

文章编号: 1007-2780(2011)04-0432-05

利用六氯乙烷合成含氯类液晶单体

员国良, 崔红梅, 刘文菊, 梁立志, 张晶梅, 张芳苗

(石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail: yungl5923@sina.com)

摘 要: 提出了一种利用六氯乙烷给取代芳烃引入氯原子的方法。将取代芳烃在低温下制成锂(钾)试剂, 再与六氯乙烷反应, 可以得到较高转化率的氯代芳烃。分别对邻位无氟原子取代基、单氟原子取代基、双氟原子取代基三类中间体进行了合成方法研究。通过元素分析、质谱等对产物结构进行了确认和表征。该方法具有反应收率高、产品纯度好、成本较低等特点。

关 键 词: 六氯乙烷; 液晶; 含氯液晶; 丁基锂

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20112604.0432

Synthesis of Chlorinated Liquid Crystals Using Hexachloroethane

YUAN Guo-liang, CUI Hong-mei, LIU Wen-ju,

LIANG Li-zhi, ZHANG Jing-mei, ZHANG Fang-miao

(Shijiazhuang Chengzhiyonghua Display Material Co. Ltd.,

Shijiazhuang 050091, China, E-mail: yungl5923@sina.com)

Abstract: A new synthetic method to introduce chlorine atoms in aromatic rings by using hexachloroethane is proposed in this paper. At low temperature, the lithium (potassium) reagent is made from substituted aromatics. Then, this reagent reacts with hexachloroethane to obtain chlorinated aromatic hydrocarbons with high conversion rate. In this way, the synthesis of three different intermediates, which are ortho-no-fluorine atoms substituted, one fluorine atom substituent, double fluorine atom substituent, are studied. The products are characterized by mass and element analysis. The advantages of this method are high yield, good purity and lower cost, etc.

Key words: hexachloroethane; liquid crystals; chlorine-containing liquid crystals; butyl lithium

1 引 言

近年来,随着薄膜晶体管液晶(TFT)显示的快速发展,人们对液晶显示屏响应速度的要求也越来越高。在对液晶盒进行设计时,需要将液晶盒厚(d)和光学各向异性的数值(Δn)的乘积 $\Delta n \cdot d$ (光程差)调整到确定值。由于 d 的减小有利于提高响应速度,所以 Δn 较大的液晶单体也应用

得越来越多。作为 TFT 用液晶单体,除了要有较大的 Δn 值之外,还需要具有宽的液晶相、较高的化学稳定性和热稳定性、较低的黏度、高的电阻率、高的电荷保持率、高的化学纯度(99.9%以上)等特性,另外,还需与其他液晶化合物具有尽可能好的相容性^[1-4]。

为了改善液晶的这些性能,人们设计了带有氯原子的液晶化合物,已公开的合成方法主

收稿日期: 2010-12-20; 修订日期: 2011-03-04

基金项目: 国家“863”计划资助项目(No. 2008AA03A304)

作者简介: 员国良(1970—),男,河北阳原人,大学本科,主要从事液晶材料的合成与研究工作。

要有 3 种: 重氮化法^[5]、格氏试剂法^[6-7] 和 SUZUKI 偶联法^[8]。重氮化法有很大的局限性, 由于分子量较大的苯胺重氮盐水溶性很差, 在重氮盐的制备和氯化亚铜反应时都有较严重的副反应, 收率很低, 废酸排放量很大, 无法实现工业化生产。格氏试剂法的收率较高, 但提纯时会遇到困难, 很难达到 99.9% 以上。这是由于在制备格氏试剂时的副产物氯化镁同样会和酮反应生成结构和主产物很接近的杂质, 而这种含有溴原子的杂质是不允许存在于液晶中的。SUZUKI 偶联法会遇到和格氏试剂法相同的提纯问题。

本文采用的合成路线是将取代芳烃在低温下与丁基锂反应制成锂试剂, 再与六氯乙烷反应, 可以得到较高转化率的氯代芳烃。本文合成路线不仅避免了重氮化法的严重污染环境问题, 而且避免了格氏试剂法和 SUZUKI 偶联法中产品的提纯难问题, 合成得到的粗产品不含有难以彻底除去的杂质(如溴代物), 经简单提纯即可得到高品

