



侧向多氟取代二芳基乙炔类液晶的合成及性能

莫玲超^a 梁晓琴^a 安忠维^{a,b*} 陈新兵^a 陈 沛^a

(^a陕西师范大学材料科学与工程学院,应用表面与胶体化学教育部重点实验室 西安 710100;

^b西安近代化学研究所 西安 710065)

摘 要 以对烷基溴苯和4-溴-2,3-二氟苯酚为原料,经芳基硼酸化、Suzuki 偶联反应、Sonogashira 偶联反应和碘代等反应,制得16种侧向多氟取代二芳基乙炔类液晶化合物,其结构经IR、NMR和MS确认。利用差示扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(POM)和阿贝折光仪对该系列化合物进行了性能研究。结果表明,该系列化合物具有较低的熔点、宽的液晶相区以及较高的光学各向异性值($\Delta n > 0.3$)。该类液晶具有在双频液晶中应用的广阔前景。

关键词 侧向多氟取代,二芳基乙炔,双频液晶

中图分类号:O625

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)08-0861-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20446

近年来,3D显示受到广泛关注,而3D显示的核心材料之一双频液晶的研制与开发就显得尤为重要。双频液晶是由负介电各向异性化合物和正介电各向异性化合物2个组份混合组成^[1]。通常,双频液晶以负介电各向异性化合物为基础配方,通过添加正介电各向异性的液晶材料来调节性能^[2]。负介电各向异性化合物主要是以联苯类液晶为主^[3-4]。最新研究发现,含有侧向多氟的二芳基化合物有助于降低熔点,改善相变区间、光学各向异性和负介电各向异性,具有潜在的应用前景^[5-6]。基于本课题组在二芳基乙炔类液晶方面的研究基础^[7-8],本文采用对烷基溴苯和4-溴-2,3-二氟苯酚为原料,通过芳基硼酸化、Suzuki 偶联反应、Sonogashira 偶联反应和碘代等反应,制得16种侧向多氟取代二芳基乙炔类液晶化合物,系统研究了该系列化合物的液晶行为和光学性能,以为该类液晶的应用提供一定的基础。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

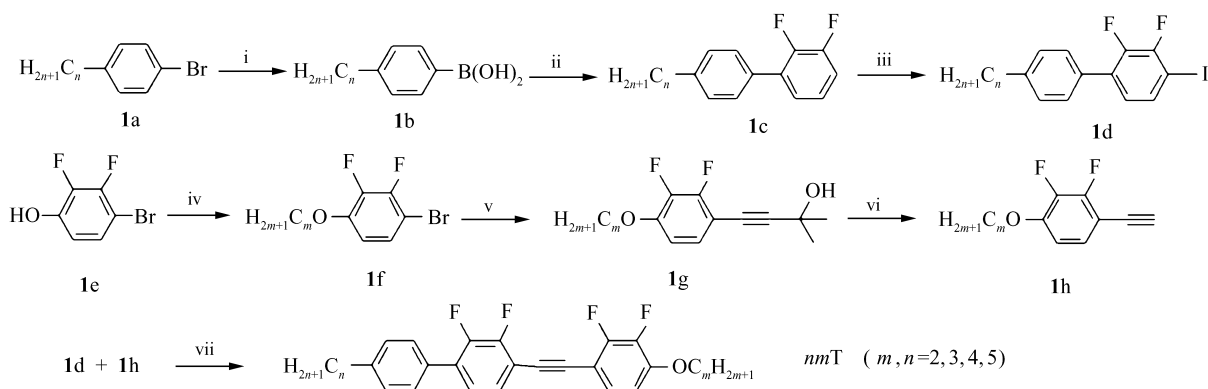
日本岛津GC-2014C型气相色谱仪,载气为H₂气,色谱柱为Restek Rxi-1ms毛细管柱;日本岛津LC-20AT型液相色谱仪,流动相为100%甲醇,色谱柱为Wondasil C18色谱柱;美国Thermo公司DSQII型气质联用仪,载气为He,色谱柱为HP-5 ms毛细管柱;美国Bruker公司Bruker Avance 300 MHz型超导傅里叶数字化核磁共振仪;北京泰克仪器有限公司X-5型显微熔点测定仪;巩义市予华仪器有限公司ZF-20D型暗箱式紫外分析仪;日本岛津DSC-60型差示扫描量热仪,扫描速率为10℃/min;上海长方光学仪器有限公司XPN-300E型偏光显微镜;德国Brucher公司Tensor27型红外光谱仪;日本爱宕NAR-4T型阿贝折光仪。

