

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 15/54

C09K 19/38



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01134217. X

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1228293C

[22] 申请日 2001. 10. 26 [21] 申请号 01134217. X

[71] 专利权人 财团法人工业技术研究院

地址 台湾省新竹县

[72] 发明人 许千树 张书文 胡文中 张永昇

审查员 周元

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

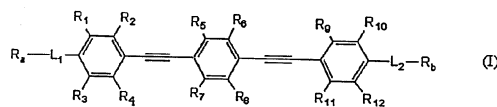
代理人 杨淑媛 黄韧敏

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图 12 页

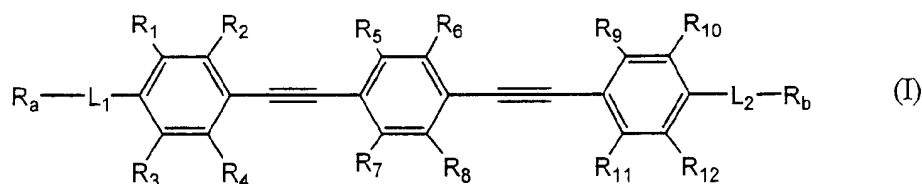
[54] 发明名称 具反应性的三苯基双乙炔化合物及含该化合物的液晶聚合物

[57] 摘要

本发明涉及一种下述通式(I)所示的具反应性的三苯基双乙炔化合物: 式中 R_a 和 R_b 独立地选自 H、丙烯酰基及环氧基, 条件是 R_a 和 R_b 不同时为 H; L_1 和 L_2 独立地选自 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O-(CH_2)_m-$ 和 $-O-(CH_2)_m-O-$, 其中 n 为 0 至 12 的整数, m 为 1 至 12 的整数; 以及 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 H、 C_{1-6} 烷基和卤素。本发明的三苯基双乙炔化合物可与胆固醇型液晶进行共聚合, 而制成具有高反射波宽的胆固醇型反射式偏光板。



1. 一种下述通式 (I) 所示的具反应性的三苯基双乙炔化合物:



5

其中

R_a 和 R_b 独立地选自 H、丙烯酰基及环氧基, 条件是 R_a 和 R_b 不同时为 H;

L_1 和 L_2 独立地选自 $-(CH_2)_n-$, $-O-(CH_2)_m-$ 和 $-O-(CH_2)_m-O-$, 其中 n 为 0 至 6 的整数, m 为 1 至 6 的整数; 以及

10 R_5-R_8 独立地选自 H 和 C_{1-6} 烷基;

R_1-R_4 及 R_9-R_{12} 为氢。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 中至少有一个为 C_{1-6} 烷基。

3. 一种液晶聚合物, 其为一均聚物或一共聚物, 其中该均聚物是由
15 如权利要求 1 所述的三苯基双乙炔化合物经聚合反应而得, 该共聚物是由如权利要求 1 所述的三苯基双乙炔化合物与其他单体经共聚合反应而得。

4. 如权利要求 3 所述的液晶聚合物, 其中所述的液晶聚合物为一共聚物, 所述的其他单体包括一液晶化合物。

5. 如权利要求 4 所述的液晶聚合物, 其中所述的液晶化合物包括一
20 胆固醇型液晶。

6. 如权利要求 5 所述的液晶聚合物, 其中所述的如权利要求 1 的三苯基双乙炔化合物与所述的胆固醇型液晶的使用比例为 10wt% 至 98wt% 比

2wt%至 90wt%。

7. 如权利要求 6 所述的液晶聚合物，其中所述的如权利要求 1 的三苯基双乙炔化合物与所述的胆固醇型液晶的使用比例为 80wt%至 98wt%比 2wt%至 20wt%。

5 8. 如权利要求 7 所述的液晶聚合物，其中所述的如权利要求 1 的三苯基双乙炔化合物与所述的胆固醇型液晶的使用比例为 90wt%至 98wt%比 2wt%至 10wt%。

9. 一种液晶组合物，其包括：

10 (a) 10wt%至 98wt%的如权利要求 1 所述的三苯基双乙炔化合物；以及

(b) 2wt%至 90wt%的液晶，其与成分 (a) 不同。

10. 如权利要求 9 所述的液晶组合物，其中所述的液晶包括一胆固醇型液晶。

11. 如权利要求 10 所述的液晶组合物，其包括：

15 (a) 80wt%至 98wt%的如权利要求 1 所述的三苯基双乙炔化合物；以及

(b) 2wt%至 20wt%的液晶，其与成分 (a) 不同。

12. 如权利要求 11 所述的液晶组合物，其包括：

20 (a) 90wt%至 98wt%的如权利要求 1 所述的三苯基双乙炔化合物；以及

(b) 2wt%至 10wt%的液晶，其与成分 (a) 不同。

13. 一种胆固醇型反射式偏光板，其包括如权利要求 5 所述的液晶聚合物。

14. 如权利要求 13 所述的胆固醇型反射式偏光板，其为薄膜形式。

25 15. 如权利要求 13 所述的胆固醇型反射式偏光板，其为液晶盒形式。

16. 一种液晶显示装置，其包括如权利要求 3 所述的液晶聚合物。

17. 如权利要求 16 所述的液晶显示装置，其中所述的液晶聚合物为一共聚物，其是由如权利要求 1 所述的三苯基双乙炔化合物与一胆固醇型液晶单体经共聚合反应而得。

5 18. 一种液晶显示装置，其包括如权利要求 9 所述的液晶组合物。

具反应性的三苯基双乙炔化合物及含该化合物的液晶聚合物

5 技术领域

本发明涉及一种具反应性的三苯基双乙炔化合物，特别是涉及一种以该化合物为单体所得的液晶聚合物，其可用于制作具有宽反射波宽的胆固醇型反射偏光板。

10 背景技术

胆固醇型偏光膜 (Cholesteric polarizer) 会反射特定波长的光波，其反射中心波长 λ 、薄膜的平均折射率 n_{ave} 和胆固醇液晶排列的螺距 P (pitch length) 有以下的关系：

$$\lambda = n_{ave} \times P$$

15 反射波宽 $\Delta\lambda$ (reflection bandwidth) 则与薄膜的光学异向性 Δn (birefringence, 或称双折射率, 光学异向性) 及螺距 P 有关, 关系式如下：

$$\Delta\lambda = \Delta n \times P$$

此种胆固醇型偏光膜可应用于液晶显示器中, 提高光使用效率。

20 胆固醇液晶高分子的制法为, 将具光学活性的液晶单体 (chiral liquid crystal monomer) 与非光学活性 (non-chiral) 的液晶单体混合, 经 UV 光照射或加热聚合而成。螺距大小可由具光学活性的液晶单体与非光学活性的液晶单体的混合比例来控制, 增加具光学活性液晶单体的比例, 则反射波往短波长移动。

25 一般液晶单体材料聚合成的胆固醇液晶高分子所反射的波宽约 40—

50nm, 此反射波宽不足以应用于液晶显示器中。作为液晶显示器中的应用需有较大的反射波宽, 反射波长需涵盖 400—700nm。已有许多研究致力于改进胆固醇液晶高分子的反射波宽。

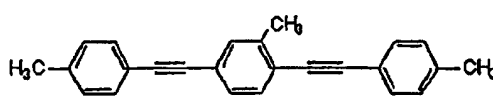
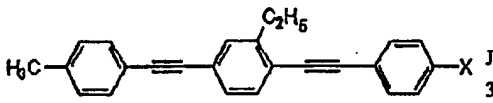
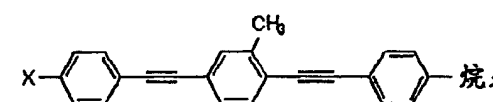
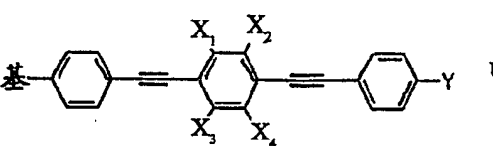
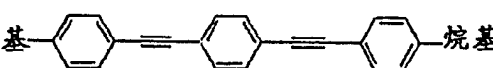
例如, U. S. 专利号 6, 016, 177 提供一种多层涂布的方法, 其是将热变
5 型的侧链型胆固醇液晶高分子溶于溶剂中, 涂布于经过配向处理的基材上, 经加热烘干后, 再涂上另一种胆固醇液晶高分子溶液, 然后再加热烘干。第一层胆固醇液晶高分子与第二层胆固醇液晶高分子具有不同的螺距, 因此有较大的反射波宽。然而, 以此方式要达到全可见光范围的反射, 需要涂布三层或三层以上的胆固醇液晶高分子, 制程程序繁复。

10 U. S. 专利号 5, 948, 831 提供一种单层宽反射波宽胆固醇液晶高分子膜的制造方法。其使用两种具有不同反应性的液晶材料, 一种为反应性向列型液晶, 另一种为反应性胆固醇液晶。向列型液晶不具有反射光波的特性, 其与胆固醇液晶混合后可形成具有反射光波特性的螺旋排列结构 (helical structure), 经 UV 光照射可聚合固定此螺旋结构的排列。
15 由于此两种液晶有不同的反应性, 反应性较大的胆固醇液晶在聚合过程中会扩散至受光面, 造成聚合后的胆固醇高分子膜的螺距呈梯度分布, 若在配方中加入吸收 UV 光的染料, 则效果更明显。此方法虽可使反射波宽增大, 但需加入吸收 UV 光的染料, 且 UV 照射时间很长。

近年来, 另有许多研究着眼于液晶分子化学结构的改变, 以提高光学
20 异向性, 借此增大胆固醇液晶的反射波宽 (依据公式 $\Delta\lambda = \Delta n \times P$)。三苯基双乙炔类化合物 (triphenyl diethynyl compound; bis-tolane), 其液晶核心的共轭长度长, 因此具有高光学异向性, 一般来说大于 0.3。表 1 显示公知三苯基双乙炔类化合物的化学结构及参考资料。然而, 这些三苯基双乙炔类化合物不具有反应性, 无法聚合成高分子, 因此无法成膜。

25

表1 公知的三苯基双乙炔化合物

| 编号 | 结构式 | 参考资料 |
|----|---|---|
| 5 | (i)  | Liquid Crystals, 2000, Vol. 27, No. 2, 283-287 |
| | (ii)  X = 烷基、F或CN | Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38(1999), pp. L 286-L288 |
| 10 | (iii)  X = 烷基或F | Applied Physics Letters. Vol 74, Number 3, p. 344 |
| 15 | (iv)  X ₁ , X ₂ , X ₃ , X ₄ = F或H, 至少一个X=F Y = CN 或烷基 | U.S. 专利号5,356,558 |
| | (v)  | 欧洲专利申请 0 345 013 |

发明内容

- 本发明的目的在于提供一种三苯基双乙炔化合物，其为向列型液晶；
- 20 本发明的另一目的在于提供一种三苯基双乙炔化合物，其具有反应性，可进行聚合反应以形成薄膜；
- 本发明的另一目的在于提供一种具高光学异向性的三苯基双乙炔化合物，其可作为制作胆固醇型反射式偏光板的材料，用以稀释胆固醇型液晶，以使螺距增大，并增大反射波宽；
- 25 本发明的另一目的在于提供一种液晶组合物，其在室温下具有液晶

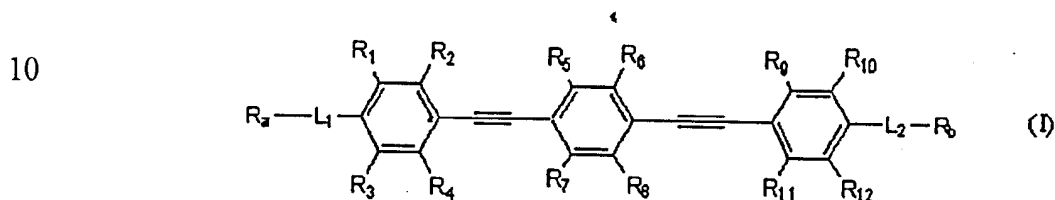
相；

本发明的另一目的在于提供一种液晶聚合物，其可用于制备胆固醇型反射式偏光板；

5 本发明的另一目的在于提供一种可于室温下操作、且具有宽反射波宽的胆固醇型反射式偏光板；

本发明的另一目的在于提供一种可于室温下操作的液晶显示装置。

为达到上述目的，本发明的反应性的三苯基双乙炔化合物如下述通式 (I) 所示：



式中

15 R_a 和 R_b 独立地选自 H、丙烯酰基 (acryloyl)、及环氧基，条件是 R_a 和 R_b 不同时为 H；

L_1 和 L_2 独立地选自 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O-(CH_2)_m-$ 和 $-O-(CH_2)_n-O-$ ，其中 n 为 0 至 12 的整数， m 为 1 至 12 的整数；以及

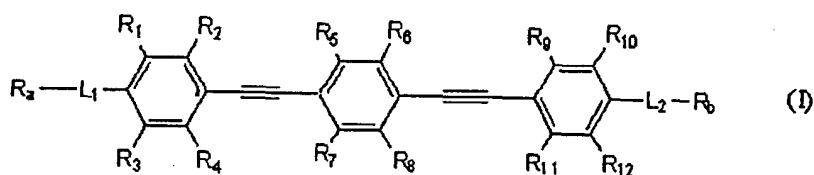
20 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 H、 C_{1-6} 烷基和卤素。

本发明的液晶聚合物可为一均聚物或一共聚物，可用于制作液晶显示装置，最好是用于制作包括胆固醇型液晶偏光板、反射板或彩色滤光片的液晶显示装置。均聚物是由本发明的三苯基双乙炔化合物经聚合反应而得。共聚物则是由本发明的三苯基双乙炔化合物与其他单体经共聚合反应
25 而得，该其他单体包括一液晶化合物，其包括一胆固醇型液晶。

