

文章编号:1007-2780(2015)01-0039-08

# 一类多氟负介电液晶单体的合成及性能研究

吕文海\*, 孟劲松, 高红茹, 负国良, 华瑞茂

(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:**为了满足液晶母体在各种情况下的参数要求,合成了 6 种新型的具有 2 个或 2 个以上的 2,3-二氟苯基的有较大负介电各向异性的化合物。以 2,3-二氟丙基苯或 2,3-二氟苯乙醚为原料,通过一系列反应合成了目标液晶单体。经过核磁共振、元素分析和质谱等方法确定了分子结构;利用示差扫描量热仪、阿贝折射仪和电容电抗测试仪等测试手段对其进行测定。实验表明,这类多氟化合物有着较大的光学各向异性( $\Delta n=0.22\sim 0.33$ )和较大负值的介电各向异性( $\Delta\epsilon=-7.63\sim -12.02$ )。该类型的多氟化合物可以用于液晶母体的调配并且改善其部分性能。这类多氟化合物原料易得、收率较高(总收率 50%),极易实现工业量产。

**关键词:**液晶;负性;多氟;大  $\Delta\epsilon$ **中图分类号:** O753<sup>+</sup>.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153001.0039

## Synthesis and properties of polyfluorinated negative dielectric anisotropy liquid crystalline compounds

LV Wen-hai\*, MENG Jin-song, GAO Hong-ru, YUN Guo-liang, HUA Rui-mao

(1. Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd., Shijiazhuang 050091, China;

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

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In order to meet the different demands of the LCD, six novel polyfluorinated dielectric anisotropy liquid crystalline compounds were synthesized. These compounds were synthesized from 2,3-difluoro-propylbenzene or 2,3-difluoro-1-ethoxybenzene by several steps. Their constructions were confirmed by NMR, elemental analysis and GC-MS. The parameters and the performances of these products were measured by DSC, Abbe refractometer and capacitance inductance tester. These polyfluorinated compounds have large optical anisotropy( $\Delta n=0.22\sim 0.33$ ) and large negative dielectric anisotropy( $\Delta\epsilon=-7.63\sim -12.02$ ). These compounds can be used in the LCD matrix to improve partial performance of the LCD. The preparation method is of simple operation and low cost (total yield: 50%), which can also realize industrialization easily.

**Key words:** liquid crystal; negative dielectric; polyfluorinated; large  $\Delta\epsilon$ 

收稿日期:2014-05-30;修订日期:2014-07-16.

基金项目:电子信息产业发展基金(No. 13211202D)

\* 通信联系人, E-mail: hahadefu@163.com

## 1 引言

随着液晶显示技术的不断发展,人们对液晶材料的性能提出了新的要求。任何单组份液晶都不能满足显示的全部要求,因此需要开发各种性能各异的单体液晶,然后将多种单体液晶按照适当的比例进行调配,得到各种参数的最佳配比来满足不同显示的要求<sup>[1-2]</sup>。

各种中、大尺寸的液晶显示模式中,共面转变液晶显示(IPS)所用液晶材料的介电各向异性( $\Delta\epsilon$ )既可以是正性的,也可以是负性的;垂直取向模式(VA)中,液晶分子在零场时与玻璃基板方向垂直,与垂直入射光线平行。当偏振片正交时,会显示良好的暗态,所以该类器件有着良好的对比度,而其应用的液晶是负性的。这两种显示模式中 IPS 模式显示具有宽视角、快相应速度等优点,VA 模式器件响应速度较快,两种显示模式都有着极好的发展前途<sup>[3-4]</sup>。

随着两种显示模式的发展,对负性液晶单体的需求也是越来越强烈,作者的目的就是发明一类具有高光学各向异性( $\Delta n$ )、高负介电各向异性( $\Delta\epsilon$ )、化学性质稳定的液晶单体<sup>[5-6]</sup>。

