

文章编号: 1007-2780(2011)01-0005-04

芳环上氟原子对手性液晶分子扭曲力的影响

李 辉¹, 杜渭松^{1*}, 李 建¹, 邓 登¹, 于倩倩², 王 艳³

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 西安北方惠安化学工业公司, 陕西 西安 710302; 3. 宝鸡文理学院 化学系, 陕西 宝鸡 721007)

摘要: 通过 Mitsunobu 反应合成了一系列手性液晶, 收率 63%~71%, 并通过¹H NMR、MS、IR 对其结构进行了表征。结合 DSC 和 POM 研究了目标化合物的介晶性。利用 Cano's wedge 法研究了目标化合物的扭曲力, 发现随着手性中心邻近芳环上氟原子数的增多, 手性液晶分子的扭曲力显著增大。实验结果表明, 氟原子的引入影响了碳氧单键的自由旋转, 导致手性液晶分子具有较少构象异构体, 从而表现出大的扭曲力。

关键词: 手性液晶; Mitsunobu 反应; 扭曲力; 构象异构体

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20112601.0005

Influence of Fluorine Atom Attached to Aromatic Ring on Helical Twisting Power of Chiral Liquid Crystals

LI Hui¹, DU Wei-song^{1*}, LI Jian¹, DENG Deng¹, YU Qian-qian², WANG Yan³

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Xi'an North Hui'an Chemical Industries Co. Ltd., Xi'an 710302, China;

3. Baoji College of Arts and Sciences, Baoji 721007, China)

Abstract: A series of chiral liquid crystals were synthesized through Mitsunobu reaction and the yields varied from 63% to 71%. The compounds were characterized by IR, ¹H NMR, MS. The mesomorphic property of objective compounds was investigated by DSC and POM. The helical twisting power (HTP) was determined by Cano's wedge method. It was found that HTP increased with the increase of the number of Fluorine atom attached to aromatic ring. The inducing of fluorine atom to aromatic ring influence the rotation of C—O bond, then chiral molecule has small number of conformation and exhibits high HTP.

Key words: chiral liquid crystals; Mitsunobu reaction; helical twisting power; conformational isomers

1 引 言

手性液晶是液晶中重要的一种类型, 它的加入能够诱导向列相液晶转变为胆甾相^[1-2], 在显示、电子、生物学等领域有着重要的用途^[3-5]。扭曲力(HTP)是评价手性添加剂扭曲能力的重要

参数, 近年来, HTP 与分子结构的关系已成为人们研究的热点。G. W. Gray^[6]等合成了一系列以氰基联苯为骨架的手性添加剂, 发现 HTP 的大小取决于手性中心距离刚性芳核的距离, 而受手性基团的影响较小。Adam Januszko^[7]等以苯环、双环[2.2.2]辛烷、碳硼烷为对象, 研究了手性

收稿日期: 2010-06-04; 修订日期: 2010-07-12

基金项目: 国防基础科研项目资助项目(No. C0920060318)

作者简介: 李辉(1984—), 男, 陕西渭南人, 助理工程师, 主要从事液晶材料合成工作。

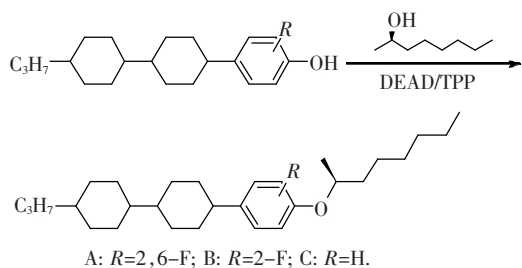
* 通讯联系人, E-mail: saviola1984@163.com

基团连接的环体系的变化对 HTP 的影响,其中含有苯环的手性添加剂具有最大的 HTP,研究认为环的大小和双轴性影响着 HTP 的大小,HTP 随环的增大和双轴性的变小而减小。Kaoru Fukuda^[8]等通过对手性偶氮苯结构的化合物的研究发现分子长宽比 L/D 也是影响 HTP 的因素之一,具有大的长宽比的手性分子表现出大的 HTP。

