

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98805335.7

C07C 69/92

C09K 19/30

C09K 19/38

C07C 69/94

C07C 69/54

C08F220/20

C07C 39/15

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1213989C

[22] 申请日 1998.5.22 [21] 申请号 98805335.7

[30] 优先权

[32] 1997.5.22 [33] EP [31] 97108259.9

[86] 国际申请 PCT/IB1998/000789 1998.5.22

[87] 国际公布 WO1998/052905 英 1998.11.26

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.22

[71] 专利权人 罗列克股份公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 C·贝内克 T·卢卡齐

A·奥勒马赫

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

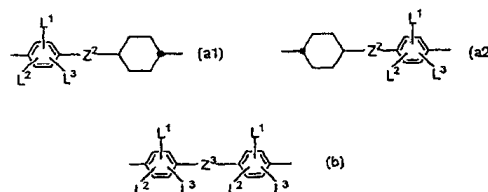
代理人 邵 红 杨九昌

权利要求书 7 页 说明书 32 页

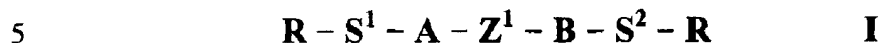
[54] 发明名称 新的可聚合的液晶化合物

[57] 摘要

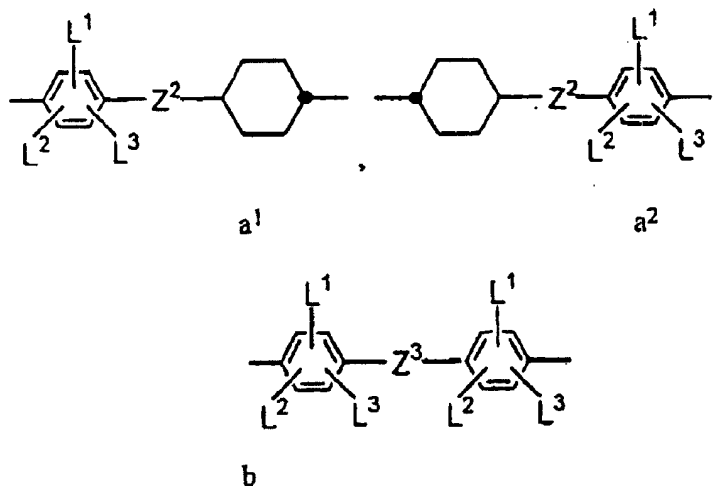
具有通式(I): $R-S^1-A-Z^1-B-S^2-R$ 的化合物, 其中 A 和 B 独立地是具有式(a¹)、(a²)或(b)的环系, 在其中的反式-1,4-亚环己烷基环中, 一个或两个不相邻的 CH₂基可被氧所置换, 并且其中的1,4-亚苯基环中, 一个或两个不相邻的 CH基可被氮所置换; L¹、L²、L³独立地代表氢、C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀烯基、C₁-C₂₀烷氧基、C₁-C₂₀烷氧羰基、甲酰基、C₁-C₂₀烷基羰基、C₁-C₂₀烷基羰氧基、卤素、氰基或硝基; Z¹、Z²、Z³独立地代表一个单键、-CH₂-CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OOC-、-(CH₂)₄-、-O(CH₂)₃-、-(CH₂)₃O-、或-C=C-; S¹和S²代表一个间隔单元, R代表可交联基团, 前提是环系A和B中至少有一个是代表式(a¹)或(a²)的环系, Z¹和Z²代表一个单键。



1. 具有通式 I 的化合物:



其中 A 和 B 分别独立地代表式 a^1 、 a^2 或 b 的环系:

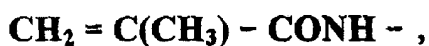


L^1 、 L^2 、 L^3 各自独立地表示氢、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_2 - C_{20}$ 链烯基、
10 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基;

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 各自独立地代表一个单键、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 或 $-C\equiv C-$;

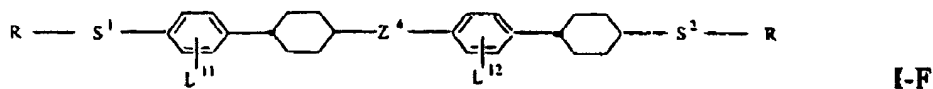
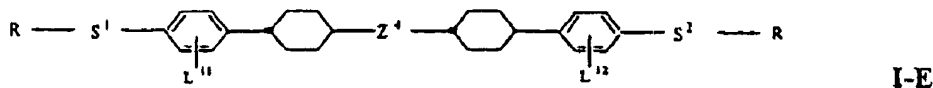
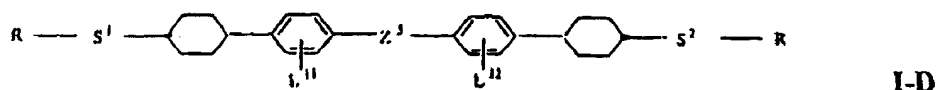
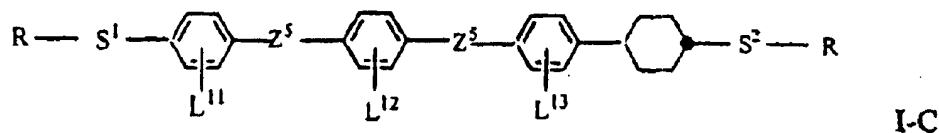
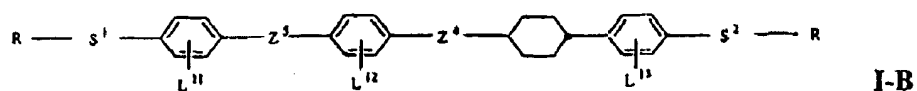
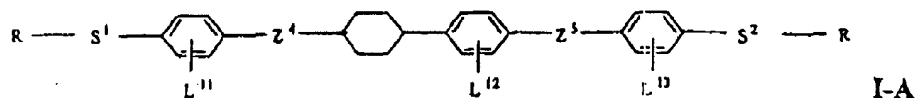
S^1 、 S^2 各自独立地代表 $-(CH_2)_r$ ，或式子为 $-(CH_2)_r - Y - (CH_2)_s$ ，
- 的链，其中 Y 代表 $-O-$ ，r 和 s 分别代表 0 至 20 的一个整数，条件
15 是 $2 \leq (r + s) \leq 20$;

R 代表具有以下结构的可交联基团:



前提是环系 A 或 B 中至少有一个是代表式 a^1 或 a^2 的环系, Z^1 和/或 Z^2 代表一个单键, 并且 $-R-S^1$ 和 $R-S^2$ 不包含 $-O-O-$ 或 $-N-O-$ 基团。

2. 具有式 I-A 至式 I-F 的权利要求 1 的化合物:



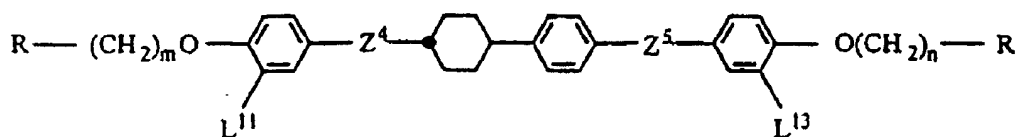
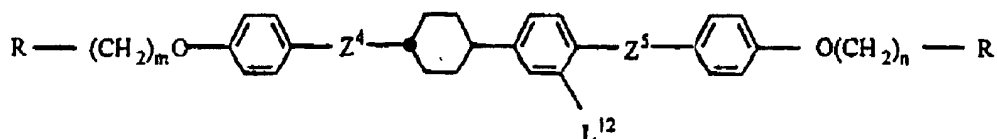
其中 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 各自独立地代表氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、 C_1-C_{20} 烷氧基;

Z^4 代表一个单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$;

Z^5 代表一个单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$; 以及

S^1 、 S^2 和 R 的意义与权利要求 1 中指出的相同。

3. 具有式 I-A-1 或 I-A-2 的权利要求 1 或权利要求 2 的化合物:



其中 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 各自独立地代表氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 链烯基、

5 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷氧基；

Z^4 代表 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OOC}-$ ；

Z^5 代表一个单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；

R 代表结构为 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ 的可交联基团，

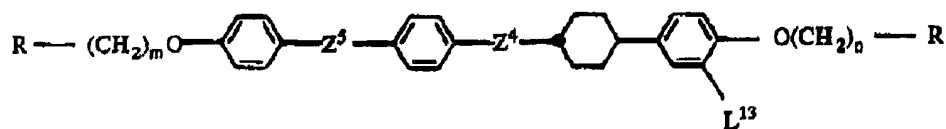
10 m 、 n 各自独立地代表 2 至 20 的一个整数。

4. 权利要求 3 的化合物，其中 R 代表 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}-$ 。

5. 权利要求 3 或 4 的化合物，其中 m 和 n 各自独立地代表 2 至 12 的一个整数。

6. 具有式 I-B-1 的权利要求 2 的化合物

15



其中 L^{13} 代表氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷氧基；

Z^4 代表 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ ；

Z^5 代表一个单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；

20 R 代表具有以下结构的可交联基团：

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}-$ 、

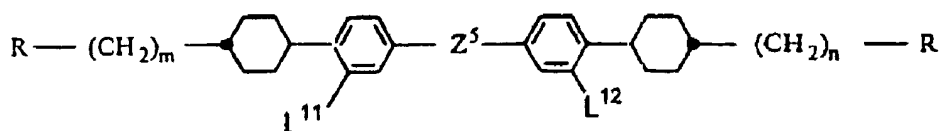
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO}-$ ；

m, n 各自独立地代表 2-20 的一个整数。

7. 权利要求 6 的化合物, 其中 R 代表 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} -$ 。

8. 权利要求 6 或 7 的化合物, 其中 m 和 n 各自独立地代表 2 至 12 的一个整数。

5 9. 具有式 I-D-1 的权利要求 2 的化合物:



I-D-1

其中 Z^5 代表一个单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$;

L^{11} 、 L^{12} 各自独立地代表氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷氧基;

R 代表具有以下结构的可交联基团:

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} -$ 、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} -$;

