

一类嘧啶液晶的合成与性质研究

任惜寒, 孟劲松, 夏治国, 李红利, 钐秀丽

(石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail: renxihan@126.com)

摘要: 以烷基苯乙酮为原料通过一系列反应制备出新一类嘧啶液晶, 对其性能进行了测试。比较了嘧啶环连接氰基时, 两个氮原子不同朝向对液晶性质的影响。研究表明, 这类液晶具有较大的光学各向异性和介电各向异性。

关键词: 烷基苯乙酮; 2-氰基-5-(4'-烷基苯基)嘧啶; 相变温度; 光学各向异性; 介电各向异性

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Synthesis and Properties of Primidine Liquid Crystals

REN Xi-han, MENG Jin-song, XIA Zhi-guo, LI Hong-li, QIAN Xiu-li

(Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd.,

Shijiazhuang 050091, China, E-mail: renxihan@126.com)

Abstract: A new class of pyrimidine liquid crystals was synthesized through a series of reaction with benzene acetophenone as the raw material, and their performances were tested. Effect of different directions of the two nitrogen atoms in the cyano-pyrimidine ring on the liquid crystals performances was researched. The results show that this kind of liquid crystals has large optical anisotropy and dielectric anisotropy.

Key words: benzene acetophenone; 2-cyano-5-(4'-alkyl-phenyl) pyrimidine; phase transition temperature; optical anisotropy; dielectric anisotropy

1 引言

嘧啶类液晶是一种重要的液晶材料, 具有较大的光学各向异性(Δn)和介电常数, 阈值电压较低, 广泛应用于 TN、STN、PDLC 以及 TFT 驱动模式的液晶配方中^[1-3]。常见的嘧啶类液晶分子结构中两个氮原子的朝向一般为朝向分子内部, 关于两个氮原子朝向分子末端的液晶相关报告文献^[4-7]较少。本文合成了一类氮原子朝向分子末端的液晶, 并对其性能进行了研究, 发现这类液晶具有较大的光学各向异性和介电各向异性。

2 实验

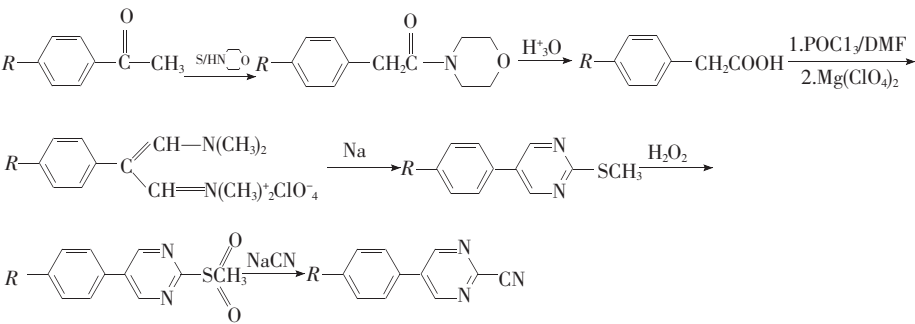
2.1 试剂及仪器设备

实验中所用试剂均为分析纯, 中间体为本公司自己生产。

实验中所用仪器设备主要有 DSC822e 型差热分析扫描仪、HP6820 型气相色谱仪、Hp5890-5972 型气质谱联用仪(GC-MS)等。

2.2 反应原理

嘧啶类液晶的合成路线如下:



2.3 实验过程

2.3.1 4-乙基苯乙酸的合成^[8-9]

1 L 三口瓶中加入对乙基苯乙酮 222 g(1.50 mol)、吗啡啉 324 g(3.75 mol)、硫粉 120 g(3.75 mol),在搅拌下加热至回流,反应回流 12 h 后冷却至室温,倒入 500 mL 乙醇中,得黄色晶体,过滤烘干得 315 g 产品。

