

文章编号:1007-2780(2017)09-0692-09

乙炔桥键四环异硫氰酸酯液晶化合物的合成及性能

李娟利^{1,2}, 彭增辉², 李 建¹, 安忠维^{1,3*}, 张 璐¹

(1. 西安近代化学研究所 光电材料事业部, 陕西 西安 710065;

2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

3. 陕西师范大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710119)

摘要: 为了研究液晶材料结构与性能的关系, 本文以含乙炔桥键的四环异硫氰酸酯化合物为研究对象, 芳基硼酸和 3-氟-4-溴碘苯为起始原料, 经 6 步反应合成了 12 种目标化合物, LC 纯度大于 99%, 采用核磁共振、红外光谱对其结构进行了表征。采用 DSC 和 POM 对目标化合物的介晶性进行了研究, 采用外推法对其双折射率和介电各向异性值进行了测试。结果表明: 目标化合物具有 300℃ 以上高亮点、150℃ 以上向列相温度区间、0.40~0.51 的双折射率以及大于 17 的介电各向异性值。对于同一系列化合物, 随着末端烷基链的增长, 化合物熔点降低, 但呈现近晶相的趋势增加。在 Y、Z 位引入侧向氟取代基, 熔点和清亮点均降低; X 位再引入侧向氟取代基, 熔点上升、清亮点下降。用环己烷替代左边第一个苯环, 化合物熔点降低、向列相温度区间变宽。引入侧向氟取代基使双折射率下降 0.008~0.036。目标化合物有利于提高混合液晶配方的双折射率、清亮点和降低阈值电压。

关键词: 液晶; 乙炔; 异硫氰酸酯; 介晶性; 双折射率

中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20173209.0692

Synthesis and properties of four-ring isothiocyanate liquid crystals with ethynyl bridge

LI Juan-li^{1,2}, PENG Zeng-hui², LI Jian¹, AN Zhong-wei^{1,3*}, ZHANG Lu¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract: In order to investigate the relationship between the structures and properties of LCs, twelve

收稿日期: 2017-04-18; **修订日期:** 2017-06-01.

基金项目: 国防基础科研项目(No.B0520132007, No.B1120132028); 陕西省科技攻关项目(No.2016GY-212); 应用光学国家重点实验室开放基金(No.Y6133FQ112); 国家自然科学基金(No.61378075)

Supported by the Defense Industrial Technology Development Program of China(No.B0520132007, No. B1120132028); the Key Science and Technology Program of Shaanxi Province, China(No.2016GY-212); the State Key Laboratory of Applied Optics(No.Y6133FQ112); the National Natural Science Foundation of China(No.61378075)

* 通信联系人, E-mail: gmecazw@163.com

isothiocyanate liquid crystals composed of four-ring core and ethynyl bridge were synthesized via six steps based on arylboronic acid and 1-bromo-2-fluoro-4-iodobenzene. Their structures were confirmed by infrared spectrometry (IR) and ^1H -nuclear magnetic resonance (^1H NMR). The mesomorphic properties, birefringence and dielectric anisotropy of these compounds were investigated. The result reveals that all these compounds exhibit high clearing points ($>300\text{ }^\circ\text{C}$), wide nematic phase range ($>150\text{ }^\circ\text{C}$), high birefringence ($\Delta n=0.40\sim 0.51$) and large dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon>17$). The melting points of these compounds decreased with increasing the carbon number of alkyl chain, while the smectic phase intervals enlarged. Lateral fluorines in the position of Y, Z result in a drop of the melting points and the clearing points, but an additional fluorine in the position of X results in an increase of the melting points and decrease of the clearing points. Replacement of the left benzene ring by cyclohexane is useful to lower the melting point and increase nematic phase range. The introduction of lateral fluorine will reduce the birefringence of $0.008\sim 0.036$. The target compounds are useful for elevating the birefringence values, clearing points and reduce the threshold voltage of liquid crystal mixtures.

Key words: liquid crystals; ethynyl; isothiocyanate; nematic phase; birefringence

1 引言

众所周知,液晶材料具有双折射特性,通过液晶盒上的电场或磁场的调制可以实现液晶双折射率的变化。而具有高双折射率特性的液晶材料则有助于减小液晶器件的厚度,从而可达到快速响应的目的。近年来,具有高双折射率的液晶材料在 LCOS 投影技术^[1]、液晶光调制器^[2-3]、激光束扫描仪^[4]、可变焦液晶透镜^[5-6]、移相器^[7]和可调太赫兹波片^[8]等光学器件中的应用引起了研究者的热切关注。

通常提高液晶化合物双折射率最有效的办法就是延长分子长轴方向的 π 电子共轭体系,这就需要向液晶分子引入苯环、萘环等不饱和环、乙炔基单元以及含有不饱和键的如氰基或异硫氰基等极性末端基团。由于二苯乙炔基和异硫氰基不但具有化学、光、热稳定性,同时又具有高的双折射率和较低的黏度,近二十年来,诸多含两环一炔结构的二苯乙炔基异硫氰酸酯^[9-11]、三环一炔结构的苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯^[12-14]、三环二炔结构的双二苯乙炔基异硫氰酸酯^[15-16]及其它二苯乙炔衍生物^[17]被陆续报道。而含有四环一炔结构的异硫氰酸酯化合物及其物理性能数据尚未见系统报道,本文从化合物结构与性能的构效关系出发,依照自行设计的合成路线,制备了四环乙炔桥键异硫氰酸

