

文章编号:1007-2780(2017)04-0258-07

端烯多氟三联苯液晶的合成与性能研究

员国良^{1,2*}, 王明霞, 张虎波, 张 伟, 孟劲松, 康素敏, 华瑞茂^{1,2,3}

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091;

3. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘要:为了适应快速响应的要求,液晶盒的设计向低盒厚的方向发展,所以对液晶折射率的要求趋向于增大,设计混合液晶配方趋向于考虑添加更多浓度的多苯环结构的液晶单体。三联苯液晶由于具有大的折射率、低的旋转黏度、高的清亮点是开发高折射率液晶配方的必要成分,常见的三联苯液晶往往是介电中性或很大的极性,本文设计、合成、评测了一类端烯多氟三联苯液晶单体,含有丙烯醚端基、丁烯端基,相对于常见单体,具有较大的光学各向异性 Δn 、中等的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 、较高的清亮点 CP,并对其表现出的性能参数与液晶分子结构之间的关系进行了初步分析探讨,通过 GC-MS、NMR 等分析方法对结构进行了表征。

关 键 词: 三联苯;液晶;多氟液晶;端烯

中图分类号: O753.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20173204.0258

Synthesis and properties of terphenyl liquid crystals containing vinyl and multi fluorine

YUN Guo-liang^{1,2*}, WANG Ming-xia, ZHANG Hu-bo, ZHANG Wei,MENG Jin-song, KANG Su-ming, HUA Rui-mao^{1,2,3}

(1. Shijiazhuang ChengzhiYonghua Display Material Co. Ltd, Shijiazhuang 050091, China;

2. Hebei Engineering & Technology Center for FPD Material, Shijiazhuang 050091, China;

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to adapt to the requirements of rapid response, the design of the liquid crystal cell tends to lower thickness. It requests that the birefringence of the liquid crystal tends to be increased and the design of mixed crystal tends to add more concentration of multi-benzene liquid crystal monomer. Since terphenyl liquid crystal has a large birefringence, low rotational viscosity and high clearing point, it becomes an essential component of high birefringence liquid crystal formulations. Common terphenyl liquid crystal generally has neutral dielectric or great polardielectric. This paper studied a class of terphenyl liquid crystal containing vinyl and multi fluorine. They included the classes of Propylene ether and Butene. With respect to the common monomers, they have larger optical anisotropy.

收稿日期: 2016-09-12; 修订日期: 2016-11-21.

基金项目: 河北省科技支撑计划项目 (No. 13211202D)

Supported by Science and Technology Support Program of Hebei Province (No. 13211202D)

* 通信联系人, E-mail: yungl@slichem.com

py Δn , medium dielectric anisotropy $\Delta\epsilon$, higher clearing point CP. In the paper, we have conducted a preliminary analysis to explore the relationship between the performance parameters and the structures of the liquid crystal molecules. We also characterized the liquid crystal structure by the analytical methods like GC-MS and NMR.

Key words: terphenyl; liquid crystal; multi fluorine LC; vinyl

1 引言

液晶分子通常含有主体环结构、烷基链、极性基团、侧向基团、连接基团等,液晶分子的结构决定其物理性质与光学性能,液晶分子各类基团的引入,有时仅仅是一个氟原子的引入或位置改变都会给液晶的物理与光学性能带来很大的影响,而且一般不会仅仅带来大家希望的性能改善,往往是一些参数改善,而另一些参数向不希望看到的方向变化,所以对液晶分子的评价要“权衡利弊”。液晶分子的性能各异,可以应用在不同目的的配方开发中,用以调节、平衡各类参数^[1-2]。

液晶单体从极性角度(分子永久偶极矩方向与分子长轴方向平行或垂直)分类,可以分为正性、负性以及中性液晶,中性液晶广泛应用于正性和负性混合液晶的调配,用以调节黏度、光学各向异性 Δn 、介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 、清亮点 CP、弹性常数等参数。

