

發明專利說明書 200403326

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92117292

※ 申請日期：92-06-25

※IPC 分類：C09K19/08

壹、發明名稱：(中文/英文)

具苯乙二醇官能性之對掌性摻雜物

CHIRAL DOPANT WITH PHENYLETHANEDIOL FUNCTIONALITY

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

代表人：(中文/英文)

J. L. 凡 德 渥

J. L. VAN DER VEER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號

GROENEWOUDSEWEG 1 5621 BA EINDHOVEN NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 約翰 盧布

JOHAN LUB

2. 林內 帝歐朵勒斯 魏

RENE THEODORUS WEGH

住居所地址：(中文/英文)

1. 荷蘭愛因和文市普羅何斯蘭路6號

PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE
NETHERLANDS

2. 荷蘭愛因和文市普羅何斯蘭路6號

PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

1. 荷蘭 THE NETHERLANDS

2. 荷蘭 THE NETHERLANDS

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 歐洲專利機構；2002年06月28日；02077561.5

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利機構；2002年06月28日；02077561.5

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種苯乙二醇衍生物，較佳係一種具有至少一個可聚合基之苯乙二醇衍生物，關於一種製備該衍生物之方法、關於一種膽固醇組合物及一種含有該苯乙二醇衍生物之光學元件及關於該苯乙二醇衍生物在光學元件方面的用途。

【先前技術】

具可聚合基之對掌性衍生物在技術上為已知物。例如，在WO 98/00428中揭示含有異山梨糖醇部分及酯基之對掌性摻雜物。此參考文獻係解釋這些對掌性摻雜物可用於誘導或提高液晶介質分子之螺旋扭轉，其可用於製造膽固醇彩色濾光器(CCF's)。

其他具有可聚合基之衍生物係由WO 99/64383得知，其揭示可用於膽固醇濾光器之光學活性丁-1,2,3,4-四醇衍生物。這些衍生物可聚合，也可用於膽固醇網狀結構中作為對掌性摻雜物。

所有這些先前技術衍生物通常具有高螺旋扭轉性(HTP)值，但液晶分子之螺旋螺距只可藉改變摻雜物的濃度作調整。以相同對掌性摻雜物濃度可獲得不同螺旋螺距時是極有利的。WO 00/34808曾揭示其他對掌性摻雜物，即具有可聚合及光可異構化基之薄荷酮衍生物並討論多種可提供不同螺距之方法。這些對掌性摻雜物可用於CCF中以反射及穿透LCD(液晶顯示器)。此類濾光器係利用塗佈技術如旋轉

塗佈，將向列化合物，例如二丙烯酸酯、光敏對掌性化合物與光起始劑之混合物溶液塗佈在基板所製成。藉透過光罩照光可完成顏色之形成，之後可藉光聚合作用固定顏色並獲得安定交聯薄膜形態之彩色薄膜。分子螺旋之螺距 p 係視對掌性摻雜物之濃度而定並與稱為螺旋扭轉性(HTP)之因子成反比。螺旋之螺距與螺旋方向(右手或左手螺旋)決定自膽固醇液晶反射之光的波長，不論反射光是極化光或左手的。其相當高的HTP值容許低濃度對掌性摻雜物之使用，這是重要的，因為這些摻雜物是昂貴且不易製造的。另外解釋有時需要短螺距，反之對於其他應用，需要長螺距。這可藉調整對掌性摻雜物之濃度實現。再者，螺距可隨薄膜中光可異構化對掌性化合物，較佳係對掌性丙烯酸的導入位置之改變而變。轉化程度係由輻射強度決定，而且膽固醇有序材料的螺距係由光可異構化化合物之轉化程度決定。所揭示可滿足這些條件之特定對掌性摻雜物為薄荷酮衍生物，其是醚基以隔離基與丙烯酸部分分開，而且對位具有含光可異構化亞環己烯部分之酯基的苯衍生物。雖然如WO 00/34808所列之原理顯露是一種對技術之重大改良，但所用的光可異構化薄荷酮衍生物是極不理想的，因為其只具有有限熱安定性。因為製造含這些薄荷酮衍生物之LCD(液晶顯示器)彩色濾光器所需之加熱步驟損失其光學性能。此外，希望改善先前技術薄荷酮衍生物的定位能力。另外希望找到可由便宜起始物製得之光學衍生物。較佳係各鏡像異構物可由商業公司購得。

【發明內容】

因此，本發明目的係提供一種具相當高HTP值及較佳熱安定性和定位能力之對掌性摻雜物，其可由便宜的市售材料製得。現在驚訝地發現可提供具有光可轉換基之苯乙二醇衍生物，其中該光可轉換基可提供具極佳安定性、十分高之HTP值及優秀定位能力的衍生物。這些衍生物可由苯乙醇酸乙酯開始製備，其兩鏡像異構物皆容易取得。因此，本發明係關於苯乙二醇衍生物，較佳係具有至少一個可聚合基之苯乙二醇衍生物，其特徵在於該苯乙二醇衍生物另包含至少一個適合用於調整苯乙二醇衍生物之螺旋扭轉性之光可轉換基。

【實施方式】

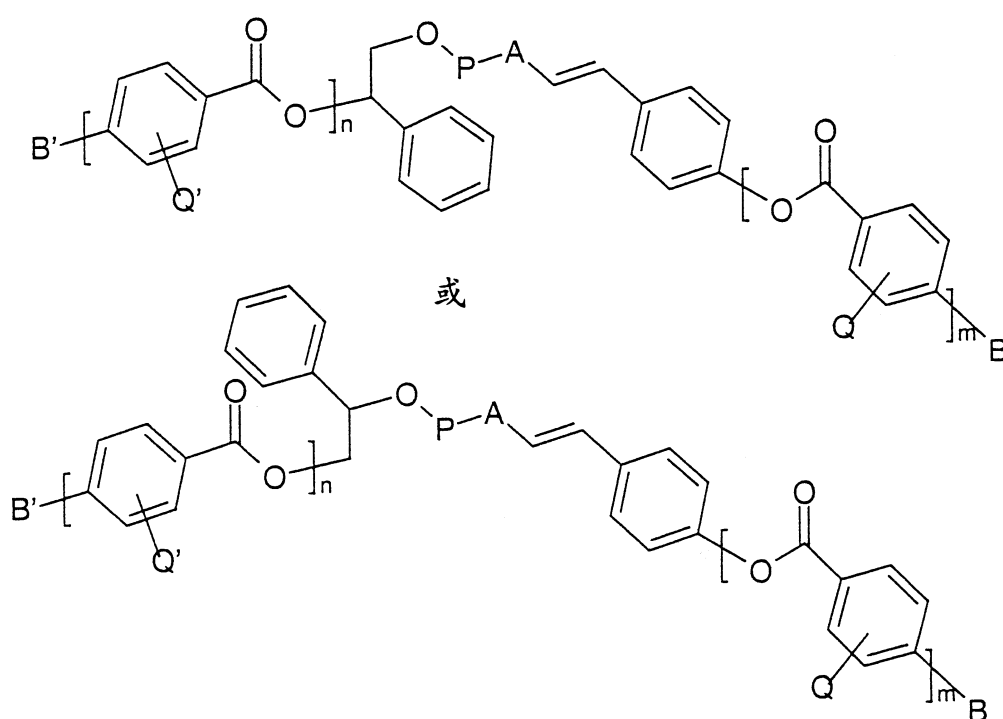
根據本發明，熟諳此技者將了解一般任兩種對掌性摻雜物以及因此含具不同化學結構之苯乙二醇的對掌性摻雜物將具有不同的螺旋扭轉性。而且，明顯地，非對掌性摻雜物之化合物的螺旋扭轉性係不同於對掌性摻雜物，前者的特徵在於無螺旋扭轉性存在。因此，熟諳此技者將了解任何技術上已知光化學反應原則上本身可用作提供適合光可轉換基之具體實施例的基礎。特定言之，可使用照光後變成環狀或正好相反開環或不同類型之重排的光可轉換基。或者，可使用如這些US 5,668,614中所揭示之光可分解基。但光可轉換基最好是光可異構化基。適合的光可異構化基包含照光後會經歷E-Z異構化之烯烴部分。此類基團之實例係衍生自苯乙烯-及似對二苯乙烯化合物。

本發明苯乙二醇衍生物另包含一可聚合基。適合的可聚合基，特別是光可聚合基包括但不限於過氧化物、乙烯基醚、氧雜環丁烷、肉桂酸酯及硫醇烯(thiolene)。較佳(光)可聚合基是(甲基)丙烯酸酯基。苯乙二醇分子包含兩個羥基，其中至少一個，較佳為兩個係經取代基酯化或醚化的。該取代基包含光可轉換及較佳之光可聚合基。光可轉換及光可聚合基可包含在相同或不同取代基中。而且不同取代基可包含相同或不同光可轉換及/或光可聚合基，或者光可轉換及光可聚合基只包含在一個酯或醚取代基中，反之，苯乙二醇之其他羥基是游離羥基或係經不含光可轉換及/或光可聚合基之取代基酯化或醚化。

苯乙二醇基是一種基團，當其被酯化或醚化時，可或至少不排除因此所獲得之苯乙二醇衍生物為或變成對掌性摻雜物，即一種加入非光學活性液晶組合物如向列液晶組合物中時可將組合物改變成光學活性組合物如對掌性向列組合物(膽固醇組合物)或加入此光學活性液晶組合物中可改善此光學活性液晶組合物之光學性質的化合物。為形成光學活性液晶組合物，對掌性摻雜物分子一般具有對掌性中心，一般為不對稱碳原子，及類似欲添加對掌性摻雜物之液晶組合物分子的形狀。特別地，為獲得根據本發明適合的苯乙二醇衍生物，苯乙二醇衍生物係經液晶原基或液晶原部分酯化或醚化。此類液晶原基或此液晶原部分在技術上係為人熟知的。更特別地，根據本發明苯乙二醇可包含，但限於這些包含 $-(T4-L4)_{q1}-T2-L2-PED-L1-T1-(L3-T3)_{q2}-$

之苯乙二醇，其中PED是經酯化或醚化之苯乙二醇基，L1及L2在每次出現時係相同或不同地代表單鍵、羰基、 CH_2 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、伸乙基、 $-\text{OCH}_2-$ ，L3及L4在每次出現時係相同或不同地代表L1、L2、亞硫醯基、氧、硫羰基、 $-\text{C}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、醯胺，T1、T2、T3、T4每次出現時係相同或不同地代表經取代或未經取代伸苯基、伸萘基、伸環己基或其他C1-C15芳族或飽和環，其中1至6個碳原子可以N、O或S取代，q1及q2係相同或不同地代表0至6。

