

# 含氟盘状液晶研究进展

王桂霞, 罗兆鹏, 殷宇通, 张林峰, 孔翔飞\*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 近年来, 在分子中引入氟原子进行改性成为材料研究的热点之一。氟原子的引入可以影响分子的热性能、电荷输运性能以及液晶的相行为等, 最终改善材料的热、光、电和磁等性质。含氟盘状液晶由于具有较高的载流子迁移率, 其合成方法和性质得到了广泛的关注。在含氟盘状液晶分子的平面核上、外围侧链或桥体上取代的氟原子均能显著改变液晶的相变性质, 如提升液晶相的热稳定性和柱状相的有序度等。该文综述了近十年来具有代表性的利用氟原子改性盘状液晶的研究进展, 进一步证实氟化有利于改善液晶性质; 归纳了含氟盘状分子在其他领域的应用; 最后, 提出了含氟盘状液晶存在的问题, 并展望了其未来发展方向。

**关键词:** 氟; 盘状液晶; 中间相; 苯并菲

**中图分类号:** O622.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1003-5214 (2022) 09-1747-11

## Research progress of fluorine-containing discotic liquid crystals

WANG Guixia, LUO Zhaopeng, YIN Yutong, ZHANG Linfeng, KONG Xiangfei\*

(College of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

**Abstract:** In recent years, introduction of fluorine atoms for material modification has become one of the hot research topics. The influence of introduction of fluorine atoms on the thermal properties, charge transport performance and liquid crystal phase behavior could improve the thermal, optical, electrical and magnetic properties of materials. The synthesis methods and properties of discotic liquid crystals containing fluorine have attracted extensive attention due to their high carrier mobility. Substitution by fluorine atoms in the core, chain and bridge positions can significantly improve the phase transformation properties, like thermal stability and columnar phase order degree of liquid crystals. In this review, research progress in recent ten years on modification of discotic liquid crystals by introduction of fluorine atoms was summarized, which proved that fluorination was beneficial for property enhancement of liquid crystals, followed by discussions on applications of fluorine-containing liquid crystals in other fields. Finally, the existing problems and future development direction of fluorine-containing discotic liquid crystals were presented.

**Key words:** fluorine; discotic liquid crystals; mesophase; triphenylene

含氟原子的化合物在医药、碳材料和电化学等化学工业的多个领域都取得了良好的应用成果。在药物化学中, 经常使用氟原子来取代氢原子, 当 C—H 键变化为 C—F 键后, 空间效应几乎不受影响<sup>[1]</sup>, 但是 C—F 键产生的电子效应能显著改变分子的性质。如相比于无氟取代的化合物, 在苯并噻唑中进行氟取代具有更强的抗肿瘤活性, 作为抗癌药物有极大的应用潜力<sup>[2]</sup>; 维生素 D 引入氟原子后可以延

长其在人体内的半衰期, 提升药效并降低毒性<sup>[3]</sup>。无机碳材料领域, 氟原子可以通过各种方式与碳纤维结合, 碳纤维经过氟化处理后可以明显改变碳纤维的表面能, 赋予纤维疏水性能<sup>[4]</sup>; 相比于原始材料, 氟化纤维的极限抗拉强度显著提升, 可以改善碳纤维机械性能<sup>[5]</sup>。在电化学领域中, 引入氟化物修饰钙钛矿太阳能电池的界面, 能同时提高太阳能电池的光伏效率和防水性能<sup>[6]</sup>; 在锂离子电池中,

收稿日期: 2021-12-14; 定用日期: 2022-05-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211285

基金项目: 广西自然科学基金面上项目 (2018GXNSFAA281115、2020GXNSFAA297046), 国家自然科学基金地区科学基金项目 (2216080004)

作者简介: 王桂霞 (1976—), 女, 博士, 副教授。联系人: 孔翔飞 (1975—), 男, 博士, 教授, E-mail: xiangfei.kong@glut.edu.cn。

引入氟化电解质,可以显著提升电池的热稳定性并降低可燃性,同时改善电池的低温性能<sup>[7]</sup>。综合文献报道可知,分子结构中引入氟原子后,氟化分子的物理和化学性质越来越迎合实际应用的需求,因此含氟分子受到了科研工作者的广泛关注。

目前,盘状液晶(DLC)的应用主要是利用液晶向列相性质所研发的光学补偿膜,其可以增加液晶显示屏的可视角度。盘状液晶柱状相的有序度和稳定性直接决定了其载流子迁移率,但目前合成的不含氟盘状液晶由于其难以控制的分子取向和柱状相稳定性不足,导致现有的不含氟盘状液晶无法进行实际应用,所以需要合成新的盘状分子。近年来在太阳能电池领域,同时含有给体-受体的盘状光电材料成为该领域的研究热点之一<sup>[8]</sup>。有很多报道通过在盘状分子中引入氟原子,制备了具有稳定柱状相和优异光电性能的材料<sup>[9-11]</sup>,这种使盘状分子氟化的方法或许可以成为突破盘状液晶实际应用瓶颈的可行手段,如,含氟原子的液晶具有电导率高、黏度低、介电常数较高等优点,非常适合薄膜场效应晶体管驱动的液晶显示<sup>[12]</sup>。本文综述了近十年来含有氟原子的盘状液晶材料的结构特点,总结了氟原子独特的构效关系对促进盘状液晶柱状相实际应用的积极作用,并介绍了多种含氟盘状分子在液晶以外领域的最新研究进展,最后对含氟盘状分子的发展前景进行了展望。

## 1 含氟盘状液晶分子

### 1.1 氟原子在分子中心位置取代的盘状液晶

研究表明,在盘状分子的刚性核上引入吸电子基团可以稳定柱状相<sup>[13-15]</sup>。因为含有碳氟键的盘状分子对芳香族和脂肪族化合物的亲和力相比于不含氟分子明显降低,所以含氟盘状分子表现出两亲性,并且含氟盘状分子倾向于形成高度有序的结构,有助于堆叠形成柱状液晶相,从而相比于向列相液晶,获得沿柱轴一维电荷传输的能力<sup>[16]</sup>。

目前,以氟苯衍生物为原料,通过 Scholl 反应或 Suzuki 偶联反应制备刚性中心位置氟取代盘状分子的方法已经逐渐成熟。芳烃和氟化芳烃共同参与共面  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用。利用芳烃和氟化芳烃之间的相互作用,已经成为晶体工程中进行结构设计的有效手段,通过这些可预测的  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用来控制固体晶体中分子的位置<sup>[17-20]</sup>。多项研究还表明,部分氟化的多环芳烃也可堆积成柱状相,使得氟化部分和未氟化部分分别堆积成柱<sup>[21-22]</sup>。

