

文章编号: 1007-2780(2009)04-0482-05

苯并噁唑类液晶的合成

张建立^{1, 2}, 尚洪勇^{1, 2}, 梁 晓^{1, 2}, 刘鑫勤¹

(1. 石家庄永生华清液晶有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail: zhangjl@slichem.com;

2. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘 要: 自主设计了苯并噁唑类液晶的合成路线。采用对烷基苯酚为起始原料, 合成制得对烷基邻硝基苯酚, 还原得到对烷基邻氨基苯酚, 再与烷基苯氰在多聚磷酸脱水剂存在下合环得到 2,5-取代苯并噁唑类液晶化合物, 并在此基础上进一步拓展, 合成出了系列化合物。标定了产品结构, 测定了相关液晶参数, 对液晶材料的性能进行了研究。在所研究的液晶化合物中, 有的品种已实现了量产。

关 键 词: 苯并噁唑; 液晶; 多聚磷酸

中图分类号: O753.2 **文献标识码:** A

1 引 言

LCD 是显示市场的主流产品, 其产品范围覆盖了从微显示器到大屏幕平板电视的全部领域。随着液晶器件工作模式的发展, 液晶材料也经历了一系列的变革。为了追求更好的显示性能, 人们不断对液晶材料提出更高的要求, 如更低的驱动电压、更快的响应速度等。在所有的液晶显示模式中, 铁电液晶显示是响应速度最快的, 其响应时间为微秒量级; 而现在的 LCD 产品即使采用响应速度最快的 OCB 模式, 其响应时间也达到几个毫秒。所以, 虽然在器件制造方面存在很大的难度, 但人们一直没有放弃铁电液晶显示的研究。苯并噁唑类液晶是一类尚处于研究阶段的强诱电性液晶材料^[1, 2], 具有较好的应用前景。

制备苯并噁唑环的方法有很多, 如酰氯法^[2], 硼酸和二乙二醇乙醚高温法, 多聚磷酸法(PPA)^[3-5], 但各有其局限性。目前尚未见到有采用烷基苯氰为原料合成此类液晶材料的具体报道。作者通过比较各种合环的方法和结合液晶材料本身的特点, 设计出以烷基邻氨基苯酚为原料, 在多聚磷酸(PPA)脱水剂存在下, 与烷基苯氰进行反应得到 2,5-取代苯并噁唑类液晶化合物的合成路线。对所获得的液晶化合物的结构进行了

标定, 进而合成出系列化合物, 进行了参数测定, 有的品种已实现了量产。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

EA1112 有机元素分析仪(美国热电公司)用于分析样品中元素的含量; DSC822e 型差热分析扫描仪(瑞士梅特勒-托利多公司)用于对样品进行差热分析; HP6820 型气相色谱仪(美国惠普公司)用于测定有机化合物的化学纯度; HP5890-5972 型气质色谱联用仪(Agilent Technologies)用于对有机化合物进行定量和定性分析; NAR-47 型阿贝折射仪(日本艾拓公司)用于测定液晶材料的光学各向异性; HP-4284A 型电容电抗测试仪(美国惠普公司)用于测定液晶材料的电学各向异性。

实验中采用的所用原料主要有以下几种: 对丙基苯酚(烟台德润液晶材料有限公司, 纯度 >99.5%); 四丁基溴化胺(国药集团化学试剂北京有限公司, 纯度 >99.5%); 水合肼(天津润汇有限公司, 含量 >80%); Pd/C(西安凯立科技有限公司, 含量: 5%); 多聚磷酸(国药集团化学试剂北京有限公司, 含量 >97%); 3-氟-4-溴苯氰(石家庄永生华清液晶有限公司, 纯度 >99.5%); 3,4-二

氟苯硼酸(石家庄永生华清液晶有限公司, 纯度 $>98.5\%$); 4-氟苯硼酸(石家庄永生华清液晶有限公司, 纯度 $>98.5\%$)。

实验中所用的试剂主要有 65% 的硝酸、苯、甲苯、二氯甲烷、乙醇、石油醚、碳酸钠等。所有试剂均为化学纯。

测定单体液晶化合物的相关液晶参数所用的本体液晶是 SLC0110, 石家庄永生华清液晶有限公司生产, 其参数为: $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta\epsilon = 5.0$; $\Delta n = 0.1030$ 。