發現較佳苯乙二醇衍生物具有下式



其中

A代表一個鍵或對-伸苯基；

B與B'係獨立地為 $(\text{O})_p-\text{C}_o\text{H}_{2o}-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}'=\text{CH}_2$ ，o為2-12，p為0或1，R'為H或 CH_3 ；

P代表CH₂或C=O基；

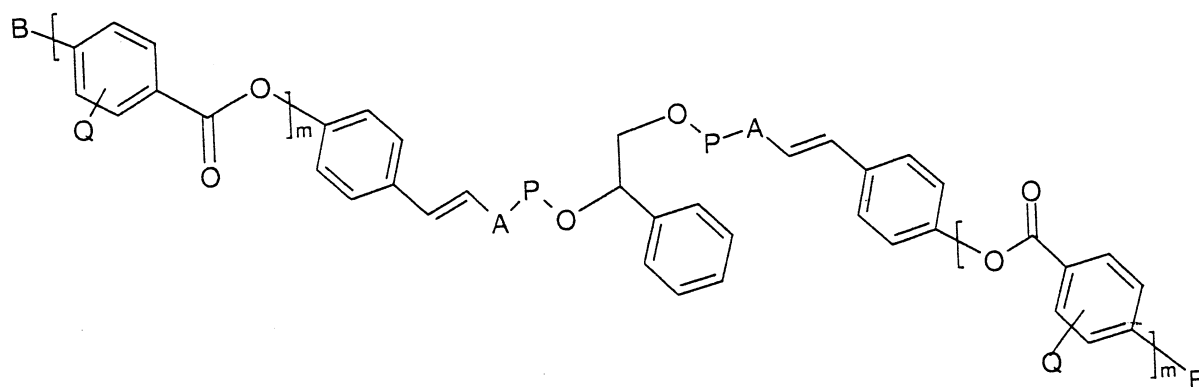
Q與Q'係獨立地選自H、C1-C3烷基、C1-C3烷氧基、鹵素及CN；

n為1至3之整數；且

m為0至2之整數。

C1-C3烷基一詞係指具有1至3個碳原子之烷基，即甲基、乙基、丙基及異丙基。C1-C3烷氧基一詞係指具有這些烷基之烷氧基。鹵素一詞係指鹵素原子，如氟、氯、溴及碘。

在另一個較佳具體實施例中，苯乙二醇具有下式



其中

A代表一個鍵或對-伸苯基；

B為(O)_p-C_oH_{2o}-O-CO-CR'=CH₂，o為2-12，p是1，R'為H或CH₃；

P代表CH₂或C=O基；

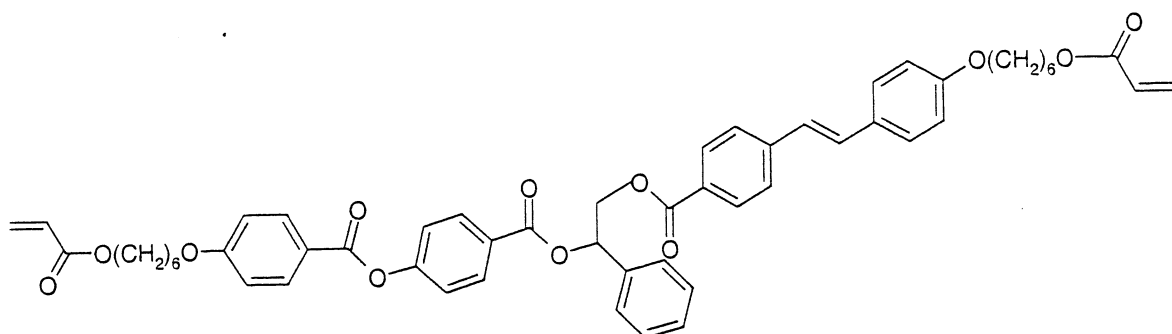
Q係選自H、C1-C3烷基、C1-C3烷氧基、鹵素及CN；且

m為0至2之整數。

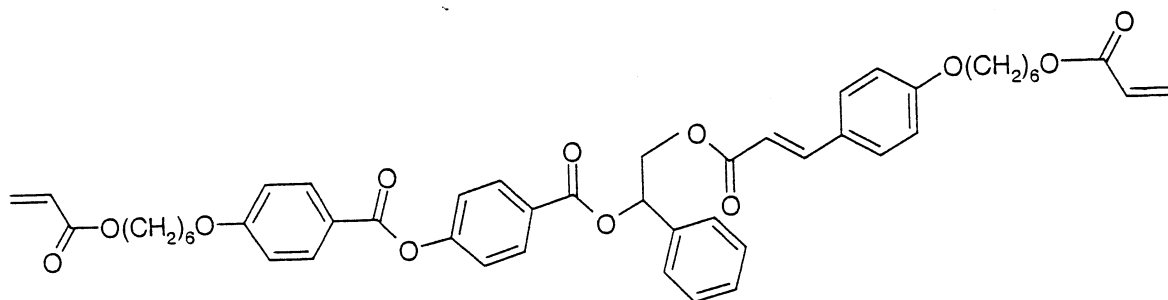
雖然由合成觀點來看，在這些化合物中1-及2-羥基取代基

最好是相同的，但也可使用具兩不同取代基之化合物，即其中兩取代基選擇不同的A、B、P、Q、o、p及/或m。當兩取代基相同時，可利用直接醚化或酯化苯乙二醇簡化合成，而不必先選擇性地保護其中一個羥基。

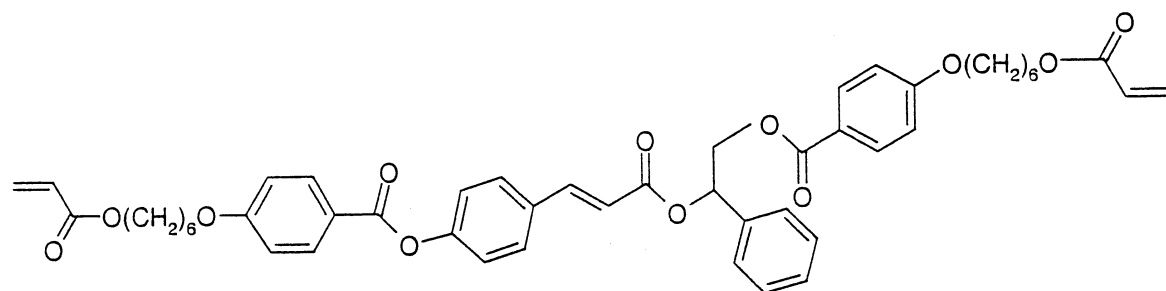
根據本發明苯乙二醇衍生物實例為：



(苯乙二醇1)

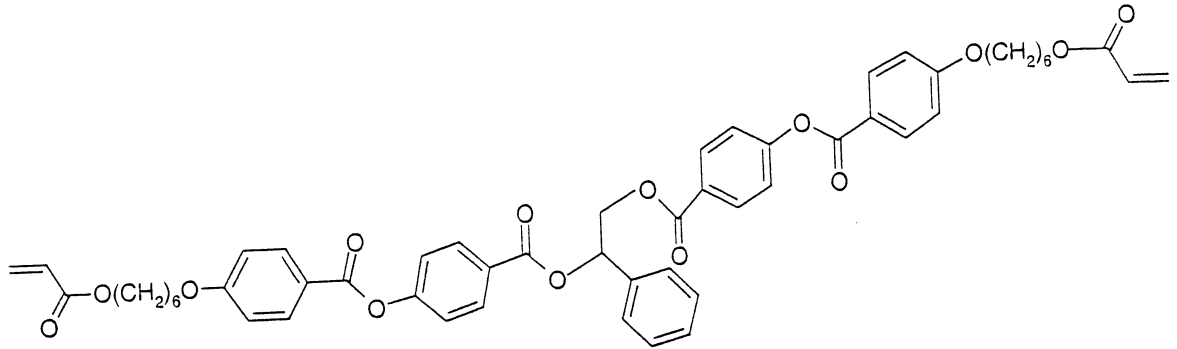


(苯乙二醇14)



(苯乙二醇22)

根據本發明之苯乙二醇衍生物可用作膽固醇組合物混與其他對掌性化合物，例如如混與下式之非可異構化苯乙二醇衍生物(苯乙二醇D)：



(苯乙二醇D)

本發明苯乙二醇衍生物可由L-乙基或D-乙基扁桃酸酯製得，其中羥基係以臨時保護基如醚基保護。然後以技術中普遍已知之方式還原受保護扁桃酸乙酯的乙酯基，如以氫化鋰鋁、氫硼化鈉及類似物還原之。本發明改良合成法可製造在1-及2-羥基選擇具有不同取代基之苯乙二醇。因此本發明方法包含a)合成1-羥基經醚保護之苯乙二醇，b)接著分別以視情況包含可聚合及/或光可轉換基之醇(或其衍生物)或酸醚化或酯化1-羥基經醚保護之苯乙二醇的2-羥基，c)然後分開醚-保護基，獲得具有游離1-羥基之苯乙二醇衍生物並視情況d)以視情況包含一或多個可聚合及/或光可轉換基之酸酯化游離1-羥基。

