

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99809439.0

[51] Int. Cl.

C07C 69/92 (2006.01)

C09K 19/20 (2006.01)

C09K 19/34 (2006.01)

C09K 19/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237046C

[22] 申请日 1999.8.9 [21] 申请号 99809439.0

[30] 优先权

[32] 1998.8.7 [33] GB [31] 9817272.9

[86] 国际申请 PCT/IB1999/001419 1999.8.9

[87] 国际公布 WO2000/007975 英 2000.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.7

[71] 专利权人 罗利克有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 Z·M·彻尔考威 C·本尼克

审查员 杨永明

[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 李 勇

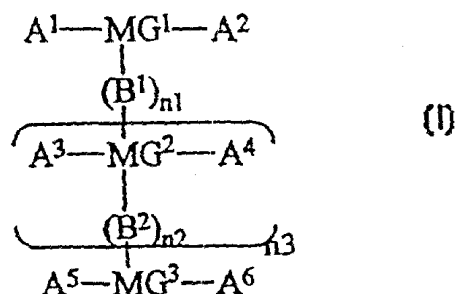
权利要求书 6 页 说明书 44 页

[54] 发明名称

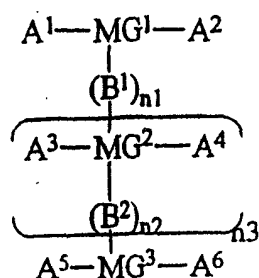
液晶化合物

[57] 摘要

式(I)的化合物：其中： MG^1 和 MG^3 独立地代表可选地取代的 1 至 80 个碳原子的脂族基团，其中一或多个碳原子可被杂原子替代，替代方式使氧原子不相互连接；或可选地取代的有 1 至 80 个碳原子的芳族或非芳族碳环或杂环环系；和 MG^2 代表包含至少两个且最多四个可选地取代的芳族或非芳族碳环或杂环环系的基团，有 1 至 80 个碳原子，其中 MG^2 代表包含四个可选地取代的环系的基团时，至少三个所述环系在 B^1 和 B^2 之间排成一行。可选择这些新的“梯段分子”中的 MG^1 、 MG^2 和 MG^3 基团使之均有通过聚合所述化合物制备的 LCP 材料中所要求的性质之一或多种。

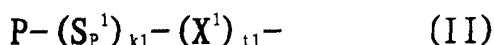


1. 式 I 的化合物:



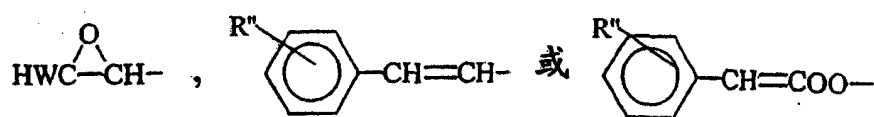
其中:

A^1 至 A^6 独立地代表下式 II 的氢; 未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的甲基; 或未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的 2 至 80 个碳原子的烃基, 其中一或多个碳原子可被氮、氧或硫替代, 替代方式使氧原子不相互连接:



其中:

P 为氢或选自以下的可聚合基团: $CH_2=CW-$ 、 $CH_2=W-O-$ 、 $CH_2=CW-COO-$ 、 $CH_2=C(Ph)-COO-$ 、 $CH_2=CH-COO-Ph-$ 、 $CH_2=CW-CO-NH-$ 、 $CH_2=C(Ph)-CONH-$ 、 $CH_2=C(COOR')-CH_2-COO-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、 $CH_2=CH-OOC-$ 、 $(Ph)-CH=CH-$ 、 $CH_3-C=N-(CH_2)_{m3}-$ 、 $HO-$ 、 $HS-$ 、 $HO-(CH_2)_{m3}-$ 、 $HS-(CH_2)_{m3}-$ 、 $HO(CH_2)_{m3}COO-$ 、 $HS(CH_2)_{m3}COO-$ 、 $HWN-$ 、 $HOC(O)-$ 、 $CH_2=CH-Ph-(O)_{m4}$ 、



其中:

W 代表 H、F、Cl、Br 或 I 或 C_{1-5} 烷基;

m_3 为 1 至 9 的整数;

m_4 为 0 或 1 的整数;

R' 代表 C_{1-5} 烷基；和

R'' 代表 C_{1-5} 烷基、甲氧基、氰基、F、Cl、Br 或 I；

S_p^1 代表未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的 C_{1-20} 亚烷基，其中一或多个碳原子可被氮、氧或硫替代；

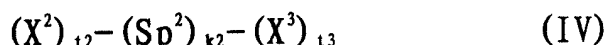
k^1 为 0 至 4 的整数；

X^1 代表 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ ；和

t^1 为 0 或 1 的整数；

其中术语 Ph 代表亚苯基，术语 (Ph) 代表苯基；

B^1 和 B^2 独立地代表单键、氧原子或未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的 1 至 80 个碳原子的烃基，其中一或多个碳原子可被氮、氧或硫替代，替代方式使氧原子不相互连接，包含式 (IV) 的基团：



其中：

S_p^2 代表 C_{1-20} 亚烷基；

X^2 和 X^3 各自独立地代表 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键；

k^2 为整数，有 0 或 1 的值；

t^2 和 t^3 为整数，各自独立地有 0 或 1 的值；

MG^1 和 MG^3 独立地代表未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的 1 至 80 个碳原子的脂族基团，其中一或多个碳原子可被氮、氧或硫替代，替代方式使氧原子不相互连接；或未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基

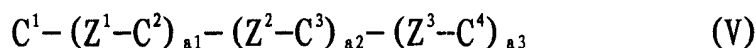
或硝基取代的有 1 至 80 个碳原子的芳族或非芳族碳环或杂环环系；

MG^2 代表有 1 至 80 个碳原子的、包含至少两个且最多四个未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的芳族或非芳族碳环或杂环环系的基团，并且其中 MG^2 代表包含四个未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的环系的基团时，至少三个所述环系在 B^1 和 B^2 之间排成一行；

$n1$ 和 $n2$ 独立地为 1 或 2，其中“ $n1=2$ ”或“ $n2=2$ ”表示在 MG^1 和 MG^2 或 MG^2 和 MG^3 之间存在两个单独的由基团 B^1 或基团 B^2 构成的连接基团；和

$n3$ 为最多 1000 的正整数；

其中 MG^1 、 MG^2 和 MG^3 之一或多个代表选自式 V 的意义的介晶基团：



其中：

C^1 至 C^4 在所有情况下均独立地为未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的非芳族或芳族的碳环或杂环基团；

Z^1 至 Z^3 独立地为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或单键；和

$a1$ 、 $a2$ 和 $a3$ 独立地为 0 至 3 的整数，以使 $a1+a2+a3 \leq 3$ ；

限制条件是：

当 A^3 和 A^4 均代表氢时， MG^1 和 MG^3 均代表有 1 至 80 个碳原子的芳脂族基团，其中一或多个碳原子可被氮、氧或硫替代，或未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的有 1 至 80 个碳原子的芳族或非芳族碳环或杂环环系； A^1 、 A^2 、 A^5 和 A^6 中的至少两个独立地代表未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的 3 至 80 个碳原子的烃基，其中一或多个碳原子可被氮、氧或硫替代；

当 A^1 、 A^2 、 A^5 和 A^6 均代表氢时， A^3 和 A^4 均代表未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的 3 至 80 个

碳原子的烃基，其中一或多个碳原子可被氮、氧或硫替代；和

当 MG^2 代表包含两或三个未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的环系的基团时， A^3 和 A^4 均不包括芳环；

基团 A^1 至 A^6 中至少之一不是氢原子。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 A^1 至 A^6 各自独立地代表式 (III) 的基团：



其中：

X^4 代表 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键；

S_p^5 代表 C_{1-20} 直链亚烷基；和

P^2 代表氢、 $CH_2=CW^5-$ 或 $CH_2=CW^5-(CO)_{v2}O-$ ，

其中：

W^5 代表 H、 CH_3 、F、Cl、Br 或 I；和

$v2$ 为 0 或 1。

3. 权利要求 2 的化合物，其中 X^4 代表 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或单键。

4. 权利要求 2 的化合物，其中 S_p^5 表示亚乙基、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。

5. 权利要求 1 的化合物，其中：

X^2 和 X^3 各自独立地代表 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键；和

Sp^2 代表 C_{1-20} 直链亚烷基。

6. 权利要求 5 的化合物，其中 X^2 和 X^3 各自独立地代表 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或单键。

7. 权利要求 5 或 6 的化合物，其中 Sp^2 代表亚乙基、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。

8. 上述任一权利要求的化合物，其中 MG^2 ，以及 MG^1 和 MG^3 中的至少

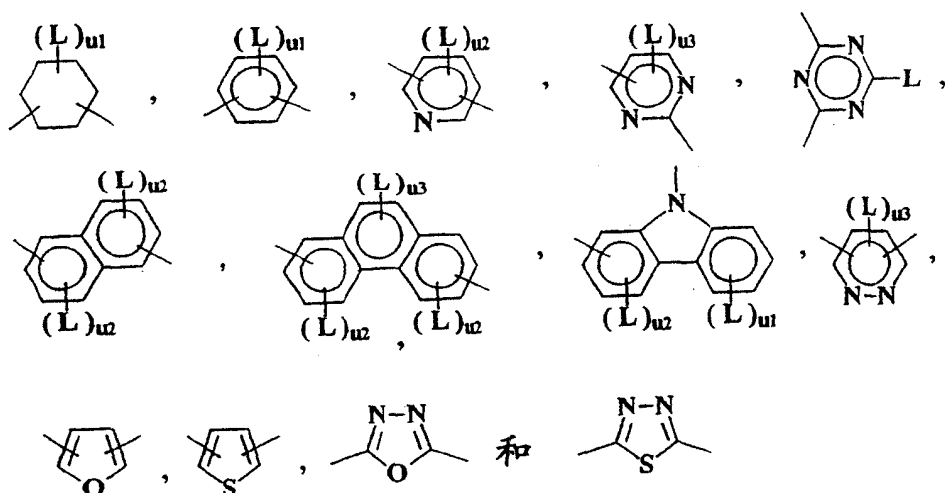
之一代表包含至少两个未取代的或被烷基、芳基、环烷基、氨基、氰基、环氧、卤素、羟基或硝基取代的芳族或非芳族碳环或杂环环系的介晶基团。

9. 上述任一权利要求的化合物, 其中:

MG^2 代表包含 2 至 4 个芳族或非芳族碳环或杂环环系和可选地最多 3 个桥连基团的介晶基团; 和

MG^1 和 MG^3 至少之一代表包含 1 至 4 个芳族或非芳族碳环或杂环环系和可选地最多 3 个桥连基团的介晶基团。

10. 权利要求 1 的化合物, 其中 C^1 至 C^4 选自:



其中:

L 为 $-CH_3$ 、 $-COCH_3$ 、 $-NO_2$ 、CN、或卤素

u_1 为 0、1、2、3 或 4,

u_2 为 0、1、2 或 3, 和

u_3 为 0、1 或 2。

11. 权利要求 10 的化合物, 其中 C^1 至 C^4 选自亚环己基、亚苯基、亚萘基或亚菲基。

12. 上述任一权利要求的化合物, 其中 A^1 和 A^2 相同。

13. 上述任一权利要求的化合物，其中 A^5 和 A^6 相同。
14. 上述任一权利要求的化合物，其中 $A^1-MG^1-A^2$ 和 $A^5-MG^3-A^6$ 相同。
15. 上述任一权利要求的化合物，其中 A^3 和 A^4 相同。
16. 上述任一权利要求的化合物，其中 $n1$ 、 $n2$ 和 $n3$ 等于 1， B^1 和 B^2 相同。
17. 一种液晶混合物，包含至少一种权利要求 1 至 16 之任一的化合物。
18. 一种聚合物网络，包含至少一种权利要求 1 至 16 之任一的化合物。
19. 权利要求 18 的聚合物网络，主要由以下物质组成：
 - i) 至少一种手性或/和非手性介晶可聚合化合物；
 - ii) 至少一种式 I 的“梯段”化合物；和
 - iii) 引发剂。
20. 权利要求 19 的聚合物网络，还包含一或多种其它的可聚合化合物、稳定剂和/或染料。
21. 一种液晶聚合物膜，包含权利要求 1 至 16 之任一的化合物。
22. 一种液晶聚合物膜，可通过权利要求 17 的液晶混合物聚合获得。
23. 权利要求 22 的液晶聚合物膜的制备方法，包括在固化之前将所述可聚合液晶混合物制成薄膜的步骤。
24. 一种光学或光电元件，包含权利要求 22 的液晶聚合物膜。

液晶化合物

本发明涉及新的液晶化合物、这些化合物的混合物及其在光学仪器中的应用。更具体地，涉及可聚合的液晶混合物的组分在生产取向液晶聚合物中的应用；在可聚合的液晶混合物中作为组分的化合物；包含这些组分的液晶混合物，由所述组分制备的液晶聚合物；和包含这些化合物的液晶装置。

液晶聚合物（LCPs）用于生产光学元件如波导、光栅、滤光片、阻滞剂、压电元件及非线性光学元件和胶片。用于上述光学元件之任一的 LCP 的选择取决于其光学性质如光学异性、折射率、透射度和散射性。例如，滤光片包含各向异性（ Δn ）大和散射（ $n=f(\lambda)$ ）低的 LCPs。

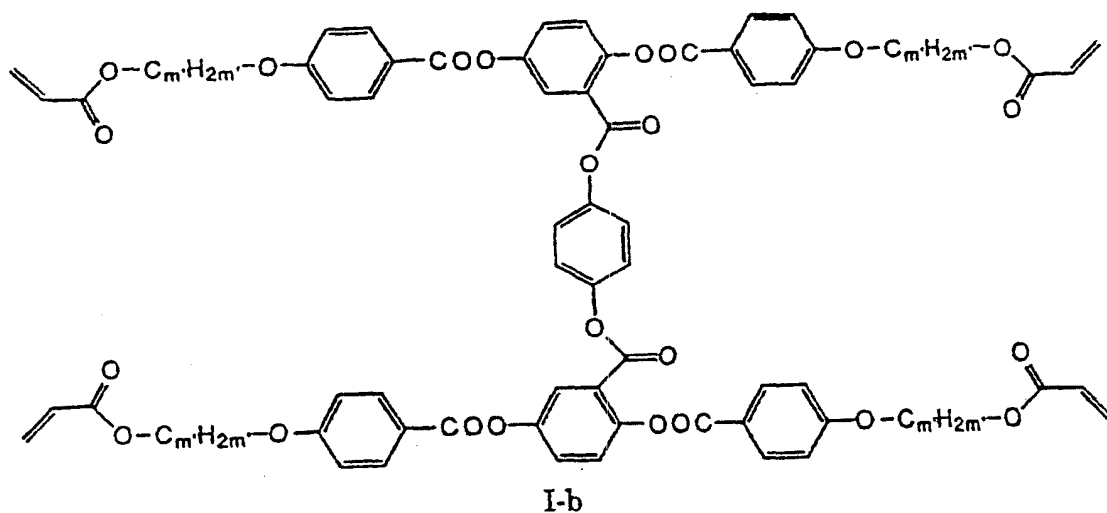
在某些应用中，要求生产其中组分分子相对于基质的平面或垂直于基质的平面采取特殊倾角或取向的 LCPs。这些 LCP 材料可用作光学元件如补偿层和阻滞层（retarders）。这种光学元件可用于生产例如视角改善的液晶装置（LCDs）。

LCPs 这样生产：使可聚合的液晶单化合物或混合物层在定向基质上取向并使介晶（mesogenic）层交联形成液晶聚合物（LCP）网。用于生产 LCPs 的可聚合 LC 化合物必须是化学和热稳定、对电磁辐射稳定、可溶于标准溶剂并可与其它 LC 组分混溶、且在 25 至 150℃、优选 25 至 80℃ 的范围内表现出液晶性质。由在可聚合 LC 单化合物或混合物上的取向层产生的构型被固定或冻结在交联时形成的 LCP 网中。所得 LCP 膜有很高的粘度且对机械应力、温度和光稳定。

