文章编号:1007-2780(2015)01-0032-07

单氟取代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯的合成与液晶性质研究

闵 林[1,2],姚丽双[1],王玉坤[1],王少鑫[1],刘永刚[1],彭增辉[1]*,宣 丽[1]
(1. 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;
2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:为了满足液晶光学器件快速响应的要求,采用有机合成方法获得了 6 种单氟取代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯类液晶化合物。首先用 IR 和 1HNMR 对 6 种单氟取代液晶化合物的结构进行了表征,其次通过差热分析对其相变温度进行了测试,利用液晶综合参数测试仪对其液晶性能进行了研究。红外和核磁图谱表明合成的化合物即为目标化合物;差热分析获知这些化合物 90 ℃左右进入液晶相,并且氟取代位置在与异硫氰酸酯基相连苯环的 2 号位置时有相对较低的熔点,最低的熔点可达到 83.4℃;液晶综合参数测试结果表明这 6 种化合物的 Δn 值为 0.432~0.681,同时氟取代位置在与异硫氰酸酯基相连苯环的 3 号位置时有相对更佳的响应性能。这些化合物在制备快速响应液晶光学器件中可能会有潜在的应用价值。

关 键 词:单氟取代;液晶;Δn;快速响应;响应性能
中图分类号:O753$^+$.2 **文献标识码**:A **doi**:10.3788/YJYXS20153001.0032

Synthesis and properties of monofluoro substituted isothiocyanate phenyl-tolane liquid crystals

MIN Lin[1,2], YAO Li-shuang[1], WANG Yu-kun[1], WANG Shao-xin[1],
LIU Yong-gang[1], PENG Zeng-hui[1]*, XUAN Li[1]

(1. *State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun* 130033, *China*;
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: In order to obtain fast response liquid crystal optics devices, six kinds of single fluorinated isothiocyanate phenyl-tolane liquid crystal compounds were synthesized via couple reaction and reduction. Δn value of these LCs is very high, about 0.432~0.681. IR and HNMR spectrograms indicated that the structure was correct. DSC test results showed that these LCs became into liquid crystal phase at about 90 ℃. When these LC compounds were mixed in the commercial alkyne LCs respectively, the LCs compounds with its fluorine atom at 2 position exhibited low viscosity, but the LCs compounds with its fluorine atom at 3 position had better figure of merit. Of course, these LCs compounds could be used in the LC optics devices.

收稿日期:2014-06-05;**修订日期**:2014-07-16.
基金项目:国家自然科学基金(No. 61378075, No. 61377032)
* **通信联系人**, E-mail: peng@ciomp.ac.cn

Key words: single fluorinated; liquid crystal; Δn; fast response; figure of merit

1 引　　言

液晶材料广泛应用于显示领域的同时，也可应用到其他领域，如光束偏转器、可调谐棱镜、场序显示器、空间光调制器、红外场景生成器等液晶光学器件领域[1]。这些液晶光学器件的应用通常对响应速度有较高要求。提高液晶材料的响应速度是提高液晶光学器件响应速度的有效方法之一，因此提高液晶材料的响应速度是制备快速响应液晶器件的前提，液晶材料研究的焦点。

液晶材料的响应时间取决于撤销电压之后的下降时间[2]，与液晶盒厚和液晶材料的黏度相关。液晶光学应用中要求液晶材料响应时间短的同时一般还要求器件具有特定的调制量，才能获得较好的调制效果[3]。综合考虑调制量和响应时间短的前提下，对液晶材料的物理特性要求即为 Wu S T 等[4]曾详细描述的高 Δn 和低黏度。

目前为止，液晶材料研究发现苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯类液晶材料具有相对较高的 Δn 值和相对较低的黏度，而通过对氟原子和氢原子电负性的分析可知，氟原子取代氢原子有利于进一步降低化合物的黏度。在前人的工作中也多有论述氟取代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯类液晶化合物的合成过程及液晶性质[5-9]，不同取代氟原子个数对液晶材料性能的影响[10]等。本文中，采用有机化学方法合成了 6 种与异硫氰酸酯基团相连最近的苯环上不同位置单氟取代的苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯类液晶化合物，IR 和 ^{1}HNMR 表明合成的化合物即为目标产物。差热分析得到液晶化合物的相变温度，液晶参数综合测试获得目标化合物溶于商品炔类 9023 液晶材料后的液晶性能。

