



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I630262 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：102118499

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 24 日

(51)Int. Cl. : C09K19/02 (2006.01)

C09K19/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/25 歐洲專利局

12004081.1

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：艾德蘭 凱文 ADLEM, KEVIN (GB)；巴力 歐文 萊爾 PARRI, OWAIN LLYR (GB)；杜賓 瑞秋 TUFFIN, RACHEL (GB)；史諾 班傑明 SNOW, BENJAMIN (GB)；那姆提比 馬利安 NAMUTEBI, MARIAM (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200808944A

GB 2356629A

JP H05105875A

JP 2004-196900A

KR 20110001329A

US 2002/0076510A1

US 2008/0142758A1

“Effect of Molecular Structure on Liquid Crystalline Properties (1); 1,10-Bis(p-2-,3-,4,-halogenophenoxy carbonyl)phenoxydecane”, Joo-Hoon Park et al., Journal of the Korean Chemical Society, 2004, Vol. 48, No. 3.

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 78 頁

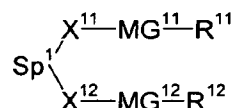
(54)名稱

雙液晶原化合物及液晶原介質

BIMESOGENIC COMPOUNDS AND MESOGENIC MEDIA

(57)摘要

本發明係關於式 I 之雙液晶原化合物，

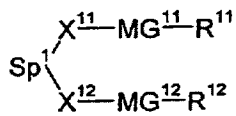


I

其中 R^{11} 、 R^{12} 、 MG^{11} 、 MG^{12} 、 X^{11} 、 X^{12} 及 Sp^1 具有申請專利範圍第 1 項中所給出之含義；式 I 之雙液晶原化合物在液晶介質中之用途及特定而言包括本發明液晶介質之撓變電子液晶裝置。

另外，本發明係關於在向列混合物中誘導第二向列相之式 I 之雙液晶原化合物，該等向列混合物在不含式 I 化合物之情形下不顯現此額外相。

The invention relates to bimesogenic compounds of formula I

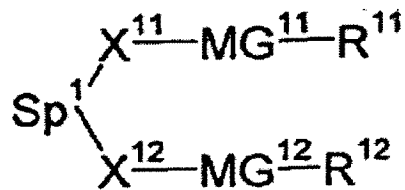


I

wherein R^{11} , R^{12} , MG^{11} , MG^{12} , X^{11} , X^{12} and Sp^1 have the meaning given in claim 1, to the use of bimesogenic compounds of formula I in liquid crystal media and particular to flexoelectric liquid crystal devices comprising a liquid crystal medium according to the present invention.

Furthermore the invention relates to bimesogenic compounds of formula I inducing a second nematic phase in nematic mixtures that do not show this additional phase without compounds of formula I.

特徵化學式：



I

發明專利說明書

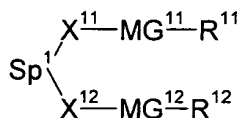
(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

雙液晶原化合物及液晶原介質

BIMESOGENIC COMPOUNDS AND MESOGENIC MEDIA

本發明係關於式I之雙液晶原化合物，



I

其中 R^{11} 、 R^{12} 、 MG^{11} 、 MG^{12} 及 Sp^1 具有下文中所給出之含義；式I之雙液晶原化合物在液晶介質中之用途及特定而言包括本發明液晶介質之撓變電子液晶裝置。

液晶顯示器(LCD)廣泛地用於顯示資訊。LCD用於直視顯示器以及投影型顯示器。用於大部分顯示器中之光電模式仍係扭轉向列(TN)模式以及其各種修改形式。除此模式外，已逐漸使用超扭轉向列(STN)模式及最近之光學補償彎曲(OCB)模式及電控雙折射(ECB)模式以及其各種修改形式(例如垂直配向向列(VAN)、圖案化ITO垂直配向向列(PVA)、聚合物穩定垂直配向向列(PSVA)模式及多域垂直配向向列(MVA)模式以及其他模式)。所有該等模式皆使用與基板、(個別地)液晶層實質上垂直之電場。除該等模式外，亦存在採用與基板、(個別地)液晶層實質上平行之電場之光電模式，例如平面內切換(短IPS)模式(例如在DE 40 00 451及EP 0 588 568中所揭示)及邊緣場切換(FFS)模式。尤其而言，後一光電模式(其具有良好視角性質及改良之反應時間)逐漸用於現代桌上型監視器所用之LCD中且甚至用於TV及多媒體應用所用之顯示器中，且由此與TN-LCD進行競爭。

除該等顯示器外，在利用所謂的「撓變電子效應」之顯示器

中，提出使用利用具有相對較短膽固醇節距之膽固醇液晶之新顯示模式。術語「液晶」、「液晶態化合物(mesomorphic compound)」或「液晶原化合物」(亦簡稱為「液晶原」)意指在適宜溫度、壓力及濃度條件下可作為中間相(向列相、層列相等)或特定而言作為LC相存在之化合物。非兩親性液晶原化合物包括(例如)一或多個桿條狀、香蕉形或盤狀液晶原基團。

在先前技術中已知撓變電子液晶材料。撓變電子效應尤其闡述於Chandrasekhar, 「Liquid Crystals」, 第2版, Cambridge University Press (1992) 及 P.G. deGennes 等人, 「The Physics of Liquid Crystals」, 第2版, Oxford Science Publications (1995)中。

在該等顯示器中，膽固醇液晶以「均勻臥式螺旋」配置(ULH)進行定向，此顯示模式亦以此命名。出於此目的，與向列材料混合之對掌性物質誘導該材料發生螺旋扭轉而轉變成等效於膽固醇材料之對掌性向列材料。一般而言，術語「對掌性」用於闡述與其鏡像不可疊合之物體。「非對掌性(無對掌性)」物體係與其鏡像相同之物體。除非另外明確闡述，否則術語對掌性向列及膽固醇在本申請案中同義使用。在第一近似法中，由對掌性物質誘導之節距(P_0)與所用對掌性材料之濃度(c)成反比。此相關性之比例常數稱為對掌性物質之螺旋扭轉力(HTP)且由等式(1)加以定義：

$$\text{HTP} \equiv 1 / (c \cdot P_0) \quad (1)$$

其中

c 係對掌性化合物之濃度。

使用具有短節距(通常介於 $0.2 \mu\text{m}$ 至 $1 \mu\text{m}$ 之間、較佳地 $1.0 \mu\text{m}$ 或更小、特定而言 $0.5 \mu\text{m}$ 或更小)之對掌性向列液晶來實現均勻臥式螺旋結構，該對掌性向列液晶與液晶單元中平行於基板(例如玻璃片)之其螺旋軸單向配向。在此組態中，對掌性向列液晶之螺旋軸等效於雙

折射片之光軸。

若垂直於螺旋軸向此組態施加電場，則光軸在單元之平面中旋轉，此類似於鐵電液晶之指向矢在表面穩定鐵電液晶顯示器中旋轉。撓變電子效應之特徵在於通常介於 $6\ \mu\text{s}$ 至 $100\ \mu\text{s}$ 之間之快速反應時間。其進一步描述極佳之灰度能力。

電場在適於在光軸中傾斜之指向矢中誘導延展彎曲結構。在第一近似法中，軸之旋轉角度與電場強度成正比且呈線性比例。在將液晶單元置於交叉偏振器之間且呈無動力狀態之光軸與一個偏振器之吸收軸成 22.5° 角時，看到最佳光學效應。此 22.5° 角亦係電場旋轉之理想角度，因此藉由使電場反轉光軸旋轉 45° ，且藉由適當選擇螺旋軸之較佳方向、偏振器之吸收軸及電場方向之相對定向，光軸可自平行於一個偏振器切換至偏振器之間之中心角度。在光軸之總切換角度為 45° 時，則達成最佳對比度。在該情形下，該配置可用作可切換四分之一波片，前提係光學延遲(亦即液晶之有效雙折射率與單元間隙之乘積)選擇為波長之四分之一。在此背景下，除非另外明確闡述，否則所提及之波長為 $550\ \text{nm}$ ，在該波長下人眼之敏感性最高。

藉由式(2)給出光軸之旋轉角度(Φ)之良好近似值

$$\tan \Phi = \bar{e} P_0 E / (2 \pi K) \quad (2)$$

其中

P_0 係膽固醇液晶之未受擾節距，

$\bar{e}$ 係延展撓變電子係數($e_{\text{延展}}$)及彎曲撓變電子係數($e_{\text{彎曲}}$)之平均值 [$\bar{e} = \frac{1}{2} (e_{\text{延展}} + e_{\text{彎曲}})$]，

E 係電場強度且

K 係延展彈性常數(k_{11})及彎曲彈性常數(k_{33})之平均值 [$K = \frac{1}{2} (k_{11} + k_{33})$]

且其中

$\bar{\epsilon} / K$ 稱為撓性-彈性比。

此旋轉角度係撓變電子切換元件中之切換角度之一半。

藉由式(3)給出此光電效應之反應時間(τ)之良好近似值

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

其中

γ 係與螺旋之扭曲有關之有效黏度係數。

存在解開螺旋之臨界場(E_c)，其可自等式(4)獲得

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

其中

k_{22} 係扭轉彈性常數，

ϵ_0 係真空之電容率且

$\Delta\epsilon$ 係液晶之介電各向異性。

然而，在此模式中，若干問題仍必須解決，該等問題尤其係：難以獲得所需均勻定向、需要解決不利之高電壓(其與常用驅動電子元件不相容)、「關態」並非真黑(dark) (其使對比度劣化)及(最後，但並非最不重要)光電特性中之顯著滯後。

相對較新顯示模式-所謂的均勻豎立螺旋(USH)模式可視為接替IPS之替代性模式，此乃因其可展示改良之黑階，即使在與其他提供寬視角之顯示模式(例如IPS、VA等)相比時亦如此。

對於USH模式而言，如同ULH模式，已提出使用雙液晶原液晶材料之撓變電子切換。雙液晶原化合物在先前技術中通常已眾所周知(亦參照Hori, K., Iimuro, M., Nakao, A., Toriumi, H., J. Mol. Struc. 2004, 699, 23-29)。術語「雙液晶原化合物」係指在分子中包括兩個液晶原基團之化合物。與正常液晶原一樣，其端視其結構可形成許多中間相。特定而言，在添加至向列液晶介質中時，式I化合物誘導第二向列相。

在此上下文中，術語「液晶原基團」意指能夠誘導液晶(LC)相行為之基團。包括液晶原基團之化合物自身並不一定必須展現LC相。其亦可僅在與其他化合物之混合物中顯現LC相行為。為簡明起見，術語「液晶」在下文中用於液晶原材料及LC材料二者。

然而，因所需之不利之高驅動電壓、對掌性向列材料之相對較窄相範圍及其不可逆切換性質，來自先前技術之材料並不適應於當前之LCD驅動方案。

對於USH及ULH模式之顯示器而言，需要具有改良性質之新液晶介質。尤其而言，應針對光學模式優化雙折射率(Δn)。本文中之雙折射率 Δn 定義於等式(5)中

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

其中 n_e 係非尋常折射率且 n_o 係尋常折射率，且平均折射率 n_{av} 由下列等式(6)給出。

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

可使用Abbe折射計量測非尋常折射率 n_e 及尋常折射率 n_o 。然後可自等式(5)計算 Δn 。

另外，對於利用USH或ULH模式之顯示器而言，液晶介質之光學延遲 $d \cdot \Delta n$ (有效)較佳地應使得滿足等式(7)

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

其中

d 係單元間隙且

λ 係光之波長。

等式(7)之右手側之容許偏差為 $\pm 3\%$ 。

除非另外明確指定，否則在本申請案中通常提及之光之波長為550 nm。

單元之單元間隙較佳地在1 μm 至20 μm 範圍內，特定而言在2.0 μm 至

μm 至10 μm 範圍內。

對於ULH/USH模式而言，介電各向異性($\Delta\epsilon$)應儘可能小以防止在施加定址電壓後解開螺旋。較佳地， $\Delta\epsilon$ 應略高於0及極佳地0.1或更高、但較佳地10或更小、更佳地7或更小及最佳地5或更小。在本申請案中，術語「介電正性」係用於 $\Delta\epsilon > 3.0$ 之化合物或組份，「介電中性」係用於 $-1.5 \leq \Delta\epsilon \leq 3.0$ 之化合物或組份，且「介電負性」係用於 $\Delta\epsilon < -1.5$ 之化合物或組份。 $\Delta\epsilon$ 係在1 kHz頻率及20°C下測得。各別化合物之介電各向異性係根據向列主體混合物中相應個別化合物之10%溶液的結果來確定。在主體介質中之各別化合物之溶解度小於10%之情形下，將其濃度減小至先前之1/2直至所得介質足夠穩定以至少容許測定其性質為止。然而，較佳地，將濃度至少保持於5%以保持儘可能高之結果顯著性。測試混合物之電容係在具有垂直及均勻配向兩種單元中測得。該兩種類型單元之單元間隙係大約20 μm 。所施加電壓係頻率為1 kHz之矩形波且均方根值通常為0.5 V至1.0 V，然而其始終經選擇以低於各別測試混合物之電容臨限值。

$\Delta\epsilon$ 定義為 $(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$ ，而 ϵ_{av} 為 $(\epsilon_{\parallel} + 2 \epsilon_{\perp}) / 3$ 。自在添加所關注化合物後主體介質之各別值之變化來測定化合物之介電電容率。將該等值外推至100%之所關注化合物之濃度。主體混合物揭示於H.J. Coles等人，J. Appl. Phys. 2006, 99, 034104中且具有表1中所給出之組成。

化合物	濃度
F-PGI-ZI-9-ZGP-F	25%
F-PGI-ZI-11-ZGP-F	25%
FPGI-O-5-O-PP-N	9.5%
FPGI-O-7-O-PP-N	39%
CD-1	1.5%

表1：主體混合物之組成

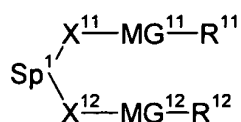
除上述參數外，介質必須展現適宜寬範圍之向列相、極小旋轉黏度及至少適當高之比電阻率。

用於撓變電子裝置之具有短膽固醇節距之類似液晶組合物可自 EP 0 971 016、GB 2 356 629及Coles, H.J., Musgrave, B., Coles, M.J., 及 Willmott, J., J. Mater. Chem., 11, 第2709-2716頁(2001)獲知。EP 0 971 016報導液晶原雌二醇，其由此具有高撓變電子係數。GB 2 356 629建議在撓變電子裝置中使用雙液晶原化合物。迄今為止，已在純膽固醇液晶化合物中及僅均勻化合物之混合物中研究本文之撓變電子效應。大部分該等化合物係用於由對掌性添加劑及向列液晶材料組成之二元混合物中，該向列液晶材料係簡單之習用單液晶原材料或雙液晶原材料。該等材料在實踐應用中具有若干缺點，例如對掌性向列-或膽固醇相之不夠寬之溫度範圍、過小之撓變電子比率、較小旋轉角度。

本發明之一目的係提供展現高切換角度及快速反應時間之改良撓變電子裝置。另一目的係提供具有有利性質之特定而言用於撓變電子顯示器中之如下液晶材料：其能夠在不使用機械剪切過程之情形下在顯示單元之整個區域中獲得良好均勻配向且具有良好對比度、高切換角度及快速反應時間(在低溫下亦如此)。液晶材料應展現低熔點、寬對掌性向列相範圍、短溫度獨立性節距長度及高撓變電子係數。熟習此項技術者可自下列詳細說明即刻明瞭本發明之其他目的。

本發明者已發現，可令人吃驚地藉由提供本發明之雙液晶原化合物來達成上述目的。在用於對掌性向列液晶混合物中時，該等化合物產生低熔點、寬對掌性向列相。特定而言，其展現彈性常數 k_{11} 之相對較高值、彎曲彈性常數 k_{33} 之較低值及較高撓變電子係數。

因此，本發明係關於式I之雙液晶原化合物，



I

其中

R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地係H、F、Cl、CN、NCS或具有1至25個C原子之直鏈或具支鏈烷基，該烷基可未經取代、經鹵素或CN單-或多取代，其一或多個非毗鄰 CH_2 基團亦可在每次出現時彼此獨立地由-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-或 $\text{C}\equiv\text{C}$ -以氧原子並不彼此直接連接之方式代替，較佳地係極性基團，更佳地係F、Cl、CN、OCF₃或CF₃，

MG^{11} 及 MG^{12} 各自獨立地係液晶原基團，

MG^{11} 及 MG^{12} 中之至少一者包括兩個或更多個6原子環，該等環中之至少兩者係藉由較佳地選自連接基團-CO-O-、-O-CO-、-CH₂-O-、-O-CH₂-、-CF₂-O-及-O-CF₂-之群之2原子連接基團連接，且

Sp^1 係包括1、3或5至40個C原子之間隔基團，其中一或多個非毗鄰及非末端 CH_2 基團亦可由以下基團代替：-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(鹵素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或 $\text{C}\equiv\text{C}$ -，然而代替方式係：兩個O原子不彼此毗鄰，兩個-CH=CH-基團不彼此毗鄰，且兩個選自-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-及-CH=CH-之基團不彼此毗鄰，較佳地為 $-\text{CH}_2)_n-$ （亦即具有n個C原子之1,n-伸烷基），其中n為整數，較佳地為3至19，更佳地為3至11，最佳地為奇數整數（亦即3、5、7、9或11），

X^{11} 及 X^{12} 彼此獨立地係選自-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、 $\text{C}\equiv\text{C}$ -、-S-、-O-及單鍵之連接基團，較佳地為-CO-O-、-O-CO-或單鍵，最佳地為單鍵，

然而條件係，在 $-X^{11}-Sp^1-X^{12}-$ 中，兩個O原子不彼此毗鄰，兩個 $-CH=CH-$ 基團不彼此毗鄰，且兩個選自 $-O-CO-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CO-O-$ 及 $-CH=CH-$ 之基團不彼此毗鄰。

較佳地

$-X^{11}-Sp^1-X^{12}-$ 係 $-Sp^1-$ ，且

Sp^1 係 $-(CH_2)_n-$ ，其中

n 係1、3或5至15之整數，最佳地係奇數(odd，亦即uneven)整數，且

其中 $-(CH_2)_n-$ 中之一或多個H原子可彼此獨立地視情況經F或 CH_3 代替。

【圖式簡單說明】

無

較佳之式I化合物係如下化合物，其中

MG^{11} 及 MG^{12} 彼此獨立地係(部分)式II基團



其中

存在之 Z^{11} 中之至少一者

係 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ (視情況經F、S或Si中之一或多者取代)，較佳地係 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 或 $-CF_2O-$ 且存在之其他者獨立於彼等上文所定義者且彼此獨立地具有該等含義中之一者或係單鍵，較佳地為單鍵，

A^{11} 及 A^{12} 在每次出現時各自獨立地係1,4-伸苯基，另外其中一或多個CH基團可經N代替；反式-1,4-伸環己基，另外其中一或兩個非毗鄰 CH_2 基團可經O及/或S代替；1,4-伸環己烯基；1,4-雙環-(2,2,2)-伸辛₅

基；六氫吡啶-1,4-二基；萘-2,6-二基；十氫-萘-2,6-二基；1,2,3,4-四氫-萘-2,6-二基；環丁烷-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，所有該等基團皆可未經取代、經以下基團單-、二-、三-或四取代：F、Cl、CN或具有1至7個C原子之烷基、烷氧基、烷基羰基或烷氧基羰基，其中一或多個H原子可經F或Cl、較佳地F、Cl、CH₃或CF₃取代，

k 係1、2、3或4，較佳地係1、2或3，且最佳地係1或2。

尤佳者係如下之式I化合物：其中液晶原基團MG¹¹及MG¹²在每次出現時彼此獨立地包括一個、兩個或三個6員環、較佳地兩個或三個6員環。

式II之較佳液晶原基團之較小群列示於下文中。出於簡明之原因，該等基團中之Phe係1,4-伸苯基，PheL係經1至4個基團L取代之1,4-伸苯基，其中L較佳地係F、Cl、CN、OH、NO₂或具有1至7個C原子之視情況氟化之烷基、烷氧基或烷醯基，極佳係F、Cl、CN、OH、NO₂、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OC₂F₅，特定而言係F、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、OCH₃、COCH₃及OCF₃，最佳地係F、Cl、CH₃、OCH₃及COCH₃，且Cyc係1,4-伸環己基。此列表包括下文所展示之子式以及其鏡像

-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 係1,4-伸環己基，較佳地係反式-1,4-伸環己基，

Phe 係1,4-伸苯基，

PheL 係1,4-伸苯基，其經一個、兩個或三個氟原子、經一個或兩個Cl原子或經一個Cl原子及一個F原子取代，且

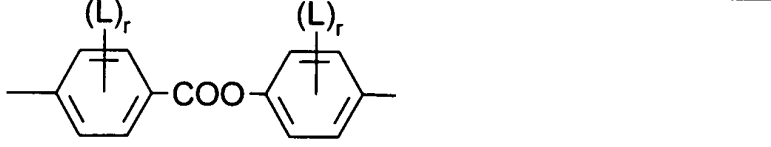
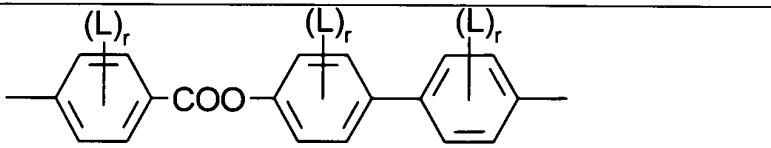
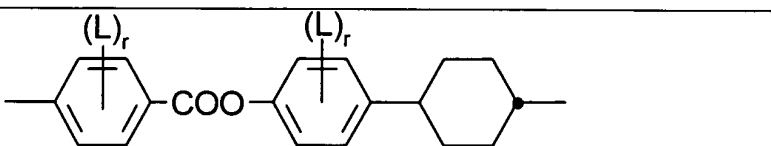
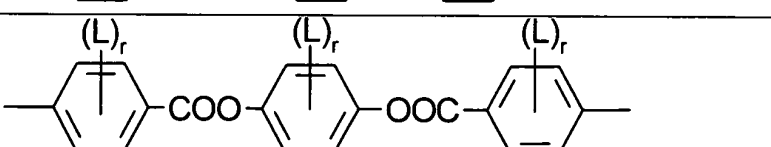
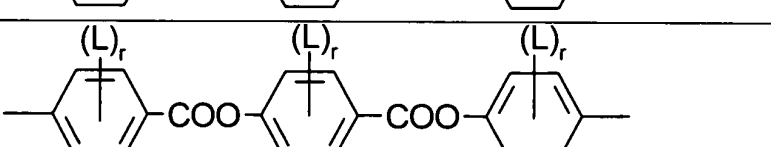
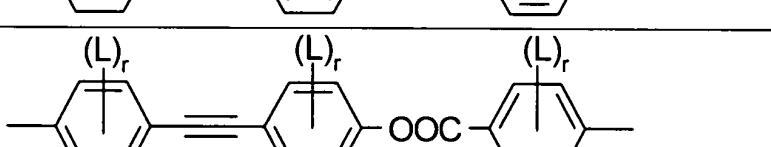
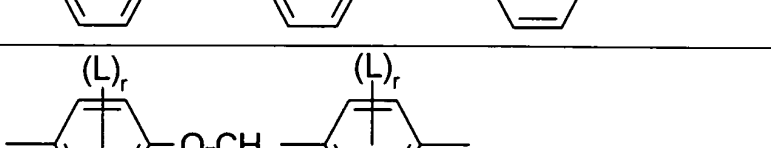
Z 具有如對於部分式II中之Z¹¹所給出含義中之一者，至少一者較佳地選自 -COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-或-S

