

文章编号:1007-2780(2014)04-0485-10

4-(3-烯)正丁基-2'氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯的合成

高媛媛*, 赵群星, 陈 龙, 李 涛, 闫晓亮
(西安彩晶光电科技股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要:丁烯类液晶具有黏度小、熔点低、清亮点高、低温稳定性良好的优点,对改进混晶的性能有着显著作用,是一类具有广阔前景的液晶单体。本文经过对接、酰化、酯化反应得到 2-氟-4-溴-1-乙酸乙酯基联苯,与丙基苯硼酸偶联、还原、氯代得到 4-氯甲基-2'-氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯,再与 3-氯丙烯的格氏试剂偶联,共 7 步反应得到目标产物 4-(3-烯)正丁基-2'氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯,总收率为 21.7%。最后对化合物进行了 IR、 ^1H NMR、GC-MS 表征。

关键词:丁烯类液晶;合成;4-(3-烯)正丁基-2'氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯

中图分类号:O621.25 文献标识码:A doi:10.3788/YJYXS20142904.0485

Synthesis of 4-(but-3-en-1-yl)-2'-fluoro-4''-propyl-1,1'4',1''-terphenyl

GAO Ai-ai*, ZHAO Qun-xing, CHEN Long, LI Tao, YAN Xiao-liang

(Xi'an Caijing Opto-Electrical Science & Technology Co., Ltd.
Xi'an 710065, China)

Abstract: Butene liquid crystal has low viscosity, low melting point, high clearing points, low temperature stability. It can improve the properties of mixed crystals effectively and has broad prospects as a kind of liquid crystal monomer. Based on the 2-fluoro-4-bromo iodo benzene and boric acid, 2-fluoro-4-bromo-1-ethyl acetate biphenyl was got by coupling, acylation, alcoholysis. And 4-chlorine methyl-2'-fluoro-4''-propyl-1,1'4',1''-terphenyl was got by propyl benzene boric acid coupling, reduction, chlorinated. Then coupling with Grignard reagent of 3-chlor propylene, the target product 4-(but-3-en-1-yl)-2'-fluoro-4''-propyl-1,1'4',1''-terphenyl is obtained after seven step reaction, and the total yield is 21.7%. At last, the compounds were IR, ^1H NMR, GC-MS characterization.

Key words: Butene liquid crystal; synthesis; 4-(but-3-en-1-yl)-2'-fluoro-4''-propyl-1,1'4',1''-terphenyl

收稿日期:2013-10-11;修订日期:2013-12-14.

基金项目:2012 年国家工信部电子发展基金项目(No. [2012]407)

* 通信联系人, E-mail: gaoai@sina.com

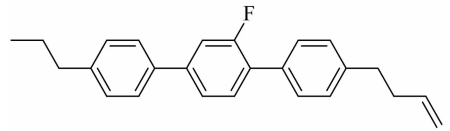
1 引 言

随着液晶显示技术的不断发展,液晶显示面板的世界市场在进一步扩大,已经广泛地应用在电子显示产品上,如电视、计算机屏幕、笔记型计算机、移动电话或个人数字助理等。大屏幕显示是目前显示市场上的普遍需求,随着大屏幕显示技术的发展,对彩色液晶材料也提出了更高的要求。VA-TFT 模式和 IPS 模式由于其高对比度、宽视角以及快速响应等特点,是最具发展前景的 LCD 技术。在液晶材料发展趋势中,针对 LCD 技术的变化,近几年焦点都放在响应速度的提高上:要提高响应速度,液晶的黏度需要下降,或者通过液晶盒变薄来作改善,但却会使其色彩鲜艳度受到影响。为了更好地改善液晶电视在动画显示方面的质量,除了通过改善显示技术外,开发新型低粘度的液晶材料也是一条捷径。

端烯类液晶单体与同结构烷基末端单体相比,具有黏度小、熔点低、清亮点高、低温稳定好的优点,因而由它们调制的混合液晶具有黏度低、黏度随温度变化率低和低温稳定性好的特点,目前大量使用在 TFT-LCD 混晶中^[1-3]。丁烯类液晶是新型端烯类液晶的发展新方向,丁烯类的新型