具有 2,3-二氟苯基的液晶单体一般都具有着负的介电各向异性( $\Delta\epsilon$ )<sup>[7]</sup>,为了得到具有高负介电各向异性的液晶单体,作者设计了具有 2 个或 3 个 2,3-二氟苯基的分子,因为液晶分子中存在 3 个苯环,所以目标液晶单体也有着较大的光学各向异性( $\Delta n$ )<sup>[8]</sup>。为了改善低温互溶性,选用了酯基作为连接基团。在端基选用了应用最为广泛的丙基和乙氧基。

作者设计了 6 种有着高负介电各向异性的液晶单体的合成方法,使用了核磁共振和质谱等方法确定了分子结构,利用示差扫描量热仪、阿贝折射仪和电容电抗测试仪等测试手段对其参数进行了测定。试验表明,该类型的多氟负介电各向异性化合物具有的性能,可以用于液

晶母体的调配并且改善其部分性能。该类多氟化合物原料易得、收率较高,对设备要求不高,极易实现工业量产。

## 2 实验

### 2.1 实验原料和测试仪器

实验中采用的原料主要有以下几种:

所用中间体:2,3-二氟-丙基苯、2,3-二氟苯乙醚、4-丙基-2,3-二氟苯硼酸、4-乙氧基-2,3-二氟苯硼酸、2,3-二氟碘代苯均为本公司自产;

所用试剂:正丁基锂、硼酸三甲酯、二氧化碳、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、双氧水(30%)、无水碳酸钠、叔丁醇钾、浓盐酸及各种使用到的相关溶剂等均为市售试剂,化学纯。

测试仪器主要有:

DSC822e 型差热分析扫描仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)

HP6820 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司)

岛津 LC-20A 型液相色谱仪(日本岛津公司)

HP5890-5972 型气质谱联用仪(GC-MS)(美国 Agilent 公司)

布鲁克 AVANCE III HD 核磁(NMR)核磁共振波谱仪 300M Hz(美国布鲁克公司)

Vario EL III 元素分析仪(德国 elementar 公司)

2WJ 型阿贝折射仪(上海)

HP-4284A 型电容电抗测试仪(美国 Agilent 公司)

测定单体液晶化合物光学各向异性( $\Delta n$ )和介电各向异性( $\Delta\epsilon$ )参数所用的母体液晶是 FM-TA,其主要参数为: $C_p$ (清亮点) = 64.3 °C,  $\Delta n = 0.1031$ ,  $\Delta\epsilon = -2.54$ ,  $\gamma_1 = 125.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。由石家庄诚志永华显示材料有限公司提供。

具体合成化合物如表 1 所示。

表 1 合成化合物结构  
Tab.1 Compound structure formula

| 分子结构 | 分子代号 |
|------|------|
|      | A    |
|      | B    |
|      | C    |
|      | D    |
|      | E    |
|      | F    |

2.2 4-丙基-2,3-二氟苯甲酸-4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2,3-二氟苯酚酯(化合物 A)的合成

2.2.1 合成路线

化合物 A 的合成路线如图 1 所示。以 4-丙基-2,3-二氟苯硼酸为原料,与 2,3-二氟碘代苯进行 suzuki 偶联,得到化合物 A-1,之后低温锂代后与硼酸三甲酯反应合成相应的硼酸(化合物 A-2),然后使用双氧水进行氧化得到酚(化合物 A-3)备用。另一端以 4-丙基-2,3-二氟苯为原料,经过低温锂代后与二氧化碳反应得到相应的酸(化合物 A-4),最后与备用的酚(化合物 A-3)进行酯化反应得到目标产物化合物 A。该方法有着简便、产物纯度高、成本低廉等优点。

2.2.2 4-丙基-2,3,2',3'-四氟联苯的合成(化合物 A-1)

在 1 L 三口瓶中加入 40 g(0.2 mol)的 4-丙基-2,3-二氟苯、48 g(0.2 mol)2,3-二氟-碘代苯、31.8 g(0.3 mol)无水碳酸钠、160 mL 甲苯、160 mL 无水乙醇、160 mL 水,氮气保护下,加入 1 g  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,之后加热至回流,回流反应 6 h,反应完毕。降至室温后分液,取上层有机相,300 mL 水洗涤有机相,减压下蒸除溶剂,残留物加入 200 mL 石油醚,加热后进行柱层析,200 mL 热石油醚(90~120  $^{\circ}\text{C}$ )洗脱,得到的产物再次减压下蒸

