

新型二氟乙烯端基异硫氰酸酯化合物的合成及性能

李娟利^{1,2,3}, 彭增辉³, 李 建^{1,2}, 胡明刚^{1,2}, 安忠维^{1,2,4}, 张 璐^{1,2}

(1. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 西安 710065;

2. 西安近代化学研究所光电材料事业部, 西安 710065;

3. 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, 长春 130033;

4. 陕西师范大学材料科学与工程学院, 西安 710119)

摘要 以对碘苯甲醛和二氟氯乙酸钠为原料, 经5步反应合成了4个新型二氟乙烯端基异硫氰酸酯化合物, 经气相色谱(GC)检测纯度均大于98.7%, 总收率为23%~31%。采用红外光谱(IR), 核磁共振波谱(NMR)和质谱(MS)等技术对化合物的结构进行了表征。通过差示扫描量热(DSC)法和偏光显微镜(POM)研究了化合物的介晶性, 采用外推法得到了化合物的双折射率和旋转黏度值。结果表明, 化合物A1~A3均呈现较宽的互变向列相; 用二氟乙烯基替代乙基后, 化合物的向列相拓宽了31~62℃, 双折射率提高了0.038~0.052, 旋转黏度降低。基于新型二氟乙烯基异硫氰酸酯化合物的高双折射率混合液晶配方具有更宽的向列相温度范围、更高的双折射率、更低的旋转黏度及更高的品质因子。

关键词 二氟乙烯基; 异硫氰酸酯; 向列相; 双折射率; 旋转黏度

中图分类号 O625

文献标志码 A

液晶材料因具有双折射率和介电各向异性在电场或磁场作用下的可调性^[1], 在平板显示、非显示光电子器件方面显示出独特性能; 而具有高双折射率的液晶材料则在空间光调制器^[2]、红外激光束扫描仪^[3]和液晶可变焦透镜^[4]等器件中备受青睐。近年来, 高双折射率液晶材料在THz和GHz领域的应用引起了关注^[5-7]。

在液晶显示领域和液晶光学器件领域中, 提高响应速度是所有液晶器件始终追求的目标, 最直接的办法是使用薄的液晶盒并灌注具有高双折射率和低黏度的液晶材料。含有二苯乙炔骨架的液晶化合物具有相对较高的双折射率、较低的旋转黏度和良好的化学、光、热稳定性^[8], 而异硫氰酸酯化合物也具备同样的性能^[9], 因此将二苯乙炔基与异硫氰基组合起来形成的二苯乙炔基异硫氰酸酯化合物既具有高的光学各向异性值, 同时又保持了相对较低的旋转黏度。该类型化合物及其性能已成为研究热点, 目前已围绕饱和烷基或烷氧基末端基团的系列化合物开展了大量的研究工作^[10-13]。研究结果表明, 将系列不饱和链烯基团如乙烯基、丙烯基、二氟乙烯基和3-丁烯基代替饱和烷基链作为末端基团引入液晶分子中, 可改善弹性常数比, 降低旋转黏度且有助于向列相的形成^[14-17], 而含有二氟乙烯基的异硫氰酸酯化合物尚未见有文献报道。

为了进一步提升二苯乙炔基异硫氰酸酯化合物的性能, 本文将二氟乙烯基作为末端基团引入二苯乙炔基异硫氰酸酯化合物分子中, 设计合成了结构新颖的含二氟乙烯末端基团的系列异硫氰酸酯液晶化合物A1~A4(图1)。将B1~B4作为参比化合物(图1), 研究了不同分子结构与物理性能之间的构效关系, 以期设计为设计和开发新型高双折射率液晶材料提供新思路。

收稿日期: 2017-01-16. 网络出版日期: 2017-09-21.

基金项目: 国防基础科研项目(批准号: B0520132007, B1120132028)、陕西省科技攻关项目(批准号: 2016GY-212)、应用光学国家重点实验室开放基金(批准号: Y6133FQ112)和国家自然科学基金(批准号: 61378075)资助。

联系人简介: 安忠维, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事液晶材料研究. E-mail: gmecazw@163.com

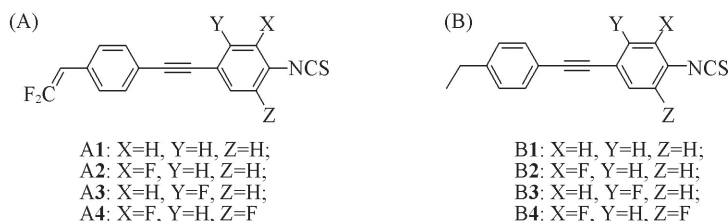


Fig.1 Target compounds (A) and the comparison structures (B)

