

文章编号:1007-2780(2018)09-0725-09

2-烷基-5-(4-烷氧基)苯基含氮杂环 液晶合成与性能研究

闻炎豪, 李 潭, 王 震, 张智勇*, 关金涛, 戴志群

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要:含氮芳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,有利于形成近晶相液晶态,提高分子的介电各向异性,降低液晶的驱动电压。本文试图以嘧啶、吡啶为中心结构单元来增大化合物的偶极矩,设计合成了二个系列含嘧啶、吡啶的双芳环液晶化合物 nOBMm、nOBPm 系列共 7 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,具有较宽的近晶相态,可作为铁电液晶和高分子聚合物分散液晶材料配方组分,为进一步研究低能耗铁电液晶和聚合物分散液晶材料提供了实验素材。

关键词:嘧啶环;吡啶环;近晶相态;液晶化合物;合成

中图分类号:O621.3 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20183309.0725

Synthesis and properties of 2-n-alkyl-5-(4-n-alkoxyl) phenyl nitrogen aromatic ring compounds used as liquid crystal

WEN Yan-hao, LI Tan, WANG Zhen, ZHANG Zhi-yong*, GUAN Jin-tao, DAI Zhi-qun

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University,
Wuhan 430023, China)

Abstract: The nitrogen-containing aromatic ring serves as the polar mesogenic group of the liquid crystal molecule, which can effectively increase the dipole moment of the molecule and improve molecular dielectric anisotropy, reduce LCD drive voltage. It also increases the interaction between molecules, which is conducive to the formation of smectic phase states. In this paper, we designed and synthesized two series of two aromatic liquid crystal compounds, nOBMm and nOBPm series, with pyrimidine and pyridine as the central element to increase the dipole moment of the compounds. They were identified by IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS spectra, and their liquid crystal properties were detected by differential thermal analyzer (DSC) and polarizing microscope (POM). Experimental results show that the molecular structure of all compounds are right, and they have been a wide smectic phases. It can be used as the effective component of ferroelectric liquid crystal materials or the

收稿日期:2018-04-08;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 National Natural Science Foundation of China(No.61378095, No.11374067)

* 通信联系人, E-mail: zzy6211@126.com

polymer dispersed liquid crystal materials, and provides experimental materials for further study on large dielectric anisotropy ferroelectric liquid crystal or polymer dispersed liquid crystal materials.

Key words: pyrimidine ring; pyridine ring; smectic phase; liquid crystal compounds; synthesis

1 引言

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^[1],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^[2],易诱导出近晶相态,是一类具有良好互溶性的液晶化合物^[3-4],可作为配制大介电各向异性、降低驱动电压^[5]的双稳态铁电液晶^[6]、聚合物分散型液晶^[7-9]和聚合物多稳定螺旋铁电液晶^[10-11]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^[12]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^[13-14]。Burrow M. P. 等人^[15]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,且易产生近晶相态。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^[6,16],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,提高液晶化合物的介电各向异性,降低液晶阈值电压,以获得近晶相液晶态为目的,本文分别以吡啶环和嘧啶环为结构单元,以长链烷(氧)基为末端基,试图将杂环氮原子放置在靠近端基一侧,设计合成 2-烷基-5-(4-烷氧基)苯基嘧啶(nOBMm)和 2-烷基-5-(4-烷氧基)苯基吡啶(nOBPm)化合物,以期得到适宜的具有近晶相态的液晶化合物,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 目标化合物 2-烷基-5-(4'-烷氧基苯基)嘧啶(吡)啶的合成路线

本文采用 9-BBN 与端位烯烃加成反应后,与 2-碘-5-溴嘧啶发生偶联反应生成 2-烷基-5-溴嘧啶或吡啶^[17-18],再在 Pd(0)催化作用下与苯硼酸发生交叉偶联反应得到目标产物 2-烷基-5-(4'-烷氧基苯基)嘧啶(nOBMm)和 2-烷基-5-(4'-烷氧基苯基)吡啶(nOBPm)系列化合物。其实验步骤简单,产率较高,易分离提纯。其合成路线如图 1 所示。

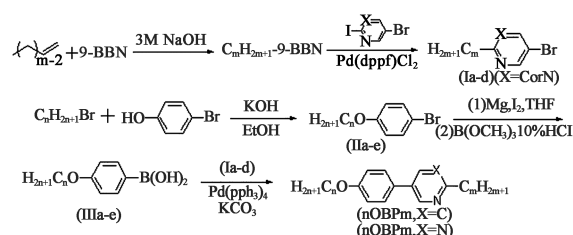


图 1 目标化合物 nOBMm 和 nOBPm 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of the target compounds nOBMm and nOBPm

