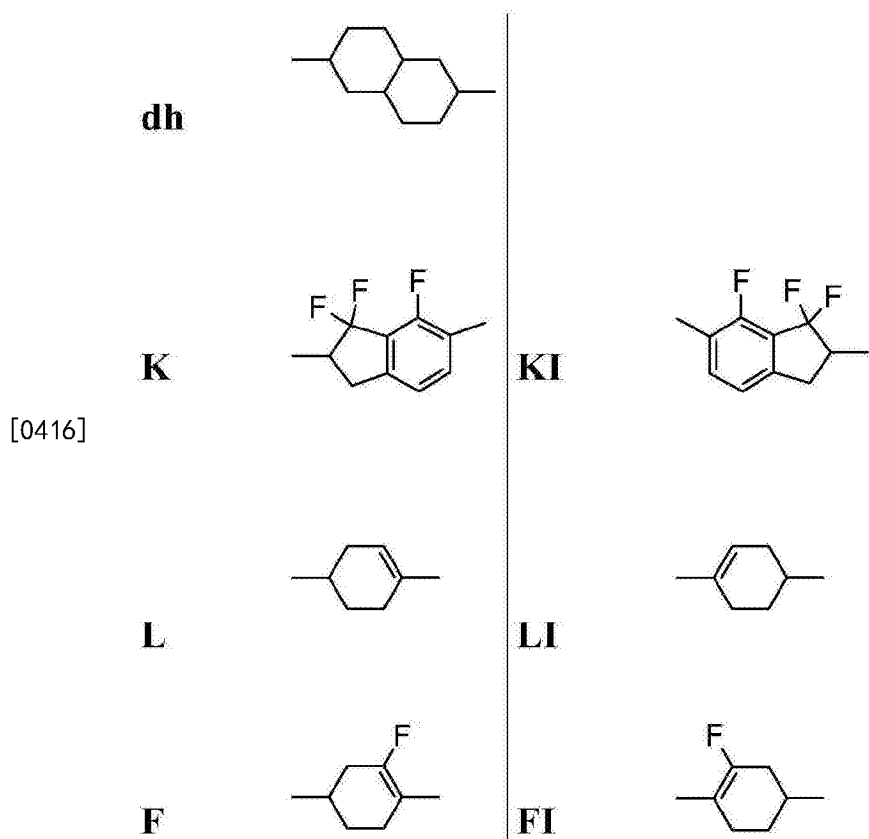
[0413] 表A:环要素

[0414]



[0415]





[0417] 表B:连接基团

	<b>n</b>	<b>(-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub></b>		<b>“n” 是除了 0 和 2 的整数</b>
	<b>E</b>	<b>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-</b>		
	<b>V</b>	<b>-CH=CH-</b>		
	<b>T</b>	<b>-C≡C-</b>		
[0418]	<b>W</b>	<b>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-</b>		
	<b>B</b>	<b>-CF=CF-</b>		
	<b>Z</b>	<b>-CO-O-</b>	<b>ZI</b>	<b>-O-CO-</b>
	<b>X</b>	<b>-CF=CH-</b>	<b>XI</b>	<b>-CH=CF-</b>
	<b>1O</b>	<b>-CH<sub>2</sub>-O-</b>	<b>O1</b>	<b>-O-CH<sub>2</sub>-</b>
	<b>Q</b>	<b>-CF<sub>2</sub>-O-</b>	<b>QI</b>	<b>-O-CF<sub>2</sub>-</b>

[0419] 表C:末端基团



	左手边, 单独使用或与其它组合使用	右手边, 单独使用或与其它组合使用
	-n- $C_nH_{2n+1}$ -	-n- $-C_nH_{2n+1}$
	-nO- $C_nH_{2n+1}-O-$	-nO- $-O-C_nH_{2n+1}$
	-V- $CH_2=CH-$	-V- $-CH=CH_2$
	-nV- $C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	-nV- $-C_nH_{2n}-CH=CH_2$
	-Vn- $CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	-Vn- $-CH=CH-C_nH_{2n+1}$
	-nVm- $C_nH_{2n+1}-CH=CH-C_mH_{2m}-$	-nVm- $-C_nH_{2n}-CH=CH-C_mH_{2m+1}$
	-N- $N\equiv C-$	-N- $-C\equiv N$
	-S- $S=C=N-$	-S- $-N=C=S$
	-F- $F-$	-F- $-F$
	-CL- $Cl-$	-CL- $-Cl$
	-M- $CFH_2-$	-M- $-CFH_2$
	-D- $CF_2H-$	-D- $-CF_2H$
[0420]	-T- $CF_3-$	-T- $-CF_3$
	-MO- $CFH_2O-$	-OM- $-OCFH_2$
	-DO- $CF_2HO-$	-OD- $-OCF_2H$
	-TO- $CF_3O-$	-OT- $-OCF_3$
	-A- $H-C\equiv C-$	-A- $-C\equiv C-H$
	-nA- $C_nH_{2n+1}-C\equiv C-$	-An- $-C\equiv C-C_nH_{2n+1}$
	-NA- $N\equiv C-C\equiv C-$	-AN- $-C\equiv C-C\equiv N$
	左手边, 仅与其它组合使用	右手边, 仅与其它组合使用
	-...n...- $(-CH_2)_n$	-...n... $(-CH_2)_n$
	-...M...- $-CFH-$	-...M... $-CFH-$
	-...D...- $-CF_2-$	-...D... $-CF_2-$
	-...V...- $-CH=CH-$	-...V... $-CH=CH-$
	-...Z...- $-CO-O-$	-...Z... $-CO-O-$
	-...ZI...- $-O-CO-$	-...ZI... $-O-CO-$
	-...K...- $-CO-$	-...K... $-CO-$
[0421]	-...W...- $-CF=CF-$	-...W... $-CF=CF-$

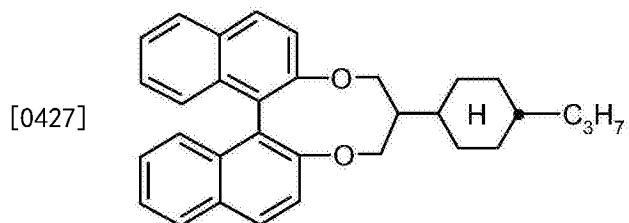
[0422] 其中n和m各自为整数,且三个点“...”表示该表中其它符号的位置。

[0423] 除了式I的化合物之外,优选的根据本发明液晶介质还包含一种或多种下表中的式的化合物的化合物。

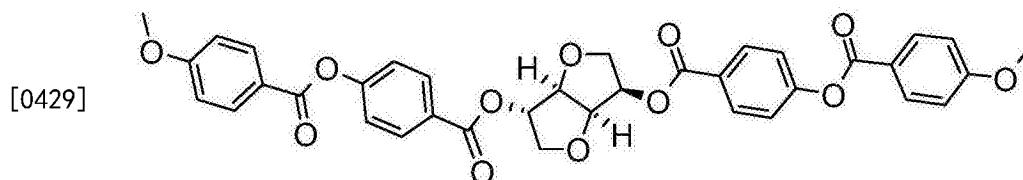
[0424] 表D

[0425] 在该表中,n是选自3和5至15的整数,优选3、5、7和9,除非另有明确定义。

[0426] 手性掺杂剂

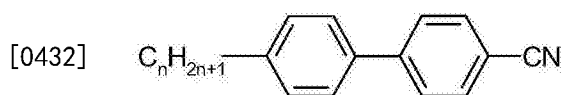


[0428] R-5011或S-5011

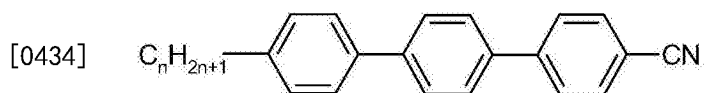


[0430] CD-1

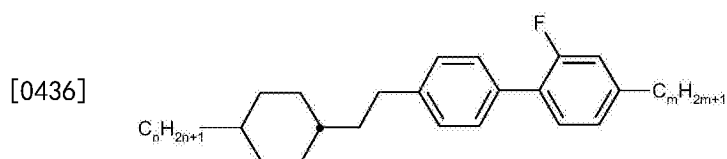
[0431] 向列相或向列性化合物



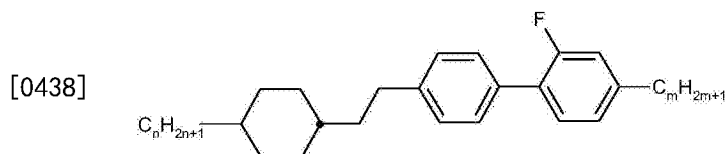
[0433] PP-n-N ( $n \in \{2; 3; 4; 5; 6; 7\}$ )



[0435] PPP-n-N ( $n \in \{2; 3; 4; 5; 6; 7\}$ )

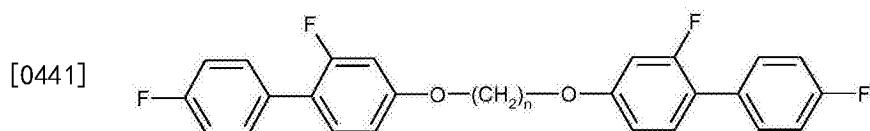


[0437] CC-n-V ( $n \in \{2; 3; 4; 5; 7\}$ )

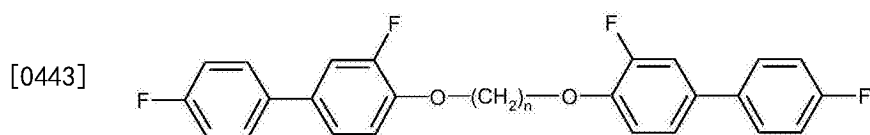


[0439] CEPGI-n-m ( $n \in \{2; 3; 4; 5\}; m \in \{2; 3; 4; 5\}$ )

