

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97 131 362 (09K 19/34 (2006.01))
(09K 19/20 (2006.01))

※申請日期： 97.8.15 ※IPC 分類： (09K 19/42 (2006.01))
(09K 19/52 (2006.01))

一、發明名稱：(中文/英文)

生物鹼單體、液晶組合物及由其製得之聚合物網狀結構

ALKALOID MONOMERS, LIQUID CRYSTAL COMPOSITIONS AND
POLYMER NETWORKS DERIVED THEREFROM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬可 B 葛登芬傑
GOLDFINGER, MARC B.
2. 齊凱
QI, KAI

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 中華人民共和國 P.R.C.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年08月15日；60/955,949

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於對掌性生物鹼單體之化學合成、包含該等對掌性生物鹼單體之液晶組合物以及該等液晶組合物之聚合以提供具有有用的膽固醇光學性質及穩定性之聚合物網狀結構。

本案主張2007年8月15日申請之美國臨時申請案60/955,949之權利，該案在此引用整體併入本文供作全方位之參考。

【先前技術】

熱向型液晶通常為具有明顯的形狀各向異性之結晶化合物。即，在分子水平上，該等熱向型液晶之特徵在於棒狀或盤狀結構。在加熱時，該等熱向型液晶通常會逐步熔化，呈現一個或多個自晶體至最終各向同性相之熱轉變。中間相可包括若干種碟狀相(其中各分子通常侷限於各層)及一向列相(其中各分子彼此平行排列但不具有位置長程有序性)。液晶相可在加熱循環中獲得或者可在自各向同性相冷卻時獲得。關於(概言之)液晶及(具體而言)扭轉向列型液晶之結構的綜合描述在「The Physics of Liquid Crystals,」 P. G. de Gennes and J. Prost, Oxford University Press, 1995中給出。

向列相之一種重要的變體係一種其中對掌性部分基團存於其中之變體，稱作扭轉向列相、對掌性向列相或膽固醇相。在此情形中，各分子在向列相中時彼此平行，但各分

子之定向子(各棒狀分子之平均取向)經由層厚度改變取向以提供螺旋狀堆積之向列型分子。螺旋結構之螺距垂直於該等分子之長軸。各向異性分子之此螺旋狀堆積可導致扭轉向列相具有重要的光學特性，包括圓二色性、高度旋光本領及選擇性光反射，包括紫外光、可見光及近-IR光。可見光區之反射形成色彩鮮亮的層。螺旋方向可為右旋或左旋且旋轉方向係該材料之重要特性。對掌性部分基團可存於液晶分子自身中(例如，如同膽固醇酯中之情形)，或可作為摻雜劑添加至向列相中從而誘導膽固醇相。此現象有大量文獻記載，如在(例如)H. Bassler及M.M. Labes, J. Chem. Phys., 52, 631 (1970)中所述。

人們在藉由合成、聚合及其他方式製備呈現固定膽固醇光學性質之穩定聚合物層的方法中已經付出了巨大的努力。一種方法係合成在熔化時呈現膽固醇相之單官能團及/或多官能團反應性單體、調配低熔點液晶組合物及聚合呈其膽固醇相形式之液晶組合物以提供呈現穩定膽固醇相光學性質之聚合物網狀結構。單獨使用膽固醇單體(如在美國專利第4,637,896號中所揭示)可提供具有期望光學性質之膽固醇層，但該等聚合物層擁有相對較弱之機械性質。

人們已經致力於藉由調配能夠交聯聚合以提供聚合物網狀結構之扭轉向列型單體相來改良物理性質及熱穩定性。然而，人們仍需要在可聚合向列型液晶中具有良好相兼容性、高螺旋扭轉力(HTP)之可聚合對掌性單體。高HTP有利於使用較少量的擬用於扭轉向列型調配物之昂貴對掌性

組份來產生期望螺距。人們需要良好的相兼容性以防止對掌性單體自扭轉向列型調配物過早結晶或相分離。

具有高HTP及良好相兼容性之基於異山梨醇對掌性基團之交聯對掌性單體揭示於美國專利第6,723,395號中。具有高HTP及良好相兼容性之基於生物鹼單體之對掌性單體揭示於美國專利第7,022,259號中。然而，基於生物鹼單體之對掌性摻雜劑不能實質共價鍵結至聚合物網狀結構。在某些應用中，此等不可聚合單體可呈現足夠的穩定性。然而，對於許多光學應用而言，膽固醇層與另一層接觸。該另一層可為另一膽固醇層或不同材料。在此情形中，對掌性摻雜劑對遷移及/或提取之穩定性變得十分關鍵。此乃因如上文所述對掌性摻雜劑之濃度及HTP在相當大的程度上決定螺距且因此決定最大反射波長。因此，人們仍需要與可聚合向列相具有良好相兼容性、呈現高HTP並在聚合物網狀結構中對遷移呈現相當大的穩定性之對掌性單體。

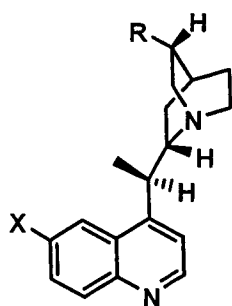
【發明內容】

本文所揭示一個本發明實施例係可藉由下式(I)之結構表示的化合物：

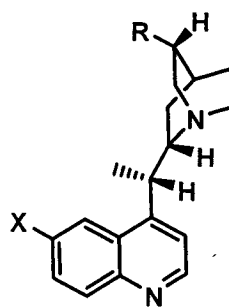


其中

D係對掌性部分基團(D1)或(D2)，其係藉由自選自由下列組成之群之生物鹼去除甲醛(formal)的羥基基團來製得：(-)辛可尼丁，CAS [485-71-2]；(+)-辛可寧，CAS [118-10-5]；奎寧，CAS [130-95-0]及奎尼丁，CAS [56-54-2]；及其二氫-衍生物：



(D1)



(D2)

X係氫或 $-\text{OCH}_3$ ；

R係 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；

S_1 係選自由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$ 及 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 組成之群的連接基團；

S_2 及 S_3 係各自獨立地選自由下列組成之群之連接基團：共價鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}_1-$ 、 $-\text{NR}_1\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{SC}(\text{O})-$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$ ；

R_1 係氫或 C_1 至 C_4 烷基；

每一B係獨立地選自由下列組成之群之二價基團：具有1個至16個碳原子、視情況具有一個或多個稠合環及視情況經L單或多取代之脂族及芳族碳環及雜環基團；

L係選自由下列取代基組成之群： F 、 Cl 、 $-\text{CN}$ 及 $-\text{NO}_2$ ；以及具有1個至8個碳原子之烷基、烷氧基、烷基羰基及烷氧基羰基基團，其中一個或多個碳原子視情況經F或Cl取代；

A_1 係具有2個至20個碳原子之二價直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有選自基團 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 之連接基團；

R_p 係可聚合基團；

m係整數1或2；且

n係整數0或1。

本發明之另一實施例係一種包含至少一種如上文所定義對掌性式(I)化合物之可聚合液晶組合物。另一實施例係一種由包含至少一種如上文所定義式(I)化合物之液晶組合物之聚合製得之聚合物網狀結構；且更具體而言，係對該對掌性化合物之遷移呈現相當大的穩定性之聚合物網狀結構。另一實施例係一種包含上文所定義聚合物網狀結構之光學元件。

除非本文明確說明，否則術語(甲基)丙烯酸鹽、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸及諸如此類在本文中涵蓋包含基團 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_2)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 之材料及部分基團；包括甲基丙烯酸，其中 R_2 係甲基；丙烯酸，其中 R_2 係氫；氯代丙烯酸，其中 R_2 係Cl；及氟代丙烯酸，其中 R_2 係F。

【實施方式】

扭轉向列相(在本文中亦稱作膽固醇相或對掌性向列相)可選擇性地反射紅外光區、可見光區或紫外光區之光的能力可用於許多應用。當平面偏振光或非偏振光之傳播方向係沿著扭轉向列型層之螺旋軸時，最大反射波長 λ_0 由等式 $\lambda_0=n_a p$ 決定，其中 n_a 係 n_o 與 n_e 之平均值，且 n_o 及 n_e 分別被定義為在傳播方向上所量測扭轉向列相之尋常折射率及非常折射率；且其中p係螺旋結構之螺距(螺旋結構自身重複之距離)。不在 λ_0 附近之光之透射基本上不受影響。對於具有在波長 λ_0 附近之波長的光而言，扭轉向列相呈現選擇性

光反射以致於約50%光反射及約50%光透射，其中反射光束及透射光束二者實質上係圓偏振光。可藉由操控對掌性摻雜劑之量、摻雜劑之扭轉力及所選向列型材料來有效地調整螺距 p 。螺距對溫度(隨溫度變化會展開或收縮)、電場、摻雜劑及其他環境考慮因素敏感。因此，在扭轉向列相中，可使用各種各樣的工具實現螺距操控進而達成最大反射波長。

視扭轉向列型物質之螺旋結構的固有旋轉方向(即，其係右旋抑或左旋)而定，透射光係右旋圓偏振光(RHCPL)或左旋圓偏振光(LHCPL)。為了符合通用慣例，在下文中藉由在 λ_0 周圍波長區域中反射之光的類型來鑑別扭轉向列型液晶物質。當將膽固醇層或扭轉向列型層描述為右旋時，意指其反射RHCPL且當將一層描述為左旋時，意指其反射LHCPL。在 λ_0 下，右旋扭轉向列型液晶層基本上完全透射LHCPL，而該層近乎完全反射RHCPL。當然，此設想膽固醇層或扭轉向列型層最佳在平面取向上排列。相反，在 λ_0 下，左旋扭轉向列型液晶層基本上完全透射RHCPL，而該層近乎完全反射LHCPL。由於平面偏振光或非偏振光含有等量的RHCPL及LHCP，扭轉向列型層在 λ_0 下對此等光源透射大約50%。當然，此設想膽固醇層或扭轉向列型層最佳在平面取向上排列。

在某些光學應用(例如，控制太陽光之應用)中，較佳地，實質上某些波長之所有光被反射。此要求每一旋向性應存在至少一個層，即，反射RHCPL之層及反射LHCPL之

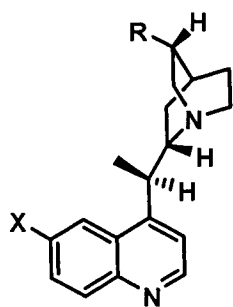
層。一種用於反射實質上所有在 λ_0 附近之光的方法係使用具有相似 λ_0 之兩個扭轉向列型層，一層右旋且一層左旋。經由第一層透射之在 λ_0 周圍區域之光可經由第二層反射，結果係波長在 λ_0 附近的實質上所有入射光都被反射。在理論上，此可藉由在匹配扭轉向列型層中使用具有相反對掌性之對映異構體對掌性摻雜劑來實現。然而，在大多數情形中，該配對之一種或兩種對掌性摻雜劑通常十分昂貴或不可獲得。因此，人們需要尋找與向列相具有良好兼容性、具有高HTP、可用於形成右旋向列型層及左旋向列型層且在聚合物網狀結構內呈現極佳穩定性之適宜對掌性摻雜劑。極佳穩定性值得注意，此乃因如上文所述對掌性摻雜劑之濃度在很大程度上決定該網狀結構之螺距大小。

本文所揭示一個本發明實施例係可藉由下式(I)之結構表示的化合物：

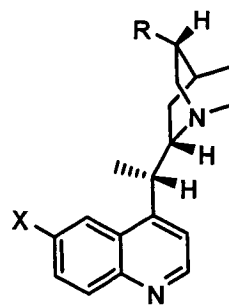


其中

D係對掌性部分基團(D1)或(D2)，其係藉由自選自由下列組成之群之生物鹼去除甲醛的羥基基團來製得：(-)辛可尼丁，CAS [485-71-2]；(+)-辛可寧，CAS [118-10-5]；奎寧，CAS [130-95-0]及奎尼丁，CAS [56-54-2]；及其二氫-衍生物：



(D1)



(D2)

X係氫或 $-\text{OCH}_3$ ；

R係 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；

S_1 係選自由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$ 及 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 組成之群的連接基團；

S_2 及 S_3 係各自獨立地選自由下列組成之群之連接基團：共價鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}_1-$ 、 $-\text{NR}_1\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{SC}(\text{O})-$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$ ；

R_1 係氫或 C_1 至 C_4 烷基；

每一B係獨立地選自由下列組成之群之二價基團：具有1個至16個碳原子、視情況具有一個或多個稠合環及視情況經L單或多取代之脂族及芳族碳環及雜環基團；

L係選自由下列取代基組成之群：F、Cl、 $-\text{CN}$ 及 $-\text{NO}_2$ ；以及具有1個至8個碳原子之烷基、烷氧基、烷基羰基及烷氧基羰基基團，其中一個或多個碳原子視情況經F或Cl取代；

A_1 係具有2個至20個碳原子之二價直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有選自基團 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 之連接基團；

