

文章编号:1007-2780(2014)06-0873-08

# 高双折射液晶化合物的研究进展

张智勇\*, 刘可庆, 戴志群, 刘 胜, 林 君

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

**摘要:**近年来,液晶器件的响应速度得到了很大的改善,响应时间已经从 25 ms 减少到 3 ms 甚至更短。虽然这种改善与液晶层厚度的变薄有关,但主要原因应该归因于新型液晶材料的发展和使用。色序液晶显示能产生更高质量的图像,但前提是必须有能快速工作的液晶材料。液晶材料的旋转黏度系数、双折射和液晶层的厚度是影响液晶器件响应时间的 3 个主要因素。本文以液晶双折射这一因素为主线,从液晶化合物结构的角度介绍了影响液晶双折射数值的若干因素,包括中心环结构、中心基团上的桥键、极性基团和侧位—F 对液晶双折射的影响等,延长分子的  $\pi$  电子共轭长度能有效提高液晶的双折射。本文列举了国内外已合成的高双折射向列相液晶的分子结构及双折射值,最后对高双折射液晶的研究进行了展望。

**关键词:**快速响应;高双折射液晶;分子结构; $\pi$  电子共轭长度

**中图分类号:**O621.3 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20142906.0873

## Research progress of high birefringence liquid crystal compounds

ZHANG Zhi-yong\*, LIU Ke-qing, DAI Zhi-qun, LIU Sheng, LIN Jun

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University,  
Wuhan 430023, China)

**Abstract:** In recent years, the response speed of LCDs has been greatly improved. The response time has been reduced from 25 ms to 3 ms or less. Although this improvement related to reducing thickness of the liquid crystal layer, the main reason was attributed to the studying and using of novel liquid crystal mixtures. Sequential color LCDs can produce higher quality images, but prerequisite is to have fast response liquid crystal materials. The three main factors which influence the response time of the LCDs are the rotational viscosity coefficient of the liquid crystal, the birefringence and thickness of the liquid crystal layer. This paper focuses on the birefringence of liquid crystal and describes several factors which influence the birefringence from the molecular structure of the liquid crystal compounds, including the central ring structure, the bridging groups on the center, the polar group and the “—F” on the lateral. Extending the length of  $\pi$ -electron conjugation of molecules can improve the birefringence of liquid crystal. This paper lists the molecular structures and birefringence of several nematic liquid crystal compounds with high birefringence which has been synthesized. Finally, the research of high birefringence liquid crystal is prospected.

**Key words:** fast response; high birefringence liquid crystal; molecular structure; length of  $\pi$ -electron conjugation

**收稿日期:**2014-05-04; **修订日期:**2014-05-08.

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 11074054, No. 61378095); 武汉轻工大学研究生教育创新基金(No. 2012cx022)

\* 通信联系人, E-mail: zzy6211@126.com

1 引言

液晶的电光响应速度对液晶显示器及其他液晶光学器件的性能有着十分重要的影响。目前,越来越多的液晶应用要求向列相液晶材料具有更快的响应速度,如液晶电视、液晶波前校正器、应用于光通讯的液晶相控阵、光开关、光调制器等<sup>[1-3]</sup>。

液晶器件响应时间与液晶的旋转黏度系数( $\gamma_1$ )、液晶的双折射( $\Delta n$ )等因素有关<sup>[4]</sup>: $\gamma_1$  越小、 $\Delta n$  值越大,则响应时间越短。

为了实现快速响应,人们首先想到的就是低黏度液晶材料。例如,现在商品液晶显示器中使用的是低黏度材料,黏度低至 50 cP,其响应时间可达到 2 ms。但这些材料的  $\Delta n$  值一般小于 0.15,如果应用在自适应光学系统波前校正器中,在 785 nm 入射光 1 $\lambda$  调制量的情况下,器件的厚度比显示器的厚度大得多,其响应时间并不是 2 ms,根据一些已知的材料参数<sup>[5]</sup> 计算将会超过 20 ms。因此,仅依靠材料低黏度无法实现液晶波前校正器亚毫秒快速响应,需要提高液晶的双折射来有效提高液晶器件的响应速度。

2 影响液晶双折射率的因素

2.1 高双折射液晶化合物的结构通式

图 1 是高双折射液晶化合物的基本结构,主要包括中心基团(mesogenic group)和侧向基团(side groups)。中心基团主要由环状结构构成,如苯环、萘环或环己烷等,环状结构之间可以引入桥键(bridge group),环上可以引入侧位取代基(lateral group)。