酯目标化合物共 12 个,并对其热性能和双折射率进行了测试,探讨了柔性烷基链、侧向氟取代基以及环结构对物理性能的影响规律,为开发新型高双折射率液晶材料提供数据积累。

2 实验

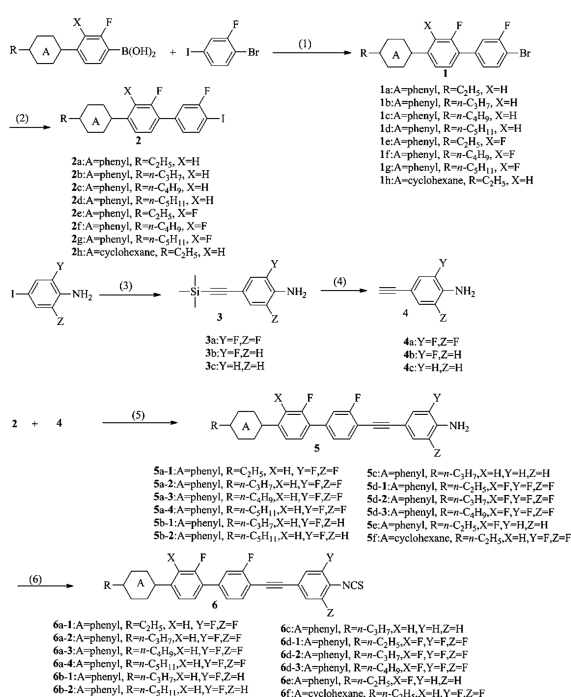
2.1 试剂与仪器

芳基硼酸、3-氟-4-溴碘苯,纯度 99%,购自西安彩晶光电科技股份有限公司;三甲基硅基乙炔,纯度 99%,购自上海邦成化工;对碘苯胺、2-氟-4-碘苯胺,纯度 99%,购自上海卓锐化工有限公司;2,6-二氟-4-碘苯胺,纯度 99%,购自上海赛那斯特有限公司;二(三苯基膦)二氯化钨、碘化亚铜、三苯基膦、硫光气及有机溶剂均为市售分析纯。

AV500 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);60SXR-FTIR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);2014C 型气相色谱仪(DB-1 毛细管柱,氢火焰检测器,日本岛津色谱仪器有限公司);1260 型液相色谱仪(美国安捷伦仪器有限公司);DSC1 型差示扫描量热仪(瑞士梅特勒-托利多公司);带梅特勒 HS82 冷热台和 HS1 型温度控制单元(瑞士梅特勒-托利多公司)的 Nikon 偏光显微镜(POM,日本尼康有限公司);NAR-4T 型阿贝折光仪(日本 ATAGO 公司)。

2.2 实验

目标化合物的合成路线如图 1 所示。



(1) PdCl₂(PPh₃)₂, TBAB, K₂CO₃, reflux 4 h; (2) n-BuLi, I₂, THF, -78 °C; (3) TMSA, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, Et₃N, 30 °C 2 h; (4) KOH, EtOH; (5) PdCl₂(PPh₃)₂, Et₃N, PPh₃, CuI, 30 °C 2 h; (6) CSCI₂, H₂O, 40 °C 1 h.

图 1 目标化合物的合成路线

Fig.1 Synthesis of target compounds

2.2.1 中间体 1 的合成:以中间体 1a 的合成为例

氮气保护下将 4'-乙基-3-氟-4-硼酸-(1,1'-联苯)(16.1 g, 0.066 mol)和 3-氟-4-溴碘苯(20 g, 0.066 mol)加入 500 mL 三口瓶中,加入 100 mL 甲苯、100 mL 无水乙醇、100 mL 水。搅拌加入 PdCl₂(PPh₃)₂(0.46 g, 1% mol)、TBAB(2.13 g, 6.6 mmol)、K₂CO₃(18.2 g, 0.132 mol),开启加热,回流反应 4 h,关闭加热装置,待反应液降至室温后分出有机层,水层用甲苯萃取 3 次后合并有机层,水洗至中性。无水硫酸镁干燥后过滤,旋蒸掉溶剂得 26 g 红色固体。用 400 mL 乙醇重结晶 3 次,得白色固体 15 g 即中间体 1a,GC 纯度为 98.58%,收率 61%。采用相同的方法制备得到中间体 1b~1h,GC 纯度均大于 98%。

2.2.2 中间体 2 的合成:以中间体 2a 的合成为例

将 1a (14.8 g, 0.03 mol)、30 mL THF 加热反应瓶中,液氮降温至 -78 °C,缓慢滴加 2.5 mol/L 正丁基锂 (14 mL, 0.035 mol),滴加完毕

