

文章编号:1007-2780(2013)05-0683-05

含氟苯乙炔类液晶的合成

韩耀华, 王 奎, 张建立, 李志强, 张芳苗

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail:hanyaohua@slichem.com;
2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091)

摘 要: 以 3,5-二氟溴苯为原料, 3,5-二氟溴苯和 2-甲基-3-丁炔-2-醇在四(三苯基膦)钯催化下合成 4-(3,5-二氟苯)-2-甲基-3-丁炔-2-醇。4-(3,5-二氟苯)-2-甲基-3-丁炔-2-醇在 KOH 作用下生成 3,5-二氟苯乙炔。3,5-二氟苯乙炔与碘代苯发生 Sonogashira 反应, 合成出 3,5-二氟二苯乙炔中间体, 经烷基化反应合成出 6 种含氟炔类液晶。进行了产品结构标定以及参数的测定, 确定了化合物有较大的光学各向异性(Δn), 较宽的相变温度范围。

关 键 词: 含氟液晶; 二苯乙炔; Sonogashira 偶联反应

中图分类号: TN27 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132805.0683

Synthesis and Properties of 3,5-Difluorotolane Liquid Crystal Compounds

HAN Yao-hua, WANG kui, ZHANG Jian-li, LI Zhi-qiang, ZHANG Fang-miao

(1. Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd.,
Shijiazhuang 050091, China, E-mail:hanyaohua@slichem.com;

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

Abstract: 4-(3,5-difluorophenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol is prepared with 3,5-difluorobromobenzene and 2-methyl-3-butyn-2-ol by the catalyzed of Tetrakis(triphenylphosphine) palladium. 3,5-difluorophenylacetylene is synthesized with 4-(3,5-difluorophenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol and potassium hydroxide in paraffin oil. Six fluoro-phenytolene compounds of liquid crystal were prepared by the alkylation of 3,5-difluorotolanes intermediates which were synthesized by the sonogashira reaction. These compounds not only have large optical anisotropy(Δn), but also have wider nematic phase temperature range by a series photoelectricity test and DSC analysis. These material can be used in TN, STN and TFT displays.

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

1 引 言

随着信息时代的来临, 液晶显示器(LCD)已成为各种电子产品中不可或缺的显示媒体。液晶显示器, 已经从最简单的电子手表、计算器发展到大尺寸液晶电视。为了满足 LCD 大尺寸、高分辨率的要求, 要求人们开发出更先进的新型液晶材料^[1]。

1971 年 J. Malthete 等人首次发表了二苯乙炔

类液晶^[2], 由于这些液晶具有碳碳三键, 它的稳定性不确定, 经历了 14 年后, 证实了它的稳定性, 二苯乙炔类液晶具有低黏度和大 Δn 。成为混合液晶中常用的一类液晶, 作为液晶材料发展史上曾发挥重要作用的一类液晶, 其后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, 成为一类被广泛应用的重要液晶材料。国内许多人员对二苯乙炔类液晶开展了研究工作^[3-7]。石家庄诚

收稿日期: 2013-06-13; 修订日期: 2013-07-15

作者简介: 韩耀华(1972—), 男, 河北抚宁人, 高级工程师, 主要从事显示用液晶材料的合成与研究工作。

志永华显示材料有限公司作为国内最大液晶材料生产企业,积极开展了这方面的工作,申请了两项专利^[8-9],在原工作的基础上,我们以 3,5-二氟苯乙炔为原料,合成出了 6 种新的二苯乙炔类单晶,并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;HP-4284 型电容电抗测试仪。

