

文章编号:1007-2780(2014)02-0183-06

新型乙烯桥键含氟液晶化合物的 合成及性能研究

李 建,李娟利,胡明刚,甘 宁,安忠维*

(西安近代化学研究所 光电材料研究部,陕西 西安 710065)

摘要:设计合成了结构新颖的乙烯桥键含氟液晶化合物。以 4-溴苄溴为起始原料,经 3 步反应制备出目标化合物,总收率为 44.1%~48.3%,目标产物色谱纯度达到 99.5% 以上。产物结构经 IR、¹HNMR、MS 确认。用 DSC 和 POM 对化合物的相变温度进行了测试,发现该类化合物均呈现向列相。乙烯桥键引入后分子长径比增大,导致熔点、清亮点上升,液晶相区增加。物理测试表明,目标化合物具有清亮点高、介电各向异性大、折光率高的特点,能够缩短液晶响应时间,在液晶显示中具有较好的应用前景。

关 键 词:含氟液晶;乙烯桥键;合成;相变;物理性能

中图分类号:O753⁺.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20142902.0183

Synthesis and properties of novel fluorinated liquid crystal compounds with vinyl linking group

LI Jian, LI Juan-li, HU Ming-gang, GAN Ning, AN Zhong-wei*

(Research Division of Optoelectronic Materials,
Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new series of fluorinated liquid crystal compounds with vinyl linking group was designed and synthesized via 3 steps reaction with a purity higher than 99.5% and overall yield of 44.1%~48.3% by using 4-bromobenzyl bromide as starting materials. Their structures were identified by IR, ¹HNMR and MS and their phase transition temperatures were tested by DSC and polarized optical microscope. It is found that all of the new compounds show only nematic phase, and both the melting points and clearing points increased compared with that of similar compounds without vinyl linking group due to an elongated molecular conjugation. The measurement of physical properties indicate that the compounds have higher clearing point, larger $\Delta\epsilon$ and Δn , and fast response time which is suitable for liquid crystal display.

Key words: fluorinated liquid crystal; vinyl linking group; synthesis; mesophase; property

收稿日期:2013-03-10;修订日期:2013-10-13.

* 通信联系人, E-mail: gmecazw@163.com

1 引言

薄膜晶体管(TFT)液晶显示器具有平板化、全彩色、功耗低、重量轻、无辐射等优点,在信息显示领域发展迅速。TFT 液晶显示技术要求所使用的液晶材料不仅有宽液晶相区、高介电各向异性、低黏度,同时还必须具备高电阻率($\geq 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)和高电压保持率($\geq 98\%$),含氟液晶化合物可以较好满足上述要求^[1]。为适应场序背光液晶显示技术发展,要求液晶材料具有快响应速度($\leq 2 \text{ ms}$),Wu Shin-Tson 研究组采用高双折射率液晶材料,搭配 $1.6 \mu\text{m}$ 间隙的液晶盒实现了小于 2 ms 的超快速液晶响应^[2],因此,具有高折射率液晶化合物与液晶混合物在液晶显示中的应用也引起更多的关注^[3]。

近年来围绕新型含氟液晶分子的合成,已做出大量卓有成效的工作。通过在分子端基引入 3,4,5-三氟苯,得到具有大介电各向异性、液晶相区较宽的材料^[4]。进一步采用极性桥键对 3,4,5-三氟苯类液晶分子结构改性,陆续合成出具有二氟甲氧基桥键的新型液晶材料^[5-6],不仅具有更大的介电各向异性,且黏度大幅下降、液晶相区增加。由此可见,连接液晶分子刚性基元的中心桥键,在调节液晶材料相变温度、折光率、介电常数、弹性常数等性能方面起到关键作用。常规的中心桥键包括酯键、乙烷基、乙炔基、(氟)烷氧基、E-乙烯基等,前四个中心桥键在液晶材料中已得到广泛应用,而含有乙烯桥键的含氟液晶则鲜有报道。近年来发现具有乙烯桥键的液晶具有高双折

射率、响应速度快的优点^[7-8],具有应用价值。为深入研究具有乙烯桥键的含氟液晶结构性能规律,本文设计了一类新型液晶化合物 6a~6c,将 E-乙烯桥键引入到反式-环己烷和氟联苯环之间,并对其液晶性能和物理性能进行了测试研究,为发展高性能混合液晶材料提供新的思路。

