

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 69/92



[12] 发明专利说明书

C09K 19/20 C09K 19/32

C07C 69/54 C07C 69/734

C07C255/54

[21] ZL 专利号 00806447.4

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170808C

[22] 申请日 2000.4.11 [21] 申请号 00806447.4

[30] 优先权

[32] 1999.4.19 [33] GB [31] 9908934.4

[86] 国际申请 PCT/IB2000/000448 2000.4.11

[87] 国际公布 WO2000/063154 英 2000.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.19

[71] 专利权人 罗利克有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 Z·M·车卡欧伊 C·本奈克

K·史密特

审查员 周元

[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

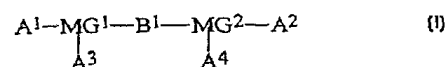
代理人 黄淑辉

权利要求书 3 页 说明书 35 页

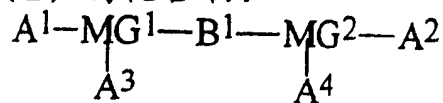
[54] 发明名称 液晶化合物

[57] 摘要

本发明提供分子式(I)的化合物, 其中 A¹至 A⁴独立选自氢、甲基和烃基, 烃基含有 2 至 80 个碳原子, 其中的一个或多个碳原子非必须被选自 -O-、-S- 和 -N- 中的杂原子代替, 对 A¹至 A⁴的要求首先是取代基中不能有两个杂原子直接相连, 其次是 A¹至 A⁴中至少应有一个包含可聚合的基团; B¹是含 4 至 80 个碳原子的烃基, 其中的一个或多个碳原子非必须被选自 -O-、-S- 和 -N- 中的杂原子所代替, 对 B¹的要求是不能有两个杂原子直接相连; MG¹和 MG²相同或不同, 每个独立是含有 1 至 80 个碳原子的芳香的、非芳香的碳环或杂环的体系, 对它们的要求首先是 MG¹和 MG²中至少一个包含有两个环的体系, 其次是当 MG¹和 MG²相同时, A¹和 A²或 A³和 A⁴应是不相同的。本发明也提供了含有分子式(I)的化合物的液晶混合物与光学或电子光学器件。



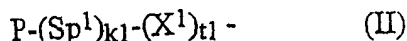
1.分子式 (I) 的化合物:



其中

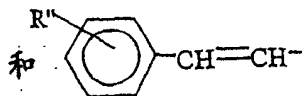
(I)

其中 A^1 至 A^4 基团中至少有一个是包含化学式 (II) 的基团



其中

P 是氢或可聚合的基团, 后者选自基团 $CH_2=CW-$ 、 $CH_2=CW-O-$ 、 $CH_2=CW-COO-$ 、 $CH_2=C(Ph)-COO-$ 、 $CH_2=CH-COO-Ph-$ 、 $CH_2=CW-CO-NH-$ 、 $CH_2=C(Ph)-CONH-$ 、 $CH_2=C(COOR')-$ 、 CH_2-COO- 、 $CH_2=CH-OOC-$ 、 $(Ph)-CH=CH-$ 、 $CH_3-CH=N-(CH_2)_{m3}-$ 、 $HOC(O)-$ 、 $CH_2=CH-Ph-(O)_{m4}$



其中

W 选自 H、F、Cl、Br、I 和 C_{1-5} 烷基的基团;

m^3 为 1 至 9 的整数;

m^4 为 0 或 1 的整数;

R' 表示 C_{1-5} 烷基; 和

R'' 选自 C_{1-5} 烷基、甲氧基、氟基、F、Cl、Br 和 I;

其中 Sp^1 选自亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一碳基和亚十二碳基的基团;

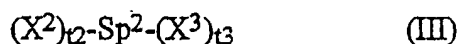
k^1 为 0 至 4 的整数;

X^1 选自基团 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2$

(CO)-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、
-CH=CH-和-C≡C-; 和

t^1 为 0 或 1 的整数;

B^1 是有化学式 (III) 的基团



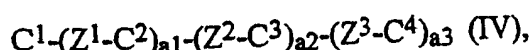
其中

Sp^2 选自亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、
亚十一碳基和亚十二碳基的基团;

X^2 和 X^3 每个独立选自 -O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH(OH)-、-CO-、
-CH₂(CO)-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-CH₂-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、
-CH=CH-、-C≡C-和单键; 和

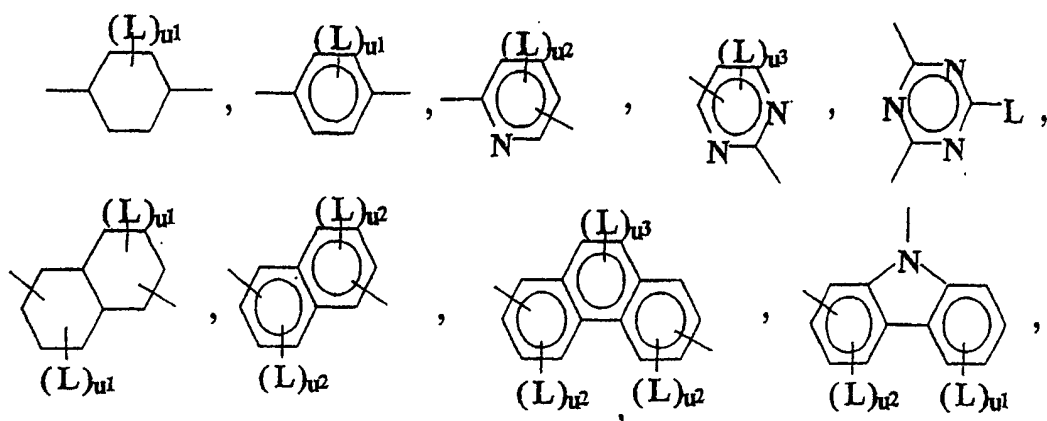
t^2 和 t^3 每个独立为 0 或 1;

MG^1 和 MG^2 中每个独立地选自化学式 (IV) 的基团



其中

C^1 至 C^4 每个独立选自



其中

L 从基团 -OC(O)C_nH_{2n+1}、-OC_nH_{2n+1}、-NO₂、-CN 和卤素中选取;

n 是 1 至 20 的整数;

u1 是 0 或 1 至 4 的整数;

u2 是 0 或 1 至 3 的整数; 和

u_3 是 0 或 1 至 2 的整数;

Z^1 至 Z^3 每个独立选自 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 和单键; 和

a_1 、 a_2 和 a_3 中每个独立为 0 或 1 至 3 的整数, 但要求 $a_1+a_2+a_3 \leq 3$, 对它们的要求首先是 MG^1 和 MG^2 中至少一个包含有至少两个环的体系, 其次是当 MG^1 和 MG^2 相同时, A^1 和 A^2 或 A^3 和 A^4 应是不相同的;

且其中基团 A^1 、 MG^1 、 B^1 、 MG^2 和 A^2 彼此呈线状排布从而使分子式(I)化合物带有基本上线状的主干。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 k_1 和 t_1 每个的数值为 1。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中 X^1 选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、和 $-\text{OCO}-$ 的基团。

4. 权利要求 1 的化合物, 其中的 X^2 和 X^3 独立选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 和单键。

5. 权利要求 1 的化合物, 其中的 C^1 至 C^4 每个独立选自环亚己基、亚苯基、亚萘基、亚菲基和亚蒽烷基。

6. 至少含有两个组分的液晶混合物, 其中至少有一个组分含有权利要求 1 至 5 任一项中的分子式 (I) 的化合物。

7. 含有权利要求 1 至 5 任一项的分子式 (I) 的化合物的液晶材料。

8. 权利要求 7 的液晶材料, 它为聚合物网络的形态。

9. 权利要求 1 至 5 任一项的分子式 (I) 的化合物在制备光学或电子光学器件上的应用。

10. 含有单体的、聚合物的或网络聚合物的形式的权利要求 1-5 中的液晶材料的光学或电子光学器件。

液晶化合物

本发明涉及新的液晶化合物，这些化合物的混合物和它们在光学与电子光学器件上的应用。尤其是涉及：在生产有取向的液晶聚合物中可聚合的液晶混合物组分的应用；可使用作为可聚合液晶混合物组分的化合物；包含这些组分的液晶混合物；从这些组分制备的液晶聚合物；及含有这些化合物的液晶器件。

液晶聚合物（LCPs）用来供波导管，光栅、滤波器、延迟器、压电池和非线性光学池与薄膜等光学部件的制造。任何一种这些光学部件应用时对 LCP 的选择取决于这种部件所需的光学各向异性、折射率、透光度和散射等综合的光学特性。

在一种有定向的基板上定向一层可聚合的液晶的单种化合物或混合物，交联该取向层而形成液晶聚合物（LCP）网络，由此便可制得 LCPs。可聚合的 LC 单一化合物或混合物上的取向层所得的结构可固定或凝结为由交联形成的 LCP 网络。所得的 LCP 膜有高粘性，并有耐机械应力、有对温度与光照的稳定性。供 LCPs 制备使用的可聚合的 LC 化合物要求是有优良的化学稳定性与热稳定性，能抗电磁辐射，在通常的溶剂中是可溶的，并能与其它 LC 化合物彼此混溶。这些化合物在 0—150℃、最好选在 25—100℃ 范围内也应显示液晶特性。

从 EP 0748852、EP 0700981、EP 0699731、US 5567349、WO 97/00600、WO 98/52905 和 WO 95/22586 中可得知可聚合的液晶化合物。但这些化合物的特点是液晶范围相当窄小。

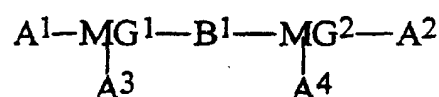
由 LCP 构成的材料通常由组分混合物制备，其中至少有一种可聚的 LC 单一化合物。所得 LCP 材料的特性取决于组成混合物中的各组分的品种和特性。制备 LCP 材料使用的各组分特别要求有相容性。如混合物中的各组分彼此不相容，相应的混合物的热力学性质将使它们不适宜使用于 LC 器件。不相容 LC 混合物的特性是清亮点下降、液晶范围缩小及所

制备器件的 LCP 材料难以有均一的取向。

因此对液晶单一化合物或混合物的要求是有一宽广的液晶温度范围，另外对液晶化合物或混合物交联前在基板上排布取向的要求是它能在 LCP 网络形成的时期内保持稳定。此外还要求液晶混合物的组分与液晶混合物中的其它组分也是相容的。

已惊奇的发现如使用至少含有一个介晶基团 (mesogenic group) 的某种长链化合物，有可能制取至少部分能满足上述要求的混合物和材料。

本发明首先提供分子式 (I) 的化合物：



其中

A^1 至 A^4 独立地选自氢、甲基和烃基的基团，其中烃基含有 2 至 80 个碳原子，它的一个或多个碳原子非必须地被选自 -O-、-S- 和 -N- 的杂原子代替，它的要求首先是不能有两个氧原子直接相连，其次是 A^1 至 A^4 中至少应有一个含有可聚合的基团；