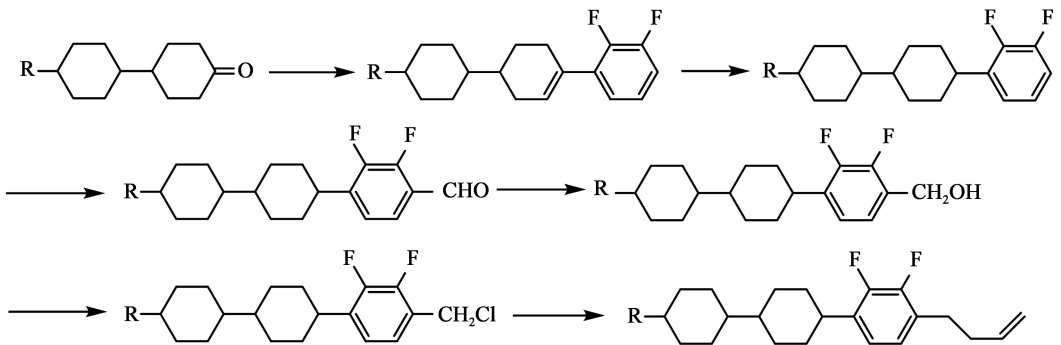
低黏度的液晶材料是改善液晶电视活动画面显示质量的重要途径。目前,丁烯类液晶是高档 STN 液晶和 TFT 混晶中一个重要组份,能显著提高混晶的折射率各向异性。目前丁烯类液晶的合成开发报道虽然不多^[4-9],但是该产品是 TFT-LCD 高档混晶中的一个主要成分,对改进混晶的性能有着显著作用,是一个具有广阔前景的液晶单体。

本文拟合成化合物:4-(3-烯)正丁基-2'氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯,是丁烯端烯类液晶中的一个代表化合物。

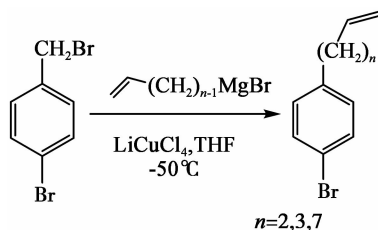


与目前液晶配方中常用的乙烯端烯类液晶相比,该化合物的分子构型的线性增加,有效改变了单体分子的长宽比,使液晶相区进一步拓宽,黏度降低、熔点降低、清亮点提高、低温稳定性更好,并且还在三联苯上引入侧向氟原子,氟原子较高的电负性将影响到分子的偶极矩,使液晶分子具有低黏度,适中的介电各向异性、高电阻率和高电荷保持率等特点。

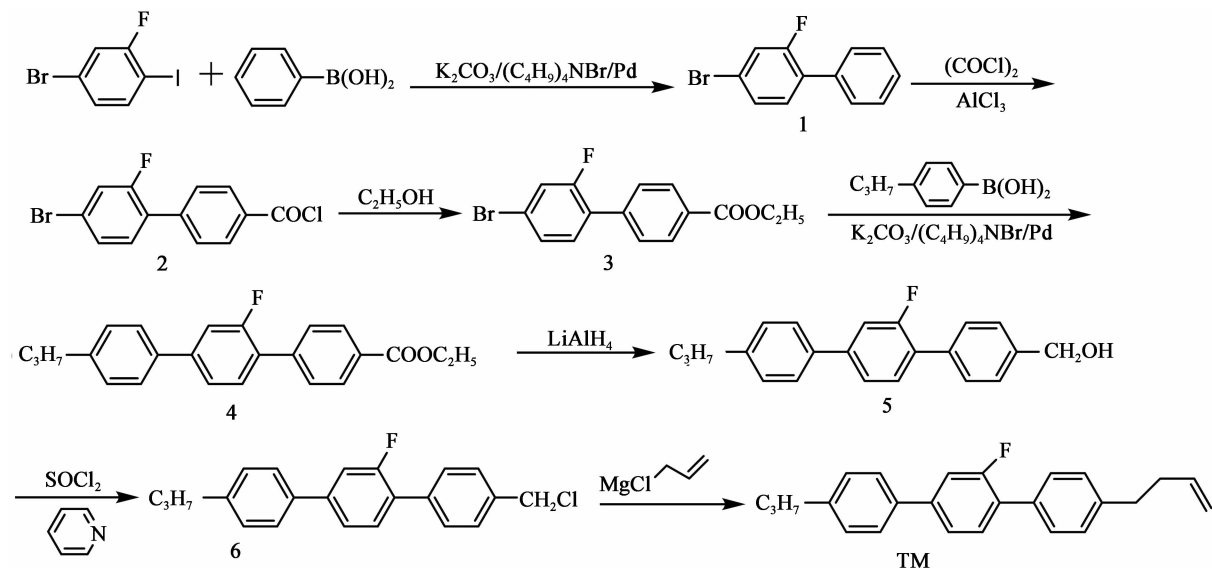
文献报道合成丁烯端基的方法主要有 2 种:方法一^[5]:



方法二^[10]:



参考上述文献及以往合成经验,本文设计合成路线如下:



此法以 2-氟-4-溴碘苯和苯硼酸为原料,经过对接、酰化、酯化反应得到 2-氟-4-溴-1-乙酸乙酯基联苯(化合物 3),再与丙基苯硼酸对接、还原、氯代得到 4-氯甲基-2'-氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯(化合物 6),再与 3-氯丙烯的格氏试剂对接,共七步反应得到目标产物,总收率(以 2-氟-4-溴碘苯计)21.7%。