关于氟原子对手性液晶分子 HTP 的影响的研究尚未见诸报道。本文以 (R) -2-辛醇为手性中心合成了一系列以双环己烷苯为骨架的手性液晶分子,结合差示扫描量热仪(DSC)及偏光显微镜(POM)研究了目标化合物的介晶性,通过 Cano's wedge 法^[9-10]测定了目标化合物的 HTP,考察了手性中心邻近芳环上氟原子数目的变化对 HTP 的影响。

2 实 验

本文所涉及的手性液晶分子的合成路线如下。



2.1 仪器与试剂

目标化合物的核磁共振氢谱采用 Bruker-AV500 型核磁共振仪测定, $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标;红外光谱采用美国 Nicolet 公司 6SXR-FTIR 型红外光谱仪测定, KBr 涂片;质谱采用 Thermo TRACE DSQ 气质联用仪测定;化合物纯度采用日本岛津 GC-14 气相色谱仪测定(DB-1 毛细管柱, 氢火焰检测器);比旋光度采用上海索光光电技术有限公司 WZZ-2A 数显自动旋光仪测定;扭曲力采用 KCRK-07 楔形盒、长方 XPN-203 偏光显微镜和 JVC TK-C921EC(A) 彩色摄像机测定。

实验中使用的 4-[反式-4'-(反式-4''-正丙基环己基)-环己基]-2,6-二氟苯酚、4-[反式-4'-(反式-4''-正丙基环己基)-环己基]-2-氟苯酚和 4-[反式-4'-(反式-4''-正丙基环己基)-环己基]苯酚均为自制,三苯基磷(AR)、偶氮二甲酸二乙酯、 (R) -2-

辛醇、无水硫酸镁、四氢呋喃、二氯甲烷和正己烷均为工业品。

2.2 目标化合物的合成

2.2.1 (S) -4-[反式-4'-(反式-4''-丙基环己基)-环己基]-1-(1-甲基庚氧基)-2,6-二氟苯(化合物 A)的合成

在氮气保护下向 250 mL 三口瓶中加入 5 g (15 mmol) 4-[反式-4'-(反式-4''-正丙基环己基)-环己基]-2,6-二氟苯酚, 4.7 g 三苯基磷 (18 mmol), 80 mL THF 使其溶解, 室温下滴加 3.1 g 偶氮二甲酸二乙酯 (18 mmol), 加完后室温搅拌 50 min, 然后滴加 2.3 g (18 mmol) (R) -2-辛醇, 室温反应 3 h。加入 100 mL 水终止反应, 100 mL 二氯甲烷萃取两次, 合并水洗, 无水硫酸镁干燥, 滤去干燥剂, 浓缩得黄色蜡状固体。过硅胶柱, 以 $V(\text{正己烷}):V(\text{二氯甲烷})=40:1$ 的混合溶剂洗脱得无色蜡状固体 4.4 g。气相色谱纯度(GC)为 99.9%, 收率为 65.5%, $[\alpha]_D^{25} = -6.6$ 。

IR(ν): 2 921, 2 851, 1 583, 1 514, 1 440, 1 378, 1 024, 846 cm^{-1} 。

1H NMR(δ): 0.859~0.888(m, 8H), 0.952~1.062(m, 3H), 1.113~1.158(m, 6H), 1.244~1.315(m, 13H), 1.383~1.595(m, 3H), 1.714~1.896(m, 9H), 2.330~2.378(m, 1H), 4.166~4.227(m, 1H), 6.690~6.734(d, 2H, $^3J = 9$ Hz)。

MS(70 eV) m/z (%): 336(100), 212(4), 169(7), 156(37), 143(22), 83(14), 69(27)。

2.2.2 (S) -4-[反式-4'-(反式-4''-丙基环己基)-环己基]-1-(1-甲基庚氧基)-2-氟苯(化合物 B)的合成

参考 2.2.1 的步骤进行合成, 收率 63.6%, 气相色谱纯度 99.7%, $[\alpha]_D^{15} = +2.2$ 。结构表征数据如下:

IR(ν): 2 918, 2 850, 1 582, 1 514, 1 447, 1 377, 1 121, 863 cm^{-1} 。

1H NMR, (δ): 0.860~0.889(m, 8H), 0.960~1.042(m, 3H), 1.119~1.158(m, 6H), 1.277~1.537(m, 16H), 1.553~1.900(m, 9H), 2.336~2.391(m, 1H), 4.239~4.300(m, 1H), 6.832~6.921(m, 3H)。

