文章编号:1007-2780(2011)04-0427-05

二苯乙炔基异硫氰酸酯的合成与液晶性质研究

彭增辉, 刘永刚, 姚丽双, 曹召良, 穆全全, 鲁兴海, 胡立发, 宣 丽*
(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室,吉林 长春 130033)

摘 要: 通过先偶联后还原的方法合成了 3 种具有氟取代的二苯乙炔基异硫氰酸酯化合物。液晶性质测试表明,这些材料均具有较高的 Δn 值,且随着分子中 π 电子共轭长度增加而变大,最大可达 0.576。将这些高 Δn 液晶化合物溶于商品炔类液晶材料,可提高其响应速度;其中苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯对器件响应性能的提升幅度最大。实验结果表明,二苯乙炔基异硫氰酸酯是一种具有高 Δn、低旋转黏度的快速液晶材料,在液晶空间光调制器件中具有一定的应用价值。

关 键 词: 液晶;二苯乙炔;异硫氰酸酯;合成;Δn;响应时间
中图分类号: O753^{+}.2 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3788/YJYXS20112604.0427

Synthesis and Liquid Crystal Properties of Isothiocyanate Tolane Compounds

PENG Zeng-hui, LIU Yong-gang, Yao Li-shuang, CAO Zhao-liang,
MU Quan-quan, LU Xing-hai, HU Li-fa, XUAN Li*
(*State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130033, *China*)

Abstract: Three types of LC materials with isothiocyanate tolane group were prepared via couple and electronation reaction. These LCs exhibit a high birefringence, and the Δn increased with conjugation length of π-electron, the maximal value among these LCs was 0.576. When these LCs were mixed in the commercial alkyne LCs respectively, the response performance of the device could be improved. These data demonstrates that the isothiocyanate tolane LCs have high Δn and low rotational viscosity, which can be used in the device of LC spatial modulator.

Key words: liquid crystals; tolane; isothiocyanate; synthesize; birefringence; response time

1 引 言

响应速度对于液晶器件(LCD)是一个至关重要的参数。在显示应用中,更快的响应速度意味着更好的显示效果[1],特别是在场序显示、3D 显示等高速显示系统中。除显示外,液晶器件还可以用作光阀、空间光调制器,在这些光学应用中更快的响应速度则意味着更好的系统性能和光学效果。

在位相型液晶空间光调制器应用中,液晶器件被制作成平行排列模式,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。此响应

收稿日期: 2011-03-10; 修订日期: 2011-03-30
基金项目: 国家自然科学基金(No. 50703039, No. 60736042);吉林省与中科院科技合作项目(No. 2008SYH0005);应用光学国家重点实验室主任基金
作者简介:彭增辉(1976-),男,河北石家庄人,博士,副研究员,主要从事快速液晶材料与器件、自组装膜体系等方向的研究。
*通讯联系人, E-mail: xuanli@ciomp.ac.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

时间可表述为：

$$\tau_{decay} = \gamma_1 d^2 / K_{11} \pi^2 \quad (1)$$

公式中 γ_1 为液晶材料的旋转黏度，d 为液晶盒的厚度，K_{11} 为展曲弹性常数。由上式可以看出，黏度越低、液晶盒厚度越薄则液晶器件的响应时间越短，响应速度越快。

液晶光学应用要求器件必须具有一定的调制量（$d\Delta n \geqslant 1\lambda$，$d$ 为液晶盒厚，Δn 为液晶材料的折射率差），只有这样才可使用位相包裹法扩展出多个波长的调制效果[2]。在这种器件中，如果提高液晶材料的 Δn 值，则在相同调制量下可以制备盒厚更小的液晶器件，这相当于间接地提高了器件的响应速度。材料研究发现，异硫氰酸酯（NCS）液晶具有较高 Δn 值和适中的旋转黏度[3]，适合用来制作光调制器。而二苯乙炔基 NCS 化合物具有更高的 Δn 值，能进一步提升器件的响应性能。Wu S T 等曾报道过这类液晶化合物的合成与液晶性质[4]。在制备此类液晶化合物的反应路线中，最重要的一步反应是 Sonogashira 偶联，即苯基乙炔与卤代苯胺偶联成胺基二苯乙炔。实际化学合成过程中，当带有胺基的溴苯参加偶联反应时，反应程度往往很低，Wu S T 在使用通常催化剂量[5] 150 倍的情况下，也仅获得了约 60% 的产率[4]。此外，反应效率低还使残存反应物与目标产物分离困难。

