



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110938439 B

(45) 授权公告日 2021.03.19

(21) 申请号 201911111704.5

(22) 申请日 2019.11.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110938439 A

(43) 申请公布日 2020.03.31

(73) 专利权人 清华大学
地址 100084 北京市海淀区北京市100084
信箱82分箱清华大学专利办公室

(72) 发明人 梁晓 唐洪 李楠 蒋育冬

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

G09K 19/46 (2006.01)

G09K 19/34 (2006.01)

G09K 19/20 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106190174 A, 2016.12.07

CN 103880735 A, 2014.06.25

CN 104130196 A, 2014.11.05

CN 101580716 A, 2009.11.18

CN 101323596 A, 2008.12.17

US 5986096 A, 1999.11.16

CN 102433133 A, 2012.05.02

CN 102604649 A, 2012.07.25

EP 1054001 A1, 2000.11.22

US 5888421 A, 1999.03.30

CN 101544892 A, 2009.09.30

CN 101323596 A, 2008.12.17

CN 102816572 A, 2012.12.12

CN 102876333 A, 2013.01.16

CN 1232442 A, 1999.10.20

审查员 胡建朝

权利要求书2页 说明书8页

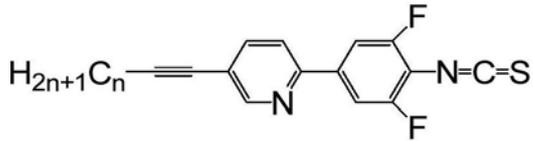
(54) 发明名称

一种高极性大光学双折射液晶组合物

(57) 摘要

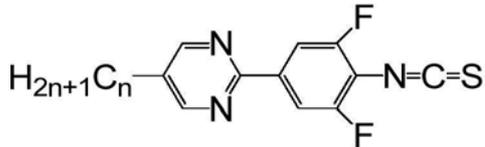
本发明公开了一种高极性大光学双折射的液晶组合物。带有乙炔基团及多芳环结构的液晶分子,因为共轭性强,有利于提高液晶的双折射;带有二氟甲氧基基团的液晶分子在保持较低粘度的情况下,分子极性变大,有利于增强液晶的介电各向异性;嘧啶、吡啶、异硫氰等基团的存在因可以加强分子共轭性及本身具有的极性可以同时提高光学各向异性及介电各向异性。将上述液晶分子混合以期望达到各项性能的均衡与优化,满足实际应用的需求。该类液晶组合物可以用于液晶显示器、液晶光调制器、聚合物分散型液晶以及蓝相液晶的调配等多个领域。

1. 一种液晶组合物, 由如下各质量百分含量的组分a至组分g组成:
组分a为20~25%的式I所示化合物;



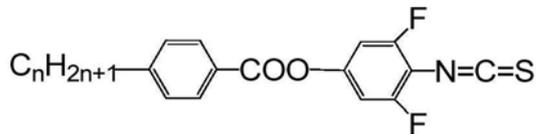
式 I

组分b为20~25%的式II所示化合物;



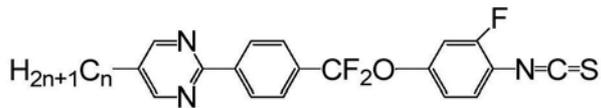
式 II

组分c为10~15%的式III所示化合物;



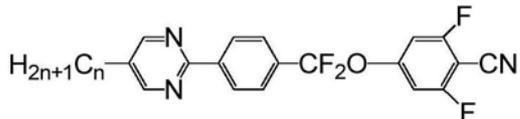
式 III

组分d为5~15%的式IV所示化合物;



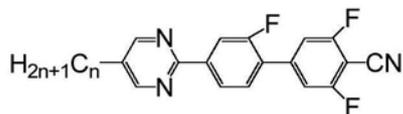
式 IV

组分e为5~15%的式V所示化合物;



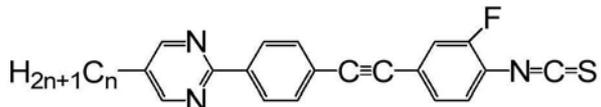
式 V

组分f为5~15%的式VI所示化合物;



式 VI

组分g为5~15%的式VII所示化合物;



式 VII

所述式I至式VII中,n均为1-5的整数。

2. 根据权利要求1所述的液晶组合物,其特征在于:所述液晶组合物为液晶组合物a;

所述液晶组合物a中,所述组分a和组分b的质量百分含量均为25%;

所述组分c的质量百分含量为15%;

所述组分d、组分e和组分g的质量百分含量均为10%;

所述组分f的质量百分含量为5%;

