

• 研究论文 •

半氟烃链苯并菲盘状液晶的合成及其介晶性

陈红梅 赵可清* 胡平 汪必琴

(四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066)

摘要 全氟烃链的憎氟效应(fluorophobic effect)可有效地促使棒状分子形成近晶相, 并稳定液晶相. 为进一步探讨氟效应对盘状分子介晶性的影响, 合成了一系列全氟酯链的苯并菲化合物 $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$ (**a**), 以及另一系列相对应的不含氟化合物 $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_8H_{17})$ (**b**), $n=4\sim 9$. DSC 检测和偏光显微镜观察显示两类化合物都为柱状相热致型液晶. 化合物 **a** 与相对应的化合物 **b** 比较, 其熔点和清亮点上升, 柱状相的热稳定性增强.

关键词 苯并菲; 盘状液晶; 全氟烃链; 柱状相

Synthesis and Mesomorphism of Semi-fluorinated Chain Contained Triphenylene Discotic Liquid Crystals

CHEN, Hong-Mei ZHAO, Ke-Qing* HU, Ping WANG, Bi-Qin

(College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

Abstract The fluorophobic effect of highly fluorinated alkyl terminal chain of rod-like molecule can efficiently promote the formation of smectic phase and improve the stability of mesophase. In order to investigate the influence of semi-fluorinated chain on mesomorphism of discotic molecules, a series of new triphenylene derivatives $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$ with a semi-fluorinated chain, and their hydrocarbon analogues, $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_8H_{17})$, $n=4\sim 9$, were synthesized. Studies of DSC and POM texture observations revealed that these triphenylene derivatives showed enantiotropic hexagonal columnar mesophases. Compared with the hydrocarbon ester chain, the semi-fluorinated ester chain increased the melting points and clearing points, and stabilized the columnar mesophase of triphenylene discogens.

Keywords triphenylene; discotic liquid crystal; perfluorinated chain; columnar mesophase

盘状液晶分子可通过分子自组装形成柱状相, 从而具有沿柱取向的电子云的交叠和一维的、较高的电荷和能量传输性能. 分子自组装形成的柱可作为分子导线. 目前研究发现, 沿着柱方向的电荷迁移率可高达 $0.71 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[1]}$. 盘状液晶的这种性质使它成为一种新型的有机半导体材料, 并得到实际应用, 比如: 一维导体、光导元件、发光二极管、太阳能电池、场效应晶体管以及气敏元件^[2]. 因此, 目前有关苯并菲盘状液晶的大多数研究, 都在试图通过分子设计来增加分子沿柱轴的有序堆积, 以得到稳定的柱状相, 从而提高柱状相中电荷

的流动性^[3]. 常用的方法有利用分子间氢键或引入氟代烃链并利用憎氟效应(fluorophobic effect)来固定分子的柱状堆积. 本实验小组已经对利用酰胺基团形成分子间氢键来固定柱状堆积的研究作过报道^[4], 而本文则试图探讨半氟烃链对柱状相稳定性的影响.

苯环上取代的氟原子与其他取代基相比, 体积上较接近氢原子. 同时氟原子有较高的电负性, 能使含氟液晶仍有一定的偶极距. 此外, 含氟液晶材料具有粘度较低、响应速度快、电阻较大、有合适的介电常数等优点, 因而实用液晶材料芳环常含氟原子. 近来人们对含氟烃

* E-mail: kqzhao@sicnu.edu.cn; Tel./Fax: 028-84764743.

Received September 13, 2006; revised January 10, 2007; accepted March 10, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 50473062, 50673069)和四川省青年基金(No. 04ZQ026-044)资助项目.

链液晶的研究主要集中在棒状分子^[5], 而对盘状分子的研究较少. 曾经有报道能形成柱状相的含氟液晶^[6], 这些液晶分子形状为楔形或棒状, 只是分子能自组装形成柱状相. 目前真正关于盘状含氟液晶的报道只有几例. 最早是 Dahn 等^[7]报道的两例苯并菲盘状液晶. 其中一例含一条含氟链和五条戊氧基链, 含氟链为半含氟酯链的化合物清亮点低, 液晶相范围小; 含氟链为半含氟长烷氧链的化合物没有液晶性. 另一种是含六条相同链, 每条链都是由烷氧基和含氟酯基相连组成, 化合物液晶相范围变很宽, 熔点低, 清亮点高, 甚至达到分解温度 (215 °C). 后来 Alameddine 等^[8]又报道了一系列刚性核为六苯并薹的盘状液晶, 通过改变周围六条相同链中的氟取代数量, 研究发现 CF_2/CH_2 比率影响分子刚性和相转变行为, 当 CF_2/CH_2 比率高时分子刚性强, 相转变温度也升高. 最近日本学者 Shimizu 等^[9]又详细报道了一系列六条相同侧链都是含氟烷氧基的苯并菲类盘状液晶, 这类化合物都为柱状相(Col_h), 氟原子的引入增加了柱状相的稳定性, 同时熔点比不含氟同类物高, 随着含氟亚甲基链的增长, 柱状相有序性增加.

从以上可以看出, 目前对盘状含氟液晶特别是以含氟酯基直接与苯并菲相连的一类, 成系列的研究还没有报道. 因此本文合成了 **a** 系列有一个侧链是含全氟酯基的苯并菲盘状液晶 [2-(2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorononanoxy)-3,6,7,10,11-pentaalkoxytriphenylene], 以及相对应的 **b** 系列的化合物 (2-nonanoxy-3,6,7,10,11-pentaalkoxytriphenylene). 希望通过含氟与不含氟物质液晶性的比较, 讨论氟取代对化合物介晶性的影响; 以及通过改变烷氧链的长度 ($n=4\sim 9$), 讨论氟效应随着烷氧链长度变化对介晶性的影响. 希望本文提供的关于液晶分

子结构与介晶性关系的信息能为设计合成新型、高性能、有实用价值的盘状液晶光电材料打下一定基础. 苯并菲含氟化合物合成路线如图式 1 所示.

