

文章编号: 1007-2780(2013)04-0501-09

2,3,5,6-全氟亚苯基在液晶分子设计及合成上的应用

戴修文¹, 蔡良珍¹, 闻建勋^{2*}

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237, E-mail: daixiuwen2009@126.com;

2. 上海天问化学有限公司, 上海 200232)

摘 要: 设计并合成了两类含氟液晶化合物, 分别为 4-[(4-烷氧基 2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(4-烷氧基)苯酯和 4-[(4-烷氧基 2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(4-烷氧基)苯酯, 前者由于将全氟苯环引入了二苯乙炔结构中, 所以具有高双折射率和低的黏度, 且耐热性好, 可作为自适应光学系统空间光调制器液晶材料; 后者引入亚乙基结构使分子的双折射率很小且黏度更低, 可作为 TFT-LCD 混合液晶材料中的减黏部分。两个目标化合物分别是通过 sonogashira 交叉偶联反应和钯催化加氢还原反应获得。

关 键 词: 含氟液晶; 二苯乙炔; 亚乙基; 自适应光学系统

中图分类号: O753+.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132804.0501

Applications of 2,3,5,6-Tetrafluorophenylene in Design and Synthesis of Liquid Crystal Molecules

DAI Xiu-wen¹, CAI Liang-zhen¹, WEN Jian-xun^{2*}

(1. School of Chemistry Engineering, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China, E-mail: daixiuwen2009@126.com;

2. Shanghai Tianwen Chemical Corporation, Shanghai 200232, China)

Abstract: two kinds of fluorinated liquid crystal compounds were synthesized: 4-n-alkoxyphenyl 4-[(4-n-alkoxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl) ethynyl]benzoates and 4-n-alkoxyphenyl 4-[(4-n-alkoxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl) ethyl] benzoates. Due to introducing 1,4-perfluorophenylene to molecular structure of diphenyl acetylene in the first compounds, it could be used in adaptive system like as application in construction of spatial light modulator because of the high birfringence, low rotational viscosity and thermal stability. The liquid crystal compounds with ethylidene bridge could satisfy the requirements of a low viscosity component in TFT-LCD because of the low birfringence and low viscosity. Two target compounds were synthesized by sonogashira reaction and then Pd/C catalytic hydrogenation.

Key words: fluorinated liquid crystals; diphenyl acetylene; ethylidene; adaptive system

1 引 言

本文的目的是探讨 2,3,5,6-全氟亚苯基导入液晶骨架后对液晶性及其他物理性质的影响。中科院上海有机化学研究所的研究组, 在国际液

晶界, 首先把 2,3,5,6-全氟亚苯基作为液晶结构单元引入二苯乙炔液晶化合物(tolane), 从而产生了一类新的液晶^[1-3]。该研究组在 90 年代初期, 参加了中科院的一项“八五”重大应用项目工作, 要求为多色 STN-LCD 样机的研制提供优良

收稿日期: 2012-12-05; 修订日期: 2013-03-08

作者简介: 戴修文(1987-), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事新型含氟液晶材料的研究工作。

* 通信联系人, E-mail: wen_jian_xun@yahoo.com.cn

的液晶材料,响应速度优于进口产品。经过试验,该研究组合成的某些 2,3,5,6-全氟亚苯基的 tolane 的性能得到肯定的结果^[4]。

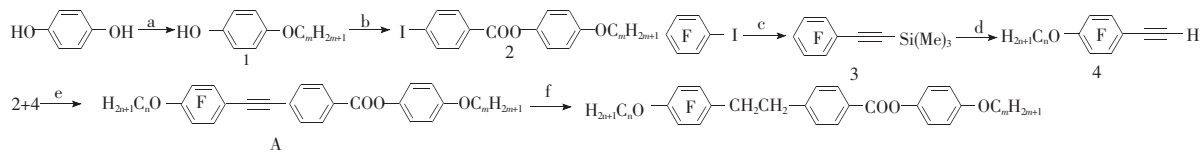
现在,液晶显示器件被广泛应用于手表、台式计算机、汽车的测量仪器表盘、单词处理器、电子书、电脑和电视机中,越来越深刻地改变着我们的日常生活^[5]。

