

文章编号:1007-2780(2010)01-0005-06

苯并呋喃类液晶的合成

张芳苗^{1,2}, 员国良², 张晶梅², 杨成对^{1*}

(1. 清华大学 化学系, 北京 100084;
2. 石家庄永生华清液晶有限公司, 河北 石家庄 050091)

摘 要: 苯并呋喃类液晶的合成是以烷基苯酚为原料, 经氯仿甲酰化, 得到取代水杨醛, 由此可合成出取代的苯并呋喃, 进而可合成出一系列苯并呋喃类液晶。目标化合物经 H^1NMR 、MS 和元素分析, 确认了分子结构。液晶的相变温度通过差热扫描仪测定, 测量结果为熔点 $T_{mp}=83.66\text{ }^{\circ}C$; 清亮点 $T_{cp}=145.42\text{ }^{\circ}C$ 。
关 键 词: 苯并呋喃; 液晶; 氯仿甲酰化; Suzuki 偶联反应
中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Synthesis of Benzofuran Liquid Crystals

ZHANG Fang-miao^{1,2}, YUN Guo-liang², ZHANG Jing-mei², YANG Cheng-dui^{1*}

(1. Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Shijiazhuang Yongsheng Huatsing Liquid Crystal Co. Ltd., Shijiazhuang 050091, China)

Abstract: Benzofuran liquid crystals were synthesized in the base of alkylphenels by formylating chloroform. The intermediate compound which called substitute salicylie aldehyde would be produced. In this way, substitute benzofuran could be obtained. Thereby a series of benzofuran liquid crystals would be synthesized. The structures of liquid crystal compounds were confirmed by H^1NMR and MS, the phase transition temperature was measured by DSC. Transition temperatures are $T_{mp}=83.66\text{ }^{\circ}C$; $T_{cp}=145.42\text{ }^{\circ}C$.
Key words: benzofuran; liquid crystals; chloroform formylation; Suzuki coupling reaction

1 引 言

液晶材料是随着液晶显示器(LCD)的发展而迅速发展的, 其中显示用向列向液晶材料是发展最快、市场占用量最大的一种液晶材料。向列相液晶显示有扭曲向列相(TN)模式、高扭曲向列相(HTN)模式、超扭曲向列相(STN)模式、薄膜晶体管(TFT)模式、聚合物分散液晶(PDLC)模式等。迄今为止, 这些利用液晶的折射率各向异性、介电各向异性等特性制造的显示器件, 已广泛用于钟表、电子计算器、文字处理、便携式电脑、掌上

电脑、信息处理终端显示、电视机、移动通讯和各种仪器仪表等产品中。

作为显示用的液晶材料一直在不断发展, 从联苯腈、酯类、含氧杂环类、嘧啶类液晶化合物已发展到环己基(联)苯类、二苯乙炔类、乙基桥键类、烯端基类液晶和各种含氟芳环类液晶化合物。随着液晶显示技术的进步, 人们不断研究开发和应用新的液晶材料。苯并呋喃类液晶结构稳定, 具有较宽的液晶态温度范围、良好的低温互溶性、较小的双折射率、较低的粘度及较高的比弹性常数, 可以作为显示用宽温和低双折射常数向列相

收稿日期: 2009-05-07; 修订日期: 2009-05-27
作者简介: 张芳苗(1973—), 女, 河南灵宝人, 硕士研究生, 主要从事液晶材料的合成和分析。
* 通讯联系人, E-mail: yangcd@mail. tsinghua. edu. cn

液晶材料,改善液晶组合物材料及显示器件的性能。

本文以丙基苯酚为原料,经两步反应生成丙基苯并呋喃,进一步合成中间体硼酸,并以此为原料经 Suzuki 反应^[1-17]合成出 3 种新型结构的液晶化合物^[18-20]。这 3 种化合物均未见文献报道,用于液晶组合物时,其基质量分数一般为 2%~50%,具有化学稳定性好、酯溶性好、正介电各向异性大、双折射率适中等特点,应用前景非常广泛。

