

文章编号:1007-2780(2017)10-0794-05

含乙烷桥键负性液晶的合成及性能

别国军*, 邓 登, 栾允海, 辛兴东, 刘俞彤, 高媛媛, 杜渭松
(西安彩晶光电科技股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要:为了满足液晶光学器件快速响应,提高相容性的要求,设计了含有乙烷桥键的负性液晶材料 3PEPYO2。合成路线以丙基溴苯、对溴苄溴、2,3-二氟-4-乙氧基苯硼酸等为原料,通过采用格氏反应、Wittig 反应和 Suzuki 等反应制备了 3PEPYO2。并通过气相色谱-质谱联用仪、红外、核磁共振对其结构进行了表征。差热分析获知化合物分别于 76.77℃ 进入液晶相。液晶综合参数测试结果表明化合物的 Δn 值为 0.1886, $\Delta\epsilon$ 值为 -0.798。这些化合物在制备快速响应液晶光学器件中可能会有潜在的应用价值。

关键词:乙烷桥键;负性液晶;合成;高折光

中图分类号:O625.22 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173210.0794

Synthesis and properties of ethane-bridged negative liquid crystal

BIE Guo-jun*, DENG Deng, LUAN Yun-hai,
XIN Xin-dong, LIU Yu-tong, GAO Ai-ai, DU Wei-song

(Xi'an Caijing Opto-Electrical Science & Technology Co. LTD., Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to meet the requirements of rapid response, and improve the compatibility, a negative liquid crystal material 3PEPYO2 containing ethane bridge bond was designed. The 3PEPYO2 was prepared by combination of Grignard reaction, Wittig reaction and Suzuki reaction, using propyl bromobenzene, bromobenzyl bromide and 2,3-difluoro-4-ethoxybenzeneboronic acid as raw materials. And the structure was characterized by GC-MS, IR and NMR. The results showed that the compound was immersed in liquid crystal phase at 76.77 °C with Δn value of 0.188 6 and the $\Delta\epsilon$ value of -0.798. The compound may have potential application value in the preparation of fast response and high refractive liquid crystal optics.

Key words: ethane bridge; negative liquid crystal; synthesis; high refraction

1 引言

VA-TFT 显示模式由于具有超宽的可视角、

快速的响应速度以及极高的正面对比度等优点而被广泛地应用于各种大尺寸液晶显示模式中^[1-2]。垂直取向模式(VA)中所有液晶分子在零场时与玻璃基板方向垂直,与垂直入射光线平行。当偏

收稿日期:2017-04-18;修订日期:2017-05-30.

基金项目:2014 年西安市科技企业小巨人资助项目(No.CX1416)

Supported by Little Giant Project for Science and Technology Enterprises of Xi'an(No.CX1416)

* 通信联系人, E-mail:biezhi510@163.com

振片正交时,会显示良好的暗态,因此该类器件有良好的对比度。在该模式下所用液晶的介电各向异性($\Delta\epsilon$)呈现负性^[3-4]。人们对负性液晶材料进行了大量的研究,发明了一批具有低黏度、高负介电、化学性能稳定的液晶单体^[5-8]。为了满足快速响应的需要,20℃时旋转黏度(γ_1)应为100 mPa·s左右^[9-10]。为了后续与液晶盒相匹配,光学各向异性(Δn)值范围应在0.07~0.11之间^[11]。2,3-二氟苯基结构具有较大的负介电各向异性^[12],目前研究的负性液晶材料主要有环己基-2,3-二氟苯类,双环己基-2,3-二氟苯类,环己基苯基-2,3-二氟苯类,苯基-2,3-二氟苯类,联苯苯基-2,3-二氟苯类等^[1]。我们设计并合成了一种含有乙烷桥键的3PEPYO2负性液晶,对其进行了表征,研究了其性能。

2 实验

2.1 原料和仪器

4-丙基溴苯(上海邦成化工有限公司),4-乙氧基-2,3-二氟苯硼酸(上海邦成化工有限公司),对溴苄溴(武汉远成共创科技有限公司),5%钯炭(陕西瑞科新材料股份有限公司)