1 实验部分

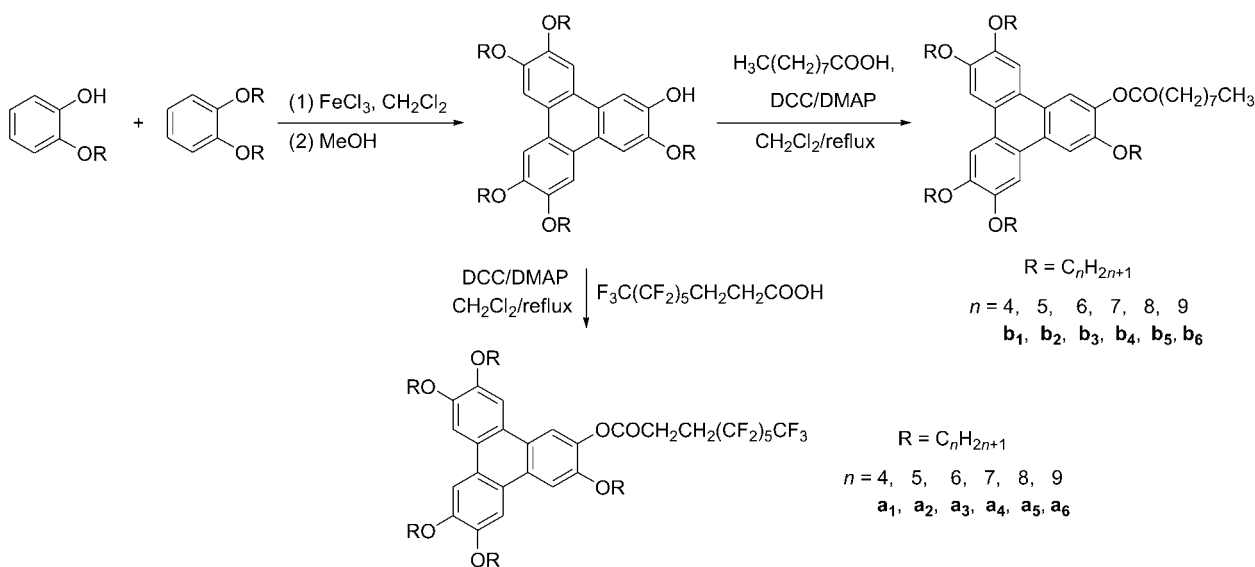
核磁共振氢谱 (^1H NMR) 由 Bruker-Avance-600 (600 MHz) 测定, TMS 为内标, 溶剂为 CDCl_3 . 元素分析由意大利 Carlo Erba 1106 元素分析仪测定. 化合物的 DSC 数据由美国 TA 公司的 DSC Q-100 测定, 氮气气氛, 升降温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$, 最低温度能降到 $-50\text{ }^\circ\text{C}$. 物质织构图通过 XP-201 热台偏光显微镜观测, XP-201 热台, XPR-201 温控仪.

实验中所用溶剂和药品都为商业化产品, 除有特别说明外, 都未做进一步处理而直接使用. 本实验小组曾根据文献资料制备 Co(III)/Zn 催化剂^[10], 合成了所需含氟壬酸^[11,12]. 本文使用的部分含氟壬酸 (2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorononanoic acid) 为英国 Fluorochem 公司产品, 正壬酸 (nonanoic acid) 为上海化学试剂公司产品. 中间体 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_5(\text{OH})$ (2-hydroxy-3,6,7,10,11-pentaalkoxytriphenylene) 参照文献^[13]所述方法合成.

1.1 目标产物 \mathbf{a}_n 的合成

1.1.1 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3,6,7,10,11-五丁氧基苯并菲 (2-(2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorononanoxy)-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylene) (\mathbf{a}_1) 的合成

在圆底烧瓶中加入 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_4\text{H}_9)_5(\text{OH})$ 80 mg (0.132 mmol), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 62 mg (0.159 mmol), DCC 82 mg (0.396 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5



图式 1 苯并菲化合物 \mathbf{a}_n 和 \mathbf{b}_n 的合成

Scheme 1 Synthesis of triphenylene compounds \mathbf{a}_n and \mathbf{b}_n

mL, 加热回流反应 72 h. 其间利用薄层色谱法跟踪检测反应情况[展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 9$; 产物 $R_f = 0.5$, 反应物 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_4\text{H}_9)_5(\text{OH})$ 的 $R_f = 0.25$]. 反应停止后蒸干溶剂得黄色粘状物, 通过柱层析方法分离提纯物质[200~300 目硅胶, 洗脱剂: $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 9$]. 分离出的产物用甲醇和乙醇重结晶得白色固体, 真空干燥后得最终产物 79 mg, 产率 51%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 600 MHz) δ : 1.01~1.06 (m, 15H), 1.53~1.63 (m, 10H), 1.84~1.87 (m, 2H), 1.90~1.95 (m, 8H), 2.65~2.68 (m, 2H), 3.01 (t, $J = 7.92$ Hz, 2H), 4.20~4.26 (m, 10H), 7.77 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 5.70$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 6.18$ Hz, 2H), 8.07 (s, 1H).

1.1.2 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3,6,7,10,11-五戊氧基苯并菲(2-(2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorononanoxyloxy)-3,6,7,10,11-pentapentyloxytriphenylene) (**a**₂)的合成

$\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_5\text{H}_{11})_5(\text{OH})$ 70 mg (0.104 mmol), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 49 mg (0.125 mmol), DCC 64 mg (0.312 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 69 mg, 产率 53%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 600 MHz) δ : 0.95~0.99 (m, 15H), 1.40~1.60 (m, 20H), 1.85~1.92 (m, 2H), 1.92~1.98 (m, 8H), 2.64~2.71 (m, 2H), 3.01 (t, $J = 8.01$ Hz, 2H), 4.20~4.25 (m, 10H), 7.76 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 5.34$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 6.84$ Hz, 2H), 8.07 (s, 1H).

1.1.3 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3,6,7,10,11-五己氧基苯并菲(2-(2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorononanoxyloxy)-3,6,7,10,11-pentahexyloxytriphenylene) (**a**₃)的合成

$\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5(\text{OH})$ 90 mg (0.121 mmol), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 57 mg (0.145 mmol), DCC 75 mg (0.363 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 81 mg, 产率 48%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 600 MHz) δ : 0.91~0.94 (m, 15H), 1.38~1.58 (m, 30H), 1.85~1.88 (m, 2H), 1.91~1.96 (m, 8H), 2.63~2.71 (m, 2H), 3.01 (t, $J = 8.04$ Hz, 2H), 4.20~4.25 (m, 10H), 7.77 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 5.40$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 6.12$ Hz, 2H), 8.07 (s, 1H).

