

文章编号:1007-2780(2015)05-0769-08

含氟三苯二炔类液晶化合物合成及其性质研究

章思汗¹, 刘可庆¹, 张智勇^{1*}, 张开诚¹, 戴志群¹, 宣 丽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:目前,越来越多的液晶应用要求向列相液晶材料具有高双折射率性能。本文合成了 5 个高双折射率含氟三苯二炔类液晶化合物(IV),经过 IR, ¹H NMR, ¹³C NMR 谱图鉴定,这些化合物的分子结构完全正确;通过 DSC 和 POM 对其液晶相态测试的实验结果表明该类液晶化合物具有较低的熔点和相对较宽的向列相温度范围(达到 100℃左右);对其折光率测试结果表明这些液晶化合物的双折射率(Δn)值在 0.47 以上,改善液晶光学性能。

关键词:含氟三苯二炔类液晶化合物;合成;高双折射率;宽温向列相

中图分类号:O621.3 文献标识码:A doi:10.3788/YJYXS20153005.0769

Synthesis and properties of fluorinated Phenylethynyltolane compounds

ZHANG Si-han¹, LIU Ke-qing¹, ZHANG Zhi-yong^{1*}, ZHANG Kai-cheng¹, DAI Zhi-qun¹, XUAN Li²(1. *Department of Chemistry and Environmental Engineering,
Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;*2. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences,
Changchun 130033, China*)

Abstract: More and more application requires faster response speed for nematic liquid crystal materials at present. There is a direct relationship between response speed and birefringence. The fluorinated phenylethynyltolane compounds (IV) with high birefringence, low melting point were synthesized. Their structures were determined by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR. The liquid crystalline properties were tested by DSC and POM. It shows that these compounds synthesized exhibit low melting point and broad temperature range of nematic phase (with the range about 100℃). These compounds exhibit high birefringence ($\Delta n > 0.47$) after being tested birefringence. These characters are particularly attractive for increasing response speed of liquid crystal materials and improve the optical properties of liquid crystal.

Key words: fluorinated phenylethynyltolane compounds; synthesis; high birefringence; broad temperature range of nematic phase

收稿日期:2015-02-02; 修订日期:2015-03-25.

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

响应速度对液晶器件的性能有着十分重要的影响。在液晶器件的显示应用中,响应速度快意味着更好的显示效果^[1]。除显示应用外,要求向列相液晶材料具备更快响应速度的液晶应用越来越多,如液晶光开关、液晶光调制器^[2-3]和液晶光束偏转可调谐滤波器等^[4]。在平行排列模式的液晶器件中,器件的响应速度主要取决于撤销驱动电场时的下降响应时间 τ_{decay} ,此响应时间与液晶盒的厚度(d)成正比关系^[5],液晶盒厚度越小,器件的响应时间越短,响应速度越快。而提高液晶材料的双折射率(Δn)值可以减小液晶盒的厚度^[6]。因此,提高液晶器件的响应速度可以通过提高液晶材料的 Δn 值来实现。

近年来,高 Δn 液晶材料已成为从事液晶研究工作者的研究重点。孙亮^[7]等人合成了端基为直链烷基的含氟苯基二苯乙炔类液晶化合物,此类液晶化合物具有较低的熔点,但是 Δn 值较低,只有 0.323 5。Chizu Sekine^[8]等人合成了端基为直链烷基的侧位含甲基的三苯二炔类液晶化合物 2b、3b、4b,这 3 个化合物在保持熔点较低的情况下,其 Δn 值较孙亮所合成化合物有所提高,最高达到 0.419。苯基侧位取代的氟原子能够有

效降低化合物熔点^[2]和粘度^[9],同时还能够拓宽液晶向列相温度范围^[10]。在此,本文合成了 5 个三苯二炔类液晶化合物^[11],这些化合物以直链烷基作为端基,三苯二炔作为中心结构,且在苯基侧位上引入氟原子,希望得到高 Δn 、低熔点、宽向列相等特性。

本文主要通过 Sonogashira 偶联法,经过 5 步反应得到 5 个三苯二炔类液晶化合物,并经过谱图鉴定其分子结构,对其理化和光电性能进行表征。

2 实验

2.1 仪器与试剂

实验使用的仪器主要有美国 Varian 公司的 INOVA300 MHz 核磁共振仪(TMS 内标, CDCl_3 溶剂),美国 Thermo 公司的 330 型傅立叶变换红外光谱仪,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司的 AR2140 电子天平,美国 TA 公司的 Q100 型 DSC 测试仪和偏光显微熔点仪(POM)。