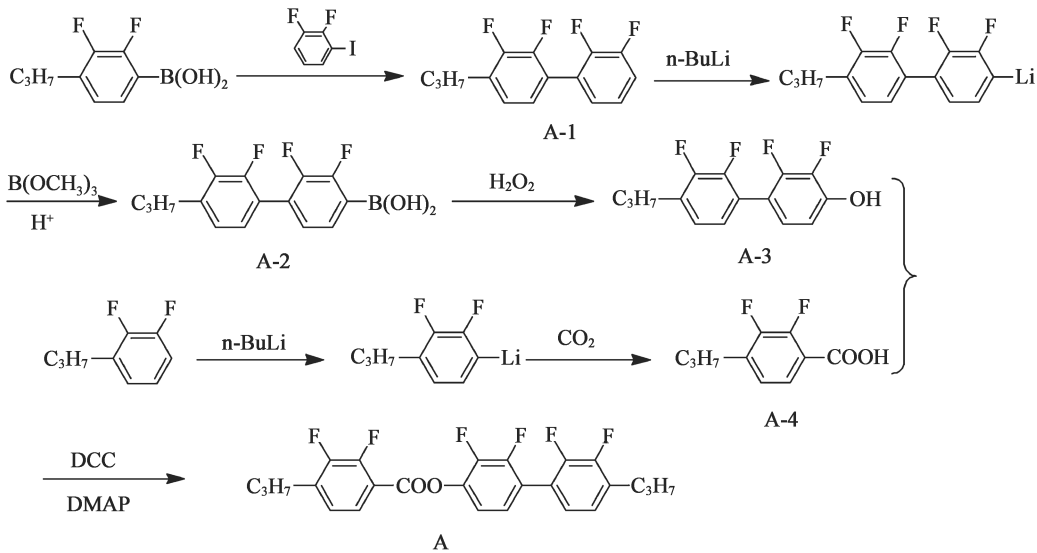


图 1 化合物 A 的合成路线  
Fig.1 Synthesis of compound A

除溶剂,残留物加入 150 mL 无水乙醇和 50 mL 甲苯进行重结晶,得到 47 g 白色晶体化合物 A-1,产率 87.7%,GC 浓度为 99.2%。

### 2.2.3 4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2,3-二氟-苯硼酸的合成(化合物 A-2)

在 1 L 三口瓶中加入 47 g(0.175 mol)化合物 A-1、250 mL 干燥四氢呋喃,使用氮气置换空气,搅拌下将反应液降温至 $-78^{\circ}\text{C}$ ,滴加 0.193 mol 正丁基锂(2.5 mol/L, 77 mL),滴加过程中控温 $-85\sim-75^{\circ}\text{C}$ ,滴加完毕后在此温度下搅拌 1 h。然后再滴加 27 g(0.26 mol)硼酸三甲酯,滴加过程中控温 $-85\sim-75^{\circ}\text{C}$ ,滴加完毕后自然升至室温。将反应液倒入盛有 200 g 冰水和 30 mL 浓盐酸的烧杯中,搅拌 10 min 后分液,取上层有机相,200 mL 甲苯提取水相,合并有机相,300 mL 水洗涤有机相,加入 10 g 无水硫酸钠干燥 30 min,滤去催化剂减压下蒸除溶剂,加入 300 mL 石油醚( $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ )煮沸后自然降至室温,然后放入 $-20^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻 4 h,过滤得到 49 g 白色固体化合物 A-2,产率:89.7%,HPLC 浓度为 98.7%。

