

• 研究论文 •

氢键稳定的苯并菲盘状液晶的合成及介晶性

余文浩 赵可清* 汪必琴 胡平

(四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066)

摘要 盘状液晶分子能自组装成高度有序的六方柱状介晶相. 其各向异性的载流子高速迁移率使其成为较理想的有机光电子材料. 采用分子间氢键锚定柱状相, 获得介晶相温度范围宽、有序度高的苯并菲盘状液晶是本研究的目的. 本文通过分子设计, 合成了 3 个系列, 共 18 个有两种不同软链的苯并菲盘状液晶化合物 $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2COOEt)$, $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2COOBu)$ 和 $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2CONHBu)$, 其中 $R=C_nH_{2n+1}$, $n=4\sim 9$. 化合物的纯度和结构通过 1H NMR 和元素分析确证. 化合物热稳定性通过热重分析(TGA)测定, 并显示出较高的热稳定性. 通过偏光显微镜(POM)和差示扫描量热法(DSC)对这些化合物的热致液晶性进行了研究. 结果显示对于分子中含有酰胺基的苯并菲液晶化合物 $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2CONHBu)$, 与具有同样软链长度的分子中不含酰胺键的化合物系列 $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2COOBu)$ 相比较, 前者由于柱内分子间氢键的形成, 具有更高的熔点和清亮点.

关键词 苯并菲; 盘状液晶; 柱状相; 分子间氢键; 柱状相锚定

Synthesis and Mesomorphism of Hydrogen-bonding Stabilized Triphenylene Discotic Liquid Crystals

YU, Wen-Hao ZHAO, Ke-Qing* WANG, Bi-Qin HU, Ping

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

Abstract Discotic liquid crystals self-assemble to highly ordered hexagonal columnar mesophase (Col_{ho}) and exhibit anisotropic high charge carrier mobility, and can be used as organic opto-electronic materials. Hydrogen bonding stabilized triphenylene discotic liquid crystals with ordered Col_{ho} phases and wider mesophase ranges are the goals of present research. In this paper, three series with total of eighteen triphenylene discotic liquid crystalline compounds possessing two different kinds of peripheral chains, which are abbreviated as $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2COOEt)$, $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2COOBu)$ and $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2CONHBu)$, $R=C_nH_{2n+1}$, $n=4\sim 9$, were synthesized. The structural characterization of these compounds was carried out with 1H NMR and elemental analysis. The thermal gravimetry analysis showed that all these compounds had good thermal stability up to 300 °C. Their thermotropic liquid crystal properties were studied through polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry. The results showed that, for compounds $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2CONHBu)$ and $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2COOBu)$, the former has higher melting and clearing points than the latter due to the intra-columnar intermolecular hydrogen bonding.

Keywords triphenylene; discotic liquid crystal; columnar mesophase; intermolecular hydrogen bonding; anchorage of columnar mesophase

盘状液晶能够自组装成高度有序的六方柱状介晶相, 因此它有沿柱轴较高的电荷迁移能力^[1]. 它在高速

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

Received September 21, 2006; revised January 24, 2007; accepted March 12, 2007.

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

复印机及扫描仪光导鼓^[2]、太阳能电池^[3]、有机发光二极管^[4]、气体分子传感器^[5]、锂离子电池固体电解质^[6]、液晶显示^[7]等领域显示出广阔的发展前景. 苯并菲盘状液晶是由平面的苯并菲刚性核和围绕的六条柔性链所组成的. 在液晶相中, 刚性芳香核可以通过分子之间相互作用自组装成高度有序的柱状相, 并易于形成单畴排列. 例如, 六己氧基苯并菲 $C_{18}H_6(OC_6H_{13})_6$ 可以形成六方柱状相(Col_h)并且展现了良好的光导性, 其电荷载流子迁移速率为 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[8]. 六己硫基苯并菲 $C_{18}H_6(SC_6H_{13})_6$ 形成螺旋状的六方柱状相(Col_h), 其介晶相有序度有所增加, 电荷载流子迁移速率达到了 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[1a]. 苯并菲衍生物在液晶显示屏的应用研究已经有 20 多年, 其盘状向列相(discotic nematic, N_D)单体和光聚合产物最近被 Fuji 公司开发成为液晶显示屏视角扩展膜, 成为了盘状液晶的第一个商业化产品^[9].

高有序性、稳定的柱状介晶相以及宽介晶性温度范围是决定盘状液晶作为光导材料可实用性的关键因素. 为了改善其电荷载流子迁移速率, 目前对苯并菲盘状液晶的研究工作大多在试图通过分子设计, 增加分子沿柱轴的有序堆积, 以获得稳定的柱状相. 在盘状分子中引入分子间氢键来控制盘状液晶分子之间的有序堆积是一种行之有效的方法^[10]. 特别是通过酰胺基形成分子间氢键来稳定柱状相已被一些研究小组所利用. Matsunaga 等^[11]研究了 1,3,5-三酰胺基苯衍生物中的分子间氢键所形成的液晶相. 近来, Meijer 等^[12]制备许多 1,3,5-三酰胺基苯的盘状液晶化合物, 但是苯环作为芳核较小, 其电荷载流子迁移速率较低. Nuckolls 等^[13]合成了一系列的 2,4,6-三烷氧基-1,3,5-三酰胺基苯的衍生物, 同样因为苯环共轭体系较小并不利于电荷载流子迁移. 因此, Gearba^[14]合成了六个尾链的酰胺基柔性链的氮杂苯并菲盘状液晶分子, 六个酰胺基形成的分子之间的氢键极大地锚定了柱状相. 最近, Paraschiv^[15]合成了一个 1,3,5-三酰胺基苯通过柔性链连接的相同碳原子数的苯并菲盘状基元, 通过氢键的锚定作用其电荷载流子迁移速率在 180 °C 情况下达到了 $0.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 是已知的苯并菲体系中最高. 但是由于柔性链的连接不可避免地造成了苯并菲基团在液晶相中的摆动的偶然性, 同时, 并未摆脱苯环作为中心核的分子设计理念.