镁粉,四氢呋喃(THF),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),浓盐酸,石油醚,三苯基膦,甲苯,叔丁醇钾,乙醇,四丁基溴化铵,甲苯等均为市售分析纯。

Agilent 7820A 型气相色谱仪(GC);美国 Nicolet 公司 60SXR-FTIR 型红外光谱仪(FTIR),溴化钾压片;瑞士 Bruker AV500 核磁共振仪(NMR)(500 MHz,CDCl₃/TMS);美国热电 DSQ-1 型气质联用仪(GC-MS);美国 TA 公司 Q20 示差扫描量热仪(DSC),升温速度5℃/min,氮气流量为40 mL/min;日本爱宕 ATAGO NAR-4T 阿贝折光仪;美国 INSTECH 公司生产的 IV-cust 型液晶测试仪。

2.2 产品合成

2.2.1 合成路线

根据目标产物的结构特点,本文设计了一条简单有效的合成路线。采用的合成路线如图1所示。

2.2.2 4-丙基苯甲醛的合成

在装有搅拌,冷凝管,滴液漏斗和温度计的250 mL 四口瓶中,N₂保护下,加入4.4 g 干燥的

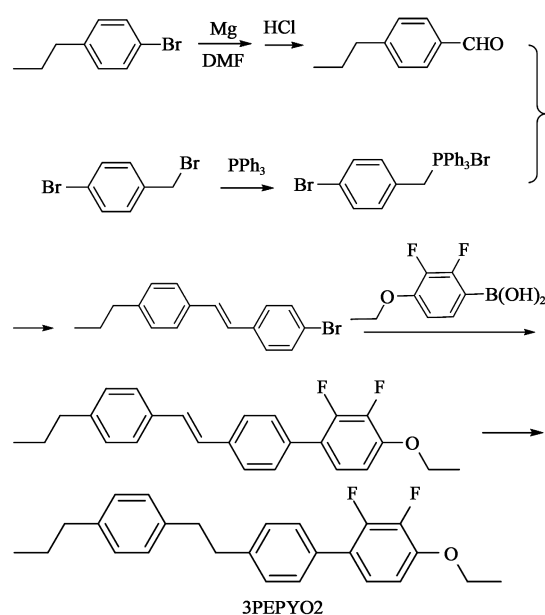


图1 3PEPYO2的合成路线

Fig.1 Synthesis route of 3PEPYO2

镁粉和20 mL THF,搅拌下滴加5 g 4-丙基溴苯引发反应,引发后,控制体系微回流,滴加用50 mL THF 溶解的25 g 4-丙基溴苯。滴加完全后,保持微回流反应1 h,滴加22 g 干燥的DMF,反应1 h。然后在20℃下滴加浓盐酸25 mL,搅拌反应1 h。每次用30 mL 石油醚萃取三次,合并有机相,干燥浓缩。得到17.5 g 4-丙基苯甲醛。收率:78.36%,含量98.15%。

2.2.3 对溴苄基三苯基溴膦盐的合成

在装有搅拌,冷凝管和温度计的250 mL 三口瓶中,N₂保护下,加入35 g 对溴苄溴,40 g 三苯基膦和150 mL 甲苯,搅拌下回流反应2 h,析出大量固体,冷却至室温后过滤,滤饼用30 mL 甲苯淋洗,烘干得到对溴苄基三苯基溴膦盐67 g。收率:93.4%,含量99.56%。

2.2.3 4-(4-正丙基苯乙烯基)溴苯的合成

在装有搅拌,冷凝管,滴液漏斗和温度计的500 mL 四口瓶中,N₂保护下,加入55 g 对溴苄基三苯基溴膦盐和200 mL THF,冷却至0℃,加入13.30 g 叔丁醇钾,反应30 min后,滴加16.7 g 4-丙基苯甲醛和20 mL THF 的溶液。反应30 min后,加入50 mL 水,每次用100 mL 甲苯萃取,合并有机相,干燥浓缩。用乙醇重结晶,得到4-(4-正丙基苯乙烯基)溴苯28.1 g。收率86.88%,含量99.34%。