2 分子模拟与计算

为预测所设计的化合物性能,选取 R 为正丙基的化合物 6b,采用量子化学软件 MOPAC2012 (AM1 方法)对液晶分子能量和构象进行优化后,计算得到分子长度(L)、宽度(B)、偶极矩(μ)、极化率(α)。按照文献方法^[9]计算得到 Δn 、 $\Delta \epsilon$,以及分子偶极方向与长轴的夹角 β ,其中有序参数 $S=0.6$ 。数据见表 1。为便于比较,对不含桥键的含氟液晶 7b 也按同样的方法进行模拟与计算。

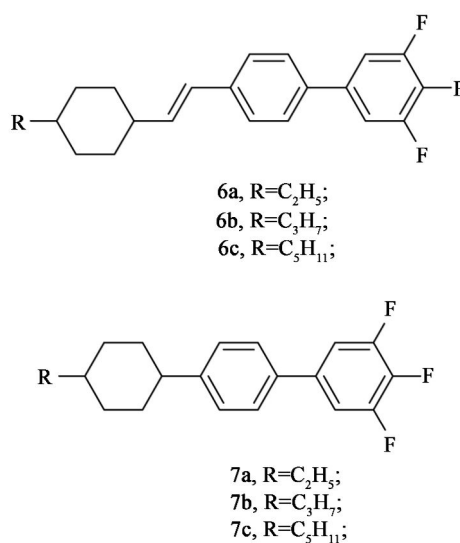


表 1 目标化合物的物理参数计算

Tab. 1 Calculation of physical properties of target compounds

Comp.	L/nm	B/nm	L/B	μ/Debye	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α	$\Delta\alpha$	Δn	$\Delta\epsilon$	$\beta/(^{\circ})$
6b	1.929	0.479	4.03	4.3	364.2	191.8	117.1	224.4	209.7	0.1940	14.14	6.9
7b	1.700	0.479	3.55	4.1	294.8	179.7	105.0	193.2	152.4	0.1267	11.90	6.2

计算发现引入乙烯桥键后分子长径比由 3.55 增大至 4.03,这将有利于液晶相的稳定和液晶区的增加。由于乙烯桥键与苯环共轭,增加了 π 电子密度,所以计算出的平均极化率 α 和极化率各向异性值 $\Delta\alpha$ 均增大,这将导致双折射率 Δn 、介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 值均大幅增加。可以看出,本文设计的液晶化合物对于提高液晶显示器件性能是

非常有利的。

3 实验

3.1 仪器

美国 Nicolet 公司 60SXR-FTIR 型红外光谱仪;瑞士 Bruker 核磁共振仪(500 MHz,溶剂为

CCl_3D , TMS 为内标); 日本岛津色谱仪器有限公司 GC-14C 气相色谱仪 (DB-1 毛细管柱, 氢火焰检测器)。美国热电 DSQ-1 型色质联用仪; Q20 示差扫描量热仪, 美国 TA 公司; XPN-203E 偏光显微镜, 上海长方光学仪器厂; WRX-1S 显微热分析仪, 上海精密仪器有限公司; 美国 Instec 公司液晶参数测试仪 (IV-cust); 日本 Atago 4T 阿贝

