

文章编号: 1007-2780(2013)01-0033-12

含氟二苯乙炔类蓝相液晶的研究进展

陈锡敏¹, 闻建勋^{2*}

(1. Department of Chemistry, University of Montreal, Montreal, Quebec H3C 3J7,

Canada, E-mail: chenximin@yahoo.com;

2. 上海天问化学有限公司, 上海 200232)

摘 要: 蓝相液晶具有高度流动的自聚集的三维立方缺陷结构, 在高度手性的液晶中, 它们存在于狭窄的温度区间。分子中引入适当的手性中心可以制得蓝相液晶。由于氟原子的特殊性, 在液晶核分子中引入含氟二苯乙炔, 可以得到黏度低、双折射率及清亮点高的液晶材料。文中介绍了 6 类含手性端基的含氟液晶化合物(其中有一个化合物不含氟原子)。通过偏光显微镜和 DSC 对其相变行为进行了研究。结果表明: 共有 13 个化合物显示蓝相; 化合物结构中手性中心的细微差别都会导致蓝相的出现或消失。

关 键 词: 含氟二苯乙炔; 蓝相; 手性; 液晶; 清亮点。

中图分类号: TN27

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132801.0033

Progress of Fluorinated Biphenyl Acetylene Blue-phase Liquid Crystals

CHEN Xi-min¹, WEN Jian-xun²

(1. Department of Chemistry, University of Montreal, Montreal, Quebec H3C 3J7, Canada, E-mail: chenximin@yahoo.com;

2. Shanghai TianWen Chemical Co. Ltd., Shanghai 200232, China)

Abstract: Liquid crystal "blue phases" are highly fluidic, self-assembled, and three dimensional cubic defect structures that exists over narrow temperature ranges in highly chiral liquid crystals. Application of an appropriate chiral center may produce blue phase liquid crystals. Due to the unique property of fluorine, liquid crystalline materials with low viscosity, high birefringence (Δn), and high clearing points can be obtained by introduction of Fluoro-tolane. In this paper series of chiral compounds (one exception) containing 2, 3, 5, 6-tetrafluorodiphenyl acetylenes were synthesized. Their liquid crystalline behaviour was investigated by optical polarizing microscopy and DSC. The results show that 13 compounds show blue phase. Moreover, the slight difference of the chiral center results in appearance/disappearance of blue phase.

Key words: fluoro-tolane; blue phase; chiral; liquid crystal; clearing point

1 引 言

蓝相液晶早在 1888 年就被奥地利植物学家 Reinitzer 发现^[1]。Reinitzer 在测定苯甲酸胆甾醇酯的熔点时, 在降温中观察到澄清转换至雾态的过

程中出现蓝色的反光, 不过直至 1970 年才被鉴定出是一个至少拥有二种流体晶格(Fluid Lattice)的新液晶形态。蓝相因早期研究的蓝色外观而得名, 实际上也会反射其他色光, 甚至包括近红外光。通常蓝相(Blue phase)是指介于手性物质的各向同性

收稿日期: 2012-11-30; 修订日期: 2012-12-25

作者简介: 陈锡敏(1971—), 女, 安徽六安人, 博士, 副研究员, 研究方向为有机氟化学。

* 通信联系人, E-mail: wen_jian_xun@yahoo.com.cn

和液晶相的中介相,如近晶蓝相、胆甾蓝相。通常胆甾蓝相是存在于胆甾相与各相同性的液相间的一个很狭窄温度范围(约 $0.5 \sim 2^\circ\text{C}$)的液晶相,以 3 种稳定的热力学相态,蓝 I (BPI)、蓝 II (BP II) 和蓝 III (BP III) 存在。BPI 和 BP II 是长程有序的 3D(立方)结构;BP I 为体心立方结构 (Body-Centered Cubic; BCC)、BP II 则为简单立方结构 (Simple Cubic; SC), BP 晶格周期很小,大都在可见光范围;BP III 则为无定形或各向同性 (Amorphous, Isotropic), 又称雾相 (Fog Phase), 无晶格特性^[2]。依出现温度由低至高分别定义 BPI、II 和 BP III^[2]。由于通常的蓝相液晶存在的温度范围极小,它只存在于手性向列相(胆甾相)与各向同性的液相之间的 $0.5 \sim 2^\circ\text{C}$ 范围中,在应用上造成很大的困难。不过 2002 年以来,蓝相液晶相温区拓宽技术的急速发展为蓝相液晶的实用化带来了希望。2008 SID 三星电子宣布推出世界第一个蓝相液晶模式显示器,其画面更新频率可达 240 Hz,相较于目前常用的 TN 型液晶显示,蓝相液晶显示有很多的优点。首先,蓝相液晶显示具有亚毫秒的响应时间,不但使液晶显示器有可能实现场序彩色显示模式,还可以大大降低动态伪像,而场序彩色显示模式显示器的分辨率和光学效率是常规的 3 倍;其次,蓝相液晶显示不需要取向层,可以大大简化制造管理工艺过程;再者,采用蓝相液晶显示,暗场时光学上是各向同性的,所以视角大,并且非常对称;还有,只要液晶盒的厚度大

于一定值,其透明度对液晶盒的厚度不敏感,所以蓝相液晶特别适于制作大显示屏。

由于近 10 年来报道蓝相液晶在显示技术应用有广阔前景,国内外蓝相液晶成了一个新的研究热点^[3-4]。由于国内一些作者已经发表了不少有趣的述评或者介绍文章^[5-7],本文就不涉及这些方面的内容。本文仅对 1990 年代上海有机化学研究所液晶组的研究结果做一介绍,希望对以后的蓝相液晶的研究有所启发。当时该研究组开展铁电液晶的研究工作,合成了许多手性含氟二苯乙炔化合物 (Tolane), 蓝相液晶的发现实属偶然。1998 年该研究组陈锡敏等人首先报道了 1 类含有联苯结构的氟代二苯乙炔蓝相液晶^[8]。这类化合物只有手性向列相,不出现近晶相。后来同组的王侃等人^[9]报道一些有酯类桥键的含氟二苯乙炔蓝相液晶,直到 2007 年同组的杨永刚等人^[10-11]报道了 20 世纪 90 年代的研究结果。迄今为止该研究组共发现蓝相液晶化合物 6 类 13 个。

2 蓝相含氟 Tolane 分子结构

含四氟二苯乙炔类液晶化合物的化学结构式如图 1 所示,其中有一类化合物 (D) 不含氟原子。

此外,我们还将含氟端链和含氟液晶核同时引入一个液晶分子中,合成了化合物 E, F, G 和 H (如图 3 所示)。经 DSC 和偏光显微镜研究表明,化合物 E 和 H 显示蓝相的存在。而化合物 F 和 G 由于结构上的细微差别则不显蓝相。

