

文章编号:1007-2780(2015)06-0895-09

异硫氰基含氟联苯乙炔液晶合成研究

刘 胜¹, 申 烦¹, 黄江涛¹, 张智勇^{1*}, 戴志群¹, 彭增辉²

(1. 武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 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:本文合成了 4 个异硫氰基联苯乙炔类液晶化合物。通过¹H NMR、¹³C NMR、¹⁹F NMR、IR 和 MS 谱图鉴定结构正确。用差示扫描热议(DSC)和偏光显微镜(POM)对化合物的相变温度进行了测试,发现所合成目标化合物均呈现向列相,其相变态温度范围在 105~137 °C,其双折射率高于 0.47,可作为液晶光栅高双折射率液晶材料的有效组分。

关 键 词:异硫氰基;含氟联苯乙炔;高双折射率液晶;合成

中图分类号:O621.3 文献标识码:A doi:10.3788/YJYXS20153006.0895

Synthesis of isothiocyanate fluorinated diphenyl acetylene liquid crystal

LIU Sheng¹, SHEN Fan¹, HUANG Jiang-tao¹,
ZHANG Zhi-yong^{1*}, DAI Zhi-qun¹, PENG Zeng-hui²(1. *Department of Chemistry and Environment Engineering,*
*Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;*2. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,*
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: This paper has synthesized four isothiocyanato-diphenyl acetylene liquid crystal compounds. Their structures were identified by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, MS spectra. Their phase transition temperatures were tested by using differential scanning calorimetric (DSC) and polarizing optical microscopy (POM). It is found that all of the new compounds show nematic phase, and their phase transformation temperature was in the range of 105 °C to 137 °C. Their birefringence are more than 0.47, which can be used as the effective components of high birefringence liquid crystal materials of liquid crystal raster.

Key words: isothiocyanato; fluorinated biphenyl acetylene; high birefringence liquid crystal; synthesis

收稿日期:2015-04-10; 修订日期:2015-06-22.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 60736042; No. 61378095)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60736042; No. 61378095)

* 通信联系人, E-mail: zzy6211@126.com

1 引言

液晶光栅是基于弗雷德里克转变,即在液晶盒外施加周期性的驱动电压可以引起液晶的光学各向异性和介电各向异性周期性的转变,导致寻常光和非寻常光相位差和偏转特性的改变,产生电控双折射现象,从而达到对光波周期性调制的一种光学器件^[1],在可见光-近红外光、激光、光纤以及光偏导等方面广泛应用^[2]。目前国内所用的液晶材料主要是双折射率(Δn)在 0.35 以下的向列相液晶材料,其响应速度较慢^[3],波频窄且分散度较大,衍射效率和光能利用率低,不能满足波频信息快速传递容量的要求;使液晶光栅功能不能很好地发挥出来^[4],成为液晶光栅发展的瓶颈^[5]。2004 年 M. Hird 等^[6]采用烷氧基、奈环、苯环和异硫氰基等结构单元,设计合成了 Δn 值为 0.44 的液晶化合物;同年 C. O. Catanescu 等^[7]采用二苯乙炔、异硫氰酸酯、碳碳双键等结构单元,设计合成了 Δn 值为 0.53 的液晶化合物;2006 年 Y. M. Liao 等^[8]采用联苯、二苯乙炔、侧位甲基、端基为氟原子的结构单元,设计合成出的液晶化合物的 Δn 值只有 0.35,而用异硫氰基代替氟端基,得到 Δn 值为 0.48 的液晶化合物,并设计合成了 Δn 高达 0.58 的侧位不带任何基团的联苯乙炔异硫氰酸酯液晶化合物;2009 年 X. L. Guan 等^[9]采用了己氧基奈环联二炔、二苯乙炔异硫氰酸酯结构单元,合成了 Δn 高达 0.75 的

液晶化合物。尽管这些化合物的双折射率都达到了液晶光栅用液晶材料的高 Δn 值要求,但其熔点比较高,近晶相态较宽,互溶性不好,不利于高双折射率混合液晶材料配制,仍不能满足液晶光栅光学相位补偿、偏转精度、偏转效率、偏转范围广和响应速度快等需求^[10-11]。为了获得高双折射率、快速响应液晶材料,本文在全面了解高双折射液晶研究进展^[12]的基础上设计合成了含氟联苯乙炔异硫氰酸酯类化合物。

