

文章编号:1007-2780(2010)06-0784-08

含氟联苯乙炔液晶化合物的合成及其低温性能

孙 亮¹,张智勇^{1*},游红军¹,戴志群¹,未本美¹,宣 丽²,彭增辉²

(1. 武汉工业学院 化学与环境工程系,湖北 武汉 430023;
2. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所,吉林 长春 130033)

摘 要: 合成了高双折射率、低黏度的含氟联苯乙炔类液晶系列化合物(VI),这些化合物经过 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、¹⁹F-NMR、MS 鉴定确定分子结构正确,其液晶相态经过 DSC 和 POM 测定,并测试分析了它们的折光率和在不同温度下的黏度行为。实验结果表明,该类液晶化合物的双折射率达到 0.32 以上;与其他结构相当的炔类化合物相比,具有较低的低温黏度以及较小的温度依赖性。这些特性有利于降低液晶材料的黏度并提高响应速度。

关 键 词: 烷基含氟联苯乙炔类化合物;合成;低温黏度;高双折射率液晶

中图分类号: O753⁺.2 文献标识码: A

Synthesis and Low-Temperature Properties of Lateral Difluoro-Diphenyltolane Compounds

SUN Liang¹, ZHANG Zhi-yong^{1*}, YOU Hong-jun¹,
DAI Zhi-qun¹, WEI Ben-mei¹, XUAN Li², PENG Zeng-hui²

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: The lateral difluoro-diphenyltolane compounds (VI) with low viscosity, high birefringence were synthesized. Their structures were determined by IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR and MS. The transition temperature of liquid crystal phase and phase states were measured by DSC and POM. Their birefringence and viscosities at different temperature were also tested and analyzed. Experimental results show that the compounds synthesized exhibit high birefringence ($\Delta n \approx 0.32$), have lower viscosities and smaller temperature dependence at low temperature, comparing with the other relative structure of tolane compounds. These compounds are particularly attractive for reducing the viscosity of liquid crystal materials and achieving fast response times in LCD.

Key words: alkyl lateral difluoro-diphenyltolane compounds; synthesis; low viscosity at low temperature; high birefringence

1 引 言

液晶器件作为可见光、近红外光和激光等波

频自适应光学系统的调制器是近几年迅速发展起来的一种新型液晶器件应用技术^[1]。目前所用的液晶调制器是用高双折射率 TFT-LCD 液晶材料

收稿日期: 2010-04-04; 修订日期: 2010-04-22
基金项目: 国家自然科学基金(No. 60736042); 湖北省自然科学基金(No. 2007ABA279); 湖北省教育厅科技基金(No. Z0091801)
作者简介: 孙亮(1981—), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要从事液晶材料合成研究。
* 通讯联系人, E-mail: zzy6211@162.com

做成,由于其 Δn 值小于 0.2,所以响应速度慢,响应时间在 10 ms 左右;另外,其液晶性能对温度的依赖性较大,在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下液晶材料的响应时间更长,甚至达到 50 ms 以上。由于材料性能的限制,现有液晶调制器件的波频窄且调制量较小,衍射效率低,光能利用率小,不能满足宽波段校正量及其信息快速传递容量的要求^[2]。只有采用高 Δn 值、快速响应(盒厚 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 时,响应时间 $<3\text{ ms}$)的液晶材料才能满足这些可见光、近红外光以及激光等宽波段波自适应光学系统调制器的要求^[3-4],所以研究开发 $\Delta n \geq 0.3$ 的低黏度液晶材料成为发展的必然。含氟联苯乙炔类液晶化合物不仅具有高 Δn 值^[5],而且由于侧位含氟使分子间作用力较低,所以相对黏度较小,具有很宽的向列相态,有利于提高液晶双折射率和响应速度,是一类性能较好的液晶化合物^[6]。本文合成了含氟联苯乙炔类系列液晶化合物,并对其分子结构、理化和光电性能进行了表征。研究表明,这类化合物都是高 Δn 值、低黏度和宽向列相的液晶化合物,与其他液晶化合物相比,其低温黏度低且随温度变化较小。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

实验中使用的仪器主要有美国 Varian 公司的 INOVA300MHz 核磁共振仪(TMS 内标, CDCl_3 为溶剂),美国 Varian 公司的 Saturn 2200 气质联用仪(EI 离子源, 70 eV),美国 Thermo 公司的 330 型傅立叶变换红外光谱仪,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司的 AR2140 电子天平,美国 TA 公司的 AR500 液体流变仪,美国 TA 公司的 Q100 型 DSC 测试仪、阿贝折射仪和偏光显微熔点仪(POM)。