1994年,ADAM等<sup>[23]</sup>合成了含有六条硫醚侧链的苯并菲,其是最早报道的苯并菲类分子。同年,

ZAMIR等<sup>[24]</sup>合成的六烷氧基苯并菲是典型的柱状液晶,它可以自组装形成互变型六方柱状相( $Col_{hex}$ )。早期对于含氟盘状液晶的研究使用极性基团在六烷氧基苯并菲  $\alpha$  位进行取代<sup>[25]</sup>,如图 1 所示,可以扩大液晶相的范围。研究表明,苯并菲刚性核上的氟取代基会对液晶相稳定性产生影响:与不含氟苯并菲分子相比,含氟衍生物的熔点显著降低;另一方面,氟取代基将使分子排列紧密,并倾向于增强柱内的分子间吸引力,含氟衍生物的柱状相稳定性与有序度远高于不含氟体系,因此具有载流子沿柱轴方向高速传输的能力,有望作为分子导线。

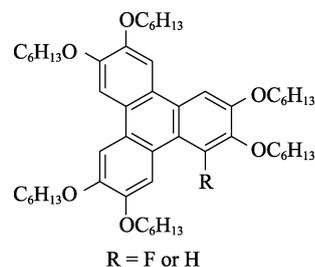
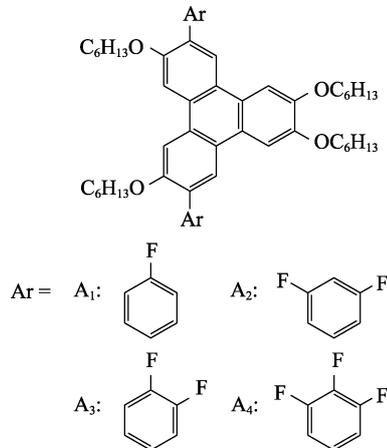


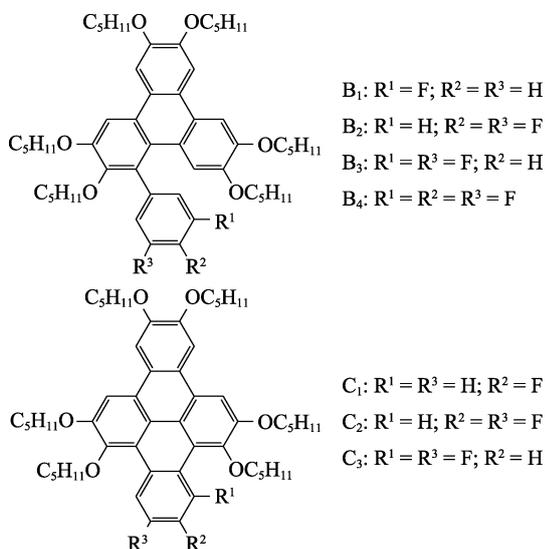
图 1 苯并菲分子在刚性核氟取代的早期研究<sup>[25]</sup>  
Fig. 1 Early research in the rigid core fluorine substituted triphenylene molecule<sup>[25]</sup>

2016年,ZHAO等<sup>[26]</sup>研究了吸电子体系的盘状氟取代液晶,他们通过三苯基膦钯催化 Suzuki 交叉偶联反应,得到了目标分子,结构如下所示。通过偏振光显微镜(POM)及差示扫描量热法(DSC)测试发现,这类分子均可以形成液晶柱状相。随着氟原子数量的增加,它们的清亮点从 162 °C 逐渐升高,其中化合物 A<sub>4</sub> 的清亮点最高可达 214 °C。证明在苯并菲核上使用吸电子基团氟原子取代能提升清亮点并增强液晶相的稳定性。

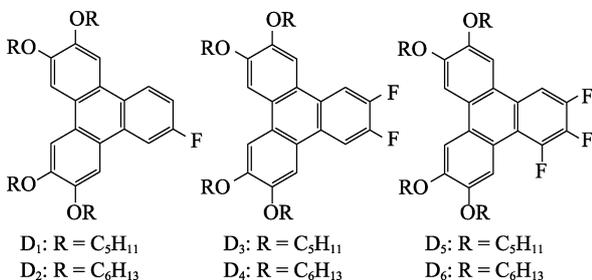


2017年,ZHAO等<sup>[27]</sup>分别通过 Suzuki 反应和 Scholl 反应合成了两类盘状液晶衍生物,并成功在分子中引入了氟原子,结构如下所示。其中,除 C<sub>3</sub> 外均可形成  $Col_{hex}$  相。使用极性基团氟原子取代可以使分子结构更紧密,并通过柱内和柱间的偶极相

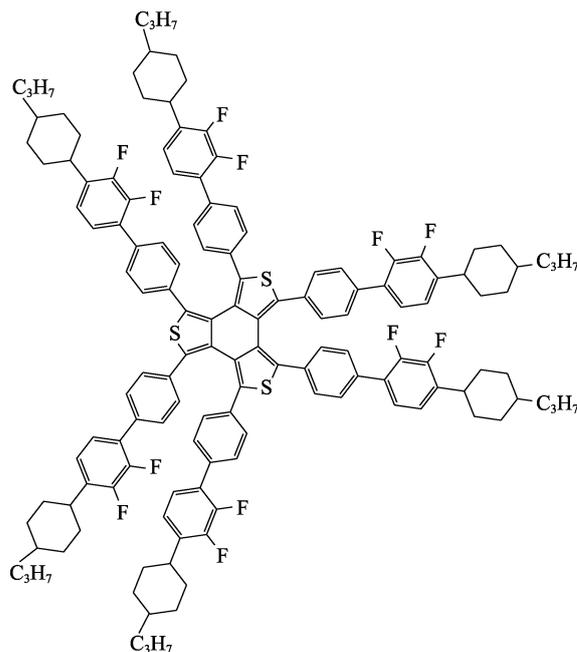
互作用使柱状相稳定性显著提升。两类化合物的清亮点均随氟原子取代数量的增多而升高。其中, C<sub>2</sub> 化合物具有最高的清亮点 (140 °C)。



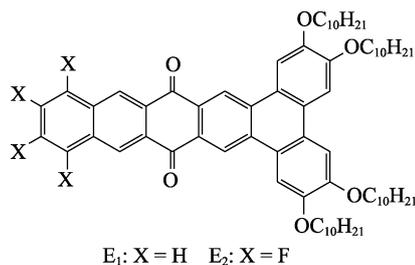
ZHAO 等<sup>[28]</sup>通过 Scholl 反应, 进一步合成了一系列含极性基团盘状液晶, 其中含氟取代的化合物结构如下所示。用 DSC、POM 测试了化合物的液晶性质, 其中仅三氟取代化合物具有液晶性质, 用其他极性基团取代的苯并菲大多数不具有液晶性质, 相比于 D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub> 清亮点提升至 154 °C, 但 D<sub>6</sub> 相比于 D<sub>5</sub>, 熔点降低了 9 °C。因为极性极强的氟原子显著增强了分子间静电相互作用, 提升了柱状相的有序度, 所以化合物 D<sub>5</sub>、D<sub>6</sub> 均具有良好的电荷输运性能 [载流子迁移率 D<sub>5</sub>:  $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , D<sub>6</sub>:  $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ]。研究证明, 在苯并菲分子刚性位置引入两个以上的氟原子可使柱状相具有更紧密的堆积, 分子内亲氟、疏氟效应共同作用, 有利于液晶相的形成<sup>[26,28]</sup>。



