

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95116915.7

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1082993C

[22] 申请日 1995. 8. 30 [24] 颁证日 2002. 4. 17

[21] 申请号 95116915.7

[30] 优先权

[32] 1994. 8. 31 [33] CH [31] 2666/94

[73] 专利权人 罗列克股份公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 S·凯利 K·施密特

[56] 参考文献

US 6202053 1993. 4. 13 C09K19/52

WO9322397 1993. 11. 11 C09K19/54

审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

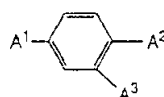
代理人 谭明胜 杨九昌

权利要求书 6 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可光致交联的旋光近晶液晶化合物

[57] 摘要

本发明涉及旋光的、铁电的、近晶的可光致交联的式 I 化合物和 含有这些化合物的液晶混合物以及它们以交联态在光学元件中的应用, 其中: A¹、A²各自独立地表示可交联的致旋光的残基。A³表示旋光的、致旋光的残基。

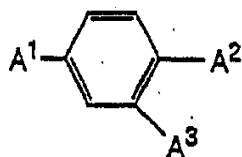


I

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 通式 I 化合物:



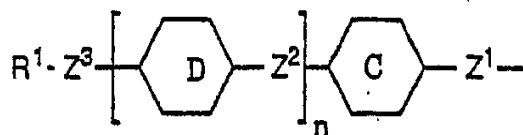
I

其中:

A^1 、 A^2 各自独立地表示可交联的致旋光的残基,

A^3 表示旋光的、致旋光的残基。

其中所述的致旋光的残基 A^1 和 A^2 相同且表示式 II 基团:



II

其中:

环 C 和 D 各自独立地表示可被卤素、甲基和 / 或氰基任意取代的 1,4-亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 反式-1,4-亚环己基或反式-1,3-二噁烷-2,5-二基;

Z^1 表示单键, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$;

Z^2 表示单键, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$;

Z^3 表示 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COO}-$ 或

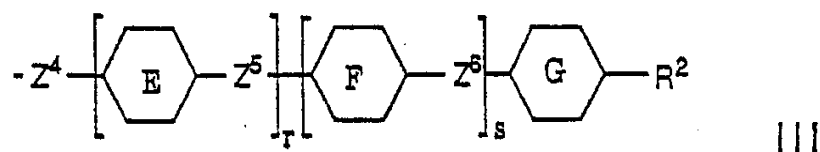
- (CH₂)_n00C-;

n 表示 0 或 1;

m 表示 1 至 16 的整数,

R¹ 表示可交联的基团, 该基团选自丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、2-氯丙烯酸酯基、2-苯基丙烯酸酯基、丙烯酰亚苯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、2-苯基丙烯酰胺基、环氧基、衣康酸酯基、乙烯基醚基、乙烯基酯基、苯乙烯衍生物基、马来酸衍生物基、富马酸衍生物基或可被甲基、甲氧基、氰基和 / 或卤素任意取代的肉桂酸衍生物基, 以及

其中旋光的致旋光的残基 A³ 表示通式 III 的基团:



其中:

环 E 和 F 各自独立地表示可被卤素、甲基和 / 或氰基任意取代的 1,4-亚苯基, 吡啶-2,5-二基, 嘧啶-2,5-二基, 反式-1,4-亚环己基或反式-1,3-二噁烷-2,5-二基;

环 G 表示未被取代的或可被卤素、甲基、二甲氨基、氨基、硝基和 / 或氰基单取代的或双取代的 1,4-亚苯基;

Z⁴ 表示单键、-(CH₂)_p-、-(CH₂)_p0-、-0(CH₂)_p-、
-(CH₂)_pC00-、-00C(CH₂)_p-、-(CH₂)_p00C-、
-C00(CH₂)_p-、-00C(CH₂)_p00C-、-0(CH₂)_p00C-或
-C00(CH₂)_p0-

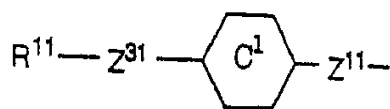
Z^5 、 Z^6 表示单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ，

p 表示 1 至 16 的整数，

r 、 s 表示 0 或 1，

R^2 表示旋光基团，该基团选自 (S) - 或 (R) - 2 - 丁氧基，(S) - 或 (R) - 2 - 戊氧基、(S) - 或 (R) - 2 - 己氧基，(S) - 或 (R) - 2 - 庚氧基、(S) - 或 (R) - 2 - 辛氧基或者被甲基、甲氧基、氰基和 / 或卤素取代的具有 4 至 8 个碳原子的烷基、烷氧基或链烷酰氧基。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中致旋光的残基 A^1 和 A^2 相同且表示式 II - a 的基团：



II-a

其中：

R^{11} 表示丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基或环氧基；

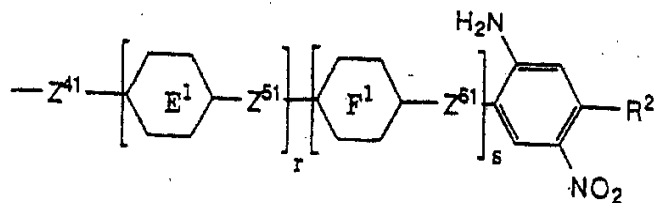
Z^{31} 表示 $-(\text{CH}_2)_t-$ 、 $-(\text{CH}_2)_t\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_t\text{COO}-$ 或 $-(\text{CH}_2)_t\text{OOC}-$ ；

t 表示 4 至 12 的整数；

环 C^1 表示 1,4-亚苯基，2-氟-1,4-亚苯基或 3-氟-1,4-亚苯基；

Z^{11} 表示 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OOC}-$ 。

3. 根据权利要求 1 的化合物，其中旋光的致旋光的残基 A^3 表示式 III - a 的基团，



III-a

其中：

R^2 表示 (S) - 或 (R) - 2 - 丁氧基, (S) - 或 (R) - 2 - 戊氧基、(S) - 或 (R) - 2 - 己氧基, (S) - 或 (R) - 2 - 庚氧基或者 (S) - 或 (R) - 2 - 辛氧基,

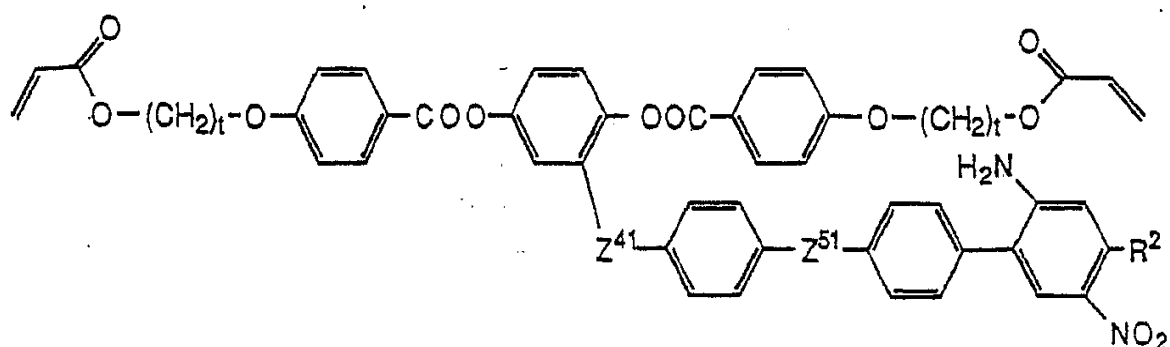
r 、 s 表示 0 或 1;

Z^{41} 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{OOC}-$;

Z^{51} , Z^{61} 表示单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$,

环 E^1 和 F^1 表示 1,4-亚苯基。

4. 下式化合物：



其中：

t 为 4 至 12 的整数;

