[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07D319/12 C07D405/14
C09K 19/34
//(C07D405/14,319: 12,
239: 34,239: 34)

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96110271.3

[45]授权公告日 2002 年 12 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1097048C

[22]申请日 1996.7.25 [21]申请号 96110271.3

[30]优先权

[32]1995.7.28 [33]CH [31]2219/95

[32]1996.5.9 [33]EP [31]96107342.6

[73]专利权人 罗利克公司

地址 瑞士楚格

[72]发明人 斯蒂芬·凯利

[56]参考文献

EP630892 1994.12.18 C07D309/10

审查员 陈 真

[74]专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

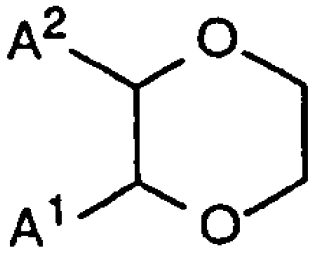
代理人 巫肖南

权利要求书 7 页 说明书 18 页

[54]发明名称 可光交联的 1,4 – 二噁烷 – 2,3 – 二基衍生物

[57]摘要

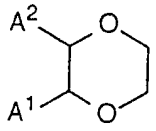
本发明涉及一种通式 I 的可光交联的液晶化合物,式中 A^1 和 A^2 分别表示一种可交联的内消旋配合基,还涉及含有这类化合物的液晶混合物,以及当它们处于交联状态时作为光学元件的应用。



I

ISSN1008-4274

1、具有下列结构通式的化合物

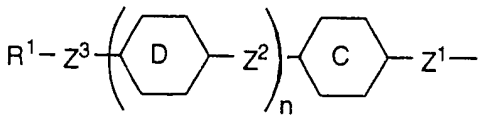


I

其中

A^1 和 A^2 分别表示一个可交联的内消旋配合基。

2、根据权利要求 1 的化合物，其中该内消旋配合基 A^1 和 A^2 表示一种通式 II 的基团



II

其中

环 C 和环 D 分别各自表示吡啶－ 2, 5 －二基，嘧啶－ 2, 5 －二基，反－ 1,4 －亚环已基，反－ 1, 3 －二嘿烷－ 2, 5 －二基，或任选地被卤素，甲基和/或氰基取代的 1, 4 －亚苯基;

Z^1 表示－ CH_2 －$(CH_2)_m$ －，－$(CH_2)_mO$ －，－ $O(CH_2)_m$ －，－ COO －，－ OOC －，－$(CH_2)_mCOO$ －或－$(CH_2)_mOOC$ －;

Z^2 表示一个单键，－ CH_2CH_2 －，－ CH_2O －，－ OCH_2 －，－ COO －，－ OOC －，－$(CH_2)_4$ －，－ $O(CH_2)_3$ －或－$(CH_2)_3O$ －;

Z^3 表示－$(CY_2)_m$ －，－ $O(CY_2)_m$ －，－$(CY_2)_mO$ －，－$(CY_2)_mCOO$ －，－$(CY_2)_mOOC$ －，－$(Si[CH_3)_2]O)_m$ －，－ $OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2O$ －或－$NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2NH$ －;

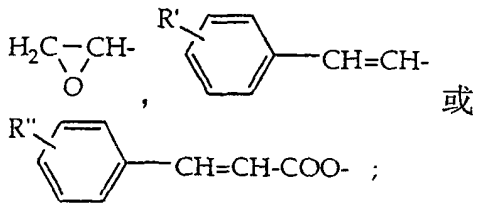
Y 表示氢或氟;

n 表示 0， 1 或 2;

m 表示一个 1 ~ 16 的整数; 以及

R^1 表示一个具有下列结构的可交联的基团: $CH_2 = CH$ －， $CH_2 = CH$ － COO －， $CH_2 = C(CH_3)$ － COO －， $CH_2 = C(Cl)$ － COO －， $CH_2 = C(Ph)$ － COO －， $CH_2 = CH$ － COO － Ph －， $CH_2 = CH$ － CO － NH －， $CH_2 = C(CH_3)$ － CONH －， $CH_2 = C(Cl)$ － CONH －， $CH_2 = C(Ph)$ － CONH －， $CH_2 = C(COOR^1)$ － CH_2 － COO －， $CH_2 = CH$ － O －， $CH_2 = CH$ － OOC －， Ph － CH = CH

－，$CH_3-C(=NR')-$，顺，反 HOO－CR′＝CR′－COO－，



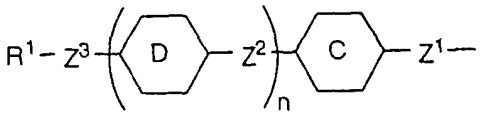
Ph 表示苯基;

R'表示低碳烷基; 以及

R"表示甲基，甲氧基，氰基或卤素;

但是 R^1-Z^3 必须不含－O－O－或－N－O－基团。

3、根据权利要求 1 或 2 的化合物，其中内消旋配合基 A^1 和 A^2 表示通式 II 的基团



II

其中

环 C 和环 D 分别各自表示吡啶－2, 5－二基，嘧啶－2, 5－二基，反－1, 4－亚环已基，反－1, 3－二噁烷－2, 5－二基，或任选地被卤素，甲基和/或卤基取代的 1, 4－亚苯基;

Z^1 表示－CH_2-CH_2-，－CH_2O-，－COO－，－OOC－，－$(CH_2)_4-$或－$(CH_2)_3O-$;

Z^2 表示一个单键，－CH_2CH_2-，－CH_2O-，－OCH_2-，－COO－，－OOC－，－$(CH_2)_4-$，－$O(CH_2)_3-$或－$(CH_2)_3O-$;

Z^3 表示－$(CY_2)_m-$，－$O(CY_2)_m-$，－$(CY_2)_mO-$，－$(CY_2)_mCOO-$，－$(CY_2)_mOOC-$，－$(Si[(CH_3)_2]O)_m-$，－$OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2O-$或－$NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2NH-$;

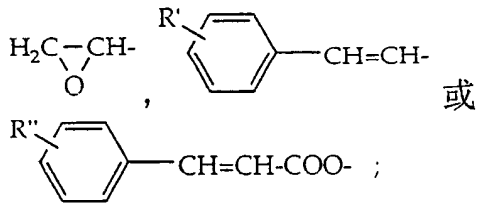
Y 表示氢或氟;

n 表示 0 或 1;

m 表示一个 1～16 的整数; 以及

R^1 表示一个具有下列结构的可交联的基团: $CH_2=CH-$，$CH_2=CH-COO-$，$CH_2=C(CH_3)-COO-$，$CH_2=C(Cl)-COO-$，$CH_2=C(Ph)-COO-$，$CH_2=CH-COO-Ph-$，$CH_2=CH-CO-NH-$，$CH_2=C(CH_3)-CONH-$，$CH_2=C(Cl)-CONH-$，$CH_2=C(Ph)-CONH-$，$CH_2=C(COOR^1)-$

CH_2-COO-，$CH_2=CH-O-$，$CH_2=CH-OOC-$，$Ph-CH=CH-$，$CH_3-C(=NR')-$，顺，反 $HOO-CR'=CR'-COO-$，



或 ；

Ph 表示苯基；

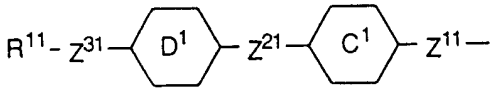
R'表示低碳烷基；以及

R"表示甲基，甲氧基，氰基或卤素；

但是 R^1-Z^3 必须不含 $-O-O-$ 或 $-N-O-$ 基团。

4、根据权利要求 2 或 3 的化合物，其中内消旋配合基 A^1 和 A^2 具有相同的含义。

5、根据权利要求 4 的化合物，其中 A^1 和 A^2 基团表示一个通式 II - a 的基团



II-a

其中

环 C^1 和环 D^1 表示吡啶-2,5-二基，嘧啶-2,5-二基或任选地被氟取代的 1,4-亚苯基；

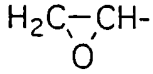
Z^{11} 表示 $-CH_2CH_2-$，$-CH_2O-$，$-COO-$ 或 $-OOC-$；

Z^{21} 表示一个单键，$-CH_2O-$，$-COO-$ 或 $-OOC-$；

Z^{31} 表示 $-(CH_2)_{m'}-$，$-(CH_2)_{m'}O-$，$-(CH_2)_{m'}COO-$ 或 $-(CH_2)_{m'}OOC-$；