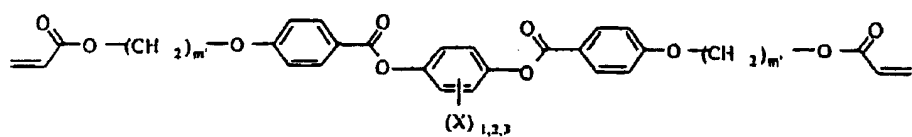
m, n 各自独立地代表 2-20 的一个整数。

15 10. 权利要求 9 的化合物, 其中 R 代表 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} -$ 。

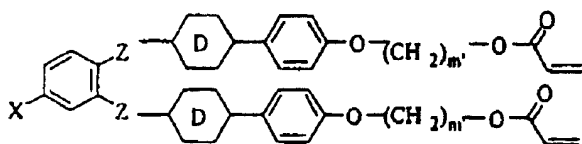
11. 权利要求 9 或 10 的化合物, 其中 m 和 n 各自独立地代表 2 至 12 的一个整数。

12. 含有至少两种组分的可交联的液晶混合物, 其中至少有一种是权利要求 1 中定义的具有式 I 的化合物。

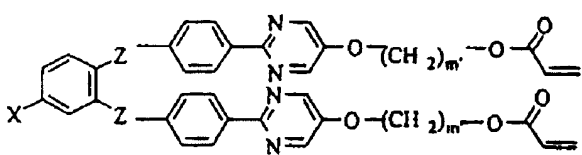
20 13. 权利要求 12 的可交联的液晶混合物, 其特征为它们不仅含有一种或多种具有式 I 的化合物, 还含有一种或多种具有以下各种式子的化合物:



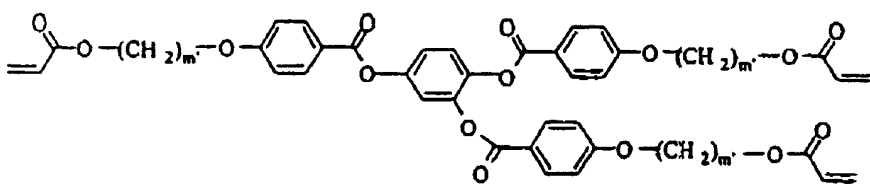
II



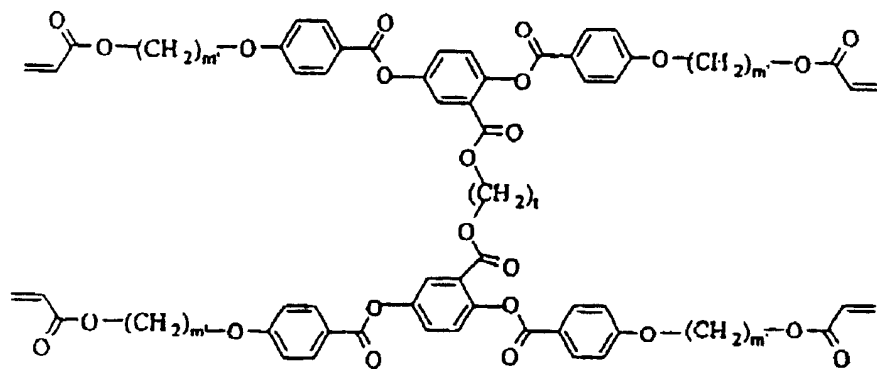
III



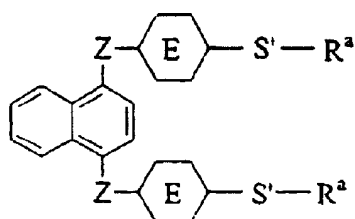
IV



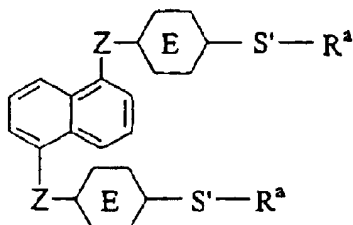
V



VI



VII



VIII

其中

X 代表氢、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_2 - C_{20}$ 链烯基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧羰基、甲酰基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基羰基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基羰氧基、氟、
5 氯、溴、氰基或硝基；

m' 代表 2 至 20 的一个整数；

t 代表 2 至 12 的一个整数；

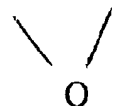
Z 代表 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、
10 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ ；

D 代表 1,4-亚苯基、反式-1,4-亚环己基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基或反式-1,4-亚环己基-1,4-亚苯基；

E 代表 1,4-亚苯基或 2-或 3-氟-1,4-亚苯基；

S' 代表 $-(\text{CH}_2)_{m'}-$ 或 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{m'}-$ ；

R^a 代表结构为 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$
15 $\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH}-$ 的可交联基团。



14. 权利要求 1 至 11 之一的化合物的用途，其中该化合物在它们交联的条件下用于光学元件中。

15. 权利要求 12 和 13 之一的可交联的液晶混合物的用途，其中该混合物在它们交联的条件下用于光学元件中。

16. 一种含有权利要求1至11中任意一项中的液晶化合物的光学元件。

17. 权利要求16的光学元件，它含有权利要求12或权利要求13中的一种可交联的液晶混合物。

新的可聚合的液晶化合物

5 本发明涉及新的可用光交联的液晶化合物、含有这类化合物的液晶混合物以及它们在交联条件下作为光学元件的用途。

提供有适量光引发剂的可用光交联的液晶可通过适当的定向层或在外场作用下在基底上或槽盒中取向，然后在这种状态下用适当波长的光照射来交联。在结构中这样产生的液晶取向即使在高温下也可保持。光学元件，诸如波导管、光栅、滤波器和阻滞器、压电槽和具有非线性光学（NLO）性质的槽等可用这种操作方法来生产。这类光学元件可
10 用于，例如，倍频器或滤色片中。

用于制造上述光学部件中的液晶材料的光学性质诸如双折射、折射率、透过率等是按照它们被使用时应用的外场来选择的。例如对于滤光器材料，必须在低色散 $n=f(\lambda)$ 时呈现高的双折射 Δn 。

15 可用光交联的液晶除可用于制造光学组件之外，这类液晶材料也适用作光学数据发送的玻璃纤维包层。可用光交联的液晶呈现各向异性的热导性，可使热在某些方向上流动。使用这类材料降低了热膨胀系数并减少了微观变形损失。这将导致增进的机械稳定性。

用于制造光学组件的液晶介质一般是以液晶混合物的形式来应用的。希望这些液晶组分是化学稳定和热稳定的，容易溶于普通溶剂，对
20 电场和电磁辐射也是稳定的。它们在约 25° 至约 $+100^{\circ}\text{C}$ 、特别是约 25°C 至约 $+80^{\circ}\text{C}$ 应具有适宜的中间相。还有，因为液晶通常是以一些组分组成的混合物的形式使用，所以重要的是这些组分应很好地互相混溶。

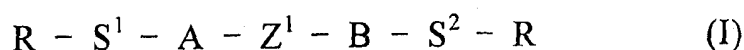
25 普通的光化学低聚或高聚液晶一般具有高熔点和透明点。其缺点在于在加工过程中过早地发生自发的热聚合，这种聚合刚好发生在低于透明点的温度，在透明点粘度低，因而有利于良好的取向性。这种自发聚合代表一个值得注意的问题，因为它将导致区域结构的形成，后者在产生的交联层中会大大损害其光学和热学性质。在企图克服这一问题时，
30 曾使用具有一些组分的复杂的液晶混合物。虽然这些混合物较低的熔点和透明点意味着它们可以在较低温度下加工，但这也代表液晶组分结晶的风险。

这样,就需要光化学低聚或高聚的化合物,它呈现相对较低的熔点和较高的透明点。这类化合物可以满意地在高于室温的液晶条件下加工,也可在溶液中加入。这些化合物在制造光学组件中有特别的应用。也需要能容易地取向并且不形成区域结构的构造的化合物,并且它们在交联条件下也呈现出优良的热稳定性和长期贮存的稳定性。还需要具有可调节的光学各向异性的液晶混合物。具有可调节的光学各向异性的液晶混合物被认为特别适合于制造光学阻滞器,这样即可调节其光学阻滞性。

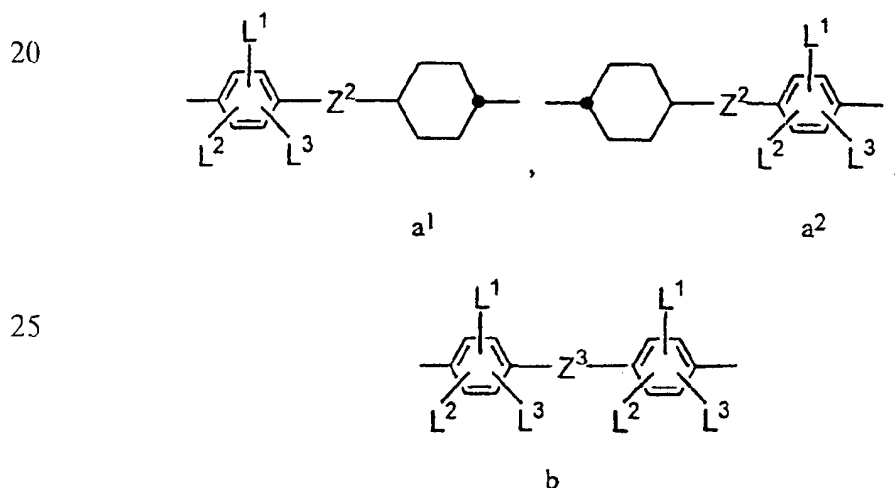
普通的光化学低聚或高聚的液晶,诸如那些被描述于 EP - A - 0 331 233, ACS Symp. ser.(1996), 632, 182 - 189 页以及 Chem. Mater. (1996), 8(10), 2451-2460 的液晶,主要含有芳香环,从而一般呈现很高的光学各向异性。

本发明寻求解决这些问题中的至少某些问题。

本发明的第一个方面是提供具有下式 I 的化合物:



其中 A 和 B 独立地代表式 a^1 , a^2 或 b 的环系,



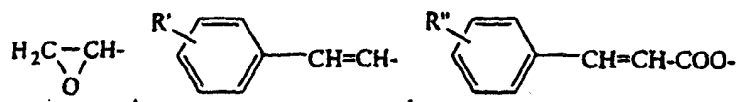
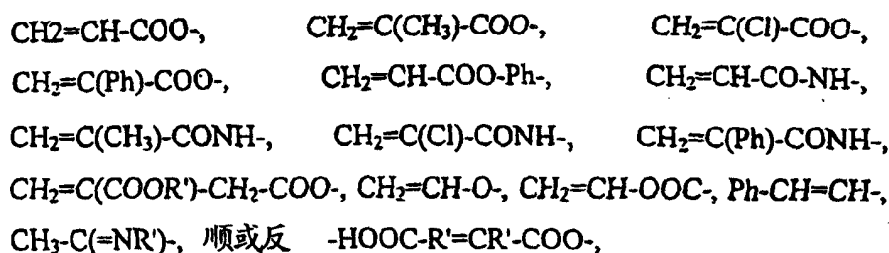
30 其中在反式-1,4-亚环己基环中,一个或两个不相邻的 CH_2 基可被氧所置换,并且在1,4-亚苯基环中,一个或两个不相邻的 CH 基可被氮所置换;

L^1 、 L^2 、 L^3 各自独立地代表氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷氧羰基、甲酰基、 C_1-C_{20} 烷基羰基、 C_1-C_{20} 烷基羧基、卤素、氰基或硝基；

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 各自独立地代表一个单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、
5 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、
或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；

S^1 、 S^2 各自独立地代表一个间隔单元，诸如一个直链或支链的亚烷基 $-(\text{CH}_2)_r-$ ，如果需要其上可单一或多次地被例如氟所取代，或 $-((\text{CH}_2)_2-\text{O})_r-$ ，或式子为 $-(\text{CH}_2)_r-\text{Y}-(\text{CH}_2)_s-$ 的链，其中Y代表一个单键或一个连接官能团诸如 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、
10 $\text{R}^1\text{N}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{NR}^1-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{NR}^1-$ 、
 $-\text{NR}^1-\text{CO}-\text{NR}^1$ 、 $-\text{O}-\text{OC}-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；其中
 R^1 代表氢或低级烷基，其中r和s各自代表0至20的一个整数，条件是
 $2\leq(r+s)\leq 20$

15 R 代表具有以下结构的可交联基团： $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ，



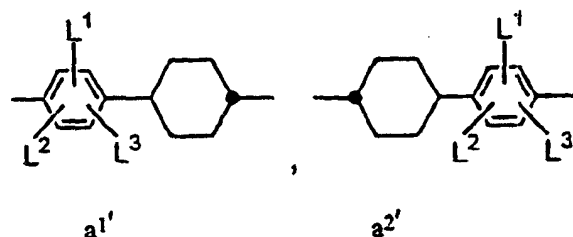
Ph代表苯基；

R' 代表甲基、乙基、丙基、丁基或戊基；

R'' 代表甲基、甲氧基、氰基或卤素；

20 前提条件是环系A或B中至少有一个是代表具有式 a^1 或 a^2 的环系， Z^1 和/或 Z^2 代表一个单键， $-\text{R}-\text{S}^1$ 和 $\text{R}-\text{S}^2$ 中不含 $-\text{O}-\text{O}-$ 或 $-\text{N}-\text{O}-$ 基团。

在分子中含有式 a^1 或 a^2 结构单元：



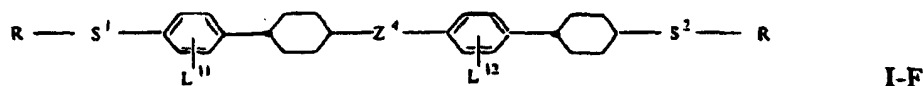
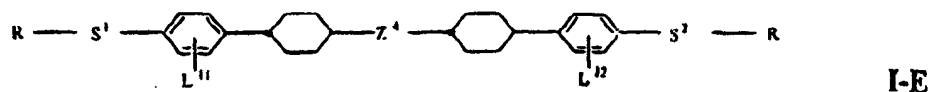
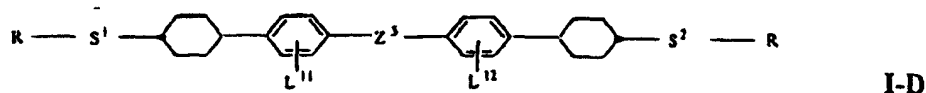
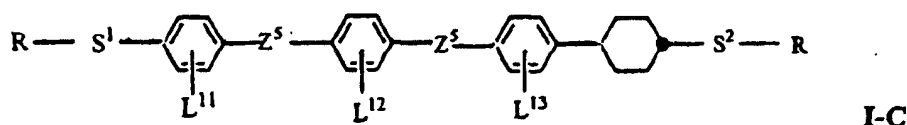
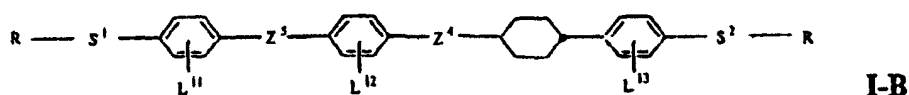
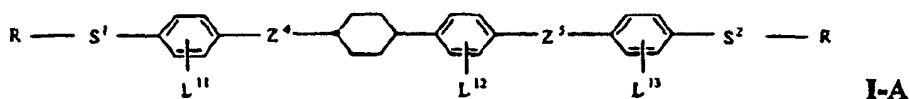
的化合物（这就是说，上述式 a^1 和 a^2 中 Z^2 代表一个单键的结构单元）已被发现呈现相对高的透明点并可以在室温加工，可优选作为液晶混合物的组分。也可能定向并构造这些化合物或它们的混合物而不形成区域结构。作为液晶混合物的组分，它们可能改进液晶混合物在定向层上的定向性，从而改进光学显示装置的对比度。此外它们还呈现极为良好的热稳定性和长期贮存稳定性。

在本发明的上下文中 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷氧羰基、 C_1-C_{20} 烷基羰基、 C_1-C_{20} 烷基羰氧基这类表述应理解是指直链或支链的饱和烃基，它含有至多 20 个碳原子，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一碳烷基、十二碳烷基、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、十一碳烷氧基、十二碳烷氧基、甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、戊氧羰基、己氧羰基、辛氧羰基、壬氧羰基、癸氧羰基、十一碳烷氧羰基、十二碳烷氧羰基、甲基羰基、乙基羰基、丙基羰基、丁基羰基、戊基羰基、己基羰基、辛基羰基、壬基羰基、癸基羰基、十一碳烷基羰基、十二碳烷基羰基、甲基羰氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基、辛基羰氧基、壬基羰氧基、癸基羰氧基、十一碳烷基羰氧基、十二碳烷基羰氧基等。特别优选含有 1 至 12 个碳原子并且非支链的基团。

在本发明的上下文中表达式 C_2-C_{20} 链烯基应被理解为含有 3 至 20 个碳原子的链烯基，诸如 2E-链烯基、3Z-链烯基、4E-链烯基以及含有末端双键的链烯基，例如烯丙基、3-丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基、6-庚烯基、7-辛烯基、8-壬烯基、9-癸烯基、10-十一碳烯基等。特别优选含有 3 至 12 个碳原子并带有末端双键的链烯基。

在本发明的上下文中，表达式卤素应被理解为是指氟、氯、溴、碘。含氟和氯的化合物是特别优选的。

具有式 I 的优选的化合物是具有式 I-A 至 I-F 的化合物:



其中反式-1,4-亚环己基环上一个或两个不相邻的 CH_2 基可被氧所置换, 并且 1,4-亚苯基环上的一个或两个不相邻的 CH 基可被氮所置换;

L^{11} , L^{12} , L^{13} 各自独立地代表氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷氧羰基、甲酰基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基羰基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基羰氧基、卤素、氰基或硝基;

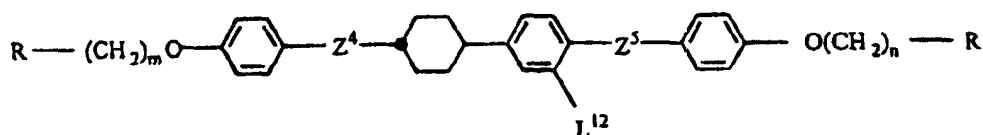
Z^4 代表一个单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$;

Z^5 代表一个单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$;

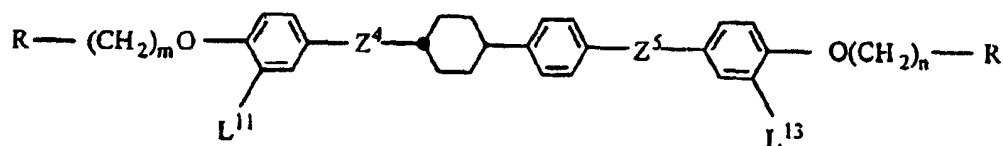
S^1 、 S^2 和 R 的意义与式 I 中所指出的相同。

具有式 I-A、I-B 和 I-D 的化合物是特别优选的。

在具有式 I-A 的化合物中，特别优选的是那些具有式 I-A-1 和式 I-A-2 的化合物。



I-A-1



I-A-2

5

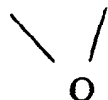
其中

L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 各自独立地代表氢、 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_2 - C_{12}$ 链烯基、 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 - C_{12}$ 烷氧羰基、甲酰基、 $C_1 - C_{12}$ 烷基羰基、 $C_1 - C_{12}$ 烷基羧基、氟、氯、氰基或硝基；