2-氟-4-溴碘苯,4-烷基苯乙炔,甲基丁炔醇,正丁基锂,3,5-二氟烷基苯均为分析纯;双三苯基磷氯化钯为自制^[12],其它试剂均为化学纯。无水四氢呋喃在使用前经过钠回流干燥后蒸馏而得。

2.2 合成路线

目标化合物的合成路线如图 1 所示。

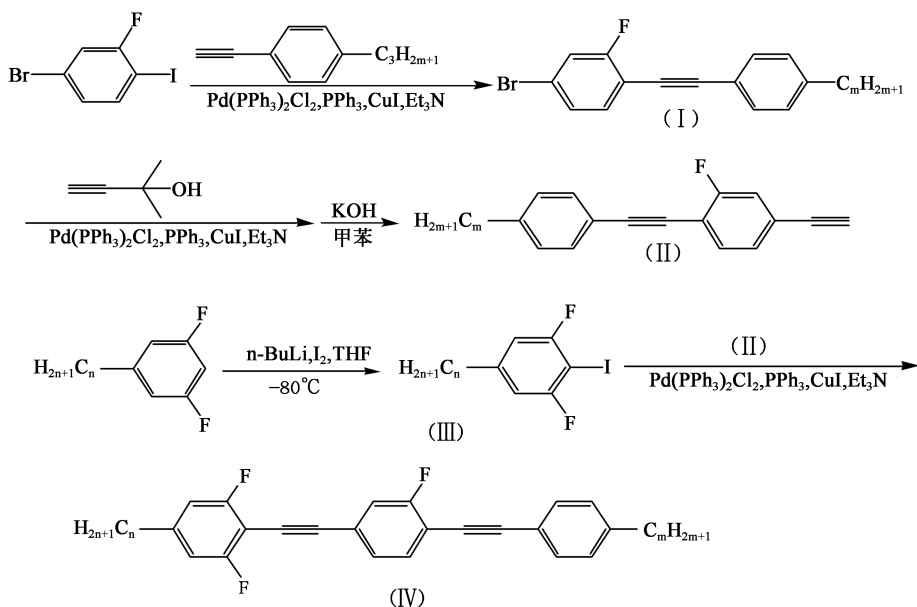


图 1 目标化合物(IV)的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of target compounds(IV)

2.3 实验步骤

2.3.1 4-溴-2-氟-1-[(4-乙基苯基)乙炔基]苯(I a)的合成^[13]

向装有恒压滴液漏斗和氮气保护装置的三口瓶中加入2-氟-4-溴碘苯30.0 g(0.1 mol),再依次加入双三苯基磷二氯化钼0.70 g(0.001 mol),三苯基膦0.78 g(0.003 mol),碘化亚铜0.38 g(0.002 mol)和50 mL四氢呋喃,最后向恒压滴液漏斗中加入50 mL含4-乙基苯乙炔13 g(0.1 mol)的四氢呋喃溶液,氮气保护下升温至回流,再将恒压滴液漏斗中的溶液缓慢滴入三口瓶中,45 min滴完,回流反应4 h,TLC跟踪反应进度。反应结束后,反应液冷却至室温,抽滤,滤液经减压蒸馏除去溶剂,再加入100 mL二氯甲烷,并用饱和氯化铵溶液洗涤3次,水层用二氯甲烷萃取后分液,合并有机层,无水硫酸钠干燥3~4 h,减压蒸馏除去溶剂,得到粗品。用100 g硅胶、10~12倍石油醚(90℃~120℃)柱层析分离,得到21.2 g淡黄色液体产品4-溴-2-氟-1-[(4-乙基苯基)乙炔基]苯(I a),产率70.1%;IR(KBr) ν : 3 035, 2 970, 2 865, 2 230, 1 558, 1 517, 1 470, 1 432, 1 210, 1 120, 970, 859; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51~7.59(d, 2H), 7.40~7.46(m, 1H), 7.32~7.37(m, 2H), 7.22~7.30(d, 2H), 2.52~2.63(m, 2H), 1.20~1.29(t, 3H);