折光仪。

3.2 试剂

4-乙基环己烷甲醛、4-丙基环己烷甲醛、4-戊基环己烷甲醛、3,4,5-三氟苯硼酸来自西安彩晶光电科技股份有限公司, 其他均为化学纯试剂。

3.3 目标化合物的合成

设计的合成路线如图 1 所示。

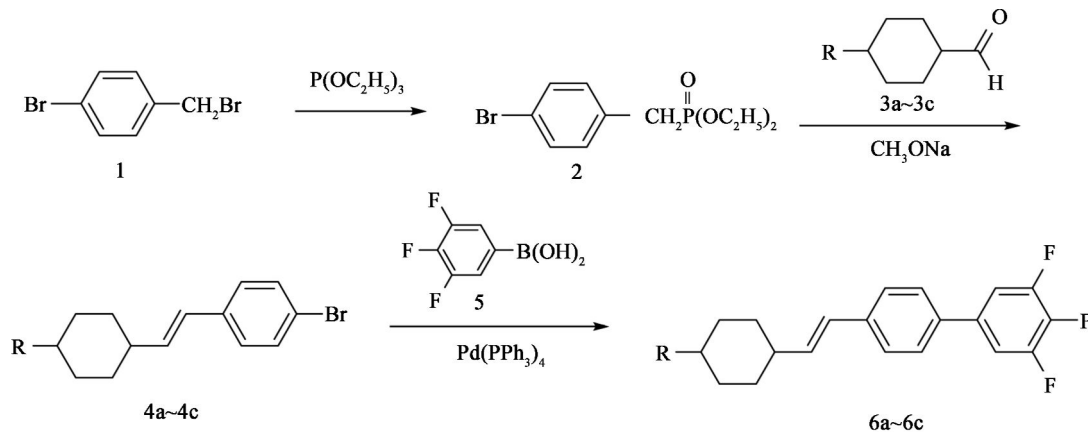


图 1 化合物 6a~6c 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of compounds 6a~6c

以化合物 6c 为例, 典型合成反应方法如下。

3.3.1 (4-溴苄基)磷酸二乙基酯 (2) 的合成

在装有温度计、蒸馏装置的 500 mL 三口烧瓶中, 加入 200 g 亚磷酸三乙酯 200 g, 缓慢加热, 温度升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 逐渐有溴乙烷蒸出。继续加热反应 3 h, 至无馏分流出后, 改为减压蒸馏, 蒸除过量的亚磷酸三乙酯, 得到油状液体 (4-溴苄基) 磷酸二乙基酯 244 g, 收率 99.3%。 $^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 1.242 (t, 6H, $J = 7$ Hz), 3.081 (d, 2H, $J = 10.5$ Hz), 3.981~4.045 (m, 4H), 7.167 (d, 2H, $J = 3$ Hz), 7.419 (d, 2H, $J = 4$ Hz)。MS (70 eV) m/z (%): 308 ($M+2$, 44), 306 (M^+ , 45), 280 (24), 278 (33), 252 (34), 250 (34), 227 (28), 199 (35), 171 (100), 169 (98), 124 (57), 109 (65), 90 (51), 89 (52), 81 (41)。IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2982, 2907, 1488, 1249, 1054, 1028, 964, 855, 770, 547。

3.3.2 (E)-1-溴-4-[2-(反式-4-戊基环己基)乙烯基]苯 (4c) 的合成

氮气保护下将 30.7 g (4-溴苄基) 磷酸二乙基酯、100 mL N,N-二甲基甲酰胺加入 250 mL 三口瓶中, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下加入甲醇钠 15.4 g, 搅拌 1 h。将 18.2 g 反式-4-戊基环己基甲醛溶于 30 mL N,N-

二甲基甲酰胺中, 缓慢滴加到反应液中。滴完后搅拌 2 h, 加入水 150 mL, 石油醚 200 mL, 搅拌。分出有机层, 水洗二次至中性。有机层浓缩至干, 用乙醇重结晶二次, 得白色晶体 (E)-1-溴-4-[2-(反式-4-戊基环己基)乙烯基]苯 20 g, 收率 62.9%。 $^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 0.936 (t, 3H), 0.960~1.041 (m, 2H), 1.173~1.391 (m, 11H), 1.842~1.868 (d, 4H), 2.059~2.131 (m, 1H), 6.197 (q, 1H), 6.319 (d, 1H, $J = 16$ Hz), 7.241 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.437 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz)。MS (70 eV) m/z (%): 336 ($M+2$, 31), 334 (M^+ , 30), 184 (100), 182 (91)。IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2916, 2846, 1485, 1444, 1401, 1071, 1007, 973, 855, 804, 518。

4a, 白色晶体, 收率 61.2%。 $^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 0.933 (t, 3H), 0.962~1.039 (m, 2H), 1.100~1.293 (m, 5H), 1.851~1.872 (d, 4H), 2.061~2.133 (m, 1H), 6.199 (q, 1H), 6.320 (d, 1H, $J = 16$ Hz), 7.242 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.437 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz)。MS (70 eV) m/z (%): 294 ($M+2$, 32), 292 (M^+ , 31), 184 (100), 182 (93)。IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 2916, 2850, 1485, 1445, 1399,