10 Z^4 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ ；

Z^5 代表一个单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；

R 代表一个结构为 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH}-$ 的可交联基团，

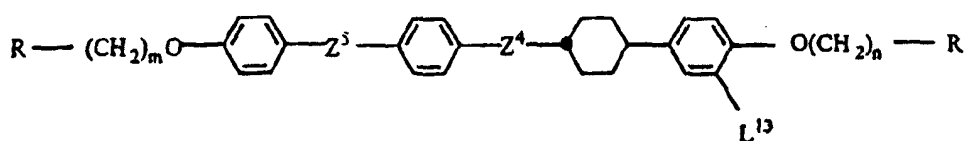


15

特别是 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$ ；

m 、 n 各自独立地代表 2-20、特别是 2-12 的一个整数；

在具有式 I-B 的化合物中，特别优选的是那些具有式 I-B-1 的化合物：



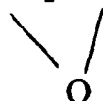
其中

L^{13} 代表氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷氧基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷氧羰基、甲酰基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基羰基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基羰氧基、
5 氟、氯、氰基或硝基；

Z^4 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ ；特别是 $-\text{COO}-$ ；

Z^5 代表一个单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；特别是一个单键；

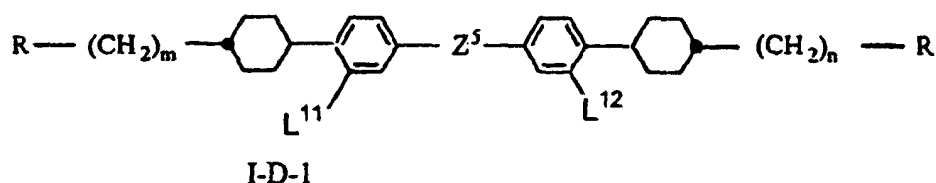
10 R 代表一个结构为 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH}-$ 的可交联基团，



特别是 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$ ；

m 、 n 各自独立地代表 2 至 20、特别是 2 至 12 的一个整数；

15 在具有式 I-D 的化合物中，相当特别优选的是那些具有式 I-D-1 的化合物：

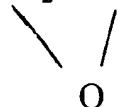


其中

20 Z^5 代表一个单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ；

L^{11} 、 L^{12} 各自独立地代表氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷氧基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷氧羰基、甲酰基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基羰基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基羰氧基、氟、氯、氰基或硝基；

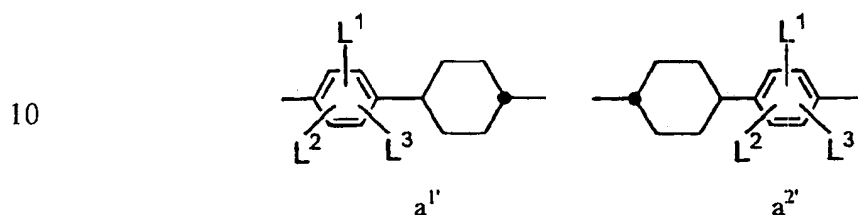
R 代表一个结构为 $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} -$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})\text{COO} -$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH} -$ 的可交联基团，



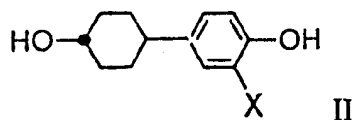
5 特别是 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} -$ ；

m ， n 各自独立地代表 2 至 20，特别是 2 至 12 的一个整数。

具有式 I 化合物的基本结构元素是具有式 $a^{1'}$ 或 $a^{2'}$ 的结构单元：



具有结构单元 $a^{1'}$ 或 $a^{2'}$ 的式 (I) 化合物可以从式 (II) 化合物，
15 一种 4 - (反式 - 4 - 羟基环己基) 苯酚，来制备，这种式 (II) 化合物也是新的并属于本发明的范围之内：



20

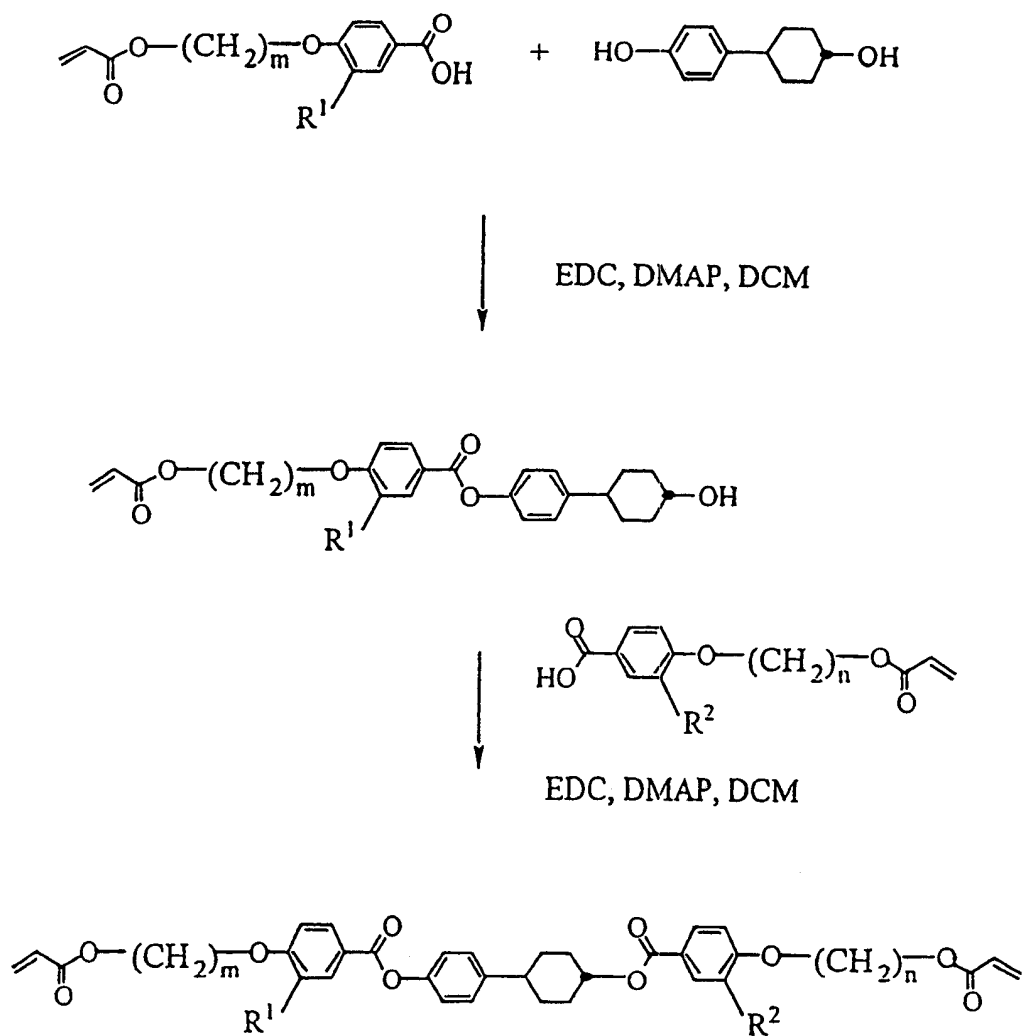
其中

X 代表卤素、 $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{COOR}^2$ 、 $-\text{COR}^2$ 、 $-\text{OCOR}^2$ ；

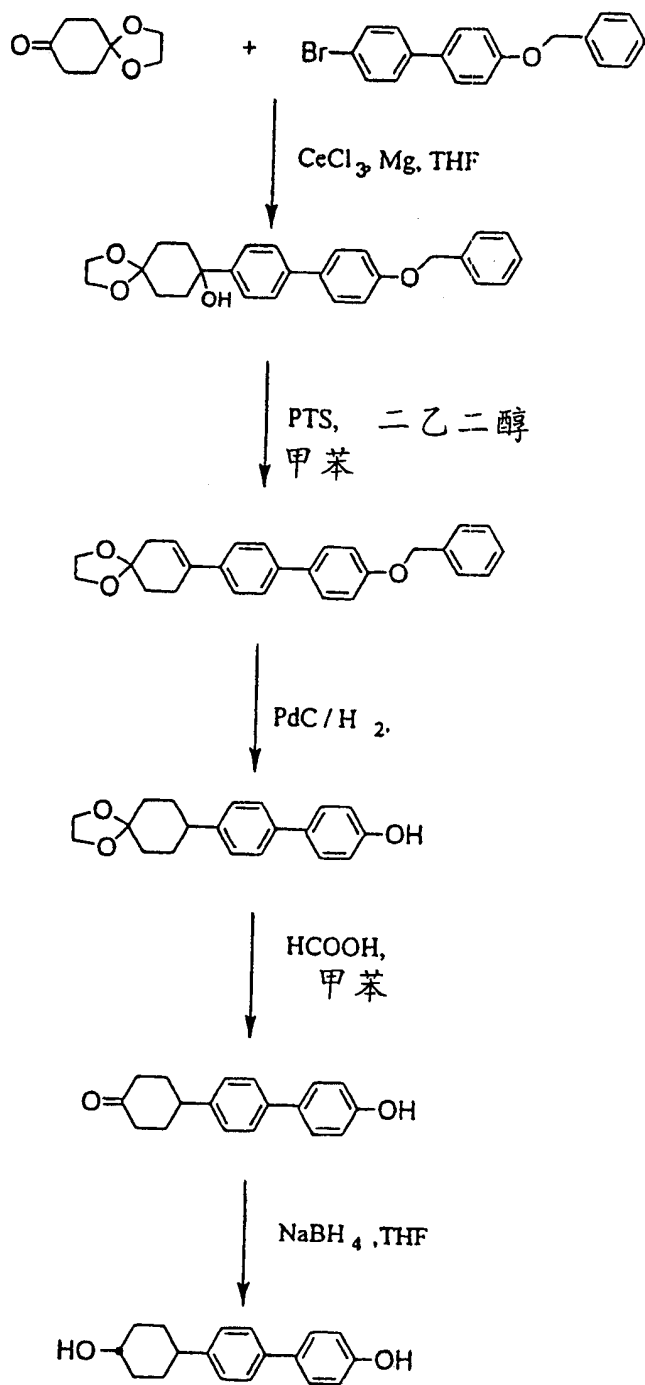
R^2 代表 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基，特别是 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基。

