

文章编号:1007-2780(2018)09-0750-08

异硫氰基嘧啶乙炔类液晶合成及性能研究

王 震¹, 李 潭¹, 闻炎豪¹, 张智勇^{1*}, 关金涛¹, 彭增辉², 戴志群¹

(1. 武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要:中心环外侧嘧啶环作为液晶分子的极性介晶基团,能有效增大分子的偶极矩和分子间的作用力,提高分子的介电各向异性,降低液晶的驱动电压,也有利于形成近晶相液晶态。本文试图以嘧啶乙炔为中心结构单元,以异硫氰基为端基,设计合成了嘧啶乙炔类异硫氰基液晶化合物(nBTM-NCS)系列共 5 个化合物;它们都经过 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 和 MS 光谱对其分子结构鉴定,经过差热分析仪(DSC)和偏光显微镜(POM)对其液晶性能进行检测。实验结果表明,所有化合物的分子结构均正确,具有近晶相态,其熔点较高并呈现奇偶效应;其光学各向异性达到 0.45 左右,介电常数 21~24 左右,可作为铁电液晶和聚合物分散液晶材料配方组分。

关键词:嘧啶乙炔;高介电各向异性;近晶相态液晶;高光学各向异性;合成

中图分类号:O621.3 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20183309.0750

Synthesis and properties of isothiocyanato pyrimidine acetylene liquid crystals

WANG Zhen¹, LI Tan¹, WEN Yan-hao¹, ZHANG Zhi-yong^{1*},
GUAN jin-tao¹, PENG Zeng-hui², DAI Zhi-qun¹(1. *Department of Chemistry and Environmental Engineering,*
*Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;*2. *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics,*
Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: The pyrimidine ring outside of the rigid core ring of liquid crystal molecules used as a polar mesogenic group, can effectively increase the molecular dipole moment and intermolecular force, improve the dielectric anisotropy of the compounds, reduce the driving voltage of the liquid crystal, and also favor to form some smectic phases. In this paper, where pyrimidine acetylene is used as the central structural unit and isothiocyanide as the end group, we could see that a series of liquid crystal compounds (nBTM-NCS) about five compounds were designed and synthesized. The molecular structure of all compounds were identified by IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS spectra, and their liquid

收稿日期:2018-04-11;修订日期:2018-05-12.

基金项目:国家自然科学基金(No.61378095, No.11374067)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.61378095, No.11374067)

* 通信联系人, E-mail: zzy6211@126.com

crystal properties were measured by differential thermal analyzer (DSC) and polarizing microscope (POM). The experimental results show that all the compounds have the correct molecular structure and smectic phases. The melting point of the compounds is high and it shows a parity effect. Its optical anisotropy reaches about 0.45, and the dielectric constant is about 22 to 24. It can be used as the components for ferroelectric liquid crystals and polymer-dispersed liquid crystal materials.

Key words: pyrimidine acetylene; high dielectric anisotropy; smectic phase liquid crystals; high optical anisotropy; synthesis

1 引言

大的介电各向异性和光学各向异性液晶化合物及其液晶材料是各种光学器件的关键材料,要求其双折射率大于0.4以上^[1]。而液晶材料的响应速度与其双折射率(Δn)和黏度有着直接的关系,高双折射率和低粘度意味着更快的响应速度,而快速响应速度代表了更好的响应性能。含氮杂环类液晶是一类含一个或多个氮原子芳环化合物,嘧啶和吡啶作为一种典型的含氮杂环液晶化合物,已成为高 Δn 值混合液晶材料的重要组分^[2-3]。近年来,铁电液晶和聚合物分散液晶器件已开始用于包括柔性显示、电子窗帘、光栅调制器、生命科学探针、电控双折射玻璃、太阳能电池涂层等信息处理和非线性光学领域^[4],促使其相关液晶材料的研究发展。含氮芳环类液晶由于氮原子的电负性大于碳原子,氮原子的吸电子共轭效应不仅使环上 π -电子云密度增加,分子的偶极矩、极性和分子间作用力都比苯环大,而且分子的介电各向异性高于苯环分子^[5-6],易产生出近晶相态,是一类具有良好互溶性的液晶化合物^[7],可作为配制大介电各向异性、降低驱动电压^[8]的双稳态铁电液晶^[9]、聚合物分散型液晶^[10-11]和聚合物多稳定螺旋铁电液晶^[12-13]等混合液晶材料的重要组成部分。因此,很多科研工作者从事新型苯基嘧啶类液晶及手性掺杂剂的合成与性能研究工作,例如,Bradshaw M. J等^[14]通过改变嘧啶环的连接方式,来研究不同的末端基团对2-(4'-取代基苯基)-5-戊基嘧啶液晶性能影响作用,探讨氮原子对液晶性能的变化规律^[15,16]。Burrow M. P.等人^[17]比较了三环液晶中吡啶环的位置和氮原子位置的对液晶相态和分子介电性能的影响较大,发现氮原子离端基越近,分子可极化性越