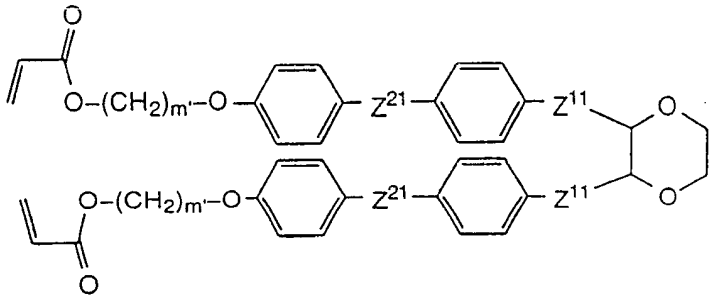
m'表示一个 3 ~ 12 的整数；以及

R^{11} 表示 $CH_2=CH-COO-$，$CH_2=C(CH_3)-COO-$，$CH_2=CH-O-$

或 

。

6、根据权利要求 5 具有下列结构式的化合物



I-A

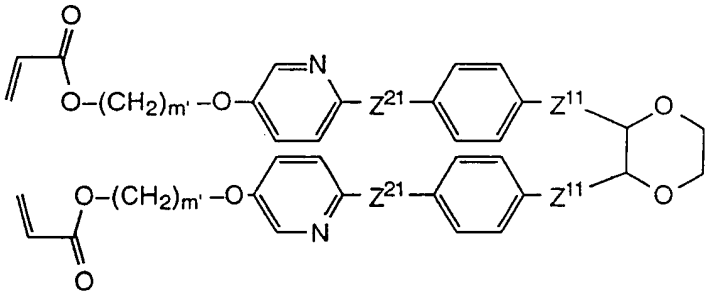
其中

Z^{11}表示 - COO - ;

Z^{21}表示一个单键或 - COO - , 尤其是 - COO - ; 以及

m'表示一个 3 ~ 12 的整数。

7、根据权利要求 5 具有下列结构式的化合物



I-B

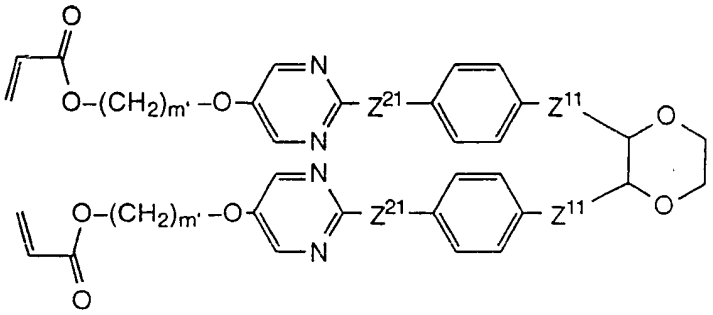
其中

Z^{11}表示 - COO - ;

Z^{21}表示一个单键或 - COO - , 尤其是 - COO - ; 以及

m'表示一个 3 ~ 12 的整数。

8、根据权利要求 5 具有下列结构式的化合物



I-C

其中

Z^{11}表示 - COO - ;

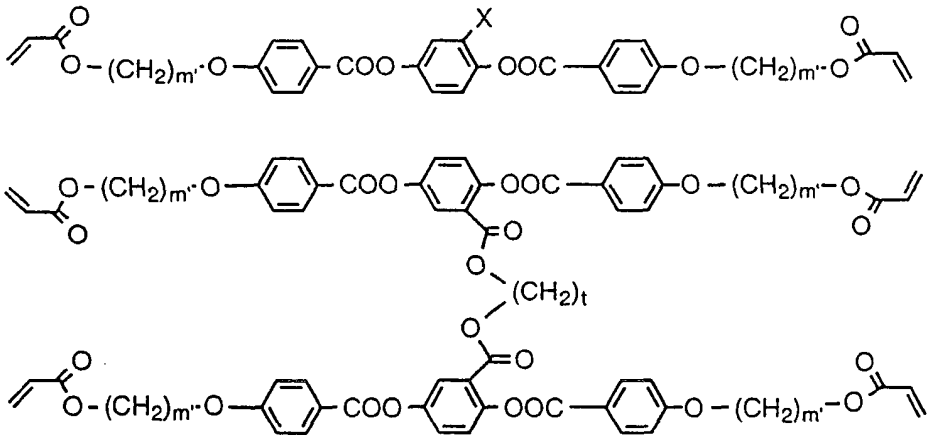
Z^{21}表示一个单键或 - COO - , 尤其是 - COO - ; 以及

m'表示一个 3 ~ 12 的整数。

9、根据权利要求 6 ~ 8 中任一项的化合物，其中 Z^{11} 和 Z^{21} 表示 - COO - 。

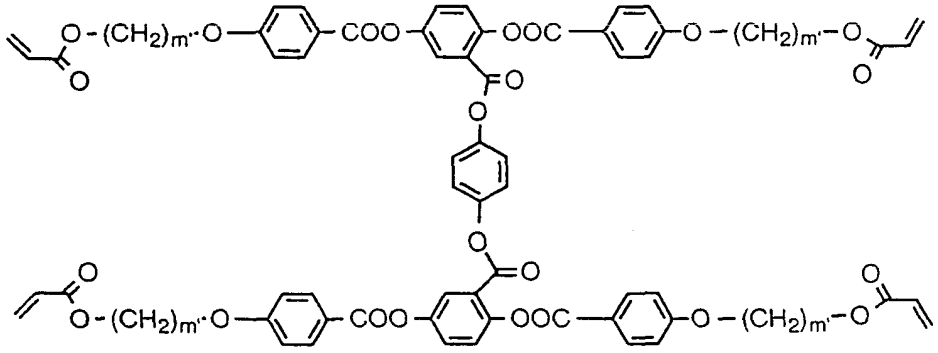
10、一种可交联的液晶混合物，至少含有两种组分，其中至少一种组分是如权利要求 1 定义的通式 I 的化合物。

11、根据权利要求 10 的一种可交联的液晶混合物，除含有一个或多个通式 I 的化合物外，可含有一个或多个通式如下的化合物

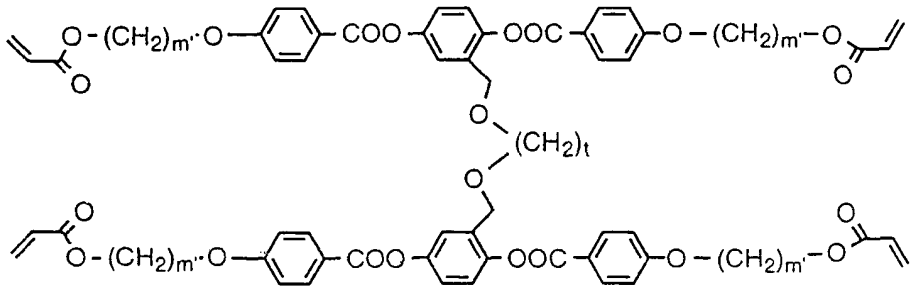


III

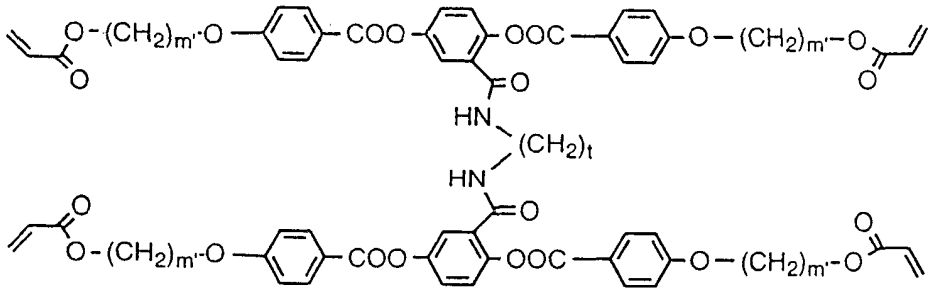
IV



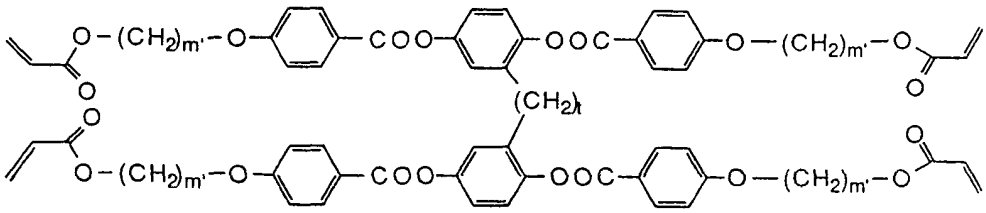
V



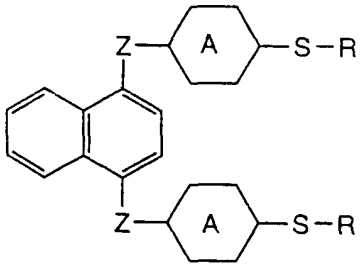
VI



VII

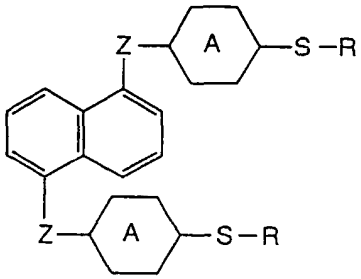


VIII



IX

以及



X

其中

X 表示氢，氟，氯，溴或甲基;

m'表示一个 3 ~ 12 的整数;