2 实验

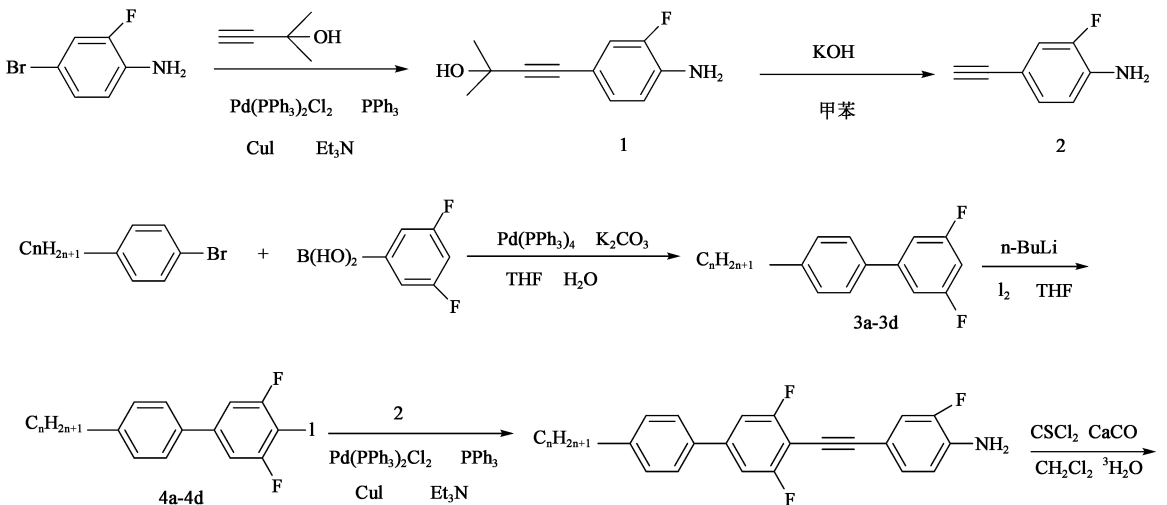
2.1 仪器与试剂

Thermo 公司 330FT-IR 型红外光谱;Varian 公司 INOVO400MHZ 核磁共振仪(TMS 内标, CDCl_3 为溶剂);TA 公司 Q-100 型差热分析扫描仪;北京泰克公司 X-4 型数字显微熔点测试仪;上海长方公司 XPN-100E 透射偏光显微镜。

4-烷基溴苯和 3,5-二氟苯硼酸,河北美星化工有限公司;硫光气和其它试剂(化学纯),武汉格奥化学技术有限公司;双三苯基磷氯化钯和四三苯基磷钯都为自制;四氢呋喃使用前经过氢氧化钾干燥预处理和金属钠回流干燥处理后,重新蒸馏而得。

2.2 异硫氰基含氟联苯乙炔液晶(6)的合成路线

异硫氰基含氟联苯乙炔液晶(6)的合成路线如图 1 所示。



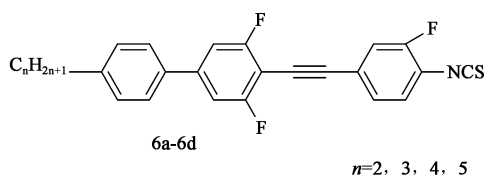


图1 目标化合物(6a-6d)的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of target compounds(6a-6d)

2.3 3-氟-4-氨基苯乙炔(2)的合成^[13]

在装有温度计,100 mL 恒压滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶,加入 3-氟-4-溴苯胺 0.28 g(0.08 mol),三苯基膦 0.28 g,异丁炔醇 12.6 g,碘化亚铜 0.1 g,双三苯基膦氯化钯 0.28 g,再加入 120 mL 三乙胺,氮气保护,室温体系下搅拌 30 min(使反应物混合均匀,有利于反应完全),再控温在 90 °C 搅拌回流 24 h(TLC 跟踪监测)。降温后抽滤,用 50 mL 三乙胺洗涤滤饼两次,饱和氯化铵溶液洗涤一次,除去铜离子,分液,水层用乙酸乙酯 50 mL×3 萃取 3 次,合并有机层,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发仪蒸出溶剂,得粗产品炔醇(1)。

将上述炔醇,100 mL 异丙醇加入到 250 mL 三口烧瓶中,加入 10 g 粉碎的氢氧化钾,再加入 100 mL 异丙醇,在氮气保护下,室温搅拌 1 h,搅拌回流 5 h(TLC 跟踪监测),冷却后将反应液转入到 500 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,搅 30 min,再用 100 mL×2 的乙酸乙酯提取两次,有机层用无水硫酸钠干燥,旋干溶剂,粗产品用 60~90 °C 石油醚柱层析,得到 5.7 g 棕黄色液体产品(2);总产率 56%;IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν :3 448,3 364,2 205,1 976,,1 628,1 512,1 117,984,827,809。

2.4 4-烷基-3,5-二氟联苯(3a-3d)的合成^[14-15]

合成 4-乙基-3,5-二氟联苯(3a):在装有磁力搅拌,回流冷凝管,恒压漏斗和氮气保护的 500 mL 三口烧瓶内依次加入 3,5-二氟苯硼酸(0.12 mol,18.9 g),对乙基溴苯(0.1 mol,18.5 g),四三苯基磷钯 1.2 g,碳酸钾 83 g,200 mL THF 和 60 mL 水,真空泵抽空体系内空气,氮气保护下加热回流 12 h,TLC 检测反应终点,反应结束后分液,水层用 50 mL×3 的二氯甲烷萃取 3 次,合并有机层,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发仪蒸掉溶剂后得粗产品,粗品经硅胶柱层析提纯,淋洗剂是 60~90 °C 石油醚,

用无水硫酸钠干燥 24 h,用旋转蒸发仪旋干溶剂,得到 16.9 g 无色透明液体(3a);产率 77%;IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν :3 029,2 967,2 934,2 874,1 628,1 515,1 117,988,824;¹HNMR(400 MHz,CDCl₃) δ :7.41~7.39(d, J =8.08 Hz,2H,Ar-H),7.40~7.21(d, J =7.98 Hz,2H,Ar-H),7.1(d, J =6.85 Hz,2H,Ar-H),6.73(s,1H,Ar-H),2.62(m,2H,Ar-CH₂-),1.21(t,3H,CH₃-)。

同理合成化合物(3b)、(3c)、(3d):