25 具有式 I 的本发明化合物可容易地用已知的方法来合成，诸如下列方案 1 - 5 所示的那些；例如在列于式 I 中的环间或环系 A 和环系 B 之间的连接 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 的形成已被描述于液晶文献中的一些场合中，并且是本领域技术人员所熟知的。在每一步合成中均加入小量 2,6 - 二叔丁基 - 4 - 甲苯酚 / “丁基羟基甲苯” (BHT) 以防止发生不希望有的
30 热交联。

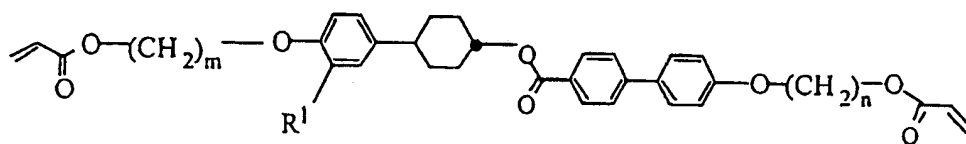
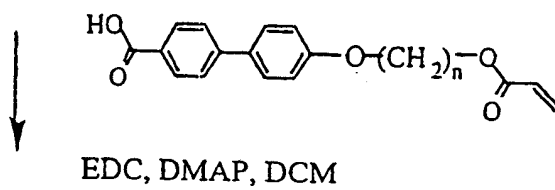
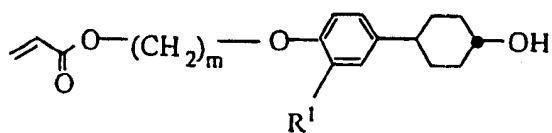
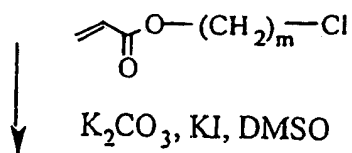
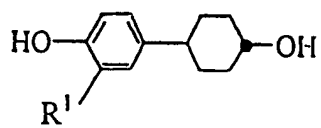
方案 1



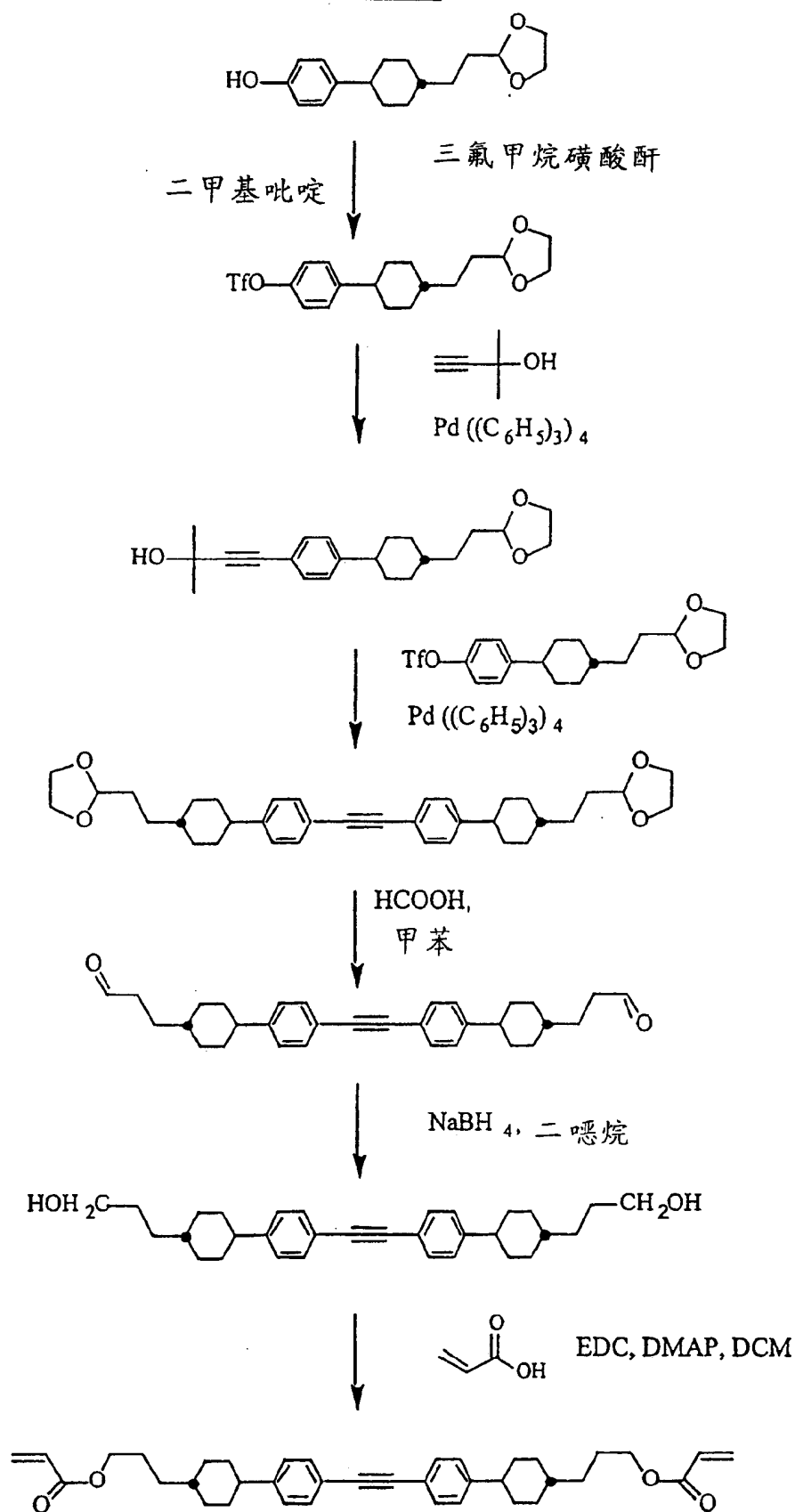
方案 3



方案 4



方案 5



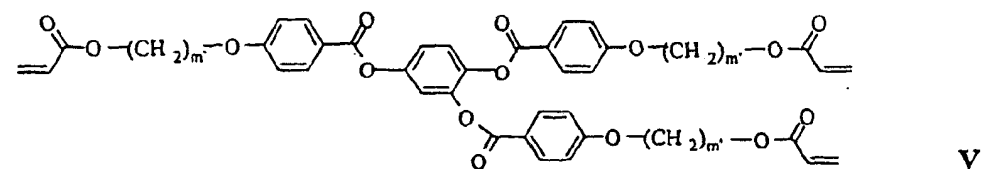
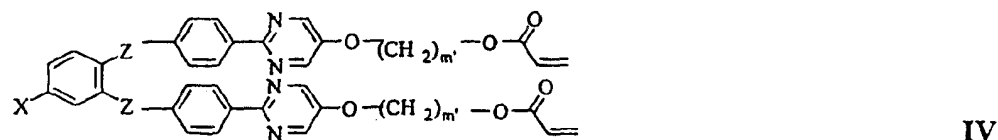
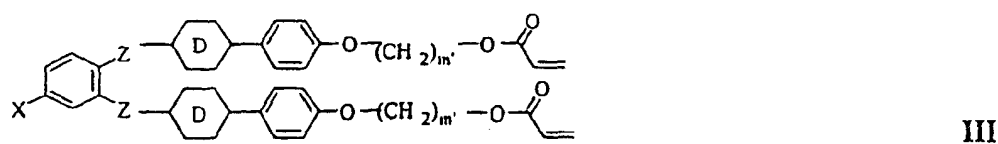
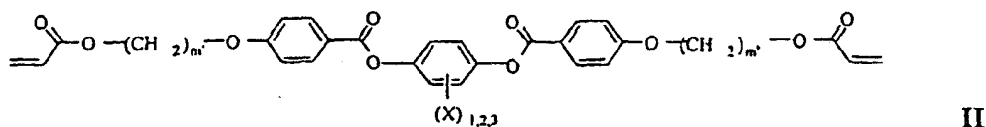
式 I 化合物可以单独使用, 以与其它式 I 化合物的混合物形式使用, 或与其它液晶组分的混合物的形式使用。优选的液晶混合物含有至少两种组分。对于包含除式 I 化合物以外的其它组分的液晶混合物, 最好是这些其它液晶组分含有可被光交联的基团。混合物中也应含有一种或多种手性化合物。

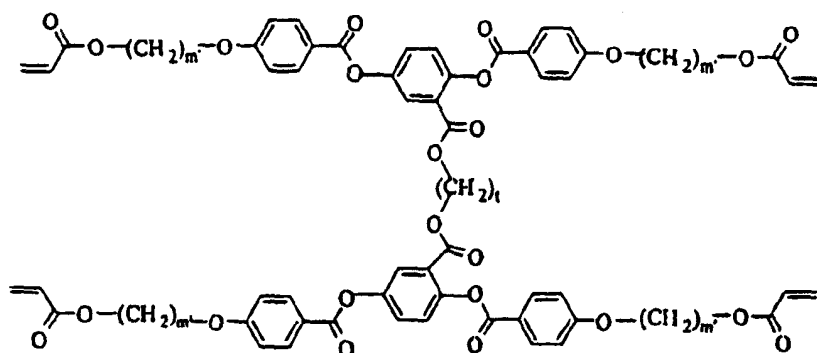
具有式 I 的化合物的良好溶解度和可混溶性意味着可以制备出含有高比例式 I 化合物的液晶混合物。这类混合物可含有按重量计至多 100% 的式 I 化合物。

具有式 I 的化合物的良好溶解度和可混溶性意味着可以制备出含有高比例式 I 化合物的液晶混合物。这类混合物可含有按重量计至多 100% 的式 I 化合物。

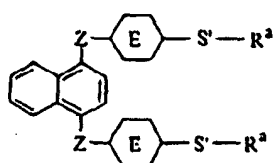
本发明的混合物最好不仅含有一种或多种式 I 化合物，也含有一种或多种具有下列通式的化合物：

10 或多种具有下列通式的化合物:

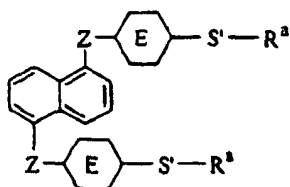




VI



VII



VIII

其中

X 代表氢、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_2 - C_{20}$ 链烯基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧基、 $C_1 - C_{20}$ 烷氧羰基、甲酰基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基羰基、 $C_1 - C_{20}$ 烷基羰氧基、氟、
5 氯、溴、氰基或硝基；

m' 代表 2 至 20 的一个整数；

t 代表 2 至 12 的一个整数；

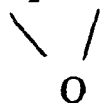
Z 代表 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、
10 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ ；

D 代表 1,4-亚苯基、反式-1,4-亚环己烷基、吡啶-2,5-二基、
嘧啶-2,5-二基、或反式-1,4-亚环己烷基-1,4-亚苯基；

E 代表 1,4-亚苯基，或 2-或 3-氟-1,4-亚苯基；

S' 代表 $-(\text{CH}_2)_m-$ 或 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m-$ ；

R^a 代表结构为 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 =$
15 $\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CH}-$ 的可交联基团。

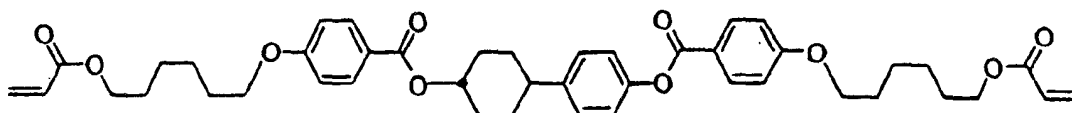


已发现, 本发明的化合物和含有这些化合物的液晶混合物特别适用于制造光学元件。因此, 本发明的另一方面就是提出包括本发明化合物或者含有本发明化合物的液晶混合物的光学元件。

制造具有式 I 的化合物和含有这些化合物的液晶混合物可用以下非限制性的实例来说明。在实例中 C 代表晶相, N 代表向列相, S 代表近晶相, I 代表各向同性相。

实例 1

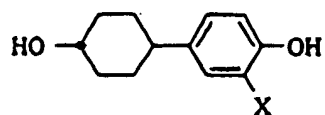
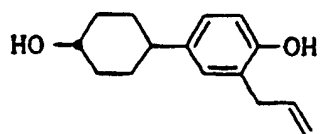
10 4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酸反式 - 4[4 - [4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酰氧]环己基]苯基酯的制备



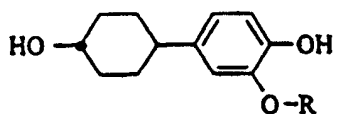
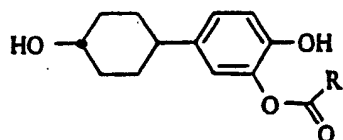
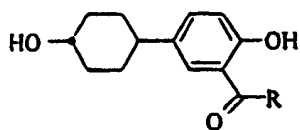
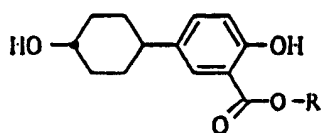
在 0℃, 于一小时内把 48.0 克 (250mmols) N - (3 - 二甲氨基丙基) - N' - 乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC) 在 1 立升 DCM (二氯甲烷) 中的溶液滴加到由 19.2 克 (100mmols) 4 - (反式 - 4 - 羟基环己基) 苯酚、73.0 克 (250mmols) 4 - [6 - 丙烯酰氧己氧]苯甲酸和 3.0 克 (25mmols) 4 - 二甲氨基吡啶 (DMAP) 在 0.65 立升二氯甲烷 (DCM) 中所形成的悬浮液中。进一步在 0℃ 搅拌 1 小时然后在室温过夜。把反应混合物倾入 1.5 立升半饱和的 NaCl 溶液中, 用 0.6 立升 DCM 提取三次。汇合的有机相用 0.4 立升半饱和的 NaCl 溶液洗两次, 用硫酸镁干燥。过滤并浓缩。残余物通过色谱提纯 (用填充有 2.3 公斤硅胶的柱子), 用 95: 5 的甲苯/醋酸作为洗脱剂。由甲苯中重结晶后得到 12.3 克 4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 基苯甲酸反式 - 4[4 - [4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酰氧]环己基]苯基酯; 熔点 (C - S_F) 84℃, 相变点 (S_F - S_G) 107℃, (S_G - N) 162℃。

25 用类似于方案 1 的两步合成方法可制得在 4 - (反式 - 4 - 羟基环己基) 苯酚两边带有各种取代基的含苯基酯残基的不对称化合物。先单酯化 4 (反式 - 4 - 羟基环己基) 苯酚中更活泼的酚羟基, 接着再用不同取代的苯基碳酸进行酯化即产生不对称取代的二酯。

30 用类似的操作方法可制备在 2 位单取代的以下 4 - (反式 - 4 - 羟基环己基) 酚类。



X = F 或 Cl

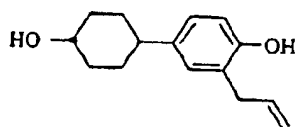


R = C₁-C₂₀-烷基,

优选 C₁-C₁₂-烷基

用作原料的取代的 4-(反式-4-羟基环己基)酚类可以例如用
5 下面的方法来制造:

a) 2-烯丙基-4-(反式-4-羟基环己基)苯酚

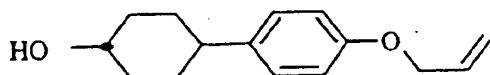


5

在 240 °C，氮气保护下把 3.5 克反式-4-(4-烯丙氧基苯基)环己醇搅拌 1 小时。冷却后，把反应混合物溶于约 100 毫升醋酸酯中，并滤过小量硅胶。除去溶剂，残余物通过由环己烷/叔丁基甲基醚中重结晶提纯，得 2.9 克 2-烯丙基-4-(反式-4-羟基环己基)苯酚。

10 用作原料的反式-4-(4-烯丙氧基苯基)环己醇可用以下方法制造：

反式-4-(4-烯丙氧基苯基)环己醇

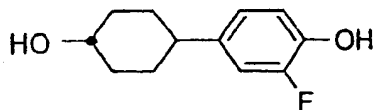


15

把 2.66 克 (22mmols) 烯丙基溴加到由 3.84 克 (20mmols) 对位(反式-4-羟基环己基)苯酚和 2.8 克 (20.5mmols) 碳酸钾在 40 毫升丙酮中所形成的悬浮液中。得到的混合物在氮气保护下搅拌回流过夜。然后把混合物倾入 200 毫升水中并用 200 毫升乙醚提取两次。汇合的有机相用 100 毫升 10 % NaOH 洗一次，用 100 毫升水洗一次，用硫酸镁干燥，过滤并通过除去溶剂浓缩。残余物通过由醋酸酯中重结晶提纯，得到 3.7 克反式-4-(4-烯丙氧基苯基)环己醇。

20

b) 2-氟-4-(反式-4-羟基环己基)苯酚



25

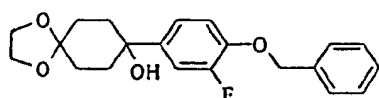
在氮气保护下把 0.76 克 (20mmols) NaBH₄ 悬浮在 30 毫升 THF 中并冷却到 0 °C。在相同温度下于 15 分钟内滴加 4.16 克 4-(3-氟-4-羟基苯基)环己酮在 50 毫升 THF 中的溶液，得到的混合物在 0 °C 搅拌直到没有原料存在为止。然后在 0 - 10 °C 之间滴加 10 毫升 25 % HCl 并进一步搅拌 30 分钟。然后把反应混合物倾入 100 毫升水中

30

并用 50 毫升乙醚提取三次。汇合的有机相用 50 毫升水洗两次，用硫酸镁干燥并过滤。除去溶剂，残余物由异丙醇中重结晶即得到 2-氟-4-(反式-4-羟基环己基)苯酚。

5 用作原料的 4-(3-氟-4-苄氧基苯基)环己酮可用以下方法制造：

8-(4-苄氧基-3-氟苯基)-1,4-二氧杂螺[4,5]-癸-8-醇



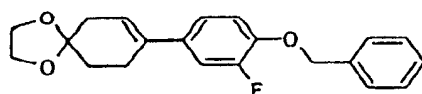
10

把 24.65 克 (101mmols) CeCl_3 置于氮气保护下，在 0℃ 于 30 分钟内滴加 247 毫升 THF，得到的悬浮液在室温搅拌过夜。次日通过把含有 23.11 克 (100mmols) 1-苄氧基-4-溴-2-氟苯在 100 毫升 THF 中的溶液取出约 10% 加到 24.31 克 (100mmols) 镁、几粒碘的混合物中来制备格氏试剂溶液。通过用干燥头发用的热风机加热来开始反应。一旦达到回流温度即在 40 分钟内滴加其余的溶液。溶液进一步搅拌回流 2 小时然后允许冷至室温。

前一日制备的 CeCl_3 溶液被冷却到 0℃，并在 0 至 5℃ 于 30 分钟内加入新鲜制备的格氏试剂溶液。混合物在 0℃ 进一步搅拌 2 小时，并在 20 0℃ 滴加 21.08 克 (135mmols) 1,4-二氧杂螺[4,5]环癸-8-醇在 150 毫升 THF 中的溶液。混合物在室温搅拌过夜。把反应混合物倾入 300 毫升 10% 冰醋酸中，通过加入小量冰使温度保持在 20℃ 并进一步搅拌 20 分钟。产物用 250 毫升醋酸酯提取三次，汇合的有机相用 250 毫升饱和的 NaCl 溶液洗一次，用 200 毫升饱和的 NaHCO_3 溶液洗一次，用 25 硫酸镁干燥并过滤。除去溶剂得到浓缩的有机残余物。产物通过在硅胶柱层析提纯，用环己烷/乙酸酯洗脱，即给出 8-(4-苄氧基-3-氟苯基)-1,4-二氧杂螺[4,5]癸-8-醇产物。

