[19]中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1031709A

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88106214.6

[51] Int.Cl⁴
C09K 19/02

[43] 公开日 1989年3月15日

[22]申请日 88.8.24

[30]优先权

[32]87.8.25 [33]CH [31]3245/87

[32]88.7.7 [33]CH [31]2593/88

[71]申请人 霍夫曼—拉罗奇有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 斯蒂芬·凯利 弗兰斯·林豪斯
阿洛伊斯·维力格

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨九昌

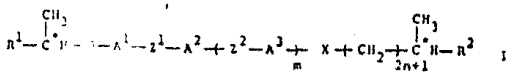
G02F 1/13

说明书页数: 23 附图页数:

[54]发明名称 光学活性液晶组分

[57]摘要

具有式I的光学活性化合物及其在液晶混合物中的应用和用于补偿液晶单元的阈电压的温度依赖关系。

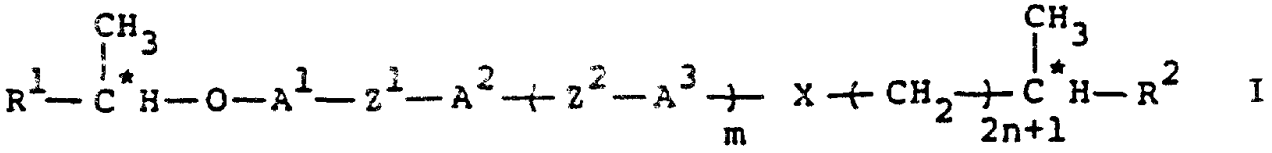


式中 R^1, R^2, A^1, A^2, A^3, Z^1, Z^2, 和 X 的含义如说明书所述, m 表示 0 或 1, n 表示 0 到 4 的整数。

(BJ)第1456号

权　利　要　求　书

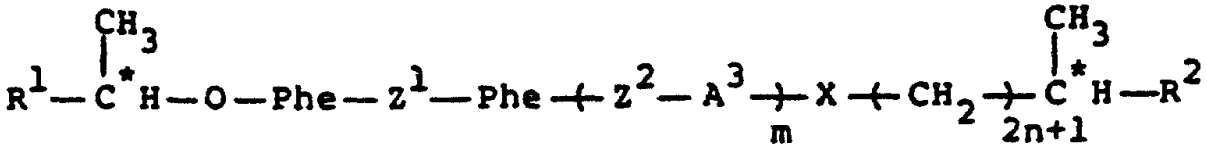
1. 一种液晶混合物，包括至少2个组分，其特征在于，至少一个组分是具有通式Ⅰ的光学活性化合物



其中R^1和R^2彼此独立地表示具有至少2个碳原子的烷基；A^1、A^2和A^3彼此独立地表示未取代的或氰基、卤素和/或甲基取代的1，4-亚苯基（其中一个或两个CH基团可被氮置换），或未取代的或氰基和/或甲基取代的反-1，4-亚环已基（其中一个或两个CH_2基团可被氧置换）；Z^1和Z^2彼此独立地表示共价单键、-COO-、-OOC-、$-CH_2CH_2-$、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、-C≡C-、-COS-或-SOC-；m表示数字0或1；n表示0～4的整数；X表示氧或亚甲基；每个C*表示一个手性碳原子，其中一个手性碳原子具有R构型，另一个具有S构型。

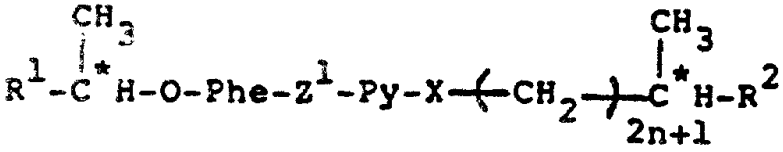
2. 一种根据权利要求1的液晶混合物，其特征在于，它包括一种或多种式Ⅰ的光学活性化合物和一种向列型载体物质。

3. 一种根据权利要求1的液晶混合物，其特征在于，它包括至少一种具有下列通式的光学活性化合物



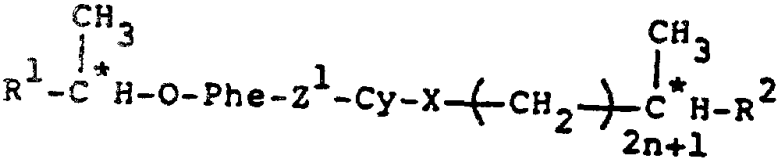
II

或



IIa

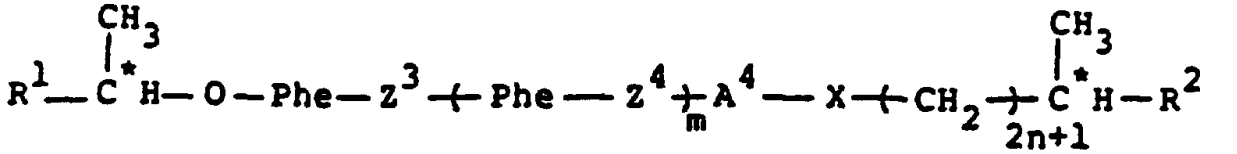
或



IIb

其中Phe表示未取代的或氰基、卤素和/或甲基取代的*1，4*-亚苯基，Py表示吡啶-*2，5*-二基、吡嗪-*2，5*-二基、嘧啶-*2，5*-二基或哒嗪-*3，6*-二基，Cy表示未取代的或氰基和/或甲基取代的反-*1，4*-亚环已基，而R^1、R^2、Z^1、Z^2、A^3、X、m、n和C*具有权利要求*1*所给的定义。