4-丙基-3,5-二氟联苯(3b):无色透明液体 20.3 g,产率 82%;IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν :3 016,2 968,2 872,2 874,1 627,1 591,1 453,983,842;¹HNMR(400 MHz,CDCl₃) δ :7.42(d, J =8.06 Hz,2H,Ar-H),7.31(d, J =7.97 Hz,2H,Ar-H),7.11(d, J =6.74 Hz,2H,Ar-H),6.64(s,1H,Ar-H),1.62(m,2H,Ar-CH₂-),0.98(t,3H,CH₃-)。

4-丁基-3,5-二氟联苯(3c):无色透明液体 19.7 g,产率 73%;IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν :3 013,2 971,2 876,2 874,1 623,1 592,1 455,1 336,1 116,982,844;¹HNMR(400MHz,CDCl₃) δ :7.44(d, J =8.08 Hz,2H,Ar-H),7.33(d, J =8.04 Hz,2H,Ar-H),7.21(d, J =6.86 Hz,2H,Ar-H),6.71(s,1H,Ar-H),2.64(m,2H,Ar-CH₂-),1.62(m,2H,-CH₂-),1.33(m,2H,-CH₂-),0.92(t,3H,CH₃-)。

4-戊基-3,5-二氟联苯(3d):无色透明液体 20.6 g,产率 74%;IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν :3 015,2 961,2 873,1 624,1 586,1 451,1 338,1 113,987,833;¹HNMR(400 MHz,CDCl₃) δ :7.45(d, J =8.44 Hz,2H,Ar-H),7.26(d, J =8.14 Hz,2H,Ar-H),7.23(d, J =6.94 Hz,2H,Ar-H),6.66(s,1H,Ar-H),2.60(m,2H,Ar-CH₂-),1.56(m,2H,-CH₂-),1.31(m,4H,-CH₂-),0.94(t,3H,CH₃-)。

2.5 4'-烷基-3,5-二氟-4-碘联苯(4a-4d)的合成^[16-17]

合成 4'-乙基-3,5-二氟-4-碘联苯(4a):在装

有低温温度计,密封机械搅拌和 100 mL 恒压滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中加入 4'-乙基-3,5-二氟-4-碘联苯(3a)(17.2 g, 0.05 mol)、60 mL 的无水 THF(干燥过),氮气保护,制冷低温槽降温至 -78°C ,用注射器向滴液漏斗中加入 22.5 mL 正丁基锂,当温度低于 -78°C 时,缓慢滴加正丁基锂,滴完后在 -78°C 继续搅拌 1 h。再将 13 g 碘和 50 mL 无水 THF 溶液加入到恒压滴液漏斗中,控温 -78°C 以下滴加,维持温度 -78°C 以下再继续搅拌 30 min。继续搅拌至温度升至 20°C 时,继续搅拌 5 h,加入 10% 的亚硫酸钠水溶液洗涤除去未反应的碘,50 mL 二氯甲烷萃取,水层用 30 mL $\times$ 3 二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发溶剂后得到浅黄色液体粗品,粗品经硅胶柱层析提纯,淋洗剂是 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ 石油醚,用无水硫酸钠干燥 24 h,用旋转蒸发仪旋干溶剂,得到 14.8 g 浅黄色液体(4a),产率 86%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44(d, $J = 8.08$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26(d, $J = 8.08$ Hz, 2H, Ar-H), 7.06-7.12(d, $J = 6.64$ Hz, 2H, Ar-H), 2.68(m, 2H, Ar- CH_2 -), 1.27(t, 3H, - CH_3)。

同理合成化合物(4b)、(4c)、(4d)

4'-丙基-3,5-二氟-4-碘联苯(4b): 浅黄色液体 17.7 g, 产率 89%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.38(d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30(d, $J = 8.16$ Hz, 2H, Ar-H), 7.10(d, $J = 7.88$ Hz, 2H, Ar-H), 2.62(m, 2H, Ar- CH_2 -), 1.58(t, 3H, - CH_3), 0.90(t, 3H, - CH_3)。

4'-丁基-3,5-二氟-4-碘联苯(4c): 浅黄色液体 18.5 g, 产率 90%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42(d, $J = 8.38$ Hz, 2H, Ar-H), 7.33(d, $J = 8.16$ Hz, 2H, Ar-H), 7.06(d, $J = 7.66$ Hz, 2H, Ar-H), 2.62(m, 2H, Ar- CH_2 -), 1.30(m, 2H, Ar- CH_2 -), 0.90(t, 3H, - CH_3)。

4'-戊基-3,5-二氟-4-碘联苯(4d): 浅黄色液体 17.8 g, 产率 84%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40(d, $J = 8.28$ Hz, 2H, Ar-H), 7.32(d, $J = 8.10$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02(d, $J = 7.68$ Hz, 2H, Ar-H), 2.61(m, 2H, Ar- CH_2 -), 59(m, 2H, - CH_2 -), 1.30(m, 4H, - CH_2 -), 0.91(t, 3H, - CH_3)。