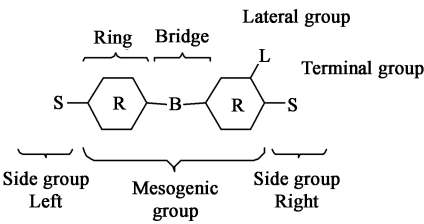


图 1 高双折液晶化合物的结构通式  
Fig. 1 General structural formula of LC with high birefringence

高双折射液晶在激光光束控制、可变形透镜、反射式显示、红外动态场景投影仪等方面具有非常重要的价值<sup>[6]</sup>,近年来对高  $\Delta n$  值液晶的研究的报道有很多<sup>[7-8]</sup>。研究表明,中心基团、极性基团、侧位取代基以及柔性链都对液晶的  $\Delta n$  值有一定的影响<sup>[9-10]</sup>。

2.2 中心基团对  $\Delta n$  值的影响

2.2.1 中心环结构对  $\Delta n$  值的影响

液晶分子的中心基团是刚性的,决定着液晶的双折射、介电各向异性和相态性能。2003 年, Pestov<sup>[11]</sup> 将分别含饱和的环己烷和不饱和的苯环的化合物进行比较,化合物结构及对应  $\Delta n$  值如图 2 所示。

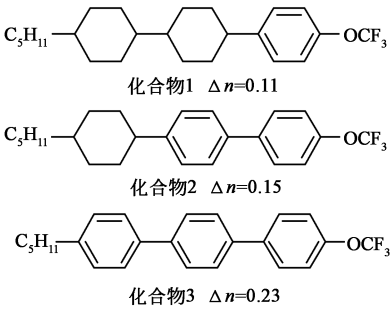


图 2 化合物 1、化合物 2 和化合物 3 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 2 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 1, 2 and 3

从图 2 中可以看出,随着不饱和的苯环数量的增加,液晶化合物的  $\Delta n$  值也随之增加, $\Delta n$  值大小决定于分子的不饱和共轭性,苯环对液晶分子的  $\Delta n$  值贡献较大。

2.2.2 中心基团上的桥键对  $\Delta n$  的影响

桥键除了三键、双键,几乎都是饱和键,饱和键如环己基、亚乙基、亚甲氧基等与苯环连接时并不能形成共轭,对液晶的  $\Delta n$  值贡献不大,三键是不饱和的,非常特殊,当其与苯环相连时,可以形成共轭结构。图 3 给出了不同桥键液晶分子的  $\Delta n$  值对比<sup>[11]</sup>。

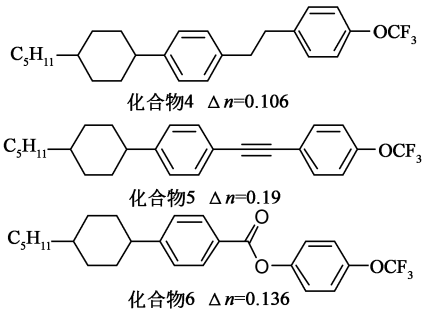


图 3 化合物 4、化合物 5 和化合物 6 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 3 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 4, 5 and 6

从图3中可以看出,含有炔键的液晶分子的 $\Delta n$ 值最高,说明乙炔三键与苯环之间的连接对提高液晶分子的 $\Delta n$ 值起到作用。

### 2.3 极性基团对 $\Delta n$ 的影响

极性端基的共轭性大小对液晶分子的 $\Delta n$ 影响不同<sup>[11]</sup>,图4比较了一组刚性链部分相同、极性基分别为“—CN”、“—NCS”、“—F”的液晶化合物的 $\Delta n$ 值:

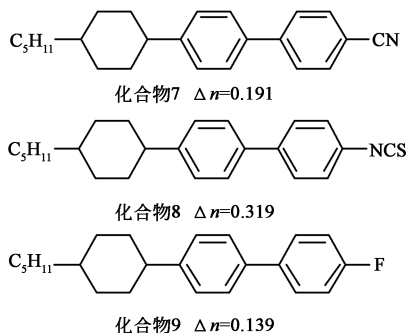


图4 化合物7、化合物8和化合物9的结构及 $\Delta n$ 值

Fig. 4 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 7, 8 and 9

从图4中可以看出,含“—NCS”基团的液晶分子的 $\Delta n$ 值比分别含“—CN”基团和“—F”基团的化合物的 $\Delta n$ 值高得多,其贡献值是 $-NCS > -CN > -F$ ;因为“—NCS”、“—CN”能与相连的苯环形成共轭体系,而“—F”是饱和键,不能形成共轭结构,所以化合物9的 $\Delta n$ 值最小;虽然“—NCS”和“—CN”基团中的 $\pi$ 电子数差别不大,但是由于“—NCS”基团的 $\pi$ 电子云在3个原子上,延长了共轭体系的长度,从而 $\Delta n$ 值较大。

