

文章编号:1007-2780(2015)01-0022-10

含炔键大双折射液晶的研究进展

高媛媛*, 张广平, 别国军, 宋宽广, 郑远洋
(西安彩晶光电科技股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要:阐述了形成大双折射液晶化合物的结构因素和含炔键大双折射液晶化合物的主要研究成果。迄今研究发现:二芳基取代的乙炔类(PTP)液晶双折射范围在 $0.25 \sim 0.49$; 双烷基联苯炔(PPTP)类液晶双折射范围在 $0.32 \sim 0.5$; 双苯二乙炔类(PTTP, PTDTP, PTPTP)液晶双折射范围在 $0.35 \sim 0.67$; 三联苯乙炔苯类液晶化合物双折射值约为 0.54 ; 含氰基或异硫氰基的苯炔类液晶双折射范围在 $0.25 \sim 0.79$; 稠环基苯乙炔类液晶双折射在 $0.36 \sim 0.79$ 。含炔键苯类液晶材料具有较大的双折射值和实用价值。

关键词:大双折射; 液晶; 炔键; 苯基乙炔

中图分类号: O621.22 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153001.0022

Research progress of high birefringence liquid crystal containing acetylenic bond

GAO Ai-ai*, ZHANG Guang-ping, BIE Guo-jun, SONG Kuan-guang, ZHENG Yuan-yang

(Xi'an Caijing Opto-Electrical Science & Technology Co., Ltd. Xi'an 710065, China)

Abstract: The paper introduces the structure factors of the formation of large birefringence liquid crystal compounds and acetylenic large birefringence liquid crystal compounds. The study found that, two aryl substituted acetylene (PTP) liquid crystalline birefringence is in the range of $0.25 \sim 0.49$; double alkyl diphenyl acetylene (PPTP) liquid crystal Δn in the range of $0.32 \sim 0.5$; bis two acetylene (PTTP, PTDTP, PTPTP) liquid crystalline birefringence in the range of $0.35 \sim 0.67$; terphenyl acetylene benzene liquid crystal compound Δn value is about 0.54 ; cyano or isothiocyanate benzene alkyne liquid crystalline birefringence is in the range of $0.25 \sim 0.79$; condensed ring group phenylacetylene liquid crystal birefringence in $0.36 \sim 0.79$. Liquid crystal materials containing acetylenic benzene have large birefringence and practice value.

Key words: high birefringence; liquid crystal; alkynes; phenyl acetylene

1 引言

近年来,大双折射液晶材料因得到广泛应用

而备受关注。这些应用如:用于布拉格反射的胆甾显示,大双折射液晶使反射谱带宽度增加并提高显示亮度;对聚合物分散液晶显示器(PDL-CD),大双折射液晶会增强光散射效率和对比度;

收稿日期:2014-04-17;修订日期:2014-05-15.

基金项目:2010 彩电产业战略转型产业化专项项目(发改办高技[2011]1205)

* 通信联系人, E-mail: gaoai@ sina. com

大双折射液晶材料可作为可见光、近红外光和激光等波频自适应光学系统的调制器;又如用于彩色顺序式微显示等;更重要的是它是利用薄液晶盒来实现 TFT 模式快速响应的重要途径,非常适合用于要求具有快速响应特性的液晶器件。除用于显示,大双折射液晶材料在其它方面的应用也具有广阔前景,如高速光通讯等。

本文主要讨论近年来国内外含炔键大双折射液晶材料的进展。

2 含炔键大 Δn 液晶化合物

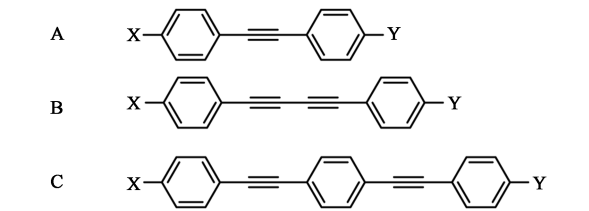
从分析影响液晶分子 Δn 的因子出发,大 Δn 液晶分子中的 π 电子云密度要大;线性共轭程度要强;因此提高 Δn 的有效途径是寻求短链分子和线性共轭分子,如文献[1]。