后保温反应 1.5 h,开始滴加碘 (8 g, 0.0315 mol) 和 25 mL THF 的混合溶液,滴加完毕后保温反应 30 min,自然升至室温后进行后处理。向反应液中加入质量分数 10% 稀盐酸搅拌 30 min 后静置,分出有机层,水层加入甲苯萃取,合并有机相,水洗至中性,无水硫酸镁干燥后过滤,旋蒸掉溶剂后得到粗品用丙酮重结晶 2 次得 11.1 g 白色固体,GC 纯度为 98.1%,收率 88%。采用相同的方法制备得到中间体 2b~2h,GC 纯度均大于 96%。

2.2.3 中间体 3 的合成:以中间体 3c 的合成为例

氮气保护下往反应瓶中加入对碘苯胺(40 g, 0.18 mol)、180 mL 三乙胺、PdCl₂(PPh₃)₂(1 g, 0.8% mol)、CuI(0.81 g, 0.0036 mol)和 PPh₃(0.94 g, 0.036 mol),开启搅拌,反应液加热至 30 °C 时开始滴加三甲基硅基乙炔(21.2 g, 0.216 mol)。滴加完毕后 30 °C 反应 2 h 后,过滤,将滤液旋蒸干,所得固体用甲苯溶解,水洗至中性,无水硫酸镁干燥后过滤,旋蒸滤液得黑色固体 38 g,用 100 mL 正庚烷和 40 mL 甲苯进行重结晶,得到 28.4 g 绿棕色晶体即 3c。GC 纯度为 98.1%,收率 83%。采用相同的方法制备得到中间体 3a 和 3b,GC 纯度均大于 97.5%。

2.2.4 中间体 4 的合成:以 4c 的合成为例

氮气保护下向反应瓶中加入 3c(28.4 g, 0.15 mol)、150 mL 乙醇, KOH(4.2 g, 0.075 mol)、20 mL 水,室温搅拌反应 1 h 后,往反应液中加入 150 mL 甲苯进行萃取,有机层水洗至中性,无水硫酸镁干燥,过滤,旋蒸滤液除掉溶剂得深棕色固体 15 g,用甲苯:正庚烷(体积比)为 4:3 的混合溶剂进行重结晶 2 次得 12.6 g 棕色晶体即 4c,GC 纯度为 97.7%,收率 60%。采用相同的方法制备得到中间体 4a 和 4b,GC 纯度均大于 97%。

2.2.5 中间体 5 的合成:以 5a-1 的合成为例

氮气保护下向反应瓶中加入 2a(3 g, 6.7 mmol)、75 mL 三乙胺、PdCl₂(PPh₃)₂(0.047 g, 1% mol)、CuI(0.038 g, 3% mol)和 PPh₃(0.053 g, 3% mol),开启搅拌,反应液加热至 30 °C 时开始滴加 4c(1.1 g, 9.37 mmol)和 35 mL 三乙胺的混合溶液。滴加完毕后 30 °C 反应 2 h 后,过滤,将滤液旋蒸干,所得固体用甲苯溶解,水洗至中性,无水硫酸镁干燥后过滤,旋蒸滤液得砖红色固体 2.1 g,用 25 mL 甲苯重结晶,得到 1 g 浅棕

色晶体即 5a-1,薄层色谱显示为单点,收率 70%。采用相同的方法制备得到中间体 5a-2~5f,薄层色谱均显示单点。

2.2.6 目标化合物 6 的合成:以 6a-1 的合成为例

向 250 mL 三口瓶中加入 5a-1(0.9 g, 2.02 mmol)、丙酮 100 mL,滴加硫光气(0.46 g, 4.04 mmol),加完后加热至 40 °C 反应 1 h,进行后处理。将反应液旋蒸除掉溶剂,再加入 200 mL 甲苯,水洗至中性。无水硫酸镁干燥后过滤,旋蒸掉溶剂,得到的粗品用甲苯:正庚烷(体积比)为 1:10 的混合溶液溶解过层析柱,甲苯:正庚烷(体积比)为 1:10 的混合溶液洗脱,洗脱液旋蒸后加入 100 mL 甲苯重结晶,过滤得到白色晶体 0.8 g, HPLC 纯度 99.1%,收率 82%。采用上述相同的方法合成了目标化合物 6a-2~6f, HPLC 含量均大于 99%。

采用¹H NMR、IR 对目标化合物的结构进行了表征,数据如下:

6a-1:¹H NMR(δ , CDCl₃): 1.274~1.304(t, 3 H), 2.692~2.738(m, 2 H), 7.154~7.191(m, 2 H), 7.301~7.317(d, 2 H, J = 8 Hz), 7.389~7.416(m, 1 H), 7.452~7.520(m, 3 H), 7.537~7.554(d, 2 H, J = 8.5 Hz), 7.590~7.615(d, 1 H, J = 12.5 Hz), 7.703(s, 1 H); IR(KBr, cm⁻¹): 3 029, 2 968, 2 878, 2 934, 2 202(C≡C), 2 023(NCS), 1 625, 1 557, 1 504, 1 423, 1 384, 1 140, 1 039, 929, 817;