同法合成4-溴-2-氟-1-[(4-丙基苯基)乙炔基]苯(I b):淡黄色液体22 g,产率69.7%;IR(KBr) ν : 3 030, 2 973, 2 862, 2 235, 1 554, 1 520, 1475, 1434, 1208, 1123, 973, 863; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48~7.57(d, 2H), 7.38~7.46(m, 1H), 7.31~7.35(m, 2H), 7.21~7.29(d, 2H), 2.42~2.60(m, 2H), 1.58~1.69(m, 2H), 0.86~0.99(t, 3H);

同法合成4-溴-2-氟-1-[(4-丁基苯基)乙炔基]苯(I c):淡黄色液体22.8 g,产率69.1%;IR(KBr) ν : 3 025, 2 968, 2 865, 2 232, 1 556, 1 519, 1 473, 1 429, 1 213, 1 124, 980, 856; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56~7.66(d, 2H), 7.43~7.52(m, 1H), 7.30~7.39(m, 2H), 7.18~7.26(d, 2H), 2.45~2.52(m, 2H), 1.56~1.66(m, 2H), 1.33~1.41(m, 2H), 0.88~0.98(t, 3H);

同法合成4-溴-2-氟-1-[(4-戊基苯基)乙炔基]苯(I d):淡黄色液体23.4 g,产率67.9%;

IR(KBr) ν : 3 033, 2 970, 2 859, 2 231, 1 550, 1 523, 1 468, 1 432, 1 208, 1 118, 975, 865; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.65(d, 2H), 7.39~7.47(m, 1H), 7.30~7.37(m, 2H), 7.13~7.27(d, 2H), 2.49~2.56(m, 2H), 1.52~1.67(m, 2H), 1.33~1.40(m, 2H), 1.22~1.32(m, 2H), 0.84~0.98(t, 3H).

2.3.2 4-乙炔基-2-氟-1-[(4-乙基苯基)乙炔基]苯(II a)的合成^[14]

向装有氮气保护装置的三口瓶中加入上一步产物30.3 g(0.1 mol)和甲基丁炔醇9.2 g(0.11 mol),再依次加入双三苯基磷二氯化钼0.70 g(0.001 mol),三苯基膦0.78 g(0.003 mol),碘化亚铜0.38 g(0.002 mol),最后加入150 mL的三乙胺,氮气保护下升温至回流,反应16 h,TLC跟踪反应进程。反应结束后,反应液冷却至室温,抽滤,滤液经减压蒸馏除去溶剂,加入100 mL二氯甲烷,并用饱和氯化铵溶液洗涤3次,水层用二氯甲烷萃取后分液,合并有机层,无水硫酸钠干燥3~4 h后减压蒸馏除去二氯甲烷,然后用石油醚(90~120℃)重结晶得到产品。

向另一个三口瓶中加入氢氧化钾11.2 g(0.2 mol)和200 mL甲苯,室温下搅拌至大部分氢氧化钾溶解,再加入上一步合成的炔醇,室温搅拌溶解30 min,抽真空,氮气置换3~5次,氮气保护下升温至90℃,反应7~8 h左右,TLC跟踪反应进程。反应结束后,反应液冷却至室温,抽滤,滤液经减压蒸馏除去溶剂,加入80 mL二氯甲烷,水洗至中性,水层用二氯甲烷萃取后合并有机层,在无水硫酸钠干燥3~4 h后减压蒸馏除去溶剂,然后用无水乙醇冷冻结晶两次,得到14.8 g淡黄色固体产品4-乙炔基-2-氟-1-[(4-乙基苯基)乙炔基]苯(II a),产率59.7%;IR(KBr) ν : 3 233, 3 032, 2 973, 2 862, 2 228, 1 553, 1 523, 1 472, 1 430, 1 209, 1 123, 974, 852; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51~7.58(m, 3H), 7.22~7.36(m, 3H), 7.06~7.15(m, 1H), 4.05(s, 1H), 2.58~2.63(m, 2H), 1.21~1.29(t, 3H).