R^2 表示 (S) - 或 (R) - 2 - 丁氧基, (S) - 或 (R) - 2 - 戊氧基、(S) - 或 (R) - 2 - 己氧基, (S) - 或 (R) -

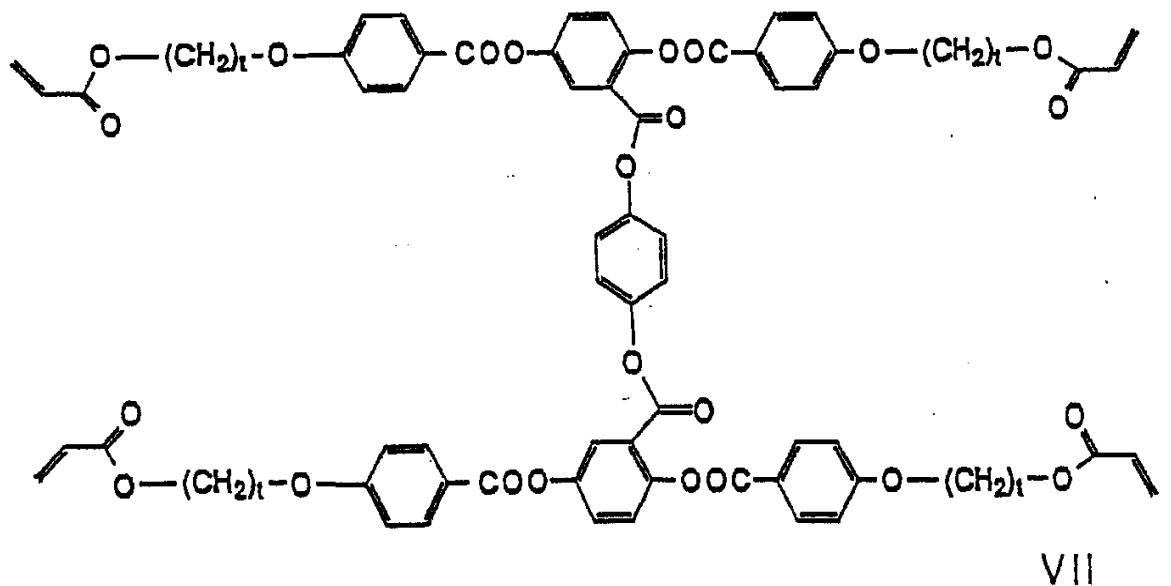
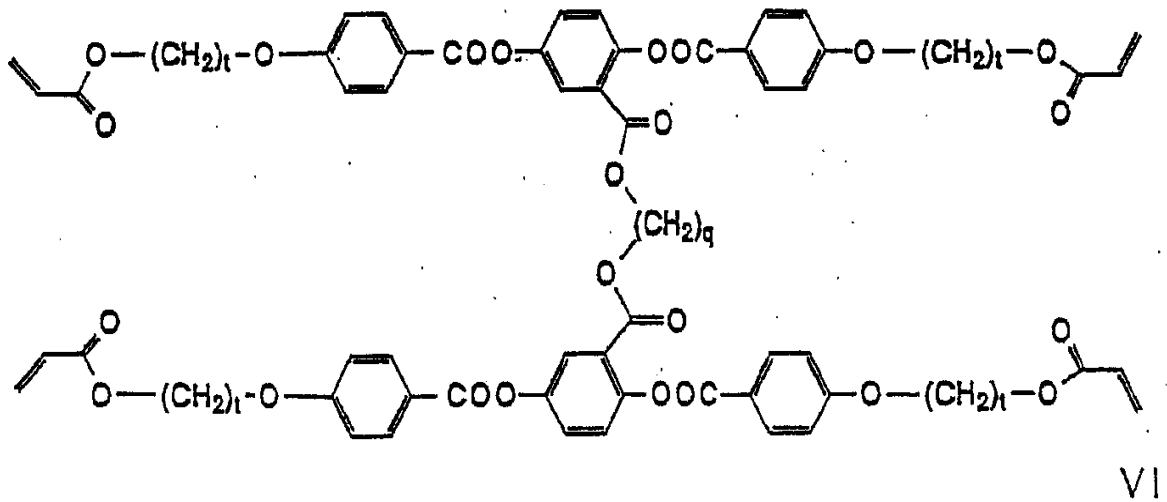
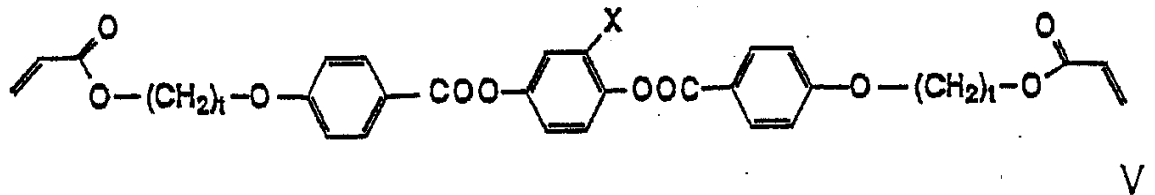
2-庚氧基或者(S)-或(R)-2-辛氧基,

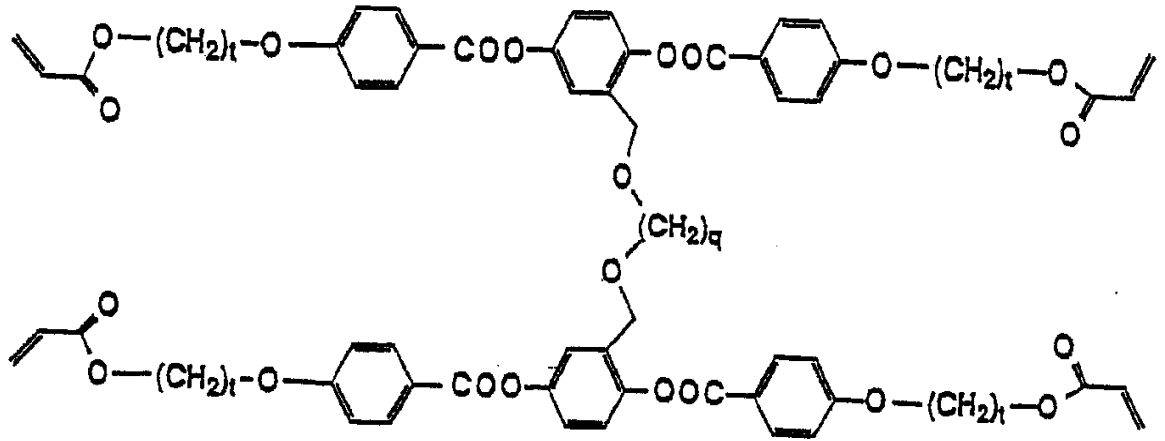
Z^{41} 表示 $-COOCH_2-$;

Z^{51} 表示单键, $-COO-$ 或 $-OOC-$,

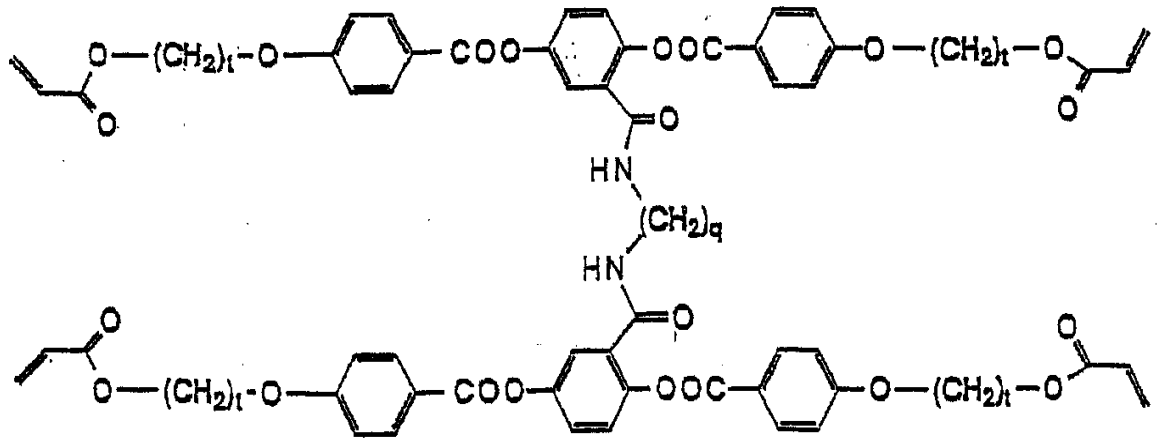
5. 由至少两种成份组成的可交联的液晶混合物, 其中至少一种成份是权利要求 1 定义的式 I 化合物。

