

文章编号:1007-2780(2010)04-0502-03

含三氮唑杂环液晶中间体的合成

李晓莲, 张宗英, 王 兵, 王倩倩, 孟 熙

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012, E-mail:lixllxl2002@yahoo.com.cn)

摘 要: 含[1,2,3]-三唑环的化合物由于具有稳定性高、偶极距大等突出优点而得到广泛应用。文章采用高效简单的方法将[1,2,3]-三唑环引入到液晶分子中,以对氨基苯甲酸和苯乙炔为起始原料,经过重氮化及 Click chemistry 方法设计合成了以[1,2,3]-三唑环为核的液晶中间体,用¹H NMR 和 HR MS 确定了其分子结构。本研究对于改善液晶分子的各种性质、拓宽液晶分子的研究范围具有重要意义。

关 键 词: 1, 3-偶极加成; [1,2,3]-三唑; 液晶中间体

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

Synthesis of Novel Heterocyclic Liquid Crystal Intermediate Containing 1,2,3-Triazole

LI Xiao-lian, ZHANG Zong-ying, WANG Bing, WANG Qian-qian, MENG Xi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology,

Dalian 116012, China, E-mail:lixllxl2002@yahoo.com.cn)

Abstract: A new liquid crystal intermediate containing [1,2,3]-triazole ring was prepared with phenylacetylene and ethyl 4-azidobenzoate by click chemistry reaction. The ethyl 4-azidobenzoate was synthesized by diazotizing reaction using 4-aminobenzoic acid as raw material. The structure of the target compound was confirmed by ¹H NMR and HR MS. Results demonstrated that the method of introducing [1,2,3]-triazole ring into liquid crystals was simple and efficient.

Key words: 1,3-dipolar cycloaddition; [1,2,3]-triazole; liquid crystal intermediate

1 引 言

液晶显示器件具有低电压、低功耗、低辐射、高画质、轻巧、易便携等突出优点,是当前平板显示器件的主流^[1]。液晶材料是 LCD 中最重要的材料之一,其合成研究主要有 3 条途径:一是端基替换,如以烷基、烷氧基、氰基、三氟甲基、三氟甲氧基^[2]、卤素等作为端基;二是核的替换,主要集中在用环己基^[3]、(多)氟代苯^[4]、杂环等来取代苯环、联苯等;三是中心桥键的改变,如以酯键^[5]、炔键^[6]、Schiff 碱键、酰胺键等为桥。不同的端基、

核甚至侧链的改变可以使液晶分子的性质发生很大的变化^[7-8]。

近年来杂环液晶成为人们的研究热点之一。极化性大的杂原子的引入可以影响分子的极性和几何构型,从而影响液晶的相转变温度,如 Kevin Pantalone 等用噻吩环替换苯环,熔点降低了约 20 °C^[9]。另外杂原子可能影响分子间相互作用,改变液晶相类型,如 M. L. PARRA 等在分子中引入了噁二唑环,出现了 SmX 相、SmC 相、SmA 相等丰富的液晶相态^[10]。杂原子还会使分子的偶极距方向和大小、介电各向异性的符号和大小

收稿日期:2010-03-29; 修订日期:2010-04-26

作者简介:李晓莲(1962—),女,浙江湖州人,副教授,主要从事液晶二向性染料和液晶彩色显示滤色膜光阻材料的研究。

等^[11-12]发生变化,因而含有杂环的液晶在设计合成新型的功能材料方面有重要作用。含[1,2,3]-三唑环的化合物由于其具有稳定性高、偶极距大($17.4 \times 10^{-30} \sim 18.7 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)、具有芳香性等诸多优点^[13]在材料化学、药物化学、有机化学等领域^[14]都得到了广泛应用,但对其在液晶领域的应用研究较少。本文用易得的原料合成了一个以[1,2,3]-三唑环为核的液晶中间体,并对其结构进行了表征,对于将三唑环引入到液晶分子中具有重要意义。

2 实 验

2.1 实验原料和仪器

实验中使用的原料主要有:对氨基苯甲酸、亚硝酸钠、叠氮化钠、抗坏血酸钠、五水硫酸铜、乙醇、叔丁醇等(均为市售分析纯)。实验中所用的测试仪器如下:INOVA 400(400 MHz)超导核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司,TMS 为内标);GTC 气相色谱/飞行时间质谱联用仪(英国 Micromass 公司);X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)。