所述n为3。

3. 根据权利要求1所述的液晶组合物,其特征在于:所述液晶组合物为液晶组合物b;

所述液晶组合物b中,所述组分a和组分b的质量百分含量均为20%;

所述组分c和组分d的质量百分含量均为15%;

所述组分e至组分g的质量百分含量为10%;

所述n为3。

4. 一种制备权利要求1-3任一所述液晶组合物的方法,包括:将权利要求1-3任一所述液晶组合物中的所述组分a至组分g按照配比熔融混匀,即得。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述熔融步骤中,温度为100-120℃;时间为1-2小时。

6. 权利要求1-3任一所述液晶组合物在液晶光调制中的应用。

7. 权利要求1-3任一所述液晶组合物在液晶显示中的应用。

8. 含有权利要求1-3任一所述液晶组合物的液晶光调制器。

9. 含有权利要求1-3任一所述液晶组合物的液晶显示器。

10. 含有权利要求1-3任一所述液晶组合物的聚合物分散型液晶。

11. 含有权利要求1-3任一所述液晶组合物的蓝相液晶。

12. 权利要求1-3任一所述液晶组合物在制备液晶光调制器中的应用。

13. 权利要求1-3任一所述液晶组合物在制备液晶显示器中的应用。

14. 权利要求1-3任一所述液晶组合物在制备聚合物分散型液晶中的应用。

15. 权利要求1-3任一所述液晶组合物在制备蓝相液晶中的应用。

一种高极性大光学双折射液晶组合物

技术领域

[0001] 本发明属于材料领域,涉及一种高极性大光学双折射液晶组合物。

背景技术

[0002] 具有高极性 ($\Delta \epsilon$) 大光学各向异性 (Δn) 的向列相液晶材料在液晶显示、液晶光调制器、聚合物分散型液晶以及蓝相液晶等多个领域正得到越来越广泛的应用。在液晶显示和液晶光调制器中,液晶器件的驱动电压与液晶材料的介电各向异性 ($\Delta \epsilon$) 成反比,液晶材料的高极性有助于降低器件的驱动电压。此外,大光学各向异性 (Δn) 的液晶材料有助于液晶器件得到较大的位相差,从而减小液晶盒的盒厚,提高液晶分子的响应速度。在聚合物分散型液晶中,大光学各向异性有助于得到足够大的散射效果,提高器件的对比度。在蓝相液晶中,提高蓝相液晶材料的克尔系数 (k) 非常重要,蓝相液晶的克尔系数与液晶材料的性能关系如下:

[0003]
$$K \sim \frac{\Delta n}{\lambda E^2} \approx \Delta n \cdot \Delta \epsilon \frac{\epsilon_o P^2}{k \lambda (2\pi)^2}$$

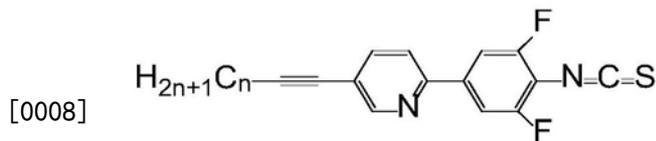
[0004] 较大的介电各向异性和较高的光学各向异性都有助于提高蓝相液晶的克尔系数。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高极性大光学双折射的液晶组合物。

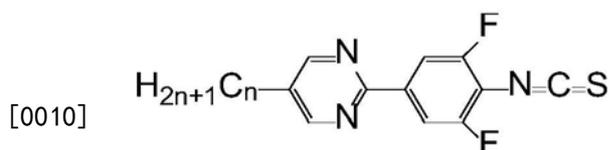
[0006] 本发明提供的液晶组合物,由如下各质量百分含量的组分a至组分g组成:

[0007] 组分a为20~25%的式I所示化合物(也即具有炔基吡啶二氟取代苯结构的异硫氰系列衍生物);



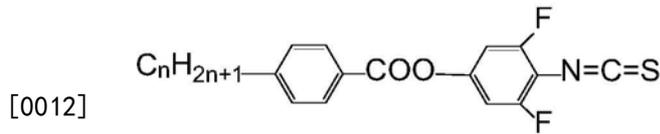
式 I

[0009] 组分b为20~25%的式II所示化合物(也即具有嘧啶二氟取代苯结构的异硫氰系列衍生物);



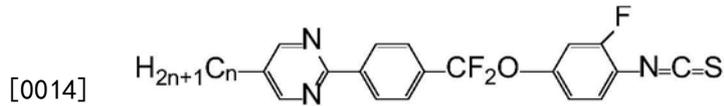
式 II

[0011] 组分c为10~15%的式III所示化合物(也即具有苯甲酸二氟苯酚酯基结构的异硫氰系列衍生物);