同法得到4-乙炔基-2-氟-1-[(4-丙基苯基)乙炔基]苯(II b):淡黄色固体15.2 g,产率58.3%;IR(KBr) ν : 3 188, 3 027, 2 969, 2 864, 2 237, 1 550, 1 518, 1 472, 1 433, 1 208, 1 127, 973, 862; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.59(m,

3H), 7.23~7.30(m, 3H), 7.05~7.17(m, 1H), 4.10(s, 1H), 2.57~2.67(t, 2H), 1.58~1.67(m, 2H), 0.85~0.96(t, 3H);

同法得到 4-乙炔基-2-氟-1-[(4-丁基苯基)乙炔基]苯(IIc): 淡黄色固体 16.7 g, 产率 60.5%; IR (KBr) ν : 3 285, 3 025, 2 972, 2 863, 2 234, 1 557, 1 522, 1 471, 1 427, 1 209, 1 124, 978, 858; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.60(m, 3H), 7.20~7.30(m, 3H), 7.02~7.15(m, 1H), 4.08(s, 1H), 2.54~2.65(t, 2H), 1.59~1.68(m, 2H), 1.26~1.37(m, 2H), 0.85~0.99(t, 3H);

同法得到 4-乙炔基-2-氟-1-[(4-戊基苯基)乙炔基]苯(II d): 淡黄色固体 17.1 g, 产率 58.9%; IR (KBr) ν : 3 203, 3 034, 2 965, 2 861, 2 231, 1 552, 1 528, 1 467, 1 437, 1 213, 1 119, 978, 863; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.38~7.53(m, 3H), 7.25~7.32(m, 3H), 7.03~7.15(m, 1H), 4.13(s, 1H), 2.57~2.65(t, 2H), 1.57~1.63(m, 2H), 1.25~1.40(m, 4H), 0.87~0.98(t, 3H).

2.3.3 2,6-二氟-4-丙基碘苯(IIIa)的合成^[15-16]

向装有低温装置、低温温度计、机械搅拌装置和 100 mL 恒压滴液漏斗的三口瓶中加入 3,5-二氟丙基苯 15.6 g (0.1 mol) 和 100 mL 无水四氢呋喃, 氮气保护下, 用注射器向恒压滴液漏斗中加入 45 mL 正丁基锂(2.5M), 降温至 -80°C , 缓慢滴加正丁基锂, 控制温度在 -80°C 以下, 滴毕, 保持温度在 -80°C 以下继续反应 1 h, 再将碘(26 g, 0.11 mol) 溶于 80 mL 无水 THF 中, 氮气保护下转移至恒压滴液漏斗中, 控制温度在 -80°C 以下滴加至反应瓶中, 滴毕, 保持 -80°C 下反应 30 min, 然后撤去低温装置, 自然升温至室温, 加入 10% 亚硫酸氢钠水溶液除去多余的碘, 加入 50 mL 二氯甲烷进行分液, 水层用 30 mL 二氯甲烷萃取三次, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥 3 h~4 h 后减压蒸馏除去二氯甲烷, 得到浅黄色液体产品 2,6-二氟-4-丙基碘苯(III a): 浅红色液体 26.5 g, 产率 94%; IR (KBr) ν : 3 304, 2 926, 2 859, 1 615, 1 570, 1 467, 1 232, 1 011, 845; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.45~6.52(m, 2H), 2.52~2.65(t, 2H), 1.60~1.67(m, 2H), 0.80~0.95(t, 3H);

同法制备 2,6-二氟-4-丁基碘苯(III b): 浅红色液体 27.2 g, 产率 92%; IR (KBr) ν : 3 310,

2 929, 2 860, 1 617, 1 575, 1 462, 1 232, 1 011, 845; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.53~6.70(m, 2H), 2.62~2.70(t, 2H), 1.52~1.61(m, 2H), 1.27~1.35(m, 2H), 0.91~0.99(t, 3H).

2.3.4 2-{4-[4-(4-乙基苯基)乙炔基-3-氟苯基]乙炔基}-1,3-二氟-5-丙基苯(IVa)的合成^[17]

