



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년01월18일
(11) 등록번호 10-0937290
(24) 등록일자 2010년01월08일

(51) Int. Cl.
C07C 25/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-0020979
(22) 출원일자 2003년04월03일
심사청구일자 2008년04월03일
(65) 공개번호 10-2003-0079778
(43) 공개일자 2003년10월10일
(30) 우선권주장
10214938.0 2002년04월04일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US3828795 A
US5789634 A
US5204017 A

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
리차우라르스
독일64295다름슈타트인겔하이머슈트라세3
클라젠-메머멜라니
독일67259호이첼하임하우스슈트라세31아
브레머마티아스
독일64295다름슈타트세프알레51
(74) 대리인
김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 14 항

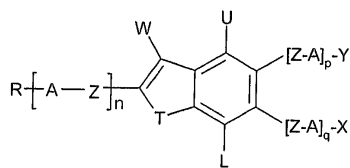
심사관 : 정운재

(54) 음의 $\Delta \epsilon$ 의 불화 인텐 및 1,7-디하이드로인다센

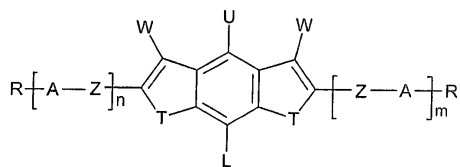
(57) 요약

본 발명은 음의 유전 비등방성($\Delta \epsilon < 0$)을 갖는 하기 화학식 1 및 2의 불화 인텐 및 1,7-디하이드로인다센에 관한 것이다:

화학식 1



화학식 2



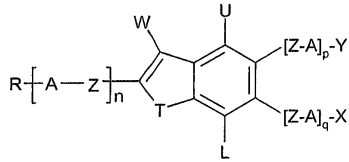
상기 식에서, T, A, R, L, X, Y, U, W, Z, n, m, p 및 q는 청구항에 정의된 바와 같다.

특허청구의 범위

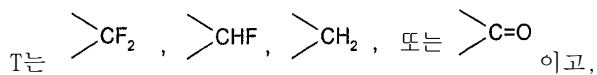
청구항 1

음의 유전 비등방성($\Delta \varepsilon < 0$)을 갖는 하기 화학식 1의 인텐:

화학식 1



상기 식에서,



A는 각각의 경우에 서로 독립적으로, 할로젠(-F, -Cl, -Br 또는 -I), -CN, -CH₃, -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ 또는 -OCF₃로 서로 독립적으로 1치환 내지 4치환될 수 있는 1,4-페닐렌(여기서 =CH-는 =N-으로 1회 또는 2회 대체될 수 있음); 할로젠으로 1치환 또는 다치환될 수 있는 1,4-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥세닐렌 또는 1,4-사이클로헥사디에닐렌(여기서 -CH₂-는 서로 독립적으로 -O- 또는 -S-로 1회 또는 2회 대체될 수 있음)이고,

R은 각각의 경우에 서로 독립적으로, 수소; 비치환되거나 -CF₃로 1치환되거나 할로젠으로 적어도 1치환된 각각의 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼(여기서, 또한, 상기 라디칼중의 하나 이상의 CH₂ 기는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자가 직접 인접하지 않도록 하는 방식으로 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 또는 -OCO-O-로 대체될 수 있음); 또는 할로젠, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ 또는 -OCH₂F이고,

L은 수소 또는 할로젠이고,

X는 수소; 비치환되거나 -CF₃로 1치환되거나 할로젠으로 적어도 1치환된 각각의 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼(여기서, 또한, 상기 라디칼중 하나 이상의 CH₂ 기는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자가 직접 인접하지 않는 방식으로 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 또는 -OCO-O-로 대체될 수 있음); 또는 할로젠, -CN, -SCN 또는 -NCS이고,

Y, U 및 W는 서로 독립적으로, 수소; 비치환되거나 -CF₃로 1치환되거나 할로젠으로 적어도 1치환된 각각의 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼(여기서, 또한, 상기 라디칼중의 하나 이상의 CH₂ 기는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자가 직접 인접하지 않는 방식으로 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 또는 -OCO-O-로 대체될 수 있음)이고,

Z는 각각의 경우에 서로 독립적으로 단일 결합, -CF₂O-, OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- 또는 -C≡C-이고,

n은 0, 1, 2 또는 3이고,

p 및 q는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이되,

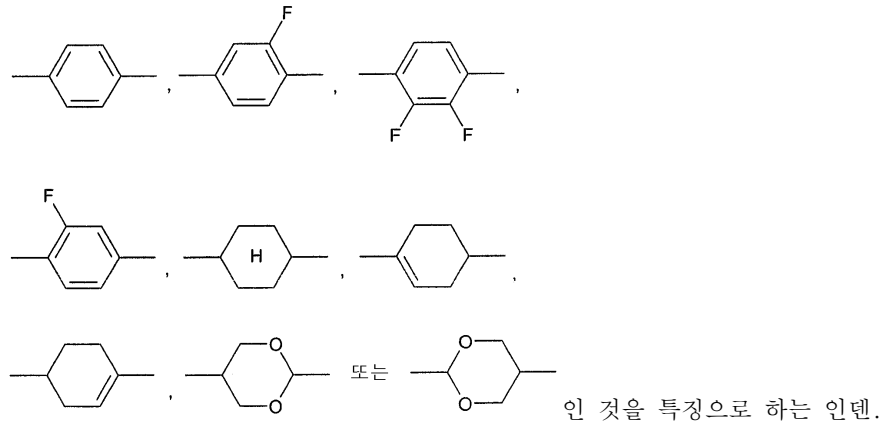
단, T가 >CH_2 이고 p 및 q가 각각 0인 경우 L은 -F이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

화학식 1에서,

A가 각각의 경우에 서로 독립적으로,



청구항 3

제 1 항에 있어서,

화학식 1에서,

R이 각각의 경우에 서로 독립적으로 각각 탄소수 1 내지 7의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼 또는 알케닐 라디칼임을 특징으로 하는 인텐.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

화학식 1에서,

Z가 각각의 경우에 서로 독립적으로 단일 결합, $-CF_2O-$, $-OCF_2$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=CH-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$ 또는 $-CF=CF-$ 임을 특징으로 하는 인텐.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

화학식 1에서,

X가 수소; 각각 탄소수 1 내지 7의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼 또는 알케닐 라디칼; 또는 할로젠이고,

Y가 수소; 또는 각각 탄소수 1 내지 7의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼 또는 알케닐 라디칼이고,

U 및 W가 수소이고,

$n+p+q$ 가 1 또는 2인 인텐.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 1종 이상의 인텐을 포함하는, 둘 이상의 액정 화합물을 포함하는 액정 매질.

청구항 8

제 7 항에 따른 액정 매질을 함유하는 전자광학 디스플레이 요소.