2 实 验

2.1 试剂、测试仪器及分析条件

2.1.1 试剂

实验中所用的试剂主要有对丙基酚、氯仿、氢氧化钠、盐酸、醋酸、醋酸钠、醋酸酐、乙醚、THF、丁基锂、硼酸三甲酯、对溴苯腈、四(三苯基磷)合

钯催化剂、甲苯、石油醚、3,4,5-三氟溴苯等,所有原料除丁基锂自制外均为分析纯。

2.1.2 测试仪器及分析条件

实验所用的测试仪器及分析条件如下:

(1)Carlo-Erba1106 型元素分析仪。

(2)DSC822e 型差热分析扫描仪。样品量为 1.0 g,升温速率为 5 °C/min,氮气保护。

(3)HP4890D 型气相色谱仪。使用 HP-5 分析柱,进样口温度为 300 °C,柱温箱从 50 °C 直接以 10 °C/min 升至 290 °C,FID 检测器温度为 300 °C。

(4)HP5890-5972 型气质谱联用仪(GC-MS)。

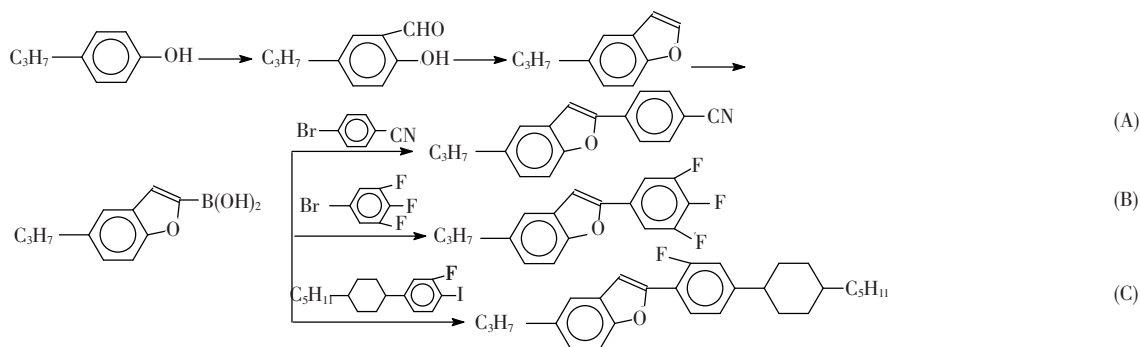
(5)NAR-47 型阿贝折射仪。

(6)LCT-5016B 综合测试仪。

(7)HP-4284A 型电容电抗测试仪。

2.2 合成路线

3 种液晶化合物的合成路线如下:



2.3 2-(4-腈基苯)-5-正丙基苯并呋喃的合成

2.3.1 5-正丙基苯并呋喃的合成^[21]

将 68 g 对丙基酚、150 mL 氯仿、100 mL 含 24 g 氢氧化钠的水溶液在三口瓶中搅拌回流,TLC 监测至反应基本完成,得到对取代水杨醛。将 66 g 对取代水杨醛、45 g 氯乙酸和 300 mL 水加入 1 L 三口瓶中,搅拌,加入 1 mol/L 的氢氧化钠水溶液 100 mL,加热回流,TLC 监测至反应基本完成。蒸出未反应的醛后,加入稀盐酸使 pH 值为 2。向中间产物中加入 250 mL 醋酸、90 g 醋酸钠和 250 mL 醋酸酐,加热回流至 TLC 监测反应基本完成,将反应混合物倒入 1.5 L 冷水中,用 500 mL 乙醚提取 3 次,合并的提取液经硫酸钠干燥、过滤后旋干溶剂,减压蒸馏,收集 110~112 °C/2 kPa (15 mmHg) 馏分,得化合物,GC≥99.0%,收率 52%(以水杨醛计)。所得化合物气相色谱图如图 1 所示。

