



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00805100.3

C07C 69/92

C09K 19/20

C09K 19/34

C09K 19/32

C09K 19/38

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1213018C

[22] 申请日 2000.2.15 [21] 申请号 00805100.3

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 17 [33] GB [31] 9906168.1

[86] 国际申请 PCT/IB2000/000158 2000.2.15

[87] 国际公布 WO2000/055110 英 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.17

[71] 专利权人 罗利克有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 T·路卡克 C·比尼克

R·布蕾克尔

审查员 韩 平

[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 陈季壮

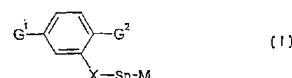
权利要求书 6 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 液晶化合物

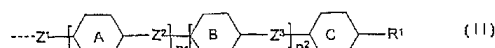
[57] 摘要

制备通式(I)的化合物, 式中 G^1 和 G^2 相互无关地表示可聚合的内消旋残基; X 表示选自选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}-$ 的基团, Sp 表示通式为 $-(\text{CH}_2)_p-$ 的基团, 其中 p 是整数 1-18, 和其中一个或两个非相邻的 $-\text{CH}_2-$ 基团任选由 $-\text{CH}=\text{CH}$ 置换, 或其中 $-\text{CH}_2-$ 基团任选由一个或两个 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}^1-$ 基团置换, 条件是首先是间隔基团不含两个相邻的杂原子, 第二, 当 X 是 $-\text{CH}_2-$ 时, p 可以是 0; M 表示通式(II)的非手性基团, 其中 A 和 B 相互无关地表示任选取代的六节等节环或杂环基团或萘二基; C 是选自任选取代的 5 和 6 节等节环或杂环基团或萘二基; n^1 和 n^2 是 0 或 1, 条件是, 首先 $1 \leq n^1 + n^2 \leq 2$, 第二, 当 C 是萘二基时, $0 \leq n^1 + n^2 \leq 2$; Z^1 是选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1\text{CO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1\text{COO}-$ 基团和

单键; 其中 R^1 选自氢、低级非手性烷基和低级非手性链烯基; Z^2 和 Z^3 相互无关地选自 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、和 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 基团, 以及 R^1 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{CONR}^1\text{R}$ 、 $-\text{NR}^1\text{COR}$ 、 $-\text{OCOOR}$ 、 $-\text{OCONR}^1\text{R}$ 、 $-\text{NR}^1\text{COOR}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OR}$ 和 $-\text{R}$ 基团; 其中 R 选自氢、非手性 C_{1-18} 烷基和在 3-位或更高位有双键的非手性 C_{4-18} 烯基, R^1 如上述定义, 条件是, A、B、C 中至多一个是萘二基, 条件是, A、B、C 中至多一个是萘二基, 以及制备了液晶混合物、包括该化合物的薄膜和电-光装置。

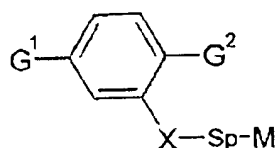


(I)



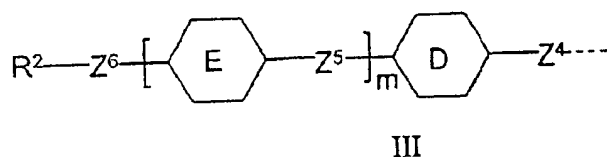
(II)

1. 通式 (1) 的化合物



I

式中

 G^1 和 G^2 相互无关地表示为式 III;

III

其中

D 和 E 相互无关地选自 1, 4-亚苯基和反式-1, 4-亚环己基;

m 是 1 或 0,

 Z^4 和 Z^5 相互无关地选自单键、-COO-、-OOC-、-CH₂-CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-(CH₂)₄-和-(CH₂)₃O-; Z^6 表示通式为-(CH₂)_pX'的基团, 其中 p 是数值为 1-18 的一个整数, 且 X'表示选自-CH₂-、-O-的基团, 其中一个或两个-CH₂-基团可以由一个或两个其它的连接基团 X'置换, 条件是, 首先基团 Z^6 不含两个相邻的杂原子, 第二, 当 X'是-CH₂-时, p 也可以为 0, R^2 表示选自下面基团的可聚合基团: CH₂=C(Ph)-、CH₂=CW-COO-、CH₂=CH-COO-Ph-、CH₂=CW-CO-NH-、CH₂=CH-O-、CH₂=CH-OOC-、Ph-CH=CH-、CH₂=CH-Ph-、CH₂=CH-Ph-O-、R³-Ph-CH=CH-COO-、R³-OOC-CH=CH-Ph-O-和 2-W-环氧乙基

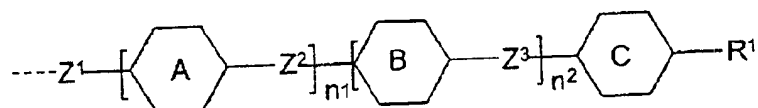
其中

W 表示 H、Cl、Ph 或 C₁₋₆ 非手性直链或支链烷基,R³ 表示 C₁₋₆ 非手性直链或支链烷基, 条件是, 当 R³ 连接到亚苯基时, 它可以表示氢或 C₁₋₆ 非手性直链或支链烷氧基;

X 表示选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}'-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'$ 中的一个基团，其中 R' 选自氢， C_{1-6} 非手性直链或直链烷基或 C_{3-6} 非手性直链或支链链烯基；

Sp 表示通式为 $-(\text{CH}_2)_p-$ 的间隔基团，其中 p 是整数 1-18，其中一个或两个非相邻的 $-\text{CH}_2-$ 基团非必要地由 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 置换，或其中一个或两个 $-\text{CH}_2-$ 基团非必要地由选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}'-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'$ 的基团的一个或两个基团置换，条件是首先是间隔基团不含两个相邻的杂原子，第二，当 X 是 $-\text{CH}_2-$ 时， p 也可以是 0；其中 R' 定义如上，以及

M 表示通式 (II) 的非手性基团



其中

A 和 B 相互无关，表示六节等节环或杂环基团或萘二基；

C 选自 5 和 6 节等节环或杂环基团或萘二基；

n^1 和 n^2 是 0 或 1，条件是，首先， $1 \leq n^1 + n^2 \leq 2$ ，第二，当 C 是萘二基时， $0 \leq n^1 + n^2 \leq 2$ ；

Z^1 选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONR}'-$ 、 $-\text{NR}'\text{CO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'$ 、 $-\text{NR}'\text{COO}$ 和单键；

其中

R' 定义如上，

Z^2 和 Z^3 相互无关，选自单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{---CH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；以及

R^1 选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{CONR}'\text{R}$ 、 $-\text{NR}'\text{COR}$ 、 $-\text{OCOOR}$ 、 $-\text{OCONR}'\text{R}$ 、 $-\text{NR}'\text{COOR}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OR}$ 和 $-\text{R}$ ；

其中

R 选自氢、非手性 C_{1-18} 烷基和在 3-位或更高位有双键的非手性 C_{4-18} 链烯基，

R'如上述定义,

条件是, 环 A、B 和 C 中至多一个是萘二基。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 G^1 和 G^2 是相同的。

3. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 X 选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{OOC}-$ 。

4. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 Sp 间隔基团的整数 p 是 1-12。

5. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中在 Z^6 或 Sp 中不多于两个的 $-\text{CH}_2-$ 基团由 $-\text{O}-$ 置换。

6. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中在 Z^6 或 Sp 中不多于一个 $-\text{CH}_2-$ 基团被选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}'-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 和 $-\text{OCONR}'$ 的一个基团置换。

7. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中基团 M 所包含的基团 A 和 B 选自 1, 4-亚苯基、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、反式-1, 4-亚环己基或反式-1, 3-二噁烷-2, 5-二基、1, 4-萘二基和 2, 6-萘二基。

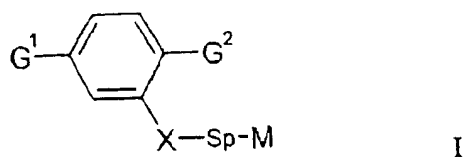
8. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中基团 M 所包含的基团 C 选自呋喃-2, 4-二基、呋喃-2, 5-二基、四氢呋喃-2, 4-二基、四氢呋喃-2, 5-二基、二氧戊环-2, 4-二基、二氧戊环-2, 5-二基、噁唑-2, 4-二基、噁唑-2, 5-二基、环戊烷-1, 3-二基、环戊烷-1, 4-二基、1, 4-亚苯基、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、反式-1, 4-亚环己基或二噁烷-2, 5-二基和 2, 6-萘二基。

9. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中非手性基团 M 所包含的基团 Z^1 选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 基团和单键。

10. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中非手性基团 M 所包含的基团 R^1 选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 F 、 Cl 、 CF_3 、 OCF_3 、 OR 、 R , 其中 R 表示 C_{1-12} 非手性烷基, 或双键位于 3-或更高位的非手性的 C_{4-12} 链烯基或氢。

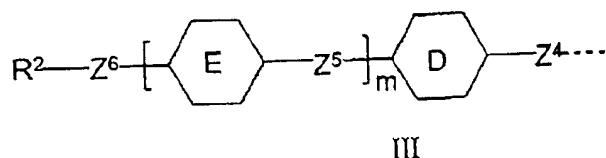
11. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 R^2 选自 $\text{CH}_2=\text{CW}-\text{COO}-$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 。

12. 包括通式 (I) 的液晶混合物



式中

G^1 和 G^2 相互无关地表示为式 III;



其中

D 和 E 相互无关地选自 1, 4-亚苯基和反式-1, 4-亚环己基;

m 是 1 或 0;

Z^4 和 Z^5 相互无关地选自单键、-COO-、-OOC-、-CH₂-CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-(CH₂)₄-和-(CH₂)₃O-;

Z^6 表示通式为-(CH₂)_pX'的基团, 其中 p 是数值为 1-18 的一个整数, 且 X'表示选自-CH₂-, -O-的一个基团, 其中一个或两个-CH₂-基团可以由一个或两个其它的连接基团 X'置换, 条件是, 首先基团 Z^6 不含两个相邻的杂原子, 第二, 当 X'是-CH₂-时, p 也可以为 0,

R^2 表示选自下面基团的可聚合基团: CH₂=C(Ph)-、CH₂=CW-COO-、CH₂=CH-COO-Ph-、CH₂=CW-CO-NH-、CH₂=CH-O-、CH₂=CH-OOC-、Ph-CH=CH-、CH₂=CH-Ph-、CH₂=CH-Ph-O-、R³-Ph-CH=CH-COO-、R³-OOC-CH=CH-Ph-O-和 2-W-环氧乙基

其中

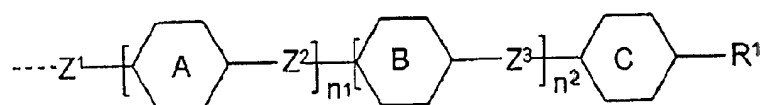
W 表示 H、Cl、Ph 或 C₁₋₆ 非手性直链或支链烷基,

R³ 表示 C₁₋₆ 非手性直链或支链烷基, 条件是, 当 R³ 连接到亚苯基时, 它可以表示氢或 C₁₋₆ 非手性直链或支链烷氧基;

X 表示一个选自-CH₂-, -O-, -CO-, -COO-, -OOC-, -CONR'-, -OCOO-, -OCONR'的基团, 其中 R'选自氢, C₁₋₆ 非手性直链或支链烷基和 C₃₋₆ 非手性直链或支链链烯基;

Sp 表示通式为 $-(\text{CH}_2)_p$ -的间隔基团, 其中 p 是整数 1-18, 其中一个或两个非相邻的 $-\text{CH}_2$ -基团非必要地由 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 置换, 或其中一个或两个 $-\text{CH}_2$ -基团非必要地由选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}'-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'-$ 的基团中的一个或两个基团置换, 条件是首先是间隔基团不含两个相邻的杂原子, 第二, 当 X 是 $-\text{CH}_2$ -时, p 还可以是 0; 其中 R' 定义如上, 以及

M 表示通式 (II) 的非手性基团



其中

A 和 B 相互无关, 表示六节等节环或杂环基团或萘二基;

C 选自 5 和 6 节等节环或杂环基团或萘二基;

n^1 和 n^2 是 0 或 1, 条件是, 首先, $1 \leq n^1 + n^2 \leq 2$, 第二, 当 C 是萘二基时, $0 \leq n^1 + n^2 \leq 2$;

Z^1 选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONR}'-$ 、 $-\text{NR}'\text{CO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}'-$ 、 $-\text{NR}'\text{COO}-$ 和单键;

其中

R' 选自氢, C_{1-6} 非手性直链或支链烷基和 C_{3-6} 非手性直链或支链链烯基基团;

Z^2 和 Z^3 相互无关, 选自单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{---CH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$; 以及

R^1 选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{CONR}'\text{R}$ 、 $-\text{NR}'\text{COR}$ 、 $-\text{OCOOR}$ 、 $-\text{OCONR}'\text{R}$ 、 $-\text{NR}'\text{COOR}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OR}$ 和 $-\text{R}$;

其中

R 选自氢、非手性 C_{1-18} 烷基和在 3-位或更高位有双键的非手性 C_{4-18} 链烯基基团, 以及

R' 定义如上,

条件是，环 A、B 和 C 环中至多一个是萘二基。

13. 包括权利要求 1-11 中的任一化合物或权利要求 12 的混合物的交联或聚合形式的液晶网。

14. 按照权利要求 1-11 中的任一化合物或权利要求 12 的混合物用于制造光学或电光装置的用途。

15. 包括权利要求 1-11 中的任一化合物或权利要求 12 的混合物或权利要求 13 的液晶网的光学或电-光装置。

液晶化合物

本发明涉及侧链取代的可固化的具有内消旋性质或能使这些液晶同内消旋的分子结构相容的性质的液晶。尤其是，本发明涉及具有可调节的旋光各向异性和低熔点或良好的可过冷性、相当高的清亮点和良好的可调整性的侧链取代的可固化的液晶，以及将这种液晶用于制备基本上均匀的或有花纹的薄膜，其中液晶分子在平面的取向和相对于底材平面的取向可以控制。

对于熟悉该领域的人熟知由可固化的液晶可制备薄膜，这种薄膜可用于光学和电光装置。美国专利 5, 650, 534 公开了用于制备适于非线性（NLO）光学应用元件的化合物和混合物。这些化合物是旋光活性的，并显示出手性的近晶或手性向列中间相。美国专利 5, 707, 544 也公开了适用于 NLO 应用的化合物和混合物。然而，这些化合物的特征是有相当高的熔点。美国专利 5, 593, 617 公开了可光化学聚合的液晶化合物和混合物，可用于制备光学和电子元件。然而，这些混合物具有相当窄的操作范围并不适于用在较高温度。

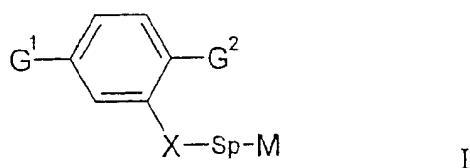
液晶薄膜一般是用已知的涂布方法（如旋涂）制造的。这种方法涉及将交联的液晶或液晶混合物的有机溶液浇注到有取向层的底材上，随后除去有机溶剂得到取向良好的无溶剂的内消旋的液晶层，这液晶层又交联后得到液晶薄膜。这些薄膜的所要求的光学性能主要取决于某些可再现的物理参数，这些参数是液晶材料应该同时满足的。这些性能是在冷至熔点以下（过冷）时的向列中间相、高清亮点、低熔点或低结晶倾向以及在有机溶剂中有良好的溶解度、同其他的液晶有良好的混溶性、在取向层有良好的可调整性以及能够由基本上没有倾斜区和旋转位移的底材平面形成可调节的倾斜角。倾斜区是在液晶薄膜内的一些区域，其中，液晶分子的长轴从相同大小但方向相反的底材平面形成倾斜角。旋转位移是相邻倾斜区的边界，此处，相反倾斜角的液晶分子是相邻的。这些倾斜区和旋转位移造成薄膜均匀外观的扰动和非均匀的光学性能。

如果照相取向和照相花纹的取向层要用于液晶的取向, 则良好的可调整性和能够形成可调节的倾斜角是特别重要的关系。这种所谓的线形的光聚合(LPP)技术(参见自然(Nature), 381, p212 (1996))不仅能生成均匀的而且生成结构(照相花纹的)取向的层。如果这些结构取向的层用于液晶的取向, 则液晶分子应适应由这种取向层给出的关于调整方向和倾斜角的信息。

为了调整由液晶例如作为延迟膜制备的薄膜和层的旋光性能, 更为重要的是要得到各种具有不同的旋光各向异性, 主要是高旋光各向异性的液晶材料。众所周知, 显示高旋光各向异性的液晶对几种上述性能常显示负的影响。特别是观察到形成近晶中间相、高熔点、增加结晶倾向、在有机溶剂中低溶解度或降低的同其他液晶混容性。另外还常降低了没有倾斜区和旋转位移的均匀调整能力。

因此, 需要可以用于制备液晶混合物的新液晶材料, 这会大大减少上述缺点, 本发明就是适应适应这种需要。

本发明的第一方面提供了通式(I)的化合物:



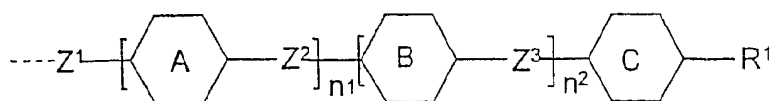
式中,

G^1 和 G^2 相互无关地表示可聚合的内消旋残基;

X 表示选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}^1-$ 的一个基团;

Sp 表示通式为 $-(\text{CH}_2)_p-$ 的基团, 其中 p 是整数 1-18, 其中一个或两个非相邻的 $-\text{CH}_2-$ 基团任选由 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 置换; 或其中一个或两个 $-\text{CH}_2-$ 基团被一个或两个选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}^1-$ 的基团任选置换, 条件是首先间隔基团不含两个相邻的杂原子, 第二, 当 X 是 $-\text{CH}_2-$ 时, p 也可以是 0; 以及

M 表示通式(II)的非手性基团



其中

A 和 B 相互无关各表示六节的等节环的或杂环基团或萘二基;

C 是选自 5 和 6 节的等节环或杂环基团或萘二基;

n^1 和 n^2 是 0 或 1, 条件是, 首先, $1 \leq n^1 + n^2 \leq 2$, 第二, 当 C 是萘二基时, $0 \leq n^1 + n^2 \leq 2$;

Z^1 是选自 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR^1-$ 、 $-NR^1CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OCONR^1-$ 、 $-NR^1COO-$ 和单键;

其中

R 是选自氢、非手性低级烷基和非手性链烯基;

Z^2 和 Z^3 相互无关各选自单键、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 和 $-(CH_2)_3O-$; 以及

R^1 是选自 $-CN$ 、 $-COR$ 、 $-COOR$ 、 $-OCOR$ 、 $-CONR^1R$ 、 $-NR^1COR$ 、 $OCOOR$ 、 $-OCONR^1R$ 、 $-NR^1COOR$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OR$ 和 $-R$;

其中

R^1 是选自氢、非手性 C_{1-18} 烷基和在 3-位或更高位有双键的非手性 C_{4-18} 链烯基, 以及

R^1 如上述定义;

条件是, A、B、C 环中至多有一个是萘二基。

除了上面的侧链取代的内消旋化合物之外, 这些化合物也在 WO 95/24454 和 WO 95/24455 中公开过。但是许多这些化合物不适于制备没有一种或多种上述缺点的具有高旋光各向异性的液晶薄膜。已经发现, 用本发明的化合物可以控制液晶的旋光各向异性而不会显著升高熔点或降低清亮点。此外, 它们一般在远低于熔点之下有非常低的结晶趋向(良好的过冷能力)。而且, 它们一般显示增强调整性质, 特别在结构的液晶取向层, 它们能够形成倾斜角并显示低的形成倾斜区和旋转位移倾向。而且本发明的这些化合物在有机溶剂中有较高的溶解度和同其他液晶化合物有高的混溶性。

本发明的化合物的旋光各向异性只要通过选择不同的通式 I 的 M 基

团而不用改变分子的主要结构就可很容易地适应需求。这样,用化学步骤最少的方法可以经济地得到各种的显示不同旋光的各向异性的液晶。

可聚合的内消旋残基 G^1 和 G^2 可以是相同的或不同的,但优选是相同的。

基团 X 优选选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{OOC}-$ 。

间隔基团 Sp 可以任选由一个或多个氟或氯原子取代,优选是其中没有取代基的基团。特别优选的是,整数 p 的值为 1-12 和不多于 2 个 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代和不多于一个 $-\text{CH}_2-$ 被选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 CONR^1- 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCONR}^1$ 置换。

包括非手性基团 M 的基团 A 和 B 是饱和的或不饱和的或芳族的。它们任选被一个或两个选自 F、Cl、CN、低级烷基、低级链烯基、低级烷氧基和低级烯氧基的取代基取代。优选基团 A 和 B 每个含不多于一个取代基,特别优选的是基团 A 和 B 不含取代基。

基团 A 和 B 优选选自 1, 4-亚苯基、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、反式-1, 4-亚环己基或反式 1, 3-二噁烷-2, 5-二基、1, 4-萘二基和 2, 6-萘二基基团。特别优选的是 A 和 B 选自 1, 4-亚苯基、反式-1, 4-亚环己基和 2, 6-萘二基基团。

包括非手性基团 M 的基团 C 是饱和的、未饱和的或芳族的。它任由一个或两个选自 F、Cl、CN、低级烷基、低级链烯基、低级烷氧基和低级烯氧基的取代基取代。优选基团 C 至多含一个取代基。特别优选的是基团 C 不含取代基。

基团 C 优选选自呋喃-2, 4-二基、呋喃-2, 5-二基、四氢呋喃-2, 4-二基、四氢呋喃-2, 5-二基、二氧戊环-2, 4-二基、二氧戊环-2, 5-二基、噁唑-2, 4-二基、噁唑-2, 5-二基、环戊烷-1, 3-二基、环戊烷-1, 4-二基、1, 4-亚苯基、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、反式-1, 4-亚环己基或二噁烷-2, 5-二基、1, 4-萘二基和 2, 6-萘二基基团。基团 C 特别优选的是选自呋喃-2, 5-二基、四氢呋喃-2, 5-二基、噁唑-2, 5-二基、1, 4-亚苯基、反式-1, 4-亚环己基和 2, 6-萘二基基团。

包括非手性基团 M 的基团 Z^1 优选选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 基团和单键。 Z^1 特别优选的选自 $-\text{O}-$ 或单键。

包括非手性基团 M 的基团 Z^2 和 Z^3 优选选自 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

$-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 基团和单键。 Z^2 和 Z^3 特别优选的是选自 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 基团和单键。

包括非手性基团 M 的基团 R^1 优选选自 CN 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 F 、 Cl 、 CF_3 、 OCF_3 、 OR 、 R 基团，其中 R 表示 C_{1-12} 非手性烷基、在 3 位或更高位有双键的 C_{4-12} 非手性链烯基或氢。 R^1 特别优选的是选自 $-\text{CN}$ 、 F 、 Cl 、 CF_3 、 OCF_3 、 OR 、 R 基团，其中 R 表示 C_{1-8} 非手性烷基或氢。

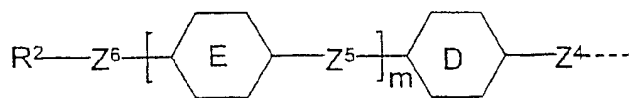
“低级烷基”应理解为包括 C_{1-6} 非手性、直链或支链的烷基，可以存在于本发明的化合物中的低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

“低级链烯基”应理解包括 C_{3-6} 非手性的直链的或支链的链烯基，其中双键位于 2 位或更高位。可以存在于本发明的化合物中的低级链烯基的实例包括 2-丙烯基、3-丁烯基、3-异戊烯基、4-戊烯基、5-己烯基、4-异己烯基等。

“低级烷氧基”应理解为包括 C_{1-6} 非手性的、直链或支链的烷氧基，可以存在于本发明的化合物中的低级烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基等。

“链烯氧基”应理解为包括 C_{3-6} 非手性的、直链或支链的链烯氧基，其中双键位于 2-位或更高位。可以存在于本发明的化合物中的低级烯氧基的实例包括 2-丙烯氧基、3-丁烯氧基、4-戊烯氧基、5-己烯氧基等。

可聚合的内消旋的残基 G^1 和 G^2 优选为相互无关地以通式 III 表示



III

其中

D 和 E 相互无关地选自 1, 4-亚苯基、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基、反式-1, 4-亚环己基和反式-1, 3-二噁烷-2, 5-二基，

m 是 1 或 0，

Z^1 和 Z^5 相互无关地选自单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 OCH_2- 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 和 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 基团；

Z^6 表示通式为 $-(CH_2)_pX-$ 的基团, 其中 p 是数值为 1-18 的整数, X 定义如上, 其中一个或两个非相邻的 $-CH_2-$ 基团可以任选由 $-CH=CH-$ 置换, 或其中一个或两个 $-CH_2-$ 基团可以由一个或两个其它的连接基团 X 置换, 条件是, 首先是基团 Z^6 不含两个相邻的杂原子, 第二, 当 X 是 $-CH_2-$ 时, p 也为 0,

R^2 表示选自下面的可聚合基团: $CH_2=C(Ph)-$ 、 $CH_2=CW-COO-$ 、 $CH_2=CH-COO-Ph-$ 、 $CH_2=CW-CO-NH-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、 $CH_2=CH-OO-C-$ 、 $Ph-CH=CH-$ 、 $CH_2=CH-Ph-$ 、 $CH_2=CH-Ph-O-$ 、 $R^3-Ph-CH=CH-COO-$ 、 $R^3-OO-C-CH=CH-Ph-O-$ 和 2- W -环氧乙基基团

