

文章编号:1007-2780(2013)04-0479-05

## 氟代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯的 合成与液晶性质研究

彭增辉<sup>1</sup>, 姚丽双<sup>1</sup>, 穆全全<sup>1</sup>, 赵晶丽<sup>2</sup>, 刘永刚<sup>1</sup>, 李大禹<sup>1</sup>, 闫冬梅<sup>3</sup>

(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, E-mail: peng@ciomp.ac.cn;

2. 中国科学院 光学系统先进制造技术重点实验室, 吉林 长春 130033; 3. 长春职业技术学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 通过偶联法合成了6种氟代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯液晶化合物。这些液晶均具有较高的 $\Delta n$ 值, 约为0.40~0.54。差热分析结果显示, 具有更多取代氟原子的液晶化合物具有相对更低的熔点。将这些高 $\Delta n$ 液晶化合物溶于商品炔类液晶材料时, 氟原子为1、2的液晶化合物显示出更低的黏度。当这些混合液晶材料用于具有固定调制量的光学器件时, 2个取代氟原子的液晶化合物显示出了更好的响应性能。这些液晶化合物在液晶光学器件中将具有一定的应用潜力。

**关键词:** 苯基二苯乙炔; 异硫氰酸酯液晶; 合成;  $\Delta n$ ; 响应时间

中图分类号: O753.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132804.0479

## Synthesis and Properties of Fluorinated Isothiocyanate Phenyl-Tolane Liquid Crystal Compounds

PENG Zeng-hui<sup>1</sup>, YAO Li-shuang<sup>1</sup>, MU Quan-quan<sup>1</sup>,  
ZHAO Jing-li<sup>2</sup>, LIU Yong-gang<sup>1</sup>, LI Da-yu<sup>1</sup>, YAN Dong-mei<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: peng@ciomp.ac.cn;

2. Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

3. Changchun Vocational Institute of Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Six kinds of LC materials with fluorinated isothiocyanate phenyl-tolane group were prepared via couple reaction. These LCs exhibit high birefringence, about 0.40~0.54. The DSC test results indicated that the melting point of LC compounds decreased with the atom number of fluorine increasing. When these LCs were mixed in the commercial alkyne LCs respectively, the LC compounds with 1 or 2 fluorine atoms exhibit low viscosity. When these mixed LC materials were used in optics device, the isothiocyanate phenyl-tolane LCs with 2 fluorine atoms have the best response performance. These LCs with high  $\Delta n$  and low rotational viscosity would have some application potential in LC optical device.

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

收稿日期: 2013-02-02; 修订日期: 2013-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11174274, 11174279); 应用光学国家重点实验室自主基金

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制备、液晶空间光调制器制备等方面的研究。

## 1 引 言

近年来,液晶器件逐渐应用在光束偏转器、可调谐棱镜、场序显示器、空间光调制器、红外场景生成器等领域<sup>[1]</sup>,在这些光学应用中,往往对液晶器件的响应速度要求较高,通常响应时间要达到毫秒数量级。而且,这些光学器件一般要求具有特定的调制量<sup>[2]</sup>,只有高双折射率( $\Delta n$ )、低黏度液晶材料才可以满足这两个应用需求,美国的 Wu S. T. 等<sup>[3]</sup>曾经详细论述了在这类具有特定调制量的应用中液晶材料的响应性能(figure-of-merit, FoM)与液晶  $\Delta n$ 、黏度的关系,具体如式(1)所示:

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

公式中  $\Delta n$  为液晶材料的双折射率,  $\gamma_1$  为液晶材料的旋转黏度,  $K_{11}$  为展曲弹性常数,  $\gamma_1 / K_{11}$  通常称作黏弹系数。  $\Delta n$  值越大、  $\gamma_1 / K_{11}$  值越小、 FoM 值越大则表示液晶材料的响应性能越好。