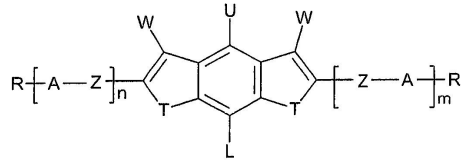
청구항 9

삭제

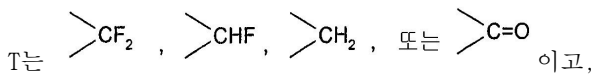
청구항 10

음의 유전 비등방성($\Delta \epsilon < 0$)을 갖는 하기 화학식 2의 1,7-디하이드로인다센:

화학식 2



상기 식에서,



A는 각각의 경우에 서로 독립적으로, 할로젠(-F, -Cl, -Br 또는 -I), -CN, -CH₃, -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ 또는 -OCF₃로 서로 독립적으로 1치환 내지 4치환될 수 있는 1,4-페닐렌(여기서 =CH-는 =N-으로 1회 또는 2회 대체될 수 있음); 할로젠으로 1치환 또는 다치환될 수 있는 1,4-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥세닐렌 또는 1,4-사이클로헥사디에닐렌(여기서 -CH₂-는 서로 독립적으로 -O- 또는 -S-로 1회 또는 2회 대체될 수 있음)이고,

R은 각각의 경우에 서로 독립적으로, 수소; 비치환되거나 -CF₃로 1치환되거나 할로젠으로 적어도 1치환된 각각의 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼(여기서, 또한, 상기 라디칼중의 하나 이상의 CH₂ 기는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자가 직접 인접하지 않도록 하는 방식으로 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 또는 -OCO-O-로 대체될 수 있음); 또는 할로젠, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ 또는 -OCH₂F이고,

L은 수소 또는 할로젠이고,

U 및 W는 서로 독립적으로, 수소; 비치환되거나 -CF₃로 1치환되거나 할로젠으로 적어도 1치환된 각각의 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼(여기서, 또한, 상기 라디칼중의 하나 이상의 CH₂ 기는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자가 직접 인접하지 않는 방식으로 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 또는 -OCO-O-로 대체될 수 있음)이고,

Z는 각각의 경우에 서로 독립적으로 단일 결합, -CF₂O-, OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- 또는 -C≡C-이고,

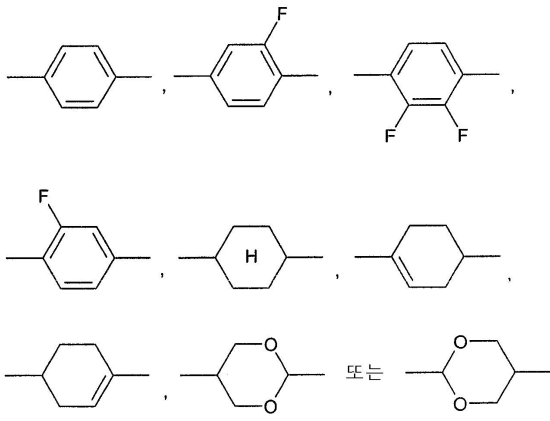
n 및 m은 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

화학식 2에서,

A가 각각의 경우에 서로 독립적으로,



청구항 12

제 10 항에 있어서,

화학식 2에서,

R이 각각의 경우에 서로 독립적으로 각각 탄소수 1 내지 7의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼 또는 알케닐 라디칼임을 특징으로 하는 1,7-디하이드로인다센.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

화학식 2에서,

Z가 각각의 경우에 서로 독립적으로 단일 결합, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=CH-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$ 또는 $-CF=CF-$ 임을 특징으로 하는 1,7-디하이드로인다센.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

화학식 2에서,

U 및 W가 수소이고,

m+n이 1 또는 2인 1,7-디하이드로인다센.

청구항 15

제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 1종 이상의 1,7-디하이드로인다센을 포함하는, 둘 이상의 액정 화합물을 포함하는 액정 매질.

청구항 16

제 15 항에 따른 액정 매질을 함유하는 전자광학 디스플레이 요소.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 음의 $\Delta \epsilon$ 의 불화 인덴 및 1,7-디하이드로인다센, 및 그의 액정 매질에서의 용도에 관한 것이다.

<2> 액정은 상업적으로 사용가능한 액정 화합물이 약 30년 전에 처음 발견된 이래 광범위하게 사용되어 왔다. 공지

된 적용 분야는, 특히 시계 또는 소형 계산기용 디스플레이, 및 철도역, 공항 및 스포츠 경기장에서 사용되는 거대 디스플레이 패널이다. 또다른 적용 분야는 휴대용 컴퓨터 또는 네비게이션 시스템의 디스플레이 및 비디오 용도이다. 특히, 마지막으로 언급된 용도에서는, 반응 시간 및 상의 콘트라스트에 대한 요구가 높다.

- <3> 액정층의 분자의 공간적 배열은 그의 많은 특성이 방향 의존적이라는 결과를 갖는다. 액정 디스플레이 용도에 특히 중요한 것은 광학적, 유전적 및 탄성역학적 비등방성이다. 상기 분자의 종축이 커패시터의 두 플레이트에 수직하게 또는 평행하게 배향되는지 여부에 따라, 커패시터는 상이한 용량을 갖는다. 달리 말하면, 액정의 유전 상수(ϵ)는 두 배향에 대해 다른 값을 갖는다. 분자의 종축이 커패시터 플레이트에 대해 평행하게 정렬된 경우보다 수직하게 정렬된 경우에 유전 상수가 더 큰 물질을 유전적 양성이라 지칭한다. 종래의 디스플레이에 사용되는 대부분의 액정이 이 부류에 속한다.
- <4> 분자의 분극률 및 영구 쌍극자 모멘트 모두가 유전 비등방성에 대해 역할을 담당한다. 디스플레이에 전압을 인가하면, 분자의 종축은 유전 상수가 더 커지는 방식으로 자체 배향된다. 전기장과의 상호작용 세기는 두 상수간의 차이에 좌우된다. 두 상수간의 차이가 작을 경우에는 차이가 클 경우보다 더 높은 스위칭 전압이 필요하다. 니트릴기(-CN) 또는 불소와 같은 적합한 극성 기를 액정 분자에 도입하면 광범위한 작동 전압을 달성할 수 있다.
- <5> 종래의 액정 디스플레이에 사용되는 액정 분자에서, 분자의 종축을 따라 배향된 쌍극자 모멘트는 분자 종축에 수직하게 배향된 쌍극자 모멘트보다 크다. 시각(viewing angle) 의존성의 개선은 예를 들어 필름 보상과 같은 매우 많은 노력에 의해서만 가능하다. 가장 널리 보급된 TN 셀("트위스티드 네마틱(twisted nematic)")에서, 단지 약 3 내지 10 μ m 두께의 액정층이 두 편평한 유리 플레이트 사이에 배열되고, 상기 플레이트 각각에는 산화주석 또는 인듐 주석 옥사이드의 전기 전도성 투명층이 전극으로서 증착된다. 통상적으로 플라스틱(예를 들어 폴리이미드)으로 이루어진 마찬가지로 투명한 정렬층을 상기 필름과 액정층 사이에 위치시킨다. 이 정렬층은, 인접한 결정성 분자들의 종축이 표면력을 통해 우선적 방향을 향하게 함으로써, 전압이 인가되지 않은 경우 이들이 디스플레이 표면의 내측에 편평하게 동일한 배향으로 또는 동일한 작은 경사각을 가지면서 균일하게 놓이도록 한다. 오직 선형 편광된 광만을 출입시킬 수 있는 두 장의 편광 필름을 특정 배열로 디스플레이의 외측에 접착시킨다.
- <6> 더 큰 쌍극자 모멘트가 분자의 종축에 평행하게 배향된 액정을 사용함으로써, 매우 고성능의 디스플레이가 이미 개발되었다. 여기서 대부분의 경우에, 5 내지 20종의 성분의 혼합물을 사용하여 충분히 넓은 온도 범위의 메소상 및 짧은 반응 시간 및 낮은 역치 전압을 달성하였다. 그러나, 예를 들어 랩탑 컴퓨터에 액정 디스플레이를 사용하는 경우, 강한 시각 의존성으로 인한 난점이 여전히 발생한다. 최상의 화질은 디스플레이의 표면이 관찰자의 보는 방향과 수직한 경우에 달성될 수 있다. 디스플레이가 관찰 방향에 대해 비스듬한 경우, 화질은 특정 환경하에서 급격히 떨어진다. 분자의 종축에 수직한 쌍극자 모멘트가 분자의 종축에 평행한 것보다 큰 액정 화합물을 사용하여 시각 의존성을 개선하고자 하는 시도가 최근에 이루어졌다. 전기장이 인가되지 않은 상태에서, 분자는 디스플레이의 유리 표면에 수직으로 정렬된다. 이러한 유형의 디스플레이는 VA("수직 정렬된")-TFT 디스플레이로 공지되어 있다. 전기장이 인가되면, 분자는 그의 종축이 전기장 라인에 대해 수직으로 자체 배향된다. 소위 멀티도메인(multidomain) 기법으로 시각 의존성의 개선이 가능해졌다.
- <7> 액정 물질 분야의 발전은 완성까지는 요원하다. 액정 디스플레이 요소의 특성을 개선시키기 위해, 이러한 유형의 디스플레이가 최적화될 수 있도록 하는 신규한 화합물을 개발하려는 노력이 계속되어 왔다.

