

文章编号:1007-2780(2014)01-0001-06

新型 1,2,4-噁二唑类液晶化合物的合成

隋 岩^{1,2}, 郭 剑^{1,2}, 曹建华^{1,2}, 华瑞茂^{1,2,3*}

(1. 诚志永华显示材料有限公司 北京研发中心, 北京 100084;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091; 3. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘要:为了满足液晶母体在不同情况下的参数需求, 合成了 3 种含有噁二唑结构的新型负性未知化合物用于液晶母体的调配。以芳烃的碘代物为原料, 通过三步反应合成了该类新型化合物。通过核磁共振(NMR)、元素分析(EA)和红外光谱(FT-IR)等分析方法确认了分子结构; 利用偏光显微镜(POM)、示差扫描量热仪(DSC)等测试手段, 对该类化合物的液晶参数进行了测定。实验表明, 该类新型的 1,2,4-噁二唑类化合物具有较小的光学各向异性值($\Delta n = 0.107 \sim 0.118$)和负值较大的介电各向异性值($\Delta \epsilon = -1.6 \sim -4.3$), 并且个别单体具有较宽的相列相温度范围。该类新型的 1,2,4-噁二唑类化合物可以用于液晶母体的调配并改善部分性能, 且制备方法原料易得, 合成路线简单, 收率较高, 易于实现工业化生产。

关键词:液晶; 1,2,4-噁二唑; Δn ; $\Delta \epsilon$

中图分类号: O753.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20142901.0001

Synthesis of novel 1,2,4-oxadiazoles liquid crystalline compounds

SUI Yan^{1,2}, GUO Jian^{1,2}, CAO Jian-hua^{1,2}, HUA Rui-mao^{1,2,3*}

(1. *Beijing Research Center of Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd, Beijing 100084, China;*

2. *Hebei Engineering & Technology Center for FPD Material, Shijiazhuang 050091, China;*

3. *Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

Abstract: In order to meet the different demands of the LCD matrix, a series of 1,2,4-oxadiazoles compounds was synthesized. These compounds were synthesized from aryl iodides through three steps. Their constructions were confirmed by NMR, FT-IR and elemental analysis. The parameters and the performances of these compounds were measured by POM and DSC. Some of these 1,2,4-oxadiazoles compounds not only have small optical anisotropy ($\Delta n = 0.107 \sim 0.118$) and large negative dielectric anisotropy ($\Delta \epsilon = -1.6 \sim -4.3$), but also have a wide nematic phase temperature range. These compounds can be used in the LCD matrix to improve partial performance of the LCD. The preparation method is of simple operation and low cost, which can also realize industrialization easily.

Key words: liquid crystal; 1,2,4-oxadiazole; Δn ; $\Delta \epsilon$

收稿日期: 2013-06-21; **修订日期:** 2013-07-19.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20132004); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20110002110051)

* 通信联系人, E-mail: susie_sui@gmail.com

1 引言

噁二唑类衍生物具有良好的热稳定性、化学稳定性及较高的电子亲和性,被广泛地应用于有机电子传输材料、发光材料及有机电致发光器件的制备。由于噁二唑结构中含有缺电子的五元杂环,可以有效地提高材料的亲电子性,因此近年来,关于含有噁二唑类化合物的液晶分子也陆续合成出来。从已经报道的文献来看,具有液晶性的噁二唑类化合物由于可以自组装成结构有序的材料,赋予了这类化合物更为优良的光电性能,在有机光电器件制备方面显示了广泛的应用前景^[1-2]。

本文合成了一系列含有 1,2,4-噁二唑结构的新型未知单体,通过核磁共振(NMR)、元素分析(EA)和红外光谱(FT-IR)等方法确认了分子结构;利用偏光显微镜(POM)、示差扫描量热仪(DSC)等测试手段,测得其液晶性能。通过测试结果表明,该类含有 1,2,4-噁二唑结构的新型单体,是一种良好的液晶单体,具有较小的光学各向异性(Δn)和负值较大的介电各向异性($\Delta\epsilon$),并且个别单体具有较宽的相列温度范围,可以用于液晶母体的调配并改善部分性能。

2 实验

2.1 实验原料和测试仪器

实验中采用的原料主要有以下几种:

醋酸酐(上海国药集团化学试剂有限公司,纯度 $> 99.5\%$);亚铁氰化钾(北京偶合科技有限

公司,纯度 $> 99.5\%$);盐酸羟胺(北京偶合科技有限公司,纯度 $> 99.5\%$);三氟乙酸酐(北京偶合科技有限公司,纯度 $> 99.5\%$);4-(4-正丙基环己基)-碘苯(石家庄诚志永华显示材料有限公司单体,纯度 $> 99.5\%$);2,5-二氟-4-(4-正丙基环己基)-苯基-碘苯(石家庄诚志永华显示材料有限公司单体,纯度 $> 99.5\%$);2-氟-4-(4-(3-甲氧基丙基)环己基)-碘苯(石家庄诚志永华显示材料有限公司单体,纯度 $> 99.5\%$)。

实验室中所用的试剂主要有四氢呋喃、甲苯、无水乙醇、异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、碳酸钠等(均为商业采购,化学纯)。

测定单体液晶化合物相关参数所用的母体液晶是 SLC0112,其主要参数为: C_p (清亮点) $= 73\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.0890$; $\Delta\epsilon = -1.4$ 。由石家庄诚志永华显示材料有限公司出产。

实验中所用的测试仪器如下:

TA-2010 示差扫描量热仪(美国 TA 仪器公司),用于测量化合物的差热分析;JOEL JNM-ECA 300 MHz 核磁共振波谱仪(JOEL 公司),用于确定所合成化合物结构的正确性;IRAffinity-1 傅立叶红外分光光度计(日本岛津公司),用于验证所合成化合物结构的正确性;Vario EL III 元素分析仪(德国 elementar 公司),用于验证所合成化合物结构的正确性;LWT300LPT 偏光显微镜(上海测维光电技术有限公司),用于观察所合成化合物的相变的转换;HIOKI 3522-50 LCR 测试仪(日置电机株式会社),用于介电常数的测试;NAR-4T 阿贝折射仪(ATA-GO),用于测试折射率(n_o , n_e)。

2.2 1,2,4-噁二唑类液晶化合物的合成路线

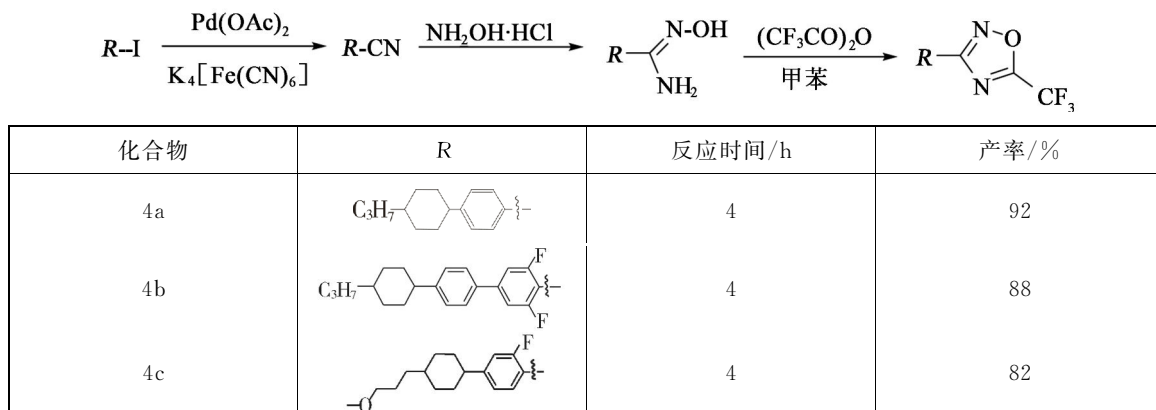


图 1 化合物 4 的合成

Fig. 1 Synthesis of compound 4

2.3 1,2,4-噁二唑类液晶化合物的合成过程

本文选化合物4a为例,对合成路线进行介绍。

2.3.1 3-(4-(4-丙基环己基)苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(4a)的合成

