

含氟三联苯类异硫氰酸酯类液晶合成与微波性能研究

兰庚, 曹秋豪, 欧阳慧琦, 张智勇, 汪相如, 高时汉

引用本文:

兰庚, 曹秋豪, 欧阳慧琦, 等. 含氟三联苯类异硫氰酸酯类液晶合成与微波性能研究[J]. 液晶与显示, 2021, 36(9): 1214–1224.
LAN Geng, CAO Qiu-hao, OUYANG Hui-qi, et al. Synthesis and microwave properties of fluorinated terphenyl isothiocyanate liquid crystals[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(9): 1214–1224.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0146>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

侧位含氟苯乙炔类液晶化合物的微波介电性能

Microwave dielectric properties of fluorine substituted phenylacetylene liquid crystal compounds
液晶与显示. 2021, 36(7): 913–920 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0025>

5,6-二氟苯并呋喃:新的核结构用于液晶分子设计

5,6-Difluoro-benzofuran: A new core structure for the design of liquid crystal compound
液晶与显示. 2020, 35(10): 1000–1005 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203510.1000>

乙炔桥键四环异硫氰酸酯液晶化合物的合成及性能

Synthesis and properties of four-ring isothiocyanate liquid crystals with ethynyl bridge
液晶与显示. 2017, 32(9): 692–700 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20173209.0692>

异硫氰基含氟联苯乙炔液晶合成研究

Synthesis of isothiocyanate fluorinated diphenyl acetylene liquid crystal
液晶与显示. 2015(6): 895–903 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20153006.0895>

含氟三苯二炔类液晶化合物合成及其性质研究

Synthesis and properties of fluorinated Phenylethynyltolane compounds
液晶与显示. 2015(5): 769–776 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20153005.0769>

文章编号:1007-2780(2021)09-1214-11

含氟三联苯类异硫氰酸酯类液晶合成与微波性能研究

兰 庚¹, 曹秋豪¹, 欧阳慧琦¹, 张智勇^{1*}, 汪相如², 高时汉^{3*}

(1. 武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023;

2. 电子科技大学 光电科学与工程学院, 四川 成都 611730;

3. 广州海格通信集团股份有限公司, 广东 广州 510663)

摘要:近年来液晶在微波通信器件上的研究发展迅速,而液晶材料的介电损耗成为制约其发展的主要因素。异硫氰三联苯类化合物是一种结构稳定的低粘度、高双折射率液晶化合物,适于作为微波用液晶材料组分。本文通过偶联法合成了4种含氟三联苯异硫氰酸酯液晶化合物 nPGUS($n=2\sim5$),通过 IR、¹H NMR、¹³C NMR、¹⁹F NMR 确认化合物结构正确;差热分析(DSC)结果显示,它们都具有宽温向列相液晶态和相对较低的熔点,其中 5PGUS 的向列相温度范围达到 101.8 °C,熔点只有 57.4 °C;通过矩形谐振腔微扰法测试分析了它们在高频下的介电性能,将它们与母体液晶混合后,在 18 GHz 时的介电常数值($\Delta\epsilon_r$)为 0.95,最大介电损耗为($\tan\delta\epsilon_{r-\max}$)0.007 63,相位调制系数(τ)0.265,可满足微波用向列相液晶材料性能要求。

关键词:含氟三联苯;异硫氰酸酯液晶;高介电常数;低介电损耗;合成

中图分类号:O753⁺.2; O69; O621.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2021-0146

Synthesis and microwave properties of fluorinated terphenyl isothiocyanate liquid crystals

LAN Geng¹, CAO Qiu-hao¹, OUYANG Hui-qi¹, ZHANG Zhi-yong^{1*},
WANG Xiang-ru², GAO Shi-han^{3*}(1. *Department of Chemistry and Environmental Engineering,*
*Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;*2. *School of Electronic Science and Engineering, University of*
*Electronic Science and Technology, Chengdu 611730, China;*3. *Guangzhou Haige Communication Group Incorporated Company,*
Guangzhou 510663, China)

Abstract: In recent years, the research of liquid crystal in microwave communication devices has developed rapidly, and the dielectric loss of liquid crystal materials has become the main factor restric-

收稿日期:2021-05-24;修订日期:2021-07-07.

基金项目:国家装发部预研基金项目(No.61409230701)

Supported by National Equipment Development Department Pre-research Fund Project(No.61409230701)

* 通信联系人, E-mail: zzy6211@162.com; sh.gao@haige.com

ting its development. The isothiocyanate terphenyl compound is a low-viscosity, high-birefringence liquid crystal compound with stable structure, which is suitable as a component of liquid crystal material for microwave. In this paper, four fluorine-containing terphenyl isothiocyanate liquid crystal compounds nPGUS ($n=2\sim5$) were synthesized by coupling method, and the structure of the compounds was confirmed to be correct by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, and ^{19}F NMR. Differential thermal analysis (DSC) results show that they all have a wide-temperature nematic liquid crystal state and a relatively low melting point. The nematic temperature range of 5PGUS reaches $101.8\text{ }^\circ\text{C}$, and the melting point is only $57.4\text{ }^\circ\text{C}$. Their dielectric properties of LC in the microwave K bands were tested by the vector network analyzer, and they are mixed with the matrix liquid crystal, the dielectric constant value at 18 GHz ($\Delta\epsilon_r$) is 0.95, the dielectric loss ($\tan\delta\epsilon_{r,\max}$) 0.007 63, dielectric tunability coefficient (τ) 0.265, which can satisfy the performance requirements of nematic liquid crystal materials for microwave use.

Key words: fluorinated terphenyl; isothiocyanate liquid crystal; high dielectric constant; low dielectric loss; synthesis

1 引言

微波是一种高频率的电磁波,它具有传播稳定、受干扰小等特征,是通讯技术发展中的研究对象。微波移相器则是卫星通讯、相控阵雷达天线的核心部件^[1]。近年来随着微波($5\sim40\text{ GHz}$)通讯技术在卫星网络通讯、导航、航海、车载自动化驾驶及搜寻救援等方面的应用发展与日俱增,传统的铁氧体、二极管和铁电薄膜等移相器^[2]因其体积大、信息容量小、调频范围窄、制造工艺复杂、成本高等问题而无法满足现代通信发展需求。