1 实验部分

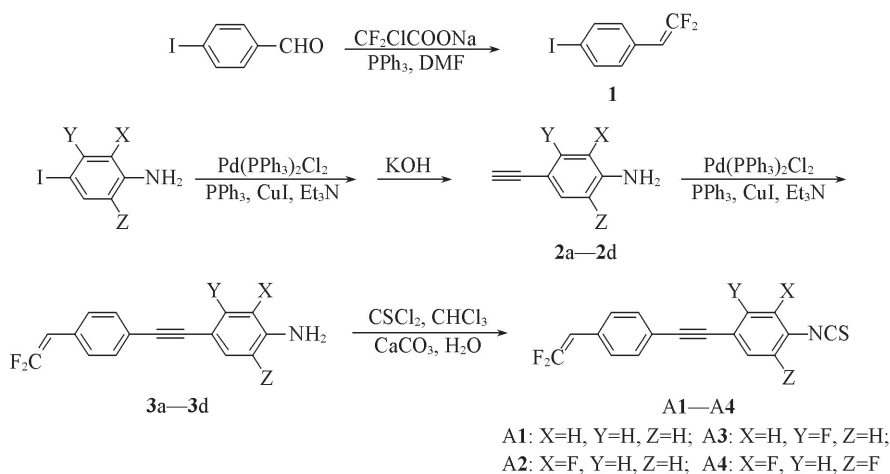
1.1 试剂与仪器

对碘苯甲醛(纯度 98%)购自衢州市瑞尔丰化工有限公司; 二氟氯乙酸钠(化学纯)购自上海海曲化工有限公司; 三甲基硅基乙炔(纯度 99%)购自上海邦成化工有限公司; 对碘苯胺、2-氟-4-碘苯胺和 3-氟-4-碘苯胺(纯度 99%)购自上海卓锐化工有限公司; 2,6-二氟-4-碘苯胺(纯度 99%)购自上海赛那斯特有限公司; 二(三苯基膦)氯化钨、碘化亚铜、三苯基膦、硫光气及有机溶剂均为分析纯。

AV500 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); 60SXR-FTIR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); DSQ 型气相色谱-质谱联用仪(美国热电公司); 2014C 型气相色谱仪(DB-1 毛细管柱, 氢火焰检测器, 日本岛津公司); DSC1 型差示扫描量热仪(瑞士梅特勒-托利多公司); 含 HS82 冷热台和 HS1 型温度控制单元(瑞士梅特勒-托利多公司)的 Nikon 偏光显微镜(POM, 日本尼康公司); NAR-4T 型阿贝折光仪(日本 Atago 公司); IV1-cust 型液晶综合测试仪(美国 Instec 公司)。

1.2 实验过程

化合物 B1~B4 参考文献[12]方法合成. 化合物 B1(C₁₇H₁₃NS), B2(C₁₇H₁₂FNS), B3(C₁₇H₁₂FNS) 和 B4(C₁₇H₁₁F₂NS) 的 MS (计算值), *m/z* 分别为: 263.0 (263.4), 281.0 (281.3), 281.1 (281.3), 299.0 (299.3). 目标化合物的合成路线如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Synthesis of target compounds A1—A4

1.2.1 中间体 1 的合成 在氮气保护下, 向反应瓶中加入三苯基膦(11.27 g, 0.043 mol)、40 mL 甲苯和 220 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 搅拌条件下加入对碘苯甲醛(10 g, 0.043 mol), 加热至 100 °C, 滴加一氯二氟乙酸钠(13.2 g, 0.086 mol)和 140 mL *N,N*-二甲基甲酰胺的混合溶液, 滴毕回流反应, 通过薄层层析(TLC)监测至无原料剩余停止反应. 降温至室温, 加入 100 mL 水搅拌, 有机层经水洗涤后用无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋转蒸干溶剂后得红色液体. 以正庚烷为洗脱剂, 经柱层析纯化得到中间体 1 (11 g), 用气相色谱法(GC)测得纯度为 97.9%, 收率 75%.

1.2.2 中间体 2 的合成 以 2a 的合成作为例: 在氮气保护下向反应瓶中加入对碘苯胺(10 g, 0.046 mol)、60 mL 三乙胺、三苯基膦(0.36 g, 1.38 mmol)、碘化亚铜(0.26 g, 1.38 mmol)和二(三苯基膦)

二氯化钨(0.32 g, 0.46 mmol), 搅拌片刻, 滴加三甲基硅基乙炔(6.8 g, 0.096 mol)和 10 mL 三乙胺的混合溶液. 滴毕于室温下反应 2 h. 停止反应, 过滤, 旋转蒸干滤液后所得粗品用甲苯溶解, 用水洗涤, 无水硫酸镁干燥. 过滤后将滤液旋蒸除掉溶剂, 所得粗品经正庚烷重结晶后得红色固体 7.5 g, 用 GC 法测得纯度为 99.2%, 收率 86%. 将得到的红色固体加入到反应瓶中, 依次加入氢氧化钾(2.2 g, 0.039 mol)、20 mL 水溶液和 70 mL 乙醇, 室温下搅拌反应 1 h 后停止反应. 反应液用甲苯萃取后, 用水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥, 过滤. 滤液蒸除溶剂后所得红色固体用正庚烷/甲苯混合溶剂重结晶, 得到中间体 **2a**(3.6 g), 用 GC 法测得纯度为 98.1%, 收率 78%. 采用相同方法合成化合物 **2b~2d**.

