

文章编号: 1007-2780(2010)05-0646-03

蒽醌彩色二向性液晶染料的合成及性能研究

李晓莲, 张宗英, 汪 意

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012, E-mail: lixlxl2002@yahoo.com.cn)

摘要: 以1,5-二羟基-4,8-二硝基蒽醌为原料,通过取代、加成转位、还原、磺化、脱磺等方法,改变 α 位和 β 位部分基团,合成了1,5-二羟基-4,8-二氨基-2-(对甲氧基苯基)蒽醌液晶二色性染料,探讨了合成的蒽醌类化合物的反应条件,得到有序参数 S 为0.66稳定性较高的二向性染料。

关键词: 蒽醌;宾-主效应;有序参数;二色性染料

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Synthesis and Characterization of Anthraquinone Used as Liquid Crystal Dichroic Dyes

LI Xiao-lian, ZHANG Zong-ying, WANG Yi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology,

Dalian 116012, China, E-mail: lixlxl2002@yahoo.com.cn)

Abstract: In present work, 1,5-dihydroxy-4,8-diamino-2-(p-alkoxyphenyl) anthraquinones have been synthesized through the methods of substitution, addition indexing, reduction, sulfonation, taking off sulphur, to change partial groups and bases in α position and β position, using 1,5-dihydroxy-4,8-dinitroanthraquinone as the raw material. UV maximum is up to 580 nm, and the order parameter is 0.71, both of which can satisfy the need on properties of dichroic dyes used for guest-host liquid crystal display.

Key words: anthraquinone; guest-host effect; order parameter; dichroic dye

1 引言

宾-主液晶彩色显示是采用二向性染料溶解于定向排列的液晶中,由电场控制液晶的排列^[1],使颜色随电场发生变化,从而实现彩色显示^[2],具有视角大、亮度高、辐射小、用途广、色泽鲜艳悦目和颜色丰富多彩等优点^[3]。一般液晶染料可分为偶氮染料和蒽醌衍生物两大类^[4]。最初为“宾-主”效应合成的是偶氮染料,由于偶氮染料在分子结构上的特性和可修饰性,使其在与液晶掺杂后表现出许多光电特性,如具有宽液晶显示视角、增加显示亮度等,对这些光电特性进一步研究有利

于提高液晶显示的质量和性能^[5]。此外,偶氮染料的有序参数高、制备方法简单,在与液晶掺杂时还具有光学性能好、热稳定性高、溶解性好等特点。虽然偶氮染料与液晶掺杂时具有上述优点,但将偶氮染料与蒽醌染料作光稳定性实验时,发现偶氮染料的光稳定性大大低于蒽醌染料^[6-8],这使得人们的兴趣由偶氮染料转向蒽醌染料^[9]。由于蒽醌染料在宾-主效应液晶彩色显示中具有独特性能,因此目前使用的二向色性染料主要是蒽醌染料^[10]。

蒽醌染料是除偶氮染料以外用量最大的染料。按应用分类蒽醌结构的染料所涉及的主要有

收稿日期: 2010-02-12; 修订日期: 2010-04-23

作者简介: 李晓莲(1962-),女,浙江湖州人,副教授,主要从事液晶二向性染料和液晶彩色显示滤色膜光阻材料的研究。

酸性、活性、分散、还原染料。它们主要具有两大优点:一是耐晒牢度优良,二是能产生鲜艳的颜色。在红、紫、蓝、绿的深色染料中,蒽醌染料占有无可取代的重要地位。但是,蒽醌上反应的定位较复杂,某些反应需用重金属定位,原料蒽醌及衍生物溶解度较差,大部分反应需在硫酸介质中进行,使得蒽醌染料的合成工艺较繁杂、成本高,能实际应用的还是少数。影响蒽醌型液晶染料性能的主要是取代基的结构及取代基的相对位置。基本结构的蒽醌染料,通过 α 位助色团的变化可以得到不同颜色的染料,同时还可以通过 β 位上侧链取代基变化而得到不同有序参数的染料。本文研究了1,5-二羟基-4,8-二氨基-2-(对烷氧基苯基)蒽醌的合成方法和应用,对蒽醌类化合物进行结构修饰,合成出了性能优异的蒽醌类液晶染料。

2 实验

2.1 实验原料和实验仪器

实验中采用的原料主要有硼酸、苯甲醚、硫化钠、浓硫酸、乙醇、盐酸、氯苯、二氯甲烷和甲醇等,均为市售分析纯;1,5-二羟基-4,8-二硝基蒽醌为自制。

实验中所用的测试仪器主要有GTC气相色谱/飞行时间质谱联用仪(英国Micromass公司)、BS-210S万分之一电子天平(德国Sartorius公司)、TU-1901双光紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)和X-6显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)。

2.2 合成路线

以1,5-二羟基-4,8-二硝基蒽醌为原料,通过取代、加成转位、还原、磺化、脱磺等反应,改变 α 位和 β 位部分基团,合成了1,5-二羟基-4,8-二氨基-2-(对甲氧基苯基)蒽醌液晶二色性染料。

2.3 材料合成及测试

向50 mL单口圆底烧瓶中加入1.3 g硼酸和19 mL 98%的浓硫酸,再加入0.825 g 1,5-二羟基-4,8-二硝基蒽醌。油浴加热至70℃,磁力搅拌,大约经过0.5 h使混合物完全溶解,溶液由红色逐渐变为紫色。自然冷却至室温,在-8℃左