强,介电常数越大,越易产生近晶相态;反之,氮原子越是靠近分子中间,越倾向于向列相态。但目前报道的含氮杂环化合物多是以研究向列相态液晶为目的,其氮原子都是倾向于靠近分子中心核内侧^[18],却很少见杂环氮原子设置在中心环外的端基一侧的研究报道。

本着以增大液晶分子的偶极矩,以期得近晶相态液晶和提高介电各向异性和光学各向异性为目的,本文试图以嘧啶环乙炔为刚性结构单元,以异硫氰基为极性端基,将嘧啶环氮原子放置在靠近异硫氰基一侧,以增大分子偶极矩和极性,设计合成2-异硫氰基-5-(4-烷基苯基)吡啶乙炔类(nBTM-NCS)化合物,以期获得大介电各向异性、高光学各向异性液晶化合物,以揭示含氮芳环类液晶化合物结构与相态性能的内在关系,为进一步研究高介电各向异性铁电液晶材料或聚合物分散液晶提供新的实验素材。

2 实验

2.1 仪器与试剂

Thermo公司330 FT-IR型红外光谱仪; Varian公司INOVO400MHz核磁共振仪(TMS内标,CDCl₃为溶剂);Thermo公司LTQ XL型质谱仪,TA公司Q-2000型差热分析扫描仪;北京泰克公司X-4型数字显微熔点仪;上海长方公司XPN-100E投射偏光熔点仪和热台。

试剂4-烷基溴代苯(99%)购置于河北美星化工有限公司,2-氨基-5-溴嘧啶(98%)购自武汉鸿鑫瑞宇科技有限公司;氯化钼、2-甲基丁炔醇-2、三苯基膦及其它试剂(化学纯)均购自武汉格奥化学技术有限公司;Pd(II)催化剂(Pd(PPh₃)₂Cl₂)^[19]自制。

2.2 目标化合物 2-异硫氰基-5-[(4'-烷基苯基)乙炔基]嘧啶 (nBTM-NCS) 合成:

2.2.1 2-异硫氰基-5-[(4'-烷基苯基)乙炔基]嘧啶 (nBTM-NCS) 的合成路线

在 Pd(II) 催化作用下, 采用 4-烷基溴苯与 2-甲基丁炔醇-2 偶联反应后, 再与 2-氨基-5-溴嘧啶发生偶联反应生成 2-氨基-5-[(4'-烷基苯基)乙炔基]嘧啶^[14], 再与硫光气反应得到目标产物 2-异硫氰基-5-[(4'-烷基苯基)乙炔基]嘧啶 (nBTM-NCS) 系列化合物。其实验步骤简单, 产率较高。其合成路线见图 1 所示。

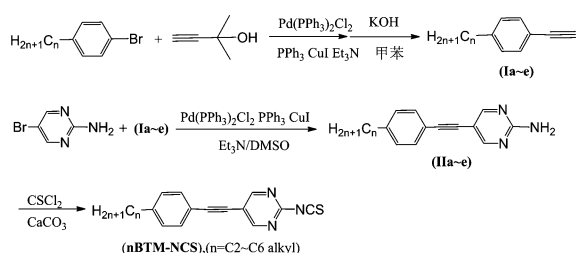


图 1 目标化合物 nBTM-NCS 的合成路线

Fig.1 Synthesis route of target compound nBTM-NCS

2.2.2 4-烷基苯乙炔的合成^[20-22]

取 250 mL 的单口烧瓶, 加入 0.35 g (0.000 45 mol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.35 g (0.001 3 mol) PPh_3 , 0.17 g (0.000 89 mol) 碘化亚铜, 0.05 mol 对烷基溴苯, 8.4 g (0.1 mol) 甲基丁炔醇, 100 mL 的三乙胺, 氮气保护, 加热回流 10 h, TLC 跟踪反应进度。当对烷基溴苯反应完全, 停止加热, 冷却至室温, 抽滤, 除去大部分的三乙胺, 乙酸乙酯溶解, 饱和氯化铵水溶液洗至水层为无色, 有机相干燥, 除去溶剂得黑色固体。

