

文章编号: 1007-2780(2011)03-0267-07

4-(2,3,5,6-四氟-烷基取代苯乙基) 苯甲酸-4'-氟-4-联苯酯的合成及液晶性研究

孙 冲¹, 秦 川¹, 闻建勋^{2*}

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237, E-mail: sunchongaa@sina.com;

2. 上海天问化学有限公司, 上海 200232)

摘 要: 以 2,3,4,5,6-五氟溴苯和脂肪醛为起始原料, 设计并合成了一系列含四氟苯基亚乙基的四环酯类液晶化合物, 通过偏光显微镜和 DSC 对其相变行为进行了研究。整个系列化合物有较宽的向列相温度范围, 所合成的化合物中, 随着末端碳链的增长, 熔点和清亮点呈现下降趋势。

关 键 词: 含氟液晶; 四氟苯基亚乙基; 相变

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20112603.0267

Synthesis and Mesomorphic Properties of 4'-Fluorobiphenyl-4-yl-4-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-Alkylphenethyl) Benzoates

SUN Chong¹, QIN Chuan¹, WEN Jian-xun^{2*}

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China, E-mail: sunchongaa@sina.com;

2. TianWen Chem Co., Shanghai 200232, China)

Abstract: A series of 1,2-bisubstituted ethane's liquid crystals containing polyfluorophenyl group were synthesized from penta-fluorobromobenzene and aliphatic aldehydes. Their phase transition behaviours were studied by DSC and thermal polarizing microscopy. The results showed this series of compounds have high clearing point and wide temperature range of nematic phase. The phase transition temperature is lower when the alkyl chains of compounds become longer.

Key words: liquid crystal; tetrafluorobenzene; bisubstituted ethane; phase transition

1 引 言

含氟向列相液晶的出现可追溯至 1925 年^[1], 但是直到 20 世纪 80 年代初该领域的研究才呈现十分活跃的情况。大量氟原子取代的向列相液晶的成功合成, 使氟取代基对液晶性质的影响得以被恰当评价^[2-10]。例如, 最初研究的氟取代基是端基位置, 发现与其他取代基比较,

尽管清亮点有所下降, 但是仍可以得到满足液晶混合物清亮点不小于 100 °C 的液晶化合物。液晶核侧向的氟原子取代效应依位置不同有明显不同的效果: 分子中心处侧向位置的氟取代基使近晶相消失或者近晶相温度范围减小, 而分子末端处侧向位置的氟取代基对近晶相的稳定性影响不十分明显。此两种不同的取代基位置相比较, 中心处侧向位置氟原子取代对向列

收稿日期: 2010-12-06; 修订日期: 2011-01-09

作者简介: 孙冲(1985—), 女, 山东淄博人, 硕士研究生, 主要从事液晶材料研究工作。

* 通讯联系人, E-mail: wen_jianxun@shou.com.cn

相的影响非常小^[2-3]。近 20 年来合成了大量多氟取代的液晶化合物,在结构与性能关系方面的研究有了长足的进步。

从 20 世纪 90 年代中期开始,薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)逐渐成为平板显示器的主流,高品质的 TFT-LCD 要求具有高对比度、高清晰度、快速响应、高亮度、广视角和低功耗等性能,为此,要求液晶材料必须具有较宽的向列相温度范围、高的电压保持率、合适的双折射系数以及高的介电各向异性。低液晶黏度与大的介电各向异性共存是矛盾的^[11]。含氟液晶以其独特的优良性能引起较多关注,含氟化合物成为液晶材料的主要组成部分。乙烷类液晶是最近几十年与含氟液晶几乎同时发展的一大类新型液晶,亚乙基的引入可以使液晶分子产生许多优良性质^[12]。在含氟液晶分子中引入亚乙基结构,不仅可以使液晶黏度降低从而提高响应速度,还可以改善液晶的相容性和稳定性^[6]。本文合成了一类含四氟苯基亚乙基的四环体系液晶化合物,通过引入对称