### 2.2.4 4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2,3-二氟-苯酚的合成(化合物 A-3)

在 500 mL 三口瓶中加入 49 g(0.157 mol)化合物 A-2、200 mL 四氢呋喃,滴加 106 mL(0.47 mol)15%的双氧水,30 min 滴加完毕后加热至回流,回流反应 3 h,反应结束。加入 200 mL 乙酸乙酯,搅拌 10 min 后分液,取上层有机相,有机相用 300 mL $\times 2$ 水洗涤。加入 10 g 无水硫酸钠干燥 30 min,滤去催化剂减压下蒸除溶剂,加入 300 mL 石油醚( $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ )和 100 mL 乙酸乙酯溶解产物后进行柱层析,800 mL 3:1 的石油醚( $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ ):乙酸乙酯溶液洗脱,流出液减压下蒸除溶剂,残留物用 200 mL 石油醚( $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ )和 40 mL 乙酸乙酯重结晶,得到 35 g 白色晶体 A-3,产率:78.3%,GC 浓度为 99.8%。

### 2.2.5 4-丙基-2,3-二氟苯甲酸的合成(化合物 A-4)

在 1 L 三口瓶中加入 31.2 g(0.2 mol)4-丙基-2,3-二氟苯、150 mL 干燥四氢呋喃,使用氮气置换空气,搅拌下将反应液降温至 $-78^{\circ}\text{C}$ ,滴加 0.22 mol 正丁基锂(2.5 mol/L, 88 mL),滴加过程中控温 $-85\sim-75^{\circ}\text{C}$ ,滴加完毕后在此温度下搅拌 1 h。然后再通入二氧化碳气体,通气过程

中控温 $-85\sim-75^{\circ}\text{C}$ ,通气至温度无明显变化后,保持低温正压继续搅拌 2 h,之后自然升至室温,将反应液倒入盛有 200 g 冰水和 30 mL 浓盐酸的烧杯中,搅拌 10 min 后分液,取上层有机相,200 mL 甲苯提取水相,合并有机相,300 mL 水洗涤有机相,加入 10 g 无水硫酸钠干燥 30 min,滤去催化剂后减压下蒸除溶剂,残留物用 120 mL 无水乙醇和 40 mL 甲苯重结晶,得到 31 g 白色晶体 A-4,产率:77.5%,GC 浓度为 97.8%。

### 2.2.6 4-丙基-2,3-二氟苯甲酸-4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2,3-二氟苯酚酯(化合物 A)的合成

在 250 mL 三口瓶中加入 5 g(0.025 mol)化合物 A-4、7.1 g(0.025 mol)化合物 A-3、0.125 g(0.001 mol)4-二甲氨基吡啶(DMAP)、40 mL 二氯甲烷,冰盐浴降温至 $0^{\circ}\text{C}$ ,滴加 5.6 g(0.027 mol)N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)和 15 mL 二氯甲烷的溶液,滴加过程中控温 $-5\sim 5^{\circ}\text{C}$ ,滴加完毕后升至室温,室温搅拌 8 h,反应完毕,过滤,15 mL 二氯甲烷洗涤滤饼,减压下蒸除溶剂,残留物用 40 mL 甲苯溶解,柱层析提纯,50 mL 甲苯洗脱,减压下蒸除溶剂后,30 mL 甲苯重结晶,得到 9.6 g 白色晶体 A,产率:82.4%,GC 浓度为 99.7%。

$^1\text{HNMR}$ (300 M Hz  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  0.970 $\sim$ 1.024 (m, 6H), 1.640 $\sim$ 1.759 (m, 4H), 2.675 $\sim$ 2.766 (m, 4H), 7.002 $\sim$ 7.257 (m, 5H), 7.784 $\sim$ 7.838 (m, 1H)。

MS: $m/z$  (%), 466 ( $\text{M}^+$  4.3), 183 (100), 154 (11.7), 126 (11.2)

元素分析结果:

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_2$  理论值(%):C: 64.38%, H: 4.29%, O: 6.86%; 实测值(%):C: 64.54%, H: 4.41%, O: 6.67%。

上述检测数据表明,所得化合物 A 结构正确。

化合物 B、化合物 C 的合成方法和过程参考化合物 A 的合成。

化合物 B:

$^1\text{HNMR}$ (300 M Hz  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$  0.999 (t,  $J=7.0$  Hz, 3H), 1.518 (t,  $J=7.0$  Hz, 3H), 1.495 $\sim$ 1.757 (m, 2H), 4.238 (q,  $J=7.0$  Hz, 2H), 6.823 $\sim$ 6.876 (m, 1H), 7.000 $\sim$ 7.213