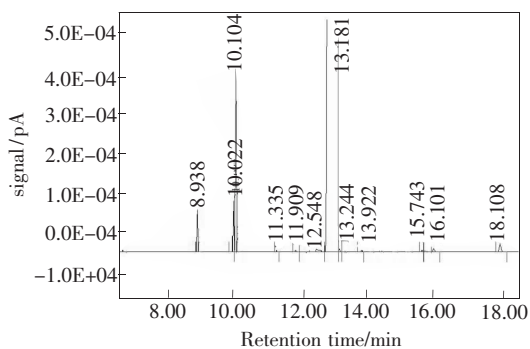


图 1 5-正丙基苯并呋喃的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of 5-n-propyl benzofuran

2.3.2 5-正丙基苯并呋喃-2-硼酸的合成

将 16 g 5-正丙基苯并呋喃,80 mL THF 加入 250 mL 三口瓶中,降温至 -20 °C,30 min 内滴加浓度为 5 mol/L 的丁基锂 22 mL,加完后搅拌反应 1 h。降温至 -20 °C,滴加 15.6 g 硼酸三

甲酯。加完后,反应 1 h,加入 100 mL 水,20 mL 浓盐酸溶液,搅拌 15 min,分液,水洗至中性,减压除溶剂,得硼酸。DSC 为 96.68 ℃,收率 72%(以正丙基苯并呋喃计)。图 2 是用 DSC 来表征硼酸,确定其质量较好。

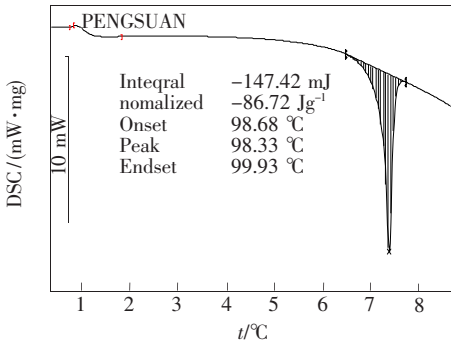


图 2 5-正丙基苯并呋喃硼酸的 DSC 图
Fig. 2 DSC thermogram of 5-n-propyl benzofuran boric acid

2.3.3 2-(4-腈基苯)-5-正丙基苯并呋喃的合成^[22]

将 10.2 g 上述硼酸,9.1 g 对溴苯腈和 50 mL H₂O 加入反应瓶中,氮气保护下,加入 2.2 g 四(三苯基膦)合钯催化剂,加热,回流反应 5 h,停止反应,分液,水相用甲苯提取两次,合并反应及提取的有机相,水洗至中性,旋转蒸发除尽甲苯,用石油醚重结晶,得产品 A 9.5 g,收率 73%(以对溴苯腈计),DSC:98.77 ℃。图 3 用 DSC 表征 2-(4-腈基苯)-5-正丙基苯并呋喃的的熔点温度。图中 2-(4-腈基苯)-5-正丙基苯并呋喃的初始温度(Onset)为 98.77 ℃,结束温度(Endset)为 100.07 ℃,融程为 1.30 ℃,说明此物质纯度很高。

MS(M⁺/Z) 261 质谱给出的分子离子峰 261 与物质 A 的分子量 261 一致。

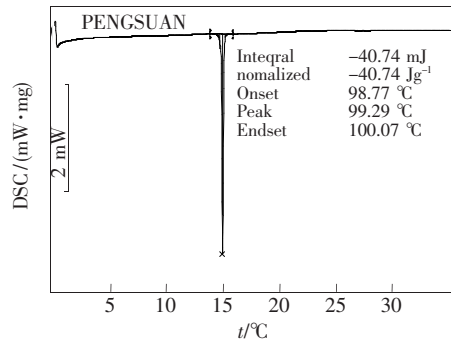


图 3 2-(4-腈基苯)-5-正丙基苯并呋喃的 DSC 图
Fig. 3 DSC thermogram 2-(4-nitrile phenyl)-5-n-propyl-benzofuran