2.6 4-氨基-3-氟-4'-(4"-烷基苯基)-2',6'-二氟二苯乙炔(5a-5d)合成

合成 4-氨基-3-氟-4'-(4-乙基苯基)-2',6'-二

氟二苯乙炔(5a): 在装有温度计, 100 mL 恒压滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中, 依次加入碘化亚铜 0.1 g, 三苯基膦 0.24 g, 双三苯基膦氯化钯 0.38 g, 3-氟-4-氨基苯乙炔 3.3 g, 4'-乙基-3,5-二氟-4-碘联苯(4a) 8.4 g, 80 mL 三乙胺, 氮气保护, 室温滴加, 加完后加热回流 24 (TLC 跟踪监测)。反应结束后, 饱和氯化铵溶液洗涤一次, 除去铜离子, 分液, 水层用 50 mL $\times$ 2 乙酸乙酯萃取两次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发仪蒸干溶剂, 石油醚重结晶得 3.8 g 浅棕色固体产品(5a), 产率 66%; IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν : 3 452, 3 368, 2 972, 2 932, 2 205, 1 626, 1 527, 1 484, 1 235, 1 035, 809; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40(d, $J = 7.78$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.36(d, $J = 7.86$ Hz, 2H, Ar-H), 7.27(s, 1H, Ar-H), 2.63(m, 2H, Ar- CH_2 -), 1.25(m, 3H, CH_3 -)。

同理合成化合物(5b)、(5c)、(5d)

4-氨基-3-氟-4'-(4-丙基苯基)-2',6'-二氟二苯乙炔(5b): 浅棕色固体 3.4 g, 产率 64%; IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν : 3 452, 3 368, 3 006, 2 992, 2 872, 2 204, 1 623, 1 526, 1 482, 1 237, 1 033, 808; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54(d, $J = 8.26$ Hz, 2H, Ar-H), 7.46(d, $J = 8.09$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30(d, 2H, Ar-H), 7.15(d, $J = 8.51$ Hz, 2H, Ar-H), 2.69(m, 2H, Ar- CH_2 -), 1.27(t, 3H, CH_3 -)。

4-氨基-3-氟-4'-(4-丁基苯基)-2',6'-二氟二苯乙炔(5c): 浅棕色固体 3.9 g, 产率 69%; IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν : 3 456, 3 363, 3 009, 2 997, 2 874, 2 205, 1 623, 1 527, 1 481, 1 239, 1 034, 807; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40(d, $J = 7.78$ Hz, 2H, Ar-H), 7.24~7.31(d, $J = 7.86$ Hz, 3H, Ar-H), 7.36(s, 2H, Ar-H), 2.64(m, 2H, Ar- CH_2 -), 0.98(m, 3H, CH_3 -)。

4-氨基-3-氟-4'-(4-戊基苯基)-2',6'-二氟二苯乙炔(5d): 浅棕色固体 3.7 g, 产率 65%; IR($V_{\max}/\text{cm}^{-1}$)(KBr) ν : 3 457, 3 364, 3 011, 2 996, 2 875, 2 203, 1 627, 1 524, 1 482, 1 235, 1 037, 808; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40(d, $J = 7.78$ Hz, 2H, Ar-H), 7.34-7.36(d, $J = 18.84$ Hz, 2H, Ar-H), 7.25(d, 2H, Ar-H), 7.25(d, $J = 7.86$ Hz, 2H, Ar-H), 2.62(m, 2H, Ar- CH_2 -), 1.58(m, 2H, Ar- CH_2 -), 1.29-1.31(m, 4H,

-CH₂-), 0.90(m, 3H, CH₃-)。

2.7 4-异硫氰基-3-氟-4'-(4"-烷基苯基)-2', 6'-二氟二苯乙炔(6a-6d)合成^[17-18]

合成 4-异硫氰基-3-氟-4'-(4-乙基苯基)-2', 6'-二氟二苯乙炔(6a): 在装有低温温度计、100 mL 恒压滴液漏斗的密封机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中加入 4-氨基-3-氟-4'-(4-乙基苯基)-2', 6'-二氟二苯乙炔(5a)(1.96 g, 0.005 mol)和 100 mL 的氯仿, 15 mL 水, 0.01 mol 的碳酸钙, 100 mL 滴液漏斗内加入 0.01 mL 硫光气和 20 mL 的氯仿, 冰盐浴使体系降温至 0~5 °C, 缓慢滴加硫光气, 滴完后在此温度下保温 1 h, 然后自然升至室温搅拌 0.5 h, 再升温回流 0.5 h, 使反应更充分, 最后加入 50 mL 乙醇以除去未反应的硫光气, 冷至室温, 抽滤, 分液, 水层用 50 mL×2 氯仿萃取二次, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥, 旋干溶剂, 粗品经硅胶柱层析提纯, 淋洗剂是 60~90 °C 石油醚, 得到粗品用石油醚: 甲醇=1:3 的混合溶剂重结晶脱色, 得到 1.6 g 白色针状晶体(6a), 产率 76%, 熔点 143~144 °C; IR(V_{max}/cm⁻¹)(KBr)*v*: 3 013, 2 866, 2 203, 2 015, 2 067, 1 613, 1 602, 1 558, 1 475, 1 456, 1 046, 851, 806; ¹HNMR(400 MHz, CDCl₃)*δ*: 7.40(d, *J* = 7.78 Hz, 2H, Ar-H), 7.35~7.36(d, *J* = 7.86 Hz, 2H, Ar-H), 7.27(s, 1H, Ar-H), 2.63(m, 2H, Ar-CH₂-), 1.25(m, 3H, CH₃-); ¹³CNMR(100 MHz)*δ*: 14.48, 28.21, 74.56, 93.29, 102.08, 111.48(dd, ²*J*_{C-F} = 17.2 Hz, ⁴*J*_{C-F} = 6.2 Hz), 118.24, 120.63(d, ²*J*_{C-F} = 8.9 Hz), 123.31(t, ³*J*_{C-F} = 15.4 Hz), 127.33, 127.84, 129.26(d, ⁴*J*_{C-F} = 3.4 Hz), 129.73, 136.95, 138.09, 139.43(t, ³*J*_{C-F} = 8.8 Hz), 143.22, 157.28(d, ¹*J*_{C-F} = 255.2 Hz), 162.81(dd, ¹*J*_{C-F} = 254.6 Hz, ⁵*J*_{C-F} = 5.9 Hz); ¹⁹FNMR(376 MHz, CDCl₃)*δ*: -107.31(d, 1F, Ar-F), -118.54(d, 1F, Ar-F), -119.37(d, 1F, Ar-F); Ms(70 ev)*m/z*(%): 393.02([M+H]⁺, 100)。

