

文章编号:1007-2780(2013)05-0668-06

以羰基为中心基团的香蕉形液晶合成与性能研究

黄江涛,游红军,张智勇*,关金涛,戴志群,张开诚

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023, E-mail:hjt7615@126.com)

摘 要: 以 4,4'-二羟基二苯甲酮为中心结构基元,以酯基(—COO—)作为桥键,烷基($m=5,6,7,8,9,10$)为末端基团,合成了一系列新型香蕉形液晶化合物(mPEPK),通过 IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 MS 鉴定这些化合物的结构正确,并经过差热扫描仪(DSC)和偏光显微镜(POM)测定其相变温度和相态织构。结果表明,所合成目标化合物具有近晶相,并且相转变温度较类似结构香蕉型液晶化合物有大幅度降低。

关 键 词: 弯曲液晶;二苯甲酮;液晶相态;合成

中图分类号: TN27

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132805.0668

Synthesis and Property of Bent-Core Liquid Crystal Compounds with Carbonyl Central Unit

HUANG Jiang-tao, YOU Hong-jun, ZHANG Zhi-yong*,

GUAN Jin-tao, DAI Zhi-qun, ZHANG Kai-cheng

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University,
Wuhan 430023, China, E-mail:hjt7615@126.com)

Abstract: A novel series of bent-core molecules (mPEPK) was prepared with a central bent core based on 4,4'-dihydroxybenzophenone (DHBP), ester group bridge(—COO—), and alkyl tails with different carbon numbers ($m=5,6,7,8,9,10$). The structures of the titled compounds were confirmed by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS spectra, and their transition temperatures and phase textures were investigated by using differential scanning calorimetric(DSC) and polarizing optical microscopy(POM). A part of the compounds exist smectic phase. Comparing with the similar compounds, the target compounds (m-PEPK) have declined to a great extent in liquid crystalline phase transition temperatures.

Key words: bent-core liquid crystals; benzophenone; liquid crystalline phase; synthesis

1 引 言

目前显示用液晶材料在高速动态显示中仍存在着图像拖尾、多重化、以及高频信息崩溃的现象,图像的拖尾和多重化问题主要因为液晶的响应速度慢^[1]。单轴向列相液晶因单轴分子转动较

慢,液晶的电光响应速度相对较慢,所需外加电压较高^[2]。香蕉型液晶可以形成不同于传统棒状液晶的向列相—— N_b ,除了光学主轴外,还有两根与主轴垂直的轴,即两光学副(短)轴,且在两个副轴方向上也呈现明显的光学各向异性,研究表明,双轴液晶分子的转动黏度系数比单轴液晶的转动

收稿日期: 2013-04-01; 修订日期: 2013-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11074054);湖北省教育厅科技基金(No. Z20091801);武汉轻工大学研究生教育创新基金(No. 2011cx003)

作者简介: 黄江涛(1984—),男,河北任丘人,硕士,主要从事液晶材料合成的研究。

* 通信联系人, E-mail zzy6211@126.com

黏滞系数至少小两个数量级,从而使电光响应速度大大提高,外加电压和能耗降低^[3]。因此研究开发新型香蕉类液晶对解决液晶显示速度和图像拖尾问题具有积极意义。

考虑到目前以噁二唑环^[4-5]为中心环的酯类香蕉型液晶化合物 ODBP-Ph-C₇ 和 ODBP-Ph-O-C₁₂ (如图 1) 和烯夫碱类^[6] (如图 2), 香蕉型液晶化合物 N_b 尽管具有一定温度范围的向列相, 但其相变温度较高, 而且烯夫碱类分子的化学和光稳定性差, 不利于电光性能研究分析和显示技术的应用开发。

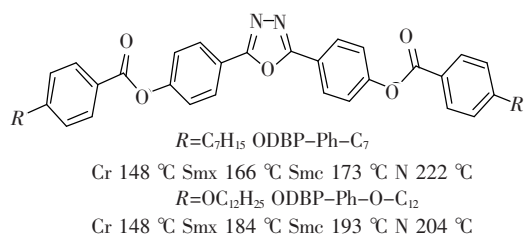


图 1 ODBP-Ph-C₇ 和 ODBP-Ph-O-C₁₂ 结构式和相变温度
Fig. 1 Structure, phase transition temperatures of ODBP-Ph-C₇ and ODBP-Ph-O-C₁₂.