表 1 炔键对液晶化合物 Δn 的影响

Tab.1 Effect of acetylenic on liquid crystal compound Δn

化合物 代号	结构式	Δn
1		≤0.18
2		≤0.27
3		≥0.25
4		≥0.34
5		≥0.41

分别比较表 1 中 1 和 3、2 和 4、2 和 5、4 和 5 的 Δn 数据,不难看出:引入炔键后,Δn 增大。目前文献报道的大 Δn 液晶材料大都由二苯乙炔(A)、二苯二乙炔(B)、双二苯乙炔(C)衍生而得,具有如下 A,B,C 的芳香炔结构^[2]:



还有其他结构式。两个苯环之间引入乙炔键,含有二苯乙炔结构的液晶延长了液晶共轭体系,光学各向异性 Δn 值变大,同时还具有相对较

低的黏度,比联苯结构更适合用来开发高 Δn 低黏度液晶^[3-4]。

2.1 二苯乙炔类液晶化合物(PTP)

二苯乙炔(PTP)类液晶有良好的紫外稳定性和热稳定性。这些液晶常带有 CN 或 NCS、F 等端基。

2.1.1 含氰基二苯乙炔类液晶化合物

含氰基典型结构和性能(表 2)如下^[5-7]:

表 2 含氰基二苯乙炔类液晶化合物的 Δn

Tab.2 Δn of biphenyl acetylene liquid crystal compounds containing cyano group

化合物 代号	结构式	Δn
6		0.46
7		0.47
8		0.41
9		0.43
10		0.3
11		0.29
12		0.25
13		0.29

表 2 中含氰基化合物 10、11 的 Δn 在 0.3 左右;在此基础上继续引入一个不饱和键,例如化合物 6、8 引入炔键,化合物 7、9 引入烯键,共轭体系延长,Δn 可达到 0.4 以上;比较化合物 12 和 13,双苯环之间引入柔性酯基,降低了 Δn 值,引入炔键,仍可提高 Δn。

2.1.2 含氟二苯乙炔类液晶化合物

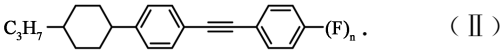
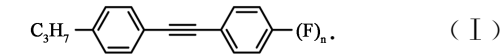
含氟二苯乙炔类液晶化合物不仅具有高 Δn 值,而且由于侧位含氟使分子间作用力较低,所以相对黏度较小,具有很宽的向列相态,有利于提高液晶双折射率和响应速度,是一类性能较好的液

晶化合物,如表 3 所示。

表 3 含氟二苯乙炔类液晶化合物的 Δn 值^[8-10]
Tab. 3 Δn of biphenyl acetylene liquid crystal compounds containing fluoro group

化合物 代号	结构式	Δn
14		0.27
15		~0.29
16		~0.29
17		~0.34

引入氟原子使体系的电子云密度降低,使 Δn 值呈变小趋势。将表 3 与表 1 相比较,将环己烷结构单元增加式引入二芳基取代的乙炔类液晶中, Δn 呈增加趋势。文献报道引入环己基,也有利于增加液晶组合物的双折射率^[6]。例如:



测试其性能后发现:向分子结构中引入环己烷,导致分子中的 σ 电子增加,根据 Wu S. T 利用量子力学理论推导的液晶光学各向异性公式,

$$\Delta n(\lambda, T) = gNZS(f_{\parallel}^* - f_{\perp}^*)(\lambda^*)^2 \times [1 + (\lambda^*/\lambda)^2 + (\lambda^*/\lambda)^4 + \dots]$$

可以看出, Δn 与液晶有序参数 S 、 σ 或 π 电子数 Z 、电子跃迁振动强度 f 等都相关。 σ 电子增加使得电子云密度增大(Z 大),可能导致化合物(II)的双折射率稍高于化合物(I)。