2 实 验

2.1 原材料

原材料规格要求见表 1。

表 1 原材料常数表
Tab. 1 Material constants

名称	分子量	外观	贮存	规格
2-氟-4-溴碘苯	301	淡黄色晶体	密封	工业
苯硼酸	122	白色粉末	密封	工业
丙基苯硼酸	164	白色粉末	密封	工业
四三苯基膦合钼	1154	墨绿色粉末	密封	自制
无水碳酸钾	138	白色颗粒	密封	分析
四丁基溴化铵	322.4	无色片状晶体	密封	工业
草酰氯	127	透明液体	密封	工业
三氯化铝	133.5	黄色粉末	密封	工业
三苯基膦	262.3	白色颗粒	密封	CP
氯化铝锂	38	灰色粉末	密封	工业, 96%

续表

名称	分子量	外观	贮存	规格
氯化亚砷	119	透明液体	密封	工业
吡啶	79	透明液体	密封	工业
3-氯丙烯	76.5	透明液体	密封	工业
镁粉	24	灰色粉末	密封	工业
水合肼	50.1	透明液体	密封	分析
四氢呋喃	72	透明液体	密封	工业
甲苯	92	透明液体	密封	工业
乙醇	46	透明液体	密封	工业
异丙醇	60	透明液体	密封	工业
二氯甲烷	85	透明液体	密封	工业
硫酸镁	120	白色粉末	密封	工业
硅胶	60.1	白色颗粒	密封	80-100 目
氧化铝	102	白色颗粒	密封	层析
二甲基甲酰胺	73	透明液体	密封	工业
正庚烷	100	透明液体	密封	工业
碘	254	紫灰色颗粒	避光密封	工业
甲醇	32	透明液体	密封	工业
浓盐酸	36.5	黄色透明液体	密封	工业
丙酮	58	透明液体	密封	工业

2.2 仪器与设备

仪器与设备见表 2。

表 2 仪器与设备

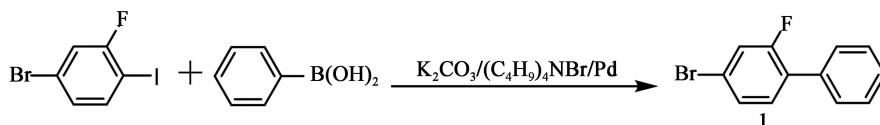
Tab. 2 Instruments and equipment

名称	型号	厂家	使用工序	材质
三口烧瓶	10 L	天津玻璃仪器厂	反应	玻璃
机械搅拌器	DJ1-100	金坛环保仪器厂	反应	/
温度计	-30~100 °C	/	反应	/
温度计	0~100 °C	/	反应	/
磨口温度计	0~300 °C	/	反应	/
回流冷凝器	30 cm	天玻	反应	玻璃
加热套	10 L	山东菏泽华通	反应	/
调速搅拌机	3 000 r/min	金城教学仪器厂	反应	/
旋转蒸发器	R-201	上海申生	后处理	/
控温仪	ZNHW-1	巩义英峪予华仪器厂	后处理	/
机械真空泵	2XZ-4	上海真空泵厂	纯化	/
水循环泵	SHB-III	长城科工贸	纯化	/

2.3 实验

2.3.1 化合物 1 的合成

反应方程式:

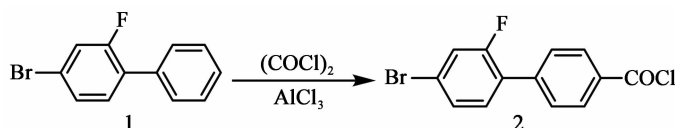


在氮气保护下,搅拌下向 10 L 三口烧瓶中加入 2.1 kg 甲苯、2.4 kg 乙醇、800 g(2.66 mol)2-氟-4-溴碘苯、214.2 g(0.66 mL)四丁基溴化铵、356.7 g(2.9 mol)苯硼酸、12.27 g(0.011 mol)自制零价钯[Pd(PPh₃)₄]、0.4 kg 水、777.6 g(5.63 mol)碳酸钾,加料毕,加热至回流(70~75 °C)反应 12 h,2-氟-4-溴碘苯 GC<0.5%,停止反应。降至室温,将反应液倒入盛有 7 kg 水和 1.9 kg 甲苯的容器中,搅拌 10 min,静置,分液,保留有机相,水相用 1.74 kg 甲苯提取一次,合并

有机相,用 8 kg×3 的水水洗至中性。有机相用 200 g 无水硫酸镁干燥,过滤,滤饼用 0.22 kg×2 甲苯淋洗,滤液合并,浓缩(真空度>0.085 MPa,70~80 °C),得褐色液体 648.5 g,粗品收率 97%。高真空蒸馏,收集 110~112 °C/50 Pa 下馏分,得 466 g 油状物化合物 1:2-氟-4-溴联苯,GC 含量 99.49%,收率 70%(以 2-氟-4-溴碘苯计)。