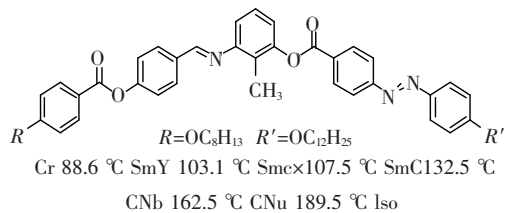


图 2 烯夫碱类化合物分子结构

Fig. 2 Molecular structure of schiff compounds

A. Lesac 等人^[7]把亚甲基(—CH₂—)作为弯曲中心基团,合成了一系列化合物(如图 3),此类化合物虽然有向列相,但是相变温度过高,极性小。

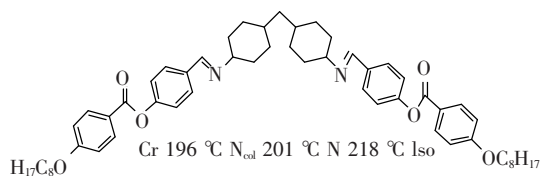


图 3 亚甲基中心基元化合物分子结构

Fig. 3 Molecular structure of methylene mesogens

根据文献[8-9],双轴液晶分子应具有一定极性的结构单元作为分子的中心核部分,以形成分子的横向偶极矩,有利于液晶相态的产生;选用极

性相对较小的烷基链,有利于减小分子的末端引力,减小香蕉型液晶分子之间的作用力,诱导向列相的产生,达到降低分子的熔点和液晶黏度的效果。因此,本文试图以极性羰基作为中心基元,酯基作为连接桥键,设计合成了一系列化合物,以期得到低熔点、化学性质稳定的香蕉型液晶化合物。其合成路线如图 4 所示。

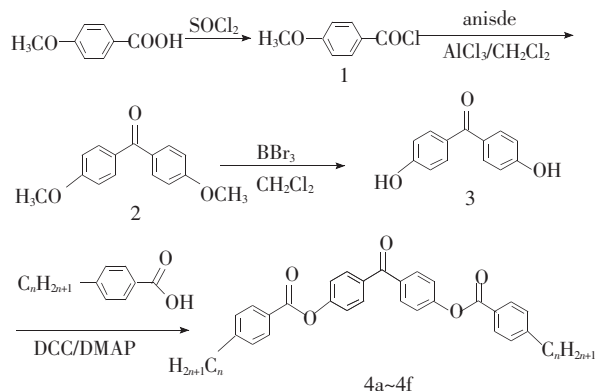


图 4 目标化合物(4a-4f)的合成路线

Fig. 4 Synthetic route of target compounds(4a-4f)

2 实 验

2.1 仪器与试剂

测试仪器: Thermo 公司 330 FT-IR 型红外光谱仪; Varian 公司 INOVO 400 MHz 核磁共振仪(TMS 内标); Thermo 公司 LTQ XL 型质谱仪, ESI 离子源(35 eV), 气源为高纯度氮气(纯度>99.999%); 北京泰克公司 X-4 型数字显微熔点测试仪; TA 公司 Q-10 型差热分析扫描仪; 上海长方公司 XPN-100E 投射偏光熔点测定仪。

试剂: 4-甲氧基苯甲酸(CP), 国药集团化学试剂有限公司; 4-正戊基苯甲酸(99.5%), 河北美星化工有限公司; 4-正己基苯甲酸、4-正庚基苯甲酸、4-正辛基苯甲酸、4-正壬基苯甲酸和 4-正癸基苯甲酸是本实验室合成^[10]; N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC), 南京奥多福尼生物科技有限公司; 4-二甲氨基吡啶(DMAP), 上海瀚香生物科技有限公司; 其余试剂均为市售分析纯; 四氢呋喃(THF)使用前经无水处理和干燥。

目标化合物的相态温度采用 TA 公司 Q-10 型差热分析扫描仪测定, 升温速率: 5 °C/min, 温度范围: 25~200 °C; 通过上海长方公司 XPN-100E 投射偏光熔点测定仪测定化合物的相态组织