2.2 仪器与试剂

Thermo 公司 330 FT-IR 型红外光谱仪; Varian 公司 INOVO 400MHz 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 9-硼双环(3,3,1)-壬烷(9-BBN, 0.5 mol/L)、2-碘-5-溴嘧啶(98%)、硼酸三甲酯(99.5%)均购自武汉鸿鑫瑞宇科技有限公司; 1,1'-双(二-苯基膦基)二茂铁(dppf, 95%)购自上海毕得医药科技有限公司; 正丁基锂购自浙江上虞华伦化工有限公司; 氯化钡、1-庚烯、1-辛烯、溴代正己烷、正十一醇、三苯基膦、对溴联苯及其它试剂(化学

纯)均购自武汉格奥化学技术有限公司;催化剂 Pd(dppf)Cl₂^[19] 和 Pd(PPh₃)₄^[20] 均为自制。

2.3 合成实验部分

2.3.1 2-烷基-5-溴嘧啶(Ia~Id)的合成^[17]

在氮气保护下向 1 L 三口烧瓶中加入 720 mL (0.5M) 9-BBN-THF 溶液,冰盐浴,搅拌,待降温 0 °C 后,滴加 0.33 mol 烯烃;滴加完毕后控温 20 °C 左右,反应 3 h(GC 跟踪反应);向烧瓶中加入 300 mL 3 mol/L NaOH 溶液,搅拌 0.5 h;再依次加入 2 g Pd(dppf)Cl₂, 85.5 g (0.3mol) 2-碘-5-溴嘧啶,控温 20 °C,搅拌 10 h(GC 跟踪反应);待反应完全后,加入稀盐酸中和,用 200 mL×3 乙酸乙酯萃取 3 次,水洗至中性,无水硫酸钠干燥,蒸出溶剂,柱层析(200-300 目硅胶,石油醚:乙酸乙酯=20:1),甲醇和正己烷(50:1)重结晶得到产品。

2-庚基-5-溴嘧啶(Ia):白色固体,55.0 g, mp: 40~43 °C, 产率 71.5%; FT-IR: 2957, 2915, 2871, 2842, 1548, 1463, 1433, 1117, 1006, 933, 838, 764, 722 (cm⁻¹); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.71 (s, 2H), 2.86 (t, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.28 (m, 8H), 0.90 (m, 3H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 174.36, 159.09, 121.12, 34.54, 32.23, 30.25, 16.13; Ms(m/z, %): 257.39 ([M+H]⁺, 100%)。

2-辛基-5-溴嘧啶(Ib):白色固体,61.0 g, mp: 45~47 °C, 产率 75%; FT-IR: 2956, 2917, 2848, 1610, 1545, 1519, 1455, 1447, 1430, 1247, 1188, 1070, 993, 826 (cm⁻¹); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.60 (s, 2H), 2.90 (t, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.27 (m, 10H), 0.89 (m, H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 172.25, 158.07, 125.01, 33.29, 31.56, 29.47, 15.20; Ms(m/z, %): 273.85 ([M+H]⁺, 100%)。

2-庚基-5-溴吡啶(Ic):淡黄色液体,63.4 g, 产率 82.5%; FT-IR: 2921, 2852, 1573, 1465, 1410, 1371, 1297, 1210, 1092, 1105, 919, 840, 812 (cm⁻¹)。

2-辛基-5-溴吡啶(Id):淡黄色液体,65 g, 产率 83%; FT-IR: 2923, 1575, 1468, 1423, 1364, 1307, 1210, 1092, 1105, 919, 840, 812 (cm⁻¹)。

2.3.2 4-烷氧基溴苯(IIa~e)的合成^[20-21]

在 500 mL 三口烧瓶中依次加入 14.4 g (0.25 mol) KOH, 8 g KI, 34.6 g (0.2 mol) 对溴苯酚和 200

mL 无水乙醇;搅拌 20 min 后,滴加 0.25 mol 溴代烷烃;加热至回流,搅拌 8 h 后停止反应(TLC 跟踪);冷到室温后抽滤,蒸去乙醇;用 200 mL×2 的 CH₂Cl₂ 萃取二次,300 mL×3 水洗至中性,无水 Na₂SO₄ 干燥过夜,过滤,减压旋蒸溶剂,减压蒸馏。

4-丁氧基溴苯(IIa):无色透明液体,43.1 g, bp: 103~106 °C/4 mmHg, 产率: 94.1%; FT-IR: 2937, 2901, 1587, 1469, 1458, 1269, 1247, 1166, 1123, 1024, 817 (cm⁻¹)。

4-己氧基溴苯(IIb):无色透明液体,45.8 g, bp: 132~135 °C/4 mmHg, 产率: 89.2%; FT-IR: 2928, 2869, 1590, 1487, 1467, 1284, 1240, 1170, 1071, 1001, 816 (cm⁻¹)。

