

文章编号:1007-2780(2014)01-0015-07

多氟多氰类负性液晶化合物的合成

郭 剑^{1,2}, 隋 岩^{1,2}, 曹建华^{1,2}, 孟劲松^{1,2}, 华瑞茂^{1,2,3*}

- (1. 诚志永华显示材料有限公司 北京研发中心, 北京 100084;
2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091;
3. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘要: 为了满足液晶母体在不同情况下的参数需求, 合成了 2 种新型的含有多氟多氰结构的具有较大负介电各向异性值的未知化合物用于液晶母体的调配。以邻苯二甲腈和邻二氟苯为原料, 通过一系列反应合成了 2 种该类新型液晶单体。通过核磁共振、元素分析等方法确定了分子结构; 利用偏光显微镜、示差扫描量热仪和旋转黏度计等测试手段, 对其参数进行测定。实验表明, 该类多氟多氰类化合物具有较小的光学各向异性值($\Delta n = 0.096 \sim 0.107$)、负值很大的介电各向异性值($\Delta\epsilon = -15.2 \sim -16.7$)和较大的旋转黏度($\gamma_1 = 234.8 \sim 248.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)。该类新型的多氟多氰类化合物可以用于液晶母体的调配并改善其部分性能, 且制备方法原料易得, 收率较高, 易于实现工业化生产。

关 键 词: 液晶; 负性; 多氟多氰; Δn ; $\Delta\epsilon$

中图分类号: O753.2 文献标识码: A doi:10.3788/YJYXS20142901.0015

Synthesis of polyfluorinated polycyano negative dielectric anisotropy liquid crystalline compounds

GUO Jian^{1,2}, SUI Yan^{1,2}, CAO Jian-hua^{1,2}, MENG Jin-song^{1,2}, HUA Rui-mao^{1,2,3*}

- (1. Beijing Research Center of Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd, Beijing 100084, China;
2. Hebei Engineering & Technology Center for FPD Material, Shijiazhuang 050091, China;
3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to meet the different demands of the LCD, two novel polyfluorinated polycyano negative dielectric anisotropy liquid crystalline compounds were synthesized. These compounds were synthesized from phthalonitrile and 1,2-difluorobenzene by several steps. Their constructions were confirmed by NMR and elemental analysis. The parameters and the performances of these products were measured by POM, DSC and rotary viscometer. These polyfluorinated polycyano compounds have small optical anisotropy ($\Delta n = 0.096 \sim 0.107$), large negative dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon = -15.2 \sim -16.7$) and high viscosity ($\gamma_1 = 234.8 \sim 248.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$). These compounds can be used in the LCD

收稿日期: 2013-07-26; 修订日期: 2013-09-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20132004); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金 (No. 20110002110051)

* 通信联系人, E-mail: ruimao@mail. tsinghua. edu. cn

matrix to improve partial performance of the LCD. The preparation method is of simple operation and low cost, which can also realize industrialization easily.

Key words: liquid crystal; negative dielectric anisotropy; polyfluorinated polycyano; Δn ; $\Delta\epsilon$

1 引言

随着液晶显示技术的不断发展,人们对液晶材料的性能提出了新的要求。由于任何单组分液晶都不可能满足显示的全部要求,因此需要开发性能各异的单体液晶,然后将多种液晶化合物按适当比例混合调配,以求得到各种特殊参数的最佳配比来满足各种不同显示的要求。

介电各向异性是液晶的重要性质,负介电各向异性液晶有着广泛的用途:(1)在动态散射(DS)模式液晶显示器件中,利用了液晶的电光效应,使用的是负介电各向异性液晶材料。电控双折射(ECB)模式中的垂直排列相位畸变(DAP)型显示中采用了介电各向异性为负的液晶。宾主(GH)型显示中实现正性显示的一种方法就是使用负介电各向异性液晶和P型染料,可以实现无色背景下的着色图案。铁电液晶(FLC)显示要求铁电液晶有负的介电各向异性的液晶,它具有快速寻址、高对比度及宽工作区间的特点^[1]。聚合物分散型液晶显示(PDLC)中也可以用到负介电各向异性液晶实现反型显示;(2)在液晶显示中,常常要调节 $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ 以改善显示特性。由于负介电各向异性液晶具有较大的 $\epsilon_{\perp}$,可以通过在正介电各向异性液晶混合物中加入负介电各向异性液晶来降低 $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ 以提高超扭曲显示的电光特性曲线陡度,从而达到提高多路驱动能力和对比度、改善视角关系以及增大信息显示容量等目的^[2]。