### 2.4 侧位“—F”对 $\Delta n$ 的影响

2006年,Gauza<sup>[12]</sup>合成了一系列化合物,研

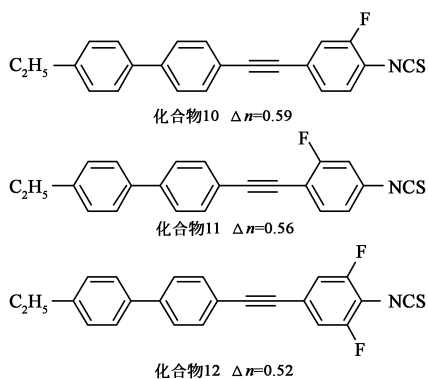


图5 化合物10、化合物11和化合物12的结构及 $\Delta n$

Fig. 5 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 10, 11 and 12

究了“—F”的位置以及个数对液晶化合物 $\Delta n$ 值的影响,化合物结构如图5所示。

从图5中可已看出,化合物10的 $\Delta n$ 值最大,化合物11其次,化合物12最小,“—F”在“—NCS”邻位更能延长共轭体系的长度,因此,化合物10的 $\Delta n$ 值比化合物11大,其次侧位引入“—F”后横向极化率增大,根据公式(2)可知,横向极化率增大, $\Delta n$ 值减小<sup>[13]</sup>,所以化合物12的 $\Delta n$ 值比化合物10小。

$$\Delta n = \frac{4\pi(n^2) + 2}{3n_{\parallel} + n_{\perp}} NS(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}), \quad (2)$$

式中: $\gamma_{\parallel}$ 、 $\gamma_{\perp}$ 分别代表分子的纵向和横向极化率, $N$ 是单位体积内的液晶分子数, $S$ 是液晶的有序参数, $n$ 代表折射率的平均值。

综上所述,中心环结构单元、桥键、极性基团以及侧位取代基都会对液晶的 $\Delta n$ 值产生影响。

## 3 高双折射率液晶的研究进展

液晶的双折射是由分子的形状、分子共轭长度以及温度决定,增大 $\Delta n$ 值最有效的方法是延长液晶化合物分子的 $\pi$ 电子共轭长度<sup>[14]</sup>。增加共轭长度主要有2种方法:一是在分子的刚性中心基团中引入不饱和环(如苯环、嘧啶等)或不饱和键(如双键、三键等);二是选择同样具有不饱和特性的基团(如氰基、异硫氰基等)作为端基。

### 3.1 在分子中心基团中引入不饱和环

#### 3.1.1 增加苯环的个数

随着对高双折射率的深入研究,科研人员发现,增加苯环的个数能有效提高液晶的 $\Delta n$ 值。

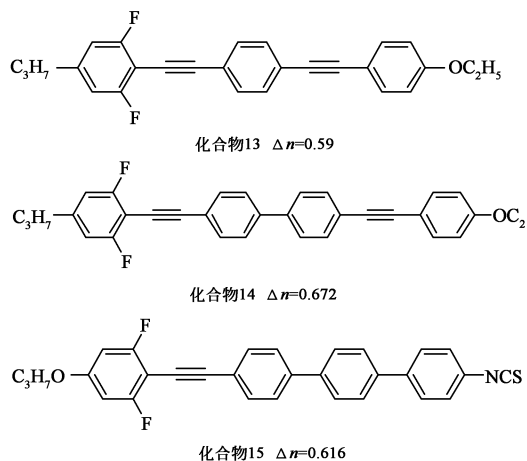


图6 化合物13、化合物14和化合物15的结构及 $\Delta n$ 值

Fig. 6 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 13, 14 and 15

2013 年,史子谦等人<sup>[15]</sup>通过增加分子中苯环的个数,合成出  $\Delta n$  值很高的液晶化合物,其结构如图 6 所示。

随着苯环数量的增加,分子共轭体系长度延长,因此,液晶的  $\Delta n$  值明显增大。

3.1.2 在中心基团引入嘧啶环

嘧啶环也具有较强共轭性,将其引入中心基团也能有效延长分子的共轭体系<sup>[15]</sup>。如图 7 所示,含嘧啶环的化合物都有较高的  $\Delta n$  值。