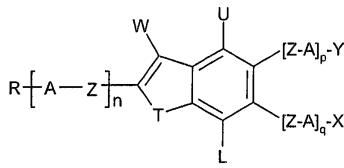
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 따라서, 본 발명의 목적은 액정 상을 형성하는 유리한 특성을 갖는 화합물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

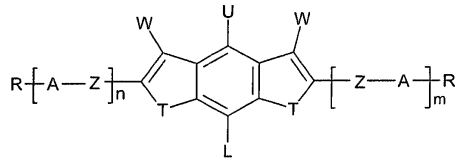
- <9> 상기 목적은 각각 화학식 1의 인텐 및 화학식 2의 1,7-디하이드로인다센에 의해 달성된다:

화학식 1



<10>

화학식 2



<11>

<12> 상기 식에서,

<13> T는 각각의 경우에 서로 독립적으로, >CF_2 , >CHF , >CH_2 , >C=O 이고,

<14> A는 각각의 경우에 서로 독립적으로, 할로젠(-F, -Cl, -Br 또는 -I), -CN, -CH₃, -CH₂F, -CHF₂, -CF₃, -OCH₃, -OCH₂F, -OCHF₂ 또는 -OCF₃로 서로 독립적으로 1치환 내지 4치환될 수 있는 1,4-페닐렌(여기서 =CH-는 =N-으로 1회 또는 2회 대체될 수 있음); 할로젠으로 1치환 또는 다치환될 수 있는 1,4-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥세닐렌 또는 1,4-사이클로헥사디에닐렌(여기서 -CH₂-는 서로 독립적으로 -O- 또는 -S-로 1회 또는 2회 대체될 수 있음)이고,

<15> R은 각 경우에 서로 독립적으로, 수소; 비치환되거나 -CF₃로 1치환되거나 할로젠으로 적어도 1치환된 각각의 탄소수 1 내지 15 또는 2 내지 15의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼(여기서, 또한, 상기 라디칼중의 하나 이상의 CH₂ 기는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자가 직접 인접하지 않도록 하는 방식으로 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 또는 -OCO-O-로 대체될 수 있음); 또는 할로젠, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂ 또는 -OCH₂F이고,

<16> L은 수소 또는 할로젠이고,

<17> X는 수소; 비치환되거나 -CF₃로 1치환되거나 할로젠으로 적어도 1치환된 각각의 탄소수 1 내지 15 또는 2 내지 15의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼(여기서, 또한, 상기 라디칼중 하나 이상의 CH₂ 기는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자가 직접 인접하지 않는 방식으로 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 또는 -OCO-O-로 대체될 수 있음); 또는 할로젠, -CN, -SCN 또는 -NCS이고,

<18> Y, U 및 W는 서로 독립적으로, 수소; 비치환되거나 -CF₃로 1치환되거나 할로젠으로 적어도 1치환된 각각의 탄소수 1 내지 15 또는 2 내지 15의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼(여기서, 또한, 상기 라디칼중의 하나 이상의 CH₂ 기는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자가 직접 인접하지 않는 방식으로 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO- 또는 -OCO-O-로 대체될 수 있음)이고,

<19> Z는 각각의 경우에 서로 독립적으로 단일 결합, -CF₂O-, OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -C(O)O-, -OC(O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -CH=CH- 또는 -C≡C-이고,

<20> n 및 m은 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

<21> p 및 q는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이되,

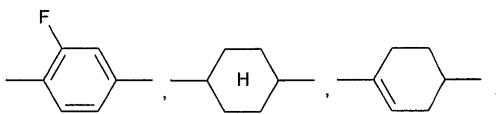
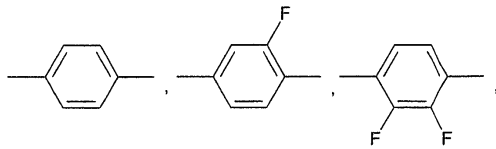
<22> 단, 화학식 1에서 T가 >CH_2 이고 p 및 q가 각각 0인 경우 L은 -F이다.

<23> 상기 모든 화합물은 음의 Δε 을 갖고 따라서 VA-TFT 디스플레이에 사용하기 적합하다. 이들은 디스플레이용

액정 혼합물에 사용되는 통상적인 물질과 매우 양호한 상용성을 나타낸다.

<24> 인텐 또는 1,7-디하이드로인다센 구조중의 불소 치환체는, 필요시 날개 단위 ZAZAR에서 적합한 치환체를 사용하여 추가로 증가시킬 수 있는, 분자 종축에 수직인 쌍극자 모멘트를 생성한다. 전기장이 인가되지 않은 상태에서, 화학식 1 및 2의 화합물은 그들의 분자 종축이 디스플레이의 처리되거나 코팅된 유리 표면에 수직하도록 자체 정렬한다.

<25> 화학식 1 및 2에서, A는 바람직하게는 서로 독립적으로, 선택적으로 치환된 1,4-페닐렌, 선택적으로 치환된 1,4-사이클로헥실렌(여기서, -CH₂-는 -O-로 1회 또는 2회 대체될 수 있다), 또는 선택적으로 치환된 1,4-사이클로헥세닐렌이다. A는 특히 바람직하게는 서로 독립적으로,



<26> 이다.

<27> L이 할로젠인 경우, 바람직하게는 불소 또는 염소이고, 특히 바람직하게는 불소이다.

<28> 화학식 1 및 2에서 R, X, Y, U 및 W는 각각 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 15의 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 알킬 라디칼 및/또는 알콕시 라디칼일 수 있다. 바람직하게는 탄소수 1 내지 7의 직쇄이고, 따라서 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시 또는 헵틸옥시이다.

<29> R, X, Y, U 및 W는 각각 서로 독립적으로 옥사알킬, 바람직하게는 직쇄형 2-옥사프로필(=메톡시메틸), 2-옥사부틸(=에톡시-메틸) 또는 3-옥사부틸(=메톡시에틸), 2-, 3- 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4- 또는 5-옥사헥실, 또는 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-옥사헵틸일 수 있다.