氰基的范德华半径较大(1.47 nm),偶极矩为-4.05 D(1 D=3.338×10⁻³⁰ C·m),因此氰基广泛应用于分子的侧向取代基团以增强液晶的负介电各向异性。氰基类液晶的化学稳定性较好,所以是目前使用最为广泛的液晶材料之一,因此本文设计并合成了2种含有多氟多氰结构的新型液晶单体。通过核磁共振(NMR)、元素分析(EA)等方法确定了分子结构;利用偏光显微镜(POM)、示差扫描量热仪(DSC)等测试手段,对其参数进行测定。实验表明,该类新型的多氟多

氰类化合物具有较小的光学各向异性(Δn)和负值很大的介电各向异性($\Delta\epsilon$),可以用于液晶母体的调配,改善液晶材料的部分性能。

2 实验

2.1 实验原料和测试仪器

实验中采用的原料主要有以下几种:

邻苯二甲腈(北京偶合科技有限公司,纯度>99.5%);氯化锌(北京偶合科技有限公司,纯度>98.0%);2,2,6,6-四甲基哌啶(北京偶合科技有限公司,纯度>99.5%);丁基锂(2.5 M 己烷溶液,北京偶合科技有限公司);四三苯基磷钼(北京偶合科技有限公司,纯度>98.0%);2,3-二氟-4-正戊基苯硼酸(石家庄诚志永华显示材料有限公司,纯度>99.5%);正戊基三氟硼酸钾盐(石家庄诚志永华显示材料有限公司,纯度>98.0%);[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钼二氯甲烷络合物(北京偶合科技有限公司,纯度>98.0%);邻二氟苯(北京偶合科技有限公司,纯度>99.5%);硼酸三甲酯(北京偶合科技有限公司,纯度>99.5%)。

实验室中所用的试剂主要有四氢呋喃、石油醚、甲苯、无水乙醇、异丙醇、四甲基乙二胺、N,N-二甲基甲酰胺、碘、叔丁醇钾、碳酸钠、碳酸铯等(均为商业采购,化学纯)。

测定单体液晶化合物光学各向异性 Δn 和介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 参数所用的母体液晶是SLC0112,其主要参数为: $C_p = 73\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.0890$; $\Delta\epsilon = -1.4$ 。由石家庄诚志永华显示材料有限公司出产。

测量单体液晶化合物的性能参数所用的混晶母体是FMTA,其主要参数为: $C_p = 64.3\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.1031$; $\Delta\epsilon = -2.54$; $\gamma_1 = 125.4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。由石家庄诚志永华显示材料有限公司出产,负性液晶母体。

实验中所用的测试仪器如下:

TA-2010 示差扫描量热仪(美国 TA 仪器公司),用于测量化合物的差热分析;JOEL JNM-

ECA 300 MHz 核磁共振波谱仪(JOEL 公司),用于确定所合成化合物结构; Vario EL III 元素分析仪(德国 elementar 公司),用于验证所合成化合物结构;LWT300LPT 偏光显微镜(上海测维光电技术有限公司),用于观察所合成化合物的相变的转换; HIOKI 3522-50 LCR 测试仪(日置电机株式会社),用于介电常数的测试; NAR-4T 阿贝折射仪(ATAGO),用于测试折射率(n_o , n_e);

