

# 一组结构不对称耐高温液晶的合成

李廷书 石冰志 戴乾圆

(化学与环境工程学系)

【摘要】从4'-烷氧基-1-偶氮苯甲醛出发,与取代的芳胺反应,得到一组以对偶氮亚苄亚氨基

( $\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—CH=N—}$ )为中心基团的不对称液晶,这类液晶具有较大的长宽比;沿长轴具有一定的偶极;并具有较高而且宽的中介相温区。

关键词:液晶,中介相,合成

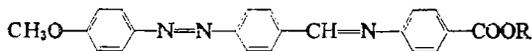
液晶在一定条件下,分子呈有序的排列,其电学和光学的各向异性特征已广泛地应用于各种显示器件。其中耐高温的液晶则可作为气相色谱的固定液,在几何异构体,特别是环境污染物的异构体分离中,表现出卓越的能力,从而引起我们合成这类液晶的兴趣<sup>[1]</sup>。

目前合成的液晶,一部分沿长轴两端的分子结构是对称的,这类液晶沿长轴分子的偶极矩为零,它们的中介相温度范围较窄,适合于作气相色谱固定液的液晶,除要求具有较高的相变温度外,还要有较宽的中介相温区。为此,我们按照有机化学的理论,设计合成了一类未见前人报道过的液晶化合物。实验结果表明,这类化合物与预想的一致,不但具有较高的相变温度,而且还具有较宽的相变温区,从而证实了我们的推论是正确的。

## 1 新液晶的设计

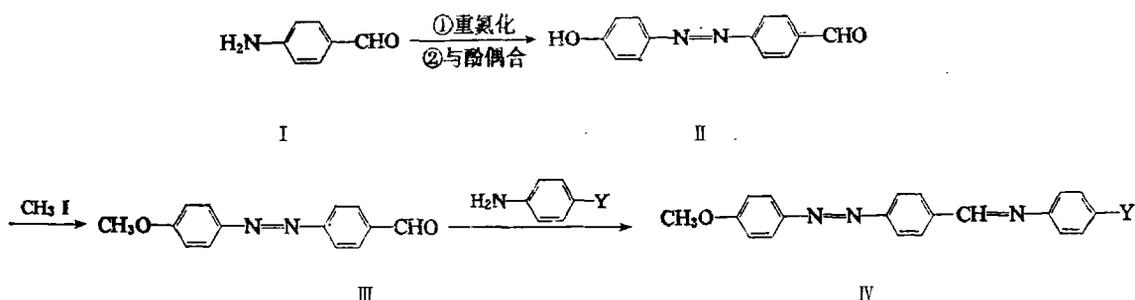
液晶类化合物的结构特点是分子具有较大的长宽比,分子呈线性并具有一定的刚性。在设计这类分子的结构时,我们认为:分子不对称的结构以及极性基团的存在,将会使分子沿长轴方向产生微弱的偶极,这将有利于分子在中介相时沿长轴方向的滑动,从而会比偶极矩趋近于零的对称性液晶具有更宽的中介相温区。

基于上述的设想,我们设计合成了一类以对偶氮亚苄亚氨基  $\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—CH=N—}$  为中心基团的化合物,其结构是:



这类分子的结构是不对称的,具有一定的偶极。

关于这类化合物的合成方法,我们采取首先合成出4'-甲氧基-4-偶氮苯甲醛,然后再使之与各种对位取代的苯胺反应,这样即可方便地得到这类化合物,其反应过程如下:



其中  $Y = -\text{COOR}, -\text{OCH}_3$

$R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7-n, -\text{C}_4\text{H}_9-n, -\text{C}_4\text{H}_9\text{-sec}$

在这种结构中，我们有意识地引入了一个消旋的手性碳原子，以观察该化合物的性质变化。如果使用具有光学活性的原料，则利用本法将可合成出胆甾型的液晶。

## 2 实验方法

### 2.1 4'-羟基-4-偶氮苯甲醛 (II)

文献中有化合物 II 的记载<sup>[2]</sup>，但其合成过程不详。文献所报道的该化合物的熔点与本实验的结果有较大差异。

将 12.1g (0.1mol) 对氨基苯甲醛与 10% 盐酸 55mL 混合，温热使之分散，再加入浓盐酸 10mL。在冰浴冷却下，加入由 7.2g 亚硝酸钠溶于 15mL 水的冰冷溶液中，搅拌 2h。用碳酸钠中和至刚果红不显酸性，滤去不溶物。在搅拌下逐渐加入由 9.9g 酚、4.2g 氢氧化钠和 14.3g 结晶碳酸钠制成的水溶液，加完后再搅拌 4h。将沉淀物滤出，干燥后得粗制品 18.3g，熔点为 187~193℃。以乙醇重结晶后，得桔红色结晶 10.2g (产率 45%)，熔点为 207~209℃ (文献值<sup>[2]</sup>: 199℃)。

元素分析:  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

计算值%: C 69.01; H 4.46; N 12.38

实验值%: C 68.71; H 4.31; N 12.52

红外吸收峰 (KBr 片): 3 300, 1 670, 1 590, 1 210, 835, 820 $\text{cm}^{-1}$

### 2.2 4'-甲氧基-4-偶氮苯甲醛 (III)

化合物 III 的合成，文献[2]中是以硫酸二甲酯做甲基化剂，本实验以碘甲烷为甲基化剂，实验方法如下：

以 50mL 无水乙醇将 4'-羟基-4-偶氮苯甲醛 1.7g (7.5mmol) 温热使之溶解，加入 1.0g 无水碳酸钾，加热至沸，然后冷却，再加入 1.5mL 碘甲烷，于 40℃ 下搅拌 24h。将反应物加热后过滤，滤液放置后析出针状结晶，以乙醇重结晶后，得黄色结晶 1.2g (产率 66%)，其熔点为 130~131℃ (文献值<sup>[2]</sup>: 130~131℃)。