液晶 3PEP5、3PTUF、4PTPO2、3CPTPO2 由自己实验室合成。3,5-二氟溴苯、正溴戊烷、正溴丁烷、溴丙烷、溴乙烷、溴联苯、2-甲基-丁烷醇-2 和丁基锂均为分析纯,四三苯基磷氯化钨为自制,其他试剂都是化学纯,在武汉化工市场购买。无水四氢呋喃使用前经过钠回流干燥。

2.2 含氟联苯乙炔类液晶化合物的合成路线

含氟联苯乙炔类液晶化合物(VI)按照图 1 所示的路线合成。

2.3 丙基-3,5-二氟苯(Ib)的合成^[7]

在装有磁力搅拌、加热回流装置和恒压滴液

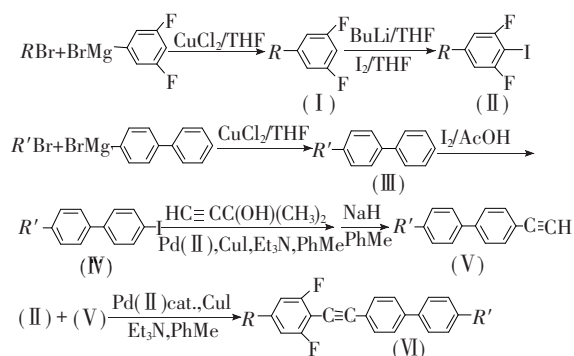


图 1 化合物(VI)的合成路线($R, R' = \text{C}_2 \sim \text{C}_5$ alkyl)

Fig. 1 Synthesis route for compounds (VI)

漏斗的 100 mL 三口烧瓶中,加入 2 粒碘,3.5 g (0.146 mol)镁屑,20 mL 无水四氢呋喃;在恒压滴液漏斗中加 23 g (0.12 mol)3,5-二氟溴苯(干燥过)和 40 mL 无水四氢呋喃溶液;通入 N_2 气保护,往烧瓶内滴加 5 mL 的 3,5-二氟溴苯溶液,加热引发反应,在保持回流的前提下,缓慢滴加 3,5-二氟溴苯溶液;滴加完毕,继续搅拌、加热回流 1.5 h。停止加热,冷至室温。

在另一个装有搅拌、恒压滴液漏斗和加热回流装置的 250 mL 三口烧瓶中,依次加入烘干过的无水氯化铜 0.4 g (0.003 mol)、溴丙烷 12.5 g (0.1 mol)、无水四氢呋喃 50 mL。在 N_2 保护下将 3,5-二氟溴苯格氏试剂加入到恒压滴液漏斗内。开动搅拌,室温下缓慢滴加格氏试剂,反应液颜色逐渐变成深灰色。滴加完毕后,加热回流 8 h。

停止加热和搅拌后,将反应液倒入装有 5 mL 浓盐酸和 100 g 冰的烧杯中,搅拌 10 min 后萃取分离,水层用 30 mL $\times 3$ 甲苯萃取 3 次。合并有机层用 50 mL $\times 3$ 水洗至中性,有机液用 2 g 无水硫酸钠干燥 3 h 以上。抽滤,蒸去溶剂,再进行精馏,得到 12.8 g 无色液体(Ib)。同理,合成了乙基-3,5-二氟苯(Ia)和戊基-3,5-二氟苯(Ic)。

(1)乙基-3,5-二氟苯(Ia)

产率:87.5%;

沸程:138~142 $^{\circ}\text{C}$;

IR (KBr) ν : 2 895, 1 592, 1 501, 1 444, 1 105, 795 cm^{-1} ;

^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.01 (t, $J = 8.6\text{ Hz}$, 3H), 2.45~2.55 (m, 2H), 7.05 (s, 2H), 7.35 (s, H);

^{19}F NMR (330 MHz, CDCl_3): -159.68 (s, 2F);

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 142 (M^+ , 100)。

(2) 丙基-3,5-二氟苯(Ib)

产率: 82.6 %;

沸程: 145~152 °C;

IR (KBr) ν : 2 951, 1 602, 1 511, 1 454, 1 104, 835 cm^{-1} ;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.91 (t, J = 9.3 Hz, 3H), 1.55~1.70 (m, 2H), 2.45~2.55 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 6.85 (s, 2H), 7.28 (s, H);

^{19}F NMR (330 MHz, CDCl_3): -161.07 (s, 2F);

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 156 (M^+ , 100)。

(3) 戊基-3,5-二氟苯(Ic)

产率: 89.0 %;

沸程: 105~110 °C/0.094 MPa;

IR (KBr) ν : 2 945, 2 856, 1 602, 1 511, 1 432, 1 114, 795 cm^{-1} ;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.87 (t, J = 8.5 Hz, 3H), 1.35~1.85 (m, 6H), 2.35~2.46 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.90 (s, 2H), 7.35 (s, H);

^{19}F NMR (330 MHz, CDCl_3): -164.35 (s, 2F);