液晶也可以从黏度、折射率、清亮点、弹性常数大小等角度来区分,因此会有不同的分属。同一个液晶分子的各个性能之间的关系往往又是相互关联相互影响的,比如极性大或清亮点高的液晶黏度往往较大、大弹性常数的液晶往往低温互溶性不够好、多氟取代的液晶(SFM)具有大的偶极矩,往往清亮点较低,目前没有理论或工具能够准确地预测一个确定结构表现出的性能参数,所以新液晶单体设计开发往往要经历“试验-失败-再试验”的过程。液晶配方工程师要协调各个单体的所有参数对液晶参数的不同程度的影响才能调节出特定的参数混合液晶。

液晶分子的主体环结构大部分是环己烷、苯环、氟代苯环、四氢吡喃环、二恶烷环、嘧啶环、萘环等。为了实现快速响应,液晶盒越做越薄,这就需要液晶具有更大的折射率。嘧啶环由于本身是大的共轭体系、有两个 N 原子可以提供未成键 n 电子,因而非常适合于提高液晶分子的折射率,但

是 n 电子容易在 UV 下被激发,因此此类结构往往在 UV 下表现的不够稳定,不能够应用在对 VHR 要求很高的 TFT 液晶中,TFT 液晶领域应用最多的是多苯环类液晶(C、D)来提升折射率。

液晶单体 C 中间苯环的 F 原子对于液晶分子长轴方向和短轴方向的偶极矩贡献基本相等,液晶分子基本表现为介电中性^[2];液晶单体 D 由于 4 个 F 的协同作用,表现出很大的极性,介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 达到 19.5,属于强极性单体。三联苯结构侧向引入氟原子是非常必要的,会较强烈的抑制分子的有序堆积而导致吸出晶体,所以主要是为了改善液晶的低温溶解性,同时也会付出清亮点下降等代价^[3-6]。

氯丙烯及其格氏试剂价格低廉,制备容易,本文采用氯丙烯及其格氏试剂通过醚化或偶联法合成了一类端链含有丙烯醚类、丁烯类三氟三联苯液晶单体 A、B,评测、分析讨论了其 n_o 、 n_e 、 Δn 、 $\Delta\epsilon$ 、CP 等参数与单体结构之间的关系。

2 合成

2.1 实验原料以及测试仪器

2.1.1 实验原料

实验中所用原料主要有以下几种:

溶剂、硅胶、无水碳酸钠、四三苯基膦合钼、间氟苯硼酸、叔丁醇钾、丁基锂、3,5-二氟溴苯、硼酸三甲酯、双氧水、氯丙烯、对丙基溴苯等采购自上海国药集团化学试剂有限公司,化学纯;其他原材料为石家庄诚志永华显示材料有限公司自产;测定单体液晶化合物相关参数所用的母体液晶是 SLC0112,其主要参数为 CP=73 °C, $\Delta n=0.089$, $\Delta\epsilon=1.9$,由石家庄诚志永华显示材料有限公司自产。