4-辛氧基溴苯(IIc):无色透明液体,36.3 g, bp: 152~156 °C/5 mmHg, 产率: 88.5%; FT-IR: 2894, 2878, 1587, 1468, 1459, 1287, 1254, 1169, 1069, 1008, 823 (cm⁻¹)。

4-壬氧基溴苯(IId):无色透明液体,54.1 g, bp: 157~159 °C/2 mmHg, 产率: 90.5%; FT-IR: 2907, 2857, 1588, 1467, 1456, 1273, 1259, 1146, 1059, 981, 831 (cm⁻¹)。

4-十一烷氧基溴苯(IIe):白色透明液体,47 g, mp: 63 °C, 产率: 90%; FT-IR: 2943, 2914, 1591, 1468, 1447, 1271, 1242, 1166, 1124, 1025 (cm⁻¹)。

2.3.3 4-烷氧基苯硼酸(IIIa~e)的合成^[22]

在 500 mL 三口烧瓶中加入 4 g (0.165 mol) Mg 粉, 50 mL 无水 THF, 氮气保护, 从恒压滴液漏斗中滴加 10~15 滴的 4-烷氧基溴苯, 加热引发反应后, 再滴加全部 0.15 mol 4-烷氧基溴苯与 150 mL 无水 THF 溶液;保持回流, 反应 2 h, 镁粉消失, 生成灰色溶液;降温至 -60 °C, 再滴加 17.2 g (0.165 mol) 硼酸三甲酯与 200 mL 无水 THF 溶液, 控温在 -60 °C 左右滴加完毕;再缓慢升至室温, 搅拌 3 h, 加入 150 mL 10% 的盐酸, 搅拌 10 min, 静置, 分液, 用 100 mL×2 乙酸乙酯萃取两次, 水洗至中性, 无水 Na₂SO₄ 干燥过夜, 过滤, 减压蒸去溶剂;重结晶(溶剂:石油醚:乙醇=15:1), 得白色固体。

4-丁氧基苯硼酸(IIIa):白色固体,23.0 g, mp: 107~109 °C, 产率: 78.8%; FT-IR: 3308, 2947, 2935, 1603, 1510, 1460, 1354, 1383, 1250, 1160, 1112, 1027, 997 (cm⁻¹)。

4-己氧基苯硼酸(IIIb):白色固体,25.0 g,

mp: 93~96 °C, 产率: 75.2%; FT-IR: 3303, 2954, 2935, 1602, 1511, 1465, 1349, 1383, 1248, 1164, 1112, 1023, 996 (cm^{-1})。

4-辛氧基苯硼酸(IIIc): 白色固体, 27.4 g, mp: 75~77 °C, 产率: 73.1%; FT-IR: 3303, 2937, 2965, 1601, 1509, 1438, 1374, 1312, 1248, 1160, 1108, 1011, 55, 987 (cm^{-1})。

4-壬氧基苯硼酸(IIIId): 白色固体, 30.0 g, mp: 83~88 °C, 产率: 76.0%; FT-IR: 3308, 2947, 2940, 1600, 1510, 1467, 1388, 1350, 1251, 1166, 1114, 1035, 998 (cm^{-1})。

4-十一烷氧基苯硼酸(IIIe): 白色固体, 30.0 g, mp: 88~92 °C, 产率: 76.0%; FT-IR: 3308, 2944, 2935, 1605, 1514, 1460, 1390, 1348, 1255, 1164, 1112, 1050, 948 (cm^{-1})。

2.3.4 2-烷基-5-(4-烷氧基苯基)嘧啶(nOBMm)的合成^[1,23]

在 500 mL 的三口烧瓶中加入 82 g (0.6 mol) 的碳酸钾, 0.1 mol 的 2-烷基-5-溴嘧啶(Ia, Ib), 1.1 mol 的 4-烷氧基苯硼酸(IIIb, IIIId), 0.57 g 的四三苯基膦钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 200 mL 的 THF, 80 mL 的水, 氮气保护, 加热搅拌回流 6 h (TLC 跟踪反应); 停止搅拌, 冷至室温, 抽滤, 用 200 mL $\times 2$ 乙酸乙酯萃取两次, 水洗至中性, 无水 Na_2SO_4 干燥过夜, 过滤, 减压蒸去溶剂; 柱层析(200~300 目硅胶, 石油醚), 浓缩结晶。