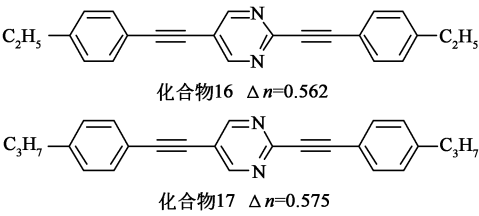


图 7 化合物 16 和化合物 17 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 7 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 16 and 17

3.1.3 在中心基团引入萘环

2004 年,Michae 等<sup>[16]</sup>合成了一系列结构中包 含 异 硫 氰 基、炔 基 的 液 晶,另 外 还 引 入 萘 环 代 替 苯 环,在 分 子 的 长 度 不 用 增 大 很 多 的 情 况 下, $\Delta n$  值 达 到 0.6 以 上,其 分 子 结 构 如 图 8 所 示。

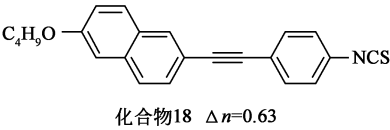


图 8 化合物 18 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 8 Structure and  $\Delta n$  of Compound 18

2010 年,Zhang 等<sup>[17]</sup>引入 2 个萘环和苯环,合成如图 9 所示化合物,其  $\Delta n$  值达到 0.5 以上。

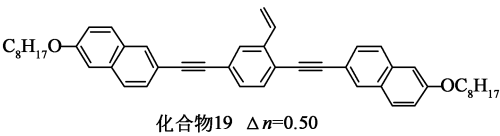


图 9 化合物 19 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 9 Structure and  $\Delta n$  of Compound 19

2012 年,Arakwa 等<sup>[18]</sup>在分子中引入 2 个萘环,合成了一系列二萘乙炔类化合物, $\Delta n$  值达到 0.6 以上,其分子结构如图 10 所示。

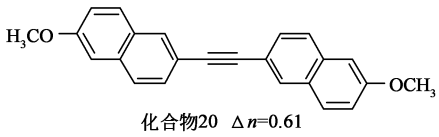


图 10 化合物 20 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 10 Structure and  $\Delta n$  of Compound 20

2013 年,Dabrowski 等人<sup>[19]</sup>在萘环上引入氰基,合成如图 11 所示化合物, $\Delta n$  值达到 0.41。

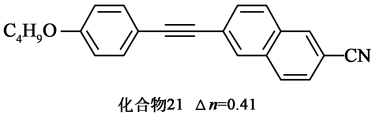


图 11 化合物 21 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 11 Structure and  $\Delta n$  of Compound 21

3.2 在分子中心基团中引入不饱和键

1995 年,Goto 等<sup>[20]</sup>合成了高共轭的二炔乙 烯 基 桥 键 的 化 合 物,其 结 构 如 图 12 所 示。

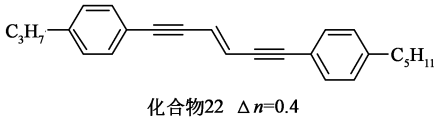


图 12 化合物 22 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 12 Structure and  $\Delta n$  of Compound 22

该化合物的  $\Delta n$  值达到 0.4,但是其化学性质 不 稳 定,不 适 用 于 液 晶 显 示 器 件 和 液 晶 波 前 校 正 器。

2000 年,Shu 等<sup>[21]</sup>合成了化学性质稳定、高 共 轭 的 化 合 物,结 构 如 图 13 所 示。

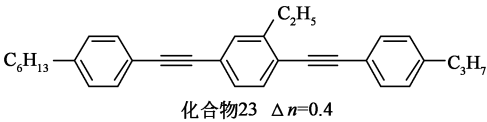


图 13 化合物 23 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 13 Structure and  $\Delta n$  of Compound 23

该化合物的  $\Delta n$  值同样是 0.4,相比于化合物 19,其化学稳定性有明显提高。

研究发现,分子结构含有二氟亚甲氧基、二氟 乙 烯 基、乙 烯 基 等 基 团,不 仅 可 以 提 高 分 子 共 轭 程 度,还 能 降 低 液 晶 的 黏 度,提 高 液 晶 的 响 应 速 度<sup>[22-23]</sup>。