4-溴-2,3-二氟苯酚购自上海赫文斯化工有限公司;四三苯基膦合钯购自上海利铂化学技术有限公司;对烷基溴苯购自烟台万霖精细化工有限公司;正丁基锂购自上海邦成化工有限公司;硼酸三丁酯购自阿拉丁试剂上海晶纯试剂有限公司,其它试剂均为分析纯。四氢呋喃用金属钠干燥处理。

1.2 合成方法(以化合物23T为例)

该系列目标化合物(nmT(4-对烷基苯基-4'-烷氧基-2,2',3,3'-四氟二苯乙炔),n和m表示烷基链碳原子数,T:目标化合物)合成路线见Scheme 1。

1.2.1 4-乙基苯硼酸(1b)的制备 在N₂气保护下,向装有恒压滴液漏斗、温度计和磁力搅拌子的干燥



Scheme 1 Synthetic route of the target compounds(nmT)

Reagents and conditions: (i) *n*-BuLi, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; B(OBu)₃; $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$; $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, HCl;

(ii) K₂CO₃, TBAB, V(DMF):V(H₂O)=3:1, Pd(PPh₃)₄, 4 h;

(iii) *n*-BuLi, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; I₂; $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$; $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, Na₂SO₃;

(iv) K₂CO₃, ethyl alcohol, H₂O, refluxing, 4 h; (v) TEA, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₄, refluxing, 8 h;

(vi) PhMe, NaOH, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (vii) TEA, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₄, refluxing, 8 h

三口烧瓶中加入 55.2 g(0.30 mol) 4-乙基溴苯、250 mL 干燥 THF。液氮降温至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 滴加 144 mL 正丁基锂(2.5 mol/L)的正己烷溶液, 滴加完毕后保温 1 h。滴加 69.0 g(0.30 mol) 硼酸三丁酯, 滴完后自然升至室温。加入 150 mL 10% 盐酸, 搅拌 1 h。分出有机层, 减压蒸出溶剂, 石油醚重结晶, 得白色固体 33.7 g(HPLC 纯度 >95%), 收率 75%。

1.2.2 4-乙基-2',3'-二氟-1,1'-联苯(1c)的制备 在 N₂ 气保护下, 向装有温度计、冷凝管和磁力搅拌子的干燥三口烧瓶中加入 33.0 g(0.21 mol) 化合物 1b、38.6 g(0.20 mol) 2,3-二氟溴苯、58.0 g(0.42 mol) 碳酸钾、2.3 g(2 mmol) 四三苯基膦合钯、240 mL DMF 和 80 mL H₂O, 回流搅拌过夜。石油醚萃取反应液, 有机层经水洗, 浓缩得无色油状物 39.5 g(GC 纯度 >99%), 收率 90%。

1.2.3 4-乙基-2',3'-二氟-4'-碘-1,1'-联苯(1d)的制备 Ar 气保护下, 向装有恒压滴液漏斗、温度计和磁力搅拌子的干燥三口烧瓶中加入 34.1 g(0.15 mol) 化合物 1c 和 200 mL 干燥的 THF。液 N₂ 降温至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 滴加 72 mL 正丁基锂(2.5 mol/L)的正己烷溶液, 滴加完毕后保温 1 h。滴加溶有 45.7 g(0.18 mol) 碘的 150 mL 干燥 THF 溶液, 滴完后自然升至室温。将反应液缓慢注入冰水中, 用亚硫酸钠将溶液调至中性, 石油醚萃取。有机层减压蒸出溶剂, 剩余物用乙醇重结晶得白色固体 38.7 g(GC 纯度 >99%), 收率 75%。

1.2.4 4-溴-2,3-二氟苯丙醚(1f)的制备 向装有温度计、磁力搅拌子和冷凝管的三口烧瓶中, 加入 52.0 g(0.25 mol) 4-溴-2,3-二氟苯酚、36.6 g(0.30 mol) 溴丙烷、27.6 g(0.20 mol) 无水碳酸钾、200 mL 无水乙醇和 100 mL H₂O, 回流反应 8 h。冷却, 二氯甲烷萃取, 分出有机层, 加无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩, 得油状液体 55.6 g(GC 纯度 >98%), 收率 95%。

