



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101704724 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200910230399.1

期), 608-610.

(22) 申请日 2009.11.20

审查员 周元

(73) 专利权人 烟台德润液晶材料有限公司

地址 265500 山东省烟台市福山区高新技术
产业区祥福街 90 号

(72) 发明人 于克吉 臧崇琴 季进山 于青春

(51) Int. Cl.

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 29/143 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101337870 A, 2009.01.07, 全文.

蒋达荣. 关于氢化铝锂和硼氢化钠还原醛酮成醇的反应式. 《大学化学》. 1997, 第 12 卷 (第 4 期), 53-54.

杨永忠等. 4-(4"-丙基环己基)环己醇的合成. 《合成化学》. 2004, 第 12 卷 (第 6

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

制备高比例反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物的新方法

(57) 摘要

一种制备高比例反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 它是将反式-4-烷基环己基环己基酮溶于有机溶剂(A)中, 还原剂硼氢化物溶于有机溶剂(B)中, 将所得的二种混合溶液混合, 进行还原反应, 再采用路易斯酸进行转位反应, 然后进行酸性水解, 再用溶剂进行萃取, 合并有机相, 水洗至中性, 对所得产物加入干燥剂进行干燥, 滤除干燥剂, 低真空下, 去除溶剂, 即可得到高比例的反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物。本发明工艺简单, 收率高, 有利于实现规模化的大生产。

1. 一种制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是将反式 -4- 烷基环己基环己基酮溶于有机溶剂 A 中, 还原剂硼氢化物溶于有机溶剂 B 中, 将所得的二种混合溶液混合, 进行还原反应, 再采用路易斯酸进行转位反应, 然后进行酸性水解, 再用溶剂进行萃取, 合并有机相, 水洗至中性, 对所得产物加入干燥剂进行干燥, 滤除干燥剂, 低真空下, 去除溶剂, 即可得到高比例的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物。

2. 按照权利要求 1 所述的制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是用有机溶剂对所制得的产品进行重结晶, 制得高纯度的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物。

3. 按照权利要求 1 所述的制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是所述的有机溶剂 A、B 均采用下列物质中的至少一种: 乙醇、甲醇、异丙醇、1,4- 二噁烷、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、丙酮、丁酮; 所述的硼氢化物采用硼氢化钠或者硼氢化钾。

4. 按照权利要求 1 所述的制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是所述的萃取工序所用的溶剂采用下物质中的至少一种: 甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷。

5. 按照权利要求 1 所述的制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是对于 1mol 的反式 -4- 烷基环己基环己基酮, 所使用的还原剂硼氢化物为 0.1mol 至 1.5mol, 所使用的有机溶剂 A 为 300-700ml, 所使用的有机溶剂 B 为 400-1000ml, 所使用的路易斯酸为 0.1-2.0mol。

6. 按照权利要求 1 所述的制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是制备过程中的反应温度为 -10°C 至 80°C。

7. 按照权利要求 6 所述的制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是在 0°C 至 40°C 下进行还原反应及路易斯酸转位反应, 然后, 再在 0°C 至 10°C 下进行酸性水解。

8. 按照权利要求 2 所述的制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是重结晶所用的有机溶剂为乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、甲苯、二氯甲烷中的至少一种。

9. 按照权利要求 2 所述的制备纯度在 90% 以上的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物的方法, 其特征是对于 1 倍的产品, 进行重结晶所使用的有机溶剂为 0.5 至 5.0 倍。

制备高比例反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类 液晶中间体化合物的新方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶中间体化合物的制备新方法,更具体地涉及反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物的制备新方法,属于化合物制备技术领域。

背景技术

[0002] 薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)是液晶显示器(LCD)中最重要的一种,其产值和影响力在液晶显示器家族中占有举足轻重的地位,广泛应用于电视机、笔记本电脑、监视器、手机等各个方面,而现在,液晶电视已成为市场的主流。