向带氮气保护装置的三口瓶中依次加入 II 12.4 g (0.05 mol) 和 III 14.1 g (0.05 mol), 再依次加入双三苯基磷二氯化钨 0.35 g (0.000 5 mol), 三苯基磷 0.39 g (0.001 5 mol), 碘化亚铜 0.19 g (0.001 mol) 和 100 mL 的三乙胺, 氮气保护下升温至回流, 反应 5 h, TLC 跟踪反应进程. 反应结束后, 反应液冷却至室温, 抽滤, 滤液经减压蒸馏浓缩后, 加入 100 mL 二氯甲烷, 并用饱和氯化铵溶液洗涤 3 次, 水层用二氯甲烷萃取后分液, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥 3 h~4 h, 减压蒸馏除去二氯甲烷, 得到粗产品. 用 60 g 硅胶、10~12 倍石油醚($90\sim 120^\circ\text{C}$) 柱层析分离, 再通过无水乙醇重结晶两次得到 15.1 g 白色针状固体产品 2-{4-[4-(4-乙基苯基)乙炔基-3-氟苯基]乙炔基}-1,3-二氟-5-丙基苯(IV a), 产率 75.3%; 熔点 $106\sim 107^\circ\text{C}$; IR (KBr) ν : 2 962, 2 931, 2 870, 2 214, 1 632, 1 612, 1 562, 1 519, 1 483, 1 416, 1 320, 1 271, 1 210, 1 092, 1 021, 956, 829; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.72(m, 3H), 7.33~7.40(d, 1H), 7.18~7.25(d, 2H), 7.08~7.15(m, H), 6.49~6.60(d, 2H), 2.53~2.65(m, 4H), 1.57~1.70(m, 2H), 1.17~1.30(t, 3H), 0.85~0.99(t, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 162.4, 160.3, 144.0, 140.9, 133.5, 132.2, 129.8, 127.5, 124.0, 119.9, 110.3, 109.3, 100.4, 93.3, 74.5, 37.9, 28.2, 24.1, 14.5, 13.7. 同法制备化合物 IV b~IV e.

2-{4-[4-(4-丙基苯基)乙炔基-3-氟苯基]乙炔基}-1,3-二氟-5-丙基苯(IV b): 白色针状晶体 15.9 g, 产率 76.6%, 熔点 $112\sim 114^\circ\text{C}$; IR (KBr) ν : 2 982, 2 931, 2 867, 2 204, 1 623, 1 607, 1 552, 1 521, 1 478, 1 409, 1 331, 1 281, 1 208, 1 089, 1 030, 976, 835; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50~7.60(m, 3H), 7.30~7.38(d, 1H), 7.18~7.26(d, 2H), 7.09~7.16(m, H), 6.43~6.55(d, 2H), 2.49~2.70(m, 4H), 1.63~1.70(m, 4H), 0.83~0.95(t, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 164.2, 161.5, 141.7, 140.9,

134.6, 132.4, 130.2, 128.2, 123.9, 120.0, 118.9, 110.5, 109.3, 100.7, 95.2, 75.6, 36.9, 23.9, 13.9。

2-{4-[4-(4-丁基苯基)乙炔基-3-氟苯基]乙炔基}-1,3-二氟-5-丙基苯(IV c): 白色针状晶体 16.5 g, 产率 76.9%, 熔点 $89\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; IR (KBr) ν : 2 974, 2 923, 2 872, 2 213, 1 642, 1 615, 1 537, 1 516, 1 469, 1 413, 1 329, 1 283, 1 218, 1 096, 1 035, 984, 855; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.55~7.65(m, 3H), 7.29~7.39(d, 1H), 7.22~7.28(d, 2H), 7.10~7.20(m, H), 6.47~6.59(d, 2H), 2.53~2.66(m, 4H), 1.55~1.69(m, 4H), 1.25~1.37(m, 2H), 0.85~0.95(t, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 164.2, 161.5, 141.7, 140.9, 134.6, 132.4, 130.2, 128.2, 123.9, 120.0, 118.9, 110.5, 109.3, 100.7, 95.2, 75.6, 36.9, 23.9, 13.9。

2-{4-[4-(4-戊基苯基)乙炔基-3-氟苯基]乙炔基}-1,3-二氟-5-丙基苯(IV d): 白色针状晶体 16.7 g, 产率 75.5%, 熔点 $78\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; IR (KBr) ν : 2 983, 2 934, 2 869, 2 216, 1 639, 1 605, 1 542, 1 507, 1 458, 1 421, 1 321, 1 277, 1 209, 1 087, 1 041, 976, 838; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.60(m, 3H), 7.28~7.35(d, 1H), 7.17~7.26(d, 2H), 7.09~7.15(m, H), 6.60~6.65(d, 2H), 2.48~2.56(m, 4H), 1.59~1.67(m, 4H), 1.23~1.31(m, 4H), 0.90~0.97(t, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 163.8, 160.5, 142.7, 140.8, 133.7, 132.6, 130.3, 127.8, 124.2, 120.1, 119.2, 118.2, 110.7, 100.9, 94.6, 74.2, 38.1, 35.7, 30.9, 24.3, 22.7, 13.9。