元素分析:
理论值: C 82.73% H 5.79% N 5.36%;
实测值: C 82.72% H 5.78% N 5.37%。

表 1 H¹NMR (位移值,氢数,及峰形:s,单峰;d,双峰;t,三重峰;m,多重峰)

Table 1 H¹ NMR of compound A(displacement values, number of hydrogen and the peak shape:s,single peak;d,double peak;t,triple peak;m,multiple peak)

位移值	氢的数目	峰形
1.006	3	t
1.720	2	m
2.729	2	t
7.161	1	s
7.224	1	d
7.465+1.592	2	m
7.983	2	d
7.769	2	d

图 4 是对物质 A 氢谱的分析,各位移值、峰形、丰度都与理论值相吻合,综合质谱确定的分子量和元素分析结果,能够确认所得产物为目标产品。

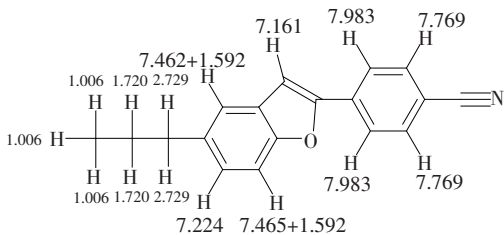


图 4 物质 A 的氢谱分析
Fig. 4 H¹ NMR analysis of compound A

2.4 2-(3,4,5-三氟苯)-5-正丙基苯并呋喃的合成^[22]

将 10.2 g 上述硼酸,10.6 g 3,4,5-三氟溴苯(辽宁阜新精细品有限公司产品),50 mL 甲苯和 50 mL H₂O 加入反应瓶中,氮气保护下加入 2.2 g 四(三苯基膦)合钯催化剂,加热,回流反应 4 h,停止反应,分液,水相用甲苯提取两次,合并反应及提取的有机相,水洗至中性,旋转蒸发除尽甲苯,用石油醚重结晶,得产品 B,收率 76%(以 3,4,5-三氟溴苯计),DSC:57.12 ℃。图 5 用 DSC

表征 2-(3,4,5-三氟苯)-5-正丙基苯并呋喃的熔点温度。

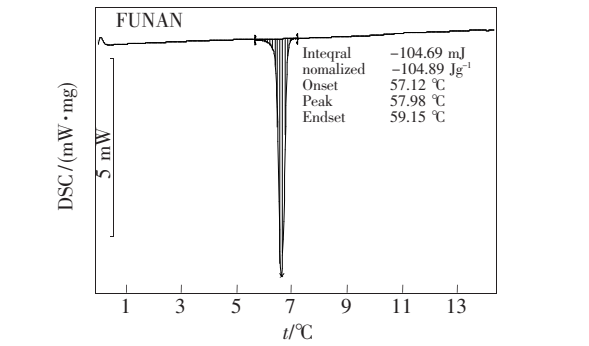


图 5 2-(3,4,5-三氟苯)-5-正丙基苯并呋喃的 DSC 图
Fig. 5 DSC thermogram of 2-(3,4,5-tri-fluorophenyl)-5-n-propyl-benzofuran

MS(M⁺/Z) 290 质谱给出的分子离子峰 290 与物质 B 的分子量 290 相符。

元素分析：
理论值：C 70.34% H 4.51% F 19.63%；
实测值：C 70.33% H 4.50% F 19.64%。

表 2 H¹NMR (位移值,氢数,及峰形:s,单峰;d,双峰;t,三重峰;m,多重峰)

Table 2 H¹NMR of compound B(displacement values, number of hydrogen and the peak shape:s,single peak;d,double peak;t,triple peak; m,multiple peak)