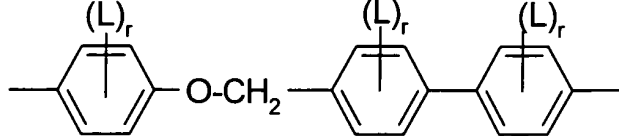
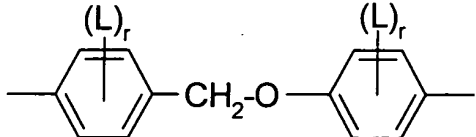
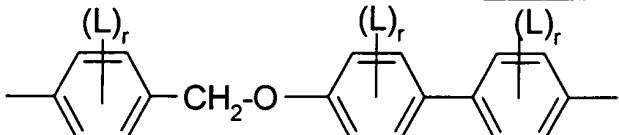
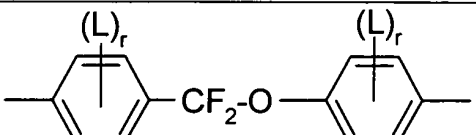
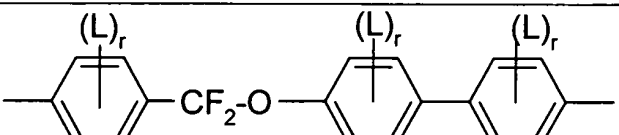
CF₂O-。

尤佳者係子式II-1、II-4、II-5、II-7、II-8、II-14、II-15、II-16、II-17、II-18及II-19。

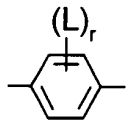
在該等較佳基團中，Z在每一情形下皆獨立地具有如式I中之Z¹¹所給出含義中之一者。較佳地，Z中之一者係-COO-、-OCO-、-CH₂-O-、-O-CH₂-、-CF₂-O-或-O-CF₂-，更佳地係-COO-、-O-CH₂-或-CF₂-O-，且其他者較佳地係單鍵。

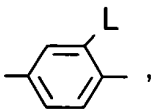
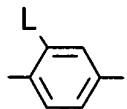
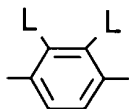
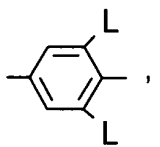
極佳地，液晶原基團MG¹¹及MG¹²中之至少一者且較佳地其二者各自且獨立地選自下列式IIa至IIn (有意省略兩個參考號「II i」及「II l」以避免任何混亂)及其鏡像

	IIa
	IIb
	IIc
	IIId
	IIe
	IIIf
	IIg

	IIIh
	IIj
	IIk
	IIIm
	IIIn

其中
L在每次出現時彼此獨立地係F或Cl，較佳地係F，且
r在每次出現時彼此獨立地係0、1、2或3，較佳地係0、1或2。

基團  在該等較佳式中極佳地

表示 ,  或 , 以及 ,

L在每次出現時彼此獨立地係F或Cl，F。
在具有非極性基團之化合物之情形下，R¹¹及R¹²較佳地係具有至多15個C原子之烷基或具有2至15個C原子之烷氧基。
若R¹¹或R¹²係烷基或烷氧基(亦即，其中末端CH₂基團經-O-代替)，則其可係直鏈或具支鏈基團。其較佳地為直鏈，具有2、3、4、5、6、7或8個碳原子，且因此較佳地為乙基、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，其亦可為(例如)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。

氧雜烷基(亦即，其中一個CH₂基團經-O-代替)較佳地係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-氧雜丁基(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基(=2-甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧雜戊基、2-、3-、4-或5-氧雜己基、2-、3-、4-、5-或6-氧雜庚基、2-、3-、4-、5-、6-或7-氧雜辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧雜壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧雜癸基。

在具有末端極性基團之化合物之情形下，R¹¹及R¹²係選自CN、NO₂、鹵素、OCH₃、OCN、SCN、COR^x、COOR^x或具有1至4個C原子之單-、寡-或多氟化烷基或烷氧基。R^x係具有1至4個、較佳地1至3個C原子之視情況氟化之烷基。鹵素較佳地係F或Cl。

尤佳地，式I中之R¹¹及R¹²係選自H、F、Cl、CN、NO₂、OCH₃、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、C₂F₅、OCF₃、OCHF₂及OC₂F₅，特定而言係H、F、Cl、CN、OCH₃及OCF₃，尤其係H、F、CN及OCF₃。

此外，含有非對掌性具支鏈基團R¹¹及/或R¹²之式I化合物有時可較為重要，此乃因(例如)發生結晶之趨勢減小。此類型之具支鏈基團通常不含超過一條之支鏈。較佳非對掌性具支鏈基團係異丙基、異丁基(=甲基丙基)、異戊基(=3-甲基丁基)、異丙氧基、2-甲基-丙氧基及3-甲基丁氧基。

間隔基團Sp¹較佳地係直鏈或具支鏈伸烷基，該直鏈或具支鏈伸烷基具有1、3或5至40個C原子，特定而言1、3或5至25個C原子，極佳地1、3或5至15個C原子，且最佳地5至15個C原子，其中，此外，一或多個非毗鄰及非末端CH₂基團可經以下基團代替：-O-、-S-、-

NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、
 -O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(鹵素)-、-CH(CN)-、
 -CH=CH-或-C≡C-。

「末端」CH₂基團係彼等直接鍵結至液晶原基團者。因此，「非末端」CH₂基團並不直接鍵結至液晶原基團MG¹¹及MG¹²。

典型間隔基團係(例如)-(CH₂)_o-、-(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂-，其中o為5至40、特定而言5至25、極佳地5至15之整數，且p為1至8之整數，特定而言為1、2、3或4。

較佳間隔基團係(例如)伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十二烷基、伸十八烷基、二伸乙基氧基伸乙基、二亞甲基氧基伸丁基、伸戊烯基、伸庚烯基、伸壬烯基及伸十一烯基。

尤佳者係Sp表示具有5至15個C原子之伸烷基之式I之發明性化合物。尤佳者係直鏈伸烷基。

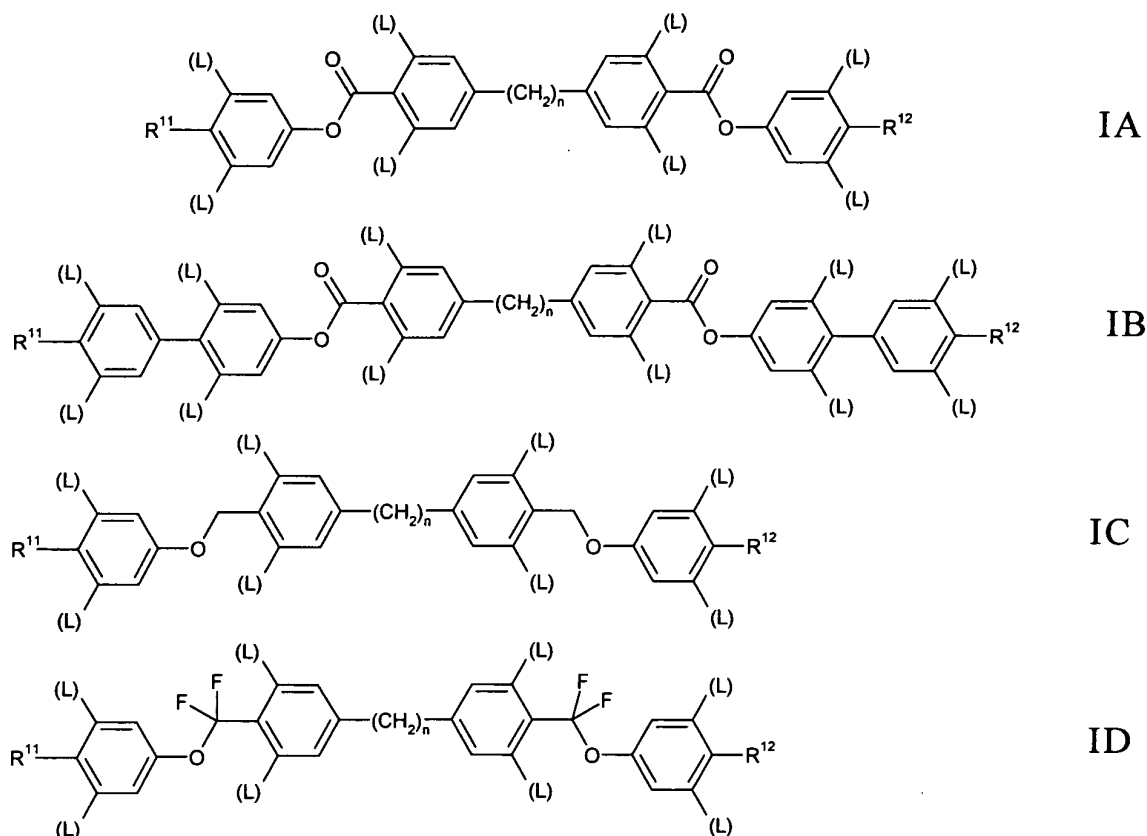
較佳者係具有偶數個具有6、8、10、12及14個C原子之直鏈伸烷基之間隔基團。

本發明之另一實施例係較佳地具有奇數個具有5、7、9、11、13或15個C原子之直鏈伸烷基之間隔基團。極佳者係具有7、9及11個C原子之直鏈伸烷基間隔基團。

尤佳者係Sp表示具有5至15個C原子之完全氙化之伸烷基之式I之發明性化合物。極佳者係氙化直鏈伸烷基。最佳者係部分氙化之直鏈伸烷基。

較佳者係液晶原基團R¹¹-MG¹¹-X¹¹-與R¹²-MG¹²-X¹²-彼此不同之式I之化合物。在另一實施例中，較佳者係式I中之R¹¹-MG¹¹-X¹¹-與R¹²-MG¹²-X¹²-彼此相同之式I化合物。

較佳之式I化合物係選自式IA至ID化合物之群



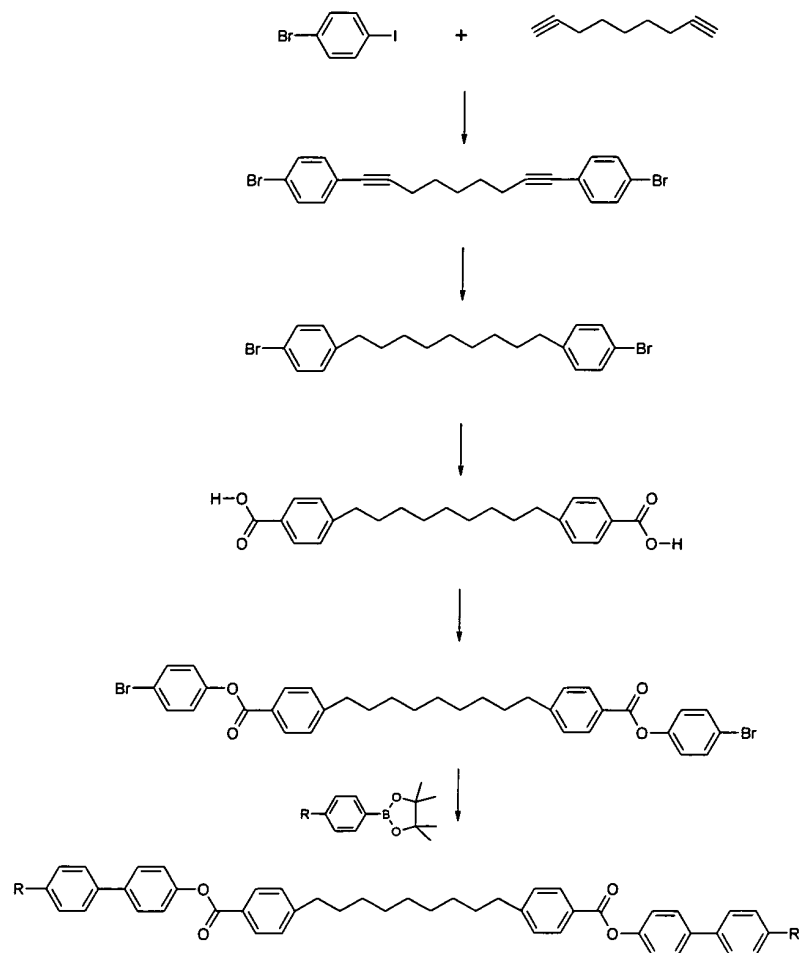
其中 R^{11} 及 R^{12} 彼此獨立地係如上文所定義，包含該等基團之較佳含義，較佳地為F或CN，且其中L在每次出現時彼此獨立地係F、Cl或較佳地為F或Cl，最佳地為F。

特定而言，較佳化合物係選自上文所給定式之群，其在側位具有0、2或4個F原子(亦即作為L)。

式I化合物可根據原本已知且闡述於有機化學標準著作中之方法或以類似於該等方法之方式合成，例如，闡述於Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart中之方法。較佳製備方法可自下列合成反應圖獲得。

式I化合物較佳地可根據下列一般反應圖獲得。

反應圖I



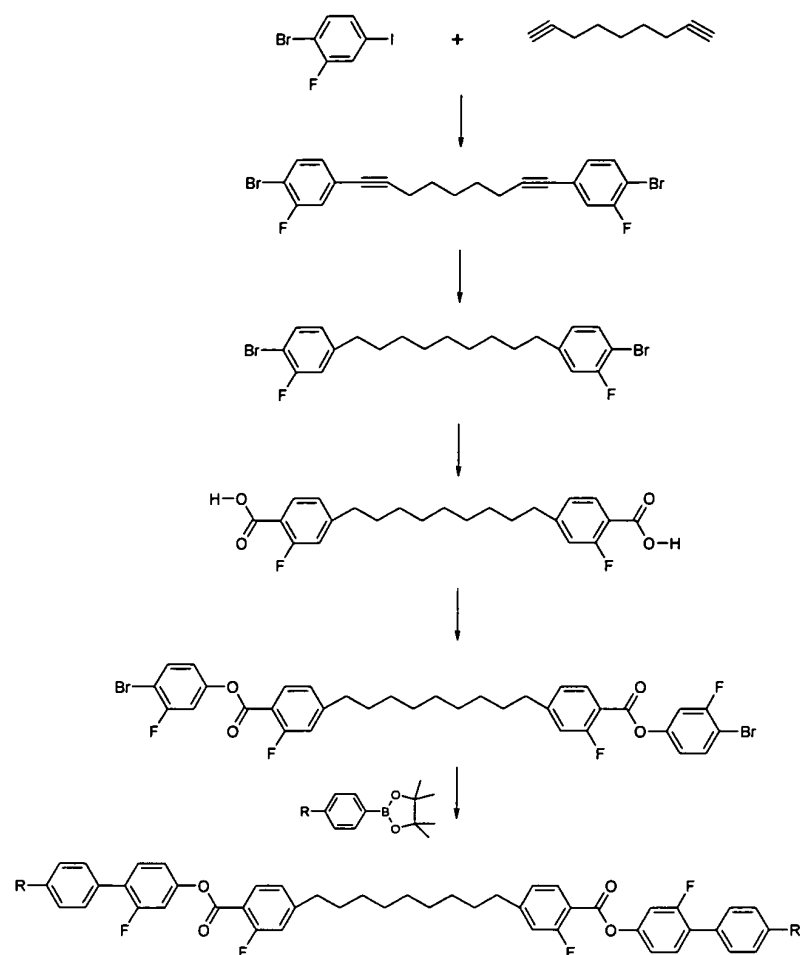
其中R在每次出現時獨立地具有針對 R^{11} 及 R^{12} 所給出之含義，包含該等基團之較佳含義，最佳地係F或CN，且連續反應之條件如下：

- a) CuI，Pd(PPh₃)₂Cl₂，三乙胺，30℃；
- b) [H₂]，Pd/C；
- c) n-BuLi，CO₂，-70℃；
- d) DCC，DMAP，DCM，25℃；及
- e) Pd(PPh₃)₂Cl₂，NaCO₃，THF，在回流下。

