



(21) 申請案號：111148858

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 20 日

(51) Int. Cl. :

C07C331/24 (2006.01)

C09K19/12 (2006.01)

C09K19/18 (2006.01)

C09K19/30 (2006.01)

H01P1/18 (2006.01)

H01Q1/36 (2006.01)

H01L21/00 (2006.01)

(30) 優先權：2021/12/20

歐洲專利局

21216177.2

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

德國

(72) 發明人：布洛克 康斯坦斯 BROCKE, CONSTANZE (DE)；陶格貝克 安德烈斯

TAUGERBECK, ANDREAS (DE)

(74) 代理人：陳長文

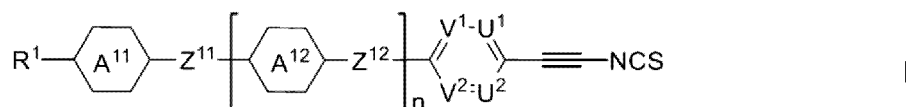
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 121 頁

(54) 名稱

異硫氰基乙炔基苯衍生物

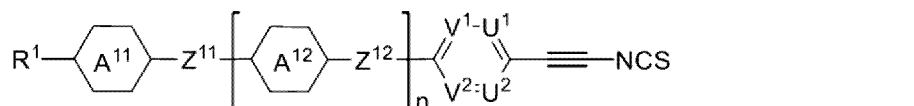
(57) 摘要

本發明係關於式 I 之異硫氰基乙炔基苯衍生物



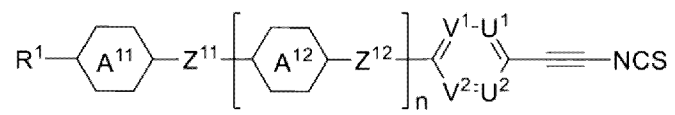
其中所出現之基團具有技術方案 1 中所定義之含義，係關於包含異硫氰基乙炔基苯衍生物之液晶介質，且係關於包含此等介質之高頻組件，尤其係用於高頻裝置，諸如使微波相位移之裝置、可調諧濾波器、可調諧超材料結構及電子式波束操控天線(例如相控陣列天線)之微波組件，且係關於包含該等組件之裝置。本發明進一步係關於一種包含可在電磁波譜之紅外區中操作之該液晶介質的光學組件。本發明進一步係關於該 LC 介質在紅外(IR)區中之用途；且係關於包含該光學組件之裝置。

The present invention relates to isothiocyanatoethynylbenzene derivatives of formula I



in which the occurring groups have the meanings defined in claim 1, to liquid crystal media comprising the isothiocyanatoethynylbenzene derivatives, and to high-frequency components comprising these media, especially microwave components for high-frequency devices, such as devices for shifting the phase of microwaves, tunable filters, tunable metamaterial structures, and electronic beam steering antennas (e.g., phased array antennas), and to devices comprising said components. The invention further relates to an optical component comprising said liquid-crystalline media, operable in the infrared region of the electromagnetic spectrum. The invention further relates to the use of said LC medium in the infrared (IR) region and to devices comprising said optical component.

特徵化學式：



[(發明摘要)]

[(中文發明名稱)]

異硫氰基乙炔基苯衍生物

[(英文發明名稱)]

ISOTHIOCYANATOETHYNYLBENZENE DERIVATIVES

[(中文)]

本發明係關於式I之異硫氰基乙炔基苯衍生物



其中所出現之基團具有技術方案1中所定義之含義，係關於包含異硫氰基乙炔基苯衍生物之液晶介質，且係關於包含此等介質之高頻組件，尤其係用於高頻裝置，諸如使微波相位移之裝置、可調諧濾波器、可調諧超材料結構及電子式波束操控天線(例如相控陣列天線)之微波組件，且係關於包含該等組件之裝置。本發明進一步係關於一種包含可在電磁波譜之紅外區中操作之該液晶介質的光學組件。本發明進一步係關於該LC介質在紅外(IRR)區中之用途；且係關於包含該光學組件之裝置。

[(英文)]

The present invention relates to isothiocyanatoethynylbenzene derivatives of formula I



in which the occurring groups have the meanings defined in claim 1, to liquid crystal media comprising the isothiocyanatoethynylbenzene derivatives, and to high-frequency components comprising these media, especially microwave components for high-frequency devices, such as

devices for shifting the phase of microwaves, tunable filters, tunable metamaterial structures, and electronic beam steering antennas (e.g., phased array antennas), and to devices comprising said components. The invention further relates to an optical component comprising said liquid-crystalline media, operable in the infrared region of the electromagnetic spectrum. The invention further relates to the use of said LC medium in the infrared (IR) region and to devices comprising said optical component.

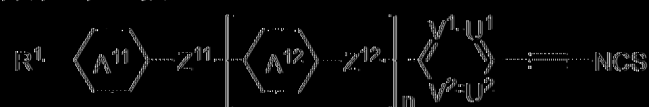
〔指定代表圖〕

無

〔代表圖之符號簡單說明〕

無

〔特徵化學式〕



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

異硫氰基乙炔基苯衍生物

### 【英文發明名稱】

ISOTHIOCYANATOETHYNYLBENZENE DERIVATIVES

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於異硫氰基乙炔基苯衍生物，係關於包含該等異硫氰基乙炔基苯衍生物之液晶介質，且係關於包含此等介質之高頻組件，尤其係用於高頻裝置，諸如使微波相位移之裝置、可調諧濾波器、可調諧超材料結構及電子式波束操控天線(例如相控陣列天線)之微波組件，且係關於包含該等組件之裝置。本發明進一步係關於一種包含可在電磁波譜之紅外區中操作之該液晶介質的光學組件。本發明進一步係關於該LC介質在紅外(IR)區中之用途；及包含該光學組件之裝置。

### 【先前技術】

【0002】 液晶介質已在電光顯示器(液晶顯示器(liquid crystal display)：LCD)中使用多年以顯示資訊。然而，最近，亦已提出液晶介質用於微波技術之組件中，諸如在DE 10 2004 029 429 A及JP 2005-120208 (A)中。

【0003】 A. Gaebler, F. Goelden, S. Müller, A. Penirschke 及 R. Jakoby, 「Direct Simulation of Material Permittivities using an Eigen-Susceptibility Formulation of the Vector Variational Approach」, 12MTC 2009 - International Instrumentation and Measurement Technology Conference, Singapore, 2009 (IEEE), 第463-467頁描述已知液晶混合物E7

(Merck KGaA, Germany)之對應特性。

〔0004〕 DE 10 2004 029 429 A描述液晶介質在微波技術中，尤其在移相器中之用途。其中，已論述液晶介質在對應頻率範圍中的特性且已顯示基於大部分芳族腓與異硫氰酸酯之混合物的液晶介質。在EP 2 982 730 A1中，描述完全由異硫氰酸酯化合物組成之混合物。

〔0005〕 用於微波應用中之液晶材料領域之發展遠未完成。為了改良微波裝置之特性，不斷嘗試開發能夠最佳化此類裝置之新穎化合物。對用於高頻技術而言，需要具有特定、迄今相當罕見、非習知之特性或特性之組合的液晶介質。

〔0006〕 因此需要用於液晶介質之具有改良特性的新穎化合物。特定言之，必須減少微波範圍中之損耗或增強可調諧性( $\epsilon$ )以改良材料品質( $\eta$ )。

〔0007〕 另外，需要改良組件之低溫特性。操作特性以及存放期兩者中之改良係合乎需要的。

#### 〔發明內容〕

〔0008〕 因此，本發明的一個目的係提供具有用於微波應用組件之液晶介質的有利特性之化合物。本發明之另一目的係提供一種具有與在電磁波譜之微波範圍中應用相關之改良特性的液晶介質。

〔0009〕 本發明之目的係藉由式I化合物實現



其中

$R^1$ 表示H、具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈烷基或具有2至12個C原子之烯基，其中一或多個 $CH_2$ 基團可經以下置換：



$n$ 為0、1或2。

[(0010)] 本發明進一步係關於式N化合物



其中所出現之基團具有上文針對式I所給出之含義，且係關於自式N製備式I化合物之方法。

[(0011)] 本發明之較佳實施例為附屬申請專利範圍之主題或亦可自實施方式獲得。

[(0012)] 出人意料地，式I化合物之突出之處在於有利地高可調諧性且使得液晶介質在電磁波譜之微波範圍中具有極佳穩定性且同時具有高介電各向異性、適合快速切換時間、適合向列相範圍、高可調諧性及低介電損失。

[(0013)] 特定言之，包含根據本發明之化合物之介質之突出之處在於由於較高可調諧性而改良之優值 $\eta$ 。

[(0014)] 根據本發明之介質之突出之處在於高澄清溫度、廣向列相範圍及極佳低溫穩定性(LTS)。因此，含有介質之裝置可在極端溫度條件下操作。

[(0015)] 介質進一步突出之處在於高介電各向異性值及低旋轉黏度。因此，臨限電壓(亦即裝置可在其下切換之最小電壓)極低。需要低操作電壓及低臨限電壓以便使裝置能夠具有經改良之切換特徵及高能量效率。低旋轉黏度使根據本發明之裝置能夠快速切換。

[(0016)] 此等特性整體上使包含式I化合物之介質特別適合用於高頻技術之組件及裝置及在微波範圍中之應用，尤其用於使微波相位移之裝置、可調諧濾波器、可調諧超材料結構及電子式波束操控天線(例如相控

陣列天線)。

【0017】 因此，根據本發明之另一態樣，提供一種組件及一種包含該組件之裝置，該組件及該裝置兩者均可在電磁波譜之微波區域中操作。較佳組件為移相器、變容器、無線及無線電波天線陣列、匹配電路及可調適濾波器。

【0018】 根據本發明之介質同樣適用於電磁波譜之可見或紅外區。

【0019】 因此，本發明進一步係關於式I化合物及包含一或多種式I化合物之介質的用途，其在電磁波譜之可見或紅外區，較佳在VIS、A-波段及/或B-波段及/或C-波段中，用於該可見光或紅外光之相位調製。

【0020】 根據本發明之另一態樣，提供一種光學組件，其包含包夾於一對基板之間的根據本發明之液晶介質。

【0021】 本發明進一步係關於一種裝置，其包含根據本發明之光學組件。較佳裝置為紅外成像器、波長選擇性開關、LCoS-SLM、LIDAR系統、分波多工(WDM)系統、可重組態光學分插多工器(ROADM)及非機械波束操控，例如可操控電瞬變光學折射(SEEOR)稜鏡，如文章P. McManamon, 2006, 「 Agile Nonmechanical Beam Steering, 」 Opt. Photon. News 17(3): 24-29中所公開。

【0022】 根據本發明之另一態樣，提供一種空間調變可見或紅外光之方法，該方法包含，

i)提供包含彼此面對且各自具有一表面之第一及第二基板之光學組件，第一基板包含至少一個第一電極，第二基板包含至少一個第二電極，該組件進一步包含包夾於第一及第二基板之間的液晶層，其中該液晶包含一或多種上文式I化合物；

ii)在該光學組件之表面處接收入射紅外光；

iii)將預定電壓施加至形成於第一基板上之獨立電極中之各者以便調變該液晶層之折射率。

**【0023】** 根據本發明之另一態樣，提供一種製造光學相位調變器之方法，其包含至少以下步驟：

a)提供具有第一電極之第一基板，該第一電極視情況具有單獨電可驅動單元之二維陣列；

b)將如技術方案1之液晶介質沈積於該第一基板上；及

c)將具有第二電極之第二基板安裝至該液晶材料上。

**【0024】** 根據本發明之光學組件的突出之處在於由於其中所使用之液晶介質的高澄清溫度、廣向列相範圍及極佳低溫穩定性(LTS)而在暴露於環境時具有極佳操作穩定性。因此，該組件及含有該組件之裝置可在極端溫度條件下操作。

#### **【實施方式】**

**【0025】** 本文中，「高頻技術」意謂具有在1 MHz至1 THz、較佳1 GHz至500 GHz、更佳2 GHz至300 GHz、尤其較佳約5 GHz至150 GHz範圍內之頻率的電磁輻射應用。

**【0026】** 如本文所使用，電磁波譜之紅外區用於意謂具有在0.75  $\mu\text{m}$ 至1000  $\mu\text{m}$ 範圍內之波長的電磁輻射之光譜區。

**【0027】** 如本文所使用，可見光(VIS)用於意謂具有380 nm至750 nm範圍內之波長的電磁輻射之光譜區。

**【0028】** 如本文所使用，紅外線A (IR-A)用於意謂具有在0.75  $\mu\text{m}$ 至1.4  $\mu\text{m}$ 範圍內之波長的電磁輻射之光譜區。

【0029】如本文所使用，紅外線B (IR-B)用於意謂具有在1.4  $\mu\text{m}$ 至3  $\mu\text{m}$ 範圍內之波長的電磁輻射之光譜區。

【0030】如本文所使用，紅外線C (IR-C)用於意謂具有在3  $\mu\text{m}$ 至1000  $\mu\text{m}$ 範圍內之波長的電磁輻射之光譜區。

【0031】較佳地，根據本發明之光學組件在750 nm至2500 nm，尤其1530 nm至1565 nm範圍內之波長下操作。

【0032】用於根據本發明之應用的極佳光源為發射具有1.55  $\mu\text{m}$ 波長之光的IR雷射或發射具有905 nm波長之光的IR雷射。

【0033】如本文所使用，鹵素為F、Cl、Br或I，較佳F或Cl，尤其較佳F。

【0034】在本文中，烷基為直鏈或分支鏈或環狀且具有1至15個C原子，較佳為直鏈且除非另外指示，否則具有1、2、3、4、5、6或7個C原子，且因此較佳為甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基或正庚基。