位移值	氢的数目	峰形
1.005	3	t
1.716	2	m
2.723	2	t
6.980	1	s
7.202	1	d
7.483+1.594	1	m

图 6 是对物质 B 氢谱的分析,各位移值、峰

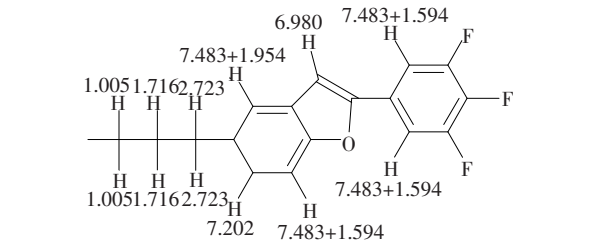


图 6 物质 B 的氢谱分析
Fig. 6 H¹NMR analysis of compound B

形、丰度都与理论值相吻合。综合质谱确定的分子量和元素分析结果,能够确认所得产物为目标产品。

2.5 2-(2-氟-4-(-4-正戊基-环己基))-5-正丙基苯并呋喃的合成^[22]

将 10.2 g 5-正丙基苯并呋喃-2-硼酸、18.7 g 反-戊基环己基间氟碘苯(本公司中间体)、50 mL 甲苯、50 mL H₂O 加入反应瓶中,加入 2.2 g 四(三苯基膦)合钯催化剂,加热回流 4 h,停止加热,分液,甲苯提取水相,合并有机相,水洗至中性,用硫酸钠干燥、过滤,过硅胶柱,5 倍乙醇重结晶,过滤,得化合物 C,收率 78%(以反-丙基环己基间氟溴苯计),T_{mp}=83.66 °C,T_{cp}=145.42 °C。图 7 为用 DSC 测量所得液晶的相变温度参数。

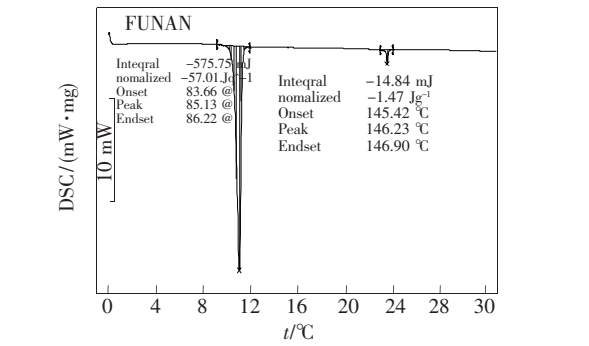


图 7 2-(2-氟-4-(-4-正戊基-环己基))-5-正丙基苯并呋喃的 DSC 图
Fig. 7 DSC thermogram of 2-(2-fluoro-4-(-4-n-pentyl-cyclohexyl))-5-n-propyl-benzofuran

MS(M⁺/Z) 406 质谱给出的分子离子峰 406 与物质 C 的分子量一致。

表 3 H¹NMR (位移值,氢数,及峰形:s,单峰;d,双峰;t,三重峰;m,多重峰)

Table 3 H¹NMR of compound C(displacement values, number of hydrogen and the peak shape:s,single peak;d,double peak;t,triple peak; m,multiple peak)

位移值	氢的数目	峰形	位移值	氢的数目	峰形
0.955	6	m	2.532	1	m
1.105	2	m	2.709	2	t
1.324	9	m	7.068	1	d
1.462	2	m	7.133	3	m
1.731	2	m	7.428	2	m
1.400	4	m	7.936	1	m

