



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113684036 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202010425187.5

G02F 1/1333 (2006.01)

(22) 申请日 2020.05.19

(71) 申请人 北京八亿时空液晶科技股份有限公司

地址 102502 北京市房山区燕山东风街道
石化新材料科技产业基地核心区东区
B2-36-01地块

(72) 发明人 戴雄 姜坤 谢佩 张海威
孙建波 程友文 侯斌 唐怡杰

(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 盛大文

(51) Int. Cl.

G09K 19/34 (2006.01)

G07D 333/76 (2006.01)

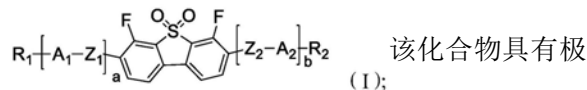
权利要求书4页 说明书10页

(54) 发明名称

一种二苯并噻吩砜液晶化合物及其制备方法和应用

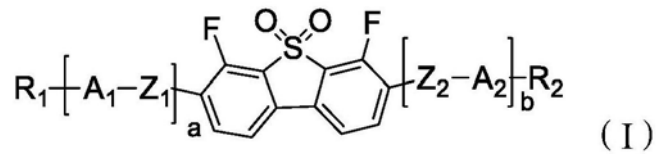
(57) 摘要

本发明涉及液晶化合物及其应用领域,尤其涉及一种二苯并噻吩砜液晶化合物及其制备方法和应用;所述液晶化合物具有通式I所示结构:



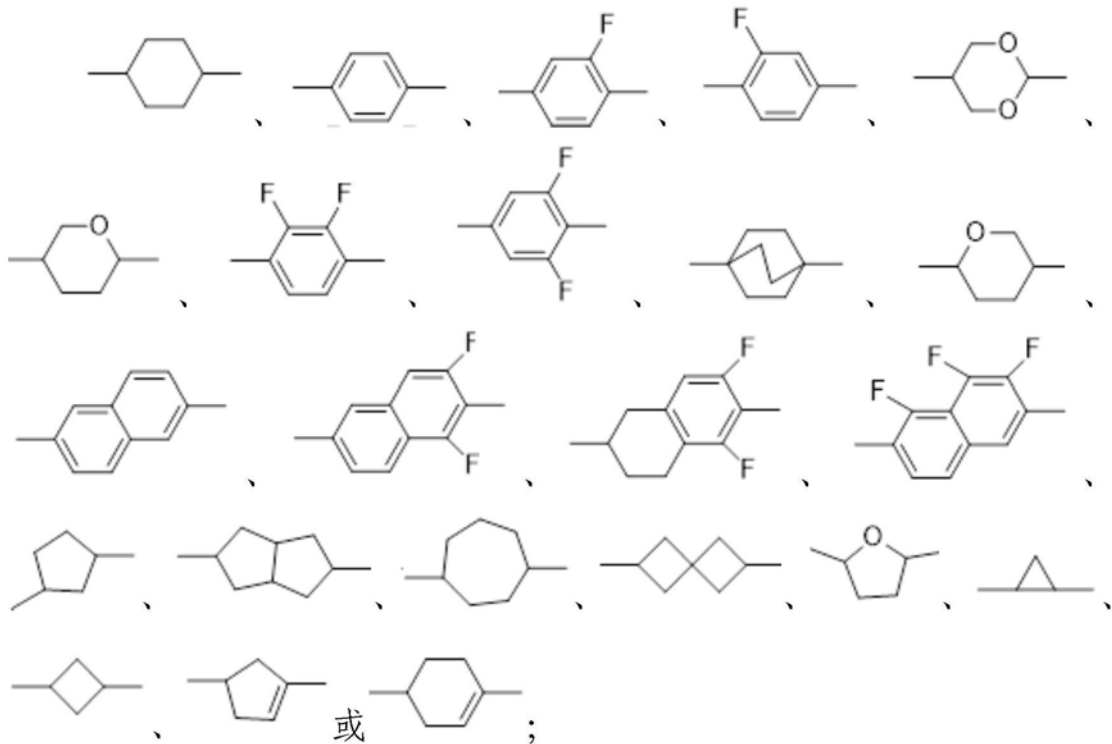
高的负介电各向异性、更大的光学各向异性、更高的清亮点、更低的旋转粘度、以及良好的液晶互溶性等优点;该化合物可有效改善现有液晶材料的不足,广泛应用于液晶显示领域,具有重要的应用价值。

1. 一种二苯并噻吩砜液晶化合物,其特征在于,具有通式I所示结构:



其中, R_1 、 R_2 各自独立地代表-H、-Cl、-F、-CN、-OCN、-OCF₃、-CF₃、-CHF₂、-CH₂F、-OCHF₂、-OCFCF₂、-OCF₂CF₃、-SCN、-NCS、-SF₅、C₁-C₁₅的烷基、C₁-C₁₅的烷氧基、C₂-C₁₅的烯基或C₂-C₁₅的烯氧基;或,以上任意含氢的基团中的至少一个氢被氟或氯取代;或,以上任意含-CH₂-的基团中一个-CH₂-或至少两个不相邻的-CH₂-被-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OOC-、-O-或-S-取代;




A_1 、 A_2 各自独立地代表单键或如下基团中的一种:



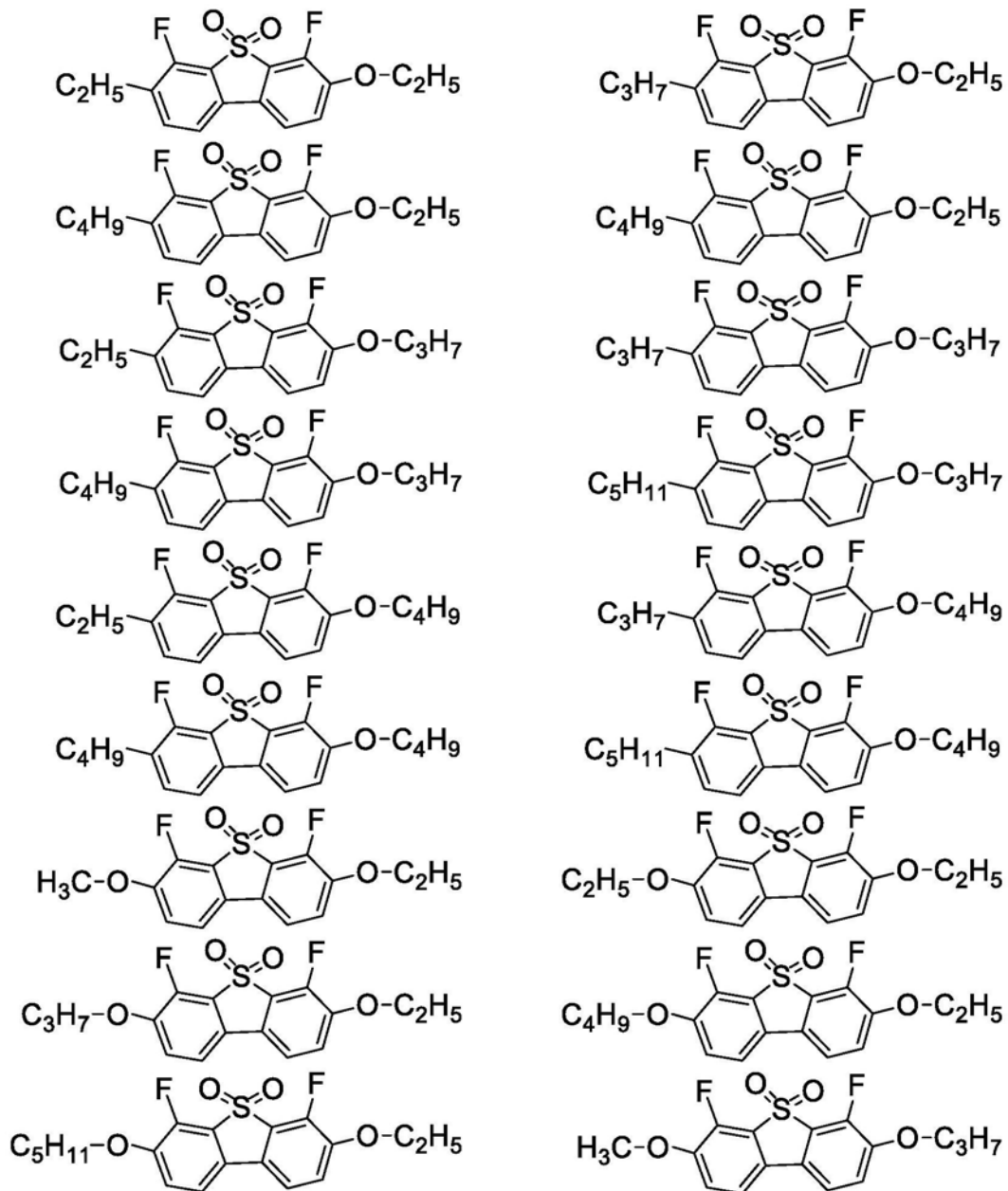
Z_1 、 Z_2 各自独立地代表单键、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OOC-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-C₂F₄-或-CF=CF-;

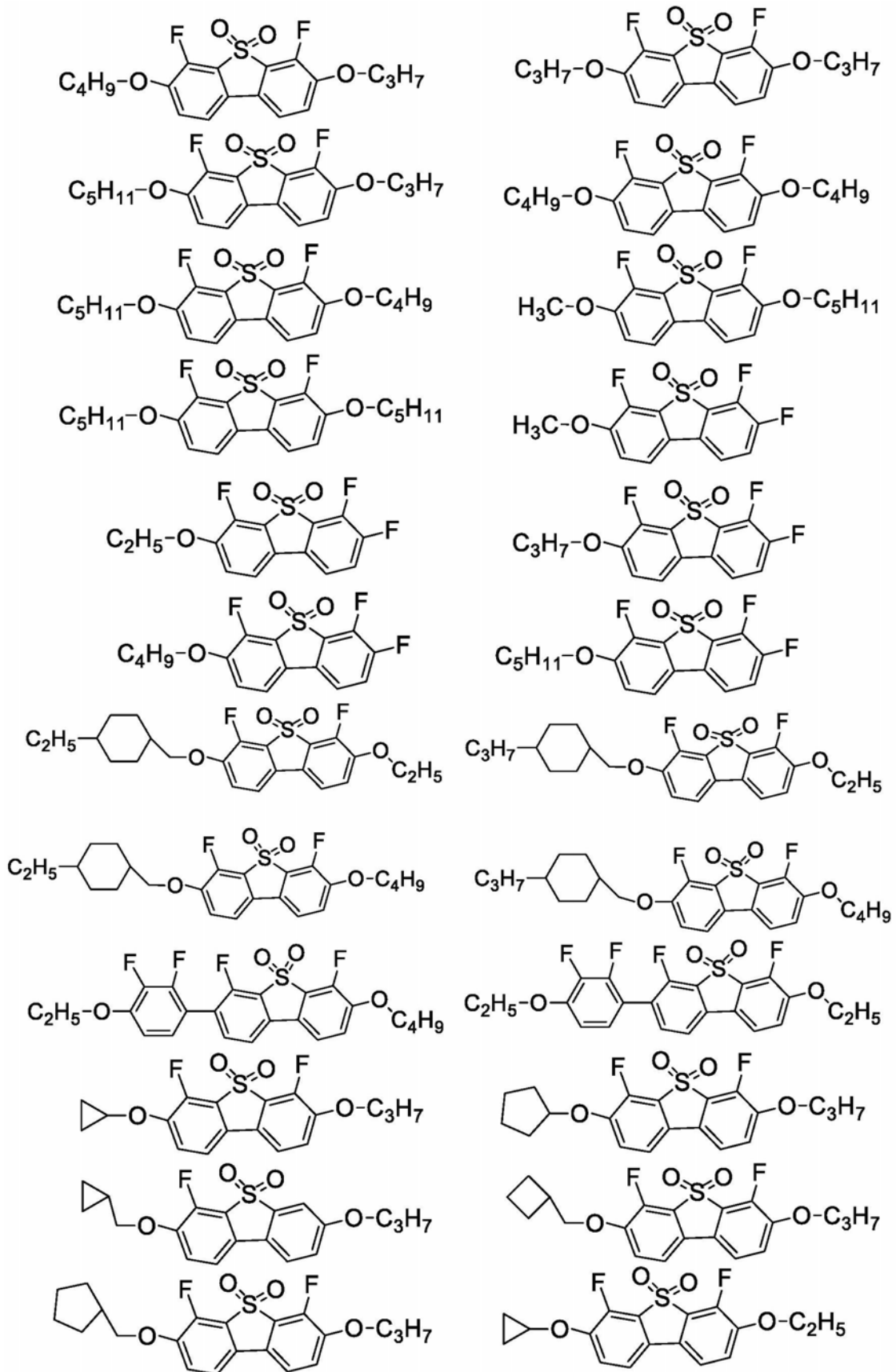
a 、 b 各自独立地代表0、1或2。

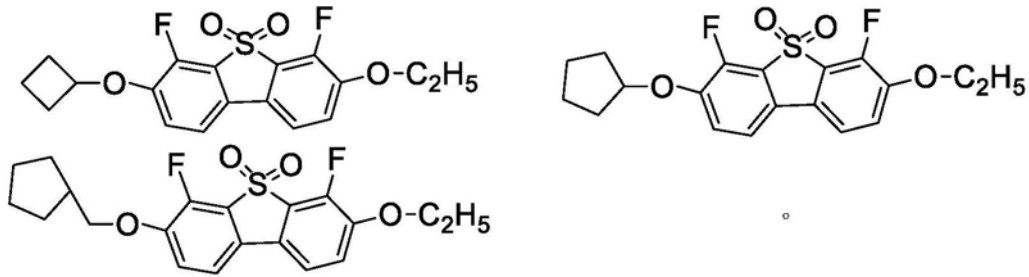
2. 根据权利要求1所述的液晶化合物,其特征在于, R_1 、 R_2 各自独立地代表-H、C₁-C₅的烷基、C₁-C₅的烷氧基、至少一个氢被氟或氯取代的C₁-C₅的烷基或至少一个氢被氟或氯取代的C₁-C₅的烷氧基;