2-辛基-5-(4'-己氧基苯基)嘧啶(6OBM8): 白色固体, 29.0 g, mp: 49~51 °C, 产率: 79%; FT-IR: 2952, 2912, 2847, 1153, 1539, 1431, 1371, 1265, 1120, 1011, 938, 761 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.84(s, 2H), 7.51~7.49(d, 2H), 7.04~7.02(d, 2H), 4.04~4.00(t, 2H), 3.02~2.98(t, 2H), 1.88~1.81(m, 4H), 1.72~1.27(m, 16H), 0.95~0.89(m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 169.60, 159.72, 154.54, 130.84, 127.89, 126.65, 115.36, 76.70~77.34, 68.19, 39.22, 31.86, 31.58, 29.46~28.87, 25.71, 22.67~22.61, 14.12~14.04; Ms(m/z, %): 369.88($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)。

2-庚基-5-(4'-壬氧基苯基)嘧啶(9OBM7): 白色固体 29.4 g, mp: 61~63 °C, 产率: 83%; FT-IR: 2948, 2848, 1152, 1541, 1430, 1374, 1264, 1121, 1011, 938 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,

CDCl_3) δ (ppm): 8.82(s, 2H), 7.50(d, 2H), 7.04(d, 2H), 4.04~4.00(t, 2H), 3.04(t, 2H), 1.88~1.81(m, 4H), 1.71~1.25(m, 20H), 0.97(m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 169.58, 159.58, 154.43, 131.14, 127.73, 126.25, 115.27, 68.12, 39.08, 32.01, 31.43, 29.46~28.87, 25.58, 22.56, 14.12; Ms(m/z, %): 397.87($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)。

2-辛基-5-(4'-壬氧基苯基)嘧啶(9OBM8): 白色固体, 36.5 g, mp: 53.5~55 °C, 产率: 89%; FT-IR: 2950, 2900, 2854, 1154, 1538, 1430, 1377, 1265, 1122, 1011.57, 932, 760 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.84(s, 2H), 7.52(d, 2H), 7.00(d, 2H), 4.04(t, 2H), 3.02(t, 2H), 1.87~1.78(m, 4H), 1.74~1.36(m, 22H), 0.94(m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 169.61, 159.68, 154.39, 130.65, 127.90, 126.35, 115.28, 68.20, 39.24, 31.87, 31.54, 29.48, 25.71, 22.58, 14.12; Ms(m/z, %): 411.69($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)。

2.3.5 2-烷基-5-(4'-烷氧基苯基)吡啶(nOBPm)的合成

参照 2.3.4 方法合成。

2-庚基-5-(4'-丁氧基苯基)吡啶(4OBP7): 白色固体, 28.5 g, mp: 47~48.5 °C, 产率 84%; FT-IR: 2955, 2871, 1606, 1577, 1467, 1376, 1283, 1250, 1185, 1067, 968 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.74(s, 1H), 7.75(d, 1H), 7.51(d, 2H), 7.19(d, 1H), 6.99(d, 2H), 4.03(t, 2H), 2.84(t, 2H), 1.84~1.75(m, 4H), 1.57~1.48(m, 2H), 1.39~1.30(m, 8H), 1.29(t, 3H), 0.98(t, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160.66, 159.08, 147.23, 134.18, 133.51, 130.20, 127.97, 122.47, 115.02, 67.78, 38.08, 31.32, 30.02, 22.68, 19.27, 14.12; Ms(m/z, %): 326.25($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%)。

2-庚基-5-(4'-辛氧基苯基)吡啶(8OBP7): 白色固体, 32.4 g, mp: 56.5~57.5 °C, 产率 85%; FT-IR: 2957, 2919, 2850, 1601, 1507, 1463, 1463, 1287, 1255, 1164, 1011, 854, 818 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.73(s, 1H), 7.76(d, 1H), 7.51(d, 2H), 7.20(d, 1H), 7.01(d, 2H), 4.02(t, 2H), 2.84(t, 2H), 1.84(m, 4H), 1.45~1.52(m, 18H), 0.92(m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ

(ppm): 160.66, 159.08, 147.24, 134.19, 130.20, 127.97, 122.48, 115.02, 68.12, 38.08, 31.81, 30.02, 29.43, 26.07, 22.68, 14.13; Ms (m/z , %): 382.85 ($[M+H]^+$, 100%)。

2-庚基-5-(4'-十一烷氧基苯基)吡啶(11OBP7):白色固体, 25.8 g, mp: 55.5~57 °C, 产率 84%; FT-IR: 2960, 2918, 2858, 1609, 1512, 1453, 1278, 1258, 1187, 1001 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.73(s, 1H), 7.79(d, 1H), 7.52(d, 2H), 7.28(m, 1H), 7.01(d, 1H), 6.80(t, 1H), 4.03(t, 2H), 2.86(t, 2H), 1.86~1.73(m, 6H), 1.51-1.29(m, 18H), 0.91(t, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160.58, 159.12, 147.01, 134.40, 133.67, 130.07, 127.99, 122.63, 116.17, 68.72, 37.91, 31.93, 30.04, 29.63, 22.71, 14.14; Ms (m/z , %): 424.82 ($[M+H]^+$, 100%)。