的多氟取代苯环和亚乙基结构,希望能得到黏度低、向列相温度范围宽的可用于混晶组分的液晶化合物。

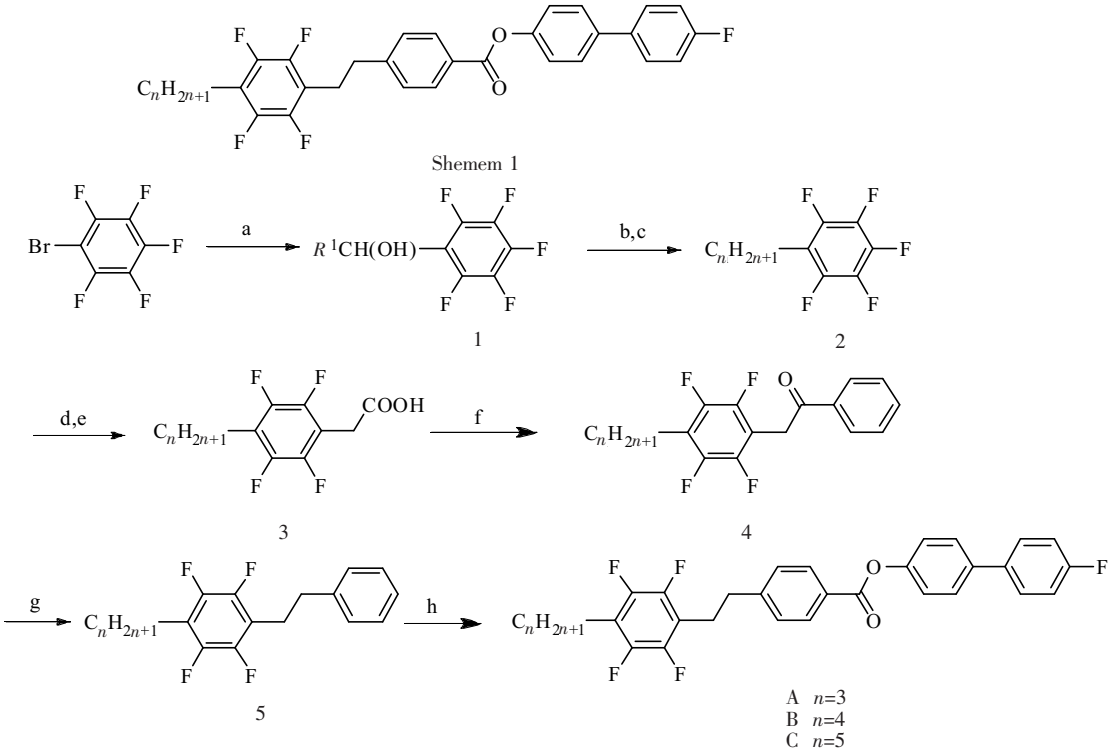
2 实 验

2.1 实验原料和仪器

实验中使用的原料主要有:2,3,4,5,6-五氟溴苯(浙江永太化学有限公司)、正丙醛、正丁醛、正戊醛(市售分析纯)、4'-氟-4-联苯酚(自己合成)等。¹H NMR、¹⁹F NMR 使用 Bruker 500 (500 MHz)或 400 (400 MHz)型核磁共振仪测定。MS 使用 Finnigan MAT 95S 型质谱仪测定。液晶相变情况通过长方光学仪器厂 XPV-230E 偏光显微镜及 Dimand DSC(升温速度 10 ℃/min,降温速度 5 ℃/min)、Netzsch DSC 200F(升降温速度 10 ℃/min)差示扫描量热仪测定。

2.2 合成路线

含四氟苯基亚乙基的四环酯类液晶化合物的合成路线如图 1 所示。



其中 $n=3,4,5$; $R_1=C_mH_{2m}$, $m=2,3,4$. (a) Mg, THF; $C_nH_{2n}O$, THF; (b) P_2O_5 , C_6H_{14} ; (c) H_2 , Pd/C(5%); (d) NaH, 氟乙酸乙酯, NMP; (e) NaOH, H_2O ; (f) $SOCl_2$, $AlCl_3$, 苯; (g) Et_3SiH , CF_3COOH ; (h) $AlCl_3$, $ClCOCl$, CH_2Cl_2 ; 4'-氟-4-联苯酚, Et_3N , CH_2Cl_2 .