此反應圖及下列反應圖中所展示之所有伸苯基部分皆可彼此獨立地視情況具有一個、兩個或三個F原子，較佳地一或兩個F原子，或一個Cl原子，或一個Cl及一個F原子。

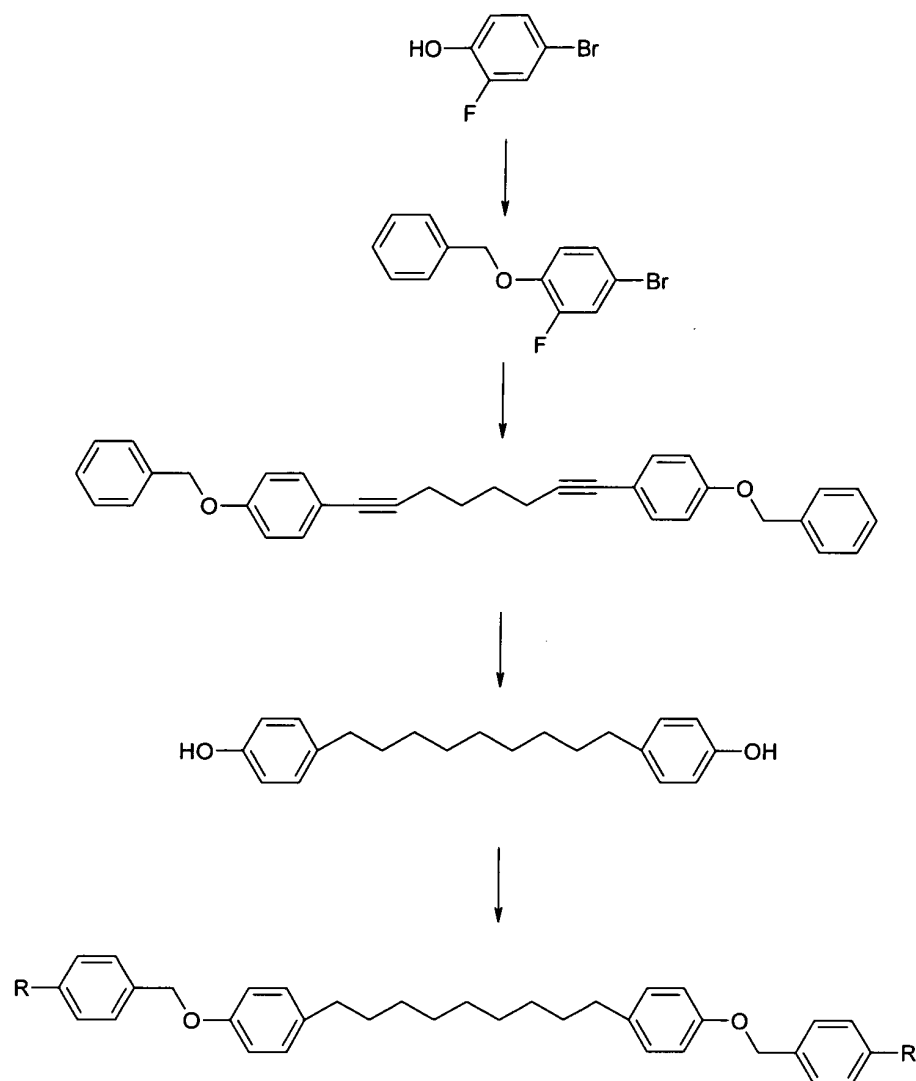
製備該氟化化合物之例示性反應圖展示於下列反應圖中。

反應圖II



其中R在每次出現時獨立地具有反應圖I中所給出之含義，且連續反應之條件亦如反應圖I中所給出。

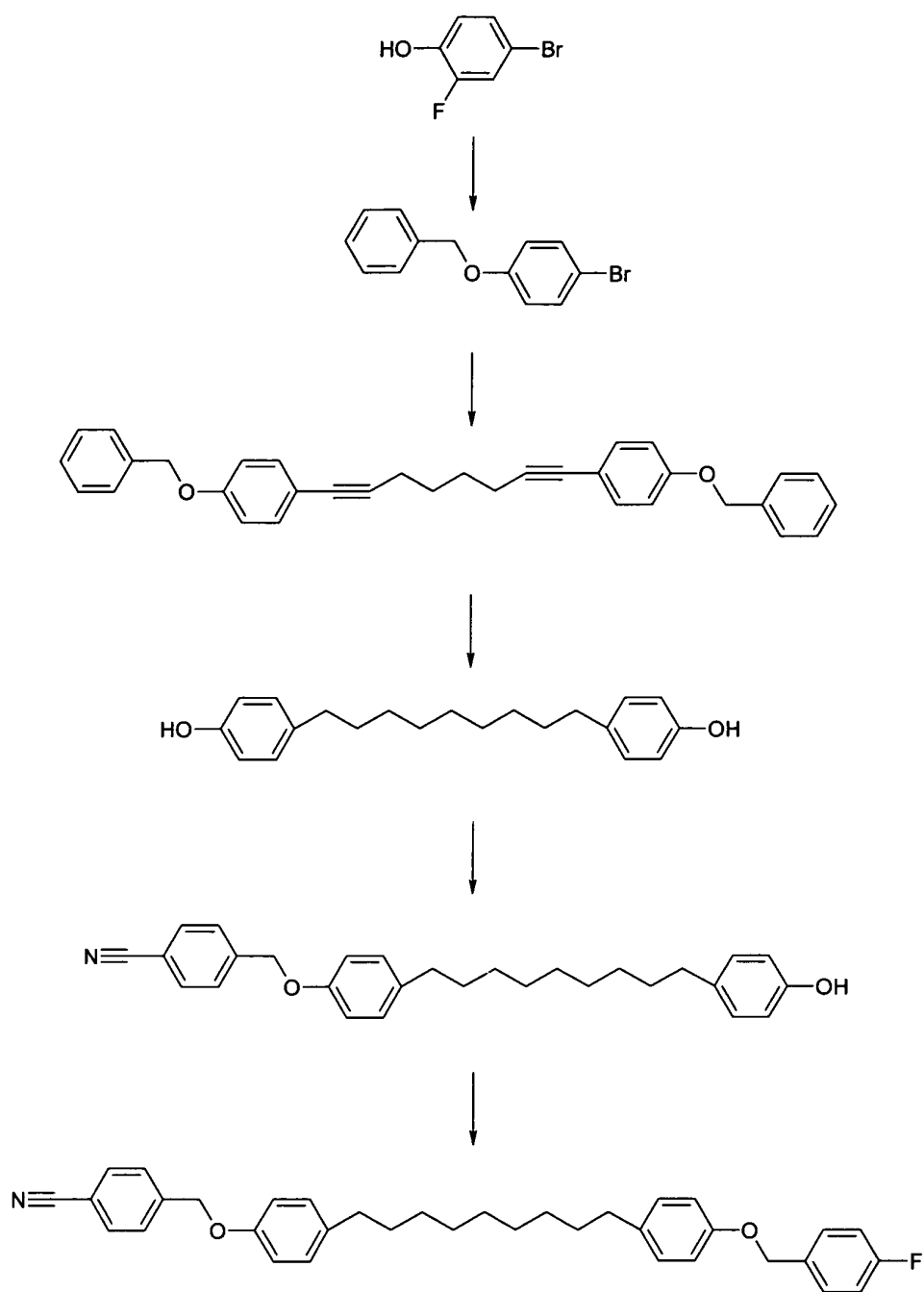
反應圖III



其中R在每次出現時獨立地具有針對 R^{11} 及 R^{12} 所給出之含義，包含該等基團之較佳含義，最佳地係F或CN，且連續反應之條件如下：

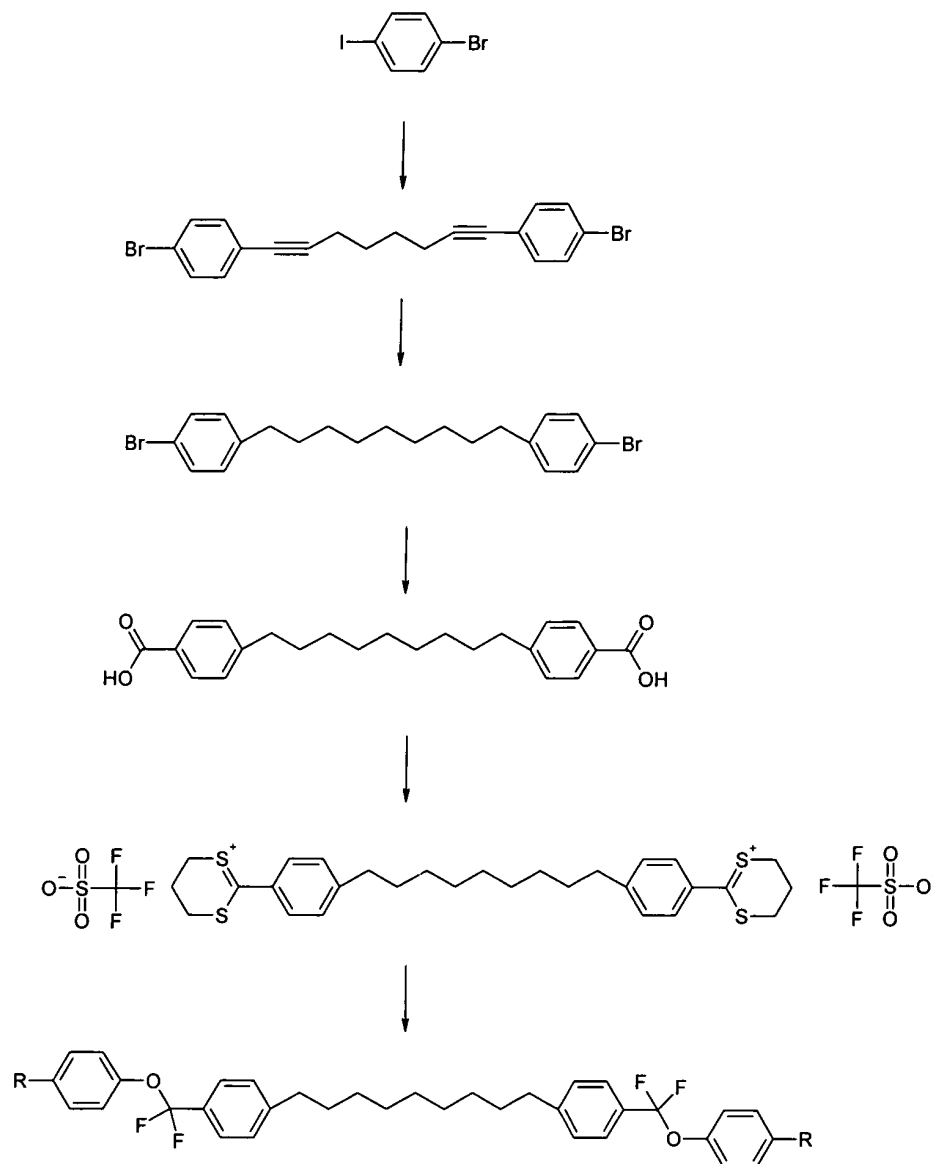
- 苺基溴， K_2CO_3 ，丁酮， $80^\circ C$ ；
- CuI ， $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ，三乙胺， $30^\circ C$ ；
- $[H_2]$ ， Pd/C ；及
- K_2CO_3 ，丁酮， $80^\circ C$ 。

反應圖IV



其中連續反應之條件係如反應圖III中所給出。步驟d)及e)係在相同條件下實施。

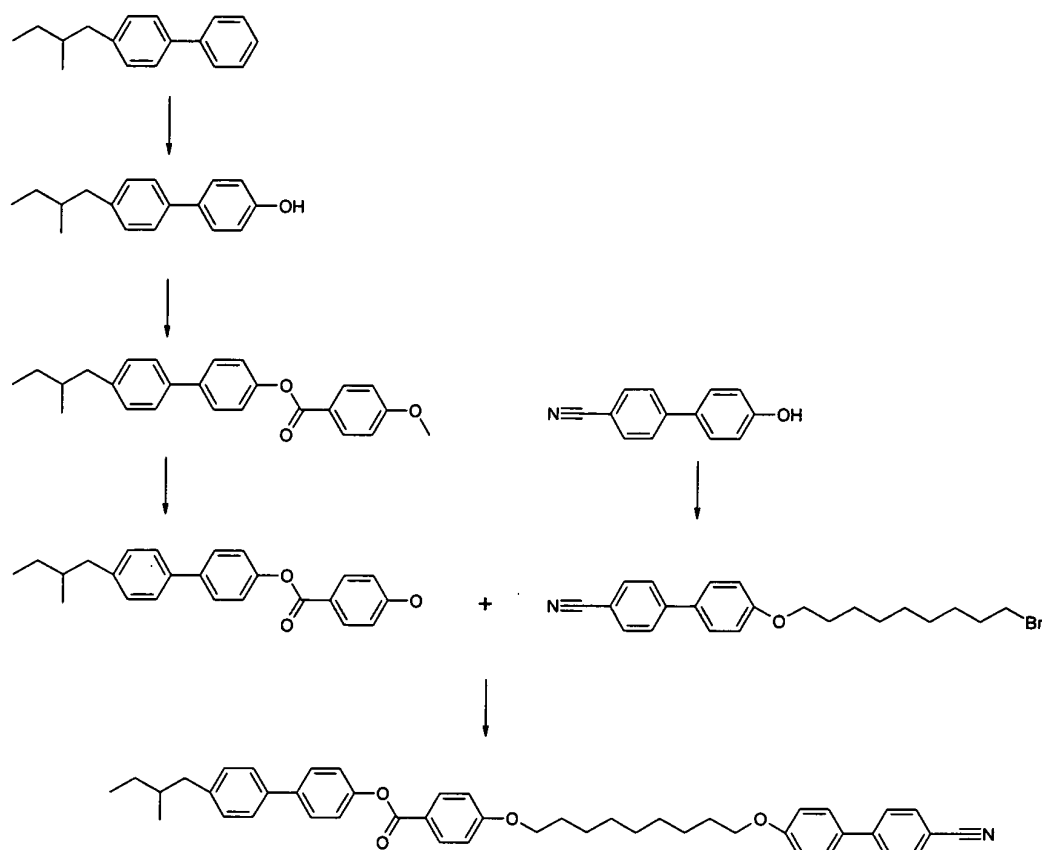
反應圖V



其中R在每次出現時獨立地具有針對 R^{11} 及 R^{12} 所給出之含義，包含該等基團之較佳含義，最佳地係F或CN，且連續反應之條件如下：

- a) CuI ， $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ，三乙胺， 30°C ；
- b) $[\text{H}_2]$ ， Pd/C ；
- c) $n\text{-BuLi}$ ，THF， -70°C ， CO_2 ；
- d) $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{SH}$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ， 130°C ；及
- e) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ， $3\text{HF} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ， -70°C 。

反應圖 VI



其中連續反應之條件如下：

- (i) HBr, 0°C ; (ii) H_2O_2 , 0°C ;
- DCC, DMAP, DCM ;
- c1) AlCl_3 , $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, DCM, 0°C ;
- c2) K_2CO_3 , 丁酮, 80°C ; 及
- K_2CO_3 , 丁酮, 80°C 。

本發明之另一目標係在液晶介質中使用式I之雙液晶原化合物。

在添加至向列液晶混合物中時，式I化合物產生位於向列相下方之相。在這方面，雙液晶原化合物對於向列液晶混合物之影響之第一指徵係記載於Bames, P.J., Douglas, A.G., Heeks, S.K., Luckhurst, G.R., *Liquid Crystals*, 1993, 第13卷, 第4期, 603-613。此參考文獻例示高度極性之烷基間隔二聚體且發現位於向列相下方之相，從而總結出其係層列相類型。

在向列相下方之現有中間相之光學證據由Henderson, P.A.,

Niemeyer, O., Imrie, C.T.在Liquid Crystals, 2001, 第28卷, 第3期, 463-472中公開, 此並未進一步加以研究。

在Liquid Crystals, 2005, 第32卷, 第11-12期, 1499-1513中, Henderson, P.A., Seddon, J.M.及Imrie, C.T.報導, 在向列相下方之新相屬於層列C相之一些具體實例。在第一向列相下方之其他向列相由Panov, V.P., Ngaraj, M., Vij, J.K., Panarin, Y.P., Kohlmeier, A., Tamba, M.G., Lewis, R.A. 及 Mehl, G.H. 報導於Phys.Rev.Lett. 2010, 105, 1678011 -1678014中。

在此在這方面, 包括式I之新發明性雙液晶原化合物之液晶混合物亦顯現指定為第二向列相之新穎中間相。此中間相存在於低於原始向列液晶相之溫度下且已在本申請案所呈現之獨特混合物概念中觀察到。

因此, 本發明之式I之雙液晶原化合物使得在通常並不具有第二向列相之向列混合物中誘導此相。另外, 改變式I化合物之量可使得第二向列相之相行為適用於所需溫度。

本發明由此係關於包括至少一種式I化合物之液晶介質。

本發明混合物之一些較佳實施例如下文所指示。

較佳者係如下之式I化合物: 其中液晶原基團 MG^{11} 及 MG^{12} 在每次出現時彼此獨立地包括一個、兩個或三個6員環、較佳地兩個或三個6員環。

尤佳者係部分式II-1、II-4、II-6、II-7、II-13、II-14、II-15、II-16、II-17及II-18。

較佳地, 式I中之 R^{11} 及 R^{12} 係選自H、F、Cl、CN、 NO_2 、 OCH_3 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CF_3 、 C_2F_5 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 及 OC_2F_5 , 特定而言係H、F、Cl、CN、 OCH_3 及 OCF_3 , 尤其係H、F、CN及 OCF_3 。

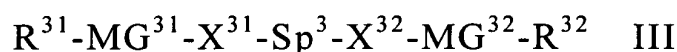
典型間隔基團(Sp^1)係(例如) $-(\text{CH}_2)_o-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，其中 o 為1、3或5至40、特定而言1、3或5至25、極佳地5至15之整數，且 p 為1至8之整數，特定而言為1、2、3或4。

較佳者係式I中之 $\text{R}^{11}-\text{MG}^{11}-\text{X}^{11}$ -與 $\text{R}^{12}-\text{MG}^{12}-\text{X}^{12}$ -相同之式I化合物。

本發明介質較佳地包括一種、兩種、三種、四種或更多種、較佳地一種、兩種或三種式I化合物。

液晶介質中之式I化合物之量較佳地為總混合物之1重量%至50重量%、特定而言5重量%至40重量%、極佳地10重量%至30重量%。

在一較佳實施例中，本發明之液晶介質另外包括一或多種式III化合物，例如彼等自GB 2 356 629已知者或類似於彼等自GB 2 356 629已知者。



其中

R^{31} 及 R^{32} 各自獨立地係H、F、Cl、CN、NCS或具有1至25個C原子之直鏈或具支鏈烷基，該烷基可未經取代、經鹵素或CN單-或多取代，其一或多個非毗鄰 CH_2 基團亦可在每一情形下彼此獨立地由-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-或 $\text{C}\equiv\text{C}$ -以氧原子並不彼此直接連接之方式代替，

MG^{31} 及 MG^{32} 各自獨立地係液晶原基團，

Sp^3 係包括5至40個C原子之間隔基團，其中一或多個非毗鄰 CH_2 基團亦可由-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(鹵素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或 $\text{C}\equiv\text{C}$ -代替，且

X^{31} 及 X^{32} 各自獨立地係-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-

CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-CH₂CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-C≡C-或單鍵，且

條件係，式I化合物排除在外。

液晶原基團MG³¹及MG³²較佳地選自式II。

尤佳者係R³¹-MG³¹-X³¹-與R³²-MG³²-X³²-相同之式III化合物。

本發明之另一較佳實施例係關於R³¹-MG³¹-X³¹-與R³²-MG³²-X³²-不同之式III化合物。

尤佳者係液晶原基團MG³¹及MG³²包括一個、兩個或三個6員環之式III化合物，極佳者係選自如下文所列示之式II之液晶原基團。

對於式III中之MG³¹及MG³²而言，尤佳者係子式II-1、II-4、II-6、II-7、II-13、II-14、II-15、II-16、II-17及II-18。在該等較佳基團中，Z在每一情形下獨立地具有式II中之Z¹所給出含義中之一者。較佳地，Z係-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-C≡C-或單鍵。

極佳地，液晶原基團MG³¹及MG³²係選自式IIa至IIo及其鏡像。

在具有非極性基團之化合物之情形下，R³¹及R³²較佳地係具有至多15個C原子之烷基或具有2至15個C原子之烷氧基。

若R³¹或R³²係烷基或烷氧基(亦即，其中末端CH₂基團由-O-代替)，則其可係直鏈或具支鏈基團。其較佳地為直鏈，具有2、3、4、5、6、7或8個碳原子，且因此較佳地為乙基、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，其亦可為(例如)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。

氧雜烷基(亦即，其中一個CH₂基團由-O-代替)較佳地係(例如)直鏈2-氧雜丙基(=甲氧基甲基)、2-氧雜丁基(=乙氧基甲基)或3-氧雜丁基

(=2-甲氧基乙基)、2-、3-或4-氧雜戊基、2-、3-、4-或5-氧雜己基、2-、3-、4-、5-或6-氧雜庚基、2-、3-、4-、5-、6-或7-氧雜辛基、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-氧雜壬基或2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-氧雜癸基。

在具有末端極性基團之化合物之情形下， R^{31} 及 R^{32} 係選自CN、 NO_2 、鹵素、 OCH_3 、 OCN 、 SCN 、 COR^x 、 $COOR^x$ 或具有1至4個C原子之單-、寡-或多氟化烷基或烷氧基。 R^x 係具有1至4個、較佳地1至3個C原子之視情況氟化之烷基。鹵素較佳地係F或Cl。

尤佳地，式III中之 R^{31} 及 R^{32} 係選自H、F、Cl、CN、 NO_2 、 OCH_3 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CF_3 、 C_2F_5 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 及 OC_2F_5 ，特定而言係H、F、Cl、CN、 OCH_3 及 OCF_3 。

對於式III中之間隔基團 Sp^3 而言，可使用熟習此項技術者已知用於此目的之所有基團。間隔基團 Sp 較佳地係具有5至40個C原子、特定而言5至25個C原子、極佳地5至15個C原子之直鏈或具支鏈伸烷基，此外，其中一或多個非毗鄰 CH_2 基團可由-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(鹵素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-代替。

典型間隔基團係(例如)-(CH₂)_o-、-(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-，其中o為5至40、特定而言5至25、極佳地5至15之整數，且p為1至8之整數，特定而言為1、2、3或4。

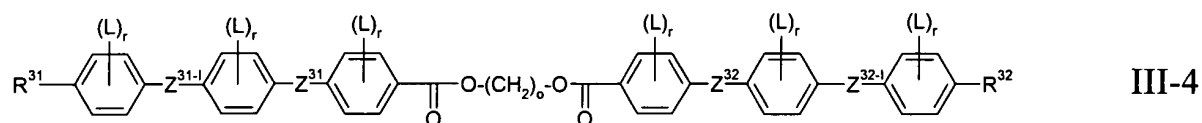
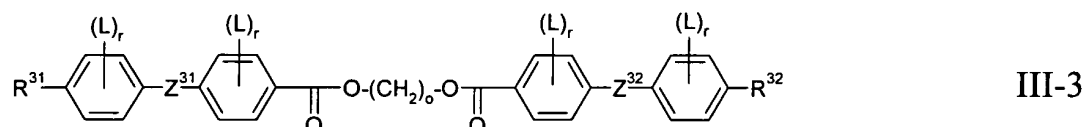
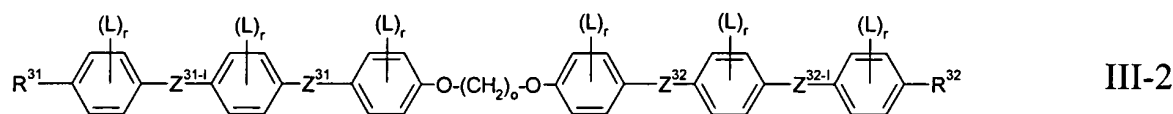
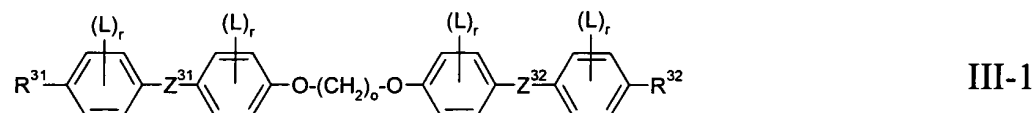
較佳間隔基團係(例如)伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十二烷基、伸十八烷基、二伸乙基氧基伸乙基、二亞甲基氧基伸丁基、伸戊烯基、伸庚烯基、伸壬烯基及伸十一烯基。

尤佳者係 Sp^3 表示具有5至15個C原子之伸烷基之式III之發明性化

合物。尤佳者係直鏈伸烷基。

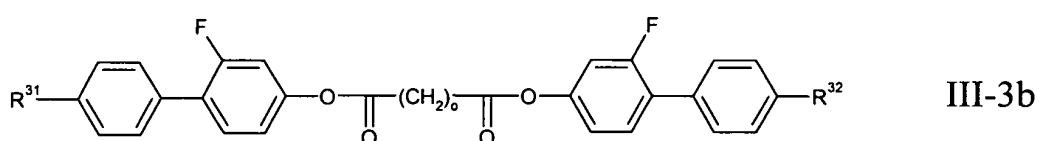
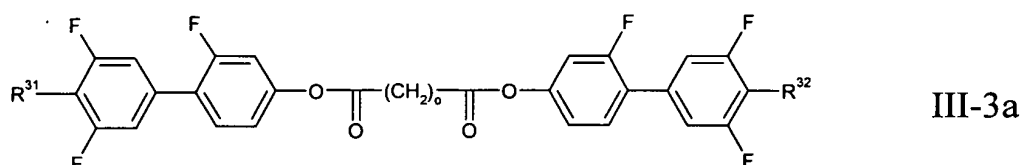
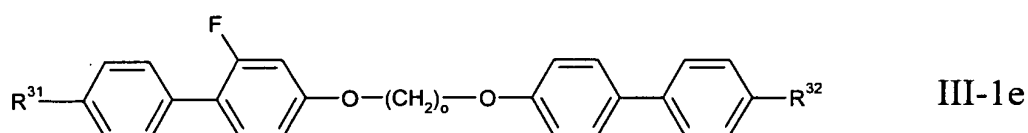
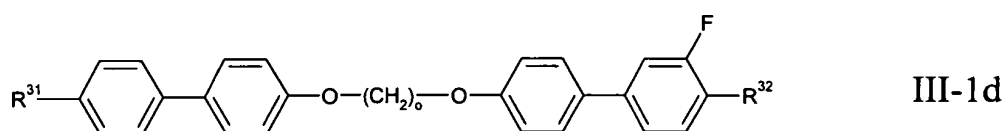
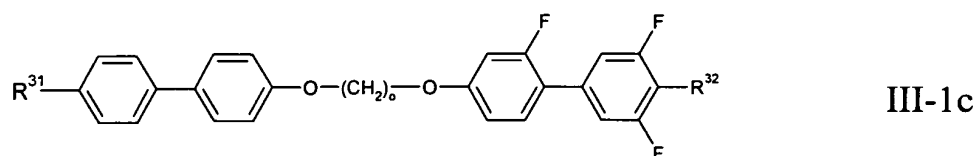
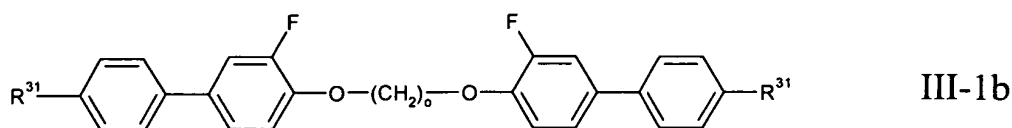
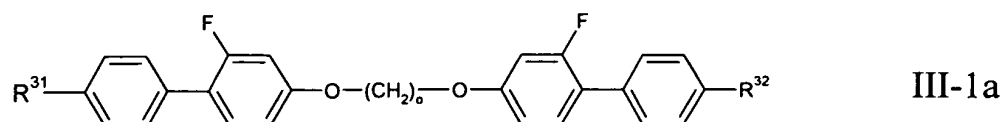
在本發明之另一較佳實施例中，式III之對掌性化合物包括至少一個係式IV之對掌性基團之間隔基團 Sp^1 。

式III中之 X^{31} 及 X^{32} 較佳地表示-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-或單鍵。尤佳者係選自式III-1至III-4之下列化合物：



其中 R^{31} 、 R^{32} 具有式III中所給出之含義， Z^{31} 及 Z^{31-1} 在式III中定義為 Z^{31} 且 Z^{32} 及 Z^{32-1} 分別係 Z^{31} 及 Z^{32} 之相反基團，且o及r在每次出現時獨立地如上文所定義，包含該等基團之較佳含義且其中L在每次出現時彼此獨立地較佳地係F、Cl、CN、OH、NO₂或具有1至7個C原子之視情況氟化之烷基、烷氧基或烷醯基，極佳係F、Cl、CN、OH、NO₂、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OC₂F₅，特定而言係F、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、OCH₃、COCH₃及OCF₃，最佳地係F、Cl、CH₃、OCH₃及COCH₃，且式I化合物排除在外。