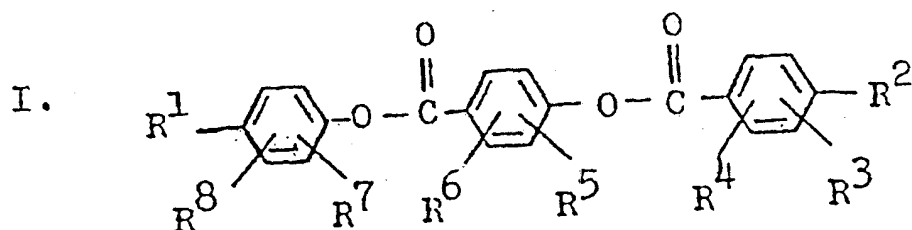
因此，需要一种液晶单化合物或混合物，它表现出宽的液晶热范围，在交联之前可以这样的方式在基质上取向以致所述 LC 单化合物或混合物在基质上的取向在生产所述 LCP 网所需时间内保持稳定。特别想要可用于可光致交联的液晶层的组分。

现有技术已知的化合物包括 EP-A-0675186、EP-A-0700981 和

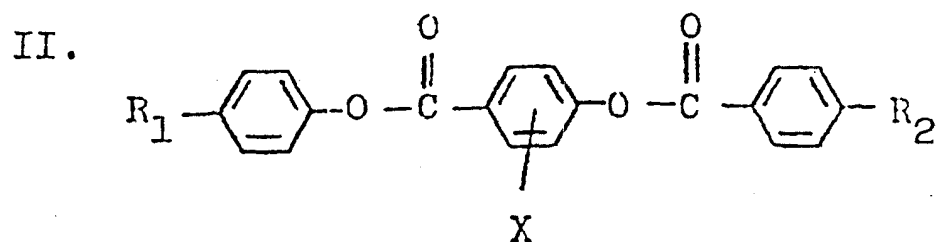
EP-A-0748852 (F. Hoffmann-La Roche AG) 中所公开的那些。这三篇文献公开了化合物如 (取自 EP-A-0675186) :



US3971824 (Van Meter et al. / Eastman Kodak Company) 在其最宽的方面公开了下式的化合物:



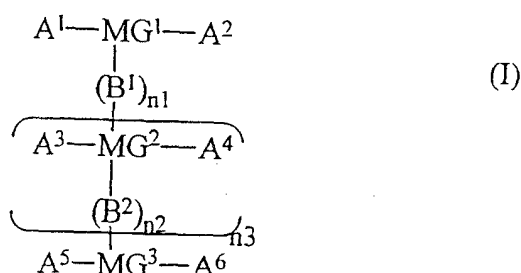
但实际上仅公开了以下化合物:



其中 X 为氯。

现有技术中用给定的 LCP 材料获得要求的热和光性质的策略主要依靠包含至少一种液晶可聚合单体的化合物的混合物及其各自性质的组合。然而，由于后面的组分在分子水平上一般不相容，它们的相应混合物的热力学特性一般不理想（例如，澄清点下降、液晶范围减小等），此外所述混合物的不同组分间可混溶性的一些问题导致难以实现 LCP 材料的均匀取向。为改善此情况，研究获得特殊热和光学性质的 LCP 材料的新概念。此概念利用不同分子侧位的化学连接，至少其一是介晶的（mesogenic），均有最终的 LCP 材料中所要求的一或多种性质。取决于用途，这些性质可选择性地由所述新“梯段（staircase）分子”的介晶梯段至少之一导致。

因此，本发明提供式 I 的手性或非手性“梯段”化合物：



其中：

A^1 至 A^6 独立地代表氢；可选地取代的甲基；或可选地取代的 2 至 80 个碳原子的烃基，其中一或多个碳原子可被杂原子替代，替代方式是使氧原子不相互连接；

B^1 和 B^2 独立地代表单键、氧原子或可选地取代的 1 至 80 个碳原子的烃基，其中一或多个碳原子可被杂原子替代，替代方式是使氧原子不相互连接；

MG^1 和 MG^3 独立地代表可选地取代的 1 至 80 个碳原子的脂族基团，

其中一或多个碳原子可被杂原子替代，替代方式是使氧原子不相互连接；或可选地取代的有 1 至 80 个碳原子的芳族或非芳族碳环或杂环环系；

MG^2 代表包含至少两个且最多四个可选地取代的芳族或非芳族碳环或杂环环系的基团，有 1 至 80 个碳原子，其中 MG^2 代表包含四个可选地取代的环系的基团时，至少三个所述环系在 B^1 和 B^2 之间排成一行；

$n1$ 和 $n2$ 独立地为 1 或 2，其中“ $n1=2$ ”（或“ $n2=2$ ”）表示在 MG^1 和 MG^2 （或 MG^2 和 MG^3 ）之间存在两个分开的经由基团 B^1 （或基团 B^2 ）的键合；和

$n3$ 为最多 1000 的正整数；

限制条件是：

当 A^3 和 A^4 均代表氢时， MG^1 和 MG^3 均代表有 1 至 80 个碳原子的芳脂族基团，其中一或多个碳原子可被杂原子替代，或可选地取代的有 1 至 80 个碳原子的芳族或非芳族碳环或杂环环系； A^1 、 A^2 、 A^5 和 A^6 中的至少两个独立地代表可选地取代的 3 至 80 个碳原子的烃基，其中一或多个碳原子可被杂原子替代；

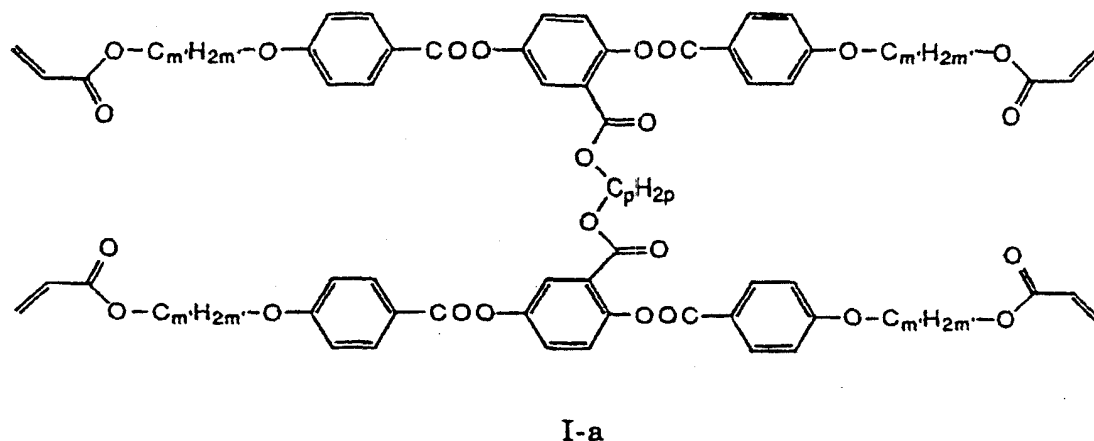
当 A^1 、 A^2 、 A^5 和 A^6 均代表氢时， A^3 和 A^4 均代表可选地取代的 3 至 80 个碳原子的烃基，其中一或多个碳原子可被杂原子替代；和

当 MG^2 代表包含两或三个可选地取代的环系的基团时， A^3 和 A^4 均不包括芳环。

术语“脂族”包括直链和支化的亚烷基，以及饱和及不饱和基团。可能的取代基包括烷基、芳基（从而得到芳脂族基团）和环烷基，以及氨基、氰基、环氧基、卤素、羟基、硝基、桥氧基等。可替代碳原子的可能的杂原子包括氮、氧和硫。在氮的情况下，可进一步被烷基、芳基和环烷基等基团取代。类似地，本文所用术语“烷基”和“亚烷基”包括直链和支化基团，以及饱和及不饱和基团。

当 MG^2 代表包含四个可选地取代的环系的基团时，至少三个所述环系在 B^1 和 B^2 之间排成一行。这样，至少三个所述环均在位于 B^1 和 B^2

之间的可确认的明确嵌段中，在任意限定的区域内没有从连接 B^1 与 B^2 的分子的轴伸出的一些环。可与诸如 EP-A-0675186 的化合物 I-a 的化合物对比：



其任意限定的 Z-型中心部分有四个环。这些环中两个从连接该分子其余臂的分子的轴伸出，该化合物不在本发明范围内。

当 MG^2 代表包含两或三个可选地取代的环系的基团时， A^3 和 A^4 均不包括芳环。显然这又使诸如 US5567349 的化合物 I-a 的化合物落入本发明范围之外。不可能由现有技术已知分子的任意标记部分产生本发明。

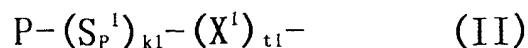
所述新的“梯段分子”中的基团 MG^1 、 MG^2 和 MG^3 可这样选择以致均具有最终 LCP 材料中所需要的一或多种性质。液晶专家不会认为式 I 化合物的分子构造有利于获得液晶介晶相，因为他们会认为介晶芯侧位的庞大取代基将导致介晶特性损失。然而，我们现已发现式 I 化合物意外地在宽温度范围内为液晶。此外，它们适用于生产高度倾斜、高双折射、及很好地取向的 LCP 薄膜。

MG^2 可以是介晶基团或不是介晶基团。

所述液晶化合物利于是光致交联的，从而可以交联状态用于光学仪器。因此，优选 A^1 至 A^6 至少之一包括可聚合基团。在此情况下，当 A^3 和 A^4 均代表氢时， A^1 、 A^2 、 A^5 和 A^6 至少之一包括可聚合基团；而当 A^1 、

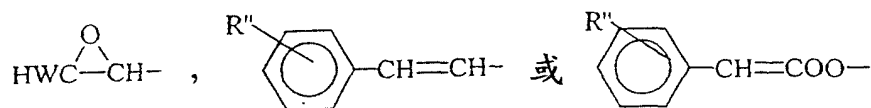
A^2 、 A^5 和 A^6 均代表氢时， A^3 和 A^4 至少之一包括可聚合基团。

在本发明第一优选实施方案中，基团 A^1 至 A^6 之每一或任一可选自式 (II) 的残基：



其中：

P 为氢或选自以下的可聚合基团： $CH_2=CW-$ 、 $CH_2=W-O-$ 、 $CH_2=CW-COO-$ 、 $CH_2=C(Ph)-COO-$ 、 $CH_2=CH-COO-Ph-$ 、 $CH_2=CW-CO-NH-$ 、 $CH_2=C(Ph)-CONH-$ 、 $CH_2=C(COOR')-CH_2-COO-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、 $CH_2=CH-OOC-$ 、 $(Ph)-CH=CH-$ 、 $CH_3-C=N-(CH_2)_{m3}-$ 、 $HO-$ 、 $HS-$ 、 $HO-(CH_2)_{m3}-$ 、 $HS-(CH_2)_{m3}-$ 、 $HO(CH_2)_{m3}COO-$ 、 $HS(CH_2)_{m3}COO-$ 、 $HWN-$ 、 $HOC(O)-$ 、 $CH_2=CH-Ph-(O)_{m4}$ 、



其中：

W 代表 H、F、Cl、Br 或 I 或 C_{1-5} 烷基；

$m3$ 为 1 至 9 的整数；

$m4$ 为 0 或 1 的整数；

R' 代表 C_{1-5} 烷基；和

R'' 代表 C_{1-5} 烷基、甲氧基、氰基、F、Cl、Br 或 I；

$S_P^{I'}$ 代表可选地取代的 C_{1-20} 亚烷基，其中一或多个碳原子可被杂原子替代；

k^1 为 0 至 4 的整数；

X^I 代表 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、或 $-C\equiv C-$ ；和

t^1 为 0 或 1 的整数;

条件是基团 A^1 至 A^6 至少之一不为氢原子。

关于式 (II) 的残基, 术语 Ph 应理解为代表亚苯基, (Ph) 代表苯基。

C_{1-20} 亚烷基 Sp^1 可包括支化或直链的亚烷基, 可以是未取代的、被 F、Cl、Br、I 或 CN 单或多取代的。或者所述烃链中存在的一或多个 CH_2 基可独立地被一或多个选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(CF_2)_r-$ 、 $-(CD_2)_s-$ 或 $C(W^1)=C(W^2)-$ 的基团替代, 条件是没有两个氧原子直接相互连接。 W^1 和 W^2 均独立地代表 H、 $H-(CH_2)_{q1}-$ 或 Cl。整数 r 、 s 和 $q1$ 均独立地代表 1 和 15 之间的数。

更优选地, A^1 至 A^6 均独立地代表式 (III) 的基团:



其中:

X^4 代表 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ 、或单键, 特别是 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或单键;

S_p^5 代表 C_{1-20} 直链亚烷基, 特别是亚乙基、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; 和

P^2 代表氢、 $CH_2=CW^5-$ 或 $CH_2=CW^5-(CO)_{v2}O-$,

其中:

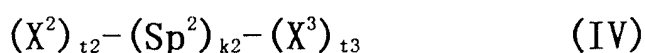
W^5 代表 H、 CH_3 、F、Cl、Br 或 I; 和

$v2$ 为 0 或 1。

A^1 至 A^6 之一或多个还可代表 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_1-C_{20} -烷氧羰基、 C_1-C_{20} -烷基碳酰基或 C_1-C_{20} -烷基酰氧基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基。

基、甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、戊氧羰基、己氧羰基、辛氧羰基、壬氧羰基、癸氧羰基、十一烷氧羰基、十二烷氧羰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一碳酰基、十二碳酰基、十三碳酰基、乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、己酰氧基、庚酰氧基、辛酰氧基、壬酰氧基、癸酰氧基、十一碳酰氧基、十二碳酰氧基、十三碳酰氧基等。

在本发明第二优选实施方案中，基团 B^1 和/或 B^2 之任一或均包含式 (IV) 的基团：



其中：

Sp^2 代表 C_{1-20} 亚烷基；

X^2 和 X^3 均独立地代表 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键；

k^2 为整数，有 0 或 1 的值；

t^2 和 t^3 为整数，均独立地有 0 或 1 的值；

条件是氧原子不相互连接。

优选地 B^1 和 B^2 均独立地代表式 (IV) 的基团，其中：

X^2 和 X^3 均独立地代表 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ 或单键，特别是 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或单键；和

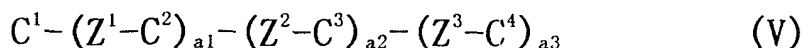
Sp^2 代表 C_{1-20} 直链亚烷基，特别是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基或亚十二烷基。

特别优选的化合物是其中 B^1 和 B^2 均独立地代表式 (IV) 的基团和 A^1 至 A^6 均独立地代表式 (III) 的基团的那些。

当 MG^2 为介晶基团而且除由介晶基团 MG^2 所赋予的那些性质之外 MG^1 和 MG^3 的基团也赋予所述分子介晶性质时，本发明特别有用。因此，优选 MG^2 及 MG^1 和 MG^3 至少之一代表包含至少两个可选地取代的芳族或

非芳族碳环或杂环环系的介晶基团。

优选 MG^2 代表包含 2 至 4 个芳族或非芳族碳环或杂环环系和可选地最多 3 个桥连基团的介晶基团, MG^1 和 MG^3 至少之一代表包含 1 至 4 个芳族或非芳族碳环或杂环环系和可选地最多 3 个桥连基团的介晶基团。这些更优选选自式 V 的意义:



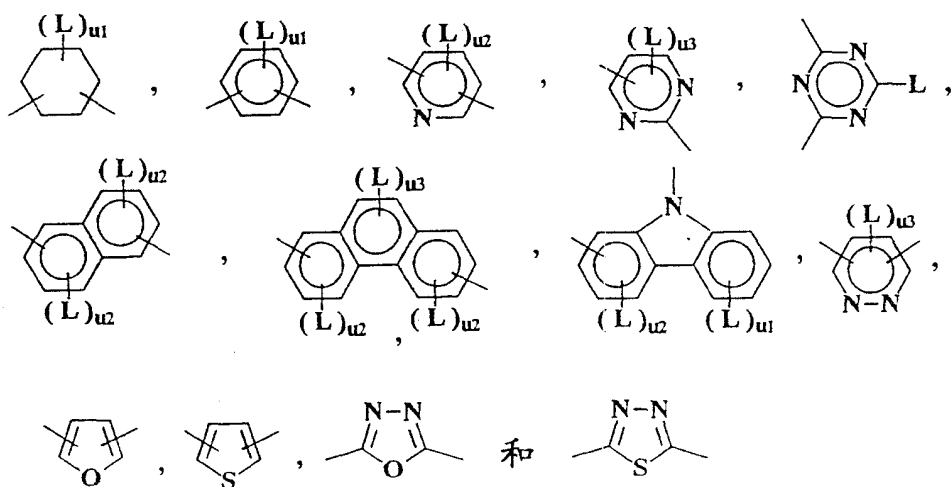
其中:

C^1 至 C^4 在所有情况下均独立地为可选地取代的非芳族或芳族碳环或杂环基团;

Z^1 至 Z^3 独立地为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 或单键; 和

$a1$ 、 $a2$ 和 $a3$ 独立地为 0 至 3 的整数, 以使 $a1+a2+a3 \leq 3$ 。

特别优选的是其中 C^1 至 C^4 选自以下基团的那些:



其中:

L 为 $-CH_3$ 、 $-COCH_3$ 、 $-NO_2$ 、CN、或卤素

$u1$ 为 0、1、2、3 或 4,

$u2$ 为 0、1、2 或 3, 和

u_3 为 0、1 或 2。

更特别优选其中 C^1 至 C^4 选自亚环己基、亚苯基、亚萘基或亚菲基的那些。

为易于合成，所述分子可有一些对称形状。因此：

A^1 和 A^2 可相同；

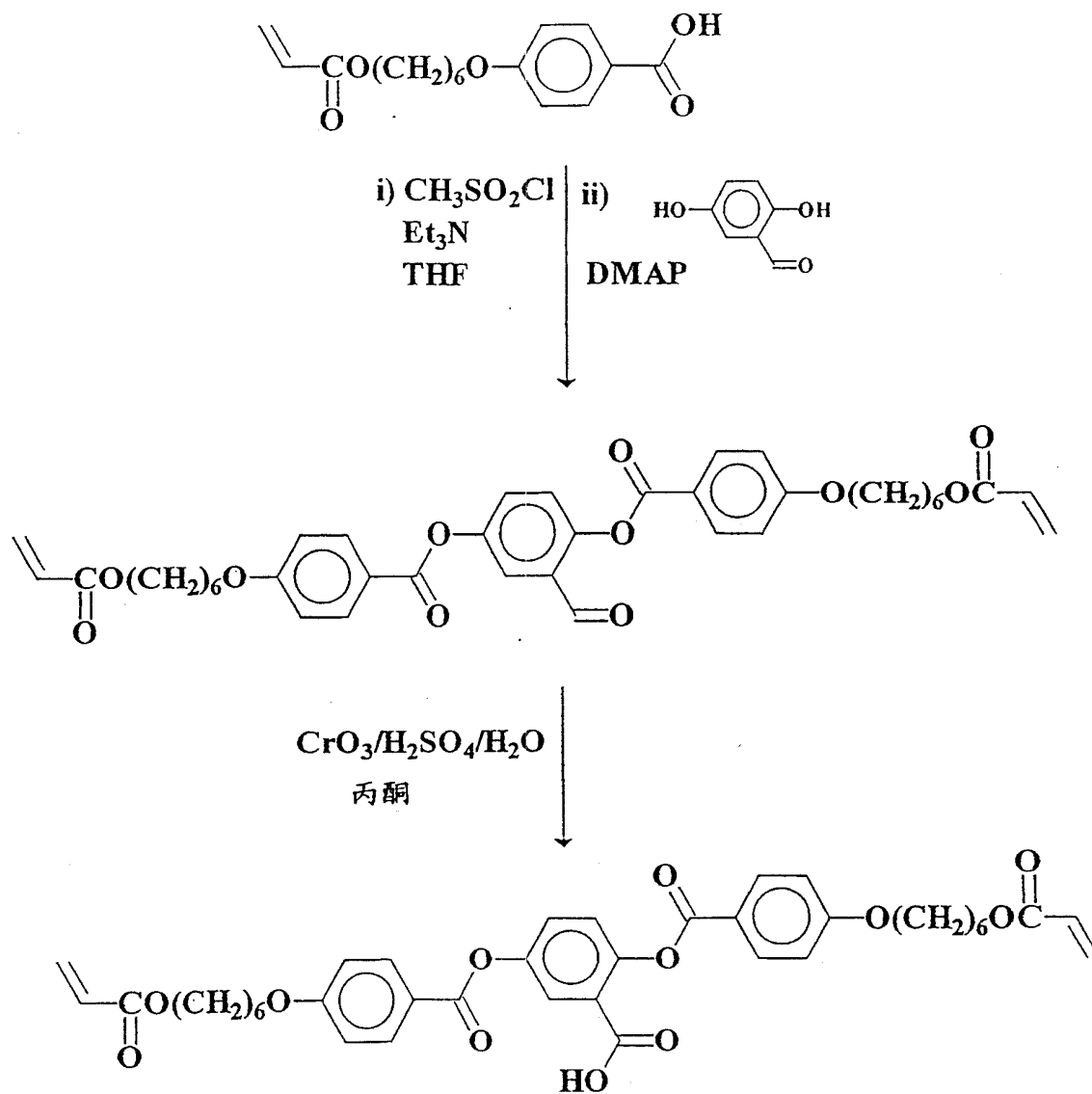
A^5 和 A^6 可相同；

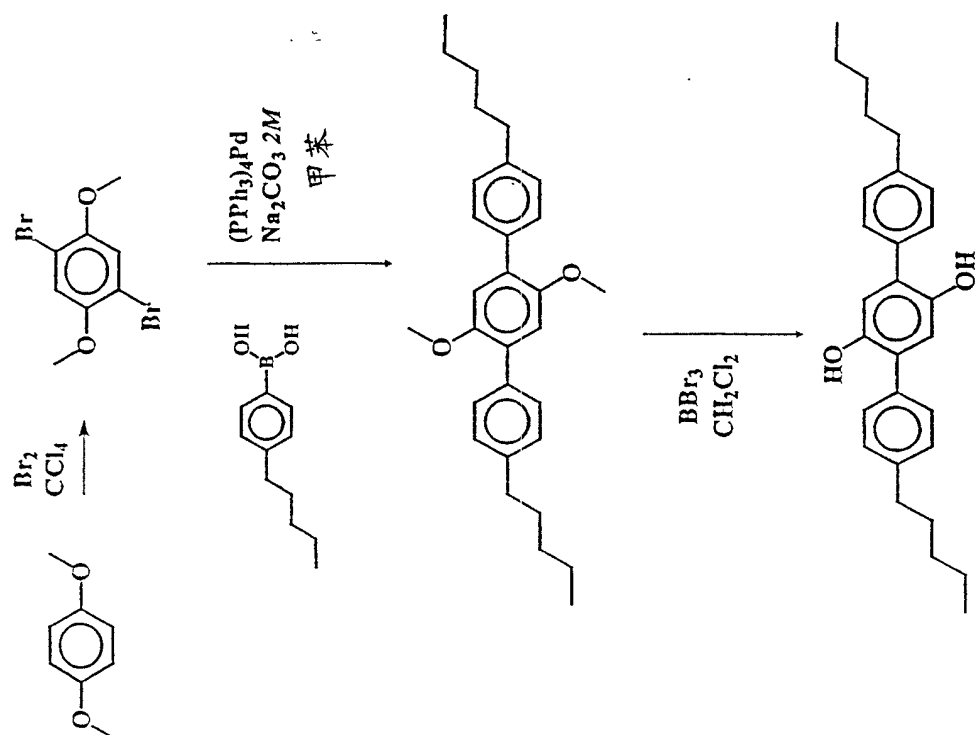
$A^1-MG^1-A^2$ 和 $A^5-MG^3-A^6$ 可相同；

A^3 和 A^4 可相同；或

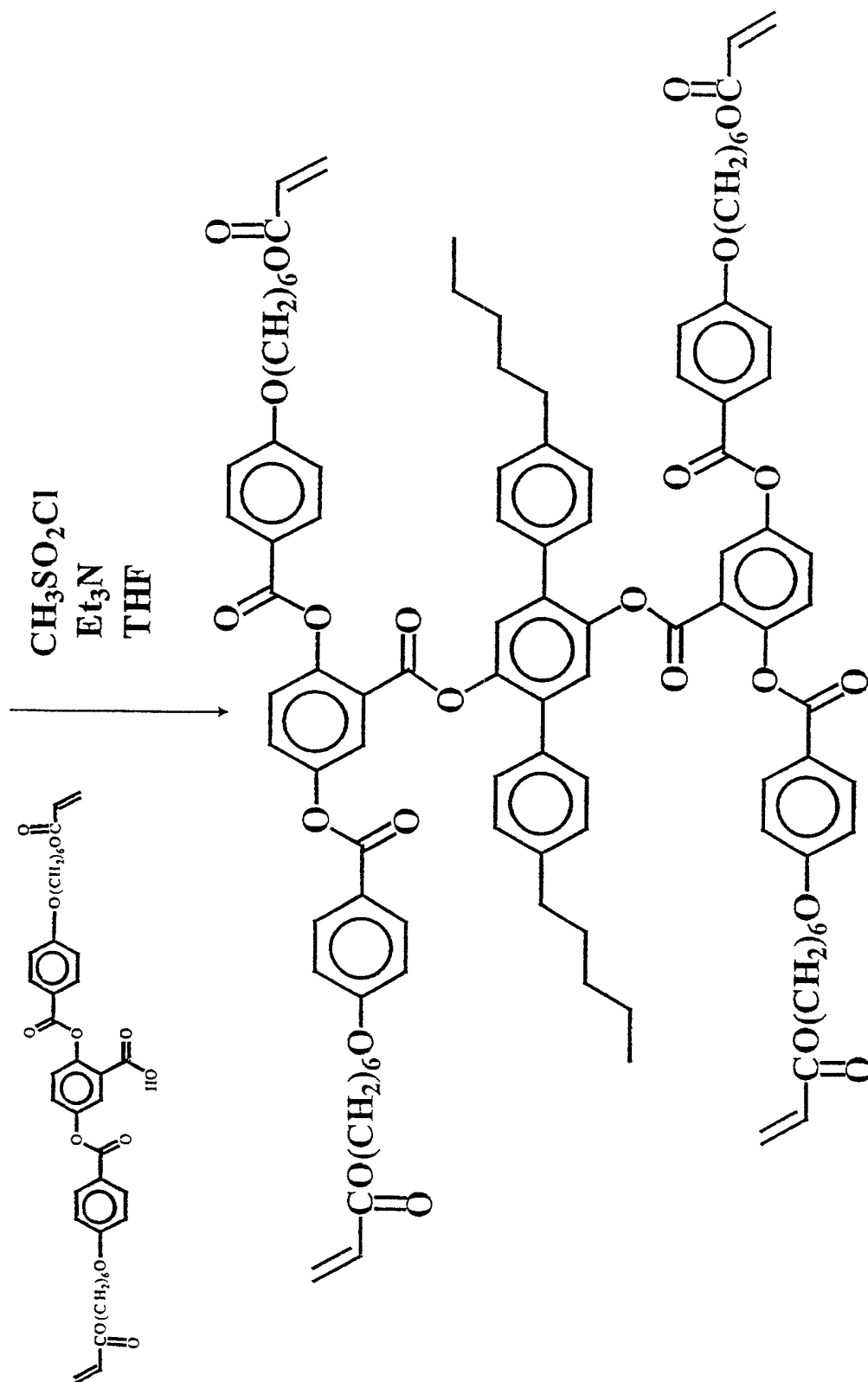
n_1 、 n_2 和 n_3 可等于 1， B^1 和 B^2 可相同。

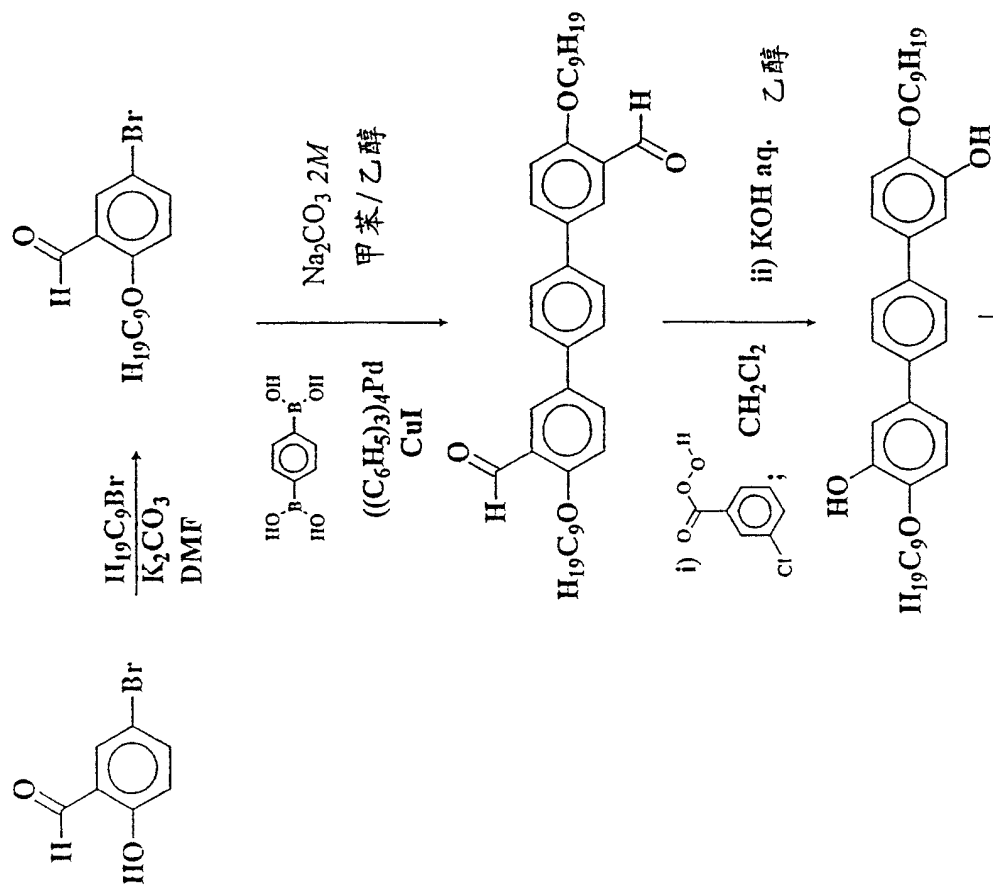
本发明化合物可容易地用本领域技术人员公知的方法制备，如 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart 中例举的那些方法。例如所述化合物可按以下反应方案制备：

方案 1:

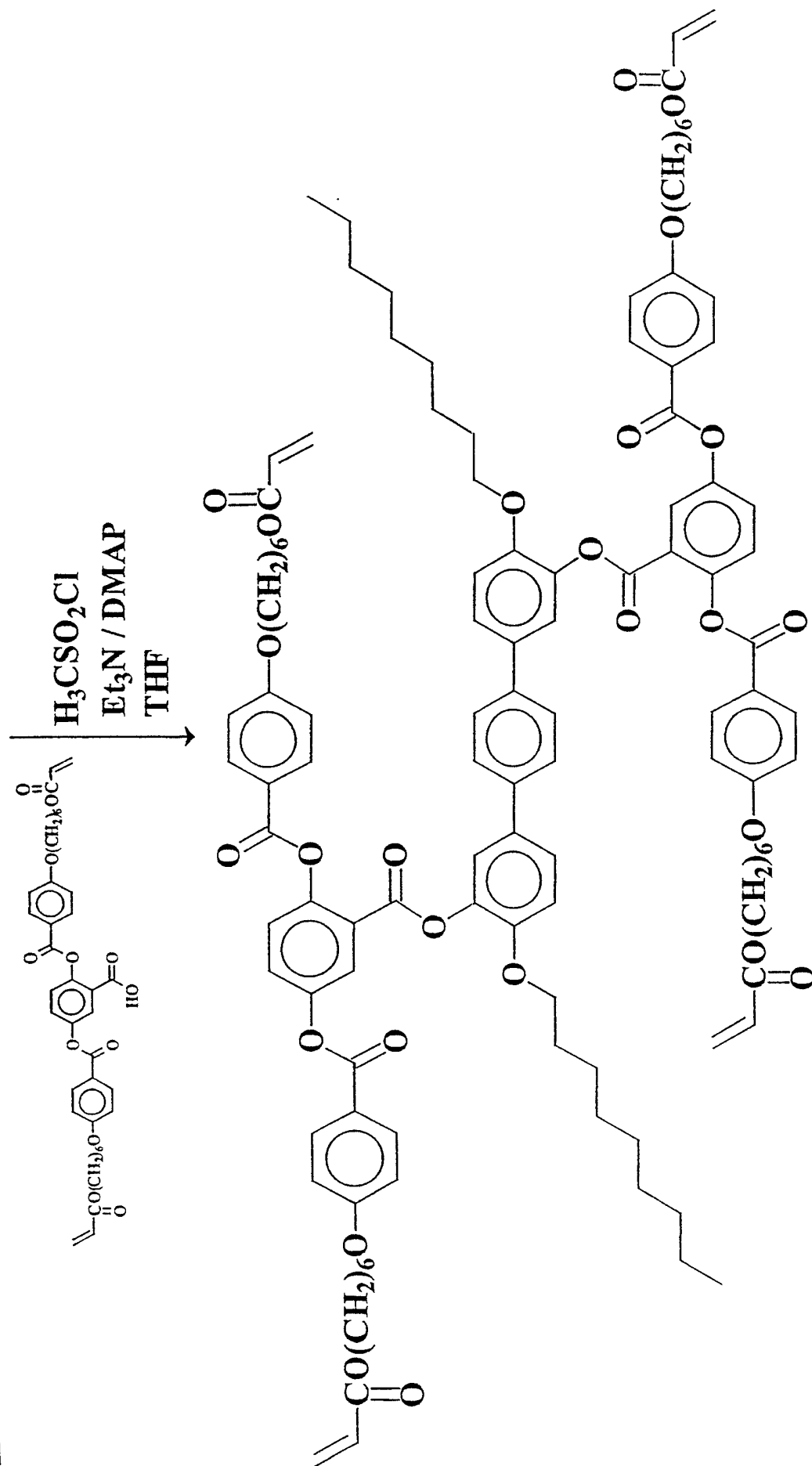
方案 1 (续):