1.2.3 中间体 **3** 的合成 以中间体 **3a** 的合成为例: 在氮气保护下向三口反应瓶中依次加入中间体 **1**(2.2 g, 8 mmol)、10 mL 三乙胺、三苯基膦(0.06 g, 0.24 mmol)、碘化亚铜(0.05 g, 0.24 mmol)和二(三苯基膦)氯化钨(0.06 g, 0.08 mmol), 搅拌片刻, 滴加中间体 **2a**(1 g, 8 mmol)和 10 mL 三乙胺的混合溶液, 滴毕于室温反应 2 h, 停止反应. 过滤, 滤液旋蒸除去三乙胺, 所得深棕色固体用甲苯溶解, 水洗至中性后用无水硫酸镁干燥, 过滤. 滤液旋转蒸干后用正庚烷重结晶得 1.4 g 中间体 **3a**, 用 GC 法测得纯度为 98.8%, 收率 67%. 采用相同方法合成中间体 **3b~3d**.

1.2.4 目标化合物 A 的合成 以化合物 **A1** 的合成为例: 在三口反应瓶中加入碳酸钙(0.82 g, 8 mmol)、10 mL 水和 30 mL 氯仿, 降温至 0 °C 以下, 加入硫光气(1.26 g, 16 mmol), 搅拌片刻, 滴加中间体 **3a**(1.4 g, 5 mmol)和 5 mL 氯仿的混合溶液, 加毕于室温下反应 2 h, 用 TLC 监测至无原料剩余即停止反应. 将反应液静置分层, 水层加入稀盐酸(质量分数 1%)洗涤后用氯仿萃取, 合并有机相, 用水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥. 过滤, 滤液旋蒸后得到的粗品用正庚烷洗脱, 经柱层析纯化得到目标化合物 **A1**(1.5 g), 用 GC 法测得纯度为 98.69%, 收率 92%. 采用相同方法合成目标化合物 **A2~A4**.

所有中间体和目标化合物的理化性质和质谱数据列于表 1, 红外光谱和核磁共振数据列于表 2.

Table 1 Yields, appearances, melting points and MS data of the intermediates and target compounds

Compd.	Yield(%)	Appearance	m. p./°C	MS, m/z (RI, %)
1	75	Colourless liquid	—	266.1(M^+ , 100), 139.1(24), 119.1(41), 99.1(10), 63.1(7)
2a	78	Brown solid	101.6—102.8	117.0(M^+ , 100), 89.0(25), 63.0(5)
2b	56	Brown liquid	—	134.9(M^+ , 100), 107.0(17), 88.0(6), 67.5(3)
2c	68	Brown solid	45.1—46.0	135.0(M^+ , 100), 107.0(24), 81.0(3), 67.6(3)
2d	55	Brown solid	65.0—67.2	153.0(M^+ , 100), 125.0(11), 106.0(12), 76.4(3), 62.0(1)
3a	67	Brown solid	105.5—108.7	255.1(M^+ , 100), 207.0(5), 176.0(2), 127.6(11)
3b	65	Brown solid	90.5—93.4	273.1(M^+ , 100), 225.0(7), 136.6(11)
3c	50	Brown solid	101.8—104.5	273.0(M^+ , 100), 225.0(5), 136.5(7)
3d	31	Brown solid	88.0—89.5	291.0(M^+ , 100), 271.0(2), 243(5), 145.5(7)
A1	92	White solid	73.4—73.9	297.7(M^+ , 100), 265.8(24), 238.7(41), 189.6(23), 148.9(55), 119.4(27)
A2	67	White solid	96.3—97.7	315.6(M^+ , 100), 283.8(26), 256.7(36), 207.6(18), 158.0(61), 128.5(30)
A3	79	White solid	92.2—93.2	314.9(M^+ , 100), 283.0(8), 256.0(14), 207.0(6), 157.6(19)
A4	68	White solid	120.3—120.7	333.6(M^+ , 100), 301.8(27), 274.7(35), 167.0(61), 137.4(23)

Table 2 ^1H NMR and IR data of the intermediates and target compounds

Compd.	^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz), δ	IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
1	5.18—5.24(q, 1H), 7.05—7.09(d, 2H, $J=8.5$ Hz), 7.64—7.66(m, 2H)	3038, 2926, 2307, 1900, 1729, 1675, 1489, 1400, 1355, 1249, 1169, 1006, 940, 839, 801, 704
2a	2.95(s, 1H), 3.81(s, 2H), 6.59—6.60(m, 2H), 7.29—7.30(m, 2H)	3486, 3388, 3037, 2918, 2609, 2250, 2096, 1619, 1513, 1305, 1201, 1177, 1050, 939, 829, 672
2b	2.51(s, 1H), 3.88(s, 2H), 6.68(s, 1H), 7.10—7.13(m, 2H)	3476, 3382, 3296, 3225, 2926, 2664, 2186, 2104, 1628, 1515, 1439, 1365, 1246, 1187, 1122, 941, 874, 819, 598
2c	3.18(s, 1H), 3.94(s, 2H), 6.34—6.38(m, 2H), 7.22—7.26(q, 1H)	3482, 3389, 3268, 2103, 2609, 1626, 1509, 1331, 1117, 957, 849, 742