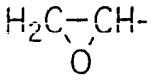
t 表示一个 2 ~ 12 的整数;

Z 表示 - OCH_2 - 或 - OOC - ;

A 表示 1, 4 - 亚苯基或 2 - 或 3 - 氟 - 1, 4 - 亚苯基;

S 表示 - $(CH_2)_{m'}$ - 或 - $(CH_2)_{m'}O$ - ; 以及

R 表示 CH_2 = CH - COO - , CH_2 = $C(CH_3)$ - COO - , CH_2 = CH - O -

或 

12、根据权利要求 1 ~ 9 中任一项的化合物，当其处于交联状态时作为光学元件的应用。

13、根据权利要求 10 或 11 的可交联的液晶混合物，当其处于交联状态时作为光学元件的应用。

可光交联的 1,4 - 二噁烷 - 2,3 - 二基衍生物

本发明涉及一种可光交联的液晶 1,4 - 二噁烷 - 2,3 - 二基衍生物，含有这类化合物的液晶混合物，以及当它们处于交联状态时作为光学元件的应用。

被提供适量光引发剂的可光交联的液晶，可以通过合适的定向层取向在一种基片上或一种元件中，或者在一个场中取向，这样在这种状态下当用适当波长的光照射时，它可被交联。这样产生的结构即使在高温下也能保持。这样，可以生产光学元件包括，如波导，光栅和滤光片，压电元件以及具有非线性光学性能(NLO)的元件。这类光学元件可以用于，如双频元件(SHG)或彩色滤光片中。

其它性能包括，如双折射，折射率及光透射率，等等根据所应用的领域必须满足不同的要求。因此，滤光片用的材料必须在与滤光片表面垂直的方向上有强吸收。

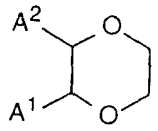
可光交联的液晶除作为光学元件的常规应用外，这类液晶材料也适合用作光学数据传输的光纤的包层。这类物质的应用增加了纤维长轴方向上的弹性模数，降低了热膨胀系数，并避免了微失真损失。这样导致了机械稳定性的提高。

可光交联的液晶必须具有良好的化学和热稳定性，在常规的溶剂中具有良好的溶解性，对电场和磁场辐射有良好的稳定性。它们在温度范围为约从 25 ℃至约 + 100 ℃，尤其是从约 25 ℃至约 + 80 ℃内应有合适的中间相(mesophase) 。并且，各组分彼此间有良好的混溶性是非常重要的，因为液晶通常是作为几种组分的混合物而被使用。常规的可光化齐聚或可光化聚合的液晶通常具有较高的熔点和清亮点(clearing point)。这样存在不利的一面即一种自发的热聚合反应在制备过程中过早地发生，该制备是在仅低于清亮点的温度下进行，因为在此温度下液晶态的粘度最低，因而具有良好的取向性。这种自发的聚合反应导致了畴的形成，从而使得所产生的交联层的光学和热学性能明显受到影响。通过制备含有几种组分的复杂的化合物，可以降低熔点，从而使得加工可在较低温度下进行，但同时导致常规的可聚合的液晶有结晶的危险。可光化齐聚或光化聚合的化合物在，例如， EP - A - 0 331 233 中作了描述。

因此有制备尤其是用于滤光片中的，具有相对低的熔点和清亮点的可光化齐聚或可光化聚合的化合物的需要，以便于它们可以极易在高于室温在液晶态下或溶液中制备出来。并且，它们应尽可能无畴地可取向和可结构化，并在交联态时应有极好的热稳定性和长期稳定性。而且，尤其是对于光学阻尼器，应当存在具有可调整的光学各向异性的混合物，以便于，光学阻尼器的光学延迟可被调整。常规的可光

化齐聚或可光化聚合的液晶，如 EP - A - 0 331 233 所述，主要含有芳环，因此通常具有极大的光学各向异性。

本发明所提供的化合物非常适合用作这类液晶混合物的组分或单一组分。它们是具有下列通式的化合物



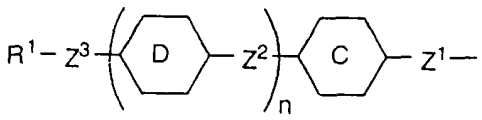
I

其中

A^1 和 A^2 分别表示一个可交联的内消旋配合基(mesogenic residue)。

因为根据本发明的通式 I 的化合物或者含这类化合物的混合物具有中间相，所以它们可以在交联前，通过应用电场或磁场取向在一种定向层上。这样可以产生一种均匀层。

优选地，该内消旋配合基 A^1 和 A^2 分别表示一个通式 II 的基团:



II

其中

环 C 和环 D 各自分别表示吡啶 - 2, 5 - 二基，嘧啶 - 2, 5 - 二基，反 - 1, 4 - 亚环己基，反 - 1, 3 - 二噁烷 - 2, 5 - 二基，或被卤素，甲基和/或氰基任选取代的 1, 4 - 亚苯基;

Z^1 表示 - CH_2 - $(CH_2)_m$ - ，- $(CH_2)_mO$ - ，- $O(CH_2)_m$ - ，- COO - ，- OOC - ，- $(CH_2)_mCOO$ - 或 - $(CH_2)_mOOC$ - ;

Z^2 表示一个单键，- CH_2CH_2 - ，- CH_2O - ，- OCH_2 - ，- COO - ，- OOC - ，- $(CH_2)_4$ - ，- $O(CH_2)_3$ - 或 - $(CH_2)_3O$ - ;

Z^3 表示 - $(CY_2)_m$ - ，- $O(CY_2)_m$ - ，- $(CY_2)_mO$ - ，- $(CY_2)_mCOO$ - ，- $(CY_2)_mOOC$ - ，- $(Si[CH_3)_2]O)_m$ - ，- $OCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2O$ - 或 - $NHCH_2(Si[(CH_3)_2]O)_mSi[(CH_3)_2]CH_2NH$ - ;

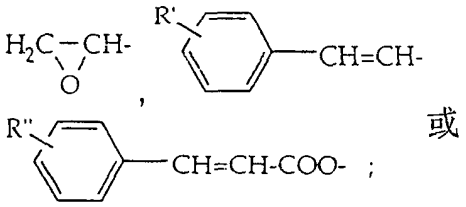
Y 表示氢或氟;

n 表示 0， 1 或 2 ;

m 表示一个 1 ~ 16 的整数; 以及

R^1 表示一个具有下列结构的可交联的基团: CH_2 = CH - ， CH_2 = CH - COO - ， CH_2 = C(CH_3) - COO - ， CH_2 = C(Cl) - COO - ， CH_2 = C(Ph) - COO - ， CH_2 = CH - COO - Ph - ， CH_2 = CH - CO - NH - ， CH_2 = C(CH_3) - CONH

－，$CH_2=C(Cl)-CONH-$，$CH_2=C(Ph)-CONH-$，$CH_2=C(COOR')-CH_2-COO-$，$CH_2=CH-O-$，$CH_2=CH-OOC-$，Ph－CH＝CH－，$CH_3-C(=NR')-$，顺，反 HOO－CR′＝CR′－COO－，