1.1.4 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3,6,7,10,11-五庚氧基苯并菲(2-(2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorononanoxyloxy)-3,6,7,10,11-pentaheptyloxytriphenylene) (**a**₄)的合成

$\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_7\text{H}_{15})_5(\text{OH})$ 90 mg (0.111 mmol), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 52 mg (0.133 mmol), DCC 69 mg (0.333 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 82 mg, 产率 49%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 600 MHz) δ : 0.89~0.92 (m, 15H), 1.32~1.36 (m, 20H), 1.38~1.43 (m, 10H), 1.48~1.51 (m, 2H), 1.54~1.60 (m, 8H), 1.85~

1.88 (m, 2H), 1.91~1.97 (m, 8H), 2.65~2.68 (m, 2H), 3.01 (t, $J = 7.98$ Hz, 2H), 4.19~4.25 (m, 10H), 7.77 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 5.40$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 6.24$ Hz, 2H), 8.07 (s, 1H).

1.1.5 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3,6,7,10,11-五辛氧基苯并菲(2-(2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorononanoxyloxy)-3,6,7,10,11-pentaoxyloxytriphenylene) (**a**₅)的合成

$\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_8\text{H}_{17})_5(\text{OH})$ 50 mg (0.057 mmol), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 27 mg (0.068 mmol), DCC 36 mg (0.171 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 44 mg, 产率 52%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 600 MHz) δ : 0.88~0.91 (m, 15H), 1.26~1.36 (m, 30H), 1.39~1.44 (m, 10H), 1.48~1.51 (m, 2H), 1.53~1.58 (m, 8H), 1.84~1.89 (m, 2H), 1.91~1.97 (m, 8H), 2.64~2.68 (m, 2H), 3.01 (t, $J = 7.98$ Hz, 2H), 4.19~4.25 (m, 10H), 7.77 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 5.28$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 6.06$ Hz, 2H), 8.07 (s, 1H).

1.1.6 2-(2,2,3,3-四氢全氟壬酰氧基)-3,6,7,10,11-五壬氧基苯并菲(2-(2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorononanoxyloxy)-3,6,7,10,11-pentanonyloxytriphenylene) (**a**₆)的合成

$\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_9\text{H}_{19})_5(\text{OH})$ 26 mg (0.027 mmol), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 13 mg (0.033 mmol), DCC 17 mg (0.082 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 19 mg, 产率 53%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 600 MHz) δ : 0.87~0.90 (m, 15H), 1.26~1.34 (m, 40H), 1.40~1.43 (m, 10H), 1.48~1.51 (m, 2H), 1.54~1.60 (m, 8H), 1.85~1.87 (m, 2H), 1.91~1.95 (m, 8H), 2.65~2.68 (m, 2H), 3.01 (t, $J = 7.98$ Hz, 2H), 4.19~4.25 (m, 10H), 7.77 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 5.28$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 6.06$ Hz, 2H), 8.07 (s, 1H).

1.2 目标产物 **b**_{*n*} 的合成

1.2.1 2-壬酰氧基-3,6,7,10,11-五丁氧基苯并菲(2-nonanoxyloxy-3,6,7,10,11-pentabutyloxytriphenylene) (**b**₁)的合成

在圆底烧瓶中加入 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_4\text{H}_9)_5(\text{OH})$ 100 mg (0.166 mmol), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 37 mg (0.232 mmol), DCC 102 mg (0.498 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL, 加热回流反应 24 h. 其间利用薄层色谱法跟踪检测反应情况[展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 8$; 产物 $R_f = 0.5$, 反应物 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_4\text{H}_9)_5(\text{OH})$ 的 $R_f = 0.25$]. 反应停止, 蒸干溶剂得黄色固体, 通过柱层析方法分离提纯物质[200~300 目硅胶, 洗脱剂: $V(\text{乙酸乙酯}) : V(\text{石油醚}) = 1 : 8$]. 分离出的产物用乙醇重结晶得灰色粘状物, 真空干燥后得最终产物 87 mg, 产率 70%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 600 MHz) δ : 0.90 (t, $J = 6.90$ Hz, 3H),

1.01~1.06 (m, 15H), 1.26~1.64 (m, 20H), 1.81~1.96 (m, 12H), 2.66~2.68 (t, $J=7.59$ Hz, 2H), 4.20~4.26 (m, 10H), 7.78 (s, 1H), 7.81 (d, $J=6.00$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 8.05 (s, 1H). Anal. calcd for $C_{47}H_{68}O_7$: C 75.87, H 9.21; found C 75.83, H 9.10.

1.2.2 2-壬酰氧基-3,6,7,10,11-五戊氧基苯并菲(2-nonyloxy-3,6,7,10,11-pentapentyloxytriphenylene) (**b**₂)的合成

$C_{18}H_6(OC_5H_{11})_5(OH)$ 100 mg (0.148 mmol), $CH_3(CH_2)_7COOH$ 33 mg (0.208 mmol), DCC 92 mg (0.444 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 91 mg, 产率 76%. 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.90 (t, $J=6.84$ Hz, 3H), 0.96~0.99 (m, 15H), 1.29~1.59 (m, 30H), 1.82~1.95 (m, 12H), 2.66 (t, $J=7.62$ Hz, 2H), 4.20~4.25 (m, 10H), 7.78 (s, 1H), 7.81 (d, $J=6.18$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 8.05 (s, 1H). Anal. calcd for $C_{52}H_{78}O_7$: C 76.62, H 9.64; found C 76.44, H 9.32.

1.2.3 2-壬酰氧基-3,6,7,10,11-五己氧基苯并菲(2-nonyloxy-3,6,7,10,11-pentahexyloxytriphenylene) (**b**₃)的合成

$C_{18}H_6(OC_6H_{13})_5(OH)$ 90 mg (0.121 mmol), $CH_3(CH_2)_7COOH$ 27 mg (0.169 mmol), DCC 75 mg (0.363 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 80 mg, 产率 75%. 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.89~0.98 (m, 18H), 1.31~1.60 (m, 40H), 1.81~1.97 (m, 12H), 2.66 (t, $J=7.56$ Hz, 2H), 4.20~4.25 (m, 10H), 7.78 (s, 1H), 7.81 (d, $J=5.94$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 8.05 (s, 1H). Anal. calcd for $C_{57}H_{88}O_7$: C 77.33, H 10.02; found C 77.43, H 9.76.

1.2.4 2-壬酰氧基-3,6,7,10,11-五庚氧基苯并菲(2-nonyloxy-3,6,7,10,11-pentaheptyloxytriphenylene) (**b**₄)的合成

$C_{18}H_6(OC_7H_{15})_5(OH)$ 90 mg (0.111 mmol), $CH_3(CH_2)_7COOH$ 25 mg (0.155 mmol), DCC 69 mg (0.333 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 79 mg, 产率 75%. 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.89~0.92 (m, 18H), 1.32~1.60 (m, 50H), 1.82~1.95 (m, 12H), 2.66 (t, $J=7.62$ Hz, 2H), 4.20~4.25 (m, 10H), 7.78 (s, 1H), 7.81 (d, $J=5.88$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 8.05 (s, 1H). Anal. calcd for $C_{62}H_{98}O_7$: C 77.94, H 10.34; found C 77.72, H 10.20.