B^1 是含 4 至 80 个碳原子的烃基，它的一个或多个碳原子非必须地被选自 -O-、-S- 和 -N- 的杂原子代替，但要求不能有两个直接相连的氧原子；

MG^1 和 MG^2 它们可是相同或不相同的，每个独立地代表芳烃或非芳烃碳环或含有 1 至 80 个碳原子的杂环体系，但要求的条件首先是 MG^1 和 MG^2 中至少有一个含有至少两个环体系，其次是在 MG^1 和 MG^2 相同时 A^1 和 A^2 或 A^3 和 A^4 应是不相同的，或者 A^1 至 A^4 至少有三个是不相同的。

本发明的化合物可以是手性的或非手性的，优选带有基本上线状的主干，基团 A^1 、 MG^1 、 B^1 、 MG^2 和 A^2 彼此呈线状排布。已惊奇的发现分子式 (I) 的化合物在宽广的温度范围内具有液晶介晶相。另外它们的一个特点是其熔点比它们的介晶组分中至少一个组分的熔点要低得多。在具有高或低的光学双折射和可变倾斜度的取向良好的 LCP 膜生产中，这种化合物也是有价值的。

对 A^1 至 A^4 的每一种基团来说，词“烃”意指包含直链和支链的烷基、

烯基、炔基与环状的基团。词语“烷基”、“烯基”和“炔基”应理解有相应的支链和直链的基团。由此可认为一个或多个的 A^1 至 A^4 的基团可选自 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_1 - C_{20} 的烷氧基、 C_1 - C_{20} 的烷氧碳酰基、 C_1 - C_{20} 的烷基碳酰基与 C_1 - C_{20} 的烷基碳酰氧基。本发明化合物中可提出的 C_1 - C_{20} 烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等等。本发明化合物中可提出的 C_1 - C_{20} 烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基等等。本发明化合物中可提出的 C_1 - C_{20} 烷氧碳酰基的实例包括但不限于甲氧碳酰基、乙氧碳酰基、丙氧碳酰基、丁氧碳酰基、戊氧碳酰基、己氧碳酰基、辛氧碳酰基、壬氧碳酰基、癸氧碳酰基、十一烷氧碳酰基、十二烷氧碳酰基等等。本发明化合物中可提出的 C_1 - C_{20} 烷基碳酰基的实例包括但不限于乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一烷酰基、十二烷酰基、十三癸酰基 (terdecanoyl) 等等。本发明化合物中可提出的 C_1 - C_{20} 烷基碳酰氧基的实例包括但不限于乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、乙酰氧基、庚酰氧基、辛酰氧基、壬酰氧基、癸酰氧基、十一烷酰氧基、十二烷酰氧基、十三癸酰氧基等等。环状基团可含有高达六个环碳原子。

对基团 B^1 来说，词“烃”意指直链和支链的亚烷基、亚烯基、亚炔基、词语“亚烷基”、“亚烯基”和“亚炔基”应理解包括有相应的支链与直链的基团。

A^1 至 A^4 和 B^1 中每种烃基皆非必须被取代基所取代，这些取代基可选自 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{2-20} 芳香基、 C_{2-20} 环烷基、 C_{2-20} 环烯基、 C_{2-20} 环炔基、氨基、氰基、环氧基、卤素、羟基、硝基或氧基。

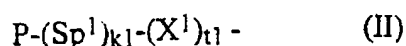
术语“卤素”意指氟、氯、溴和碘。

如果含氮的基团如被用来取代上述烃基中的一个或多个碳原子，可另外被 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{2-20} 芳香基和 C_{2-20} 环烷基、 C_{2-20} 环烯基、和 C_{2-20} 环炔基所取代。

基团 MG^1 和 MG^2 非必须被取代基所取代，这些取代基可选自 C_{1-20} 烷基、

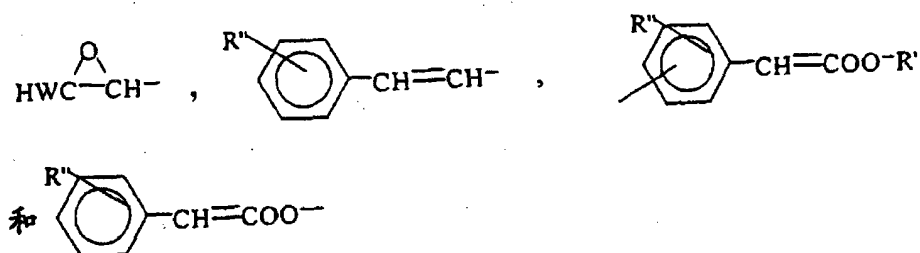
C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{2-20} 芳香基、 C_{2-20} 环烷基、 C_{2-20} 环烯基、 C_{2-20} 环炔基、氨基、氰基、环氧基、卤素、羟基、硝基或氧基。

在本发明中的第一项发明的第一个优选实施方案中，它的 A^1 至 A^4 的每一个或任一个基团选自化学式 (II) 的基团



其中

P 是氢或可聚合的基团，后者选自基团 $CH_2=CW-$ 、 $CH_2=W-O-$ 、 $CH_2=CW-COO-$ 、 $CH_2=C(Ph)-COO-$ 、 $CH_2=CH-COO-Ph-$ 、 $CH_2=CW-CO-NH-$ 、 $CH_2=C(Ph)-CONH-$ 、 $CH_2=C(COOR')-CH_2-COO-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、 $CH_2=CH-OOC-$ 、 $(Ph)-CH=CH-$ 、 $CH_3-C=N-(CH_2)_{m^3}-$ 、 $HO-$ 、 $HS-$ 、 $HO-(CH_2)_{m^3}-$ 、 $HS-(CH_2)_{m^3}-$ 、 $HO(CH_2)_{m^3}COO-$ 、 $HS(CH_2)_{m^3}COO-$ 、 $HWN-$ 、 $HO(CO)-$ 、 $CH_2=CH-Ph-(O)_{m^4}$



其中

W 选自 H、F、Cl、Br、I 和 C_{1-5} 烷基的基团；

m^3 为 1 至 9 的整数；

m^4 为 0 或 1 的整数；

R' 表示 C_{1-5} 烷基；和

R'' 选自 C_{1-5} 烷基、甲氧基、氰基、F、Cl、Br 和 I；

Sp^1 为 C_{1-20} 亚烷基，其中的一个或多个亚甲基非必须地被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-$ 中的杂原子代替，或被 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON-$ 的键接基团代替，或被芳香的或非芳香碳环或含有 4 至 10 个碳原子的杂环体系代替，但要求不能有两个杂原子直接相连接；

k^1 为 0 至 4 的整数；

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

t^1 为 0 或 1 的整数；

化学式 (II) 中的 $-Ph-$ 分别用来表示 1, 2-亚苯基、1, 3-亚苯基和 1, 4-亚苯基，化学式 (II) 中的 (Ph) 则表示苯基。

C_{1-20} 亚烷基 Sp^1 非必须被一个或多个选自 F、Cl、Br、I 和 CN 的取代基取代。另外在烃链中的一个或多个 CH_2 基非必须被一个或多个基团取代，这些基团选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-SF_5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(CF_2)_r-$ 、 $-(CD_2)_s-$ 、 $-(CCl_2)_s-$ 和 $C(W^1)=C(W^2)-$ ，其中的 W^1 和 W^2 每个非必须地选自 H、 $H-(CH_2)_{q1}-$ 和 Cl，但选取的要求是不能有两个杂原子直接连接。整数 r 、 s 和 q^1 每个的数值是 1 至 15。

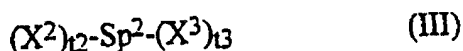
整数 $k1$ 和 $t1$ 每个的优选值是 1。

X^1 也是从 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ 和单键中优选的。 X^1 尤其从 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 和单键中优选的。

另外， Sp^1 优选直链的 C_{1-20} 亚烷基。 Sp^1 尤其是从亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一碳基和亚十二碳基的基团中优选。

P^1 进一步从 $-CH_2=CW^5-$ 或 $-CH_2=CW^5-(CO)_{v2}O-$ 基团中优选，其中的 W^5 选自 H、 CH_3 、F、Cl、Br 和 I， $v2$ 是 0 或 1。

在本发明中的第一项发明的第二个优选实施方案中，提供了分子式 (1) 的化合物，其中的 B^1 基团表示化学式 (III)



其中

Sp^2 表示 C_{4-20} 亚烷基，它的一个或多个碳原子非必须被杂原子代替，杂原子来自 $-O-$ 和 $-N-$ 基，但要求不能有两个杂原子直接连接。

X^2 和 X^3 每个独立选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH(OH)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2(SO)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2(SO_2)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-SOO-$ 、 $-OSO-$ 、 $-SOS-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 和单键的基团；和

t^2 和 t^3 每个可独立为 0 或 1。

已发现本发明的化合物（其中有化学式（III）的基团 B^1 ）很容易合成。

每个 X^2 和 X^3 基团优选独立地从 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ 和单键的基团中优选，它们特别优选独立地从 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、和单键的基团中优选。

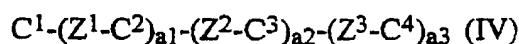
基团 Sp^2 优选 C_{4-20} 的直链亚烷基。选自亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一碳基和亚十二碳基的基团将是 Sp^2 特别优选的。

在本发明中的第一项发明的第三个最为优选的实施方案中， B^1 是化学式（III）的基团， A^1 至 A^4 每个基团中至少有一个独立是化学式（II）的基团。

已发现只要分子式（I）的化合物具有介晶的特性，由该化合物制备的 LCP 材料将是特别有用的。通过适当选取基团 MG^1 和 MG^2 便可使该化合物具有介晶特性。由此 MG^1 和 MG^2 基团至少应有一个优选有介晶结构。

优选的介晶基团 MG^1 和 MG^2 中至少有一个应含至少两个非必须取代的芳香体系或非芳香的碳环或杂环体系。更为优选的 MG^1 和 MG^2 是一个或它们两个都是介晶基团，它们是带有 0 至 3 个桥连基的 1 至 4 个芳香环的体系或非芳香的碳环或杂环的体系，但 MG^1 和 MG^2 中至少一个含有芳环或非芳环数应不少于两个。 MG^1 和 MG^2 非必须地被 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 链烯基、 C_{1-20} 炔基和如 $-CF_3$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 F 、 Cl 、 Br 与 I 的极性基团取代。