本方法具有不需要自2-羥基經醚保護、1,2-二羥基經醚保護及未經保護之苯乙二醇中分離出1-羥基經醚保護苯乙二醇的優點。醚保護基可為任何技術中已知可經由醚連接基

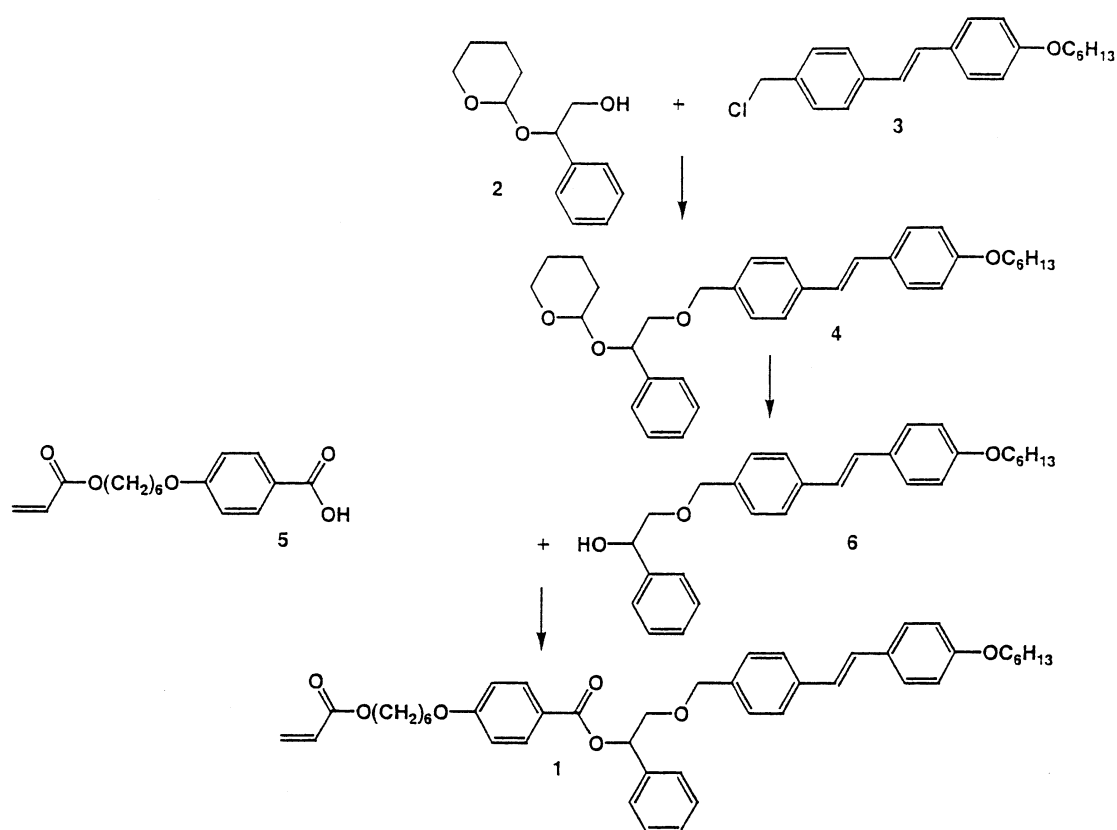
保護羥基之一般基團。較佳醚保護基係羥基分別與3,4-二氫-2H-吡喃及乙基乙烯基醚反應時所形成之THP(四氫吡喃基)醚及乙氧乙基醚基，其可在溫和酸性條件下容易地分開釋出羥基。

CCF之定位係以這些苯乙二醇衍生物為基礎，因此反射強度明顯獲得改善。最重要地，熱安定性係遠高於以薄荷酮衍生物為基質之CCF。照光後，發生光轉換，特別是光異構化，導致HTP產生足以使顏色由藍色變為紅色之改變。對掌性光可轉換化合物之濃度係藉製造含非對掌性化合物之混合物以在照光前獲得藍色反射層的方式選擇。然後在特定時間之照光後可獲得紅色層。若光可轉換及非光可轉換對掌性摻雜物如苯乙二醇1或14或22與D一起使用並適當地選擇濃度，可獲得一在照光前反射藍色且在光穩定態反射紅色之層。這係指只有綠色的形成係視總UV劑量而定，因此使像素照光用之光罩的製造變得非常簡單。這使苯乙二醇衍生物適合用於光學元件中，較佳係用在光學彩色濾光器上。

藉由下列非限定實例進一步說明本發明。

實例 1

(E)-(R)-4-(2-苯基-2-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基乙氧基)甲基4'-己氧基對二苯乙烯(1)之合成



A : (R)-2-(2-{4-[2-(4-己氧基-苯基)-乙烯基]-苯甲氧基}-1-苯基-乙氧基)-四氫吡喃(4)

將0.75克(3.35毫莫耳)(R)-2-苯基-2-(四氫-吡喃-2-氧基)-乙醇(2)加入0.4克(6.08毫莫耳)粉狀KOH (85%)溶於6毫升二甲基亞碲所形成之溶液中。攪拌10分鐘後，分小部份加入1克(3毫莫耳)(E)-4-氯甲基-4'-己氧基對二苯乙烯(3)。反應物在室溫下 N_2 壓力下隔夜攪拌。

加入60毫升水並使產物沈澱。過濾粉末，以25毫升水清洗之並風乾之。獲得1.4克白-黃色粉末。

B : (E)-(R)-4-(2-苯基-2-羥基乙氧基)甲基4'-己氧基對二苯乙烯(6)

將1.4克(R)-2-(2-{4-[2-(4-己氧基-苯基)-乙烯基]-苯甲氧基}

基}-1-苯基-乙氧基)-四氫吡喃(4)溶於30毫升乙醇中。逐滴加入氫氯酸，獲得一酸性介質。然後迴流加熱混合物30分鐘。冷卻後，產物結晶。過濾固體，以乙醇清洗之並在乾燥器中乾燥。

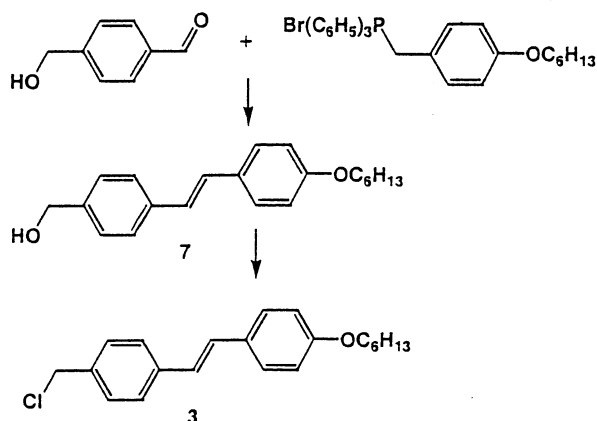
獲得1克黃色粉末(總產率：74.5%)

C：(E)-(R)-4-(2-苯基-2-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基乙氧基)甲基4'-己氧基對二苯乙烯(1)

將0.26克N,N'-二環己基碳二醯亞胺(2.25毫莫耳)加入0.035克(0.225毫莫耳)之4-N,N-二甲胺基吡啶、1克(2.25毫莫耳)之(E)-(R)-4-(2-苯基-2-羥基乙氧基)甲基4'-己氧基對二苯乙烯(6)、0.66克(2.25毫莫耳)之4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲酸(5)與10毫升二氯甲烷之混合物中並在冰-水浴中攪拌。30分鐘後移開冰-水浴並在室溫下隔夜攪拌反應物。經由矽石墊過濾混合物並蒸發之。剩餘固體在醇中結晶兩次，獲得0.7克mp為87°C之淡黃色粉末產物(47%)。

實例2

(E)-4-氯甲基-4'-己氧基對二苯乙烯(3)之合成



A：(E)-4-羥基甲基-4'-己氧基對二苯乙烯(7)

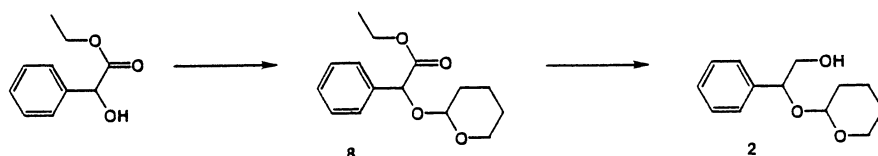
在氮氣壓力下將115毫克(16.5毫莫耳)Li溶於75毫升乙醇中。然後加入2.05克(15毫莫耳)醛4-羥基甲基苯甲醛並在冰浴中冷卻混合物。然後加入5.148克(15毫莫耳)(4-己氧基-苯甲基)-三苯基-溴化磷。混合物在氮氣下冰浴中攪拌30分鐘，然後在室溫下攪拌3小時。加入2.5毫升的水並將沈澱物收集在過濾器上，以10毫升乙醇清洗之。在乾燥器中矽石上乾燥後，獲得1.75克白色粉末。產率：37%。

B：(E)-4-氯甲基-4'-己氧基對二苯乙烯(3)

在N₂壓力下將0.5毫升亞硫醯氯溶於3毫升二氯甲烷之溶液逐滴加入經冰浴冷卻過之1.7克(5.5毫莫耳)(E)-4-羥基甲基-4'-己氧基對二苯乙烯(7)溶於12毫升二氯甲烷的溶液中。1.5小時後，加入16毫升的水並分離有機層。以12毫升鹽水清洗之，以MgSO₄乾燥之並蒸掉溶劑。自80毫升1:1之己烷與乙醇的混合物中再結晶，獲得白色固體。獲得1.1克白色晶體(產率：60%)。

實例3

(R)-2-苯基-2-(四氫-哌喃-2-氧基)-乙醇(2)之合成



A：(R)-(-)-乙基-2-苯基-(四氫哌喃氧基)-乙酸酯(8)

10克(55毫莫耳)之(R)-(-)-扁桃酸乙酯、0.7克(2.8毫莫耳)