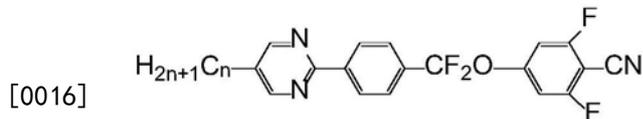
式 III

[0013] 组分d为5~15%的式IV所示化合物(也即具有嘧啶苯二氟甲氧基单氟苯结构的异硫氰系列衍生物);



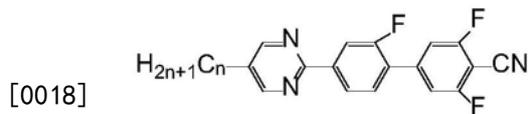
式 IV

[0015] 组分e为5~15%的式V所示化合物(也即具有嘧啶二氟甲氧基二氟苯氰结构的系列衍生物);



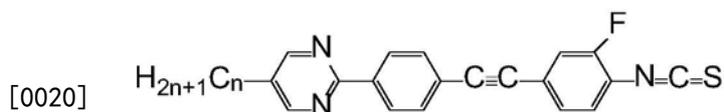
式 V

[0017] 组分f为5~15%的式VI所示化合物(也即具有嘧啶基三氟取代联苯氰结构的系列衍生物);



式 VI

[0019] 组分g为5~15%的式VII所示化合物(具有嘧啶苯乙炔单氟取代苯结构的异硫氰系列衍生物);



式 VII

[0021] 所述式I至式VII中,n均为1-5的整数。

[0022] 上述液晶组合物可为液晶组合物a;

[0023] 所述液晶组合物a中,所述组分a和组分b的质量百分含量均为25%;

[0024] 所述组分c的质量百分含量为15%;

[0025] 所述组分d、组分e和组分g的质量百分含量均为10%;

[0026] 所述组分f的质量百分含量为5%;

[0027] 所述n为3。

[0028] 所述液晶组合物也可为液晶组合物b;

[0029] 所述液晶组合物b中,所述组分a和组分b的质量百分含量均为20%;

[0030] 所述组分c和组分d的质量百分含量均为15%;

[0031] 所述组分e至组分g的质量百分含量为10%；

[0032] 所述n为3。

[0033] 本发明提供的制备所述液晶组合物的方法,包括:将所述组分a至组分g按照配比熔融混匀,即得。

[0034] 上述方法的熔融步骤中,温度为100-120℃;时间为1-2小时。

[0035] 另外,上述本发明提供的液晶组合物在液晶显示或液晶光调制中的应用及含有所述液晶组合物的液晶显示器、液晶光调制器、聚合物分散型液晶和蓝相液晶中任意一种及所述液晶组合物在制备液晶显示器、液晶光调制器、聚合物分散型液晶和蓝相液晶中任意一种中的应用,也属于本发明的保护范围。

[0036] 本发明的有益效果是:该类液晶组合物可以用于液晶显示器、液晶光调制器、聚合物分散型液晶以及蓝相液晶的调配等多个领域。

具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径获得。

[0038] 本发明具体原理设计如下:带有乙炔基团及多芳环结构的液晶分子,因为共轭性强,有利于提高液晶的双折射;带有二氟甲氧基基团的液晶分子在保持较低粘度的情况下,分子极性变大,有利于增强液晶的介电各向异性;嘧啶、吡啶、异硫氰等基团的存在因可以加强分子共轭性及本身具有的极性可以同时提高光学各向异性及介电各向异性。将上述液晶分子混合以期达到各项性能的均衡与优化,满足实际应用的需求。

[0039] 本发明中百分比为重量百分比,温度为摄氏度, M_p 表示液晶熔点, C_p 表示液晶清亮点。

[0040] 实施例1

[0041] 混合液晶材料由25%的a组分 ($R_1=C_3H_7$), 25%的b组分 ($R_1=C_3H_7$), 15%的c组分 ($R_1=C_3H_7$), 10%的d组分 ($R_1=C_3H_7$), 10%的e组分 ($R_1=C_3H_7$), 5%的f组分 ($R_1=C_3H_7$), 10%的g组分 ($R_1=C_3H_7$) 于100-120℃熔融1-2小时混合形成。

[0042] 实施例2

[0043] 混合液晶材料由20%的a组分 ($R_1=C_3H_7$), 20%的b组分 ($R_1=C_3H_7$), 15%的c组分 ($R_1=C_3H_7$), 15%的d组分 ($R_1=C_3H_7$), 10%的e组分 ($R_1=C_3H_7$), 10%的f组分 ($R_1=C_3H_7$), 10%的g组分 ($R_1=C_3H_7$) 于100-120℃熔融1-2小时混合形成。

