

# $\alpha$ -氰基肉桂酸酯类液晶的合成与性质研究

丁兴立<sup>1,2</sup>, 韩耀华<sup>2</sup>, 钐秀丽<sup>2</sup>, 史子谦<sup>2</sup>, 梁晓<sup>1</sup>

(1. 清华大学 化学系, 北京 100084, E-mail: ding@slichem.com;

2. 石家庄永生华清液晶有限公司, 河北 石家庄 050091)

**摘要:** 以对羟基苯甲醛和氰基乙酸乙酯缩合生成  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸乙酯, 再与 4 种酰氯反应生成  $\alpha$ -氰基肉桂酸酯类液晶; 以对羟基苯甲醛和氰基乙酸丙基苯酚酯缩合生成  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸丙基苯酚酯, 再与 2 种烷基环己基甲酰氯反应生成  $\alpha$ -氰基肉桂酸酯类液晶。目标化合物经 MS 分析确认了结构。通过差示扫描量热仪测量相变温度, 对合成产物的液晶相态进行了研究; 通过紫外分光光度计测量紫外光谱, 研究了合成产物紫外吸收性能。在混合液晶中的应用实验表明, 此类化合物可以作为具有液晶性能的紫外吸收剂添加到混合液晶中, 改善液晶材料的抗紫外性能。

**关键词:** 液晶;  $\alpha$ -氰基肉桂酸酯; 氰基乙酸乙酯; Knoevenagel condensation

**中图分类号:** O753<sup>+</sup>.2 **文献标识码:** A

## 1 引言

液晶材料是液晶显示的关键光电子材料。液晶显示技术的发展使液晶显示器的显示性能得到了显著的提高, 同时也对液晶材料的性能提出了更高的要求。近年来, 人们合成出了许多性能优良的液晶材料, 如联苯类和环己烷类、二苯乙炔类、端烯类和二氟甲氧桥类等, 但其中有一些液晶材料稳定性较差, 如端烯类液晶和二苯乙炔类液晶, 在光的作用下易分解或聚合, 从而缩短了液晶显示器件的使用寿命<sup>[1]</sup>。有研究人员在调制好的混合液晶中加入紫外线吸收剂以增强其光稳定性, 从而延长显示器件的寿命<sup>[2-5]</sup>。相关文献中介绍了几种紫外吸收剂, 但都存在一些缺陷: 4-甲氧基二苯甲酮对混合液晶的抗紫外性能没有明显改善; 苯并三唑类紫外吸收剂有一定的抗紫外效果, 但本身显黄色, 添加后使液晶显黄色, 不利于应用; 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯添加到混合液晶中有很好的抗紫外效果, 但以 0.5% (质量分数) 添加到本文使用的 STN 混合液晶母体中, 在 -30 °C 存放时出现了晶析现象。因此研究合成

出既具有良好紫外吸收效果, 又与液晶有相似性质、不影响液晶性能的紫外吸收剂对改善液晶材料的性能有非常重要的意义。

本文以对羟基苯甲醛和氰基乙酸乙酯缩合生成  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸酯, 再与酰氯反应合成 6 种  $\alpha$ -氰基肉桂酸酯类液晶。其分子结构中含有可吸收紫外线的  $\alpha$ -氰基肉桂酸酯基团, 对 250~350 nm 的紫外线有较强的吸收, 可作为紫外线吸收剂成分添加到混合液晶中, 以提高液晶器件的使用寿命。

## 2 实验

### 2.1 试剂和仪器

实验中所使用的测试仪器主要有: DSC822e 差示扫描量热仪; Agilent6890 气相色谱仪; Agilent7890A-5975C 型气质谱联用仪 (GC-MS); 岛津 UV-1800 紫外吸收分光光度计; Liquid crystal tester 3200。

所用原料和溶剂均为工业品 (AR 或 CP)。

### 2.2 实验步骤

实验合成路线如下:

6 种化合物的结构为:

### 2.2.1 $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸乙酯<sup>[6]</sup>的合成

在安装有干燥管、回流冷凝器和搅拌器的 1 L 三口瓶中加入 122 g 对羟基苯甲醛、113 g 氰基乙酸乙酯、500 mL 乙醇、5 mL 哌啶。搅拌加热回流 1 h。将反应液倒入 1 L 水中有固体析出,放冷后吸滤,滤饼再用 500 mL 乙醇重结晶 1 次,得到黄色晶体 150 g。气相色谱纯度 GC:99.8%;收率:70.4%。