方案 1 (续):

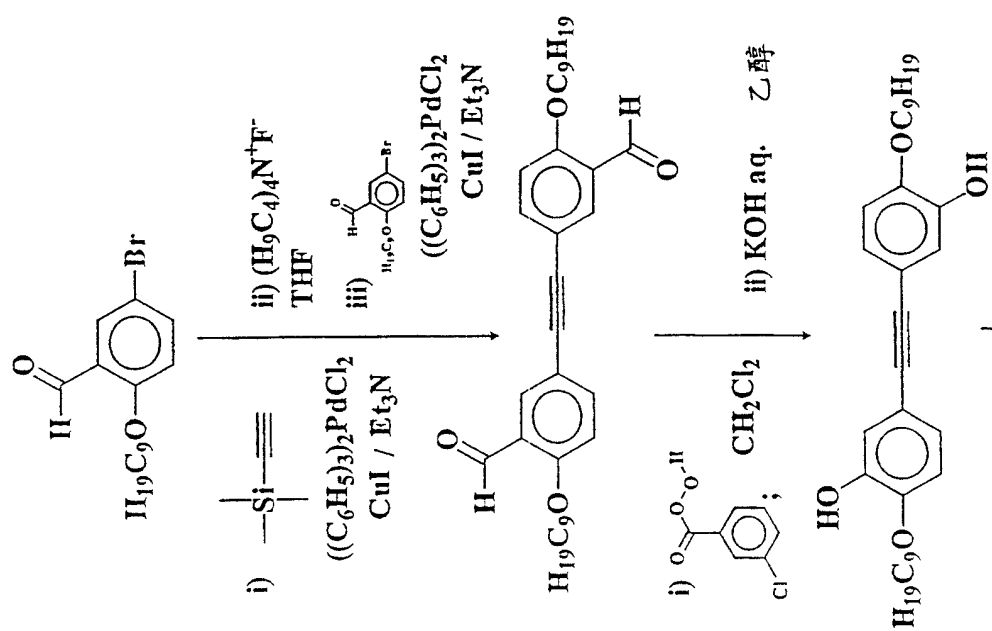


方案 2:

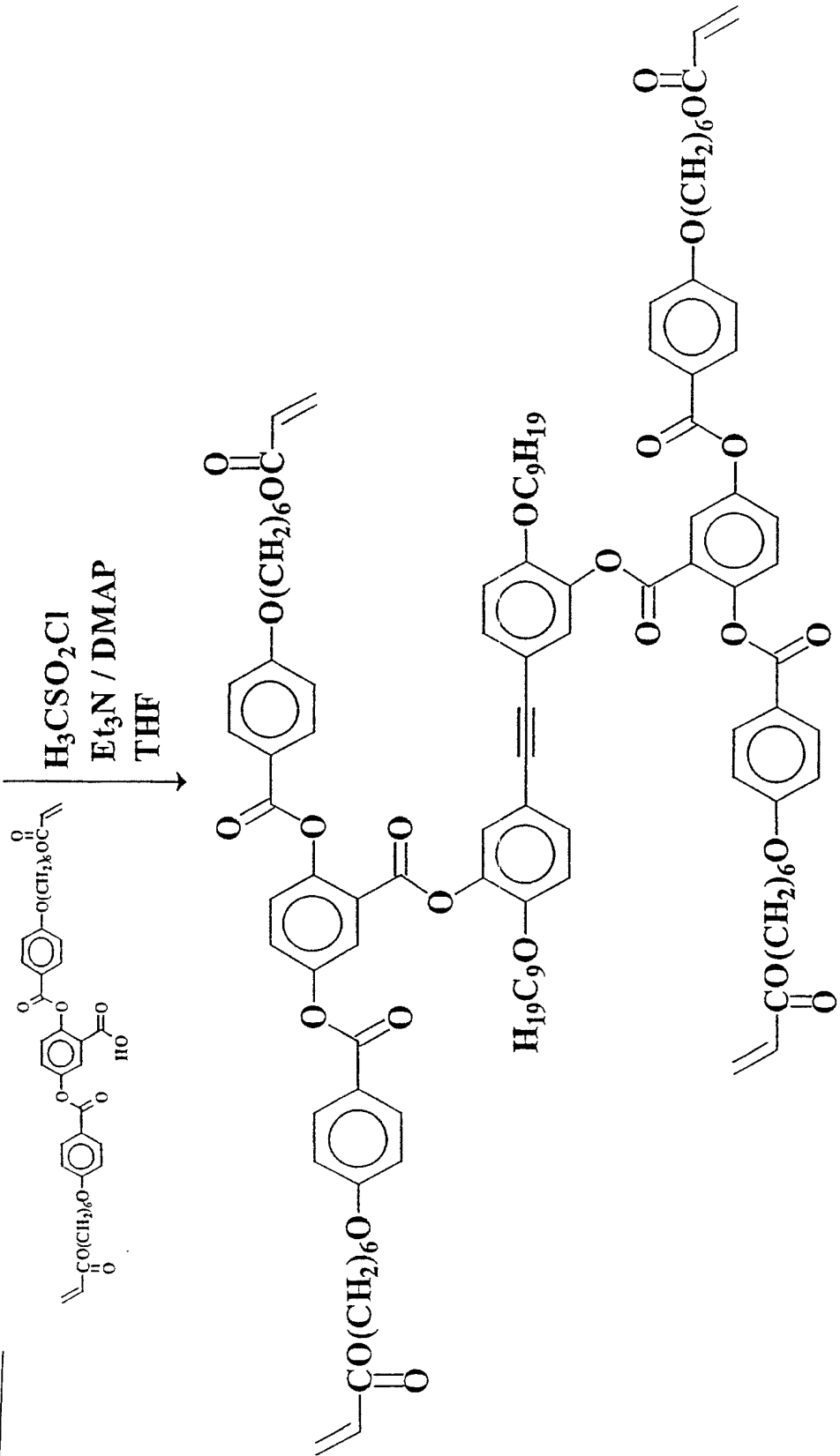
方案 2 (续):



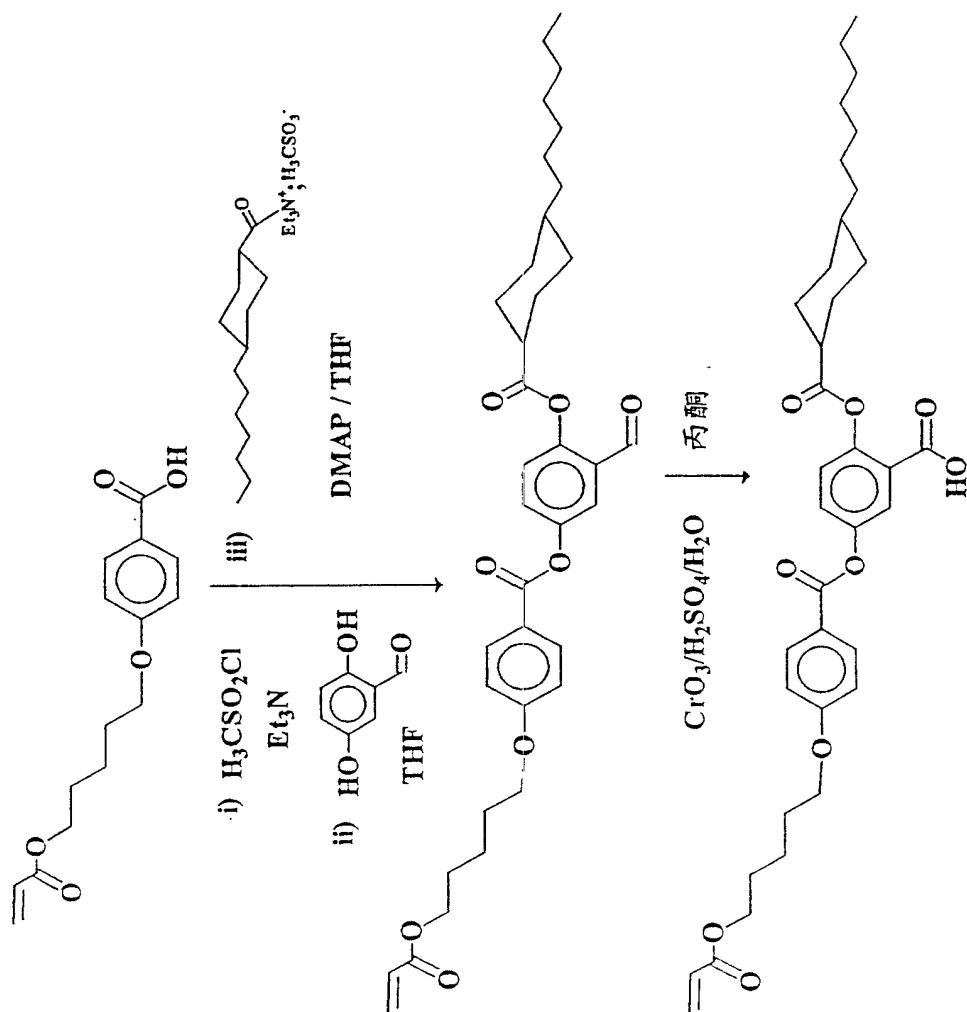
方案 3:

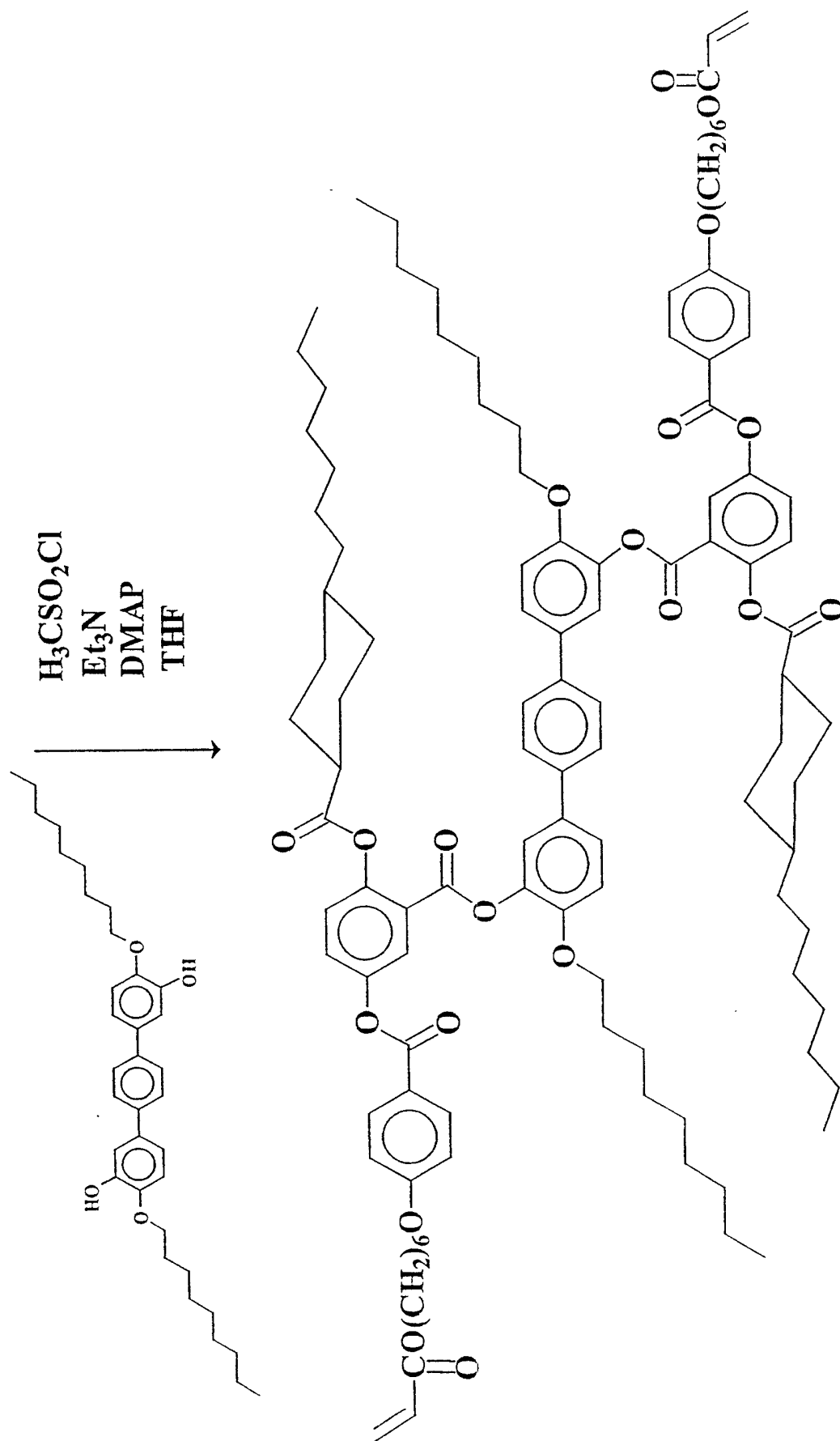


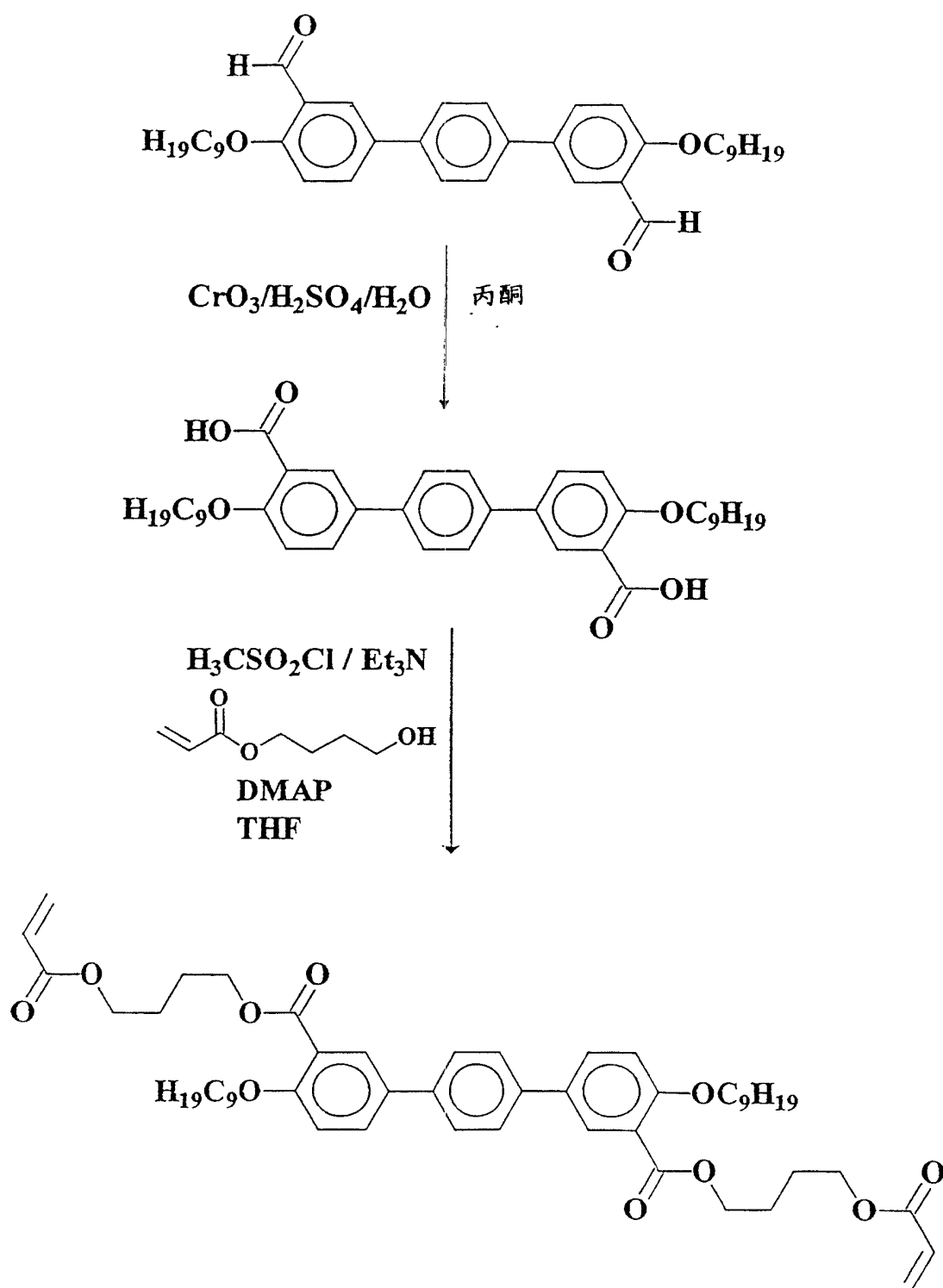
方案 3 (续):