2 实　　验

2.1 实验所用仪器和试剂

实验所用仪器有电子天平（赛多利斯仪器系统有限公司），400M 核磁共振仪（TMS 作为内标，$CDCl_3$ 为溶剂），FTS3000 型红外光谱仪（Bio-Rad Co.），Q2000 型差热分析仪（美国 TA 公司），液晶综合参数测试仪。

实验中所用试剂均为分析纯试剂，使用前未经纯化处理。乙酸乙酯、三乙胺、乙醇、铁粉、甲苯、三氯甲烷为国药集团上海试剂公司产品；4-溴-2-氟硝基苯、4-溴-3-氟硝基苯、碘化亚铜、双三苯基膦二氯化钯、三苯基膦、三乙烯二胺、双三氯甲基碳酸酯为 Alfa 试剂公司产品；4′-正丙基联苯基乙炔、4′-正丁基联苯基乙炔、4′-正戊基联苯基乙炔为石家庄华锐科技有限公司产品。

2.2 材料的制备

合成过程如图 1 所示。

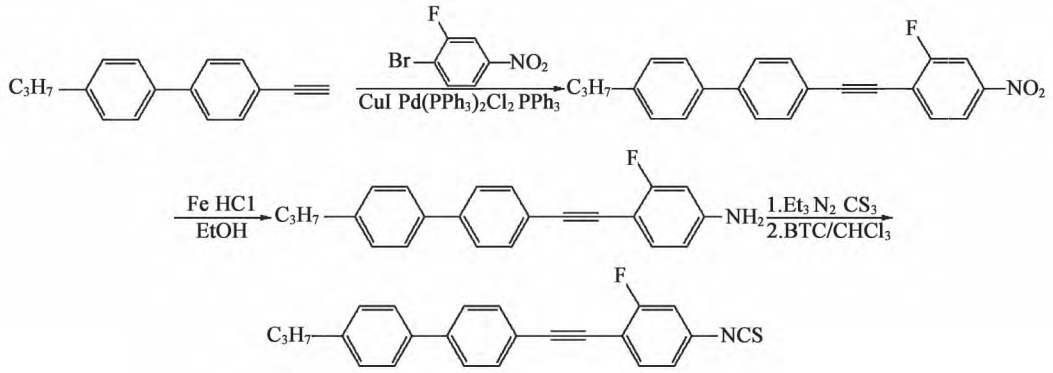


图 1　4′-正丙基-2-氟-4-异硫氰酸酯-苯基二苯乙炔的合成过程

Fig. 1　Synthesis of 4′-n-propyl-2-fluorinated-4-isothiocyanate-phenyl-tolane compound

2.2.1 4′-正丙基-2-氟-4-硝基-苯基二苯乙炔的合成

在安装有冷凝管和氮气保护装置的 250 mL 三口瓶中放入 4-正丙基联苯乙炔 11.00 g(0.05 mol),4-溴-3-氟硝基苯 11.00 g(0.05 mol),三乙胺 150 mL,磁子,开动搅拌至固体溶解。再向其中加入碘化亚铜 0.015 g,双三苯基膦二氯化钯 0.015 g,三苯基膦 0.031 g 作为催化剂,通入高纯氮气保护反应体系。在通入高纯氮气 30min 后开始升温,控温 75 ℃,反应 3 h。有沉淀生成,趁热过滤,冷冻析出晶体,过滤即得 4′-正丙基-2-氟-4-硝基-苯基二苯乙炔,产率 60%,未作纯化处理直接用于下一步。

2.2.2 4′-正丙基-2-氟-4-氨基-苯基二苯乙炔的合成

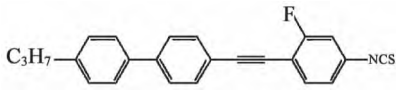
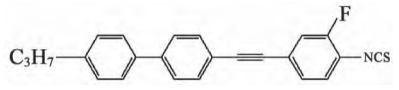
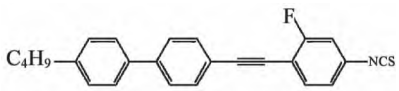
在 250 mL 圆底烧瓶中放入 4′-正丙基-2-氟-4-硝基-苯基二苯乙炔 10.77 g(0.03 mol),铁粉 10.08 g(0.18 mol),2 mol·L^{-1} HCl 10 mL,磁子。开动搅拌,开始升温,控温 80 ℃,加热回流,反应 9 h。乙酸乙酯萃取和去离子水洗涤,无水 $MgSO_4$ 干燥过夜,过滤,去掉溶剂乙酸乙酯,得 4′-正丙基-2-氟-4-氨基-苯基二苯乙炔粗产物,未经纯化处理直接进行下一步,产率 90%。