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 184 (M^+ , 100)。

2.4 烷基联苯(Ⅲ)的合成^[7]

烷基联苯(Ⅲ)的合成方法和实验操作同上。

乙基联苯(Ⅲa)的沸程为 155~158 °C/1.73 kPa, 熔点为 33~35 °C (文献值沸程为 149~150 °C/1.57 kPa, 熔点为 34~35.5 °C^[7]), 产率为 90.5 %。

丙基联苯(Ⅲb)的沸程为 147~150 °C/665 Pa (文献值为 109~111/199 Pa^[8]), 产率为 90.5 %。

丁基联苯(Ⅲc)的沸程为 165~168 °C/532~665 Pa (文献值为 318~319 °C, 熔点为 7 °C^[8]), 产率为 92.5 %。

2.5 3,5-二氟碘代烷基苯(Ⅱ)的合成

在装有低温温度计、100 mL 恒压漏斗和机械密封搅拌的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 7.1 g (0.05 mol) 的 3,5-二氟乙基苯、50 mL 的无水四氢呋喃(干燥过), 氮气保护; 用注射器向滴液漏斗中注入 22.5 mL 正丁基锂(2.2~2.5 mol/L), 当温度低于 -70 °C 时, 滴加正丁基锂约 20 min; 滴毕后在 -70 °C 继续搅拌 1 h。再将 13 g (0.05 mol) 碘和 40 mL 无水四氢呋喃溶液加入到恒压

滴液漏斗中, 控温 -60 °C 以下滴加, 大约 10 min 滴完, 在 -60 °C 以下再继续搅拌 30~60 min。撤去低温浴, 继续搅拌至温度升到 20 °C 时, 停止反应; 加入 10% 的亚硫酸钠水溶液, 搅拌 5 min 后, 用 2×25 mL 二氯甲烷提取反应液, 有机相用水洗两次, 合并有机液, 用无水硫酸钠干燥 3 h 以上或过夜。蒸去二氯甲烷, 得到 12 g 浅黄色液体粗产品(Ⅱa)。同理合成了 3,5-二氟丙基碘代苯(Ⅱb) 12.6 g 和 3,5-二氟戊基碘代苯(Ⅱc) 14.75 g。

(1) 3,5-二氟乙基碘代苯(Ⅱa)

产率: 89.6 %;

GC: 97.53 %;

IR (KBr) ν : 2 982, 2 854, 1 593, 1 483, 1 405, 1 205, 756 cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 268 (M^+ , 30), 141 (100), 127 (17)。

(2) 3,5-二氟丙基碘代苯(Ⅱb)

产率: 88.6 %;

GC: 96.57 %;

IR (KBr) ν : 2 985, 1 595, 1 498, 1 403, 1 108, 785 cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 282 (M^+ , 25), 155 (80), 141 (45)。

(3) 3,5-二氟戊基碘代苯(Ⅱc)

产率: 95 %;

GC: 96.83 %;

IR (KBr) ν : 2 980, 1 601, 1 483, 1 108, 815 cm^{-1} ;

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 310 (M^+ , 50), 183 (65), 141 (21)。

2.6 4-乙基-4'-碘-联苯(Ⅳa)合成

在装有磁力搅拌、回流冷凝管、温度计的 100 mL 三口瓶中依次加入 30 mL 冰醋酸、8 mL 无水乙醇、9.1 g (50 mmol) 4-乙基联苯(Ⅲa)、4.5 g 碘、3.5 g 碘酸、3 mL 乙酸乙酯、2 mL 98% 浓硫酸和 10 mL 水, 搅拌回流 10 h, 停止搅拌和加热, 冷却到室温, 用饱和亚硫酸氢钠洗涤, 过滤, 水洗至中性, 凉干后用乙醇重结晶得到 11 g 白色固体产品(Ⅳa)。

产率: 71.4 %;

熔点: 155~156 °C (文献值为 156~157 °C^[7]);

IR (KBr) ν : 3 026, 2 957, 1 585, 1 443,

534 cm^{-1} 。

同理合成了4-丙基-4'-碘联苯(IVb)11.4 g。

产率:70.8%;

熔点:138~140 $^{\circ}\text{C}$ (文献值为138~139 $^{\circ}\text{C}^{[7]}$);

IR (KBr) ν : 3 035, 2 948, 1 590, 1 468, 546 cm^{-1} 。

同理合成了4-丁基-4'-碘联苯(IVc)12.5 g。

产率:71.2%;

熔点:117.5~118.5 $^{\circ}\text{C}$ (文献值为118~119 $^{\circ}\text{C}^{[7]}$);