### 2.2.2 丙氧基苯甲酰氧基 $\alpha$ -氰基肉桂酸乙酯 (M-1) 的合成

在安装有干燥管、回流冷凝器和搅拌器的 500 mL 三口瓶中加入 32 g  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸乙酯、250 mL 吡啶,在室温下滴加 31 g 丙氧基苯甲酰氯。滴完后室温反应 8 h,在 1 L 烧杯中配好 200 mL HCl 和 200 mL 水的溶液,将反应液倒入,有固体析出,固体用布氏漏斗吸滤,水洗至中性,烘干,用 600 mL 石油醚和 200 mL 乙酸乙酯溶解,硅胶柱层析提纯后,再用 200 mL 乙酸和

100 mL 甲苯溶解重结晶 3 次,得到丙氧基苯甲酰氧基  $\alpha$ -氰基肉桂酸乙酯 (M-1) 白色晶体 44 g。GC:99.8%;收率:77.1%。

用同样的方法制得:

M-2:戊氧基苯甲酰氧基  $\alpha$ -氰基肉桂酸乙酯 (白色晶体),GC:99.8%;收率:75.5%。

M-3:丙基环己基酰氧基  $\alpha$ -氰基肉桂酸乙酯 (白色晶体),GC:99.8%;收率:76.1%。

M-4:戊基环己基酰氧基  $\alpha$ -氰基肉桂酸乙酯 (白色晶体),GC:99.8%;收率:74.8%。

### 2.2.3 氰基乙酸丙基苯酚酯的合成

在安装有干燥管和搅拌器的 500 mL 的三口瓶中加入 43 g 氰基乙酸、73 g 对丙基苯酚、6 g 二甲氨基吡啶、250 mL 二氯甲烷,溶解后,加入 N,N-二环己基碳二亚胺 140 g,室温搅拌 8 h,过滤,除去生成的 1,3-二环己基脲,蒸干溶剂,得氰基乙酸丙基苯酚酯 80 g。GC:96.0%;收率:78.0%。

### 2.2.4 $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸丙基苯酚酯<sup>[6]</sup>的合成

在安装分水器和回流冷凝管的 500 mL 三口瓶中加入 26 g 对羟基苯甲醛、21 g 氰基乙酸丙基苯酚酯、6 g 乙酸铵、200 mL 苯,加热搅拌回流分水 3 h,有固体析出。蒸干溶剂,加入 300 mL 乙醇溶解固体,倒入 500 mL 水中,有固体析出,用布氏漏斗吸滤,吸干,用 100 mL 乙醇重结晶,吸滤,烘干后得  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸丙基苯酚酯白色晶体 42 g。GC:99.0%;收率:65.0%;熔点 m. p. :206.87~211.44 °C。

### 2.2.5 丙基环己基酰氧基 $\alpha$ -氰基肉桂酸丙基苯酚酯(M-5)的合成

在 500 mL 三口瓶中加入 21 g  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸丙基苯酚酯、150 mL 吡啶,滴加 113 g 丙基环己基甲酰氯,室温搅拌 8 h,将反应液倒入 100 mL HCl 和 100 mL 水配成的溶液中水解,吸滤得到 M-5 的粗品;用 10 倍(质量比)乙酸乙酯溶解后进行硅胶层析提纯,重结晶吸滤后,再用 10 倍(质量比)乙酸乙酯重结晶 2 次,得到丙基环己基酰氧基  $\alpha$ -氰基肉桂酸丙基苯酚酯(M-5)白色晶体 20 g。GC:99.9%;收率:63.5%。

表 1 化合物 M-1~M-6 的收率、质量分数及 MS 数据

Table 1 Yields, GC purity and MS data of compounds M-1~M-6

化合物	收率*(%)	质量分数(%)	MS 特征离子(M/Z <sup>+</sup> )及丰度(%)
M-1	77.1	99.8	163(100),121(41.2)
M-2	75.5	99.8	191(100),121(54.5)
M-3	76.1	99.8	217(10.6),153(36.1),125(88.9),69(100)
M-4	74.8	99.8	217(10.9),181(34.9),153(33.3),97(100)
M-5	63.5	99.9	459(M <sup>+</sup> ,5.1),172(61.8),153(44.7),125(100),69(90.8)
M-6	65.0	99.9	487(M <sup>+</sup> ,3.2),181(3.8),172(6.7),153(3.8),97(100)