本發明之尤佳混合物包括式III-1a至III-1e及III-3a至III-3b之一或多種化合物。



其中參數係如上文所定義。

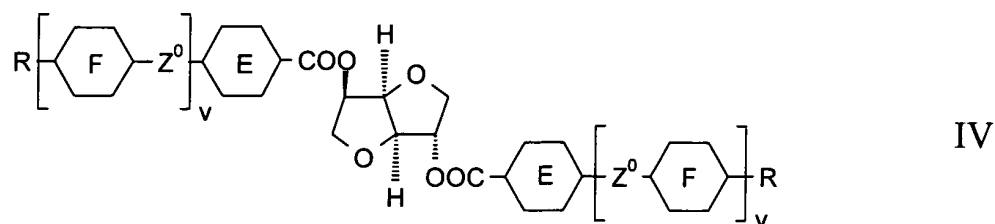
在本發明之一較佳實施例中，液晶介質係由2至25、較佳地3至15種式III化合物組成。

液晶介質中之式III化合物之量較佳地為總混合物之10重量%至95重量%、特定而言15重量%至90重量%、極佳地20重量%至85重量%。

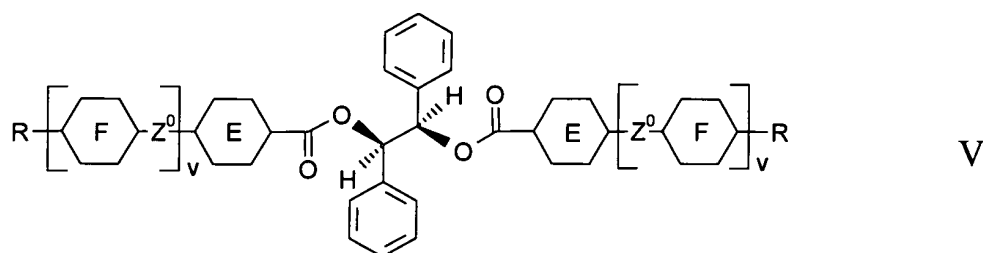
較佳地，介質中之式III-1a及/或III-1b及/或III-1c及/或III-1e及或III-3a及/或III-3b之化合物之總體比例較佳地為至少70重量%。

本發明之尤佳介質包括至少一或多種自身無需顯現液晶相且自身得到良好均勻配向之對掌性摻雜劑。

尤佳者係選自以下之對掌性摻雜劑：式IV



及式V



包含各別(S,S)對映異構體，

其中E及F各自獨立地係1,4-伸苯基或反式-1,4-伸環己基， v 為0或1， Z^0 係-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-或單鍵，且R係具有1至12個C原子之烷基、烷氧基或烷鹽基。

式IV化合物及其合成闡述於WO 98/00428中。尤佳者係如下表D中所顯現之化合物CD-1。式V化合物及其合成闡述於GB 2,328,207中。

尤佳者係具有高螺旋扭轉力(HTP)之對掌性摻雜劑，特定而言係彼等揭示於WO 98/00428中者。

其他常用對掌性摻雜劑係(例如)市售R/S-5011、CD-1、R/S-811及CB-15 (來自Merck KGaA, Darmstadt, 德國)。

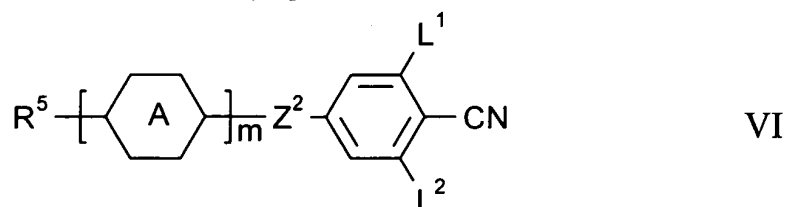
上述對掌性化合物R/S-5011及CD-1以及式IV及V之化合物展現極高螺旋扭轉力(HTP)，且因此尤其可用於本發明目的。

液晶介質較佳地包括較佳地1至5種、特定而言1至3種、極佳地1或2種對掌性摻雜劑，該等對掌性摻雜劑較佳地選自上文式IV、特定

而言CD-1及/或式V及/或R-5011或S-5011，極佳地，對掌性化合物係R-5011、S-5011或CD-1。

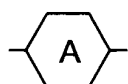
液晶介質中之對掌性化合物之量較佳地為總混合物之1重量%至20重量%、特定而言1重量%至15重量%、極佳地1重量%至10重量%。

其他較佳者係包括一或多種選自下列式VI之添加劑之液晶介質

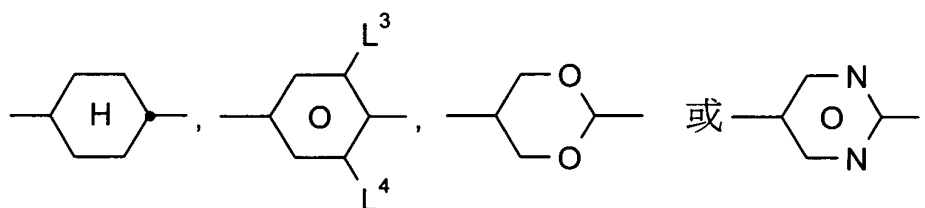


其中

R^5 係具有至多12個C原子之烷基、烷氧基、烯基或烯氧基，



係

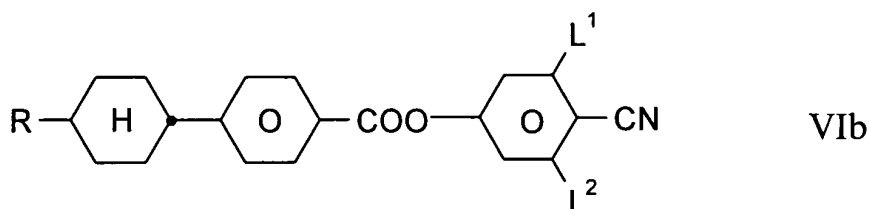
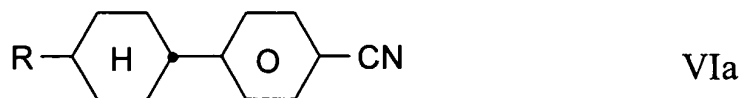


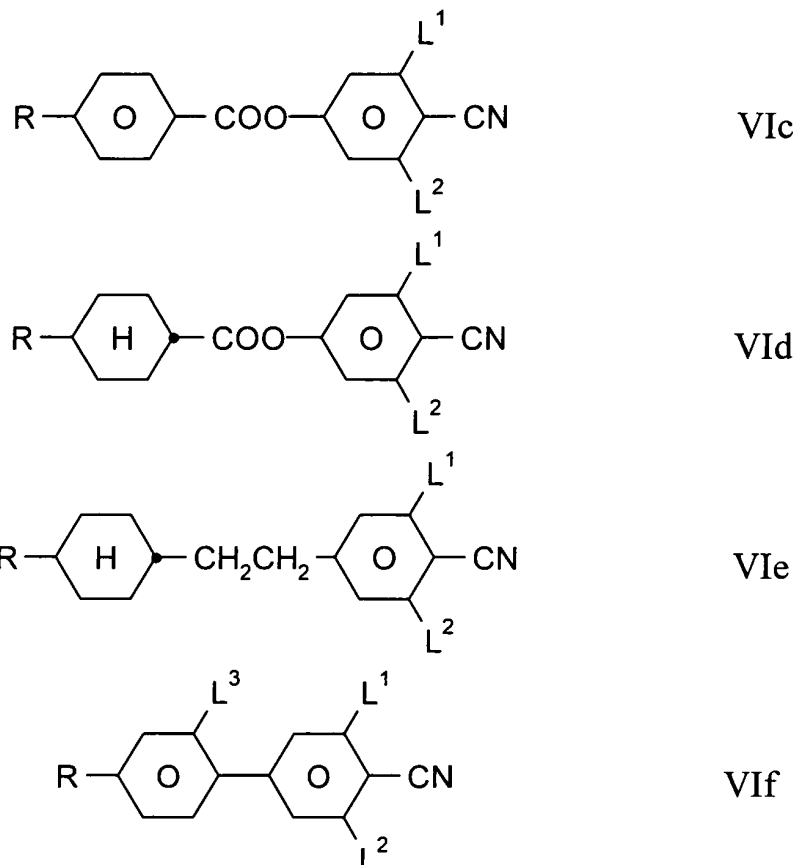
L^1 至 L^4 各自獨立地係H或F，

Z^2 係-COO-、-CH₂CH₂-或單鍵，

m 為1或2。

式VI之尤佳化合物係選自下列式





其中R具有上述R⁵含義中之一者且L¹、L²及L³具有上述含義。

液晶介質較佳地包括較佳地1至5種、特定而言1至3種、極佳地1或2種較佳地選自上述式VIa至VIIf、極佳地選自式VIIf之添加劑。

液晶介質中之式VI之適宜添加劑之量較佳地為總混合物之1重量%至20重量%、特定而言1重量%至15重量%、極佳地1重量%至10重量%。

本發明之液晶介質可以常規濃度含有其他添加劑。該等其他成份之總濃度以總混合物計介於0.1%至10%、較佳地0.1%至6%之間。所用個別化合物各自之濃度較佳地介於0.1%至3%之間。在本申請案中該等及類似添加劑之濃度並不計入液晶介質之液晶組份及化合物之濃度值及範圍內。此亦適用於混合物中所使用之二向色性染料之濃度，該等二向色性染料在分別指定主體介質之化合物或組份之濃度時並不計算在內。各別添加劑之濃度總是相對於最終摻雜混合物給出。

本發明之液晶介質係由若干種、較佳地3至30種、更佳地4至20

種及最佳地4至16種化合物組成。以習用方式混合該等化合物。通常，將以較少量使用之所需量化合物溶於以較大量使用之化合物中。在溫度高於以較高濃度使用之化合物之澄清點之情形下，尤其易於觀察到溶解過程之完成。然而，亦可藉由其他習用方法製備該等介質，例如使用可為(例如)化合物之均質或低共熔混合物之所謂的預混合物或使用所謂的多瓶系統，該等成份自身為即用混合物。

尤佳混合物概念如下文所指示(所用首字母縮寫詞闡釋於表A中)。

本發明混合物較佳地包括

- 一或多種式I化合物，其總濃度範圍為總混合物之1重量%至50重量%、特定而言5重量%至40重量%、極佳地10重量%至30重量%；

及/或

- 一或多種式III化合物，其總濃度範圍為總混合物之10重量%至95重量%、特定而言15重量%至90重量%、極佳地20重量%至85重量%，較佳地該等化合物係選自式III-1a至III-1e及III-3a至III-3b，尤佳地其包括

- N-PGI-ZI-n-Z-GP-N、較佳地N-PGI-ZI-7-Z-GP-N及/或N-PGI-ZI-9-Z-GP-N，基於總體混合物，其較佳地濃度> 5%、特定而言10-30%，

及/或

- F-UIGI-ZI-n-Z-GU-F、較佳地F-UIGI-ZI-9-Z-GU-F，基於總體混合物，其較佳地濃度> 5%、特定而言10-30%，

及/或

- F-PGI-O-n-O-PP-N、較佳地F-PGI-O-9-O-PP-，基於總體混合物，其較佳地濃度> 1%、特定而言1-20%，

及/或

- N-PP-O-n-O-PG-OT、較佳地N-PP-O-7-O-PG-OT，基於總體混合物，其較佳地濃度> 5%、特定而言5-30%，

及/或

- N-PP-O-n-O-GU-F、較佳地N-PP-O-9-O-GU-F，基於總體混合物，其較佳地濃度> 1%、特定而言1-20%，

及/或

- F-PGI-O-n-O-GP-F、較佳地F-PGI-O-7-O-GP-F及/或F-PGI-O-9-O-GP-F，基於總體混合物，其較佳地濃度> 1%、特定而言1-20%，

及/或

- N-GIGIGI-n-GGG-N、特定而言N-GIGIGI-9-GGG-N，基於總體混合物，其較佳地濃度> 5%、特定而言10-30%，

及/或

- N-PGI-n-GP-N、較佳地N-PGI-9-GP-N，基於總體混合物，其較佳地濃度> 5%、特定而言15-50%，

及/或

- 一或多種式VI之適宜添加劑，其總濃度範圍為總混合物之1重量%至20重量%、特定而言1重量%至15重量%、極佳地1重量%至10重量%，較佳地該等化合物選自式VIa至VI f，尤佳地其包括

- PP-n-N，基於總體混合物，其較佳地濃度> 1%、特定而言1-20%，

及/或

- 一或多種對掌性化合物，較佳地其總濃度範圍為總混合物之1重量%至20重量%、特定而言1重量%至15重量%、極佳地1重量%至10重量%，較佳地該等化合物係選自式IV、V及R-5011或S-5011，尤佳地其包括

- R-5011、S-5011或CD-1，基於總體混合物，其較佳地濃度 > 1%、特定而言1-20%。

式I之雙液晶原化合物及包括其之液晶介質可用於液晶顯示器中，例如STN、TN、AMD-TN、溫度補償、賓-主、相變或表面穩定或聚合物穩定膽固醇結構(SSCT, PSCT)顯示器，特定而言用於以下中：撓變電子裝置、主動及被動光學元件(例如偏振器、補償器、反射器、配向層、濾色器或全像攝影元件)、黏著劑、具有各向異性機械性質之合成樹脂、化妝品、診斷學、液晶顏料、裝飾及安全應用、非線性光學、光學資訊儲存或對掌性摻雜劑。

式I化合物及可自其獲得之混合物尤其可用於撓變電子液晶顯示器。因此，本發明之另一目標係撓變電子顯示器，其包括一或多種式I化合物或包括含有一或多種式I化合物之液晶介質。

式I之發明性雙液晶原化合物及其混合物可藉由專家已知之方法(例如表面處理或電場)以其膽固醇相配向成不同定向狀態。例如，其可配向成平面(格蘭瓊(Grandjean))狀態、焦點圓錐狀態或垂直狀態。包括極性基團且具有強偶極矩之式I之發明性化合物可進一步經受撓變電子切換，且可由此用於光電切換或液晶顯示器中。

下文針對式I之發明性化合物試樣以實例方式詳細闡述本發明一較佳實施例之不同定向狀態間之切換。

根據此較佳實施例，將試樣置於包括兩個使用電極層(例如ITO層)塗覆之平面平行玻璃片之單元中，並以其膽固醇相配向成平面狀態，其中膽固醇螺旋之軸垂直於單元壁進行定向。此狀態亦稱為格蘭瓊狀態，且可在(例如)偏振顯微鏡中觀察到之試樣結構稱為格蘭瓊結構。可(例如)藉由對單元壁進行表面處理(例如藉由使用諸如聚醯亞胺等配向層進行擦拭及/或塗覆)來達成平面配向。

可進一步藉由以下方式來達成具有高配向品質及僅較少缺陷之

格蘭瓊狀態：將試樣加熱至各向同性相，隨後在接近對掌性向列相-各向同性相轉變之溫度下冷卻至對掌性向列相，及擦拭單元。

在平面狀態中，試樣顯現選擇性反射入射光，其中反射之中心波長取決於材料之螺旋節距及平均折射率。

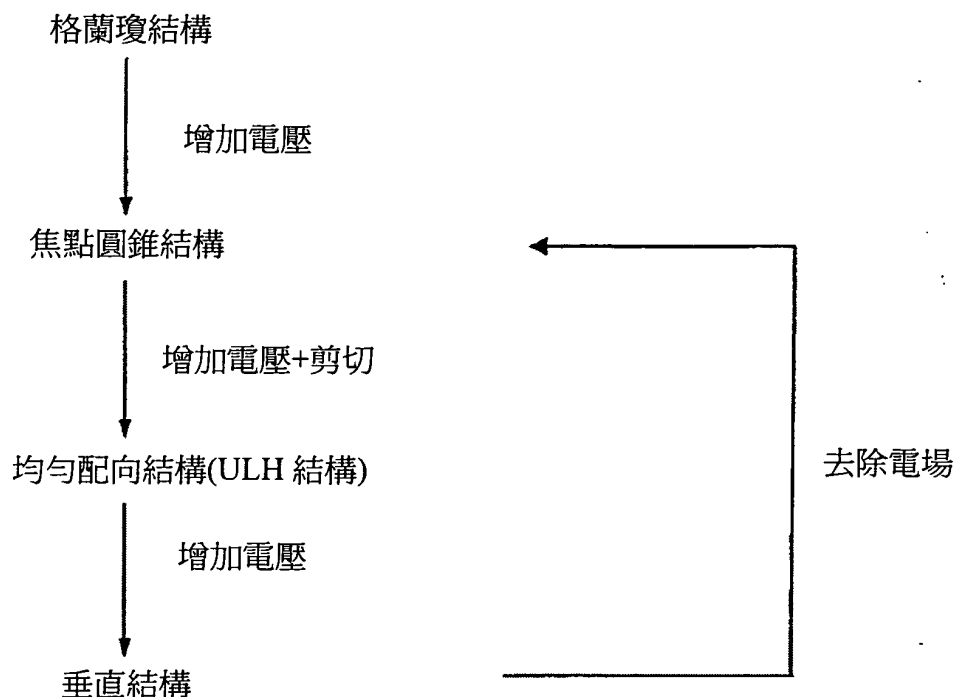
在向電極施加電場(例如以10 Hz至1 kHz之頻率及至多12 V_{rms} / μm 之幅值)時，試樣切換至垂直狀態，其中螺旋解開且分子平行於電場(亦即垂直於電極平面)進行定向。在垂直狀態中，在垂直日光中觀看時試樣可透光，且在置於交叉偏振器之間時表現為黑色。

在垂直狀態中減小或去除電場後，試樣採用焦點圓錐結構，其中分子展現螺旋扭轉結構且螺旋軸垂直於電場(亦即平行於電極平面)進行定向。亦可藉由僅向平面狀態之試樣施加弱電場來達成焦點圓錐狀態。在焦點圓錐狀態中，在垂直日光中觀看時試樣發生散射，且在交叉偏振器之間表現為明亮。

處於不同定向狀態中之發明性化合物之試樣展現不同光透射。因此，可藉由量測試樣端視所施加電場強度之光透射來控制各別定向狀態以及其配向品質。因此，亦可測定達成特定定向狀態及該等不同狀態間之轉變所需之電場強度。

在式I之發明性化合物之試樣中，上述焦點圓錐狀態係由許多無序雙折射小結構域組成。藉由施加大於用於使焦點圓錐結構成核(較佳地使用額外單元剪切)之電場的電場，達成均勻配向結構，其中在較大配向良好之區域中螺旋軸平行於電極平面。根據關於現有狀態對掌性向列材料之文獻(例如P. Rudquist等人，*Liq. Cryst.* 23 (4), 503 (1997))，此結構亦稱為均勻臥式螺旋(ULH)結構。需要此結構來描述發明性化合物之撓變電子性質。

在下文中給出在增加或降低電場後於經擦拭聚醯亞胺基板上之式I之發明性化合物試樣中通常所觀察到之結構順序：



自ULH結構開始，可藉由施加電場使發明性撓變電子化合物及混合物經受撓變電子切換。此使得材料之光軸在單元基板之平面中發生旋轉，從而在將材料置於交叉偏振器之間時引起透射變化。發明性材料之撓變電子切換進一步詳細闡述於上文引言及實例中。

亦可藉由以下方式獲得ULH結構：自焦點圓錐結構開始，向試樣施加具有高頻率(例如10 kHz)之電場同時自各向同性相緩慢冷卻至膽固醇相並剪切單元。不同化合物之場頻率可有所不同。

式I之雙液晶原化合物尤其用於撓變電子液晶顯示器中，此乃因其可容易地配向成宏觀均勻定向，且在液晶介質中得到彈性常數 k_{11} 之較高值及較高撓變電子係數 e 。

液晶介質較佳地展現

$k_{11} < 1 \times 10^{-10}$ N，較佳地 $< 2 \times 10^{-11}$ N，及撓變電子係數

$e > 1 \times 10^{-11}$ C/m，較佳地 $> 1 \times 10^{-10}$ C/m。

除用於撓變電子裝置中外，發明性雙液晶原化合物以及其混合物亦適用於其他類型顯示器及其他光學及光電應用中，例如光學補償或偏振膜、濾色器、反射性膽固醇、旋光強度及光學資訊儲存。

本發明之另一態樣係關於顯示單元，其中單元壁展現混合配向條件。術語顯示單元中或兩個基板之間之液晶或液晶原材料之「混合配向」或定向意指，毗鄰第一單元壁或位於第一基板上之液晶原基團展現垂直定向且毗鄰第二單元壁或位於第二基板上之液晶原基團展現平面定向。

術語顯示單元中或基板上之液晶或液晶原材料之「垂直配向」或定向意指，液晶或液晶原材料中之液晶原基團實質上分別垂直於單元或基板平面進行定向。

術語顯示單元中或基板上之液晶或液晶原材料之「平面配向」或定向意指，液晶或液晶原材料中之液晶原基團實質上分別平行於單元或基板平面進行定向。

本發明之一較佳實施例之撓變電子顯示器包括兩個平面平行基板(較佳地係在其內表面上使用諸如氧化銦錫(ITO)等透明導電層覆蓋之玻璃片)及提供於基板之間之撓變電子液晶介質，其特徵在於內基板表面中之一者對於液晶介質而言展現垂直配向條件且相對內基板表面展現平面配向條件。

可(例如)藉助施加於基板頂部中配向層(例如擦拭聚醯亞胺或濺鍍 SiO_x 之層)來達成平面配向。

另一選擇為，可直接擦拭基板，亦即並不施加其他配向層。舉例而言，可藉助擦拭布(例如絲絨布)或使用經擦拭布塗覆之平坦條來達成擦拭。在本發明之一較佳實施例中，藉助至少一個擦拭輥(例如刷塗基板之快速旋轉輥)或藉由將基板置於至少兩個輥之間來達成擦拭，其中在每一情形下至少一個輥視情況經擦拭布覆蓋。在本發明之另一較佳實施例中，藉由至少部分地以界定角度圍繞較佳地經擦拭布塗覆之輥捲繞基板來達成擦拭。

可(例如)藉助塗覆於基板頂部之配向層來達成垂直配向。用於玻₅

璃基板上之適宜配向劑係(例如)烷基三氯矽烷或卵磷脂，而對於塑膠基板而言，可使用卵磷脂、二氧化矽或高傾斜聚醯亞胺定向膜之薄層作為配向劑。在本發明之一較佳實施例中，經二氧化矽塗覆之塑膠膜用作基板。

達成平面或垂直配向之其他適宜方法闡述於(例如) J. Cognard, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 78, 增刊1, 1-77 (1981)中。

藉由使用具有混合配向條件之顯示單元，可達成撓變電子切換之極高切換角度、快速反應時間及良好對比度。

本發明之撓變電子顯示器亦可包括塑膠基板來代替玻璃基板。塑膠膜基板尤其適於藉由如上文所闡述之擦拭輥進行擦拭處理。

本發明之另一目標在於，式I化合物在添加至向列液晶混合物中時會產生位於向列相下方之相。

因此，本發明中式I之雙液晶原化合物使得在通常並不顯現第二向列相證據之向列混合物中誘導此相。另外，改變式I化合物之量可使得第二向列相之相行為適用於所需溫度。

給出關於此情形之實例且其可獲得混合物尤其可用於撓變電子液晶顯示器中。因此，本發明之另一目標係包括一或多種展現第二向列相之式I化合物之液晶介質。

據信，無需進一步詳細闡述，熟習此項技術者即可使用前文闡述應用本發明至最詳盡的程度。因此，下列實例僅應理解為闡釋之目的，且無論如何不應理解為以任何方式限制其餘揭示內容。