R_p 係可聚合基團；

m係整數1或2；

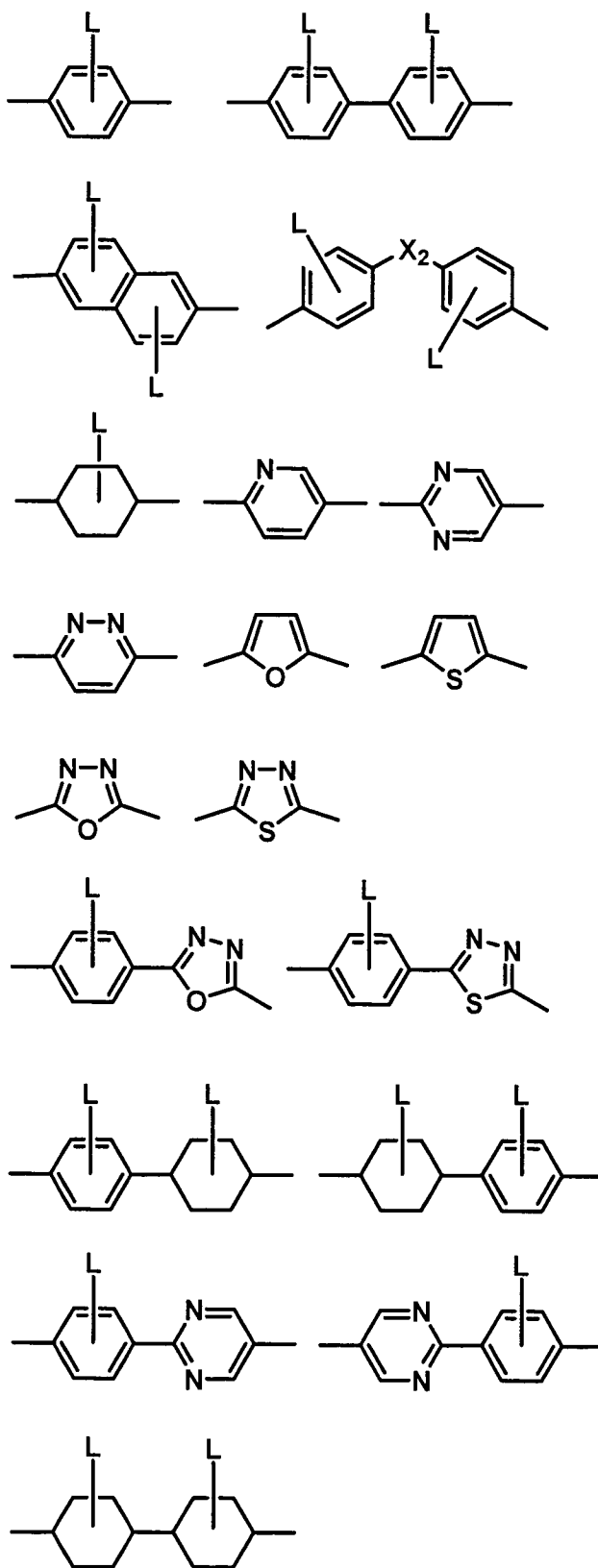
n係整數0或1。

在式(I)中，針對 S_1 所列示式之左側與對掌性部分基團(Ia)或(Ib)連接。在較佳實施例中， S_1 係 $-\text{OC}(\text{O})-$ 。術語「視情況間雜有選自基團 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 之連接基團」意指 A_1 包括具有一個或多個該等連接基團且(倘若存在)較佳具有1個至3個該等連接基團之烷基基團；限制條件為僅有一個連接基團(包括連接基團 S_2 及 S_3)與任一個烷基碳原子鍵結，且沒有連接基團彼此鍵結。含有一個或多個連接基團之適宜 A_1 二價基團的實例係具有式 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_t\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 之聚氧化烯烴鏈，其中t係1至9之整數。

在一個實施例中， $-\text{R}_p$ 係選自由下列組成之群： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_2)-$ 、縮水甘油醚、丙烯醚、環氧丙烷及1,2-、1,3-和1,4-經取代之苯乙烯基以及經烷基取代之苯乙烯基基團，其中 R_2 係氫、Cl、F、CN或 CH_3 。較佳地， $-\text{R}_p$ 係 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_2)-$ 且 R_2 係氫或 CH_3 。較佳實施例係其中 $n=0$ ，基團 $-\text{S}_2-\text{R}_p$ 係 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_2)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 且 R_2 係氫或 $-\text{CH}_3$ 者。另一較佳實施例係其中 $n=1$ ，基團 $-\text{S}_3-\text{R}_p$ 係 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_2)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 且 R_2 係氫或 $-\text{CH}_3$ 者。另一較佳實施例係其中 S_1 係 $-\text{O}-$ 或 $-\text{OC}(\text{O})-$ 者。另一較佳實施例係其中 S_1 及 S_2 均為 $-\text{OC}(\text{O})-$ 者。在另一較佳實施例中，當 S_2 係連接基團 $-\text{OC}(\text{O})-$ 或 $-\text{SC}(\text{O})-$ 時， A_1 係具有3個至20個碳原子之直鏈。

術語「每一B係獨立地選自下列基團之二價基團」意指

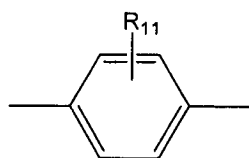
當 $m=2$ 時，該兩個 B 單元可獨立地選擇，即，其可為相同的或不同的。較佳地，B 係選自由下列組成之群：



;

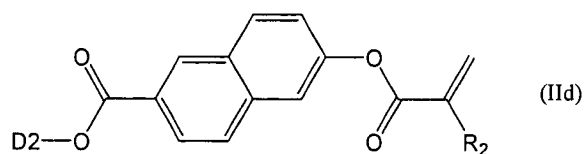
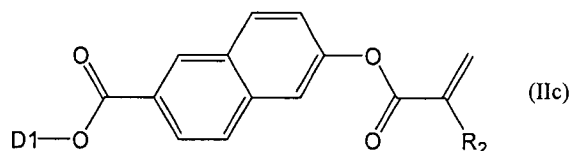
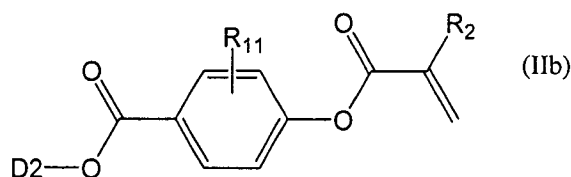
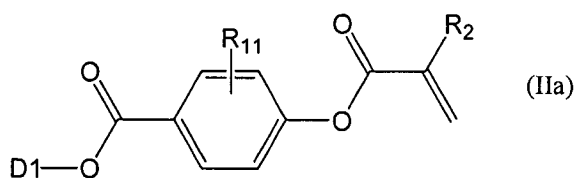
其中 X_2 係選自下列基團之二價基團： $-O-$ 、 $-(CH_3)_2C-$ 及 $-(CF_3)_2C-$ ；且 L 係如上文所定義。

在較佳實施例中，每一 B 獨立地為選自由下列組成之群之二價基團：1,4-環己基；2,6-萘基；4,4'-聯苯基；及經 R_{11} -取代之1,4-苯基，其中 R_{11} 係 H 、 $-CH_3$ 或 $-OCH_3$ 。術語「經 R_{11} -取代之1,4-苯基」係指基團



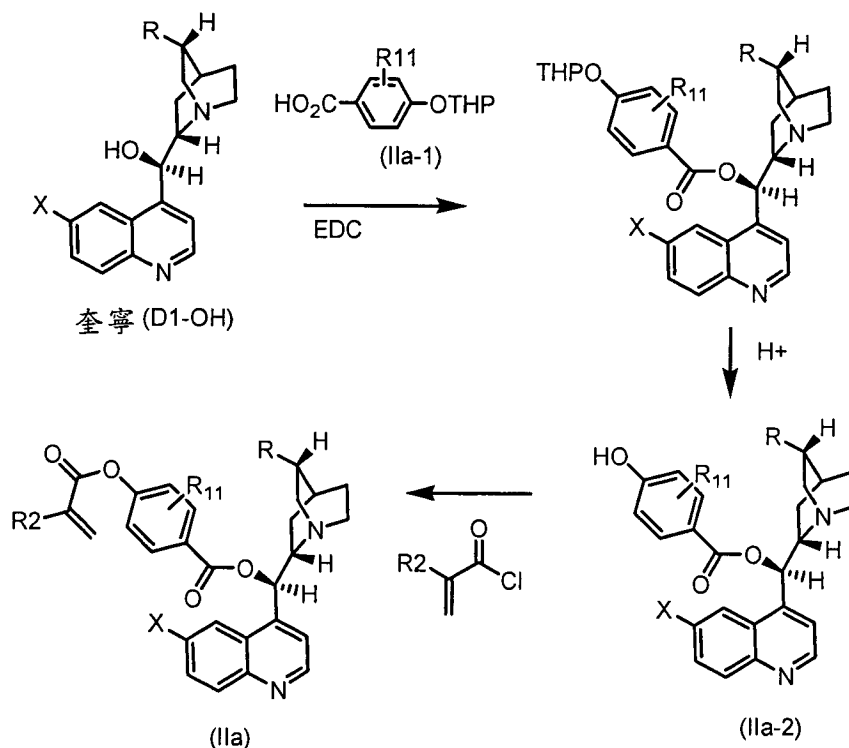
其中 R_{11} 可與四個可用碳原子之任一個鍵結。尤佳實施例係其中每一 B 獨立地為二價基團經 R_{11} -取代之1,4-苯基者。

另一實施例係一類如下稱為式(I)之化合物：其中 S_1 及 S_2 各自為 $-OC(O)-$ ； m 係整數1； B 係2,6-萘基或經 R_{11} -取代之1,4-苯基；且 $-R_p$ 係 $CH_2=C(R_2)-$ 。此較佳群組之化合物係選自由式(IIa)、(IIb)、(IIc)及(IId)組成之群：



其中D1、D2、R₁₁及R₂均為如上文所定義。

式(IIa)化合物可藉由反應圖1所概述合成途徑來製造，該反應圖例示以奎寧，CAS [130-95-0] (其係D1-OH)開始之合成，其中在D1-OH內，X係-OCH₃且R係-CH=CH₂：



反應圖 1

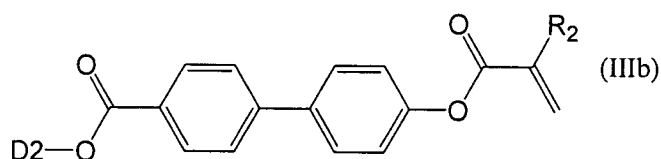
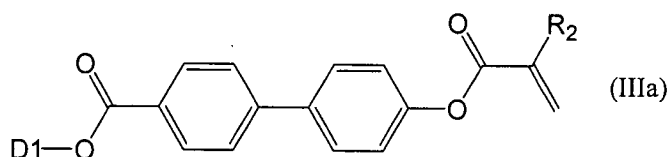
於氫氣酸 1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳化二亞胺 (EDC)存在時使用式(IIa-1)之 4-四氫吡喃基苯甲酸對奎寧實施酯化；繼而使用酸裂解四氫吡喃基 (THP) 醚以提供式(IIa-2)之 4-羥基苯甲酸酯。使用(甲基)丙烯醯氯對 4-羥基苯甲酸酯(IIa-2)實施醯化以提供(IIa)。

式(IIc)之化合物可藉由奎寧與 6-(丙烯醯氧基)-2-萘甲醯氯之醯化反應來製造，如在本文實例中所示。

在本文中，使用奎寧例示所有合成途徑。然而，亦可藉助下列物質使用類似合成途徑：辛可尼丁，CAS [485-71-

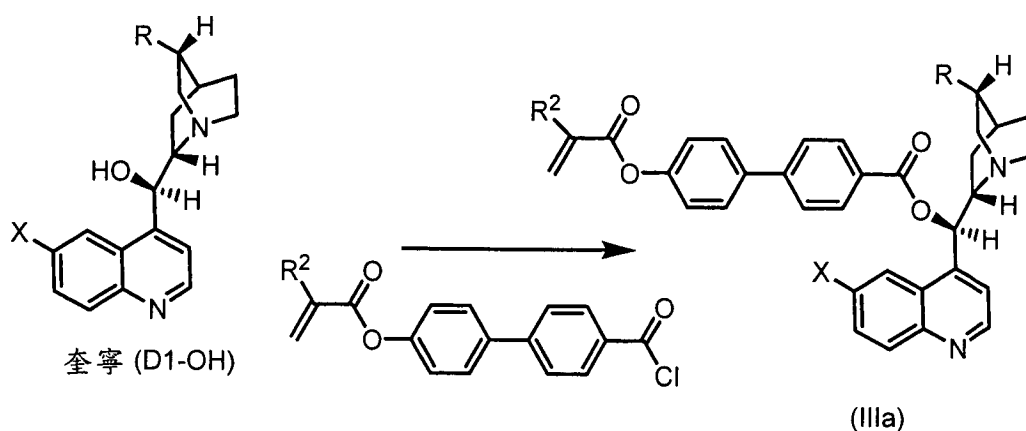
2]，其係D1-OH，其中X係氫；辛可寧，CAS [118-10-5]，其係D2-OH，其中X係氫；奎尼丁CAS [56-54-2]；其係D2-OH，其中X係 $-\text{OCH}_3$ ；及其對應的二氫衍生物，其中R係 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。因此，屬於式(IIa)、(IIb)、(IIIa)、(IIIb)、(IVa)及(IVb)類別之特定化合物可使用類似合成方法來獲得。

本發明之另一實施例係一類如下稱為式(I)之化合物：其中 S_1 及 S_2 各自為 $-\text{OC}(\text{O})-$ ；m係整數1；B係4,4'-聯苯基；且 $-\text{R}_p$ 係 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_2)-$ 。此較佳類別之化合物係由式(IIIa)及(IIIb)表示：



