[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C09K 19/20
C09K 19/12 C07C 43/23
C07C 69/92 C08F 20/10
C09K 19/38

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96191803.9

[43]公开日 1998年2月18日

[11] 公开号 CN 1173891A

[22]申请日 96.1.22

[30]优先权

[32]95.2.6 [33]GB[31]9502294.3

[32]95.9.15 [33]EP[31]95114518.4

[86]国际申请 PCT/EP96/00240 96.1.22

[87]国际公布 WO96/24647 英 96.8.15

[85]进入国家阶段日期 97.8.6

[71]申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72]发明人 D·考蒂斯

S·格里恩菲德

[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 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 双活性内消旋化合物及其中间产物

[57]摘要

本发明涉及双活性化合物或其混合物，包括内消旋分子，所述内消旋分子其上具有两个侧链并且其端基含有可聚合的官能团，所述内消旋分子和所述官能团基团被至少2—20间隔原子隔开，其中两个间隔基团具有不同的链长。

权　利　要　求　书

1. 通过以下步骤得到的一种双活性内消旋化合物或其混合物，

a) MG 是内消旋基团的式 I 内消旋二醇

HO - MG - OH　　(I)

在碱性条件下用式 II 和式 III 的卤化物混合物处理，

$X^1-(CH_2)_m-R^a$　　(II)

$X^2-(CH_2)_n-R^b$　　(III)

其中 X^1 和 X^2 分别是 Cl, Br 或 I，

m 和 n 是 1 - 20 的不同整数，

R^a 和 R^b 分别独立选自 - CH_2OH 或 - CH = CWH，

这里的 W 是 H， CH_3， 或 Cl, 和

b) 在 R^a 和 R^b 是 - CH_2OH 的情况下采用 - CH_2 = CW - (CO)$_a$ - O - 乙烯基衍生物或其活性衍生物处理所得中间产物，这里的 a 是 0 或 1；

在 R^a 和 R^b 是 - CH = CWH 的情况下采用过苯甲酸处理所得中间产物。

2. 包括至少一种式 IV 、 V 和 VI 双活性化合物的组合物:

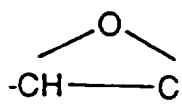
$R^1-(CH_2)_m-O-MG-O-(CH_2)_n-R^2$　　IV

$R^1--(CH_2)_m-O-MG-O-(CH_2)_m-R^1$　　V

$R^2-(CH_2)_n-O-MG-O-(CH_2)_n-R^2$　　VI

其中的 MG 、 m 和 n 的定义如上，

且 R^1 和 R^2 每个分别是

$-CH_2-O-(CO)_a-CW=CH_2$　　or　　.

3. 根据权利要求 1 或 2 的双活性化合物或其混合物，其中 $m-n \geqslant 1$。

4. 根据前述任一权利要求的双活性化合物或其混合物，其中

MG 是式 VII 的内消旋基团，

$$-(A^1-Z^1)_o-A^2- \qquad VII$$

这里的 A^1 和 A^2 每个分别是

(a) 其中一或二个 CH 基团可被 N 替换的 1，4 - 亚苯基；

(b) 其中一或二个非邻接 CH 基团可被 - O - 替换或者一个 - CH - 基团可被 - C（CN）- 基团替换的 1，4 - 环己亚基；

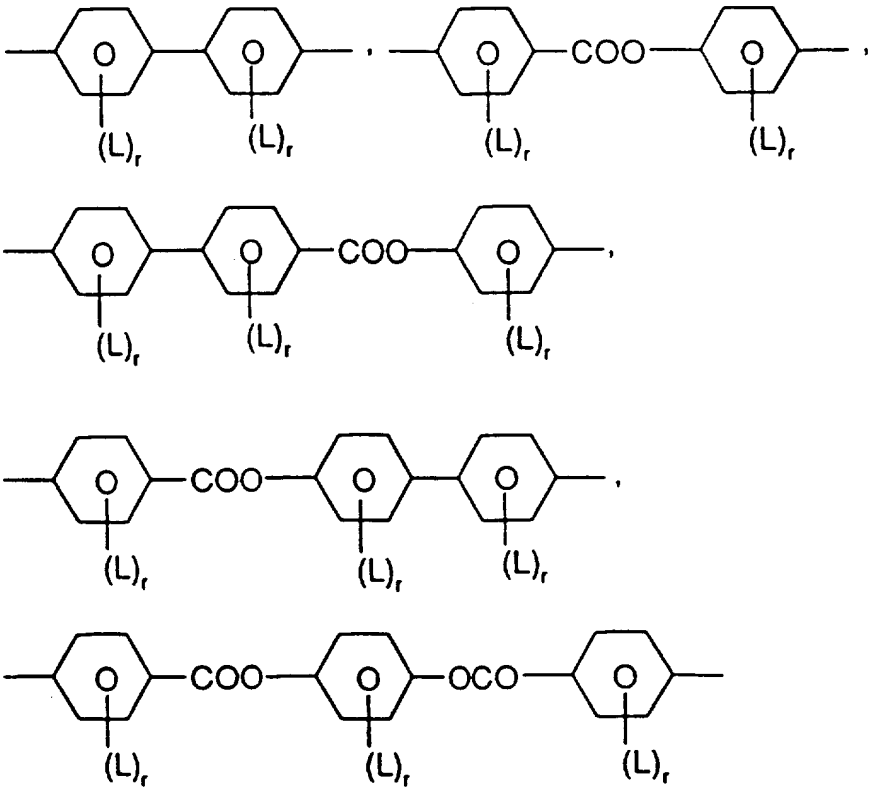
(c) 萘 - 2，6 - 二亚基；

(a) 基团可以被卤素，腈基或 1 - 6 碳原子的烷基取代，

Z^1 是一个单独的 - COO -，- O - CO -，$-C_2H-CH_2-$，- C≡C -，$-CH_2O-$，$-OCH_2-$ 或一个单键，且

下角标 o 是 1、2 或 3。

5. 根据以上任一权利要求的双活性化合物或其混合物，其中 MG 选自：



这里的 L 是 CH_3，Cl，F，OCH_3 或 - CO - CH_3，且

r 是 0、1、2 或 4。

6. 根据以上任一权利要求的双活性化合物或其混合物，其中 n 和 m 给定如下表：

m	5	5	5	4	4
n	2	3	4	2	3

7. 一种式 IVA 的双活性化合物，



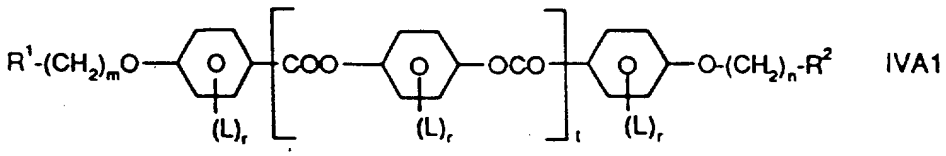
(IVA)

