



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0013898
(43) 공개일자 2015년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/02 (2006.01) C09K 19/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7036288
(22) 출원일자(국제) 2013년05월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년12월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/001353
(87) 국제공개번호 WO 2013/174478
국제공개일자 2013년11월28일
(30) 우선권주장
12004081.1 2012년05월25일
유럽특허청(EPO)(EP)

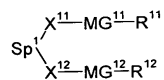
(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
250
(72) 발명자
아들렘 케빈
영국 보른마우쓰 비에이치8 9엘에스 크레이그무어
애비뉴 72
패리 오웨인 리어
영국 링우드 비에이치24 3에이엔 크리스트처치 로
드 215에이 아이비스 하우스
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 바이메소제닉 화합물 및 메소제닉 매질

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 바이메소제닉 화합물, 하기 화학식 I의 바이메소제닉 화합물의 액정 매질에서의 용도, 특히 본 발명에 따른 액정 매질을 포함하는 플렉소일렉트릭 액정 소자에 관한 것이다:



I

상기 식에서, R¹¹, R¹², MG¹¹, MG¹², X¹¹, X¹² 및 Sp¹은 청구항 제 1 항에 제시된 의미를 갖는다.

또한, 본 발명은, 화학식 I의 화합물 없이는 추가적인 상을 나타내지 않는 네마틱 혼합물에서, 제 2 네마틱 상을 유도하는 화학식 I의 바이메소제닉 화합물에 관한 것이다.

(72) 발명자

터핀 레이첼

영국 첼들러스 포드 에스오53 4에스와이 먼마우스
클로즈 14

스노우 벤자민

영국 쉐폰트 에스티 자일스 에이치피8 4 디알 플리
트우드 클로즈 18

나무테비 마리암

영국 사우샘프턴 에스오15 5알유 월톤 코트 플랫 6

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 바이메소제닉(bimesogenic) 화합물:



상기 식에서,

R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 H, F, Cl, CN, NCS, 또는 비치환되거나 할로젠 또는 CN에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 1 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, 여기서 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 또한, 각각의 경우에 서로 독립적으로, 산소 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 대체될 수 있고;

MG^{11} 및 MG^{12} 는 각각 독립적으로 메소제닉 기이고;

MG^{11} 및 MG^{12} 중 하나 이상은 2개 이상의 6-원 고리를 포함하되, 이들 중 적어도 2개는 바람직하게는 연결 기 $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 및 $-\text{O}-\text{CF}_2-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2-원 연결 기에 의해 연결되고;

Sp^1 은 1, 3 또는 5 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 스페이서 기(spacer group)이고, 여기서 하나 이상의 비-인접한 비-말단 CH_2 기는 또한, 2개의 O-원자가 서로 인접하지 않고 2개의 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 기가 서로 인접하지 않으며 $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{COO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ 및 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로부터 선택되는 2개의 기가 서로 인접하지 않도록 하는 방식으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{COO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{할로젠})-$, $-\text{CH}(\text{CN})-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 대체될 수 있고,

X^{11} 및 X^{12} 는 서로 독립적으로 $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$ 및 단일 결합으로부터 선택되는 연결 기이며,

단, $-\text{X}^{11}-\text{Sp}^1-\text{X}^{12}-$ 에서, 2개의 O-원자는 서로 인접하지 않고 2개의 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 기는 서로 인접하지 않으며 $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{COO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ 및 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로부터 선택되는 2개의 기는 서로 인접하지 않는다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

MG^{11} 및 MG^{12} 가 서로 독립적으로 하기의 부분 화학식 II를 갖는 것을 특징으로 하는, 바이메소제닉 화합물:



존재하는 Z^{11} 중 적어도 하나는, F, S 및/또는 Si 중 하나 이상에 의해 임의로 치환되는, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 이고, 존재하는 나머지는, 서로 독립적으로, 상기 정의된 바와 같은 의미들 중 하나를 갖거나 단일 결합이고,

A^{11} 및 A^{12} 는, 각각의 경우에 서로 독립적으로, 1,4-페닐렌(여기서, 또한, 하나 이상의 CH 기는 N에 의해 대체될 수 있음), 트랜스-1,4-사이클로헥실렌(여기서, 또한, 1 또는 2개의 비-인접한 CH_2 기는 O 및/또는 S에 의해 대체될 수 있음), 1,4-사이클로헥센일렌, 1,4-바이사이클로-(2,2,2)-옥틸렌, 피페리딘-1,4-다이일, 나프탈렌-2,6-다이일, 테카하이드로-나프탈렌-2,6-다이일, 1,2,3,4-테트라하이드로-나프탈렌-2,6-다이일, 사이클로부탄-

1,3-다이일, 스피로[3.3]헵탄-2,6-다이일 또는 다이스피로[3.1.3.1]데칸-2,8-다이일이고, 이들 모든 기는 비치환되거나 F, Cl, CN 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 알킬카보닐 또는 알콕시카보닐 기로 일-, 이-, 삼- 또는 사치환될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl로 치환될 수 있고,

k는 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

MG^{11} 및 MG^{12} 가 서로 독립적으로 하기 화학식 II-1 내지 II-26의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 바이메소제닉 화합물:

-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-20
-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

상기 식에서,

Cyc는 1,4-사이클로헥실렌, 바람직하게는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌이고,

Phe는 1,4-페닐렌이고,

PheL은, 1, 2 또는 3개의 불소 원자, 1 또는 2개의 Cl 원자, 또는 1개의 Cl 원자 및 1개의 F 원자에 의해 치환된 1,4-페닐렌이고,

Z는 부분 화학식 II에 대해 제 2 항에 제공된 바와 같은 Z^{11} 의 의미들 중 하나를 갖는다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

R^{11} 및 R^{12} 가 F, Cl 및 CN으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 바이메소제닉 화합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

Sp^1 이 $-(\text{CH}_2)_o-$ 이고, o 가 1, 3 또는 5 내지 15의 정수인 것을 특징으로 하는, 바이메소제닉 화합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 바이메소제닉 화합물의 액정 매질에서의 용도.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 바이메소제닉 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 매질.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

하기 화학식 III의 화합물의 군으로부터 선택되는 화합물을 하나 이상 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 매질:



상기 식에서,

R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 H, F, Cl, CN, NCS, 또는 비치환되거나 할로젠 또는 CN에 의해 일- 또는 다치환될 수 있는 1 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, 여기서 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 또한, 각각의 경우에 서로 독립적으로, 산소 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 대체될 수 있고;

MG^{31} 및 MG^{32} 는 각각 독립적으로 메소제닉 기이고;

Sp^3 은 5 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 스페이서 기이고, 여기서 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 또한 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{COO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{할로젠})-$, $-\text{CH}(\text{CN})-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 대체될 수 있고;

X^{31} 및 X^{32} 는 각각 독립적으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{SCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 또는 단일 결합이며,

단, 화학식 I의 화합물은 배제된다.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 따른 액정 매질의 액정 소자에서의 용도.

청구항 10

둘 이상의 성분을 포함하되 이들 성분 중 하나 이상이 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 바이메소제닉 화합물인 액정 매질을 포함하는 액정 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

플렉소일렉트릭(flexoelectric) 소자인 것을 특징으로 하는 액정 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 하기 화학식 I의 바이메소제닉 화합물, 및 하기 화학식 I의 바이메소제닉 화합물의 액정 매질에서의 용도, 특히 본 발명에 따른 액정 매질을 포함하는 플렉소일렉트릭(flexoelectric) 액정 소자에 관한 것이다:



[0002]

[0003] 상기 식에서,

[0004] R^{11} , R^{12} , MG^{11} , MG^{12} 및 Sp^1 은 하기 본원에 기재된 의미를 갖는다.

배경 기술

[0005] 액정 디스플레이(LCD)는 정보를 표시하는 데 널리 사용된다. LCD는 투사형 디스플레이뿐만 아니라 직시형 디스플레이에 사용된다. 대부분의 디스플레이에 사용되는 전기광학 모드는 여전히 다양한 변형을 갖는 트위스티드 네마틱(TN) 모드이다. 이 모드 외에도, 다양한 변형을 갖는 슈퍼 트위스티드 네마틱(STN) 모드 및 보다 최근에는 광학 보상 벤드(OCB) 모드 및 전기적 제어 복굴절(ECB) 모드, 예를 들어 수직 정렬 네마틱(VAN) 모드, 패턴된 ITO 수직 정렬 네마틱(PVA) 모드, 중합체 안정화된 수직 정렬 네마틱(PSVA) 모드 및 다중 도메인 수직 정렬 네마틱(MVA) 모드 등의 사용이 증가하고 있다. 이들 모드는 모두 각각 액정 층에 대해, 실질적으로는 기판에 대해 수직인 전계를 사용한다. 이들 모드 외에도, 각각 액정 층에 대해, 실질적으로는 기판에 대해 평행인 전계를 이용한 전기광학 모드, 예를 들어 인-플레인 스위칭(간단히 IPS) 모드(DE 40 00 451 및 EP 0 588 568에 개시됨) 및 프린지 필드 스위칭(FFS) 모드 등이 있다. 특히 후자에 언급한, 우수한 시야각 특성과 개선된 응답 시간을 갖는 전기광학 모드는 최신 데스크탑 모니터용 LCD, 심지어는 TV용 디스플레이 및 멀티미디어 제품용으로 사용이 점점 더 늘고 있으며, 따라서 TN-LCD와 경쟁하고 있다.

[0006] 또한, 이러한 디스플레이에 대해, 비교적 짧은 콜레스테릭 피치를 갖는 콜레스테릭 액정을 이용한 새로운 디스플레이 모드가 소위 "플렉소일렉트릭(flexo-electric)" 효과를 이용한 디스플레이에 사용하기 위해 제안되었다. 용어 "액정", "준결정(mesomorphic) 화합물" 또는 "메소제닉 화합물"(또한 간단히 "메소젠"이라 함)은 온도, 압력 및 농도의 적절한 조건 하에서 중간상(mesophase)(네마틱, 스멕틱 상 등) 또는 특히 LC 상으로서 존재할 수 있는 화합물을 의미한다. 비-양친성 메소제닉 화합물은 예를 들어 하나 이상의 칼라미틱(calamitic), 바나나-형상 또는 디스코틱(discotic) 메소제닉 기를 포함한다.

[0007] 플렉소일렉트릭 액정 물질은 종래 기술에 공지되어 있다. 플렉소일렉트릭 효과는 특히 찬드라세카(Chandrasekhar)의 문헌["Liquid Crystals", 2nd edition, Cambridge University Press(1992)] 및 드젠(P.G. deGennes) 등의 문헌["The Physics of Liquid Crystals", 2nd edition, Oxford Science Publications(1995)]에 기술되어 있다.

[0008] 이들 디스플레이에서, 콜레스테릭 액정은 "균일하게 누인 나선(ULH)" 배열로 배향된다(이러한 배향도 상기 디스플레이 모드를 그 이름으로 갖는다). 이를 위해, 네마틱 재료와 혼합되는 키랄 물질은 이 물질을 콜레스테릭 물질과 등가인 키랄 네마틱 물질로 변형시키는 나선형 비틀림을 유도한다. 일반적으로, 용어 "키랄"은 그 거울상에 대해 비-중첩성인 물체를 기술할 때 사용된다. "아키랄"(비-키랄) 물체는 그 거울상과 같은 물체이다. 키랄 네마틱과 콜레스테릭이라는 용어는 본원에서 달리 명시하지 않는 한 동의어로 사용된다. 키랄 물질에 의해 유도된 피치(P_0)는 사용된 키랄 물질의 농도(c)에 반비례하는 제1 근사치이다. 이러한 관계의 비례 상수는 키랄 물질의 나선형 비틀림력(helical twisting power, HTP)이라 하고 하기 수학적 (1)로 정의된다:

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

[0010] 상기 식에서, c 는 키랄 화합물의 농도이다.

[0011] 균일하게 누인 나선형 텍스처(texture)는, 액정 셀의 기판(예컨대, 유리판)에 평행인 나선 축을 따라 단일 방향으로 정렬된 짧은 피치, 전형적으로 $0.2 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $1.0 \mu\text{m}$ 이하, 특히 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 범위를 갖는 키랄 네마틱 액정을 사용하여 구현된다. 이러한 구성에서, 키랄 네마틱 액정의 나선 축은 복굴절 판의 광축과 동일하다.

[0012] 나선 축에 수직으로 상기 배열에 전계가 인가되는 경우, 강유전성 액정의 방향자가 표면 안정화된 강유전성 액정 디스플레이에서와 같이 회전되는 것과 유사하게, 광축이 셀의 면에서 회전된다. 플렉소일렉트릭 효과는 전형적으로 6 μ s 내지 100 μ s 범위의 빠른 응답 시간을 특징으로 한다. 또 다른 특징은 우수한 계조(grey scale) 능력이다.

[0013] 전계는 광축의 경사에 의해 조절되는 방향자에서의 스플레이 벤드(splay bend) 구조를 유도한다. 축의 회전 각은 전계의 세기에 직접적으로 선형 비례하는 제1 근사치로 존재한다. 광학 효과는, 전원이 공급되지 않은 상태에서 액정 셀이 교차 편광판들 사이에서 편광판들 중 한 편광판의 흡광 축에 대해 22.5°의 각으로 놓여 있을 때 가장 잘 볼 수 있다. 이와 같이, 22.5°의 각은 또한 전계 회전의 이상적인 각이며, 전계의 반전에 의해, 광축은 45° 회전되고, 나선 축의 바람직한 방향의 상대적 배향, 편광판의 흡광 축 및 전계 방향의 적절한 선택에 의해 광축은 하나의 편광판에 대해 평행인 상태에서부터 두 편광판들 사이의 중심 각으로 전환할 수 있다. 이어서, 광축 전환의 총 각이 45°인 경우에 최적의 콘트라스트가 달성된다. 이 경우, 상기 배열은 전환가능한 1/4 파장판으로서 사용되며, 단, 광학 지연, 즉 액정과 셀 간격의 유효 복굴절의 곱은 파장의 1/4이 되도록 선택된다. 이러한 맥락에서, 달리 명시적으로 언급하지 않는 한, 상기 파장은 인간의 눈의 감도가 가장 높은 550 nm이다.

[0014] 광축의 회전 각(ϕ)은 하기 화학식 (2)에 의해 좋은 근사식으로 주어진다:

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

[0015] 상기 식에서,

[0016] P_0 는 콜레스테릭 액정의 비-교란(undisturbed) 피치이고,

[0017] $\bar{\epsilon}$ 는 스플레이 플렉소일렉트릭 계수($\epsilon_{\text{스플레이}}$)와 벤드 플렉소일렉트릭 계수($\epsilon_{\text{벤드}}$)의 평균 [$\bar{\epsilon} = 1/2(\epsilon_{\text{스플레이}} + \epsilon_{\text{벤드}}$)]이고,

[0018] E 는 전계 강도이고,

[0019] K 는 스플레이 탄성 상수(k_{11})와 벤드 탄성 상수(k_{33})의 평균 [$K = 1/2(k_{11} + k_{33})$]이고,

[0020] $\bar{\epsilon} / K$ 는 플렉소-탄성 비라 한다.

[0021] 상기 회전 각은 플렉소일렉트릭 스위칭 소자의 스위칭 각의 1/2이다.

[0022] 이러한 전기-광학 효과의 응답 시간(τ)은 하기 방정식 (3)에 의해 좋은 근사식으로 주어진다:

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

[0023] 상기 식에서,

[0024] γ 는 나선의 왜곡과 관련된 유효 점성 계수이다.

[0025] 나선의 꼬임을 풀기 위한 임계 전계(E_c)는 하기 방정식 (4)로부터 얻을 수 있다:

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

[0026] 상기 식에서,

[0027] k_{22} 는 트위스트 탄성 상수이고,

[0028] ϵ_0 는 진공의 유전율이고,

[0029] $\Delta \epsilon$ 는 액정의 유전 이방성이다.

[0030] 그러나, 이 모드에서는 여전히 여러 문제, 무엇보다도 특히, 필요한 균일한 배향을 얻는 데 있어서의 어려움, 통상의 구동 전자기기와 호환되지 않는 어드레싱에 필요한 불리하게 높은 전압, 콘트라스트를 저하시키는 실제로는 어둡지 않은 "오프(off) 상태" 및 전기-광학 특성에서 확인한 히스테리시스(hysteresis)가 해결되어야 한

다.

[0034] 비교적 새로운 디스플레이 모드인 소위 균일하게 선 나선(USH) 모드는 넓은 시야각을 제공하는 다른 디스플레이 모드(예컨대, IPS, VA 등)에 비해 개선된 흑색 수준을 나타내기 때문에 IPS를 잇는 대안적인 모드로 간주될 수 있다.

[0035] ULH 모드에서와 같이 USH 모드에 대해서도 바이메소제닉 액정 물질을 사용하는 플렉소일렉트릭 스위칭이 제안되었다. 바이메소제닉 화합물은 일반적으로 종래기술로 알려져 있다(문헌[Hori, K., Iimuro, M., Nakao, A., Toriumi, H., J. Mol. Struc. 2004, 699, 23-29] 참조). 용어 "바이메소제닉 화합물"은 분자 내에 2개의 메소제닉 기를 포함하는 화합물에 관한 것이다. 통상의 메소젠과 마찬가지로, 이들은 그 구조에 따라 많은 중간상을 형성할 수 있다. 특히, 화학식 I의 화합물은, 네마틱 액정 매질에 첨가되는 경우, 제2 네마틱 상을 유도한다.

[0036] 용어 "메소제닉 기"는 이러한 맥락에서 액정(LC) 상 거동을 유도할 수 있는 능력을 가진 기를 의미한다. 메소제닉 기를 포함하는 화합물은 반드시 LC 상 자체를 나타낼 필요는 없다. 다른 화합물과의 혼합물에서만 LC 상 거동을 나타내는 것도 가능하다. 단순화를 위해, 용어 "액정"은 메소제닉 및 LC 물질 모두에 대해 이하에서 사용된다.

[0037] 그러나, 바람직하지 않게 높은 구동 전압, 키랄 네마틱 물질의 비교적 좁은 상 범위 및 이들의 비가역적인 스위칭 특성 때문에, 종래 기술의 물질은 현재의 LCD 구동 방식과 호환되지 않는다.

[0038] USH 및 ULH 모드의 디스플레이의 경우, 개선된 특성을 갖는 새로운 액정 매질이 필요하다. 특히 복굴절률(Δn)은 상기 광학 모드에 최적화되어야 한다. 여기서 복굴절률(Δn)은 하기 수학적 (5)로 정의된다:

$$[0039] \Delta n = n_e - n_o \quad (5)$$

[0040] 상기 식에서, n_e 는 이상 굴절률이고, n_o 는 정상 굴절률이고, 평균 굴절률($n_{av.}$)은 하기 방정식 (6)으로 주어진다.

$$[0041] n_{av.} = [(2n_o^2 + n_e^2)/3]^{1/2} \quad (6)$$

[0042] 이상 굴절률(n_e) 및 정상 굴절률(n_o)은 아베(Abbe) 굴절계를 사용하여 측정될 수 있다. 이어서, Δn 을 수학적 (5)로부터 계산할 수 있다.