2.3.2 化合物 2 的合成

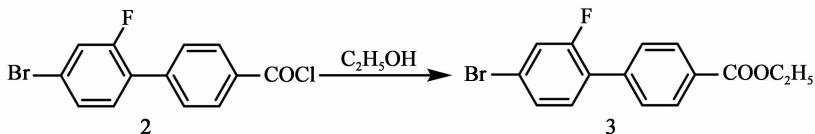
反应方程式:



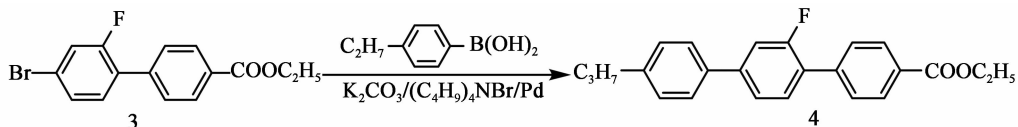
在干燥的带有尾气吸收装置的 10 L 三口瓶中 加入 8.6 kg 二氯甲烷,搅拌下加入 860 g(6.47 mol)三氯化铝,降温至 0~5 °C,加入 650 g(2.59

mol)化合物 1,搅拌 15 min,滴加 658 g(5.18 mol)草酰氯,约 30 min 滴完,整个滴加过程温度控制在 0~5 °C。滴毕,升温至 10~15 °C 反应 1 h

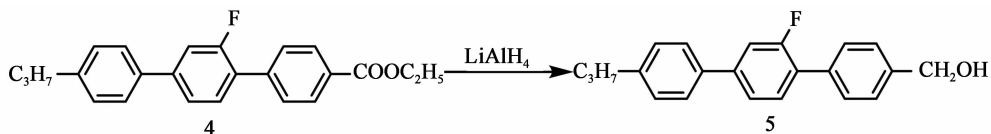
后取样分析,当化合物 GC 含量 $<0.5\%$ 时,停止反应,将反应液缓慢倒入装有 2.66 kg 二氯甲烷, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右稀盐酸($V_{\text{HCl}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:3$)的容器中,搅拌 15 min,静置,分液,有机相待用,水相用二氯甲烷提取一次,合并有机相,以 $8\text{ kg}\times 3$ 的水,水洗至中性。有机相以 300 g 无水硫酸镁干燥,过滤,滤饼用少量二氯甲烷淋洗,合并有机相,浓缩



在干燥的,带有尾气吸收装置的 10 L 三口瓶中加入 5.2 kg 甲苯,1 200 g (3.83 mol) 化合物 2, 搅拌 10 min (体系橘红色浑浊),加入 522 g (11.35 mol) 乙醇,升温至回流($78\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)反应,当化合物 2 GC 含量 $<0.5\%$ 时,停止反应。降温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,将反应液缓慢倒入装有 0.87 kg 甲苯和 2.4 kg 水的容器中,搅拌 10 min,静置 15 min,分液,有机相待用,水相用 1.2 kg 甲苯提取



在氮气保护下,搅拌下向 10 L 三口烧瓶中依次加入 2.2 kg 甲苯,845 g (2.62 mol) 化合物 3, 472 g (2.88 mol) 丙基苯硼酸、2.57 kg 乙醇、211 g (0.65 mol) 四丁基溴化铵、12.1 g (0.01 mol) 零价钯、422.5 g 水、765.5 g (5.55 mol) 碳酸钾,加料完毕,加热至回流($70\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$)反应,当原料 GC 含量 $<0.5\%$ 时,停止反应。降温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,后处理。将反应液倒入盛有 7 kg 水和 2.5 kg 甲苯的容器中,搅拌 10 min,静置,分液,保留有机相,水相用 1.7 kg 甲苯提取一次,合并有机相,用水洗至中性。有机相用 200 g 无水硫酸镁干燥,过滤,滤饼用少量甲



向 10 L 三口瓶中通氮气 5 min,加入 1.16 kg 四氢呋喃,然后分批加入 48.8 g (1.28 mol) 氯化铝锂,加料完毕,搅拌 10 min 后开始滴加 636 g (1.76 mol) 化合物 4 和 1.7 kg 四氢呋喃的混合

(真空度 $>0.08\text{ MPa}$,水温 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$),烘料 (0.095 MPa , $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h),得黄色固体化合物 2: 2-氟-4-溴-1-乙酰氯基联苯 769 g, GC 含量 94.3%, mp. $104\sim 112\text{ }^{\circ}\text{C}$),收率 94.7% (以化合物 1 计)。

2.3.3 化合物 3 的合成

反应方程式:

一次,搅拌 10 min,静置,分液,合并有机相,水洗至中性。有机相用 200 g 无水硫酸镁干燥,过滤,滤饼用少量甲苯淋洗,合并有机相,浓缩(真空度 $>0.085\text{ MPa}$,水温 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$),得红褐色液体化合物 3: 2-氟-4-溴-1-乙酸乙酯基联苯 1 224 g, GC 含量 96.1%,单步收率 99% (以化合物 2 计)。