NDJ-79 旋转黏度计(上海平轩科学仪器有限公司),用于测量混晶母体的旋转黏度。

2.2 多氟多氰类负性液晶化合物的合成路线

本文合成了 1,4-二(2,3-二氟-4-正戊基苯基)-2,3-二氰基苯(1a)和 1-(2,3-二氟-4-正戊基苯基)-4-(2,3-二氟-4-正戊基苯基)-2,3-二氟苯(1b)两种多氟多氰取代的单体,合成路线分别见图 1 和图 2。

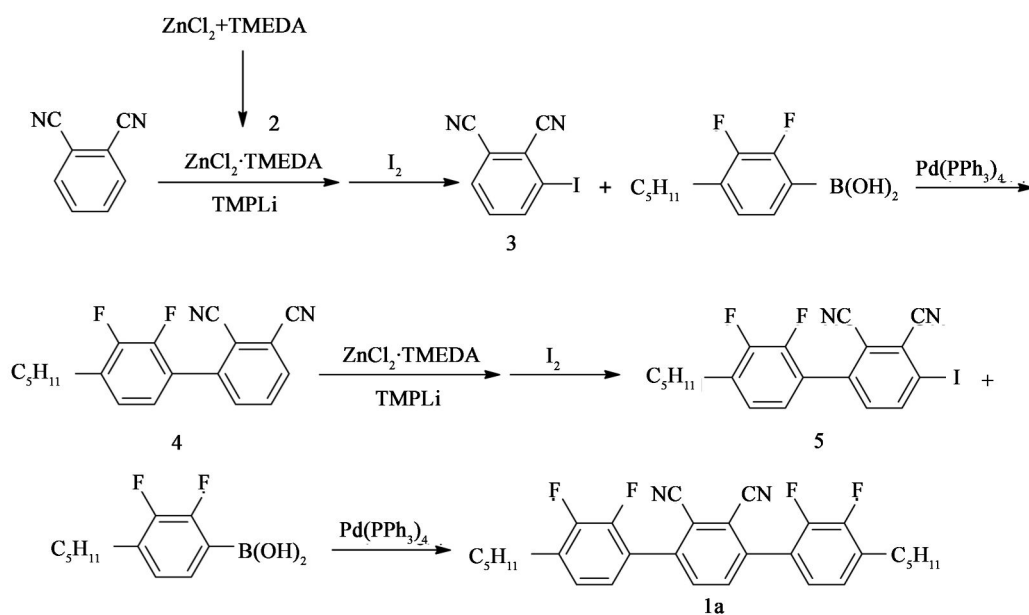


图 1 化合物 1a 的合成

Fig. 1 Synthesis of compound 1a

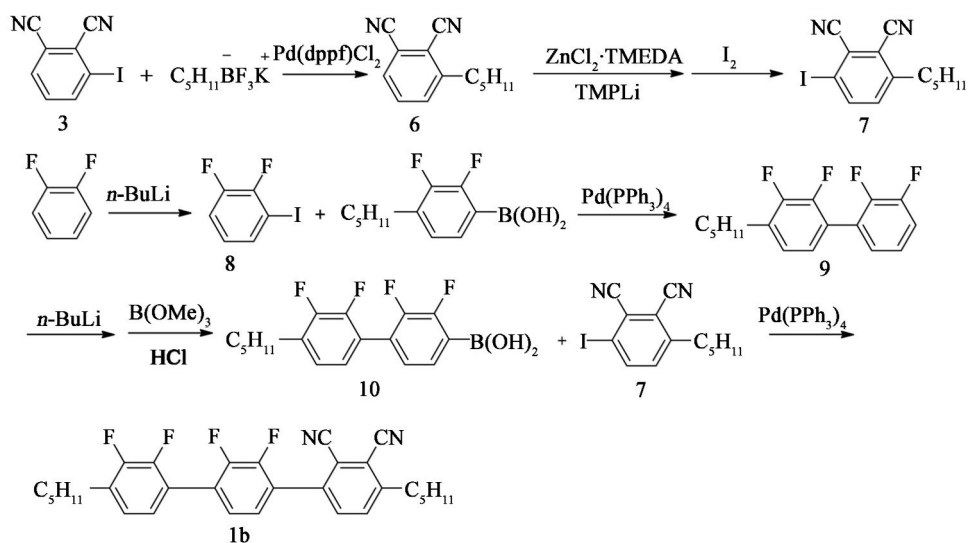


图 2 化合物 1b 的合成

Fig. 2 Synthesis of compound 1b

2.3 多氟多氰类负性液晶化合物的合成过程

2.3.1 1,4-二(2,3-二氟-4-正戊基苯基)-2,3-二氰基苯(1a)的合成

(1) 中间体氯化锌四甲基乙二胺络合物(2)的合成^[3]