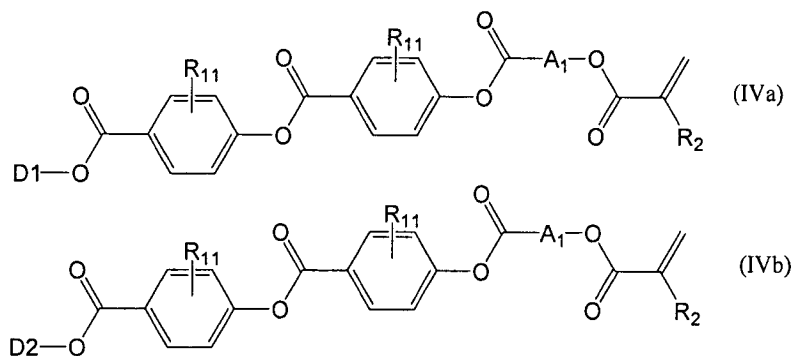
其中D1、D2及 R_2 均為如上文所定義。

式(IIa)化合物可藉由在反應圖2中所概述合成途徑來製造：



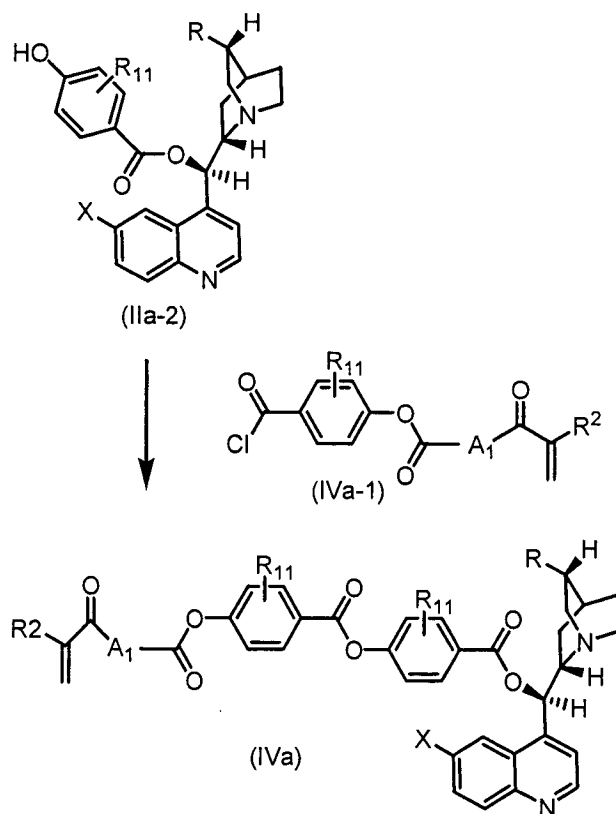
反應圖 2

另一實施例係一類如下稱為式(I)之化合物：其中 S_1 、 S_2 及 S_3 各自為 $-\text{OC}(\text{O})-$ ； m 係整數 2；每一 B 係經 R_{11} -取代之 1,4-苯基；且 $-R_p$ 係 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_2)-$ 。此較佳類別之化合物可藉由式(IVa)及(IVb)來表示：



其中 $D1$ 、 $D2$ 、 R_{11} 、 R_2 及 A_1 係如上文所定義。

式(IVa)化合物可藉由在反應圖3中所概述合成途徑來製造：

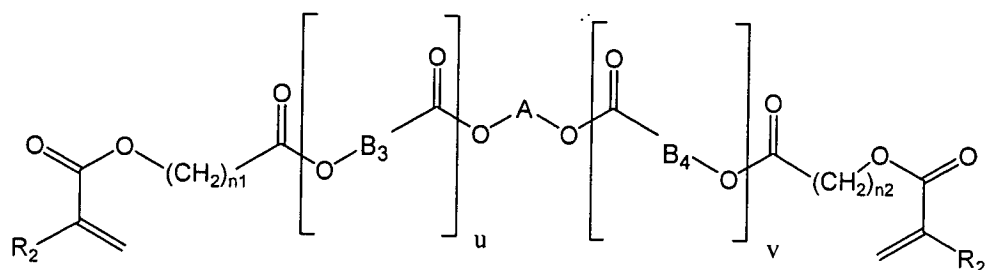


反應圖3

通常於諸如三級胺等有機鹼存在時，使用鹽基氯(IVa-1)對式(IIa-2)之4-羥基苯甲酸酯實施鹽化。

式(I)化合物可用於亦屬於本發明之可聚合液晶組合物。式(I)化合物可用作對掌性摻雜劑以誘導向列相之對掌性進而提供扭轉向列相。有用的扭轉向列相可藉由以佔向列型混合物總量之約0.5至約30 wt%之量混入對掌性摻雜劑來提供。較佳實施例係包括至少一種式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIIa)、(IIIb)、(IVa)及(IVb)之化合物的可聚合液晶組合物。

各種各樣的可聚合及非可聚合液晶可用於本發明之可聚合液晶組合物，包括彼等揭示於Makromol. Chem. 190, 2255-2268 (1989), Macromolecules, 1988, 31, 5940, Makromol. Chem. 192, 59-74 (1991), J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 第37卷, 3929-3935 (1999)及Makromol. Chem. 190, 3201-3215 (1989)中者。可用於液晶組合物之額外可聚合單體揭示於美國專利第5833880號、德國專利第4408170號、歐洲專利第261712號、歐洲專利第331233 B1號、歐洲專利第397263 B1號及WO1998047979中，該等案件各自作為本發明之一部分以引用方式併入本文中。用於本發明可聚合液晶組合物之可聚合單體的較佳群組係彼等具有式(VII)者：



(VII)

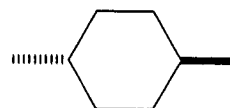
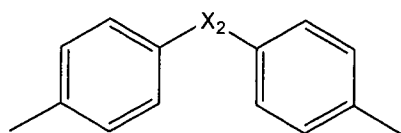
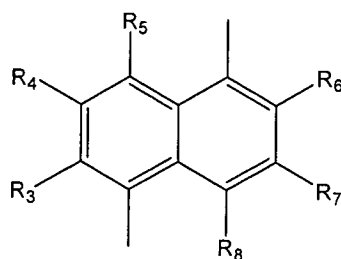
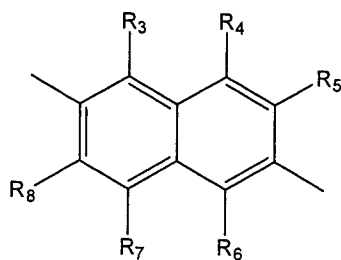
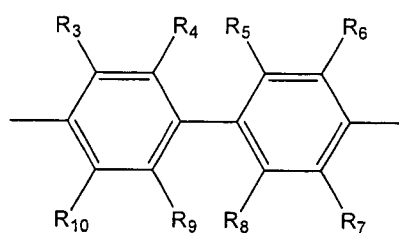
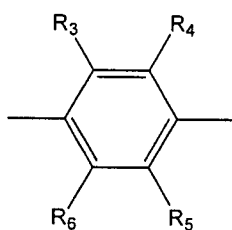
其中

R_2 獨立地選自下列基團：H、F、Cl及 CH_3 ；

n_1 及 n_2 獨立地為3至20之整數；

u 及 v 獨立地為整數0、1或2；

A係選自下列基團之二價基團：



其中

R_3 - R_{10} 獨立地選自下列基團：H、 C_1 - C_8 直鏈或具支鏈烷基、 C_1 - C_8 直鏈或具支鏈烷氧基、F、Cl、苯基、 $-C(O)CH_3$

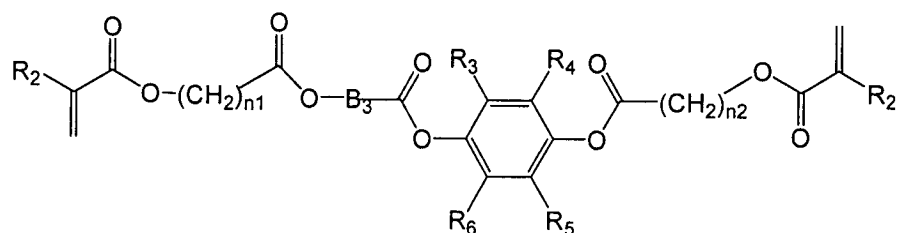
、CN及 CF_3 ；

X_2 係選自下列基團之二價基團： $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ 及 $-(\text{CF}_3)_2\text{C}-$ ；且

B_3 及 B_4 各自為獨立地選自下列基團之二價基團：2,6-萘基；4,4'-聯苯基；及經 R_{11} -取代之1,4-苯基，其中 R_{11} 係H、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCH}_3$ ；

限制條件為當 $u + v$ 之和等於3或4時， B_3 及 B_4 中之至少兩個為經 R_{11} -取代之1,4-苯基。

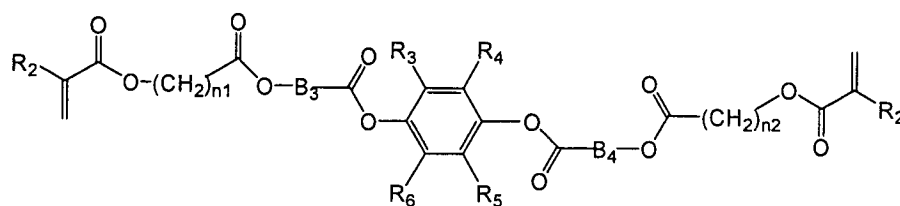
較佳實施例係包含如下稱為式(VII)之可聚合單體之本發明可聚合液晶組合物：其中 u 係1且 v 係0且式(VII)係式(VIIIa)：



(VIIIa)

其中 R_2 獨立地為H或 CH_3 ； $\text{R}_3 - \text{R}_6$ 獨立地為H或 $-\text{CH}_3$ ； n_1 及 n_2 獨立地為3至20之整數；且 B_3 係經 R_{11} -取代之1,4-苯基，其中 R_{11} 係H、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCH}_3$ 。

另一較佳實施例係包含如下稱為式(VII)之可聚合單體之本發明可聚合液晶組合物：其中 u 及 v 均為1，且式(VII)係式(IXa)：



(IXa)

其中 R_2 獨立地為 H 或 CH_3 ； $R_3 - R_6$ 獨立地為 H 或 $-\text{CH}_3$ ； n_1 及 n_2 獨立地為 3 至 20 之整數；且 B_3 及 B_4 均為經 R_{11} -取代之 1,4-苯基，其中 R_{11} 係 H、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCH}_3$ 。

另一較佳實施例係包含式 (VIIIa) 與 (IXa) 之可聚合單體之混合物的本發明可聚合液晶組合物。

式 (VII)、(VIIIa) 及 (IXa) 之化合物之合成以及其液晶混合物揭示於正在申請中之美國專利申請案第 11/731,289 號，出於所有目的，該案件之揭示內容已以引用方式併入本文中。下文所揭示化合物 25、26 及 27 之合成法係式 (IXa) 及 (VIIIa) 之單體的具體實例，該等單體可用於闡明可聚合液晶組合物製法的實例中。本發明之較佳可聚合液晶組合物具有低於 120°C 之扭轉向列相。

本發明之液晶組合物可用於製備呈現固定扭轉向列型聚合物網狀結構光學性質之聚合物網狀結構。本發明之聚合物網狀結構係一個或多個包含液晶組合物之聚合層，該(等)層包括：聚合薄膜、塗層、澆注層及印刷層；其可經圖案化、未經圖案化、具有可變及不可變光學性質；其可藉由揭示於(例如)美國專利第 4,637,896 號、第 6,010,643 號及第 6,410,130 號中之各種各樣的方法來製造。

具體而言，一種用於製造聚合物網狀結構之較佳方法包

括：藉助聚合引發劑(較佳為自由基引發劑)提供呈扭轉向列型相或各向同性相形式之可聚合扭轉向列型混合物；將該扭轉向列型混合物塗覆於一個或多個基板上(其中該(等)基板視情況包括配向層)，提供該扭轉向列型混合物之層；視情況處理該層，提供期望扭轉向列相；且聚合該扭轉向列相，較佳地，使該扭轉向列相暴露於光化輻射。

本發明各實施例之液晶組合物可包括自由基引發劑，且較佳地，該自由基引發劑係用於引導光化學聚合之光引發劑。當藉由電子束固化時，不需要此等引發劑。適宜光引發劑之實例係異丁基安息香醚、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、1-羥基環己基苯基酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)呋喃-1-酮、二苯甲酮與1-羥基環己基苯基酮之混合物、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、全氟化二苯基二茂鈦、2-甲基-1-(4-[甲硫基]苯基)-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基2-羥基-2-丙基酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫、4-(二甲基胺基)苯甲酸乙酯、2-異丙基噻吩酮與4-異丙基噻吩酮之混合物、苯甲酸2-(二甲基胺基)乙基酯、d,l-樟腦醯、乙基-d,l-樟腦醯、二苯甲酮與4-甲基二苯甲酮之混合物、二苯甲酮、4,4'-雙二甲基胺基二苯甲酮、六氟磷酸三苯基銻或若干三苯基銻鹽之混合物。較佳地，該等光引發劑之含量係佔該可聚合液晶混合物約0.1 wt%至3 wt%。

作為基板，可使用(例如)玻璃或石英薄片以及塑料薄膜

或薄片。亦可能在實施聚合之前、期間及/或之後在塗佈混合物之上安放第二基板。該等基板可視情況在實施聚合之後移除。在藉由光化輻射固化之情形中當使用兩個基板時，至少一個基板應可透光以便聚合。可使用各向同性或雙折射基板。在該基板於實施聚合後沒有自聚合薄膜移除之情形中，較佳地，使用各向同性基板。

較佳地，至少一個基板係塑料基板，例如，諸如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)等聚乙烯醇(PVA)之聚酯、聚碳酸酯(PC)或三乙醯基纖維素(TAC)的薄膜，尤佳為PET薄膜或TAC薄膜。作為雙折射基板，可使用(例如)單軸拉伸塑料薄膜。較佳地，使用磨砂布磨平該等基板以增強對掌性向列相之配向。