右缓慢滴加0.54 g苯甲醚,使混合物保持此温度反应2 h。将混合物倒在20 g碎冰上,碎冰立刻溶解,析出大量深蓝色沉淀。用100 mL二口烧瓶盛装混合液,安装球形冷凝管,95℃下加热回流4 h以去除硼酸脂。冷却至室温,抽滤得到蓝紫色固体,水洗至中性,粗产品中加入5 g硫化钠/25 mL水和3.2 mL乙醇。安装球形冷凝管,95℃下加热回流2 h,趁热抽滤,滤饼水洗至中性,氯苯重结晶,硅胶色谱柱分离,得到深蓝色固体。测得熔点为191~195℃,质谱 m/z 为376.1068,二氯甲烷中测得紫外吸收 λ_{\max} 为580 nm,有序参数 S 为0.66,二向色比为7.10。

3 结果与讨论

蒽醌环 β 位可以引入苯酚及苯烷基醚等而进行亲核取代反应,或与浓硫酸等发生亲电取代反应。再通过硫化钠或水合肼的还原反应,将 α 位的硝基还原为氨基。硼酸与双键氧和羟基生成硼酸脂。由于硼的强吸电子性使 β 位C原子正电性增强,苯甲醚在 β 位发生亲核取代。

温度对本实验的影响很大,本反应为冰盐浴(-8℃左右)中缓慢滴加苯甲醚,搅拌2 h。当反应温度为0℃(冰水浴中),则发现生成大量红棕色副产,必须严格控制低的反应温度,从而抑制副产物的生成。

水解硼酸酯的过程中,回流温度宜控制在80~90℃。若温度超过100℃,并且稀释浓硫酸的加入水量不足或部分损失,均有可能引起副反应,生成磺化物。由于蒽醌染料分子中1位上的氨基和4位上的羟基中的氢原子与邻近的羰基结合成牢固的氢键,降低了氧化反应和可能的光分解而引起的不稳定性,蒽醌染料的光稳定性大大高于偶氮染料。

4 结论

对蒽醌类化合物进行结构修饰,探讨了1,5-二羟基-4,8-二氨基-3-(对烷氧基苯基)蒽醌的合成条件,得到了性能优良的有序参数 S 为0.66的蒽醌类二色性液晶染料。

参 考 文 献:

- [2] Schadt M, Helfrich W. Voltage dependent optical activity of twisted nematic liquid crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, 18:127-129.
- [3] Romyantsev V G, Ivashenko A V, Murator V T, *et al.* Dyes with negative dichroism for liquid crystal displays based on the guest-host effect [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, 94: 205-209.
- [4] Bauman D, Salamon Z. Black-colour guest-host liquid crystal displays [J]. *Opt. Comm.*, 1984, 48:306-310.
- [5] 田晓红, 蒋青, 谢明贵. 化学研究与应用 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 2002: 119.
- [6] 任国度. 液晶显示用功能染料 [J]. 染料工业, 1996, 33(1): 1-8.
- [7] 任国度, 王家儒, 孙喜成. 蒽醌型液晶染料的有序参数 [J]. 染料工业, 2000, 73(1): 13-19.
- [8] 杨新玮, 张澍声. 分散染料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 10.
- [9] Mikahaleva M A, Igonina G A, Lazareva V T, *et al.* Arylazopyrimidines as dichroic dyes for liquid crystal [J]. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 1993, (2): 209-214.
- [10] 松本正, 角田市良. 液晶的最新技术-物性·材料·应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

欢迎订阅 欢迎投稿

《光学 精密工程》

《光学 精密工程》是中国仪器仪表学会一级学术期刊, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办, 科学出版社出版。由国内外著名科学家任顾问, 陈星旦院士任编委会主任, 国家科技部副部长曹健林博士担任主编。

《光学 精密工程》坚持学术品位, 集中报道国内外现代应用光学、光学工程技术、光电工程和精密机械、光学材料、微纳科学与技术、医用光学、先进加工制造技术、信息与控制、计算机应用以及有关交叉学科等方面的最新理论研究、科研成果和创新技术。本刊自 2007 年起只刊发国家重大科技项目和国家自然科学基金项目及各省、部委基金项目资助的论文。《光学 精密工程》竭诚欢迎广大作者踊跃投稿。

本刊获奖:

中国科学技术协会择优支持期刊
中国百种杰出学术期刊
第一届北方优秀期刊
吉林省双十佳期刊

国际检索源:

《美国工程索引》(EI Compendex)
《美国化学文摘》(CA)
《英国 INSPEC》(SA)
《俄罗斯文摘杂志》(PЖ)
《美国剑桥科学文摘》(CSA)

国内检索源:

中国科技论文统计源期刊
中国学术期刊(光盘版)
万方数据系统数字化期刊
台湾华艺中文电子期刊网
中国科学引文数据库
中国物理文献数据库
中国期刊网

中文核心期刊要目总览(北大)
中国学术期刊综合评价数据库
中国光学与应用光学文摘
中国科学期刊全文数据库
中国光学文献数据库
中国学术期刊文摘
中国物理文摘

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号

《光学 精密工程》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431)86176855

传 真: (0431)84613409

E-mail: gxjmgc@ciomp. ac. cn

gxjmgc@sina. com

http://www. ope. net. cn

国内邮发代号: 12-166

国外发行代号: 4803BM

定 价: 50.00 元/期

帐 户: 中国科学院长春光学
精密机械与物理研究所

银 行: 中行吉林省分行营业部

帐 号: 220801471908091001