在本发明中的第一项发明的第四个优选实施方案中，提供的化合物中的 MG^1 和 MG^2 介晶基团可用化学式（IV）表示

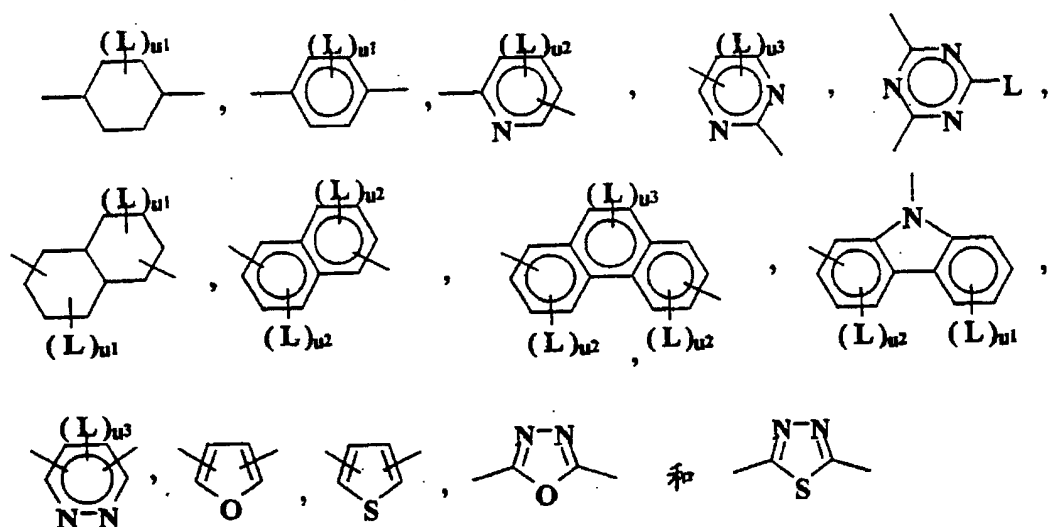


其中

C^1 至 C^4 每个独立为非芳香、芳香、碳环或含 1 至 10 个碳原子的杂环基团；

Z^1 至 Z^3 每个独立选自 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{S-CO}-$ 、 $-\text{CO-S}-$ 、 $-\text{SOO}-$ 、 $-\text{OSO}-$ 、 $-\text{SOS}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH=CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH=CH-COO}-$ 、 $-\text{OCO-CH=CH-}$ 和单键的基团；和 a_1 、 a_2 和 a_3 中每个独立为 0 或 1 至 3 的整数，但要求 $a_1+a_2+a_3 \leq 3$ 。

C^1 至 C^4 中的每一个基团将特别从以下基团中优选



其中

L 从基团 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SF}_5$ 和卤素中选取；

n 是 1 至 20 的整数；

u_1 是 0 或 1 至 4 的整数；

u_2 是 0 或 1 至 3 的整数；和

u_3 是 0 或 1 至 2 的整数。

更为特别优选的 C^1 至 C^4 中的每个基团独立选自非必须取代的环己基、环亚己基、亚苯基、苯基、萘基、亚萘基、菲基、亚菲基、萘烷基和亚萘烷基。 C^1 至 C^4 的每个基团非必须被 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烯基、 C_{1-20} 炔基和极性基如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 所取代。

本发明的化合物可用来制备含 LCP 材料的器件。应了解的是具体器件的特性将部分取决于制备该器件所使用的化合物本性。例如，制备有优良光学性能的延迟器膜或胆甾型滤波器需用有高双折射的材料。如 MG^1 和 MG^2 中至少有一个有高双折射，该分子式 (I) 的化合物就容易用来制备具有高双折射的 LCP 材料。已发现使用至少带有两个共轭芳环体系的介晶基团的化合物可制备出有高双折射的材料。

如要求有高双折射的材料， C^1 至 C^4 中的每个基团应从非必须取代的苯基、亚苯基、萘基和亚萘基、菲基、亚菲基中特别优选； a_1 、 a_2 和 a_3 中每个非必须地是 0 或 1 至 3 的整数；要求的条件首先是 $1 < a_1 + a_2 + a_3 \leq 3$ ，其次是如 C^1 至 C^4 中的每个是亚苯基， Z^1 至 Z^3 中的每个应选自 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 和单键的基团。 C^1 至 C^4 的每个基团非必须被选自 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烯基、 C_{1-20} 炔基和如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 的极性基团所取代。

另外，也有要求使用有低双折射的 LCP 材料的场合。例如，在制备有短波吸收的偏振镜时宜使用低双折射的 LCP 材料。 MG^1 和 MG^2 介晶基团没有共轭芳环的分子式 (I) 的化合物可用来制备低双折射的 LCP 材料。

因此，如要求得到有低双折射的材料，每个基团 C^1 和 C^4 可从非必须取代的苯基、亚苯基、环己基、环亚己基、萘烷基和亚萘烷基中特别优选，但需没有直接相连接的苯基或亚苯基； a_1 、 a_2 和 a_3 每个则可为 0 或 1 至 3 的整数；这里所需的条件首先是 $1 < a_1 + a_2 + a_3 \leq 3$ 其次是如 C^1 至 C^4 中的每个是苯基或亚苯基， Z^1 至 Z^3 中每个可从基团 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 中选择。 C^1 至 C^4 中的每个基团非必须被基团 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烯基、 C_{1-20} 炔基和极性基团如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 F 、 Cl 、 Br 和 I 取代。

使用本领域技术人员所熟知的方法容易制取本发明的化合物，如在 Houben-Weyl 编，有机化学方法 (Thieme-Verlag, Stuttgart) 的一书中就介绍了这种方法。例如，按反应方案 1—6 可制备这些化合物，其中采用了下列的缩写：