溶剂均为 AR,3,5-二氟溴苯由浙江永太化学有限公司提供,其他中间体由石家庄诚志永华显示材料有限公司提供。

2.2 含氟苯乙炔类液晶合成路线

含氟苯乙炔类液晶的合成路线如图 1 所示。

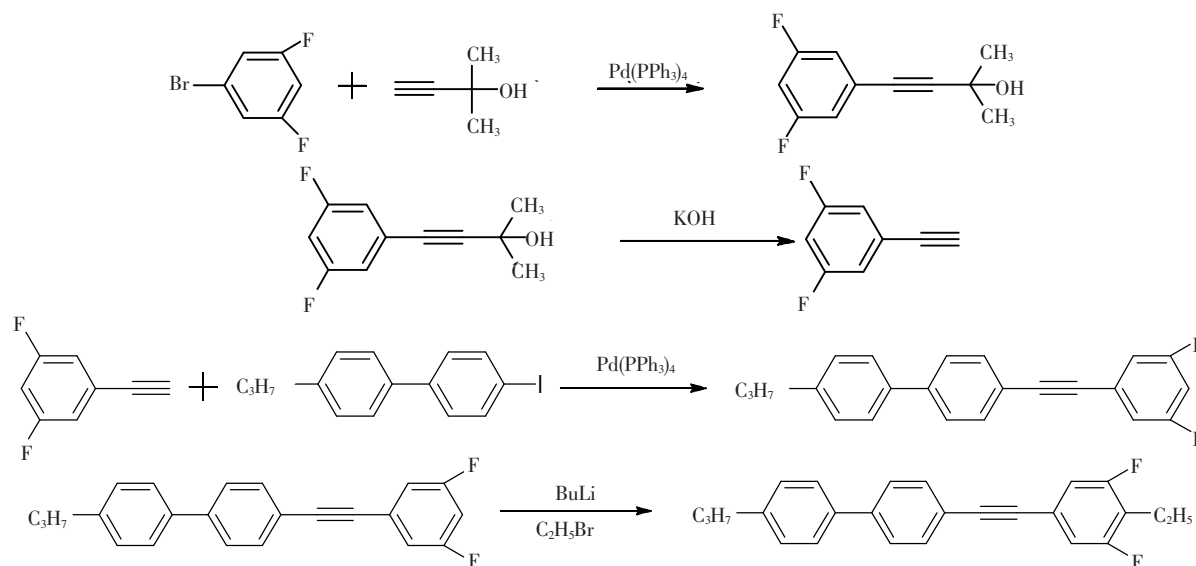


图 1 目标化合物的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of the target compound

2.3 目标化合物的合成

2.3.1 4-(3,5-二氟苯)2-甲基-3-丁炔-2-醇的合成

1 L 三口瓶加入 155 g 3,5-二氟溴苯、8 g 碘化亚铜、10 g 三苯基膦、400 mL 甲苯、120 mL 三乙胺搅拌加热至回流,加入 8 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,缓慢滴加 110 g 2-甲基-3-丁炔-2-醇,反应放热,停止加热,反应热可以保持回流,壁上有固体出现,反应液为黄色,滴毕回流反应 6 h,过滤,100 mL 甲苯冲洗固体,蒸干甲苯,加入 200 mL 石油醚柱层析,蒸干溶剂,减压收集 1.333 kPa、122~126 °C 的馏分。得 130 g,收率:83%,GC:96.392%。

2.3.2 3,5-二氟苯乙炔的合成

250 mL 三口瓶加入 59 g 4-(3,5-二氟苯)2-甲基-3-丁炔-2-醇、30 mL 液体石蜡、12 g 氢氧化钾,搅拌加热,液相温度 94 °C 开始分解,温度逐渐上升至 110 °C,保温反应 30 min,冷却,减压 12.667 kPa/60 °C 馏分,蒸出产品,得浅黄色液体

29 g。收率 70%,GC:97.685%。

2.3.3 3,5-二氟 4'-(丙基苯基)二苯乙炔的合成

500 mL 三口瓶加入 63.5 g 碘代丙基联苯、2.5 g 碘化亚铜、3 g 三苯基膦、250 mL 甲苯、100 mL 三乙胺、 N_2 保护下加入 1 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,加热至 20 °C,缓慢滴加快,反应放热,温度持续上升至 40 °C,冷水冷却,控温 40 °C 以下滴加 27.2 g 3,5-二氟苯乙炔,出现很多固体盐,滴毕 50 °C 反应 6 h,加入 200 mL 水,分液,有机相用 200 mL 水洗两次,100 g 硫酸钠干燥 2 h,蒸干甲苯,用 300 mL 石油醚+100 mL 乙酸乙酯过柱子,用 2 倍石油醚重结晶一次,得浅黄色固体 46.4 g。收率 70%,GC:98.486%。

2.3.4 3,5-二氟-4-乙基 4'-(丙基苯基)二苯乙炔 (M-1)的合成

500 mL 三口瓶中加入 25 g 3,5-二氟 4'-(丙基苯基)二苯乙炔、400 mL 四氢呋喃,氮气保护,降温 -80 °C 以下。滴加 36 mL (2.5 M/L) 丁基锂,滴毕, -80 °C 保温反应 1 h。滴加 17 g

C₂H₅Br 的 20 mL THF 溶液,滴毕,保温 20 min,自然升温至-10℃,加入 100 g 冰+10 mL HCL 水解,100 mL 甲苯提取,100 mL 饱和碳酸氢钠溶液洗至中性,旋蒸溶剂,石油醚+甲苯柱层析,石油醚+甲苯重结晶二次,得白色固体 17.3 g,GC:99.9%,收率:64%。
mp:74.43~82.57, 110.08~113.83℃