[0003] 液晶材料是构成液晶显示器(LCD)的几大材料之一,而在其中液晶材料扮演着非常重要的角色,并且伴随着显示模式的不同,所需液晶材料也各异。为了满足各种液晶显示器所需要的相应特性,液晶材料通常需要混合使用大约20种不同性能的液晶化合物,这就要求液晶化合物之间具有良好的互溶性,特别是在低温下。

[0004] 缩短响应时间和降低能耗一直是人们的不懈追求。同时,我们知道,响应时间(t)与旋转粘度(γ)和盒厚(d)有下列关系: $t \propto \gamma d^2$ 。因此,为了满足人们在视频方面对动态画面的追求,克服动态画面拖尾现象的弊端,人们大都采用在液晶材料中,加入降粘剂来达到降低液晶材料旋转粘度(γ)的方法来实现缩短响应时间(t),提高响应速度的目的,这是一种非常有效的途径之一。

[0005] 所谓的液晶材料降粘剂大多也是以液晶化合物为主,具有液晶材料的相应特性。主要包括烷基双环己烷醚类、烷基双环己烷类、烷基双环己基乙烯类、烷基环己基对烷基苯类、烷基环己基苯醚类、烷基环己基对氟苯类等几类。在W099/21816、W091/16399、US6,210,760、US6,348,244、US4,868,341和EP0,315,050几个专利中都提到:在液晶材料组合物中使用了烷基双环己烷醚类降粘剂(通式代号:CCH)来实现降低体系粘度,以达到实现提高响应速度的目的,适应TFT-LCD和STN-LCD对液晶材料不断提高的性能方面的需求。同样,在Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, P:4216-4235也报道了Peer Kirsch and Matthias Bremer的文章:Nematic Liquid Crystals for Active Matrix Displays: Molecular Design and Synthesis。在其中也提及烷基双环己烷醚类、烷基双环己烷类、烷基双环己基乙烯类、烷基环己基苯醚类、烷基环己基氟苯类等TFT-LCD中的应用情况。

[0006] 专利US4,868,341、昭60-54333和昭60-69049中都指出:反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物是合成烷基双环己烷醚类单体液晶化合物的一种重要的中间体,其发生威廉姆森合成反应(Williamson Synthesis)来制备出一系列烷基双环己烷醚类单体液晶化合物。烷基双环己烷醚类液晶化合物有许多优良性质,如:光学各项异性(Δn)小,粘度较低,响应速度快,化学稳定性好,光稳定性好、低温互溶性好等。因此,烷基双环己烷醚类液晶化合物已日益成为中高档液晶材料(如:STN、TFT)中不可或缺的有效成分。

[0007] 我们知道,开发制备烷基双环己烷醚类液晶化合物就离不开反式、反式烷基双环己烷醇类液晶中间体,而目前,一般是通过采用反式烷基环己基苯酚为原料,在催化剂催化下,加氢得到顺式、反式烷基双环己基醇的混合物(以顺式为主)——杨永忠、刘鸿、高仁孝在《合成化学》2004年第12卷第06期有相关的报道,进而,进行多次的重结晶可以得到少量的反式、反式烷基双环己烷醇液晶中间体,收率仅在20%左右!这是目前得到反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物的重要途径,其得到的顺式、反式烷基双环己基醇混合物仅仅是为了氧化制备有着很大市场需求的烷基双环己基酮的中间过渡物(即:顺式、反式烷基双环己基醇混合物再采用铬酸、高锰酸钾或次氯酸钠进行氧化得到烷基双环己基酮,这是前几年制备烷基双环己基酮的经典方法)。

[0008] 由于此方法制备烷基双环己基酮存在着环境污染,在当今世人重视环保、呼吁绿色生产的大背景下,人们已经摒弃了采用酚制醇、再氧化制酮的路线,而采用了一步法进行选择性地还原来制备烷基双环己基酮。在专利US 6,215,028和EP 0,913,376就有报道。一步法工艺制酮,不仅收率高,产品品质高,而且,绿色环保,无污染,这已成为目前制备烷基双环己基酮的主要方法。这样一来,原来采用顺式、反式烷基双环己基醇的混合物进行重结晶来得到反式、反式烷基双环己烷醇液晶中间体的途径就断了,这就要求我们必须重新选择获得途径。