(m, 4H), 7.850~7.912 (m, 1H)。

MS:m/z (%), 468 ( $M^+$  0.9), 283 (3.9), 185 (100), 157 (58.3)

元素分析结果:

$C_{24}H_{18}F_6O_3$  理论值(%): C: 61.54%, H: 3.84%, O: 10.26%; 实测值(%): C: 61.64%, H: 3.89%, O: 10.40%。

化合物 C:

$^1\text{HNMR}(300\text{ M Hz CDCl}_3)$ :  $\delta$  1.469~1.546 (m, 6H), 4.146~4.273 (m, 4H), 6.796~6.876 (m, 2H), 7.028~7.199 (m, 3H), 7.849~7.912 (m, 1H)。

MS:m/z (%), 470 ( $M^+$  4.9), 257 (7.6), 185 (100), 157 (65.5)

元素分析结果:

$C_{23}H_{16}F_6O_4$  理论值(%): C: 58.72%, H: 3.40%, O: 13.62%; 实测值(%): C: 58.81%, H: 3.49%, O: 13.58%。

## 2.3 4-丙基-2,3-二氟苯甲酸-4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2-氟-苯酚酯(化合物 D)的合成

### 2.3.1 合成路线

化合物 D 的合成路线如图 2 所示。以 4-丙基-2,3-二氟苯硼酸为原料,与间氟溴苯进行 Suzuki 偶联,得到化合物 D-1,之后用叔丁醇钾和正丁基锂低温锂代后与硼酸三甲酯反应合成相应的硼酸(化合物 D-2),然后使用双氧水进行氧化得到酚(化合物 D-3),最后与酸(化合物 A-4)进行酯化反应得到目标产物化合物 D。

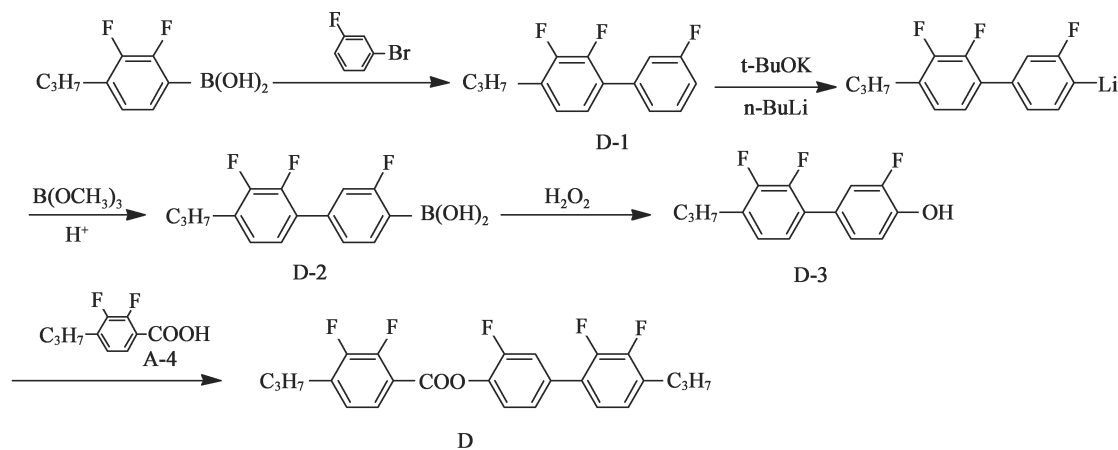


图 2 化合物 D 的合成路线

Fig. 2 Synthesis of compound D

### 2.3.2 4-丙基-2,3,3'-三氟联苯的合成(化合物 D-1)

参考化合物 A-1 的合成过程,将 2,3-二氟-碘代苯替换为邻氟溴苯,得到 43 g 白色晶体化合物 D-1,产率 86%,GC 浓度为 99.4%。

### 2.3.3 4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2-氟-苯硼酸的合成(化合物 D-2)

在 1 L 三口瓶中加入 43 g (0.172 mol) 化合物 D-1、21.2 g (0.189 mol) 叔丁醇钾、250 mL 干燥四氢呋喃,使用氮气置换空气,搅拌下将反应液降温至  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,滴加 0.189 mol 正丁基锂(2.5 mol/L, 76 mL),滴加过程中控温  $-85\sim-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,滴加完毕后在此温度下搅拌 1 h。然后再滴加 27 g (0.26 mol) 硼酸三甲酯,滴加过程中控温