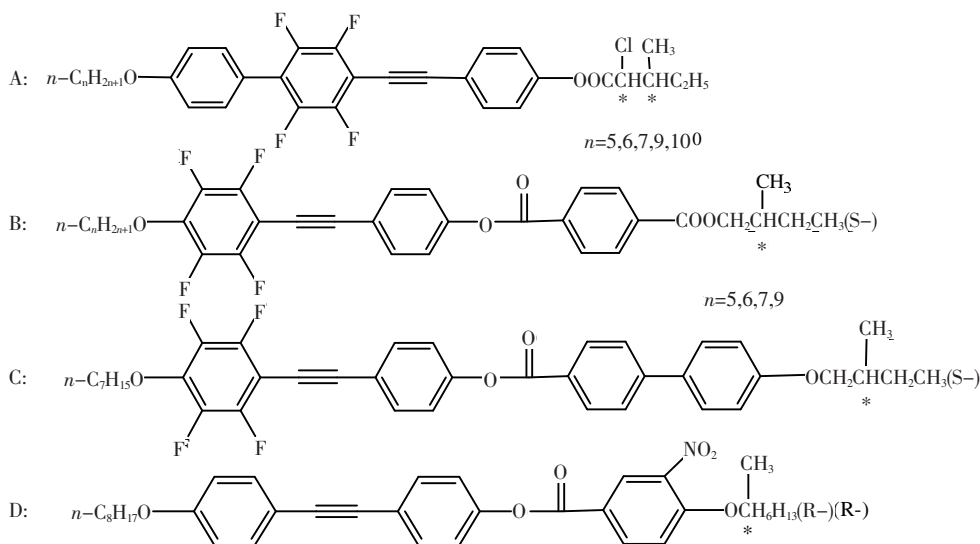


图 1 化合物 A、B、C 和 D 的结构式。

Fig. 1 Chemical structures of compounds A, B, C and D.

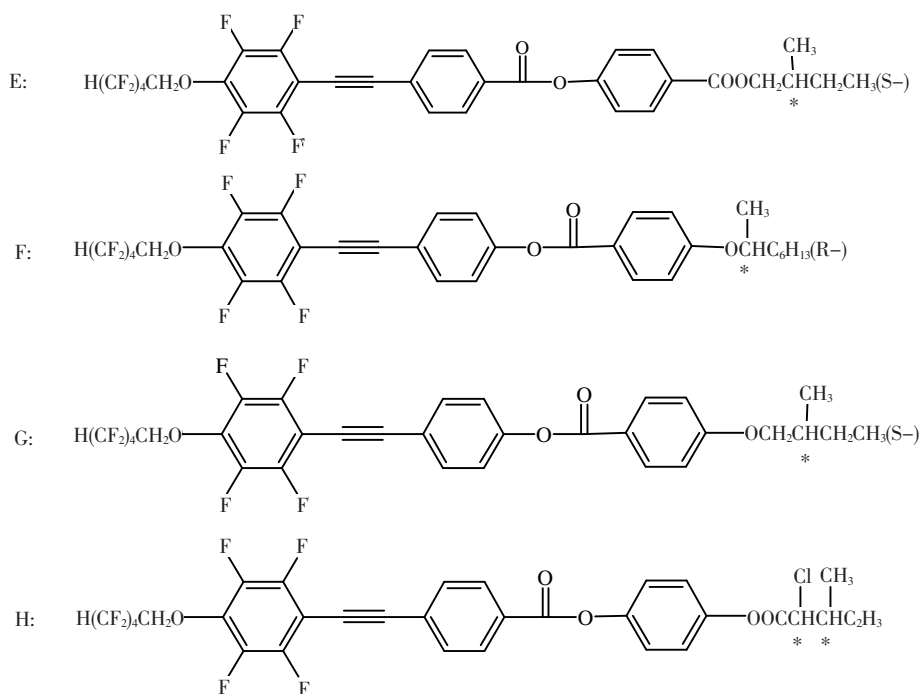


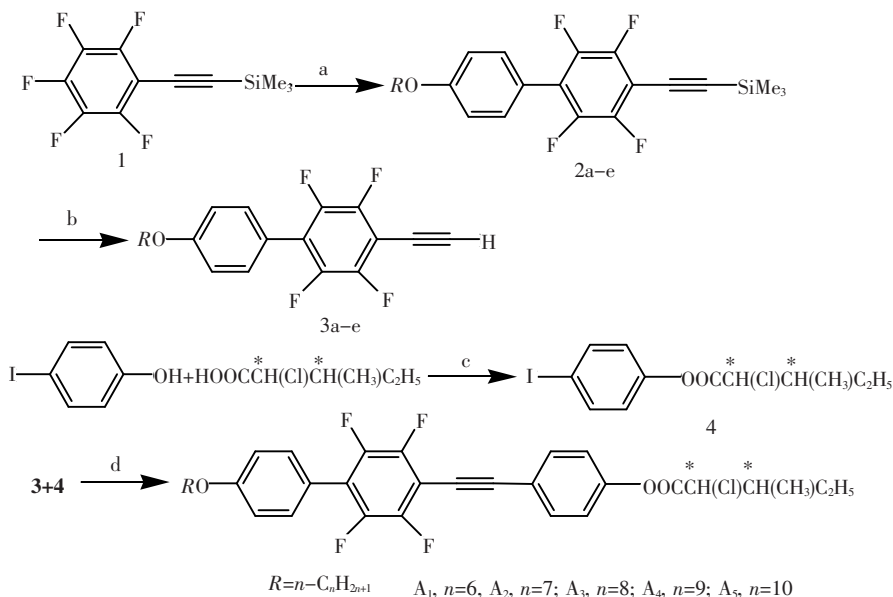
图 2 化合物 E, F, G 和 H 的结构式。

Fig. 2 Chemical structures of compounds E, F, G and H.

3 合成路线

化合物 A 的合成路线见图 3。首先是化合物 1 与对烷氧基溴苯做成的格氏试剂反应合成中间

体 2(a-e); 脱去硅基保护后, 得到中间体 3(a-e); 而中间体 4 是由对碘苯酚与含双手性中心的酸发生酯化反应得到。其后由中间体 3(a-e) 与中间体 4 偶联而制得目标化合物 A。



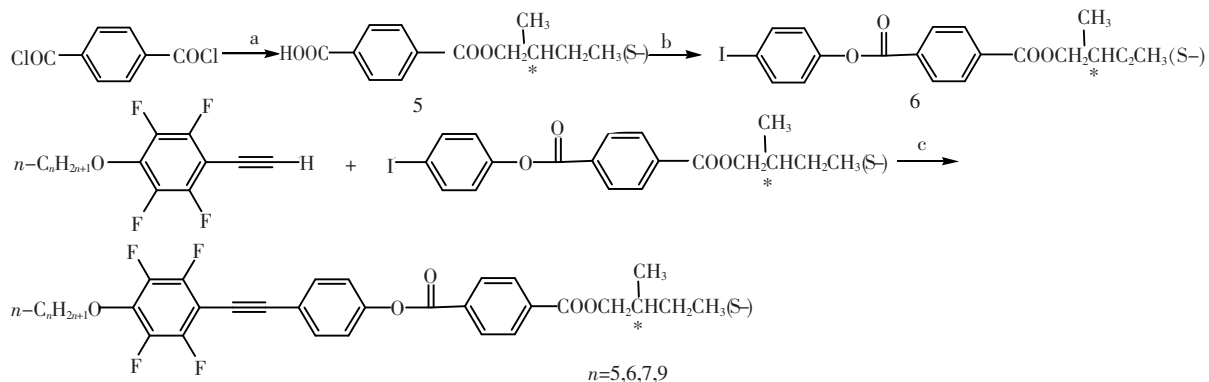
试剂和条件: (a) $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-MgBr}$, THF; (b) methanol/acetone, NaOH/H₂O; (c) DCC, cat. DMAP, CH₂Cl₂; (d) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Et₃N.