2.1.3 含异硫氰基二苯乙炔类液晶化合物

为了增大 Δn , 氰基(—CN)和异硫氰基(—NCS)是经常被引入的极性基团,因为他们能延长分子中 π 电子共轭体系的长度。由于存在更

长的 π 电子共轭长度,异硫氰基材料的 Δn 要比相应的氰基材料大。另外,氰基中碳、氮三键之间极化作用很强,碳氮之间形成的 Huckel 电荷很强,造成内部分子相互作用很强,形成二聚物,这使得含氰基材料黏度相对较高。而异硫氰基的偶极矩 $\mu(1.23 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m})$ 要比氰基 $(1.33 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m})$ 低,氮、碳、硫之间形成的 Huckel 电荷比较弱,硫氰基材料中内部分子相互作用要比氰基弱,不会形成二聚物,因此硫氰基液晶材料的黏度比氰基更低。此外,硫氰基材料还具有高电阻率等优点,用途更为广泛。含异硫氰基液晶材料的 Δn 见表 4。

表 4 含异硫氰基二苯乙炔类液晶化合物的 Δn 值
Tab. 4 Δn of biphenyl acetylene liquid crystal compounds containing isothiocyanate group

化合物 代号	结构式	Δn
18		0.40 ^[11]
19		0.29 ^[12-13]
20		0.28 ^{++ [14-15]}
21		0.31 ^[13]
22		0.44 ^[16]
23		0.49 ^[6]
24		0.31 ^[16]
25		0.30 ^[14]
26		0.26 ^[14]
27		0.25 ^[17]
28		0.29 ^[16]
29		0.28 ^[14]

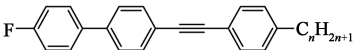
续表

化合物 代号	结构式	Δn
30		0.3 ^[6]
31		0.34 ^[6]
32		0.38 ^[11]

表 4 中可以看出,含异硫氰基(NCS)的二苯乙炔 Δn 范围在 0.25~0.49 之间。化合物 22 有较高的熔点和清亮点^[16],但是出现了近晶相,工作温度范围较窄;化合物 23 与 22 相比,硫氧基取代基的 Δn 高于烷氧基取代基的化合物;化合物 24、25、26、27,分别引入—F、—Cl、—CH₃,清亮点高且近晶相完全消除,适合添加到 $\Delta n \sim 0.3$ 的混合液晶配方中,氟取代基更靠近炔键化合物 25 的 Δn 稍低于氟取代基离炔键远的化合物 24;含氯取代基 26、29 和甲基取代基的 27,与含氟取代基的 24、28 相比较,有较低的 Δn ;大的取代基使分子变得更宽并在垂直方向比水平方向有更高的极化度。比较化合物 30 和 31,再一次验证了引入炔键,化合物的 Δn 增大。比较化合物 18 和 32,与前面所述的不同看法是,化合物 32 引入环己基,环己基不能增加共轭长度,由于其反式环己烷的构型不在同一平面,造成了该材料的堆积密度稍低于化合物 18,因而 Δn 稍小。总体来说,环己烷基的引入对 Δn 的影响不明显。

2.2 联苯乙炔苯类液晶化合物(PPTP)

联苯乙炔苯(PPTP)系列结构式如下:



具体结构式及相关性能见表 5、表 6。

2.2.1 双烷基联苯乙炔类液晶化合物

表 5 中所述单体化合物在结构上相对于二苯体系(PTP),多引入了一个苯环。2 个苯环之间引入乙炔键,延长了液晶共轭体系,光学各向异性 Δn 值变大,所合成的液晶材料 Δn 达到 0.4 左

右,但同时熔点也升高,限制了它们的溶解性。加入 2 个及以上侧向氟,例如化合物 33、37~43 的 Δn 降低到了 0.32~0.35,氟原子和双键的电子云相互作用,通过共轭键和空间降低了分子的偶极矩,同时也引起熔点下降。比较 33 与 37,在共轭强度不受影响情况下,调整苯环位置对 Δn 影响不明显;文献报道化合物 36、37、38、39 在 THz (太赫兹)波有弱吸收,在此领域有应用。

