

5,6-二氟苯并呋喃:新的核结构用于液晶分子设计

李建, 车昭毅, 莫玲超, 胡明刚, 邓登, 杜渭松, 高媛媛

引用本文:

李建, 车昭毅, 莫玲超, 等. 5,6-二氟苯并呋喃:新的核结构用于液晶分子设计[J]. 液晶与显示, 2020, 35(10): 1000–1005.

LI Jian, CHE Zhao-yi, MO Ling-chao, et al. 5,6-Difluoro-benzofuran:A new core structure for the design of liquid crystal compound[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(10): 1000–1005.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203510.1000>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

乙炔桥键四环异硫氰酸酯液晶化合物的合成及性能

Synthesis and properties of four-ring isothiocyanate liquid crystals with ethynyl bridge

液晶与显示. 2017, 32(9): 692–700 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20173209.0692>

含氟三苯二炔类液晶化合物合成及其性质研究

Synthesis and properties of fluorinated Phenylethynyltolane compounds

液晶与显示. 2015(5): 769–776 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20153005.0769>

侧向氟取代三环双酯氰基液晶的合成与性能研究

Synthesis and properties of lateral fluorinated three-ring diester liquid crystals containing cyano group

液晶与显示. 2015, 30(4): 559–565 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20153004.0559>

端烯多氟三联苯液晶的合成与性能研究

Synthesis and properties of terphenyl liquid crystals containing vinyl and multi fluorine

液晶与显示. 2017, 32(4): 258–264 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20173204.0258>

一类多氟负介电液晶单体的合成及性能研究

Synthesis and properties of polyfluorinated negative dielectric anisotropy liquid crystalline compounds

液晶与显示. 2015, 30(1): 39–46 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20153001.0039>

文章编号:1007-2780(2020)10-1000-06

5,6-二氟苯并呋喃:新的核结构用于液晶分子设计

李 建^{1,2*}, 车昭毅^{1,2}, 莫玲超^{1,2}, 胡明刚^{1,2}, 邓 登³, 杜渭松³, 高媛媛³

(1. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

3. 西安彩晶光电科技股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要:含稠杂环液晶是当前液晶分子结构设计与开发的重要方向。本文采用环己基取代的乙炔与邻碘代苯酚衍生物经过钯催化偶联-关环反应合成出新型具有 5,6-二氟取代苯并呋喃环结构的液晶化合物,总收率达到 54%。采用 ¹H NMR、MS 对其结构进行了表征,采用 DSC 和 POM 对其热性能进行了测试,发现该化合物熔点为 118 °C,清亮点为 202 °C,向列相液晶温区 84 °C。物理性能测试表明,该类液晶化合物的双折射率约为 0.13,介电各向异性达到 12.6,旋转粘度为 420 mP·s。与类似的 3,4-二氟苯类液晶化合物相比,含 5,6-二氟取代苯并呋喃环的液晶分子双折射率增大 65%,介电常数值增大 97%,清亮点增加 63%。5,6-二氟取代苯并呋喃作为一种新的含氟砌块,综合性能表现突出,在液晶显示领域有良好的应用前景。

关键词:含氟液晶;苯并呋喃;合成;双折射率;介电各向异性

中图分类号:O621;O753⁺.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.202003510.1000

5,6-Difluoro-benzofuran: A new core structure for the design of liquid crystal compound

LI Jian^{1,2*}, CHE Zhao-yi^{1,2}, MO Ling-chao^{1,2}, HU Ming-gang^{1,2},DENG Deng³, DU Wei-song³, GAO Ai-ai³

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

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

3. Xi'an Caijing Optoelectric Science and Technology Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: At present, liquid crystal with fused heterocyclic ring is an important direction of molecular structure design and development. In this paper, a new liquid crystal compound with 5,6-difluoro-benzofuran ring structure was synthesized via palladium catalyzed coupling reaction and ring closing reaction of cyclohexyl substituted acetylene and *o*-iodophenol derivative. The total yield was 54%. Its structure was characterized by ¹H NMR and MS, and its phase transition temperatures were tested by DSC and POM. It is found that the melting point and the clear point of the compound is 118 °C and 202 °C respectively, and the nematic temperature range is 84 °C. The physical properties test shows

收稿日期:2020-03-18;修订日期:2020-06-08.