[0043] 또한, USH 또는 ULH 모드를 사용하는 디스플레이의 경우, 액정 매질의 (유효) 광학 지연($d \cdot \Delta n$)은 바람직하게는 하기 수학적 (7)을 만족해야 한다:

$$[0044] \sin 2(\pi \cdot d \cdot \Delta n / \lambda) = 1 \quad (7)$$

[0045] 상기 식에서,

[0046] d 는 셀 간격이고,

[0047] λ 는 광의 파장이다.

[0048] 수학적 (7)의 우변에 대한 편차 한도는 $\pm 3\%$ 이다.

[0049] 달리 명시적으로 규정되지 않는 한, 광의 파장은 일반적으로 본원에서는 550 nm이다.

[0050] 셀들의 셀 간격은 바람직하게는 1 μm 내지 20 μm , 특히 2.0 μm 내지 10 μm 의 범위이다.

[0051] ULH/USH 모드의 경우, 유전 이방성($\Delta \epsilon$)은 어드레싱 전압의 인가시 나선의 풀림을 방지하도록 가능한 한 작아야 한다. 바람직하게는 $\Delta \epsilon$ 은 0보다 약간 더 높아야 하고, 매우 바람직하게는 0.1 이상이어야 하지만, 바람직하게는 10 이하, 더 바람직하게는 7 이하, 가장 바람직하게는 5 이하가 되도록 한다. 본원에서 "양의 유전율"이라는 용어는 $\Delta \epsilon > 3.0$ 인 화합물 또는 성분 사용되고, "중성 유전율"이라는 용어는 $-1.5 \leq \Delta \epsilon \leq 3.0$ 인 화합물 또는 성분 사용되며, "음의 유전율"이라는 용어는 $\Delta \epsilon < -1.5$ 인 화합물 또는 성분 사용된다. $\Delta \epsilon$ 은 1 kHz의 주파수 및 20°C에서 결정된다. 각각의 화합물의 유전 이방성은 네마틱 호스트 혼합물 중의 각각의 개별 화합물의 10% 용액의 결과로부터 결정된다. 호스트 매질 중의 각각의 화합물의 용해도가 10% 미만인 경우, 농도는 생성 매질이 적어도 그 특성을 결정할 수 있을 만큼 충분히 안정할 때까지 2배 감소한다. 그러나, 상기 결과의 유의성을 가능한 한 높게 유지하기 위해서는 상기 농도를 바람직하게는 5% 이상으로 유지해야 한다. 테스트 혼합물의 커페이션스는 수직(호메오토프릭, homeotropic) 정렬 및 수평(homogeneous) 정렬을 가진 셀에서

측정한다. 상기 두 유형의 셀에서의 셀 간격은 약 20 μm 이다. 인가된 전압은 주파수가 1 kHz이고 근평균제곱 값이 전형적으로 0.5 V 내지 1.0 V인 직사각형 파이지만, 이는 항상 각각의 테스트 혼합물의 용량성 문턱 값 미만인 되도록 선택된다.

[0052] $\Delta \epsilon$ 은 $(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$ 으로 정의되고, $\epsilon_{av.}$ 는 $(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$ 으로 정의된다. 화합물의 유전율은 관심 화합물의 첨가 시 호스트 매질의 각각의 값들의 변화로부터 결정한다. 이들 값을 100% 관심 화합물의 농도로 외삽한다. 호스트 혼합물은 문헌[H.J. Coles et al., J. Appl. Phys. 2006, 99, 034104]에 개시되어 있으며, 하기 표 1에 주어진 조성을 갖는다.

[0053] [표 1] 호스트 혼합물 조성

화합물	농도
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%

[0054]

[0055] 위에서 언급한 매개 변수들 외에, 매질은 적당히 넓은 네마틱 상 범위, 다소 작은 회전 점도 및 적어도 적당히 높은 비저항을 나타내야 한다.

[0056] 플렉소일렉트릭 소자에 있어서 짧은 콜레스테릭 피치를 갖는 유사한 액정 조성물은 EP 0 971 016, GB 2 356 629 및 문헌[Coles, H.J., Musgrave, B., Coles, M.J., and Willmott, J., J. Mater. Chem., **11**, p. 2709-2716 (2001)]에 공지되어 있다. EP 0 971 016은 높은 플렉소일렉트릭 계수를 갖는 메소제닉 에스트라다이에올에 대해 보고하고 있다. GB 2 356 629는 바이메소제닉 화합물의 플렉소일렉트릭 소자에서의 용도를 제안하고 있다. 여기서 플렉소일렉트릭 효과는 순수한 콜레스테릭 액정 화합물 및 동족 계열 화합물들의 혼합물에서만 관찰되었다. 이들 화합물의 대부분은 키랄 첨가제 및 간단한 통상의 모노메소제닉 물질 또는 바이메소제닉 물질인 네마틱 액정 물질로 이루어진 2성분 혼합물에 사용되었다. 이들 물질은 실제 제품용으로는 몇 가지 단점, 예를 들어 충분히 넓지 않은 온도 범위의 키랄 네마틱 또는 콜레스테릭 상, 너무 작은 플렉소일렉트릭 비율 및 작은 회전 각을 가지고 있다.

발명의 내용

[0057] 본 발명의 하나의 목적은 높은 스위칭 각 및 빠른 응답 시간을 나타내는 개선된 플렉소일렉트릭 소자를 제공하는 것이다. 다른 목적은 기계적 전단 공정을 이용하지 않고 디스플레이 전 영역에 걸쳐 우수한 균일 배향, 우수한 콘트라스트, 높은 스위칭 각 및 저온에서도 빠른 응답 시간을 가능하게 하는 유리한 특성을 갖는 액정 물질, 특히 플렉소일렉트릭 디스플레이용 액정 물질을 제공하는 것이다. 상기 액정 물질은 낮은 융점, 넓은 키랄성 네마틱 상 범위, 짧은 온도 의존성 피치 길이 및 높은 플렉소일렉트릭 계수를 나타내어야 한다. 본 발명의 다른 목적은 곧 하기 상세한 설명으로부터 당해 분야 숙련자에게 자명하다.

[0058] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도 본 발명에 따른 바이메소제닉 화합물을 제공함으로써 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다. 이들 화합물은, 키랄성 네마틱 액정 혼합물에 사용되는 경우, 낮은 융점 및 넓은 키랄성 네마틱 상을 제공한다. 특히, 이들은 비교적 높은 값의 탄성 상수 k_{11} , 낮은 값의 벤드 탄성 상수 k_{33} 및 플렉소일렉트릭 계수를 나타낸다.

[0059] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 I의 바이메소제닉 화합물에 관한 것이다:



[0060]

[0061] 상기 식에서,

[0062] R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 H, F, Cl, CN, NCS, 또는 비치환되거나 할로젠 또는 CN에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 1 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기(여기서, 하나 이상의 비-인접한 CH_2 기는 또한, 각각의 경우에 서로 독립적으로, 산소 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 대

체될 수 있음), 바람직하게는 극성 기, 더 바람직하게는 F, Cl, CN, OCF₃ 또는 CF₃이고;

[0063]

MG¹¹ 및 MG¹²는 각각 독립적으로 메소제닉 기이고;

[0064]

MG¹¹ 및 MG¹² 중 하나 이상은 2개 이상의 6-원 고리를 포함하되, 이들 중 적어도 2개는 바람직하게는 연결 기 -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CF₂-O- 및 -O-CF₂-로 이루어진 군으로부터 선택되는 2-원 연결 기에 의해 연결되고;

[0065]

Sp¹은 1, 3 또는 5 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 스페이서 기(spacer group)이고, 여기서 하나 이상의 비-인접한 비-말단 CH₂ 기(바람직하게는, -(CH₂)_n-(즉, n개의 C 원자를 갖는 1,n-알킬렌), 이때 n은 정수, 바람직하게는 3 내지 19의 정수, 더 바람직하게는 3 내지 11의 정수, 가장 바람직하게는 홀수(즉, 3, 5, 7, 9 또는 11)임)는 또한, 2개의 O-원자가 서로 인접하지 않고 2개의 -CH=CH- 기가 서로 인접하지 않으며 -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O- 및 -CH=CH-로부터 선택되는 2개의 기가 서로 인접하지 않도록 하는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(할로젠)-, -CH(CN)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 대체될 수 있고,

[0066]

X¹¹ 및 X¹²는 서로 독립적으로 -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-, -S-, -O- 및 단일 결합으로부터 선택되는 연결 기, 바람직하게는 -CO-O-, -O-CO- 또는 단일 결합, 가장 바람직하게는 단일 결합이며,

[0067]

단, -X¹¹-Sp¹-X¹²-에서, 2개의 O-원자는 서로 인접하지 않고 2개의 -CH=CH- 기는 서로 인접하지 않으며 -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O- 및 -CH=CH-로부터 선택되는 2개의 기는 서로 인접하지 않는다.

[0068]

바람직하게는,

[0069]

-X¹¹-Sp¹-X¹²-는 -Sp¹-이고,

[0070]

Sp¹은 -(CH₂)_n-이며, 여기서 n은 1, 3 또는 5 내지 15의 정수, 가장 바람직하게는 홀수(짝수가 아님)이고, -(CH₂)_n-에서 하나 이상의 H 원자는 서로 독립적으로 F 또는 CH₃에 의해 임의로 대체될 수 있다.

[0071]

화학식 I의 바람직한 화합물은 MG¹¹ 및 MG¹²가 서로 독립적으로 또 다른 하기 (부분) 화학식 II의 기인 화합물이다:

[0072]



[0073]

존재하는 Z¹¹ 중 적어도 하나는 (F, S 또는 Si 중 하나 이상에 의해 임의로 치환되는) -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -OCF₂-, -CF₂O-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -C≡C-이고, 바람직하게는 -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -OCF₂- 또는 -CF₂O-이고, 존재하는 나머지는, 서로 독립적으로, 상기 정의된 바와 같은 의미들 중 하나를 갖거나 단일 결합이고, 바람직하게는 단일 결합이고,

[0074]

A¹¹ 및 A¹²는, 각각의 경우에 서로 독립적으로, 1,4-페닐렌(여기서, 또한, 하나 이상의 CH 기는 N에 의해 대체될 수 있음), 트랜스-1,4-사이클로헥실렌(여기서, 또한, 1 또는 2개의 비-인접한 CH₂ 기는 O 및/또는 S에 의해 대체될 수 있음), 1,4-사이클로헥센일렌, 1,4-바이사이클로-(2,2,2)-옥틸렌, 피페리딘-1,4-다이일, 나프탈렌-2,6-다이일, 데카하이드로나프탈렌-2,6-다이일, 1,2,3,4-테트라하이드로-나프탈렌-2,6-다이일, 사이클로부탄-1,3-다이일, 스피로[3.3]헵탄-2,6-다이일 또는 다이스피로[3.1.3.1]데칸-2,8-다이일이고, 이들 모든 기는 비치환되거나 F, Cl, CN 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 알킬카보닐 또는 알콕시카보닐 기로 일-, 이-, 삼- 또는 사치환될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl, 바람직하게는 F, Cl, CH₃ 또는 CF₃로 치환될 수 있고,

[0075]

k는 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 1, 2 또는 3, 가장 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0076]

특히 바람직하게는, 메소제닉 기 MG¹¹ 및 MG¹²가 각각의 경우에 서로 독립적으로 1, 2 또는 3개의 6-원 고리, 바

람직하게는 2 또는 3개의 6-원 고리를 포함하는 화학식 I의 화합물이다.

[0077] 화학식 II의 바람직한 메소제닉 기의 하위 그룹은 다음과 같다. 간략화를 이유로, 이들 기에서, Phe는 1,4-페닐렌이고, PheL은 1 내지 4개의 L 기로 치환된 1,4-페닐렌 기이며, 이때 L은 바람직하게는 F, Cl, CN, OH, NO₂ 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 임의로 불화되는 알킬, 알콕시 또는 알칸오일 기, 매우 바람직하게는 F, Cl, CN, OH, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, OCF₃, OCHF₂, OC₂F₅, 특히 F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃ 및 OCF₃, 가장 바람직하게는 F, Cl, CH₃, OCH₃ 및 COCH₃이고, Cyc는 1,4-사이클로헥실렌이다. 이러한 목록은 하기에 나타낸 부분 화학식뿐만 아니라 이들의 거울상도 포함한다:

-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-20
-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

[0078]

[0079]

[0080]

상기 식에서,

[0081]

Cyc는 1,4-사이클로헥실렌, 바람직하게는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌이고,

[0082]

Phe는 1,4-페닐렌이고,

[0083]

PheL은 1, 2 또는 3개의 불소 원자, 1 또는 2개의 Cl 원자, 또는 1개의 Cl 원자 및 1개의 F 원자에 의해 치환된 1,4-페닐렌이고,

[0084]

Z는 부분 화학식 II에 대해 제공된 Z¹¹의 의미들 중 하나를 갖고, 적어도 하나는 바람직하게는 COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -OCF₂- 또는 -CF₂O-이다.

[0085]

부분 화학식 II-1, II-4, II-5, II-7, II-8, II-14, II-15, II-16, II-17, II-18 및 II-19가 특히 바람직하다.

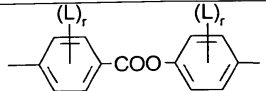
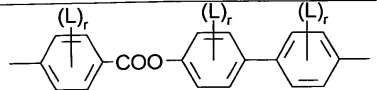
[0086]

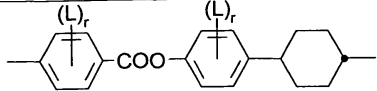
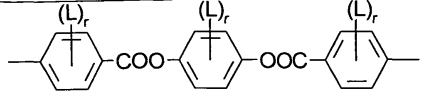
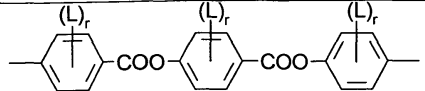
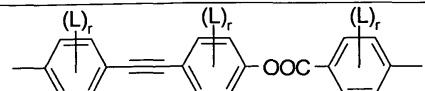
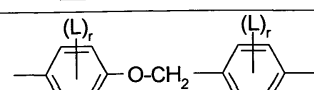
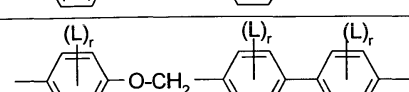
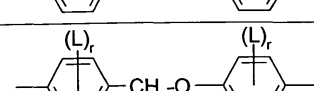
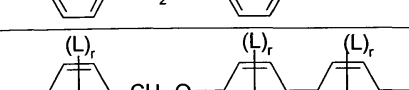
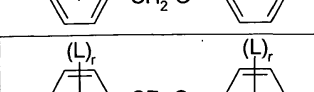
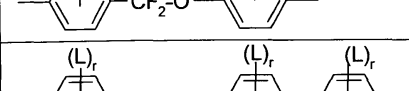
이들 바람직한 Z 기는 각각의 경우에 서로 독립적으로 화학식 I에서 주어진 Z¹¹의 의미들 중 하나를 갖는다. Z 중 하나는 -COO-, -OCO-, -CH₂O-, -O-CH₂-, -CF₂O- 또는 -O-CF₂-이고, 더 바람직하게는 -COO-, -O-CH₂- 또는 -CF₂O-이고, 나머지는 바람직하게는 단일 결합이다.

[0087]

매우 바람직하게는, 메소제닉 기 MG¹¹ 및 MG¹² 중 적어도 하나, 바람직하게는 이들 둘 다는 각각 독립적으로 하기 화학식 IIa 내지 IIIn(2개의 참조 기호 "II i" 및 "II l"은 임의의 혼동을 피하기 위해 고의로 생략하였다) 및

이들의 거울상으로부터 선택된다:





	IIa
	IIb

	IIc
	IIId
	IIe
	IIIf
	IIg
	IIh
	IIj
	IIk
	IIIm
	IIIn

상기 식에서,

L은 각각의 경우에 서로 독립적으로 F 또는 Cl, 바람직하게는 F이고,

r은 각각의 경우에 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0, 1 또는 2이다.

이들 바람직한 화학식에서 기  는 매우 바람직하게는 ,  또는  이거나, 추가로

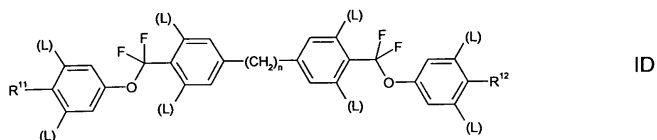
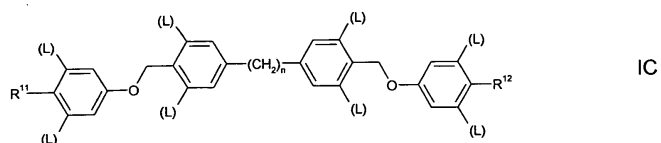
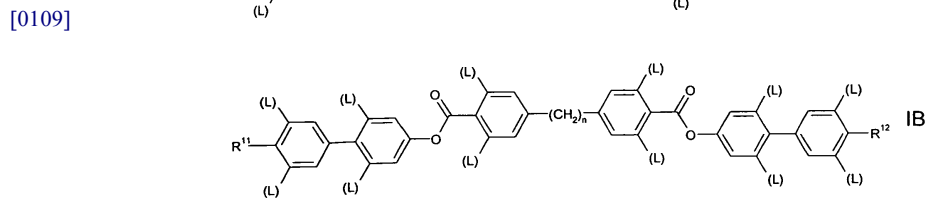
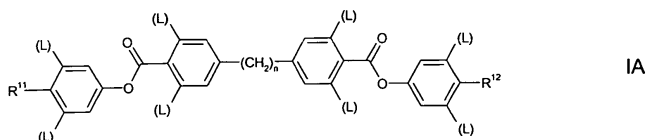


이고, 여기서 L은 각각의 경우에 서로 독립적으로 F 또는 Cl, 바람직하게는 F이다.

비극성 기를 갖는 화합물의 경우, R¹¹ 및 R¹²는 바람직하게는 탄소수 15 이하의 알킬 또는 탄소수 15 이하의 알콕시이다.