1.2.5 4-丙氧基-2,3-二氟苯乙炔(1h)的制备 在 N₂ 气保护下向装有温度计、冷凝管、磁力搅拌子的三口烧瓶中, 加入 47.2 g(0.2 mol) 化合物 1f、20.2 g(0.24 mol) 2-甲基-3-丁炔-2-醇、2.3 g(2 mmol) 四三苯基膦合钯、1.9 g(10 mmol) 碘化亚铜、4.2 g(16 mmol) 三苯基膦和 250 mL 三乙胺, 回流搅拌反应 8 h。冷却至室温, 二氯甲烷萃取。有机相用氯化铵饱和溶液洗涤 3 次, 无水硫酸镁干燥。抽滤, 浓缩后加到装有冷凝管的单口烧瓶中, 再加入 200 mL 甲苯、4.0 g(0.1 mol) 氢氧化钠和 0.4 g(2 mmol) 2,6-二叔丁基对甲酚, 回流反应 4 h。常压蒸出甲苯后减压蒸馏, 收集 $110\sim 115\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ Pa}$ 馏分, 得无色油状液体 22.7 g(GC 纯度 >99%), 收率 63%。

1.2.6 目标化合物的制备(以化合物 23T 为例) 在 N₂ 气保护下向装有温度计、冷凝管和磁力搅拌子的干燥三口烧瓶中, 加入 3.64 g(20 mmol) 化合物 1h、7.57 g(22 mmol) 化合物 1d、0.23 g(0.2 mmol) 四三苯基膦合钯、0.19 g(1 mmol) 碘化亚铜、0.42 g(1.6 mmol) 三苯基膦和 25 mL 三乙胺, 回流搅拌反应

8 h。冷却至室温,二氯甲烷萃取,有机相用氯化铵溶液洗涤 3 次,无水硫酸镁干燥。抽滤,浓缩,以石油醚为洗脱剂,层析柱分离提纯,石油醚重结晶得白色晶体 7.54 g (GC 纯度 >99%),收率 94%。

按同样方法合成其它目标化合物, $n2T(n=2,3,4,5)$, $n3T(n=3,4,5)$, $n4T(n=2,3,4,5)$ 和 $n5T(n=2,3,4,5)$ 。其结构均经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、FT-IR 及 MS 表征确证。

2 结果与讨论

2.1 合成方法的改进

本文制备的化合物与 $R_1^{[9]}$ (4-对丁基苯基-4'-丙氧基-2',3'-二氟二苯乙炔)、 $R_2^{[9]}$ (4-对戊基苯基-4'-丁氧基-2',3'-二氟二苯乙炔)、 $R_3^{[10]}$ (4-丁基-2,2',3,3'-四氟-4"-丙基-1,1':4',1"-三联苯)和 $R_4^{[10]}$ (4-乙氧基-2,2',3,3'-四氟-4"-戊基-1,1':4',1"-三联苯)进行了比较。

在端炔 **1h** 合成中,本文采用粗品 **1g** 直接进行脱丙酮反应,并加入少量 2,6-二叔丁基对甲酚避免了端基炔发生自偶联反应。在提纯化合物 **1h** 时,采用了减压蒸馏方法。与文献 $^{[11]}$ 方法相比,减压蒸馏可以避免因层析柱分离后残留的少量 Pd(0)而导致产品在储存过程中出现自偶联现象。

另外,由于端基炔在少量 Pd(0)存在下易自偶联,且不宜进行高温蒸馏。在设计目标化合物的合成路线时,本文采用将化合物 **1f** 制备成端基炔化合物,使其能在较低温度下进行减压蒸馏。与文献 $^{[5]}$ 相比,不仅使后处理简单易行,而且有效的提高了产率。

2.2 目标化合物结构表征(以化合物 **23T** 为例)

化合物 **23T**, 收率 94%, 白色固体, mp 75 ~ 76 °C。IR(KBr), σ/cm^{-1} : 2968, 2882 (C—H 伸缩振动); 2219 (C≡C 伸缩振动); 1615, 1578 (苯环骨架伸缩振动); 1084, 1038 (C—F 伸缩振动)。MS m/z (RI, %): 412 (M^+ , 49), 370 (100), 355 (61)。