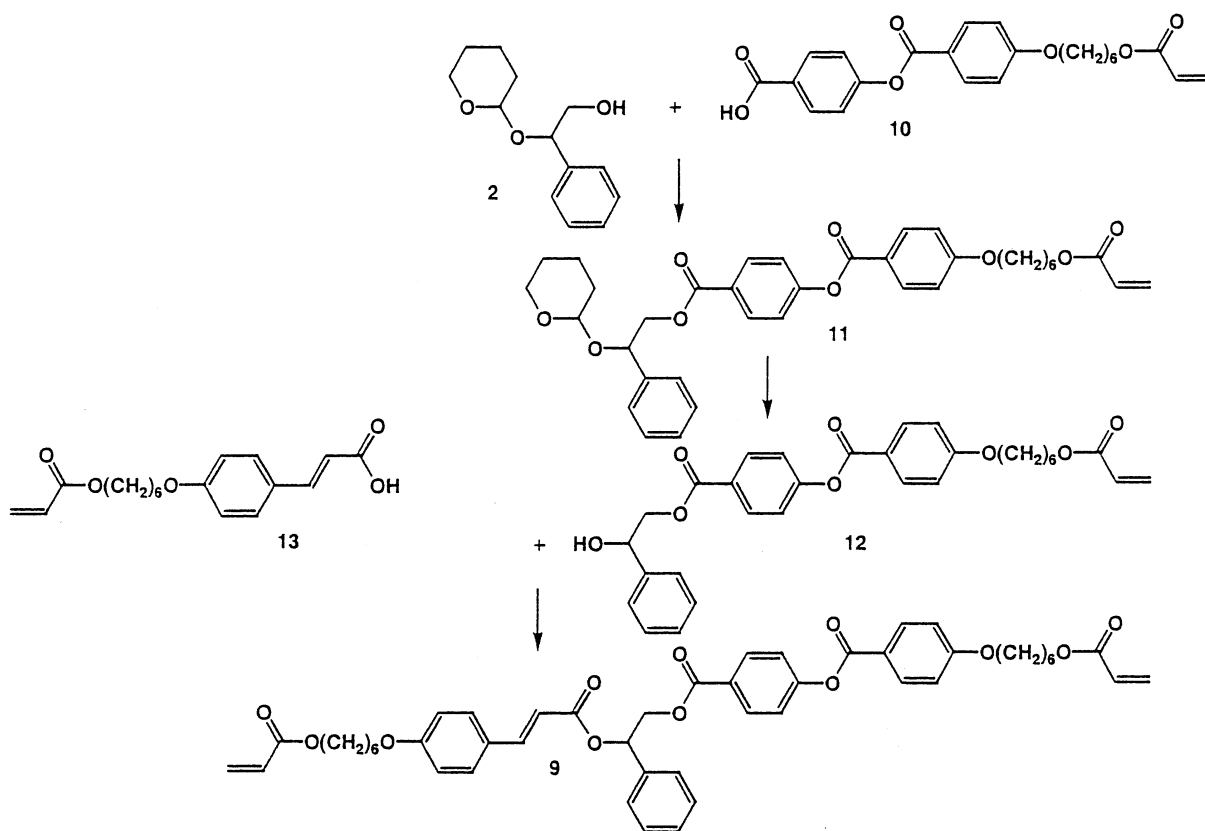
之4-甲 苯磺酸吡啶鹽及7.6毫升(83.3毫莫耳)之3,4-二氫-2H-哌喃溶於50毫升二氯甲烷中所形成之溶液在室溫下攪拌24小時。以25毫升水萃取該溶液一次，再以25毫升NaHCO₃(5%)萃取一次。以硫酸鎂乾燥之並蒸掉溶劑，留下14.28克(97%)之澄清油。

B：(R)-2-苯基-2-(四氫-哌喃-2-氧基)-乙醇(2)

在室溫下將4克(15.1毫莫耳)之(R)-(-)-乙基-2-苯基-2-(四氫哌喃氧基)-乙酸酯(8)溶於75毫升乾乙醚之溶液逐滴加入攪拌中之1.72克(45.3毫莫耳)氫化鋰鋁與50毫升乙醚的懸浮液中。添加完畢後，混合物另外迴流加熱2小時，然後在冰浴中冷卻，接著以1.72毫升的水、1.72毫升之15%氫氧化鈉及5.4毫升的水小心地處理之。另外攪拌30分鐘之後，抽氣過濾混合物並以乙醚清洗沈澱物(鋁鹽)。以硫酸鎂乾燥所合併的加醚溶液，蒸掉溶劑，留下3.3克澄清油(97%)。

實例4

(R)-4-(6-丙烯醯氧基-己氧基)-肉桂酸2-[4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基苯甲醯氧基)苯甲醯氧基)-1-苯基-乙基酯(9)之合成



A : (R)-4-(4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基苯甲醯氧基)苯甲酸2-(四氫哌喃-2-氧基)-2-苯基-乙基酯(11)

2.22克(0.01莫耳)之(R)-2-苯基-2-(四氫-哌喃-2-氧基)-乙醇(2)、4.12克(0.01莫耳)之4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)苯甲酸(13)、0.12克(1毫莫耳)之4-N,N-二甲胺基吡啶與50毫升二氯甲烷之混合物在冰-水浴中氮氣壓力下攪拌。然後加入2.06克N,N'-二環己基碳二醯亞胺。2.5小時後，移開冰-水浴。3天後，在砂石墊上過濾混合物並蒸掉溶劑，留下澄清油，該油在靜置後變成白色固體。

B : (R)-4-(4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基苯甲醯氧基)苯甲酸2-羥

基-2-苯基-乙基酯(12)

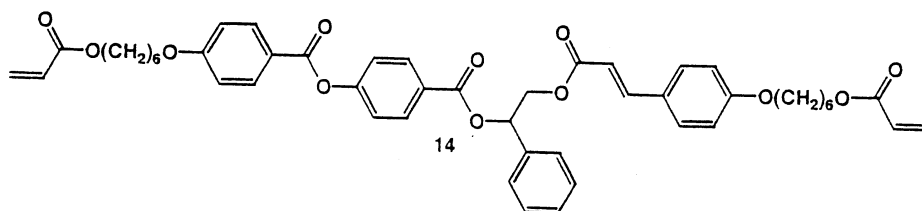
將粗(R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基苯甲醯氧基)苯甲酸2-(四氫吡喃-2-氧基)-2-苯基-乙基酯(11)溶於35毫升乙醇中並加入0.25克(1毫莫耳)4-甲苯磺酸吡啶鹽及40毫升4-甲氧基酚。混合物在55°C下加熱15小時。冷卻至0°C後，產物沈澱。獲得3.2克白色固體(60%)。

C: (R)-4-(6-丙烯醯氧基-己氧基)-肉桂酸2-[4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基苯甲醯氧基)苯甲醯氧基]-1-苯基-乙基酯(9)

3.2克(6毫莫耳)之(R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基苯甲醯氧基)苯甲酸2-羥基-2-苯基-乙基酯(12)、1.91克(6毫莫耳)之4-(6-丙烯醯氧基己氧基)肉桂酸(13)、0.073克(0.6毫莫耳)之4-N,N-二甲胺基吡啶與40毫升二氯甲烷之混合物在氮氣壓力下冰-水浴中攪拌。然後加入1.3克之N,N'-二環己基碳二醯亞胺。2.5小時後，移開冰-水浴。混合物在氮氣壓力下隔夜攪拌，然後藉由砂石墊過濾之。蒸掉溶劑，留下澄清油，其在靜置後變成白色蠟狀固體。以乙醇清洗固體兩次。獲得mp為81°C之5.3 g白色粉末(68%)。

實例5

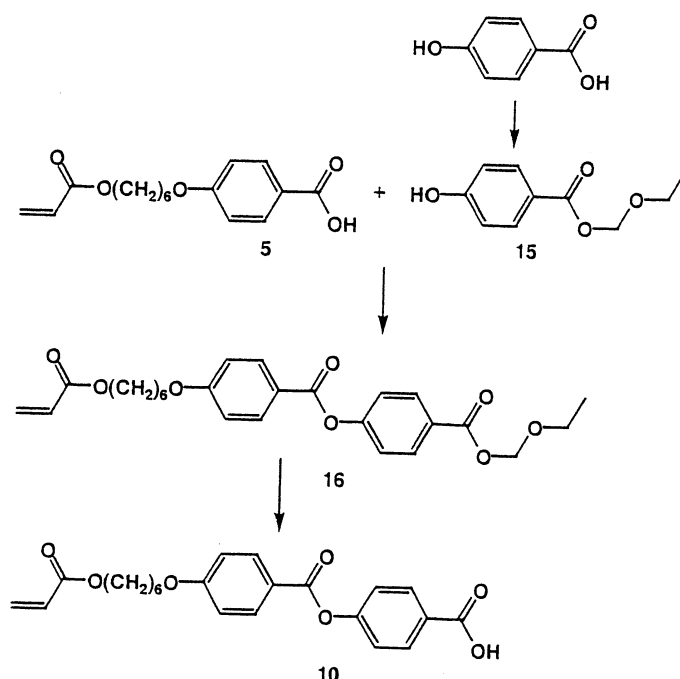
(R)-4-(6-丙烯醯氧基-己氧基)-肉桂酸2-[4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基苯甲醯氧基)苯甲醯氧基]-2-苯基-乙基酯(14)之合成



此化合物係依與(R)-4-(6-丙烯醯氧基-己氧基)-肉桂酸 2-[4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基苯甲醯氧基)苯甲醯氧基)-1-苯基-乙基酯(9)相同的方式製備。在此反應順序中，化合物 10係更換為13。Mp53°C。

實例 6

4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)苯甲酸(10)之合成



A：4-羥基-苯甲酸乙氧甲基酯(15)

在N₂壓力下將36.7毫升(0.26莫耳)三乙基胺加入36.1克(0.26莫耳)之4-羥基苯甲酸溶於200毫升二氯甲烷所形成之溶液中。混合物在冰-水浴中冷卻並逐滴加入24.5毫升(0.26莫耳)氯甲基乙基醚溶於100毫升二氯甲烷之溶液。

攪拌1.5小時後，以150毫升的水清洗混合物一次，然後以13毫升氫氯酸(2.4 M)溶於150毫升水之溶液清洗之。最後

以150毫升NaHCO₃飽和溶液清洗該溶液並經濾紙過濾。蒸掉溶劑。將油溶於500毫升乙醚中並以250毫升的水清洗一次，以250毫升NaHCO₃飽和溶液清洗一次，最後以250毫升鹽水清洗之。有機層經MgSO₄乾燥並蒸掉溶劑。獲得42.2克澄清油(77%)，數分鐘後，結晶形成白色晶體。

B：4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)苯甲酸乙氧甲基酯(16)

在N₂壓力下將58.3克(0.2莫耳)之4-(6-丙烯醯氧基-己氧基)-苯甲酸(5)及2.4克(0.02莫耳)之4-N,N-二甲胺基吡啶加入42.2克(0.20莫耳)4-羥基-苯甲酸乙氧甲基酯(15)溶於520毫升二氯甲烷之溶液中。混合物在冰-水浴中冷卻。數分鐘後，加入41.15克(0.2莫耳)之N,N-二環己基碳二醯亞胺。然後移開冰-水浴。於室溫N₂壓力下攪拌一晚。然後過濾混合物並以300毫升之氫氯酸(2.4 M)萃取兩次。

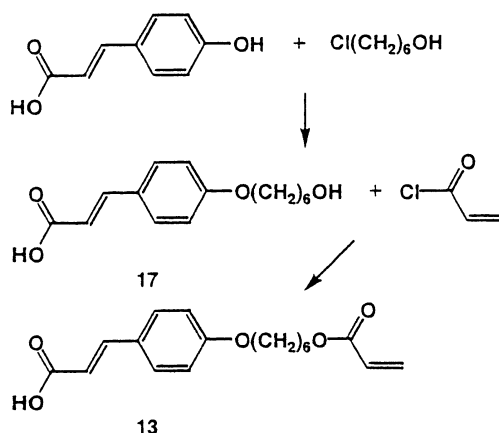
令有機層通過濾紙並蒸掉溶劑，留下98.5克澄清油(100%)。

C：4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)苯甲酸(10)