除非上下文另外明確指明，否則本文術語之本文所用複數形式應理解為包含單數形式且反之亦然。

在本說明書之闡述及申請專利範圍中，詞語「包括(comprise)」及「含有(contain)」及該等詞語之變化形式(例如「包括(comprising及comprises)」)意指「包含但不限於」且並非意欲(且不)將其他組份排

除在外。

在通篇本申請案中，應瞭解，儘管在一些情形下在一些結構式中並未精確提供鍵角，但除非另外限制該等角(例如為小環(如3-、5-或5-原子環)之一部分)，否則與三個毗鄰原子結合之C原子處之鍵角(例如在C=C或C=O雙鍵中或例如在苯環中)為 120° ，且與兩個毗鄰原子結合之C原子處之鍵角(例如在C $\equiv$ C或在C $\equiv$ N三鍵中或在烯丙基位置C=C=C中)為 180° 。

應瞭解，可對本發明之前述實施例作出改變，而仍屬於本發明之範圍內。除非另有說明，否則本說明書中所揭示之每一特徵皆可由適合於相同、等效或類似目的之替代特徵所代替。因此，除非另有說明，否則每一所揭示特徵僅係一類等效或類似特徵之一個實例。

本說明書中所揭示之全部特徵可以任一組合進行組合，只是至少一些該等特徵及/或步驟相互排斥之組合除外。特定而言，本發明之較佳特徵適用於本發明之全部態樣且可以任一組合使用。同樣，非必需組合中所闡述之特徵可單獨使用(不組合使用)。

本申請案介質中所有化合物之總濃度為100%。

在上文及下列實例中，除非另有說明，否則所有溫度皆未經校正以攝氏度給出，且所有份數及百分比皆按重量計。

使用下列縮寫來闡釋化合物之液晶相行為：K =結晶；N =向列；N2 =第二向列；S =層列；Ch =膽固醇；I =各向同性；Tg =玻璃轉變。符號之間之數值指示相變溫度(以 $^\circ\text{C}$ 表示)。

在本申請案且尤其下列實例中，液晶化合物之結構由縮寫(亦稱為「首字母縮寫詞」)表示。根據下列三個表A至C直接將縮寫轉變成相應結構。

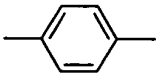
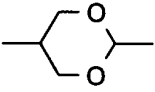
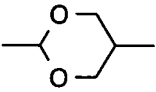
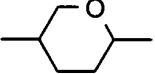
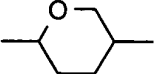
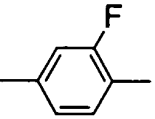
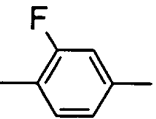
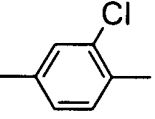
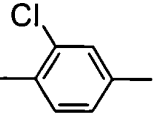
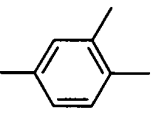
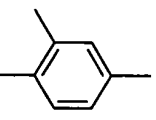
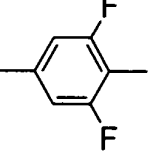
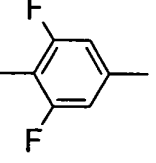
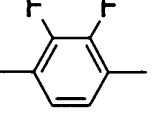
所有基團C_nH_{2n+1}、C_mH_{2m+1}及C_lH_{2l+1}較佳地分別係具有n、m及l個C原子之直鏈烷基，所有基團C_nH_{2n}、C_mH_{2m}及C_lH_{2l}較佳地分別係

$(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_m$ 及 $(CH_2)_l$ 且 $-CH=CH-$ 較佳地係反式-或E伸乙烯基。

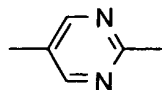
表A列示用於環單元之符號，表B列示彼等用於連接基團之符號
且表C列示彼等用於分子之左手端及右手端基團之符號。

表D列示實例性分子結構以及其各別代碼。

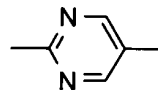
表A：環單元

C		P	
D		DI	
A		AI	
G		GI	
G(Cl)		GI(Cl)	
G(1)		GI(1)	
U		UI	
Y			

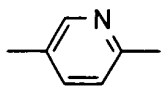
M



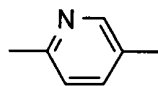
MI



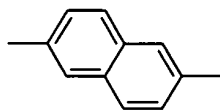
N



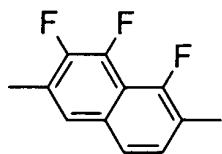
NI



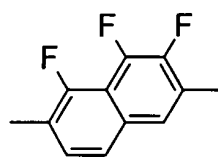
np



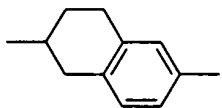
n3f



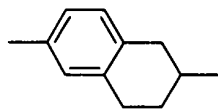
n3fI



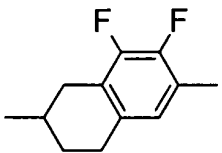
th



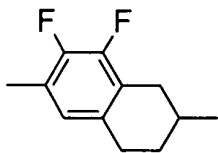
thI



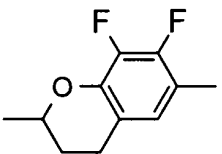
th2f



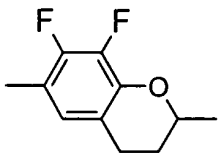
th2fI



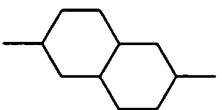
o2f

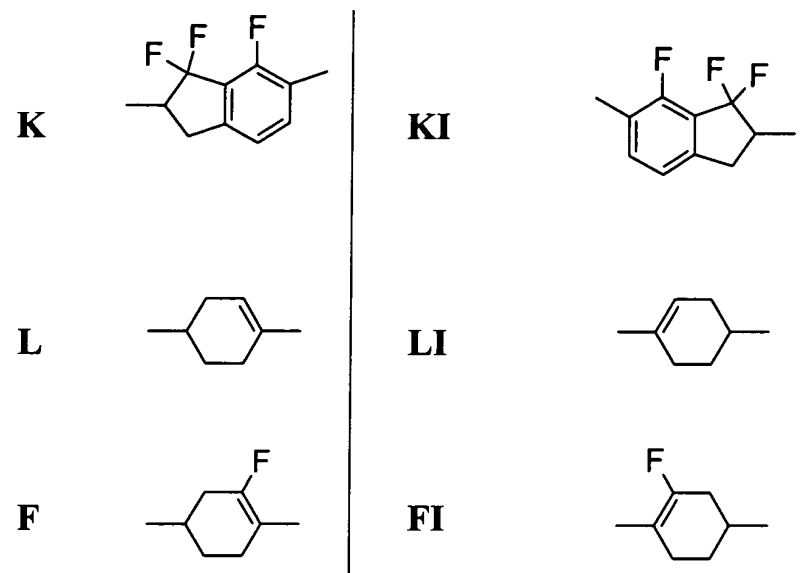


o2fI



dh





表B：連接基團

n	(-CH ₂ -) _n	「n」係除0及2以外之整數	
E	-CH ₂ -CH ₂ -		
V	-CH=CH-		
T	-C≡C-		
W	-CF ₂ -CF ₂ -		
B	-CF=CF-		
Z	-CO-O-	ZI	-O-CO-
X	-CF=CH-	XI	-CH=CF-
1O	-CH ₂ -O-	O1	-O-CH ₂ -
Q	-CF ₂ -O-	QI	-O-CF ₂ -

表C：端基團

左手側，單獨或與其他者組合使用		右手側，單獨或與其他者組合使用	
-n-	C _n H _{2n+1} -	-n	-C _n H _{2n+1}
-nO-	C _n H _{2n+1} -O-	-nO	-O-C _n H _{2n+1}
-V-	CH ₂ =CH-	-V	-CH=CH ₂
-nV-	C _n H _{2n+1} -CH=CH-	-nV	-C _n H _{2n} -CH=CH ₂
-Vn-	CH ₂ =CH- C _n H _{2n} -	-Vn	-CH=CH-C _n H _{2n+1}
-nVm-	C _n H _{2n+1} -CH=CH-C _m H _{2m} -	-nVm	-C _n H _{2n} -CH=CH-C _m H _{2m+1}
-N-	N≡C-	-N	-C≡N
-S-	S=C=N-	-S	-N=C=S
-F-	F-	-F	-F

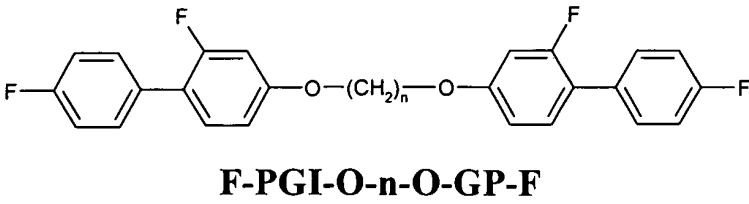
-CL-	Cl-	-CL	-Cl
-M-	CFH ₂ -	-M	-CFH ₂
-D-	CF ₂ H-	-D	-CF ₂ H
-T-	CF ₃ -	-T	-CF ₃
-MO-	CFH ₂ O-	-OM	-OCFH ₂
-DO-	CF ₂ HO-	-OD	-OCF ₂ H
-TO-	CF ₃ O-	-OT	-OCF ₃
-A-	H-C≡C-	-A	-C≡C-H
-nA-	C _n H _{2n+1} -C≡C-	-An	-C≡C-C _n H _{2n+1}
-NA-	N≡C-C≡C-	-AN	-C≡C-C≡N

左手側，僅與其他者組合使用		右手側，僅與其他者組合使用	
-...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-
-...W...-	-CF=CF-	-...W...	-CF=CF-

其中n及m各自係整數且三個點「...」指示用於此表之其他符號之空間。

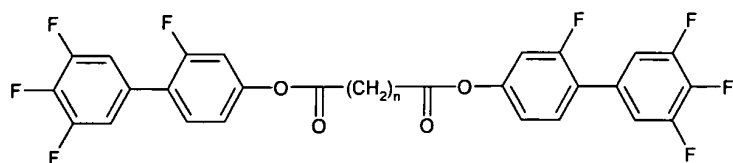
較佳地，除式I化合物外，本發明之液晶介質包括一或多種選自下表中之式之化合物群的化合物。

表D

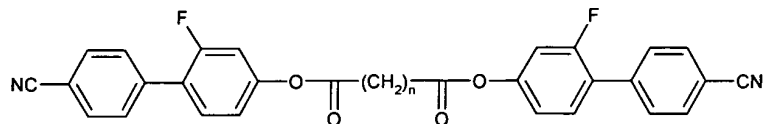


N#Cc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)OCCCCOc4ccc(cc4)c5cc(F)c(F)c(F)c5N#Cc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)OCCCCOc4ccc(cc4)-c5ccc(cc5)C(F)(F)FFc1ccc(cc1)-c2cc(F)ccc2OCCOC3=CC=C(C=C3)-C4=CC=C(C=C4)C#NC#Nc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)Cn1ccccc1