Continued

Compd.	¹ H NMR(CDCl ₃ , 500 MHz), δ	IR(KBr), $\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹
2d	2.90(s, 1H), 3.83(s, 2H), 6.86—6.93(m, 2H)	3479, 3392, 3287, 3073, 2982, 2925, 2112, 1732, 1643, 1580, 1526, 1337, 1262, 1099, 959, 859, 800, 716, 691
3a	3.83(s, 2H), 5.24—5.30(q, 1H), 6.26—6.64(q, 2H), 7.27—7.29(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz), 7.33—7.34(q, 2H), 7.44—7.46(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz)	3471, 3377, 3091, 3034, 2209, 1617, 1597, 1517, 832, 725, 671, 528
3b	3.90(s, 2H), 5.24—5.30(q, 1H), 6.70—6.73(t, 1H), 7.12—7.18(m, 2H), 7.28—7.30(d, 2H, <i>J</i> =8.0 Hz), 7.44—7.46(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz)	3450, 3367, 3046, 2205, 1630, 1570, 1520, 834, 767, 607, 536
3c	3.94(s, 2H), 5.24—5.30(q, 1H), 6.38—6.41(t, 2H), 7.28—7.36(m, 3H), 7.44—7.51(m, 2H)	3501, 3406, 3094, 3032, 2207, 1626, 1605, 1523, 838, 741, 675, 605
3d	3.88(s, 2H), 5.25—5.31(q, 1H), 6.98—7.05(m, 2H), 7.29—7.31(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz), 7.44—7.46(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz)	3449, 3329, 3072, 3045, 2213, 1642, 1578, 1525, 840, 720, 617, 536
A1	5.26—5.32(q, 1H), 7.19—7.21(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz), 7.31—7.33(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz), 7.49(t, 4H, <i>J</i> =16 Hz)	3078, 3032, 2202(C≡C), 2109(NCS), 1608, 1518, 942, 840, 806, 620
A2	5.26—5.33(q, 1H), 7.15(t, 1H), 7.26—7.33(m, 4H), 7.47—7.49(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz)	3090, 3036, 2209(C≡C), 2048(NCS), 1602, 1514, 937, 845, 779
A3	5.26—5.32(q, 1H), 6.96—7.02(m, 2H), 7.31—7.33(d, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz), 7.46—7.51(m, 3H)	3072, 3032, 2217(C≡C), 2106(NCS), 1613, 1515, 938, 867, 852, 605
A4	5.27—5.33(q, 1H), 7.09—7.13(m, 2H), 7.32—7.34(d, 2H, <i>J</i> =8.0 Hz), 7.47—7.48(m, 2H, <i>J</i> =8.5 Hz)	3096, 3033, 2214(C≡C), 2050(NCS), 1620, 1515, 941, 849, 706, 624

2 结果与讨论

2.1 合成方法

在目标化合物的合成中, 中间体 **1** 的制备最为关键. Fuqua 等^[18]以一氯二氟乙酸钠和三苯基膦与烷基醛混合加热到 160 °C 反应, 合成了二氟乙烯类化合物. Douglas 等^[19]用二氟二溴甲烷和三苯基膦在二甘醇二甲醚中反应得到二氟乙烯类烃. Ueki 等^[20]用四氢呋喃(THF)替代二甘醇二甲醚, 在 -78 °C 下用二氟二溴甲烷和 2 倍的三(二乙胺基)膦反应制得二氟亚甲基膦叶立德. 本文采用一氯二氟乙酸钠, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, 三苯基膦作为膦配体, 与底物对碘苯甲醛反应, 将反应温度降至 100 °C 反应 6 h, 得到关键中间体 **1** 即 1-(2,2-二氟乙烯基)-4-碘苯. 该方法采用廉价的三苯基膦替代昂贵的三(二乙胺基)膦配体, 降低了原材料成本; 还避免了超低温下隔水隔氧的苛刻反应条件, 反应操作简单化, 收率可达 75%. 在相同的反应条件下, 选择不同的底物对反应结果影响较大, 实验结果见表 3.

Table 3 Effect of different substrates on the reaction

Substrate	<i>n</i> (Target product) : <i>n</i> (Raw material)
4-[(3-Fluoro-4-isthiocyanatophenyl) ethynyl] benzaldehyde	0 : 100
4-Ethynylbenzaldehyde	63 : 24
4-Bromobenzaldehyde	64 : 24
4-Iodobenzaldehyde	85 : 12

由表 3 可知, 采用 4-碘苯乙炔作为底物, 反应转化率最高, 可达 85%. 实验选用 4-碘苯乙炔作为底物制得了关键中间体 1-(2,2-二氟乙烯基)-4-碘苯, 采用柱层析方法进行 2 次分离提纯, 最终该中间体的 GC 纯度可达 98%.