2.2 反应原理

所设计的 2,5-取代苯并噁唑类液晶化合物的合成方法包括以下几个步骤:

(a) 用硝酸硝化对位取代的酚类化合物(A), 经

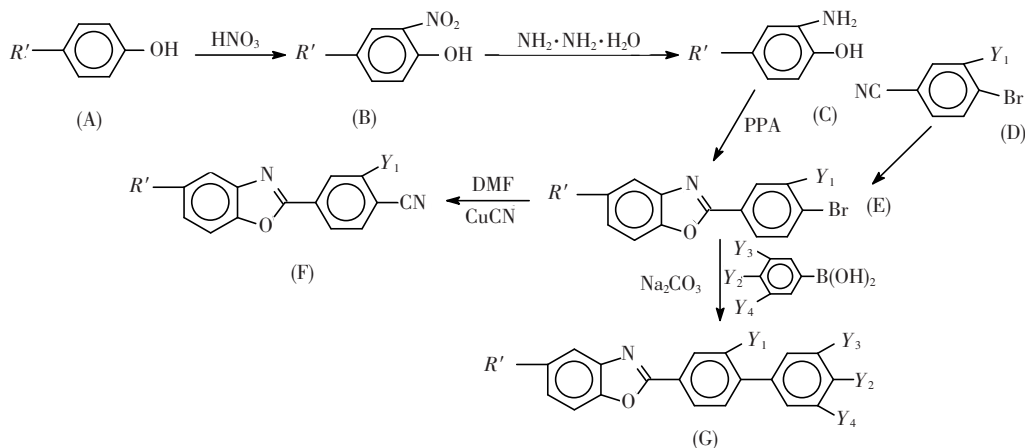


图 1 苯并噁唑类液晶的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of benzoxazoles liquid crystal

2.3 合成过程

通式涉及到的 2,5-取代苯并噁唑类液晶化合物很多, 现选择其中的单体液晶化合物(G): 5-丙基-2-[3-氟-4-(3',4'-二氟苯)苯]苯并噁唑加以介绍。

2.3.1 中间体对丙基邻硝基苯酚(B)的合成

在三口瓶中加入 65% 硝酸 100 mL、水 360 mL 和四丁基溴化铵 30 g, 在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下滴加含 82 g (0.6 mol) 对丙基苯酚的 200 mL 苯溶剂, 温度控制在 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 约滴加 1 h; TLC 监测反应完毕后, 静置 4 h; 分液, 用 100 mL 二氯甲烷提取水层两次, 合并提取液, 水洗至中性, 用无水 Na_2SO_4 干燥; 用旋转蒸发仪除去溶剂, 减压蒸馏, 收集 ($129\sim130\text{ }^{\circ}\text{C}/400\text{ Pa}$) 馏分, 得到对丙基邻硝基苯酚(B) 76 g。HP6820 型气相色谱仪测定纯度为

后处理得到对位取代的邻硝基苯酚类化合物(B);

(b) 邻硝基苯酚类化合物(B), 在催化剂存在下, 用水合肼还原得到对位取代的邻氨基苯酚类化合物(C);

(c) 邻氨基苯酚类化合物(C) 与对位卤代氰苯(D) 在多聚磷酸脱水剂存在下回流, 经后处理得到 2,5-取代苯并噁唑类化合物(E), 化合物(E) 继续与取代苯硼酸偶联得到一新型的 2,5-取代苯并噁唑类液晶化合物(G), 或化合物(E) 继续进行氰解得到另一新型的 2,5-取代苯并噁唑类液晶化合物(F)。

合成路线如图 1 所示, 其中: Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 分别是选自 $-\text{H}, -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{R}$ 。R, R' 代表直链烷基 ($\text{C}1\sim\text{C}7$)。