其中

W 表示 H、Cl、Ph 或低级烷基,

R^3 表示低级烷基, 条件是, 当 R^3 连接到亚苯基 ($-Ph-$) 时, 它可以表示氢或低级烷氧基。

“Ph” 和 “Ph-” 将理解为是指苯基。“-Ph-” 将理解为是亚苯基的任何异构体, 即 1, 2-亚苯基、1, 3-亚苯基或 1, 4-亚苯基, 除非看文章上下文的要求。

基团 D 和 E 任选由一个或两个卤素、 $-CN$ 、低级烷基、低级链烯基、低级烷氧基或低级链烯氧基取代。如果有卤素取代基存在, 则优选是 F、Cl。基团 D 和 E 优选选自任选取代的 1, 4-亚苯基和 1, 4-亚环己基环。特别优选的是, 基团 D 和 E 不含取代基。

基团 Z^1 和 Z^5 优选选自单键、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 OCH_2- 、 $-CH=CH-$ 和 $-C\equiv C-$ 基团。 Z^4 和 Z^5 特别优选的是表示单键、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 或 $-OOC-$ 基团。

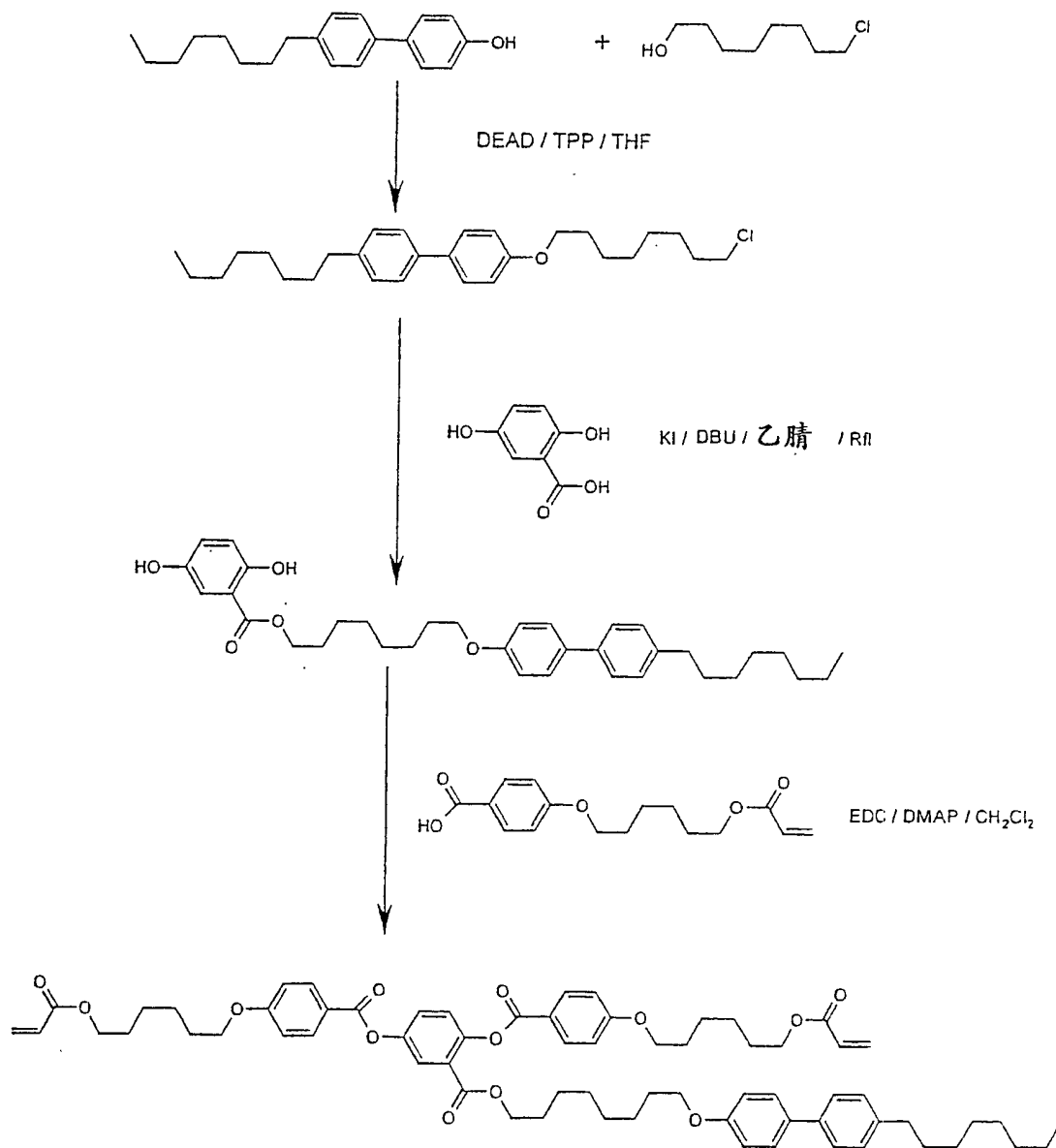
Z^6 可以任选由一个或多个卤素原子取代, 优选为一个或多个氟原子取代。 p 优选为 1-11。 Z^6 优选也可不含取代基。对于基团 Z^6 , 进一步优选 X 选自 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 和 $-OOC-$, 特别是 $-CH_2-$ 或 $-O-$ 。

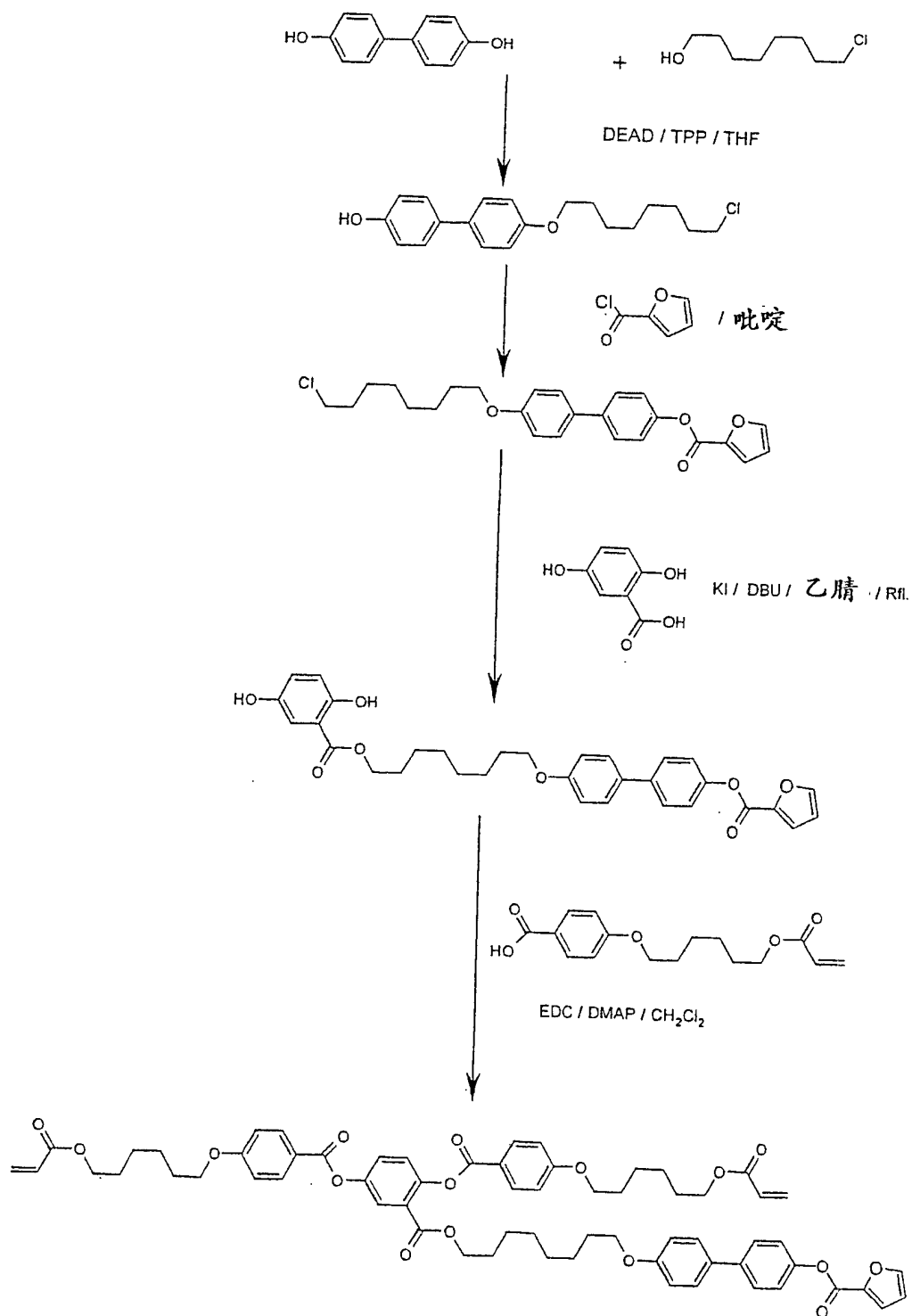
基团 R^2 优选选自 $CH_2=CW-COO-$ 和 $CH_2=CH-O-$ 。

