

文章编号:1007-2780(2013)06-0843-06

双环己基含氟二苯乙炔类负性液晶的合成及应用

曹秀英¹, 赵 敏¹, 戴修文², 闻建勋^{2*}

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237, E-mail: xiuyingcao26@126.com;

2. 上海天问化学有限公司, 上海 200232)

摘 要: 设计并合成了 4 个双环己基含氟二苯乙炔类负性液晶化合物。4 个化合物的相变研究是通过偏光显微镜和差示扫描量热仪检测的。合成的液晶化合物都具有高双折射率, 低黏度及高达 270 °C 的清亮点, 只有向列相的液晶化合物可以用来制备性能良好的高双折射率混合物液晶, 也可用于自适应光学系统空间光调制器。4 个目标化合物是通过 sonogashira 交叉偶联反应得到的。

关 键 词: 含氟液晶; 二苯乙炔; 双环己基; 负性液晶

中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20132806.0843

Synthesis and Application of Fluorinated Diphenyl Acetylene Negative Liquid Crystals Containing Dicyclohexyl

CAO Xiu-ying¹, ZHAO Min¹, DAI Xiu-wen², WEN Jian-xun^{2*}

(1. School of Chemistry Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China, E-mail: xiuyingcao26@126.com;

2. Shanghai Tianwen Chemical Corporation, Shanghai 200232, China)

Abstract: Four fluorinated diphenyl acetylene negative liquid crystal compounds containing dicyclohexyl were designed and synthesized. Target liquid crystal compounds were measured by polarised optical microscopy and differential scanning calorimetry and their good mesomorphic properties were obtained. The target compounds obtained high birfringence, low rotational viscosity and high clearing point about 270 °C. The nematic liquid crystals could satisfy the requirements of a high temperature component in TFT-LCD, it also could be used in adaptive system like as application in construction of spatial light modulator. Four target compounds were synthesized by sonogashira coupling reaction.

Key words: fluorinated liquid crystals; diphenyl acetylene; dicyclohexyl; negative liquid crystals

1 引 言

液晶平板显示技术已经广泛应用于社会生活之中。特别是进入 21 世纪以来, 由于 TFT 模式液晶显示器在手机、电脑及电视技术中得到普及,

它已经成为平板显示的主流。除此之外, 近几年液晶器件在可见光、近红外及激光波段作为自适应光学系统的调制器技术方面得到发展, 成为一种迅速发展的液晶器件新应用领域^[1]。