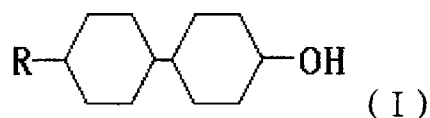
[0009] 在专利US 4,629,581中提到了烷基环己基酮在金属锂、液氨、乙醇存在下反应,再水解可以得到反式的烷基环己烷醇——仅仅有一个反应式,并无收率的详细数字,根据其所列的原付材料分析,反应应该在-50度左右进行,并且,液氨还要有回收重复利用的设备,因此,实现起来较为困难,不利于实现产业化生产,同时,文中也并无提及反式双环的环己烷醇的制备问题。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于克服上述现有技术的不足,提供一种新的制备高比例的反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物的方法,该方法工艺简单,收率高,有利于实现规模化的大生产。

[0011] 本发明所述的反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物,具有通式(I)所示的结构:

[0012]



[0013] 其中:

[0014] R为C₁-C₁₀烷基;进一步的,R优选为C₁-C₁₀直链烷基;

[0015] 更为优选的是,R更优选为C₁-C₇直链烷基;

[0016] 最优选的是,R为-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉或-C₅H₁₁、-C₇H₁₅。

[0017] 为实现本发明的目的,提供一种反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物通式(I)的制备新方法,其合成路线如下:

[0018]



[0019] (I) (以反式为主)

[0020] 通式 (I) 的具体制备方法步骤如下：

[0021] 将反式-4-烷基环己基环己基酮溶于有机溶剂 (A) 中，还原剂硼氢化物溶于有机溶剂 (B) 中，将所得二种混合溶液混合，进行还原反应，再采用路易斯酸进行转位反应，然后进行酸性水解，再用溶剂进行萃取，合并有机相，水洗至中性，对所得产物加入干燥剂进行干燥，滤除干燥剂，低真空下，去除溶剂，即可得到高比例的反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物 (反式占 90% 以上)。

[0022] 为获得高纯度产品，再用有机溶剂进行重结晶，即可得到纯度可达 99.8% 的高纯度的反式、反式-4-(4'-烷基环己基)环己基醇类液晶中间体化合物。

[0023] 本发明制备方法中，所述的有机溶剂 A、B 均可采用下列物质中的至少一种：乙醇、甲醇、异丙醇、1,4-二噁烷、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、丙酮、丁酮，其优选为乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃，更优选为乙醇、四氢呋喃，最优选为有机溶剂 A 为四氢呋喃、有机溶剂 B 为乙醇。

[0024] 本发明制备方法中，所述的硼氢化物最好采用硼氢化钠或者硼氢化钾。

[0025] 本发明制备方法中，所述的水解在酸的存在下实施，优选任选地用水稀释的盐酸、硫酸、氯化铵、冰乙酸，更优选盐酸，最优选盐酸与水的混合物。

[0026] 本发明所述的制备方法，可以在相对宽的温度范围内实施。通常温度为 -10°C 至 80°C ，优选 -5°C 至 70°C ，更有选 0°C 至 50°C 。最优选为制备步骤中，各反应组分的反应在 0°C 至 40°C 下进行还原反应，然后，再在 0°C 至 10°C 下进行水解。

[0027] 本发明所述的制备方法，反应时间并不关键，可以按照生产批量的多少在较宽的范围内选择。一般而言，各步反应合并在一起最长达 10 小时，优选最长为 8 小时，最优选最长为 6 小时。

[0028] 本发明所述的制备方法，在最佳实施中，对于 1mol 的反式-4-烷基环己基环己基酮 (A)，所使用的还原剂硼氢化物一般为 0.1mol 至 1.5mol，优选为 0.2mol 至 1.1mol，更优选为 0.4mol 至 0.7mol；所使用的有机溶剂 A (如：四氢呋喃) 为 300-700ml、所使用的有机溶剂 B (如：乙醇) 为 400-1000ml；所使用的路易斯酸一般为 0.1mol 至 2.0mol，更优选为 0.6mol 至 1.5mol，最优选为 0.8mol 至 1.2mol。