向列相液晶是一种既具有液体的流动性,又具有晶体有序性和各向异性的有机物,在电、磁和光等外场作用下诱导出介电常数($\Delta\epsilon$)和双折射率(Δn)连续变化,并且其微波介电损耗随着频率的增加而呈现下降趋势,与传统移相器的损耗规律相反;同时,液晶器件还具有驱动电压和制造成本低、工业化容易等优点,因此成为微波移相器用可调谐介质材料的有力竞争者^[3]。液晶通过外加偏置电压实现介电常数连续变化,当微波在液晶介质中进行传播时,变化的介电常数导致微波相位的改变,从而实现微波相位的连续可调谐作用。

最早的液晶移相器出现在 20 世纪 90 年代初^[4],当时使用 Merck 公司的 K15 液晶进行实验,在 10.5 GHz 下获得了 $5\text{ }^\circ/\text{cm}$ 的相移,并在随后的相关研究中将这个相移不断地放大到 $600\text{ }^\circ/\text{cm}$ ^[5]。2013 年 Reuter M 等人^[6]研究了含有端

基—NCS、—F、—CN 等基团的液晶分子在高频($0.5\sim2.5\text{ THz}$)下的双折射率和吸波系数,发现对电磁波的吸波系数大小为: $\text{CN} > \text{F} \approx \text{NCS}$ 。2013 年 Dabrowski R 等人^[7]报道了苯环与三键以及端基为—NCS、—CN、—F、—OCF₃ 时液晶分子的性质变化情况,结果表明末端基团综合性能最好的是—NCS 化合物。2015 年, Jost M 等^[8]报道了微波向列相液晶混合物和连续可调微米和毫米波成分的发展情况。2015 年 Szczucinski 等人^[9]合成了侧位含氟三联苯异硫氰酸酯类化合物,得到很多低熔点化合物,并利用这些化合物作为主要组分配置了 5 个液晶组合物,研究了其介电性能,发现黏度较低,但双折射率低于 0.3,且缺少对介电损耗的讨论。2018 年 Kowrdziej 等人^[10]报道了异硫氰基含氟二苯乙炔类液晶化合物在 6 GHz 频段的光可调谐性随温度的变化情况,观察到共振强度并没有明显变化,说明这类液晶对微波相位可调置性(τ)和双折射率随温度变化不明显,也说明异硫氰基和乙炔基等结构单元对微波比较稳定。最近,刘豪浩等人^[11]研究了侧位甲基取代和氟取代以及末端取代基对液晶材料微波性能的影响,发现末端基团是—NCS 时,液晶化合物表现出较宽的向列相相态,较低的介电损耗。

异硫氰基三联苯类液晶化合物具有较大的 π -电子共轭体系,不仅能提供较大的双折射率,而且能减小对微波的吸波系数;相比于常用的—CH₃、—F、—CN、—OCF₃ 等末端基团三联苯类化合物具有更优良的微波性能^[9]。同时,在苯

环侧位引入氟原子,可以有效扼制近晶相的形成。因此,本文合成了 4 种侧位含氟三联苯异硫氰酸酯类液晶化合物,并对其相态和微波频段的介电性能进行了测试,以期获得微波频段介电常数($\Delta\epsilon_r$)在 0.85~1.2 之间,相位调制系数(τ) ≥ 0.28 ,最大介电损耗($\tan\delta\epsilon_{r-\max}$) ≤ 0.01 的微波用液晶化合物。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

试剂:硫光气(CSCl_2)纯度 98% 为武汉格奥化学技术有限公司产品;4-乙基苯硼酸、4-正丙基联苯硼酸、4-正丁基联苯硼酸、4-正戊基联苯硼酸、3-氟溴苯、2,6-二氟-4-溴苯胺纯度均为 98%,均为河北美星化工有限公司出产;碳酸钾、碳酸钙

均为分析纯,来源于天津市大茂化学试剂厂;四氢呋喃、乙醇、石油醚、二氯甲烷均为分析纯,来源于天津市天力化学试剂有限公司。

仪器:Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪(Thermo 公司)、INOVO400MHz 核磁共振仪(Varian 仪器公司)X-4 型数字显微熔点仪(北京泰克公司)、Q-2000 型差示扫描量热仪(TA 公司)、XPN-100E 投射偏光熔点测定仪(上海长方公司)、ZC36 型高阻计(上海第六电表厂有限公司)、AR2140 型电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司出品)、N5234B 型矢量网络分析仪(美国 Keysight Agilent 科技公司)、直流电磁铁(0.5~1.0 T)(成都恩驰微波科技有限公司)。

2.2 目标化合物合成路线

异硫氰基三联苯类液晶化合物的合成路线如图 1 所示。

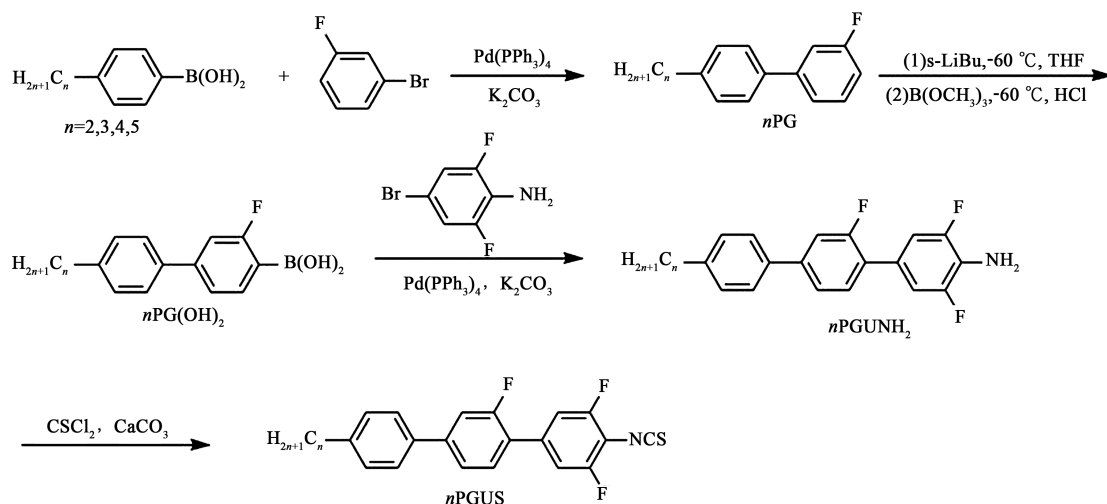


图 1 目标化合物 n PGUS 合成路线

Fig.1 Synthetic route of target compound n PGUS

2.3 目标化合物合成

2.3.1 中间体 n PG 合成

在氮气保护下,向装有球形冷凝管、温度计、磁力搅拌的 500 mL 三口烧瓶中加入 4-乙基苯硼酸 18 g(120 mmol)、3-氟溴苯 20.87 g(120 mmol)、无水碳酸钾 66.2 g(480 mmol)、去离子水 40 mL、四氢呋喃 200 mL 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.7 g(0.6 mmol),加热,搅拌回流 5 h 后,TLC 跟踪反应,待反应结束后,冷却至室温,抽滤,所得滤液脱去四氢呋喃,加入二氯甲烷 100 mL,分液,水相用二氯甲烷