一般情况下液晶显示器的性能取决于液晶化合物的双折射率和介电各向异性。如我们熟悉的动态散射模式(DS),宾主模式(GH),扭曲向列相模式(TN),超扭曲向列相模式(STN),薄膜晶体管模式(TFT),和铁电液晶模式(FLC)也都取决于液晶材料的双折射率和介电各向异性^[6]。

进入 21 世纪以来,随着液晶电视应用的普及,由于 TFT 模式的液晶显示器图像清晰、响应迅速以及色彩鲜艳,已经成为液晶平板显示的主流产品。TFT-LCD 为有源矩阵型液晶显示器。为了克服视角窄的缺点开发了以下几种显示模式:平面内开关模式(IPS)^[7],光学补偿弯曲模式(OCB)^[8]和垂直取向模式(VA)^[9]。向列相液晶的温度范围、旋转黏度和响应时间是液晶材料重要的性能参数,决定着液晶材料的品质和可用性。我们发现在 tolane 化合物中心引入氟原子可以抑制近晶相的形成和降低化合物的旋转黏度^[2]。

在前述的研究中^[2],我们合成并报道了一系列 tolane 化合物,用于 STN-LCD 的开发,分子骨架中导入了对称全氟取代亚苯基环^[10-12]。其中一些化合物可以应用于 STN-LCD,它们具有短的响应时间和高的清亮点温度。但是,因为 tolane 的双折射率非常高,可以达到 0.25,所以不能用于普通 TFT 液晶显示器,后者是一级极小,要求 Δn 为 0.1 左右。

近来发现高折射率($\Delta n \geq 0.3$)液晶化合物的器件有许多光学应用^[13-14]。双频率液晶显示的特征为它们的介电各向异性($\Delta\epsilon$)在低频率通过



条件和试剂:(a) NaOH, $C_mH_{2m+1}Br$, CH_3OH , rf; (b) 对碘苯甲酸, DCC, DMAP, THF, rt; (c) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, Et_3N , 三甲

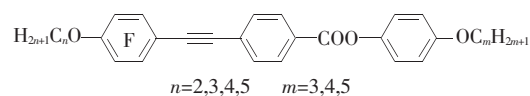
交界频率时可以从正值变为负值。若对双频液晶器件施加恒定偏压,将频率进行开关时,可以达到亚毫秒级的升高及衰减时间。由于此引人注目的性质,双频液晶器件可以用于高速光学领域,例如,自适应光学系统及衍射光学^[15]。一般的用来制作混合物的向列相液晶的双折射率(Δn)在 0.06~0.25(室温,波长 $\lambda=589\text{ nm}$)。尽管双折射率为 0.25 的上限对 VA 型显示器已经足够,但是对于电控制双折射模式(ECB)和双频模式(DF),若双折射率高于此上限则更为有益^[16]。由 4 个氟原子取代的 2,3,5,6-全氟亚苯基是非极性基团,分子间引力小,由它取代的 tolane 液晶化合物,不仅有高双折射率,也会有低黏度及高的响应速度。所以本文我们合成了 4-[(4-烷氧基 2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(4-烷氧基)苯酯类液晶化合物(A)。

与双频模式不同,由于一般的 TFT-LCD 为第一极小,要求低的双折射率,使制备的混合物 Δn 为 0.1。因此,为了使得液晶混合物可以应用于 TFT-LCD,必须降低化合物的 Δn 。我们将上面的炔键化合物通过 Pd/C 催化加氢得到亚乙基结构的化合物(B),tolane 分子结构中的炔键不复存在,黏度和双折射率也会大大降低。

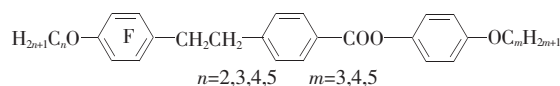
2 合成路线设计

通过上面的讨论,我们设计了两类液晶化合物,分子结构分别如下:

化合物 A:



化合物 B:



目标化合物的合成路线如下:

基硅乙炔, 40 °C; (d) $C_nH_{2n+1}OH$, K_2CO_3 , DMF, rt; (e) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI, Et_3N , rf; (f) Pd/C, H_2 , toluene, 40 °C。