2.2.3 4′-正丙基-2-氟-4-异硫氰酸酯基-苯基二苯乙炔的合成

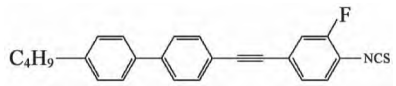
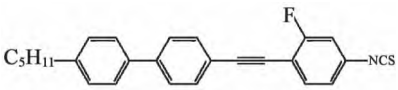
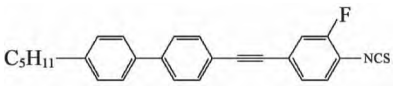
在 250 mL 锥形瓶中放入 4′-正丙基-2-氟-4-氨基-苯基二苯乙炔 6.30 g (0.02 mol)和 40 mL 甲苯,在搅拌的情况下加入三乙烯二胺 6.72 g (0.06 mol)和二硫化碳 4.56 g(0.06 mol),3 h 后反应瓶中溶液逐渐变得粘稠,搅拌 72 h,抽滤,滤渣晾干,得中间产物。将中间产物溶于 20 mL 三氯甲烷中,经恒压滴液漏斗向其中加入双三氯甲基碳酸酯 2.00 g(0.006 7 mol)和三氯甲烷 10 mL,保持搅拌 5 h,抽滤,滤液蒸干去掉溶剂得到粗产物,经硅胶柱色谱分离,石油醚洗脱,最后得到白色晶体。采用同样的方法合成了其他 5 种单氟取代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯液晶化合物。这 6 种液晶化合物 HNMR 测试结果和液晶物理特性如表 1 所示。

表 1 6 种单氟取代异硫氰酸酯液晶化合物 HNMR 数据和物理特性

Tab.1 NMR data and physical properties of the single fluorinated isothiocyanate LC materials

ID No	Molecule structure	NMR(400MHz,$CDCl_3$,δ/ppm)	Phase transition/℃	Δε	Δn
C3-F2		0.979(t, 3H, J=14.8 Hz), 1.634~1.717(m, 2H), 2.641 (t, 2H, J=15.2 Hz), 6.973~7.028(m, 2H), 7.476(s,1H), 7.496(m, 1H), 7.496 (m, 1H), 7.539 (m, 2H) 7.597(s, 3H), 7.660(m, 1H)	Cr 136.2 S 187.1	14.5	0.681
C3-F3		0.960~0.997(t, 3H, J=14.8 Hz) 1.642~1.679(m, 2H, J=14.8 Hz), 2.621~2.659(t, 2H, J=15.2 Hz), 7.137~7.177(t, 1H), 7.279(S, 2H), 7.327~7.330 (d, 1H, J=1.2 Hz), 7.518~7.538 (d, 2H, J=8 Hz), 7.578~7.607 (m, 4H) 7.651(s, 1H)	Cr 137.7 S 164.3	15.1	0.653
C4-F2		0.935~0.971(t, 3H, J=14.4 Hz), 0.367~1.422(m, 2H), 1.606~1.681(m, 2H), 2.644~2.682(t, 2H, J=15.2 Hz), 6.977~7.031(m, 2H,), 7.28(s, 2H), 7.476~7.479 (d, 1H, J=8 Hz), 7.517~7.537 (d, 2H, J=8 Hz), 7.597(s, 4H)	Cr 93.5 S 106 N	15.7	0.552

续　表

C4-F3		0.935～0.972(t，3H，J=14.8 Hz)，1.368～1.423(m，2H)，1.606～1.682(m，2H)，2.644～2.683(t，2H，J=15.6 Hz)，7.135～7.175(t，1H)，7.282(s，2H)，7.326～7.330(m，2H)，7.515～7.556(d，2H，J=16.4 Hz)，7.556～(m，4H)	Cr 140.65 S 181.4 N	16.2　0.550
C5-F2		0.896～0.927(t，3H，J=12.4 Hz)，1.354～1.370(s，4H)，1.658(s，2H)，2.633～2.672(t，2H，J=15.6 Hz)，6.976～7.030(m，2H)，7.279(s，2H)，7.476～7.496(m，1H)，7.517～7.537(d，2H，J=8Hz)，7.597(s，4H)	Cr 83.4 S 111.2 N 206.8	13.7　0.511
C5-F3		0.896～0.912(s，3H)，1.354～1.371(s，4H)，1.641～1.658(m，2H)，2.634～2.672(m，2H)，7.136～7.176(t，1H，J=16 Hz)，7.280(s，2H)，7.301～7.327(m，1H)，7.516～7.536(d，2H，J=8Hz) 7.557～7.607(m，4H)，7.651(s，1H)	Cr 137.4 S 142.4 N 189.90	14.0　0.432