构,确定相态类型。

2.2 试验方法

2.2.1 4-甲氧基苯甲酰氯(1)的合成

在装有回流冷凝管和干燥管的 500 mL 的单口圆底烧瓶中加入 4-甲氧基苯甲酸(76 g, 0.5 mol)和 SOCl_2 (119.0 g, 1 mol), 搅拌, 加热回流 5 h, 常压蒸出 SOCl_2 ; 减压蒸馏, 得亮黄色透明液体 41.9 g, 产率: 98.4%; 勿需进一步提纯, 备用。

2.2.2 4,4'-二甲氧基二苯甲酮(2)的合成^[11]

在装有机械搅拌, 100 mL 恒压滴液漏斗, 酒精温度计和氯化氢吸收装置的 250 mL 干燥的三口烧瓶中加入无水 AlCl_3 (36.0 g, 0.27 mol) 和干燥的二氯甲烷(100 mL), 冰盐浴降温到 0 °C, 缓慢滴加化合物 4-甲氧基苯甲酰氯(40.9 g, 0.24 mol), 控制滴加速度, 保持温度在 0~3 °C, 滴毕, 继续搅拌反应 2 h; 撤去冰盐浴, 室温搅拌 3 h, 停止搅拌, 将反应溶液倒入冰-盐酸混合物中, 充分搅拌水解; 萃取分液, 水层用 CH_2Cl_2 萃取(50 mL×3), 合并有机层, 水洗至中性, 无水 Na_2SO_4 干燥; 蒸干溶剂, 得黄色粗品, 用无水乙醇重结晶, 得白色针状晶体 41.3 g, 产率: 85.2%, mp.: 144~146 °C; IR(KBr) ν : 2 930, 2 844, 1 700, 1 606, 1 510, 1 245, 1 177, 1 028, 827, 576; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.83 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 6.86 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, Ar—H), 7.23 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz, Ar—H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 55.8, 114.0, 130.7, 131.3, 164.3, 194.3;

2.2.3 4,4'-二羟基二苯甲酮(3)合成^[12]

参照文献^[13]方法, 在装有回流冷凝管、干燥管和温度计的 500 mL 三口烧瓶中加入 50 mL 干燥的甲苯和干燥的 4,4'-二甲氧基二苯甲酮(30.3 g, 0.125 mol), BBr_3 (40 g, 0.16 mol) 和 80 mL CH_2Cl_2 溶液。搅拌、回流 8 h (TLC 跟踪)。停止反应, 趁热将反应液倒入冰-盐酸的混合液中充分搅拌水解, 静置, 产生大量灰白色固体。抽滤, 水洗至中性, 干燥, 得白色粉末状固体 25.6 g, 产率: 95.6%。

IR(KBr) ν : 3 396, 3 175, 1 610, 1 494, 1 439, 835 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.82 (d, 4H, $J = 8.6$ Hz, Ar—H), 7.15 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, Ar—H), 7.28 (s, 2H, $-\text{OH}$)。

2.2.4 4,4'-双(4-正戊烷基苯甲酰氧基)二苯甲酮(5PEPK, 4a)的合成^[14]

在装有磁力搅拌器, 带干燥管的回流冷凝管和 100 mL 恒压滴液漏斗的 100 mL 三口烧瓶中加入化合物 4,4'-二羟基二苯甲酮 1.5 g (7 mmol), 对正戊烷基苯甲酸 2.7 g (14 mmol), 催化量的 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 和干燥的 CH_2Cl_2 (30 mL), 搅拌; 滴加 N,N'-二环己基碳二亚胺 (DCC) (2.9 g, 14 mmol) 的 CH_2Cl_2 (30 mL) 溶液, 滴毕, 室温搅拌 24 h (TLC 确定反应终点, 展开剂为石油醚: 乙酸乙酯 = 5:1); 将反应混合物倒入 50 mL 水中, 充分搅拌, 过滤, 分液, 有机层用无水 Na_2SO_4 干燥; 蒸干溶剂, 粗品经硅胶柱层析提纯, 淋洗剂(石油醚: 乙酸乙酯 = 20:1→15:1)。得白色针状晶体 3.6 g, 产率: 91.4%。IR (KBr) ν : 2 953, 2 923, 2 846, 1 750, 1 710, 1 642, 1 599, 1 503, 1 411, 1 308, 1 271, 1 214, 1 180, 1 161, 1 072, 1 015, 930, 880, 750 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.91 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.34 (t, 8H, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.67 (t, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.71 (t, 4H, Ar CH_2-), 7.33~7.37 (m, 8H, Ar—H), 7.92 (d, 4H, $J = 8.56$, Ar—H), 8.13 (d, 4H, $J = 8.16$, Ar—H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 13.99, 22.50, 30.79, 31.42, 121.82, 126.51, 128.78, 130.37, 131.65, 134.99, 149.82, 154.41, 164.76, 194.47; MS(m/z , %): 562 ($[\text{M}]^+$, 6.8%), 547 ($[\text{M}-\text{CH}_3 + 2]^+$, 29.5%), 533 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 7.5%), 505 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 8.1%), 389 ($[\text{M}-175+2]$, 6.3%), 175 ($[\text{M}-387]$, 100%)。