【0035】在本文中，分支鏈烷基較佳為異丙基、二級丁基、異丁基、異戊基、2-甲基丁基、2-甲基己基或2-乙基己基。

【0036】如本文所使用，環烷基用於意謂具有至多12個C原子之直鏈或分支鏈烷基或烯基，較佳具有1至7個C原子之烷基，其中基團 $\text{CH}_2$ 經具有3至5個C原子之碳環置換，極佳選自由環丙基烷基、環丁基烷基、環戊基烷基及環戊烯基烷基組成之群。

【0037】本文中，烷氧基為直鏈或分支鏈且含有1至15個C原子。其較佳為直鏈，且除非另外指示，否則具有1、2、3、4、5、6或7個C原子，且因此較佳為甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正

己氧基或正庚氧基。

**【0038】** 本文中，烯基較佳為具有2至15個C原子之烯基，該烯基為直鏈或分支鏈且含有至少一個C-C雙鍵。其較佳為直鏈且具有2至7個C原子。因此，其較佳為乙烯基、丙-1-烯基或丙-2-烯基、丁-1-烯基、丁-2-烯基或丁-3-烯基、戊-1-烯基、戊-2-烯基、戊-3-烯基或戊-4-烯基、己-1-烯基、己-2-烯基、己-3-烯基、己-4-烯基或己-5-烯基、庚-1-烯基、庚-2-烯基、庚-3-烯基、庚-4-烯基、庚-5-烯基或庚-6-烯基。若C-C雙鍵之兩個C原子經取代，則烯基可呈E及/或Z異構體(反式/順式)之形式。通常，各別E異構體為較佳的。在烯基中，丙-2-烯基、丁-2-烯基及丁-3-烯基以及戊-3-烯基及戊-4-烯基為尤其較佳的。

**【0039】** 本文中，炔基意謂具有2至15個C原子之炔基，其為直鏈或分支鏈且含有至少一個C-C參鍵。1-丙炔基及2-丙炔基以及1-丁炔基、2-丁炔基及3-丁炔基為較佳的。

**【0040】** 若R<sup>F</sup>表示鹵化烷基-、烷氧基-、烯基或烯基氧基，則其可為分支鏈或未分支鏈。較佳地，其為未分支鏈、單氟化、多氟化或全氟化，較佳全氟化且具有1、2、3、4、5、6或7個C原子，在烯基之情況下，具有2、3、4、5、6或7個C原子。

**【0041】** R<sup>P</sup>較佳地表示CN、NCS、Cl、F、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CF<sub>2</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CHF、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=Cl<sub>2</sub>、-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>H、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHF<sub>2</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>F、-CH=CF<sub>2</sub>、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CF<sub>2</sub>、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CHCl<sub>2</sub>、-OC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>、-O(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>H、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CHF<sub>2</sub>、-O(CF)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>F、-OCF=CF<sub>2</sub>、-SC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>、-S(CF)<sub>n</sub>-CF<sub>3</sub>，其中n為0至7之整數。

【0042】具有三氟乙烯基取代基之結構上相關之化合物顯示於CN105294526 A中，用作顯示器裝置之介質中的共同組分。

【0043】如文獻(例如在諸如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart之標準著作)中所描述，可藉由本身已知之方法，確切而言在已知且適合於該等反應之反應條件下來製備通式I之化合物。可使用本身已知但未在本文更詳細地提及之變化形式。

【0044】視需要，起始物質亦可藉由不將其自反應混合物分離，而是藉由使其立即進一步反應成通式I之化合物而原位形成。

【0045】式I化合物之較佳合成路徑顯示於流程1中。末端芳基炔烴(1)藉由如例如以下文章中所描述之標準方法獲得：Marta Pytlarczyk及Przemysław Kula (2019) Synthesis and mesomorphic properties of 4,4''-dialkynyl-2',3'-difluoro-p-terphenyls - the influence of C≡C acetylene linking bridge, Liquid Crystals, 46:4, 618-628, DOI: 10.1080/02678292.2018.1515376。

【0046】根據M.S. Shvartsberg等人，Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya (1976), (10), 2292-5中所描述之方法，乙炔1可藉由去質子化及用N-氯丁二醯亞胺(NCS)氯化而轉移至氯化物2中，該N-氯丁二醯亞胺可與胺化鈉反應得到式N之胺，可使用已知試劑自其獲得式I化合物。用於將式N化合物轉化為式I化合物的根據本發明之方法的較佳試劑為二硫化碳、硫光氣、硫羰基二咪唑、二-2-吡啶基硫代碳酸酯、雙(二甲基胺硫甲醯基)二硫化物、二甲基胺硫甲醯氯及氯硫代甲酸苯酯，極佳為硫光氣。



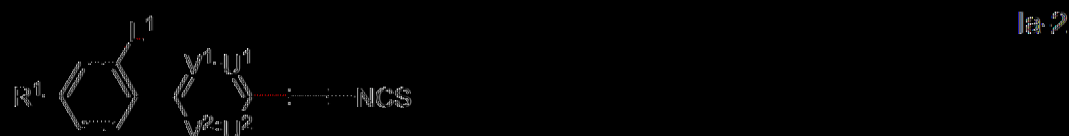
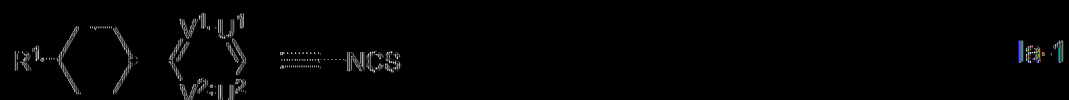


(0048) 較佳地，式I化合物係選自式Ia、Ib、Ic及Id化合物：



其中所出現之基團及參數具有上文所定義之含義。

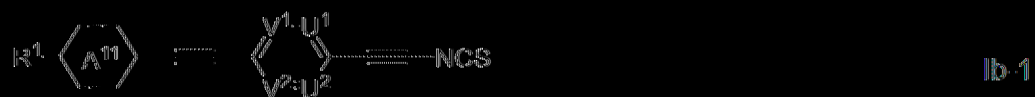
(0049) 式Ia化合物較佳係選自以下子式之化合物：



其中所出現之基團具有上文針對式I所給出之含義，且U<sup>1</sup>獨立地表示H、F、Cl、甲基或乙基，較佳地H。

(0050) 較佳之式Ia-2化合物係選自由式Ia-2.1至式Ia-2.7組成之群

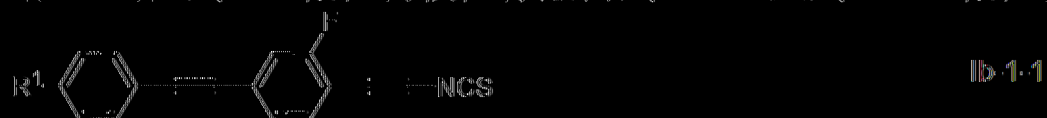




其中所出現之基團具有上文所給出之含義，且

較佳地， $R^1$ 表示非氟化烷基或具有1至7個C原子之烷氧基或具有2至7個C原子之非氟化烯基。

〔0052〕 式Ib-1化合物較佳係選自式Ib-1.1至式Ib-1.8化合物之群：





基，較佳為甲基、乙基或異丙基，極佳為乙基，

$m$ 表示在1至7範圍內，較佳在2至6範圍內且尤其較佳3至5之整數，及

$z$ 表示0、1、2、3或4，較佳為2。

[(0053)] 式Ib-2化合物較佳係選自式Ib-2.1至式Ib-2.5化合物之群



其中

$R^1$ 具有上文所指示之含義且較佳表示 $C_nH_{2n+1}$ 或 $ClC_2-(CH_2)_z$ ，

$n$ 為1至7範圍內、較佳2至6範圍內且尤其較佳3至5之整數，及

$z$ 為0、1、2、3或4，較佳為0或2。

[(0054)] 式Ib-3化合物較佳係選自式Ib-3.1至式Ib-3.5化合物之群：













其中

$\%11$ 及 $\%12$ 彼此獨立地表示反式- $\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})$ 或反式- $\text{C}(\text{Br})=\text{C}(\text{Br})$ ，較佳地反式- $\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})$ ，且在式Id-6中， $\%11$ 及 $\%12$ 中之一者可替代地表示- $\text{C}=\text{C}$ 且另一基團具有上文在式Id下給出之含義，

且較佳地，

$R^1$ 表示非氟化烷基或具有1至7個C原子之烷氧基或具有2至7個C原子之非氟化烯基

〔0061〕 式Id-1化合物較佳係選自式Id-1-1至式Id-1-19化合物之群：







其中

$R^1$ 具有上文所指示之含義且較佳表示 $C_nH_{2n+1}$ 或 $ClC_n(CCl_2)_z$ ，

$n$ 為1至7範圍內、較佳2至6範圍內且尤其較佳3至5之整數，及

$z$ 為0、1、2、3或4，較佳為2。

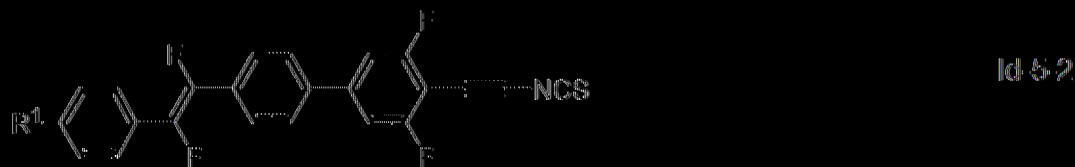
〔0062〕 式1d-2化合物較佳係選自由式1d-2-1至式1d-2-19組成之

群：



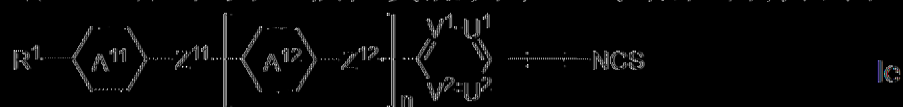




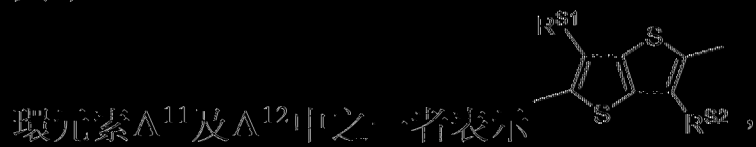


$R^1$ 具有上文式III-5所指示之含義且較佳表示 $C_nH_{2m+1}$ ，其中  
 $m$ 為1至7範圍內、較佳2至6範圍內之整數。

〔0064〕 在另一較佳實施例中，式II化合物係選自式Ic化合物，



其中

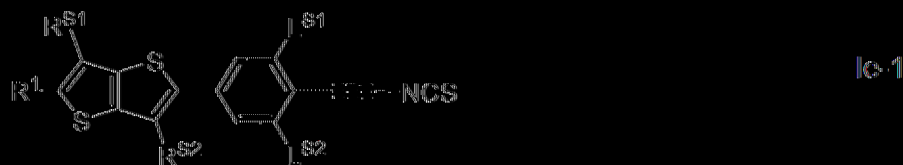


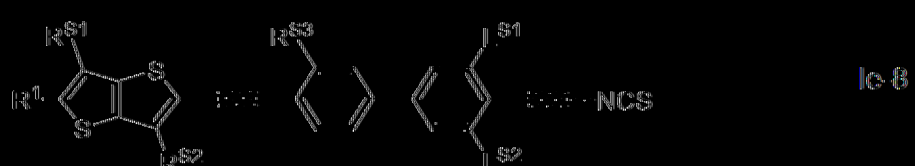
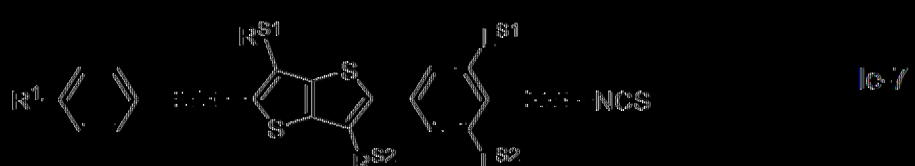
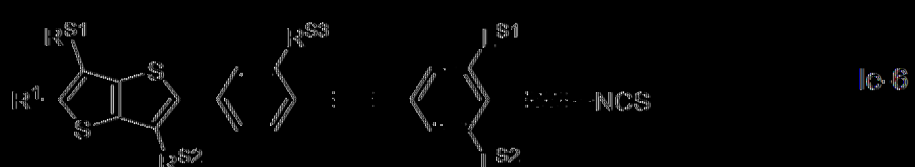
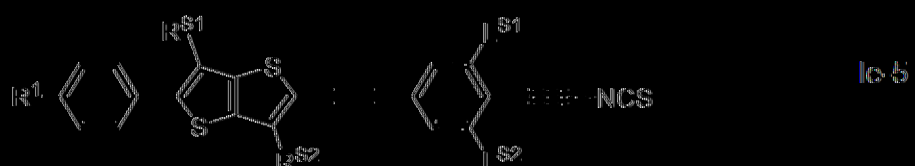
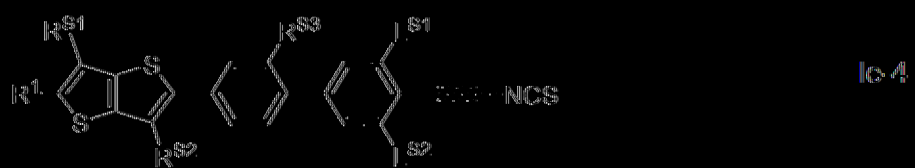
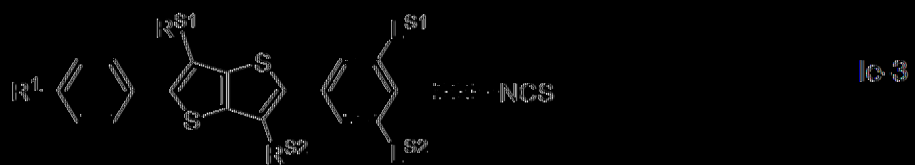
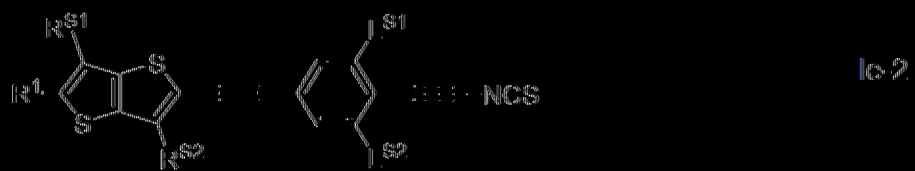
$R^{S1}$ 及 $R^{S2}$ 相同或不同地表示H或具有1至6個C原子之烷基，較佳地

