

文章编号: 1007-2780(2013)03-0464-03

# 含有 2,3,5,6-四氟亚苯基的 负性液晶合成及液晶性研究

戴修文<sup>1</sup>, 蔡良珍<sup>1</sup>, 闻建勋<sup>2\*</sup>

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237, E-mail: daixiuwen2009@126.com;

2. 上海天问化学有限公司, 上海 200232)

**摘 要:** 设计并合成了两类含氟的负性液晶化合物, 通过偏光显微镜和差示扫描量热仪的检测两类液晶化合物都为向列相液晶, 且具有很好的液晶性能。全氟二苯乙炔类负性液晶具有很高的清亮点和低的黏度; 全氟二苯亚乙基类负性液晶具有很低的黏度和小的双折射率, 前者可作为自适应光学系统空间光调制器液晶材料; 后者可作为 TFT-LCD 混合液晶材料中的减黏部分。两个目标化合物分别是通过 sonogashira 交叉偶联反应和钯催化加氢还原反应得到的。

**关 键 词:** 含氟液晶; 二苯乙炔; 亚乙基; 负性液晶

中图分类号: O753<sup>+</sup>.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132803.0464

## Synthesis and Application of Negative Liquid Crystals Containing 2,3,5,6-Tetrafluorophenylene

DAI Xiu-wen<sup>1</sup>, CAI Liang-zhen<sup>1</sup>, WEN Jian-xun<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemistry Engineering, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China, E-mail: daixiuwen2009@126.com;

2. Shanghai Tianwen Chemical Co. Ltd., Shanghai 200232, China)

**Abstract:** Two kinds of fluorinated negative liquid crystal compounds were synthesized. Two series of nematic liquid crystals were measured by polarised optical microscopy with a heating stage and differential scanning calorimetry and their good mesomorphic properties were observed. For example, the negative liquid crystals introducing 1,4-perfluorophenylene to molecular structure of diphenyl acetylene have high birfringence and low rotational viscosity. The result shows that the liquid crystal compounds with ethylidene bridge could have low birfringence and low viscosity. The first type of compounds could be used in adaptive system like as application in construction of spatial light modulator; the second type of compounds could satisfy the requirements of a low viscosity component in TFT-LCD. Two target compounds were synthesized by sonogashira coupling reaction and then Pd/C catalytic hydrogenation.

**Key words:** fluorinated liquid crystals; diphenyl acetylene; ethylidene; negative liquid crystals

随着液晶平板显示器件的发展, 为了提高 TFT 液晶显示器的速度和改进器黏度视角问题,

开发出了各种模式的液晶显示器。已经实用化的有源矩阵液晶显示器 (AM-LCD) 中, 多数采用的

收稿日期: 2012-01-25; 修订日期: 2012-11-27

作者简介: 戴修文(1987-), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事新型含氟液晶材料的研究工作。

\* 通信联系人, E-mail: wen\_jian\_xun@yahoo.com.cn

是正性液晶。然而,负性液晶也是液晶显示材料的重要组成部分<sup>[1]</sup>,如可以应用于解决广视角问题的 VA-LCD(垂直取向模式)<sup>[2]</sup>与 IPS-LCD(平面内开关模式)<sup>[3]</sup>中和制造大屏幕的 ECB-LCD(电控双折射模式)<sup>[4]</sup>中。而且快速高双折射率的负性液晶也是双频驱动模式(DF)<sup>[5]</sup>液晶材料的重要组成部分而应用于光学系统<sup>[6]</sup>,如制作自适应光学调制器等。液晶材料的温度区间、转变黏度和双折射率是液晶的重要性能参数。为了得到具有好的液晶性能的液晶化合物,本文合成了两类含 2,3,5,6-四氟亚苯基<sup>[7]</sup>的负性液晶化合物,

化合物 A 为全氟二苯乙炔类,化合物 B 为全氟二苯亚乙基类,如图 1。

液晶分子中引入氟原子具有很多优势<sup>[8-9]</sup>:液晶母核的芳环上引入氟原子,可以增加向列相的温度范围,降低液晶的熔点和改善化合物的溶解性能,可以抑制近晶相的形成,有利于向列相的形成,还可以增大分子的极性和降低分子的黏度等。所以我们在两类液晶化合物的苯环侧位上引入了两个氟原子和分子骨架中引入非极性的 2,3,5,6-四氟亚苯基,使得到的液晶分子具有低的黏度和高电压保持率。

