

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D209/08

[12] 发明专利申请公开说明书

C09K 19/34 C09K 19/38

C08F120/36

[21] 申请号 99808389.5

[43] 公开日 2001 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 1308610A

[22] 申请日 1999.7.6 [21] 申请号 99808389.5

[30] 优先权

[32] 1998.7.8 [33] GB [31] 9814827.3

[86] 国际申请 PCT/IB99/01252 1999.7.6

[87] 国际公布 WO00/02856 英 2000.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.8

[71] 申请人 罗利克有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 Z·彻卡欧

K·施米特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

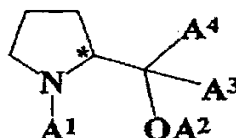
代理人 杜京英

权利要求书 6 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 手性化合物及其在液晶中为掺杂剂的应用

[57] 摘要

本发明涉及式 I 手性脯氨酸衍生物, 该化合物可广泛用作液晶的掺杂剂, 包括应用于投影显示、圆偏振器、光过滤等的固态胆甾型滤光器。

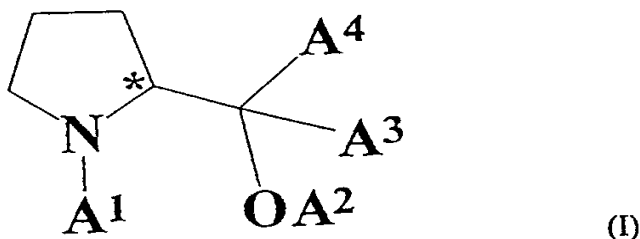


(1)

ISSN 1000-8-4274

权 利 要 求 书

1、式 I 手性化合物:



其中:

A^1 、 A^2 和 A^4 各自独立地表示氢、任选取代的甲基; 任选取代的具有 2-80 个碳原子的脂族基, 该脂族基中的一个或多个碳原子可以被杂原子所替换, 其方式为氧原子不直接地相互连接; 或者任选取代的具有 1-80 个碳原子的芳环体系; 以及

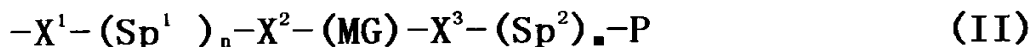
A^3 表示任选取代的具有 2-80 个碳原子的脂族基, 该脂族基中的一个或多个碳原子可以被杂原子所替换, 其方式为氧原子不直接地相互连接; 或者任选取代的具有 1-80 个碳原子的芳环体系;

其中 $A^1 - A^4$ 残基至少一个含有可聚合基团, 其条件是: 如果该仅有的可聚合基团在 A^3 残基中时, 该可聚合基团所含双键不直接与键连 A^3 和 A^4 的碳原子相连。

2、权利要求 1 所述的手性化合物, 其中: A^1 、 A^3 和 A^4 各自独立地表示任选取代的具有 2-80 个碳原子的脂族基, 该脂族基中的一个或多个碳原子可以被杂原子所替换, 其方式为氧原子不直接地相互连接, 或者表示任选取代的具有 1-80 个碳原子的芳环体系。

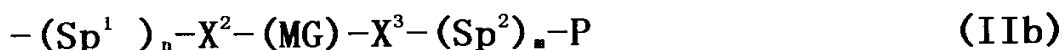
3、如权利要求 1 或 2 所述的手性化合物, 其中:

A^3 和 A^4 各自独立地具有式 II 的含义:



A^2 是氢原子或者具有式 IIb 或式 IIc 的含义；和

A^1 具有式 IIb 或式 IIc 的含义：



其中：

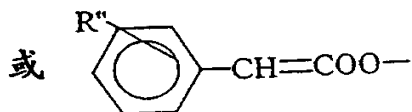
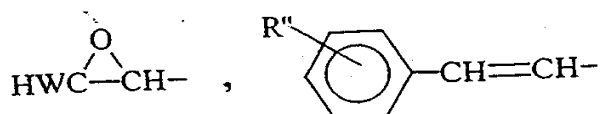
$X^1 - X^3$ 各自独立地表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 单键；

X^4 是卤素；

Sp^1 和 Sp^2 各自独立地是具有 1 - 20 个碳原子的、直链或支链的间隔基，它可以是未取代的或者被卤素或 CN 单取代或多取代；其中的一个或多个 CH_2 基团还可以彼此独立地被以下基团所替换： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(Si(CH_3)_2O)_{q1}-$ 、 $-(CF_2)_r-$ 、 $-(CD_2)_s-$ 或 $-C(W^1)=C(W^2)-$ ，其方式为氧原子不直接地相互连接， q^1 、 r 和 s 范围是 1 - 15；以及 W 和 W^2 各自独立地表示 H、 $H-(CH_2)_{q2}-$ 或 Cl， q^2 范围是 1 - 15；

P 是选自以下式子的可聚合基团： $CH_2=CW-$ 、 $CH_2=CW-COO-$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CONH}-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR}')-\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ 、
 $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_{m3}-$ 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{HS}-$ 、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{m3}-$ 、
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{m3}-$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_{m3}\text{COO}-$ 、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{m3}\text{COO}-$ 、 $\text{HWN}-$ 、
 $\text{HOC}(\text{O})-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-(\text{O})_{m4}$ 、

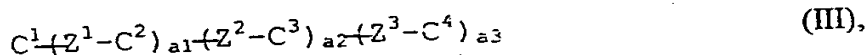


其中 W 是 H、Cl 或具有 1-5 个碳原子的烷基， $m3$ 为 1-9，
 $m4$ 是 0 或 1，Ph 是苯基， R' 是具有 1-5 个碳原子的
 烷基， R'' 具有 R' 的含义或者是甲氧基、氰基或卤素；

n 和 m 各自独立地是 0-4；其条件是：若 n 是 0， X^1 为单键；若 m
 是 0， X^3 为单键；

MG 是含有 1-4 个芳香或者非芳香碳环或杂环体系的中间基
 (mesogenic group) 并任选含有至多 3 个桥连基团。

4、权利要求 3 所述的手性化合物，其中各 MG 独立地具有选自式 III
 的含义：



其中：

C^1-C^4 各自独立地是任选取代的非芳香、芳香的碳环或杂环基团；

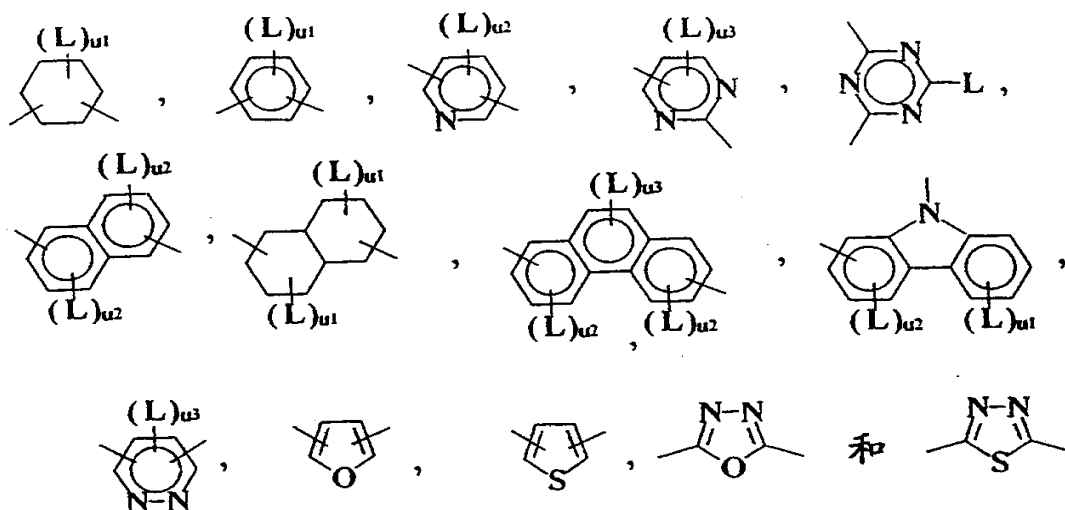
Z^1-Z^3 彼此独立地是 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、