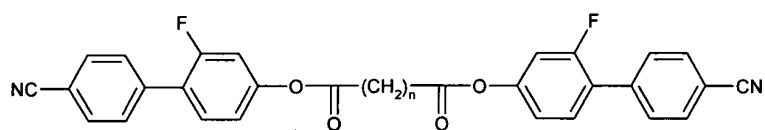
- 44 -



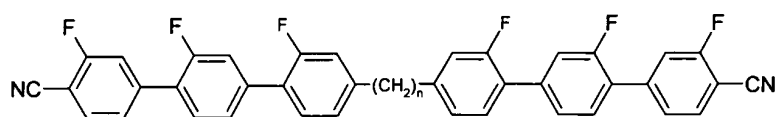
F-UIGI-ZI-n-Z-GU-F



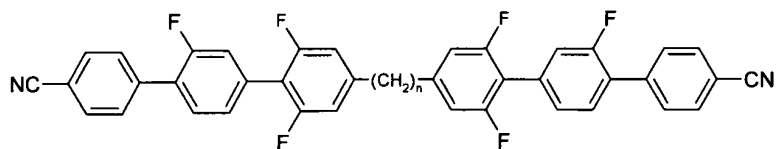
N-PGI-ZI-n-Z-GP-N



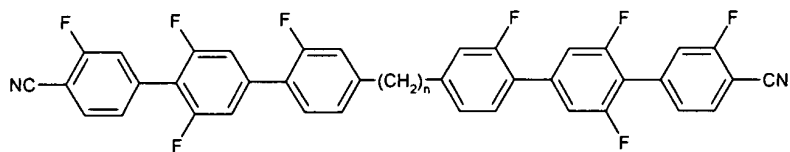
F-PGI-ZI-n-Z-GP-F



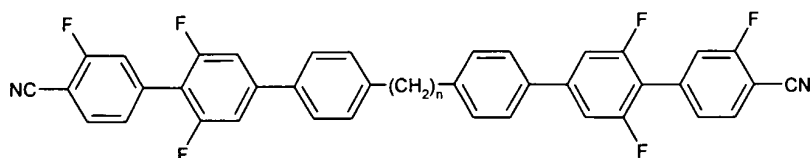
N-GIGIGI-n-GGG-N



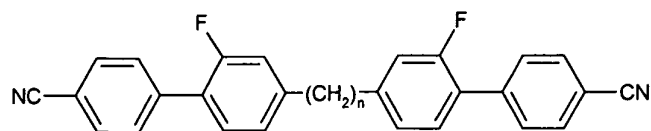
N-PGIUI-n-UGP-N



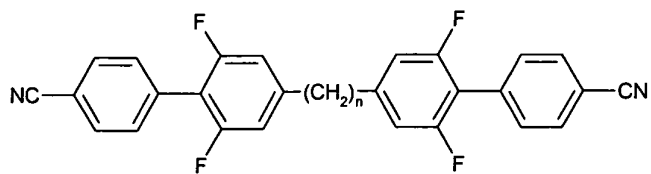
N-GIUGI-n-GUG-N



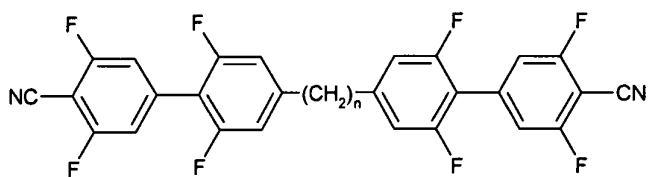
N-GIUIP-n-PUG-N



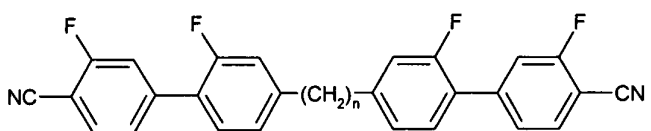
N-PGI-n-GP-N



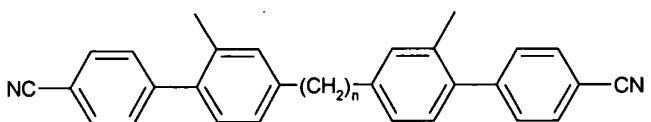
N-PUI-n-UP-N



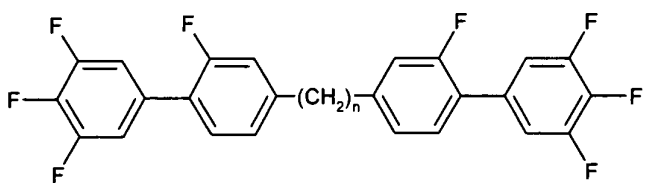
N-UIUI-n-UU-N



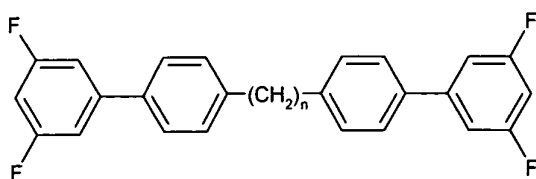
N-GIGI-n-GG-N



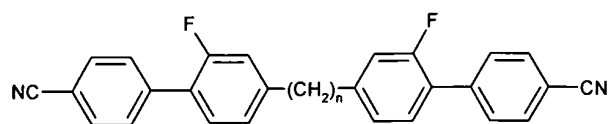
N-PGI(1)-n-G(1)P-N



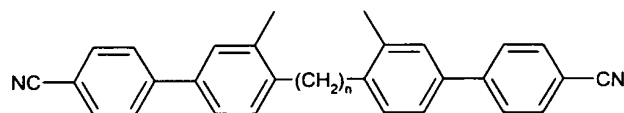
F-UIGI-n-GU-F



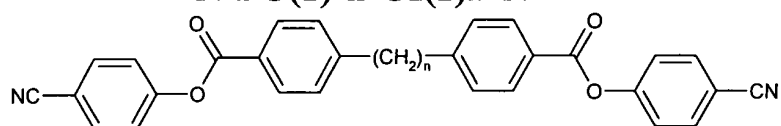
UIP-n-PU



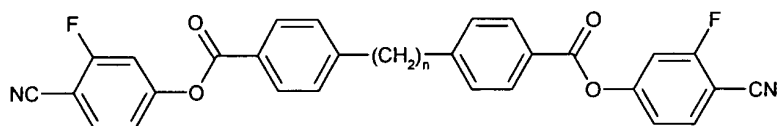
N-PGI-n-GP-N



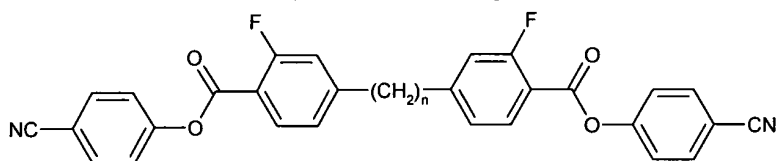
N-PG(1)-n-GI(1)P-N



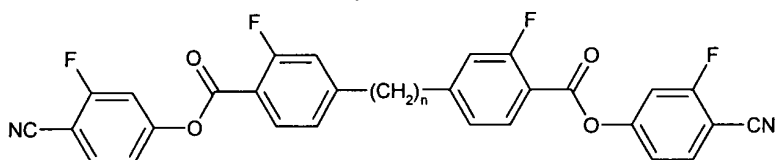
N-PZIP-n-PZP-N



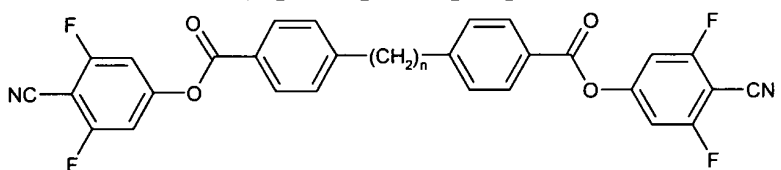
N-GIZIP-n-PZG-N



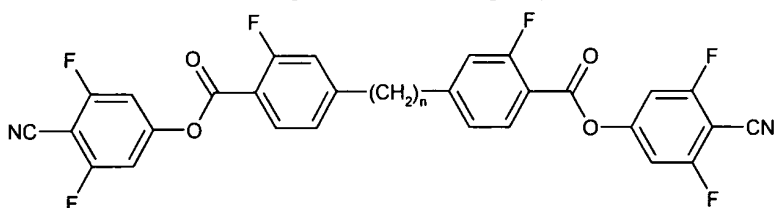
N-PZIGI-n-GZP-N



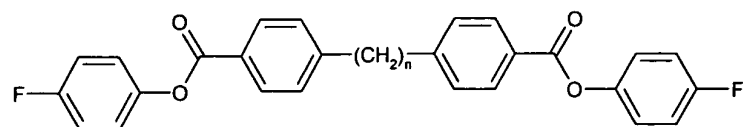
N-GIZIGI-n-GZG-N



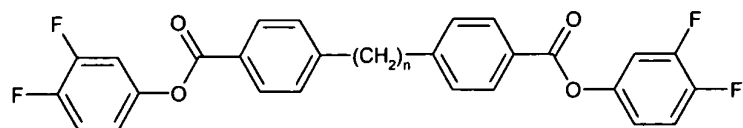
N-UIZIP-n-PZU-N



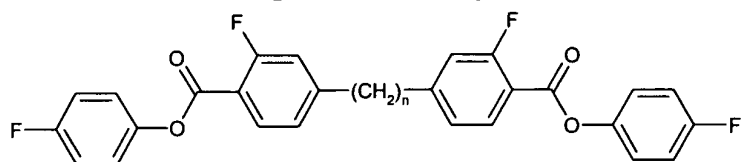
N-UIZIGI-n-GZU-N



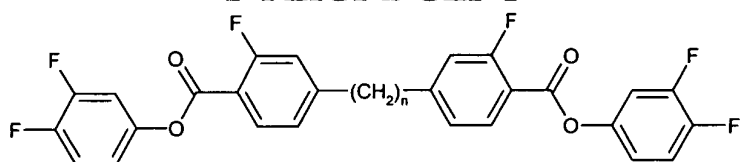
F-PZIP-n-PZP-F



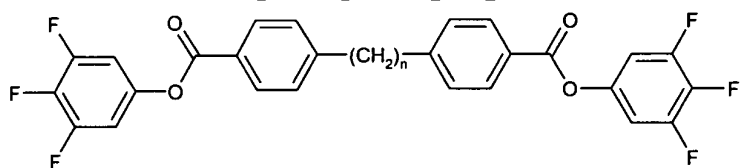
F-GIZIP-n-PZG-F



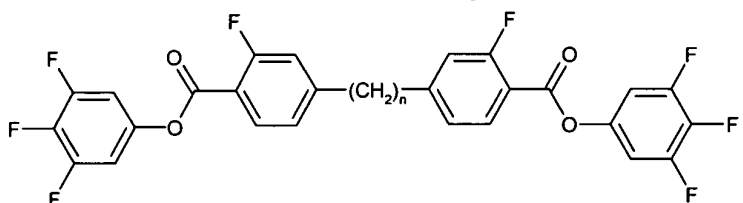
F-PZIGI-n-GZP-F



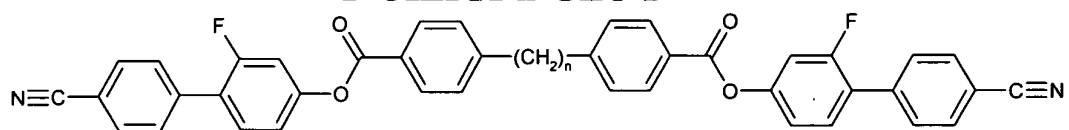
F-GIZIGI-n-GZG-F



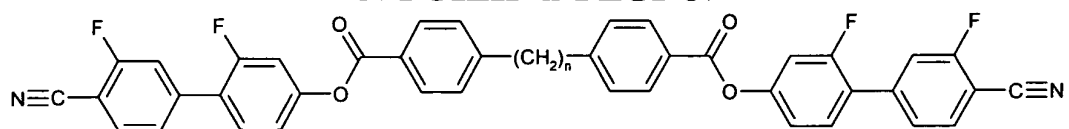
F-UIZIP-n-PZU-F



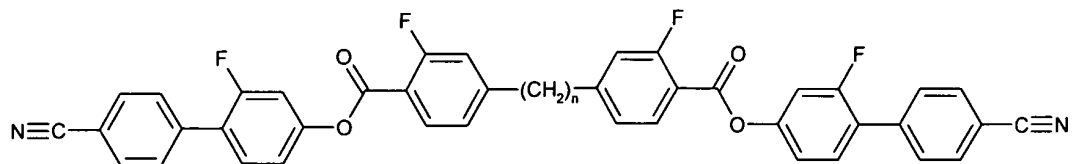
F-UIZIGI-n-GZU-F



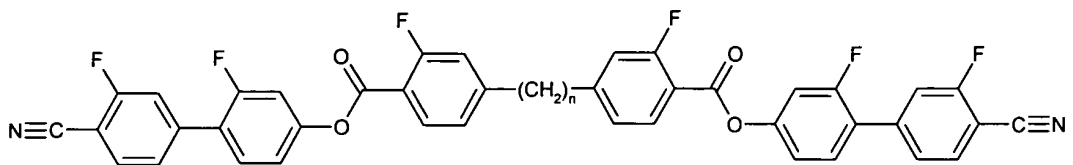
N-PGIZIP-n-PZGP-N



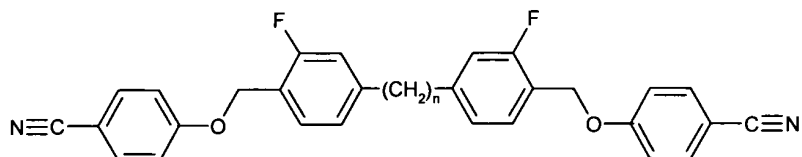
N-GIGIZIP-n-PZGG-N



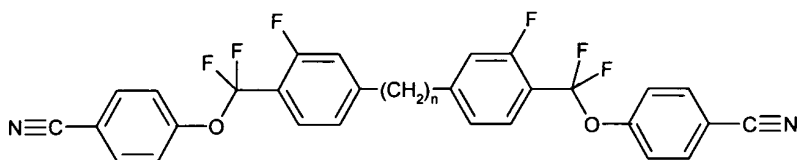
N-PGIZIGI-n-GZGP-N



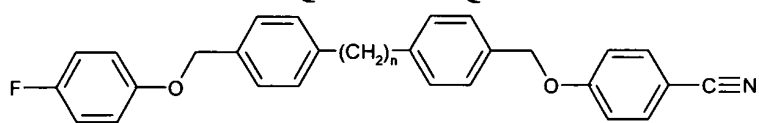
N-GIGIZIGI-n-GZGG-N



N-PO1GI-n-GO1P-N

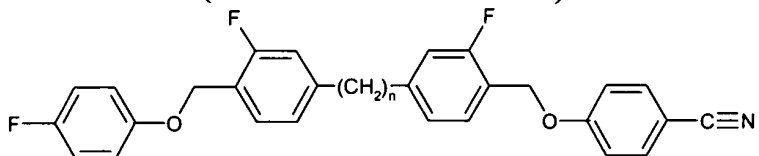


N-PQIGI-n-GQP-N



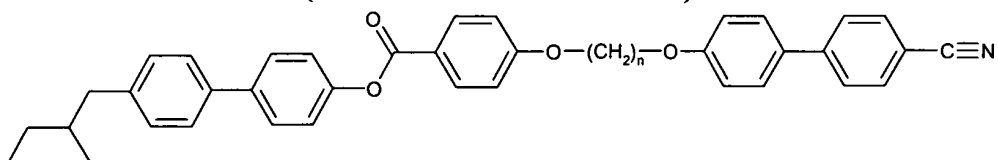
F-PO1P-n-PO1P-N

(= N-PO1P-n-PO1P-F)



F-PO1GI-n-GO1P-N

(= N-PO1GI-n-GO1P-F)

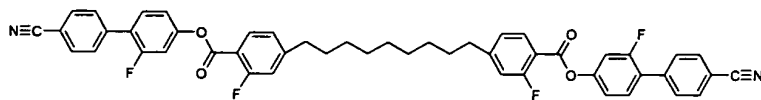


2(CHCH3)1-PPZIP-O-n-O-PP-N

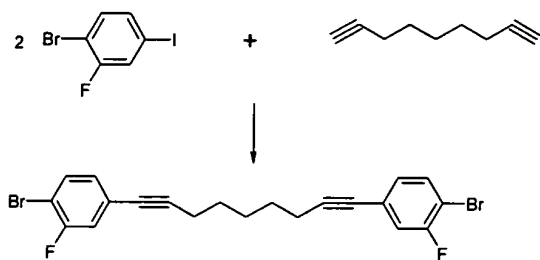
化合物及合成實例

合成實例1

N-PGIZIGI-9-GZGP-N之製備



步驟1.1

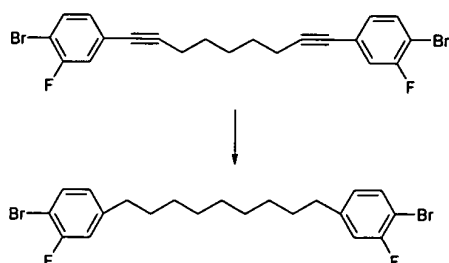


向反應燒瓶中添加55.1 g (183 mmol)碘溴氟苯及60 ml四氫呋喃，將該反應燒瓶抽空三次且隨後填充氮，然後在額外抽空/用氮吹掃下在超音波浴中處理以使反應混合物脫氣(此程序在本申請案中簡稱為「超音波處理」)達10 min。添加作為觸媒之 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1.8 g, 2.6 mmol)及 CuI (0.4 g, 2.1 mmol)以及二異丙胺(60 ml)，並再次吹掃反應容器，之後「超音波處理」10分鐘，且然後將其置於大水浴中以控制反應溫度。

經15分鐘之時間跨度緩慢添加1,8-壬二炔(10 g, 83 mmol)。形成細微沈澱物。在環境溫度下將反應混合物攪拌過夜。

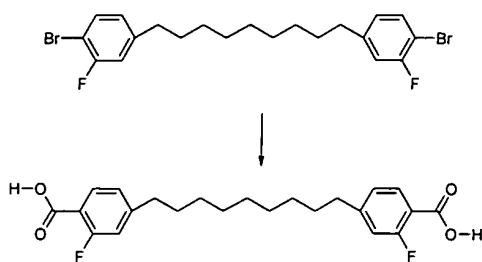
然後，在真空下過濾反應混合物，並用二氯甲烷洗滌濾墊。將濾液濃縮成半固體，將其再溶解於二氯甲烷中，之後使其通過二氧化矽管柱以純化。用額外二氯甲烷洗脫目標產物，之後藉由自石油醚重結晶進行最終分離。

步驟1.2



在「H-Cube」型氫化設備中實施氫化反應。反應之參數如下：流速：7 ml/min，模式：100% H_2 ，觸媒：Pt/C，溫度：50°C及壓力：30巴。

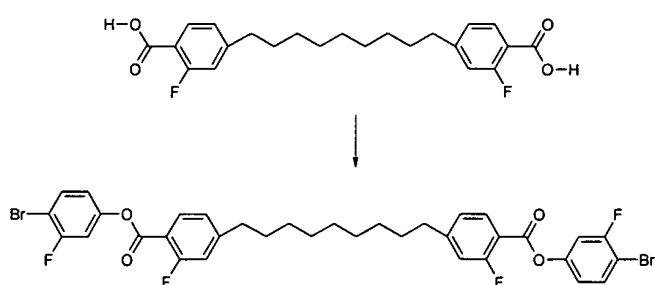
步驟1.3



將無水四氫呋喃與9.4 g (19.8 mmol)具有飽和間隔基團之二溴化物一起裝填至三頸燒瓶中。將該燒瓶抽空且用氮填充。攪拌反應混合物，並將其由由固體CO₂冷卻之丙酮浴中冷卻至-75℃之溫度。

然後，經30分鐘之時間跨度逐滴添加31 ml 1.6 M (49.5 mmol)正丁基鋰，同時將溫度保持為-75℃。在再攪拌3小時後，向反應混合物中謹慎添加8.7 g (200 mmol)碎固體CO₂。產生厚的白色淤渣，並將此再攪拌30分鐘，之後藉由添加稀HCl將其水解。用二乙醚將混合物萃取三次，並用水洗滌所合併有機材料直至達到中性為止。然後，添加甲苯，並蒸發溶液中之總體溶劑。分離固體產物，且其未經進一步純化即用於以下步驟中。

步驟1.4

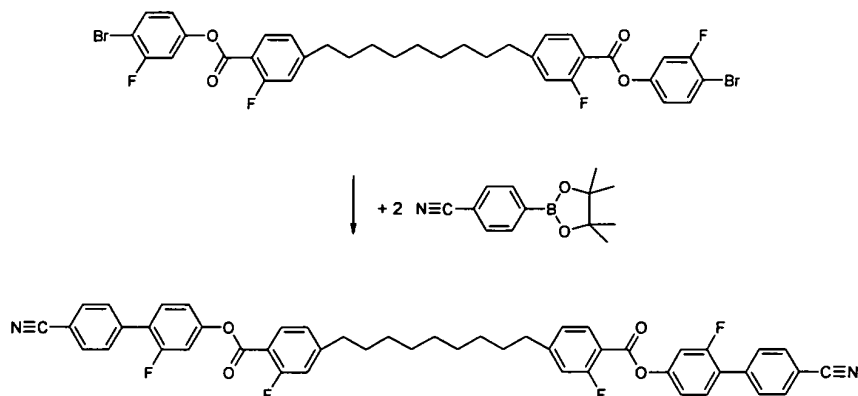


向填充有50 ml二氯甲烷之燒瓶中添加4.9 g (24 mmol)酸性中間體。充分攪拌此混合物，之後經5分鐘之時間跨度逐滴添加6.5 g (31 mmol)三氟乙酸酐。然後，將反應混合物再攪拌5分鐘。

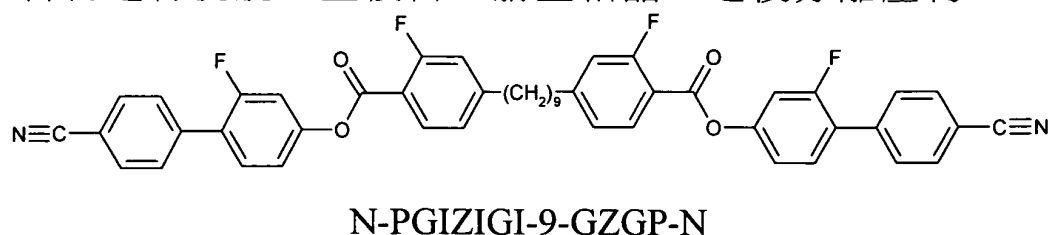
然後，添加4.6 g (24.4 mmol)固體4-羥基-3-氟溴苯，並在35℃之溫度下攪拌反應混合物。反應完成後，添加水。分離有機層及水層，

並用二氯甲烷將水溶液萃取三次。用碳酸鈉溶液洗滌所合併有機溶液，之後將其經硫酸鎂乾燥，過濾並濃縮。藉由通過二氧化矽塞且用汽油與二氯甲烷(1:2)之混合物洗脫來純化粗製產物。藉由自MeCN重結晶來實施最終純化。

步驟1.5

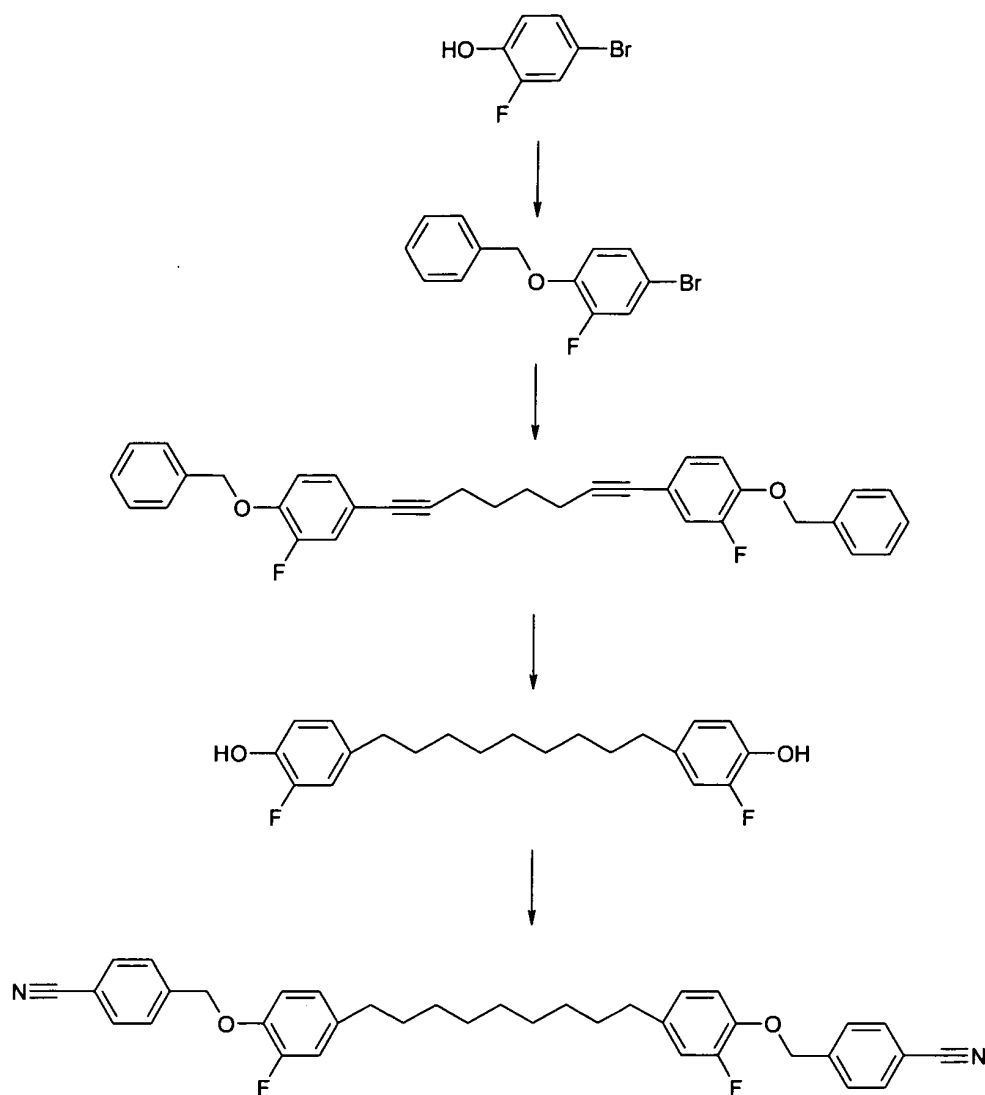


將1.0 g (1.33 mmol)溴化物中間體、0.61 g (2.67 mmol) 4-氰基苯基硼酸酯、0.63 g (2.66 mmol)八水偏硼酸鈉、9.0 ml (499 mmol)水及37.5 ml (463 mmol)四氫呋喃填充至圓底燒瓶中。攪拌此混合物，將燒瓶抽空，並用氮填充，之後「超音波處理」30分鐘。然後，添加0.075 g (0.107 mmol)二氯化鈮-(雙三苯基膦)，並將容器抽空，然後用氮填充。將反應混合物在回流下加熱至80℃之溫度並保持72小時。然後，冷卻反應混合物，隨後添加水及二乙醚。然後，分離所得各相。用二乙醚將水相萃取兩次，且將所合併有機相用水洗滌兩次且用NaCl水溶液洗滌一次。將有機溶液經硫酸鈉乾燥，過濾，並蒸發溶劑。將粗製產物經短二氧化矽管柱純化，首先用汽油然後用汽油/二氯甲烷(2:1)之混合物進行洗脫。重複自乙腈重結晶，之後分離產物。



此化合物具有相序：K 130 Sm 255 N 271 I。

合成實例2之反應圖- N-PO1GI-9-GO1P-N之製備



合成實例2

步驟2.1

將4-溴氟苯酚(33.9 g, 0.178莫耳)、苄基溴(21.1 ml, 0.178莫耳)、碳酸鉀(34.4 g, 0.25莫耳)及丁-2-酮(300ml)在85℃之溫度及回流下一起加熱過夜。冷卻混合物，過濾，用丁酮及二乙醚洗滌，並在真空中去除溶劑。將材料在-20℃下自庚烷重結晶。

步驟2.2

向燒瓶中添加來自先前步驟之溴化物(44.5 g, 115.8 mmol)、三乙胺(89 ml)、四氫呋喃(45 ml)、碘化銅(I) (0.694 g, 3.6 mmol)及雙(三苯基膦)二氯化鈹(II) (3.5 g, 4.91 mmol)，且然後經30分鐘之時間緩慢添

加存於四氫呋喃(45 ml)中之1,8-壬二炔(9.14 g (76.0 mmol))。將反應混合物升溫至40°C過夜。然後，冷卻混合物，過濾，並用二乙醚洗滌濾墊。用稀鹽酸酸化濾液，且然後用氫氧化鈉將其中性化，之後經硫酸鈉乾燥。過濾此混合物，並將溶劑在真空中自濾液去除，從而得到固體產物。將固體自二氯甲烷溶液預吸附至50 g二氧化矽上，並使其通過使用存於汽油中之10% DCM作為洗脫液之短二氧化矽管柱。收集含有產物之流份，並首先自汽油且然後自乙腈進行重結晶以提供清潔產物。

步驟2.3

再次在「H-Cube」型氫化器中實施氫化反應。

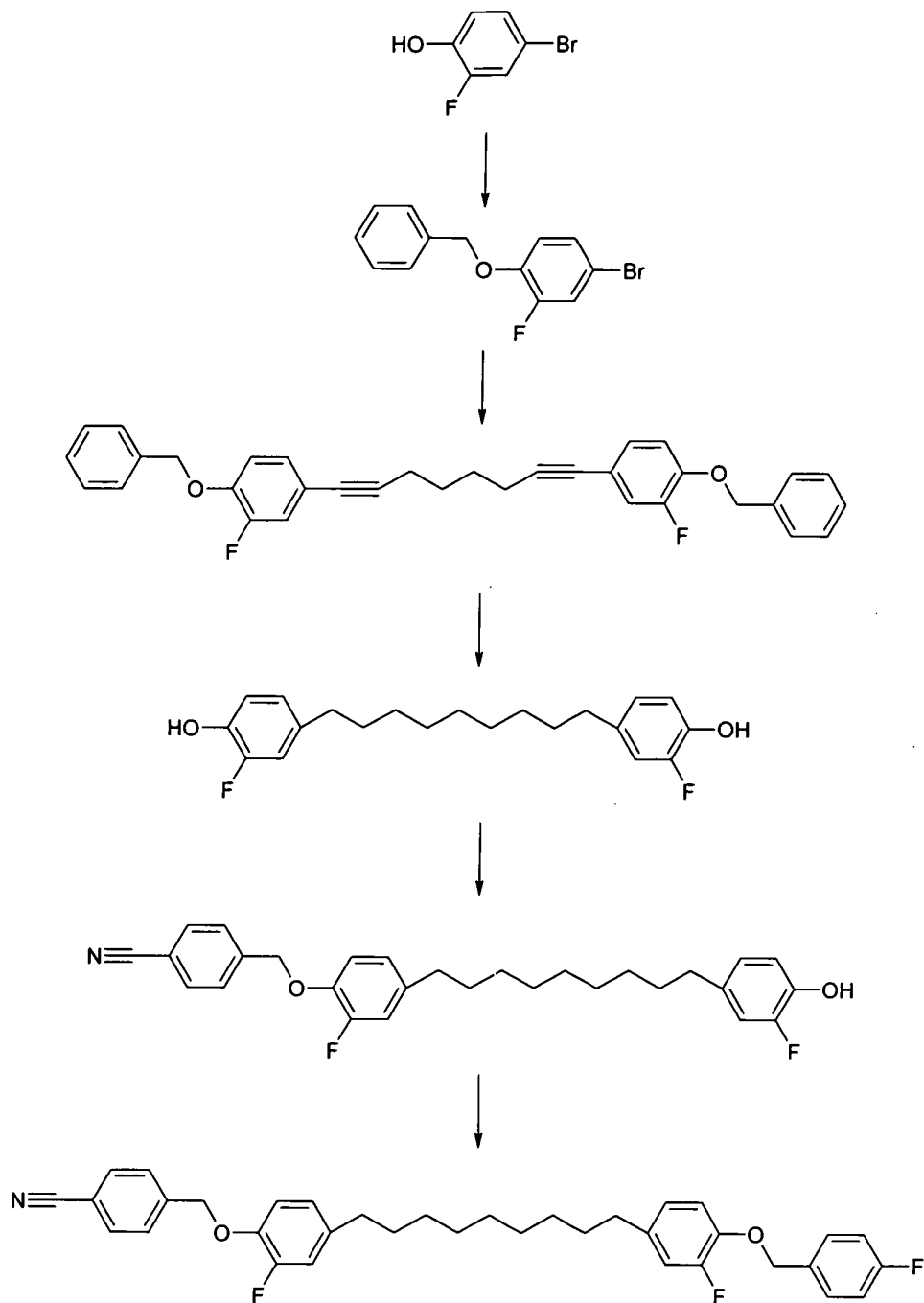
參數：流速：10 ml/min，模式：100% H₂，觸媒：Pd/C

溫度：50°C，壓力：30巴，在反應結束時上升至80°C及80巴。

階段2.4

向具有二甲基甲醯胺(5.87 g)及乙基甲基酮(50 ml)之燒瓶中添加來自第3階段之苯酚(2.80 g, 8.04 mmol)、4-溴甲基苄腈(3.94 g, 20.09 mmol)及碳酸鉀(1.66 g, 12 mmol)。將混合物在85°C下加熱過夜。冷卻混合物，過濾，並用二乙醚洗滌濾墊，並將溶劑在真空中自濾液去除，以得到固體產物。將此固體粗製產物經短二氧化矽管柱純化，使用存於汽油中之33% DCM洗脫。收集含有產物之流份，並自乙腈重結晶以提供清潔產物。