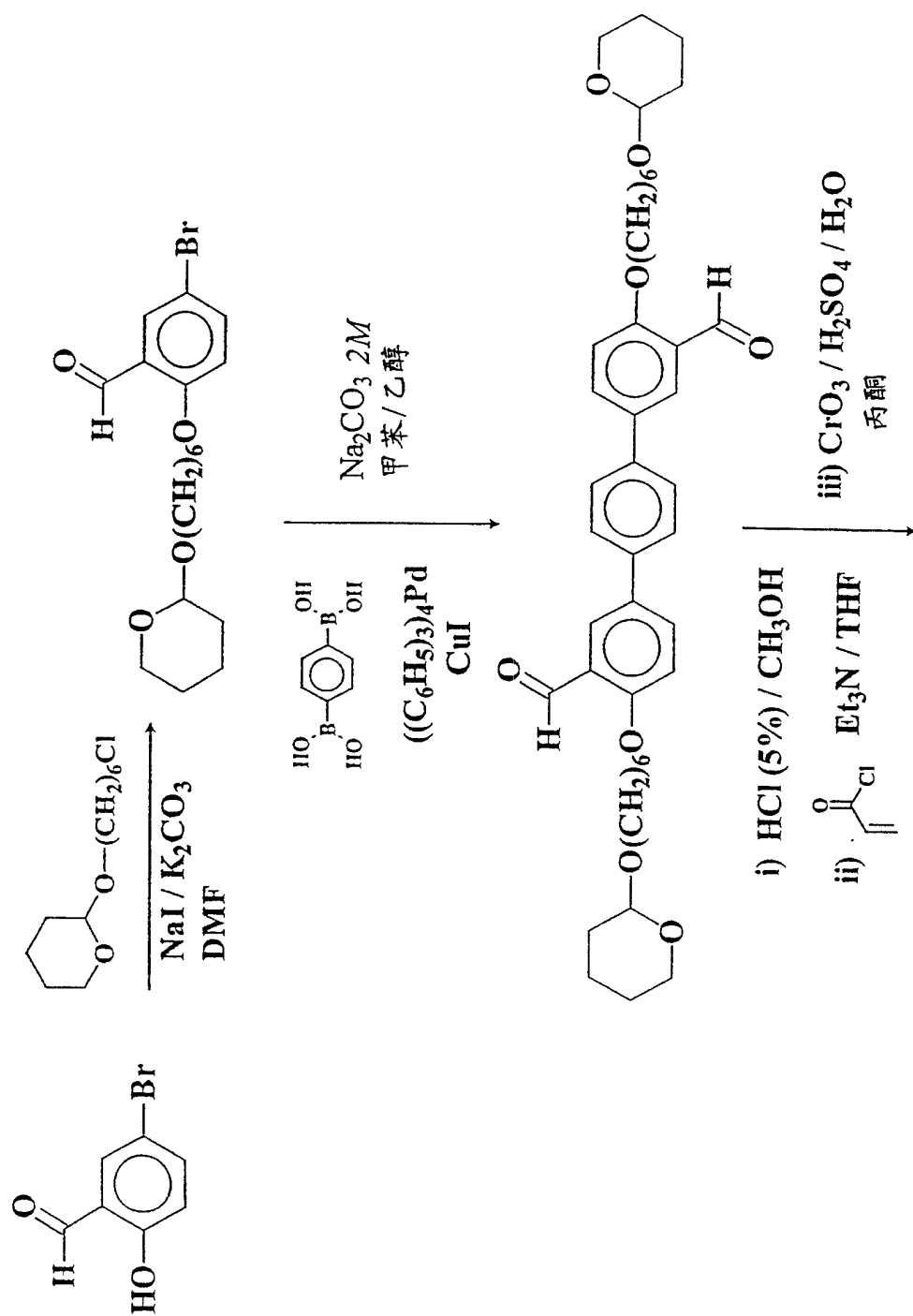
方案 4:



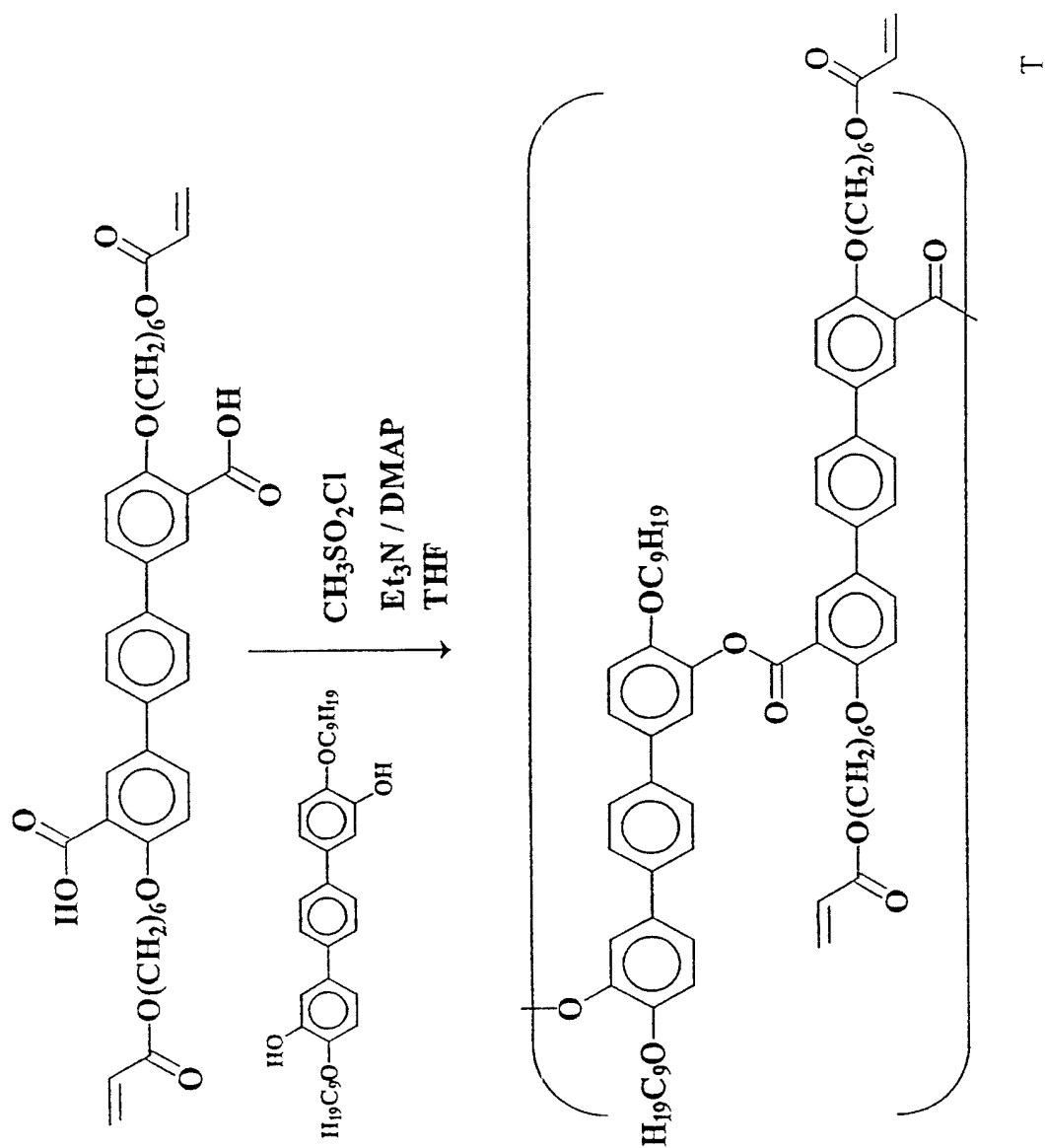
方案 4 (续):

方案 5:

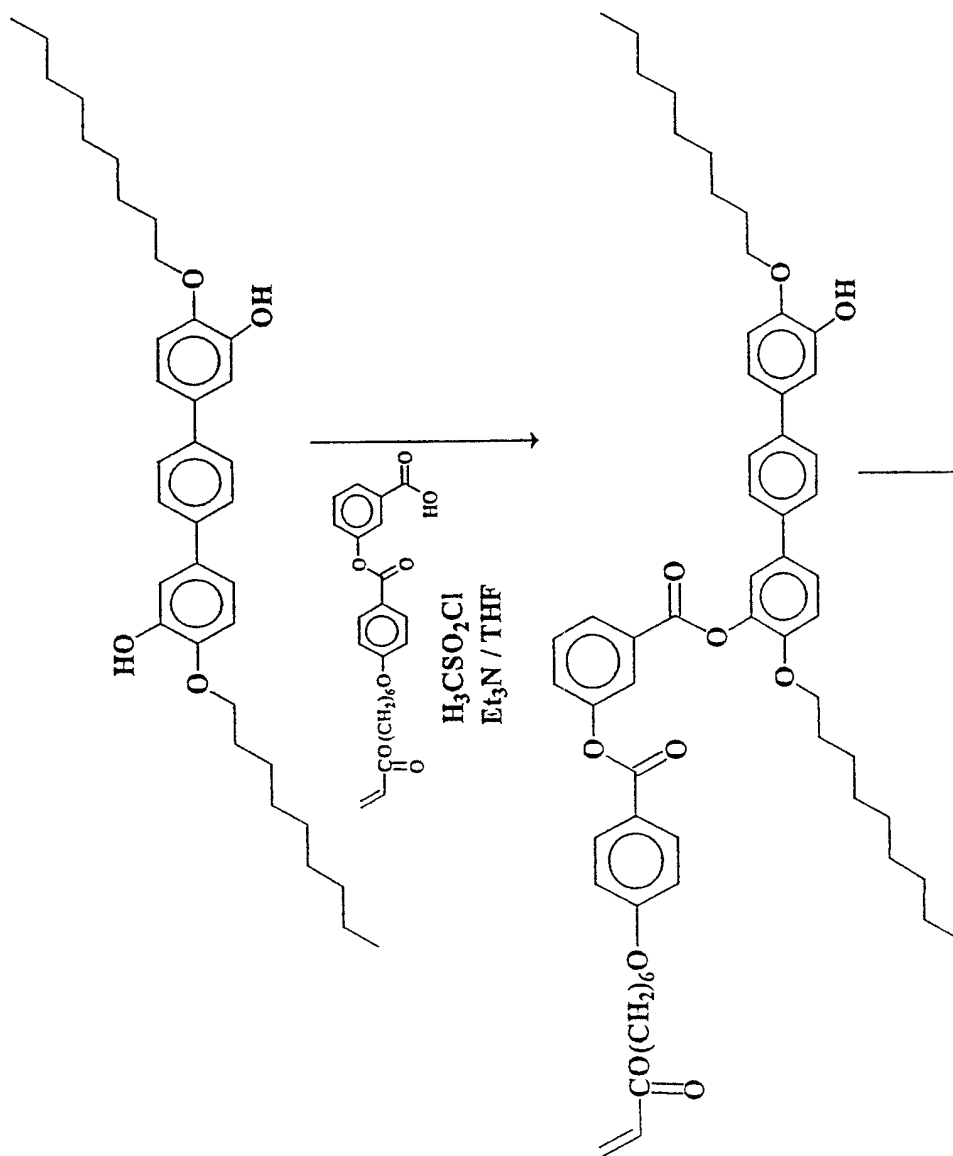
方案 6:



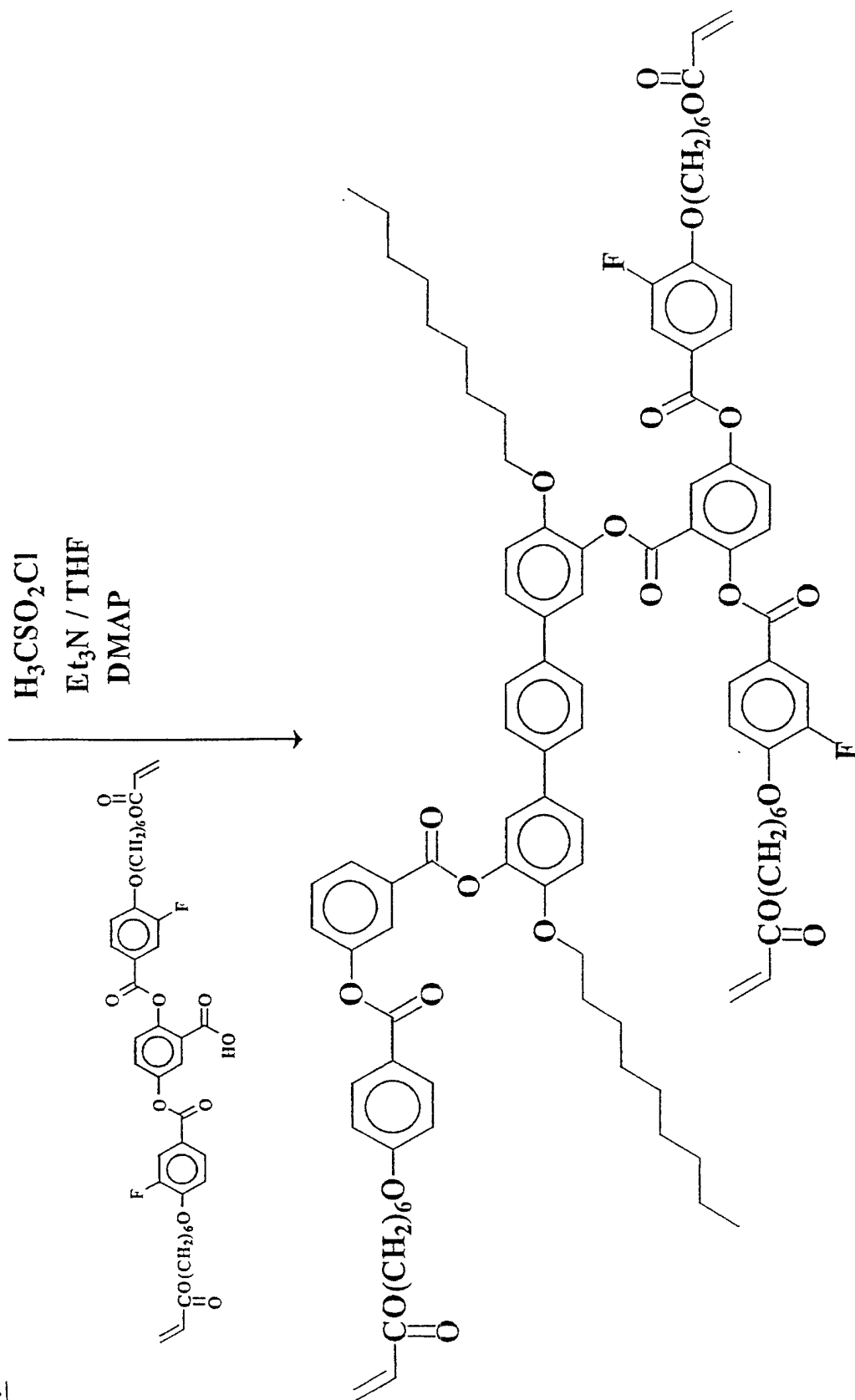
方案 6 (续):