液晶材料方面的研究发现,异硫氰酸酯(NCS)液晶具有较高  $\Delta n$  和适中的旋转黏度<sup>[4]</sup>, 响应性能 FoM 值通常较大, 适合用来制作成液晶光学器件。而苯基二苯乙炔基 NCS 化合物<sup>[5]</sup> 具有更高的  $\Delta n$  值, 能进一步提升器件的响应性能。在这类液晶化合物中, 通常认为具有氟取代的液晶具有更低的黏度和更好的电压保持率, 因此人们也多选择具有氟取代的结构进行制备与性能研究。Wu S. T. 等曾报道过这类液晶化合物的制备方法与性质<sup>[5]</sup>, 但在他的工作中没有论述取代氟原子个数对于响应性能和液晶性质的影响。在本文中, 采用偶联法合成了一系列具有不同氟原子个数的苯基二苯乙炔基 NCS 化合物, NMR 谱图结果表明合成的化合物为目标产物。实验中, 通过差热分析、响应速度测试获得了氟原子个数对于液晶性质及响应性能的影响。

## 2 实 验

### 2.1 材料的制备

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、甲苯、三氯甲烷为国药集团上海试剂公司产品; 4-溴-2,6-二氟苯胺、碘化亚铜、二(三苯基膦)氯化钯、三苯基膦、三乙烯二胺、双(三氯甲基)碳酸酯(BTC)为 Alfa 公司产品; 4-正丙基联苯基乙炔来源于河北华锐公司。具体合成路线见图 1。

4'-丙基-3,5-二氟-4-胺基-苯基二苯乙炔, 取 4-丙基联苯乙炔 11.0 g (0.05 mol)、4-溴-2,6-二氟-1-苯胺 10.4 g (0.05 mol)、三乙胺 60 mL 放于烧瓶中, 搅动使大部分的固体溶解。加入碘化亚铜 0.02 g、二(三苯基膦)氯化钯 0.02 g、三苯基膦 0.04 g 作为催化剂, 高纯氮气保护反应体系, 升温至约 90 °C 保持回流 5 h, 有沉淀生成, 趁热滤去生成的铵盐, 得到黑灰色溶液, 静置冷却至室温。冷冻析出晶体即为产物, 产率 80%, 未做特殊纯化直接用于下一步反应。

4'-丙基-3,5-二氟-4-异硫脲酸酯-苯基二苯乙炔, 参照文献[6, 7]的方法合成。取上步产物约 11.5 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<sub>2</sub> 7.6 g (100 mmol), 12 h 后瓶中溶液逐渐变得粘稠, 继续搅动 48 h。过滤、洗涤、真空干燥后得到固体中间产物 16.5 g。将中间产物溶于 30 mL CHCl<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>, 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。采用硅胶/石油醚柱色谱分离, 获得纯品, 为白色固体结晶。NMR 测试结果见表 1。

采用同样的方法合成了其他 5 种氟代苯基二苯乙炔基异硫脲酸酯化合物, 这些化合物的 NMR

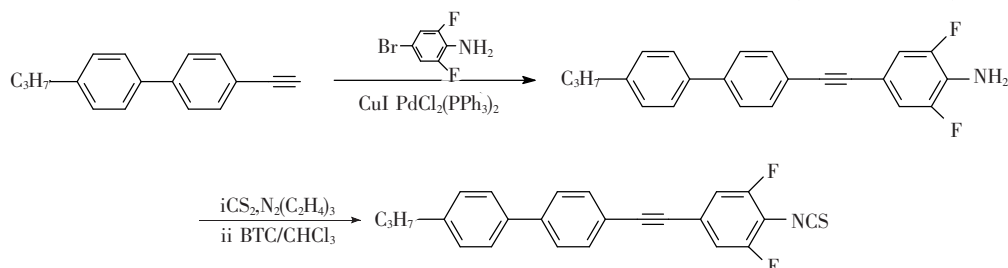
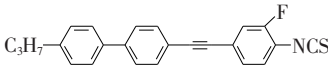
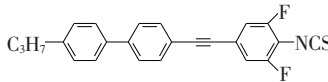
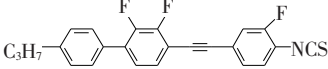
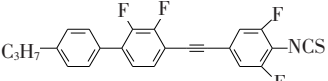
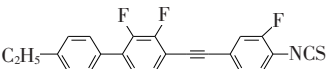
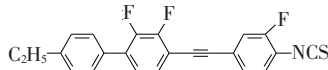