DEAD 是偶氮二羧酸二乙酯

TPP 是三苯膦

THF 是四氢呋喃

DMF 是 N, N-二甲基甲酰胺

Et₃N 是三乙胺

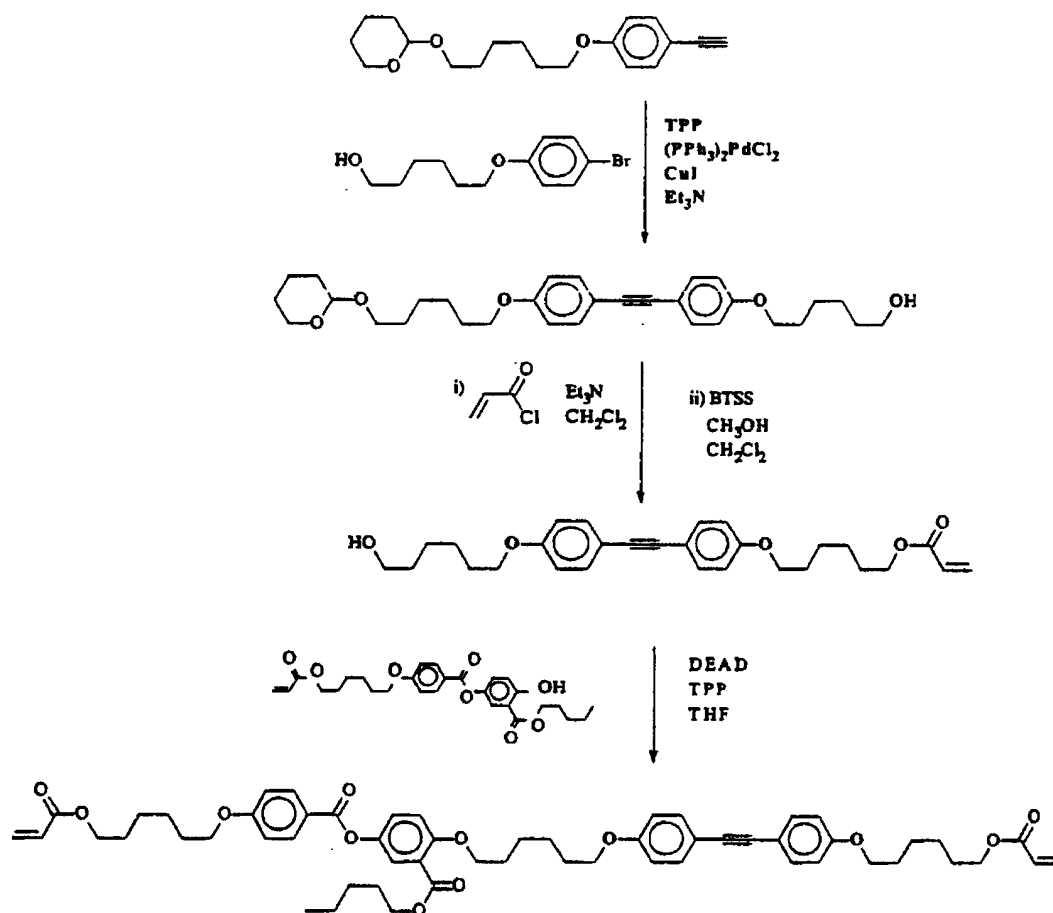
BTSS 是硫酸双(三甲基甲硅烷基)酯

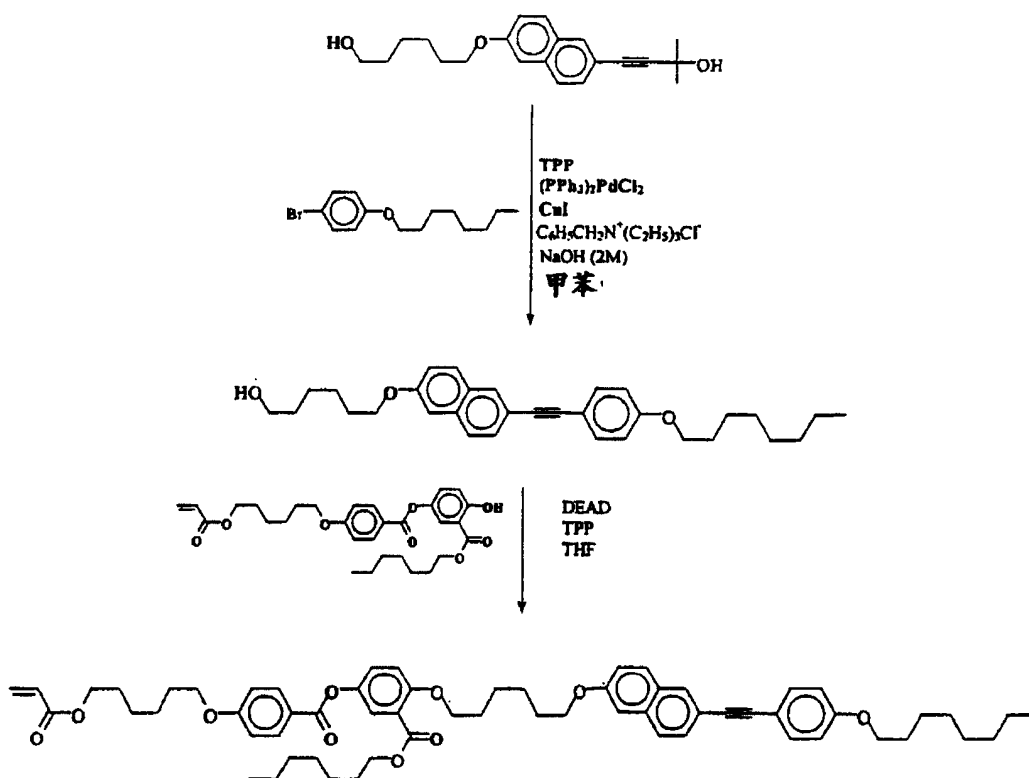
DBU 是 1, 8-二氮杂二环[5. 4. 0]十一碳-7-烯

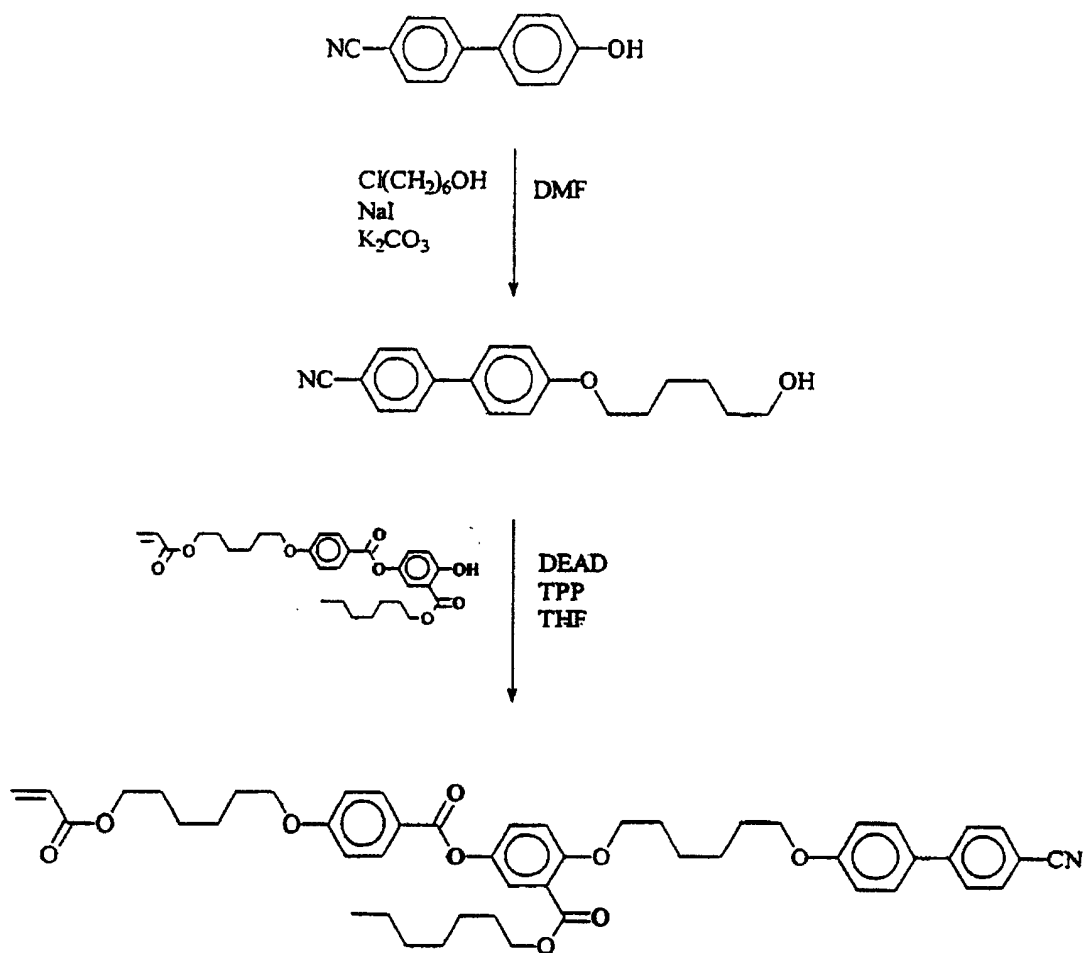
EDC 是盐酸化 N-(3-二甲基氧丙基)-N'-乙基碳化二亚胺

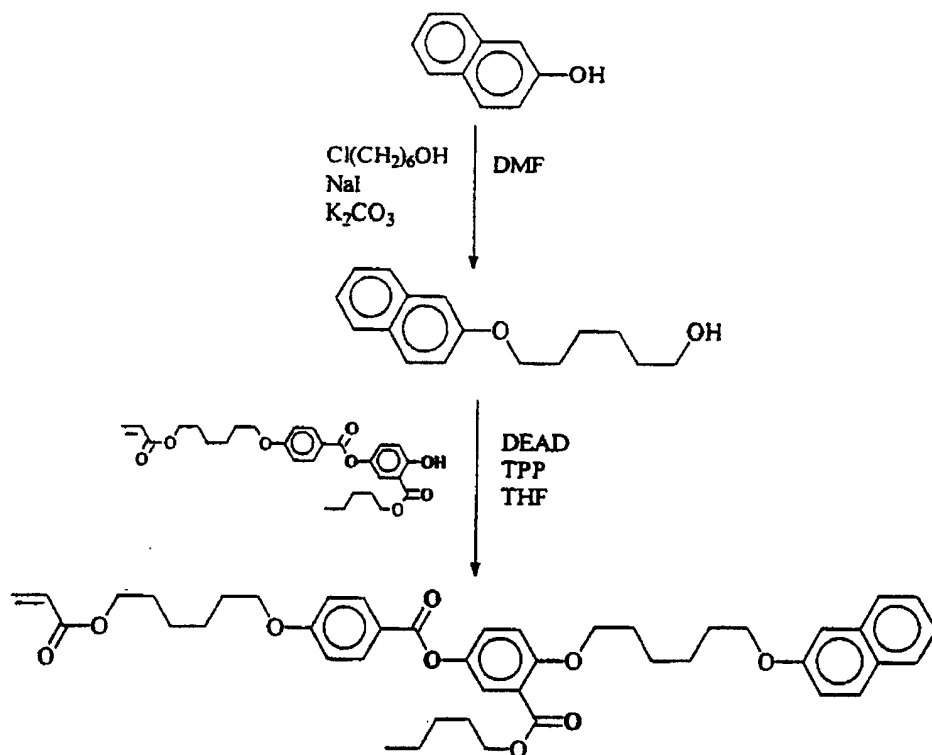
DMAP 是 4-二甲基氨基吡啶

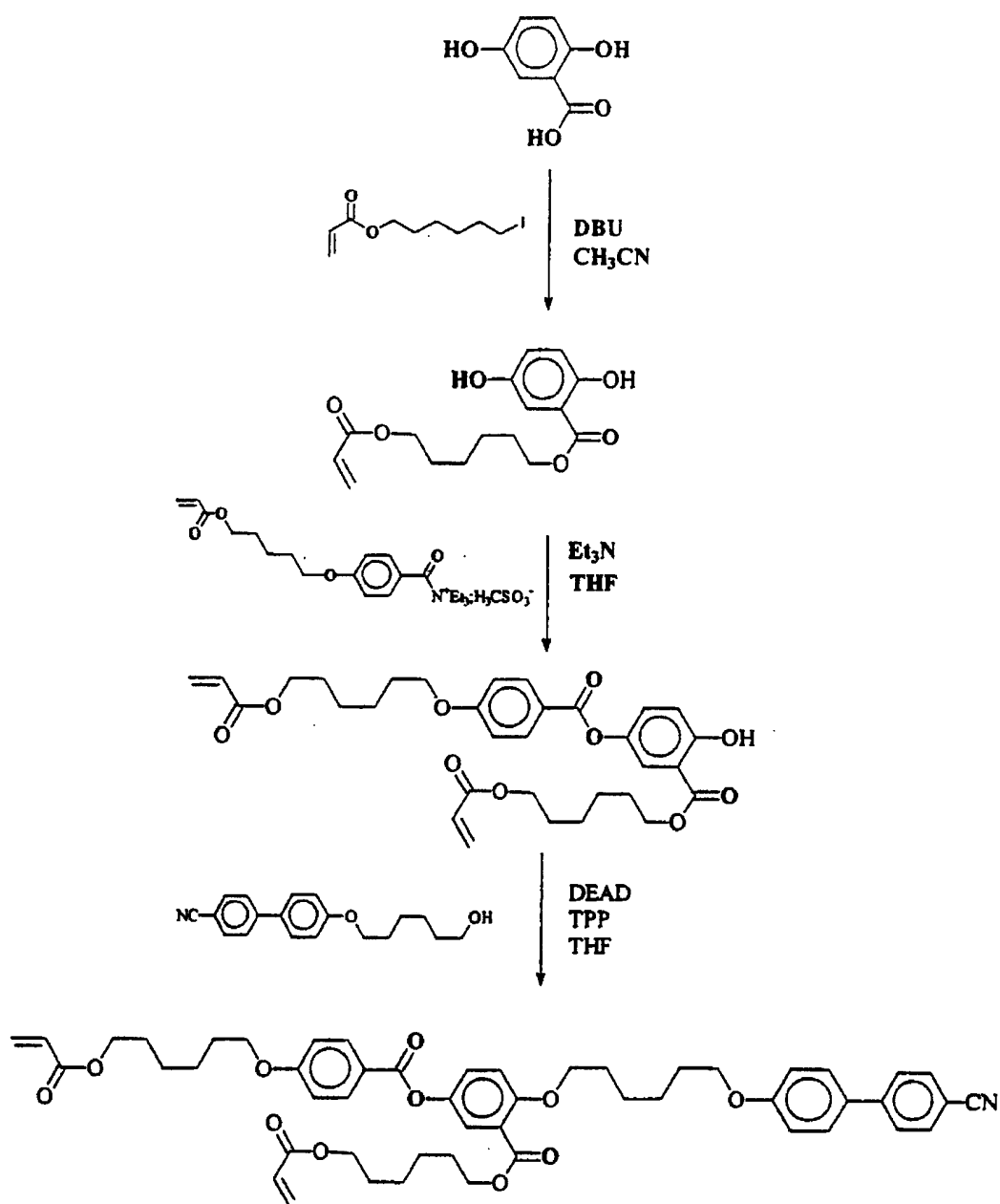
(PPh₃)₂PdCl₂ 是二氯化双(三苯膦)钯

反应方案2:

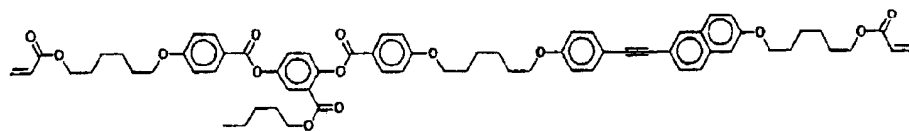
反应方案3:

反应方案4:

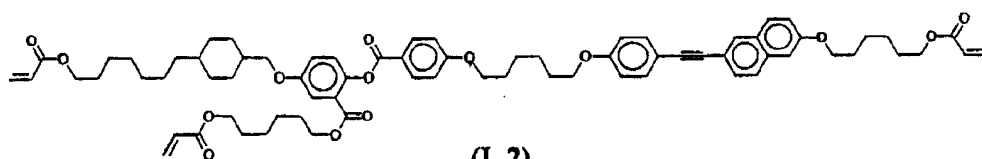
反应方案5:

反应方案6:

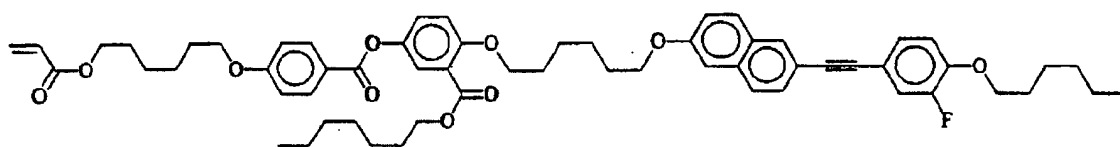
可以由方案1-6的制备方法合成的化合物的实例如下。该列表仅为举例目的，不用于限制本发明的范围。



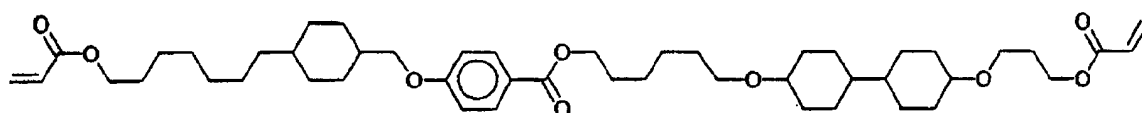
(I.1)