\* 收率以  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸酯为起始原料计

## 3.2 产品性能测试

### 3.2.1 化合物的相变温度

实验中采用 DSC 仪测定化合物的相变温度,加热速率为 5 °C/min。通过偏光显微镜观察化合物的织构,并与液晶的标准相图对照,以确定化合物的相态。

由表 2 可以看出,M-1 不具有液晶相态;M-2,M-3 的清亮点比熔点低,也就是说它们的液晶相态只有在低于熔点一定温度范围内才稳定存在;M-4 具有液晶相态,但液晶相范围较小;M-5,

用同样的方法制得:

M-6:戊基环己基酰氧基  $\alpha$ -氰基肉桂酸丙基苯酚酯(白色晶体)。GC:99.9%;收率 65.0%。

化合物 M-1~M-6 的收率、质量分数及 MS 数据如表 1 所示。

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验过程讨论

文献[2]的合成方法为先进行酯化反应生成丙氧基苯甲酰氧基苯甲醛,再与氰基乙酸乙酯进行 Knoevenagel condensation 反应。研究中发现,该缩合反应的收率非常低,而且产品的颜色发黄,不易提纯。经改进后先进行 Knoevenagel condensation 合成  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸酯,再与酰氯反应生成酯,反应收率提高了 10%~20%,并且易于纯化处理,产品为白色晶体。

关于酯化反应溶剂选择方面,实验中曾尝试使用二氯甲烷、甲苯等作溶剂,但  $\alpha$ -氰基对羟基肉桂酸酯在这些溶剂中的溶解度很小,只有在吡啶中有很好的溶解度并且反应进行的较为彻底,因此酯化反应中吡啶既作为溶剂也作为缚酸剂。

表 2 化合物的相变温度

Table 2 Transition temperatures of compounds

化合物编号	相变温度(°C)
M-1	C117I
M-2	C113N(87)I
M-3	C105N(90)I
M-4	C99N101I
M-5	C178N225I
M-6	C168N220I

C 表示晶体;N 表示液晶向列相;I 表示各向同性液体。

M-6 具有液晶相态,并且液晶相范围明显变宽。M-5, M-6 液晶相变宽的原因是其中增加了一个与—COO—联接的苯环,增加了分子体系的长度,增强了分子内基团的侧向引力,从而有利于液晶相态的形成。

### 3.2.2 紫外吸收光谱

实验中通过岛津 UV-1800 紫外吸收分光光度计测量 M-1~M-6 的紫外吸收光谱。

由图 1 可知,6 种化合物在 250~350 nm 波长范围内均出现一个强吸收峰。其中 M-1, M-2 的吸收范围更宽一些(240~350 nm 波长范围), M-6 的吸收能力最强, M-3 的吸收能力最弱。这些化合物的骨架中均含有吸收紫外线的  $\alpha$ -氰基肉桂酸酯基团,分子结构的改变没有影响其吸收紫外线的性能。这些化合物可作为紫外吸收剂应用于液晶中,把有害的紫外线转化为无害的热能释放出来以延长显示器件的寿命。

图 1 M-1~M-6 紫外吸收光谱图

Fig. 1 Ultraviolet absorption spectra of compounds M-1~M-6

### 3.2.3 在液晶中的抗紫外性能

液晶在强紫外线照射下会发生分解或聚合,产生导电离子,使其电阻率下降,导致显示器件的功耗电流变大,影响正常显示<sup>[7,8]</sup>。因此,通过测量照射紫外后的功耗电流值,可以分析液晶的抗紫外性能。

实验中以石家庄永生华清液晶有限公司一款 STN 混合液晶作为母体液晶,分别向其中加入 0.5%(质量分数)的化合物(M-1~M-6)配成新的液晶(LC-1~LC-6),颜色正常,装入 7  $\mu\text{m}$  厚、面积为 1  $\text{cm}^2$  的液晶盒中,用 1 000 W 的紫外灯在距离 20 cm 处照射,温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ 。用 Liquid crystal tester 3200 测定其功耗电流,进行抗紫外