同理合成 4,4'-双(4-正己烷基苯甲酰氧基)二苯甲酮(6PEPK, 4b): 4,4'-二羟基二苯甲酮 1.5 g (7 mmol), 对正己烷基苯甲酸 2.9 g (14 mmol), 得白色针状晶体 3.8 g, 产率: 90.7%。IR (KBr) ν : 2 955, 2 920, 2 851, 1 735, 1 715, 1 643, 1 601, 1 505, 1 410, 1 306, 1 271, 1 178, 1 162, 1 070, 1 015, 930, 878, 759 (cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.89 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.29 (t, 12H, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.62~1.67 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.70 (t, 4H, Ar CH_2-), 7.32~7.37 (m, 8H, Ar—H), 7.92 (d, 4H, $J = 8.52$, Ar—H), 8.13 (d, 4H, $J = 8.08$, Ar—H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.08, 22.62, 28.92, 31.08,

31.37, 36.13, 121.82, 126.52, 128.78, 130.38, 131.65, 134.99, 149.81, 154.42, 164.75, 194.42; MS(m/z , %): 590 ($[M]^+$, 4.6%), 576 ($[M-CH_3]^+$, 20.4%), 561 ($[M-C_2H_5]^+$, 7.5%), 449 ($[M-2C_5H_{11}+1]^+$, 51.3%), 403 ($[M-189+2]^+$, 6.3%), 189 ($[M-401]^+$, 100%)。

同理合成 4,4'-双(4-正庚烷基苯甲酰氧基)二苯甲酮(7PEPK, 4c): 4,4'-二羟基二苯甲酮 1.5 g (7 mmol), 对正庚烷基苯甲酸 3.1 g (14 mmol), 得白色针状晶体 3.9 g, 产率: 90.1%。IR (KBr) ν : (cm^{-1}) 2 953, 2 923, 2 856, 1 745, 1 706, 1 643, 1 598, 1 503, 1 411, 1 307, 1 270, 1 214, 1 179, 1 161, 1 071, 1 016, 932, 884, 760 (cm^{-1}); ^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.89 (t, 6H, $-CH_3$), 1.29 (t, 12H, $-(CH_2)_2-CH_3$), 1.62~1.67 (m, 4H, $-CH_2-$), 2.70 (t, 4H, $ArCH_2-$), 7.32~7.37 (m, 8H, $Ar-H$), 7.92 (d, 4H, $J=8.52$, $Ar-H$), 8.13 (d, 4H, $J=8.08$, $Ar-H$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.08, 22.62, 28.92, 31.08, 31.37, 36.13, 121.82, 126.52, 128.78, 130.38, 131.65, 134.99, 149.81, 154.42, 164.75, 194.42; MS (m/z , %): 590 ($[M]^+$, 4.6%), 576 ($[M-CH_3]^+$, 20.4%), 561 ($[M-C_2H_5]^+$, 7.5%), 449 ($[M-2C_5H_{11}+1]^+$, 51.3%), 4.3 ($[M-189+2]^+$, 6.3%), 189 ($[M-401]^+$, 100%)。