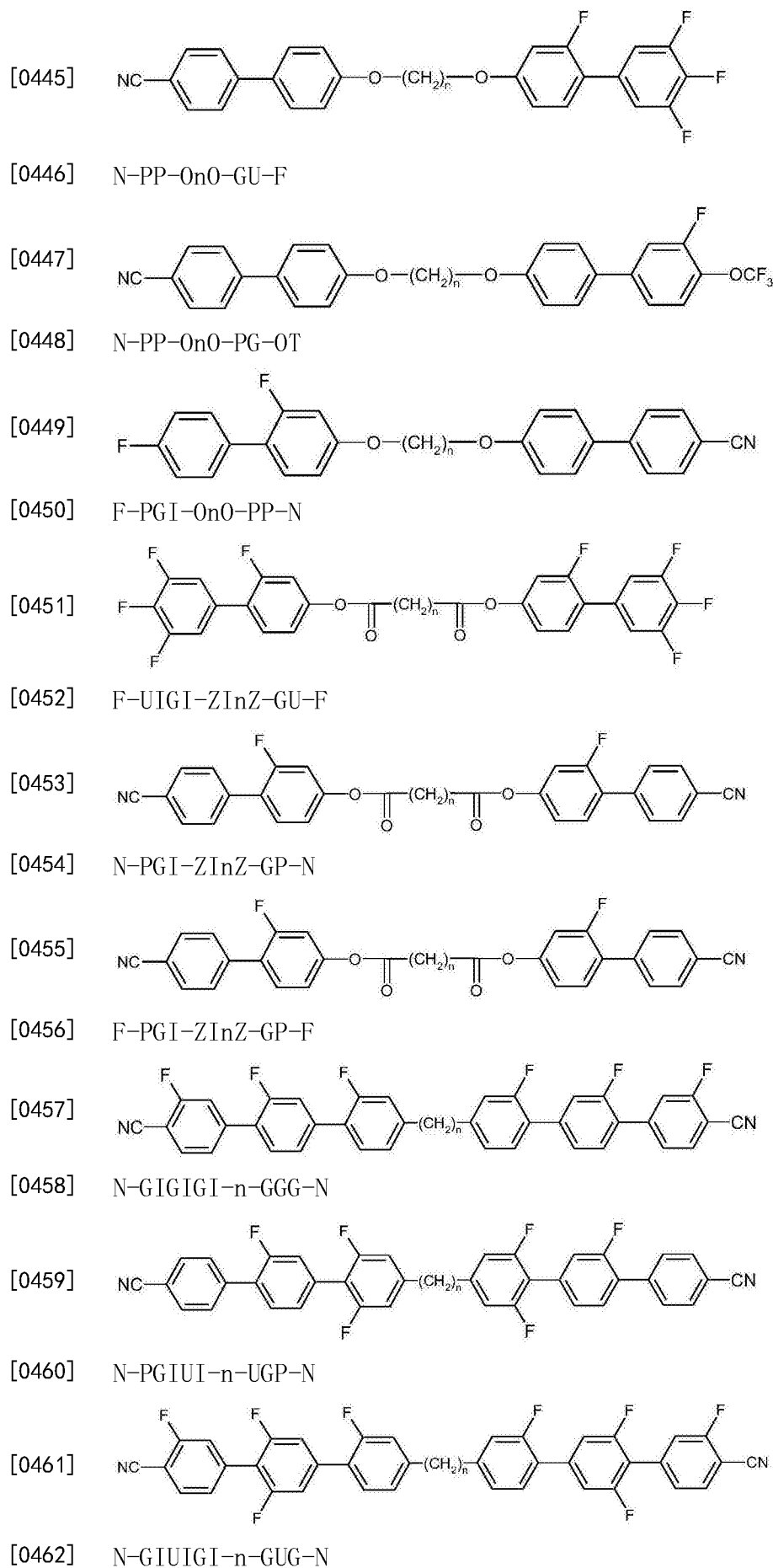
[0440] 双介晶化合物

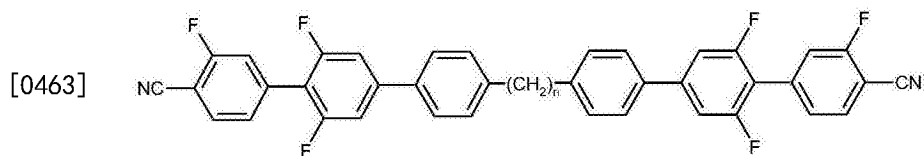


[0442] F-PGI-0n0-GP-F

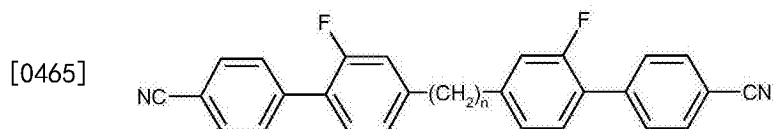


[0444] F-PG-0n0-GIP-F

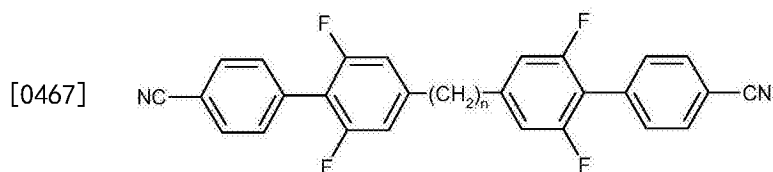




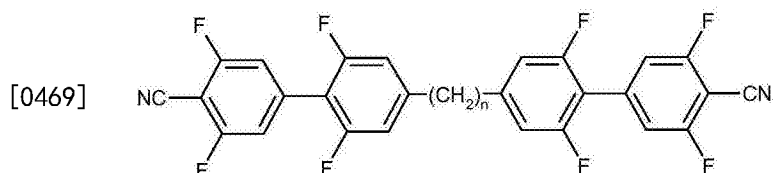
[0464] N-GIUIP-n-PUG-N



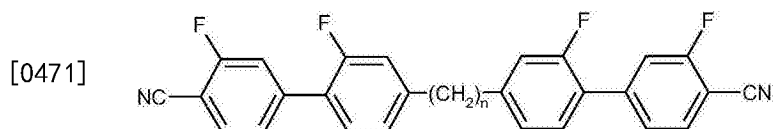
[0466] N-PGI-n-GP-N



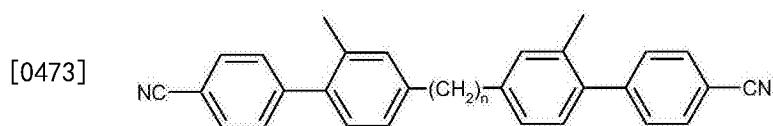
[0468] N-PUI-n-UP-N



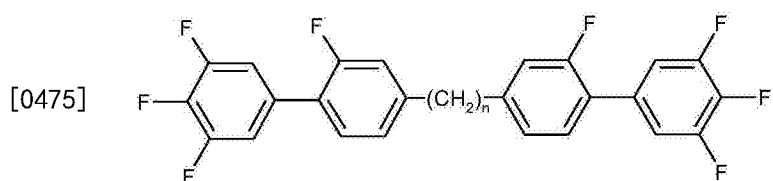
[0470] N-UIUI-n-UU-N



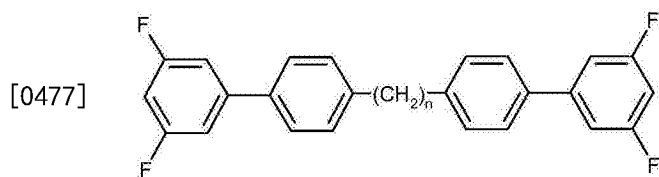
[0472] N-GIGI-n-GG-N



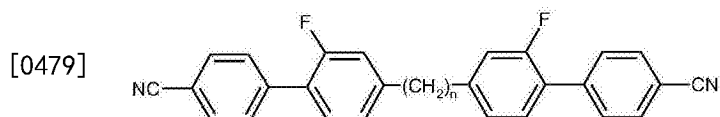
[0474] N-PGI (1) -n-G (1) P-N



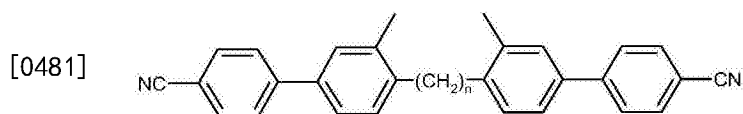
[0476] F-UIGI-n-GU-F



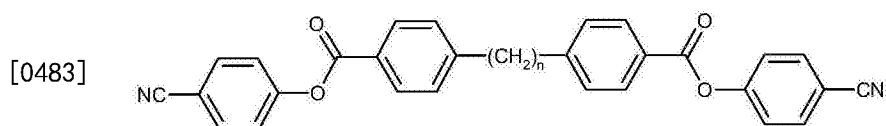
[0478] UIP-n-PU



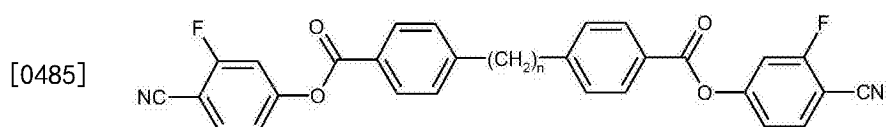
[0480] N-PGI-n-GP-N



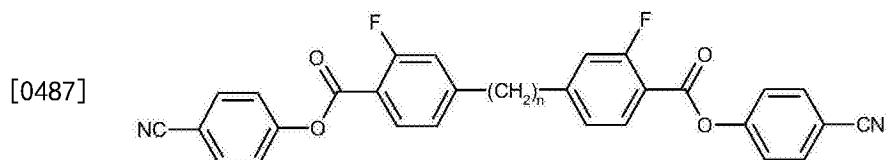
[0482] N-PG (1) -n-GI (1) P-N



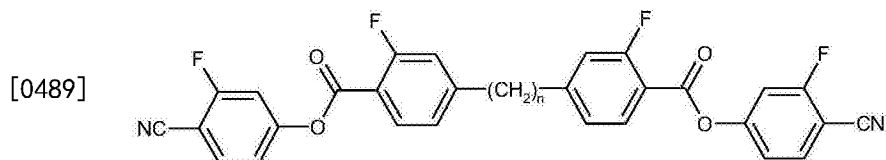
[0484] N-PZIP-n-PZP-N



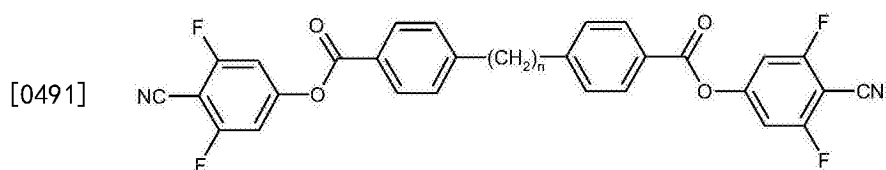
[0486] N-GIZIP-n-PZG-N



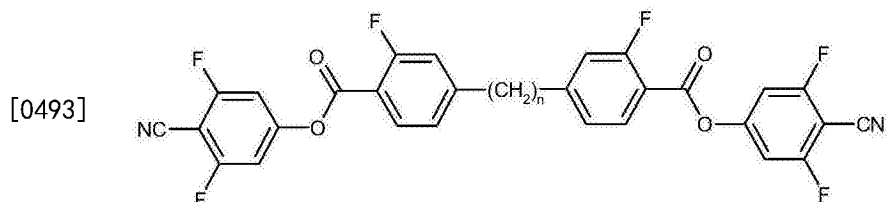
[0488] N-PZIGI-n-GZP-N



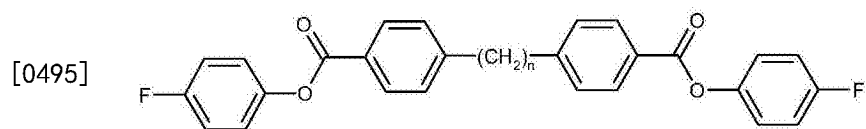
[0490] N-GIZIGI-n-GZG-N



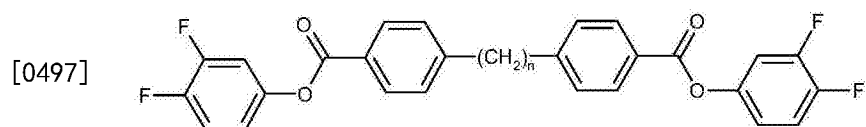