[0044] 实际测试的液晶物理性质如表1所示:

[0045] 表1、实施例1和2所得液晶组合物的物理性质

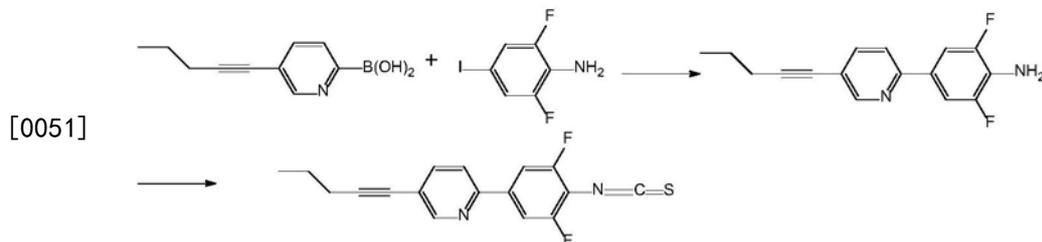
名称	Mp (°C)	Cp (°C)	n_e (589nm, 20 °C)	Δn ($n_e - n_o$) (589nm, 20 °C)	ϵ_{\perp} (1KHz, 2 5°C)	$\Delta\epsilon$ ($\epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$) (1KHz, 2 5°C)	粘度 (mm^2s^{-1} , 20°C)
[0046] 实施例 1	-10	105	1.864	0.355	96.5	89.4	125
实施例 2	-10	110	1.881	0.368	85.2	76.0	108

[0047] 由表1可知,由上述组分得到的混合液晶具有高极性,大光学双折射的性能。

[0048] 上述实施例中,所用各原料的合成方法如下:

[0049] 化合物a:

[0050] 2-(3,5-二氟-4-异硫氰基苯基)-5-(1-炔戊基)吡啶



[0052] 2,6-二氟-4-(5-(1-炔戊基)吡啶-2-基)苯胺合成

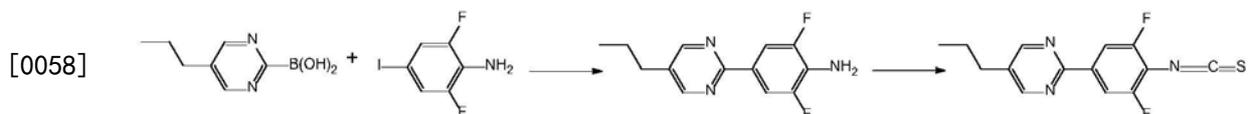
[0053] 将(5-(1-炔戊基)吡啶-2-基)硼酸18.9克(0.1mol)和2,6-二氟-4-碘苯胺25.4克(0.1mol)溶于500毫升乙醇中,再加入碳酸钠32克(0.3mol),四丁基溴化铵3克(0.01mol),氯化钯/EDTA催化剂20毫升和去离子水300毫升,搅拌回流8小时,冷却后抽滤,得到灰色固体粉末产物23克。

[0054] 2-(3,5-二氟-4-异硫氰基苯基)-5-(1-炔戊基)吡啶合成

[0055] 将2,6-二氟-4-(5-(1-炔戊基)吡啶-2-基)苯胺27.2克(0.1mol)和碳酸钙25克(0.25mol),三氯甲烷1升和去离子水500毫升加入到反应瓶中,搅拌同时冰水浴降温到0至5°C,然后缓慢加入用400毫升二氯甲烷溶解的硫光气18.5克(0.16mol),先保持冰水浴搅拌4小时,再室温下搅拌24小时,反应完毕。分液,有机相用0.3M 盐酸300毫升洗一次,再用去离子水每次350毫升洗三次,无水硫酸钠干燥,旋干,用石油醚过250克硅胶柱一次,再旋干,然后用2倍重量的四氢呋喃溶解,-30°C下重结晶两到三次至纯度到99%,得到纯品产物25克。¹H NMR(400MHz,CDCl₃): δ 8.72(1H,s),7.86(2H,d),7.69(1H,d),7.55(1H,d),2.46(2H,t),1.62(2H,m),1.05(3H,t);m/z:314[M⁺]。

[0056] 化合物b:

[0057] 2-(3,5-二氟-4-异硫氰基苯基)-5-丙基嘧啶



[0059] 2,6-二氟-4-(5-丙基嘧啶-2-基)苯胺合成

[0060] 将(5-丙基嘧啶-2-基)硼酸16.6克(0.1mol)和2,6-二氟-4-碘苯胺25.4克

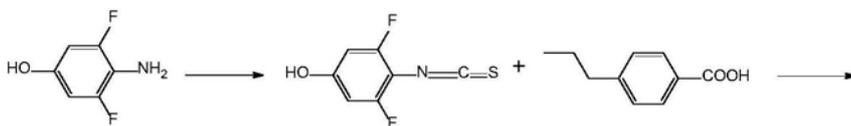
(0.1mol) 溶于500毫升乙醇中,再加入碳酸钠32克(0.3mol),四丁基溴化铵3克(0.01mol),氯化钯/EDTA催化剂20毫升和去离子水300毫升,搅拌回流8小时,冷却后抽滤,得到灰色固体粉末产物20克。

[0061] 2-(3,5-二氟-4-异硫氰基苯基)-5-丙基嘧啶合成

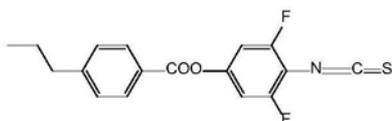
[0062] 将2,6-二氟-4-(5-丙基嘧啶-2-基)苯胺24.9克(0.1mol)和碳酸钙25克(0.25mol),三氯甲烷1升和去离子水500毫升加入到反应瓶中,搅拌同时冰水浴降温到0至5℃,然后缓慢加入用400毫升二氯甲烷溶解的硫光气18.5克(0.16mol),先保持冰水浴搅拌4小时,再室温下搅拌24小时,反应完毕。分液,有机相用0.3M盐酸300毫升洗一次,再用去离子水每次350毫升洗三次,无水硫酸钠干燥,旋干,用石油醚过250克硅胶柱一次,再旋干,然后用2倍重量的四氢呋喃溶解,-30℃下重结晶两到三次至纯度到99%,得到纯品产物18.1克。¹H NMR (400MHz, CDC13): δ8.83 (2H, d), 7.31 (2H, d), 2.64 (2H, t), 1.66 (2H, m), 0.91 (3H, t); m/z: 291 [M⁺]

[0063] 化合物c:

[0064] 3,5-二氟-4-异硫氰基苯酚-4-丙基苯甲酸酯



[0065]



[0066] 3,5-二氟-4-异硫氰基苯酚合成

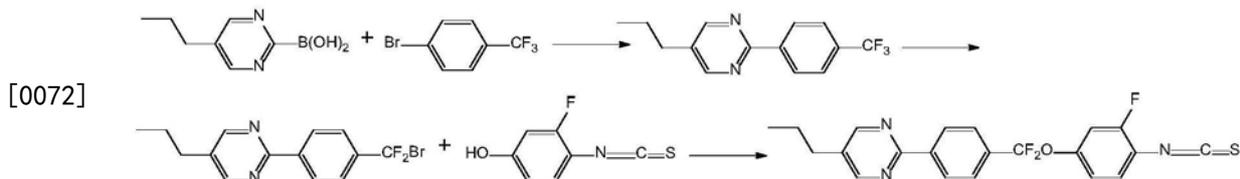
[0067] 将4-氨基-3,5-二氟苯酚14.5克(0.1mol)和碳酸钙25克(0.25mol),三氯甲烷1升和去离子水500毫升加入到反应瓶中,搅拌同时冰水浴降温到0至5℃,然后缓慢加入用400毫升二氯甲烷溶解的硫光气18.5克(0.16mol),先保持冰水浴搅拌4小时,再室温下搅拌24小时,反应完毕。分液,有机相用0.3M盐酸300毫升洗一次,再用去离子水每次350毫升洗三次,无水硫酸钠干燥,旋干,用石油醚过250克硅胶柱一次,再旋干,得到粗品产物8.1克。

[0068] 3,5-二氟-4-异硫氰基苯酚-4-丙基苯甲酸酯合成

[0069] 将3,5-二氟-4-异硫氰基苯酚18.7克(0.1mol)和4-丙基苯甲酸16.4克(0.1mol)以及二环己基碳二亚胺(DCC)30.9克(0.15mol)溶于450毫升三氯甲烷中,再加入4-N,N-二甲氨基吡啶(DMAP)1.2克(0.01mol),室温搅拌8小时。反应完毕,抽滤反应液,少量三氯甲烷淋洗滤饼,收集滤液旋干,用石油醚过250克硅胶柱一次,再旋干,用5倍重量的乙醇-20℃冷冻结晶2到3次得到最终产物27.3克。¹H NMR (400MHz, CDC13): δ8.18 (2H, d), 7.29 (2H, d), 6.99 (2H, d), 2.62 (2H, t), 1.67 (2H, m), 0.91 (3H, t); m/z: 333 [M⁺]