同理合成 4,4'-双(4-正辛烷基苯甲酰氧基)二苯甲酮(8PEPK, 4d): 4,4'-二羟基二苯甲酮 1.5 g (7 mmol), 对正辛烷基苯甲酸 3.3 g (14 mmol), 得白色针状晶体 4.2 g, 产率: 92.1%。IR (KBr) ν : 2 954, 2 866, 1 734, 1 711, 1 640, 1 601, 1 505, 1 404, 1 317, 1 275, 1 215, 1 072, 1 015, 950, 890, 766 (cm^{-1}); ^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.91 (t, 6H, $-CH_3$), 1.34 (t, 8H, $-(CH_2)_2CH_3$), 1.67 (t, 4H, $-CH_2-$), 2.71 (t, 4H, $ArCH_2-$), 7.33~7.37 (m, 8H, $Ar-H$), 7.92 (d, 4H, $J=8.56$, $Ar-H$), 8.13 (d, 4H, $J=8.16$, $Ar-H$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 13.99, 22.50, 30.79, 31.42, 121.82, 126.51, 128.78, 130.37, 131.65, 134.99, 149.82, 154.41, 164.76, 194.47; MS (m/z , %): 646 ($[M]^+$, 4.3%), 603 ($[M-C_3H_7+2]^+$, 7.6%), 590 ($[M-C_4H_9+1]^+$, 6.1%), 520 ($[M-2C_4H_9+2]^+$, 6.3%), 431 ($[M-217+2]^+$,

48.6%), 339 ($[M-309+2]^+$, 5.3%), 309 ($[M-337]^+$, 4.5%), 217 ($[M-429]^+$, 100%)。

同理合成 4,4'-双(4-正壬烷基苯甲酰氧基)二苯甲酮(9PEPK, 4e): 4,4'-二羟基二苯甲酮 1.5 g (7 mmol), 对正壬烷基苯甲酸 3.5 g (14 mmol), 得白色针状晶体 4.2 g, 产率: 88.4%。IR (KBr) ν : 2 953, 2 923, 2 856, 1 745, 1 703, 1 643, 1 598, 1 503, 1 411, 1 307, 1 270, 1 214, 1 179, 1 161, 1 071, 1 016, 932, 884, 760 (cm^{-1}); ^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.91 (t, 6H, $-CH_3$), 1.34 (t, 8H, $-(CH_2)_2CH_3$), 1.67 (t, 4H, $-CH_2-$), 2.71 (t, 4H, $ArCH_2-$), 7.33~7.37 (m, 8H, $Ar-H$), 7.92 (d, 4H, $J=8.56$, $Ar-H$), 8.13 (d, 4H, $J=8.16$, $Ar-H$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 13.99, 22.50, 30.79, 31.42, 121.82, 126.51, 128.78, 130.37, 131.65, 134.99, 149.82, 154.41, 164.76, 194.47; MS (m/z , %): 674 ($[M]^+$, 3.8%), 632 ($[M-C_3H_7+1]^+$, 5.2%), 618 ($[M-C_4H_9+1]^+$, 6.5%), 562 ($[M-2C_4H_9+2]^+$, 5.9%), 445 ($[M-231+1]^+$, 54.1%), 353 ($[M-323+2]^+$, 7.0%), 231 ($[M-443]^+$, 100%)。

同理合成 4,4'-双(4-正癸烷基苯甲酰氧基)二苯甲酮(10PEPK, 4f): 4,4'-二羟基二苯甲酮 1.5 g (7 mmol), 对正癸烷基苯甲酸 3.7 g (14 mmol), 得白色针状晶体 4.4 g, 产率: 89.2%。IR (KBr) ν : 2 955, 2 857, 1 743, 1 717, 1 642, 1 601, 1 503, 1 411, 1 308, 1 268, 1 214, 1 176, 1 156, 1 072, 1 016, 932, 879, 759 (cm^{-1}); ^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.91 (t, 6H, $-CH_3$), 1.34 (t, 8H, $-(CH_2)_2-$), 1.67 (t, 4H, $-CH_2-$), 2.71 (t, 4H, $ArCH_2-$), 7.33~7.37 (m, 8H, $Ar-H$), 7.92 (d, 4H, $J=8.56$, $Ar-H$), 8.13 (d, 4H, $J=8.16$, $Ar-H$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 13.99, 22.50, 30.79, 31.42, 121.82, 126.51, 128.78, 130.37, 131.65, 134.99, 149.82, 154.41, 164.76, 194.47; MS (m/z , %): 702 ($[M]^+$, 3.5%), 689 ($[M-CH_3+1]^+$, 8.2%), 675 ($[M-C_2H_5+2]^+$, 36.8%), 646 ($[M-C_4H_9+1]^+$, 6.5%), 590 ($[M-2C_4H_9+2]^+$, 5.9%), 445 ($[M-245+1]^+$, 35.7%), 245 ($[M-457]^+$, 12.8%)。