图 1 含四氟苯基亚乙基的四环酯类液晶化合物的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of 1,2-bisubstituted ethane's liquid crystals containing polyfluorophenyl group

3 材料合成

3.1 目标化合物 A 的合成

3.1.1 化合物 1-五氟苯基丙醇(A_1)的合成

在有氮气保护的 500 mL 三口瓶中加入 THF (70 mL) 和镁屑 (9.43 g, 0.35 mol), 搅拌下滴加五氟溴苯 (75 g, 0.3 mol) 和 40 mL THF, 加热回流 1.5 h, 冷却至室温, 滴加丙醛 (15.82 g, 0.27 mol, THF 70 mL), 加热回流 2 h, 得到黑色液体。冷却后加入饱和氯化铵溶液 (300 mL) 搅拌 0.5 h, 经提取、洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 除去溶剂, 减压蒸馏, 收集馏分 72~74 °C/533 Pa (4 mmHg), 得 45 g 1-五氟苯基丙醇, 产率为 73%。

MS(m/z , %): 266(M^+ , 4.09), 197(100.00)。

3.1.2 化合物丙基五氟苯(A_2)的合成

在 250 mL 三口瓶中加入正己烷 (150 mL)、化合物 A_1 (44 g, 0.19 mol) 和五氧化二磷 (72 g, 0.51 mol), 搅拌加热至 50 °C 反应 2 h 结束, 过滤, 得 2-丙烯基五氟苯的己烷溶液。溶液转入高压釜, 加入 Pd/C (5%, 4 g), 通 H_2 /3 MPa, 4 h 反应结束。缓慢蒸馏除去正己烷, 得无色透明己烷溶液 31.60 g, 含量为 78%。

3.1.3 化合物 2,3,5,6-四氟-4-丙基苯乙酸(A_3)的合成

在 100 mL 三口瓶中加入干燥的 *N*-甲基吡咯烷酮 (130 mL) 和 NaH (5.7 g, 60%, 0.24 mol), 搅拌下缓慢滴加氟乙酸乙酯 (26.9 g, 0.24 mol), 直到无气泡产生, 滴加丙基五氟苯己烷溶液 (25 g, 78%, 0.12 mol), 滴加完毕加热至 110 °C, 2 h 反应结束。冷却至室温, 向反应液中加入盐酸调节 pH<3, 经提取、洗涤、无水硫酸钠干燥, 蒸除溶剂, 减压蒸馏, 收集馏分 138~146 °C/266 Pa (2 mmHg), 得透明液体 2-氟基-2,3,5,6-四氟-4-丙基苯乙酸乙酯 29.7 g。取 25.6 g (0.084 mol) 与 NaOH 水溶液 (6.3%, 300 mL) 在 500 mL 三口瓶中搅拌加热至 90 °C, 反应 18 h。冷却至室温, 加入浓盐酸至无气泡放出, 调节 pH<3, 抽滤, 滤饼用清水洗涤两次, 干燥, 重结晶得白色片状固体 2,3,5,6-四氟-4-丙基苯乙酸 14.7 g, 产率为 70%。

MS(m/z , %): 250(M^+ , 97.7), 177(100.00)。

3.1.4 化合物 2-(2,3,5,6-四氟-4-丙基苯基)苯乙酮(A_4)的合成

将化合物 A_3 (11 g, 0.044 mol) 和 $SOCl_2$

(40 mL) 放在单口瓶中加热至回流, 1 h 后结束, 生成 2,3,5,6-四氟-4-丙基苯乙酰氯, 蒸除掉溶剂。在三口瓶中加入 $AlCl_3$ (8.8 g, 0.067 mol), 苯 30 mL, 降至 0 °C 滴加 2,3,5,6-四氟-4-丙基苯乙酰氯, 使温度保持在 0~5 °C, 0.5 h 后反应结束。将反应物加入到有盐酸的冰水中搅拌 10 min, 分层, 经提取后, 用稀 NaOH 溶液和水分别洗涤有机相, 无水硫酸钠干燥, 蒸除溶剂。柱层析得产物 2-(2,3,5,6-四氟-4-丙基)苯乙酮 11 g, 产率为 80.7%。

MS(m/z , %): 310(M^+ , 0.15), 105(100.00)。

3.1.5 化合物 2-(2,3,5,6-四氟-4-丙基苯基)乙基苯的合成(A_5)

在三口瓶中加入化合物 A_4 (3.4 g, 0.01 mol) 和三氟乙酸 (12 g), 磁力搅拌下滴加三乙基硅烷 (3 g, 0.026 mol), 室温反应 18 h 结束。加入饱和 Na_2CO_3 溶液, 提取、洗涤、干燥后, 蒸除溶剂, 柱层析得产物 2-(2,3,5,6-四氟-4-丙基)乙基苯 1.2 g, 产率为 40.5%。