图 3 化合物 A 的合成路线

Fig. 3 Synthesis of series A

化合物 B 的合成路线见图 4。1,4-苯基-二甲酰氯与手性异戊醇在加热条件下生成中间体 5。其后中间体 5 与对碘苯酚在 DCC/DMAP 存在

下发生酯化反应得到中间体 6。最终产物 B 是由中间体 6 与 4-正烷氧基-2,3,5,6-四氟苯乙炔进行偶联反应而制得。



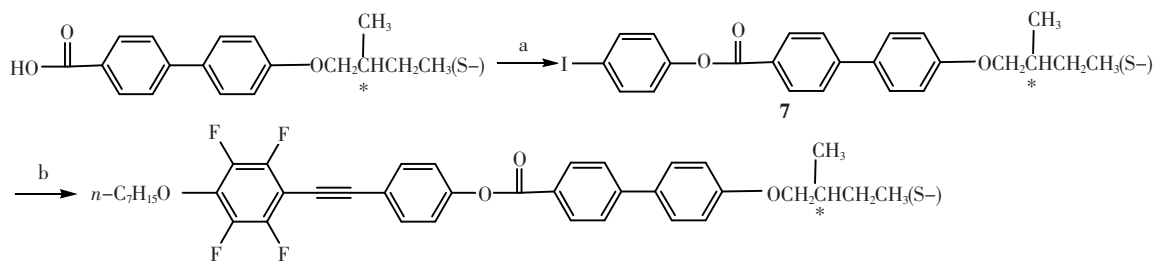
试剂和条件: (a): (1) $C_2H_5C^*H(CH_3)CH_2OH$, heat; (2) H_2O ; (b): *p*-I-phenol, THF, DCC/DMAP; (c): $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , Et_3N .

图 4 化合物 B 的合成路线

Fig. 4 Synthesis of series B

化合物 C 的合成路线见图 5。其合成相对来说较为简单。关键中间体 7 是由对碘苯酚与(S-)-2-甲基丁氧基联苯-4-甲酸在 DCC/DMAP 存在下

发生酯化反应而得到。其后,中间体 7 与 4-正庚氧基-2,3,5,6-四氟苯乙炔进行偶联反应而制得最终产物 C。



试剂和条件: (a) *p*-I-phenol, THF, DCC/DMAP; (b) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , Et_3N .

图 5 化合物 C 的合成路线

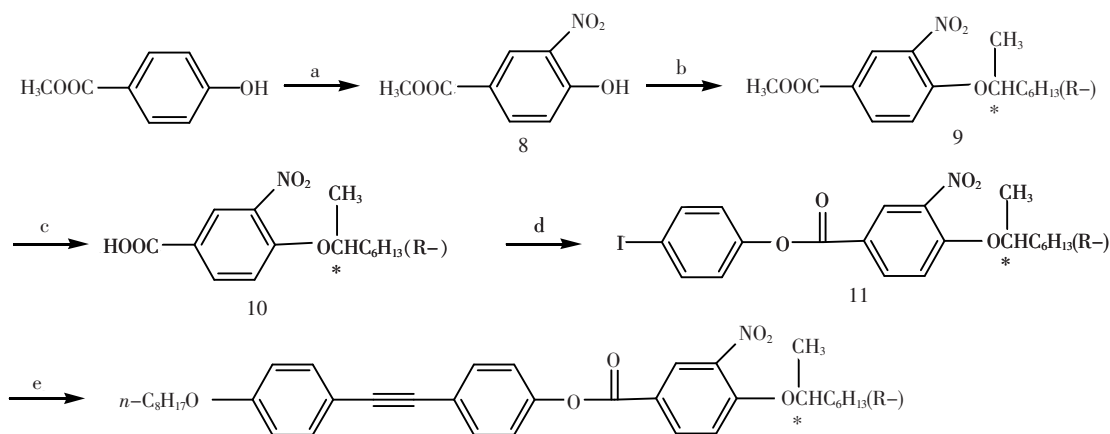
Fig. 5 Synthesis of compound C

化合物 D 的合成路线见图 6。由对羟基苯甲酸甲酯作为起始原料进行硝基化反应,得到中间体 8。其后,中间体 8 的酚羟基与手性异辛醇在 DEAD/ PPh_3 催化下生成相应的醚,即中间体 9。经脱酯保护后的中间体 10 与对碘苯酚反应得到关键中间体 11。最后由关键中间体 11 与 4-正辛氧基-2,3,5,6-四氟苯乙炔进行偶联反应而制得最终产物 D。

化合物 E 的合成路线如图 7 所示。首先中间体 1 与 1H,1H,5H-八氟-1-戊醇 ($H(CF_2)_4-CH_2OH$) 在 K_2CO_3 /DMF 中发生取代反应,同时

脱去硅基保护,得到含氟端链的关键中间体 12,即 4-含氟烷氧基-2,3,5,6-四氟苯乙炔。另一关键中间体 15 是经过以下 3 步而制得。首先是由对苄氧基苯甲酸和手性异辛醇发生酯化,得到中间体 13。经 Pd/C 催化氢化后脱去苄基保护后的中间体 14 与对碘苯甲酸发生酯化反应,合成对应的酯,即关键中间体 15。最后由中间体 12 与中间体 15 在金属钯的催化下发生偶联反应,即得目标化合物 E。

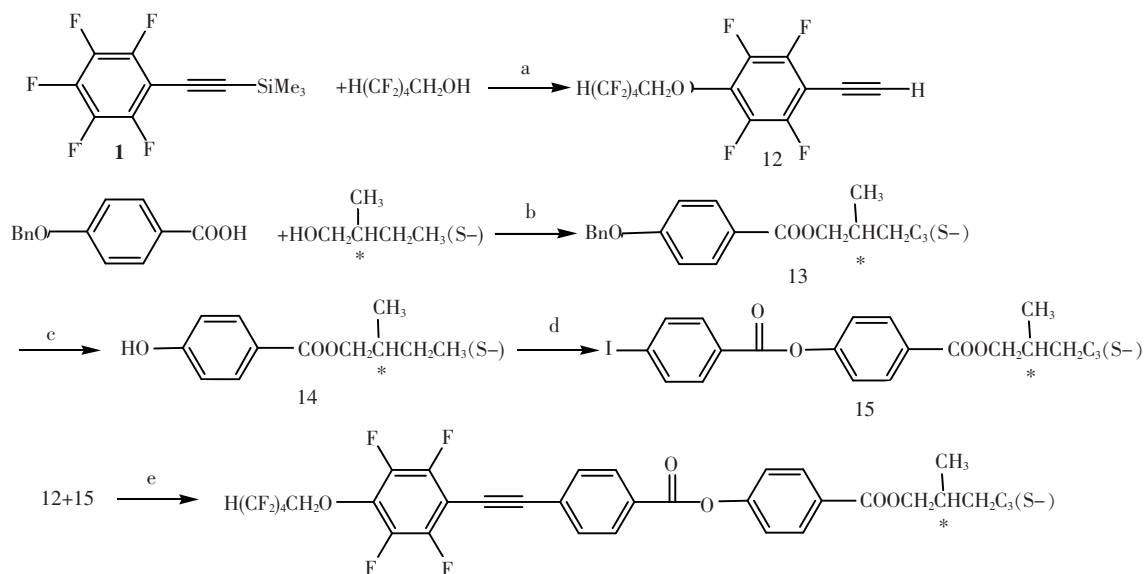
化合物 F 的合成路线见图 8。首先由对羟基苯甲酸甲酯与手性异辛醇在 DEAD/ PPh_3 存在下



试剂和条件: (a) HNO_3 ; (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, DEAD/ PPh_3 , THF; (c) NaOH , H_2O ; (d) p-I-phenol, THF, DCC/DMAP; (e): 4-正辛氧基苯乙炔, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , THF/ Et_3N .