TFT 液晶显示器主要使用含氟液晶材料, 是

收稿日期: 2013-02-18; 修订日期: 2013-06-05

作者简介: 曹秀英(1989-), 女, 江西景德镇人, 硕士研究生, 主要从事新型含氟液晶的研究。

* 通信联系人, E-mail: wen_jianxun@126.com

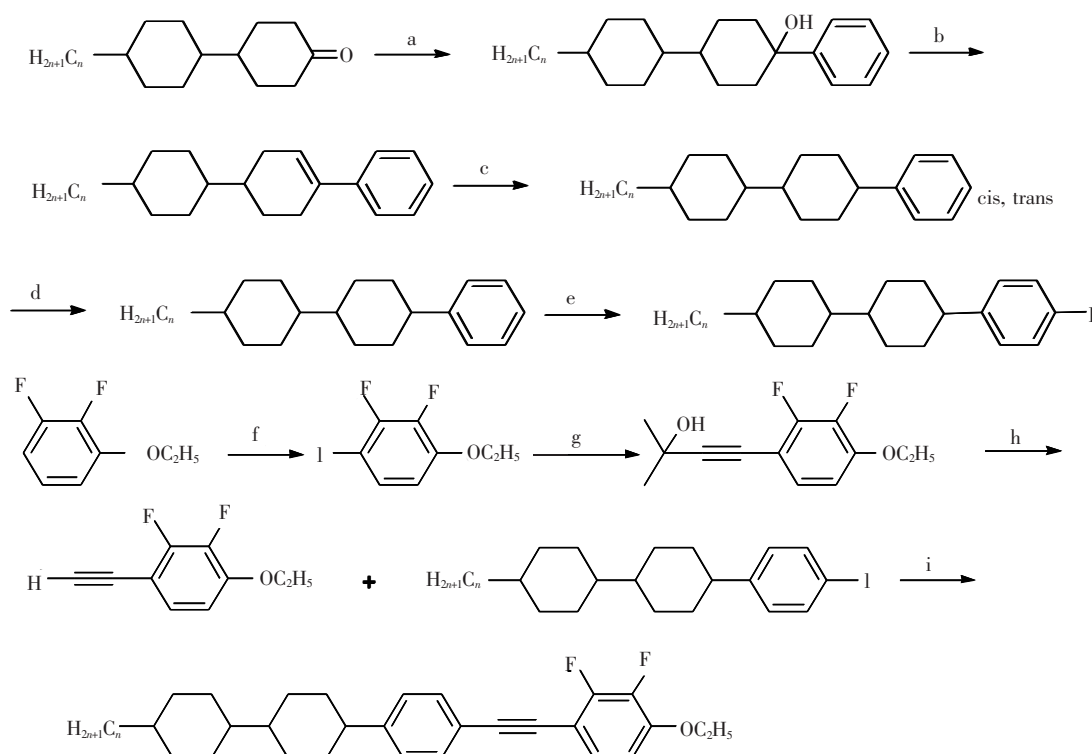
因为氟的引入,使得液晶化合物的稳定性(电压保持率)变高,黏度变低,双折射系数低,对于一级极小(要求 $\Delta n=0.1$)相当合适。具有介电各向异性为负值($\Delta\epsilon<0$)的向列型液晶是液晶材料的一个重要组成群体^[2],它可以用于垂直排列型(VA)^[3],面内开关型(IPS)^[4]和电控双折射型(ECB)^[5]液晶模式中,制造大屏幕有源矩阵显示器。另外,高双折射率($\Delta n>0.25$)的负性液晶也可作为双频率向列混合物的主要成分,在光子学领域得到重要应用^[6]。迄今研究得知,惟有利用高双折射率的液晶,才可能应用尽可能薄的液晶盒和快速响应的液晶混合物,有可能达到高速响应(液晶盒间隙 $2.5\ \mu\text{m}$,响应时间 $<3\ \text{ms}$),从而满足可见光、近红外光及激光等宽频带自适应光

学系统调制器的要求。含氟二苯乙炔类液晶的许多物理性能可以满足以上要求。例如高双折射率、低黏度、向列相(工作温度区域)宽等等。本文合成了 4 个双环己基取代的含氟二苯乙炔类负性液晶化合物,化合物结构中引入了双环己烷基团,增加了分子的长度,有利于液晶相的形成和得到高的清亮点,且环己烷的共轭性小,可以降低分子的黏度;分子中的二苯乙炔结构可以得到高双折射率和低黏度的液晶化合物。

2 实 验

2.1 合成路线

双环己基含氟二苯乙炔类负性液晶的合成路线如下所示。



其中: $n=2,3,4,5$ 分别略写为 A,B,C,D

2.2 材料制备

实验仪器:Bruker 400(400 MHz)型核磁共振仪,G2577A 型质谱仪,Nicolet M-I 550 型红外光谱仪.XPV-203E 型偏光显微镜,Dimand DSC 型差示扫描热仪。

2.2.1 [1'-羟基-4'-(反式-4''-正丙基环己基)环己基]苯的合成

在氮气保护下,将 $2.37\ \text{g}$ ($0.099\ \text{mol}$) 的镁和 $100\ \text{mL}$ 干燥的四氢呋喃加入 $250\ \text{mL}$ 的三口烧

瓶中,从滴液漏斗中滴加 $14.85\ \text{g}$ ($0.094\ \text{mol}$) 的溴苯,5 min 后升温,30 min 后滴完,继续搅拌 1 h,得到棕黑色液体,待用。

将 $20.6\ \text{g}$ ($0.085\ \text{mol}$) 的 4'-正丙基双环己酮和 $50\ \text{mL}$ 的四氢呋喃加入 $250\ \text{mL}$ 的三口烧瓶中,将制好的格式试剂从 $250\ \text{mL}$ 的常压滴液漏斗中滴入,控制温度在 $40\ ^\circ\text{C}$ 以下,40 min 滴完。并继续反应 3 h。气象跟踪反应完全。滴加 $20\ \text{mL}$ 10% 的盐酸,分液,用 $20\ \text{mL}$ 的己烷萃取水