2-辛基-5-(4'-辛氧基苯基)吡啶(8OBP8):白色固体, 31.0 g, mp: 43~44 °C, 产率 88%; FT-IR: 2952, 2847, 1153, 1539, 1431, 1371, 1265, 1120, 1011, 938 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.73(s, 1H), 7.77(d, 1H), 7.52(d, 2H), 7.21(d, 1H), 6.99(d, 2H), 4.03(t, 2H), 2.84(t, 2H), 1.86~1.73(m, 4H), 1.51~1.31(m, 20H), 0.91(m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160.68, 159.07, 147.25, 134.20, 133.52, 130.22, 127.99, 122.48, 115.03, 68.13,

38.09, 31.89, 30.02, 29.50, 22.68, 14.13; Ms (m/z , %): 398.81 ($[M+H]^+$, 100%)。

3 结果与讨论

本文以噻啉环和吡啉环为极性结构单元,以烷氧基、烷基为末端基团,设计合成了两个系列共7个化合物,所合成的目标化合物及部分中间体均经过 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 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 °C/min);液晶相态织构通过偏光显微熔点仪(POM)测试分析;并对噻啉环和吡啉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

目标化合物的相转变温度及其热焓变化数据分别见表1所示。由表1可知,本文合成的噻啉环系列的化合物 nOBMm 和吡啉环系列化合物 nOBPm 都具有近晶相液晶相态;它们的熔点(48~63 °C)和清亮点(83~87 °C)相对较低;其中化合物 4OBP7 和 6OBM8 的相态温度范围相对较宽,熔点较低,而且化合物 6OBM8 的凝固点只有 14.66 °C;这可能是因为含氮芳环的氮原子处于端基旁边,增加了分子的偶极矩和分子间作用力,从而使两个系列的化合物都表现出近晶相态,没出现向列相态。

表1 目标化合物 nOBMm 和 nOBPm 的相变温度

Tab.1 Phase transition temperature of target compound nOBMm and nOBPm

Comp.	Phase transition temperature(°C) and enthalpy(J/g)	$\Delta\text{TSI}(^{\circ}\text{C})$
4OBP7	Cr 48.26(2.64) SmA 84.02(2.85) Iso 82.91(2.00) SmA 38.92(1.78) Cr	35.76(43.99)
8OBP7	Cr 57.23(11.99) SmB 87.04(43.10) Iso 86.79(44.92) SmB 53.70(14.39) SmC 34.79(18.66) Cr	29.81(52.0)
8OBP8	Cr 51.91(72.47) SmA 84.74(45.01) Iso 84.07(47.53) SmA 45.24(64.97) Cr	32.83(38.83)
11OBP7	Cr 56.18(62.39) SmC 83.23(32.81) Iso 81.73(1.80) SmC 36.78(1.53) Cr	27.05(44.95)
6OBM8	Cr 49.11(112.0) SmB 61.42(6.62) SmC 87.97(26.54) Iso 87.17(28.23) SmC 61.95(7.39) SmB 14.66 (57.74) Cr	38.86(72.51)
9OBM7	Cr 62.99(81.67) SmC 69.27(0.45) SmB 87.0 Iso 82.13(0.74) SmB 67.75(0.49) SmC 30.15(3.68) Cr	24.01(51.57)
9OBM8	Cr 57.65(75.81) SmC 72.16(13.95) SmA 86.31(29.49) Iso 85.54(31.69) SmB 71.54(14.20) SmC 34.14(68.81) Cr	28.66(51.40)

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

“*”括号内是降温过程中的液晶相态温度范围。

3.2 液晶相态分析

3.2.1 吡啶化合物 4OBP7 和 8OBP7 的相态分析

以目标化合物 4OBP7 和 8OBP7 为例,根据 DSC 测试的相变温度和热焓变化情况以及 POM 测试的相态结构进行测试分析。

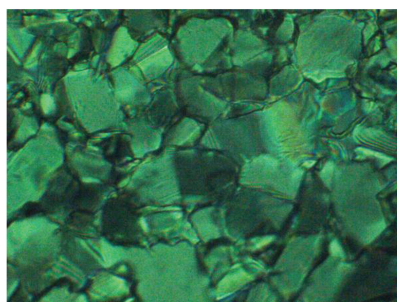
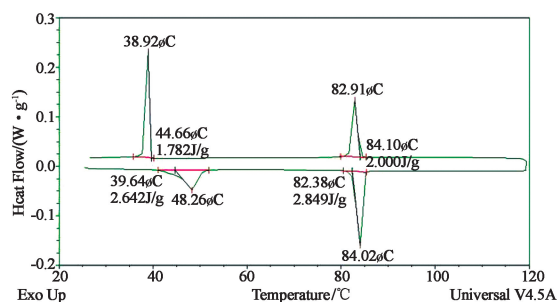