1.2.5 2-壬酰氧基-3,6,7,10,11-五辛氧基苯并菲(2-nonyloxy-3,6,7,10,11-pentaoctyloxytriphenylene) (**b**₅)的合成

$C_{18}H_6(OC_8H_{17})_5(OH)$ 100 mg (0.113 mmol), CH_3-

$(CH_2)_7COOH$ 25 mg (0.158 mmol), DCC 70 mg (0.339 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 92 mg, 产率 80%. 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.89~0.90 (m, 18H), 1.32~1.60 (m, 60H), 1.82~1.97 (m, 12H), 2.66 (t, $J=7.86$ Hz, 2H), 4.19~4.24 (m, 10H), 7.77 (s, 1H), 7.81 (d, $J=5.88$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 8.05 (s, 1H). Anal. calcd for $C_{67}H_{108}O_7$: C 78.47, H 10.61; found C 78.06, H 10.42.

1.2.6 2-壬酰氧基-3,6,7,10,11-五壬氧基苯并菲(2-nonyloxy-3,6,7,10,11-pentanonyloxytriphenylene) (**b**₆)的合成

$C_{18}H_6(OC_9H_{19})_5(OH)$ 100 mg (0.108 mmol), $CH_3(CH_2)_7COOH$ 23 mg (0.140 mmol), DCC 67 mg (0.324 mmol), 催化剂量 DMAP, CH_2Cl_2 5 mL. 最终产物 98 mg, 产率 83%. 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.88~0.91 (m, 18H), 1.29~1.60 (m, 70H), 1.82~1.97 (m, 12H), 2.66 (t, $J=7.62$ Hz, 2H), 4.19~4.24 (m, 10H), 7.78 (s, 1H), 7.82 (d, $J=5.94$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 8.05 (s, 1H). Anal. calcd for $C_{72}H_{118}O_7$: C 78.92, H 10.85; found C 78.89, H 10.51.

2 结果与讨论

2.1 中间体的合成

中间体 $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OH)$ (2-hydroxy-3,6,7,10,11-pentaalkoxytriphenylene) 参照文献[13]所述方法合成. 首先用邻苯二酚与相应的溴代烷, 分别生成邻烷氧基苯酚和邻二烷氧基苯. 邻烷氧基苯酚和邻二烷氧基苯以 3:2 的物质的量比投入, 以 CH_2Cl_2 为溶剂, 在 $FeCl_3$ 作用下生成以 $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_6$ 和 $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OH)$ 为主的产物, 通过柱层析方法可以将这两种化合物分离, 得到纯的 $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OH)$ ($n=4\sim9$), 产率在 3.0%~7.4% 之间.

上述合成含一个羟基的苯并菲中间体的方法比一般文献中所使用的联苯法^[14]步骤更简单, 操作方便, 减少了工作量. 邻烷氧基苯酚和邻二烷氧基苯投入的物质的量比为 3:2, 是在本实验小组经过多次尝试后找到的较理想值. $FeCl_3$ 的投入量按被氧化物 3 倍的量计算比较理想. 反应时间随着烷氧基碳链的增加而减少, 从 1 h 减到 0.5 h.

目标化合物合成过程中, 化合物 **a**_n 的反应时间比 **b**_n 长, 且产率也明显比化合物 **b**_n 的低, 这主要是受到氟效应的影响, 含氟酯基受到苯并菲盘上其他 5 个烷氧链的憎氟作用 (fluorophobic interaction), 不易连接在盘上, 所以反应耗时长而产率也不高.

在进行化合物测试时, 含氟的 \mathbf{a}_n 系列化合物没有进行元素分析, 原因是本地元素分析仪不能测定高含氟化合物. \mathbf{b}_n 系列化合物都进行了元素分析, 测试结果与计算结果相符. 以上两个系列化合物的高分辨核磁共振谱显示, 化合物有较高的纯度.

2.2 化合物表征

本文所合成的化合物 \mathbf{a}_n ($n=4\sim 9$) 通过 ^1H NMR 测定在 δ 0.87~0.99 范围内为一个多重峰, 是 5 个烷氧基末端碳上氢($\text{OC}_{n-1}\text{H}_{2n-2}\text{CH}_3$)的特征峰; δ 1.84~1.98 范围为烷氧基上氢($\text{OCH}_2\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-4}\text{CH}_3$)特征峰; δ 4.19~4.25 范围有一个多重峰, 是 5 个烷氧基链上与氧相邻的碳上氢(OCH_2)的特征峰. δ 2.64~2.71 为含氟酯链上邻近氟的氢($\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$)的一个多重峰; δ 3.01 处为含氟酯链上邻近酯基的氢($\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$)的一个三重峰. 苯并菲盘上的 6 个氢的特征峰分别为: δ 7.77 左右为一单峰, 1H; δ 7.82 为一个二重峰, 2H; δ 7.86 为一个二重峰, 2H; δ 8.05 处为一个单峰, 1H.

化合物 \mathbf{b}_n ($n=4\sim 9$) 通过 ^1H NMR 测定在 δ 0.89~0.106 范围内为 6 条链末端碳上氢(CH_3)的特征峰. δ 4.20~4.26 为 5 个烷氧基邻近氧的氢(OCH_2)的一个多重峰. δ 1.81~1.97 范围为酯基上中间 6 个碳上 12 个氢($\text{OOCCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$)的多重峰; δ 2.66 处为邻近酯基的氢($\text{OOCCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$)的一个三重峰. 苯并菲盘上的 6 个氢的特征峰分别为: δ 7.78 左右有一单峰, 1H; δ 7.81

为一个二重峰, 2H; δ 7.85 为一个单重峰, 2H; δ 8.05 处为一个单峰, 1H.

2.3 化合物介晶性研究

化合物 \mathbf{a}_n 和 \mathbf{b}_n 的相转变温度、焓变值分别列于表 1, 2 中, DSC 合图如图 1 所示, 相转变温度趋势如图 2 所示, 焓变趋势如图 3 所示.