本发明的液晶组合物可用于制作偏光板或其他液晶显示装置元件，该液晶组合物包括：

- (a) 10wt%至 98wt%的本发明的三苯基双乙炔液晶化合物；以及
- (b) 2wt%至 90wt%的其他液晶化合物。

5 本发明涉及一种下述通式 (I) 所示的具反应性的三苯基双乙炔化合物：



式中

R_a 和 R_b 独立地选自 H、丙烯酰基 ($H_2C=CH-(C=O)-$) 及环氧基，条件是 R_a 和 R_b 不同时为 H；

15 L_1 和 L_2 独立地选自 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O-(CH_2)_m-$ 和 $-O-(CH_2)_n-O-$ ，其中 n 为 0 至 12 的整数， m 为 1 至 12 的整数；以及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独立地选自 H、 C_{1-6} 烷基和卤素，其中卤素为 F、Cl 或 Br。

依据本发明较佳的实施方案，通式 (I) 中， n 最好为 0 至 6 的整数；
20 m 最好为 1-6 的整数； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 中至少有一个不为 H，例如至少有一个为 C_{1-6} 烷基。

本发明的三苯基双乙炔化合物属于向列型液晶分子，且在可见光范围内具有高光学异向性 (Δn)。由于本发明的三苯基双乙炔化合物具有高光学异向性，故其适合于作为制作胆固醇型液晶偏光板的材料，用以稀释
25 胆固醇型液晶，以使螺距增大，并增大反射波宽。

因此，本发明亦提供一种液晶组合物，其包括：(a) 10wt%至 98wt% 的通式 (I) 的本发明三苯基双乙炔液晶化合物；以及 (b) 2wt%至 90wt% 的其他液晶化合物，其与成分 (a) 不同。上述液晶组合物较佳的配方可为：

(a) 80wt%至 98wt%的通式 (I) 的三苯基双乙炔液晶化合物；以及 (b)
5 2wt%至 20wt%的其他液晶化合物。更佳的配方可为：(a) 90wt%至 98wt%
的通式 (I) 的三苯基双乙炔液晶化合物；以及 (b) 2wt%至 10wt%的其他
液晶化合物。适合与本发明三苯基双乙炔化合物掺混的上述液晶，可为一
种单独的液晶或者为两种或两种以上的液晶所构成的液晶混合物。上述液
晶最好包括一胆固醇型液晶，其可为单独的胆固醇型液晶或者可为含有胆
10 固醇型液晶的液晶混合物。

依据本发明的较佳实施方案，本发明的一种三苯基双乙炔化合物与一
种胆固醇型液晶掺混后，所得的液晶组合物在室温下具有胆固醇型液晶
相，因此适合于在室温下操作。

在本发明的三苯基双乙炔化合物结构中，至少一个末端基为丙烯酰基
15 或环氧基，因此具有反应性，可进行聚合反应。

因此，本发明亦提供一种以通式 (I) 所示的三苯基双乙炔化合物为
单体进行聚合所得的液晶聚合物。该液晶聚合物可为一均聚物或一共聚
物。均聚物是由通式 (I) 的三苯基双乙炔化合物经聚合反应而得。共聚
物则是由通式 (I) 的三苯基双乙炔化合物与其他单体（最好是液晶）经
20 共聚合反应而得。

依据本发明的较佳实施方案，本发明通式 (I) 三苯基双乙炔化合物
先与一胆固醇型液晶掺混，然后进行聚合反应得到共聚物。其比例可为，
三苯基双乙炔化合物与胆固醇型液晶的使用比例为 10wt%至 98wt%比 2wt%
至 90wt%，较佳为 80wt%至 98wt%比 2wt%至 20wt%，更佳为 90wt%至 98wt%
25 比 2wt%至 10wt%。

本发明的上述液晶组合物和液晶聚合物均可用于制作液晶显示装置。再者，本发明通式（I）三苯基双乙炔化合物和胆固醇型液晶的液晶共聚物可成膜，且在可见光的范围内具有反射性（具有宽反射波宽），因此适合于制作胆固醇型反射式偏光板。此胆固醇型反射式偏光板可为薄膜形式或液晶盒形式。

附图说明

为使本发明的目的、特征及优点能更明显易懂，下文特举数个实施例，并配合附图，作详细说明如下。

- 10 图 1 至图 7 为本发明实施例中液晶化合物 M1 至 M7 的合成流程；
图 8 显示本发明三苯基双乙炔化合物 M5 的光学异向性与波长的关系；
图 9 显示本发明三苯基双乙炔化合物 M6 的光学异向性与波长的关系；
图 10 显示本发明三苯基双乙炔化合物 M7 的光学异向性与波长的关系；
- 15 图 11 显示本发明液晶聚合物（M2：M7 = 5%：95%）所制成的胆固醇型液晶偏光膜在不同波长下的穿透度；
图 12 显示本发明液晶聚合物（M2：M7 = 10%：90%）所制成的胆固醇型液晶偏光膜在不同波长下的穿透度。

20 具体实施方式

实施例

试剂药品：

所有药品均购自 Merck、Aldrich、Lancaster 或东京化成公司，不经纯化而直接使用。所有溶剂购自 Merck 或 Fisher 公司。无水四氢呋喃（THF）以钠金属干燥，并加入二苯甲酮 Benzophenone 为指示剂。

测试方法:

为了鉴定或评估所得的液晶单体或聚合物特性, 采用下列测试仪器:

(1) 核磁共振光谱仪 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer; NMR):

5 是使用 Varian 300MHz 核磁共振仪。使用 CDCl_3 为溶剂, 化学位移单位为 ppm, 耦合常数单位为 Hz, 并以四甲基硅烷 (TMS) 做为内部基准 ($\delta = 0.00\text{ppm}$)。符号 s 表示单峰 (singlet), d 表示二重峰 (doublet), t 表示三重峰 (triplet), q 表示四重峰 (quartet), m 表示多重峰 (multiplet);

10 (2) 微差扫描卡计 (Differential Scanning Calorimeter; DSC):

是使用 SEIKO SSC5200 DSC 以及计量器/热分析仪 (Computer / Thermal Analyzer), 另使用液氮冷却系统 (liquid nitrogen cooling accessory)。温度以 In 做校正, 取样 5 至 10 毫克, 加热或冷却扫描速率为 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 。测试样品的相转移 (phase transition) 温度取其极值, 15 聚合物取其最大反曲点 (infection) 为玻璃化温度 (glass transition temperature);

(3) 偏光显微镜 (Optical Polarizing Microscope; POM):

是使用 Ziess Axiophot 型光学显微镜, 放大倍率为 40 至 800 倍。另使用 Mettler FP82 型加热器和 Mettler FP80 型控温器;

20 (4) 薄层色谱分析 (Thin Layer Chromatography; TLC):

是使用 Merck 5735 DC Silica gel 60 F-254 型铝背薄片, 并以 UV 灯 (UVGL-25 型) 检定。

化合物的合成:

所有化合物的合成流程皆绘于图 1 至图 7。其合成步骤详述于后:

25 实施例 1: 合成单体 M1 胆甾醇 4-[3-(2-氧杂环丙基) 丙氧基] 苯甲

酸酯 (cholesteryl 4-[3-(2-oxiranyl)propoxy]benzoate)

合成步骤请参考图 1。

步骤 1: 合成 5-溴戊烯 (5-bromopentene) (1)

将 1,5-二溴戊烷 (1,5-dibromopentane) 100g (0.41mol) 放置于
5 200ml 双颈瓶中分别装上加液管与蒸馏管, 蒸馏管接上 100ml 圆底瓶, 加
液管内加入 50g HMPT (六甲基亚磷三酰胺, hexamethyl phosphorous
triamide) (0.28 mol)。加温双颈瓶至 180℃后, 将此系统密闭, 并逐
滴加入 HMPT, 圆底瓶处以液态氮冷却, 反应至无溶液蒸出, 取出收集液,
以硅胶管柱层析法纯化, 洗脱液为正己烷。产率 50%。

10 步骤 2: 合成 4-(4-戊烯基氧基)苯甲酸(4-(4-pentenylloxy)benzoic
acid) (3)

将 5-溴戊烯 (1) 15g (0.1mol) 与 4-羟基苯甲酸乙基酯 (ethyl
4-hydroxybenzoate) 20g (0.12mol) 及碳酸钾 27.6g (0.2mol) 以乙腈
(GH₃CN) 溶解于圆底瓶中, 加热回流 24 小时。降温后, 浓缩除去乙腈,
15 加入水 200ml 与氢氧化钾 5g (0.13mol), 加热至 90℃反应 24 小时。降
温后, 以 6N 盐酸水溶液酸化, 以乙醚萃取三次, 有机层浓缩后以层析管
柱分离, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 (1: 2, V/V)。产率 70%。

步骤 3: 合成 4-[3-(2-氧杂环丙基)丙氧基]苯甲酸
(4-[3-(2-oxiranyl)propoxy]benzoic acid) (4)

20 将 4-(4-戊烯基氧基)苯甲酸(3) 7.5g (36mmol) 以二氯甲烷(300ml)
溶解于圆底瓶中, 逐滴加入溶解于二氯甲烷(150ml)的 MCPBA (间-氯过
苯甲酸, meta-chloroperoxybenzoic acid) (25g, 73mmol, 50%) 中,
室温下反应 24 小时。结束后, 逐滴加入硫代硫酸钠水溶液, 以乙醚萃取
三次, 干燥浓缩后, 以硅胶管柱层析法纯化, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷
25 (1: 2, v/v)。得产率 72%。

步骤 4: 合成胆甾醇 4-[3-(2-氧杂环丙基)丙氧基]苯甲酸酯
(cholesteryl 4-[3-(2-oxiranyl)propoxy]benzoate) (M1)

将 4-[3-(2-氧杂环丙基)丙氧基]苯甲酸 (4) 3.6g (16.2mmol)、
DCC (1,3-二环己基碳二亚胺, 1,3-dicyclohexylcarbodiimide) 3.7g
5 (18mmol)、胆固醇 7.5g (20mmol)、与 DMAP (4-二甲基氨基吡啶,
4-dimethyl-aminopyridine) 0.18g (1.6mmol) 溶于二氯甲烷 (200ml)
于圆底瓶中, 于干燥环境下反应 24 小时。浓缩除去溶液, 以层析管柱分
离, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 (1: 2)。得产物产率 56%。

实施例 2: 合成单体 M2 胆甾醇[4-6-丙烯酰基氧基己氧基]苯甲酸酯
10 (cholesteryl-[4-(6-acryloyloxyhexoxy)]benzoate)。

步骤 1: 合成 4-(6-羟基己基-1-氧基)氧基)苯甲酸乙基酯
(ethyl-4-(6-hydroxyhexyl-1-oxy)benzoate) (5)

合成步骤请参考图 2。

取 6-氯己醇 8.2g (60mmol), 4-羟基苯甲酸乙基酯 5.0g (30mmol)
15 与碳酸钾 12.4g (90mmol) 溶于 150ml 乙腈中, 加热回流 24 小时。浓缩
除去乙腈, 以乙酸溶解, 有机层水洗三次, 干燥浓缩, 以硅胶管柱层析法
纯化, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 (1: 4, v/v)。得无色液体。产率
85%。

步骤 2: 合成 4-(6-羟基己基-1-氧基)苯甲酸 (4-(6-hydroxyhexyl
20 -1-oxy)benzoic acid) (6)

将化合物 (5) 8.00g (30mmol)、NaOH 1.4g (35mmol) 放置于 500ml
圆底瓶中, 加入 300ml 蒸馏水, 加热回流至完全透明, 再继续反应 2 小时。
结束后以盐酸酸化得白色固体, 以甲醇再结晶, 得白色固体。产率 87%。

步骤 3: 合成 4-(6-丙烯酰基氧基己氧基)苯甲酸 (4-(6-
25 acryloyloxyhexoxy)benzoic acid) (7)

将化合物 (6) 4.0g (16.8mmol)、4 倍当量无水三乙胺与 100ml 无水二氯甲烷放置于 150ml 圆底瓶中, 冰浴下, 逐滴加入二倍当量丙烯酰氯 (acryloyl chloride) 3.0g (33.6mmol), 回至室温反应 24 小时。溶液滴入 100ml 冰中, 以乙醚萃取干燥浓缩, 以硅胶管柱层析法纯化, 5 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 (1: 3, v/v)。产率 65%。

步骤 4: 合成胆甾醇 [4-(6-丙烯酰基氧基己氧基) 苯甲酸酯 (cholesteryl-[4-(6-acryloyloxyhexoxy)]benzoate) (M2)

将 4-(6-丙烯酰基氧基己氧基) 苯甲酸(7)12g(0.041mol)、DCC 10.3g (0.05mol)、胆固醇 19.7g (0.051mol) 和 DMAP 1g (9mmol) 溶于二氯 10 甲烷 (500ml) 于圆底瓶中, 于干燥环境下反应 24 小时。浓缩除去溶液, 以层析管柱分离, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 (1: 5, v/v)。得产物产率 28%。

实施例 3: 合成单体 M3 2-3-[4-(2-2-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙基) 苯氧基]丙基环氧丙烷(2-3-[4-(2-2-ethyl-4-[2- 15 (4-propylphenyl)1-ethynyl]phenyl-1-ethyl)phenoxy]propyl oxirane)。

合成步骤请参考图 3。

步骤 1: 合成 1-碘-4-(4-戊烯基氧基) 苯 (1-iodo-4-(4-pentenylloxy)benzene) (8)

