

文章编号: 1007-2780(2001)03-0176-05

## 含 1, 3, 2-二氧硼杂环的二苯乙炔类 液晶的合成与相变研究

李衡峰, 刘克刚, 王侃, 闻建勋

(中国科学院 上海有机化学研究所, 上海 200032 E-mail: Lihf@pub. sioc. ac. cn)

**摘要:** 设计并合成了一类新型的含 1, 3, 2-二氧硼杂环的二苯乙炔类液晶, 其相变行为通过 DSC 及偏光显微镜进行了观察和测试。整个系列化合物仅呈现一个向列相, 在所合成的化合物中, 随着碳链的增长, 相变温度变化不大。

**关键词:** 二苯乙炔类液晶; 1, 3, 2-二氧硼杂环; 相变性质

**中图分类号:** TN104.3; O753.2 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 一些含脂杂环的液晶化合物被广泛地研究, 其中含 1, 3-二恶烷和 1, 3-二噻烷类化合物由于合成方法简单而倍受关注<sup>[1~5]</sup>。但是这类化合物在合成时, 会得到 50% 的顺式异构体, 这些顺式异构体没有液晶性, 不能用于液晶显示。1, 3, 2-二氧硼杂环, 具有很大的极性, 合成过程中又不会出现异构体, 所以人们对这类化合物的应用开始了研究<sup>[6~8]</sup>。从目前的情况来看, 主要是合成了一些含酯键的三环体系的化合物, 这类化合物极性大, 但是由于酯键的共轭性差, 它们的向列相温度范围都比较窄, 熔点也比较高。在本文中, 我们合成了一类含 1, 3, 2-二氧硼杂环的二苯乙炔类液晶化合物, 通过引入炔键, 希望能得到具有低熔点, 向列相温度范围宽, 高的双折射率的液晶化合物。

### 2 实验部分

红外光谱用 PE983G 红外光谱仪测定, 液体采用液膜, 固体用溴化钾压片制样。核磁共振氢谱用 Varian FX-90Q (90MHz) 和 Bruker-300 (300MHz) 测定。<sup>1</sup>H NMR 以 TMS 为内标, 溶剂为 CDCl<sub>3</sub>。核磁共振氟谱用 Varian FX-90Q (56.4MHz) 测定。<sup>19</sup>F NMR 以 TFA 为外标, 溶剂为 CDCl<sub>3</sub>。MS 用 Finnigan-4021 质谱仪测定。

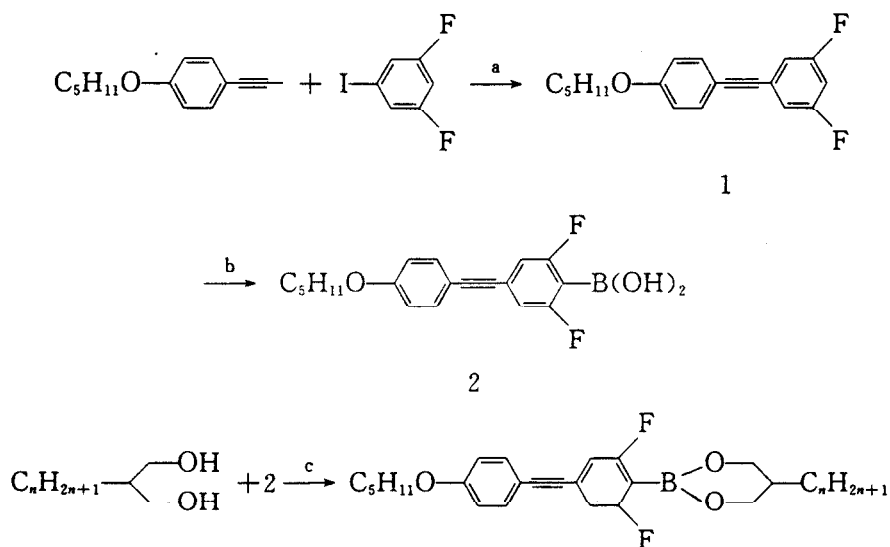
目标化合物的合成见 Scheme-1, 首先按文献方法<sup>[9]</sup>合成得到了对戊氧基苯乙炔, 然后在二价钡催化下与 3, 5-二氟碘苯偶联得到中间体 1。中间体 1 在低温下用丁基锂拔氢, 再加入硼酸三甲酯, 得到芳基硼酸(中间体 2)。芳基硼酸在对甲苯磺酸催化下与 2-

