

文章编号:1007-2780(2010)04-0510-05

含氟联苯乙炔类液晶的合成

张芳苗, 韩耀华, 尚洪勇, 张晶梅, 钐秀丽

(石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail: zhangfangmiao1@126.com)

摘 要: 丁基溴苯和间氟苯硼酸经 Suzuki 偶联生成 4'-丁基-3-氟联苯, 4'-丁基-3-氟联苯在低温下碘代生成 3-氟-4-碘-4'-丁基联苯, 3-氟-4-碘-4'-丁基联苯与 5 种取代苯乙炔发生 Sonogashira 反应生成 5 种含氟联苯炔类单体液晶。进行了产品结构的标定以及参数的测定, 确定了化合物具有较大的光学各向异性 (Δn) 和较宽的向列相范围。

关 键 词: 含氟液晶; 二苯乙炔; Sonogashira 反应

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

Synthesis and Properties of Fluorotolane Liquid Crystal Compounds

ZHANG Fang-miao, HAN Yao-hua, SHANG Hong-yong, ZHANG Jing-mei, QIAN Xiu-li

(Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd.,

Shijiazhuang 050091, China, zhangfangmiao1@126.com)

Abstract: A compound 4'-butyl-3-fluoro-biphenyl was synthesized conjugated with Suzuki from Butyl-bromobenzene and fluorobenzene boronic acid, which generated 3-fluoro-4-iodine-4'-butyl-biphenyl under low temperature. Then 3-fluoro-4-iodine-4'-butyl-biphenyl reacted with five types of substituted benzene acetylene, generating five fluorinated biphenyl alkyne monomer liquid crystals via Sonogashira reaction. The structures and parameters of the products were determined. It was found that these compounds has higher optical anisotropy (Δn) and wider range of nematic phase.

Key words: fluorinated liquid crystal; tolane; Sonogashira cross-coupling reaction

1 引 言

液晶显示器(LCD)已成为各种电子及资讯产品中不可或缺的显示媒体。TN(Twisted nematic)及STN(Super twisted nematic)型液晶显示器广泛应用于电子表、计算器、游戏机及各类工业仪器仪表中。在TN-LCD及STN-LCD中,二苯乙炔类单体液晶是该类混合液晶中常用的一种物质。作为液晶材料发展史上曾发挥重要作用的一类液晶,人们仍然在对其进行研究开发,新型二苯乙炔类液晶不断被合成出来,特别是含氟二苯乙炔类液晶^[1-6],已成为一

类被广泛应用的液晶材料。国内许多研究人员在这方面做了大量的工作^[7-13]。石家庄永生华清液晶有限公司作为国内最大的液晶材料生产企业,合成了多种含氟二苯乙炔类液晶,并申请了两项专利^[14-15]。在原工作的基础上,本文以3-氟-4-碘-4'-丁基联苯为原料,合成出了5种新的联苯乙炔类单晶,研究了此类液晶化合物的相关性质。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

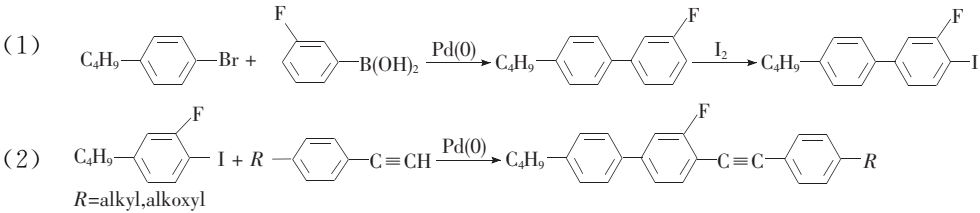
实验中使用的测试仪器主要有DSC822e差

示扫描量热仪、Agilent6890 气相色谱仪、Agilent7890A-5975C 型气质谱联用仪 (GC-MS)、NAR-47 型阿贝折射仪和 HP-4284 型电容电抗测试仪。

实验中使用的溶剂均为 AR 级,其他中间体由石家庄永生华清液晶有限公司提供。

2.2 含氟联苯乙炔类液晶的合成路线

含氟联苯乙炔类液晶的合成路线如下:



2.3 目标化合物的合成(模型反应)

2.3.1 4'-丁基-3-氟联苯的合成

在 1 000 mL 三口瓶中加入 38.3 g 丁基溴苯、21 g 间氟苯硼酸、31 g 碳酸钠、2 g 四(三苯基膦)钯、100 mL 甲苯、100 mL 乙醇和 100 mL 水,加热回流 8 h,倒入分液漏斗中,分出下层水层,用 50 mL×2 甲苯萃取两次,合并甲苯相,用 100 mL×2 水洗涤两次,蒸干甲苯,减压收集 152~158 ℃/666 Pa 产品 28 g。收率为 90%,气相色谱纯度为 99%。