同理合成化合物(6b)、(6c)、(6d)

4-异硫氰基-3-氟-4'-(4-丙基苯基)-2', 6'-二氟二苯乙炔(6b): 白色针状晶体 1.5 g, 产率 72%, 熔点 125~127 °C; IR(V_{max}/cm⁻¹)(KBr)*v*: 3 019, 2 954, 2 865, 2 204, 2 015, 2 066, 1 614, 1 603, 1 555, 1 476, 1 458, 1 046, 853, 807; ¹HNMR(400 MHz, CDCl₃)*δ*: 7.40(d, *J* = 7.78 Hz,

2H, Ar-H), 7.24~7.31(d, *J* = 7.86 Hz, 3H, Ar-H), 7.36(s, 1H, Ar-H), 2.64(m, 2H, Ar-CH₂-), 1.64(m, 2H, Ar-CH₂-), 0.98(m, 3H, CH₃-); ¹³CNMR(100 MHz)*δ*: 13.68, 24.12, 37.86, 74.46, 93.28, 102.11, 111.51(dd, ²*J*_{C-F} = 17.3 Hz, ⁴*J*_{C-F} = 6.3 Hz), 118.23, 120.64(d, ²*J*_{C-F} = 9.0 Hz), 123.28(t, ³*J*_{C-F} = 15.3 Hz), 127.32, 128.09, 129.22(d, ⁴*J*_{C-F} = 3.3 Hz), 130.9, 136.93, 138.14, 139.38(t, ³*J*_{C-F} = 8.7 Hz), 140.91, 157.36(d, ¹*J*_{C-F} = 255.3 Hz), 162.78(dd, ¹*J*_{C-F} = 254.5 Hz, ⁵*J*_{C-F} = 5.8 Hz); ¹⁹FNMR(376 MHz, CDCl₃)*δ*: -107.32(d, 1F, Ar-F), -118.59(d, 1F, Ar-F), -119.38(d, 1F, Ar-F); Ms(70 ev)*m/z*(%): 307.06([M+H]⁺, 100)。

4-异硫氰基-3-氟-4'-(4-丁基苯基)-2', 6'-二氟二苯乙炔(6c): 白色针状晶体 1.4 g, 产率 69%, 熔点 117~120 °C; IR(V_{max}/cm⁻¹)(KBr)*v*: 3 012, 2 978, 2 913, 2 865, 2 204, 2 013, 2 061, 1 616, 1 607, 1 554, 1 472, 1 458, 1 042, 854, 808; ¹HNMR(400 MHz, CDCl₃)*δ*: 7.40(d, *J* = 7.76 Hz, 2H, Ar-H), 7.34~7.36(d, *J* = 18.84 Hz, 3H, Ar-H), 7.25(d, *J* = 7.88 Hz, 2H, Ar-H), 7.27(s, 1H, Ar-H), 2.61(m, 2H, Ar-CH₂-), 1.58(m, 2H, Ar-CH₂-), 1.32(m, 2H, Ar-CH₂-), 0.91(m, 3H, CH₃-); ¹³CNMR(100 MHz)*δ*: 14.09, 22.31, 33.35, 35.39, 74.51, 93.30, 102.01, 111.52(dd, ²*J*_{C-F} = 17.1 Hz, ⁴*J*_{C-F} = 6.1 Hz), 118.23, 120.68(d, ²*J*_{C-F} = 8.7 Hz), 123.37(t, ³*J*_{C-F} = 15.5 Hz), 127.35, 127.75, 129.22(d, ⁴*J*_{C-F} = 3.3 Hz), 130.18, 136.91, 138.07, 139.43(t, ³*J*_{C-F} = 8.9 Hz), 141.49, 157.31(d, ¹*J*_{C-F} = 255.1 Hz), 162.77(dd, ¹*J*_{C-F} = 254.6 Hz, ⁵*J*_{C-F} = 5.9 Hz); ¹⁹FNMR(376 MHz, CDCl₃)*δ*: -107.32(d, 1F, Ar-F), -118.55(d, 1F, Ar-F), -119.37(d, 1F, Ar-F); Ms(70 ev)*m/z*(%): 421.02([M+H]⁺, 100)。