[0029] 本发明所述的制备方法中，萃取所用的溶剂可采用下列溶剂中的至少一种：甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷。

[0030] 本发明所述的制备方法中，进行最后的重结晶所用的有机溶剂为下列物质中的至少一种：乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、甲苯、二氯甲烷，优选为乙醇、甲醇、异丙醇、丁酮、乙酸乙酯，更优选为乙醇、甲醇、异丙醇、乙酸乙酯，最优选为乙醇、甲醇、或乙醇和甲醇两个的混合物。

[0031] 本发明所述的制备方法中，进行最后的重结晶所用的有机溶剂的倍数非常关键。对于 1 倍的产物，重结晶所使用的有机溶剂一般为 0.5 倍至 5.0 倍，优选为 0.6 倍至 3.0 倍，更优选为 1.0 倍至 2.7 倍，最优选为 1.2 倍至 2.0 倍。

[0032] 本发明是针对现有制备反式、反式烷基双环己烷醇的不足，采用烷基双环己基酮

为原料,选择了采用硼氢化物 / 有机溶剂 A/ 有机溶剂 B 还原体系还原,采用路易斯酸进行转位,然后再进行酸性水解等一系列步骤,最后制得了反式占 90% 以上的高比例烷基双环己烷醇液晶中间体。本发明的制备方法工艺简单,收率高,收率达 80% 以上,进一步重结晶后,其产品纯度可达 99.8% 以上,熔点达 41°C 以上。本发明的工艺达到了极为优化的程度,产物中的副产物如:顺式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇和其他杂质的量降至工艺可以接受的程度。本发明设计的合成路线独特,工艺路线较短,工艺条件合理,处理方法合适,产品品质优,有利于实现规模化的大生产,可以满足 STN-LCD 和 TFT-LCD 对液晶中间体高纯度、高品质的要求,以适应 STN-LCD 和 TFT-LCD 用液晶材料快速发展的需要。

具体实施方式

[0033] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明,然而,所述实施例不应以限制的方式解释。

[0034] 实施例 1:

[0035] 本实施例为反式、反式 -4-(4' - 丙基环己基) 环己基醇的制备 (I-1):

[0036] 在三口瓶中加入 44.4g(0.2mol) 反式 -4- 丙基环己基环己基酮、120ml 四氢呋喃 (有机溶剂 A),并安装搅拌器、恒压滴液漏斗、温度计,三口瓶外面用冰盐水进行降温,向恒压滴液漏斗中加入 5.7g(0.15mol) 硼氢化钠与 100ml 无水乙醇 (有机溶剂 B) 的溶液,控温 5°C 以下,开始滴加硼氢化钠与无水乙醇的溶液,大约滴加一小时,加毕,再保温反应 3 小时;在温度为 0°C 时,迅速加入 26.7g(0.2mol) 三氯化铝与 200ml 二氯甲烷的混合物,在 0°C --5°C 转位反应 2 小时;向反应液中滴加 20ml 盐酸与 50ml 水的溶液,控温在 10°C 以下,搅拌水解 20 分钟;再用饱和碳酸钠水溶液中中和,分液,用 100ml × 2 甲苯萃取水相,合并有机相,用 300ml × 3 水洗涤至中性;用无水 MgSO₄ 干燥;滤除干燥剂,进行低真空减压 (0.01Mpa) 蒸干,去除溶剂,制得粗品;再分别用 80mL、60mL 的无水乙醇重结晶二次,制得白色晶体产品 38.1g。产品气相色谱仪分析纯度 ≥ 99.8%,产品熔点为:41.8°C,产品收率为 85%。

[0037] 实施例 2:

[0038] 本实施例为反式、反式 -4-(4' - 丙基环己基) 环己基醇的制备 (I-1):