合成實例3之反應圖- N-PO1GI-9-GO1P-F之製備



合成實例3

步驟3.1至3.3與合成實例2之彼等步驟相同。

步驟3.4

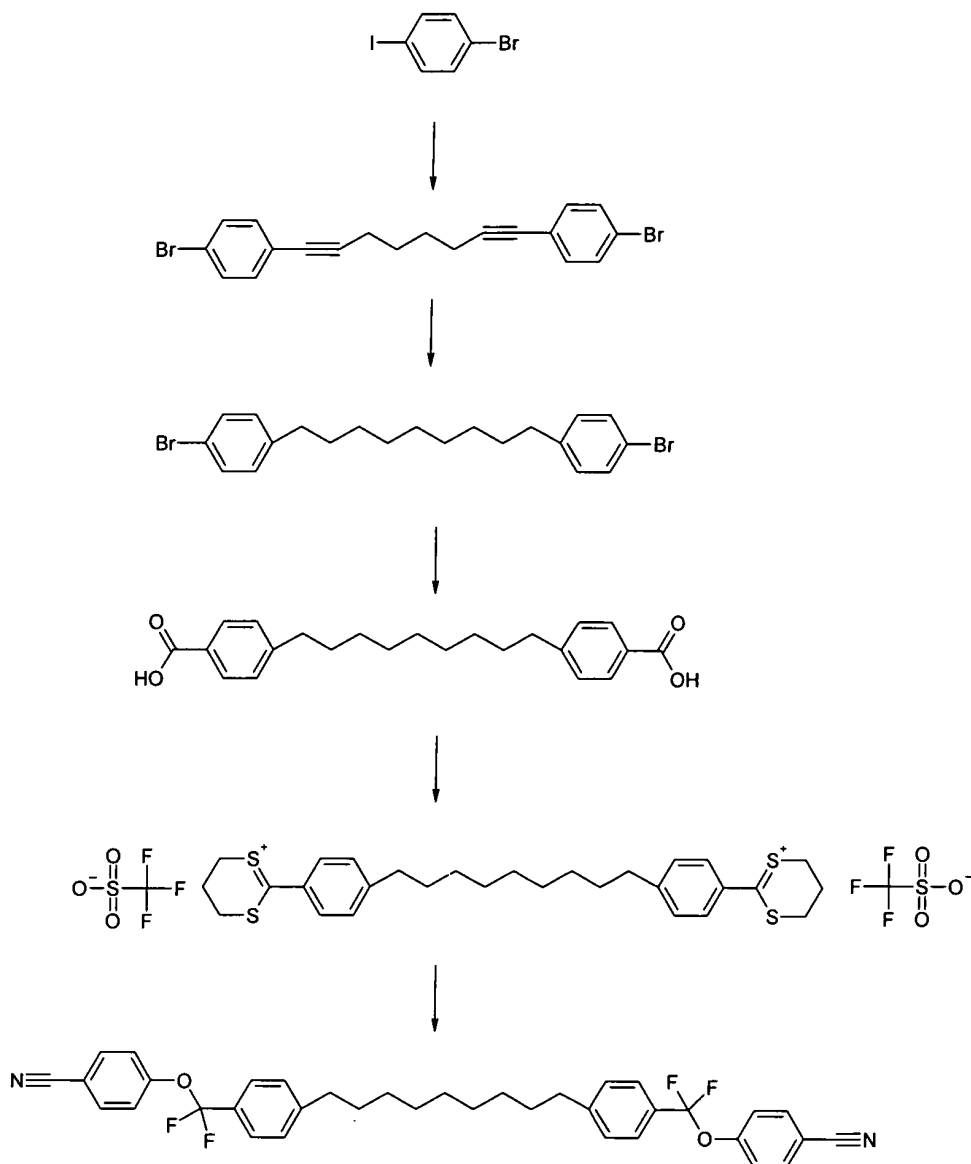
將合成實例2步驟2.3之產物(2.50 g, 7.18 mmol)、4-溴甲基-苄腈(2.81 g, 14.4 mmol)及碳酸鉀(1.79 g, 19.9 mmol)一起混合於乙基甲基酮(50 ml)中。在回流及80℃下將反應混合物加熱12小時。然後，冷卻反應混合物，並將所形成之固體沈澱物在真空下過濾掉，用醚洗滌

濾墊，然後在減壓下濃縮溶液。藉由層析經由二氧化矽純化粗製產物，用存於石油醚(40-60)中之30% DCM洗脫。然後，將材料自乙腈重結晶，以得到期望之非對稱中間體醇。

步驟3.5

將先前步驟中步驟3.4之產物(2.15 g, 4.64 mmol)、1-溴甲基-4-氟苯(1.05 g, 5.56 mmol)及碳酸鉀(1.92 g, 14.0 mmol)一起混合於乙基甲基酮(50 ml)中。在回流及80°C下將反應混合物加熱18小時。然後，冷卻反應混合物，並將固體在真空下過濾掉，用二乙醚洗滌濾墊，然後在減壓下濃縮。藉由層析經由二氧化矽純化粗製產物，用存於石油醚(40-60)中之30% DCM洗脫。然後，將材料自乙腈重結晶兩次，以提供產物。

合成實例4之反應圖- N-PQIP-9-PQP-N之製備



步驟4.1

向反應燒瓶中添加25.0 g (88.4 mmol)碘溴苯及80 ml四氫呋喃，將該反應燒瓶抽空三次且每次皆於隨後填充氮，然後在額外抽空/用氮吹掃下「超音波處理」 10 min。添加作為觸媒之 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.9 g, 1.3 mmol)及 CuI (0.2 g, 1.1 mmol)及二異丙胺(14 ml)，並再次吹掃反應容器，之後將其置於超音波浴中並保持10分鐘，且然後置於大水浴中以控制反應溫度。

將1,8-壬二炔(5.0 g, 41.6 mmol)與四氫呋喃(20 ml)混合，且經15分鐘之時間跨度緩慢添加之。形成細微沈澱物。在環境溫度下將反應混合物攪拌過夜。

然後將反應混合物在真空下過濾，並用四氫呋喃洗滌濾墊。將濾液濃縮成半固體，將其再溶解於二氯甲烷中，之後使其通過二氧化矽管柱以純化。用額外二氯甲烷洗脫目標產物，以提供黃色結晶固體。

步驟4.2

在「H-Cube」型氫化設備中實施氫化反應。反應之參數如下：流速：7 ml/min，模式：100% H₂，觸媒：Pt/C，溫度：50℃，及壓力：30巴。

步驟4.3

將無水四氫呋喃與來自先前階段之9.4 g (19.8 mmol)二溴化物一起裝填至三頸燒瓶中。將燒瓶抽空並用氮填充。攪拌反應混合物，並將其由固體CO₂冷卻之丙酮浴中冷卻至-75℃之溫度。

然後，經30分鐘之時間跨度逐滴添加(1.6 M, 31 ml, 49.5 mmol)正丁基鋰，同時將溫度保持為-75℃。在再攪拌3小時後，向反應混合物中謹慎添加8.7 g (200 mmol)碎固體CO₂。產生厚的白色淤渣，並將此再攪拌30分鐘，之後藉由添加稀HCl將其水解。用二乙醚將混合物萃取三次，並用水洗滌所合併有機材料直至達到中性為止。然後，添加甲苯，並蒸發溶液中之總體溶劑。分離固體產物，且其未經進一步純化即用於以下步驟中。

步驟4.4

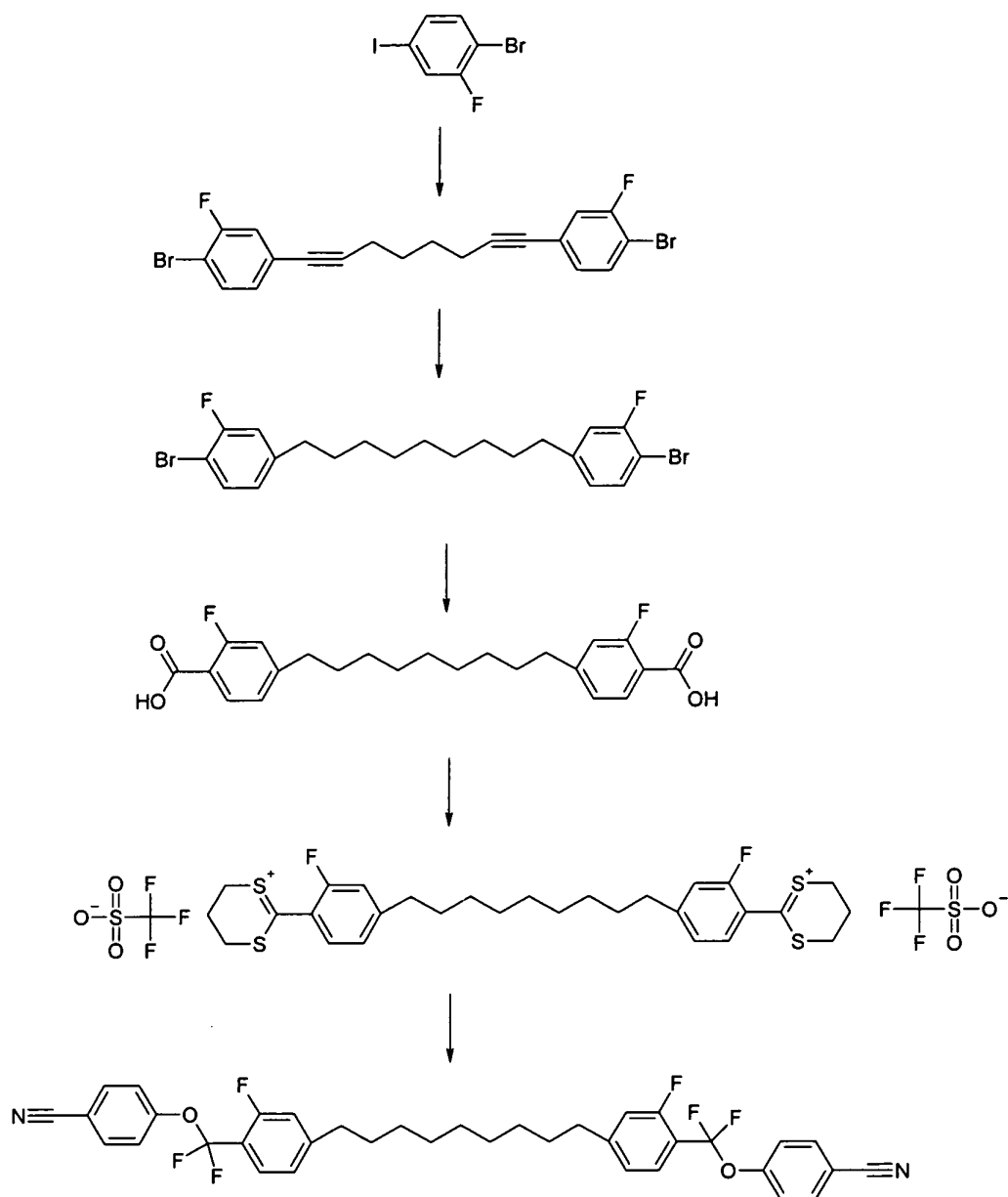
向燒瓶中添加來自先前階段之中間體產物(5.5 g, 15 mmol)及丙二硫醇(3.6 g, 33 mmol)，之後添加三氟甲烷磺酸(6.8 g, 45 mmol)，並開始攪拌混合物。將混合物加熱至120℃，且然後將現在的澄清橙色混合物冷卻至環境溫度，之後用二乙醚(300 ml)處理。將所得溶液添加至經劇烈攪拌之預冷卻至-70℃之二乙醚(700 ml)之燒瓶中。在30分鐘內，經攪拌混合物中出現細微晶體。藉由在真空下過濾來分離固體，

並用醚洗滌，以得到淺黃色粉末，其係被立即使用。

步驟4.5

向具有二氯甲烷(50 ml)之燒瓶中添加來自先前階段之中間體(10.1 g, 12 mmol)，且然後將其冷卻至-70℃。逐滴添加4-氰基苯酚(3.5 g, 30 mmol)、二氯甲烷(40 ml)與三乙胺(3.5 g, 34 mmol)之混合物。在再攪拌90分鐘後，逐滴添加三乙胺三氟化氫(20 g, 125 mmol)。在再攪拌1小時後，逐滴添加存於二氯甲烷(100 ml)中之溴(19.9 g, 125 mmol)。將反應混合物攪拌30分鐘，並使其升溫至-30℃，之後添加嗎啉(10.9 g, 125 mmol)，且最後升溫至0℃，其中將其再攪拌1小時之時間跨度。將混合物小心傾倒至冰、水與氫氧化鉀之混合物中，並分離各層。用水洗滌有機材料，並將其經硫酸鈉乾燥，並在真空中濃縮。藉由急速層析純化粗製材料，用30% DCM存於石油醚中之溶液洗脫。藉由重複自乙腈重結晶來實施最終純化，以提供期望產物。

合成實例5之反應圖- N-PQIG-9-GQP-N之製備



步驟5.1至5.3與合成實例1之各別步驟相同。

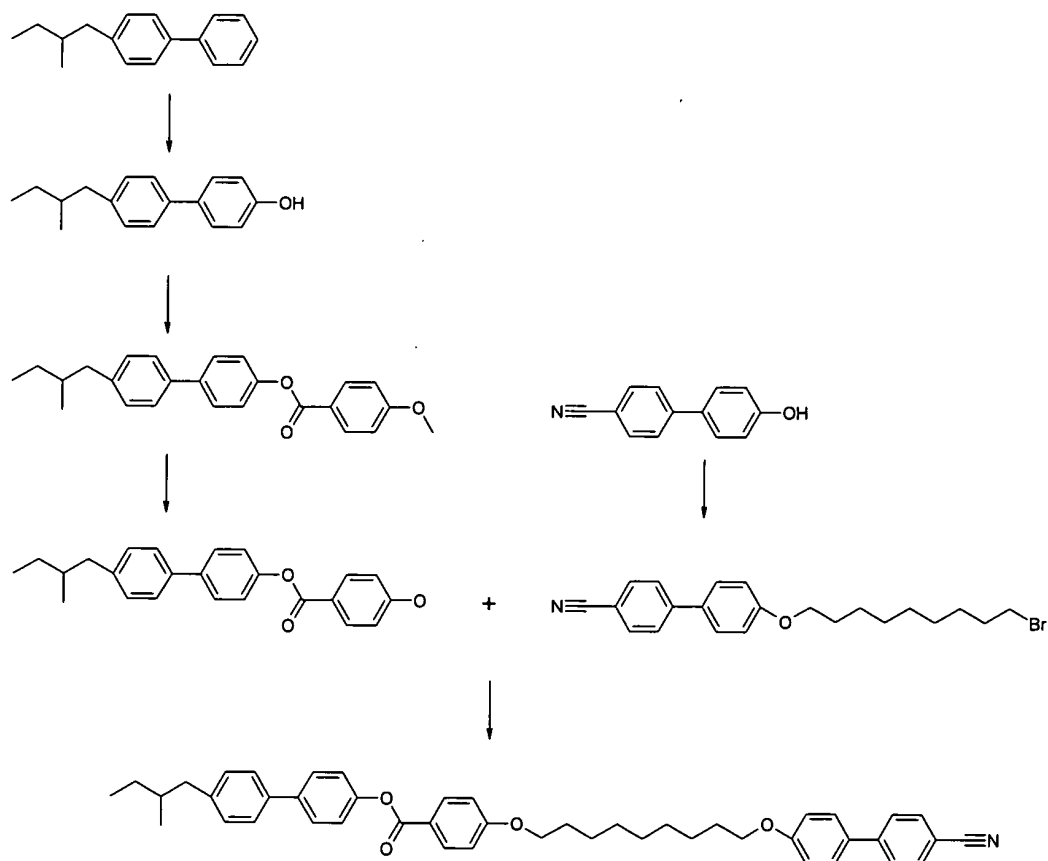
步驟5.4

向燒瓶中添加合成實例1中步驟1.3之中間體產物(5.5 g, 15 mmol)及丙二硫醇(3.6 g, 33 mmol)，之後添加三氟甲烷磺酸(6.8 g, 45 mmol)並開始攪拌混合物。將混合物加熱至120℃，且然後將澄清橙色混合物冷卻至環境溫度，之後用二乙醚(300 ml)處理。將所得溶液添加至經劇烈攪拌之預冷卻至-70℃之二乙醚(700 ml)之燒瓶中。在30分鐘內，經攪拌混合物中出現細微晶體。藉由在真空下過濾來分離固體，並用醚洗滌，以得到淺黃色粉末，其係被立即使用。

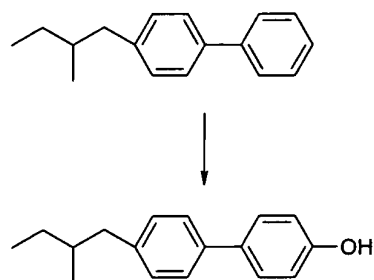
步驟5.5

向具有二氯甲烷(50 ml)之燒瓶中添加來自先前步驟之中間體(10.1 g 12 mmol)，且然後將其冷卻至-70℃。逐滴添加4-氰基苯酚(3.5 g, 30 mmol)、二氯甲烷(40 ml)與三乙胺(3.5 g, 34 mmol)之混合物。在再攪拌90分鐘後，逐滴添加三乙胺三氟化氫(20 g, 125 mmol)。在再攪拌1小時後，逐滴添加存於二氯甲烷(100 ml)中之溴(19.9 g, 125 mmol)。將反應混合物攪拌30分鐘，並使其升溫至-30℃，之後添加嗎啉(10.9 g, 125 mmol)，且最後升溫至0℃，其中將其再攪拌1小時之時間跨度。將混合物小心傾倒至冰、水與氫氧化鉀之混合物中，並分離各層。用水洗滌有機材料，並將其經硫酸鈉乾燥，並在真空中濃縮。藉由急速層析純化粗製材料，用30% DCM存於石油醚中之溶液洗脫。藉由重複自乙腈重結晶來實施最終純化，以提供期望產物。

合成實例6之反應圖-對掌性C2H5CH(CH3)CH2-PPZIP-O9O-PP-N之製備



步驟6.1



向反應燒瓶中引入甲基丁基聯苯(44.8 g, 0.2 mol)、二氯甲烷(250 ml)、溴化四乙銨(2.1 g, 10 mmol)及溴化氫(51.6 g, 0.3 mol)，並將其冷卻至0℃。以0.1 ml/min之劑量添加過氧化氫(48.6 g, 0.5 mol)。

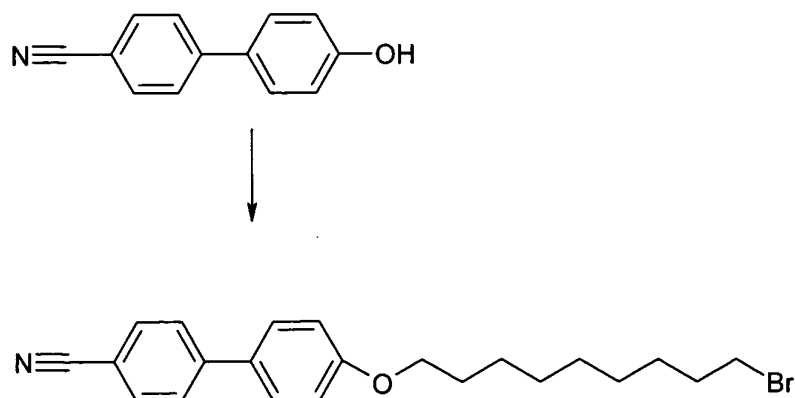
在顯現已完成反應(藉由TLC分析)後，將反應物冷卻至0-10℃，並添加水溶液形式之亞硫酸鈉(17.8 g, 0.14 mol)直至發生脫色為止。由此，將溫度維持為10℃。溶液變為綠色。然後，將反應混合物攪拌2小時。隨後，製備10%碳酸鈉溶液並添加。分離所得兩相。用100 ml二氯甲烷萃取水相，並將其添加至有機相中。

用碳酸鈉溶液且然後用水洗滌材料，之後在真空中濃縮。

然後，將殘餘物溶解於150 ml乙醇中，並將其回流下加熱3小時。

排出溶液，並在冰浴中冷卻。將所得晶體過濾掉，並在環境氣氛下乾燥。

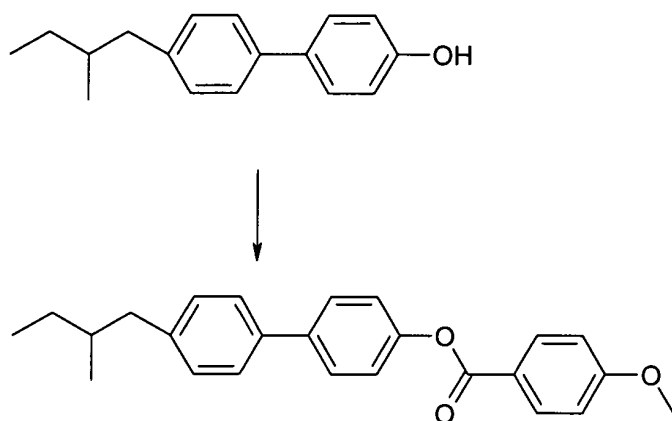
步驟6.2



向氰基聯苯酚(25.0 g, 128 mmol)存於丙酮(625 ml)之經攪拌溶液

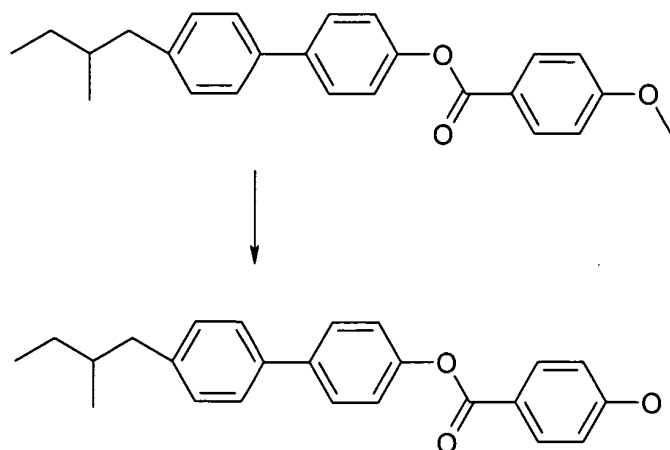
中添加碳酸鉀(37.5 g, 271 mmol)，將其在回流及氮氣氛下加熱1小時，且然後冷卻至環境溫度。然後，單份添加二溴壬烷(200 ml, 961 mmol)。將反應混合物再次加熱至回流。在於回流下加熱過夜後，冷卻反應物，並在真空下過濾，用dcm洗滌濾墊，並在減壓下蒸發濾液，以提供粗製材料。將此粗製材料在Kugelrohr設備上進行真空蒸餾，以去除過量二溴壬烷，從而提供淺黃色固體產物。

步驟6.3



在氮氣氛下向燒瓶中添加4-甲氧基苯甲酸(10 g, 65.7 mmol)、來自步驟6.1之中間體(15.7 g, 65.3 mmol)、二環己基碳化二亞胺(13.5 g, 65.4 mmol)、二甲基胺基吡啶(0.5 g)及二氯甲烷(250 ml)，在30°C下攪拌過夜。藉由TLC監測反應程序之過程。當反應完成時，添加草酸(5.9 g, 65.7 mmol)，然後使用真空過濾反應混合物，並將濾液在真空中蒸發至乾燥。分離白色固體狀產物。