将上一步产品 315 g(1.35 mol)置于 1 L 瓶中,加入冰乙酸 500 mL、浓 H₂SO₄ 80 mL、水 120 mL,混合均匀后搅拌升温至回流(约 115 ℃),棕色固体渐溶,颜色变深,回流反应 5 h。冷却,倒入 1 000 mL 水中,放置过夜,析出固体,过滤,晾干,用石油醚重结晶,得产品 110 g。两步收率:50%;DSC:90~99 ℃;GC:99.7%。

2.3.2 4-乙基苯乙酸甲叉亚胺高氯酸盐的合成

取 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)228 g(3.1 mol)于 1 L 三口瓶中,冷却至-5 ℃,开始滴加 POCl₃,保持温度<0 ℃,约需 2 h 滴加结束。0 ℃以下继续搅拌 0.5 h,加入乙基苯乙酸 100 g(0.6 mol),渐升温至 75 ℃,保持温度在 75~80 ℃,恒温反应 4 h,停止反应,冷却室温,倒入高氯酸镁的冰

水溶液中(含高氯酸镁 134 g(0.6 mol)、水 480 g、冰 1 000 g),搅拌 0.5 h,过滤,产品干燥后,用 1.5 倍乙醇、1 倍水重结晶,得产品 150 g,收率 75%。

2.3.3 2-甲硫基-5-(4'-乙基苯基)嘧啶的合成

将高氯酸盐 96 g(0.3 mol)、甲基异硫脲硫酸盐 60 g(0.45 mol)、吡啶 500 mL 装于 1 L 三口瓶中,搅拌升温 80 ℃,恒温反应 6 h,冷却至室温。倒入 3 000 g 冰水与 120 mL H₂SO₄(浓)混合液中,搅拌 0.5 h 后,过滤,晾干得产品 43 g。甲醇重结晶一次后得到产品 40 g,收率 62%,DSC:81.12~83.47 ℃。

2.3.4 2-硫硃基-5-(4'-乙基苯基)嘧啶的合成

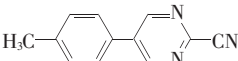
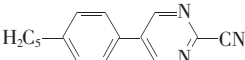
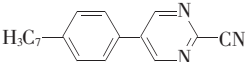
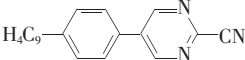
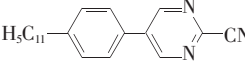
将上步产品 46 g(0.20 mol)、冰乙酸 100 mL、30% H₂O₂ 120 mL(1.04 mol)混合于 500 mL 三口瓶中,加热使温度缓慢上升至 55~60 ℃,恒温 4 h,有白色固体析出,停止反应,冷却。将反应液倒入 500 mL 水中,过滤得固体晾干,用 1 000 mL 乙醇重结晶得产品 30 g,收率 58%。DSC:188.21 ℃。

2.3.5 2-氟基-5-(4'-乙基苯基)嘧啶的合成

将上一步产品 30 g(0.11 mol)置于 500 mL

表 1 液晶化合物的收率、纯度和 MS 分析结果

Table 1 Yield, purity and MS data of the liquid crystal

分子结构	收率(%)	纯度(%)	特征离子(m/z)及丰度(%)
	31	99.9	195(100),180(40),115(28)
	30	99.9	209(46.7),194(100),115(15.6)
	35	99.9	223(44.5),194(100),115(19.6)
	33	99.9	237(43.0),194(100),115(18.2)
	36	99.9	251(40.9),194(100),115(18.8)

三口瓶中,加入 NaCN 11 g(0.22 mol)、DMSO 300 mL。搅拌下缓慢升温,30 ℃下恒温 1 h,40 ℃恒温 1 h,55 ℃恒温 4 h。停止反应,降至室温,倒入 500 mL 水中,析出固体,抽滤,干燥得粗品 20 g,收率 100%。用 50 倍石油醚过热硅胶-氧化铝柱,得产品 7 g。GC:>99.9%;收率:30%;DSC:130.71~132.31 ℃。