6. 根据权利要求 5 的可交联的液晶混合物, 该混合物除了含有一种或多种式 I 化合物外, 还含有一种或多种下式化合物:

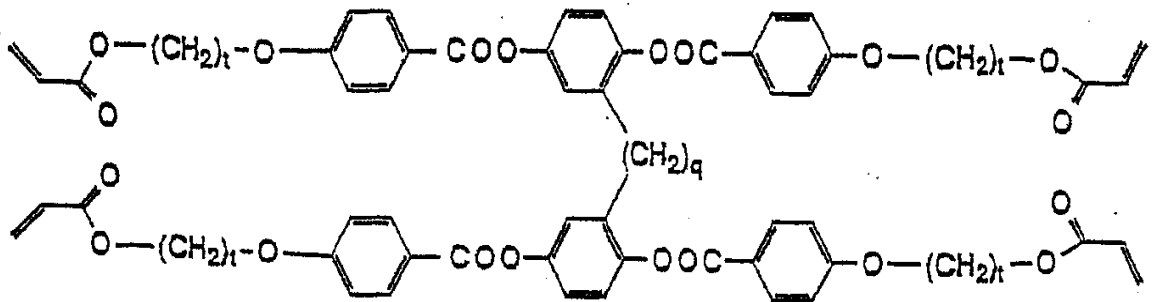




VIII



IX



X

其中 t 表示 4 至 12 的整数, q 表示 2 至 12 的整数。

7. 权利要求 1-4 的任一项权利要求的化合物以其交联状态用于光学元件的用途。

8. 权利要求 5 或 6 的可交联的液晶混合物以其交联状态用于光学元件的用途。

说明书

可光致交联的旋光近晶液晶化合物

本发明涉及旋光的、铁电的、近晶的 (smectic)、可光致交联的液晶化合物，含有这些化合物的液晶混合物以及它们以交联态在光学元件中的应用。

具有适量光引发剂的可光致交联液晶能在底物上或在晶胞中被合适的定向层定向或在一电场中定向，然后在这种状态下可用合适波长的光照射进行交联。由此产生的结构甚至在高温下均可被保存。例如这些定向层可以是瑞士专利申请CH 2016/94和CH 2017/94中描述的杂合层的一部分。因此可生产出光学元件如导波器、光筛和过滤器，具有压电性质的元件和具有非线性光学 (NLO) 性质的元件等。这些光学元件例如可用于倍频 (SHG) 中。

根据使用领域其它性质如双折率、折射率、透明度等必须满足不同的需要。例如倍频 (SHG) 材料在最大超极化性方向和极性轴之间应具有强耦合以便信号的倍频有效程度达到最高。

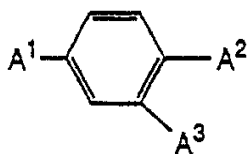
另外，可光致交联的液晶必须具有良好的化学稳定性和热稳定性，在常用溶剂中具有良好的溶解性以及电场和电磁辐射具有良好的稳定性。此外，它们在大约 25 °C 至大约 100 °C 特别是大约 25 °C 至大约 80 °C 之间应具有合适的中间相 (mesophase)，例如对于上述应用来说它们应具有较宽的手性近晶中间相。

因为液晶通常以几种成份的混合物形式使用，所以重要的是成份彼此之间应具有良好的混溶性。混合物中产生倍频或导致旋光的成份

通常不是液晶本身，因此它们通常具有导致相转移温度极大降低的缺点，由此它们仅能以较低的浓度使用。这往往导致较低的 SHG 效率。由可光致交联的液晶和非光致交联的液晶和 / 或旋光（手性）添加剂组成的混合物容许非交联成份松弛，因此会导致 SHG 信号减弱。另一方面，在网络中加入活性成份使得这些活性添加剂具有较高浓度。同时可通过在网络中固定化来防止定向松弛。在这些网络中使用能吸收由激光二极管产生的 SHG 光波长的着色剂可产生蓝光和绿光。这些网络的缺点是一般没有足够的长期稳定性。

因此需要生产出可光致交联的结构物，该结构物应满足上述要求，能够被制造，并应具有优越的热稳定性和长期稳定性以及具有较高 SHG 效率。

本发明提供了作为单一成份或作为液晶混合物成份的显著稳定的化合物。化合物的通式为：



I

其中：

A^1 、 A^2 各自独立地表示可交联的致旋光的残基（mesogenic residues）

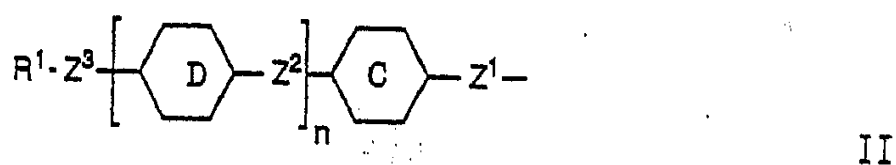
A^3 表示旋光的、致旋光的残基。

该致旋光的残基对于本领域技术人员来说是已知的，例如在 *Flussigkristalle in Tabellen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1984, vol. 11 中所描述。为了使已知的致旋光的残基适合于上述目的，则使它们的端基带上可聚合的

基团。

由于本发明的化合物或其混合物具有倾斜的近晶相，因此它们在交联之前可直接用于电场。由于螺旋线间距是松散的而且均匀，因此可制成铁电层。

根据本发明，所述的可交联的、致旋光的残基 A^1 和 A^2 相同且表示式 II 基团的化合物：



其中：

环 C 和 D 各自独立地表示可被卤素、甲基和 / 或氰基任意取代的 1,4-亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、反式-1,4-亚环己基或反式-1,3-二噁烷-2,5-二基；

Z^1 表示单键， $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ；

Z^2 表示单键， $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ ；

Z^3 表示 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{COO}-$ 或 $-(\text{CH}_2)_m\text{OOC}-$ ；

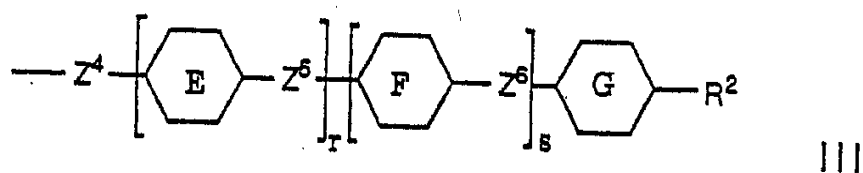
n 表示 0 或 1；

m 表示 1 至 16 的整数，

R^1 表示可交联的基团如丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、2-氯丙烯酸酯基、2-苯基丙烯酸酯基、丙烯酰亚苯基、丙烯酰胺基、甲

基丙烯酰胺基、2-苯基丙烯酰胺基、环氧基、衣康酸酯基、乙烯基醚基、乙烯基酯基、苯乙烯衍生物基、马来酸衍生物基、富马酸衍生物基或肉桂酸衍生物基，该基团可被甲基、甲氧基、氰基和/或卤素任意取代，以及