4. 一种根据权利要求*1~3*中任一项的液晶混合物，其特征在于，它包括至少一种具有通式Ⅲ的光学活性化合物



III

其中Phe表示未取代的或氰基、卤素和/或甲基取代的*1，4*-亚苯基，Z^3表示共价单键、-COO-或-OOC-，Z^4

表示共价单键、－COO－、－OOC－、－CH_2CH_2－、－CH_2O－或－OCH_2－，A^4 表示 *1，4*－亚苯基、反－*1，4*－亚环已基或嘧啶－*2，5*－二基，而R^1、R^2、X、m、n和C*具有权利要求*1*所给的定义。

5. 一种根据权利要求*1*～*4*中任一项的液晶混合物，其中Z^1和/或Z^2或Z^3和/或Z^4表示共价单键。

6. 一种根据权利要求*1*～*5*中任一项的液晶混合物，其中R^1表示C_3～C_{10}烷基，最好为丙基、丁基、戊基、已基或庚基。

7. 一种根据权利要求*1*～*6*中任一项的液晶混合物，其中R^2表示C_2～C_6烷基，最好为乙基、丙基或丁基。

8. 一种根据权利要求*1*～*7*中任一项的液晶混合物，其中n表示数字*0*、*1*或*2*。

9. 一种液晶单元，其特征在于，它包括置于两块平板间的扭曲向列型液晶层，并且装有电极和表面取向以及偏振片，其中液晶含有一种或多种权利要求*1*～*7*中的化合物。

10. 权利要求*1*～*7*的化合物用于电－光用途的应用。

11. 权利要求*1*～*7*的化合物用于补偿液晶单元的阈电压的温度依赖关系。

光学活性液晶组分

本发明涉及新型光学活性化合物及其电－光用途的应用，以及含有这些化合物的液晶混合物和液晶单元。

已知液晶单元的光学特性与温度有关。例如，扭曲向列型液晶显示器（通常简称为TN－LCD）的阈电压随着温度的升高而降低。这种依赖关系尤其不利于倍增（multiplex）应用。

另一方面，用于TN－LCD$_S$的液晶材料常常用一种光学活性组分处理，以避免扭曲方向的反向（“反向扭曲”）。当使用这种掺杂有一种光学活性组分的材料时，下式近似了TN－LCD$_S$的阈电压V_{th}^{P}：

$$V_{th}^{P} \approx V_{th}^{o} \left(1+ F \cdot d/|p|\right)^{1/2} \qquad (1)$$

其中V_{th}^{o}表示使用未掺杂的材料时的阈电压，d表示平板间距（即液晶材料的层厚），|P|表示掺杂的液晶材料的固有螺距的绝对值，F是单元中弹性常数和扭曲的函数〔Appl．Phys．Lett．*25*，*12*(*1974*)和IEEE Trans．Electron Devices ED-*10*，*141*(*1974*)〕。

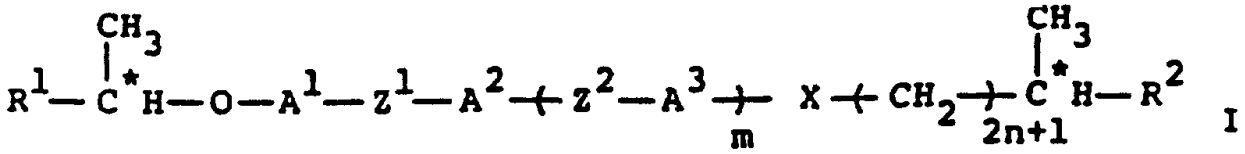
由式（*1*）可以理解，阈电压的降低可以用光学活性掺杂材料完全或部分地补偿，这些材料导致螺距P的绝对值随温度的升高而减小，相似的考虑也适用于其它液晶单元，例如STN-LCD$_S$（“超扭曲向

列型”）、SBE-LCDs（“超扭曲双折射效应”）、OMI-LCDs（“光模干涉”）等。

由DE-A-*2827471*、Z。Naturforschung *34a*，*594(1979)*和Phys。Lett。*78A*，*285(1980)*已知，可以通过以固定的比例掺杂至少两种合适的光学活性掺杂材料来达到|P|值随温度升高而减小，只要在向列型载体物质中，有一种掺杂材料产生右手扭曲而其它掺杂材料产生左手扭曲。然而，这种掺杂有缺点，即需要两种或多种光学活性掺杂材料，并且一般甚至较小的比例偏差也会造成阈电压和螺距的温度特性曲线的较大变化。此外，通常要求掺杂材料的总浓度较高。

然而，已知没有几种具有所要求的性能的单一化合物，并且|P|随温度升高而引起的减小通常局限于较窄或不合适的温度范围，于是显示质量或可应用的温度范围明显降低。例如，EP-A-*0211646*公开了一些具有两个相似的手性中心的化合物，它们在*0*℃以上具有所要求的温度依赖关系，但在约*-20*℃和*0*℃之间产生螺旋反向。

本发明涉及具有通式I的光学活性化合物



其中R^1和R^2彼此独立地表示具有至少*2*个碳原子的烷基，A_1、A^2和A^3彼此独立地表示未取代的或氰基、卤素和/或甲基取代的*1，4*-亚苯基（其中一个或两个CH基团可以被氮置换），或未取代的或氰基和/或甲基取代的反-*1，4*-亚环已基（其中一个或两个CH_2基团可以被氮置换），Z^1和Z^2彼此独立地表示单一

共价键、－COO－、－OOC－、－CH_2CH_2－、－OCH_2－－CH_2O－、－C≡C－、－COS－或－SOC－，m表示数字0或1，n表示0～4的整数，X表示氧或亚甲基，而每个C*表示一个手性碳原子，其中一个手性碳原子具有R构型，另一个具有S构型。

式I的化合物在商业应用通常需要的整个温度范围内，特别是在约－30℃～＋80℃，具有所要求的螺距对温度的依赖关系。它们本身常常就具有液晶性并且在化学上是稳定的，并具有与已知液晶材料的良好掺混性。因此，式（I）化合物一般适于改进螺距的温度依赖关系，而且特别适于补偿阈电压的温度依赖关系。