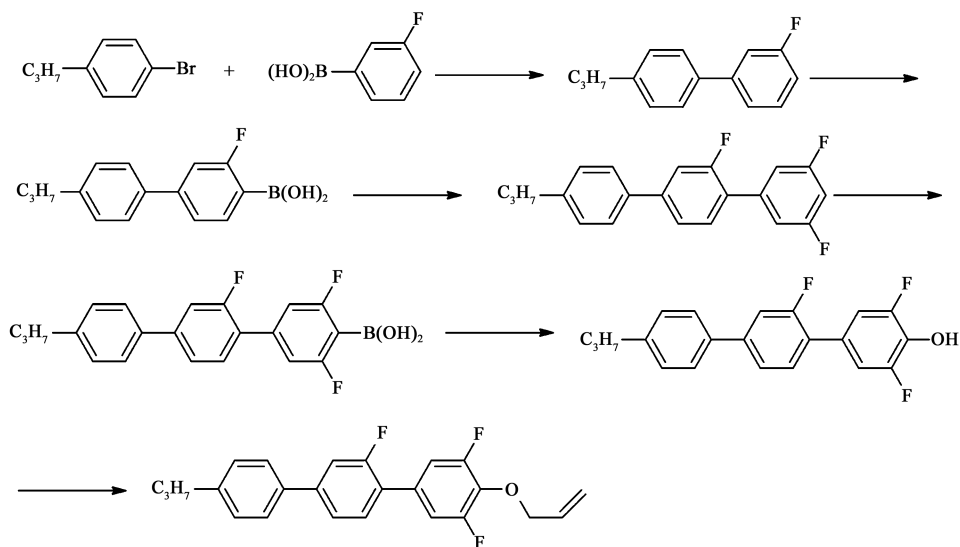
2.1.2 测试仪器

测试仪器主要有 DSC822e 型差热分析扫描仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)、HP6820 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司)、HP5890-5972 型气质谱联用仪(GC-MS)(美国 Agilent 公司)、2WAI

型阿贝折射仪(上海)、HP-4284A 型电容电抗测试仪。

2.2 丙烯醚三联苯类液晶的合成

丙烯醚三联苯类液晶的合成路线如下:



2.2.1 3-氟-4'-丙基-1,1'-联苯的合成

28.0 g 间氟苯硼酸、43.8 g 4-丙基溴苯、23.3 无水碳酸钠、80 mL 去离子水、100 mL 95% 乙醇、100 mL 甲苯一并投入 500 mL 三口瓶中,搅拌、N₂ 气流下加入 1.15 g 四三苯基膦合钯,加热至回流,保持 4 h,降温至 30 °C。

分液,水相用 50 mL 甲苯萃取,合并有机相,水洗至中性,减压下蒸出甲苯,石油醚溶解,过硅胶柱,得到无色透明液体,减压下蒸出石油醚,得到粗产物 42 g。

减压蒸馏,收集 240~250 °C/10 mmHg 馏分 36.4 g,GC:96.8%,收率:85%。

2.2.2 3-氟-4'-丙基-1,1'-联苯-4-硼酸的合成

500 mL 三口瓶中加入 36.4 g 3-氟-4'-丙基-1,1'-联苯,200 mL THF,N₂ 气流下加入 20.9 g 叔丁醇钾,降温至 -80 °C,滴加 76 mL 浓度为 2.5 M 的丁基锂,加完维持低温 30 min,再滴加硼酸三甲酯 20.8 g,加完维持低温 30 min,逐渐升温至 -50 °C。

将反应液倒入稀盐酸水中,搅拌水解,分液,萃取,水洗有机相,无水硫酸钠干燥,减压下蒸出溶剂,加入石油醚分散产物,冰箱中冷冻,过滤固体产物,得到浅黄色固体硼酸 28.5 g。HPLC: 98.6%,收率:65%。

2.2.3 2',3,5-三氟-4"-正丙基-1,1':4',1"-三联苯的合成

28.5 g 3-氟-4'-丙基-1,1'-联苯-4-硼酸、23.3 g 3,5-二氟溴苯、12.7 无水碳酸钠、60 mL 去离子

水、75 mL 95% 乙醇、75 mL 甲苯一并投入 500 mL 三口瓶中,搅拌、N₂ 气流下加入 0.63 g 四三苯基膦合钯,加热至回流,保持 4 h,降温至 30 °C。

常规处理得到粗产物 35 g,无水乙醇重结晶一次得到白色晶体 28.8 g,GC: 98.8%,收率:80%。

2.2.4 2',3,5-三氟-4"-正丙基-1,1':4',1"-三联苯-4-硼酸的合成

500 mL 三口瓶中加入 28.8 g 2',3,5-三氟-4"-正丙基-1,1':4',1"-三联苯,150 mL THF,N₂ 气流下降温至 -80 °C,滴加 40 mL 浓度为 2.5 M 的丁基锂,加完维持低温 30 min,再滴加硼酸三甲酯 10.4 g,加完维持低温 30 min,逐渐升温至 -50 °C。