收稿日期: 2001-01-20; 修订日期: 2001-03-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(29974038)

烷基-1, 3-丙二醇缩合, 就得到了目标化合物 A。

Scheme-1 目标化合物的合成路线如下:



反应条件与试剂: a)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ; b)  $\text{BuLi}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ,  $\text{B}(\text{OMe})_3/\text{THF}$ ; c)  $\text{TsOH}$ , 丙酮, 回流。

以化合物 A ( $n = 3$ ) 为例, 其他化合物的合成方法与其相同。

### 2.1 3, 5-二氟-4'-戊氧基二苯乙炔(化合物 1)

在一干燥的 100mL 单口瓶中加入对戊氧基苯乙炔(5g, 0.0265mol), 3, 5-二氟碘苯(7g, 0.0292mol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1.5g),  $\text{CuI}$ (1.5g)和  $\text{Et}_3\text{N}$  40mL。在氮气保护下回流 24h, 过滤除去不溶固体, 滤液除去溶剂, 再用柱层析分离, 淋洗剂为石油醚/二氯甲烷 = 9 : 1, 得到白色固体 5.57g, 产率 70%。 $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , 90MHz):  $\delta_{\text{H}}$  0.91~1.86(m, 9H), 3.97(t, 2H,  $J = 6\text{Hz}$ ), 6.82~7.08(m, 4H), 7.44~7.54(m, 3H)。 $^{19}\text{F NMR}$ ( $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):  $\delta_{\text{F}}$  32.0(s, 2F)。MS ( $m/z$ ): 300( $\text{M}^+$ , 40.05), 230(100.0)。

### 2.2 4-(4'-戊氧基)苯乙炔基-2, 6-二氟苯基硼酸(化合物 2)

3, 5-二氟-4'-戊氧基二苯乙炔(4.8g, 0.016mol)溶于无水 THF(100mL)中, 氮气保护下以干冰-丙酮浴冷却至  $-78^\circ\text{C}$ , 慢慢滴加  $^n\text{BuLi}$ (1.6M, 11mL), 保温搅拌 2.5h, 滴加  $\text{B}(\text{OMe})_3$ (3.85mL)的无水 THF(10mL)溶液, 保温搅拌 30min, 自然升温过夜, 加入稀盐酸酸化, 搅拌 1h 后以乙醚萃取 2 次, 合并有机层, 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 减压除去溶剂, 得到无色固体(3.48g), 产率 60%。 $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3/\text{TMS}$ , 90MHz):  $\delta_{\text{H}}$  0.80(m, 3H), 1.27(m, 4H), 1.66(m, 2H), 3.90(t, 2H,  $J = 6\text{Hz}$ ), 6.79~6.93(m, 4H), 7.32~7.42(m, 2H)。 $^{19}\text{F NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3/\text{TFA}$ ):  $\delta_{\text{F}}$  26.7(s, 2F)。

### 2.3 化合物 A<sub>3</sub>( $n = 3$ )

在一干燥的 50mL 单口瓶中加入化合物 2(300mg, 0.538mmol),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$

(0.8mmol), 对甲苯磺酸(5mg), 丙酮(15mL), 然后回流1h, 停止加热, 冷却, 加入  $K_2CO_3$ (10mg), 搅拌5min, 减压除去溶剂, 柱层析分离, 淋洗剂为石油醚/二氯甲烷=9:1, 得到白色固体, 再用石油醚重结晶2次。化合物的数据如下:  $^1H$  NMR(300MHz;  $CDCl_3$ ; TMS):  $\delta_H$  0.91~0.97(m, 6H), 1.30~1.44(m, 10H), 2.17(m, 1H, 5-H), 3.81(dd, 2H,  $J=10.1$ 和 $10.1$ Hz, Ha), 3.96(t, 2H,  $J=6.6$ Hz,  $OCH_2$ ), 4.19(dd, 2H,  $J=11.0$ 和 $4.4$ Hz, He), 6.86(m, 2H), 6.95(m, 2H), 7.43(m, 2H);  $^{19}F$  NMR(60MHz;  $CDCl_3$ ; TFA):  $\delta_F$  25.7(m, 2F); MS  $m/z$  (rel. int.): 426( $M^+$ , 46.56), 356(100.0); 元素分析。  $C_{25}H_{29}F_2O_3B$ , 计算值: C, 70.44; H, 6.86%。分析值: C, 70.49; H, 6.76%。  $\sigma_{max}/cm^{-1}$ (KBr): 2 950, 2 867, 2 202, 1 682, 1 601, 1 508, 1 373, 1 255, 1 015, 815。