本文采用苯基乙炔与溴代硝基苯偶联再还原来制备胺基二苯乙炔，提高了反应产率，且副产物少。实验中，通过此方法合成了 3 种二苯乙炔基 NCS 化合物，并测试了它们的相变温度和 Δn 值。

2 实 验

2.1 材料的制备与合成

实验中所用试剂均为分析纯试剂，使用前未做特殊纯化处理。三乙胺、乙醇、甲苯、三氯甲烷为国药集团上海试剂公司产品；4-溴-2-氟-1-硝基苯、碘化亚铜、二（三苯基膦）二氯化钯、三苯基膦、三乙烯二胺、双（三氯甲基）碳酸酯、水合肼为 Alfa 公司产品；4-正丙基苯乙炔、4-乙基环己基苯乙炔、4-丙基联苯基乙炔来源于河北华锐公司。

二苯乙炔基异硫氰酸酯的合成路线如图 1 所示。

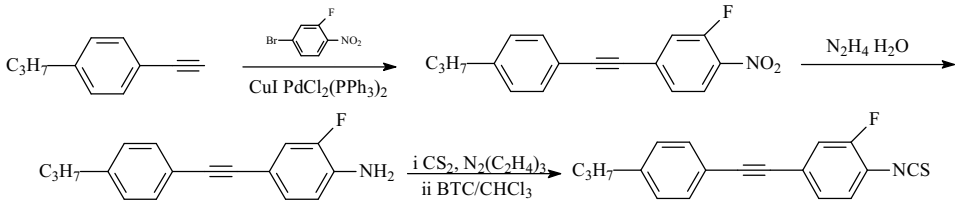

图 1 二苯乙炔基异硫氰酸酯的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of isothiocyanate tolane compounds

2.1.1 4′-丙基-3-氟-4-硝基-二苯乙炔

取 4-丙基苯乙炔 14.4 g（0.1 mol）、4-溴-2-氟-1-硝基苯 22.0 g（0.1 mol）、三乙胺 100 mL 放于烧瓶中，搅动使大部分的固体溶解。加入碘化亚铜 0.03 g、二（三苯基膦）二氯化钯 0.03 g、三苯基膦 0.06 g 作为催化剂，升温至 75 ℃，几分钟后即析出白色固体状三乙胺盐[5]，继续加热回流 1 h，趁热滤去生成的铵盐，得到微黄色溶液，静置冷却至室温。冷冻析出的晶体即为产物，产率为 85%。熔点 79.0 ℃，凝固点 55.0 ℃。

^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：0.952（t，3H，J = 14.4 Hz），1.651～1.689（m，2H），2.623（t，2H，J = 15.2 Hz），7.193～7.213（d，2H，J = 8.0 Hz），7.381～7.409（t，2H），7.455～7.475（d，2H，J = 8.0 Hz），8.050（t，1H，J = 16.4 Hz）。

2.1.2 4′-丙基-3-氟-4-胺基-二苯乙炔的合成

取第一步产物 14.2 g（0.05 mol）溶于 100 mL 乙醇中，加入 Pd/C 催化剂 0.5 g，水合肼 3.75 g（0.075 mol），加热回流 4 h。完成后先滤除黑色的 Pd/C 再旋蒸出溶剂，得到土黄色固体（或黏稠物），在石油醚/乙酸乙酯体系中重结晶得微黄色固体产物 11.2 g，熔点 52.0 ℃，产率 88%。

^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：0.956（t，3H，J = 14.0 Hz），1.618～1.710（m，2H），2.621（t，2H，J = 15.6 Hz），3.865（m，2H），6.800～6.821（d，1H，

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

J=8.4 Hz)，7.183～7.201(d，2H，J=7.2 Hz)，7.464～7.482 (d，2H，J=7.2 Hz)，7.773(m，1H)，8.096～8.117(d，1H，J=8.4 Hz)。

2.1.3　4′-丙基-3-氟-4-异硫腈酸酯-二苯乙炔(PTP(3F)$_3$NCS) 的合成

4′-丙基-3-氟-4-异硫腈酸酯-二苯乙炔(PTP(3F)$_3$NCS)参照文献[6-7]的方法合成。取上步产物约 8.4 g(0.033 mol)，溶于 60 mL 甲苯中，加入三乙烯二胺 11.2 g(100 mmol)。在搅动情况下加入 CS_2 7.6 g(100 mmol)，4 h 后瓶中溶液逐渐变得黏稠，继续搅动 24 h。过滤、真空干燥后得到固体中间产物 13.5 g。将中间产物溶于 30 mL $CHCl_3$ 中形成悬浊液，取双(三氯甲基)碳酸酯 3.3 g(0.011 mol)溶解于 10 mL $CHCl_3$，由恒压漏斗滴入上述溶液中，保持搅动 1 h。过滤得到浅黄色溶液，蒸出溶剂获得粗产物。采用柱色谱法分离，获得纯品，为白色固体结晶，产率 71%，HPLC 纯度为 98.5%。