将 5-溴戊烯(1) 18g(0.12mol)、碘苯酚(iodophenol) 22g(0.1mol)、 20 碳酸钾 27.6g (0.2mol) 与碘化钾 0.5g (3mmol) 置于圆底瓶中, 加入乙腈 (800ml) 溶解, 加温回流 24 小时。浓缩除去乙腈, 以乙醚溶解, 有机层水洗三次, 干燥浓缩, 以硅胶管柱层析法纯化, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 1: 4。得白色固体。产率 91%。

步骤 2: 合成 2-甲基-4-[4-(4-戊烯基氧基) 苯基]-3-丁炔-2-醇 25 (2-methyl-4-[4-(4-pentenylloxy)phenyl]-3-butyn-2-ol) (9)

将 1-碘-4-(4-戊烯基氧基)苯(8) 20g(69.4mmole)、8.4g(0.1mole) 的 2-甲基-3-丁炔-2-醇 (2-methyl-3-butyn-2-ol) 及 500ml 三乙胺 (triethylamine) 置入一圆底瓶中, 在氮气下分别将 1.27g(4.68mmole) 的三苯膦 (triphenylphosphine)、0.49g(0.69mmole) 的氯化双(三
5 苯膦)合钯(II) (bis(triphenylphosphine)palladium(II)chloride) 和 0.66g(3.47mmole) 的碘化铜 (copper(I) iodide) 加入, 加热回流 一天。冷却后以旋转浓缩机抽去大部分的三乙胺, 加入乙醚稀释, 再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗, 所得的有机层经无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后, 以硅胶管柱层析法 (20%己烷 / 乙酸乙酯洗脱) 纯化, 得
10 到一褐色透明油状液体。产率 91%。

步骤 3: 合成 1-(1-乙炔基)-4-(4-戊烯基氧基)苯(1-(1-ethynyl)-4-(4-pentenylloxy)benzene) (10)

将 2-甲基-4-[4-(4-戊烯基氧基)苯基]-3-丁炔-2-醇 (9) 12.5g(51mmole) 及 1,4-二噁烷 (1,4-dioxane) 250ml 置入一圆底瓶中,
15 再将氢氧化钾 (KOH) 3.4g(61mol) 加入, 加上分水管后温和地加热回流并以氮气吹拂, 约 4-5 小时后有丙酮及一些 1,4-二噁烷由反应瓶中吹至分水管中, 冷却后加入水, 再以己烷萃取三次, 合并的有机相再以饱和食盐水清洗, 所得的有机层经无水硫酸镁干燥, 过滤。以硅胶管柱层析法 (正己烷洗脱) 纯化。产率 85%。

20 步骤 4: 合成 2-甲基-4-(4-丙基苯基)-3-丁炔-2-醇 (2-methyl-4-(4-propylphenyl)-3-butyn-2-ol) (11)

将 1-溴-4-丙基苯(1-bromo-4-propylbenzene) 13.3g(66.8mmole)、
2-甲基-3-丁炔-2-醇 (2-methyl-3-butyn-2-ol) 8.0g(95mmole) 及三
乙胺 350ml 置入一圆底瓶中, 在氮气下分别将三苯膦 1.23g(4.7mmole)、
25 氯化双(三苯膦)合钯(II) 0.47g(0.68mmole) 和碘化铜 0.64g(3.34mmole)

加入，加热回流一天。冷却后以旋转浓缩机抽去大部分的三乙胺，加入乙醚稀释，再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗，所得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤，浓缩后，以硅胶管柱层析法（20%己烷 / 乙酸乙酯洗脱）纯化，得到一褐色透明油状液体。产率 90%。

5 步骤 5：合成 1-(1-乙炔基)-4-丙基苯 (1-(1-ethynyl)-4-propylbenzene) (12)

将 2-甲基-4-(4-丙基苯基)-3-丁炔-2-醇 (11) 15.9g (79mmole) 及 1,4-二噁烷 250ml 置入一圆底瓶中，再将氢氧化钾 (KOH) 4.0g (71mmol) 加入，加上分水管后温和地加热回流并以氮气吹拂，约 4.5 小时后有丙酮
10 及一些 1,4-二噁烷由反应瓶中吹至分水管中，冷却后加入水，再以己烷萃取三次，合并的有机相再以饱和食盐水清洗，所得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤。以硅胶用色层分析法（正己烷洗脱）纯化。产率 95%。

步骤 6：合成 4-碘-2-乙基苯胺 (4-iodo-2-ethylaniline) (13)

将 2-乙基苯胺 21.8 克 (0.18mol) 置于圆底瓶中，分别加入碘 47.5
15 克 (0.187mol)、碳酸钙 23.3 克 (0.233mol) 及 100ml 水，在室温下搅拌一小时，于 60-70℃ 加热 5 分钟后冷却。加入水及乙醚萃取，所得有机层以无水硫酸镁干燥浓缩，以正己烷比乙酸乙酯为 10 比 1 的洗脱液做硅胶管柱色层分离。得茶色液体。产率 97%。

20 步骤 7：合成 2-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯胺 (2-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]aniline) (14)

将 4-碘-2-乙基苯胺 (13) 6g (24.29mmole)、1-(1-乙炔基)-4-丙基苯 (12) 3.5g (24.3mmol) 及 250ml 三乙胺置入一圆底瓶中，在氮气
下分别将三苯膦 0.386g (1.518mmole)、氯化双(三苯膦)合钯 (II) 0.143g (0.204mmole) 和碘化铜 78mg (0.4048mmole) 加入，加热回流一
25 天。冷却后抽去大部分的三乙胺，加入乙醚稀释，再以饱和氯化铵水溶液、

水及饱和食盐水清洗，所得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤，浓缩后，以硅胶用色层分析法（20%己烷 / 乙酸乙酯洗脱）纯化，得到一褐色液体。产率 70%。

步骤 8：合成 2-乙基-1-碘-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯
5 (2-ethyl-1-iodo-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]benzene) (15)

以少量四氢呋喃稀释的 2-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯胺
(14) 3.2g (12.8mmole) 冷却至 0-5℃后加入 3.1ml (51.2mmol) 的浓
盐酸，搅拌 5 分钟，再加入 5.2ml (25.6mmole) 亚硝酸钠冰水溶液 (1g
/ 3ml)，在相同的温度下搅拌 5-10 分钟，再加入冰浴的 9.5ml (64mmol
10 碘化钾水溶液 (3g / 1ml)，在相同的温度下搅拌 2-3 小时。将所得的
产物以正己烷稀释后以饱和硫代硫酸钠水溶液、水及饱和食盐水清洗，所
得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤，浓缩后，以硅胶用色层分析法（正
己烷洗脱）纯化，得到一淡黄色液体。产率 85%。

步骤 9：合成 2-乙基-1-2-[4-(4-戊烯基氧基)苯基]-1-乙炔基-4-[2-
15 (4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯 (2-ethyl-1-2-[4-(4-pentenylloxy)phenyl]
-1-ethynyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]benzene) (16)

将 2-乙基-1-碘-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯 (15) 0.52g
(1.39mmole)、1-(1-乙炔基)-4-(4-戊烯基氧基)苯 (10) 0.288g
(1.53mmol) 及三乙胺 50ml 置入一圆底瓶中，在氮气下分别将三苯膦
20 0.026g (0.07mole)、氯化双(三苯膦)合钯(II) 0.01g (0.014mmole)
和碘化铜 0.13g (0.1mmol) 加入，加热回流一天。冷却后抽去大部分三
乙胺，加入乙醚稀释，再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗，所
得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤，浓缩后，以硅胶用色层分析法（20%
己烷 / 乙酸乙酯洗脱）纯化，得到一褐色液体。产率 98%。

25 步骤 10：合成 2-3-[4-2-2-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]

苯基-1-乙炔基]苯氧基]丙基环氧乙烷 (2-3-[4-(2-2-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]phenyl-1-ethynyl)phenoxy]propyloxirane)
(M3)

将 2-乙基-1-2-[4-(4-戊烯基氧基)苯基]-1-乙炔基-4-[2-(4-丙基
5 苯基)-1-乙炔基]苯 (16) 0.15g (0.35mmol) 以二氯甲烷 (5ml) 溶解于
圆底瓶中, 逐滴加入溶解于二氯甲烷 (5ml) 的 MCPBA 0.18g (1mmol, 50%)
中, 室温下反应 24 小时。结束后, 逐滴加入硫代硫酸钠水溶液, 以乙醚
萃取三次, 干燥浓缩后, 以硅胶管柱层析法纯化, 洗脱液为乙酸乙酯与正
己烷 1: 2。得产率 48%。

10 实施例 4: 合成单体 M4 2-3-[4-(2-3-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-
乙炔基-]苯基-1-乙炔基)苯氧基]丙基环氧乙烷

(2-3-[4-(2-3-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]phenyl
-1-ethynyl)phenoxy]propyloxirane)

合成步骤请参考第 4 图。

15 步骤 1: 合成 2-乙基-4-[2-(4-戊烯基氧基苯基)-1-乙炔基]苯胺
(2-ethyl-4-[2-(4-pentenylloxyphenyl)-1-ethynyl]aniline) (17)

将 4-碘-2-乙基苯胺 (13) 4.5g (18mmole)、1-(1-乙炔基)-4-(4-
戊烯基氧基)苯 (10) 3.7g (20mmol) 及 200ml 三乙胺置入一圆底瓶中,
在氮气下分别将三苯膦 0.37g (1.4mmole)、氯化双(三苯膦)合钯(II)
20 0.14g (0.2mmole) 和碘化铜 0.19g (1.0mmole) 加入, 加热回流一天。
冷却后抽去大部分的三乙胺, 加入乙醚稀释, 再以饱和氯化铵水溶液、水
及饱和食盐水清洗, 所得的有机层经无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后, 以
硅胶用色层分析法 (5: 1 己烷 / 乙酸乙酯洗脱) 纯化, 得到一褐色液体。
产率 71%。

25 步骤 2: 合成 2-乙基-1-碘-4-[2-(4-戊烯基氧基苯基)-1-乙炔基]苯

(2-ethyl-1-iodo-4-[2-(4-pentenylloxyphenyl)-1-ethynyl]benzene) (18)

将以少量四氢呋喃稀释的 2-乙基-4-[2-(4-戊烯基氧基苯基)-1-乙炔基]苯胺 (17) 4.3g (14.1mmole) 冷却至 0-5℃ 后加入 10ml (0.12mol) 的浓盐酸, 搅拌 5 分钟, 再加入亚硝酸钠冰水溶液 2.9g (42mmol / 10ml 水), 在相同的温度下搅拌 5-10 分钟, 再加入冰浴的碘化钾水溶液 23.4g (0.14mol / 10ml 水), 在相同的温度下搅拌 2-3 小时。将所得的产物以正己烷稀释后以饱和硫代硫酸钠水溶液、水及饱和食盐水清洗, 所得的有机层经无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后, 以硅胶用色层分析法 (正己烷洗脱) 纯化, 得到一淡黄色液体, 产率 70%。

10 步骤 3: 合成 2-乙基-4-2-[4-(4-戊烯基氧基)苯基]-1-乙炔基-1-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯 (2-ethyl-4-2-[4-(4-pentenylloxy)phenyl]-1-ethynyl-1-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]benzene) (19)

将 2-乙基-1-碘-4-[2-(4-戊烯基氧基苯基)-1-乙炔基]苯 (18) 2.8g (6.6mmole)、1-(1-乙炔基)-4-丙基苯 (12) 1.4g (10mmol) 及三乙胺 15 100ml 置入一圆底瓶中, 在氮气下分别将三苯膦 0.09g (0.35mmol)、氯化双(三苯膦)合钯(II) 0.049g (0.07mmole) 和碘化铜 0.095g (0.5mmole) 加入, 加热回流一天。冷却后抽去大部分的三乙胺, 加入乙醚稀释, 再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗, 所得的有机层经无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后, 以硅胶用色层分析法 (5: 1 己烷 / 乙酸乙酯洗脱) 20 纯化, 得到一褐色液体。产率 60%。

步骤 4: 合成 2-3-[4-(2-3-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基)苯氧基]丙基环氧乙烷 (2-3-[4-(2-3-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]phenyl-1-ethynyl)phenoxy]propyl oxirane) (M4)

25 将 2-乙基-4-2-[4-(4-戊烯基氧基)苯基]-1-乙炔基-1-[2-(4-丙基

苯基)-1-乙炔基]苯 (19) 0.1g (0.23mmol) 以二氯甲烷 (5ml) 溶解于圆底瓶中, 逐滴加入溶解于二氯甲烷 (5ml) 的 MCPBA 0.1g (0.6mmol, 50%), 室温下反应 24 小时。结束后, 逐滴加入硫代硫酸钠水溶液, 以乙醚萃取三次, 干燥浓缩后, 以硅胶管柱层析法纯化, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 1: 2。得产率 30%。

实施例 5: 合成单体 M5 丙烯酸 6-[4-(2-2-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基) 苯氧基]己基酯 (6-[4-(2-2-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]phenyl-1-ethynyl)phenoxy]hexyl acrylate)

10 合成步骤请参考图 5。

步骤 1: 合成 6-(4-碘苯氧基)-1-己醇 (6-(4-iodophenoxy)-1-hexanol) (20)

15 将 6-氯己醇 25g (0.18mmol)、碘苯酚 48.4g (0.22mol)、碳酸钾 60.8g (0.44mol) 与碘化钾 3.3g (0.02mol) 置于圆底瓶中, 加入乙腈 (480ml) 溶解, 加温回流 24 小时。浓缩除去乙腈, 以乙醚溶解, 有机层水洗三次, 干燥浓缩, 以硅胶管柱层析法纯化, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 (1: 6, v / V)。得白色固体。产率 88%。