表 5 双烷基联苯乙炔苯类液晶化合物的 Δn 值
Tab. 5 Δn values of double alkyl diphenyl acetylene benzene liquid crystal compounds

化合物 代号	结构式	Δn
33		0.35 ^[8]
34		~ 0.40 ^[18]
35		~ 0.43 ^[19]
36		0.45~0.5 ^[20]
37		~ 0.35 ^[8,20-22]
38		0.35 ^[22]
39		0.33 ^[22]
40		0.33 ^[22]

续表

化合物 代号	结构式	Δn
41		0.35 ^[21]
42		0.32 ^[21]
43		0.35 ^[21]

2.2.2 含异硫氰基联苯乙炔类液晶化合物

含异硫氰基联苯乙炔类液晶化合物的 Δn 值见表 6。

与三联苯相比,联苯乙炔类液晶的优点更明显一些。在异硫氰基存在下,室温情况下双折射率 Δn 可以达到 0.46,更甚者可达到 0.6^[23], Δn 增大同时稳定性大大提高。比较化合物 45、46,苯环取代基的共轭程度高于环己烷基,因此 Δn 明

明显增大;比较化合物 44、45,侧向氟取代基的增加降低了 Δn 。

表 6 含异硫氰基联苯乙炔苯类液晶化合物的 Δn 值
Tab. 6 Δn values of containing isothiocyanate diphenyl acetylene benzene liquid crystal compounds

化合物 代号	结构式	Δn
44		0.57 ^[11]
45		0.46 ^[12-13]
46		0.38 ^[17]
47		0.50 ^[23]

2.3 三联苯乙炔苯类液晶化合物

三联苯乙炔苯类液晶化合物的 Δn 见表 7。

表 7 三联苯乙炔苯类液晶化合物的 Δn 值

Tab. 7 Δn values of triphenyl acetylene benzene liquid crystal compounds

化合物 代号	结构式	Δn
48		0.54 ^[12]
49		0.54 ^[12]
50		0.54 ^[17]
51		0.55 ^[24]
52		0.53 ^[24]

三联苯乙炔基苯类液晶化合物的 Δn 范围在 0.53~0.55,受到很强的共轭体系及异硫氰基的影响,该类化合物的侧基取代基变化对 Δn 的影

响不明显。而且由于其具有较高的 Δn 值,添加到配方中可观察到 Δn 的增加(~ 0.05)^[1]。

2.4 双苯基二乙炔类液晶化合物

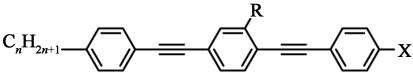
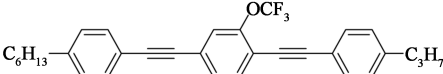
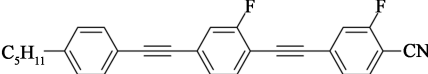
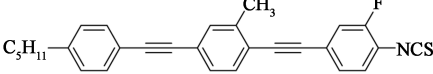
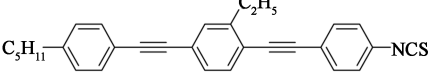
双苯基二乙炔种类分如下几种,见表 8~表 9。

2.4.1 三环双苯二乙炔(PTPTP)型

三环双苯二乙炔型液晶材料的 Δn 如表 8 所示。
三环双苯二乙炔类液晶共轭长度进一步增加, Δn 范围达到 0.35~0.63,明显高于苯二乙炔

(PTP)型。侧链有烷基取代基化合物 57、58 的 Δn 极高,达到了 0.63,乙基取代基和甲基取代基的区别不明显。值得一提的是化合物 55,引入 $-\text{OCF}_3$ 取代基, Δn 下降明显。预测体积增大后导致黏度增加,但令人惊讶的是其黏度只有 56 $\text{mPa} \cdot \text{S}$,远远低于类似大体积结构液晶材料的黏度(约 350 $\text{mPa} \cdot \text{S}$)。

表 8 三环双苯二乙炔苯类液晶化合物的 Δn 值
Tab. 8 Δn values of tricyclic bis two phenylacetylene liquid crystal compounds