2.3.4 化合物 4 的合成

反应方程式:

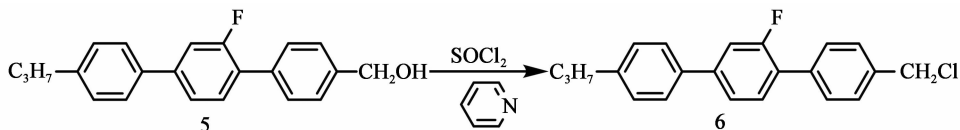
苯淋洗,滤液合并浓缩(真空度 $>0.085\text{ MPa}$, $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$),得灰褐色固体 917.5 g,粗品收率 96.9% (以化合物 3 计)。向上述产品加入 0.8 kg 甲苯,0.82 kg 乙醇,加热至 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,溶解后,降至室温后,冷冻($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h),过滤,重复上述直至主含量 GC $>99\%$,产品烘干(0.095 MPa , $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 h),得产品化合物 4: 4-乙酸乙酯基-2'-氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯: 707.5 g, GC 含量 99.6%, mp. = $160\sim 163\text{ }^{\circ}\text{C}$),收率 74.7% (以化合物 3 计)。

2.3.5 化合物 5 的合成

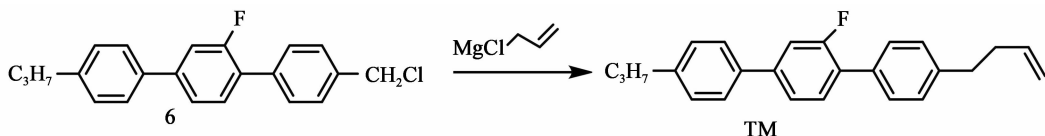
反应方程式:

液,控温 $55\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$,约 30 min 滴完,滴完升温至回流($60\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$),保温 30 min 后取样分析,当原料 GC 含量 $<0.1\%$ 时,停止反应,后处理。体系降温至 $35\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$,向体系中滴加 0.08 kg 丙酮,

搅拌 10 min 向体系中加入 1.74 kg 甲苯,再滴加 500 ml 稀盐酸(250 mL 浓盐酸+250 mL 水),待体系温度降至 30~40 °C 时,倒入 20 L 桶中。向体系中加入 1.7 kg 甲苯,7 kg 水搅拌 10 min,静置,分液,有机相待用,水相用 1.7 kg 甲苯提取,合并有机相,用水洗至中性,有机相用 250 g 无水硫酸镁干燥,过滤,滤饼用 0.174 kg×2 的甲苯淋洗,合并有机相浓缩(真空度>0.085 MPa,70~80 °C),得黄色固体 530 g,粗品收率 94.3%。向



搅拌下,向干燥的 1 L 三口瓶中依次加入 4.85 kg 甲苯,930 g (2.9 mol) 化合物 5,277 g (3.5 mol) 吡啶,加热,待体系温度 50~55 °C,开始滴加 415 g (3.5 mol) 氯化亚砷与 0.36 kg 甲苯的混合溶液,控温 60~70 °C,约 60 min 滴完,70~75 °C 下保温反应 1 h,取样分析,当原料 LC 含量<0.1%时,停止反应。降温至 50 °C 以下,静置 2 h 后,分液,上层有机相在搅拌下倒入盛有 1.25 kg 甲苯,50 g 氯化钠,3 L 稀盐酸(1 500 mL 浓盐酸+1 500 mL 水)的容器中,搅拌 10 min,静置,分液,有机相待用,水相用甲苯提取一次,合并有机相,水洗至中性,有机相用 300 g 无水硫酸镁干燥,过滤,滤饼用甲苯淋洗,合并滤液浓缩(真空度>0.085 MPa,70~80 °C),得粗品 877 g,粗品收率 89.1%(以化合物 5 计)。将上述粗品以 1 g 粗品:2 mL 甲苯;1 mL 乙醇重结晶(-20 °C,



氮气保护下,将上述格氏试剂升温至 40 °C,滴加 60 g (0.18 mol) 化合物 6 与 0.24 kg 四氢呋喃的混合溶液,滴加过程中温控 40~50 °C,滴完保温反应 1 h,当原料 LC 含量<0.05%时,停止反应。将反应液倒入盛有 230 ml 稀盐酸(80 mL 浓盐酸+150 mL 水),0.26 kg 甲苯的烧杯中,搅拌 15 min,静置,分液,有机相待用,水相用 60 mL 甲苯提取一次,合并有机相,用水洗至中性,有机相用 20 g 无水硫酸镁干燥,过滤,滤饼用 60 mL 甲苯淋洗一次,合并滤液浓缩(真空度>0.085