2.2.3 4-乙氧基-2,3-二氟-4'-(4-正丙基苯乙烯基)联苯的合成

在装有搅拌,冷凝管和温度计的 500 mL 三口瓶中, N_2 保护下,加入 20 g 4-(4-正丙基苯乙烯基)溴苯,14.75 g 4-乙氧基-2,3-二氟苯硼酸,6.4 g 四丁基溴化铵,再加入 100 mL 甲苯,100 mL 乙醇和 100 mL 水。搅拌 10 min 后,加入 0.8 g 5% 钯炭,升温回流 1.5 h,取样分析 4-(4-正丙基苯乙烯基)溴苯反应完全后,停止反应,加入 100 mL 水,分液,水相分别用 100 mL 甲苯萃取三次,合并有机相,干燥浓缩。得到的粗品用乙醇重结晶,得到 4-乙氧基-2,3-二氟-4'-(4-正丙基苯乙烯基)联苯 21.16 g,收率 84.21%,含量 99.56%。差示扫描量热仪(DSC)测得熔点 121.39 °C,清亮点 146.54 °C。

MS(70 eV) m/z (%): 380 (M^+ , 38), 247 (100), 219(54), 133(53), 91(35)。

^1H NMR($CDCl_3$ /TMS): 0.929~0.958(t, 3H), 1.464~1.492(t, 3H), 1.599~1.674(m, 2H), 2.550~2.581(t, 2H), 2.933~2.938(d, 4H), 4.139~4.180(m, 2H), 6.770~6.806(m, 1H), 7.067~7.088(m, 1H), 7.101~7.142(m, 4H), 7.257~7.272(d, 2H), 7.415~7.434(m, 2H)。

FTIR(KBr, cm^{-1}): 2 961, 2 932, 2 869, 1 620, 1 504, 1 471, 1 409, 1 395, 1 312, 1 293, 1 226, 1 199, 1 111, 1 104, 1 069, 970, 949, 885, 844, 830, 795, 733, 628, 594, 555, 533。

2.2.3 4-乙氧基-2,3-二氟-4'-(4-正丙基苯乙烯基)联苯

在 1 000 mL 高压釜中,加入 200 mL THF, 20g 4-乙氧基-2,3-二氟-4'-(4-正丙基苯乙烯基)联苯和 0.2g 5% 钯炭,用氢气置换三次后,常温,0.2MPa 下加氢反应,待不再吸氢后停止反应。过滤掉钯炭,浓缩溶剂,得到粗品,用甲苯和乙醇重结晶得到产品 15 g,收率 74.6%,含量 99.90%。

DSC 测得熔点 76.77 °C,清亮点 107.29 °C。

MS(70 eV) m/z (%) 379 ($M+1$, 27), 378 (M^+ , 100), 349(51), 321(20), 160(42)。

^1H NMR($CDCl_3$ /TMS): 0.929~0.958(t, 3H), 1.464~1.492(t, 3H), 1.599~1.674(m, 2H), 2.550~2.581(t, 2H), 2.933~2.938(d,

4H), 4.139~4.180(m, 2H), 6.770~6.806(m, 1H), 7.067~7.088(m, 1H), 7.101~7.142(m, 4H), 7.257~7.272(d, 2H), 7.415~7.434(m, 2H)。

FTIR(KBr, cm^{-1}): 2 961, 2 932, 2 857, 1 624, 1 504, 1 472, 1 407, 1 397, 1 312, 1 291, 1 229, 1 200, 1 111, 1 102, 1 069, 896, 843, 832, 796, 733, 623, 584, 546, 526。