6a-2:¹H NMR(δ , CDCl₃): 0.967~0.997(t, 3 H), 1.655~1.729(m, 2 H), 2.632~2.662(t, 2 H), 7.154~7.191(m, 2 H), 7.276~7.292(d, 2 H, J = 8 Hz), 7.390~7.392(t, 1 H), 7.453~7.489(m, 2 H), 7.505~7.545(m, 3 H), 7.599~7.615(d, 1 H, J = 8 Hz), 7.704(s, 1 H); IR(KBr, cm⁻¹): 3 027, 2 965, 2 870, 2 928, 2 203(C≡C), 2 032(NCS), 1 622, 1 569, 1 504, 1 428, 1 389, 1 132, 1 042, 933, 859, 812;

6a-3:¹H NMR(δ , CDCl₃): 0.939~0.969(t, 3 H), 1.359~1.433(m, 2 H), 2.615~2.649(t, 2 H), 2.653~2.684(t, 2 H), 7.152~7.189(m, 2 H), 7.276~7.2929(d, 2 H, J = 8 Hz), 7.387~7.389(m, 1 H), 7.450~7.486(m, 2 H), 7.503~7.541(m, 3 H), 7.597~7.613(d, 1 H, J = 8 Hz), 7.702(s, 1 H); IR(KBr, cm⁻¹): 3 029,

2 957, 2 859, 2 929, 2 203(C≡C), 2 015(NCS), 1 600, 1 560, 1 504, 1 429, 1 387, 1 132, 1 042, 933, 862, 812;

6a-4:¹H NMR(δ , CDCl₃): 0.898~0.926(t, 3 H), 1.342~1.371(m, 4 H), 1.632~1.692(m, 2 H), 2.644~2.675(t, 2 H), 7.154~7.191(m, 2 H), 7.276~7.2939(d, 2 H, J = 8.5 Hz), 7.389~7.416(m, 1 H), 7.469~7.508(m, 2 H), 7.518~7.543(m, 3 H), 7.599~7.615(d, 1 H, J = 8 Hz), 7.704(s, 1 H); IR(KBr, cm⁻¹): 3 006, 2 961, 2 856, 2 925, 2 204(C≡C), 2 035(NCS), 1 620, 1 567, 1 503, 1 429, 1 384, 1 134, 1 042, 934, 856, 804;

6b-1:¹H NMR(δ , CDCl₃): 0.967~0.997(t, 3 H), 1.655~1.729(m, 2 H), 2.632~2.662(t, 2 H), 7.157~7.189(t, 1 H), 7.276~7.292(d, 2 H, J = 8 Hz), 7.320~7.337(d, 1 H, J = 8.5 Hz), 7.350~7.416(m, 2 H), 7.452~7.515(m, 3 H), 7.530~7.546(d, 2 H, J = 8 Hz), 7.605~7.621(d, 1 H, J = 8 Hz), 7.701(s, 1 H); IR(KBr, cm⁻¹): 3 021, 2 959, 2 867, 2 929, 2 202(C≡C), 2 054(NCS), 1 622, 1 557, 1 501, 1 420, 1 384, 1 134, 1 050, 921, 871, 814;

6b-2:¹H NMR(δ , CDCl₃): 0.898~0.926(t, 3 H), 1.342~1.371(m, 4 H), 1.632~1.692(m, 2 H), 2.645~2.676(t, 2 H), 7.158~7.190(t, 1 H), 7.276~7.293(d, 2 H, J = 8.5 Hz), 7.321~7.338(d, 1 H, J = 8.5 Hz), 7.351~7.415(m, 2 H), 7.452~7.519(m, 3 H), 7.528~7.544(d, 2 H, J = 8 Hz), 7.605~7.622(d, 1 H, J = 8.5 Hz), 7.701(s, 1 H); IR(KBr, cm⁻¹): 3 005, 2 955, 2 855, 2 926, 2 201(C≡C), 2 021(NCS), 1 619, 1 556, 1 500, 1 420, 1 382, 1 133, 1 055, 959, 872, 806;

6c:¹H NMR(δ , CDCl₃): 0.967~0.996(t, 3 H), 1.654~1.728(m, 2 H), 2.630~2.661(t, 2 H), 7.212~7.230(m, 2 H), 7.273~7.290(d, 2 H, J = 8.5 Hz), 7.385~7.412(m, 1 H), 7.448~7.506(m, 3 H), 7.528~7.571(m, 4 H), 7.607~7.623(d, 1 H, J = 8 Hz), 7.697(s, 1 H); IR(KBr, cm⁻¹): 3 032, 2 954, 2 864, 2 926, 2 183(C≡C), 2 085(NCS), 1 619, 1 555, 1 499, 1 476, 1 384, 1 137, 1 058, 932, 893, 834;

6d-1: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 1.281~1.311(t, 3 H), 2.701~2.747(q, 2 H), 7.157~7.194(m, 2 H), 7.226~7.285(q, 2 H), 7.314~7.331(d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.499~7.520(m, 3 H), 7.617~7.633(d, 1 H, $J = 8$ Hz), 7.694(s, 1 H); IR(KBr, cm^{-1}): 3 052, 2 965, 2 872, 2 929, 2 202 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2 018(NCS), 1 628, 1 569, 1 501, 1 457, 1 384, 1 117, 1 053, 985, 857, 815;