(30 mL $\times$ 3)萃取,合并有机相,水洗至中性,加入无水硫酸钠干燥 12 h 后,脱去溶剂,柱层析提纯,得到 14.4 g 无色透明液体产品 2PG^[12-13],收率 60%。FT-IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3 432, 2 862, 1 570, 1 441, 1 392, 1121, 928, 849, 771, 703;¹H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62(d, $J=12$ Hz, 2H), 7.49~7.55 (m, 2H), 7.30~7.34 (m, 2H), 7.26~7.30 (m, 1H), 7.20~7.24 (m, 1H), 2.70~2.74 (m, 2H), 1.18(t, $J=10$ Hz, 3H);¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.0, 143.2, 141.8, 138.0, 129.7, 127.8, 127.5, 123.5, 116.3, 114.4, 28.2, 14.5;¹⁹F

NMR (362 MHz, CDCl_3) δ : -117.4。

同理,参考上述投料比制备 3PG、4PG 和 5PG。

得到 15.9 g 无色透明液体产品 3PG,收率 62%。FT-IR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3 433, 2 852, 1 590, 1 448, 1 397, 1 021, 918, 869, 731, 702; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 7.49~7.55 (m, 2H), 7.26~7.30 (m, 3H), 7.20~7.24 (m, 1H), 2.62 (t, $J = 10$ Hz, 2H), 1.62~1.66 (m, 2H), 0.94 (t, $J = 8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.0, 141.8, 140.9, 138.1, 130.1, 128.0, 127.5, 123.5, 116.3, 114.4, 39.7, 24.1, 13.7; ^{19}F NMR (362 MHz, CDCl_3) δ : -117.4。

得到 16.7 g 无色透明液体产品 4PG,收率 61%。FT-IR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3 430, 2 863, 1 572, 1 440, 1 391, 1 121, 928, 848, 761, 714; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 7.49~7.55 (m, 2H), 7.26~7.30 (m, 3H), 7.20~7.24 (m, 1H), 2.65 (t, $J = 10$ Hz, 2H), 1.33~1.35 (m, 4H), 0.89 (t, $J = 8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.0, 141.8, 141.5, 138.0, 130.1, 127.7, 127.5, 123.5, 116.3, 114.4, 35.4, 33.4, 22.3, 14.1; ^{19}F NMR (362 MHz, CDCl_3) δ : -117.4。

得到 18.3 g 无色透明液体产品 5PG,收率为 63%。FT-IR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3 432, 2 862, 1 570, 1 441, 1 392, 1 121, 928, 849, 771, 703; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 7.49~7.55 (m, 2H), 7.26~7.30 (m, 3H), 7.20~7.24 (m, 1H), 2.64 (t, $J = 10$ Hz, 2H), 1.61~1.65 (m, 2H), 1.32~1.36 (m, 4H), 0.91 (t, $J = 8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.0, 141.8, 141.5, 138.0, 130.1, 127.7, 127.5, 123.5, 116.3, 114.4, 35.7, 31.4, 30.9, 22.7, 14.1; ^{19}F NMR (362 MHz, CDCl_3) δ : -117.4。

2.3.2 中间体 $n\text{PGB}(\text{OH})_2$ 的合成

在氮气保护下,向装有磁力搅拌、100 mL 恒压滴液漏斗、低温温度计的 250 mL 三口烧瓶中加入 2PG 14 g,无水四氢呋喃 70 mL,待体系温度降至 -78 $^{\circ}\text{C}$ 后,开始滴加仲丁基锂 70 mL (1.3 mol/L),控制反应温度不超过 -75 $^{\circ}\text{C}$,滴加完毕以后,继续搅拌 2 h;向反应体系中滴加硼酸三甲

酯 11 g (105 mmol) 和无水四氢呋喃 40 mL 的混合溶液,滴加完毕后,自然升温至室温,反应 4 h, TLC 跟踪反应进程,反应结束后,向反应体系中滴加由 23 mL 浓盐酸 (36%) 和 80 mL 冰水组成的混合溶液水解,分液,水相用乙酸乙酯 (30 mL $\times$ 3) 萃取,合并有机相,水洗至中性后,无水硫酸钠干燥 12 h。脱去溶剂,石油醚重结晶,得到 12 g 白色粉末状固体 2PGB(OH) $_2$ ^[14-15],收率 70%; FT-IR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3 347, 2 995, 2 357, 1 616, 1 545, 1 391, 1 340, 1 126, 1 038, 1 002, 882, 820, 650, 528; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88~7.96 (m, 1H), 7.62 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.51~7.55 (m, 2H), 7.32 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 4.20 (s, 2H), 2.62~2.66 (m, 2H), 1.18 (t, $J = 8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.3, 143.2, 141.8, 138.0, 135.5, 129.7, 127.8, 124.4, 123.5, 116.3, 114.4, 28.2, 14.5; ^{19}F NMR (362 MHz, CDCl_3) δ : -119.6。

同理,参考上述投料比,得到 12.5 g 白色粉末固体 3PGB(OH) $_2$,收率 69%。FT-IR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3 356, 3 067, 2 956, 2 863, 1 616, 1 543, 1 392, 1 351, 1 159, 1 114, 1 054, 1 001, 881, 784, 731, 661, 570; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88~7.96 (m, 1H), 7.62 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 7.52~7.54 (m, 2H), 7.28 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 4.20 (s, 2H), 2.61 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 1.62~1.66 (m, 2H), 0.90~0.98 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.3, 141.8, 140.9, 138.1, 135.5, 130.1, 128.0, 124.4, 123.5, 116.3, 114.4, 37.9, 24.1, 13.7; ^{19}F NMR (362 MHz, CDCl_3) δ : -119.6。

得到 13 g 白色粉末固体 4PGB(OH) $_2$,收率 68%。FT-IR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3 356, 2 928, 2 859, 1 918, 1 618, 1 542, 1 390, 1 344, 1 130, 1 018, 884, 816, 659, 538; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88~7.96 (m, 1H), 7.62 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 7.52~7.54 (m, 2H), 7.28 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 4.20 (s, 2H), 2.65 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 1.52~1.60 (m, 2H), 1.30~1.36 (m, 2H), 0.85~0.93 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.3, 141.8, 141.5, 138.0, 135.5, 130.1, 127.7, 124.4, 123.5, 116.3, 114.4, 35.4, 33.4, 22.3, 14.1; ^{19}F NMR (362 MHz, CDCl_3) δ : -119.6。