采用同样的方法合成了液晶化合物 4′-乙基-3-氟-4-异硫腈酸酯-环己基二苯乙炔(CPTP(3F)2NCS)，4′-丙基-3-氟-4-异硫腈酸酯-苯基二苯乙炔(PPTP(3F)2NCS)，产物的相变点、Δn 值测试结果见表 1。

表 1　3 种二苯基乙炔 NCS 液晶化合物的红外、核磁数据与物理特性

Table 1　Physical properties and IR, NMR data of three kinds of isothiocyanate LC materials with tolane group

	IR (KBr)σ/cm^{-1}	NMR (400 MHz, $CDCl_3$)δ	Phase transition/℃	Δn
PTP (3F)3NCS	3 030 (Ar—H, ν), 2 952 (>CH_2, ν), 2 869 (>CH_2, ν), 2 212(C≡C, ν), 2 081(NCS, ν), 1 560, 1 517 (Ar, ν), 1 421, 1 207, 1 106, 960, 870	0.945 (t, 3H, J = 14.4 Hz), 1.604～1.697(m, 2H), 2.603(t, 2H, J=15.2 Hz), 7.156～7.176 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.244～7.297 (m, 2H), 7.423～7.443 (d, 2H, J = 8.0Hz), 7.773 (m, 1H), 8.225(m, 1H)	Cr 76.0 I	0.406
CPTP (3F)2NCS	3 028(Ar—H, ν), 2 931(>CH_2, ν), 2 852(>CH_2, ν), 2 211(C≡C, ν), 2 046 (NCS, ν), 1 558, 1 516 (Ar, ν), 1 422, 1 211, 1 104, 960, 874	0.915 (t, 3H, J = 14.4 Hz), 0.999～1.091 (m, 2H), 1.178～1.207 (m, 1H), 1.221～1.295 (m, 2H), 1.400～1.494(m, 2H), 1.880～1.910 (d, 4H, J=2.0 Hz), 2.452～2.513 (m, 1H), 7.117～7.156 (t, 1H, J = 15.6 Hz), 7.193～7.213 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.232～7.299 (m, 2H), 7.424～7.445 (d, 2H, J=8.4 Hz)	Cr 108.5 N 239.5 I	0.384
PPTP (3F)2NCS	3 029(Ar—H, ν), 2 968(>CH_2, ν), 2 208 (C≡C, ν), 2 106 (NCS, shoulder), 2 036 (NCS, ν), 1 597, 1 507(Ar, ν), 1 422, 1 209, 1 106, 960, 876	1.273 (t, 3H, J = 15.2 Hz), 2.716 (t, 2H, J = 19.2 Hz), 7.138～7.177 (t, 1H, J = 15.6 Hz), 7.270～7.331 (m, 5H), 7.526～7.545(d, 2H, J=7.6 Hz), 7.564～7.606 (m, 3H),	Cr 135.5 N 240.5 I	0.576

2.2　材料的液晶属性测试

材料的相变温度采用差热分析仪(CDR-4P，上海天平仪器厂)测定。常温下这 3 种液晶化合物为固体，将它们分别溶解于商品液晶材料 9023(炔类液晶，石家庄永生华清公司，λ=589 nm，20 ℃，Δn=0.254)来测定其液晶性质。将不同浓度的二苯乙炔基 NCS 液晶溶液注入厚度为 7.76±0.02 μm 的反平行取向液晶盒中，通过测定液晶混合物的 Δn 值来反推出液晶化合物的 Δn 值，具体实验方法和计算方法参见文献[8]。使用液晶参数综合测试仪(北方液晶中心，型号 LCT-5016C)测量混合液晶材料的响应速度，具体测试

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

方法为：已注入液晶材料的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°角，589 nm 的测试光垂直入射；对平行液晶器件施加饱和驱动电压 20.0 V，撤去电压时通过光电倍增管记录器件的亮度变化，根据亮度公式计算出各亮度对应的位相调制量，截取光延迟从 10%变化到 90%的时间即为响应时间。

