

文章编号:1007-2780(2011)03-0281-04

棒状硫氰液晶的合成与表征

刘卫东, 伍 勇*

(四川大学 过程装备与安全工程系, 四川 成都 610065)

摘 要: 通过硫氰酸盐亲核取代反应合成了以苯甲酸联苯酯为液晶基元的硫氰棒状分子, 一端尾链中的碳原子数为 6、8 和 10。用偏光显微镜和差示扫描量热分析法对所合成的化合物进行了液晶相的表征, 结果表明, 这些硫氰化合物均表现出热致性近晶 A 相、向列相及尚未定性的液晶相 M。随着尾链的增长, 向列相温度区间变窄, 清亮点降低。

关 键 词: 硫氰化合物; 棒状分子; 近晶 A 相; 向列相

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112603.0281

Synthesis and Characterization of Rod-Shaped Thiocyanic Liquid Crystals

LIU Wei-dong, WU Yong*

(Department of Process Equipment and Safety Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Rod-shaped thiocyanic compounds based on a 4-benzoyloxy-biphenyl mesogen were prepared by nucleophilic substitution with a thiocyanic salt. The number of carbon atoms in one terminal alkyloxy chain was 6, 8 and 10. The mesomorphic properties of the synthesized compounds were characterized by means of polarized optical microscopy and differential scanning calorimeter. The results demonstrated that the thiocyanic compounds exhibited thermotropic smectic A and nematic phases. The isotropic point of the liquid crystals decreased with the increase in length of the terminal alkyloxy chain.

Key words: thiocyanic compound; rod-shaped molecule; smectic A; nematic

1 引 言

随着对液晶研究的深入, 官能团之间的转化和官能团对液晶性质的影响受到研究人员越来越多的关注, 现在已有很多带有特定官能团的功能性液晶被合成出来。Kato 等^[1]合成了含氧乙烷片段的液晶, 在热致近晶相下具备离子传导能力; 而具有咪唑官能团的近晶相和柱状相液晶也表现出了各向异性离子传导性^[2]; 引入磺酸官能团的液

晶经交流阻抗法测定, 证实具有质子传导能力^[3]。

从十字花科蔬菜中提取的硫氰化合物具有抗癌作用^[4], 同时硫氰在杀虫剂、止喘药等领域也有广阔的应用前景。而硫氰本身在含硫有机物合成中是一种重要的中间产物^[5], 由它可以合成磺酸、硫醇、噻唑等化合物。因此, 含硫氰基团化合物的研究对于开发新的功能性有机物具有重要意义。尽管氰苯类液晶(如 4-戊基-4'-氰基联苯)的研究开展得比较深入, 但硫氰类液晶的报导尚不多见。

收稿日期: 2010-11-16; 修订日期: 2011-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 20974068); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(No. 20091341-11-9)

作者简介: 刘卫东(1986—), 男, 四川内江人, 硕士研究生, 从事功能液晶研究工作。

* 通讯联系人, E-mail: wuyong@scu.edu.cn

本研究首次合成了含烷氧基硫氰棒状液晶分子,并采用偏光显微镜和差示扫描量热分析法对所合成化合物的液晶相进行了表征。该硫氰液晶可作为功能性液晶(如磺酸质子传导液晶)合成的中间体。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验中使用的试剂主要有联苯酚、1-溴己烷、1-溴辛烷、1-溴癸烷、1,6-二溴己烷(梯希爱上海化成公司);氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、硫氰酸钾、正己烷、三氯甲烷、二氯甲烷、三乙胺、甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、对羟基苯甲酸甲酯、氯化亚砷、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(成都荃钨化玻公司)等,所有试剂均为 AR 级。

核磁共振仪(Bruker AV II-400 MHz,美国);差示扫描量热仪(NETZSCH DSC 204 F1,德国), N_2 气氛,升降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;红外光谱仪(NEXUS 670,美国);偏光显微镜(POM)(巴拓 XP-203 上海)和热台。