其中 R^1 和 R^2 的定义同上，

m 和 n 是 2 - 10 之间不同的整数，并且

MG 是内消旋基团，它的中心是对称的。

8. 根据权利要求 7 的式 IVA1 双活性化合物，



IVA1

其中 R^1， R^2， L 和 r 定义同上，

m 和 n 是 2 - 10 之间不同的整数，且

t 是 0 或 1 。

9. 通过以上任一权利要求的单体进行聚合制备的聚合物。

10. 用于制备权利要求 1 - 8 双活性化合物或其混合物的化学中间体，包括含有内消旋的分子，所述内消旋分子其上具有两个侧链并且其端基含有羟基或乙烯基，所述内消旋分子和所述官能团基团被至少 2 - 20 间隔原子隔开，其中两个间隔基团具有不同的链长。

说　　明　　书

双活性内消旋化合物及其中间产物

本发明涉及双活性内消旋化合物或其混合物，它是由以下步骤得到的:

a)MG 是内消旋基团的式 I 内消旋二醇

$$HO - MG - OH \qquad (I)$$

在碱性条件下用式 II 和式 III 的卤化物混合物处理，

$$X^1\text{-}(CH_2)_m\text{-}R^a \qquad (II)$$

$$X^2\text{-}(CH_2)_n\text{-}R^b \qquad (III)$$

其中 X^1 和 X^2 分别是 Cl, Br 或 I，

m 和 n 是 1 - 20 的不同整数，

R^a 和 R^b 分别独立选自 - CH_2OH 或 - CH = CWH，

这里的 W 是 H， CH_3，或 Cl, 和

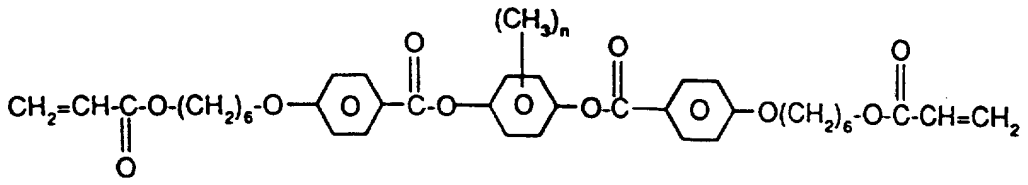
b)在 R^a 和 R^b 是 - CH_2OH 的情况下采用 - CH_2 = CW - (CO)$_a$-O-乙烯基衍生物或其活性衍生物处理所得中间产物，这里的 a 是 0 或 1；

在 R^a 和 R^b 是 - CH = CWH 的情况下采用过苯甲酸处理所得中间产物。

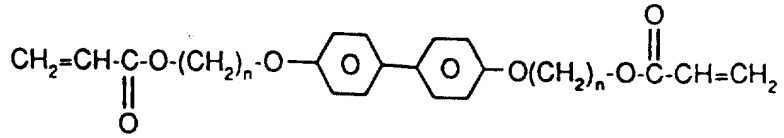
本发明还涉及这些化合物的制备，及其在电光学散射系统和在制备定向液晶聚合物中的用途。

可在活性液晶化合物呈液晶相时就地聚合，以便得到高度交联的各相异性的膜，该膜可用于例如偏振光束分离器（例如见 EP 0428213 ）。活性液晶化合物还可用于电光学散射系统（见 EP 0451905 ），胆甾醇起偏器（见 EP 0,606,940 ）和 STN 显示器的补偿膜（见 EP 0423881 ）。

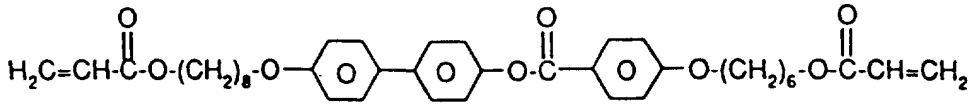
在 EP 0261712 (n=0) 和 EP 0331233 (n=1) 中公开了下式的活性二酯液晶:



在 EP 0405713 中公开了下式的活性联苯液晶:



在国际专利申请 WO 93/22397 中公开了下式的化合物:



这些活性液晶化合物呈现相当高的熔点、双折射值低劣和相当狭窄的内消旋范围的缺点。

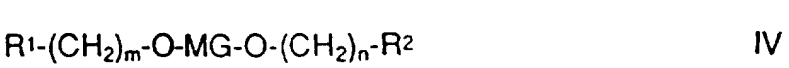
考虑到活性液晶化合物的用途广泛，要求这类化合物能够适应各种需要，例如较低的熔点、较高的双折射值和较宽的内消旋范围以及优选高度对映性向列的范围。

本发明的目的是提供一种新的具有优良特性的活性液晶化合物，从而能够扩展专业人员对活性液晶化合物的应用领域。本发明的其他目的可在下文详述中明确。

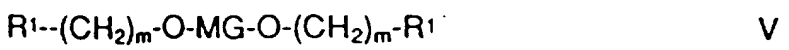
因此，本发明涉及活性内消旋化合物或其混合物，它是将式 I 二醇特别是具有对称结构单元的那些二醇与式 II 和 III 的卤化物混合物进行处理得到的，还涉及它们在电光学散射系统和在制备定向液晶聚合物中的用途。本发明进一步涉及式 I 混合物的制备。

本发明的优选实施方案是:

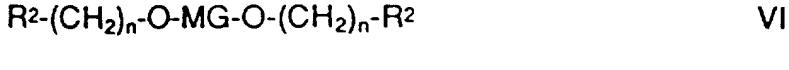
a) 双活性化合物的组成包括至少一种式 IV 、 V 和 VI 的化合物，



IV

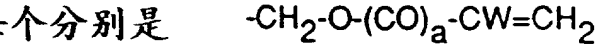
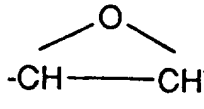