將98.5克(0.2莫耳)之4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)苯甲酸乙氧甲基酯(16)溶於400毫升乙醇中並加入5克(0.02莫耳)之4-甲苯磺酸吡啶鹽及20毫克4-甲氧基酚。混合物在60°C下加熱15小時。在室溫下冷卻後，產物結晶。收集晶體，以300毫升乙醇清洗之並在乾燥器中乾燥之。獲得55.3克白色粉末(67%)。

實例 7

4-(6-丙烯醯氧基己氧基)肉桂酸(13)之合成



A: 4-(6-羥基己氧基)肉桂酸(17)

在氮氣壓力下利用滴液漏斗以10分鐘將20.72克(0.314莫耳)氫氧化鉀溶於60毫升水之溶液加入24.62克(0.15莫耳)之4-羥基肉桂酸與0.29克(1.65毫莫耳)碘化鉀溶於60毫升乙醇之混合物中。將所得溶液加熱至30-40°C，然後以約10分鐘加入6-氯己醇(22.54克，0.165莫耳)。然後隔夜迴流加熱混合物。冷卻後，將70毫升水加入固體反應混合物中並利用旋轉揮發儀除去乙醇。在冰/水浴中冷卻殘留物並隨攪拌加入70毫升濃氫氯酸。收集固體並以水清洗之。然後固體與250毫升丙酮在50°C下攪拌。在100°C下真空中乾燥後，獲得24.5克(62%)產物。

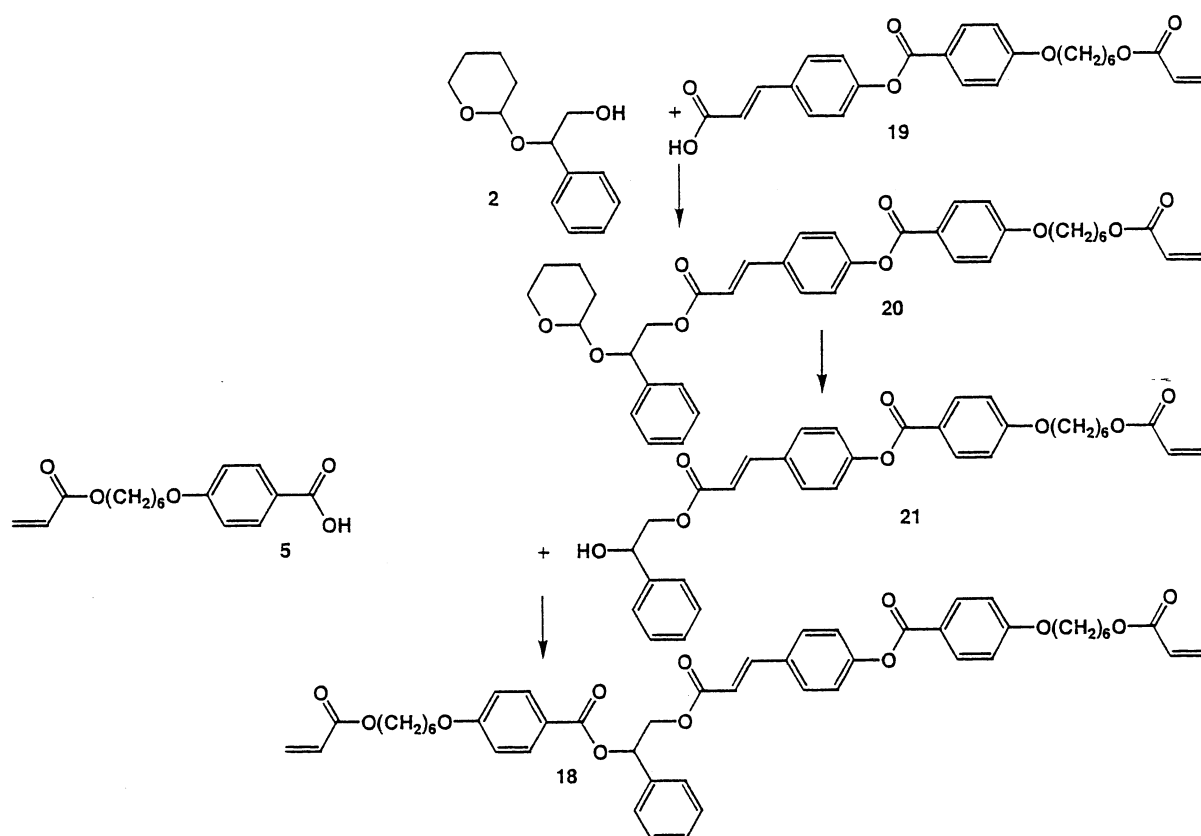
B: 4-(6-丙烯醯氧基己氧基)肉桂酸(13)

在氮氣壓力及60°C下加熱21.15克(0.08莫耳)之4-(6-羥基己氧基)肉桂酸(13)、11.63克(0.096莫耳)N,N-二甲基苯胺、8.69克(0.096莫耳)丙烯醯氯、0.05克2,6-二-第三丁基-4-甲基酚與60毫升1,4-二噁烷之混合物。在60°C下加熱2小時後

，過濾混合物並隨著攪拌將其滴入1000毫升水、400克冰及10毫升2.4N氫氯酸之混合物中。過濾掉固體沈澱物並從350毫升乙醇中再結晶。固體係在乾燥器中矽膠上乾燥。產量：19.7克(77.3%)。

實例 8

(R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸2-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)-2-苯基-乙基酯(18)之合成



A：(R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸2-(四氫吡喃-2-氧基)-2-苯基-乙基酯(20)

將4.4克(10毫莫耳)之4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯

氧基)肉桂酸(19)及0.12克(1毫莫耳)之4-N,N-二甲胺基吡啶加入2.2克(10毫莫耳)之(R)-2-苯基-2-(四氫吡喃-2-氧基)-乙醇(2)溶於40毫升二氯甲烷之溶液中。混合物在冰-水浴中冷卻。數分鐘後，加入2克(10毫莫耳)之N,N-二環己基碳二醯亞胺。然後移開冰-水浴。混合物於室溫中攪拌兩天。然後經由矽石墊過濾之並在40°C下蒸掉溶劑。獲得6.36克白色固體(99%)。

B: (R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸2-羥基-2-苯基-乙基酯(21)

將6.4克(R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸2-(四氫吡喃-2-氧基)-2-苯基-乙基酯(20)(9.8毫莫耳)溶於35毫升絕對乙醇中並加入0.5克(2毫莫耳)之4-甲苯磺酸吡啶鹽及40毫克4-甲氧基酚(為避免聚合)。混合物在55°C下加熱20小時。在室溫下冷卻後，沈澱出白色粉末。過濾之並以乙醇清洗之。在乾燥器中以矽石乾燥之。獲得3克白色固體(55%)。

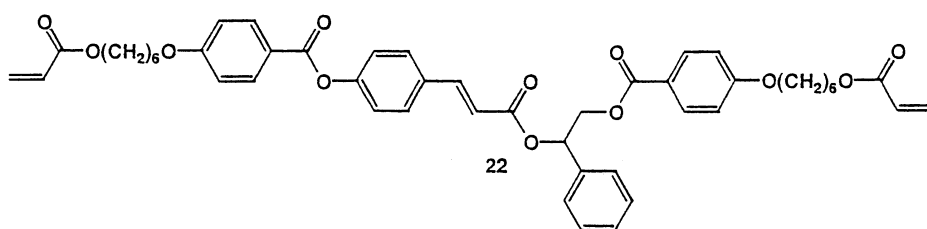
C: (R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸2-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)-2-苯基-乙基酯(18)

將0.56克(2.7毫莫耳)之N,N-二環己基碳二醯亞胺加入1.5克(2.7毫莫耳)之(R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸2-羥基-2-苯基-乙基酯(21)、0.8克(2.7毫莫耳)之4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲酸(5)與0.03克(0.27毫莫耳)之4-N,N-二甲胺基吡啶溶於20毫升二氯甲烷所形成之溶液中並在冰-水浴中冷卻。3小時後，移開冰-水浴。混合物在室溫下攪拌2天。然後經由矽石墊過濾混合物並蒸掉溶劑。自

乙醇中結晶後，獲得 1.2 克 mp 為 97°C 之產物 (53%)。

實例 9

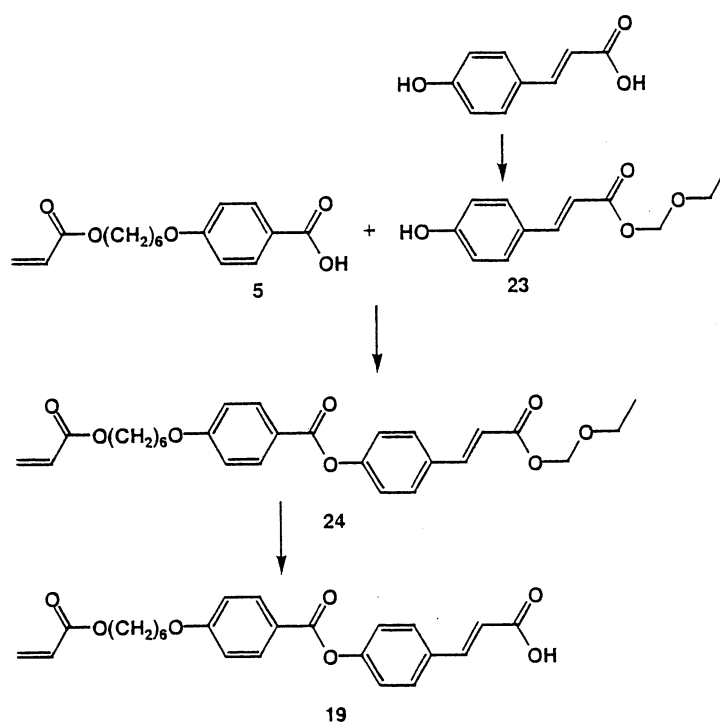
(R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸 2-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)-1-苯基-乙基酯 (22) 之合成



此化合物係以與 (R)-4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸 2-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)-2-苯基-乙基酯 (18) 相同方式製備。在此反應順序中，化合物 19 係更換成 5，mp 為 80°C。

實例 10

4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸 (19) 之合成



A：4-羥基-肉桂酸乙氧甲基酯(23)