6d-2: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.973~1.002(t, 3 H), 1.662~1.736(m, 2 H), 2.639~2.669(t, 2 H), 7.153~7.190(m, 2 H), 7.224~7.273(t, 1 H), 7.287~7.304(d, 3 H, $J = 8.5$ Hz), 7.496~7.513(d, 3 H, $J = 8.5$ Hz), 7.613~7.629(d, 1 H, $J = 8$ Hz), 7.692(s, 1 H); IR(KBr, cm^{-1}): 3 038, 2 957, 2 870, 2 928, 2 203 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2 046 (NCS), 1 616, 1 516, 1 499, 1 431, 1 386, 1 117, 1 056, 922, 859, 815;

6d-3: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.943~0.972(t, 3 H), 1.365~1.440(m, 2 H), 1.623~1.684(m, 2 H), 2.662~2.693(t, 2 H), 7.156~7.196(m, 2 H), 7.225~7.273(m, 1 H), 7.290~7.306(d, 3 H, $J = 8$ Hz), 7.495~7.511(d, 3 H, $J = 8$ Hz), 7.616~7.632(d, 1 H, $J = 8$ Hz), 7.694(s, 1 H); IR(KBr, cm^{-1}): 3 029, 2 954, 2 865, 2 926, 2 200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2 032(NCS), 1 594, 1 524, 1 496, 1 429, 1 378, 1 106, 1 056, 938, 896, 818;

6e: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 1.281~1.312(t, 3 H), 2.702~2.747(q, 2 H), 7.177~7.248(m, 3 H), 7.270~7.331(m, 3 H), 7.488~7.523(t, 3 H), 7.560~7.577(d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.629~7.645(d, 1 H, $J = 8$ Hz), 7.690(s, 1 H); IR(KBr, cm^{-1}): 3 044, 2 971, 2 875, 2 937, 2 194 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2 101(NCS), 1 625, 1 555, 1 496, 1 457,

1 387, 1 101, 1 056, 963, 840, 820;

6f: ^1H NMR(δ , CDCl_3): 0.904~0.934(t, 3 H), 1.019~1.102(m, 2 H), 1.229~1.296(m, 3 H), 1.408~1.492(m, 2 H), 1.890~1.943(m, 4 H), 2.480~2.535(m, 1 H), 7.006~7.046(m, 1 H), 7.068~7.087(m, 1 H), 7.144~7.181(m, 2 H), 7.322~7.354(t, 1 H), 7.441~7.460(m, 1 H), 7.566~7.582(d, 1 H, $J = 8$ Hz), 7.643(s, 1 H); IR(KBr, cm^{-1}): 3 032, 2 959, 2 929, 2 850, 2 206 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2 021(NCS), 1 625, 1 569, 1 510, 1 429, 1 384, 1 129, 1 039, 933, 854, 818.

3 结果与讨论

3.1 纯化方法

中间体 1 合成过程中, 采用 Suzuki 偶联反应进行, 芳基硼酸与 3-氟-4-溴碘苯反应时会产生 2%~5% 的芳基硼酸的自偶联产物, 通过改变反应条件很难避免自偶联副反应的发生。实验过程中尝试采用不同的重结晶方法对中间体 1 进行提纯, 用正更烷或甲苯作为溶剂重结晶时, 自偶联产物会产生富集现象。实验中使用乙醇做溶剂, 将粗品进行加热溶解时发现有不溶物, 待固体不溶物沉降后滤出上层清液, 滤液在自然降温过程中析出晶体, 过滤得到的晶体进行气相色谱检测, 芳基自偶联产物的含量降低至 0.6% 以下, 中间体 1 的纯度提高至 98% 以上。

3.2 热性能

采用 DSC 对目标化合物的热性能进行了测试, 升温速率为 3 K/min, 得到的相变温度以及熔融焐值数据见表 1。采用 POM 对目标化合物的织构进行观察, POM 照片显示目标化合物相态变化与 DSC 测试结果相吻合。

表 1 目标化合物的热性能数据

Tab.1 Thermal properties of the target compounds

Compd.	Transition temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Nematic phase temperature range/ $^{\circ}\text{C}$	Melting enthalpy change/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
6a-1	Cr 135.20 N 328.12 I	192.92	31.40
6a-2	Cr 91.31 N 330.72 I	239.41	22.15
6a-3	Cr 75.06 S 142.88 N 317.89 I	175.01	22.00
6a-4	Cr 72.01 S 160.95 N 312.58 I	151.63	21.39

续 表

Compd.	Transition temperature/°C	Nematic phase temperature range/°C	Melting enthalpy change/(kJ · mol ⁻¹)
6b-1	Cr 97.19 N 341.23 I	244.04	29.27
6b-2	Cr 77.53 S 163.98 N 324.64 I	160.66	29.10
6c	Cr 121.61 N 344.90 I	223.29	32.80
6d-1	Cr 136.23 N 325.45 I	189.22	36.36
6d-2	Cr 111.24 N 328.18 I	216.94	31.93
6d-3	Cr 105.58 S 132.07 N 318.59 I	186.52	39.42
6e	Cr 118.96 N 339.85 I	220.89	31.36
6f	Cr 91.85 N 316.83 I	224.98	23.05