2.3 热性能测试

通过差示扫描量热仪(DSC)对目标化合物进行了相变性能测试(如图 1 所示,测试条件为 N_2 气氛,升、降温速率为 10 °C/min),结合偏光显微镜(POM)观察织构,并与标准液晶织构图对照,确定了液晶化合物相态,其相态和相变温度如表 1 所示。

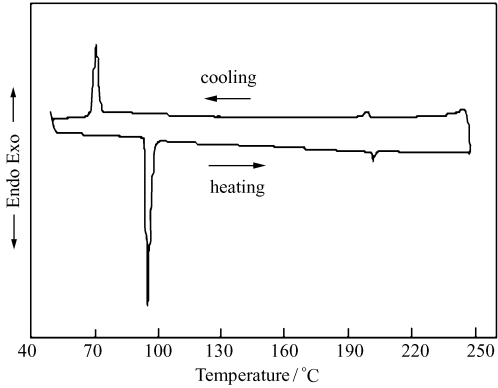


图 1 化合物 **22T** 的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curve of compound **22T**

表 1 目标化合物的相变温度及其焓变

Table 1 Phase transition temperature and enthalpy change of the target compounds

Compound			Transition temperature/°C (enthalpy change/(kJ·mol ⁻¹))	
<i>nmT</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	Heating process	Cooling process
nmT	2	2	Cr 95.1 (68.1) N 201.7 (2.3) I	I 199.0 (−2.5) N 80.0 (−46.4) Cr
	3	2	Cr 82.6 (54.4) N 208.8 (2.3) I	I 202.3 (−2.9) N 71.0 (−52.8) Cr
	4	2	Cr 64.8 (74.6) N 194.0 (2.0) I	I 190.5 (−2.0) N 46.1 (−41.4) Cr
	5	2	Cr 74.4 (47.0) N 195.1 (1.8) I	I 193.0 (−2.4) N 45.5 (−33.5) Cr
	2	3	Cr 74.1 (55.0) N 184.8 (2.0) I	I 182.6 (−2.0) N 45.1 (−36.7) Cr
	3	3	Cr 75.2 (63.1) N 195.4 (2.3) I	I 192.9 (−3.0) N 53.8 (−49.4) Cr
	4	3	Cr 59.8 (44.7) N 179.2 (1.6) I	I 176.9 (−2.1) N 45.0 (−40.4) Cr
	5	3	Cr 67.7 (46.2) N 181.7 (1.7) I	I 179.3 (−2.1) N 43.6 (−35.7) Cr
	2	4	Cr 65.3 (61.3) N 183.3 (2.0) I	I 180.5 (−1.9) N 50.0 (−47.8) Cr
	3	4	Cr 69.0 (77.5) N 192.8 (2.0) I	I 189.7 (−2.4) N 51.4 (−55.7) Cr
	4	4	Cr 61.9 (69.5) N 178.0 (1.6) I	I 175.2 (−2.0) N 6.3 (−32.5) Cr
	5	4	Cr 49.6 (58.9) N 180.8 (2.0) I	I 177.7 (−2.9) N 9.5 (−48.7) Cr
	2	5	Cr 62.0 (63.1) N 170.3 (1.3) I	I 168.0 (−2.1) N 31.4 (−45.5) Cr
	3	5	Cr 63.0 (73.4) N 179.7 (2.1) I	I 177.5 (−1.6) N 28.1 (−56.3) Cr
	4	5	Cr 47.2 (69.0) N 166.4 (1.8) I	I 164.1 (−2.2) N 26.7 (−2.8) S 13.6 (−52.2) Cr
	5	5	Cr 49.5 (55.0) N 169.4 (1.6) I	I 167.2 (−2.8) N 32.9 (−2.1) S 5.0 (−41.0) Cr

2.3.1 侧向氟原子对液晶性能的影响 氟取代液晶化合物与同样结构未取代的液晶化合物相比熔点较低。由表 2 可以看出,化合物 54T 的熔点比侧向二氟取代化合物 R₂ 的低了近 60 ℃。可见,在中间苯环上再引入 2 个 F 原子,可使化合物的熔点明显降低。由于 R₂ 的熔点太高,与其它液晶化合物的互溶性很差,因此其应用受到了限制,而化合物 54T 熔点相对较低,降至 49.6 ℃,互溶性相对较好,可以添加到液晶中,提高液晶混合物的性能。

