

文章编号:1007-2780(2014)02-0159-13

含氟液晶的性能、应用与合成进展

高媛媛*, 郑远洋, 杜渭松, 邓 登

(西安彩晶光电科技股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要:有源矩阵液晶显示器(AM-LCD)对液晶性能有严格的要求,这极大地促进了含氟液晶的发展。本文综述了近年来含氟液晶材料的开发、合成与应用进展,重点介绍了氟原子引入母体分子中不同位置对液晶化合物性能的影响以及相应的合成方法。文中结合液晶材料的相变温度、介电各向异性、双折射和黏度等数据,说明氟取代液晶分子中的关键位置,对液晶性能具有明显改善。重点介绍了末端氟取代液晶、苯环侧向氟取代液晶和中心桥键氟取代液晶的合成方法。

关 键 词:含氟液晶;性能;合成

中图分类号:O69 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20142902.0159

Fluorinated liquid crystal properties, application and synthetic progress

GAO Ai-ai*, ZHENG Yuan-yang, DU Wei-song, DENG Deng

(Xi'an Caijing Opto-Electrical Science & Technology Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: Active matrix liquid crystal display (AM-LCD) has strict requirements on the liquid crystal properties, which greatly promoted the development of fluorinated liquid crystals. This paper reviews the progress in synthesis and application of fluorine containing liquid crystal materials in recent years, and focuses on the effects of different location of fluorine atom on the performance of the parent molecule in liquid crystal compound and the corresponding synthesis method. In combination with the liquid crystal phase transition temperature, dielectric anisotropy, birefringence and viscosity data, the key position of fluorine substituted in liquid crystal molecules were illustrated. It can significantly improve the performance of liquid crystal. The paper introduced the synthetic methods about terminal group fluorinated liquid crystals, benzene laterally fluorinated liquid crystals and the central bridge bond fluorinated liquid crystals.

Key words: fluorinated liquid crystal; property; synthesis

1 引 言

近年来,以薄膜晶体管液晶显示技术(TFT-

LCD)为主导的平板显示器(FPD)产业的迅速发展,给人们的生活与工作带来了革命性的变化。在电视领域,液晶电视后来居上,市场份额超过了阴极射线管(CRT)电视和等离子(PDP)电视。与

收稿日期:2013-09-17;修订日期:2013-10-12.

基金项目:2012年西安市科技计划项目(No. CXY1331)

* 通信联系人, E-mail: gaoai@sina.com

传统的 CRT 电视、PDP 电视相比,液晶电视具有多方面技术优势,如色彩丰富,高达 16.7 m 色彩;分辨率可达 $1\,920 \times 1\,080$,远远高于普通电视,更适应今后的数字高清电视节目;具有超轻超薄、完全平板化的特点,实现了零辐射和零闪烁;耗电量极低;使用寿命长达 6×10^4 h 以上。

液晶电视从 2003 年开始批量进入市场,市场销售量一直保持了 100% 的增长率,到 2005 年,销售额突破了 100 亿美元,被业界定义为液晶电视元年。在随后的 5 年里,全球多条高世代面板生产线的纷纷投产,液晶电视的成本进一步降低,市场份额逐年上升。根据 DisplaySearch 发布的出货报告,2007 年全球液晶电视面板产量达到 8 000 万片,比 2006 年的 5 270 万片增长 51.8%,2008 年第一季全球液晶电视面板出货达 2 510 万片,全年销量过亿。由于市场对互联网驱动电视(IETV)、3D 电视、LED 背光和 120 Hz/240 Hz 刷新频率等新功能的需求增强,液晶电视(LCD TV)市场将继续增长,预计 2013 年全球大尺寸 TFT LCD 面板供应商将出货 7.1 亿片,2014 年全球 TFT 液晶材料需求量达到 250 t。

有源矩阵-薄膜晶体管液晶显示(AM-TFT-LCD)模式满足了信息量增多和响应时间缩短的要求,同时对液晶提出了严格的要求^[1]。

(1)为保持 LCD 的高对比度,液晶的电压保持率(voltage-holding ratio VHR)必须高,一般必须大于 99%;

(2)向列相工作范围必须满足使用环境的要求,一般在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更宽;

(3)根据盒厚,有合适的 Δn ,以获得优良的对比度和优良显示性能;

(4)根据驱动线路的要求,要有适当的阈值电压,阈值电压越低,则驱动电压越低;

(5)响应时间正比于黏度,因此,要求混合液晶有低黏度,以提高响应速度。

而含氟液晶材料的开发和成功应用,不仅满足了高端显示器对液晶材料的要求,且引领了液晶材料的发展趋势。所以,本文通过收集文献报道的含氟液晶材料的相关数据,对近年来常见的含氟液晶材料从性能到合成进行总结类比,从中探讨氟原子引入对化合物性能的影响以及含氟液晶材料的合成方法,以期能对液晶研发生产人

员的工作有一定的指导意义。

2 氟元素对液晶性能的影响与含氟液晶的应用

以上述液晶显示器对液晶材料的基本要求为标准,氟原子引入液晶分子中引起的性能变化有利于增加介电各向异性值,降低黏度和拓宽向列相温度等。这是因为氟元素本身的特性决定了它对包括含氟液晶在内的含氟有机化合物性能的影响。一般而论,氟引入不同液晶分子的不同部位,引入的多少,通过调节,可能使其具有如下性质:

(1)向液晶中引入氟原子,增大分子的偶极矩;

(2)使液晶具有合适的 $\Delta\epsilon$;

(3)使液晶材料具有高电阻率和高电压保持率;

(4)使液晶材料具有较低黏度;

(5)改善液晶的低温性能;

(6)使液晶材料具有良好的相容性;

(7)使液晶材料的性能对温度的依赖性小;

