



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103772335 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201410040287. 0

CN 103242861 A, 2013. 08. 14, 说明书第 23

(22) 申请日 2014. 01. 27

页 0172-01178 段 .

CN 103328458 A, 2013. 09. 25, 全文 .

(73) 专利权人 北京八亿时空液晶科技股份有限公司

审查员 王楠

地址 102500 北京市房山区燕山岗南路东一巷 6 号 C 座 218 房间

(72) 发明人 姜天孟 班全志 杭德余 田会强
高立龙 梁现丽 陈海光 储士红

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君

(51) Int. Cl.

C07D 309/06(2006. 01)

C07D 309/08(2006. 01)

C07D 309/10(2006. 01)

C09K 19/34(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103642503 A, 2014. 03. 19, 说明书第 5 页 0042 段 .

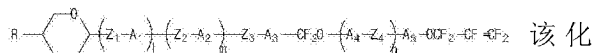
权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

一种含五氟丙烯和吡喃环的液晶化合物及其液晶组合物

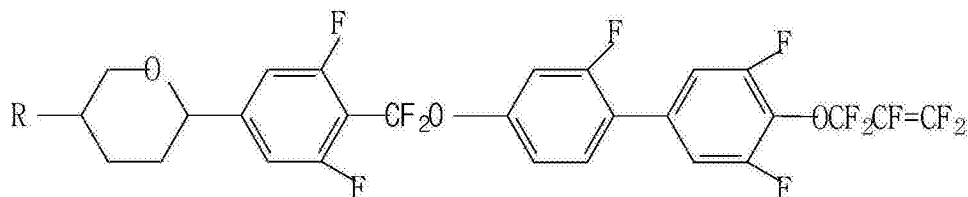
(57) 摘要

本发明公开了一种含五氟丙烯和吡喃环的化合物, 所述化合物具有如下结构通式



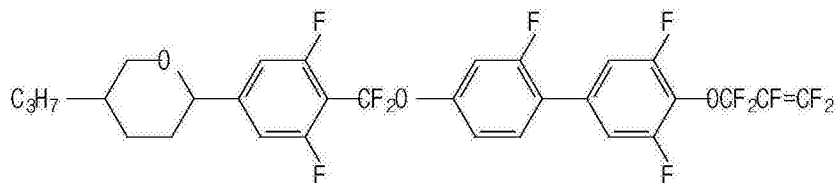
合物可应用在 TN、IPS、FFS、ADS-TFT 模式中。加入了本发明化合物的液晶组合物, 具有响应时间更短、Δn 数值适中、电荷保持率更高, 并且具有较低的阈值电压的优点, 应用前景广阔。

1. 一种含五氟丙烯和吡喃环的化合物,所述化合物具有如下结构:



其中 R 表示 $-\text{H}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, 具有 1-6 个碳原子的烷基或烷氧基;其中,烷基或烷氧基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以各自独立地被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物,其特征在于,所述化合物为:



3. 含有至少一种权利要求 1 或 2 中任一项所述液晶化合物的液晶组合物。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物,其特征在于:通式 (I) 的化合物的质量百分比用量为 1-50%。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其特征在于:通式 (I) 的化合物的质量百分比用量为 3-30%。

6. 权利要求 1 或 2 中任一项所述化合物在 TN、IPS、FFS、ADS-TFT 模式中的应用。

一种含五氟丙烯和吡喃环的液晶化合物及其液晶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶材料领域,具体涉及一种液晶化合物以及包括所述液晶化合物的液晶组合物,更具体地说,本发明涉及一种新型的含五氟丙烯和吡喃环结构的液晶化合物以及包括所述液晶化合物的液晶组合物。

背景技术

[0002] 近年来,液晶化合物的应用领域越来越广,已经广泛用于各种类型的显示设备、电光学器件、传感器等。其中,在显示装置中向列相液晶有着最广泛的用途。向列相液晶已经广泛应用于无源 TN 或 STN 矩阵显示器和具有 TFT 有源矩阵的系统中。

[0003] 液晶材料要求具备良好的化学和热稳定性,良好的对电场和电磁辐射的稳定性,较宽的向列相温度范围,适当的折射率、介电各向异性,较快的响应速度和高的电压保持率。

[0004] 随着显示技术的发展,对液晶材料也提出了更高的要求,尤其是在快速响应,降低驱动电压,降低功耗等方面。

[0005] W02006/061966、W02006/132015、JP2005-15775 和 JP2007 - 277127 等专利中曾涉及了含五氟丙烯结构衍生物作为液晶化合物,但是都存在介电各向异性小,响应速度慢,旋转粘度大等缺点。因此,存在开发改进性能的新型五氟丙烯结构液晶化合物的需要。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种含五氟丙烯和吡喃环结构的液晶化合物。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种含五氟丙烯和吡喃环结构的液晶化合物的制备方法。

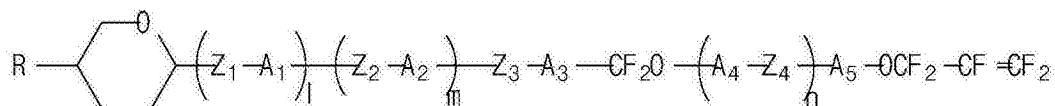
[0008] 本发明的再一目的是提供一种含五氟丙烯和吡喃环结构的液晶化合物的应用。

[0009] 本发明所述含五氟丙烯和吡喃环结构的液晶化合物能够克服现有液晶化合物在介电各向异性小,响应速度慢,旋转粘度大等方面的不足,具有介电各向异性大,响应速度快,旋转粘小等优点。

[0010] 为解决上述问题,本发明采用如下技术方案:

[0011] 本发明提供一种可以作为液晶介质组分的含五氟丙烯和吡喃环化合物,所述化合物具有如下结构通式(I):

[0012]



(I)

[0013] 式中:R 表示 -H 或具有 1-12 个碳原子的烷基或烷氧基;其中,烷基或烷氧基中的 H 可以被卤素取代,一个或多个 -CH₂- 可以各自独立地被 -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CF=CH

-、-CO-O-、-O-CO- 或 -O- 取代,但要求 O 原子彼此不直接连接;

[0014] A_3 、 A_5 各自独立地表示 1,4-亚苯基;其中 1,4-亚苯基中的 1-4 个氢原子可以被氟原子取代;


[0015] A_1 、 A_2 、 A_4 相同或不同,各自独立地表示 1,4-亚环己基,1,4-亚环己烯基或 1,4-亚苯基;其中,1,4-亚环己基和 1,4-亚环己烯基中的 1-4 个氢原子可以被氟原子取代;1,4-亚苯基中的 1-4 个氢原子可以被氟原子取代或 1-2 个 -CH- 基团可以被氮原子取代;

[0016] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 相同或不同,各自独立地表示碳碳单键、-CO-O-、-O-CO-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF=CH-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-C₂F₄-、-CH₂CHF-、-CHFCH₂-;

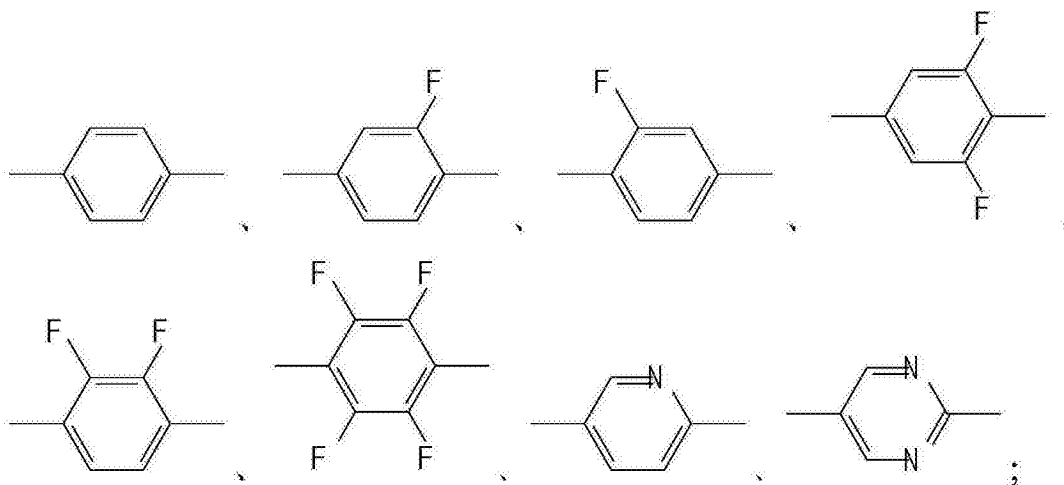
[0017] 1、m、n 相同或不同,各自独立地表示 0、1 或 2,且 $1+m+n \leq 3$ 。

[0018] 在此基础上,本发明对上述结构做出了优选限定,在一些优选实施方案中,R 表示 -H,具有 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基;其中,烷基或烷氧基中的 H 可以被卤素取代,一个或多个 -CH₂- 可以各自独立地被 -CH=CH-、或 -O- 取代,但要求 O 原子彼此不直接连接;

[0019] A_3 、 A_5 各自独立地表示 1,4-亚苯基;其中 1,4-亚苯基中的 1-4 个氢原子可以被氟原子取代;

[0020] A_1 、 A_2 、 A_4 相同或不同,各自独立地表示 

[0021]



[0022] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 相同或不同,各自独立地表示碳碳单键、-CO-O-、-CF₂O-、-CH₂O-、-CH₂CH₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C₂F₄-。1、m、n 相同或不同,各自独立地表示 0、1 或 2,且 $1+m+n \leq 3$ 。