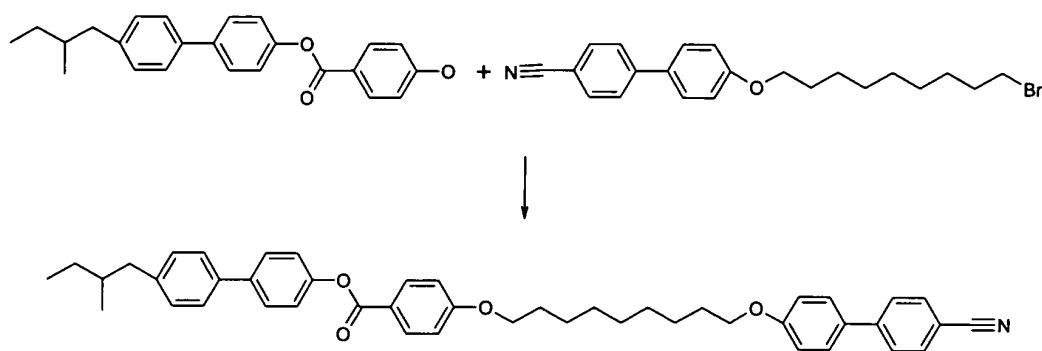
步驟6.4



將來自步驟6.3之酯(20 g, 53.4 mmol)溶解於二氯甲烷(80 ml)中，並將其於0℃至-5℃範圍內之溫度下添加至氯化鋁(35 g, 262 mmol)存於二氯甲烷(80 ml)中之懸浮液中。然後，逐滴添加二甲基硫化物(21 ml, 284 mmol)，同時將溫度維持低於0℃，並將所得混合物(褐色溶液)攪拌過夜。

藉由添加(其放熱) (飽和)氯化銨溶液來淬滅反應，直至所得混合物為酸性而產生白色固體沈澱物為止，用二氯甲烷將其稀釋，並將其於真空下過濾掉，從而收集沈澱物。

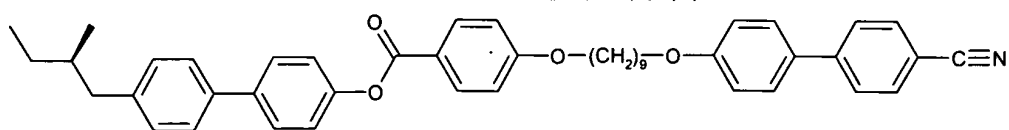
步驟6.5



向燒瓶中添加來自步驟6.4之中間體(3.5 g, 9.71 mmol)、來自步驟5.2之中間體(4.0 g, 9.9 mmol)、碘化鉀(1.8 g, 10.9 mmol)、碳酸鉀(0.9 g, 6.5 mmol)及二甲基甲醯胺(100 ml)，並將其於100℃及回流下加熱48小時。

冷卻反應物，並將反應混合物傾倒至二氯甲烷與水之混合物中，分離各層，並用水洗滌有機溶液，將有機物經硫酸鈉乾燥，過濾，並在真空中濃縮，以得到黃色固體。

藉由管柱層析純化材料，用具有遞增量之工業甲基化酒精之DCM洗脫。自丙酮重結晶產物以得到最終材料。

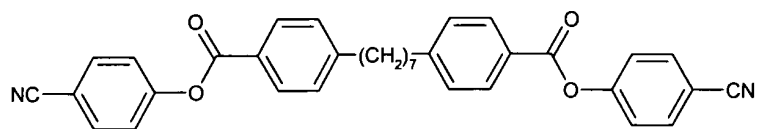


C2H5CH(CH3)CH2-PPZIP-O9O-PP-N

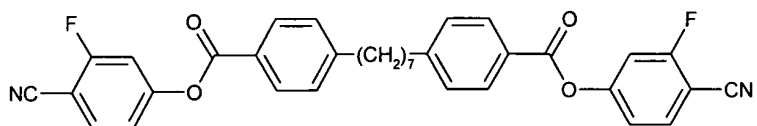
相序：待確定。

化合物實例7及下列化合物實例。

下列式I化合物係以類似方式來製備。

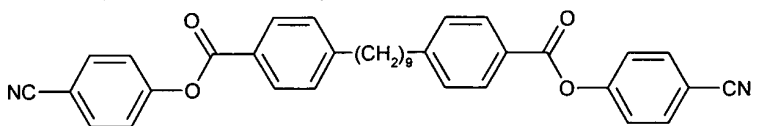


N-PZIP-7-PZP-N



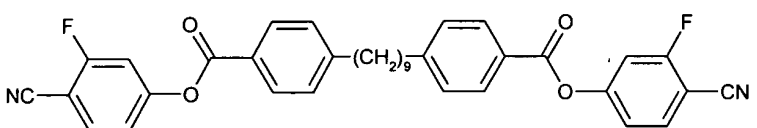
N-GIZIP-7-PZG-N

相序：K 108.7 (N₂ 60 N 86) I。

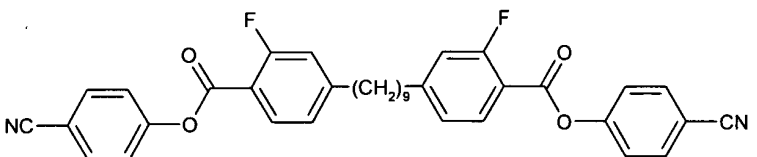


N-PZIP-9-PZP-N

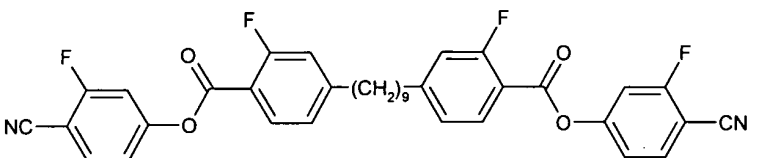
相序：K 118.6 N 135.8 I。



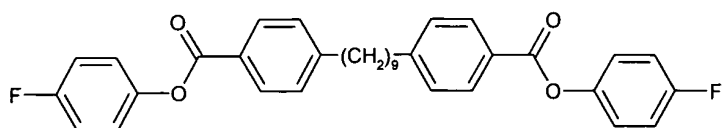
N-GIZIP-9-PZG-N



N-PZIGI-9-GZP-N

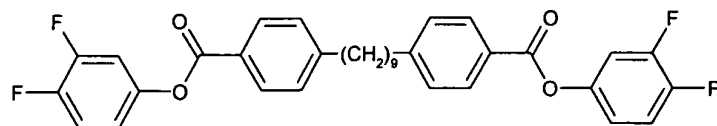


N-GIZIGI-9-GZG-N

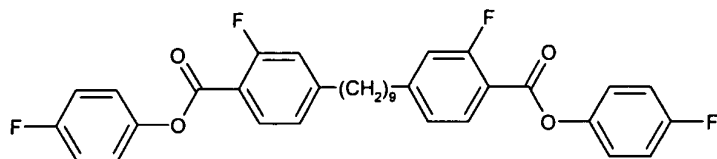


F-PZIP-9-PZP-F

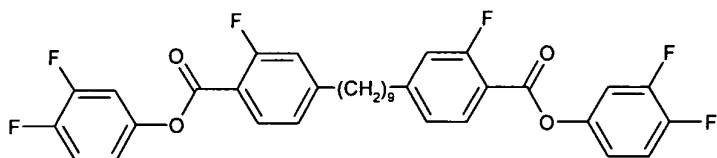
相序：K 85 I。



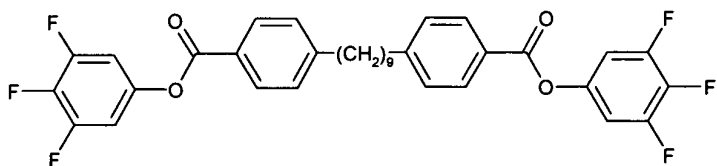
F-GIZIP-9-PZG-F



F-PZIGI-9-GZP-F

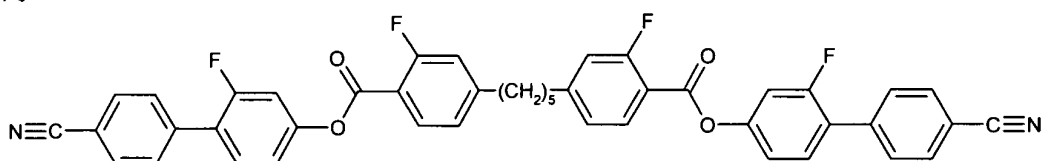


F-GIZIGI-9-GZG-F

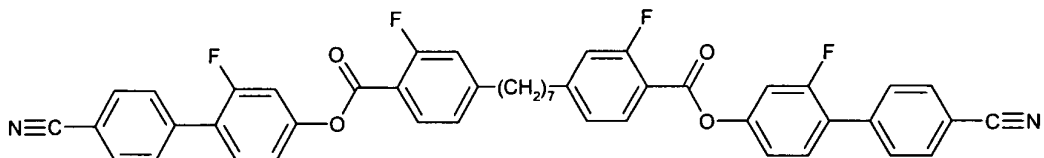


F-UIZIP-9-PZU-F

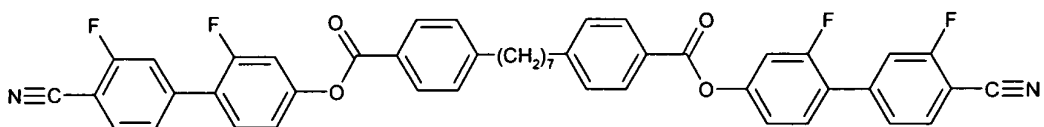
相序：K 69.9 I。



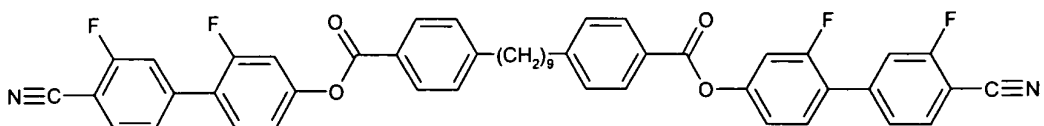
N-PGIZIGI-5-GZGG-NF



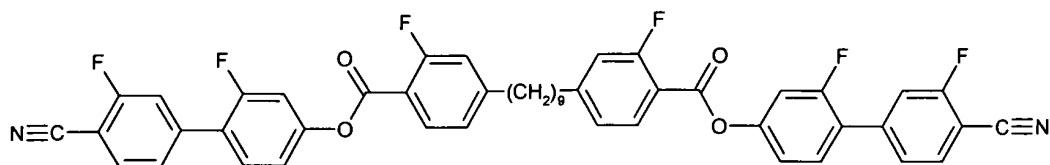
N-PGIZIGI-7-GZGG-NF



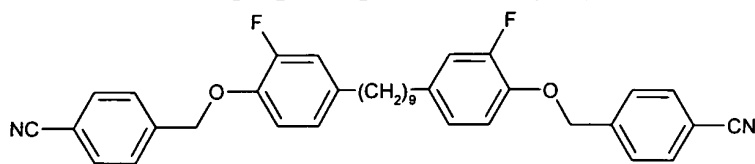
N-GIGIZIP-7-PZGG-N



N-GIGIZIP-9-PZGG-N

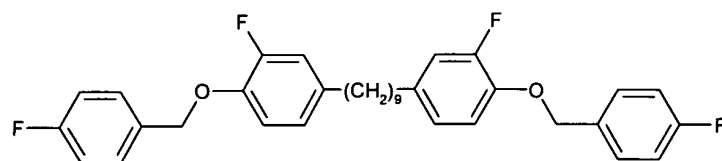


N-GIGIZIGI-9-GZGG-N



N-P1OGI-9-GO1P-N

相序：K 109.8 I。

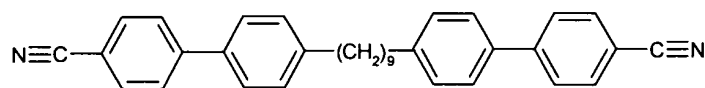


F-P1OGI-9-GO1P-F

相序：K 77.5 I。

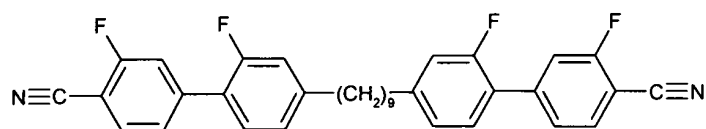
與如(例如)彼等展示於下表中之已知且較習用之雙液晶原化合物相比，上表中之材料通常顯現篩選混合物有增加之性能。

比較實例



N-PP-9-PP-N

相序：K 84.1 SmC 105.7 N 122 I。



N-GIGI-9-GG-N

相序：待確定。

混合物實例1：混合物M-1

組成		
化合物		
編號	縮寫	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O-9-O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O-9-O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	22.0
6	N-PZIP-7-PZP-N	10.0
Σ		100.0

混合物M-1顯現，在35℃下N轉變成N₂。此混合物(M-1)極適於USH模式。

比較混合物實例1：混合物C-1

製備下列混合物(混合物C-1)

組成		
化合物		
編號	縮寫	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O-9-O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O-9-O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	22.0
6	N-PP-9-PP-N	10.0
Σ		100.0

此混合物(混合物C-1)顯現，在42℃下N轉變成N₂。在混合物M-1中，第二向列相具有較低之起始溫度，且容許在較低溫度下存在。

混合物實例2：混合物M-2

製備下列混合物(混合物M-2)

組成		
化合物		
編號	縮寫	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O-9-O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O-9-O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	22.0
6	N-GIZIP-7-PZG-N	10.0
Σ		100.0

此混合物(混合物M-2)顯現，在31℃下N向N₂轉變。此混合物(M-2)極適於USH模式。

比較混合物實例2：混合物C-2

製備下列混合物(混合物C-2)

組成		
化合物		
編號	縮寫	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O-9-O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O-9-O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	22.0
6	N-GIGI-9-GG-N	10.0
Σ		100.0

此混合物(混合物C-2)顯現，在32℃下N轉變成N₂。此處亦顯現，在混合物M-2中，第二向列相具有較低起始溫度，且容許在較低溫度下存在。

【符號說明】

無

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：G02F; C07C

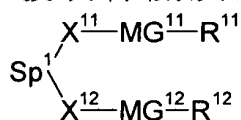
【發明名稱】

雙液晶原化合物及液晶原介質

BIMESOGENIC COMPOUNDS AND MESOGENIC MEDIA

【中文】

本發明係關於式I之雙液晶原化合物，



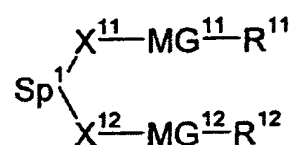
I

其中 R^{11} 、 R^{12} 、 MG^{11} 、 MG^{12} 、 X^{11} 、 X^{12} 及 Sp^1 具有申請專利範圍第1項中所給出之含義；式I之雙液晶原化合物在液晶介質中之用途及特定而言包括本發明液晶介質之撓變電子液晶裝置。

另外，本發明係關於在向列混合物中誘導第二向列相之式I之雙液晶原化合物，該等向列混合物在不含式I化合物之情形下不顯現此額外相。

【英文】

The invention relates to bimesogenic compounds of formula I



wherein R^{11} , R^{12} , MG^{11} , MG^{12} , X^{11} , X^{12} and Sp^1 have the meaning given in claim 1, to the use of bimesogenic compounds of formula I in liquid crystal media and particular to flexoelectric liquid crystal devices comprising a liquid crystal medium according to the present invention.

Furthermore the invention relates to bimesogenic compounds of formula I inducing a second nematic phase in nematic mixtures that do not show this additional phase without compounds of formula I.

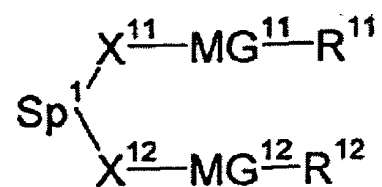
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



I

申請專利範圍

1. 一種式I之雙液晶原化合物，



其中

R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地係H、F、Cl、CN、 NO_2 、 OCH_3 、 COCH_3 、 COC_2H_5 、 COOCH_3 、 COOC_2H_5 、 CF_3 、 C_2F_5 、 OCF_3 、 OCHF_2 及 OC_2F_5 ，

MG^{11} 及 MG^{12} 各自獨立地係液晶原基團，且

MG^{11} 及 MG^{12} 中之至少一者包括兩個或更多個6原子環，該等環中之至少兩者係由選自-CO-O-及-O-CO-之連接基團連接，

Sp^1 係包括具有1、3或5至25個C原子之直鏈或具支鏈伸烷基之間隔基團，且

X^{11} 及 X^{12} 係單鍵。

2. 如請求項1之雙液晶原化合物，其中 MG^{11} 及 MG^{12} 彼此獨立地選自部分式II



其中

存在之 Z^{11} 中之至少一者係-COO-或-OCO-且存在之其他者獨立於彼等上文所定義者且彼此獨立地為-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或-C≡C-，其視情況經F、S中之一或多者取代，或係單鍵，

A^{11} 及 A^{12} 在每次出現時各自獨立地係1,4-伸苯基，另外其中一或多個CH基團可由N代替；反式-1,4-伸環己基，另外其中一

或兩個非毗鄰CH₂基團可由O及/或S代替；1,4-伸環己烯基；1,4-雙環-(2,2,2)-伸辛基；六氫吡啶-1,4-二基；萘-2,6-二基；十氫-萘-2,6-二基；1,2,3,4-四氫-萘-2,6-二基；環丁烷-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，所有該等基團皆可未經取代、經以下基團單-、二-、三-或四取代：F、Cl、CN或具有1至7個C原子之烷基、烷氧基、烷基羰基或烷氧基羰基，其中一或多個H原子可經F或Cl取代，且

k 係1、2、3或4。

3. 如請求項1之雙液晶原化合物，其中MG¹¹及MG¹²彼此獨立地選自式II-1至II-26之群：

-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

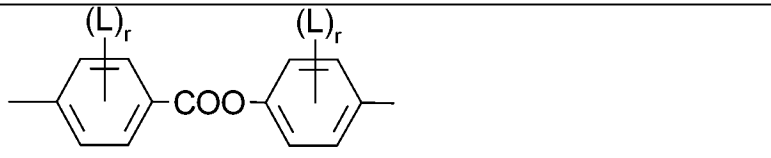
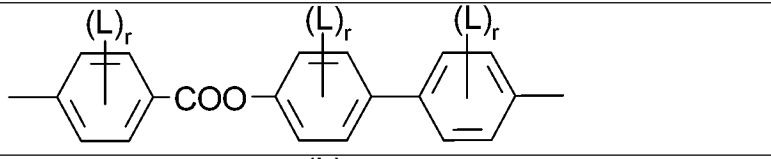
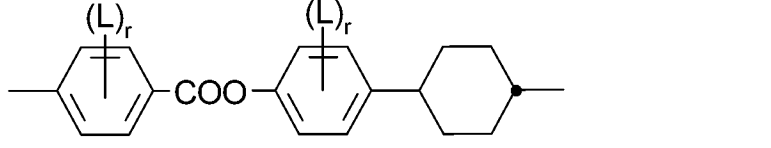
其中

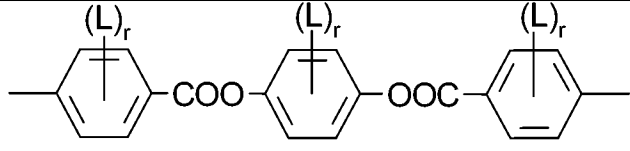
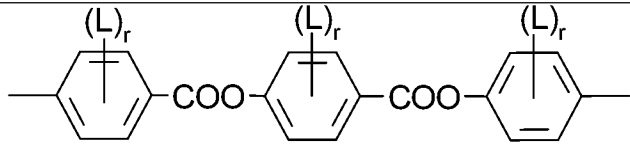
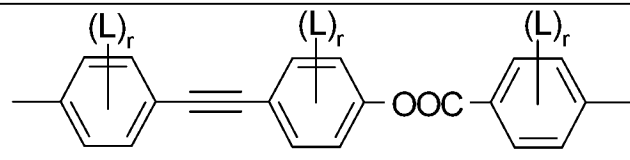
Cyc 係1,4-伸環己基，

Phe 係1,4-伸苯基，

PheL 係1,4-伸苯基，其經一個、兩個或三個氟原子、經一個或兩個Cl原子或經一個Cl原子及一個F原子取代，且存在之Z中之至少一者係-COO-或-OCO-。

4. 如請求項1之雙液晶原化合物，其中MG¹¹及MG¹²各自獨立地係選自由下述式IIa至式IIf所組成之群：

	IIa
	IIb
	IIc

	IIId
	IIe
	IIIf

其中

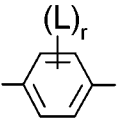
L在每次出現時彼此獨立地係F或Cl，且

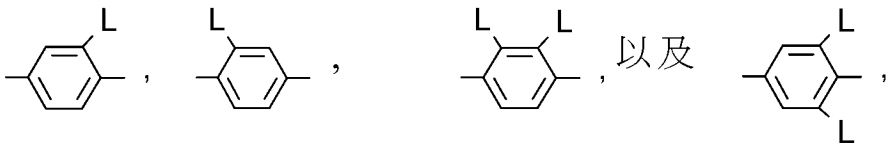
r在每次出現時彼此獨立地係0、1、2或3。

5. 如請求項4之雙液晶原化合物，其中

r在每次出現時彼此獨立地係0、1或2。

6. 如請求項4之雙液晶原化合物，其中

基團  在每次出現時彼此獨立地係



其中

L在每次出現時彼此獨立地係F或Cl。

7. 如請求項4之雙液晶原化合物，其中

L在每次出現時係F。

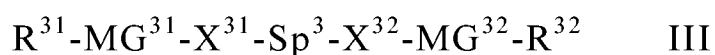
8. 如請求項1至7中任一項之雙液晶原化合物，其中R¹¹及R¹²係選自F、Cl及CN。

9. 如請求項1至7中任一項之雙液晶原化合物，其中Sp¹係-(CH₂)_o-且o為1、3或5至15之整數。

10. 一種一或多種如請求項1至9中任一項之雙液晶原化合物之用

途，其係用於液晶介質中。

11. 一種液晶介質，其特徵在於其包括一或多種如請求項1至9中任一項之雙液晶原化合物。
12. 如請求項11之液晶介質，其中其另外包括一或多種選自式III化合物之群之化合物



其中

R^{31} 及 R^{32} 各自獨立地係H、F、Cl、CN、NCS或具有1至25個C原子之直鏈或具支鏈烷基，該烷基可未經取代、經鹵素或CN單-或多取代，其一或多個非毗鄰 CH_2 基團亦可在每一情形下彼此獨立地由-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-或-C≡C-以氧原子並不彼此直接連接之方式代替，

MG^{31} 及 MG^{32} 各自獨立地係液晶原基團，

Sp^3 係包括5至40個C原子之間隔基團，其中一或多個非毗鄰 CH_2 基團亦可由-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(鹵素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-代替，且

X^{31} 及 X^{32} 各自獨立地係-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-CH₂CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-C≡C-或單鍵，且

條件係，式I化合物排除在外。

13. 一種如請求項11或12之液晶介質之用途，其係用於液晶裝置中。
14. 一種液晶裝置，其包括含有兩種或更多種組份之液晶介質，該

兩種或更多種組份中之一或多者係如請求項1至9中任一項之式I之雙液晶原化合物。

15. 如請求項14之液晶裝置，其中其係撓變電子裝置。