Shinkai^[16]合成的 2,3,6,7,10,11-六酰胺基苯并菲化合物, 摒弃了苯环作为中心核的分子设计方法, 同时也弃去了杂原子的影响. 六个酰胺基形成的分子之间的氢键极大地锚定了柱状堆积, 但是也使分子失去了液晶性. 这一结果证实了 Belmar^[17]的报道: 一般说来, 酰胺基团能极大地提高分子间相互作用, 以致常常使介晶性消失. 另外, Kumar^[18]合成了分别含有一个酰胺基, 两

个酰胺基和三个酰胺基的多条尾链的苯并菲化合物 $C_{18}H_6(OR)_6(NHCOR')_n$, $n=1\sim 3$, 但是发现仅有含一个酰胺键的化合物出现液晶相, 另外两个都没有介晶性. 因此, 在分子中的适当位置合理地引入酰胺键, 不仅能够增加分子的极性, 而且有可能形成分子间氢键, 从而有利于液晶相的稳定. 近来, 我们合成了三个酰胺基的对称和不对称的六条尾链的苯并菲盘状液晶化合物 $C_{18}H_6(OR)_3(OCH_2CONHC_4H_9)_3$, 与具有同样软链长度的分子中含酯基的化合物系列 $C_{18}H_6(OR)_3(OCH_2COOC_4H_9)_3$ 相比较, 前者由于分子间氢键的形成, 不仅有更高的熔点和清亮点, 而且有更丰富的柱状介晶相^[19]. 该系列化合物的清亮点在 200 °C 左右, 不便于其物理性能测试和应用研究. 为了获得液晶分子结构与介晶性关系的更多信息, 为设计、合成高性能、有实用前景的盘状液晶光电功能材料打下基础, 本文设计、合成了含一个酰胺基的苯并菲盘状液晶化合物 $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2CONHC_4H_9)$, 且制备了具有同样软链长度的分子中含酯基的化合物 $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2COOC_4H_9)$ 作为比较, 初步探讨分子中酰胺键的数量, 以及形成的分子间氢键对介晶性的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

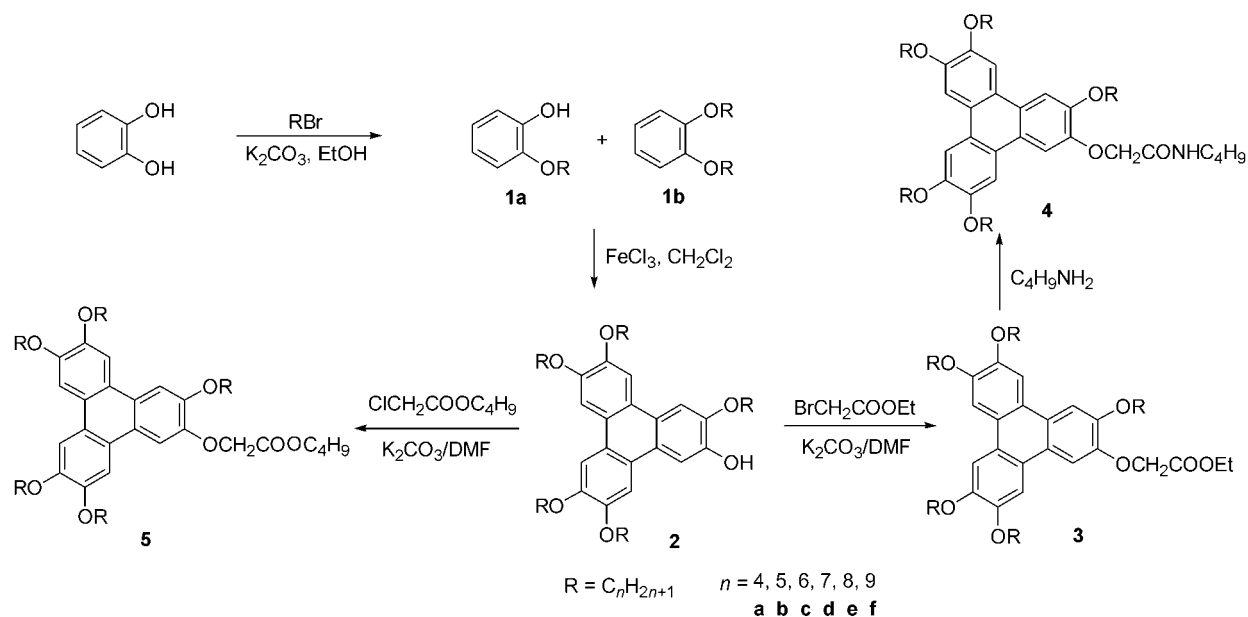
本文合成的化合物的 ¹H NMR 通过 Bruker-Avance-600 核磁共振谱仪的光谱测定, 以 CDCl₃ 为溶剂, Me₄Si 作内标. 化合物介晶相织构用 XP-201 热台偏光显微镜观测, XP-201 热台, XPR-201 温控仪观测和记录. 其相转变温度和焓变用 TA-DSC Q100 热分析仪测得, N₂ 气氛, 升降温速率为 10 °C/min. 化合物的热稳定性用 TA-TGA Q500 进行测定, 升温速率为 30 °C/min.

试剂和溶剂均为化学纯, 未经注明者在使用前均未进一步纯化. 氯乙酸丁酯参照文献^[20]合成, b.p. 78~80 °C ($1.46 \times 10^3 \text{ Pa}$).

1.2 中间体化合物的合成

1.2.1 2-烷氧基苯酚(1a)和 1,2-二烷氧基苯(1b)的合成

以 2-壬氧基苯酚和 1,2-二壬氧基苯混合物为例: 取 110 g (0.53 mol) 正溴壬烷和 119 g (0.86 mol) 无水碳酸钾粉末加入 400 mL 乙醇中, 再加入邻苯二酚 45 g (0.41 mol), 在充分搅拌下加热回流 24 h. 冷却后过滤, 旋转蒸发出乙醇. 残留物为 2-壬氧基苯酚和 1,2-二壬氧基苯的混合物, 80 g. 不同碳链的其它混合物按类似方法合成.



图式 1 含酯基和酰胺基柔链苯并菲盘状液晶的合成

Scheme 1 Synthesis of triphenylene discotic liquid crystals with ester or amide functional group

1.2.2 2-羟基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲的合成

2-羟基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲(2)的合成^[21],以 C₁₈H₆(OC₉H₁₉)₅OH 的合成为例:将 2-壬氧基苯酚和 1,2-二壬氧基苯混合物 40 g,干燥 CH₂Cl₂ (140 mL)放入圆底烧瓶中,强力机械搅拌和冰盐浴冷却下分批加入无水三氯化铁 70 g (0.42 mol).加料毕常温下反应 30 min,薄层层析(TLC)跟踪[自制硅胶板, V(CH₂Cl₂):V(石油醚)=1:1]反应完全.再次移入冰盐浴冷却下缓慢滴加甲醇 100 mL,反应 10 min.加入适量蒸馏水,用 CH₂Cl₂萃取两次.合并有机相并加入无水硫酸镁干燥,旋转蒸出溶剂.残留物用 V(CH₂Cl₂):V(石油醚)=1:2,作洗脱剂,用硅胶柱层析分离提纯, R_f 值为 0.50 [V(CH₂Cl₂):V(石油醚)=1:15],用乙醇重结晶得白色固体 5 g.