3 结果与讨论

3.1 液晶材料的合成方法

苯基 NCS 化合物通常由苯胺中胺基转化为 NCS 基团而制成。对于二苯乙炔基 NCS 液晶材料，则应先制备带有胺基的二苯乙炔。Wu S T 采用 4-溴-2-氟苯胺与异丁炔醇进行 Sonogashira 偶联制备 3-氟-4-胺基-苯乙炔，再与溴代苯偶联制备胺基二苯乙炔[4]。从文献的产率数据可知，在使用通常催化剂量[5] 150 倍的情况下，4-溴-2-氟苯胺与异丁炔醇的偶联产率仅为～60%，这说明胺基溴苯并不容易发生 Sonogashira 偶联。实验中，我们采用 4-丙基苯乙炔与 4-溴-2-氟-1-硝基苯进行偶联反应，再还原制备胺基二苯基乙炔。偶联反应在 1 h 后达到平衡，反应率大于 95%，远高于对溴苯胺的反应程度。Sonogashira 偶联的反应历程见图 2[9]，溴代苯先与三苯基膦钯反应生成配合物，在此反应步骤中涉及到溴自由基的离去，当对位的取代基为硝基等吸电子基团时，溴自由基更容易离去，反应进一步向产物方向拉动。在下一步反应中，水合肼对硝基产物的还原也较为彻底，产率为 88%。这种先偶联再还原的反应路线虽然增加了化学反应的步骤，但反应效率大大提高，产物分离更加容易，催化剂用量更少更经济。

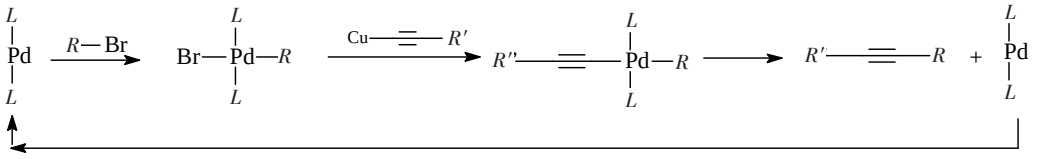

图 2 三苯基膦钯催化下的 Sonogashira 偶联反应示意图（L 为配体三苯基膦）

Fig. 2 Mechanism of Sonogashira reaction under trans-dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II) as catalyst

3.2 液晶化合物的物理性质

首先，采用 guest-host 法测定了液晶化合物的 Δn 值。3 种液晶化合物的 Δn 值详见表 1。这 3 种化合物都具有二苯基乙炔 NCS 基团，π 电子的共轭长度大于普通的炔类液晶，故 Δn 值较大，其中 Δn 值最小的 CPTP(3F)2NCS 也有 0.384。CPTP(3F)2NCS 的 Δn 值相对较小，是因为其环己基的取代基不能增加共轭长度，由于其反式环己烷的构型不在同一个平面内，造成了该材料的堆积密度较低，因而它的 Δn 值小于其他两种化合物。而 PPTP(3F)2NCS 由于共轭体系长度最长，Δn 值最高，高达 0.576。

将 3 种液晶化合物溶解于炔类液晶 9023 体系，形成不同浓度的液晶混合物，将一系列浓度的液晶分别注入厚度均为 7.76 μm 的平行液晶盒，测定这些液晶盒的响应时间，测试结果和变化趋势见图 3。从图 3 可以看出，随着联苯炔 NCS 液晶混合浓度的增大，响应时间大体上呈现减小的趋势。由公式(1)可知，在 d 相同的情况下，器件的响应时间与液晶材料的黏度因子 γ_1/K_{11} 呈正比；

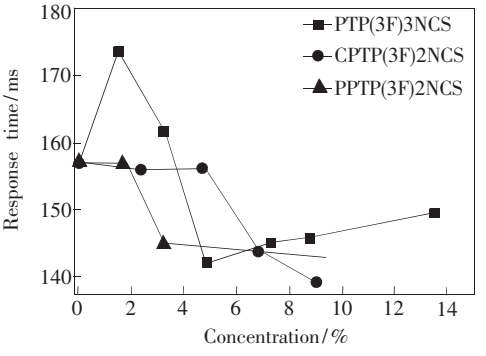

图 3 3 种液晶化合物掺入浓度对器件响应时间（同等盒厚）的影响

Fig. 3 Response time depending on concentration of three types of LC materials

所以响应时间的减小表明材料的 γ_1/K_{11} 值变小了。其物理机理为：商品炔类液晶化合物的两个端基均为烷烃链，而联苯炔类 NCS 液晶的其中一个端基为 NCS 基团，NCS 基团间的相互作用力小，且没有烷烃链间的缠结作用，具有更小的黏