MS(m/z , %): 296(M^+ , 18.30), 91(100.00)。

3.1.6 目标产物 4-(2,3,5,6-四氟-4-正丙基苯乙基)苯甲酸-4'-氟代-4-联苯酯(A , $n=3$)的合成

在三口瓶中加入 CH_2Cl_2 (10 mL) 和无水 $AlCl_3$ (0.16 g, 1.2 mmol), 降温至 0 °C, 滴加草酰氯 (0.25 g, 2 mmol), 然后滴加用 10 mL CH_2Cl_2 稀释的 2-(2,3,5,6-四氟-4-丙基)乙基苯 (0.3 g, 1 mmol), 磁力搅拌 1.5 h 后反应结束。将反应体系加入到装有碎冰 (12 g) 和氯化钙 (0.5 g) 的烧杯中搅拌 10 min, 分层, 有机相用稀 NaOH 溶液和清水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 室温旋蒸掉部分溶剂, 留作备用。在三口瓶中加入 4'-氟-4-联苯酚 (0.19 g, 1 mmol)、 CH_2Cl_2 (10 mL) 和三乙胺 (0.2 g, 2 mmol), 降温至 0 °C, 滴加上述中的酰氯溶液, 磁力搅拌 1 h 后反应结束。分别用 0.1 mol/L 的盐酸溶液 30 mL 和清水洗涤, 分层, 收集有机相, 用无水硫酸钠干燥, 蒸除溶剂。柱层析, 重结晶后得白色固体 4'-氟-联苯酚 4-(2,3,5,6-四氟-4-正丙基苯乙基)苯甲酸酯 0.35 g, 产率为 68.6%。

MS(m/z , %): 510(M^+ , 5.23), 323(100.00)。

^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 0.94~0.98 (t, 3H, $J=7.4$ Hz), 1.59~1.68 (m, 2H), 2.67~2.71

(t, 2H, $J_1 = 7.4$ Hz, $J_2 = 7.4$ Hz), 2.99~3.05 (m, 4H), 7.11~7.16 (m, 2H), 7.27~7.30 (m, 2H), 7.32~7.34 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.52~7.56 (m, 2H), 7.57~7.60 (m, 2H), 8.13~8.15 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz)。

^{19}F NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : -147.10 ~ -147.02 (m, 2F), -146.57 ~ -146.50 (m, 2F), -116.57 ~ -116.54 (m, 1F)。

3.2 目标产物 B 的合成

3.2.1 化合物 1-五氟苯基丁醇(B_1)的合成

操作同 A_1 。投料: THF (120 mL), 镁屑 (10.2 g, 0.38 mol), 五氟溴苯 (80 g, 0.32 mol), 丁醛 (19.8 g, 0.275 mol, THF 70 mL), 得 B_1 56.2 g, 产率为 85.1%。

MS(m/z , %): 240(M^+ , 3.51), 197(100.00)。

3.2.2 化合物丁基五氟苯(B_2)的合成

操作同 A_2 。投料: 正己烷 (180 mL), 化合物 B_1 (52.8 g, 0.22 mol), 五氧化二磷 (81 g, 0.57 mol), Pd/C (5%, 4 g), H_2 / 2.2 MPa。得无色透明液体正丁基五氟苯的己烷溶液 47.1 g, 含量为 70%。

3.2.3 化合物 2,3,5,6-四氟-4-丁基苯乙酸(B_3)的合成

操作同 A_3 。投料: N -甲基吡咯烷酮 150 mL, NaH (6.7 g, 60%, 0.28 mol), 氰乙酸乙酯 (31.6 g, 0.28 mol), 正丁基五氟苯己烷溶液 (45 g, 70%)。得淡黄色透明液体 2-氰基-2,3,5,6-四氟-4-丁基苯乙酸乙酯 35 g, 取 24.8 g (0.079 mol) 与 NaOH 水溶液 (6.3%, 280 mL) 反应, 得白色晶体 18.9 g, 产率为 90%。

MS(m/z , %): 264(M^+ , 80.97), 222(100.00)。

3.2.4 化合物 2-(2,3,5,6-四氟-4-丁基苯基)苯乙酮(B_4)的合成

操作同 A_4 。投料: 化合物 B_3 (16 g, 0.06 mol), SOCl_2 (30 mL), AlCl_3 (12 g, 0.09 mol), 苯 (20 mL)。得化合物 B_4 17 g, 产率为 87%。