1.2.3 2-乙氧羰基亚甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲的合成

2-乙氧羰基亚甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲(3c)的合成参照文献[22].将 BrCH₂COOEt (135 mg, 0.806 mmol)和干燥的粉末 K₂CO₃ (138 mg, 0.806 mmol)混合在干燥的 25 mL DMF中,在电磁搅拌下通 N₂ 5 min后,将化合物 2 (180 mg, 0.242 mmol)加入,悬浮物在 N₂ 保护下,室温搅拌 48 h,薄层层析(TLC)跟踪反应完全.将混合物倒入水中,用 CH₂Cl₂萃取,合并有机相,并用无水 MgSO₄干燥.旋转蒸发 CH₂Cl₂和残余的 DMF,加入乙醇,冷冻析出白色固体.过滤,用柱层析(SiO₂)对滤出物进行纯化,以 V(CH₂Cl₂):V(石油醚)=1:2 做洗脱剂.用乙醇重结晶,得白色固体 184 mg (0.22 mmol),产

率为 92%.

中间体化合物 2-乙氧羰基亚甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲(3c)的光谱数据为: ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 600 MHz) δ: 0.93 (t, J=6.84 Hz, 15H), 1.33 (t, J=7.08 Hz, 6H), 1.35~1.46 (m, 20H), 1.53~1.63 (m, 12H), 1.90~1.98 (m, 10H), 4.20~4.27 (m, 10H), 4.31 (q, J=7.08 Hz, 2H), 4.87 (s, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.81~7.86 (m, 4H), 7.94 (s, 1H). Anal. calcd for C₅₂H₇₈O₈: C 75.18, H 9.40; found C 74.20, H 9.32.

中间体化合物 3 的光谱数据类似于化合物 3c.

1.3 目标化合物的合成

1.3.1 2-丁胺羰基亚甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲的合成

2-丁胺羰基亚甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲(4c)的合成参照文献[23].将中间体 3c (90 mg, 0.11 mmol)加入到约 2 mL 正丁胺中回流 48 h,薄层层析(TLC)跟踪,反应完全.旋转蒸出过量的正丁胺,将浓缩物用柱层析(SiO₂)进行纯化,以 CH₂Cl₂和石油醚作洗脱剂.以乙醇重结晶,得白色固体 76.77 mg (0.09 mmol),产率为 85%.

目标化合物 4a~4b, 4d~4f 的合成步骤同化合物 4c,产率为 85%以上.

目标化合物 4a 核磁及元素分析数据: ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 600 MHz) δ: 0.95 (t, J=7.38 Hz, 3H), 1.03~1.08 (m, 15H), 1.23~1.25 (t, J=7.08 Hz, 6H), 1.38~1.44 (m, 2H), 1.56~1.66 (m, 12H), 1.90~1.97 (m, 10H), 3.39 (q, J=6.24 Hz, 2H), 4.21~4.26 (m, 10H), 4.73

(s, 2H), 7.13 (t, $J=5.34$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.83 (s, 5H). Anal. calcd for $C_{44}H_{63}O_7N$: C 73.64, H 8.79, N 1.95; found C 72.42, H 8.68, N 1.92.

目标化合物 **4b** 核磁及元素分析数据: 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.90~1.04 (m, 18H), 1.39~1.52 (m, 12H), 1.56~1.61 (m, 9H), 1.92~1.99 (m, 10H), 3.39 (q, $J=6.24$ Hz, 2H), 4.21~4.26 (m, 10H), 4.73 (s, 2H), 7.13 (t, $J=5.34$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.83 (s, 5H). Anal. calcd for $C_{49}H_{73}O_7N$: C 74.71, H 9.28, N 1.78; found C 74.15, H 9.30, N 1.73.

目标化合物 **4c** 核磁及元素分析数据为: 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.93 (t, 18H), 1.25~1.23 (t, 2H), 1.35~1.45 (m, 22H), 1.56~1.62 (m, 16H), 1.91~1.98 (m, 10H), 3.39 (q, $J=6.24$ Hz, 2H), 4.21~4.26 (m, 10H), 4.73 (s, 2H), 7.13 (t, $J=5.34$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.83 (s, 5H). Anal. calcd for $C_{54}H_{83}O_7N$: C 75.61, H 9.68, N 1.63; found C 75.36, H 9.71, N 1.59.

目标化合物 **4d** 核磁及元素分析数据: 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.90~0.96 (m, 18H), 1.33~1.38 (m, 20H), 1.39~1.45 (m, 12H), 1.53~1.62 (m, 11H), 1.91~1.98 (m, 10H), 3.39 (q, $J=6.24$ Hz, 2H), 4.21~4.26 (m, 10H), 4.73 (s, 2H), 7.13 (t, $J=5.34$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.83 (s, 5H). Anal. calcd for $C_{59}H_{93}O_7N$: C 76.38, H 10.03, N 1.51; found C 76.13, H 9.98, N 1.50.

目标化合物 **4e** 核磁及元素分析数据: 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.88~0.90 (m, 15H), 0.95 (t, $J=7.32$ Hz, 3H), 1.30~1.36 (m, 20H), 1.37~1.39 (m, 10H), 1.40~1.44 (m, 13H), 1.52~1.62 (m, 14H), 1.91~1.98 (m, 10H), 3.39 (q, $J=6.24$ Hz, 2H), 4.21~4.26 (m, 10H), 4.73 (s, 2H), 7.13 (t, $J=5.34$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.83 (s, 5H). Anal. calcd for $C_{64}H_{103}O_7N$: C 77.03, H 10.33, N 1.40; found C 77.01, H 10.39, N 1.42.

目标化合物 **4f** 核磁及元素分析数据: 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.88~0.90 (m, 15H), 0.95 (t, $J=7.32$ Hz, 3H), 1.25~1.39 (m, 44H), 1.40~1.43 (m, 13H), 1.55~1.60 (m, 11H), 1.91~1.98 (m, 10H), 3.39 (q, $J=6.24$ Hz, 2H), 4.21~4.26 (m, 10H), 4.73 (s, 2H), 7.13 (t, $J=5.34$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.83 (s, 5H). Anal. calcd for $C_{69}H_{113}O_7N$: C 77.60, H 10.59, N 1.31; found C 77.46, H 10.61, N 1.31.

