

文章编号: 1007-2780(2010)04-0473-04

2,3,4-三氟苯乙炔类液晶的合成

韩耀华, 赵利峰, 丁兴立, 杜增深, 杨月会

(石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091, E-mail: hanyahua@slichem.com)

摘 要: 以 2,3,4-三氟苯胺为原料, 经桑德迈尔反应合成出 2,3,4-三氟碘苯, 2,3,4-三氟碘苯和 2-甲基-3-丁炔-2-醇在四(三苯基膦)钯催化下合成 4-(2,3,4-三氟苯)-2-甲基-3-丁炔-2-醇。4-(2,3,4-三氟苯)-2-甲基-3-丁炔-2-醇在氢氧化钾作用下生成 2,3,4-三氟苯乙炔。2,3,4-三氟苯乙炔与 6 种碘代苯发生 Sonogashira 反应, 合成出 6 种 2,3,4-三氟二苯乙炔类液晶化合物。进行了产品结构标定以及参数的测定, 确定了化合物具有较大的光学各向异性(Δn), 较宽的相变温度范围。

关 键 词: 含氟液晶; 二苯乙炔; Sonogashira 偶联反应

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Synthesis and Properties of 2,3,4-Trifluorotolane Liquid Crystal Compounds

HAN Yao-hua, ZHAO Li-feng, DING Xing-li, DU Zeng-shen, YANG Yue-hui

(Shijiazhuang Chenzhi Yonghua Display Material Co. Ltd.,

Shijiazhuang 050091, China, E-mail: hanyahua@slichem.com)

Abstract: 2,3,4-trifluoroiodobenzene is prepared with 2,3,4-trifluorophenylamine by sandmeyer reaction. 4-(2,3,4-Trifluorophenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol is prepared with 2,3,4-trifluoroiodobenzene and 2-methyl-3-butyn-2-ol. 2,3,4-trifluorophenylacetylene is prepared with 4-(2,3,4-trifluorophenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol and potassium hydroxide in paraffin oil. Six derivatives of 2,3,4-trifluorotolanes are prepared with 2,3,4-trifluorophenylacetylene and six derivatives of iodobenzene by Sonogashira reactions. These compounds not only have large optical anisotropy(Δn), but also have wider nematic phase temperature range by a series photo electricity test and DSC analysis.

Key words: fluorinated liquid crystal; tolanes; Sonogashira cross-coupling reaction

1 引 言

随着信息时代的来临, LCD 产业得到了迅猛的发展, 已经从最简单的电子手表、计算器发展到大尺寸液晶电视。为了满足 LCD 大尺寸、高分辨率的要求, 人们需要不断开发出更先进的新型液晶材料^[1]。

1971 年 J. Malthete 等人首次发表了二苯乙炔类液晶^[2]。由于这些液晶具有碳碳三键, 人们

怀疑它的稳定性; 经历了 14 年后, 它的稳定性得到证实, 并且具有低黏度和大 Δn 。其后新型二苯乙炔类液晶不断被合成出来, 特别是含氟二苯乙炔类液晶, 成为一类被广泛应用的重要液晶材料。国内上海有机所的闻建勋教授在这方面作了大量工作^[3-4]。西安近代化学研究所^[5-6]、清华大学化学系^[7]也对二苯乙炔类液晶开展了研究工作。石家庄永生华清液晶有限公司作为国内最大混

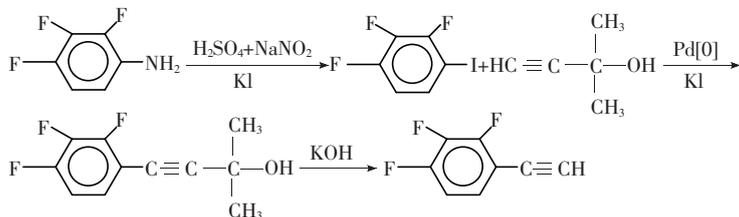
合液晶材料生产企业, 积极开展了这方面的工作, 申请了两项专利^[8-9], 本文在原工作的基础上, 以 2,3,4-三氟苯乙炔为原料, 合成出了 6 种新的二苯乙炔类单晶, 并研究了此类液晶化合物的相关性质。

