



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610017096.8

[43] 公开日 2008 年 2 月 13 日

[11] 公开号 CN 101121888A

[22] 申请日 2006.8.11

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 李恩庆

[21] 申请号 200610017096.8

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理  
研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 彭增辉 刘永刚 胡立发 宣丽

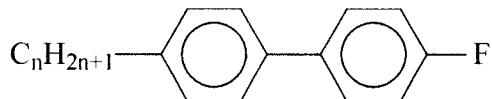
[54] 发明名称  
一种氟代联苯结构的红外液晶材料及其制备  
方法

[57] 摘要

本发明属于液晶材料的结构与制备领域，涉及  
到一种结构为 4 - 氟取代 -4' - 烷基联苯红外液  
晶材料及其制备方法。本发明首先采用碘代反应制  
成对 - 碘代烷基苯，接着采用偶联反应获得目标液  
晶产物。该液晶材料只含有碳碳，碳氢，碳氟三种化  
学键，在重要的中红外应用红外波段  $1 \sim 1.5 \mu m$ ,  $3$   
 $\sim 5 \mu m$ ,  $9 \sim 12 \mu m$  区域有着高透过率。并且该材  
料中含有氟元素，材料的粘度相对较小，具有快速  
电光响应特性。用本发明制备的红外液晶材料在红  
外液晶光阀、红外光调制器件中具有重要应用前  
景。

权利要求书 2 页 说明书 6 页

1、一种氟代联苯结构红外液晶材料，其特征是使用烷基苯、碘、碘酸、冰乙酸、四氯化碳、浓硫酸、对氟苯基硼酸、碳酸钠、乙醇、甲苯为原料，采用有机化学方法合成，其结构式如下：



式中 n 为烷基链长，n 为 3~9 之间的 1 个确定值；

结构式中 F 原子为极性基团，消除了通常液晶产品中-CN 位于 4.49 μm 处的强吸收峰，在 1~1.5 μm，3~5 μm，9~12 μm 的重要应用红外区域具有高透过率特性。

2、一种氟代联苯结构红外液晶材料的制备方法，其特征是首先对烷基苯进行对位碘代，接着在三苯基磷合钯的催化下与苯基硼酸发生偶联反应，得到目标产物。

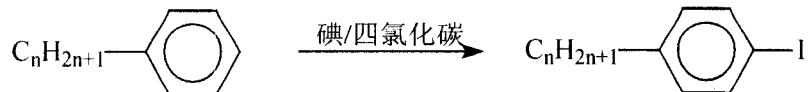
3、根据权利要求 2 所述的氟代联苯结构红外液晶材料的制备方法，其特征是所用的原料为：烷基苯，碘，碘酸，冰乙酸，四氯化碳，浓硫酸，对氟苯基硼酸，碳酸钠，乙醇，甲苯，均为分析纯试剂；

制备过程如下：

1) 碘代苯的制备 取 x 摆尔的烷基苯，烷基长度范围为 3~9 个碳，选用其中一种，加入 0.9x~1.1x 摆尔的碘，0.3x~0.5x 摆尔的碘酸，0.1x~0.12x 摆尔浓硫酸；将冰乙酸，水，四氯化碳作为混合溶剂，摩尔比 1:0.05~0.08: 0.04~0.06；上述物料与混合溶剂配成质量百分比浓度为 10~20 % 的溶液，置于反应器皿中，加热回流搅拌 20 小时；反应完毕后蒸出溶

