

文章编号:1007-2780(2019)12-1143-05

多卤代联苯类化合物及其制备的液晶单体

杨学军*, 张旺财, 张严伟, 杜渭松, 高媛媛, 别国军

(西安彩晶光电科技股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要:以 2,3,3',5'-四氟-1,1'-联苯为原料,在超低温条件下与 n-BuLi 及 CF₂Br₂ 反应得到一种新的多卤代联苯类化合物 4'-二氟溴甲基-2,3,3',5'-四氟-4-溴-1,1'-联苯,利用一步反应同时向分子结构中引入 -CF₂Br 和 -Br 两个不同的官能团,简化了反应步骤。用此化合物作为通用中间体,可以方便地合成多种二氟甲醚桥键类液晶单体,为此类液晶单体的制备提供了一种新的方法,文中用上述方法合成了二氟甲醚桥键类液晶单体 3PYUQUF,液晶综合参数测试结果表明,化合物 3PYUQUF 的 Δn 值为 0.138 0, $\Delta\epsilon$ 值为 22.63。

关键词:多卤代联苯;4'-二氟溴甲基-2,3,3',5'-四氟-4-溴-1,1'-联苯;2,3,3',5'-四氟-1,1'-联苯;二氟甲醚桥键;液晶
中图分类号:O625.21 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20193412.1143

Polyhalogenated biphenyl compound and its liquid crystal monomer

YANG Xue-jun*, ZHANG Wang-cai, ZHANG Yan-wei,
DU Wei-song, GAO Ai-ai, BIE Guo-jun

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

Abstract: A new polyhalogenated biphenyl compound 4-bromo-4'-(bromodifluoromethyl)-2,3,3',5'-tetrafluoro-1,1'-biphenyl was synthesized from 2,3,3',5'-tetrafluoro-1,1'-biphenyl by reacting with n-BuLi and CF₂Br₂ under ultra-low temperature. But, this reaction can be simplified to a one-step reaction by constructing two different functional groups -CF₂Br and -Br into the molecular structure. As a general intermediate, this compound can be used to synthesize a variety of difluoromethyl ether bridge-bonded liquid crystal monomers, which provides a new method for the preparation of such liquid crystal monomers. In this paper, the difluoromethyl ether bridge-bonded liquid crystal monomer 3PYUQUF was synthesized by the above methods. The results show that the Δn values of the compound 3PYUQUF was 0.138 0, and the $\Delta\epsilon$ value was 22.63.

Key words: polyhalogenated biphenyl; 4-bromo-4'-(bromodifluoromethyl)-2,3,3',5'-tetrafluoro-1,1'-biphenyl; 2,3,3',5'-tetrafluoro-1,1'-biphenyl; difluoromethyl ether bridge-bonded; liquid crystal

收稿日期:2019-08-19;修订日期:2019-09-09.

基金项目:陕西省中小企业发展专项(市财函【2018】590 号)

Supported by Shaanxi Development of Small and Medium-sized Enterprises (City Finance Letter No.590
【2018】)

* 通信联系人, E-mail: yxj_19840@163.com

1 引言

近年来平板显示技术发展迅速,液晶显示器因其具有清晰度高、图像色彩好、环保、无辐射、轻薄、便携等优点已经成为显示器市场的主流。液晶显示器利用液晶材料的光学各向异性和介电各向异性的特性来实现其显示功能,因此液晶材料是液晶显示器件的核心构成。显示技术按照模式分类,有扭曲向列式(TN)、超扭曲向列式(STN)、动态散射模式(DSP)、薄膜晶体管驱动模式(TFT)等^[1]。TFT液晶显示可以实现全彩色、高分辨率、宽视角、快速响应等,已经得到广泛应用,是目前市场上最主要的显示技术。对于TFT-LCD所使用的液晶材料,除了要求低阈值、快速响应以及高的液晶稳定性之外,还要求有高的电压保持率,而低阈值的液晶材料应具有大的介电各向异性($\Delta\epsilon$),快速响应的特性要求液晶材料要有小的旋转黏度(γ_1)^[2]。含有乙烷类、酯类、炔类、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{S}-$ 等桥键连接的液晶材料具有良好的上述性能,已得到了广泛的研究和应用^[3-5]。