2.3.2 3-氟-4-碘-4'-丁基联苯的合成

在 500 mL 三口瓶中加入 15 g 叔丁醇钾、28 g 4'-丁基-3-氟联苯和四氢呋喃 300 mL,降温到-100 ℃开始滴加丁基锂 70 mL,控温-100 ℃约 30 min 滴完,在-100 ℃下搅拌 1 h,开始滴加 32 g 碘和 100 mL 四氢呋喃的溶液,滴完后搅拌 0.5 h,自然升到室温,倒入 1 L 烧杯中,加入

200 mL 水搅拌 20 min,分液,水相用 50 mL×2 乙酸乙酯萃取,合并有机相,用 100 mL×2 水洗涤,蒸干溶剂,用 100 mL 正庚烷重结晶 2 次,得到 30 g 产品。收率为 70%,气相色谱纯度为 99%。

2.3.3 2-氟-4-(4'-丁基苯)-4'-甲基二苯乙炔的合成

在 1 L 三口瓶中加入 3-氟-4-碘-4'-丁基联苯 35.4 g、碘化亚铜 1 g、三苯基膦 1 g、四(三苯基膦)钯 1 g、三乙胺 100 mL、甲苯 100 mL,滴液漏斗中加入甲基苯乙炔 12 g,体系中排净空气,开始滴加甲基苯乙炔,体系升温到 50 ℃滴完,在 60 ℃下搅拌反应 6 h,加入 200 mL 水搅拌 20 min,分液,甲苯层用 50 mL×2 水洗两次,蒸干甲苯,用 100 mL 正庚烷重结晶两次,得产品 27 g。收率为 80%,气相色谱纯度为 99.9%。

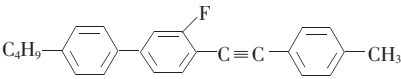
用该方法合成了 5 种液晶单体,如表 1 所示。

表 1 底物拓展反应
Table 1 Expanding reactions of substrates

代号	化合物结构	备 注
M-1		GC:99.9%;收率:80%
M-2		GC:99.9%;收率:70%
M-3		GC:99.9%;收率:72%
M-4		GC:99.9%;收率:73%
M-5		GC:99.9%;收率:80%

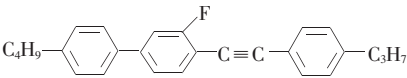
2.4 相关液晶单体的分析数据

(1) 4'-Butyl-3-fluoro-4-p-tolylethynyl-biphenyl



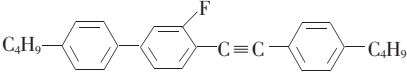
白色固体。
GCMS m/z (% rel. inten.): 342(77.5), 299(100), 283(12.3)。

(2) 4'-Butyl-3-fluoro-4-(4-propyl-phenylethynyl)-biphenyl



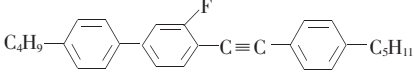
白色固体。
GCMS m/z (% rel. inten.): 370(M^+ , 100), 341(47.5), 327(40.9), 298(37.3)。

(3) 4'-Butyl-4-(4-butyl-phenylethynyl)-3-fluoro-biphenyl



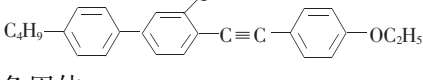
白色固体。
GCMS m/z (% rel. inten.): 384(M^+ , 100), 341(89.5), 298(35.4)。

(4) 4'-Butyl-3-fluoro-4-(4-pentyl-phenylethynyl)-biphenyl



白色固体。
GCMS m/z (% rel. inten.): 398(M^+ , 100), 355(25.1), 341(71.9), 298(62.3)。

(5) 4'-Butyl-4-(4-ethoxy-phenylethynyl)-3-fluoro-biphenyl



白色固体。
GCMS m/z (% rel. inten.): 372(M^+ , 100), 343(15.2), 329(20.8), 301(48.6), 272(20.5)。