$-85\sim-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,滴加完毕后自然升至室温。将反应液倒入盛有 200 g 冰水和 30 mL 浓盐酸的烧杯中,搅拌 10 min 后分液,取上层有机相,200 mL 甲苯提取水相,合并有机相,300 mL 水洗涤有机相,加入 10 g 无水硫酸钠干燥 30 min,滤去催化剂减压下蒸除溶剂,加入 300 mL 石油醚( $90\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}$ )煮沸后自然降至室温,然后放入  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱中冷冻 4 h,过滤得到 42 g 白色固体化合物 D-2,产率:83%,HPLC 浓度为 99.1%。

### 2.3.4 4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2-氟-苯酚(化合物 D-3)及 4-丙基-2,3-二氟苯甲酸-4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2-氟-苯酚酯(化合物 D)的合成

参考化合物 A-3 的合成过程,将 4-(4-丙基-

2,3-二氟苯基)-2,3-二氟-苯硼酸(化合物 A-2)替换为 4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2-氟-苯硼酸(化合物 D-2),得到 31 g 白色晶体化合物 D-3,产率 81.5%,GC 浓度为 99.7%。

参考化合物 A 的合成过程,将 4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2,3-二氟-苯酚(化合物 A-3)替换为 4-(4-丙基-2,3-二氟苯基)-2-氟-苯酚(化合物 D-3),得到 7.8 g 白色晶体化合物 D,产率 69.6%,GC 浓度为 99.7%。

$^1\text{HNMR}$ (300 M Hz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.982 ~ 1.036 (m, 6H), 1.653 ~ 1.772 (m, 4H), 2.687~2.778 (m, 4H), 7.014 ~ 7.262 (m, 6H), 7.800~7.858 (m, 1H)。

MS;m/z (%), 448 ( $\text{M}^+$  4.5), 183 (100), 154 (10.8), 126 (9.9)

元素分析结果:

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{F}_5\text{O}_2$  理论值(%): C: 66.96%, H: 4.69%, O: 7.14%; 实测值(%): C: 66.99%, H: 4.78%, O: 7.00%。

上述检测数据表明,所得化合物 D 结构正确。

化合物 E、化合物 F 的合成方法和过程参考化合物 D 的合成。

化合物 E:

$^1\text{HNMR}$ (300 M Hz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.992 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.491 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.638~1.762 (m, 2H), 2.736 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 4.180 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 6.797 ~ 6.857 (m, 1H), 7.028 ~ 7.200 (m, 5H), 7.780~7.835 (m, 1H)。

MS;m/z (%), 450 ( $\text{M}^+$  11.1), 183 (100), 154 (10.7), 126 (10.3)

元素分析结果:

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{F}_5\text{O}_3$  理论值(%): C: 64.00%, H: 4.22%, O: 10.67%; 实测值(%): C: 64.11%, H: 4.31%, O: 10.54%。

化合物 F:

$^1\text{HNMR}$ (300 M Hz  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.460 ~ 1.537 (m, 6H), 4.138 ~ 4.265 (m, 4H), 6.787~6.867 (m, 2H), 7.020 ~ 7.195 (m, 4H), 7.838~7.901 (m, 1H)。

MS;m/z (%), 452 ( $\text{M}^+$  5.2), 239 (6.4), 185 (100), 157 (62.3)

元素分析结果:

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{O}_4$  理论值(%): C: 61.06%, H: 3.76%, O: 14.16%; 实测值(%): C: 61.00%, H: 3.67%, O: 14.22%。