步骤 2: 合成 4-4-[(6-羟基己基) 氧基]苯基-2-甲基-3-丁炔-2-醇 (4-4-[(6-hydroxyhexyl)oxy]phenyl-2-methyl-3-butyne-2-ol) (21)

20 将 6-(4-碘苯氧基)-1-己醇 (20) 22g (69mmole)、2-甲基-3-丁炔-2-醇 8.4g (0.1mole) 及 600ml 三乙胺置入一圆底瓶中, 在氮气下分别将 1.3g (4.8mmole) 的三苯膦、0.48g (0.69mole) 的氯化双(三苯膦)合钯(II) 和 0.67g (3.5mmole) 的碘化铜加入, 加热回流一天。冷却后以旋转浓缩机抽去大部分的三乙胺, 加入乙醚稀释, 再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗, 所得的有机层经无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩

25

后，以硅胶用色层分析法（5：1 己烷 / 乙酯乙酯洗脱）纯化，得到一褐色透明油状液体。产率 94%。

步骤 3：合成 6-[4-(1-乙炔基)苯氧基]-1-己醇 (6-[4-(1-ethynyl)phenoxy]-1-hexanol) (22)

5 将 4-4-[(6-羟基己基)氧基]苯基-2-甲基-3-丁炔-2-醇 (21) 22.4g (81mmole) 及 1,4-二噁烷 220 ml 置入一圆底瓶中，再将氢氧化钾 (KOH) 5.6g (0.1mol) 加入，加上分水管后温和地加热回流并以氮气吹拂，约 4-5 小时后有丙酮及一些 1,4-二噁烷由反应瓶中吹至分水管中，冷却后加入水，再以己烷萃取三次，合并的有机相再以饱和食盐水清洗，所得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤。以硅胶用色层分析法（5：1 己烷 / 乙酸乙酯洗脱）纯化。产率 70%。

步骤 4：合成 6-[4-(2-2-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基)苯氧基]-1-己醇 (6-[4-(2-2-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]phenyl-1-ethynyl)phenoxy]-1-hexanol) (23)

15 将 2-乙基-1-碘-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯 (15) 12.1g (32.3mmole)、6-[4-(1-乙炔基)苯氧基]-1-己醇 (22) 6.2g (28mmole) 及三乙胺 450ml 置入一圆底瓶中，在氮气下分别将三苯膦 0.55g (2.1mmole)、氯化双(三苯膦)合钯(II) 0.21g (0.3mmole) 和碘化铜 0.29g (1.5mmole) 加入，加热回流一天。冷却后以旋转浓缩机抽去大部分的三乙胺，加入乙醚稀释，再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗，所得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤，浓缩后，以硅胶用色层分析法（5：1 己烷 / 乙酸乙酯洗脱）纯化，得到一褐色透明油状液体。产率 62%。

25 步骤 5：合成丙烯酸 6-[4-(2-2-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基)苯氧基]己基酯(6-[4-(2-2-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)

-1-ethynyl]phenyl-1-ethynyl]phenoxy]hexyl acrylate) (M5)

将化合物 6-[4-(2-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基)苯氧基]-1-己醇 (23) 8.1g (17mmol)、无水三乙胺 (10.1ml, 70mmol) 与 200ml 无水二氯甲烷放置于 500ml 圆底瓶中, 冰浴下, 逐滴加入丙烯酰氯 3.2g (35mmol), 回至室温反应 24 小时。溶液滴入 100ml 冰中, 以乙醚萃取干燥浓缩, 以硅胶管柱层析法纯化, 洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 1: 3。产率 84%。

图 8 显示 M5 的光学异向性与波长的关系。由图可见, M5 在波长为 550nm 时, 光学异向性约为 0.35。

10 实施例 6: 合成单体 M6 丙烯酸 6-[4-(2-3-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基)苯氧基]己基酯(6-[4-(2-3-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]phenyl-1-ethynyl]phenoxy]hexyl acrylate)

合成步骤请参考图 6。

步骤 1: 合成 6-4-[2-(4-氨基-3-乙基苯基)-1-乙炔基]苯氧基-1-己醇 (6-4-[2-(4-amino-3-ethylphenyl)-1-ethynyl]phenoxy-1-hexanol) (24)

15 将 6-[4-(1-乙炔基)苯氧基]-1-己醇 (22) 10.0g (46.0mmole)、4-碘-2-乙基苯胺 (13) 12.5g (51.0mole) 及 450ml 三乙胺置入一圆底瓶中, 在氮气下分别将 0.9g (3.6mmole) 的三苯膦、0.36g (0.5mmole) 的氯化双(三苯膦)合钨(II)和 0.5g (2.6mmole) 的碘化铜加入, 于 50
20 °C 加热反应一天。冷却后以旋转浓缩机抽去大部分三乙胺, 加入乙醚稀释, 再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗, 所得的有机层经无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后, 以硅胶用色层分析法 (2: 1 己烷 / 乙酸乙酯洗脱) 纯化, 得到一褐色透明油状液体。产率 61%。

步骤 2: 合成 6-4-[2-(3-乙基-4-碘苯基)-1-乙炔基]苯氧基-1-己醇 (6-4-[2-(3-ethyl-4-iodophenyl)-1-ethynyl]phenoxy-1-hexanol) (25)

将以少量四氢呋喃稀释的 6-4-[2-(4-氨基-3-乙基苯基)-1-乙炔基]苯氧基-1-己醇(24)3.5g(10mmole)冷却至 0-5℃后加入 4.1ml(50mmol)的浓盐酸,搅拌 5 分钟,再加入 2.1g(31mmole)亚硝酸钠冰水溶液(1g/3ml),在相同的温度下搅拌 5-10 分钟,再加入冰浴的 10g(60mmole)碘化钾水溶液(1g/1ml),在相同的温度下搅拌 2-3 小时。将所得的产物以正己烷稀释后以饱和硫代硫酸钠水溶液、水及饱和食盐水清洗,所得的有机层经无水硫酸镁干燥,过滤,浓缩后,以硅胶用色层分析法(5:1 己烷/乙酸乙酯洗脱)纯化,得到一淡黄色液体。产率 65%。

步骤 3: 合成 6-[4-(2-3-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基)苯氧基]-1-己醇(6-[4-(2-3-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]phenyl-1-ethynyl)phenoxy]-1-hexanol) (26)

将 6-4-[2-(3-乙基-4-碘苯基)-1-乙炔基]苯氧基-1-己醇(25)1.6g(3.6mmole)、1-(1-乙炔基)-4-丙基苯(12)0.5g(3.6mmole)及 80ml 三乙胺置入一圆底瓶中,在氮气下分别将三苯膦 0.07g(0.25mmole)、氯化双(三苯膦)合钯(II)0.025g(0.036mmole)和碘化铜 0.03g(0.18mmole)加入,70℃加热反应一天。冷却后以旋转浓缩机抽去大部分三乙胺,加入乙醚稀释,再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗,所得的有机层经无水硫酸镁干燥,过滤,浓缩后,以硅胶用色层分析法(5:1 己烷/乙酸乙酯洗脱)纯化,得到一褐色透明油状液体。产率 78%。

步骤 4: 合成丙烯酸 6-[4-(2-3-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基)苯氧基]己基酯(6-[4-(2-3-ethyl-4-[2-(4-propylphenyl)-1-ethynyl]phenyl-1-ethynyl)phenoxy]hexyl acrylate) (M6)

将 6-[4-(2-3-乙基-4-[2-(4-丙基苯基)-1-乙炔基]苯基-1-乙炔基)苯氧基]-1-己醇(26)1.2g(2.6mmol)、无水三乙胺(1.5ml,10mmol)

与 40ml 无水二氯甲烷放置于 100ml 圆底瓶中，冰浴下，逐滴加入丙烯酰氯 0.47ml (5.2mmol)，回至室温反应 24 小时。溶液滴入 50ml 冰中，以乙醚萃取干燥浓缩，以硅胶管柱层析法纯化，洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 (1: 3, v/v)。产率 97%。

5 图 9 显示 M6 的光学异向性与波长的关系。由图可见，M6 在波长为 550nm 时，光学异向性约为 0.34。

实施例 7: 合成单体 M7 丙烯酸 6-[4-(2-4[2-(4[6-(丙烯酰基氧基)己基]氧基苯基)-1-乙炔基]-2-乙基苯基-1-乙炔基)苯氧基]己基酯
(6-[4-(2-4[2-(4[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)-1-ethynyl]-2-ethylphenyl-1-ethynyl)phenoxy]hexyl acrylate)

合成步骤请参考图 7。

步骤 1: 合成 2-乙基-1,4-二碘苯 (2-ethyl-1,4-diodobenzene) (27)

15 将 2-乙基-4-碘苯胺 (13) 10.0g (40mmole) 冷却至 0-5°C 后加入 20.0ml (240mmol) 的浓盐酸，搅拌 5 分钟，再加入 5.52g (80mmole) 亚硝酸钠冰水溶液 (1g/3ml)，在相同的温度下搅拌 5-10 分钟，再加入冰浴的碘化钾 33.2g (200mmole) 水溶液 (1g/ml)，在相同的温度下搅拌 2-3 小时。将所得的产物以正己烷稀释后以饱和硫代硫酸钠水溶液、水及饱和食盐水清洗，所得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤，浓缩后，以硅胶用色层分析法 (5: 1 己烷 / 乙酸乙酯洗脱) 纯化，得到一淡黄色
20 液体。产率 86%。

步骤 2: 合成 6-(4-2-[2-乙基-4-(2-4-[(6-羟基己基) 氧基] 苯基-1-乙炔基) 苯基]-1-乙炔基苯氧基)-1-己醇 (6-(4-2-[2-ethyl-4-(2-4-[(6-hydroxyhexyl)oxy]phenyl-1-ethynyl)phenyl]-1-ethynylphenoxy)-1-hexanol) (28)

25 将 2-乙基-1,4-二碘苯 (27) 6.0g (16.8mmole)、6-[4-(1-乙炔基)

苯氧基]-1-己醇 (22) 9.0g (41mmole) 及三乙胺 400ml 置入一圆底瓶中，在氮气下分别将三苯膦 0.76g (2.9mmole)、氯化双(三苯膦)合钯(II) 0.29g (0.4mmole) 和 0.4g (2.1mmole) 的碘化铜加入，加热回流一天。冷却后以旋转浓缩机抽去大部分三乙胺，加入乙醚稀释，再以饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗，所得的有机层经无水硫酸镁干燥，过滤，浓缩后，以硅胶用色层分析法(2:1 己烷/乙酸乙酯洗脱)纯化，得到一褐色透明油状液体。产率 81%。

步骤 3: 合成丙烯酸 6-[4-(2-4-[2-(4-[6-(丙烯酰基氧基)己基]氧基苯基)-1-乙炔基]-2-乙基苯基-1-乙炔基)苯氧基]己基酯 (6-[4-(2-4[2-(4-[6-(acryloyloxy)hexyl]oxyphenyl)-1-ethynyl]-2-ethylphenyl-1-ethynyl)phenoxy]hexyl acrylate) (M7)

将 6-(4-2-[2-乙基-4-(2-4-[(6-羟基己基)氧基]苯基-1-乙炔基)苯基)-1-乙炔基苯氧基)-1-己醇 (28) 9.0g (16.7 mmol)、无水三乙胺 19.4ml (134mmol) 与 300ml 无水二氯甲烷放置于 500ml 圆底瓶中，冰浴下，逐滴加入丙烯酰氯 6.1ml (67mmol)，回至室温反应 24 小时。溶液滴入 50ml 冰中，以乙醚萃取干燥浓缩，以硅胶管柱层析法纯化，洗脱液为乙酸乙酯与正己烷 1:3。产率 88%。

图 10 显示 M7 的光学异向性与波长的关系。由图可见，M7 在波长为 550nm 时，光学异向性约为 0.35。

上述实施例中所制备的单体 M1 和 M2 为公知的胆固醇型液晶分子，单体 M3 至 M7 为本发明的新颖三苯基双乙炔液晶化合物，其于偏光显微镜下观察得知，属于向列型液晶分子。单体 M1 至 M7 的 NMR 鉴定见表 2 所示，相转移温度如表 3。表 4 显示本发明液晶单体 M3 至 M7 的化学结构式、液晶相温度和 Δn 。由表 3 和表 4 可知，本发明的三苯基双乙炔化合物 (M3—M7) 为向列型液晶，其在 550nm 之下具有高光学异向性 (Δn)。