IR (KBr) ν : 3 028, 2 966, 1 611, 1 459, 525 cm^{-1} 。

2.7 乙基联苯乙炔(Va)的合成

250 mL三口瓶中加入11.0 g(0.036 mol)的4-乙基-4'-碘-联苯(IVa)、7 g(0.07 mol)异丁炔醇、0.23 g三苯基磷、0.15 g四三苯基磷氯化钡(II)催化剂和0.1 g碘化亚铜,再加入100 mL三乙胺,安装好机械密封搅拌和温度计,氮气保护,室温下搅拌30 min。然后,控温在90 $^{\circ}\text{C}$ 以上,搅拌回流20~24 h(TCL跟踪检测)。降温后过滤,用20 mL $\times$ 2三乙胺洗涤滤渣两次,滤液蒸去三乙胺,再加入50 mL乙酸乙酯到滤液中,分别用20 mL $\times$ 2的10%盐酸溶液和100 mL $\times$ 2水各洗涤两次,用无水硫酸钠干燥3~4 h,蒸出乙酸乙酯后用100 mL石油醚(90~120 $^{\circ}\text{C}$)重结晶一次,得到8.5 g乙基联苯乙炔醇白色晶体。

将上述乙基联苯乙炔醇和20 mL甲苯加入到100 mL三口瓶中,慢慢加入0.4 g氢氧化钠,再加入10 mL甲苯,在氮气保护下,室温搅拌1 h,搅拌回流4~5 h(TLC跟踪检测)。冷却后将反应溶液转入到250 mL烧杯中,加入50 mL水,搅拌15 min。用20 mL $\times$ 2甲苯分液,提取产物,有机层用20 mL水洗一次,分净水层。有机液用无水硫酸钠干燥4~5 h后,滤出干燥剂,蒸出甲苯后用20 mL无水乙醇冷冻结晶两次,得到4.8 g浅黄色固体产品(Va)。同法制得淡黄色固体产物丙基联苯乙炔(Vb)5.3 g和丁基联苯乙炔(Vc)6.4 g。

(1)乙基联苯乙炔(Va)

产率:64.9%;

熔点:95~99 $^{\circ}\text{C}$;

IR (KBr) ν : 3 051, 2 945, 2 930, 2 156,

1 612, 1 555, 1 458, 1 230, 805, 740 cm^{-1} ;

^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.25 (t, J =9.7 Hz, 3H), 2.44~2.60 (m, 2H), 4.06 (s, 1H), 7.30~7.40 (m, 4H), 7.60~7.65 (m, 4H); MS (EI, 70 eV) m/z (%): 206 (M^+ , 85)。

(2)丙基联苯乙炔(Vb)

产率:71%;

熔点:90~92 $^{\circ}\text{C}$;

IR (KBr) ν : 3 020, 2 975, 2 855, 2 276, 1 620, 1 545, 1 225, 815, 745 cm^{-1} ;

^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.90 (t, J =9.7 Hz, 3H), 1.65~1.75 (m, 2H), 2.62 (t, J =8.5 Hz, 2H), 4.05 (s, 1H), 7.35~7.40 (m, 4H), 7.61~7.68 (m, 4H);

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 220 (M^+ , 75), 205 (45)。

(3)丁基联苯乙炔(Vc)

产率:72.3%;

熔点:85~92 $^{\circ}\text{C}$;

IR (KBr) ν : 3 015, 2 965, 2 895, 2 230, 1 560, 1 456, 805 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.85 (t, J =9.7 Hz, 3H), 1.31~1.35 (m, 2H), 1.51~1.60 (m, 2H), 2.54~2.60 (t, J =7.5 Hz, 2H), 4.01 (s, 1H), 7.33~7.38 (m, 4H), 7.61~7.70 (m, 2H);

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 234 (M^+ , 85)。

2.8 目标化合物(VI)的合成

2.8.1 1-(4'-乙基联苯基)-2-(4-丙基-2,6-二氟苯基)乙炔(VIa)的合成

在100 mL三口瓶中加入10.0 g(0.035 5 mol)的3,5-二氟-4-碘代丙基苯(IIa)、1.0 g碘化亚铜和1.5 g三苯基磷,加入10 g三乙胺和40 mL甲苯。安装好密封搅拌、温度计和滴液漏斗,氮气保护,加入0.12 g四三苯基磷氯化钡(II)催化剂,搅拌并控温在40 $^{\circ}\text{C}$ 以下,从滴液漏斗中滴加4.8 g(0.035 mol)乙基联苯乙炔(Va)和20 mL甲苯溶液,约1 h滴完。再升温50 $^{\circ}\text{C}$ 左右,反应10~12 h(TLC跟踪检测)。

待反应完全后,将5 g氯化铵和10 mL水配成饱和溶液加入烧瓶中,45 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌1 h。静止15 min后分液,用10 mL热甲苯和10 mL热水溶解出现的胶状物。有机层再用10 mL浓盐酸和20 mL水溶液洗一次,水层合并后搅拌10 min,再用

