

文章编号:1007-2780(2016)04-0353-05

含亚甲氧基桥键负性单体液晶的制备及性能研究

苏新艳^{1*}, 范程士², 李继响², 罗忠林²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院 高分子材料系, 上海 200444;

2. 友邦(江苏)聚氨酯新材料有限公司, 江苏 江阴 214446)

摘要:含亚甲氧基桥键负性单体液晶由于具有较大的负介电各向异性, 较低的旋转粘度、良好的相溶性而被广泛应用于 VA-TFT 配方中, 但其合成步骤长, 合成及提纯难度大。本文讨论了含亚甲氧基桥键及苯环侧向氟取代的负介电各向异性单体液晶的合成方法, 该方法主要采用 2, 3-二氟-4-乙氧基苯酚与含不同长度烷基链的苯磺酸酯反应引入亚甲氧基桥键, 避免了常用醚化方法中卤代物的使用和卤素离子对单体液晶性能的影响。使用¹H NMR 对目标单体液晶的结构进行了表征; 采用 DSC、热台偏光显微镜、LCR 测试仪等对目标单体液晶的相变温度、光学各向异性、介电各向异性等一系列液晶性能参数进行了测试。

关键词:液晶; 亚甲氧基; 桥键; 负性液晶

中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163104.0353

Preparation and properties of oxymethylene-bridged negative liquid crystal

SU Xin-yan^{1*}, FAN Cheng-shi², LI Ji-xiang², LUO Zhong-lin²(1. *Department of Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;*2. *Jiangsu YOBO Polyurethane New Materials Co. Ltd., Jiangyin 214446, China*)

Abstract: Oxymethylene-bridged negative liquid crystal has been widely used in VA-TFT mixtures owing to its relatively large negative dielectric anisotropy, low viscosity and good phase solubility with other liquid crystals. However, the long synthetic route and difficulty in purification have been obstacles in application. In this paper, three oxymethylene-bridged negative liquid crystal compounds were synthesized via the etherification reaction of 4-ethoxy-2, 3-difluorophenol with different alkylbenzene sulfonate. The method effectively avoids impurity resulting from the introduction of halogen ions in conventional method. All key compounds were characterized by ¹H NMR spectroscopy. The liquid crystal properties, such as phase transition temperature, optical anisotropy and dielectric anisotropy were measured by DSC, TPOM and LCR testing analyzer.

Key words: liquid crystal; oxymethylene; bridge bond; negative liquid crystal

收稿日期:2015-11-19; 修订日期:2015-12-17.

基金项目:国家自然科学基金(No. 51003013)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 51003013)

* 通信联系人, E-mail: xysu@shu.edu.cn

1 引 言

VA-TFT 显示模式由于具有超宽的可视角、快的响应速度及极高的正面对比度等优点而被广泛应用于各种大尺寸的液晶显示模式中^[1]。VA-TFT 显示模式中液晶分子在不加电和加电两种状态下其方向实现垂直和倾斜之间的切换,采用负的介电各向异性,即要求液晶分子的 $\Delta\epsilon < 0$ ^[2]。随着该种显示模式的快速发展,对负性液晶单体的需求也是越来越强烈^[3-4]。2,3-二氟苯基结构具有较大的负介电各向异性^[5-6],与具有不同长度烷基链的双环己基甲醇连接可形成性能优良的带有亚甲氧基桥键结构的单体液晶。常规制备亚甲氧基桥键中往往使用卤代物醚化的方法^[7-8],不可避免地会引入卤素离子(Cl^- 或者 Br^-),从而使单体液晶的电阻率及电荷保持率下降,影响 LCD 的显示性能。本文采用 2,3-二氟-4-乙氧基苯酚与不同长度烷基链的苯磺酸酯反应引入亚甲氧基桥键,制备了 3 种不同结构的性能优良的单体液晶,具有易提纯、成本低以及工艺实用性强的特点。并采用¹H NMR 对其结构进行了确认,采用差示扫描量热仪(DSC)、阿贝折光仪及 LCR 测试仪对其液晶性能进行了表征。