图 6 化合物 D 的合成路线

Fig. 6 Synthesis of compound D



试剂和条件: (a) K_2CO_3 /DMF, r. t.; (b) THF, DCC/DMAP; (c) Pd/C , H_2 /ethyl acetate; (d) p-I-benzoic acid, THF, DCC/DMAP; (e): $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Et_3N .

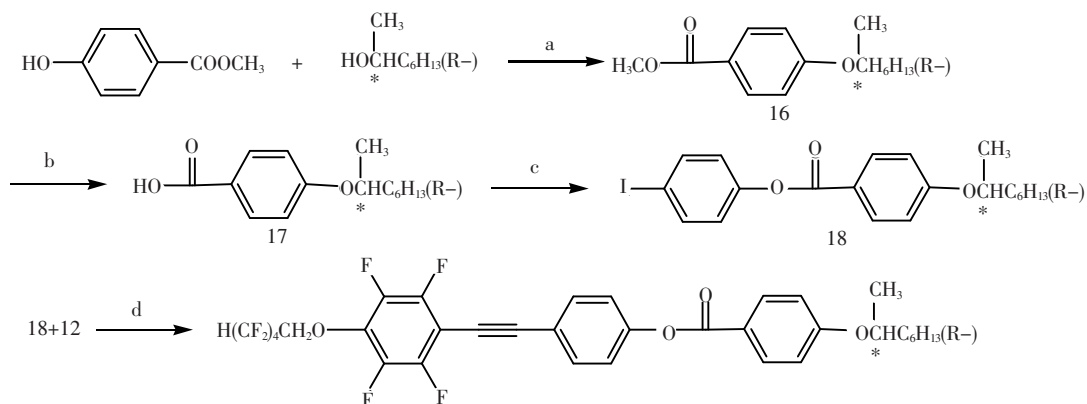
图 7 化合物 E 的合成路线

Fig. 7 Synthesis of compound E

下生成相应苯基醚,即中间体 16。脱去甲基保护后的中间体 17 与对碘苯酚发生酯化反应,得到关键中间体 18。最后在活性金属钯的催化下,中间体 12 与 18 发生偶联反应,即得目标化合物 F。

化合物 G 的合成路线见图 9。由中间体 12 与相应的碘代苯基化合物(其合成路线参照图 9 中的中间体 18)在活性金属钯的催化下发生偶联反应,即得目标化合物 G。

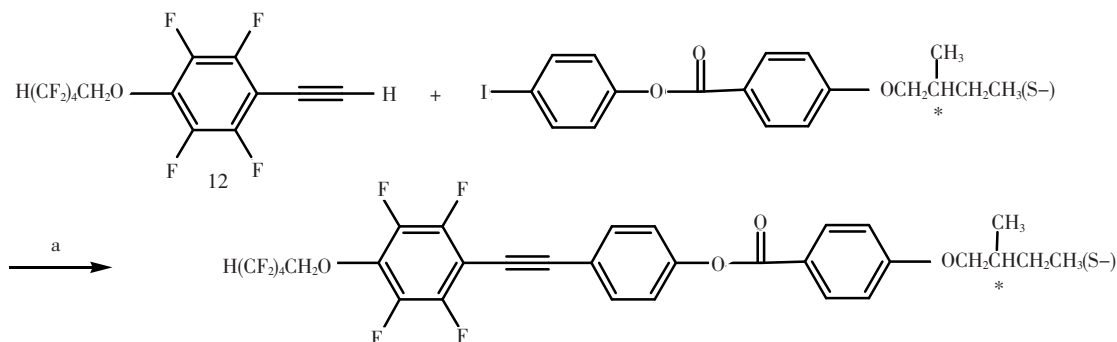
化合物 H 的合成路线如图 10 所示。首先是由对苄氧基苯酚与含双手性中心的 2-氯 3-甲基戊酸发生酯化,得到中间体 19。经 Pd/C 催化氢化后脱去苄基保护后得到中间体 20。其后中间体 20 与对碘苯甲酸发生酯化反应,合成对应的酯,即关键中间体 21。最后由中间体 12 与中间体 21 在金属钯的催化下发生偶联反应,即得目标化合物 H。



试剂和条件: (a) DEAD/ PPh_3 , THF; (b) (1) NaOH, ethanol; (2) H_3O^+ ; (c) *p*-I-phenol, THF, DCC/DMAP; (d): Pd(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$, CuI, THF/ Et_3N .

图 8 化合物 F 的合成路线

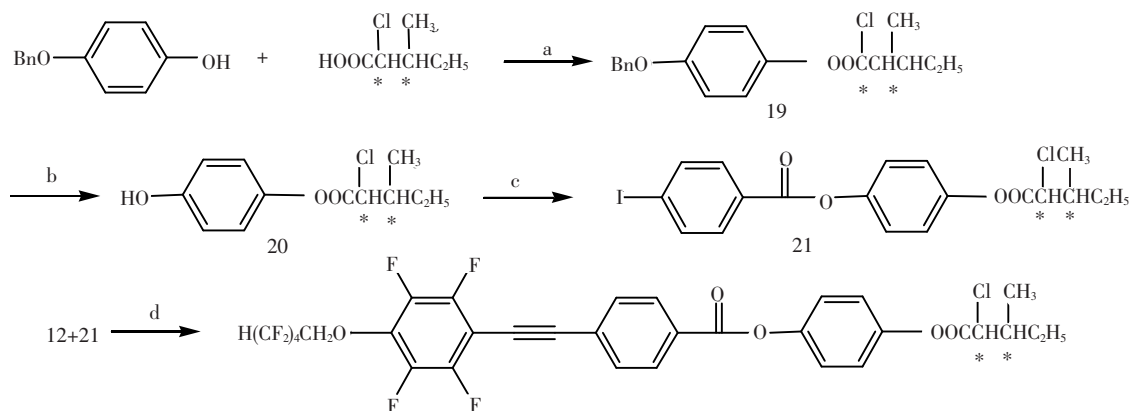
Fig. 8 Synthesis of compound F



试剂和条件: (a) Pd(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$, CuI, Et_3N .

图 9 化合物 G 的合成路线

Fig. 9 Synthesis of compound G



试剂和条件: (a) THF, DCC/DMAP; (b) Pd/C, H_2 /ethyl acetate; (c) *p*-I-benzoic acid, THF, DCC/DMAP; (d) Pd(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$, CuI, THF/ Et_3N .