$-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、

-OCO-CH=CH- 或单键；以及

a1、a2和a3独立地是0-3的整数，且 $a1+a2+a3 \leq 4$ 。

5、权利要求4所述的手性化合物，其中 C^1-C^4 选自下式基团：



其中

L是-CH₃、-COCH₃、-NO₂、-CN或卤素；

u1是0、1、2、3或4；

u2是0、1、2或3；以及

u3是0、1或2。

6、根据前述权利要求任一项的手性化合物，其中 A^3 和 A^4 相同。

7、根据前述权利要求任一项的手性化合物，其中 A^2 具有式IV的含义：



A^3 和 A^4 具有式V的含义：



A¹ 具有式 Va 的含义:



其中:

Sp² 是具有 0-20 个碳原子的亚烷基;

p² 是 H、CH₂=CW⁵- 或 CH₂=CW⁵-CO-;

p³ 是 H、CH₂=CW⁵-、CH₂=CW⁵-COO-、W⁵CH=CH-O-或 CH₂=CW⁵-O-;

p⁴ 是 CH₂=CW⁵-、CH₂=CW⁵-COO-、W⁵CH=CH-O-或 CH₂=CW⁵-O-;

其中 W⁵ 是 H、CH₃ 或 Cl;

m₄ 和 m₅ 各自独立地是 0 或 1, 其方式使得氧原子不直接地互相连接;

MG 具有 C¹ 所给出的意义;

X³ 是 -COO-、-OCO-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或单键。

8、根据前述权利要求任一项的手性化合物, 其中:

MG 是亚苯基、亚联苯基、亚萘基或亚菲基;

X³ 表示 -O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-C≡C-或单键;

Sp² 是式 -(CH₂)_v-且 v 是 0-20 整数的直链;

p² 是 H、CH₂=CW⁵- 或 CH₂=CW⁵-CO-;

p³ 是 H、CH₂=CW⁵-、CH₂=CW⁵-COO-、W⁵CH=CH-O-或 CH₂=CW⁵-O-;

p⁴ 是 CH₂=CW⁵-、CH₂=CW⁵-COO-、W⁵CH=CH-O-或 CH₂=CW⁵-O-;

其中 W⁵ 是 H、CH₃ 或 Cl; 以及

m₄ 和 m₅ 各自独立地是 0 或 1, 其方式使得氧原子不直接地互相连接。

9、权利要求 8 所述的手性化合物, 其中 Sp² 是亚乙基、亚丙基、

亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基或亚十二烷基。

10、权利要求 8 或 9 所述的手性化合物，其中 X^3 表示 -O- 或单键。

11、根据前述权利要求任一项的手性化合物，其中：当所述仅有的可聚合基团在 A^3 或者 A^4 残基中时，该可聚合基团所含双键不直接与键连 A^3 和 A^4 的碳原子相连。

12、根据前述权利要求任一项的手性化合物作为液晶掺杂剂的用途。

13、液晶混合物，含有至少一种根据权利要求 1-11 的式 I 手性化合物。

14、权利要求 13 所述的液晶混合物，其基本组成是：

- i) 至少一种可聚合的非光学活性液晶；
- ii) 式 I 的手性化合物；
- iii) 引发剂；
- iv) 稳定剂。

15、一种光学活性液晶薄膜，可通过包含以下的步骤制得：使权利要求 14 所述的混合物在单体状态序化以及使所得序化混合物原位进行 UV 聚合。

16、权利要求 15 所述的聚合物薄膜，能够选择性地反射可见光波长的光。

17、权利要求 15 或 16 的聚合物薄膜作为宽带偏振器的用途。

说明书

手性化合物及其在液晶中为掺杂剂的应用

本发明涉及手性物质及其作为掺杂剂的用途，广泛应用于液晶，包括应用于投影显示、圆偏振器、光过滤等的固态胆甾型滤光器。

向非手性液晶相中加入手性化合物是目前实现非手性相转化为手性中间相所用的方法之一，例如，向列型液晶相在掺杂少量手性物质时，被转化为胆甾型液晶相，这种转化本身表明发生了分子间的螺旋，它通过方程1定义的所谓螺旋扭曲力(HTP)进行表征：

$$\text{HTP} = \left[\frac{dp^{-1}}{dx} \right]_{x=0} \cong \frac{p^{-1}}{x} = \sum_i x_i (\text{HTP})_i \quad (1)$$

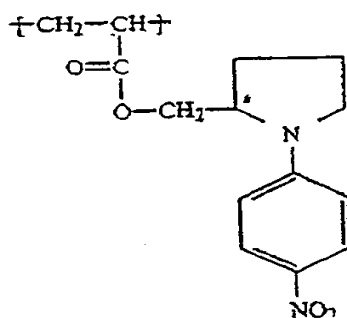
HTP (μm^{-1})	低浓度下的螺旋扭曲力
p (μm)	诱导螺旋的螺距，+表示(P)-，-表示(M)-螺旋
x	掺杂剂的摩尔分数
Σ	对掺杂剂所有手性构象异构体求和
x_i	构象异构体 i 的摩尔分数

事实上，所述HTP是给定的掺杂剂效能的计量，按照Cano方法，用掺杂剂在主体介相(the host meso phase)中的溶液进行测定。由于手性客体和非手性主体不一定在分子水平上相容，它们组成的二元溶液经常表现为初始主体液晶的热致效果(thermotropic sequence)的不良变化，例如，清除点(the clearing point)降低。这些变化反过来对主体的相位性质带来负面影响，例如双折射减少等等。因此，需要寻找在很低的浓度下，能够产生大数值HTP的掺杂剂。

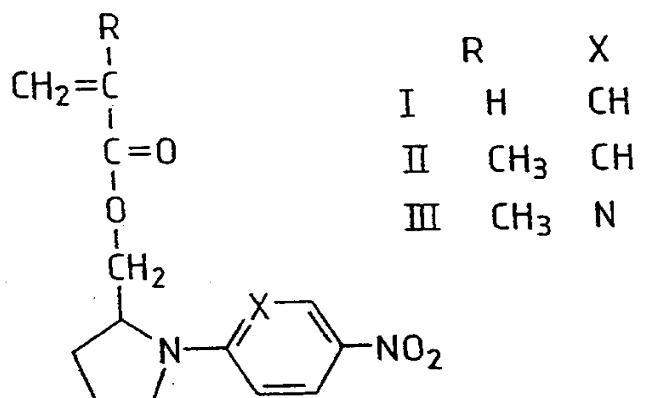
对这类有效的手性掺杂剂，GB-A-298202公开了联萘酚衍生物。但是手性联萘酚衍生物在加热时会部分外消旋化，此外，由于其关键的反应步骤包括了联萘酚外消旋体的不对称拆分，而使得它们的制备

成本昂贵。

US-A4835277 (Choe / Hoechst Celanese Corporation) 在实施例 I 部分公开了 L-N-对-硝基苯基-2-吡咯烷基甲基 丙烯酸酯的聚合物:

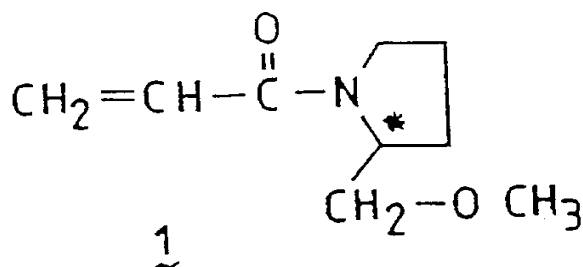


《合成金属》(*Synthetic Metals*) 57 (1), 1993, 3945-3950 (Feng, 等人) 公开了下式化合物:

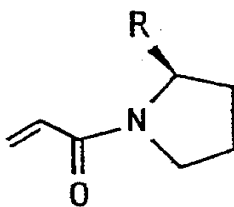


上述两篇文献属于非线性光学性能聚合物薄膜领域。可提及的非相关领域如下:

• 《四面体通信》(*Tet. Lett.*) 27 (36), 1986. 4303 - 4306 (Calmes, 等人) 公开了下式化合物:

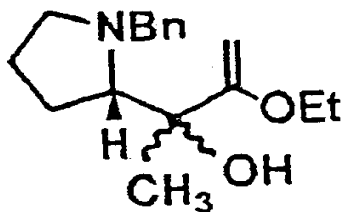


• 《日本化学会通报》(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*) 60 (11), 1987, 4190 - 4192 (Kawanami 等人) 公开了似乎是如下式表示的化合物:



1d; $R = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OMe}$

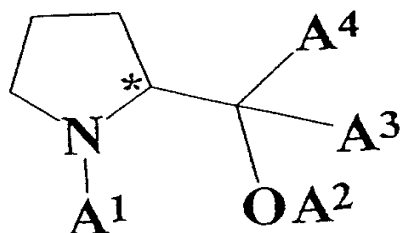
• 《有机化学杂志》(*J. Org. Chem.*) 57, 1992, 1179-1190 (Goldstein 等人.) 公开了下式化合物, 一种合成两性生物碱 (amphibian alkaloids) 线路中的烯醇醚中间体:



16 (ds = 2.4:1)

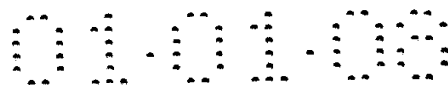
合成具有单一不对称手性中心碳原子的手性化合物, 通常是琐碎和便宜的。尽管如此, 它们作为掺杂剂应用于液晶, 只得到 HPT 较小的混合物。但是我们已发现了另一类化合物, 其范围包括具有空间位阻的单一手性中心的化合物, 能有效地产生大的 HTP 值。

因此, 本发明提供了下式 I 的手性脯氨酸 (prolinol) 衍生物:



(I)

其中:



A^1 、 A^2 和 A^4 各自独立地表示氢、任选取代的甲基；任选取代的具有 2 - 80 个碳原子的脂族基，该脂族基中的一个或多个碳原子可以被杂原子所替换，其方式为氧原子不直接地相互连接；或者任选取代的具有 1 - 80 个碳原子的芳环体系；以及

A^3 表示任选取代的具有 2 - 80 个碳原子的脂族基，该脂族基中的一个或多个碳原子可以被杂原子所替换，其方式为氧原子不直接地相互连接；或者任选取代的具有 1 - 80 个碳原子的芳环体系；

其中 A^1 - A^4 残基至少一个含有可聚合基团，其条件是：如果该仅有的可聚合基团在 A^3 残基中时，该可聚合基团所含双键不直接与键连 A^3 和 A^4 的碳原子相连。

术语“脂族基”包括直链和支链烃基，包括饱和的和不饱和的基团。可能的取代基包括烷基、芳基（这样得到芳脂基）和环烷基，以及氨基、氰基、环氧基、卤素、羟基、硝基、氧代等等。可以替换碳原子的杂原子包括氮、氧和硫，在氮杂原子的情况下，可以进一步用诸如烷基、芳基和环烷基的基团取代。

出人意料地发现，本发明化合物，甚至那些只有一个手性中心的化合物，都能有效地产生大的 HTP。当然，其它的手性基团也可以存在于分子内的其它位置。

本发明化合物作为掺杂剂可用于具有广泛应用的液晶，包括应用于投影显示、圆偏振器、光过滤等的固态胆甾型滤光器。

注意，尽管 A^1 、 A^2 和 A^4 中的一个或多个可独立地表示氢或任选取代的甲基，但 A^3 总是表示任选取代的具有 2 - 80 个碳原子的较大脂族基，该脂族基中的一个或多个碳原子可以被杂原子所替换，或者任选取代的芳环体系。因此，本发明化合物总是至少存在一个最这样的较大基团。尽管 A^1 和 A^4 中的一个或两个可表示诸如氢或甲基的小基团，但优选具有几个大基团，因此，优选 A^1 、 A^3 和 A^4 各自独立地表示任选

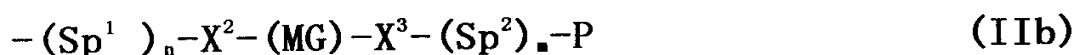
取代的具有 2-80 个碳原子的脂族基，该脂族基中的一个或多个碳原子可以被杂原子所替换，其方式为氧原子不直接地相互连接，或者表示任选取代的具有 1-80 个碳原子的芳环体系。

本发明的优选实施方案涉及式 I 手性脯氨酸衍生物，其中：
A³和 A⁴各自独立地具有式 II 的含义：



A² 是氢原子或者具有式 IIb 或式 IIc 的含义；

A¹ 具有式 IIb 或式 IIc 的含义：



其中：

X¹ - X³ 各自独立地是表示 -O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH(OH)-、-CO-、-CH₂(CO)-、-SO-、-CH₂(SO)-、-SO₂-、-CH₂(SO₂)-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、

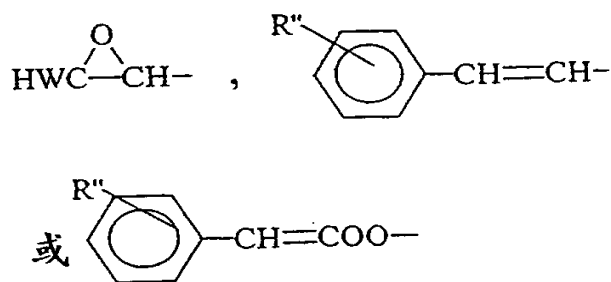
-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-、-C≡C-或单键；

X⁴ 是卤素；

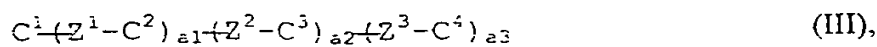
Sp¹ 和 Sp² 各自独立地是具有 1-20 个碳原子的、直链或支链的间隔基，它可以是未取代的或者被卤素或 CN 单取代或多取代；它的一个或多个 CH₂ 基团还可以彼此独立地被以下基团所替换：-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH(OH)-、-CO-、-CH₂(CO)-、-SO-、-CH₂(SO)-、-SO₂-、-CH₂(SO₂)-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-SOO-、-OSO-、-SOS-、-C≡C-、

$-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{q_1}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_r-$ 、 $-(\text{CD}_2)_s-$ 或 $-\text{C}(\text{W}^1)=\text{C}(\text{W}^2)-$ ，其方式为氧原子不直接相互连接， q^1 、 r 和 s 范围是1-15；以及 W^1 和 W^2 各自独立地表示H、 $\text{H}-(\text{CH}_2)_{q_2}-$ 或Cl， q^2 范围是1-15；

P 是选自以下式子的可聚合基团： $\text{CH}_2=\text{CW}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CONH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR}')-\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ 、 $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_{m_3}-$ 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{HS}-$ 、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{m_3}-$ 、 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{m_3}-$ 、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_{m_3}\text{COO}-$ 、 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{m_3}\text{COO}-$ 、 $\text{HWN}-$ 、 $\text{HOC}(\text{O})-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-(\text{O})_{m_4}$ 、