向 250 mL 反应瓶内,投入 6.0 g (44.0 mmol) 的无水氯化锌和 120 mL 的四氢呋喃,氮气保护。然后滴加 10.2 g (87.8 mmol) 的四甲基乙二胺,滴完后室温反应 2 h。将体系转入 250 mL 圆底瓶中旋干,加入 50 mL 的石油醚,超声 10 min,抽滤,得到白色固体产品 10.6 g,收率 95%。

(2) 中间体 2,3-二氰基碘苯(3)的合成^[3]

向 250 mL 三口瓶内,投入 5.7 g (40.0 mmol) 的 2,2,6,6-四甲基哌啶和 40 mL 的四氢呋喃,氮气保护,保持 0 °C 向体系滴加 16 mL 2.5 mol/L (40.0 mmol) 的正丁基锂的己烷溶液,滴完后保持 0 °C 反应 30 min。然后加入 5.1 g (20.0 mmol) 的氯化锌四甲基乙二胺络合物 2,加完后继续保持 0 °C 反应 30 min。然后滴加 8 mL 2.5 mol/L (20.0 mmol) 的正丁基锂的己烷溶液,滴完后保持 0 °C 反应 1 h。向体系内滴加 2.6 g (20.0 mmol) 邻苯二甲氰的 20 mL 四氢呋喃溶液,滴加完毕后室温反应 2 h。滴加 15.2 g (60.0 mmol) 碘的 30 mL 四氢呋喃溶液,滴加完毕后室温反应过夜。向体系加入 40 mL 的饱和硫代硫酸钠水溶液,搅拌 10 min。分液,有机相用 40 mL 的饱和硫代硫酸钠水溶液洗 2 次,水相用 20 mL 的乙酸乙酯萃取 2 次,合并有机相,旋干过硅胶柱。V(石油醚):V(乙酸乙酯)=4:1 淋洗得到黄色固体产品 3.3 g,测得气相色谱纯度 GC 为 98.4%,收率:65%。

(3) 2,3-二氟-4-(2,3-二氰基苯基)-正戊基苯(4)的合成

向 500 mL 反应瓶内,投入 2.2 g (8.8 mmol) 的 2,3-二氰基碘苯(3)、2.0 g (8.8 mmol) 的 2,3-二氟-4-正戊基苯硼酸、3.7 g (35.2 mmol) 的碳酸钠,202 mg (0.18 mmol) 的四三苯基膦钯,然后投入 40 mL 的甲苯、10 mL 的乙醇和 10 mL 的水,回流反应 4 h,TLC 监测表明反应完全。向体系加入 20 mL 的饱和食盐水和 20 mL 的乙酸乙酯,搅拌分液,水相用 20 mL 乙酸乙酯萃取 2 次,有机相用 20 mL 饱和食盐水洗 2 次,合并有机相,旋干后得到黑色固体。过硅胶柱,V(石油醚):V(乙酸乙酯)=

4:1 淋洗得到白色固体产品 2.3 g,测得气相色谱纯度 GC 为 99.4%,收率:83%。

(4) 2,3-二氰基-4-(2,3-二氟-4-正戊基苯基)碘苯(5)的合成

试验方法与 2.3.1 步骤(2)3 合成类似,测得气相色谱纯度 GC 为 97.9%,收率 72%。

(5) 1,4-二(2,3-二氟-4-正戊基苯基)-2,3-二氰基苯(1a)的合成

试验方法与 2.3.1 步骤(3)4 合成类似,测得气相色谱纯度 GC 为 98.9%,收率 88%。

测试结果如下:

¹H NMR (CDCl₃, 300 mol/L): δ = 7.80 (s, 2H, Ph-H), 7.10~7.19 (m, 3H, Ph-H), 2.74 (t, 4H, J = 7.6 Hz, -CH₂-), 1.63~1.73 (m, 4H, -CH₂-), 1.39 (t, 8H, J = 3.5 Hz, -CH₂-), 0.93 (t, 6H, J = 6.8 Hz, -CH₃);

¹³C NMR (CDCl₃, 300M): δ = 151.0 (d, J = 12.2 Hz), 149.5 (d, J = 14.4 Hz), 147.7 (d, J = 12.3 Hz), 146.2 (d, J = 14.5 Hz), 139.8, 134.7, 134.6 (d, J = 13.1 Hz), 125.6 (t, J = 4.0 Hz), 124.9 (d, J = 3.4 Hz), 123.1 (d, J = 11.4 Hz), 117.1, 114.8, 31.6, 29.6, 29.0, 22.5, 14.0;

元素分析结果:

4a: C₃₀H₂₈F₄N₂, 理论值(%): C: 73.15, H: 5.73, N: 5.69; 实测值(%): C: 73.61, H: 5.88, N: 5.44;

上述结果表明,所得化合物 1a 结构正确。

2.3.2 1-(2,3-二氟-4-正戊基苯基)-4-(2,3-二氰基-4-正戊基苯基)-2,3-二氰基苯(1b)

(1) 中间体 2,6-二氰基-正戊基苯(6)的合成^[4-5]

向 100 mL 三口瓶中,加入 2.0 g (11.0 mmol) 的正戊基三氟硼酸钾盐^[6-7]、2.5 g (10.0 mmol) 的 2,3-二氰基碘苯(3)、410 mg (0.5 mmol) 的[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯二氯甲烷络合物和 9.8 g (30.0 mmol) 的碳酸铯,然后加入 100 mL 的甲苯和 30 mL 的水,90 °C 下反应 4 h,TLC 监测表明反应完全。向体系加入 50 mL 的饱和食盐水和 500 mL 的乙酸乙酯,搅拌分液,水相用 20 mL 乙酸乙酯萃取 2 次,有机相用 20 mL 饱和食盐水洗 2 次,合并有机相,旋干后得到黄色固体。过硅胶柱,V(石油醚):

V(乙酸乙酯)=4:1淋洗得到白色固体产品1.5 g,测得气相色谱纯度 GC 为 98.6%,收率:76%

(2)中间体 2,3-二氰基-4-正戊基碘苯(7)的合成

试验方法与 2.3.1 步骤(2)3 合成类似,测得气相色谱纯度 GC 为 97.4%,收率 77%

(3)中间体 2,3-二氟碘苯(8)的合成

向 500 mL 三口瓶内,加入 11.4 g (0.10 mol)的邻二氟苯、12.3 g (0.11 mol)的叔丁醇钾,然后加入 120 mL 的四氢呋喃和 30 mL 的甲基叔丁基醚,氮气保护,将体系冷却至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。滴加 44 mL 2.5M (0.11 mol)的正丁基锂的己烷溶液,滴完后保持 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h。滴加 33.0 g (0.13 mol)的碘的 60 mL 四氢呋喃溶液,滴加完后将体系缓慢升至室温并反应 2 h。向体系加入 40 mL 的饱和硫代硫酸钠水溶液,搅拌 10 min。分液,有机相用 40 mL 的饱和硫代硫酸钠水溶液洗 2 次,水相用 20 mL 的乙酸乙酯萃取 2 次,合并有机相,旋干过硅胶柱。石油醚淋洗得到无色液体产品 18.7 g,测得气相色谱纯度 GC 为 96.7%,收率:78%。