可藉由任一可獲得均勻層(或倘若需要，則為圖案化或非均勻層)之方法來達成扭轉向列型混合物之塗施。可使用塗佈，包括棒式塗佈、擠出塗佈、凹版塗佈、槽模塗佈及旋轉塗佈、噴塗、印刷、刮塗(blading)、刮膜(knifing)或該等方法之組合。

較佳地，該可聚合液晶混合物可作為薄層塗佈於一基板上或兩基板之間且在其對掌性中間相內沿平面取向對準，其中分子螺旋結構之軸沿該層之橫向延伸。例如，可藉助(例如)刮刀刀片剪切該混合物來獲得平面取向。亦可能在塗佈材料之上安放第二基板。在此情形中，藉由將兩個基板安放在一起所產生剪切力足以獲得良好配向。或者，可能在至少一個基板之上施用配向層(例如，經摩擦聚醯亞

胺或濺鍍 SiO_2 之層)或對塗佈混合物施用電場或磁場以誘導或增強平面配向。有用的聚醯亞胺配向層揭示於美國專利第6,887,455號中。藉由塗佈稀液晶混合物來對扭轉向列相實施配向揭示於美國專利第6,410,130號中。可藉由向該可聚合混合物中添加一種或多種表面活性化合物來誘導或增強平面對準。

為了提供期望液晶相而對液晶層實施的處理可包括冷卻或加熱該液晶層以(例如)獲得期望相或光學性質；對該液晶層施用機械剪切力，例如，藉由對該液晶層施用刀片，剪切其中佈置有該液晶層之兩個或多個基板；或對該(等)基板實施振動、超聲波處理或其他形式之攪動。

用於製造聚合物網狀結構之另一較佳方法涉及提供一種含有可聚合液晶混合物、聚合引發劑(較佳為光引發劑)及載體溶劑之各向同性溶液；對一個或多個基板(較佳地，其中該(等)基板係配向層)施用各向同性溶液以提供各向同性層；移除該載體溶劑且視情況處理該層以提供期望液晶相；及聚合該液晶相，較佳地，藉由使該液晶相暴露於光化輻射。美國專利第6,010,643號及第4,637,896號例示使用形成一單元之兩個基板製備液晶層。美國專利第4,637,896號及第6,410,130號例示自各向同性溶液製備液晶層，繼而實施聚合。

當載體溶劑與該液晶組合物一起使用時，塗佈及噴塗係用於施用該各向同性溶液之較佳方法。可藉由在加熱或不加熱及/或施用或不施用真空時使載體溶劑蒸發來完成載

體溶劑去除。使載體溶劑蒸發與按照上文所述對該液晶層施用機械剪切力亦可同時及/或依序進行。載體溶劑之實例係直鏈或具支鏈酯(尤其是乙酸酯)、環醚及酯、醇、內酯、脂族及芳族烴(例如, 甲苯、二甲苯及環己烷)、氯化烴(例如, 二氯甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷)以及酮、醯胺、N-烷基吡咯啉酮(尤其是N-甲基吡咯啉酮)。有用溶劑之額外實例包括四氫呋喃(THF)、二氧雜環己烷、甲基乙基酮(MEK)及丙二醇單甲醚乙酸酯。

本發明之液晶組合物可進一步包括少量可聚合稀釋劑, 包括(例如)丙烯酸2-乙氧基乙基酯、二乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇單甲醚丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙基酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯及乙氧基化異戊四醇四丙烯酸酯。

本發明之液晶組合物可進一步包括少量表面活性劑、勻平劑、黏度調節劑、潤濕劑、消泡劑以及UV和基團穩定劑。選擇經常應基於所觀測得塗層及配向品質以及最終聚合物網狀結構與基板及其他層之期望黏附。典型表面活性劑包括甲矽烷氧基-、fluoryl-、烷基-及炔基-取代之表面活性劑。此等包括以商品名BYK(Byk Chemie, Wesel, 德國)、ZONYL (DuPont)、TRITON (Dow Chemical公司, Midland, MI)、SURFUNOL及DYNOL (Air Products, Inc. Allentown, PA)出售之表面活性劑。穩定劑可用於防止不期望之自發性聚合, 例如, 在該組合物儲存期間。出於此

目的，可使用各種各樣的穩定劑。穩定劑之典型實例係4-乙氧基苯酚、4-甲氧基苯酚、甲基對苯二酚及丁基化羥基甲苯(BHT)。

可藉由各種方式使該液晶相暴露於光化輻射，包括加熱、微波輻射、UV及可見光以及電子束及其他輻射。輻射源可包括Hg弧光燈、氙燈、鐳射光源及諸如此類。倘若有此需要，則可選擇性地實施該暴露且可包括使用遮罩或計算機控制掃描系統。關於可聚合液晶原化合物就地聚合之具體描述可在(例如)D. J. Broer等人，Makromolekulare Chemie 190, 2255 (1989)中發現。

聚合較佳在惰性氣體氛圍中(較佳地，在氮氣氛中)實施。倘若有此需要，則可在室溫下、低於室溫或高於室溫時實施聚合。扭轉向列型液晶相之光學性質(具體而言，係反射之波長)在一定程度上可藉由調節相之溫度來加以調整。在較佳實施例中，該聚合在高於室溫($\sim 25^{\circ}\text{C}$)時(較佳地，低於該液晶組合物之各向同性點之約 40°C 至約 10°C)實施。實施聚合之較佳溫度範圍係約 50°C 至約 90°C ，只要此溫度低於該液晶組合物之各向同性點。高於室溫之聚合通常提供具有較藉由在室溫下聚合所提供者為低之濁度的聚合物網狀結構，如藉由目測觀察所確定。

可將本發明之聚合物網狀結構製成撓性或脆性，視交聯而定。該等脆性薄膜可為片狀且該等薄片(flake)可用作用於化妝品及汽車油漆之各種油墨或油漆之顏料。該等薄膜可與用於增強反射光輝度之其他顏料或顏料層(例如，黑

色層)組合。

與具有未共價鍵結至該網狀結構之對掌性摻雜劑之聚合物網狀結構相比，本發明之聚合物網狀結構呈現更穩定的光學性質。當在聚合物網狀結構上塗佈第二層或第三層可聚合液晶組合物(稱作「外塗層」)時—此在製造具有多個最大反射波長之多層式光學裝置中係有用的過程—該等穩定性差異變得十分明顯。當在本發明聚合物網狀結構上塗佈包含液晶單體之第二溶液時，光學性質，具體而言，係最大反射波長實質上保持不變；而其中對掌性摻雜劑未共價鍵結至該網狀結構之聚合物網狀結構的光學性質在相似環境中經歷明顯的最大反射波長移位。進而言之，其中對掌性摻雜劑未共價鍵結至該網狀結構之聚合物網狀結構在其上塗佈包含液晶單體之第二溶液時似乎可用作對掌性污染源。結果，第二層往往會呈現實質最大反射波長移位，至更低波長(更緊密間距)。倘若對掌性摻雜劑被吸入該第二層中，則可解釋此效應。相反，在本發明之聚合物網狀結構上塗佈其中對掌性摻雜劑實質上共價鍵結至該網狀結構之第二層可聚合液晶單體，沒有顯示對掌性摻雜劑被吸入第二層中之證據。此可藉由如下事實來證實：該第二層之最大反射波長實質上與作為單層塗佈之該可聚合液晶組合物之最大反射波長等同。然而，本發明並不限於任何具體的作業理論。

本發明之聚合物網狀結構可用作光學元件或光學元件之組件。光學元件係用於改造光特性之任一薄膜、塗層或成

型物件。藉由光學元件所產生改造包括藉由改變透射率或反射率所獲得光強度變化、波長或波長分佈變化、偏振狀態變化、部分或所有光之傳播方向變化、或光強度之空間分佈因(例如)光聚焦、準直或漫射而發生的變化。光學元件之實例包括線性偏振器、圓偏振器、透鏡、鏡子、準直器、漫射器、反射器及諸如此類。光學元件之一個具體實例係可在窗口結構所用 λ_0 附近反射光之本發明膽固醇聚合物網狀結構之層。本發明之一個較佳實施例係具有介於約280 nm至約2500 nm之間(且更佳地, 介於約700 nm至約1400 nm之間)之最大反射波長的聚合物網狀結構。

實例

在下列實例中進一步闡述本發明。應理解, 儘管該等實例表示本發明之較佳實施例, 但其僅以說明方式給出。所選擇下文所述闡明本發明之實施例並非指明未闡述於此等實例中之材料、組份、反應物、成份、條件及設計不適合實踐本發明或者未闡述於此等實例中之主體物質不屬於隨附申請專利範圍及其等效項之範圍。

在該等實例中, 熱轉變溫度係以攝氏度給出。使用下列符號來闡述所觀測得相: K=晶體相, N=向列型相, S=碟狀相, TN*=扭轉向列型相, X=未確定相, I=各向同性相, P=聚合相。藉助示差掃描熱量測定及熱台光學顯微鏡實施熱轉變及相分配。在該等實例中使用下列縮寫:

DCM = 二氯甲烷,

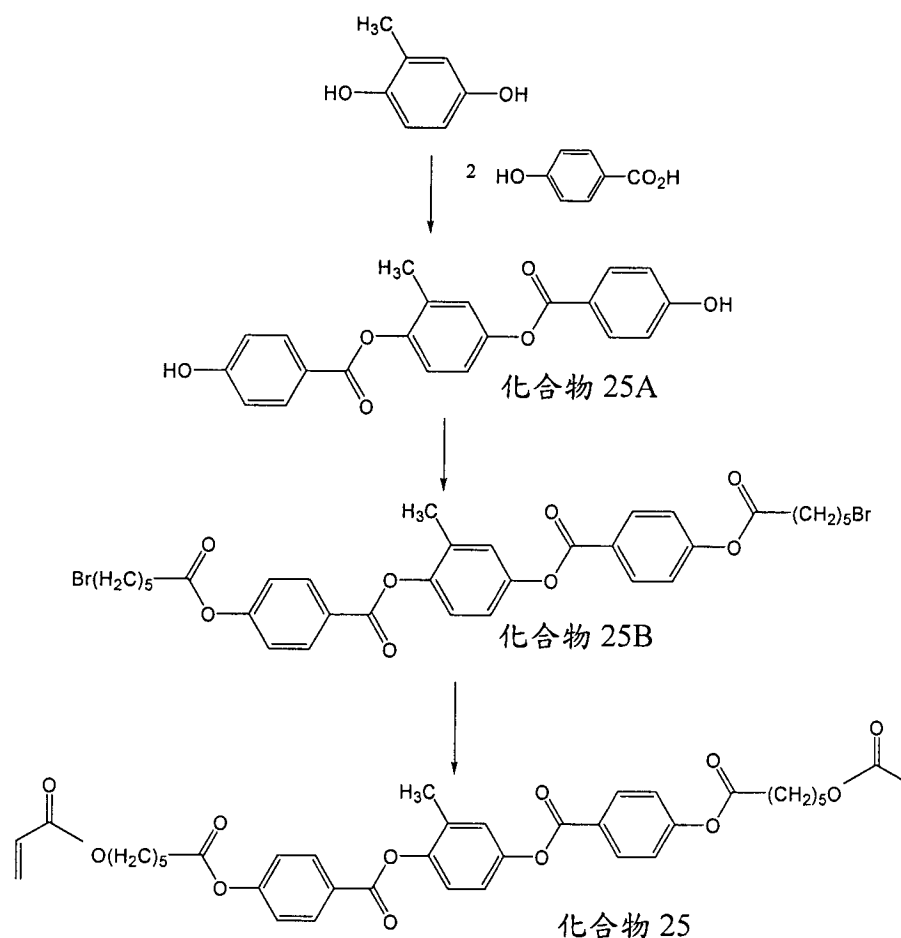
DMAc = 二甲基乙醯胺,

DMAP	=	4-二甲基胺基吡啶，
DI水	=	去離子水，
EDC	=	氫氯酸1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳化二亞胺，
IPA	=	異丙醇，
mp	=	熔點，
pTSA	=	對-甲苯磺酸，
PPTS	=	對-甲苯磺酸吡啶鎰，
THF	=	四氫呋喃，
TEA	=	三乙胺，
THP	=	四氫吡喃基，
RT	=	室溫。

就實例而言，首先製備下列化合物：

化合物25、26及27係可用於調配本發明各實施例之液晶混合物的液晶單體。該等單體之合成揭示於正在申請中之美國專利申請案第11/731,289號中(出於所有目的該案件之全文作為本發明之一部分併入其中)且闡述於下列反應圖5-7中。

化合物 25



反應圖 5

在配備有 Dean-Stark 分水器、冷凝器及機械攪拌器之燒瓶中，將 4-羥基苯甲酸 (240.0 g)、甲基對苯二酚 (100.2 g)、pTSA (6 g) 及二甲苯 (1.5 L) 之混合物在氮氣氛中加熱至回流總共 26 h。在將該反應混合物冷卻至 RT 後 8 小時及 18 小時後添加額外 pTSA (若干份，每份 6.0 g)。將最終反應混合物冷卻至 RT，收集固體並用己烷洗滌之。將該等固體用熱丙酮 (600 mL) 製成漿液並冷卻至 RT，收集固體並乾燥以提供化合物 25A: ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ 2.16 (s, 3H), 6.93 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.95 (d, J = 8.8 Hz, 2H),