2 实 验

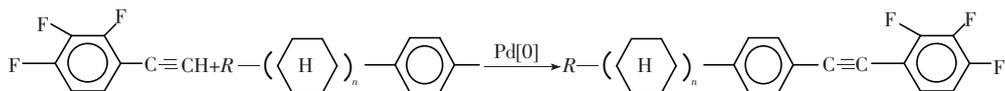
2.1 试剂和仪器

实验中使用的测试仪器主要有 DSC822e 差

(1)



(2)



R 代表烷基, $n=0,1,2$

2.3 2,3,4-三氟苯乙炔类液晶合成

2.3.1 2,3,4-三氟碘苯的合成

在 500 mL 三口瓶中加入 80 mL 水, 搅拌下加入 90 g 浓硫酸, 再滴加 2,3,4-三氟苯胺 22 g, 加热使固体全溶解, 冰盐浴降温至 0 °C 以下滴加 11 g 亚硝酸钠和 40 mL 水配成的溶液, 控温在 0 °C 以下, 加完后搅拌 20 min, 加入 1 g 尿素, 待用。

另一 500 mL 三口瓶中加入 27.4 g 碘化钾和 50 mL 水, 滴加入重氮盐, 约 30 min 加完, 升温 60~70 °C 反应 1 h, 加入 200 mL 二氯甲烷, 分液, 有机相用亚硫酸氢钠溶液洗涤 1 次, 水洗两次蒸干得 34 g 产品。收率: 88%; GC: 92%。

2.3.2 4-(2,3,4-三氟苯)-2-甲基-3-丁炔-2-醇的合成

在 500 mL 三口瓶中加入 2,3,4-三氟碘苯 34 g, 四(三苯基磷)钯 1 g, 碘化亚铜 0.5 g, 三苯基磷 1 g, 三乙胺 100 mL, 甲苯 100 mL 排净体系空气, 开始滴加 2-甲基-3-丁炔-2-醇 20 g, 控温 45 °C, 约 1 h 加完, 在 50 °C 以下搅拌 4 h, 向反应液中加入 200 mL 水, 分液, 水相用 100 mL 甲苯提取一次, 合并有机相水洗至中性, 干燥后蒸干甲苯, 减压收集 116~117 °C/1 330 Pa 馏分 20 g。收率: 71%; GC: 98%。

2.3.3 2,3,4-三氟苯乙炔的合成

在 250 mL 单口瓶中加入 20 g 4-(2,3,4-三

示扫描量热仪, Agilent6890 气相色谱仪, Agilent7890A-5975C 型气质谱联用仪 (GC-MS), NAR-47 型阿贝折射仪; HP-4284 型电容电抗测试仪。

溶剂均为 AR, 2,3,4-三氟苯胺由浙江永太化学有限公司提供, 其他中间体由石家庄永生华清液晶有限公司提供。

2.2 2,3,4-三氟苯乙炔类液晶合成路线

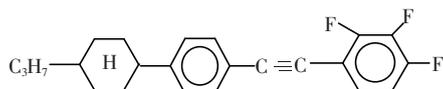
2,3,4-三氟苯乙炔类液晶的合成路线如下:

氟苯)-2-甲基-3-丁炔-2-醇, 氢氧化钾 0.3 g, 液体石蜡 10 mL, 油浴 110 °C 电磁搅拌, 安装好蒸馏装置, 当液相温度达到 85 °C 时, 气相上升至 56 °C, 有丙酮开始馏出。当液相到达 100 °C 时, 停止反应, 改为减压蒸馏, 收集 80~82 °C/12 kPa 馏分 7 g。GC: 97%; 收率: 80%。