目标产物的合成方法:烷基全氟苯乙炔和碘化合物通过 sonogashira 反应得到目标产物。首先,对二苯酚和正溴烷在碱性条件下通过 Williamson 烷基化反应^[17]得到对烷氧基苯酚;将对烷氧基苯酚和对碘苯甲酸溶于 THF 中,以 DCC 和 DMAP 为催化剂,Keck 酯化反应得到对碘苯甲酸对烷氧基苯酯;将五氟碘苯和三甲基硅乙炔通过钯催化反应得到 1-五氟苯基 2-三甲基硅乙炔^[18];在碱性(K_2CO_3)条件下,将 1-五氟苯基 2-三甲基硅乙炔和正烷醇在常温下亲核取代反应^[19]得到对烷氧基全氟苯乙炔;将对碘苯甲酸对烷氧基苯酯和对烷氧基全氟苯乙炔溶于三乙胺,在二氯二(三苯基膦)钯和碘化亚铜条件下,通过 sonogashira 耦合得到目标化合物 A,将得到的目标化合物 A 在钯/碳条件下催化加氢得到目标化合物 B。

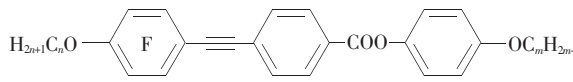
3 相变研究与讨论

化合物 A 的相转变温度结果见表 1。

由于在液晶化合物中引入了 2,3,5,6-四氟苯乙炔结构,分子的侧位多氟取代使得分子的宽度增加,分子内的相互作用力减弱,从而得到的向列相液晶化合物的清亮点下降。

表 1 化合物 A 的相转变温度(°C)

Table 1 Transition temperature (°C) of compounds A

		
<i>n</i>	<i>m</i>	Transition temperature/°C
2	3	Cr 121.80 N 222.33 I 221.17 N 91.25 Cr
3	3	Cr 121.37 N 214.95 I 213.71 N 96.71 Cr
4	3	Cr 123.04 N 211.46 I 210.47 N 96.97 Cr
5	3	Cr 121.67 N 198.30 I 197.36 N 84.74 Cr
2	4	Cr 126.23 N 216.92 I 216.08 N 79.25 Cr
3	4	Cr 114.72 N 210.76 I 209.79 N 83.34 Cr
4	4	Cr 105.21 N 207.32 I 207.10 N 78.11 Cr
5	4	Cr 106.92 N 196.80 I 196.00 N 78.59 Cr
2	5	Cr 101.38 N 203.24 I 202.24 N 65.92 Cr
3	5	Cr 112.38 N 197.27 I 196.38 N 83.77 Cr
4	5	Cr 103.76 N 196.97 I 196.17 N 69.89 Cr
5	5	Cr 99.21 N 186.91 I 185.90 N 74.81 Cr

在液晶化合物的分子中心引入氟原子可以有效地抑制或消除近晶相的形成。特别是在 2,6-二氟取代的液晶化合物分子中具有很明显的体现。本文所涉及到的液晶化合物经偏光显微镜观察都只呈现出向列相,并没有近晶相出现,且末端烷氧基链越短,液晶化合物的清亮点越高^[20]。

表 2 化合物 B 的相转变温度(°C)

Table 2 Transition temperature(°C) of compounds B

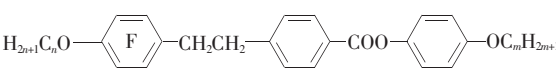
		
<i>n</i>	<i>m</i>	Transition Temperature/°C
2	3	Cr 110.09 I 94.94 N 83.55 Cr
3	3	Cr 105.54 I 90.95 N 79.65 Cr
4	3	Cr 105.51 I 97.14 N 81.50 Cr
5	3	Cr 94.89 I 90.15 N 78.77 Cr
2	4	Cr 99.28 N 103.49 I 102.35 N 67.37 Cr
3	4	Cr 104.49 I 99.28 N 80.63 Cr
4	4	Cr 102.44 N 105.29 I 104.02 N 73.14 Cr
5	4	Cr 98.66 I 97.75 N 74.34 Cr
2	5	Cr 94.48 N 97.11 I 95.73 N 66.79 Cr
3	5	Cr 101.97 I 93.38 N 81.19 Cr
4	5	Cr 100.84 I 97.24 N 72.33 Cr
5	5	Cr 95.48 I 93.00 N 74.36 Cr