3 结果与讨论

3.1 目标化合物谱图分析

以 4,4'-双(4-正戊烷基苯甲酰氧基)二苯甲酮为例分析其波谱的结构数据, 其他的化合物类似

分析。IR: 2 953 cm^{-1} , 2 923 cm^{-1} , 2 856 cm^{-1} 甲基、亚甲基 C—H 伸缩振动, 1 745 cm^{-1} 酯羰基振动, 1 708 cm^{-1} 酮羰基振动, 1 598 cm^{-1} , 1 503 cm^{-1} , 1 411 cm^{-1} 芳环的振动; ^1H NMR, δ 0.87 甲基质子峰, δ 1.59 ~ 1.68 亚甲基质子峰, δ 7.06 ~ 8.02 苯环质子峰; ^{13}C NMR, δ 13.99, 22.50, 30.79, 31.42 烷基化学位移, δ 130.37, 131.65, 134.99, 149.82 苯环碳化学位移, δ 164.76 酯羰基碳的化学位移, δ 194.47 酮羰基碳化学位移。

表 1 目标化合物(mPEPK)的相变温度和焓变

Table 1 Phase transition temperatures and enthalpy changes of target compounds (mPEPK)

Comp.	$T_{\text{Cr}}/^{\circ}\text{C}$ [ΔH J/g]	$T_{\text{Sm}}/^{\circ}\text{C}$ [ΔH J/g]	Iso	$\Delta T_{\text{Sm}}/^{\circ}\text{C}$
5PEPK	• 138.72[79.28]	—	•	—
6PEPK	• 129.01[38.52]	—	•	—
7PEPK	• 117.39[47.25]	• 128.90[103.90]	•	11.51
8PEPK	• 111.38[19.02]	• 124.58[81.80]	•	13.20
9PEPK	• 101.07[13.07]	• 122.79[36.50]	•	21.72
10PEPK	• 97.15[35.26]	• 123.42[44.56]	•	26.27

(注 Cr 为晶体相, Sm 为近晶相, I 为各向同性液体)

(1) 化合物 5PEPK, 6PEPK 没有液晶相态, 这可能是因为分子的烷基链长较短, 整个香蕉型分子的长宽比不够, 使之没有呈现其液晶相态。

(2) 化合物 7PEPK, 8PEPK, 9PEPK, 10PEPK 仅呈现一定温度范围的近晶相态, 而且近晶相温度范围随烷基链增长而拓宽, 其中化合物 9PEPK 的相态温宽达到 21.72 $^{\circ}\text{C}$, 10PEPK 达到 26.27 $^{\circ}\text{C}$ 。这可能是因为这类液晶分子的长宽比变化的结果, 随着末端碳链的长度增加使整个香蕉型分子的长宽比增大, 中心单元的羰基的共轭性较强,

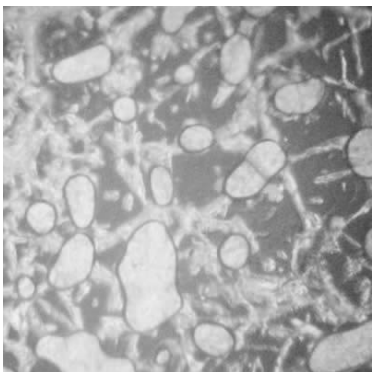


图 5 7PEPK 在 116 $^{\circ}\text{C}$ 时的 Sm 相态结构(400 $\times$)
Fig. 5 Smectic textures of 7PEPK at 116 $^{\circ}\text{C}$

3.2 液晶性能分析

表 1 为目标化合物(mPEPK)的相变温度和焓变数据, 可以看出这些化合物大都呈现近晶相态, 没有出现向列相, 熔点偏高, 相态温度范围较窄, 说明这些分子的刚性较强, 分子间作用力较大。其原因可能是因为这类分子中心结构单元存在二苯甲酮的羰基强共轭效应造成。具体如下:

已形成分子间氢键, 造成香蕉分子之间不易滑动, 容易出现近晶相。

(3) 图 5 目标香蕉型化合物 8PEPK 升温过程中在 116 $^{\circ}\text{C}$ 拍到的照片, 是近晶相的镶嵌结构; 图 6 是目标化合物 7PEPK 的 DSC 曲线, 可以明显的看到化合物 7PEPK 的相转变。