4-异硫氰基-3-氟-4'-(4-戊基苯基)-2', 6'-二氟二苯乙炔(6d): 白色针状晶体 1.8 g, 产率 79%, 熔点 97~99 °C; IR(V_{max}/cm⁻¹)(KBr)*v*: 3 015, 2 983, 2 932, 2 861, 2 205, 2 017, 2 069, 1 616, 1 603, 1 555, 1 471, 1 454, 1 047, 853, 808; ¹HNMR(400 MHz, CDCl₃)*δ*: 7.40(d, *J* = 7.78 Hz, 2H, Ar-H), 7.34~7.36(d, *J* = 18.84 Hz, 2H, Ar-H), 7.25(d, *J* = 7.86 Hz, 2H, Ar-

H), 7.27(s, 1H, Ar-H), 2.62(m, 2H, Ar-CH₂-), 1.58(m, 2H, Ar-CH₂-), 1.31(m, 2H, Ar-CH₂-), 0.90 (m, 3H, CH₃-); ¹³CNMR (100 MHz) δ: 14.08, 22.73, 30.98, 31.49, 35.77, 74.56, 93.29, 102.07, 111.57(dd, ²J_{C-F} = 17.4 Hz, ⁴J_{C-F} = 6.4 Hz), 115.63, 118.27, 120.64(d, ²J_{C-F} = 8.6 Hz), 123.33(t, ³J_{C-F} = 15.6 Hz), 127.28, 129.25(d, ⁴J_{C-F} = 3.1 Hz), 130.13, 136.95, 138.14, 139.44(t, ³J_{C-F} = 8.8 Hz), 141.54, 157.41(d, ¹J_{C-F} = 255.4 Hz), 162.73 (dd, ¹J_{C-F} = 254.7 Hz, ⁵J_{C-F} = 6.0 Hz); ¹⁹FNMR(376MHz, CDCl₃)δ: -107.34(d, 1F, Ar-F), -118.53(d, 1F, Ar-F), -119.36(d, 1F, Ar-F); Ms(70 ev)m/z(%): 435.04([M+H]⁺, 100)。

3 结果与讨论

本文通过 Suzuki 偶联^[19]、Sonogashira 偶

联^[20]等方法合成了 4 个 4-异硫氰基-3-氟-4’-(4-烷基苯基)-2’,6’-二氟二苯乙炔化合物 (6a~6d),其分子结构都经过¹HNMR、¹³CNMR、¹⁹FNMR、IR、MS 测试鉴定,结果表明它们的分子结构正确。

通过差示扫描量热法(DSC)和偏光显微镜(POM)确定其液晶相态(见表 1 和图 2 所示)。结果表明这些化合物都是宽温向列相液晶化合物;如:化合物(6b)的向列相态温度范围宽达 135℃,清亮点高达 262.2℃;化合物(6d)的向列相温度范围宽达 122.75℃,清亮点为 218℃。当液晶分子发生相态转变时,都伴随热焓变化,从固态相转变为近晶相、或从近晶相转变为向列相态时,其ΔH 值较大,在 47 J/g~65 J/g 之间,表现出强吸收或强放热峰;从向列相转化为清亮点时,其ΔH 值较小,在 0.7 J/g~1.6 J/g 之间,表现为弱吸热或放热峰。

表 1 目标化合物(6a-6d)液晶相转变温度

Tab. 1 Phase transition temperature and enthalpy of compounds(6a-6d)

Comp.	m	Cr→N(℃)[ΔH(J/g)]	N→Iso[ΔH(J/g)]	ΔT _N	Δn
6a	2	158.25(64.06)	285.33(1.06)	127.08	0.51
6b	3	127.26(47.62)	262.27(1.31)	135.01	0.49
6c	4	106.23(55.96)	211.68(0.71)	105.45	0.48
6d	5	96.06(53.61)	218.81(1.36)	122.75	0.49

注:Cr 表示晶体;N 表示液晶向列相;Iso 表示各向同性液体;ΔT_N 表示向列相态温度范围。

液晶双折射率在中科院长春精密光学与物理研究所液晶小组测试。其测试方法如下:常温下将待测液晶化合物以质量分数 10.0%溶解于商品液晶 9023(石家庄诚志永华公司,λ=589 nm, 25℃,Δn=0.237)中,再将此液晶溶液注入厚度(d)为(7.76±0.02) μm 的反平行取向液晶盒,将液晶盒放置在起偏器、检偏器偏振方向垂直的光路系统中,液晶取向方向位于偏振方向 45°,589 nm 的测试光垂直入射;对平行液晶器件施加±20 V驱动电压,撤去电压时通过光电倍增管记录器件的亮度变化,根据位相亮度公式计算出各个时刻对应的光延迟,也可获得器件最大的光延迟Δnd,根据Δnd 可计算出液晶溶液的Δn,通过 Guest-host 法外延出待测液晶化合物的Δn值^[21]。

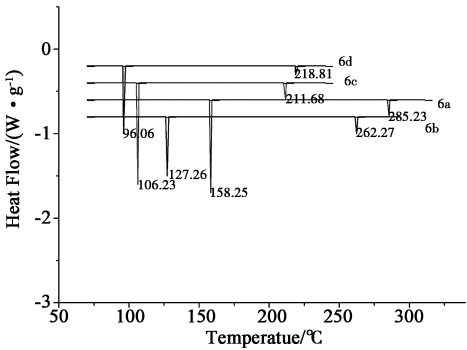


图 2 目标化合物(6a-6d)的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of target compounds(6a-6d)