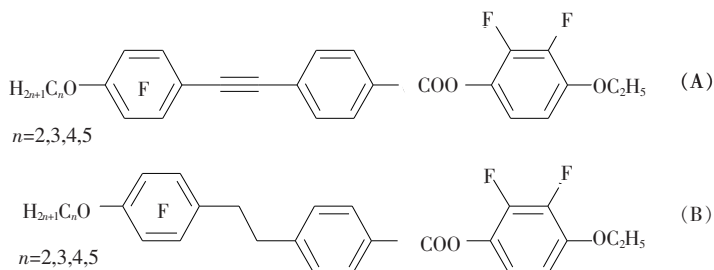


图 1 化合物 A 和化合物 B 的分子结构

Fig. 1 Structure of compounds A and B

通过加热台偏光显微镜和差示扫描量热仪(DSC)检测我们发现 A 和 B 两类化合物都为向列相液晶,如表 1 为两类液晶化合物的相变温度数据:

表 1 化合物 A 和 B 的相变研究结果

Table 1 Transition temperature of compounds A and B

Compounds	<i>n</i>	Transition Temperature/°C
A-2	2	Cr 125.99 N 218.41 I 217.94 N 90.01 Cr
A-3	3	Cr 109.86 N 206.86 I 206.44 N 65.64 Cr
A-4	4	Cr 102.14 N 203.32 I 202.35 N 57.67 Cr
A-5	5	Cr 87.41 N 190.07 I 189.40 N 53.85 Cr
B-2	2	Cr 123.20 I 81.69 N 77.09 Cr
B-3	3	Cr 98.84 I 75.50 N 69.25 Cr
B-4	4	Cr 92.99 I 84.63 N 73.70 Cr
B-5	5	Cr 85.40 I 76.17 N 60.48 Cr

注:Cr:晶体;N:向列相;I:各向同性液体

从表 1 中可以看出:A 类化合物具有很高的清亮点和很宽的向列相液晶范围。随着尾部烷基链增长,分子的熔点和清亮点都相应的降低。以乙炔为链接桥键,由于  $\pi$  电子的相互作用,化合物分子的共轭性增强,分子的极化性增加,得到的向

列相液晶化合物具有很高的热稳定性。分子中引入炔键,还可以降低分子的黏度和提高双折射率,一般二苯乙炔类液晶化合物的双折射率( $\Delta n$ )可以达到 0.25。对于电控双折射(ECB)模式的液晶材料,液晶分子的双折射率( $\Delta n$ )越高,液晶盒的厚度( $d$ )就越薄,液晶器件的响应速度就越快。液晶化合物 A 的低黏度和高双折射率性也符合双频(DF)器件液晶材料的要求,可以应用于光学系统。而对于 TFT-LCD,要求分子的双折射率很低,一般在 0.1,所以二苯乙炔类液晶材料不适用于 TFT-LCD。

我们将化合物 A 通过 Pd/C(钯碳)催化加还原,乙炔键不复存在,得到亚乙基中心桥键的化合物 B。由于化合物 B 分子以亚乙基为中心桥键,分子的共轭性降低,柔韧性比较好,得到液晶化合物 B 的黏度比相应化合物 A 低,响应速度快,更重要的是大大降低了液晶分子的双折射率,有可能满足 TFT-LCD 液晶材料的要求。从表 1 中可以看出,化合物 B 的清亮点比较低,液晶温度范围比较窄,且化合物的相变温度具有奇偶效应,尾部连接的碳原子数为奇数时分子的熔点和清亮点比碳原子数为偶数的低。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Dziaduszek J, Kula P, Dabrowski R, *et al.* General synthesis method of alkyl-alkoxymultifluorotolanes for negative high birefringence nematic mixtures [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(2): 239-247.
- [ 2 ] Ishinabe T, Miyashita T, Uchida T. Wide-viewing-angle polarizer with a large wavelength range [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41: 4553-4558.
- [ 3 ] Oh-e M, Kondo K. Electro-optical characteristics and switching behavior of the in-plane switching mode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67: 3895-3897.
- [ 4 ] 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: L1296 - L1299.
- [ 5 ] Wen C H, Wu S T, Dielectric heating effects of dual-frequency liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86 (23): 231104-231106.
- [ 6 ] 张然, 彭增辉, 刘永刚, 等. 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 ] 黄锡珉. 液晶显示技术的开发和产业化 [J]. *液晶与显示*, 2002, 17(6): 403-415.
- [ 8 ] Hird M, Gray G W, Toyne K J. The synthesis and transition temperatures of some trans-4-alkylcyclohexylethyl-substituted 2,3-difluoro-biphenyls [J]. *Liquid Crystals*, 1992, 11(4): 531-546.
- [ 9 ] Reiffenrath V, Krause J, Plach H J, *et al.* New liquid-crystalline compounds with negative dielectric anisotropy [J]. *Liquid Crystals*, 1989, 5(1): 159-170.