2-{4-[4-(4-戊基苯基)乙炔基-3-氟苯基]乙炔基}-1,3-二氟-5-丁基苯(IV e): 白色针状晶体 17.2 g, 产率 75.2%, 熔点 $67\sim 69\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。IR (KBr) ν : 2 985, 2 936, 2 877, 2 206, 1 640, 1 612, 1 536, 1 511, 1 442, 1 413, 1 314, 1 265, 1 203, 1 095, 1 033, 956, 848; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.59~7.65(m, 3H), 7.27~7.35(d, 1H), 7.17~7.25(d, 2H), 7.10~7.15(m, H), 6.42~6.50(d, 2H), 2.53~2.59(m, 4H), 1.50~1.65(m, 4H), 1.25~1.32(m, 6H), 0.83~0.98(t, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 163.8, 161.5, 146.8, 144.1, 133.2, 131.7, 128.5, 124.0, 119.8, 118.4, 112.8, 111.2, 98.9, 96.8, 81.9,

79.2, 77.6, 37.9, 35.9, 30.9, 23.7, 22.5, 13.9。

2.4 目标化合物的 Δn 值测试

由中科院长春光学精密机械与物理研究所液晶光学课题组测试常温下将单个液晶化合物以质量分数 10.0% 溶解于商品液晶材料 9023 (石家庄诚志永华公司, $\lambda=589\text{ nm}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta n=0.237$) 来测定其 Δn 。将上述各种液晶溶液注入厚度 d 为 $7.76\pm 0.02\text{ mm}$ 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的 45° , 589 nm 的测试光垂直入射; 对平行液晶器件施加 $\pm 20\text{ V}$ 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, 根据位相亮度式^[5] 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 $d\Delta n$, 据 $d\Delta n$ 可计算出液晶溶液的 Δn , 通过 Guest-host 法外延出单个液晶化合物的 Δn 值^[18]。

3 结果与讨论

3.1 结构表征和物理性质测试

本文共合成了 5 个含氟三苯二炔类液晶化合物(IV a~IV e), 全合成总产率在 29% 左右。这些化合物通过 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR 谱图表征, 测试结果表明它们的结构完全正确。

目标化合物(IV a~IV e)的 DSC 测试谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 除 IV a 外, 其余化合物均先出现 1 个大的吸收峰, 峰值为其熔点, 此时化合物转变为向列相态, 温度升高, 出现 1 个小的吸收峰, 峰值为清亮点温度, 化合物由向列相转变为各向同性液体; 结合 POM 观察, IV a

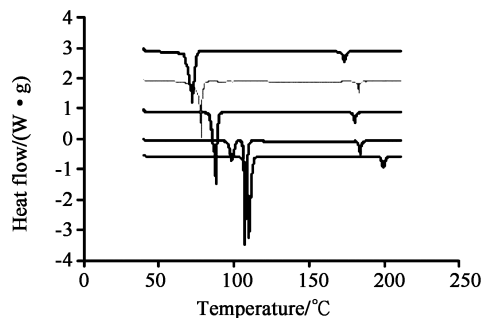
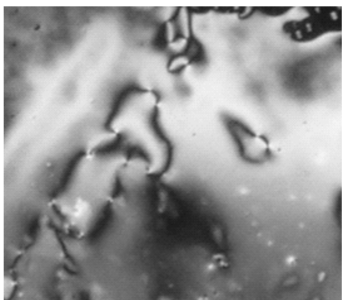


图2 目标化合物的差热分析图

Fig.2 DSC test results of target compounds (IV a~IV e)



在转变为向列相之前,出现 1 个小的吸收峰,峰值为其熔点,此时 IV a 转变为近晶相,温度升高,出现 1 个大的吸收峰,IV a 由近晶相转变为向列相。

图 3 是目标化合物 IV c 在偏光显微镜(POM)下的相态织构图照片(升温速率为 5 ℃/min)。由图 3 可以看出,化合物 IV c 具有向列相液晶态特点的纹影织构,因此 IV c 属于向列相液晶。

DSC 和双折射率测试所得数据如表 1 所示。

表 1 目标化合物 IV a~IV e 的物理性质

Tab.1 Properties of target compounds IV a~IV e

目标化合物			相变温度/℃ *	△TN/℃	Δn
IV a	n=3	m=2	C 98.63 S 107.25 N 184.75 I	77.5	0.538
IV b	n=3	m=3	C 110.92 N 199.40 I	88.48	0.554
IV c	n=3	m=4	C 87.99 N 180.07 I	92.08	0.498
IV d	n=3	m=5	C 77.97 N 183.75 I	105.78	0.485
IV e	n=4	m=5	C 72.12 N 173.21 I	101.09	0.472