表 1 和表 2 给出了化合物 A 和化合物 B 两者液晶相变的对照。从表 1 和表 2 可以看出,在三环分子结构中引入不同的链接基团(乙炔键和亚乙基键)对液晶化合物性能有不同的影响。以乙炔基为连接刚性中心桥键的化合物和以亚乙基为连接刚性中心桥键的化合物两者中心桥键的引入对液晶性能影响是相反的。以乙炔为链接桥键,由于 π 电子的相互作用,化合物分子的共轭性更强,分子的极化性增加。因此,化合物 A 具有很高的清亮点和很宽的向列相温度区间。且分子引入乙炔中心桥键,有利于增大分子的双折射率和降低分子的黏度;化合物分子中引入氟原子,也起到降低化合物黏度的作用。综上,化合物 A 的许多物理性能都满足自适应光学系统调制器的要求,如高双折射率,低黏度,向列相(工作温度区域)宽等,可以作为自适应光学系统调制器液晶材料。

相反, B 系列化合物是以亚乙基桥键为中心桥键链接三环形成的化合物, 由于亚乙基具有很好的柔韧性, 形成的化合物也具有很好的柔性, 使得分子的宽度变宽, 分子内的相互作用力减弱, 所以分子的熔点和清亮点都相应的降低。从表 2 中的数据可以看出, 我们的得到的很多化合物是单变液晶。

从表格 1 和表格 2 中数据我们可以看出加氢以后液晶化合物的清亮点下降很多, 但熔点的变化很小。由于将炔键变成了亚乙基键, 分子内作用力减弱, 分子刚性大大降低, 所以液晶化合物的转变黏度和双折射率也会相应变得很低, 所以对于化合物 B 可以作为 TFT-LCD 混晶配方的减黏部分。

4 实 验

通过 Bruker 400 (400 MHz) 型核磁共振仪测量核磁数据, G2577A 型质谱仪测量质谱数据, Nicolet Magna-I 550 型红外光谱仪测量红外数据。通过 XPV-203E 型偏光显微镜和 Dimand DSC 型差示扫描量热仪对目标化合物的相变进行测定。

4.1 4-[(4-乙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正丙氧基)苯酯的合成

典型示例 1:

将 240 mg (1.1 mmol) 的对乙氧基全氟苯乙炔, 390 mg (1.02 mmol) 的对碘苯甲酸(对丙氧基)苯酯, 40 mg 的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 60 mg 的 CuI 和 70 mL 的三乙胺在氮气保护下加入 100 mL 的三口烧瓶中, 磁力搅拌, 在回流下反应, 5 h 后 TCL 跟踪, 反应完全, 冷却, 抽滤, 用甲基叔丁基醚洗固体, 再用水 (50 mL \times 5) 萃取得黄色有机相, 用无水硫酸钠干燥, 减压蒸去溶剂, 用淋洗剂为石油醚 (bp 60~90 °C): 乙酸乙酯 = 40:1 的过柱, 得到白色固体用石油醚重结晶, 得到白色片状晶体 0.35 g, 得率 y : 73%。

MS (m/z , %): 472.1 (M^+ , 9.02), 321.0 (100.00);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.98 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.38 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1.71~1.80 (m, 2H), 3.86 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.30 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62

(d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正丙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正丙氧基)苯酯

MS (m/z , %): 486.2 (M^+ , 6.59), 335.1 (100.00);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.96~1.01 (m, 6H), 1.71~1.80 (m, 4H), 3.86 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.19 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正丁氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正丙氧基)苯酯

MS (m/z , %): 500.2 (M^+ , 7.21), 349.1 (100.00);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 0.98 (t, $J=7.6$ Hz, 3H), 1.41~1.47 (m, 2H), 1.68~1.78 (m, 4H), 3.86 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.23 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正戊氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正丙氧基)苯酯