优选, 对于每一基团 G^1 和 G^2 的两个整数 m 的总和为 0 或 1, 特别优选的, 对于 G^1 和 G^2 两者, $m=0$ 。

本发明的化合物用对该领域的人熟知的方法很容易制备, 下面方案 1 和 2 中任何一个方法可以制备该化合物。

方案 1



方案 2

其中:

DEAD 是偶氮二羧酸二乙酯

TPP 是三苯膦

THF 是四氢呋喃

KI 是碘化钾

DBU 是 1, 8-二氮杂双环[5, 4, 0]十一碳-7-烯

EDC 是 N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二亚胺盐酸盐

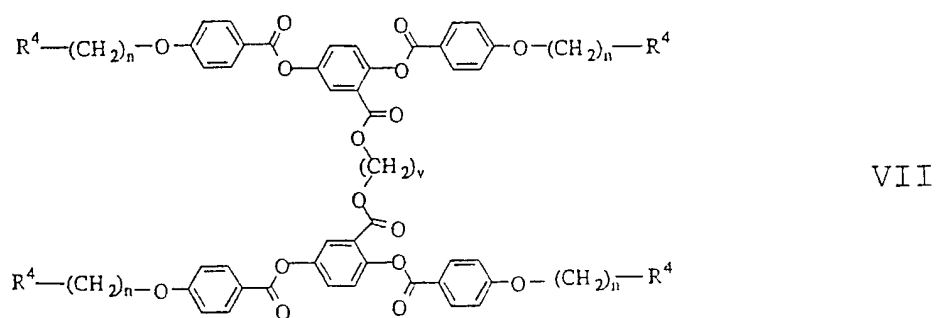
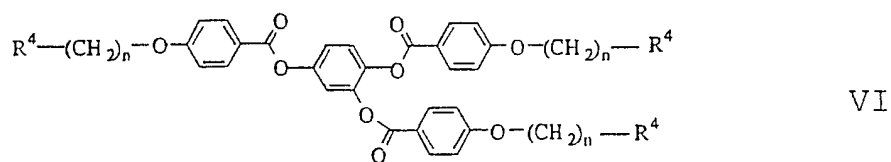
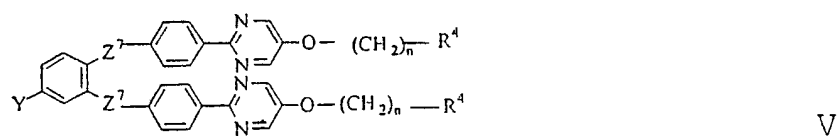
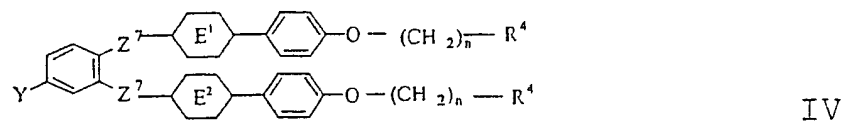
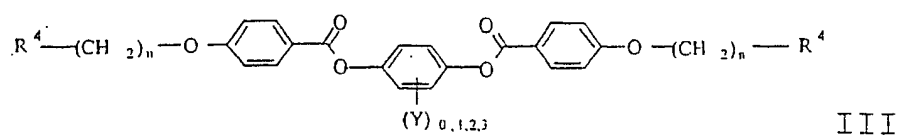
DMAP 是 4-二甲基氨基吡啶

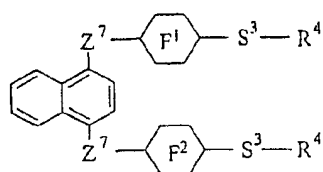
制备本发明的化合物所用的适宜的原料包括苯基和联苯醇和羧酸化合物以及 1, 4-环己二酮。这些原料可以在市场购得或可以很容易地制备以及对熟悉本领域人是熟悉的。

本发明的化合物优选的制备方法是在连接到内消旋残基之前先生成包括侧基的环。或者, 本发明的化合物的制备可以在连接侧基之前先生成包括可聚合的内消旋残基的环, 因此, 本发明的第二方面提供了制备通式(I)化合物的方法, 该方法包括: 生成包括侧基的环, 然后在其上连接内消旋残基。内消旋残基 G^1 和 G^2 优选同时连接到中心环。如上所述, 特别优选的是内消旋的 G^1 和 G^2 是相同的。

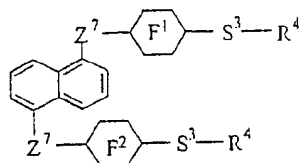
可以理解的是, 本发明的化合物可以用在制备液晶混合物。这些混合物可以通过将通式(I)的化合物同一种或多种其它的成分混合制成。有机溶剂也可以用于制备这些混合物。因此, 本发明的第三方面是提供包括通式(I)的化合物同一种或多种其它成分的液晶混合物。存在于液晶混合物中的一种或多种其它成分还可以是通式(I)的化合物、其他内消旋化合物、同内消旋分子结构相配的化合物或用于引入螺旋间距的手性掺杂剂。这种液晶混合物还可以包括适宜的有机溶剂。可以用在制备这些液晶混合物的溶剂实例包括苯甲醚、N-甲基吗啉、己内酯、环己酮、甲乙酮等。

可以用在制备本发明的第三方面的液晶混合物的其它成分的实例包括以通式III-X表示的化合物。

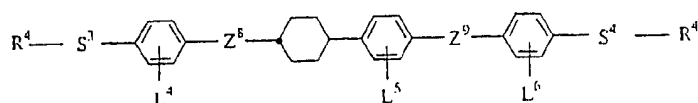




VIII



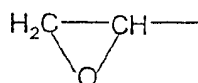
IX



X

其中

R^4 是选自 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{COO}-$ 和



S^3 、 S^4 相互无关地表示 $-(\text{CH}_2)_n-$ 或 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$;

E^1 、 E^2 是相互无关地选自 1, 4-亚苯基、反式 1, 4-亚环己基、吡啶-2, 5-二基、嘧啶-2, 5-二基和反式 1, 4-亚环己基-1, 4-亚苯基基团;

F^1 、 F^2 相互无关地选自 1, 4-亚苯基和 2-或 3-氟-1, 4-亚苯基基团;

L^4 、 L^5 、 L^6 是相互无关地选自 OH 、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 链烯基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷氧基-羰基、甲酰基、 C_1-C_{20} 烷基羰基、 C_1-C_{20} 烷基-羰氧基、卤素、氰基和硝基基团;

Z^7 是选自 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2-$ 和 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ 基团;

Z^8 选自单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的等基团;

Z^9 选自单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 基团;

Y 相互无关地选自羟基、 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -链烯基、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_1-C_{20} -烷氧基羰基、甲酰基、 C_1-C_{20} -烷基羰基、 C_1-C_{20} -烷基羰氧基、氟、氯、溴、氰基和硝基基团；

n 是整数 2-20；以及

v 是整数 2-12。

本发明的化合物也可以用在在底材上通过将本发明的第一方面的液晶化合物或本发明第三方面的混合物在底材上浇注生成液晶化合物层。因此，本发明的第四方面提供了生成液晶网的方法，包括生成包括通式 (I) 的化合物的液晶层和将该层交联。本发明第三方面的液晶混合物也可以用在以相似的方法制造液晶网。

在本发明的第五方面还包括以交联形式的通式 (I) 的化合物的交联的液晶网。包括本发明的第三方面的混合物以交联形式的交联液晶网也可以包括在本发明的这一方面中。

本发明的第六方面提供了使用通式 (I) 的化合物制造光学或电-光装置。在制备光学或电-光装置中使用本发明第三方面的液晶混合物也包括在本发明的这一方面中。

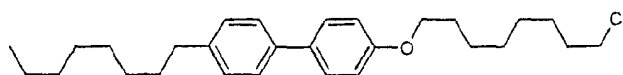
本发明的第七方面提供了包括交联态的通式 (I) 的化合物的光学或电光装置。包括本发明第三方面的交联态的液晶混合物的光学或电光装置也包括在本发明的这一方面中。