基金项目:陕西省重点研发计划(No.2019ZDLGY04-06)

Supported by Key Research and Development Program of Shaanxi (No. 2019ZDLGY04-06)

* 通信联系人, E-mail:204lijian@163.com

that the birefringence is about 0.13, the dielectric anisotropy is 12.6 and the rotational viscosity is 420 mPa · s. Compared with the similar 3,4-difluorobenzene liquid crystal compound, the birefringence of the compound containing 5,6-difluorobenzofuran ring increases by 65%, the dielectric constant increases by 97%, and the clear point increases by 66%. As a new kind of fluorine-containing building block, 5,6-difluorobenzofuran has outstanding comprehensive performance and good application prospect in the field of liquid crystal display.

Key words: fluorinated liquid crystal; benzofuran; synthesis; birefringence; dielectric anisotropy

1 引 言

含氟液晶材料在薄膜晶体管(TFT)液晶显示中得到广泛应用。新结构含氟液晶材料,如含有二氟甲醚桥键液晶材料的发现与成功应用^[1-3],进一步推动了液晶显示性能的大幅提升。人们对显示性能追求是无止境的,因此还需要不断探索新型液晶分子的结构和性能。对于器件应用而言,降低驱动电压以节约能源消耗,缩短液晶分子对电场的响应时间以实现快速场序显示是需解决的两大难题。这就需要有大介电各向异性、高双折射率和低旋转粘度的新型液晶材料。

液晶分子的设计与改进,主要从环结构(介晶单元)、极性端基、极性桥键、侧向取代基等几个方面进行。液晶分子末端基、桥键、侧向取代基等对性能的影响规律已经被充分认识,所以目前对液晶分子结构的改进重点转向环结构。当前所广泛应用的液晶介晶单元主要由苯环和环己烷两类构成,这两种环结构本身偶极矩相对较小。虽然通过在苯环上引入侧向氟取代基可以增大偶极矩并提高介电各向异性,但也带来液晶清亮点下降甚至消失的不利影响^[4-6]。近年来人们注意力转向一些含有杂原子的环结构,如含氧、氮杂环液晶分子的设计与合成^[7-8]。这些含杂原子的环结构,典型结构如四氢吡喃环液晶化合物,现已成功得到应用。氧原子的引入,使得四氢吡喃环不仅对液晶分子整体偶极矩有贡献,而且具有较低的旋转粘度,能够改善液晶综合性能^[9]。但是引入四氢吡喃环后双折射率也有所降低,同时液晶的清亮点也有所降低。

苯并呋喃环是一类具有 9 原子 10 π 电子的大共轭环结构,作为一种稳定的稠芳杂环已被应用到液晶分子中。Friedman 等合成出氰基取代的苯并呋喃类液晶,并对其热性能变化规律进行了

详细研究^[10]。张芳苗等报道了烷基取代苯并呋喃类液晶材料的合成方法及性能^[11]。已有报道的苯并呋喃液晶材料,大多在苯并呋喃环上并无氟原子取代,分子中氟原子大都在苯环上;受苯并呋喃环的键角影响,不论是 2,5-位还是 2,6-位取代,均在一定程度上对分子的线性造成影响,影响了液晶相区和介电常数的提升。专利[12]公开了 4,5,6-三氟取代苯并呋喃环的液晶材料。然而对分子结构进行分析,我们发现苯并呋喃环 4-位的氟原子位于分子的短轴方向,对分子介电各向异性的贡献不大。本文提出一种新的含氟砌块——5,6-二氟-2-取代苯并呋喃,采用钯催化偶联-关环的方法首次合成了新型含氟液晶化合物 1,不仅具有宽向列相温度区间,而且具有大介电常数、较高双折射率的特性,为高性能液晶材料开发提供了新的思路。