98.2%; 收率为 70%。

2.3.2 中间体对丙基邻氨基苯酚(C)的合成

在三口瓶中加入对丙基邻硝基苯酚(B) 76 g (0.42 mol)、3 g 5% 的 Pd/C 催化剂和 500 mL 乙醇, 在搅拌下加热至回流, 慢慢滴加 80% 的水合肼 100 mL, 以保持回流为宜, 约滴加 1 h; TLC 监测反应基本完成后, 继续回流 2 h; 过滤出固体, 将滤液倒入 1 L 水中, 析出固体, 过滤除去溶剂, 得对丙基邻氨基苯酚(C) 产品, 晾干, 得白色粉末 60 g。HP6820 型气相色谱仪测定纯度为 99.5%; DSC822e 型差热分析扫描仪测定其熔点为 $142\text{ }^{\circ}\text{C}$; 收率为 95%。

2.3.3 中间体 5-丙基-2-(3-氟-4-溴苯)苯并噁唑(E)的合成

三口瓶中加入 41 g (0.27 mol) 对丙基邻氨基

苯酚(C)、57 g(0.285 mol) 对位卤代氰苯(D)和多聚磷酸 750 mL,在氮气保护下,250 ℃下回流反应 5 h;停止加热,降温至 100 ℃时,将三口瓶中的产物倒入 1 L 水中,析出固体,过滤除水,固体用水洗至中性,晾干;采用石油醚/二氯甲烷=4/1 流动相柱层析分离,提纯得白色晶体产物(E) 64 g。经 HP6820 型气相色谱仪分析,纯度为 99.0%;DSC822e 型差热分析扫描仪测定熔点为 76.5 ℃;收率为 70%。

2.3.4 单体液晶化合物 5-丙基-2-[3-氟-4-(4'-氟苯)苯]苯并噁唑(G)的合成

三口瓶中加入 20 g(0.06 mol) 5-丙基-2-(3-氟-4-溴苯)苯并噁唑(E)、3,4-二氟苯硼酸 104 g (0.066 mol)、碳酸钠 13 g(0.12 mol)、催化剂 1 g、乙醇 45 mL、甲苯 70 mL 和水 60 mL,在搅拌下加热至回流,回流反应 6 h;分液,水层用甲苯提取,合并有机相,水洗至中性,旋干;用石油醚 90~105 ℃溶解后,用硅胶柱层析脱色,并重结晶得白色晶体 15.6 g。HP6820 型气相色谱仪测定纯度为 99.4%;收率为 70%。

2.3.5 结构鉴定

采用 HP5890-5972 型气质谱联用仪分析的数据如下:

特征离子(M/Z⁺)及丰度(%):367(M⁺、38.21)、338(100)、325(1.81)、233(12.91)、206(5.11)、169(9.94)、105(7.63)、77(36.38)。

采用 EA1112 有机元素分析仪分析的数据如下:

理论值:C 71.93%,H 4.39%,N 3.81%。
实测值:C 71.96%,H 4.37%,N 3.83%。

上述分析结果证明,所获得的化合物的结构是正确的。

3 参数测定与讨论

3.1 相关液晶参数的测定方法^[6,7]

(a)单体液晶化合物的相态温度变化采用 DSC822e 型差热分析扫描仪,加热速率为 5 ℃/min 测定的;通过偏光显微镜观察化合物的织构,并与液晶的标准相图对照,确定化合物的相态。

(b)单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)采用 NAR-47 型阿贝折射仪,在钠光源(589 nm)、20 ℃下,测定由 90%(质量百分数)SLC0110 本体液晶和 10%实验单体液晶化合物组成的均匀混合物的 n_{o1} 和 n_{e1} 。计算得到光学各相异性 Δn_1 ($\Delta n_1 = n_{e1} - n_{o1}$),再外推算出纯(100%)实验单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)。

(c)单体液晶化合物的电学各向异性($\Delta \epsilon$)采用 HP-4284A 型电容电抗测试仪,在 20 ℃、1 kHz下,测定由 90%(质量百分数)SLC0110 本体液晶和 10%实验单体液晶化合物组成的均匀混合物的 $\epsilon_{//1}$ 和 $\epsilon_{\perp 1}$,计算得到电学各相异性 $\Delta \epsilon_1$ ($\Delta \epsilon_1 = \epsilon_{//1} - \epsilon_{\perp 1}$),再外推算出纯(100%)实验单体液晶化合物的电学各向异性($\Delta \epsilon$)。