[0492] N-UIZIP-n-PZU-N



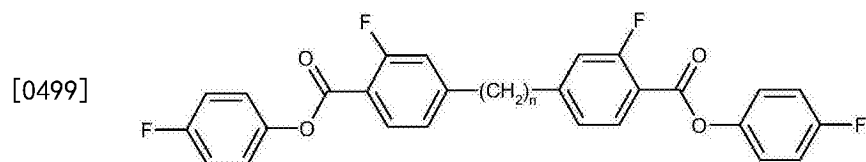
[0494] N-UIZIGI-n-GZU-N



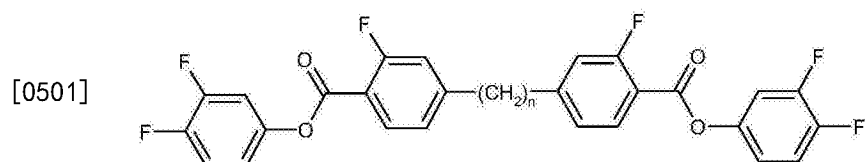
[0496] F-PZIP-n-PZP-F



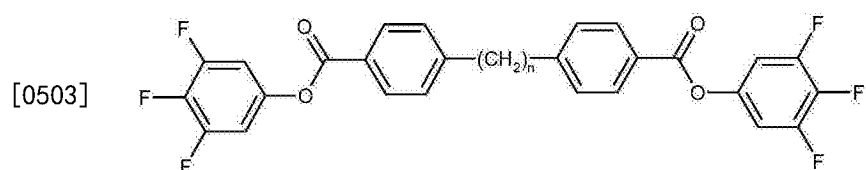
[0498] F-GIZIP-n-PZG-F



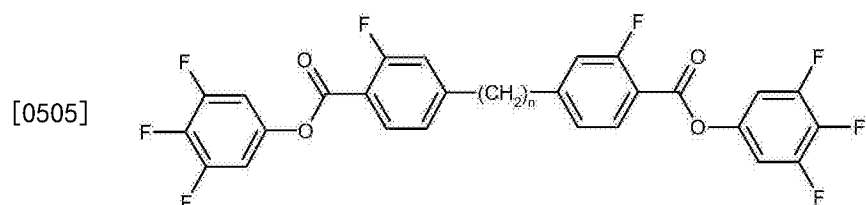
[0500] F-PZIGI-n-GZP-F



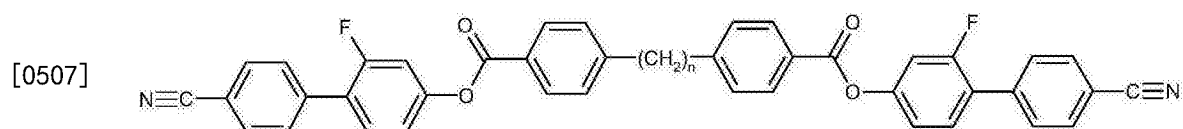
[0502] F-GIZIGI-n-GZG-F



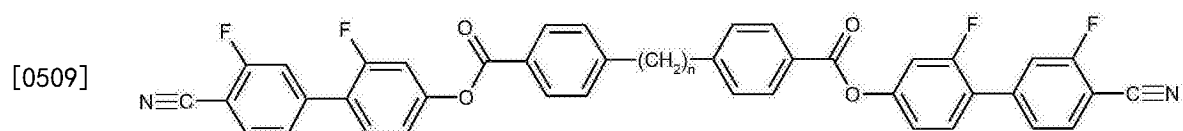
[0504] F-UIZIP-n-PZU-F



[0506] F-UIZIGI-n-GZU-F

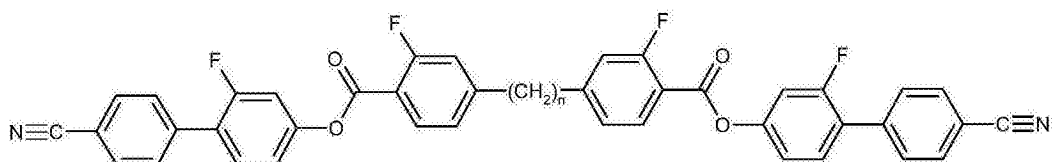


[0508] N-PGIZIP-n-PZGP-N



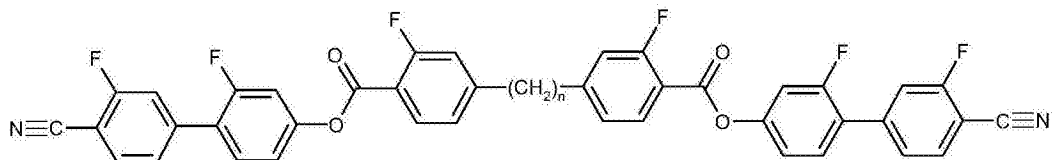
[0510] N-GIGIZIP-n-PZGG-N

[0511]



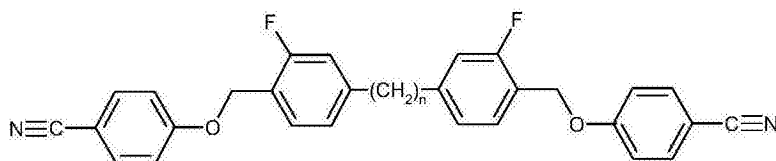
[0512] N-PGIZIGI-n-GZGP-N

[0513]



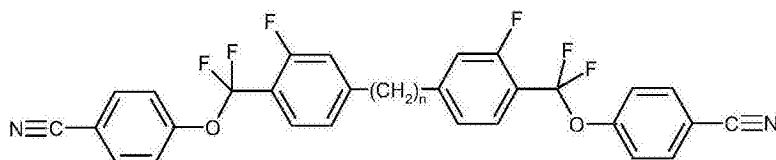
[0514] N-GIGIZIGI-n-GZGG-N

[0515]



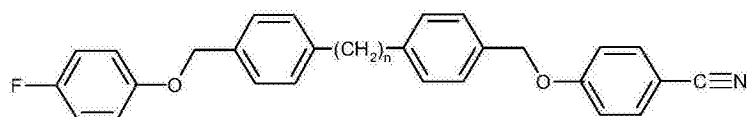
[0516] N-P01GI-n-G01P-N

[0517]



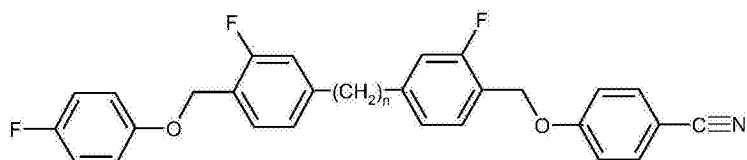
[0518] N-PQIGI-n-GQP-N

[0519]



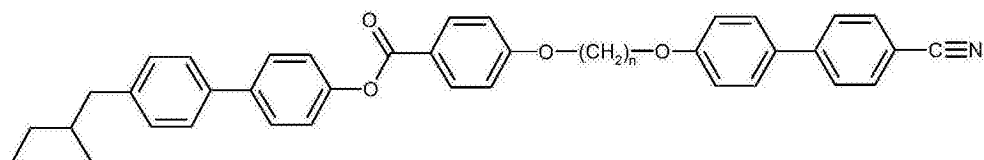
[0520] F-P01P-n-P01P-N (=N-P01P-n-P01P-F)

[0521]



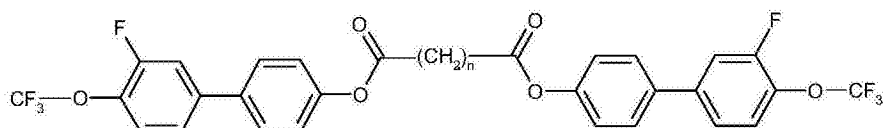
[0522] F-P01GI-n-G01P-N (=N-P01GI-n-G01P-F)

[0523]

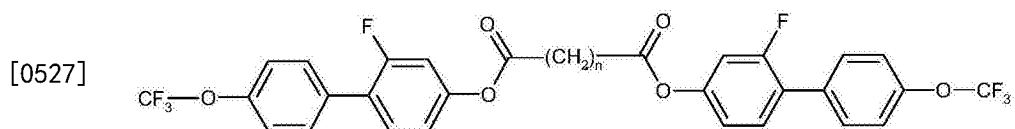


[0524] 2 (CHCH3) 1-PPZIP-OnO-PP-N

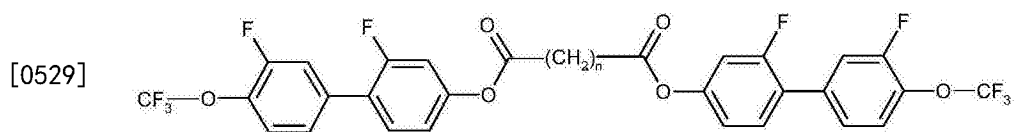
[0525]