表 2 单体 M1 至 M7 的 NMR 光谱

| 单体 | ¹ H NMR(CDCl ₃ , TMS, ppm) |
|----|---|
| M1 | 0.6-1.8(m, 41H, 胆固醇), 1.96(m, 4H, -CH ₂ -CH ₂ =CHCH ₂ -), 2.43(m, 2H, CH ₂ =CHCH ₂ -), 2.49-2.80(m, 2H, CH ₂ OCH-), 2.97(m, 1H, CH ₂ OCH-), 4.04(t, 2H, phO-CH ₂ -), 4.78(m, 1H, phOCH(CH ₂ -) ₂), 5.38(m, 1H, C=CH-), 6.87(d, 2H, 芳族质子), 7.96(d, 2H, 芳族质子) |
| M2 | 0.60-2.00(m, 49H, -CH ₃ , CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, 胆固醇), 2.42(d, 2H, O-CH-C=CH-), 3.98(t, 2H, phO-CH ₂ -), 4.14(t, 2H, (O)CO-CH ₂ -), 4.80(m, 1H, CH ₂ -CH=C-), 5.38(d, 1H, -COO-CH-), 5.81(d, 1H, -CH=C-COOR), 6.10(m, 1H, CH ₂ =CH-), 6.40(d, 1H, -CH=C-COOR), 6.86, 7.95(2d, 4H, 芳族质子) |
| M3 | 0.85(t, 3H, 末端 Ph-CH ₂ CH ₂ -CH ₃), 1.22(t, 3H 侧向 Ph-CH ₂ -CH ₃), 1.51-1.58(m, 4H, Ph-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ , PhO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CH), 1.85(m, 2H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH-), 2.41(m, 1H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH=CH ₂), 2.49(t, 2H, 末端 Ph-CH ₂ CH ₂ -CH ₃), 2.67(m, 1H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH=CH ₂), 2.76(q, 2H 侧向 Ph-CH ₂ -CH ₃), 2.90(m, 1H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH-CH ₂), 3.91(m, 2H, Ph-OCH ₂ -CH ₂ -), 6.76(d, 2H, 芳族质子), 7.60(d, 2H, 芳族质子), 7.23-7.37(m, 7H, 芳族质子) |
| M4 | 0.93(t, 3H, 末端 Ph-CH ₂ CH ₂ -CH ₃), 1.30(t, 3H 侧向 Ph-CH ₂ -CH ₃), 1.58-1.69(m, 4H, Ph-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ , PhO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CH), 1.94(m, 2H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH-), 2.50(m, 1H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH=CH ₂), 2.59(t, 2H, 末端 Ph-CH ₂ CH ₂ -CH ₃), 2.77(m, 1H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH=CH ₂), 2.85(q, 2H 侧向 Ph-CH ₂ -CH ₃), 3.00(m, 1H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -CH=CH ₂), 4.00(m, 2H, Ph-OCH ₂ -CH ₂ -), 6.95(d, 2H, 芳族质子), 7.20(d, 2H, 芳族质子), 7.26-7.47(m, 7H, 芳族质子) |

| | |
|----|--|
| M5 | 0.94(t, 3H, 末端 Ph-CH ₂ CH ₂ -CH ₃), 1.31(t, 3H 侧向 Ph-CH ₂ -CH ₃), 1.45-1.81(m, 10H, PhO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -, 末端 Ph-CH ₂ -CH ₂ CH ₃), 2.60(t, 2H, 末端 Ph-CH ₂ CH ₂ -CH ₃), 2.87(q, 2H 侧向 Ph-CH ₂ -CH ₃), 3.96(t, 2H, PhO-CH ₂ -), 4.17(t, 2H, (O)CO-CH ₂ -), 5.80(d, 1H, -CH=C-COOR), 6.15(m, 1H, CH ₂ =CH-), 6.40(d, 1H, -CH=C-COOR), 6.86(d, 2H, 芳族质子), 7.17(d, 2H, 芳族质子), 7.32(s, 1H, 芳族质子), 7.39-7.48(m, 6H, 芳族质子) |
| M6 | 0.93(t, 3H, 末端 Ph-CH ₂ CH ₂ -CH ₃), 1.29(t, 3H 侧向 Ph-CH ₂ -CH ₃), 1.40-1.80(m, 8H, -PhO-CH ₂ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -), 2.58(t, 2H, 末端 Ph-CH ₂ CH ₂ -CH ₃), 2.85(q, 2H 侧向 Ph-CH ₂ -CH ₃), 3.96(t, 2H, PhO-CH ₂ -), 4.15(t, 2H, (O)CO-CH ₂ -), 5.81(d, 1H, -CH=C-COOR), 6.12(m, 1H, CH ₂ =CH-), 6.36(d, 1H, -CH=C-COOR), 6.85(d, 2H, 芳族质子), 7.10-7.50(m, 7H, 芳族质子) |
| M7 | 1.27(t, 3H, PhCH ₂ CH ₃), 1.29-1.47(m, 8H PhOCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 1.67-1.81(m, 8H PhOCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 2.85(q, 2H PhCH ₂ CH ₃), 3.95(t, 4H, PhO-CH ₂ -), 4.15(t, 4H, C(O)O-CH ₂ -), 5.79(d, 2H, -CH=C-COOR), 6.10(m, 1H, CH ₂ =CH-), 6.38(d, 2H, -CH=C-COOR), 6.84(d, 4H, 芳族质子), 7.36(s, 1H, 芳族质子), 7.40-7.45(m, 6H, 芳族质子) |

表3 各单体相转移温度

| 单体 | 相转移温度 (°C) |
|----|--|
| M1 | <u>C 139.0 N* 229.2 I</u> I 227.4 N* 98.3 C |
| M2 | <u>C 87.8 I</u> I 87.8 C |
| M3 | <u>C 82.1 N 158.1 I</u> I 144.9 N 40.6 C |

| | |
|----|--|
| M4 | <u>C 93.8 N 162.3 I</u> I 157.4 N 1.6 C |
| M5 | <u>N 92.3 I</u> I 89.5 N |
| M6 | <u>N 90.6 I</u> I 83.1 N |
| M7 | <u>C 57.2 N 93.3 I</u> I 90.8 N |

C: 液晶 (crystal) , N: 向列型 (nematic) , N*: 胆固醇型 (cholesteric) , I: 均向性 (isotropic)

表4 本发明液晶单体M3至M7的化学结构式、液晶相温度和 Δn

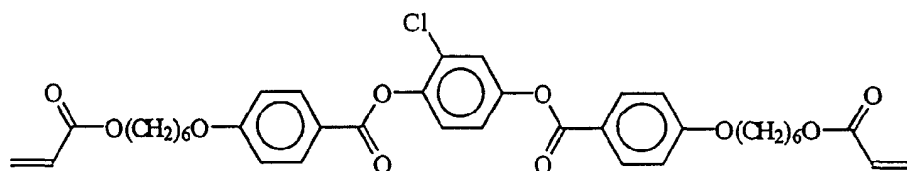
| 取代基 液晶 编号 | R_a | R_b | R_5 | R_6 | L_1 | L_2 | 液晶相温度 (°C) | Δn (550nm) |
|-----------------|-------|-------|-----------|-----------|----------------|----------------|------------------------------|-----------------------|
| M3 | | H | $-C_2H_5$ | H | $-(CH_2)_3O-$ | $-C_3H_6-$ | C82.1N158.11 C93.8N162.31 | — |
| M4 | | H | H | $-C_2H_5$ | $-(CH_2)_3O-$ | $-C_3H_6-$ | C93.8N162.31 | — |
| M5 | | H | $-C_2H_5$ | H | $-O(CH_2)_6O-$ | $-C_3H_6-$ | N92.31 | 0.35 |
| M6 | | H | H | $-C_2H_5$ | $-O(CH_2)_6O-$ | $-C_3H_6-$ | N90.61 | 0.34 |
| M7 | | | $-C_2H_5$ | H | $-O(CH_2)_6O-$ | $-O(CH_2)_6O-$ | C57.2N93.31 | 0.35 |

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 和 R_{12} 均为H

实施例 8：液晶组合物 (I)

将本发明的液晶单体 M5 与公知的液晶单体 M2、M8 (具有两个丙烯酰基, 结构如下述), 以表 5 的比例进行掺混。各液晶组合物的液晶相温度如表 5 所示。由表 5 可知, 本发明的向列型液晶单体 M5 在掺混了胆固醇型液晶 M2 之后, 组合物的液晶相均发生于室温范围, 凝固点 (C-N* point) 低于测试温度范围, 故未显现, 且各液晶组合物均为胆固醇型液晶 (以分光光度计 (Spectrophotometer) 测试, 从反射光谱得到证实)。另, 其均向性液体均发生于 100°C 左右, 故在商业化的操作上有极大的潜力。

10



M8

15 表 5 液晶组合物 M5: M2: M8 掺混的比例及相转移温度

| 比例 | 相转移温度 (°C) | 比例 | 相转移温度 (°C) |
|-----------|--------------------------------|-----------|---------------------------------|
| 8 / 1 / 1 | <u>N* 92.3 I</u> I 88.6 N* | 4 / 2 / 4 | <u>N* 104.7 I</u> I 97.9 N* |
| 7 / 1 / 2 | <u>N* 100.0 I</u> I 96.3 N* | 3 / 2 / 5 | <u>N* 111.4 I</u> I 106.8 N* |
| 6 / 1 / 3 | <u>N* 90.7 I</u> I 86.9 N* | 2 / 2 / 6 | <u>N* 109.4 I</u> I 102.9 N* |
| 5 / 1 / 4 | <u>N* 94.5 I</u> I 90.4 N* | 1 / 2 / 7 | <u>N* 109.4 I</u> I 103.7 N* |
| 4 / 1 / 5 | <u>N* 103.7 I</u> I 91.2 N* | 6 / 3 / 1 | <u>N* 115.9 I</u> I 114.7 N* |

| | | | |
|-----------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|
| 3 / 1 / 6 | <u>N* 90.7 I</u> I 84.7 N* | 5 / 3 / 2 | <u>N* 133.2 I</u> I 127.6 N* |
| 2 / 1 / 7 | <u>N* 89.6 I</u> I 84.9 N* | 4 / 3 / 3 | <u>N* 114.1 I</u> I 108.6 N* |
| 1 / 1 / 8 | <u>N* 96.2 I</u> I 91.8 N* | 3 / 3 / 4 | <u>N* 120.3 I</u> I 115.1 N* |
| 7 / 2 / 1 | <u>N* 100.0 I</u> I 94.7 N* | 1 / 3 / 6 | <u>N* 114.7 I</u> I 114.4 N* |
| 6 / 2 / 2 | <u>N* 116.6 I</u> I 113.4 N* | 4 / 5 / 1 | <u>N* 134.3 I</u> I 131.4 N* |
| 5 / 2 / 3 | <u>N* 89.2 I</u> I 81.0 N* | | |

实施例 9：液晶组合物 (II)

将本发明的液晶单体 M7 与公知的液晶单体 M2 以表 6 的比例进行掺混。液晶组合物的相转移温度如表 6 所示。由表 6 可知，本发明的 M7 单
5 体在与胆固醇型液晶掺混后，其凝固点 (C-N* point) 下降至冰点以下（实际值低于测试范围，故未显现），故本组合物的液晶相均发生于室温范围下。而各液晶组合物以分光光度计 (Spectrophotometer) 测试，依所得的反射光谱判断，其均为胆固醇型液晶。

10 表 6 液晶组合物 M2: M7 掺混的比例及相转移温度

| M2: M7 | 相转移温度 (°C) |
|----------|---------------------------------|
| 5%: 95% | <u>N* 105.4 I</u> I 88.5 N* |
| 10%: 90% | <u>N* 102.9 I</u> I 101.2 N* |

| | |
|----------|---------------------------------|
| 15%: 85% | <u>N* 105.2 I</u> I 103.0 N* |
| 20%: 80% | <u>N* 108.5 I</u> I 89.8 N* |
| 30%: 70% | <u>N* 114.6 I</u> I 112.4 N* |
| 40%: 60% | <u>N* 126.4 I</u> I 124.8 N* |

实施例 10: 制作胆固醇型反射式偏光板

(一) 薄膜:

将 PVA (聚乙酸乙烯酯, polyvinyl acetate) 或 PI (聚酰亚胺, polyimide) 溶液涂布于洁净基材上 (如 TAC (三乙酰纤维素, triacetyl cellulose) 薄膜或玻璃), 并加热至适当温度使溶剂挥发。将上述试片以绒布摩擦, 以达到配向效果, 得到配向膜 (orientation membrane)。

将 M7 与 M2 分别以重量百分比 95%: 5% 及 90%: 10% 混合, 并加入总固体重量百分比 3—5% 的光起始剂 Irgacure 369 (Ciba Geigy), 溶于环戊酮 (cyclopentanone) 中, 使得固含量为 20%。

将上述二种 M7 / M2 渗液均涂布于配向膜上。将试片加热至 80℃ 维持 2 分钟, 在氮气环境下以 UV 光 (能量 480mJ / cm²) 使其硬化, 得到偏光板。

(二) 液晶盒:

将 PVA 或 PI 溶液涂布于两片洁净平板玻璃上, 并加热至适当温度使溶剂挥发。将上述试片以绒布摩擦, 以达到配向效果, 得到配向膜。

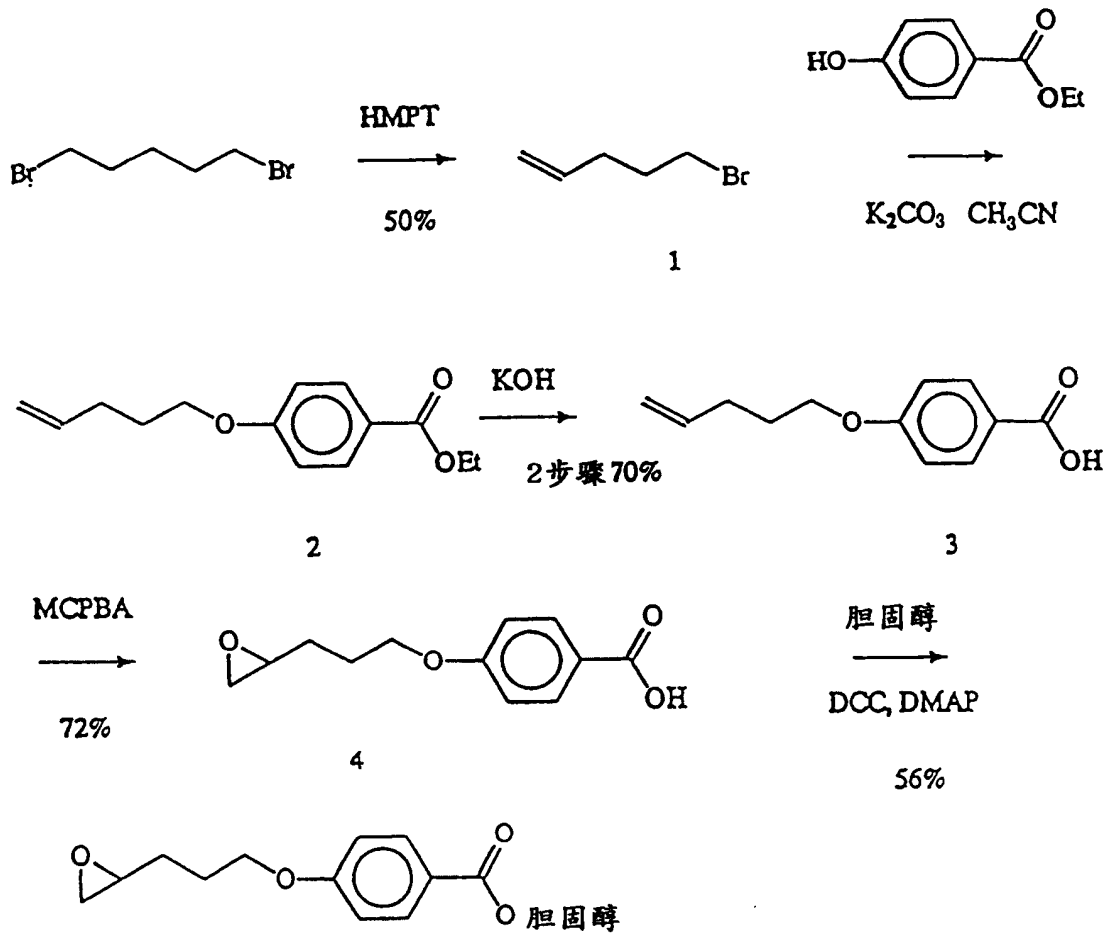
将配向膜平行反向放置, 夹 25 微米间隔物, 封框胶, 完成液晶盒。

将 M7 与 M2 分别以重量百分比 95%: 5% 及 90%: 10% 混合, 并加入总

固体重量百分比 3—5%的光起始剂 Irgacure 369 (Ciba Geigy), 溶于环戊酮中, 使得固含量为 20%。

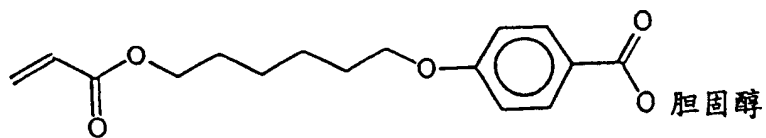
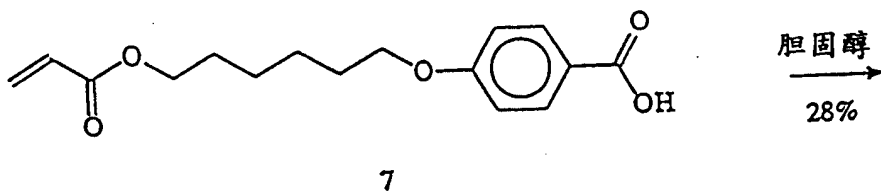
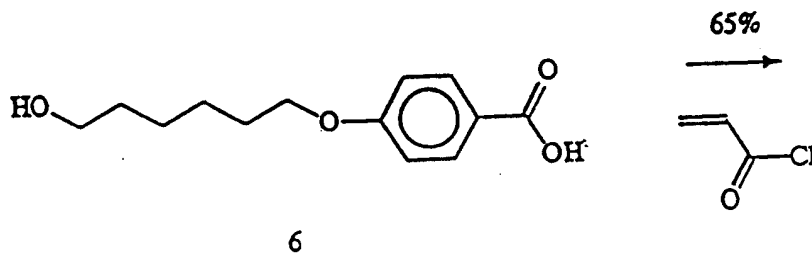
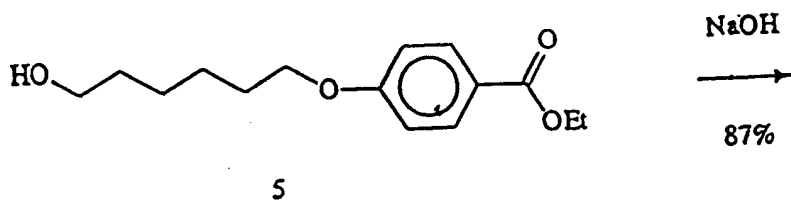
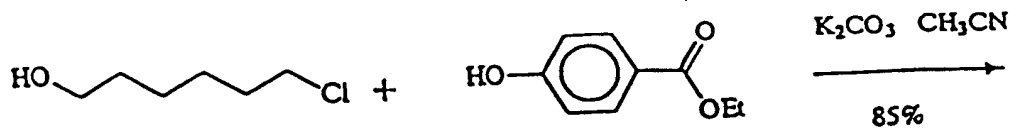
将上述二种 M7 / M2 溶液分别灌入液晶盒中。将液晶盒加热至 80℃ 维持 2 分钟, 以 UV 光 (能量 16 J / cm²) 使其硬化。

- 5 图 11 显示 M2 / M7 (5%: 95%) 聚合物所制得的胆固醇液晶偏光板 (液晶盒) 在各个波长下的穿透度。图 12 显示 M2 / M7 (10%: 90%) 聚合物所制得的胆固醇液晶偏光板 (液晶盒) 在各个波长下的穿透度。由图 11 和图 12 可知, 由本发明的液晶聚合物所制成的反射式偏光板, 具有良好的反射性质, 且反射光频宽涵盖整个可见光范围。



(M1)

图1



(M2)

图2

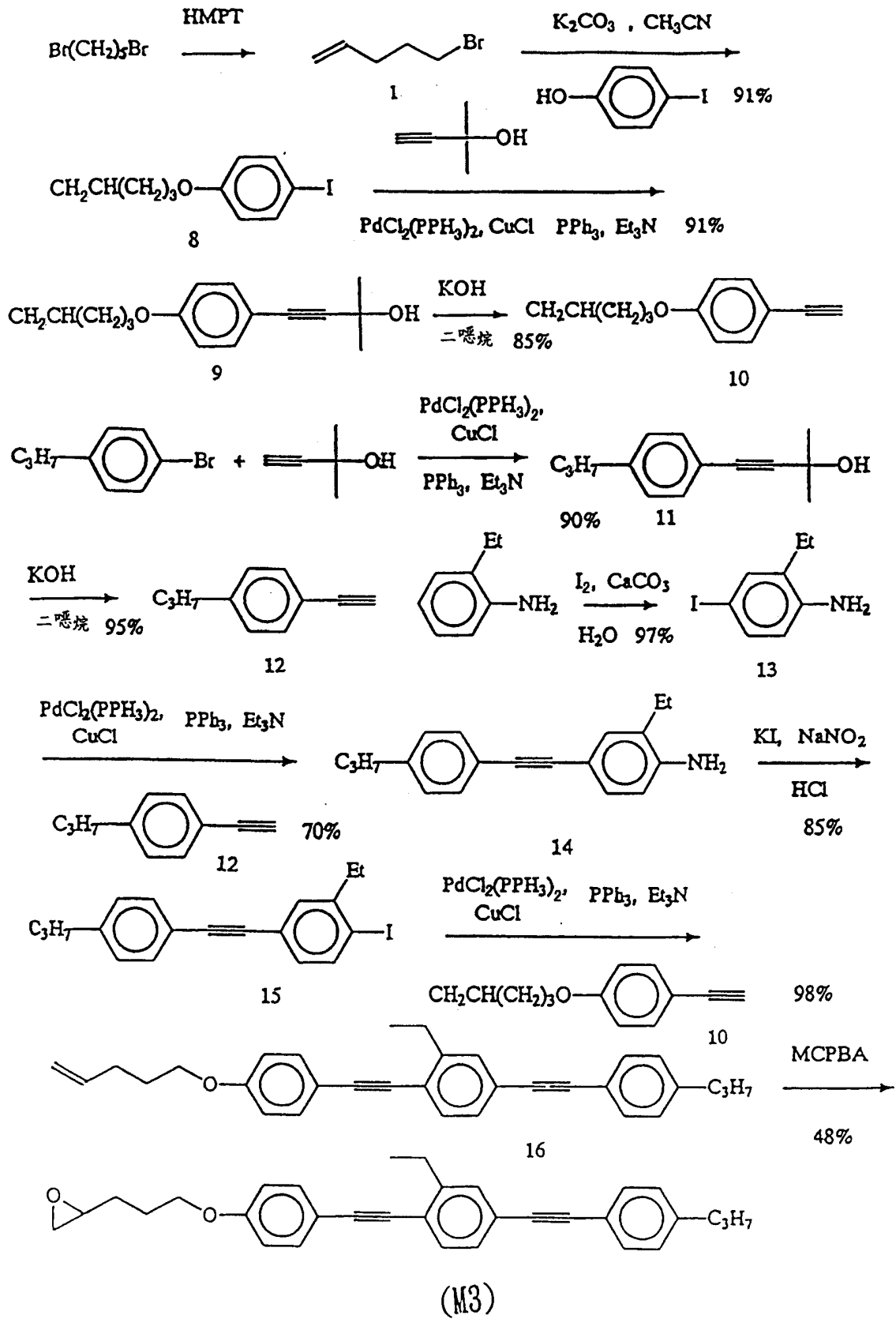
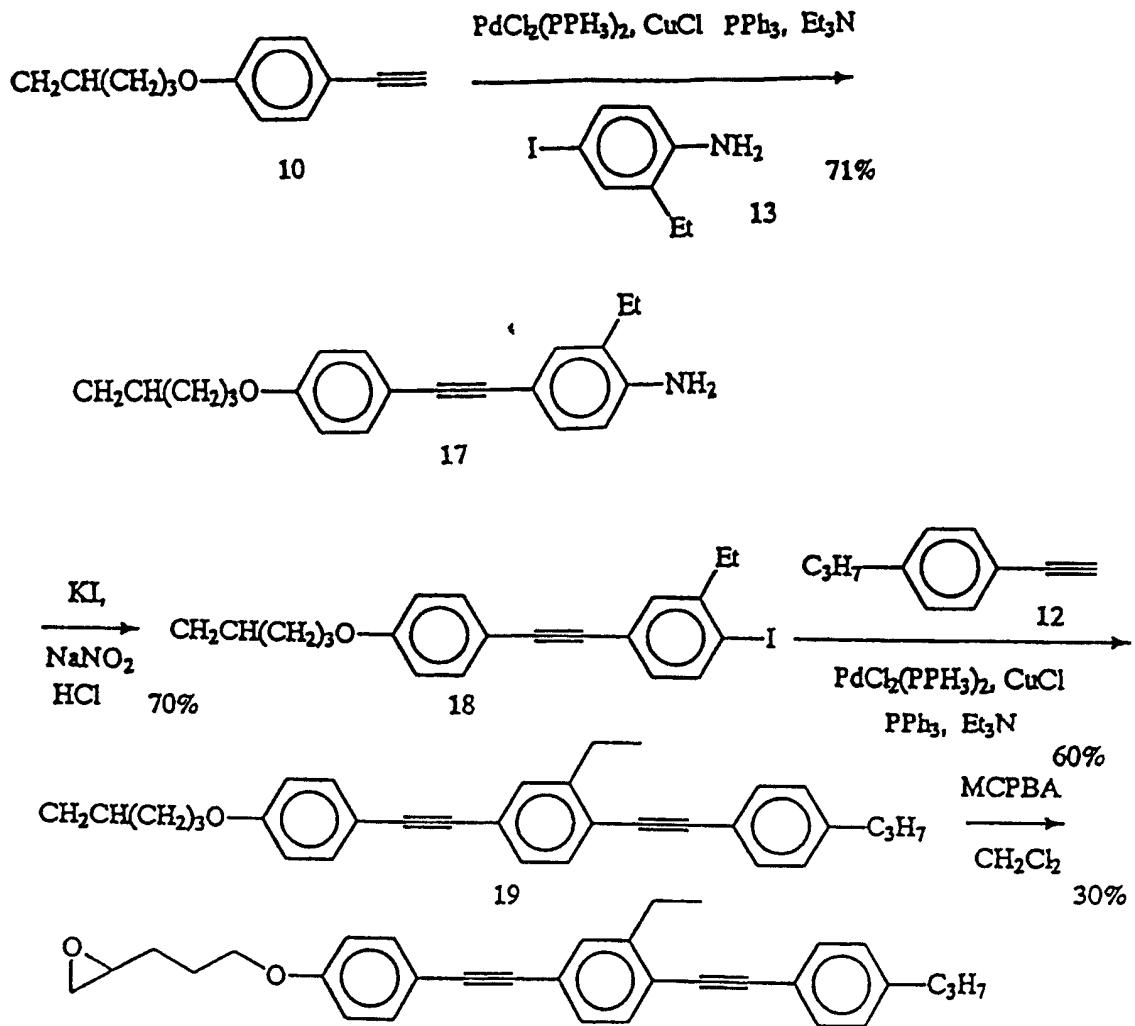


图 3



(M4)