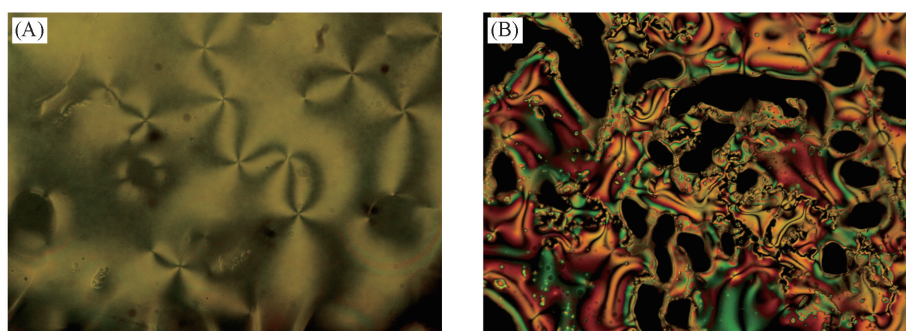
2.2 热性能

采用差示扫描量热法(DSC)测试了目标化合物和参比化合物的热性能, 升降温速率为 3 K/min, 得到的相转变温度及焓值变化数据见表 4. 采用偏光显微镜(POM)对目标化合物的相变过程进行观察(图 2), POM 照片显示目标化合物相态变化与 DSC 测试结果吻合.

Table 4 Phase transition temperature and enthalpy change of compounds A1—A4 and B1—B4^{*}

Compd.	Transition temperature/°C		Enthalpy change/(kJ · mol ⁻¹)			
	Heating process	Cooling process	Heating process		Cooling process	
			Melting enthalpy	Clearing enthalpy	Melting enthalpy	Clearing enthalpy
A1	Cr 73.39 N 135.29 I	I 134.00 N 68.64 Cr	25.11	0.49	-0.40	-12.10
A2	Cr 96.28 N 127.65 I	I 126.75 N 89.67 Cr	27.92	0.32	-0.42	-26.86
A3	Cr 92.21 N 132.64 I	I 110.69 N 84.33 Cr	26.62	0.38	-0.02	-19.80
A4	Cr 120.29 I	I 108.03 Cr	32.03	—	-27.35	—
B1	Cr 94.58 I	I 89.56 Cr	25.07	—	-15.37	—
B2	Cr 70.76 I	I 44.93 Cr	23.83	—	-16.21	—
B3	Cr 73.86 I	I 50.00 Cr	26.65	—	-25.21	—
B4	Cr 81.87 I	I 63.99 Cr	15.08	—	-16.87	—

* Cr; Crystal; N; nematic phase; I; isotropic.

**Fig.2 POM images of compounds A2 and A3 during heating process(200×)**

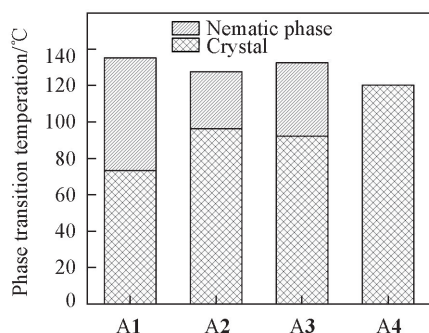
Nematic schlieren texture of A2 at 102.1 °C (A) and A3 at 100.5 °C (B), respectively.

由表 4 数据可知, 末端基团为乙基的 B 系列化合物均无液晶性, 而含二氟乙烯基的化合物除 A4 外其余化合物即 A1~A3 均呈现较宽的向列相温度范围(分别为 62, 31 和 40 °C)和较高的清亮点 (>127 °C). 这是由于与饱和的乙基链相比, 不饱和的二氟乙烯基与二苯乙炔骨架形成更大的共轭体系, 得到了更加刚性的线性结构, 因此出现液晶性. 化合物 A1 的熔点较化合物 B1 降低了 21 °C, 化合物 A2, A3 和 A4 的熔点均高于相应的参比化合物 B2, B3 和 B4. 化合物 A1 和 A3 的熔融焓值与化合物 B1 和 B3 相当, 化合物 A2 和 A4 的熔融焓值与化合物 B2 和 B4 相比更高.

由图 3 可见, 对于化合物 A1~A4, 不同数量和不同位置的侧向氟取代基对相变温度影响较大. 化合物 A1~A4 的熔点由低到高的顺序为 A1<A3<A2<A4, 即苯环侧向氟原子取代基数目越多熔点越高. 化合物 A1~A4 的向列相温度区间随着侧向氟取代基数目的增加而收窄, 当 X 和 Z 位二氟取代时液晶性完全消失, 这可能是由于当苯环侧向引入氟原子后, 液晶分子本身的共面性被破坏所致; 另一方面因为分子宽度增加, 造成分子间距离增加, 导致分子间作用力减小, 这 2 个因素均造成清亮点下降. 而当 X 和 Z 位进行二氟取代时, 与侧向单氟取代的分子相比分子宽度进一步增加, 极大地降低了分子间作用力, 从而导致液晶相消失.