<30> R, X, Y, U 및 W는 각각 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 15의 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 알케닐 라디칼일 수 있다. 바람직하게는 탄소수 2 내지 7의 직쇄이다. 따라서, 특히 비닐; 프로프-1- 또는 -2-에닐; 부트-1-, -2- 또는 -3-에닐; 펜트-1-, -2-, -3- 또는 -4-에닐; 헥스-1-, -2-, -3-, -4- 또는 -5-에닐; 또는 헵트-1-, -2-, -3-, -4-, -5- 또는 -6-에닐이다.

<31> R, X, Y, U 및 W는 각각 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼일 수 있고, 여기서 하나의 CH₂ 기는 -O-로 대체되었고 다른 하나는 -CO-로 대체되었으며, 이들은 바람직하게는 인접해 있다. 이것은 따라서 아실옥시 기 -CO-O- 또는 옥시카보닐 기 -O-CO-를 함유한다. 이것은 바람직하게는 탄소수 2 내지 6의 직쇄형이다.

<32> R, X, Y, U 및 W는 각각 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼일 수 있고, 여기서 하나의 CH₂ 기는 비치환되거나 치환된 -CH=CH-로 대체되었고 인접한 CH₂ 기는 -CO-, -CO-O- 또는 -O-CO-로 대체되었고, 여기서 이것은 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 바람직하게는 탄소수 4 내지 13의 직쇄형이다.

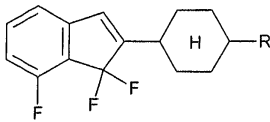
<33> R, X, Y, U 및 W는 각각 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼 또는 탄소수 2 내지 15의 알케닐 라디칼일 수 있고, 여기서 각각은 -CN 또는 -CF₃로 1치환되고 바람직하게는 직쇄형이다. -CN 또는 -CF₃에 의한 치환은 임의의 목적하는 위치에서 이루어진다.

<34> R, X, Y, U 및 W는 각각 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 15의 알킬 라디칼 또는 탄소수 2 내지 15의 알케닐 라디칼일 수 있고, 여기서 각각은 할로젠으로 적어도 1치환되고, 상기 라디칼은 바람직하게는 직쇄형이고 상기 할로젠은 바람직하게는 -F 또는 -Cl이다. 다치환의 경우, 상기 할로젠은 바람직하게는 -F이다. 생성된 라디칼은 또한 -CF₃와 같은 과불화된 라디칼을 포함한다. 1치환의 경우, 불소 또는 염소 치환체는 임의의 위치에 있을

수 있으나, 바람직하게는 ω -위치에 있다.

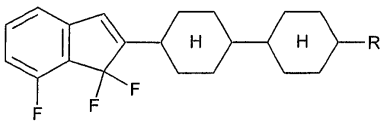
- <35> R, X, Y, U 및 W는 각각 서로 독립적으로 둘 이상의 CH₂ 기가 -O- 및/또는 -CO-O-로 대체되었고 직쇄형이나 분지형일 수 있는 알킬 라디칼일 수 있다. 바람직하게는 탄소수 3 내지 12의 분지형이다.
- <36> 화학식 1 및 2에서 R은 바람직하게는 각각의 경우에 서로 독립적으로, 각각 탄소수 1 내지 7 또는 2 내지 7의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼 또는 알케닐 라디칼이다.
- <37> 화학식 1 및 2의 화합물에서 바람직한 가교 기 Z는 각각 서로 독립적으로 단일 결합, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF- 또는 -CF=CF-이다.
- <38> 화학식 1 및 2에서 U 및 W는 바람직하게는 수소이다.
- <39> 화학식 1에서 바람직한 치환체 X 및 Y는 수소; 각각 탄소수 1 내지 7 또는 2 내지 7의 알킬 라디칼, 알콕시 라디칼 또는 알케닐 라디칼, 예컨대 상기 직쇄형 알킬, 알콕시 및 알케닐 라디칼이다.
- <40> X는 또한 할로젠, -CN, -SCN 또는 -NCS일 수 있다. X는 바람직하게는 할로젠이고, 특히 불소이다.
- <41> 화학식 1 및 2의 화합물은 인텐 또는 1,7-디하이드로인다센 구조상에 하나 이상의 측쇄 불소 치환체를 갖는다. 즉, 화학식 1에서 T, L 및/또는 X 및 화학식 2에서 T 및/또는 L은 하나 이상의 불소를 함유한다. 화학식 1 또는 2에서 T가 $\begin{matrix} > \\ > \end{matrix} \text{C}=\text{O}$ 가 아닌 경우, 화학식 1에서 T, L 및 X는 바람직하게는 불소 원자 2 내지 4개를 함유하고 화학식 2에서 T 및 L은 바람직하게는 불소 원자 3 내지 5개를 함유한다.
- <42> 화학식 1의 바람직한 인텐은 1개 또는 2개의 고리 A를 갖는다. 즉, n+p+q는 1 또는 2이다.
- <43> 화학식 2의 바람직한 1,7-디하이드로인다센은 바람직하게는 1개 또는 2개의 고리 A를 갖는다. 즉, n+m은 1 또는 2이다.
- <44> 본 발명에 따른 인텐 및 1,7-디하이드로인다센의 예는 다음의 화합물이다:

화학식 1a



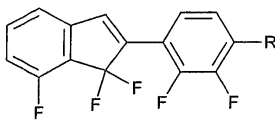
<45>

화학식 1b



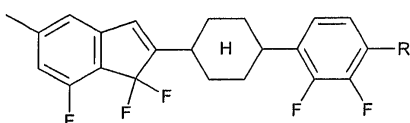
<46>

화학식 1c



<47>

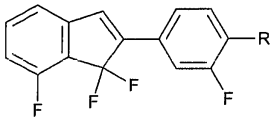
화학식 1d



<48>

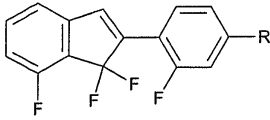
화학식 1e

<49>



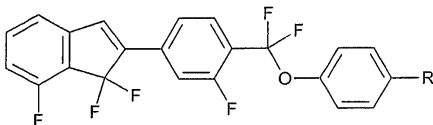
화학식 1f

<50>



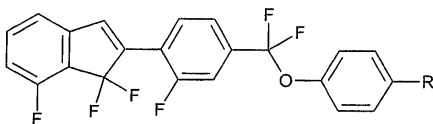
화학식 1g

<51>



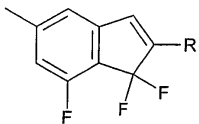
화학식 1h

<52>



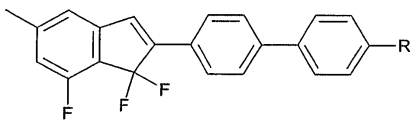
화학식 1i

<53>



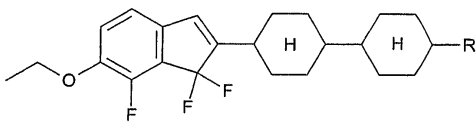
화학식 1j

<54>



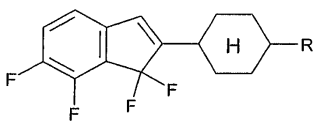
화학식 1k

<55>

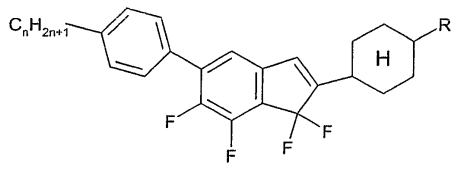


화학식 1l

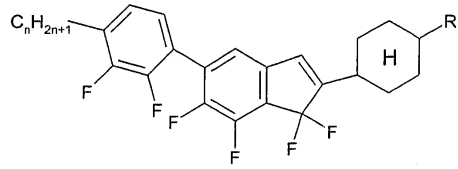
<56>



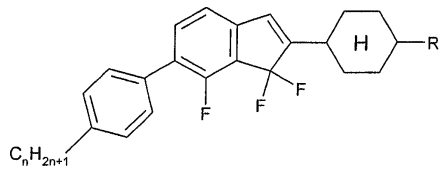
화학식 1m



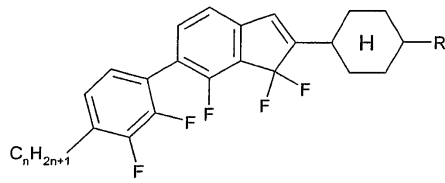
화학식 1n



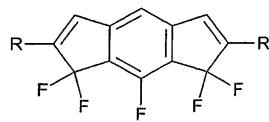
화학식 1o



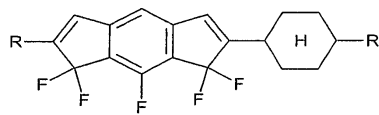
화학식 1p



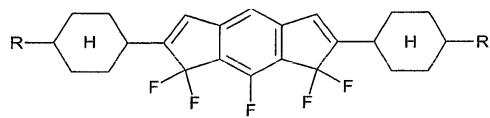
화학식 2a



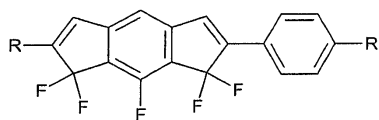
화학식 2b



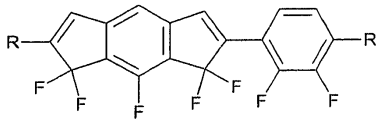
화학식 2c



화학식 2d



화학식 2e



<65>

<66>

상기 화학식에서, R은 각각의 경우에 서로 독립적으로, 각각 탄소수 1 내지 7 또는 2 내지 7의 알킬, 알케닐 또는 알콕시 라디칼이고, n은 1, 2, 3, 4, 5, 6 또는 7이다.

<67>

화학식 1 및 2의 화합물은 문헌(예를 들어 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie(Methods of Organic Chemistry), Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart]과 같은 표준 작업)에 기술된 바와 같이 그 자체 공지된 방법에 의해, 공지된 적합한 반응 조건하에서 정확하게 제조될 수 있다. 공지된 변형물 그 자체를 사용할 수도 있지만, 이는 여기에서 더 이상 언급하지는 않는다.

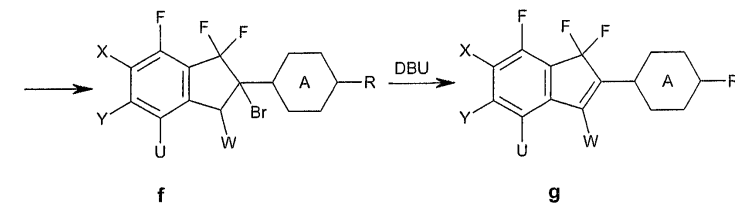
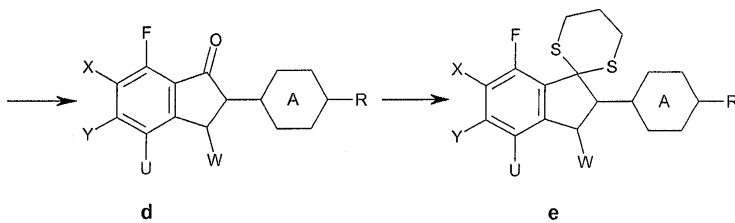
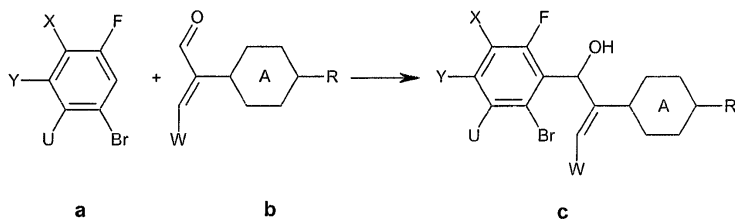
<68>

필요한 경우, 또한, 출발 물질을 반응 혼합물로부터 분리시키지 않고 동일 반응계에서 형성시키고, 그 대신 이들을 추가로 화학식 1 및 2의 화합물로 즉시 전환시킬 수 있다.

<69>

예시적인 합성을 아래에 나타낸다. 적합한 물질을 선택함으로써 화학식 1 및 2의 각각의 목적하는 화합물에 대해 하기 합성을 적용할 수 있다.

반응식 1



<70>

<71>

3-브로모플루오로벤젠(a)으로부터 출발하여, 리튬 디소프로필아미드(LDA)의 존재하에 α , β -비치환된 알데히드(b)와 반응시켜 화합물(c)을 수득한다. 이를 트리에틸아민의 존재하에 팔라듐 촉매와 반응시키고 고리를 닫아 인다논(d)을 수득한다. BF_3 디에틸 에테르의 존재하에 인다논(d) 및 1,3-프로판디티올로부터, 상응하는 디티안(e)을 수득한다. 이를 피리딘중에서 1,3-디브로모-5,5-디메틸히단토인(DBH) 및 HF와 반응시켜 트리플루오로브로모인단(f)을 수득한다. 디아자비사이클로운데센(DBU)의 존재하에 HBr을 제거하여 트리플루오로인덴(g)을 수득한다.

<72>

1,7-디하이드로인다센(2)은 (치환된) 3-브로모플루오로벤젠 대신 3,5-디브로모플루오로벤젠으로부터 출발하여 유사하게 수득된다.

<73>

기술된 반응은 단지 예시적인 것으로 인식해야 한다. 당업자는 전술된 반응의 상응하는 변형을 수행할 수

있고, 또한 화학식 1 및 2의 화합물을 수득하는 다른 적합한 합성 경로를 따를 수 있다.

<74> 이미 언급한 바와 같이, 화학식 1 및 2의 화합물은 액정 혼합물의 제조에 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 화학식 1 및/또는 2의 1종 이상의 화합물을 포함하는 2종 이상의 액정 화합물을 포함하는 액정 매질에 관한 것이다.