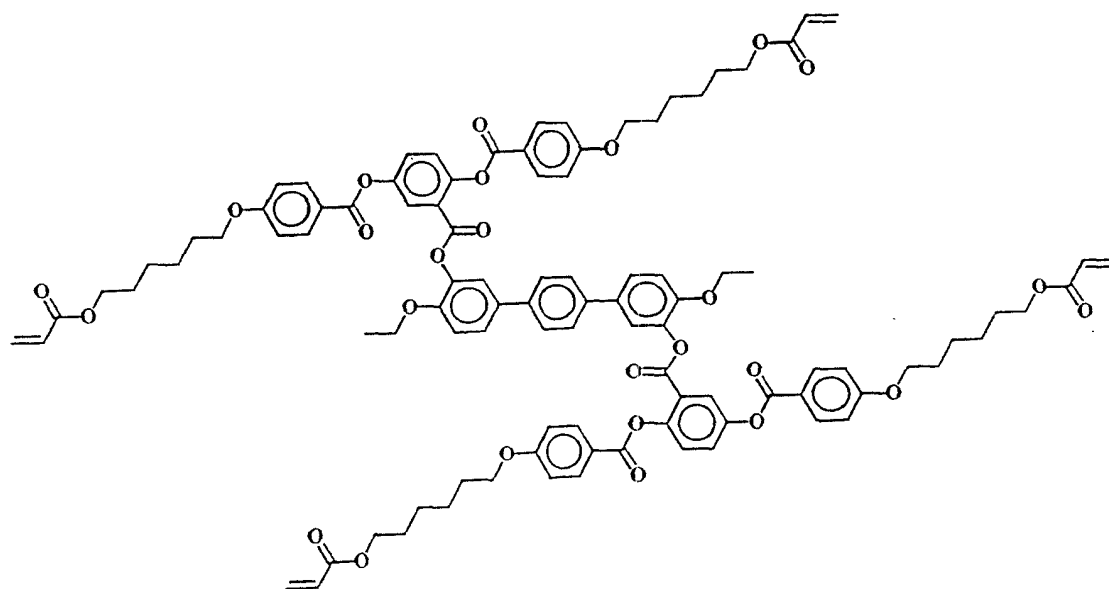
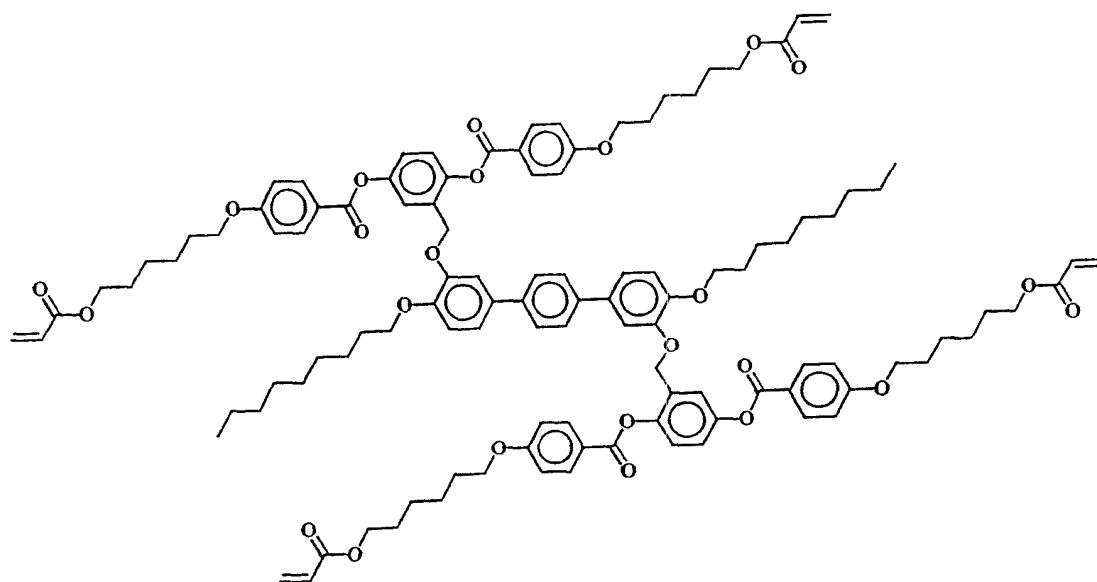
方案 7:

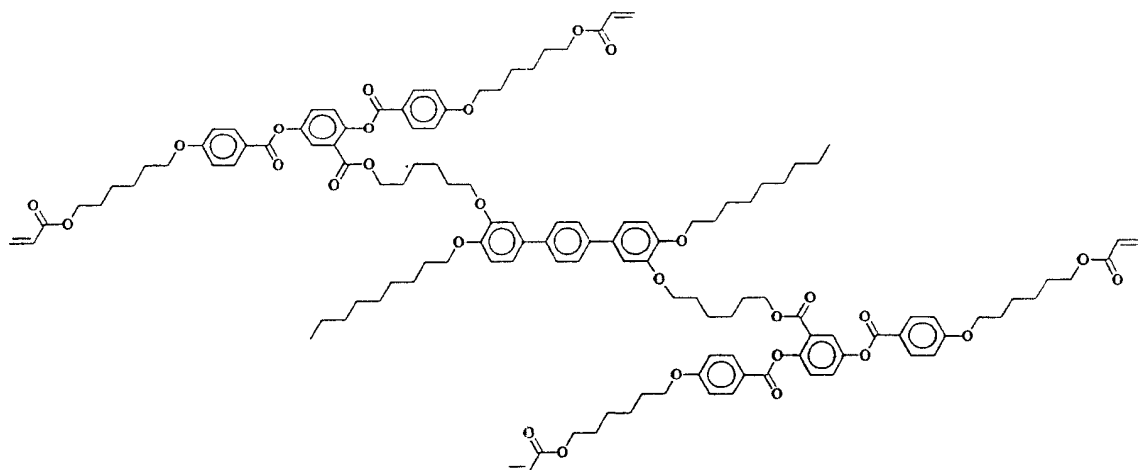


方案 7 (续):

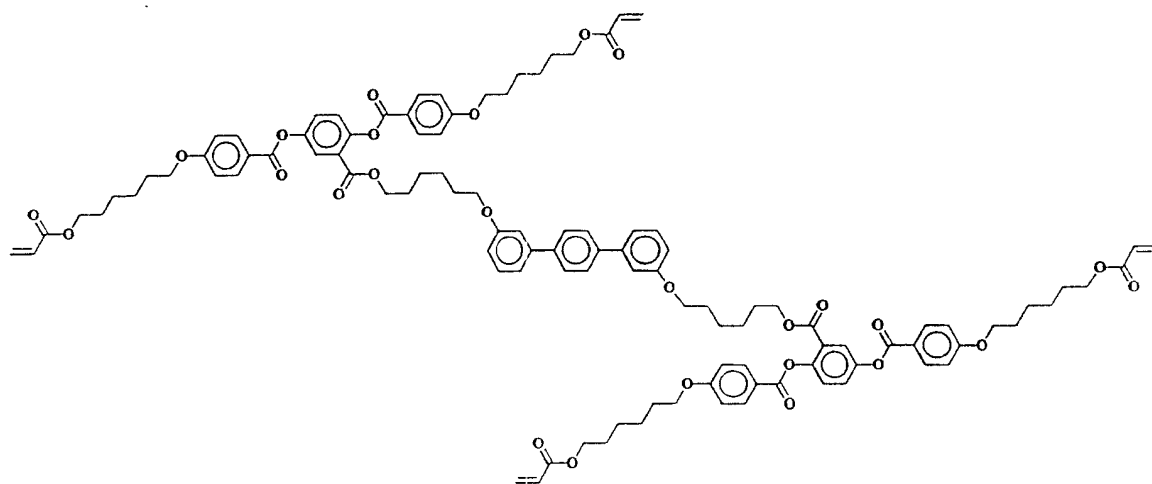


基于方案 1-7 所示合成方法，可制备代表式 I 的“梯段”衍生物的典型实例，示于下列化合物中。但所列化合物仅应理解为说明性的而不限制本发明的范围：

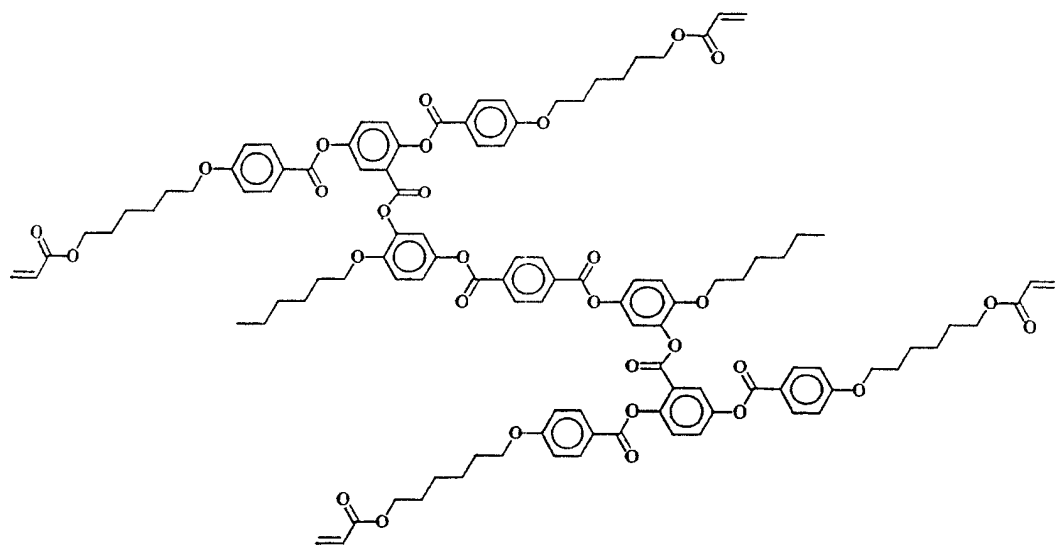




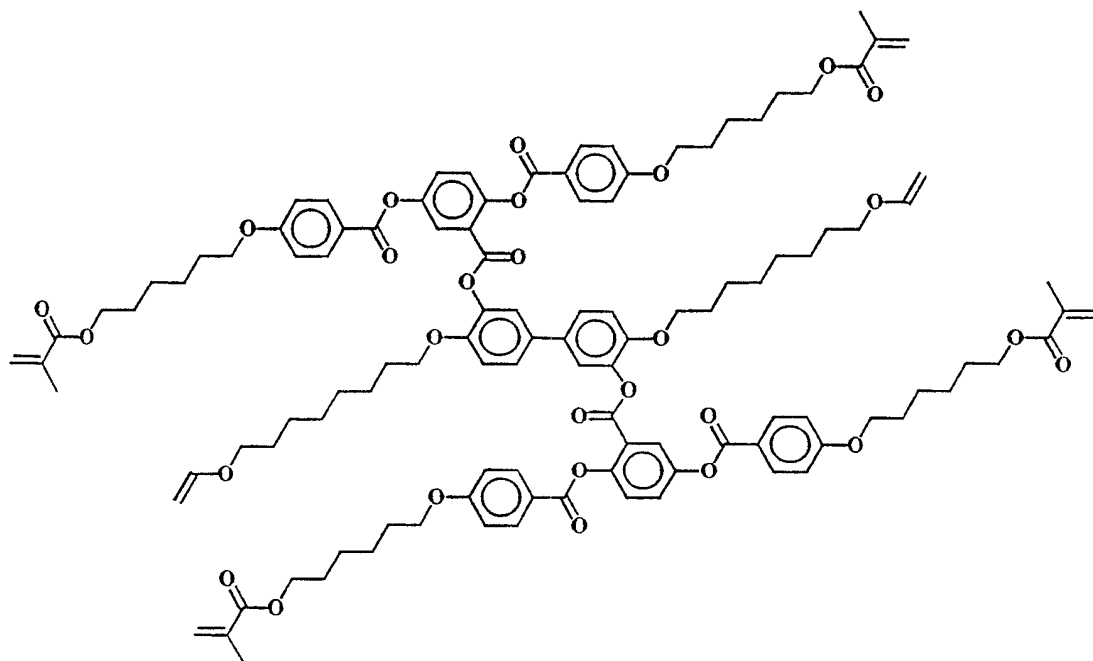
(I. 3)



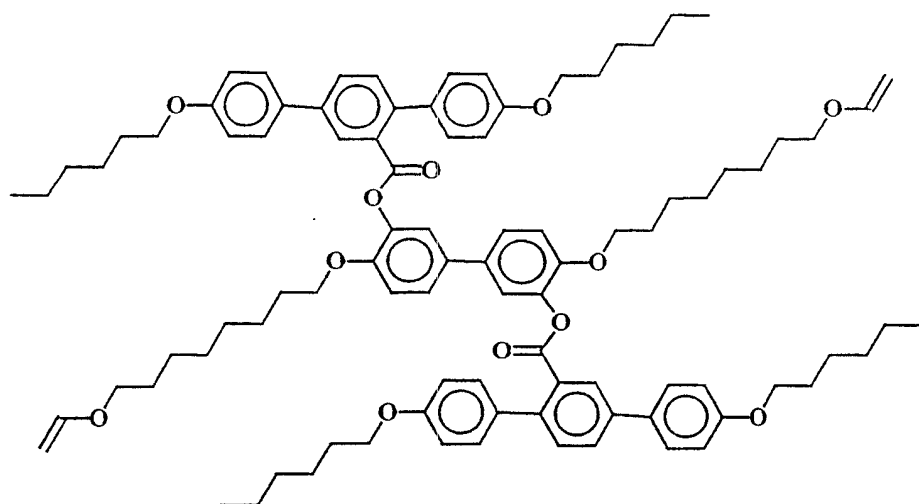
(I. 4)



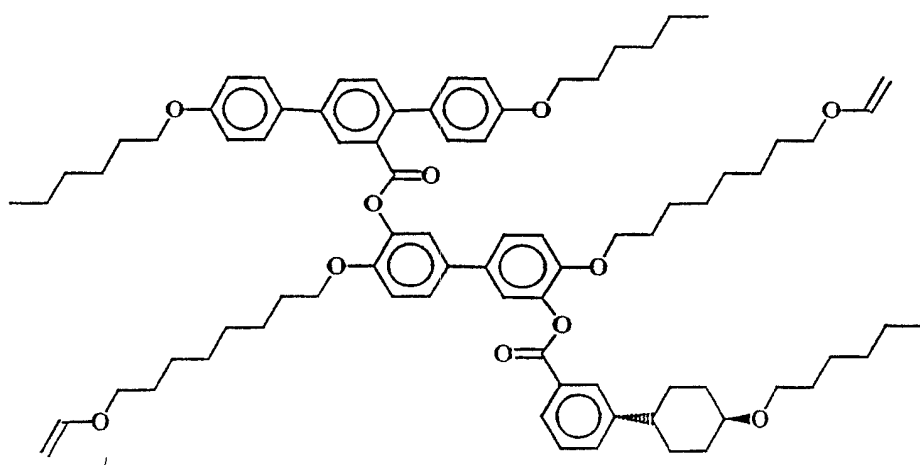
(I. 5)



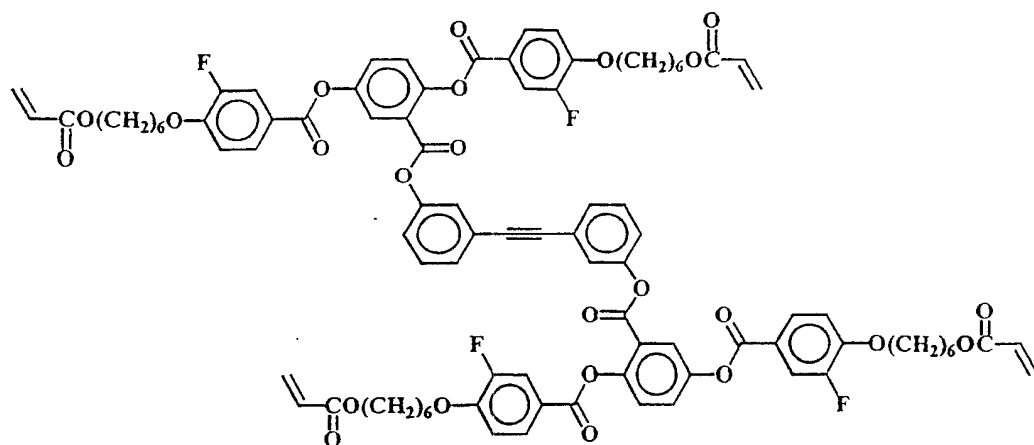
(I. 6)