2.3 液晶性能参数测试

针对该款液晶,调制介电各项异性趋近于零,且溶解性较好的母体配方,将单体以 10% 的比例添加到母体配方中制得混合配方,利用日本爱宕 ATAGO NAR-4T 阿贝折光仪,在 25 °C 下,分别测定母体配方和混合配方的 Δn 。利用美国 IN-STECH 公司生产的 IV-cust 型液晶测试仪,在 25 °C,1 kHz 条件下,分别测定母体配方和混合配方的 $\Delta\epsilon$,进而对单体性能进行外推计算,测试结果如表 1。

表 1 目标化合物的物理性能测试

Tab.1 Physical properties test of target compound

配方	$T_{NI}/^{\circ}C$	$\Delta\epsilon$	Δn
host	56.70	0	0.073 6
host+3PEPYO2	61.87	-0.079 8	0.085 1
3PEPYO2	108.4	-0.798	0.188 6

由于单体液晶的物理参数(清亮点、双折射率、介电常数)具有近似线性加和规律,因此可以按照下式推算单体液晶的物理参数^[10]:

$$\Delta\epsilon_{\text{comp}} = (\Delta\epsilon_{\text{mix}} - \Delta\epsilon_{\text{host}} \times 0.9) / 0.1,$$

$$\Delta n_{\text{comp}} = (\Delta n_{\text{mix}} - \Delta n_{\text{host}} \times 0.9) / 0.1,$$

$$T_{\text{comp}} = (T_{\text{mix}} - T_{\text{host}} \times 0.9) / 0.1.$$

为了推算 3PEPYO2 负性液晶单体旋转粘度 γ_1 ,将此单体以 5% 的比例添加到母体配方中,测试混晶的 T_{offx} 和 K_{33x} ,将一款已知旋转粘度的负性液晶单体反式,反式-4-正丙基-4'-正戊基-1,1'-双环己烷(35CC)($\gamma_1 = 31$ mPS)以同样的比例添加到母体配方中测试 T_{offy} 和 K_{33y} 。利用美国 IN-STECH 公司生产的 IV-cust 型液晶测试仪,在 25 °C,60 Hz 条件下,分别测定混合配方的 T_{off} 和 K_{33} ,进而对单体性能进行外推计算,测试结果如表 2。

根据 VA 模式下 $T_{\text{off}} \propto (\gamma_{1*} d^2)/(\pi^2 K_{33})$ 、 $\gamma_{1*} = \gamma_1 - 2\alpha^2/(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) \approx \gamma_1$, 推出 $T_{\text{offx}}/T_{\text{offy}} = [(\gamma_{1*} d^2)/(\pi^2 K_{33x})]/[(\gamma_{1*} d^2)/(\pi^2 K_{33y})]$, 进而得到: $\gamma_{1x} = T_{\text{offx}} \gamma_{1y} K_{33x}/(T_{\text{offy}} \times K_{33y})$

表 2 目标化合物的旋转粘度测试

Tab.2 Rotational viscosity test of target compound

	T_{Off}	K_{33}	γ_1/mPS
host+ 3PEPYO2	14.274	11.75	3PEPYO2=36.89
host+35CC	11.953	11.79	35CC=31

3 结果与讨论

在构建乙烷桥键的过程中一般需要进行加氢反应,在加氢过程中如果使用 4-(4-丙基苯乙基)溴苯(3PEPBr)必然会导致大量的掉溴化合物,从而导致收率下降严重。我们结合产品的特点,先进行 Suzuki 对接后,再进行加氢反应,可以有效地避免副反应的发生,提高收率。

本合成路线,步骤简单,原料易得,采用易得相对便宜且易回收的 Pd/C 代替昂贵催化剂 Pd(PPh_3)₄。为制备这一类化合物提供了一条有效

的途径。

从液晶测试数据中可以看出,3PEPYO2 通过混晶测试外推的清亮点与实测的清亮点误差在 1%。

物理测试表明,化合物 3PEPYO2 具有温域宽,负介电等特点,能够很好的调节混合液晶的温域。该化合物具备较高的折光率,可以应用与薄盒,降低盒厚,并且具有较低的粘度利于提高器件响应速度,在液晶显示中具有较好的应用前景。