2 实 验

2.1 实验原料和测试仪器

所用原料丁基锂、四氢呋喃(THF)、硼酸三甲

酯、双氧水(30%)、对甲苯磺酰氯及各种所用溶剂为市售工业级,所用中间体 2,3-二氟苯乙醚、4-乙基双环己基甲醇、4-丙基双环己基甲醇、4-丁基双环己基甲醇为本公司自制。

测试仪器主要有:¹H NMR (Brucker AV-500, 500 MHz), GC (Agilent 7890), HPLC (Agilent 1200), DSC (Netzsch DSC200 F3), 阿贝折光仪(WYA), LCR 测试仪(Keithley 6517B), TPOM(热台偏光显微镜,XPV-400AE)。

2.2 (反,反)-4-((4-乙氧基-2,3-二氟苯氧基)甲基)-4'-丙基-1,1'-双环己烷(化合物 A)的合成

2.2.1 合成路线

3 种目标单体液晶的结构如图 1 所示。化合物 A 的合成路线如图 2 所示,以 2,3-二氟苯乙醚为原料,经低温制备苯锂试剂后与硼酸三甲酯反应得到 2,3-二氟-4-乙氧基苯硼酸(A-1),经双氧水氧化为 2,3-二氟-4-乙氧基苯酚(A-2)。丙基双环己基甲醇与对甲苯磺酰氯酯化得中间体 A-3,酯化产物 A-3 与 A-2 醚化得单体液晶 A。该路线有效避免了常规路线中氯离子或溴离子的引入,所得单体液晶纯度高,性能优良。

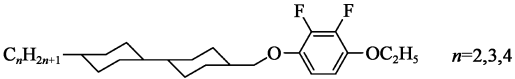


图 1 单体液晶结构通式

Fig. 1 Compound structure general formula

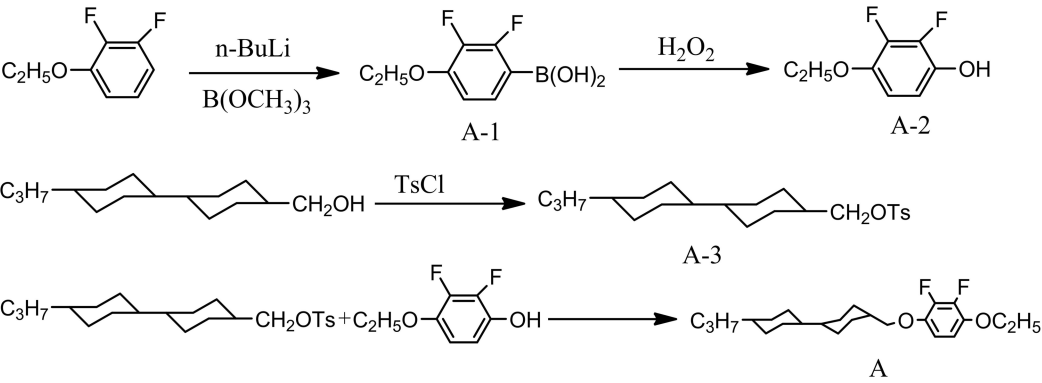


图 2 化合物 A 的合成路线

Fig. 2 Synthesis of compound A

2.2.2 2,3-二氟-4-乙氧基苯硼酸(A-1)的合成^[9]

1 000 mL 三口瓶中加入 31.6 g (0.2 mol) 2,3-二氟苯乙醚、24.6 g (0.22 mol) 叔丁醇钾、250 mL THF, 安装机械搅拌、顶端带气球密封的球形冷凝管、恒压滴液漏斗及低温温度计。真空移除反应器内空气并用氮气置换, 如此反复置换 3 次。反应瓶降温至 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氮气氛下缓慢滴加 100 mL 丁基锂(2 mol/L)溶液, 约 40 min 滴毕, 保温 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 2 h。滴加 43.7 g (0.42 mol) 硼酸三甲酯的 THF 溶液, 继续保温 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌 0.5 h。自然升温至 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后用稀盐酸酸化至 $\text{pH}=1$, 加入适量水分层, 水相用 $100\text{ mL}\times 3$ 乙酸乙酯萃取, 合并有机相后水洗至中性。旋蒸除溶剂后得粗品 2,3-二氟-4-乙氧基苯硼酸。以无水乙醇为淋洗液, 硅胶氧化铝柱层析后得 31.3 g A-1, $\text{HPLC}\geq 98\%$, 收率 77.4%。