氟在元素周期表中电负性最大,所以 C-F 键的偶极矩比较大,对介电各向异性($\Delta\epsilon$)影响明显;氟原子的范德华半径与氢原子最为接近,氟取代氢后在分子中引起的立体效应最小,氟取代液晶分子中径向伸展的氢后,对分子的长径比影响较小,从而尽量减小了分子产生液晶相的几何构型变化,利于保持其原有的液晶稳定相;C-F 键的键能最大,所以对液晶分子的光和热稳定性有一定改善。

由于含氟液晶的这些优良性质,使其被越来越多地用在 AM-TFT LCD 的各种显示模式中,如 TN(扭曲向列)模式,VA(垂直排列)模式;IPS(板内开关)模式等^[2]。本文将评述含氟液晶的应用,性能及合成方法。

3 含氟液晶的性能、应用与合成

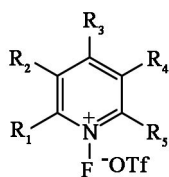
3.1 氟化试剂偶极矩

含氟液晶通常采用含氟中间体与另一半体(moiety)对接和液晶分子中某些基团被氟取代的

方法合成。但无论如何都要用氟化试剂。下面对亲电和亲核氟化试剂做简要介绍。

3.1.1 亲电氟化试剂^[3]

第一例亲电氟化试剂是1968年barton小组报道的。迄今文献报道的亲电氟化试剂有 FCIO_3 , FNO , CF_3OF , XeF_n ($n=2, 4, 6$) 等和各种N-F键的亲电氟化试剂, 如: R_2NF , 氮氟三乙二胺等和各种氮-氟代吡啶盐, 如下面通式的N'-氟代吡啶盐:



式中 $\text{Tf}=\text{CF}_3\text{SO}_2$, 也可以用 BF_4 , PF_6 , SbF_6 代替。

这类亲电氟化试剂种类繁多, 操作方便, 选择性好。主要用于负碳离子、各种烯醇化合物、多电子芳香化合物等的氟化, 较少用于液晶合成。

3.1.2 亲核氟化试剂^[4]

亲核氟化试剂种类很多, 主要包括各种金属氟化盐, 如 KF , NaF , CsF 等和硫的氟化物, 如 SF_4 , SF_6 及其各种胺的取代物如, DAST—二乙胺基三氟化硫, BAST—二甲氧基乙基胺基三氟化硫等。

氟化盐由于有溶剂和溶解度等问题, 在液晶合成中已很少应用;

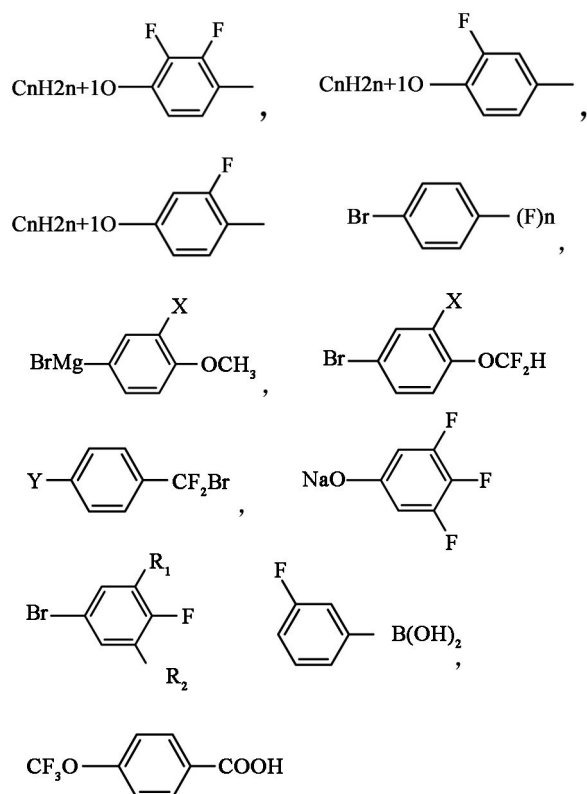
由羧酸制备三氟甲基化合物, 常用 SF_4 , 但它有剧毒性, 反应难控制, 难操作等问题;

二烷氨基三氟化硫: 如 DAST 与羟基, 羰基等官能团反应实现氟取代; 用于含氟有机化合物

和液晶材料合成; 其特点是: 反应条件温和; 反应速度快; 选择性好; 收率高; 操作方便。但在一定温度 (147°C) 下反应, 有爆炸的报道。BAST (二甲氧基乙基胺基三氟化硫) 更稳定。

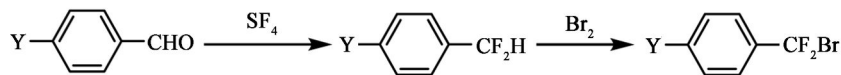
3.2 含氟液晶中间体

如前所说, 在液晶合成中, 通常采用含氟液晶中间体和其他半体对接。常见的一些含氟液晶中间体举例如下:



含氟液晶中间体合成举例如下:

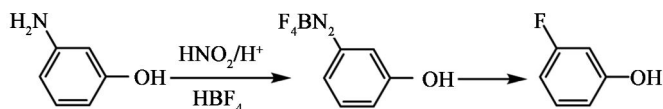
例1 对(活性取代基)二氟溴甲基苯的合成^[5]



以 SF_4 与醛基反应“吃掉”羰基, 生成的二氟甲基经溴化得对(活性取代基)二氟溴甲基苯。

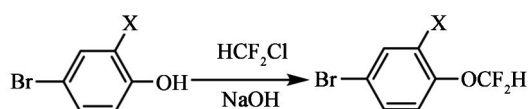
式中: $\text{Y}=\text{Br}, \text{OH}, \text{COOH}$ 等活性基团。

例2 间氟苯酚的制备^[6]



间氨基苯酚在酸性条件下与亚硝酸和四氟硼酸生成叠氮盐, 然后加热分解氟化, 得目标产物。

例3 2-氟4-溴苯基二氟甲基醚的合成^[5]