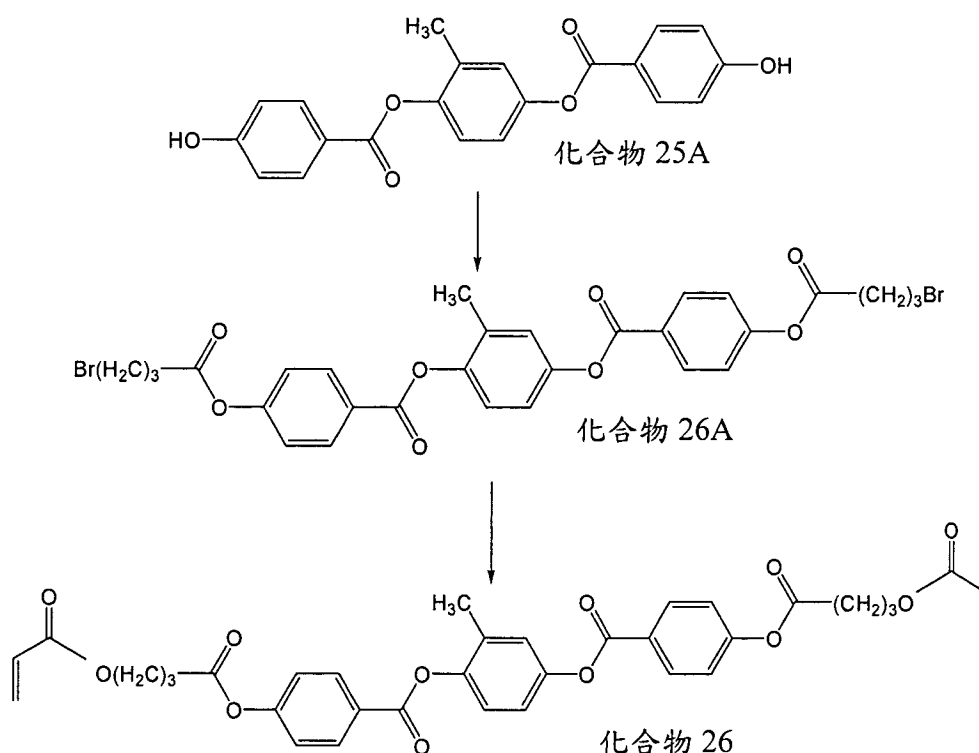
7.13 (m, 1H), 7.23 (m, 2H), 7.99 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.02 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 10.51 (s, 2H)。

將化合物 25A (100 g)、THF (750 mL)及 TEA (165 mL)之混合物冷卻至 0°C 。經約 0.75 h 添加 6-溴己醯氯 (126.0 g) 存於 THF (400 mL) 中之混合物。將該混合物在 0°C 下攪拌 2 h 並使其升溫至 RT 並攪拌 2 h。將該混合物傾倒入水 (1.5 L) 中並添加氫氯酸 (37%) 直至該混合物達 pH 6。將該混合物攪拌 15 min 並收集固體。該等固體用水、甲醇沖洗且隨後乾燥之以提供化合物 25B: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.60 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.95 (m, 4H), 2.25 (s, 3H), 2.62 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.63 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.45 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 7.10 (dd, $J = 8.6, 2.7$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 2.7$, 1H), 7.19 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.22 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H)。

向化合物 25B (20.0 g)、碳酸氫鉀 (25.1 g)、四丁基碘化銨 (5.14 g)、2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯酚 (1.04 g) 及 THF (350 mL) 之混合物中添加丙烯酸 (5.73 mL)。將該混合物在 65°C 下加熱 9 h 且隨後在 RT 下攪拌過夜。使該混合物在乙醚與水之間分配並用若干份水洗滌醚層。醚層經乾燥並去除溶劑且自異丙醇重結晶產物以提供化合物 25 (17.25 g): ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.54 (m=4H), 1.77 (m, 4H), 1.83 (m, 4H), 2.25 (s, 3H), 2.624 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.629 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.21 (t, $J = 6.6$, 4H), 5.82 (dd, $J =$

10.4, 1.3 Hz, 2H), 6.13 (dd, $J = 17.3, 10.4$ Hz, 2H), 6.40 (dd, $J = 17.3, 1.3$ Hz, 2H), 7.10 (dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 2.7$, 1H), 7.19 (d, $J = 8.7$, 1H), 7.24 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.22 (d, 8.6 Hz, 2H), 8.25 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H)。

化合物 26

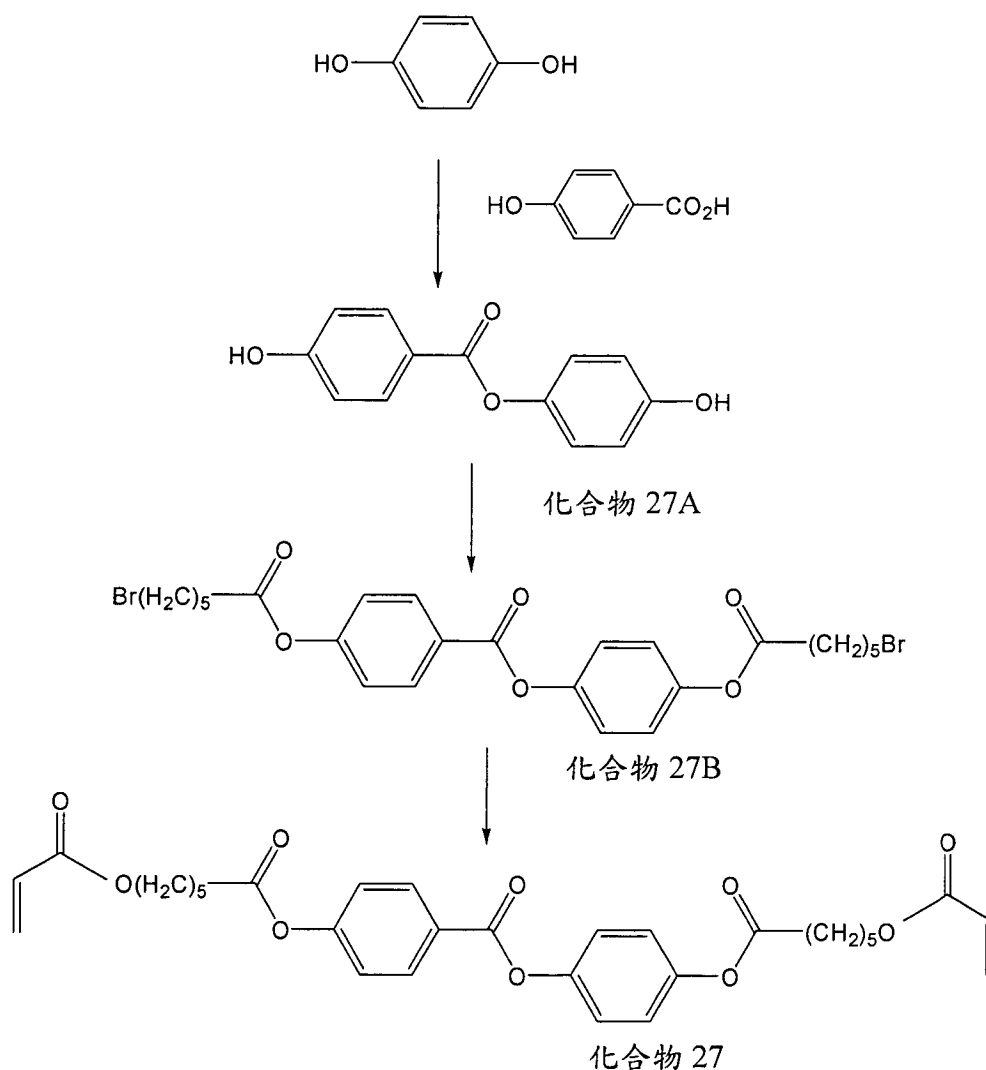


反應圖 6

藉助類似於用於化合物 25B 者之程序，使用 4-溴丁基氯對化合物 25A 實施氯化以提供化合物 26A，繼而使用丙烯酸置換溴以提供化合物 26: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 2.17 (m, 4H), 2.26 (s, 3H), 2.73 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.74 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 4.308 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 4.310 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 5.858 (dd, $J = 10.5, 1.4$ Hz, 1H), 5.860 (dd, $J = 10.5, 1.4$ Hz, 1H), 6.144 (dd, $J = 17.4, 10.5$ Hz, 1H), 6.146

(dd, $J = 17.4, 10.5$ Hz, 1H), 6.434 (dd, $J = 17.4, 1.4$ Hz, 1H), 6.437 (dd, $J = 17.4, 1.4$ Hz, 1H), 7.10 (dd, $J = 8.6, 2.8$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 2.6$, 1H), 7.19 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.26 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H)。

化合物 27



反應圖 7

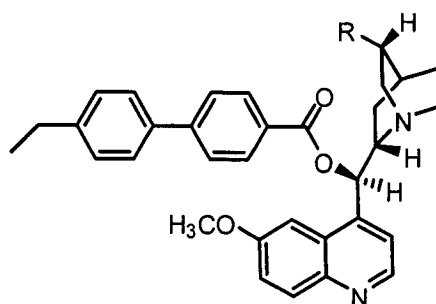
在配備有 Dean-Stark 分水器、冷凝器及機械攪拌器之燒瓶中，將 4-羥基苯甲酸 (80 g)、對苯二酚 (64 g)、pTSA (2

g)、二甲苯(500 mL)之混合物加熱至回流直至收集到約10 mL水。在冷卻至室溫後，過濾出固體，用己烷洗滌且乾燥之。將該等固體置於600 mL煮沸丙酮中並攪拌30 min。對該混合物實施熱過濾以消除痕量不溶性材料。在冷卻至RT後，緩慢地添加DI水(1500 mL)以沈澱該產物。過濾出沈澱產物並乾燥之以提供化合物27A。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 6.78 (d, 8.9 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 9.42 (s, 1H), 10.44 (s, 1H)。

使用與上文對化合物25B合成所述者相似之程序來製備化合物27B。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.59 (m, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.94 (m, 4H), 2.59 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.63 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 3.441 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 3.446 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.22 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.24 (d, 8.8 Hz, 2H), 8.22 (d, 8.8 Hz, 2H)。

使用與上文對化合物25合成所述者相似之程序來製備化合物27。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.52 (m, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 2.59 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.62 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 4.19 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.20 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 5.823 (dd, 1H), 5.826 (dd, 1H), 6.122 (dd, 1H), 6.127 (dd, 1H), 6.404 (dd, 1H), 6.407 (dd, 1H), 7.13 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.21 (d, J = 8.6 Hz, 2H)。

化合物 28

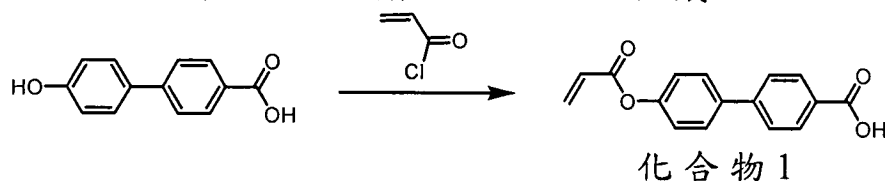


化合物 28

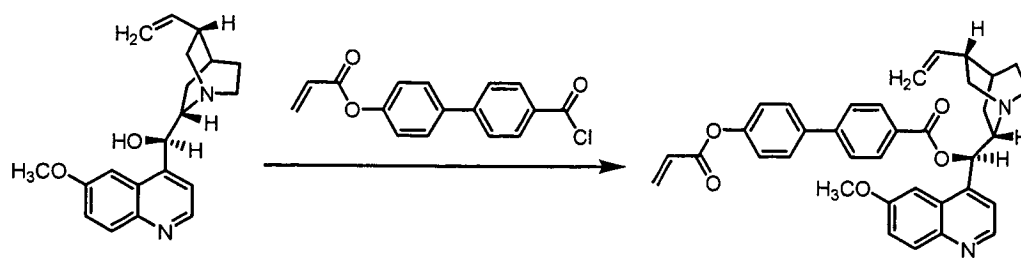
以與對化合物 2 合成所述類似之方式藉由使 4'-乙氧基-4-聯苯基甲酸之酯基氯與奎寧反應來製備化合物 28。化合物 28 具有 mp 76-78 °C ; MS (APCI): m/z $[M+H^+]$ 計算值 $C_{35}H_{37}O_3N_2$: 533.2804 ; 實驗值 : 533.2792。化合物 28 用於比較實例 A 中以證明本發明之可聚合對掌性摻雜劑與業內已知(如在美國專利第 7,022,259 中所揭示)不可聚合對掌性摻雜劑間之性能差異。

實例 1

此實例闡明對掌性摻雜劑化合物 2 之合成



首先製備化合物 1。向 4'-羥基-4-聯苯基甲酸 (2.00 g)、NaOH (1.16 g)、二氧雜環己烷 (15 mL) 及 DI 水 (20 mL) 之在氮中冷卻至 10 °C 的混合物中逐滴添加丙烯酯氯 (0.83 g)。將該混合物在 RT 下攪拌 4 h。用 1 M HCl 酸化該混合物並過濾。用水-丙酮 (1:1 v/v) 洗滌分離固體以提供化合物 1 (1.88 g): mp 247-250 °C。