2001 年,德国默克公司<sup>[24]</sup>设计并合成 1,2-

二氟乙烯基液晶化合物,将1,2-二氟乙烯基作为桥键引入分子中,其结构如图14,但 $\Delta n$ 值只有0.15左右。

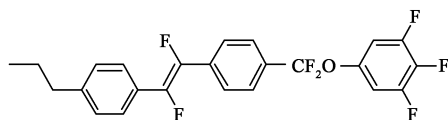


图14 化合物24的结构

Fig. 14 Structure of Compound 24

2011年,刘琦等人<sup>[25]</sup>增加苯环个数,增大分子共轭度,合成含1,2-二氟乙烯基的液晶化合物,其结构如图15,该化合物的 $\Delta n$ 值为0.3。

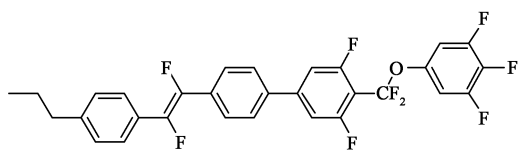


图15 化合物25的结构

Fig. 15 Structure of Compound 25

杨世琰等人<sup>[26]</sup>报道了以乙烯基为桥键的液晶化合物, $\Delta n$ 值在0.5以上。其结构式如图16。

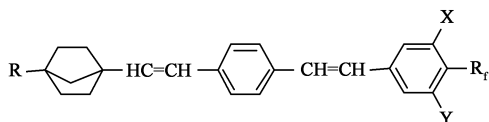


图16 化合物26的结构

Fig. 16 Structure of Compound 26

### 3.3 在分子端基引入极性基团

在分子端基引入不饱和键,也可以延长分子的共轭体系,提到液晶的双折射率。

#### 3.3.1 在端基引入氰基

2009年,何军等<sup>[27]</sup>报道了一类端基为氰基的液晶化合物,结构如图17所示,该化合物 $\Delta n$ 值为0.33。

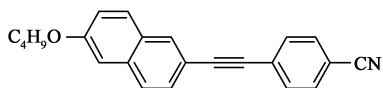


图17 化合物27的结构

Fig. 17 Structure of Compound 27

2013年,Dabrowski等<sup>[19]</sup>研究一系列末端为氰基的化合物的双折射率,如图18所示,它们的

$\Delta n$ 值都到达0.3左右。

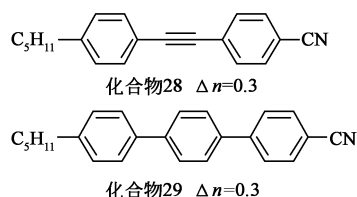


图18 化合物28和化合物29的结构及 $\Delta n$ 值

Fig. 18 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 27 and 28

#### 3.3.2 在端基引入异硫氰基

2006年,Liao等<sup>[28]</sup>改变共轭结构,合成了 $\Delta n$ 值达到0.35的化合物,如图19所示,当端基由异硫氰基代替氟时, $\Delta n$ 值提升了0.13达到0.48。

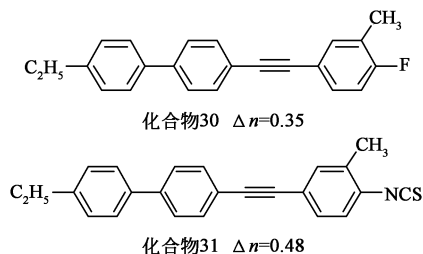


图19 化合物30和化合物31的结构及 $\Delta n$ 值

Fig. 19 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 30 and 31

2013年,黄江涛<sup>[29]</sup>合成如图20所示系列化合物,它们的 $\Delta n$ 值都达到0.5以上。

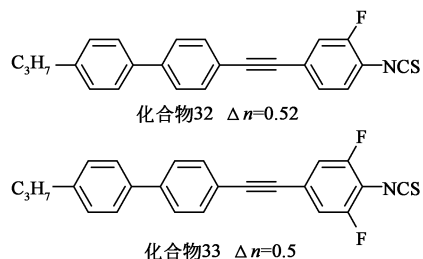
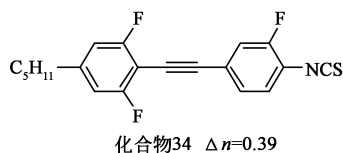