将反应液倒入稀盐酸水中,搅拌水解,分液,萃取,水洗有机相,无水硫酸钠干燥,减压下蒸出溶剂,加入石油醚分散产物,冰箱中冷冻,过滤固体产物,得到浅黄色固体硼酸 29.4 g。HPLC: 98.8%,收率:90%。

2.2.5 2',3,5-三氟-4"-正丙基-4-羟基-1,1':4',1"-三联苯的合成

29.4 g 2',3,5-三氟-4"-正丙基-1,1':4',1"-三联苯-4-硼酸溶于 150 mL THF,搅拌下滴加 0.2 mol 15% 浓度的双氧水,加完回流下反应 3 h,常规处理。

无水乙醇重结晶 2 次,得到白色晶体 20.7 g,GC:99.3%,收率:76%。

2.2.6 4-丙烯氧基-2',3,5-三氟-4"-正丙基-1,1':4',1"-三联苯的合成

20.7 g 2',3,5-三氟-4"-正丙基-4-羟基-1,1':4',1"-三联苯

1'-三联苯溶于 100 mL THF,加入 13.8 g 无水碳酸钾,室温下滴加 11.4 g 氯丙烯(经过重蒸),加完回流 4 h。

常规处理,粗产物过硅胶柱,无水乙醇重结晶 3 次,得到白色晶体 18.5 g,收率 81%,GC:99.8%。

MP: 43.6°C CP: 110°C (DSC)

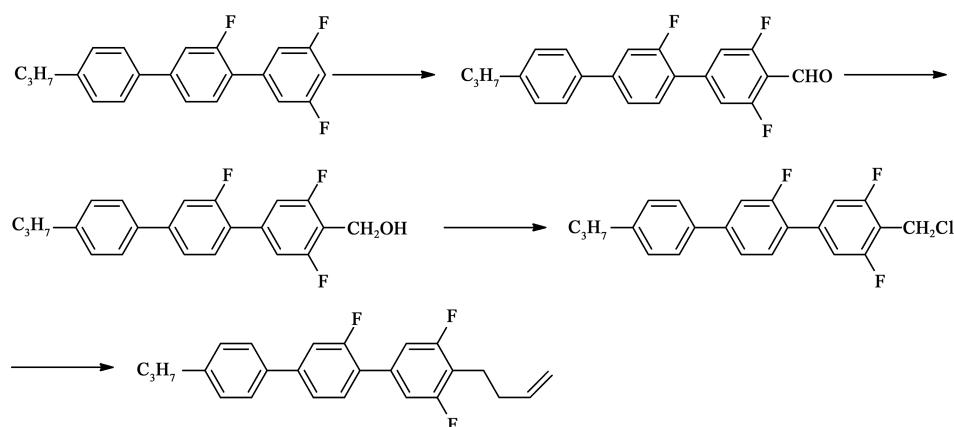
GC-MS: m/z (%): 382 ($M^+ - 31$), 341

(100), 312(46), 284(8)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ 7.54~7.16 (m, 9H), 6.11~6.07 (m, 1H), 5.36 (dd, $J = 63.2$ Hz, 2H), 4.71 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.65 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.747~1.654 (m, 2H), 0.994 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H)

2.3 丁烯类三联苯类液晶的合成

丁烯类三联苯类液晶的合成路线如下:



2.3.1 2',3,5-三氟-4'-正丙基-4-甲酰基-1,1':4,1''-三联苯的合成

500 mL 三口瓶中加入 28.8 g 2',3,5-三氟-4'-正丙基-1,1':4,1''-三联苯,150 mL THF, N_2 气流下降温至 -80°C ,滴加 40 mL 浓度为 2.5M 的丁基锂,加完维持低温 30 min,再滴加 DMF 7.3 g,加完维持低温 30 min,逐渐升温至 -50°C 。