(1)中间体4-(4-正丙基环己基)苯腈(2a)的合成

向250 mL反应瓶内,投入1.6 g (5.0 mmol)的4-(4-正丙基环己基)碘苯和0.5 g (5.0 mmol)的 Na_2CO_3 ,然后加入25 mL的THF和3 mL的异丙醇,将体系加热至140 °C,分批加入5.5 g (15.0 mmol)的 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,保持温度反应6 h。向体系中加入300 mL水,150 mL的乙酸乙酯,搅拌分液,水相用30 mL乙酸乙酯萃取2次,有机相用饱和食盐水洗2次,合并有机相,旋干后得到黄色固体。过硅胶柱,用V(石油醚):V(乙酸乙酯)5:1冲下产品,旋干后得到黄色固体970 mg,测得气相色谱纯度GC为95%,收率85%。

(2)中间体1-氨基胍基-4-(4-正丙基环己基)苯(3a)的合成

向250 mL反应瓶内,投入1.2 g (5.3 mmol)的2a,556 mg (8.0 mmol)的盐酸羟胺和891 mg (10.6 mmol)的碳酸氢钠,投入30 mL的乙醇,回流反应6 h。向体系中加入100 mL水,20 mL的乙酸乙酯,搅拌分液,水相用30 mL乙酸乙酯萃取2次,有机相用饱和食盐水洗2次,合并有机相,旋干得到白色固体1.3 g,测得气相色谱纯度GC为96%,收率94%。

(3) 3-(4-(4-丙基环己基)苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(4a)的合成^[3]

向250 mL反应瓶内,投入521 mg (2.0 mmol)的3a和483 mg (2.3 mmol)的三氟乙酸酐,投入50 mL的甲苯,回流反应4 h,TLC监测表明已反应完全。旋干溶剂,过硅胶柱,石油醚淋洗得到白色固体,用2倍乙醇重结晶两次得到白色固体产品623 mg。测得气相色谱纯度GC为99%,收率92%。

测试结果如下:

^1H NMR (CDCl_3 , 300M): δ = 8.03 (d, 2H, J = 8.3 Hz, Ph-H), 7.35 (d, 2H, J = 8.3 Hz, Ph-H), 2.50~2.60 (m, 1H, Cy-H), 1.88~1.94 (m, 4H, C-H), 1.22~1.56 (m, 7H, Cy-H), 1.05~1.09 (m, 2H, Cy-H), 0.92

(t, 3H, J = 7.0 Hz, C-H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 300M): δ = 169.3, 165.7 (d, J = 44.2 Hz), 152.7, 127.8 (d, J = 8.4 Hz), 122.5, 118.0, 114.3, 44.8, 39.7, 37.1, 34.1, 33.5, 20.1, 14.4;

元素分析结果:

4a: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$, 理论值(%): C: 63.89, H: 6.26, N: 8.28; 实测值(%): C: 64.22, H: 6.01, N: 8.14;

红外光谱结果:

ν = 2 925, 2 360, 1 615, 1 477, 1 320, 1 216, 1 161, 984, 769, 549 cm^{-1} ;

上述结果表明,所得化合物4a结构正确。

2.3.2 2,6-二氟-4-((4-正丙基环己基)苯基)苯基-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(4b)的合成

(1)中间体2,6-二氟-4-((4-正丙基环己基)苯基)苯腈(2b)的合成

试验方法与2.3.1步骤(1)2a合成类似,测得气相色谱纯度GC为95%,收率88%。

(2)中间体1-氨基胍基-2,6-二氟-4-((4-正丙基环己基)苯基)苯(3b)的合成

试验方法与2.3.1步骤(2)3a合成类似,测得气相色谱纯度GC为93%,收率84%。

(3)2,6-二氟-4-((4-正丙基环己基)苯基)苯基-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑(4b)的合成

试验方法与2.3.1步骤(2)4a合成类似,测得气相色谱纯度GC为99%,收率88%。

测试结果如下:

^1H NMR (CDCl_3 , 300M): δ = 7.54 (d, 2H, J = 8.3 Hz Ph-H), 7.34 (d, 2H, J = 5.9 Hz, Ph-H), 7.31 (d, 2H, J = 7.1 Hz, Ph-H), 2.49~2.59 (m, 1H, Cy-H), 1.88~1.95 (m, 4H, C-H), 1.02~1.52 (m, 9H, Cy-H), 0.92 (t, 3H, J = 7.0 Hz, C-H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 300M): δ = 162.9 (d, J = 6.3 Hz), 162.3, 159.5 (d, J = 6.4 Hz), 149.8, 147.7 (t, J = 10.3 Hz), 135.1, 127.9, 127.0, 117.8, 110.5 (dd, J = 22.5, 2.5 Hz), 101.8, 44.5, 39.8, 37.1, 34.3, 33.6, 20.1, 14.5;

元素分析结果:

4b: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}$, 理论值(%): C: 63.99, H: 5.15, N: 6.22; 实测值(%): C: 63.45, H: 5.21, N: 6.08;

红外光谱结果:

$\nu = 2\ 922, 1\ 641, 1\ 610, 1\ 557, 1\ 456,$
 $1\ 436, 1\ 404, 1\ 313, 1\ 209, 1\ 177, 1\ 032, 984,$
 $870, 830, 546\ \text{cm}^{-1}$

上述结果表明,所得化合物 4b 结构正确。

2.3.3 3-(2-氟-4-(4-(3-甲氧基正丙基)环己基)苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (4c) 的合成

(1) 中间体 2-氟-4-(4-(3-甲氧基正丙基)环己基)苯腈 (2c) 的合成

试验方法与 2.3.1 步骤(1)2a 合成类似,测得气相色谱纯度 GC 为 97%,收率 79%。

(2) 中间体 1-氨基胍基-2-氟-4-(4-(3-甲氧基正丙基)环己基)苯 (3c) 的合成

试验方法与 2.3.1 步骤(2)3a 合成类似,测得气相色谱纯度 GC 为 94%,收率 88%

(3) 3-(2-氟-4-(4-(3-甲氧基正丙基)环己基)苯基)-5-(三氟甲基)-1,2,4-噁二唑 (4c) 的合成

试验方法与 2.3.1 步骤(2)4a 合成类似,测得气相色谱纯度 GC 为 99%,收率 82%。

测试结果如下:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300M): $\delta = 7.96$ (t, 1H, $J = 7.8\ \text{Hz}$, Ph-H), 7.14 (d, 1H, $J = 8.3\ \text{Hz}$, Ph-H), 7.10 (d, 1H, $J = 12.2\ \text{Hz}$, Ph-H), 3.37 (t, 2H, $J = 6.5\ \text{Hz}$, C-H), 3.34 (s, 3H, C-H), $2.50 \sim 2.58$ (m, 1H, Cy-H), 1.91 (d, 4H, $J = 9.3\ \text{Hz}$, C-H), $0.85 \sim 1.64$ (m, 9H, Cy-H);

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 300M): $\delta = 166.2$ (d, $J = 5.5\ \text{Hz}$), $162.7, 159.3, 155.3$ (d, $J = 7.6\ \text{Hz}$), $130.6, 127.8$ (d, $J = 7.7\ \text{Hz}$), 123.4 (d, $J = 2.8\ \text{Hz}$), $117.9, 115.2$ (d, $J = 20.5\ \text{Hz}$), 110.7 (d, $J = 12.5\ \text{Hz}$), $73.2, 58.6, 44.5, 37.2, 33.9, 33.7, 33.2, 27.2$;

元素分析结果:

4c: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$, 理论值(%): C: 59.06, H: 5.74, N: 7.25; 实测值(%): C: 59.42, H: 5.18, N: 7.02;

红外光谱结果:

$\nu = 2\ 925, 1\ 617, 1\ 479, 1\ 319, 1\ 215, 1\ 163,$
 $984, 757\ \text{cm}^{-1}$

上述结果表明,所得化合物 4c 结构正确。

3 结果与讨论

3.1 相关液晶参数的测量方法^[4,5]

(1) 单体液晶化合物的相态温度变化是采用 TA-2010 型差热分析扫描仪,采用初始温度 $30\ ^\circ\text{C}$,加热速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $300\ ^\circ\text{C}$ 测定的;通过偏光显微镜观察化合物的织构,并与液晶的标准织构图对照,确定化合物的相态。