MS(m/z , %): 324(M^+ , 0.32), 105(100.00)。

3.2.5 化合物 2-(2,3,5,6-四氟-4-丁基苯基)乙基苯(B_5)的合成

操作同 A_5 。投料: 化合物 B_4 (5 g, 0.015 mol), 三氟乙酸 (17 g), 三乙基硅烷 (4.5 g, 0.039 mol)。得化合物 B_5 1.2 g, 产率为 25.8%。

MS(m/z , %): 310(M^+ , 6.10), 91(100.00)。

3.2.6 目标产物 4'-氟-联苯酚 4-(2,3,5,6-四氟-4-正丁基苯乙基)苯甲酸酯(B , $n=4$)的合成

操作同 A。投料: CH_2Cl_2 (10 mL), 无水 AlCl_3 (0.2 g, 1.6 mmol), 化合物 B_5 (0.5 g, 1.3 mmol), 4'-氟-4-联苯酚 (0.24 g, 1.3 mmol), 三乙胺 (0.26 g, 2.6 mmol)。得白色固体 0.42 g, 产率为 60%。

MS(m/z , %): 524(M^+ , 5.46), 337(100.00)。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.92~0.96 (t, 3H, $J = 7.4$ Hz), 1.32~1.41 (m, 2H), 1.54~1.59 (m, 2H), 2.69~2.73 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 2.98~3.05 (m, 4H), 7.12~7.16 (m, 2H), 7.27~7.30 (m, 2H), 7.32~7.34 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.52~7.56 (m, 2H), 7.58~7.61 (m, 2H), 8.13~8.15 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz)。

^{19}F NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : -147.10 ~ -147.02 (m, 2F), -146.65 ~ -146.57 (m, 2F), -116.57 ~ -116.55 (m, 1F)。

3.3 目标产物 C 的合成

3.3.1 化合物 1-五氟苯基戊醇(C_1)的合成

操作同 A_1 。投料: THF (120 mL), 镁屑 (10.2 g, 0.38 mol), 五氟溴苯 (80 g, 0.32 mol), 戊醛 (23.6 g, 0.275 mol, THF 70 mL)。得 46 g 化合物 C_1 , 产率为 56%。

MS(m/z , %): 254(M^+ , 1.38), 197(100.00)。

3.3.2 化合物戊基五氟苯(C_2)的合成

操作同 A_2 。投料: 正己烷 (150 mL), 化合物 C_1 (39.5 g, 0.16 mol), 五氧化二磷 (57.4 g, 0.4 mol), Pd/C (5%, 4 g), H_2 / 2 MPa。得无色透明液体正丁基五氟苯的己烷溶液 32.6 g, 含量为 70%。

3.3.3 化合物 2,3,5,6-四氟-4-戊基苯乙酸(C_3)的合成

操作同 A_3 。投料: N -甲基吡咯烷酮 (80 mL), NaH (5.48 g, 60%, 0.14 mol), 氰乙酸乙酯 (15.5 g, 0.14 mol), 正戊基五氟苯的己烷溶液 (30 g, 70%)。得淡黄色粘稠液体 2-氰基-2,3,5,6-四氟-4-戊基苯乙酸乙酯 18 g, 取 12 g (0.036 mol) 与 NaOH 水溶液 (6.3%, 130 mL) 反应, 得白色晶体 2,3,5,6-四氟-4-戊基苯乙酸 6.7 g, 产率为 67%。

MS(m/z , %): 278(M^+ , 73.89), 176(100.00)。

3.3.4 化合物 2-(2,3,5,6-四氟-4-戊基苯基)苯乙酮(C₄)的合成

操作同 A₄。投料: 化合物 C₃ (4 g, 0.014 mol), SOCl₂ (15 mL), AlCl₃ (2.6 g, 0.02 mol), 苯 (10 mL)。得白色晶体 2.5 g, 产率为 51.4%。
MS(*m/z*, %): 338(M⁺, 0.32), 105(100.00)。