旋光的、致旋光的残基 A^3 表示通式 III 的基团：



其中：

环 E 和 F 各自独立地表示可被卤素、甲基和/或氰基任意取代的 1,4-亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、反式-1,4-亚环己基或反式-1,3-二 烷-2,5-二基；

环 G 表示未取代的或被卤素、甲基、二甲氨基、氨基、硝基和/或氰基单取代或双取代的 1,4-亚苯基，

Z^4 表示单键， $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}O(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{COO---}$ 、 $\text{---}OOC(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{OOC---}$ 、 $\text{---}COO(\text{CH}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---}OOC(\text{CH}_2)_p\text{OOC---}$ 、 $\text{---}O(\text{CH}_2)_p\text{OOC---}$ 、或 $\text{---}COO(\text{CH}_2)_pO\text{---}$ ；

Z^5 、 Z^6 表示单键， $\text{---}CH_2CH_2\text{---}$ 、 $\text{---}CH_2O\text{---}$ 、 $\text{---}OCH_2\text{---}$ 、 $\text{---}COO\text{---}$ 、 $\text{---}OOC\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$ 、 $\text{---}O(\text{CH}_2)_3\text{---}$ 或 $\text{---}(\text{CH}_2)_3O\text{---}$ ；

p 表示 1 至 16 的整数，

r、s 表示 0 或 1；

R^2 表示旋光基团如 (S)-或(R)-2-丁氧基、(S)-或(R)-2-戊氧基、(S)-或(R)-2-己氧基、(S)-或(R)-2-庚氧基、(S)-或(R)-2-辛氧基或被甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代的具有4至8个碳原子的烷基、烷氧基或链烷酰氧基。

在本发明范围内，术语“可被卤素、甲基和/或氰基任意取代的1,4-亚苯基”表示1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基、2,3-二氟-1,4-亚苯基、2-氯-1,4-亚苯基、3-氯-1,4-亚苯基、2,3-二氯-1,4-亚苯基、2-氟基-1,4-亚苯基、3-氟基-1,4-亚苯基、2,3-二氟基-1,4-亚苯基、2-甲基-1,4-亚苯基、3-甲基-1,4-亚苯基等。

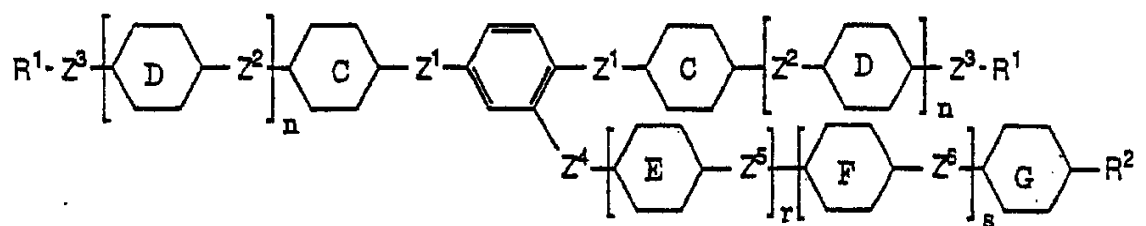
在本发明范围内，术语“未取代的或被卤素、甲基、二甲氨基、氨基、硝基和/或氰基单取代或双取代的1,4-亚苯基”表示1,4-亚苯基、2-氨基-5-硝基-1,4-亚苯基、5-氨基-2-硝基-1,4-亚苯基、2-二甲氨基-5-硝基-1,4-亚苯基或5-二甲氨基-2-硝基-1,4-亚苯基等。

卤素表示氟、氯、溴和碘，特别是氟或氯。

在本发明范围内，术语“被甲基、甲氧基、氰基和/或卤素取代的具有4至8个碳原子的烷基、烷氧基或链烷酰氧基”表示旋光的烷基、烷氧基或链烷酰氧基如(S)-或(R)-2-甲基丁基、(S)-或(R)-2-甲基戊基、(S)-或(R)-2-甲基己基、(S)-或(R)-2-甲基庚基、(S)-或(R)-2-甲氧基丁基、(S)-或(R)-2-甲氧基戊基、(S)-或(R)-2-

—甲氧基己基、(S) —或 (R) — 2 — 甲氧基庚基、(S) —或 (R) — 1 — 氰基丁基、(S) —或 (R) — 1 — 氰基戊基、(S) —或 (R) — 1 — 氰基己基 (S) —或 (R) — 1 — 氰基庚基、(S) —或 (R) — 2 — 氰基丁基、(S) —或 (R) — 2 — 氰基戊基、(S) —或 (R) — 2 — 氰基己基、(S) —或 (R) — 2 — 氰基庚基、(S) —或 (R) — 1 — 氟丁基、(S) —或 (R) — 1 — 氟戊基、(S) —或 (R) — 1 — 氟己基、(S) —或 (R) — 1 — 氟庚基、(S) —或 (R) — 2 — 氟丁基、(S) —或 (R) — 2 — 氟戊基、(S) —或 (R) — 2 — 氟己基、(S) —或 (R) — 2 — 氟庚基、(S) —或 (R) — 1 — 氯丁基、(S) —或 (R) — 1 — 氯戊基、(S) —或 (R) — 1 — 氯己基、(S) —或 (R) — 1 — 氯庚基、(S) —或 (R) — 2 — 氯丁基、(S) —或 (R) — 2 — 氯戊基、(S) —或 (R) — 2 — 氯己基、(S) —或 (R) — 2 — 氯庚基等。

相应地，式 I 化合物因此为通式 (I-1) 化合物：



I-1

其中的符号具有上述含义。

通过改变环 C、D、E 和 F 对本发明的式 I-1 化合物的中间相类型产生作用，芳香环更倾向于产生近晶相。优选地，环 C 和 D 各自独立地表示 1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,

4-亚苯基、吡啶-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基,特别是1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基或3-氟-1,4-亚苯基。

本发明化合物中的环E和F优选表示1,4-亚苯基,而环G优选表示2-氨基-5-硝基-1,4-亚苯基或5-氨基-2-硝基-1,4-亚苯基。

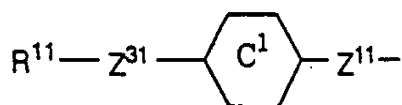
特别优选的式I-1化合物是式I-1中 Z^1 表示 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OOC-$; Z^2 表示单键, $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 或 $-OOC-$ 的化合物。

在特别优选的式I-1化合物中基团 R^1 表示丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、2-氯丙烯酸酯基、2-苯基丙烯酸酯基、丙烯酰亚苯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、2-苯基丙烯酰胺基、环氧基、乙烯基醚基、乙烯基酯基、苯乙烯衍生物基、马来酸衍生物基或富马酸衍生物基等。这些基团是式I化合物在一区域中定向后可被光化学交联的基团。

特别优选的 R^1 基团是丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙烯氧基和环氧基。

(S)-或(R)-2-丁氧基、(S)-或(R)-2-戊氧基、(S)-或(R)-2-己氧基、(S)-或(R)-2-庚氧基和(S)-或(R)-2-辛氧基优选用作旋光基团 R^2 。

优选地,中间基团 A^1 和 A^2 相同且表示其中 $n=0$ 的式II基团,例如:



II-a

其中

R^{11} 表示丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基或环氧基；

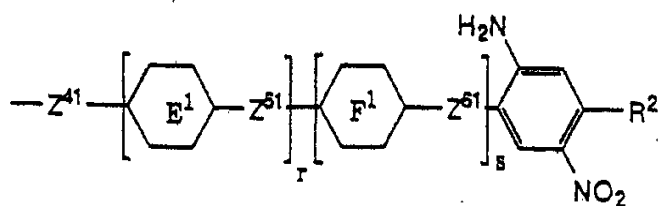
Z^{31} 表示 $-(CH_2)_t-$ 、 $-(CH_2)_tO-$ 、 $-(CH_2)_tCOO-$ 或 $-(CH_2)_tOOC-$

t 表示 4 至 12 的整数；

环 C^1 表示 1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基或 3-氟-1,4-亚苯基；

Z^{11} 表示 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OOC-$ ，

优选地，致旋光的残基 A^3 表示式 III 基团，例如，



III-a

其中：

R^2 表示 (S)-或 (R)-2-丁氧基、(S)-或 (R)-2-戊氧基、(S)-或 (R)-2-己氧基、(S)-或 (R)-2-庚氧基或 (S)-或 (R)-2-辛氧基；

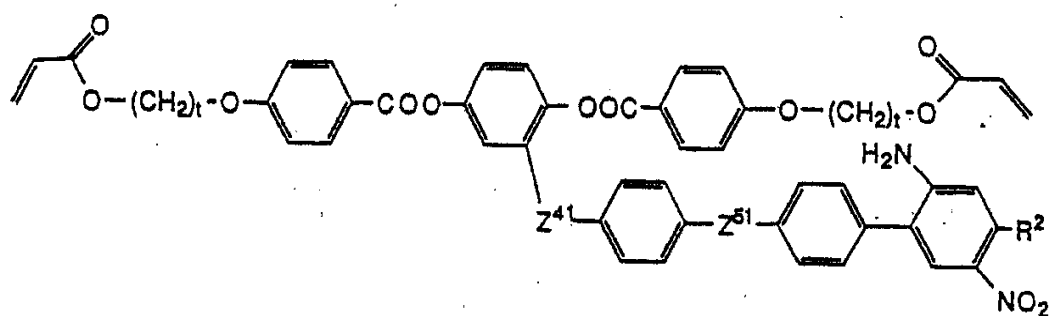
r 、 s 表示 0 或 1；

Z^{41} 表示 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 或 $-CH_2OOC-$ ；

Z^{51} 、 Z^{61} 表示单键， $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)_3O-$ ；

环 E^1 和 F^1 表示 1,4-亚苯基。

十分具体的优选的式 I-1 化合物为式 I-2 化合物：



I-2

其中：

t 为 4 至 12 的整数，

R^2 表示 (S) - 或 (R) - 2 - 丁氧基、(S) - 或 (R) - 2 - 戊氧基、(S) - 或 (R) - 2 - 己氧基、(S) - 或 (R) - 2 - 庚氧基或 (S) - 或 (R) - 2 - 辛氧基；

Z^{41} 表示 $-COOCH_3$ -；

Z^{51} 表示单键， $-COO-$ 、或 $-OOC-$ 。

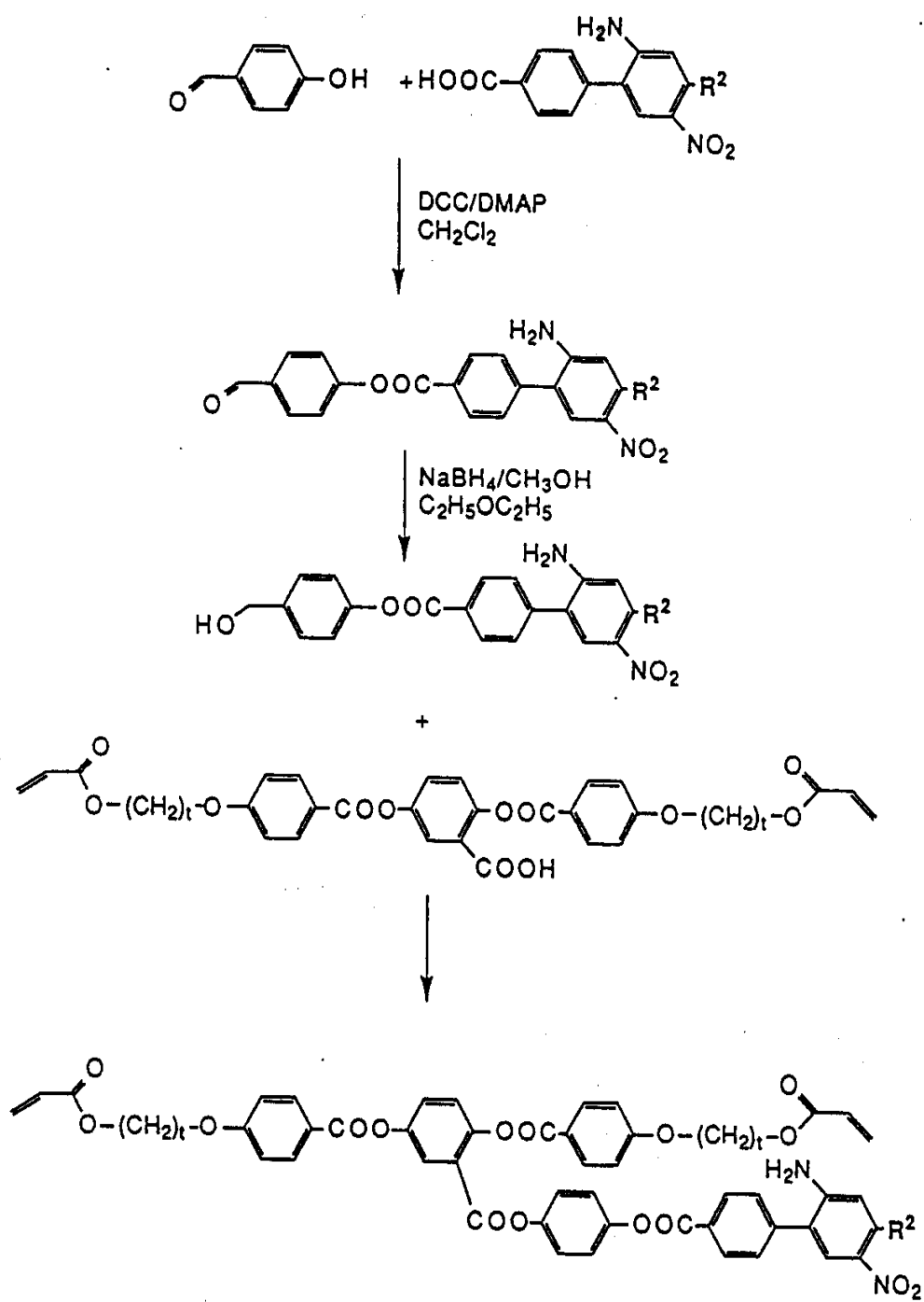
本发明的通式 I 化合物非常容易合成并可按本身已知的方法制备，例如用类似流程图 1 和 2 以及实施例中所述的方法。