图 1 是化合物的 DSC 曲线图, 结合表 1 中列出的相态间焓变值, 可以确定化合物 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 有三个液晶态, 而其它化合物都只有一个液晶态. 通过偏光显微镜(POM)观察织构, 初步确定化合物 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 为 Col, $\mathbf{a}_3\sim\mathbf{a}_6$ 和 $\mathbf{b}_1\sim\mathbf{b}_6$ 都为六方柱状相(Col_h), 如图 2 所示. 把化合物 \mathbf{a}_1 ($n=4$) 加热到清亮点后降温, 从 POM 中能观察到在 145 $^\circ\text{C}$ 有一明显的相变, 物质的偏光性发生变化, 但变化前后的织构图很相似; 当继续降温到常温, 又观察到另一种织构, 如图 2(c) 所示. DSC 测试显示这三个液晶态间的焓变值都非常小(分别是 1.38 和 0.68 kJ/mol), 又由于织构变化不大, 因此推断是 Col 相间的转变, 分别记为 Col_1 , Col_2 和 Col_3 , 化合物 \mathbf{a}_2 同 \mathbf{a}_1 情况相似, 具体相态还有待以后做 X 射线衍射进一步判断.

从图 3 中可以清楚看到, 化合物含氟后熔点和清亮点明显比不含氟化合物高, 整个液晶相范围在一个更高的温度区间内, 液晶相的稳定性增强. 这是因为含氟烷氧基链比碳氢链刚性更强, 增强了整个分子的刚性; 半氟链与分子其他部分的烷链和芳核的相容性差(incompa-

表 1 化合物 $\mathbf{a}_1\sim\mathbf{a}_6$ 的介晶性

Table 1 Liquid crystalline properties of compounds $\mathbf{a}_1\sim\mathbf{a}_6$ $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_5(\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13})$

Compound	n	Mesomorphas, transition temperature and enthalpy change						
		heating/ $^\circ\text{C}$ (ΔH , kJ/mol)			cooling/ $^\circ\text{C}$ (ΔH , kJ/mol)			
\mathbf{a}_1	4	Col ₃ 102 (2.19)	Col ₂ 146 (1.14)	Col ₁ 156 (4.45)	I 155 (4.67)	Col ₁ 145 (1.38)	Col ₂ 90.6 (0.68)	Col ₃
\mathbf{a}_2	5	Col ₃ 40.4 (1.05)	Col ₂ 72.9 (0.72)	Col ₁ 166 (6.46)	I 166 (6.46)	Col ₁ 69.5 (0.56)	Col ₂ 31.2 (1.22)	Col ₃
\mathbf{a}_3	6	Cry 39.4 (21.5)	Col _h 167 (7.22)	I 169 (8.26)	Col _h -0.45 (16.2)	Cry		
\mathbf{a}_4	7	Cry 34.3 (23.7)	Col _h 178 (8.47)	I 178 (8.31)	Col _h 0.62 (17.2)	Cry		
\mathbf{a}_5	8	Cry 40.1 (32.4)	Col _h 178 (9.63)	I 178 (9.20)	Col _h 8.74 (26.7)	Cry		
\mathbf{a}_6	9	Cry 38.3 (34.7)	Col _h 176 (9.86)	I 176 (9.64)	Col _h 9.95 (32.2)	Cry		

Cry: crystal state; Col: discotic columnar phase; I: isotropic liquid.

表 2 化合物 $\mathbf{b}_1\sim\mathbf{b}_6$ 的介晶性

Table 2 Liquid crystalline properties of compounds $\mathbf{b}_1\sim\mathbf{b}_6$ $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_5(\text{OCOC}_8\text{H}_{17})$

Compound	n	Mesomorphas, transition temperature and enthalpy change				
		heating/ $^\circ\text{C}$ (ΔH , kJ/mol)		cooling/ $^\circ\text{C}$ (ΔH , kJ/mol)		
\mathbf{b}_1	4	Col _h 126 (8.14)	I 126 (8.31)	Col _h		
\mathbf{b}_2	5	Col _h 139 (10.3)	I 139 (10.0)	Col _h		
\mathbf{b}_3	6	Col _h 137 (10.1)	I 136 (9.95)	Col _h		
\mathbf{b}_4	7	Cry 6.90(20.1)	Col _h 141 (10.2)	I 141 (10.2)	Col _h	
\mathbf{b}_5	8	Cry 23.2 (24.6)	Col _h 138 (9.44)	I 138 (9.36)	Col _h -18.9 (16.4)	Cry
\mathbf{b}_6	9	Cry 13.6 (25.5)	Col _h 141 (9.58)	I 141 (9.76)	Col _h -22.6 (15.1)	Cry

Cry: crystal state; Col: discotic columnar phase; I: isotropic liquid.

