



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610017097.2

[43] 公开日 2008 年 2 月 13 日

[11] 公开号 CN 101121889A

[22] 申请日 2006.8.11

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 南小平

[21] 申请号 200610017097.2

[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

权利要求书 2 页 说明书 5 页

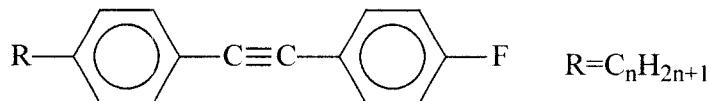
[54] 发明名称

一种含氟二苯炔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技术领域，涉及一种结构为 4 - 氟取代 -4' - 烷基 - 二苯基炔红外液晶材料及其制备方法。本发明首先采用偶联反应制成了氟代二苯基乙烯类化合物，接着采用溴取代的方法得到二溴代物，最后通过在强碱作用下的消去反应获得目标红外液晶产物。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波段 1 ~ 1.5 μm, 3 ~ 5 μm, 9 ~ 12 μm 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。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。

1、一种含氟二苯炔结构红外液晶材料，其特征是用 4—烷基苯苄基氯、亚磷酸乙酯、乙醇钠、对氟苯甲醛、溴、二氯甲烷、甲苯、叔丁醇钾为原料，采用有机化学方法合成，其结构为下式：



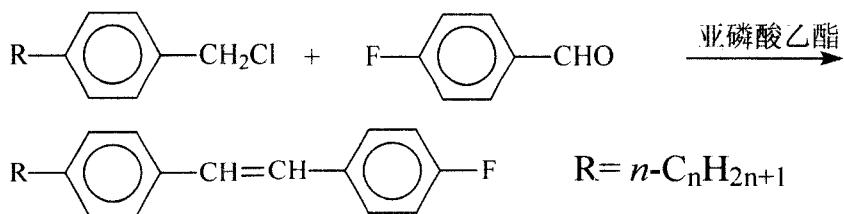
其中 n 为烷基链长，取值范围在 3~9 之间；结构式中 F 原子为极性基团，代替了常见液晶分子中的-CN 基团，消除了它位于 4.49 μm 处的红外强吸收峰，在 1~1.5 μm , 3~5 μm , 9~12 μm 的重要应用红外区域具有高透过率特性。

2、一种含氟二苯炔结构红外液晶材料的制备方法，其特征是首先使用卤代苄基烃与苯甲醛反应获得二苯乙烯中间体；接着，进行二溴代制成二溴代烷；最后进行强碱性条件下的消去反应得到二苯炔红外液晶。

3、根据权利要求 2 所述的含氟二苯炔结构红外液晶材料的制备方法，其特征是所用的化学原料为：4—烷基苯苄基氯，亚磷酸乙酯，乙醇钠，对氟苯甲醛，溴，二氯甲烷，甲苯，叔丁醇钾，试剂级别为分析纯；

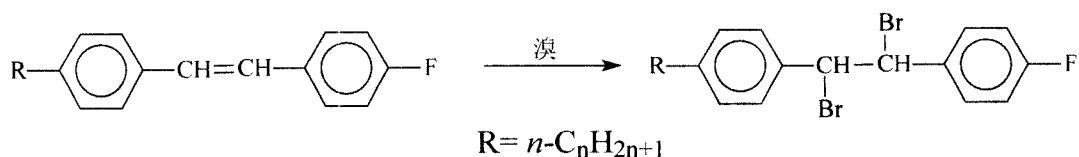
1) 取分析纯 4—烷基苯苄基氯固体 x 摆尔，其烷基链长 n 为 3~9 之间的任意数值之一，放入反应器皿中，加入 1.1x~1.3x 摆尔的亚磷酸乙酯，加热到 100℃ 保持 2 小时；冷却到室温后加入 80x~100x 摆尔的二甲基甲酰胺和 8x~10x 摆尔的乙醇钠，形成质量百分比为 10~30% 的溶液，冷却到 0 ℃；滴加与 4—烷基苯苄基氯等摩尔量的对氟苯甲醛，室温下搅拌 1 小时，反应完成后加入 200x~300x 摆尔的蒸馏水，有固体析出；过滤，重结晶得

到产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-烷基苯基)-乙烯；反应方程式如下：



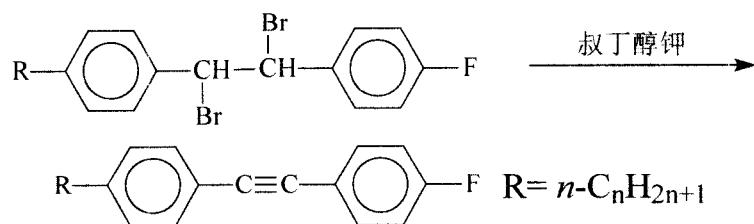
其中 n 为烷基链长；

2) 将步骤 1 的产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-烷基苯基)-乙烯 y 摩尔溶解于二氯甲烷中，配置成质量百分比为 10~20% 的溶液，在搅拌的情况下滴加 1.00y~1.05y 摩尔的溴；反应完成后，蒸出二氯甲烷，重结晶得到白色固体产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-烷基苯基)-1,2-二溴-乙烷；反应方程式如下：