取 250 mL 的三口烧瓶, 加入上述固体, 5.6 g (0.1 mol) 氢氧化钾, 200 mL 的甲苯, 氮气保护, 加热回流。TLC 跟踪反应进度, 待原料反应完全后, 反应液冷却至室温, 抽滤, 有机相水洗至中性, 干燥, 柱层析 (200-300 目硅胶, 石油醚), 除去溶剂, 得到黄色液体产品。

4-乙基苯乙炔: 淡黄色液体, 4.2 g, 产率 68%; FT-IR: 3290, 2966, 2107, 1507, 1451, 831 (cm^{-1})。

4-丙基苯乙炔: 淡黄色液体, 3.9 g, 产率 54%; FT-IR: 3293, 2957, 2098, 1502, 1447, 831 (cm^{-1})。

4-丁基苯乙炔: 淡黄色液体, 4.8 g, 产率

60.7%; FT-IR: 3290, 2967, 2101, 1512, 1463, 835 (cm^{-1})。

4-戊基苯乙炔: 淡黄色液体, 4.7 g, 产率 58%; FT-IR: 3289, 2977, 2111, 1514, 1453, 833 (cm^{-1})。

4-己基苯乙炔: 黄色液体, 5.1 g, 产率 59.3%; FT-IR: 3295, 2954, 2107, 1521, 1457, 828 (cm^{-1})。

2.2.3 2-氨基-5-[(4'-烷基苯基)乙炔基]嘧啶 (IIa~e) 的合成

取 250 mL 的三口烧瓶, 依次加入 0.022 mol 4-烷基苯乙炔, 3.4 g (0.02 mol) 5-溴-2-氨基嘧啶, 0.08 g (0.0003 mol) PPh_3 , 0.08 g (0.00011 mol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.04 g (0.0002 mol) CuI , 60 mL Et_3N 和 60 mL DMSO。抽真空, 充氮气, 反复 5-8 次, 加热回流 10 h, TLC 跟踪反应进度 (展开剂: 石油醚: 乙酸乙酯 = 2 : 1), 待 5-溴-2-氨基嘧啶反应完全后, 停止加热, 冷至室温, 抽滤, 滤饼用乙酸乙酯洗两次, 减压除去滤液中大部分的三乙胺, 乙酸乙酯溶解, 饱和氯化铵水溶液洗至水层为无色, 有机相干燥, 除去溶剂, 柱层析 (硅胶: 200-300 目; 淋洗剂: 石油醚: 乙酸乙酯 = 1 : 5), 浓缩, 得淡黄色固体。

5-[(4'-乙基苯基)乙炔基]-2-氨基嘧啶 (IIa): 淡黄色固体, 3.6 g, mp: 102~110 $^{\circ}\text{C}$, 产率: 44%; FT-IR: 3390, 3191, 3020, 2956, 2930, 2859, 2208, 1716, 1628, 1596, 1520, 1459, 1331, 1288, 1192, 1106 (cm^{-1})。

5-[(4'-丙基苯基)乙炔基]-2-氨基嘧啶 (IIb): 淡黄色固体, 2.7 g, mp: 100~108 $^{\circ}\text{C}$, 产率: 37%; FT-IR: 3389, 3192, 3025, 2954, 2931, 2207, 1594, 1523, 1452, 1424, 1319, 1287, 1190, 1107 (cm^{-1})。

5-[(4'-丁基苯基)乙炔基]-2-氨基嘧啶 (IIc): 淡黄色固体, 3.8 g, mp: 98~101 $^{\circ}\text{C}$, 产率: 39%; FT-IR: 3387, 3190, 3019, 2955, 2931, 2865, 2212, 1713, 1633, 1597, 1571, 1523, 1465, 1431, 1333, 1284, 1106 (cm^{-1})。

5-[(4'-戊基苯基)乙炔基]-2-氨基嘧啶 (IId): 淡黄色固体, 3.5 g, mp: 87~94 $^{\circ}\text{C}$, 产率: 47%; FT-IR: 3389, 3191, 3020, 2954, 2931, 2852, 2203, 1596, 1570, 1524, 1471, 1432, 1331, 1288, 1192, 1106 (cm^{-1})。

5-[(4'-己基苯基)乙炔基]-2-氨基嘧啶 (IIe): 淡黄色固体, 3.9 g, mp: 88~95 $^{\circ}\text{C}$, 产率: 40%;