2.2 硫氰液晶合成路线

目标产物以官能团取代的方式,将硫氰基引入到烷氧链末端,其合成路线如图 1 所示。

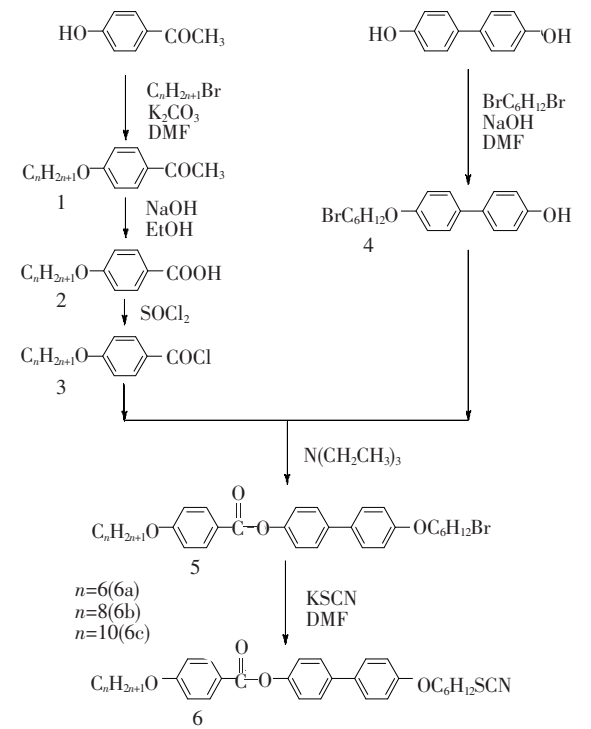


图 1 棒状硫氰液晶的合成路线图

Fig. 1 Illustration of synthetic pathway of rod-shaped thiocyanic liquid crystals

2.3 硫氰液晶合成

化合物 1、2、3、4、5 的合成见参考文献[6-7]。4-己氧基-4'-硫氰己氧基苯甲酸联苯酯的合成(6a):取 2 g(3.7 mmol)4-己氧基-4'-溴己氧基苯甲酸联苯酯(5)溶解于 50 mL DMF,加入 3.6 g KSCN (37 mmol),在氮气保护下缓慢将温度由室温升到 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$,并维持 5 h。反应结束后倒入 200 mL 水中,过滤,用异丙醇重结晶 2 次,产率:91%(白色固体)。

FT-IR (KBr) ν : 2 927 ($-\text{CH}_2-$), 2 155 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1 728 ($\text{C}=\text{O}$), 1 604 (Ar), 1 165, 1 261 ($\text{R}-\text{O}-\text{Ar}$) cm^{-1} 。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.15 (d, 2H, Ar), 7.58 (d, 2H, Ar), 7.51 (d, 2H, Ar), 7.24 (d, 2H, Ar), 6.98 (d, 2H, Ar), 6.96 (d, 2H, Ar), 4.03 (t, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.97 (t, 2H, $\text{SCN}-\text{CH}_2-$), 1.79~1.91 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.37~1.56 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)。

化合物 4-辛氧基-4'-硫氰己氧基苯甲酸联苯酯(6b)的合成方法与上述相同,产率:90%(白色固体)。

FT-IR (KBr) ν : 2 927 ($-\text{CH}_2-$), 2 155 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1 728 ($\text{C}=\text{O}$), 1 604 (Ar), 1 168, 1 261 ($\text{R}-\text{O}-\text{Ar}$) cm^{-1} 。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.15 (d, 2H, Ar), 7.58 (d, 2H, Ar), 7.51 (d, 2H, Ar), 7.24 (d, 2H, Ar), 6.98 (d, 2H, Ar), 6.96 (d, 2H, Ar), 4.03 (t, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.97 (t, 2H, $\text{SCN}-\text{CH}_2-$), 1.80~1.88 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.30~1.56 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, 3H, $-\text{CH}_3$)。