在N₂壓力下將14毫升(100毫莫耳)三乙基胺加入16克(100毫莫耳)4-羥基肉桂酸溶於80毫升二氯甲烷之溶液中。混合物在冰-水浴中冷卻，然後逐滴加入9.3毫升(100毫莫耳)氯甲基乙基醚溶於40毫升二氯甲烷之溶液。隔夜攪拌後，以60毫升的水萃取溶液一次，以60毫升0.1 M氫氯酸溶液萃取一次。最後以60毫升NaHCO₃飽和溶液萃取該溶液並以MgSO₄乾燥之。蒸掉溶劑並獲得18.7克澄清油(純度：90%且產率：84%)。

B：4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸乙氧甲基酯(24)

將15.7克(0.076莫耳)之N,N-二環己基碳二醯亞胺加入18.7克(0.076莫耳)4-羥基-肉桂酸乙氧甲基酯(23)(純度為90%)、22.2克(0.076莫耳)之4-(6-丙烯醯氧基-己氧基)-苯甲酸(5)與0.93克(0.0076莫耳)之4-N,N-二甲胺基吡啶溶於200毫升二氯甲烷所形成之溶液中並在冰-水浴中冷卻。2小時後，移開冰-水浴。混合物在室溫下隔夜攪拌。然後以矽石墊過濾之並蒸掉溶劑。自乙醇中結晶後，獲得15克產物(40%)。

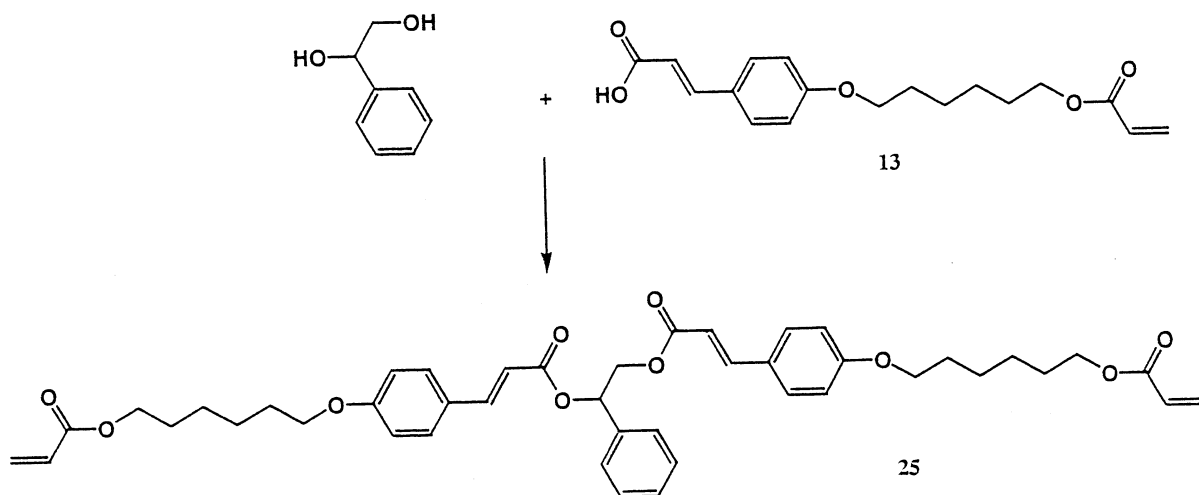
C：4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸(19)

將14.9克4-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)苯甲醯氧基)肉桂酸乙氧甲基酯(24)(30毫莫耳)溶於60毫升絕對乙醇中並加入0.75克(3毫莫耳)之4-甲苯磺酸吡啶鹽及少量4-甲氧基酚(以避免聚合)。混合物在60°C(浴溫)下加熱13小時。冷卻至室

溫後，出現白色固體。過濾之，以乙醇清洗之並在乾燥器中以矽石隔夜乾燥之。獲得12.7克白色固體(產率：97%)。

實例 11

(R)-4-(6-丙烯醯氧基己氧基)肉桂酸 2-(4-(6-丙烯醯氧基己氧基)肉桂醯氧基)-1-苯基-乙基酯(25)之合成



將3克(14.5毫莫耳)之N,N'-二環己基碳二醯亞胺加入1克(7.25毫莫耳)之(R)-(-)-1-苯基-1,2-乙二醇、4.6克(14.5毫莫耳)之4-(6-丙烯醯氧基己氧基)肉桂酸(13)、0.18克(1.45毫莫耳)之4-N,N-二甲胺基吡啶與40毫升二氯甲烷的混合物中並在冰-水浴中冷卻。混合物在室溫下攪拌兩天。過濾後，蒸掉溶劑。以二氯甲烷/乙酸乙酯：98/2流過矽石獲得3.84克黏稠油狀產物(72%)。

實例 12

藉旋轉塗佈將聚醯亞胺塗佈在一乾淨玻璃表面上，接著烘烤並磨擦之。過濾一種由

0.156克化合物25

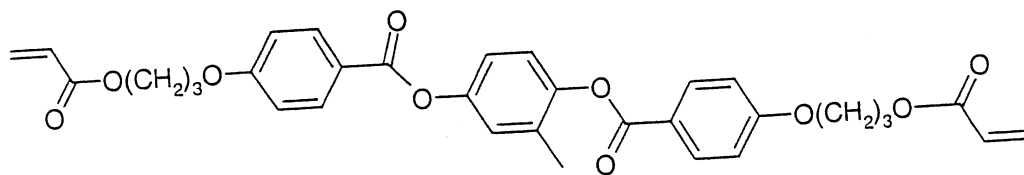
0.667克丙烯酸酯 I

0.167克丙烯酸酯 II

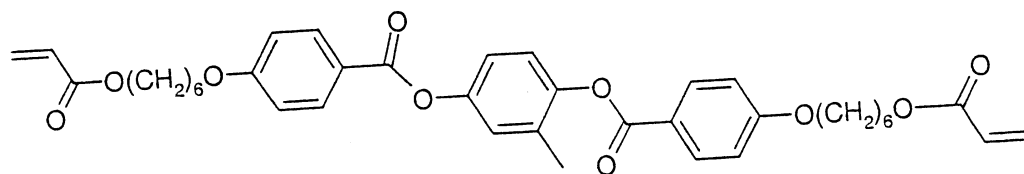
0.01克 Darocur®4265(如 Ciba Geigy)

溶於 1.00 克含 100 ppm 4-甲氧基酚以作為抑制劑之二甲苯中所形成的均勻混合物並以 Convac 旋轉塗佈機在 1500 rpm 的速度下將其旋轉塗佈在聚醯亞胺表面上約 30 秒。在空氣中以 365 毫微米之 UV 照射透過光罩形成顏色後，在氮氣下以 405 毫微米照射該薄膜 10 分鐘以光聚合之。在 150°C 下後硬化 90 分鐘後，獲得 CCF。

丙烯酸酯 I 及 II 之化學結構為：



丙烯酸酯 I



丙烯酸酯 II

實例 13

依類似實例 12 之方式，彩色濾光器係以由

0.053 克化合物 25

0.067 克異山梨糖醇衍生物 I

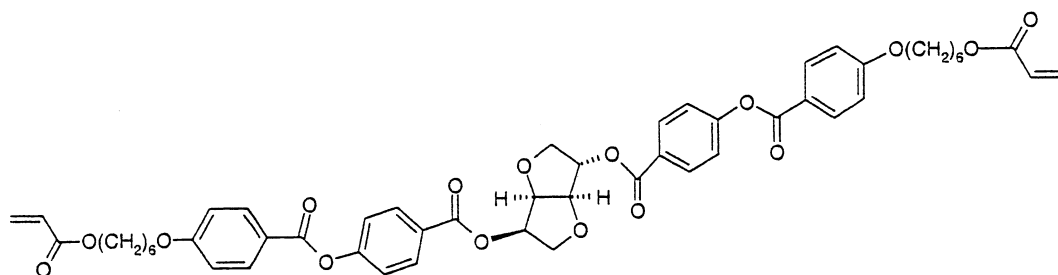
0.696克丙烯酸酯 I

0.174克丙烯酸酯 II

0.01克 Darocur®4265(如 Ciba Geigy)

溶於 1.00 克含 100 ppm 4-甲氧基酚以作為抑制劑之二甲苯中所形成的混合物製得。異山梨糖醇衍生物 I 之螺旋扭轉性係與化合物 25 相反。此對掌性摻雜物之濃度係經過選擇使彩色濾光器在異構化前以 650 毫微米(紅色)反射且在異構化後以 450 毫微米(藍色)反射。

異山梨糖醇衍生物 I 之化學結構為：



異山梨糖醇衍生物 I

實例 14

依類似實例 12 之方式中，彩色濾光器係以由

0.19 克化合物 18

0.64 克丙烯酸酯 I

0.16 克丙烯酸酯 II

0.01 克 Darocur®4265(如 Ciba Geigy)

溶於 1.00 克含 100ppm 4-甲氧基酚以作為抑制劑之二甲苯中所形成的混合物製得。

實例 15(對照組)

以由

0.14克 WO 98/00428薄荷酮衍生物(圖 2B之化合物)

0.68克丙烯酸酯 I

0.17克丙烯酸酯 II

0.01克 Darocur®4265(如 Ciba Geigy)。

所形成之混合物取代實例 13之混合物重複實例 12。

圖 1A 及 B 之光譜顯示以新苯乙二醇摻雜物所獲得之改善。圖 1A 顯示實例 12(根據本發明)之 CCF 在加熱前及在空氣中 200°C 下加熱指定時間後之穿透光譜。圖 1B 顯示實例 15(對照實例)之 CCF 在加熱前及在空氣中 200°C 下加熱指定時間後之穿透光譜。在這兩個例子中，反射帶，即穿透率最小值係位於 450 毫微米附近，即換言之，兩層反射藍光。在圖 1A 中，反射帶之強度是大的(最小穿透率為 5%)，而且在異於反射帶之波長區域中穿透率是高的(80-90%)。這說明分子定位良好，造成近完美的螺旋結構。在圖 1B 中，反射帶的強度是小的(最小穿透率為 30%)，而且在異於反射帶之波長區域中穿透率是低的(長波長之~80%下降至短波長之~30%)。這說明分子定位差，造成不完美的螺旋結構。

在 200°C 下加熱後，圖 1B 之反射帶明顯向左偏移(5 小時後~4%)，反之圖 1A 之反射帶完全無偏移。而且，圖 1B 之反射帶強度在加熱後降低，反之圖 1A 之反射帶強度則無。因此，以苯乙二醇衍生物作為摻雜物之 CCF 的熱安定性清楚優於以薄荷酮作為摻雜物之 CCF。