1.3.2 2-丁氧羰基亚甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲的合成

2-丁氧羰基亚甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲 (**5c**)的合成参考文献[22]. 将 $ClCH_2COOC_4H_9$ (121 mg, 0.806 mmol)和干燥的粉末 K_2CO_3 (138 g, 0.81 mmol)混

合在干燥的 25 mL DMF 中, 在电磁搅拌下通 N_2 5 min 后, 将化合物 **2c** (100 mg, 0.134 mmol)加入, 悬浮物在 N_2 保护下, 室温搅拌 48 h, 薄层层析(TLC)跟踪, 反应完全. 将混合物倒入水中, 用 CH_2Cl_2 萃取, 合并有机相, 并用无水 $MgSO_4$ 干燥. 浓缩旋掉 CH_2Cl_2 和残余的 DMF, 加入乙醇, 冷冻析出白色固体. 过滤, 用柱层析(SiO_2)对滤出物进行纯化, 以 CH_2Cl_2 和石油醚做洗脱剂. 用乙醇重结晶, 得白色固体 86.23 mg (0.10 mmol), 产率为 75%.

目标化合物 **5a~5b** 和 **5d~5f** 的合成步骤同化合物 **5c**, 产率为 75.8%~89.7%.

目标化合物 2-丁氧羰基亚甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲(**5c**)核磁及元素分析数据: 1H NMR: ($CDCl_3$, TMS, 600 MHz) δ : 0.88 (t, $J=7.56$ Hz, 3H), 0.92~0.98 (m, 15H), 1.33~1.40 (m, 22H), 1.56~1.59 (m, 10H), 1.65 (q, $J=7.14$ Hz, 2H), 1.90~1.97 (m, 10H), 4.17~4.26 (m, 12H), 4.86 (s, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.81~7.86 (m, 4H), 7.93 (s, 1H). Anal. calcd for $C_{54}H_{82}O_8$: C 75.52, H 9.88; found C 75.31, H 9.59.

目标化合物 **5** 的光谱数据均类似于化合物 **5c**.

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成与表征

化合物 2-羟基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲是合成二聚体、齐聚体、侧链高分子接枝反应的重要中间体. 它可以从六烷氧基苯并菲 $C_{18}H_6(OR)_6$ 用体积较大的路易斯酸, 如 9-溴-9-硼二环[3.3.1]-壬烷(9-BrBBN)^[24]或 2-溴-1,3,2-苯并二氧硼(Cat-B-Br)^[25]作去烷基化试剂, 在苯并菲环上仅脱一个烷基, 得到单羟基的苯并菲 **2**. 另外, 用 $LiPPh_2$ 与化合物 2-甲氧基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲反应, 选择性地脱去甲基得到 **2**^[26]. 但是这些方法反应步骤较多, 且伴随着较多的副产物, 需要繁琐的柱层析分离. 本文采用了“一锅法”, 即以邻苯二酚为起始原料, 经醚化得到 2-烷氧基苯酚和 1,2-二烷氧基苯的混合物, 三氯化铁氧化三聚成环, 再通过简单的分离得到中等产率的单羟基的苯并菲 **2**^[21].

羟基苯并菲的醚化均在室温下完成, 反应平稳, 且产率在 75%~90%之间. 含有酰胺基的苯并菲液晶化合物由中间体化合物 **4a~4f** 直接与正丁胺进行胺解, 反应步骤缩短, 副产物少, 后处理简单. 而文献报道^[26,27]的形成酰胺键的反应是先将酯基水解, 再进行酰氯化, 然后再与含有胺基的化合物进行酰胺化. 与之相比, 本实验将酯基直接胺解, 不仅步骤简短, 避免了毒性较大的酰氯化反应, 而且得到较高产率的目标化合物.

苯并菲衍生物 **3a~3f**, **4a~4f**, **5a~5f** 的结构和纯度都经过元素分析, 600 MHz ^1H NMR 确证, 这些化合物在分子结构上有相似处. 表现在氢谱上, 分子结构中含有酯基的化合物 **3a~3f**, **5a~5f** 在化学位移为 4.86 左右均出现 OCH_2COO 中亚甲基的单重吸收峰. 而含有酰胺键的化合物 **4a~4f** 中 OCH_2CONH 的亚甲基氢化学位移向高场移动, 吸收峰出现在 4.73 左右. 同时, 分子中含有酰胺基团的液晶化合物 **4a~4f** 在 7.10 左右都有 CONH 中氢原子的特征吸收峰. 另外, 所有这些苯并菲液晶化合物在化学位移为 0.95 左右都有末端甲基氢的三重吸收峰; 在化学位移为 7.75~7.80 左右, 都有芳氢的特征吸收峰.

因此, 可以从元素分析, 600 MHz ^1H NMR 数据确认这些液晶化合物的结构和纯度.

2.2 化合物的介晶性

通过带热台的偏光显微镜(POM)和热分析(TGA, DSC)对苯并菲衍生物 **3a~3f**, **4a~4f**, **5a~5f** 进行了研究, 结果显示它们都具有柱状介晶相.

所合成的液晶化合物的热稳定性都经过 TGA 测试, 其分解温度都高于 300 $^\circ\text{C}$, 因此本文中液晶化合物的偏光显微结构和 DSC 曲线图都是化合物处于稳定状态下所测得的. 部分液晶化合物的 TGA 曲线图如图 1 所示.

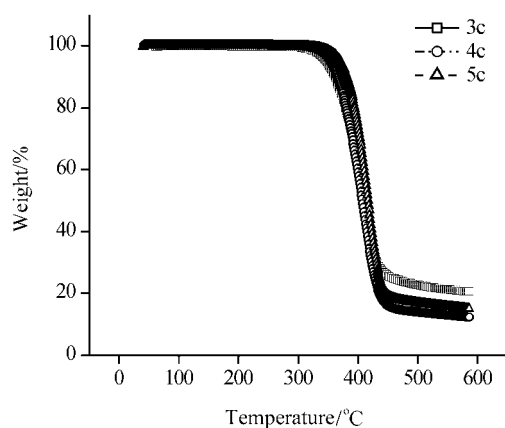


图 1 苯并菲衍生物的 TGA 曲线图

Figure 1 TGA traces of triphenylene derivatives

合成的苯并菲盘状液晶化合物的介晶性用带有热台的偏光显微镜进行研究. 图 2 为部分苯并菲液晶化合物的偏光显微结构, 它们均有典型的柱状介晶相的扇形结构. 从图 2 可以看出, 这些化合物的结构中大部分区域都呈暗色, 由此表明这类化合物在载玻片上有很整齐的垂直于玻片的柱状排列. 而较好的单畴排列取向行为是盘状液晶材料具有较好光电性能的前提. 其中, 图 2a 和图 2b 为分子结构中含有较短的酯键的化合物 **3a** 在不