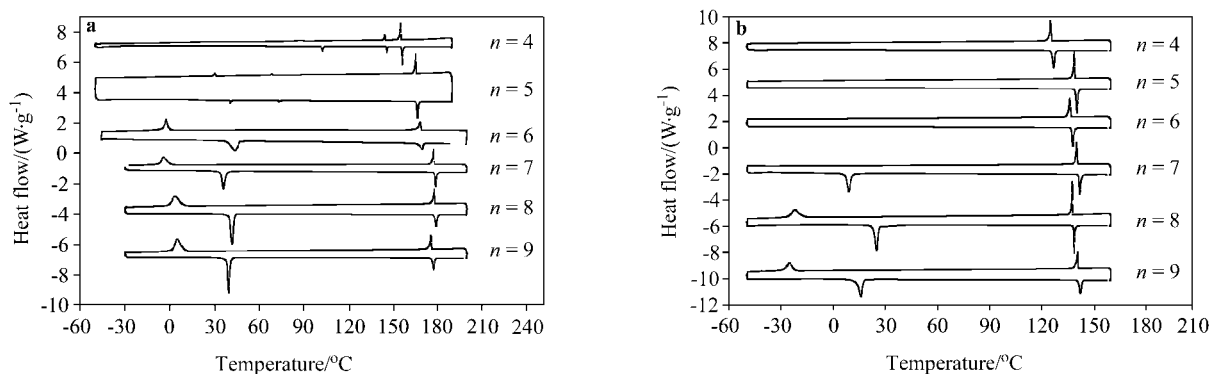


图1 化合物 a 和 b 的 DSC 合图

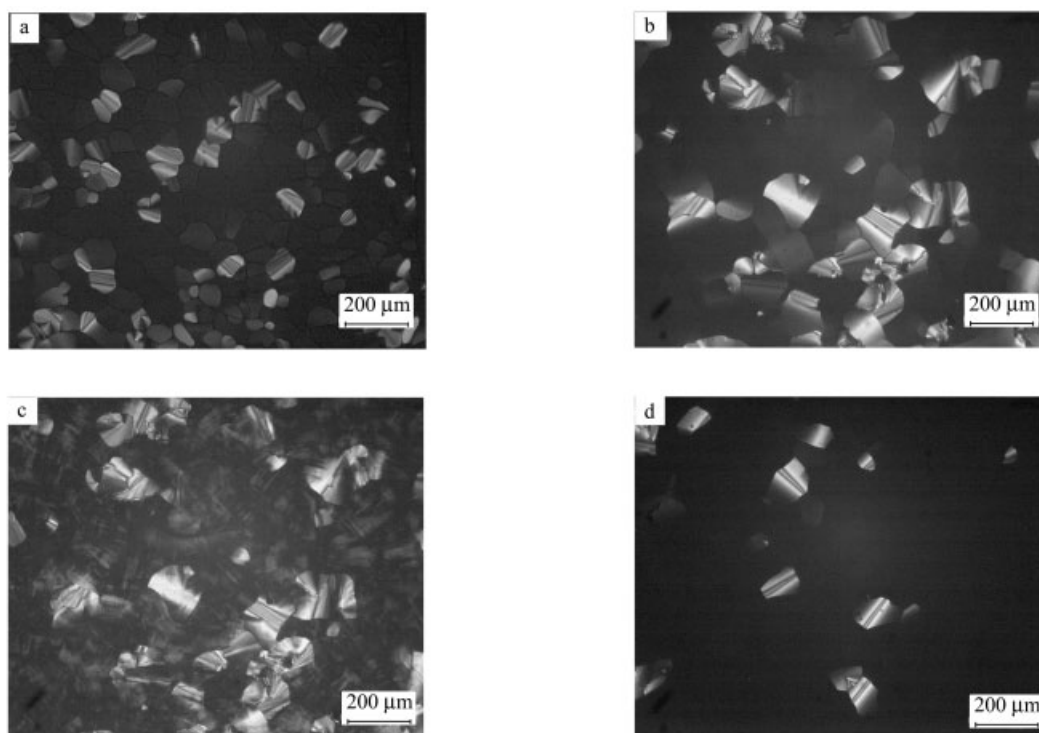
Figure 1 DSC trace of compounds a $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$ and b $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_8H_{17})$ 

图2 偏光显微织构图

(a) b_1 $C_{18}H_6(OC_4H_9)_5(OCOC_8H_{17})$, 89 °C, 典型的柱状相; (b) a_1 $C_{18}H_6(OC_4H_9)_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$, 150 °C, Col₁ 相, 从各项同性液体降温得到; (c) a_1 $C_{18}H_6(OC_4H_9)_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$, 73 °C, Col₃ 相; (d) a_6 $C_{18}H_6(OC_9H_{19})_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$, 80 °C, Col_h 相, 从各项同性液体降温得到

Figure 2 Optical textures of (a) b_1 $C_{18}H_6(OC_4H_9)_5(OCOC_8H_{17})$, 89 °C, typical columnar mesophase; (b) a_1 $C_{18}H_6(OC_4H_9)_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$, 150 °C, the Col₁ phase, cooling from isotropic phase; (c) a_1 $C_{18}H_6(OC_4H_9)_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$, 73 °C, Col₃ phase; (d) a_6 $C_{18}H_6(OC_9H_{19})_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$, 80 °C, Col_h phase, cooling from isotropic phase

tibility); 二者使化合物熔点、清亮点升高, 液晶相变宽.

化合物 b 的清亮点随着烷氧链增长而渐增, 并呈现出奇偶效应. 而在氢原子被氟原子取代后的化合物 a 中, 清亮点虽然也是增加, 但奇偶效应变得不明显.

图3显示, 较长链化合物($n=7\sim 9$) $a_4\sim a_6$ 和 $b_4\sim b_6$, 由于奇偶效应作用, b_4 , b_6 的液晶相温度范围明显比 b_5 的范围宽, 而当氢原子被氟原子取代后这种作用减弱, 使 a_4 , a_5 , a_6 的液晶相温度范围相当, 但含氟物质液晶相

范围还是比不含氟物质要宽一些(增宽 10~23 °C). 两个系列的短链化合物 a_1 , a_2 ($n=4, 5$)和 b_1 , b_2 , b_3 ($n=4\sim 6$) 在仪器所测温度范围(最低 -50 °C)内都没检测到熔点和结晶点, 不能比较其液晶相范围改变情况, 但可以看出的是含氟物质 a_1 和 a_2 比不含氟物质 b_1 和 b_2 清亮点更高, 液晶相态更丰富. 值得注意的是化合物 a_3 由于氟原子的引入, 熔点升高, 出现在检测范围, 其液晶相温度范围反而比不含氟化合物 b_3 变窄了.

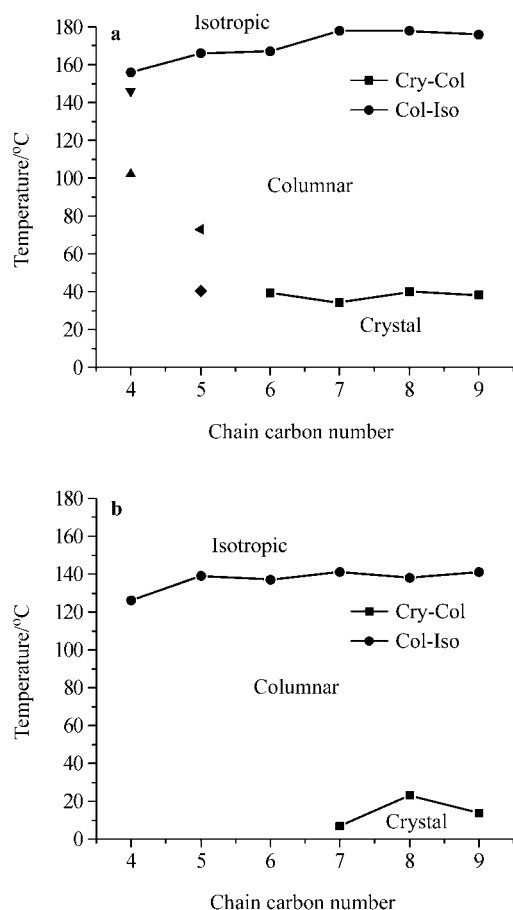


图3 化合物系列 a 和系列 b 的相图

Figure 3 Phase diagram of a $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$ and b $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_8H_{17})$