表 2 化合物 R₁、R₂ 和 nmT 的相变温度
Table 2 Phase transition temperatures of compounds R₁, R₂ and nmT

<div><chem>CCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#Cc3cc(F)c(F)cc3OCC</chem> R₁</div>		<div><chem>CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#Cc3cc(F)c(F)cc3OCC</chem> R₂</div>	
Compound	Transition temperature /℃	Compound	Transition temperature /℃
R ₁	Cr 109.4 N 256.7 I	43T	Cr 59.8 N 179.2 I
R ₂	Cr 110.2 N 202.7 I	54T	Cr 49.6 N 180.8 I

2.3.2 烷基对液晶性能的影响 由图 2 可以看出,烷基链的长度不仅影响化合物的熔点和清亮点,还影响相态变化。当 *m* 一定时,化合物的熔点和清亮点表现出明显的奇偶效应:烷基链为奇数时的熔点和清亮点均比偶数时高;当 *n* 一定时,化合物的熔点随链长的增长而升高,清亮点随链长的增长而降低。随着烷基链的增长,化合物有利于形成近晶相:当烷基链较短时,化合物 nmT 表现出向列相;但是随着

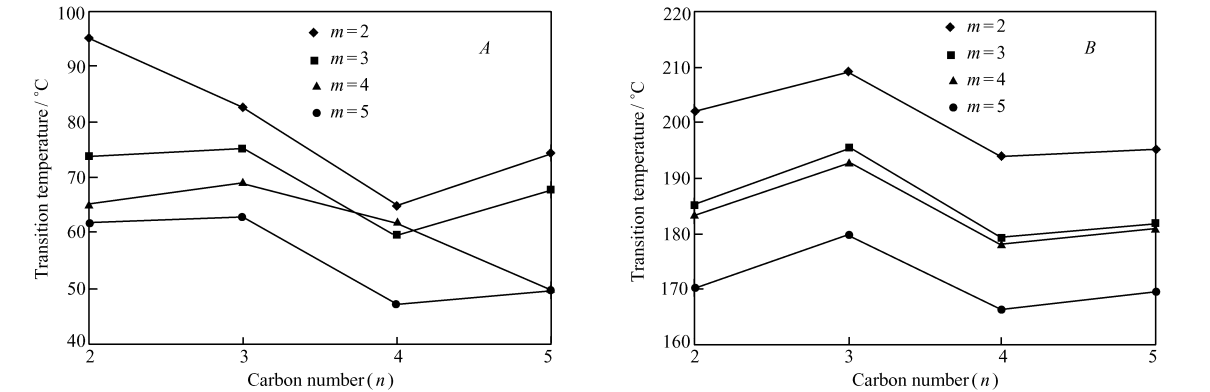


图 2 烷基链中碳原子数对 nmT 的相变行为的影响

Fig.2 Transition behaviors (A. melting point; B. cleaning point) of compounds nmT dependence of the transition temperatures on the number(*n*) of carbon of the alkyl chain

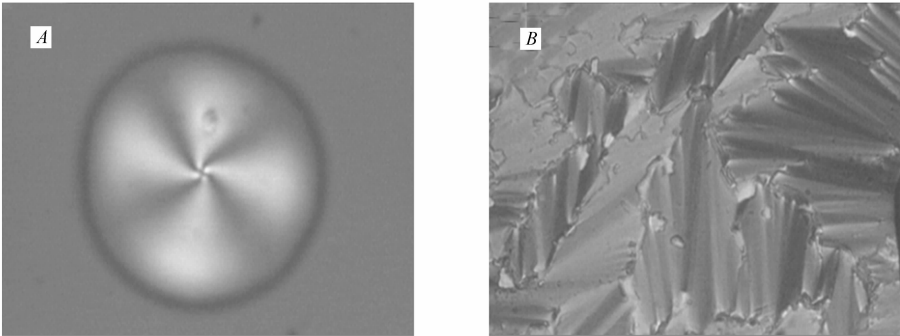


图 3 降温过程中化合物 34T 的向列相纹影织构(165 ℃)(A)和化合物 45T 近晶相(23 ℃)(B)偏光显微镜照片

Fig. 3 Photomicrographs under polarizing microscope

A. a schlieren texture of the nematic phase at 165 ℃ on cooling of compound 34T; B. Sm phase at 23 ℃ on cooling of compound 45T