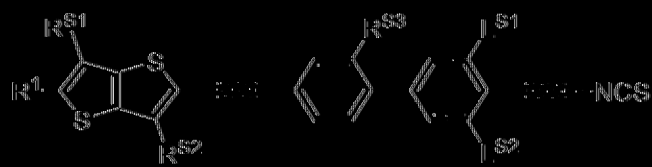
H，

且其他出現之基團及參數具有上文式I所定義之含義。

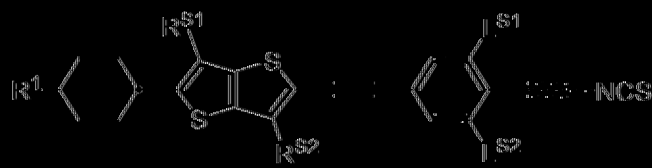
〔0065〕 較佳地，式Ic化合物係選自式Ic-1至Ic-24化合物之群：



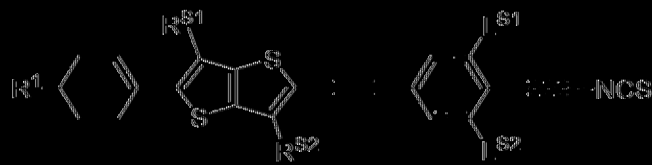




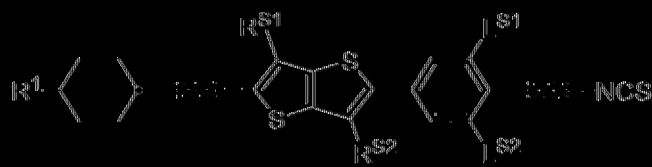
Ic-9



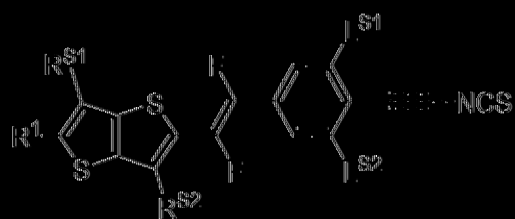
Ic-10



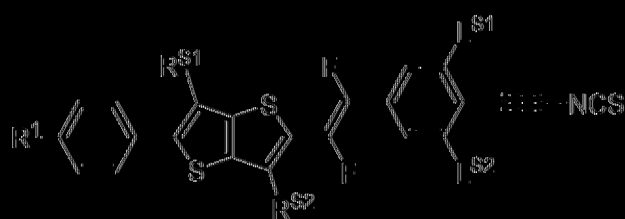
Ic-11



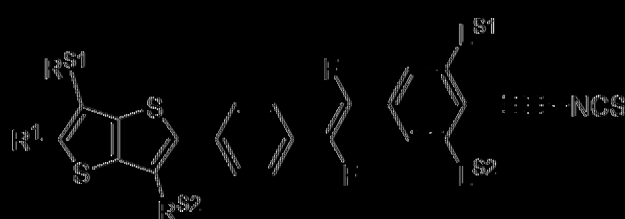
Ic-12



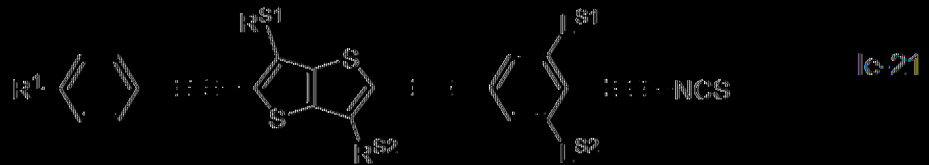
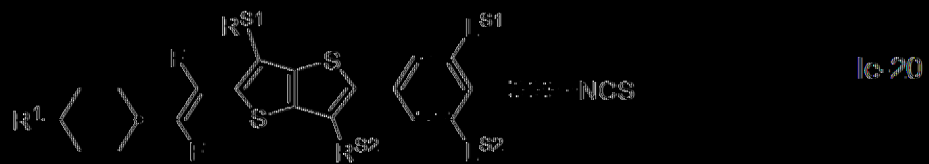
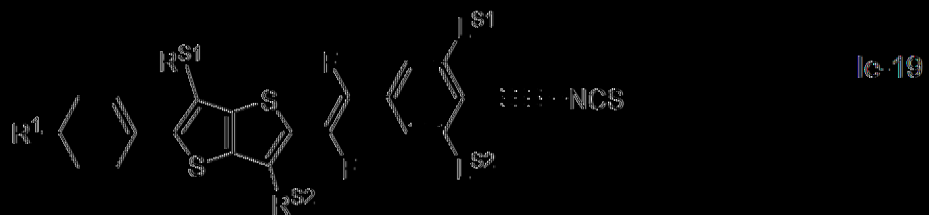
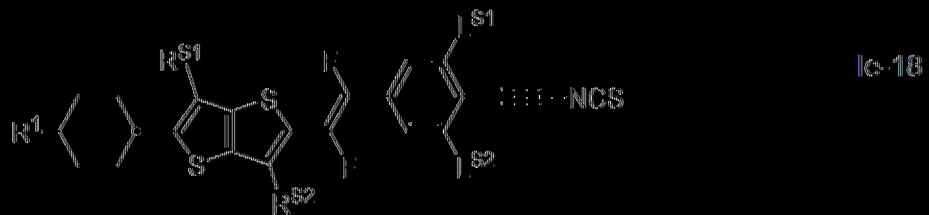
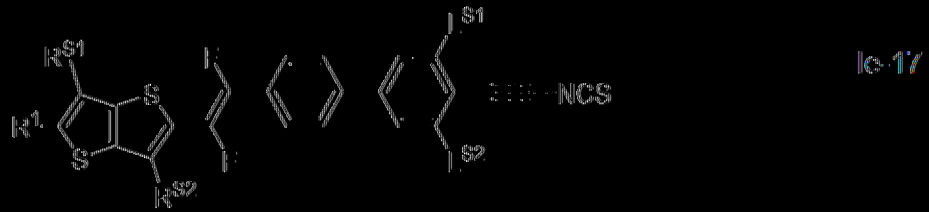
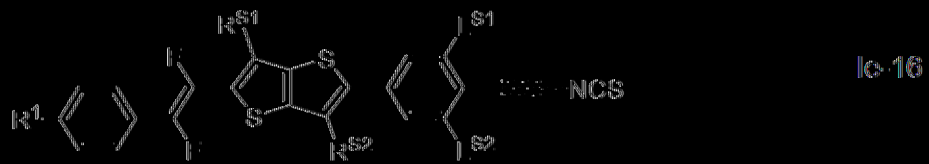
Ic-13

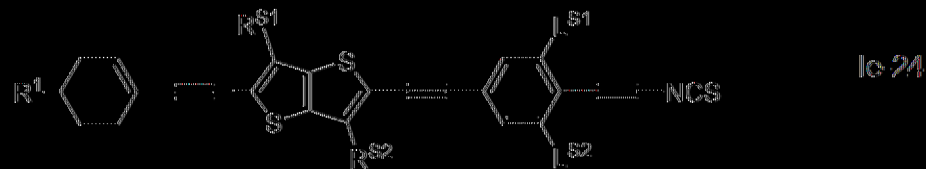
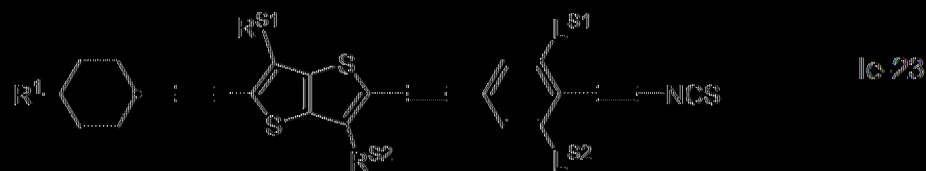


Ic-14



Ic-15





其中所出現之基團具有上文式Ic所給出之含義，且L<sup>S1</sup>及L<sup>S2</sup>獨立地表示H、F、Cl或CH<sub>3</sub>，且較佳。

R<sup>1</sup>表示具有2至6個C原子之烷基或烯基，其中一或多個CH<sub>2</sub>基團可經以下置換：，

R<sup>S1</sup>及R<sup>S2</sup>相同或不同地表示H或具有1至6個C原子之烷基，較佳地H，

R<sup>S3</sup>表示H、H或烷基，其具有至多6個C原子，或環丙基，較佳地H、H或乙基，極佳地H，

L<sup>S1</sup>及L<sup>S2</sup>相同或不同地表示H或H，較佳地H。

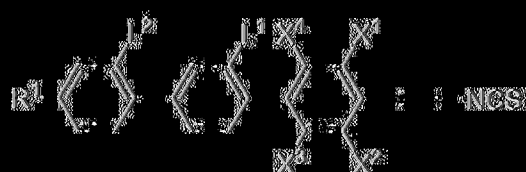
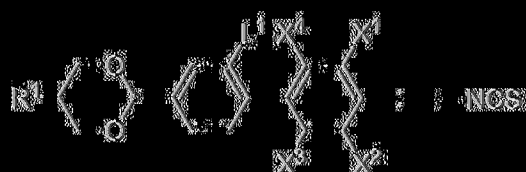
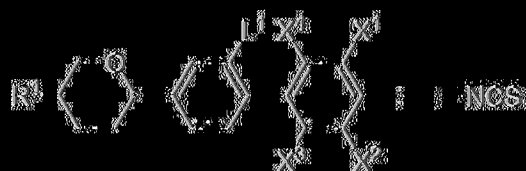
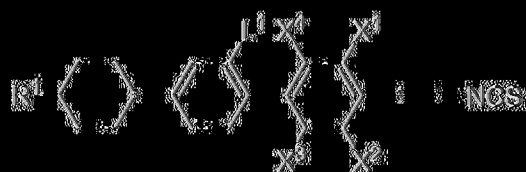
〔0066〕 在另一較佳實施例中，式II化合物係選自式III化合物，



其中

U<sup>1</sup>、U<sup>2</sup>、V<sup>1</sup>及V<sup>2</sup>表示·CR<sup>0</sup>·，其中R<sup>0</sup>表示Cl或H，較佳地H，且其餘基團及參數具有式III所定義之含義。

〔0067〕 式III化合物較佳係選自式III-1至式III-11化合物：





$Y^{13}$ 獨立地具有 $Y^{11}$ 之含義，

$Y^3$ 及 $Y^4$ 相同或不同地表示H、F、Cl或各自具有至多12個C原子之直鏈或分支鏈或環烷基、烯基、烷氧基或烯基氧基，較佳地H，

s為0、1或2，較佳0或1，

t為0、1或2，較佳0或1，及

s + t為0、1或2，較佳0或1。

[(0070)] 式I<sub>g</sub>化合物較佳係選自式I<sub>g-1</sub>至I<sub>g-20</sub>化合物：



















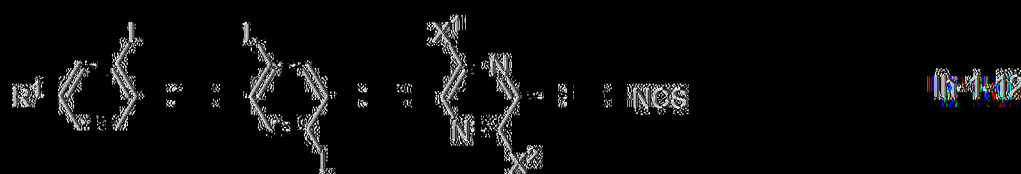
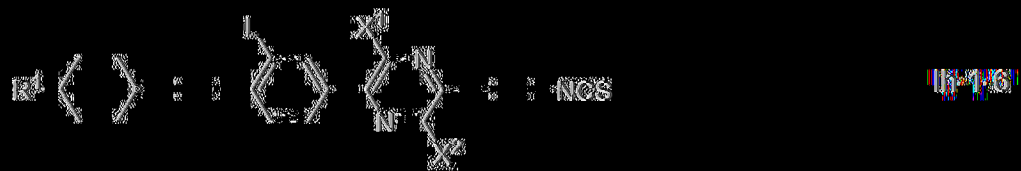


〔0081〕 在較佳實施例中，在式Ih及其子式中，基團X<sup>1</sup>表示H或Cl且基團X<sup>2</sup>表示H。

〔0082〕 在較佳實施例中，在式Ih及其子式中，基團X<sup>1</sup>及X<sup>2</sup>表示H或Cl，較佳兩者均表示H。

〔0083〕 式Ih-1、Ih-2及Ih-3化合物較佳係選自由式Ih-1-1至Ih-1-10、Ih-2-1至Ih-2-10及Ih-3-1至Ih-3-10組成之群：