3.1 烷基链对目标化合物(6a-6d)相态影响
目标化合物(6a~6d)的相态性质与烷基链直

接相关,烷基链的碳数决定了液晶相态和熔点、清亮点。随着烷基碳原子数的增长,其向列相温度范围逐渐变窄,其熔点和清亮点都明显下降;这可能是因为随着碳原子数的增加,分子的柔性增加,极性有所下降,导致紧密堆积度下降,分子间作用力也下降(见图 3 所示)。

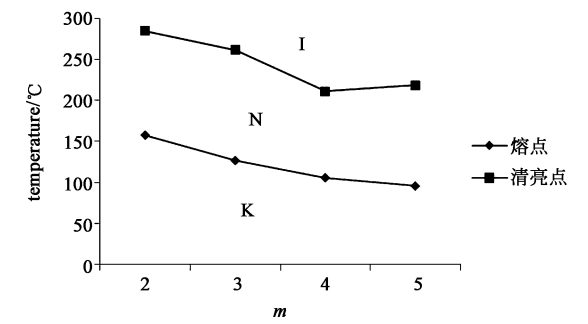


图 3 化合物(6a-6d)的相变图
Fig. 3 Phase of compounds (6a-6d)

3.2 液晶态的相态织构分析

实验表明:目标化合物(6a~6d)只有向列相态存在,而且向列相态温度范围很宽。通过观察目标化合物在不同温度下的液晶光学织构,对照液晶分子的相态织构图可以确定其相态。图 4 是化合物(6a)、(6b)、(6c)和(6d)在偏光显微镜(POM)下,升温过程中分别在 167.3 °C、132.2 °C、110.2 °C 和 102.5 °C 时拍到的向列相(N)光学织构图照片,是一种流动的条纹织构,即是向列相态织构。

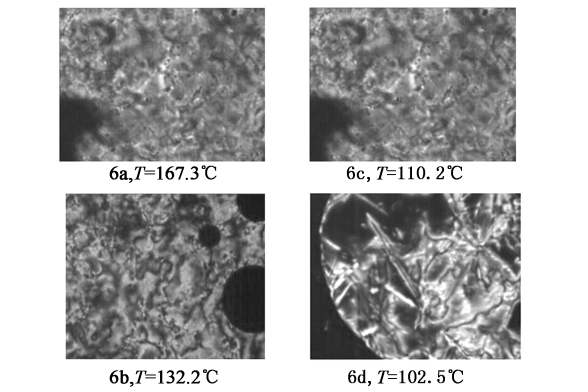


图 4 化合物 6a,6b,6c 和 6d 分别在 132.2 °C 和 102.5 °C 时的向列相织构(100×)
Fig. 4 Nematic textures of compound 6a,6b,6c and 6d at 167.3 °C, 132.2 °C, 110.2 °C and 102.5 °C, respectively(100×)

3.3 苯环侧位氟取代对目标化合物(6a-6d)相态影响

将本文合成的化合物与烷基相同、结构相似的联苯乙炔异硫氰基化合物(如图 5 所示)相比,由于苯环侧位上的氢被氟原子取代,使其液晶相态、熔点和清亮点发生较大变化。化合物(I)的近晶相态很宽,熔点和清亮点很高,这可能是由于联苯乙炔类结构中的刚性强,π-电子共轭程度高之故;化合物(II)的异硫氰基邻位引入一个氟原子,分子的极性增大,分子长宽比发生改变,分子间作用力下降,其近晶相态变窄很多,向列相态温度范围增宽到 85 °C;化合物(III)是在异硫氰基邻位再增加一个氟原子,则近晶相态消失,只有向列相态,而且向列相态温度范围增加到 106.3 °C;本文合成的目标化合物(6b)是在化合物(II)的基础上,联苯环上引入两个氟原子,其向列相温度范围宽达 135 °C,而且熔点明显下降。

这可能是苯环侧位氢被氟取代后,C-F 键的键长略大于 C-H 键键长,导致分子宽度变大,分子间的有序性和分子间作用力减少;同时由于氟原子的电负性比氢原子大,且 C-F 键的吸电子能力远大于 C-H 键,降低了苯环的电子云密度和 π-电子共轭程度,使其双折射率减小了,而且随着碳-氟键数增加,双折射率下降较多,分子的旋转粘度下降。

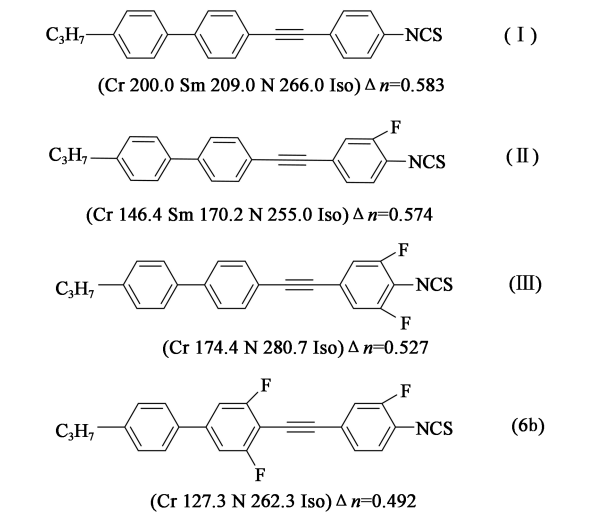


图 5 含氟联苯乙炔异硫氰基类化合物的结构^[8, 18]与相态关系
Fig. 5 Structures of diphenyl acetylene isothiocyanates compounds