同样方法合成得到其他烷基的液晶化合物:2-氰基-5-(4'-甲基苯基)嘧啶;2-氰基-5-(4'-丙基苯基)嘧啶;2-氰基-5-(4'-丁基苯基)嘧啶;2-氰基-5-(4'-戊基苯基)嘧啶。

所合成的液晶化合物的收率、纯度和 MS 分析结果如表 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 实验过程讨论

3.1.1 烷基苯乙酸的合成

文献报道的苯乙酸的合成方法较多,但各有优缺点。烷基苯氯甲基化制备方法易产生邻位取代产物,成酸后需多次重结晶才能得到产品。苯甲酸还原氯代、氰代、水解的路线成本高,且有剧毒的 NaCN,故放弃。与吗啡啉、硫磺成酰胺水解的路线简单易行,但按文献进行反应时,硫代吗啡啉酰胺不能完全水解,应适当加大 H₂SO₄ 用量,才能使水解完全。

3.1.2 甲亚双胺高氯酸盐

此化合物合成的收率几乎为定量,但用乙醇重结晶时损失较大,故改为用水+乙醇进行重结晶,经反复摸索认为 1 倍水与 1.5 倍乙醇量较好,此时收率可达 78%。具体操作时,将高氯酸盐过滤,水洗,抽干后不需烘干,直接加水至重量为理论产量的 2 倍,再加理论量 1.5 倍乙醇。热溶后重结晶即可。

3.1.3 3-烷基类嘧啶合成

脒盐制备时温度不能高于 15 ℃,但太低也不好,在做戊基时可能是由于温度太低没有制备成功。

此类嘧啶化合物在甲醇中溶解度大,不能冷冻析出,改为倒入水中便析出固体。采用此方法合成的产品颜色较深,宜用热石油醚过柱除去颜色。

3.2 产品性能测试

单体液晶化合物的相态温度变化采用

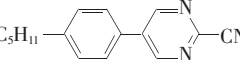
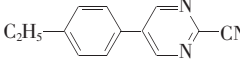
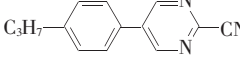
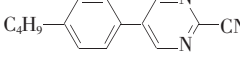
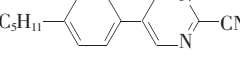
DSC822e 型差热分析扫描仪,采用加热速率为 5 ℃/min 测定。实验中通过偏光显微镜观察化合物的织构,并与液晶的标准相图对照,确定了化合物的相态。

单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)使用 NAR-47 型阿贝折射仪测定。采用钠光源(589 nm),在 20 ℃下,测定由 90%(质量分数)SLC0110 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_{o1} 和 n_{e1} ,计算得到光学各向异性 Δn ($\Delta n = n_{e1} - n_{o1}$),外推算出纯(100%)实验单体液晶化合物的光学各向异性 Δn 。

单体液晶化合物的介电各向异性($\Delta\epsilon$)使用 HP-4284A 型电容电抗测试仪进行测量。在 20 ℃、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 $\epsilon_{//1}$ 和 $\epsilon_{\perp 1}$,计算得到介电各向异性 $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon = \epsilon_{//1} - \epsilon_{\perp 1}$),外推算出纯(100%)实验单体液晶化合物的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 。

表 2 为测试得到的几种液晶化合物的光学各向异性、介电各向异性与相变温度。

表 2 液晶化合物的光学各向异性、介电各向异性与相变温度

Table 2 Optical anisotropy, dielectric anisotropy and phase transition temperature of the liquid crystals			
化合物	光学各向异性	电学各向异性	相变温度(℃)
	0.239 9	38.09	149.0~150.3
	0.226 7	38.17	130.7~132.3
	0.205 6	38.27	119.0~121.3
	0.193 9	38.49	113.6~115.8
	0.181 9	38.77	104.4~109.1