上述式I不仅包括其中R^1－C*H(CH_3)－O－具有R－构型、－X－(CH_2)$_{2n+1}$－C*H(CH_3)－R^2具有S－构型的化合物，而且也包括其光学对映体，其中R^1－C*H(CH_3)－O－具有S－构型、－X－(CH_2)$_{2n+1}$－C*H(CH_3)－R^2具有R－构型。两种光学异构体具有同样的性质，但具有相反的螺旋旋转方向、相反的旋光符号等。

术语“具有至少2个碳原子的烷基”包括直链或支链烷基，例如乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、2－甲基丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。具有2～10个碳原子的基团一般是较好的。

术语“未取代的或氰基、卤素和/或甲基取代的1，4－亚苯基（其中一个或两个CH基团可以被氮置换）”包括1，4－亚苯基、吡啶－2，5－二基、吡嗪－2，5－二基、嘧啶－2，5－二基和哒嗪－3，6－二基以及由其衍生的取代环，例如2－甲基－1，4－亚苯基、2－氟－1，4－亚苯基、2－氰基－1，4－亚苯基、

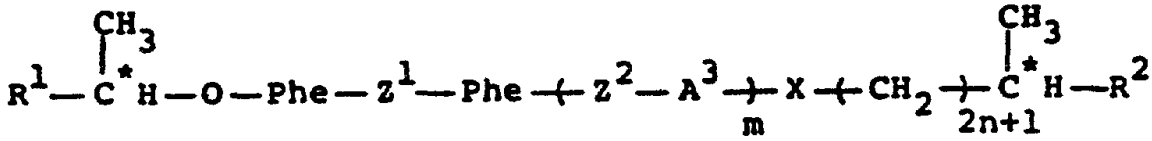
2，3－二氰基－*1，4*－亚苯基等。

术语“未取代的或氰基和／或甲基取代的反－*1，4*－亚环已基（其中一个或二个CH_2基团可以被氧置换）”包括某些环例如反－*1，4*－亚环已基、反－1，3－二噁烷－*2，5*－二基，以及由其衍生的取代环例如*2*－甲基－反－*1，4*－亚环已基、*1*－氰基－反－*1，4*－亚环已基等。

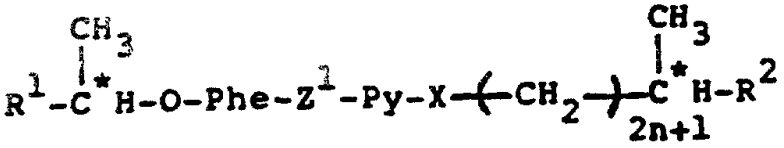
螺距｜P｜随温度升高而减小主要基于所存在的端基$R^1-C^*H(CH_3)-O-$和$-X-(CH_2)_{2n+1}-C^*H(CH_3)-R^2$，并且特别基于相关构型和手性碳原子的位置。中心基团的变化对螺距的温度依赖关系通常只有微小的影响。因此，式I中的中心基团$-A^1-Z^1-A^2-(Z^2-A^3-)_m$可以具有上面列举的液晶中常见的环和桥接基团，而基本不影响所要求的效果。另一方面，取决于环和桥接基团的选择，其它性质例如中间相、介电各向异性、粘度、光学各向异性等，可在很宽的范围内变化。特别是，如果需要，可以这样选择中心基团，使得不管螺距和阈电压的温度依赖关系如何，混合物的其它性质都不改变或只发生无关紧要的改变。

基团A^1、A^2和A^3最好彼此独立地表示未取代的或氰基、卤素和／或甲基取代的*1，4*－亚苯基，未取代的或氰基和／或甲基取代的反－*1，4*－亚环已基，或者基团A^1、A^2和A^3之一也表示吡啶－*2，5*－二基、吡嗪－*2，5*－二基、嘧啶－*2，5*－二基、哒嗪－*3，6*－二基或反－*1，3*－二噁烷－*2，5*－二基。

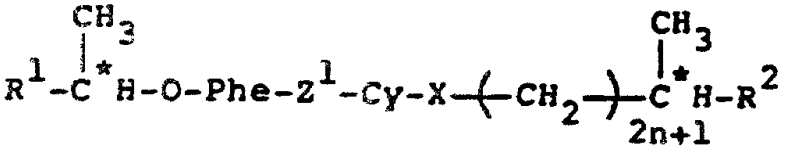
一组较好的式I化合物包括具有下列通式的光学活性化合物



II



IIa



IIb

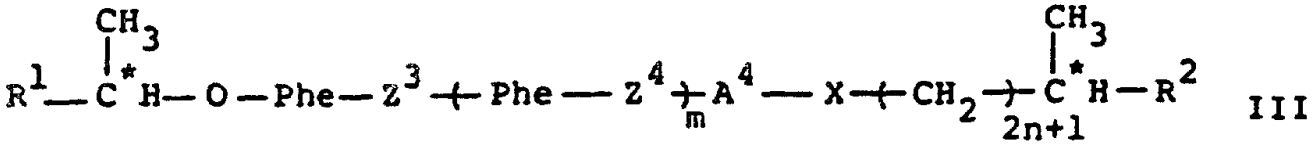
其中Phe表示未取代的或氰基、卤素和/或甲基取代的*1，4*-亚苯基，Py表示吡啶-*2，5*-二基、吡嗪-*2，5*-二基、嘧啶-*2，5*-二基或哒嗪-*3，6*-二基，Cy表示未取代的或氰基和/或甲基取代的反-*1，4*-亚环已基，而R^1、R^2、Z^1、Z^2、A^3、X、m、n和C*具有上述定义。

在上面的式I和II中，A^3最好表示*1，4*-亚苯基、反-*1，4*-亚环已基、吡啶-*2，5*-二基、吡嗪-*2，5*-二基、嘧啶-*2，5*-二基、哒嗪-*3，6*-二基或反-*1，3*-二噁烷-*2，5*-二基，特别是*1，4*-亚苯基、反-*1，4*-亚环已基或嘧啶-*2，5*-二基。