同的温度下所得到的偏光显微结构图, 我们可以很容易地观察到物质发生了相态的变化. 结合化合物相应的 DSC 曲线图及在偏光显微镜上观察到的相态变化现象: 化合物从开始很干硬的固体变成湿软的白色粘稠物, 但是基本上不能流动; 而在降温过程中, 我们观察到物质发生了相态的变化, 失去了先前较大的流动性. 根据文献报道的某些化合物, 当其柔软链很短, 即柔性部分在整个盘状体系中所占比例很小时容易出现塑晶相(plastic columnar, Col_p), 如六丙氧基苯并菲^[28]和六丁氧基苯并菲^[29]. 另外又如软链中含有一些体积较大的基团、含有双键或三键的苯并菲化合物^[25b,25c], 由于其有较强的刚性, 也容易出现塑晶相. 因此, 我们结合文献报道的一些例子分析, 初步将化合物 **3a** 的第一个柱状相确认为 Col_p . 从偏光显微结构及 DSC 测定的焓变判断, 这些液晶化合物的相态是较有序的六方柱状相(hexagonal columnar mesophase, Col_h), 其相态的点阵结构将进一步通过 X 射线衍射测定.

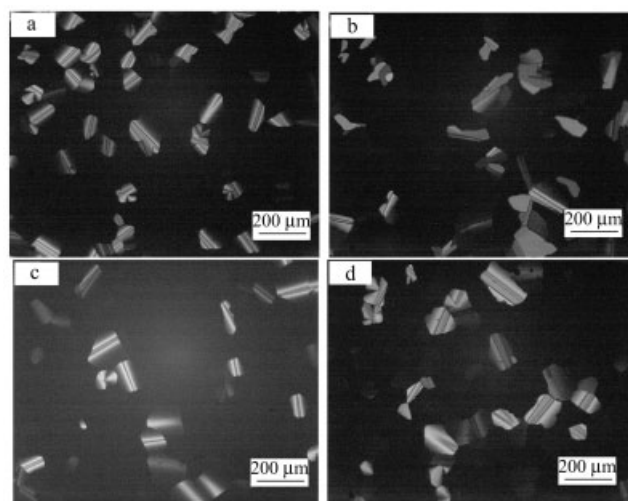


图 2 苯并菲液晶化合物的偏光显微结构

Figure 2 POM textures of liquid crystal compounds

(a) Col_p phase, compound **3a**, cooling to 118 $^\circ\text{C}$ from isotropic liquid; (b) Col_p phase, compound **3a**, cooling to 73 $^\circ\text{C}$ from Col_h phase; (c) Col_h phase, compound **4f**, cooling to 54 $^\circ\text{C}$ from isotropic liquid; (d) Col_h phase, compound **5a**, cooling to 73 $^\circ\text{C}$ from isotropic liquid

2.3 酰胺氢键与柱状相锚定

合成的含酰胺键的液晶化合物 **4** 的 DSC 曲线图如图 3 所示. 化合物 **4d** 在第一次升温过程中出现了三个吸热峰, 结合从偏光显微镜上观察到的现象, 我们确定: 第一个峰是晶体与晶体之间的转变峰, 即从 Cry_2 到 Cry_1 的转变, 而第二个峰是从 Cry_1 到 Col_h 相的转变, 第三个峰是从 Col_h 相到各向同性液体(Iso)的转变. 而 **4a~4c**, **4e~4f** 在第一次升温过程中都只出现了两个吸热峰: 第一个峰是从 Cry 到 Col_h 相的转变, 第二个峰是从 Col_h

相到 Iso 的转变. 另外, 这个系列的化合物在第一次冷却过程中出现两个放热峰, 其中从 Iso 到 Col_h 相的转变峰基本上与升温过程对应, 然而从 Col_h 到 Cry 的转变峰却滞后较多. 含有酯基的化合物 **3b** 和 **5a~5c** 在第一次升温过程中均出现两个吸热峰, 第一个峰是从 Cry 到 Col_h 的转变, 第二个峰是从 Col_h 相到 Iso 的转变. 而在冷却过程中只出现从 Iso 到 Col_h 相转变的放热峰, 即使降温到 -50 °C 仍未观察到其结晶峰. 结合从偏光显微镜观察到的现象, 我们可以确定这类化合物在室温甚至室温以下即呈现液晶态, 因此从 DSC 曲线图上观察不到它们在 Cry 和 Col_h 相之间的转变峰, 而只出现 Col_h 相和 Iso 之间的转变峰. 这种现象就是液晶化合物中常见的结晶滞后现象. 即当苯并菲液晶化合物中含有不同长度及类型的软链时, 在从柱状相到晶体的转变过程中, 要进行整齐排列和堆积比较困难, 因此结晶点滞后.

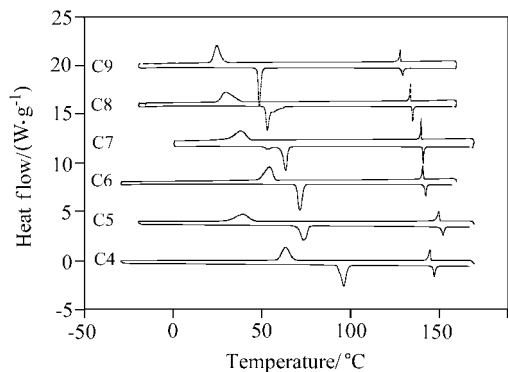


图3 苯并菲液晶化合物 **4a~4f** 的 DSC 曲线图

Figure 3 DSC traces of triphenylene derivatives **4a~4f**

表 1 是软链中含有酰胺基的化合物 **4a~4f** 相转变温度及焓变. 图 4 为含有酰胺键的苯并菲液晶化合物 **4a~4f** 的相图. 由图 4 可见, 分子中含有酰胺键的化合物 **4a~4f** 的清亮点基本不随烷烃链长度的改变而变化. 这表明分子间氢键对柱状相的稳定起了非常大的作用, 其分子间氢键示意图如图 5 所示.