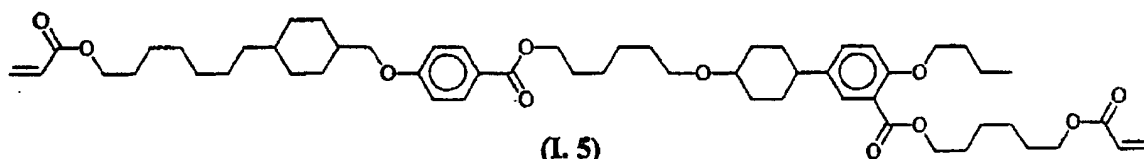
(I.2)



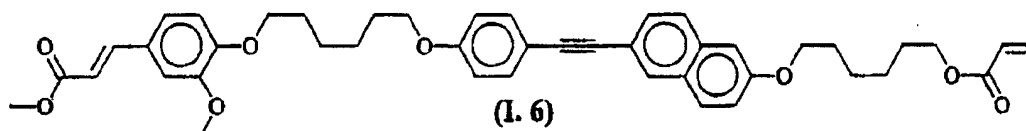
(I.3)



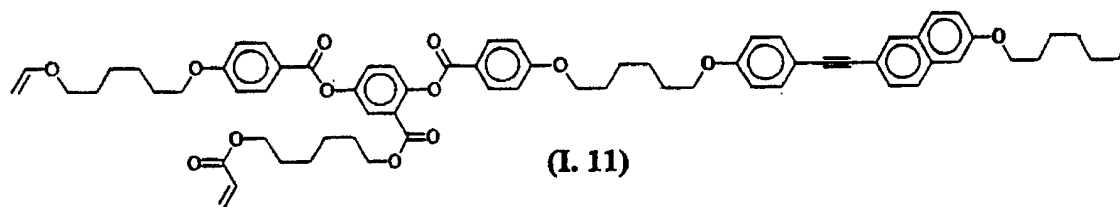
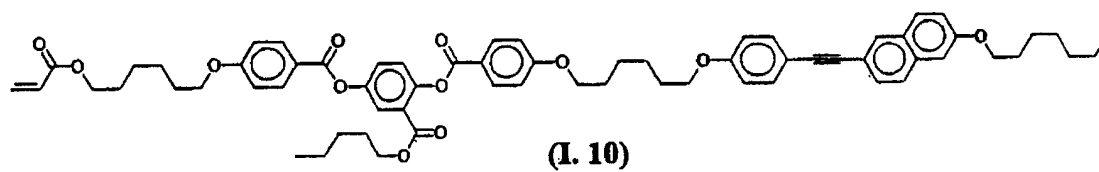
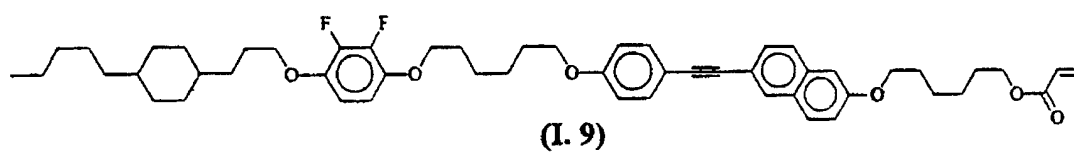
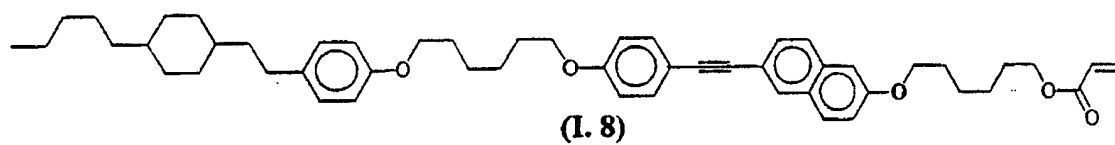
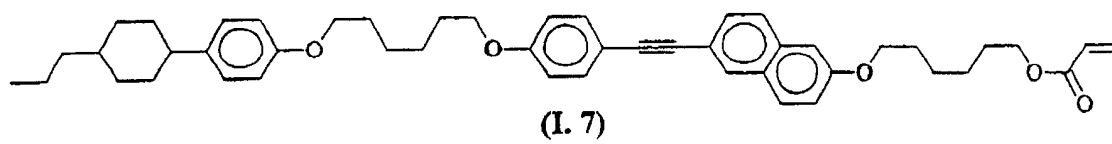
(I.4)



(I.5)



(I.6)



分子式(I)的化合物可单独使用或作为液晶混合物中的组分使用。含有分子式(I)的化合物的液晶材料可用于 LCPs 的制备。因此本发明中的第二项发明包含有分子式(I)的化合物的液晶材料。本发明的第二项发明优选的液晶材料至少包含有两种组分。附加的组分必须能与分子式(I)的化合物混溶,它们可从已报导的介晶物质中选取。这些报导有:材料进展, 5, 107 (1993), 分子晶体与液晶, 307, 111 (1997), 材料化学杂志, 5, 2047 (1995) 或专利申请 US-A-5, 593, 617; US-A-5, 567, 349; GB-A-2297556; GB-A-2299333; DE-A-19504224; EP-A-0606940; EP-A-0643121 和 EP-A-0606939, 最好的是选用 EP-A-0606940; EP-A-0643121 和 EP-A-0606939。

含有分子式(I)的化合物的液晶材料是以单种化合物, 液晶混合物, 共聚物, 弹性体, 聚合物凝胶或网状聚合物的形态而使用的。液晶材料的实际形态决定于它将被使用时的场合。已发现网状聚合物是特别有用的, 在本发明中的第二项发明的第一个优选实施方案中, 提供了含有分子式(I)的化合物的网状聚合物。聚合网状物可优选至少含有两个组分而其中至少有一个组分是分子式(I)的化合物。

通过含有:

- i) 至少一种介晶的可聚合的化合物;
- ii) 至少一种分子式(I)的化合物; 和
- iii) 引发剂

的介晶混合物的共聚作用, 可以制备出网状聚合物。

例如, 含有介晶的可聚合的化合物、分子式(I)的化合物和引发剂的网状聚合物可以用来制取如光学延迟器的器材。应当注意到制备网状聚合物所使用的组分对所制备的网状物特性的影响。而组分的选择将取决于网状聚合物使用时的场合。例如, 在制取胆甾型滤波器的器材时, 包含手性掺杂物(dopant)作为网状聚合物中的一种组分是很重要的。因此在本发明中的第二项发明的第二个实施方案中, 提供了网状聚合物, 其含有:

- i) 至少一种介晶的可聚合的化合物;

ii) 至少一种分子式(I)的化合物;

iii) 引发剂; 和

iv) 一种或多种手性掺杂物。

介晶的可聚合的化合物是手性的或非手性的, 可以是分子式(I)的化合物。另外, 可聚合的化合物可从上面已知的介晶物质中选取。优选是选用含有向列相的热致序列的可聚合的化合物。

按液晶网状聚合物的混合物重量计, 可聚合的介晶化合物的存在量为 0.01 至 99%, 优选量为 50 至 95%。

可聚合的 LC 混合物或 LCP 网状物优选含有分子式(I)的化合物, 按液晶混合物或网状物的重量计, 该化合物的含量为 0.1 至 100%, 优选量为 1 至 50%。

引发剂优选光(致)引发剂, 它可以是自由基或阳离子型的引发剂, 按聚合混合物的重量计, 它的存在量为 0.1 至 5%, 优选量为 0.2 至 2%。

网状聚合物可含有其它组分, 它们包括另加的可聚合的化合物, 稳定剂和染料。另加的可聚合的化合物优选非介晶的, 它至少含有一个可聚合的官能团。二丙烯酸酯和乙烯基酯(vinylate)的化合物是特别优选的。

适宜本发明的液晶混合物使用的稳定剂例如要在混合物储存期内具有阻止不要求的自发聚合作用的能力。适宜从市场上购用的这种稳定剂实例有 4-乙氧基酚和 2,6-二叔丁基-4-甲酚(BHT)。由此本发明中的第二项发明包括含稳定剂的液晶混合物。

例如, 如要求有带色的滤波器, 在液晶混合物中应加入染料。不过制备的液晶混合物最好不含染料。

当液晶混合物中还含有稳定剂时, 按液晶混合物重量计, 它的存在量为 0.01 至 5%, 优选量为 0.1 至 1%。

这些可聚合的液晶混合物与物质能形成液晶聚合物(LCP)膜, 因而本发明中的第三项发明是提供了含有分子式(I)的化合物的 LCP 膜。通过本发明的 LC 混合物的紫外辐射的聚合作用易于制备 LCP 膜; 含有 LC 混合物的膜是在基板上形成的, 它是使用紫外光聚合而形成的交联液晶

聚合物 (LCP) 膜。该膜具有对光与热的稳定性, 可用于波导管、光栅、滤波器、延迟器、压电池或显示有非线性光学性质的薄膜等器材的制造。

用于制备 LCP 网状物基板的实例包括涂覆的 ITO (铟锡的氧化物), 玻璃或塑料的透明基板。优选的基板包括玻璃或塑料, 尤其是含有一层摩擦过的聚酰亚胺或聚酰胺或一层有光致取向的光 (致) 聚合物 (LPP) 的玻璃或塑料。优选的基板可大大促进液晶混合物的均一取向。

制备 LCP 膜时防止产生膜的缺陷或不均一性是特别重要的。使可聚合的液晶混合物形成薄膜便可达到这一要求; 为此可将该混合物放置在上述两块基板之间, 然后每隔一小段距离将其剪切, 直至得到平面次序为止。另外, 该混合物能通过毛细作用填满在两块基板间。每次最好在有光引发剂存在下使用如紫外光对混合物进行固化处理。适宜的光引发剂可从市场上购得, 它们是本领域技术人员所熟知的。

本发明的液晶混合物和它的膜可用来制取光学与电子光学器件。本发明中的第四项发明提供了光学与电子光学组件, 它们是含有包含分子式 (I) 的化合物的液晶聚合物膜。这种光学与电子光学组件可以是波导管、光栅、滤波、延迟器、压电池或非线性光学池或膜。

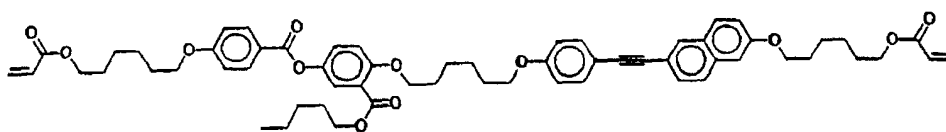
将根据下列的非限制性实例对本发明进行叙述。在本发明范围内允许的某些变更对本领域技术人员来说是显而易见的。

下列的实例中对热致相的一些缩写如下:

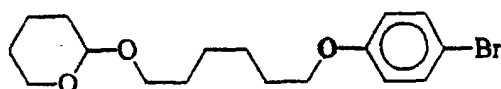
K	结晶的
D	盘状
S	近晶型
N	向列型
N*	手性向列型 (胆甾型)
I	各向同性的

实例 1

5-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧基]-2[6-[4-[6-(6-丙烯酰氧己氧基)-萘-2-基己炔基]苯氧基]己氧基]苯甲酸戊酯