化合物 4-癸氧基-4'-硫氰己氧基苯甲酸联苯酯(6c)产率:88%(白色固体)。

FT-IR (KBr) ν : 2 927 ($-\text{CH}_2-$), 2 155 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1 728 ($\text{C}=\text{O}$), 1 604 (Ar), 1 168, 1 261 ($\text{R}-\text{O}-\text{Ar}$) cm^{-1} 。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.15 (d, 2H, Ar), 7.58 (d, 2H, Ar), 7.51 (d, 2H, Ar), 7.24 (d, 2H, Ar), 6.98 (d, 2H, Ar), 6.96 (d, 2H, Ar), 4.03 (t, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.97 (t, 2H, $\text{SCN}-\text{CH}_2-$), 1.79~1.91 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.30~1.55 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, 3H,

—CH₃)。

3 结果与讨论

在 POM 下升、降温观察 6a 的织构变化。由室温开始加热,初始阶段视场内没有明显变化,而在 118 ℃ 附近出现焦锥织构,表现出近晶 A 相的特征。继续加热到 170 ℃ 附近出现纹影,为向列相液晶织构。当加热到 193 ℃ 时,液晶相完全消失。然后冷却各向同性的 6a 试样,在 191 ℃ 附近出现向列相,在 167 ℃ 附近进入近晶 A 相。在 111 ℃ 附近焦锥织构变得模糊,判断出现中间相 M,冷却到 80 ℃ 时转化为固相。升温过程观察到的 POM 织构如图 2 所示。

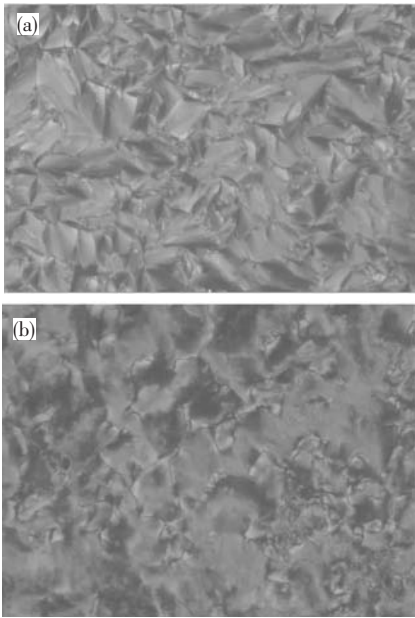


图 2 偏光显微镜观察到化合物 6a 升温过程中 160 ℃ (a)和 180 ℃(b)时的织构图(×100)

Fig. 2 Textures observed by polarized optical microscopy at 160 ℃ (a) and 180 ℃ (b) in the heating scan for 6a(×100)

DSC 分析证实 6a 在 POM 观察到的相变点出现焓变。降温曲线上 191 ℃、167 ℃ 的放热峰分别对应各向同性液相、向列相、近晶 A 向间的转变。而 111 ℃ 的放热峰对应着近晶 A 相向中间相 M 的转变,80 ℃ 的放热峰对应着固相转变。升温过程中间相 M 与近晶 A 相转变点非常接近,吸热峰几乎重合,如图 3 所示(C:固相;M:中间相;S_A:近晶 A 相;N:向列相;I:各向同性)。

DSC 分析和 POM 观察表明 6b 和 6c 在升降温过程中也出现类似的相变过程。硫氰液晶同系物的升温过程的相变温度区间如图 4 所示。

可以看到,随着尾链长度的增加,向列相温度区间越来越窄,液晶清亮点越来越低。这可能是因为随着末端烷氧链长度的增加,分子的柔性增加,刚性降低,分子间作用力减弱,液晶相稳定性降低所致。