2018 年, 郭剑等<sup>[29]</sup>使用微波合成法, 发明了一种扭曲向列相 (TN) 型盘状液晶光学补偿膜, 结构如下所示。相比于现有杂环结构的光学补偿膜, 这种新型光学补偿膜合成较简单。通过紫外-可见光谱测试, 波长大于 400 nm 时透过率可达 90%, 高于现有光学薄膜的透过率 (83%~87%)<sup>[30-31]</sup>, 达到目前商业应用的标准。



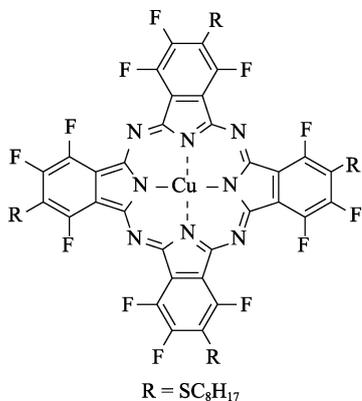
2019 年, YARDLEY 等<sup>[32]</sup>通过 Cava 反应与 Suzuki 偶联反应, 合成了一类苯并菲与含氟芳烃连接的并环化合物, 结构如下所示。通过 POM、XRD 和 DSC 测试证明, 该分子可以形成液晶柱状相, 相比于不含氟化合物, 含氟衍生物具有更宽的液晶相范围 (E<sub>1</sub>: 148~177 °C, E<sub>2</sub>: 121~336 °C), 清亮点显著提升了 159 °C。引起液晶性质显著提升的原因可能是, 氟化芳烃和芳烃的相互作用有利于  $\pi$ - $\pi$  堆积, 改善了相邻芳烃之间的排斥作用<sup>[13]</sup>。研究表明, 多环芳烃部分引入氟原子是改善液晶相行为的一种可行方法。



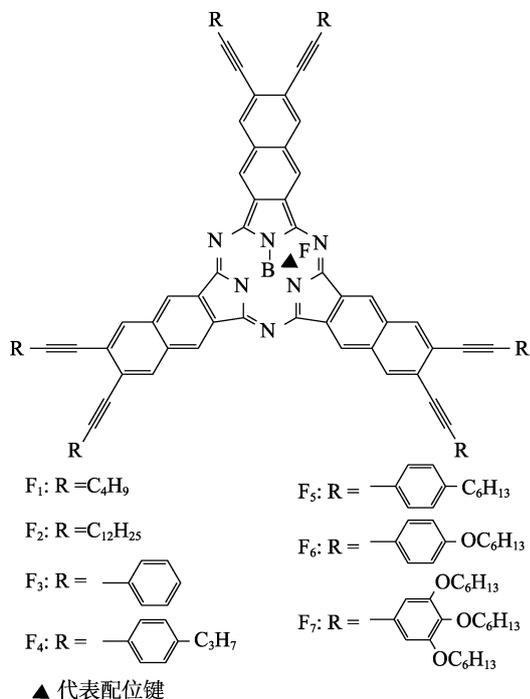
酞菁 (Pc) 相比于苯并菲具有更大的刚性核和  $\pi$ - $\pi$  堆积力, 使其成为盘状液晶的理想刚性核之一。酞菁及其衍生物不仅具有其他盘状液晶共有的自组装特性以及良好的电子输运性能, 而且具有空腔可以配位金属原子, 在有机半导体领域受到了广泛的关注<sup>[33-36]</sup>。但是大部分酞菁类盘状液晶溶解性较差与熔点较高的性质限制了其更广泛的应用。

2010 年, AHMIDA 等<sup>[37]</sup>合成了多种含卤原子的硫烷基取代酞菁, 其中含氟原子的酞菁结构如下所示, 并通过循环伏安法 (CV) 研究了其电荷输运性能。通过 DSC 和 XRD 测试发现, 该含氟化合物可以形成柱状液晶相。CV 测试发现, 氟原子的取代

降低了前沿轨道能量, 这种含氟酞菁可作为空气稳定型的  $n$  型半导体, 但热重分析 (TG) 发现, 这种含氟酞菁在 250 °C 分解, 可能会限制其实际应用。

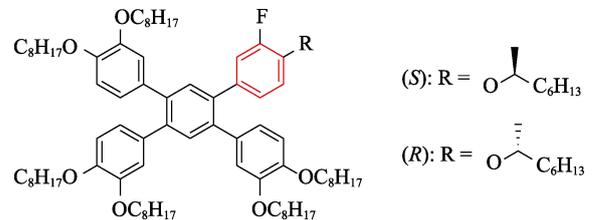


2017 年, TAKAGI 等<sup>[38]</sup>在亚酞菁衍生物中心氮原子上分别轴向配位氟原子和氯原子 (其中配位氟原子的化合物结构如下所示), 旨在研究卤素原子对液晶结晶能力和液晶相的影响。通过 XRD 及 POM 测试观察到, 相比于对应的硼-氯衍生物, 硼-氟衍生物熔点提升 20~70 °C, 化合物  $F_5$ 、 $F_6$  在 180 °C 时可以形成  $Col_{hex}$  相。研究表明, 控制配位元素可以改善液晶性能, 此项研究对于控制大极性的亚酞菁的分子堆积具有重要意义。



2021 年, CONCELLÓN 等<sup>[39]</sup>紧跟手性化学热点, 合成了四苯基手性盘状液晶分子, 其具有优异的自组装性能, 结构如下所示。POM 和 XRD 测试发现, 该盘状液晶分子在 50 °C 内可自组装成互变型六方柱状相, 在施加外围电场后, 在盘状分子中引入横向氟取代基可以产生极强的偶极矩, 从而产

生电场响应, 氟苯发生倾斜, 使周围的苯基基团相对于中心苯环进入螺旋构象。这种现象使该分子具有成为下一代手性材料 (如手性光开关或手性磁材料) 的潜力。

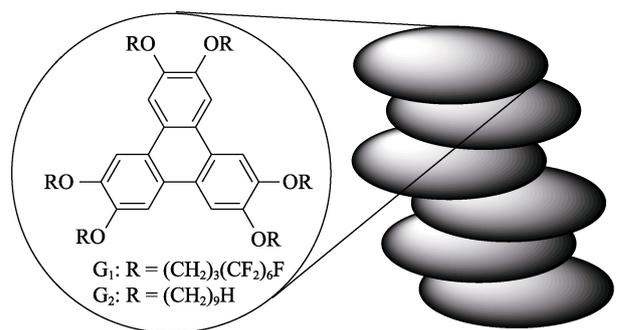


可以发现, 在盘状液晶刚性中心核位置引入氟原子, 通常清亮点会随氟原子数目的增加而升高, 有利于拓宽液晶相的温度范围, 同时也能在一定程度上改善物质的溶解性。但是, 中心位置的氟取代位置有限, 目前报道的分子仍未解决柱状相取向的问题, 尚无法达到商业应用的要求。设计新的刚性核或在刚性平面引入杂环, 可能会取得突破性的进展。