Cr:Crystal; S: smectic phase; N:nematic phase; I:isotropic

由表 1 数据可以看出:所有的目标化合物均具特别高的清亮点(均高于 300 °C)和特别宽的向列相温度范围(均大于 150 °C)。化合物 6a-3、6b-2 和 6a-4 的熔点较低,均低于 78 °C。化合物 6a-3、6a-4、6b-2 和 6d-3 既呈现近晶相又呈现向列相,其余化合物只呈现向列相。化合物 6a-2、6a-3、6a-4 和 6f 的熔点和熔融焓值均较低。

3.2.1 烷基链碳原子数对热性能的影响

末端烷基链碳原子数对目标化合物的相变温度的影响见图 2。

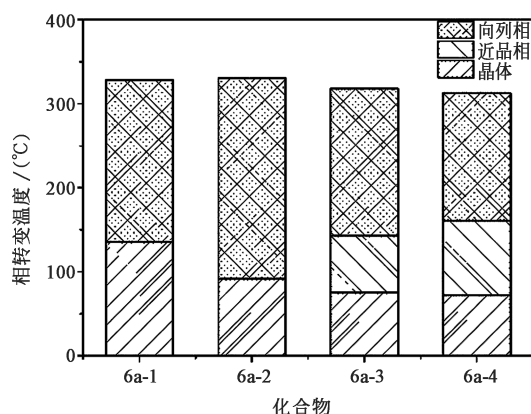


图 2 烷基链碳原子数对相变温度的影响

Fig.2 Effect of alkyl chain carbon numbers on transition temperature

由图 2 可知:对于侧向四氟取代的化合物 6a-1、6a-2、6a-3 和 6a-4 而言,当末端烷基链碳原子数由 2 增加至 5 时,化合物的熔点呈现下降趋势;清亮点由高到低的顺序为:6a-2>6a-1>6a-3>6a-4,即烷基链碳原子数为 3 时化合物的清亮点

最高,其向列相温度区间最宽。随着末端烷基链碳原子数的增加,化合物呈现近晶相的趋势增加,末端烷基链碳原子数为 4 和 5 时均出现近晶相,且含正戊基链化合物 6a-4 其近晶相温度范围更宽。这可能是由于随着末端烷基链的增长,整个分子的极化率增加,分子间侧向引力增加,但随着烷基链碳原子数的增加,距处于中心部分的极化率高的芳环愈远,分子间末端吸引力反而减小,导致分子侧向吸引力大于末端吸引力,从而出现近晶相。含侧向五氟取代的化合物 6d-1, 6d-2, 6d-3, 其热性能遵循相同的变化规律。

3.2.2 侧向氟取代基对热性能的影响

侧向氟取代基对目标化合物的相变温度的影响见图 3。

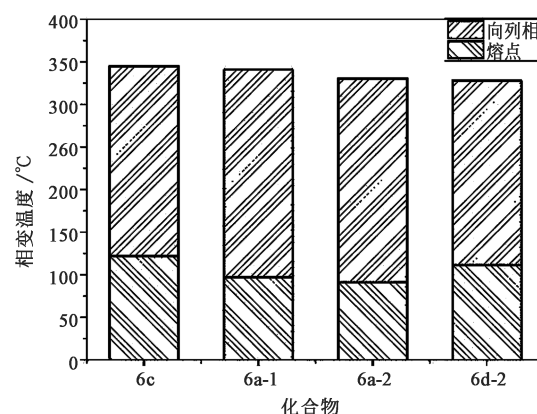


图 3 侧向氟取代基对相变温度的影响

Fig. 3 Effect of lateral fluorine substitute on transition temperature

比较图 3 中 4 个末端烷基链均为正丙基的化

合物 6c、6b-1、6a-2 和 6d-2 的热性能数据可以看出: X 位、Y 位和 Z 位均无侧向氟取代基的化合物 6c 具有最高的熔点和清亮点。在化合物 6c 基础上,在 Y 位进行侧氟取代即化合物 6b-1,其熔点降低了 24.4℃,熔融焓值亦降低,清亮点降低了 3.7℃,由于熔点降低的相对较多,因此向列相温度区间变宽。在化合物 6b-1 基础上,在 Z 位再引入一个侧原子即形成化合物 6a-2,其熔点、熔融焓值和清亮点均进一步降低,向列相温度范围介于 6c 和 6b-1 之间。在化合物 6a-2 基础上,在 X 位再引入侧向氟取代基即形成化合物 6d-2,其熔点和熔融焓值较 6a-2 均升高,熔点仅次于化合物 6c,清亮点下降至最低。这是因为在苯环侧向引入氟原子取代基后,分子本身的共面性被破坏,另一方面因为分子宽度增加,造成分子间距离增加,导致分子间作用力减小,这两个因素均造成清亮点降低。