这些目标化合物已经作为研制高双折射率液晶材料的有效组分,研制出高 Δn 值满足自适应系统中高 Δn 值的液晶材料^[22]。

4 结 论

本文通过 Suzuki 偶联、Sonogashira 偶联等方法合成了 4 个 4-异硫氰基-3-氟-4'-(4-乙基苯

基)-2',6'-二氟二苯乙炔化合物(6a-6d),其分子结构都经过 IR、¹⁹FNMR、¹HNMR、¹³CNMR、MS 测试鉴定是正确的;实验结果表明,这些化合物具有宽温向列相、高双折射率的液晶化合物,可以作为研制高双折射率液晶材料的有效组分,其高 Δn 值满足自适应系统中高 Δn 值液晶光栅的要求,对发展我国高 Δn 值液晶材料很有意义,具有良好的应用潜力。

参 考 文 献:

- [1] Honma M, Nose T. Liquid-crystal blazed grating with azimuthally distributed liquid-crystal directors[J]. *Applied Optics*, 2004, 43(27): 5193-5197.
- [2] 姜文汉. 自适应光学技术[J]. 自然杂志, 2005, 28(1): 7-13.
Jiang W H. Adaptive optical technology [J]. *Chinese Journal of Nature*, 2005, 28(1): 7-13. (in Chinese)
- [3] Jakeman E, Raynes E P. Electro-optic response times in liquid crystals [J]. *Physics Letters A*, 1972, 39(1): 69-70.
- [4] 黄翀, 王建国, 欧阳艳东, 等. 温度对液晶光阀电光特性的影响[J]. 光学与光电技术, 2008, 6(6): 33-35.
Huang C, Wang J G, Ouyang Y D, *et al.* Influence of temperature on electric-optical performance of liquid crystal light valve [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2008, 6(6): 33-35. (in Chinese)
- [5] Song Q, Gauza S, Xianyu H Q, *et al.* High birefringence lateral difluoro phenyl tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2010, 37(2): 139-147.
- [6] 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.
- [7] Catanescua C O, Wub S-T, Chien L-C. Tailoring the physical properties of some high birefringence isothiocyanato-based liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2004, 31(4): 541-555.
- [8] Liao Y M, Janarthanan N, Hsu C-S, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of fluoro and isothiocyanato bi-phenyl tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2006, 33(10): 1199-1206.
- [9] Guan X L, Zhang 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(18): 3728-3732.
- [10] Niori T, Sekine T, Watanabe, *et al.* Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1996, 6(7): 1231-1233.
- [11] Marshall J A, Yanik M M, Adams N D, *et al.* Generation of nonracemic 2-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-3-butyryl-lithium from (*S*)-ethyl lactate: [(*S*)-4-(*t*-butyldimethylsilyloxy)-2-pentyn-1-OL][J]. *Organic Syntheses*, 2005, 81: 157.
- [12] 张智勇, 刘可庆, 戴志群, 等. 高双折射液晶化合物的研究进展[J]. 液晶与显示, 2014, 29(6): 873-880.
Zhang Z Y, Liu K Q, Dai Z Q, *et al.* Research progress of high birefringence liquid crystal compounds [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 29(6): 873-880. (in Chinese)
- [13] Bhadury P S, Palit M, Sharma M, *et al.* Fluorinated phosphonium ylides: versatile in situ Wittig intermediates in the synthesis of hydrofluorocarbons [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2002, 116(1): 75-80.
- [14] Huff B E, Koenig M, Mitchell D, *et al.* Synthesis of unsymmetrical biaryls using a modified Suzuki cross-coupling: 4-biphenylcarboxaldehyde [1,1'-Biphenyl]-4-carboxaldehyde [J]. *Organic Syntheses*, 2004, 10: 102.
- [15] Li Z H, Wong M S. Synthesis and functional properties of end-dendronized oligo (9, 9-diphenyl) fluorenes [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(7): 1499-1502.
- [16] 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.

- Sun L, Zhang Z Y, You H J, *et al.* Synthesis and low-temperature properties of lateral difluoro-diphenyltolane compounds[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 25(6): 784-791. (in Chinese)
- [17] 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)
- [18] Catanesco O, Chien L C. High birefringence difluoroisothiocyanate biphenyl tolane liquid crystals[J]. *Liquid Crystals*, 2006, 33(1): 115-120.
- [19] Miyaura N, Yamada K, Sugimoto H, *et al.* Novel and convenient method for the stereo- and regiospecific synthesis of conjugated alkadienes and alkenynes via the palladium-catalyzed cross-coupling reaction of 1-alkenylboranes with bromoalkenes and bromoalkynes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(4): 972-980.
- [20] Sonogashira K. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, 653(1/2): 46-49.
- [21] Dunmur D A, Fukuda A, Luckhurst G R. *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics* [M]. London: Institution of Engineering and Technology, 2001: 515-517.
- [22] 宣丽,彭增辉,刘永刚,等. 用于液晶波前校正器的快速液晶材料分子设计与混配:中国, CN103725294A[P]. 2013-12-19.
Xuan L, Peng Z H, Liu Y G, *et al.* Design and mixed for fast liquid crystal material molecules of liquid crystal front wave corrector:China, CN103725294A[P]. 2013-12-19. (in Chinese)

作者简介:刘胜(1990—),男,湖北孝感市人,硕士研究生,从事液晶材料合成研究。E-mail:liusheng1599@163.com