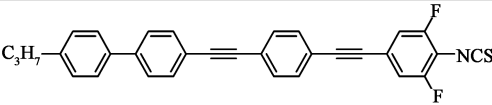
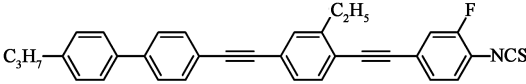
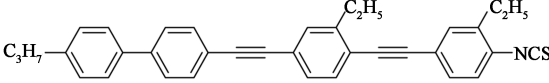
化合物 代号	结构式	Δn
53	 $R_1, R_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, n=1\sim10$	$\sim 0.40^{[25]}$
54	 $X = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}; \text{F}; \text{CN} \quad R = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{H}; \text{F} \quad n, m=2\sim6$	$0.47\sim 0.53^{[2,5,20]}$
55		$0.35^{[26]}$
56		$0.59^{[27]}$
57		$0.63^{[24]}$
58		$0.63^{[24]}$

2.4.2 四环双苯二乙炔(PTPTP)型

四环双苯二炔的 Δn 如表 9 所示。
四环双苯二乙炔苯类液晶材料的 Δn 值达到

了 0.55 以上,侧向引入两个以上烷基取代基,引起 Δn 值下降。

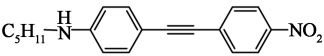
表 9 四环双苯二乙炔苯类液晶化合物的 Δn 值
Tab. 9 Δn values of tetracyclic bis two phenylacetylene liquid crystal compounds

化合物 代号	结构式	Δn
59		$0.64^{[12]}$
60		$0.67^{[28-29]}$
61		$0.55^{[28-29]}$

2.4.3 双苯基连二乙炔(PTTP、PTDTP)型

在二苯乙炔两苯环间再增加一个乙炔基团能增大电子云密度,从而达到增大 Δn 的目的,例如表 10 所示。

此类化合物清亮点较高,对光和热不很稳定。化合物 63 类结构加入约 10% 结构如下式的含硝基-胺基的二苯乙炔清除剂,可大大改善其稳定性^[5]:



化合物 64 结构中的双键有两个作用,一是增大共轭长度,二是使核心分子弯曲。其 Δn (~ 0.45)

尽管大些,但由于中心桥键易于聚合,对光和热的稳定性更糟,而且加入上述清除剂也不管用。

中科院上海有机化学研究所的闻建勋教授对含氟二苯乙炔类大 Δn 液晶化合物进行过大量研究并申请了专利^[31-34],但无具体 Δn 数据报道。

L Sukhomlinova R Twieg, S T Wu 等人^[35]揭示:含双烷基尾的一些氟化双苯炔呈现宽向列相和高双折射。通过在其芳香体系中选择氟化并降低脂肪链端基数目,例如引入烷氧基,可以提高中介相活性,扩大与双折射相关的活化共轭成分。

表 10 双苯基连二乙炔类液晶化合物的 Δn 值
Tab. 10 Δn values of bis phenyl and two acetylen liquid crystal compounds

化合物 代号	结构式	Δn
62	 $R_1, R_2 = C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n+1}O, F \quad n, m = 1 \sim 5$	$0.36^{[2]}$
63	 $X = C_nH_{2n+1}, F \quad n, m = 2, 3, 4$	$0.43^{[30]}$
64	 $X = C_nH_{2m+1}, C_nH_{2m+1}O, F$	$0.45^{[30]}$

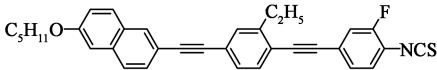
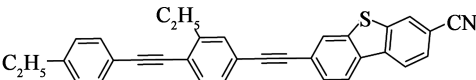
2.5 稠环基二苯乙炔

用稠环代替苯环制得的炔类液晶. 例如萘基

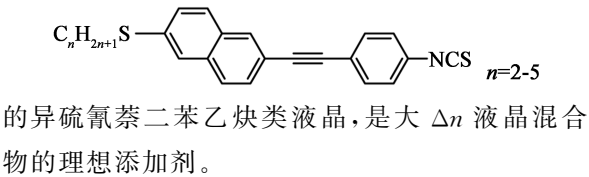
的引入可增加共轭长度, Δn 也达 0.4 以上, 如表 11 所示^[5, 36]。