MS(70 eV) m/z (%): 318(100), 151(12), 138(52), 125(23), 83(14)。

2.2.3 (S)-4-[反式-4'-(反式-4"-丙基环己基)-环己基]-1-(1-甲基庚氧基)苯(化合物 C)的合成

参考 2.2.1 的步骤进行合成,收率 71.2%,气相色谱纯度 99.6%, $[\alpha]_D^{25} = +5.3$ 。结构表征数据如下:

IR(ν): 3 033, 2 918, 2 846, 1 611, 1 580, 1 512, 1 452, 1 375, 826 cm^{-1} 。

$^1\text{H NMR}(\delta)$: 0.874~0.903(m, 8H), 0.963~1.086 (m, 3H), 1.127~1.158 (m, 6H), 1.264~1.465 (m, 16H), 1.511~1.905 (m, 9H), 2.352~2.402 (m, 1H), 4.259~4.320 (m, 1H), 6.799(d, 2H, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$), 7.090 (d, 2H, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$)。

MS(70 eV) m/z /(%): 412 (6, M^+), 300 (100), 175(4), 133(37), 120(59), 107(42), 83 (10), 69(23)。

2.3 目标化合物的性能研究

2.3.1 介晶性研究

对目标化合物进行 DSC 分析,高纯氮气氛围保护,升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。在带热台的正交偏光显微镜下观察液晶的织构图。

2.3.2 扭曲性能研究

选择 2CCPF2、3CCPF2、5CCPF2 三个液晶单体,按质量比 1:1:1 配制成母液晶(如表 1 所示)。将目标化合物加入主体液晶(质量分数为 1%),加热到各向同性状态,充分混合,待降至室温后,灌入楔形盒。静置 0.5 h,将灌好的楔形盒放置在偏光显微镜下测量 Cano 线的间距 α ,测试温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。螺距可由式(1)得出:

$$P = 2\alpha \tan \theta \quad (1)$$

其中 θ 为楔形盒的楔形角, α 为相邻两条 Cano 线间的距离。得出螺距后,即可算出扭曲力 HTP 的

表 1 母液晶的组成

Table 1 Composition of host liquid crystals

组分	结构式	所占比例(%)
2CCPF2		33.33
3CCPF2		33.33
5CCPF2		33.33

数值:

$$F_{\text{HTP}} = 1/Pc \quad (2)$$

c 为手性添加剂的质量分数。

3 结果与讨论

3.1 芳环上氟原子对目标化合物介晶性的影响

结合 DSC 图和液晶织构图可以确定化合物的相变区间和相态,如表 2 所示,部分目标化合物的织构见图 1。由表 2 中数据可以看出,目标化合物 A、B、C 的清亮点具有一定的规律性,随着氟原子数的减少,清亮点呈上升趋势,这可能是由于氟原子的存在影响了液晶分子的共面性,其较大的电负性也使分子间相互作用力有所下降。此外,含有两个氟原子的 A 出现近晶相,这是由于液晶相态的形成主要由侧向和纵向引力的相对强弱决定,氟原子的存在导致侧向引力强,分子易形成平行层状排列形成近晶相。

表 2 目标化合物的相变数据

Table 2 Phase transition date of objective compounds

目标化合物	相变
A	C 29.5 S 42.7 Ch 76.5 I (文献 K 29 SL 42 Ch 73.8 I ^[11])
B	C 18.0 Ch 84.3 I
C	C 23.5 Ch 115.8 I



A 的扇形织构(降温至 $34.9 \text{ }^\circ\text{C}$)



A 的菊花状螺旋织构
(降温至 $60.0 \text{ }^\circ\text{C}$)



B 的指纹织构(升温至 $84.4 \text{ }^\circ\text{C}$)



C 的指纹织构(升温至 $113.9 \text{ }^\circ\text{C}$)

图 1 目标化合物的织构图($\times 200$)

Fig. 1 Texture of objective compounds($\times 200$)