图 1 4'-丙基-3,5-二氟-4-异硫脲酸酯-苯基二苯乙炔的合成路线

Fig. 1 Synthesis of fluorinated isothiocyanate phenyl-tolane compound

表 1 6 种异硫氰酸酯液晶化合物的核磁数据与物理特性

Table 1 Physical properties and NMR data of six kinds of isothiocyanate LC materials

ID No.	IR (KBr, $\text{cm}^{-1}$ )	NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\delta/\text{ppm}$ )	Phase transition/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta n$
C3-1F		0.975(t, 3H, $J=14.4$ Hz), 1.654~1.712(m, 2H), 2.636(t, 2H, $J=15.2$ Hz), 7.154(t, 1H, $J=15.6$ ), 7.257~7.324(m, 4H), 7.516~7.536(d, 2H, $J=8.0$ ), 7.554~7.605(m, 4H)	Cr 136.5 Sm 165.5 N 235.0* I	0.541
C3-2F		0.974(t, 3H, $J=14.8$ Hz), 1.655~1.711(m, 2H), 2.637(t, 2H, $J=15.2$ Hz), 7.103~7.143(m, 2H), 7.255~7.278(d, 2H, $J=9.2$ ), 7.513~7.533(d, 2H, $J=8.0$ ), 7.549~7.608(m, 4H)	Cr 118.4 N 220.3 I	0.513
C3-3F		0.979(t, 3H, $J=14.4$ Hz), 1.662~1.718(m, 2H), 2.646(t, 2H, $J=15.2$ Hz), 7.156~7.211(m, 2H), 7.274~7.365(m, 5H), 7.465~7.485(d, 2H, $J=8.0$ )	Cr 82.8 Sm 98.9 N 231. 8 I	0.471
C3-4F		0.979(t, 3H, $J=14.8$ Hz), 1.661~1.717(m, 2H), 2.646(t, 2H, $J=15.2$ Hz), 7.149~7.168(d, 2H, $J=7.6$ Hz), 7.177~7.219(m, 1H), 7.263~7.294(m, 3H), 7.461~7.458(m, 2H)	Cr 91.5 N 208.9 I	0.422
C2-3F		1.287(t, 3H, $J=15.2$ Hz), 2.687~2.744(m, 2H), 7.155~7.211(m, 2H), 7.271~7.320(m, 4H), 7.360~7.335(d, 1H, $J=11.2$ ), 7.476~7.493(d, 2H, $J=6.8$ Hz)	Cr 74.2 N 225.3 I	0.429
C2-4F		1.286(t, 3H, $J=15.2$ Hz), 2.687~2.744(m, 2H), 7.151~7.171(d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.198~7.217(d, 1H, $J=7.6$ ), 7.267~7.285(d, 1H, $J=7.2$ ), 7.300~7.320(d, 2H, $J=8.0$ ), 7.473~7.491(d, 2H, $J=7.2$ Hz)	Cr 97.9 N 201.4 I	0.401

\* C3-1F 液晶化合物在 9023 液晶材料中浓度仅可达到 5%,  $\Delta n$  值、黏弹系数为质量分数 5.0% 下测得。

结果、相变点、 $\Delta n$  值测试结果见表 1。

## 2.2 材料的液晶性质测试

液晶化合物的相变温度采用差热分析仪 (Q2000, TA Instruments) 测定。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 (炔类液晶, 石家庄诚志永华公司,  $\lambda=589$  nm,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta n=0.237$ ) 来测定其  $\Delta n$  和响应性能。将上述各种液晶溶液注入厚度为  $(7.76 \pm 0.02)\mu\text{m}$  的反平行取向液晶盒, 通过 Guest-host 法测定单个液晶化合物的  $\Delta n$  值<sup>[8]</sup>; 通过测量反平行液晶盒的响应时间来确定液晶材料的黏弹系数  $\gamma_1/k_{11}$ <sup>[9]</sup>。响应时间的测试方法为: 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  $45^{\circ}$  角, 589 nm 的测试光垂直入射; 对平行液晶器件施加  $\pm 20$  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, 根据亮度公式计算出各亮度对应的相位调制量, 截取从释放电压时刻到相位调制量 90% 之间的时间即为响应时间。