德国 Merck 公司的研究人员于 1990 年报道了具有 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 桥键的化合物^[6],20 世纪 90 年代该类液晶化合物得到了系统的研究,研究发现有些 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 液晶不仅具有低黏度、高的介电各向异性,而且具有良好的溶解性^[7]。1995 年 Merck 公司申请了二氟甲醚桥键类液晶的相关发明专利^[8],日本的 Chisso 公司也相继开始申请类似的发明专利^[9],自此二氟甲醚桥键类液晶逐渐进入了商业化的实际使用阶段。二氟甲醚桥键液晶单体的合成难点是如何在分子中简便地引入 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 桥键,文献报道的合成方法主要有 DAST(二乙胺基三氟化硫)法、丙二硫醇-三氟甲磺酸法和二氟二溴甲烷法^[10-11]。其中二氟二溴甲烷法中,存在的主要问题为需要进行多步反应才能得到多环化合物原料,所得到的多环化合物制备成锂盐后同二氟二溴甲烷反应时转化率偏低,且每种二氟甲醚桥键类液晶单体的制备都需要单独制备其多环化合物原料,原料无通用性,制备效率较低。

基于现有技术中存在的问题,笔者在用二

氟二溴甲烷法制备二氟甲醚桥键类液晶单体时,利用一步反应同时向分子结构中引入 $-\text{CF}_2\text{Br}$ 和 $-\text{Br}$ 两个不同的官能团,简化了反应步骤,得到了一种新的多卤代联苯类化合物 4'-二氟溴甲基-2,3,3',5'-四氟-4-溴-1,1'-联苯(化合物 1)。用此化合物作为通用中间体,可以方便地合成多种二氟甲醚桥键类液晶单体,克服了二氟二溴甲烷方法中反应路线长,原料转化率低,原料无通用性等问题,为此类液晶单体的制备提供了一种新的方法,本文用上述通用中间体合成了二氟甲醚桥键类液晶单体 3PYUQUF(化合物 3)。

2 实验

2.1 原料和仪器

2,3,3',5'-四氟-1,1'-联苯为自制品,3,4,5-三氟苯酚、丙基苯硼酸、正丁基锂、二氟二溴甲烷、四氢呋喃、甲苯、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、碳酸钾、无水硫酸钠、四丁基溴化铵、四(三苯基膦)钯均为市售品。

美国安捷伦公司 7890B 气相色谱仪;美国安捷伦公司 5977B 质谱仪;德国布鲁克公司 BRUKER TENSOR 27 型红外光谱仪,溴化钾压片;德国布鲁克公司 BRUKER 核磁共振波谱仪(500 MHz, TMS);美国 TA 仪器公司 TA Q20 DSC,升温速度 5 °C/min,氮气流量为 40 mL/min。

2.2 合成路线

化合物 3 的合成如图 1 所示。

2.3 实验步骤

2.3.1 化合物 1 的合成

氮气保护下,向 1 000 mL 四口反应瓶中加入 22.6 g 2,3,3',5'-四氟-1,1'-联苯,226 mL 四氢呋喃,充分搅拌溶解后液氮降温至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,滴加 110 mL 2 mol/L 的正丁基锂,滴加完毕后, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下保温反应 2 h。然后在此温度条件下滴加 63 g 二氟二溴甲烷和 63 mL 四氢呋喃的混合溶液,滴加完毕后,搅拌反应使体系温度自然升至室温。反应液中加入 200 mL 水,200 mL 甲苯,充分搅拌后静置、分液,200 mL 甲苯萃取、水洗、无水硫酸钠干燥、过滤、浓缩后得到油状粗品 41.5 g 备用。GC 含量:69.27%;GC-MS(m/z):433.6(M⁺),352.7、