2.2.3 2,3-二氟-4-乙氧基苯酚(A-2)的合成^[10]

250 mL 三口瓶中加入 31.3 g 2,3-二氟-4-乙氧基苯硼酸(A-1)、90 mL THF, 安装机械搅拌、球形冷凝管。加热反应瓶使 A-1 全部溶解, 缓慢滴加 20 mL 30% 双氧水, 此时反应放热比较明显。滴毕搅拌反应 1 h, 冷至室温后加入 25 mL 水静置分层, 水相用 $25\text{ mL}\times 3$ 乙酸乙酯萃取, 合并有机相后水洗至中性, 旋蒸除溶剂后得粗品 2,3-二氟-4-乙氧基苯酚, 用适量甲苯重结晶后得 22.5 g A-2, $\text{GC}=99.82\%$, 收率 83.5%。

2.2.4 4'-丙基-[(反,反)-(1,1'-双环己基)]-4-亚甲基对甲苯磺酸酯(A-3)的合成

1 000 mL 带有机机械搅拌、球形冷凝管、温度计的三口瓶中加入加入 270 mL 二氯甲烷、53.7 g 吡啶, 冰水浴冷至 $20\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 依次加入 47.6 g (0.2 mol) (反,反)-4-丙基双环己基甲醇、45.8 g (0.24 mol) 对甲苯磺酰氯, 控温 $20\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 9 h。加入 90 mL 水静置 10 min 分层, 分出下层水相用 $30\text{ mL}\times 2$ 二氯甲烷萃取, 合并有机相用适

量稀盐酸洗 1 遍, $100\text{ mL}\times 2$ 水洗至中性, 旋蒸除溶剂后得粗品 A-3, 适量无水乙醇重结晶后得白色固体 87 g, 用适量二氯甲烷和石油醚混合溶剂重结晶得 76.2 g 纯品 A-3, $\text{HPLC}\geq 98\%$, 收率 97%。

2.2.5 (反,反)-4-((4-乙氧基-2,3-二氟苯氧基)甲基)-4'-丙基-1,1'-双环己烷(A)的合成

500 mL 三口瓶中加入 17.4 g (0.1 mol) A-2、39.2 g (0.1 mol) A-3、110 mL DMF 及 11.2 g (0.28 mol) 氢氧化钠, 安装机械搅拌、球形冷凝管。升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 4 h, 冷至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加入 110 g 蒸馏水, 改反应装置为冰盐水降温至 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 析出白色固体, 抽滤晾干得化合物 A 粗品。粗品以甲苯为淋洗液进行硅胶、氧化铝柱层析后用适量无水乙醇重结晶得单体液晶 A 28.4 g, $\text{GC}\geq 99.95\%$, 收率 72%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS): 0.893 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 5H, CH_3CH_2), 1.046~1.949 (m, 25H, R), 3.778 (d, $J=6.5\text{ Hz}$, 2H, R- CH_2O), 4.066~4.080 (m, 2H, Ph- OCH_2 -), 6.629 (d, $J=5\text{ Hz}$, 2H, -Ph-).

2.3 (反,反)-4-((4-乙氧基-2,3-二氟苯氧基)甲基)-4'-乙基-1,1'-双环己烷(化合物 B)的合成

化合物 B 的合成方法和过程参考化合物 A 的合成。由起始原料(反,反)-4-乙基双环己基甲醇与对甲苯磺酰氯酯化得到中间体 B-3 后再与 A-2 反应即可制得(图 3)。中间体 B-3 收率 95%, $\text{HPLC}\geq 98\%$, 单体液晶 B $\text{GC}\geq 99.95\%$, 收率 71%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS): 0.864~0.879 (m, 5H, CH_3CH_2), 1.042~1.941 (m, 23H, R), 3.774 (d, $J=6\text{ Hz}$, 2H, R- CH_2O), 4.061~4.088 (m, 2H, Ph- OCH_2 -), 6.62 (d, $J=5\text{ Hz}$, 2H, -Ph-).