## 3 结果与讨论

### 3.1 单个化合物的液晶性质

图 2 为 6 种液晶化合物的差热分析谱图。从图中可以看出, 氟代正丙基苯基二苯乙炔 NCS 液

晶化合物,随着取代氟原子个数的增加,化合物熔点呈现下降的趋势,这是因为随着取代氟原子数目的增多,液晶分子间作用力减小,液晶化合物具有更低的熔点。从实用化的角度上来说,多氟取代的液晶化合物熔点低,可更好地用于配制室温下应用的液晶混合物。但对于 3 个氟原子取代与 4 个氟原子取代的液晶化合物,无论端基是乙基还是正丙基,熔点性质都出现了反常,即 4 个氟取代的液晶化合物熔点反而更高。具体原因尚不清晰。从图中还可看出,乙基液晶化合物的熔解热高于同结构的正丙基液晶化合物。

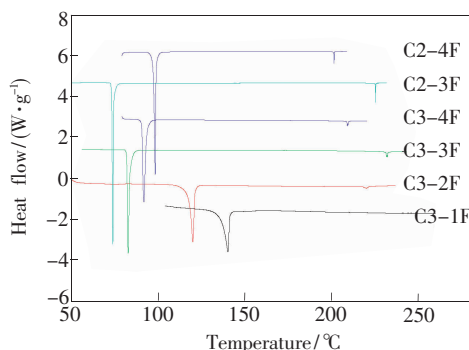


图 2 6 种液晶化合物的差热分析谱图

Fig. 2 DSC test results of six kinds of liquid crystal compounds

表 1 中列出了 6 种化合物的  $\Delta n$  值,端基为正丙基的化合物随着取代氟原子个数的增多  $\Delta n$  逐渐下降,具体为:

$$C3-1F > C3-2F > C3-3F > C3-4F$$

这个变化的原因是:随着氟原子个数的增多,液晶化合物的分子宽度逐渐增加,造成了液晶的密度变低,单位体积下的液晶分子数减少, $\Delta n$  下降。

### 3.2 液晶化合物的响应性能

对于调制量要达到特定值的液晶器件而言,响应速度主要受到两方面因素的影响:(1)液晶材料的黏度,(2)液晶材料的  $\Delta n$ ,这也是公式(1)的物理意义。实验中,首先研究了各种液晶化合物溶液的黏度特性。图 3 给出了单纯 9023 液晶及 6 种液晶化合物溶于 9023 液晶时形成液晶溶液的黏弹系数,从图 3 可以看出,几种端基为正丙基的异硫氰酸酯液晶溶液的变化规律为:

$$9023 \sim C3-1F \sim C3-2F < C3-3F \sim C3-4F$$

通常,成份类似的液晶混合物的弹性常数

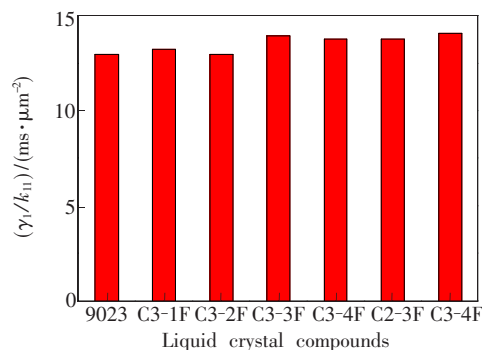


图 3 6 种液晶化合物溶于商品液晶后的粘弹系数

Fig. 3 Visco-elastic coefficient of LC compounds dissolved in commercial LC materials

$K_{11}$  也大致相同,因此黏弹系数的大小反映了液晶旋转黏度的大小。由上述变化规律可得出:C3-1F, C3-2F 液晶溶解于 9023 液晶后,几乎并没有增加液晶的黏度,而 C3-3F, C3-4F 增大了液晶溶液的黏度约 7%。因此,对于单个的液晶化合物而言,C3-1F, C3-2F 具有更低的黏度,适宜配制快速响应液晶材料。端基为乙基的化合物 C2-3F, C2-4F 同样具有较大的黏度,所以单纯地增加取代氟原子的个数并不能进一步降低液晶化合物的旋转黏度。