2 实 验

2.1 仪器

瑞士 Bruker 核磁共振仪(500 MHz,溶剂为 CCl₃D, TMS 为内标);美国安捷伦 7820A 型气相色谱仪(DB-1 毛细管柱,氢火焰检测器);美国安捷伦 7890-7000C 型气相色谱-质谱联用仪。瑞士 Mettler 公司 DSC1 示差扫描量热仪;日本 ATAGO NAR-4T 型阿贝折光仪测试;介电常数 $\Delta\epsilon$ (1 kHz)采用日本 Toyo 公司 EC-1 型液晶弹性常数测试仪测试;旋转粘度 γ_1 测试采用日本 Toyo 公司 Model 6254 液晶材料评价系统。以上测试的环境温度均为 25 °C。

2.2 试剂

4-丙基双环己基乙烯,3,4-二氟苯酚来自西安彩晶光电科技股份有限公司,其他均为化学纯试剂。

2.3 合成步骤

所设计的新化合物及用于对比的化合物结构见图 1, 合成方法见图 2 所示。

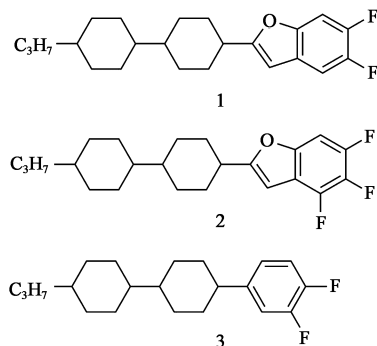


图 1 设计的新化合物及用于对比的化合物结构

Fig.1 Structures of the designed new compound and reference compounds

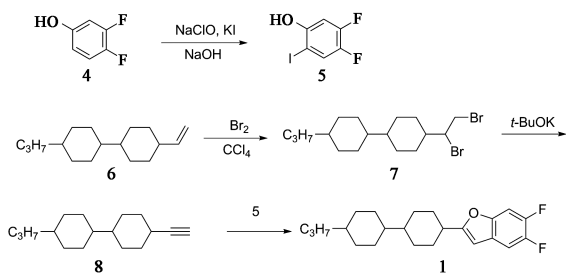


图 2 化合物 1 的合成路线

Fig.2 Synthese route of compound 1

2.3.1 中间体 5 的合成

向 500 mL 三口瓶中加入 3,4-二氟苯酚 (26 g, 0.2 mol), 水 100 mL, 碘化钾 (33.2 g, 0.2 mol), 氢氧化钠 (8 g, 0.2 mol), 搅拌溶解。降温至 5 °C, 滴加浓度为 0.1 mol/L 次氯酸钠水溶液 (200 mL, 0.2 mol), 滴加完毕后搅拌 1 h。加入 100 mL 浓度 10% 的盐酸, 用乙酸乙酯萃取 2 次, 合并有机层, 水洗至中性。无水硫酸镁干燥。滤去干燥剂, 真空旋蒸除去溶剂, 得到红棕色油状物。经硅胶柱层析提纯, 得到淡黄色油状物 42 g, 收率 82%, GC 纯度 98%。

2.3.2 中间体 7 的合成

向 500 mL 三口瓶中加入 4-丙基双环己基乙烯 6 (23.4 g, 0.1 mol), 四氯化碳 100 mL, 搅拌降温至 0 °C。滴加溶有溴 (16.0 g, 0.1 mol) 的四氯化碳溶液 100 mL, 滴加完毕后搅拌 30 min。加入质量浓度 5% 的亚硫酸氢钠水溶液 100 mL, 水