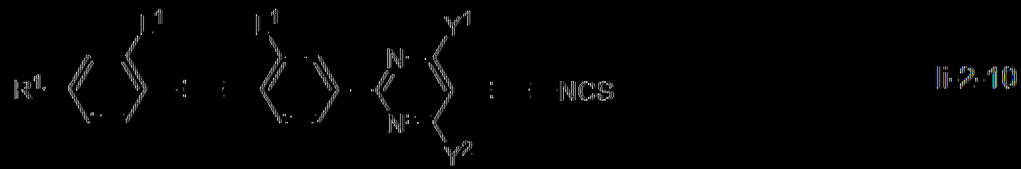
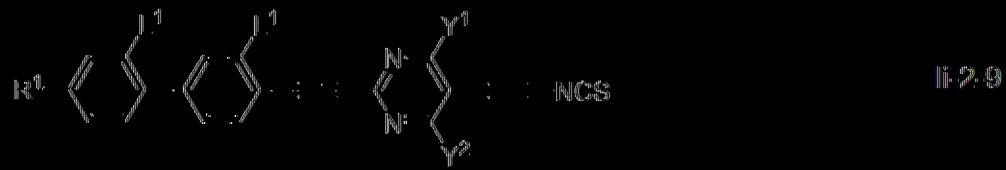
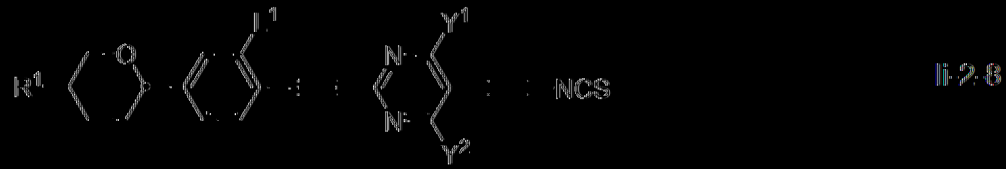
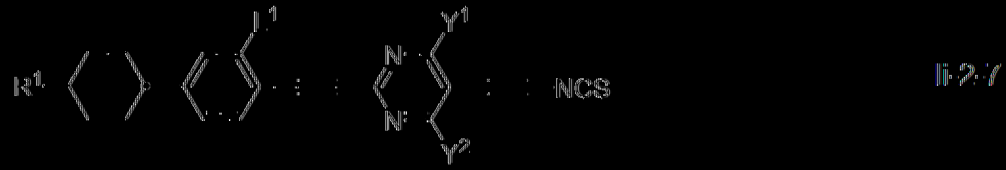
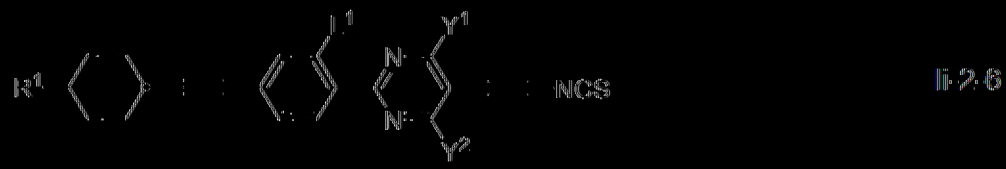
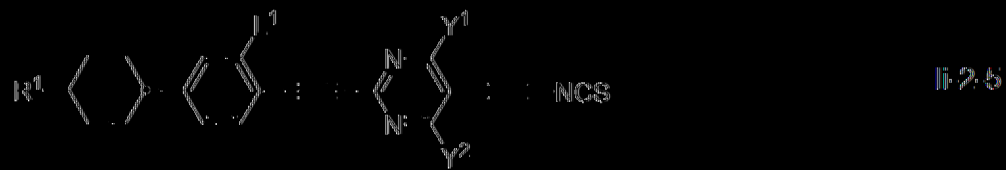


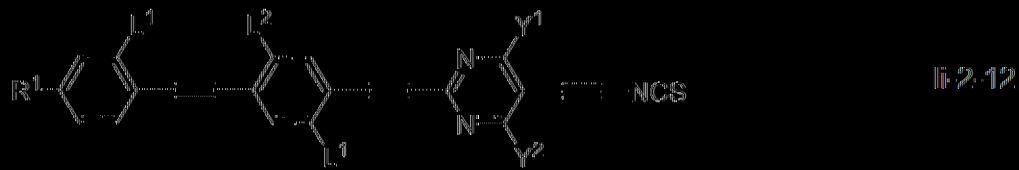
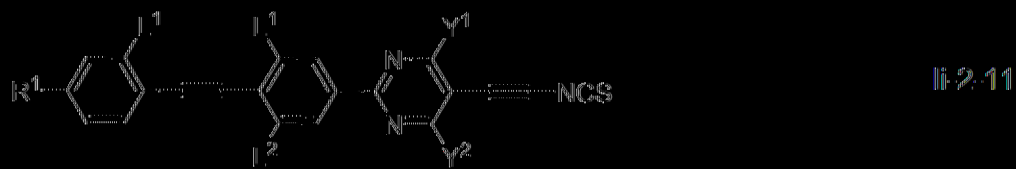








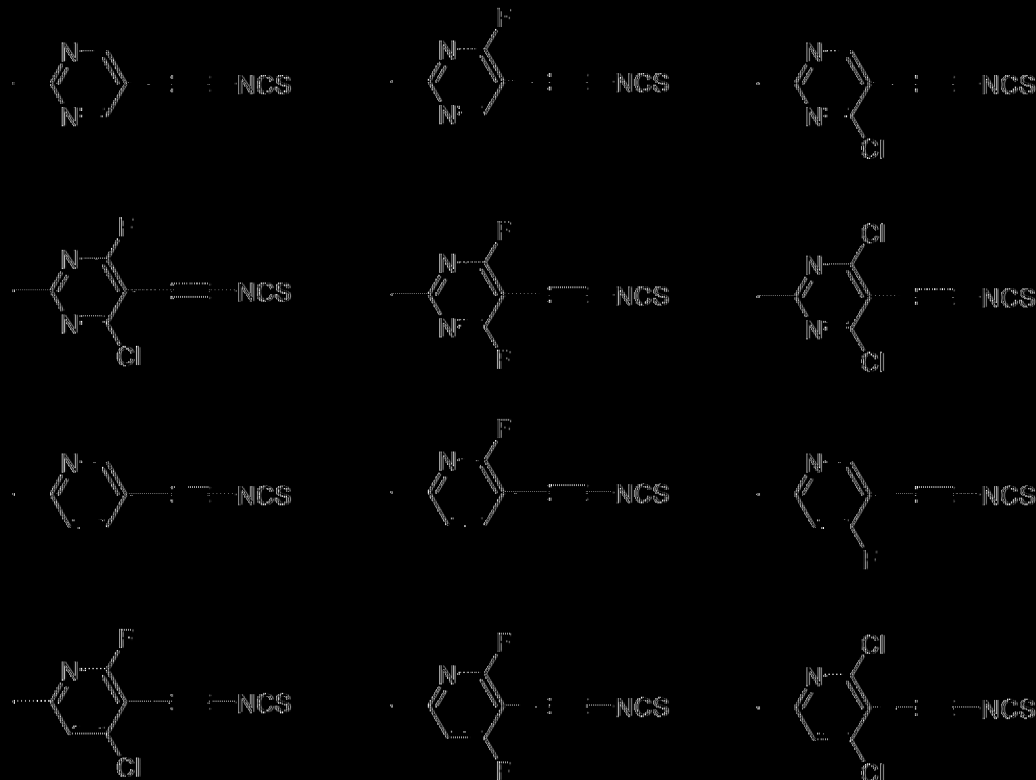
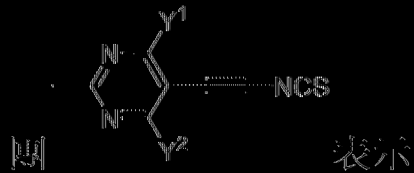


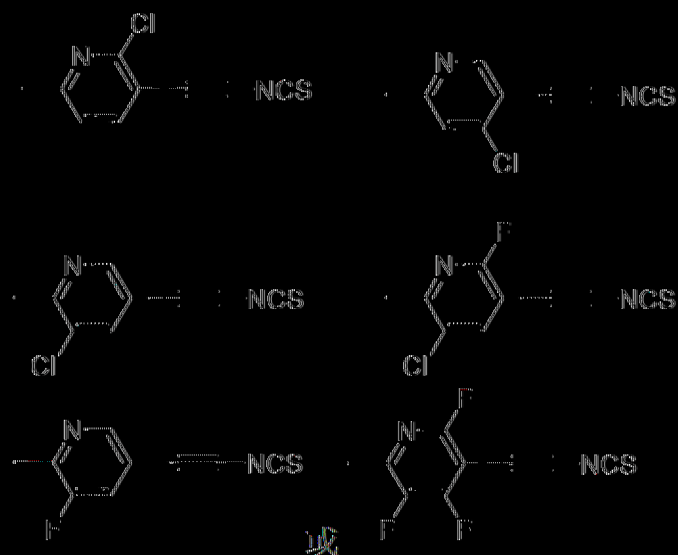


其中

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及L<sup>3</sup>相同或不同地表示H、F、Cl、甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、環丁基、環戊基或環戊烯基，及

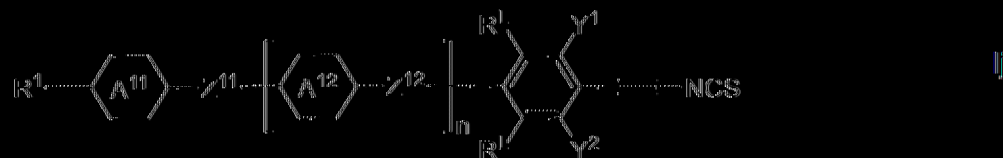
R<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>具有上文式10b-1及10b-2所給出之含義，且其中極佳地基





[0089] 在較佳實施例中，在式Ib及其子式之化合物中，Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>中之一者或兩者(較佳兩者)表示H。

[0090] 在較佳實施例中，式I化合物係選自式Ij化合物



其中

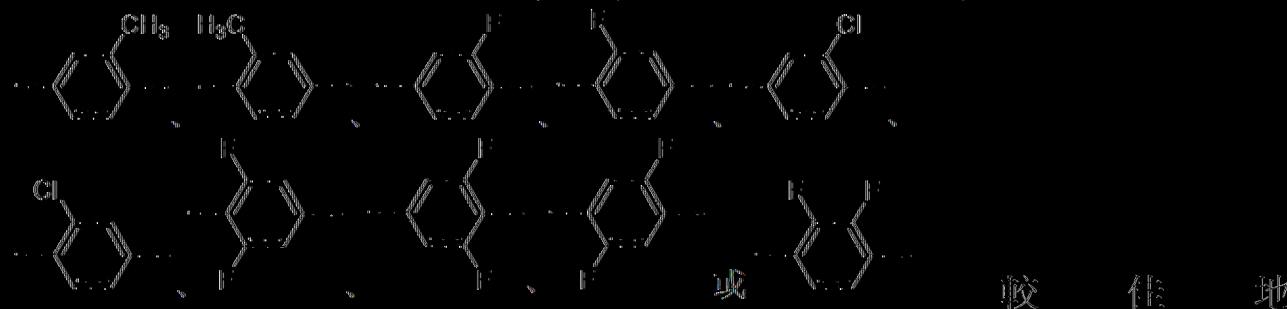
R<sup>1</sup>、%<sup>11</sup>、%<sup>12</sup>及n具有上文針對式I所給出之含義

Y<sup>1</sup>表示甲基、乙基或Cl，

Y<sup>2</sup>表示H、甲基、乙基、H或Cl，較佳地H或H，

R<sup>1</sup>表示H、H、Cl或甲基，較佳地H，

及 彼此獨立地表示



或 較佳地









分支鏈烷基、烯基或炔基，其中彼此獨立地，一或多個CH<sub>2</sub>基團亦可經O置換，或表示C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烯基、氟化烷基或烯基、氟化烷氧基或烯基氧基、F、Cl、Br、CN、NCS、SCN或SF<sub>5</sub>。

【0096】 在本發明之一較佳具體實例中，液晶介質包含一或多種式I化合物及一或多種式II化合物。

【0097】 根據本申請案之液晶介質較佳包含總計1至50%、較佳2至40%且尤其較佳3至30%之式I化合物。

【0098】 根據本申請案之液晶介質較佳包含總計10至100%、較佳20至95%且尤其較佳25至90%之式I及式II化合物。

【0099】 根據本發明，式II化合物作為整體較佳用於總濃度為10%至90%、更佳15%至85%、甚至更佳25%至80%且極佳30%至75%之混合物中。

【0100】 另外，液晶介質可包含其他添加劑，諸如穩定劑、對掌性摻雜劑、二色性染料及奈米粒子。以0.005至6%、較佳為0.1至3%之濃度採用單獨添加的化合物。以混合物作為整體計，此等其他成分之總濃度在0%至10%，較佳0.1%至6%範圍內。然而，不考慮此等添加劑之濃度，指示液晶混合物(亦即液晶或液晶原基化合物)其餘成分之濃度資料。

【0101】 液晶介質較佳包含0至10重量%，尤其0.01至5重量%，且尤其較佳0.1至3重量%之穩定劑。介質較佳包含一或多種選自2,6-二-三級丁基酚、2,2,6,6-四甲基哌啶或2-苯并三唑-2-基酚之穩定劑。此等助劑為熟習此項技術者已知且為市售，例如作為光穩定劑。

【0102】 在本申請案中，表述介電正性描述其中 $\Delta\epsilon > 3.0$ 之化合物或組件，介電中性描述其中 $-1.5 \leq \Delta\epsilon \leq 3.0$ 之化合物或組分，且介電負性

描述 $\Delta\varepsilon < -1.5$ 之化合物或組件。 $\Delta\varepsilon$ 在1 kHz之頻率且在20°C下經測定。各別化合物之介電各向異性由各別單一化合物於向列型主體混合物中之10%溶液之結果判定。若主體混合物中之各別化合物之溶解度小於10%，則濃度降低至5%。在具有垂直配向之單元及在具有均質配向之單元兩者中測定測試混合物之電容。兩種電池類型之電池厚度為約20  $\mu\text{m}$ 。施加之電壓為具有1 kHz之頻率及有效值通常為0.5 V至1.0 V的矩形波，但始終將其選擇為低於各別測試混合物之電容臨限值。

**【0103】**  $\Delta\varepsilon$ 定義為 $(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})$ ，而 $\varepsilon_{\text{ave}}$ 為 $(\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ 。

**【0104】** 用於藉由外插來測定純化合物之物理常數的主體混合物為來自Merck KGaA, Germany之ZLI-4792。化合物之介電常數、雙折射率( $\Delta n$ )及旋轉黏度( $\gamma_1$ )的絕對值根據在添加化合物時主體混合物之各別值的變化來測定。主體中之濃度為10%，或在不充分溶解之情況下為5%。將值外推至100%濃度之所添加化合物。