在上面的式Ⅰ和Ⅱ中，Z^1 最好表示共价单键、－COO－或－OOC－。在上面的式Ⅰ和Ⅱ中，Z^2 最好表示共价单键、－COO－、－OOC－、－CH_2CH_2－、－CH_2O－或－OCH_2－，特别是共价单键。

在式Ⅱa中，Py最好表示嘧啶－*2，5*－二基，而式Ⅱb中的Cy最好表示反－*1，4*－亚环已基。

因此，特别好的化合物是具有下列通式的光学活性化合物



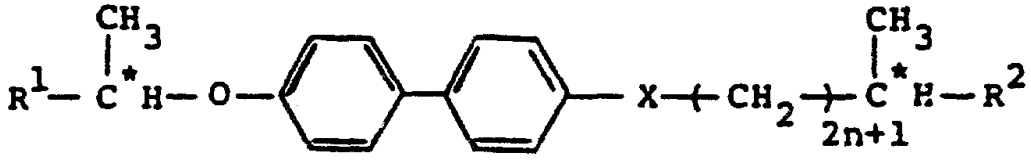
III

其中 Z^3 表示共价单键、－COO－或－OOC－，Z^4 表示共价单键、－COO－、－OOC－、－CH_2CH_2－、－CH_2O－或－OCH_2－（特别是共价单键），A^4 表示 *1，4*－亚苯基、反－*1，4*－亚环已基或嘧啶－*2，5*－二基，而Phe、R^1、R^2、X、m、n和C*具有上述定义。

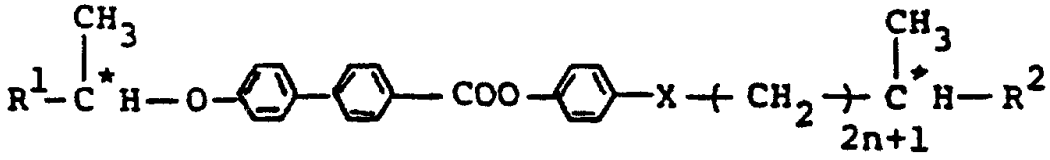
式Ⅰ和Ⅱ中的 Z^1 和／或 Z^2 以及式Ⅲ中的 Z^3 和／或 Z^4 最好各自表示共价单键。

通常，具有未取代环的式Ⅰ、Ⅱ、Ⅱa、Ⅱb和Ⅲ化合物较好（即Phe最好表示 *1，4*－亚苯基，Cy最好表示反－*1，4*－亚环已基）。然而，如果需要，介电各向异性、中间相、溶解性等可以用具有氰基、卤素和／或甲基取代基的环来改性。