A_1 、 A_2 各自独立地代表单键、1,4-环己基、1,4-二噁烷、1,4-四氢吡喃、1,4-苯基、2,3-二氟1,4-二苯基、、或。

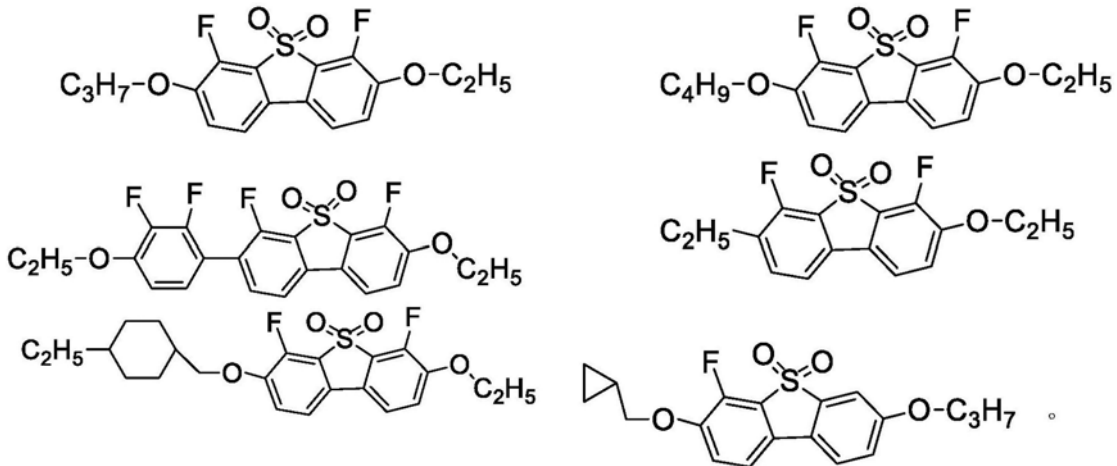
3. 根据权利要求1或2所述的液晶化合物,其特征在于,所述液晶化合物选自如下化合物中的一种:



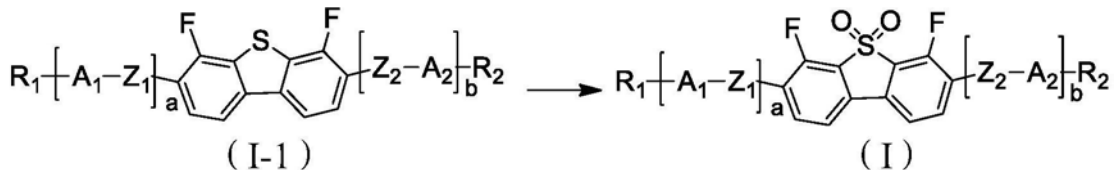




4. 根据权利要求3所述的液晶化合物,其特征在于,所述化合物为以下化合物中的一种:



5. 一种制备权利要求1~4任一项所述液晶化合物的方法,其特征在于,合成路线如下:



具体包括如下步骤:

以化合物I-1为原料进行氧化反应。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述氧化反应在氧化剂的作用下进行;所述氧化剂选自双氧水、高碘酸钠、过硫酸钾、高锰酸钾、过硫酸铵、间氯过氧苯甲酸中的一种。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述化合物I-1与所述氧化剂的摩尔比为1:2~6。

8. 根据权利要求5~7任一项所述的方法,其特征在于,所述氧化反应在20~80℃下进行1~5h。

9. 一种液晶组合物,其特征在于,包含权利要求1~4任一项所述的液晶化合物;

优选地,所述液晶化合物在所述液晶组合物中的质量百分比为1~60%;

更优选地,所述液晶化合物在所述液晶组合物中的质量百分比为3~50%;

最优选地,所述液晶化合物在所述液晶组合物中的质量百分比为5~25%。

10. 权利要求1~4任一项所述的液晶化合物和/或权利要求9所述的液晶组合物在液晶显示装置中的应用;优选所述液晶显示装置为TN、ADS、VA、PSVA、FFS或IPS液晶显示器。

一种二苯并噻吩砜液晶化合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶化合物及其应用领域,尤其涉及一种二苯并噻吩砜液晶化合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来液晶显示装置发展越来越迅速,也发展出不同类型,如车载小型液晶显示装置,便携式液晶显示装置,超薄型液晶显示装置等等,本领域开发正在取得进展,以电视为例,其特点是重量轻、占据空间小、移动方便,还有笔记本型个人电脑、掌上电脑、手机等。

[0003] 液晶材料作为环境材料在信息显示材料、有机光电子材料等领域中的应用具有极大的研究价值和美好的应用前景,目前,TFT-LCD产品技术已经成熟,成功地解决了视角、分辨率、色饱和度和亮度等技术难题,大尺寸和中小尺寸TFT-LCD显示器在各自的领域已逐渐占据平板显示器的主流地位。但是对显示技术的要求一直在不断的提高,要求液晶显示器实现更快速的响应,降低驱动电压以降低功耗等方面,也就要求液晶材料具有低电压驱动、快速响应、宽的温度范围和良好的低温稳定性。

[0004] 液晶材料本身对改善液晶显示器的性能发挥重要的作用,尤其是降低液晶材料旋转粘度和提高液晶材料的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 。为了改善材料的性能使其适应新的要求,新型结构液晶化合物的合成及结构-性能关系的研究成为液晶领域的一项重要工作。

