

文章编号:1007-2780(2014)02-0189-06

新型高 HTP 值液晶用手性添加剂的 合成及性质测定

王 健^{1, 2}, 负国良^{1, 2}, 张 兴^{1, 2}, 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:以环戊基环己酮和手性联萘二酚为基础原料经过还原、取代等一系列反应制备了一种新型高 HTP 值液晶用手性添加剂。其具有较大的 HTP 值以及良好的光稳定性和化学稳定性。此外, 还具备 TFT 液晶显示用手性添加剂的一些其他要求, 如较高的电压保持率, 与主体液晶材料良好的相容性, 不易被吸附剂(硅胶或氧化铝)所吸附, 螺距 P 有小的温度相依性等。特别是其 HTP 值达到了 $101 \mu\text{m}^{-1}$, 与其他手性剂相比, 用量会更少, 可以大大降低其对混晶品质的影响, 并且其合成方法简单, 中间体及终产物易于纯化, 使其在高端 TFT 混晶中的应用成为可能。

关 键 词: 环戊基环己酮; 联萘二酚; 液晶手性添加剂; HTP 值

中图分类号: TP394.1; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20142902.0189

Synthesis and application of high HTP values chiral additives in LCD

WANG Jian^{1, 2}, YUN Guo-liang^{1, 2}, ZHANG Xing^{1, 2}, HUA Rui-mao^{1, 2, 3*}

(1. Shijiazhuang Chengzhi Yonghua 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: High HTP values chiral additives in LCD was synthesized based on 4-cyclopentylcyclohexanone and chiral of 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol by reduction reaction, substitution reaction, and a series of reactions. It has large HTP values, good light stability and chemical stability. In addition, it also has other requirements of TFT-LCD chiral additive, such as higher voltage holding ratio, good compatibility with the main liquid crystal material, uneasiness to be absorbed by adsorbent (silica gel or alumina), limited temperature dependence of the pitch, etc. Especially its HTP value reaches $101 \mu\text{m}^{-1}$. When compared with other chiral agents, less dosage will be needed in making LCD devices, which can greatly reduce the negative influences of the additives on the quality of mixed crystal. The synthesis method is simple, the purifications of the intermediates and the final product are easy. These advantages make it possible for the high HTP chiral additives to be applied in the high-end TFT mixed crystals.

Key words: 4-cyclopentylcyclohexanone; 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol; chiral additives; HTP value

收稿日期: 2013-08-05; 修订日期: 2014-01-08.

基金项目: 2013 年河北省科技计划项目 (No. 13211202D)

* 通信联系人, E-mail: ruimao@tsinghua.edu.cn

1 引言

手性添加剂是显示用液晶材料中重要的组分。早在 20 世纪 20 年代, Friedel 就发现在向列相液晶中添加少量的光学活性物质, 可以诱导向列相转变为胆甾相^[1]。50 年后, Bulkingham 和 Stegemeyer 等对这种现象进行了系统的研究, 发现即使添加剂没有液晶相也能诱导向列相液晶分子形成螺旋状的排列^[2-3]。最早使用的手性添加剂是胆甾醇的酯类衍生物, 直到 Gray^[4] 于 20 世纪 70 年代中期合成了 CB15 之后, 手性添加剂才有了较快的发展。根据添加量的多少, 手性添加剂能诱导向列相液晶形成胆甾相、蓝相甚至铁电相, 从而引出多种液晶显示模式的应用, 并可帮助 TN、STN、TN-TFT 用向列相液晶完成盒内的旋转, 因此在液晶显示应用中有着重要的用途^[5-7]。

手性添加剂的研究尚滞后于对配方主体材料的研究。为了提高材料的整体性能, 必须加大对手性添加剂的研发力度^[8]。众所周知, 常用的 TN、STN 和 TFT 用的液晶材料都是掺入手性添加剂的向列相液晶^[9], 手性添加剂的掺入量比较少, 一般为 0.1%~1%, 加入过多的手性添加剂, 会使液晶主体材料性能发生较大的变化, 如黏度增加、清亮点下降等。因此, 必须设计合成一些具有高 HTP 值的手性添加剂, 目的就是要降低其用量, 将其对混晶品质的影响降到最低。特别是对于高端的 TFT 混晶^[10-14], 这一点尤为重要。

