

文章编号:1007-2780(2010)05-0626-09

噁二唑类弯曲形液晶分子的合成

黄 佩, 胡兰萍, 沈 冬*

(华东理工大学 理学院 化学物理研究室, 上海 200237)

摘 要: 设计并完成了 3 个系列弯曲形液晶分子 2,5-二(4-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑类(ODBP)衍生物的合成工作。经差示扫描量热仪(DSC)和偏光熔点测定仪测定,对称型三环醚类噁二唑系列化合物没有液晶性能;对称型五环酯类噁二唑系列化合物出现双轴向列相,相区较宽(29~54 ℃),但清亮点均在 200 ℃以上;含氟原子或氰基为端基的不对称型五环酯类噁二唑系列化合物的清亮点都在 270 ℃以上,失去双轴向列相。

关 键 词: 噁二唑;双轴向列相;对称醚类噁二唑;对称酯类噁二唑;不对称酯类噁二唑

中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A

Synthesis of Bent-Core Liquid Crystals with Oxadiazole

HUANG Pei, HU Lan-ping, SHEN Dong*

(School of Science, Laboratory of Chemical Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China, E-mail:huangpei103@163.com)

Abstract: Three series of bent-core liquid crystals, the derivatives of 2,5-bis-(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole(ODBP) were synthesized, their transition temperatures were studied by DSC (Differential Scanning Calorimetry) and POM (Polarizing Optical Microscope). It was found that symmetric oxadiazoline ether derivatives with three benzene rings don't exhibit LC phase; symmetric oxadiazoline ester derivatives with five rings (benzene or trans-cyclohexane) show biaxial nematic(N_b) phase with large temperature range (29~54 ℃), but the clearing temperatures were over 200 ℃. Asymmetric oxadiazoline ester derivatives with F or CN as a terminal group show rather high clearing temperatures (>270 ℃), but without N_b phase.

Key words: oxadiazole; biaxial nematic phase; symmetric oxadiazole ether; symmetric oxadiazoline ester; asymmetric oxadiazoline ester

1 引 言

自从 1970 年 Freiser^[1-2] 采用分子场理论计算预测双轴向列相(Biaxial nematic phase, N_b)的存在和 1980 年由 Yu^[2] 等人首次证明溶致液晶体系能够形成 N_b 相以来, N_b 相本身所固有的热力学、动力学性质和其在显示器件应用中较传统液晶分子响应速度快的优良特性^[3],引发了液晶

界科研工作者对 N_b 探索的极大热情。近年来,以噁二唑作为中心基团合成弯曲型分子成为液晶界关注、研究的热点^[4-8],有文献报道它能够形成罕见的热致型双轴向列相^[9-10]。

考虑到目前已报道的能够呈现 N_b 相的小分子热致液晶(噁二唑类,希夫碱类^[11])出现 N_b 相温度较高,不满足实际器件的应用条件,我们选取噁二唑为弯曲型分子模型的中心基团,通

收稿日期: 2009-12-12; 修订日期: 2010-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60878047)

作者简介: 黄佩(1984—), 女, 湖南长沙人, 硕士研究生, 从事双轴向列相液晶分子的合成工作。

* 通讯联系人, E-mail: shen@ecust.edu.cn

过修饰其侧链以及端基,合成对称型三环醚或者五环酯的噁二唑类化合物,以期得到 N_b 相温度低且相区宽的弯曲形液晶分子。2005 年,Prasad 等人合成报道出不对称希夫碱类含 N_b 相液晶^[11],出现双轴向列相的温度比报道有 N_b 相的噁二唑类液晶低 30 ℃ 以上,故我们将改变两端基链造成最终分子不对称构型纳入另一条合成设计思路。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

2.1.1 试剂

对甲氧基苯甲酸、对羟基苯甲酸乙酯、 N,N' -二环己基碳二亚胺、1-溴代辛烷均为国药集团化学试剂有限公司出品,化学纯试剂。1-溴代十二烷、1-溴代十六烷为盐城科利达公司产品,纯度>98%。对正戊基反式环己基甲酸、对 1,2-丁烯苯甲酸、对庚基苯甲酸为烟台显华化工科技有限公司产品,纯度>99%。

多聚磷酸、碳酸钾、二氯亚砷、对甲苯磺酸、氢氧化钾、三苯基膦、三乙胺、碳酸钠为上海凌峰化学试剂有限公司出品,化学纯。盐酸胍为上海试四赫维化工有限公司出品,纯度>97%。4-二甲氨基吡啶为上海化学试剂公司出品,化学纯。对氟苯甲酸纯度>97%,对氯苯甲酸纯度>98%,4-羟基苯甲酰肼纯度>98%,均为阿拉丁试剂(上

海)有限公司出品。五氟苯酚为日本 TCI 试剂,纯度 98%。二氢吡喃为上海中邦化工有限公司,纯度>99%。硅胶是青岛海洋化工有限公司产品。三溴化硼为国药集团化学试剂有限公司出品,特级纯。以上试剂均直接使用,没有经过特别处理。