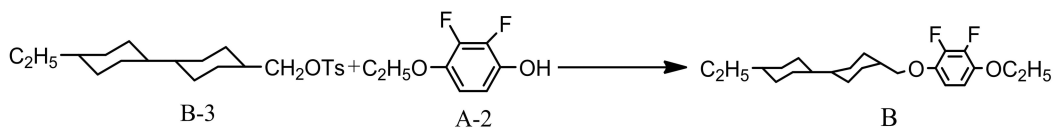


图3 化合物 B 的合成

Fig. 3 Synthesis of compound B

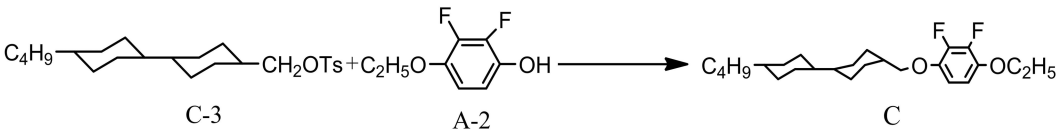


图 4 化合物 C 的合成

Fig. 4 Synthesis of compound C

2.4 (反,反)-4-((4-乙氧基-2,3-二氟苯氧基)甲基)-4'-丁基-1,1'-双环己烷(化合物 C)的合成

化合物 C 的合成方法和过程参考化合物 A 的合成。由起始原料(反,反)-4-丁基双环己基甲醇与对甲苯磺酰氯酯化得到中间体 C-3 后再与 A-2 反应即可制得(图 4)。中间体 C-3 收率 94%,HPLC≥98%,单体液晶 C GC≥99.95%,收率 72%

¹H NMR (CDCl₃/TMS): 0.911 (m, 5H, CH₃CH₂), 1.039~1.942 (m, 27H, R), 3.773 (d, J = 6.5 Hz, 2H, R-CH₂O), 4.047~4.089 (m, 2H, Ph-OCH₂-), 6.62 (d, J = 5 Hz, 2H, -Ph-).

3 结果与讨论

3.1 合成

以化合物 A 为例进行说明。如图 2 所示合成路线中,以 2,3-二氟苯乙醚为起始原料,经低温制备苯锂试剂后与硼酸三甲酯反应得到 2,3-二氟-4-乙氧基苯硼酸,再经过氧化、酯化和醚化三步简单易行的反应最终制得目标化合物 A。其中,中间体 A-3 的制备过程中缚酸剂的选择极为重要。我们尝试采用三乙胺、吡啶作为缚酸剂,二氯甲烷、甲苯等不同溶剂体系试图得到目标化合物。发现当采用三乙胺体系时,反应杂质较多,如甲苯/三乙胺体系,纯化后收率为 85%,二氯甲烷/三乙胺体系收率为 87%;而采用吡啶、二氯甲烷体系时,反应顺利进行,易提纯,收率高达 97%,这可能是由于三乙胺碱性较强,导致副产物增多。

3.2 目标化合物的液晶性能参数测试

使用 DSC 测试 3 种目标化合物的相变温度(5℃/min 升温,氮气氛),利用 TPOM 确定其相态。将制备所得化合物 A 分别以 5%、15%、20%

质量分数加入母体液晶测试其光学各向异性(Δn)和介电各向异性(Δε),以化合物 A 在母体液晶中含量倒数为横坐标,相应 Δn(或 Δε)为纵坐标进行外推,纵坐标截距即为化合物 A 的 Δn(或 Δε),结果见表 1。同样方法测试单体液晶 B 及 C 的光学各向异性和介电各向异性。测试结果列于表 1 中。