[0023] 更优选地,在一些实施方案中, A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 相同或不同,各自独立地表示 1,4-亚苯基;1,4-亚苯基中的 1-4 个氢原子可以被氟原子取代;

[0024] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 表示碳碳单键;

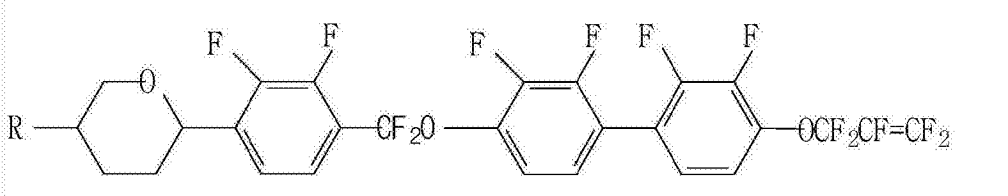
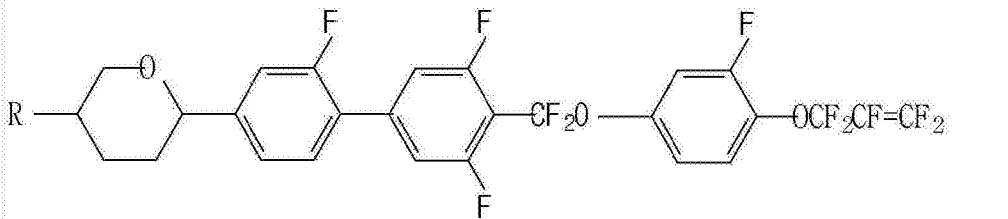
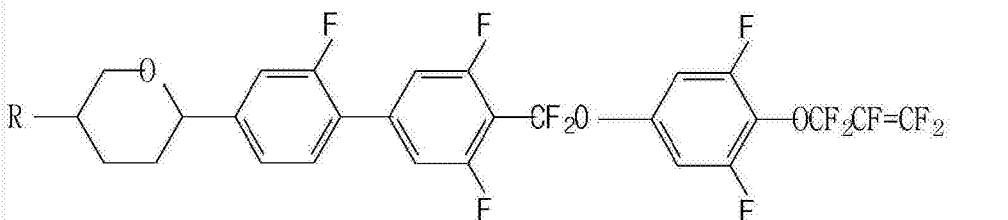
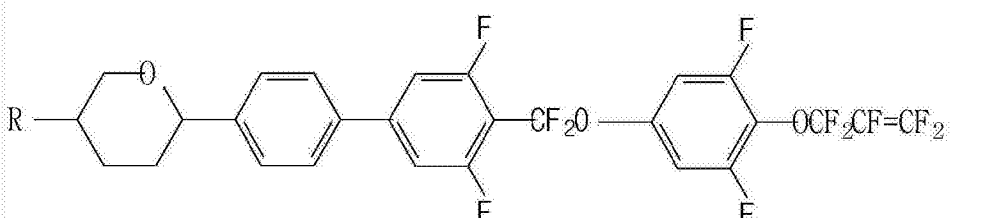
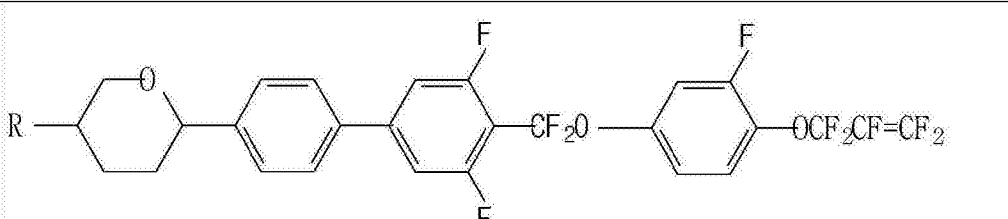
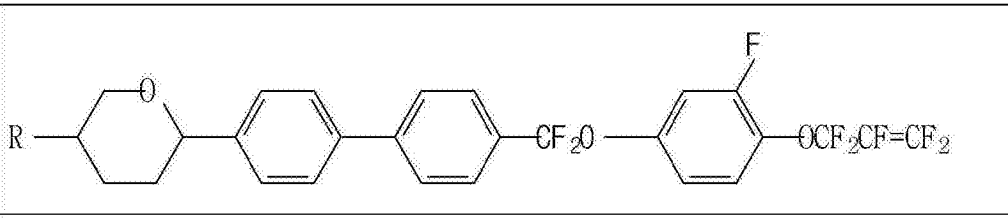
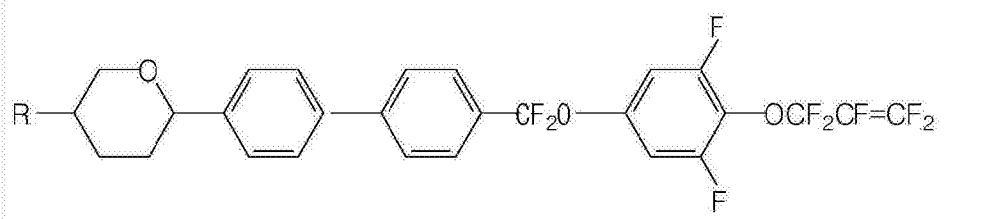
[0025] 1、m、n 相同或不同,各自独立地表示 0、1、2,且 $1+m+n \leq 3$ 。

[0026] 更具体地说,本发明所述通式(I)的化合物最优选为下述化合物的一种或多种:

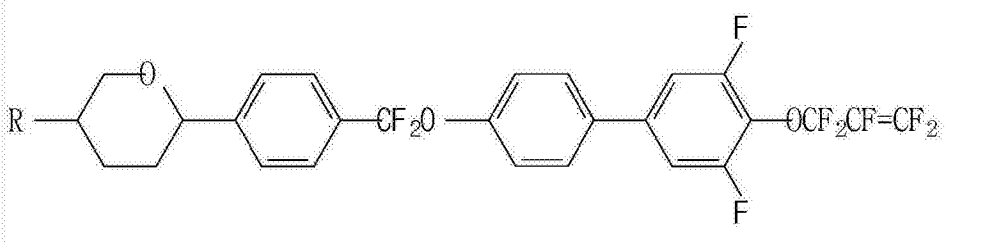
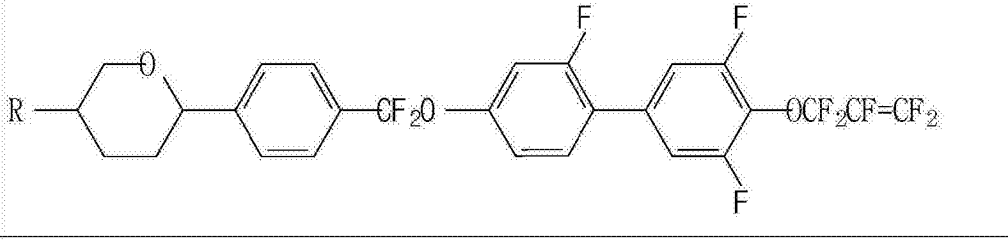
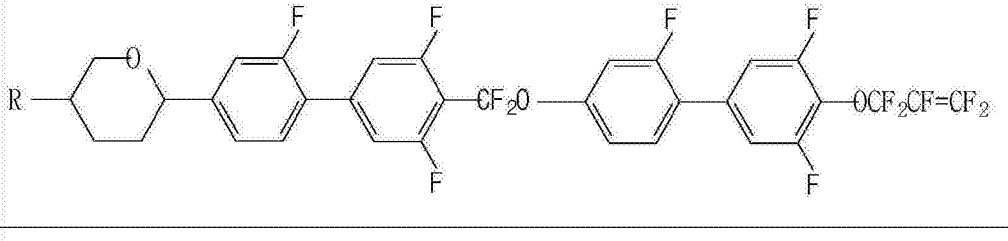
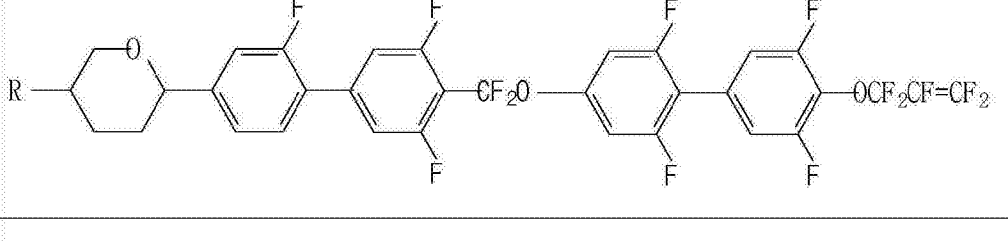
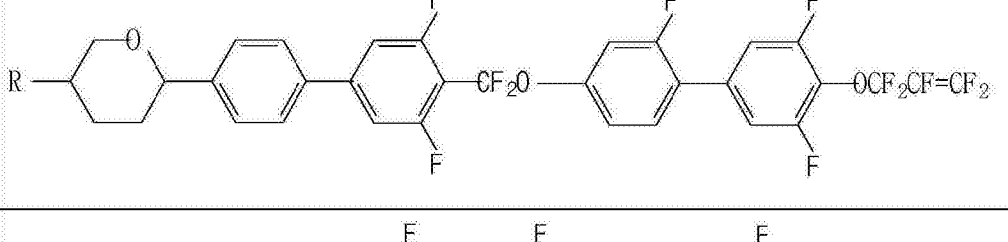
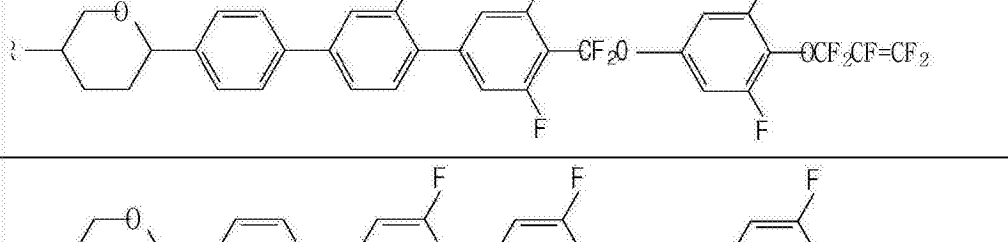