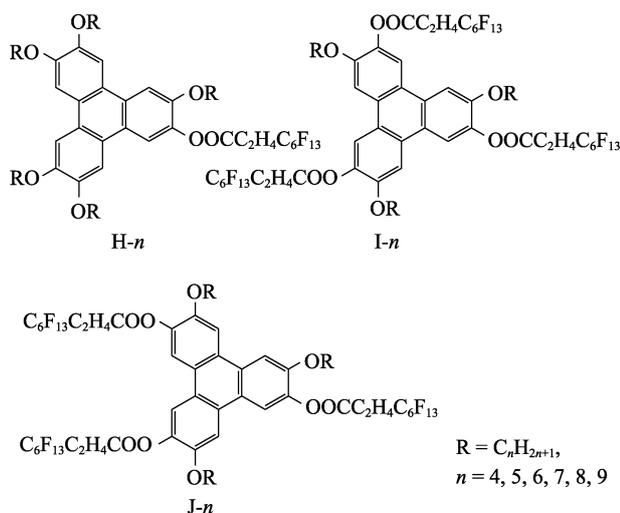
## 1.2 氟原子在分子外围取代的盘状液晶

目前, 在盘状分子外围氟取代的方法主要是以氟代醇为原料制备对甲苯磺酸卤代酯, 并进一步连接在盘状分子刚性核的活性位置, 这些含氟原子的碳链作为盘状分子的柔性外围绝缘侧链, 抑制电荷垂直于柱轴的横向流动。相比于在刚性核位置进行氟取代, 在盘状液晶的绝缘外围侧链进行氟取代具有更多的氟取代位点和可操作性, 可以根据对性能的需求调节取代基的数量和取代基团的位置, 具有更好的工业化前景。

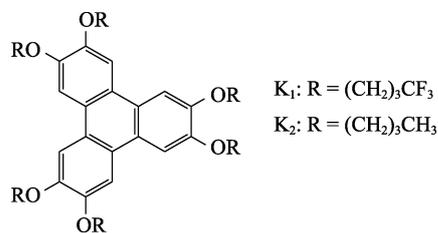
2010 年, MIYAKE 等<sup>[40]</sup>设计合成了一种外围侧链部分氟取代的苯并菲 (结构如下所示), 并研究了其液晶性能。DSC 测试发现, 含氟衍生物在 90~183 °C 表现为液晶相, 不含氟分子在 57~78 °C 表现为液晶相, 证明侧链氟取代可以获得更宽的液晶相温度范围。XRD 测试表明, 含氟衍生物及母体均为六方无序柱状相。通过飞行时间法 (TOF) 测试迁移率进一步发现,  $G_1$ 、 $G_2$  的载流子迁移率变化不大, 均约为  $3.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 可能是柱状相有序度不足, 不足以显著提升载流子输运能力。



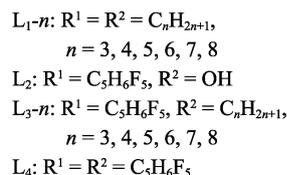
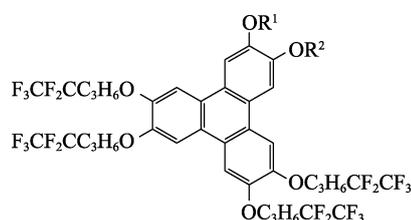
2011 年, CHEN 等<sup>[41]</sup>通过 Scholl 反应、钼催化偶联反应和醚化反应合成了一系列含氟酯链的苯并菲盘状液晶及不含氟分子, 结构如下所示。DSC 和 POM 测试发现, 相比于不含氟化合物, 含氟酯链化合物清亮点显著提升, 且 I-*n* 与 J-*n* 清亮点远高于 H-*n*, J-7 的清亮点最高可达 311 °C。对于 I-*n* 与 J-*n*, 物质的清亮点随碳链的增长而降低。该研究同时比较了分子对称性对于液晶相行为的影响, 两类分子均为六方柱状液晶, 但不对称结构具有更好的柱内堆积, 从而具有更高的清亮点。



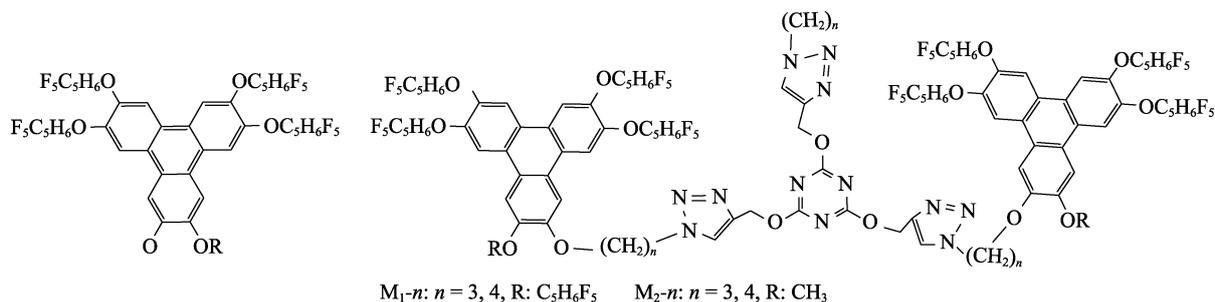
2012 年, CHAVEZ 等<sup>[42]</sup>从分子动力学的角度研究了氟原子对于液晶性能的影响, 分子结构如下所示, 为氟取代在盘状液晶中的作用提供了理论基础。研究表明, 氟在分子侧链中可以使分子的热运动需要更高的活化能, 增强了柱状中间相的稳定性,  $K_1$  相比于  $K_2$  清亮点提升了 28 °C, 与己烷衍生物相变焓随氟取代数目的增加而增加的研究结果一致<sup>[43]</sup>。