2.3 物理性能

将目标化合物 A1~A4 和参比化合物 B1~B4 分别以 5% 的质量分数添加到基础配方 PO^[21] 中形成混合液晶配方, 于 25 °C 下测试混合液晶的物理性能参数, 根据以下公式^[22,23] 外推得到各液晶单体的双折射率和介电各向异性值:

**Fig.3 Effect of lateral fluorine substituent on the thermal properties of target compounds A1—A4**

$$\Delta n_{gh} = x\Delta n_g + (1-x)\Delta n_h \quad (1)$$

$$\Delta \varepsilon_{gh} = x\Delta \varepsilon_g + (1-x)\Delta \varepsilon_h \quad (2)$$

式中: Δn_{gh} , Δn_g 和 Δn_h 分别为宾主混合体系、液晶单体和基础配方 P0 的双折射率; $\Delta \varepsilon_{gh}$, $\Delta \varepsilon_g$ 和 $\Delta \varepsilon_h$ 分别代表宾主混合体系、液晶单体和基础配方 P0 的介电各向异性值. 根据下式^[24]外推得到各液晶单体的旋转黏度:

$$\lg \gamma_{gh} = x \lg \gamma_g + (1-x) \lg \gamma_h \quad (3)$$

式中: γ_{gh} , γ_g 和 γ_h 分别代表宾主混合体系、液晶单体和基础配方 P0 的旋转黏度. 混合液晶的物理性能数据如表 5 所示.

Table 5 Physical properties of the mixtures

Mixture or compd.	$\Delta \varepsilon$	$\gamma_1 / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	$\Delta n(589 \text{ nm})$	Mixture or compd.	$\Delta \varepsilon$	$\gamma_1 / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	$\Delta n(589 \text{ nm})$
P0	5.63	156.5	0.080	A1	5.23	1.83	0.483
A1+P0	5.61	125.3	0.1002	A2	9.63	4.40	0.478
A2+P0	5.83	130.9	0.0999	A3	6.03	4.46	0.474
A3+P0	5.65	131.0	0.0997	A4	10.83	2.25	0.442
A4+P0	5.89	126.6	0.0981	B1	16.83	5.43	0.442
B1+P0	6.19	132.3	0.0986	B2	21.23	5.12	0.428
B2+P0	6.41	131.9	0.0974	B3	10.03	2.33	0.436
B3+P0	5.85	126.8	0.0978	B4	26.23	4.97	0.390
B4+P0	6.66	131.7	0.0955				

由表 5 可知, 化合物 A1~A4 比化合物 B1~B4 的双折射率大 0.038~0.052, 这是因为二氟乙烯基中的双键与苯环共轭形成了更长的 π 电子共轭体系. 随着侧向氟原子数的增加, 化合物的双折射率呈下降趋势, 这是因为侧向氟取代基的拉电子效应导致共轭体系 π 电子减少. 化合物 A3 的双折射率值略低于 A2, 这可能是由于 Y 位上的氟取代基朝向碳碳三键, 使原本具有平面结构的二苯乙炔骨架产生更大的二面角, 导致液晶分子线性共轭程度有更大程度的减小, 因此导致双折射率下降. 与化合物 B1~B4 相比, 化合物 A1~A4 中除 A3 外其它化合物均具有更低的旋转黏度; 化合物 A1~A4 的介电各向异性值较小, 这是由于二氟乙烯基与异硫氰基 2 个极性基团位于二苯乙炔骨架的两端, 偶极方向相反, 使液晶分子的偶极矩部分抵消. 化合物 A1~A4 随着侧向氟原子数的增加, 介电各向异性值增大. 化合物 A3 比 A2 具有更小的介电各向异性值, 这是因为 Y 位氟取代方向与异硫氰基方向相反, 导致液晶分子偶极距进一步减小.

为了进一步解释结构与性能的关系, 采用 Gauss 软件对化合物的双折射率进行了理论计算, 结果见表 6.