V



VI

其中的 MG 、 m 和 n 的定义如上，

且 R^1 和 R^2 每个分别是  或  。

b) 其中 m-n ≥ 1，特别是 2， 3 或 4 的衍生物化合物或其混合物。

c) 其 MG 是式 VII 的内消旋基团的衍生物化合物或其混合物，

$$-(A^1-Z^1)_o-A^2- \qquad VII$$

这里的 A^1 和 A^2 每个分别是

(a) 其中一或二个 CH 基团可被 N 替换的 1， 4 - 亚苯基；

(b) 其中一或二个非邻接 CH 基团可被 - O - 替换或者一个 - CH - 基团可被 - C (CN) - 基团替换的 1， 4 - 环己亚基；

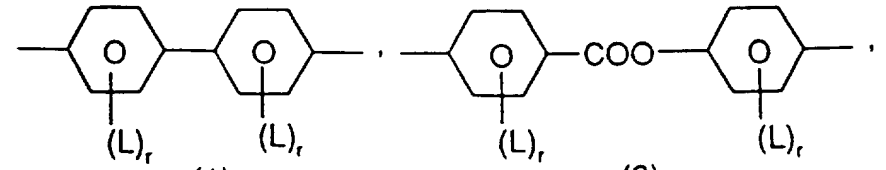
(c) 萘 - 2， 6 - 二亚基；

(a) 基团可以被卤素，腈基或 1 - 6 碳原子的烷基、烷氧基或链醇基取代，

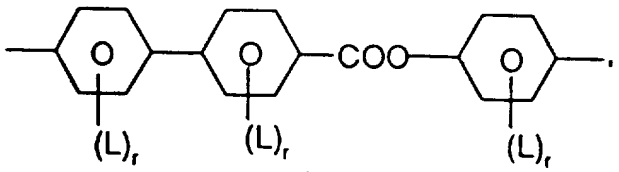
Z^1 是一个单独的 - COO -， - O - CO -， - C_2H - CH_2 -， - C≡C -， - CH_2O -， - OCH_2 - 或一个单键，且

下角标 o 是 1、 2 或 3。

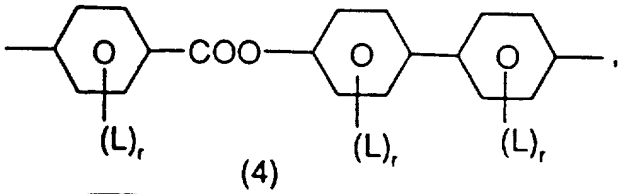
d) MG 选自 (1) - (6) 结构单元的衍生物化合物或其混合物。



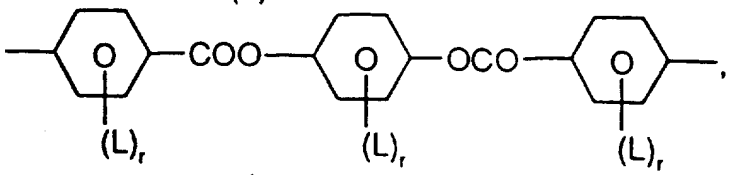
(1) (2)



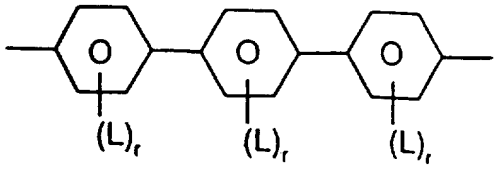
(3)



(4)



(5)



(6)

其中L是CH_3，Cl，F，OCH_3或－CO－CH_3，且

r是0、1、2或4。

(e)m和n是下表中给定数值的衍生物化合物或其混合物:

m	5	5	5	4	4
n	2	3	4	2	3

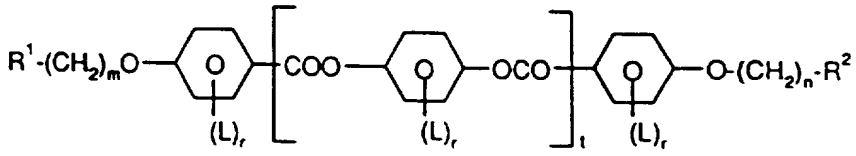
本发明的另一个方面是式IVA的衍生物化合物

$$R^1\text{-}(CH_2)_mO\text{-}MG\text{-}O\text{-}(CH_2)_n\text{-}R^2 \qquad \text{(IVA)}$$

其中R^1和R^2的定义同上，

m和n是2－10之间不同的整数，并且

MG是内消旋基团，它的中心是对称的，优选（1），（5）或（6）的结构单元，特别是IVA1的衍生物化合物



IVA1

其中R^1，R^2，L和r定义同上，

m和n是2－10之间不同的整数，且

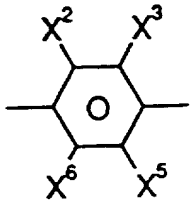
t是0或1。

本发明的另一个方面是通过将权利要求中任何一个单体与用于制备权利要求1－8任何一个双活性化合物或其混合物的化合物中间体或其混合物进行聚合而制备的聚合物，包括含有内消旋的分子，所述内消旋分子其上具有两个侧链并且其端基含有羟基或乙烯基，所述内消旋分子和所述官能团基团被至少2－20间隔原子隔开，其中两个间隔基团具有不同的链长。

上文和下文中，术语活性内消旋化合物意指活性棒条类分子，它们可以是对映异构的，单向转变的或各相同性的，但是优选对映异构的或单向转变的。

在MG是式VIII的内消旋基团的本发明化合物中，A^1和A^2可以是彼

此不同的未取代或取代的1，4－亚苯基基团，如下式



其中X^2，X^3，X^5和X^6彼此可分别是H，F，Cl，甲基或CN。

下文中，为简化起见将使用下列符号:

Phe.$2X^2 3X^3 5X^5 6X^6$是一种1，4－亚苯基，其2位载有X^2基团，3位载有X^3基团等等；在X^2，X^3，X^5和/或X^6是H的情况下，无需在上述符号中说明，即仅仅是列出的真实结构。因此，例如Phe.是未取代的1，4－亚苯基，而Phe.2F5Cl是2－氟－5－氯－1，4亚苯基基团。另外，Pyr是嘧啶－2，5－二基，Pyd是吡啶－2，5－二基和Nap是萘－2，6－二基基团。符号Pyr和Pyd每个都包括两个可能的位置异构体。

式IV化合物包括式IV2和IV3（n=1或2）的2－和3－环化合物:

$R^1-(CH_2)_m-O-A^1-Z^1-A^2-O-(CH_2)_n-R^2$ IV2

$R^1(CH_2)_m-O-A^1-Z^1-A^1-Z^1-A^2-O-(CH_2)_n-R^2$ IV3

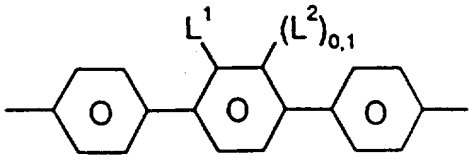
在式IV3的3－环化合物中，环基团A^1彼此可以单独地选择。

特别优选的是展现以下－A^1－Z^1－A^2－结构的2－环基团化合物小基团:

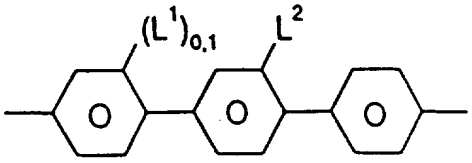
-Phe.2CH_3-Phe-	IV2-1
-Phe.3CH_3-Phe-	IV2-2
-Phe.2Cl-Phe-	IV2-3
-Phe.3Cl-Phe-	IV2-4
-Phe.2CN-Phe-	IV2-5
-Phe.3CN-Phe-	IV2-6
-Phe.2Cl3Cl-Phe-	IV2-7
-Phe.2Cl3F-Phe-	IV2-8
-Phe.2F-Phe-	IV2-9
-Phe.3F-Phe-	IV2-10
-Phe.-Phe-	IV2-11
-Phe.F-Nap-	IV2-12
-Phe.2Cl-Nap-	IV2-13

-Phe.F-Nap-	IV2-14
-Phe.3Cl-Nap-	IV2-15
-Phe.2F-Pyr-	IV2-16
-Phe.2F-Pyr-	IV2-17
-Phe.2CH_3-Pyd-	IV2-18
-Phe.2Cl-Pyd-	IV2-19
-Phe.F-CH_2CH_2-Phe-	IV2-20
-Phe.3F-CH_2CH_2-Phe-	IV2-21
-Phe.2Cl-CH_2CH_2-Phe-	IV2-22
-Phe.3Cl-CH_2CH_2-Phe-	IV2-23
-Phe.2CN-CH_2CH_2-Phe-	IV2-24
-Phe.3CN-CH_2CH_2-Phe-	IV2-25
-Phe.2Cl3Cl-CH_2CH_2-Phe-	IV2-26
-Phe.2Cl3F-CH_2CH_2-Phe-	IV2-27

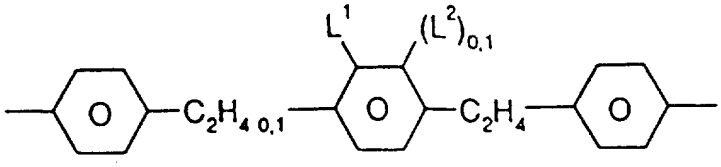
式IV3的3－环化合物优选展示以下－A^1－Z^1－A^1－Z^1－A^2的结构:



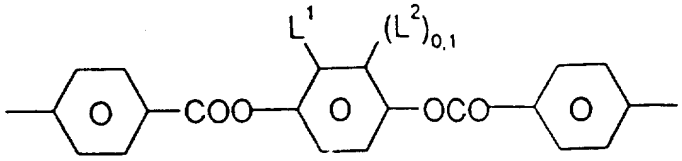
IV3-a



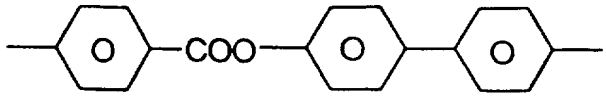
IV3-b



IV3-c



IV3-d



IV3-e

在这些结构中，IV3-a 到 IV3-d，L^1和L^2彼此单独表示-Cl，-F，-CN，和C_rH_{2r+1-s}，尤其是 Cl，F，CN，$-CH_3$和/或$-C_2H_5$。

特别优选以下图式的化合物：

-Phe-Phe.2CH_3-Phe-	IV3-a-1
-Phe-Phe.2Cl-Phe-	IV3-a-2
-Phe-Phe.2CN-Phe-	IV3-a-3
-Phe-Phe.2F-Phe-	IV3-a-4
-Phe-Phe-Phe-	IV3-a-5
-Phe-Phe.2C_2H_5-Phe-	IV3-a-6
-Phe-Phe.3CH_3-Phe-	IV3-b-1
-Phe-Phe.3Cl-Phe-	IV3-b-2
-Phe-Phe.3CN-Phe-	IV3-b-3
-Phe-Phe.3F-Phe-	IV3-b-4
-Phe-Phe.3C_2H_5-Phe-	IV3-b-5
-Phe.3F-Phe.3Cl-Phe-	IV3-b-6
-Phe.3F-Phe.3CH_3-Phe-	IV3-b-7
-Phe.3Cl-Phe.3Cl-Phe-	IV3-b-8
-Phe.3Cl-Phe.3CH_3-Phe-	IV3-b-9
-Phe-Phe.2Cl-Phe.3Cl-	IV3-b-10
-Phe-Phe.3Cl-Phe.3Cl-	IV3-b-11
-Phe-Phe.2Cl-Phe.2Cl-	IV3-b-12
-Phe-Phe.3Cl-Phe.2Cl-	IV3-b-13
-Phe-Phe.2CH_3-Phe.3Cl-	IV3-b-14
-Phe-Phe.3CH_3-Phe.3Cl-	IV3-b-15
-Phe-Phe.2CH_3-Phe.2Cl-	IV3-b-16

-Phe-Phe.3CH_3-Phe.2Cl-	IV3-b-17
-Phe-Phe.2F-Phe.3Cl-	IV3-b-18
-Phe-Phe.3F-Phe.3Cl-	IV3-b-19
-Phe-Phe.2F-Phe.2Cl-	IV3-b-20
-Phe-Phe.3F-Phe.2Cl-	IV3-b-21
-Phe-Phe.2Cl-Phe.3CN-	IV3-b-22
-Phe-Phe.3Cl-Phe.3CN-	IV3-b-23
-Phe-Phe.2Cl-Phe.2CN-	IV3-b-24
-Phe-Phe.3Cl-Phe.2CN-	IV3-b-25
-Phe-Phe.2CH_3-Phe.3CN-	IV3-b-26
-Phe-Phe.3CH_3-Phe.3CN-	IV3-b-27
-Phe-Phe.2CH_3-Phe.2CN-	IV3-b-28
-Phe-Phe.3CH_3-Phe.2CN-	IV3-b-29
-Phe-Phe.3F-Phe.3CN-	IV3-b-30
-Phe-Phe.2F-Phe.3CN-	IV3-b-31
-Phe-Phe.3F-Phe.2CN-	IV3-b-32
-Phe-Phe.2F-Phe.2CN-	IV3-b-33
-Phe-Phe.2F-Phe.2F-	IV3-b-34
-Phe-Phe.3F-Phe.3F-	IV3-b-35
-Phe-Phe.2CH_3-C_2H_4-Phe-	IV3-c-1
-Phe-Phe.2Cl-C_2H_4-Phe-	IV3-c-2
-Phe-Phe.2CN-C_2H_4-Phe-	IV3-c-3
-Phe-Phe.2F-C_2H_4-Phe-	IV3-c-4
-Phe-Phe.2C_2H_5-C_2H_4-Phe-	IV3-c-5
-Phe-Phe.2Cl3F-C_2H_4-Phe-	IV3-c-6
-Phe-Phe.2Cl3Cl-C_2H_4-Phe-	IV3-c-7
-Phe-C_2H_4-Phe.2CH_3-C_2H_4-Phe-	IV3-c-8
-Phe-C_2H_4-Phe.2Cl-C_2H_4-Phe-	IV3-c-9
-Phe-C_2H_4-Phe.2CN-C_2H_4-Phe-	IV3-c-10
-Phe-C_2H_4-Phe.F-C_2H_4-Phe-	IV3-c-11
-Phe-C_2H_4-Phe.2OCF_3-C_2H_4-Phe-	IV3-c-12
-Phe-COO-Phe.OCO-Phe-	IV3-d-1
-Phe-COO-Phe.2CH_3-OCO-Phe-	IV3-d-2