* C3-F2、C3-F3 液晶化合物在 9023 炔类液晶材料中的溶解度仅可达到 5%，Δn 值为质量分数为 5%的条件下测得；C4-F2、C4-F3、C5-F2、C5-F3 四种液晶化合物在 9023 炔类液晶材料中的溶解度可达到 10%，Δn 值为质量分数为 10%的条件下测得。

2.3　材料液晶性能测试

2.3.1　液晶化合物相变温度的测试

液晶相变温度采用差热分析仪测定，在高纯氮气的保护下，2-3 mg 液晶化合物样品经程序升温测得差热分析谱图，差热分析谱图经软件处理后得到相变温度。因人工处理存在个体差异，会在一定程度上造成误差。

2.3.2　Δn 值和响应时间的测定

常温下将液晶化合物样品以 10%的质量分数溶解于商品液晶材料 9023 炔类液晶中测定液晶的 Δn 值(C3-F2、C3-F3 液晶化合物在 9023 炔类液晶材料中的溶解度仅可达到 5%，Δn 值为质量分数为 5%的条件下测得)。将上述液晶混合物注入到厚度(5.15±0.03)μm 的反平行液晶盒中，放置一段时间后，将液晶盒放置在起偏器和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(如下图 2 所示)。

对液晶盒施加±7.5 V 驱动电压，撤去电压时光电倍增管记录液晶盒上光强度的变化，根据光强度的变化计算出各个光强度对应的相位调制量[11]，截取从撤去电压后相位调制量变化 10%到 90%之间的时间即为液晶盒的响应时间[11]。根据光强度变化的曲线图即可推导出 Δn 值[12]。由响应时间可求得黏弹系数，已知黏弹系数和 Δn 值即可得到一液晶材料的响应性能 FOM 值。

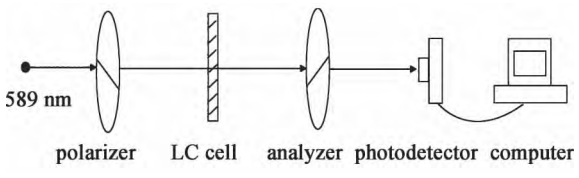


图 2　测定 Δn 值和响应时间的光路图

Fig. 2　Optical path of testing Δn value and response time

3 结果与讨论

3.1 单种液晶化合物物的液晶性质

图 3 为 6 种液晶化合物的差热分析谱图。从图中可以看出，氟原子在 2 位置时，液晶化合物的熔点比氟原子在 3 位置时的熔点低，这是因为氟原子在 2 位置时能有效地与苯环上相连的炔键形成 p-π 共轭，增大了电子的离域化范围，使分子内部作用力增强分子间作用力减弱，从而熔点降低。而氟原子在 3 位置时，氟原子与苯环上相连的炔键形成 p-π 共轭的程度减弱，而同时又不能与苯环相连的异硫氰酸酯基形成共轭，致使氟原子外层电子离域化减弱，增加了分子间的作用力，熔点相应升高。从液晶光学器件的应用上看，更多的是要求在室温下能很好的应用，因此这种氟原子在 2 位置的异硫氰酸酯类液晶分子能更好的满足实用化的要求。

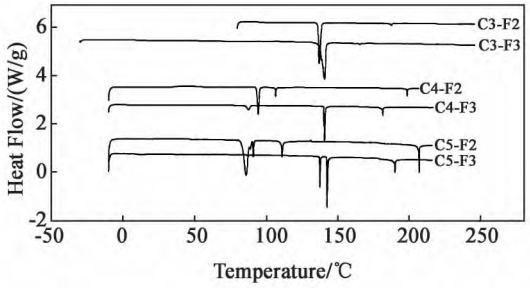


图 3 6 种液晶化合物的差热分析谱图

Fig. 3 DSC test results of six kinds of LC compounds

3.2 液晶化合物的响应性能

图 4 为 6 种单氟取代的苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯化合物以质量分数 10%(C3-F2、C3-F3 液晶化合物在 9023 炔类液晶材料中的浓度仅可达到 5%，实验在 5%的浓度条件下进行)的比例溶于商品炔类液晶 9023 中，通过响应时间的测试获得的黏弹系数。