4 结 论

本文设计并合成含有乙烷桥键的负性液晶材料 3PEPYO2。以丙基溴苯、对溴苄溴、2,3-二氟-4-乙氧基苯硼酸等为原料,通过采用格氏反应、Wittig 反应和 Suzuki 等常规反应制备,为合成这一类的化合物提供了一种有效的途径。通过红外、核磁共振对其结构进行了表征。确定得到的产物为我们所设计的结构。通过 DSC 测定了其相转变温度,熔点 76.77℃,清亮点 107.29℃。并完成了其液晶综合性能的测试, $\Delta\epsilon$ 和 Δn 分别为-0.798 和 0.188 6,可能在快速响应液晶等方面具有潜在应用价值。

参 考 文 献:

- [1] 胡明刚,李建,安忠维.VA-TFT 用负介电各向异性液晶材料研究进展[J].化工新型材料,2007,35(5):5-6,12.
HU M G, LI J, AN Z W. Progress of liquid crystal materials for VA-TFT [J]. *New Chemical Materials*, 2007, 35(5): 5-6, 12. (in Chinese)
- [2] CHEN Y, PENG F L, YAMAGUCHI T, *et al.* High performance negative dielectric anisotropy liquid crystals for display applications [J]. *Crystals*, 2013, 3(3): 483-503.
- [3] YUN H J, JO M H, JANG I W, *et al.* Achieving high light efficiency and fast response time in fringe field switching mode using a liquid crystal with negative dielectric anisotropy [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(9): 1141-1148.
- [4] GAUZA S, JIAO M Z, WU S T, *et al.* High birefringence and low viscosity negative dielectric anisotropy liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(2): 1401-1408.
- [5] 苏新艳,范程士,李继响,等.含亚甲氧基桥键负性单体液晶的制备及性能研究[J].液晶与显示,2016,31(4): 353-357.
SU X Y, FAN C S, LI J X, *et al.* Preparation and properties of oxymethylene-bridged negative liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(4): 353-357. (in Chinese)
- [6] DZIADUSZEK J, KULA P, DABROWSKI R, *et al.* General synthesis method of alkyl - alkoxy multi-fluorotolanes for negative high birefringence nematic mixtures [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(2): 239-247.
- [7] ISHINABE T, MIYASHITA T, UCHIDA T. Wide-viewing-angle polarizer with a large wavelength range [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41(7A): 4553-4558.

- [8] 贡国良, 郑成武, 华瑞茂. 含链端烯基负性液晶单体的合成及其性能研究[J]. 液晶与显示, 2013, 28(4): 510-515.
YUN G L, ZHENG C W, HUA R M. Preparation and characteristics of terminal alkeny-bearing lateral fluoro-benzene negative liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(4): 510-515. (in Chinese)
- [9] CHOŁUJ A, KULA P, DABROWSKI R, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of laterally fluorinated alkyl 4'-alkylterphenyl-4-yl carbonate liquid crystals [J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(5): 891-900.
- [10] HIRD M, GRAY G W, TOYNE K J. The synthesis and transition temperatures of some *trans*-4-alkylcyclohexylethyl-substituted 2,3-difluorobiphenyls [J]. *Liquid Crystals*, 1992, 11(4): 531-546.
- [11] ZIOBRO D, DZIADUSZEK J, FILIPOWICZ M, *et al.* Synthesis of fluorosubstituted three ring esters and their dielectric properties [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2009, 502(1): 258-271.
- [12] 樊邦棣, 莫畏. 一些高负介电各向异性芳酯类液晶的合成及其性质的研究[J]. 化学试剂, 1984, 6(2): 70-76.
FAN B D, MO W. Synthesis and properties of some aryl ester-type liquid crystals with highly negative dielectric anisotropy [J]. *Chemical Reagents*, 1984, 6(2): 70-76. (in Chinese)

作者简介: 别国军(1981—), 男, 湖北天门人, 工程师, 主要从事光电材料的合成与研究。E-mail: biezhi510@163.com