[0039] 制备过程同实施例 1,不同之处在于:用硼氢化钾替代实施例 1 中的硼氢化钠还原剂,制备出目标产物 (I-1)。

[0040] 实验结果如下:产品熔点为:41.8°C,纯度 ≥ 99.8%,产品收率为 83%。

[0041] 实施例 3:

[0042] 本实施例为反式、反式 -4-(4' - 戊基环己基) 环己基醇的制备 (I-2):

[0043] 制备过程同实施例 1,不同之处在于:用反式 -4- 戊基环己基环己基酮替代实施例 1 中的反式 -4- 丙基环己基环己基酮原料,制备出目标产物 (I-2)。

[0044] 实验结果如下:产品熔点为:45.3°C,纯度 ≥ 99.8%,产品收率为 86%。

[0045] 实施例 4:

[0046] 本实施例为反式、反式 -4-(4' - 丁基环己基) 环己基醇的制备 (I-3):

[0047] 制备过程同实施例 1,不同之处在于:用反式 -4- 丁基环己基环己基酮替代实施例 1 中的反式 -4- 丙基环己基环己基酮原料,制备出目标产物 (I-3)。

[0048] 实验结果如下:产品熔点为:44.3°C,纯度 ≥ 99.8%,产品收率为 85%。

[0049] 实施例 5 :

[0050] 本实施例为反式、反式 -4-(4' - 乙基环己基) 环己基醇的制备 (I-4) :

[0051] 制备过程同实施例 1, 不同之处在于 : 用反式 -4- 乙基环己基环己基酮替代实施例 1 中的反式 -4- 丙基环己基环己基酮原料, 制备出目标产物 (I-4)。

[0052] 实验结果如下 : 产品熔点为 : 57.3°C, 纯度 \geq 99.8%, 产品收率为 87%。

[0053] 按照现有的制备方法制备目标产品与实施例 1 的比较 :

[0054] 按杨永忠、刘鸿、高仁孝在《合成化学》2004 年第 12 卷第 06 期中报道的方法, 进行制备反式、反式 -4-(4' - 丙基环己基) 环己基醇 (I-1)。通过采用反式烷基环己基苯酚为原料, 在 Raney Ni 催化剂催化下, 加氢得到顺式、反式烷基双环己基醇的混合物 (以顺式为主, 顺式占 55%), 再分别用 3.5 倍、3.0 倍、2.0 倍、1.5 倍的乙醇进行重结晶四次, 得到目标产物 --- 反式、反式 -4-(4' - 丙基环己基) 环己基醇 (I-1), 其气相色谱仪分析纯度为 99.5%, 产品呈白色晶体, 化合物熔点 : 38.9°C。收率为 19%。

[0055] 由此可见采用本发明的方法制备的反式、反式 -4-(4' - 烷基环己基) 环己基醇类液晶中间体化合物, 较现有技术不仅收率高, 而且纯度高, 产品熔点高。

[0056] 应用例 :

[0057] 按照专利 US4, 868, 341 中提及的方法, 制备出一系列烷基双环己烷醚类液晶化合物 :

[0058] 1) 反、反 -4- 甲氧基 -4' - 丙基双环己烷, M. P. 9.4°C, C. P18.2°C .

[0059] 2) 反、反 -4- 甲氧基 -4' - 丁基双环己烷, M. P. 7.5°C, C. P27.8°C .

[0060] 3) 反、反 -4- 甲氧基 -4' - 戊基双环己烷, M. P. 12.1°C, C. P36.5°C .

[0061] 4) 反、反 -4- 乙氧基 -4' - 丙基双环己烷, M. P. 49.0°C .

[0062] 5) 反、反 -4- 乙氧基 -4' - 丁基双环己烷, M. P. 8.6°C, C. P51.4°C .

[0063] 6) 反、反 -4- 乙氧基 -4' - 戊基双环己烷, M. P. 35.2°C, C. P62.5°C .

[0064] 7) 反、反 -4- 丙氧基 -4' - 丙基双环己烷, M. P. 14.5°C, C. P62.4°C .