或

Ph 表示苯基；

R'表示低碳烷基；以及

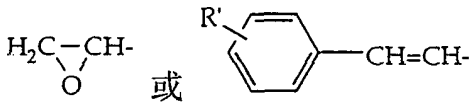
R"表示甲基，甲氧基，氰基或卤素；

但是 R^1-R^3 必须不含－O－O－或－N－O－基团。

式中两个内消旋配合基 A^1 和 A^2 具有相同含义的通式 I 的化合物尤其被优选。

通式 II 的基团 A^1 和 A^2，式中环 C 和环 D 分别表示吡啶－2，5－二基，嘧啶－2，5－二基或未取代的或被氟取代的 1,4－亚苯基，Z^1 表示－CH_2-CH_2-，－CH_2O-，－COO－或－OOC－，Z^2 表示一个单键，－CH_2CH_2-，－CH_2O-，－OCH_2-，－COO－或－OOC－以及 Z^3 表示－$(CH_2)_m-$，－$(CH_2)_mO-$，－$(CH_2)_mCOO-$或－$(CH_2)_mOOC-$是特别优选的。

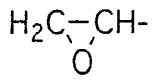
可交联的基团 R^1 优选表示 $CH_2=CH-COO-$，$CH_2=C(CH_3)-COO-$，$CH_2=C(Cl)-COO-$，$CH_2=C(Ph)-COO-$，$CH_2=CH-COO-Ph-$，$CH_2=CH-CONH-$，$CH_2=C(CH_3)-CONH-$，$CH_2=C(Ph)-CONH-$，$CH_2=CH-O-$，$CH_2=CH-OOC-$，顺，反 HOO－CR'＝CR'－COO－，



其中 R'和 R"具有上面所给的含义。

正是这些基团可以在当通式 I 的化合物在场中取向后可被光化交联。

尤其优选的 R^1 基团是：$CH_2=CH-COO-$，$CH_2=C(CH_3)-COO-$，

$CH_2=CH-O-$及 。

下面将解释上面所用的术语：

“任选地被卤素、甲基和/或氰基取代的 1，4－亚苯基”在本发明里包括 1，4－亚苯基以及被氟、溴、氯、甲基或氰基单取代或多取代的 1,4－亚苯基，包括，

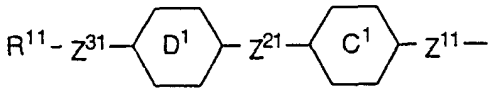
如 2 - 或 3 - 氟 - 1, 4 - 亚苯基, 2, 3 - 二氟 - 1, 4 - 亚苯基, 2, 6 - 或 3, 5 - 二氟 - 1, 4 - 亚苯基, 2 - 或 3 - 氯 - 1, 4 - 亚苯基, 2, 3 - 二氯 - 1, 4 - 亚苯基, 2, 6 - 或 3, 5 - 二氯 - 1, 4 - 亚苯基, 2 - 或 3 - 溴 - 1, 4 - 亚苯基, 2 - 或 3 - 甲基 - 1, 4 - 亚苯基, 2 - 或 3 - 氰基 - 1, 4 - 亚苯基及类似物;

"低碳烷基"包括含 1 ~ 5 个碳原子的直链或支链的基团如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 异丙基, 异丁基, 叔丁基及类似物;

"卤素"代表氟, 氯或溴, 尤其是氟。

改变侧链 A^1 和 A^2 中的环, 可以影响本发明化合物的中间相类型。这样, 芳环如亚苯基有产生近晶相的趋势, 而饱和环如反 - 1, 4 - 亚环已基或反 - 1, 3 - 二噁烷 - 2, 5 - 二基环则有产生向列相的趋势。

优选地, 内消旋配合基 A^1 和 A^2 表示式中 n = 1 的通式 II 的基团, 即通式 II - a 的基团



II - a

其中

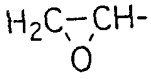
环 C^1 和环 D^1 表示吡啶 - 2, 5 - 二基, 嘧啶 - 2, 5 - 二基或可被氟任选取代的 1, 4 - 亚苯基;

Z^{11} 表示 - CH_2CH_2 -, - CH_2O -, - COO - 或 - OOC -;

Z^{21} 表示一个单键, - CH_2O -, - COO - 或 - OOC -;

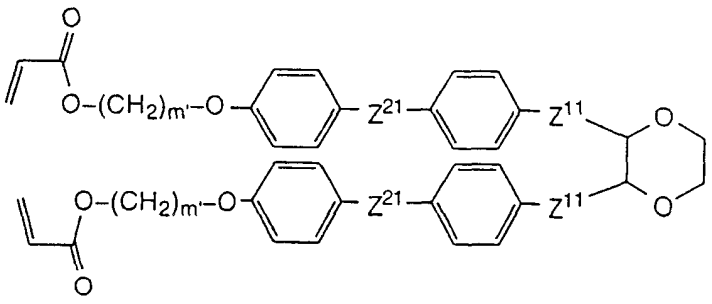
Z^{31} 表示 - $(CH_2)_{m'}$ -, - $(CH_2)_{m'}O$ -, - $(CH_2)_{m'}COO$ - 或 - $(CH_2)_{m'}OOC$ -;

m'表示一个 3 ~ 12 的整数; 以及

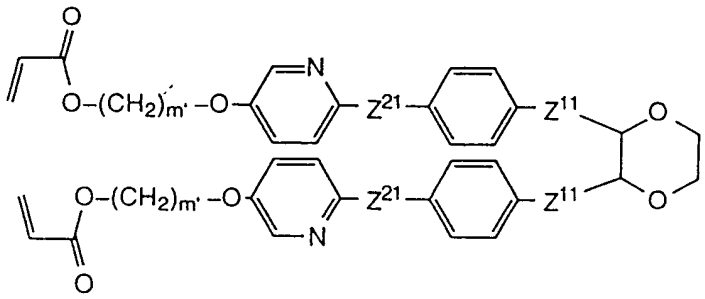
R^{11} 表示 CH_2 = CH - COO -, CH_2 = C(CH_3) - COO -, CH_2 = CH - O - 或 

。

通式如下的化合物尤其被优选

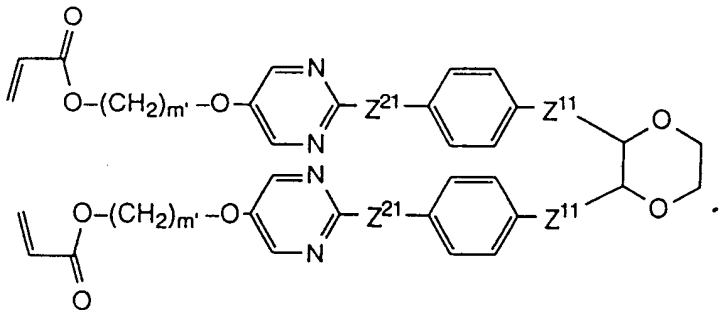


I - A



I - B

以及



I - C

其中

Z^{11} 表示 - COO - ;