FT-IR: 3389, 3020, 2956, 2930, 2859, 1628, 1596, 1520, 1459, 1432, 1331, 1288, 2001, 1112 (cm^{-1})。

2.2.4 2-异硫氰基-5-[(4-烷基苯基)乙炔基]嘧啶 (nBTM-NCS)的合成^[23~24]

取 250 ml 的三口烧瓶,装入磁子,恒压滴液漏斗,向三口烧瓶中依次加入 0.004 mol 5-[(4-烷基苯基)乙炔基]-2-氨基嘧啶,0.72 g (0.0072mol) CaCO_3 ,100 mL 三氯甲烷,40 ml 水。向恒压滴液漏斗中加入 0.8 g (0.0072mol)硫光气,冰浴控温至 0-5 $^{\circ}\text{C}$,滴加硫光气,20 min 滴毕,升至室温,搅拌 1 h,加热到 40 $^{\circ}\text{C}$,搅拌 2 h,TLC 跟踪反应进度,待原料反应完全后,加入 40 ml 的乙醇,搅拌 0.5 h。分液,水层用乙酸乙酯萃取,有机相水洗 3-5 次,干燥过夜,除去溶剂,柱层析(硅胶:200-300 目;淋洗剂(体积比):石油醚:乙酸乙酯=20:1)。

2-异硫氰基-5-[(4'-乙基苯基)乙炔基]嘧啶 (2BTM-NCS):白色固体,1.8 g,mp:101~103 $^{\circ}\text{C}$ 产率:66%;FT-IR:3096,2962,2878,2202,2116,2062,1731,1631,1615,1561,1518,1470,1437,1306,1277,1204,1089,1039,1018 (cm^{-1}); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):8.83(s,2H),7.49(d,2H),7.38(m,2H),2.67(t,2H),1.96(t,3H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):161.54,145.18,131.34,128.78,118.53,113.98,91.20,80.32,28.42,14.05;Ms (70ev) m/z (%):265.24(M^+ ,100)。

2-异硫氰基-5-[(4'-丙基苯基)乙炔基]嘧啶 (3BTM-NCS):白色固体,2.0 g,mp:107~109 $^{\circ}\text{C}$ 产率:58%;FT-IR:3095,2964,2873,2201,2115,2061,1732,1630,1614,1560,1515,1474,1435,1304,1276,1203,1085,1023,1034 (cm^{-1}); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):8.84(s,2H),7.53(d,2H),7.30(m,2H),2.68(t,2H),1.66(m,2H),1.39(m,3H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):161.47,145.25,131.82,128.69,118.53,107.10,98.27,35.89,31.46,30.92,22.62,14.01;Ms (70ev) m/z (%):280.35($[\text{M}+\text{H}]^+$,100)。

2-异硫氰基-5-[(4'-丁基苯基)乙炔基]嘧啶 (4BTM-NCS):白色固体,1.6 g,mp:98~99 $^{\circ}\text{C}$ 产率:53%;FT-IR:3095,2964,2873,2204,2115,2068,1733,1632,1614,1565,1516,1471,1434,1303,1274,1205,1082,1042,1016 (cm^{-1}); ^1H -NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):8.79(s,2H),7.57(d,2H),7.30(m,2H),2.58(t,2H),1.69-1.45(m,4H),0.97 (t, 3H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):161.42,145.18,131.68,128.76,118.47,107.10,98.25,35.94,31.46,30.90,22.47,14.06;Ms (70ev) m/z (%):294.57($[\text{M}+\text{H}]^+$,100)。

2-异硫氰基-5-[(4'-戊基苯基)乙炔基]嘧啶 (5BTM-NCS):白色固体,1.2 g,mp:103~104 $^{\circ}\text{C}$ 产率:54%;FT-IR:3105,2964,2872,2205,2106,2063,1734,1635,1618,1562,1521,1475,1438,1307,1278,1205,1091,1041,1018 (cm^{-1}); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):8.77(s,2H),7.50(d,2H),7.28(m,2H),2.67(t,2H),1.66(m,2H),1.39 (m, 4H),0.93 (t, 3H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):161.40,145.21,131.79,128.77,118.42,107.08,98.20,35.97,31.42,30.87,22.52,14.03;Ms (70ev) m/z (%):308.45($[\text{M}+\text{H}]^+$,100)。