#### 2.4 化合物 $A_4$ ( $n=4$ )

$^1H$  NMR (300MHz;  $CDCl_3$ ; TMS):  $\delta_H$  0.90~0.96(m, 6H), 1.30~1.44(m, 12H), 2.17(m, 1H, 5-H), 3.81(dd, 2H,  $J=10.1$ 和 $10.1$ Hz, Ha), 3.96(t, 2H,  $J=6.6$ Hz,  $OCH_2$ ), 4.19(dd, 2H,  $J=11.0$ 和 $4.4$ Hz, He), 6.86(m, 2H), 6.95(m, 2H), 7.43(m, 2H);  $^{19}F$  NMR(60MHz;  $CDCl_3$ ; TFA):  $\delta_F$  25.7(m, 2F); MS  $m/z$  (rel. int.): 440( $M^+$ , 57.12), 370(100.0); 元素分析。  $C_{26}H_{31}F_2O_3B$ , 计算值: C, 70.92; H, 7.10%。分析值: C, 70.82; H, 6.97%。  $\sigma_{max}/cm^{-1}$ (KBr): 2 925, 2 871, 2 207, 1 601, 1 510, 1 401, 1 254, 1 152, 1 024, 839。

#### 2.5 化合物 $A_6$ ( $n=6$ )

$^1H$  NMR (300MHz;  $CDCl_3$ ; TMS):  $\delta_H$  0.87~0.96(m, 6H), 1.30~1.44(m, 16H), 2.17(m, 1H, 5-H), 3.81(dd, 2H,  $J=10.1$ 和 $10.1$ Hz, Ha), 3.96(t, 2H,  $J=6.6$ Hz,  $OCH_2$ ), 4.19(dd, 2H,  $J=11.0$ 和 $4.4$ Hz, He), 6.86(m, 2H), 6.95(m, 2H), 7.43(m, 2H);  $^{19}F$  NMR (60MHz;  $CDCl_3$ ; TFA):  $\delta_F$  25.7(m, 2F); MS  $m/z$  (rel. int.): 468( $M^+$ , 100.0), 398(57.19); 元素分析。  $C_{28}H_{35}F_2O_3B$ , 计算值: C, 71.80; H, 7.53%。分析值: C, 71.79; H, 7.42%。  $\sigma_{max}/cm^{-1}$ (KBr): 2 927, 2 854, 2 208, 1 601, 1 511, 1 401, 1 253, 1 154, 1 022, 834。

### 3 结果与讨论

目标分子的相变温度由 DSC(shimadzu DSC-50, 升温速度为 $5^\circ C/min$ , 降温为 $-5^\circ C/min$ )测定。其相态由带有热台的偏光显微镜(Olympus PM-6)观察后, 与文献[10, 11]比较得出。测定的相变温度结果见表1。

化合物 A 只呈现向列相, 而且向列相的温度范围在 $40^\circ C$ 以上, 是一类具有实用价值的液晶材料。化合物 A 的相变性质与末端烷基链长度的关系见图1。从图中我们可以看出, 杂环一侧的末端烷基链长度的变化对向列相的温度范围影响很小, 但熔

表1 化合物 A 的相变温度

Tab.1 Transition temperatures of compounds A

化合物	$n$	$T_{Cr-N}/^\circ C$	$T_{N-1}/^\circ C$
	3	78.8	121.2
A	4	62.1	111.0
	6	66.0	116.8

点和清亮点的变化却没有规律, 或许随着碳链的增长, 会出现一定的规律性。长碳链化合物我们正在合成中。

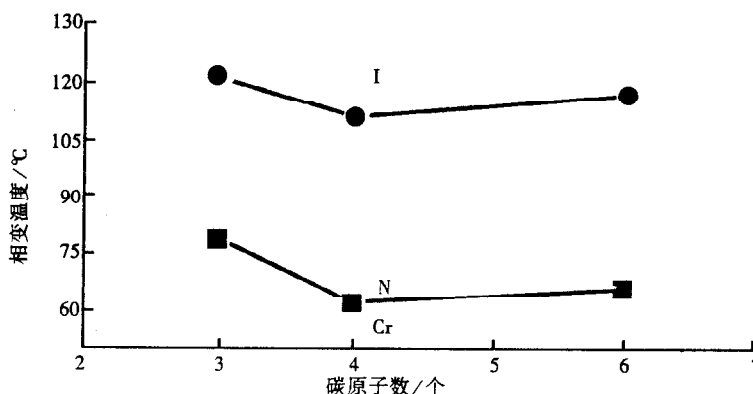


图1 化合物 A 碳链长度与相变温度的关系

Fig. 1 The relationship between the number of the carbon atoms in the alkoxy chain and the transition temperatures of the series A