Z^{21} 表示一个单键或 - COO - , 尤其是 - OOC - ; 以及

m'表示一个 3 ~ 12 的整数。

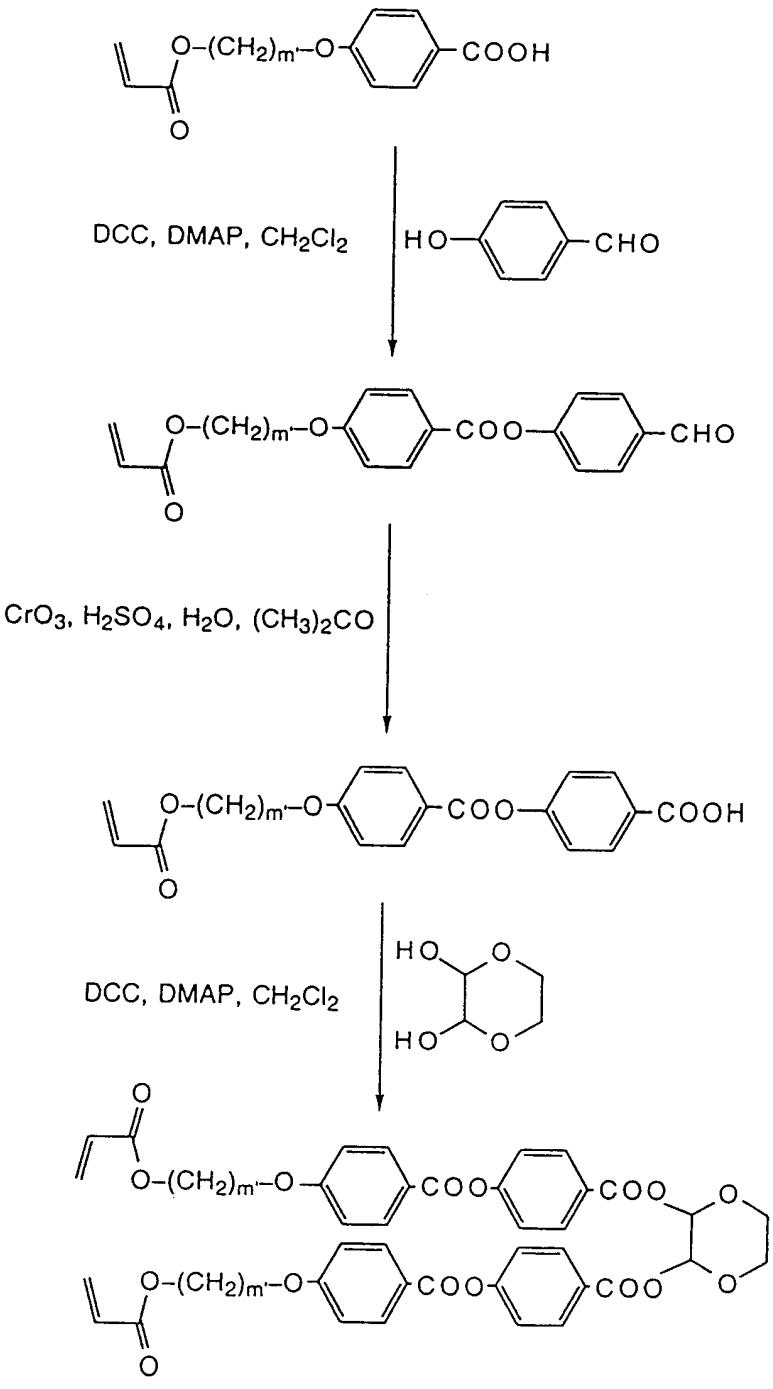
其中 A^1 和 A^2 具有相同含义的式 I 化合物, 很容易通过合成得到, 并可以通过如类似流程 1 ~ 5 所示的方法生产。这样, 反 - 2, 3 - 二羟基 - 1, 4 - 二噁烷可以按本身已知的方法与(ω - 丙烯酰氧基烷氧基)取代的羧酸反应。该酯化反应可以如, 通过与四氢呋喃(THF)中的相应的甲磺酸酯反应或者在二氯甲烷或其它合适的溶剂包括如氯仿中的 N, N' - 二环己基碳化二亚胺(DCC)和 4 - (二甲氨基)吡啶(DMAP)的存在下进行。在威廉逊醚化反应中反 - 2, 3 - 二羟基 - 1, 4 - 二噁烷也可以与(ω - 丙烯酰氧基烷氧基)取代的苄基的甲苯磺酸酯反应。该酯化反应可以如, 在室温下在二甲氧基乙烷(DME)中的或其它合适溶剂包括如 N, N' - 二甲基甲酰胺(DMF)中的叔丁醇钾的存在下进行。反 - 2, 3 - 二羟基 - 1, 4 - 二噁烷市场上可以买到。

其中 A^1 和 A^2 不同的式 I 化合物, 可以通过将反 - 2, 3 - 二羟基 - 1, 4 - 二噁烷与(ω - 丙烯酰氧基烷氧基)取代的羧酸进行单酯化反应制备。与一种不同的(ω - 丙烯酰氧基烷氧基)取代的羧酸进行的后续酯化反应, 可以给出不对称的二酯。相应的不对称二醚可以通过类似的两步法得到, 其中, 例如, 反 - 2, 3 - 二羟基 - 1, 4 - 二噁烷首先与(ω - 丙烯酰氧基烷氧基)取代的苄基的甲苯磺酸酯进行单烷基化反应, 然后再与一种不同的(ω - 丙烯酰氧基烷氧基)取代的苄基的甲苯磺酸酯进行