现在参考下面的非限制性的实施例讨论本发明。这些实施例只以说明的方式提供。属于本发明的范围内的这些实施例的变化对熟悉该领域的人员很容易理解。

实施例

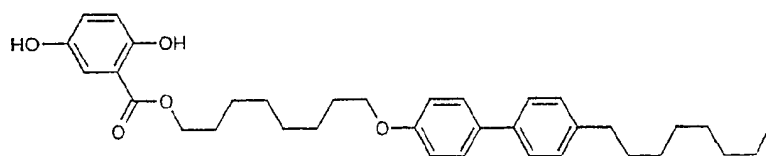
实施例 1

合成 8-氯代辛基-4-(4'-辛基联苯)醚



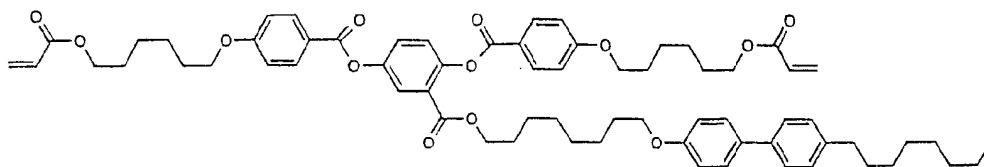
将偶氮二羧酸二乙酯（2.1 克，12 毫摩尔）的四氢呋喃（10 毫升）溶液在 0℃ 下逐滴加到 4-辛基-4'-羟基联苯（3.2 克，11.3 毫摩尔）、8-氯代辛醇（1.9 克，12 毫摩尔）、三苯膦（3.2 克，12 毫摩尔）和四氢呋喃（80 毫升）的溶液中，并在室温下搅拌过夜。将反应混合物加到水（200 毫升）中，并用醋酸乙酯（3X100 毫升）提取。将合并的有机层用水（2X100 毫升）洗、用硫酸镁干燥并过滤。在真空下除去溶剂。残渣（11.1 克）在硅胶柱上用快速色谱法纯化，用甲苯/醋酸乙酯混合物（95: 5）作洗脱剂，得到 4.4 克（93%）的 8-氯代辛基-4-（4'-辛基联苯）醚。

合成 2, 5-二羟基苯甲酸 8[（4'-辛基-4-联苯基）氧]辛酯



将 2, 5-二羟基苯甲酸（1.7 克，11.0 毫摩尔）、1, 8-二氯杂双环[5, 4, 0]十一碳-7-烯（1.7 克，11.0 毫摩尔）、8-氯代辛基-4'-辛基-4-联苯醚（4.4 克，10.2 毫摩尔）、碘化钾（6.6 克，40.0 毫摩尔）和乙腈（150 毫升）的混合物在回流下加热 72 小时。将反应混合物冷却，并倾入水（600 毫升）中，用醋酸乙酯（3X150 毫升）提取，合并的有机层用 1N 的盐酸（150 毫升）和水（2X150 毫升）洗，用硫酸镁干燥并过滤。真空除去溶剂，残渣（4.9 克）从醋酸乙酯/甲苯中重结晶纯化，得到 4.5 克（80%）的 2, 5-二羟基苯甲酸 8[（4'-辛基-4-联苯基）氧]辛酯。

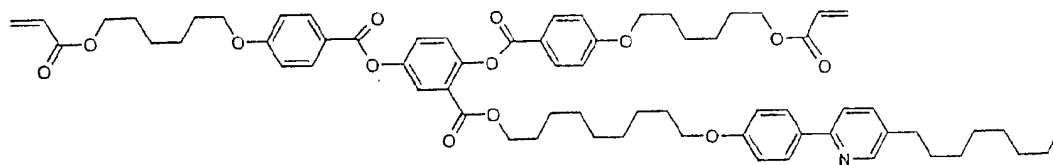
合成[[[8-[(4'-辛基-4-联苯基)氧]辛基]氧]羰基]-对-亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧)己基]氧]苯甲酸酯]



将 N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳二亚胺盐酸盐(2.6 克, 13.7 毫摩尔) 在二氯甲烷(50 毫升) 中的溶液在 0℃ 下慢慢加到 8-[(4'-辛基-4-联苯基) 氧] 辛基-2, 5-二羟基苯甲酸酯(3.0 克, 5.5 毫摩尔)、4-(6-丙烯酰基-己基氧) 苯甲酸(4.1 克; 13.7 毫摩尔) 和 4-二甲基氨基吡啶(1.3 克, 10.9 毫摩尔) 在二氯甲烷(100 毫升) 的溶液中。混合物在室温下搅拌过夜, 并加到水(200 毫升) 中, 用二氯甲烷(3X100 毫升) 提取。合并的有机层用水(2X100 毫升) 洗, 用硫酸镁干燥并过滤。在真空下除去溶剂。残渣(8.4 克) 在硅胶柱上用甲苯/醋酸乙酯混合物(95: 5) 作洗脱液进行快速色谱法纯化, 从醋酸乙酯/己烷中重结晶得到 2.2 克(38%) 的[[[8-[(4'-辛基-4-) 联苯] 氧] 辛基] 氧] 羧基]-对-亚苯基双[对-[[6-(丙烯酰氧) 己基] 氧] 苯甲酸酯]。熔点 (C-N)=89.5℃, 清亮点 (N-I)=103℃。

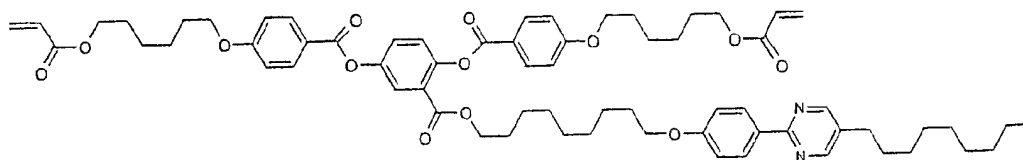
用相似的方法合成下面的化合物。

2, 5-双-[4-(6-丙烯酰氧己基氧) 苯甲酰氧] 苯甲酸 8-[4-(5-辛基吡啶-2-基) 苯氧基] 壬基酯



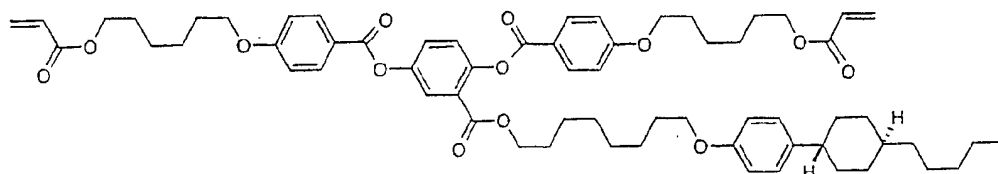
熔点 (C-N)=61℃, 清亮点 (N-I)=89℃

[[[9-[对-(5-壬基-2-嘧啶基) 苯氧基] 壬基] 氧] 羧基]-对-亚苯基双[对-[[6-(丙烯酰氧) 己基] 氧] 苯甲酸酯]

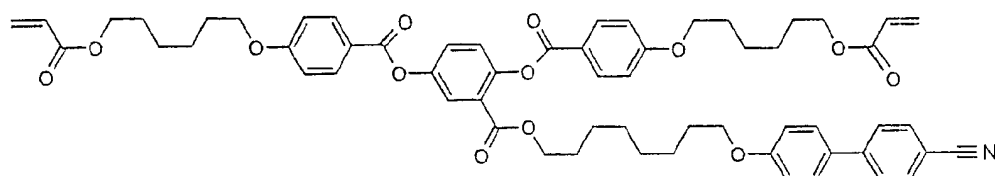


熔点 (C-N) = 55.5°C, 清亮点 (N-I) = 90.2°C

[[[8-[对-(反式-4-戊基环己基)苯氧基]辛基]氧]羰基]对-亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧)己基]氧]苯甲酸酯]



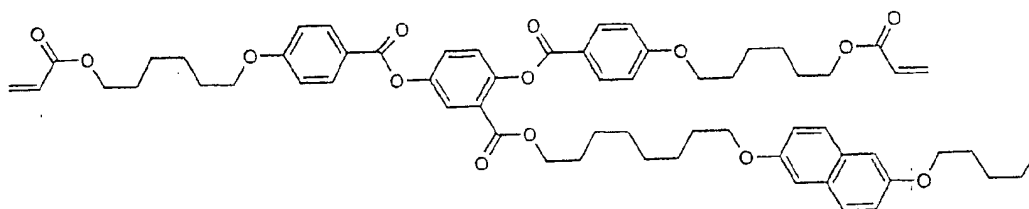
[[[8-[(4'-氰基-4-联苯基)氧]辛基]氧]羰基]-对-亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧)己基]氧]苯甲酸酯]