图 2 化合物 4OBP7 的 DSC 谱图(上图)和降温至 80 °C 时的 POM 图(SmA 结构, $\times 100$)(下图)

Fig.2 DSC spectrum of compound 4OBP7 (top) and POM (SmA texture, $\times 100$) (under) when cooling to 80 °C

由图 2 可知,吡啶环化合物 4OBP7 只有一种近晶相态,当升温到 48.26 °C 后进入液晶态;当温度升至 84.02 °C 后,即转化为各向同性液体(见上图);在降温时,温度降至 82.91 °C 后,呈现出近晶相 A 的焦锥织构(SmA)相态(见下图)。

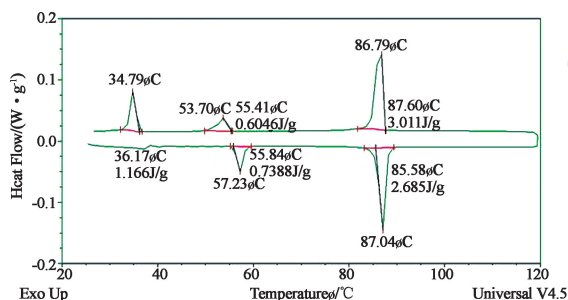
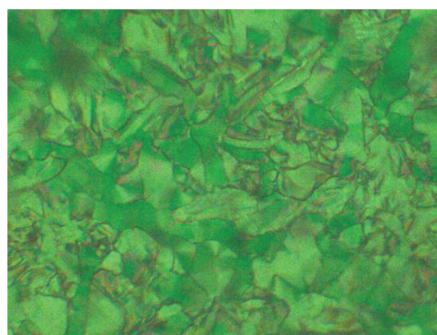


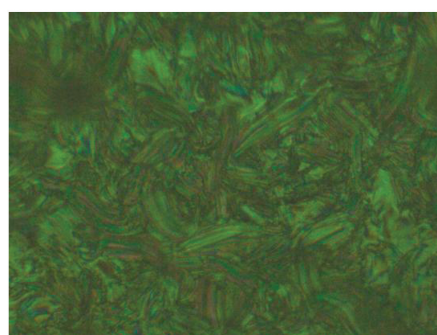
图 3 化合物 8OBP7 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of compound 8OBP7



(a)降温到 60 °C 的 SmB 织构图

(a) SmB texture cooled to 60 °C



(b)降温到 43 °C 的 SmC 织构图

(b) SmC texture cooled to 43 °C

图 4 化合物 8OBP7 的 POM 图($\times 100$)

Fig. 4 POM of compound 8OBP7 ($\times 100$)

图 3 和图 4 分别是吡啶环化合物 8OBP7 的相变温度情况和相态结构情况。升温到 57.2 °C 后转化为近晶相 C 态(SmC),当升温至 87 °C 后转为各向同性态;在降温过程中,在 86.8 °C 出现状焦锥织构近晶相 B 态(SmB)(图 4(a)),降温至 53.7 °C 后转变近晶相 C 态(SmC)(图 4(b))。

3.2.2 嘧啶化合物 6OBM8 和 9OBM7 的相态分析

由图 5 可得,化合物 6OBM8 在升温至 50 °C 后,呈现出块状焦锥织构近晶相 B 态(SmB), (见右图);温度升至 87 °C 后转化为各向同性液体。

由图 6 可得,化合物 9OBM7 加热至 63 °C 后,呈现网状焦锥织构近晶相态(SmC);当升温至 69 °C 后转化为近晶相 B 态(SmB),到 87 °C 转变为液体。

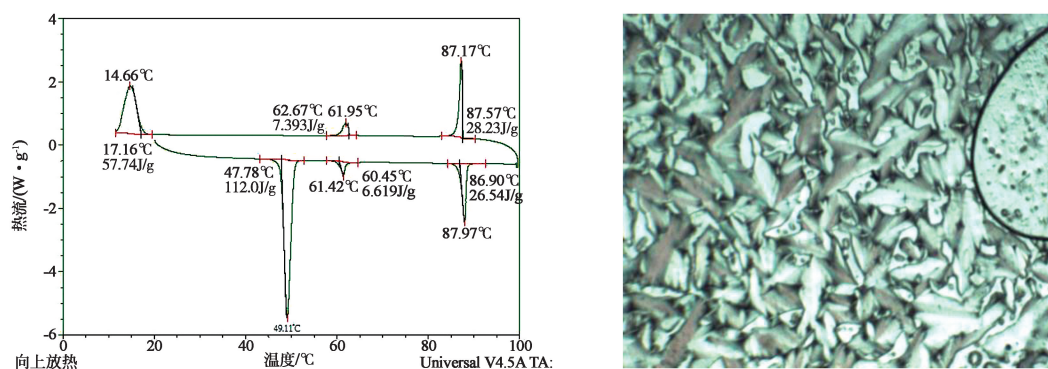


图 5 化合物 6OBM8 的 DSC 图谱(左图)和在 78℃ 时 SmB 织构图(×100)(右图)