表 1 相关的液晶性能参数

Tab. 1 Performance characteristics of liquid crystals

混合物		Δn	Δε
母体液晶 + 5% A		0.106	-1
母体液晶 + 15% A		0.09	-3.6
母体液晶 + 20% A		0.0818	-5.4
单体液晶	相变温度	Δn	Δε
A	C61N154I	0.076	-6.3
B	C59N128I	0.075	-6.5
C	C54N149I	0.074	-6.4

从表 1 可以看出,3 种化合物均具有较高的清亮点,液晶相范围非常宽,且侧向氟原子的引入抑制了近晶相的形成,只呈现向列相^[6],这极大地方便了混合液晶的调配。3 种单体液晶的侧向含氟结构使其具有较大的负性介电常数,同时由于其结构上的共轭性较弱而使得 3 种单体呈相对较小的光学各向异性。将三种单体各以 15% 质量分数(15% A + 15% B + 15% C)与常用 TFT 母体液晶混合置于-30℃冰柜中冷冻 15 d 以上未见晶体析出,25℃测其黏度为 18 mPa·s,说明其黏度较低,低温相溶性很好。

4 结 论

通过 2,3-二氟-4-乙氧基苯酚与不同长度烷

基链的苯磺酸酯反应引入亚甲氧基桥键,制备了3种不同结构的性能优良的单体液晶,有效避免了卤素离子的引入,该方法具有易提纯、成本低以及工艺实用性强的特点。以此3种液晶化合物为

中心构成的混合液晶,具有高的清亮点,适中的光学各向异性和介电各向异性,良好的低温性能和较低黏度,可以广泛作为VA、ECB、IPS等工作模式显示用液晶材料。

参 考 文 献:

- [1] 胡明刚,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 M 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)
- [2] CHEN Y, PENG F L, YAMAGUCHI T, *et al.* High performance negative dielectric anisotropy liquid crystals for display applications [J]. *Crystals*, 2013, 3(3): 483-503.
- [3] YUN H J, JO M H, JANG I W, *et al.* Achieving high light efficiency and fast response time in fringe field switching mode using a liquid crystal with negative dielectric anisotropy [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(9): 1141-1148.
- [4] GAUZA S, JIAO M Z, WU S T, *et al.* High birefringence and low viscosity negative dielectric anisotropy liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(12): 1401-1408.
- [5] HIRD M. Fluorinated liquid crystals-properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(12): 2070-2095.
- [6] 范程士,罗忠林,刘克刚,等. 含氟双二苯乙炔液晶的合成及液晶性[J]. 化工生产与技术, 2014, 21(1): 1-6, 24.
FAN C S, LUO Z L, LIU K G, *et al.* Synthesis of fluoride bis-diphenyl acetylene liquid crystal and the liquid crystal property [J]. *Chemical Production and Technology*, 2014, 21 (1): 1-6, 24. (in Chinese)
- [7] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1992: 270-270.
FAN N T. *Handbook of Organic Synthesis* [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1992: 270-270. (in Chinese)
- [8] 王勇丽,杜琼,王国华,等. 亚甲氧基桥键弯曲型液晶合成与性能研究[J]. 有机化学, 2013, 33(9): 2010-2015.
WANG Y L, DU Q, WANG G H, *et al.* Synthesis and property of oxymethylene-bridged bent-core liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 33(9): 2010-2015. (in Chinese)
- [9] 吕文海,孟劲松,高红茹,等. 一类多氟负介电液晶单体的合成及性能研究[J]. 液晶与显示, 2015, 30(1): 39-46.
LV W H, MENG J S, GAO H R, *et al.* Synthesis and properties of polyfluorinated negative dielectric anisotropy liquid crystalline compounds [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2015, 30(1): 39-46. (in Chinese)
- [10] GOHAIN M, DU P M, VAN TONDER J H, *et al.* Preparation of phenolic compounds through catalyst-free ipso-hydroxylation of arylboronic acids [J]. *Tetrahedron Letters*, 2014, 55(13): 2082-2084.

作者简介:苏新艳(1975—),女,安徽蒙城人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事智能高分子材料、光电功能材料等方面的研究。E-mail: xysu@shu.edu.cn