发明内容

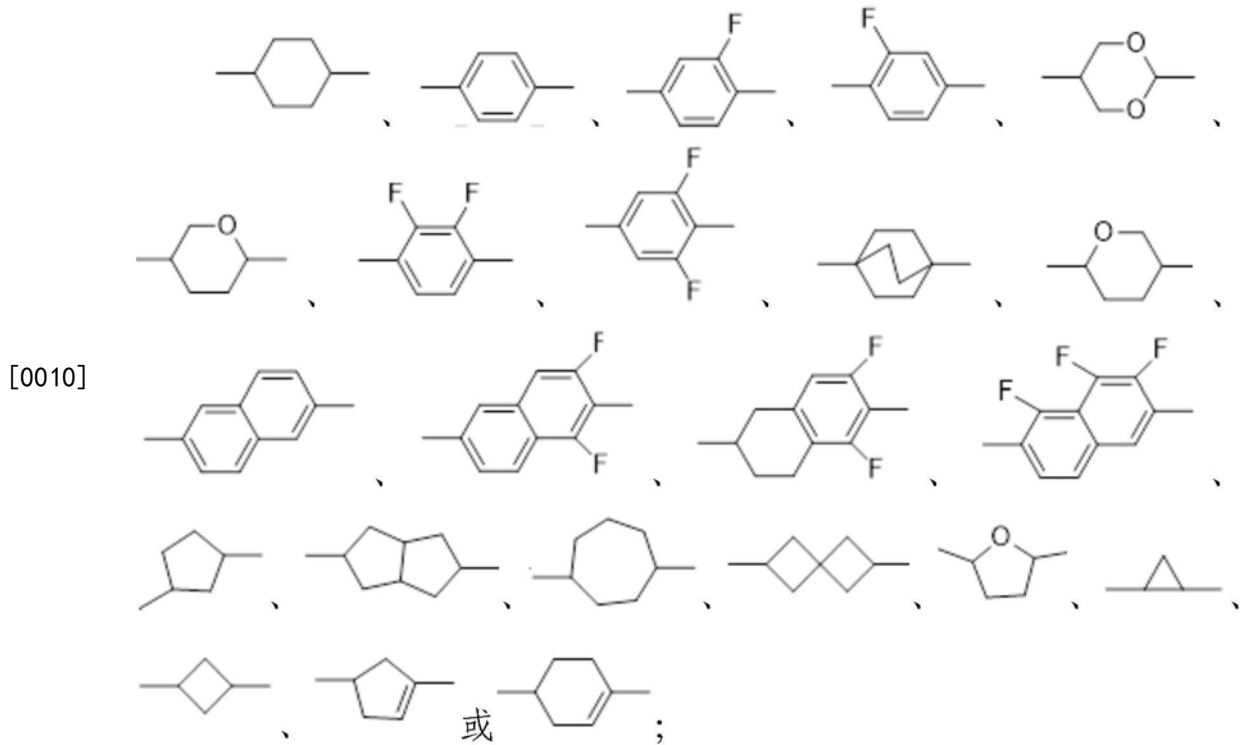
[0005] 本发明的第一个目的是提供一种二苯并噻吩砜液晶化合物,该化合物具有极高的负介电各向异性、更大的光学各向异性、更高的清亮点、更低的旋转粘度、以及良好的液晶互溶性等优点;该化合物可有效改善现有液晶材料的不足,广泛应用于液晶显示领域,具有重要的应用价值。

[0006] 所述二苯并噻吩砜液晶化合物具有通式I所示结构:



[0008] 其中, R_1 、 R_2 各自独立地代表-H、-Cl、-F、-CN、-OCN、-OCF₃、-CF₃、-CHF₂、-CH₂F、-OCHF₂、-OCFCF₂、-OCF₂CF₃、-SCN、-NCS、-SF₅、C₁-C₁₅的烷基、C₁-C₁₅的烷氧基、C₂-C₁₅的烯基或C₂-C₁₅的烯氧基;或,以上任意含氢的基团中的至少一个氢被氟或氯取代;或,以上任意含-CH₂-的基团中一个-CH₂-或至少两个不相邻的-CH₂-被-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OOC-、-O-或-S-取代;




[0009] A_1 、 A_2 各自独立地代表单键或如下基团中的一种:



[0011] Z_1 、 Z_2 各自独立地代表单键、-O-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OOC-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-C₂F₄-或-CF=CF-;