洗至中性, 无水硫酸镁干燥。滤去干燥剂, 真空旋蒸除去溶剂, 得到 39.4 g 白色固体 7, 直接用于下步反应。

2.3.3 中间体 8 的合成

将上步所得化合物 7 (39.4 g, 0.1 mol), 叔丁醇钾 (16.8 g, 0.15 mol), 干燥四氢呋喃 100 mL 加入三口瓶中, 缓慢加热到 40 °C, 搅拌反应 2 h。反应液倒入水中, 用石油醚 100 mL 萃取 2 次。合并有机层, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。滤去干燥剂, 真空旋蒸除去溶剂, 得到白色固体。用乙醇重结晶, 得到白色晶体 20.2 g, 反应收率 87%, GC 纯度 99.5%。

2.3.4 目标化合物 1 的合成

氮气保护下, 向 500 mL 三口瓶中加入三乙胺 100 mL, 二甲基甲酰胺 100 mL, 4,5-二氟-2-碘苯酚 5 (12.8 g, 0.05 mol), 二三苯基膦氯化钯 (0.35 g, 0.5 mmol), 碘化亚铜 (0.29 g, 1.5 mmol), 搅拌溶解。室温下滴加溶有化合物 8 (11.6 g, 0.05 mol) 的三乙胺溶液 50 mL, 滴加完后室温反应 1 h。升温至 80 °C 反应 16 h。冷却至室温, 反应液倒入水中, 用甲苯 100 mL 萃取 2 次。合并有机相, 水洗至中性。无水硫酸镁干燥。滤去干燥剂, 真空旋蒸除去溶剂, 得到红棕色固体。粗产物过 200~300 目硅胶柱提纯, 用正庚烷洗脱。产物用正庚烷重结晶 2 次, 得到白色晶体 13.7 g, GC 纯度 99.8%, 收率 76%。¹H NMR (CDCl₃) δ: 0.856~0.921 (m, 5H), 0.988~1.191 (m, 9H), 1.304~1.484 (m, 4H), 1.778 (t, 4H), 1.877~1.896 (m, 2H), 2.174 (d, 2H), 2.662 (t, 3H, *J* = 12 Hz), 6.290 (s, 1H), 7.214~7.287 (m, 2H)。MS (70 eV) *m/z* (%): 360.4 (M⁺, 100), 194.2 (36), 180.1 (55)。

3 结果与讨论

3.1 化合物 1 的合成

苯并呋喃环合成方法多样, 文献[11]中采用经典的方法先构建烷基取代的苯并呋喃环, 再通过偶联的方法合成液晶分子; 但是对于氟取代的苯并呋喃环, 该方法则难以实现。专利[12]提出了构建 4,5,6-三氟取代苯并呋喃液晶的方法, 通过芳基锂与取代的环氧乙烷加成, 再经关环、脱氢反应可以得到产物 2。但是该方法对于 5,6-二氟

取代的化合物 1 并不适用,如图 3 所示,采用 3,4-二氟溴苯为起始原料,产物将是 4,5-二氟取代的产物。因此,针对 5,6-二氟取代苯并呋喃液晶 1 需要建立新的合成方法。

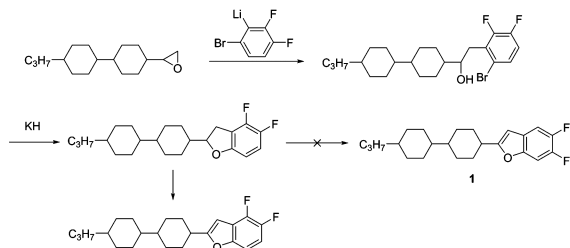


图 3 文献[12]苯并呋喃环的构建方法分析

Fig.3 Synthesise route reported by reference [12]

钼催化炔烃与邻碘苯酚偶联-关环是构建 2-取代苯并呋喃环的另一重要方法^[13]。本文采用该方法,首先合成出环己基取代乙炔衍生物,再与 4,5-二氟-2-碘苯酚进行偶联-关环反应,以 54% 的总收率得到目标化合物。该方法反应条件温和,原料易得,收率较高,具有较高的实用价值。

