

文章编号:1007-2780(2014)05-0649-06

乙烷桥键类四环液晶单体的介晶性研究

陈 然¹, 安忠维^{1,2*}, 陈新兵¹, 陈 沛¹

(1. 陕西师范大学 材料科学与工程学院 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710119;
2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:乙烷桥键类四环液晶早已得到广泛的应用,但是其介晶性能很少有系统的报道。本文采用 DSC、POM 测试,对新合成的两种含双乙烷桥键侧氟类和二苯乙炔类四环液晶单体(EA3E 和 EA5E)的介晶性进行了研究,并探讨了已有的乙烷桥键类四环液晶单体结构与性能之间的关系。结果发现,引入乙烷桥键的位置及数目对四环液晶热性能的影响较大,对其影响的规律与四环液晶的类型有关。说明在不同类型的四环液晶中,合理地引入乙烷桥键能够获得性能优异的液晶单体。

关 键 词: 四环液晶; 乙烷桥键; 介晶性; 二苯乙炔; 氟取代基

中图分类号: O625 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20142905.0649

Mesomorphism of four ring liquid crystal with ethylene-bridge

CHEN Ran¹, AN Zhong-wei^{1,2*}, CHEN Xin-bing¹, CHEN Pei¹

(1. *Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;*
2. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China*)

Abstract: Four ring liquid crystals with ethylene-bridge have been widely used in liquid crystal mixtures. However, their mesomorphism properties have not been reported systematically. The mesomorphism properties of new four ring liquid crystals with ethylene-bridge (EA3E and EA5E) were thoroughly studied by using differential scanning calorimetry (DSC) and polarising optical microscopy (POM). The relationship between structure and properties in the existing four ring liquid crystals with ethylene-bridge was discussed. The results show that the position and number of ethylene-bridge have a great impact on the thermal properties of the four ring liquid crystals. The influence of ethylene-bridge on four ring liquid crystals depends on their types. So reasonably introducing ethylene-bridge in different four ring liquid crystals, the liquid crystal monomer with excellent performance can be obtained.

Key words: four ring liquid crystals; ethylene-bridge; mesomorphism; diphenyl acetylene; fluorine substituted

收稿日期:2014-05-12; 修订日期:2014-06-04.

基金项目:陕西省自然科学基金(No. 2012JM2002); 陕西省科技攻关项目(No. 2012K08-09)

* 通信联系人, E-mail: gmecazw@163.com

1 引言

自从 20 世纪 70 年代液晶材料应用于光电显示以来,液晶作为显示材料已经取得了举世瞩目的成就^[1]。至今单一的液晶材料还是无法满足显示用材料的诸多要求,如低黏度、低阈值(大介电各向异性)、大双折射率、宽向列相区间、高清亮点等,液晶研究者仍在努力寻找性能优异、指标平衡的新型液晶材料。4,4'-双烷基环己基苯环类四环液晶是一类双折射率适中、相变温度很宽、黏度较低的高温液晶材料^[2]。随着人们对该类液晶的深入研究,通过引入乙烷桥键、侧氟取代基、酯键和乙炔桥键等,已经研发了许多性能优异的四环液晶材料。

为了获得高性能的四环液晶,本研究组在乙烷类液晶优异性能的基础上,参考文献[3-5]方法合成了大双折射率和低黏度^[6]的双乙烷桥键二苯乙炔类四环液晶单体(EA3E),参考文献[7]方法合成了侧向二氟取代的双乙烷桥键类四环液晶单体(EA5E),液相色谱纯度均大于 99%。本文利用 DSC 和 POM 对液晶单体的相变温度及其液晶态织构进行了研究。并与已有的这类四环液晶进行了性能比较,从中探讨了它们结构与性能之间的关系,重点阐述了乙烷桥键对双环己基苯环类四环液晶热性能的影响规律,以期设计综合性能优异的液晶材料提供一定的参考依据。

2 实验

2.1 材料合成

EA3E 和 EA5E 的合成路线及结构式如图 1 所示。

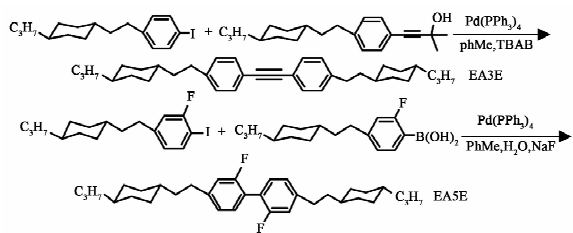


图 1 合成路线及结构式

Fig. 1 Synthesis route and chemical structure

2.2 仪器

岛津 DSC-60 差示扫描量热仪(测试条件为高纯氮气气氛,升、降温速率为 10 °C/min);带 Linkam THMSE600 冷热台的 Leika DM2500P 偏光显微镜(POM)。