将反应液倒入稀盐酸水中,搅拌水解,分液,萃取,水洗有机相,无水硫酸钠干燥,减压下蒸出溶剂,异丙醇重结晶,得到白色晶体 28.3 g。HPLC:98.7%,收率:91%。

2.3.2 2',3,5-三氟-4'-正丙基-4-羟甲基-1,1':4,1''-三联苯的合成

28.3 g 2',3,5-三氟-4'-正丙基-4-甲酰基-1,1':4,1''-三联苯溶于 120 mL THF,室温下滴加 5.4 g KBH_4 的水溶液,加热回流,TLC 跟踪反应进程至原料消失,常规处理。

得到白色晶体 26.3 g,收率:93%。

2.3.3 2',3,5-三氟-4'-正丙基-4-氯甲基-1,1':4,1''-三联苯的合成

26.3 g 2',3,5-三氟-4'-正丙基-4-羟甲基-1,1':4,1''-三联苯溶于 100 mL 二氯甲烷,控温 $5\sim 10^\circ\text{C}$,滴加 1 滴 DMF,滴加 10 g SOCl_2 ,加完在室温

下搅拌反应 5 h。

加水,洗去残余的酸,蒸出二氯甲烷,无水乙醇重结晶,得到 24.5 g 白色晶体,GC:99.1%,收率:89%。

2.3.4 4'-丁烯基-2',3,5-三氟-4'-正丙基-1,1':4,1''-三联苯的合成

4.8 g 镁屑投入 500 mL 三口瓶,20 mL THF 覆盖,氮气置换空气,加热至 50°C ,滴加 2~5 mL 由 0.2 mol 氯丙烯和 180 mL THF 配制的溶液引发反应,确认引发后,再降温至 5°C ,滴加剩余的氯丙烯,加完后维持 1 h 待用。

24.5 g 2',3,5-三氟-4'-正丙基-4-氯甲基-1,1':4,1''-三联苯溶于 120 mL THF, $20\sim 30^\circ\text{C}$ 下滴加上述氯丙烯格式试剂,滴加完在室温下反应至 TLC 跟踪反应进程原料消失,常规处理,粗产物石油醚溶解过硅胶柱,石油醚重结晶三次,得到白色晶体 18.7 g,GC:99.91%,收率:75%。

MP: 95.0°C (DSC)

GC-MS: m/z (%), 380 ($M^+ - 42$), 351 (17), 339 (100), 310 (38)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.50~7.06 (m, 9H), 5.92~5.82 (m, 1H), 5.07~4.98 (m, 2H), 2.79 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.62 (d, $J = 7.2$

Hz, 2H), 2.37 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.714 ~ 1.621 (m, 2H), 0.964 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H)

3 性能参数

将液晶单体 A、B、C、D 分别溶解于一个液晶混合物中, 测试加入单体前后液晶混合物的各项参数, 以此推算液晶单体参数, 见表 1。

三联苯液晶参数测量方法:

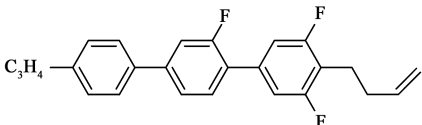
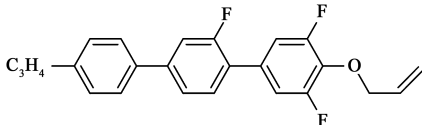
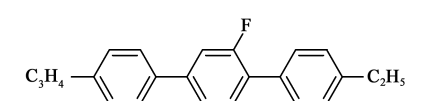
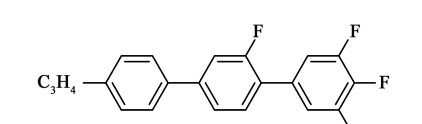
(1) 清亮点 CP 是用 TA-2010 型差热分析扫描仪: 初始温度 10 °C, 升温速度为 10 °C/min, 升