[0027]

	I-1
	I-2
	I-3
	I-4
	I-5
	I-6
	I-7
	I-8

[0028]

	I-9
	I-10
	I-11
	I-12
	I-13
	I-14
	I-15

[0029]

	I-16
	I-17
	I-18
	I-19
	I-20
	I-21
	I-22

应,最后经过盐酸酸化生成 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$;

[0036] 步骤 2):将步骤 1) 所得 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$ 与三乙基硅烷 (HSiEt_3) 和

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 进行反应,生成 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$;

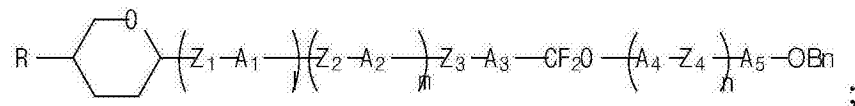
[0037] 步骤 3):步骤 2) 所得 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$ 与正丁基锂进行金属化反

应,再与二氟二溴甲烷反应,生成 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{CF}_2\text{Br}$;

[0038] 步骤 4):将步骤 3) 所得 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{CF}_2\text{Br}$ 与 $\text{HO}-(\text{A}_4-\text{Z}_4)_n-\text{A}_5-\text{OBn}$

在碳酸钾或碳酸钠的作用下进行反应,生成

[0039]

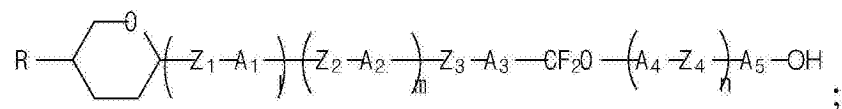


[0040] 步骤 5):将步骤 4) 所得

[0041] $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{CF}_2\text{O}-(\text{A}_4-\text{Z}_4)_n-\text{A}_5-\text{OBn}$ 钯碳做催化剂进行

氢化反应,生成

[0042]



[0043] 步骤 6):将步骤 5) 所得

[0044] $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{CF}_2\text{O}-(\text{A}_4-\text{Z}_4)_n-\text{A}_5-\text{OH}$ 与 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 和三

乙胺进行醚化反应,生成通式(I)所示的化合物。

[0045] 在上述步骤 1) 至步骤 6) 中,所述结构式中 X 表示 H 或 Br, R、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、l、m、n 的定义均与结构通式(I)中的定义相同。

[0046] 本发明所述的制备方法,所述步骤 1) 中,

[0047] $\text{X}-(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$ 与镁屑的投料摩尔比为 1 : 1 ~ 10, 优选为

1 : 1 ~ 2; 反应温度为 $20^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$, 优选为 $50^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$; 反应时间为 0.5 ~ 20 小时, 优选

为 0.5 ~ 10 小时; $\text{X}-(\text{Z}_1-\text{A}_1)_1(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m-\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$ 与 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{O})$ 的投料摩尔比为 1 : 0.5 ~

10, 优选为 1 : 0.5 ~ 1.0; 反应温度为 $-20^\circ\text{C} \sim -100^\circ\text{C}$, 优选为 $-30^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$; 反应时间

为 1 ~ 20 小时, 优选为 1 ~ 10 小时。

[0048] 所述步骤 2) 中, $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_10\text{O}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_l(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$ 三乙基硅烷与 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的投料摩尔比为 1 : 1 ~ 10 : 1 ~ 10, 优选为 1 : 2 ~ 4 : 2 ~ 4; 反应温度为 $-50^\circ\text{C} \sim -150^\circ\text{C}$, 优选为 $-70^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$; 反应时间为 1 ~ 10 小时, 优选为 1 ~ 5 小时。

[0049] 所述步骤 3) 中, $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_10\text{O}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_l(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$ 正丁基锂与二氟二溴甲烷的投料摩尔比为 1 : 1.0 ~ 6.0 : 1.0 ~ 10, 优选为 1 : 1.0 ~ 2 : 1.0 ~ 2; 反应温度为 $-50 \sim -150^\circ\text{C}$, 优选为 $-70 \sim -90^\circ\text{C}$; 反应时间为 1 ~ 10 小时, 优选为 1 ~ 5 小时。

[0050] 所述步骤 4) 中, $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_10\text{O}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_l(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{CF}_2\text{B}$, $\text{HO}-(\text{A}_4-\text{Z}_4)_n\text{A}_5-\text{OBn}$ 碳酸钾和四丁基溴化铵的投料摩尔比为 1 : 1.0 ~ 3 : 1.0 ~ 10 : 0.01 ~ 1, 优选为 1 : 1.0 ~ 1.5 : 1.0 ~ 5 : 0.01 ~ 0.1; 反应温度为 $80 \sim 200^\circ\text{C}$, 优选为 $90 \sim 100^\circ\text{C}$; 碱选碳酸钾或碳酸钠, 优选碳酸钠; 反应时间为 1 ~ 20 小时, 优选为 4 ~ 10 小时, 。

[0051] 所述步骤 5) 中,

[0052] $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_10\text{O}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_l(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{CF}_2\text{O}-(\text{A}_4-\text{Z}_4)_n\text{A}_5-\text{OBn}$ 钯碳的投料摩尔比为 1 : 0.01 ~ 1, 优选为 1 : 0.01 ~ 0.1; 反应温度为 $20 \sim 100^\circ\text{C}$, 优选为 $20 \sim 50^\circ\text{C}$; 反应时间为 1 ~ 20 小时, 优选为 3 ~ 10 小时。

[0053] 所述步骤 6) 中,

[0054] $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_10\text{O}(\text{Z}_1-\text{A}_1)_l(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{CF}_2\text{O}-(\text{A}_4-\text{Z}_4)_n\text{A}_5-\text{OH}$ $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 与三乙胺的投料摩尔比为 1 : 1.0 ~ 6.0 : 1.0 ~ 12.0, 优选为 1 : 1.0 ~ 3.0 : 1.0 ~ 6.0; 反应温度为 $10 \sim 60^\circ\text{C}$, 优选为 $10 \sim 20^\circ\text{C}$; 反应时间为 0.5 ~ 6 小时, 优选为 0.5 ~ 3 小时。

[0055] 本发明技术方案中所提及的

[0056] $\text{Z}-(\text{Z}_1-\text{A}_1)_l(\text{Z}_2-\text{A}_2)_m\text{Z}_3-\text{A}_3-\text{X}$, $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_10\text{O}$, $\text{HO}-(\text{A}_4-\text{Z}_4)_n\text{A}_5-\text{OBn}$,

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 、二氟二溴甲烷、 HSiEt_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 均为已知物质, 本领域技术人员可以通过公开商业途径或者文献中本身已知的方法合成得到, 本发明对此不作特别限定。

[0057] 本发明还提供一种包含结构通式 (I) 的化合物中的至少一种的液晶组合物, 其包含质量百分比为 1-50% 的通式 (I) 的化合物, 优选质量百分比为 3-30% 的通式 (I) 的化合物。而组合物中其他的成分, 本领域技术人员可依据自身的专业常识, 以及具体的性能需求加以选择, 可以理解的是, 加入本发明所述结构通式 (I) 的化合物后, 能够预见组合物的性能得到显著改善, 具体体现在组合物粘度较低, 响应时间快, 并且具有较大的极性和较低的阈值电压, 对于实现显示器的快速响应具有重要意义, 非常适合用于调配液晶混合物。

[0058] 同时, 本发明请求保护上述化合物及组合物在 TN、IPS、FFS、ADS-TFT 模式中的应用。

[0059] 本发明得到的液晶组合物可应用在 TN、IPS、FFS、ADS-TFT 模式中。加入了本发明化合物的液晶组合物，具有响应时间更短、 Δn 数值适中、电荷保持率更高，并且具有较低的阈值电压的优点，应用前景广阔。