3.2 制备实验

采用相类似的原料和上述合成路线备了单体液晶化合物,其结构和相关参数如表 1。

表 1 单体液晶化合物的结构和相关参数

Table 1 Structures and parameters of liquid crystalline compounds

序号	结构式	相态温度范围	光学各相异性			介电各向异性		
			n_o	n_e	Δn	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{//}$	$\Delta \epsilon$
1		C <u>77.65</u> ℃ N <u>89.59</u> ℃ I	1.542	1.818 2	0.276 2	19.81	9.2	10.7
2		C <u>71.07</u> ℃ N	1.552	1.680 2	0.128 2	9.31	6.5	2.9
3		C <u>64.7</u> ℃ N	1.555	1.665 2	0.110 2	10.61	6.9	3.8
4		C <u>44.81</u> ℃ N	1.543	1.647 2	0.104 2	12.21	8.1	4.2
5		C <u>34.69</u> ℃ N	1.538	1.626 2	0.088 2	15.21	8.1	7.2

续表

序号	结构式	相态温度范围	光学各相异性			介电各向异性		
			n_o	n_e	Δn	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{//}$	$\Delta\epsilon$
6		C <u>69.11</u> °C N N <u>119.40</u> °C I	1.551	1.867 2	0.316 2	5.71	4.3	1.5
7		C <u>80.57</u> °C N N <u>128.60</u> °C I	1.545	1.845 2	0.300 2	9.41	4.9	4.6
8		C <u>112.47</u> °C N	1.558	1.785 2	0.227 2	33.01	12.6	20.5
9		C <u>56.98</u> °C S <u>116.63</u> °C N N <u>186.03</u> °C I	1.512 7	1.749 6	0.240 5	7.04	4.05	2.99
10		C <u>103.6</u> °C N	1.534	1.720 2	0.186 2	32.71	9.81	22.9
11		C <u>59.86</u> °C N	1.542 7	1.680 6	0.141 5	8.44	1.95	6.4

注：C 表示晶体；N 表示液晶向列相；I 表示各向同性液体

3.3 讨论

从以上目标化合物的液晶性能参数可以看出^[8,9]：

(1)通过比较单体液晶化合物 1~5 以及单体液晶化合物 7 和 1 发现：由于 F 原子的半径(0.135 nm)大于氢原子的半径(0.11 nm)，导致液晶分子宽度增加，使液晶分子的长径比变小，共平面性破坏，液晶分子的熔点也相应下降。因此随着 F 原子取代基团的增加，尤其是侧向 F 原子的增多，液晶分子的熔点下降；同时，由于大偶极矩(4.66E-30 C·m)的 F 原子的引入，使苯环本身的电子云向外移，共轭性下降，液晶分子的 Δn 下降；但由于在平行于分子长轴方向的分子偶极矩的增量增加，致使介电各向异性($\Delta\epsilon$)增大。

(2)通过比较单体液晶化合物 2、3、4、5 和 8、10 发现：单体液晶化合物由于 F 原子基团被氰基的替换，单体液晶化合物的熔点明显增加，介电各向异性增大($\Delta\epsilon$)，光学各向异性增大(Δn)。这是由于介电各向异性($\Delta\epsilon$)与其分子偶极矩大小成正比，氰基的偶极矩(1.33E-29 C·m)几乎是 F 原子基团偶极矩(4.66E-30 C·m)的 3 倍，因此，使介电各向异性($\Delta\epsilon$)增大很多；同时，由于光学各向异性值(Δn)主要取决于由不饱和键组成的共轭结构的长短，而氰基能够延长分子中电子

共轭体系的长度，因此，使光学各向异性(Δn)增大很多。

(3)通过比较单体液晶化合物 1、6、7、9 和 2、3、4、5、8、10、11 发现：单体液晶化合物随着环数由 3 个增加为 4 个后，液晶分子的长径比变大，呈现出液晶相态；比较单体液晶化合物 6 与 9 可以看到：反式环己基环代替苯环，提高了清亮点的温度，加大了相变温度范围，但出现了近晶相。这是由于侧向氟原子基团的引入，减小了液晶分子的长径比，共平面性破坏，有利于抑制近晶相的出现。