图20 化合物32和化合物33的结构及 $\Delta n$ 值

Fig. 20 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 31 and 32

同年,王国华<sup>[30]</sup>合成了如图21所示的化合物, $\Delta n$ 值最高达到0.59。



化合物34  $\Delta n=0.39$

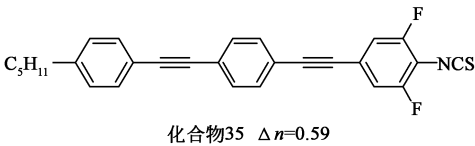


图 21 化合物 34 和化合物 35 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 21 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 34 and 35

3.3.3 在端基引入二氟乙烯基

1990 年,Kitano 等<sup>[31]</sup>报道了端基为二氟乙烯基的液晶材料,其  $\Delta n$  值只有 0.13,如图 22 所示。

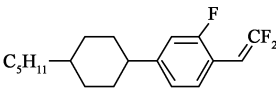


图 22 化合物 36 的结构  
Fig. 22 Structures of Compounds 36

随后科研人员对二氟乙烯基类液晶做了很多研究<sup>[32-33]</sup>,但所报道的液晶的双折射值都不高。近几年,武汉轻工大学<sup>[34-35]</sup>合成了一系列二氟乙烯基类液晶化合物,其  $\Delta n$  值最高达到 0.55。

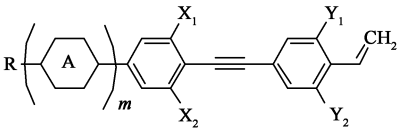


图 23 化合物 37 的结构  
Fig. 23 Structures of Compounds 37

3.4 其他方法得到高  $\Delta n$  值液晶化合物

2007 年,金志龙等<sup>[36]</sup>合成了二苯骈呋喃炔类液晶,如图 24 所示,其双折射达到 0.51。

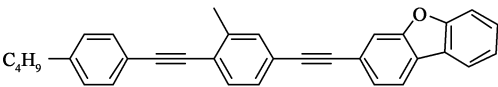


图 24 化合物 38 的结构  
Fig. 24 Structure of Compound 38

2009 年,Guan<sup>[37]</sup>集合了大部分共轭结构,合成了  $\Delta n$  值高达 0.75 的液晶化合物,如图 25 所示。

2014 年,Arakwa 等<sup>[38]</sup>合成如下结构化合物,其  $\Delta n$  值达到 0.5 左右。

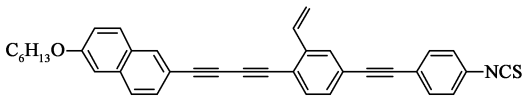


图 25 化合物 39 的结构  
Fig. 25 Structure of Compound 39

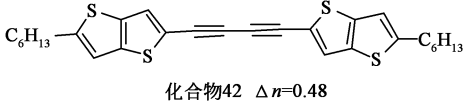
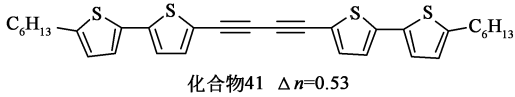
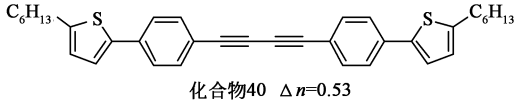


图 26 化合物 40,41 和 42 的结构及  $\Delta n$  值  
Fig. 26 Structures and  $\Delta n$  of Compounds 40,41 and 42

目前,合成出许多高双折射率的液晶化合物,不能直接用于显示器件,需要多种不同性能的液晶化合物组分混合制成高双折射率、低黏度、宽向列相的混合液晶材料,国际上已制备出  $\Delta n=0.45$  的液晶材料,近几年我国在高  $\Delta n$  值、低黏度快速响应向列相液晶材料方面的研究发展也比较快,我国中科院长春光机物理研究所、清华大学、武汉轻工大学等都相继开发出具有高  $\Delta n$  值、低黏度、宽液晶相态的多芳环类、炔类和多炔类液晶化合物;2013 年武汉轻工大学与长春光机物理研究所合作,研制出  $\Delta n=0.42$ ,响应时间为 1 ms 的高双折射率液晶材料。