产品中加入甲苯(1 g 粗品:3 mL 甲苯),加热至 75~80 °C,溶解后,冷冻(-20 °C,12 h),过滤,重复上述操作直至 GC>99%,烘干(0.09 MPa,40~50 °C,8 h),得产品化合物 5:4-甲醇基-2'-氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯:460 g,GC 含量 99.3%,mp.=121.5~123.4 °C),收率 81%(以化合物 4 计)。

2.3.6 化合物 6 的合成

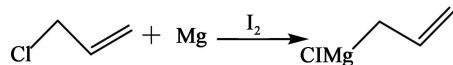
反应方程式:

8 h),至 LC>99.5%,得产品化合物 6:4-氯甲基-2'-氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯:650 g,mp.=112.9~114.7),收率 66.7%(以化合物 5 计)。

2.3.7 目标产物 TM 的合成

(1) 氯丙烯格氏试剂的制备

反应方程式:



在氮气保护下,搅拌下向 10 L 三口瓶中依次加入 31 g 四氢呋喃,33.4 g (1.4 mol) 镁粉,滴入少量氯丙烯使其引发(体系温度 60~70 °C),滴加 67.5 g (0.88 mol) 氯丙烯,滴加过程中控制体系温度在 -10~0 °C,约 35 min 滴完。滴毕在 -10~0 °C 下反应 0.5 h,室温静置 1 h,将上层清液倒入 1 L 三口瓶中,密封待用。

(2) 化合物 TM 的制备

MPa,70~80 °C),得粗品 63 g,粗品收率 103%。将上述粗品以 1 g 粗品:2 mL 乙醇重结晶,过滤,滤饼用 15 g 乙醇淋洗,烘干(0.095 MPa,35~40 °C,4 h),得目标产物 4-(3-烯)正丁基-2'-氟-4''丙基-[1,1',4'1'']三联苯的合成:50 g,LC 含量 99.9%;GC 含量 99.8%,收率 81.9%(以化合物 6 计)。IR(ν/cm^{-1}):3 023,2 955,2 925,2 866,1 915,1 639(C=C),1 546,1 487,1 396,1 182,1 132,1 005,893,798;¹H NMR(CDCl₃,500 MHz):7.41~7.53(m,7H),7.23~7.38(m,

4H), 5.06~5.09(d, $J=18.5$ Hz, 1H), 4.99~5.01(d, $J=10.5$ Hz, 1H), 2.74~2.77 (t, $J=7.75$ Hz, 2H), 2.61~2.64 (t, $J=7.75$ Hz, 2H), 2.39~2.44(m, 2H), 1.64~1.72(m, 2H), 0.96~0.98(t, $J=7.25$ Hz, 3H); MS(m/z %): 344.5(M^+ , 40), 303(100), 274(40).

总收率:21.7%(以2-氟-4-溴碘苯计)。

3 结果与讨论

3.1 化合物1的合成讨论

本步反应重复3次,3次反应中控取样分析结果见表3。

表3 化合物1反应时间与产物含量变化表

Tab.3 Relation between content of compound 1 and reaction time

反应名称	18 h		20 h		22 h	
	原料 GC	产物 GC	原料 GC	产物 GC	原料 GC	产物 GC
	含量%	含量%	含量%	含量%	含量%	含量%
反应一	/	/	93.9	1.7	93.4	0.2
反应二	91.7	1.5	94.6	0.09	/	/
反应三	94.4	1.30	91.9	0.04	/	/

以上数据看出,该反应在20~22 h可终止反应。

3.2 化合物2的合成讨论

本步反应重复3次,3次反应取样分析结果见表4。

表4 化合物2反应时间与产物含量变化表

Tab.4 Relation between content of compound 2 and reaction time

反应名称	1.5 h		2.5 h	
	产物 GC	原料 GC	产物 GC	原料 GC
	含量%	含量%	含量%	含量%
反应一	92.9	0.01	97.8	/
反应二	72.9	0.02	92	0.16
反应三	91.0	0.01	94.9	0.04

以上数据看出本反应在2.5 h可停止反应。

3.3 化合物3的合成讨论

本步反应重复3次,3次反应中取样分析结果见表5。

表5 化合物3反应时间与产物含量变化表

Tab.5 Relation between content of compound 3 and reaction time

反应名称	1 h		4 h	
	产物 GC	原料 GC	产物 GC	原料 GC
	含量%	含量%	含量%	含量%
反应一	95.1	1.2	97.2	0.08
反应二	/	/	96.0	0.01
反应三	/	/	99.0	0.01

以上数据看出本反应重复性好,在4 h停止结束。

3.4 化合物4的合成讨论

本步分别用钨炭(反应一,二)和零价钨(反应三,四)2种体系,取样分析结果见表6。

表6 化合物4反应时间与产物含量变化表

Tab.6 Relation between content of compound 4 and reaction time

反应名称	4 h		5 h		6 h		10 h	
	产物 GC	原料 GC	产物 GC	原料 GC	产物 GC	原料 GC	产物 GC	原料 GC
	含量%	含量%	含量%	含量%	含量%	含量%	含量%	含量%
反应一	/	/	/	/	55.9	29.6	56.3	30.6
反应二	/	/	63.7	25.7	/	/	67.3	15.6
反应三	90.9	0.12	91.5	0.12	/	/	/	/
反应四	92.1	0.27	92.2	0.27	/	/	/	/