3 结果与讨论

3.1 相关液晶参数的测量方法

将合成的 6 种化合物以 5% 的质量分数加入到 FMTA 母体液晶中,测试所得混合液晶电矢量分别平行( $n_e$ )、垂直( $n_o$ )于液晶分子的光轴折射率(25  $^{\circ}\text{C}$ , 589 nm),再计算光学各向异性( $\Delta n$ )( $\Delta n = n_e - n_o$ );测试外加电场分别与液晶分子长轴平行( $\epsilon_{//}$ )、垂直( $\epsilon_{\perp}$ )的介电常数(25  $^{\circ}\text{C}$ , 1 kHz),计算介电各向异性( $\Delta\epsilon$ )( $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ ),以及化合物的相变 DSC 测试升温速度为 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,氮气保护<sup>[9-11]</sup>。

6 种化合物的性能参数以与其在混合物中的浓度呈线性关系计算得出。

3.2 相关液晶参数的测定结果

采用了上述的测试方法,得到的液晶参数如表 2 所示。

表 2 化合物的液晶性能参数  
Tab.2 Performance characteristics of liquid crystals

| 单体 | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 清亮点/ $^{\circ}\text{C}$ | $n_e$ | $n_o$ | $\Delta n$ | $\epsilon_{//}$ | $\epsilon_{\perp}$ | $\Delta\epsilon$ |
|----|------------------------|-------------------------|-------|-------|------------|-----------------|--------------------|------------------|
| A  | 96.8                   | (33.0)                  | 1.70  | 1.48  | 0.22       | 6.31            | 13.94              | -7.63            |
| B  | 138.0                  | (111.4)                 | 1.77  | 1.50  | 0.27       | 6.57            | 17.94              | -11.37           |
| C  | 174.7                  | 192.6                   | 1.82  | 1.51  | 0.31       | 6.35            | 20.59              | -14.24           |
| D  | 88.7                   | 92.1                    | 1.72  | 1.49  | 0.23       | 6.29            | 14.26              | -7.97            |
| E  | 131.6                  | 198.0                   | 1.79  | 1.51  | 0.28       | 6.52            | 18.54              | -12.02           |
| F  | 167.4                  | 212.7                   | 1.84  | 1.51  | 0.33       | 6.31            | 21.30              | -14.99           |

### 3.3 讨 论

(1)作者合成的6种多氟负介电各向异性液晶单体,其中合成的中间体结构单元,可以广泛地应用于其他液晶单体的合成,并得到其他种类含有多氟的负介电各向异性液晶单体。

(2)由于共轭的原因,分子中端基为乙氧基的单体液晶熔点及清亮点要明显高于端基为丙基的液晶单体,极大地增强了液晶向列相的温宽。

(3)虽然侧位氟的存在,会降低苯环分子电子云密度,极化度变弱,使得液晶分子的光学各向异性有着部分的减弱,但由于分子中存在着3个苯环及乙氧基,使得液晶分子依旧有着较大光学各向异性(0.22~0.33)。

(4)分子中引入多个2,3-二氟苯基基团,确实可以使液晶分子呈现出更强的负介电各向异性(-7.63~-12.02),但是一味的增加2,3-二氟苯基基团并不一定会增加负介电各向异性,目标单体D、E、F的负介电各向异性略大于有着类似结构的目标单体A、B、C,其原因就在于由于相邻的2个2,3-二氟苯基由于相对的氟存在位阻,使得2个2,3-二氟苯基进行了轻微的偏转,致使 $\epsilon_{\perp}$ 减少,因此存在相邻2个2,3-二氟苯基反而降低了负介电各向异性。

综上所述,作者合成的6种多氟类负介电各向异性的液晶化合物具有着较大的光学各向异性( $\Delta n$ )和负值很大的介电各向异性( $\Delta\epsilon$ )。多个2,3-二氟苯基基团的引入可以极大的增强负介电各向异性,但是相邻的2,3-二氟苯基却因为位阻的原因进行偏转,比起相邻只有1个侧位氟基团的液晶单体,降低了负介电各向异性。