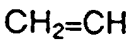
-Phe-COO-Phe.3CH_3-OCO-Phe-	IV3-d-3
-Phe-COO-Phe.2$CH_3$3CH_3-OCO-Phe-	IV3-d-4
-Phe-COO-Phe.2OCH_3-OCO-Phe-	IV3-d-5
-Phe-COO-Phe.2Cl-OCO-Phe-	IV3-d-6
-Phe-COO-Phe.2F-OCO-Phe-	IV3-d-7
-Phe-COO-Phe.2F3F-OCO-Phe-	IV3-d-8
-Phe-COO-PhePhe-	IV3-e-1
-Phe-COO-Phe.2FPhe-	IV3-e-2
-Phe-COO-Phe.3FPhe-	IV3-e-3
-Phe-COO-PhePhe.2F-	IV3-e-4
-Phe-COO-PhePhe.3F-	IV3-e-5
-Phe.2F-COO-PhePhe-	IV3-e-6
-Phe.3F-COO-PhePhe-	IV3-e-7

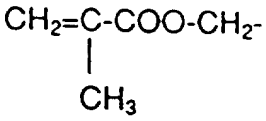
显然，其中 2 基团之一 Z^1 是 - COO - 或 - OCO - 而其他的是单键的 3 - 环化合物如果被两个或更多的侧取代，其稳定性可增大，特别是被 - Cl，- F，- CN 和/或 - CH_3 双取代的化合物。这类化合物是优选的。

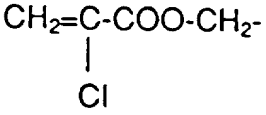
还特别优选 3 - 环化合物，其中两个基团 Z^1 即可是 - COO - 又可是 - OCO -，并且至少一个 A^1，A^1 和 A^2 环是至少一个的单一取代环。

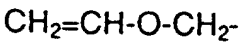
在式 IV 的化合物中，R^1 是 CH_2=CW-COO-CH_2-，CH_2=CH-O-CH_2-，HW-C(=O)-C-，其中 W 是 H，Cl 或 1 - 5 碳原子的烷基以及 m 是 1 - 7。

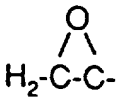
R^1 和 R^2 是乙烯基，丙烯酸酯基，环氧树脂基是优选的，特别优选 R^1 和 R^2 是以下含义的基团：