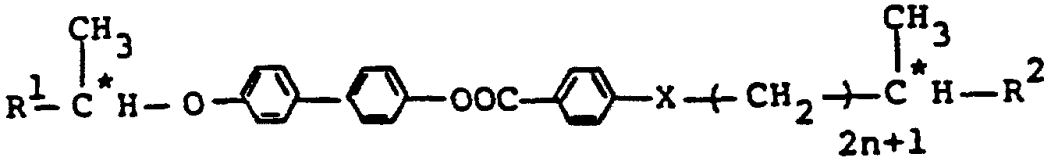
较好的式Ⅲ化合物的例子是具有下列通式的光学活性化合物



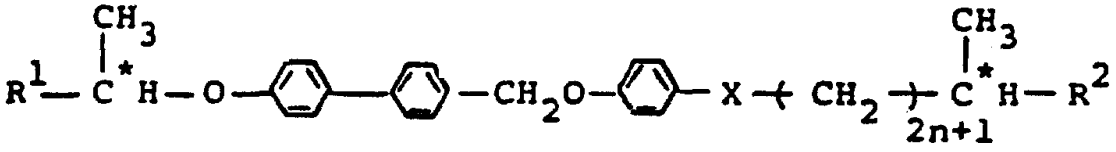
IIIa



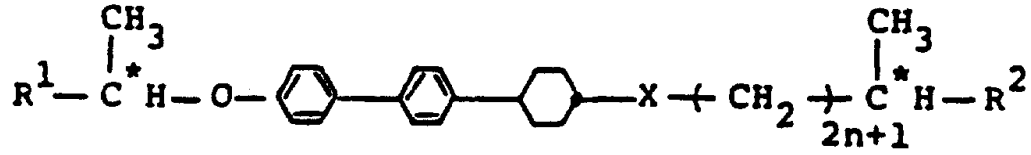
IIIb



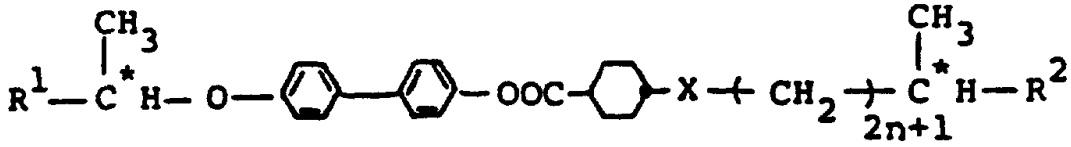
IIIc



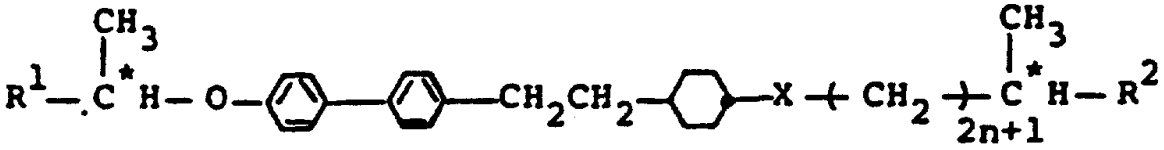
IIId



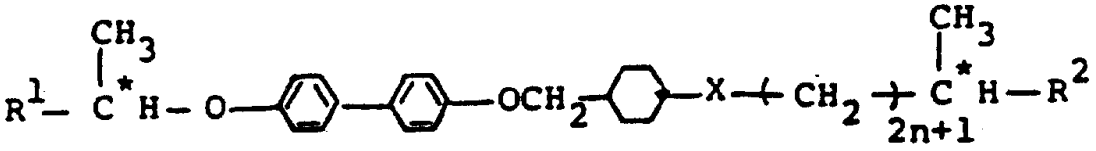
IIIe



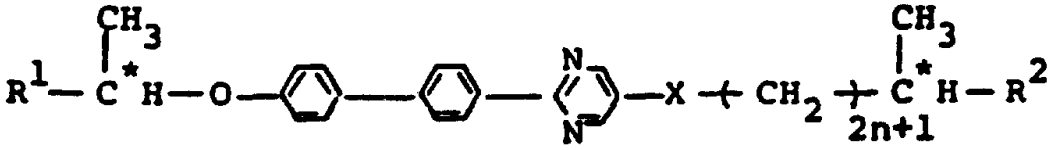
IIIf



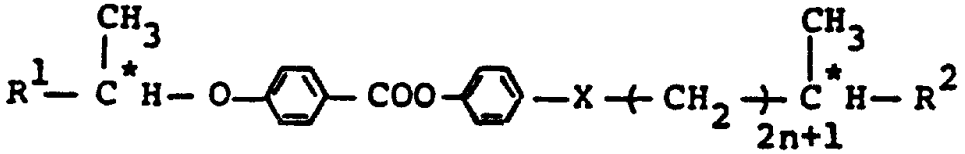
IIIg



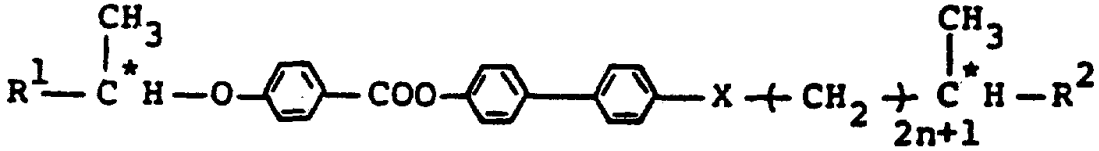
IIIh



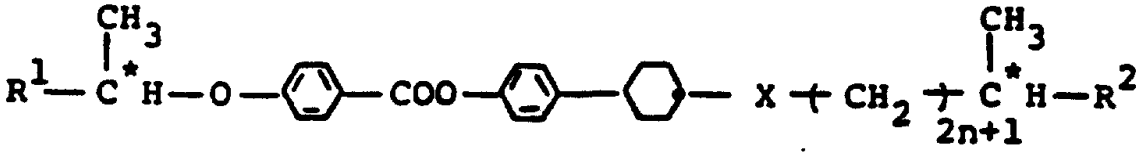
IIIi



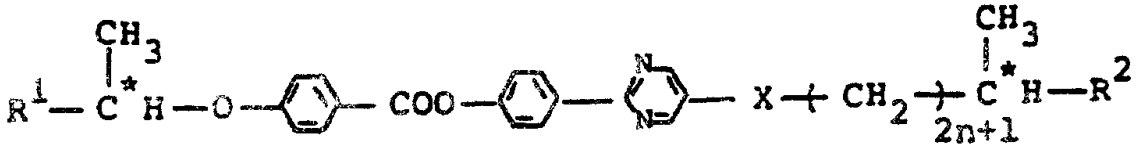
IIIj



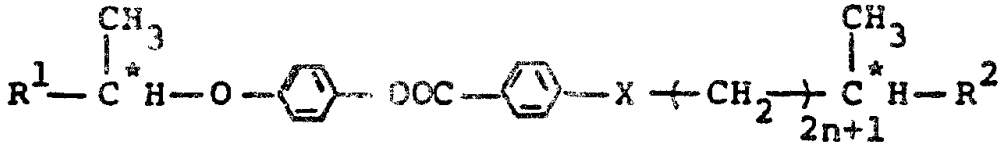
IIIk



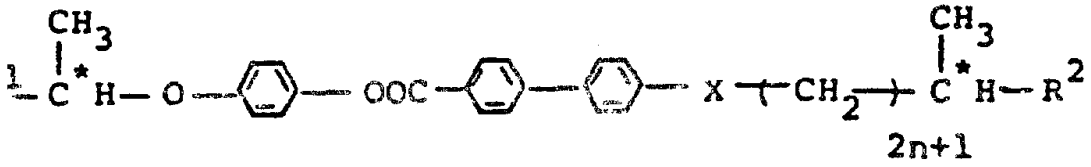
IIIl



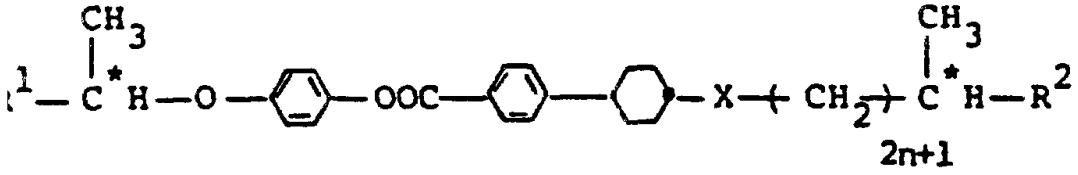
IIIm



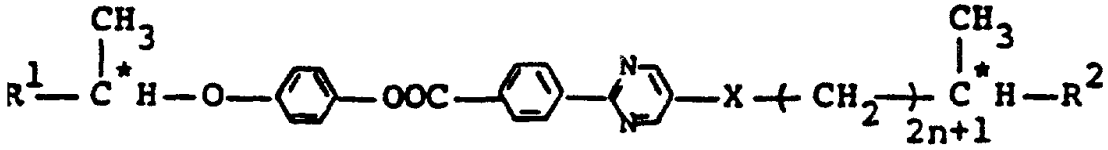
IIIn



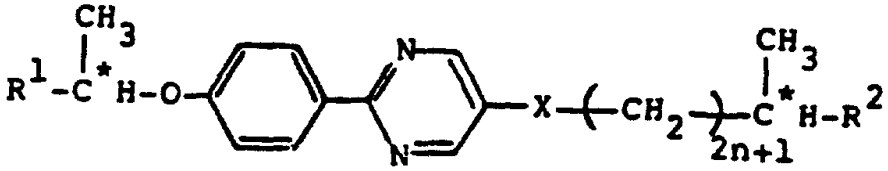
IIIo



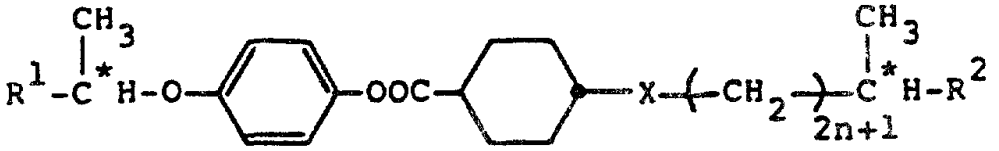
IIIp



IIIq



IIIr



IIIs

其中 R^1 、R^2 、X、n 和 C* 具有上述定义。

在上面的式Ⅰ、Ⅱ、Ⅱa、Ⅱb、Ⅲ和Ⅲa～Ⅲs中，R^1 最好表示 C_3 ～ C_{10} 烷基，特别是直链烷基，例如丙基、丁基、戊基、己基或庚基，R^2 最好表示 C_2 ～ C_6 烷基，特别是直链烷基，例如乙基、丙基或丁基。其中 R^1 表示己基而 R^2 表示乙基的那些化合物通常是特别好的。另外，式Ⅰ～Ⅲ和Ⅲa～Ⅲs中的n最好表示数字 *0*、*1*或*2*。