2.3 织构观察

将液晶盒置于显微热分析仪热台中,设置升温速率,控制温度,然后把热台安放在偏光显微镜下,利用正交偏光进行观察。

3 结果与讨论

通过 DSC 对化合物 EA3E 和 EA5E 进行了热性能测试,结合 POM 观察,并与标准液晶织构图对照,确定了其相态和相变温度。将已有的四环液晶分为 B、C、D、E 4 类,其结构与热性能数据分别列于表 1、表 2、表 3 和表 4。

表 1 B 类四环液晶的结构与性能

Tab. 1 Structure and properties of B four ring liquid crystals

No.	—X—	Y	Z	Thermal properties/°C	ref.
A	—	H	H	Cr 127 S _H 155 S 210 S _A 220 N 325 I	[2]
A1	—CH ₂ CH ₂ —	H	H	Cr 175 N 222 I	[8]
A2	—COO—	H	H	Cr 160.78 N 323.64 I	[9]
A3	—C≡C—	H	H	Cr 185 N >300 I	[10]
A4	—	H	F	Cr 131 N 302 I	[11]
A5	—	F	F	Cr 96 S 129 N 275 I	[11]

* Cr: Crystal; S_H: Smectic H; S_{X1}: Smectic X1; S_{X2}: Smectic X2; S_B: Smectic B; S_A: Smectic A; N: Nematic; I: Isotropic, the same below.

表 2 C 类四环液晶的结构与热性能

Tab. 2 Structure and properties of C four ring liquid crystals

No.	—X—	Y	Z	Thermal properties/°C	ref.
EA	—	H	H	Cr 172 S 201 N 258 I	[12]

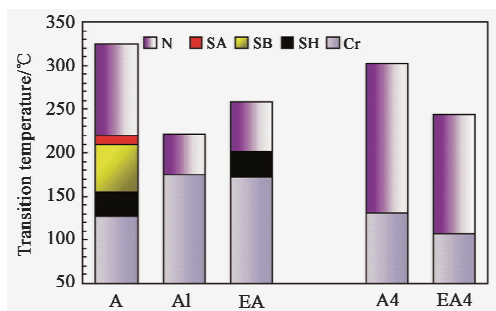


图 3 乙烷桥键的引入位置对四环液晶性能的影响

Fig. 3 Effect of ethylene-bridge in different position on the four ring liquid crystals

了 24.2 °C。

结果表明,在联苯之间、反式环己基与苯环之间引入一个乙烷桥键,熔点都升高,均不利于近晶相的产生,且在联苯之间引入可以消除近晶相;同样在反式环己基与苯环之间引入一个乙烷桥键,侧氟类四环液晶 EA4 的熔点比 A4 降低 24.2 °C,侧氟类比联苯类四环液晶的清亮点降低幅度小 9 °C。

3.3 两个乙烷桥键对氟取代四环液晶性能的影响

由图 4 可知,侧向二氟取代的四环液晶 EA5E 在 A5 中引入两个乙烷桥键,近晶相区间变窄,清亮点降低 87.9 °C,熔点变化很小。联苯类四环液晶 B3 在 B1 中引入两个乙烷桥键,近晶相增多,清亮点降低 84 °C,熔点升高 19 °C。侧向单氟取代的四环液晶 B5 和 B7 分别相应地在 B4 和 B6 中引入两个乙烷桥键,近晶相增多,向列相区间变窄,熔点稍有降低。

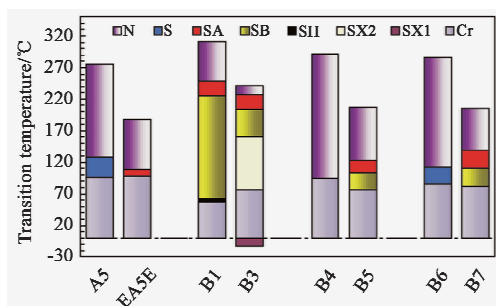


图 4 两个乙烷桥键对氟取代四环液晶性能的影响

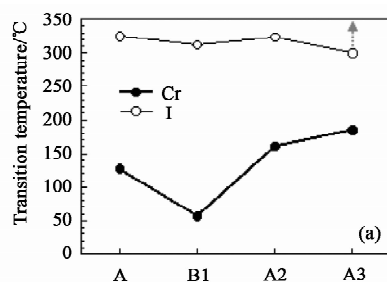
Fig. 4 Effect of two ethylene-bridge on the four ring liquid crystal containing fluorines