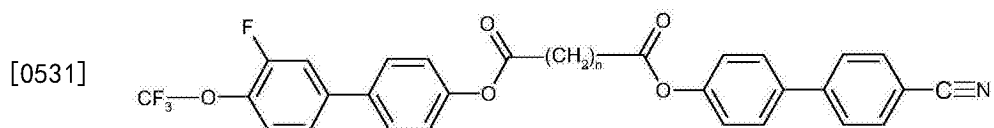
[0526] TO-GIP-ZInZ-PG-OT



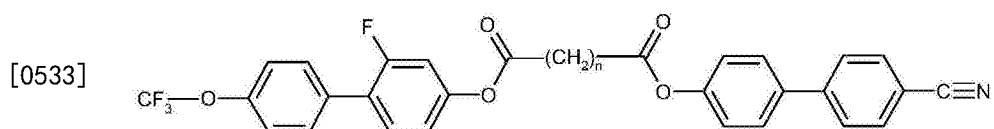
[0528] TO-PGI-ZInZ-GP-OT



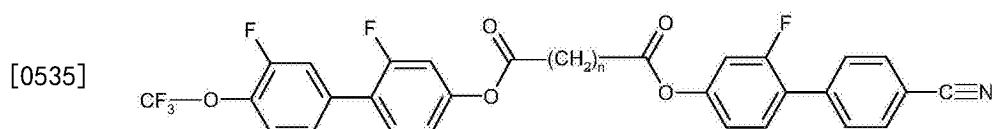
[0530] TO-GIGI-ZInZ-GG-OT



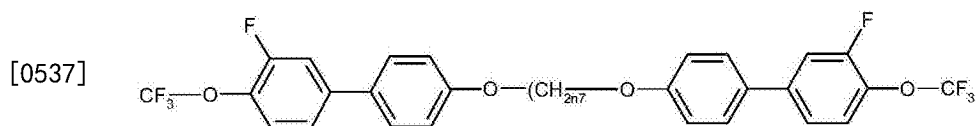
[0532] TO-GIP-ZInZ-PP-N



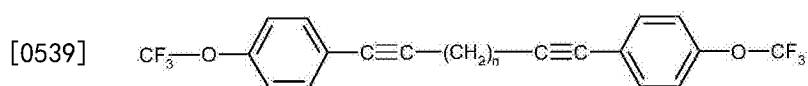
[0534] TO-PGI-ZInZ-PP-N



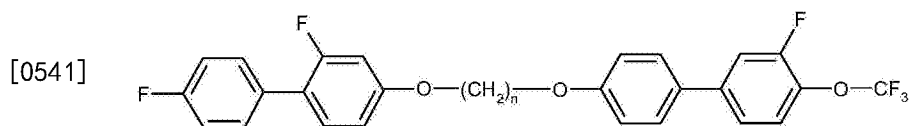
[0536] TO-GIGI-ZInZ-GP-N



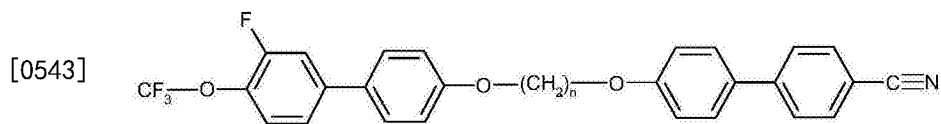
[0538] TO-GIP-0n0-PG-OT



[0540] TO-P-TnT-P-OT

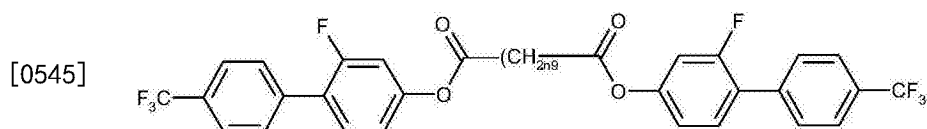


[0542] F-PGI-0n0-PG-OT

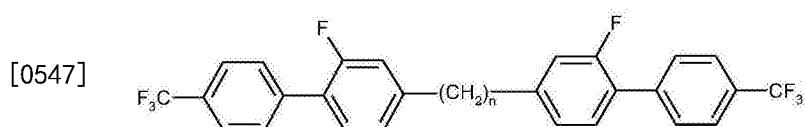


[0544] TO-GIP-0n0-PP-N

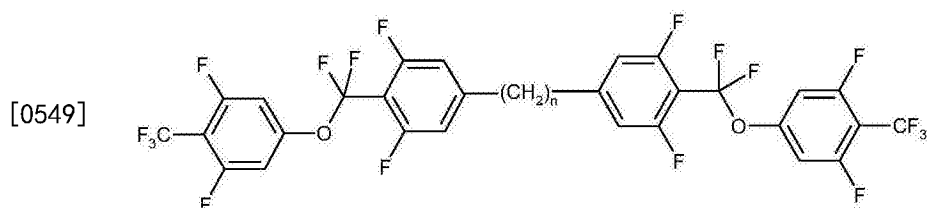




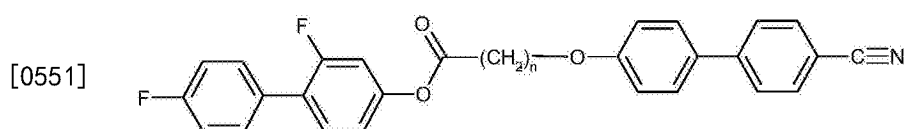
[0546] T-PGI-ZInZ-GP-T



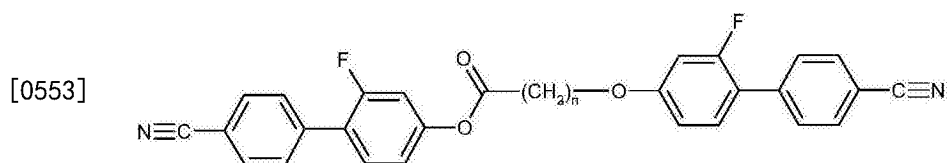
[0548] T-PGI-n-GP-T



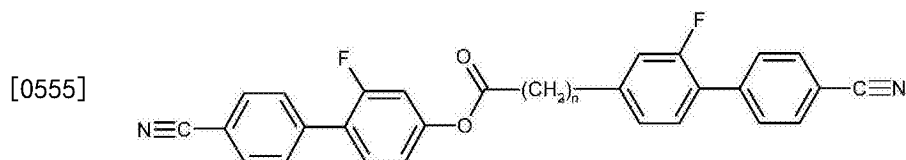
[0550] T-UIQIUI-n-UQU-T



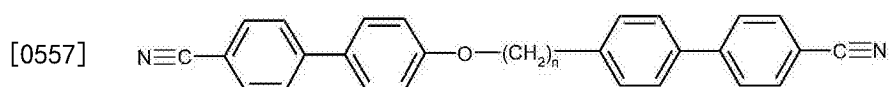
[0552] F-PGI-ZInO-PP-N



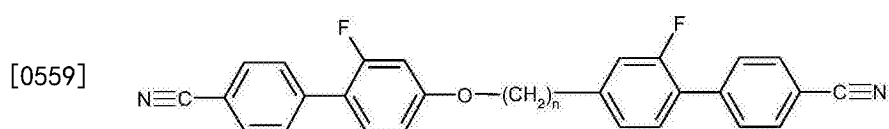
[0554] N-PGI-ZInO-GP-N



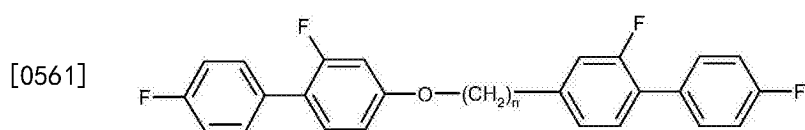
[0556] N-PGI-ZIn-GP-N



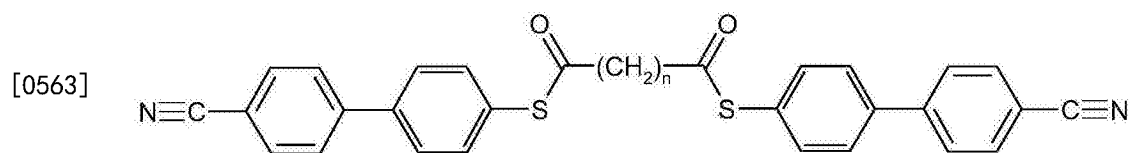
[0558] N-PP-ZIn-PP-N



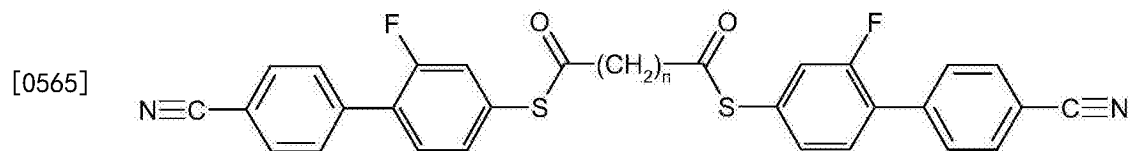
[0560] N-PGI-ZIn-GP-N



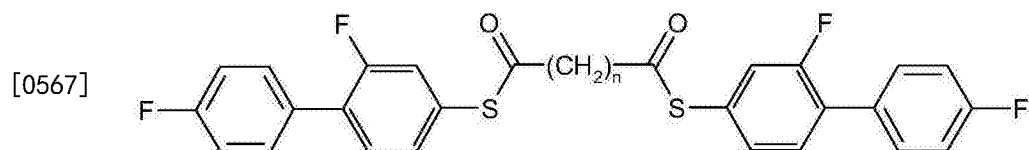
[0562] F-PGI-ZIn-GP-F



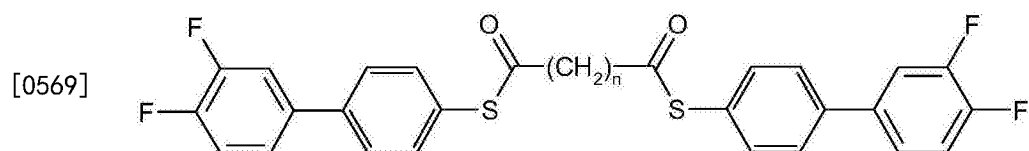
[0564] N-PP-SC0nCOS-PP-N



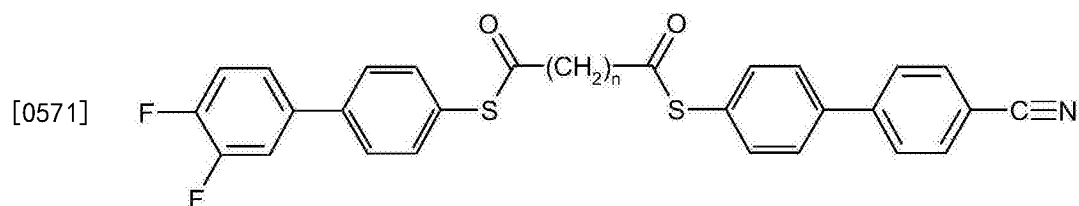
[0566] N-PGI-SC0nCOS-GP-N



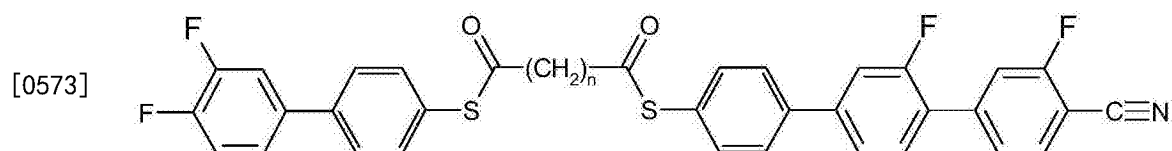
[0568] F-PGI-SC0nCOS-GP-F



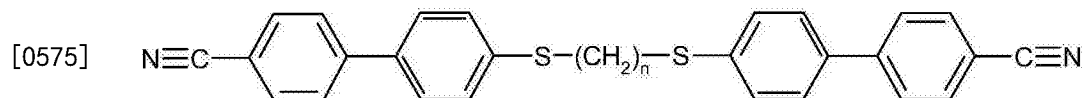
[0570] F-GIP-SC0nCOS-PG-F



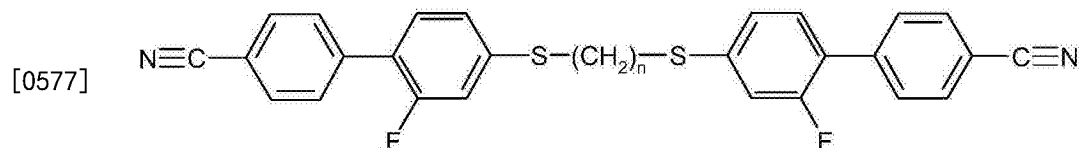
[0572] F-GIP-SC0nCOS-PP-N



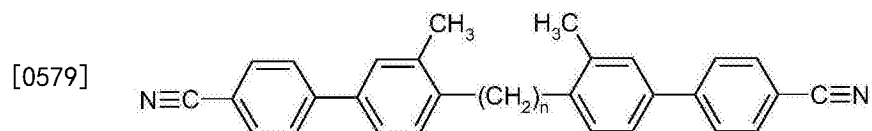
[0574] F-GIP-SC0nCOS-PGG-N



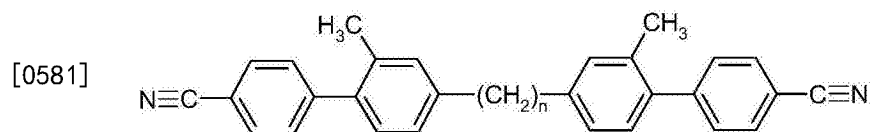
[0576] N-PP-SnS-PP-N



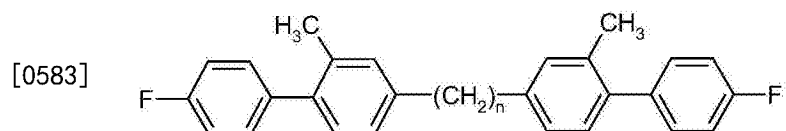
[0578] N-PGI-SnS-GP-N



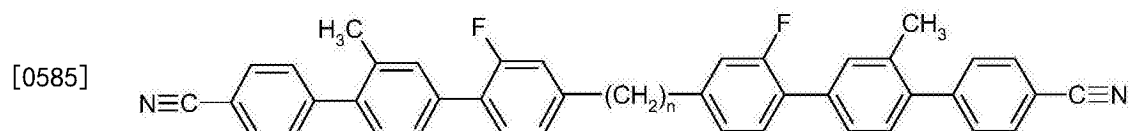
[0580] N-PP (1) -n-PI (1) P-N



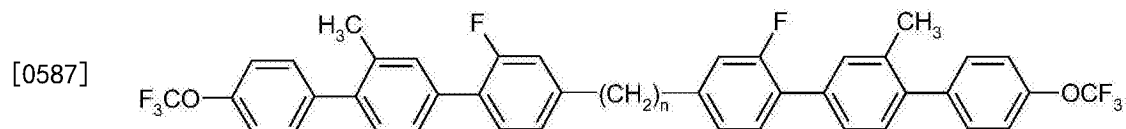
[0582] N-PPI (1) -n-P (1) P-N



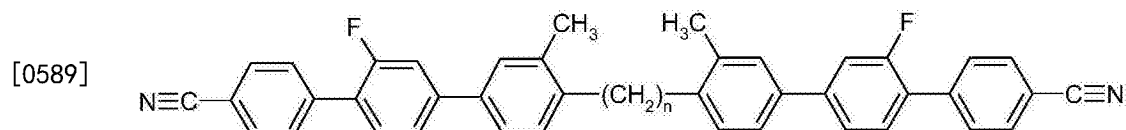
[0584] F-PPI (1) -n- (1) PP-F