本发明的化合物可以根据已知的方法制备。合适的方法对本专业的技术人员来说是熟知的，特别是由相应的非手性化合物以及由相应的具有手性碳原子的化合物进行制备的方法。由后一制备方法引入手性端基的合适的试剂也是已知的。

本发明的化合物特别适于作为液晶混合物的组分。因此，本发明也涉及具有至少2个组分的液晶混合物，其中至少一个组分是式Ⅰ的光学活性化合物，特别是一种被认为较好的化合物。

本发明化合物的螺距在很宽的温度范围内随温度的升高而减小。它们可用于向列型、胆甾型或近晶型液晶材料以影响螺距的温度依赖关系，特别是用来使螺距随温度升高而减小，或者例如与其它手性物质或手性掺杂物质混合以产生基本不随温度而改变的螺距。本发明的化合物基本上可用于所有已知的液晶材料。

在本发明的混合物中，式Ⅰ化合物的量可以在很宽的范围内变化，

这取决于应用的范围、其它组分的性质、所要求的螺距或所要求的螺距的温度依赖关系等，并且总量可达例如约0.1～50%（重量）。

含有一种或多种式I化合物和一种向列型载体材料的混合物是特别好的。这类混合物特别适于具有扭曲向列型液晶层的显示器的阈电压的温度补偿。在这些混合物中，式I化合物的量主要取决于所要求的螺距（通常约5～500μm）以及所要求的螺距的温度特性曲线，通常总量达约0.1～10%（重量），例如约1～5%（重量）。如果需要，该混合物可含有一种或多种另外的手性掺杂物质。当该混合物用于TN-LCD$_S$、STN-LCD$_S$、SBE-LCD$_S$或OMI-LCD$_S$时，比较方便的是具有正介电各向异性。

本发明还涉及具有这种混合物的显示单元，即一种液晶单元，它包括装置在两块平板之间的扭曲向列型液晶层，所装备的电极和表面取向、以及偏振片，其中该液晶含有一种或多种式I化合物。该液晶最好具有正介电各向异性。

本发明的混合物和液晶单元可以用已知方法制备。

通过下列实例对本发明进行更详细的说明。各相由下列符号表示：C表示结晶，S_C^*表示手性近晶相C，Ch表示胆甾型的，I表示各向同性的。

实施例1

将1.0克（R）-4-（1-甲基庚氧基）苯甲酸、0.7克（S）-4-（2-甲基丁氧基）苯酚、1.0克N，N'-二环已基碳二亚胺、0.04克4-（二甲氨基）吡啶和50毫升无水二氯甲烷的混合物在室温下搅拌过夜。然后将该混合物过滤并浓缩。所得粗产物用甲苯在硅胶上通过层析进行纯化。将该4-[（R）-1-