得到 14.2 g 白色粉末固体 5PGB(OH)₂, 收率 71%。FT-IR(KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3 359, 2 922, 2 856, 1 920, 1 617, 1 546, 1 392, 1 338, 1 123, 1 081, 1 001, 805, 606, 541; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.88~7.96 (m, 1H), 7.62 (d, $J = 12$ Hz, 2H), 7.52~7.54 (m, 2H), 7.28 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 4.2 (s, 2H), 2.64 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 1.60~1.66 (m, 2H), 1.30~1.38 (m, 4H), 0.88~0.94 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 163.3, 141.8, 141.5, 138.0, 135.5, 130.1, 127.7, 124.4, 123.5, 116.3, 114.4, 35.7, 31.4, 30.9, 22.7, 14.1; ¹⁹F NMR (362 MHz, CDCl₃) δ : -119.6。

2.3.3 中间体 *n*PGUNH₂ 合成

在氮气保护下, 向装有球形冷凝管、温度计、磁力搅拌的 500 mL 三口烧瓶中加入 2PGB(OH)₂ 10 g (41 mmol)、2,6-二氟-4-溴苯胺 8.5 g (41 mmol)、无水碳酸钾 22.6 g (164 mmol)、去离子水 40 mL、四氢呋喃 180 mL、甲苯 80 mL、Pd(PPh₃)₄ 0.23 g, 升温回流 5 h 后, TLC 跟踪反应进程, 待反应结束后, 降至室温, 抽滤, 脱去四氢呋喃后, 加入 100 mL 乙酸乙酯溶解, 分液, 水相用乙酸乙酯 (30 mL × 3) 萃取, 合并有机相, 水洗至中性后加入无水硫酸钠干燥 24 h, 脱去溶剂得到粗品, 用甲醇和石油醚重结晶得到 9.5 g 浅黄色固体产品 2PGUNH₂ [16-18], 收率 71%。FT-IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3 432, 2 862, 2 016, 1 570, 1 441, 1 392, 1 121, 1 035, 928, 849, 810, 771, 703, 583, 510; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.57~7.59 (m, 2H), 7.41~7.47 (m, 3H), 7.33 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 7.18~7.20 (m, 2H), 3.89 (s, 2H), 2.68~2.73 (m, 2H), 1.03~1.08 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.1, 159.1, 158.6, 156.6, 145.1, 144.0, 143.9, 143.5, 136.2, 135.4, 130.2, 129.1, 126.8, 124.1, 123.1, 114.5, 112.4, 112.2, 110.0, 77.4, 77.1, 76.7, 35.6, 31.6, 31.1, 22.6, 14.1; ¹⁹F NMR (362 MHz, CDCl₃) δ : -116.9, -117.3。

同理, 参考上述投料比, 收得 10 g 浅黄色固体 3PGUNH₂, 收率 72%。FT-IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3 432, 2 950, 2 856, 2 209, 2 013, 1 574, 1 473, 1 389, 1 270, 1 180, 1 029, 935, 867, 815, 703, 654, 603, 504; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.57~7.59 (m, 2H), 7.41~7.47 (m, 3H), 7.33

(t, $J = 8$ Hz, 2H), 7.18~7.20 (m, 2H), 3.89 (s, 2H), 2.68~2.73 (m, 2H), 1.7~1.79 (m, 2H), 1.03~1.08 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.1, 158.6, 156.6, 143.2, 135.2, 129.1, 126.8, 123.1, 114.6, 112.2, 110.0, 76.7, 37.7, 29.8, 22.7, 13.9; ¹⁹F NMR (362 MHz, CDCl₃) δ : -116.9, -117.4。

得到 10 g 浅黄色固体产品 4PGUNH₂, 收率 69%。FT-IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3 424, 2 933, 2 879, 2 217, 2 121, 1 633, 1 479, 1 395, 1 182, 1 140, 1 030, 930, 861, 813, 654, 591, 520, 456; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.57~7.59 (m, 2H), 7.41~7.47 (m, 3H), 7.33 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 7.18~7.20 (m, 2H), 3.89 (s, 2H), 2.68~2.73 (m, 2H), 1.43~1.74 (m, 4H), 1.03~1.08 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.1, 159.1, 158.6, 156.6, 145.1, 144.0, 143.4, 143.5, 136.1, 135.4, 130.2, 129.2, 126.7, 124.0, 123.1, 114.5, 112.4, 112.2, 110.0, 77.4, 77.1, 76.8, 35.4, 33.6, 22.5, 14.0; ¹⁹F NMR (362 MHz, CDCl₃) δ : -116.9, -117.3。

得到 10.5 g 浅黄色固体产品 5PGUNH₂, 收率 70%。FT-IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3 431, 2 949, 2 858, 2 212, 2 014, 1 575, 1 477, 1 387, 1 278, 1 183, 1 026, 937, 869, 814, 702, 653, 606, 508; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.57~7.59 (m, 2H), 7.41~7.47 (m, 3H), 7.33 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 7.18~7.20 (m, 2H), 3.89 (s, 2H), 2.68~2.73 (m, 2H), 1.66~1.74 (m, 2H), 1.30~1.42 (m, 4H), 0.95 (t, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.1, 159.1, 158.6, 156.6, 145.1, 144.7, 144.0, 143.9, 143.4, 136.1, 135.4, 130.2, 128.6, 126.7, 124.0, 123.0, 114.5, 112.2, 110.0, 77.4, 77.1, 76.8, 28.6, 15.5; ¹⁹F NMR (362 MHz, CDCl₃) δ : -116.9, -117.4。

2.3.4 目标化合物 *n*PGUS 合成

向装有球形冷凝管、100 mL 恒压滴液漏斗、低温温度计和磁力搅拌的 500 mL 三口烧瓶中加入 2PGUNH₂ 8.5 g (26 mmol)、碳酸钙 6.5 g (65 mmol)、去离子水 30 mL、二氯甲烷 200 mL, 将反应体系温度降至 0 °C, 开始滴加 CSCL₂ 7.5 g (65 mmol) 和 80 mL 二氯甲烷组成的混合溶液, 控制滴速确保反应体系温度不会出现剧烈上升。滴加