元素分析:
理论值:C 82.72% H 8.68% F 4.67%;
实测值:C 82.71% H 8.70% F 4.65%。

图 8 是对物质 C 氢谱的分析,各位移值、峰形、丰度都与理论值相吻合。综合质谱确定的分子量和元素分析结果,能够确认所得产物为目标产品。

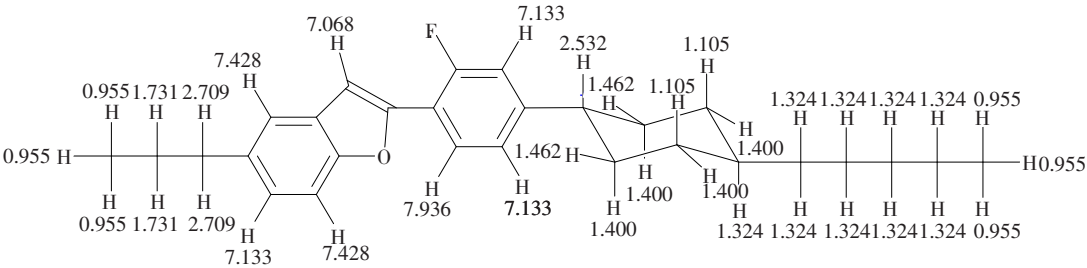


图 8 物质 C 的氢谱分析
Fig. 8 ¹H NMR analysis of compound C

表 4 单体液晶的特性参数

Table 4 Characteristic parameters of liquid crystal monomer

代码	光学各相异性			介电各向异性			阈值电压(V)	熔点(℃)	清亮点(℃)
	<i>n</i> _o	<i>n</i> _e	Δ <i>n</i>	<i>E</i> _p	<i>E</i> _v	Δε	<i>V</i> ₉₀	<i>T</i> _{mp}	<i>T</i> _{cp}
A	1.562 0	1.767 2	0.205 2	27.61	7.7	20	0.59	98.77	
B	1.551 1	1.687 2	0.136 1	20.41	7.9	12.6	0.81	57.12	
C	1.551 5	1.773 2	0.221 7	5.51	2.9	2.7	4.39	83.66	145.42

3 结果与讨论

A、B、C 三个化合物,C 具有最多的刚性环,清亮点最高;B 由于在苯环的 3,4,5 位上均有 F,4 位上的 F 可以增加清亮点,3,5 上的 F 较大地增大了分子宽度,会降低清亮点。所以三者的清亮点分别为 C>A>B。A、B 由于清亮点较低,低于熔点,无法在上升情况下测得清亮点,其应具有下降清亮点。

A 的苯环 4 位上有氰基,极性最大;B 的 3,4,5 位上具有 F,也具有较大的极性,但比 A 的稍小一些;C 如果没有侧位的 F,会有较弱的正极性,侧位 F 会抵消一部分正极性,会使其基本接近于中性。三者正极性之比为:A>B>C。

氰基能够提供较大的 Δ*n*;3,5 位的 F 增大了分子宽度,降低了 Δ*n*;C 由于多一个环也具有较大的 Δ*n*。

苯并呋喃衍生物可以作为液晶材料组合物的成分之一,与其他已知的液晶化合物组合作为液晶显示材料,本文所介绍的合成此类液晶的方法具有原料易得、合成路线简单、适合规模化工业生产的优点。

4 结 论

以烷基苯酚为原料,经氯仿甲酰化,得到取代水杨醛,由此合成出取代的苯并呋喃,进而合成出了一系列苯并呋喃类液晶。经过性能特性参数的测定,3 种化合物由于分子结构的差异,介电各向异性及阈值电压均有较大的差别,可用于不同目的的液晶混配。经过后续液晶使用,效果良好。就苯并呋喃类液晶来讲,该类单晶具有良好的低温互溶性、较小的双折射率和较低的粘度,可以作为显示用宽温和低双折射率向列相液晶材料。

参 考 文 献:

[1] Leadbeater N E. Fast,easy,clean chemistry by using water as a solvent and microwave heating;the Suzuki coupling