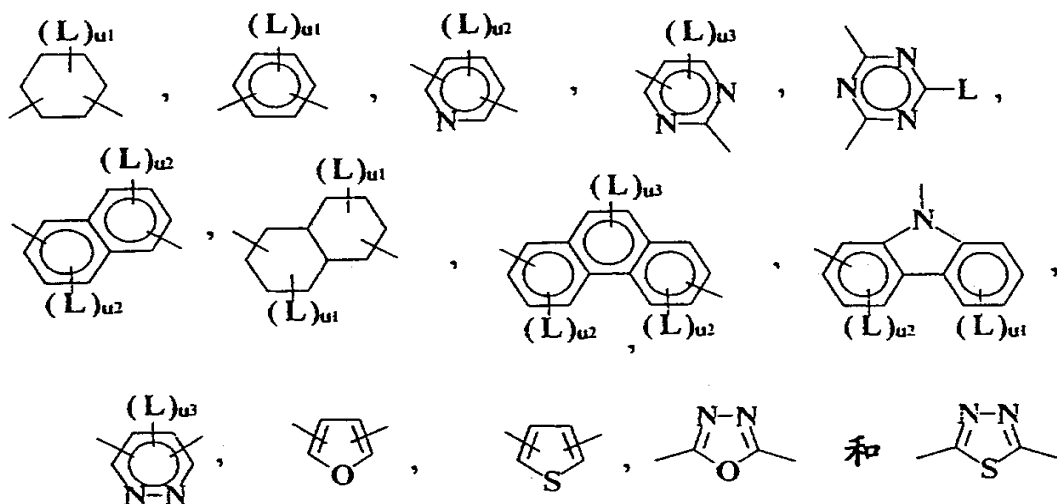


W 是H、Cl或具有1-5个碳原子的烷基， m_3 为1-9， m_4 是0或1，Ph是苯基， R' 是具有1-5个碳原子的烷基， R'' 具有 R' 的含义或者是甲氧基、氰基或卤素；
 n 和 m 各自独立地是0-4；其条件是：若 n 是0， X^1 为单键；若 m 是0， X^3 为单键；以及
 MG 是含有1-4个芳香或者非芳香碳环或杂环体系的中间基（mesogenic group）并任选含有至多3个桥连基团，优选独立选自那些具有式III含义的基团：



其中:

$C^1 - C^4$ 各自独立地是任选取代的非芳香、芳香碳环或杂环基团, 并且在优选的实施方案中是选自以下各式的基团:



其中L是 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 或卤素; u_1 是0、1、2、3或4; u_2 是0、1、2或3; u_3 是0、1或2;

Z^1-Z^3 彼此独立地是 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、

$-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、

$-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 或单键; 以及

a_1 、 a_2 和 a_3 独立地是0-3的整数, 且 $a_1+a_2+a_3 \leq 4$ 。

我们已经发现, 对于给定的客体-主体 (guest-host) 液晶体系, 要获得高的HTP值, 最好增加光活性主体分子手性中心周围的取代基的尺寸和构象的稳定性。在本发明中可实现这一策略, 可以在式 I 手性脯氨酸衍生物的两个 α -位上用大的取代基 A^3 和 A^4 衍生化, 例如, 起始物为选自式 II 的适当结构的 A^3 和 A^4 的格氏 (Grignard) 试剂类似物和可市购的D和L对映体形式的脯氨酸甲酯盐酸盐。

然后, 可以采用经典的合成方法, 以适当选自式 IIb 的 A^1 作为有机残基, 将生成的羟基进一步衍生化, 以增加 I 的溶解性和/或增加 I 与客体液晶体系的相容性。

本发明更优选的实施方案是:

- a) 式 I 的手性脯氨酸衍生物, 其中 A^3 和 A^4 是相同的; 和
b) 式 I 的手性脯氨酸衍生物, 其中 A^2 具有式 IV 的含义:



A^3 和 A^4 具有式 V 的含义:



和 A^1 具有式 Va 的含义:



其中:

Sp^2 是 0 - 20 个碳原子的亚烷基;

p^2 是 H、 $\text{CH}_2=\text{CW}^5-$ 或 $\text{CH}_2=\text{CW}^5-\text{CO}-$;

p^3 是 H、 $\text{CH}_2=\text{CW}^5-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^5-\text{COO}-$ 、 $\text{W}^5\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ 或 $\text{CH}_2=\text{CW}^5-\text{O}-$;

p^4 是 $\text{CH}_2=\text{CW}^5-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CW}^5-\text{COO}-$ 、 $\text{W}^5\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ 或 $\text{CH}_2=\text{CW}^5-\text{O}-$;

其中 W^5 是 H、 CH_3 或 Cl;

m_4 和 m_5 各自独立地是 0 或 1, 使得氧原子不直接地互相连接;

MG 具有 C^1 所给出的意义; 和

X^3 是 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 或单键。

优选的式 I 化合物, 其 A^2 具有式 IV 的含义, A^3 和 A^4 具有式 V 的

含义, 以及 A^1 具有式 Va 的含义, 其中:

MG 是亚苯基、亚联苯基、亚萘基或亚菲基;

X^3 表示 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键, 特别是 $-O-$ 或单键;

Sp^2 是式 $-(CH_2)_v-$ 且 v 是 0-20 整数的直链, 特别优选的是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基或亚十二烷基。

p^2 是 H 、 $CH_2=CW^5-$ 或 $CH_2=CW^5-CO-$;

p^3 是 H 、 $CH_2=CW^5-$ 、 $CH_2=CW^5-COO-$ 、 $W^5CH=CH-O-$ 或 $CH_2=CW^5-O-$;

p^4 是 $CH_2=CW^5-$ 、 $CH_2=CW^5-COO-$ 、 $W^5CH=CH-O-$ 或 $CH_2=CW^5-O-$;

其中 W^5 是 H 、 CH_3 或 Cl ; 和

m_4 和 m_5 各自独立地是 0 或 1, 使得氧原子不直接地互相连接;

如果所述仅有的可聚合基团在 A^3 残基中, 该可聚合基团所含双键不直接与键连 A^3 和 A^4 的碳原子相连。但是, 在优选的式 I 化合物中, 如果所述仅有的可聚合基团在 A^3 或者 A^4 残基中, 该可聚合基团所含双键不直接与键连 A^3 和 A^4 的碳原子相连。

本发明的另一方面是:

a) 一种液晶材料, 尤其是液晶混合物、(共) 聚合物、弹性体、聚合物凝胶或聚合物网络, 至少包括两种组分, 其中至少一种是手性化合物, 其特征在于该手性化合物为式 I 脯氨酸衍生物。

b) 一种液晶材料, 尤其是胆甾型混合物、或胆甾型聚合物网络, 至少包括两种组分, 其中至少一种是手性化合物, 其特征在于该手性化合物为式 I 脯氨酸衍生物。

c) 一种胆甾型聚合物网络, 可以通过包括以下组分的、具有光学活性的可聚合的介体混合物 (mesogenic mixture) 进行共聚反应来获得:

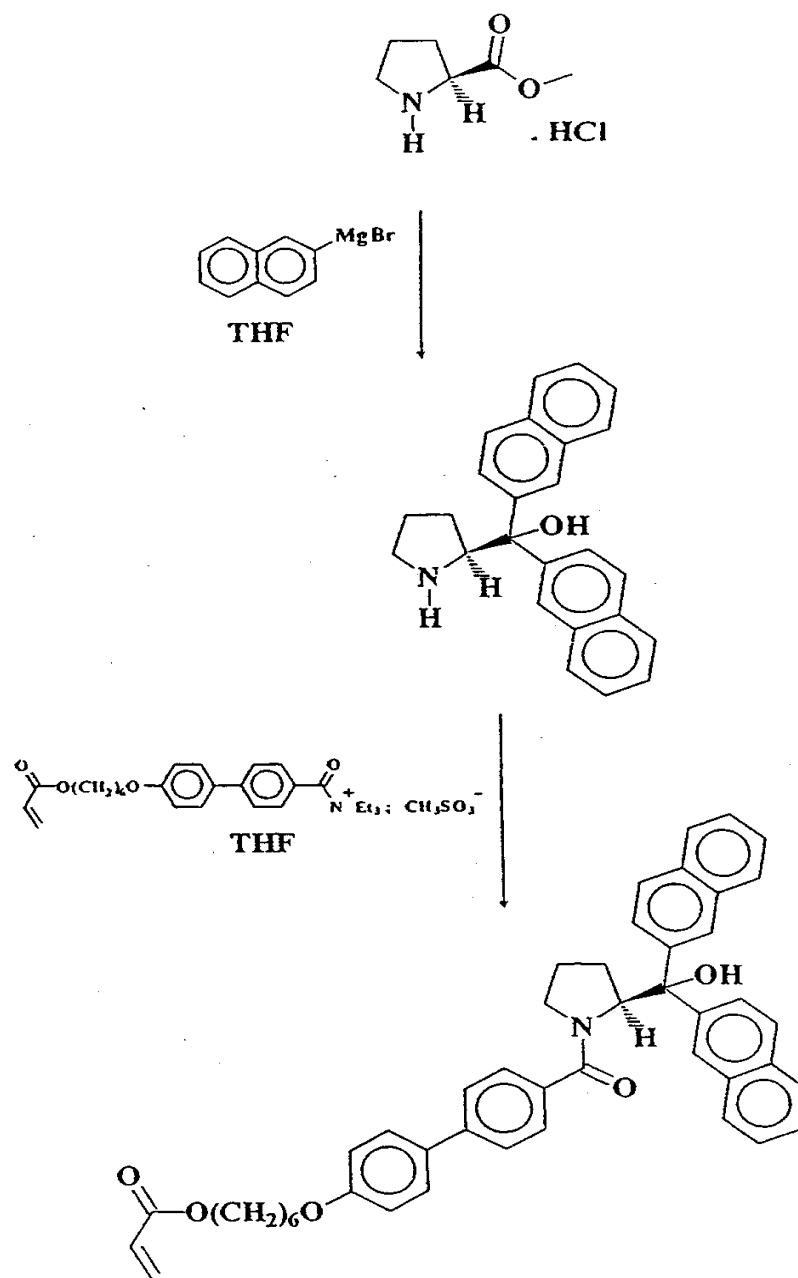
i) 至少一种手性和/或非手性的向列型可聚合混合物, 它们广泛地选自已报道的手性和非手性的向列型材料, 例如 《材料进展》(Adv. Mater.) 5, 107 (I 993) 《分子结晶与液晶》(Mol

Cryst. Liq. Cryst.) 307.111 (1997), 《材料化学杂志》
 (*J Mat. Chem.*) 5, 2047 (1995) 或者专利申请 US 5593617;
 US 5567349; GB-A-2297556; GB-A-2299333; DE-A- 19504224;
 EP-A-0606940; EP-A-0643121 和 EP-A-0606939, 可任选自
 EP-A-0606940; EP-A-0643121 和 EP-A-0606939;

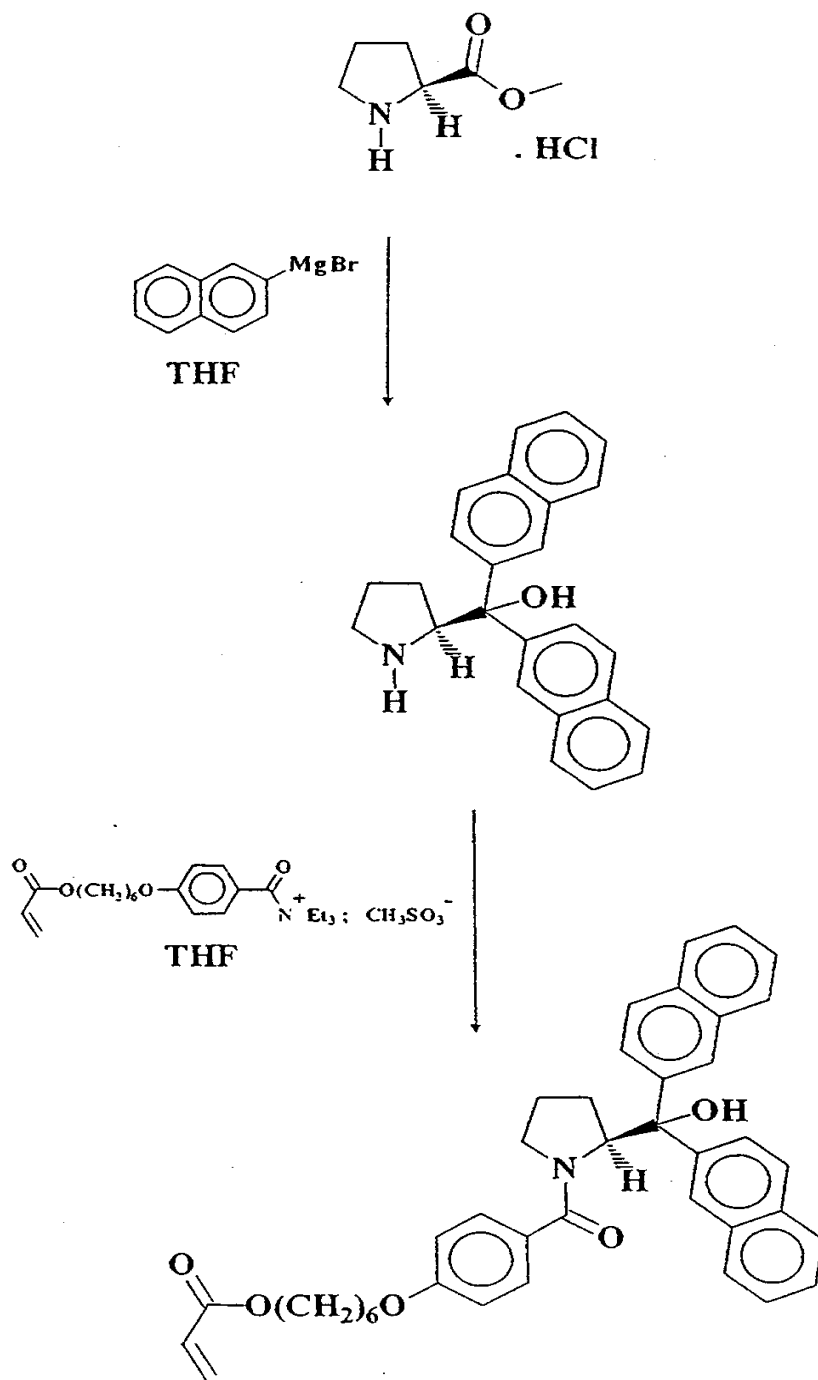
- ii) 至少一种式 I 手性掺杂剂;
- iii) 引发剂;
- iv) 任选的具有至少一个可聚合功能基的非介体化合物, 进一步任选二丙烯酸酯 (diacrylate) 化合物; 和
- v) 任选的稳定剂;
- e) 手性可聚合胆甾型混合物, 基本组成是:
 - i) 70 - 99 %, 优选 85 - 95 % 重量的至少一种手性可聚合液晶;
 - ii) 0.1-30%, 优选 1-15%重量的手性式 I 化合物;
 - iii) 0.1-5%, 优选 0.2-2%重量的光敏引发剂;
 - iv) 0-5%, 优选 0.1-1%重量的稳定剂; 以及
- f) 一种胆甾型薄膜, 可按步骤制备, 包括在单体状态 (monomeric state) 使上述混合物序化 (ordering), 以及使所得序化的混合物原位进行 UV 聚合。

上述和以下公开的本发明化合物可以按照已知方法制备, 这些方法在有机化学常规工作手册中均有描述, 例如 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme-Verllag, Stuttgart. 对于本发明的化合物 I, 可市购的 L-脯氨酸甲基酯用作起始物, 例如按照以下的反应图解进行:

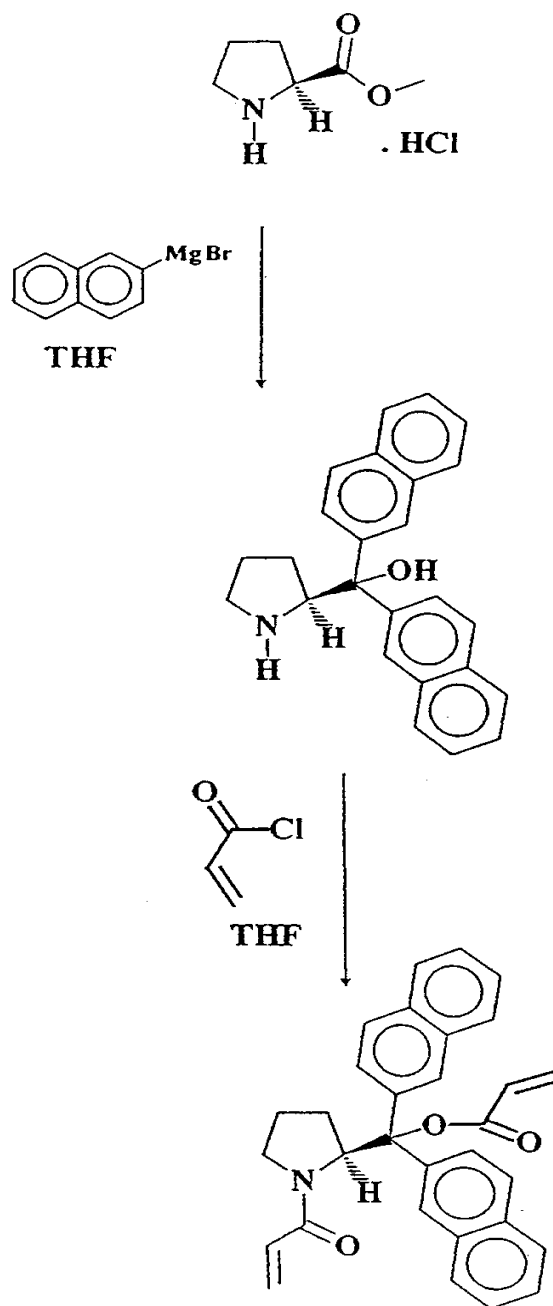
(图解 1)



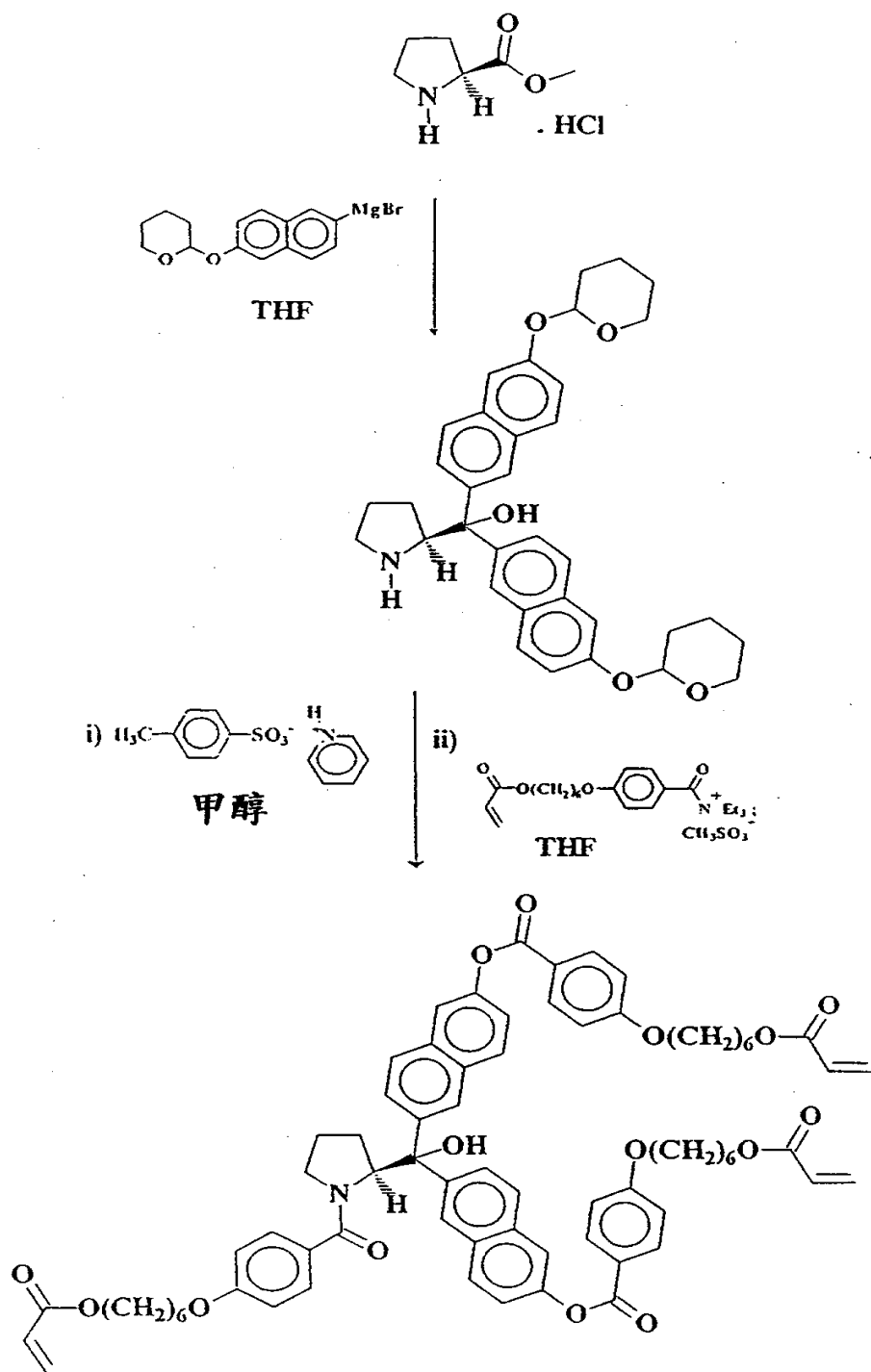
(图解 2)



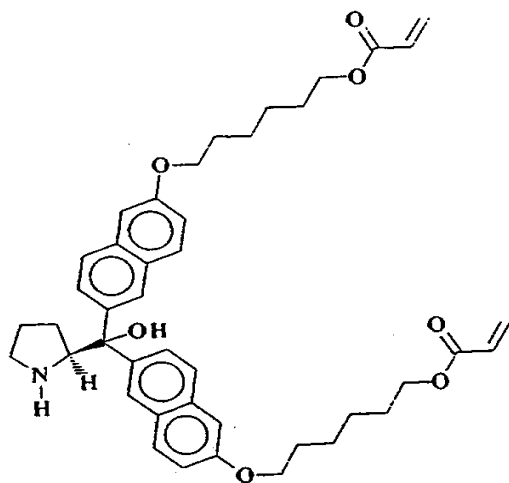
(图解 3)



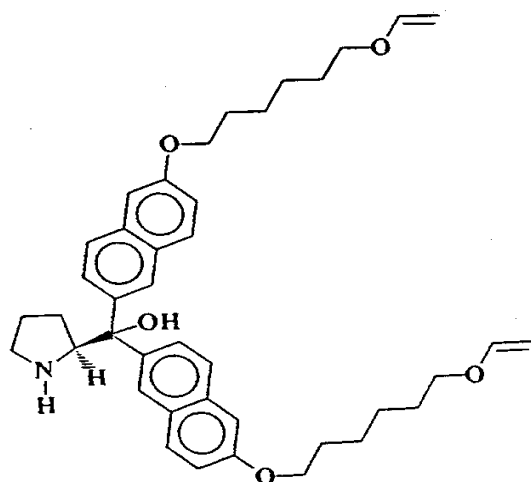
(图解 4)