R1-1


R1-2


R1-3

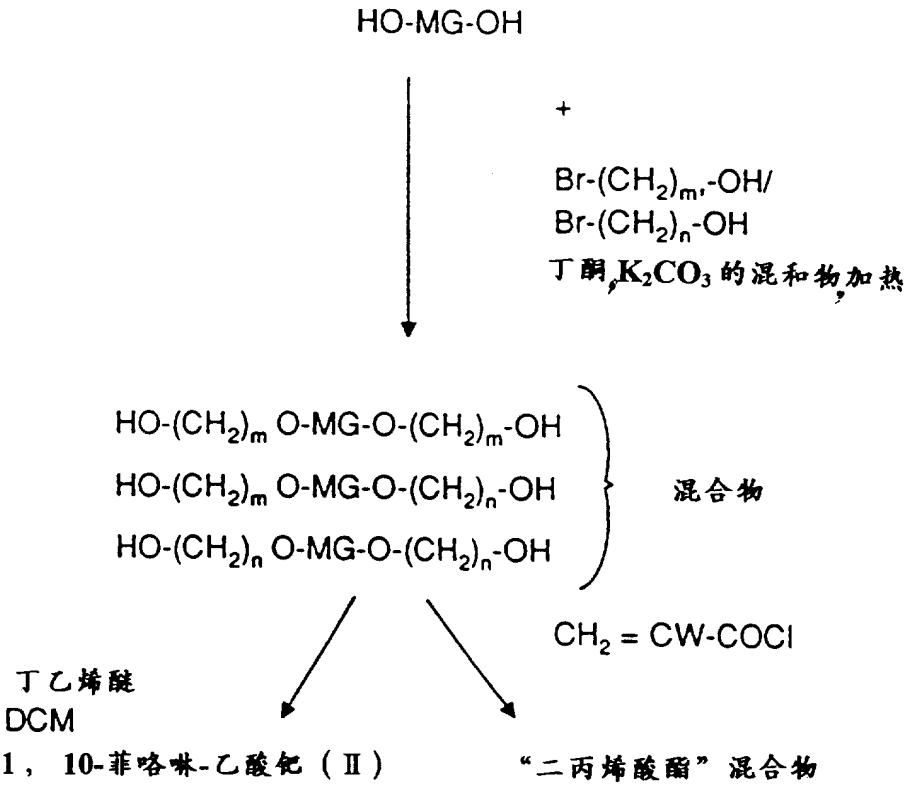

R1-4


R1-5

其中烷基表示 C_1 - C_3 烷基且 m 是 1 - 5。

上述反应方法以下面合成途径简要概述。

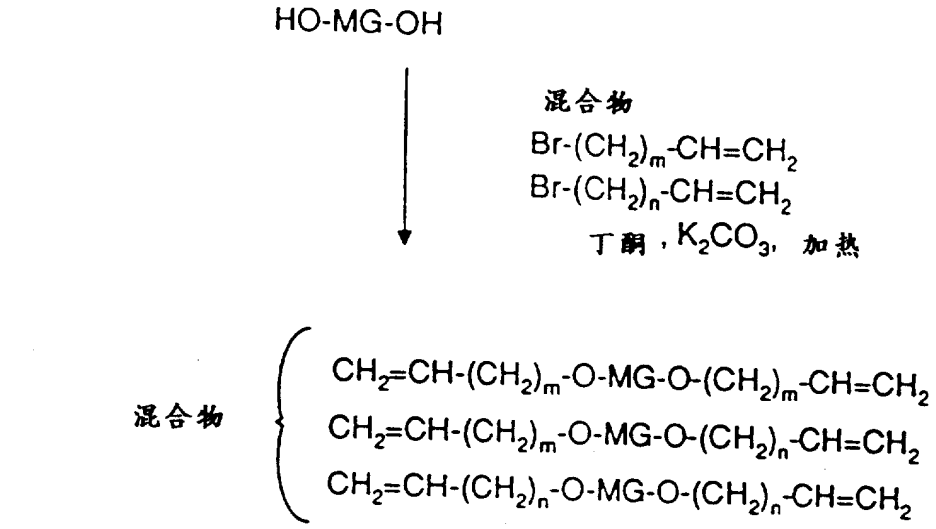
方案 I



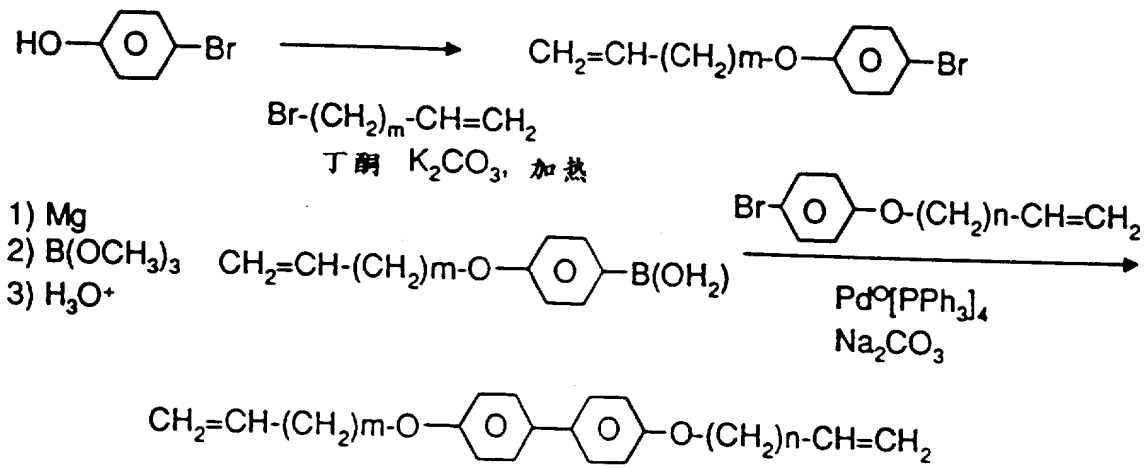
“二乙烯醚”混合物

DCM = 二氯甲烷

方案Ⅱ

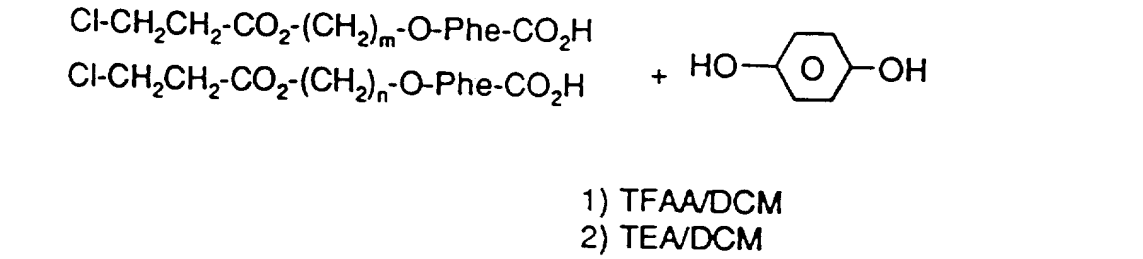

HO-MG-OH
混合物
Br-(CH2)m-CH=CH2
Br-(CH2)n-CH=CH2
丁酮，K2CO3，加热
混合物
CH2=CH-(CH2)m-O-MG-O-(CH2)m-CH=CH2
CH2=CH-(CH2)m-O-MG-O-(CH2)n-CH=CH2
CH2=CH-(CH2)n-O-MG-O-(CH2)n-CH=CH2

方案Ⅲ


HO
O
Br
CH2=CH-(CH2)m-O
O
Br
Br-(CH2)m-CH=CH2
丁酮 K2CO3，加热
1) Mg
2) B(OCH3)3
3) H3O+
CH2=CH-(CH2)m-O
O
B(OH2)
Br
O
O-(CH2)n-CH=CH2
Pd0[PPh3]4
Na2CO3
CH2=CH-(CH2)m-O
O
O
O-(CH2)n-CH=CH2

本发明特定化合物或混和物可按方案IV所示“一罐合成”而得到:

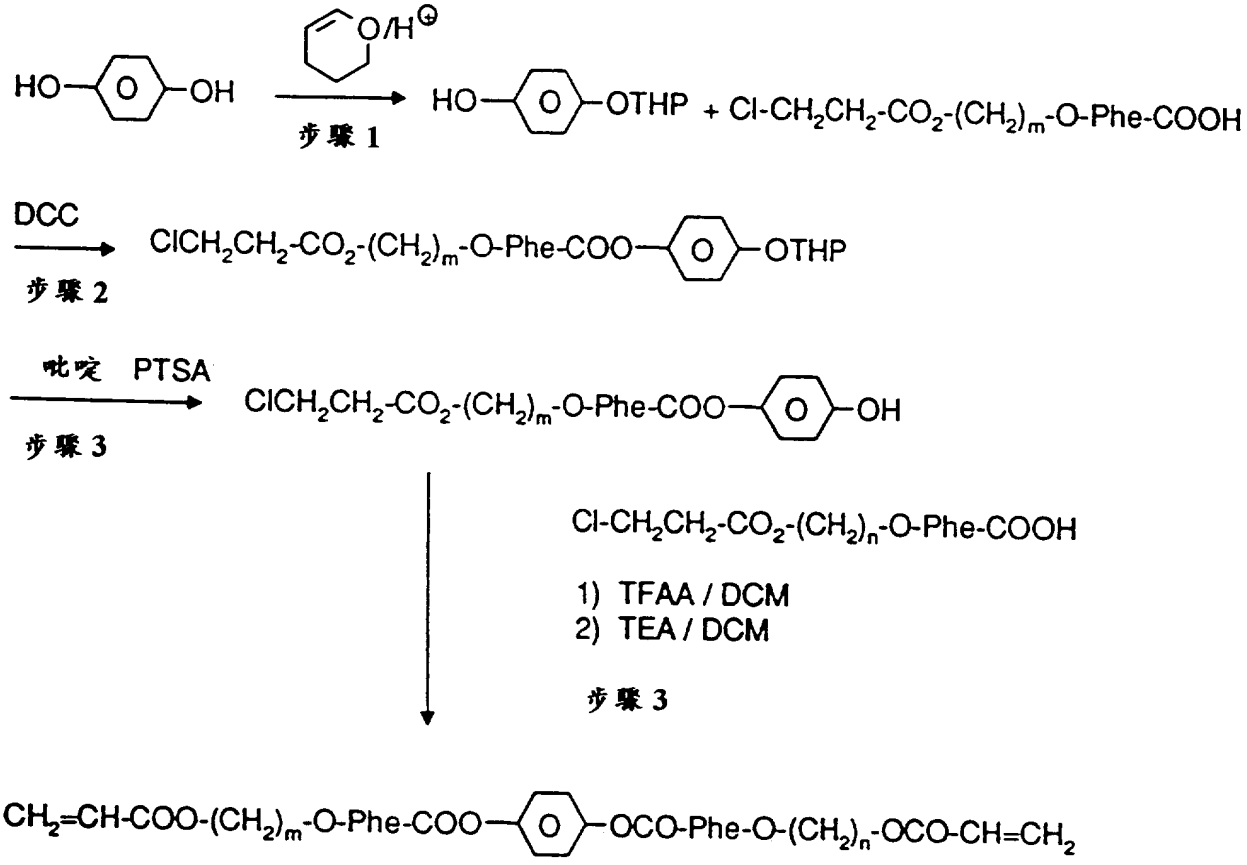
方案IV



TFAA = 四氟乙酸
TEA = 三乙胺

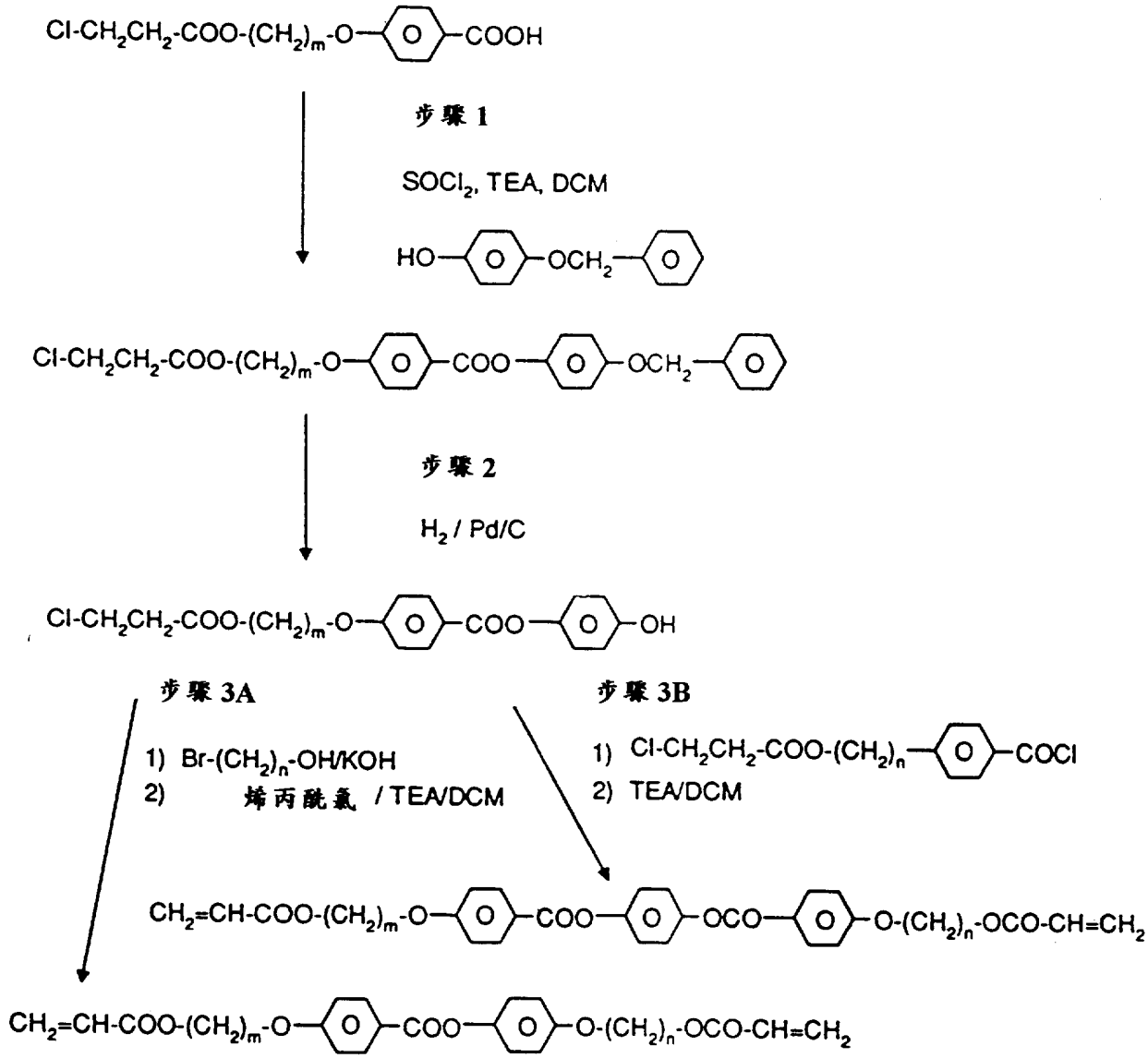
这种类型的个别化合物可按V方案得到:

方案V

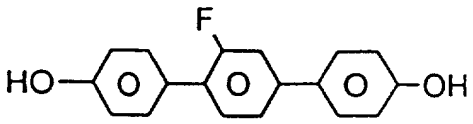


PTSA = 对苯磺酸盐

方案 VI


Cl-CH2CH2-COO-(CH2)m-O-COOH
步驟 1
SOCl2, TEA, DCM
HO-OCH2-
Cl-CH2CH2-COO-(CH2)m-O-COO-OCH2-
步驟 2
H2 / Pd/C
Cl-CH2CH2-COO-(CH2)m-O-COO-OH
步驟 3A
1) Br-(CH2)n-OH/KOH
2) 烯丙醯氯 / TEA/DCM
步驟 3B
1) Cl-CH2CH2-COO-(CH2)n-COCl
2) TEA/DCM
CH2=CH-COO-(CH2)m-O-COO-OCO-O-(CH2)n-OCO-CH=CH2
CH2=CH-COO-(CH2)m-O-COO-O-(CH2)n-OCO-CH=CH2