Table 6 Calculated and measured birefringence of the investigated compounds

Compd.	$\alpha_{xx}/\text{a.u.}$	$A_{yy}/\text{a.u.}$	$\alpha_{zz}/\text{a.u.}$	$\Delta\alpha/\text{a.u.}$	$\bar{\alpha}/\text{a.u.}$	Δn
A1	561.68	182.26	27.67	456.71	257.21	0.4707
B1	499.02	167.39	41.05	394.80	235.82	0.4606
A2	573.76	181.83	27.81	468.94	261.13	0.4552
B2	511.26	166.88	41.19	407.23	239.78	0.4439
A3	568.17	185.07	27.75	461.76	260.33	0.4483
B3	504.46	169.34	40.83	399.37	238.21	0.4354

通过半经验方法, 平均极化率($\bar{\alpha}$)和极化率各向异性($\Delta\alpha$)由采用半经验方法得到的 α_{xx} , α_{yy} 和 α_{zz} 计算得到. 采用 Vuks 公式^[25], 取密度为 1.0 g/cm^3 , 序参数为 0.6, 计算得到双折射率. 由表 6 数据可知, A 系列化合物的极化率各向异性均大于相应的 B 系列化合物. 根据 Vuks 公式, 双折射率值正比于极化率各向异性, 因此解释了 A 系列化合物比 B 系列化合物具有更高双折射率的原因. 同样, 由于化合物 A3 的极化率各向异性值小于化合物 A2, 因此其双折射率也较小.

2.4 配方应用

将化合物 A1, A2, B1 和 B2 分别以相同质量分数添加到同一个主体配方中, 于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 测试其物理性能, 结果见表 7.

Table 7 Physical properties of the mixtures

Mixture	Composition	$T_{mp}^a/^\circ\text{C}$	$T_{ni}^b/^\circ\text{C}$	$\Delta n(25^\circ\text{C}, 589\text{ nm})$	$\gamma_1/K_{11}^c/(\text{ms} \cdot \text{m}^{-2})$	$\text{FoM}^d/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Mix1-A	Host 1+8%A1+8%A2	-17.72	106.05	0.4179	11.71	14.9
Mix1-B	Host 1+8%B1+8%B2	-16.81	88.96	0.3935	13.07	11.8
Mix2-A	Host 2+6%A1+6%A2	<-40	81.66	0.3797	10.84	13.3
Mix2-B	Host 2+6%B1+6%B2	<-40	67.24	0.3559	11.26	11.2

a. T_{mp} : Melting point; b. T_{ni} : clearing point; c. γ_1/K_{11} : viscoelastic coefficient; d. FoM: figure-of-merit.

由表 7 数据可知, 与 Mix1-B 和 Mix2-B 相比, 混合液晶 Mix1-A 和 Mix2-A 的熔点更低、清亮点更高, 即向列相温度范围更宽; 且双折射率增大 6%, 黏弹系数减小. 品质因子 FoM 为黏弹系数与双折射率参数的综合体现, 其值与黏弹系数成反比, 与双折射率的平方成正比, FoM 值越大表明材料的响应性能越好, 表 7 中基于系列 A 目标化合物的液晶配方与基于参比化合物 B 的配方相比, 其 FoM 值提高了 19%~26%, 由此可见, 目标化合物 A 表现出更佳的综合性能.

3 结 论

利用二氟氯乙酸钠和对碘苯甲醛为初始原料, 以 75% 的收率制得关键中间体 1-(2,2-二氟乙基)-4-碘苯, 继而合成了 4 种新型二氟乙基二苯乙炔基异硫氰酸酯化合物. 与参比化合物相比, 用不饱和的二氟乙基替代饱和的乙基作为末端基团, 不仅有利于拓宽化合物的向列相温度范围, 还有利于提高化合物的双折射率, 降低旋转黏度; 将目标化合物应用于混合液晶配方中有利于拓宽配方的向列相温度范围, 增大双折射率, 降低黏弹系数, 提高品质因子和提升响应性能, 目标化合物在高双折射率混合液晶配方应用中具有明显的优势.