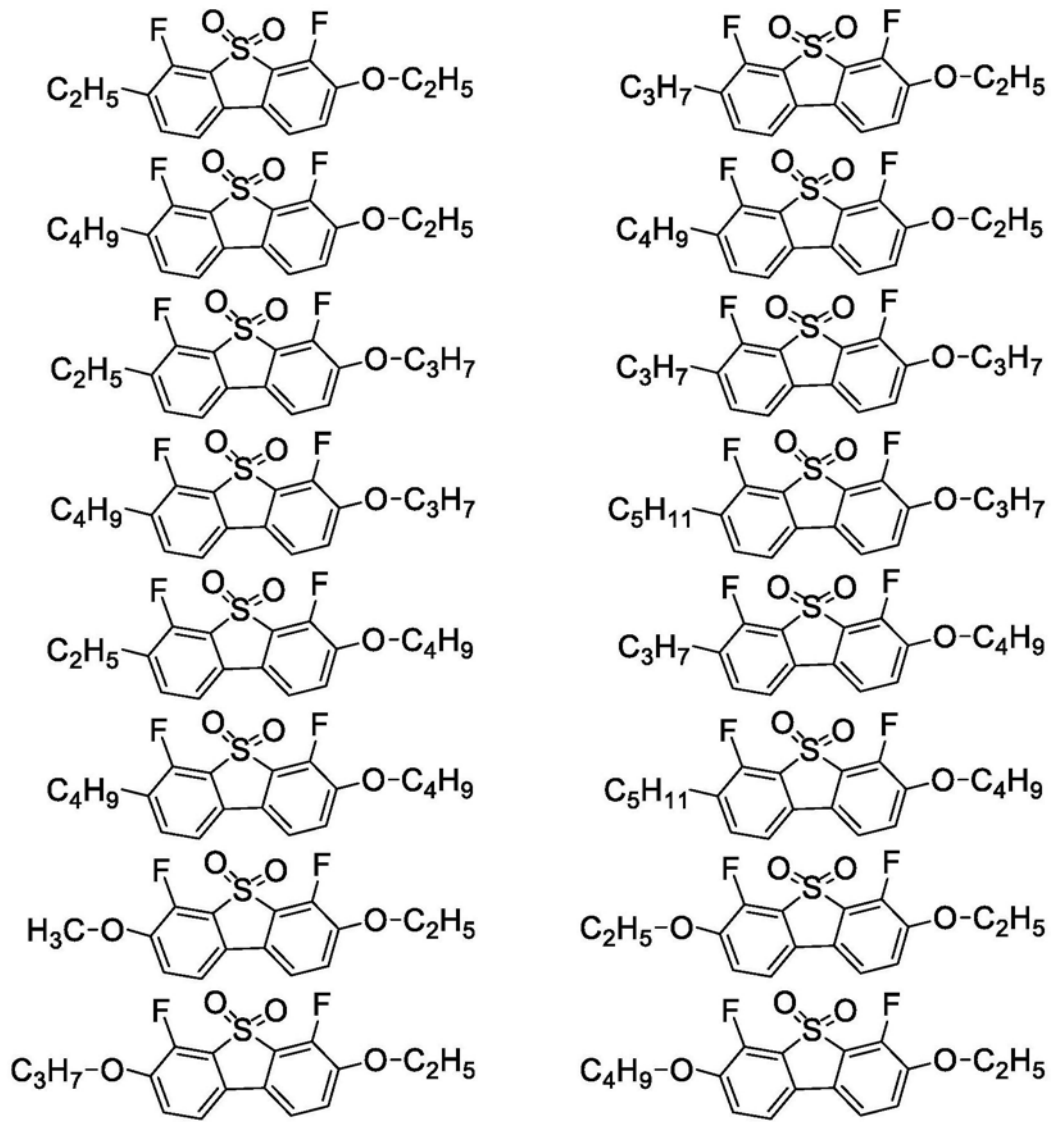
[0012] a、b各自独立地代表0、1或2。

[0013] 作为进一步优选的技术方案,在通式I中, R_1 、 R_2 各自独立地代表-H、C₁-C₅的烷基、C₁-C₅的烷氧基、至少一个氢被氟或氯取代的C₁-C₅的烷基或至少一个氢被氟或氯取代的C₁-C₅的烷氧基;

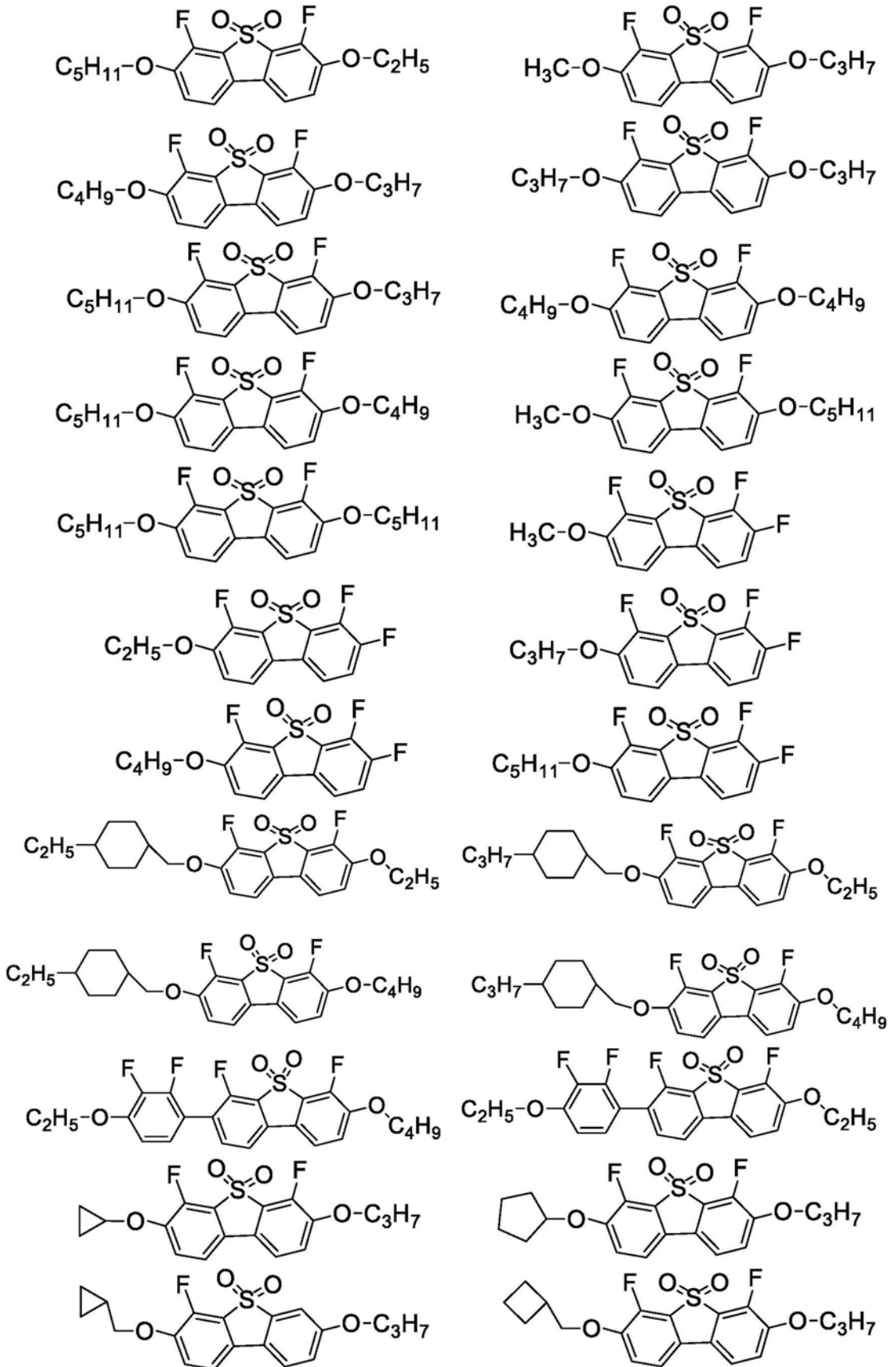
[0014] A_1 、 A_2 各自独立地代表单键、1,4-环己基、1,4-二噁烷、1,4-四氢吡喃、1,4-苯基、2,3-二氟1,4-二苯基、、或。

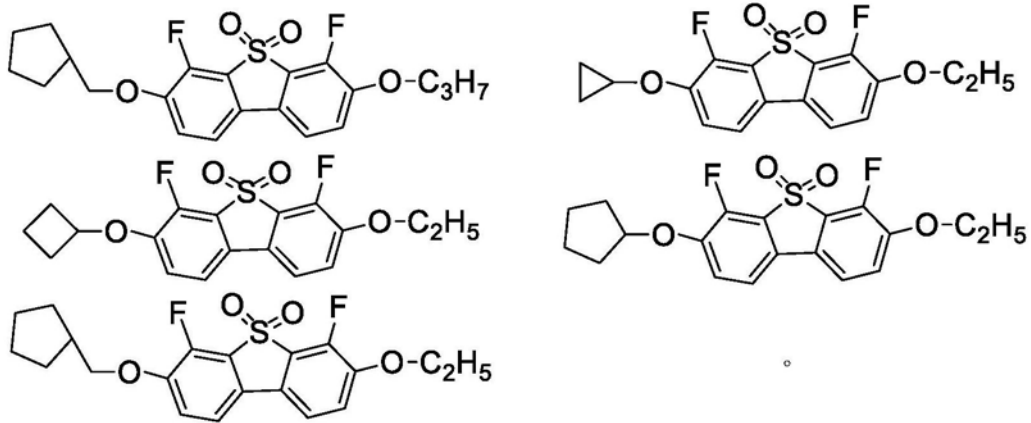
[0015] 作为本发明的较佳技术方案,所述液晶化合物选自如下化合物中的一种:

[0016]

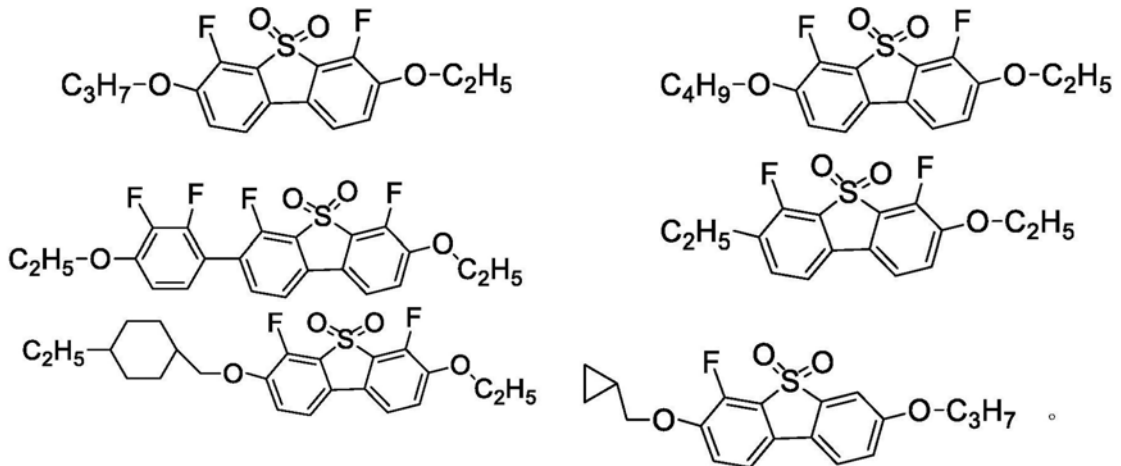


[0017]

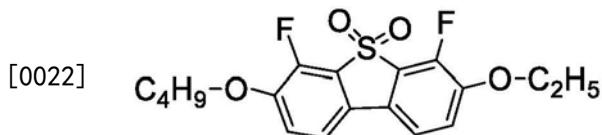




[0019] 作为上述技术方案的优选,所述化合物为以下化合物中的一种:

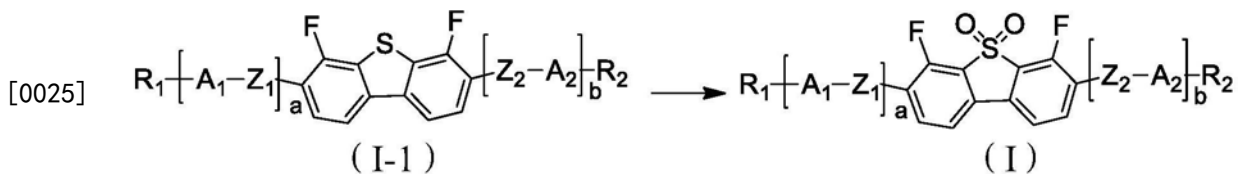


[0021] 作为本发明的最佳技术方案,所述化合物为以下化合物:



[0023] 本发明的第二目的是提供所述液晶化合物的制备方法。

[0024] 合成路线如下:



[0026] 具体包括如下步骤:

[0027] 以化合物I-1为原料进行氧化反应。

[0028] 作为进一步优选的技术方案,所述氧化反应在氧化剂的作用下进行;所述氧化剂选自双氧水、高碘酸钠、过硫酸钾、高锰酸钾、过硫酸铵、间氯过氧苯甲酸中的一种。

[0029] 作为进一步优选的技术方案,所述化合物I-1与所述氧化剂的摩尔比为1:2~6。

[0030] 作为进一步优选的技术方案,所述氧化反应在20~80℃下进行1~5h。

[0031] 本发明所述的方法,在必要时会涉及常规后处理,所述常规后处理具体如:用二氯甲烷、乙酸乙酯或甲苯萃取,分液,水洗,干燥,真空旋转蒸发仪蒸发,所得产物用减压蒸馏

或重结晶和/或色谱分离法提纯,即可。

[0032] 采用上述制备方法能够稳定、高效地得到本发明所述的液晶化合物。

[0033] 本发明的第三个目的是提供一种液晶组合物,所述液晶组合物中含有上述液晶化合物;

[0034] 优选地,所述液晶化合物在所述液晶组合物中的质量百分比为1~60%;

[0035] 更优选地,所述液晶化合物在所述液晶组合物中的质量百分比为3~50%;

[0036] 最优选地,所述液晶化合物在所述液晶组合物中的质量百分比为5~25%。

[0037] 本发明的第四个目的是提供上述液晶化合物和/或上述液晶组合物在液晶显示领域的应用,优选为在液晶显示装置中的应用;进一步优选地,所述液晶显示装置为TN、ADS、VA、PSVA、FFS或IPS液晶显示器。使用了所述液晶化合物或含有所述液晶化合物的液晶组合物具有极高的负介电各向异性,较高的清亮点,高的光学各向异性,低的旋转粘度、良好的液晶互溶性、良好的低温工作能力、良好的热稳定性、化学稳定性、光学稳定性及力学等方面的性能,从而有效降低驱动电压,提高了液晶显示装置的响应速度,同时具有光学各向异性数值适中、电荷保持率高等特点。

具体实施方式

[0038] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

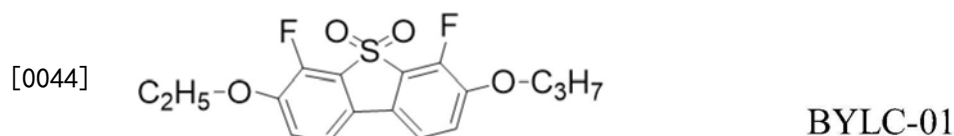
[0039] 所述原材料如无特别说明,均能从公开商业途径获得。

[0040] 按照本领域的常规检测方法,通过线性拟合得到液晶化合物的各项性能参数,其中,各性能参数的具体含义如下:

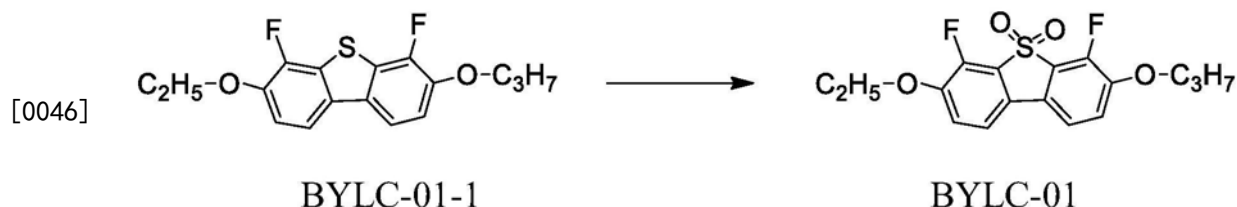
[0041] Δn 代表光学各向异性(25℃); $\Delta \epsilon$ 代表介电各向异性(25℃,1000Hz); $\gamma 1$ 代表旋转粘度(mPa.s,25℃); C_p 代表清亮点。

[0042] 实施例1

[0043] 一种二苯并噻吩砜液晶化合物,其结构式为:



[0045] 本实施例同时提供制备化合物BYLC-01的方法,合成线路如下所示:



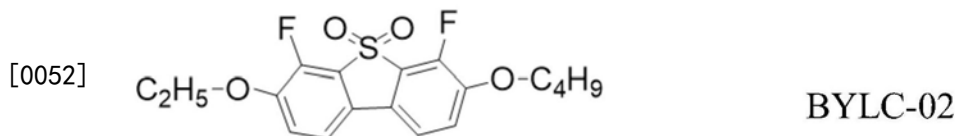
[0047] 具体步骤如下:

[0048] 在500ml的三口瓶中加入BYLC-01-1 32.2g(0.1mol)、冰乙酸200ml,室温下滴加30%的双氧水34g,40~50℃反应3小时;待反应完毕后,加入水500ml,200ml甲苯萃取,200ml水洗,旋干甲苯,乙醇重结晶得白色固体(化合物BYLC-01)24.8g,纯度99.9%,收率70%;

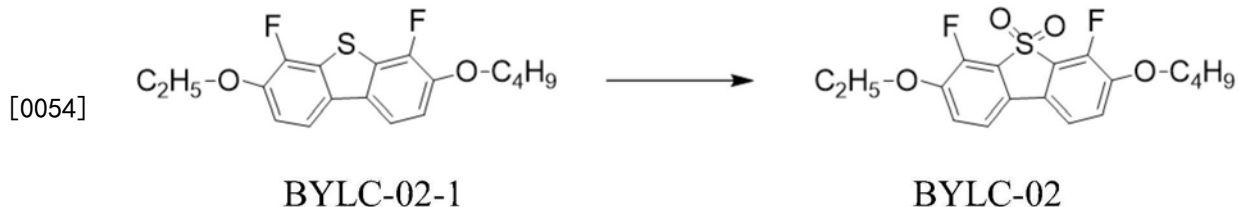
[0049] 采用GC-MS对所得白色固体BYLC-01进行分析,产物的m/z为354(M⁺)。

[0050] 实施例2

[0051] 一种二苯并噻吩砜液晶化合物,其结构式为:



[0053] 本实施例同时提供制备化合物BYLC-02的方法,合成线路如下所示:



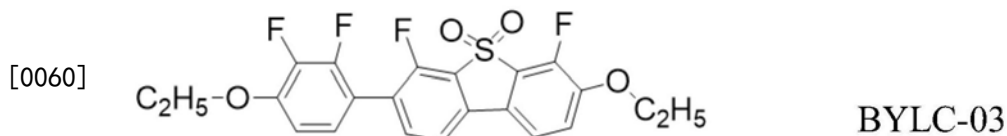
[0055] 具体步骤如下:

[0056] 在500ml的三口瓶中加入BYLC-02-1 33.6g (0.1mol)、冰乙酸200ml,室温下滴加30%的双氧水34g,40-50℃反应3小时;待反应完毕后,加入水500ml,200ml甲苯萃取,200ml水洗,旋干甲苯,柱层析,200ml乙醇重结晶得白色固体(化合物BYLC-02) 25.8g,纯度99.9%,收率70%;

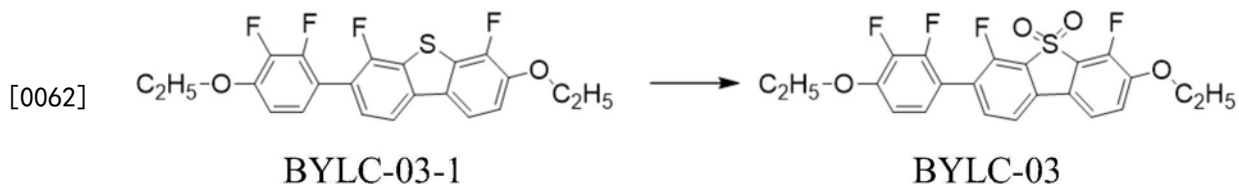
[0057] 采用GC-MS对所得白色固体BYLC-02进行分析,产物的m/z为368 (M+).

[0058] 实施例3

[0059] 一种二苯并噻吩砜液晶化合物,其结构式为:



[0061] 本实施例同时提供制备化合物BYLC-03的方法,合成线路如下所示



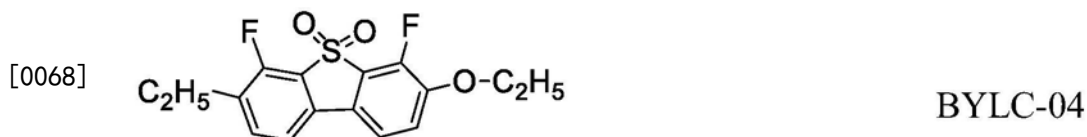
[0063] 具体步骤如下:

[0064] 在500ml的三口瓶中加入BYLC-03-1 42g (0.1mol)、冰乙酸200ml,室温下滴加30%的双氧水34g,40-50℃反应3小时;待反应完毕后,加入水500ml,200ml甲苯萃取,200ml水洗,旋干甲苯,柱层析,200ml乙醇重结晶得白色固体(化合物BYLC-03) 31.6g,纯度99.9%,收率70%;

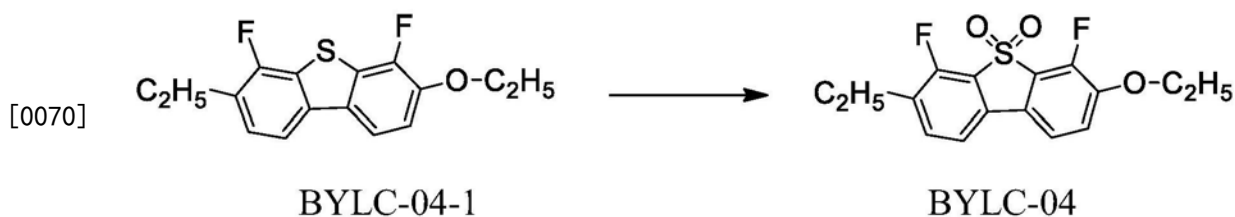
[0065] 采用GC-MS对所得白色固体BYLC-03进行分析,产物的m/z为452 (M+).