3.3.5 化合物 2-(2,3,5,6-四氟-4-戊基)乙基苯(C₅)的合成

操作同 A₅。投料: 化合物 C₄ (1.6 g, 4.7 mmol), 三氟乙酸 6 g, 三乙基硅烷 (1.4 g, 12 mmol)。得白色晶体 0.3 g, 产率为 20%。
MS(*m/z*, %): 324(M⁺, 6.82), 203(100.00)。

3.3.6 目标产物 4'-氟-联苯酚 4-(2,3,5,6-四氟-4-正戊基苯乙基)苯甲酸酯(C, *n*=5)的合成

操作同 A。投料: CH₂Cl₂ (10 mL), 无水 AlCl₃ (0.1 g, 0.8 mmol), 滴加草酰氯 (0.16 g, 1.3 mmol), 化合物 C₅ (0.2 g, 0.6 mmol), 4'-氟-4-联苯酚 (0.12 g, 0.65 mmol), CH₂Cl₂ (10 mL), 三乙胺 (0.2 g, 2 mmol)。得白色晶体 0.16 g, 产率为 50%。
MS(*m/z*, %): 538(M⁺, 5.02), 351(100.00)。

¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.89~0.92 (t, 3H, *J*₁=7.0 Hz, *J*₂=6.6 Hz), 1.33~1.37 (m, 2H), 1.58~1.62 (m, 2H), 2.68~2.71 (t, 2H, *J*₁=7.4 Hz, *J*₂=7.6 Hz), 2.98~3.01 (d, 2H, *J*=6.8 Hz), 3.04~3.05 (m, 2H), 7.12~7.156 (t, 2H, *J*₁=8.6 Hz, *J*₂=8.6 Hz), 7.28~7.30 (d, 2H, *J*=8.5 Hz), 7.32~7.34 (d, 2H, *J*=8.1 Hz), 7.53~7.56 (m, 2H), 7.58~7.60 (d, 2H, *J*=8.5 Hz), 8.13~8.15 (d, 2H, *J*=8.0 Hz)。

¹⁹F NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ: -147.09~-147.02 (m, 2F), -146.66~-146.59 (m, 2F), -116.57~-116.55 (m, 1F)。

4 结果与讨论

过去我们合成了大量的含氟二苯乙炔结构液晶^[13-14]。它们具有 4-烷氧基-2,3,5,6-四氟苯基结构, 因为氟的范德华半径比氢原子的大 12.5%, 所以液晶核中苯环侧向取代的氟原子使分子变宽, 尽管清亮点有一定程度降低, 但是由于分子间力适当减少, 结果抑制了近晶相的出现^[14-15]。它们与联苯氰液晶相容性好, 响应速度快, 在 STN 材

料制备方面得到应用。但是由于二苯乙炔结构的电阻率在使用时达不到 TFT-LCD 的要求, 因此我们把其分子结构中的亚乙炔基变为亚乙基, 从而得到新型含氟液晶, 显示出较高的清亮点及较宽的向列相温度区域。目标分子的织构见图 2, 其相变温度如表 1 所示。

本文中液晶分子的端基使用烷基, 它们的清亮点随链长的变化与端基为烷氧基的含氟二苯乙炔有相同的变化趋势^[8]。这是因为随着端基的碳

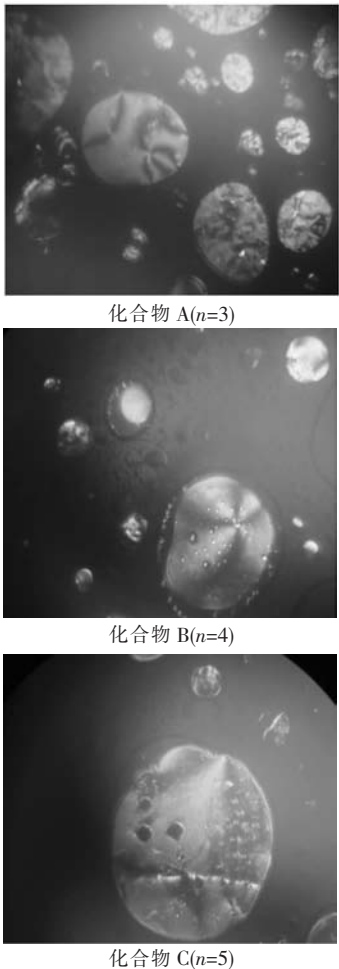


图 2 偏光显微镜下观察到的液晶向列相织构
Fig. 2 Nematic phase of the compounds

表 1 升温台偏光显微镜下测得液晶化合物的相变温度
Table 1 Phase transition temperatures by polarizing microscope