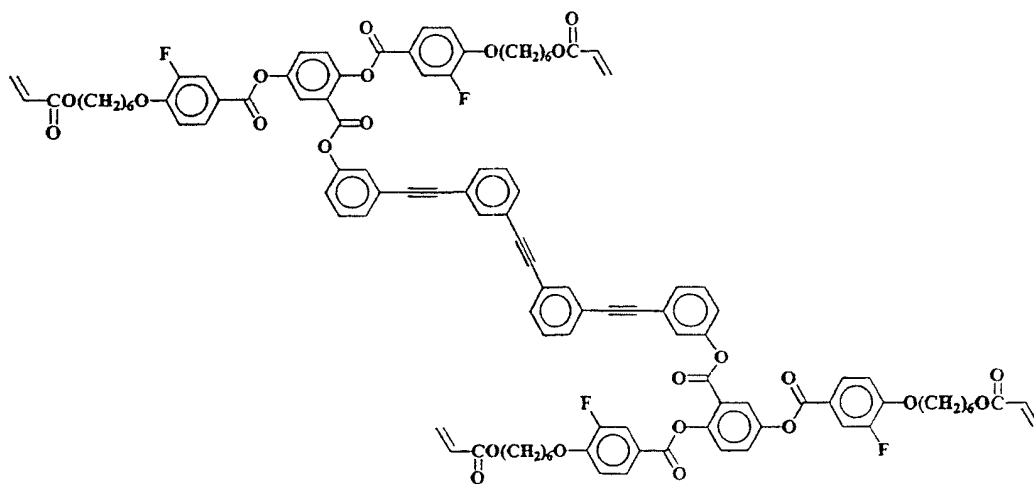
(I. 7)



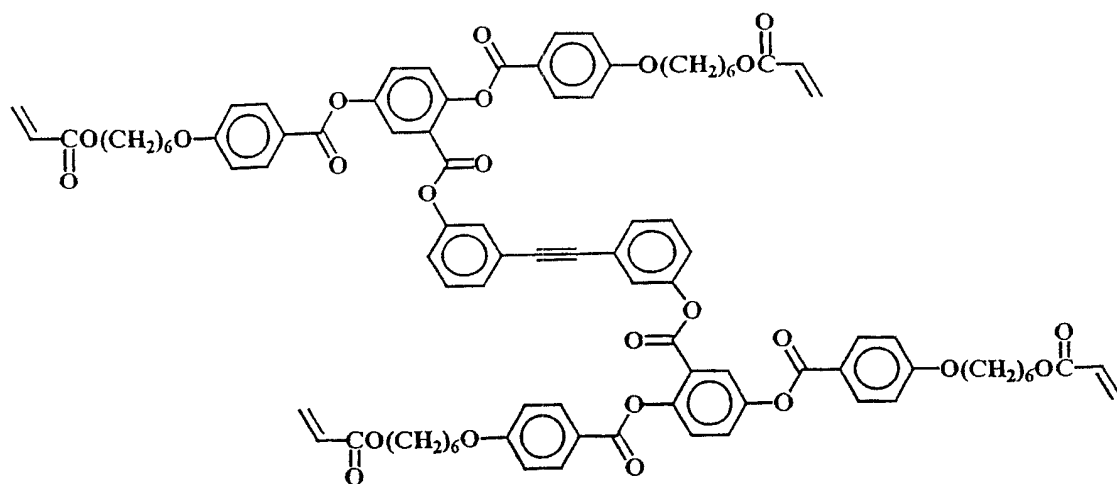
(I. 8)



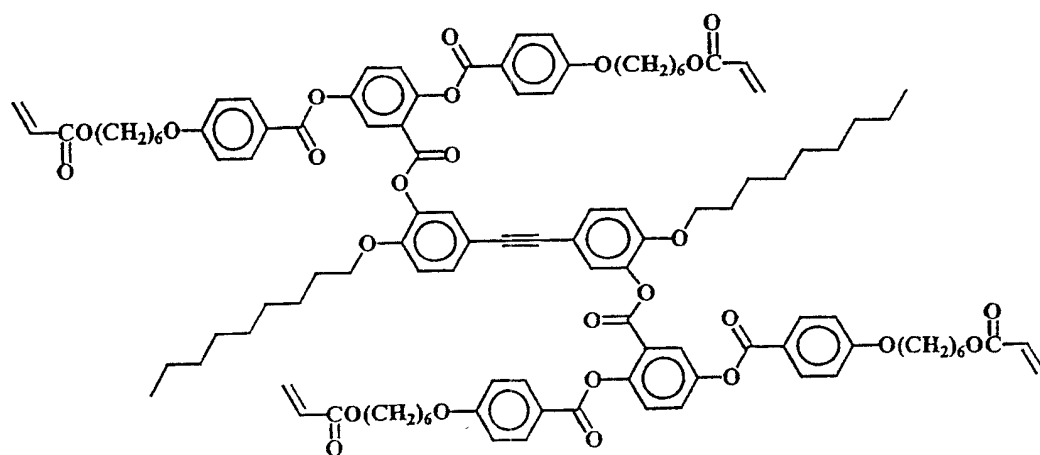
(I. 11)



(I. 12)



(I. 13)



(I. 14)

以上和以下公开的式 I 的“梯段”化合物可单独使用或作为液晶混合物的组分。包含式 (I) 化合物的液晶材料可用于生产 LCPs。因此, 本发明的另一方面包括含式 (I) 化合物的液晶材料。优选所述液晶材料包含至少两种组分。所述附加组分必须与式 (I) 化合物混溶, 可选自已知介晶材料, 如以下文献中所报道的那些: Adv. Mater. 5, 107(1993)、Mol. Cryst. Liq. Cryst. 307, 111(1997)、J. Mat. Chem. 5, 2047(1995)、US-A-5 593 617、US-A-5 567 349、GB-A-2 297 556、GB-A-2 299 333、DE-A-195 04 224、EP-A-0 606 940、EP-A-0 643 121、和 EP-A-0 606 939, 可选地选自 EP-A-0 606 940、EP-A-0 643 121 和 EP-A-0 606 939。

所述液晶材料的形式取决于其用途, 可以液晶混合物、(共)聚合物、弹性体、聚合物凝胶或聚合物网络形式存在。已发现聚合物网络特别有用, 在本发明另一优选实施方案中提供一种包含式 (I) 化合物的聚合物网络。优选所述聚合物网络包含至少两种组分, 至少其一为式 (I) 的“梯段”化合物。

所述聚合物网络可通过包含以下化合物的介晶 (mesogenic) 混合物的共聚制备:

- i) 至少一种手性或/和非手性介晶可聚合化合物;
- ii) 至少一种式 I 的“梯段”化合物; 和
- iii) 引发剂。

所述手性或非手性介晶可聚合化合物可以是式 (I) 的“梯段”化合物。或者, 所述可聚合化合物可选自上面所指已知介晶材料。优选所述手性或非手性可聚合化合物在其热致变序列内包括向列型相。

所述聚合物网络可任选地包含其它组分。这些包括其它可聚合化合物、稳定剂和染料。所述其它可聚合化合物优选包含有至少一个可聚合官能团的非介晶化合物, 特别是二丙烯酸酯化合物。

任何适用的稳定剂例如在混合物储存期间防止不希望的自发聚合的稳定剂可用于本发明液晶混合物中。这些化合物许多可商购。典型实例包括 4-乙氧基苯酚或 2, 6-二叔丁基-4-甲基-苯酚 (BHT)。

如果要求滤色器，可向所述混合物中加染料。在本发明一优选实施方案中，所述 LC 混合物不含染料。

所述手性或非手性可聚合介晶化合物的存在量可占所述液晶聚合物网络混合物的 0.01 至 99%（重），优选 50 至 95%（重）。

所述式（I）的“梯段”化合物的存在量可占所述液晶网络的 0.1 至 100%（重），优选 1 至 50%（重）。

所述引光剂优选为光敏引发剂，可以是自由基或阳离子引发剂，其存在量占所述聚合物混合物的 0.1 至 5%（重），优选 0.2 至 2%（重）。

所述混合物还包含稳定剂时，稳定剂的存在量一般占所述液晶混合物的 0.01 至 5%（重），优选 0.1 至 1%（重）。

这些可聚合液晶混合物可制成液晶聚合物（LCP）膜，本发明第五方面提供一种包含式（I）化合物的 LCP 膜。LCP 膜可容易地通过本发明 LC 混合物的 UV 聚合制备；在基质上形成包含 LC 混合物的薄膜，用 UV 光聚合得到交联的液晶聚合物（LCP）膜。该膜是光稳定和温度稳定的，可用于生产诸如波导、光栅、滤光片、阻滞剂、压电元件或表现出非线性光学性质的薄膜等装置。

可由如上所述生产的可聚合液晶混合物开始，用不同方法形成要求的 LCP 网络。可使用透明基质如涂布 ITO（氧化铟锡）、玻璃或塑料基质。优选基质包括玻璃或塑料，特别是包括涂的聚酰亚胺或聚酰胺层或光致取向的感光聚合物（LPP）。所述层用于促使液晶混合物均匀取向。

在制备 LCP 膜中，防止形成缺陷或不均性特别重要。这可通过以下方法实现：将所述可聚合液晶混合物制成薄膜；将所述混合物放在两个上述基质之间，然后在小距离剪切直至得到平面级；或者在两个所述基质之间毛细状填充所述可聚合液晶混合物；然后固化，例如通过 UV 光，优选在光致引发剂如 IRGACURE™存在下。

本发明另一方面提供一种光学或光电元件，包含含有式（I）化合物的液晶聚合物膜。所述光学或光电元件可以是波导、光栅、滤光片、阻滞剂、压电元件及非线性光学元件或胶片。

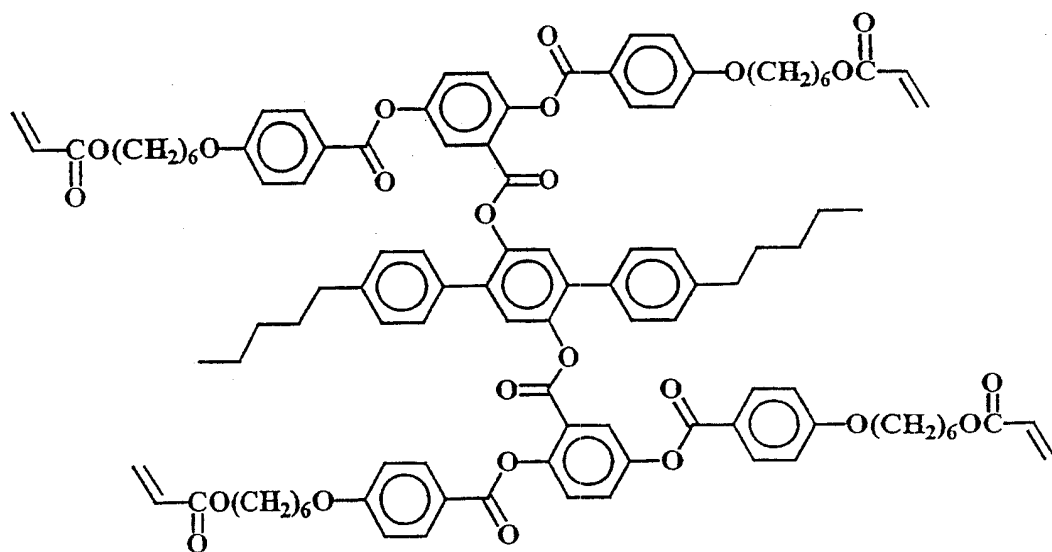
现结合以下实施例描述本发明。对落入本发明范围内的这些实施例的改变对本领域技术人员是显而易见的。

以下实施例中，所述热致变相缩写如下：

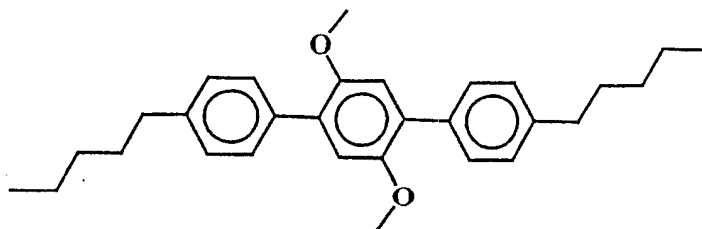
- K 晶相
D 盘型 (discotic)
S 近晶型
N 向列型
N* 手性向列型 (胆固醇型)
I 各向同性

实施例 1:

2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸 5'-[2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酰氧基]-4, 4'-二戊基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-2'-基酯。



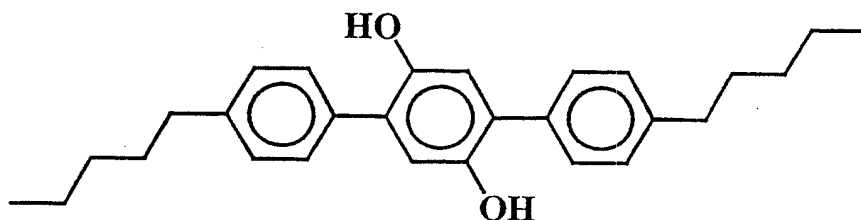
1) 2', 5'-二甲氧基-4, 4''-二戊基[1, 1'; 4', 1'']三联苯



向充分脱气的 4-戊基苯硼酸 (3,84 g)、1,4-二溴-2,5-二甲氧基苯 (2,95 g)、 Na_2CO_3 2M (40ml)、乙醇 (15ml) 和甲苯 (25ml) 的混合物中加入四(三苯基膦)合钯(0) (0.62g), 所得混合物保持在氩气氛下, 在回流下剧烈搅拌 2 小时。冷却的反应混合物用醚 (3 $\times$ 80ml) 萃取, 混合的醚萃取液用饱和 NaCl 溶液 (120ml) 洗涤, 经硫酸镁干燥, 蒸发至干。所得黑色残余物通过短氧化硅凝胶柱过滤得到 2',5'-二甲氧基-4,4''-二戊基[1,1';4',1'']三联苯, 为白色晶体材料。

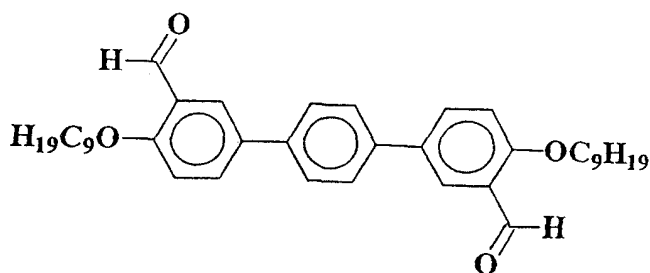
产量: 3.9g。

2) 4,4''-二戊基[1,1';4',1'']三联苯-2',5'-二醇



将 2',5'-二甲氧基-4,4''-二戊基[1,1';4',1'']三联苯 (2.15g) 的二氯甲烷 (40ml) 溶液冷却至 -76°C , 滴加 1M 三溴化硼的 CH_2Cl_2 溶液 (12ml)。加完后, 使反应混合物达到室温, 继续搅拌 6 小时。然后将反应混合物小心地倒入冰水 (100g) 中, 再搅拌 20 分钟。然后将所得混合物用 NaCl 饱和, 用二乙基醚 (3 $\times$ 150ml) 萃取。混合的有机萃取液用饱和 NaCl 溶液 (150ml) 洗涤, 经硫酸镁干燥, 在减压下

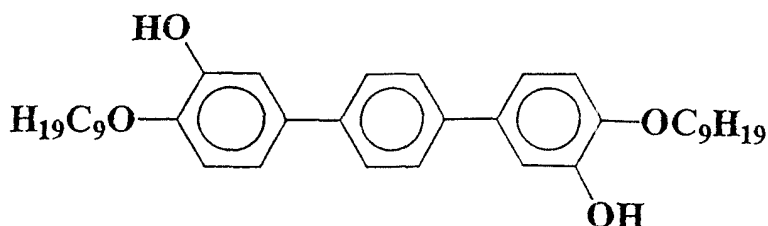
1) 4, 4''-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3, 3''-二甲醛