**【0105】** 在實例中，使用以下縮寫給出純化合物之相位序列：

K：結晶，N：向列，SmA：層列A，SmB：層列B，I：各向同性。

**【0106】** 如此量測在20°C之量測溫度下具有向列相之組件，所有其他組件如同化合物一樣處理。

**【0107】** 在兩種情況下，除非另外明確說明，否則在本申請案中表述臨限電壓係指光學臨限值，且係針對10%相對對比度( $V_{10}$ )引述，且表述飽和電壓係指光學飽和度，且係針對90%相對對比度( $V_{90}$ )引述。若明確提及，則僅使用電容臨限電壓( $V_0$ )，亦稱為弗雷德里克臨限值(Freedericks threshold,  $V_{Fr}$ )。

**【0108】** 除非另外明確說明，否則在本申請案中所指示之參數範圍

均包括極限值。

【0109】 所指示之用於各種特性範圍之不同上限值及下限值彼此組合產生其他較佳範圍。

【0110】 除非另外明確說明，否則在整個本申請案中應用以下條件及定義。所有濃度均以重量百分比引述且係關於作為整體之各別混合物，所有溫度均以攝氏度引述且所有溫度差均以差異度數引述。除非另外明確說明，否則所有物理特性根據「Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals」, Status 1997年11月, Merck KGaA, Germany來測定，且針對20°C之溫度引述。光學各向異性( $\Delta n$ )在589.3 nm之波長下測定。介電各向異性( $\Delta \epsilon$ )在1 kHz之頻率下測定。使用德國Merck KGaA生產之測試單元測定臨限電壓以及所有其他電光特性。用於測定 $\Delta \epsilon$ 之測試單元具有約20  $\mu\text{m}$ 之單元厚度。電極為具有1.13  $\text{cm}^2$ 之面積及保護環之圓形ITO電極。定向層為用於垂面定向( $\epsilon_{\parallel}$ )之來自日本Nissan Chemicals之SE-1211及用於均質定向( $\epsilon_{\perp}$ )之來自日本Japan Synthetic Rubber之聚醯亞胺AL-1054。使用Solatron 1260頻率回應分析器，使用正弦波以0.3  $V_{\text{rms}}$ 之電壓來確定電容。電光量測中所使用之光為白光。將使用來自德國Autronic-Melchers之市售DMS儀器之裝備用於本文。已在垂直觀測下測定特性電壓。已分別針對10%、50%及90%相對對比度測定臨限電壓( $V_{10}$ )、中灰電壓( $V_{50}$ )及飽和電壓( $V_{90}$ )。

【0111】 如A. Penirschke等人「Cavity Perturbation Method for Characterization of Liquid Crystals up to 35 GHz」第34屆European Microwave Conference-Amsterdam, 第545-548頁中所描述研究關於液晶介質在微波頻率範圍中之特性。就此而言亦比較，A. Gaebler等人

「Direct Simulation of Material Permittivities …」, 12MTC 2009 - International Instrumentation and Measurement Technology Conference, Singapore, 2009 (IEEE), 第463-467頁, 及DE 10 2004 029 429 A, 同樣詳細地描述量測方法。

**【0112】** 將液晶引入至聚四氟乙烯(PTFE)或石英毛細管中。毛細管具有0.5 mm之內徑及0.78 mm之外徑。有效長度為2.0 cm。在19 GHz之共振頻率下, 將經填充毛細管引入至圓柱形空腔之中心中。此空腔長度為11.5 mm且半徑為6 mm。接著應用輸入信號(來源), 且使用商業向量網路分析儀 (N5227A PNA Microwave Network Analyzer, Keysight Technologies Inc. USA)記錄空腔之取決於回應之頻率。對於其他頻率, 相對應地調適空腔尺寸。

**【0113】** 藉助於上文提及之公開案 A. Penirschke 等人, 第34屆 European Microwave Conference - Amsterdam, 第545-548頁中所描述之等式10及11, 在利用經液晶填充之毛細管量測與不用經液晶填充之毛細管量測之間的共振頻率及Q因子之變化用於測定在對應目標頻率處的介電常數及損耗角。

**【0114】** 藉由液晶在磁場中之配向, 獲得垂直且平行於液晶之指向矢之組件特性值。為此目的, 使用永久磁體之磁場。磁場強度為0.35特斯拉。

**【0115】** 較佳組件為移相器、變容器、無線及無線電波天線陣列、匹配電路可調適濾波器及其他組件。

**【0116】** 在本申請案中, 除非另外明確說明, 否則術語化合物意謂一種化合物及複數種化合物兩者。

**【0117】** 根據本發明之所有混合物為向列型。根據本發明之液晶介質較佳在上文給出之較佳範圍中具有向列相。表述具有向列相此處意謂，一方面，在對應溫度下在低溫下未觀測到層列相及結晶，且另一方面，在加熱時向列相不發生清除。在高溫下，利用習知方法在毛細管中量測清澈點。在低溫下之研究係在對應溫度下在流量式黏度計中進行，且藉由塊體樣本之儲存進行檢查：在給定溫度T下根據本發明之介質的塊體(LTS)中之儲存穩定性係藉由目視檢查來判定。將2 g所關注之介質填充至適當尺寸之閉合玻璃容器(瓶)中，置於在預定溫度下之冷凍機中。以針對層列相或結晶之出現的所定義時間間隔來檢查該等瓶。針對每種材料且在各溫度下儲存兩個瓶。若在兩個對應瓶中之至少一者中觀測到出現結晶或層列相，則終止測試，且將在觀測到更高階相出現之偵測前最後一次偵測的時間記錄為各別儲存穩定性。測試最後在1000小時後終止，亦即，1000小時之LTS值意謂混合物在給定溫度下穩定至少1000小時。

**【0118】** 所使用之液晶較佳具有正介電各向異性。此較佳為2或更大，較佳為4或更大，尤其較佳為6或更大，且極其較佳為10或更大。

**【0119】** 此外，根據本發明之液晶介質藉由微波範圍中之高各向異性值表徵。在約19 GHz下，雙折射率為例如較佳0.14或更大，尤其較佳為0.15或更大，尤其較佳為0.20或更大，尤其較佳為0.25或更大，且極其較佳為0.30或更大。另外，雙折射率較佳為0.80或更小。

**【0120】** 微波範圍中之介電各向異性定義為

$$\Delta\epsilon_r \equiv (\epsilon_{r, \parallel} - \epsilon_{r, \perp})。$$

**【0121】** 可調諧性( $\tau$ )定義為

$$\tau \equiv (\Delta\epsilon_r / \epsilon_{r, \parallel})。$$

**【0122】** 材料品質( $\eta$ )定義為

$\eta \equiv (\tau / \tan \delta_{\epsilon r, \max.})$ ，其中

最大介電損失為

$\tan \delta_{\epsilon r, \max.} \equiv \max. \{ \tan \delta_{\epsilon r, \perp}; \tan \delta_{\epsilon r, \parallel} \}$ 。

**【0123】** 在20°C及19 GHz下量測的根據本發明之介質之可調諧性 $\tau$ 為0.250或更大，較佳0.300或更大、0.310或更大、0.320或更大、0.330或更大、或0.340或更大，極佳0.345或更大且尤其0.350或更大。

**【0124】** 較佳液晶材料之材料品質( $\eta$ )為6或更大，較佳8或更大，較佳10或更大，較佳15或更大，較佳17或更大，較佳20或更大，尤其較佳25或更大且極其較佳30或更大。

**【0125】** 在相對應的組件中，較佳液晶材料之移相器品質為15°/dB或更大，較佳20°/dB或更大，較佳30°/dB或更大，較佳40°/dB或更大，較佳50°/dB或更大，尤其較佳80°/dB或更大且極其較佳100°/dB或更大。

**【0126】** 然而，在一些實施例中，亦可有利地使用介電各向異性為負值之液晶。

**【0127】** 所採用之液晶為個別物質或混合物。其較佳具有向列相。

**【0128】** 根據本發明之液晶介質可包含常用濃度之其他添加劑及對掌性摻雜劑。按混合物作為整體計，此等其他成分之總濃度在0%至10%、較佳0.1%至6%範圍內。所用之個別化合物之濃度各自較佳在0.1%至3%之範圍內。當提及本申請案中之液晶介質之液晶組件及液晶化合物之值及濃度範圍時，不考慮此等及類似添加劑之濃度。

**【0129】** 根據本發明之介質較佳包含一或多種對掌性化合物作為對掌性摻雜劑以便調節其膽固醇間距。其在根據本發明之介質中的總濃度較

佳在0.05%至15%，更佳1%至10%，且最佳2%至6%範圍內。

【0130】視情況，根據本發明之介質可包含其他液晶化合物以調節物理特性。此類化合物為熟習此項技術者所已知。其在根據本發明之介質中的濃度較佳為0%至30%，更佳為0.1%至20%，且最佳為1%至15%。

【0131】給出反應時間作為電光反應之相對對比度分別的相對調諧自0%至90% ( $t_{90} - t_0$ )之變化時間的上升時間( $\tau_{on}$ )，亦即包括延遲時間( $t_{10} - t_0$ )；作為電光反應之相對對比度分別的相對調諧之自100%回至10% ( $t_{100} - t_{10}$ )之變化時間的衰減時間( $\tau_{off}$ )；且分別作為總反應時間( $\tau_{total} = \tau_{on} + \tau_{off}$ )。

【0132】根據本發明之液晶介質由多種化合物，較佳3至30種，更佳4至20種，且極佳4至16種化合物組成。以習知方式混合此等化合物。通常，以較少量使用之所需量之化合物溶解於以較大量使用之化合物中。若溫度高於以較高濃度使用之化合物的清澈點，則尤其易於觀測溶解過程之完成。然而，亦可能以其他習知方式製備介質，例如使用所謂的預混合物(其可為例如化合物之同系或共晶混合物)，或使用所謂的「多瓶」系統(其組分本身為即用混合物)。

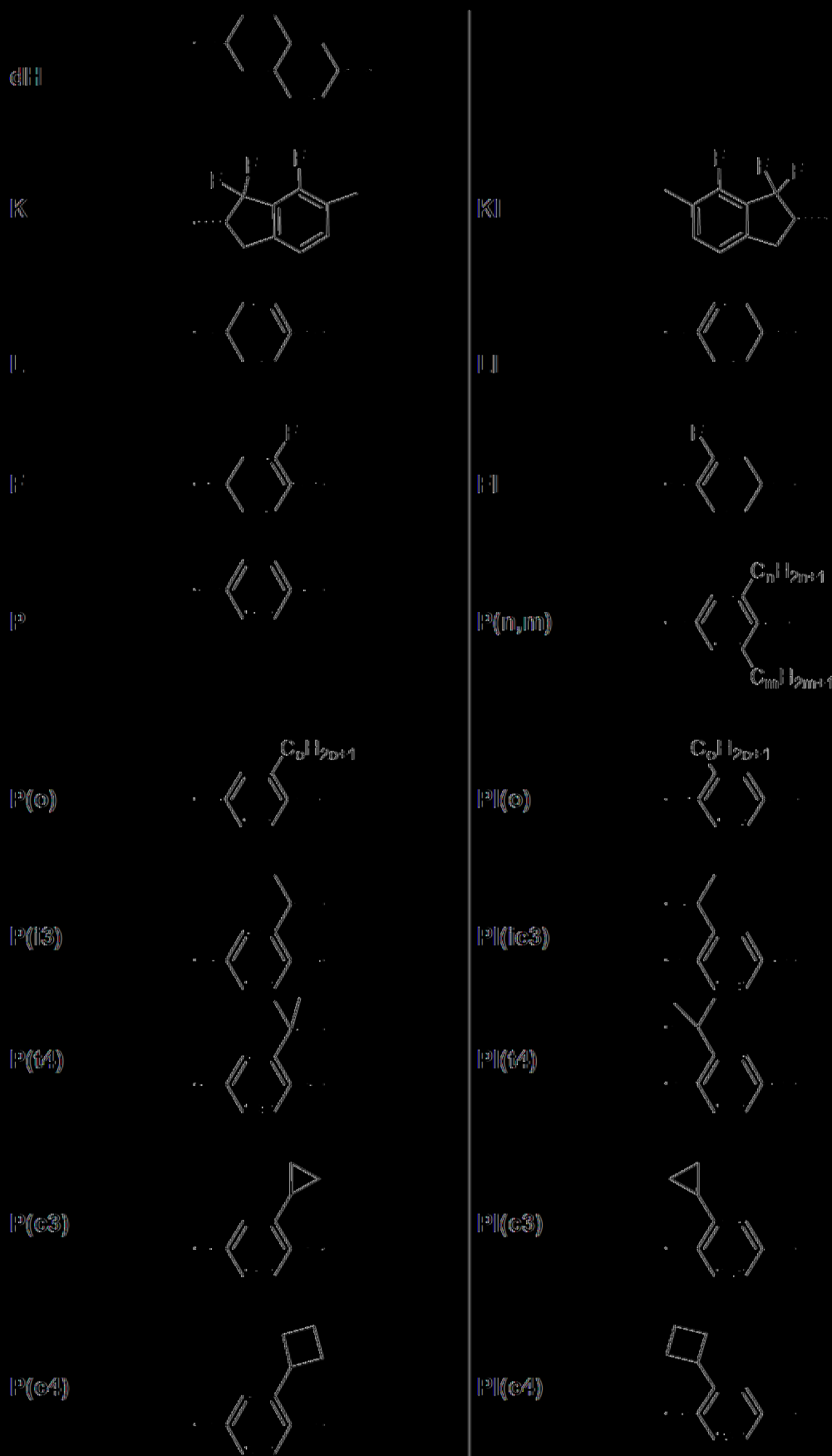
【0133】所有溫度以攝氏度引述，諸如熔點 $T(C,N)$ 或 $T(C,S)$ 、自層列(S)至向列(N)相之轉變 $T(S,N)$ 及液晶之清澈點 $T(N,I)$ 。所有溫度差以差異度數引述。