反应一:钡炭体系:硼酸=1:1.1;反应二钡炭体系:硼酸=1:1.8;反应三:四零价钡体系:硼酸=1:1.1。

以上数据可以看出本反应零价钡体系 4 h 可

以反应完全,钡炭体系硼酸比例为 1:1.8 仍反应不完。

3.5 化合物 5 的合成讨论

本步反应取样分析结果见表 7。

表 7 化合物 5 反应时间与产物含量变化表

Tab. 7 Relation between content of compound 5 and reaction time

反应名称	0.5 h			1 h			1.5 h			2.5 h		
	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	掉氟	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	掉氟	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	掉氟	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	掉氟
反应一	91.6	0.48	0.11	91.7	0.01	0.32	/	/	/	/	/	/
反应二	/	/	/	/	/	/	74.4	24.5	0.01	/	/	/
反应三	96.6	2.4	0.035	/	/	/	/	/	/	96.6	1.9	0.07
反应四	96.4	0.03	0.02	97.4	0.03	0.02	/	/	/	97.6	0.03	0.01
反应五	98.5	0.02	0.05	/	/	/	98.0	0.03	0.05	98.7	0.01	0.03

各组氯化铝锂料比,反应一 1:1.2;反应二 1:0.5;反应三 1:0.6;反应四五 1:0.7。从以上数据可以看出氯化铝锂比例 1:1.2 时,产生掉氟较大,当氯化铝锂比例为 1:0.5、1:0.6 时,原料有剩余;当氯化铝锂比例为 1:0.7 时 1 h 可反应完全,掉氟<0.05%。

3.6 化合物 6 的合成讨论

本步反应取样分析结果如下

各组实验料比:化合物 5:SOCl₂:吡啶

反应一 1:1:0

反应二 1:1:0.3

反应三 1:1:1

反应四 1:1.2:1(4 h 后补加 20%氯化亚砷)

反应五 1:3:1.2

反应六 1:1.2:1.2(4 h 后补加 20%氯化亚砷,5 h 后二次补加 20%氯化亚砷)

分析结果见表 8。

表 8 化合物 6 反应时间与产物 GC 含量变化表

Tab. 8 Relation between content of compound 6 and reaction time

反应名称	1 h		2 h		3 h		5 h		7.5 h	
	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%
反应一	/	/	51.8	35.7	51.4	36.4	51.4	36.0	/	/
反应二	/	/	92.7	1.63	93.5	1.19	93.0	1.16	/	/
反应三	/	/	86.7	2.2	85.8	4.2	/	/	/	/
反应四	/	/	76.3	19.0	/	/	94.7	0.47	/	/
反应五	92.6	1.5	93.4	1.65	/	/	/	/	88.4	6.7
反应六	92.7	2.2	/	/	91.4	1.6	95.0	2.1	97.6	0.6

以上数据看出:(1)吡啶加快了反应速度。(2)当氯化亚砷调至 1:3 时延长反应时间仍反应

不完。(3)氯化亚砷需多次补加才能使原料反应完全,采用 LC 进行跟踪,数据见表 9。

表9 化合物6反应时间与产物LC含量变化表

Tab.9 Relation between content of compound 6 and reaction time

反应名称	1 h		补加氯化亚砷后 1 h	
	产物 LC 含量%	原料 LC 含量%	产物 LC 含量%	原料 LC 含量%
反应一	99.0	0.16	98.8	0.02
反应二	96.3	0.02	96.8	0.01

以上数据看出,用 LC 跟踪补加氯化亚砷后原料可反应完全。

3.7 目标产物 TM 的合成讨论

本步温度条件反应重复两次,两次反应中取

样分析结果见表 10。

表10 化合物7反应时间与产物GC含量变化表

Tab.10 Relation between content of compound 7 and reaction time

反应名称	1 h		2 h	
	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%	产物 GC 含量%	原料 GC 含量%
反应一	97.8	0.53	98.3	0.58
反应二	98.7	0.51	98.9	0.38

以上数据可以看出控温 35~40 °C,原料反应至 0.5%左右很难再减小。故把温度升高,改为 40~45 °C,且用 GC//LC 对比,数据见表 11。

表11 化合物7反应时间与产物LC含量变化表

Tab.11 Relation between content of compound 7 and reaction time

反应名称	1 h		2 h		3 h		3 h	
	产物 LC 含量%	原料 LC 含量%	产物 LC 含量%	原料 LC 含量%	产物 LC 含量%	原料 LC 含量%	产物 LC 含量%	原料 LC 含量%
反应一	99.1	0.14	99.4	0.14	99.2	0.17	99.5	0.03
反应二	99.7	0.08	99.1	0.02	99.0	0.01	99.4	0.08
反应三	99.6	0.04	/	/	99.7	0.03	/	/
反应四	99.7	0.03	/	/	99.7	0.03	/	/