3.2.3 环结构对热性能的影响

比较化合物 6a-1 和 6f 的相变温度数据可知:将左边第一个苯环用环己烷替代后,熔点降低了 43.4℃,熔融焓值降低了 8.4 kJ · mol⁻¹,清亮点降低了 11.3℃,但向列相温度范围却变宽。

3.3 物理性能的测试

将目标化合物以 5% 的质量比添加到基础配方 P0^[18] 中形成混合液晶配方,25℃ 下测试混合液晶的各项物理性能参数,根据公式(1)^[19]、公式(2)^[20] 外推得到各液晶单体的双折射率和介电各向异性值:

$$(\Delta n)_{gh} = x(\Delta n)_g + (1-x)(\Delta n)_h, \quad (1)$$

$$(\Delta \epsilon)_{gh} = x(\Delta \epsilon)_g + (1-x)(\Delta \epsilon)_h, \quad (2)$$

其中:gh、g、h 分别代表宾主混合体系、液晶单体、基础配方 P0 的双折射率和介电各向异性,测试数据见表 2。

由表 2 数据可知:目标化合物均具有 0.4 以上的高双折射率。比较 6b-1 和 6a-2 以及 6b-2 和 6a-4 可知,在 Z 位再引入侧向氟取代基后,化合物的双折射率下降了 0.01 和 0.008。比较 6a-1、6a-2、6a-3 和 6d-1、6d-2、6d-3 可知,在 X 位再引入侧向氟取代基后,化合物的双折射率下降了 0.02 ~ 0.036。由此可见,在 X 位引入侧向氟取代基比在 Z 位引入侧向氟取代基,双折射率降低更多,这是由于在三联苯中间苯环侧向引入氟原子后,第一个苯环和第二个苯环之间产生了较大的二面

角,更大程度地减小了 π 电子共轭程度,从而导致双折射率降低更多。化合物 6f 的双折射率最小,这是因为用环己烷替代苯环后,大大减小了 π 电子共轭程度。

表 2 目标化合物的物理性能测试数据

Tab.2 Physical properties of the target compounds

Compd.	Δn_{mix}	Δn_{extra}	$\Delta \epsilon_{\text{mix}}$	$\Delta \epsilon_{\text{extra}}$
P0	0.080 0	—	6.015	—
6a-1	0.101 1	0.502 0	7.234	30.40
6a-2	0.101 0	0.500 0	7.103	27.78
6a-3	0.100 1	0.482 0	6.991	25.54
6a-4	0.099 9	0.478 0	6.972	25.16
6b-1	0.101 5	0.510 0	6.829	22.30
6b-2	0.100 3	0.486 0	6.650	18.72
6d-1	0.099 8	0.476 0	6.825	22.21
6d-2	0.099 2	0.464 0	6.676	19.24
6d-3	0.099 1	0.462 0	6.571	17.14
6f	0.096 0	0.400 0	6.887	23.46

由表 2 数据可知,6a 系列化合物介电各向异性值最大,6d 系列化合物由于在 X 位置引入侧向氟取代基使垂直于液晶分子长轴方向的介电各向异性分量增大,导致其介电各向异性值减小。所有目标化合物的介电各向异性值均大于 17,这有助于降低液晶器件的阈值电压。

为了进一步解释结构与性能的关系,我们采用 Gauss 软件对化合物的双折射率进行了理论计算,结果见表 3。

表 3 目标化合物的双折射率计算结果

Tab.3 Calculated birefringence values of the target compounds

Compd.	$\alpha_{xx}/\text{a.u.}$	$\alpha_{yy}/\text{a.u.}$	$\alpha_{zz}/\text{a.u.}$	$\Delta\alpha/\text{a.u.}$	$\bar{\alpha}/\text{a.u.}$	Δn
6a-1	822.007	233.632	127.182	641.60	394.27	0.5340
6d-1	821.470	235.892	130.455	638.30	395.94	0.5124
6f	745.157	257.351	117.212	557.88	373.24	0.4596

通过半经验方法,平均极化率($\bar{\alpha}$)和极化率各向异性($\Delta\alpha$)由采用半经验方法得到的 α_{xx} 、 α_{yy} 和 α_{zz} 计算得到。采用 Vuks 公式^[21],取密度为 1.0

g/cm^3 ,序参数为0.8,计算得到双折射率。由表4中数据可以看出,化合物6a-1的极化率各向异性最大,化合物6d-1的极化率各向异性居中,化合物6f的极化率各向异性最小。根据Vuks公式,双折射率值正比于极化率各向异性,因此解释了化合物6a-1具有最大双折射率的原因。

5 结 论

利用芳基硼酸和3-氟-4-溴碘苯为起始原料,采用特殊的提纯方法使关键中间体1的纯度提高至98%以上,在此基础上得到了纯度大于99%的目标化合物。总结了末端烷基链碳原子数、侧向氟取代基以及环结构对目标化合物性能的影响规律:对于同一系列化合物,增加末端烷基链的长度,有