分析以上情况出现的原因,可能是由于含氟酯基的长度与烷氧基链的长度有一定联系,影响到分子的对称性.含氟酯基的含碳数目为9,化合物 a_4, a_5, a_6 ($n=7\sim 9$),5个烷氧基链长度和含氟酯基链的长度接近,整个分子的对称性相对较好,分子间排列相对整齐,容易结晶,所以能检测到结晶点和熔点.而较短链化合物 a_1, a_2 ($n=4, 5$),5个烷氧基链的长度比含氟酯链短,侧链参差不齐,分子对称性差,分子间的排列相对混乱,不易形成晶体,所以在很低的温度时仍然呈现液晶相.相对应的 **b** 系列化合物也可做同样解释.特别是 $n=6$ 的化合物 a_3 和 b_3, b_3 因为烷氧链的长度比酯基短,分子对称性不好,不容易排列整齐因此不易结晶,但当酯含氟后,由于亲氟效应的作用使含氟链相互堆积形成柱状,就像一个螺栓固定了苯并菲柱的一端,限制了分子的移动,使化合物更易排列形成晶体,所以在检测范围内出现了结晶点和熔点.

图4为化合物相态之间转变的熵变图.从图中可见含氟化合物 **a** 的 $\Delta S_{\text{cry}\rightarrow\text{col}}$ 值比对应的不含氟 **b** 的值高,而含氟化合物的 $\Delta S_{\text{col}\rightarrow\text{iso}}$ 值比相对应的不含氟化合物的

低.这说明含氟物质柱状相的有序性比相应的不含氟物质低.这主要是因为,氟亚甲基刚性比碳氢亚甲基强,犹如在分子中增加了一个刚性中心,再加上氟原子的体积比氢大,所形成的氟亚甲基的横截面($0.27\sim 0.31\text{ nm}^2$)比苯并菲核的截面(0.22 nm^2)还要大^[15],这样就使苯并菲盘的堆积更无序,从而使柱状相的有序性降低.分子柱状相排列可用图5表示.

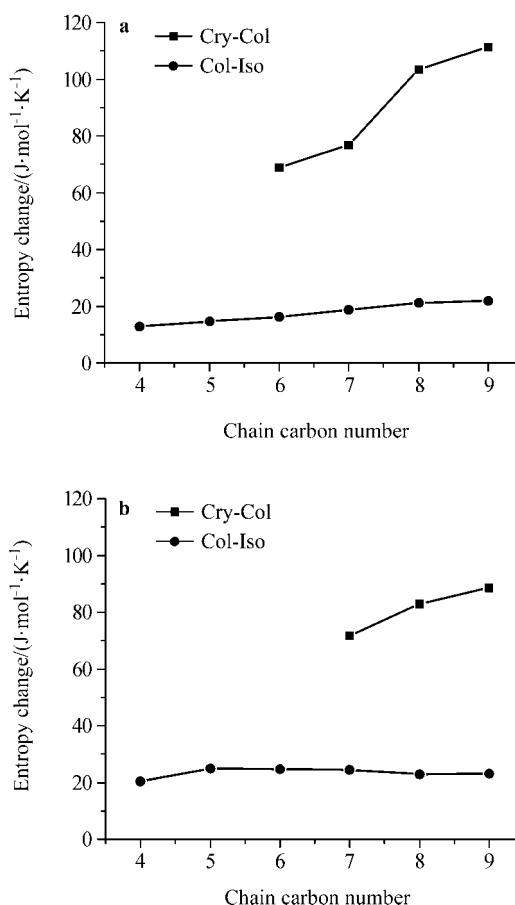


图4 化合物 **a** $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$ 和 **b** $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_8H_{17})$ 的 Cry \rightarrow Col 和 Col \rightarrow Iso 的熵变化图 (熵变 $\Delta S = \Delta H/T$)

Figure 4 Entropy change of phase transition Cry \rightarrow Col and Col \rightarrow Iso of compounds **a** $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_2H_4C_6F_{13})$ and **b** $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCOC_8H_{17})$ (entropy change $\Delta S = \Delta H/T$)

从图4中还可以看出两个系列化合物随着碳链的增长, $\Delta S_{\text{cry}\rightarrow\text{col}}$ 都是呈逐渐上升趋势,而它们的 $\Delta S_{\text{col}\rightarrow\text{iso}}$ 值则呈相反变化趋势,含氟化合物 **a** 的逐渐上升,不含氟化合物 **b** 的值(除 b_1 外)都是逐渐下降的.这表明随着碳链的增加,6条边链长度趋于一致,含氟化合物的柱状相有序性略有增强,而不含氟化合物柱状相的有序性略有降低.

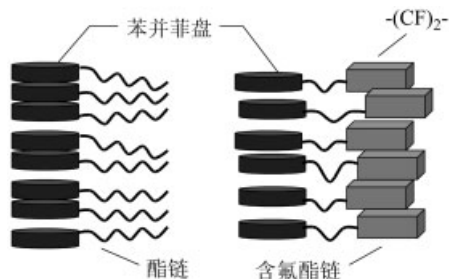


图5 苯并菲盘状分子柱状堆积示意图

Figure 5 Columnar packing of triphenylene disk-like molecules

文献中有报道同本文相似的化合物 **c**, **d** 和 **e**, 结构和相变情况见表 3. 化合物 **b₆** 同 **c** 比较, **b₃** 同 **d** 比较, 可以看出苯并菲的 6 个烷氧基中的一个被酯基取代后, 化合物的熔点降低, 清亮点升高, 柱状相范围增宽, 热稳定性增强, 这一点同 Kumar 的报道一致^[17]. 本文报道的酯链中的亚甲基再被 CF₂ 取代后, 化合物的熔点和清亮点再次升高, 柱状相范围也再次有变化, 热稳定性更强. 可见在苯并菲侧链中引入半氟酯链, 能使其热稳定性更强, 这是一条改善化合物液晶态热稳定性的有效途径.