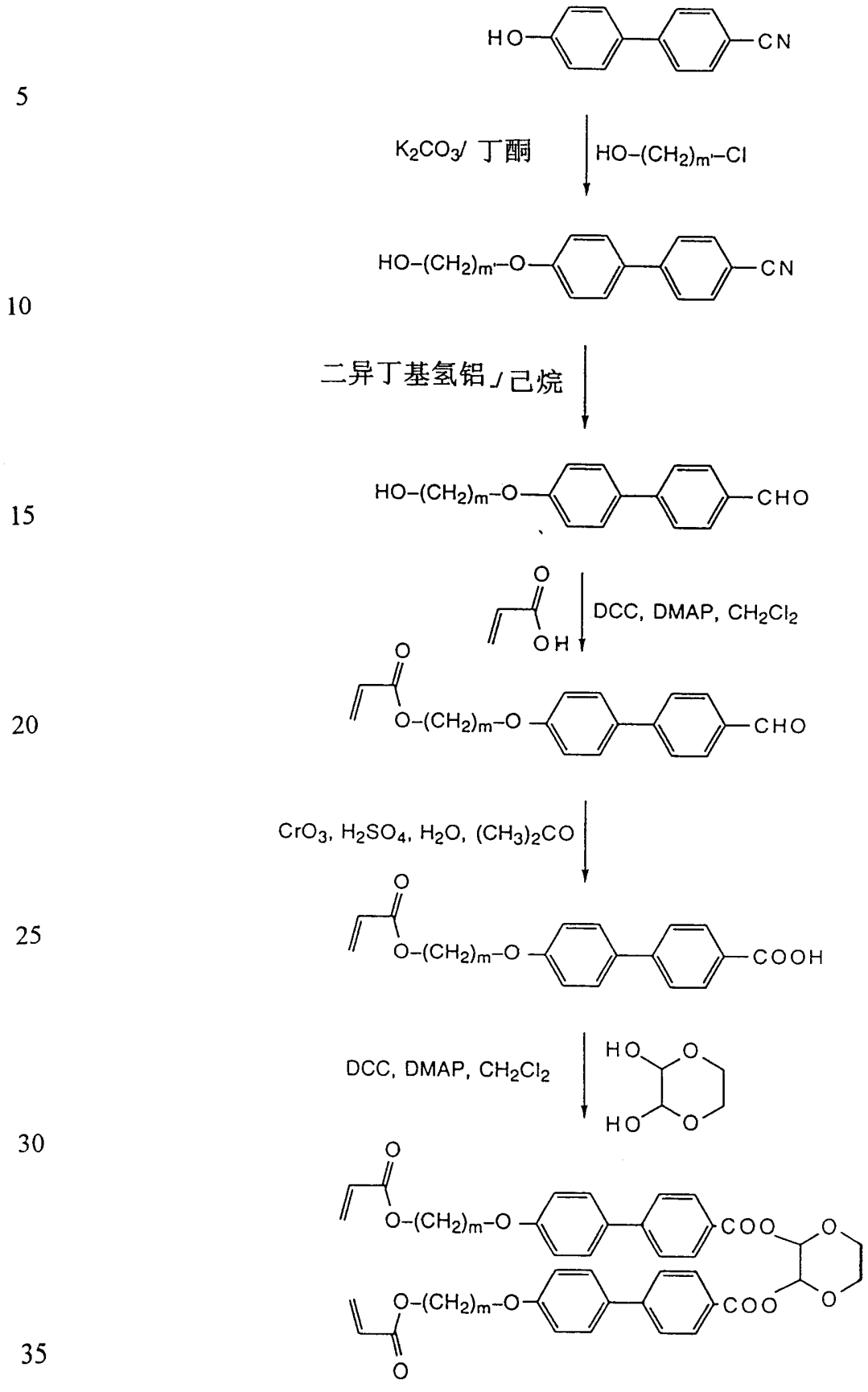
后续单烷基化反应而得到。起始原料是已知的，部分是市场上可以买到的。

流程 1 ~ 5所示的反应是液晶化学中的标准方法。流程中所用的符号具有以上所述的含义。

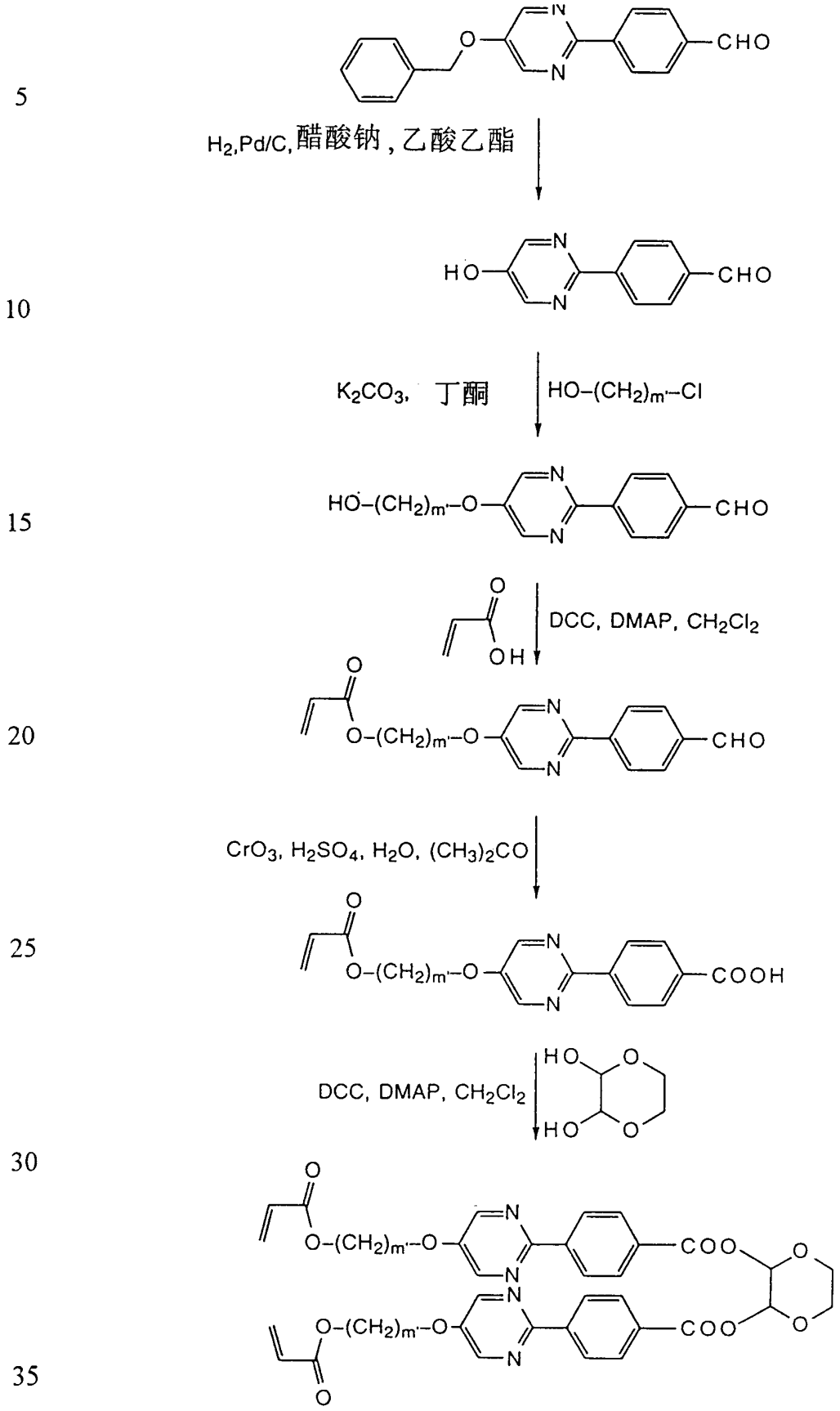
流程 1



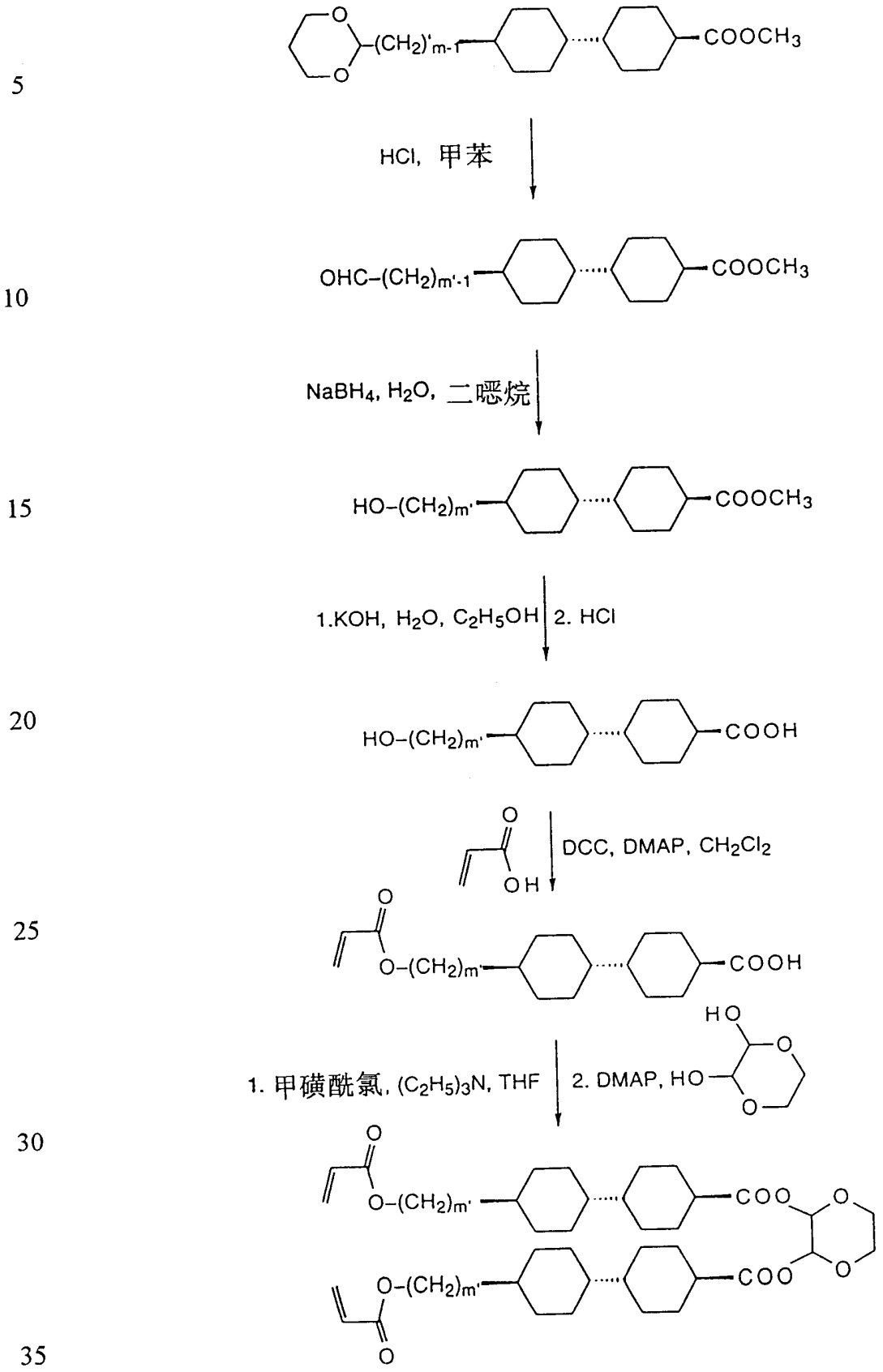
流程 2


HO
CN
K2CO3/ 丁酮
HO-(CH2)m-Cl
HO-(CH2)m-O
CN
二异丁基氢铝/己烷
HO-(CH2)m-O
CHO
O
OH
DCC, DMAP, CH2Cl2
O
O-(CH2)m-O
CHO
CrO3, H2SO4, H2O, (CH3)2CO
O
O-(CH2)m-O
COOH
DCC, DMAP, CH2Cl2
HO
O
HO
O
O
O-(CH2)m-O
COO
O
O
O-(CH2)m-O
COO
O
O