Compound	Phase transition temperatures/°C
A	C 136.3 N 173.0 I 157.4 N 104 C
B	C 127.8 N 163 I 154.7 N 113 C
C	C 120 N 162.5 I 153.5 N 110 C

原子数目增加,整个分子的极化率增加,分子的侧向引力增大;但是与此同时,距离分子中心位置极化率高的芳环愈远,分子间末端之间引力反而变小,清亮点逐渐降低。

图 3 所示为化合物 A、B、C 的 DSC 数据。从 DSC 曲线上没有检测到相应的 N→I 的相变峰。以前有人在研究盘状液晶相变时发现:无序六角相(Disordered hexagonal phase)分子在平面上形成六角形对称结构,并向垂直方向成柱状堆垒,在

此结构中,各层之间距离并不相等。由于此种液晶相规则性较小,相转移变化时,由液晶态进入各向同性的液态时,热焓变化较小,约 0.01~2.0 kcal/mol。而关于棒状液晶的这一现象,就我们目前所掌握的资料,未发现有相关报道。我们推测本文中化合物向列相态下分子的有序度很低,在转变为各向同性液体时的热焓变化可能太小,仪器灵敏度不够而检测不到。我们将在以后的研究中对这一现象进行更详细的观测。从 DSC 曲线中看出,只有化合物 B($n=4$)出现了近晶相(S_x),但温度范围很小,在偏光显微镜下未能分辨出清晰的近晶相织构。偏光显微镜的观测结果显示,此系列化合物具有清晰的丝状纹影向列相织构^[8]和较宽的向列相温度范围。随着末端烷基链碳原子数的增多。一般认为,分子出现何种相态最终取决于分子间末端作用力和分子间侧向作用力的相对大小^[16]。当分子间末端作用力占优势时,呈现向列相,若分子间侧向作用力大于末端作用力时便出现近晶相。

四氟苯环引入液晶分子后,由于 4 个氟原子是对称取向非极性的结构,分子间引力小,所以有利于液晶响应速度的提高。氟材料的绝缘性好,含氟成分的增加有助于提高液晶的电阻率及电压保持率,这正是 TFT-LCD 材料所需要的性能。

桥键为 1,2-亚乙基的液晶由于亚乙基具有柔软性而具有许多优点,如黏度低、响应速度快、与已知液晶混溶性好和在较低温下不会出现晶析等。可以推断,1,2-亚乙基桥键与四氟苯环相接的结构可有助于减小分子的刚性,降低化合物的黏度,提高液晶的相溶性,有可能得到有应用价值的新型含氟 TFT 液晶。

5 结 论

四氟苯基与亚乙基相连的结构有利于向列相的形成,可有效抑制近晶相产生。DSC 曲线中未出现清亮点,可以推断向列相态下分子的有序度低,相转变热效应小。此系列化合物有较高的清亮点和较宽的向列相温度范围,适用于 TFT 液晶配方组分。