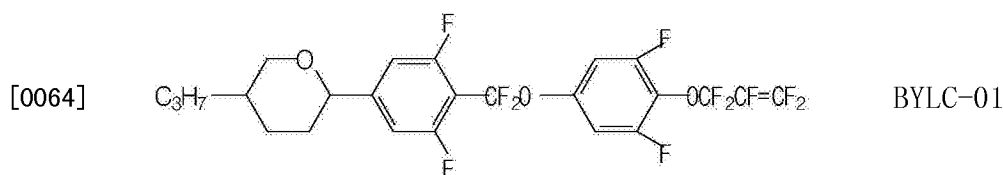
具体实施方式

[0060] 以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

[0061] 所述原材料如无特别说明，均能从公开商业途径获得。

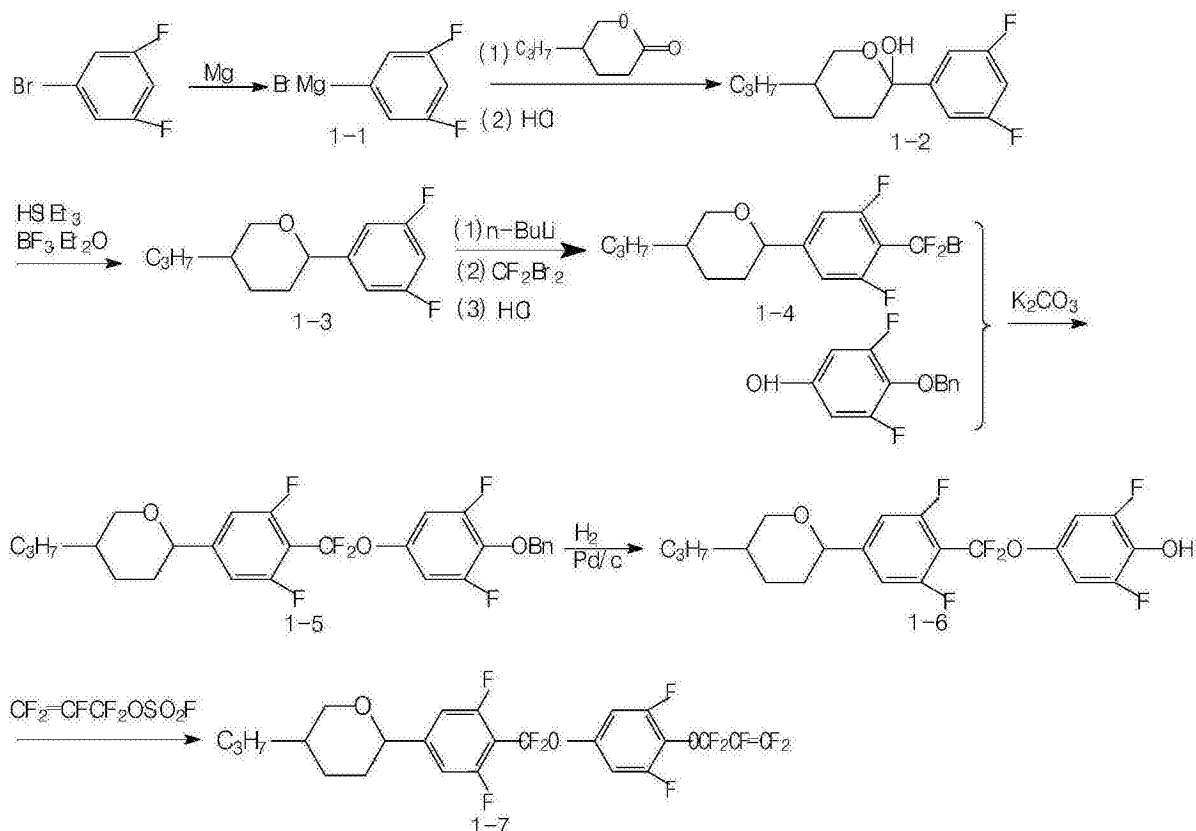
[0062] “常规后处理”是指，在水溶液中，混合液用二氯甲烷、乙酸乙酯或甲苯萃取，分液，水洗，干燥和真空旋转蒸发仪蒸发，然后产物用减压蒸馏或重结晶和 / 或色谱分离法提纯。

[0063] 实施例 1



[0065] 制备化合物 BYLC-01 的合成线路如下所示：

[0066]



[0067] 化合物 1-2 的合成

[0068] 2L 三口瓶中加入 66.8g 镁屑 (4.046mol)，100ml 四氢呋喃，升温至回流，滴加少量由 488g 3,5-二氟溴苯 (4.046mol) 和 1000ml 四氢呋喃组成的溶液，引发反应，回流状态下滴加剩余的 3,5-二氟溴苯的四氢呋喃溶液，滴毕，50 度反应 0.5 小时，制得格氏试剂 1-1。

[0069] 5L 三口瓶中加入 287g (2.023mol) 丙基吡喃酮，四氢呋喃 750ml，液氮降温

至 -30°C , 控温 -30°C 滴加制备好的格氏试剂 1-1 (4.046mol), 滴毕, 控温 -30°C 反应 1 小时, 后自然升温至 -10°C , 控温 0°C 以下滴加 240g 盐酸 +700ml 水, 酸化至弱酸性, 后经搅拌, 分液, 水洗, 干燥, 过柱等常规后处理操作, 浓缩干得 466g, 直接投下步, GC :88%, 收率 :90%。

[0070] 化合物 1-3 的合成

[0071] L 三口瓶中加入 160g (0.626mol) 化合物 1-2, 二氯甲烷 760ml, 氮气保护降温至 -70°C , 控温 -70°C 滴加三乙基硅烷 181.6g (1.252mol), 滴毕控温 -70°C 反应 30 分钟, 控温 -80°C 滴加三氟化硼乙醚 222.4g (1.252mol), 滴毕, 控温 -80°C 反应 5 小时, 自然升温至 -10°C 。

[0072] 后处理 : 反应液缓慢倒入加有 120g 碳酸氢钠 +0.6L 水中, 搅拌 10 分钟, 分液, 水相用 0.3L \times 2 的石油醚提取, 合并有机相, 用 0.4L \times 3 的水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液浓缩, 减压蒸馏, 得主馏分 120g, GC :80%, 收率 :80%。

[0073] 化合物 1-4 的合成

[0074] 5L 三口瓶中加入 218g (0.593mol) 化合物 1-3, 四氢呋喃 900ml, 氮气保护降温至 -70°C , 控温 -70°C 滴加正丁基锂 400ml (0.593mol), 滴加完毕, 控温 -70°C 反应 1.0 小时, 控温 -80°C 滴加含有 250g 二氟二溴甲烷 (0.593mol) 的 500ml 四氢呋喃溶液, 滴加完毕, 自然升温至 -30°C 。

[0075] 后处理 : 控温 20°C 以下向反应液中滴加入 300g 盐酸 +0.5L 水, 搅拌 10 分钟, 分液, 有机相用 0.5L 10% 的氯化钠水溶液洗一次, 合并水相用 0.5L \times 2 的石油醚提取两次, 提取液用 0.5L 水洗一次。无水硫酸钠干燥, 粗过硅胶柱, 过柱液浓缩干 175.2, GC:80%。

[0076] 化合物 1-5 的合成

[0077] 5L 三口瓶中加入 3L 水, 开启搅拌加热升温至 50°C , 加入无水碳酸钾 180g (0.267mol), $\text{HO}(\text{A}_4\text{-Z}_4)_n\text{A}_5\text{-OBn}$ 77g (0.267mol), 四丁基溴化铵 25.8g (0.00267mol), 继续升温至 80°C , 缓慢加入化合物 98.5g (0.267mol) 1-4, 升温至 90° 反应 4 小时, 取样检测, 无原料剩余。

[0078] 后处理 : 反应液中加入 0.5L 甲苯, 搅拌 10 分钟, 分液, 水相用 0.5L \times 2 的甲苯提取两次, 合并有机相, 用 0.5L \times 3 的水洗三次, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩干, 浓缩干加入 1.0L 乙醇重结晶, 晾干 115g, GC:99%, 收率 :82%。

[0079] 化合物 1-6 的合成

[0080] 500ml 三口瓶中加入 98g 化合物 1-5 (0.192mol), 甲苯 300ml, 赢创钨碳 1.1g (0.00192mol), 乙醇 10ml, 置换氢气三次, 室温 20°C 左右加氢 3 小时, 抽滤反应液, 滤液浓缩干, 石油醚和甲苯重结晶, 抽滤, 晾干得 77g 化合物 6, GC:99.5%, 收率 :96%, 理论产量 :80.2g

[0081] 化合物 1-7 的合成

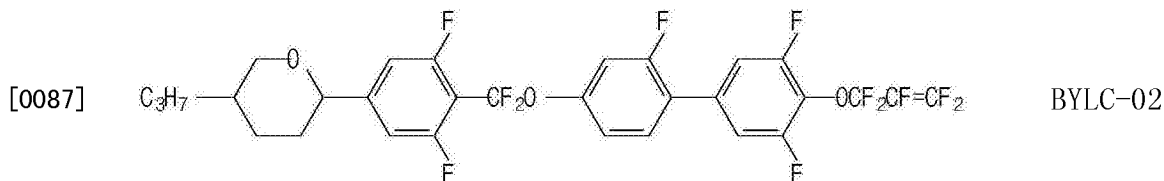
[0082] 2L 三口瓶内加入 90g 化合物 1-6 (0.237mol), 120g (0.237mol) 三乙胺, 1L DMF (N,N-二甲基甲酰胺), 搅拌至全部溶解, 室温下滴加 140g $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (0.237mol), 滴毕, 控温 10°C 搅拌 3h。后将反应液倒入含有冰块, 130g 盐酸 /100ml 水的烧杯中 (PH=2-3), 搅拌片刻分液, 水相用 (250ml \times 2) 乙酸乙酯提取两次, 合并所有有机相, (300ml \times 3) 水洗三次 (中性), 无水硫酸钠干燥, 抽滤, 浓缩干溶剂, 后乙醇重结晶, 抽滤, 晾干得 84.6g 化合物 1-7, GC :99.6%, 收率 :65.3 %。

[0083] GC-MS :m/z :564 (M⁺), 289 (甲氧基桥键断裂)

[0084] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) :0.91-1.96 (m, 12H), 3.36-4.98 (m, 3H), ,