图 10 化合物 H 的合成路线

Fig. 10 Synthesis of compound H

4 相变研究

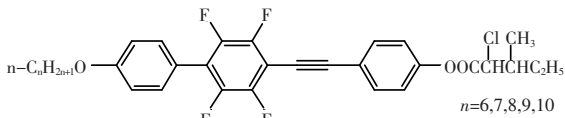
4.1 四氟二苯乙炔类液晶化合物的相变研究

化合物 A 的相变结果:

偏光观察结果列于表 1 (需要说明的是: 由于蓝相的热焓变化很小, 加之所用仪器的分辨率不高, 因而在 DSC 图上蓝相(BP)没有出现相应的峰值)。图 11 和图 12 分别为化合物 A4 ($n=9$)

表 1 化合物 A 的相变结果

Table 1 Phase transition temperatures of series A



化合物	<i>n</i>	相变温度/°C
A ₁	6	C 108.7 Ch 130.6 BP 130.8 I 130.6 BP 130.8 Ch 94.1 Rec
A ₂	7	C 111.1 Ch 122.8 BP 123.3 I 121.9 BP 121.4 Ch 94.3 Rec
A ₃	8	C 110.2 Ch 126.8 BP 127.2 I 126.3 BP 125.8 Ch 95.6 Rec
A ₄	9	C 106.8 Ch 121.4 BP 121.8 I 121.1 BP 120.6 Ch 92.7 Rec
A ₅	10	C 107.2 Ch 119.7 BP 120.0 I 119.7 BP 119.4 Ch 89.3 Rec

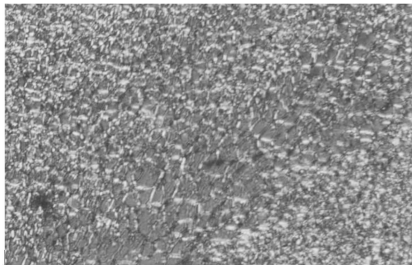


图 11 化合物 A₄ 升温至 111.8 °C 时的油条状胆甾相织构

Fig. 11 Oily streaks of cholesteric phase of compound A₄ at 111.8 °C on heating

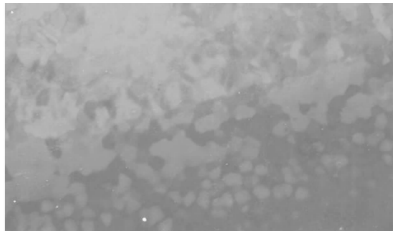


图 12 化合物 A₄ 降温至 120.6 °C 时的雾滴状蓝相织构
Fig.12 Blue phase of compound A₄ at 120.6 °C on cooling

的胆甾相和蓝相织构图。

从表 1 可以看出,化合物 A 呈互变的胆甾相和蓝相 III。其清亮点随着末端烷氧基链长度的增加而趋于降低,且具有明显的奇偶效应(见图 13)。

通过偏光显微镜,我们观察到典型的雾滴状蓝相织构(见图 12)。蓝相的出现与其分子结构

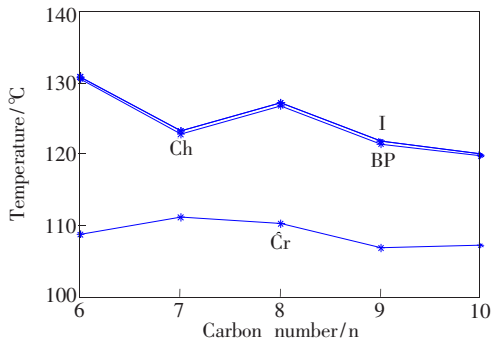


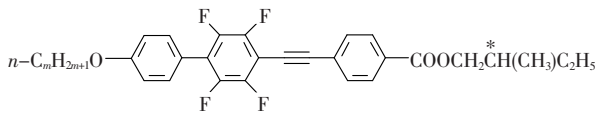
Fig. 13 化合物 A 相变温度与碳原子数的关系曲线

Fig. 13 Transition temperatures versus carbon number for series A

有关。该小组以前合成并研究了化合物 A' 液晶性质 (见表 2)。此类化合物并没有蓝相出现, 只有互变的胆甾相和单变的手性近晶 C 相。我们对此类化合物进行结构改造, 合成化合物 A, 而化合物 A 则有蓝相出现。这是由于双手性中心的氯原子的体积比单手性中心的氢原子和甲基的大, 使分子间的距离增加, 不利于分子的层状堆积, 即不利于近晶相的形成, 而有利于胆甾相的形成。另外, 从文献 [12] 中我们知道, 蓝相出现在螺距足够小的胆甾类液晶中。如果螺距超过一个关键值, 则蓝相不再出现。估计化合物 A 的螺距比化合物 A' 小, 因而出现了蓝相。但由于实验条件有限, 未能测定螺距值。

表 2 化合物 A' 的相变结果

Table 2 Phase transition temperatures of compounds A'



化合物	m	相变温度/°C
A'_3	8	C 114.8 Ch 128.6 I 127.6 Ch 127.2 SmC* 94.7 Rec
A'_5	10	C 106.1 Ch 126.6 I 121.5 Ch 119.4 SmC* 87.5 Rec

化合物 B,C 和 D 的相变结果:

化合物 B 系列的相变行为见表 3。相态由偏光显微镜确定,表 3 中的数据由 DSC 测得。结果显示此系列化合物均呈互变的蓝相和胆甾相。与化合物 A 相比,化合物 B 的手性中心及含氟苯环

在液晶核中的位置均不同,此外还增加了一个酯基桥键。尽管化合物 B 与化合物 A 显示相同的相态,但前者的液晶相范围大大提高,可达到 70 ℃之宽。这主要是因为 在液晶核中间增加了一个

酯基桥键,因而增加了液晶核的长度,增大了液晶分子的长径比,有利于液晶相的稳定。桥键的方向对蓝相的出现影响很大,若酯基反向,完全不显示蓝相^[11]。这说明桥键反向对螺距有相当大的

表 3 化合物 B 的相变结果

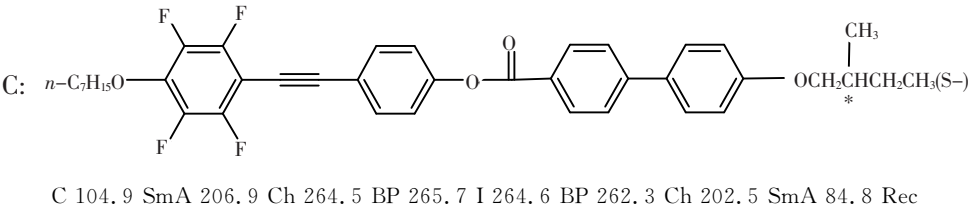
Table 3 Phase transition temperatures of series B

CCCCOC1=C(F)C(F)=C(F)C(F)=C1C#CC2=CC=CC=C2OC(=O)C3=CC=CC=C3OCC(C)CC(S-)
 $n=5,6,7,9$

化合物	<i>n</i>	相变温度/℃
B ₅	5	C 66.1 Ch 134.2 BP 134.8 I 133.5 BP 133.0 Ch 56.1 Rec
B ₆	6	C 66.7 Ch 135.2 BP 135.7 I 134.4 BP 134.0 Ch 59.6 Rec
B ₇	7	C 63.8 Ch 128.5 BP 129.2 I 127.6 BP 127.1 Ch 57.8 Rec
B ₉	9	C 79.1 Ch 126.9 BP 127.2 I 126.0 BP 125.4 Ch 47.9 Rec