10 mL $\times$ 3 甲苯提取 3 次。合并有机液,并用 20 mL $\times$ 4 自来水洗至中性;加 10 g 无水硫酸钠干燥 3 h。滤去硫酸钠,蒸去溶剂,得到粗产品。用 40 g 硅胶、10~12 倍石油醚(90~120 $^{\circ}$ C)柱层析分离,再用 20 mL 乙醇冷冻结晶,得到 11.5 g 白色晶体化合物(VI a)。同理得到 1-(4'-丙基联苯基)-2-(4-乙基-2,6-二氟苯基)乙炔(VI b)11.4 g, 1-(4'-丁基联苯基)-2-(4-丙基-2,6-二氟苯基)乙炔(VI c)11.98 g, 1-(4-乙基联苯基)-2-(4-戊基-2,6-二氟苯基)乙炔(VI d)11.0 g, 1-(4'-丙基联苯基)-2-(4-戊基-2,6-二氟苯基)乙炔(VI e)12.3 g。

(1)1-(4'-乙基联苯基)-2-(4-丙基-2,6-二氟苯基)乙炔(VI a)

产率:91%;

IR (KBr) ν :2 957,2 929,2 035,1 606,1 518, 1 464,1 114,835,544 cm^{-1} ;

^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) δ :0.90 (t, J =9.7 Hz, 3H), 1.11~1.25(m, J =7.5 Hz, 3H), 1.54~1.65 (m, 2H), 2.44~2.60(t, J =6.5 Hz, 4H), 6.77~6.82(d, J =11.2 Hz, 2H), 7.07~7.14 (d, J =6.1 Hz, 2H), 7.23~7.28(m, 4H), 7.41~7.45(d, J =8.5 Hz, 2H);

^{13}C NMR(75 MHz CDCl_3):151.24, 148.64, 146.57, 146.79, 145.07, 144.03, 142.07, 137.30, 121.45, 120.04, 125.00, 118.06~118.16, 94.33, 92.58, 35.62, 35.91, 31.17, 25.12, 18.59;

^{19}F NMR (330 MHz CDCl_3):-164.17(s, 2F);

MS (70eV) m/z (%):360 (M^+ , 85), 345 (M^+ -15, 45), 299 (55), 281(34)。

(2)1-(4'-丙基联苯基)-2-(4-乙基-2,6-二氟苯基)乙炔(VI b)

产率 90.5%;

IR (KBr) ν :2 929,2 857,1 934,1 605, 1 498,1 435,1 272,730,541 cm^{-1} ;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ :0.81~0.97 (m, 6H), 1.35~1.51 (m, 2H), 2.24~2.45 (m, 2H), 2.44~2.56 (m, 2H), 6.87~6.97(d, J =12.2 Hz, 2H), 7.17~7.24 (d, J =6.8 Hz, 2H), 7.20~7.34(m, 4H), 7.41~7.45(d, J =8.2 Hz, 2H);

^{13}C NMR(75 MHz CDCl_3):151.35, 149.64, 148.87, 147.19, 146.07, 144.03, 143.07, 137.26,

131.28, 129.04, 127.11, 125.93, 102.39, 99.78, 36.72, 35.62, 30.17, 27.57, 14.59;

^{19}F NMR (330 MHz CDCl_3):-141.07(s, 2F);

MS (70 eV) m/z (%):360 (M^+ , 100), 345 (65), 281(55)。

(3)1-(4'-丁基联苯基)-2-(4-丙基-2,6-二氟苯基)乙炔(VI c)

产率 91.5%;

IR (KBr) ν :2 927,2 850,1 964,1 615,1 508, 1 445,1 272,735,551 cm^{-1} ;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ :0.83~0.96 (t, 3H), 1.09~1.24(t, 3H), 1.37~1.62(m, 6H), 2.37~2.49(m, 2H), 2.57~2.63(m, 2H), 6.74~6.80(d, J =10.2 Hz, 2H), 7.00~7.04 (m, 2H), 7.12~7.24(m, 4H), 7.41~7.45(d, J =8.5 Hz, 2H);

^{13}C NMR (75 MHz CDCl_3):152.38, 149.73~149.89, 145.20~145.39, 144.25, 143.17, 139.27, 136.79~131.17, 130.87~131.49, 129.07, 126.81, 125.90, 122.51, 94.89, 87.05, 37.37, 36.66, 31.62, 22.63, 22.78, 15.12, 14.05;

^{19}F NMR (330 MHz CDCl_3):-143.75 (s, 2F);

MS (70 eV) m/z (%):388 (M^+ , 100), 345 (55), 299(84), 281(45)。

(4)1-(4-乙基联苯基)-2-(4-戊基-2,6-二氟苯基)乙炔(VI d)

产率:87.5%;