由图 4 的结果可以看出 6 种单氟取代的液晶材料溶入到 9023 液晶材料后的液晶黏弹系数变化规律为：

$$\text{C5-F3} < \text{C3-F2} < \text{C3-F3} < 9023 \sim \text{C5-F2} < \text{C4-F3} < \text{C4-F2}$$

结果表明：在 9023 商品液晶材料中掺入质量分数为 10%(C3-F2、C3-F3 的质量分数为 5%)的单氟取代液晶材料后，C5-F3 、C3-F2 、C3-F3 的 9023 混合液晶材料较 100%的 9023 商品液晶材料黏弹系数分别降低了 6.8%、1.9%和 1.3%；碳原子数为 4、5 时，氟原子在 3 位置的液晶材料的黏度低于氟原子在 2 位置的液晶材料，原因可能是氟原子在 3 位置的液晶材料极化度大于氟原子在 2 位置的液晶材料。当然向列相液晶材料的黏度是相当复杂的[13]，更明细的机理尚不清楚。

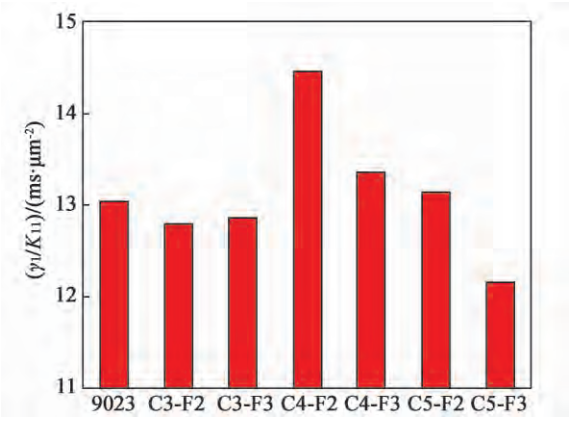


图 4 6 种液晶化合物溶于商品液晶 9023 后的黏弹系数

Fig. 4 Visco-elastic coefficient of LC dissolved in commercial LC materials

将 γ_1/K_{11} 和 Δn 值代入下式[4]：

$$\text{FoM} = K_{11}\Delta n^2/\gamma_1. \quad (1)$$

即可求出单氟取代液晶材料溶于商品 9023 炔类液晶材料后的响应性能 FoM 值。图 5 给出了求

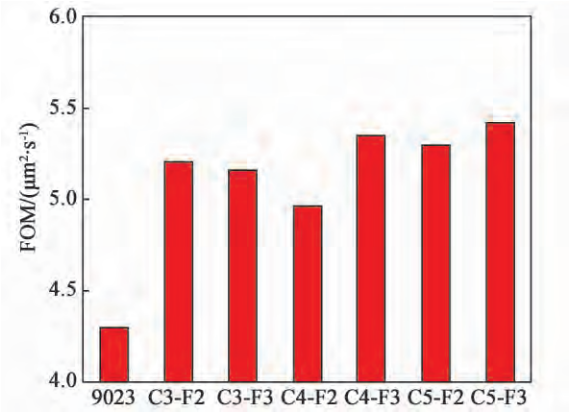


图 5 6 种液晶化合物溶于商品液晶材料 9023 后响应性能

Fig. 5 FoM value of LC dissolved in commercial LC material

得的 FoM 值的结果，从图中可以看出掺入单氟取代的液晶材料响应性能高于 100% 的商品 9023 炔类液晶材料 14%～24%。其中端基为 3 个碳原子的碳链时，氟原子在 2 位置和 3 位置时响应性能变化不大；端基为 4、5 个碳原子的碳链时，氟原子在 2 位置的液晶材料响应性能低于氟原子在 3 位置的液晶材料，原因是氟原子在 2 位置和氟原子在 3 位置时 Δn 值几乎相等的同时氟原子在 3 位置的液晶材料具有相对低的黏度，综合结果即为液晶响应性能较高。