相,合并有机相,依次用饱和的碳酸氢钠水溶液,食盐水和水各 20 mL 洗涤,得到有机相干燥,旋干,得产物固体 26 g。得率 97.1%。

2.2.2 [4'-(反式-4''-正丙基环己基)环己烯-1'-基]苯的合成

称取 24.5 g(0.078 mol)的[1'-羟基-4'-(反式-4''-正丙基环己基)环己基]苯和 1.6 g 的对甲苯磺酸-水复合物加入 250 mL 的三口烧瓶中,加入 80 mL 的甲苯,搅拌回流,并用分水器分水。反应完全,加入 30 mL 水并搅拌,分液,用甲苯萃取水层,合并有机相。有机相依次用饱和的碳酸氢钠水溶液,食盐水和水洗涤,得有机相干燥,旋干,用石油醚重结晶,得到产品 18 g。得率 78%。

2.2.3 顺反构型混合物 4-正丙基-{顺,反(双环己基)-4-基}苯的合成

称取 18 g(0.061 mol)的[4'-(反式-4''-正丙基环己基)环己烯-1'-基]苯溶于 150 mL 的甲苯中,加入高压反应釜,加催化量的 Pd/C,压入适量压力的氢气,并在 40 °C 下搅拌反应过夜,反应完全,抽滤除去固体残渣,减压蒸馏除去甲苯,得到顺反构型混合物产物 17.7 g。得率 97%。

2.2.4 4-正丙基-{(反式,反式-双环己基)-4-基}苯的合成

在 250 mL 的三口瓶中,加入 17.67 g 的顺反构型混合物 4-正丙基-{(双环己基)-4-基}苯溶于 120 mL 二甲基甲酰胺(DMF)的混合液,再加入叔丁醇钾在氮气保护下,回流 5 h。用色谱跟踪,待顺式异构体转化为反式之后,冷至室温,加入 150 mL 的水,并用 150 mL 的甲苯萃取 2 次。然后分别用 10% 的盐酸、饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,无水硫酸镁干燥。减压蒸馏除去溶剂,得到固体残留物。用乙醇重结晶 2 次,得到白色固体产物 16.7 g,得率 94%。

2.2.5 4-正丙基-{(反式,反式-双环己基)-4-基}碘苯的合成

在 100 mL 的三口瓶中,加入 5 g(16.8 mmol)的 4-丙基-{(反式,反式-双环己基)-4-基}苯,3.05 g(12 mmol)的碘,3.3 g(14.5 mmol)的高碘酸二水复合物。再加入 8 mL 的冰醋酸及 10 mL 的 1,2-二氯乙烷,搅拌,加热回流 5 h。待反应完全后,冷却至室温,加入 10% 的亚硫酸氢钠水溶液 100 mL,搅拌,消除残留的碘。用甲苯萃

取,得到有机相,用盐水洗两次。将有机相用硫酸镁干燥。减压除去溶剂,得到固体残留物。用乙醇:乙酸乙酯(10:1)混合溶液重结晶,得产品 5 g,得率 70%。

2.2.6 2,3-二氟-4-乙氧基碘苯的合成

将 10 g(0.063 mol)的 2,3-二氟乙氧基苯和 70 mL 干燥的四氢呋喃在氮气保护下加入 250 mL 的三口烧瓶中,机械搅拌,降温至 -78 °C 以下,滴加 40 mL(2M)的正丁基锂,20 min 滴完,控制温度在 -70 ~ -80 °C 反应 1.5 h,自动升温至 -60 °C 时滴加 20 g(0.079 mol)碘溶于 50 mL THF 的溶液,40 min 滴完,控制温度在 -60 ~ -70 °C 反应 2 h,停止反应,自动升温至常温,加饱和的氯化铵水溶液 200 mL,分层,无机相用乙酸乙酯提取两次,合并有机相,并用亚硫酸氢钠水溶液洗 3 次,水洗两次,得有机相用无水硫酸镁干燥,水泵减压蒸馏除去溶剂,油泵减压蒸馏,收集馏分 84~88 °C/2 mmHg,得粗产品 9.5 g,再用石油醚重结晶得白色固体产品 7.1 g。得率 39%。