3.2 化合物 1 的热性能分析

氮气气氛下,用差示扫描量热法(DSC)以 5 °C/min 的升降温速率测试化合物的相变温度,结果见表 1。

表 1 新化合物的相变温度

Tab.1 Phase transition temperature of the new compound

化合物	相变温度/°C	向列相温区/°C	文献
1	C 118 N 202 I	84	
2	C 90 N 173.9 I	83.9	[12]
3	C 46 N 124 I	78	[1]

注:C 为熔点,N 为向列相转变点,I 为清亮点。

分子末端 5,6-二氟取代的化合物 1 与 4,5,6-三氟取代苯并呋喃化合物 2 相比,去掉 4-位的氟原子后,液晶分子长径比增加,分子间作用力增强导致熔点上升,同时清亮点也上升约 28 °C。化合物 1 与常规 3,4-二氟苯类液晶 3 相比,分子长度显著增加,清亮点上升约 78 °C,向列相温区也增加。由此可见,5,6-二氟取代的苯并呋喃环更有利于稳定液晶相,具有最宽的向列相温区,可拓展液晶工作温度范围。

3.3 化合物 1 的物理性能

为进一步研究该类化合物的物理性能,将其按照 10% 的质量比溶解到基础配方(Host)中,对液晶混合物的双折射率、介电常数、旋转粘度分别进行了测试。单体的双折射率、介电常数、旋转粘度通过外推计算获得,性能数据见表 2 所示。

表 2 通过外推得到的化合物性能

Tab.2 Physical properties of the compounds by extrapolation

化合物	Δn	$\Delta\epsilon$	$\gamma_1/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	文献
1	0.130 2	12.6	420	
2	0.123 1	13.8	512	[12]
3	0.079 0	6.4	160	[1]

从表 2 中可以看出,与常规 3,4-二氟苯类液晶化合物 3 相比,含 5,6-二氟苯并呋喃环化合物 1 的 Δn 值和 $\Delta\epsilon$ 值显著增大。尽管 1 和 3 分子末端都只有两个极性氟原子取代基,但是 1 的 $\Delta\epsilon$ 值几乎增加了 1 倍。液晶化合物的 $\Delta\epsilon$ 值由式(1)决定^[1]:

$$\Delta\epsilon = \frac{Nhf}{\epsilon_0} \left\{ \Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2k_B T} (1 - 3\cos^2\beta) \right\} S, \quad (1)$$

式中可以看出 $\Delta\epsilon$ 主要取决于极化率各向异性($\Delta\alpha$)、偶极矩(μ)、偶极矩与分子长轴的夹角(β)。采用 MOPAC2016 对化合物 1 和 3 的几何构型进行优化,计算极化率、偶极矩及 β 值结果见表 3。

表 3 化合物性能的计算

Tab.3 Calculation of the compounds

化合物	α_x	α_y	α_z	$\Delta\alpha$	μ/D	$\beta/(\text{°})$
1	293.9	176.1	140.7	135.5	4.0	6.2
3	230.3	174.3	121.3	82.4	3.1	4.3

表 3 可以看出,5,6-二氟苯并呋喃环较 3,4-二氟取代苯环极化率各向异性、偶极矩均大幅增加,导致化合物 1 的介电常数 $\Delta\epsilon$ 几乎成倍增加。

化合物 2 虽然也同样有苯并呋喃环结构,但是 $\Delta\epsilon$ 值与化合物 1 接近;而且化合物 1 具有更低的旋转粘度值和更高的清亮点。因此,5,6-二氟取代苯并呋喃环化合物的综合性能更优。