经以上质谱分析可知,所合成化合物的结构是正确的。

3 结果与讨论

3.1 化合物的相变温度

实验中采用 DSC 仪测定化合物的相变温度,加热速率为 5 ℃/min,通过偏光镜观察化合物的织构,并与液晶的标准相图对照,以确定化合物的相态(表 2)。

表 2 化合物的相变温度
Table 2 Transition temperatures of compounds

代号	化合物结构	备 注
M-1	<chem>CCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2F)C#Cc3ccc(C)cc3</chem>	C 102 N 184
M-2	<chem>CCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2F)C#Cc3ccc(CCC)cc3</chem>	C 69.9 N 182 I
M-3	<chem>CCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2F)C#Cc3ccc(CCCC)cc3</chem>	C 63.7 N 169.41
M-4	<chem>CCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2F)C#Cc3ccc(CCC(C)C)cc3</chem>	C 49.6 N 172 I
M-5	<chem>CCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2F)C#Cc3ccc(OCC)cc3</chem>	C 99.5 N 225 I
A	<chem>CCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#Cc3ccc(CCC)cc3</chem>	C 164 N 230 I
B	<chem>CCCCc1ccc(cc1)C#Cc2ccc(CCC)cc2</chem>	C 22 N 15

注:C表示晶体;N表示液晶向列相;I表示各向同性液体;A、B为参照体。

3.2 单体液晶的光电参数

单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)是使用 NAR-47 型阿贝折射仪采用钠光源(589 nm)

在 20 ℃下测定;单体液晶的电学各向异性 $\Delta\epsilon$,采用 HP-4284A 型电空电抗测试仪在 20 ℃、1 kHz 下测得,测试结果如表 3 所示。

表 3 相关液晶参数
Table 3 Parameters of compounds

化合物	光学各向异性			介电各向异性		
	n_o	n_e	Δn	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{//}$	$\Delta\epsilon$
M-1	1.538	1.933 2	0.395 2	5.31	3.50	1.81
M-2	1.528	1.921 7	0.393 7	6.51	4.00	2.51
M-3	1.526	1.920 1	0.394 1	6.33	4.25	2.08
M-4	1.524	1.889 2	0.369 2	4.91	3.10	1.81
M-5	1.523	1.956 2	0.433 2	6.21	4.30	1.91

3.3 讨论^[16]

从表 2 中可以看出,本文所合成的单体化合物在结构上相对于二环体系 B,多引入了一个苯环,使分子长径比增加,分子刚性增强,所以液晶的熔点和清亮点明显变大;另外,相对于分子侧位不含氟原子的单晶 A,化合物的熔点下降很多,而清亮点则下降较小,从而使向列相区间加宽,低温相容性变好。两个苯环之间引入乙炔键,也延长了液晶共轭体系,光学各向异性 Δn 值变大,侧位氟原子的引入使体系的电子云密度降低,对 Δn 影响不大,本文所合成液晶 Δn 基本都在 0.4 左右。

综上所述,含氟联苯乙炔类液晶化合物具有较大的光学各向异性和适中的介电各向异性。与

不含氟联苯乙炔相比,熔点降低、低温相容性得到改善,同时具有较宽的向列相范围,因此可以有效地提高液晶显示器的响应速度。

4 结 论

采用丁基溴苯和间氟苯硼酸经 Suzuki 偶联生成 4'-丁基-3-氟联苯,4'-丁基-3-氟联苯在低温下碘代生成 3-氟-4-碘-4'-丁基联苯,3-氟-4-碘-4'-丁基联苯与 5 种取代苯乙炔发生 Sonogashira 反应生成 5 种含氟联苯炔类单体液晶,标定了产品结构并测定了产品的参数。实验结果表明,该类化合物具有较大的光学各向异性和较宽的向列相范围。该类化合物可广泛应用于 TN、STN 混合液晶中。

参 考 文 献:

[1] Juang T M, Chen Y N, Lung S H, *et al.* Synthesis and characterization of novel fluorinated diphenyldiacetylenic liquid crystals [J]. *Liquid Crystals.*, 1993,15(4):529-540.

[2] Wu S T, Neubert M E, Keast S S, *et al.* Wide nematic range alkenyl diphenyldiacetylene liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000,77(7):957-959.

[3] Wu S T, Hsu C S, Chen Y N, *et al.* Fluoro diphenyldiacetylene and tolane liquid crystals for display applications [J]. *Optical Engineering*,1993,32(8):1792-1797.

[4] Wu S T, Hsu C S, Chen Y N, *et al.* Fluorinated diphenyl-diacetylene and tolane liquid crystals with low threshold voltage [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(19):2275-2277.

[5] Wand M D, Monahan S D, Thurmes W N,*et al.* Halogenated diphenyldiacetylene liquid crystals;US atent, US 5457235 [P]. 1995-10-10.

[6] Wang X S,Wen J X. Ferroelectricity of novel liquid crystals with tetrafluoro-phenylene and biphenylene [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1997,300(7):9-19.

[7] 闻建勋,李衡峰. 含氟二苯乙炔类化合物制备方法 & 用途:中国,CN1271712[P]. 2000-03-24.