1 072, 1 007, 971, 853, 804, 516。

4b, 白色晶体, 收率 69.7%。¹HNMR (δ , CDCl_3): 0.933 (t, 3H), 0.959 ~ 1.041 (m, 2H), 1.173 ~ 1.275 (m, 5H), 1.335 ~ 1.408 (m, 2H), 1.824 ~ 1.869 (d, 4H), 2.080 ~ 2.110 (m, 1H), 6.196 (q, 1H), 6.318 (d, 1H, $J = 16$ Hz), 7.242 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.437 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz)。MS (70 eV) m/z (%): 308 ($M+2$, 39), 306 (M^+ , 37), 184 (100), 182 (91)。IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}): 2 921, 2 858, 1 485, 1 071, 1 007, 972, 855, 803, 518。

3.3.3 (E)-3,4,5-三氟-4'-(2-(反式-4-戊基环己基)乙烯基)联苯(6c)的合成

氮气保护下将 6.7 g (E)-1-溴-4-[2-(反式-4-戊基环己基)乙烯基]苯、4.6 g 3,4,5-三氟苯硼酸、30 mL 甲苯、30 mL 乙醇、30 mL 水、8.3 g 碳酸钾、0.2 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 加入 250 mL 三口瓶中, 加热回流反应 4 h。冷却后, 加入 50 mL 甲苯, 100 mL 水, 分出油层。油层水洗三次至中性。蒸出甲苯, 所得产物过硅胶柱, 用石油醚洗脱。洗脱液浓缩至干, 用乙醇重结晶二次, 得到无色晶体 5.5 g, 收率 71%, 气相色谱含量为 99.6%。¹HNMR (δ , CDCl_3): 0.937 (t, 3H), 0.975 ~ 1.066 (m, 2H), 1.199 ~ 1.375 (m, 11H), 1.847 ~ 1.900 (m, 4H), 2.120 ~ 2.149 (m, 1H), 6.277 (q, 1H), 6.412 (d, 1H, $J = 16$ Hz), 7.201 ~ 7.232 (m, 2H), 7.439 ~ 7.477 (m, 4H)。MS (70 eV) m/z (%): 386 (M^+ , 26), 234 (100), 221 (34)。IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}): 2 957, 2 915, 2 851, 1 614, 1 537, 1 508, 1 442, 1 402, 1 364, 1 250, 1 047, 968, 849, 812, 765, 538。

6a, 白色晶体, 收率 72.5%。¹HNMR (δ , CDCl_3): 0.940 (t, 3H), 0.997 ~ 1.055 (m, 2H), 1.146 ~ 1.317 (m, 5H), 1.856 ~ 1.902 (m, 4H), 2.132 ~ 2.153 (m, 1H), 6.281 (q, 1H), 6.415 (d, 1H, $J = 16$ Hz), 7.218 (q, 2H), 7.459 (t, 4H)。MS (70 eV) m/z (%): 344 (M^+ , 43), 234 (100), 221 (44)。IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}): 2 964, 2 923, 2 850, 1 614, 1 537, 1 508, 1 443, 1 402, 1 363, 1 249, 1 047, 968, 849, 812, 765, 535。

6b, 白色晶体, 收率 69.8%。¹HNMR (δ , CDCl_3): 0.938 (t, 3H), 0.976 ~ 1.058 (m, 2H), 1.201 ~ 1.285 (m, 5H), 1.343 ~ 1.416 (m, 2H), 1.893 ~ 1.901 (m, 4H), 2.099 ~ 2.166 (m, 1H),

6.278 (q, 1H), 6.413 (d, 1H, $J = 16$ Hz), 7.186 ~ 7.241 (m, 2H), 7.439 ~ 7.477 (m, 4H)。MS (70 eV) m/z (%): 358 (M^+ , 37), 234 (100), 221 (42)。IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}): 2 969, 2 913, 2 853, 1 612, 1 537, 1 508, 1 443, 1 402, 1 361, 1 253, 1 047, 969, 850, 811, 766, 536。

4 结果与讨论

4.1 中间体及目标化合物的合成

有关中间体 4a~4c 的合成, 文献[10]中报道了一种以反式 4-烷基环己烷甲酸乙酯为原料, 经氢化铝锂还原成醇、溴代、格氏反应、偶联水解、催化脱水 5 步反应制备, 反应路线长、收率低。本文设计了一种新的合成方法, 以 4-溴苄溴为起始原料经 Arbuzov 反应制备出 (4-溴苄基) 磷酸二乙基酯, 在碱作用下与 4-乙基环己烷甲醛进行 Wittig-Horner 反应, 得到 E 式与 Z 式异构的混合物, 气相色谱检测 E-isomer/Z-isomer = 87/13, 以 E-式异构体为主。由于 E-isomer 分子呈现棒状线性结构, 熔点较高, 通过重结晶易于分离出高纯度的 E 式产物。这种方法反应步骤仅两步, 简便易行, 收率和产物纯度均较高。以起始原料 4-溴苄溴计算, 目标化合物的合成总收率约为 44.1% ~ 48.3%, 色谱纯度均超过 99.5%。