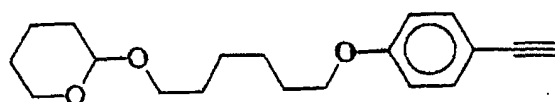


4-溴-1-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯的制备



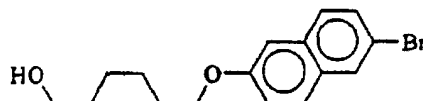
在二甲基亚砜中由 4-溴酚 (20.75g)、6-氯-1-己醇 (20.50g)、碳酸钾 (33.20g) 和碘化钾 (21.9g) 的组成混合物于 80℃ 搅拌 6 小时。反应混合物冷却后注入于 500ml 水中，然后用 2 × 500ml 乙酸乙酯萃取。合并的有机萃取物用饱和 NaCl 液 (3 × 100ml) 洗涤、硫酸镁干燥并蒸发至干。将所得的 37.4g 淡米色的油状物中的 24.9g 溶于含有 8.05g 3,4-二氢-2H-吡喃的 250ml 二氯甲烷中。将所得的溶液冷却至 5℃。然后将在 10ml 二氯甲烷中含有硫酸双三甲基甲硅烷酯 (0.38g) 的溶液逐滴加入该反应混合物中。所得的混合物在 5℃ 搅拌 2 小时。在该反应混合物中加入三乙胺 (4ml) 中并在室温下持续搅拌 1 小时。然后反应混合物加入到 300ml 水中并用二氯甲烷 (2 × 300ml) 萃取。合并的有机萃取物在硫酸镁中干燥并蒸发至干，由引可得 33.95g 淡米色的残留物。用环己烷/乙酸乙酯 (8/2) 作洗脱液通过硅胶柱将该残留物过滤，便可得 28.9g 4-溴-1-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯的无色油状物。

4-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔的制备



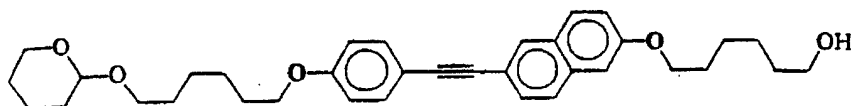
在 200ml 三乙胺中的 4-溴-1-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯 (20g)、2-甲基—3-丁炔-2-醇 (18.85g)、三苯膦 (TPP 0.59g)、碘化亚铜 (I) (0.11g) 和二氯化双(三苯膦)钯 (0.40g) 的脱气混合物于氩气氛下回流 4 小时。冷却后该反应混合物通过塞力特硅藻土过滤得淡黄色溶液并将其蒸发至干。所得的黄色油状物溶于 200ml 甲苯/三乙胺混合液 (1: 1) 中, 然后加入 14.45gKOH。将所得的混合物回流加热 12 小时, 冷却后用二乙醚作洗脱液于 260g 硅胶中过滤。所得的暗色油状物以环己烷/乙酸乙酯 (9: 1) 作洗脱液用硅胶柱色谱纯化, 可得呈红色油状的 4-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔 12.28g。

6-(6-溴-萘-2-基氧基)己-1-醇的制备。



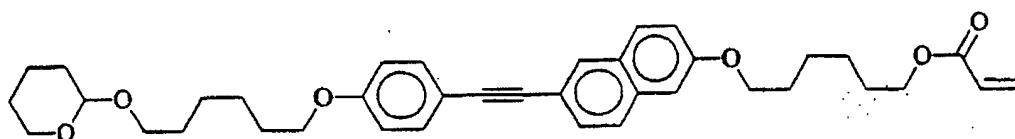
在二甲基甲酰胺 (DMF, 100ml) 中的 6-溴-2-萘酚 (22.30g)、6-氯-1-己醇 (20.50g)、碳酸钾 (20.50g) 和碘化钾 (1.50g) 的混合物于 100℃ 加热 4 小时。将该混合物冷却后注入到 150mlHCl (3N) 中并用乙醚 (3×200ml) 萃取。合并的乙醚萃取物用饱和 NaCl 溶液洗涤, 经硫酸镁干燥后蒸发得淡棕色油状物, 用二氯甲烷作洗脱液于硅胶柱 (150g) 过滤得淡棕色固体物。该棕色固体物在己烷/二氯甲烷 (9/1) 中重结晶, 可得 24.8g 6-(6-溴-萘-2-基氧基)己-1-醇的白色针状物。

6-[6-[4-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔基]-萘-2-基氧基]己-1-醇的制备



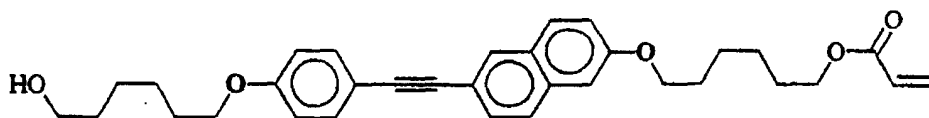
在 60ml 三乙胺中的纯 6-(6-溴萸-2-基氧基)己-1-醇 (5.88g)、4-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔 (6.05g)、三苯膦 (0.21g)、碘化亚铜 (I) (0.04g) 和氯化双 (三苯膦) 钯 (0.14g) 的脱气混合物在氩气氛下回流 2 小时。反应混合物冷却后用塞力特硅藻土过滤得淡黄色溶液, 将其蒸发至干得黄色残留物。以环己烷/乙酸乙酯 (2: 1, 1: 1) 为洗脱液用硅胶柱色谱纯化, 然后所得固体在环己烷/乙酸乙酯 (100ml/3ml) 中重结晶, 可得 5.10g 白色粉末状的 6-[6-[4-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔基]萸-2-基氧基]己-1-醇。

丙烯酸 6-[6-[4-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔基]萆-2-基氧基]己酯的制备



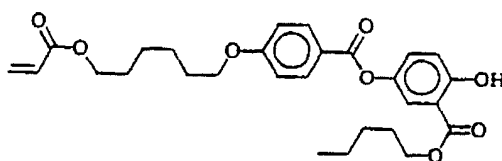
将在二氯甲烷 (50ml) 中含有 6-[6-[4-[8-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔基]萘-2-基氧基]己-1-醇 (4.05g) 和三乙胺 (0.89g) 的溶液在 5℃ 进行搅拌, 逐滴往该液中加入溶于二氯甲烷 (2ml) 中的丙烯酰氯 (acryloyl chloride) (0.73g)。滴完溶液后在室温搅拌反应混合物 1 小时, 再加入 100ml 水中并用二氯甲烷 (3 × 30ml) 萃取。用饱和 NaCl 溶液 (100ml) 洗涤合并的有机提取物并将它在硫酸镁中干燥。在减压下除去溶剂后可得黄色油状物。使用闪示色谱法以环己烷/乙酸乙酯 (2: 1) 为洗脱液于硅胶柱中对它进行纯化, 可得白色结晶状产物丙烯酸 6-[6-[4-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔基]萘-2-基氧基]己酯 3.69g。

丙烯酸 6-[6-[4-(6-羟己氧基)苯乙炔基]-萘-2-基氧基]己酯的制备



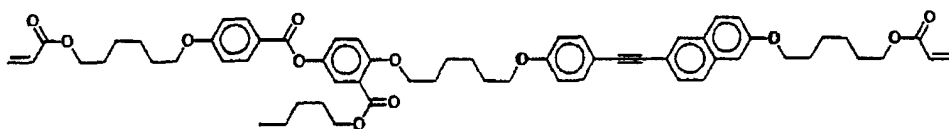
在甲醇/二氯甲烷 (50ml/20ml) 中的 6-[6-[4-[6-(四氢吡喃-2-基氧基)己氧基]苯乙炔基]-萘-2-基氧基]己酯 (3.65g) 和硫酸双三甲基硅烷基酯 (0.05g) 溶液于 60℃ 搅拌 90 分钟。除去溶剂得的残留物在环己烷/乙酸乙酯 (9:1) 中重结晶, 可得白色结晶状产物丙烯酸 6-[6-[4-(6-羟己氧基)-苯乙炔基]萘-2-基氧基]己酯 2.11g。

5-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧基]-2-羟苯甲酸戊酯的制备



在 600ml 干 THF 中的 4-[(6-丙烯酰氧己氧基)-苯甲酰氧基]苯甲酸 (19.00g) 和三乙胺 (26.3g) 溶液中逐滴 (15 分钟) 加入在 50ml 干 THF 中的甲磺酰氯 (7.45g) 溶液, 于 -25℃ 冷却并保持在氩气氛中。滴完溶液后将反应混合物在 -25℃ 再搅拌 45 分钟, 用 50ml 干 THF 中的 2,5-二羟苯甲酸戊酯溶液处理该混合物, 并依次在 -25℃ 搅拌 30 分钟和在室温搅拌 90 分钟。将该反应混合物注入 265ml HCl (3N) 中, 用 3 × 200ml 乙醚萃取。合并的有机萃取物用半饱和 NaCl 液 (500ml) 洗涤, MgSO₄ 干燥和蒸发至干得稍黄的油状物。用环己烷/二氯甲烷 (2/1) 为洗脱液和短的硅胶柱子对油状物作闪示色谱提纯, 可得 19.65g 无色油状的 5-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧基]-2-羟苯甲酸戊酯。

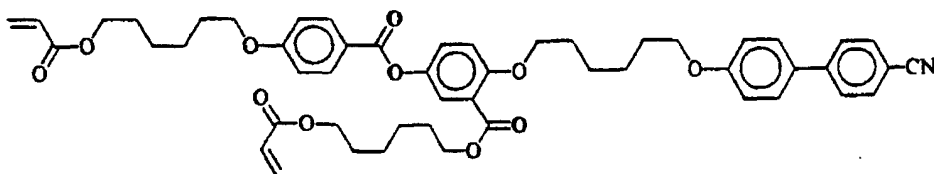
5-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧基]-2-[6-[4-[6-(6-丙烯酰氧己氧基)苯-2-基乙炔基]苯氧基]己氧基]苯甲酸戊酯的制备



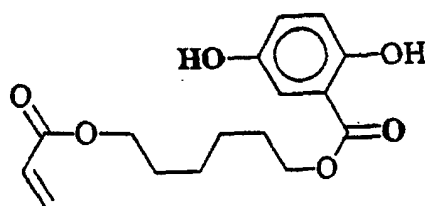
在 20ml 四氢呋喃中的丙烯酸 6-{6-[4-(6-羟己氧基)苯乙炔基]-苯-2-基氧基}己酯(1.05g)、5-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧基]-2-羟苯甲酸戊酯(1.12g)和三苯膦(0.59g)溶液于氢气氛下搅拌,往该液中逐滴加入偶氮二羧酸二乙酯(DEAD, 0.39g)。滴完溶液后将反应物于室温下整夜搅拌,减压下除去溶剂得残留物。使用闪示色谱法在硅胶柱中以环己烷/乙酸乙酯(8/2)为洗脱液对残留物作提纯处理,可得 0.66g 5-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧基]-2-[6-[4-[6-(6-丙烯酰氧己氧基)苯-2-基乙炔基]苯氧基]己氧基]苯甲酰氧基]苯甲酸戊酯,它为白色结晶状物, $K39^{\circ}\text{C}$ $N113^{\circ}\text{C}$ I。