完毕以后,保持在0~5℃反应2 h,自然升温至室温反应0.5 h,升温至回流反应1 h,TLC跟踪反应进程,待反应结束后,加入100 mL无水乙醇搅拌0.5 h降至室温后,抽滤,分液,水相用二氯甲烷(50 mL×3)萃取,合并有机相,水洗至中性后,加入无水硫酸钠干燥24 h;脱去溶剂后,用硅胶(200~300目)和金属吸附剂进行柱层析提纯,用石油醚(60~90)洗脱,经过重结晶后得到电阻率(ρ)= $7.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 的6.7 g白色固体产品2PGUS^[19-21],收率70%。FT-IR(KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):3 433,2 962,2 017,1 571,1 443,1 396,1 123,1 036,939,859,815,770,702,593,511;¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ :7.57(d, J =16 Hz,2H),7.41~7.50(m,3H),7.35(d, J =12 Hz,2H),7.25(d, J =10 Hz,2H),2.73~2.79(m,2H),1.34(t, J =16 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz,CDCl₃) δ :161.1,159.1,158.6,156.6,145.1,144.0,143.9,143.5,136.2,135.4,130.2,129.1,126.8,124.1,123.1,114.5,112.4,112.2,110.0,77.4,77.1,76.7,35.6,31.6,31.1,22.6,14.1;¹⁹F NMR(362 MHz,CDCl₃) δ :−116.8,−117.4。

同理,参考上述投料比,得到7.2 g白色固体产品3PGUS,收率73%。FT-IR(KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):3 431,2 955,2 866,2 206,2 023,1 576,1 477,1 397,1 274,1 178,1 034,937,869,809,702,656,601,505;¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ :7.56(d, J =16 Hz,2H),7.49(t, J =20 Hz,H),7.44(d, J =8 Hz,H),7.41(s,H),7.32(d, J =12 Hz,2H),7.25(t, J =10 Hz,2H),2.68(t, J =12 Hz,2H),1.71~1.76(m,2H),1.04(t, J =16 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz,CDCl₃) δ :161.1,158.6,156.6,143.2,135.2,129.1,126.8,123.1,114.6,112.2,110.0,76.7,37.7,29.8,22.7,13.9;¹⁹F NMR(362 MHz,CDCl₃) δ :−116.9,−117.4。

得到7.3 g白色固体产品4PGUS,收率71%。FT-IR(KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):3 421,2 934,

2 861,2 207,2 131,1 613,1 479,1 396,1 183,1 130,1 033,934,866,812,654,592,526,459;¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ :7.56(d, J =16 Hz,2H),7.41~7.50(m,3H),7.32(d, J =12 Hz,2H),7.26(t, J =10 Hz,2H),2.72(t, J =12 Hz,2H),1.70(m,2H),1.43~1.48(m,2H),1.02(t, J =16 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz,CDCl₃) δ :161.1,159.1,158.6,156.6,145.1,144.0,143.4,136.1,135.4,130.2,129.2,126.7,124.0,123.1,114.5,112.4,112.2,110.0,77.4,76.8,35.4,33.6,22.5,14.0;¹⁹F NMR(362 MHz,CDCl₃) δ :−116.8,−117.8。

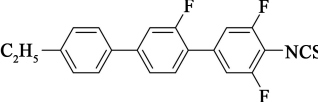
得到7.2 g白色固体产品5PGUS,收率68%。FT-IR(KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$):3 435,2 929,2 856,2 217,2 076,1 572,1 480,1 400,1 265,1 177,1 125,1 034,940,863,809,704,654,599,543;¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ :7.55(d, J =16 Hz,2H),7.41~7.50(m,3H),7.32(d, J =12 Hz,2H),7.26(t, J =10 Hz,2H),2.69(t, J =12 Hz,2H),1.66~1.74(m,2H),1.30~1.42(m,4H),0.95(t, J =16 Hz,3H);¹³C NMR(100 MHz,CDCl₃) δ :161.1,159.1,158.6,156.6,145.1,144.7,144.0,143.9,143.4,136.1,135.4,130.2,128.6,126.7,124.0,123.0,114.5,112.2,110.0,77.4,77.1,76.8,28.6,15.5;¹⁹F NMR(362 MHz,CDCl₃) δ :−116.9,−117.4。

2.4 液晶组合物配置与高频介电性能测试

采用低熔点侧乙基三苯二炔类液晶化合物^[22]按一定比例(质量分数为15%~30%)混合配制成组合物作为母体(分子结构见图2),将母体液晶分别与所合成的目标化合物 n PGUS以及对比物5PP(1)US^[23]和5PPUS^[24]按质量分数为18%~20%比例进行混合配制,得到室温下呈向列相态液晶组合物,如表1所示;并采用矩形谐振腔微扰法测试它们在高频(10~35 GHz)下的介电性能。

表1 混合液晶组分及含量数据

Tab.1 Mixed liquid crystal composition and content

编号	母体含量/%	分子结构	液晶化合物含量/%
M-2PGUS	82.00		18.00

续 表

编号	母体含量/%	分子结构	液晶化合物含量/%
M-3PGUS	81.28		18.72
M-4PGUS	81.46		18.54
M-5PGUS	79.92		20.08
M-5PP(1)US	80.61		19.39
M-5PPUS	79.99		20.01

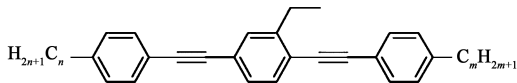


图 2 母体液晶三苯二炔的分子结构通式($n, m = 2 \sim 6$)

Fig.2 Molecular structure of triphenyldiyne($n, m = 2 \sim 6$) for the matrix liquid crystal

3 结果与讨论

3.1 目标化合物差热测试数据分析

目标化合物的相态温度采用 TA 公司 Q-2000 型差热分析扫描仪测定,在氮气气氛条件下,升降温速率:10 ℃/min;目标化合物的温度范围为 40~190 ℃;通过上海长方公司 XPE-100E 投射偏光熔点测试仪(POM)测定目标化合物的相态织构,确定相态类型,采用主客体外推法测量目标化合物的 Δn 。

由表 2 和图 3 可知,目标化合物的熔点较低,总体上呈现逐渐下降趋势,而且它们的清亮点变化和向列相范围呈现奇偶效应,偶数碳链液晶分子的清亮点和向列相相宽低于奇数碳链液晶分子的清亮点和向列相相宽。对于这种现象,一般认为是因为烷基的排列是锯齿状的,末端的一CH₃会对化合物的极化产生影响。当烷基链是奇数时,极化方向在分子长轴方向,这种情况下,会相应地增加分子的清亮点以及分子的向列相宽;当烷基链为偶数时,末端极化方向偏离分子的线性结构,这使得分子的清亮点以及向列相宽出现下降的情况^[25]。如化合物 5PGUS 的熔点低(57.4 ℃),清亮点也较低;而化合物 3PGUS 的清亮点最高(169 ℃);这些化合物向列相范围都比较宽(≥ 84.7 ℃),平均为 91.8 ℃;它们的双折射率均在 0.385 以上,并且随着端基烷基链碳原子数增加,其双折射率略有减小。