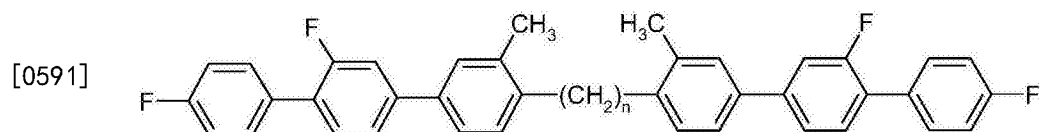
[0586] N-PPI (1) GI-n-GP (1) P-N



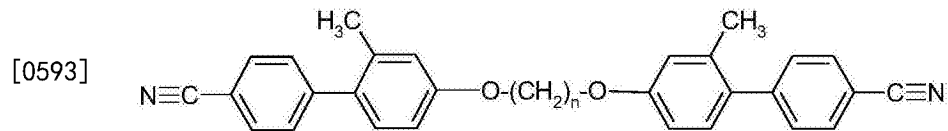
[0588] TO-PPI (1) GI-n-GP (1) P-OT



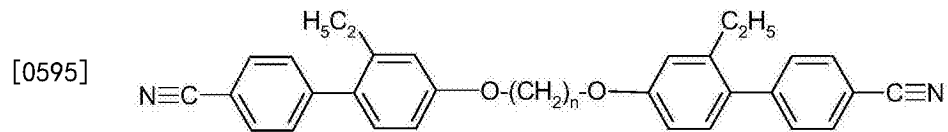
[0590] N-PGIP (1) -n-PI (1) GP-N



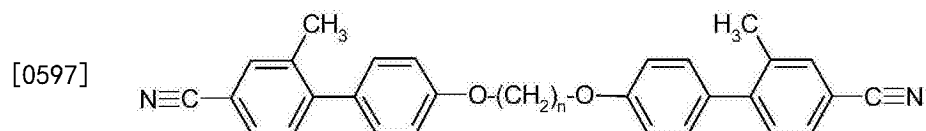
[0592] F-PGIP (1) -n-PI (1) GP-F



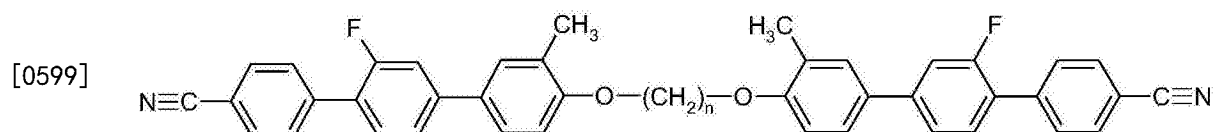
[0594] N-PPI (1) -OnO-P (1) P-N



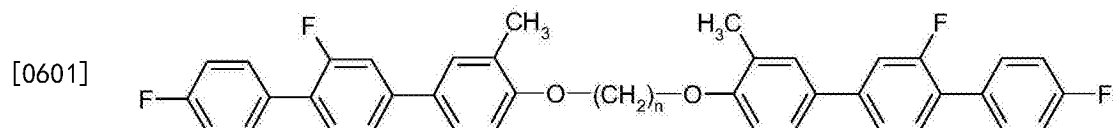
[0596] N-PPI (2) -OnO-P (2) P-N



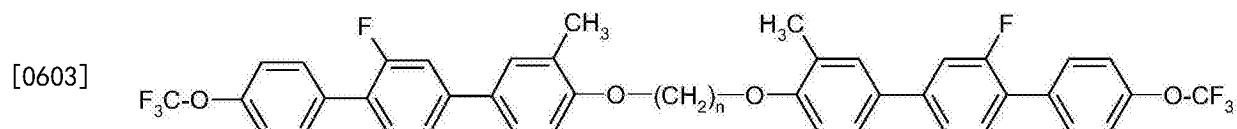
[0598] N-P (1) P-0n0-PPI (1) -N



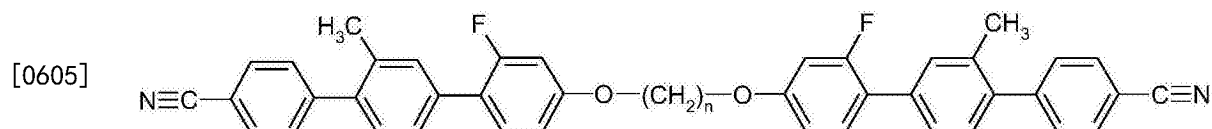
[0600] N-PGIP (1) -0n0-PI (1) GP-N



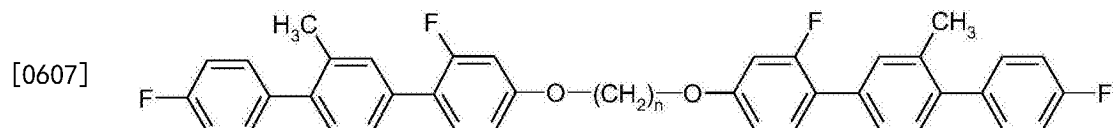
[0602] F-PGIP (1) -0n0-PI (1) GP-F



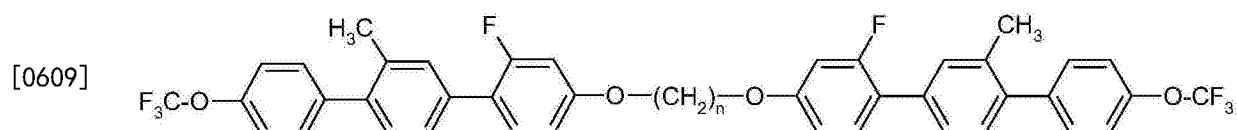
[0604] N-PGIP (1) -0n0-PI (1) GP-N



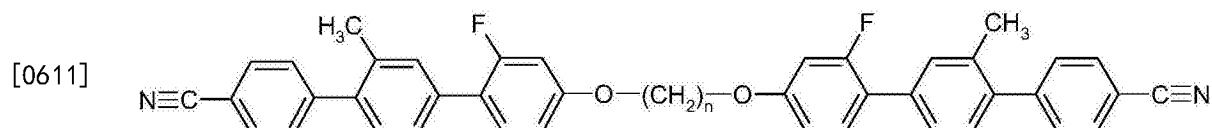
[0606] N-PPI (1) GI-0n0-GP (1) P-N



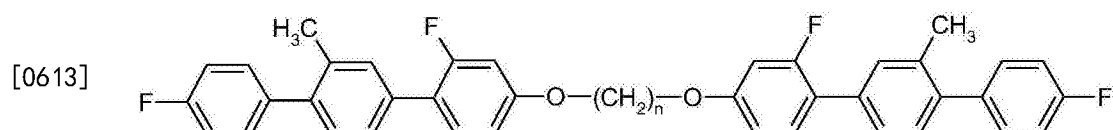
[0608] F-PPI (1) GI-0n0-GP (1) P-F



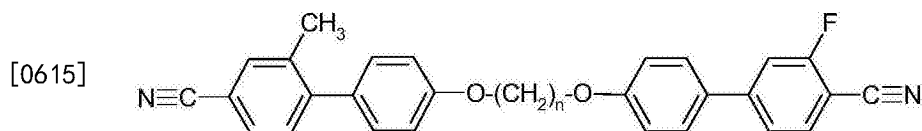
[0610] TO-PPI (1) GI-0n0-GP (1) P-OT



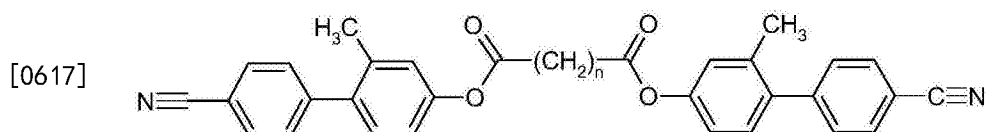
[0612] N-PPI (1) GI-0n0-GP (1) P-N



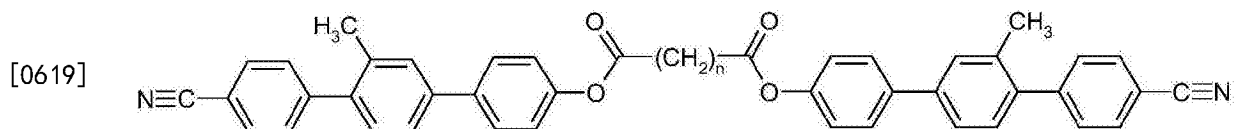
[0614] F-PPI (1) GI-0n0-GP (1) P-F



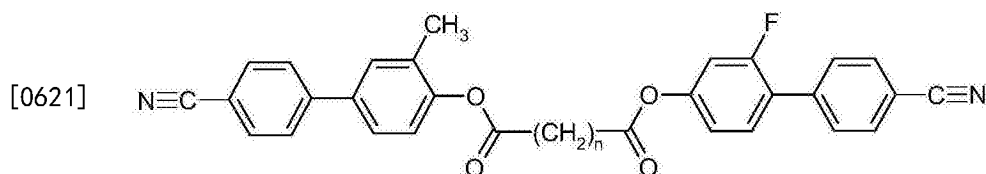
[0616] N-P (1) P-OnO-PG-N



[0618] N-PPI (1) -ZInZ-P (1) P-N



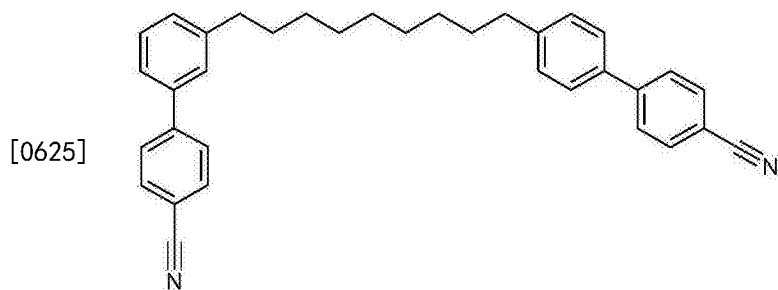
[0620] N-PPI (1) P-ZI9nZ-PP (1) P-N



[0622] N-PP (1) -ZInZ-PG-N

[0623] 化合物和合成实施例

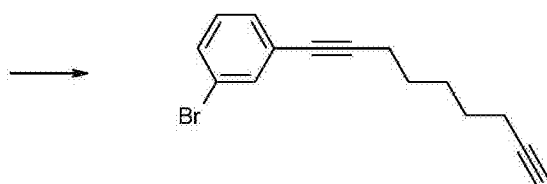
[0624] 合成实施例1:壬基-1-[4'-氰基-二联苯-3-基]-9-[4'-氰基-二联苯-4-基]的制备



[0626] 步骤1.1



[0627]

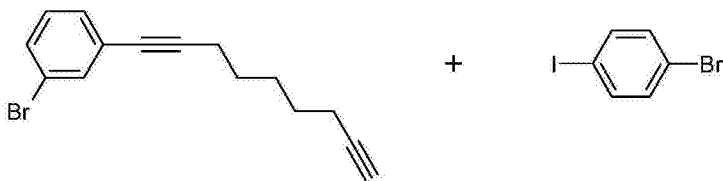


[0628] 反应条件: (a) Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, THF。

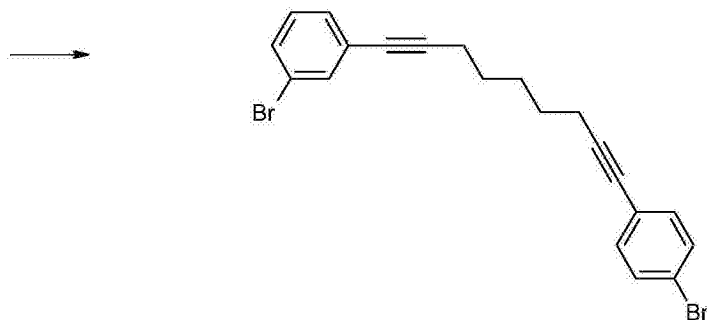
[0629] 将1,8-壬二炔 (50.0g, 416.0mmol) 溶于THF (150mL) 中, 并加入到500mL圆底烧瓶

中。将烧瓶抽真空并充入氮气3次。将双(三苯膦)二氯化钯(II) (1.1g, 1.581mmol)、碘化铜(0.23g, 1.25mmol)和二异丙胺(30mL)加入到烧瓶中。将烧瓶抽真空并充入氮气。然后将其在超声浴中处理,使反应混合物脱气30分钟,该工序在本申请中简称为“超声处理”或简称为“超声”。将1,3-溴碘苯(29.4g, 104.0mmol)溶于THF(50mL)中,并在15分钟时间跨度缓慢添加。形成沉淀物,并将反应混合物在室温搅拌1.5小时,其中室温在本申请中意味着大约20℃(除非另有明确说明),然后将其真空过滤。用水洗涤滤液,并浓缩,得到油状粗产物。将该油蒸馏以除去未反应的壬二炔,然后通过闪蒸色谱(使用9:1汽油/乙醚洗脱的硅胶洗脱)纯化。