利于降低熔点和熔融焓值,不利的是化合物呈现近晶相的趋势增加;当烷基链碳原子数为3时化合物具有最高的清亮点和最宽的向列相温度区间。不同位置的侧向氟取代基对化合物性能影响较大,在Y位或Y、Z位进行侧向氟取代基,有助于降低熔点和熔融焓值;在X位引入侧向氟取代基使熔点上升、清亮点下降,熔融焓值升高;引入侧向氟取代基使双折射率降低,在X位引入侧向氟取代基比在Y、Z位引入氟取代基双折射率下降得更多。用环己烷替代左边第一个苯环有助于降低熔点、熔融焓值和拓宽向列相,但双折射率下降较多。相比较而言,化合物6a-3、6a-4和6b-2具有低于78℃以下的熔点和高于300℃以上的清亮点以及大于0.47以上的高双折射率和大于18的介电各向异性值,更适用于高双折射率混合液晶配方。

参 考 文 献:

- [1] CHEN Y, PENG F L, WU S T, *et al.* A vertically-aligned LCOS with submillisecond response time [C]//*SID International Symposium*. Vancouver, Canada: SID, 2013: 898-901.
- [2] JESACHER A, MAURER C, SCHWAIGHOFER A, *et al.* Near-perfect hologram reconstruction with a spatial light modulator [J]. *Opt. Express*, 2008, 16(4): 2597-2603.
- [3] FRUMKER E, SILBERBERG Y. Two-dimensional phase-only spatial light modulators for dynamic phase and amplitude pulse shaping [J]. *J. Mod. Opt.*, 2009, 56(18/19): 2049-2054.
- [4] KHAN S A, RIZA N A. Demonstration of 3-dimensional wide angle laser beam scanner using liquid crystals [J]. *Opt. Express*, 2004, 12(5): 868-882.
- [5] REN H W, FAN Y H, GAUZA S, *et al.* Tunable-focus flat liquid crystal spherical lens [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(23): 4789-4791.
- [6] PISHNYAK O, SATO S, LAVRENTOVICH O D. Electrically tunable lens based on a dual-frequency nematic liquid crystal [J]. *Appl. Opt.*, 2006, 45(19): 4576-4582.
- [7] ALTMANN K, REUTER M, GARBAT K, *et al.* Polymer stabilized liquid crystal phase shifter for terahertz waves [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(10): 12395-12400.
- [8] WANG L, LIN X W, HU W, *et al.* Broadband tunable liquid crystal terahertz waveplates driven with porous graphene electrodes [J]. *Light Sci. Appl.*, 2015, 4(2): e253.
- [9] GAUZA S, WU S T, SPADLO A, *et al.* High performance room temperature nematic liquid crystals based on laterally fluorinated isothiocyanato-tolanes [J]. *J. Disp. Technol.*, 2006, 2(3): 247-253.
- [10] DABROWSKI R, DZIADUSZEK J, ZIÓLEK A, *et al.* Low viscosity, high birefringence liquid crystalline compounds and mixtures [J]. *Opto Electron. Rev.*, 2007, 15(1): 47-51.
- [11] CATANESCU C, CHIEN L C, WU S T. High birefringence nematic liquid crystals for display and telecom applications [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 411(1): 93-102.
- [12] GAUZA S, ZHAO Y, LE COR T, *et al.* High figure-of-merit laterally fluorinated biphenyltolane-isothiocyanates [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007, 479(1): 169-179.
- [13] 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]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2013, 28(4): 479-483. (in Chinese)
- [14] PENG Z H, WANG Q D, LIU Y G, *et al.* Electrooptical properties of new type fluorinated phenyl-tolane isothiocyanate liquid crystal compounds [J]. *Liq. Cryst.*, 2016, 43(2): 276-284.
- [15] HERMAN J, DZIADUSZEK J, DABROWSKI R, *et al.* Novel high birefringent isothiocyanates based on quaterphenyl and phenylethynyltolane molecular cores [J]. *Liq. Cryst.*, 2013, 40(9): 1174-1182.
- [16] LIAO Y M, CHEN H L, HSU C S, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of super high birefringence isothiocyanato bistolane liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 2007, 34(4): 507-517.
- [17] WU S T, NEUBERT M E, KEAST S S, *et al.* Wide nematic range alkenyl diphenyldiacetylene liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(7): 957.
- [18] LI J, HU M G, LI J L, *et al.* Highly fluorinated liquid crystals with wide nematic phase interval and good solubility [J]. *Liq. Cryst.*, 2014, 41(12): 1783-1790.
- [19] GAUZA S, PARISH A, WU S T, *et al.* Physical properties of laterally fluorinated isothiocyanato phenyl-tolane single liquid crystals components and mixtures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, 489(1): 135-147.
- [20] 王良御, 廖松生. 液晶化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1988: 65-73.
WANG L Y, LIAO S S. *Liquid Crystal Chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1988: 65-73. (in Chinese)
- [21] VUKS M F. Determination of the optical anisotropy of aromatic molecules from the double refraction of crystals [J]. *Opt. Spectrosc.*, 1966, 20: 361-364.

作者简介: 安忠维(1957—), 男, 陕西咸阳人, 博士, 研究员, 主要从事液晶材料的研究。E-mail: gmecazw@163.com

李娟利(1977—), 女, 陕西岐山人, 硕士, 高级工程师, 主要从事液晶材料的合成研究。E-mail: lij208@sohu.com