- [0095] R^{11} 또는 R^{12} 가 알킬 또는 알콕시 라디칼, 즉 말단 CH_2 기가 -O-로 대체되는 경우, 이는 직쇄이거나 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄이며, 따라서 바람직하게는 예를 들어 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥소시, 헵톡시 또는 옥톡시이고, 또한 메틸, 논일, 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실, 펜타데실, 논옥시, 데콕시, 운데콕시, 도데콕시, 트라이데콕시 또는 테트라데콕시이다. 하나의 CH_2 기가 -O-로 대체된 옥사알킬은 바람직하게는 예를 들어 직쇄 2-옥사프로필(=메톡시메틸), 2-옥사부틸(=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸(=2-메톡시에틸), 2-, 3- 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4- 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사논일 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.
- [0096] 말단 극성 기를 갖는 화합물의 경우, R^{11} 및 R^{12} 는 CN , NO_2 , 할로젠, OCH_3 , OCN , SCN , COR^x , $COOR^x$ 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 모노-, 올리고- 또는 폴리-불화된 알킬 또는 알콕시 기로부터 선택된다. R^x 는 임의로 1 내지 4개, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 불화된 알킬이다. 할로젠은 바람직하게는 F 또는 Cl이다.
- [0097] 특히 바람직하게는, 화학식 I에서 R^{11} 및 R^{12} 는 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 , $OCHF_2$ 및 OC_2F_5 , 특히 H, F, Cl, CN , OCH_3 및 OCF_3 , 특히 H, F, CN 및 OCF_3 로부터 선택된다.
- [0098] 또한, 비키랄성 분지기 R^{11} 및/또는 R^{12} 를 함유하는 화학식 I의 화합물은 예를 들어 결정화에 경향의 감소로 인해 때때로 중요할 수도 있다. 이러한 유형의 분지기는 일반적으로 하나 이상의 쇠 분지를 함유하지 않는다. 바람직한 비키랄성 분지기는 이소프로필, 이소부틸(=메틸프로필), 이소펜틸(=3-메틸부틸), 이소프로폭시, 2-메틸프로폭시 및 3-메틸부톡시이다.
- [0099] 스페이서기 Sp^1 은 바람직하게는 1, 3 또는 5 내지 40개, 특히 1, 3 또는 5 내지 25개, 매우 바람직하게는 1, 3 또는 5 내지 15개, 가장 바람직하게는 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬렌 기이고, 여기서 또한 하나 이상의 비-인접한 비-말단 CH_2 기는 -O-, -S-, -NH-, -N(CH_3)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(할로젠)-, -CH(CN)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 대체될 수 있다.
- [0100] "말단" CH_2 기는 메소제닉 기에 직접적으로 결합되는 기이다. 따라서, "비-말단" CH_2 기는 메소제닉 기 MG^{11} 및 MG^{12} 에 직접적으로 결합되지 않는다.
- [0101] 전형적인 스페이서 기는 예를 들어 $-(CH_2)_o-$ 또는 $-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ 이고, 여기서 o는 5 내지 40, 특히 5 내지 25, 매우 바람직하게는 5 내지 15의 정수이고, p는 1 내지 8, 특히 1, 2, 3 또는 4의 정수이다.
- [0102] 바람직한 스페이서 기는 예를 들어 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 논일렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 다이에틸렌옥시에틸렌, 다이메틸렌옥시부틸렌, 펜텐일렌, 헵텐일렌, 노넨일렌 및 운데센일렌이다.
- [0103] Sp 가 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌을 나타내는 본 발명의 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다. 특히 바람직하게는 직쇄 알킬렌 기이다.
- [0104] 6, 8, 10, 12 및 14개의 탄소 원자를 갖는 짝수 개의 직쇄 알킬렌을 갖는 스페이서 기가 바람직하다.
- [0105] 본 발명의 또 다른 실시양태에서는 5, 7, 9, 11, 13 또는 15개의 탄소 원자를 갖는 홀수 개의 직쇄 알킬렌을 갖는 스페이서 기가 바람직하다. 매우 바람직하게는 7, 9 또는 11개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬렌 스페이서 기이다.
- [0106] 본 발명의 화학식 I의 화합물에서 특히 바람직하게는 Sp 가 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 완전히 중수소화된 알킬렌을 나타낸다. 중수소화된 직쇄 알킬렌 기가 매우 바람직하다. 가장 바람직하게는 부분적으로 중수소화된 직쇄 알킬렌 기이다.
- [0107] 화학식 I에서 메소제닉 기 $R^{11}-MG^{11}-X^{11}-$ 및 $R^{12}-MG^{12}-X^{12}-$ 가 서로 상이한 화학식 I의 화합물이 바람직하다. 또 다른 실시양태에서는, 화학식 I에서 $R^{11}-MG^{11}-X^{11}-$ 및 $R^{12}-MG^{12}-X^{12}-$ 가 서로 동일한 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

[0108] 화학식 I의 바람직한 화합물은 하기 화학식 IA 내지 ID의 화합물 군으로부터 선택된다.



[0110]

[0111] 상기 식에서,

[0112] R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로 상기 정의된 바와 같고, 이들 기의 바람직한 의미를 포함하며, 바람직하게는 F 또는 CN이고, L은 각각의 경우에 서로 독립적으로 F 또는 Cl이고, 가장 바람직하게는 F이다.

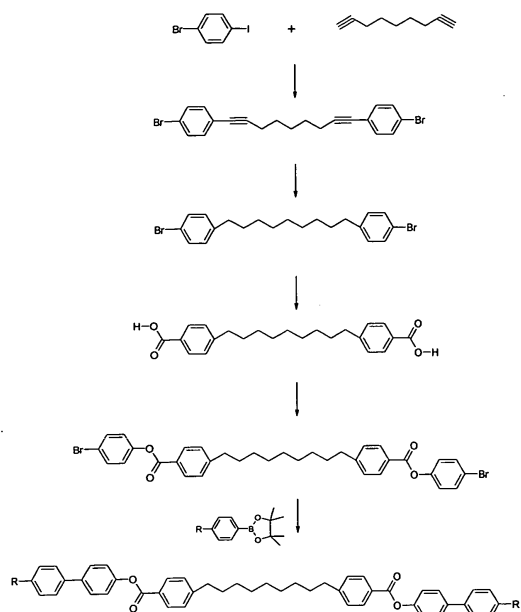
[0113] 특히 바람직한 화합물은 측면 위치(즉, L)에 0, 2 또는 4개의 F 원자를 갖는 상기 주어진 화학식들의 군으로부터 선택된다.

[0114] 화학식 I의 화합물은 그 자체로 공지되어 있고 예를 들어 문헌[Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart]에서와 같은 유기 화학의 표준 시방서에 기재되어 있는 방법에 따라 또는 그와 유사하게 합성할 수 있다. 바람직한 제조 방법은 하기 합성 반응식으로부터 알 수 있다.

[0115] 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 하기 일반 반응식에 따라 이용가능하다.

[0116]

반응식 I



[0117]

[0118]

상기 식에서,

[0119]

R은 각각의 경우에 독립적으로 R¹¹ 및 R¹²에 대해 주어진 의미를 갖고, 이들 기의 바람직한 의미를 포함하며, 가장 바람직하게는 F 또는 CN이고, 연속적인 반응 조건은 다음과 같다:

[0120]

a) CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, 트라이에틸아민, 30℃;

[0121]

b) [H₂], Pd/C;

[0122]

c) n-BuLi, CO₂, -70℃;

[0123]

d) DCC, DMAP, DCM, 25℃; 및

[0124]

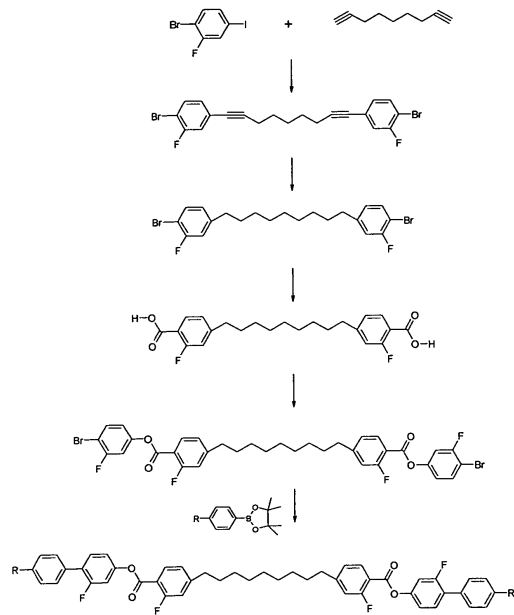
e) 환류 하에, Pd(PPh₃)₂Cl₂, NaCO₃, THF.

[0125]

상기 및 하기 반응식에 나타난 모든 페닐렌 잔기는 서로 독립적으로 1, 2 또는 3개, 바람직하게는 1 또는 2개의 F 원자 또는 1개의 Cl 원자, 또는 1개의 Cl 및 1개의 F 원자를 임의로 가질 수 있다.

[0126]

반응식 II



[0127]

[0128]

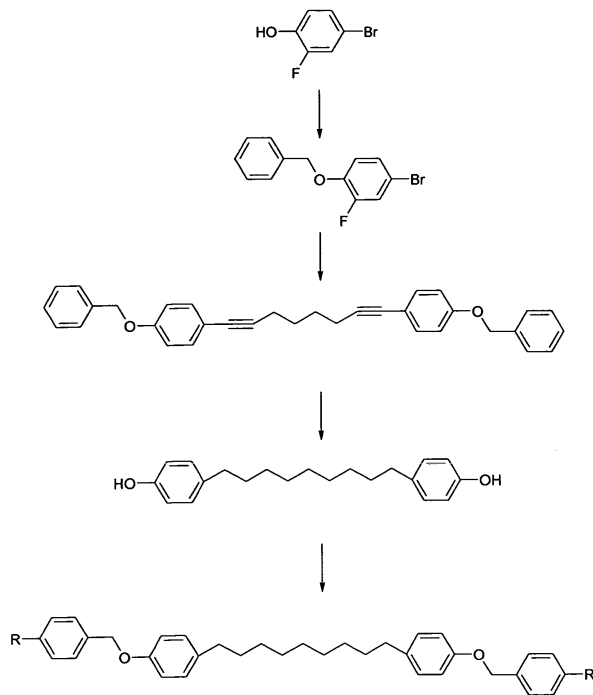
상기 식에서,

[0129]

R은 각각의 경우에 독립적으로 반응식 I에서 주어진 의미를 갖고, 연속적인 반응 조건은 또한 반응식 I에 제시된 바와 같다.

[0130]

반응식 III



[0131]

[0132]

상기 식에서,

[0133]

R은 각각의 경우에 독립적으로 R¹¹ 및 R¹²에 대해 주어진 의미를 갖고, 이들 기의 바람직한 의미를 포함하며, 가장 바람직하게는 F 또는 CN이고, 연속적인 반응 조건은 다음과 같다:

[0134]

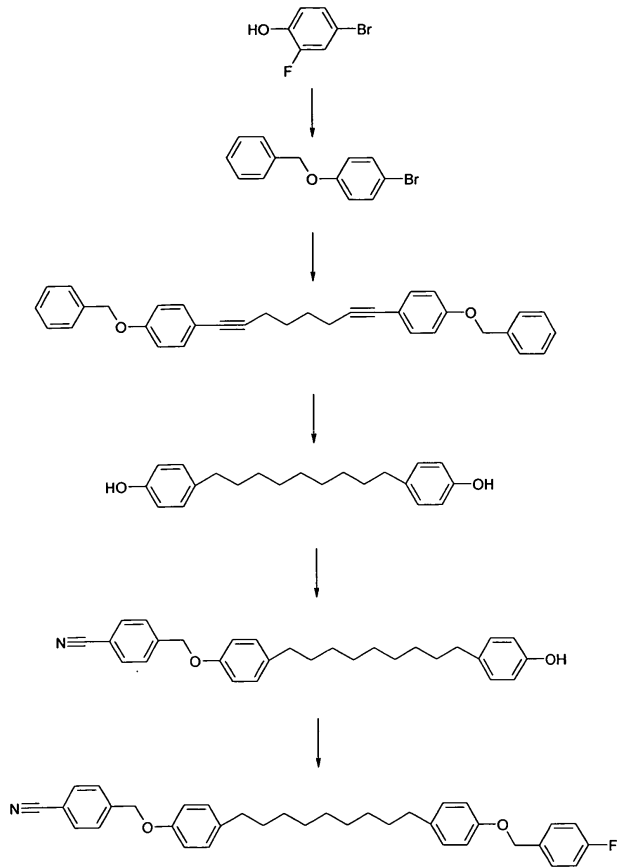
a) 벤질브로마이드, K₂CO₃, 부탄온, 80℃;

[0135] b) CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, 트라이에틸아민, 30℃;

[0136] c) [H₂], Pd/C; 및

[0137] d) K₂CO₃, 부탄온, 80℃.

[0138] 반응식 IV



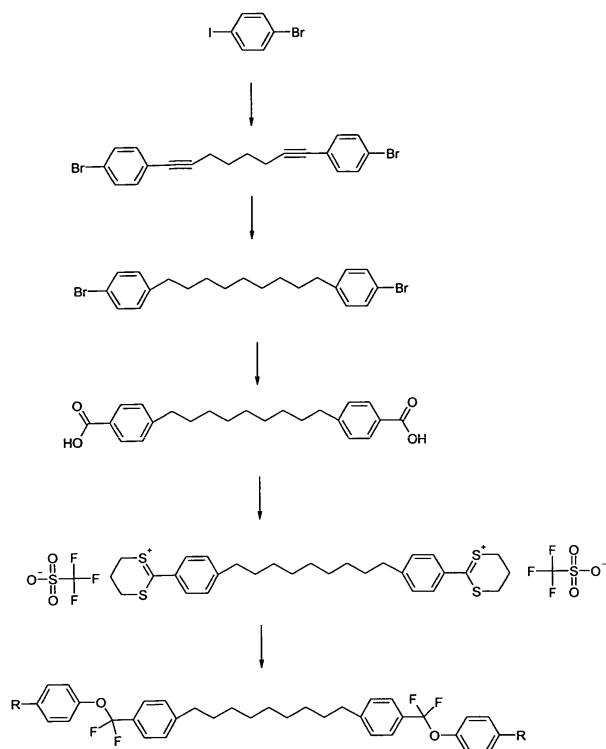
[0139]

[0140] 상기 식에서,

[0141] 연속적인 반응 조건은 반응식 III에 제시된 바와 같다. 단계 d) 및 e)는 동일한 조건 하에 수행된다.

[0142]

반응식 V



[0143]

[0144]

상기 식에서,

[0145]

R은 각각의 경우에 독립적으로 R¹¹ 및 R¹²에 대해 주어진 의미를 갖고, 이들 기의 바람직한 의미를 포함하며, 가장 바람직하게는 F 또는 CN이고, 연속적인 반응 조건은 다음과 같다:

[0146]

a) CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, 트라이에틸아민, 30℃;

[0147]

b) [H₂], Pd/C;

[0148]

c) n-BuLi, THF, -70℃, CO₂;

[0149]

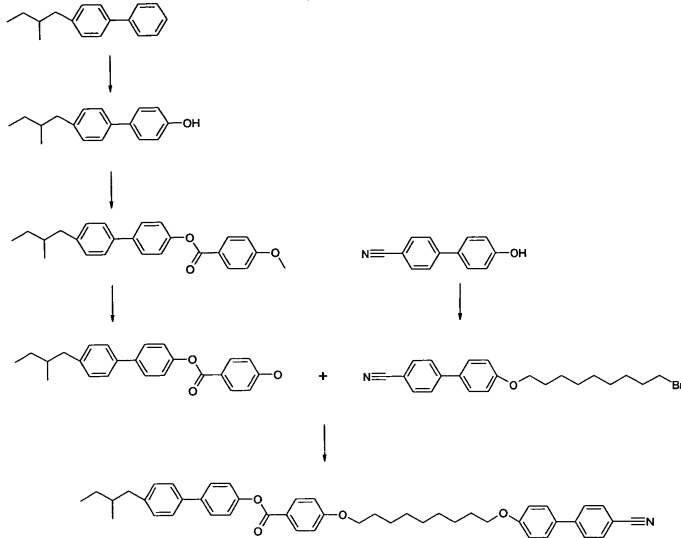
d) HSC₃H₆SH, CF₃SO₃H, 130℃; 및

[0150]

e) N(C₂H₅)₃, 3HF.N(C₂H₅)₃, -70℃.

[0151]

반응식 VI



[0152]

[0153]

상기 식에서,

[0154]

연속적인 반응 조건은 다음과 같다:

[0155]

a) (i) HBr, 0℃; (ii) H₂O₂, 0℃;

[0156]

b) DCC, DMAP, DCM;

[0157]

c1) AlCl₃, S(CH₃)₂, DCM, 0℃;

[0158]

c2) K₂CO₃, 부탄온, 80℃; 및

[0159]

d) K₂CO₃, 부탄온, 80℃.

[0160]

본 발명의 또 다른 목적은 화학식 I의 바이메소제닉 화합물의 액정 매질에서의 용도이다.

[0161]

화학식 I의 화합물은, 네마틱 액정 혼합물에 첨가되는 경우, 네마틱 아래의 상을 생성한다. 본원에서, 네마틱 액정 혼합물에 대한 바이메소제닉 화합물의 영향의 제1 지표는 문헌[Barnes, P.J., Douglas, A.G., Heeks, S.K., Luckhurst, G.R., Liquid crystals, 1993, Vol.13, No.4, 603- 613]에 보고되어 있다. 이 참고문헌은 높은 극성의 알킬-이격된 이량체를 예시하고 있고 네마틱 아래의 상을 인지하고 있으며, 이를 스멕틱 형태라는 결론을 내리고 있다.

[0162]

네마틱 상 아래의 중간상의 존재에 대한 근거 사진은 문헌[Henderson, P.A., Niemeyer, O., Imrie, C.T. in Liquid crystals, 2001, Vol. 28, No.3, 463-472]에 공개되어 있으나, 이는 더 이상 조사되지 않았다.

[0163]

문헌[Liquid crystals, 2005, Vol. 32, No. 11-12, 1499-1513 Henderson, P.A., Seddon, J.M. and Imrie, C.T.]에서는 상기 네마틱 상 아래의 새로운 상이 일부 구체적인 예에서 스멕틱 C 상에 속하는 것으로 보고하였다. 제1 네마틱 아래의 추가적인 네마틱 상은 문헌[Panov, V.P., Ngaraj, M., Vij, J.K., Panarin, Y.P., Kohlmeier, A., Tamba, M.G., Lewis, R.A. and Mehl, G.H. in Phys.Rev.Lett. 2010, 105, 1678011 -1678014]에 보고되어 있다.

[0164]

본원에서, 본 발명의 새로운 화학식 I의 바이메소제닉 화합물을 포함하는 액정 혼합물은 또한 제2 네마틱 상이라 할 수 있는 신규의 중간상을 나타낸다. 이러한 중간상은 원래의 네마틱 액정 상보다 더 낮은 온도에서 존재하고 본원에 제시된 고유의 혼합물에서 관찰되었다.

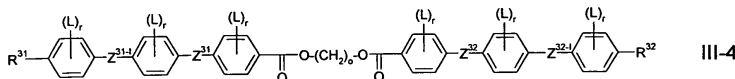
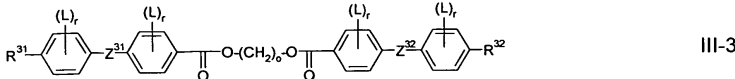
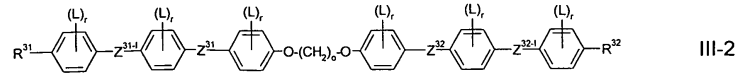
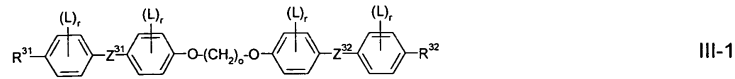
[0165]

따라서, 본 발명에 따른 화학식 I의 바이메소제닉 화합물은 제2 네마틱 상이 보통 상기 상을 갖지 않는 네마틱 혼합물에서 유도되도록 한다. 또한, 화학식 I의 화합물의 양을 변화시켜 제2 네마틱의 상 거동이 필요한 온도에 맞게 조절되도록 한다.