4 结 论

由于提高液晶的双折射能有效提高液晶响应速度。通过科研人员对化合物分子结构的研究,发现延长分子的  $\pi$  电子共轭体系长度可以提高液晶的双折射,而延长共轭体系长度最有效的方法之一是增加中心基团中不饱和环结构(如苯环、萘环等)和不饱和键(三键、双键等)的个数,二是在分子末端引入不饱和和极性基团,如氰基、异硫氰基、二氟乙烯基等,三是在侧位引入氟原子等基团。

快速高双折射向列相液晶材料的研究可以大

幅提高液晶的响应速度,满足显示和国防领域对快速响应液晶的需求。笔者认为,目前已合成出很多高双折射的液晶化合物,如何利用这些不同

性能的液晶化合物配制高双折射、低黏度、宽向列相混合液晶材料应该成为未来快速响应液晶的研究趋势。

## 参 考 文 献:

- [1] Demus D, Goodbye J W, Gray G W, *et al.* *Handbook of Liquid Crystals* [M]. Chichester: Wiley-VCH, 1998.
- [2] 杨傅子. 近期液晶研究中的几个新方向—液晶非显示应用基础研究中的进展[J]. *物理学进展*, 2008, 28(2): 107-129.  
Yang F Z. New directions in recent liquid crystal studies—the progress in foundational research of non-display application of liquid crystal [J]. *Progress in Physics*, 2008, 28(2): 107-129. (in Chinese)
- [3] 曹召良, 穆全全, 胡立发, 等. 液晶波前校正器位相调制非线性及闭环校正研究[J]. *液晶与显示*, 2008, 23(2): 157-162.  
Cao Z L, Mu Q Q, Hu L F, *et al.* Nonlinear phase modulation of liquid crystal wavefront corrector and closed loop correction [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2008, 23(2): 157-162. (in Chinese)
- [4] Jakeman E, Raynes E P. Electro-optic response times in liquid crystals [J]. *Physics Letters A*, 1972, 39(1): 69-70.
- [5] 高鸿锦. 液晶化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.  
Gao H J. *Liquid Crystal Chemistry* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [6] Gauza S, Parish A, Wu S T, *et al.* Physical properties of laterally fluorinated isothiocyanato phenyl-tolane single liquid crystals components and mixtures [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2008, 489(11): 135-147.
- [7] 张然, 彭增辉, 刘永刚, 等. 高  $\Delta n$  低黏度液晶的合成与性能研究[J]. *液晶与显示*, 2009, 24(6): 789-793.  
Zhang R, Peng Z H, Liu Y G, *et al.* Synthesis and properties of high birefringence and low viscosity liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(6): 789-793. (in Chinese)
- [8] Chen Y, Sun J, Xianyu H Q, *et al.* High birefringence fluoro-terphenyls for thin-cell-gap TFT-LCDs [J]. *Journal of Display Technology*, 2011, 7(9): 478-481.
- [9] Gupta M D, Mukhopadhyay A, Roy S K, *et al.* High birefringence liquid crystalline mixture: Optical properties and order parameter [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(053516): 1-4.
- [10] Jia D, Yang C L, Peng Z H, *et al.* Wide-angle switchable negative refraction in high birefringence nematic liquid crystals [J]. *Liquid Crystal*, 2013, 40(5): 599-604.
- [11] Pestov S M. *Physical Properties of Liquid Crystals* [M]. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [12] Gauza S, Jiao M Z, Wu S T, *et al.* High birefringence and negative dielectric anisotropy liquid crystal mixtures for vertical alignment applications [J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(12): 1401-1408.
- [13] Wu S T. Birefringence dispersions of liquid crystals [J]. *Physical Review A*, 1986, 33: 1270-1274.
- [14] Wu S T. High birefringence and wide nematic range bistolane liquid crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 73(3): 344-346.
- [15] 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)
- [16] Hird M, Toyne K J, Goodby J W, *et al.* Synthesis, mesomorphic behaviour and optical anisotropy of some novel materials for nematic mixtures of high birefringence [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(11): 1731-1743.
- [17] Zhang L Y, Guan X L, Zhang Z L, *et al.* Preparation and properties of highly birefringent liquid crystalline materials: styrene monomers with acetylenes, naphthyl, and isothiocyanate groups [J]. *Liquid Crystals*, 2010, 37(4): 453-462.
- [18] Arakawa Y, Nakajima S, Kang S, *et al.* Synthesis and evaluation of dinaphthylacetylene nematic liquid crystals for high-birefringence materials [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(9): 1063-1069.
- [19] Dabrowski R, Kula P, Herman J. High birefringence liquid crystals [J]. *Crystals*, 2013, 3(3): 443-482.
- [20] Goto Y, Inukai T, Fujita A, *et al.* New nematics with high birefringence [J]. *Molecular Crystal and Liquid*