2.2.7 1,1-二甲基-3-(2,3-二氟-4-乙氧基苯)-2-丙炔-1-醇的合成

将 4 g(0.014 mol)的 2,3-二氟对乙氧基碘苯,1.5 g(0.018 mol)的 1,1-二甲基-2-丙炔-1-醇,100 mg 的二氯二(三苯基磷)钼,120 mg 的碘化亚铜和 80 mL 的三乙胺在氮气保护下加入 100 mL 的三口烧瓶中,磁力搅拌,温度控制在 40 °C 左右反应 3 h,TLC 跟踪反应完全,冷却,抽滤,固体用乙酸乙酯洗,得母液减压蒸去溶剂,用乙酸乙酯:正己烷=5:1 的淋洗剂过柱子,得黄色液体产物 3.2 g。得率 95%。

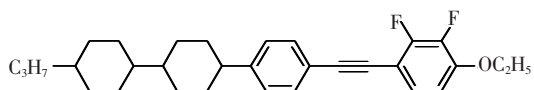
2.2.8 2,3-二氟-4-乙氧基苯乙炔的合成

将 3.29 g(13.7 mmol)的 1,1-二甲基-3-(2,3-二氟-4-乙氧基苯)-2-丙炔-1-醇,0.9 g(16.1 mmol)的氢氧化钾和 80 mL 的甲苯加入 100 mL 的单口烧瓶中,磁力搅拌,回流下反应 3 h,TLC 跟踪反应完全,冷却,抽滤,固体用甲苯洗,得母液减压蒸去溶剂,用石油醚:乙酸乙酯=10:1 的淋洗剂过柱,得黄色液体,冷却结晶,用石油醚重结晶,得白色固体产物 1.14 g,得率 46%。

2.2.9 1-[反式,反式-4'-正丙基或乙基(1,1'-双环己基)-4-基]-4-(4-乙氧基-2,3-二氟苯乙炔基)苯的合成

将 440 mg(1.11 mmol)的 4-丙基或乙基-

{(反式,反式-双环己基)-4-基}碘苯, 182 mg (0.83 mmol) 的 2,3-二氟-4-乙氧基苯乙炔, 45 mg 的二氯二(三苯基磷)钼, 100 mg 的碘化亚铜和 60 mL 的三乙胺在氮气保护下加入 100 mL 的三口烧瓶中, 磁力搅拌, 回流下反应 4 h, TLC 跟踪反应完全, 冷却, 抽滤, 固体用乙酸乙酯洗, 得母液用水洗 3 次, 得有机相用无水硫酸钠干燥, 减压蒸去溶剂, 用石油醚: 甲苯=8:1 的淋洗剂过柱, 得白色固体粗产物用乙醇/甲苯重结晶, 得 0.30 g 白色固体产物 B, 得率 63%, 产物 B 的分子式、MS 数据和 NMR 数据如下:

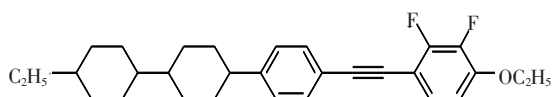


MS (m/z , %): 464.3 (M⁺, 100.00), 464.3 (100.00);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.81 (t, $J=7.2$ Hz, 5H), 0.88~1.01 (m, 3H), 1.08~1.09 (m, 6H), 1.18~1.27 (m, 2H), 1.33~1.41 (m, 5H), 1.65~1.85 (m, 8H), 2.34~2.42 (m, 1H), 4.07 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.60~6.64 (m, 1H), 7.08~7.12 (m, 3H), 7.38 (d, $J=8.0$ Hz, 2H)。

2.2.10 1-[反式,反式-4'-乙基(1,1'-双环己基)-4-基]-4-(4-乙氧基-2,3-二氟苯乙炔)苯的合成

投料: 448 mg (1.13 mmol) 4-乙基基-{(反式,反式-双环己基)-4-基}碘苯, 200 mg (1.10 mmol) 2,3-二氟-4-乙氧基苯乙炔, 60 mg 二氯二(三苯基磷)钼, 150 mg 碘化亚铜, 70 mL 三乙胺, 产量: 0.33 g, 产率: 65%。合成的产物 A 的分子式、MS 数据和 NMR 数据如下:

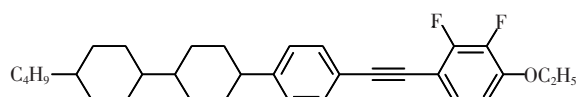


MS (m/z , %): 450.3 (M⁺, 100.00), 450.3 (100.00);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.78~0.82 (m, 5H), 0.89~1.03 (m, 3H), 1.08~1.19 (m, 6H), 1.33~1.42 (m, 5H), 1.66~1.86 (m, 8H), 2.35~2.42 (m, 1H), 4.07 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.60~6.64 (m, 1H), 7.08~7.13 (m, 3H), 7.38 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