温至 260 °C;

(2) 光学各向异性 (Δn 、 n_o 、 n_e) 的测定是使用 NAR-4T 型阿贝折射仪, 钠光源 (589 nm), 25 °C 下, 测定由质量比为 9 : 1 的 SLC0112 母体液晶与待测单体调配而成的液晶, 再推算出纯的待测单体的参数;

(3) 介电各向异性 ($\Delta\epsilon$) 是用 HIOKI3522-50 型电容电抗测试仪, 在 25 °C、1 KHz 条件下测定由质量比为 9 : 1 的 SLC0112 母体液晶与待测单体调配而成的液晶, 再推算出纯的待测单体的参数。

表 1 三联苯类液晶性能参数
Tab.1 Parameters of terphenyl liquid crystals

		n_o	n_e	Δn	$\Delta\epsilon$	CP
A		1.510	1.738	0.228	6.0	75
B		1.509	1.752	0.243	6.5	101
C		1.532	1.804	0.272	0.8	129
D		1.517	1.727	0.210	19.5	49

4 讨 论

A、B、C、D 四种单体都属三联苯单体, 共轭体系较大, n_e 都在 1.700 以上, 光学各向异性 Δn 都在 0.200 以上, 开发混合液晶时, 适用于向高的方向调节混合液晶的折射率; A、B 光学各向异性 Δn 、介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 、清亮点 CP 都处于相对适中的水平, 含有端烯基结构, 低温溶解性较好, 适合于液晶混合物的开发。

氟原子的影响: A、B 液晶与 C 相比, 第三个苯环多了 2 个氟原子, 带来了介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 的增加, 由接近中性 (0.8) 增加到 6 左右; 然而, 与

D (19.5) 相比, 仅少一个氟, 介电相差 13.5, 显然不会是由于 D 多出的一个氟单独的影响, 因为一个氟提供的介电一般不会超过 5。

D 尾端具有吸电子效应的 4 个氟原子易形成累积效应, 电子云偏移较大, 因此显示出了较大的介电各向异性, A、B 液晶 4 位的烯基或烯氧基破坏了这种效应, 导致介电的大幅度下降; 也或是 A、B 液晶首尾是烷基或烯基, 易于反向排列, 而导致介电的下降。

A、B 比 C 多了两个氟, 两个氟作为侧向基团会加宽液晶分子的宽度, 减小长宽比, 导致 A、B 清亮点 CP 比 C 有 54 °C、28 °C 的下降。D 的 4 位的氟原子虽然带来较大的介电, 但是相对于 A、B

导致了清亮点 CP 的剧烈下降,相对于 A、B 的端烯基、烯氧基链,氟原子的体积太小了,显著降低了长宽比。

氟原子不仅会导致 CP 的下降,也会导致 n_e 的下降,从而导致光学各向异性 Δn 的下降,CBAD 呈逐渐下降的趋势。

与现有化合物 C、D 相比,A、B 表现出中等的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 、较高的清亮点 CP,较好的光学各向异性 Δn ,3-位烯基结构具有改善低温溶解性以及加大的 K_{33}/K_{11} 的优势,用于 STN 还可以调节改善陡度。

氧原子的影响:B 与 A 相比,清亮点 CP 高出 26 °C,是由于氧原子与三个苯环一起形成共轭体系,氧与苯环的共价键刚性较强,加长了液晶分子的刚性部分的长度,导致清亮点 CP 大幅度提升;

B 与 A 相比,介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 轻微升高,可能是由于与三个苯环共轭的氧原子的未成键 n 电子增加了液晶分子极化度,从而导致永久偶极矩的轻微增加;