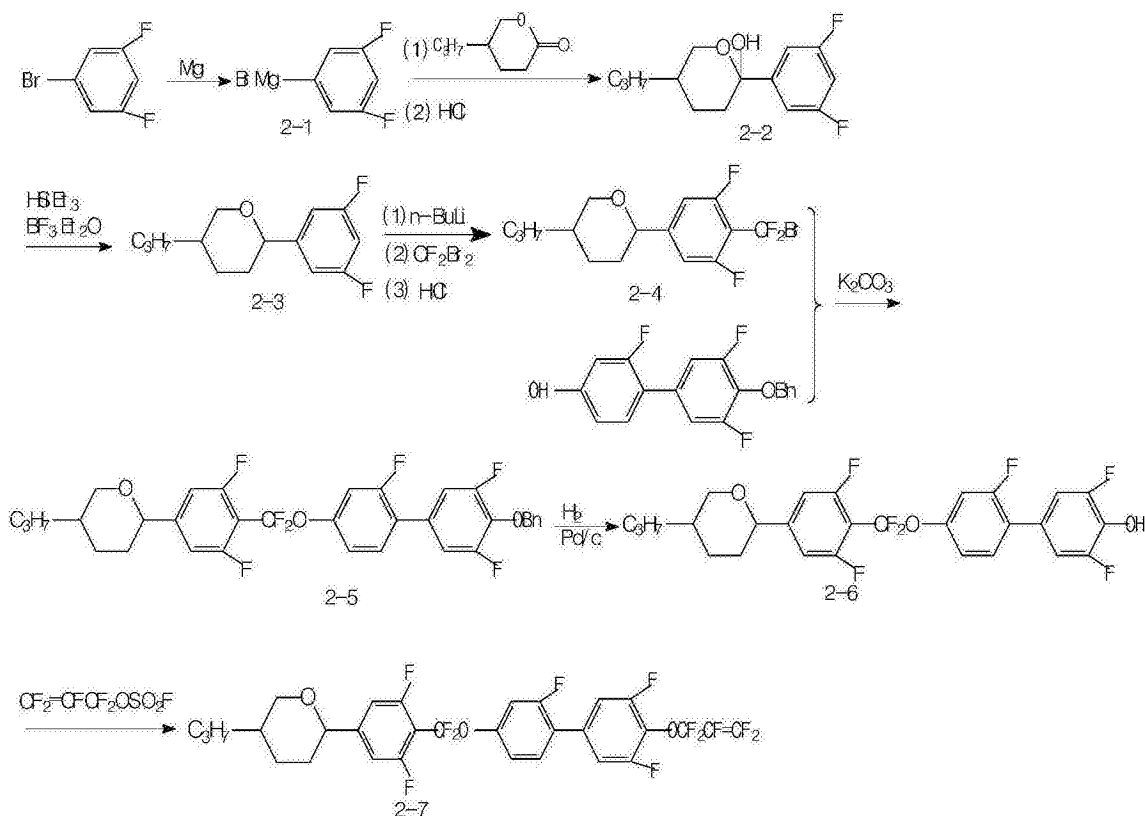
[0085] 6.08-6.76 (m, 4H)。

[0086] 实施例 2



[0088] 制备化合物 BYLC-02 的合成线路如下所示：

[0089]



[0090] 化合物 2-2 的合成

[0091] 2L 三口瓶中加入 66.8g 镁屑 (4.335mol), 100ml 四氢呋喃, 升温至回流, 滴加少量由 488g 3,5-二氟溴苯 (2.89mol) 和 1000ml 四氢呋喃组成的溶液, 引发反应, 回流状态下滴加剩余的 3,5-二氟溴苯的四氢呋喃溶液, 滴毕, 60 度反应 5 小时, 制得格氏试剂 2-1。

[0092] 5L 三口瓶中加入 287g (2.023mol) 丙基吡喃酮, 四氢呋喃 750ml, 液氮降温至 -35℃, 控温 -35℃ 滴加制备好的格氏试剂 2-1 (2.89mol), 滴毕, 控温 -35℃ 反应 5 小时, 后自然升温至 -10℃, 控温 0℃ 以下滴加 240g 盐酸 +700ml 水, 酸化至弱酸性, 后经搅拌, 分液, 水洗, 干燥, 过柱等常规后处理操作, 浓缩干得 466g, 直接投下步, GC :88%, 收率 :90%。

[0093] 化合物 2-3 的合成

[0094] 2L 三口瓶中加入 160g (0.626mol) 化合物 2-2, 二氯甲烷 760ml, 氮气保护降温至 -75℃, 控温 -75℃ 滴加三乙基硅烷 181.6g (1.878mol), 滴毕控温 -75℃ 反应 30min, 控

温 -75°C 滴加三氟化硼乙醚 222.4g (1.878mol), 滴毕, 控温 -75°C 反应 2.5 小时, 自然升温至 -10°C 。

[0095] 后处理: 反应液缓慢倒入加有 120g 碳酸氢钠 +0.6L 水中, 搅拌 10 分钟, 分液, 水相用 0.3L \times 2 的石油醚提取, 合并有机相, 用 0.4L \times 3 的水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液浓缩, 减压蒸馏, 得主馏分 120g, GC:80%, 收率:80%。

[0096] 化合物 2-4 的合成

[0097] 5L 三口瓶中加入 218g (0.593mol) 化合物 2-3, 四氢呋喃 900ml, 氮气保护降温至 -70°C , 控温 -80°C 滴加正丁基锂 400ml (0.890mol), 滴加完毕, 控温 -80°C 反应 3.0 小时, 控温 -80°C 滴加含有 250g 二氟二溴甲烷 (0.890mol) 的 500ml 四氢呋喃溶液, 滴加完毕, 自然升温至 -30°C 。

[0098] 后处理: 控温 20°C 以下向反应液中滴加入 300g 盐酸 +0.5L 水, 搅拌 10 分钟, 分液, 有机相用 0.5L 10% 的氯化钠水溶液洗一次, 合并水相用 0.5L \times 2 的石油醚提取两次, 提取液用 0.5L 水洗一次。无水硫酸钠干燥, 粗过硅胶柱, 过柱液浓缩干 175.2, GC:80%。

[0099] 化合物 2-5 的合成

[0100] 5L 三口瓶中加入 3L 水, 开启搅拌加热升温至 50°C , 加入无水碳酸钾 180g (0.3478mol), $\text{HO}-\left(\text{A}_4-\text{Z}_4\right)_n-\text{A}_5-\text{OBn}$ 77g (0.347mol), 四丁基溴化铵 25.8g (0.013mol), 继续升温至 80°C , 缓慢加入化合物 98.5g (0.267mol) 2-4, 升温至 95°C 反应 7 小时, 取样检测, 无原料剩余。

[0101] 后处理: 反应液中加入 0.5L 甲苯, 搅拌 10 分钟, 分液, 水相用 0.5L \times 2 的甲苯提取两次, 合并有机相, 用 0.5L \times 3 的水洗三次, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩干, 浓缩干加入 1.0L 乙醇重结晶, 晾干 115g, GC:99%, 收率:82%。

[0102] 化合物 2-6 的合成

[0103] 500ml 三口瓶中加入 98g 化合物 2-5 (0.192mol), 甲苯 300ml, 赢创钨碳 1.1g (0.0096mol), 乙醇 10ml, 置换氢气三次, 室温 35°C 左右加氢 3 小时, 抽滤反应液, 滤液浓缩干, 石油醚和甲苯重结晶, 抽滤, 晾干得 77g 化合物 2-6, GC:99.5%, 收率:96%, 理论产量:80.2g

[0104] 化合物 2-7 的合成

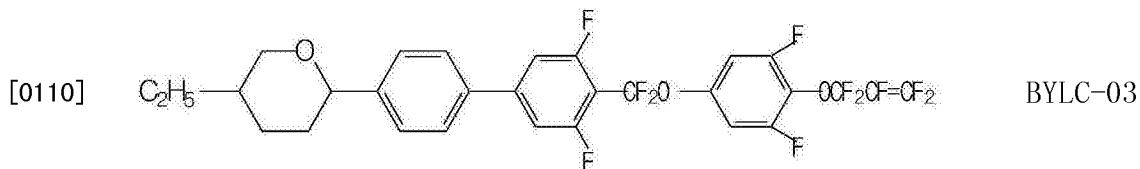
[0105] 2L 三口瓶内加入 90g 化合物 2-6 (0.237mol), 120g (0.711mol) 三乙胺, 1L DMF (N,N-二甲基甲酰胺), 搅拌至全部溶解, 室温下滴加 140g $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (0.474mol), 滴毕, 控温 15°C 搅拌 2h。后将反应液倒入含有冰块, 130g 盐酸 /100ml 水的烧杯中 (PH=2-3), 搅拌片刻分液, 水相用 (250ml \times 2) 乙酸乙酯提取两次, 合并所有有机相, (300ml \times 3) 水洗三次 (中性), 无水硫酸钠干燥, 抽滤, 浓缩干溶剂, 后乙醇重结晶, 抽滤, 晾干得 84.6g 化合物 2-7, GC:99.6%, 收率:65.3%。

[0106] GC-MS :m/z :658 (M^+), 289 (甲氧基桥键断裂)

[0107] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 0.95-1.98 (m, 12H), 3.40-5.10 (m, 3H), ,