- Crystal*, 1995, 260(1): 23-38.
- [21] Hsu C S, Shyu K F, Chuang Y Y, *et al.* Synthesis of laterally substituted bistolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2000, 27(2): 283-287.
- [22] Kirsch P, Bremer M, Taugerbeck A, *et al.* Difluorooxymethylene-bridged liquid crystals: A novel synthesis based on the oxidative alkoxydifluorodesulfuration of dithianylum salts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(8): 1480-1484.
- [23] Peng Z H, Liu Y G, Yao S L, *et al.* Improvement of response performance of liquid crystal optical devices by using a low viscosity component [J]. *Chinese Physics Letters*, 2011, 28(9): 0942071-0942073.
- [24] Iwamatsu M, Kobayashi N, Ueda H. Liquid crystal composition and liquid crystal light modulating device using the liquid crystal composition; China, CN101193999B [P]. 2005.
- [25] 刘琦, 谭玉东, 张宏伟, 等. 包含 1, 2-二氟乙烯和二氟亚甲基醚结构的化合物及其制备和应用: 中国, CN102336634A [P]. 2012.
- [26] 杨世球, 李桂兰, 李永杰, 等. 薄膜晶体管液晶显示器用的含氟液晶化合物及制备方法: 中国, CN1710019 [P]. 2005.
- [27] 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. He J, Zhang R, Lu X H, *et al.* Molecular design and simulation of nematic liquid crystal of fast response and high birefringence [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(1): 15-21. (in Chinese)
- [28] Liao Y M, Janarthanan N, Hsu C S, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of fluoro and isothiocyanato biphenyl tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2006, 33(10): 1199-1206.
- [29] 黄江涛. 二氟乙烯基氟二苯乙炔类液晶的合成与性能研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2013. Huang J T. Synthesis and properties of difluorovinyl fluorinated tolane liquid crystal compounds [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2013. (in Chinese)
- [30] 王国华. 含氟异硫氰酸酯高双折射率液晶的合成研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2013. Wang G H. Synthesis of fluoride isothiocyanate liquid crystals with high birefringence [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2013. (in Chinese)
- [31] Kitano K, Uchida M, Suzuki M, *et al.* A liquid crystalline compound, Eurpoe0330216A2 [P]. 1990.
- [32] Haseba Y, Matsui S, Takeuchi H, *et al.* Fluoro-substituted alkenyl compounds, liquid crystal compositions, and liquid crystal display elements; US, US20020015805A1 [P]. 2002.
- [33] 张伟光, 郑国钧. 末端为二氟乙烯氧基类液晶分子的合成 [J]. *化学试剂*, 2010, 3(2): 258-260. Zhang W G, Zheng G J. Synthesis of terminal difluoroethyleneoxy group liquid crystal [J]. *Chemical Reagent*, 2010, 3(2): 258-260. (in Chinese)
- [34] 刘运. 新型二氟乙烯基二苯乙炔类液晶合成与性能研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2011. Liu Y. Synthesis and properties of new difluorovinyl tolane liquid crystal compounds [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2011. (in Chinese)
- [35] 王勇丽. 二氟乙烯基氟二苯乙炔类液晶的合成及性能研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2013. Wang Y L. Synthesis and properties of difluorovinyl fluorinated tolane liquid crystal compounds [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2013. (in Chinese)
- [36] 金志龙, 曾育南, 郑功龙, 等. 高双折射率液晶化合物及其组合物: 中国, CN1927856A [P]. 2007.
- [37] Guan X L, Zeng L Y, Zhang Z L, *et al.* Synthesis and properties of novel liquid crystalline materials with super high birefringence: styrene monomers bearing diacetylenes, naphthyl, and nitrogen-containing groups [J]. *Tetrahedron*, 2009 (65): 3728-3732.
- [38] Arakawa Y, Kang S, Nakajima S, *et al.* Synthesis of new wide nematic diaryl-diacetylenes containing thiophene-based heteromonocyclic and heterobicyclic structures, and their birefringence properties [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(5): 624-651.

作者简介: 张智勇(1962—), 男, 湖北黄冈人, 教授, 主要从事液晶材料合成研究。E-mail: zzy6211@126.com