[0070] 化合物d:

[0071] 2-(4-(二氟(3-氟-4-异硫氰基苯氧基)甲基)苯基)-5-丙基嘧啶



[0073] 5-丙基-2-(4-(三氟甲基)苯基)嘧啶合成

[0074] 将1-溴-4-(三氟甲基)苯22.4克(0.1mol)，(5-丙基嘧啶-2-基)硼酸16.6克(0.1mol)，四(三苯基磷)合钯3.5克(3毫mol)，碳酸钠32克(0.3mol)，甲苯150毫升，乙醇100毫升，去离子水100毫升，搅拌回流12小时，反应完冷却，补入100毫升甲苯，分液，水相用甲苯萃取3次，每次50毫升，然后合并有机相，用0.3M盐酸100毫升洗一次，再用饱和食盐水洗两次，每次100毫升。无水硫酸钠干燥，旋干，石油醚过300克硅胶柱一次，旋干得粗品14.1克。

[0075] 2-(4-(溴二氟甲基)苯基)-5-丙基嘧啶合成

[0076] 将5-丙基-2-(4-(三氟甲基)苯基)嘧啶26.6克(0.1mol)溶于100毫升甲苯中，氮气保护下搅拌同时缓慢加入三溴化硼2.5克(0.01mol)，室温反应1小时后再搅拌回流2小时，冷却后加入500毫升冰水，分液，水相用二氯甲烷提取3次，每次100毫升，合并有机相水洗两次，每次100毫升，然后无水硫酸钠干燥，旋干，油泵减压蒸馏，得到油状产物11.5克。

[0077] 3-氟-4-异硫氰基苯酚合成

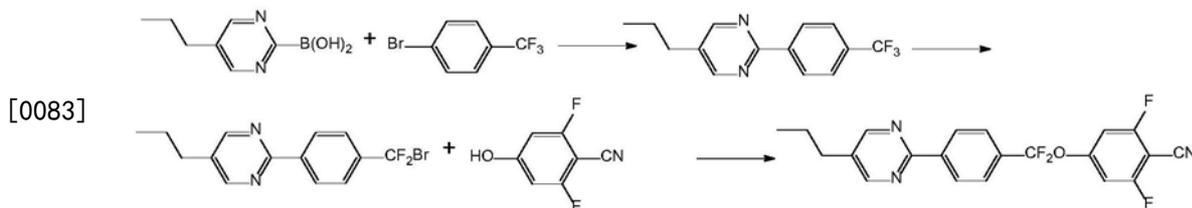
[0078] 将3-氟-4-氨基苯酚12.7克(0.1mol)和碳酸钙25克(0.25mol)，三氯甲烷1升和去离子水500毫升加入到反应瓶中，搅拌同时冰水浴降温到0至5℃，然后缓慢加入用400毫升二氯甲烷溶解的硫光气18.5克(0.16mol)，先保持冰水浴搅拌4小时，再室温下搅拌24小时，反应完毕。分液，有机相用0.3M盐酸300毫升洗一次，再用去离子水每次350毫升洗三次，无水硫酸钠干燥，旋干，用石油醚过250克硅胶柱一次，再旋干，得到粗品10.48克。

[0079] 2-(4-(二氟(3-氟-4-异硫氰基苯氧基)甲基)苯基)-5-丙基嘧啶合成

[0080] 将2-(4-(溴二氟甲基)苯基)-5-丙基嘧啶32.6克(0.1mol)和3-氟-4-异硫氰基苯酚16.9克(0.1mol)溶于350克丙酮中，加入碳酸钾27.6克(0.2mol)，搅拌回流16小时，冷却后过滤旋干得到粗品。用石油醚过300克硅胶柱一次，然后用3倍重量的四氢呋喃结晶两到三次，得到产品19.9克。¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ8.83(2H, d), 8.56(2H, d), 7.42(2H, d), 7.22-7.16(2H, m), 6.75(1H, d), 2.67(2H, t), 1.67(2H, m), 0.91(3H, t); m/z: 415[M⁺].