2.2 合成路线

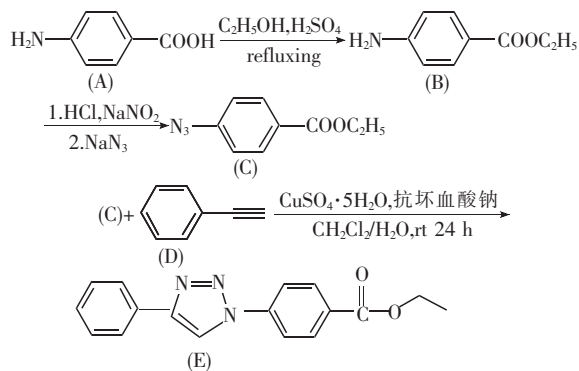


图 1 三唑类液晶中间体的合成路线

Fig. 1 Reaction route of triazole liquid crystal intermediate

2.3 实验操作

(1)p-氨基苯甲酸乙酯(B)的合成

10 mL 单口瓶中加入 0.685 g(5 mmol)对氨基苯甲酸和 5 mL 乙醇,室温搅拌下缓慢滴加 300 μL 浓硫酸,升温回流 3 h。冷却,加入 10 mL 水,用饱和 Na_2CO_3 中和至 pH 值为 7~8,过滤洗涤,干燥得 0.284 g 白色固体。产率:42.0%;熔点:18.9~19.3 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2)p-叠氮基苯甲酸乙酯(C)的合成

10 mL 单口瓶中加入 165 mg(1 mmol)p-氨基苯甲酸乙酯(B),1.5 mL 浓 HCl 和 1.5 mL 水,冰水浴 30 min,加入溶于 1.5 mL 水中的 104 mg NaNO_2 ,搅拌 1 h,再加入溶于 1.5 mL 水中的 100 mg NaN_3 ,搅拌 30 min。过滤,室温自然干燥得浅黄色固体 70 mg。产率:73.3%;熔点:95.5~97.0 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3)4-(4-苯基-1H-1,2,3-三唑-1-炔)苯甲酸乙酯(E)的合成

25 mL 单口瓶中加入 54 mg(0.31 mmol)p-乙炔基苯甲酸乙酯(D),60 mg(0.31 mmol)p-叠氮基苯甲酸乙酯(C)以及 3 mL t-BuOH 和 2 mL H_2O ,搅拌下加入 78 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (溶于 0.5 mL 水中)和 184 mg 抗坏血酸钠(溶于 0.5 mL 水中)。室温搅拌反应 24 h,倒入冰水中析出黄色絮状沉淀,抽滤干燥得黄色固体 84 mg。产率:92.0%;熔点:179.8~180.8 $^{\circ}\text{C}$ 。

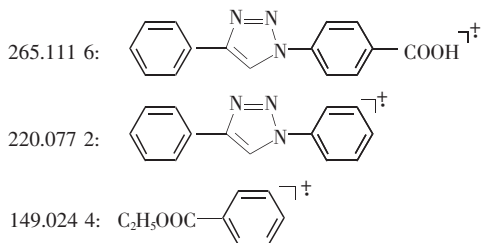
3 结果与讨论

3.1 结构表征

目标产物含[1,2,3]-三唑环液晶中间体(E)的结构表征如下:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 Hz): 8.259~8.281 (d, 2H, Ar—H, $J=8.8 \text{ Hz}$), 8.238 (s, 1H, N—H), 7.921~7.936 (d, 2H, Ar—H, $J=7.2 \text{ Hz}$), 7.904~7.926 (d, 2H, Ar—H, $J=8.8 \text{ Hz}$), 7.471~7.508 (t, 2H, Ar—H, $J_1=7.2 \text{ Hz}$, $J_2=7.6 \text{ Hz}$), 7.388~7.425 (t, 1H, Ar—H, $J_1=7.2 \text{ Hz}$, $J_2=7.6 \text{ Hz}$), 4.408~4.462 (m, 2H, — CH_2 , $J=7.2 \text{ Hz}$), 1.423~1.458 (t, 3H, — CH_3 , $J=7.2 \text{ Hz}$)

MS m/z (%): 293.117 4(1.0), 265.111 6(56.1), 220.077 2(28.5), 149.024 4(1.5);其中 265.111 6、220.077 2、149.024 4 的质量分数分别对应如下碎片离子:



其中分子离子峰很低而 265.111 6 的峰则较强,说明该类化合物在断裂过程中易发生麦氏重排失去一个烯烃(如乙烯)。

3.2 讨论

制备有机叠氮化合物的方法很多。如刘世领等^[15]用 DMF/苯作溶剂,苄基卤化物与叠氮化钠反应制备,该反应虽然产率较高(68%~94%),但是反应中用到了毒性很强的苯,且反应时间较长(2.5~5 h)。Jacob Andersen 等人^[16]在微波条件下用 CuI 催化 NaN_3 与芳香卤化物的反应,但是反应需要加入配体(如(1R, 2R)-(-)-N, N'-二甲基-1,2-环己二胺),增加了成本。另外由卤化物制备叠氮化合物,由于产物与原料极性很接近,不

容易分离。本实验采用氨基重氮化,不仅将反应时间缩短至 2 h 以内,且产物与原料的极性相差很大,很容易区分,后处理简单。

4 结 论

叠氮化合物的制备在有机合成中具有重要意义,已有的文献大都是利用卤代烃为原料合成叠氮化合物。本文利用氨基重氮化将叠氮基引入到分子中,反应时间缩短到 2 h,操作简单,成本低。再进一步与炔基化合物通过 click chemistry 方法合成含三唑环的化合物,高效简单,产率高。用此方法可以简单高效地合成含三唑环液晶中间体,对于将三唑环引入到液晶分子中具有重要意义。

参 考 文 献:

- [1] 孙贵祥. 新型侧向氟取代负介电各向异性液晶的合成与性质研究[D]. 北京:清华大学化学系,2004.
- [2] 李建,安忠维,马方生. 二氟甲基醚类液晶[J]. 化学通报,2005,68(140):1-6.
- [3] 李娟利,李建,杜渭松,等. 含氟三环类液晶单体的介晶性研究[J]. 液晶与显示,2009,24(1):9-14.
- [4] 李衡峰,闻建勋. 对三氟甲氧基苯酚酯类液晶的合成和相变研究[J]. 液晶与显示,2006,21(4):297-302.
- [5] 张智勇,莫小曼,陆婉芳,等. 甲基联苯酯类液晶的合成与性质[J]. 应用化学,2003,20(1):59-64.
- [6] Vasconcelos U B, Dalmolin E, Merlo A A. Synthesis and thermal behavior of new N-Heterotolan liquid crystals[J]. *Organic Lett.*, 2005, 7(6):1027-1030.
- [7] 张兴,唐洪,杨增家. 二氟甲氧基苯酚酯类液晶的合成[J]. 液晶与显示,2008,23(4):409-411.
- [8] 张然,彭增辉,刘永刚,等. 高 Δn 低粘度液晶的合成及性能研究[J]. 液晶与显示,2009,24(6):789-793.
- [9] Pantalone K, Seed A J. New bent core mesogens with exceptionally high clearing points[J]. *Liquid Crystals*, 2002, 29(7):945-950.
- [10] Parra M L, Saavedra C G, Hidalgo P I. Novel chiral liquid crystals based on amides and azo compounds derived from 2-amino-1,3,4-thiadiazoles: synthesis and mesomorphic properties[J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(1):55-64.
- [11] Dingemans T J, Murthy N S, Samulski E T. Javelin-, hockey stick-, and boomerang-shaped liquid crystals. Structural variations on p-quinquephenyl[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105:8845-8860.
- [12] 张建立,尚洪勇,梁晓,等. 苯并噁唑类液晶的合成[J]. 液晶与显示,2009,24(1):482-486.
- [13] Srividhya D, Manjunathan S, Thirumaran S. Synthesis and characterization of new heterocyclic liquid crystals[J]. *E-Journal of Chem.*, 2009, 6(3):928-937.
- [14] Calderone V. Large-conductance, Ca^{2+} -activated K^{+} channels: Function, pharmacology and drugs[J]. *Curr. Med. Chem.*, 2002, 9:1385-1395.
- [15] 刘世领,危艳红,沈永嘉,等. 苄基叠氮化合物的合成[J]. 化学试剂,2005,27(1):39-40.
- [16] Andersen J, Madsen U, Björkling F, et al. Rapid synthesis of aryl azides from aryl halides under mild conditions[J]. *Synlett*, 2005, 14:2209-2213.