烷基链的增长($m=5,n>3$),化合物不但有向列相区间,还表现出了近晶相(图 3)。这一现象产生的原因可分析为:在奇数碳原子链中,末端的甲基拉长了分子长轴,而在偶数碳原子链中,末端的甲基倾向于使分子偏离线性结构。这种偏离线性结构使得 T_{NI} 值减少,同时熔点也降低。当末端链长增加时,由于长链的彼此吸引且纠缠,有利于层状堆积形成近晶相。

2.4 光学各向异性的测定

液晶材料的光学各向异性一般在 20 ℃ 下测试,由于化合物 nmT 的熔点均大于 20 ℃,室温下为固体,难以直接测试,因此将该化合物按一定比例加入混晶(自配)中,通过测试混晶 + 化合物 nmT 的光学各向异性,采用文献^[6,9]方法计算得到化合物 nmT 的光学各向异性。由表 3 可以看出,目标化合物均具有较高的光学各向异性 $\Delta n > 0.3$,且最高可达 0.37。

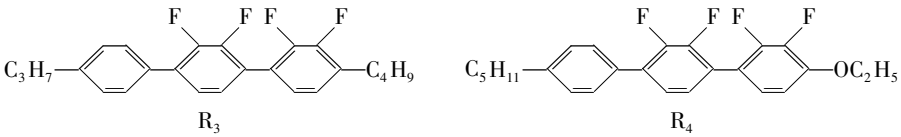
表 3 目标化合物的光学各向异性值
Table 3 The optical anisotropies of target compounds

Compound	Δn	Compound	Δn
22T	0.377 5	24T	0.361 9
32T	0.356 4	34T	0.343 3
42T	0.352 8	44T	0.329 7
52T	0.343 1	54T	0.317 4
23T	0.362 1	25T	0.344 0
33T	0.345 0	35T	0.321 2
43T	0.333 9	45T	0.317 0
53T	0.331 7	55T	0.309 4

2.4.1 炔键的引入对液晶性能的影响 从表 4 可以看出,化合物 R_4 的熔点为 92 ℃,液晶相区间为 30 ℃,光学各向异性 $\Delta n = 0.199$ 。引入炔键作为连接基团之后,化合物 52T 不仅熔点和清亮点得到明显的改善,其中熔点降低了 18 ℃,液晶相区间拓宽至 121 ℃,而且光学各向异性 Δn 提高至 0.343,提高了 0.144。

2.4.2 烷基链的长度对液晶性能的影响 由表 3 可以看出,当 n 或 m 一定时,化合物的光学各向异性值随烷基链的增长而降低。出现这一现象的原因可分析为:随着烷基链的增长,分子间互相缠绕,液晶的有序参数 S 降低,由液晶双折射色散公式^[12]可知,当 S 降低时,光学各向异性值降低。

表 4 化合物 52T、34T、 R_3 、 R_4 的相变温度和光学各向异性值
Table 4 Phase transition temperatures and optical anisotropies of compounds 52T, 34T, R_3 and R_4



Compound	Transition temperature /℃	Δn	Compound	Transition temperature /℃	Δn
52T	Cr 74 N 195 I	0.343	R_3	Cr 85 N (51) I	0.201
34T	Cr 69 N 193 I	0.343	R_4	Cr 92 N 122 I	0.199

3 结 论

合成并纯化了 16 种侧向多氟取代二芳基乙炔类液晶化合物。热性能分析表明,烷基链增长可以降低化合物的熔点,但会促使近晶相的出现;在侧向引入多个 F 原子,能有效的降低化合物的熔点,其中一些化合物的熔点低于 50 ℃,且保持了较宽的相变区间。光学性能表明,虽光学各向异性值随着烷基链的增长而降低,但该系列化合物均表现为大的光学各向异性值($\Delta n > 0.3$),一些化合物的光学各向异性值 $\Delta n > 0.35$ 。综上,该系列化合物具有较低的熔点,较宽的相变区间和较大的折光率,满足了双频液晶基础配方的要求,有实际应用潜力。