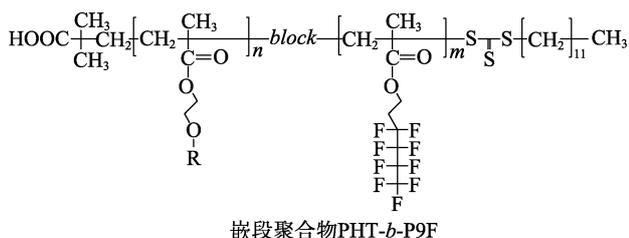
2014 年, UMESH 等<sup>[44]</sup>报道了多种侧链含氟原子的苯并菲类盘状液晶, 结构如下所示。POM 测试发现,  $L_1$ -*n* 和  $L_3$ -*n* 系列所有产物均为柱状相液晶。当氟原子被引入苯并菲时, 在  $L_1$ -*n* 类化合物中, 发现了最高的清亮点  $L_1$ -3、 $L_1$ -4: 185 °C, 但是  $L_1$ -3 的熔点要比  $L_1$ -4 高 9 °C, 对于  $L_3$ -*n* 类化合物, 清亮点最高为 173 °C。进一步研究发现, 随着烷基链长度的增加清亮点逐渐降低,  $L_3$ -8 最低可至 124 °C。结合 XRD 分析可知, 相比于  $L_1$ -*n* 和  $L_4$ ,  $L_3$ -*n* 可以获得最佳的液晶有序性。该项研究发现, 苯并菲分子中过多的氟取代侧链并不一定有利于拓展液晶相范围。



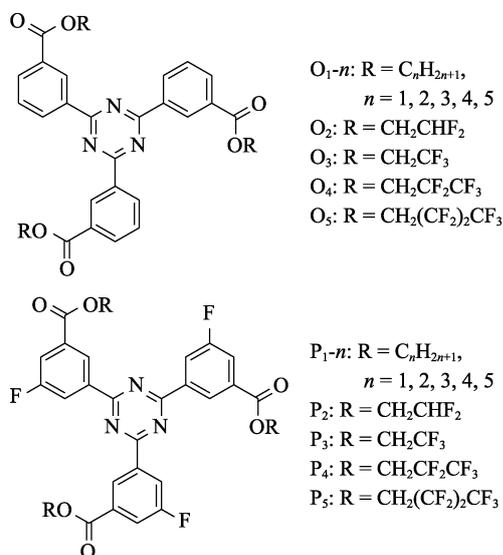
2015 年, UMESH 等<sup>[45]</sup>报道了一种以三嗪作为基体, 用三唑基连接三个含有氟取代侧链的苯并菲的多核液晶, 结构如下所示。分子中拥有多个盘状核, 可以形成多个柱状相, 它们显示出一种有趣的液晶相行为。其中, 三嗪和苯并菲核分别独立堆积成柱。对于  $M_1$ -*n* 类化合物, 可以观察到一个混合三嗪和苯并菲的六方柱相。通过 DSC 分析发现,  $M_2$ -3、 $M_2$ -4 的清亮点分别为 164 和 160 °C, 均高于  $M_1$ -3 的清亮点 (148 °C)。所有含氟烷氧基化合物的清亮点都高于文献<sup>[46]</sup>中仅含己氧基链的化合物 (清亮点最高为 110 °C)。再次证实氟烷氧基可稳定液晶相。但是当柔性侧链均为含氟烷氧基时, 由于氟取代基的体积较大影响了分子的紧密堆积甚至完全丧失液晶性质, 与之前的研究结果类似<sup>[44]</sup>。







2021年, ANDRÉ等<sup>[51]</sup>研究了含三嗪核的盘状液晶中引入氟原子后对于其液晶相行为的影响, 合成的盘状液晶分子结构如下所示。POM与DSC测试发现, 仅在侧链或刚性核氟化可分别提升清亮点至187℃(O<sub>1</sub>-3)、262℃(P<sub>1</sub>-1), 均高于无氟取代分子的最高清亮点(95℃), 显著提升了液晶性能, 并可以形成相比于无氟分子向列相更为稳定的柱状相, 同时液晶相范围显著增加, P<sub>1</sub>-3温度范围最宽可以达到110~218℃。但侧链和刚性核均氟化反而抵消了这种作用。原因是, 侧链和刚性核均氟化导致仅在二者其中一个位置氟化所产生的有利于柱状相形成的纳米分离效应降低, 而分子刚性和晶体特性作用更为明显, 导致物质熔点显著提升, 无法形成柱状液晶相。这个结论与过多的侧链氟原子数目对非氮杂环盘状液晶性质的影响一致<sup>[44]</sup>。

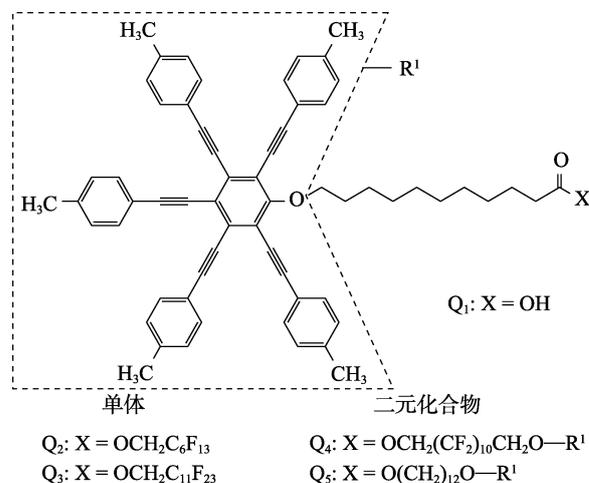


在盘状分子侧链进行氟取代有一定的规律, 相比于全氟取代侧链, 侧链保留一定数量的亚甲基更易使物质获得液晶性质。同时, 侧链中氟原子的含量一定时, 物质的清亮点一般会随着侧链整体的增长而降低。

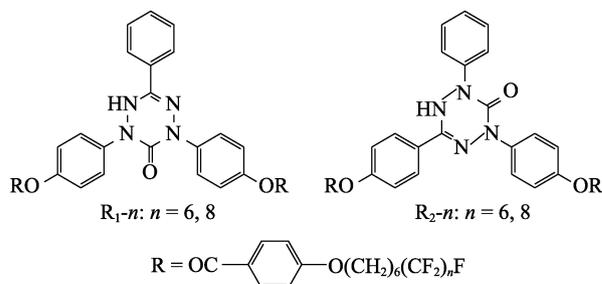
### 1.3 氟原子在桥位置取代的盘状液晶

2007年, KOUWER等<sup>[52]</sup>设计合成了多种含氟柔性链的盘状液晶化合物, 结构如下所示。DSC与XRD测试证明, 盘状单体(Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>)和盘状二元化合物(Q<sub>4</sub>、Q<sub>5</sub>)均具有液晶性能, 可以形成稳定的盘状向列相。对于含氟单体化合物Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>, 较长的

氟柔性链可以稳定盘状向列相, 提升清亮点(Q<sub>2</sub>: 176℃, Q<sub>3</sub>: 192℃), 对于二元化合物, Q<sub>4</sub>相比于不含氟分子Q<sub>5</sub>清亮点提升了13℃。



2018年, CIASTEK-ISKRZYCKA等<sup>[53]</sup>合成了含有两条氟取代侧链的液晶, 结构如下所示, 并研究了氟原子对液晶性质的影响。烷基链的部分氟化引起的纳米层面的变化, 促进了互变型近晶相(SmA相)的形成。通过POM和XRD比较两组含氟衍生物液晶相的稳定性可知, 4种化合物均具有液晶性质, 但是n=8的产物相比于n=6的同系物具有更宽的液晶相范围, 显著提升了清亮点(R<sub>1</sub>-6: 183℃、R<sub>1</sub>-8: 219℃、R<sub>2</sub>-6: 130℃、R<sub>2</sub>-8: 184℃), 与文献<sup>[54]</sup>结论一致。