式 II 和 III 的致旋光的残基是已知的或类似于已知结构并可按本身已知的方法制备，接着与芳族化合物连接。

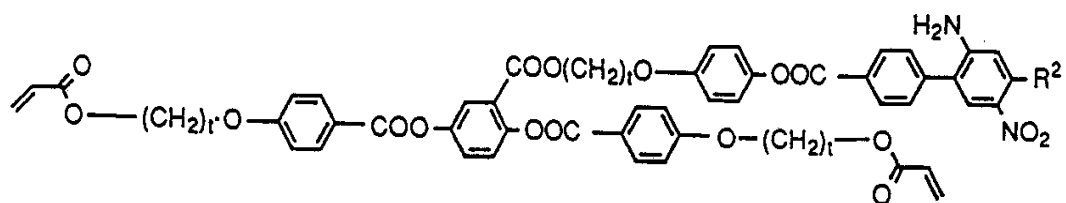
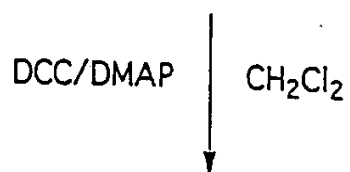
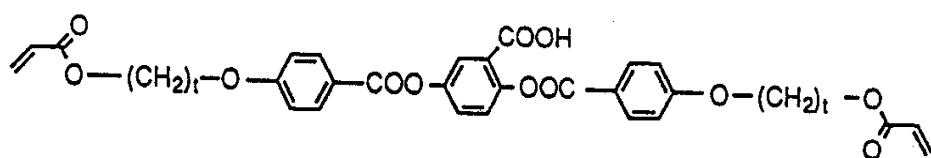
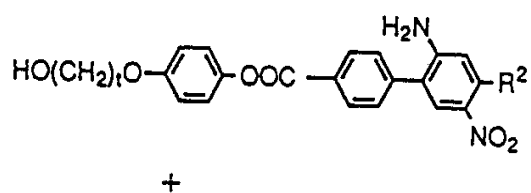
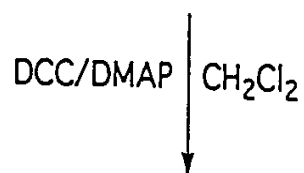
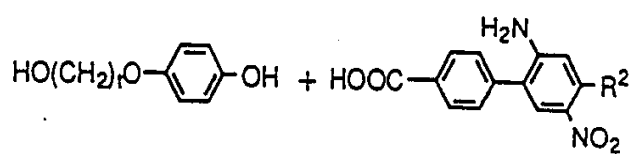
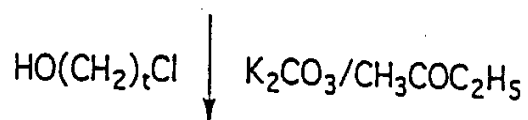
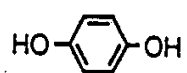
在每一步中混入少量 BHT (2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯酚 = “丁基羟基甲苯”) 以便中止不需要的热交联：

在流程图中各符号具有上述含义。

反应路线 1



反应路线 2



本发明的通式 I 化合物容易合成并可按本身已知的方法由旋光醇（式 III 衍生物）和双〔2,5-双〔4-〔正丙烯酰氧基烷氧基〕〕苯基羧基〕苯甲酸制备。酯化反应可在 N, N' - 二环己基碳二亚胺（DCC）和 4 - （二甲氨基）吡啶（DMAP）存在下在二氯甲烷或其它合适的溶剂如氯仿中进行。

另外，式 I 化合物的制备可通过首先用 ω - 卤代 - 1 - 醇衍生物醚化 4 - 苯甲醛，用硼氢化钠将醛还原为式 II 的苯醇衍生物，用 2,5 - 二羟基苯甲醛按 Mitsunobu 反应醚化该衍生物，然后用丙烯酸酯化，用 Jones 试剂氧化成相应的苯甲酸，接着用上述的旋光醇（式 III 衍生物）酯化。

旋光醇（式 III 衍生物）可用硼氢化钠还原 4 - 羟基苯甲醛和 4 - 〔4 - （2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - 〔（S） - 2 - 烷氧基〕苯基〕苯甲酸的酯化产物来制备。

不对称化合物即其中基团 A¹ 和基团 A² 不相同的化合物的制备可通过用 4 - （正丙烯酰氧基烷氧基）苯甲酸单酯化 2,5 - 二羟基苯甲醛为单酯，然后用另一 4 - （正丙烯酰氧基烷氧基）苯甲酸再酯化为双酯。用 Jones 试剂氧化该双酯得到相应的不对称的〔2,5 - 双〔4 - 〔正丙烯酰氧基烷氧基〕〕苯基羧基〕苯甲酸，接着与醇（式 III 衍生物）反应，起始原料是已知的并且甚至可从市场上购买到。

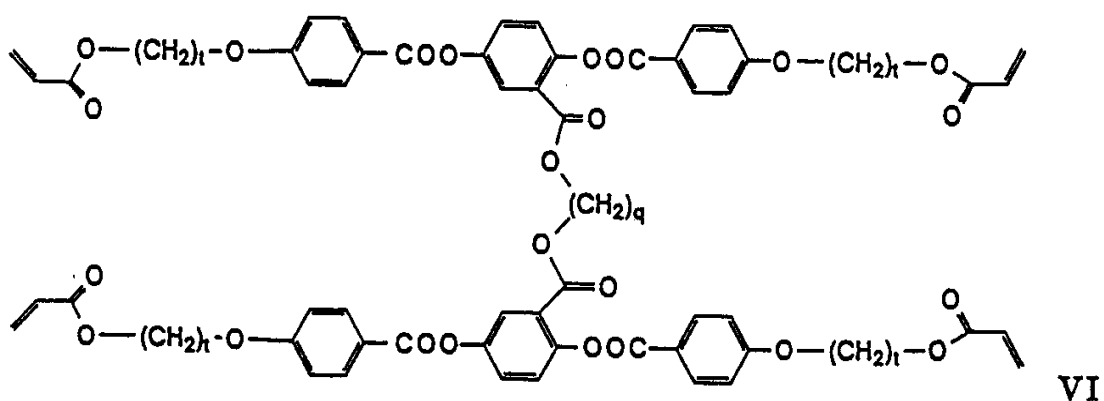
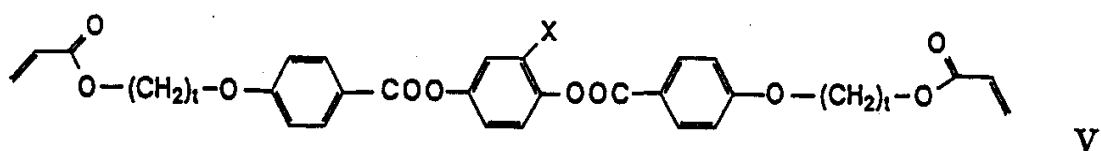
式 I 化合物可以单一化合物或以彼此的混合物和 / 或其它液晶成份的混合物形式使用。