其中 n 为烷基链长；

3) 将步骤 2 产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-烷基苯基)-1,2-二溴-乙烷 m 摩尔溶解于干燥的叔丁醇中，配置成质量百分比为 5~20% 的溶液，加入 4m~5m 摩尔的叔丁醇钾，搅拌回流 3~5 小时；反应完成后加入 1000m~1200m 摩尔的蒸馏水，有固体析出，重结晶得产物 4-氟取代-4' -烷基-二苯基炔，即为目标红外液晶；化学反应方程式如下：



其中 n 为烷基链长。

一种含氟二苯炔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-二苯基炔，适用于红外波段的液晶材料。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。

随着网络、通讯等行业的迅速发展，人们普遍使用红外波段进行光通讯。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。红外波段的液晶材料需满足如下要求：(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，制成器件后难以实现快速响应。

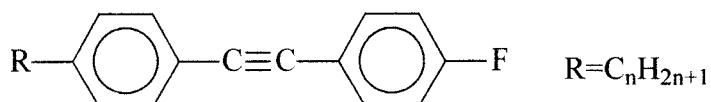
2003年，Wu S T等[Wu S. T., Wang Q. H., Kempe M. D., Kornfield J. A., *J. Appl. Phys.*, **92**(12): 7146~7149 2003]又提出了采用氘（重氢原子，元素符号D）取代4'-戊基-4-腈基-联苯（简称：5CB）液晶分子中的

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 液晶材料合成需要使用重水等极其稀有的化学试剂，不易制备。

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、难以制备等问题，本发明采用有机化学方法，合成 4-氟取代-4'-烷基-二苯基炔类液晶材料，目的是提供一种响应速度较快、高透过率的含氟二苯炔结构的红外液晶材料及其制备方法。

本发明合成的 4-氟取代-4'-烷基-二苯基炔类液晶材料的结构式如下：



其中 n 为烷基链长，取值范围是 3~9 之间。

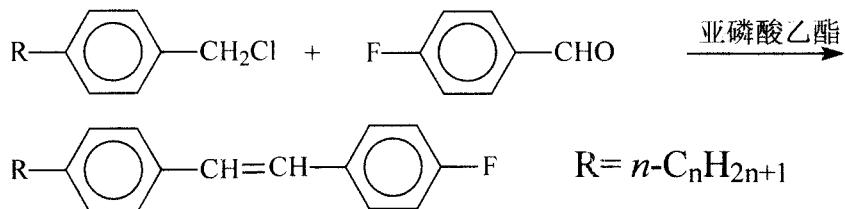
该液晶材料结构中采用 F 原子作为极性基团，代替了常见液晶分子中的 -CN 基团，消除了它位于 4.49 μm 处的红外强吸收峰，而且没有因为 F 原子的引入而产生新的红外吸收。该液晶材料在 1~1.5 μm , 3~5 μm , 9~12 μm 的重要应用红外区域具有高透过率特性。此外，含氟元素的液晶材料粘度大幅度降低，制成的红外液晶器件具备响应速度快的特点。

本发明采用的合成方法如下：首先使用 4-烷基苯苄基氯与苯甲醛反应获得二苯乙烯类物质；接着，进行二溴代制成二溴代烷；最后进行强碱性条件下的消去反应得到二苯基炔液晶。

制备该液晶材料使用的化学原材料为：4-烷基苯苄基氯，亚磷酸乙酯，乙醇钠，对氟苯甲醛，溴，二氯甲烷，甲苯，叔丁醇钾，二甲基甲酰胺。试剂级别为分析纯。

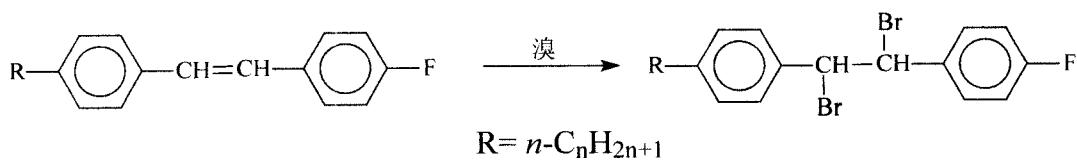
为了更清楚地理解本发明，下面详述这种红外液晶材料的化学制备过程和性质测试方法：

1、取 x 摩尔的分析纯 4-烷基苯苄基氯固体，烷基链长 n 为 3~9 之间的任意数值之一，放入反应器皿中，加入 $1.1x \sim 1.3x$ 摩尔的亚磷酸乙酯，加热至 100℃ 保持 2 小时。冷却到室温后加入 $80x \sim 100x$ 摩尔的二甲基甲酰胺和 $8x \sim 10x$ 摩尔的乙醇钠，形成质量百分比为 10~30% 的溶液，冷却到 0 ℃。然后，滴加与 4-烷基苯苄基氯等摩尔量的对氟苯甲醛。室温下搅拌 1 小时。反应完成后加入 $200x \sim 300x$ 摩尔的蒸馏水，有固体析出。过滤，重结晶得到产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-烷基苯基)-乙烯。反应方程式如下：