上述結果係由藍色反射層獲得。對於 CCF 反射其他顏色

，結果類似。

實例 14 之光譜顯示類似這些實例 12 (圖 1A) 之結果。

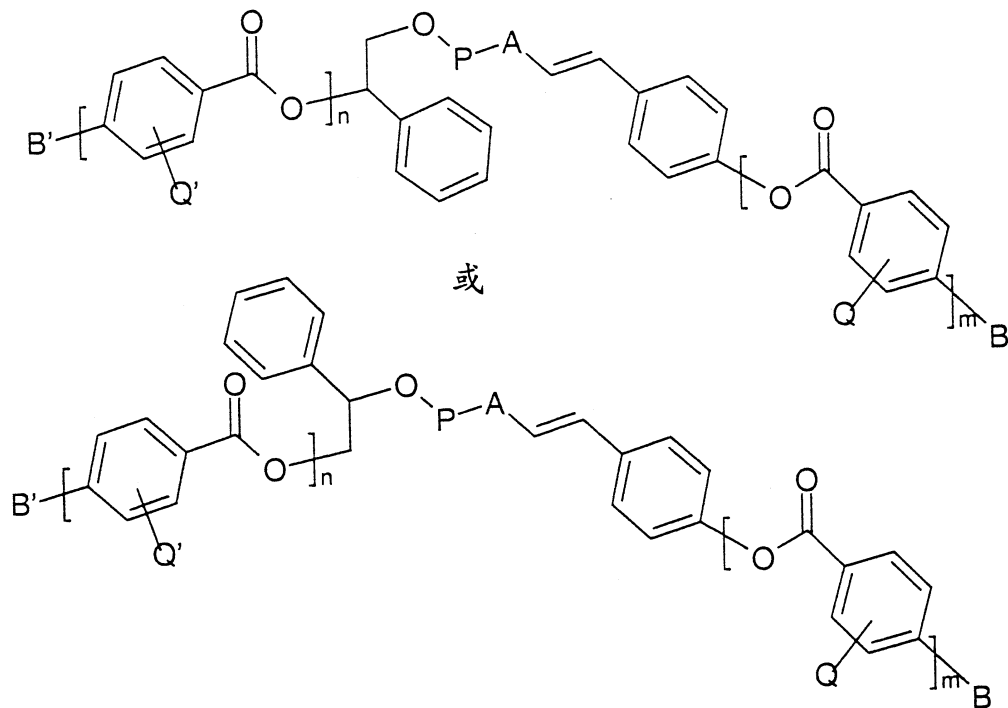
【圖式簡單說明】

圖 1A 顯示實例 12 之 CCF 在加熱前及在空氣中 200°C 下加熱指定時間後之穿透光譜；及

圖 1B 顯示實例 15 之 CCF 在加熱前及在空氣中 200°C 下加熱指定時間後之穿透光譜。

伍、中文發明摘要：

本發明係有關一種具至少一個可聚合基之苯乙二醇衍生物，其特徵在於該苯乙二醇衍生物另包含至少一個光可轉換基以調整苯乙二醇衍生物之螺旋扭轉性。根據較佳具體實施例，苯乙二醇具有下式



其中

A代表一個鍵或對-伸苯基；

B及B'係獨立地為 $(\text{O})_p - \text{C}_o\text{H}_{2o} - \text{O} - \text{CO} - \text{CR}' = \text{CH}_2$ ，o為2-12，p為0或1，R'為H或 CH_3 ；

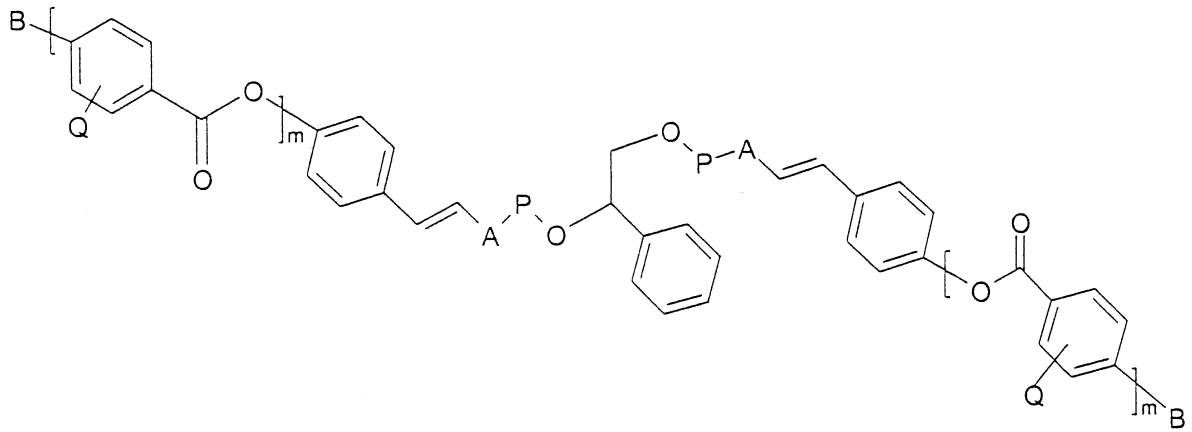
P代表 CH_2 或 $\text{C}=\text{O}$ 基；

Q與Q'係獨立地選自H、C1-C3烷基、C1-C3烷氧基、鹵素及CN；

n為1至3之整數；且

m為0至2之整數；

及：



其中

A代表一個鍵或對-伸苯基；

B為 $(O)_p-C_oH_{2o}-O-CO-CR'=CH_2$ ， o 為2-12， p 是1， R' 為H或 CH_3 ；

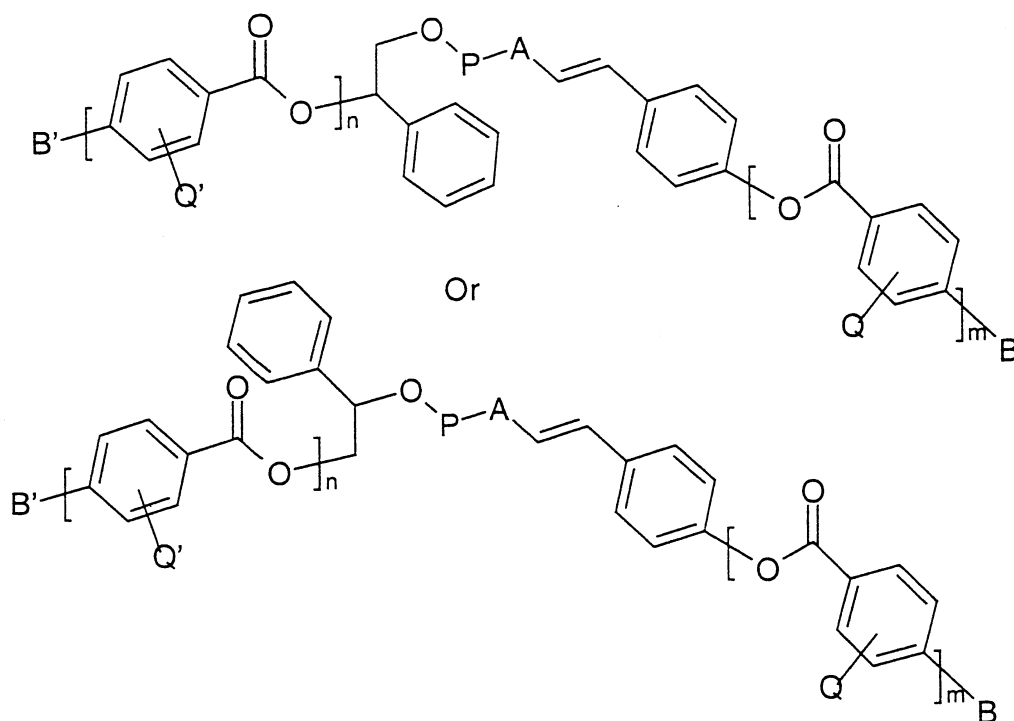
P代表 CH_2 或 $C=O$ 基；

Q係選自H、C1-C3烷基、C1-C3烷氧基、鹵素及CN；且

m為0至2之整數。

陸、英文發明摘要：

The invention pertains to a phenylethanediol derivative having at least one polymerizable group, characterized in that the phenylethanediol derivative further comprises at least one photo-convertible group for adjusting the helical twisting power of the phenylethanediol derivative. According to a preferred embodiment the phenylethanediol has the formula



wherein

A stands for a bond or a p-phenylene group;

B and B' are independently $(O)_p-C_oH_{2o}-O-CO-CR'=CH_2$, o being 2-12, p being 0 or 1, and R' being H or CH_3 ;

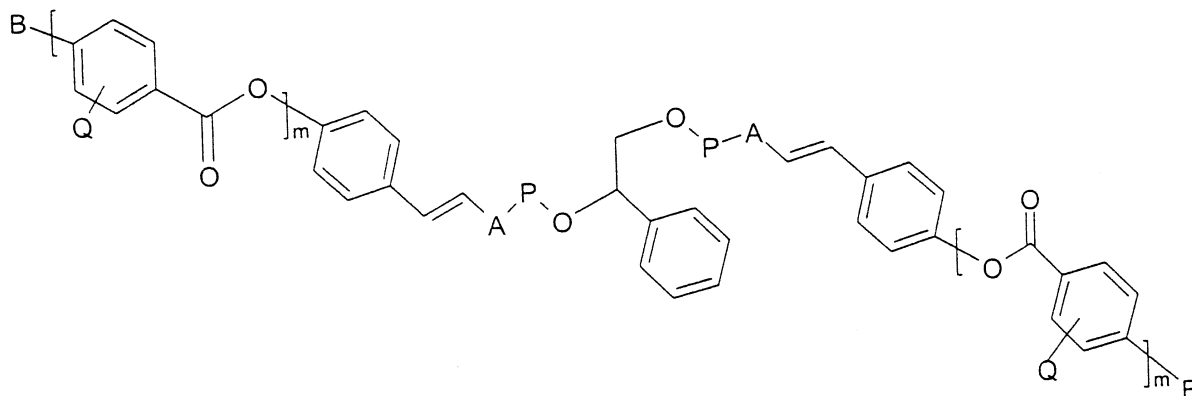
P stands for a CH_2 or a $C=O$ group;

Q and Q' are independently selected from H, C1-C3 alkyl, C1-C3 alkoxy, halogen, and CN;

n is an integer from 1 to 3; and

m is an integer from 0 to 2;

and:



wherein

A stands for a bond or a p-phenylene group;