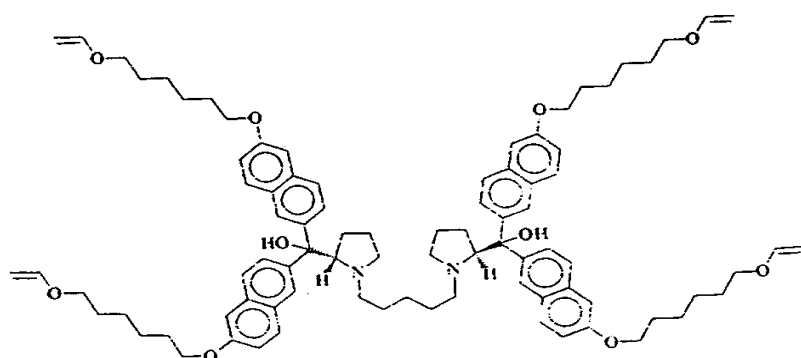
按照图解 1-3 所述的合成路线, 可以制备下列化合物所示的有代表性的可聚合手性脯氨酸衍生物, 但所列化合物只能理解为对本发明的说明而不是限定其范围:



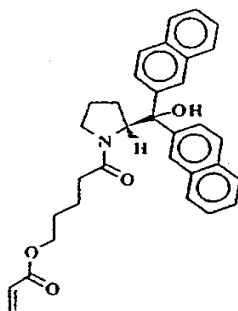
(C. 1)



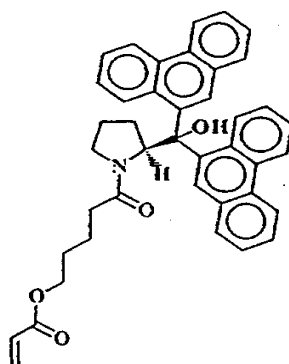
(C. 2)



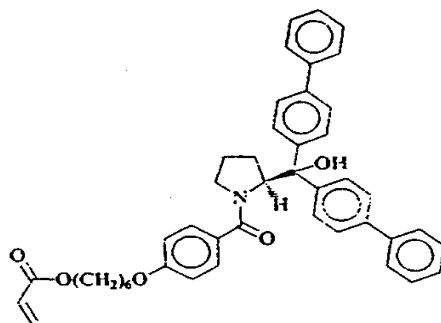
(C. 3)



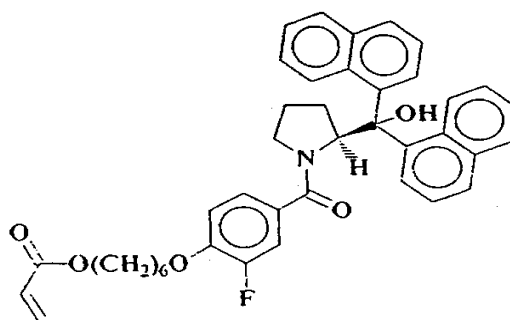
(C. 4)



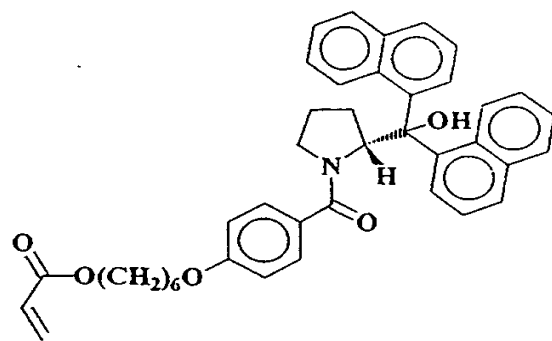
(C. 5)



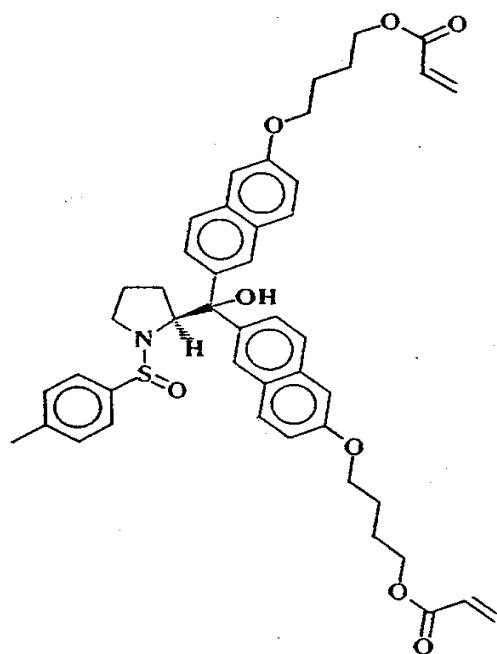
(C. 6)



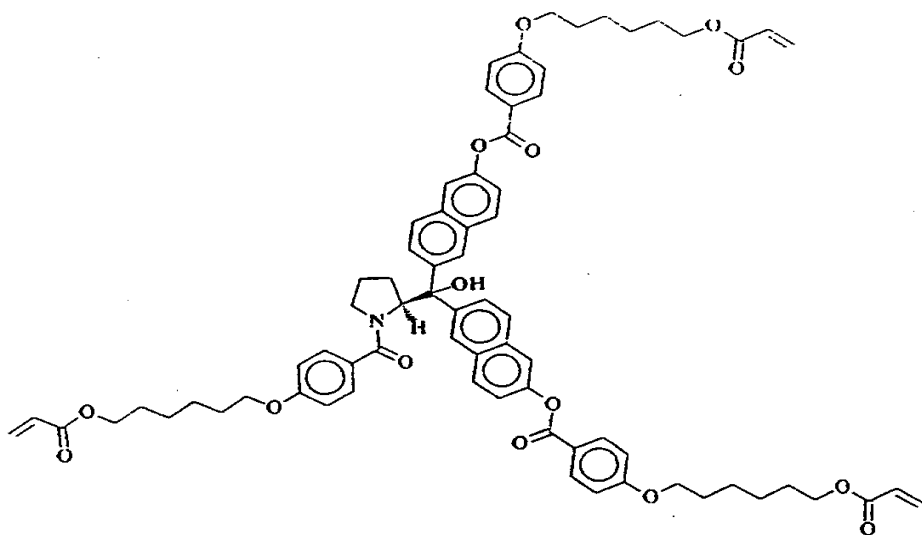
(C. 7)



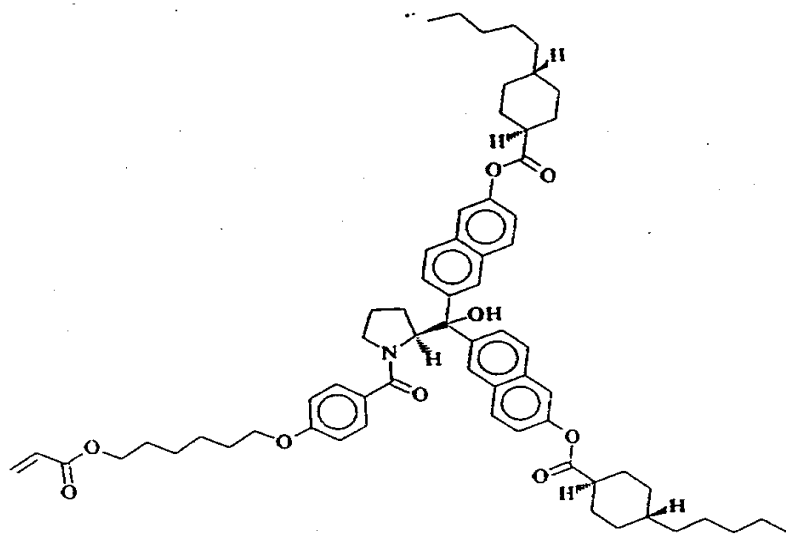
(C. 8)