MS (m/z , %): 514.2 (M^+ , 9.02), 363.1 (100.00);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.98 (t, $J=7.6$ Hz, 3H), 1.27~1.42 (m, 4H), 1.70~1.80 (m, 4H), 3.86 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.22 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877,

808,764,704,600。

4-[(4-乙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正丁氧基)苯酯

MS (m/z , %): 486 (M^+ , 8.83), 321.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.36~1.46 (m, 5H), 1.68~1.75 (m, 2H), 3.90 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.30 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正丙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正丁氧基)苯酯

MS (m/z , %): 500 (M^+ , 9.38), 335.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.92 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.99 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.38~1.48 (m, 2H), 1.67~1.80 (m, 4H), 3.90 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.19 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J=8.0$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正丁氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正丁氧基)苯酯

MS (m/z , %): 514 (M^+ , 8.39), 349.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, 6H), 1.39~1.47 (m, 4H), 1.68~1.75 (m, 4H), 3.91 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.23 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正戊氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正丁氧基)苯酯

MS (m/z , %): 528 (M^+ , 7.92), 363.1

(100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.27~1.46 (m, 6H), 1.68~1.77 (m, 4H), 3.90 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.22 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.12 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-乙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正戊氧基)苯酯

MS (m/z , %): 500 (M^+ , 8.64), 321.0 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.30~1.40 (m, 7H), 1.70~1.76 (m, 2H), 3.90 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.30 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正丙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正戊氧基)苯酯

MS (m/z , %): 514 (M^+ , 6.60), 335.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.99 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.29~1.43 (m, 4H), 1.70~1.78 (m, 4H), 3.90 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.19 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正丁氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正戊氧基)苯酯

MS (m/z , %): 528.2 (M^+ , 4.39), 349.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.85~0.93

(m, 6H), 1.29~1.47 (m, 6H), 1.68~1.76 (m, 4H), 3.90 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.23 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 445, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4-[(4-正戊氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对正戊氧基)苯酯

MS (m/z , %): 542.2 (M^+ , 6.96), 363.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (t, $J=7.0$ Hz, 6H), 1.29~1.42 (m, 8H), 1.70~1.77 (m, 4H), 3.90 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.22 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.12 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 440, 2 940, 1 730, 1 605, 1 486, 1 260, 1 190, 1 125, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600。

4.2 4-[(4-乙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正丙氧基)苯酯的合成

典型示例 2:

将 0.30 g 的 4-[(4-乙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙炔基]苯甲酸(对丙氧基)苯酯, 催化量的 Pd/C 和 200 mL 的甲苯加入反应釜中, 加氢使釜内压力在 3 MPa, 搅拌反应, 控制温度在 40 °C 左右, 5 h 后反应完全, 滤去上层固体催化剂, 减压蒸去甲苯, 得黄色固体用石油醚(bp 60~90 °C): 乙酸乙酯=10:1 的淋洗剂过柱, 得白色固体用石油醚重结晶, 得到白色片状晶体 0.29 g, 得率 y : 96%。

MS (m/z , %): 476.2 (M^+ , 6.80), 325.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.98 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.33 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1.71~1.79 (m, 2H), 2.87~2.96 (m, 4H), 3.86 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.12 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.04 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 961, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278,

1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-正丙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正丙氧基)苯酯

MS (m/z , %): 490.2 (M^+ , 8.45), 339.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.95~0.99 (m, 6H), 1.68~1.79 (m, 4H), 2.87~2.96 (m, 4H), 3.86 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.08 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.04 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-正丁氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正丙氧基)苯酯

MS (m/z , %): 504.2 (M^+ , 8.18), 353.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.90 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 0.98 (t, $J=7.6$ Hz, 3H), 1.38~1.48 (m, 2H), 1.65~1.78 (m, 4H), 2.87~2.96 (m, 4H), 3.86 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.12 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.04 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J=8.0$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-正戊氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正丙氧基)苯酯

MS (m/z , %): 518.2 (M^+ , 7.71), 367.1 (100.00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.97 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.27~1.41 (m, 4H), 1.66~1.79 (m, 4H), 2.87~2.95 (m, 4H), 3.86 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4.11 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.04 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731,

1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-乙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正丁氧基)苯酯