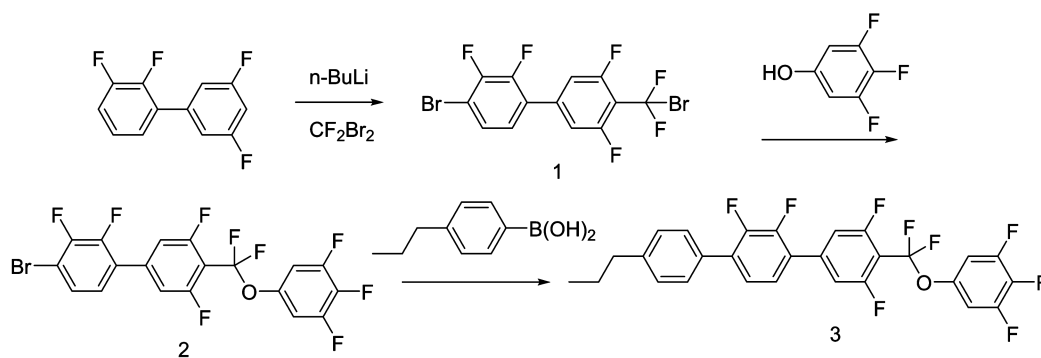


图 1 化合物 3 的合成路线

Fig.1 Synthesis route of compound 3

354.7(1 : 1, M-Br), 273.9(M-2Br), 254.9(M-2Br-F), 223.9(M-Br-CF₂Br)。

2.3.2 化合物 2 的合成

在 1 000 mL 三口瓶上,依次装上搅拌器、温度计,氮气保护装置后,氮气保护下加入 17.8 g 3,4,5-三氟苯酚,41.5 g 上步浓缩品,27.6 g 碳酸钾,300 mL N,N-二甲基甲酰胺,加热至 55 ℃ 搅拌反应 5 h,取样 GC 监测,无明显原料剩余后停止反应,降温至室温。反应瓶内加入甲苯、水各 200 mL,搅拌后静置、分液,200 mL 甲苯萃取、水洗、无水硫酸钠干燥、过滤、浓缩后得到粗品 53.5 g。浓缩品进行高真空蒸馏,20 Pa 真空度条件下收集 125~135 ℃ 主馏分 15.3 g,所得主馏分用 30 mL 乙醇重结晶后得到白色针状晶体 10.8 g,前两步总收率为 21.6%。GC 主含量: 95.01%; GC-MS (*m/z*): 500.3、502.3(1 : 1, M⁺), 481.3、483.3(1 : 1, M-F), 353.2、355.2(1 : 1, M-C₆H₂F₃O), 274.2(M-C₆H₂F₃O-Br); ¹H NMR(500 MHz, 氘代 DMSO): 7.692(td, *J* = 8, 1.5 Hz, 1H), 7.616(d, *J* = 11 Hz, 2H), 7.481(td, *J* = 8, 1.5 Hz, 1H), 7.408(t, *J* = 7.5 Hz, 2H); ¹³C NMR(125.77 MHz, 氘代 DMSO): 160.510, 158.474, 151.723, 149.744, 149.070, 147.069, 144.525, 140.064, 139.339, 137.364, 128.960, 126.815, 114.136, 111.030, 108.368; ¹⁹F NMR(470.55 MHz, 氘代 DMSO): -60.698(t, *J* = 25.9 Hz, 2F), -110.653(td, *J* = 25.9, 11.3 Hz, 2F), -130.769(dd, *J* = 23.1, 6.1 Hz, 1F), -132.842(dd, *J* = 22.1, 8.0 Hz, 2F), -138.382(dd, *J* = 22.6, 6.1 Hz, 1F), -163.177(m, 1F)。

2.3.3 化合物 3 的合成

在 100 mL 三口瓶上,依次装上搅拌器、温度

计,冷凝管,氮气保护装置后,氮气保护下加入 0.6 g 4-正丙基苯硼酸,1.5 g 上步得到的化合物 2,1 g 碳酸钾,0.1 g 四丁基溴化铵,0.02 g 四(三苯基膦)钯,6 mL 乙醇,6 mL 甲苯,6 mL 水。搅拌下加热至回流反应 3 h,取样 GC 监测,无明显原料剩余后停止反应,降温至室温。反应瓶内加入水 20 mL,甲苯 20 mL,搅拌后静置,分液,水相用 10 mL 甲苯每次,充分萃取两次,合并有机相,水洗、干燥、过滤、浓缩后得到粗品 1.6 g。所得粗品按 1 g 产品: 2 mL 甲苯: 6 mL 乙醇比例重结晶三次后得到白色粉末状固体,45 ℃ 条件下烘干 8 h 后得到 1.1 g 产品,本步反应收率 68.3%,三步反应总收率为 14.8%。GC 主含量: 99.21%; GC-MS (*m/z*): 540.5(M⁺), 393.4(M-C₆H₂F₃O), 364.4(M-C₆H₂F₃O-C₂H₅); IR(KBr, cm⁻¹): 3 102, 2 967, 2 938, 2 876, 1 638, 1 583, 1 574, 1 523, 1 467, 1 305, 1 291, 1 129, 1 038; ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): 7.497(dd, *J* = 8, 1 Hz, 2H), 7.219~7.324(m, 6H), 6.994(m, 2H), 2.655(t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.699(m, 2H), 0.987(t, *J* = 7.5 Hz, 3H); ¹³C NMR(125.77 MHz, CDCl₃): 161.057, 159.006, 152.054, 150.057, 149.576, 147.553, 144.632, 143.528, 140.350, 139.512, 137.519, 132.050, 131.282, 128.894, 128.687, 125.209, 124.008, 112.960, 107.470, 37.805, 24.422, 13.833; ¹⁹F NMR(470.55 MHz, CDCl₃): -61.774(t, *J* = 25.9 Hz, 2F), -110.094(td, *J* = 25.4, 11.3 Hz, 2F), -132.412(d, *J* = 23.1 Hz, 2F), -141.767(m, 2F), -163.069(m, 1F); m. p. (清亮点): 112.78 ℃ (DSC)。