[0081] 化合物e:

[0082] 4-(二氟(4-(5-丙基嘧啶-2-基)苯基)甲氧基)-2,6-二氟苯氰



[0084] 2-(4-(溴二氟甲基)苯基)-5-丙基嘧啶之前合成步骤参考化合物d。

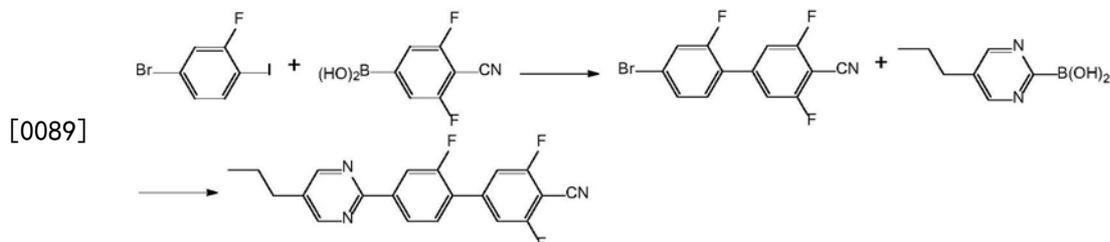
[0085] 4-(二氟(4-(5-丙基嘧啶-2-基)苯基)甲氧基)-2,6-二氟苯氰合成

[0086] 将2-(4-(溴二氟甲基)苯基)-5-丙基嘧啶32.6克(0.1mol)和2,6-二氟-4-羟基苯氰15.5克(0.1mol)溶于350克丙酮中，加入碳酸钾27.6克(0.2mol)，搅拌回流16小时，冷却

后过滤旋干得到粗品。用石油醚过300克硅胶柱一次,然后用3倍重量的四氢呋喃结晶两到三次,得到产品25.7克。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ 8.83 (2H, d), 8.58 (2H, d), 7.42 (2H, d), 7.10 (2H, d), 2.64 (2H, t), 1.67 (2H, m), 0.91 (3H, t); m/z: 401 [M⁺]

[0087] 化合物f:

[0088] 2',3,5-三氟-4'-(5-丙基嘧啶-2-基)-[1,1'-联苯基]-4-腈



[0090] 4'-溴-2',3,5-三氟-[1,1'-联苯基]-4-腈合成

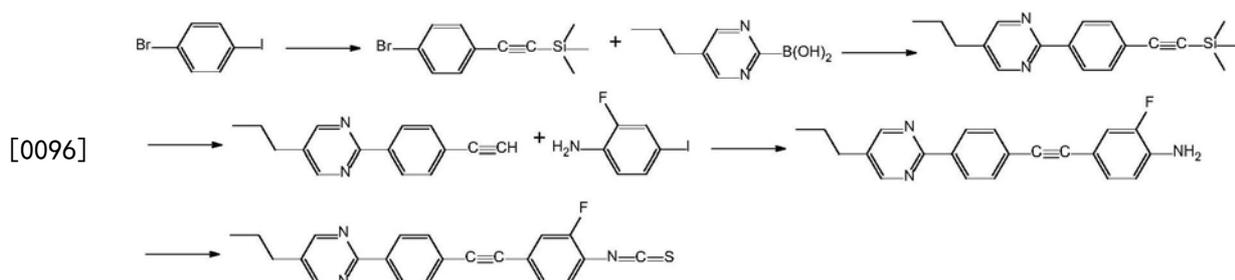
[0091] 将2-氟-4-溴-碘苯30.0克(0.1mol),3,5二氟-4-氰基苯硼酸18.3克(0.1mol),四(三苯基磷)合钯3.5克(3毫mol),碳酸钠32克(0.3mol),甲苯150毫升,乙醇100毫升,去离子水100毫升,搅拌回流12小时,反应完冷却,补入100毫升甲苯,分液,水相用甲苯萃取3次,每次50毫升,然后合并有机相,用0.3M盐酸100毫升洗一次,再用饱和食盐水洗两次,每次100毫升。无水硫酸钠干燥,旋干,石油醚过300克硅胶柱一次,旋干得粗品16.2克。

[0092] 2',3,5-三氟-4'-(5-丙基嘧啶-2-基)-[1,1'-联苯基]-4-腈合成

[0093] 将4'-溴-2',3,5-三氟-[1,1'-联苯基]-4-腈31.2克(0.1mol), (5-丙基嘧啶-2-基)硼酸16.6克(0.1mol),四(三苯基磷)合钯3.5克(3毫mol),碳酸钠32克(0.3mol),甲苯150毫升,乙醇100毫升,去离子水100毫升,搅拌回流12小时,反应完冷却,补入100毫升甲苯,分液,水相用甲苯萃取3次,每次50毫升,然后合并有机相,用0.3M盐酸100毫升洗一次,再用饱和食盐水洗两次,每次100毫升。无水硫酸钠干燥,旋干,石油醚过300克硅胶柱一次,然后用3倍重量的四氢呋喃结晶两到三次,得到产品14.8克。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ 8.83 (2H, d), 7.81 (1H, m), 7.63-7.57 (2H, m), 7.45 (2H, d), 2.64 (2H, t), 1.67 (2H, m), 0.91 (3H, t); m/z: 353 [M⁺]