4.2 目标化合物的热性能

利用 DSC 对目标化合物及其中间体进行了相变性能测试, 测试条件为氮气气氛, 升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 结合偏光显微热台对出现的液晶相态进行了确认, 数据见表 2。

表 2 目标化合物的相变温度

Tab. 2 Phase transition temperature of target compounds

化合物	R	相变温度注/ $^{\circ}\text{C}$	向列相温区/ $^{\circ}\text{C}$
4a	C_2H_5	C 52.7 Iso	—
4b	C_3H_7	C 78.0 Iso	—
4c	C_5H_{11}	C 68.5 N 80.8 Iso	12.3
6a	C_2H_5	C 73.8 N 99.1 Iso	25.3
6b	C_3H_7	C 84.0 N 131.6 Iso	47.6
6c	C_5H_{11}	C 73.9 N 132.7 Iso	58.8
7a	C_2H_5	C 46.2 Iso	—
7b	C_3H_7	C 40.7 Iso	—
7c	C_5H_{11}	C 30.4 N 58.0 Iso	27.6

注: 其中 C 为熔点, N 为向列相转变点, Iso 为清亮点。

中间体 4a~4c 苯由于分子呈现棒状结构,也有可能具备液晶相态。DSC 测试发现当烷基链为较短的乙基和丙基时没有液晶相,当碳数增加到戊基时,出现向列相,且液晶相区达到 12.3 °C;而不含乙烯桥键的类似化合物则没有液晶相。目标化合物 6a~6c 加热过程中均呈现单一的向列相。随着烷基连碳原子数目的增加,清亮点也呈上升趋势。与不含乙烯桥键的液晶化合物相比,熔点、清亮点均显著升高,液晶相区扩大,与分子模拟预期结果一致。在环己烷与苯环之间插入具有 E 式构型的乙烯桥键,既可以保持液晶分子必需的线性结构,又使分子长度增加,而分子宽度基本不变,从而提高分子长径比,有利于稳定液晶相的形成,提高液晶清亮点和液晶相变区间。

表3 目标化合物的物理性能及响应时间测试

Tab. 3 Physical Properties and response time test of target compounds

配方	$T_{cl}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta\epsilon$	Δn	K_{11}/pN	K_{33}/pN	t_{on}/ms	t_{off}/ms
Host	112.7	5.63	0.0800	10.2	28.9	7.8	34.3
Host+6b	113.6	6.96	0.1034	11.0	23.7	7.5	32.5
Host+7b	100.2	6.93	0.0886	9.2	23.3	5.9	33.6
6b	117.2	12.28	0.1970				
7b	50.2	12.13	0.1230				

由于单体液晶的物理参数(清亮点、双折射率、介电常数)具有近似线性加和规律,因此可以按照下式推算单体液晶的物理参数:

$$\Delta\epsilon_{\text{comp}} = (\Delta\epsilon_{\text{mix}} - \Delta\epsilon_{\text{host}} \times 0.8) / 0.2,$$

$$\Delta n_{\text{comp}} = (\Delta n_{\text{mix}} - \Delta n_{\text{host}} \times 0.8) / 0.2.$$

可以看出,添加新型乙烯桥键液晶(6b)与添加已知化合物(7b)的配方相比,清亮点要高出 13.4 °C。化合物 6b 的 Δn 值达到 0.197,较 7b 增大 60%,与计算值非常吻合。引入乙烯桥键的化合物 6b 后 $\Delta\epsilon$ 值略微增大,达到 12.28,与计算值相比偏小。添加液晶(6b)后的配方展曲弹性常数(K_{11})与母体液晶 Host 相比呈现的增大趋势,而添加液晶(7b)后的配方展区弹性常数(K_{11})则呈现减小的趋势,这说明引入乙烯桥键有提高液晶分子展曲弹性常数的作用。对于弯曲弹性常数 K_{33} ,添加 6b、7b 后与 Host 相比均出现