[0630] 步骤1.2



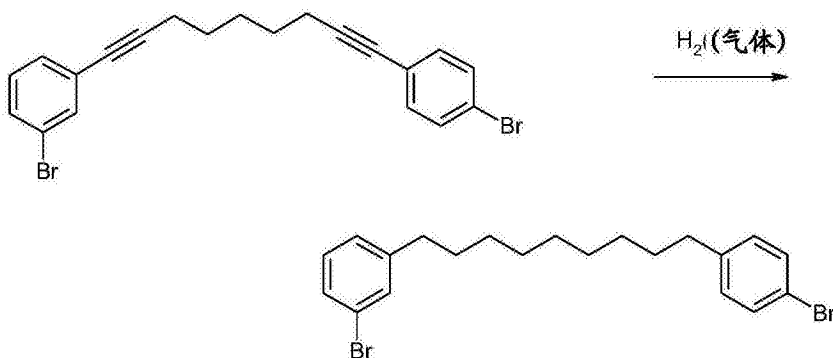
[0631]



[0632] 反应条件: (b) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CuI、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N、THF。

[0633] 将来自前述步骤,步骤1.1的产物(6.7g, 24.4mmol)溶于THF(50mL)中,并加入到250mL圆底烧瓶中。将烧瓶抽真空3次并充入氮气。将双(三苯基膦)-二氯化钯(II)(0.065g, 0.09mmol)、碘化铜(0.014g, 0.07mmol)和二异丙胺(10mL)加入到烧瓶中。将烧瓶抽真空并充入氮气,然后超声30分钟脱气。在15分钟的时间跨度缓慢加入溶于THF(50mL)的1,4-溴碘苯(6.8g, 24.3mmol)。形成沉淀物,并将反应混合物在室温下搅拌1.5小时。当反应完成时,将反应混合物过滤并用去离子水洗涤滤液,硫酸镁干燥并浓缩。将粗产物通过闪蒸色谱法通过硅胶(用汽油洗脱)纯化得到纯白色固体产物。

[0634] 步骤1.3

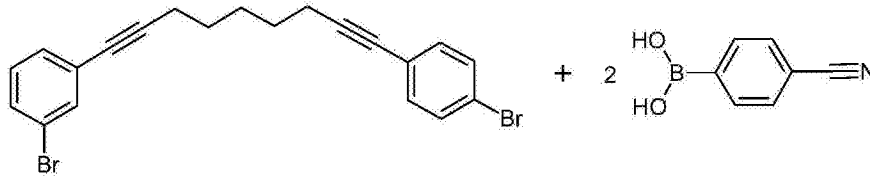


[0635]

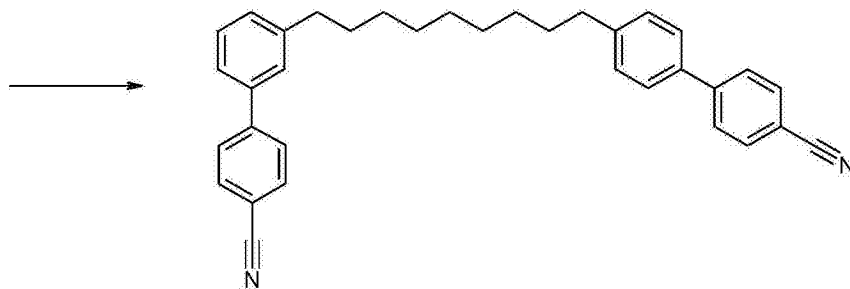
[0636] 反应条件: (c) Pd(C)、H<sub>2</sub>、THF。

[0637] 将来自ThalesNano Inc.,Budapest,Hungary的氢化装置“H-Cube”装备新的铂/碳催化剂,并设置在20bar和40℃下10mL/min的流速。将6.50g来自前一步骤,步骤1.2的产物与THF (200mL) 混合,并通过H-Cube供给。分析显示反应不完全。将H-cube重设为30bar和50℃,流速保持相同,并再次通过溶液,得到产物。将其用于下一步骤而不经纯化。

[0638] 步骤1.4



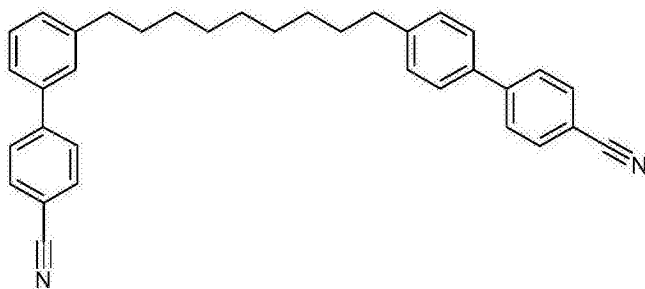
[0639]



[0640] 反应条件: (d) Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、THF。

[0641] 将来自前述步骤,步骤1.3的产物(4.50g,10.27mmol)与4-氰基苯基硼酸(4.70g,20.5mmol)溶于250mL 3-颈圆底烧瓶中的的1,4-二噁烷(40mL)中。将碳酸钠(2.08g,19.61mmol)和水(10mL)加入到反应混合物中,然后加入(1,1'-双(二苯基膦)二茂铁)二氯化钯(II)(0.45g,0.61mmol)。将该反应混合物加热到80.0℃的温度并搅拌16小时。一旦反应完成,就过滤反应混合物,用稀盐酸中和滤液,然后用水洗涤。合并水溶液,并用二乙醚萃取三次。用硫酸镁干燥合并的萃取物,并真空浓缩,得到棕色油状物。将其通过柱色谱法通过硅胶(用乙酸乙酯/石油醚(1:20)洗脱)纯化,接着从乙腈和异丙醇两次重结晶,得到纯产物。

[0642]

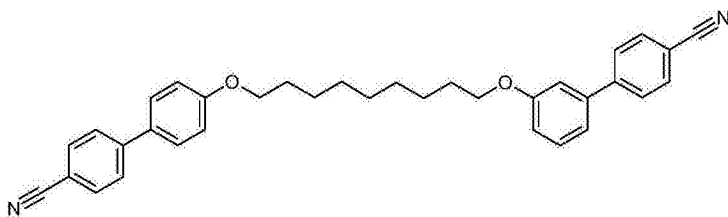


[0643] 相序列:K 88.3I;T\*(N,I)=71.5℃;e/K=1.85V<sup>-1</sup>。

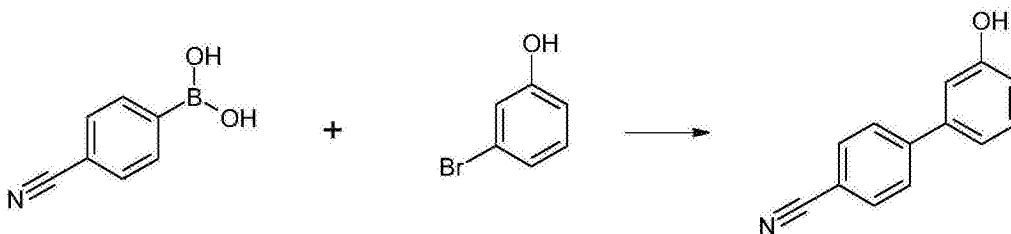
[0644] (备注:T\*(N,I)和e/K外推自10%的具有2%R-5011的主体混合物H-0)

[0645] 合成实施例2:壬基-1-[4'-氰基-二联苯-3-氧基]-9-[4'-氰基-二联苯4-氧基]的制备

[0646]

[0647] 步骤2.1

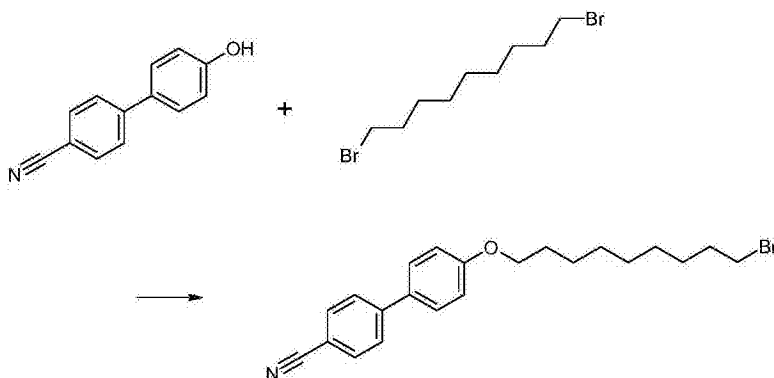
[0648]



[0649] 将4-氰基硼酸 (9.936g, 67.917mmol) 和3-溴苯酚 (10.635g, 61.470mmol) 溶于在 250mL 3-颈圆底烧瓶中的1,4-二噁烷 (70mL) 中。将碳酸钠 (12.433g, 117.408mmol) 溶于水 (21mL) 中, 并将 (1,1'-双(二苯基膦)二茂铁) 二氯化钡 (II) (0.451g, 0.610mmol) 加入到反应混合物中。将反应混合物加热到温度并搅拌16小时。取GCMS样品以监测反应完成的程度。一旦反应完成, 就过滤反应物, 并分离滤液以分离有机相。将其洗涤、干燥和浓缩。将粗产物干燥负载到二氧化硅柱上, 用DCM中5%的乙酸乙酯洗脱产物, 得到良好纯度的产物。

[0650] 步骤2.2

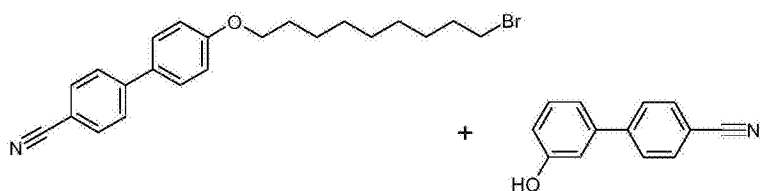
[0651]



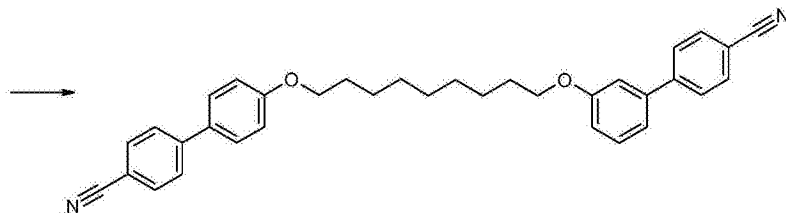
[0652] 将4'-氰基二联苯酚 (12.5g, 64.0mmol) 在500mL圆底烧瓶中溶于最小量的丙酮中。加入碳酸钾 (19.0g, 137mmol) 和1,9-二溴壬烷 (133.7g, 467.3mmol)。搅拌反应混合物, 并加热回流16小时。当反应完成时, 冷却反应混合物并过滤。分离滤液, 洗涤有机相, 干燥并浓缩。将粗产物通过从汽油重结晶纯化以得到良好纯度的产物。

[0653] 步骤2.3



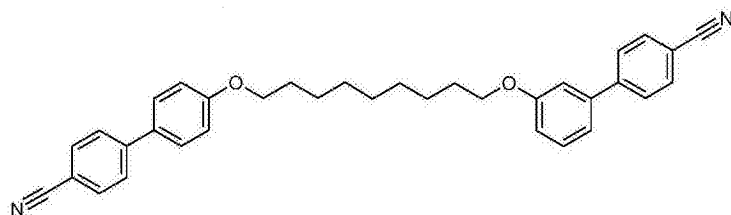


[0654]



[0655] 将来自前一步骤,步骤2.2的产物(15.000g,37.467mmol)和3-氰基二联苯酚和来自步骤2.1的产物(7.314g,37.467mmol)在500mL圆底烧瓶中溶于最小量的丙酮中。在搅拌下加入碳酸钾(10.874g,138.210mmol)并将反应加热至温和回流24小时。一旦反应完成,就将反应混合物冷却,并真空过滤移除沉淀物。用丙酮充分洗涤过滤垫,并用稀盐酸洗涤滤液。分离有机相,用去离子水洗涤并浓缩。用100%DCM洗脱产物(经硅胶通过柱色谱法纯化),然后通过从乙腈重结晶纯化,得到纯产物。

[0656]