硫氰液晶在升温过程中相变对应的焓变值如表 1 所示。各相变焓值与大多数棒状液晶焓变数值接近^[8]。

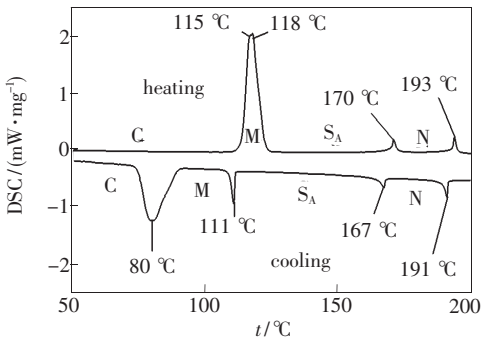


图 3 6a 在 10 ℃/min 升降温时的 DSC 图

Fig. 3 DSC measurement of 6a at heating and cooling rate of 10 ℃/min

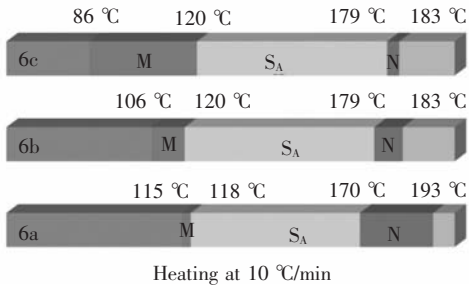


图 4 硫氰液晶同系物升温过程的相变温度区间图

Fig. 4 Phase temperature ranges of the rod-shaped thio-cyanic liquid crystals in heating process

表 1 升温过程相变的焓值				
Table 1 Enthalpies of phase transitions on heating				
Compound	$\Delta H / (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	C→M	M→S	S→N	N→I
6a	31.06	2.719	1.203	1.341
6b	29.47	2.882	1.538	1.367
6c	27.90	2.941	1.971	1.434

4 结 论

通过硫氰酸盐与卤代物的亲核取代反应合成了棒状硫氰化合物 4-烷氧基-4'-硫氰己氧基苯甲

酸联苯酯。烷氧基碳原子数目为 6,8 和 10 时,化合物在升降温扫描过程中出现热可逆的近晶 A 相和向列相。随着烷氧链长度的增加,液晶相清亮点逐渐降低,而向列相温度区间逐渐变窄。

参 考 文 献:

[1] Yoshio M, Kagata T, Kato T, *et al.* One-dimensional ion-conductive polymer films: alignment and fixation of ionic channels formed by self-organization of polymerizable columnar liquid crystals[J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 2006, 128 (16): 5570-5577.

[2] Tiitu M, Torkkeli M, Serimaa R, *et al.* Self-assembly and flow alignment of protonically conducting complexes of polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) diblock copolymer with phosphoric acid[J]. *Solid State Ionics* , 2005, 176 (13-14):1291-1299.

[3] Haramoto Y, Koide S, Okubo Y, *et al.* New liquid crystal materials with a terminal alkyl sulfonic acid unit[J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , 2006, 451(1):121-126.

[4] Mussinan C J, Keelan M E. Sulphur compounds in foods[R]. Washington, DC:American Chemical Society, 1994: 106.

[5] Prakash O, Kaur H, Batra H, *et al.* α -thiocyanation of carbonyl and β -dicarbonyl compounds using (dichloroiodo) benzene-lead(II) thiocyanate[J]. *J. Org. Chem.* , 2001, 66(6):2019-2023.

[6] Kuo T, O'Brien T F. Cast polydiacetylene films from diacetylenic glutamate lipids[J]. *Langmuir*, 1991, 7(3):584-589.

[7] Orzeszko B, Melon-Ksyta O, Orzeszko A. An efficient, facile, and fast synthesis of 4-alkoxy-4'-hydroxybiphenyls [J]. *Synthetic Communications* , 2002, 33(22):3425-3429.

[8] Acree W E, Chickos J S. Phase change enthalpies and entropies of liquid crystals[J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data* , 2006, 35(3):1051-1330.



《液晶与显示》关于作者署名的通告

针对目前论文署名比较随便,论文作者要求增减合著者或改变排名顺序的情况时有发生,本刊编辑部特提请文章作者注意:论文署名是一件十分严肃的事情。在论文上署名的作者应为参与论文撰写或对论文所涉及的研究工作有贡献的人,所有署名作者均应对文章内容负责。凡合著的文章,投稿前应仔细斟酌,考虑周全,并征得所有合作者的同意,同时应写明联系人。署名及排序在投稿后确实需要改变时,应由联系人向编辑部出示有关合著者同意并签名(盖章)的函件。否则,编辑部有权拒绝其要求。

《液晶与显示》编辑部