4.3 物理性能研究

为评价新合成出的液晶化合物物理性能,将化合物 6b、7b 分别与母体混合液晶配方(Host)按照的质量比例 20 : 80 加热混合均匀后,测试混合液晶清亮点;用阿贝折光仪在 25 °C,589 nm 条件下,分别测试寻常光(n_o)和非寻常光(n_e)的折光率,双折射率 $\Delta n = n_e - n_o$;将液晶灌入 10 μm 反平行测试盒中,测试其介电各向异性值 $\Delta\epsilon$ (1 kHz, 25 °C)和弹性常数值(K_{11} , K_{33});将液晶灌入 5 μm 90°扭曲测试盒中,施加 5 V 驱动电压,测试上升时间(t_{on})和下降时间(t_{off})。混合液晶母体配方(Host)由三种单体液晶:反式-1-(4-乙基双环己基)-3,4-二氟苯、反式-1-(4-丙基双环己基)-3,4-二氟苯、反式-1-(4-戊基双环己基)-3,4-二氟苯,按照质量比 1 : 1 : 1 配成。

下降趋势,两者变化规律基本相似。与 Host 相比,添加 6b 与添加 7b 的配方响应时间均呈现下降趋势,且添加 6b 的配方具有最小的 t_{off} 数值,这表明该类液晶化合物具有较小的黏弹系数,有利于缩短液晶显示的响应时间。

5 结 论

经 Arbuzov、Wittig-Horner、Suzuki 偶联 3 步反应合成出了结构新颖的乙烯桥键含氟液晶化合物,合成步骤少且总收率较高。该类液晶化合物均呈现出向列液晶相,且具有液晶相区宽、清亮点高的特点,有利于拓展液晶工作温度区间。引入乙烯桥键后,液晶化合物的 $\Delta\epsilon$ 略有增加, Δn 则大幅增加, K_{11} 值增大,响应时间缩短,综合性能得到提高,在液晶显示中具有较好的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] Kirsch P, Bremer M. Nematic liquid crystals for active matrix displays: Molecular design and synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(23): 4216-4235.
- [2] Gauza S, Zhu X, Piecek W, *et al.* Fast switching liquid crystals for color-sequential LCDs [J]. *J. Displ. Technol.*, 2007, 3(3): 250-252.
- [3] 史子谦, 丰景义, 贵丽红, 等. 高折射率液晶化合物与液晶混合物[J]. 液晶与显示, 2013, 28(3): 310-314.
Shi Z Q, Feng J Y, Gui L H, *et al.* High birefringence LC compounds and LC mixtures [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3): 310-314. (in Chinese)
- [4] Demus D, Goto Y, Sawada S, *et al.* Trifluorinated liquid crystals for TFT displays [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, 260: 1-21.
- [5] Kirsch P, Bremer M, Andreas T, *et al.* Difluorooxymethylene-bridged liquid crystals; A novel synthesis based on the oxidative alkoxydifluorodesulfuration of dithianylum salts [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40(8): 1480-1484.
- [6] Matsui S, Kondo T, Sago K. Synthesis and properties of novel liquid crystalline compounds having a difluoromethyleneoxy moiety as a linkage group [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 411: 127-137.
- [7] Yokokoji O, Miyajima T, Irisawa J, *et al.* Synthesis and properties of (E)-1,2-difluoroethylene derivatives; improvement of the ultraviolet light stability [J]. *Liq. Cryst.*, 2009, 36(8): 799-807.
- [8] Saito M, Hiraoka T. Liquid-crystal composition and liquid-crystal display element; EP, 2586847A1 [P]. 2013-05-01.
- [9] 何军, 张然, 鲁兴海, 等. 快速高双折射率向列相液晶的分子设计与模拟计算 [J]. 液晶与显示, 2009, 24(1): 15-21.
HE J, ZHANG R, LU X H, *et al.* Molecular design and simulation of nematic liquid crystal of fast response and high birefringence [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(1): 15-21. (in Chinese)
- [10] Tkatsu H, Sato H. Synthesis and some physical properties of phenyl cyclohexyl ethylenes [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, 94(3): 255-266.

作者简介: 李建(1975—), 男, 陕西城固人, 硕士, 高级工程师, 从事液晶材料合成及性能研究工作。E-mail: 204lijian@sohu.com