2.3.4 2,3,4-三氟 4'-(丙基环己基)二苯乙炔 (M-3) 的合成

在 500 mL 三口瓶中加入 26.5 g 碘代丙基环己基苯, 四(三苯基磷)钯 1 g, 碘化亚铜 1 g, 三乙胺 50 mL, 甲苯 120 mL, 滴加 40 mL 甲苯和 12.5 g 2,3,4-三氟苯乙炔的溶液, 滴加完毕后, 控温 40 °C, 反应 4 h, 加入 200 mL 水, 分液, 甲苯层水洗至中性, 浓缩至干, 用 120 mL 正庚烷重结晶两次得 22 g 产品。收率 72%; GC: 99.9%。

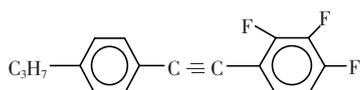
M-3 分子式为:



2.4 其他 5 种系列化合物的合成

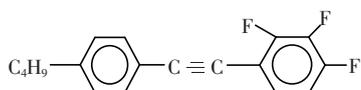
采用与 M-3 同样的合成方法, 合成了另外 5 种系列化合物。

M-1:



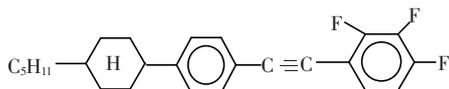
GC:99.9%;收率:72%。

M-2:



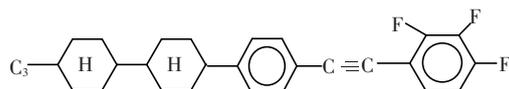
GC:99.9%;收率:70%。

M-4:



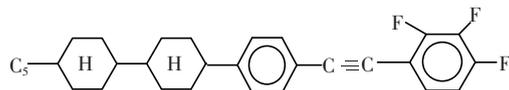
GC:99.9%;收率:73%。

M-5:



GC:99.9%;收率:80%。

M-6:



GC:99.9%;收率:80%。

2.5 化合物 M-1~M-6 的实验数据

化合物 M-1~M-6 的收率、质量分数及 MS 数据如表 1 所示。

表 1 化合物 M-1~M-6 的收率、质量分数及 MS 数据

Table 1 Yields, GC purity and MS data of compounds M-1~M-6

化合物	收率(%)	质量分数(%)	MS 特征离子(M/Z ⁺)及丰度
M-1	72	99.9	274(32.6), 245(100), 225(13.5), 219(12.5)
M-2	70	99.9	288(33.3), 245(100), 225(12.5), 219(11.9)
M-3	72	99.9	356(86.4), 258(100), 245(615), 271(38.5), 232(25.0)
M-4	73	99.9	384(95.8), 258(79.3), 245(69.8), 271(33.3)
M-5	80	99.9	438(100), 258(79.3), 245(76.0), 69(6.25)
M-6	80	99.9	466(100), 245(98.9), 258(92.7), 55(60.9)

质谱分析结果表明所合成化合物的结构是正确的。

3 结果与讨论

3.1 化合物的相变温度

实验中采用 DSC 仪测定化合物的相变温度,加热速率 5 °C/min,通过偏光镜观察化合物的织构,并与液晶的标准相图对照,以确定化合物的相态。

表 2 化合物的相变温度

Table 2 Transition temperatures of compounds

化合物编号	相变温度(°C)
M-1	C 46 I
M-2	C 24 I
M-3	C 88 N 165 I
M-4	C 68 N 163 I
M-5	C 59 S _A 117 S _B 126 N 325 I
M-6	C 77 S _A 137 S _B 179 N 317 I

C 表示晶体;S 表示液晶近晶相;N 表示液晶向列相;I 表示各向同性液体。

3.2 化合物的光电性能

单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)是使用 NAR-47 型阿贝折射仪采用钠光源(589 nm)在 20 °C 温度下测定,单体液晶的电学各向异性($\Delta\epsilon$)采用 HP-4284A 型电容电抗测试仪在 20 °C、1 kHz 下测得的。

液晶的参数如表 3 所示。

3.3 讨论^[10]