参 考 文 献

- [1] Zheng M. Y., Wei Y. S., Geng W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(5), 899—906 (郑敏燕, 魏永生, 耿薇. 高等学校化学学报, **2015**, 36(5), 899—906)
- [2] Jesacher A., Maurer C., Schwaighofer A., Bernet S., Ritsch-Marte M., *Opt. Express*, **2008**, 16(4), 2597—2603
- [3] Khan S. A., Riza N. A., *Opt. Express*, **2004**, 12(5), 868—882
- [4] Ren H. W., Fan Y. H., Gauza S., Wu S. T., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84(23), 4789—4791
- [5] Reuter M., Garbat K., Vieweg N., Fischer B. M., Dabrowski R., Koch M., Dziaduszek J., Urban S., *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1(29), 4457—4463
- [6] Li X. F., Tan N., Pivnenko M., Sibik J., Zeitler J. A., Chu D. P., *Liq. Cryst.*, **2016**, 43(7), 955—962
- [7] Chen R., An Z. W., Chen X. B., Chen P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(7), 1433—1438 (陈然, 安忠维, 陈新兵, 陈沛. 高等学校化学学报, **2014**, 35(7), 1433—1438)
- [8] Spadlo A., Dabrowski R., Filipowicz M., Stolarz Z., Przedmojski J., *Liq. Cryst.*, **2003**, 30(2), 191—198
- [9] Dabrowski R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 191(1), 17—27
- [10] Dabrowski R., Dziaduszek J., Ziolk A., Szczucinski L., Stolarz Z., Sasnouski G., Bezborodov V., Lapanik W., Gauza S., Wu S. T., *Opto-Electron Rev.*, **2007**, 15(1), 47—51
- [11] Gauza S., Wen C. H., Wu B., Wu S. T., Spadlo A., Dabrowski R., *Liq. Cryst.*, **2006**, 33(6), 705—710
- [12] Peng Z. H., Yao L. S., Mu Q. Q., Zhao J. L., Liu Y. G., Li D. Y., Yan D. M., *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, **2013**, 28(4), 479—483 (彭增辉, 姚丽双, 穆泉泉, 赵晶丽, 刘永刚, 李大禹, 闫冬梅. 液晶与显示, **2013**, 28(4), 479—483)
- [13] Peng Z. H., Wang Q. D., Liu Y. G., Mu Q. Q., Cao Z. L., Xu H. Y., Xuan L., *Liq. Cryst.*, **2016**, 43(2), 276—284
- [14] Kirsch P., Heckmeier M., Tarumi K., *Liq. Cryst.*, **1999**, 26(3), 449—452
- [15] Jiang Y., An Z. W., Chen P., Chen X. B., Zheng M. Y., *Liq. Cryst.*, **2012**, 39(4), 457—465
- [16] Liu Y., *Synthesis and Properties of New Difluorovinyl Tolane Liquid Crystal Compounds*, Wuhan University of Technology, Wuhan, **2011** (刘运. 新型二氟乙基二苯乙炔类液晶合成与性能研究, 武汉: 武汉工业学院, **2011**)
- [17] Catanescu C. O., Wu S. T., Chien L. C., *Liq. Cryst.*, **2004**, 31(4), 541—555
- [18] Samuel A. F., Warren G. D., Robert M. S., *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 5(23), 1461—1463
- [19] Douglas G. N., Donald J. B., *J. Fluorine Chem.*, **1971**, 1(1), 123—125
- [20] Ueki H., Chiba T., Yamazaki T., *J. Org. Chem.*, **2004**, 69(22), 7616—7627
- [21] Li J., Hu M. G., Li J. L., An Z. W., Yang X. Z., Yang Z., Che Z. Y., *Liq. Cryst.*, **2014**, 41(12), 1783—1790

- [22] Gauza S., Parish A., Wu S. T., Spadlo A., Dabrowski R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2008**, 489(1), 135—147
- [23] Wang L. Y., Liao S. S., *Liquid Crystal Chemistry*, Science Press, Beijing, **1988**, 65—73(王良御, 廖松生. 液晶化学, 北京: 科学出版社, **1988**, 65—73)
- [24] Gui L. H., Feng J. Y., Shi Z. Q., Liu H. G., Qiao Y. X., *Chin. J. Liq. Cryst. Displays*, **2013**, 28(4), 527—533(贵丽红, 丰景义, 史子谦, 刘宏改, 乔云霞. 液晶与显示, **2013**, 28(4), 527—533)
- [25] Vuks M. F., *Opt. Spectrosc.*, **1966**, 20(1), 361—368

Synthesis and Properties of Novel Isothiocyanatotolane Liquid Crystals with Terminal Difluorovinyl Substitute[†]

LI Juanli^{1,2,3}, PENG Zenghui³, LI Jian^{1,2}, HU Minggang^{1,2}, AN Zhongwei^{1,2,4*}, ZHANG Lu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China;

2. Optical and Electrical Materials Department, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

3. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

4. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract Four kinds of new isothiocyanate liquid crystals composed of tolane core and difluorovinyl terminal group (A1—A4) were synthesized *via* five step reactions based on 4-iodobenzaldehyde, and four ethyl analogues B1—B4 as comparison structures were also prepared. The structure characterizations of all related products were performed using infrared spectrometer (IR), ¹H-nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and mass spectrometer (MS). The mesomorphic properties were investigated by differential scanning calorimeter (DSC) and hot stage polarizing optical microscope (HS-POM). The birefringence values and rotational viscosity were extrapolated. The results showed that the target compounds A1, A2 and A3 exhibit wider nematic phase range (31—62 °C). Replacement of ethyl chain by difluorovinyl as terminal group is enabled to not only enlarge the nematic phase temperature range but also increase birefringence ($\Delta n = 0.038—0.052$) and reduce rotational viscosity. The high birefringence mixtures based new liquid crystals with terminal difluorovinyl substitute have wider nematic phase range, higher birefringence, lower rotational viscosity and larger figure-of-merit (FoM).

Keywords Difluorovinyl; Isothiocyanate; Nematic phase; Birefringence; Rotational viscosity

(Ed.: P, H, S, K)

[†] Supported by the Defense Industrial Technology Development Program of China (Nos. B0520132007, B1120132028), the Key Science and Technology Program of Shaanxi Province, China (No. 2016GY-212), the State Key Laboratory of Applied Optics, China (No. Y6133FQ112) and the National Natural Science Foundation of China (No. 61378075).