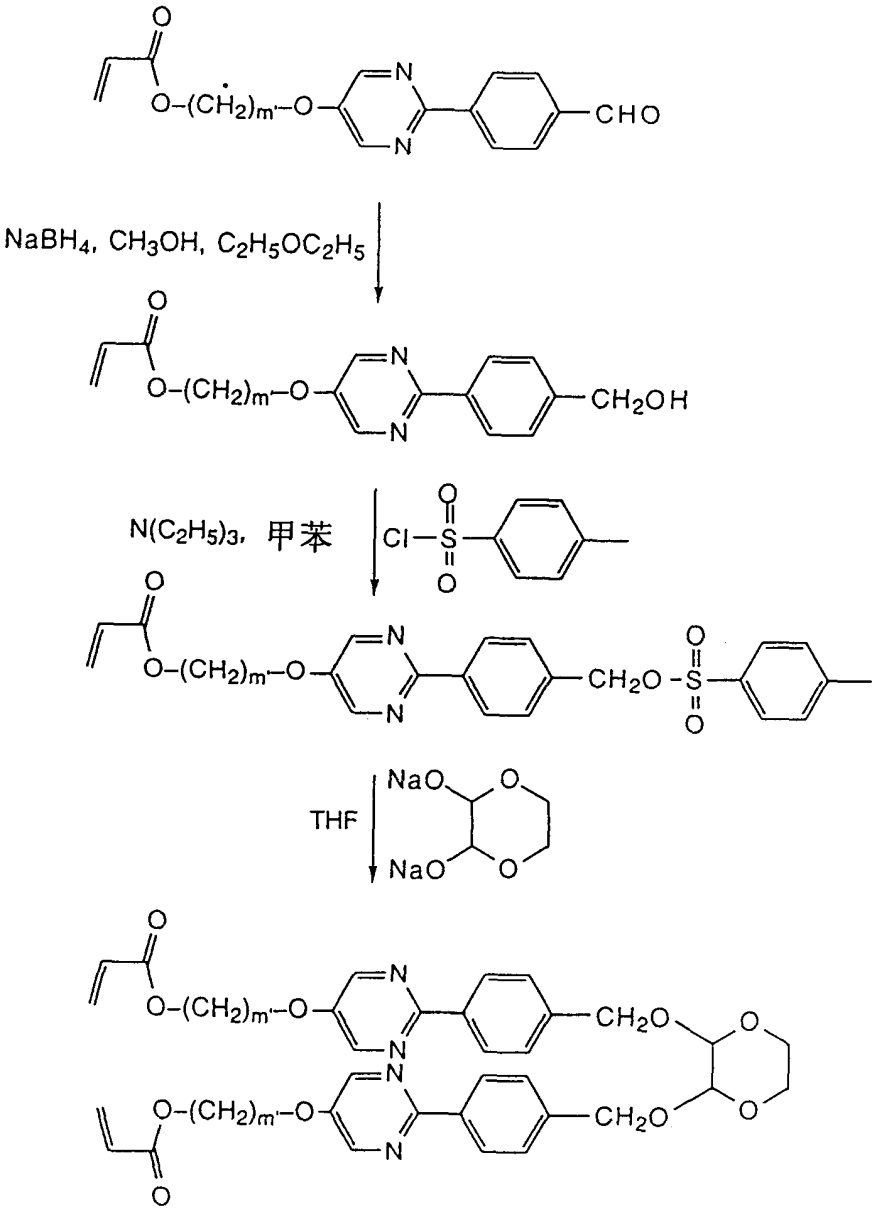
流程 3


CHO
H2,Pd/C,醋酸钠，乙酸乙酯
HO
CHO
K2CO3, 丁酮
HO-(CH2)m'-Cl
HO-(CH2)m'-O
CHO
DCC, DMAP, CH2Cl2
O-(CH2)m'-O
CHO
CrO3, H2SO4, H2O, (CH3)2CO
O-(CH2)m'-O
COOH
DCC, DMAP, CH2Cl2
HO
HO
O-(CH2)m'-O
COO
O-(CH2)m'-O
COO

流程 4


COOCH3
HCl, 甲苯
OHC-(CH2)m'-1
NaBH4, H2O, 二噁烷
HO-(CH2)m'
1.KOH, H2O, C2H5OH 2. HCl
COOH
DCC, DMAP, CH2Cl2
1. 甲磺酰氯, (C2H5)3N, THF 2. DMAP, HO

流程 5



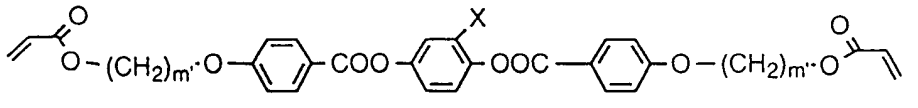
每一步中掺入少量的 BHT(2, 6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯酚/“丁基羟基甲苯”)以阻止所不需要的热交联。

通式 I 的化合物可以作为单一化合物使用或者作为彼此的混合物和/或与其它液晶组分的混合物而使用。

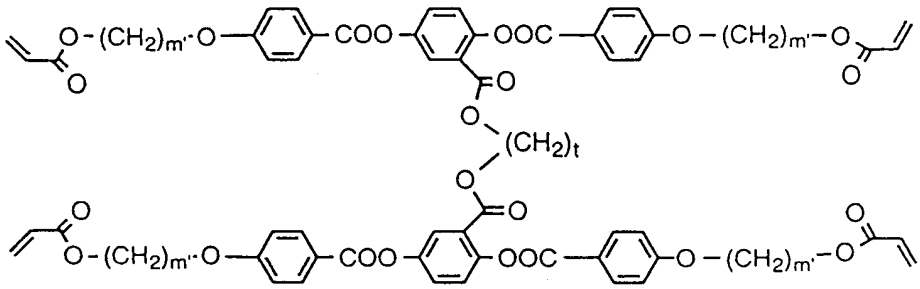
根据本发明的液晶混合物至少含有两种组分，其中至少一种组分是通式 I 的化合物。第二种组分或其它的任何组分可以是通式 I 的其它的化合物或其它已知的具有可光交联的基团的液晶化合物。该混合物中可以存在一个或多个手性组分。

由于通式 I 的化合物具有良好的溶解性以及它们彼此之间良好的混溶性，根据本发明的混合物中通式 I 的化合物的含量可以很高，并可等于 100wt.% (重量百分数)。

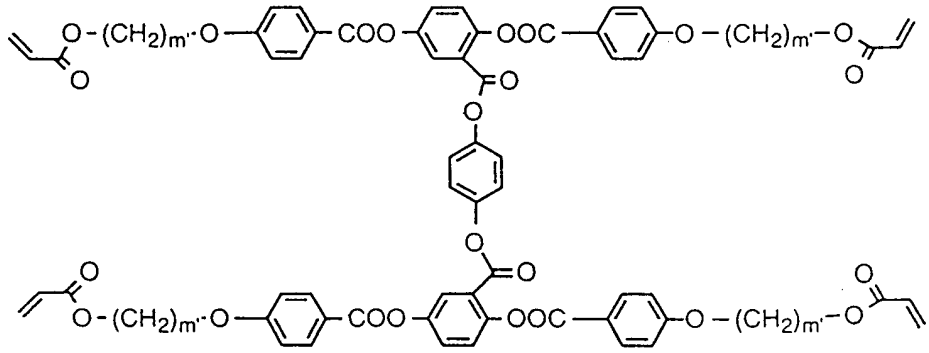
根据本发明的混合物，优选地，除含一种或多种通式I的化合物外，还可含有一种或多种具有下列结构通式的化合物



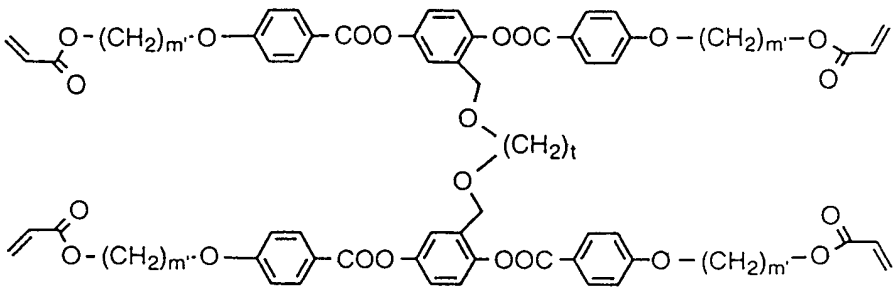
III



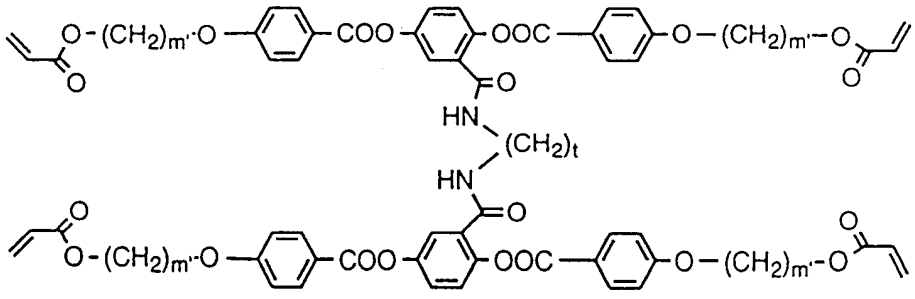
IV



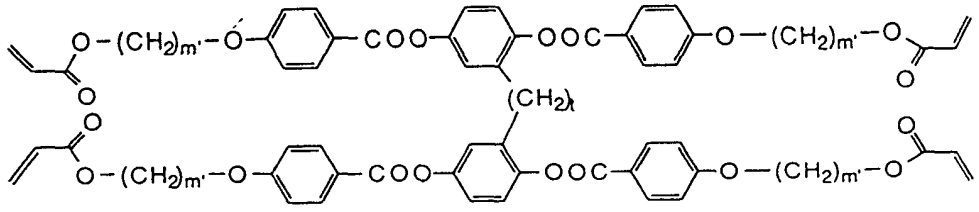
V



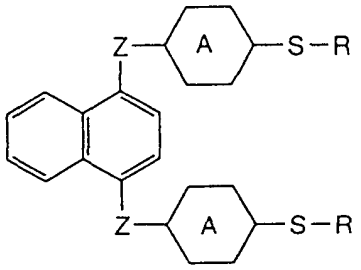
VI



VII

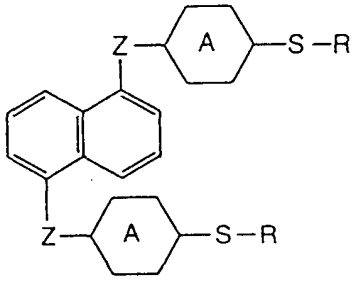


VIII



IX

以及



X

其中

X 表示氢，氟，氯，溴或甲基;