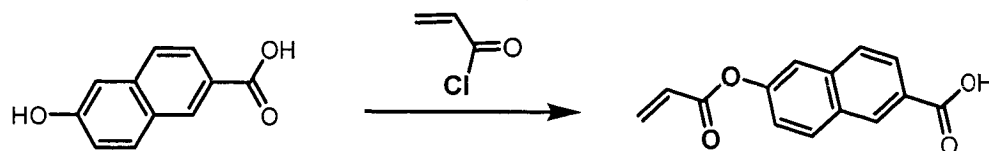


化合物 2

將化合物 1 (0.80 g)、DMF (3 滴) 及無水 THF (10 mL) 之混合物在氮氣氛中冷卻至 0°C。逐滴添加含有 THF (10 mL) 及草酰氯 (0.38 mL) 之溶液。將該溶液混合物在 0°C 下攪拌 30 min 且在 RT 下攪拌 4.5 h。濃縮該混合物以提供化合物 1 之酰基氯。將奎寧 (0.92 g)、TEA (0.79 mL)、DMAP (0.035 g) 及 DCM (20 mL) 之混合物在氮中冷卻至 0°C；繼而逐滴添加化合物 1 之酰基氯存於 DCM (10 mL) 中之混合物。將該混合物在 0°C 下攪拌 30 min 且在 RT 下攪拌 12 h。添加水 (75 mL) 並用 0.5 M HCl 酸化該混合物。用 DCM 提取該混合物且合併有機層用 5 wt% Na₂CO₃ 水溶液、水洗滌並經無水 MgSO₄ 乾燥。過濾該溶液並濃縮，且藉助矽膠層析純化粗製材料以提供化合物 2 (1.20 g)：mp 78-81°C；MS (APCI)：m/z [M+H⁺] 計算值 C₃₆H₃₅O₅N₂：575.2546；實驗值：575.2536。

實例 2

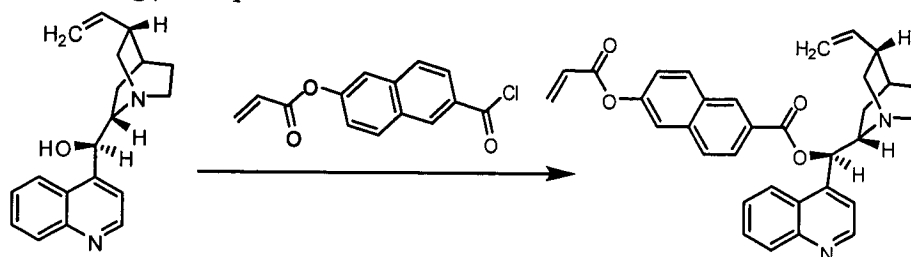
本實施例闡明化合物 4 之合成。



化合物 3

首先製備化合物 3。將 6-羥基-2-萘酸 (2.00 g)、NaOH

(0.85 g)、二氧雜環己烷(10 mL)、DI水(20 mL)之混合物在氮氣氛中冷卻至10℃。逐滴添加丙烯醯氯(0.95 g)。將該反應混合物在RT下攪拌4 h。用1 M HCl溶液酸化該混合物並過濾。用水-丙酮混合物(1:1 v/v)洗滌分離固體以提供化合物3 (1.25 g): mp 210-212℃。

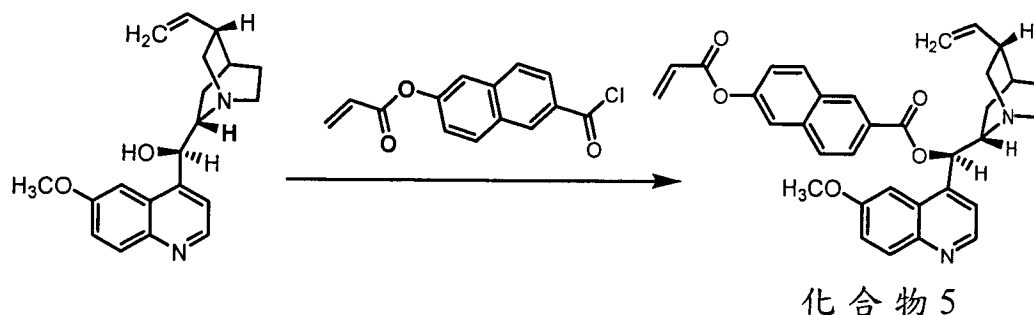


化合物4

按照與在化合物1之醯基氯製備中類似的程序來合成化合物3之醯基氯。向(-)-辛可寧(0.81 g)、TEA (0.77 mL)、DMAP (0.034 g)及DCM (20 mL)之在氮氣氛中冷卻至0℃之混合物中逐滴添加化合物3 (0.76 g)之醯基氯存於DCM (10 mL)中之混合物。將該混合物在0℃下攪拌30 min且在RT下攪拌20 h。添加水(75 mL)並用0.5 M HCl酸化該混合物。用DCM提取該混合物且合併有機層用5 wt% Na₂CO₃水溶液及水洗滌並經無水MgSO₄乾燥、過濾並濃縮。藉助矽膠層析純化粗製產物以提供化合物4 (1.00 g): mp 70-72℃; MS (APCI): m/z [M+H⁺] 計算值 C₃₃H₃₁O₄N₂: 519.2284; 實驗值: 519.2292。

實例3

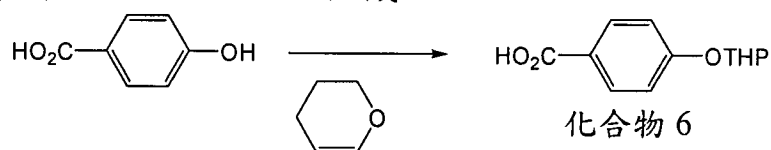
本實施例闡明化合物5之合成。



按照與在化合物4製備中類似之程序來合成化合物5。向奎寧(0.92 g)、TEA (0.79 mL)、DMAP (0.035 g)及DCM (20 mL)之在氮氣氛中冷卻至0℃之混合物中逐滴添加化合物3 (0.76 g)之鹽基氯存於DCM (10 mL)中之混合物。將該混合物在0℃下攪拌30 min且在RT下攪拌12 h。添加水(75 mL)並用0.5 M HCl酸化該混合物。用DCM提取該混合物且合併有機層用5 wt% Na₂CO₃水溶液及水洗滌、經無水MgSO₄乾燥、過濾並濃縮。藉助矽膠層析純化粗製產物以提供化合物5 (1.00 g): mp 70-72℃; MS (APCI): m/z [M+H⁺]計算值C₃₄H₃₃O₅N₂: 549.2389; 實驗值: 549.2373。

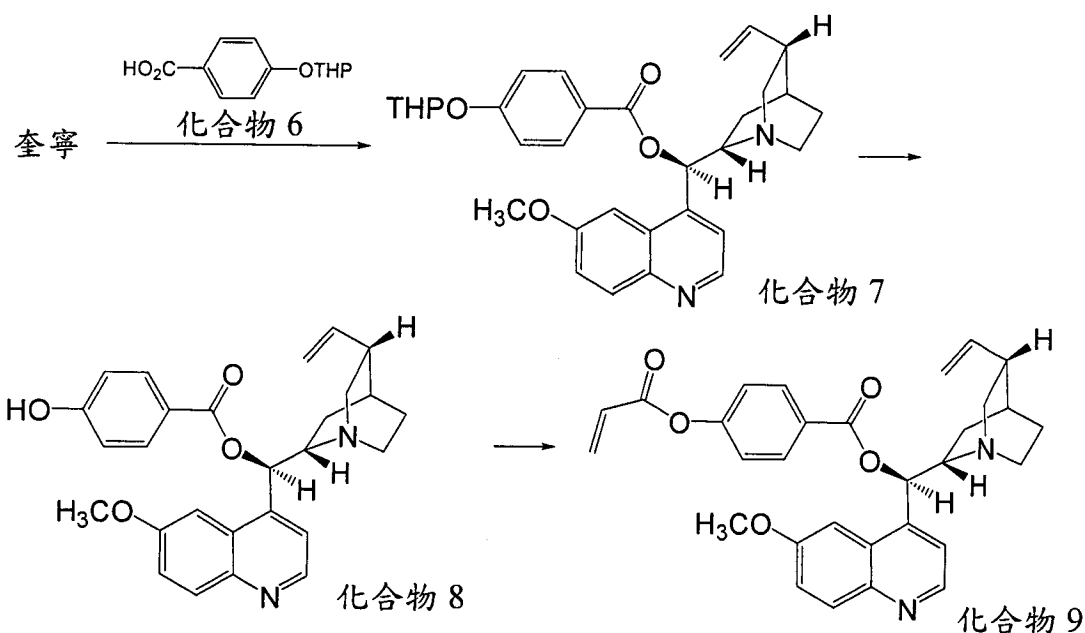
實例 4

本實施例闡述化合物9之合成。



首先製備化合物6。向對-羥基苯甲酸(20.1 g)、PPTS (0.12 g)存於DCM (80 mL)之混合物中添加3,4-二氫-2H-吡喃(14.6 mL)。將該反應混合物在RT下攪拌過夜。該溶液混合物經過濾，用乙醚洗滌且經乾燥以提供化合物6 (19.0 g): ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.62 (m, 1H), 1.70 (m, 2H), 1.89 (m, 2H), 2.01 (m, 1H), 3.63 (m, 1H), 3.86 (m,

1H), 5.52 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H), 7.10 (m, 2H), 8.06 (m, 2H), 10.1 (br s, 1H)。



在氮中，向奎寧 (5.57 g)、化合物 6 (5.73 g)、DMAP (2.10 g) 存於 DCM (150 mL) 之混合物中添加 EDC (9.89 g) 存於 DCM (15 mL) 中之混合物。將該混合物在 RT 下攪拌過夜。該溶液混合物用水、0.5 M HCl 溶液、0.1 M NaOH 溶液及水洗滌。有機層經無水 MgSO_4 乾燥，過濾並濃縮以提供化合物 7 (7.35 g)。

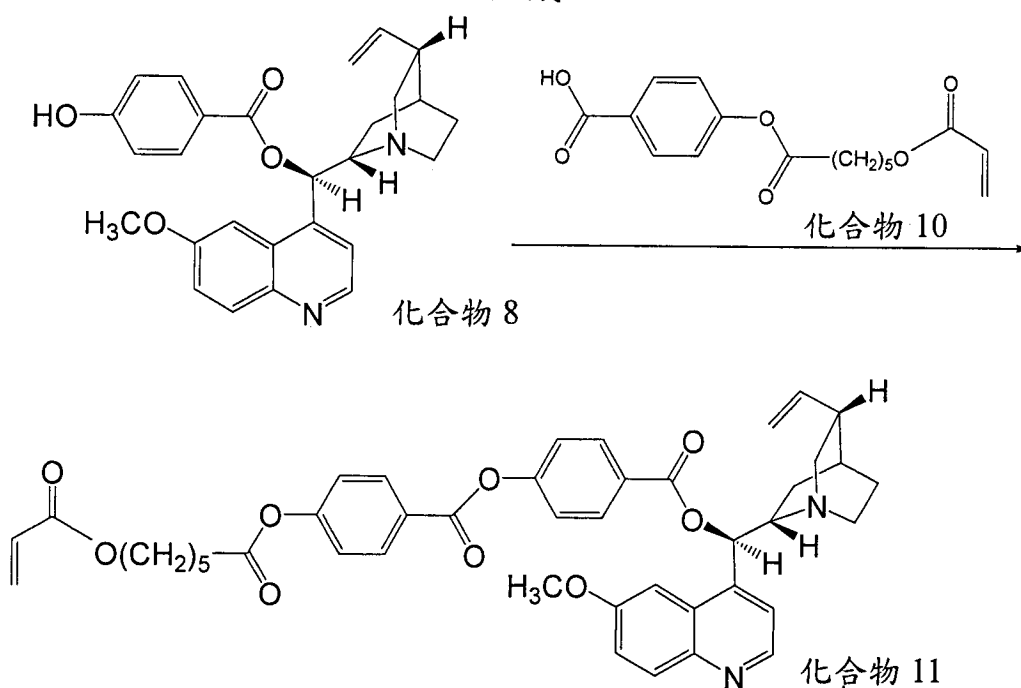
向化合物 7 (6.09 g) 存於 THF/甲醇 (1:1, 150 mL) 之混合物中添加 HCl (37%, 1.25 mL)。將該混合物在氮氣中加熱至 50°C ，10 h。將該混合物冷卻至 RT，用 5 wt.% Na_2CO_3 水溶液中和、濃縮並在水中沈澱。該固體進一步用水洗滌、過濾並乾燥以提供化合物 8 (4.36 g): mp $215-217^\circ\text{C}$ 。

將化合物 8 (1.00 g) 及 TEA (0.94 mL) 存於 THF (25 mL) 中之混合物冷卻至 0°C 。逐滴添加丙烯醯氯 (0.27 mL) 存於 THF (5 mL) 中之混合物。將該反應混合物在 0°C 下攪拌 30

min且在RT下攪拌4 h。過濾該反應混合物，用0.5 M HCl溶液酸化，用DCM提取之。合併有機層用水洗滌，經無水MgSO₄乾燥、過濾並濃縮以提供化合物9 (1.16 g): mp 55-57°C; MS (APCI): m/z [M+H⁺]計算值C₃₀H₃₁O₅N₂: 499.2233; 實驗值: 499.2229。

實例 5

本實施例闡述化合物11之合成。



首先按照在PCT/JP2005/004389中所報導程序來製造化合物10。藉由己內酯之鹼水解法來合成6-羥基己酸。向氫氧化鉀(145 g)、甲醇(110 mL)及THF (390 mL)之混合物中添加己內酯(100 g)。將所得混合物在室溫下攪拌過夜。該溶液隨後用HCl酸化並用乙酸乙酯提取。合併有機層用水洗滌、乾燥、過濾並濃縮以獲得6-羥基己酸。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.44 (m, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 2.37 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.66 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 5.80