实例 2

5-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酰氧基]-2-[6-[4'-氰基联苯-4-基氧基]己氧基]苯甲酸 6-丙烯酰氧基己酯

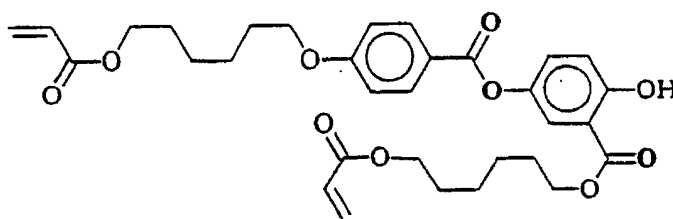


2,5-二羟苯甲酸-6-丙烯酰氧基己酯的制备



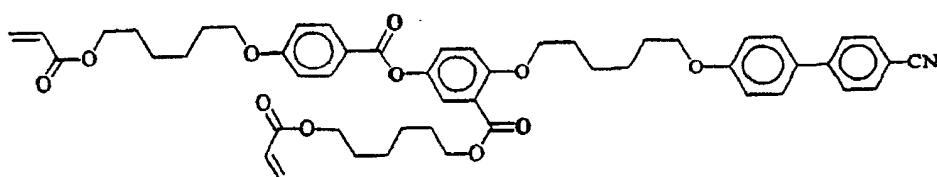
在乙腈 (250ml) 中溶有 2,5-二羟苯甲酸 (11.56g) 和丙烯酸-6-碘代己基酯 (22.57g) 的搅拌溶液中加入 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯 (11.42g)。将该反应混合物回流加热 2 小时。该反应混合物冷却到室温后注入到 200ml HCl (3N) 中, 用乙醚 (2 × 250ml) 萃取。用饱和 NaCl 液 (200ml) 洗涤合并的有机萃取物, 经硫酸镁干燥并蒸发至干。所得的暗黄色油状物经短的硅胶柱 (50g, CH₂Cl₂) 过滤, 可得微黄色油状物 2,5-二羟苯甲酸 6-丙烯酰氧基己酯 25.5g。

5-[4-(6-丙烯酰氧基氧基)苯甲酰氧基]-2-羟苯甲酸 6-丙烯酰氧基己酯的制备



在氩气氛下, 将在 50ml 干 THF 中的甲磺酰氯 (3.44g) 溶液逐滴加入到 100ml 干 THF 中含有 4-(6-丙烯酰氧基氧基)苯甲酸 (8.35g) 和三乙胺 (6.07g) 的 -25℃ 的冷却溶液中, 滴加完成 (15 分钟) 后, 反应混合物在 -25℃ 搅拌 30 分钟, 接着用 50ml 干 THF 中的 2,5-二羟苯甲酸-6-丙烯酰氧基己酯溶液进行处理, 并继续在 -25℃ 搅拌 4 小时。反应混合物用塞力特硅藻土过滤, 通过蒸发除去溶剂。滤液使用闪示色谱法以短硅胶柱和二氯甲烷/二乙醚 (39/1) 作为洗脱液纯化处理, 可得淡米色的 5-[4-(6-丙烯酰氧基氧基)苯甲酰氧基]-2-羟苯甲酸 6-丙烯酰氧基己酯 10.8g。

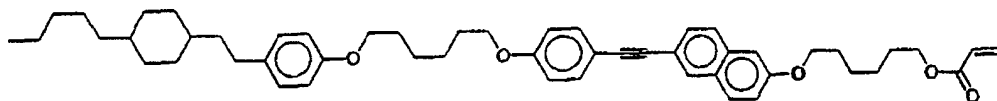
5-[4-(6-丙烯酰氧基氧基)苯甲酰氧基]-2-[6-[4'-氨基联苯-4-基氧基]己氧基]苯甲酸 6-丙烯酰氧基己酯的制备



按照实例 2 (2) 描述的方法, 对在 100ml 干 THF 中含有 6-(4'-氰基联苯-4-基氧基) 己-1-醇 (2.95g)、5-[4-(6-丙烯酰氧己氧基) 苯甲酰氧基]-2-羟苯甲酸-6-丙烯酰氧己酯 (5.83g)、三苯膦 (3.67g) 和偶氮二羧酸二乙酯 (2.09g) 的反应混合物, 用硅胶柱和乙酸乙酯/环己烷 (1/3) 洗脱液纯化处理, 可得白色结晶状的所要求的化合物 5.6g. K 71 °C N 77 °C I. 样品从各向同性状态冷却时在室温能保持向列相。

实例 3

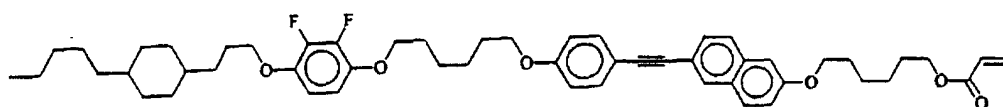
丙烯酸 6-{6-[4-(6-{4-[2-(反-4-戊基环己基) 乙基] 苯氧基} 己氧基) 苯乙炔基] 萘-2-基氧基} 己酯



按照实例 2 (2) 描述的方法, 对在 20ml 干 THF 中含有丙烯酸 6-{6-[4-(6-羟己氧基) 苯乙炔基] 萘-2-基氧基} 己酯 (1.03g)、1-(4-羟苯基)-2-(反-4-戊基环己基) 乙烷 (0.53g)、三苯膦 (0.63g) 和偶氮二羧酸二乙酯 (0.38g) 的反应混合物, 用硅胶柱和二氯甲烷洗脱液纯化处理, 可得白色结晶状的所需的化合物 0.72g. K 118 °C N 130 °C I.

实例 4

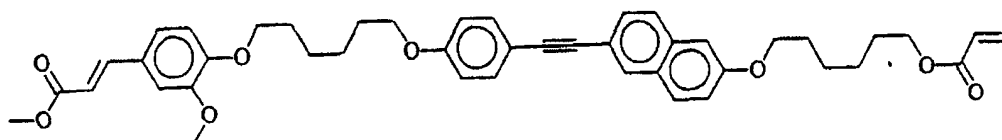
丙烯酸 6-{6-[4-(6-{4-[3-(反-4-戊基环己基) 丙基-1-氧基]-2,3-二氧苯氧基} 己氧基) 苯乙炔基] 萘-2-基氧基} 己酯



按照实例 2 (2) 描述的方法, 对于在 20ml 干 THF 中含有丙烯酸 6-[6-[4-(6-羟己氧基) 苯乙炔基] 萘-2-基氧基] 己酯 (1.03g)、1-(2,3-二氟-4-羟苯氧基)-3-(反-4-戊基环己基) 丙烷 (0.68g)、三苯膦 (0.63g) 和偶氮二羧酸二乙酯 (0.38g) 的反应混合物, 用硅胶柱和二氯甲烷洗脱液纯化处理, 可得 0.82g 白色结晶状的所需化合物。K98℃ N119℃ I.

实例 5

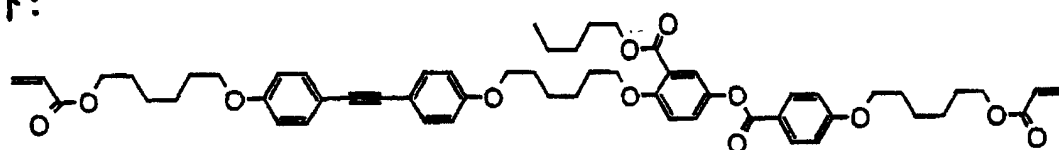
(E)-3-[4-[6-(4-[6-(丙烯酰氧己氧基) 萘-2-基乙炔基] 苯氧基) 己氧基]-3-甲氧苯基] 丙烯酸甲酯



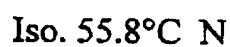
按照实例 2 (2) 描述的方法, 对于 30ml 干 THF 中含有丙烯酸 6-[6-[4-(6-羟己氧基) 苯乙炔基] 萘-2-基氧基] 己酯 (1.03g)、(E)-3-(4-羟基-3-甲氧苯基) 丙烯酸甲酯 (0.42g)、三苯膦 (0.52g) 和偶氮二羧酸二乙酯 (0.35g) 的反应混合物, 使用硅胶柱和乙酸乙酯/环己烷 (1/2) 洗脱液纯化处理, 可得 1.12g 白色结晶状的所需的化合物。K103.5℃ S106.8℃ N127℃ I.

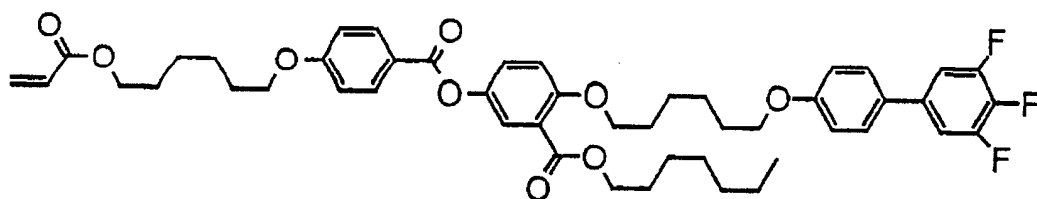
实例 6

如果下列的各向同性状态的化合物在 2 至 20μm 厚的聚酰亚胺涂覆的池中通过毛细作用能得到填满, 它们容易在其液晶相取向。它们从各向同性状态冷却可得到它们的相转变温度, 用光学显微镜测定的转变温度值如下:

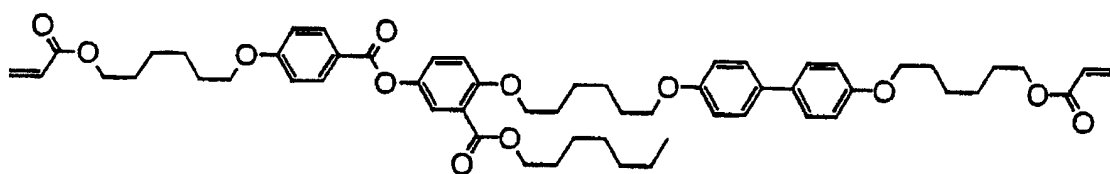


Iso. 89°C N 23°C K

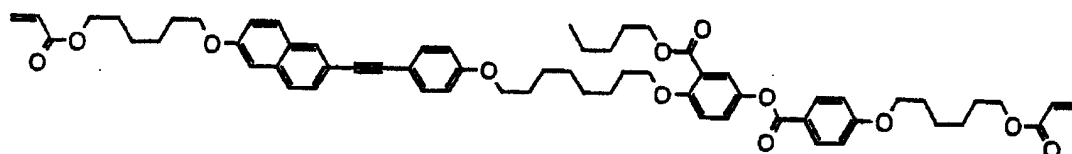




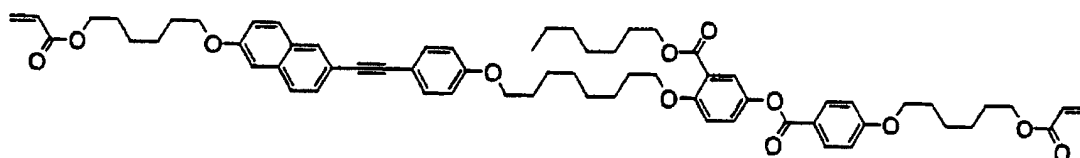
Iso. 45°C N



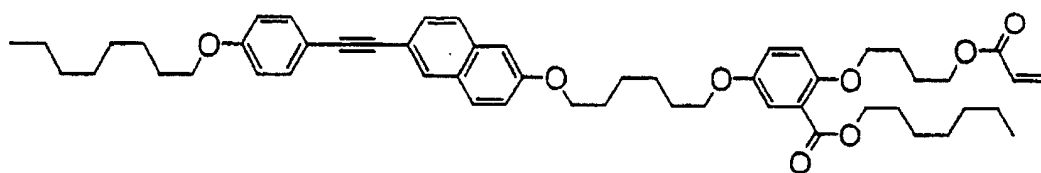
Iso. 36°C N



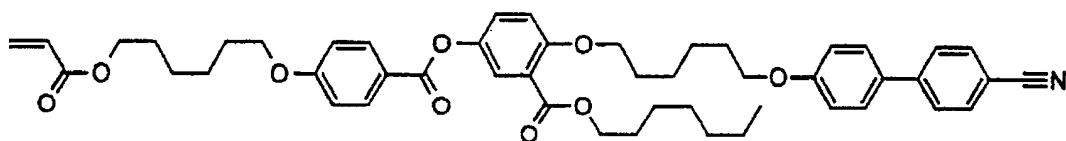
Iso. 104.8°C N 23°C K



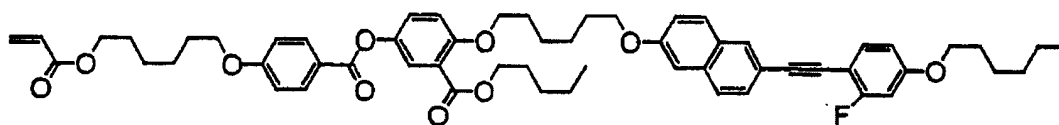
Iso. 102.6°C N 23°C K



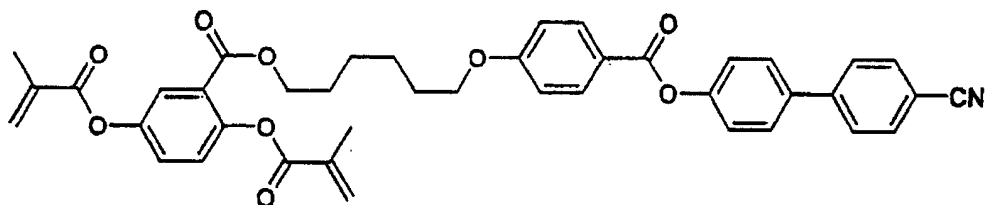
Iso. 90°C N 75°C S



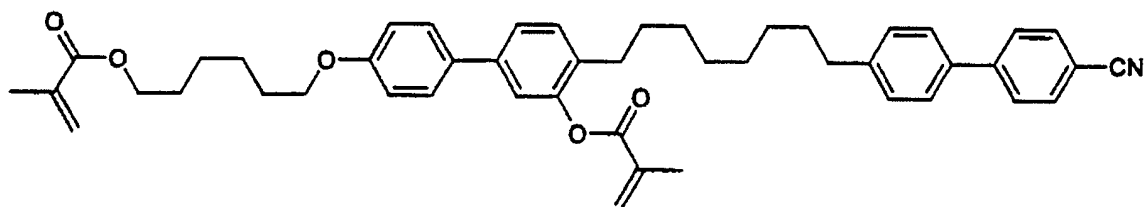
Iso. 86.5°C N 23°C K



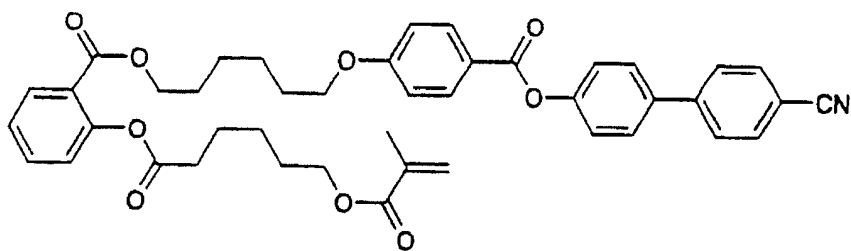
Iso. 118°C N



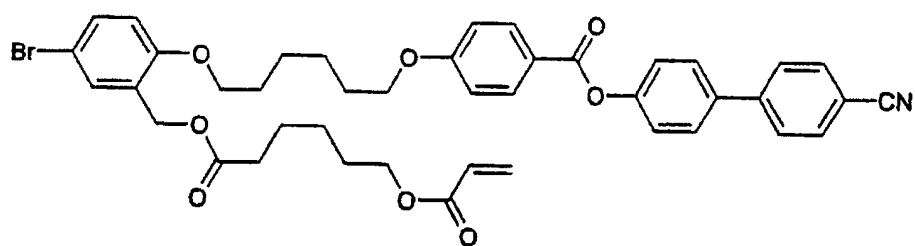
Iso. 114°C N 23°C K



Iso. 83°C N 60°C K



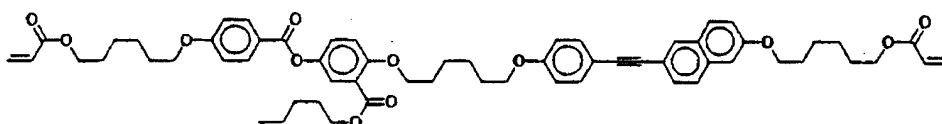
Iso. 84°C N 33°C S_A



Iso. 84°C N 33°C S_A

实例 7

为了防止过早的聚合作用，将 400mg 的下列化合物



和 500p. p. m 的阻聚剂 2,6-二-叔丁基-4-甲酚 (BHT) 混合。对于自由基的光(致)聚合作用还加入 500ppm 的光(致)引发剂(IRGACURE™369, Ciba Geigy 公司(巴塞尔, 瑞士)的市售品)。将所得的混合物溶于苯甲醚中, 其浓度为 20%。

该混合物在室温进行搅拌, 将它旋转涂覆于玻璃板上并形成有约 1000nm 厚的上层的取向层。该膜在 80℃ 干燥 1 或 2 分钟, 在室温与氮气氛下用汞灯的紫外光辐射进行 5 分钟的光(致)聚合作用。

所得的膜基本上没有缺陷, 在室温时显示出有良好取向的向列型介晶相。它具有下列特性:

膜厚度: 1μm

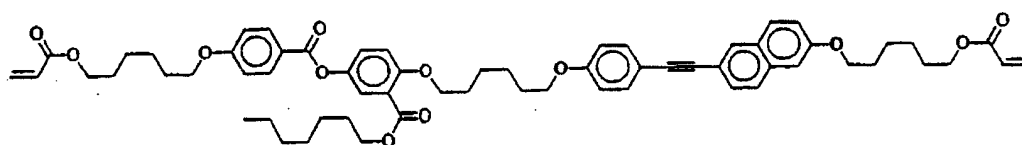
清亮点: 110.9℃

Δn : 0.22 (25℃)

倾斜度: 0°

实例 8

根据实例 7 的方法, 膜是用 400mg 的以下化合物



制备的,

500p. p. m. BHT

500p. p. m. IRGACURE™369

在苯甲醚中的含量比 20: 80.

该膜在室温与氮气氛下使用汞灯的紫外光辐射 5 分钟。所得的膜基本上无缺陷, 在室温时显示出有良好取向的向列型介晶相。它具有下列特性:

膜厚度: $1\mu\text{m}$

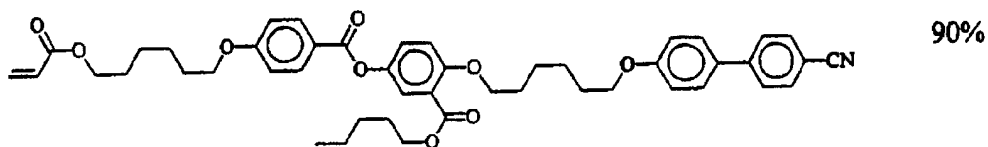
清亮点; 105°C

Δn : 0.23 (25°C)

倾斜度: 11°

实例 9

使用实例 7 的方法, 从下列混合物制取膜:



1, 4-丁二醇二丙烯酸酯 10%

所得的膜基本上无缺陷, 在室温显示良好取向的向列型介晶相。它具有下列特性:

膜厚度: $1\mu\text{m}$

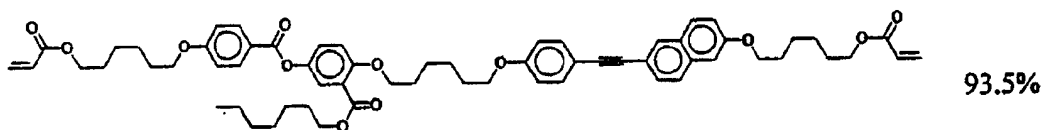
清亮点; 86.5°C

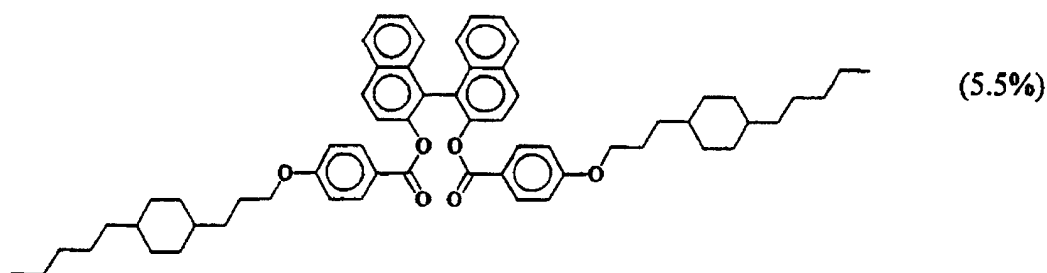
Δn : 0.20 (25°C)

倾斜度: 1°

实例 10

含有化合物:



(左手)的手性组分

500p. p. m. BHT 和

500p. p. m. IRGACURE™369

的混合物溶在苯甲醚中，(混合物与苯甲醚)含量比为 40: 60。该混合物液在 60℃ 搅拌，旋转涂覆 (600Upm, 60 秒) 在有 LPP/LCP 取向层涂覆的玻璃基板上，形成厚 4000nm 的膜层。该膜在 85℃ 退火 15 分钟，可得到有胆甾型平面取向排布的基本无缺陷的膜。然后在氮气氛与 85℃ 使用紫外光 (汞灯) 对膜进行光 (致) 聚合作用达 5 分钟。

该膜的特点是在波长约 $\lambda_o=610\text{nm}$ ，波半峰宽=60nm 处有对光的强的反射作用，在选取的反射带之外有卓越的透光性及良好的偏振特性 (对圆偏振光 (左至右) 的消光比好于 100: 1)。

实例 11

使用实例 10 的方法，用右手的手性组分 (5.5%) 可制备胆甾型混合物使用上述的方法，将该混合物旋转涂覆于实例 10 的胆甾型膜层上。由此得的双层胆甾型膜显示有陷波滤波器的、在 $\lambda_o=610\text{nm}$ 附近闭塞非偏振光的和优于 150: 1 消光比的光学特性。