影响。
此外,在化合物 B 的液晶核中增加一个苯

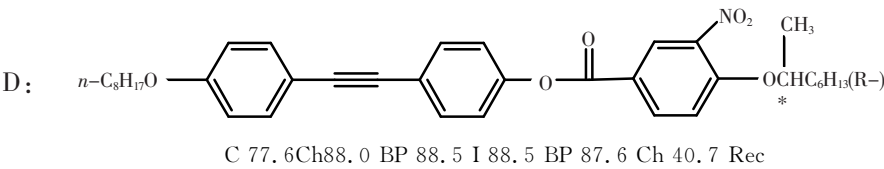
环,我们得到了一个四环体系的液晶化合物 C。
其相变结果如下:



此类液晶化合物除了显示互变的胆甾相和蓝相外,还有互变的近晶 A 相出现。它的熔点比化合物 B 高 41 ℃,清亮点则高 136.5 ℃,液晶相范围大幅提高。这是由于增加一个苯环,增加了液晶核的刚性和长度,有利于液晶相的稳定性。此

外,由于增加了共轭体系的长度,分子的侧向力也随之加强,因而出现了近晶 A 相。

另外,我们在研究液晶结构与性能的关系时,在不含氟的手性液晶化合物 D 中也发现蓝相的存在。其相变温度如下:



该化合物显示互变的胆甾相和蓝相,并且液晶相的范围很窄。这是由于侧向硝基的存在,不利于分子紧密排列,从而降低了液晶的稳定性。

4.2 含氟端链的四氟二苯乙炔类液晶化合物的相变

在我们以往的液晶研究中发现,含氟端链的引入有利于近晶相的形成。因此我们将含氟端链

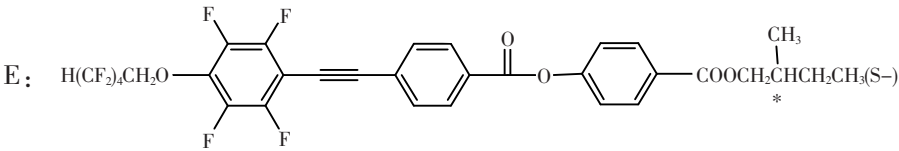
和含氟液晶核结合起来,引入到同一个液晶分子中,合成了 4 个含手性中心的化合物 E,F,G 和 H^[9],其相变温度如表 4。这 4 个化合物均显示液晶相。化合物 E 和 H 显示了温度范围很窄的蓝相,而化合物 F 和 G 则不显蓝相。其中化合物 E 的液晶性较好,有互变的铁电相,铁电相的温度范围约 7 ℃。对比化合物 E 和 G,其结构区别仅

在于桥键酯基的方向。化合物 E 中的二苯乙炔与酯键共轭,有更好的刚性及极化力,因而更有利于液晶相的形成,测得的结果表明确实如此。对比化合物 F 和 G,惟一的区别是含手性中心的烷氧基不同。我们本来认为含有长的烷氧基链的化合物 F 更有利于液晶相的形成,但是结果却出乎

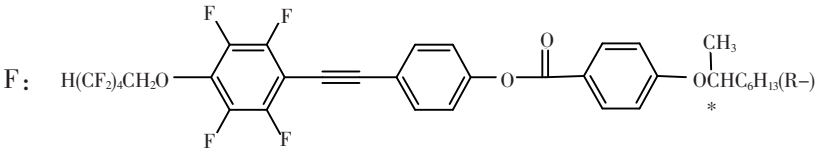
意料,化合物 F 仅显示温度范围很窄的单变近晶 A 相。化合物 H 和化合物 E 的区别仅在于端链的手性中心。含双手性中心的化合物 H 的相态比化合物 E 的简单,不显示铁电相。二者均有近晶 A 相,胆甾相和蓝相存在。对于化合物 E 若把液晶核两端的端链对换位置,蓝相消失^[9]。

表 4 化合物 E, F, G 和 H 的结构和相变温度

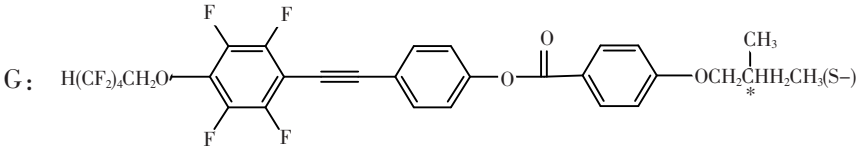
Table 4 Chemical structures and phase transition temperatures of compound E, F, G and H



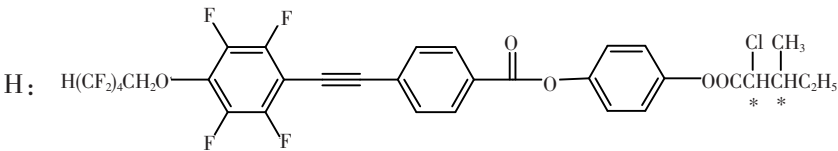
C 126.7 SmC * 134.3 SmA 159.1 Ch 163.2(BP) I (BP)161.5 Ch 156.9 SmA 132.0 SmC* 103.6 Rec



C 65.6 I 56.7SmA 42.5 Rec



C 96.0 SmA 121.7 Ch 133.7 I 132.1 Ch 120.3 SmA 65.7 Rec



C 119.9 SmA 135.7 Ch 148.8 (BP)I(BP)147.2 Ch 127.5 SmA 102.8 Rec

5 关键中间体及典型化合物的合成

5.1 1-三甲基硅基-2-[4-(4-正庚氧基苯基)]-2,3,5,6-四氟苯乙炔(中间体 2b) 的合成

在一个干燥的装有氮气进口、滴液漏斗和冷凝管的 50 mL 三颈瓶中加入镁屑 290 mg (11.9 mmol),无水 THF 10 mL 和一小粒碘。氮气保护下,将 4-正庚氧基溴苯 2.55 g(9.40 mmol)的

THF 溶液在 30 min 缓缓滴加到反应瓶中,维持反应微弱回流。加完后加热,使反应继续回流 1 h。冷却备用。

在另一个干燥的装有氮气进口、滴液漏斗和冷凝管的 50 mL 三颈瓶中加入中间体 1 2.10 g (7.95 mmol)和 THF 5 mL。将上述新制备的格氏试剂转移到滴液漏斗中。氮气保护下缓缓滴加到反应瓶中。加完后室温搅拌 3 h,再回流 40 h。

冷却至室温后,5% HCl 酸化,乙醚萃取。有机层水洗后,用无水 Na_2SO_4 干燥。除去溶剂,再用石油醚作为淋洗剂进行快速柱层析,得浅黄色固体 2.28 g,产率:65.7%。 ^1H NMR(CCl_4/TMS): δ 0.25(s, 9H, $3\times\text{CH}_3$), 0.90(t, 3H, CH_3), 1.10~2.00(m, 10H), 3.85(t, 2H, $J=6.00$ Hz), 6.80(d, 2H)/7.20(d, 2H) (AA'BB', $J=9.00$ Hz)。