Fig.5 DSC spectrum of compound 6OBM8 (left) and the SmB texture at 78 °C (100) (right)

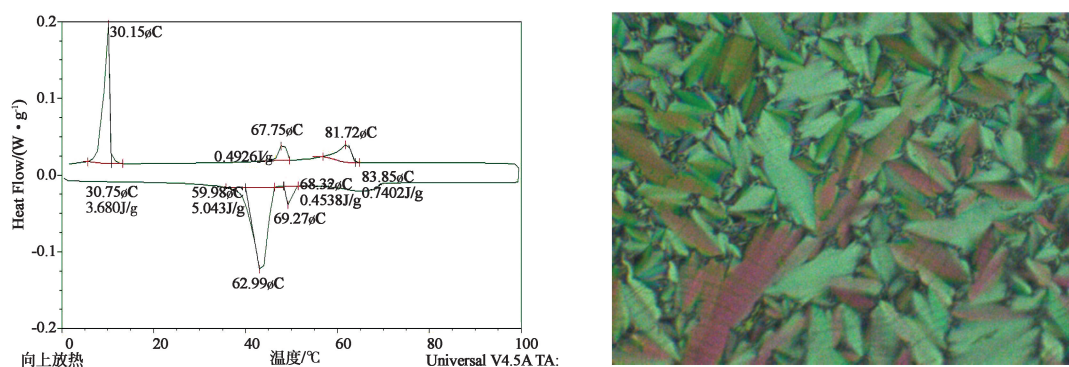


图 6 化合物 9OBM7 的 DSC 图谱(左图)和降温 60℃ 时的 SmC 织构图(×100)(右图)

Fig.6 DSC spectrum (left) and the SmC texture cooled to 60 °C of compound 9OBM7 (×100) (right)

3.2.3 液晶相态性能的比较

以吡啶环化合物 4OBP7 和嘧啶环化合

物 6OBM8 为例,其结构与液晶相态性能见表 2。

表 2 吡(嘧)啶类化合物的结构与液晶相态性能比较

Tab.2 Comparison of structure and liquid crystal phase properties of Pyridine(Pyrimidine)compounds

Comp	structure	Phase transition temperature/°C	ΔTSI/°C
1	<chem>CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccncc2-c3ccc(OCCCC)cc3</chem>	Cr 48.26 SmA 84.02 Iso82.91 SmA 38.92Cr	35.76(43.99)
2	<chem>CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccncc2-c3ccc(OCCCC)cc3</chem>	Cr 55 SmC 63.5.N 69 Iso	8.5
3	<chem>CCCCCc1ccncc1-c2ccncc2-c3ccc(OCCCC)cc3</chem>	Cr 49.11 SmB 61.42 SmC 87.97 Iso 87.17 SmC 61.95SmB 14.66Cr	38.86(72.51)
4	<chem>CCCCCc1ccncc1-c2ccncc2-c3ccc(OCCCC)cc3</chem>	Cr 40 SmA 60 N 64 Iso	20

由表 2 数据对比可得,吡啶环和嘧啶环上氮原子位置均能影响化合物的液晶相态性能,吡啶类化合物 4OBP7(化合物 1)与化合物 2^[24]相比,熔点较低,清亮点高,嘧啶类化合物 6OBM8(化合物 3)的熔点和清亮点比化合物 4^[25]高,当氮原子离端基越近,两类化合物近晶相态温度范围都变宽,这是因为氮原子的偶极矩指向分子末端,化合物的分子间作用力增大,分子的极化率增强,从而拓宽了化合物的近晶相温度范围;当氮原子离端基越远时,越容易形成向列相。