结果表明,与联苯类四环液晶 B1/B3 体系相比,在氟取代的四环液晶中引入两个乙烷桥键,其

清亮点降低幅度更大,熔点变化情况相反,近晶相都有增多的趋势。

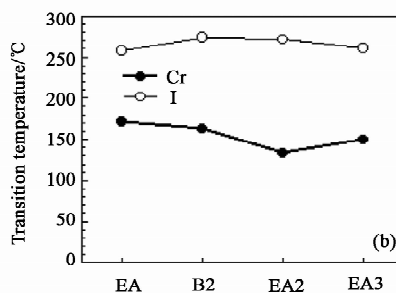
3.4 连接基团对四环液晶熔点和清亮点的影响

如图 5 所示,连接基团对清亮点影响不大:a 体系中化合物 A 最高为 325 °C;b 体系中引入乙烷基的四环液晶 B2 最高为 274 °C;c 体系中二苯乙炔类四环液晶 EA3E 最高为 240.1 °C。而连接基团对熔点影响较为明显:a 体系中,引入乙烷基的四环液晶 B1 熔点最低为 57 °C,二苯乙炔类四环液晶 A3 的熔点最高为 185 °C;b 体系中,酯类四环液晶 EA2 的熔点最低为 134 °C,化合物 EA



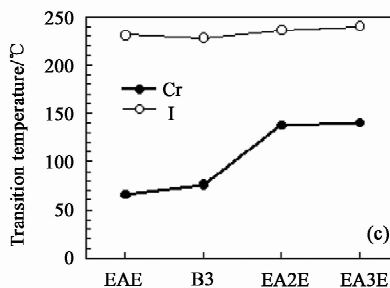
(a) 无乙烷桥键体系

(a) No ethylene-bridge system



(b) 含一个乙烷桥键体系

(b) One ethylene-bridge system



(c) 含两个乙烷桥键体系

(c) Two ethylene-bridge system

图 5 连接基团对四环液晶熔点和清亮点的影响

Fig. 5 Effect of linking group on the melting and clearing points of four ring liquid crystals

熔点最高为 172 °C; c 体系中, 化合物 A 熔点最低为 66 °C, 二苯乙炔类四环液晶 EA3E 的熔点最高为 140.5 °C。

结果表明, 在 3 种不同的体系中, 连接基团对清亮点影响较小, 但清亮点最高的四环液晶各不相同, 说明乙烷桥键对清亮点的影响较大。在 a 和 c 体系中, 联苯类四环液晶的熔点较低; 而在 b 体系中, 联苯类四环液晶的熔点较高。推测其可能的原因是: 在体系 a 和体系 c 中, 联苯类四环液晶分子间作用力较弱, 因而熔点较低; 在体系 b 中, 分子沿长轴方向的长度延长, 有利于熔点的降低。

4 结 论

以上四环液晶均具有介晶性, 大部分可作为高温液晶使用。通过探讨乙烷桥键对这些四环液晶单体热性能的影响规律发现: 在联苯类四环液

晶中的反式环己基与苯环间, 引入一个乙烷桥键, 近晶相减少, 清亮点降低, 熔点升高; 引入两个乙烷桥键, 近晶相增多, 清亮点和熔点均降低。而在联苯类四环液晶的联苯中间引入一个乙烷桥键, 近晶相消失。同样在反式环己基与苯环之间引入一个乙烷桥键, 侧氟类比联苯类四环液晶清亮点降低幅度小 9 °C, 熔点变化情况相反; 而引入两个乙烷桥键, 侧氟类比联苯类四环液晶的清亮点降低幅度更大, 熔点变化情况相反, 近晶相都有增多的趋势。乙烷桥键对酯类和二苯乙炔类四环液晶性能的影响趋势几乎一致: 依次引入乙烷桥键, 清亮点和熔点依次降低, 相态无影响。在 3 种不同的体系中, 探讨连接基团对四环液晶单体清亮点和熔点的影响规律发现: 连接基团对清亮点影响较小。在体系 a 和体系 c 中, 联苯类四环液晶分子间作用力较弱, 因而熔点较低; 在体系 b 中, 分子沿长轴方向的长度延长, 有利于熔点的降低。

参 考 文 献:

- [1] Thomas G, Klaus G, Bernd R. 125 years of liquid crystals-a scientific revolution in the home [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52: 2-14.
- [2] 陈新兵, 安忠维. 4,4'-双烷基环己基联苯类液晶的合成与热性能研究概述[J]. *石化技术与应用*, 2001, 19(6): 393-394.
Chen X B, An Z W. Synthesis and property of 4,4'-(bisalkyl-trans-cyclohexyl) biphenyl [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2001, 19(6): 393-394. (in Chinese)
- [3] Chow H F, Wan C W, Low K H, et al. A highly selective synthesis of diarylethynes and their oligomers by a palladium-catalyzed sonogashira coupling reaction under phase transfer conditions [J]. *J. Org. Chem.*, 2001, 66: 1910-1913.
- [4] 彭增辉, 姚丽双, 穆全全, 等. 氟代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯的合成与液晶性质研究[J]. *液晶与显示*, 2013, 28(4): 479-483.
Peng Z H, Yao L S, Mu Q Q, et al. Synthesis and properties of fluorinated isothiocyanate phenyl-tolane liquid crystal compounds [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, 2013, 28(4): 479-483. (in Chinese)
- [5] 孙亮, 张智勇, 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-dipenyltolane compounds [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, 2010, 25(6): 784-791. (in Chinese)
- [6] 张然, 彭增辉, 刘永刚, 等. 高 Δn 低黏度液晶的合成及性能研究[J]. *液晶与显示*, 2009, 24(6): 789-793.
Zhang R, Peng Z H, Liu Y G, et al. Synthesis and properties of high birefringence and low viscosity liquid crystal [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, 2009, 24(6): 789-793. (in Chinese)
- [7] 李娟利, 安忠维. 侧向单氟取代双烷基环己基联苯类液晶的合成及其相行为[J]. *应用化学*, 2007, 24(2): 200-205.
Li J L, An Z W. Syntheses and thermo analyses of lateral single fluorine substituted 4,4'-bis(trans-4-n-alkylcyclohexyl) biphenyl liquid crystals [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2007, 24(2): 200-205. (in Chinese)
- [8] 高津晴義, 佐藤久人. 1,2-Bis(cyclohexylphenyl)ethane derivatives; JP, 58008023[P]. 1983-01-18.
- [9] 胡岚, 高仁孝, 冯凯. 含环己基(苯基)四环酯类液晶结构与性能关系研究[J]. *液晶与显示*, 2006, 21(5): 418-423.

- Hu L, Gao R X, Feng K. Relationship between structures and properties of four-ring ester liquid crystals [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, 2006, 21(5): 418-423. (in Chinese)
- [10] Takatsu H, Sasaki M, Tanaka Y, *et al.* Tolan-type nematic liquid crystalline compounds; GB, 2155465[P]. 1985-09-25.
- [11] 李娟利, 安忠维. 侧向氟取代双烷基环己基联苯类液晶化合物的介晶性研究[J]. *液晶与显示*, 2006, 21(3): 214-217.
- Li J L, An Z W. Mesomorphism of lateral fluorine substituted 4,4'-Bis-(trans-4-n-alkylcyclohexyl) biphenyl liquid crystals [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, 2006, 21(3): 214-217. (in Chinese)
- [12] Eidenschink R. New developments in liquid crystal materials [J]. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 1985, 123(1): 57-75.
- [13] 李建, 安忠维, 马方生, 等. 四环酯类液晶化合物: CN, 1786109[P]. 2006-06-14.
- Li J, An Z W, Ma F S, *et al.* Four-ring ester liquid crystal compounds : CN, 1786109[P]. 2006-06-14. (in Chinese)
- [14] Takeda K, Tachibana T, Aihara T. 4-cyclohexyl-4'-(2-cyclohexylethyl)tolan derivatives and liquid-crystal compositions containing them; JP, 02059530[P]. 1990-02-28.
- [15] Balkwill P H, Bishop D I, Pearson A D, *et al.* Disubstituted ethanes and their use in liquid crystal materials and devices; EP, 117631[P]. 1984-09-05.
- [16] Dabrowski R, Dziaduszek J, Czuprynski K. Synthesis and mesomorphic properties of mesogens containing two ethane or carbonyloxy bridge groups [J]. *SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 1995, 2372: 235-241.
- [17] 李建, 安忠维, 马方生, 等. 四环酯类液晶化合物: CN, 1786110[P]. 2006-06-14.
- Li J, An Z W, Ma F S, *et al.* Four-ring ester liquid crystal compounds : CN, 1786110[P]. 2006-06-14. (in Chinese)
- [18] Gray G W, Lacey D, Stanton J E, *et al.* The effect of lateral fluoro-substitution on the liquid crystal behavior of some 4'-alkylphenylethyl-and trans-4'-alkylcyclohexyl-ethyl-4,4'-disubstituted biphenyls [J]. *Liq. Cryst.*, 1986, 1(5): 407-413.

作者简介: 陈然(1990—), 男, 湖北武汉人, 硕士, 主要从事液晶单体的合成。E-mail: gmecazw@163.com