其他所有的反应、柱层析、重结晶所需试剂主要有二氯甲烷、四氯化碳、甲醇、95%乙醇、无水乙醇、石油醚、乙酸乙酯、无水乙醚、吡啶、二甲基亚砷和四氢呋喃等,均为市售分析纯试剂。

2.1.2 测试仪器

(1)¹H NMR: Bruker AVANCE 500 核磁共振仪, Bruker 公司制造,溶剂 $CDCl_3$, 氘代 $DMF-SO$, 内标 TMS;

(2) MS: Micromass GCTTM, Micromass 公司制造;

(3) XP-201 透射偏光熔点测定仪: 北京市科仪电光仪器厂出品;

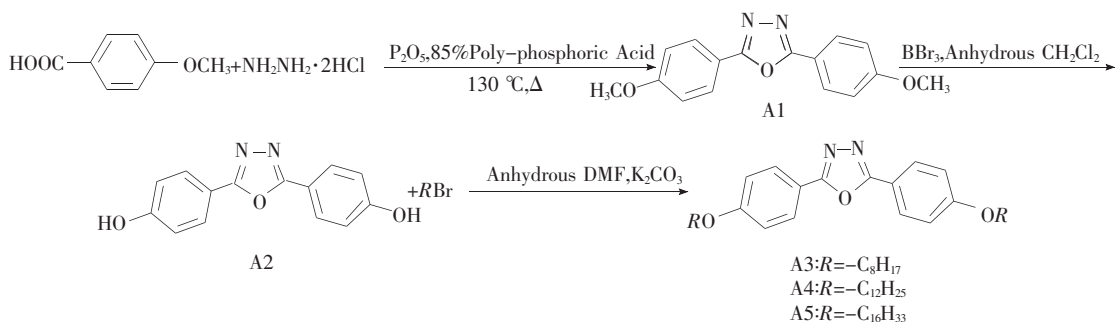
(4) DSC: Universal V2.6D TA。

所合成的化合物均由¹H NMR 和高分辨质谱验证其分子结构,由 DSC 结合偏光熔点测定仪测定液晶分子相变温度。

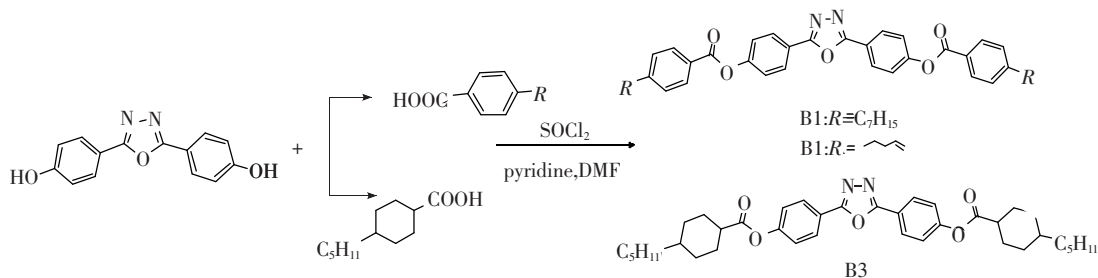
2.2 合成路线

2.2.1 对称型噁二唑系列化合物的合成

(1) 对称型三环醚类噁二唑系列化合物的合成

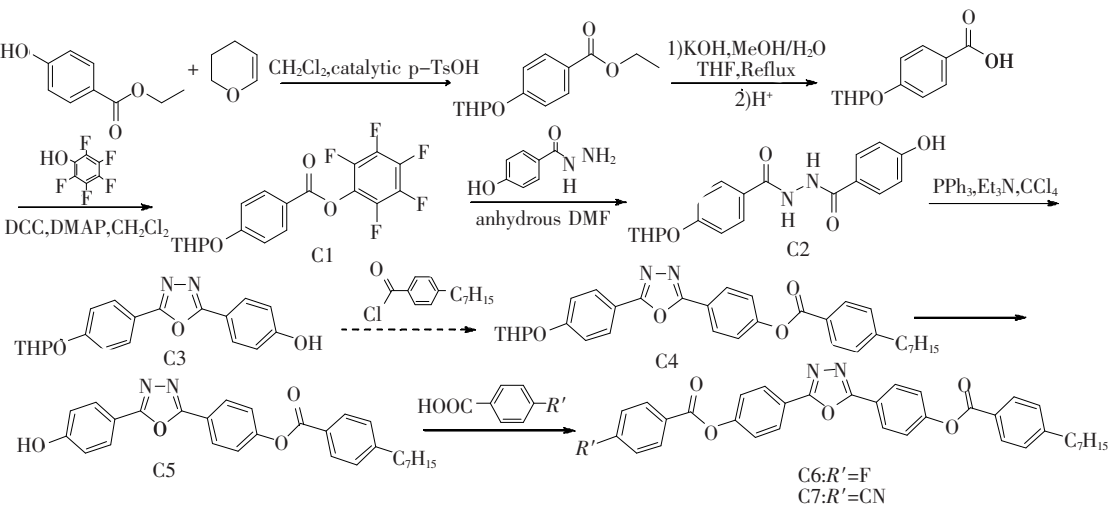


(2) 对称型五环酯类噁二唑系列化合物的合成



2.2.2 不对称型五环酯类噁二唑系列化合物的合成

不对称型五环酯类噁二唑系列化合物的合成路线如下所示。

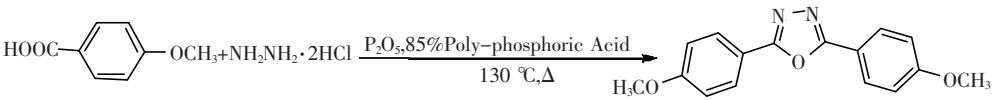


2.3 合成过程

中间体 2,5-二(4-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑(A1)的合成路线如下所示。

2.3.1 中间体 2,5-二(4-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑(A1)的合成

将 0.05 mol(5.3 g)NH₂NH₂ · 2HCl 和 50 mL

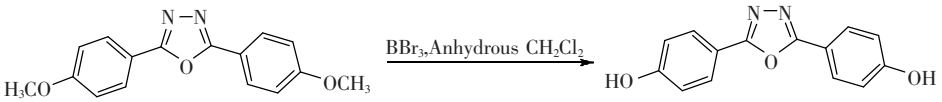


多聚磷酸加入到 250 mL 的三口烧瓶中,混合物加热至 80 ℃,再向其中加入 0.01 mol(15.2 g)对甲氧基苯甲酸。通氩气作为保护气体,反应温度控制在 130 ℃,加热搅拌回流 3.5 h,稍冷却,将橘色黏稠油状反应液倒入冰水中并搅拌过夜。次日,用 0.5 mol/L NaOH 溶液和 5% 的 NaHCO₃ 溶液洗涤,过滤得粗产品。干燥后,用 95% 的乙

醇重结晶两次,得白色晶体 10.9 g。产率为 77.3%,熔点为 163 ℃(文献值:162~164 ℃^[12])。

¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz)δ/10⁻⁶: 3.90(s, 6H), 7.03(d, J = 8.8 Hz, 4H), 8.07(d, J = 8.8 Hz, 4H)。