149.40~150.73℃ 167.72~168.76℃
按照上述方法,合成了 6 种化合物(M1~M6),如图 2 所示。
图 3 列出两种本公司已知性能的两化合物用来与合成的化合物进行对比。
化合物 M-1~M-6 收率质量及 MS 数据如表 1 所示。经质谱分析所合成化合物结构正确。

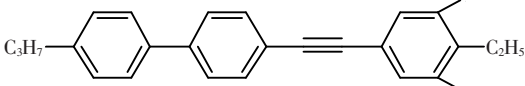
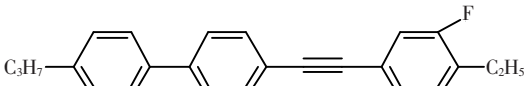
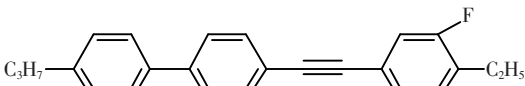
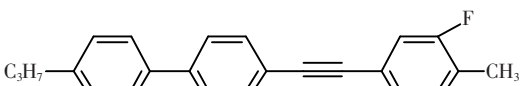
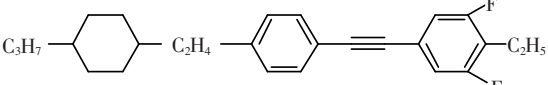
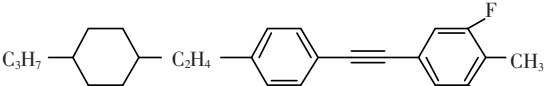
m-1		GC:99.9%,收率:64%
m-2		GC:99.9%,收率:60%
M-3		GC:99.9%,收率:62%
M-4		GC:99.9%,收率:68%
M-5		GC:99.9%,收率 70%
M-6		GC:99.9%,收率 70%

图 2 目标化合物的结构
Fig. 2 Structure of the target compound

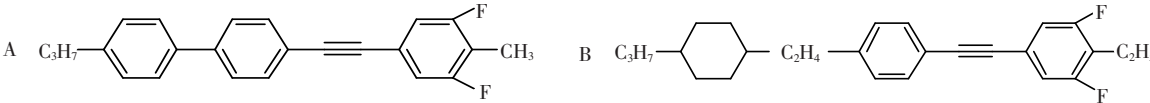


图 3 对照化合物的结构
Fig. 3 Structure of the contrast compound

表 1 化合物 M-1~M-6 收率质量分数及 Ms 数据			
Table 1 Yields, GC purity and Ms data of compounds M-1~M-6			
化合物	收率/%	质量分数/%	MS 特征离子(M/Z+)及丰度
M-1	64	99.9	360(80.0)331(100)316(34.7)345(4.4)158(30.6)
M-2	60	99.9	346(64.7)317(100)301(11.3)158(10.4)189(3.5)
M-3	63	99.9	366(100)281(26.7)268(63.5)255(37.8)253(38.2)351(4.5)
M-4	68	99.9	352(100)267(27.7)254(62.2)241(38.1)
M-5	70	99.9	438(100),258(79.3),245(76.0),69(6.25)
M-6	70	99.9	380(65.5)241(100)242(36.4)254(8.6)41(18.2)55(17.0)

3 产品性能测试

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 5 ℃/min,通过偏光镜观察化合物的结构,并与液晶的标准相图对照,以确定化合物的相态。化合物的相变温度如表 2 所示。

表 2 化合物的相变温度

Table 2 Transition temperatures of compounds

化合物编号	相变温度/℃
M-1	C 74 Sa 110.08 Sb 149 N 167.72
M-2	C 160.6 N 168.9
M-3	C 101.7 N 124.7 I
M-4	C 96.1 N 145.9 I
M-5	C 79.1 N 98.3 I
M-6	C 114.6 N 120.5 I
A	C 109 N 207.4 I
B	C 68.7 S 74.1N 161.8 I

C 表示晶体;S 表示液晶近晶相;N 表示液晶向列相;I 表示各向同性液体

3.2 单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)和电学各向异性($\Delta \epsilon$)