2-异硫氰基-5-[(4'-己基苯基)乙炔基]嘧啶 (6BTM-NCS):白色固体,0.8g,mp:93~95 $^{\circ}\text{C}$ 产率:40%;FT-IR:3096,2963,2878,2200,2117,2063,1730,1613,1560,1513,1474,1441,1279,1200,1091,1041,1019 (cm^{-1}); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):8.74(s,2H),7.57(d,2H),7.31 (m,2H),2.68(t,2H),1.57(m,4H),1.34(m,4H),0.98 (t, 3H); ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm):161.42,145.34,131.86,128.77,118.43,107.09,98.25,35.98,31.37,30.65,22.42,14.07;Ms (70ev) m/z (%):322.54($[\text{M}+\text{H}]^+$,100)。

3 结果与讨论

本文以苯基嘧啶环乙炔为中心结构单元,以异硫氰基为极性端基,以 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 直链烷基为末端基团,设计合成了一个系列共 5 个化合物,所合成的目标化合物均经过 IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 MS 进行结构鉴定,结果表明所有合成的目标化合物的分子结构正确;目标化合物的相变温度和热焓变化通过差热分析扫描(DSC)测试(氮气保护,升温 and 降温速率均为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$);液晶相态织构通过偏光显微熔点仪(POM)测试分析;并对嘧啶环和吡啶环的氮原子在分子中位置对其液晶性能的影响进行了分析。

3.1 目标化合物的液晶相态分析

通过用 DSC 图谱与 POM 图谱来测试分析

液晶化合物的相态,其相转变温度及其热焓变化数据分别见表 1 所示。

表 1 目标化合物 nBTM-NCS 的相变温度

Tab.1 Phase transition temperature of target compoundnBTM-NCS

Comp.	Phase transition temperature(℃) and enthalpy(J/g)	ΔTSI(℃)
2BTM-NCS	Cr101.25(1.50) Sm 113.92(0.74) Iso	12.67
3BTM-NCS	Cr107.32(1.89) Sm 128.01(0.91) Iso	20.69
4BTM-NCS	Cr98.47(1.47) Sm 104.53(0.82) Iso	6.06
5BTM-NCS	Cr 103.87(27.47) SmA 106.79(77.63) Iso	2.98
6BTM-NCS	Cr 93.86(5.78) Iso 80.10(0.26) SmE 74.64(0.14) Cr	5.46 * (单变)

注:Cr 晶体相态,SmA,SmB,SmC 分别是近晶相态 A、B、C;Iso 各向同性液体;ΔTSI 液晶相态温度范围;
“*”降温过程中出现的单变液晶相态温度范围。

由表 1 和图 2 可知:本文合成的 nBTM-NCS 系列化合物都有近晶相液晶态;但相态温度范围较窄;熔点较高,且随着烷基链碳数的变化熔点存在奇偶效应,即烷基链含偶数碳原子的化合物比相邻两个烷基链含奇数碳原子的化合物熔点低;而且随着烷基链碳数的增加,相态温度范围逐渐越窄,到己基时加热没有液晶态,只有降温时才有单变液晶态。

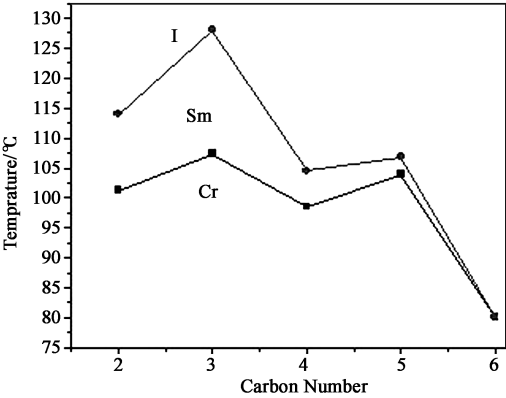


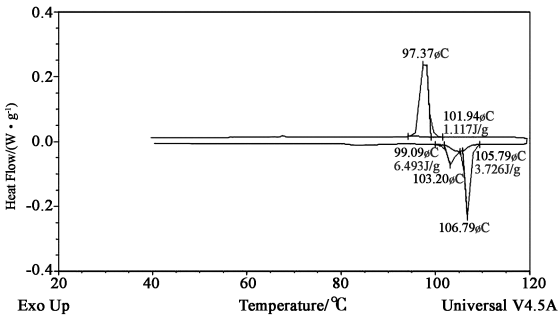
图 2 不同烷基链 nBTM-NCS 加热时的相态曲线变化图

Fig.2 Phase transition curve changes of compound nBTM-NCS with different alkyl chains in heating