2.3.2 中间体 2,5-二(4-羟基苯基)-1,3,4-噁二唑(A2)的合成

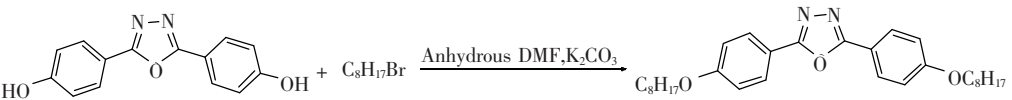


将 0.017 7 mol(5.0 g) 2,5-二(4-甲氧基苯基)-1,3,4-噁二唑溶于 100 mL 干燥的二氯甲烷中,冰盐浴下,通氩气保护,添加 10 mL 三溴化硼,空气浴加热回流,搅拌 2.5 h 后,冷却至室温。冰浴下,逐滴缓慢滴加冷水至反应体系中,待体系平缓后,再加水 60 mL,得白色固体悬浮液,抽滤,甲醇重结晶,得白色薄片状晶体 2.3 g。产率为 51.2%。

¹H NMR(d₆-DMSO, 500 MHz)δ/10⁻⁶: 6.95(d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.91(d, J = 8.6 Hz, 4H), 10.29(s, 2H)。

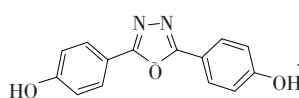
2.3.3 2,5-二(4-辛氧基苯基)-1,3,4-噁二唑(A3)的合成

将 0.7 mmol(0.18 g) A2、1.48 mmol(0.29 g) 1-溴代辛烷和 3.5 mmol(0.48 g)碳酸钾加入 50 mL



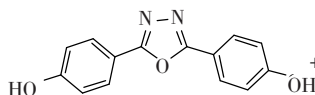
烧瓶中,以 15 mL DMF 作溶剂,加热回流搅拌反应 2 h(其间可稍微添加部分溴代烷以减少单取代产物的量),停止反应。冷却至室温后,向反应体系添加大约 100 mL 水,析出白色固体,抽滤。乙醇重结晶,得 0.3 g 白色固体产物,产率为 90.9%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta/10^{-6}$: 0.89(t, $J=6.6 \text{ Hz}$, 6H), 1.30~1.84(m, 24H), 4.03(t, $J=6.5 \text{ Hz}$, 4H), 7.01(d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 4H), 8.05



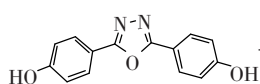
将 0.7 mmol(0.18 g) A2、1.48 mmol(0.37g)1-溴代十二烷和 3.5 mmol(0.48 g)碳酸钾加入 50 mL 烧瓶中,以 15 mL DMF 作溶剂,加热回流搅拌反应 2.5 h,(其间可稍微添加部分溴代烷以减少单取代产物的量)停止反应。冷却至室温后,向反应体系添加大量水,析出白色固体,抽干。乙醇重结晶,得 0.33 g 白色固体产物,产率为 80.5%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta/10^{-6}$: 0.88(t, $J=6.1 \text{ Hz}$, 6H), 1.20~1.84(m, 40H), 4.03(t,