5.2 4'-正庚氧基-2,3,5,6-四氟联苯-4-乙炔(中间体 3b)的合成

在一 50 mL 蛋形瓶中加入中间体 2b 1.5 g (3.44 mmol), 甲醇 5 mL, 丙酮 20 mL 和 0.2 N 的 NaOH 溶液 3 mL。室温搅拌 24 h 后,蒸出有机溶剂。所得物用乙醚萃取,水洗,无水 Na_2SO_4 干燥。蒸出溶剂后,用甲醇-丙酮重结晶,得片状结晶 1.13 g。产率:90.4%。 ^1H NMR(CCl_4/TMS): δ 0.85(t, 3H, CH_3), 1.10~2.00(m, 10H), 3.45(s, 1H), 3.85(t, 2H, $J=6.00$ Hz), 6.40(d, 2H)/7.25(d, 2H) (AA'BB', $J=9.00$ Hz)。

5.3 中间体 4 的合成

在一个干燥的 25 mL 蛋形瓶中放置 2-氯-3-甲基-戊酸(0.6 mmol)、对羟基苯酚 132 mg(0.6 mmol)和 DCC 125 mg(0.6 mmol),用 THF 5 mL 和 CH_2Cl_2 5 mL 溶解后,加入约 15 mg DMAP。室温搅拌反应,TLC 跟踪,约 74 h 后反应结束。过滤,用无水乙醚洗涤滤饼,滤液旋转蒸发除去溶剂,得到黄色固体。柱层析分离,以石油醚:乙酸乙酯(15:1)为淋洗剂得到浅黄色固体,用甲醇重结晶得到白色固体 181 mg。产率 85.7%。 ^1H NMR: δ 0.60~2.40(m, 9H), 4.15(d, 1H, $J=6.00$ Hz), 6.70(d, 2H)/7.55(d, 2H) (AA'BB', $J=9.00$ Hz)。

5.4 化合物 A₁($n=6$)的合成

在一个干燥的 50 mL 三颈瓶上装 N_2 入口、回流冷凝管及液封,加入中间体 3 (323 mg, 0.92 mmol)、中间体 4 (331 mg, 0.939 mmol)、Pd(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$ (15 mg)、CuI (5 mg) 和干燥的 Et_3N (15 mL),通 N_2 5 min 后, N_2 保护下,加热回流 4 h,TLC 跟踪表明反应结束。冷至室温,抽干溶剂,所得物以石油醚(bp. 60~90℃)/乙酸乙酯(150/1)为淋洗剂过柱分离,再用甲醇-丙酮重结晶,得白色固体 A1 161 mg。产率:30.0%。mp

106.7℃。 ^1H NMR(CCl_4/TMS): δ 0.8~2.10(m, 20H, aliphatic hydrogens), 4.00(t, $J=4.8$ Hz, 2H, OCH_2), 4.30(d, $J=6.2$ Hz, 1H, CH), 6.95(d, 2H)/7.45(d, 2H) (AA'BB', $J=9.0$ Hz, C_6H_4), 7.20(d, 2H)/7.65(d, 2H) (AA'BB', $J=9.0$ Hz, C_6H_4) ppm。 ^{19}F NMR(CCl_4/TFA): δ 58.5(m, 2F), 66.0(m, 2F) ppm。IR(KBr, cm^{-1}): 1765(vs, C=O), 1610(s, C_6H_4), 1200(s, C—O—C)。MS(m/z , %): 574 (M^+ , 13.98)。元素分析:理论(%): C 66.90; H 5.40; F, 13.24。实测(%): C, 66.92; H, 5.26; F, 13.13。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +2.096$ (CHCl_3 , 20℃)。

5.5 化合物 E 的合成

在一个干燥的 25 mL 三颈瓶中加入对-(对-碘苯甲酰氧基苯甲酸(2-甲基)丁酯(225 mg), 中间体 12(250 mg, 0.496 mmol), Pd(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$ (35 mg), CuI (10 mg)。用氮气置换空气后,注入新处理的 Et_3N (5 mL),加热回流 4 h,抽干溶剂,所得物以石油醚(bp. 60~90℃)/乙酸乙酯(12/1)为淋洗剂过柱分离,再用甲醇重结晶,得白色固体 201 mg 产率:48.8%。 ^1H NMR(CCl_4/TMS): δ 0.95~1.04(m, 6H, CH_3), 1.25~1.57(m, 2H, CH_2), 1.85~1.89(m, 1H, *CH), 4.12~4.26(m, 2H, OCH_2), 4.72(t, $J=12$ Hz, 2H, OCH_2CF_2), 6.09(tt, $J_1=60$ Hz, $J_2=6.0$ Hz, 1H, CF_2H), 7.31(d, $J=8.7$ Hz, 2Harom), 7.71(d, $J=8.3$ Hz, 2Harom), 8.14(d, $J=8.7$ Hz, 2Harom), 8.21(d, $J=8.3$ Hz, 2Harom)。 ^{19}F -NMR(CDCl_3/TFA): δ 43.9(t, $J=12$ Hz, 2F, CH_2CF_2), 48.2(s, 2F, CF_2), 52.9(t, $J=5.2$ Hz, 2F, CF_2), 59.06(2Farom) 60.1(d, $J=52$ Hz, 2F, CF_2H), 79.2(dd, 2Farom)。

IR(KBr, cm^{-1}): 1730, 1708, 1492, 1269, 1206, 1170, 1132, 991, 768。MS(m/z , %): 507($\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^+$, 100%), 714 (M^+)。元素分析: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{O}_5$, 理论(%): C 53.79; H 3.07; F, 31.90。实测(%): C, 53.66; H, 2.63; F, 32.00。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 1.45$ (C=0.00357 g/1.2 mL)。

5.6 化合物 F 的合成

反应操作同化合物 E。

投料:中间体 12, 267 mg (0.53 mmol), 中

间体 18(对异辛氧基苯甲酸对碘苯酚酯), 262 mg, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (25 mg), CuI (10 mg), Et_3N (8 mL)。产物:白色固体 398 mg(产率:86.1%)。 $^1\text{HNMR}(\text{CCl}_4/\text{TMS})\delta$: 0.82~1.82 (m, 16H, R), 4.52 (t, $J=7$ Hz, 1H, OCH), 4.77 (t, $J=12$ Hz, 2H, OCH_2CF_2), 6.15 (tt, $J_1=60$ Hz, $J_2=6.0$ Hz, 1H, CF_2H), 7.03 (d, $J=9$ Hz, 2Harom), 7.30 (d, $J=8$ Hz, 2Harom), 7.70 (d, $J=9$ Hz, 2Harom), 8.18 (d, $J=8$ Hz, 2Harom)。 $^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TFA})\delta$: 44.0 (t, $J=12$ Hz, 2F, CH_2CF_2), 48.2 (s, 2F, CF_2), 53.0 (m, 2F, CF_2), 59.7 (m, 2Farom), 60.2 (dt, $J_1=52$ Hz, $J_2=5.2$ Hz, 2F, CF_2H), 79.2 (m, 2Farom)。

$\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 2 925, 2 857, 1 683, 1 604, 1 528, 1 496, 1 433, 1 295, 1 257, 1 204, 1 132, 1 003, 894, 861, 838, 777, 723, 553。 $\text{MS}(m/z, \%)$: 121 ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^+$, 100), 233 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^+$, 59.42), 729 (M^+)。元素分析: $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{O}_4$, 理论(%): C 56.05; H 3.87; F, 31.29。实测(%): C, 56.15; H, 3.71; F, 31.20。[α_D^{24}]=-0.12 ($\text{C}=0.00545$ g/1.2 mL)。