2.4 液晶性能参数测试

选择合适的母体配方,将单体 3PYUQUF 以

5%的比例添加到母体配方中,测试所得混晶的各项性能参数,进而对单体 3PYUQUF 的性能参数进行外推计算^[11]。

表 1 化合物 3PYUQUF 的物理性能测试

Tab.1 Physical properties test of compound 3PYUQUF

配方	Δn	$\Delta\epsilon$
host	0.080 0	5.83
host+3PYUQUF	0.085 8	6.67
3PYUQUF	0.138 0	22.63

3 结果与讨论

笔者在用不同底物为原料,制备二氟甲醚桥键类液晶单体时,发现底物分子结构中氟原子的取代位置不同,在超低温条件下与 $n\text{-BuLi}$ 和 CF_2Br_2 反应后,产物中 $-\text{CF}_2\text{Br}$ 取代产物和 $-\text{Br}$ 取代产物的比例明显不同,反应方程式如图 2 所示。

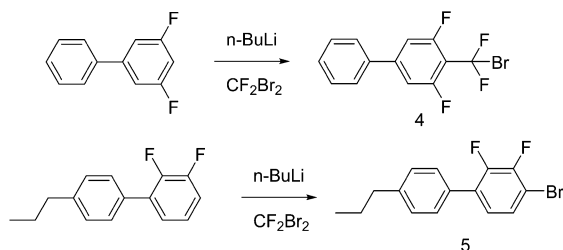


图 2 化合物 4 和 5 的合成路线

Fig.2 Synthesis route of compound 4 and 5

以 3,5-二氟-1,1'-联苯为原料,实验条件同制备化合物 1,在超低温条件下与 $n\text{-BuLi}$ 及 CF_2Br_2 反应,主产物为化合物 4,反应液 GC 主含量为 68.79%, $-\text{Br}$ 取代产物 GC 含量为 18.36%。主产物 GC-MS(m/z): 318.2、320.2(1 : 1, M^+), 239.0($\text{M}-\text{Br}$), 189.1($\text{M}-\text{CF}_2\text{Br}$)。

以 2,3-二氟-4'-丙基-1,1'-联苯为原料,实验条件同制备化合物 1,在超低温条件下与 $n\text{-BuLi}$ 及 CF_2Br_2 反应,主产物为化合物 5,反应液 GC 主含量为 57.78%, $-\text{CF}_2\text{Br}$ 取代产物 GC 含量为 34.27%。主产物 GC-MS(m/z): 309.9、311.9

(1 : 1, M^+), 280.9、282.9(1 : 1, $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$), 202.0($\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}$)。

分析上述反应结果的差异性,认为造成上述现象的主要原因是分子结构中成键碳原子上的电子云密度有明显差异。从分子结构上看,成键碳原子邻位有两个氟原子时, $-\text{CF}_2\text{Br}$ 取代产物占优,成键碳原子邻位只有一个氟原子时, $-\text{Br}$ 取代产物占优。在此思路的基础上,设计 2,3,3',5'-四氟-1,1'-联苯作为本文中的起始原料,使其在超低温条件下与 $n\text{-BuLi}$ 及 CF_2Br_2 反应,得到了预期的结果。2,3,3',5'-四氟-1,1'-联苯可利用 3,5-二氟溴苯和 2,3-二氟苯硼酸为原料,通过 Suzuki 偶联反应进行制备。