本文制备了一种新型高 HTP 值液晶用手性添加剂。以环戊基环己酮和手性联萘二酚为基础原料, 经过还原、卤代等一系列反应制备了目标化合物。经测试, 目标化合物具有较高的 HTP 值以及良好的光稳定性和化学稳定性。此外, 还具备 TFT 液晶显示用手性添加剂的一些其他要求, 如较高的电压保持率, 与主体液晶材料良好的相容性, 不易被吸附剂(硅胶或氧化铝)所吸附, 螺距 P 有小的温度相依性等^[15-19], 为液晶材料用手性添加剂的应用提供了新的选择。

2 实验

2.1 实验仪器

气相、液相色谱分析仪(液晶纯度); 差示量热

扫描仪(测液晶的相变温度及热焓值); 气质谱仪(鉴定液晶分子结构); 液晶性能综合实验台(液晶性能试验专用), 以上设备由石家庄诚志永华显示材料有限公司提供; 德国 Bruker(AV III-500Q)核磁共振仪, 由清华大学提供。

2.2 M 的合成路线

M 的合成路线如图 1 所示。

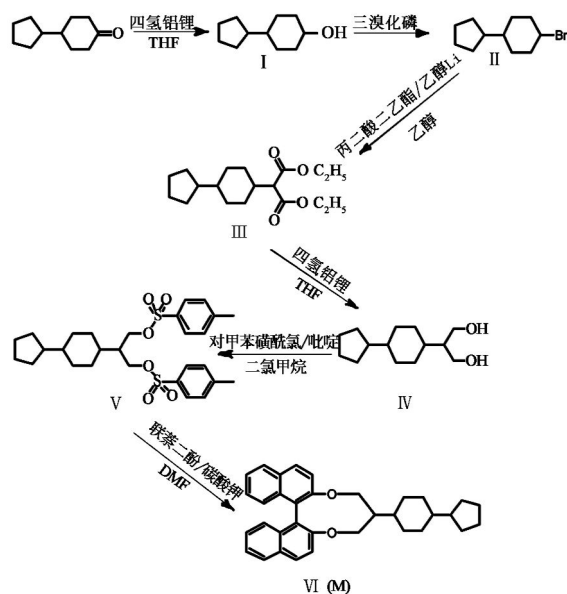


图 1 化合物 M 的合成

Fig. 1 Synthesis of M

2.2.1 4-环戊基环己醇(I)的合成

在 500 mL 的三口瓶中加入四氢铝锂 12.5 g (0.325 mol), 200 mL THF, 氮气保护条件下, 冰盐浴降温至 5 °C 以下, 将环戊基环己酮 50 g (0.3 mol) 用 100 mL THF 稀释, 缓慢滴加, 并控温 5 °C 以下。滴加完毕后, 升至室温搅拌反应 4 h。反应结束后用甲醇淬灭反应, 加入去离子水搅拌直至体系为乳白色浊液, 用盐酸调节 pH 至酸性, 加入 100 mL 乙酸乙酯, 分液, 水相用 50 mL×2 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 有机相用 100 mL×3 去离子水洗, 用 15 g 无水硫酸镁干燥过夜, 旋干溶剂得白色晶体 42 g, 用 2 倍甲苯重结晶 4 次, 除去顺式产物, 得反式 4-环戊基环己醇 17 g, GC 纯度为 99%, 收率 35%。