- [0166] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 액정 매질에 관한 것이다.
- [0167] 본 발명에 따른 혼합물의 일부 바람직한 실시양태는 하기에 기재되어 있다.
- [0168] 화학식 I에서 메소제닉 기 MG^{11} 및 MG^{12} 가 각각의 경우에 서로 독립적으로 1, 2 또는 3개의 6원 고리, 바람직하게는 2 또는 3개의 6원 고리를 포함하는 화학식 I의 화합물이 바람직하다.
- [0169] 분분 화학식 II-1, II-4, II-6, II-7, II-13, II-14, II-15, II-16, II-17 및 II-18의 화합물이 특히 바람직하다.
- [0170] 바람직하게는 화학식 I에서 R^{11} 및 R^{12} 는 H, F, Cl, CN, NO₂, OCH₃, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, C₂F₅, OCF₃, OCHF₂ 및 OC₂F₅, 특히 H, F, Cl, CN, OCH₃ 및 OCF₃, 특히 H, F, CN 및 OCF₃으로부터 선택된다.
- [0171] 전형적인 스페이서 기(Sp^1)는 예를 들어 $-(CH_2)_o-$ 또는 $-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ 이고, 여기서 o는 1, 3 또는 5 내지 40의 정수, 특히 1, 3 또는 5 내지 25, 매우 바람직하게는 5 내지 15의 정수이고, p는 1 내지 8, 특히 1, 2, 3 또는 4의 정수이다.
- [0172] 화학식 I에서 $R^{11}-MG^{11}-X^{11}-$ 및 $R^{12}-MG^{12}-X^{12}-$ 가 동일한 화학식 I의 화합물이 바람직하다.
- [0173] 본 발명에 따른 매질은 바람직하게는 1, 2, 3, 4 또는 그 이상, 바람직하게는 1, 2 또는 3개의 화학식 I의 화합물을 포함한다.
- [0174] 액정 매질 중의 화학식 I의 화합물의 양은 바람직하게는 전체 혼합물의 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%, 특히 5 내지 40 중량%, 매우 바람직하게는 10 내지 30 중량%이다.
- [0175] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 액정 매질은 영국 특허 제 2 356 629 호에 공지된 것과 같거나 유사한 하나 이상의 하기 화학식 III의 화합물을 추가로 포함한다.
- [0176]
$$R^{31}-MG^{31}-X^{31}-Sp^3-X^{32}-MG^{32}-R^{32} \quad III$$
- [0177] 상기 식에서,
- [0178] R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 H, F, Cl, CN, NCS, 또는 비치환되거나 할로젠 또는 CN에 의해 일- 또는 다치환될 수 있는 1 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고, 여기서 하나 이상의 비-인접한 CH₂ 기는 또한, 각각의 경우에 서로 독립적으로, 산소 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CF- 또는 -C≡C-에 의해 대체될 수 있고;
- [0179] MG^{31} 및 MG^{32} 는 각각 독립적으로 메소제닉 기이고;
- [0180] Sp^3 는 5 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 스페이서 기이고, 여기서 하나 이상의 비-인접한 CH₂ 기는 또한 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(할로젠)-, -CH(CN)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 대체될 수 있고;
- [0181] X^{31} 및 X^{32} 는 각각 독립적으로 -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- 또는 단일 결합이며,
- [0182] 단, 화학식 I의 화합물은 배제된다.
- [0183] 메소제닉 기 MG^{31} 및 MG^{32} 는 바람직하게는 화학식 II로부터 선택된다.
- [0184] $R^{31}-MG^{31}-X^{31}-$ 및 $R^{32}-MG^{32}-X^{32}-$ 가 동일한 화학식 III의 화합물이 특히 바람직하다.
- [0185] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태는 $R^{31}-MG^{31}-X^{31}-$ 및 $R^{32}-MG^{32}-X^{32}-$ 가 상이한 화학식 III의 화합물에 관한 것이다.

- [0186] 화학식 III에서 메소제닉 기 MG^{31} 및 MG^{32} 가 1, 2 또는 3개의 6원 고리를 포함하고, 매우 바람직하게는 화학식 II로부터 선택되는 메소제닉 기인 화학식 III의 화합물이 특히 바람직하다.
- [0187] 화학식 III에서 MG^{31} 및 MG^{32} 의 경우, 하위 화학식 II-1, II-4, II-6, II-7, II-13, II-14, II-15, II-16, II-17 및 II-18이 특히 바람직하다. 상기 바람직한 기 Z는 각각의 경우 독립적으로 화학식 II에 주어진 Z¹의 의미들 중 하나를 갖는다. 바람직하게는 Z는 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -C≡C- 또는 단일 결합이다.
- [0188] 매우 바람직하게는 메소제닉 기 MG^{31} 및 MG^{32} 는 화학식 IIa 내지 IIo 및 이들의 거울상으로부터 선택된다.
- [0189] 비극성 기를 갖는 화합물의 경우, R^{31} 및 R^{32} 는 바람직하게는 15개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 2 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알콕시이다.
- [0190] R^{31} 또는 R^{32} 가 알킬 또는 알콕시 라디칼, 즉 말단 CH₂ 기가 -O-로 대체되는 경우, 이는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄가 바람직하며, 따라서 예를 들면 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥소시, 헵토시 또는 옥토시가 바람직하고, 또한 예를 들면 메틸, 논일, 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실, 펜타데실, 논옥시, 데코시, 운데코시, 도데코시, 트라이데코시 또는 테트라데코시가 바람직하다.
- [0191] 옥사알킬, 즉 하나의 CH₂ 기가 -O-로 대체되는 경우, 예를 들면 직쇄 2- 옥사프로필(=메톡시메틸), 2-옥사부틸(=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸(=2-메톡시에틸), 2-, 3- 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4- 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사논일 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이 바람직하다.
- [0192] 말단 극성 기를 갖는 화합물의 경우, R^{31} 및 R^{32} 는 CN, NO₂, 할로젠, OCH₃, OCN, SCN, COR^x, COOR^x 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 모노-, 올리고- 또는 폴리-불화된 알킬 또는 알콕시 기로부터 선택된다. R^x는 1 내지 4개, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 임의적으로 불화되는 알킬이다. 할로젠은 바람직하게는 F 또는 Cl이다.
- [0193] 화학식 III에서 R^{31} 및 R^{32} 는 F, Cl, CN, NO₂, OCH₃, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, C₂F₅, OCF₃, OCHF₂ 및 OC₂F₅, 특히 F, Cl, CN, OCH₃ 및 OCF₃로부터 선택되는 것이 특히 바람직하다.
- [0194] 화학식 III에서 스페이서 기 Sp³에 대해서는, 당해 분야 숙련자에게 이 목적을 위해 공지된 모든 기들이 사용될 수 있다. 스페이서 기 Sp는 바람직하게는 5 내지 40개, 특히 5 내지 25개, 매우 바람직하게는 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬렌 기이고, 여기서 하나 이상의 비-인접한 비-말단 CH₂ 기는 또한 -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(할로젠)-, -CH(CN)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 대체될 수 있다.
- [0195] 전형적인 스페이서 기는 예를 들면 -(CH₂)_o-, -(CH₂CH₂O)_p-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- 또는 -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-이고, 여기서 o는 5 내지 40, 특히 5 내지 25, 매우 바람직하게는 5 내지 15의 정수이고, p는 1 내지 8, 특히 1, 2, 3 또는 4의 정수이다.
- [0196] 바람직한 스페이서 기는 예를 들면 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 논일렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 다이에틸렌옥시에틸렌, 다이메틸렌옥시부틸렌, 펜텐일렌, 헵텐일렌, 노넨일렌 및 운데센일렌이다.
- [0197] 화학식 III에서 Sp³이 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌을 나타내는 화학식 III의 화합물이 특히 바람직하다.
- [0198] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 화학식 III의 키랄 화합물은 화학식 IV의 키랄 기인 하나 이상의 스페이서 기 Sp¹을 포함한다.
- [0199] 화학식 III에서 X³¹ 및 X³²는 바람직하게는 -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-CO-O- 또는 단일 결합을 나타낸다.

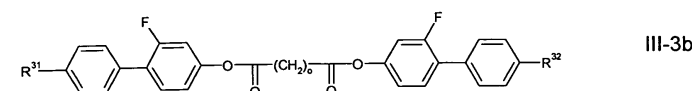
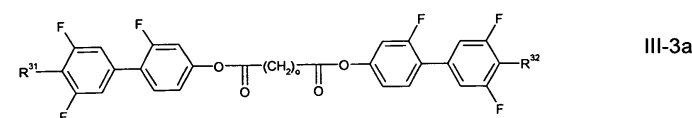
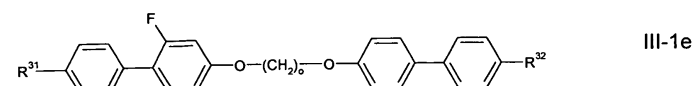
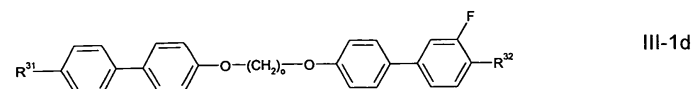
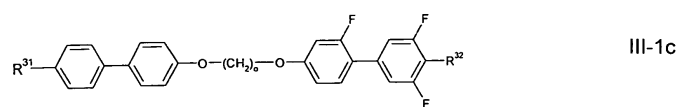
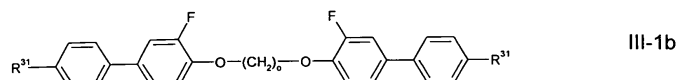
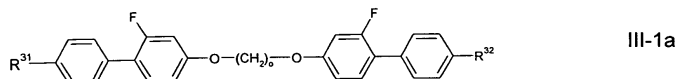
하기 화학식 III-1 내지 III-4로부터 선택되는 화합물이 특히 바람직하다:



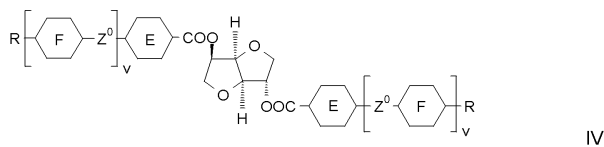
상기 식에서,

R^{31} 및 R^{32} 는 화학식 III에서 제공된 의미를 갖고, Z^{31} 및 Z^{31-1} 는 Z^{31} 에 대해 정의된 바와 같고, Z^{32} 및 Z^{32-1} 는 각각 화학식 III에서 Z^{31} 및 Z^{31-1} 의 역전 기이고, o 및 r은 각각의 경우에 독립적으로 상기 정의된 바와 같으며, 이들 기의 바람직한 의미를 포함하고, L은 각각의 경우에 서로 독립적으로 F, Cl, CN, OH, NO₂이거나, 또는 1 내지 7개의 탄소원자를 갖는 임의적으로 불화되는 알킬, 알콕시 또는 알칸오일 기, 매우 바람직하게는 F, Cl, CN, OH, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, OCF₃, OCHF₂, OC₂F₅, 특히 F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃ 및 OCF₃이고, 가장 바람직하게는 F, Cl, CH₃, OCH₃ 및 COCH₃이며, 단, 화학식 I의 화합물은 배제된다.

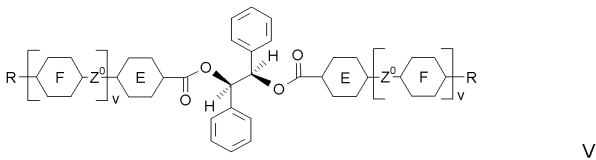
본 발명에 따른 특히 바람직한 혼합물은 하나 이상의 하기 화학식 III-1a 내지 III-1e, 및 III-3a 및 III-3b의 화합물을 포함한다.



- [0207] 상기 식에서, 매개 변수들은 상기 정의된 바와 같다.
- [0208] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 액정 매질은 2 내지 25개, 바람직하게는 3 내지 15개의 화학식 III의 화합물로 이루어진다.
- [0209] 액정 매질 중의 화학식 III의 화합물의 양은 바람직하게는 전체 혼합물의 중량을 기준으로 10 내지 95 중량%, 특히 15 내지 90 중량%, 매우 바람직하게는 20 내지 85 중량%이다.
- [0210] 바람직하게는, 액정 매질 중의 화학식 III-1a 및/또는 III-1b 및/또는 III-1c 및/또는 III-1e 및/또는 III-3a 및/또는 III-3b의 화합물의 비율은 전체적으로 70 중량% 이상이다.
- [0211] 본 발명에 따른 특히 바람직한 매질은, 그 자체로 액정 상을 나타낼 필요가 없으며 스스로 우수한 균일한 정렬을 제공하는 하나 이상의 키랄성 도판트를 포함한다.
- [0212] 특히 바람직한 키랄성 도판트는 하기 화학식 IV 및 화학식 V, 및 이들 각각의 (S,S) 거울상 이성질체로부터 선택된다:



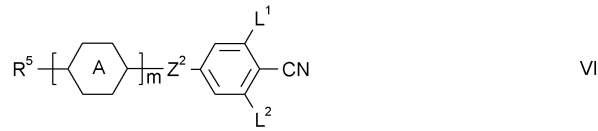
[0213]



[0214]

- [0215] 상기 식에서,
- [0216] E 및 F는 각각 독립적으로 1,4-페닐렌 또는 트랜스-1,4-사이클로헥실렌이고; v는 0 또는 1이고; Z⁰는 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- 또는 단일 결합이고; R은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시 또는 알칸올일이다.
- [0217] 화학식 IV의 화합물 및 이의 합성은 국제 공개공보 WO 98/00428 호에 기재되어 있다. 하기 표 D에 나타난 바와 같은 화합물 CD-1이 특히 바람직하다. 화학식 V의 화합물 및 이의 합성은 영국 특허 제 2,328,207 호에 기재되어 있다.
- [0218] 특히 국제 공개공보 WO 98/00428 호에 개시된 바와 같이 높은 나선형의 비틀린 힘(HTP)을 갖는 키랄성 도판트가 특히 바람직하다.
- [0219] 또한, 전형적으로 사용되는 키랄성 도판트는 예를 들면 시판되는 R/S-5011, CD-1, R/S-811 및 CB-15(메르크 카게아아(Merck KGaA), 독일 다름슈타트 소재)이다.
- [0220] 상기 언급된 키랄성 화합물 R/S-5011 및 CD-1, 및 화학식 IV 및 V의 화합물은 매우 높은 나선형의 비틀린 힘(HTP)을 나타내며, 따라서 본 발명의 목적에 특히 유용하다.
- [0221] 액정 매질은 바람직하게는 상기 화학식 IV, 특히 CD-1, 및/또는 화학식 V 및/또는 R-5011 또는 S-5011로부터 선택되는, 1 내지 5개, 특히 1 내지 3개, 매우 바람직하게는 1 또는 2개의 키랄성 도판트를 포함하는 것이 바람직하다. 매우 바람직하게는 상기 키랄성 화합물은 R-5011, S-5011 또는 CD-1이다.
- [0222] 액정 매질 중의 키랄성 화합물의 양은 전체 혼합물의 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 1 내지 15 중량%, 매우 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다.

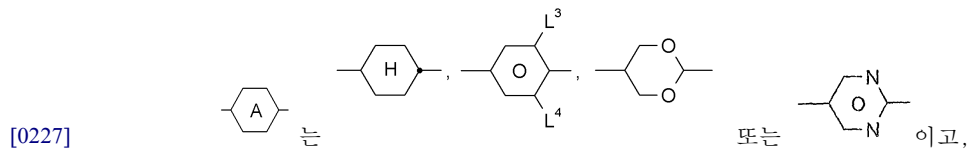
[0223] 또한, 하기 화학식 VI의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함하는 액정 매질이 바람직하다:



[0224]

[0225] 상기 식에서,

[0226] R^5 는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 알켄일 또는 알켄일옥시이고,

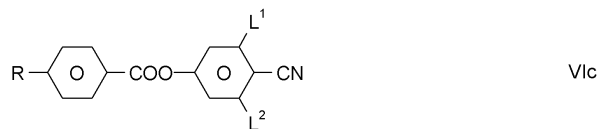
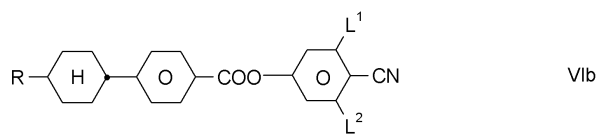


[0228] L^1 내지 L^4 는 각각 독립적으로 H 또는 F이고;

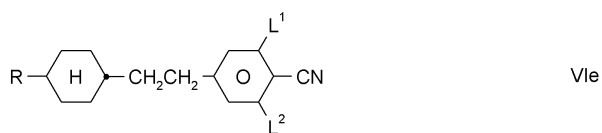
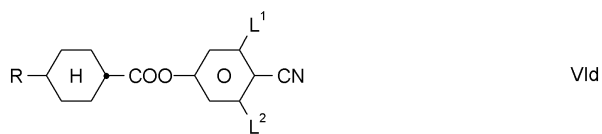
[0229] Z^2 는 $-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 단일 결합이고;

[0230] m은 1 또는 2이다.

[0231] 특히 바람직한 화학식 VI의 화합물은 하기 화학식 VIa 내지 VI f로부터 선택된다:



[0232]



[0233]

[0234] 상기 식에서,

[0235] R은 상기 R^5 의 의미들 중 하나를 갖고, L^1 , L^2 및 L^3 은 상기 의미를 갖는다.

[0236] 액정 매질은 바람직하게는 상기 화학식 VIa 내지 VI f, 매우 바람직하게는 화학식 VI f로부터 선택되는 화합물을 1

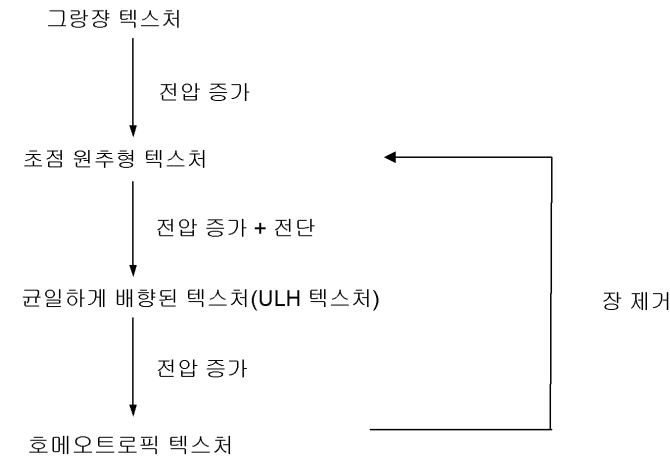
내지 5개, 특히 1 내지 3개, 매우 바람직하게는 1 또는 2개 포함한다.