3.2 手性中心邻近芳环上氟原子数对扭曲力的影响

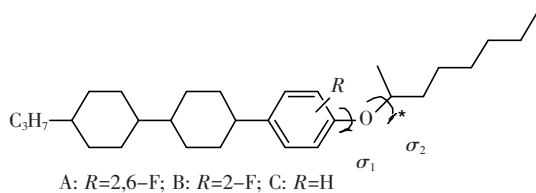
目标化合物 HTP 的测定结果见表 3。目标

表 3 目标化合物 HTP 的测定结果

Table 3 HTP of the objective compounds

目标化合物	$P(\mu\text{m})$	HTP(μm^{-1})
A	8.64	11.63
B	18.50	5.41
C	74.35	1.35

化合物 A、B、C 的芳环上分别含有 2, 1, 0 个氟原子, 苯环上氟原子二取代的 A 有最大的扭曲能力(达 $11.63 \mu\text{m}^{-1}$), 而苯环上没有氟原子取代的 C 扭曲能力为最小(仅为 $1.35 \mu\text{m}^{-1}$)。结果表明, 手性中心的邻近芳环结构对 HTP 的大小有着重要的影响, 随着手性中心邻近芳环上氟原子数的增多, 手性液晶分子的扭曲力显著增大。目标化合物分子骨架和手性中心通过两个 $\sigma(\text{C}-\text{O})$ 键相连接, 如图 2 所示。我们认为, 手性碳原子邻近芳环上 F 原子的引入影响了 σ_1 、 σ_2 的旋转, 进而影响手性液晶分子构象异构体的数量, 使得 A、B 具有少的构象异构体, 从而表现出大的扭曲力。



A: R=2,6-F; B: R=2-F; C: R=H

图 2 目标化合物分子骨架和手性中心由两个可以自由旋转的 $\sigma(\text{C}-\text{O})$ 相连接Fig. 2 Skeleton and chiral centre of objective compounds were connected by two $\sigma(\text{C}-\text{O})$ bonds

4 结 论

以(R)-2-辛醇为手性中心, 利用 Mitsunobu 反应室温下合成了 3 个手性液晶分子, 反应收率为 63%~71%。研究了目标化合物的介晶性, 其相变过程中均有胆甾相存在; 此外, 氟原子的存在导致侧向引力强, 分子易形成平行层状排列而出现近晶相, 但同时清亮点有所下降。研究了手性中心邻近芳环结构变化对扭曲力大小的影响, 发现氟原子的引入能够显著提高扭曲力, 这对设计合成新型手性添加剂具有重要的指导意义。

参 考 文 献:

- [1] Finkenzeller U, Plach H J. Performance of chiral dopants in nematic mixtures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1988, 6(3):87-93.
- [2] 李辉, 杜渭松, 李建. 显示液晶用手性添加剂材料进展 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(1):26-33.
- [3] Lee H J, Jin Z X, Aleshin A N, *et al.* Dispersion and current-voltage characteristics of helical polyacetylene single fibers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(51):16722-16723.
- [4] Peelers E, Christiaans M P T, Janssen R A J, *et al.* Circularly polarized electroluminescence from a polymer light-emitting diode [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(41):9909-9910.
- [5] Li W, Wang H L. Oligomer-assisted synthesis of chiral polyaniline nanofibers. [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(8):2278-2279.
- [6] Gray G W, McDonnell D W. Optically active cynobiphenyl compounds and liquid crystal materials and devices containing them: GB,1556994 [P]. 1979-12-05.
- [7] Januszko A, Kaszynski P, Drzewinski W. Ring effect on helical twisting power of optically active mesogenic esters derived from benzene, bicyclo[2. 2. 2] octane and p-carborane carboxylic acids [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16(5):452-461.
- [8] Fukuda K, Suzuki H, Tokita M, *et al.* New optically active imine dopants derived from (R)-(+)-1-(1-naphthyl) ethylamine: Relation between their large helical twisting power and internal rotation potential profiles [J]. *Theochem*, 2007, 821(1):95-100.
- [9] Akagi K, Guo S X, Mori T, *et al.* Synthesis of helical polyacetylene in chiral nematic liquid crystals using crown ether type binaphthyl derivatives as chiral dopants [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(42):14647-14654.
- [10] 原小涛, 曹晖, 杨洲, 等. 一种手征向列相液晶的螺旋性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(4):404-408.
- [11] Detlef P. Chiral 2,6-difluorobenzene derivatives; DE,4322905 [P]. 1994-01-27.