注* C 为熔点,S 为近晶相变点,N 为向列相变点,I 为清亮点。

由表 1 可以看出,除化合物 IV a 外,其余目标化合物都只有向列相态,所有目标化合物的向列相温度范围都大于 77 ℃,且清亮点都在 170 ℃~200 ℃之间,双折射率均在 0.47 以上。

3.2 目标化合物的物理和液晶性质分析

3.2.1 熔点变化规律

当侧位带两个 F 取代的苯环上的末端烷基链(以下称为左侧末端烷基链)一致,没有 F 取代的苯环上的末端烷基链(以下称为右侧末端烷基链)不同时,随着右侧末端烷基链的增长,目标化

合物的熔点整体呈下降趋势,因为随着烷基链这种柔性基团的增长,分子间堆积程度变紧密,分子之间相互作用力减小,熔点降低(如图 4 所示);而且随着烷基链增长,熔点明显下降,IV e 的熔点(72.12 ℃)正好印证了这一变化规律。

3.2.2 清亮点分析

左侧烷基链一致,随着右侧末端烷基链的增长,清亮点的变化呈现出奇偶效应,偶数碳链液晶化合物的清亮点要高于奇数碳链液晶化合物的清亮点(如图 5 所示)。

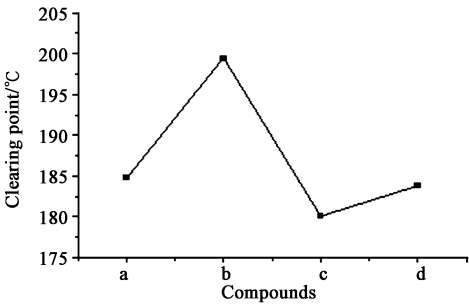
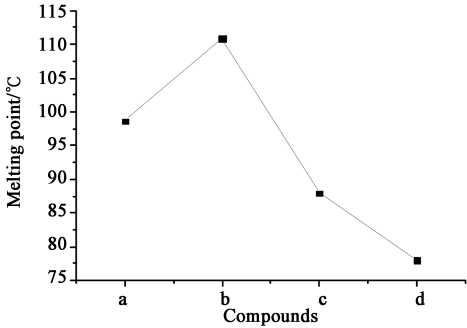


图 4 目标化合物(IV a~IV d)的熔点变化曲线图
Fig.4 Melting point diagram of target compounds (IV a~IV d)

图 5 目标化合物(IV a~IV d)的清亮点变化曲线图
Fig.5 Clearing point diagram of target compounds (IV a~IV d)

3.2.3 向列相温度范围讨论

左侧末端烷基链一致,随着右侧末端烷基链的增长,目标化合物的向列相温度范围逐渐变宽,这是因为随着烷基链的增长,分子长径比变大,压缩了近晶相,进而拓宽了向列相,使得目标分子所呈现的向列相温度范围变宽(如图6所示)。

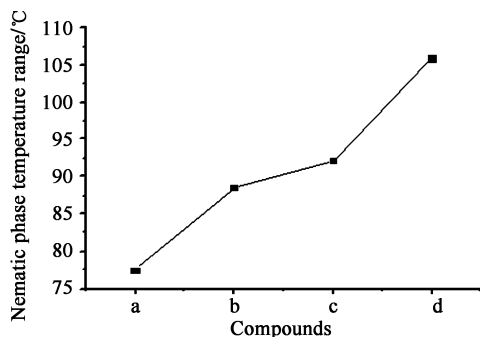


图6 目标化合物(IV a~IV d)的向列相温度范围变化曲线图

Fig. 6 Nematic phase temperature range diagram of target compounds (IV a~IV d)

随着右侧末端烷基链的增长,目标化合物的双折射率依次降低,因为在烷基链增长的同时,增加了分子的长度,进而降低了分子间的有序度和堆积度,使得单位体积下的液晶分子数减少,因此液晶化合物的双折射率降低。

通过以上所得液晶化合物的性质表征和结果分析,我们发现含氟三苯二炔类液晶化合物具有良好的液晶性质,同时随着两端烷基链的变化,性质也在发生着规律的变化,在接下来的研究过程中,我们会在该类化合物的末端基团上做深入研究,以期得到理化和光电性能更为理想的液晶化合物。