2.2.11 1-[反式,反式-4'-正丁基(1,1'-双环己基)-4-基]-4-(4-乙氧基-2,3-二氟苯乙炔)苯

投料: 480 mg (1.13 mmol) 4-正丁基-{(反式,反式-双环己基)-4-基}碘苯, 200 mg (1.10 mmol) 2,3-二氟-4-乙氧基苯乙炔, 60 mg 二氯二(三苯基磷)钼, 150 mg 碘化亚铜, 70 mL 三乙胺, 产量 0.30 g, 产率 61%。合成的化合物 C 的分子式、MS 数据和 NMR 数据如下:

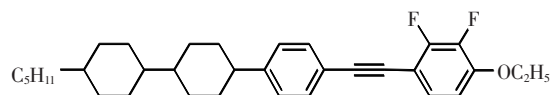


MS (m/z , %): 478.3 (M⁺, 100.00), 478.3 (100.00);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.78~0.83 (m, 5H), 0.88~1.01 (m, 3H), 1.07~1.09 (m, 6H), 1.18~1.22 (m, 4H), 1.34~1.41 (m, 5H), 1.65~1.85 (m, 8H), 2.34~2.42 (m, 1H), 4.07 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.60~6.64 (m, 1H), 7.08~7.12 (m, 3H), 7.38 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

2.2.12 1-[反式,反式-4'-正戊基(1,1'-双环己基)-4-基]-4-(4-乙氧基-2,3-二氟苯乙炔)苯

投料: 497 mg (1.13 mmol) 4-正戊基基-{(反式,反式-双环己基)-4-基}碘苯, 200 mg (1.10 mmol) 2,3-二氟-4-乙氧基苯乙炔, 60 mg 二氯二(三苯基磷)钼, 100 mg 碘化亚铜和 70 mL 的三乙胺, 产量: 0.40 g, 产率: 79%。合成的化合物 D 的分子式、MS 数据和 NMR 数据如下:



MS (m/z , %): 492.3 (M⁺, 100.00), 492.3 (100.00);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.78~0.83 (m, 5H), 0.89~0.98 (m, 3H), 1.08~1.10 (m, 6H), 1.15~1.26 (m, 6H), 1.34~1.42 (m, 5H), 1.65~1.86 (m, 8H), 2.35~2.41 (m, 1H), 4.07 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.60~6.64 (m, 1H), 7.08~7.12 (m, 3H), 7.38 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

3 相变研究与讨论

本文合成 4 个液晶化合物,如图 1。

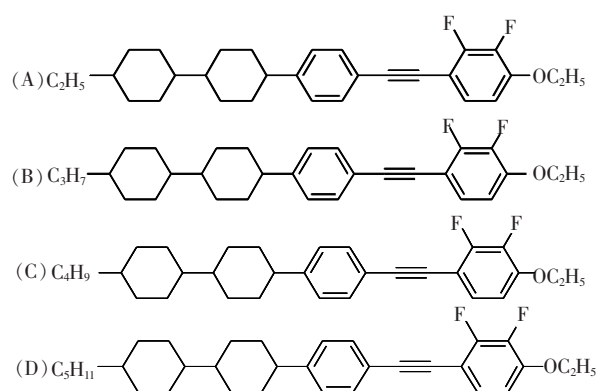


图 1 目标化合物的分子结构

Fig. 1 Structure of target compounds

表 1 目标化合物的相变研究结果

Table 1 Transition temperature /($^{\circ}\text{C}$) of target compounds

Compound	Transition Temperature /($T/^{\circ}\text{C}$)
A	Cr 146.20 N 265.20 I 262.50 N 133.82 Cr
B	Cr 154.95 N 271.00 I 269.20 N 142.76 Cr
C	Cr 118.61 S 153.24 N 241.83 I 237.50 N 149.29 S 101.97 Cr
D	Cr 107.75 S 160.09 N 259.54 I 258.28 N 158.77 S 78.63 Cr