(1)从表 1 中可以看出由于含氟原子较多,导致 M-1、M-2 清亮点消失,熔点较低;随着环己基的引入,分子长径比增加,分子刚性增加,因此 M-3、M-4 的熔点、清亮点增加,出现较宽的向列相;M-5、M-6 随着分子长径比的增加出现了近晶相,清亮点进一步增大。

(2)两个苯环之间引入乙炔键,延长了液晶共轭体系,光学各向异性 Δn 值变大,但由于过多引入氟原子使体系的电子云密度降低,使 Δn 值变小。综合作用下,M-1、M-2 受氟原子的影响较大, Δn 值低于 0.25,其他 4 个化合物的 Δn 仍达

表 3 相关液晶参数

Table 3 Parameters of compounds

化合物	光学各向异性			介电各向异性		
	n_o	N_e	Δn	$\epsilon_{//}$	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$
M-1	1.512	1.700 3	0.187 9	11.61	8.03	3.66
M-2	1.522	1.706 2	0.184 2	11.31	8.02	3.29
M-3	1.497	1.752 2	0.255 2	8.29	4.63	3.66
M-4	1.493	1.782 2	0.289 2	7.91	4.43	3.48
M-5	1.489	1.770 2	0.281 2	6.69	3.93	2.76
M-6	1.487	1.780 2	0.293 2	6.39	3.53	2.86

到 0.25 以上。

(3) 几种化合物分子侧向虽有两个氟原子,但由于对位氟原子的影响,并没有使垂直于分子长轴方向的介电各向异性增强,介电各向异性仍为正值。

综上所述,含 2,3,4-三氟苯乙炔类液晶化合物具有较大的光学各向异性和适中的介电各向异性,同时具有较宽的向列相范围,因此可以有效地改善液晶显示器的响应速度。

4 结 论

采用 2,3,4-三氟苯胺为原料,制备了中间体 2,3,4-三氟苯乙炔,与 6 种碘代苯发生 Sonogashira 偶联反应,合成出了 6 种 2,3,4-三氟二苯乙炔类液晶化合物,并进行了产品的结构标定及相关液晶参数的测定,所得液晶化合物有较大的光学各向异性 and 较宽的向列相范围,可广泛应用于 TN、STN 及 TFT 混合液晶中。

参 考 文 献:

- [1] Pauluth D, Tarumi K. Advanced liquid crystals for television [J]. *J. Mater Chem.*, 2004,14(8):1219-1227.
- [2] 黄锡珉,黄辉先,李之熔,译. 液晶器件手册[M]. 北京:航空工业出版社,1992:127-128.
- [3] 闻建勋,李衡峰. 含氟二苯乙炔类化合物制备方法及其用途:中国,CN1271712[P]. 2000-11-01.
- [4] 闻建勋,刘志刚,李衡峰. 一种含烯氧侧链的含氟二苯乙炔类液晶化合物及其制备方法:中国,CN1263927[P]. 2000-08-23.
- [5] 陈新兵,安忠维. 4,4'-双烷基二苯乙炔类液晶的合成 [J]. *精细化工*, 2003,20(1):5-7.
- [6] 王小伟,刘骞峰,高仁孝,等. 二苯乙炔类液晶的合成 [J]. *合成化学*, 2002,10(4):362-365.
- [7] 罗秀军,杨增家. 含氟二苯乙炔类液晶材料合成与性能研究 [J]. *液晶与显示*, 1999,14(2):90-93.
- [8] 刘鑫勤,韩耀华,吕文海,等. 2,3,2',3'-四氟二苯乙炔衍生物其组合物其制备方法及其用途:中国,CN191188A[P]. 2007-02-14.
- [9] 刘鑫勤,李韶辉,员国良,等. 多氟取代二苯乙炔衍生物、含有多氟取代二苯乙炔衍生物的组合物、其制备方法及其用途:中国,CN1911880[P]. 2007-02-14.
- [10] 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):651-655.