图 4

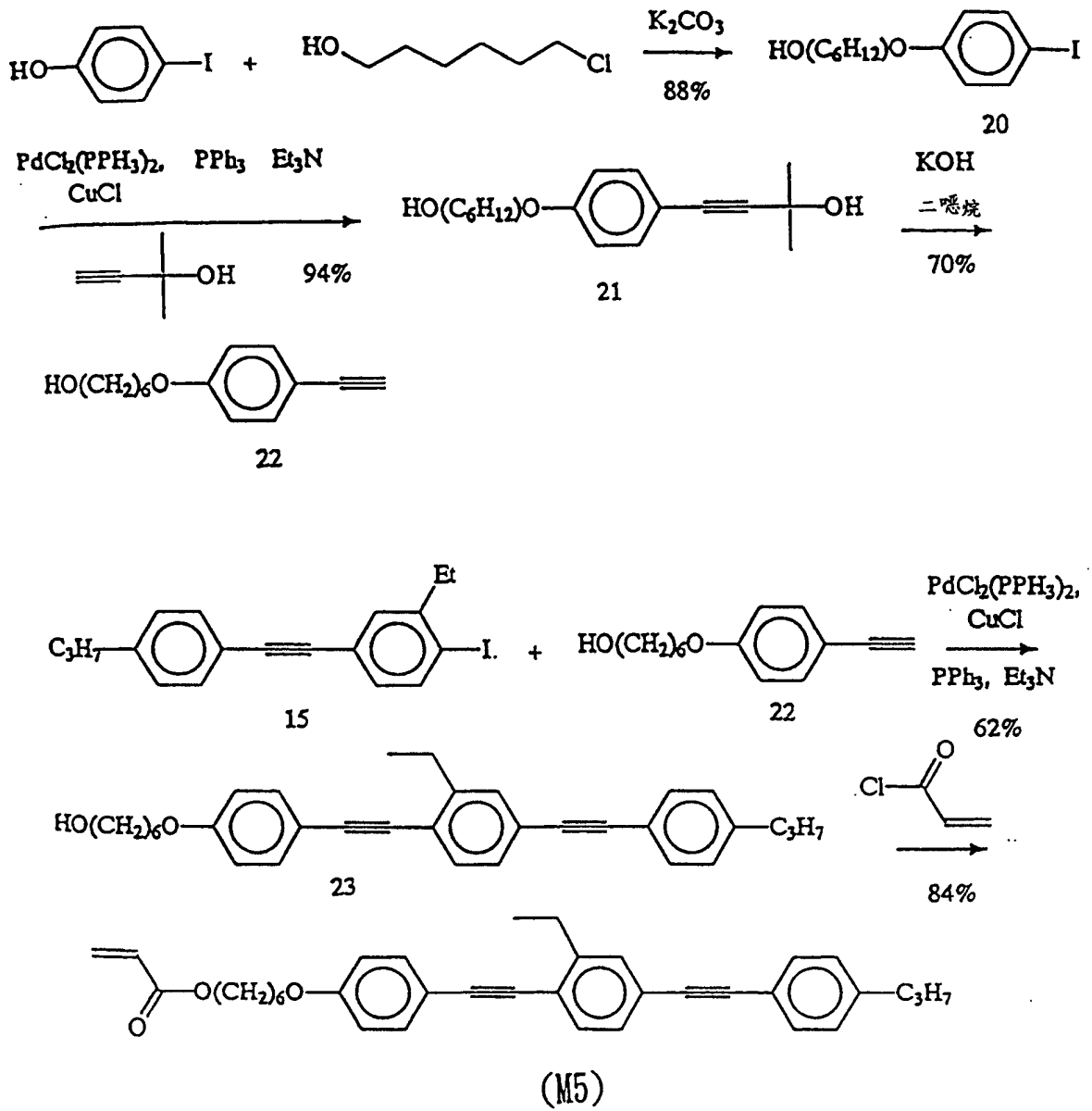


图 5

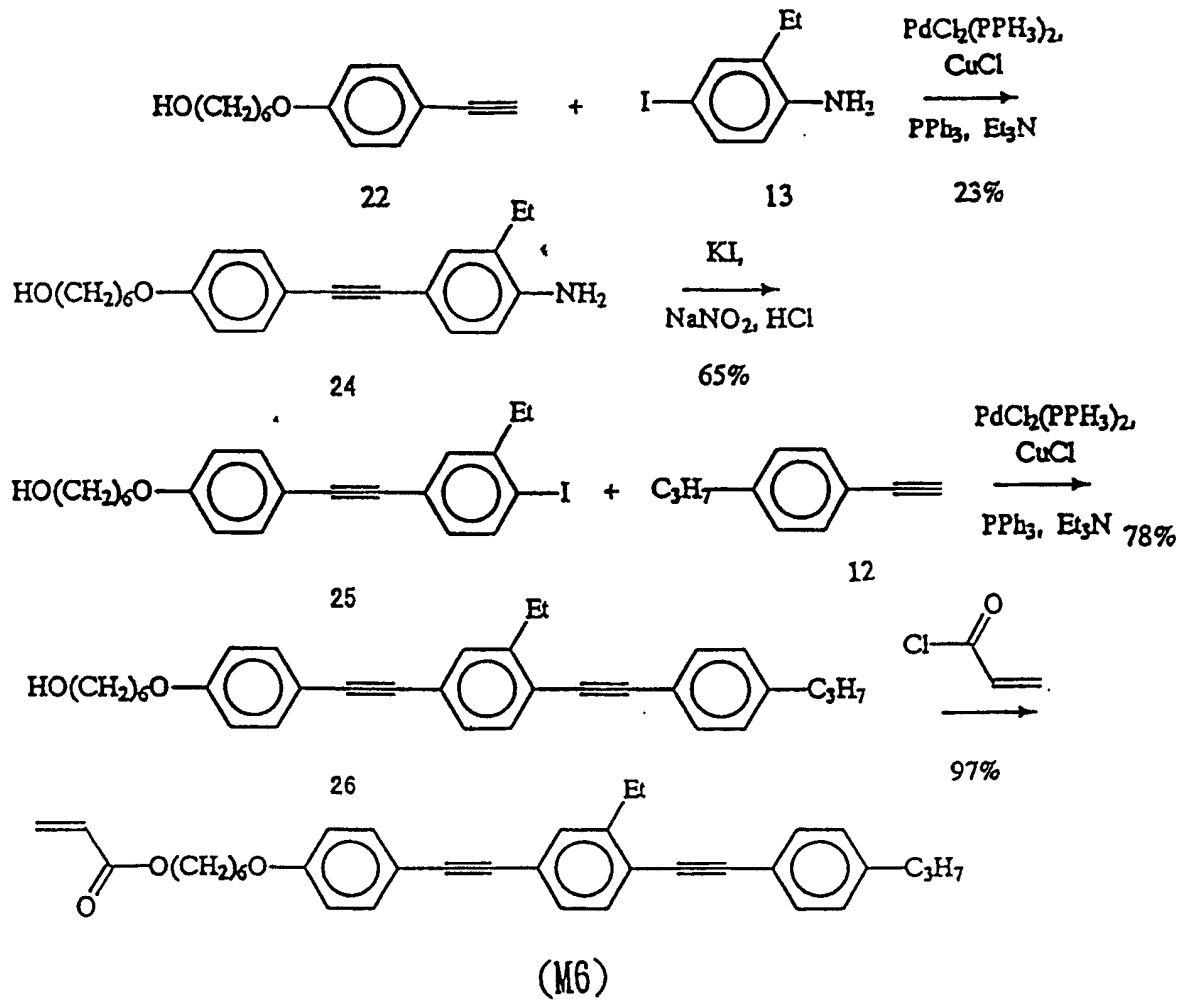


图 6

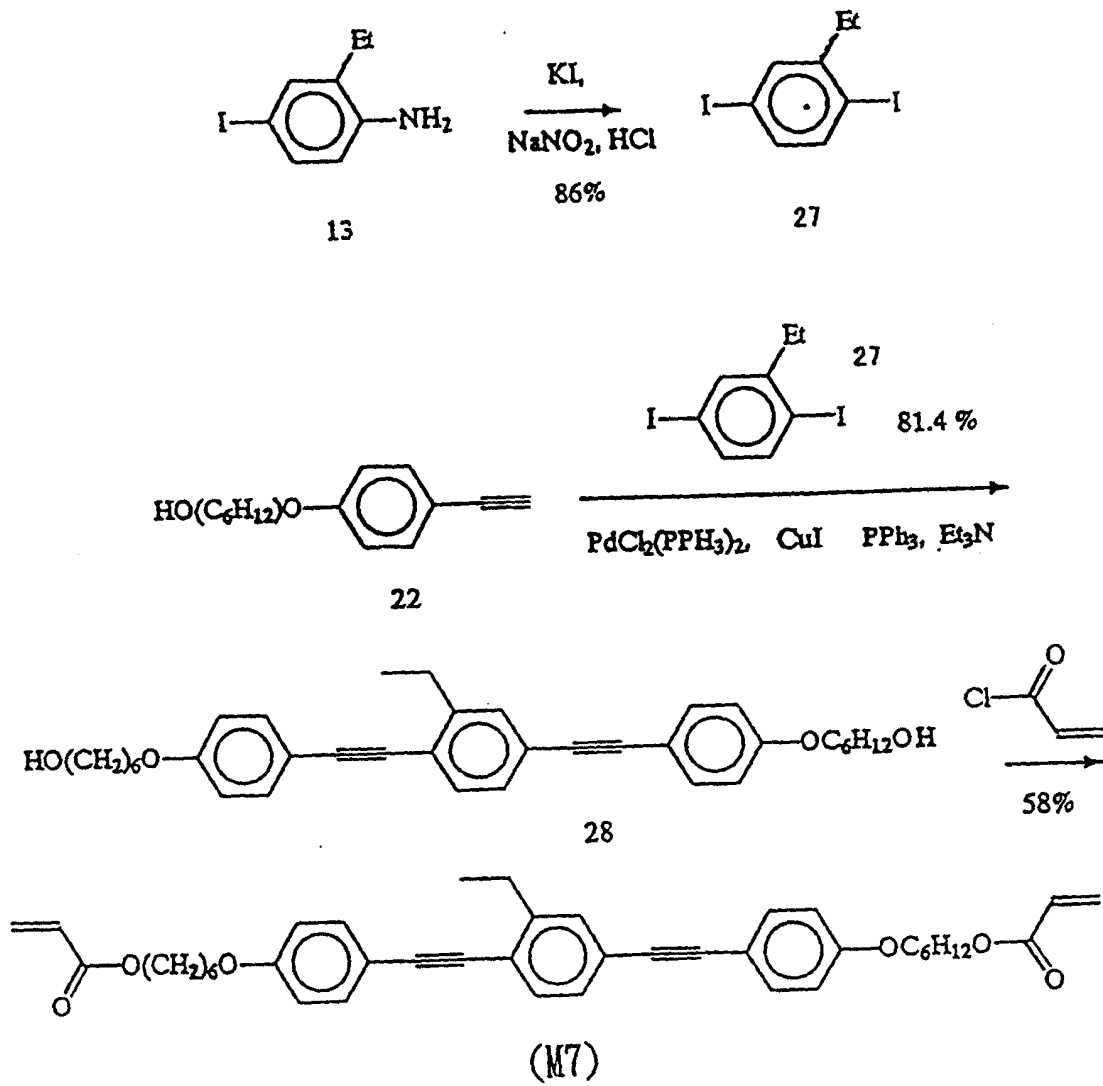


图7

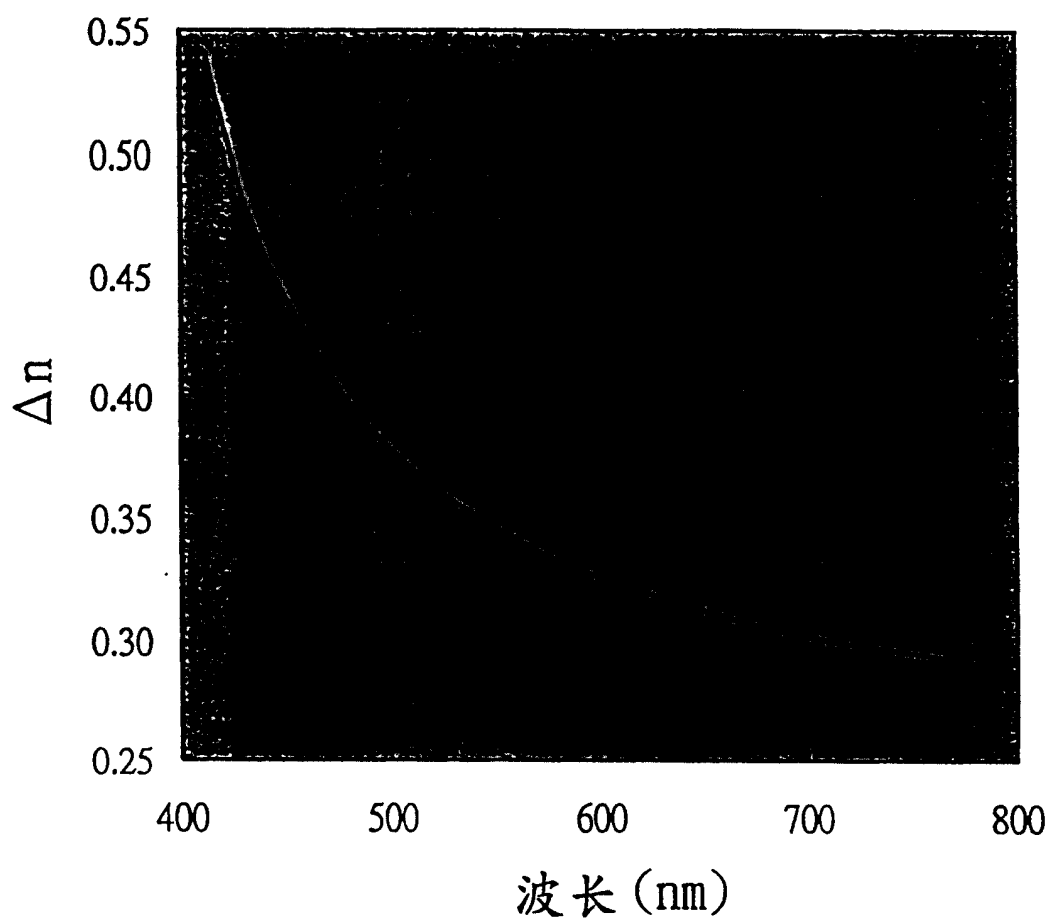