表 2 目标化合物的相变温度与光学各向异性数据

Tab.2 Phase transition temperature and optical anisotropy data of the target compound

目标化合物	相变温度/℃	$\Delta T_N/^\circ\text{C}$	$\Delta n(598\text{ nm})$
2PGUS	Cr 75.9 N 160.6 Iso	84.7	0.393
3PGUS	Cr 77.2 N 169.0 Iso	91.8	0.388

续 表

目标化合物	相变温度/℃	$\Delta T_N/^\circ\text{C}$	$\Delta n(598\text{ nm})$
4PGUS	Cr 66.3 N 155.2 Iso	88.9	0.385
5PGUS	Cr 57.4 N 159.2 Iso	101.8	0.387

注:Cr表示晶体;N表示向列相;Iso表示各向同性液体

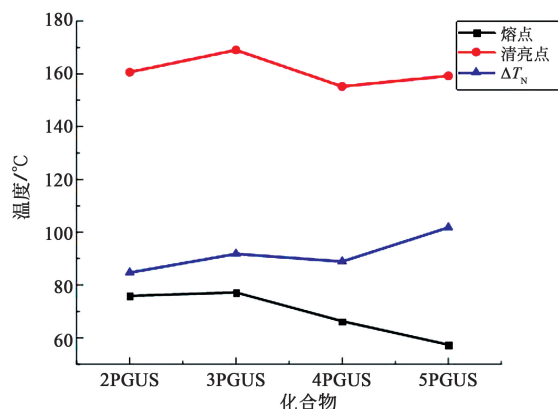


图3 目标化合物 n PGUS 相变温度变化曲线

Fig.3 Phase transition temperature curves of target compound n PGUS

3.2 高频介电性能测试结果与分析

图4是不同结构液晶化合物在母体液晶中的介电各向异性曲线图。从图4中可以看出,所有化合物在高频(10~35 GHz)下的介电常数均大于0.89,其中 n PGUS($n=2\sim5$)和5PPUS的介电各向异性都大于0.92,而化合物5PP(1)US的高频介电常数最小。这可能是因为5PP(1)US分子中三联苯中心环上的侧向甲基减小了分子平行轴偶极矩及其平行介电常数,使得化合物的介电各向异性降低;而化合物 n PGUS 中心苯环侧

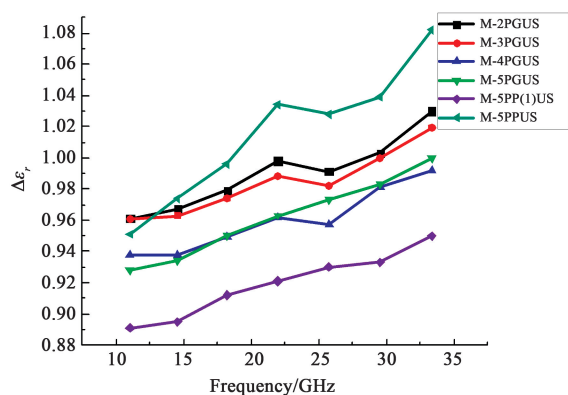


图4 不同频率下介电各向异性比较(20 °C)

Fig.4 Change curves of dielectric anisotropy with frequency at 20 °C

位氟原子可增加分子平行轴的偶极矩,导致这些化合物的平行介电常数比5PP(1)US稍大,具有较高的介电常数。

由图5可知,化合物 n PGUS($n=2\sim5$)的介电损耗随着末端的烷基链的变化整体上呈现出规律性变化,烷基链长度越长,其介电损耗越小,但是5PGUS的介电损耗大于3PGUS和4PGUS,可能是因为过长的烷基链影响分子的转动,增大了其介电损耗;化合物5PP(1)US的介电损耗最小,其可能原因是其侧位的甲基使得整

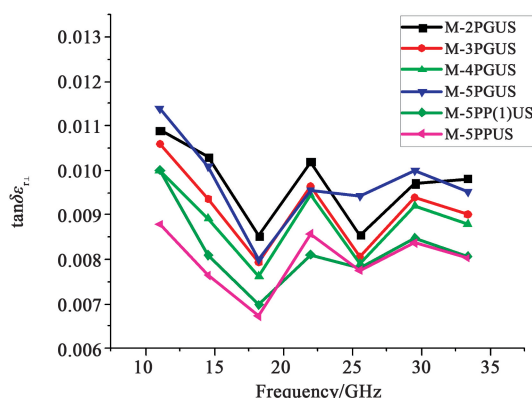


图5 不同频率下的介电损耗比较(20 °C)

Fig.5 Change curves of dielectric loss value with frequency at 20 °C

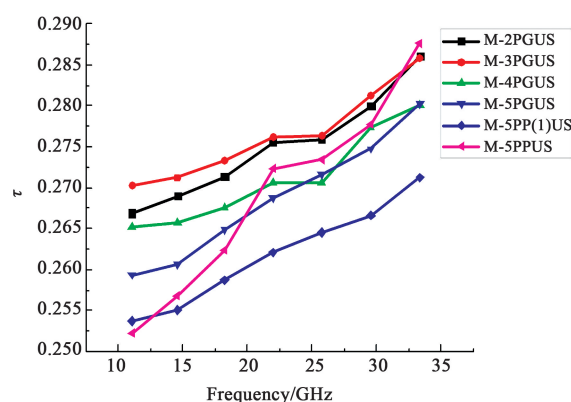


图6 不同频率下的相位调制系数比较(20 °C)

Fig.6 Change curves of tunability with frequency at 20 °C

体的电子云密度增大,增强了分子的 π -电子共轭性所导致。

由图 6 可知,随着频率增加,各个化合物的相位可调谐性(τ)都有所增加,其变化规律与介电常数变化规律一致,其中 3PGUS 的相位可调谐性(τ)最大,最小是 5PP(1)US,这与化合物的介电常数有关,介电常数越大,相位调置系数越大。