质的液晶单体^[9-11]。

2 实 验

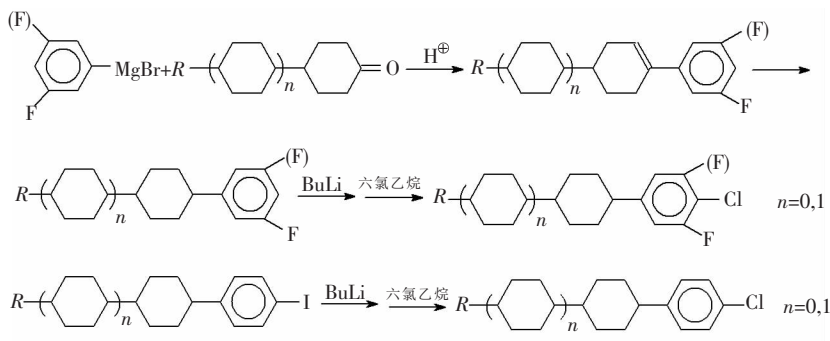
2.1 主要仪器与试剂

所用试剂丁基锂、1-碘-4-(4-丙基环己基)苯、4-(4-碘苯)-4'-丙基双环己烷为本公司自制, 其余均为市售化学纯或分析纯。

测试仪器主要有 Vario EL-III 元素分析仪(德国 Elementar 公司)、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)、2WJ 型阿贝折射仪(上海)、LVDV-I+CP 型锥板黏度计(美国 Brookfield)和 HP-4284A 型电容电抗测试仪。

2.2 合成路线

本文提出的含氯类液晶单体的合成路线如下所示。将取代芳烃在低温下与丁基锂反应制成锂试剂, 再与六氯乙烷反应得到氯代芳烃。该方法具有转化率高、污染小、容易提纯的优点。



2.3 4-(4-氯-3,5-二氟苯基)-4'-丙基双环己烷的合成

2.3.1 5-(4-(4-丙基环己基)环己-1-烯基)1,3-二氟苯的合成

在 1 L 三口瓶中加入镁屑 12 g(0.5 mol)、四氢呋喃 100 mL、1 粒碘, 加热, 回流状态下滴加 96.5 g(0.5 mol) 3,5-二氟溴苯的 200 mL 四氢呋喃溶液约 20 mL。很快碘色褪去, 反应启动, 保持轻微回流状态下滴加其余的 3,5-二氟溴苯溶液, 约用 50 min 加完。加完后回流 30 min, 镁屑全部消失, 降温至 20 ℃, 滴加丙双环酮 111 g 的 200 mL 四氢呋喃溶液, 控温在 20~30 ℃, 约用 40 min 加完, 加完后回流 2 h, 降温至 30 ℃。

将反应得到的黏稠液体倒入有 50 mL 浓盐酸、300 g 碎冰的 2 L 烧杯中, 搅拌水解, 分液, 分

出水相, 用甲苯 100 mL 提取水相一次, 合并有机相, 用 10% NaCl 水洗, 每次 100 mL 洗 3 次。洗至中性, 直接在旋转蒸发仪上蒸干溶剂得到一黏稠浅黄色液体。

将上述液体移入 1 L 三口瓶中, 加入甲苯 300 mL、对甲苯磺酸 2 g, 回流分水, 约用 4 h 直至不再有水分出。直接过一次硅胶(100 g)柱, 用 300 mL 甲苯冲洗。浓缩干溶剂后, 用 2 倍乙醇、0.5 倍甲苯重加热溶解, 室温下结晶, 冷冻, 过滤, 得白色晶体 128 g, 收率 80%, 气相色谱分析纯度为 98.5%。

2.3.2 4-(3,5-二氟苯)-4'-丙基双环己烷的合成

在 2 L 单口瓶中加入 5-(4-(4-丙基环己基)环己-1-烯基)1,3-二氟苯 128 g、乙醇 200 mL、甲苯 300 mL、镍催化剂 20 g(湿重)。于常温常压