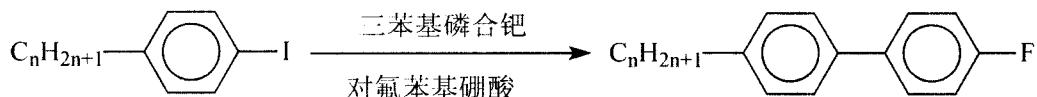
剂中的四氯化碳，冷却至室温，析出固体；用乙醇重结晶得到白色晶体状

4-碘-烷基苯；反应方程式如下：



式中 n 为烷基链长；

2) 4-氟取代-4'-烷基联苯红外液晶的合成 取 y 摩尔 4-碘-烷基苯放于反应器皿中，加入 0.9y~1.1y 摩尔对氟苯基硼酸，2 y~2.5 y 摩尔碳酸钠，加入乙醇、水、甲苯，摩尔比为 1: 1.8~2.2: 3~3.2 作为溶剂；上述物料与溶剂配制成质量百分比浓度为 5%~20% 的溶液，加热回流后再加入 0.02y~0.03y 摩尔四（三苯基磷）合钯；反应 6 小时，停止反应，冷却至室温，分液；取出有机层，柱色谱分离，蒸去溶剂得到产物 4-氟取代-4' - 烷基联苯红外液晶；反应方程式如下：



式中 n 为烷基链长。

## 一种氟代联苯结构的红外液晶材料及其制备方法

### 技术领域

本发明属于液晶材料的结构与制备领域，涉及到液晶材料的结构、合成和性质。本发明合成了一种结构为4-氟取代-4'-烷基联苯结的红外液晶材料。该材料具有红外区的高透过率和低粘度，可用来制作高速响应的红外液晶光调制器件。

### 背景技术

液晶器件具有轻质、便携、环保、可与集成电路（IC）匹配等优点。从真正可以实用化的产品出现以来，液晶器件作为一种光调制器件获得了广泛的应用。例如，作为人机交流界面的液晶显示器、光互联中的液晶光阀、可电控制透过率的光窗等等。在这些应用中，由于需要调制的光大多为可见光波段（400 ~ 700 nm），所以人们对器件使用液晶材料的研究主要集中在了可见光波段。

随着互联网、通讯行业的迅速发展，人们开始采用基于红外光波段进行光通讯。此外，国防和航空航天方面也需要红外光波段的显示技术和观测技术，因此人们迫切需要可调制红外光的液晶作为光阀、调制器等元件的材料。1985年，Wu S T等[Wu S T, Efron U., Hess L. D., *Appl. Phys. Lett.*, **44** (11): 1033-1035 1984]研究了普通液晶材料的红外特性，指出现有可见光波段的液晶材料用于红外光波段存在的主要问题是：液晶作为一种有机物在红外波段存在一定的吸收，造成器件透过率低而失去光调制特性；液晶的

响应速度较慢。因此作为红外光调制介质，要求液晶材料：（1）在应用红外波段具有高透过率；（2）液晶材料具有低粘度以达到快速响应。

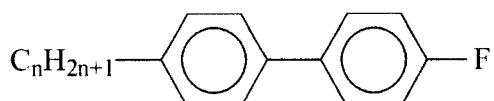
1988年，Wu S T 等[Wu S. T., Cox R. J., *J. Appl. Phys.*, **64**(2): 821~826 1988]提出了4-腈基-4'-戊基-二苯炔结构的红外液晶材料，该材料在红外波段具有高透过率，并且常态下化学物理性质比较稳定，但该材料的粘度较大，制成的器件不容易实现快速响应。

2003年，Wu S T 等[Wu S. T., Wang Q. H., Kempe M. D., Kornfield J. A., *J. Appl. Phys.*, **92**(12): 7146~7149 1988]又提出了采用氘（重氢原子，元素符号 D）取代4'-戊基-4-腈基-联苯（5CB）液晶分子中的氢原子，可制成D5CB红外液晶材料。由于重氢原子的原子量为氢原子的2倍，使其在红外波段的吸收峰大幅度地向低波数移动，消除了3.3 μm处碳氢键的强吸收峰，在3 ~ 5 μm, 8 ~ 12 μm的重要应用区域获得了高透过率。但是D5CB液晶材料的合成需要使用重水等极其稀有的化学试剂，大大增加了制备成本。

## 发明内容

为了解决适用红外区域的液晶材料种类少、性能差、制备难等问题，本发明采用有机化学方法，合成4-氟取代-4'-烷基联苯类液晶材料。目的是提供一种响应速度较快、高透过率的氟代联苯结构的红外液晶材料及其制备方法。