【0134】在本發明中且尤其在以下實例中，液晶原基化合物之結構借助縮寫(亦稱為縮寫字)來指示。在此等縮寫字中，化學式如下使用以下表A至表C進行縮寫。所有基團 $C_nH_{2n+1}$ 、 $C_mH_{2m+1}$ 及 $C_lH_{2l+1}$ 以及 $C_nH_{2n-1}$ 、 $C_mH_{2m-1}$ 及 $C_lH_{2l-1}$ 各自表示直鏈烷基或伸烷基，在各情況下具有n、m或l個

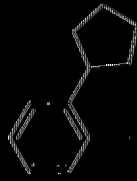




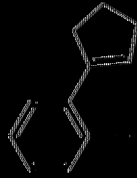




P(c5)



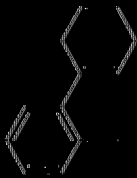
P(c5)



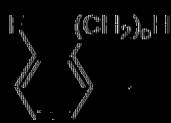
P(c6)



P(c6)



G(o)



其|lo: 1、2、3、4、5或6

G(l3)



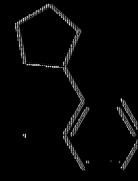
G(t4)



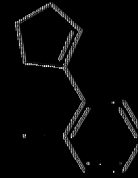
G(c3)



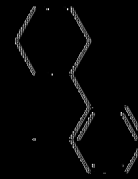
PI(c5)



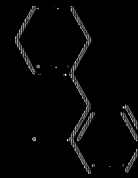
PI(c5)



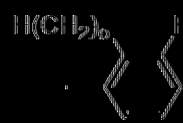
PI(c6)



PI(c6)

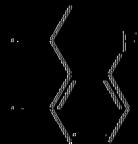


G(o)



其|lo: 1、2、3、4、5或6

G(l3)



G(t4)

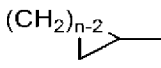
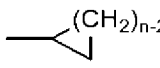
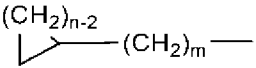
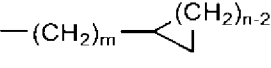


G(c3)





## 表B：端基

左側		右側	
		單獨使用	
-n-	$C_nH_{2n+1}-$	-n	$-C_nH_{2n+1}$
-nO-	$C_nH_{2n+1}-O-$	-On	$-O-C_nH_{2n+1}$
-V-	$CH_2=CH-$	-V	$-CH=CH_2$
-nV-	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	-nV	$-C_nH_{2n}-CH=CH_2$
-Vn-	$CH_2=CH-C_nH_{2n+1}-$	-Vn	$-CH=CH-C_nH_{2n+1}$
-nVm-	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-C_mH_{2m}-$	-nVm	$-C_nH_{2n}-CH=CH-C_mH_{2m+1}$
-N-	$N\equiv C-$	-N	$-C\equiv N$
-S-	$S=C=N-$	-S	$-N=C=S$
-F-	F-	-F	-F
-CL-	Cl-	-CL	-Cl
-M-	$CFH_2-$	-M	$-CFH_2$
-D-	$CF_2H-$	-D	$-CF_2H$
-T-	$CF_3-$	-T	$-CF_3$
-MO-	$CFH_2O-$	-OM	$-OCFH_2$
-DO-	$CF_2HO-$	-OD	$-OCF_2H$
-TO-	$CF_3O-$	-OT	$-OCF_3$
-FXO-	$CF_2=CH-O-$	-OXF	$-O-CH=CF_2$
-A-	$H-C\equiv C-$	-A	$-C\equiv C-H$
-nA-	$C_nH_{2n+1}-C\equiv C-$	-An	$-C\equiv C-C_nH_{2n+1}$
-NA-	$N\equiv C-C\equiv C-$	-AN	$-C\equiv C-C\equiv N$
-(cn)-		-(cn)	
-(cn)m-		-m(cn)	
與其他組合使用			
...A...	$-C\equiv C-$	...A...	$-C\equiv C-$
...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各自表示整數，且三點「...」為來自此表之其他縮寫的占位符。

【0135】 分支鏈側基自緊鄰環(1)之位置開始編號，其中選擇最長鏈，較小編號指示分支鏈長度，且括號中之上標編號指示分支鏈位置，例如：















**PGU-m-S**



**PVG-m-S**



**PVU-m-S**



**PIG-m-S**



**PIU-m-S**



**P(z)U-m-S**



**P(e)U-m-S**





















【0140】 下表表E顯示可較佳地在根據本發明之液晶原基介質中用作對掌性摻雜劑的說明性化合物。

【0141】 在本發明之一較佳實施例中，液晶原基介質包含選自一或多種來自表E之化合物之群的化合物。

【0142】 根據本申請案之液晶原基介質較佳包含選自由來自上表之化合物組成之群的兩種或更多種，較佳地四種或更多種化合物。

【0143】 除非另外指示，否則份數或百分比資料表示重量份或重量百分比。

【0144】 在上文及下文中：

$V_0$	表示在20°C下之電容臨限電壓[V]，
$n_e$	表示在20°C及589 nm下之異常折射率，
$n_o$	表示在20°C及589 nm下之普通折射率，
$\Delta n$	表示在20°C及589 nm下之光學各向異性，
$\epsilon_{\perp}$	表示在20°C及1 kHz下，與指向矢正交之介電電容率，
$\epsilon_{\parallel}$	表示在20°C及1 kHz下，與指向矢平行之介電電容率，
$\Delta\epsilon$	表示在20°C及1 kHz下之介電各向異性，
cl.p., T(N,I)	表示清澈點[°C]，
$\gamma_1$	表示在20°C下量測之旋轉黏度[mPa·s]，
$K_1$	表示彈性常數，在20°C下之「傾斜」變形[pN]，
$K_2$	表示彈性常數，在20°C下之「扭轉」變形[pN]，
$K_3$	表示彈性常數，在20°C下之「彎曲」變形[pN]，
$K_{avg.}$	表示定義為 $K_{avg.} = \frac{1}{3}(1.5 \cdot K_1 + K_3)$ 之平均彈性常數
LTS	表示如所規定以測試單元或整體測定之低溫穩定性(向

列相)。

【0145】 除非另外明確指出，否則本申請案中關於溫度(諸如熔點 $T(C,N)$ 、自層列(S)至向列(N)相之轉變 $T(S,N)$ 及清澈點 $T(N,I)$ 或 $cl.p.$ )所指示之所有值以攝氏度進行指示( $^{\circ}C$ )。M.p.表示熔點。此外， $T_g$  =玻璃態， $C$  =結晶態， $N$  =向列相， $S$  =層列相且 $I$  =各向同性相。在此等符號之間的數字表示轉移溫度。

【0146】 除非另外明確指示，否則用於本發明之術語「臨限電壓」係關於電容臨限值( $V_0$ )，亦稱為弗雷德里克臨限值(Freedericksz threshold)。在實例中，如通常所用，亦可針對10%相對對比度指示光學臨限值( $V_{10}$ )。

【0147】 用於量測電容臨限電壓之顯示器由間距為20  $\mu m$ 之兩個平面平行的玻璃外板組成，其各自在內側上具有電極層且在頂部具有未摩擦之聚醯亞胺配向層，其實現液晶分子之垂直邊緣配向。

【0148】 所謂的「HTP」表示在LC介質中光學活性或對掌性物質之螺旋扭轉力(以 $\mu m$ 為單位)。除非另外指示，否則HTP在 $20^{\circ}C$ 之溫度下在市售向列型LC主體混合物MLD-6260 (Merck KGaA)中量測。

【0149】 清澈點係使用Mettler Thermosystem FP900來量測。光學各向異性( $\Delta n$ )係使用Abbe Refractometer H005 (在589 nm， $20^{\circ}C$ 下之鈉光譜燈Na10)來量測。介電各向異性( $\Delta \epsilon$ )係在 $20^{\circ}C$ 下使用LCR-Meter E4980A/Agilent (G005) (具有JALS 2096-R1之 $\epsilon$ 平行單元)來量測。接通電壓( $V_0$ )係在 $20^{\circ}C$ 下使用LCR-Meter E4980A/Agilent (G005) (具有JALS 2096-R1之 $\epsilon$ 平行單元)來量測。旋轉黏度( $\gamma_1$ )係在 $20^{\circ}C$ 下使用TOYO LCM-2 (0002) (具有JALS-2096-R 1之 $\gamma_1$ 負單元)來量測。彈性常數( $K_1$ ，張開)

係在20°C下使用LCR-Meter E4980A/Agilent (G005) (具有JALS 2096-R1之 $\epsilon$ 平行單元)來量測。 $K_3$ ：彈性常數( $K_3$ ，彎曲)係在20°C下使用LCR-Meter E4980A/Agilent (G005) (具有JALS 2096-R1之 $\epsilon$ 平行單元)來量測。

**【0150】** 除非另外明確指出，否則本申請案中之所有濃度均以重量百分比指示，且係關於包含所有固體或液晶組件之作為整體之相應混合物(無溶劑)。除非另外明確指示，否則所有物理特性均根據「Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals」, Status 1997年11月, Merck KGaA, Germany測定，且適用於20°C之溫度。

**【0151】**

**實例**

本發明藉由以下非限制性工作實例詳細說明。

**【0152】** 縮寫：

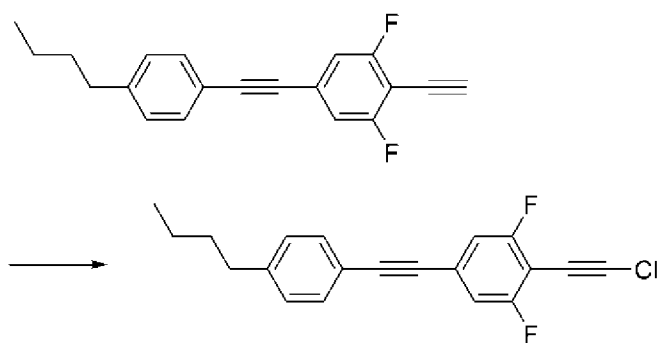
BuLi	正丁基鋰
dist.	蒸餾
THF	四氫呋喃
MTB 醚	甲基-三級丁基醚
XPhos Pd G2	氯(2-二環己基膦基-2',4',6'-三異丙基-1,1'-聯苯)[2-(2'-胺基-1,1'-聯苯)鈰(II)]

**【0153】**

**合成實例1：**5-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-1,3-二氟-2-(2-異硫氰基乙炔基)苯

**步驟1.1：**

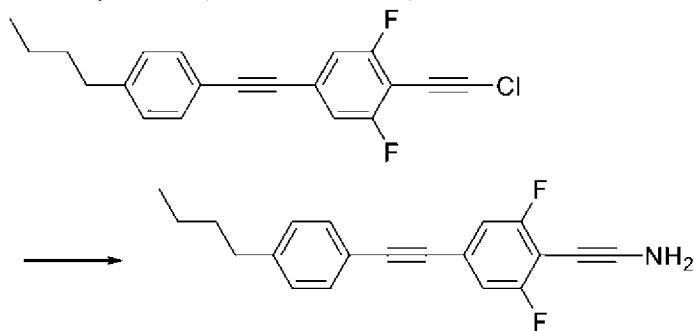
5-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-2-(2-氯乙炔基)-1,3-二氟苯



在 $-70^{\circ}\text{C}$ 下在氬氣氛圍下，將5-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-2-乙炔基-1,3-二氟苯(CAS 2545094-24-2) (10.0 g, 34 mmol)於THF (100 mL)中之溶液經BuLi (25.5 mL, 41 mmol, 正己烷中15%)處理。在30分鐘後添加*N*-氯丁二醯亞胺(5.0 g, 37 mmol)，且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後在 $5^{\circ}\text{C}$ 下用蒸餾水及MTB醚淬滅。分離水相且用MTB醚洗滌，且經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由急驟層析(溶劑庚烷)純化且自異丙醇結晶。分離出呈黃色晶體之5-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-2-(2-氯乙炔基)-1,3-二氟苯。

#### 【0154】

#### 步驟1.2：{4-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-2,6-二氟苯基}乙胺

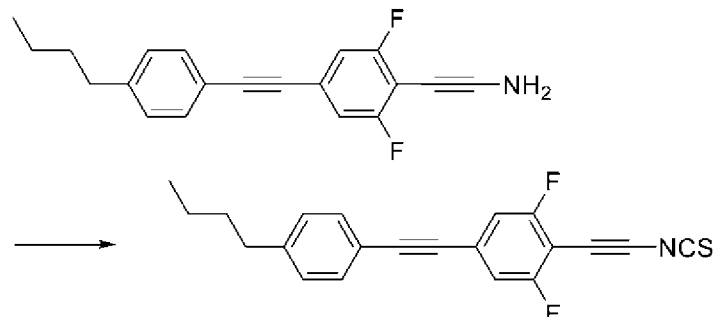


在 $0^{\circ}\text{C}$ 下將胺化鈉(1.2 g, 31 mmol)添加至5-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-2-(2-氯乙炔基)-1,3-二氟苯(9.2 g, 28 mmol)於THF (90 mL)中之溶液中，且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後在 $0^{\circ}\text{C}$ 下用蒸餾水及MTB醚淬滅。分離水相且用MTB醚洗滌，且經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由急驟層析(溶劑庚烷)純化且自異丙醇結晶，

得到呈米色晶體之{4-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-2,6-二氟苯基}乙胺。

**【0155】**

**步驟1.3：**5-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-1,3-二氟-2-(2-異硫氰基乙炔基)苯



在0°C下在氬氣氛圍下，將硫光氣(2.0 mL，26 mmol)緩慢添加至{4-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-2,6-二氟苯基}乙胺(6.5 g，21 mmol)及1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(5.9 g，53 mmol)於二氯甲烷(90 mL)中之溶液中，且在室溫下攪拌混合物1小時。隨後用蒸餾水淬滅反應混合物。分離水相，且用二氯甲烷萃取。經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由矽膠層析(溶劑庚烷/MTB 醚)純化且自庚烷結晶，得到呈白色晶體之5-[2-(4-丁基苯基)乙炔基]-1,3-二氟-2-(2-異硫氰基乙炔基)苯。