下,震荡氢化 8 h,吸氢大约 8.8 L。取样做 GC 分析,烯含量为 1×10^{-5} 以下,停止氢化,过滤除去镍催化剂。滤液蒸净溶剂,用 2 倍乙醇 1 倍甲苯冷冻重结晶 3 次,得到 70.4 g 4-(3,5-二氟苯)-4'-丙基双环己烷白色晶体,收率 55%,气相色谱分析纯度为 99.1%。

2.3.3 4-(4-氯-3,5-二氟苯基)-4'-丙基双环己烷的合成

在 1 L 三口瓶中加入 70.4 g (0.22 mol) 4-(3,5-二氟苯)-4'-丙基双环己烷和 300 mL 四氢呋喃,安装密封搅拌、低温温度计和滴液漏斗。充 N_2 置换空气,用液氮降温,维持在 $-70 \sim -80^\circ\text{C}$,滴加丁基锂 125 mL (2 mol/L, 0.25 mol),约 30 min 加完,维持此温度 30 min 后,滴加 66 g 六氯乙烷 (0.28 mol) 的 150 mL 四氢呋喃溶液,加完后仍控温在 $-70 \sim -80^\circ\text{C}$ 之间,反应 5 h 后,自然升温至 -30°C ,把反应液倒入有 30 mL 浓盐酸、200 mL 水的 2 L 烧杯中,水解,分液,水相用二氯甲烷 100 mL $\times 3$ 提取,合并有机相,用质量分数为 10% NaCl 水溶液洗至中性, $MgSO_4$ 干燥,蒸净溶剂,200 mL $90 \sim 105^\circ\text{C}$ 石油醚溶解过硅胶柱一次,300 mL 石油醚冲淋,浓缩至 400 mL,冰箱中冷冻过滤,再用两倍石油醚重结晶 3 次得白色晶体 66 g,收率 85%,气相色谱分析纯度为 99.95%。

DSC: Mp : $42.32 \sim 43.43^\circ\text{C}$; Cp : $157.19 \sim 158.76^\circ\text{C}$ 。

MS: $m/z(\%)$: 354 (90.3) $[M^+]$, 356 (29.6), 174 (48.6), 163 (15.7), 161 (44.4) 69 (100)。

元素分析: 理论值 (实测值) %: C 74.86 (74.95); H 8.98 (8.92)。

2.4 4-(4-丙基环己基)-1-氯-2-氟苯的合成

在 1 L 三口瓶中加入 (0.2 mol) 3-(4-丙基环己基)-1-氟苯 44 g, 四氢呋喃 300 mL、叔丁醇钾 22.4 g (0.2 mol), 安装密封搅拌、低温温度计、滴液漏斗。充 N_2 气置换空气,液氮降温至 -75°C ,滴加丁基锂 105 mL (2 mol/L, 0.21 mol),约用时 40 min 加完。加完维持 -75°C 搅拌 30 min,然后滴加六氯乙烷 61.6 g (0.26 mol) 的 150 mL 四氢呋喃溶液,约用时 40 min 加完。加完后,在 $-70 \sim -80^\circ\text{C}$ 反应 5 h,自然升温至 -30°C 。把反应液倒入有 40 mL 浓盐酸、200 mL 水的 2 L 烧杯中水解,分液,用水相用二氯甲烷 100 mL $\times 3$ 提取。

合并有机层,10% NaCl 水洗至中性, $MgSO_4$ 干燥。蒸净溶剂后,用 100 mL $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 石油醚溶解过硅胶柱一次,200 mL 石油醚冲淋。再蒸净溶剂,用 2 倍乙醇溶解,冷冻至 $-50 \sim -60^\circ\text{C}$ 重结晶 3~4 次,得无色液体 25 g,收率 50%,气相色谱分析纯度为 99.93%。

DSC: Mp : $-15.19 \sim -13.90^\circ\text{C}$ 。

MS: $m/z(\%)$: 254 (40.6) $[M^+]$, 256 (13.7), 169 (35.4), 156 (100), 158 (33.1), 143 (64.7)。