向充分脱气的 1, 4-苯二硼酸(1.4 g)、5-溴-2-壬氧基苯甲醛(5.50 g)、 Na_2CO_3 2M(40ml)、乙醇(15ml)和甲苯(40ml)的混合物中加入四(三苯基膦)合钯(0)(0.62g)和 CuI(5mg)。所得混合物保持在氩气氛下,在回流下剧烈搅拌 12 小时。冷却后分离有机层,水层用醚($2 \times 60\text{ml}$)萃取,混合的有机萃取液经硫酸镁干燥,蒸发至干。所得黑色残余物用 CH_2Cl_2 /己烷: 3/1 作为洗脱剂在氧化硅上层析。所得黄色晶体材料溶于最少量的 CH_2Cl_2 (30ml)中,倒入 200ml 丙酮中。使所得溶液半浓缩,在 0°C 下冷却 2 小时。纯 4, 4''-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3, 3''-二甲醛以白色粉末形式结晶。

产量: 3.8g。

2) 4, 4''-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3, 3''-二醇



将 4, 4''-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3, 3''-二甲醛 (3.42g) 的二氯甲烷 (120ml) 溶液在 0℃ 下冷却, 分两批加入间氯过苯甲酸 (3.83g) 处理。将反应混合物在室温下搅拌 3 小时。然后用 NaHCO₃ 饱和溶液 (50ml) 骤冷, 用醚 (2 × 200ml) 萃取两遍。混合的有机萃取液进一步用 NaHCO₃ 饱和溶液 (100ml)、用 NaCl 饱和溶液洗涤, 经硫酸镁干燥, 蒸发得到黄色晶体残余物。将此残余物溶解于乙醇/二氯甲烷: 50ml/30ml 中, 用 75ml 55℃ 的 1.5M KOH 处理 20 分钟。然后将所得混合物浓缩, 用醚 (3 × 150ml) 萃取。将醚萃取液用饱和 NaCl (2 × 200ml) 洗涤, 经硫酸镁干燥, 蒸发至干。得到二羟基化合物, 为黄色晶体材料, 通过在乙醇中重结晶提纯得到 4, 4''-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3, 3''-二醇, 为淡黄色晶体材料。产量: 3.1g。

3) 2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸 3-[2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酰氧基]-4, 4''-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3''-基酯。

将甲磺酰氯 (0.73g) 的无水 THF (10ml) 溶液滴加至在 -25℃ 下冷却并保持在氩气氛下的 2', 5'-双-[2, 5-二-(4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基)]苯甲酸 (4.50g) 和三乙胺 (3.6ml) 的无水 THF (50ml) 溶液中。加完 (15 分钟) 后, 将反应混合物在 -25℃ 下搅拌 120 分钟, 然后用含 78mg DMAP 的 4, 4''-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3, 3''-二醇在无水 THF (60ml) 溶液处理, 将反应混合物在 -25℃ 下再搅拌 2 小时。然后使温度达到室温, 继续搅拌过夜。将反应混合物倒入 120ml 水中, 用 2 × 200ml 醚和 120ml 二氯甲烷萃取。混合的有机萃取液用 HCl 3N (200ml) 洗涤, 再用半饱和 NaCl 溶液 (2 × 100ml) 洗涤, 经 MgSO₄ 干燥, 蒸发至干, 得到淡黄色糊状物质。使之溶于 25ml THF 中, 从 300ml 甲醇中再沉淀, 然后在短氧化硅柱上快速层析。得到纯的 2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸 3-[2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]苯甲

酰氧基]-4, 4'-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3''-基酯, 为白色晶体材料。

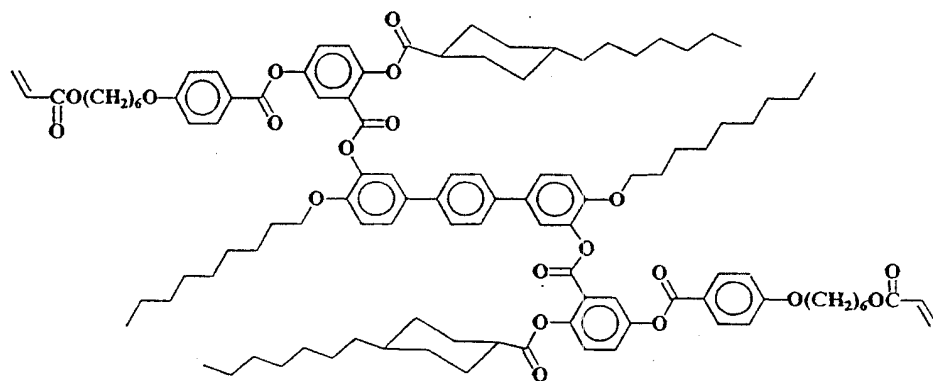
产量: 4.7g.

该化合物有以下热致变序列: K 105.5℃ N 122.6℃ I.

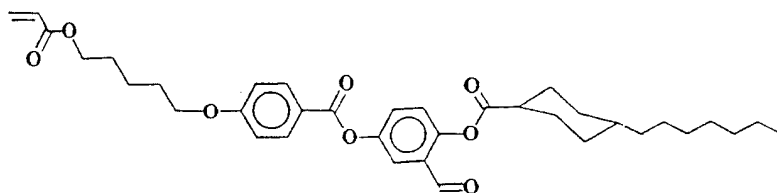
该试样从各向同性态迅速冷却时, 在结晶之前向列相在室温下仍出现 2 小时。

实施例 3:

2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]-5-(反式-4-戊基环己烷碳酰氧基)-苯甲酸 3-[2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]-5-(反式-4-戊基环己烷碳酰氧基)]苯甲酰氧基]-4, 4'-二壬氧基[1, 1'; 4', 1'']三联苯-3''-基酯。

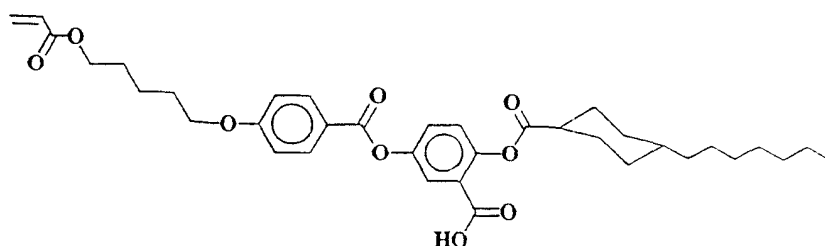


1) 2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基]-5-(4-反式-戊基环己烷碳酰氧基)苯甲醛



将甲磺酰氯 (1.14g) 的无水 THF (10ml) 溶液滴加至在氩气下冷却的 (-40 至 -25°C) 4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酸 (2.78g) 和三乙胺 (6ml) 的无水 THF (40ml) 溶液中。加完 (15 分钟) 后, 将反应混合物在 -25°C 下再搅拌 60 分钟, 然后用 2, 5-二羟基苯甲醛 (1.38g) 的无水 THF (10ml) 溶液处理, 将反应混合物在 -25°C 下再搅拌 2 小时。然后用三乙基-(反式-4-戊基环己炔羧基) 氯化铵 (由反式-4-戊基环己烷羧酸 (2.26g)、三乙胺 (6ml) 和甲磺酰氯 (1.14g) 在 THF (35ml) 中制备) 的无水 THF (35ml) 悬浮液处理, 然后一次加入 DMAP (0.24g)。在 -25°C 继续搅拌 3 小时, 在室温下搅拌 30 分钟。然后将反应混合物倒入 80ml 饱和 NaHCO_3 中, 用 $2 \times 100\text{ml}$ 醚萃取。混合的有机萃取液用 HCl 3N (100ml) 萃取, 然后用半饱和 NaCl 溶液 ($2 \times 100\text{ml}$) 萃取, 经 MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸发至干, 得到淡黄色糊状物质。在短硅胶柱 (CH_2Cl_2) 上快速层析。所得白色残余物 (2.3g) 溶于 CH_2Cl_2 (5ml) 中, 然后从乙醇 (50ml) 中再沉淀。得到纯 2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-5-(4-反式-戊基环己烷碳酰氧基) 苯甲醛, 为白色晶体材料。产量 1.3g。

2) 2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-5-(4-反式-戊基环己烷碳酰氧基) 苯甲酸



将琼斯氧化剂 ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) (8ml) 滴加至冰冷却的 2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-5-(4-反式-戊基环己烷碳酰氧基)

苯甲醛 (1.21g) 的丙酮/二氯甲烷 (40ml/20ml) 溶液中。加完 (10 分钟) 后, 在室温下继续搅拌过夜。然后滤出绿-橙色混合物, 绿色沉淀用 150ml 醚洗涤。将混合的有机溶液水洗至除去橙色 ($6 \times 100\text{ml}$)。所得无色有机溶液用饱和 NaCl 溶液 ($2 \times 80\text{ml}$) 洗涤, 经 MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸发至干。得到 2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-5-(4-反式-戊基环己烷碳酰氧基) 苯甲酸, 为白色晶体材料。产量 1.18g。

3) 2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-5-(反式-4-戊基环己烷碳酰氧基)-苯甲酸 3-[2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-5-(反式-4-戊基环己烷碳酰氧基)] 苯甲酰氧基]-4, 4'-二壬氧基 [1, 1'; 4', 1''] 三联苯-3''-基酯。

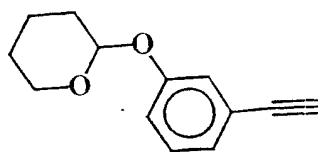
按实施例 2 中所述方法, 用 1.1g 2-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基]-5-(反式-4-戊基环己烷碳酰氧基)-苯甲酸、0.37g 4, 4'-二壬氧基 [1, 1'; 4', 1''] 三联苯-3, 3''-二醇、0.02g DMAP、2ml 三乙胺和 0.2g 甲磺酰氯进行反应, 得到所要化合物, 为白色晶体材料。产量 0.81g。

该化合物在高于 90°C 的温度下以单液晶相形式呈现向列介晶相, 并在此温度下热聚合。

实施例 4:

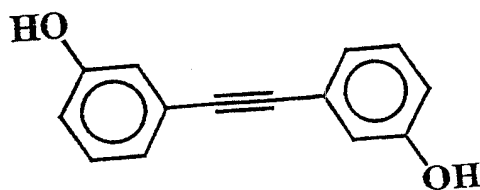
2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基] 苯甲酸 3-[3-[2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基] 苯甲酰氧基] 苯乙炔基] 苯基酯

1) 3-(3-乙炔基苯氧基) 四氢吡喃:



向充分脱气的保持在氩气氛下的 3-(3-溴苯氧基)四氢吡喃 (5.14g)、三苯基膦 (204mg)、碘化铜 (I) (38mg) 和二氯化双 (三苯基膦) 合钨 (II) (3.93g) 的三乙胺 (40ml) 溶液中, 加入三甲基甲硅烷基乙炔, 将混合物在 85℃ 下搅拌 3 小时。滤出沉淀的铵盐, 将滤液蒸干。得到微黄色的油, 使之溶于含 3ml 水的 30ml THF 中, 然后在 0℃ 下冷却, 滴加 5ml 氟化四丁铵 (1M THF 溶液) 处理。搅拌 30 分钟后, 反应结束, 所得棕色溶液在短硅胶柱上过滤, 浓缩得到棕色残余物, 在硅胶柱上层析, 得到 3-(3-乙炔基苯氧基) 四氢吡喃, 为微黄色晶体。产量 3.8g。

2) 1, 2-双-(3-羟苯基) 乙炔:



按以上方法, 用 3-(3-溴苯氧基)-四氢吡喃 (2.57g)、3-(3-乙炔基苯氧基) 四氢吡喃 (2.02g)、三苯基膦 (105mg)、碘化铜 (I) (19mg) 和二氯化双 (三苯基膦) 合钨 (II) (70mg) 在三乙胺中进行反应。经硅胶柱过滤后所得黑色的粗残余物溶于二氯甲烷 (10ml) 和甲醇 (40ml) 混合物中, 然后用 150mg 60℃ 的对甲苯磺酸吡啶翁处理 2 小时。然后将透明的反应溶液用 100ml 醚稀释, 用 40ml 水然后用 50ml 饱和 NaCl 溶液洗两遍, 经 MgSO_4 干燥, 蒸干, 得到 1, 2-双-(3-羟苯基) 乙炔, 为微黄色固体。产量 1.66g。

3) 2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基] 苯甲酸 3-[3-[2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧基己氧基) 苯甲酰氧基] 苯甲酰氧基] 苯乙炔基] 苯基酯

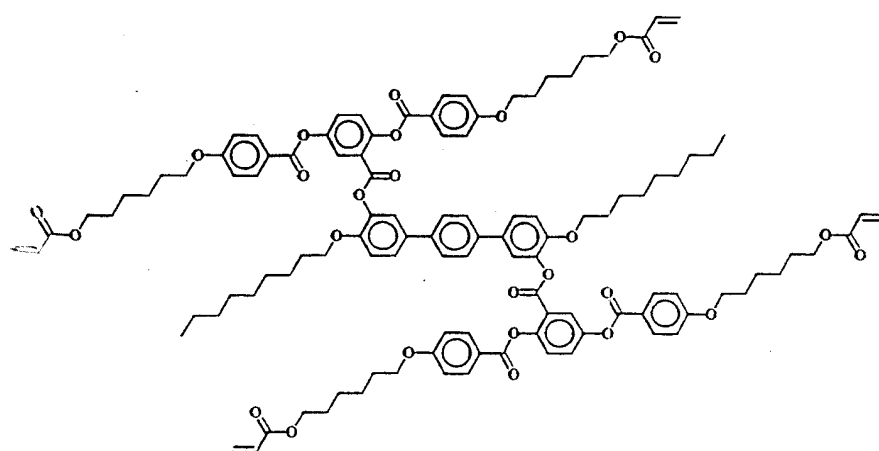
按实施例 2 中所述方法, 用 1.4g 2', 5'-双-[2, 5-二-(4-(6-丙烯酰氧基己氧基)苯甲酰氧基)]苯甲酸、0.14g 1, 2-双-(3-羟苯基)乙炔、0.012g DMAP、1.4ml 三乙胺和 0.23g 甲磺酰氯进行反应, 得到所要化合物, 为白色糊状物质。产量 0.64g。

39℃

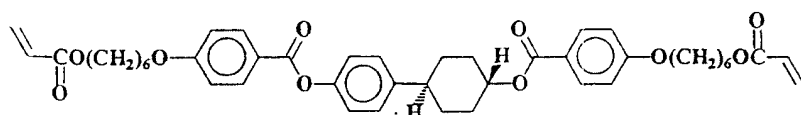
该化合物存在以下热致变序列: N→I。

实施例 5:

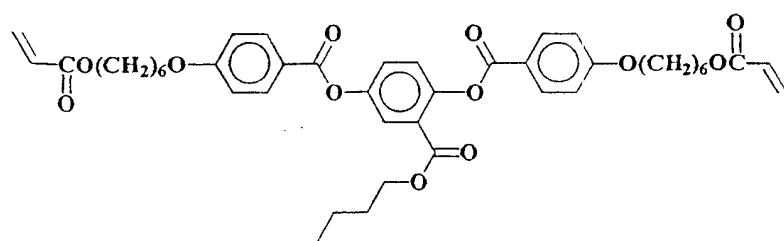
由以下物质配制混合物:



50%



20%



20%

1, 4-丁二醇二丙烯酸酯; Aldrich

10%

向该混合物中加入 500ppm 抑制剂 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT) 以防止早期聚合。对于自由基光致聚合, 我们使用 500ppm 引发剂: IRGACURE™ 369 (购自 Ciba Geigy, Basle, Switzerland)。使这些混合物以 20: 80 的比例溶于苯甲醚中。

在室温下搅拌后, 将混合物旋涂于上面有定向层的玻璃板上形成约 800nm 的层。然后将此薄膜在 80℃ 下干燥 1 或 2 分钟, 在室温、N₂ 气氛中用水银灯 UV 光辐射 5 分钟使之光致聚合。

该膜表现出很好取向的向列型介晶相, 无任何缺陷。此外, 该膜表现出很大的相对于平面的倾斜角, 如椭圆率测量结果所示。