(4)中间体 2,3-二氟-4-(2,3-二氟苯基)-正戊基苯(9)的合成

试验方法与 2.3.1 步骤(3)4 合成类似,测得气相色谱纯度 GC 为 98.4%,收率 91%。

(5)中间体 2,3-二氟-4-(2,3-二氟-4-正戊基苯基)苯硼酸(10)的合成

向 500 mL 三口瓶内,加入 5.4 g (18.2 mmol)的 2,3-二氟-4-(2,3-二氟-4-正戊基苯基)苯硼酸(10)和 2.5 g (21.9 mmol)的叔丁醇钾,然后加入 100 mL 的四氢呋喃和 20 mL 的甲基叔丁基醚,氮气保护,将体系冷却至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。滴加 9 mL 2.5M (21.9 mmol)的正丁基锂的己烷溶液,滴完后保持 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h。滴加 2.8 g (27.3 mmol)的三硼酸甲酯的 20 mL 四氢呋喃溶液,滴加完后保持 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h,然后将体系缓慢升至室温并反应 2 h。向体系加入 30 mL 6N 的盐酸,室温反应 2 h。分液,有机相用 20 mL 的饱和食盐水溶液洗 2 次,水相用 20 mL 的乙酸乙酯萃取 2 次,合并有机相,旋干得红色固体。加入 100 mL 石油醚,超声 5 min,抽滤得到黄色固体产品 4.8 g,收率:80%。

(6)1-(2,3-二氟-4-正戊基苯基)-4-(2,3-二

氰基-4-正戊基苯基)-2,3-二氟苯(1b)的合成

试验方法与 2.3.1 步骤(3)4 合成类似,测得气相色谱纯度 GC 为 98.6%,收率 92%。

测试结果如下:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300M): δ = 7.72 (s, 2H, Ph-H), 7.29 (s, 2H, Ph-H), 7.09 (s, 2H, Ph-H), 2.97 (t, 2H, $J=7.4\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 2.72 (t, 2H, $J=7.3\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 1.68~1.76 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.39~1.41 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.92 (s, 6H, $-\text{CH}_3$);

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 300 M): δ = 151.0 (d, $J=12.7\text{ Hz}$), 149.9 (q, $J=14.2\text{ Hz}$), 149.0, 147.7 (d, $J=12.7\text{ Hz}$), 146.6 (q, $J=14.2\text{ Hz}$), 137.3, 134.8, 134.0, 133.1 (d, $J=13.1\text{ Hz}$), 126.3, 126.0 (d, $J=11.7\text{ Hz}$), 125.4, 125.2, 121.0 (d, $J=12.3\text{ Hz}$), 116.8, 116.1, 115.0 (d, $J=18.9\text{ Hz}$), 34.7, 31.5, 31.4, 30.4, 29.7, 28.9, 22.5, 22.4, 14.0, 13.9;

元素分析结果:

1b: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{F}_4\text{N}_2$, 理论值(%): C: 73.15, H: 5.73, N: 5.69; 实测值(%): C: 72.68, H: 5.66, N: 5.62;

上述结果表明,所得化合物 1b 结构正确。

3 结果与讨论

3.1 相关液晶参数的测量方法^[8-9]

(1)单体液晶化合物的相态温度变化是采用 TA-2010 型差热分析扫描仪,采用初始温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测定的;通过偏光显微镜观察化合物的织构,并与液晶的标准相图对照,确定化合物的相态。

(2)单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)是使用 NAR-4T 型阿贝折射仪,采用钠光源(589 nm),在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,测定由 95%(质量分数)SLC0112 母体液晶和 5%实验单体液晶化合物组成的均匀混合物的 n_{ol} , n_{el} ,计算得到光学各向异性 Δn ($\Delta n = n_{\text{ol}} - n_{\text{el}}$),再外推算出纯(100%)实验单体液晶化合物的光学各向异性(Δn)。

(3)单体液晶化合物的电学各向异性($\Delta\epsilon$),是采用 HIOKI 3522-50 型电容电抗测试仪,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,1 kHz 条件下,测定由 95%(质量分数)SLC0112 母体液晶和 5%实验单体液晶化合