表 2 是化合物 **3a~3f** 的相转变温度及焓变. 图 6 为苯并菲液晶化合物 **3a~3f** 的相图. 从图 6 可以看出, 含有酯基官能团的化合物 **3a~3f** 的熔点和清亮点随着软链碳原子数的增加而呈现逐渐下降趋势, 但是其介晶相温度范围基本保持平稳, 并没有随软链 R 碳原子数的增加而变窄.

表 3 列出了化合物 $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2COOBu)$ (**5a~5f**) 的相转变温度及焓变. 图 7 是苯并菲液晶化合物 **5a~5f** 的相图. 该系列化合物与 **4a~4f** 的柔链的长度相同. 由图 7 可见, 化合物 **5a~5f** 大多数在室温下即呈现液晶

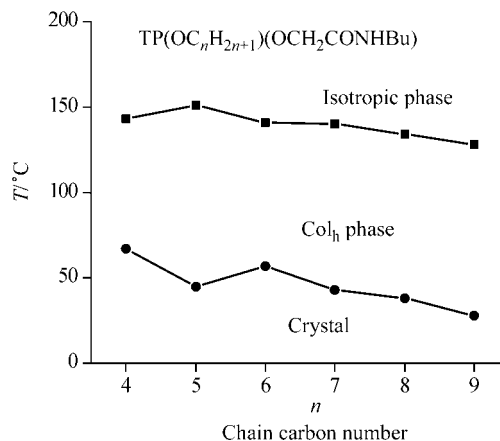


图4 苯并菲液晶化合物 $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCH_2CONHBu)$ (**4a~4f**) 的相图

Figure 4 Phase diagram of triphenylene discogens $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCH_2CONHBu)$ (**4a~4f**)

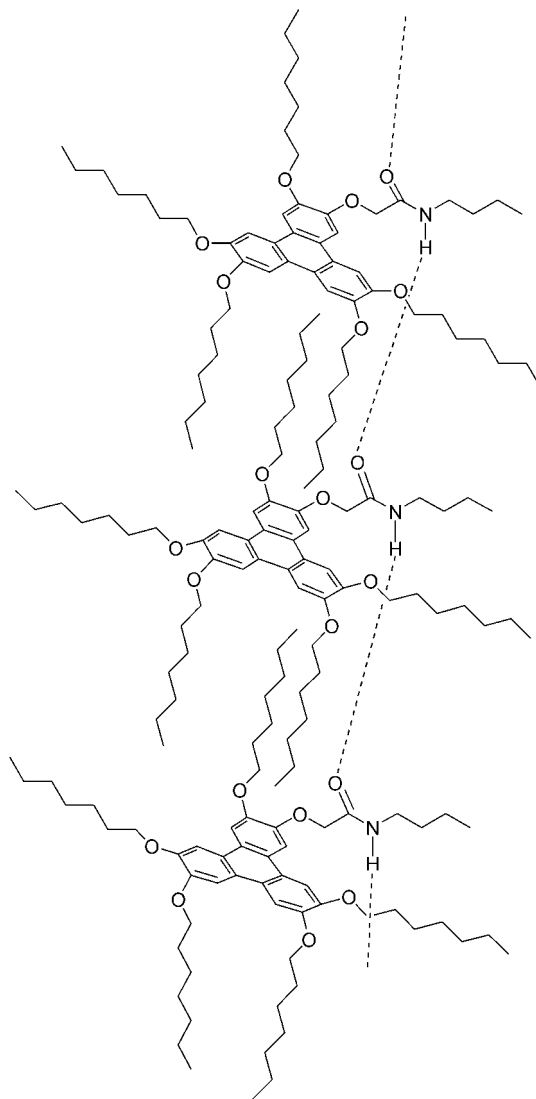


图5 氢键锚定的柱状堆积

Figure 5 Hydrogen bonding anchored columnar stacking

表 1 苯并菲液晶化合物 $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2CONHBu)$ (**4a**~**4f**) 的热致介晶性^aTable 1 Thermotropic properties of triphenylene-containing discogens $C_{18}H_6(OR)_5(OCH_2CONHBu)$ (**4a**~**4f**)

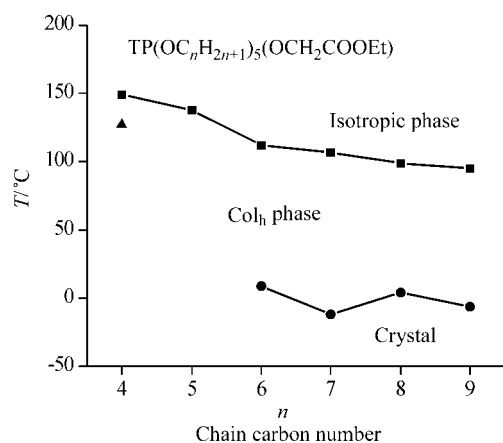
| Compd. | R | Mesophases, transition temperature and enthalpy changes | |
|-----------|-------------|---|---|
| | | Second heating/ $^{\circ}C$ (ΔH , kJ/mol) | First cooling/ $^{\circ}C$ (ΔH , kJ/mol) |
| 4a | C_4H_9 | Cry 93 (32.0) Col _h 147 (6.6) Iso | Iso 143 (6.5) Col _h 67 (29.9) Cry |
| 4b | C_5H_{11} | Cry 70 (30.7) Col _h 151 (8.0) Iso | Iso 151 (7.4) Col _h 45 (28.0) Cry |
| 4c | C_6H_{13} | Cry 69 (39.1) Col _h 142 (6.8) Iso | Iso 141 (6.9) Col _h 57 (39.2) Cry |
| 4d | C_7H_{15} | Cry ₂ 51 (3.9) Cry ₁ 61 (36.1) Col _h 141 (7.5) Iso | Iso 140 (7.5) Col _h 43 (39.3) Cry |
| 4e | C_8H_{17} | Cry 52 (47.0) Col _h 135 (7.2) Iso | Iso 134 (7.2) Col _h 38 (46.4) Cry |
| 4f | C_9H_{19} | Cry 47 (46.2) Col _h 128 (6.9) Iso | Iso 128 (6.8) Col _h 28 (47.4) Cry |

^a Cry, crystal state. Col, discotic columnar phase. Iso, isotropic liquid.