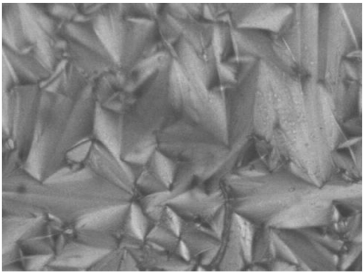
3.2 化合物 5BTM-NCS 和 6BTM-NCS 的 DSC 图和 POM 相态织构图分析

由图 3 可知,化合物 5BTM-NCS 在温度升至 103.20 ℃后出现近晶 A 相液晶态(SmA),该相态

为(见图 3(b)所示);当温度升至 106.79 ℃时转化为各向同性液体。



(a)DSC 曲线图

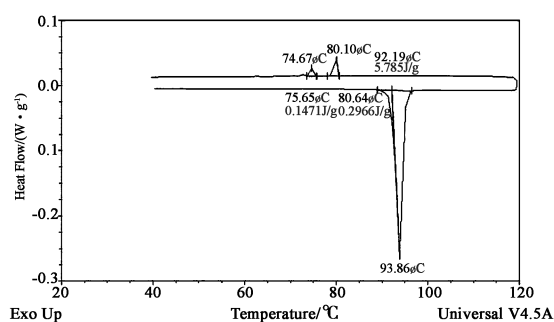


(b)SmA 相态织构图(105℃,×100)

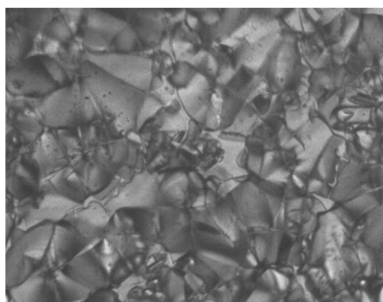
图 3 化合物 5BTM-NCS 的 DSC 曲线(a)和 POM 图(b)

Fig.3 DSC curve (a) and POM phase texture (b) of the compound 5BTM-NCS

由图 4 可知,6BTM-NCS 在升温过程中不存在液晶相态,当温度达到 93 ℃时,化合物由晶体直接转化为各向同性液体(见图 4(a)所示)。但在降温过程中出现了液晶态,化合物呈现单变清



(a) DSC 曲线图



(b) SmE 相态织构图(降温 76℃, ×100)

图4 化合物 6BTM-NCS 的 DSC 曲线(a)和 POM 图(b)

Fig.4 DSC curve (a) and POM phase texture (b) of the compound 6BTM-NCS

亮点为 80.1 °C,从 POM 看出是近晶相 E 态(SmE)(见图 4(b)所示),当温度降至 74 °C 时,化合物由近晶相 E 态凝固为晶体。

3.3 目标化合物的光电性能分析

介电各向异性和光学各向异性是液晶化合物的一项重要性质^[25-26]。本文采用电场法测量目标化合物的介电各向异性^[1],采用 guest-host 法测^[27]定目标化合物的双折射率(Δn)。测试条件:母体液晶:4-戊基联苯氰(5CB);目标化合物按 10% 质量浓度与母体液晶配制混合液晶;测试温度 20 °C。通过测试不同电压(V)下的电容(C),计算得到液晶混合物的 $\epsilon_{//}$ 和 $\epsilon_{\perp}$,外推得到目标化合物的 $\epsilon_{//}$ 和 $\epsilon_{\perp}$,进而计算得到目标化合物的 $\Delta\epsilon$ 。阿贝折射仪测试其 n_o 和 n_e ,利用外推法推算出目标化合物的介电各向异性值和光学各向异性值(见表 2 所示)。

由表 2 可得:目标化合物 nBTM-NCS 由于含有强极性的-NCS 基,且嘧啶环上氮原子朝向-NCS 基,增大了分子的偶极矩和可极化性,所以其介电各向异性值较大,达到 21~24 左右。因为分子中的嘧啶环、乙炔键和 NCS 形成较大的 π -电子共轭体系,使其双折射率达到 0.45~0.46(见表 2 所示)。

表 2 目标化合物 nBTM-NCS 的介电和光学各向异性数据

Tab.2 Dielectric and optical anisotropy data for the target compound nBTM-NCS

Comp.	2BTM-NCS	3BTM-NCS	4BTM-NCS	5BTM-NCS
$\Delta\epsilon$	23.7	22.2	21.4	20.7
Δn	0.457	0.455	0.45	0.445