B 与 A 相比,光学各向异性 Δn 也有小幅上升,由 0.228 升至 0.243,可能也是由于与 3 个苯环共轭的氧原子的未成键 n 电子进一步增加增加了液晶分子共轭程度,导致 n_e 上升。

低温下锂试剂取代反应虽然对设备、操作技能要求较高,也有一定的危险性,但是反应液颜色浅、副反应少,中间体易于提纯,是合成多氟取代;

丁烯结构采用氯丙烯格氏试剂与苄氯偶联的方法,比多步 wittig 反应接长碳链成本要低得多,wittig 反应的好处是副反应少,转化率几乎可以达到 100%,但是副产物多,产品的后处理比较繁琐,液晶对副产物三苯氧磷的残留限制非常严格^[7-8]。

5 结 论

本文给出的合成方法有 SUZUKI 偶联反应、锂试剂取代反应、烷基偶联反应、氧烷基化反应、卤代反应、氧化反应、还原反应,反应方法经典,氯丙烯及其格氏试剂醚化或偶联法,各步反应收率较高,液晶单体成本较低;最终产物单体液晶纯度高,无难以除去的对液晶品质影响较大的副产物,液晶单体品质较高。

本文合成的单体液晶 A、B 具有较大的光学各向异性 Δn 、中等的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 、较高的清亮点 CP、较高的 K_{33}/K_{11} ,尤其是端烯结构可以明显改善液晶的低温溶解性,以及光电曲线陡度,可以广泛应用于多种模式液晶混合物的设计开发^[9-10]。

参考文献

- [1] 高鸿锦.液晶化学[M].北京:清华大学出版社,2011:19-37.
GAO H J. *The Chemistry of Liquid Crystals* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011: 19-37.
- [2] BREMER M, KIRSCH P, KLASSEN-MEMMER M, *et al.* The TV in your pocket: development of liquid-crystal materials for the new millennium [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(34): 8880-8896.
- [3] ATSUTAKA M, ERDAL D, EIKE P, *et al.* Liquid-crystal medium containing monofluoroterphenyl compounds: U.S., US7390538B2 [P]. 2008-06-24.
- [4] KAZUAKI T, BRIGITTE S, EIKE P, *et al.* Liquid-crystalline medium: US6565933B2 [P]. 2003-05-20.
- [5] TOMOYUKI K, SHUICHI M, KAZUTOSHI M, *et al.* Fluoroalkylated liquid-crystal compounds, liquid-crystal compositions, and liquid-crystal display elements: US6254941B1 [P]. 2001-07-03.
- [6] MICHAEL W, ELVIRA M. Liquid-crystalline medium: US7455894B2 [P]. 2008-11-25.
- [7] 高媛媛,赵群星,陈龙,等.4-(3-烯)正丁基-2'氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯的合成[J].液晶与显示,2014,29(4): 485-494.
GAO A A, ZHAO Q X, CHEN L, *et al.* Synthesis of 4-(but-3-en-1-yl)-2'-fluoro-4''-propyl-1, 1'4', 1''-terphenyl [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(4): 485-494.
- [8] CHAN L K M, GRAY G W, LACEY D. Synthesis and evaluation of some 4, 4''-disubstituted lateral fluoro-1,1': 4', 1''-terphenyls [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985, 123(1): 185-204.

-
- [9] QIAN X, AUFRANT A, FELOUAT A, *et al.* Cobalt-catalyzed reductive allylation of alkyl halides with allylic acetates or carbonates [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(44): 10402-10405.
- [10] NAIINI A A, LAI C K, WARD D L, *et al.* Synthesis of new ferrocenyl amine sulfide and selenide complexes of group 10 metals and their catalytic activities toward selective hydrogenation, isomerization, and asymmetric Grignard cross-coupling reactions [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1990, 390(1): 73-90.

作者简介:员国良(1970—),男,河北阳原人,高级工程师,从事液晶材料的研发工作。E-mail:yungl@slichem.com