4 结 论

本文设计并合成了含氮杂芳环 nOBMm, nOBPm 二个系列 7 个化合物,这些化合物的结构经 IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 和 MS 鉴定,所有目标化合物的分子结构均正确;经过 DSC、POM 对其液晶相态性能测试结果表明这些化合物都是近晶相态液晶化合物,且熔点较低,这些化合物氮原子处在中心环单元外侧端基旁,对增加分子指向矢量的偶极作用有利,具有较宽的近晶相温度范围,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] 田博.嘧啶类液晶的合成与性质研究[D].北京:清华大学,2008.
TIAN B. Synthesis and properties of new type pyrimidine liquid crystals [D]. Beijing: Tsinghua University, 2008. (in Chinese)
- [2] MONGELLI N, ANIMATI F, D'ALESSIO R, *et al.* 1-Fluorocycloalkanecarboxylic acids in the synthesis of 16-achiral 16-fluoro-9a-carbaprostacyclin derivative [J]. *Synthesis*, 1988, 1988(4): 310-313.
- [3] 彼德·J.柯林斯.液晶[M].阮丽真,译.上海:上海科技教育出版社,2002:145-146.
COLLINS P J. *Liquid Crystal* [M]. RUAN L Z, Trans. Shanghai: Shanghai Science and Technology Education Press, 2002: 145-146. (in Chinese)
- [4] 刘国柱,夏都灵,黄子强,等.低阈值电压柔性 PDLC 膜电光特性的研究[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)
- [5] J·A·科恩菲尔德,迈克尔·旺德,祖列伊哈·库吉.铁电液晶(FLC)聚合物:中国,102348779A[P].2010-01-28.
KORNFIELD J A, MICHAEL W, ZULEIKHA K. Ferroelectric Liquid Crystal (FLC) polymer: CN, 102348779A [P]. 2010-01-28. (in Chinese)
- [6] 谢建辉,黄子强.PDLC 薄膜电光特性研究[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)
- [7] 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)
- [8] 韩喆.浅析 PDLC 的显示原理及制作[J].现代显示,2011(4):31-32.
HANZ. A simple analysis of principle and production of PDLC display [J]. *Advanced Display*, 2011(4): 31-32. (in Chinese)
- [9] A·K·斯里瓦斯塔瓦,马营,郭琦,等.聚合物稳定的电抑制螺旋铁电液晶盒:中国,CN104656335A[P].2014-11-18.
SRIVASTAVA A K, MA Y, GUO Q, *et al.* Polymer stabilized electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystal cell: CN, CN104656335A [P]. 2014-11-18. (in Chinese)
- [10] 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)
- [11] 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)
- [12] BRADSHAW M J, RAYNES E P, FEDAK I, *et al.* A correlation between short range smectic-like ordering and the elastic constants of nematic liquid crystals [J]. *Journal de Physique*, 1984, 45(1): 157-162.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 张杨,吴洋,张灯青,等.新型5-溴嘧啶衍生物的选择性合成[J].合成化学,2011,19(5):662-664.
ZHANG Y, WU Y, ZHANG D Q, *et al.* Selective synthesis of novel 5-bromopyrimidine derivatives [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2011, 19(5): 662-664. (in Chinese)
- [18] MIYAURA N, ISHIYAMA T, SASAKI H, *et al.* Palladium-catalyzed inter- and intramolecular cross-coupling reactions of B-alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane derivatives with 1-halo-1-alkenes or haloarenes. Syntheses of functionalized alkenes, arenes, and cycloalkenes via a hydroboration-coupling sequence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111(1): 314-321.
- [19] MARSON C M, FARRAND L D, BRETTLE R, *et al.* Highly efficient syntheses of 3-aryl-2-cycloalken-1-ones and an evaluation of their liquid crystalline properties [J]. *Tetrahedron*, 2003, 59(24): 4377-4381.
- [20] COULSON D R, SATEK L C, GRIM S O. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)[M]/COTTON F A. In: *organic Syntheses*. McGraw - Hill, Inc., 1972: 121.
- [21] 巩海鹏,付国瑞,王幸宝.碘化钾作用下芳香醚的合成[J].甘肃科技,2012,28(17):23-25.
GONG H P, FU G R, WANG X B. Synthesis of aromatic ethers under the action of potassium iodide [J]. *Gansu Science and Technology*, 2012, 28(17): 23-25. (in Chinese)
- [22] FRISCH A C, BELLER M. Catalysts for cross-coupling reactions with non-activated alkyl halides [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(5): 674-688.
- [23] BEZBORODOV V S, PETROV V F, LAPANIK V I. Liquid crystalline oxygen containing heterocyclic derivatives [J]. *Liquid Crystals*, 1996, 20(6): 785-796.
- [24] 叶春芳,荣国斌.2,5-二取代吡啶类液晶的合成及性能研究[J].液晶通讯,1995,3(2):73-76.
YE C F, RONG G B. The synthesis and detection of liquid crystals of 2,5-Disubstituted pyridine family [J]. *Chinese Letters of Liquid Crystals*, 1995, 2(2): 73-76. (in Chinese)
- [25] KODEN M, ANABUKI T. Tilt angle behavior of smectic C phase [J]. *Ferroelectrics*, 1991, 121(1): 295-306.

作者简介:闻炎豪(1993—),男,湖北襄阳人,硕士研究生,主要从事于光学材料的合成与性能研究。E-mail: 754201982@qq.com