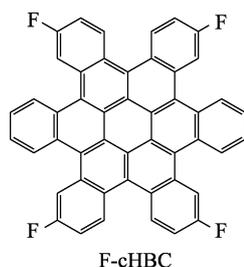
总之, 含氟液晶分子的研究多集中在苯并菲分子中, 其合成方法较为简单且有成熟的方法实现氟原子在不同位置的定位, 可能更易于工业化。氟原子的引入可以显著增强分子间柱内堆积的作用力, 从而改变液晶相的形态或提升柱状相的稳定性, 有望解决盘状液晶实际应用中难以控制柱状相取向和有序度不足的难题, 但是对于氟原子取代的数目及位置需要进行控制, 否则可能会有相反的效果, 比如仅具有一条氟取代侧链的苯并菲分子因其链相容性较差而不具备液晶性质。

## 2 新型含氟盘状分子

由于盘状分子具有独特的平面并环结构和π-π

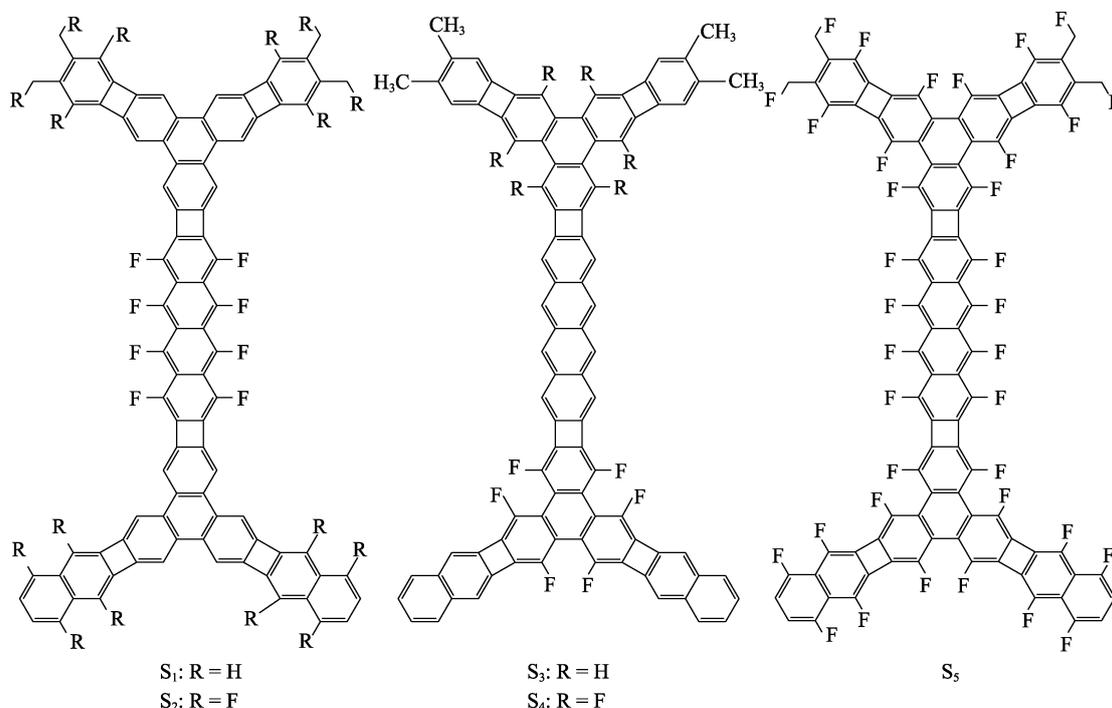
共轭结构，所以其在光电材料领域有很大潜在应用价值。很多研究已经不局限于盘状分子的液晶性质，而更侧重于其光电效应，为碳纳米管、太阳能电池等领域的研究提供了新的思路。

2018 年，PARK 等<sup>[55]</sup>报道了一种氟化六苯并蔻分子（结构如下所示），其是少数可以同时用于锂和钠离子蓄电池的材料。密度泛函理论（DFT）计算表明，在含氟六苯并蔻分子中，氟原子和带负电荷

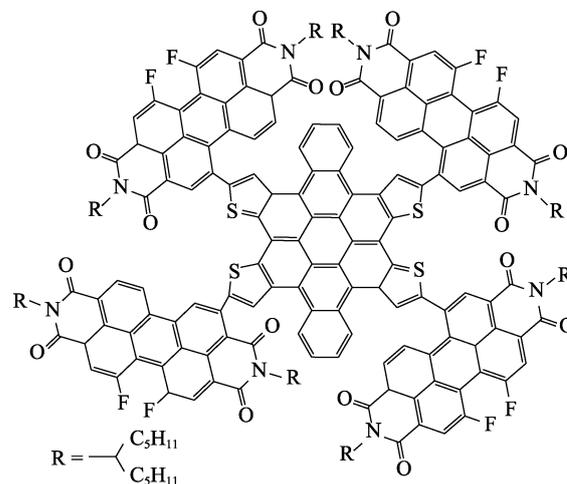


的芳环之间的空隙有利于锂离子和钠离子的吸附。对于钠离子蓄电池，F-cHBC 作为阳极可能提升钠离子蓄电池的容量。F-cHBC 的这种独特的电化学性质为开发用于碱离子蓄电池的有机电极提供了新的途径。

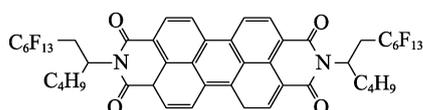
2020 年，MUHAMMAD 等<sup>[56]</sup>报道了多种新型苯并菲类含氟光电材料，结构如下所示。通过计算原子的内聚能分析结构的稳定性发现，所有氟取代的衍生物均比母体更为稳定，并借助化学计算确定了含氟衍生物具有良好的热稳定性。进一步研究发现，可以通过控制氟原子的取代位置与数目来调节禁带宽度。证明氟原子能显著增强分子的稳定性，并有效调节电荷转移、键合特征和能隙结构。这些发现扩展了二维多孔材料的应用领域，具有潜在的器件应用价值。