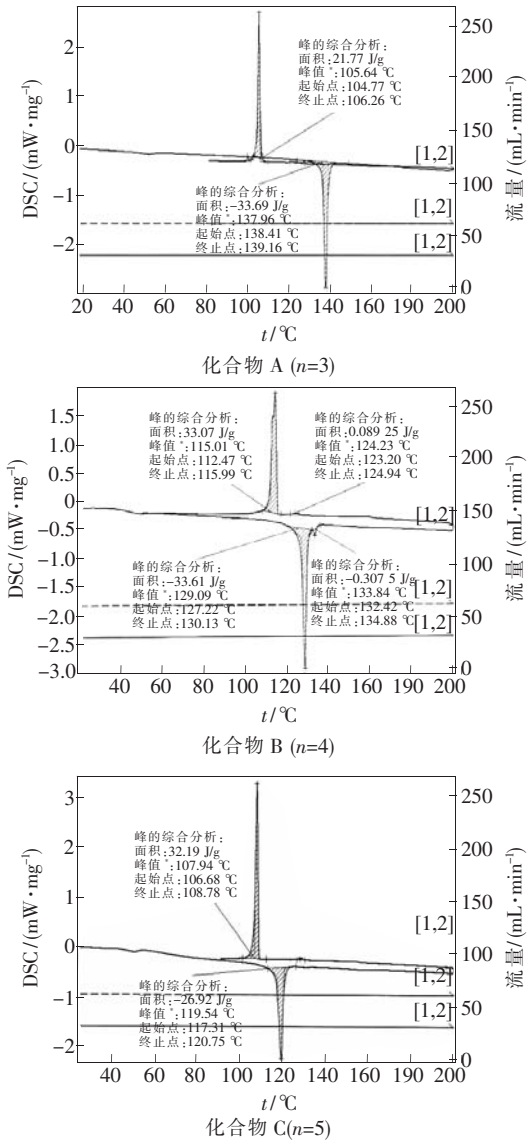


图 3 化合物的 DSC 数据
Fig. 3 DSC of the compounds

参 考 文 献:

[1] Demus D, Demus H, Zaschke H. *Flussige Kristalle in Tabellen* [M]. Berlin:Springer Verlager,1925.

[2] Dubois J, Zann A, Beguin A. Synthesis and mesomorphic properties of m-cyano-or m-halobenzoate derivatives [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1977, 42:1149-1162.

[3] Gray G W, Kelly S M. Laterally substituted 4-n-alkylphenyl 4-n-alkylbicyclo [2. 2. 2] octane-1-carboxylates [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 75:109-119.

[4] 王侃,李衡峰,刘克刚,等. 新型含氟偶氮苯类液晶的合成和相变研究 [J]. 液晶与显示,2001,16(2):104-113.

[5] 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.

[6] 尚洪勇,张建立,刘鑫勤,等. 多氟二苯乙炔类负性液晶化合物的合成 [J]. 液晶与显示,2009,24(5):650-655.

[7] 李娟利,李建,杜渭松,等. 低阈值 TFT 液晶材料物理性能研究 [J]. 液晶与显示,2010,25(2):166-171.

[8] 苏学辉,霍学兵,铃秀丽,等. 一种含氟液晶材料及其掉氟杂质的质谱分析 [J]. 液晶与显示,2010,25(3):316-319.

[9] 彭增辉,刘永刚,曹召良,等. 含氟双环 NCS 液晶的合成与性质研究 [J]. 液晶与显示,2010,25(5):622-625.

[10] 孙亮,张智勇,游红军,等. 含氟联苯乙炔液晶化合物的合成及其低温性能 [J]. 液晶与显示,2010,25(6):784-791.

[11] Kirsh P, Bremer M. Nematic liquid crystals for active matrix displays;molecular design and synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(23):4216-4235.

[12] 郑远洋,芦兴森,林建民. 1,2-双取代的乙烷类液晶 [J]. 液晶与显示,1997,12(4):278-289.

[13] Wen J X, Yu H B, Chen Q. Synthesis and mesomorphic properties of some homolog s of fluorinated 4-chlorobenzoate-tolanes [J]. *Liq. Cryst.*, 1995,18:769-774.

[14] 陈锡敏. 环己基类和含氟芳基类液晶的合成及相变研究[D]. 上海:中国科学院上海有机所,1999.

[15] 王侃,赵晨曦,李衡峰,等. 含三氟乙氧基的二苯乙炔类液晶的合成和相变研究 [J]. 液晶与显示,2001,16(3):188-197.

[16] 王良御,廖松生. 液晶化学 [M]. 北京:科学出版社,1988:60.



《液晶与显示》投稿指南

《液晶与显示》投稿方式为网上投稿。网上投稿便于您随时查询稿件的处理情况,方法为:登录本刊网站 <http://www.yjyxs.com>,进入“作者投稿”栏目,在线注册投稿。注册时“用户名”和“口令”由您设定,登录后按“提示”进行操作即可。稿件请用 Word 完成以便专家网上审理。

《液晶与显示》稿件发表的正常周期为 3~6 个月,缩短论文发表周期是学术论文的社会效益尽早实现的重要条件,而满足《液晶与显示》征稿简则,特别是第 3 项中(1)~(7)的要求,是稿件可以尽早编辑加工的必要条件。因此,若您希望论文能够早日发表,请您务必按“简则”写稿。

若您的稿件附有同行专家评语及单位推荐信,则您的稿件将优先发表,也欢迎您推荐 2~3 名审稿专家;同时,本刊更欢迎国家各重大科技攻关项目和基金课题产出的自主创新性文章。

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。