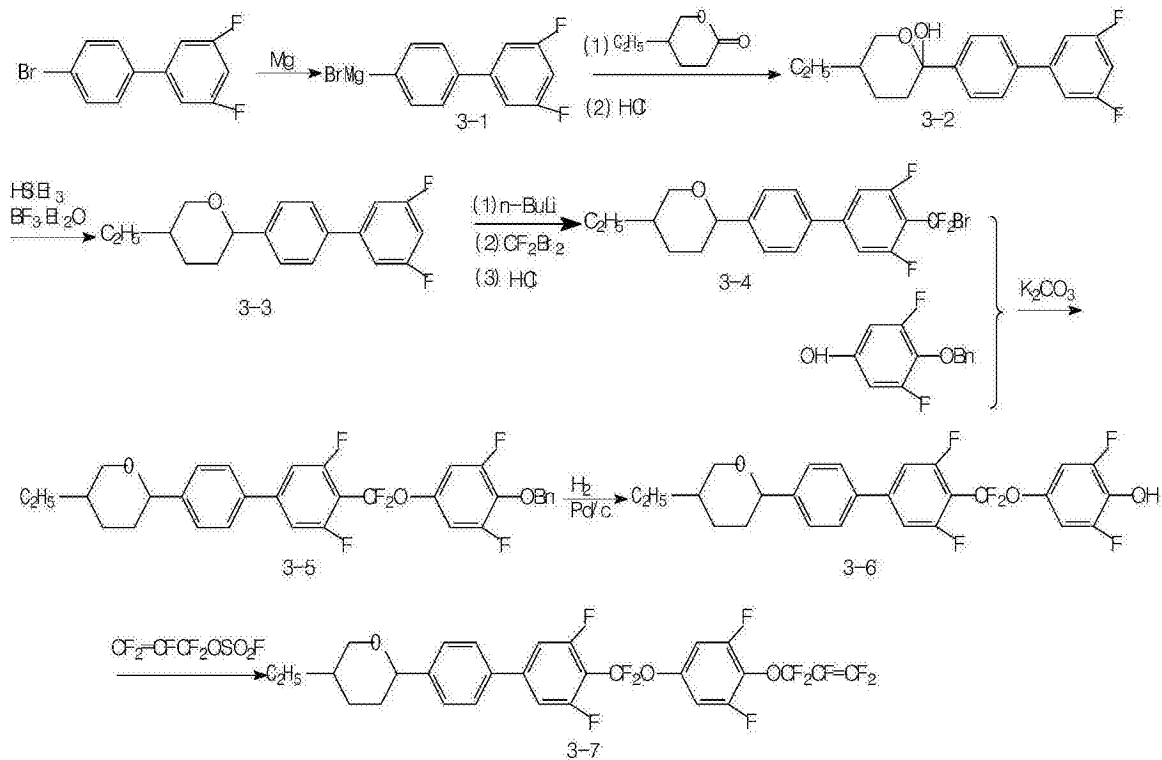
[0108] 6.50-7.56 (m, 7H)。

[0109] 实施例 3



[0111] 制备化合物 BYLC-03 的合成线路如下所示：

[0112]



[0113] 化合物 3-2 的合成

[0114] 2L 三口瓶中加入 66.8g 镁屑 (4.046mol), 100ml 四氢呋喃, 升温至回流, 滴加少量由 488g 3,5-二氟溴苯 (2.023mol) 和 1000ml 四氢呋喃组成的溶液, 引发反应, 回流状态下滴加剩余的 3,5-二氟溴苯的四氢呋喃溶液, 滴毕, 65 度反应 10 小时, 制得格氏试剂 3-1。

[0115] 5L 三口瓶中加入 287g (2.023mol) 丙基吡喃酮, 四氢呋喃 750ml, 液氮降温至 -40°C , 控温 -40°C 滴加制备好的格氏试剂 3-1 (2.023mol), 滴毕, 控温 -40°C 反应 10 小时, 后自然升温至 -10°C , 控温 0°C 以下滴加 240g 盐酸 + 700ml 水, 酸化至弱酸性, 后经搅拌, 分液, 水洗, 干燥, 过柱等常规后处理操作, 浓缩干得 466g, 直接投下步, GC : 88%, 收率 : 90%。

[0116] 化合物 3-3 的合成

[0117] 2L 三口瓶中加入 160g (0.626mol) 化合物 3-2, 二氯甲烷 760ml, 氮气保护降温至 -75°C , 控温 -75°C 滴加三乙基硅烷 181.6g (2.504mol), 滴毕控温 -80°C 反应 30 分钟, 控温 -80°C 滴加三氟化硼乙醚 222.4g (2.504mol), 滴毕, 控温 -80°C 反应 5 小时, 自然升温至 -10°C 。

[0118] 后处理 : 反应液缓慢倒入加有 120g 碳酸氢钠 + 0.6L 水中, 搅拌 10 分钟, 分液, 水相用 $0.3\text{L} \times 2$ 的石油醚提取, 合并有机相, 用 $0.4\text{L} \times 3$ 的水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 滤液浓缩, 减压蒸馏, 得主馏分 120g, GC : 80%, 收率 : 80%。

[0119] 化合物 3-4 的合成

[0120] 5L 三口瓶中加入 218g (0.593mol) 化合物 1-3, 四氢呋喃 900ml, 氮气保护降温至 -90°C , 控温 -80°C 滴加正丁基锂 400ml (1.186mol), 滴加完毕, 控温 -90°C 反应 5.0 小时, 控温 -80°C 滴加含有 250g 二氟二溴甲烷 (1.186mol) 的 500ml 四氢呋喃溶液, 滴加完毕, 自然升温至 -30°C 。

[0121] 后处理: 控温 20°C 以下向反应液中滴加入 300g 盐酸 + 0.5L 水, 搅拌 10 分钟, 分液, 有机相用 0.5L 10% 的氯化钠水溶液洗一次, 合并水相用 0.5L \times 2 的石油醚提取两次, 提取液用 0.5L 水洗一次。无水硫酸钠干燥, 粗过硅胶柱, 过柱液浓缩干 175.2, GC: 80%。

[0122] 化合物 3-5 的合成

[0123] 5L 三口瓶中加入 3L 水, 开启搅拌加热升温至 50°C , 加入无水碳酸钾 180g (1.335mol), $\text{HO}(\text{A}_4\text{-Z}_4)_n\text{A}_5\text{-OBn}$ 77g (0.401mol), 四丁基溴化铵 25.8g (0.0267mol), 化合物 98.5g (0.267mol) 3-4, 升温至 100°C 反应 10 小时, 取样检测, 无原料剩余。

[0124] 后处理: 反应夜中加入 0.5L 甲苯, 搅拌 10 分钟, 分液, 水相用 0.5L \times 2 的甲苯提取两次, 合并有机相相, 用 0.5L \times 3 的水洗三次, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩干, 浓缩干加入 1.0L 乙醇重结晶, 晾干 115g, GC: 99%, 收率: 82%。

[0125] 化合物 3-6 的合成

[0126] 500ml 三口瓶中加入 98g 化合物 1-5 (0.192mol), 甲苯 300ml, 赢创钨碳 1.1g (0.0192mol), 乙醇 10ml, 置换氢气三次, 室温 50°C 左右加氢 10 小时, 抽滤反应液, 滤液浓缩干, 石油醚和甲苯重结晶, 抽滤, 晾干得 77g 化合物 6, GC: 99.5%, 收率: 96%, 理论产量: 80.2g 化合物 3-7 的合成

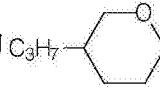
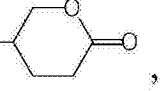
[0127] 2L 三口瓶内加入 90g 化合物 1-6 (0.237mol), 120g (1.422mol) 三乙胺, 1L DMF (N,N-二甲基甲酰胺), 搅拌至全部溶解, 室温下滴加 140g $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (0.711mol), 滴毕, 控温 20°C 搅拌 3h。后将反应液倒入含有冰块, 130g 盐酸 / 100ml 水的烧杯中 (PH=2-3), 搅拌片刻分液, 水相用 (250ml \times 2) 乙酸乙酯提取两次, 合并所有有机相, (300ml \times 3) 水洗三次 (中性), 无水硫酸钠干燥, 抽滤, 浓缩干溶剂, 后乙醇重结晶, 抽滤, 晾干得 84.6g 化合物 3-7, GC: 99.6%, 收率: 65.3%。

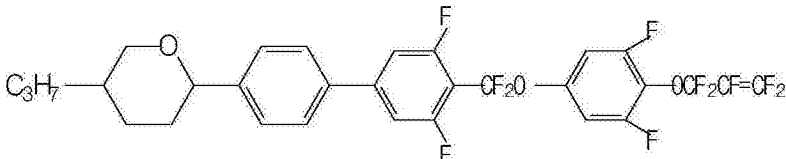
[0128] GC-MS :m/z :626 (M^+), 351 (甲氧基桥键断裂)

[0129] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 0.92-1.98 (m, 10H), 3.06-4.99 (m, 3H), ,

[0130] 6.10-6.56 (m, 8H)。

[0131] 实施例 4

[0132] 按照前述实施例的方法, 仅将反应物中的 C_3H_7 - 代替 C_2H_5 -, 按实施例 3 的方法步骤可得到化合物 BYLC-04:

[0133]  BYLC-04

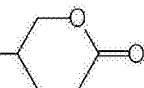
[0134] GC: 99.8%, 收率: 62.3%。

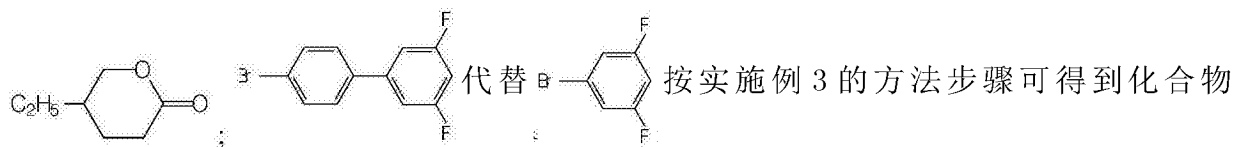
[0135] GC-MS :m/z :640 (M^+), 365 (甲氧基桥键断裂)

[0136] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 0.90–1.97 (m, 12H), 3.01–4.79 (m, 3H), ,