- [0237] 액정 매질 중의 화학식 VI의 적합한 첨가제의 양은 전체 혼합물의 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 1 내지 15 중량%, 매우 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다.
- [0238] 본 발명에 따른 액정 매질은 통상의 농도로 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 이들 추가 구성성분의 총 농도는 전체 혼합물에 기초하여 0.1% 내지 10%, 바람직하게는 0.1% 내지 6% 범위이다. 사용된 각각의 화합물의 농도는 바람직하게는 0.1% 내지 3% 범위이다. 이들 및 유사한 첨가제의 농도는 본원의 액정 매질의 액정 성분 및 화합물의 농도 값 및 범위에 대해 고려되지 않는다. 이는 또한 혼합물에 사용되는 이색성 염료의 농도에 대해 유지되고, 호스트 매질의 화합물 및 성분 각각의 농도가 특정되지 않으면 계산되지 않는다. 개별적인 첨가제의 농도는 항상 최종 도핑된 혼합물에 관해 주어진다.
- [0239] 본 발명에 따른 액정 매질은 몇몇 화합물, 바람직하게는 3 내지 30개, 더 바람직하게는 4 내지 20개, 가장 바람직하게는 4 내지 16개의 화합물로 이루어진다. 이들 화합물은 통상의 방식으로 혼합된다. 대체로, 더 적은 양으로 사용되는 화합물의 필요량이 더 큰 양으로 사용되는 화합물에 용해된다. 온도가, 더 높은 농도로 사용되는 화합물의 등온점보다 높은 경우, 용해 과정의 종료를 관찰하기가 특히 용이하다. 그러나 매질을 다른 통상의 방식, 예를 들어 소위 예비 혼합물(예컨대, 화합물의 균질 또는 공용 혼합물일 수 있음)을 사용하거나 소위 멀티-보틀-시스템(multi-bottle-system)(그 구성성분이 혼합물 자체로 사용되도록 준비됨)을 사용하여 제조하는 것도 가능하다.
- [0240] 특히 바람직한 혼합물 개념은 하기에 기재되어 있다(사용된 두문자는 하기 표 A에 설명되어 있다):
- [0241] 본 발명에 따른 혼합물은 바람직하게는 하기 성분들을 포함한다:
- [0242] - 총 농도가 전체 혼합물의 1 내지 50 중량%, 특히 5 내지 40 중량%, 매우 바람직하게는 10 내지 30 중량% 범위인 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 및/또는
- [0243] - 총 농도가 전체 혼합물의 10 내지 95 중량%, 특히 15 내지 90 중량%, 매우 바람직하게는 20 내지 85 중량% 범위인 하나 이상의 화학식 III의 화합물[여기서 바람직하게는 상기 화합물은 화학식 III-1a 내지 III-1e 및 III-3a 내지 III-3b로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 하기 성분을 포함함:
- [0244] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 5% 초과, 특히 10 내지 30% 농도의 N-PGI-ZI-n-Z-GP-N, 바람직하게는 N-PGI-ZI-7-Z-GP-N 및/또는 N-PGI-ZI-9-Z-GP-N, 및/또는
- [0245] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 5% 초과, 특히 10 내지 30% 농도의 F-UIGI-ZI-n-Z-GU-F, 바람직하게는 F-UIGI-ZI-9-Z-GU-F, 및/또는
- [0246] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 1% 초과, 특히 1 내지 20% 농도의 F-PGI-O-n-O-PP-N, 바람직하게는 F-PGI-O-9-O-PP-, 및/또는
- [0247] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 5% 초과, 특히 5 내지 30% 농도의 N-PP-O-n-O-PG-OT, 바람직하게는 N-PP-O-7-O-PG-OT, 및/또는
- [0248] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 1% 초과, 특히 1 내지 20% 농도의 N-PP-O-n-O-GU-F, 바람직하게는 N-PP-O-9-O-GU-F, 및/또는
- [0249] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 1% 초과, 특히 1 내지 20% 농도의 F-PGI-O-n-O-GP-F, 바람직하게는 F-PGI-O-7-O-GP-F 및/또는 F-PGI-O-9-O-GP-F], 및/또는
- [0250] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 5% 초과, 특히 10 내지 30% 농도의 N-GIGIGI-n-GGG-N, 특히 N-GIGIGI-9-GGG-N, 및/또는
- [0251] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 5% 초과, 특히 15 내지 50% 농도의 N-PGI-n-GP-N, 바람직하게는 N-PGI-9-GP-N, 및/또는
- [0252] - 총 농도가 전체 혼합물의 1 내지 20 중량%, 특히 1 내지 15 중량%, 매우 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위인 하나 이상의 화학식 IV의 적합한 첨가제[여기서 바람직하게는 상기 화합물은 화학식 VIa 내지 VIf로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 하기 성분을 포함함:
- [0253] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 1% 초과, 특히 1 내지 20% 농도의 PP-n-N], 및/또는

- [0254] - 총 농도가 전체 혼합물의 1 내지 20 중량%, 특히 1 내지 15 중량%, 매우 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위인 하나 이상의 키랄성 화합물[여기서 바람직하게는 상기 화합물은 화학식 VI, V 및 R-5011 또는 S-5011로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 하기 성분을 포함함:
- [0255] - 전체 혼합물에 기초하여 바람직하게는 1% 초과, 특히 1 내지 20% 농도의 R-5011, S-5011 또는 Cd-1].
- [0256] 화학식 I의 바이메소제닉 화합물 및 이를 포함하는 액정 매질은, 액정 디스플레이, 예를 들면 STN, TN, AMD-TN, 온도 보상, 게스트-호스트(guest-host), 상 변화 또는 표면 안정화된 또는 중합체 안정화된 콜레스테릭 텍스처(SSCT 또는 PSCT) 디스플레이, 특히 플렉소일렉트릭 소자, 편광판, 보상기, 반사판, 정렬 층, 컬러 필터 또는 홀로그래피 요소와 같은 능동 및 수동 광학 요소, 접착제, 이방성의 기계적 특성을 갖는 합성 수지, 화장품, 진단 시약, 액정 안료, 장식용 및 보안용 제품, 비선형 광학, 광학 정보 저장에 또는 키랄성 도판트로서 사용될 수 있다.
- [0257] 화학식 I의 화합물 및 수득 가능한 이들의 혼합물은 특히 플렉소일렉트릭 액정 디스플레이에 유용하다. 따라서, 본 발명의 다른 목적은 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는, 또는 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 액정 매질을 포함하는 플렉소일렉트릭 디스플레이이다.
- [0258] 본 발명의 화학식 I의 바이메소제닉 화합물 및 이들의 혼합물은 숙련자에게 공지된 방법, 예컨대 표면 처리 또는 전기장에 의해 콜레스테릭 상에서 다른 배향 상태로 정렬될 수 있다. 예를 들면, 상기 화합물은 평면(그랑장(Grandjean)) 상태, 초점 원추형(focal conic) 상태 또는 호메�트로픽 상태로 정렬될 수 있다. 강한 쌍극자 모멘트를 갖는 극성기를 포함하는 본 발명의 화학식 I의 화합물은 또한 플렉소일렉트릭 스위칭될 수 있으며, 따라서 전기광학 스위치 또는 액정 디스플레이에 사용될 수 있다.
- [0259] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따른 다른 배향 상태 간의 스위칭을, 본 발명의 화학식 I의 화합물의 샘플에 대하여 예시적으로 하기에 자세히 설명한다.
- [0260] 이러한 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 샘플을 전극 층으로 코팅된 2개의 평면-평행 유리판, 예컨대 ITO 층을 포함하는 셀 내부에 넣고, 콜레스테릭 상에서 콜레스테릭 나선 축이 셀 벽에 대하여 수직으로 배향되는 평면 상태로 정렬한다. 이러한 상태는 그랑장(Grandjean) 상태로도 알려져 있으며, 예컨대 편광 현미경에서 관측 가능한 상기 샘플의 텍스처는 그랑장 텍스처로 알려져 있다. 평면 배향은 예를 들면 셀 벽의 표면 처리, 예컨대 폴리이미드와 같은 배향막으로 러빙(rubbing) 및/또는 코팅함으로써 얻을 수 있다.
- [0261] 양질의 배향 및 결점이 거의 없는 그랑장 상태는 또한 상기 샘플을 등방성 상(isotropic phase)으로 가열하고, 이어서 키랄성 네마틱-등방성 상 전이 온도에 가까운 온도에서 키랄성 네마틱 상으로 냉각시키고, 상기 셀을 러빙함으로써 달성할 수 있다.
- [0262] 평면 상태에서, 상기 샘플은 입사광의 선택적인 반사를 보이며, 이때 반사파의 중심 파장은 나선 피치 및 물질의 평균 굴절률에 의존한다.
- [0263] 예컨대 10 Hz 내지 1 kHz의 주파수 및 $12 V_{rms}/\mu m$ 이하의 진폭을 갖는 전기장이 상기 전극에 인가되는 경우, 상기 샘플은, 나선이 풀려있고 분자가 인가된 장에 평행하게, 즉 전극의 평면에 수직으로 배향되는 호메�트로픽 상태로 변환된다. 호메�트로픽 상태에서, 상기 샘플은 보통의 일광(daylight)에서 관찰시에는 투명하고, 교차된 편광판 사이에 둘 때는 검게 보인다.
- [0264] 호메�트로픽 상태에서 전기장을 감소시키거나 제거할 때, 상기 샘플은 초점 원추형 텍스처를 취하며, 이때 상기 분자는 나선 축이 상기 장에 수직으로 배열되는, 즉 전극의 평면에 평행한, 나선형의 비틀린 구조를 나타낸다. 초점 원추형 텍스처는 또한 평면 상태에서 샘플에 약한 전기장만을 인가해도 얻을 수 있다. 초점 원추형 상태에서 상기 샘플은 보통의 일광에서 관찰시는 산란되고 교차된 편광판 사이에서는 밝게 보인다.
- [0265] 서로 다른 배향 상태에서 본 발명의 화합물의 샘플은 서로 다른 광 투과성을 나타낸다. 따라서, 인가된 전기장의 세기에 따른 샘플의 광 투과도를 측정함으로써 각각의 배향의 상태뿐만 아니라 배향의 품질을 조절할 수 있다. 이에 의해, 특정한 배향 상태 및 이들 다른 배향 상태 간의 전이를 달성하는 데 필요한 전기장 세기를 측정하는 것 또한 가능하다.
- [0266] 본 발명의 화학식 I의 화합물의 샘플에서, 상기 개시된 초점 원추형 상태는 복굴절의 여러 무질서한 작은 영역들로 이루어져 있다. 초점 원추형 텍스처의 핵 형성을 위한 장보다 더 큰 전기장을, 바람직하게는 상기 셀의 추가적인 전단과 함께 인가함으로써, 넓고 잘 배향된 영역에서 나선 축이 전극 면에 평행한, 균일하게 배향된

텍스처가 수득된다. 키랄성 네마틱 물질에 관한 종래 기술 문헌, 예컨대 루트퀴스트(P. Rudquist) 등의 문헌 [Liq. Cryst. 23 (4), 503 (1997)]에 따라, 이 텍스처는 또한 균일하게 누인 나선(ULH) 텍스처로 불린다. 이 텍스처는 본 발명의 화합물의 플렉소일렉트릭 특성을 특징으로 해야한다.

전기장의 증가 또는 감소시 러빙된 폴리이미드 기판 위의 본 발명의 화학식 I의 화합물의 샘플에서 전형적으로 관찰되는 텍스처들의 순서는 하기와 같다:



상기 ULH 텍스처로부터 시작하는 경우, 본 발명의 플렉소일렉트릭 화합물 및 혼합물은 전기장 인가에 의해 플렉소일렉트릭 스위칭될 수 있다. 이는 셀 기판의 평면에서 상기 물질의 광학 축의 회전을 야기하며, 이는 교차된 편광판 사이에 상기 물질을 두는 경우에 투과도의 변화를 유발한다. 본 발명의 물질의 플렉소일렉트릭 스위칭은 상기 도입부 및 실시예에 자세히 설명되어 있다.

상기 셀을 등방성 상태에서 콜레스테릭 상태로 천천히 냉각시키고 전단시키면서 고주파, 예컨대 10 kHz의 전기장을 상기 샘플에 인가함으로써 상기 초점 원추형 텍스처로부터 시작하여 상기 ULH 텍스처를 수득하는 것 또한 가능하다. 상기 장 주파수는 화합물마다 다를 수 있다.

화학식 I의 바이메소제닉 화합물은 거시적으로 균일한 배향이 가능하고, 액정 매질에서의 높은 탄성 계수(K_{11}) 및 높은 플렉소일렉트릭 계수(e)를 유도할 수 있기 때문에 플렉소일렉트릭 액정 디스플레이에 특히 유용하다.

상기 액정 매질은 바람직하게는 $K_{11} < 1 \times 10^{-10} \text{N}$, 바람직하게는 $< 2 \times 10^{-11} \text{N}$ 및 플렉소일렉트릭 계수 $e > 1 \times 10^{-11} \text{C/m}$, 바람직하게는 $> 1 \times 10^{-10} \text{C/m}$ 을 나타낸다.

플렉소일렉트릭 소자에 사용하는 것과는 별도로, 본 발명의 바이메소제닉 화합물 및 이의 혼합물은 또한 다른 유형의 디스플레이 및 다른 광학 및 전기광학 용도, 예컨대 광학 보상 또는 편광 필름, 컬러 필터, 반사성 콜레스테릭, 광학 회전 동력 및 광학 정보 저장에 적합하다.

본 발명의 또 하나의 양태는 셀 벽들이 혼성(hybrid) 배향 조건을 나타내는 디스플레이 셀에 관한 것이다. 디스플레이 셀내 또는 두 기판들 사이의 액정 또는 메소제닉 물질의 "혼성 정렬" 또는 배향이라는 용어는 제1 셀 벽에 인접하거나 또는 제1 기판 위의 메소제닉 기가 호메�트로픽 배향을 나타내고 제2 셀 벽에 인접하거나 또는 제2 기판 위의 메소제닉 기가 평면 배향을 나타내는 것을 의미한다.

디스플레이 셀내 또는 기판 위의 액정 또는 메소제닉 물질의 "호메�트로픽 정렬" 또는 배향이라는 용어는 액정 또는 메소제닉 물질 중의 메소제닉 기들이 각각 셀 또는 기판의 평면에 실질적으로 수직으로 배향되는 것을 의미한다.

디스플레이 셀내 또는 기판 위의 액정 또는 메소제닉 물질의 "평면 정렬" 또는 배향이라는 용어는 액정 또는 메소제닉 물질 중의 메소제닉 기들이 각각 셀 또는 기판의 평면에 실질적으로 평행으로 배향되는 것을 의미한다.

본 발명의 바람직한 실시 양태에 따른 플렉소일렉트릭 디스플레이는 2개의 평면 평행 기판, 바람직하게는 내측면이 투명한 전도층, 예컨대 인듐 주석 옥사이드(ITO)로 피복된 유리판, 및 상기 기판들 사이에 제공된 플렉소일렉트릭 액정 매질을 포함하며, 이때 상기 액정 매질에 대하여 상기 내측 기판의 표면 중 하나는 호메�트로픽

배향 조건을 나타내고, 반대쪽 내측 기관 표면은 평면 배향 조건을 나타내는 것을 특징으로 한다.

- [0278] 평면 배향은 예를 들면 상기 기관의 상부에 적용된 배향막, 예컨대 러빙된 폴리이미드 또는 스퍼터링된 SiO_x 층에 의해 달성될 수 있다.
- [0279] 다르게는, 기관을 직접 러빙하는, 즉 추가적인 배향막을 적용시키지 않는 것도 가능하다. 예를 들면, 러빙천(rubbing cloth), 예컨대 벨벳(velvet cloth) 또는 러빙천으로 코팅된 플랫바(flat bar)로 러빙할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시 양태에서 러빙은 하나 이상의 러빙 롤러, 예컨대 기관 전체를 브러싱(brushing)하는 고회전 롤러에 의하거나, 2개 이상의 롤러 사이에 기관을 넣음으로써 달성될 수 있으며, 여기서 각각의 경우 상기 롤러의 적어도 하나 이상은 임의적으로 러빙천으로 덮여 있다. 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에서, 러빙은 바람직하게는 러빙천으로 코팅된 롤러 주위에 제한된 각도에서 기관을 최소한 부분적으로 감싸는 방법으로 달성된다.
- [0280] 호메오토폭 배향은 예를 들면 기관의 상부에 코팅된 배향막에 의해 달성될 수 있다. 유리 기관 위에 사용하기에 적합한 배향제(aligning agent)는 예를 들면 알킬트라이클로로실란 또는 레시틴(lecithine)이고, 플라스틱 기관에 대한 배향제로서는 레시틴, 실리카 또는 고 경사(high tilt) 폴리이미드 배향막(orientation film)의 얇은 층이 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시 양태에서는, 실리카 코팅된 플라스틱 필름이 기관으로 사용된다.
- [0281] 평면 또는 호메오토폭 배향을 달성하는 데 더 적합한 방법은 예를 들면 문헌[J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1, 1-77(1981)]에 기재되어 있다.
- [0282] 혼성 배향 조건을 갖는 디스플레이 셀을 사용함으로써, 플렉소일렉트릭 스위칭의 매우 높은 스위칭 각, 빠른 응답 시간 및 우수한 콘트라스트를 얻을 수 있다.
- [0283] 본 발명에 따른 플렉소일렉트릭 디스플레이는 또한 유리 기관 대신에 플라스틱 기관을 사용할 수 있다. 플라스틱 필름 기관은 상기 기재된 바와 같은 러빙 롤러에 의한 러빙 처리에 특히 적합하다.
- [0284] 본 발명의 또 다른 목적은 화학식 I의 화합물이 네마틱 액정 혼합물에 첨가되는 경우 네마틱 아래의 상을 생성하는 것이다.
- [0285] 따라서, 본 발명에 따른 화학식 I의 바이메소제닉 화합물은 제2 네마틱 상이 보통 상기 상의 존재를 보이지 않는 네마틱 혼합물에서 유도되도록 한다. 또한, 화학식 I의 화합물의 양을 변화시켜 제2 네마틱의 상 거동이 필요한 온도에 맞게 조절되도록 한다.
- [0286] 이에 대한 실시예가 제공되고 이로부터 수득가능한 혼합물이 플렉소일렉트릭 액정 디스플레이에 특히 유용하다. 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 제2 네마틱 상을 나타내는 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 액정 매질이다.
- [0287] 추가적인 노력 없이, 당해 분야 숙련자는 상기한 설명을 이용하여 본 발명을 최대한으로 활용할 수 있다. 따라서 하기 실시예는 단지 예시적인 것으로서 파악되어야 하며 어떠한 방식으로든 본 발명의 나머지 개시내용을 제한하지 않는다.
- [0288] 본원 명세서 및 청구범위에 걸쳐, "포함하다" 및 "함유하다" 및 이를 변형한 용어, 예를 들면 "포함하는" 및 "포함한다"라는 용어는 "~를 포함하나 이에 국한되지 않음"을 의미하고 다른 구성요소들을 배제하거나 배제하려는 것은 아니다.
- [0289] 본원 전체에 걸쳐 예를 들어 $\text{C}=\text{C}$ 또는 $\text{C}=\text{O}$ 이중 결합, 또는 벤젠 고리에서와 같이 3개의 인접한 원자들과 결합하는 C 원자에서의 결합 각은 120° 이고, 예를 들어 $\text{C}\equiv\text{C}$ 또는 $\text{C}\equiv\text{N}$ 삼중 결합, 또는 알릴자리 위치 $\text{C}=\text{C}$ 에서와 같이 2개의 인접한 원자들과 결합하는 C 원자에서의 결합 각은 180° 이고, 예를 들어 작은 고리의 일부, 예컨대 3-, 5- 또는 5-원 고리에서와 같이 각을 달리 제한하지 않는 한 일부 구조식에서 일부 경우에 이들 각은 정확히 표현되지 않을 수 있음을 이해해야 한다.
- [0290] 본 발명의 상기 실시양태에 대한 변형례가 있을 수 있고 이들 역시 본 발명의 범주에 포함됨을 알 수 있을 것이다. 본원에 개시된 각각의 특징은 달리 기재되지 않는 한 동일하거나 동가 또는 유사한 목적을 제공하는 다른 특징들에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 달리 기재되지 않는 한, 본원에 개시된 각각의 특징은 단지 일반적인 일련의 동가 또는 유사한 특징들의 예시일 뿐이다.
- [0291] 본원에 개시된 특징들 모두는 이들 특징 및/또는 단계의 적어도 일부가 서로 상충하는 조합인 경우를 제외하고

는 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징들은 본 발명의 모든 양태에 적용될 수 있으며 임의의 조합으로도 사용될 수 있다. 유사하게, 비-필수적인 조합으로 기술된 특징들은 (조합되지 않고) 별개로 사용될 수도 있다.