IR (KBr) ν :2 947, 2 917, 2 830, 1 984, 1 608, 1 502, 1 330, 1 027, 829, 730 cm^{-1} ;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ :0.85~0.98 (t, 3H), 1.07~1.21(m, 3H), 1.35~1.72 (m, 6H), 2.40~2.49 (m, 2H), 2.55~2.68 (m, 2H), 6.71~6.83(d, J =11.2 Hz, 2H), 6.95~7.04 (m, 2H), 7.10~7.26 (m, 4H), 7.37~7.42 (d, J =8.5 Hz, 2H);

^{13}C NMR (75 MHz CDCl_3):151.33, 149.53, 145.21, 144.55, 143.47, 141.27, 139.19, 131.27, 130.49, 129.37, 127.71, 126.90, 98.81, 89.85, 38.07, 37.66, 30.62, 22.78, 21.12, 14.56, 12.05;

^{19}F NMR (330MHz CDCl_3): -153.71 (s, 2F);

MS (70 eV) m/z (%): 388 (M^+ , 85), 345 (45), 281(35)。

(5)1-(4'-丙基联苯基)-2-(4-戊基-2,6-二氟苯基)乙炔(VIe)

产率:87.5%;

IR (KBr) ν : 2 959, 2 927, 1 995, 1 618, 1 519, 1 331, 1 037, 809, 785 cm^{-1} ;

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.80~1.11 (m, 6H), 1.27~1.62 (m, 6H), 2.33~2.45 (t, 2H), 2.58~2.65 (t, 2H), 6.84~6.95 (d, $J=10.5$ Hz, 2H), 7.10~7.24 (m, 2H), 7.29~7.42(m, 4H), 7.51~7.58(d, $J=8.0$ Hz, 2H);

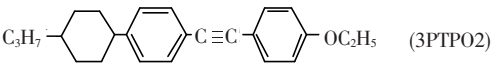
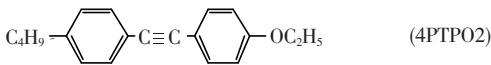
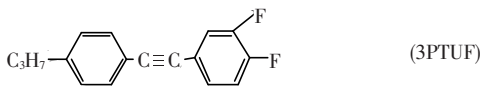
^{13}C NMR (75 MHz CDCl_3): 154.34, 149.89, 145.29, 144.20, 142.37, 139.57, 136.17, 133.77, 130.07, 126.81, 123.91, 121.52, 95.89, 86.13, 40.17, 38.67, 31.12, 30.67, 25.45, 23.68, 15.72, 14.05;

^{19}F NMR (330 MHz CDCl_3): -155.76 (s, 2F);

MS (70 eV) m/z (%): 402 (M^+ , 85), 345 (60), 299(35), 281(45)。

2.9 混晶样品配置及低温性能测试

以丙基苯甲酸戊基苯酚酯(3PEP5)为液晶溶剂,分别准确称取 0.400 g(质量分数为 20%)炔类液晶化合物 3PTUF、4PTPO2、3CPTPO2、VIa~VIe,称取 1.600 g(质量分数为 80%)液晶溶剂 3PEP5,加热熔解后,搅拌 0.5 h 即可得到无色透明液体,冷却室温以后得到乳白色混合液晶溶液。这些炔类化合物结构分别是:



将配置好的混合液晶放到流变仪工作台上进行黏度测试,温度范围设置为 $-8\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,扭矩为 $50\text{ N}\cdot\text{m}$,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,取 90 个点。测得不同温度下的黏度变化,并绘制黏度随温度变化曲线。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

本文共计合成了 5 个化合物(VIa~VIe),合成反应总产率达到 35%以上。这些化合物的分子结构都经过 IR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{19}F -NMR、MS 测试鉴定,实验数据表明它们的分子结构正确。其液晶相态用偏光显微熔点仪和 DSC 测试,双折光率采用阿贝折射仪测试。测试数据见表 1。

表 1 化合物 VI 的物理性质
Table 1 Property for compounds VI

Com.	R	R'	相变温度($^{\circ}\text{C}$) [*]	Δn
VIa	ethyl	propyl	C 64.1 N 174.5 I	0.315 7
VIb	propyl	ethyl	C 51.6 N 172.4 I	0.320 7
VIc	propyl	butyl	C 58.4 N 177.5 I	0.321 1
VI d	pentyl	ethyl	C 50.7 N 178.2 I	0.321 0
VIe	pentyl	propyl	C 42.3 S 65.9 N 180.6 I	0.323 5

* C 为熔点, S 为近晶相变点, N 为向列相变点, I 为清亮点。

从表 1 可以看出,这些化合物的液晶相态温度范围都超过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,且化合物 VIa~VI d 只有向列相态。这可能是由于联苯炔类结构中的刚性强,侧位二氟减少了分子间的有序排列性和分子间作用力,减小了分子在电场下的翻转作用力,所以它们的向列相态很宽,黏度较低。只有化合物 VIe 出现近晶相态,这可能是分子中的两个端烷基较长的结果。