<75> 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 화학식 1 및/또는 2의 1종 이상의 화합물 이외에 추가의 성분으로서 2 내지 40 종, 바람직하게는 4 내지 30종의 성분을 포함하는 액정 매질에 관한 것이다. 상기 매질은 매우 특히 바람직하게는 본 발명에 따른 1종 이상의 화합물 이외에 7 내지 25종의 성분을 포함한다. 상기 추가의 성분은 바람직하게는 네마틱 또는 네마토게닉(일방성 또는 등방성) 물질, 특히 아족시 벤젠; 벤질리덴아닐린; 비페닐; 터페닐; 페닐 또는 사이클로헥실 벤조에이트; 사이클로헥산카복실산의 페닐 또는 사이클로헥실 에스테르; 사이클로헥실 벤조산의 페닐 또는 사이클로헥실 에스테르; 사이클로헥실사이클로헥산카복실산의 페닐 또는 사이클로헥실 에스테르; 벤조산의 사이클로헥실페닐 에스테르; 사이클로헥산카복실산의 사이클로헥실페닐 에스테르; 사이클로헥실 사이클로헥산카복실산의 사이클로헥실페닐 에스테르; 페닐사이클로헥산; 사이클로헥실비페닐; 페닐사이클로헥실 사이클로헥산; 사이클로헥실사이클로헥산; 사이클로헥실사이클로헥실사이클로헥센; 1,4-비스사이클로헥실벤젠; 4',4'-비스사이클로헥실비페닐; 페닐- 또는 사이클로헥실피리미딘; 페닐- 또는 사이클로헥실피리딘; 페닐- 또는 사이클로헥실디옥산; 페닐- 또는 사이클로헥실-1,3-디티안; 1,2-디페닐에탄; 1,2-디사이클로헥실에탄; 1-페닐-2-사이클로헥실에탄; 1-사이클로헥실-2-(4-페닐사이클로헥실)에탄; 1-사이클로헥실-2-비페닐에탄; 1-페닐-2-사이클로헥실페닐에탄; 선택적으로 할로겐화된 스티벤, 벤질 페닐 에테르, 틀란 및 치환된 신남산의 부류로부터의 물질로부터 선택된다. 상기 화합물의 1,4-페닐렌 기는 또한 불화될 수 있다.

<76> 본 발명에 따른 매질의 추가의 성분으로서 적합한 가장 중요한 화합물은 하기 화학식 3, 4, 5, 6 및 7로 특징지어질 수 있다.

화학식 3

<77> R'-L-E-R''

화학식 4

<78> R'-L-COO-E-R''

화학식 5

<79> R'-L-OOC-E-R''

화학식 6

<80> R'-L-CH₂CH₂-E-R''

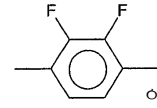
화학식 7

<81> R'-L-CF₂O-E-R''

<82> 화학식 3, 4, 5, 6 및 7에서, 동일하거나 상이할 수 있는 L 및 E는 각각 서로 독립적으로 -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- 및 -G-Cyc-에 의해 형성된 기로부터의 2가 라디칼 및 그의 거울상이고, 여기서 Phe는 비치환되거나 불소-치환된 1,4-페닐렌이고, Cyc는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌 또는 1,4-사이클로헥세닐렌이고, Pyr은 피리미딘-2,5-디일 또는 피리딘-2,5-디일이고, Dio는 1,3-디옥산-2,5-디일이고, G는 2-(트랜스-1,4-사이클로헥실)에틸이다.

<83> 라디칼 L 및 E중 하나는 바람직하게는 Cyc 또는 Phe이다. E는 바람직하게는 Cyc, Phe 또는 Phe-Cyc이다. 본 발명에 따른 매질은 바람직하게는 L 및 E가 Cyc 또는 Phe로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 3, 4, 5, 6 및 7의 화합물로부터 선택된 1종 이상의 성분을 포함하고, 동시에 라디칼 L 및 E중 하나가 Cyc 또는 Phe로 이루어진 군으로부터 선택되고 다른 라디칼이 -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- 및 -G-Cyc-로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 3, 4, 5, 6 및 7의 화합물로부터 선택된 1종 이상의 성분, 및 선택적으로 라디칼 L 및 E가 -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- 및 -G-Cyc-로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 3, 4, 5, 6 및 7의 화합물로부터 선택된 1종 이상의 성분을 포함한다.

<84> 화학식 3, 4, 5, 6 및 7의 화합물의 더 작은 하위 그룹에서, R' 및 R"은 각각 서로 독립적으로 탄소수 8 이하의 알킬, 알케닐, 알콕시, 알콕시알킬, 알케닐옥시 또는 알카노일옥시이다. 이러한 더 작은 하위 그룹은 아래에서 그룹 A라 지칭하고, 화합물은 하위 화학식 3a, 4a, 5a, 6a 및 7a에 의해 나타낸다. 대부분의 상기 화합물에서, R' 및 R"은 상이하고, 상기 라디칼중 하나는 통상적으로 알킬, 알케닐, 알콕시 또는 알콕시알킬이다.



<85> 화학식 3, 4, 5, 6 및 7의 화합물의 그룹 B로 지칭하는 다른 더 작은 하위 그룹에서, E는 이다.

<86> 하위 화학식 3b, 4b, 5b, 6b 및 7b로 나타내는 그룹 B의 화합물에서, R' 및 R"은 하위 화학식 3a 내지 7a의 화합물에 대해 정의된 바와 같고 바람직하게는 알킬, 알케닐, 알콕시 또는 알콕시알킬이다.

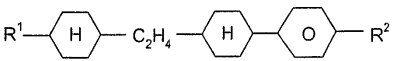
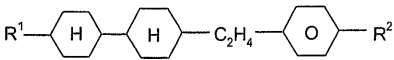
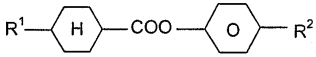
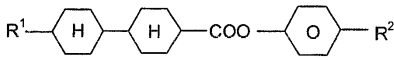
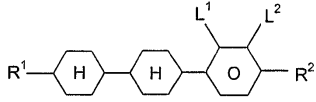
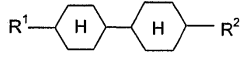
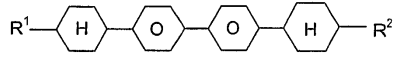
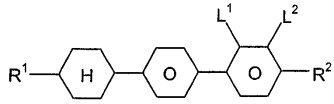
<87> 화학식 3, 4, 5, 6 및 7의 화합물의 추가의 더 작은 하위 그룹에서, R"은 -CN이다. 이 하위 그룹은 그룹 C로서 아래에 지칭되고, 이 하위 그룹의 화합물은 상응하게 하위 화학식 3c, 4c, 5c, 6c 및 7c로 기술된다. 하위 화학식 3c, 4c, 5c, 6c 및 7c의 화합물에서, R'은 하위 화학식 3a 내지 7a의 화합물에 대해 정의된 바와 같고, 바람직하게는 알킬, 알콕시 또는 알케닐이다.

<88> 그룹 A, B 및 C의 바람직한 화합물 이외에, 제안된 치환체의 다른 변형물을 갖는 화학식 3, 4, 5, 6 및 7의 다른 화합물이 또한 통상적이다. 상기 물질 모두는 문헌에 공지된 방법에 의해 또는 그와 유사하게 수득할 수 있다.