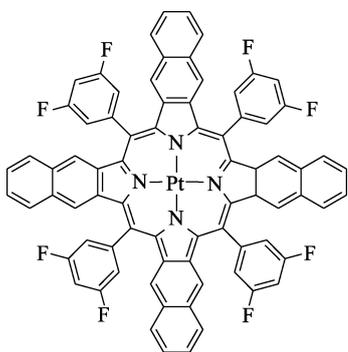
2020 年，DING 等<sup>[57]</sup>设计合成了一种二氟取代茈萘类盘状小分子，然后制备了螺旋桨状电子受体分子，结构如下所示。使用了氟化和引入芳环两种策略来改善相关材料的光电性能。与未氟化的分子相比，在分子中引入二氟化物后，紫外吸收强度增强。同时，多种刚性核对分子结构进行了调节，抑制了共轭骨架的扭曲和旋转，促进了分子间的堆积和电荷迁移率，电荷迁移率最高可达  $3.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。该研究提供了一种在共轭刚性核上氟化修饰茈萘二酰亚胺衍生物的新方法，为进一步探索含氟茈萘二酰亚胺结构的非富勒烯受体提供了新的手段。



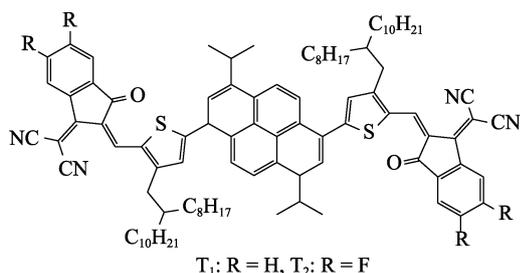
2021 年, ZHOU 等<sup>[58]</sup>报道了一种茈类含氟化合物, 结构如下所示。该含氟共轭化合物可以在处理钙钛矿的过程中增加晶粒尺寸, 通过晶界钝化减少电荷载流子的复合, 提升太阳能电池的功率转化效率 (PCE)。这项研究为提高钙钛矿材料的热、湿和氧稳定性提供了新的思路, 并有助于开发新的钝化钙钛矿内部缺陷方法。



2021 年, CAO 等<sup>[59]</sup>报道了一种氟代卟啉化合物 (结构如下所示) 在近红外有机发光二极管器件领域的应用。相比于无氟取代的分子, 氟代卟啉化合物升华温度降低至 400 °C 以下, 升华率提升至 90% 以上, 热稳定性提高。分子经过氟化处理后可将器件的红外发射波长调整至 920 nm, 在 20 mA/cm<sup>2</sup> 的驱动电流密度下, 器件的 LT<sub>99</sub> 寿命 (光电流减弱到初始电流 99% 的时间) 达到了前所未有的 1000 h 以上, 成为目前报道的最稳定的有机发光半导体 (OLED) 器件。

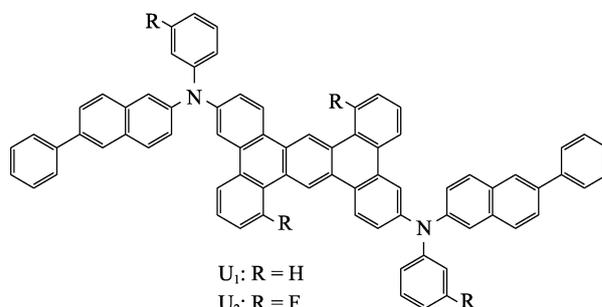


2021 年, LI 等<sup>[60]</sup>报道了一种基于茈的高效有机太阳能电池非富勒烯电子受体, 结构如下所示。与不含氟分子相比, 在分子内引入氟原子后, 紫外-可见吸收光谱发生红移, 具有更窄的光学带隙和更高的电子迁移率。在标准光照 (能量密度 1000 W/m<sup>2</sup>) 下, 基于含氟分子 T<sub>2</sub> 的有机太阳能电池的转化效率为 9.73%, 远高于不含氟分子 T<sub>1</sub> 的 5.13%。



2021 年, KITAMURA 等<sup>[61]</sup>设计了一种基于氟

代苯并菲的电致发光器件, 结构如下所示, 其具有发光效率高和蓝光纯度高等优势。该系列化合物发光区间通常在 435~455 nm 之间, 相比于使用不含氟分子 U<sub>1</sub> 制造的对照器件, 最高可以获得 1.6 倍的发光强度。



### 3 结束语与展望

中国如果可以在控制柱状相液晶取向方面取得突破, 将解决盘状液晶柱状相实际应用的难题, 在电子、光伏等高科技领域有着极高的潜在应用价值。中国在传统有机化学领域的研究一直处于世界领先地位, 将传统有机化学与材料研究相结合, 推动新液晶材料的合成, 是中国目前的优势。目前, 与传统的硅基太阳能电池相比, 盘状分子作为有机太阳能电池中的电子受体表现出了一些独特的优势, 如加工成本低、灵活性强、重量轻等。但是由于其合成路线长、成本高, 导致其无法替代传统的富勒烯受体太阳能电池。因此, 开发高效、合成路线简单、成本低廉的盘状分子是未来应用的关键。

本文综述了各类盘状液晶在引入氟原子后的性质变化, 并介绍了各类新型含氟盘状分子载流子运输能力、热稳定性和光电性质在电化学或光电器件领域的最新研究进展, 为解决目前盘状分子在传统液晶领域应用的局限性提供了新的思路, 并基于其独特的构效关系提出了全新的研究方向。氟原子尺寸小、电负性高、极化率低、C—F 键能强, 可以在赋予材料非常高的稳定性和低的表面张力的同时, 显著改善各种新型含氟盘状分子的电荷传输性能。毫无疑问, 盘状分子氟化后所表现出的优异性能, 将启发科研工作者在许多领域中引入含氟材料, 包括制冷、发泡、功能聚合物、润滑剂、电子、麻醉剂、医药等。

#### 参考文献:

- [1] O'HAGAN D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C—F bond[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(2): 308-319.
- [2] AL-HARTHY T, ZOGHAIB W, ABDEL-JALIL R. Importance of fluorine in benzazole compounds[J]. Molecules, 2020, 25(20): 4696.