B is $(O)_p-C_6H_{2o}-O-CO-CR'=CH_2$, o being 2-12, p is 1, and R' being H or CH₃;

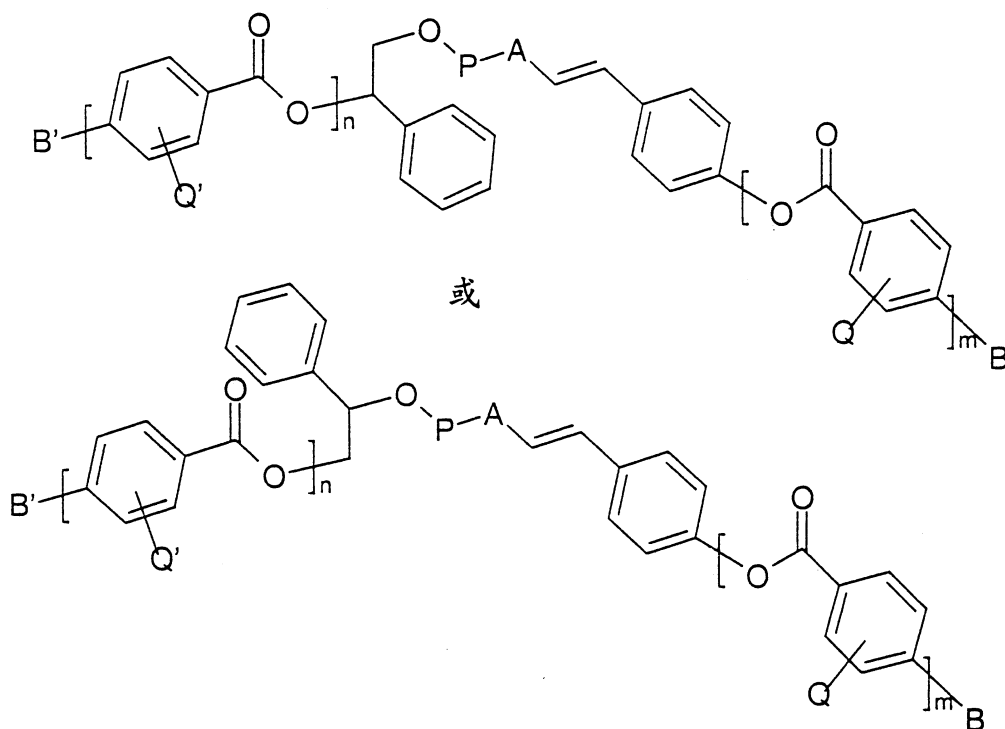
P stands for a CH₂ or a C=O group;

Q is selected from H, C1-C3 alkyl, C1-C3 alkoxy, halogen, and CN; and

m is an integer from 0 to 2.

拾、申請專利範圍：

1. 一種苯乙二醇衍生物，特徵在於該苯乙二醇衍生物包含至少一個適合調整該苯乙二醇衍生物之螺旋扭轉性之光可轉換基。
2. 如申請專利範圍第1項之苯乙二醇衍生物，另具有至少一個可聚合基。
3. 如申請專利範圍第1或2項之苯乙二醇衍生物，其中該光可轉換基是光可異構化基。
4. 如申請專利範圍第3項之苯乙二醇衍生物，其中該光可異構化基是烯烴基。
5. 如申請專利範圍第1或2項之苯乙二醇衍生物，其中該光可聚合基是(甲基)丙烯酸酯基。
6. 如申請專利範圍第1或2項之苯乙二醇衍生物，其中該苯乙二醇具有下式



其中

A代表一個鍵或對-伸苯基；

B及B'係獨立地為 $(O)_p-C_0H_{2_0}-O-CO-CR'=CH_2$ ， o 為2-12， p 為0或1， R' 為H或 CH_3 ；

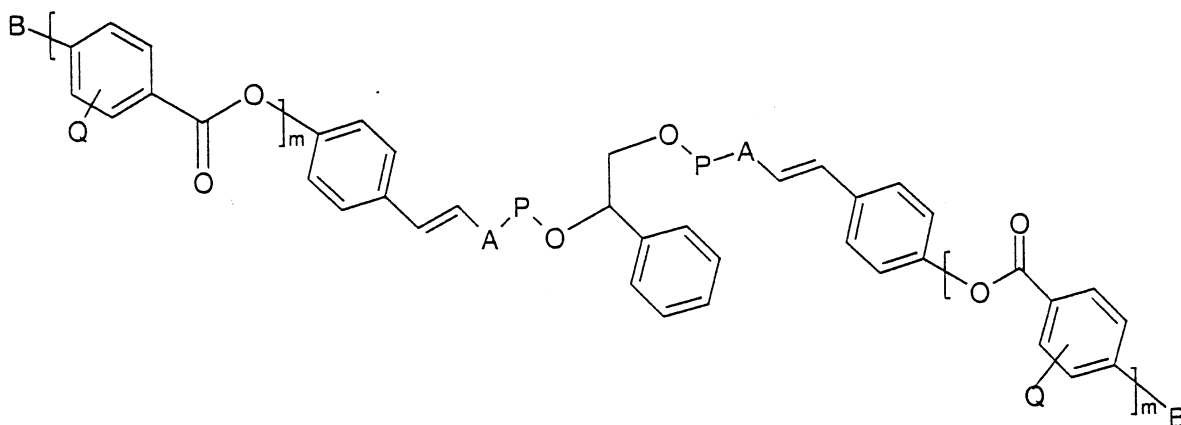
P代表 CH_2 或 $C=O$ 基；

Q與Q'係獨立地選自H、C1-C3烷基、C1-C3烷氧基、鹵素及CN；

n 為1至3之整數；且

m 為0至2之整數。

7. 如申請專利範圍第1或2項之苯乙二醇衍生物，其中該苯乙二醇具有下式



其中

A代表一個鍵或對-伸苯基；

B為 $(O)_p-C_0H_{2_0}-O-CO-CR'=CH_2$ ， o 為2-12， p 是1， R' 為H或 CH_3 ；

P代表 CH_2 或 $C=O$ 基；

Q係選自H、C1-C3烷基、C1-C3烷氧基、鹵素及CN；且

為0至2之整數。

8. 一種製備如申請專利範圍第1項之苯乙二醇衍生物的方法，其藉下列步驟a)合成2-羥基經醚保護之苯乙二醇，b)接著分別以視情況包含可聚合及/或光可轉換基之醇(或其衍生物)或酸醚化或酯化2-羥基經醚保護苯乙二醇之1-羥基，c)然後分開醚-保護基，獲得具有游離2-羥基之苯乙二醇衍生物並視情況d)以視情況包含一或多個可聚合及/或光可轉換基之酸酯化該游離2-羥基。
9. 一種膽固醇組合物，其包含如申請專利範圍第1或2項之苯乙二醇衍生物。
10. 一種光學元件，較佳係一種光學彩色濾光器，其包含如申請專利範圍第1或2項之苯乙二醇衍生物。
11. 一種如申請專利範圍第1或2項之苯乙二醇衍生物在光學元件之用途。

拾壹、圖式：

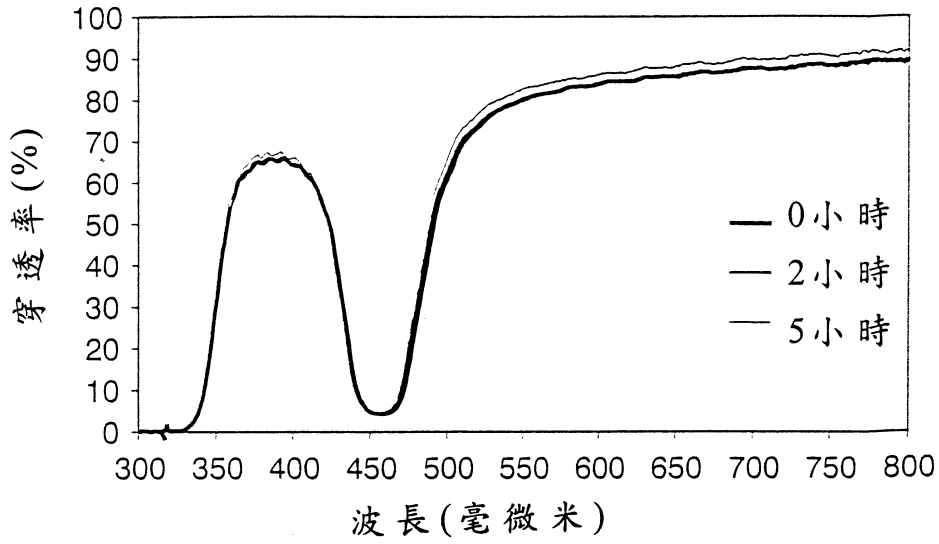


圖 1A

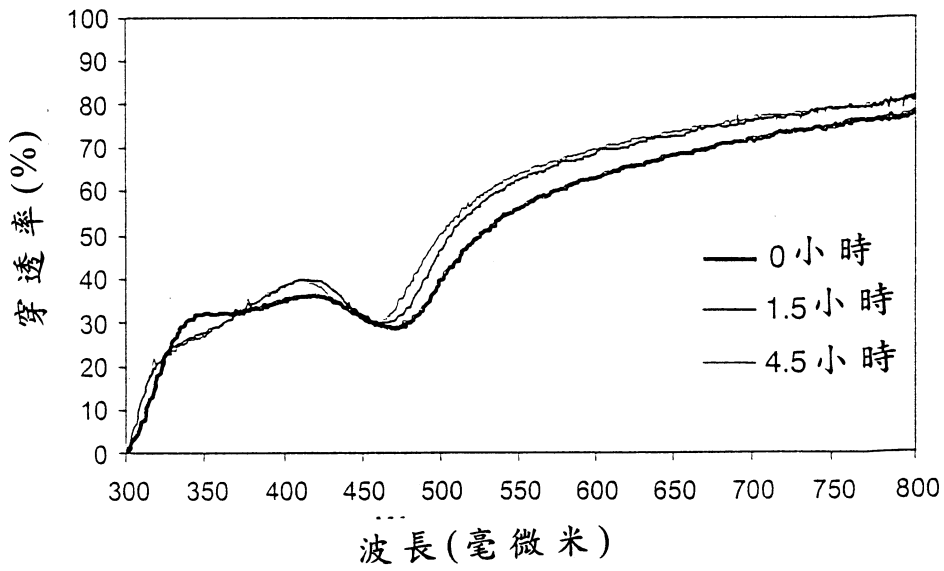


圖 1B

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1A) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