图8

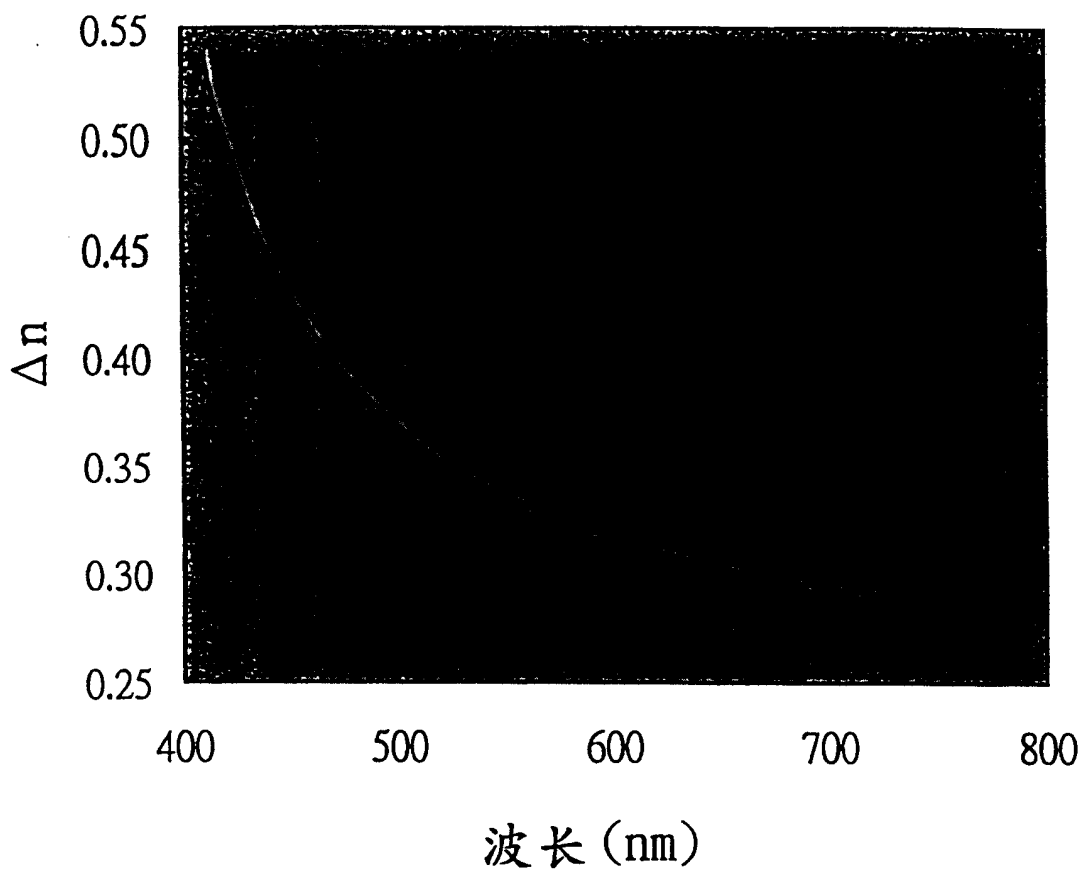


图9

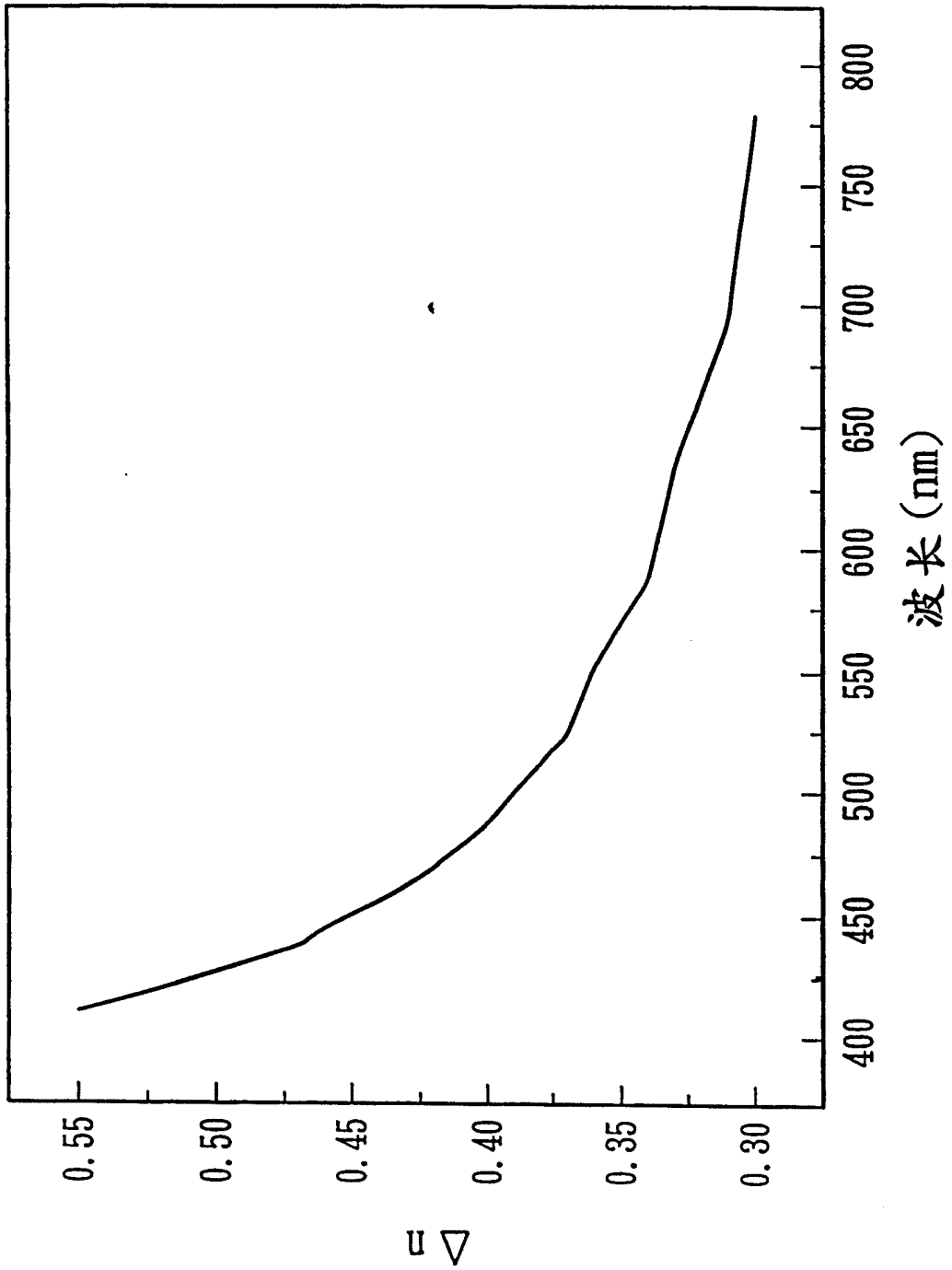


图10

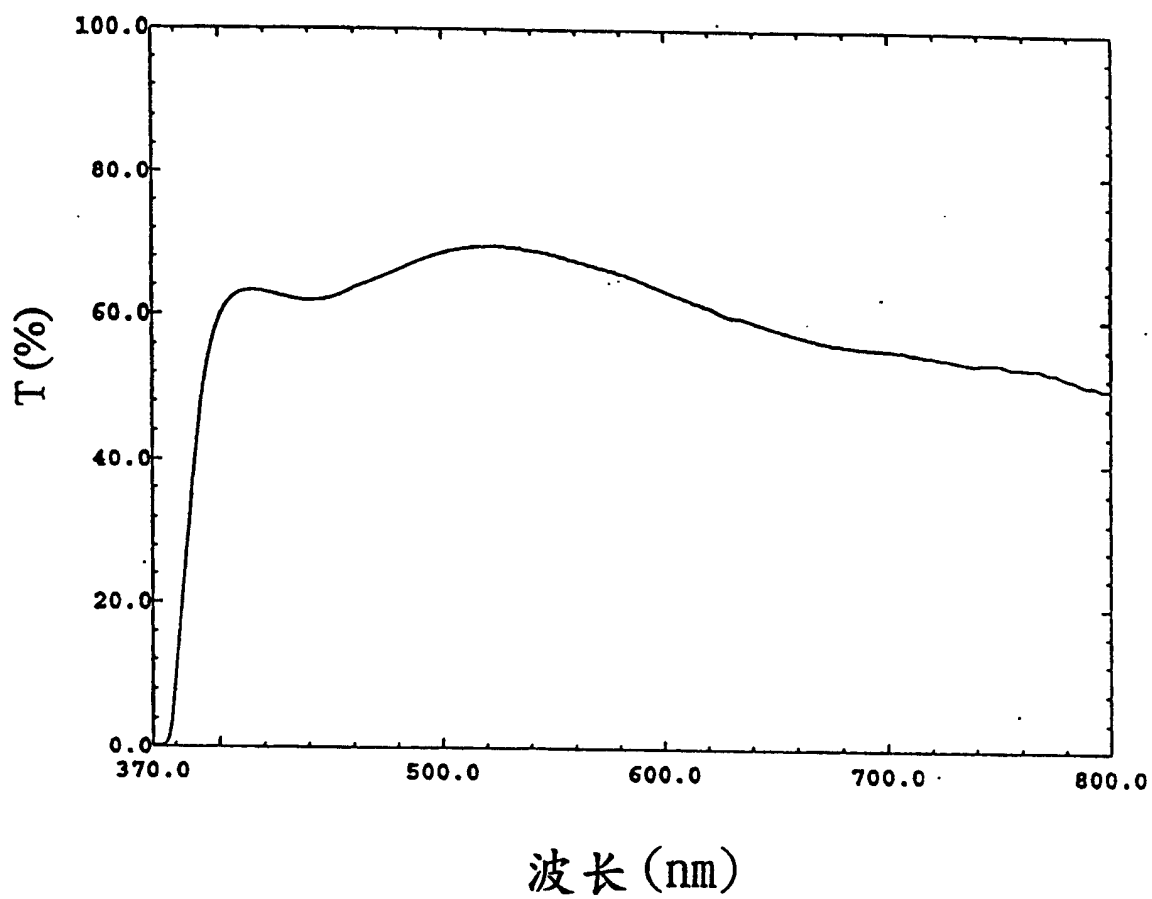


图11

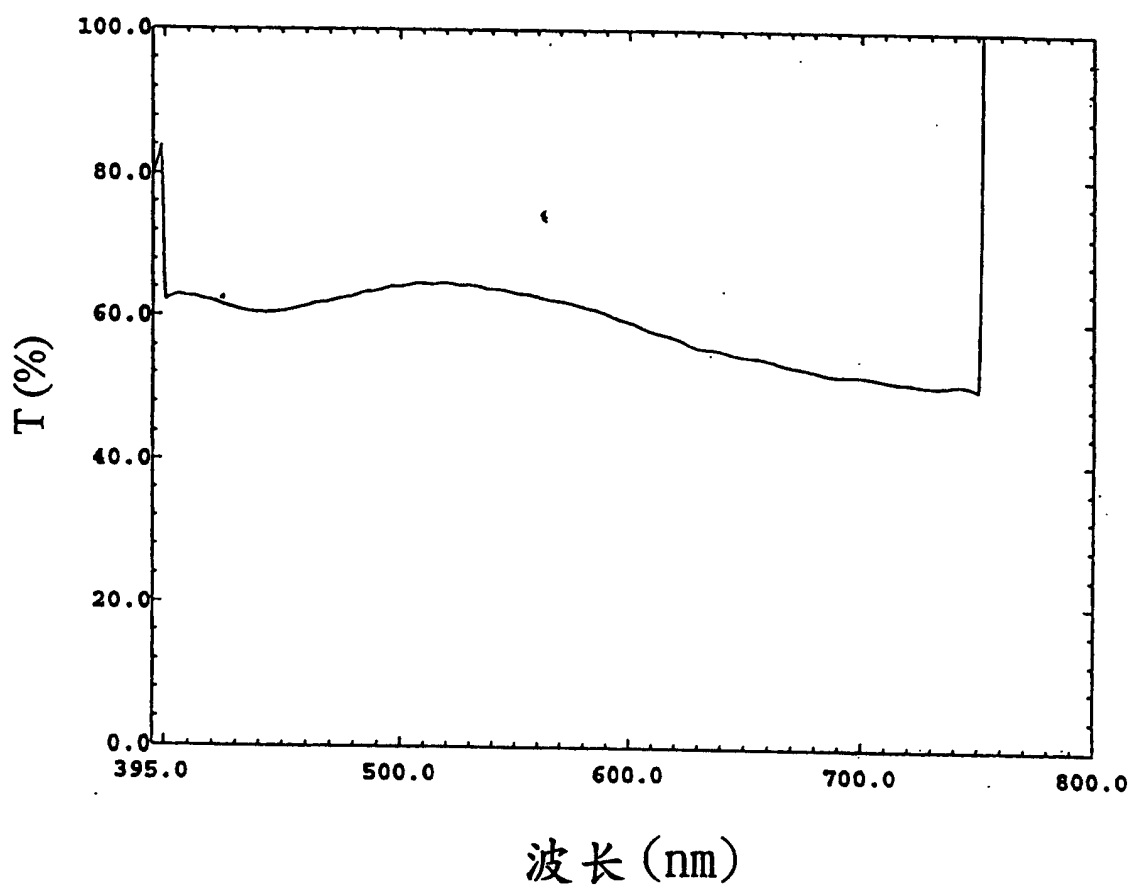


图12