3.4 液晶光电性能的比较

嘧啶环上两个氮原子的偶极矩方向与化合物的液晶性能有很大的关系,以戊基化合物为例,嘧

啶环化合物与苯环的结构的液晶性能比较见表 3 所示。

由表 3 可得,化合物 5BTM-NCS 的熔点和清

表 3 嘧啶类化合物 5BTM-NCS 的结构与苯环化合物 5BTB-NCS 液晶^[28]性能比较Tab.3 Comparison of the structure of the pyrimidine 5BTM-NCS with that of the benzene ring compound 5BTB-NCS^[28]

				
Comp.	X	Phase transition temperature(°C)	Δn	$\Delta\epsilon$
5BTM-NCS	N	Cr 103.87Sm 106.79 Iso	0.445	20.7
5BTB-NCS	C	Cr91.0Sm 85.22 Iso	0.440	11.8

亮点比化合物 5BTB-NCS^[28] 高。嘧啶环中氮原子的偶极矩指向矢与分子末端 NCS 的方向一致,增加了化合物的极性,提高了液晶化合物的介电常数和双折射率。

4 结 论

本文设计并合成了异硫氰基-嘧啶环乙炔类 5 个液晶化合物 nBTM-NCS,其氮原子处在中心环单元外侧的异硫氰基旁,这对增加分子指向矢量的偶极作用有利。这些目标化合物经 IR,

¹H-NMR,¹³C-NMR 和 MS 鉴定其分子结构正确;并经过 DSC、POM 对其液晶相态性能进行了测试,结果表明这些化合物都是近晶相态液晶化合物,熔点较高,相态温度范围较窄,而且随着烷基链碳数的增加,相态温度范围逐渐越窄,熔点降低且呈现奇偶效应;由于嘧啶环的偶极作用,这些化合物的介电常数和双折射率比相应结构的二苯乙炔类液晶化合物要高一些;这将有利于作为铁电液晶材料和聚合物分散液晶材料的主要组分,为进一步研究铁电液晶和聚合物分散液晶材料供了实验素材。

参 考 文 献:

- [1] 彭增辉,刘永刚,姚丽双,等.二苯乙炔基异硫氰酸酯的合成与液晶性质研究[J].液晶与显示,2011,26(4):428-431.
PENG Z H, LIU Y G, YAO L S, *et al.* Synthesis and liquid crystal properties of isothiocyanate tolane compounds [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(4): 428-431. (in Chinese)
- [2] MCMANAMON P F, BOS P J, ESCUTI M J, *et al.* A review of phased array steering for narrow-band electro-optical systems [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2009, 97(6): 1078-1096.
- [3] PRAMANIK, DAS M K, DAS B, *et al.* Preparation and study of the electro-optical properties of binary mixtures of orthoconic anti-ferroelectric esters and achiral phenyl pyrimidine liquid crystal [J]. *Soft Materials*, 2015, 13(4): 201-209.
- [4] 田博.嘧啶类液晶的合成与性质研究[D].北京:清华大学,2009.
TIAN B. Synthesis and properties of new type pyrimidine liquid crystals [D]. Beijing: Tsinghua University, 2009. (in Chinese)
- [5] MONGELLI N, ANIMATI F, D'ALESSIO R, *et al.* 1-Fluorocycloalkanecarboxylic acids in the synthesis of 16-achiral 16-fluoro-9a-carbaprostacyclin derivatives [J]. *Synthesis*, 1988(4): 310-313.
- [6] 刘国柱,夏都灵,黄子强,等.低阈值电压柔性 PDLC 膜光电特性的研究[J].材料导报,2009,23(1):1-5.
LIU G Z, XIA D L, HUANG Z Q, *et al.* Study of E-O characteristics of low-threshold voltage flexible PDLC films [J]. *Materials Review*, 2009, 23(1): 1-5. (in Chinese)
- [7] KORNFIELD J, MICHAEL W, ZULEIKHA K. Ferroelectric liquid crystal (FLC) polymers: US, US2010220279 A1 [P]. 2010-09-02.
- [8] 谢建辉,黄子强.PDLC 薄膜光电特性研究[J].电子器件,2011,34(1):25-28.
XIE J H, HUANG Z Q. Electro-optical property investigation of PDLC membrane [J]. *Chinese Journal of Electron Devices*, 2011, 34(1): 25-28. (in Chinese)
- [9] 谭炳辉.新功能 PDLC 光电器件的研究[D].宁波:宁波大学,2011.
TAN B H. The novel of a new photoelectronic functional devices on PDLC [D]. Ningbo: Ningbo University, 2011. (in Chinese)
- [10] 韩喆.浅析 PDLC 的显示原理及制作[J].现代显示,2011,22(4):31-32,45.
HAN Z. Analysis of PDLC display principle and production [J]. *Advanced Display*, 2011, 22(4): 31-32, 45. (in Chinese)
- [11] SRIVASTAVA K, MA Y, GUO Q, *et al.* Polymer stabilized electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystal cell: US, US2015138496A1 [P]. 2015-05-21.
- [12] 赵俊,阎婷玲,丁晔,等.一种基于螺旋形变铁电液晶的光学电压传感器:中国,CN107782947A[P].2016-08-25.
ZHAO J, YAN C L, DING Y, *et al.* Optical voltage sensor based on spiral deformation ferroelectric liquid crystal: CN, CN107782947A [P]. 2016-08-25. (in Chinese)