2.2.2 1-溴-4-环戊基环己烷(II)的合成

将反式 4-环戊基环己醇 (I) 16 g (0.095 mol) 置于 250 mL 三口瓶中, 控温 10~20 °C, 缓

慢滴加 10 mL 三溴化磷,滴加完毕后升至 60 °C 反应 2 h。反应结束后将反应液倒入 200 mL 冰水中搅拌 0.5 h,然后用 50 mL×3 石油醚萃取,有机相用 100 mL×3 去离子水水洗,分净水后用 25 g 无水硫酸钠干燥,旋干溶剂,减压蒸馏在 740 Pa 条件下收集 85~95 °C 馏分,得无色液体 13 g,GC 纯度 95%,收率 60%。

2.2.3 4-环戊基环己基丙二酸二乙酯(Ⅲ)的合成

在 500 mL 三口瓶中加入无水乙醇 100 mL,通氮气保护,加热升温至 60 °C。将 0.5 g(0.068 mol) 锂分三批加入到反应体系中,待锂全部反应完后,缓慢滴加 10 g(0.063 mol) 丙二酸二乙酯,滴加完毕后控温 65 °C,反应 15 min,然后开始滴加 1-溴-4-环戊基环己烷(Ⅱ) 12 g(0.052 mol)。滴加完毕后,加热至回流反应 8 h。反应结束后将反应液倒入 100 mL 水中,加入 10 mL 浓盐酸,搅拌至白色固体全部溶解,分液,水相用 100 mL×2 二氯甲烷萃取,合并有机相,水洗至中性,干燥,旋干,减压蒸馏,580 Pa 收集 115~125 °C 馏分,得到无色液体 10 g,GC 纯度 85%,收率 62%。

2.2.4 2-(4-环戊基环己基)-1,3-丙二醇(Ⅳ)的合成

在 500 mL 的三口瓶中加入四氢铝锂 4 g(0.105 mol),100 mL THF,氮气保护条件下,冰盐浴降温至 5 °C 以下,将 10 g(0.032 mol) 4-环戊基环己基丙二酸二乙酯(Ⅲ)用 50 mL THF 稀释,缓慢滴加,并控温 5 °C 以下。滴加完毕后,升至室温搅拌反应 6 h。反应结束后用甲醇淬灭反应,加入去离子水搅拌直至体系为乳白色浊液,用盐酸调节 pH 至酸性,加入 100 mL 乙酸乙酯,分液,水相用 50 mL×2 乙酸乙酯萃取,合并有机相,有机相用 100 mL×3 去离子水洗,分净水后用 15 g 无水硫酸镁干燥过夜,旋干溶剂得白色固体,用 2 倍甲苯重结晶 2 次,得白色固体 4.08 g,GC 纯度为 98%,收率 61%。

2.2.5 4-甲基磺酸-2-(4-环戊基环己基)-1,3-丙二醇二酯(V)的合成

在 250 mL 的三口瓶中加入 4.08 g(0.019 8 mol) 2-(4-环戊基环己基)-1,3-丙二醇(Ⅳ),4.56 g(0.024 mol) 对甲苯磺酰氯,吡啶 2.27 g(0.028 8 mol),二氯甲烷 30 mL,控温 30 °C,反应 8 h。反应

结束后,将反应液倒入 100 mL 水中,搅拌至盐全部溶解,分液,水相用 50 mL×2 二氯甲烷萃取,合并有机相,有机相用 100 mL×3 去离子水洗,干燥,旋干得粗品,用 2.5 倍乙醇重结晶,得白色晶体 7.48 g,HPLC 纯度 98%,收率 70%。