表 11 稠环基二苯乙炔苯类液晶化合物的 Δn 值
Tab. 11 Δn values of condensed ring group two phenyl acetylene benzen liquid crystal compounds

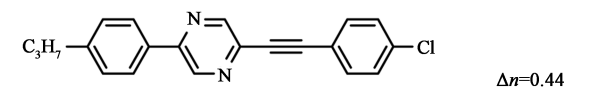
化合物 代号	结构式	Δn
65		$0.54^{[36]}$
66		$0.36^{[36]}$
67		$0.46^{[36]}$
68		$0.41 + ^{[36]}$
69		$0.42 + ^{[36]}$

续表		
化合物 代号	结构式	Δn
70		0.61 ^[28]
71		0.79 ^[29]

从表 11 中看出:比较 68 和 69,萘取代基在左边或者右边对化合物 Δn 影响不明显;比较化合物 65、66 和 67,增加炔键或者异硫氰基,明显提高 Δn ;化合物 70 在萘取代基存在下,继续引入炔键, Δn 增大到 0.61;化合物 71 引入二苯并噻吩取代基, Δn 达到 0.79,这是一个氰基取代基,如果是异硫氰基会有更高的 Δn 值。化合物 65 具有很高的 Δn 值,而且文献描述其抑制了近晶相的出现。可以推测具有结构式为:



其他还有一些杂环乙炔基苯化合物,例如:



用杂环替代二苯乙炔中的苯环制得的炔类液晶,因 π 电子云密度大, Δn 也较高,能达到 0.4 以上。但由于分子黏度更大,多数呈现近晶相,目前较少应用于向列相液晶显示^[2]。

参 考 文 献:

[1] Dąbrowski R,Przemysław K,Jakub H. High birefringence liquid crystals [J]. *Crystals*,2013,3(3):443-482.

[2] 陈兵,徐寿颐. 大光学各向异性液晶材料[J]. 化学世界,2002(1):43-47.

Chen B,Xu S Y. Large optical anisotropy liquid crystal material [J]. *Chemical Word*,2002(1):43-47. (in Chinese)

[3] 尚洪勇,张建立,刘鑫勤,等. 多氟二苯乙炔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 ansotropy liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*,2009,24(5):650-655. (in Chinese)

[4] 张然,彭增辉,刘永刚,等. 高 Δn 低黏度液晶的合成及性能研究[J]. 液晶与显示,2009,24(6):789-793.

Zhang R,Peng Z H,Liu Y G,*et al.* Study on Synthesis and properties of high Δn and low viscosity liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*,2009,24(6): 789-793. (in Chinese)

[5] 吴诗聪. 显示及光通讯用高 Δn 液晶[J]. 现代显示,2001,30(4):49-53.