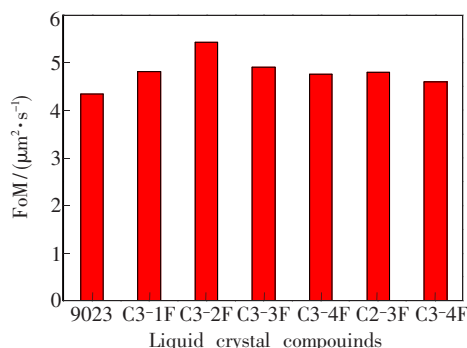
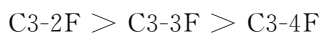


图 4 6 种液晶化合物溶于商业化液晶材料后响应性能的变化

Fig. 4 FoM value of the guest-host LC solution of six kinds of isothiocyanate tolane LCs

将  $\gamma_1/K_{11}$  值和  $\Delta n$  值代入公式 1,可计算出液晶材料的响应性能 FoM。图 4 给出了所研究的液晶化合物溶于 9023 液晶后的 FoM 值结果。从图中可看出,将苯基二苯乙炔 NCS 溶解于 9023 液晶后,均能在一定程度上提高液晶材料的响应性能,其中 C3-2F 形成的液晶混合物 FoM 值最大,比 9023 液晶提高 24%,这主要是因为 C3-2F

几乎不增加 9023 液晶的黏度而可以大幅度提高其  $\Delta n$  值。C3-1F 同样具有高  $\Delta n$  值,但它在 9023 中的溶解度偏低,最高才可达到 5%,故 FoM 值提高幅度不大。具有 3 个 4 个氟取代的液晶化合物的响应性能偏低,端基为乙基的液晶化合物比对应的正丙基液晶化合物低,具体如下:



这是因为当正丙基液晶化合物取代氟原子个数增多时(或端基为乙基时),所研究液晶材料的  $\Delta n$  逐渐减小,当这些材料溶于 9023 液晶时对液晶溶液的  $\Delta n$  提升也越来越小,在黏度接近的条件下造成了响应性能 FoM 下降。综上所述,C3-2F, C3-1F 是响应性能更佳的苯基二苯乙炔 NCS

液晶材料。

## 4 结 论

采用烷基联苯炔与氟代对溴胺基苯偶联的有机化学方法合成了 6 种具有氟取代的氟代苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯液晶化合物。这些液晶化合物的  $\Delta n$  为 0.40~0.54。差热分析谱图显示这些液晶化合物在大约 100 °C 进入液晶相,其中取代氟原子个数多的化合物熔点也相对较低。同厚度液晶器件的响应时间测试表明,取代氟原子为 1, 2 时液晶化合物具有更低的黏度。当这些液晶材料应用于固定调制量的光学器件时,具有 2 个氟原子的液晶化合物的响应性能最佳。

## 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.
- [2] Cao Z, Xuan L, Hu L, *et al.* Effects of the space-bandwidth product on the liquid-crystal kinoform [J]. *Optics Express*, 2005, 13(14):5186-5191.
- [3] Gauza S, Wang H, Wen C, *et al.* High birefringence isothiocyanato tolane liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 42: 3463-3466.
- [4] Hird M, Toyne K, Goodby J, *et al.* Synthesis, mesomorphic behaviour and optical anisotropy of some novel materials for nematic mixtures of high birefringence [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14:1731-1743.
- [5] Gauza S, Parish A, Wu S T, *et al.* Physical properties of laterally fluorinated isothiocyanato phenyl-tolane liquid crystals [J]. *Liquid Crystals*, 2008, 35(4): 483-448.
- [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: 515-517.
- [9] Jakeman E, Raynes E P. Electro-optic response times in liquid crystals [J]. *Phys. Lett.*, 1972, A39: 69-70.