2.2.6 5-(4-环己基)-5,6-二氢-4H-二萘并[2,1-f:1',2'-h][1,5]二氧壬烷(VI)的合成

将 4-甲基磺酸-2-(4-环戊基环己基)-1,3-丙二醇二酯(V) 7.48 g(0.014 mol),S-(−)-1,1'-联萘-2,2'-二酚[或 R-(−)-1,1'-联萘-2,2'-二酚] 4.4 g(0.0154 mol),碳酸钾 2.5 g(0.018 4 mol),加入到 250 mL 的三口瓶中,加入 100 mL 的 DMF,升温至 80 °C,搅拌反应 8 h。反应结束后将反应液倒入 100 mL 冰水中,用 50 mL×3 乙酸乙酯萃取,合并有机相,有机相用 200 mL×3 的去离子水洗,干燥,旋干,得黄色粗品,用 3 倍石油醚,1 倍乙醇重结晶若干次,得白色固体^[21] 4.5 g,GC 纯度 99.9%,收率 67.5%。IR(图 2): 1 272 cm⁻¹(Ar-O 的伸缩振动),1 017 cm⁻¹(R-O 的伸缩振动);¹H NMR(500 MHz, CDCl₃,图 3):δ 8.00~7.90(m, 1H),7.88(t, J=8.8 Hz, 1H),7.54(d, J=9.0 Hz, 1H),7.40~7.31(m, 1H),7.29~7.26(m, 1H),7.25~7.14(m, 1H),4.67(dd, J=12.1, 4.7 Hz, 1H),4.55(d, J=10.9 Hz, 1H),4.06~3.92(m, 1H),2.12(td, J=8.2, 4.2 Hz, 1H),1.75(dd, J=55.6, 10.7 Hz, 2H),1.61~1.55(m, 1H),1.52~0.80(m, 6H) Elem. Anal: C, 85.67 H, 7.61; O, 6.71。MS(图 4): (m/z) 476(100%); 286(69.6%); 268(23.1%); 239(18.5%)。Mp: 190~192 °C。

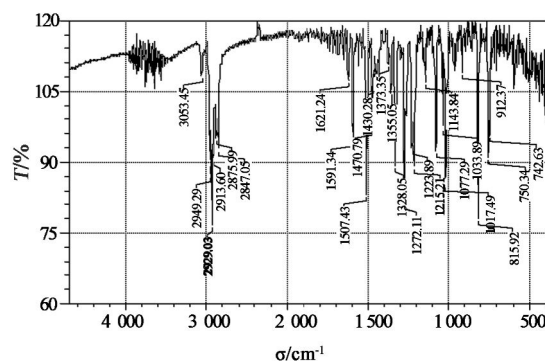


图2 M的IR图谱

Fig. 2 IR of M

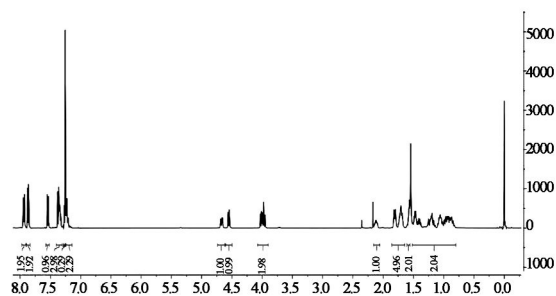
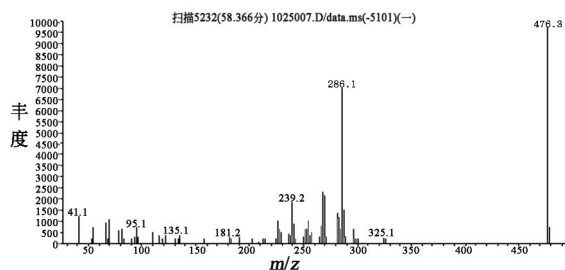
图 3 M 的 ^1H NMR 图谱Fig. 3 ^1H NMR of M

图 4 M 的 MS 图谱

Fig. 4 MS of M

2.3 目标产物 M 的性能测试

在经过平行摩擦的玻璃片制成的倾角为 1° 的斜劈形液晶盒 (Cano 盒) 中注入含有 2% M 的 SLC-7315 液晶, 在偏光显微镜下观察, 可以看到规则的条纹, 这些条纹就是 Cano 纹, 测定两条条纹的间距 l (图 5), 通过下式可以测定螺距 P ^[22-23],

$$P = 2l \tan \theta.$$

测得的条纹间距 $l = 14.1 \mu\text{m}$, 计算后螺距 $P = 0.494 \mu\text{m}$ 。扭曲力 (HTP) 与螺距和质量浓度有下列关系:

$$\text{HTP} = 1/rPc,$$

其中: c 是手性添加剂在主体材料中的质量浓度; P 是手性向列相液晶的螺距; r 为光学纯度, 常视为 1。最后计算得到目标化合物 M 的 HTP 值为 $101 \mu\text{m}^{-1}$ 。