(4)综上所述，2,5-取代苯并噁唑类液晶化合物具有较大的光学各向异性(Δn)和较大的电学各向异性($\Delta\epsilon$)，通过氰基、F 原子基团的替换以及反式环己基的引入等，使液晶分子的长径比发生改变、电子共轭体系的长度、分子偶极矩的大小和方向等也呈现出一定规律性的变化，如：相变温度范围、电学各向异性($\Delta\epsilon$)、光学各向异性(Δn)等，揭示了结构与性能的关系。

4 结 论

设计了苯并噁唑类液晶的合成路线。采用对烷基苯酚为起始原料合成制得对烷基邻硝基苯酚，再还原得到对烷基邻氨基苯酚，进而与烷基苯

氰在多聚磷酸存在下合环得到 2,5-取代苯并噁唑类液晶化合物,进而拓展品种,合成出系列化合物。进行了液晶化合物结构的标定和相关参数的测定,证明了所设计的合成路线的可行性。对所

获得的化合物达到结构进行了对比和讨论,揭示了结构与性能参数的关系。此合成路线操作方便,易于实现工业化。

参 考 文 献:

[1] 中塚正勝. 强诱电性液晶组成物および强诱电性液晶素子:JP,3-259992 [P]. 1991-11-20.
[2] Takiguchi Takao,Iwaki Takashi,Togano Takeshi. Mesomorphic compound for use in liquid crystal composition and liquid crystal device and display apparatus using same;US,5-244 596 [P]. 1993-09-14.
[3] Hein D W. The use of polyphosphoric acid in the synthesis of 2-Aryl-and 2-alkyl-substitued benzimidazoles,benzoxazoles and benzothiazoles [J]. *J. Am. Chem. Soc.* ,1957,79(1):427-429.
[4] Kanaoka Y. Polyphosphate ester as a synthetic agent. XIII. syntheses of 2-substituted benzoxazoles and benzthiazoles with PPE [J]. *Chem. Pharm. Bull.* ,1970,18(3):587-590.
[5] 王葆仁. 有机合成反应[M]. 科学出版社,1985:1304-1329.
[6] Greenfield S,Coates D,Goulding M,*et al.* Nematogenic laterally fluorinated biphenyls with polar terminal groups [J]. *Liquid Crystal* ,1995,18(4):665-672.
[7] Peer Kirsch,Matthias Bremer. Nematic liquid crystals for active matrix displays;molecular design and synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2000,39(23):4216-4235.
[8] 李建,安忠维,杨毅,等. TFT-LCD 用液晶显示材料进展 [J]. *液晶与显示* ,2002,17(2):104-113.
[9] 何军,张然,鲁兴海,等. 快速高双折射率向列相液晶的分子设计与模拟计算 [J]. *液晶与显示* ,2009,24(1):15-21.

Synthesis of Benzoxazoles Liquid Crystals

ZHANG Jian-li^{1,2}, SHANG Hong-yong^{1,2}, LIANG Xiao^{1,2}, LIU Xin-qin¹

(1. Shijiazhuang Yongsheng Huatsing Liquid Crystal Co. Ltd., Shijiazhuang 050091, China,E-mail:zhangjl@slichem.com;
2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract

A series of 2-amino-4-alkylphenol were synthesized by reduction of 4-alkyl-2-nitrophenol which was synthesized from alkyl-phenol. In the presence of polyphoshoric acid, 2-amino-4-alkylphenol reacted with alkyl benzonitrile to yield 2,5-disubstuted benzoxazole, a series of liquid crystalline compounds were synthesized. The structures of products were calibrated, the parameters of liquid crystal were measured and the performances of liquid crystal were studied. Some of the products achieved mass production, good effect was obtained.

Key words:benzoazole;liquid crystals;polyphoshoric acid

作者简介:张建立(1974—),男,河北唐山人,工程师,硕士研究生,从事液晶材料研究与生产工作。