1-溴代十六烷和 3.5 mmol(0.48 g)碳酸钾加入 50 mL 烧瓶中,以 15 mL DMF 作溶剂,加热回流搅拌反应 2.5 h,停止反应。冷却至室温后,向反应体系添加大量水,析出白色固体,抽滤。乙醇重结晶,得 0.4 g 白色固体产物,产率为 82.8%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta/10^{-6}$: 0.88(t, $J=6.4\text{Hz}$, 6H), 1.26~1.84(m, 56H), 4.03(t, $J=6.4\text{Hz}$, 4H), 7.01(d, $J=8.6 \text{ Hz}$, 4H), 8.04



在 100 mL 的二颈烧瓶中加入 5 mmol(1.1 g)对庚基苯甲酸,25 mL 新制的二氯亚砷和两滴无水 DMF,反应混合液加热回流 6 h 后,蒸除多余的二氯亚砷。在冰浴中加入溶解了 2 mmol(0.5 g) A2 的干燥吡啶 15 mL 于酰氯中,升温保持 80 ℃,加热搅拌 6 h,反应液由浅黄色透明变为

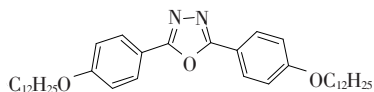
(d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 4H)。

MS(m/z): 479.3 ($[M+1]^+$, 29.31%), 478.3 (M^+ , 100%)。

高分辨率质谱:

Formula	Calc. Mass	Mass
$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3$	478.319 5	478.319 0

2.3.4 2,5-二(4-十二烷氧基苯基)-1,3,4-噁二唑(A4)的合成



$J=6.3 \text{ Hz}$, 4H), 7.01(d, $J=8.3 \text{ Hz}$, 4H), 8.04(d, $J=8.3 \text{ Hz}$, 4H)。

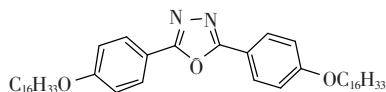
MS(m/z): 591.5 ($[M+1]^+$, 34.60%), 590.4 (M^+ , 100%)。

高分辨率质谱:

Formula	Calc. Mass	Mass
$\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_3$	590.444 7	590.444 0

2.3.5 2,5-二(4-十六烷氧基苯基)-1,3,4-噁二唑(A5)的合成

将 0.7 mmol(0.18 g) A2、1.48 mmol(0.41 g)



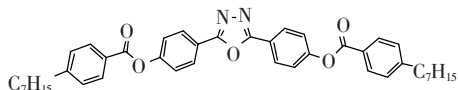
(d, $J=8.6 \text{ Hz}$, 4H)。

MS(m/z): 703.6 ($[M+1]^+$, 34.80%), 702.6 (M^+ , 100%)。

高分辨率质谱:

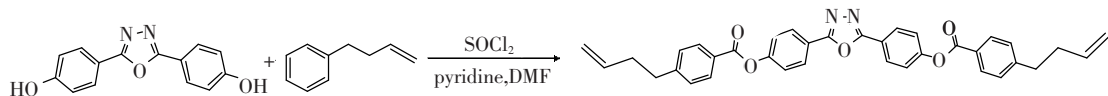
Formula	Calc. Mass	Mass
$\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_3$	702.569 9	702.567 6

2.3.6 对称型五环酯类噁二唑液晶分子 B1 的合成



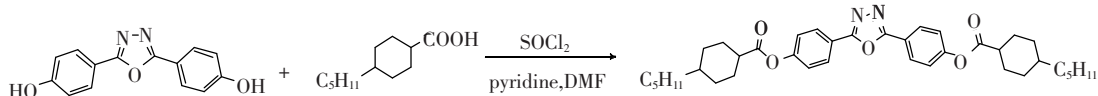
茶色透明液,转为褐色透明液,然后停止反应。冷却后,将反应液倒入 20 mL 浓盐酸和 20 mL 冰水混合物中,析出大量肉色固体。分别用 1 mol/L 碳酸钠溶液和水洗。抽滤,取固体。干燥后,用乙酸乙酯重结晶 3 次,得白色粉末状固体 1.06 g,产率为 80.3%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz}) \delta/10^{-6}$: 0.89(t, $J=6.7 \text{ Hz}$, 6H), 1.29~1.68(m, 20H), 2.71(t, $J=7.7 \text{ Hz}$, 4H), 7.34(d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 4H), 7.42(d, $J=8.7 \text{ Hz}$, 4H), 8.13(d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 4H),