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 ℃ 温度下测定,测试方法:将所测试的液晶单体与母体液晶按 10:90 的比例配成混合液晶,打开恒温箱电源开关及制冷开关,设定测试温度 20 ℃,打开钠光灯光源,稳定 15 min。打开阿贝计,用丙酮进行清洗,并用擦镜纸擦拭干净。待温度达到设定温度开始测量;涂排列剂,用擦镜纸涂饰均匀,待排列剂挥发干后,滴少量液晶于主棱镜上,转动棱镜把手,盖好阿贝计;转动目镜,使其上小箭头位于正上方,旋转测量手轮,使明暗交界线位于十字交叉点上,读数,并记录; n_o 逆时针旋转 90°,调节测量手轮,再次将分界线位于十字交叉点上,读数,并记录 n_e , $\Delta n = n_e - n_o$ 。

单体液晶的电学各向异性 $\Delta \epsilon$,采用 HP-4284A 型电容电抗测试仪 在 20 ℃ 1 kHz 下测得。

液晶的参数如表 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	1.528 0	1.913 2	0.385 2	8.11	4.40	3.71
M-2	1.528 0	1.927 2	0.399 2	6.71	2.60	4.11
M-3	1.508 0	1.755 2	0.247 2	5.61	2.80	2.81
M-4	1.503 0	1.774 2	0.271 2	6.91	2.90	4.01
M-5	1.503 0	1.733 2	0.230 2	3.91	2.30	1.61
M-6	1.503 0	1.755 2	0.252 2	6.91	3.10	3.81
A			0.231 0			2.2
B			0.256 0			2.4

3.3 讨论^[10-11]

从表 2 中 M-3 与 A 对比,M-5 与 B 对比,由于含氟原子增加,导致化合物清亮点降低 70~80°,熔点变化不大,但引入氟原子后,分子的刚性变小,可使电压温度曲线变得平缓。色散温度曲线变得平缓。

两个苯环之间引入乙炔键,延长了液晶共轭体系,光学各向异性 Δn 值变大。但由于过多引

入氟原子使体系的电子云密度降低,对 Δn 影响不大,M-1,M-2 的 Δn 达到 0.35 以上,其他 4 个单晶的 Δn 仍达到 0.23 以上。分子侧向虽有两个氟原子,氟原子的影响,对介电常数影响不大。介电各向异性仍为正值。

综上所述,含 3,5-二氟苯乙炔类液晶化合物具有较大的光学各项异性和适中的介电各向异性,同时具有较宽的向列相范围,因此可以有效地

改善液晶显示器的响应速度。

4 结 论

采用 3,5-二氟苯胺为原料,制备了中间体 3, 5-二氟苯乙炔,与一系列碘代苯发生 Sonogashira

偶联反应,合成出了 6 种 3,5-二氟二苯乙炔类液晶化合物,并进行了产品的结构标定及相关液晶参数的测定,所得液晶化合物有较大的光学各向异性,可广泛应用于 TN,STN 及 TFT 混合液晶中。

参 考 文 献:

- [1] Tarumik P D. Advanced liquid crystals for television [J]. *J. Mater. Dlem.*, 2004, (418):1219-1227.
- [2] Malthete J, Lecercq M, Dvolaitzky M, *et al.* Mesomorphic substances III nematic tolans [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1973, 23:233-260.
- [3] 闻建勋,李衡峰. 含氟二苯乙炔类化合物制备方法及其用途:CN,1271712[P]. 2000-08-01.
- [4] 闻建勋,刘志刚,立衡峰. 一种含烯氧侧链的含氟二苯乙炔类液晶化合物及其制备方法:CN1263927[P]. 2000-08-23.
- [5] 陈新兵,安忠佳. 4,4'-双烷基二苯乙炔类液晶的合成 [J]. *精细化工*, 2003, 20(1):5-7.
- [6] 王小伟,刘骞峰,高仁孝,等. 二苯乙炔类液晶的合成 [J]. *合成化学*, 2002, 10(4):362-365.
- [7] 罗秀军,杨增家. 含氟二苯乙炔类液晶材料合成与性能研究 [J]. *液晶与显示*, 1999, 14(2):90-93.
- [8] 刘鑫勤,韩耀华,吕文海,等. 2,3,2',3'-四氟二苯乙炔衍生物其组合物其制备方法及其用途:CN1911888[P]. 2007-02-14.
- [9] 刘鑫勤,李韶辉,员国良,等. 多氟取代二苯乙炔衍生物、含有多氟取代二苯乙炔衍生物的组合物、其制备方法及其用途:CN1911880[P]. 2007-02-14.
- [10] 尚洪勇,张建立,刘鑫勤,等. 多氟二苯乙炔类负性液晶化合物的合成 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(5):650-656.
- [11] 韩耀华,赵立峰,丁兴立,等. 2,3,4-三氟二苯乙炔类液晶的合成 [J]. *液晶与显示*, 2010, 25(4):473-476.