甲基庚氧基〕苯甲酸4-〔(S)-2-(甲基丁氧基〕苯酯在球管中蒸馏；清亮点(Ch-I)-52℃。

可以类似的方式制备下列化合物：

4-〔(R)-1-甲基庚氧基〕苯甲酸4-〔(S)-4-甲基己氧基〕苯酯，清亮点(Ch-I)-33℃；

4-〔(R)-1-甲基庚氧基〕苯甲酸4-〔(S)-6-甲基辛氧基〕苯酯，清亮点(Ch-I)-26℃；

4-〔(R)-1-甲基庚氧基〕苯甲酸4-〔(S)-8-甲基癸氧基〕苯酯；

4-〔(R)-1-甲基庚氧基〕苯甲酸4-〔(S)-10-甲基十二烷氧基〕苯酯；

4-〔(R)-1-甲基丙氧基〕苯甲酸4-〔(S)-2-甲基丁氧基〕苯酯；

4-〔(R)-1-甲基丙氧基〕苯甲酸4-〔(S)-4-甲基己氧基〕苯酯；

4-〔(R)-1-甲基丙氧基〕苯甲酸4-〔(S)-6-甲基辛氧基〕苯酯；

4-〔(R)-1-甲基丙氧基〕苯甲酸4-〔(S)-8-甲基癸氧基〕苯酯；

4-〔(R)-1-甲基丙氧基〕苯甲酸4-〔(S)-10-甲基十二烷氧基〕苯酯；

4-〔(R)-1-甲基丁氧基〕苯甲酸4-〔(S)-2-甲基丁氧基〕苯酯；

4-〔(R)-1-甲基丁氧基〕苯甲酸4-〔(S)-4-甲基

己氧基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丁氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*6*－甲基辛氧基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丁氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*8*－甲基癸氧基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丁氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*10*－甲基十二烷氧基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*3*－甲基戊基〕苯酯，清亮点（Ch－I）－*61*℃；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*5*－甲基庚基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*7*－甲基壬基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*9*－甲基十一烷基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丙氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*3*－甲基戊基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丙氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*5*－甲基庚基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丙氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*7*－甲基壬基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丙氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*9*－甲基十一烷基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丁氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*3*－甲

基戊基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丁氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*5*－甲基庚基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丁氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*7*－甲基壬基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基丁氧基〕苯甲酸*4*－〔（S）－*9*－甲基十一烷基〕苯酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*'－〔（S）－*2*－甲基丁氧基〕－*4*－联苯基酯，熔点（C－Ch）*62*℃，S_C^*－Ch的转变*52*℃，清亮点（Ch－I）*87*℃；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*'－〔（S）－*4*－甲基己氧基〕－*4*－联苯基酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*'－〔（S）－*6*－甲基辛氧基〕－*4*－联苯基酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*'－〔（S）－*8*－甲基癸氧基〕－*4*－联苯基酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*'－〔（S）－*10*－甲基十二烷氧基〕－*4*－联苯基酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*'－〔（S）－*3*－甲基戊基〕－*4*－联苯基酯，熔点（C－I）*68*℃，清亮点（Ch－I）*65*℃；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*'－〔（S）－*5*－甲基庚基〕－*4*－联苯基酯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯甲酸*4*'－〔（S）－*7*－

甲基壬基〕－4－联苯基酯；

4－〔（R）－1－甲基庚氧基）苯甲酸4'－〔（S）－9－甲基十一烷基〕－4－联苯基酯，

4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸4－（5－〔（S）－3－甲基戊基〕－2－嘧啶基）苯酯；

4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸4－（5－〔（S）－5－甲基庚基〕－2－嘧啶基〕苯酯，熔点（C－I）75℃，清亮点（Ch－I）49℃；

4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸4－（5－〔（S）－7－甲基壬基〕－2－嘧啶基〕苯酯；

4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸4－（5－〔（S）－9－甲基十一烷基〕－2－嘧啶基）苯酯；

反－4－〔（S）－3－甲基戊基〕环己烷羧酸4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯酯，$[\alpha]_D^{22}=-0.004°$；

反－4－〔（S）－5－甲基庚基〕环己烷羧酸4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯酯；

反－4－〔（S）－7－甲基壬基〕环己烷羧酸4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯酯；

反－4－〔（S）－9－甲基十一烷基〕环己烷羧酸4－〔(R)－1－甲基庚氧基〕苯酯；

反－4－〔（S）－3－甲基戊基〕环己烷羧酸4'－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4－联苯基酯；

反－4－〔（S）－5－甲基庚基〕环己烷羧酸4'－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4－联苯基酯；

反－4－〔（S）－7－甲基壬基〕环己烷羧酸4'－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4－联苯基酯；

反－4－〔（S）－9－甲基十一烷基〕环己烷羧酸4'－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4－联苯基酯；

以及所列举的化合物的光学对映体，即所有（R）被（S）代替且（S）被（R）代替的那些光学异构体。

实施例2

将0.8克氢氧化钠溶于5.09克4'－〔（S）－3－甲基戊基〕－4－联苯酚（EP－A－131373）在40毫升乙醇中的溶液中。该溶液用6.26克（S）对甲苯磺酸2－辛基酯处理并加热沸腾6小时。接着蒸发掉溶剂，并将残余物溶于100毫升乙醚和50毫升0.5 N盐酸中。分离水相并用50毫升乙醚反萃取。合并的有机相连续用50毫升水、30毫升3 N氢氧化钠溶液和水（3×50毫升）洗涤，然后用硫酸钠干燥并浓缩。在乙醇中结晶该残余物，得到4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4'－〔（S）－3－甲基戊基〕联苯，熔点（C－I）12℃。

可以类似的方式制备下列化合物：

4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4'－〔（S）－2－甲基丁氧基〕联苯，熔点（C－I）42℃；

4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4'－〔（S）－4－甲基己氧基〕联苯；

4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4'－〔（S）－6－甲基辛氧基〕联苯；

4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4'－〔（S）－8－甲基

癸氧基〕联苯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕－*4'*－〔（S）－*10*－甲基十二烷氧基〕联苯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕－*4'*－〔（S）－*5*－甲基庚基〕联苯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕－*4'*－〔（S）－*7*－甲基壬基〕联苯；

4－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕－*4'*－〔（S）－*9*－甲基十一烷基〕联苯；

5－〔（S）－*2*－甲基丁氧基〕－*2*－（*4*－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶；

5－〔（S）－*4*－甲基己氧基〕－*2*－（*4*－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶；

5－〔（S）－*6*－甲基辛氧基〕－*2*－（*4*－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶；

5－〔（S）－*8*－甲基癸氧基〕－*2*－（*4*－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶；

5－〔（S）－*10*－甲基十二烷氧基〕－*2*－（*4*－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶；

5－〔（S）－*3*－甲基戊基〕－*2*－（*4*－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶；

5－〔（S）－*5*－甲基庚基〕－*2*－（*4*－〔（R）－*1*－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶，$[\alpha]_D^{22}=+0.060°$；