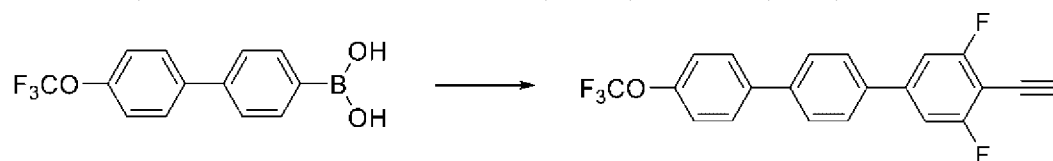
$$\Delta\varepsilon = 11.2$$

$$\Delta n = 0.441$$

**【0156】**

**合成實例2：**4-[3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)苯基]-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯

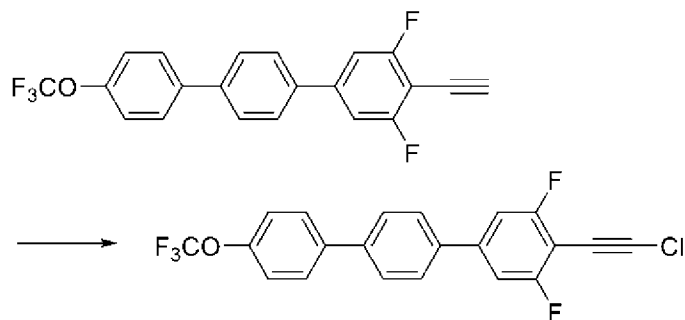
**步驟2.1：**4-(4-乙炔基-3,5-二氟苯基)-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯



在50°C下在氬氣氛圍下，將雙(二苯亞甲基-丙酮)鈀(0) (20 mg, 0.04 mmol)及參-(鄰甲苯基)膦(11 mg, 0.04 mmol)添加至[4-(4-(三氟甲氧基)苯基)苯基]-硼酸(CAS 501944-50-9) (10.0 g, 36 mmol)及5-溴-2-乙炔基-1,3-二氟苯(CAS 1823343-58-3) (7.7 g, 36 mmol)於丙酮(70 mL)中之混合物中。在回流溫度下緩慢添加氫氧化鈉水溶液(2 N) (35.5 mL, 71 mmol)，且在回流溫度下加熱反應混合物隔夜。接著，其用水及鹽酸(2 N)淬滅，且用MTB醚稀釋。分離水相且用MTB醚萃取。經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由矽膠層析(溶劑庚烷/MTB醚)純化，得到呈白色固體狀之4-(4-乙炔基-3,5-二氟苯基)-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯。

### 【0157】

**步驟2.2：**4-[4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟苯基]-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯

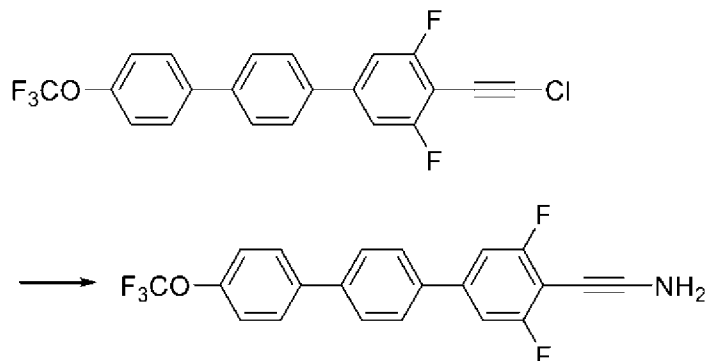


在-70°C下在氬氣氛圍下，將4-(4-乙炔基-3,5-二氟苯基)-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯(9.4 g, 25 mmol)於THF (100 mL)中之溶液經BuLi (18.8 mL, 30 mmol, 正己烷中15%)處理。在30分鐘後添加*N*-氯丁二醯亞胺(3.7 g, 28 mmol)，且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後在5°C下用蒸餾水及MTB醚淬滅。分離水相且用MTB醚洗滌，且經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由急驟層析(溶劑庚烷)純化且自異丙醇結晶。分離出呈黃色晶體之4-[4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟苯

基]-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯。

**【0158】**

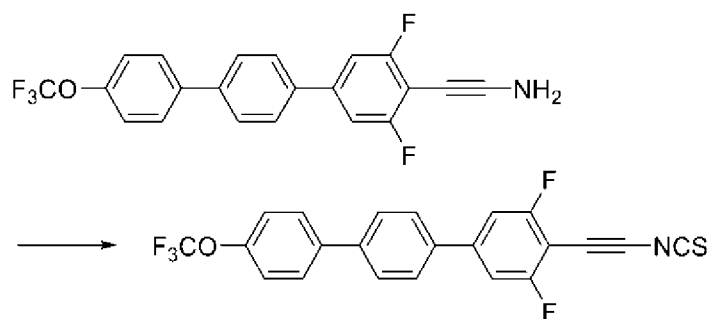
**步驟2.3：** {2,6-二氟-4-[4'-(三氟甲氧基)-[1,1'-聯苯]-4-基]苯基}乙胺



在0°C下在氬氣氛圍下，將胺化鈉(0.89 g，23 mmol)添加至4-[4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟苯基]-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯(8.5 g，21 mmol)於THF (90 mL)中之溶液中，且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後在0°C下用蒸餾水及MTB醚淬滅。分離水相且用MTB醚洗滌，且經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由急驟層析(溶劑庚烷)純化且自異丙醇結晶，得到呈米色晶體之{2,6-二氟-4-[4'-(三氟甲氧基)-[1,1'-聯苯]-4-基]苯基}乙胺。

**【0159】**

**步驟2.4：** 4-[3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)苯基]-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯



在0°C下在氬氣氛圍下，將硫光氣(1.5 mL，20 mmol)緩慢添加至{2,6-二氟-4-[4'-(三氟甲氧基)-[1,1'-聯苯]-4-基]苯基}乙胺(6.3 g，16

mmol)及1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(4.5 g, 41 mmol)於二氯甲烷(70 mL)中之溶液中，且在室溫下攪拌反應混合物1小時。隨後用蒸餾水淬滅反應混合物。分離水相，且用二氯甲烷萃取。經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由矽膠層析(溶劑庚烷/MTB醚)純化且自庚烷結晶，得到呈白色晶體之4-[3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)苯基]-4'-(三氟甲氧基)-1,1'-聯苯。

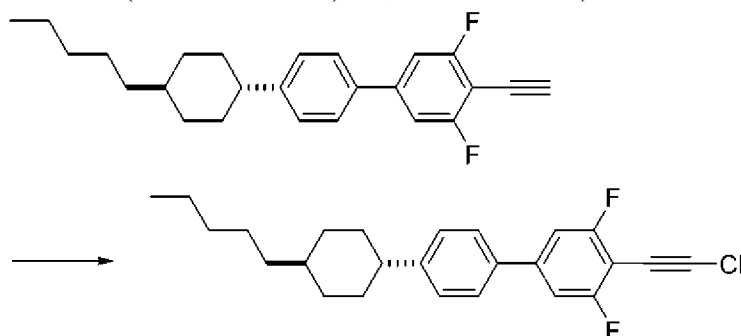
$$\Delta\varepsilon = 3.3$$

$$\Delta n = 0.428$$

### 【0160】

**合成實例3：**3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)-4'-(4-戊基環己基)-1,1'-聯苯

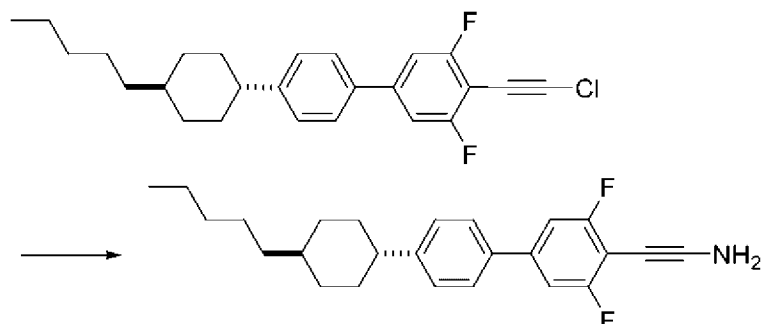
**步驟3.1：**4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟-4'-(4-戊基環己基)-1,1'-聯苯



在-70°C下在氬氣氛圍下，將4-乙炔基-3,5-二氟-4'-(4-戊基環己基)-1,1'-聯苯(CAS 2172891-00-6) (10.0 g, 27 mmol)於THF (100 mL)中之溶液經BuLi (20.5 mL, 33 mmol, 15%於正己烷中)處理。在30分鐘後添加N-氯丁二醯亞胺(4.0 g, 30 mmol)，且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後在5°C下用蒸餾水及MTB醚淬滅。分離水相且用MTB醚洗滌，且經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由急驟層析(溶劑庚烷)純化且自異丙醇結晶。4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟-4'-(4-戊基環己基)-1,1'-聯苯經分離為黃色晶體。

## 【0161】

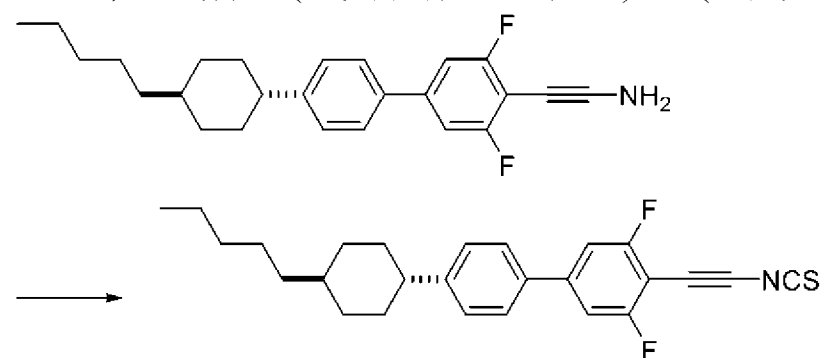
## 步驟3.2：[3,5-二氟-4'-(4-戊基環己基)-[1,1'-聯苯]-4-基]乙胺



在0°C下在氬氣氛圍下，將胺化鈉胺(1.0 g, 25 mmol)添加至4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟-4'-(4-戊基環己基)-1,1'-聯苯(9.1 g, 23 mmol)於THF (90 mL)中之溶液中，且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後在0°C下用蒸餾水及MTB醚淬滅。分離水相且用MTB醚洗滌，且經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由急驟層析(溶劑庚烷)純化且自異丙醇結晶，得到[3,5-二氟-4'-(4-戊基環己基)-[1,1'-聯苯]-4-基]乙胺之米色晶體。

## 【0162】

## 步驟3.3：3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)-4'-(4-戊基環己基)-1,1'-聯苯



在0°C下在氬氣氛圍下，將硫光氣(1.7 mL, 22 mmol)緩慢添加至[3,5-二氟-4'-(4-戊基環己基)-[1,1'-聯苯]-4-基]乙胺(6.7 g, 18 mmol)及1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(4.9 g, 44 mmol)於二氯甲烷(80 mL)中之溶液中，且在室溫下攪拌反應混合物1小時。隨後用蒸餾水淬滅反應混合物。

分離水相，且用二氯甲烷萃取。經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由矽膠層析(溶劑庚烷/MTB 醚)純化且自庚烷結晶，得到3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)-4'-(4-戊基環己基)-1,1'-聯苯之白色晶體。

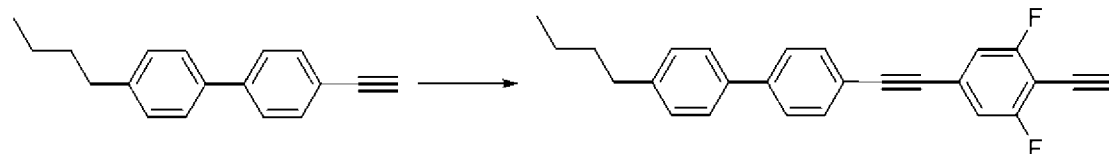
$$\Delta\varepsilon = 10.3$$

$$\Delta n = 0.367$$

### 【0163】

**合成實例4：**4-丁基-4'-{2-[3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)苯基]-乙炔基}-1,1'-聯苯

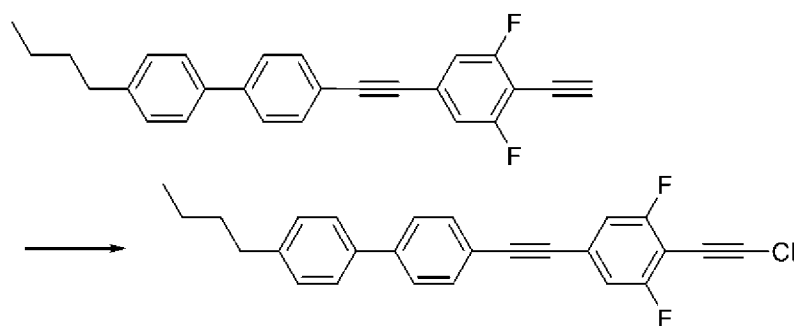
**步驟4.1：**4-丁基-4'-[2-(4-乙炔基-3,5-二氟苯基)乙炔基]-1,1'-聯苯



在55°C下在氬氣氛圍下，將XPhos Pd G2 (64 mg, 0.08 mmol)、XPhos (39 mg, 0.08 mmol)及碘化銅(I) (7.7 mg, 0.04 mmol)添加至4-丁基-4'-乙炔基-1,1'-聯苯(CAS 136723-70-1) (10.0 g, 43 mmol)及5-溴-2-乙炔基-1,3-二氟苯(CAS 1823343-58-3) (8.8 g, 41 mmol)於二異丙胺(130 mL)及THF (15 mL)中之混合物中。在回流溫度下加熱反應混合物隔夜。隨後使其冷卻至室溫，過濾且真空濃縮。將殘餘物溶解於甲苯中，用蒸餾水洗滌，乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。粗產物藉由矽膠層析(溶劑甲苯)及結晶(庚烷)純化，得到4-丁基-4'-[2-(4-乙炔基-3,5-二氟苯基)乙炔基]-1,1'-聯苯之黃色晶體。