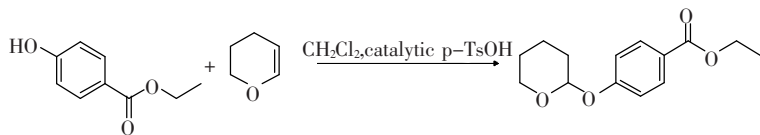
对于烯基苯甲酸、10 mL 新制的二氯亚砷和一滴无水 DMF, 反应混合液加热回流 2.5 h 后, 蒸除多余的二氯亚砷。在冰浴中加入溶解了 1 mmol (0.25 g) A2 的干燥吡啶 15 mL 于酰氯中, 升温保持 80 °C, 加热搅拌 2.5 h, 反应液由浅黄色透明变为茶色透明液, 转为褐色透明液, 然后停止反应。冷却后, 将反应液倒入 20 mL 浓盐酸和 20 mL 冰水混合物中, 析出大量肉色固体。分别用 1 mol/L 碳酸钠溶液和水洗。抽滤, 取固体。干燥后, 用乙酸乙酯重结晶 3 次, 得白色粉末状固体 0.55 g, 产率为 96.5%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz}) \delta/10^{-6}$: 2.42~



对戊基反式环己烷甲酸、10 mL 新制的二氯亚砷和一滴无水 DMF, 反应混合液加热回流 2.5 h 后, 蒸除多余的二氯亚砷。在冰浴中加入溶解了 1 mmol (0.25 g) A2 的干燥吡啶 15 mL 于酰氯中, 升温保持 80 °C, 加热搅拌 2.5 h, 反应液由浅黄色透明变为茶色透明液, 转为褐色透明液, 然后停止反应。冷却后, 将反应液倒入 20 mL 浓盐酸和 20 mL 冰水混合物中, 析出大量肉色固体。分别用 1 mol/L 碳酸钠溶液和水洗。抽滤, 取固体。干燥后, 用乙酸乙酯重结晶 3 次, 得白色粉末状固体 0.45 g, 产率为 73.19%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz}) \delta/10^{-6}$: 0.90(t,



于 100 mL 二氯甲烷, 30 °C 下加入 0.1 g 对甲苯磺酸。逐滴加入 225.9 mmol (18.9 g) 二氢吡喃, 室温搅拌 24 h。然后, 用 5% 碳酸氢钠溶液和水洗涤, 取有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸溶

8.23(d, $J=8.7 \text{ Hz}$, 4H)。

2.3.7 对称型五环酯类噁二唑液晶分子 B2 的合成

在 100 mL 二颈烧瓶中加入 2.5 mmol (0.44 g)

2.44(m, 4H), 2.83(t, $J=7.5 \text{ Hz}$, 4H), 5.03~5.05(m, 4H), 5.85~5.87(m, 2H), 7.36(d, $J=8.2 \text{ Hz}$, 4H), 7.43(d, $J=8.7 \text{ Hz}$, 4H), 8.14(d, $J=8.2 \text{ Hz}$, 4H), 8.23(d, $J=8.7 \text{ Hz}$, 4H)。

MS(m/z): 571.2 ($[M+1]^+$, 2.21%), 570.2 (M^+ , 5.27%), 159.1(100%)。

高分辨率质谱:

Formula	Calc. Mass	Mass
$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$	570.215 5	570.2159

2.3.8 对称型五环酯类噁二唑液晶分子 B3 的合成

在 100 mL 的二颈烧瓶中加入 2.5 mmol (0.5 g)

$J=6.9 \text{ Hz}$, 6H), 0.96~1.61(m, 26H), 1.90(d, $J=11.3 \text{ Hz}$, 4H), 2.16(d, $J=11.5 \text{ Hz}$, 4H), 2.50~2.52(m, 2H), 7.27(d, $J=8.6 \text{ Hz}$, 4H), 8.15(d, $J=8.6 \text{ Hz}$, 4H)。

MS(m/z): 615.4 ($[M+1]^+$, 3.11%), 614.4 (M^+ , 6.66%), 435.2(100%)。

高分辨率质谱:

Formula	Calc. Mass	Mass
$\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_5$	614.372 0	614.372 4

2.3.9 中间体 4-(2H-氧基-四氢吡喃基)苯甲酸乙酯的合成

将 75.3 mmol (12.5 g) 对羟基苯甲酸乙酯溶

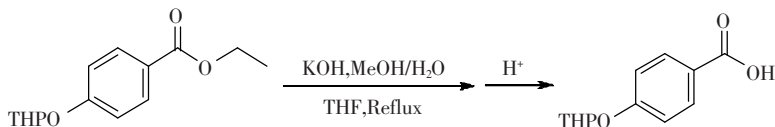
剂, 石油醚(沸程: 60~90 °C) 过柱分离, 得无色稠状液体 15.6 g, 产率为 83.11%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz}) \delta/10^{-6}$: 1.37(t, $J=7.0 \text{ Hz}$, 3H), 1.57~1.87(m, 6H), 3.59~3.61

(m, 1H), 3.83~3.85(m, 1H), 4.33~4.34(m, 2H), 5.49 (s, 1H), 7.06(d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.98(d, $J=8.8$ Hz, 2H)。