表 3 官能团及半氟烃链对苯并菲衍生物 C₁₈H₆(OC_nH_{2n+1})₅R' 介晶性的影响

Table 3 Influence of functional group and semi-fluorinated chain on mesomorphism of triphenylene derivatives C₁₈H₆(OC_nH_{2n+1})₅R'

Compd.	<i>n</i>	C ₁₈ H ₆ (OC _n H _{2n+1}) ₅ R'		Refs.
		R'	mesomorphism	
b₆	9	OCOC ₈ H ₁₇	Cr 14 Col _h 141 I	本文
c	9	OC ₉ H ₁₉	Cr 56 Col _h 77 I	[9a]
b₃	6	OCOC ₈ H ₁₇	Col _h 137 I	本文
d	6	OC ₉ H ₁₉	Cr 50 Col _h 82 I	[16]
a₂	5	OCOC ₂ H ₄ C ₆ F ₁₃	Col ₃ 40 Col ₂ 73 Col ₁ 166 I	本文
e	5	OCO(CH ₂) ₄ C ₄ F ₉	Cr 38 Col _h 98 I	[7]

再比较化合物 **a₂** 和 **e**, 可以看出碳氟链长的化合物, 清亮点更高, 柱状相范围更宽, 热稳定性更强. 这可能是因为引入的氟链增长, 憎氟效应增加, 增强了物质热稳定性. 可见氟原子引入的多少对液晶性影响也很大, 针对这一点, 本课题组正在进行有三个含氟侧链苯并菲 C₁₈H₆(OR)₃(OOCR')₃ 的合成及性能研究, 其结果见后续报道.

3 结论

合成了含半氟代酯链的苯并菲化合物 **a** 系列, 以及相对应的不含氟化合物 **b** 系列, 以此讨论憎氟效应 (fluorophobic effect) 对介晶性的影响. DSC 的检测和偏

光显微镜观察表明, 两类化合物都为互变柱状相热致型液晶. 研究表明化合物酯基烃链被碳氟链取代后, 熔点和清亮点上升, 柱状相热稳定性增强. 长烷氧链含氟化合物 ($n=7\sim 9$) 柱状相温度范围比对应不含氟化合物柱状相范围宽 (增宽 10~23 °C). 短烷氧链含氟化合物 ($n=4, 5$) 呈现多个柱状介晶相. **a**, **b** 两系列化合物中短烷氧链化合物 ($n=4, 5$) 冷却到 -50 °C 均未看到结晶固化. 因此对称性差的化合物熔点更低, 介晶相范围更宽.

半氟链的引入增强了苯并菲化合物柱状相热稳定性. 但由于其体积较大, 与分子其它部分相容性低, 也降低了柱状相中分子的紧密堆积. 这两种影响又随着其它 5 个烷氧基链长的变化而不同. 因此, 我们可以利用分子对称性、官能团引起的分子极性变化以及半氟烃链对化合物液晶性的影响, 对盘状化合物分子进行设计, 以获得低熔点、宽温型盘状液晶, 来满足各种不同的高新技术需要.

References

- Ohta, K.; Hatsusaka, K.; Sugibayashi, M.; Ariyoshi, M.; Ban, K.; Maeda, F.; Naito, R.; Nishizawa, K.; Van de Craats, A. M.; Warman, J. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *397*, 25.
- Boden, N.; Movaghar, B. In *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, Eds: Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Chapter IX, p. 781.
- Allen, M. T.; Diele, S.; Harris, K. D. M.; Hegmann, T.; Kariuki, B. M.; Lose, D.; Preece, J. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 302.
- Zhao, K.-Q.; Gao, C.-Y.; Hu, P.; Wang, B.-Q.; Li, Q. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1051 (in Chinese). (赵可清, 高彩艳, 胡平, 汪必琴, 李权, 化学学报, **2006**, *64*, 1051.)
- (a) Guittard, F.; Givenchy, E. T.; Geribaldi, S.; Cambon, A. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 85.
(b) Liu, H.; Nohira, H. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 719.
(c) Johansson, G.; Percec, V.; Ungar, G.; Smith, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 164.
(d) Masaki, M.; Naoki, T.; Noboru, A.; Kazumasa, F.; Katauyoshi, S.; Hiroshige, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1921.
(e) Lose, D.; Diele, S.; Pelzl, G.; Dietzmann, E.; Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 707.
(f) Aaron, C. S.; Diana, K. H.; Coleen, P. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 849.
(g) Joly, G.; Anakkur, A. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1251.
(h) Chen, B. Q.; Yang, Y. G.; Wen, J. X. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 539.
(i) Chen, B. Q.; Wen, J.-X. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1135.
(j) Chen, X.; Wen, J.-X. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1563.
(k) Yang, Y.-G.; Wen, J.-X. *Chin. J. Chem.* **1999**, *17*, 69.

- (l) Li, H.-F.; Yang, Y.-G.; Wen, J.-X. *Chin. J. Chem.* **2000**, *18*, 900.
- (m) Wang, K.; Chen, B.-Q.; Yang, Y.-G.; Li, H.-F.; Liu, K.-G.; Wen, J.-X. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *110*, 37.
- (n) Qin, C.; Rong, G.-B.; Chen, B.-Q.; Wen, J.-X. *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 99.
- (o) Marie-andr ee, G.; Duncan, W. B. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 153.
- 6 (a) Percec, V.; Schlueter, D.; Kwon, Y. K.; Blackwell, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8807.
- (b) Percec, V.; Johansson, G.; Ungar, G.; Zhou, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9855.
- (c) Johansson, G.; Percec, V.; Ungar, G.; Zhou, J. P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 646.
- (d) Cheng, X.; Prehm, M.; Das, M. K.; Kain, J.; Baumeister, U.; Diele, S.; Leine, D.; Blume, A.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977.
- (e) Cheng, X.; Das, M. K.; Baumeister, U.; Diele, S.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12930.
- 7 Dahu, U.; Erdelen, C.; Ringsdorf, H.; Festag, R.; Wendorff, J. H.; Heiney, P. A.; Maliszewskyj, N. C. *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 759.
- 8 Alameddine, B.; Aebischer, O. F.; Amrein, W.; Donnio, B.; Deschenaux, R.; Guillon, D.; Savary, C.; Scanu, D.; Scheidegger, O.; Jenny, T. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4798.
- 9 (a) Terasawa, N.; Monobe, H.; Kiyohara, K.; Shimizu, Y. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 214.
- (b) Terasawa, N.; Monobe, H.; Kiyohara, K.; Shimizu, Y. *Chem. Commun.* **2003**, 1678.
- 10 Schrauzer, G. N. *Inorganic Syntheses*, **1968**, *11*, 61.
- 11 Hu, C.-M.; Qiu, Y.-L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4001.
- 12 Hu, C.-M.; Qiu, Y.-L. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3339.
- 13 Boden, N.; Borner, R. C.; Bushy, R. J.; Cammidge, A. N.; Jesudason, M. V. *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 851.
- 14 Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 465.
- 15 Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647.
- 16 Paraschiv, I.; Delforterie, P.; Giesbers, M.; Posthumus, M. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudh lter, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 977.
- 17 Manickam, M.; Kumar, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *326*, 165.

(A0609133 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)