- Wu S C. High Δn liquid crystal display and optical communication [J]. *Advanced Display*, 2001, 30(4): 49-53. (in Chinese)
- [6] Gregory J C, Alexander J S, Kenneth J T, *et al.* Synthesis, transition temperatures, and optical properties of compounds with simple phenyl units linked by double bond, triple bond, ester or propiolate linkages [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(7): 1555-1563.
- [7] Gray G W, Mosley A. Mesomorphic transition temperatures for the homologous series of 4-n-alkyl-4'-cyanotolanes and other related compounds [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, 37(1): 213-231.
- [8] 孙亮, 张志勇, 游红军, 等. 含氟联苯乙炔类液晶化合物的合成及其低温性能[J]. 液晶与显示, 2010, 5(6): 784-791. Sun L, Zhang Z Y, You H J, *et al.* Synthesis and low temperature properties of liquid crystal compounds containing fluorine biphenyl acetylene class [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*, 2010, 5(6): 784-791. (in Chinese)
- [9] 韩耀华, 赵利峰, 丁兴立, 等. 2,3,4-三氟苯乙炔类液晶的合成[J]. 液晶与显示, 2010, 25(4): 473-476. Han Y H, Zhao L F, Ding X L, *et al.* Synthesis of 2,3,4-three phenyl acetylene liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*, 2010, 25(4): 473-476. (in Chinese)
- [10] 刘鑫勃, 韩耀华, 吕文海, 等. 2,3,2',3'-四氟二苯乙炔衍生物、其组合物、其制备方法及其用途: 中国, CN 1911888A [P]. 2007-02-14. Liu X Q, Han Y H, Lv H W, *et al.* 2,3,2',3'-PTFE two acetylene derivative, its composition, preparation method and application; China, CN 1911888A [P]. 2007-02-14. (in Chinese)
- [11] 彭增辉, 刘永刚, 姚丽双, 等. 二苯乙炔基异硫氰酸酯的合成与液晶性质研究[J]. 液晶与显示, 2011, 26(4): 427-431. Peng Z H, Liu Y G, Yao S L, *et al.* Synthesis and liquid crystal properties of two phenylethynyl isothiocyanate [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*, 2011, 26(4): 427-431. (in Chinese)
- [12] Dabrowski R, Dziaduszek J, Ziółek A, *et al.* Low viscosity, high birefringence liquid crystalline compounds and mixtures [J]. *Opto-Electron. Rev.*, 2007, 15(1): 47-51.
- [13] Spadlo A, Dabrowski R, Filipowicz M, *et al.* Synthesis, mesomorphic and optical properties of 4-alkyl-3,5-difluoro-4-isothiocyanatotolanes and 4-alkylphenyl-3,5-difluoro-4-isothiocyanatotolanes [C]. *The 16th Conference on Liquid Crystals (Chemistry, Physics and Applications)*, Stare Jablonki, Poland 2005: 53-58.
- [14] Spadlo A, Drzewiński J, Dabrowski R, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of fluoro- and chloro-substituted isothiocyanatotolanes [C]. *The 15th Conference on Liquid Crystals*, 2004: 19-25.
- [15] Spadlo A, Dabrowski R, Dziaduszek J, *et al.* Liquid crystalline materials with high birefringence [J]. *J. Opt. Technol.*, 2005, 72(9): 659-661.
- [16] Spadlo A, Dabrowski R, Filipowicz M, *et al.* Synthesis, mesomorphic and optic properties of isothiocyanatotolanes [J]. *Liq. Cryst.*, 2003, 30(2): 191-198.
- [17] Dabrowski R, Kula P, Herman J. Synthesis of new high birefringence liquid crystals [EB]. Military University of Technology, Warsaw, Unpublished Work, 2013.
- [18] 韩耀华, 丰景义, 赵利峰, 等. 含氟苯乙炔类液晶的合成 [C]. 2012 年中国平板显示学术会议, 2012: 426-431. Han Y H, Feng J Y, Zhao F L, *et al.* Synthesis of fluorinated liquid crystals of acetylene [C]. *2012 China Flat Panel Display Conference*, 2012: 426-431. (in Chinese)
- [19] 张芳苗, 韩耀华, 尚洪勇, 等. 含氟联苯乙炔类液晶的合成[J]. 液晶与显示, 2010, 25(4): 510-514. Zhang F M, Han Y H, Shang H Y, *et al.* Synthesis of fluorine containing biphenyl acetylene liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystal and Displays*, 2010, 25(4): 510-514. (in Chinese)
- [20] 徐海彬, 张宏伟, 吴凤, 等. 具有大的光学各向异性的液晶组合物及液晶显示原件: 中国, CN 201210075853 [P]. 2012-03-20. Xu H B, Zhang H W, Wu F, *et al.* Liquid crystal composition with large optical anisotropy and liquid crystal display; China, CN 201210075853 [P]. 2012-03-20. (in Chinese)
- [21] Haiqing X, Sebastlan G, Qiong S, *et al.* High birefringence and large negative dielectric anisotropy phenyl-tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2007, 34(12): 1473-1478.