[0292] 본원에 따른 매질 중의 모든 화합물의 전체 농도는 100%이다.

[0293] 상기 및 하기 실시예에서, 달리 언급되지 않으면, 모든 온도는 섭씨 온도이고 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한다.

[0294] 화합물의 액정 상 거동을 설명하는 데 다음과 같은 약어가 사용된다: K=결정성; N=네마틱; N2=제2 네마틱; S=스멕틱; Ch=콜레스테릭; I=등방성; Tg=유리전이. 이들 기호 사이의 숫자는 °C 단위의 상전이 온도를 가리킨다.

[0295] 본원에서 특히 하기 실시예에서 액정 화합물의 구조는 약어(이는 "두문자"라고도 함)로 제시된다. 약어의 상응하는 구조로의 변환은 하기 3개의 표 A 내지 C에 따른다.

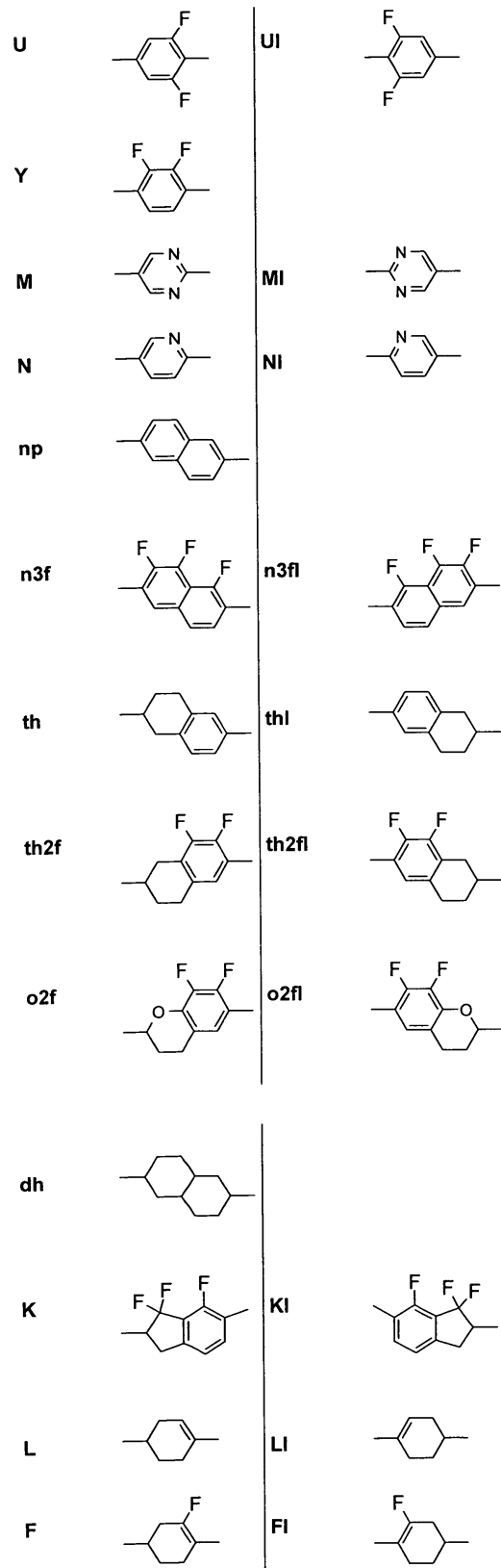
[0296] 모든 기 C_nH_{2n+1} , C_mH_{2m+1} 및 C_lH_{2l+1} 은 바람직하게는 각각 n, m 및 l개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬 기이고, 모든 기 C_nH_{2n} , C_mH_{2m} 및 C_lH_{2l} 은 바람직하게는 각각 $(CH_2)_n$, $(CH_2)_m$ 및 $(CH_2)_l$ 이고 $-CH=CH-$ 는 바람직하게는 트랜스-각각의 E 비닐렌이다.

[0297] 표 A는 고리 성분에 사용되는 기호들을 기재한 것이고, 표 B는 연결 기에 사용되는 기호를 나열한 것이고, 표 C는 분자의 좌측 및 우측 말단 기에 사용되는 기호들을 나열한 것이다.

[0298] 표 D는 예시적인 분자 구조를 이들의 개별적인 코드와 함께 나열한 것이다.

[0299] **표 A: 고리 요소**

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



[0301]

[0302]

[0303]

표 B: 연결 기

n	$(-CH_2-)_n$	("n"은 0과 2를 제외한 정수이다)	
E	$-CH_2-CH_2-$		
V	$-CH=CH-$		
T	$-C\equiv C-$		
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	$-O-CF_2-$

[0304]

[0305]

표 C: 말단 기

단독으로 또는 다른 기들과 조합하여 사용된 좌측 말단기	단독으로 또는 다른 기들과 조합하여 사용된 우측 말단기
-n- $C_nH_{2n+1}-$	-n $-C_nH_{2n+1}$
-nO- $C_nH_{2n+1}-O-$	-nO $-O-C_nH_{2n+1}$
-V- $CH_2=CH-$	-V $-CH=CH_2$
-nV- $C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	-nV $-C_nH_{2n}-CH=CH_2$
-Vn- $CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	-Vn $-CH=CH-C_nH_{2n+1}$
-nVm- $C_nH_{2n+1}-CH=CH-C_mH_{2m}-$	-nVm $-C_nH_{2n}-CH=CH-C_mH_{2m+1}$
-N- $N\equiv C-$	-N $-C\equiv N$
-S- $S=C=N-$	-S $-N=C=S$
-F- $F-$	-F $-F$
-CL- $Cl-$	-CL $-Cl$
-M- CFH_2-	-M $-CFH_2$
-D- CF_2H-	-D $-CF_2H$
-T- CF_3-	-T $-CF_3$
-MO- CFH_2O-	-OM $-OCFH_2$
-DO- CF_2HO-	-OD $-OCF_2H$
-TO- CF_3O-	-OT $-OCF_3$
-A- $H-C\equiv C-$	-A $-C\equiv C-H$
-nA- $C_nH_{2n+1}-C\equiv C-$	-An $-C\equiv C-C_nH_{2n+1}$
-NA- $N\equiv C-C\equiv C-$	-AN $-C\equiv C-C\equiv N$

[0306]

다른 기들과 조합해서만 사용된 좌측 말단기	다른 기들과 조합해서만 사용된 우측 말단기
-...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... $-CF=CF-$

[0307]

[0308]

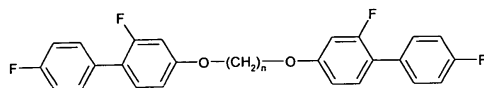
상기 식에서, n 및 m은 각각 정수이고 3개의 점 "... "은 이 표의 다른 기호에 대한 공간을 나타낸다.

[0309]

바람직하게는 본 발명에 따른 액정 매질은 화학식 I의 화합물 외에 하기 표의 화학식의 화합물들의 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

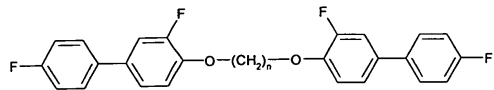
[0310]

표 D

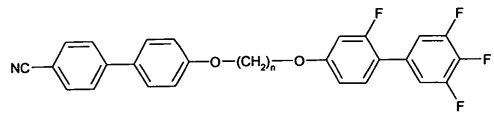


F-PGI-O-n-O-GP-F

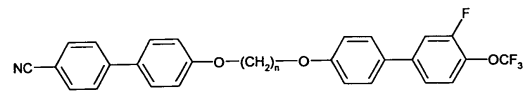
[0311]



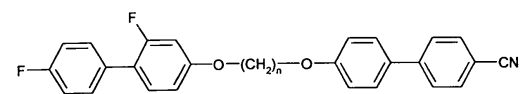
F-PG-O-n-O-GIP-F



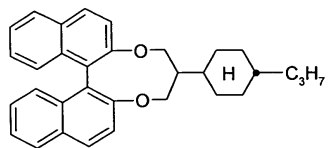
N-PP-O-n-O-GU-F



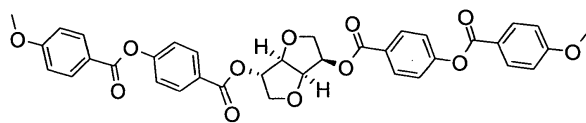
N-PP-O-n-O-PG-OT



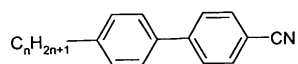
F-PGI-O-n-O-PP-N



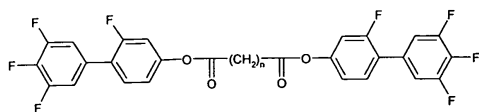
R-5011 각각 **S-5011**



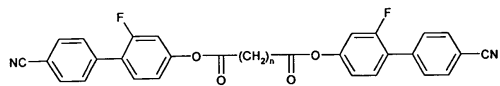
CD-1



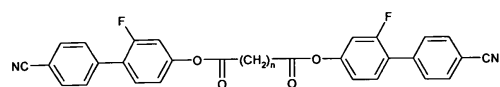
PP-n-N



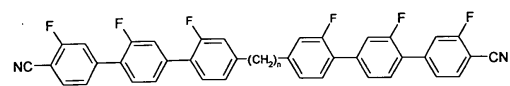
F-UIGI-ZI-n-Z-GU-F



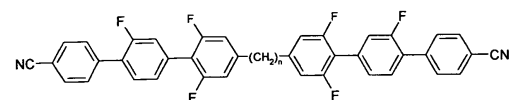
N-PGI-ZI-n-Z-GP-N



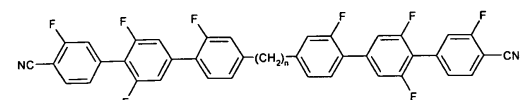
F-PGI-ZI-n-Z-GP-F



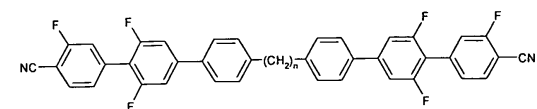
N-GIGIGI-n-GGG-N



N-PGIUI-n-UGP-N

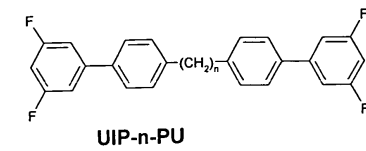
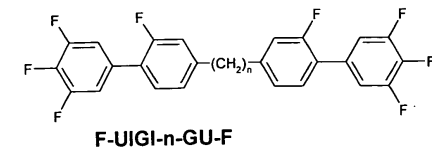
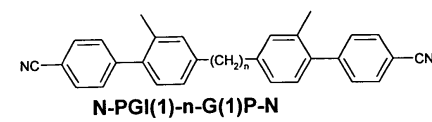
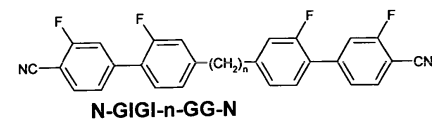
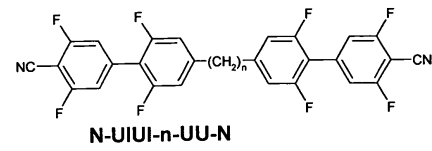
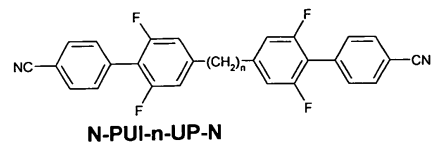
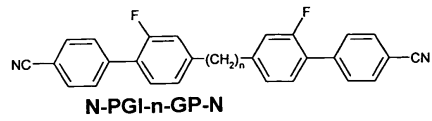


N-GIUIGI-n-GUG-N

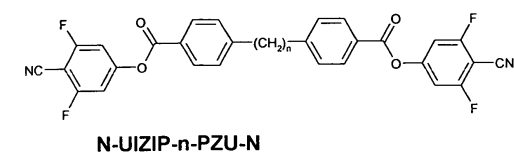
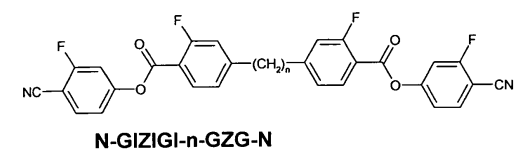
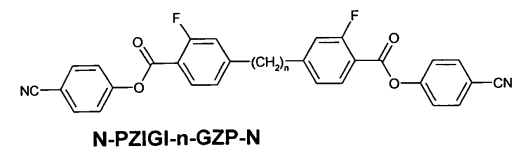
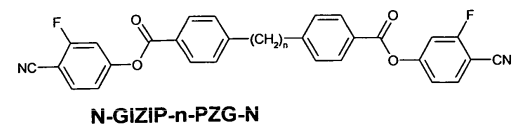
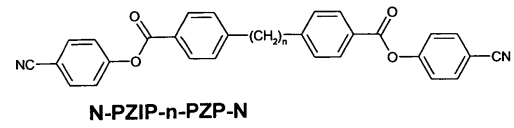
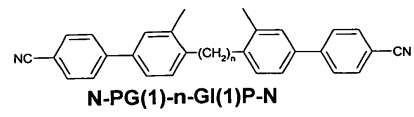
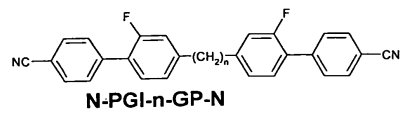


N-GIUIP-n-PUG-N

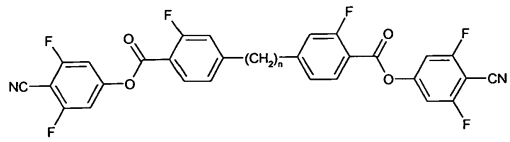
[0313]



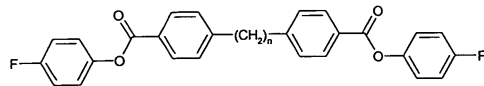
[0314]



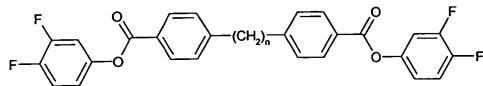
[0315]



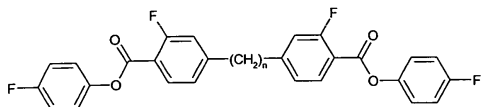
N-UIZIGI-n-GZU-N



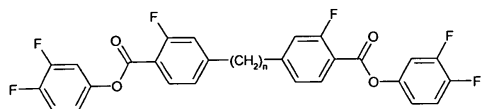
F-PZIP-n-PZP-F



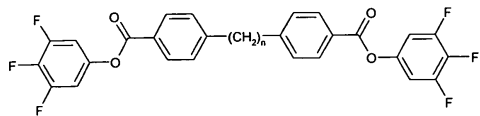
F-GIZIP-n-PZG-F



F-PZIGI-n-GZP-F

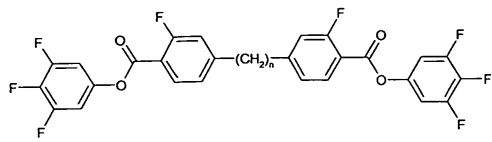


F-GIZIGI-n-GZG-F

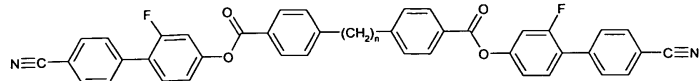


F-UIZIP-n-PZU-F

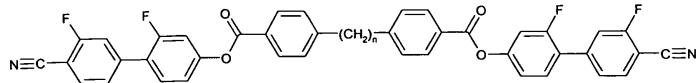
[0316]



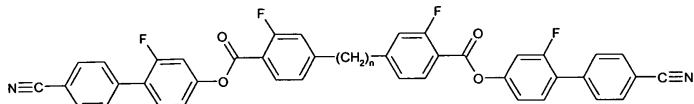
F-UIZIGI-n-GZU-F



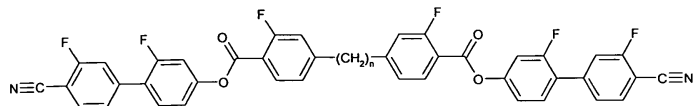
N-PGIZIP-n-PZGP-N



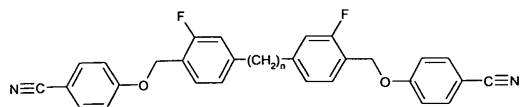
N-GIGIZIP-n-PZGG-N



N-PGIZIGI-n-GZGP-N

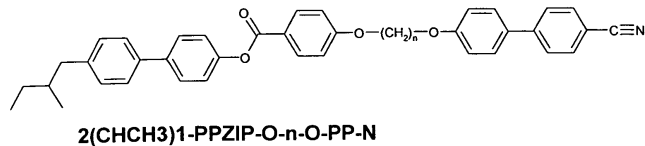
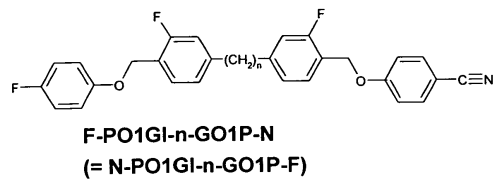
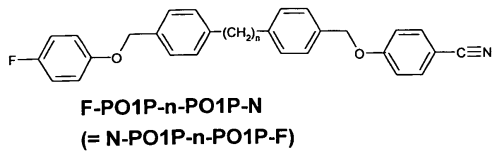
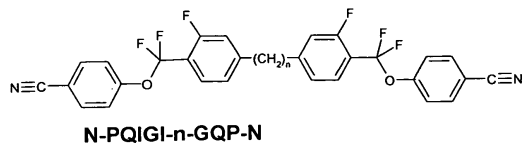


N-GIGIZIGI-n-GZGG-N



N-PO1GI-n-GO1P-N

[0317]

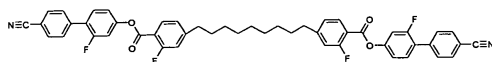


발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

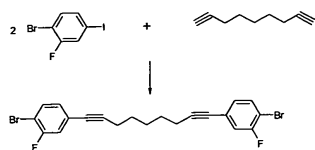
화합물 및 합성 실시예

합성 실시예 1

N-PGIZIGI-9-GZGP-N의 제조



단계 1.1



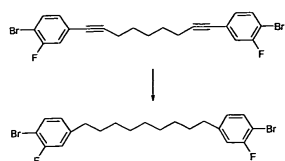
55.1 g(183 mmol)의 요오도브로모플루오로벤젠 및 60 mL의 테트라하이드로푸란을 반응 플라스크에 가하고, 이를 3회 배기시킨 다음 질소로 충전시키고, 이어서 초음파 욕에서 처리하여 반응 혼합물을 10분 동안 탈기시키고(이를 본원에서는 간단히 "초음파처리"라고 함), 질소로 추가 배기/퍼징하였다. Pd(PPh₃)₂Cl₂(1.8 g, 2.6 mmol) 및 CuI(0.4 g, 2.1 mmol)를 촉매로서 가하고 다이이소프로필아민(60 mL)을 가하고, 반응 용기를 다시 퍼징한 후, 10분 동안 "초음파처리"하고, 이어서 대형 수조에 넣어 반응 온도를 조절하였다.