性能的比较。

母体液晶的主要成分为:

由图 2 可知,将 M-1~M-6 添加到液晶中,均可以有效地降低液晶照紫外后的功耗电流值,从而改善液晶的抗紫外性能,其中 M-6 的效果最好。液晶样品(LC-1~LC-6)进行 -30  $^{\circ}\text{C}$  保存试验,无晶析现象。

图 2 功耗电流与紫外线照射时间的关系

Fig. 2 Relationships of static current and UV exposition time

## 4 结 论

对相关文献中的合成方法和分子结构进行了改进,合成了一系列含  $\alpha$ -氰基肉桂酸酯的化合物。产品都经过了 MS 鉴定,并通过测量相变温度和紫外光谱对其液晶性能及紫外吸收性能进行了研究,其中的 M-5, M-6 两种型号的化合物既具有较宽的液晶相态,又有良好的紫外吸收性能。

在一款 STN 混合液晶中进行应用实验,结果表明此类化合物能够有效改善液晶的抗紫外性能,可以添加到一些液晶配方中,其中 M-6 的效果最好。

## 参 考 文 献:

- [1] 燕银发,牛志红,韩小蕾,等. 苯并三唑类液晶[J]. 化学试剂, 1993, 15(3):149-151.
- [2] Akutsu Mitsuo, Kimura Masaki, Murai Toshihiko. Ultraviolet absorber:JP07102239 [P]. 1995-04-18.
- [3] Shibata Toshihiro, Kimura Masaki, Arai Masaharu, *et al.* Nematic liquid crystal composition:JP08311453 [P]. 1996-11-26.
- [4] Naitou Atsukatsu, Shinsenji Satoru, Mori Koshiro, *et al.* Ultraviolet resistant liquid crystal material and liquid crystal display device:JP08176549 [P]. 1996-07-09.
- [5] 哈拉尔德·赫施曼,马缇纳·维德尼尔,斯文·舒普费尔,等. 1,4-二(反式-4-环己基)苯衍生物和它们在液晶介质和液晶装置中的应用:CN1523078A [P]. 2004-08-25.
- [6] 王葆仁. 有机合成反应[M]. 北京:科学出版社, 1985:855-857.
- [7] 姚平武. 影响液晶显示器(STN-LCD)功耗的因素[J]. 现代显示, 2003, 39(5):25-27.
- [8] 刘呈贵,杨辉,何洁波. 紫外曝光对液晶显示器功耗电流的影响[J]. 现代显示, 1999, 22(4):38-41.

## Synthesis and Properties of $\alpha$ -Cyancinnamate Liquid Crystal Compounds

DING Xing-li<sup>1,2</sup>, HAN Yao-hua<sup>2</sup>, QIAN Xiu-li<sup>2</sup>, SHI Zhi-qian<sup>2</sup>, LIANG Xiao<sup>1</sup>

(1. Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China, E-mail: ding@slichem.com;

2. Shijiazhuang Yongsheng Huatsing Liquid Crystal Co. Ltd., Shijiazhuang 050091, China)

### Abstract

Ethyl  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamate was synthesized by 4-hydroxybenzaldehyde and ethyl cyanoacetate. Four ester liquid crystal compounds were synthesized by four chloride and ethyl  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamate. 4-propylphenol  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamate was synthesized by 4-hydroxybenzaldehyde and 4-propylphenol cyanoacetate. Two ester liquid crystal compounds were synthesized by two alkyl-cyclohexyl carbonyl chloride and 4-propylphenol  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamate. All the compounds were characterized by MS, and their phase transition temperatures were measured by DSC. Ultraviolet absorption spectra of them were measured by UV spectrophotometer. Their properties of anti-UV in the liquid crystal mixtures were studied. The result shows that such compounds can be added to liquid crystal mixtures as UV absorbent, thus improving liquid crystal mixtures' anti-UV properties.

**Key words:** liquid crystal;  $\alpha$ -cyancinnamate; ethyl cyanoacetate; Knoevenagel condensation

**作者简介:**丁兴立(1974-)男,吉林蛟河人,工程师,主要从事液晶材料的合成及纯化研究。