3.2 含氟联苯乙炔类液晶化合物的黏度随温度变化情况

我们对这些目标化合物的黏度性能及其对温度的依赖性问题进行了测试研究,测试结果如图 2 和图 3 所示。实验结果表明这类液晶化合物与其他三环炔类液晶化合物相比,其黏度要低,低温黏度随温度变化较小。

我们对含氟联苯乙炔类液晶化合物 VI 在不同温度下的黏度进行了测试,数据列于表 2,图 2 为炔类同序列液晶化合物黏度与温度的关系曲线。从图 2 可以看出,这些化合物在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,其黏度随温度的变化不大,彼此间的差异也很小;但在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,它们的黏度随温度的变化显示出较为明显的差异,变化幅度从小到大依次为: $\eta(\text{VI b})\leq\eta(\text{VI d})\leq\eta(\text{VI c})\leq\eta(\text{VI e})\leq\eta(3\text{CPTPO}2)$ 。

其中化合物 VIa、VIb 的低温黏度随温度的变化较小,而化合物 VIe 在同序列结构中黏度变化较大;随着温度下降,这种黏度对温度的依赖性不断增加,这可能是由于烷基大小差异造成的结果。与

类似三环结构的炔类液晶化合物 3CPTPO2 相比,化合物 VI 的低温黏度相对较低,这可能是由于化合物 VI 分子结构中侧位含氟,减少了分子之间的作用力^[9]。

表 2 炔类同序列液晶化合物黏度与温度数据

Table 2 Viscosity data of acetylene compounds at different temperature

Compound	$\eta(\text{mPa} \cdot \text{s})$					
	$-9.7\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-5.1\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$	$4.9\text{ }^{\circ}\text{C}$	$9.7\text{ }^{\circ}\text{C}$	$19.8\text{ }^{\circ}\text{C}$
VIb	89.55	79.58	65.86	51.87	39.78	25.24
VIc	102.5	89.21	78.27	60.41	48.78	32.67
VI d	95.94	83.89	70.46	55.23	45.27	29.08
VIe	108.4	93.91	75.39	59.69	47.59	29.95
3CPTPO2	120.1	94.91	78.70	61.46	48.31	32.99

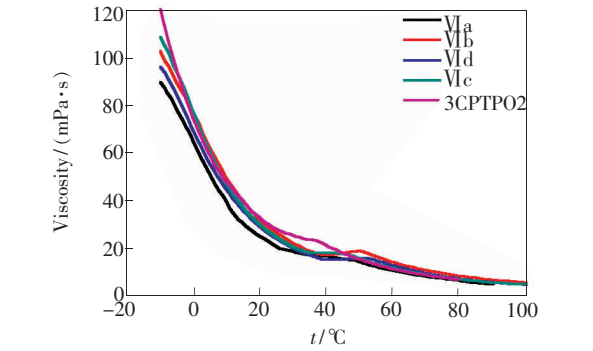


图 2 炔类同序列液晶化合物黏度与温度的关系曲线
Fig. 2 Relationship of viscosity and temperature of liquid crystal with the same series of acetylene compounds

3.3 不同结构液晶化合物的低温性能比较

我们也对不同结构、两端烷基相当的液晶化合物 3PTUF、4PTPO2、3CPTPO2、VIb 在不同温度下的黏度变化进行了测试研究,其结果如图 3 所示。

(1)在 40 °C 以上的区域,这些炔类化合物的黏度变化相差不大;在 40 °C 以下,它们的黏度随温度变化情况是: $\eta(3\text{PTUF}) < \eta(\text{VI b}) \leq \eta(4\text{PTPO2}) < \eta(3\text{CPTPO2})$ 。其中,化合物 3CPTPO2 的黏度最大,且随着温度的降低,其黏度随温度的变化率逐渐增大,黏度依赖性增加显著;而化合物 3PTUF 随着温度下降,其低温黏度对温度依赖性相对最小。

(2)VIb 是含氟联苯三环结构的炔类液晶化合物,4PTPO2 是二环结构烷氧基炔类化合物,但

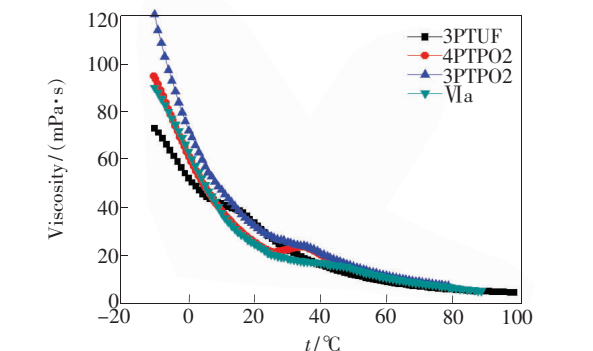


图 3 不同炔类系列液晶化合物黏度与温度的关系曲线
Fig. 3 Viscosity and temperature for the different series of acetylene compounds