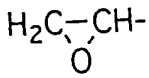
m'表示一个 3 ~ 12 的整数;

t 表示一个 2 ~ 12 的整数;

Z 表示 - OCH_2 - 或-OOC - ;

A 表示 1, 4 - 亚苯基或 2 - 或 3 - 氟 - 1, 4 - 亚苯基;

S 表示 - $(CH_2)_{m'}$ - 或 - $(CH_2)_{m'}O$ - ; 以及

R 表示 CH_2 = CH - COO - , CH_2 = C(CH_3) - COO - , CH_2 = CH - O - 或 

通式 I 的化合物以及含有这些化合物的液晶混合物的制法在下列实施例中进行了详细说明。 C 表示结晶相， S 表示近晶相， N 表示向列相以及 I 表示各向同性相。

实施例 1

将0.43 g N, N'－二环己基碳化二亚胺(DCC)在5分钟内和搅拌下加入到25 ml含0.1 g反－2,3－二羟基－1,4－二噁烷、0.9 g 4－(4－[8－丙烯酰氧基辛氧基]苯基羰氧基)苯甲酸以及0.05 g 4－(二甲氨基)吡啶(DMAP)的二氯甲烷溶液中。将反应混合物搅拌过夜，过滤，将滤液进行浓缩。在硅胶上以己烷/乙酸乙酯(体积比为8:2)对残余物进行色谱层析。将馏分(根据薄层色谱分析为纯馏分)从乙醇中重结晶，得到0.15 g 反－2,3－二[4－(4－[8－丙烯酰氧基辛氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷；熔点(C－N) 98 ℃以及清亮点(N－I) 153 ℃。

下列化合物可通过类似方法制备:

反－2,3－二[4－(4－[3－丙烯酰氧基丙氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[4－丙烯酰氧基丁氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[5－丙烯酰氧基戊氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[6－丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[7－丙烯酰氧基庚氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[9－丙烯酰氧基壬氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[10－丙烯酰氧基癸氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[11－丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[12－丙烯酰氧基十二烷氧基]苯基羰氧基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[3－丙烯酰氧基丙氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[4－丙烯酰氧基丁氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[5－丙烯酰氧基戊氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[6－丙烯酰氧基己氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[7－丙烯酰氧基庚氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[8－丙烯酰氧基辛氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[9－丙烯酰氧基壬氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[10－丙烯酰氧基癸氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[11－丙烯酰氧基十一烷氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[12－丙烯酰氧基十二烷氧基]联二苯基－4'－羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[3－丙烯酰氧基丙氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[4－丙烯酰氧基丁氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[5－丙烯酰氧基戊氧基]嘧啶－2－基]苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[6－丙烯酰氧基己氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[7－丙烯酰氧基庚氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[8－丙烯酰氧基辛氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[9－丙烯酰氧基壬氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[10－丙烯酰氧基癸氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[11－丙烯酰氧基十一烷氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[12－丙烯酰氧基十二烷氧基]嘧啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[3－丙烯酰氧基丙氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[4－丙烯酰氧基丁氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[5－丙烯酰氧基戊氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[6－丙烯酰氧基己氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[7－丙烯酰氧基庚氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[8－丙烯酰氧基辛氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[9－丙烯酰氧基壬氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[10－丙烯酰氧基癸氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[11－丙烯酰氧基十一烷氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[12－丙烯酰氧基十二烷氧基]吡啶－2－基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[2－(4－[8－丙烯酰氧基辛氧基]苯基)吡啶－5－基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[2－(4－[8－丙烯酰氧基辛氧基]苯基)吡啶－5－基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[反－4－(反－4－[3－丙烯酰氧基丙基]环己基)环己烷羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[反－4－(2－[反－4－(3－丙烯酰氧基丙基)环己基]乙基)环己烷羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(反－4－[3－丙烯酰氧基丙基]环己基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(2－[反－4－(3－丙烯酰氧基丙基)环己基]乙基)苯基羰氧基]－1,4－二噁烷;

实施例2

将含有0.2 g反－2,3－二羟基－1,4－二噁烷、0.5 g氢化钠及50 ml四氢呋喃的溶液搅拌7小时。加入1.1 g 4－(5－[8－丙烯酰氧基辛氧基]嘧啶－2－基)苄基的甲苯磺酸酯，将混合物在室温下搅拌过夜后，倒入100 ml水中，然后萃取三次(每次用50 ml二乙醚)。将有机相合并，洗涤两次(每次用100 ml水)，用硫酸镁干燥，过滤，将滤液进行浓缩。在硅胶上以环己烷/乙酸乙酯(体积比为8:2)对残余物进行色谱提纯，将馏分(该馏分根据薄层色谱为纯馏分)从环己烷/乙酸乙酯(体积比为8:2)混合物中两次重结晶，得到1.1 g反－2,3－二[4－(5－[8－丙烯酰氧基辛氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷。

下列化合物可通过类似方式制备:

反－2,3－二[4－(4－[3－丙烯酰氧基丙氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[4－丙烯酰氧基丁氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[5－丙烯酰氧基戊氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[6－丙烯酰氧基己氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[7－丙烯酰氧基庚氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[9－丙烯酰氧基壬氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[10－丙烯酰氧基癸氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[11－丙烯酰氧基十一烷氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(4－[12－丙烯酰氧基十二烷氧基]苯基羰氧基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[3－丙烯酰氧基丙氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[4－丙烯酰氧基丁氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[5－丙烯酰氧基戊氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[6－丙烯酰氧基己氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[7－丙烯酰氧基庚氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[8－丙烯酰氧基辛氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[9－丙烯酰氧基壬氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[10－丙烯酰氧基癸氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[11－丙烯酰氧基十一烷氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二(4－[12－丙烯酰氧基十二烷氧基]联二苯基－4'－甲氧基)－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[3－丙烯酰氧基丙氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[4－丙烯酰氧基丁氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[5－丙烯酰氧基戊氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[6－丙烯酰氧基己氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[7－丙烯酰氧基庚氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[8－丙烯酰氧基辛氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[9－丙烯酰氧基壬氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[10－丙烯酰氧基癸氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[11－丙烯酰氧基十一烷氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[12－丙烯酰氧基十二烷氧基]嘧啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[3－丙烯酰氧基丙氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[4－丙烯酰氧基丁氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[5－丙烯酰氧基戊氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[6－丙烯酰氧基己氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[7－丙烯酰氧基庚氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[8－丙烯酰氧基辛氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[9－丙烯酰氧基壬氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[10－丙烯酰氧基癸氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[11－丙烯酰氧基十一烷氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[12－丙烯酰氧基十二烷氧基]吡啶－2－基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(5－[8－丙烯酰氧基辛氧基]吡啶－2－基苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[(2－[4－(8－丙烯酰氧基辛氧基)苯基]嘧啶－5－基)甲氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[(反－4－(反－4－[3－丙烯酰氧基丙基]环己基)环己基)甲氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[(反－4－[2－(反－4－[3－丙烯酰氧基丙基]环己基)乙基]环己基)甲氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(反－4－[3－丙烯酰氧基丙基]环己基)苄氧基]－1,4－二噁烷;

反－2,3－二[4－(2－[反－4－(3－丙烯酰氧基丙基)环己基]乙基)苄氧基]－1,4－二噁烷。