8-(4-苄氧基-3-氟苯基)-1,4-二氧杂螺[4,5]癸-7-烯

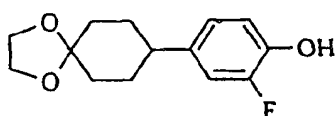
30



把 9.93 克 (160mmols) 8 - (4 - 苄氧 - 3 - 氟苯基) - 1,4 - 二氧杂螺[4,5]癸 - 8 - 醇, 28.67 克二乙二醇 (80mmols) 和 0.76 克对甲苯磺酸 (4mmols) 在 150 毫升甲苯中加热回流一小时。混合物冷却后倾入 500 毫升饱和的 NaHCO_3 溶液中, 并用 200 毫升乙酸酯提取三次。汇合的有机相用 300 毫升半饱和的 NaCl 溶液洗两次, 除去溶剂给出浓缩的试样。通过从叔丁基甲基醚中重结晶即得到产物 8 - (4 - 苄氧基 - 3 - 氟苯基) - 1,4 - 二氧杂螺[4,5]癸 - 7 - 烯。

4 - (1,4 - 二氧杂螺[4,5]癸 - 8 - 基) - 2 - 氟 - 4 - 苯酚

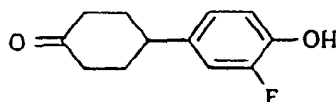
10



把含有 2 毫升醋酸和 23.83 克 (70mmols) 8 - (4 - 苄氧基 - 3 - 氟苯基) - 1,4 - 二氧杂螺[4,5]癸 - 7 - 烯在 200 毫升甲苯中的混合物在室温下在 2.38 克 10 % 钨/碳氢化催化剂存在的条件下氢化。氢气吸收完全后反应混合物经过滤预涂层过滤。除去溶剂后给出粗产物, 把残余物用硅胶层析, 用环己烷/醋酸酯洗脱来提纯, 即得到 4 - (1,4 - 二氧杂螺[4,5]癸 - 8 - 基) - 2 - 氟 - 4 - 苯酚。

4 - (3 - 氟 - 4 - 羟基苯基) 环己酮

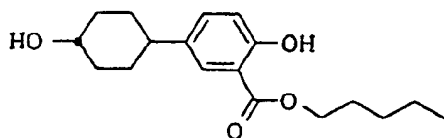
20



把 75 毫升甲酸加到 16.40 克 (65mmols) 4 - (1,4 - 二氧杂螺[4,5]癸 - 8 - 基) - 2 - 氟 - 4 - 苯酚在 150 毫升甲苯的溶液中并在 40 °C 在氮气保护下搅拌, 直到不再有原料能被检测到为止。允许混合物冷却, 分出有机相, 水相用 50 毫升甲苯提取两次。汇合的有机相用 100 毫升饱和的 NaCl 溶液洗一次, 用 100 毫升 NaHCO_3 溶液洗两次, 除去溶剂即给出 4 - (3 - 氟 - 4 - 羟基苯基) 环己酮。

用类似的方法可制造 2 - 氟 - 4 - (反式 - 4 - 羟基环己基) 苯酚

c) 2-羟基-5-(反式-4-羟基环己基)苯甲酸戊酯

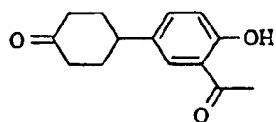


5

用于实例 1b 类似的方法, 这种产物可用 6.13 克 (20mmols) 2-羟基-5-(4-氧代环己基)苯甲酸戊酯和 0.76 克 (200mmols) NaBH_4 来制备。由异丙醇中重结晶即给出 2-羟基-5-(反式-4-羟基环己基)苯甲酸戊酯产物。

10 用作原料的 2-羟基-5-(4-氧代环己基)苯甲酸戊酯可用以下方法制造:

4-(3-乙酰基-4-羟基苯基)环己酮

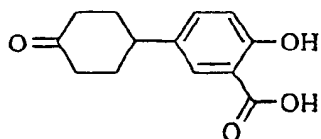


15

在 0 - 5 °C, 于 30 分钟内把 9.31 克 (118.6mmols) 乙酰氯的溶液滴加到 17.73 克 (133mmols) 氯化铝在 150 毫升 DCM 中的悬浮液中, 也是在 0 - 5 °C, 于 30 分钟内往上述混合物中滴加 19.02 克 (100mmols) 4-(4-羟基苯基)环己酮在 50 毫升 DCM 中的溶液。得到的混合物在此温度进一步搅拌 90 分钟直到不能再检测出原料为止。

然后把混合物倾入 100 克冰醋酸和 100 克水中并剧烈搅拌一小时。分出有机相, 水相用 40 毫升 DCM 提取两次。汇合的有机相用 100 毫升饱和的 NaHCO_3 溶液洗涤, 用硫酸镁干燥并过滤。除去溶剂得到粗产物残余物。将粗产物从乙醇中重结晶即给出 4-(3-乙酰基-4-羟基苯基)环己酮。

2-羟基-5-(4-氧代环己基)苯甲酸



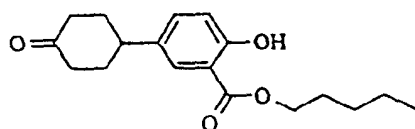
30

在 0 - 5 °C, 于 30 分钟内把 43.15 克 (270mmols) 溴滴加到 39.60 克 (990mmols) NaOH 在 194 毫升水形成的溶液中, 并在此温度进一步搅拌一小时。把 20.91 克 (90mmols) 4 - (3 - 乙酰基 - 4 - 羟基苯基) 环己酮于 70 °C 溶解在 100 毫升二噁烷中, 让它冷却到室温, 并

5 把形成的乳状液加到碱性溴化物溶液中。反应混合物在 40 °C 搅拌 3 小时, 然后在室温过夜。在稍为冷却条件下滴加 52 毫升 37 % HCl 并把混合物在室温进一步搅拌一小时。滤出沉淀, 用水洗涤, 从乙酸酯中重结晶即给出 2 - 羟基 - 5 - (4 - 氧代环己基) 苯甲酸。

2 - 羟基 - 5 - (4 - 氧代环己基) 苯甲酸戊酯

10



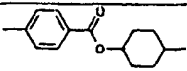
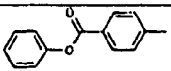
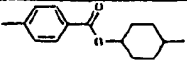
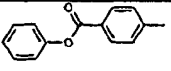
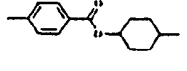
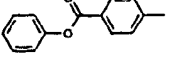
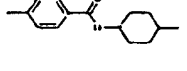
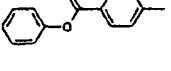
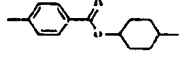
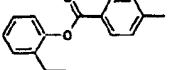
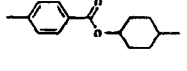
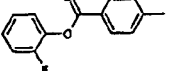
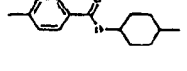
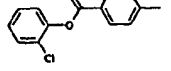
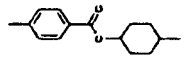
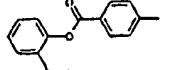
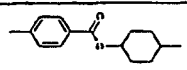
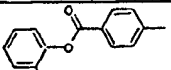
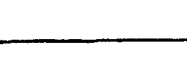
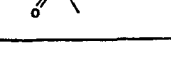
把 13.60 克 (70mmols) 2 - 羟基 - 5 - (4 - 氧代环己基) 苯甲

15 酸悬浮在 90 毫升乙腈中。在 20 °C, 于 10 分钟内滴加 10.66 克 (70mmols) 1,8 - 二氮杂双环[5,4,0]十一碳 - 7 - 烯 (1,5 - 5) (DBU), 接着在 10 分钟内加入 11.63 克 (77mmols) 溴戊烷。然后把悬浮液回流搅拌 18 小时。冷却后把反应混合物倾入 300 毫升水中并用 150 毫升醋酸酯提取三次。汇合的有机相用 200 毫升 1N HCl 洗一

20 次, 150 毫升水洗三次, 用硫酸镁干燥并过滤。除去溶剂给出粗产物, 将它在硅胶上层析提纯, 用环己烷/醋酸酯洗脱, 即给出 2 - 羟基 - 5 - (4 - 氧代环己基) 苯甲酸戊酯。

用类似的方法制造了以下的化合物:

25

	R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	相变点
5		(CH ₂) ₄ O			O(CH ₂) ₄		
		(CH ₂) ₅ O			O(CH ₂) ₅		熔点 (C-S _F) 81 °C, S _F -S _C 104 °C, S _C -N 140 °C.
10		(CH ₂) ₇ O			O(CH ₂) ₇		
		(CH ₂) ₈ O			O(CH ₂) ₈		熔点 (C-S _F) 84 °C, S _F -S _B 96 °C, S _B -S _C 114 °C, S _C -N 165 °C.
15		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		熔点 (C-N) 95 °C, 透明点(N-I) 136 °C.
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
20		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
25		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

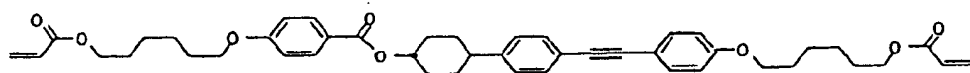
R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	相变点
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

	R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	相变点
5		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		熔点(C-S _c) 74.3°C S _c -S _A 104.5°C S _A -N 116.0°C 透明点(N-I) 1763 °C
10		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		熔点(C-S _c) 84.8°C S _c -N = 76.0°C 透明点(N-I) 1570 °C
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
15		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		熔点(C-N) 116.0°C 透明点(N-I) 1294 °C
20		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		熔点(C-N) 86.3°C 透明点(N-I) 99.9°C

实例 2

4 - (6 - 丙烯酰氧己氧基) 苯甲酸反式 - 4 - [4 - [4 - (6 - 丙烯酰氧己氧基) 苯基乙炔基] 苯基] 环己基酯

25



30

用实例 1 中同样的操作程序, 把 4.47 克 (10mmols) 丙烯酸反式 - 6 - [4 - [4 - 羟基环己基] 苯乙炔基] 苯氧] 己基酯, 3.22 克 (11mmols) 4 - [6 - 丙烯酰氧基] 苯甲酸, 0.13 克 (1.1mmol) DMAP 和 2.11 克 (11mmols) EDC 在一起反应。残余物在硅胶上经色谱提纯, 用 95 : 5 的甲苯/醋酸酯洗脱, 并由甲苯中重结晶即给出 4 - (6 -