### 2.3 对氨基苯甲酸仲丁酯

对氨基苯甲酸仲丁酯的物理常数未见报道。我们按常规方法制得该酯，熔点为 54~56℃。

元素分析:  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$

计算值%: C 68.37; H 7.82; N 7.25

实验值%: C 68.63; H 7.57; N 7.12

## 2.4 对-[4'-甲氧基偶氮苯-4-亚甲亚氨基]苯甲酸酯(IV)

按以下方法制取IV的甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯和仲丁酯:

将0.1g 4'-甲氧基-4-偶氮苯甲醛与25mL苯混合, 温热溶解, 然后加入0.1g对氨基苯甲酸酯, 缓缓进行加热蒸馏, 使苯于2h全部蒸出, 固体物以后油醚重结晶, 得IV的精制品. 产物在显微熔点测定仪上观察其相变温度, 结果见表1. 元素分析结果见表2.

将4'-甲氧基-4-偶氮苯甲醛与对氨基苯甲醚在上述条件下反应, 则得到对-[4'-甲氧基偶氮苯-4-亚甲亚氨基]苯甲醚, 系片状结晶, 结果见表1及表2.

表1 新合成液晶的相变温度

序号	Y	相 变 温 度			
		C	S	N	I
1	-COOCH <sub>3</sub>	107	205.5	>320	
2	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	134	193	283	
3	-COOC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	120	182	302	
4	-COOC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	116	199	270	
5	-COOC <sub>4</sub> H <sub>9-sec</sub>	121	197	222	
6	-OCH <sub>3</sub>	--	211.5	>320	

C: 晶相

N: 向列相

S: 近晶相

I: 各向同性

表2 新合成液晶的元素分析结果

Y	计 算 值			实 验 值		
	C	H	N	C	H	N
COOCH <sub>3</sub>	70.76	5.13	11.25	71.03	5.30	11.17
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71.31	5.46	10.85	71.62	5.42	11.23
-COOC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	71.80	5.78	10.47	72.31	5.81	10.89
-COOC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	72.27	6.07	10.11	72.03	6.09	10.30
-COOC <sub>4</sub> H <sub>9-sec</sub>	72.27	6.07	10.11	72.68	6.01	10.07
OCH <sub>3</sub>	73.02	5.55	12.17	72.80	5.35	12.17

## 3 结果与讨论

表1的实验结果表明: 新合成的这类化合物都是液晶类化合物, 它们不但具有较高的中介相温度, 而且具有相当宽的中介相温区, 从而证实了我们最初的设计思想是正确的, 我们

还从文献中收集了一些结构与我们所合成的化合物相似，但在它们的结构中具有对称性，或其中中心基团为单一基团，分子只有微弱的偶极。这些分子虽然也属于液晶类化合物，但它们的中介相温度比本实验中所合成的液晶要低得多，特别是其中介相温区范围要窄得多（见表3）。

表3 新合成液晶与相应结构对称或以单一基团为中心的液晶相变温度对比

X	Y	Z	相 变 温 度					文 献
			C	S	N	I	C→I	
	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	259	267	268	9	3	
	-COOCH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	—	306	315	9		
	-OCH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	95	106	11	3	
	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	—	118.5	137.5	19		
	-COOCH <sub>3</sub>	-OC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	96.5	—	116.5	20		
	-OC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	111	131.5	20.5		
	-OCOCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	—	119	122	3	3	
	-COOCH <sub>3</sub>	-OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	118	—	120	2		
	-COOC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63.5	—	66.8	3.3		
	-COOC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	-OC <sub>1</sub> H <sub>3-n</sub>	74	—	91	17		
	-COOCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	107	205.5	>320	>213	本 实 验	
	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	134	193	283	149		
	-COOC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	-OCH <sub>3</sub>	120	182	302	182		
	-COOC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	-OCH <sub>3</sub>	116	199	270	154		
	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	—	214.5	>320	>105		

在合成这类液晶的同时，我们还有意识地将这类分子的两端以甲氧基取代，结果该化合物仍旧保持较高的相变温度，但由于分子对称性的提高和偶极的减弱，其中介相温区范围明显变窄，这一结果进一步证实了原设想的正确性。

中国医学科学院药物研究所代做元素分析，谨誌谢意。

## 参 考 文 献

- 1 李廷书, 戴乾圜. 含噁唑环液晶的合成. 科学通报, 1980, 25(13): 593
- 2 Dutt S. Theory of color on the basis of molecular strain. Effect of chromophoric super-position. J Chem Soc, 1926, 1172
- 3 Demus D. Flüssige kristalle in Tabellen. Leipzig: Veb Deutscher Verlag Für Grundstoff industrie, 1974. 93~103, 224~225
- 4 Eidenschink R. Liquid crystals. Proceeding of an International Conference, London: Heyden and Son Ltd, 1980. 515

## Synthesis of High Temperature Liquid Crystals with Unsymmetric Structure

Li Tingshu Shi Bingzhi Dai Qianhuan

(Department of Chemical and Environmental Engineering)

**【Abstract】** After the reaction between 4'-alkyloxy-4-azo benzaldehydes and 4-substituted anilines, a series of unsymmetrically structured liquid crystals with para azobenzenaldimine residual

( $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-$ ) as the central group is obtained. The

series of liquid crystals has a rather higher and broader temperature region of mesophase because of their higher length-width ratio and the definite polarity.

**Key Words:** liquid crystal, mesophase, synthesis