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

度。因此，当其与高黏度的 9023 混合时，溶液的旋转黏度随着混合浓度的增加呈现下降的趋势[8]。在实际测试过程中发现，液晶化合物 CPTP(3F)2NCS、PPTP(3F)2NCS 在 9023 中最多溶解 10%，故没有进行更高浓度的条件实验。

从公式(1)可知，响应速度不仅受到 γ_1/K_{11} 的影响，还受液晶盒厚度 d 的影响。若在同等调制量下，液晶材料的 Δn 值升高，则 d 减小，响应时间变小。图 4 给出了器件调制量归一化为 1π 后，3 种液晶材料不同浓度下的响应时间曲线。图中

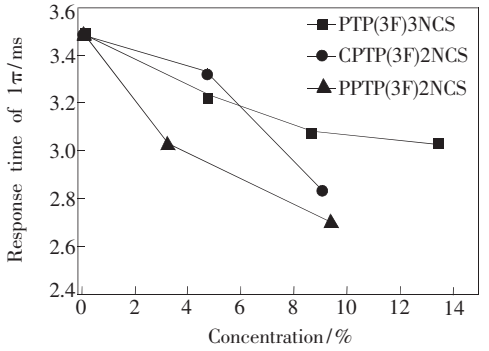

图 4　液晶盒厚度归一化为对应 1π 调制量时器件的响应时间

Fig. 4　Response time of 1π modulation depending on the concentration of LCs

“0%”对应的值为未掺入二苯乙炔 NCS 材料时，9023 液晶的响应时间，归一化后为～3.5 ms。从图中可以看出，随着二苯乙炔 NCS 材料掺入量的增加，响应时间缩短、响应速度逐渐提高，其中液晶单体化合物 PPTP(3F)2NCS 对于响应速度的提升最为明显，当其浓度约为 10%时提高幅度约为 23%；该速度的提升得益于加入液晶化合物后黏度因子 γ_1/K_{11} 的降低以及液晶溶液 Δn 的升高。相对而言，其他两种液晶化合物对 9023 响应速度的提升幅度略小，这与它们的 Δn 值相对较小有关。

4　结　　论

采用苯炔与对溴硝基苯进行 Sonogashira 偶联再还原的方法制备了 3 种二苯乙炔基 NCS 液晶化合物，该反应路线虽然增加了一步反应，但相比直接偶联产率提高且产物分离容易。合成的 3 种材料都具有较高的 Δn 值，最大为 0.576。将这 3 种液晶化合物溶于商品炔类液晶，可不同幅度地降低液晶材料的黏度因子 γ_1/K_{11}，提高响应速度。液晶材料 PPTP(3F)2NCS 对归一化调制量的响应速度提升最为明显，为 23%。

参　考　文　献：

[1] 高鸿锦，董友梅. 液晶与平板显示技术[M]. 第一版. 北京：北京邮电大学出版社，2007.

[2] Mu Q Q，Cao Z L，Peng Z H，*et al*. Modal interaction matrix measurement for liquid-crystal corrector：precision evaluation[J]. *Optics Express*，2009，17(11)：9330-9336.

[3] 彭增辉，刘永刚，曹召良，等. 含氟双环 NCS 液晶的合成与性质研究[J]. 液晶与显示，2010，25(5)：622-625.

[4] Catanescu C，Wu S，Chien L. Tailoring the physical properties of some high birefringence isothiocyanato-based liquid crystals[J]. *Liquid Crystals*，2004，31(4)：541-555.

[5] Sabourin E T，Onopchenko A. A convenient synthesis of 4-ethynylphthalic anhydride via 2-methyl-butynn-2-ol[J]. *J. Org. Chem.*，1983，48(25)：5135-5137.

[6] 杜晓华，许响生，傅幼锋，等. 非硫光气法合成一些难合成的芳基异硫氰酸酯[J]. 农药，2004，43(2)：78-79.

[7] 彭增辉，张然，刘永刚，等. 双环 NCS 液晶的合成与性质研究[J]. 液晶与显示，2009，24(5)：630-634.

[8] Dunmur D，Fukuda A，Luckhurst G. *Physical Properties of Liquid Crystals：Nematics*[M]. London：the Institution of Electrical Engineers，2001.

[9] Chinchilla R，Najera C. The Sonogashira reaction：a booming methodology in synthetic organic chemistry[J]. *Chem. Rev.*，2007，107：874-922.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net