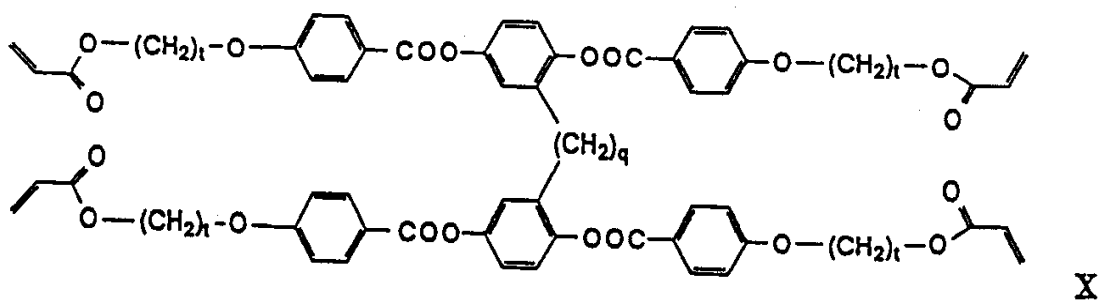
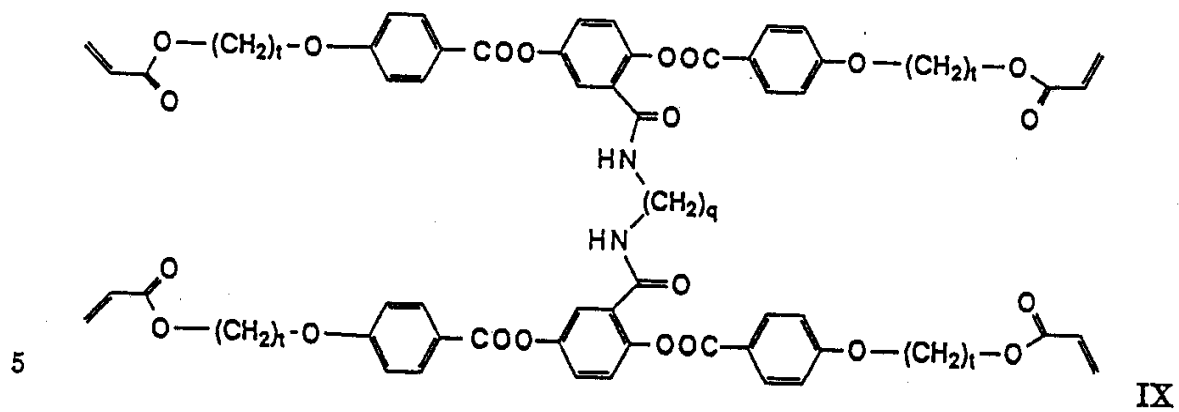
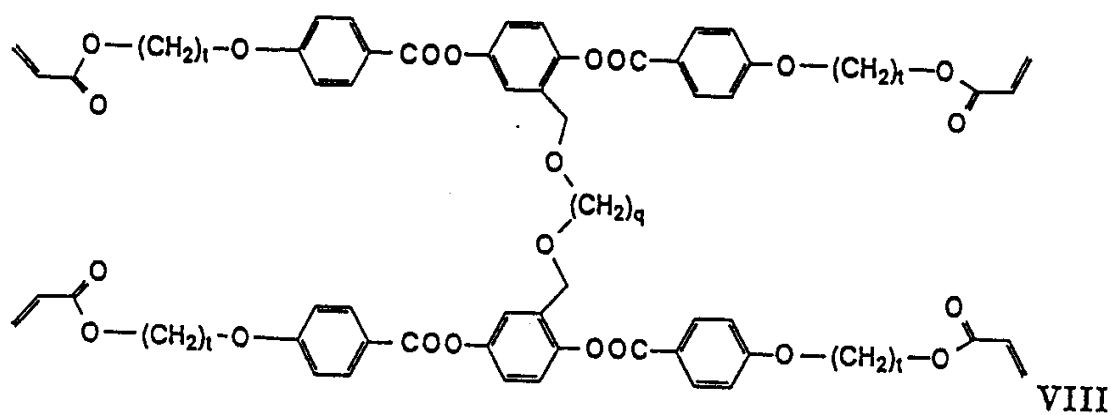
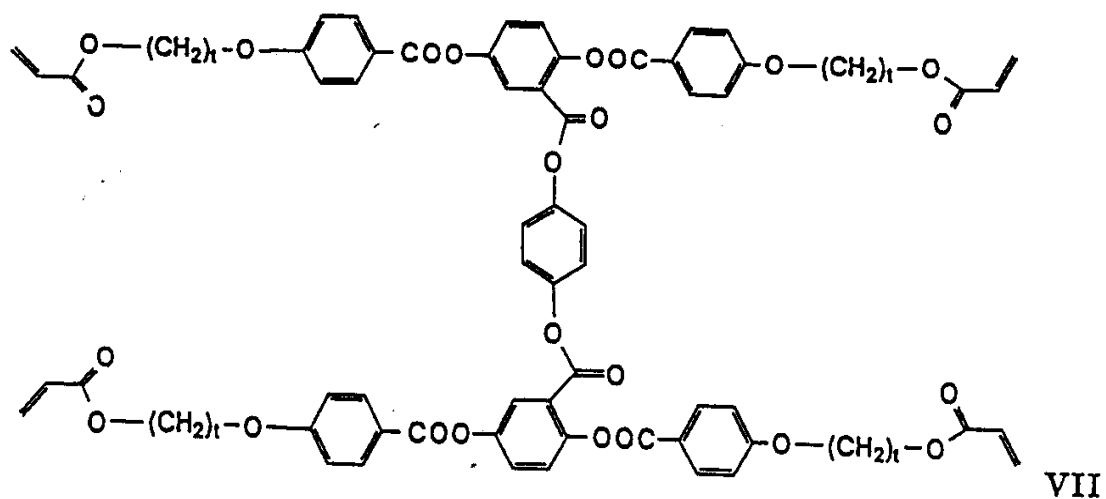
本发明的液晶混合物含有至少两种成份，其中至少一种成份是式 I 化合物。第二种成份和任选的其它成份是式 I 化合物或具有可光致交联基团的其它已知的液晶化合物。其它手性成份也可存在于混合物

中。

由于式 I 化合物具有良好的溶解性和它们彼此具有良好的混溶性，在本发明的混合物中不同的式 I 化合物的含量可以很高且总计为 100wt%。

本发明的混合物除了含有一种或多种式 I 化合物外还优选含有一种或多种如下通式的化合物：





其中 t 表示 4 至 12 的整数, q 表示 2 至 12 的整数。

用下列实施例更详细地说明式 I 化合物以及含有这些化合物的液晶混合物的制备。C 表示晶相, S 表示近晶相, N* 表示手性向列相, I 表示各向同性相。“ac”表示交流电,“dc”表示直流电。旋光对映体在所有情况下均具有“镜像性质”,即具有相同的熔点等,但导致反射光的反向螺旋旋光和反向圆偏振。

实施例 1

在室温搅拌下将 0.2g N,N'-二环己基碳化二亚胺加到 0.6g 2,5-双(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧基)苯甲酸、0.4g 4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基甲醇和 0.04g 4-二甲氨基吡啶的 20ml 二氯甲烷溶液中,将反应混合物在室温下搅拌过夜,倾入 100ml 水中,然后每次用 50ml 二氯甲烷萃取三次,每次用 100ml 水洗涤有机相两次,用硫酸镁干燥、过滤、接着浓缩。将残余物进行硅胶色谱纯化,用己烷/乙酸乙酯(vol. 1:1)洗脱,所得馏分经丙酮重结晶两次,由薄层色谱证明产物是纯的,得到 0.4g 2,5-双(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧基)苯甲酸(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基)甲基酯; m.p. (C-1) 100°C, Sc* - N*, 96°C, cl. p. (N*-1) 100°C。

用作起始原料的(4-[4-(5-氨基-2-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基)甲醇制备如下:

a) 在 0°C 下用 0.8g 4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯甲醛的 100ml 二噁烷

溶液滴加处理0.13g硼氢化钠和15ml水的混合物。将反应混合物在0℃下再搅拌60分钟，然后在室温下搅拌10分钟，接着倾入100ml二氯甲烷中。分离出有机相，每次用100ml水洗涤两次。然后每次用50ml二氯甲烷萃取水相两次，接着每次用100ml水洗涤合并的有机相两次。用硫酸镁干燥，过滤悬浮液，浓缩滤液。残余物可在下一步骤中使用无需进一步纯化。

b) 在室温搅拌下将0.6g N,N'-二环己基碳化二亚胺加到1.0g 4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酸、0.3g 4-羟基苯甲醛和0.04g 4-二甲氨基吡啶的20ml二氯甲烷溶液中。将反应混合物在室温下搅拌过夜，倾入100ml水中，然后每次用50ml二氯甲烷萃取三次。接着每次用100ml水洗涤有机相两次，用硫酸镁干燥，过滤，接着浓缩滤液。将残余物进行硅胶色谱纯化，用己烷/乙酸乙酯(vol. 1:1)洗脱，所得馏分经乙醇重结晶两次，由薄层色谱证明产物是纯的，得到0.9g 4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯甲醛；m.p. (c-1) 77-78℃。

按类似的方法制备下列化合物：

2,5-双(4-[7-丙烯酰氧基庚氧基]苯基羧基)苯甲酸
(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基)甲基酯，