5－〔（S）－*7*－甲基壬基〕－*2*－（*4*－〔（R）－*1*－甲

基庚氧基〕苯基）嘧啶；

5－〔（S）－9－甲基十一烷基〕－2－（4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶；

以及所列举的化合物的光学对映体，即所有（R）被（S）代替且（S）被（R）代替的那些光学异构体。

实施例3

用式I化合物掺杂向列型液晶混合物（混合物A）。将该基本混合物以及掺杂的胆甾型混合物（混合物B）注入TN－LCD$_S$中，液晶层的厚度为8微米。在各个温度下测试90%透射的阈电压V_{90}，所得值列于表1：

混合物A：

7.10%（重量）4'－乙基－4－联苯腈，

3.95%（重量）4'－丙基－4－联苯腈，

7.10%（重量）4'－丁基－4－联苯腈，

7.89%（重量）4－（反－4－丙基环己基）苄腈，

15.78%（重量）4－（反－4－戊基环己基）苄腈，

16.57%（重量）4－乙氧基－1－〔2－（反－4－丙基环己基）乙基〕苯，

4.73%（重量）4－氰基－4"－戊基对三联苯，

4.73%（重量）4'－（反－4－戊基环己基）－4－联苯腈，

11.05%（重量）4－（反－4－戊基环己基）－1－〔2－（反－4－丁基环己基）乙基〕苯，

6.42%（重量）4－乙基－1－（反－4－丙基环己基）苯，

4.59%（重量）4'－（反－4－戊基环己基）－4－〔2－

（反－4－丁基环己基）乙基〕联苯，

7.34%（（重量）4'－（反－4－戊基环己基）－4－〔2－（反－4－丁基环己基）乙基〕－1，1－亚乙基二苯，

2.75%（重量）反－4－〔2－（反－4－丙基环己基）乙基〕环己烷羧酸4－氰基苯酯。

混合物B：

97.73%（重量）混合物A，

2.27%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸4－〔（S）－2－甲基丁氧基〕苯酯。

表 1

温度 (°C)	混合物 A V_{90}（伏）	混合物 B V_{90}（伏）
-20	2.51	2.57
-10	2.45	2.59
0	2.39	2.61
10	2.33	2.61
20	2.25	2.59
30	2.18	2.54
40	2.11	2.49
50	2.01	2.42

实施例4

用各种式I化合物掺杂上述混合物A（实施例3），然后研究该

胆甾型混合物的固有螺距（ p ）的温度特性曲线。结果列于表2。负值的螺距表示左手扭曲，而正值的螺距表示右手扭曲。

混合物 C：

99%（重量）混合物 A，

1%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸 4－〔（S）－2－甲基丁氧基〕苯酯；

熔点＜－40℃。

混合物 D：

99%（重量）混合物 A，

1%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸 4－〔（S）－4－甲基己氧基〕苯酯；

熔点＜－40℃。

混合物 E：

99%（重量）混合物 A，

1%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸 4－〔（S）－6－甲基辛氧基〕苯酯；

熔点＜－40℃。

混合物 F：

99%（重量）混合物 A，

1%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸 4－〔（S）－3－甲基戊基〕苯酯；

熔点＜－40℃。

混合物 G：

99%（重量）混合物 A，

1%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸4－（5－〔（S）－5－甲基庚基〕－2－嘧啶基）苯酯；

熔点＜－40℃。

混合物H：

99%（重量）混合物A，

1%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4'－〔（S）－3－甲基戊基〕联苯；

熔点＜－40℃。

混合物I：

99%（重量）混合物A，

1%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕－4'－〔（S）－2－甲基丁氧基〕联苯；

熔点＜－40℃。

混合物J：

99%（重量）混合物A，

1%（重量）5－〔（S）－5－甲基庚基〕－2－（4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯基）嘧啶；

熔点＜－40℃。

混合物K：

99%（重量）混合物A，

1%（重量）反－4－〔（S）－3－甲基戊基〕环已烷羧酸4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯酯；

熔点＜－40℃。

混合物L：

99%（重量）混合物A，

1%（重量）4－〔（R）－1－甲基庚氧基〕苯甲酸4'－〔（S）－3－甲基戊基〕－4－联苯基酯；

熔点＜－40℃。

表 2

温度 (°C)	螺距 (μm)									
	混合物 C	混合物 D	混合物 E	混合物 F	混合物 G	混合物 H	混合物 I	混合物 J	混合物 K	混合物 L
-40	-231.5	-173.9	-208.8	-100.8	-65.7	-60.6	-83.5	-111.6	-125.9	-144.2
-30	-155.9	-139.6	-144.6	- 80.8	-62.0	-50.2	-59.5	- 82.1	-100.4	-101.7
-20	-118.4	-115.9	-112.5	- 67.9	-58.4	-43.3	-55.7	- 65.9	- 84.5	- 79.3
-10	- 96.0	- 98.5	- 93.4	- 58.8	-55.0	-38.5	-52.0	- 55.7	- 73.6	- 65.6
0	- 81.2	- 85.3	- 80.8	- 52.1	-51.8	-35.0	-48.5	- 48.9	- 65.9	- 56.3
10	- 70.6	- 74.8	- 72.0	- 47.0	-48.7	-32.3	-45.2	- 43.9	- 60.1	- 49.7
20	- 62.7	- 66.4	- 65.6	- 42.9	-45.8	-30.3	-42.2	- 40.3	- 55.7	- 44.7
30	- 56.6	- 59.5	- 60.8	- 39.6	-43.1	-28.7	-39.2	- 37.5	- 52.3	- 40.9
40	- 51.7	- 53.8	- 57.1	- 36.9	-40.6	-27.5	-36.6	- 35.4	- 49.6	- 37.8
50	- 47.8	- 48.9	- 54.4	- 34.7	-38.2	-26.6	-34.1	- 33.8	- 47.5	- 35.3
60	- 44.5	- 44.7	- 52.3	- 32.8	-36.0	-25.9	-31.9	- 32.6	- 45.8	- 33.3