1,8-노나다이인(10 g, 83 mmol)을 15분에 걸쳐 서서히 가했다. 미세 침전물이 형성되었다. 반응 혼합물을 상온에서 밤새 교반하였다.

이어서, 반응 혼합물을 진공 하에 여과하고, 필터 패드를 다이클로로메탄으로 세척하였다. 여액을 반-고체로 농축시키고, 이를 다이클로로메탄으로 재용해시킨 후, 실리카 칼럼에 통과시켜 정제하였다. 목적물을 추가의 다이클로로메탄으로 용출시킨 후, 석유 에터로부터 재-결정화하여 최종 단리하였다.

[0328]

단계 1.2



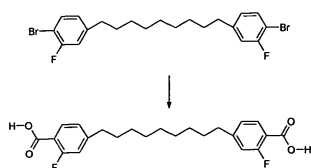
[0329]

[0330]

수소화 반응은 "H-큐브(Cube)"- 수소화 장치에서 수행하였다. 반응의 매개변수는 다음과 같다: 유속: 7 mL/분, 모드: 100% H₂, 촉매: Pt/C, 온도: 50℃ 및 압력: 30 바(bar).

[0331]

단계 1.3



[0332]

[0333]

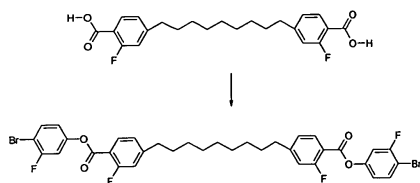
무수 테트라하이드로푸란을 9.4 g(19.8 mmol)의 포화 스페이서를 가진 다이브로마이드와 함께 3구 플라스크에 충전시켰다. 플라스크를 배기시키고 질소로 충전시켰다. 반응 혼합물을 교반하고, 고체 CO₂에 의해 냉각된 아세톤 욕에서 -75℃의 온도로 냉각시켰다.

[0334]

이어서, -75℃로 유지한 채, 31 mL의 1.6 M(49.5 mmol) n-부틸 리튬을 30분에 걸쳐 적가하였다. 3시간 더 교반한 후, 8.7 g(200 mmol)의 으개진 고체 CO₂를 조심스럽게 반응 혼합물에 가했다. 두꺼운 백색 슬러지가 형성되었고, 이를 30분 더 교반한 후, 이를 묽은 HCl을 가해 가수분해시켰다. 혼합물을 다이에틸 에터로 3회 추출하고, 합친 유기 물질을 중성이 될 때까지 물로 세척하였다. 이어서, 톨루엔을 가하고, 전체 용매를 증발시켰다. 고체 생성물을 단리하고, 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0335]

단계 1.4



[0336]

[0337]

4.9 g(24 mmol)의 산 중간체를 50 mL의 다이클로로메탄으로 충전된 플라스크에 가했다. 이 혼합물을 완전히 교반한 후, 6.5 g(31 mmol)의 트라이플루오로아세트산 무수물을 5분에 걸쳐 적가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 5분간 더 교반하였다.

[0338]

이어서, 4.6 g(24.4 mmol)의 고체 4-하이드록시-3-플루오로브로모벤젠을 가하고, 반응 혼합물을 35℃의 온도에서 교반하였다. 반응이 완료된 후, 물을 가했다. 유기 및 수성 층들을 분리하고, 수용액을 다이클로로메탄으로 3회 추출하였다. 합친 유기 용액을 나트륨 카보네이트의 용액으로 세척한 후, 마그네슘 설페이트로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 조 생성물을 실리카 플러그를 통과시키고 석유와 다이클로로메탄(1:2)의 혼합물로 용출시켜 정제하였다. MeCN으로부터 재결정화하여 최종 정제를 수행하였다.

[0340]

[0341]

[0342]

[0343]

[0344]



[0346]

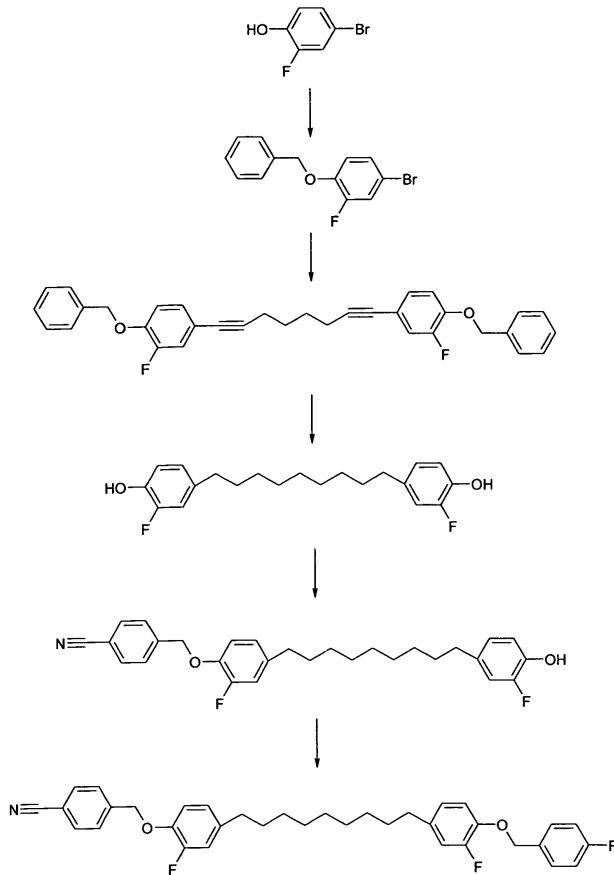
[0347]

합성 실시예 2



- [0348] 4-브로모플루오로페놀(33.9 g, 0.178 몰), 벤질브로마이드(21.1 mL, 0.178 몰), 칼륨 카보네이트(34.4 g, 0.25 몰) 및 부탄-2-온(300 mL)을 밤새 환류 하에 85℃의 온도에서 함께 가열하였다. 혼합물을 냉각시키고, 여과하고, 부탄은 및 다이에틸 에터로 세척하고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 물질을 -20℃에서 헵탄으로부터 재결정화하였다.
- [0349] 단계 2.2
- [0350] 이전 단계로부터의 브로마이드(44.5 g, 115.8 mmol), 트라이에틸아민(89 mL), 테트라하이드로푸란(45 mL), 구리(I) 요오다이드(0.694 g, 3.6 mmol) 및 비스(트라이페닐포스핀)팔라듐(II)다이클로라이드(3.5 g, 4.91 mmol)를 플라스크에 가하고, 이어서 테트라하이드로푸란(45 mL) 중의 1,8-노나다이인(9.14 g(76.0 mmol))을 30분에 걸쳐 서서히 가했다. 반응 혼합물을 밤새 40℃로 가온하였다. 이어서, 혼합물을 냉각시키고, 여과하고, 필터 패드를 다이에틸 에터로 세척하였다. 여액을 묽은 염산으로 산성화하고, 이어서 수산화나트륨으로 중화시킨 후, 나트륨 설페이트로 건조시켰다. 이를 여과시키고, 여액으로부터의 용매를 진공 하에 제거하여 고체 생성물을 제공하였다. 고체를 다이클로로메탄 용액으로부터 50 g의 실리카 상에 미리 흡착시키고, 석유 중의 10% DCM을 용리액으로 사용하여 짧은 실리카 칼럼을 통해 정제하였다. 생성물 함유 분획을 수집하고, 먼저 석유로부터 재-결정화한 후 아세토니트릴로부터 재-결정화하여 청정 생성물을 수득하였다.
- [0351] 단계 2.3
- [0352] 수소화 반응을 다시 "H-큐브" 수소화 장치에서 수행하였다.
- [0353] 변수: 유속: 10 mL/분, 모드: 100% H₂, 촉매: Pd/C
- [0354] 온도: 50℃, 압력: 30 바, 반응 종결 후 80℃ 및 80 바까지 상승함.
- [0355] 단계 2.4
- [0356] 단계 3으로부터의 페놀(2.80 g, 8.04 mmol), 4-브로모메틸벤조니트릴(3.94 g, 20.09 mmol) 및 칼륨 카보네이트(1.66 g, 12 mmol)을 다이메틸폼아마이드(5.87 g) 및 에틸 메틸 케톤(50 mL)과 함께 플라스크에 가했다. 혼합물을 밤새 85℃로 가열하였다. 혼합물을 냉각시키고, 여과하고, 필터 패드를 다이에틸 에터로 세척하고, 여액으로부터의 용매를 진공 하에 제거하여 고체 생성물을 제공했다. 이러한 고체 조 생성물을 석유 중의 33% DCM을 용리액으로 사용하여 짧은 실리카 칼럼으로 정제하였다. 생성물 함유 분획을 수집하고, 아세토니트릴로부터 재결정화하여 청정 생성물을 수득하였다.

[0357] 합성 실시예 3에 대한 반응식 - N-P01GI-9-G01P-F의 제조



[0358]

[0359] 합성 실시예 3

[0360] 단계 3.1 내지 3.3은 합성 실시예 2의 것과 동일하다.

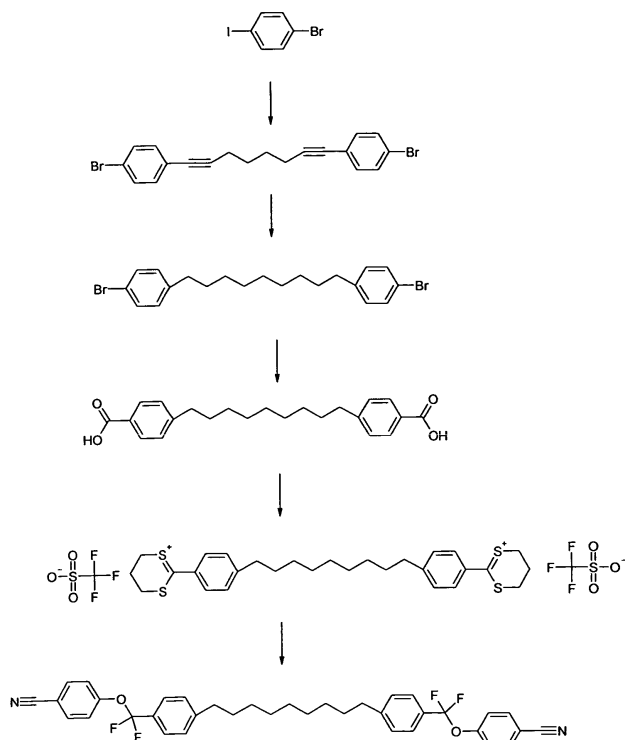
[0361] 단계 3.4

[0362] 합성 실시예 2, 단계 2.3의 생성물(2.50 g, 7.18 mmol), 4-브로모메틸-벤조니트릴(2.81 g, 14.4 mmol) 및 칼륨 카보네이트(1.79 g, 19.9 mmol)를 함께 에틸메틸케톤(50 mL)에서 혼합하였다. 반응 혼합물을 12시간 동안 80℃에서 환류 하에 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 냉각시키고, 형성된 고체 침전물을 진공 하에 여과하고, 필터 패드를 에터로 세척한 후, 용액을 감압 하에 농축시켰다. 조 생성물을, 석유 에터 중의 30% DCM(40 내지 60)으로 용리되는 실리카를 통해 크로마토 그래피로 정제하였다. 이어서, 상기 물질을 아세토니트릴로부터 재결정화하여 목적하는 비대칭 중간체 알코올을 수득하였다.

[0363] 단계 3.5

[0364] 이전 단계, 단계 3.4로부터의 생성물(2.15 g, 4.64 mmol), 1-브로모메틸-4-플루오로벤젠(1.05 g, 5.56 mmol) 및 칼륨 카보네이트(1.92 g, 14.0 mmol)를 함께 에틸메틸케톤(50 mL)에서 혼합하였다. 반응 혼합물을 18시간 동안 80℃에서 환류 하에 가열하였다. 이어서, 반응 혼합물을 냉각시키고, 고체를 진공 하에 여과하고, 필터 패드를 다이에틸 에터로 세척한 후, 감압 하에 농축하였다. 조 생성물을, 석유 에터 중의 30% DCM(40 내지 60)로 용리되는 실리카를 통해 크로마토그래피로 정제하였다. 이어서, 상기 물질을 아세토니트릴로부터 2회 재결정화하여 생성물을 수득하였다.

[0365] 합성 실시예 4에 대한 반응식 - N-PQIP-9-PQP-N의 제조



[0366]

[0367] 단계 4.1

[0368] 25.0 g(88.4 mmol)의 요오도브로모벤젠 및 80 mL의 테트라하이드로푸란을 반응 플라스크에 가하고, 이를 3회 배기시키고 나서, 매회 질소로 충전한 다음, 10분간 초음파처리하고, 추가로 질소로 배기/퍼징하였다. Pd(PPh₃)₂Cl₂(0.9 g, 1.3 mmol) 및 CuI(0.2 g, 1.1 mmol)를 촉매로서 가하고 다이이소프로필아민(14 mL)을 가하고, 반응 용기를 다시 퍼징한 후, 10분 동안 초음파 욕에 다시 배치한 다음, 대형 수조에 넣어 반응 온도를 조절하였다.

[0369] 1,8-노나다이인(5.0 g, 41.6 mmol)을 테트라하이드로푸란(20 mL)과 혼합하고, 15분에 걸쳐 서서히 가했다. 미세한 침전물이 형성되었다. 반응 혼합물을 상온에서 밤새 교반하였다.

[0370] 이어서, 반응 혼합물을 진공 하에 여과하고, 필터 패드를 테트라하이드로푸란으로 세척하였다. 여액을 반-고체로 농축시키고, 이를 다이클로로메탄에서 재용해시킨 후, 실리카 칼럼을 통과시켜 정제하였다. 목적물을 추가의 다이클로로메탄으로 용출시켜 황색 결정성 고체를 수득하였다.

[0371] 단계 4.2

[0372] 수소화 반응은 "H-큐브" 수소화 장치에서 수행하였다. 반응의 매개변수는 다음과 같다: 유속: 7 mL/분, 모드: 100% H₂, 촉매 Pt/C, 온도: 50℃ 및 압력: 30 바.

[0373] 단계 4.3

[0374] 무수 테트라하이드로푸란을 이전 단계로부터의 다이브로마이드 9.4 g(19.8 mmol)과 함께 3구 플라스크에 충전시켰다. 플라스크를 배기시키고 질소로 충전하였다. 반응 혼합물을 교반하고, 고체 CO₂에 의해 냉각된 아세톤 욕에서 -75℃의 온도로 냉각시켰다.

[0375] 이어서, 온도를 -75℃로 유지시킨 채, n-부틸 리튬(1.6 M, 31 mL, 49.5 mmol)을 30분에 걸쳐 적가하였다. 3시간 더 교반한 후, 8.7 g(200 mmol)의 으깨진 고체 CO₂를 조심스럽게 반응 혼합물에 가했다. 두꺼운 백색 슬러지가 형성되었고, 이를 30분 더 교반한 후, 이를 묽은 HCl을 가해 가수분해시켰다. 혼합물을 다이에틸 에터로 3회 추출하고, 합친 유기 물질을 중성이 될 때까지 물로 세척하였다. 이어서, 톨루엔을 가하고, 전체 용매를 증발시켰다. 고체 생성물을 단리하고, 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0376]

단계 4.4

[0377]

이전 단계로부터의 중간 생성물(5.5 g, 15 mmol) 및 프로판다이티올(3.6 g, 33 mmol)을 플라스크에 가한 후, 트라이플루오로메탄설폰산(6.8 g, 45 mmol)을 가하고, 혼합물을 교반하기 시작하였다. 혼합물을 120℃로 가열하고, 이제 투명 주황색 혼합물을 상온으로 냉각시킨 후, 다이에틸 에터(300 mL)로 처리하였다. 생성 용액을 -70℃로 예비-냉각된 격렬히 교반된 다이에틸 에터(700 mL)의 플라스크에 가했다. 30분 안에, 미세한 결정이 교반된 혼합물에 나타났다. 고체를 진공 하에 여과에 의해 분리하고, 에터로 세척하여 담황색 분말을 수득하고, 이를 바로 사용하였다.

[0378]

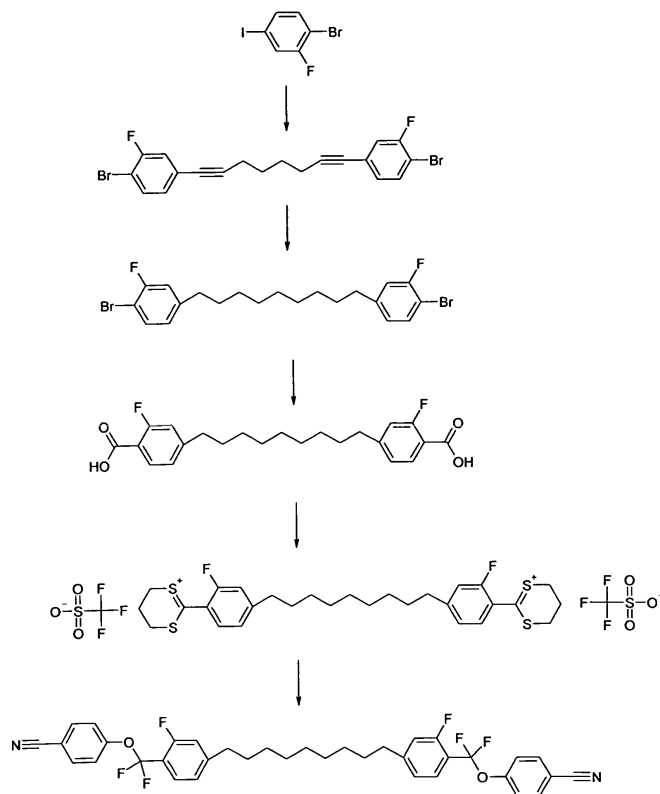
단계 4.5

[0379]

이전 단계로부터의 중간체(10.1 g, 12 mmol)를 다이클로로메탄(50 mL)과 함께 플라스크에 가하고, 이어서 -70℃로 냉각시켰다. 4-시아노페놀(3.5 g, 30 mmol), 다이클로로메탄(40 mL) 및 트라이에틸아민(3.5 g, 34 mmol)의 혼합물을 적가하였다. 90분 더 교반한 후, 트라이에틸아민하이드로젠 플루오라이드(20 g, 125 mmol)를 적가하였다. 1시간 더 교반한 후, 다이클로로메탄(100 mL) 중의 브롬(19.9 g, 125 mmol)을 적가하였다. 반응 혼합물을 30분간 교반하고, -30℃로 가온시킨 후, 모폴린(10.9 g, 125 mmol)을 가하고, 최종적으로 0℃로 가온하고, 이때 이를 1시간 더 교반하였다. 혼합물을 얼음, 물 및 칼륨 하이드록사이드의 혼합물에 조심스럽게 붓고, 층들을 분리하였다. 유기 물질을 물로 세척하고, 나트륨 설페이트로 건조시키고, 진공 하에 농축시켰다. 조 물질을, 석유 에터 중의 30% DCM 용액으로 용리되는 플래시 크로마토그래피로 정제하였다. 아세토니트릴로부터의 반복 재결정화에 의해 최종 정제하여 목적물을 수득하였다.