它们在 0 °C 以上区域的黏度及其随温度的变化率相当;但到 0 °C 以下时,VIb 的黏度随温度变化率逐渐小于 4PTPO2,且随着温度下降这种对温度依赖性差异具有增大趋势。而且二环含氟炔类化合物 3PTUF(图 3 中黑线)和三环含氟炔类 VIb(图 3 中墨绿线)的低温黏度比相应的化合物 4PTPO2(图 3 中红线)和 3CPTPO2(图 3 中蓝线)要小很多。

造成这一实验结果的原因可能是因为 3PTUF 和 VI 分子结构的中心部位都含有侧位氟原子,减小了分子间相互作用力,减小了分子运动带来的摩擦,使分子的柔顺性增加,所以其熔点和低温黏度下降;而 4PTPO2 和 3CPTPO2 分子中的乙氧基则增加了分子间的作用力,所以其低温黏度相对较大。这些结果为开发研究低温黏度液

晶化合物提供了实验依据。

4 结 论

合成了一系列三环结构的含氟烷基联苯乙炔类液晶化合物 VI, 经过 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、¹⁹F-NMR、MS 测试, 确定其分子结构正确。实验

结果表明, 这些化合物是具有宽温向列相、高双折射率的液晶化合物, 与其他炔类化合物相比, 具有较低的低温黏度以及较小的温度依赖性。将这些化合物应用于显示用混合液晶材料之中, 可以降低液晶材料的低温黏度, 提高器件的响应速度并改善低温性能。

参 考 文 献:

[1] Gu D F, Winker B, Wen B, *et al.* Calibration of a spatial light modulator containing dual frequency liquid crystal [C]//*Advanced Wavefront Control: Methods, Devices, and Applications* III, *Proceedings of SPIE*, San Diego, USA:SPIE, 2005,5894:58940J(10).

[2] 李辉, 杜渭松, 李建. 显示液晶用手性添加剂材料进展 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(1):26-33.

[3] Dabrowski D, Dziauszek J, Ziolk A, *et al.* Low viscosity, high birefringence liquid crystalline compounds and mixtures [J]. *Opto-Electronics Review*, 2007, 15(1):47-51.

[4] 何军, 张然, 鲁兴海, 等. 快速高双折射率向列相液晶的分子设计与模拟计算 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(1):15-21.

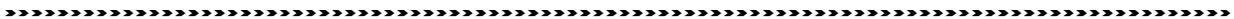
[5] Sebastian G, Wu D F, Wu S T, *et al.* High birefringence and low viscosity LC mixtures[C]//*Digest of Technical Papers - SID International Symposium*, US:SID, 2003:1054-1057.

[6] 张然, 彭增辉, 刘永刚, 等. 高 Δn 低粘度液晶的合成及性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(6):789-793.

[7] 王刚, 张智勇, 张开诚, 等. 氯化铜催化偶联合成 4-烷基联苯 [J]. *有机化学*, 2008, 28(3):538-541.

[8] 末本美, 张智勇, 王刚, 等. 4-烷基-4'-氰基联苯的合成新方法 [J]. *化学世界*, 2008, (3):169-171.

[9] 李娟利, 李建, 杜渭松, 等. 含氟三环类液晶单体的介晶性研究 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(1):9-14.



欢迎订阅 2011 年《液晶与显示》

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊, 也是中国液晶学科和显示技术领域中的唯一的综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶分会和中国物理学会液晶分会主办, 科学出版社出版。

《液晶与显示》以创新性、综合性、实用性为办刊特色, 内容丰富, 涵盖面广, 信息量大, 可读性强, 既是启迪科技人员开拓创新思路的参考期刊, 又是从事液晶和显示技术研究与开发的广大科技人员、大专院校师生及相关领域的科技工作者进行学术交流的论坛, 也是图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《液晶与显示》为双月刊, 国内定价 40.00 元, 全年 240.00 元, 国内外公开发行。国内邮发代号: 12-203, 国内读者可在当地邮局订阅; 也可通过“全国非邮发报刊联合发行部”订阅(地址: 天津市大寺泉集北里别墅 17 号, 邮编 300385), 本刊的代号为: 5074。国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅(地址: 北京 399 信箱, 邮编: 100044), 国外发行代号: 4868BM。同时, 《液晶与显示》编辑部将竭诚为广大读者服务, 随时办理订阅。

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所	
《液晶与显示》编辑部	邮 编: 130033
电 话: 0431-86176059 0431-84613406	传 真: 0431-84695881
E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn; yjyxs@126.com	http://www.yjyxs.com