#### 参 考 文 献:

- [1] Haramoto, Yuichiro Kamogawa Hiroyoshi. A new group of liquid crystal materials with sulfur atoms incorporated in the principal structure [J]. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983 (2):75-76.
- [2] Haramoto Y, Kamogawa H. 2-(p-cyanophenyl)-5-alkyl-1,3-oxathianes in liquid crystal mixture [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985,131(3-4):201-207.
- [3] Haramoto Y, Yin M, Matukawa Y. A new ionic liquid crystal compound with viologen group in the principal structure [J]. *Liq. Cryst.*, 1995, 19(3):319-320.
- [4] Haramoto Yuichiro, Nanasawa Masato. New side chain liquid crystalline polysiloxanes containing 1,3-dithiane or 1,3-dioxane rings as mesogenic side groups [J]. *Liq. Cryst.*, 1997, 23(2): 263-267.
- [5] Bezborodov V S, Dabrowski R, Dziaduszek J. The synthesis and properties of some mesomorphic cyclohexene derivatives [J]. *Liq. Cryst.*, 1997, 23(1):69-75.
- [6] Dabrowski R, Bezborodov V S, Lapanik V J. Mesomorphic properties of phenyl 4-(5-alkyl-1,3,2-dioxaborin-2-yl)benzoates [J]. *Liq. Cryst.*, 1995, 18(2):213-218.
- [7] Reiffenrath Volker, Hittich Reinhard, Plach Herbert. Dioxaborinane derivatives, their use in liquid crystal media, the media, and electrooptical displays using the media [P]. *Ger. Offen.*, DE 4014488 A1, 1991.
- [8] Ooiwa Masaki, Inoe Kanji (Seimi Chem Kk, Japan). Preparation of 1,3,2-dioxaborinane derivatives, liquid-crystal compositions containing them, and liquid-crystal display devices [P]. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05148259 A2*, 1993, 06, 15.
- [9] Yang Yonggang, Chen Baoquan, Wen Jianxun. Synthesis and mesomorphic properties of semi-perfluorinated chain liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 1999, 26(6):893-896.
- [10] Demus D, Richter L. *Textures of Liquid Crystals* [M]. New York, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- [11] Cray C W, Goodby J W. *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures* [M]. Philadelphia: Heyden & Son Inc., 1984.

## Synthesis and Mesomorphic Properties of Tolane-type Liquid Crystals Containing a 1,3,2-Dioxaborinane Ring

LI Heng-feng, LIU Ke-gang, WANG Kan, WEN Jian-xun

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

### Abstract

A series of tolane-type liquid crystals containing a 1,3,2-dioxaborinane ring were synthesized. Their phase transition temperatures were measured and confirmed by a polarization microscope and a DSC, respectively. All of them exhibit a nematic phase sequence only.

**Key words:** liquid crystals; 1,3,2-dioxaborinane; mesomorphic properties

作者简介: 李衡峰(1972—), 男, 湖南茶陵人, 1995年毕业于湘潭大学化学系, 同年考入中国科学院上海有机化学研究所, 从师闻建勋教授, 主要从事新型含氟液晶化合物的合成和性质的研究, 现赴美国作博士后研究。

---

## 液晶网络结构控制及其全息材料性能

日本熊本大学的中嶋洋平等研究人员通过将单丙烯酸盐性和双丙烯酸盐性液晶单体及偶氮苯分子的混合液晶在向列相温度下按单轴取向状态聚合, 制作成光响应液晶网络结构, 并研究了其光开关行为, 基于双折射发生变化的开关响应及下降时间为数微秒到几百微秒, 寻求原因, 发现在光开关过程中出现很强的架桥密度效应。架桥在一定程度上抑制了分子运动幅度, 使开关速度加快。此外, 将成分相同的混合液晶做成两样品, 一是在向列相状态下进行取向处理, 同时进行光聚合; 二是处于摩擦处理过的玻璃基板间, 使其平行取向, 然后光聚合。所获得的网络结构进行 X 光衍射时, 发现两样品中都存在近晶相峰, 此峰与未经取向处理的聚合效率比, 峰高显著增大。由此说明, 控制起始分子取向性的环境中聚合, 可制作近晶相为主的网状结构。

雨竹 编译