表 2 苯并菲液晶化合物 **3a**~**3f** 的热致介晶性^aTable 2 Thermotropic properties of triphenylene-containing discogens **3a**~**3f**

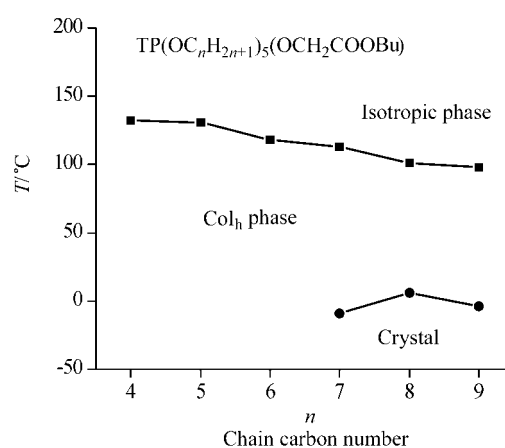
| Compd. | R | Mesophases, transition temperature and enthalpy changes | |
|-----------|-------------|--|--|
| | | Second heating/ $^{\circ}C$ (ΔH , kJ/mol) | First cooling/ $^{\circ}C$ (ΔH , kJ/mol) |
| 3a | C_4H_9 | Col _p 128 (2.6) Col _h 149 (10.4) Iso | Iso 149 (11.6) Col _h 127 (2.6) Col _p |
| 3b | C_5H_{11} | Cry 61 (7.8) Col _h 137 (10.2) Iso | Iso 138 (10.2) Col _h |
| 3c | C_6H_{13} | Cry 48 (40.2) Col _h 118 (7.6) Iso | Iso 118 (7.6) Col _h 7 (30.0) Cry |
| 3d | C_7H_{15} | Cry 34 (29.8) Col _h 112 (6.4) Iso | Iso 112 (6.6) Col _h -9 (19.5) Cry |
| 3e | C_8H_{17} | Cry 37 (44.5) Col _h 99 (4.9) Iso | Iso 99 (4.4) Col _h 3 (40.2) Cry |
| 3f | C_9H_{19} | Cry 36 (43.2) Col _h 96 (5.2) Iso | Iso 97 (5.8) Col _h 1 (3.4) Cry |

^a Cry, crystal state. Col_p, plastic columnar phase. Col_h, hexagonal columnar phase. Iso, isotropic liquid.

图 6 苯并菲液晶化合物 **3a**~**3f** 的相图Figure 6 Phase diagram of triphenylene discogens $C_{18}H_6(OC_nH_{2n+1})_5(OCH_2COOEt)$ (**3a**~**3f**)

相; 而其清亮点随软链长度的增加呈缓慢下降趋势. 另外, 从图 6 和图 7 比较可看出, 当软链中酯基长度增加时, 即从乙基变为丁基, 液晶化合物的熔点明显下降.

由图 4 和图 7 比较可看出, 分子中含有酰胺基的化合物 **4a**~**4f** 的熔点和清亮点比相应的软链中含有酯键的化合物 **5a**~**5f** 至少高 $30^{\circ}C$ 左右. 我们前期的研究结果也显示, 含三个酰胺基的苯并菲化合物 $C_{18}H_6(OR)_3(OCH_2CONHBu)_3$ 与其酯衍生物 $C_{18}H_6(OR)_3(OCH_2COOBu)_3$

图 7 苯并菲液晶化合物 **5a**~**5f** 的相图Figure 7 Phase diagram of triphenylene discogens **5a**~**5f**

相比, 熔点和清亮点至少升高 $50^{\circ}C$ ^[19]. 这些结果均显示: 苯并菲分子柔链中引入酰胺基, 在原有分子间 π - π 相互作用和 van der Waals 相互作用基础上, 增加偶极相互作用和分子间氢键, 使得盘状分子易于柱状堆积, 柱状相也得以通过柱内分子间氢键锚定. 分子间氢键的强弱(即酰胺键的数量), 直接影响到了柱状相的稳定性(熔点和清亮点的升高).

表3 苯并菲液晶化合物 5a~5f 的热致介晶性^a
Table 3 Thermotropic properties of triphenylene-containing discogens 5a~5f

| Compd. | R | Mesophases, transition temperature and enthalpy changes | |
|--------|--------------------------------|---|--|
| | | Second heating/ ^o C (ΔH , kJ/mol) | First cooling/ ^o C (ΔH , kJ/mol) |
| 5a | C ₄ H ₉ | Cry 70 (54.5) Col _h 132 (16.1) Iso | Iso 132 (15.8) Col _h |
| 5b | C ₅ H ₁₁ | Cry 52 (32.1) Col _h 132 (10.6) Iso | Iso 131 (10.5) Col _h |
| 5c | C ₆ H ₁₃ | Cry ₂ 24 (7.1) Cry ₁ 30 (10.5) Col _h 119 (9.2) Iso | Iso 118 (9.3) Col _h |
| 5d | C ₇ H ₁₅ | Cry 28 (35.7) Col _h 114 (9.3) Iso | Iso 113 (9.3) Col _h -9 (27.2) Cry |
| 5e | C ₈ H ₁₇ | Cry 41 (47.9) Col _h 104 (5.6) Iso | Iso 104 (5.7) Col _h 6 (44.5) Cry |
| 5f | C ₉ H ₁₉ | Cry 28 (37.0) Col _h 100 (8.5) Iso | Iso 101 (7.0) Col _h -1 (38.4) Cry |

^a Cry, crystal state. Col_h, hexagonal columnar phase. Iso, isotropic liquid.

3 结论

合成了三个系列含有不同软链的混合软链苯并菲盘状液晶化合物 C₁₈H₆(OR)₅(OCH₂COXR)。对于苯并菲液晶化合物 C₁₈H₆(OR)₅(OCH₂COOEt), 该系列化合物的熔点、清亮点均随着取代基 R 的增长而下降。对于分子中含有酰胺基的苯并菲液晶化合物 C₁₈H₆(OR)₅(OCH₂CONHC₄H₉), 与其相应的分子中含酯基的苯并菲液晶化合物 C₁₈H₆(OR)₅(OCH₂COOC₄H₉)相比较, 前者具有更高的熔点和清亮点。与含三个酰胺基的苯并菲盘状液晶 C₁₈H₆(OR)₃(OCH₂CONHC₄H₉)₃相比, 本文报道的单酰胺盘状化合物熔点和清亮点较低, 从而显示分子间氢键的数量对 Col_h相的稳定性有一定加合性。我们下一步的目标是设计并合成分子中不同位置(2,3-, 2,6-, 2,7-)含两个酰胺键的苯并菲衍生物 C₁₈H₆(OR)₄(OCH₂CONHC₄H₉)₂以及含手性或饱和双键的苯并菲酰胺化合物。含手性基团的酰胺盘状液晶 C₁₈H₆(OR)₃(OCH₂CONHR*)₃可望在非极性溶剂中形成螺旋柱状堆积结构, 并有望获得新颖的光电功能特性; 而端烯基取代的苯并菲酰胺, 如 C₁₈H₆(OR)₃(OCH₂CONHC_mH_{2m}CH=CH₂)₃能在非极性溶剂中组装成柱状结构, 通过 Grubbs 催化剂催化的烯炔复分解反应, 在柱内分子间形成新的化学键, 可永久固定这一柱状结构^[30], 为材料的光电性能研究以及实际应用创造条件。