MS (m/z , %): 490. 2 (M^+ , 7. 35), 325. 1 (100. 00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0. 91 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1. 34 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1. 38~1. 48 (m, 2H), 1. 67~1. 74 (m, 2H), 2. 87~2. 97 (m, 4H), 3. 90 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4. 19 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 6. 86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7. 04 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7. 23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8. 04 (d, $J=8.0$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-正丙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正丁氧基)苯酯

MS (m/z , %): 504. 2 (M^+ , 6. 52), 339. 1 (100. 00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0. 98 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1. 04 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1. 46~1. 55 (m, 2H), 1. 74~1. 84 (m, 4H), 2. 94~3. 04 (m, 4H), 3. 97 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4. 15 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 6. 93 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7. 11 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7. 30 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8. 11 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-正丁氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正丁氧基)苯酯

MS (m/z , %): 518. 2 (M^+ , 5. 52), 353. 1 (100. 00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0. 88~0. 93 (m, 6H), 1. 38~1. 48 (m, 4H), 1. 65~1. 74 (m, 4H), 2. 87~2. 95 (m, 4H), 3. 90 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4. 12 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 6. 86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7. 04 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7. 23 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8. 04 (d, $J=8.0$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524

4-[(4-正戊氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正丁氧基)苯酯

MS (m/z , %): 532. 2 (M^+ , 6. 37), 367. 1 (100. 00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0. 86 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0. 91 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1. 26~1. 48 (m, 6H), 1. 66~1. 74 (m, 4H), 2. 87~2. 95 (m, 4H), 3. 90 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4. 11 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 6. 85 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7. 04 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7. 22 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8. 03 (d, $J=8.0$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-乙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正戊氧基)苯酯

MS (m/z , %): 504. 2 (M^+ , 6. 67), 325. 1 (100. 00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0. 87 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1. 29~1. 42 (m, 7H), 1. 69~1. 76 (m, 2H), 2. 87~2. 96 (m, 4H), 3. 89 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4. 19 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 6. 86 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7. 04 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7. 23 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8. 04 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-正丙氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正戊氧基)苯酯

MS (m/z , %): 518. 2 (M^+ , 7. 16), 339. 1 (100. 00);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0. 87 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 0. 97 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1. 27~1. 42 (m, 4H), 1. 68~1. 77 (m, 4H), 2. 87~2. 96 (m, 4H), 3. 89 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 4. 08 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 6. 86 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7. 04 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7. 23 (d, $J=8.4$ Hz, 2H),

8.04 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-正丁氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正戊氧基)苯酯

MS (m/z , %): 532. 2 (M^+ , 6. 08), 353. 1 (100. 00);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0. 85~0. 92 (m, 6H), 1. 28~1. 48 (m, 6H), 1. 64~1. 76 (m, 4H), 2. 87-2. 95 (m, 4H), 3. 89 (t, $J=6. 4$ Hz, 2H), 4. 12 (t, $J=6. 6$ Hz, 2H), 6. 85 (d, $J=8. 8$ Hz, 2H), 7. 04 (d, $J=8. 8$ Hz, 2H), 7. 23 (d, $J=8. 4$ Hz, 2H), 8. 04 (d, $J=8. 0$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

4-[(4-正戊氧基-2,3,5,6-四氟苯基)乙基]苯甲酸(对正戊氧基)苯酯

MS (m/z , %): 546. 2 (M^+ , 6. 36), 367. 1

(100. 00);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0. 84~0. 89 (m, 6H), 1. 26~1. 41 (m, 8H), 1. 66~1. 76 (m, 4H), 2. 87~2. 95 (m, 4H), 3. 89 (t, $J=6. 4$ Hz, 2H), 4. 11 (t, $J=6. 6$ Hz, 2H), 6. 84 (d, $J=8. 8$ Hz, 2H), 7. 04 (d, $J=9. 2$ Hz, 2H), 7. 23 (d, $J=8. 0$ Hz, 2H), 8. 04 (d, $J=8. 4$ Hz, 2H)。

IR (KBr, ν_{\max} , cm^{-1}): 3 444, 2 966, 1 731, 1 653, 1 611, 1 505, 1 493, 1 418, 1 390, 1 278, 1 246, 1 192, 1 176, 1 129, 1 077, 1 025, 996, 944, 877, 808, 764, 704, 600, 524。