本发明的液晶材料的结构式如下：



式中n为烷基链长，取值范围是3~9之间，n为3~9之间的1个确定值。

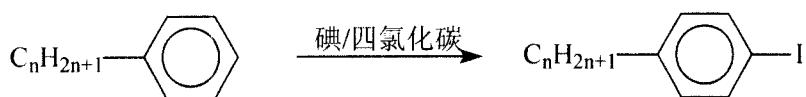
该液晶材料结构中采用 F 原子作为极性基团，代替了常见液晶分子中的 -CN 基团，消除了该基团 4.49  $\mu\text{m}$  处的吸收峰，该材料在 1~1.5  $\mu\text{m}$ , 3~5  $\mu\text{m}$ , 9~12  $\mu\text{m}$  的重要应用红外区域具有高透过率，适宜制作红外液晶器件；并且，由于氟元素的引入在一定程度上降低了液晶材料的粘度，制成的红外液晶器件可以实现快速的响应。

本发明采用化学合成方法如下：首先对烷基苯进行对位碘代；接着在三苯基磷合钯的催化下与苯基硼酸发生偶联反应，得到目标产物。制备该红外液晶材料使用的化学原材料为：烷基苯，碘，碘酸，冰乙酸，四氯化碳，浓硫酸，对氟苯基硼酸，碳酸钠，乙醇，甲苯。所有材料均为分析纯试剂。

为了更清楚地理解本发明，下面详述这种红外液晶的化学制备过程和性质测试方法：

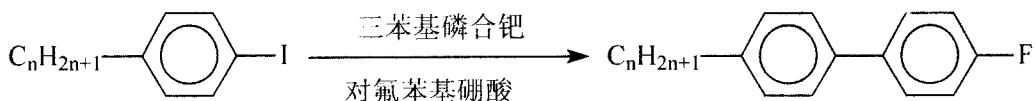
#### (一) 4-氟取代-4'-烷基联苯液晶的化学合成

**1. 碘代苯的制备** 取  $x$  摩尔的烷基苯，烷基长度范围为 3~9 个碳，选用其中一种。加入  $0.9x \sim 1.1x$  摩尔的碘， $0.3x \sim 0.5x$  摩尔的碘酸， $0.1x \sim 0.12x$  摩尔浓硫酸。将冰乙酸，水，四氯化碳作为混合溶剂，摩尔比为冰乙酸：水：四氯化碳=1：0.05~0.08：0.04~0.06。上述物料与混合溶剂配成质量百分比浓度为 10~20% 的溶液，置于反应器皿中。加热回流搅拌 20 小时。反应完毕后蒸出溶剂中的四氯化碳，冷却至室温，析出固体。用乙醇重结晶得到白色晶体状 4-碘-烷基苯。反应方程式如下：



式中 n 为烷基链长，是 3~9 之间的一个确定值。

**2. 4-氟取代-4'-烷基联苯液晶的合成** 取  $y$  摩尔 4-碘-烷基苯放于反应器皿中，加入  $0.9y\sim1.1y$  摩尔对氟苯基硼酸， $2y\sim2.5y$  摩尔碳酸钠，加入乙醇、水、甲苯，摩尔比为乙醇：水：甲苯=1：1.8~2.2：3~3.2 作为溶剂。上述物料与溶剂配制成质量百分比浓度为 5%~20% 的溶液，加热回流后再加入  $0.02y\sim0.03y$  摩尔四（三苯基磷）合钯。反应 6 小时，停止反应。冷却至室温，分液。取出有机层，柱色谱分离，蒸去溶剂得到产物 4-氟取代-4' -烷基联苯红外液晶。反应方程式如下：