式中: $\text{X}=\text{F}, \text{H}$

二氟氯甲烷在碱性条件下与酚反应脱氯化氢是生成端二氟甲醚的常用方法。

3.3 含氟液晶的种类与合成

含氟液晶的种类有 3 种:即末端氟取代液晶,苯环侧向氟取代液晶和中心桥键氟取代液晶。在液晶分子的不同部位引入氟和引入氟的多少,对液晶材料的性能将构成不同的影响。下面分别介绍。

3.3.1 末端氟取代类液晶

3.3.1.1 末端氟取代及其对液晶性能的影响

常见的末端氟取代基团有 $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{CF}_2\text{H}$ 等。氟或含氟基团作为液晶分子的端基取代时,通常是为了增加分子极性,这类液晶介电各向异性为正,黏度较低。通过与不同取代基性能的比较,我们可以看到末端氟取代基团对液晶性能的影响。

(1)末端氟取代液晶对相态的影响^[7-8],如表 1~表 2 所示。

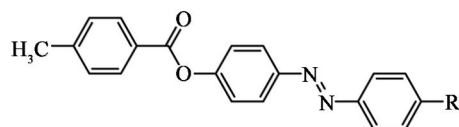


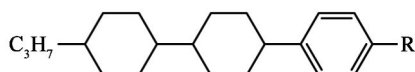
表 2 末端氟取代对液晶化合物相变温度影响表

Tab. 2 End of fluorine substitution effect on the liquid crystal compound phase change temperature

化合物代号	结构式	相变温度/℃
8		C 83.11 I
9		C 81.6 N 85.11 I
10		C 24.5 I
11		C 121.0 N 124.0 I
12		C 131.5 I
13		C 109.1 N 183.5 I

可以看出:骨架长和烷基链较长有利向列相的形成^[6]。

(2)末端氟取代对 $\Delta\epsilon$ 的影响,如表 3~表 6 所示,



从表 3 中可以看到:末端单氟取代, $\Delta\epsilon$ 值较

表 1 末端氟取代对液晶化合物相变温度影响表

Tab. 1 End of fluorine substitution effect on the liquid crystal compound phase change temperature

化合物代号	R	相变温度/℃
1	F	C 156.0 N 222.0 I
2	CH_3	C 160.0 N 243.5 I
3	I	C 187.0 N 243.5 I
4	Br	C 178.0 N 251.0 I
5	Cl	C 167.0 N 252.0 I
6	NO_2	C 179.5 N 289.0 I
7	CN	C 169.0 N 312.0 I

由表 1 可见:与氟端基相比,含氟端基的液晶相区可能较窄。

表 2 中含氟端基为三氟甲基,改变左端烷基链长;改变由苯基和环己烷基组成的骨架的组成和长短,对液晶相变温度的影响。

小,但随着末端基团中氟原子的增多, $\Delta\epsilon$ 也相应增大。再看表 4 数据,也是同一规律。

单氟取代的液晶化合物 $\Delta\epsilon$ 值最低,但因其具有比较合适的液晶向列相温度,通常会在显示器件中使用。为了进一步提高氟作为端基的液晶化合物 $\Delta\epsilon$ 值,可以在苯环末端引入多个氟原子,以进一步增加分子的极性。

表 3 末端氟取代对液晶化合物相变温度、 $\Delta\epsilon$ 影响表Tab. 3 End of fluorine substitution effect on the liquid crystal compound phase change temperature and $\Delta\epsilon$

化合物代号	R	相变温度/°C	$\Delta\epsilon$
14	F	C 90.0 N 158.0 I	3.0
15	OCHF ₂	C 52.0 SmB 69 N 173.6 I	5.2
16	OCF ₃	C 39 SmB 70.0 N 154.7 I	6.9
17	CF ₃	C 133.0 N [112.2] I	9.5
18	SF ₅	C 121.0 N [95.5] I	11.6
19	CN	C 75 N 241.7 I	14.8

表 4 末端氟取代对液晶化合物相变温度、 $\Delta\epsilon$ 影响表Fig. 4 End of fluorine substitution effect on the liquid crystal compound phase change temperature and $\Delta\epsilon$

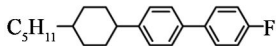
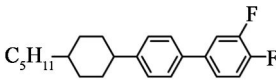
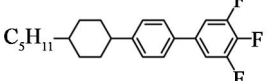
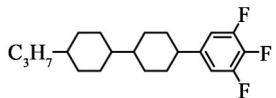
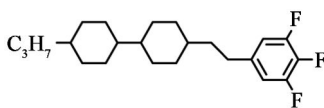
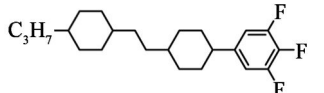
化合物代号	结构式	相变温度/°C	$\Delta\epsilon$
20		C 102 N 153.9 I	4.2
21		C 55.0 N 105.4 I	6.3
22		C 25.0 N 54.8 I	11.7

表 5 末端氟取代对液晶化合物相变温度、 $\Delta\epsilon$ 影响表Tab. 5 End of fluorine substitution effect on the liquid crystal compound phase change temperature and $\Delta\epsilon$

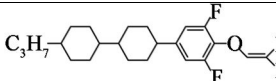
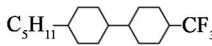
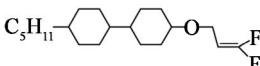
化合物代号	结构式	相变温度/°C	$\Delta\epsilon$
23		C 66.0 N 94.1 I	9.7
24		C 35.0 SmB 42.0 N 100.8 I	9.3
25		C 45.0 N 82.8 I	9.4

其中 23,24,25 的分子结构和性能比较说明:
基本骨架不变,连接基团改变:单键连接与不同位
置亚乙基连接对液晶 $\Delta\epsilon$ 有一定影响。