元素分析: 理论值 (实测值) %: C 70.71 (70.79), H 7.91 (7.86)。

2.5 1-氯-4-(4-丙基环己基)苯的合成

在 500 mL 三口瓶中加入 65.6 g (0.2 mol) 1-碘-4-(4-丙基环己基)苯、四氢呋喃 200 mL,安装密封搅拌、滴液漏斗、低温温度计。充氮气置换空气,液氮降温至 -70°C ,滴加丁基锂 205 mL (2 mol/L, 0.41 mol),约用 1 h 加完。加完后,维持此温度搅拌 0.5 h,再滴加六氯乙烷 59.3 g (0.25 mol) 的 150 mL 四氢呋喃溶液,约用 1 h 加完。加完后,维持 $-70 \sim -60^\circ\text{C}$ 之间搅拌 5 h。任其自然升温,升至 -30°C 时,将反应液倒入溶有 40 mL 浓盐酸的 200 mL 水中,分液,水相用二氯甲烷 100 mL $\times 2$ 提取。合并有机相,饱和食盐水洗至中性,无水硫酸钠干燥,蒸除溶剂,100 mL 石油醚溶解,过硅胶柱一次,蒸除溶剂,2 倍乙醇重结晶 5~6 次,得到白色固体 26 g,气相色谱分析纯度为 99.92%,收率 55%。

DSC: Mp : $38.22 \sim 39.91^\circ\text{C}$ 。

MS: $m/z(\%)$: 236 (45.2) $[M^+]$, 151 (35.4), 138 (100), 125 (41.1)。

元素分析: 理论值 (实测值) %: C 76.09 (76.13), H 8.94 (8.88)。

2.6 4-(4-氯苯)-4'-丙基双环己烷的合成

在 4-(4-氯苯)-4'-丙基双环己烷的制备条件与 2.5 节相同。

DSC: Mp : $79.58 \sim 80.76^\circ\text{C}$; Cp : $191.87 \sim 192.82^\circ\text{C}$ 。

MS: $m/z(\%)$: 318 (100) $[M^+]$, 204 (18.3), 151 (12.6), 138 (76.5), 125 (67.8)。

元素分析: 理论值 (实测值) %: C 79.09 (79.15), H 9.80 (9.75)。

2.7 液晶化合物性能参数的测试

将每个液晶单体以 10% 的质量分数加入混

合液晶母体中,测试混合液晶的 Δn (折射率各向异性)、 $\Delta\epsilon$ (平行分子长轴方向与垂直分子长轴方向介电常数之差,即介电各向异性)、 η (体积黏度)、 M_p (熔点)和 C_p (清亮点),然后外推液晶单体参数 Δn 、 $\Delta\epsilon$ 、 η 、 M_p 和 C_p 。

测试条件:

(1)折射率(Δn):25 ℃,589 nm,2WAJ 型阿贝折射仪;

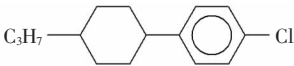
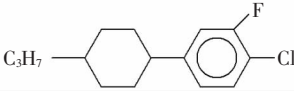
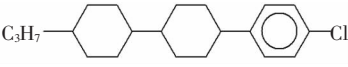
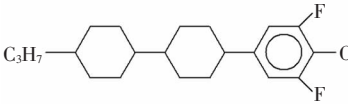
(2)介电常数($\Delta\epsilon$):25 ℃,1 kHz,HP-4284A 型电容电抗测试仪;

(3)黏度(η):25 ℃,LVDV- I +CP 型锥板黏度计;

(4)熔点(M_p):氮气保护,升温速率为 5 ℃/min,5DSC822e 型差热分析扫描仪。

4 种液晶化合物的性能参数见表 1。

表 1 4 种液晶化合物的性能参数
Table 1 Parameters of four liquid crystal compounds

单体结构式	Δn (589 nm,25 ℃)	$\Delta\epsilon$ (1 kHz, 25 ℃)	$\eta/(mm^2 \cdot s^{-1})$ (25℃)	Mp/℃	Cp/℃
	0.073	5.3	4.1	38.22	-47
	0.053	10.0	5.5	-15.19	-63
	0.124	5.7	24.3	79.58	192
	0.108	16.0	30.6	42.32	157