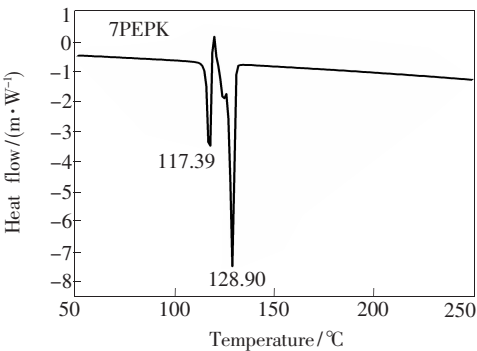


图 6 目标化合物 7PEPK 的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curve of target compound 7PEPK

4 结 论

通过 4 步反应合成出一系列化合物 4,4'-双(4-正烷基苯甲酰氧基)二苯甲酮(mPEPK), 共 6

个化合物,均未见文献报道;经过 IR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、MS 对这些化合物进行结构鉴定,结果表明它们的结构正确;这些化合物液晶相态的检测分析结果表明,7PEPK, 8PEPK, 9PEPK, 10PEPK 具有近晶相。羰基作为中心基元可以有效地降低香蕉形液晶的相态温度,容易产生近晶

相相态,这对研究开发新型铁电液晶很有意义;相对于噁二唑中心环、苯环为中心环、萘环为中心环甚至亚甲基为中心环等类型的香蕉形液晶,羰基作为中心基元在降低熔点和降低液晶相温度方面,无疑具有一定的优势。

参 考 文 献:

- [1] 张然,彭增辉,刘永刚,等. 高 Δn 值低黏度液晶的合成及性能研究 [J]. 液晶与显示, 2009, 24(6): 769-793.
- [2] 杨傅子. 近期液晶研究中的几个新方向-液晶非显示应用研究的基础 [J]. 物理学进展, 2008, 28(2): 107-128.
- [3] 杜琼,游红军,汪晓燕,等. 弯曲型向列相液晶研究进展 [J]. 液晶与显示, 2011, 26(6): 719-725.
- [4] Gortz V, Goodby J W. Enantioselective segregation in achiral nematic liquid crystals [J]. *Chem. Commun.*, 2005, (26): 3262-3264.
- [5] Zafiropoulos N, Lin W B, Samulski E T, *et al.* Asymmetric oxadiazole mesogens as candidates for low-temperature biaxial nematics [J]. *Liq. Cryst.*, 2009, 36(6-7): 649-656.
- [6] Michael H. Banana-shaped and other bent-core liquid crystals [J]. *Liq. Cryst. Today*, 2005, 14(2): 9-21.
- [7] Lesac A, Nguyen H L, Narancic, *et al.* Bent-core mesogens based on semi-flexible dicyclohexylmethylene spacers [J]. *Liq. Cryst.*, 2006, 33(2): 167-174.
- [8] Kitano K, Tanaka M, Goto Y, *et al.* New liquid crystal compounds incorporating some fluoroalkenyl wing groups [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, 191(1): 205-209.
- [9] Kisei K, Makoto U, Chibaken I, *et al.* A liquid crystal compound and a mixture containing the same; EP, 0325796 A1 [P]. 1987-12-17.
- [10] 王刚, 张智勇, 未本美, 等. 氯化铜催化偶联合成 4-烷基联苯 [J]. 有机化学, 2008, 28(3): 538-547.
- [11] Maksimenko S I, Novikova N S, Yarkova M Y, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of esters derived from alkanediols [J]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2007, 43(12): 1773-1780.
- [12] Neubert M E. Synthesis of liquid crystal intermediates: 4-alkylbenzoyl chloride [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, 53(1-2): 101-110.
- [13] 黄佩, 胡兰萍, 沈冬. 噁二唑类弯曲形液晶分子的合成 [J]. 液晶与显示, 2010, 25(5): 626-634.
- [14] Bringmann G, Breuning M, Henschel P. Asymmetric synthesis of (M)-2-hydroxymethyl-1-(2-hydroxy-4,6-dimethylphenyl)naphthalene via a configurationally unstable biaryl lactone [J]. *Org. Syn.*, 2004, 10(3): 448-454.