(2) 单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)是使用 NAR-4T 型阿贝折射仪,采用钠光源($589\ \text{nm}$),在 $25\ ^\circ\text{C}$ 温度下,测定由 90% (质量分数) SLC0112 母体液晶和 10% 实验单体液晶化合物组成的均匀混合物的 $n_{\text{ol}}, n_{\text{el}}$,计算得到光学各向异性 Δn ($\Delta n = n_{\text{ol}} - n_{\text{el}}$),再外推算出纯(100%)实验单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)。

(3) 单体液晶化合物的电学各向异性($\Delta\epsilon$),是采用 HIOKI 3522-50 型电容电抗测试仪,在 $25\ ^\circ\text{C}$ 温度下,1 kHz 条件下,测定由 90% (质量分数) SLC0112 母体液晶和 10% 实验单体液晶化合物组成的均匀混合物的 $\epsilon_{\parallel 1}$ 和 $\epsilon_{\perp 1}$,计算得到的电学各向异性 $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel 1} - \epsilon_{\perp 1}$),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 相关液晶参数的测定结果

采用上面的测试方法,得到的液晶参数如表 1 所示,织构图如图 2 所示。

表 1 相关的液晶参数

Tab. 1 Parameters of liquid crystals

化合物	光学各向异性(Δn)	介电各向异性($\Delta\epsilon$)	相变温度/ $^\circ\text{C}$
4a	0.118	-4.3	C 48.5 S 85.2 I
4b	0.107	-1.6	C 66.7 S 72.1 N 173.2 I
4c	0.115	-2.7	C 42.6 I

注: C 表示晶体; S 表示液晶近晶相; N 表示液晶向列相; I 表示各向同性液体

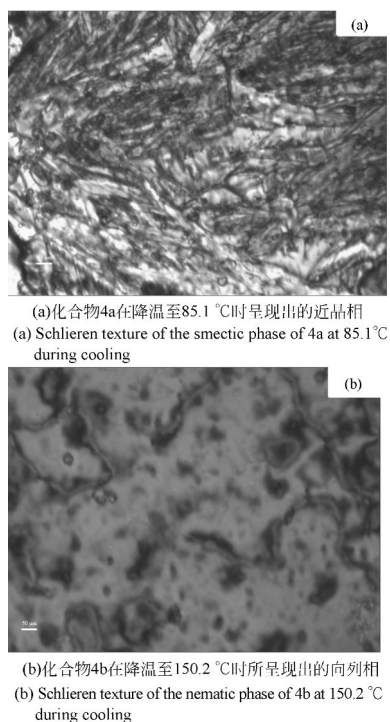


图 2 化合物在偏光显微镜下的织构图

Fig. 2 POM investigations of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles

3.3 讨论^[6-7]

(1)从图 2 可以看出,化合物 4a 具有近晶相,4b 具有近晶相和向列相,而化合物 4c 没有观测到液晶相。这说明一些常见的应用于液晶分子的基团,如 4-(4-正丙基环己基)-苯基等,与噁二唑相连更易得到具有液晶相的单体。

(2)从单体液晶化合物 4a、4b 和 4c 可以看到,由于反式环己基的引入,使液晶分子的长径比变大,使得分子表现出液晶相态;同时,化合物 4b 和 4c 侧位氟原子的引入,使得熔点也比没有氟原子取代的液晶分子下降很多,而化合物 4c 分子结构中含有侧向的链烃,使得熔点继续降低。向列相温度区间加宽,而低温相溶性变好;光学各向异性(Δn)呈降低的趋势,介电各向异性($\Delta\epsilon$)呈绝对值下降。

(3)引入 1,2,4-噁二唑结构使得分子中共轭体系延长,使得该类化合物的光学各向异性(Δn)有增大的倾向,但是 4b 和 4c 侧向含有氟原子,降

低了苯环分子的电子云密度,极化度变弱,反过来使液晶分子的光学各向异性(Δn)值下降,所以总体来说,和同类型的液晶分子相比变化很小。

(4)由于 1,2,4-噁二唑结构和侧向氟原子的引入,使得液晶分子在平行于分子长轴方向的介电各向异性的增量相抵而减弱,而在垂直于分子长轴方向的介电各向异性的增量增加,呈现为具有较大的负的介电各向异性($\Delta\epsilon$)值。负介电各向异性液晶有着广泛的应用,例如可以在正介电各向异性液晶混合物中加入负介电各向异性液晶来降低 $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ 以提高超扭曲显示的电光特性曲线的陡度,从而达到提高多路驱动能力和对比度、改善视角关系以及增大信息显示容量等目的^[8-10]。