方案VII

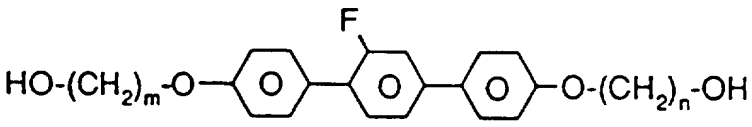


（WO93/22397 制得）

STEP 1

$HO-(CH_2)_m-Br$ / K_2CO_3 / 丁酮
$HO-(CH_2)_n-Br$

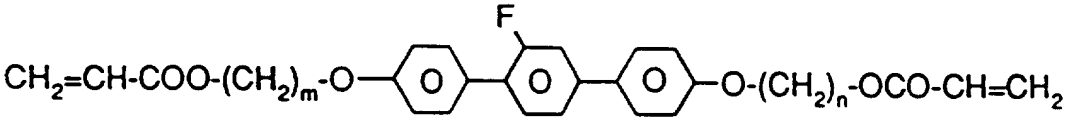
四种同等物混合物



STEP 2

烯丙酰氯
TEA / DCM

四种同等物混合物



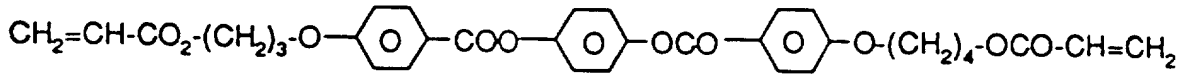
上述反应方案仅供说明本发明而并非限制。本领域技术人员在不作发明性劳动情况下可选择其他反应方法。

在上文和下文中，所有百分比是重量百分比。温度是℃。

下面实施例旨在说明本发明，绝非限制。

实施例 1

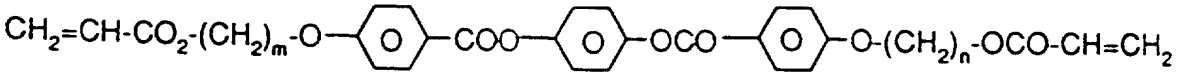
通过方案 V 所示反应步骤的顺序制备活性液晶化合物（ 1 ），



在方案 V 的步骤 4 中，将 2.2 摩尔的 TFAA 滴加到一种溶液中，所述溶液是方案 V 中步骤 3 得到的 2 摩尔酚和 2 摩尔苯甲酸在 2 升 DCM 中的溶液。

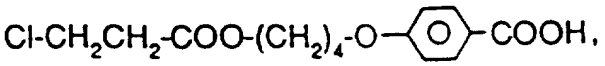
室温搅拌反应混合物 16 小时。然后加入 5 摩尔 TEA 的 1 升 DCM 溶液。再搅拌混合物 16 小时。水性整理并进行柱色谱得到的化合物（ 1 ），显示 K111S 。

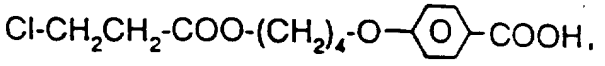
类似方式得到以下化合物:



化合物序号	m	n	相转换温度（℃）
(2)	3	5	K 76 N 160 I
(3)	4	5	K 67 N 165 I
(4)	4	6	K 78 S 82 N 159 I
(5)	5	6	K 78 S 80 N 162 I
化合物 1	4	4	K 105 N 164 I
化合物 2	5	5	K 91 N 167 I
化合物 3	6	6	K 105 (S 95) 152 I

实施例 2

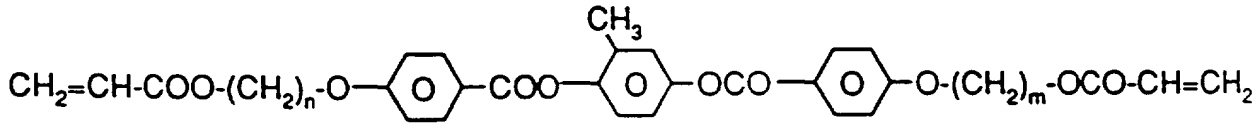
1 摩尔 

1 摩尔 

和 1 摩尔对羟基醌的混合物用 22 摩尔 TFAA 处理，随后用 2.5 摩尔 TEA 处理。

得到含有 1 份化合物 1 、 1 份化合物 3 和 2 份（ 4 ）号化合物的混合物，呈现熔点为 56 ℃和透明点为 163 ℃。

还可类似得到以下化合物的混合物:

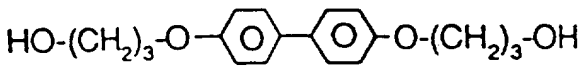


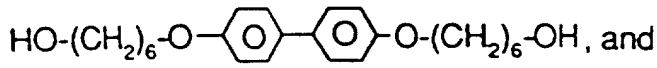
n	m	份
3	3	1
6	6	1
3	6	1
6	3	1

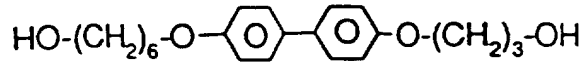
这种组成呈现的熔点是 30 ℃以下，且透明点是 119 ℃。

实施例 3

0.5 摩尔双酚， 1.3 摩尔氢氧化钾， 0.6 摩尔 3 - 溴丙醇和 0.6 摩尔 3 - 溴己醇的混合物在 2 升丁酮中加热 16 小时。水性处理后得到混合物，该混合物组成是:

1份 

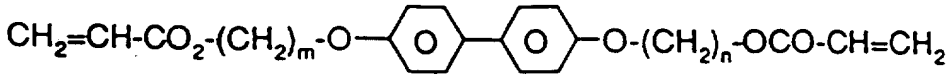
1份 

2份 

用 1.2 摩尔丙烯酰氯和 1.2 摩尔 TEA 在 1.5 升二氯甲烷 DCM 的溶液处

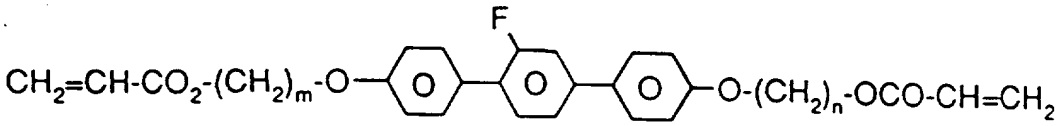
理这种混合物并回流 3 小时。

水性处理所得反应混合物并用柱色谱纯化得到（6）、（7）和（8）的二丙烯酸酯混合物。



化合物序号	m	n	份
（6）	3	3	1
（7）	5	6	1
（8）	3	6	2

类似方式可得到通式（9）、（10）。（11）和（12）的混合物，



化合物序号	m	n	份
（9）	3	3	1
（10）	6	6	1
（11）	3	6	1
（12）	6	3	1