### 4 结 论

作者合成了6种新型的具有2个或2个以上的2,3-二氟苯基的有较大负介电各向异性至的化合物。以2,3-二氟丙基苯或2,3-二氟苯乙醚为原料,通过一系列反应合成了目标液晶单体。经过核磁共振、元素分析及质谱等方法确定了分子结构;利用示差扫描量热仪、阿贝折射仪和电容电抗测试仪等测试手段对其进行测定。实验表明,这类多氟化合物有着较大的光学各向异性( $\Delta n = 0.22 \sim 0.33$ )和较大负值的介电各向异性( $\Delta\epsilon = -7.63 \sim -12.02$ )。该类型的多氟化合物可以用于液晶母体的调配并且改善其部分性能。该类多氟化合物原料易得、收率较高,对设备要求不高,极易实现工业量产。

### 参 考 文 献:

- [1] 武乃福,赵静,王晓燕,等. 负性液晶垂直排列(VA)盒中壁的研究[J]. 现代显示, 2011(120-121): 32-36.  
Wu N F, Zhao J, Wang X Y, et al. Study in the wall in vertical alignment (VA) cell of negative liquid crystal[J]. *Advanced Display*, 2011(120-121): 32-36. (in Chinese)
- [2] 王协友. 利用负性双折射补偿膜改善LCD视角[J]. 现代显示, 1998(2): 41-45.  
Wang X Y. Improvement of LCD viewing angles by negative birefringence compensation films [J]. *Advanced Display*, 1998(2): 41-45. (in Chinese)
- [3] 胡朋刚,李建,安忠维. VA-TFT用负介电各向异性液晶材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2007, 35(5): 5-6, 12.  
Hu P G, Li J, An Z W. Progress of liquid crystal materials for VA-TFT [J]. *New Chemical Materials*, 2007, 35(5): 5-6, 12. (in Chinese)
- [4] 郭剑,隋岩,曹建华,等. 多氟多氰基负性液晶化合物的合成[J]. 液晶与显示, 2014, 29(1): 15-21.  
Guo J, Sui Y, Cao J H, et al. Synthesis of polyfluorinated polycyano negative dielectric anisotropy liquid crystalline compounds [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(1): 15-21. (in Chinese)
- [5] 员国良,郑成武,华瑞茂. 含链端烯基负性液晶单体的合成及其性能研究[J]. 液晶与显示, 2013, 28(4): 510-515.  
Yuan G L, Zheng C W, Hua R M. Preparation and characteristics of terminal alkeny-bearing lateral fluoro-benzene negative liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Display*, 2013, 28(4): 510-515. (in Chinese)
- [6] 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): 650-655.  
Shang H Y, Zhang J L, Liu X Q, et al. Synthesis of multifluorotolane negative dielectric anisotropy liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(5): 650-655. (in Chinese)

- [7] 戴修文, 蔡良珍, 闻建勋. 含有 2,3,4,5-四氟亚苯基的负性液晶合成及液晶性研究[J]. 液晶与显示, 2013, 28(3): 464-466.  
Dai X W, Cai L Z, Wen J X. Synthesis and application of negative liquid crystals containing 2,3,5,6-tetrafluorophenylene [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Display*, 2013, 28(3): 464-466. (in Chinese)
- [8] 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 mixture [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3): 310-314. (in Chinese)
- [9] Greenfield S, Coates D, Goulding M, *et al.* Nematogenic later ally fluorinated biphenyls with polar terminal groups [J]. *Liq. Cryst.*, 1995, 18(4): 665-672.
- [10] Peer K, Matthias B. Nematic liquid crystals for active matrix displays: molecular design and synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(23): 4216-4235.
- [11] 闫凌, 杨增家, 唐洪. 负性含氟液晶材料的电子轰击质谱分析[J]. 液晶与显示, 2007, 22(2): 146-150.  
Yan L, Yang Z J, Tang H. EI mass spectra of negative fluorinated liquid crystal compounds [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Display*, 2007, 22(2): 146-150. (in Chinese)

作者简介: 吕文海(1978—), 男, 吉林省吉林市人, 硕士, 化学工程师, 从事液晶材料的研发工作。E-mail: hahadefu@163.com