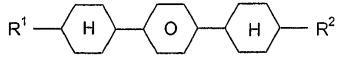
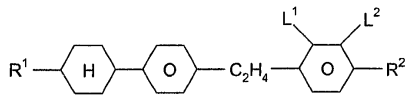
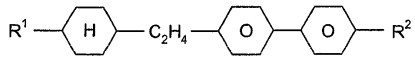
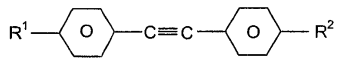
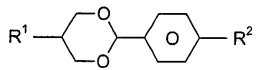
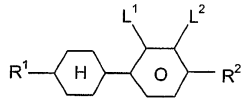
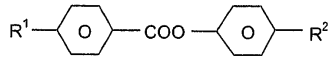
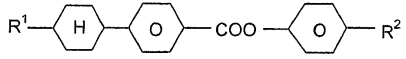
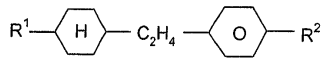
<89> 본 발명에 따른 화학식 1 및/또는 2의 화합물 이외에, 본 발명에 따른 매질은 바람직하게는 그룹 A 및/또는 그룹 B 및/또는 그룹 C로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 포함한다. 본 발명에 따른 매질중의 상기 그룹으로부터의 화합물의 비율은 바람직하게는: 그룹 A: 0 내지 90%, 바람직하게는 20 내지 90%, 특히 30 내지 90%, 그룹 B: 0 내지 80%, 바람직하게는 10 내지 80%, 특히 10 내지 70%, 그룹 C: 0 내지 80%, 바람직하게는 5 내지 80%, 특히 5 내지 50%이고, 본 발명에 따른 각각의 매질중에 존재하는 그룹 A 및/또는 B 및/또는 C 성분의 중량 비율의 합은 바람직하게는 5 내지 90%이고 특히 10 내지 90%이다.

<90> 본 발명에 따른 매질은 본 발명에 따른 화학식 1 및/또는 2의 화합물 1 내지 40%, 특히 5 내지 30%를 포함한다. 본 발명에 따른 화학식 1 및/또는 2의 화합물 40% 이상, 특히 45 내지 90%를 포함하는 매질이 더욱 바람직하다. 매질은 바람직하게는 본 발명에 따른 화학식 1 및/또는 2의 화합물 3종, 4종 또는 5종을 포함한다.

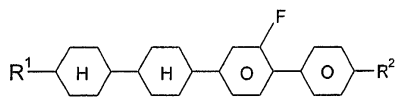
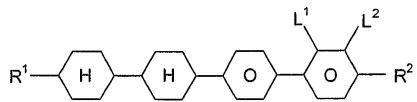
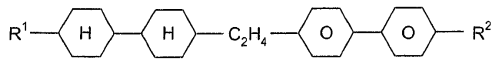
<91> 화학식 3, 4, 5, 6 및 7의 화합물의 예는 하기 화합물이다:



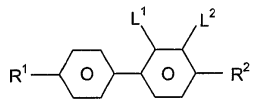
<92>



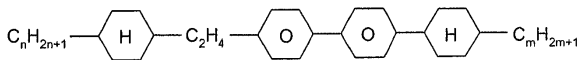
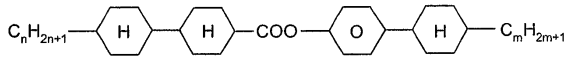
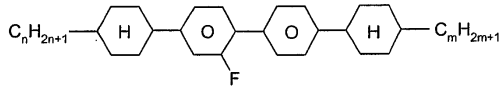
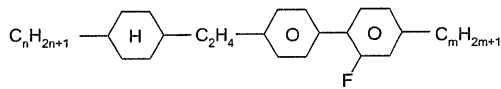
<93>



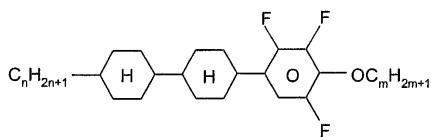
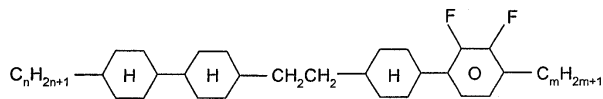
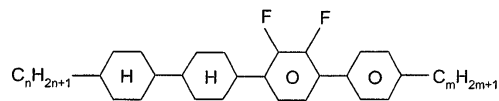
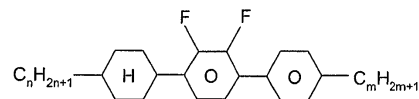
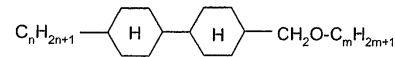
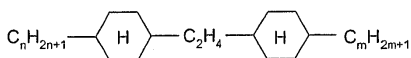
<94>



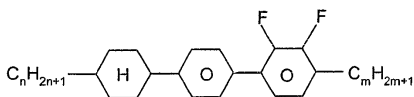
<95> 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 $-C_nH_{2n+1}$, $-C_nH_{2n-1}$ 또는 $-OC_nH_{2n+1}$ 이고, n 은 1 내지 8이고, L^1 및 L^2 는 $-H$ 또는 $-F$ 이고,



<96>



<97>



<98> 상기 식에서 m 및 n 은 1 내지 8이다.

<99> 본 발명에 따른 매질은 통상적인 방법으로 제조된다. 일반적으로, 성분을 유리하게는 승온에서 서로 용해시킨다. 적합한 첨가제를 사용하여, 본 발명에 따른 액정 상을 조절함으로써 이제까지 개시된 모든 유형의 액정 디스플레이 요소에 사용될 수 있도록 할 수 있다. 이러한 유형의 첨가제는 당업자에게 공지되어 있으며 문헌[H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980]에 상세하게 기술되어 있다. 예를 들어, 착색된 게스트-호스트 시스템의 제조를 위해 다색성 염료를 사용하거나, 네마틱 상의 유전 비등방성, 점도 및/또는 정렬을 조절하기 위해 물질을 가할 수 있다.

<100> 본 발명에 따른 매질은 통상적인 방법으로 제조된다. 일반적으로, 성분을 유리하게는 고온에서 서로 용해시킨다. 적합한 첨가제를 사용하여, 본 발명에 따른 액정 상을 조절함으로써 이제까지 개시된 모든 유형의 액정 디스플레이 요소에 사용될 수 있도록 할 수 있다. 이러한 유형의 첨가제는 당업자에게 공지되어 있으며 문헌[H.

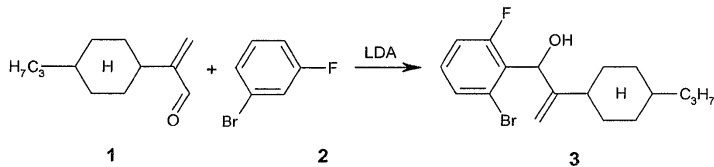
Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980]에 상세하게 기술되어 있다. 예를 들어, 착색된 게스트호스트 시스템의 제조를 위해 다색성 염료를 사용하거나, 네마틱 상의 유전 비등방성, 점도 및/또는 정렬을 조절하기 위해 물질을 가할 수 있다.

<101> 본 발명은 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명된다.

<102> **실시예**

<103> 출발 물질은 일반적으로 사용가능한 문헌 절차에 따라 또는 상업적으로 취득될 수 있다. 기술되는 반응은 문헌에서 공지되었다.

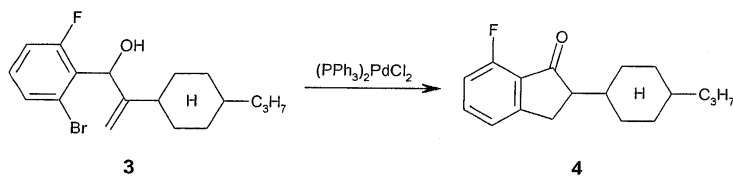
<104> **실시예 1**



<105>

<106> -75℃에서, THF 10ml중의 브로모플루오로벤젠(2) 7.0ml(62.0mmol)의 용액을 THF 100ml로 희석된 사이클로헥산/에틸벤젠/THF(52.4mmol)중의 2N LDA의 용액 27.0ml에 가하였다. 저온에서 2시간 후, THF 10ml중의 알데히드(1) 8.2g(45.6mmol)을 가하였다. 30분 후, 냉각을 제거하고, 1N HCl 100ml를 20℃에서 배치에 가하였다. 수성 상을 추출하고, 유기 상을 건조시키고, 증발시키고 크로마토그래피하여 알릴 알콜(3) 13.5g(이론치의 83%)을 수득하였다.