- [13] 高鸿锦,申桂英.液晶在非显示领域的应用与研究进展[J].精细与专用化学品,2012,20(3):1-4.
GAO H J, SHEN G Y. Application and research progress of liquid crystal in non-display area [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2012, 20(3): 1-4. (in Chinese)
- [14] BRADSHAW M J, RAYNES E P, FEDAK I. A correlation between short range smectic-like ordering and the elastic constants of nematic liquid crystals [J]. *Journal of Physics*, 1984, 45: 157-162.
- [15] PETROV V F, TORGOVA S I, KARAMYSHEVA L A, *et al.* The trans-1,4-cyclohexylene group as a structural fragment in liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 1999, 26(8): 1141-1162.
- [16] CSÁSZÁR A G, DEMAISON J, RUDOLPH H D. Equilibrium structures of three-, four-, five-, six-, and seven-membered unsaturated N-containing heterocycles [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(9): 1731-1746.
- [17] BURROW M P, GRAY G W, LACEY D, *et al.* The synthesis and liquid crystal properties of some 2,5-disubstituted pyridines [J]. *Liquid Crystals*, 1988, 3(12): 1643-1653.
- [18] PETROV V F, PAVLUCHENKO A I, SMIRNOVA N I. New liquid crystalline pyridine derivatives [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1995, 265(1): 47-53
- [19] SCHOENBERG A, BARTOLETTI I, HECK R F. Palladium-catalyzed carboalkoxylation of aryl, benzyl, and vinylic halides [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1974, 39(23): 3318-3326.
- [20] DAI Z Q, ZHANG W W, ZHANG Z Y, *et al.* Iron-catalyzed cross-coupling reaction of alkyl halides with biphenyl grignard reagent [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(11): 6303-6305.
- [21] 刘鑫勤,任惜寒,尚洪勇,等.含有嘧啶环的端异硫氰基类液晶化合物及其制备方法:中国,CN101580716A[P]. 2009-11-18.
LIU X Q, REN X H, SHANG H Y, *et al.* Terminal isothiocyanate liquid-crystal compound containing pyrimidine ring and preparation method thereof: CN, CN101580716A [P]. 2009-11-18. (in Chinese)
- [22] CATANESCU Q, CHIEN L C. High birefringence difluoroisothiocyanate biphenyl tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2006, 33(1): 115-120.
- [23] LIAO Y M, JANARTHANAN N, HSU C S, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of fluoro and isothiocyanato biphenyl tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2006, 33(10): 1199-1206.
- [24] FANTA P E, HEDMAN E A. 2-Substituted 5-nitropyrimidines by the condensation of sodium nitromalonaldehyde with amidines [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1956, 78(7): 1434-1437.
- [25] 莫玲超,李建,郭兆琦,等.新型吡啶环液晶化合物的合成及性能[J].应用化学,2016,33(5):542-548.
MOL C, LI J, GUO Z Q, *et al.* Synthesis and properties of novel liquid crystal compounds containing pyridine ring [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(5): 542-548. (in Chinese)
- [26] DEJEU W H, EIDENSCHINK R. Smectic behavior and molecular structure: on the mesomorphism of a series of hydrocarbons [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1983, 78(7): 4637.
- [27] CAO Z L, XUAN L, HU L F, *et al.* Investigation of optical testing with a phase-only liquid crystal spatial light modulator [J]. *Optics Express*, 2005, 13(4): 1059-1065.
- [28] GAUZA S, WEN C H, WU B J M, *et al.* High figure-of-merit nematic mixtures based on totally unsaturated isothiocyanate liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2006, 33(6): 705-710.

作者简介:王震(1994—),男,湖北武穴人,硕士研究生,主要从事于光学材料的合成与性能研究。E-mail: 1346081397@qq.com