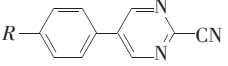
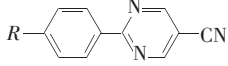
3.3 氮原子不同朝向对液晶性能的影响

对于嘧啶环液晶,嘧啶环中两个氮原子的不同朝向对液晶化合物的相变温度有着明显的影响。实验中对嘧啶液晶中两个氮原子的不同朝向

进行了差热数据对比,具体数据如表 3 所示。

表 3 两类液晶化合物相变温度数据

Table 3 Two types of liquid crystal phase transition temperature data

名称		
CH ₃	Cr149, 7Is	Cr205, 5Is
C ₂ H ₅	Cr131, 5Is	Cr147, 0Is
C ₃ H ₇	Cr119, 5Is	Cr126, 0N106, 5Is
C ₄ H ₉	Cr115, 0Is	Cr109, 0N101, 5Is
C ₅ H ₁₁	Cr108, 3Is	Cr96, 0N109, 0Is

Cr 表示晶体;N 表示液晶向列相;Is 表示各向同性液体.

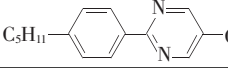
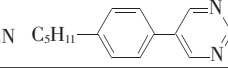
对于嘧啶环类液晶,当嘧啶环连接氰基时,若两个氮原子极化方向与氰基相一致,尽管分子的极性大,但其液晶形态的稳定性极低,甚至没有液晶相态的存在;反之则大部分液晶分子具有较高的液晶相态稳定性^[10],即清亮点高、介晶相温度

范围宽。

另外,当嘧啶环连接氰基时,两个氮原子极化方向与氰基是否一致对液晶分子的介电各向异性有很大影响。两个氮原子极化方向与氰基相一致时,分子的极性大,分子的介电各向异性也很大。表 4 为两种液晶单体的数据对比,从介电各向异性数据中可以看出明显差异。

表 4 液晶化合物介电各向异性数据

Table 4 Dielectric anisotropy of liquid crystal compounds

名称		
Δε	3, 14	38, 77

4 结 论

以烷基苯乙酮为原料通过一系列反应制备出新一类嘧啶液晶,通过对合成单体的性能测试,发现这类液晶具有较大的光学各向异性和介电各向异性。

参 考 文 献:

[1] 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,CN101580716 [P]. 2009-11-18

[2] 龙玲,荣国斌. 嘧啶类液晶化合物的合成及性能研究 [J]. 液晶通讯,1994, 2(3):179-183

[3] 刘鑫勤,张建立,梁晓. 一种 2 位含有乙炔基的嘧啶环类液晶化合物及其制备方法:中国,CN101323596 [P]. 2008-12-17.

[4] 田博. 嘧啶类液晶的合成与性质研究 [D]//工程硕士论文,北京:清华大学,2008.

[5] Boller A,Cereghett M,Schadt M,*et al.* Synthesis and some physical properties of phenylpyrimidines [J]. *Mol. Cry. Liq. Cryst.*, 1977, 42:215-231.

[6] Yoshida N, Ogawa T, Kitano K. Phenylpyrimidinecarboxylate derivatives and liquid-crystal compositions containing them;America, US4874546 [P]. 1989-10-17.

[7] BollerA, Schadt M,Villiger A. Disubstituted pyrimidines; America, US4462923 [P]. 1984-07-31.

[8] 董兆恒,刘骞峰,李启贵,等. 对正烷基苯乙酸的合成 [J]. 应用化工, 2001,30(1):38-39.

[9] Malloy T P, Engel D J. 4-Vinylbenzeneacetic acid; America, US4499300 [P]. 1985-02-12.

[10] Boller A,Cereghett M,Scherrer H. Phenylpyrimidine;Germany,DE2547737 [P]. 1976-04-29.