(br, 1 H)。

6-羥基己酸隨後轉化成6-丙烯醯氧基己酸。將6-羥基己酸(10 g)、2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯酚(0.5 g)及DMAc(57 mL)之混合物冷卻至0°C。隨後逐滴添加丙烯醯氯(17.2 g)。在攪拌3.5小時後，緩慢地添加吡啶(12 mL)及水(12 mL)。再攪拌2小時後，用稀HCl酸化該溶液並用乙酸乙酯提取。合併有機層用水洗滌、乾燥、過濾並濃縮，提供6-丙烯醯氧基己酸。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.46 (m, 2H), 1.70 (m, 4H), 2.37 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 4.17 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 5.82 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 6.12 (dd, J = 17.3, 10.5 Hz, 1H), 6.39 (d, J = 17.3 Hz, 1H), 11.59 (br, 1 H)。

藉由6-丙烯醯氧基己酸與4-羥基苯甲酸之酯化反應來獲得化合物10。向6-丙烯醯氧基己酸(5.0 g)、THF (20 mL)及DMF (5滴)之冷卻至0°C之混合物中逐滴添加含草醯基氯(1.70 mL)之THF (25 mL)溶液。在0°C下攪拌30 min及在RT下攪拌4小時後，去除溶劑，提供對應的醯基氯，將該醯基氯重新溶於THF (20 mL)中。向4-羥基苯甲酸(2.04 g)、TEA (3.74 mL)、DMAP (0.16 g)存於THF (75 mL)之冷卻至0°C的混合物中逐滴添加含6-丙烯醯氧基己醯氯之THF (20 mL)。在0°C下攪拌20 min及在RT下攪拌12 h後，用0.1 M HCl溶液酸化水，用DCM提取，用水洗滌，經無水MgSO₄乾燥、過濾並濃縮。藉由用異丙醇及己烷之混合物洗滌來純化粗製混合物，提供化合物10(3.20 g)。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.53 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.82 (m,

2H), 2.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 4.20 (t, $J = 3.2$ Hz, 2H), 5.82 (dd, $J = 10.5, 1.4$ Hz, 1H), 6.13 (dd, $J = 17.3, 10.4$ Hz, 1H), 6.41 (dd, $J = 17.3$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.20 (m, 2H), 8.14 (m, 2H)。

向化合物 10 (0.36 g)、THF (20 mL)及DMF (3滴)之冷卻至 0°C 之混合物中逐滴添加含草醯氯(0.23 mL)之THF (10 mL)。在 0°C 下攪拌 30 min且在RT下攪拌 4 h後，去除溶劑並將所得醯基氯溶於DCM (10 mL)中且添加至化合物 8 (0.50 g)、TEA (0.31 mL)及DCM (20 mL)之冷卻至 0°C 之混合物中。在 0°C 下攪拌 30 min且在RT下攪拌 4 h後，該混合物用 0.1 M HCl溶液酸化且用DCM萃取。合併有機層用水洗滌，經無水 MgSO_4 乾燥、過濾並濃縮。藉由矽膠層析純化粗製產物，獲得化合物 11 (0.54 g): mp $57 - 60^{\circ}\text{C}$; MS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$ 計算值 $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{O}_9\text{N}_2$: 733.3125; 實驗值: 733.3104。

實例 6

此實例闡明混合物 1 之製備及液晶聚合物網狀結構之製備。

混合物 1:

將化合物 2 (0.037 g)、化合物 25(0.157 g)、化合物 26(0.078 g)、化合物 27(0.059 g)及IRGACURE 184光引發劑(Ciba Specialty Chemicals, Ardsley New York) (0.006 g)組合在一起並溶於DCM中。過濾(0.45微米過濾器)該溶液並去除DCM以提供混合物 1: 相特性: 第1次加熱: X -43.6

TN* 66.2 I；第1次冷卻：I 80.8 TN* -33.3 X；第2次加熱：X -46.1 TN* 85.1 I。

使用 Yoshikawa YA-20-R 摩擦布 (Yoshikawa Chemical 公司，Osaka，日本) 手動摩擦聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。將混合物 1 溶於二甲苯中以提供 30 wt% 溶液。使用 Wire Size 20 Wire Wound Lab Rod (Paul N. Gardner 公司，Pompano Beach, Florida) 用手塗佈該溶液。將濕塗層在 60°C 下加熱 5 min 以使溶劑蒸發並使該液晶組合物配向。將該塗佈薄膜置於 BLAK-RAY 長波 UV 汞燈 (Model B-100 AP, UVP 公司，Upland, California，功率為 35 mW/cm²) 下 5.5 cm 處並使其在氮氣氛中暴露 5 min 以提供交聯聚合物網狀結構。交聯薄膜呈現在 625 nm 處之反射波長。

實例 7

混合物 2：

將化合物 4 (0.037 g)、化合物 25 (0.157 g)、化合物 26 (0.078 g)、化合物 27 (0.059 g) 及 IRGACURE 184 光引發劑 (0.006 g) 組合在一起並將其溶於 DCM 中。過濾 (0.45 微米過濾器) 該溶液並去除溶劑以提供混合物 2：相特性：第 1 次加熱：X -46.0 TN* 107.7 I；第 1 次冷卻：I 76.7 TN* -27.5 X；第 2 次加熱：X -26.9 TN* 81.2 I。按照與在實例 6 中所述者類似之程序來實施由混合物 2 製得之薄膜的塗佈及聚合以提供交聯聚合物網狀結構：反射波長 = 1050 nm。

實例 8

混合物 3：

將化合物 5(0.037 g)、化合物 25(0.157 g)、化合物 26 (0.078 g)、化合物 27 (0.059 g)及 IRGACURE 184 光引發劑 (0.006 g)組合在一起並將其溶於 DCM 中。過濾(0.45 微米過濾器)該溶液並去除溶劑以提供混合物 3：相特性：第 1 次加熱：X -50.7 TN* 85.8 I；第 1 次冷卻：I 77.2 TN* -26.7 X；第 2 次加熱：X -27.9 TN* 81.9 I。按照與在實例 6 中所述者類似之程序來實施由混合物 3 製得之薄膜的塗佈及聚合以提供交聯聚合物網狀結構：反射波長=979 nm。

實例 9

混合物 4：

將化合物 9(0.037 g)、化合物 25(0.157 g)、化合物 26 (0.078 g)、化合物 27 (0.059 g)及 IRGACURE 184 光引發劑 (0.006 g)組合在一起並將其溶於 DCM 中。過濾(0.45 微米過濾器)該溶液並去除溶劑以提供混合物 4：相特性：第 1 次加熱：X -37.9 TN* 62.1 I；第 1 次冷卻：I 74.2 TN* -31.7 X；第 2 次加熱：X -27.2 TN* 77.7 I。按照與在實例 6 中所述者類似之程序來實施由混合物 4 製得之薄膜的塗佈及聚合以提供交聯聚合物網狀結構：反射波長=1325 nm。

實例 10

混合物 5：

將化合物 11(0.023 g)、化合物 25(0.157 g)、化合物 26 (0.078 g)、化合物 27 (0.059 g)及 IRGACURE 184 光引發劑 (0.006 g)組合在一起並將其溶於 DCM 中。過濾(0.45 微米過濾器)該溶液並去除溶劑以提供混合物 5：相特性：第 1

次加熱：X -30.1 TN* 93.2 I；第1次冷卻：I 92.0 TN* -29.0 X；第2次加熱：X -27.5 TN* 95.7 I。按照與在實例6中所述者類似之程序來實施由混合物5製得之薄膜的塗佈及聚合以提供交聯聚合物網狀結構：反射波長=1508 nm。

實例 11

混合物 6：

將化合物 11(0.037 g)、化合物 25(0.157 g)、化合物 26(0.078 g)、化合物 27 (0.059 g)及 IRGACURE 184 光引發劑(0.006 g)組合在一起並將其溶於 DCM 中。過濾(0.45 微米過濾器)該溶液並去除溶劑以提供混合物 6。按照與在實例 6 中所述者類似之程序來實施由混合物 6 製得之薄膜的塗佈及聚合以提供交聯聚合物網狀結構。該薄膜係模糊的且具有以約 1710 nm 為中心之寬闊反射帶。

實例 12

此實例證明本發明之聚合物網狀結構在施用第二液晶單體溶液塗層時之穩定性。按照在實例 6 中所述製備另一批液晶混合物 1 並將其塗佈於基板上且固化以提供具有反射波長=610 nm 之聚合物網狀結構層。隨後將該液晶混合物 1 之外塗層塗佈於該聚合物網狀結構層上，繼而以與實例 6 類似之方式乾燥並固化以提供呈現反射波長=608 nm 之雙層液晶網狀結構。此表明第一塗層之聚合物網狀結構的光學性質實質上不受第二液晶混合物 1 之塗佈的影響。

比較實例 1 - 混合物 A

將化合物 28 (0.037 g)、化合物 25(0.157 g)、化合物 26(0.078 g)、化合物 27(0.059 g)及 IRGACURE 184 光引發劑(Ciba Specialty Chemicals, Ardsley New York) (0.006 g) 組合在一起並溶於 DCM 中。過濾(0.45 微米過濾器)該溶液並去除 DCM 以提供混合物 A。

按照與在實例 6 中所述者類似之程序來實施由混合物 A 製得之薄膜的塗佈及聚合以提供交聯聚合物網狀結構：反射波長=724 nm。此聚合物網狀結構用作混合物 A 之對照薄膜並例示具有未共價鍵結至該聚合物網狀結構之對掌性摻雜劑的聚合物網狀結構。

隨後將該液晶混合物 A 之外塗層塗佈於該聚合物網狀結構層上，繼而以與實例 6 類似之方式乾燥並固化以提供呈現反射波長=715 nm 之雙層液晶網狀結構。此表明第一塗層之聚合物網狀結構的最大反射波長因外塗層液晶混合物 A 而移位 9 nm。

實例 13

此實例證明混合物 1 之聚合物網狀結構在施用液晶單體溶液混合物 A 外塗層時之穩定性。對藉由混合物 1 之塗佈及固化提供的聚合物網狀結構薄膜(如在實例 12 中所述)施用液晶混合物 A 外塗層，繼而以與實例 6 類似之方式乾燥並固化以提供呈現反射波長=610 nm(混合物 1 層)及反射波長=714 nm(混合物 A 層)之雙層液晶網狀結構。如在實例 12 中所示，單獨的混合物 1 呈現 $\lambda_{\max}$ =610 nm。此表明由混合物 1 製得之聚合物網狀結構的 $\lambda_{\max}$ 實質上不受第二液晶混合物

A之塗佈的影響。

比較實例2

此實例證明混合物A之聚合物網狀結構在施用由液晶單體溶液混合物1組成之外塗層時的不穩定性。對藉由混合物A之塗佈及固化提供的聚合物網狀結構薄膜(如在比較實例1中所述)施用液晶混合物1外塗層，繼而以與實例6類似之方式乾燥並固化以提供呈現反射波長=587 nm(混合物1層)及反射波長=728 nm(混合物A層)之雙層液晶網狀結構。如在實例12中所示，單獨的混合物1呈現 $\lambda_{\max}$ =610 nm。此表明由混合物1製得之聚合物網狀結構的 $\lambda_{\max}$ 實質上因在自混合物A製得之聚合物網狀結構上塗佈液晶混合物1外塗層而移位。因此，由混合物A製得之聚合物網狀結構顯然係作為混合物1外塗層之對掌性雜質的來源。

本文所示各式闡述可藉由下列以該式組配之每一及所有獨立的個別化合物：(1)在指定範圍內選擇一個可變基團、取代基或數字係數而所有其他可變基團、取代基或數字範圍保持不變，及(2)而在指定範圍內對每一該等其他可變基團、取代基或數字係數實施相同選擇而其他保持不變。除了在指定範圍內選擇任一藉由該範圍所述群組成員中之一個成員的可變基團、取代基或數字係數外，亦可藉由選擇一個以上但少於所有整個群組基團、取代基或數字係數之成員來闡述複數種化合物。當在指定範圍內所選擇任一可變基團、取代基或數字係數係含有下列之亞群時：(i)藉由該範圍所述整個群組成員中之一個成員，或(ii)一個以上

但少於整個群組之所有成員，藉由忽略彼等未選擇用於形成該亞群之整個群組成員來選擇所選成員。在此情況下可藉由界定一個或多個可變基團、取代基或數字係數來表徵該化合物或複數種化合物，該界定系指指定變量範圍之整個群組但該整個群組中不含為了形成該亞群而忽略的成員。

在本說明書中，除非另有明確說明或藉由使用背景(其中將其主體物質之實施例陳述為或闡述為包含、包括、含有、具有某些特徵或元件或由其組成或由其構成)說明相反，否則除彼等明確陳述或闡述外之一個或多個特徵或元件可存於該實施例中。然而，本發明主體物質之替代實施例可陳述為或闡述為基本上由某些特徵或元件構成，其中可實質改變作業原理或該實施例突出特徵之實施例特徵或元件並不會存於其中。本發明主體物質之另一替代實施例可陳述為或闡述為由某些特徵或元件構成，其中僅存在具體陳述或闡述之實施例或呈其非實質變化形式之特徵或元件。

本文所引用所有專利及專利公開案作為其一部分以引用方式併入本文中。

五、中文發明摘要：

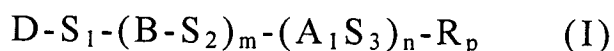
本發明揭示對掌性生物鹼單體之化學合成、包含該等對掌性生物鹼單體之液晶組合物以及該等液晶組合物之聚合方法，以提供具有有用的膽固醇光學性質及穩定性之聚合物網狀結構。

六、英文發明摘要：

Disclosed is the chemical synthesis of chiral alkaloid monomers, liquid crystal compositions comprising the chiral alkaloid monomers, and polymerization of the liquid crystal compositions to provide polymer networks with useful cholesteric optical properties and stability.