综上所述,本文合成的 3 种新颖的含有 1,2,4-噁二唑结构的液晶化合物具有较小的光学各向异性(Δn)和负值较大的介电各向异性($\Delta\epsilon$)。1,2,4-噁二唑结构和氟原子的引入,使得该类化合物与无氟无噁二唑结构的同类液晶化合物相比,熔点有所下降,低温互溶性也有所改善,并且个别单体具有较宽的相变温度范围。因此该类 1,2,4-噁二唑结构的液晶化合物应用于液晶显示器件,可以有效的改善液晶显示器的低温性能、视角关系和驱动电压等。

4 结 论

以芳烃的碘代物为原料,通过三步反应合成了 3 种含有 1,2,4-噁二唑结构的新型液晶单体。通过核磁共振(NMR)、元素分析(EA)和红外光谱(FT-IR)等方法确认了分子结构;利用偏光显微镜(POM)、示差扫描量热仪(DSC)等测试手段,对其参数进行测试。实验表明,该类新型的 1,2,4-噁二唑类化合物具有较小的光学各向异性值($\Delta n = 0.107 \sim 0.118$)和负值较大的介电各向异性值($\Delta\epsilon = -1.6 \sim -4.3$),并且个别单体具有较宽的相列相温度范围,可以用于液晶母体的调配并改善部分性能。此类液晶化合物制备方法原料易得,合成路线简单,收率较高,易于实现工业生产。

参 考 文 献:

- [1] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T. Novel liquid crystalline oxadiazole with high electron mobility [J]. *Adv. Mater.*, 1998, 10: 404-406.
- [2] Berggren M, Dodabalapur R E. Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer [J]. *Nature*, 1997, 389: 466-469.
- [3] Buscemi S, Pace A, Pibiri I. Fluorinated heterocyclic compounds. An expedient route to 5-Perfluoroalkyl-1,2,4-triazoles via an unusual hydrazinolysis of 5-Perfluoro alkyl-1,2,4-oxadiazoles; first examples of an ANRORC-like reaction in 1,2,4-oxadiazole derivatives [J]. *J. Org. Chem.*, 2003, 68: 605-608.
- [4] Greenfield S, Coates D, Goulding M, *et al.* Nematogenic later ally fluorinated biphenyls with polar terminal groups [J]. *Liquid Crystal*, 1995, 18(4): 665-672.
- [5] Kirsch P, Bremer M. Nematic liquid crystals for active matrix displays: molecular design and synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(23): 4216-4235.
- [6] 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.
Li J, An Z W, Yang Y, *et al.* Progress of liquid crystal materials for TFT LCD [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2002, 17(2): 104-113. (in Chinese)
- [7] 尚洪勇, 张建立, 刘鑫勤, 等. 多氟二苯乙炔类负性液晶化合物的合成 [J]. 液晶与显示, 2009, 24(5): 650-655.
Shang H Y, Zhang J L, Liu X Q, *et al.* Synthesis of multifluorotolane negative dielectric anisotropy liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(5): 650-655. (in Chinese)
- [8] Reiffenrath V, Krause J, Plach H J, *et al.* New liquid-crystalline compounds with negative dielectric anisotropy [J]. *Liq. Cryst.*, 1989, 5: 159-170.
- [9] Tamai K, Kaneko T, Shiomi M. FLC mixtures containing laterally fluorinated compounds with an acetylene linkage for the τ -V_{min} mode [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67: 2550-2553.
- [10] 史子谦, 丰景义, 贵丽红, 等. 高折射率液晶化合物与液晶混合物 [J]. 液晶与显示, 2013, 28(3): 310-314.
Shi Z Q, Feng J Y, Gui L H, *et al.* High birefringence LC compounds and LC mixtures [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3): 310-314. (in Chinese)

作者简介: 隋岩(1982—), 女, 辽宁大连人, 硕士, 研究员, 主要从事液晶化合物的研究与检测。E-mail: susie. sui@gmail.com