4 结 论

本文提出了钨催化偶联-关环反应合成 5,6-位二氟取代苯并呋喃环液晶化合物的新方法,总收率达到 54%。与类似的 3,4-二氟苯类液晶化合物相比,含 5,6-二氟取代苯并呋喃环的液晶分子双折射率增大 65%,介电常数值增大

97%,清亮点增加 63%。5,6-二氟取代苯并呋喃作为一类新型含氟砌块,有利于大幅度提升液晶化合物的介电各向异性和双折射率、拓展液晶相温度范围,可进一步改善液晶显示综合性能,为新型高性能液晶材料的分子设计与合成提供了思路 and 方向。我们期待有更多的基于苯并呋喃环的新结构液晶化合物得到开发与实际应用。

参 考 文 献:

- [1] KIRSCH P, BREMER M. Nematic liquid crystals for active matrix displays: molecular design and synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(23): 4216-4235.
- [2] KIRSCH P, BREMER M, TAUGERBECK A, *et al.* Difluorooxymethylene-bridged liquid crystals: a novel synthesis based on the oxidative alkoxydifluorodesulfuration of dithianylum salts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(8): 1480-1484.
- [3] LI J, HU M G, LI J L, *et al.* Highly fluorinated liquid crystals with wide nematic phase interval and good solubility [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(12): 1783-1790.
- [4] BREMER M, KIRSCH P, KLASSEN-MEMMER M, *et al.* The TV in your pocket: development of liquid-crystal materials for the new millennium [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(34): 8880-8896.
- [5] KIRSCH P, BREMER M. Understanding fluorine effects in liquid crystals [J]. *ChemPhysChem*, 2010, 11(2): 357-360.
- [6] KIRSCH P, BINDER W, HAHN A, *et al.* Super-fluorinated liquid crystals: towards the limits of polarity [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2008, 2008(20): 3479-3487.
- [7] ARAKI K, YAMAMOTO T, TANAKA R, *et al.* Stereoselective synthesis and physicochemical properties of liquid-crystal compounds possessing a *trans*-2, 5-disubstituted tetrahydropyran ring with negative dielectric anisotropy [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2015, 21(6): 2458-2466.
- [8] 莫玲超,李建,郭兆琦,等.新型吡啶环液晶化合物的合成及性能[J].应用化学,2016,33(5):542-548.
MO L C, LI J, GUO Z Q, *et al.* Synthesis and properties of novel liquid crystal compounds containing pyridine ring [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(5): 542-548. (in Chinese)
- [9] KIRSCH P, MAILLARD D. A convenient synthetic route to tetrahydropyran-based liquid crystals [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2006, 2006(15): 3326-3331.
- [10] FRIEDMAN M R, TOYNE K J, GOODBY J W, *et al.* The synthesis and transition temperatures of 2-(4-alkyl- and 4-alkoxy-phenyl)-5-cyano-1-benzofurans and related diaryl-1-benzofurans—an assessment of how deviations from linearity and conformational effects in a core unit affect mesogenicity [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(11): 2759-2772.
- [11] 张芳苗,员国良,张晶梅,等.苯并呋喃类液晶的合成[J].液晶与显示,2010,25(1):5-10.
ZHANG F M, YUAN G L, ZHANG J M, *et al.* Synthesis of benzofuran liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 25(1): 5-10. (in Chinese)
- [12] MARKUS K, EIKE P, ATSUTAKA M, *et al.* Benzofuran and benzothiophene derivatives, useful as components of liquid crystal media for electro-optical display devices are new: Germany, DE102004053279A [P]. 2005-06-23.
- [13] KUNDU N G, PAL M, MAHANTY J S, *et al.* Palladium-catalysed heteroannulation with acetylenic compounds: synthesis of benzofurans [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1997(19): 2815-2820.

作者简介:



李 建(1975—),男,陕西汉中人,硕士,研究员,2002 年于西安近代化学研究所获得硕士学位,主要从事液晶材料分子设计与合成、性能及器件应用研究。E-mail:204lijian@163.com