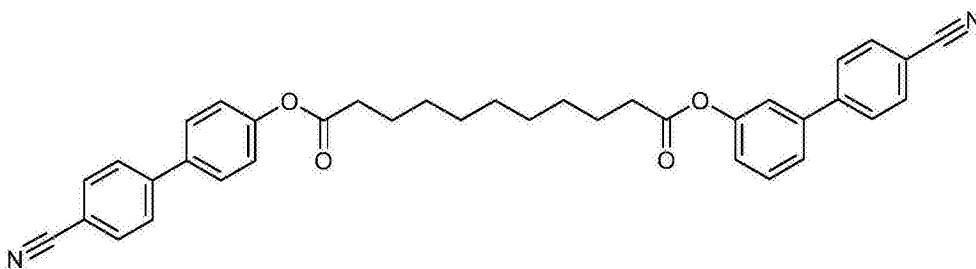


[0657] 相序列:K 105.6 (N 75.0) I;  $T^*(N, I) = 81.0^\circ\text{C}$ ;  $e/K = 1.63\text{V}^{-1}$ 。

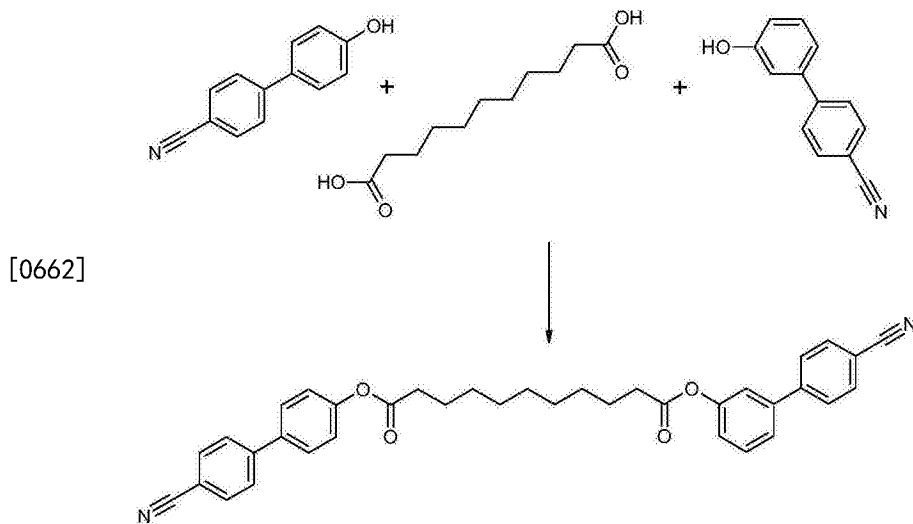
[0658] (备注: $T^*(N, I)$ 和 $e/K$ 外推自10%的具有2%R-5011的主体混合物H-0)

[0659] 合成实施例3:十一烷酸4'-氰基-二联苯-3-基酯4'-氰基-二联苯-4-基)酯

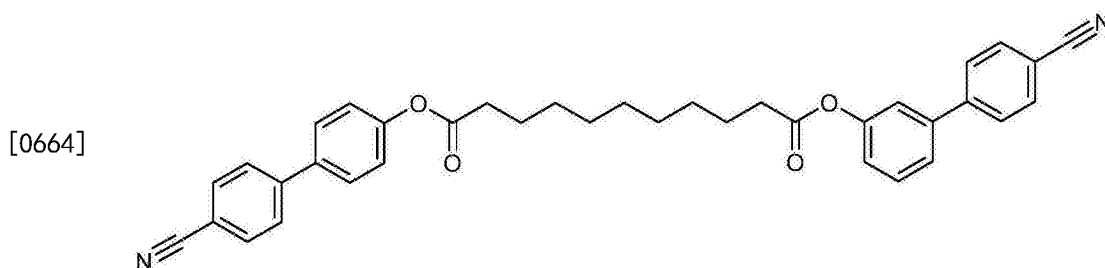
[0660]



[0661] 步骤3.1

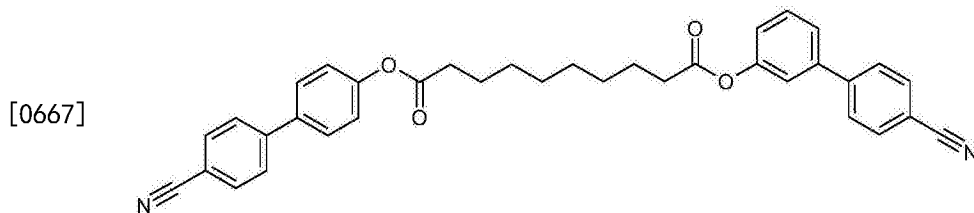


[0663] 将十一烷酸 (9.971g, 46.103mmol)、二环己基碳二亚胺 (DCC) (9.512g, 46.103mmol) 和二甲氨基吡啶 (DMAP) (5.632g, 46.103mmol) 在250mL圆底烧瓶中悬浮于冷却的DCM (140mL) 中。在30分钟的时间跨度加入4'-氰基二联苯酚 (9.000g, 46.103mmol), 并将反应混合物在室温下搅拌16小时。一旦第一苯酚已经反应完全, 就将来自合成实施例2的步骤2.1的产物2,3'-氰基二联苯酚 (9.000g, 46.103mmol) 和另一当量的DCC (9.512g, 46.103mmol) 加入到反应混合物。再次将反应混合物在室温下搅拌16小时。反应完成时, 过滤反应混合物, 并将滤液真空浓缩。用闪蒸色谱法将粗产物在DCM中纯化。得到纯的产物, 并通过NMR确认其结构。

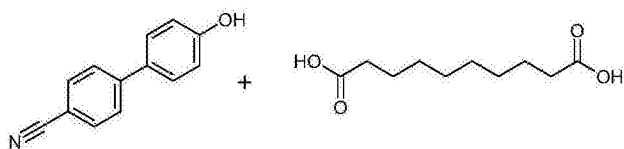


[0665] 相序列:K 73.0X 93.0Y 107.0I;  $T^*(N, I) = 79.0^\circ\text{C}$ ;  $e/K = 1.81\text{V}^{-1}$ 。(备注:  $T^*(N, I)$  和  $e/K$  外推自10%的具有2%R-5011的主体化合物H-0, 相X和Y待测定。)

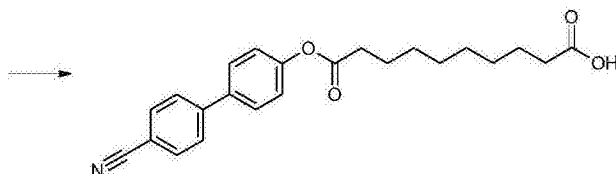
[0666] 合成实施例4: 癸二酸4'-氰基-二联苯-3-基酯4'-氰基-二联苯-4-基) 酯



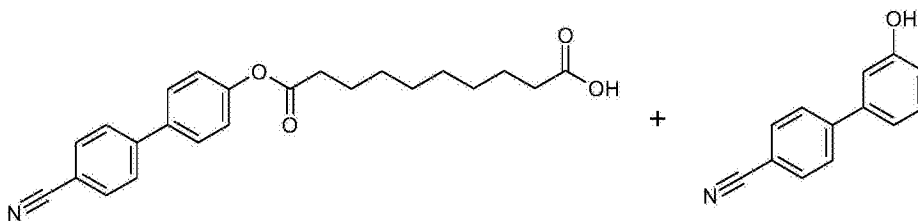
[0668] 步骤4.1



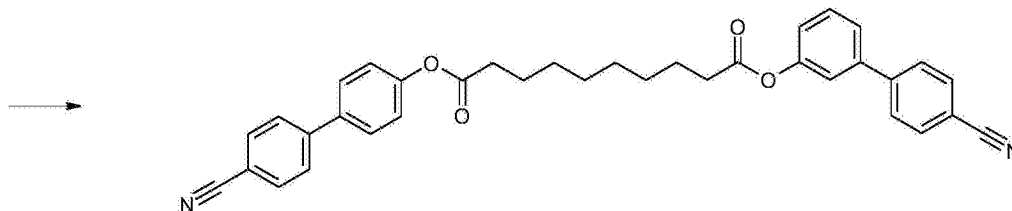
[0669]



[0670] 将癸二酸 (7.995g, 39.531mmol)、DCC (8.156g, 39.531mmol) 和 DMAP (4.830g, 39.531mmol) 在 250mL 圆底烧瓶中悬浮于冷却的 DCM (120mL) 中。在 30 分钟的时间跨度加入 4'-氰基二联苯酚 (7.717g, 39.531mmol), 然后将反应混合物在室温下搅拌 16 小时。一旦反应完全, 就过滤反应混合物, 并真空浓缩滤液。使用柱色谱以纯化不对称产物, 但也分离一定量的对称产物。

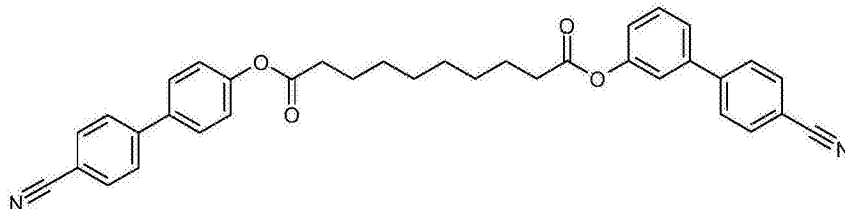
[0671] 步骤 4.2

[0672]



[0673] 将来自前一步骤, 步骤 4.2 的中间产物 (4.890g, 12.887mmol)、DCC (2.516g, 12.887mmol) 和 DMAP (1.574g, 12.887mmol) 在 100mL 圆底烧瓶中悬浮于冷却的 DCM (50mL) 中。在 30 分钟的时间跨度缓慢加入来自合成实施例 2 的步骤 2.1 的 3'-氰基二联苯酚 (2.516g, 12.887mmol), 并将反应混合物在室温下搅拌 16 小时。反应完成后, 过滤反应混合物, 并真空浓缩滤液。通过柱色谱用 2% 乙酸乙酯的汽油纯化粗产物, 得到纯的产物。

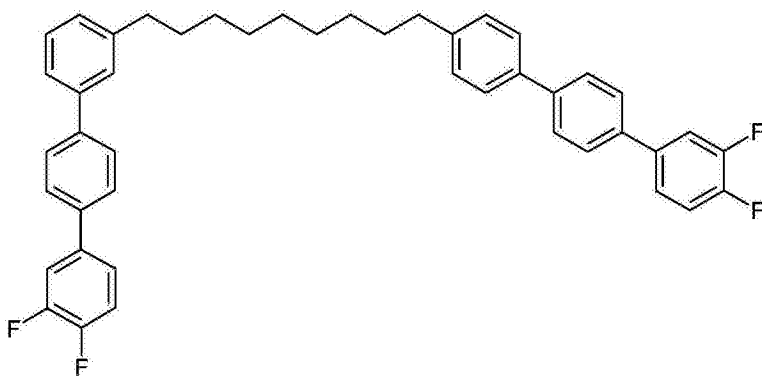
[0674]



[0675] 相序列: K 74X 85SmA 109I;  $T^*(N, I) = 74.0^\circ\text{C}$ ;  $e/K = 1.75\text{V}^{-1}$ 。(备注:  $T^*(N, I)$  和  $e/K$  外推自 10% 的具有 2% R-5011 的主体化合物 H-0, 相 X 待测定。)

[0676] 合成实施例 5: 壬基-1-[(4'-二氟-三联苯-3-基)-9-[4'-二氟-三联苯-4-基]

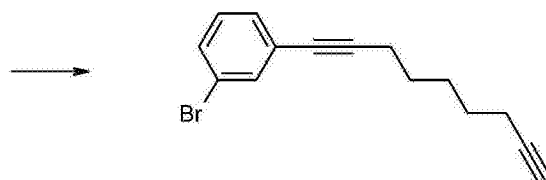
[0677]



[0678]

步骤5.1

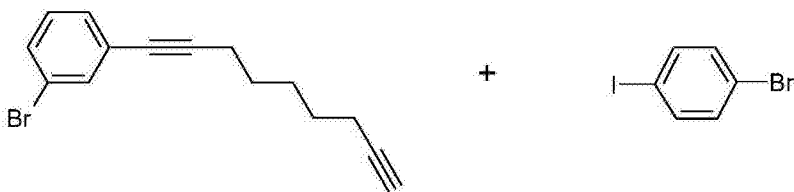
[0679]