2.3.10 中间体 4-(2H-氧基-四氢吡喃基)苯甲酸的合成

将 0.01 mol (2.5 g) 4-(2H-氧基-四氢吡喃基)

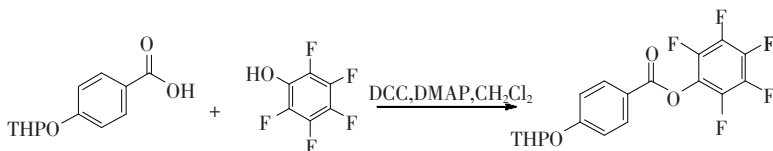


苯甲酸乙酯溶于 10 mL 四氢呋喃中,把 0.03 mol (1.68 g)氢氧化钾溶于 10 mL 体积比为 7:1 的甲醇/水混合溶剂,加入反应瓶中,加热回流 24 h。反应结束后,旋干四氢呋喃,将反应体系倒入水中,边搅拌边用稀释的盐酸调到 pH=5,析出大量肉色固体,过滤,用水洗数次。用 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=6:1$ 的混合溶剂重结晶 2 次,得浅粉色固体 2.15 g,

产率为 96.8%。

¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz)δ/10⁻⁶: 1.61~1.73(m, 3H), 1.88~2.01(m, 3H), 3.63~3.65(m, 1H), 3.84~3.86(m, 1H), 5.53(s, 1H), 7.10(d, *J*=8.8 Hz, 2H), 8.05(d, *J*=8.8 Hz, 2H)。

2.3.11 中间体 C1 的合成

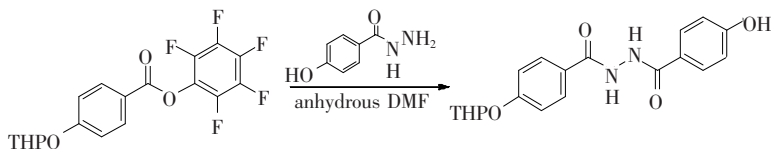


将 4.5 mmol(1.0 g)4-(2H-氧基-四氢吡喃基)苯甲酸、4.5 mmol(0.83 g)五氟苯酚、4.5 mmol(0.93 g)DCC 和 0.9 mmol(0.1 g)DMAP 溶于 70 mL 二氯甲烷中,室温搅拌 24 h,反应液由白色混浊变为黄色混浊。过滤,用二氯甲烷洗涤,取滤液,旋干溶剂,石油醚(沸程:60~90 ℃)

过柱分离,得白色固体 1.22 g,产率为 70.11%。

¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz)δ/10⁻⁶: 1.57~1.93(m, 6H), 3.63~3.65(m, 1H), 3.84~3.85(m, 1H), 5.57 (s, 1H), 7.17(d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.14(d, *J* = 8.6 Hz, 2H)。

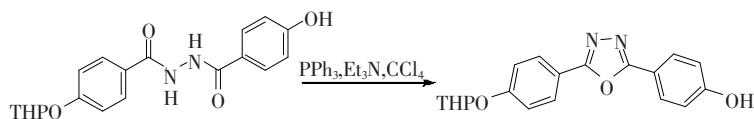
2.3.12 中间体 C2 的合成



将 0.027 mol (10.49 g) C1 和 0.027 mol (4.11 g) 对羟基苯甲酰肼溶于 80 mL 干燥的 DMF 里, 室温搅拌 48 h。反应结束后, 倒入去离子水中, 析出大量浅灰色固体。过滤, 分别用水、乙醚、石油醚(沸程: 60~90 ℃)洗涤, 得到灰白色固体 8.74 g, 产率为 90.9%。

¹H NMR (d₆-DMSO, 500 MHz) δ/10⁻⁶: 1.57~1.93(m,6H), 3.64(m,1H), 3.85(m,1H), 5.58(s,1H), 6.83(d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.11(d, *J*=8.7 Hz, 2H), 7.78(d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.87(d, *J*=8.7 Hz, 2H), 10.08(s,1H), 10.17(s,1H), 10.25(s,1H)。

2.3.13 中间体 C3 的合成



将 7.0 mmol(2.51 g)C2 置于 100 mL 烧瓶中,加入 20 mL 二氯甲烷,在搅拌下分别加入 0.014 mol(2.51 g)三苯基膦、0.035 mol(3.38 mL)四氯化碳和 0.014 mol(2.02 mL)三乙胺,加

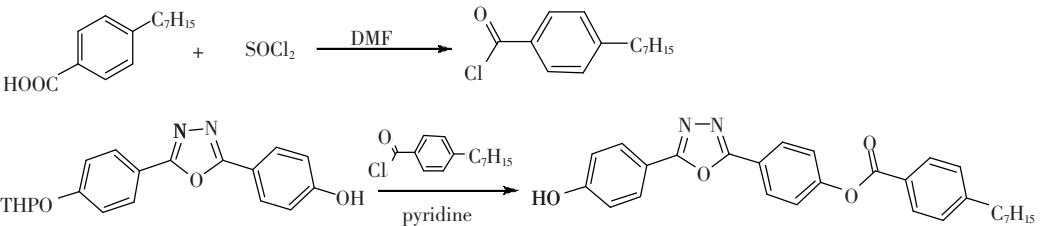
热回流。2 h 后,反应液由白色混浊变为黄色透明液,停止反应。冷却至室温,将反应液倒入 100 mL 蒸馏水中,分液,分出有机相。水相以 2×20 mL 二氯甲烷萃取,合并有机相,蒸去溶剂,用无