### 【0164】

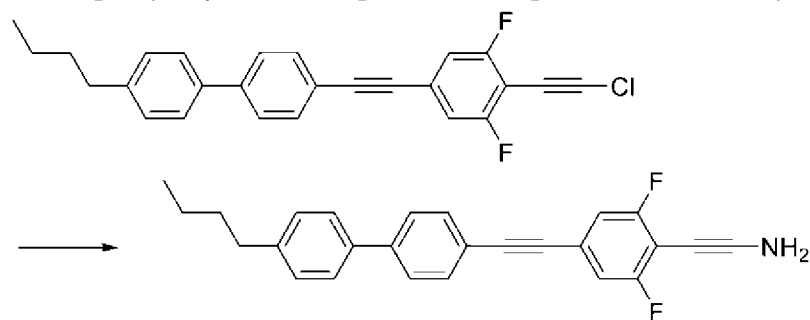
**步驟4.2：**4-丁基-4'-{2-[4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟苯基]乙炔基}-1,1'-聯苯



在 $-70^{\circ}\text{C}$ 下在氬氣氛圍下，將4-丁基-4'-[2-(4-乙炔基-3,5-二氟苯基)乙炔基]-1,1'-聯苯(9.7 g, 26 mmol)於THF (100 mL)中之溶液經BuLi (19.6 mL, 31 mmol, 15%於正己烷中)處理。在30分鐘後添加*N*-氯丁二醯亞胺(3.9 g, 29 mmol)，且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後在 $5^{\circ}\text{C}$ 下用蒸餾水及MTB醚淬滅。分離水相且用MTB醚洗滌，且經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由急驟層析(溶劑庚烷)純化且自異丙醇結晶。4-丁基-4'-{2-[4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟苯基]乙炔基}-1,1'-聯苯經分離為黃色晶體。

### 【0165】

**步驟4.3：**[4-(2-{4'-丁基-[1,1'-聯苯]-4-基}乙炔基)-2,6-二氟苯基]乙胺

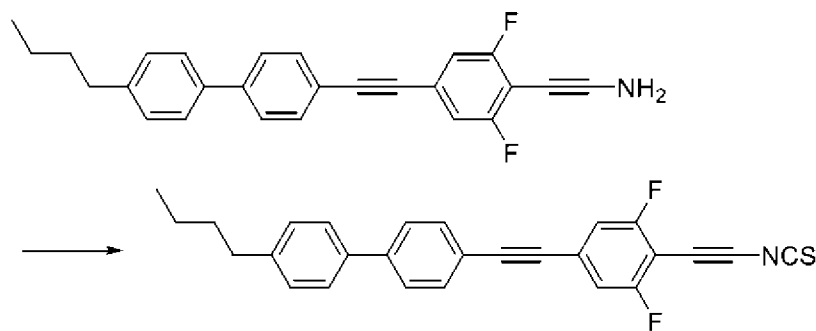


在 $0^{\circ}\text{C}$ 下在氬氣氛圍下，將胺化鈉(0.92 g, 24 mmol)添加至4-丁基-4'-{2-[4-(2-氯乙炔基)-3,5-二氟苯基]乙炔基}-1,1'-聯苯(8.7 g, 22 mmol)於THF (90 mL)中之溶液中，且在室溫下攪拌反應混合物隔夜。隨後在 $0^{\circ}\text{C}$ 下用蒸餾水及MTB醚淬滅。分離水相且用MTB醚洗滌，且經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由急驟層析(溶劑庚

烷)純化且自異丙醇結晶，得到[4-(2-{4'-丁基-[1,1'-聯苯]-4-基}乙炔基)-2,6-二氟苯基]乙胺之米色晶體。

**【0166】**

**步驟4.4：** 4-丁基-4'-{2-[3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)苯基]乙炔基}-1,1'-聯苯



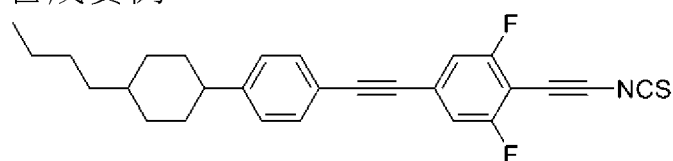
在0°C下在氬氣氛圍下，將硫光氣(1.6 mL, 21 mmol)緩慢添加至[4-(2-{4'-丁基-[1,1'-聯苯]-4-基}乙炔基)-2,6-二氟苯基]乙胺(6.4 g, 17 mmol)及1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(4.7 g, 42 mmol)於二氯甲烷(70 mL)中之溶液中，且在室溫下攪拌反應混合物1小時。隨後用蒸餾水淬滅反應混合物。分離水相，且用二氯甲烷萃取。經合併之有機相用鹽水洗滌，經乾燥(硫酸鈉)且真空濃縮。殘餘物藉由矽膠層析(溶劑庚烷/MTB醚)純化且自庚烷結晶，得到4-丁基-4'-{2-[3,5-二氟-4-(2-異硫氰基乙炔基)苯基]乙炔基}-1,1'-聯苯之白色晶體。

$$\Delta\varepsilon = 11.3$$

$$\Delta n = 0.564$$

**【0167】** 以與合成實例1至4類似之方式獲得：

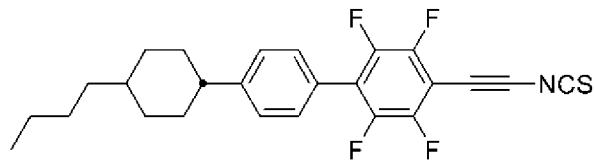
合成實例5：



$$\Delta\varepsilon = 10.5$$

$$\Delta n = 0.449$$

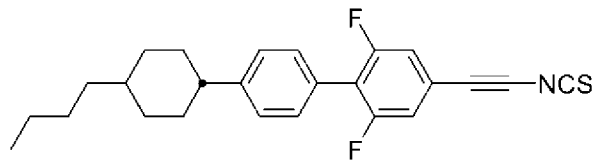
合成實例6：



$$\Delta\varepsilon = 2.8$$

$$\Delta n = 0.294$$

合成實例7：



$$\Delta\varepsilon = 2.7$$

$$\Delta n = 0.312$$













## 【0168】

## 混合物實例

向列型主體N1製備如下：

CPG-3-F	12.0 %	T(N,I)	= 92	°C
CPG-5-F	10.0 %	$\Delta n$ (20°C, 589.3 nm)	= 0.0969	
CCEP-3-OT	5.0 %	$\Delta \epsilon$ (20°C, 1 kHz)	= 5.2	
CCEP-5-OT	5.0 %	$\gamma_1$ (20°C)	= 134	mPa · s
CGPC-3-3	2.0 %			
CGPC-5-3	2.0 %			
CGPC-5-5	2.0 %			
CP-6-F	8.0 %			
CP-7-F	6.0 %			
CCP-2-OT	8.0 %			
CCP-3-OT	12.0 %			
CCP-4-OT	7.0 %			
CCP-5-OT	11.0 %			
CP-5-F	10.0 %			
$\Sigma$	100.0%			

【0169】 介質N1之可調諧性在20°C、19 GHz為 $\tau = 0.107$ 。

## 【0170】

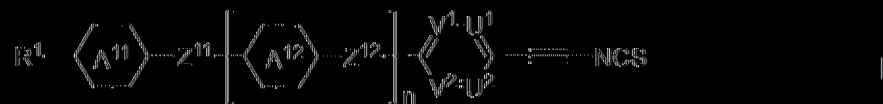
## 混合物實例M1

介質M1由90%主體N1及10%化合物PTU-4-AS組成。添加化合物PTU-4-AS使得可調諧性增加21%至 $\tau = 0.129$ 。

## (發明申請專利範圍)

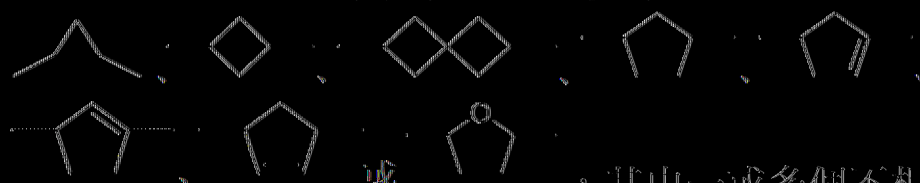
(請求項1)

一種式I化合物



其中

$R^1$ 表示H、具有1至12個C原子之直鏈或分支鏈烷基或具有2至12個C原子之烯基，其中一或多個 $CH_2$ 基團可經以下置換：



或，其中一或多個不相鄰 $CH_2$ 基團可經O及/或S置換，且其中一或多個O原子可經N置換；或表示基團 $R^P$ ，

$R^P$ 表示鹵素、CN、NCS、 $R^Q$ 、 $R^Q \cdot O$ 或 $R^Q \cdot S$ ，其中

$R^Q$ 表示具有至多9個C原子之氟化烷基或氟化烯基，

$Z^{11}$ 、 $Z^{12}$ 相同或不同地表示 $-C(F)_2-C(F)_2-$ 、 $-C(F)(CF_3)-C(F)(CF_3)-$ 、 $-C(F)(CF_3)-C(F)(CF_3)-$ 、 $-C(F)(CF_3)-CF_2-$ 、 $-C(F)(CF_3)-C(F)(CF_3)-C(F)(CF_3)-$ 或單鍵，

$U^1$ 、 $U^2$ 、 $V^1$ 及 $V^2$ 相同或不同地表示 $-N-$ 或 $-CR^0-$ ，

$R^0$ 表示H、Cl、F、 $CF_3$ 、 $CF_2CF_3$ 或各自具有1至6個C原子之烷基或烷氧基，

$\langle A^{11} \rangle$  及  $\langle A^{12} \rangle$  表示選自以下群之基團：

a) 由以下組成之群：1,4-仲苯基、1,4-仲萘基、2,6-仲萘基、四氟萘-5,8-二基及四氟萘-2,6-二基，其中一或兩個 $CH$ 基團可經N置換，且其中一或多個O原子可經 $R^Q$ 置換，

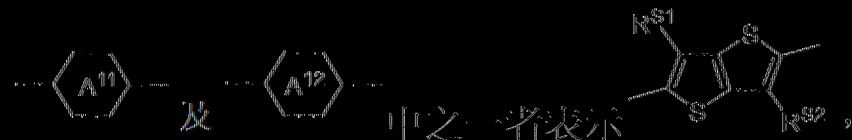
b) 由以下組成之群：反式-1,4-仲環己基、1,4-仲環己烯基、雙環



如請求項1之化合物，其中該化合物係選自式Ic之化合物



其中

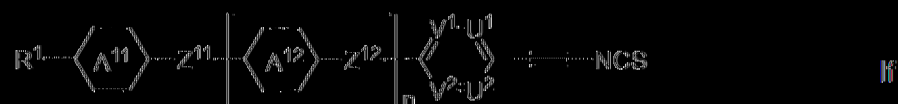


$R^{S1}$ 及 $R^{S2}$ 相同或不同地表示H或具有1至6個C原子之烷基，且

$R^1$ 、 $\%^{11}$ 、 $\%^{12}$ 、 $V^1$ 、 $V^2$ 、 $U^1$ 及 $U^2$ 及 $n$ 具有請求項1中所定義之含義。

〔請求項4〕

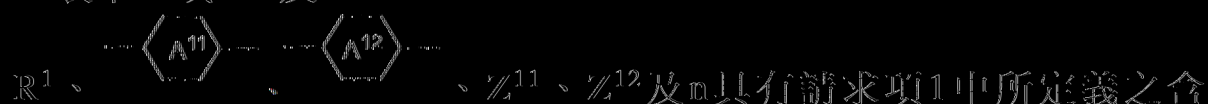
如請求項1之化合物，其中該化合物係選自式If之化合物，



其中

$U^1$ 、 $U^2$ 、 $V^1$ 及 $V^2$ 表示 $\text{---CR}^0\text{---}$ ，

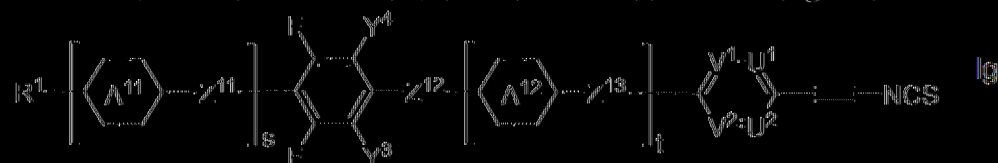
$R^0$ 表示Cl或F，及



義。

〔請求項5〕

如請求項1之化合物，其中該化合物係選自式Ig之化合物，



其中 $R^1$ 、 $\langle A^{11} \rangle$ 、 $\langle A^{12} \rangle$ 、 $\%^{11}$ 及 $\%^{12}$ 具有請求項1中所給出之含義， $\%^{13}$ 獨立地具有 $\%^{11}$ 之含義，

$Y^3$ 及 $Y^4$ 相同或不同地表示H、F、Cl或各自具有至多12個C原子之直











一種式N化合物，



其中 $\text{R}^1$ 、 $\langle \text{A}^{11} \rangle$ 、 $\langle \text{A}^{12} \rangle$ 、 $\text{Z}^{11}$ 、 $\text{Z}^{12}$ 、 $\text{U}^1$ 、 $\text{U}^2$ 、 $\text{V}^1$ 、 $\text{V}^2$ 及 $n$ 具有

請求項1中所定義之含義。

〔請求項19〕

一種用於製備如請求項1之式I化合物之方法，其特徵在於將如請求項18之式N化合物轉移至式I化合物中。