4　结　　论

通过先偶联后还原的方法合成了 6 种单氟取代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯类液晶化合物。Δn 值为 0.432～0.681，并且氟原子的位置对液晶材料的 Δn 值影响不大。差热分析谱图显示 90℃左右进入液晶相。其中氟取代位置在 3 位置时有相对较低的黏度，综合考虑黏度和 Δn 值的影响后得知氟原子在 3 位置的液晶材料响应性能比氟原子在 2 位置的液晶材料响应性能高。

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，2007：10-25.
Gao H J, Dong Y M. *Liquid Crystal and Technology of Panel Display* [M]. Beijing: Beijing Post and Telecommunications University Press, 2007: 10-25. (in Chinese)

[2] Peng Z H, Liu Y G, Cao Z L, *et al*. Fast response property of low-viscosity difluoroocymetylene bridged liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2013, 40(1): 91-96.

[3] 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.

[4] Gauza S, Wang H, Wen C, *et al*. High birefringence isothiocyanato tolane liquid crystals [J]. *Jpn. J Appl. Phys*, 2004, 42: 3463-3466.

[5] Carmen O C, Wu S T, Chien L C, *et al*. Tailoring the physical properties of some high birefringerce isothiocyanato-based liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2004, 31(4): 541-555.

[6] 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.
Peng Z H, Liu Y G, Cao Z L, *et al*. Synthesis and properties of dicyclo-fluorinated liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 25(5): 622-625. (in Chinese)

[7] Otilia C, Chien L C. High birefringence difluoroisothiocyanate biphenyl tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2006, 33(1): 115-120.

[8] 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 properties of isothiocyanate tolane liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(4): 427-431. (in Chinese)

[9] Song Q, Sebastian G, Wu S T, *et al*. High birefringence lateral difluoro phenyl tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2010, 37(2): 139-147.

[10] 彭增辉，姚丽双，穆全全，等. 氟代苯基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，2013，28(4)：479-483.
Peng Z H, Yao L S, Mu Q Q, *et al*. Synthesis and properties of fluorinated isothiocyanate Phenyl-Tolane liquid crystals[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(4): 479-483. (in Chinese)

[11] 黄子强. 液晶显示原理[M]. 北京：国防工业出版社，2007：142-144.
Huang Z Q. *Principle of Liquid Crystal Display* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 142-144. (in Chinese)

[12] 胡红斌. 液晶波前校正器的过驱动研究[D]. 长春：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所，2013.
Hu H B. *Research of overdring of the liquid crystal wavefront corrector* [D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2013. (in Chinese)
[13] 王良御，廖松生. 液晶化学[M]. 北京：科学出版社，1988：74-78.
Wang L Y, Liao S S. *Chemistry of Liquid Crystal* [M]. Beijing: Beijing: Science Press, 1988: 74-78. (in Chinese)

作者简介：闵林(1988－)，女，湖北黄冈人，硕士研究生，主要从事快速响应液晶材料合成与性质的研究。E-mail：minlin1988723@sina.cn

电子薄膜与集成器件国家重点实验室中山分室

电子薄膜与集成器件国家重点实验室中山分室是由电子薄膜与集成器件国家重点实验室与电子科技大学中山学院于 2012 **年** 3 **月** 28 **日签约共建实验室，旨在推动作为中山市支柱产业之一的半导体照明产业集群的发展，为全市半导体照明产业提供公共科技服务平台，在新技术、新工艺两个方面为企业提供深层次的研发支撑，并为国家重点实验室科研成果的产业化提供有效的对接。**

电子薄膜与集成器件国家重点实验室中山分室以广东省特别是中山市半导体照明产业需求为导向，快速推进半导体照明核心科技成果向中山市转化；有效的形成产业共性技术研发支撑平台，为产业发展提供必要的前沿技术储备和强大的技术支撑；同时通过具有国际视野和国际水平研发团队的进驻，为中山市 LED－OLED **产业领域高级技术人才的培养提供直接帮助。目前实验室在薄膜器材照明技术、**LED **照明封装核心技术以及** OLED **新型照明显示光源及其产业化技术等方面开展研发工作，在探索性和前瞻性研究领域开展有机薄膜太阳能器件、**FED/FEA、PDP **和大电流阴极的研究。**



实验楼



实验设备

地址：广东省中山市石岐区学院路 1 **号电子科技大学中山学院实验楼** A506
邮编：528402
电话：0760-88365345(**邓春健**)
邮箱：dengcj80@126.com