参 考 文 献

- [1] Sun J, Xianyu H, Gauza S, *et al.* High Birefringence Phenyl Tolane Positive Compounds for Dual Frequency Liquid Crystals[J]. *Liq Cryst*, 2009, **36**(12):1401-1408.
- [2] Xianyu H, Wu S T, Lin C L. Dual Frequency Liquid Crystals a Review[J]. *Liq Cryst*, 2009, **36**(6/7):717-726.
- [3] Pauluth D, Tarumi K. Advanced Liquid Crystals for Television[J]. *J Mater Chem*, 2004, **14**(8):1219-1229.
- [4] Wen C H, Gauza S, Wu S T. High-Contrast Vertical Alignment of Lateral Difluoro-Terphenyl Liquid Crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(19):191909/1-191909/3.
- [5] Dziaduszek J, Kula P, Dabrowski R, *et al.* General Synthesis Method of Alkyl-alkoxy Multifluorotolanes for Negative High Birefringence Nematic Mixtures[J]. *Liq Cryst*, 2012, **39**(2):239-247.
- [6] Xianyu H, Gauza S, Song Q, *et al.* High Birefringence and Large Negative Dielectric Anisotropy Phenyl-tolane Liquid Crystals[J]. *Liq Cryst*, 2007, **34**(12):1473-1478.
- [7] LI Jian, DU Weisong, AN Zhongwei, *et al.* Molecular Design and Synthesis of New Ethynyl-bridged Bond Liquid Crystal Compounds[J]. *Acta Chim Sin*, 2008, **66**(23):2631-2636 (in Chinese).
李建, 杜渭松, 安忠维, 等. 新颖的含乙炔桥键液晶分子设计与合成[J]. 化学学报, 2008, **66**(23):2631-2636.
- [8] CHEN Xinbing, AN Zhongwei, LIU Jianqun, *et al.* Synthesis and Properties of 1-(*trans*-4-Alkylcyclohexyl)-phenyl-2-aryl Acetylene Containing Fluoro Terminal Group[J]. *Fine Chem*, 2005, **22**(11):801-803 (in Chinese).
陈新兵, 安忠维, 刘建群, 等. 1-(反式-4-烷基环己基)-苯基-2-含氟苯基取代乙炔类液晶的合成与性能[J]. 精细化工, 2005, **22**(11):801-803.
- [9] Song Q, Gauza S, Xianyu H, *et al.* High Birefringence Lateral Difluoro Phenyl Tolane Liquid Crystals[J]. *Liq Cryst*, 2010, **37**(2):139-147.
- [10] Pauluth D, Tarumi K. Advanced Liquid Crystals for Television[J]. *J Mater Chem*, 2004, **14**(8):1219-1227.
- [11] Khoo I C, Webster S, Kubo S. Synthesis and Characterization of the Multi-photon Absorption and Excited-state Properties of A Neat Liquid 4-Propyl-4'-butyl Diphenyl Acetylene[J]. *J Mater Chem*, 2009, **19**(40):7525-7531.
- [12] CHEN Bing, XU Shouyi. High Birefringence Liquid Crystal Material[J]. *New Chem Mater*, 2001, **29**(6):10-12 (in Chinese).
陈兵, 徐寿颐. 大的双折射色散液晶材料[J]. 化工新型材料, 2001, **29**(6):10-12.

Synthesis and Properties of Lateral Multi-fluorine Substituted Internal Alkynes Liquid Crystals

MO Lingchao^a, LIANG Xiaoqin^a, AN Zhongwei^{a,b*}, CHEN Xinbing^a, CHEN Pei^a

(^aKey Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry of Ministry of Education,

School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710100, China;

^bXi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract Sixteen lateral multi-fluorine substituted internal alkynes liquid crystals were synthesized *via* a series of reactions including substituted phenylboronic acidation, Suzuki cross-coupling, Sonogashira cross-coupling and iodination using 4-bromo-alkylbenzene and 4-bromo-2,3-difluoro-phenol precursors. The structures of the products were characterized by means of IR, NMR and MS. The differential scanning calorimetric, polarizing microscope and Abbe refractometer, were used to investigate their properties. The results demonstrate that the compounds possess low melting point, wide phase transition interval and high optical anisotropy value ($\Delta n > 0.3$). The obtained liquid crystals might find broad potential applications in dual-frequency liquid crystals.

Keywords lateral multi-fluorine substitution, internal alkynes, dual-frequency liquid crystals