物组成的均匀混合物的 $\epsilon_{//1}$ 和 $\epsilon_{\perp 1}$, 计算得到的电学各向异性 $\Delta\epsilon_1$ ($\Delta\epsilon_1 = \epsilon_{//1} - \epsilon_{\perp 1}$), 再外推算出纯 (100%) 实验单体液晶化合物的电学各向异性 ($\Delta\epsilon$)。

(4) 单体液晶化合物的旋转黏度 γ_1 , 是采用 NDJ-79 旋转黏度计, 在 25 °C 温度下测定由 95% (质量分数) FMTA 本体液晶和 5% 实验单体液晶化合物组成的均匀混合物的 γ_1 , 根据公式

$\text{Log } \gamma_1 = \sum C_i \text{Log } \gamma_{1i}$, 其中 C_i 是各组分的含量, γ_{1i} 是对应组分的粘度值, γ_1 是混合后的黏度值, 再外推算出纯 (100%) 实验单体液晶化合物的旋转黏度 γ_1 。

3.2 相关液晶参数的测定结果

采用上面的测试方法, 得到的液晶参数如表 1 所示。化合物 1a 的近晶相织构图如图 3 所示。

表 1 相关的液晶参数

Tab. 1 Parameters of liquid crystals

混合物	γ	C_p	V_{10}	V_{90}
FMTA	125.4 mPa · s	64.3 °C	3.70 V	2.44 V
FMTA+5%1a	129.8 mPa · s	60.9 °C	3.16 V	2.12 V
FMTA+5%1b	129.4 mPa · s	60.1 °C	3.18 V	2.13 V
混合物	Δn		$\Delta\epsilon$	
FMTA	0.103 1		-2.54	
FMTA+5%1a	0.103 3		-3.25	
FMTA+5%1b	0.102 7		-3.17	
化合物	Δn	$\Delta\epsilon$	γ_1	相变温度/°C
1a	0.107	-16.7	248.6 mPa · s	C 110.0 S 152.3 I
1b	0.096	-15.2	234.8 mPa · s	C 97.2 I

注: C 表示晶体; S 表示液晶近晶相; N 表示液晶向列相; I 表示各向同性液体

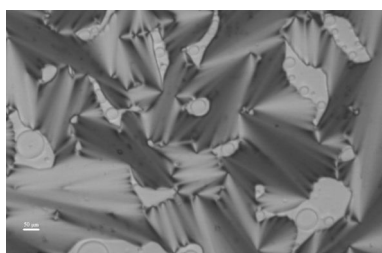


图 3 化合物 1a 在降温至 114.3 °C 时呈现出的近晶相织构图

Fig. 3 Smectic texture of 1a at 114.3 °C during cooling

3.3 讨论^[10-11]

(1) 本文合成的 2 个多氟多氰类化合物, 其中合成的中间体结构单元, 可以广泛应用于其他液晶单体的合成, 并得到多种含有多氟多氰结构的负介电各向异性液晶单体。

(2) 分子中引入体积较大的氰基作为侧向取代基使得体系黏度有所上升, 降低了化合物的光稳定性, 随着氰基数量的增加, 与其他液晶混溶性

会变差, 清亮点也有所降低。而侧向双氰基取代的液晶中因为 2 个氰基的偶极矩矢量和恰好与分子长轴垂直而呈现出更强的负介电各向异性值, 达到了 -15 左右, 但是黏度并不按比例增加, 并且会促进近晶相的形成。

(3) 由于侧向含有氰基取代基, 会在一定程度上增加体积的黏度降低清亮点, 而侧向引入多个氟原子基本不会改变母体化合物的相态特征, 还可以保持低黏度和低熔点, 还具有高电荷保持率和光稳定性较高等特点, 这使得该类化合物与同类型含有氰基化合物相比, 更容易在对母体黏度影响较小的情况下调节介电各向异性 $\Delta\epsilon$, 使之有更广泛的应用, 这在一定程度上缓解了引入双氰基所带来的缺点。

(4) 由于分子中含有多个苯环结构, 使得分子中的共轭体系较长, 但是由于分子中侧向含有较多氟原子, 降低了苯环分子的电子云密度, 极化度变弱, 液晶分子的光学各向异性 (Δn) 值下降, 所以和同类型的无氟无氰基液晶分子相比光学各向异性 (Δn) 值较小。