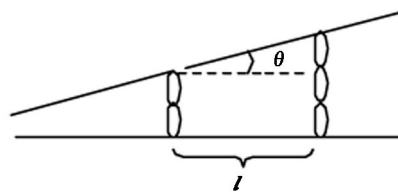


图 5 Cano 盒测试螺距原理

Fig. 5 Principle of Cano box test pitch

3 结果与讨论

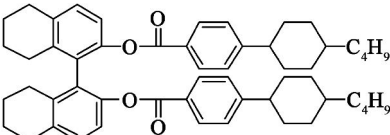
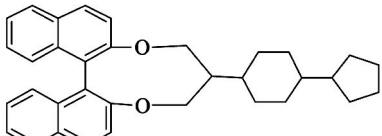
传统的 TN、STN 手性添加剂 CB15 (BDH)、S811 (Merck) 和 TFT 用手性添加剂 S-2011 的 HTP 值都在 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 左右, 手性添加剂 IV 和 V 是两种比较常用的手性添加剂, 其 HTP 值都达到 $70 \mu\text{m}^{-1}$ 以上, 而新型液晶用手性添加剂 VI (M) 的 HTP 值达到了 $101 \mu\text{m}^{-1}$ (表 1)。

表 1 常用液晶用手性添加剂 HTP 值

Tab. 1 HTP of commonly used liquid crystal chiral additive

手性添加剂	结 构	商品名	HTP 值/ μm^{-1}
I		CB15 (BDH)	6.6
II		S811 (Merck)	— 13
III		S-2011	— 7.7 ^[16]
IV			— 71 ^[12]

续表

手性添加剂	结 构	商品名	HTP 值/ μm^{-1}
V			77 ^[20]
VI (M)			101

4 结 论

设计并合成了新型的联萘二酚衍生物类液晶手性添加剂,在化合物中引入了环戊基结构,得到的液晶手性添加剂(M)的 HTP 值达到了 101

μm^{-1} 。在同等条件下,与其他手性添加剂相比,手性添加剂 VI (M)的用量只需普通手性添加剂的 10%~70%,这种新型手性添加剂用量少,对混晶品质影响小,完全符合高端 TFT 混晶用手性添加剂的要求。

参 考 文 献:

- [1] Friedel G. Thermomorphic states of matter [J]. *Ann. Phys.*, 1922, 18:273-474.
- [2] Stegemeyer H, Mainusch K J. Optical rotatory power of liquidcrystal mixtures [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1970, 6 (1):5-6.
- [3] 杜琼,游红军,汪晓燕,等. 弯曲型向列相液晶研究进展[J]. *液晶与显示*, 2011, 26(6): 719-726.
Du Q, You H J, Wang X Y, et al. Progress of bent-core nematic liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(6): 719-726. (in Chinese)
- [4] Gray G W, McDonnell D W. Optically active cynobiphenyl compounds and liquid crystal materials and devices containing them; 英国专利, GB1556994 [P]. 1979-12-05.
- [5] Finkelzeller U, Plach H J. Performance of chiral dopants in nematic mixtures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1988, 6 (3):87-93.
- [6] 原小涛,曹晖,杨州,等. 一种手征向列相液晶的螺旋行为研究 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(4): 404-408.
Yuan X T, Cao H, Yang Z, et al. Helical twisting behavior of chiral nematic mesophase [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2008, 23(4): 404-408. (in Chinese)
- [7] 左飞龙,吴奕环,时志强,等. 基于分子间氢键的棒状手性液晶的研究进展[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(4): 456-465.
Zuo F L, Wu Y H, Shi Z Q, et al. Progress of rod-like chiral supramolecular liquid crystals based on intermolecular hydrogen bonding [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(4): 456-465. (in Chinese)
- [8] 张天翼,许军,董佳焱,等. 胆甾型液晶显示技术和产业发展[J]. *液晶与显示*, 2011, 26(6): 741-745.
Zhang T Y, Xu J, Dong J Y, et al. Overview of technology and industry for cholesteric liquid crystal display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(6): 741-745. (in Chinese)
- [9] 高红茹,丰景义,乔云霞,等. 胆甾相液晶光谱带宽与手性掺杂剂的关系[J]. *现代显示*, 2013, 24(3): 32-35.
Gao H R, Feng J Y, Qiao Y X, et al. The relation between the spectrum bandwidth of the cholesteric LC and the chiral dopant [J]. *Advanced Display*, 2013, 24(3): 32-35. (in Chinese)
- [10] 帕里,诺兰,法兰德,等. 含有手性掺杂剂的液晶显示器:中国, CN1420382 [P]. 2003-05-28.
- [11] Motoyama H, Mine T. Optically active compound and liquid crystal composition comprising the same; 日本专利, JP2004250341 [P]. 2004-09-09.