2,5-双(4-[8-丙烯酰氧基辛氧基]苯基羧基)苯甲酸
(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基)甲基酯，

2,5-双(4-[9-丙烯酰氧基壬氧基]苯基羧基)苯甲酸

(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基)甲基酯,

2,5-双(4-[10-丙烯酰氧基癸氧基]苯基羧基)苯甲酸
(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基)甲基酯,

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸
(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基)甲基酯; m. p. (C-S_A) 108°C;
cl. p. (S_A-1) 112°C,

2,5-双(4-[12-丙烯酰氧基十二烷氧基]苯基羧基)苯甲酸
(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯基)甲基酯,

2,5-双(4-[7-丙烯酰氧基庚氧基]苯基羧基)苯甲酸
[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰氧基)苯基]甲基酯,

2,5-双(4-[8-丙烯酰氧基辛氧基]苯基羧基)苯甲酸
[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰氧基)苯基]甲基酯,

2,5-双(4-[9-丙烯酰氧基壬氧基]苯基羧基)苯甲酸
[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰氧基)苯基]甲基酯,

2,5-双(4-[10-丙烯酰氧基癸氧基]苯基羧基)苯甲酸
[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰氧基)苯基]甲基酯,

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰氧基)苯基]甲基酯,

2,5-双(4-[12-丙烯酰氧基十二烷氧基]苯基羧基)苯甲酸[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰氧基)苯基]甲基酯,

实施例 2

按类似实施例 1 的方法,使 0.6 g 2,5-双(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧基)苯甲酸与 0.4 g (4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯氧基)乙醇, 0.04 g 4-二甲氨基吡啶, 0.2 g N,N'-二环己基碳化二亚胺和 20 ml 二氯甲烷反应得到 2,5-双(4-[6-丙烯酰氧基己氧基]苯基羧基)苯甲酸(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯氧基)乙基酯。

用作起始原料的(4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯氧基)乙醇制备如下:

a) 按类似实施例 1 的方法,使 0.6 g 4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酸与 0.2 g (4-羟基苯氧基)乙醇, 0.04 g 4-二甲氨基吡啶, 0.4 g N,N'-二环己基碳化二亚胺和 50 ml 二氯甲烷反应得到 0.4 g (4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]苯氧基)乙醇,

b) 用 25 g 细粉末的碳酸钾处理 5.0 g 4-氢醌和 3.7 g 氯乙醇的 50 ml 乙基甲基酮溶液,将混合物在缓慢回流下加热过夜。抽吸过

滤悬浮液，真空浓缩滤液，每次用100ml水洗涤残余物的100ml乙醚溶液两次，用硫酸钠干燥并浓缩。粗产物进行硅胶色谱纯化，用己烷/乙酸乙酯（vol. 7 : 3）洗脱，得到2.0g（4-羟基苯氧基）乙醇。

按类似方法制备下列化合物：

2,5-双（4-[7-丙烯酰氧基庚氧基]苯基羧基）苯甲酸
（4-[4-（2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]
苯基）苯甲酰氧基]苯氧基）乙基酯，

2,5-双（4-[8-丙烯酰氧基辛氧基]苯基羧基）苯甲酸
（4-[4-（2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]
苯基）苯甲酰氧基]苯氧基）乙基酯，

2,5-双（4-[9-丙烯酰氧基壬氧基]苯基羧基）苯甲酸
（4-[4-（2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]
苯基）苯甲酰氧基]苯氧基）乙基酯，

2,5-双（4-[10-丙烯酰氧基癸氧基]苯基羧基）苯甲酸
（4-[4-（2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]
苯基）苯甲酰氧基]苯氧基）乙基酯，

2,5-双（4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基）苯
甲酸（4-[4-（2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧
基]苯基）苯甲酰氧基]苯氧基）乙基酯，

2,5-双（4-[12-丙烯酰氧基十二烷氧基]苯基羧基）苯
甲酸（4-[4-（2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧
基]苯基）苯甲酰氧基]苯氧基）乙基酯，

2,5-双（4-[7-丙烯酰氧基庚氧基]苯基羧基）苯甲酸
[4-（2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰

氧基]苯氧基)乙基酯,

2,5-双(4-[8-丙烯酰氧基辛氧基]苯基羧基)苯甲酸
[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰
氧基]苯氧基)乙基酯,

2,5-双(4-[9-丙烯酰氧基壬氧基]苯基羧基)苯甲酸
[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰
氧基]苯氧基)乙基酯,

2,5-双(4-[10-丙烯酰氧基癸氧基]苯基羧基)苯甲酸
[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯甲酰
氧基]苯氧基)乙基酯,

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯
甲酸[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯
甲酰氧基]苯氧基)乙基酯,

2,5-双(4-[12-丙烯酰氧基十二烷氧基]苯基羧基)苯
甲酸[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯
甲酰氧基]苯氧基)乙基酯,

实施例 3

按类似实施例 1 的方法,使 0.3g 4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酸、0.8g 2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸 4-羟基丁基酯与 0.04g 4-二甲氨基吡啶、0.2g N,N'-二环己基碳二亚胺和 50 ml 二氯甲烷反应得到 0.5g 2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸 4-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]丁基酯,

用作起始原料的2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸4-羟基丁基酯制备如下:

(a)按类似实施例1的方法,使1.0g 2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸与1.0g 1,4-丁二醇、0.04g 4-二甲氨基吡啶、0.4g N,N'-二环己基碳二亚胺和50ml 二氯甲烷反应得到0.8g 2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸4-羟基丁基酯。

按类似方法制备下列化合物:

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸3-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]丙基酯,

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸5-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]戊基酯,

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸6-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]己基酯,

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸7-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]庚基酯,

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯甲酸8-[4-(2-氨基-5-硝基-4-[(S)-2-辛氧基]苯基)苯甲酰氧基]辛基酯,

2,5-双(4-[11-丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羧基)苯

甲酸 9 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 壬基酯,

2,5-双 (4 - [11 - 丙烯酰氧基十一烷氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 10 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 癸基酯,

2,5-双 (4 - [11 - 丙烯酰氧基十一烷氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 11 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 十一烷基酯

2,5-双 (4 - [11 - 丙烯酰氧基十一烷氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 12 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 十二烷基酯

2,5-双 (4 - [5 - 丙烯酰氧基戊氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 3 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 丙基酯

2,5-双 (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 3 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 丙基酯

2,5-双 (4 - [7 - 丙烯酰氧基庚氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 3 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 丙基酯

2,5-双 (4 - [8 - 丙烯酰氧基辛氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 3 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 丙基酯

2,5-双 (4 - [9 - 丙烯酰氧基壬氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 3

- [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 丙基酯

2,5-双 (4 - [10 - 丙烯酰氧基癸氧基] 苯基羧基) 苯甲酸
3 - [4 - (2 - 氨基 - 5 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 丙基酯

实施例 4

用 3 wt% 光引发剂 (Irgacure , Ciba Geigy) 和 1 wt% BHT 处理具有 $6\ \mu\text{m}$ 大小的 0.05g 2,5-双 (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧基) 苯甲酸 4 - [4 - (5 - 氨基 - 2 - 硝基 - 4 - [(S) - 2 - 辛氧基] 苯基) 苯甲酰氧基] 苯基甲基酯和 0.20g 2,5-双 (4 - [6 - 丙烯酰氧基己氧基] 苯基羧基) 苯甲酸酯的混合物 (1 - N*、114°C, N* - Sc* 106°C 和 Sc* - S_x 70°C), 并在 160°C 下装入 $7.8\ \mu\text{m}$ 平行定向的晶胞中。将层状物在 105°C 下在电场 (15V ac) 中定向, 然后在 90°C、110V dc 下绕制螺旋线并在此状态下用氙光照射 (例如 15 分钟), 此层状物可用作倍频器。