从以上数据看出,该反应用 LC 跟踪更精确,3 h 可停止反应。

4 结 论

本文以 2-氟-4-溴碘苯和苯硼酸为原料,共经过 7 步反应得到目标产物,总收率 21.7%。与底物不同的类似文献路线相比,首次路线完整的报道了 4-(3-烯)正丁基-2'氟-4''丙基-[1,1',4',1'']三联苯的合成过程。本文路线与文献报道的构架丁烯端基方法一相比较,相似之处在于都进行了苄醇结构、苄氯结构的合成以及与烯丙基氯格氏试剂的反应,不同之处在于苄醇结构的来源。文献通过锂试剂超低温反应水解得到

苯甲醛基,然后还原制得苄醇,成本较高,且醛基易被氧化,不易保存;本文通过酰化、酯化得到苯甲酸酯基,然后还原制得苄醇,酯性能稳定,易于保存,且成本降低。与文献报道的构架丁烯端基方法二相比较,文献采用了苄溴基与烯丙基溴格氏试剂反应,同样采用锂试剂催化、超低温反应条件(-50 °C),本文采用烯丙基氯格氏试剂反应,温度 40 °C 左右,条件温和,易于操作。文中详细讨论了各反应过程中反应时间对产物转化的影响。与课题组开发的此化合物其它合成路线相比,最后一步构架丁烯端基,可较好的控制烯键易位,易纯化。反应过程所用原料廉价易得,可有效降低成本,同时利于实现工业化生产。

参 考 文 献:

- [1] 员国良,郑成武,华瑞茂. 含链端烯基负性液晶单体的合成及其性能研究[J]. 液晶与显示,2013,28(4):510-515,551.
Yun G L,Zheng C W,Hua R M. Preparation and characteristics of terminal alkeny bearing lateral fluoro benzene negative liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*,2013,28(4):510-515,551. (in Chinese)
- [2] 赵地顺,李洪胜,段二红,等. 双烯含氟类液晶化合物的合成与表征[J]. 河北师范大学学报:自然科学版,2010,34(4):448-452.
Zhao D S,Li H S,Duan E H,*et al.* Synthesis and properties of diolefin fluorous liquid crystal compound [J]. *Journal of Hebei Normal University :Natural Science Edition*,2010,34(4):448-452. (in Chinese)
- [3] 张婷婷,姜雪松,李永刚,等. 一种双乙烯类液晶化合物及其制备方法:中国,CN101928199 B[P]. 2010-08-04.
Zhang T T,Jiang X S,Li Y G,*et al.* Divinyl liquid crystal compound and preparation method;China,CN101928199 B [P]. 2010-08-04. (in Chinese)
- [4] 胡葆华,袁鹤,周银波,等. 丁烯类化合物:中国,CN102203214 B [P]. 2013-07-24.
Hu B H,Yu H,Zhou Y B,*et al.* Butenes;China,CN102203214 B [P]. 2013-07-24. (in Chinese)
- [5] 任惜寒,孟劲松,员国良,等. 烷基双环己基 2,3-二氟苯丁烯类液晶化合物及其用途:中国,CN102153442 A [P]. 2011-08-17.
Ren X H,Men J S,Yun G L,*et al.* Alkyl dicyclohexyl 2,3-difluoro-butene liquid crystal compounds and their use; China,CN102153442 A [P]. 2011-08-17. (in Chinese)
- [6] KELLY S M. Four unit linking groups 3 liquid crystals of negative dielectric anisotropy [J]. *Liquid Crystals*,1991,10(2):261-272.
- [7] KELLY S M. Four unit linking groups 4 Liquid crystals of negative dielectric anisotropy [J]. *Liquid Crystals*,1991,10(2):273-287.
- [8] SHIMADA. Liquid crystalline compound,Liquid crystal composition,Liquid crystal display element,WO2008090780 A1[P]. 2008-07-31.
- [9] 员国良,贾刚刚,梁志安,等. 含有双 3-丁烯基含氟三联苯液晶化合物及其制备方法:中国,CN201110051298[P]. 2011-03-04.
Yun G L,Jia G G,Liang Z A,*et al.* Double 3-butene containing fluorinated terphenyl liquid crystal compound and preparation method thereof;China,CN201110051298 [P]. 2011-03-04. (in Chinese)
- [10] Rajiv R S,Robert R,Singhaus G W. 4-dihydroxyborylphenyl analogues of 1-aminocyclobutanecarboxylic acids; potential boron neutron capture therapy agents [J]. *J. Org. Chem*,1999,64(23):8495-8500.

作者简介:高媛媛(1974—),女,陕西米脂人,博士,副研究员,主要从事液晶材料的研究。E-mail:gaoai@sina.com