式中  $n$  为烷基链长，是 3~9 之间的一个确定值。

## （二）红外液晶材料的透过率测试方法

采用两片  $\text{CaF}_2$  作为基板，制成  $5 \mu\text{m}$  厚的液晶盒，采用红外光谱仪测试其吸收光谱，在  $1\sim1.5 \mu\text{m}$ ,  $3\sim5 \mu\text{m}$ ,  $9\sim12 \mu\text{m}$  区域液晶层的透过率高于 85%。

现有商业化的液晶材料通常为酯类和醚类化合物，这些材料注入间隙  $5 \mu\text{m}$  厚的液晶盒后，其透过率在  $9\sim12 \mu\text{m}$  区域通常小于 40%，在  $4.49 \mu\text{m}$  处小于 10%，透过率很低。本发明提出的液晶材料具有红外高透过率特性，可用来制备红外液晶器件；同时也避免了因为器件大量吸收红外光而产生热效应的问题。

## 具体实施方式

### 实施例 1

1. 将 0.1 摩尔丁基苯（烷基链长  $n=4$ ），0.10 摩尔碘，0.04 摩尔碘酸，0.01 摩尔浓硫酸混合，放于 250 毫升的烧瓶中，加入 100 毫升冰乙酸，5 毫升水，6 毫升四氯化碳配置成溶液，加热回流搅拌 20 小时；反应完毕后

蒸出溶剂中的四氯化碳，冷却至室温，析出固体。用乙醇重结晶得到白色晶体，为目标产物 4—碘—丁基苯。

2. 取 0.05 摩尔 4—碘—丁基苯，0.05 摩尔对氟苯基硼酸，0.1 摩尔碳酸钠混合，加入 0.5 摩尔乙醇，1 摩尔水，1.5 摆尔甲苯，置于 250 毫升烧瓶中，加热回流后再加入 0.0013 摆尔四（三苯基磷）合钯。反应 6 小时后停止。冷却至室温，分液。取出有机层，柱色谱分离，蒸去溶剂得到产物。得到产物 4-氟取代-4’-丁基联苯（烷基链长 n=4），为目标液晶单体分子。

采用氟化钙玻璃制成液晶盒，液晶盒间隙厚度为 5  $\mu\text{m}$ ，注入 4-氟取代-4’-丁基联苯红外液晶材料。采用 Bio-rad 公司 FTS3000 型红外光谱仪测定其红外吸收光谱，发现在 1~1.5  $\mu\text{m}$ , 3~5  $\mu\text{m}$ , 9~12  $\mu\text{m}$  波长范围内液晶盒的透过率高于 85%。

## 实施例 2

1. 将 0.1 摆尔戊基苯（烷基链长 n=5），0.10 摆尔碘，0.05 摆尔碘酸，0.01 摆尔浓硫酸混合，放于 250 毫升的烧瓶中，加入 100 毫升冰乙酸，5 毫升水，6 毫升四氯化碳配置成溶液，加热回流搅拌 20 小时；反应完毕后蒸出溶剂中的四氯化碳，冷却至室温，析出固体。用乙醇重结晶得到白色晶体 4—碘—戊基苯。

2. 取 0.05 摆尔 4—碘—戊基苯，0.05 摆尔对氟苯基硼酸，0.1 摆尔碳酸钠混合，加入 0.5 摆尔乙醇，1 摆尔水，1.5 摆尔甲苯，置于 250 毫升烧瓶中，加热回流后再加入 0.0015 摆尔四（三苯基磷）合钯。反应 6 小时后停止。冷却至室温，分液。取出有机层，柱色谱分离，蒸去溶剂得到 4-氟取代-4’-戊基联苯（烷基链长 n=5），为目标红外液晶。

采用氟化钙玻璃制成液晶盒，液晶盒间隙厚度为 5  $\mu\text{m}$ ，注入 4-氟取代-4'-戊基联苯红外液晶材料。采用 Bio-rad 公司 FTS3000 型红外光谱仪测定其红外吸收光谱，结果发现在 1~1.5  $\mu\text{m}$ , 3~5  $\mu\text{m}$ , 9~12  $\mu\text{m}$  波长范围内液晶盒的透过率高于 85%。