[0380]

합성 실시예 5에 대한 반응식 - N-PQIG-9-GQP-N의 제조



[0381]

[0382]

단계 5.1 내지 5.3은 합성 실시예 1의 각 단계와 동일하다.

[0383]

단계 5.4

[0384]

합성 실시예 1, 단계 1의 중간 생성물(5.5 g, 15 mmol) 및 프로판다이티올(3.6 g, 33 mmol)을 플라스크에 가한 후, 트라이플루오로메탄설폰산(6.8 g, 45 mmol)을 가하고, 혼합물을 교반하기 시작했다. 혼합물을 120℃로 가열하고, 이어서 투명 주황색 혼합물을 상온으로 냉각시킨 후, 다이에틸 에터(300 mL)로 처리하였다. 생성 용액을, -70℃로 미리 냉각된 격렬히 교반된 다이에틸 에터(700 mL)의 플라스크에 가했다. 30분 안에, 미세한 결정이 교반된 혼합물에 나타났다. 고체를 진공 하에 여과에 의해 분리하고, 에터로 세척하여 담황색 분말을 수득

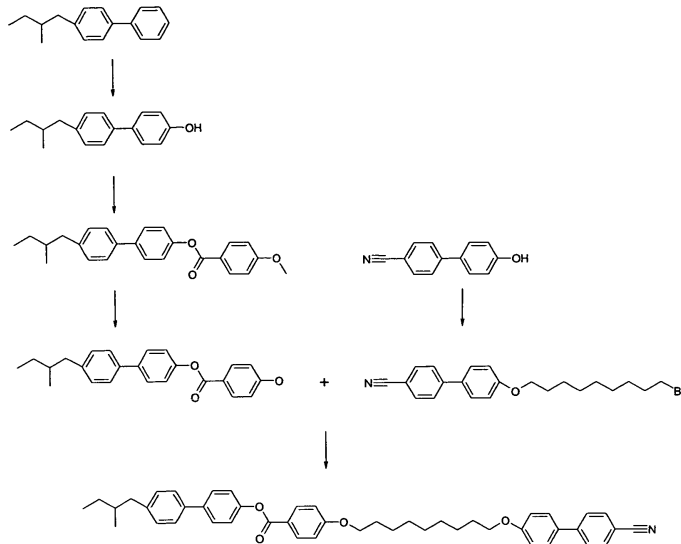
하고, 이를 바로 사용하였다.

단계 5.5

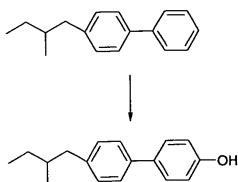
이전 단계로부터의 중간체(10.1 g, 12 mmol)를 다이클로로메탄(50 mL)과 함께 플라스크에 가한 다음, -70℃로 냉각시켰다. 4-시아노페놀(3.5 g, 30 mmol), 다이클로로메탄(40 mL) 및 트라이에틸아민(3.5 g, 34 mmol)의 혼합물을 적가하였다. 90분 더 교반한 후, 트라이에틸아민하이드로젠 플루오라이드(20g, 125 mmol)를 적가하였다. 1시간 더 교반한 후, 다이클로로메탄(100 mL) 중의 브롬(19.9 g, 125 mmol)을 적가하였다. 반응 혼합물을 30분간 교반하고, -30℃로 가온시킨 후, 모폴린(10.9 g, 125 mmol)을 가하고, 최종적으로 0℃로 가온하고, 이때 이를 1시간 더 교반하였다. 혼합물을 얼음, 물 및 칼륨 하이드록사이드의 혼합물에 조심스럽게 붓고, 층들을 분리하였다. 유기 물질을 물로 세척하고, 나트륨 설페이트로 건조시키고, 진공 하에 농축시켰다. 조 물질을, 석유 에터 중의 30% DCM의 용액으로 용리되는 플래시 크로마토그래피로 정제하였다. 아세토니트릴로부터의 반복 재결정화에 의해 최종 정제하여 목적물을 수득하였다.

합성 실시예 6에 대한 반응식 - 키랄성 C₂H₅CH(CH₃)CH₂-PPZIP-O9O-PP-N의 제조

C₂H₅CH(CH₃)CH₂-PPZIP-O9O-PP-N



단계 6.1



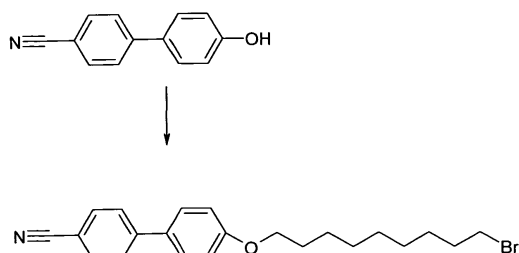
메틸부틸바이페닐(44.8 g, 0.2 mol), 다이클로로메탄(250 mL), 테트라에틸암모늄 브로마이드(2.1 g, 10 mmol) 및 브롬화 수소(51.6 g, 0.3 mol)를 반응 플라스크에 넣고, 0℃로 냉각시켰다. 과산화수소(48.6 g, 0.5 mol)를 0.1 mL/분의 용량으로 가했다.

반응이 (TLC 분석에 의해) 완료된 것으로 나타난 후, 반응물을 0 내지 10℃로 냉각하고, 탈색될 때까지 황산나트륨(17.8 g, 0.14 mol) 수용액을 가했다. 이에 의해, 온도는 10℃로 유지되었다. 용액은 녹색으로 변했다. 이어서, 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 이어서, 10% 나트륨 카보네이트 용액을 제조하고 가했다. 생성된 2개의 상들을 분리하였다. 수성 상을 100 mL의 다이클로로메탄으로 추출하고, 유기 상에 가했다.

상기 물질을 탄산나트륨 용액으로 세척하고, 이어서 물로 세척한 후, 진공 하에 농축시켰다. 이어서, 잔사를 150 mL의 에탄올에 용해시키고, 환류 하에 3시간 동안 가열시켰다. 용액을 배출시키고, 빙욕에서 냉각시켰다. 생성 결정을 여과시키고, 주위 분위기 하에서 건조시켰다.

[0394]

단계 6.2



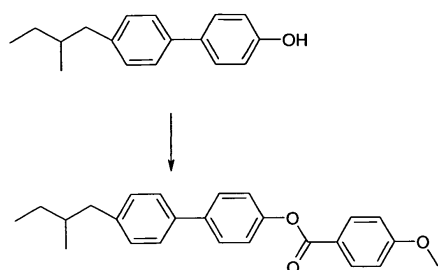
[0395]

[0396]

아세톤(625 mL) 중의 시아노 바이페놀(25.0 g, 128 mmol)의 교반된 용액에, 탄산칼륨(37.5 g, 271 mmol)을 가하고, 질소 분위기 하에 1시간 동안 가열 환류시키고, 이어서 주위 온도로 냉각시켰다. 이어서, 다이브로모노난(200 mL, 961 mmol)을 단일 부분으로 가했다. 반응 혼합물을 다시 가열 환류시켰다. 밤새 가열 환류시킨 후, 반응물을 냉각시키고, 진공 하에 여과시키고, 필터 패드를 DCM으로 세척하고, 여액을 감압 하에 증발시켜 조 물질을 수득하였다. 이를 쿠겔로르(Kugelrohr) 장치에서 진공 증류시켜 과잉의 다이브로모노난을 제거함으로써 고체 담황색 생성물을 수득하였다.

[0397]

단계 6.3



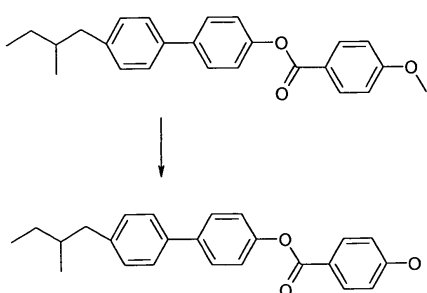
[0398]

[0399]

4-메톡시벤조산(10 g, 65.7 mmol), 단계 6.1로부터의 중간체(15.7 g, 65.3 mmol), 다이사이클로헥실카보디이미드(13.5 g, 65.4 mmol), 다이메틸아미노 피리딘(0.5 g) 및 다이클로로메탄(250 mL)을 플라스크에 가하고, 질소 분위기 하에서 밤새 30℃에서 교반하였다. 반응 과정의 진행을 TLC에 의해 모니터링하였다. 반응이 완료된 것으로 나타났을 때, 옥살산(5.9 g, 65.7 mmol)을 가하고, 이어서 반응 혼합물을 진공을 사용하여 여과하고, 여액을 진공 하에 증발 건조시켰다. 생성물을 백색 고체로서 분리하였다.

[0400]

단계 6.4



[0401]

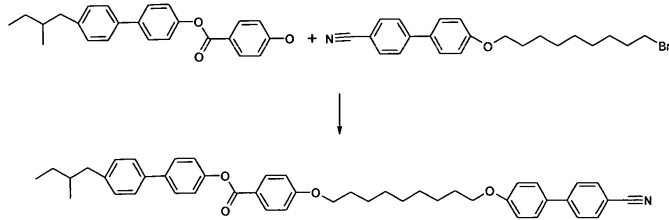
[0402]

단계 6.3으로부터의 에스터(20g, 53.4 mmol)를 다이클로로메탄(80 mL)에 용해시키고, 0 내지 -5℃ 범위의 온도에서 다이클로로메탄(80 mL) 중의 알루미늄 클로라이드(35g, 262 mmol)의 현탁액에 가했다. 이어서, 온도를 0℃ 이하로 유지한 채, 다이메틸 설퍼라이드(21 mL, 284 mmol)를 적가하고, 생성 혼합물(갈색 용액)을 밤새 교반하였다.

[0403]

반응물을 (포화) 암모늄 클로라이드 용액을 가해 생성 혼합물이 산성으로 될 때까지 켄칭시켜(발열 반응) 백색 고체 침전물을 생성하고, 다이클로로메탄으로 희석하고, 진공 하에 여과하여 상기 침전물을 수득하였다.

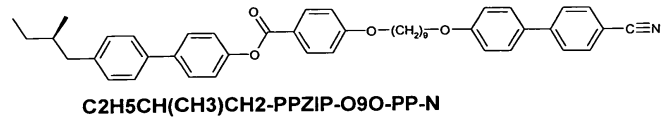
단계 6.5



단계 6.4로부터의 중간체(3.5 g, 9.71 mmol), 단계 5.2로부터의 중간체(4.0 g, 9.9 mmol), 요오드화 칼륨(1.8 g, 10.9 mmol), 탄산칼륨(0.9 g, 6.5 mmol) 및 다이메틸폼아마이드(100 mL)를 플라스크에 가하고, 48시간 동안 환류 하에 100℃로 가열하였다.

반응물을 냉각시키고, 반응 혼합물을 다이클로로메탄 물의 혼합물에 붓고, 층들을 분리하고, 유기 용액을 물로 세척하고, 유기물을 황산나트륨으로 건조시키고, 여과하고, 진공 농축하여 황색 고체를 수득하였다.

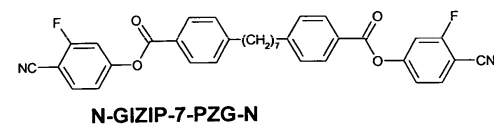
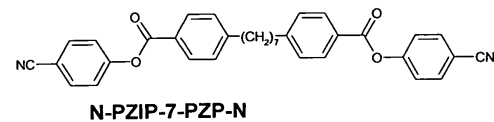
공업용 변성 메탄올의 양을 증가시키면서 DCM으로 용리되는 칼럼 크로마토그래피에 의해 상기 물질을 정제하였다. 생성물을 아세톤으로부터 재결정화하여 최종 물질을 수득하였다.



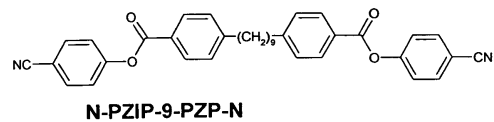
상 순서: 추후결정

화합물 실시예 7

화학식 I의 하기 화합물들을 유사하게 제조하였다.

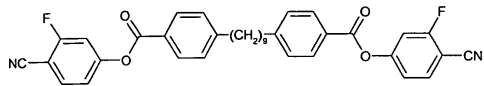


상 순서: K 108.7 (N₂ 60 N 86) I.

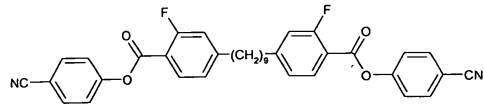


[0416]

상 순서: K 118.6 N 135.8 I.

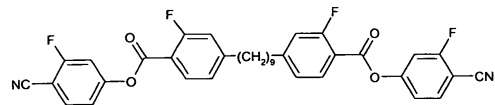


N-GIZIP-9-PZG-N

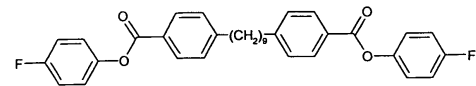


N-PZIGI-9-GZP-N

[0417]



N-GIZIGI-9-GZG-N

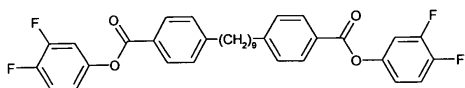


F-PZIP-9-PZP-F

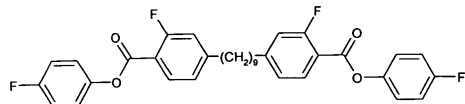
[0418]

[0419]

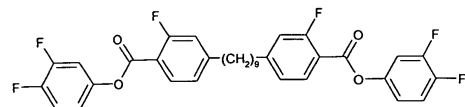
상 순서: K 85 I.



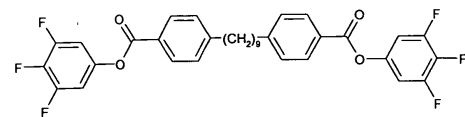
F-GIZIP-9-PZG-F



F-PZIGI-9-GZP-F



F-GIZIGI-9-GZG-F

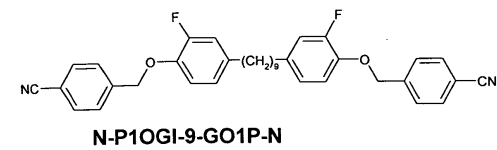
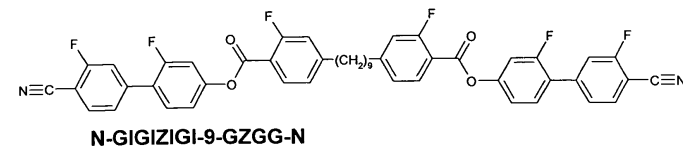
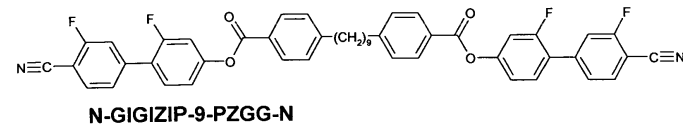
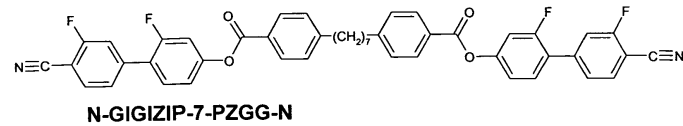
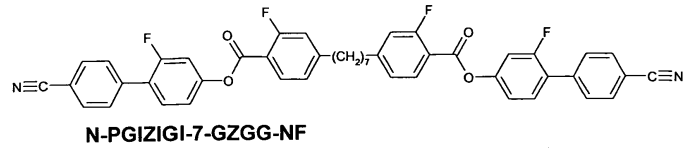
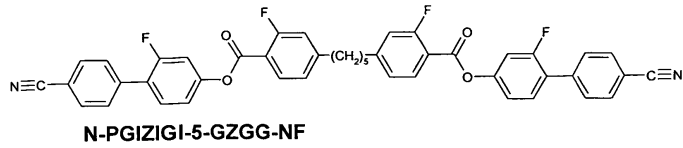


F-UIZIP-9-PZU-F

[0420]

[0421]

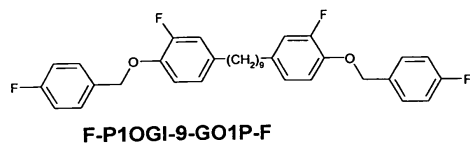
상 순서: K 69.9 I.



[0422]

[0423]

상 순서: K 109.8 I.



[0424]

[0425]

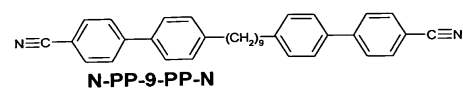
상 순서: K 77.5 I.

[0426]

상기 표에 나타난 물질들은 일반적으로 하기 표에 나타난 것들과 같은 공지의 더욱 통상적인 바이메소제닉 화합물에 비해 스크리닝 혼합물에서 향상된 성능을 보여주었다.

[0427]

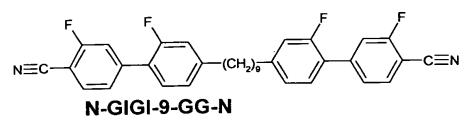
비교예



[0428]

[0429]

상 순서: K 84.1 SmC 105.7 N 122 I.



[0430]

[0431] 상 순서: 추후결정.

[0432] 혼합물 실시예 1: 혼합물 M-1

조성		
화합물		
번호	약어	농도/%
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

[0433]

[0434] 혼합물 M-1은 35℃에서 N에서 N2 전이를 보여준다. 이 혼합물(M-1)은 USH-모드에 매우 적합하다.

[0435] 비교용 혼합물 실시예 1: 혼합물 C-1

[0436] 하기 혼합물을 제조하였다(혼합물 C-1)

조성		
화합물		
번호	약어	농도/%
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

[0437]

[0438] 이 혼합물(혼합물 C-1)은 42℃에서 N에서 N2 전이를 보여준다. 혼합물 M-1에서 제 2 네마틱 상은 낮은 개시 온도를 가지며 낮은 온도에서 존재할 수 있다.

[0439] 혼합물 실시예 2: 혼합물 M-2

[0440] 하기 혼합물을 제조하였다(혼합물 M-2)

조성		
화합물		
번호	약어	농도/%
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

[0441]

[0442] 이 혼합물(혼합물 M-2)은 31℃에서 N에서 N2 전이를 보여준다. 이 혼합물(M-2)은 USH-모드에 매우 적합하다.

[0443] 비교용 혼합물 실시예 2: 혼합물 C-2

[0444] 하기 혼합물을 제조하였다(혼합물 C-2)

조성		
화합물		
번호	약어	농도/%
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

[0445]

[0446] 이 혼합물(혼합물 C-2)은 32℃에서 N에서 N2 전이를 보여준다. 또한, 혼합물 M-2에서 제 2 네마틱 상은 낮은

개시 온도를 가지며 낮은 온도에서 존재할 수 있다.