注:Cr:晶体;S:近晶相;N:向列相;I:各向同性液体

由于化合物 A 和化合物 B 两个液晶化合物只有向列相,分子中的二氟二苯乙炔结构的引入使得分子的清亮点和双折射率比较高,侧位氟的引入使得分子黏度降低^[7],两个环己烷的引入进一步降低了分子的黏度,所以可作为 TFT-LCD 的高温组分。侧边的 2,3-二氟取代基虽然增加了分子的极性,但是增加分子间的距离,降低分子间引力,还是有利于产生向列相^[8]。化合物 A 和化合物 B 的条件也满足自适应光学系统的要求,可应用于自适应光学调制器。

通过偏光显微镜和差示扫描量热仪(DSC)检测我们发现 A 和 B 两个化合物都为向列相液晶,表 1 为两个液晶化合物的相变温度数据。

从上面的测试结果和数据可以看出,4 个目标化合物都具有很高的清亮点,液晶的清亮点都具有奇偶效应,当尾部烷基链为偶数时化合物比尾部烷基链为奇数时化合物清亮点高。对于化合物 A 和化合物 B,在偏光显微镜上观察只有向列相的纹影结构,分子的清亮点分别为 265.2 $^{\circ}\text{C}$ 和 271.0 $^{\circ}\text{C}$ 左右,但是 DSC 谱图上并没有清亮点的相变峰出现,可能是在清亮点时焓变太小和 DSC 的灵敏度不高,导致 DSC 谱图上没有出峰。对于化合物 C 和 D,由于液晶尾部烷基链的增长,导致出现了近晶相。

5 结 论

将环己基与含氟二苯乙炔基结合有可能形成清亮点高的液晶化合物。液晶相的种类对端基的长度变化比较敏感。长的末端基会有利近晶相的形成。二氟取代基有利向列相形成,单一的向列相高温液晶化合物 A, B, 可以作为混合液晶有效高温组分使用。

致谢:感谢上海晶盛化工有限公司范程士工程师与李继响工程师在研究中的热情帮助。

参 考 文 献:

- [1] Wen C H, Wu S T. Dielectric heating effects of dual-frequency liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(23):231104 (1-3).
- [2] Dziaduszek J, Kula P, Dańbrowski R. General synthesis method of alkyl-alkoxy multifluorotolanes for negative high birefringence nematic mixtures [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(2): 239-247.
- [3] Ishinabe T, Miyashita T, Uchida T. Wide-viewing-angle polarizer with a large wavelength range [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(7A):4553-4558.

- [4] Oh-e M, Kondo K. Electro-optical characteristics and switching behavior of the in-plane switching mode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(26):3895-3897.
- [5] Itoh Y, Seki H, Uchida T, *et al.* A double-layer electrically controlled birefringence liquid-crystal display with a wide-viewing-angle cone [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(7B):L1296 - L1299.
- [6] 张然,彭增辉,刘永刚,等. 高低黏度液晶的合成及性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(6): 789-793.
- [7] Nabor M F, Nguyen H T, Destrade C, *et al.* Synthesis and ferroelectric properties of laterally substituted fluoro liquid crystals derived from 4-mercaptobenzoic acid [J]. *Liq. Cryst.*, 1991, 10(6):785-797.
- [8] Li H F, Wen J X. Fluorinated tolan-type nematic mesogens containing a 1,3-dioxan unit [J]. *Liquid Crystals*, 2001, 28(6):913-917.

《中国光学》征稿启事

《中国光学》，双月刊，A4 开本；刊号：ISSN 2095-1531/CN22-1400/O4；国内外公开发行，邮发代号：国内 12-140，国外 BM6782。

★中国科技核心期刊

★荷兰 Scopus 数据库源期刊

★中国光学学会会刊

★美国《化学文摘》(CA)源期刊

★中国学术期刊(光盘版)源期刊

★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊

★万方数字化期刊全文数据库源期刊

★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊

★中国科技期刊数据库源期刊

★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容：基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型：学术价值显著、实验数据完整的原创性论文；研究前景广阔，具有实用、推广价值的技术报告；有创新意识，能够反映当前先进水平的阶段性研究简报；对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告；以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿，洽谈合作。

主管单位：中国科学院

主办单位：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版：《中国光学》编辑部

投稿网址：<http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址：chineseoptics@ciomp.ac.cn, zggxcn@126.com

联系电话：(0431)86176852; (0431)84627061 **传 真：**(0431)84613409

编辑部地址：长春市东南湖大路 3888 号(130033)

《中国光学》编辑部