[0066] 实施例4

[0067] 一种二苯并噻吩砜液晶化合物,其结构式为:



[0069] 本实施例同时提供制备化合物BYLC-04的方法,合成线路如下所示:



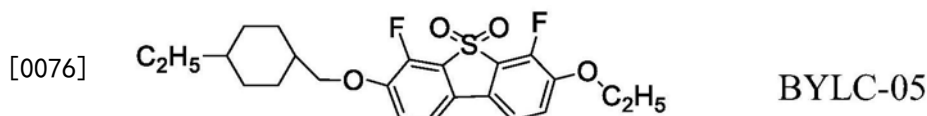
[0071] 具体步骤如下:

[0072] 在500ml的三口瓶中加入BYLC-04-1 29.2g (0.1mol)、冰乙酸200ml,室温下滴加30%的双氧水34g,40-50℃反应3小时;待反应完毕后,加入水500ml,200ml甲苯萃取,200ml水洗,旋干甲苯,柱层析,200ml乙醇重结晶得白色固体产品(化合物BYLC-04) 22.6g,纯度99.9%,收率70%;

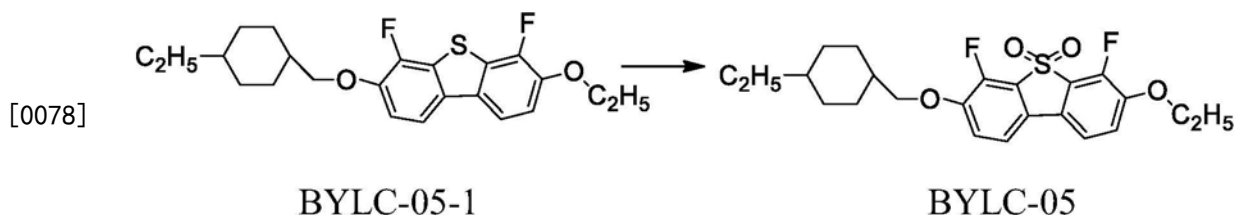
[0073] 采用GC-MS对所得白色固体BYLC-04进行分析,产物的m/z为324 (M+).

[0074] 实施例5

[0075] 一种二苯并噻吩砜液晶化合物,其结构式为:



[0077] 本实施例同时提供制备化合物BYLC-05的方法,合成线路如下所示:



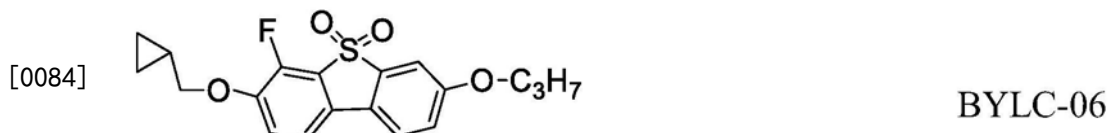
[0079] 具体步骤如下:

[0080] 在500ml的三口瓶中加入BYLC-05-1 40.4g (0.1mol)、冰乙酸200ml,室温下滴加30%的双氧水34g,40-50℃反应3小时;待反应完毕后,加入水500ml,200ml甲苯萃取,200ml水洗,旋干甲苯,柱层析,200ml乙醇重结晶得白色固体产品(化合物BYLC-05) 30.5g,纯度99.9%,收率70%;

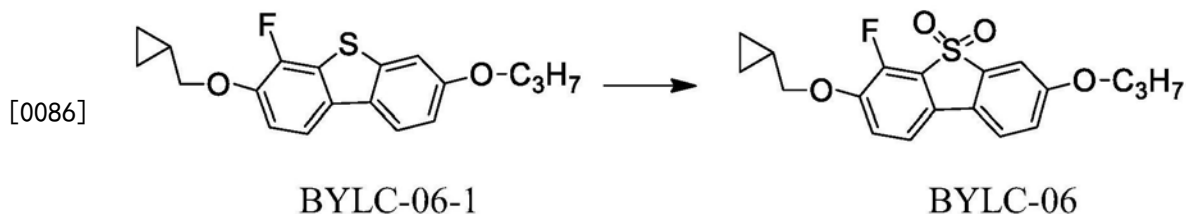
[0081] 采用GC-MS对所得白色固体BYLC-05进行分析,产物的m/z为436.1 (M+).

[0082] 实施例6

[0083] 一种二苯并噻吩砜液晶化合物,其结构式为:



[0085] 本实施例同时提供制备化合物BYLC-06的方法,合成线路如下所示:



[0087] 具体步骤如下:

[0088] 在500ml的三口瓶中加入BYLC-06-1 34.8g (0.1mol)、冰乙酸200ml,室温下滴加30%的双氧水34g,40-50℃反应3小时;待反应完毕后,加入水500ml,200ml甲苯萃取,200ml水洗,旋干甲苯,柱层析,200ml乙醇重结晶得白色固体产品(化合物BYLC-04) 25.8g,纯度99.9%,收率68%;

[0089] 采用GC-MS对所得白色固体BYLC-06进行分析,产物的m/z为380 (M+).

[0090] 实验例1

[0091] 将实施例1~6所制得的化合物BYLC-01、BYLC-02、BYLC-03、BYLC-04、BYLC-05、BYLC-06与对比例1(已知常见的另一类似液晶化合物)的液晶化合物性能参数数据进行对比整理,检测结果如表1所示:

[0092] 表1:液晶化合物的性能检测结果

		$\Delta\epsilon$	γ_l	Δn	Cp	
[0093]		BYLC-01	-20.1	103	0.211	130
		BYLC-02	-20.2	104	0.223	140
		BYLC-03	-22.5	135	0.229	158
		BYLC-04	-18.1	102	0.211	129
		BYLC-05	-20.8	115	0.2230	168
		BYLC-06	-20.3	118	0.223	137
[0094]		对比例 1	-14	164	0.213	127

[0095] 由表1的检测结果可以明显看出,本发明提供的液晶化合物与传统的相似化学结构的负介电各向异性化合物相比,本发明提供的液晶化合物在保持大的光学各向异性 Δn ,

良好的旋转粘度 γ_1 , 具有更高的负介电各向异性 $\Delta\epsilon$, 显著更高的清亮点 C_p , 从而有效提高液晶组合物的负介电各向异性, 改善响应时间, 提高液晶组合物的工作温度。

[0096] 虽然, 上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验, 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