5.7 化合物 G 的合成

反应操作同化合物 E。

投料: 中间体 12, 188 mg, 对-(2-甲基丁氧基)苯甲酸对碘苯酚酯, 159 mg, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (25 mg), CuI (10 mg), Et_3N (6 mL)。产物: 白色固体 201 mg (产率: 67.7%)。 $^1\text{HNMR}(\text{CCl}_4/\text{TMS})\delta$: 0.90~2.08 (m, 9H, R), 3.90 (d, $J=6$ Hz, 2H, OCH_2), 4.72 (t, $J=12$ Hz, 2H, OCH_2CF_2), 6.05 (tt, $J_1=60$ Hz, $J_2=6.0$ Hz, 1H, CF_2H), 6.95 (d, $J=9$ Hz, 2Harom), 7.24 (d, $J=8.5$ Hz, 2Harom), 7.64 (d, $J=9$ Hz, 2Harom), 8.14 (d, $J=8.5$ Hz, 2Harom)。

$\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 1 731, 1 605, 1 516, 1 493, 1 264, 1 203, 1 170, 991, 536。 $\text{MS}(m/z, \%)$: 121 ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^+$, 92.81), 191 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^+$, 100), 686 (M^+)。元素分析: $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{O}_4$, (理论(%): C 54.24; H 3.23; F, 33.21。实测(%): C, 54.35; H, 2.93; F, 33.30。[α_D^{24}]=1.626 ($\text{C}=0.0214$ g/1.2 mL)。

5.8 化合物 H 的合成

反应操作同化合物 E。

投料: 中间体 12, 188 mg, 对碘苯甲酸-对-(2-氯-3-甲基戊酰氧基苯酚酯) (中间体 21), 176 mg, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (20 mg), CuI (5 mg), Et_3N (6 mL)。产物: 白色固体 207 mg (产率: 66.0%)。 $^1\text{HNMR}(\text{CCl}_4/\text{TMS})\delta$: 0.90~2.60 (m, 9H, R), 4.37 (t, $J=7$ Hz, 1H, OCH), 4.73 (t, $J=13$ Hz, 2H, OCH_2CF_2), 6.06 (tt, $J_1=52$ Hz, $J_2=5.2$ Hz, 1H, CF_2H), 7.15~7.45 (m, 4 Harom), 7.72 (d, $J=9$ Hz, 2Harom), 8.23 (d, $J=9$ Hz, 2Harom)。 $\text{IR}(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 2 971, 1 726, 1 605, 1 493, 1 446, 1 406, 1 273, 1 178, 1 080, 1 019, 990, 860, 767, 694, 524。 $\text{MS}(m/z, \%)$: 109 ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^+$, 100), 135 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}^+$, 7.11), 507 ($\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^+$)。元素分析: $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{F}_{12}\text{O}_5\text{Cl}$, 理论(%): C 51.32; H 2.83; F, 31.95。实测(%): C, 51.46; H, 2.60; F, 31.54。[α_D^{24}]=1.45 ($\text{C}=0.00357$ g/1.2 mL)。

6 结 论

(1) 含氟 Tolane 化合物蓝相的出现与分子结构有密切关系。分子的桥键存在十分重要, tolane 分子出现蓝相的可能性大, 如果将分子中的三键换为单键, 蓝相消失。同样三环结构的分子设计合成铁电液晶分子, 本研究中, 没有得到蓝相液晶。然而用二苯乙炔骨架设计铁电液晶分子, 得到蓝相液晶的几率最高可以达到 1%~5%。

(2) 三键以外的桥键微小变化也可能引起大的变化, 例如酯键的方向也影响蓝相的出现。

(3) 端链的长度与刚性影响蓝相的出现。例如, 化合物 B 的端链碳原子数小于 5 时, 蓝相不出现。化合物 D 端链碳原子数目为 7 的时候出现蓝相, 碳原子为 8 个时不出现。若端链由刚性的 $(\text{CF}_2)_n$ 组成, 容易出现近晶相如化合物 E 和 H。

(4) 实验中利用 3 种手性分子, 都可以产生蓝相。

(5) 本工作中得到的 tolane 清亮点高, 一般为 130 °C 左右例如化合物 A, B, 并且只有胆甾相, 最高达到 265 °C。

(6) Tolane 的双折射率一般大于 0.25, 若再导入 1 个苯环形成三元环体系, 双折射应该更高。2,3,5,6-四氟亚苯基的导入使分子间引力减小, 黏度降低, 有望成为蓝相材料的候选者。

参 考 文 献:

- [1] Reinitzer, F. Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins [J]. *Monatshfte Chemie*, 1888, 9(1):421-441.
- [2] Gray G W. The mesomorphic behaviour of the fatty esters of cholesterol [J]. *J. Chem. Soc.*, 1956, 94(6): 3733-3739.
- [3] Rao L H, He S H, Wu S T. Blue-phase liquid crystals for reflective projection displays [J]. *Journal of Display Technology*, 2012, 8(10):555-557.
- [4] Coles H J, Pivnenko M N. Liquid crystal “blue phases” with a wide temperature Range [J]. *Nature*, 2005, 436(10):997-1000.
- [5] 何万里, 王玲, 王乐, 等. 宽温域蓝相液晶材料 [J]. *化学进展*, 2012, 24(1):182-192.
- [6] 应根裕, 蓝相液晶技术的进步 [J]. *现代显示*, 2011, 122(3):5-11.
- [7] 李会霞, 戴志群, 张智勇. 蓝相液晶材料的液晶进展及应用 [J]. *现代显示*, 2012, 134(3):44-45.
- [8] Chen X M, Yin H Y, Xu Y L, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of novel tetrafluorinated biphenyl acetylene liquid crystals with a blue phase [J]. *Chin. J. Chem.*, 1998, 16(3):277-283.
- [9] Wang K, Chen B Q, Yang G Y, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of mesogens containing (4-polyfluoroalkoxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl) ethynl groups [J]. *J. Fluor. Chem.*, 2001, 110(1):37.
- [10] 杨永刚. 全氟芳环和全氟边链液晶的合成及其结构与相变行为的关系 [D]. 上海:中国科学院上海有机化学研究所博士研究论文, 1999.
- [11] 陈宝銓. 反应性液晶与含氟液晶 [D]. 上海:中国科学院上海有机化学研究所博士研究, 1997.
- [11] Yang Y G, Li H T, Wen J X. Synthesis and mesomorphic properties of chiral fluorinated liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 2007, 34(8):975-979.
- [12] Crooker P P. The cholesteric blue phase: A progress report [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, 98(1):31-45.

《液晶与显示》关于作者署名的通告

针对目前论文署名比较随便,论文作者要求增减合著者或改变排名顺序的情况时有发生,本刊编辑部特提请文章作者注意:论文署名是一件十分严肃的事情。在论文上署名的作者应为参与论文撰写或对论文所涉及的研究工作有贡献的人,所有署名作者均应对文章内容负责。凡合著的文章,投稿前应仔细斟酌,考虑周全,并征得所有合作者的同意,同时应写明联系人。署名及排序在投稿后确实需要改变时,应由联系人向编辑部出示有关合著者同意并签名(盖章)的函件。否则,编辑部有权拒绝其要求。

《液晶与显示》编辑部