- [12] Peer K, Andreas T, Detlef P, *et al.* Chiral binaphthol derivatives: 德国专利, WO0234739 [P]. 2005-05-02.
- [13] Yuki M, Masahiro J. Optically active compound and liquid crystal composition containing them: 欧洲专利, EP1375627 [P]. 2004-01-02.
- [14] Yasumasa N, Hironori M. Chiral additive and liquid crystal composition containing the same: 日本专利, JP2003105338 [P]. 2003-04-09.
- [15] Takeshita, Fusayuki. Aliquid crystal composition: 欧洲专利: EP 0609566 [P]. 1994-08-10.
- [16] Detlef P. Chiral 2,6-difluorobenzene derivatives: 德国专利, DE4322905 [P]. 1994-01-27.
- [17] Reiffenrath V, Georg W. Dopants: 美国专利, US6056893 [P]. 2000-05-02.
- [18] Sadao T, Haruyoshi T, Shinji O. Optically active compound: 日本专利, JP08259483 [P]. 1995-10-08.
- [19] Sadao T, Haruyoshi T, Tamejiro H. Sterol derivative: 日本专利, JP11152297 [P]. 1999-06-08.
- [20] Yuki M, Takakiyo M, Masahiro J. Optically active compound and liquid crystal composition containing the compound: 美国专利, US2004164273 [P]. 2004-08-26.
- [21] 员国良, 葛强, 崔红梅, 等. 反-4-(烷氧基环己基)苯腈液晶化合物的合成[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2010, 5(34): 572-574.
Yun G L, Ge Q, Cui H M, *et al.* Synthesis of trans-4-(alkoxy-cyclohexyl) benzene cyanide liquid crystal compounds [J]. *Journal of Hebei Normal University: Natural Science Edition*, 2010, 5(34): 572-574. (in Chinese)
- [22] 孙睿鹏, 黄锡珉, 马凯, 等. STN 液晶螺距的测试[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1993, 16(1): 5-10.
Sun R P, Huang X M, Ma K, *et al.* Measurement of Helical Pitch in Stn Liquid Crystals [J]. *Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics*, 1993, 16(1): 5-10. (in Chinese)
- [23] 李辉, 杜渭松, 李建, 等. 芳环上氟原子对手性液晶分子扭曲力的影响[J]. 液晶与显示, 2011, 26(1): 5-8.
Li H, Du W S, Li J, *et al.* Influence of fluorine atom attached to aromatic ring on helical twisting power of chiral liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(1): 5-8. (in Chinese)

作者简介:王健(1985—),男,河北迁西人,硕士研究生,工程师,主要从事液晶分子以及相关化学品的开发、设计、合成等工作。E-mail:slcwangjian@163.com