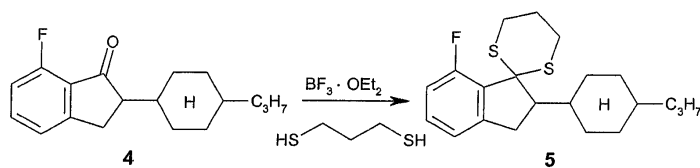
<107> **실시예 2**



<108>

<109> 알릴 알콜(3) 39.5g(11.2mmol), 비스(트리-*o*-톨릴포스핀)팔라듐 디클로라이드 5.5g 및 트리에틸아민 50ml를 아세토니트릴 390ml에 용해시키고 모든 알릴 알콜이 반응될 때까지 90℃로 가온하였다. 냉각된 배치를 물에 도입시켰다. 추출하고, 건조시키고, 증발시키고 크로마토그래피하여 인다논(4) 23.2g(이론치의 76%)을 수득하였다.

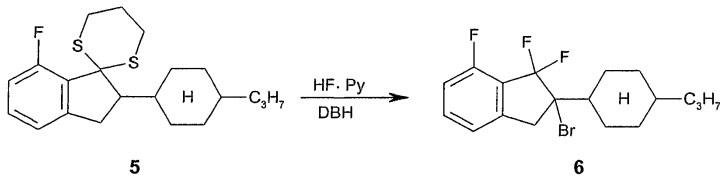
<110> 알릴 알콜(3) 39.5g(11.2mmol), 비스(트리-*o*-톨릴포스핀)팔라듐 디클로라이드 5.5g 및 트리에틸아민 50ml를 아세토니트릴 390ml에 용해시키고 모든 알릴 알콜이 반응될 때까지 90℃로 가온하였다. 냉각된 배치에 물을 첨가하였다. 추출하고, 건조시키고, 증발시키고 크로마토그래피하여 인다논(4) 23.2g(이론치의 76%)을 수득하였다.



<111>

<112> 인다논(4) 4.8g(17.5mmol) 및 프로판-디티올 1.8ml(17.6mmol)를 디클로로메탄 30ml에 용해시키고, 삼불화붕소/디에틸 에테르 착물 4.0ml를 6 내지 7℃에서 가한 후, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 배치를 포화 탄산수소나트륨 용액 10ml에 도입시키고 기체의 발생이 완료될 때까지 교반하였다. 수성 상을 추출하고, 유기 상을 건조시키고, 증발시키고 실리카 겔을 통해 여과한 후, 생성된 잔사를 추가의 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

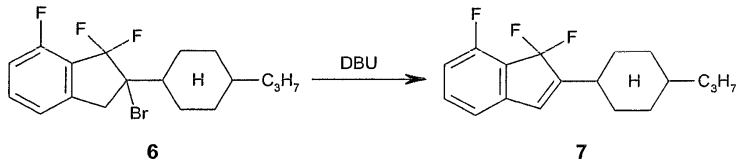
<113> 실시예 4



<114>

<115> 디클로로메탄 25ml중의 조질 티오케탈(5) 5.0g을 서서히 -75℃에서 DBH 17.0g(59.5mmol), 피리딘중의 HF의 65 중량% 용액 60ml 및 디클로로메탄 35ml에 가하였다. 이어서 배치를 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 빙냉 아황산수소 용액에 도입시키고 포화 탄산수소나트륨 용액 및 수산화나트륨 용액으로 탈산성화시켰다. 추출하고, 건조시키고, 증발시키고, 물로 재세척하고, 크로마토그래피하고 헥산에서 결정화하여 트리플루오로프로모인단(6) 2.3g을 수득하였다.

<116> 디클로로메탄 25ml중의 조질 티오케탈(5) 5.0g을 서서히 -75℃에서 DBH 17.0g(59.5mmol), 피리딘중의 HF의 65 중량% 용액 60ml 및 디클로로메탄 35ml에 가하였다. 이어서 배치를 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 빙냉 아황산수소 용액을 첨가하고 포화 탄산수소나트륨 용액 및 수산화나트륨 용액으로 탈산성화시켰다. 추출하고, 건조시키고, 증발시키고, 물로 재세척하고, 크로마토그래피하고 헥산에서 결정화하여 트리플루오로프로모인단(6) 2.3g을 수득하였다.



<117>

<118> 브로모인단(6) 2.8g(7.5mmol)을 디클로로메탄 25ml에 용해시키고, DBU 1.2ml(8.0mmol)를 가하고, 모든 출발 물질이 반응될 때까지 혼합물을 실온에서 교반하였다. 배치를 물 및 포화 염화나트륨 용액으로 세척하고, 증발시키고 크로마토그래피하여, 인덴(7) 1.8g(이론치의 84%)을 수득하였다.

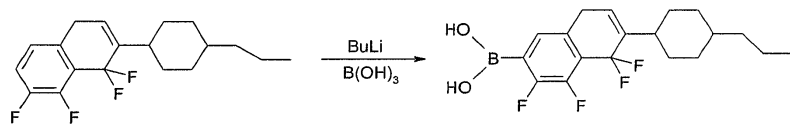
<119> 분광 데이터: ME(EI): M=294

<120> $^1\text{H-NMR}$: 7.20-7.32 ppm, m(1H, Ar-H), 6.75-7.90 ppm; (2H, Ar-H); 6.32 ppm, s, (1H, 3-H).

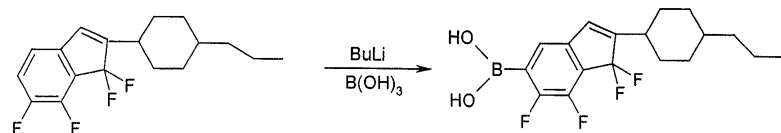
<121> $\Delta \epsilon = -6.1$

<122> $\Delta n = 0.107$

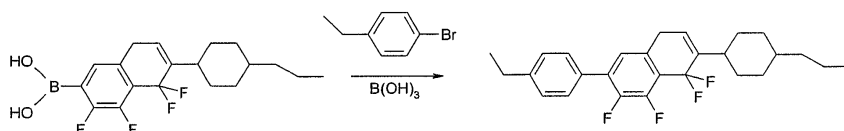
<123> 실시예 6



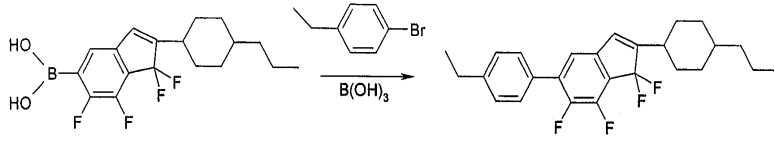
<124>



<125>



<126>



<127>

발명의 효과

<128>

본 발명에 따른 불화 인덴 및 1,7-디하이드로인다센은 그의 음의 $\Delta \epsilon$ 으로 인해 VA-TFT 디스플레이에 사용하기 적합하고, 따라서 시각 의존성이 개선된 디스플레이를 얻을 수 있다.