丙烯酰氧己氧基)苯甲酸反式4-[4-[4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯乙炔基]苯基]环己基酯。

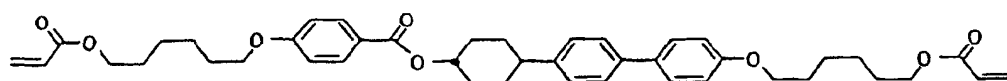
- 原料丙烯酸反式-6-[4-[4-(4-羟基环己基)苯乙炔基]苯氧基]己基酯是用已知的方法制造的 (A. Carpita; A. Lessi; R. Rossi; 5 Synthesis Communications 1984, 571), 即由4-乙炔基苯酚与反式4-(4-溴苯基)环己醇反应, 接着用丙烯酸6-氯己基酯进行酯化 (参看方案2)。

用类似的方法可制造以下化合物。

10	R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	相变点
		(CH ₂) ₃ O			O(CH ₂) ₃		
		(CH ₂) ₄ O			O(CH ₂) ₄		
15		(CH ₂) ₅ O			O(CH ₂) ₅		
		(CH ₂) ₇ O			O(CH ₂) ₇		
		(CH ₂) ₈ O			O(CH ₂) ₈		
20		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

25 实例 3

4-(6-丙烯酰氧己氧基)苯甲酸反式-4[4'-(6-丙烯酰氧己氧基)联苯-4-基]环己基酯



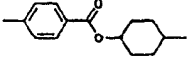
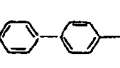
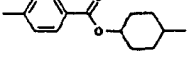
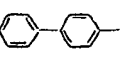
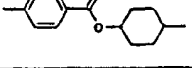
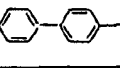
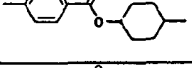
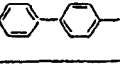
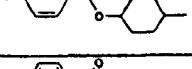
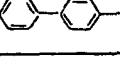
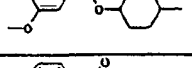
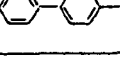
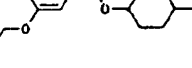
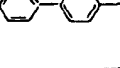
30

用与实例1中陈述的同样操作程序, 把4.23克(10mmols)丙烯酸反式-6-[4'-(4-羟基环己基)-联苯-4-基氧]己基酯, 3.22克

(11mmols) 4 - [6 - 丙烯酰氧基]苯甲酸, 0.13 克 (1.1mmol) DMAP 和 2.11 克 (11mmols) EDC 在一起反应。粗产物通过在硅胶上层析纯化、用 95 : 5 的甲苯/乙酸酯作洗脱剂来提纯, 再从甲苯中重结晶即析离得到产物 4 - (6 - 丙烯酰氧己氧)苯甲酸反式 - 4 - [4' - (6 - 丙烯酰氧己氧) 联苯 - 4 - 基]环己基酯。

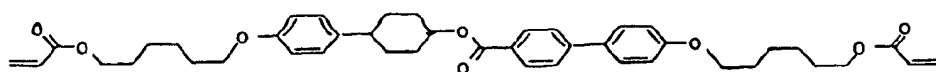
原料丙烯酸反式 6 - 4' - (4 - 羟基环己基) 联苯 - 4 - 基氧]己基酯是按已知的方法制备的, 即先通过把 4 - (4 - 溴苯基) 苯酚与 1,4 - 二氧杂螺[4,5]癸 - 8 - 酮进行格氏偶联 (类似于实例 1b), 接着还原酮基、并把酚羟基用丙烯酸 6 - 氯己基酯进行 Williamson 醚化反应 (参考方案 3)。

用类似的方法制备了以下化合物。

R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	相变点
15	(CH ₂) ₃ O			O(CH ₂) ₃		
	(CH ₂) ₄ O			O(CH ₂) ₄		
	(CH ₂) ₅ O			O(CH ₂) ₅		
20	(CH ₂) ₇ O			O(CH ₂) ₇		
	(CH ₂) ₈ O			O(CH ₂) ₈		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
25	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

实例 4

4' - (6 - 丙烯酰氧己氧) 联苯 - 4 - 碳酸反式 - 4 - [4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯基]环己基酯



用实例 1 中陈述的操作程序，把 3.46 克 (10mmols) 丙烯酸反式-6-[4-(4-羟基环己基)苯氧]己基酯，3.68 克 (910mmols) 4'-(6-丙烯酰氧己氧)联苯-4-碳酸，0.12 克 (1mmols) DMAP 和 2.11 克 (11mmols) EDC 在一起进行反应。得到的产物通过把残余物在硅胶上层析纯化并用环己烷/醋酸酯 (4 : 1) 作洗脱剂来提纯。产物通过由丙酮/乙醇 (1 : 2) 中重结晶而析离，即给出 4'-(6-丙烯酰氧己氧)联苯-4-碳酸反式-4-[4-(6-丙烯酰氧己氧)苯基]环己基酯 (熔点(C-S_x)75.3 °C，在 T>150 °C 时聚合)。

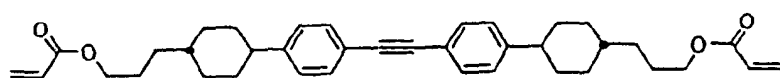
原料丙烯酸反式-6-[4-(4-羟基环己基)苯氧]己基酯是通过把 4-(反式-4-羟基环己基)酚用丙烯酸 6-氯己基酯进行 Williamson 醚化反应制得的 (参看方案 4)。在实例 1 中所述的取代的 4-(反式-4-羟基环己基)酚类也可相似地被烷基化。

用类似的方法制备了以下化合物：

	R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	相变点
5		(CH ₂) ₃ O			O(CH ₂) ₃		
		(CH ₂) ₄ O			O(CH ₂) ₄		
		(CH ₂) ₅ O			O(CH ₂) ₅		
10		(CH ₂) ₇ O			O(CH ₂) ₇		
		(CH ₂) ₈ O			O(CH ₂) ₈		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
15		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
20		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
25		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
		(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

30 实例 5

丙烯酸 3 - [反式 4 - [4 - [反式 - 4 - (3 - 丙烯酰氧丙基) 环己基] 苯乙炔基] 苯基] 环己基] 丙基酯



用实例 1 中陈述的操作程序, 把 2.29 克 (5mmols) 3 - [反式 - 4 -
5 - [4 - [4 - [反式 - 4 - (3 - 羟丙基) 环己基] 苯乙炔基] 苯基] 环己基]
- 1 - 丙醇, 1.08 克 (15mmols) 丙烯酸, 0.18 克 (1.5mmol) DMAP
和 2.88 克 (15mmol) EDC 在一起进行反应。粗产物通过把残余物在
硅胶上层析纯化并用环己烷/醋酸酯 (4 : 1) 作洗脱剂来提纯。产物
再从丙酮/乙醇 (1 : 2) 中重结晶析离即给出丙烯酸 3 - [反式 - 4 -
10 [4 - [4 - [反式 - 4 - (3 - 丙烯酰氧丙基) 环己基] 苯乙炔基] 苯基] 环
己基] 丙基酯。

原料 3 - [反式 - 4 - [4 - [4 - [反式 - 4 - (3 - 羟丙基) 环己基]
苯乙炔基] 苯基] 环己基] - 1 - 丙醇是由 4 - (4 - 羟基苯基) 环己酮制
造的。所需间隔单元的链长是先通过 Wittig 反应, 接着把形成的双键进
15 行催化氢化而合成的。然后把酚羟基转化为相应的三氟甲烷磺酸酯, 后
者再用已知的方法偶联到二芳基乙炔上 (A. Carpita; A. Lessi; R. Rossi;
Synthesis Communications 1984, 571)。二氧杂环戊烷保护基的酸催
化裂解接着用硼氢化钠还原即给出所需的二醇 (参看方案 5)。

用相似的方法制备了以下的化合物

20

R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	
	(CH ₂) ₄			(CH ₂) ₄		
	(CH ₂) ₅			(CH ₂) ₅		
	(CH ₂) ₆			(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₇			(CH ₂) ₇		

30

实例 6

制备一个含有按重量计 64 % 的 4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酸 4 - [4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酰氧] - 2 - 戊氧羰基苯基酯、按重量计 20 % 4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酸反式 - 4 - [4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酰氧] 环己基] 苯基酯、按重量计 12 % 的 4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酸 4 - [4 - 6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酰氧] - 2 - 甲基苯基酯和按重量计 4 % 4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酸 4 - [4 - (6 - 丙烯酰氧己氧) 苯甲酰氧] - 2 - 氯苯基酯的混合物。往其中加入按重量计 2 % 的光引发剂 (IRGACURE, Ciba-Geigy 公司生产) 和按重量计 2 % 的抑制剂 (BHT)。得到的混合物溶解在苯甲醚中 (按重量计 20 %), 然后以每分钟 900 转的转速旋转涂布在玻璃基底上。后者涂布有磨擦过的聚酰亚胺 (SE 510, NISSAN 产品)。涂层在室温下, 在真空室中用氙灯照射 (例如 30 分钟) 来交联。即产生层厚度为 1 微米、双折射约 0.15 的平行定向的向列层。这种向列层可作为一种光学阻滞器。

实例 7

把按重量计 2 % 的 IRGACURE 和按重量计 2 % 的 BHT 加到与实例 6 中所指定的组成相同的混合物中。把得到的混合物溶解在苯甲醚中 (按重量计 20 %), 以每分钟 900 转的转速旋转涂布到预先已涂布有丙烯酸甲基丙烯酰氧乙基 - 3 - (E) - [4 - 氰基 - 4' - 联苯基] 酯的定向层的玻璃薄片上, 该定向层可形成光聚合的网络 (PPN), 这种定向层通过蒙片用线偏振光照射形成预定的光刻图案。新的涂层 (在 PPN 层之上) 在 40 °C 在加热台上干燥, 然后在真空室中于真空和室温条件下暴露于氙灯光照射下。已记存的原始结构被维持并精确地并入新的网络中。可检测到清晰的双折射 (Δn), 这种涂层可用作主体构造的光学阻滞器。