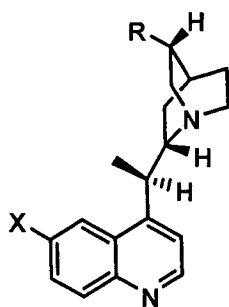
十、申請專利範圍：

1. 一種藉由下式(I)之結構表示之化合物：

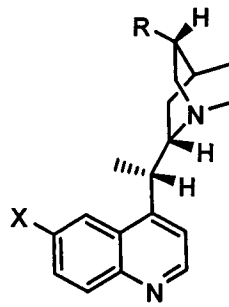


其中

D係對掌性部分基團(D1)或(D2)，其係藉由自選自由下列組成之群之生物鹼去除甲醛(formal)的羥基所衍生：(-)辛可尼丁，CAS [485-71-2]；(+)-辛可寧，CAS [118-10-5]；奎寧，CAS [130-95-0]及奎尼丁，CAS [56-54-2]；及其二氫-衍生物：



(D1)



(D2)

X係氫或 $-OCH_3$ ；

R係 $-CH=CH_2$ 或 $-CH_2CH_3$ ；

S_1 係選自由 $-O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-OC(O)NH-$ 及 $-OC(O)O-$ 組成之群的連接基團；

S_2 及 S_3 係各自獨立地選自由下列組成之群之連接基團：共價鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-OC(O)NR_1-$ 、 $-NR_1C(O)O-$ 、 $-SC(O)-$ 及 $-C(O)S-$ ；

R_1 係氫或 C_1 至 C_4 烷基；

每一B係獨立地選自由下列組成之群之二價基團：具有1個至16個碳原子、視情況具有一個或多個稠合環及

視情況經L單或多取代之脂族及芳族碳環及雜環基團；

L係選自由下列取代基組成之群：F、Cl、-CN及-NO₂；以及具有1個至8個碳原子之烷基、烷氧基、烷基羰基及烷氧基羰基基團，其中一個或多個碳原子視情況經F或Cl取代；

A₁係具有2個至20個碳原子之二價直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有選自基團-O-、-S-、-C(O)-、-OC(O)-及-C(O)O-之連接基團；

R_p係可聚合基團；

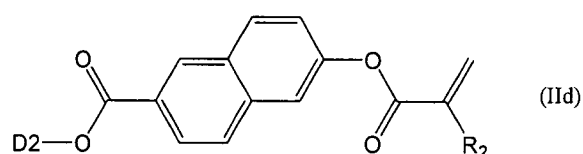
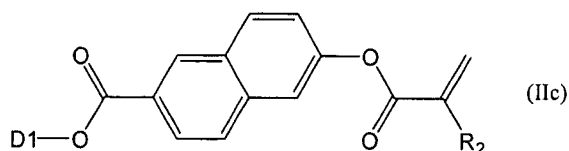
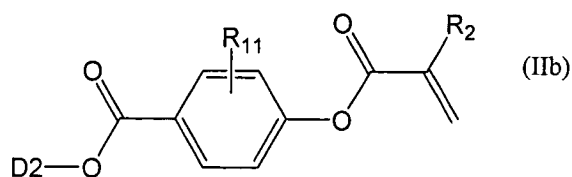
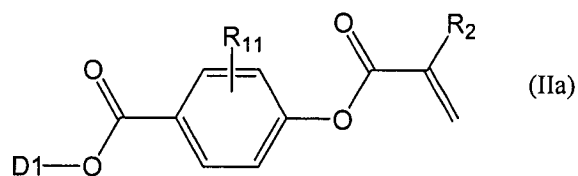
m係整數1或2；且

n係整數0或1。

2. 如請求項1之化合物，其中-R_p係選自由下列組成之群：
CH₂=C(R₂)-、縮水甘油醚、丙烯醚、環氧丙烷以及1,2-、1,3-和1,4-經取代之苯乙烯基及經烷基取代之苯乙烯基基團，其中R₂係氫、Cl、F或CH₃。
3. 如請求項1之化合物，其中n=0且基團-S₂-R_p係CH₂=C(R₂)-C(O)-O-且R₂係氫或-CH₃。
4. 如請求項1之化合物，其中n=1且基團-S₃-R_p係CH₂=C(R₂)-C(O)-O-且R₂係氫或-CH₃。
5. 如請求項1之化合物，其中S₁係-O-或-OC(O)-。
6. 如請求項1之化合物，其中S₁及S₂均為-OC(O)-。
7. 如請求項1之化合物，其中每一B獨立地為選自由下列組成之群之二價基團：1,4-環己基；2,6-萘基；4,4'-聯苯基；及經R₁₁-取代之1,4-苯基，其中R₁₁係H、-CH₃

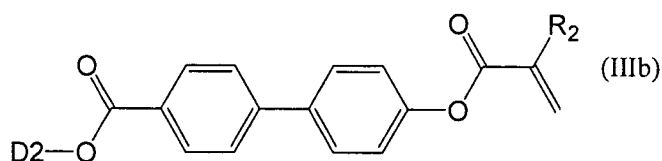
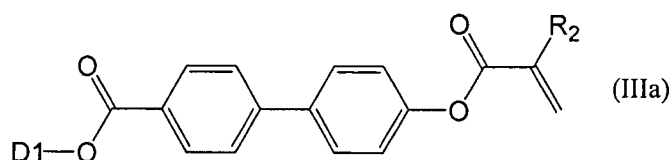
或 $-\text{OCH}_3$ 。

8. 如請求項1之化合物，其中式(I)係選自由式(IIa)、(IIb)、(IIc)及(IId)組成之群：



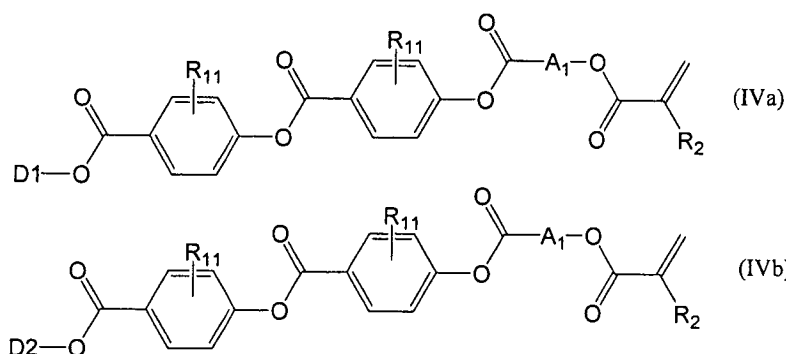
其中 R_{11} 係 H、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCH}_3$ ；且 R_2 係 氫、Cl、F 或 CH_3 。

9. 如請求項1之化合物，其中式(I)係式(IIIa)或(IIIb)：



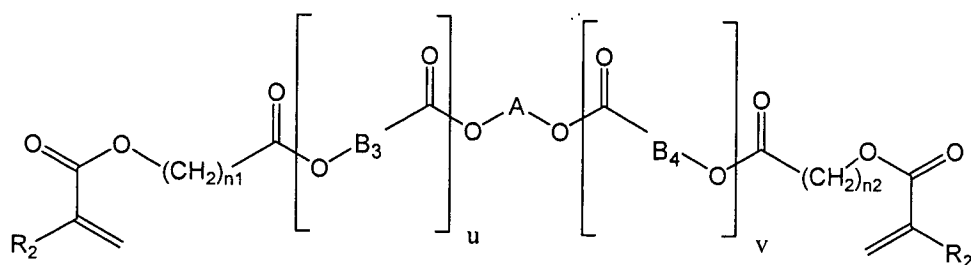
其中 R_2 係 氫、Cl、F 或 CH_3 。

10. 如請求項1之化合物，其中式(I)係式(IVa)或(IVb)：



其中 R_{11} 係 H、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCH}_3$ ； A_1 係具有 3 個至 20 個碳原子之二價直鏈或具支鏈烷基，其視情況間雜有選自基團 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 及 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 之連接基團；且 R_2 係氫、Cl、F 或 CH_3 。

11. 一種可聚合液晶組合物，其包含至少一種如請求項 1 之化合物。
12. 如請求項 11 之可聚合液晶組合物，其進一步包含式 (V) 之化合物：



(V)

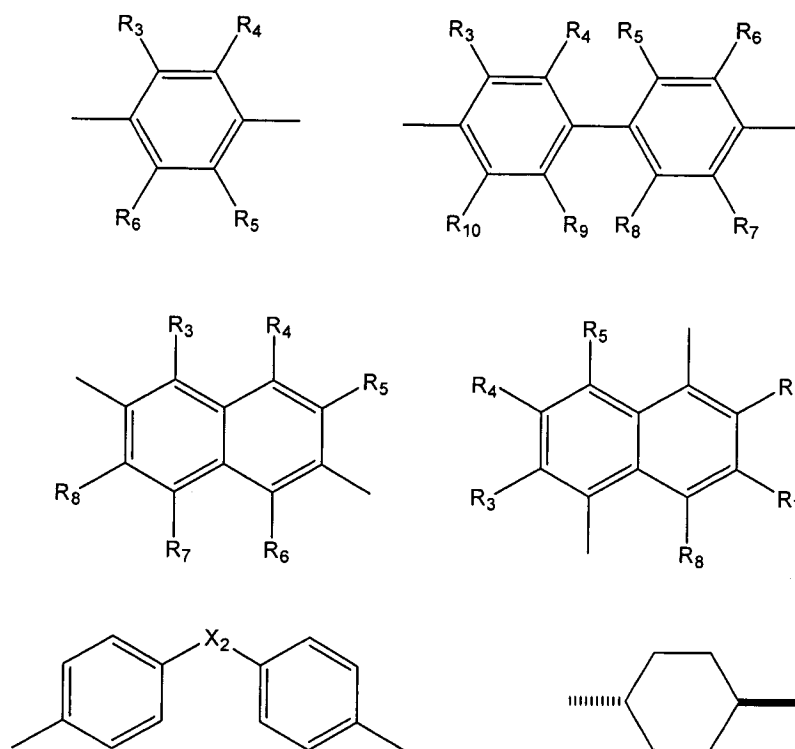
其中

R_2 獨立地選自下列基團：H、F、Cl 及 CH_3 ；

n_1 及 n_2 獨立地為 3 至 20 之整數；

u 及 v 獨立地為整數 0、1 或 2；

A 係選自下列基團之二價基團：



其中

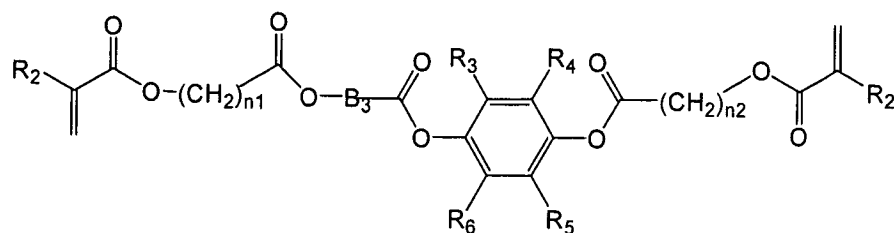
R_3 - R_{10} 獨立地選自下列基團： H 、 C_1 - C_8 直鏈或具支鏈烷基、 C_1 - C_8 直鏈或具支鏈烷氧基、 F 、 Cl 、苯基、 $-C(O)CH_3$ 、 CN 及 CF_3 ；

X_2 係選自下列基團之二價基團： $-O-$ 、 $-(CH_3)_2C-$ 及 $-(CF_3)_2C-$ ；且

B_3 及 B_4 各自為獨立地選自下列基團之二價基團：2,6-萘基；4,4'-聯苯基；及經 R_{11} -取代之1,4-苯基，其中 R_{11} 係 H 、 $-CH_3$ 或 $-OCH_3$ ；

限制條件為當 $u + v$ 之和等於3或4時， B_3 及 B_4 中之至少兩個為經 R_{11} -取代之1,4-苯基。

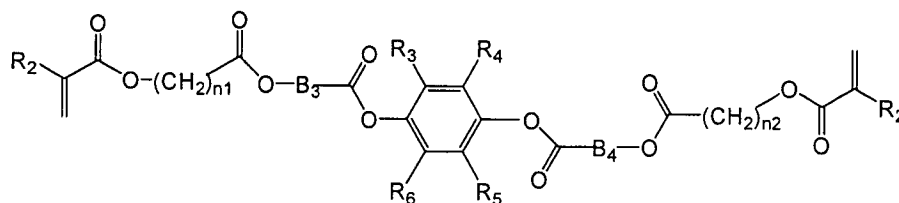
13. 如請求項12之可聚合液晶組合物，其中在式(V)中， u 係1且 v 係0且式(V)係式(VIa)：



(VIa)

其中 R_2 獨立地為 H 或 CH_3 ； $R_3 - R_6$ 獨立地為 H 或 $-\text{CH}_3$ ；且 B_3 係經 R_{11} -取代之 1,4-苯基，其中 R_{11} 係 H、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCH}_3$ 。

14. 如請求項 12 之可聚合液晶組合物，其中在式 (V) 中， u 及 v 均為 1 且式 (V) 係式 (VIIa)：



(VIIa)

其中 R_2 獨立地為 H 或 CH_3 ； $R_3 - R_6$ 獨立地為 H 或 $-\text{CH}_3$ ；且 B_3 及 B_4 均為經 R_{11} -取代之 1,4-苯基，其中 R_{11} 係 H、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{OCH}_3$ 。

15. 一種自如請求項 11 或 12 之組合物聚合製得之聚合物網狀結構。
16. 如請求項 15 之聚合物網狀結構，其具有介於約 280 至約 2500 nm 間之最大反射波長。
17. 如請求項 15 之聚合物網狀結構，其具有介於 700 至約 1400 nm 間之最大反射波長。
18. 如請求項 15 之聚合物網狀結構，其係光學元件。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