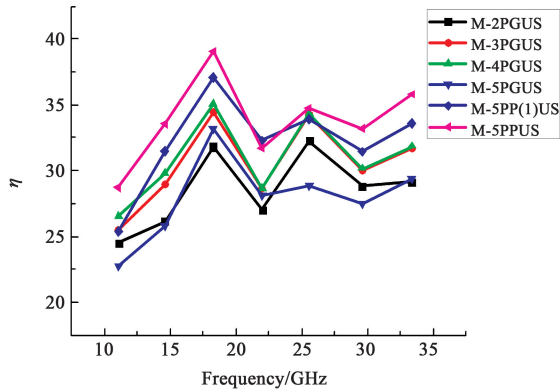


图 7 不同频率下的品质因数比较(20 °C)
Fig.7 Change curve of quality factor with frequency at 20 °C

图 7 为 6 种化合物在母体液晶中的品质因数折线图。由其计算公式 $\eta = \tau / \tan\delta\epsilon_{r\perp}$ [26] 可知, η 和介电常数成正比,与介电损耗成反比。从图中可以看出,6 个化合物的品质因数都大于 20,当频率达到 18 GHz 时, n PGUS 系列化合物品质因数大于 30,这表明所合成的化合物适合于在微波频段使用。

3.3 不同结构液晶化合物相态性能分析

将目标化合物相态与结构相近的两个液晶化合物 5PPUS 和 5PP(1)US 的介电性能和介晶态进行对比和分析,发现本文合成的目标化合物 n PGUS 的相态及在 18 GHz 的介电性能有一定差异,具体情况见表 3 所示:(a)目标化合物 5PGUS 熔点为 57.4 °C,低于 5PPUS,但高于 5PP(1)US;(b)化合物 5PGUS 的向列相态温度范围为 101.8 °C,而 5PP(1)US 没有表现出液晶相态,5PPUS 的向列相宽只有 76.2 °C,说明 n PGUS 分子中心苯环侧位被氟原子取代有利于形成或拓宽向列相液晶态;这可能与甲基和氟原子取代改变了分子的极性及空间位阻,改变了分子间作用力有关。

表 3 在微波 18 GHz 下不同结构液晶化合物的介电性能参数(20 °C)

Tab.3 Dielectric parameters of LC compositions at microwave 18 GHz at 20 °C

化合物	$\epsilon_{r\parallel}$	$\epsilon_{r\perp}$	相变温度/°C	$\Delta\epsilon_r$	$\tan\delta\epsilon_{r\perp}$	τ	η	Δn_{mw}
5PGUS	3.587	2.637	Cr 57.4 N 159.2 Iso	0.950	7.76E-03	0.2648	34.13	0.270 1
5PPUS	3.546	2.620	Cr 96.9S _{mA} 112.4 N 188.6 Iso ^[25]	0.926	6.72E-03	0.261 6	38.92	0.270 6
5PP(1)US	3.525	2.613	Cr 48 Iso	0.912	6.98E-03	0.2587	41.00	0.261 0

注:Cr 表示晶体;N 表示向列相;Iso 表示各向同性液体; $\epsilon_{r\parallel}$ 表示高频平行介电常数; $\epsilon_{r\perp}$ 表示高频垂直介电常数; $\Delta\epsilon_r$ 表示高频介电常数; $\tan\delta\epsilon_{r\perp}$ 表示高频垂直介电损耗(最大介电损耗); τ 表示相位可调谐性; η 表示高频品质因数($\eta = \tau / \tan\delta\epsilon_{r\perp}$); Δn_{mw} 表示高频下双折射率($\Delta n_{mw} = \sqrt{\epsilon_{r\parallel}} - \sqrt{\epsilon_{r\perp}}$)。

由此可见,在微波频段(5~30 GHz)下,含氟多苯环异硫氰酸酯类液晶化合物(n PGUS)相对于其他结构类似的三联苯液晶化合物的介电损耗小,相调制量大,品质因数较高;实验表明 n PGUS 更有利于作为微波通信器件用液晶材料组分物。

4 结 论

本文通过 Suzuki Coupling 等反应合成了目标化合物(n PGUS, $n=2\sim5$),它们的分子结构经过 IR、¹H NMR、¹³C NMR、¹⁹F NMR 等谱图分析

鉴定,证明分子结构正确;通过偏光显微镜和差式扫描量热法确认化合物相态;经过主客体外推法测量目标化合物的双折射率;再将目标化合物配制成液晶组合物材料,用矩形谐振腔微扰法测其微波(5~30 GHz)下介电性能。得到结论如下:4 个目标化合物(n PGUS, $n=2\sim5$)熔点较低,最低为 57.4 °C,呈现出宽温向列相态($\Delta T_N \geq 84.7$ °C),其双折射率 Δn 值在 0.390 左右;将化合物(n PGUS, $n=2\sim5$)提纯精制后与母体液晶混合后测得在 18 GHz 时的介电常数($\Delta\epsilon_r$)为 0.95,介

电损耗为 $(\tan\delta\epsilon_{r-\max})0.00763$,相位可调谐性 (τ) 用于液晶微波通信器件技术研究中,为研究开发
0.265,满足微波用向列相液晶材料性能要求,可我国液晶微波器件积累了实验素材。

参 考 文 献:

- [1] GARBOVSKIY Y, ZAGORODNII V, KRIVOSIK P, *et al.* Liquid crystal phase shifters at millimeter wave frequencies [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(5): 054504.
- [2] TORRECILLA J, AVILA-NAVARRO E, MARCOS C, *et al.* Microwave tunable notch filter based on liquid crystal using spiral spurline technology [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2013, 55(10): 2420-2423.
- [3] 万应禄.基于液晶材料宽带平面反射阵波束扫描技术研究[D].成都:电子科技大学,2018.
WANY L. Research on the broadband beam scanning technology of reflectarray based on liquid crystals [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2018. (in Chinese)
- [4] LIM K C, MARGERUM J D, LACKNER A M. Liquid crystal millimeter wave electronic phase shifter [J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 62(10): 1065-1067.
- [5] CAI L Z, XU H, LI J F, *et al.* High figure-of-merit compact phase shifters based on liquid crystal material for 1-10 GHz applications [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56(1): 011701.
- [6] REUTER M, GARBAT K, VIEWEG N, *et al.* Terahertz and optical properties of nematic mixtures composed of liquid crystal isothiocyanates, fluorides and cyanides [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(29): 4457-4463.
- [7] D BROWSKI R, KULA P, HERMAN J. High birefringence liquid crystals [J]. *Crystals*, 2013, 3(3): 443-482.
- [8] JOST M, GAEBLER A, WEICKHMANN C, *et al.* Evolution of microwave nematic liquid crystal mixtures and development of continuously tuneable micro- and millimetre wave components [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2015, 610(1): 173-186.
- [9] SZCZUCI SKI Ł, D BROWSKI R, URBAN S, *et al.* Synthesis, mesogenic and dielectric properties of fluorosubstituted isothiocyanatoterphenyls [J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(12): 1706-1729.
- [10] KOWERDZIEJ R, OLIFIERCZUK M, PARKA J. Thermally induced tunability of a terahertz metamaterial by using a specially designed nematic liquid crystal mixture [J]. *Optics Express*, 2018, 26(3): 2443-2452.
- [11] LIU H H, LIU M M, GAO S H, *et al.* Synthesis and microwave dielectric properties of polyphenylene liquid crystal compounds with lateral substitution by methyl and fluorine [J]. *Liquid Crystals*, 2021, doi: 10.1080/02678292.2021.1891477.
- [12] 员国良,王明霞,张虎波,等.端烯多氟三联苯液晶的合成与性能研究[J].液晶与显示,2017,32(4):258-264.
YUN G L, WANG M X, ZHANG H B, *et al.* Synthesis and properties of terphenyl liquid crystals containing vinyl and multi fluorine [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(4): 258-264. (in Chinese)
- [13] 黄梅,陈建华,陶晓春,等.含氟反式环己基联苯液晶的合成[J].液晶与显示,2007,22(2):124-128.
HUANG M, CHEN J H, TAO X C, *et al.* Synthesis of fluorinated trans-cyclohexylbiphenyl liquid crystals catalyzed by palladium complexes [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2007, 22(2): 124-128. (in Chinese)
- [14] 张保玲,原丽平,侯彩英,等.2,3-二氟-4-羟基苯硼酸的合成[J].化学工程师,2010,24(7):8-9,16.
ZHANG B L, YUAN L P, HOU C Y, *et al.* Synthesis of 2, 3-difluoro-4-hydroxybenzene boronic acid [J]. *Chemical Engineer*, 2010, 24(7): 8-9, 16. (in Chinese)
- [15] 李娟利,安忠维.2-氟-4-(反式-4-烷基环己基)苯基硼酸的合成[J].精细化工,2006,23(3):310-312.
LI J L, AN Z W. Synthesis of 2-Fluoro-4-(trans-4-alkylcyclohexyl) phenylboronic acid [J]. *Fine Chemicals*, 2006, 23(3): 310-312. (in Chinese)
- [16] 岳刚,王志强,禹凯,等.一种多取代基联苯卤代物液晶中间体的合成方法及应用:中国,107021883B[P].2019-12-10.
YUE G, WANG Z Q, YU K, *et al.* Synthesis method and application of polysubstituted biphenyl halide liquid

- crystal intermediate; CN, 107021883B [P]. 2019-12-10. (in Chinese)
- [17] 李娟利, 安忠维. 侧向单氟取代双烷基环己基联苯类液晶的合成及其相行为[J]. 应用化学, 2007, 24(2): 200-205.
LI J L, AN Z W. Syntheses and thermo analyses of lateral single fluorine substituted 4,4'-bis (*trans*-4-*n*-alkylcyclohexyl) biphenyl liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2007, 24(2): 200-205. (in Chinese)
- [18] 卢玲玲, 代红琼, 安忠维, 等. 2,3-二氟代联苯类液晶化合物的合成与性能[J]. 应用化学, 2013, 30(12): 1423-1428.
LU L L, DAI H Q, AN Z W, *et al.* Synthesis and properties of lateral difluorine biphenyl liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013, 30(12): 1423-1428. (in Chinese)
- [19] 王震, 李潭, 闻炎豪, 等. 异硫氰基嘧啶乙炔类液晶合成及性能研究[J]. 液晶与显示, 2018, 33(9): 750-757.
WANG Z, LI T, WEN Y H, *et al.* Synthesis and properties of isothiocyanato pyrimidine acetylene liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(9): 750-757. (in Chinese)
- [20] 彭增辉, 姚丽双, 穆全全, 等. 氟代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯的合成与液晶性质研究[J]. 液晶与显示, 2013, 28(4): 479-483.
PENG Z H, YAO L S, MU Q Q, *et al.* Synthesis and properties of fluorinated isothiocyanate phenyl-tolane liquid crystal compounds [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(4): 479-483. (in Chinese)
- [21] 李潭, 王震, 王国华, 等. 低熔点高 Δn 值双环向列相液晶的合成研究[J]. 液晶与显示, 2017, 32(11): 861-867.
LI T, WANG Z, WANG G H, *et al.* Synthesis of two-ring nematic phase liquid crystal compounds with low melting point and high Δn value [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(11): 861-867. (in Chinese)
- [22] 刘豪浩. 含氟三苯二炔和四联苯类液晶合成及高频性能研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2021: 18-20.
LIU H H. Synthesis and High frequency properties of fluorinated bistolane and quarterphenyl liquid crystal [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2021. (in Chinese)
- [23] 刘曼曼. 微波用侧位甲基含氟多苯环类液晶合成与性能研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2019: 11-15.
LIU M M. Synthesis and properties of the lateral methyl fluorinated polyphenylene ring liquid crystal compounds for microwave application [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2019. (in Chinese)
- [24] GAUZA S, PARISH A, WU S T, *et al.* Fast switching near a smectic-to-nematic phase transition [J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(6): 711-717.
- [25] 王良御, 廖松生. 液晶化学[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 45-48.
WANG L Y, LIAO S S. *Liquid Crystal Chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1988: 45-48. (in Chinese)
- [26] KARABEY O H. Microwave material properties of nanoparticle-doped nematic liquid crystals [J]. *Frequenz*, 2015, 69(3/4): 105-109.

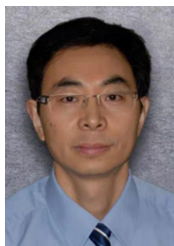
作者简介:



兰 庚(1998—), 男, 湖北恩施人, 硕士研究生, 2020 年于武汉轻工大学获学士学位, 主要从事液晶材料合成与性能方面的研究。E-mail: LG980430@126.com



张智勇(1962—), 男, 湖北武汉人, 硕士, 教授, 1992 年于南京大学获得硕士学位, 主要从事液晶材料的合成与性能方面的研究。E-mail: zzy6211@162.com



高时汉(1965—), 男, 安徽安庆人, 硕士, 高级工程师, 1993 年于华中科技大学获得硕士学位, 主要从事卫星通信系统设计方面的研究。E-mail: sh.gao@haige.com