水乙醇重结晶,得白色固体 1.35 g,产率为 56.96%。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 500 MHz) $\delta/10^{-6}$: 1.59~1.96 (m, 6H), 3.65 (m, 1H), 3.81 (m,

1H), 5.69 (s, 1H), 7.02 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 2H), 7.29 (d, $J=8.8\text{ Hz}$, 2H), 8.00 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 2H), 8.08 (d, $J=8.8\text{ Hz}$, 2H), 10.37 (s, 1H)。

2.3.14 中间体 C4 和 C5 的合成



在 50 mL 的二颈烧瓶中加入 1.25 mmol (0.275 g)对庚基苯甲酸、6.25 mL 新制的二氯亚砷和一滴无水 DMF,反应混合液加热回流 3 h 后,蒸除多余的二氯亚砷。在冰浴中加入溶解了 1 mmol (0.34 g)C3 的干燥吡啶 7.5 mL 于酰氯中,升温保持 80 ℃,加热搅拌 4 h,反应液由浅黄色透明变为茶色透明液,转为褐色透明液,然后停止反应。冷却后,将反应液倒入 20 mL 浓盐酸和 20 mL 冰水混合物中,析出大量肉色固体。分别用 1 mol/L 碳酸钠溶液和水洗。抽滤,取固体。

干燥后,用无水乙醇重结晶,过滤,取液体旋干溶剂,柱层析分离(流动相比比例为 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=2:1$),得白色粉末状固体 0.33 g,产率为 72.37%。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 500 MHz) $\delta/10^{-6}$: 0.92 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H), 1.29~1.35 (m, 10H), 2.76 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 7.02 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 2H), 7.51 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.62 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 8.05 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 8.14 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 8.26 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 2H), 10.43 (s, 1H)。

2.3.15 不对称型五环酯类噁二唑 C6 的合成



将 0.92 mmol (0.35 g)C5、1 mmol (0.14 g)对氟苯甲酸、1 mmol (0.21 g) DCC 和 0.02 mmol (0.024 g) DMAP 溶于 20 mL 二氯甲烷中,室温搅拌 24 h,反应液由白色透明液变为白色悬浮液。过滤,用二氯甲烷洗涤,取滤液,旋干溶剂,柱层析分离(流动相比比例为 $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=20:1$),乙酸乙酯重结晶一次,得白色固体 1.22 g,产率 79.45%。

$J=6.7\text{ Hz}$, 3H), 1.26~1.68 (m, 10H), 2.72 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.20~7.44 (m, 8H), 8.13 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 8.13~8.17 (m, 6H)。

MS(m/z): 579.2 ($[\text{M}+1]^+$, 1.38%), 578.2 (M^+ , 3.64%), 203.1 (100%), 123.0 (37.70%)。

高分辨率质谱:

Formula	Calc. Mass	Mass
$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5$	578.221 7	578.221 8

2.3.16 不对称型五环酯类噁二唑 C7 的合成



将 0.92 mmol (0.35 g)C5、1 mmol (0.15 g)对氰基苯甲酸、1 mmol (0.21 g) DCC 和 0.02 mmol (0.024 g) DMAP 溶于 20 mL 二氯甲烷中,室温搅拌 24 h,反应液由黄色透明液变为含有白色悬浮桔红色反应液。过滤,以反应溶剂洗涤,取滤液,旋干溶剂,过柱分离(流动相比比例为 $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=20:1$),乙酸乙酯重结晶一次,得白色固

体 0.4g,产率为 67.8%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) $\delta/10^{-6}$: 0.89 (t, $J=6.7\text{ Hz}$, 3H), 1.29~1.68 (m, 10H), 2.72 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.35 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.43~7.45 (m, 4H), 7.86 (d, $J=8.3\text{ Hz}$, 2H), 8.13 (d, $J=8.1\text{ Hz}$, 2H), 8.34 (d, $J=8.3\text{ Hz}$, 2H), 8.22~8.27 (m, 4H)。

MS (m/z): 585. 2 (M^+ , 1. 18%), 203. 1 (100%)。

高分辨率质谱:

Formula	Calc. Mass	Mass
C ₃₆ H ₃₁ N ₃ O ₅	585. 226 4	585. 226 6

3 相变温度测定与讨论

所合成的液晶化合物的相态温度采用 Universal V2. 6D TA 型差热分析扫描仪测定,升温
和降温速率均为 10 ℃/min;通过偏光显微镜观
察化合物的织构,确定化合物的相类型。测试结
果如表 1 所示。