不同含氟端基对相变温度和 $\Delta\epsilon$ 也有影响,例
如表 6。

表 6 中基本骨架为丙基双环己烷;端基为不

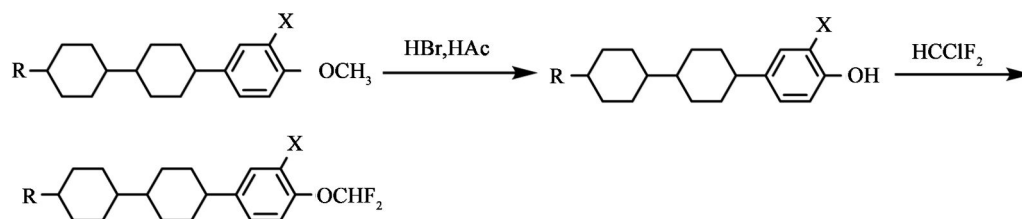
表 6 末端氟取代对液晶化合物相变温度、 $\Delta\epsilon$ 影响表Tab. 6 End of fluorine substitution effect on the liquid crystal compound phase change temperature and $\Delta\epsilon$

化合物代号	结构式	相变温度/°C	$\Delta\epsilon$
26		C 49.0 N 135.9 I	9.8
27		C 35.0 SmX 33.0 N -20.5 I	5.3
28		C 34.0 N (31.0) I	5.6

同的含氟基团。

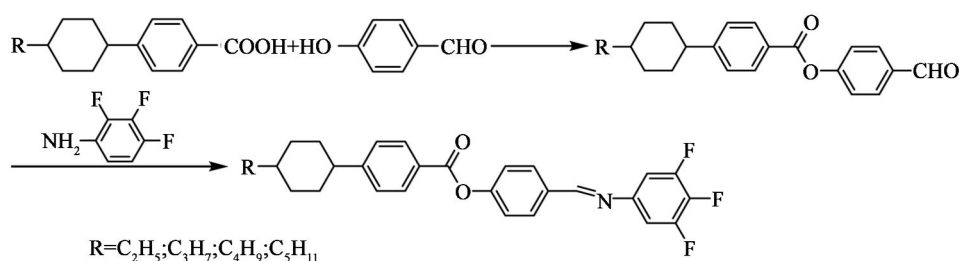
3.3.1.2 末端氟取代液晶合成举例

例 1 二氟甲氧基苯基双环己烷类液晶的合成^[7], 如下式表示:



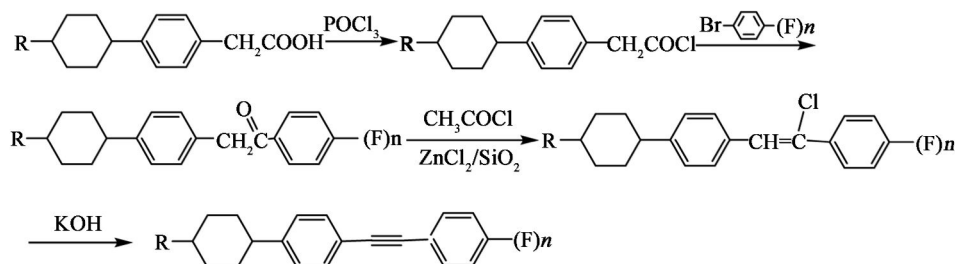
本例是一个利用二氟氯甲烷与酚的半体脱氯化氢生成含二氟甲氧基端基的液晶。

例 2 希夫碱类液晶的合成^[8], 如下式表示



希夫碱液晶的生成在最后一步: 即 2,3,4-三氟苯胺与另一半体中醛基的脱水缩合反应。

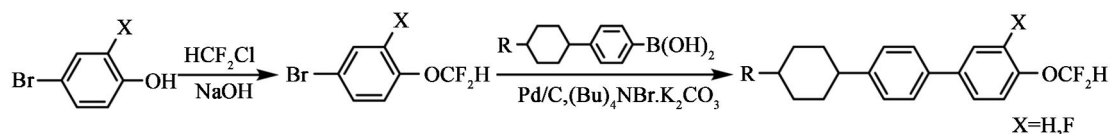
例 3 末端含氟苯炔类液晶的合成^[9], 如下式表示:



其中: $R = C_3H_7$, $(F)_n = 3, 5-F, F$; $R = C_5H_{11}$, $(F)_n = 4-F, 3, 4-F, F, 3-F$

氯半体在 THF 和 Mg 存在下的对接。

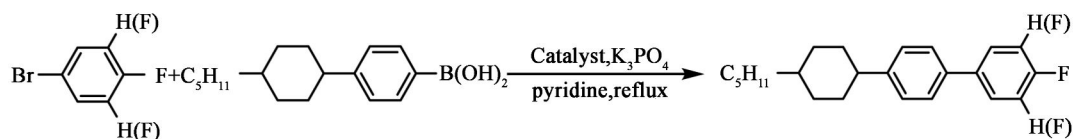
例 4 端二氟甲醚液晶的合成, 如下式表示:



反应中的端基二氟甲醚也是以二氟氯甲烷与酚半体在碱性条件下脱氯化氢生成。

苯硼酸在吡啶存在下磷酸钾催化与含氟溴苯偶联合成末端基团含氟液晶^[10], 如下式表示:

例 5 不同对接方式合成末端基团含氟液晶

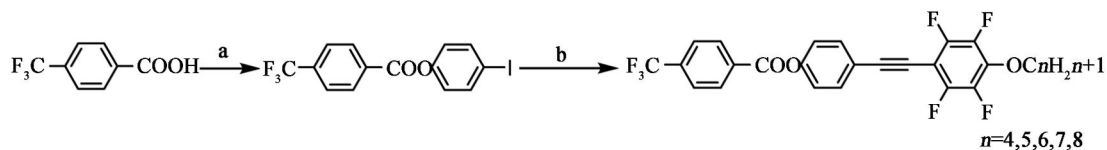


格式试剂偶联合成末端基团含氟液晶^[11], 如

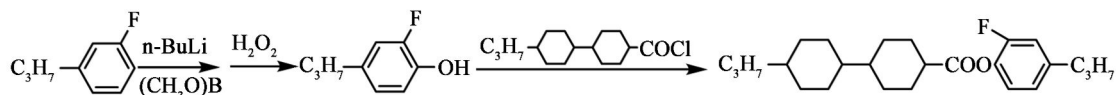
下式表示:



4-烷氧基-2,3,5,6-四氟苯乙炔在催化剂和碱性条件下生成四氟苯炔类液晶^[12],如下式表示:



(a) 4-对碘苯酚 + DCC + DMAP + CH_2Cl_2 ; 2-氟-4-烷基苯酚与双环己烷酰氯半体脱氯化氢生成末端基团含氟液晶^[13],如下式表示:
(b) 4-烷氧基-2,3,5,6-四氟苯乙炔 + Pd $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{CuI} + \text{Et}_3\text{N}$



上述这些合成方法都是合成端氟烷基或烷氧基的常用的方法。

3.3.2 苯环侧向氟取代

3.3.2.1 苯环侧向单氟取代及其对液晶性能的影响 有较弱的正介电各向异性见表7^[6]。

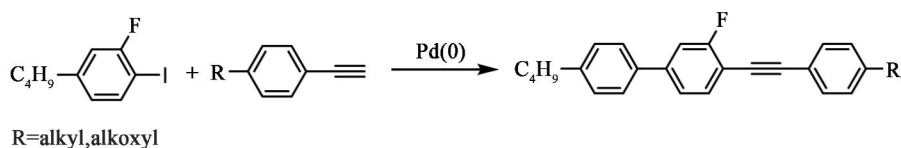
表7 苯环侧向单氟取代对液晶化合物的 $\Delta\epsilon$ 影响表

Tab. 7 Side single fluorine substituted benzene effect on the liquid crystal compound $\Delta\epsilon$

化合物代号	化合物结构式	$\Delta\epsilon$
29		-0.2
30		-0.8
31		-3.8
32		-1.0
33		-2.33
34		-1.13
35		-0.53
36		-0.047

3.3.2.2 苯环侧向单氟取代液晶合成的偶联反应^[14],见下式:

例1 2-氟-4-烷基碘代苯与苯炔在钯催化下



3.3.2.3 苯环侧向双氟取代及其对液晶性能的影响^[6]

苯环侧向二氟取代的液晶化合物有三种类型:两个氟原子在不同苯环上;两个氟原子在同一

苯环的同一侧;两个氟原子在同一苯环的两侧。

Gray 等研究发现:在单氟取代的液晶化合物中,再引入一个氟原子,化合物的近晶相大多数被

消除,并且至少压缩近晶 C 相以下的有序近晶相。表 8 为侧向二氟取代液晶的一些物理性质。

表 8 苯环侧向氟取代对液晶化合物相变温度、 $\Delta\epsilon$ 的影响表

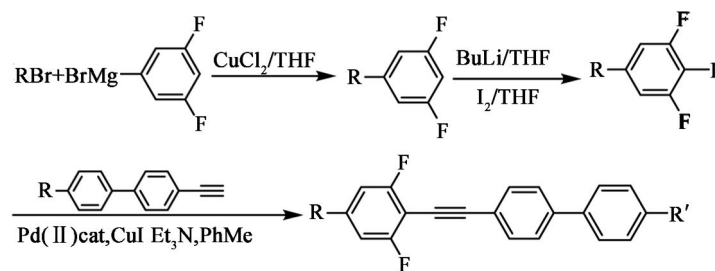
Tab. 8 Side fluorine substituted benzene effect on the liquid crystal compound phase change temperature and $\Delta\epsilon$

化合物代号	化合物结构式	相变温度/℃	$\Delta\epsilon$
37		C 51 N 63 I	-4.6
38		C 13 N 29 I	-2.1
39		C 57 N 61 I	-4.4
40		C 48 Sc 71 N 82 I	-2.7
41		C 37 Sc 49 N 57 I	-2.7
42		C 55 Sc 62 N 66.5 I	-3.3
43		—	-9.6
44		—	-5.7

3.3.2.4 苯环侧向双氟取代液晶的合成

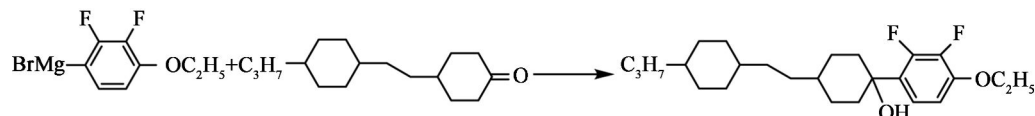
下式^[15]:

2 个氟原子在苯环的两侧液晶的合成如



2 个氟原子在苯环的同侧的液晶的合成见

下式^[16]:



3.3.2.5 苯环侧向全氟取代及其对液晶性能的影响^[6]

四氟苯环的引入降低了化合物的热稳定性,

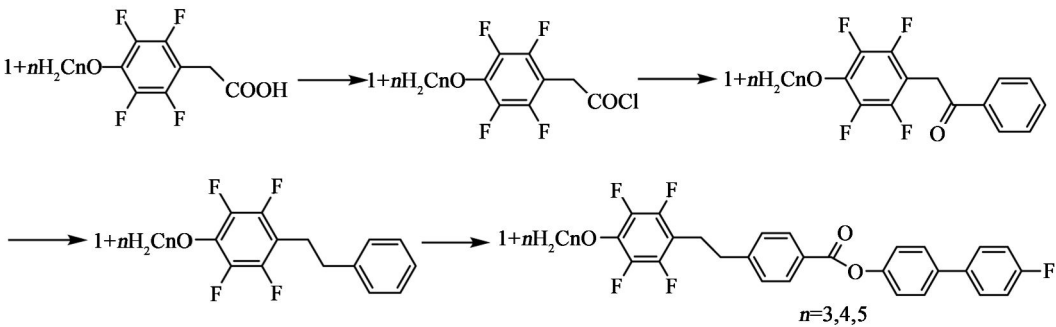
压缩了近晶相,却有利于向列相的形成;有利于降低化合物的熔点,见表 9:

表 9 苯环侧向氟取代及其对液晶化合物相变温度的影响表

Tab. 9 Side fluorine substituted benzene effect on the liquid crystal compound phase change temperature

化合物代号	结构式	相变温度/℃
45		C 160. 22 SA 231. 72 N 236. 67 I
46		C 137. 96 SA 211. 53 N 224. 59 I
47		C 105. 31 SA 187. 36 N 205. 46 I
48		C 136. 04 SA 227. 05 N 230. 05 I
49		C 116. 40 SA 208. 77 N 216. 93 I
50		C 105. 05 SA 174. 52 N 189. 77 I

3. 3. 2. 6 苯环侧向全氟取代液晶的合成举例^[7]



3. 3. 3 中心桥键氟取代

3. 3. 3. 1 中心桥键氟取代及其对液晶性能的影响^[5]

连接基处于液晶分子中心的环骨架之间,所以在连接基上进行氟取代后对液晶性能的影响非

常显著。主要作用除改变液晶相行为外,对介电各向异性 and 黏度都有显著改善。常见的中心桥键氟取代的类型有—CF₂O—, —CHF=CHF—, —CF₂CF₂—等。

下述 6 个液晶化合物的性能比较见表 10。

表 10 中心桥键氟取代对液晶化合物性能的影响

Tab. 10 Central bridge bond fluorine substitution effect on the performance of liquid crystal compounds

化合物代号	结构式	相变温度/℃	Δε	Δn
51		C 64. 7 N 93. 7 I	8. 3	0. 073
52		C 56 N 117. 2 I	11. 1	0. 067
53		C 44 N 105. 3 I	10. 5	0. 066
54		C 41 I	19. 0	0. 103

续表

化合物代号	结构式	相变温度/℃	$\Delta\epsilon$	Δn
55		C 48 I	25.2	0.157
56		C 72 I	35.8	0.135

通过比较可以发现:随着氟原子数目的增多, $\Delta\epsilon$ 增加,但向列相消失。

表 11 给出了在含亚乙基连接基和乙氧基连接基中氢被氟取代后的性能变化情况。

表 11 含氟代乙基、乙氧基连接基液晶化合物的性能^[17]

Tab. 11 Fluorine generation properties of ethyl, ethoxy connection based liquid crystal compounds

化合物代号	结构式	相变温度/℃	$\Delta\epsilon$	黏度/(mPa · s)
57		C 44.0 Sm 108.0 I	0.5	134
58		Sm 138.0 N 139.8 I	0.1	138
59		C 39.0 N 104.3 I	5.5	247
60		Sm 121.0 N 178.1 i	5.4	267
61		C 66.0 N 94.1 I	9.7	171
62		C 44.0 N 105.3 I	10.5	145
63		64.0(Sm48.0) N 68.5 I	20.6	207
64		C 48 I	25.2	96
65		C 84 N 129.4 I	27.5	336
66		C 72 I	35.8	203

表 11 中化合物 57 和 58 的数据比较可以看出,对于分子骨架中含饱和环的液晶化合物,中心连接乙基氟代后液晶相温度明显提高,黏度变化

不大。比较含有端基二氟代的化合物 59 和 60 也有同样结果,所以对于含端基氟代液晶中的连接基氟代后效果并不明显。比较 61 和 62 后可以看

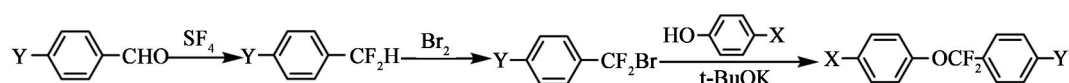
出增加二氟甲醚连接基后,其向列相温度范围从化合物的 28 °C 加宽到化合物 62 的 61.3 °C,而且 $\Delta\epsilon$ 值从化合物 61 的 9.7 提高到化合物 62 的 10.5,黏度也从 171 mPa·s 下降到 145 mPa·s。如果将化合物 62 中的环己烷用二噁烷取代成化合物 63, $\Delta\epsilon$ 继续从 10.5 提高到 20.6,同时黏度增加(从化合物 62 的 145 mPa·s 提高到化合物 63 的 207 mPa·s),比较化合物 64 和 65 同样得出,二噁烷引入相同的氟代骨架中, $\Delta\epsilon$ 有一定程度提高。在分子中继续增加氟代苯的数量, $\Delta\epsilon$ 相

应继续增加(比较 64 和 66)。二氟甲醚桥键类液晶对于很多低阈值液晶配方是不可或缺的组分,该类化合物的低黏度在高响应速度液晶显示器中也会有应用。例如化合物 64、66 不存在液晶相,但在许多显示器中选用该类化合物提高液晶材料的 $\Delta\epsilon$ 值以降低工作电压。

3.3.3.2 中心桥键氟取代液晶的合成

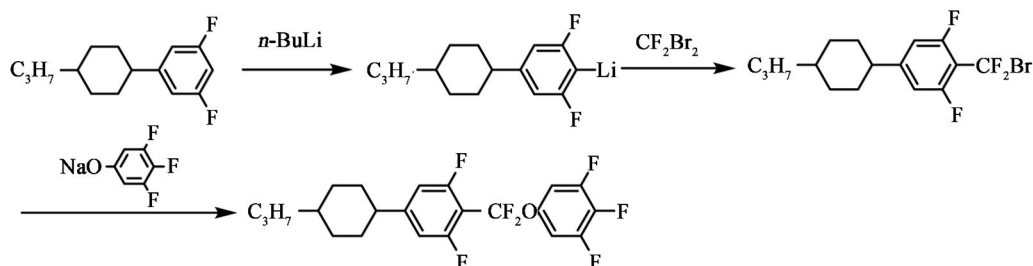
中心桥二氟醚键的生成^[5]

例 1 利用 SF_4 做氟化剂生成中心桥二氟醚键的方法,如:



此法由于采用 SF_4 作为氟化剂,因此毒性大,腐蚀性强,而且光溴代反应副产物多,反应难以控制。

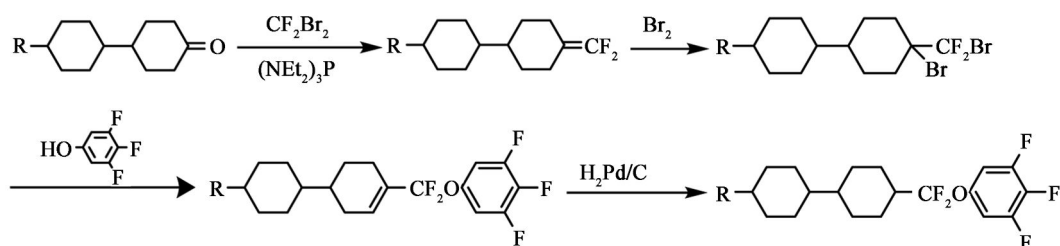
例 2 利用二氟二溴甲烷与芳基锂进行溴-锂交换反应生成中心桥二氟醚键的方法,如:



上式中,采用二氟二溴甲烷与芳基锂进行溴-锂交换反应得到 1-溴-1,1-二氟甲基衍生物,对于合成 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 连接两个苯环的液晶化合物是行之有效的方法。但其缺点是溴-锂交换反应需要在

-70 °C 低温条件下反应,收率较低(约 60%),导致总收率下降。

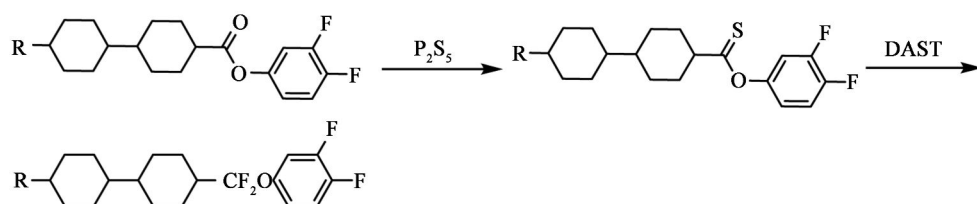
例 3 从二氟二溴甲烷出发的方法,如:



该方法的优点是所用原料易得,反应条件温和;缺点是反应总收率低。尤其是氢化过程中产

生顺式与反式异构体,分离损失大。

例 4 从劳森试剂出发的方法,如:

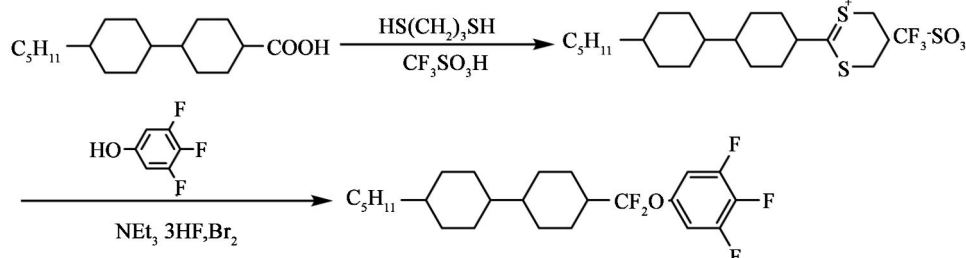


Matsui 等采用 P_2S_5 或劳森试剂将酯桥键中羰基氧用硫原子置换,再用氟化试剂 DAST 氟化

制备二氟甲基醚桥键液晶化合物。该方法虽然通用性强,反应步骤少,但是硫代酸酯反应产率低,

所用氟化试剂 DAST 价格昂贵,反应产物提纯难,需要经柱层析法或制备色谱纯化,总收率低。

例 5 由 1,3-丙二醇,三氟甲基磺酸与戊基双环己烷酸成脬盐的方法:



Krisch 等采用 1,3-丙二醇,三氟甲基磺酸与戊基双环己烷酸成脬盐,再与酚衍生物,溴,氟化氢三乙胺盐反应生成二氟甲醚桥键液晶化合物。该方法反应步骤少,粗品收率高达 70%;所用试剂价格相对较低,产物易于纯化,具备较好的工业化前景。但它的缺点是氧化-脱硫氟化反应需要在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温下进行。

4 结 论

随着显示技术的需要,含氟液晶化合物的种类层出不穷,本文通过列举末端氟取代类液晶化合物、苯环侧向氟取代类液晶化合物、中心桥键氟取代液晶化合物三类液晶中,比较归纳出氟取代液晶中不同位置引起性能变化的规律。末端氟取代及其对液晶性能的影响:(1)氟端基的液晶化合物液晶相区比氢基端基液晶化合物窄;骨架长和烷基链较长有利向列相的形成。(2)末端单氟取代, $\Delta\epsilon$ 值较小,但随着末端基团中氟原子的增多, $\Delta\epsilon$ 也相应增大;基本骨架不变,单键连接与不同位置亚乙基

连接对液晶 $\Delta\epsilon$ 影响不明显。苯环侧向氟取代及其对液晶性能的影响:(1)侧向单氟取代的液晶化合物能产生较弱或中等强度的负介电各向异性,还有可能具有较弱的正介电各向异性。(2)在单氟取代的液晶化合物中,再引入一个氟原子,化合物的近晶相大多数被消除,并且至少压缩近晶 C 相以下的有序近晶相。(3)四氟苯环的引入降低了化合物的热稳定性,压缩了近晶相,却有利于向列相的形成;有利于降低化合物的熔点。中心桥键氟取代对液晶化合物性能的影响:(1)随着氟原子数目的增多, $\Delta\epsilon$ 增加,但向列相消失。(2)二氟甲醚桥键引入,可提高 $\Delta\epsilon$,降低黏度。有机合成技术的发展也促进了含氟液晶材料的合成进展,文中列举了各类氟代液晶的合成方法,引入氟原子主要用过两种方法:(1)采用氟化试剂例如亲电氟化试剂或亲核氟化试剂等直接氟代。(2)通过与含氟中间体的化学反应向最终产物中引入含氟基团。