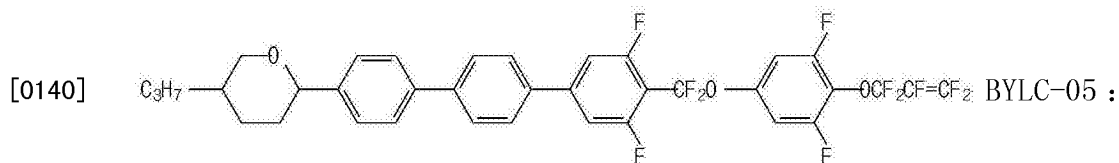
[0137] 6.00–6.46 (m, 8H)。

[0138] 实施例 5

[0139] 按照前述实施例的方法, 仅将反应物中的 C_3H_7 - 代替



BYLC-05 :



[0141] GC :99.5%, 收率 :60.3 %。

[0142] GC-MS :m/z :716 (M^+), 441 (甲氧基桥键断裂)

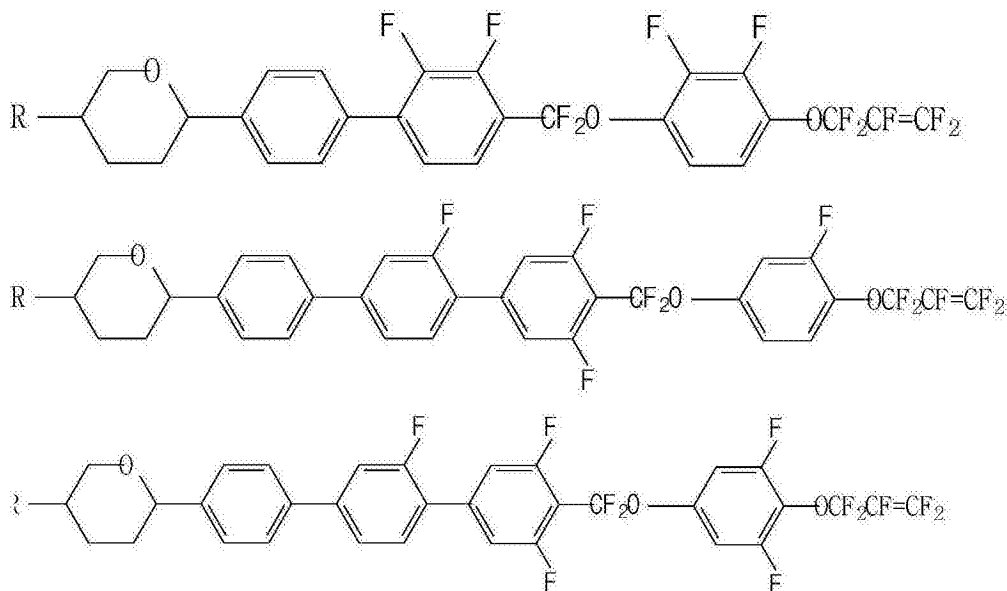
[0143] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 0.82–1.88 (m, 12H), 2.96–3.99 (m, 3H), ,

[0144] 5.90–5.96 (m, 12H)。

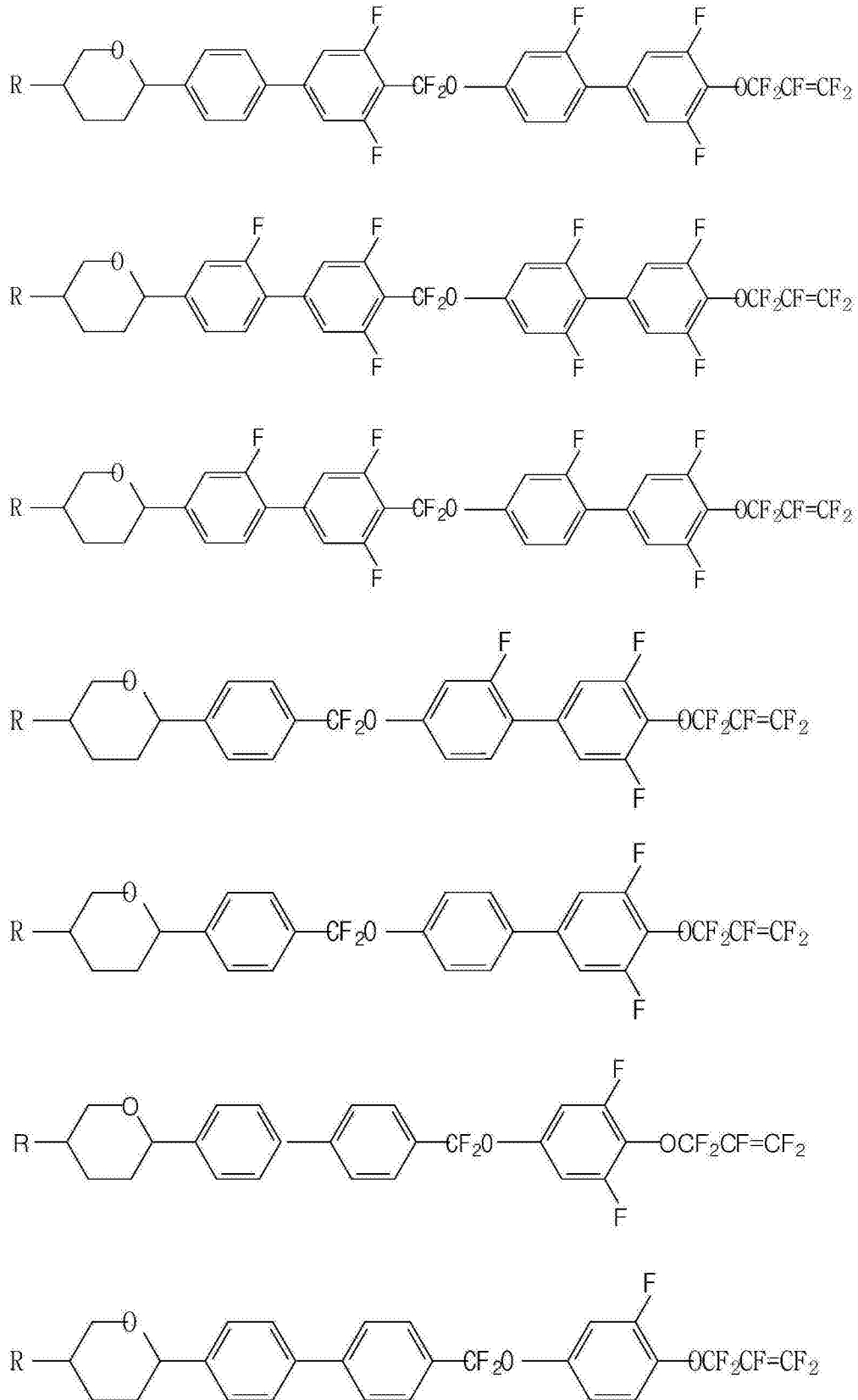
[0145] 实施例 6-24

[0146] 按照前述实施例 1 的方法, 仅将反应物中的取代基按照目标产物中的取代基进行相应替换, 即可得到如下归属结构通式 (I) 的化合物 :

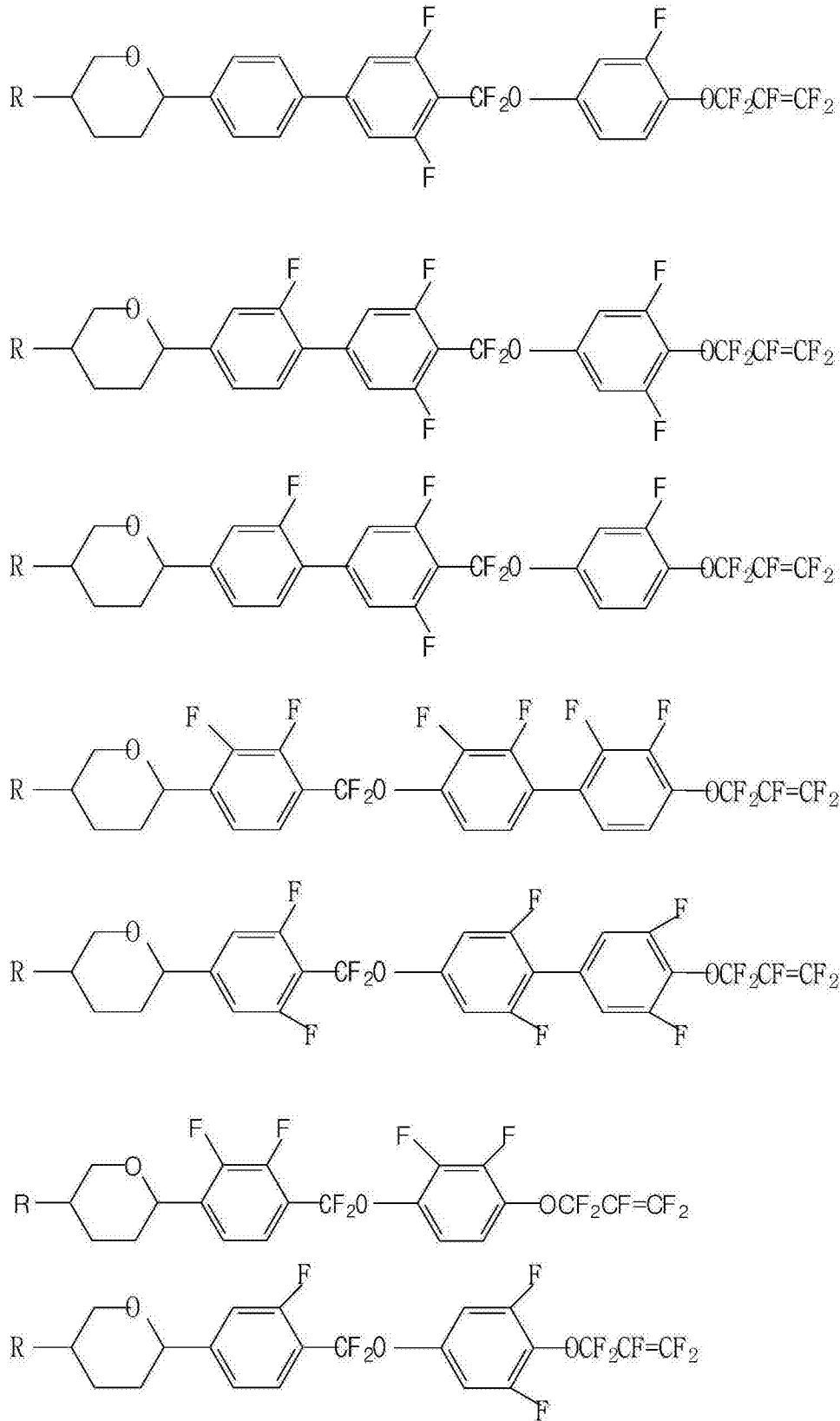
[0147]