[0094] 化合物g:

[0095] 2-(4-((3-氟-4-异硫氰基苯基)乙炔基)苯基)-5-丙基嘧啶



[0097] ((4-溴苯基)乙炔基)三甲基硅烷合成

[0098] 将4-溴-碘苯28.3克(0.1mol)和三甲基硅乙炔9.8克(0.1mol),二(三苯基磷)二氯化钯2.3克(3.3毫mol),三苯基磷2.6克(0.01mol),碘化亚铜1.9克(0.01mol),三乙胺150毫升,甲苯60毫升,混合加入反应瓶中,搅拌同时90摄氏度油浴加热,反应12小时,然后冷却旋干,石油醚过300克硅胶柱一次,旋干得粗品25.8克。

[0099] 5-丙基-2-(4-((三甲基硅基)乙炔基)苯基)嘧啶合成

[0100] ((4-溴苯基)乙炔基)三甲基硅烷25.2克(0.1mol),再加入(5-丙基嘧啶-2-基)硼酸16.6克(0.1mol),四(三苯基磷)合铯3.5毫克(3mmol),碳酸钠32克(0.3mol),甲苯150毫升,乙醇100毫升,去离子水100毫升,搅拌回流12小时,反应完冷却,补入100毫升甲苯,分液,水相用甲苯萃取3次,每次50毫升,然后合并有机相,用0.3M盐酸100毫升洗一次,再用饱和食盐水洗两次,每次100毫升。无水硫酸钠干燥,旋干,石油醚过300克硅胶柱一次,旋干得粗品14.1克。

[0101] 2-(4-乙炔基苯基)-5-丙基嘧啶合成

[0102] 5-丙基-2-(4-((三甲基硅基)乙炔基)苯基)嘧啶29.4克(0.1mol)溶于500毫升甲醇,35摄氏度水浴下搅拌同时分批加入氢氧化钾6.7克(0.12摩尔),加完继续反应1小时,然后立刻加入大量去离子水,并用石油醚萃取8次,每次300毫升,然后合并有机相,去离子水300毫升洗一次,无水硫酸钠干燥,旋干,用石油醚过300克硅胶柱一次,再旋干,用2倍重量的石油醚溶解,-30℃下结晶,得到稍黄色晶体14.6克。

[0103] 3-氟-4-((4-(5-丙基嘧啶-2-基)苯基)乙炔基)苯胺合成

[0104] 将2-(4-乙炔基苯基)-5-丙基嘧啶22.2克(0.1mol)和2-氟-4-碘苯胺23.7克(0.1mol),二(三苯基磷)氯化铯2.3克(3.3mmol),三苯基磷2.6克(0.01mol),碘化亚铜1.9克(0.01mol),三乙胺150毫升,甲苯60毫升,混合加入反应瓶中,搅拌同时90℃油浴加热,反应12小时,然后冷却旋干,用四氢呋喃600毫升溶解粗品,再加入活性炭30克回流1小时,趁热过滤,滤液旋干,再用3倍重量四氢呋喃在0℃下结晶,得到深色晶体17.5克。

[0105] 2-(4-((3-氟-4-异硫氰基苯基)乙炔基)苯基)-5-丙基嘧啶合成

[0106] 将3-氟-4-((4-(5-丙基嘧啶-2-基)苯基)乙炔基)苯胺33.1克(0.1mol)和碳酸钙25克(0.25mol),三氯甲烷1升和去离子水500毫升加入到反应瓶中,搅拌同时冰水浴降温到0至5℃,然后缓慢加入用400毫升二氯甲烷溶解的硫光气18.5克(0.16mol),先保持冰水浴搅拌4小时,再室温下搅拌24小时,反应完毕。分液,有机相用0.3M盐酸300毫升洗一次,再用去离子水每次350毫升洗三次,无水硫酸钠干燥,旋干,用石油醚过250克硅胶柱一次,再旋干,然后用2倍重量的四氢呋喃溶解,-30℃下重结晶两到三次至纯度到99%,得到产品17.9克。¹H NMR(400MHz,CDC13): δ8.83(2H,d),7.75-7.67(4H,m),7.31-7.25(3H,m),2.63(2H,t),1.66(2H,m),0.91(3H,t);m/z:373[M⁺]。

[0107] 虽然本发明已经以较好实施例揭露如上,然其并非用以限定本发明。本发明所属技术领域中具有通常知识者,在不脱离本发明的精神和范围内,可做各种的更变与修饰。因此,本发明的保护范围当以权利要求书所界定者为准。