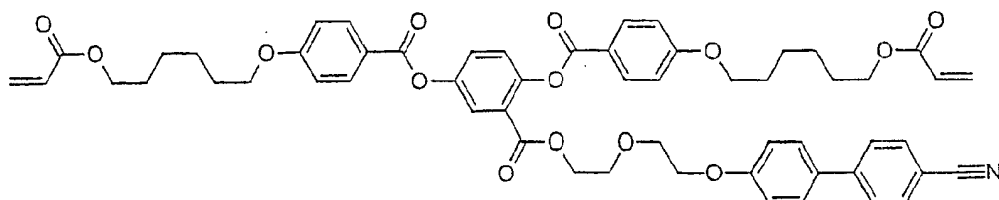
熔点 (C-N) = 72°C, 清亮点 (N-I) = 114.7°C

在 MPK 中的溶解度: 7.2%

2, 5-双[4-(6-丙烯酰氧己基氧)苯甲酰氧]苯甲酸 8-(6-戊氧基-2-萘基氧)辛酯]

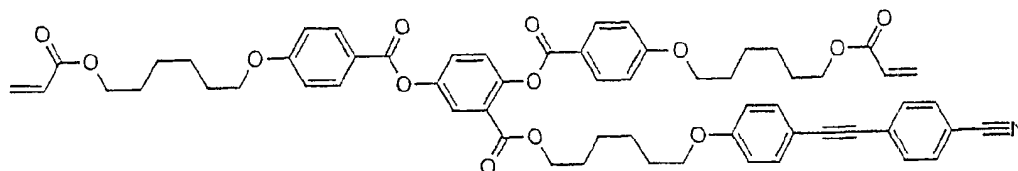


[[2-[2-[(4'-氰基-4-联苯基)氧]乙氧基]乙氧基]羰基]-对-亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧)己基氧]苯甲酸酯]



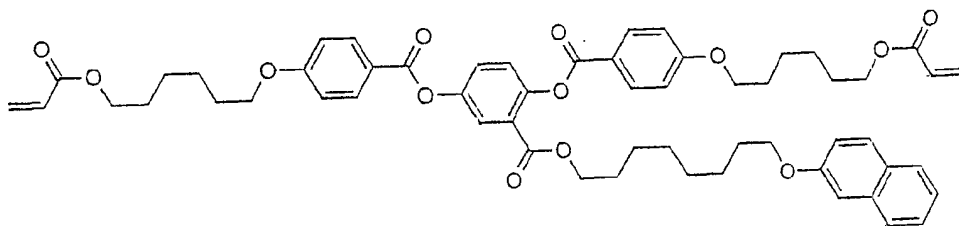
熔点 (C-N) = 54℃, 清亮点 (N-I) = 86℃, 在 MPK 中的溶解度: 33.2%

2, 5-双[4-(6-丙烯酰氧己基氧)苯甲酰氧]苯甲酸 6-[4-[(4-氰基苯基)乙炔基]苯基氧]己酯



熔点 (C-N) = 71.4℃, 清亮点 (N-I) = 130.6℃

2, 5-双[4-(6-丙烯酰氧己基氧)苯甲酰氧]苯甲酸 8-(2-萘基氧)辛酯

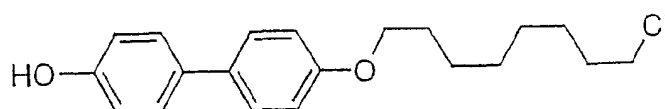


熔点 (C-N) = 63℃, 清亮点 (N-I) = 74℃

此化合物可以过冷。

实施例 2

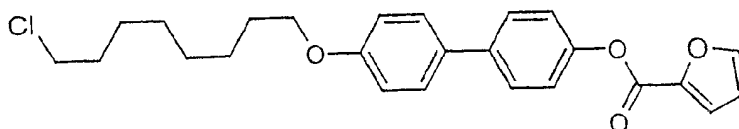
合成 4'-[(8-氯代辛基)氧]-4-联苯醇



将偶氮二羧酸二乙酯 (3.5 克, 20 毫摩尔) 和四氢呋喃 (10 毫升) 的溶液在 0℃ 逐滴加入到 4, 4'-二羟基联苯 (7.4 克, 40 毫摩尔)、8-氯-1-辛醇 (3.3 克, 20 毫摩尔)、三苯膦 (5.2 克, 20 毫摩尔) 和四氢呋

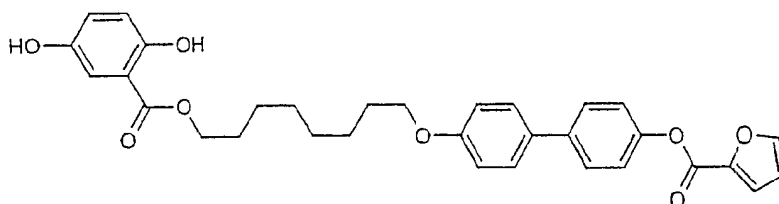
喃（120 毫升）的溶液中，在室温下搅拌 72 小时。将反应混合物加到水（400 毫升）中并用醋酸乙酯（3X150 毫升）提取。将合并的有机层用水（2X150 毫升）洗，用硫酸镁干燥并过滤。在真空下除去溶剂。残渣（19.2 克）在硅胶柱上用甲苯/醋酸乙酯混合物（95: 5）作洗脱液，用快速色谱法纯化，得到 2.6 克（40%）的 4'-[(8-氯代辛基)氧]-4-联苯醇。

合成 4'-[(8-氯代辛基)氧]-4-联苯基-2-糠酸酯



将糠酰氯（1.3 克，9.8 毫摩尔）溶液在 0℃ 逐滴加入到 4'-[(8-氯代辛基)氧]-4-联苯醇（2.6 克，7.8 毫摩尔）和吡啶（20 克，253 毫摩尔）的溶液中，在室温下搅拌过夜。将得到的混合物加到 1N 盐酸（200 毫升）中并用醋酸乙酯（3X100 毫升）提取。将合并的有机层用饱和的氯化钠溶液（2X80 毫升）洗、用硫酸镁干燥并过滤。在真空下除去溶剂。残渣（3.3 克）从醋酸乙酯/己烷中重结晶纯化，得到 2.9 克（88%）的 4'-[(8-氯代辛基)氧]-4-联苯基-2-糠酸酯。

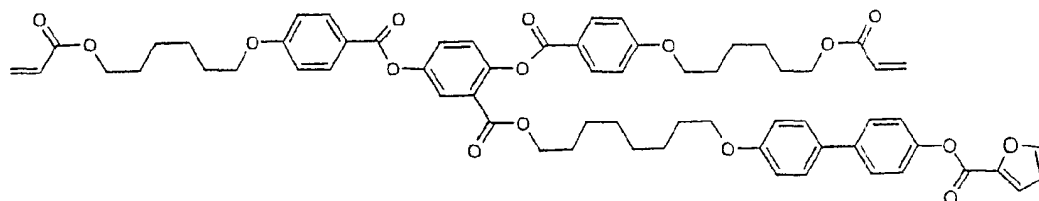
合成 {[8-[(2, 5-二羟基苯甲酰基)氧]辛基]氧}-4-联苯基-2-糠酸酯



将 2,5-二羟基苯甲酸（1.1 克，7.0 毫摩尔）、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯（1.1 克，7.0 毫摩尔）、4'-[(8-氯代辛基)氧]-4-联苯基-2-糠酸酯（2.9 克，6.8 毫摩尔）、碘化钾（5.2 克，35 毫摩尔）和乙腈（100 毫升）的混合物加热回流 48 小时，将冷却的反应混合物倾入水（500 毫升）中并用醋酸乙酯（3X150 毫升）提取。将合并的有机层用 1N 的盐酸（100 毫升）和水（2X100 毫升）洗，用硫酸镁干燥并过滤。在真空下除去溶剂。残渣（2.8 克）在硅胶柱上用甲苯/醋酸乙酯混合物（93: 7）作洗脱液，

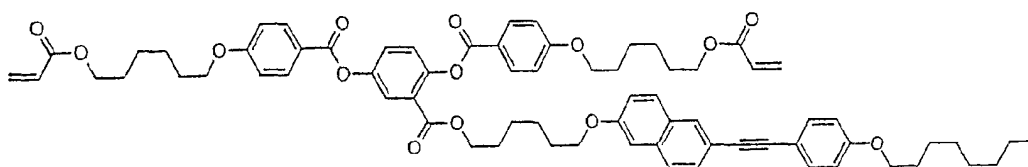
用快速色谱法纯化, 得到 1.1 克 (30%) 的 {[8-[(2, 5-二羟基苯甲酰基)氧]辛基]氧}-4-联苯基-2-糠酸酯。

合成呋喃-2-羧酸的 4' - (8-{2, 5-双[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧]苯甲酰氧}辛基氧)联苯-4-基酯