- [3] KAWAGOE F, MOTOTANI S, KITAKA A. Design and synthesis of fluoro analogues of vitamin D[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(15): 8191-8216.
- [4] AGOPIAN J C, TÉRAUBE O, CHARLET K, *et al.* A review about the fluorination and oxyfluorination of carbon fibres[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021, 251: 109887.
- [5] KRUPPKE I, SCHEFFLER C, SIMON F, *et al.* Surface treatment of carbon fibers by oxy-fluorination[J]. *Materials*, 2019, 12(4): 565-583.
- [6] WANG J H, FU S Q, LIU X H, *et al.* Multifunctional fluorinated ammonium salt for high-performance all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with efficiency of 16. 29%[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 891: 161971.
- [7] XIA L, MIAO H, ZHANG C F, *et al.* Review—Recent advances in non-aqueous liquid electrolytes containing fluorinated compounds for high energy density lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 542-570.
- [8] MADHU M, RAMAKRISHNAN R, VIJAY V, *et al.* Free charge carriers in homo-sorted Pi-stacks of donor-acceptor conjugates[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(13): 8234-8284.
- [9] ABHILASH T K, VARGHESE H, CZERWIŃSKI M, *et al.* Probing the effect of chiral dopant fluorination on dielectric and electro-optical properties of the ferroelectric liquid crystalline mixture[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 341: 117392.
- [10] FOUAD F S, KHAIRUDDEAN M, TWIEG R J. Diphenyl-1, 3, 4-oxadiazoles: Synthesis and influence of side chain semifluorination and lateral ring fluorination on liquid crystalline properties[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2022, 732(1): 64-75.
- [11] KATARIYA K D, NAKUM K J, HAGAR M. New fluorinated azo/Schiff base liquid crystals: Synthesis, characterisation, mesomorphic study and DFT calculations[J]. *Liquid Crystals*, 2022, 49(3): 312-326.
- [12] MENG F B (孟凡宝), LIAN J (廉娇), GAO Y M (高永梅). Advances in fluorinated liquid crystals[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2008, 20(4): 499-507.
- [13] FOSTER E J, JONES R B, LAVIGUEUR C, *et al.* Structural factors controlling the self-assembly of columnar[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 8569-8574.
- [14] PAQUETTE J A, YARDLEY C J, PSUTKA K M, *et al.* Dibenz[a, c]anthracene derivatives exhibiting columnar mesophases over broad temperature ranges[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(66): 8210-8212.
- [15] PAQUETTE J A, PSUTKA K M, YARDLEY C J, *et al.* Probing the structural features that influence the mesomorphic properties of substituted dibenz[a, c]anthracenes[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2017, 95(4): 399-409.
- [16] DAHN U, ERDELEN C, RINGS DORF H, *et al.* Fluoroalkylated discotic liquid-crystals[J]. *Liquid Crystals*, 1995, 19(6): 759-764.
- [17] WILLIAMS J H. The molecular electric. Quadrupole-moment and solid-state architecture[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1993, 26(11): 593-598.
- [18] SMITH C E, SMITH P S, THOMAS R L, *et al.* Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering: Structural preferences in polyfluorinatedtolans[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(3): 413-420.
- [19] REICHENBACHER K, SUSS H I, HULLIGER J. Fluorine in crystal engineering—"The little atom that could"[J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(1): 22-30.
- [20] COATES G W, DUNN A R, HENLING L M, *et al.* Phenyl-perfluorophenyl stacking interactions: A new strategy for supermolecule construction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1997, 36(3): 248-251.
- [21] RIPPY K C, DEWEERD N J, KUVYCHKO I V, *et al.* Fluorination-induced evolution of columnar packing in fluoroustriphenylenes and benzotriphenylenes[J]. *ChemPlusChem*, 2018, 83(12): 1067-1077.
- [22] MAITI B, WANG K L, BHANDARI S, *et al.* Enhancing charge mobilities in selectively fluorinated oligophenyl organic semiconductors: A design approach based on experimental and computational perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(13): 3881-3888.
- [23] ADAM D, SCHUHMACHER P, SIMMERER J, *et al.* Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid-crystal[J]. *Nature*, 1994, 371(6493): 141-143.
- [24] ZAMIR S, POUPKO R, LU Z B, *et al.* Molecular ordering and dynamics in the columnar mesophase of a new dimeric discotic liquid-crystal as studied by X ray diffraction and deuterium NMR[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(5): 1973-1980.
- [25] BODEN N, BUSHBY R J, CAMMIDGE A N, *et al.* Alpha-halogenation of triphenylene-based discotic liquid crystals: Towards a chiral nucleus[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, 7(4): 601-605.
- [26] ZHAO K Q, GAO Y, YU W H, *et al.* Discogens possessing aryl side groups synthesized by Suzuki coupling of triphenylene triflates and their self-organization behavior[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, (16): 2802-2814.
- [27] ZHAO K Q, JING M, AN L L, *et al.* Facile Transformation of 1-aryltriphenylenes into dibenzo[fg, op]tetracenes by intramolecular scholl cyclodehydrogenation: Synthesis, self-assembly, and charge carrier mobility of large  $\pi$ -extended discogens[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(3): 669-682.
- [28] ZHAO K Q, DU J Q, LONG X H, *et al.* Design of janustriphenylenemesogens: Facile synthesis, mesomorphism, photoluminescence, and semiconductivity[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 143: 252-260.
- [29] GUO J (郭剑), LI Z Q (李正强), ZHANG X (张兴). Liquid crystal compounds, and preparation method and application thereof: CN104387398B[P]. 2018-04-24.
- [30] LI Z M, ZHANG G, LI D S, *et al.* Polyamides containing thiadiazole units: Synthesis and optical properties[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(3): 292-304.
- [31] ZHANG G, BAI D T, LI D S, *et al.* Synthesis and properties of polyamides derived from 4, 6-bis(4-chloroformylphenylthio)pyrimidine and 3, 6-bis(4-chloroformylphenylthio)pyridazine[J]. *Polymer International*, 2013, 62(9): 1358-1367.
- [32] YARDLEY R E, PAQUETTE J A, TAING H, *et al.* Stabilization of columnar liquid crystal phases *via* arene-perfluoroarene interactions[J]. *Organic Letters*, 2019, 21(24): 10102-10105.
- [33] CLAESSENS C G, BLAU W J, COOK M, *et al.* Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: The quest for applicable optical properties [J]. *Monatshfte für Chemie-Chemical Monthly*, 2001, 132(1): 3-11.
- [34] WOHRLE D, SCHNURPFEL G, KNOTHE G. Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic-compounds in the presence of organic-bases[J]. *Dyes and Pigments*, 1992, 18(2): 91-102.
- [35] CLAESSENS C G, HAHN U, TORRES T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications[J]. *Chemical Record*, 2008, 8(2): 75-97.
- [36] ARMSTRONG N R. Phthalocyanines and porphyrins as materials[J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2000, 4(4): 414-417.
- [37] AHMIDA M, LAROCQUE R, AHMED M S, *et al.* Halide effect in electron rich and deficient discotic phthalocyanines[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(7): 1292-1303.
- [38] TAKAGI A, MIZUTANI T. Control of the molecular packing of chloroboron( III ) and fluoroboron( III ) subnaphthalocyanines by designing peripheral substituents[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(85): 54235-54245.
- [39] CONCELLÓN A, LU R Q, YOSHINAGA K, *et al.* Electric-field-induced chirality in columnar liquid crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(24): 9260-9266.
- [40] MIYAKE Y, FUJII A, OZAKI M, *et al.* Charged carrier mobility study in colh mesophase of perfluoroalkylated triphenylene derivatives [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2010, 516(1): 246-252.
- [41] CHEN H M, ZHAO K Q, WANG L, *et al.* Synthesis and mesomorphism of triphenylene discotic liquid crystals containing fluorinated chains[J]. *Soft Materials*, 2011, 9(4): 359-381.
- [42] CHAVEZ F V, SEBASTIAO P J, MIYAKE Y, *et al.* Dynamics of discotic fluoroalkylated triphenylene molecules studied by proton NMR relaxometry[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(8): 2339-2346.