References

- (a) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etbach, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature* **1994**, *371*, 141.
(b) Warman, J. M.; de Haas, M. P.; Dicker, G.; Grozema, F. C.; Piris, J.; Debije, M. G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4600.
(c) Van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; De Haas, M. P.; Adam, D.; Simmerer, J.; Haarer, D.; Schuhmacher, P. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 823.
(d) Van de Craats, A. M.; Warman, J. M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130.
(e) Lehmann, M.; Kestemont, G.; Aspe, R. G.; Buess-Herman, C.; Koch, M. H. J.; Debije, M. G.; Piris, J.; de Haas, M. P.; Warman, J. M.; Watson, M. D.; Lemaure, V.; Cornil, J.; Geerts, Y. H.; Gearba, R.; Ivanov, D. A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3349.
- (a) Bushby, R. J.; Lozman, O. R. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 343.
(b) Bushby, R. J.; Lozman, O. R. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 569.
- Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; Mackenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119.
- Freudenmann, R.; Behnisch, B.; Hanack, M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1618.
- Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J.; Movaghar, B. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2081.
- Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994.
- (a) Okazaki, M.; Kawata, K.; Nishikawa, H.; Negoro, M. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 398.
(b) Kawata, K. *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 59.
- Adam, D.; Closs, F.; Frey, T.; Funhoff, D.; Haarer, D.; Ringsdorf, H.; Schumacher, P.; Siemensmeyer, K. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 457.
- Nishikawa, H.; Negoro, M.; Kawata, K.; Okazaki, M. *J. Jpn. Org. Synth. Soc.* **2002**, *60*, 1190.
- (a) 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.
(b) Kato, T.; Mizoshita, N.; Kishimoto, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 38.
(c) Kato, T. *Struct. Bonding* **2000**, *96*, 95.
- (a) Kobayashi, Y.; Matsunaga, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3515.
(b) Matsunaga, Y.; Miyajima, N.; Nakayasu, Y.; Sakai, S.; Yonemaga, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 207.
- (a) Brunsveld, L.; Schenning, A. P. H. J.; Broeren, M. A. C.; Janssen, H. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 292.
(b) van Gorp, J. J.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14759.

- (c) van Gestel, J.; Palmans, A. R. A.; Titulaer, B.; Veke-
mans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**,
127, 5490.
- 13 (a) Bushey, M. L.; Hwang, A.; Stephens, P. W.; Nuckolls,
C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8157.
(b) Bushey, M. L.; Hwang, A.; Stephens, P. W.; Nuckolls,
C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2828.
(c) Nguyen, T.-Q.; Bushey, M. L.; Brus, L. E.; Nuckolls, C.
J. Am. Chem. Soc. **2002**, *124*, 15051.
(d) Zhang, W.; Horoszeski, D.; Decatur, J.; Nuckolls, C. *J.*
Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 4870.
(e) Bushey, M. L.; Nguyen, T.-Q.; Nuckolls, C. *J. Am.*
Chem. Soc. **2003**, *125*, 8264.
- 14 Gearba, R. I.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D. A.; Koch,
M. H. J.; Barbera, J.; Debije, M. G.; Piris, J.; Greerts, Y. H.
Adv. Mater. **2003**, *15*, 1614.
- 15 Paraschiv, I.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.;
Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Marcelis, A. T. M.;
Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 968.
- 16 Ikeda, M.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **2003**,
1354.
- 17 Belmar, J.; Parra, M.; Zuniga, C.; Fuentes, G. *Liq. Cryst.*
1999, *26*, 9.
- 18 Kumar, S.; Manickam, M.; Balagurusamy, V. S. K. *Liq.*
Cryst. **1999**, *26*, 1455.
- 19 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.)
- 20 Fan, N.-T. *Dictionary of Organic Synthesis*, Beijing Insti-
tute of Technology Press, Beijing, **1992**, p. 333 (in Chi-
nese).
(樊能廷, 有机合成事典, 北京理工大学出版社, **1992**, p.
333.)
- 21 Schulte, J. L.; Laschat, S.; Vill, V.; Nishikawa, E.; Finkel-
mann, H.; Nimtz, M. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2499.
- 22 Krebs, F. C.; Schiodt, N. C.; Batsberg, W.; Bechgaard, K.
Synthesis **1997**, 1285.
- 23 Masuda, M.; Jonkheijm, P.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W.
J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 15935.
- 24 (a) Closs, F.; Haussling, L.; Henderson, P.; Ringsdorf, H.;
Schuhmacher, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 829.
(b) Wright, P. T.; Gillies, I.; Kilburn, J. D. *Synthesis* **1997**,
1007.
- 25 (a) Kumar, S.; Manickam, M. *Synthesis* **1998**, 1119.
(b) Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*(8), 1037.
(c) Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*(9), 1089.
- 26 Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; Mansoury, A.
E.; Martin, P. S.; Lu, Z.-B. *Liq. Cryst.* **1999**, *9*, 1391.
- 27 (a) Gray, G. W.; Winsor, P. A. *Liquid Crystals and Plastic*
Crystals, Ellis Horwood Ltd., Chichester, **1974**, p. 111.
(b) Shang, Y.-J.; Li, M.-G.; Lu, W.-F.; Wang, Y.-G. *Chem.*
J. Chin. Univ. **2002**, *23*, 576 (in Chinese).
(商永嘉, 李茂国, 陆婉芳, 王彦广, 高等学校化学学报,
2002, *23*, 576.)
- 28 Boden, N.; Bushby, R. J.; Cook, G.; Lozman, O. R.; Lu,
Z.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7915.
- 29 Terasawa, N.; Monobe, H.; Kiyohara, K.; Shimizu, Y.
Chem. Commun. **2003**, 1678.
- 30 Ishi-i, T.; Kuwahara, R.; Takata, A.; Jeong, Y.; Sakurai, K.;
Mataka, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 763.

(A0609217 QIN, X. Q.; LING, J.)