物理性能测试结果表明,化合物 3PYUQUF 具有良好的低温溶解性,同时具有适中的 Δn 及大的 $\Delta\epsilon$,能够很好的调节混合液晶的各项性能参数,在液晶显示中具有良好的应用前景。

4 结 论

本文以 2,3,3',5'-四氟-1,1'-联苯为原料,合成了新化合物 4'-二氟溴甲基-2,3,3',5'-四氟-4-溴-1,1'-联苯,并以此化合物作为中间体原料,合成了二氟甲醚桥键类液晶单体 3PYUQUF,三步反应总收率为 14.8%。并对中间体产物及目标产物进行了相应的 IR,¹H NMR,¹³C NMR,¹⁹F NMR,GCMS 及 DSC 分析表征。文中通过一步反应同时向分子结构中引入 $-\text{CF}_2\text{Br}$ 和 $-\text{Br}$ 两个不同的官能团,得到了一种新的多卤代联苯类化合物,并用不同底物为原料,验证了产物生成的机理。用此化合物作为通用中间体,可以方便地合成多种二氟甲醚桥键类液晶单体,克服了二氟二溴甲烷方法中反应路线长,原料转化率低,原料无通用性等问题,为此类液晶单体的制备提供了一种新的合成方法。并对目标化合物 3PYUQUF 进行了液晶性能参数的测试, Δn 和 $\Delta\epsilon$ 值分别为 0.1380 和 22.63,良好的液晶性能使其在液晶显示中具有潜在的应用价值。

参 考 文 献:

[1] 高鸿锦.液晶化学[M].北京:清华大学出版社,2011.

GAO H J. *Liquid Crystal Chemistry* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)

- [2] 高媛媛,郑远洋,杜渭松,等.含氟液晶的性能、应用与合成进展[J].液晶与显示,2014,29(2):159-171.
GAO A A, ZHENG Y Y, DU W S, *et al.* Fluorinated liquid crystal properties, application and synthetic progress [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(2): 159-171. (in Chinese)
- [3] 高媛媛,张广平,别国军,等.含炔键大双折射液晶的研究进展[J].液晶与显示,2015,30(1):22-31.
GAO A A, ZHANG G P, BIE G J, *et al.* Research progress of high birefringence liquid crystal containing acetylenic bond [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2015, 30(1): 22-31. (in Chinese)
- [4] 苏新艳,范程士,李继响,等.含亚甲氧基桥键负性单体液晶的制备及性能研究[J].液晶与显示,2016,31(4):353-357.
SU X Y, FAN C S, LI J X, *et al.* Preparation and properties of oxymethylene-bridged negative liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(4): 353-357. (in Chinese)
- [5] 别国军,邓登,栾允海,等.含乙烷桥键负性液晶的合成及性能[J].液晶与显示,2017,32(10):794-798.
BIE G J, DENG D, LUAN Y H, *et al.* Synthesis and properties of ethane-bridged negative liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(10): 794-798. (in Chinese)
- [6] BARTMANN E, HITTICH R, KURMEIER H A, *et al.* Di: fluoro-methylene cpds. - useful as low-viscosity components of liq. crystalline media for liq. crystal and electro = optical display elements: US, DE4006921A1 [P]. 1990-09-20.
- [7] ANDOU T, SHIBATA K, MATSUI S, *et al.* Polyhaloalkyl ether derivatives as well as liquid crystal compositions and liquid crystal display elements containing them; US, EP0844229A1 [P]. 1998-05-27.
- [8] BARTMANN E, TARUMI K. New alpha, alpha-di: fluoro-benzyl ether derivs; US, DE19531165A1 [P]. 1996-03-07.
- [9] MATSUI S, MIYAZAWA K, OHNISHI N, *et al.* Liquid crystal composition and liquid crystal display; US, WO9611994 [P]. 1996-04-25.
- [10] MATSUI S, MIYAZAWA K, OHNISHI N, *et al.* Difluoroxymethane derivative and liquid crystal composition; US, WO9611897[P]. 1996-04-25.
- [11] TANAKA H, ENDOU H. Liquid crystal compound, liquid crystal composition, and liquid crystal display element; JPWO: 2014129268A1 [P]. 2017-02-02.

作者简介:



杨学军(1984—),男,甘肃会宁人,工程师,2006年于四川大学获得学士学位,主要从事光电材料及医药中间体的研发和生产工作。E-mail:yxj_19840@163.com