5 结 论

设计并合成了 A 和 B 两类液晶化合物, A 类化合物引入了二苯乙炔结构和对称全氟取代亚苯基环, 得到的液晶化合物具有很高的双折射率和快速的响应速度, 可适用于自适应光学系统; B 类化合物引入了亚乙基结构, 双折射率和黏度较 A 类化合物有很大降低, 大部分为单变液晶, 可作为 TFT-LCD 混晶中的减黏部分。

致谢: 感谢李继响工程师在 DSC 测试上给予的热情帮助。

参 考 文 献:

- [1] 闻建勋, 余洪斌, 郭志红. 一类新型含氟液晶的合成研究[C]//第六届中国液晶会议文集, 深圳: 中国液晶学会, 1991.
- [2] 闻建勋, 陈齐, 郭志红. 含全氟苯环的液晶化合物及制备方法, 中国专利: CN 92108444. 7 [P]. 1992-11-25.
- [3] Wen J X, Xu Y L, Tian M Q, *et al.* The synthesis and mesomorphic properties of some novel fluorinated ferroelectric liquid crystals [J]. *Ferroelectrics*, 1993, 148(1): 129-138.
- [4] 黄锡珉. 液晶显示技术的开发和产业化 [J]. *液晶与显示*, 2002, 17(6): 403-415.
- [5] Pauluth D, Tarumi K. Advanced liquid crystals for television [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14(8): 1219-1227.
- [6] Hird M. Fluorinated liquid crystals-properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36(12): 2070-2095.
- [7] Oh-e M, Kondo K. Electro-optical characteristics and switching behavior of the in-plane switching mode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(26): 3895-3897.
- [8] Pashkovsky E E, Litvina T G. Influence of polymer-molecules on the rotational viscosity and backflow effect at the bend freederiks transition in nematic liquid-crystals [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(6): 1818-1824.
- [9] Ishinabe T, Miyashita T, Uchida T. Wide-viewing-angle polarizer with a large wavelength range [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41: 4553-4558.
- [10] 闻建勋, 李衡峰. 含氟二苯乙炔类化合物制备方法及其用途, 中国专利: CN1271712 [P]. 2000-03-24.
- [11] Xu Y L, Chen Q, Wen J X. Synthesis and mesomorphic properties of the homologous series of 4'-bromophenyl 4''-[(4-n-alkoxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)ethynyl]benzoates [J]. *Liq. Cryst.*, 1993, 15: 915-918.
- [12] Xu Y L, Tian M Q, Hou G, *et al.* The synthesis and mesomorphic properties of 4'-n-alkoxyphenyl 4''-[(4-n-alkoxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)ethynyl]benzoates [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, 281: 37-42.
- [13] 张然, 彭增辉, 刘永刚, 等. 高低黏度液晶的合成及性能研究 [J]. *液晶与显示*, 2009, 24(6): 789-793.

- [14] 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.
- [15] Liang X, Lu Y Q, Wu S T, *et al.* Dual-frequency addressed variable optical attenuator with submilisecond response time [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, 44: 1292-1295.
- [16] Dziaduszek J, Kula P, Dablrowski W, *et al.* Genral synthesis method of alkyl-alkoxy mult-fluorotolunes for negative high birefringece nemative mixture [J]. *Liq. Cryst.*, 2012, 39:239-247.
- [17] Read R R, Miller E. Some substituted phenols and their germicidal activity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54: 1195-1199.
- [18] Zhang Y D, Wen J X. Aconvenient synthesis of fluoro-aromatic acetylene derivatives [J]. *J. Fluorine Chem.*, 1990, 47: 533-535.
- [19] Zhang Y D, Wen J X. Synthesis of fluoro-diacetylene monomers: 1, 4-bis (2, 4, 6-triayloxy-difluorophenyl) butadiynes [J]. *J. Fluorine Chem.*, 1991, 51:433-437.
- [20] Balkwill P, Bishop D, Sage I, *et al.* Fluorination in nematic systems [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 123: 1-13.

《发光学报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自2011年改为月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年480元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-1116/O4

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http://www.fgxb.org