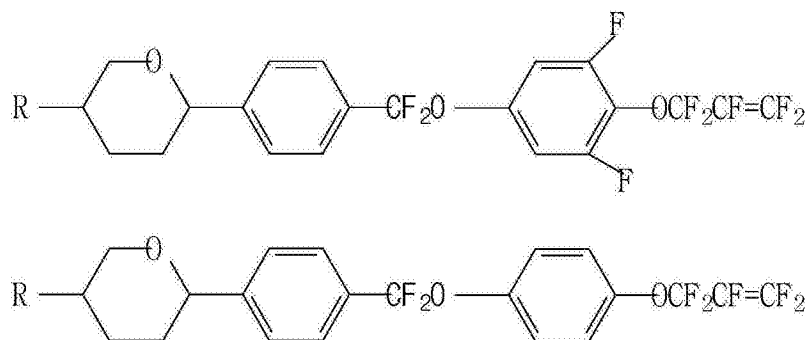
[0148]



[0149]



[0150]



[0151] 其中 R 表示 -H, -F, -Cl, -CN, -CF₃, -OCF₃, 具有 1-6 个碳原子的烷基或烷氧基 ; 其中, 烷基或烷氧基中的一个或多个 -CH₂- 可以各自独立地被 -CH=CH- 取代。

[0152] 实施例 25

[0153] 以下组合物中使用的液晶化合物全部由北京八亿时空液晶科技股份有限公司提供。除特殊说明外, 实施例中各组分的含量均表示质量百分比。

[0154] 本发明中各性能测试参数缩写如下所示 :

[0155] Δn 为光学各向异性, n_o 为折射率 (589nm, 20℃) ;

[0156] V_{10} 为阈值电压, 是在透过率改变 10% 时的特征电压 (V,

[0157] 20℃) ; C_p 为液晶组合物的清亮点 (℃) ;

[0158] τ_{on} 为直至达到透过率 90% 时的时间, τ_{off} 为直至达到透过率 10% 切断时的时间, τ 为 $\tau_{on} + \tau_{off}$ (响应时间) (ms)。

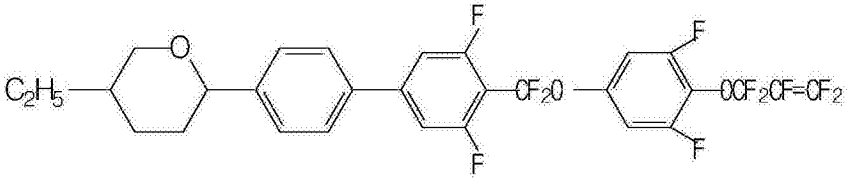
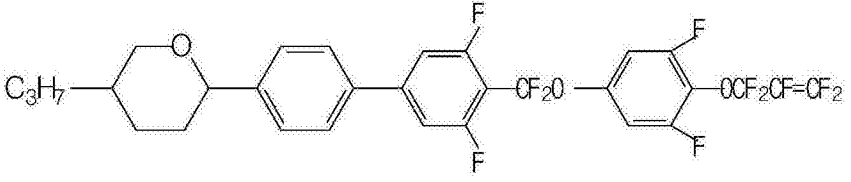
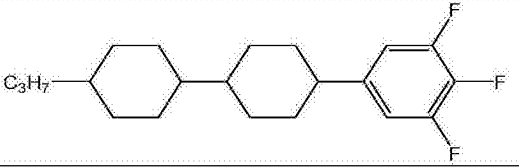
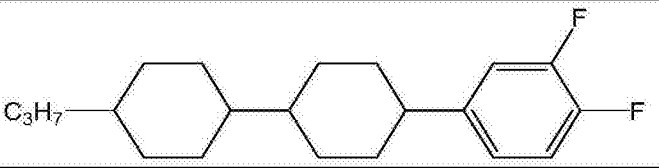
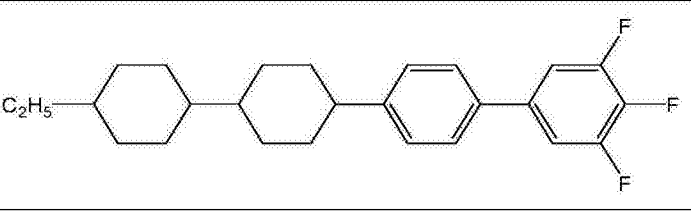
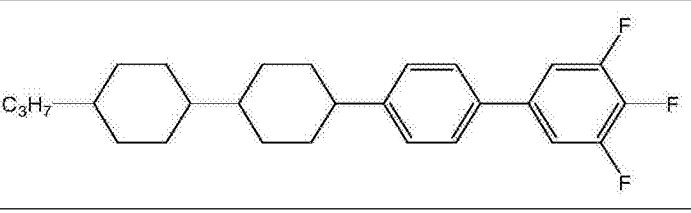
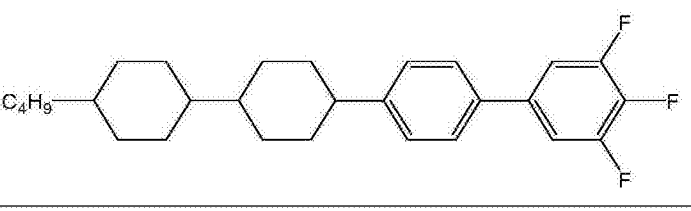
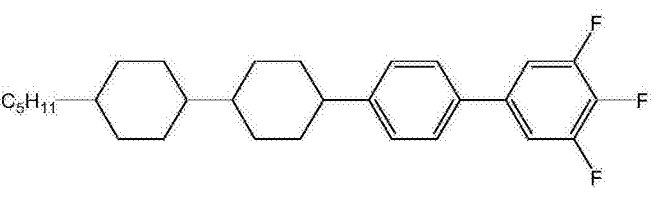
[0159] VHR 电荷保持率 (%) : 将混合液晶注入液晶盒内, 放入恒温箱中, 待温℃稳定后, 进入测试程序, 手动取点得到电荷保持率数值。测量电压为 5V, 加电时间为 5ms, Holding Time 为 500ms。

[0160] 取以下重量份数的液晶化合物并配制液晶组合物, 具体的配比及所得的液晶组合物的性能参数由下表所示。

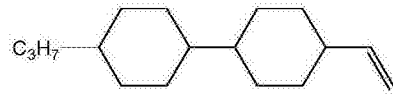
[0161] 本发明液晶化合物在 TN、IPS、FFS、ADS-TFT 模式中的应用, 结果如下表 :

[0162] 表 1 液晶组合物各组分的重量百分比

[0163]

组分	重量百分比 (%)
	11
	12
	16
	9
	4
	4
	4
	4

[0164]



36

[0165] 表 2 液晶组合物的性能参数

[0166]

性能参数	参数值
Δn	0.096
$\Delta \epsilon$	+10.2
V_{10}	1.03
η	12
C_p	82
τ	10

[0167] 对比实施例：

[0168] 表 3 液晶组合物各组分的重量百分比

	重量百分比 (%)
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="173 663 256 698">[0169]</div> <div data-bbox="493 322 995 490"> </div> <div data-bbox="1267 389 1299 425">11</div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="493 490 995 658"> </div> <div data-bbox="1267 557 1299 593">12</div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="493 658 995 826"> </div> <div data-bbox="1267 725 1299 761">16</div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="493 826 995 972"> </div> <div data-bbox="1267 882 1299 918">9</div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="381 972 1107 1184"> </div> <div data-bbox="1267 1061 1299 1097">4</div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="381 1184 1107 1420"> </div> <div data-bbox="1267 1308 1299 1344">4</div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="381 1420 1107 1632"> </div> <div data-bbox="1267 1509 1299 1545">4</div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="381 1632 1107 1845"> </div> <div data-bbox="1267 1711 1299 1747">4</div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div data-bbox="549 1845 948 1984"> </div> <div data-bbox="1267 1890 1299 1926">36</div> </div>	

[0171] 表 4 液晶组合物的性能参数

[0172]

性能参数	参数值
Δn	0.094
$\Delta \varepsilon$	+6.0
V_{10}	1.40
η	20
C_p	82
τ	18

[0173] 由表 2 和表 4 可以看出,加入本发明所提供的化合物后,组合物粘度较低,响应时间短,并且具有较大的极性和较低的阈值电压,对于实现显示器的快速响应具有重要意义,非常适合用于调配液晶混合物。

[0174] 化合物的加入量以 1-50% 为宜,更优选 3-30%。

[0175] 除试验例所列举的组合物外,添加本发明提供的其它化合物组成的液晶组合物具有同样优良的光学性能。

[0176] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。