含氟液晶在液晶显示中的地位已经确定。可以肯定:含氟液晶在液晶显示中的地位在今后很长一段时间内,是不可替代的。

参 考 文 献:

- [1] Detlef P, Kazuaki T. Optimization of liquid crystal for television [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2005, 13(8): 693-702.
- [2] 吴诗聪. 液晶材料与应用[J]. 现代显示, 1995(2): 25-31.
Wu S C. Materials and application of liquid crystal [J]. *Advanced Display*, 1995(2): 25-31. (in Chinese)
- [3] 李银华. 亲电氟化剂的研究进展[J]. 化学试剂, 2001, 23(30): 143-146.
Li Y H. Research progress of dear electric fluorinating agent [J]. *Chemical Reagents*, 2001, 23(30): 143-146. (in Chinese)
- [4] 杨燕, 刘鸾峰. 氟化剂的研究进展[J]. 中国科技信息, 2010(21): 144-146.
Yang Y, Liu Q F. Research progress of fluorinating agent [J]. *China Science and Technology Information*, 2010(21): 144-146. (in Chinese)
- [5] 李建, 安忠维, 马方生. 二氟甲基醚类液晶[J]. 化学通报, 2005, 68(140): 409-418.
Li J, An Z W, Ma F S. Difluoromethyl ether liquid crystal [J]. *Chemistry*, 2005, 68(140): 409-418. (in Chinese)

- [6] 孟凡宝,廉娇,高永梅. 含氟液晶研究进展[J]. 化学进展,2008,20(4): 499-508.
Meng F B,Lian J,Gao Y M. Advances in fluorinated liquid crystals [J]. *Progress in Chemistry*,2008,20(4): 499-508. (in Chinese)
- [7] 孙冲,秦川. 新型 TFT 含氟液晶的合成[D]. 上海:华东理工大学,2009.
Sun C,Qin C. Synthesis of novel TFT fluorinated liquid crystals [D]. Shanghai:East China University of Science and Technology,2009. (in Chinese)
- [8] 魏强,曹晖,朱思泉,等. 一类含氟希夫碱液晶的合成及中间相性能[J]. 北京科技大学学报,2008,30(3):287-292.
Wei Q,Cao H,Zhu S Q, et al. Synthesis and mesomorphic properties of fluorinated Schiff base liquid crystals [J]. *Journal of Beijing University of Science and Technology*,2008,30(3):287-292. (in Chinese)
- [9] 陈新兵,安忠维,刘建群,等. 1-(反式-4-烷基环己基)-苯基-2-含氟苯基取代乙炔类液晶的合成与性能[J]. 精细化工,2005,22(11):801-803.
Chen X B,An Z W,Liu J Q, et al. Synthesis and properties of 1-(trans-4-alkylcyclohexyl)-phenyl-2-aryl acetylene containing fluoro terminal group [J]. *Fine Chemicals*,2005,22(11):801-803. (in Chinese)
- [10] 黄梅,陈建华,陶晓春,等. 含氟反式环己基联苯液晶的合成[J]. 液晶与显示,2007,22(2): 124-128.
Huang M,Chen J H,Tao X C, et al. Synthesis of fluorinated trans cyclohexyl biphenyl liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*,2007,22(2): 124-128. (in Chinese)
- [11] 杜渭松,安忠维. 含氟反式-1,4-二芳基环己烷类液晶化合物的合成[J]. 精细化工,2003,20(5):261-264.
Du W S,An Z W. Synthesis of fluorinated trans -1,4- diphenylcyclohexane liquid crystal compounds[J]. *Fine Chemicals*,2003,20(5):261-264. (in Chinese)
- [12] 李衡峰,闻建勋. 含氟极性端基取代的四氟二苯炔类液晶的合成与相变性质[J]. 中南大学学报,2007,38(1): 9-13.
Li H F,Wen J X. Synthesis and mesomorphic properties of tetrafluorotolane-based liquid crystals with fluorinated polar end-groups [J]. *Journal Central South University of Technology*,2007,38(1): 9-13. (in Chinese)
- [13] 侯光明,唐洪,徐寿颐. 合成侧向含氟酯类液晶的新方法[J]. 精细化工,2004,21(8):561-563.
Hou G M,Tang H,Xu S Y. Synthesis of laterally fluorinated ester liquid crystal [J]. *Fine Chemicals*,2004,21(8): 561-563. (in Chinese)
- [14] 张芳苗,韩光华,尚洪勇,等. 含氟联苯乙炔类液晶的合成[J]. 液晶与显示,2010,25(4):510-516.
Zhang F M,Han G H,Shang H Y, et al. Synthesis of fluorinated biphenyl acetylene liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*,2010,25(4):510-516. (in Chinese)
- [15] 孙亮,张志勇,游红军,等. 含氟联苯乙炔液晶化合物的合成及其低温性能[J]. 液晶与显示,2010,25(6):784-791.
Sun L,Zhang Z Y,You H J, et al. Synthesis and low-temperature properties of lateral difluoro-diphenyltolane compounds [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*,2010,25(6):784-791. (in Chinese)
- [16] 朱生勃,刘霄峰. 乙撑基桥键类含氟液晶的合成及性能研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2009.
Zhu S B,Liu Q F. Synthesis and properties of liquid crystals containing ethylene bridge and fluorines [D]. XiAn: Xian University of Architecture & Technology,2009. (in Chinese)
- [17] 李文博,姜炜,陈新兵,等. 含氟液晶材料的发展趋势[J]. 浙江化工,2010,41(8):1-7.
Li W B,Jiang W,Chen X B, et al. Tendency of the fluorinated liquid crystal materials [J]. *Zhejiang Chemical Industry*,2010,41(8):1-7. (in Chinese)

作者简介:高媛媛(1974—),女,陕西西脂人,博士,副研究员,外聘硕士生导师,主要从事液晶材料的研究。E-mail:gaoa-
iai@sina.com