其中 n 为烷基链长，是 3~9 之间的一个确定值。

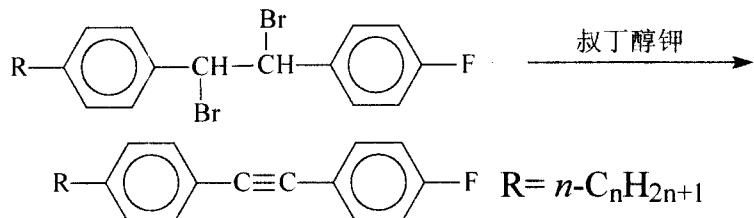
2、将步骤 1 的产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-烷基苯基)-乙烯 y 摩尔溶解于二氯甲烷中，配置成质量百分比 10~20% 的溶液，在搅拌的情况下滴加 $1.00y \sim 1.05y$ 摩尔的溴。反应完成后，蒸出二氯甲烷，重结晶得到白色固体产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-烷基苯基)-1,2-二溴-乙烷。反应方程式如下：



其中 n 为烷基链长，是 3~9 之间的一个确定值。

3、将步骤 2 产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-烷基苯基)-1,2-二溴-乙烷 m 摩尔溶解于干燥的叔丁醇中，配置成质量百分比 5~20% 的溶液，加入 $4m \sim 5m$

摩尔的叔丁醇钾，搅拌回流3~5小时。反应完成后加入1000m~1200m摩尔的蒸馏水，有固体析出。重结晶得产物4-氟取代-4'-烷基-二苯基炔，为目标红外液晶。化学反应方程式如下：



其中n为烷基链长，是3~9之间的一个确定值。

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5μm厚的液晶盒后，其透过率在9~12μm区域通常小于40%，在4.49μm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，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，可用来制备红外液晶器件。

具体实施方式

实施例1

1. 将0.01摩尔4-戊基苯基氯（烷基链长n=5）和0.012摩尔亚磷酸乙酯置于250毫升烧瓶中，加热到100℃保持2小时。冷却到室温后加入0.9摩尔二甲基甲酰胺和0.09mol乙醇钠，冷却到零度。然后，滴加0.01摩尔对氟苯甲醛。室温下搅拌1小时，加入50毫升水，有产物析出。过滤，重结晶，得到二苯乙烯中间体。

2. 将0.01摩尔二苯乙烯中间体产物溶解于10毫升二氯甲烷中，形成溶液。搅拌下滴加0.011摩尔溴，反应完成后，蒸出二氯甲烷，重结晶得到白色固体产物1-(4-氟苯基)-2-(4'-戊基苯基)-1,2-二溴-乙烷。

3. 将上步产物0.01摩尔和0.04摩尔叔丁醇钾溶解于20毫升干燥的叔丁醇中，形成溶液，搅拌回流4小时。然后加入100毫升蒸馏水，有固体析出。重结晶得红外液晶4-氟取代-4'-戊基-二苯基炔，烷基链长n=5。

采用氟化钙玻璃制成液晶盒，液晶盒间隙厚度为5μm，注入4-氟取代-4'

-戊基-二苯基炔红外液晶。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 $1\sim1.5 \mu\text{m}$, $3\sim5 \mu\text{m}$, $9\sim12 \mu\text{m}$ 波长范围内液晶盒的透过率高于 80%。

实施例 2

1. 将 0.01 摩尔 4—正辛基苄基氯（烷基链长 $n=8$ ）和 0.012 摩尔亚磷酸乙酯置于 250 mL 烧瓶中，加热 2 小时。冷却到室温后加入 1 摩尔二甲基甲酰胺和 0.09 摩尔乙醇钠，冷却到 0°C。然后，滴加 0.01 摩尔对氟苯甲醛。室温下搅拌 1 小时，加入 50 毫升水，有产物析出。过滤，重结晶，得到二苯基乙烯类液晶中间体。

2. 将上步产物二苯基乙烯类液晶中间体 0.01 摩尔溶解于 10 毫升干燥的二氯甲烷中，形成溶液。搅拌下滴加 0.011 摩尔溴，反应完成后，蒸出二氯甲烷，重结晶得到白色固体产物 1-(4-氟苯基)-2-(4'-辛基苯基)-1,2-二溴-乙烷。

3. 将上步产物 0.01 摩尔和 0.04 摩尔叔丁醇钾溶解于 40 毫升干燥的叔丁醇中，形成溶液，搅拌回流 4 小时。然后加入 150 毫升蒸馏水，有固体析出。重结晶得白色固体，为红外液晶产物 4-氟取代-4'—辛基-二苯基炔，烷基链长 $n=8$ 。

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'—辛基-二苯基炔红外液晶材料。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 $1\sim1.5 \mu\text{m}$, $3\sim5 \mu\text{m}$, $9\sim12 \mu\text{m}$ 波长范围内液晶盒的透过率高于 80%。