将 N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基-碳二亚胺盐酸盐 (1.0 克, 5.1 毫摩尔) 在二氯甲烷 (20 毫升) 中的溶液在 0℃ 慢慢地加入到 4'-[[8-[(2, 5-二羟基苯甲酰基)氧]辛基]氧]-4-联苯基-2-糠酸酯 (1.1 克, 2.0 毫摩尔)、4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酸 (1.5 克, 5.0 毫摩尔) 和 4-二甲基氨基吡啶 (0.5 克, 3.9 毫摩尔) 在二氯甲烷 (30 毫升) 的溶液中, 将混合物在室温下搅拌过夜。将混合物加到水 (200 毫升) 中, 用二氯甲烷 (3X100 毫升) 提取。将有机层用水 (2X80 毫升) 洗、用硫酸镁干燥并过滤。在真空下除去溶剂。残渣 (2.6 克) 在硅胶柱上用甲苯/醋酸乙酯混合物 (90: 10) 作洗脱液, 用快速色谱法纯化, 从醋酸乙酯/异丙醇中重结晶, 得到 0.4 克 (19%) 的呋喃-2-羧酸 4'-(8-{2, 5-双[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧]苯甲酰氧}辛基氧)联苯-4-基酯。熔点 (C-N)=89.5℃, 清亮点 (N-I)=103℃。此化合物在低于室温是过冷的。

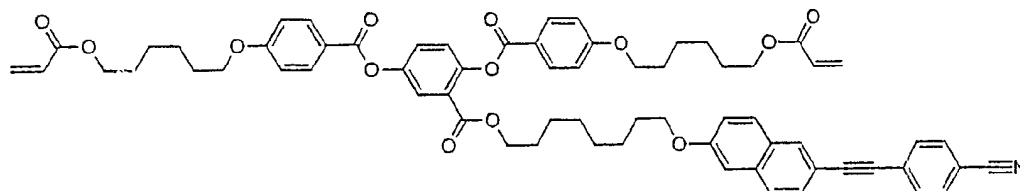
2, 5-双[4-(6-丙烯酰氧己基氧)苯甲酰氧]苯甲酸 8-[6-[(4-辛基氧苯基)乙炔基]-2-萘基氧]己酯



熔点 (C-N) = 67℃, 清亮点 (N-I) = 145℃

此化合物可以过冷

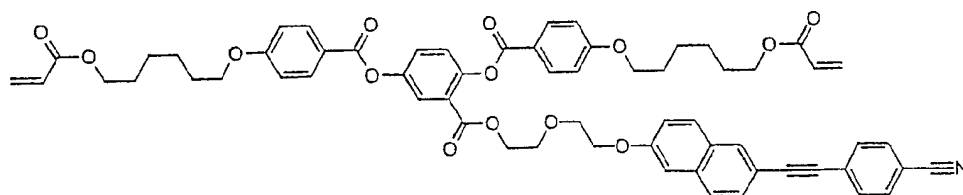
2, 5-双[4-(6-丙烯酰氧己基氧)苯甲酰氧]苯甲酸 8-[6-[(4-氰基苯基)乙炔基]-2-萘基氧]辛酯



熔点 (C-N) = 103℃, 清亮点 (N-I) = 142℃

此化合物可以过冷。

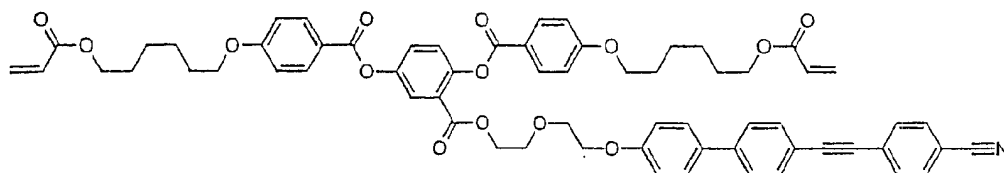
[[2-[2-[2-[(4-氰基苯基)乙炔基]-6-萘基氧]乙氧基]乙氧基]羰基]-对-亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧)己基氧]苯甲酸酯]



熔点 (C-N) = 90℃, 清亮点 (N-I) = 133℃

此化合物可以过冷。

[[2-[2-[4'-[(4-氰基苯基)乙炔基]-4-联苯基氧]乙氧基]乙氧基]羰基]-对-亚苯基双[对-[6-(丙烯酰氧)己基氧]苯甲酸酯]



熔点 (C-N) = 93℃, 清亮点 (N-I) = 177℃

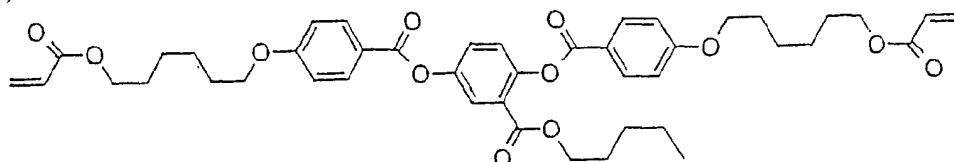
此化合物可以过冷

实施例 3

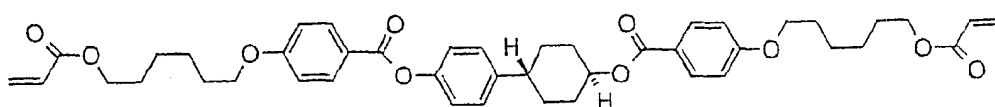
制备向列液晶薄膜

(i) 制备下面成分在苯甲醚中的混合物:

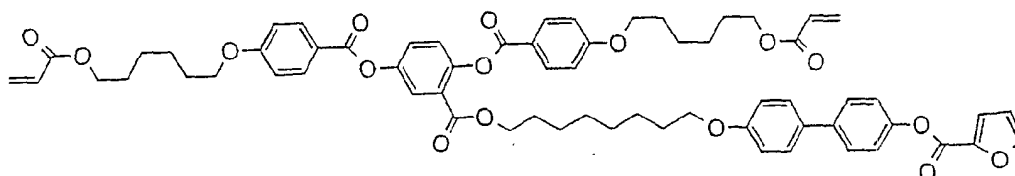
60%重量的



20%重量的



10%重量的

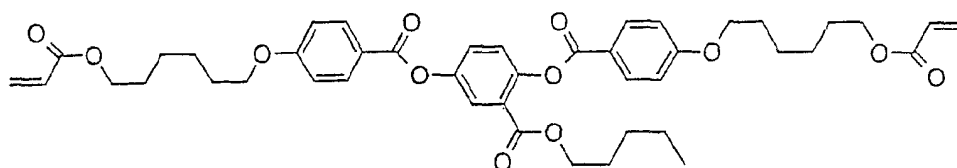


和 10%重量的二丙烯酸 1,4-丁二醇酯作为生成聚合物网的助催化剂。另外在此混合物中加入 500ppm 的 2,6-二-(叔丁基)-4-羟基甲苯 (BHT) 抑制剂以防止不到时间的聚合。聚合反应用 500ppm 的引发剂如 Irgacure 369 (市场上可以从瑞士的 Basle 的 Ciba Geigy 公司购得) 启动, 将混合物在室温下搅拌, 然后旋涂在有取向层的玻璃板上, 生成厚度约 800 纳米的液晶薄膜。将此薄膜在 50℃ 干燥 1 或 2 分钟, 然后在室温下在氮气下用汞灯以紫外光照射约 5 分钟进行光聚合。

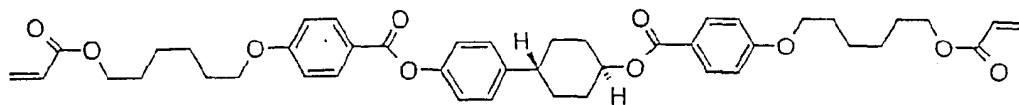
在室温下此取向良好的薄膜显示出向列中间相。

(ii) 按照实施例 1 的方法制备下列成分在苯甲醚中的混合物。

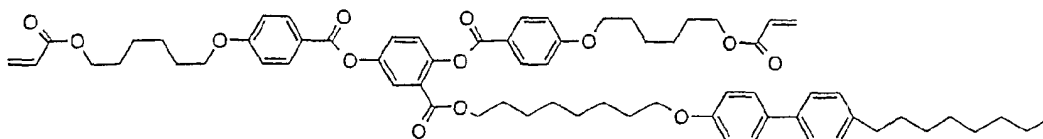
60%重量的



20%重量的



10%重量的



和 10%重量的二丙烯酸 1, 4-丁二醇酯 (Aldrih)。

这种向列薄膜在室温下也显示取向良好的向列中间相, 清亮点约 85 °C。此外, 通过椭圆偏光法测定, 此薄膜显示相对于底材平面有约 1 °的倾斜角。