3 结果与讨论

与文献中报道的传统方法相比,该方法避免了严重污染环境问题和产品的难提纯问题,合成得到的粗产品,经简单提纯,可得到高品质的液晶单体。对于芳环上含有单或双氟原子取代基的原料,可以直接用丁基锂夺取芳环上的氢而生成芳基锂,而对于芳环上没有氟原子取代基的则用丁基锂取代芳环上的卤素而生成芳基锂,芳基锂与六氯乙烷反应可高转化率地引入氯原子^[8]。对于芳环上含有单氟原子取代基的原料,由于锂代定位不好使收率较芳环上含有双氟原子取代基

的低。

4 结 论

所合成的含氯类液晶单体采用的合成路线是将取代芳烃在低温下与丁基锂反应制成锂试剂,再与六氯乙烷反应,可以得到较高转化率的氯代芳烃,本方法具有对环境友好、反应收率高、产品纯度好、成本较低等特点,特别适合用于合成此类含氯液晶单体。

合成的目标产物在保持一定介电各向异性的情况下具有较低的黏度,能够用于混合液晶中降低其黏度从而提高液晶显示器件的响应速度。

参 考 文 献:

[1] 松井秋一,近藤智之,宫泽和利. 氯苯衍生物以及含有这些化合物的液晶混合物:中国专利,ZL95195213.7 [P]. 1997-09-03.

[2] 张芳苗,员国良,张晶梅,等. 苯并咪唑类液晶的合成[J]. 液晶与显示,2010,25(1):5-10.

[3] 朱玉婵,任占冬,张智勇,等. 用外加电场法提纯高电阻率液晶材料 [J]. 液晶与显示,2010,25(4):486-489.

[4] 刘运,张智勇,任占冬,等. 二氟亚甲氧基化合物对液晶低温黏度的影响[J]. 液晶与显示,2010,25(4):490-493.

[5] Rudolf E, Michael R,Georg W,*et al.* Liquid crystal halogen compounds, process for their preparation,dielectric and electrooptical display element containing them;Germany,3136624[P]. 1983-03-31.

[6] Shigeru S,Tetsuhiko K,Masakazu T. Fluessigkristalline halogenbenzolderivate;Germany,3139130[P]. 1982-05-06.

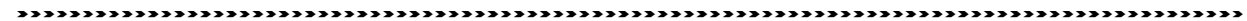
[7] Volker R,Detlef P. 3,5-Difluoro-4-chlorobenzene derivs. by Grignard reaction of 3,5-difluoro-benzene with cyclohexanone, dehydration, oxidn. or redn. , and treatment with base and chlorinating agent;Germany,4105572 [P]. 1992-08-27.

[8] Coates D,Sage I C,Greenfield S. Fluoro-chloro-benzene derivatives;世界专利,9015113[P]. 1990-12-13.

[9] Filippo J S, Sowinski A F, Romano L J. Halogen interchange in alkyl halides using molybdenum(v)chloride [J]. *J. Org. Chem.* ,1975,40(22): 3295-3296.

[10] Peyrat J F, Figadere B,Cave A. Halide exchange;preparation of alkyl chlorides[J]. *Synth. Commun.* ,1996,20:4563-4567.

[11] Gasteiger J, Gream G E, Huisgen R, *et al.* Chlor-,brom-und jod-cyclooctatetraen;darstellung und einige reaktionen [J].*Euro. J. Inorg. Chem.* ,1971,104(8):2412-2419.



《发 光 学 报》

——EI 核心期刊（物理学类；无线电电子学、电信技术类）

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊，曾于 1992 年，1996 年，2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”，并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年；美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年；美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年；日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文；2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊；2010 年被美国“EI”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中，《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001~2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大，主要反映本学科专业领域的科研和技术成就，及时报道国内外的学术动态，开展学术讨论和交流，为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自 2011 年改为月刊，A4 开本，144 页，国内外公开发行。国内定价：40 元，全年 480 元，全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用，踊跃投稿。

地 址：长春市东南湖大路 3888 号	国内统一刊号：CN 22-1116/O4
《发光学报》编辑部	国际标准刊号：ISSN 1000-7032
邮 编：130033	国内邮发代号：12-312
电 话：(0431)86176862，84613407	国外发行代号：4863BM
E-mail: fgxbt@126.com	http://www.fgxb.org