表 1 弯曲型液晶相变温度
Table 1 Phase transition temperatures of bent-core liquid
crystals

化合物	相变温度(℃)
A3	Cr 126 Iso
A4	Cr 125 Iso
A5	Cr 125 Iso
B1	Cr 179 N _b 221 Iso
B2	Cr 179 SmC 186 N _b 240 N _u 286 Iso
B3	Cr 82 SmX 219 N _b 246 N _u 248 Iso
C6	Cr 143 SmC 169 N _u 271 Iso
C7	Cr 187 SmX 205 N _u 305 Iso

注:SmX:未定结构的近晶相;N_u:单轴向列相;N_b:双轴向
列相。

从以上目标化合物的液晶性能可以看出:

(1)对称型三环醚类噁二唑化合物 A3~A5
均不呈现液晶相态,说明减小弯曲形分子的苯环
数致使整个分子的刚性下降,虽然清亮点大幅降
低,但液晶相会随之消失。

(2)对称型五环酯类噁二唑化合物 B1~B3
的液晶相态比较丰富,除了 B1 升温无近晶相外,
其他升降温过程均有近晶相。三者升温过程也均
出现了双轴向列相,通过末端链的修饰,我们发现
烷链的引入致使 N_b 相出现的温度最低,其次是
烯烃链,再次是替代苯环的反式环己基烷链。另
外,由于烯烃链的影响,大大拉宽了 N_b 相相距,
只是三者的清亮点都高于 200 ℃。我们推测致使
弯曲形分子清亮点太高的原因在于分子的刚性还
是太大,如果尝试将共轭环个数减为 4 个或者将
侧链连接基团尝试用不饱和和炔基连接,也许可以
获得更理想的液晶材料。

(3)不对称型五环酯类噁二唑化合物 C6~C7
均有向列相相态,但未出现双轴向列相。由于氟
原子、氰基基团的引入,分子极化增加,清亮点大
幅升高。

(4)合成过程中,实际上 C3 经反应可以直接
得到 C5,而 C4 仅仅是一个不稳定的中间体作为
理论推导而存在。原因在于四氢吡喃基保护羟
基,遇酸性环境容易脱落。酰氯成酯的过程中生
成的氯化氢会致使四氢吡喃基脱落,此反应同时
伴有少量对称产物的副产物产生是一个印证。

4 结 论

合成了 3 个系列弯曲形液晶分子 2,5-二(4-
羟基苯基)-1,3,4-噁二唑类(ODBP)衍生物。研
究结果表明,对称型三环醚类噁二唑系列化合物
没有液晶性能;对称型五环酯类噁二唑系列化合
物出现了双轴向列相,相区较宽(29~54 ℃),但
清亮点均在 200 ℃以上;以氟原子或氰基代替其
中一个烷基端链的不对称型五环酯类噁二唑系列
化合物清亮点都在 270 ℃以上,失去双轴相。

参 考 文 献:

[1] Freiser M J. Ordered states of a nematic Liquid [J]. *Phys. Review Lett.*, 1970, 24 (19):1041-1043.
[2] Yu L J, Saupe A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-Decanol-Water mixtures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45 (12):1000-1003.
[3] Luckhurst G R. Biaxial nematic liquid crystals: factor fiction? [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 393(1-2):40-52.
[4] Zafiropoulos N A, Lin W B, Samulski E T, *et al.* Asymmetric oxadiazole mesogens as candidates for low-tempera-
ture biaxial nematics [J]. *Liquid Crystals*, 2009, 36 (6-7):649-656.
[5] Lehmann M, Kohn C, Kresse H, *et al.* Synthesis and properties of oxadiazole based V-shaped, shape persistent
nematogens [J]. *Chem. Communications*, 2008, (15):1768-1770.
[6] Lehmann M, Kang S W, Köhn C, *et al.* Shape-persistent V-shaped mesogens-formation of nematic phases with

- biaxial order [J]. *J. Materials Chemistry*, 2006, 16 (44):4326 - 4334.
- [7] Dingemans T J, Madsen L A, Zafiroopoulos N A, *et al.* Uniaxial and biaxial nematic liquid crystals [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2006, 364 (1847):2681-2696.
- [8] Lehmann M, Levin J. Rigid phenylene ethynylene units linked by a V-shaped centre. An approach to biaxial nematics? [J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2004, 411 (1): 273-281.
- [9] Madsen L A, Dingemans T J, Nakata M, *et al.* Thermotropic biaxial nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92 (14):145501-145505.
- [10] Acharya B R, Primak A, Kumar S. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92 (14):145506-145509.
- [11] Prasad V, Kang S W, Suresh K A, *et al.* Thermotropic uniaxial and biaxial nematic and smectic phases in bent-core mesogens [J]. *J. American Chem. Society*, 2005, 127 (49):17224-17227.
- [12] 田禾, 许兆武, 花建丽, 等. 噁二嗪衍生物及其在电致发光材料中应用; 中国, CN 1919842A[P]. 2007-02-28.

网上投稿: Email: gjdxxw@gmail.com xxfw@ciomp.ac.cn