- as an illustration [J]. *Chem. Commun.*, 2005, 23:2881-2902.
- [2] Xiao J C, Shreeve J M. Synthesis of 2, 2'-Biimidazolium-based ionic liquids; Use as a new reaction medium and ligand for palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reactions [J]. *J. Org. Chem.*, 2005, 70(8):3072-3078.
- [3] Revell J D, Ganesan A. Ionic liquid acceleration of solid-phase Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions [J]. *Org. Lett.*, 2002, 4(18):3071-3073.
- [4] Leadbeater N E, Marco M. Ligand-free palladium catalysis of the Suzuki reaction in water using microwave heating [J]. *Org. Lett.*, 2002, 4(17):2973-2976.
- [5] Wallow T I, Novak B M. Highly efficient and accelerated Suzuki aryl couplings mediated by phosphine-free palladium sources [J]. *J. Org. Chem.*, 1994, 59(17):5034-5037.
- [6] Liu L F, Zhang Y H, Wang Y G. Phosphine-free palladium acetate catalyzed Suzuki reaction in water [J]. *J. Org. Chem.*, 2005, 70(15):6122-6125.
- [7] Biffis A, Sperotto E. Microgel stabilized metal nanoclusters; Improved solid-state stability and catalytic activity in Suzuki couplings [J]. *Langmuir*, 2003, 19(22):9548-9550.
- [8] Mathews C J, Smith P J, Welton T. Palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids [J]. *Chem. Commun.*, 2000, 14:1249-1250.
- [9] Badone D, Baroni M, Cardamone R, *et al.* Highly efficient palladium-catalyzed boronic acid coupling reactions in water; scope and limitations [J]. *J. Org. Chem.*, 1997, 62(21):7170-7173.
- [10] Baleizao C, Corma A, Garcia H, *et al.* Oxime carbapalladacycle covalently anchored to high surface area inorganic supports or polymers as heterogeneous green catalysts for the Suzuki reaction in water [J]. *J. Org. Chem.*, 2004, 69(2):439-446.
- [11] Li S H, Lin Y J, Zhang S B, *et al.* Guanidine/Pd(OAc)₂-catalyzed room temperature Suzuki cross-coupling reaction in aqueous media under aerobic conditions [J]. *J. Org. Chem.*, 2007, 72(11):4067-4072.
- [12] Namboodiri V V, Varma R S. Microwave-accelerated Suzuki cross-coupling reaction in polyethylene glycol (PEG) [J]. *Green Chem.*, 2001, 3(3):146-148.
- [13] McNulty J, Capretta A, Wilson J, *et al.* Suzuki cross-coupling reactions of aryl halides in phosphonium salt ionic liquid under mild conditions [J]. *Chem. Commun.*, 2002, 17:1986-1987.
- [14] Carroll M A, Holmes A B. Palladium-catalysed carbon-carbon bond formation in supercritical carbon dioxide [J]. *Chem. Commun.*, 1998, 12:1395-1396.
- [15] 王伟. 组合双金属催化 Suzuki 偶联反应的研究 [D]. 大连:中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2004.
- [16] Oliver B L, Katja Dahms, Mathias O. Senge. Allenylporphyrins; a new motif on the porphyrin periphery [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50(21):2566-2569.
- [17] Guo Mengping, Zhang Qiaochu. An inexpensive and highly stable palladium(II) complex for room temperature Suzuki coupling reactions under ambient atmosphere [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50(17):1965-1968.
- [18] 邓友节, 靳灿辉, 许东亮. 一种苯并呋喃衍生物、其制备方法及应用: 中国, CN:1506358A [P]. 2004-06-23.
- [19] Kirsch P, Krause J, Tarumi K, *et al.* New benzo furan derivatives used as components of liquid crystal media for liquid crystal and electro-optical displays; Germany, DE 19909760(A1) [P]. 1999-10-21.
- [20] Kirsch P, Krause J, Tarumi K, *et al.* New optically inactive benzo furan, benzo(1,2-b:4,5-b')difuran and benzo(1,2-b:5,4-b')difuran derivatives, used in liquid crystal media; Germany, DE 19909761 [P]. 1999-10-21.
- [21] 徐克勋, 主编. 精细有机化工原料及中间体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 3-169.
- [22] Zhang H C, Kwong F Y, Tian Y, *et al.* Base and cation effects on the Suzuki cross-coupling of bulky arylboronic acid with halopyridines; synthesis of pyridylphenals [J]. *J. Org. Chem.*, 1998, 63(20):6886-6899.