另外,将本实验合成的这些液晶化合物应用于混合高双折射率液晶材料组分中,可配制双折射率为0.42的混合液晶材料,可以用来提高液晶光学器件的响应速度,改善液晶光学器件性能。

4 结 论

本文合成了5个含氟三苯二炔类液晶化合物,经过IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR表征,结果表明这些化合物的结构完全正确;并具有低熔点(最低熔点达72°C)、较宽的向列相温度范围(宽达100°C左右)和较高的双折射率($\Delta n=0.472\sim0.554$),将这些液晶化合物应用于混合高双折射率液晶材料组分中,可以提高液晶光学器件的响应速度。因此,对于一些要求具有快速响应特性的液晶器件来说,这些液晶化合物非常适用。

参 考 文 献:

- [1] 高鸿锦,董友梅. 液晶与平板显示技术[M]. 北京:北京邮电大学出版社,2007.
Gao H J, Dong Y M. *Liquid Crystals and Flat Panel Display Technology* [M]. Beijing: Beijing University of Post and Telecommunications Press, 2007. (in Chinese)
- [2] Demus D, Goodbye J W, Gray G W, et al. *Handbook of Liquid Crystals* [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 2B: 835.
- [3] 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)
- [4] 连佳. 一维液晶光子晶体滤波器的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2009.
Lian J. Research of the one-dimensional photonic crystal filter [D]. Harbin: Habin Engineering University, 2009. (in Chinese)
- [5] 王新久. 液晶光学与液晶显示 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
Wang X J, *Liquid Crystal Optics and Liquid Crystal Display* [M]. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese)
- [6] 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 L S, et al. Synthesis and liquid crystal properties of isothiocyanate tolane compounds[J].

- Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(4):427-431. (in Chinese)
- [7] 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)
- [8] Chizu S, Kazunori I, Naoto K, *et al.* Synthesis and properties of some novel high birefringence phenylacetylene liquid crystal materials with lateral substitutes [J]. *Liquid Crystals*, 2001, 28(8):1375-1387.
- [9] Gauza S, Parish A, Wu S T, *et al.* Physical properties of laterally fluorinated isothiocyanato phenyl-tolane single liquid crystals components and mixtures [J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2008, 489:135-147.
- [10] Peer K. Fluorine in liquid crystal design for display applications [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 177: 29-36.
- [11] 徐海彬, 赵冬冬, 圣磊, 等. 液晶组合物及其应用: 中国, CN103320143A[P]. 2013.
Xu H B, Zhang D D, Sheng L, *et al.* Liquid crystal composition and its application: Chinese, CN103320143A[P], 2013. (in Chinese)
- [12] Schoenberg A, Bartoletti I, Heck R F. Palladium-catalyzed carbonalkoxylation of aryl, benzyl and vinylic halides [J]. *Journal Organic Chemistry*, 1974, 39(23):3318-3326.
- [13] 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.
Jin Z L, Zeng Y N, Zheng G L, *et al.* Liquid crystal compounds and mixtures with high birefringence: Chinese, CN1927856A[P]. 2007. (in Chinese)
- [14] Li J H, Liang Y, Xie Y X. Efficient palladium-catalyzed homo-coupling reaction and sonogashira cross-coupling reaction of terminal alkynes under aerobic conditions [J]. *J. Org. Chem.*, 2005, 70:4393-4396.
- [15] Li Z H, Wong M S. Synthesis and functional properties of enddendromizedo-ligo(9,9-diphenyl)fluorenes [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(7):1499-1502.
- [16] Leroux F R, Simon R, Nicod N. A highly efficient low temperature modification of the classical ullmann reaction [J]. *Letters in Organic Chemistry*, 2006, 10(3):948-954.
- [17] Takashi M, Yoshiaki S. Palladium-catalyzed sonogashira and hiyama reaction using phosphine-free hydrazone ligands [J]. *J. Org. Chem.*, 2006, 71:9499-9502.
- [18] Dunmur D, Fukuda A, Luckhurst G. *Physical Properties of Liquid Crystals; Nematics* [M]. London: the Institution of Electrical Engineers, 2001:515-517.

作者简介: 张智勇, (1965—), 男, 湖北武汉人, 教授, 博士生导师, 主要从事液晶材料的合成与性能研究。E-mail: zzy6211@126.com