综上所述,本文合成的两种含有多氟多氰类结构的液晶化合物具有较小的光学各向异性(Δn)和负值很大的介电各项异性($\Delta\epsilon$)。氰基和氟原子的引入,使得该类化合物熔点较低,具有较大的负介电各向异性($\Delta\epsilon$)值和较小的光学各向异性(Δn)值。该类多氟多氰化合物可以应用于液晶显示器件,有效地改善液晶母体的性能,调节液晶母体的介电各向异性值和降低驱动电压等。

4 结 论

以邻苯二甲腈和邻二氟苯为原料,通过一系

列反应合成了 2 种含有多氟多氰结构的新型液晶单体。通过核磁共振(NMR)、元素分析(EA)等方法确认了分子结构;利用偏光显微镜(POM)、示差扫描量热仪(DSC)和旋转黏度计等测试手段,对其参数进行测定。实验表明,该类新型的多氟多氰类化合物具有具有较小的光学各向异性值($\Delta n=0.096\sim 0.107$)、负值很大的介电各向异性值($\Delta\epsilon=-15.2\sim -16.7$)和较大的旋转黏度($\gamma_1=234.8\sim 248.6\text{ mPa}\cdot\text{s}$),可以用于液晶母体的调配,改善液晶材料的部分性能,且制备方法原料易得,收率较高,易于实现工业化生产。

参 考 文 献:

- [1] Tamai K, Kaneko T, Shiomi M, *et al.* FLC mixtures containing laterally fluorinated compounds with an acetylene linkage for the τ -V_{min} mode [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67(9): 2550-2553.
- [2] Reiffenrath V, Krause J, Plach H J, *et al.* New liquid-crystalline compounds with negative dielectric anisotropy [J]. *Liq. Cryst.*, 1989, 5(1): 159-170.
- [3] Snegaroff K, Komagawa S, Chevallier F, *et al.* Deprotonative metalation of substituted benzenes and heteroaromatics using amino/alkyl mixed lithium-zinc combinations [J]. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16(27): 8191-8201.
- [4] Molander G A, Rivero M R. Suzuki cross-coupling reactions of potassium alkenyltrifluoroborates [J]. *Org. Lett.*, 2002, 4(1): 107-109.
- [5] Dreher S D, Lim S E, Deidre L, *et al.* Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of primary alkyltrifluoroborates with aryl chlorides [J]. *J. Org. Chem.*, 2009, 74(10): 3626-3631.
- [6] Ren C L, Xu S Y, Xu J, *et al.* Planar macrocyclic fluoropentamers as supramolecular organogelators [J]. *J. Org. Lett.*, 2011, 13(15): 3840-3843.
- [7] Molander G A, Biolatto B. Efficient ligandless palladium-catalyzed suzuki reactions of potassium aryltrifluoroborates [J]. *Org. Lett.*, 2002, 4(11): 1867-1870.
- [8] Greenfield S, Coates D, Goulding M, *et al.* Nematogenic later ally fluorinated biphenyls with polar terminal groups [J]. *Liq. Cryst.*, 1995, 18(4): 665-672.
- [9] Peer K, Matthias B. Nematic liquid crystals for active matrix displays: molecular design and synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39(23): 4216-4235.
- [10] 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.
Shang H Y, Zhang J L, Liu X Q, *et al.* Synthesis of multifluorotolane negative dielectric anisotropy liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(5): 650-655. (in Chinese)
- [11] 史子谦, 丰景义, 贵丽红, 等. 高折射率液晶化合物与液晶混合物 [J]. *液晶与显示*, 2013, 28(3): 310-314.
Shi Z Q, Feng J Y, Gui L H, *et al.* High birefringence LC compounds and LC mixtures [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(3): 310-314. (in Chinese)

作者简介:郭剑(1982-),男,山西长治人,硕士,研究员,主要从事液晶与 OLED 化合物的研究。E-mail:20832352@qq.com