- [22] Kula P, Aptacy A, Herman J, *et al.* The synthesis and properties of fluoro-substituted analogues of 4-butyl-4-[(4-butylphenyl)ethynyl]biphenyls[J]. *Liq. Cryst.*, 2013, 40(4):482-491.
- [23] Gauza S, Zhao Y, Le C T, *et al.* High figure-of-merit laterally fluorinated biphenyltolane-isothiocyanates [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007, 479(1):169-179.
- [24] Herman J, Dziaduszek J, Dałbrowski R, *et al.* Novel high birefringent isothiocyanates based on quaterphenyl and phenylethynyltolane molecular cores[J]. *Liq. Cryst.*, 2013, 40(9):1174-1182.
- [25] Yasuyuki G, Kisei K. 1-(4-alkylphenylethynyl)-4-(alkylphenylethynyl) benzenes, EP 0345013A2[P]. 1989-05-30.
- [26] Sekine C, Fujisawa K, Iwakura K, *et al.* High birefringence phenylacetylene liquid crystals with low viscosity [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, 346(1):711-718.
- [27] Zhang Y M, Wang D, Miao Z C, *et al.* Novel high birefringence bistolane liquid crystals with lateral fluorosubstituent [J]. *Liq. Cryst.*, 2012, 39(11):1330-1339.
- [28] Liao Y M, Chen H L, Hsu C S, *et al.* Synthesis and mesomorphic properties of super high birefringence isothiocyanato bistolane liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 2007, 34(4):507-517.
- [29] Gauza S, Wen C H, Wu S T, *et al.* Super high birefringence isothiocyanato biphenyl-bistolane liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43(11):7634-7638.
- [30] Wua S T, Neubert M E, Dorschner T A, *et al.* Wide nematic range alkenyl diphenyldiacetylene liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(7):957-959.
- [31] 闻建勋, 刘克刚, 李衡峰. 一种含烯氧侧链的含氟二苯乙炔液晶化合物及其制备方法: 中国, CN00111985.0[P]. 2000-08-23.
- Wen J X, Liu K G, Li H F. Fluorine containing two phenylacetylene liquid crystal compound and preparation method of olifinic oxygen side chain; China, CN00111985.0[P]. 2000-08-23. (in chinese)
- [32] 闻建勋, 李衡峰. 含氟二苯乙炔类液晶化合物、制备方法及应用: 中国, CN00115133.9[P]. 2000-11-01.
- Wen J X, Li H F. Fluorine containing two phenylacetylene liquid crystal compound, preparation method and application; China, CN00115133.9[P]. 2000-11-01. (in Chinese)
- [33] 闻建勋, 刘克刚, 李衡峰. 含氟二苯乙炔类液晶化合物、制备方法及应用: 中国, CN00125736.6[P]. 2001-05-02.
- Wen J X, Liu K G, Li H F. Fluorine containing two phenylacetylene liquid crystal compound, preparation method and application; China, CN00125736.6[P]. 2001-05-02. (in Chinese)
- [34] 闻建勋, 戴修文, 蔡良珍. 双环己基含氟二苯乙炔类负性液晶、合成方法及应用: 中国, CN201210585813.2[P]. 2013-04-03.
- Wen J X, Dai X W, Cai L Z. Dicyclohexyl fluorine containing two benzene acetylene negative liquid crystal, synthesis method and Application; China, CN201210585813.2[P]. 2013-04-03. (in Chinese)
- [35] Sukhomlinova L, Twieg R, Wu S T, *et al.* High birefringence fluorinated bistolane liquid crystals[EB]. <http://outreach.lci.kent.edu/ipp/techjournals/Vol%2011/sukhomlinova.pdf>.
- [36] Alexander J S, Kenneth J T, John W G, *et al.* Synthesis, transition temperatures, and optical properties of various 2,6-disubstituted naphthalenes and related 1-benzothiophenes with butylsulfanyl and cyano or isothiocyanato terminal groups [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(9):2069-2080.

作者简介:高媛媛(1974—),女,陕西西脂人,博士,副研究员,主要从事液晶材料的研究。E-mail:gaoai@sina.com