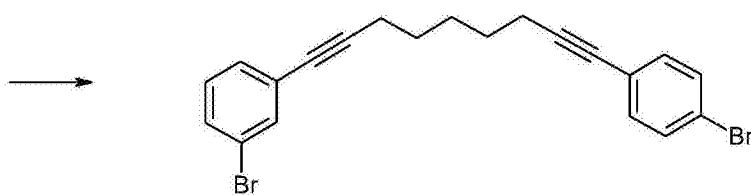
[0680]

该反应类似于合成实施例1的步骤1.1进行。

[0681]

步骤5.2

[0682]

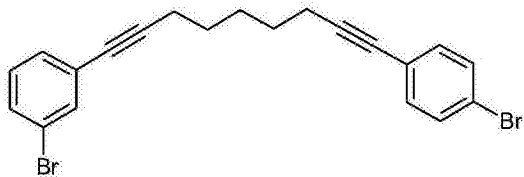


[0683]

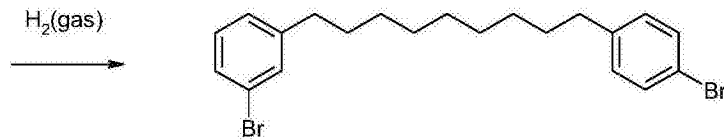
该反应类似于合成实施例1的步骤1.2进行。

[0684]

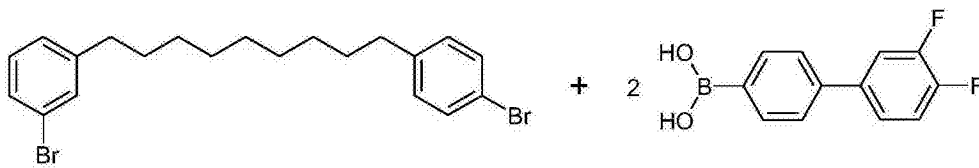
步骤5.3



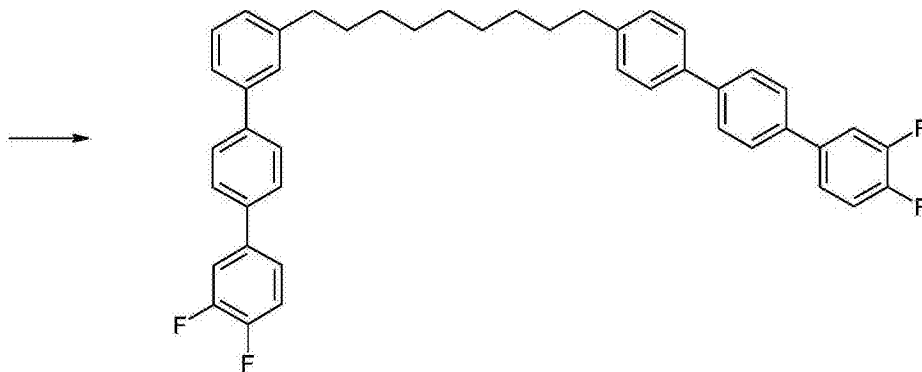
[0685]



[0686] 该反应类似于合成实施例1的步骤1.3进行。

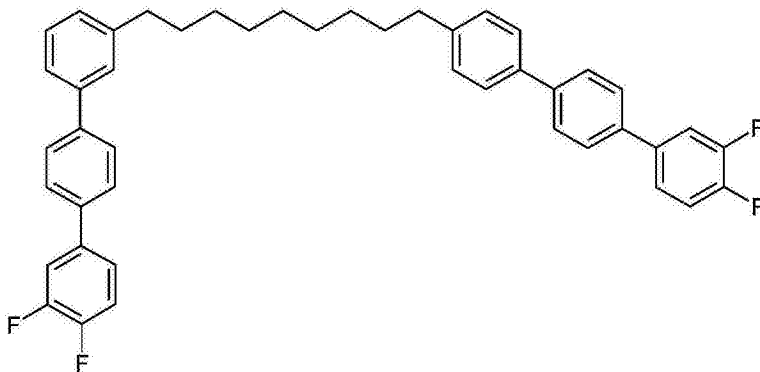
[0687] 步骤5.4

[0688]



[0689] 该反应类似于合成实施例1的步骤1.4进行。将3,4-二氟二联苯硼酸(3.00g, 12.819mmol)和来自步骤5.1的产物(2.809g, 6.410mmol)溶于100mL 3-颈圆底烧瓶中的1,4-二噁烷(20mL)中。将碳酸钠(1.15g, 10.897mmol)溶于水(5mL)中,并加入双(三苯基膦)(II)氯化钯(0.045g, 0.064mmol)。搅拌反应混合物并在80.0℃下加热回流40小时。过滤反应混合物,并分离滤液。洗涤有机相,干燥,并浓缩,得到粗产物。将其通过柱色谱法通过硅胶(用二氯甲烷/汽油(3:1比率)洗脱)纯化,得到纯产物。

[0690]

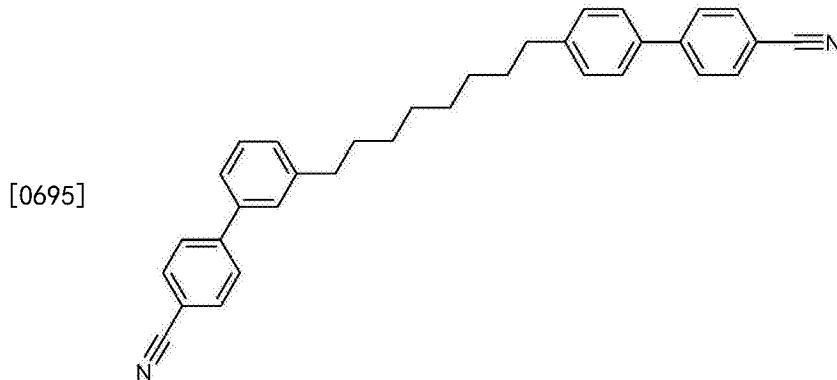


[0691] 相序列:K 115N 120I;T\*(N,I) =78.0°C;e/K=1.71V<sup>-1</sup>。

[0692] (备注:T\*(N,I) 和e/K外推自10%的具有2%R-5011的主体化合物H-0。)

[0693] 化合物实施例6和下文

[0694] 类似地制备以下式I的化合物。



[0696] 相序列:K 92(N 37) I;T\*(N,I) =74.0°C;e/K=1.96V<sup>-1</sup>。

[0697] (备注:T\*(N,I) 和e/K外推自10%的具有2%R-5011的主体化合物H-0。)

[0698] 上表中的材料相比于已知的更传统的双介晶化合物(例如下表所示的那些)通常显示了在筛选混合物中提高的性能。

[0699] 用途实施例,混合物实施例

[0700] 通常,将5.6μm厚的具有反平行摩擦的PI配向层的盒填充到具有使挠曲电混合物呈各向同性相的温度的热板上。

[0701] 在盒已被填充之后,使用差示扫描量热法(DSC)测量包括清亮点的相转变,并通过光学检查核实。对于光学相转变测量而言,使用连接到FP82热台的Mettler FP90热台控制器控制盒的温度。温度以每分钟5°C的速率从环境温度升高,直到开始观察到各向同性相。使用Olympus BX51显微镜通过交叉偏振器观察织构变化,并记录相应的温度。

[0702] 然后使用钢金属将线连接到盒的ITO电极。将盒固定在连接到Linkam THMS600热台控制器的Linkam TMS93热台中。将热台固定到Olympus BX51显微镜中的旋转台。

[0703] 将盒加热直到液晶完全为各向同性。然后将盒在施加的电场下冷却,直到样品完全为向列型。通过Tektronix AFG3021B任意函数发生器供应驱动波形,将其通过Newtons4th LPA400功率放大器发送,之后被施加到盒。用Thorlabs PDA55光电二极管监测盒响应。使用Tektronix TDS 2024B数字示波器测量输入波形和光学响应两者。

[0704] 为了测量材料的挠曲弹性响应,测量光轴倾斜角的大小的变化作为增加的电压的函数。这是通过等式实现:

[0705] 
$$\tan \phi = \frac{F_0 e}{2\pi K} E$$

[0706] 其中 $\phi$ 是光轴从原来位置(即当E=0)的倾斜角,E是所施加的场,K是弹性常数(K<sub>1</sub>和K<sub>3</sub>的平均)和e是挠曲电系数(其中e=e<sub>1</sub>+e<sub>3</sub>)。使用HP 34401A光谱仪监测所施加的场。使用上述显微镜和示波器测量倾斜角。使用连接到计算机的Ocean Optics USB4000光谱仪测量未扭转时的胆甾型螺距P<sub>0</sub>。获得选择的反射频带,并从光谱数据测定所述螺距。

[0707] 下列实施例中显示的混合物非常适于在USH-显示器中使用。为此必须施加合适浓

度的所使用的手性掺杂剂,以实现200nm或更小的胆甾型螺距。

[0708] 对比混合物实施例1.1

[0709] 主体混合物H-0

[0710] 制备和研究主体混合物H-0。

组成		
化合物		
No.	缩写	浓度 /%
[0711] 1	F-PGI-O9O-GP-F	25.0
2	F-PGI-O9O-PP-N	25.0
3	F-PGI-ZI9Z-GP-F	25.0
4	F-PGI-ZI9Z-PP-N	<u>25.0</u>
$\Sigma$		<b>100.0</b>

[0712] 向混合物H-0中添加2%的手性掺杂剂R-5011,得到混合物H-1,研究其性质。

组成		
化合物		
No.	缩写	浓度 /%
[0713] 1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O9O-GP-F	24.5
3	F-PGI-O9O-PP-N	24.5
4	F-PGI-ZI9Z-GP-F	24.5
5	F-PGI-ZI9Z-PP-N	<u>24.5</u>
$\Sigma$		<b>100.0</b>

[0714] 混合物H-1可以用于USH-模式。其具有82℃的清亮点和33℃的较低转变温度[T(N<sub>2</sub>,N)]。其在0.9T(N,I)处具有291nm的胆甾型螺距。该混合物在0.9T(N,I)处的e/K为1.80Cm<sup>-1</sup>N<sup>-1</sup>。

[0715] 混合物实施例1.1至1.14

[0716] 将2%的手性掺杂剂R-5011和10%的合成实施例1的化合物添加到混合物H-0,得到混合物M-1.1,并研究其性质。

[0717] 混合物实施例1:混合物M-1

组成		
化合物		
No.	缩写	浓度 /%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O9O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O9O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI9Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI9Z-PP-N	22.0
6	化合物 1	<u>10.0</u>
$\Sigma$		100.0

[0719] 备注:\*) 合成实施例1的化合物。

[0720] 制备和研究混合物(M-1)。其非常适合ULH-模式。

[0721] 其在35°C下具有294.4nm的胆甾型螺距。

[0722] 在37°C的温度下该混合物的e/K为 $1.85\text{Cm}^{-1}\text{N}^{-1}$ 。

[0723] 混合物实施例2:混合物M-2

组成		
化合物		
No.	缩写	浓度 /%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O9O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O9O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI9Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI9Z-PP-N	22.0
6	化合物 2	<u>10.0</u>
$\Sigma$		100.0

[0725] 备注:\*) 合成实施例2的化合物。

[0726] 制备和研究混合物(M-2)。其非常适合ULH-模式。

[0727] 其在35°C下具有331.4nm的胆甾型螺距。

[0728] 在45.6°C的温度下该混合物的e/K为 $1.63\text{Cm}^{-1}\text{N}^{-1}$ 。

[0729] 混合物实施例3:混合物M-3



[0730]

组成		
化合物		
No.	缩写	浓度 /%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O9O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O9O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI9Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI9Z-PP-N	22.0
6	化合物 3	<u>10.0</u>
<b>Σ</b>		<b>100.0</b>

[0731] 备注:\*) 合成实施例3的化合物。

[0732] 制备和研究该混合物 (M-1)。其非常适合ULH-模式。

[0733] 其在35℃下具有309.6nm的胆甾型螺距。

[0734] 在43.8℃的温度下该混合物的e/K为 $1.81\text{Cm}^{-1}\text{N}^{-1}$ 。