(C. 9)



(C. 10)



(C. 11)

以如上所述制备的可聚合的着色胆甾型混合物作为起始物，可以采用不同的方法生产所需的胆甾型网络。优选使用透明基片，任选其涂有 ITO（氧化铟锡）；更优选使用玻璃或塑料基片。所述基片带有粗糙的聚酰亚胺或聚酰胺层，或感光聚合物涂层，所述的层用来定向胆甾型混合物中自发形成的分子螺旋的方向。为了预防形成旋错（disclinations），可聚合胆甾型混合物：

涂成薄膜，或者

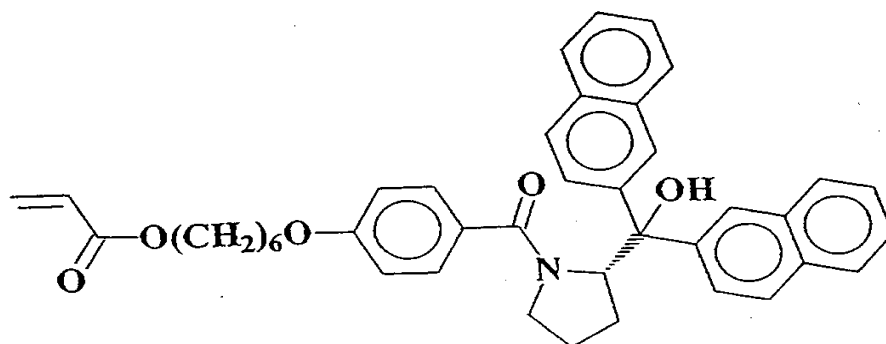
置于两层所述基片中间，将基片进行小距离的剪切，直至获得平整度要求（planar order），或者毛细（capillary）填充于两层所述基片中间，然后，进行固化，例如通过紫外光照射，优选在光敏引发剂如 IRGACURETM 存在下进行固化。由于这样形成的三维聚合物网络的强度大，可以将薄膜剥下使用，例如作为自支撑胆甾型偏振器。

形成的胆甾层反射的颜色取决于胆甾螺旋的螺距，该螺距自身取决于手性掺杂剂在例如向列型主体中的浓度，掺杂剂从低浓度到高浓度，胆甾型网络分别反射出红和蓝的颜色。

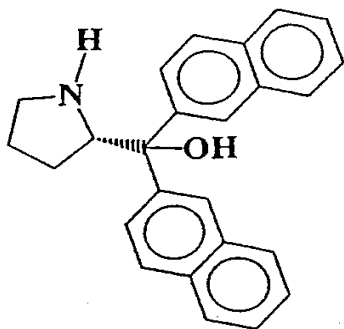
新的式 I 手性脯氨酸衍生物非常适于制备胆甾型薄膜，可用于不同的光学和电光学应用领域。

实施例 1

丙烯酸 (S)-6-[4-[2-(羟基二萘-2-基甲基)吡咯烷-1-羰基]苯氧基]己基酯



a) (S)-二萜-2-基吡咯烷-2-基甲醇



在氩气气氛下，将 8.30 g 2-溴萜加入镁(0.96 g)于 60 ml 无水 THF 的悬浮液中，所得混合物于室温下搅拌 2 小时（不时用冰浴冷却，反应放热），然后将反应溶液冷至 -20°C ，并用 L-(-)-脯氨酸甲酯盐酸盐(1.65 g)处理，在 30 分钟内将其分批加入到反应混合物中。加完后，反应混合物于 0°C 搅拌 75 分钟，然后于室温下搅拌 4 小时。将二乙胺(5.2 ml)滴加到反应混合物中，然后加入饱和氯化铵溶液(80 ml)，然后将所得混合物用乙醚(2 x 120 ml)萃取，合并后的醚萃取物用饱和氯化钠溶液(100 ml)洗涤，硫酸镁干燥后蒸发至干，所得残留物用硅胶柱色谱纯化，以甲苯/乙醇:4/1 作为洗脱剂。得到白色晶体(S)-二萜-2-基吡咯烷-2-基甲醇。

产量: 1.4g

b) 丙烯酸 (S)-6-[4-[2-(羟基二萜-2-基甲基)吡咯烷-1-羰基]苯氧基]己基酯

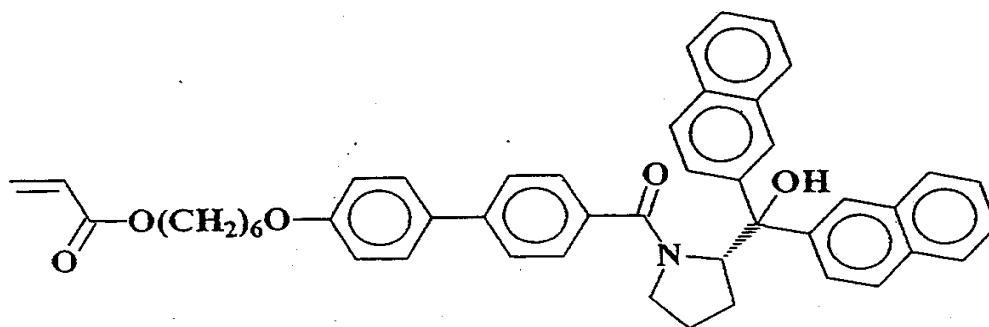
在氩气气氛下，于 5 分钟内，将甲磺酰氯(0.1 ml)溶于 1 ml 无水 THF 的溶液滴加到冷却(-20°C)的 4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸(0.38 g)和三乙胺(0.52 ml)于 10 ml 无水 THF 中的溶液内。所得反应混合物于 -20°C 搅拌 60 分钟，然后用(S)-二萜-2-基吡咯烷-2-基甲醇(0.46 g)的 5 ml 无水 THF 溶液处理，并于 -20°C 再搅拌 2 小时。使反应混合物温热至室温，继续搅拌过夜。将反应混合物倒入 40 ml 饱和氯化铵溶液中，用 4 x 40 ml 乙醚和 20 ml 二氯甲烷萃取。合并后的萃取液用饱和氯化钠溶液(2 x 80 ml)洗涤，硫酸镁干燥，过滤后蒸发得到

浅棕色残留物，将其用二氧化硅短柱层析纯化（二氯甲烷/乙醚：19/1）得到丙烯酸（S）-6-[4-[2-（羟基二萆-2-基甲基）吡咯烷-1-羧基]苯氧基]己基酯，为白色晶体。

产量：0.51g

实施例 2

丙烯酸（S）-6-[4'-[2-（羟基二萆-2-基甲基）吡咯烷-1-羧基]联苯-4-基氧基]己基酯

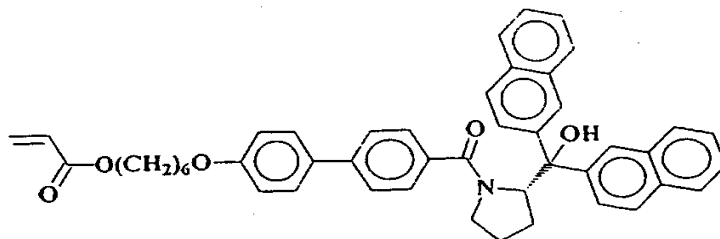


按照实施例所述的方法，用 0.368g 4-（6-丙烯酰氧基己氧基）苯甲酸、0.353g（S）-二萆-2-基吡咯烷-2-基甲醇、0.5ml 三乙胺和 0.11ml 甲磺酰氯进行反应，得到所需化合物，为白色晶体。

产量：0.43g

实施例 3

配制以下组成的混合物：



1% 重量

和

ROTN 3010

99% 重量

液晶混合物 ROTN 3010 可以从瑞士罗利克研究有限公司（Rolic Research Ltd., Switzerland）得到。

混合物形成具有 $p=6.25 \mu\text{m}$ 螺距的胆甾相。